



研究所報告

No.15 (2001.9)

特集 加工技術と評価

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

はじめに

研究所ご利用の皆様、日頃お世話になっております皆様方に2001年度の「研究所報告」15号をお届けいたします。

2001年は21世紀最初の年としての位置付けだけでなく、国内では経済の構造改革が進行しつつあり、既に4月には国立研究機関が独立法人化されて新たな歩みをはじめています。大阪府でも新たな行財政計画が8月に出されました。我々の関係する産業分野では「創業促進」、「新産業創出・育成」の支援を強く打ち出すと共に、試験研究機関の地方独立法人化を目指すなど、研究所を取り巻く環境も変化しつつあります。このように研究所も社会の激動の中で、変化して行かねばなりません。技術の変化は速いようでありながら、着実に変化する場合が多いものです。

本「研究所報告」ではこれまでに当所で培われてきた「加工技術と評価」に焦点を当て、「技術報告」を企画しました。「技術報告」はそれぞれの著者がこれまでの指導相談をも含めた研究活動のなかで培った技術の中で、ある技術について要領よくまとめてもらうことを目指した企画です。「もの作りの原点」は材料を加工することから始まります。「薄膜加工」、「レーザー加工」、「金属粉末ラピッドプロトタイプング」では特徴ある製品を作製することが出来ます。また、「金属加工での残留応力の問題点」、「金属材料の腐食試験」は信頼性の高い製品造りのための材料評価法について述べています。

続いて「技術論文」は11編報告しています。それぞれ特徴ある研究、技術報告であり、今後の企業の皆さんの活動に役立てていただきたいと願っている報告です。

出来るだけ専門以外の方が分かるように著者には書いていただいた積もりですが、分からない場合は遠慮なくご指摘いただければ幸いです。

平成11年度から当所では客員研究員を招聘し、研究活動に携わっていただいています。本技術論文にはこれらの客員研究員2名が共著者として名前を連ねています。これも研究所の新しい変化といえます。

所報で紹介できる成果の数は限られております。所員はそれぞれの研究成果を学会への口頭発表や論文投稿をはじめ業界紙などへの解説論文等の掲載で公表しております。これらの他誌掲載論文53編、所内研究発表会を含めた口頭発表214編の概要一覧を最後にまとめておりますので、必要があれば所にお問い合わせ下さい。

年一回の発行ではありますが、今後とも内容の充実に努めてまいりますので、是非読者の皆様からのご意見・ご批判をいただければ幸いと存じます。

2001年9月

大阪府立産業技術総合研究所
情報編集・活用運営委員会

目 次

技術報告及び技術論文概要	1
--------------	---

技術報告

1. スパッタ法による機能性薄膜の作製と応用	吉竹正明・野坂俊紀・岡本昭夫	9
2. パルスレーザー照射による金属表面へのレインボーカラー加工	永田伍雄	19
3. 機械加工による残留応力の発生原因と特徴	村田一夫・山口勝己・足立和俊 本田素郎	27
4. 金属粉末の直接焼結によるラピッドプロトタイピング	木下俊行・宮田良雄・鬼橋保祐	37
5. 金属材料の腐食試験方法	佐藤幸弘・左藤眞市・中出卓男 村上義夫	42

技術論文

1. 鍛造加工における新しいトライボ特性評価法の提案	白川信彦・和田林良一	53
2. ステンレス鋼の微細ドリル加工特性 —加工条件および結晶粒径が工具摩耗に及ぼす影響—	藤原久一・大山 博	58
3. チタン材の放電着色仕上げ	南 久・増井清徳・塚原秀和 萩野秀樹	64
4. プラズマ窒化したSUS304におけるS相の生成に及ぼす ピーニングの効果	山内尚彦・上田順弘・岡本 明 出水 敬	70
5. ジルコニア分散アルミナセラミックスの強度のジルコニア 量依存性について	西川義人・久米秀樹・稲村 偉 宮本大樹・S.D.De la Torre	76
6. サファイヤ(0001)基板上のNiO(111)薄膜の 室温エピタキシャル成長	笈 芳治・中尾 聡・佐藤和郎 日下忠興	81
7. マイクロマシン技術によるガスセンシングシステムの開発	大川裕蔵・櫻井芳昭・莫 要武 田島基史・日置亜也子・夏川一輝 中島陽一	86
8. ヘテロポリオキソモリブデン酸錯体生成に基づく キャピラリー電気泳動分析		91
9. 画像特徴を用いたカーファブリック模様の印象解析	森脇耕介・中谷幸太郎・亀井義弘	96
10. 綿織物の酵素処理におよぼす機械的前処理の効果	菅井実夫・徳永一丸・谷川味希 吉崎枝織・上甲恭平・荒井基夫	102
11. 介護施設におけるタオルの現状調査	赤坂長吉・住 好一・宮崎克彦 根津 修・東 忠宏・亀田良兼	107

他誌掲載論文等概要

1. 金型製作における放電加工面のトラブル事例とその対策	増井清徳・曾根 匠・佐藤幸弘 南 久	117
2. 放電加工によるチタンの着色・描画	南 久・増井清徳	117
3. High Speed Welding of Thin Steel Plates with High Power and High Power Density Diode Laser System	阿部信行・東野律子・塚本雅裕 野口修一・三宅正司	117
4. Formation of W Layers on SiC Ceramics —Study on EB-PVD(report 1)—	阿部信行・松田 亮・森本純司 富江通雄・野口修一	118
5. 炭酸ガスレーザーによるチタンの溶接および表面改質	野口修一	118
6. 炭酸ガスレーザーによるチタンの溶接	萩野秀樹・野口修一・増井清徳	118
7. 遠赤外線応用繊維製品の低温環境下での品質性能評価	石倉信作	119

(寒冷暴露における防寒衣の衣服内気候と保温性)		
8. プラズマ処理を用いた水分呼吸性快適繊維物の開発 ーグラフト活性点の評価法の調査ー	田原 充・中島陽一	119
9. チャコウラナメクジの忌避資材のスクリーニング方法	田中 寛・近藤 敬・加藤彰宏 内山知二・柴尾 学	119
10. 環境負荷軽減に向けた農業用繊維加工技術の開発	近藤 敬	120
11. セルロース系繊維の市販セルラーゼ処理にともなう 引張破断強度および水分保持量の変化	上甲恭平・菅井実夫・林 壽郎 荒井基夫	120
12. 鍍金加工企業の情報化とIT技術	吉野正紀	120
13. レーザを用いたプリペイドカード偽造防止技術の提案	永田伍雄	121
14. プロパンを用いて真空浸炭を行った低炭素鋼の表面炭素 濃度と処理条件の関係	石神逸男・横山雄二郎・三浦健一 浦谷文博・星野英光	121
15. HCD-IP法で作製したチタン窒化物皮膜の内部応力と 表面あらさの関係	石神逸男・三浦健一・星野英光 浦谷文博	121
16. AIP法を用いたTiN被膜の耐食性向上 ーピンホール欠陥の酸化処理による封孔ー	星野英光・石神逸男・三浦健一 水越朋之	122
17. HCD方式反応性イオンプレーティング法における チタン窒化物皮膜への不純物酸素の混入	三浦健一・石神逸男・水越朋之	122
18. チタン窒化物皮膜の環境遮断性と腐食環境下での遮断性の 維持に及ぼす皮膜残留応力の影響	三浦健一・石神逸男・星野英光 水越朋之・浦谷文博	122
19. Tiのプラズマ溶射における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	123
20. Interfaces in Alumina-Zirconia Ceramics for Ball-Bearing Applications	S.D.De la Torre・久米秀樹 西川義人・稲村 偉・垣辻 篤 宮本大樹・宮本 敬・D.Rios-J. 津田 大・森井賢二	123
21. RIP(RUBBER ISOSTATIC PRESSING) AND SINTERING OF ALUMINA-ZIRCONIA COMPOSITE POWDER	久米秀樹・津守不二夫・西川義人 垣辻 篤・稲村 偉・宮本大樹 渡辺俊宏	124
22. Fabrication of Alumina- 5 mass% YAG Composites by the Coprecipitation Method	久米秀樹・西川義人 S.D.De la Torre・稲村 偉 宮本大樹・加藤泰三・前田岳志	124
23. DISLOCATIONS IN Al ₂ O ₃ -20wt%ZrO ₂ (3Y) CERAMICS	S.D.De la Torre・久米秀樹 西川義人・稲村 偉・垣辻 篤 宮本大樹・L.Gao・D.Rios-J. 津田 大・森井賢二	124
24. セラミックベアリング用ナノ制御材料の研究開発 ーナノ構造制御セラミック原料粉末合成技術の研究開発ー	稲村 偉・久米秀樹・宮本大樹 宮本 敬・垣辻 篤・西川義人 S.D.De la Torre	125
25. Highly Oriented Pb(ZrTi)O ₃ Films Prepared by Multi-step Process	アーボン.T・田中恒久・鈴木義彦 中村 裕・青柳誠司・山下 馨 奥山雅則	125
26. 磁性酸化鉄微粒子を利用した微細藻類懸濁水の超電導 高勾配磁気分離	武田真一・古吉敏之・中平 敦 寛 芳治・日下忠興・小川倉一 形山順二・因野要一・西嶋茂宏 藤野剛三・大松一也・田里伊佐雄	126
27. レーザアブレーション法によるLiNbO ₃ 薄膜の エピタキシャル成長	寛 芳治・岡本昭夫・櫻井芳昭 西川義人・四谷 任・小川倉一	126
28. キナクリドンLB薄膜の発光特性	河野貴子・河相武利・橋本 哲 蔵本暢浩	126

29. 表面性状を探る ー塗料・高分子樹脂成型品に付着した異物の分析ー	蔵本暢浩	127
30. エポキシ系複合材料における構造制御と力学的特性	木本正樹	127
31. 色素の固体状態での吸収スペクトルの分子軌道法計算	櫻井芳昭・汐崎久芳・中尾 聡 木本正樹	127
32. Thermal Analyses of Organic Pigments Used in Sol-Gel Colored Coatings	櫻井芳昭・夏川一輝・中澄博行	128
33. Metal-Ion Complexation and Photochromism of Triphenylmethane Dye Derivatives Incorporating Monoaza-15-Crown-5 Moieties	木村恵一・櫻井芳昭・水谷亮子 横山正明・荒川隆一	128
34. 印刷製版フィルムから銀とポリエステル回収・再生利用	藤原信明	128
35. 印刷製版フィルムから銀とポリエステルのリサイクル	藤原信明	129
36. 熱弾性解析の高解像化による炭素繊維複合材料の内部損傷評価	上野谷敏之・藤井 透	129
37. Quantitative Characterization of Damage Development in Carbon Fabric Composites Using an Enhanced Thermoelastic Technique	上野谷敏之・藤井 透	129
38. 損傷境界曲線評価試験および保証範囲確認試験	中嶋隆勝	130
39. 粉末パック法によるニッケル合金のホウ化処理	上田順弘・曾根 匠・水越朋之 池永 明・川本 信	130
40. 硫酸銅めっき浴中の一価銅イオンの挙動とスライムフリーシステムの提案	横井昌幸・森河 務・中出卓男 湯屋 進	131
41. 酸化分解法による染色排水の脱色技術の確立	呼子嘉博・山崎 清・岩崎和弥	131
42. プラズマ処理を用いた水分呼吸性快適織編物の開発ープラズマ処理装置の条件の設定ー	中島陽一・田原 充	131
43. ジオシンセティック排水補強材の水理特性(第1報) フィルターに用いる不織布と織物の開孔径	赤井智幸・松本 哲・矢井田 修 嘉門雅史	132
44. ジオシンセティック排水補強材の水理特性(第2報) フィルターに用いる不織布と織物の透水性	赤井智幸・松本 哲・矢井田 修 嘉門雅史	132
45. ジオテキスタイルを用いた工法の現状と課題	赤井智幸・矢口直幸・花森一郎 内川哲茂・森口芳文・石田正利	133
46. GHD材の配置と排水性	嘉門雅史・松本 哲・赤井智幸 諏訪靖二・福田光治・下野段朋恵 村上讓二・深沢 健・井戸口清孝	133
47. カーベットのリサイクル技術	木村裕和	134
48. 試履靴の非クロム皮革の抗微生物試験	中村 蔚	134
49. X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY ANALYSIS OF MONO ALKYL PHOSPHATE-ORIENTED STATES IN LEATHER SURFACES	佐藤恭司・佐藤幸弘	134
50. 試履き前後の非クロム革製靴およびその皮革の臭い成分	佐藤恭司	134
51. MO Calculations for Absorption Spectral Changes of Dyes from Solution to Solid State	汐崎久芳・櫻井芳昭・中尾 聡 木本正樹	135
52. Synthesis, Structure, and UV-VIS Absorption Spectra of Azo Dyes Derived from(Dialkylamino) Thiazole Dimers	Jae Joon Kim・船曳和政 村松広重・柴田勝喜 Sung Hoon Kim・汐崎久芳 Horst Hartmann・松井正樹	135
53. 試履き前後の非クロム製靴の人体帯電性およびその皮革の帯電性	稲次俊敬	136

□頭発表概要

1. 高速主軸による微細穴加工に関する基礎的研究	○藤原久一・大山 博・北口嘉亮	139
2. 高速マシニングセンタによる微細穴加工	○藤原久一・大山 博・北口嘉亮	139
3. ステンレス板に関する微小径ドリル加工に関する研究	○藤原久一・大山 博・北口嘉亮	139
4. 金型用亜鉛合金の高速放電加工	○増井清徳・南 久	139
5. 金型用亜鉛合金の高速放電加工 ーフレーム電極による3次元創成加工ー	○増井清徳・南 久	139
6. 金型用亜鉛合金の高速放電加工 ーフレーム電極による金型キャビティ/コア同時加工ー	○増井清徳・南 久	139
7. 放電加工によるチタン合金の着色仕上げ(第5報) ー着色にじみ防止法の検討ー	○南 久・増井清徳・塚原秀和 萩野秀樹	139
8. 放電加工によるチタン材への着色描画	○南 久・増井清徳	140
9. Coloring of Titanium Alloy Using EDM Process ーDrawing with Simple Electrodeー	○南 久・増井清徳・塚原秀和 萩野秀樹	140
10. 放電加工によるチタン材への着色描画	○南 久・増井清徳	140
11. 半導体レーザーによるフォーミング ー2kW級高出力レーザーシステムによる材料加工特性の 検討(第三報)ー	野口修一・○他	140
12. Welding and Forming of Thick Steel Plates with a High Power Density Diode Laser	野口修一・○他	140
13. 高出力半導体レーザーによる厚鋼板のフォーミング	野口修一・○他	140
14. 厚板のレーザーフォーミング ー2kW級高出力半導体レーザーシステムによる材料加工 特性の検討(第四報)ー	野口修一・○他	140
15. 温度分布と曲がり角の関係 ー高出力半導体レーザーによる厚鋼板のフォーミング (第2報)ー	野口修一・○他	140
16. レーザ加工技術の基礎と応用	○野口修一	141
17. Laser Surface Alloying of Titanium	○萩野秀樹・野口修一・増井清徳	141
18. 炭酸ガスレーザーによる溶接および表面改質	○萩野秀樹・野口修一	141
19. 微粒超砥粒砥石のカップ形砥石によるドレッシング特性	村田一夫・山口勝己・○他	141
20. 非軸対称非球面のラスタ切削加工誤差に関する研究 ー気圧の経時変化が形状精度に及ぼす影響ー	○山口勝己・村田一夫・他	141
21. プラズマ処理を用いた水分呼吸性快適繊維開発 ーCL(化学発光)を用いたグラフト活性点の評価ー	○田原 充・中島 陽一	141
22. 高分子フィルムの接着におよぼす大気圧プラズマの効果	○田原 充・他	142
23. タンニン利用染色加工技術の検討	○野澤繁夫	142
24. 新規ニードル加工機によるポリ乳酸不織布の風合い改質	○菅井実夫・他	142
25. Structural Changes of the wool Fiber Buried in Soil	菅井実夫・○他	142
26. ジュート繊維の土・水中での分解挙動	○菅井実夫・高塚 正・他	142
27. PPS/LCPブレンドシートのもルフォロジーに関する検討	○奥村俊彦・水谷 潔・吉川忠作	142
28. 混合促進型低NO _x オイルバーナの開発	○磯田 徹・東 忠宏・表原靖男 入江年優	143
29. PostgreSQLによる多言語単語データベースの構築	○石島 悌	143
30. レーザ光照射によるニッケル-リン合金への虹色発色加工	○永田伍雄・他	143
31. レインボーカラーレーザーマーカ	○永田伍雄	143
32. 色彩を利用した画像処理研究への取り組み	○森脇耕介・中谷幸太郎	143
33. 画像特徴量による織物デザインの評価解析	中谷幸太郎・森脇耕介・○他	143
34. K帯用透光性電波吸収体の設計と試作評価	○田中健一郎・松本元一	143

35. ペア-ホールタオル(2つ孔ロングタオル)	○東 忠宏・赤坂長吉・住 好一 144 宮崎克彦・根津 修・亀田良兼
36. 介護現場のタオル使用状況の調査と元気な障がい者用タオルの開発	○東 忠宏・赤坂長吉・住 好一 144 宮崎克彦・根津 修・亀田良兼
37. 駅空間の音環境評価	○片桐真子・根津 修・君田隆男 144 東 忠宏
38. 音環境のモデル化に関する研究 -駅空間の音環境評価-	○片桐真子・根津 修・君田隆男 144 東 忠宏
39. 卸売市場から発生する生ごみのコンポスト化システム	○宮内修平・表原靖男・井本泰造 144 岩崎和弥・掛須雅子
40. 生ごみ高速減容化装置	○井本泰造・表原靖男・宮内修平 144 岩崎和弥・掛須雅子
41. ホルマリン廃液分解排水装置	岩崎和弥・○他 145
42. 医療系ホルマリン廃液処理に関する研究	○岩崎和弥・宮内修平・井本泰造 145 山崎 清・呼子嘉博・小河 宏
43. テルミット反応による電炉ガストを用いたアルミニウムドロスの処理	○掛須雅子・横井昌幸・宮内修平 145 井本泰造・他
44. ゼルゲルPZT薄膜を用いたリングアレイ型超音波マイクロセンサ	鈴木義彦・○他 145
45. 反射型近接場光学顕微鏡による強誘電体薄膜の観察(Ⅱ)	鈴木義彦・○他 145
46. 超音波イメージセンサの開発	○鈴木義彦 145
47. PZT薄膜を用いたアレイ型超音波マイクロセンサ	鈴木義彦・○他 145
48. 超音波イメージセンサの開発	○鈴木義彦 145
49. Highly-Directivity Array of Ultrasonic Micro Sensor Using PZT Thin Film on Si Diaphragm	鈴木義彦・○他 146
50. HCD-IP法で作製したチタン窒化物皮膜の内部応力と表面あらさの関係	○石神逸男・三浦健一・星野英光 146 浦谷文博
51. プロパンを用いて真空浸炭を行ったS15CKにおける浸炭層深さと処理条件の関係に関する解析結果の検証	○石神逸男・横山雄二郎・三浦健一 146 星野英光・浦谷文博
52. ガス浸炭における雰囲気組成の変動に対応しうる解析方法について	○水越朋之・石神逸男・星野英光 146 横山雄二郎・辻 栄治・浦谷文博
53. AIP法を用いたTiN被膜の耐食性向上 -ピンホール欠陥の酸化処理による封孔-	○星野英光・石神逸男・三浦健一 146 水越朋之
54. S15CKに対するCO-H ₂ -N ₂ 系雰囲気浸炭速度の温度依存性(第2報)	○横山雄二郎・石神逸男・浦谷文博 146
55. 鉄系溶射成形体の加熱処理にともなう組織変化	○藤田直也・足立振一郎・藤井俊之 146
56. 大気中プラズマ溶射で作製した鉄皮膜の構造	藤田直也・花立有功・足立振一郎 147 ○他
57. 金属の大気中溶射皮膜およびスプラットに生成した酸化物	藤田直也・足立振一郎・○他 147
58. 溶射成形体の加熱処理による組織変化	○藤田直也・足立振一郎・藤井俊之 147
59. アーク溶射した高炭素鋼の組織	○藤田直也・足立振一郎・藤井俊之 147
60. 複合線材溶射法による廃棄物溶射	○藤田直也・花立有功・辻 栄治 147 足立振一郎・水越朋之・藤井俊之 他
61. アーク溶射による炭素鋼の酸化と脱炭	○藤田直也・足立振一郎・藤井俊之 147
62. 溶射技術による廃棄物の再利用	○藤田直也・花立有功・辻 栄治 147 足立振一郎・水越朋之・藤井俊之 他
63. 大気中の電気式溶射法によるTi溶射の反応過程と皮膜特性	○足立振一郎・藤田直也・藤井俊之 148

64. プラスト用アルミナ研削材の溶射によるリサイクルの検討	○足立振一郎・藤田直也・花立有功 辻 栄治・水越朋之・藤井俊之 他	148
65. チタン窒化物皮膜の環境遮断性と腐食環境下での遮断性の維持に及ぼす皮膜残留応力の影響	○三浦健一・石神逸男・星野英光 水越朋之・浦谷文博	148
66. TiN皮膜の構造多層化による環境遮断性の改善	○三浦健一・石神逸男・星野英光	148
67. AIP法において窒素圧力を変化させたときのクロム窒化物の構成相と硬さ	○榮川元雄・三浦健一・石神逸男	148
68. HIP反応焼結によるTiAl/Ti ₂ AlN複合材料の作製	○垣辻 篤・宮本大樹・他	148
69. 焼成合成法により作製したTiAl/Ti ₂ AlN複合材料の組織と機械的性質	○垣辻 篤・宮本大樹・他	149
70. アルミナ系セラミックベアリング用材料の研究開発	○久米秀樹	149
71. セラミックベアリング用ナノ制御材料の研究開発	○久米秀樹・西川義人・稲村 偉 宮本大樹	149
72. RIP(RUBBER ISOSTATIC PRESSING) AND SINTERING OF ALUMINA-ZIRCONIA COMPOSITES POWDER	○久米秀樹・津守不二夫・西川義人 垣辻 篤・稲村 偉・宮本大樹 他	149
73. RIP(Rubber Isostatic Pressing)法による粉体成形およびその評価	○津守不二夫・久米秀樹・垣辻 篤 宮本大樹	149
74. 低温焼結ZnOバリスタの伝導機構と電気特性	宮本 敬・宮本大樹・○他	149
75. 低温焼結ZnOバリスタのV-I特性におよぼすAl添加量依存性	○宮本 敬・宮本大樹・他	150
76. 低温焼結ZnOアレスタの電気特性	○宮本 敬・宮本大樹・他	150
77. ジルコニア分散によるアルミナの高強度化	○西川義人・久米秀樹・稲村 偉 宮本大樹	150
78. マイクロデバイス開発の支援プログラム	○井上幸二	150
79. Integrated Multi-Sensor System for Intelligent Data Carrier	井上幸二・○他	150
80. 同じ組成のPZT種層を用いた厚いPZT膜の配向制御	田中恒久・鈴木義彦・○他	150
81. Highly Oriented PZT Films Prepared by Multi-step Process	田中恒久・鈴木義彦・○他	151
82. マイクロアレイ超音波センサ用BBD半導体集積回路の開発	○田中恒久・井上幸二・鈴木義彦 他	151
83. Highly Oriented PZT Films Prepared by Multi-step Process and Its Applications to Ultrasonic Sensors	田中恒久・鈴木義彦・井上幸二 ○他	151
84. 超音波センサ用BBD半導体集積回路の開発	○田中恒久・井上幸二・鈴木義彦 他	151
85. 超音波センサアレイ用BBDの開発	○田中恒久・井上幸二・鈴木義彦	151
86. An Uncooled Infrared Sensor of Dielectric Bolometer Mode Using a New Detector Technique of Operation Bias Voltage	村上修一・井上幸二・○他	152
87. COMS Compatible Micro-Machined Gas Sensing Array	○莫 要武・大川裕蔵・夏川一輝 他	152
88. A Miniature Array-Type Gas Sensing System	○莫 要武・大川裕蔵・夏川一輝 他	152
89. RFスパッタ法によるY ₂ O ₃ :Eu ³⁺ 薄膜の銀基板への作製	吉竹正明・○他	152
90. 反応性スパッタ法により作製したCr-N薄膜の低温用温度センサへの応用	○吉竹正明・野坂俊紀・岡本昭夫 日下忠興・笈 芳治・井上幸二	152
91. フラレン膜を用いたガスセンサ	○野坂俊紀・岡本昭夫・櫻井芳昭	152

92. 窒化銅薄膜のエピタキシャル成長	○野坂俊紀・吉竹正明・岡本昭夫	153
93. フラーレン膜を用いたガスセンサ	野坂俊紀・岡本昭夫・櫻井芳昭	153
	○他	
94. RFバイアスマグネトロンスパッタ装置	○野坂俊紀・吉竹正明・岡本昭夫	153
95. アルゴン、メタン混合ガスプラズマ中でパルススパッタ法により作製した炭素薄膜	○岡本昭夫・野坂俊紀・吉竹正明	153
96. インプリント・リソグラフィ用モールドの表面撥水処理	岡本昭夫・○他	153
97. PLD法によるNiO薄膜のヘテロエピタキシャル成長	○寛 芳治・中尾 聡・佐藤和郎	153
	日下忠興	
98. PLD法によるNiO(111)薄膜の室温エピタキシャル成長	○寛 芳治・中尾 聡・佐藤和郎	153
	日下忠興	
99. PLD法による(Ni _{1-δ} Mg _δ)O薄膜の室温エピタキシャル成長	○寛 芳治・中尾 聡・佐藤和郎	154
	日下忠興	
100. Anomalous Transport Phenomena of InSb Film on GaAs(100) Substrate at Low Temperature	佐藤和郎・日下忠興・寛 芳治	154
	○他	
101. Molecular Orientation and Luminescence Properties of Langmuir-Blodgett Films from Amphiphilic Quinacridones	○蔵本暢浩	154
102. 有機薄膜の作製及びその時間分解蛍光測定	○蔵本暢浩	154
103. 高分子溶液中におけるシリカ微粒子の合成とその複合材料の物性	○木本正樹・櫻井芳昭	154
104. 高分子溶液中におけるシリカ微粒子の合成と複合材料への応用	○木本正樹	155
105. フラーレン類を用いた新規なガスセンサの開発	○櫻井芳昭・野坂俊紀・岡本昭夫	155
	他	
106. 修飾polythiophene膜の表面特性と匂い・香りセンサの応答特性	櫻井芳昭・夏川一輝・○他	155
107. フラーレン薄膜を用いたガスセンサ	○櫻井芳昭・岡本昭夫・野坂俊紀	155
108. マイクロマニピュレーションを応用したポリチオフェン誘導体の電気化学的重合	櫻井芳昭・夏川一輝・○他	155
109. フラーレンを用いた新規ガスセンサの開発(2)	○櫻井芳昭・岡本昭夫・野坂俊紀	155
110. Highly Sensitive and Selective Gas Sensors Using the Polythiophene Derivatives Controlled the Temperature	○櫻井芳昭・夏川一輝・他	156
111. サブミクロンサイズのポリアミド酸およびポリイミド微粒子の合成方法に関する研究	○浅尾勝哉	156
112. アルデヒドバイオセンサの構築と応答特性	山元和彦・岩崎和弥・○他	156
113. 生分解性プラスチック(バイオポール)のフィールドテスト結果について	○吉岡弥生・他	156
114. ナイロンのモデル化合物における結晶相転移	○吉岡弥生・他	156
115. シンジオタクチックポリスチレンの溶媒誘起結晶化における高次構造変化	吉岡弥生・○他	157
116. ナイロンモデル化合物の結晶相転移における構造変化について	○吉岡弥生・他	157
117. インテリジェントな酵素殺菌システムーゼラチンへの酵素の固定化とその放出ー	○増井昭彦・古本昭子・藤原信明	157
118. Pseudomonas aeruginosa溶解酵素の精製	○古本昭子・増井昭彦・藤原信明	157
119. Pseudomonas aeruginosa由来のプロテアーゼの精製	○古本昭子・増井昭彦・藤原信明	157
120. Quantitative Characterization of Damage Development in Carbon Fabric Composites Using an Enhanced	○上野谷敏之・他	157

Thermoelastic Technique		
121. 複合材料積層板の損傷と熱弾性イメージ －計測窓時間長の影響－	○上野谷敏之・他	158
122. 複合材料積層板の損傷とその定量熱弾性解析の課題	○上野谷敏之・他	158
123. 複合材料の非破壊損傷モニタリング・損傷評価とナノ構造 制御有機機能性材料の開発	○上野谷敏之・木本正樹 水谷 潔	158
124. Quantitative Damage Monitoring of Fabric Composite Laminates Through an Enhanced Thermoelastic Technique	○上野谷敏之・他	158
125. 湾曲部のX線応力測定 ー球形状の場合ー	○小栗泰造・村田一夫・他	158
126. 損傷境界曲線評価試験および保証範囲確認試験	○中嶋隆勝・寺岸義春・他	159
127. 確率論を導入した製品の損傷境界曲線評価法	中嶋隆勝・寺岸義春・○他	159
128. Damage Boundary Analysis on Products －Proposal of new test methods for mechanical-shock fragility of products－	○中嶋隆勝・寺岸義春・他	159
129. 実測SRSデータに基づく製品DBC評価法に関する検討	○中嶋隆勝・寺岸義春・他	159
130. Effect of Mechanical Pre-Treatment on the Formation of S-phase in Plasma Nitrided 304 Austenitic Stainless Steel	○山内尚彦・上田順弘・出水 敬 曾根 匠・他	159
131. Corrosion Test for Evaluation of Damage on the Copper Material	○山内尚彦	159
132. DLCコーティングしたステンレス鋼の塩水中における 摩擦・摩耗	○山内尚彦・上田順弘・出水 敬 曾根 匠	159
133. 燃焼合成法を利用したNi-Al系金属間化合物コーティング 膜の作製における処理条件の検討	○岡本 明・上田順弘・出水 敬 曾根 匠・他	160
134. 環境に優しいクロム代替めっき技術開発とその実用化研究	○横井昌幸・森河 務・佐藤幸弘 左藤真市・中出卓男	160
135. めっき皮膜のクラック発生とAE法によるその場測定	○森河 務・他	160
136. 硫酸浴からの鉄めっき皮膜の作製条件とその特性	森河 務・横井昌幸・○他	160
137. Cr-P-C合金めっきの耐食性	○中出卓男・横井昌幸・森河 務 佐藤幸弘・出水 敬	160
138. Ni-W-P合金めっきの耐食性	○中出卓男・森河 務・横井昌幸 左藤真市	161
139. ポリオキシメタレート錯体生成に基づくP(V)の定量	○中島陽一・他	161
140. ポリオキシメタレート錯体生成に基づくCE分析への スタッキング効果	○中島陽一・佐藤恭司・山崎 清	161
141. GHD排水補強盛土工法	○赤井智幸・松本 哲・玉井輝夫 他	161
142. ヤシ繊維マットによる都市水路の水際緑化	○赤井智幸・松本 哲・他	161
143. 排水材として使用されるジオシンセティックスの各種 試験法の国際整合性	赤井智幸・○他	161
144. GHD材の配置と排水性	赤井智幸・松本 哲・○他	161
145. 斜面変状対策における抑止工と抑制工の評価方法の検討	○松本 哲・赤井智幸・他	162
146. 抗菌加工繊維の光学的評価法	○浅沢英夫・高塚 正	162
147. タオル製品の洗濯脱綿問題について	○宮崎克彦	162
148. 皮革表面におけるモノアルキルリン酸エステルの アルキル鎖の配向	○佐藤恭司・佐藤幸弘	162
149. Specific Surface Area and Pore Size Distribution of Tanned Collagen	○佐藤恭司	162

150. 皮革の加熱分解により発生した揮発性成分のGC-MS分析	○佐藤恭司	162
151. 非クロム製靴の特性 - 試履結果報告 -	○稲次俊敬・中村 蔚	163
152. 非クロム製靴の人体帯電性およびその甲革の帯電性(2)	○稲次俊敬・中村 蔚・木村裕和	163

平成12年度産技研研究発表会

153. 高速マシニングセンターによる微細穴加工	○藤原久一・大山 博・北口嘉亮	163
154. 放電加工によるチタンの着色描画	○南 久・増井清徳	163
155. レーザ表面改質によるチタンの耐摩耗性向上	○萩野秀樹・野口修一	163
156. オンマシン形状計測に関する基礎的研究	○足立和俊・村田一夫・山口勝己 本田策郎・他	163
157. 金属粉末ラピッドプロトタイプング法による成形と成形品の品質向上	○木下俊行・松室光昭・宮田良雄 鬼橋保祐	164
158. 高耐食性球状黒鉛鋳鉄の開発と応用	○武村 守・橘堂 忠・佐藤幸弘	164
159. 半凝固攪拌法による亜共晶Al-Si合金の初晶の微細化	○松室光昭・橘堂 忠	164
160. 服地の構成要素と仕立て評価のデータベース化	○澤田高弘・馬淵申明・増田敏男	164
161. 紡毛糸の製造状況と糸の品質	○大家治男	164
162. プラズマ処理を用いた水分呼吸性快適織編物開発 -CL(化学発光)を用いたグラフト活性点の評価-	○田原 充・中島陽一	164
163. タンニン利用染色加工技術の検討	○野澤繁夫	164
164. 高分子過酸化剤/粉末金属酸化物触媒による防縮加工	○高塚 正	164
165. 環境負荷軽減に向けた農業用繊維加工技術	○近藤 敬・大家治男・亀田良兼 浅尾勝哉・吉岡弥生	165
166. 高圧示差走査熱量計による天然繊維の新しい物性解析法	○菅井実夫	165
167. 液晶ポリマーのブレンドによるプラスチック材料の 高性能化	○奥村俊彦	165
168. ポリイミド微粒子の内部構造	○森田 均・浅尾勝哉	165
169. Java言語による同報メールシステムの開発	○中西隆光	165
170. 製造・サービスへのデジタルコミュニケーション技術の 応用	○袖岡孝好	165
171. ニット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	165
172. 同軸放電方式を用いたパルス炭酸ガスレーザの試作	○永田伍雄	166
173. 意匠の特徴抽出方法とデザイン支援への応用	○中谷孝太郎・森脇耕介・他	166
174. 電波吸収体の設計と評価	○松本元一	166
175. 産業技術総合研究所の福祉技術への取り組み	○東 忠宏	166
176. 音環境のモデル化に関する研究 -駅空間の音環境評価-	○片桐真子・根津 修・君田隆男 東 忠宏	166
177. PICによる小機器制御事例	○杉井春夫	166
178. 酸素富化燃焼によるセラミック焼成炉の動特性 シミュレーション	○入江年優・磯田 徹・表原靖男	166
179. 卸売市場から発生する生ゴミのコンポスト化システム	○宮内修平・井本泰造・岩崎和弥 表原靖男	167
180. 産業排水処理へのオゾン利用	○岩崎和弥・宮内修平・井本泰造 山崎 清・呼子嘉博	167
181. 種々の浸炭法におけるリアルタイム制御システムのための 汎用モデル	○石神逸男・横山雄二郎・水越朋之 星野英光・三浦健一・浦谷文博	167
182. 耐食性向上のための酸化処理の迅速化	○星野英光・石神逸男・三浦健一 水越朋之	167
183. CO-H ₂ -N ₂ 系雰囲気における浸炭速度と温度の関係	○横山雄二郎・石神逸男・星野英光	167

184. 鉄系溶射成形体の加熱処理にともなう材質特性の変化	浦谷文博 ○藤田直也・足立振一郎・藤井俊之 167
185. 酸化物窒化物分散型Ti溶射皮膜の作製	○足立振一郎・藤田直也・藤井俊之 167
186. TiN被覆材における皮膜の応力制御による腐食進行の抑制	○三浦健一・石神逸男・星野英光 167 榮川元雄
187. アークイオンプレーティング装置を用いたCrN薄膜の成膜	○榮川元雄・石神逸男・三浦健一 168 星野英光
188. セラミックベアリング用ナノ制御材料の研究開発	○久米秀樹・宮本大樹・西川義人 168 稲村 偉
189. ゼオライトハニカムによる各種ガスの吸着除去	○稲村 偉・宮本 敬・垣辻 篤 168 宮本大樹
190. リアルタイム路面摩擦係数計測用ひずみセンサの開発	○井上幸二・吉竹正明・鈴木義彦 168
191. リングアレイ超音波センサによる3次元画像表示	○田中恒久・井上幸二・鈴木義彦 168 他
192. DC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・岡本昭夫・吉竹正明 168
193. 励起粒子ビーム源を用いた窒化炭素薄膜形成	○岡本昭夫・野坂俊紀・吉竹正明 168
194. 有機無機複合化によるナノ微粒子の機能化	○木本正樹 169
195. ポリマーブレンドによる高分子材料の表面改質	○坂本義章 169
196. ポリイミド微粒子の新展開	○浅尾勝哉 169
197. 酵素含有導電性ポリマーのセンサ機能	○山元和彦 169
198. ポリイミド微粒子とエポキシ樹脂ブレンド物の力学的特性	○吉岡弥生・浅尾勝哉・木本正樹 169
199. プラズマ窒化したオーステナイト系ステンレス鋼の 耐摩耗性および耐食性	○曾根 匠・山内尚彦・上田順弘 169
200. 細径線材のX線応力測定における測定精度向上法	○小栗泰造・村田一夫・他 169
201. 段ボールのクリープ特性	○高田利夫・寺岸義春 170
202. ステンレス鋼上に作製したDLC膜の特性	○山内尚彦・上田順弘・塚原秀和 170 岡本 明・浦谷文博・出水 敬
203. チタン合金の放電硬化処理	○塚原秀和 170
204. 含亜鉛産業廃棄物からの亜鉛回収	○横井昌幸・森 正博・山内尚彦 170 宮内修平・井本泰造
205. 酸化分解による染色排水の脱色および評価方法	○呼子嘉博・山崎 清・岩崎和弥 170
206. キャピラリー電気泳動による化学物質分析法の検討	○中島陽一 170
207. 各種床材による揮発性有機化合物の吸着性能に関する検討	○小河 宏・木村裕和・信田尚孝 171
208. 斜面崩壊抑止アンカーの引抜き特性	○松本 哲・赤井智幸・玉井輝夫 171
209. トラブルの原因解析から見たISO9000と製品開発・品質 手法の変化	○浅沢英夫・寺嶋久史・三嶋洋介 171 豊田佳与
210. 介助・介護用繊維製品の開発 ー介護用タオル製品の動向と開発理念についてー	○赤坂長吉・住 好一・宮崎克彦 171 坂井芳男・根津 修・東 忠宏 亀田良兼・吉田総夫
211. フィチン酸金属錯体の光触媒反応による染料の分解	○佐藤恭司 171
212. 有機薄膜の吸収スペクトル予測	○汐崎久芳 171
213. 非クロム革の耐熱性の向上	○奥村 章 171
214. 非クロム製靴の人体帯電性及びその甲革の帯電性	○稲次俊敬 172

(○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】

機械加工による残留応力の発生原因と特徴

村田一夫 山口勝己 足立和俊
本田索郎

切削や研削などの機械加工が行われた表面近傍には、材料除去に伴う破壊や変形、熱変質などにより内部素地とは性質の異なる加工変質層が形成され、これに伴って時として残留応力が発生する。残留応力は、強度や形状精度に悪影響を及ぼすことが多く好ましくない場合が多い。本報告では、残留応力によるトラブル解決の一助とするため、残留応力の基本的発生原因と発生例を紹介するとともに、切削および研削により生じる残留応力の発生原因をそれぞれの材料除去機構をもとに解説している。そのもとで、金属材料やセラミックスなど各種材料の切削、研削による残留応力の発生例を紹介し、材料特性や加工条件と残留応力の大きさ、深さ方向分布、符号(圧縮、引張)などの関係について述べている。

金属粉末の直接焼結によるラピッドプロトタイピング

木下俊行 宮田良雄 鬼橋保祐

ラピッドプロトタイピングは、複雑形状のモデルを短時間で造形する技術として注目されている。当所が保有する金属粉末ラピッドプロトタイピング装置(独EOS社製: EOSINT-M250)は、2種類の標準粉末材料の造形が可能であり、焼結等の後処理なしに高強度の製品を得ることができる。ブロンズ・ニッケル混合粉末を用いた造形品は強度や耐熱性が低いことから、主に小ロット生産用の樹脂成形用金型として利用されている。鉄・ニッケル混合粉末を用いた造形品は、ダイキャスト金型等への利用が期待されているが、造形品の寸法精度や表面粗さの向上ならびに強度や耐熱性の確認が重要な課題である。このため本稿では、造形の原理や装置の特徴等の一般的な解説に加えて、当所において実施した鉄・ニッケル混合粉末造形品の品質や特性に関する各種の実験結果についても報告した。

パルスレーザー光照射による金属表面へのレインボーカラー加工

永田伍雄

単一ビームのYAGレーザー光を金属板表面に照射して、照射レーザー光の波長と同程度の回折格子が形成されることを見だし、形成手法を確立した。CADで作成したパターンに従って照射レーザー光スポットを移動させることにより、目的の虹色パターンが金属製品表面に加工できる。加工品を金型としてプラスチックフィルムへ複製できる。虹色発色の方向を決める回折格子の溝方向を自由にコントロールして加工できるため、デジタル情報を溝方向に変換して記録でき、プリペイドカード等の偽造防止にも応用可能である。レインボーカラーレーザー加工は、レーザー光の光エネルギーに加えて加工材料表面でのレーザー光の干渉性をも利用した特異な加工である。加工方法、加工可能材料および原理についても述べる。

スパッタ法による機能性薄膜の作製と応用

吉竹正明 野坂俊紀 岡本昭夫

薄膜による機能性材料，すなわち機能性薄膜を作製する方法は数多くあるが，その中でもスパッタ法は，イオンやラジカルの持つエネルギーを利用して新しい物質や化合物の作製あるいは複合化が簡単にできる手法であり，機能性薄膜の作製方法としては非常に有力な手段である．本報告では，スパッタ法を用いた薄膜作製方法の概要と，これまでにわれわれの研究グループで開発を行ってきた機能性薄膜の中から，機能性薄膜コーティングによる基板材料の機能性向上を目的とした例として，プラスチック光学レンズ保護膜，金属工芸品への意匠付与のための蛍光体薄膜，透光性電磁波シールド膜を，また薄膜材料のセンサとしての機能性発現を目的とした例として，赤外線および磁場の影響を受けない低温用温度センサについてそれぞれ取り上げ，それらの作製方法や機能性薄膜の特性およびその応用について紹介する．

金属材料の腐食試験方法

佐藤幸弘 左藤眞市 中出卓男
村上義夫

金属材料の耐食性評価や腐食原因解明などのために実施される腐食試験方法は，その目的に応じてさまざまな試験方法がある．これらから適切な腐食試験方法を選択する際には，1)再現性が良い，2)試験時間の短縮のため，加速率が高く実環境との相関が良い，3)試験が簡便である，4)試験が安全である，などを考慮する必要がある．本稿では，腐食試験を実施する際に使用する試験片の取り扱いや各種腐食試験方法の概要を解説した．試験片の取り扱いでは，試験片の前処理および後処理方法などを説明した．また各種腐食試験方法については，実験室における腐食試験方法と実環境下で行う暴露試験に分けて，腐食試験方法をいくつか紹介した．さらに腐食試験の評価方法として，外観による分類，重量変化による方法，電気化学的測定法，厚さ測定などについても述べた．

【 技 術 論 文 】

ステンレス鋼の微細ドリル加工特性 —加工条件および結晶粒径が工具摩耗に及ぼす影響—

藤原久一 大山 博

近年，製品や部品の小型化，高機能化を実現するための加工技術として，微小径加工の重要性が高まっている．なかでも微小径ドリル加工は他の加工法に比べて高精度，高品質な穴を得ることができることから幅広い分野で重要視されている．またこうした穴加工での被削材も，高品質の材料を用いて性能を向上させる観点から，従来の材料より高級な材料，例えばステンレスや複合材料などの新素材が積極的に用いられるようになってきた．

本研究は，難削材であるオーステナイト系ステンレス鋼を被削材に取り上げ， $\phi 0.1\text{mm}$ 微小径ドリル加工における送り量と工具摩耗の関係を検討した．また微小径ドリル加工においては，ドリル径と被削材の結晶粒の大きさが相対的に近くなるため，加工される金属の結晶の大きさや異方性などの結晶的性質が工具寿命に影響を及ぼすと考えられる．そこ

で被削材の結晶粒径と工具摩耗との関係についても併せて検討を行った結果、工具径に対して結晶粒を微細化すると工具摩耗が低減されることが分かった。

チタン材の放電着色仕上げ

南 久 増井清徳 塚原秀和
萩野秀樹

チタンは、軽くて強く、耐食性が高いことから、眼鏡や時計をはじめスポーツ用品など、身の回りの製品にその利用分野が急速に拡大している。そこで、最近では、高付加価値化を目的とした製品表面への意匠性付与に対する要求が高まり、チタン表面への様々な着色法が検討されている。従来のチタンの着色は、特別な腐食液を必要としたり、形状加工とは別の工程で着色処理が行われているが、本手法は水中で行い、加工と同時に着色面が得られる特徴を有するため、クリーンな着色仕上げ法として期待できる。そこで、チタン材の水中におけるワイヤ放電加工を行い、加工面への着色機構と着色性に及ぼす加工条件の影響について検討した。その結果、本着色面での発色は放電によって露出した金属面に対して、その直後に発生する電解作用に基づいて生成される酸化皮膜内での光の干渉現象によると考えられ、平均加工電圧を制御することで加工面を任意の色調に表現できることがわかった。また、工作物の板厚やオフセット、加工液の比抵抗によって色調に変化が生じることも確認した。

鍛造加工における新しいトライボ特性評価法の提案

白川信彦 和田林良一

冷間鍛造での摩擦・焼付きなどの状況を評価する新しい方法として「平面ダイ押し試験法」を考案し、その有用性を明らかにした。この方法は2段テーパの平面ダイを用いて円柱素材を平板状に押し出し、そのときの被加工材の変形形状から摩擦抵抗の大きさを評価するもので、荷重測定を必要としない簡単な試験法である。予めFEMによる数値解析から摩擦係数と変形形状との関係を求めておき、試験結果から得られた形状寸法と比較することによって、実際に作用した摩擦抵抗を摩擦係数の形で定量化することを試みた。アルミニウム合金を素材として数種類の潤滑剤を用いた実験の結果、潤滑剤の違いによる摩擦抵抗の差異が明確に現れ、潤滑剤の耐焼付き性に対する評価も可能であった。また、焼付きが生じて型表面の観察や型の修復が容易であることなど、従来適用されていた試験法よりも有効なトライボ特性評価法であると考えられた。

綿織物の酵素処理におよぼす機械的前処理の効果

菅井実夫 谷川味希 吉崎枝織
上甲恭平 荒井基夫

特殊形状の針布ローラーを装備した試作物理加工機を用いて、綿織物の物理処理(以下ブリッカー処理)を行った。さらにこの生地には、酵素(セルラーゼ)がどのように作用するかについて検討した。ブリッカー処理で、生地への針の貫通は認められなかったが、生地の「毛羽立ち」あるいは糸の「ほぐれ」が観察された。このような形態変化はKES風合い試験

機で測定した布表面特性である表面摩擦係数、表面粗さがともに増加する傾向と対応した。次に、ブリッカー処理布にセルラーゼを作用させた場合、初期段階における酵素反応は、引裂強度を低下させる部位には働いていないことが推察できた。これらの成果により、ブリッカー処理条件の制御により、酵素処理効果を変えることができる可能性を見いだした。

画像特徴を用いたカーファブリック模様の印象解析

森脇耕介 中谷幸太郎 亀井義弘

製品のデザインは消費者の購買意欲を左右する要素であり、デザイナーやメーカーにとって、製作し決定する作業は重要な過程である。デザインは、一般にはデザイナーの感性から創造されるものであり、数値的な取扱いの対象とはなりにくい。作品に対する評価が、作品のどのような要素と関連しているかが分析できれば、デザイナーにとっては将来の創作活動に、またメーカーにとっては商品開発の効率化に、それぞれ役立つ。

本論文では、カーファブリック(自動車内装用織物)の比較的単純な幾何学模様を対象とし、人間による感覚的評価と、画像処理手法によって抽出した模様の数値的特徴との関係を示す、客観的な評価分析手法確立の試みについて述べる。まず、模様を色彩の部分領域の組み合わせとみなし、領域ごとの分離と各領域の形状および色彩から数値特徴を求めた。初歩的な実験の結果、「秩序感」に照らして人間が直感的に段階分けした結果が、重回帰分析により領域数および領域面積の標準偏差と相関関係を持つことがわかり、客観的な評価分析手法の一具体例を示すことができた。

マイクロマシン技術によるガスセンシングシステムの開発

大川裕蔵 櫻井芳昭 莫 要武
田島基史 日置亜也子 夏川一輝

マイクロマシン技術を用いて、ガスセンシングシステムを開発した。ガスセンサのプラットフォームとなるマイクロヒータは、シリコンプロセスで作製した。発熱体には厚さ 1000\AA のPtを用い、 $50\mu\text{m}$ 四方を入力電力 10mW で 450°C まで加熱することができる。ヒータ断面は $\text{SiO}_2/\text{SiN}/\text{SiO}_2$ の三層構造とし、感応膜との電気的絶縁の確保、熱応力の緩和に対処した。感応膜は、半導体感応膜の SnO_2 と有機系感応膜8種類を作製した。感応膜のガスに対する応答は電気抵抗の変化として現れるので、それを信号処理するための回路をCMOSプロセスで作製した。この回路は当システム専用のもので、チップサイズは $5\text{mm}\times 5\text{mm}$ である。デジタルとアナログ両方を処理する機能を持っている。このチップの出力をパソコンで取得し、それを基に検知ガスを識別するためのソフトウェアも開発した。 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ と NH_3 に対して実験を行い、それぞれの応答をチャートで表わし、識別できることを確認した。

ジルコニア分散アルミナセラミックスの強度のジルコニア量依存性について

西川義人 久米秀樹 稲村 偉
宮本大樹 S.D.De la Torre

アルミナセラミックスは耐酸性、耐薬品性および耐摩耗性に優れており、構造用セラミ

ックスとしての用途に使用されている。しかし工業的に生産されているアルミナセラミックスの曲げ強度は約350MPaであるため、高強度で知られている窒化珪素の曲げ強度、約800MPaには遠く及ばず、使用範囲が限定されている。共沈法を用いると、ナノメートルサイズのジルコニア粒子をアルミナ結晶粒子の周囲につけることができる。アルミナ系セラミックスの高強度化を目的として、共沈法により原料粉末を作製した。これを出発原料として焼結体を作製すると、ジルコニア粒子が均一に分散したアルミナ系セラミックスが得られた。この焼結体の曲げ強度を、アルミナとジルコニアの粉末同士を混合して作製した焼結体の曲げ強度と比較すると、約100MPa高い数値となった。また20mass%までのジルコニアを添加する実験を行った結果、添加するジルコニア量が増えるほど曲げ強度が向上した。TEMによる焼結体の組織観察から、粒界に存在するジルコニア粒子が強度向上の役割を果たしているものと考えられる。

サファイヤ(0001)基板上のNiO(111)薄膜の室温エピタキシャル成長

寛 芳治 中尾 聡 佐藤和郎
日下忠興

PLD法の特徴の1つである高品質薄膜の低温成長に注目し、サファイヤ(0001)基板上に、光学材料・磁性薄膜としての応用の可能性があるNiO(111)エピタキシャル薄膜の室温成長を試みた。酸素圧およびレーザーの入射エネルギー密度を変化させて作製した結果、NiO(111)薄膜の室温エピタキシャル成長が確認され、その結晶配向関係は、NiO[111]// α -Al₂O₃[0001]、NiO[10 $\bar{1}$]// α -Al₂O₃[10 $\bar{1}$ 0]、NiO[2 $\bar{1}\bar{1}$]// α -Al₂O₃[11 $\bar{2}$ 0]であった。膜表面で観察される無数のドメインは6回対称性を示しており、サファイヤ(0001)基板上的のNiO(111)エピタキシャル膜の結晶成長のメカニズムは、4個のNiO格子と3個のサファイヤ格子でマッチングする高次エピタキシーであると思われる。また、得られた膜の結晶性は、成膜初期時の面内格子定数の伸張に大きく影響を受けることが分かった。

ヘテロポリオキソモリブデン酸錯体生成に基づくキャピラリー電気泳動分析

中島陽一

キャピラリー電気泳動法(CE)は、近年急速に普及してきた分析法であり、短時間に分析が可能、試料注入量が少ない、測定時の廃液が従来法に比べ非常に少ないなどの優れた特徴を有するが、検出感度が他の方法に比べやや低いという問題点がある。一方、モリブデン酸イオンはさまざまな酸素酸と脱水縮合錯体を形成する。この錯体は大きなモル吸光係数を持つため、これをCE分析に応用すれば検出感度の向上が期待される。このような観点から、ヘテロポリオキソモリブデン酸錯体生成に基づくキャピラリー電気泳動分析について研究を行った。その結果、Cr(III)およびCr(VI)の同時定量、I(V)およびI(VII)の同時定量、Ga(III)およびAl(III)の同時定量、P(V)の高感度定量などが可能であった。

プラズマ窒化したSUS304におけるS相の生成に及ぼすピーニングの効果

山内尚彦 上田順弘 岡本 明
出水 敬

オーステナイト系ステンレス鋼を400℃程度の低温でプラズマ窒化すると、母材よりも耐食性と耐摩耗性に優れたS相が形成することが知られている。また、ステンレス鋼において、機械的な前加工の後、570℃でガス窒化を行うと、窒化反応が促進されることが報告されている。したがって、低温プラズマ窒化の場合にも、機械的な前加工によって窒化反応が促進され、それが、S相の生成に影響することが予想される。本研究では、SUS304にSiO₂およびSiCを用いたピーニングを行った後に、400℃でプラズマ窒化を施し、得られた層を、X線回折などにより分析するとともに、3%食塩水中での摩擦・摩耗特性について検討した。その結果、窒化層の厚さは、ピーニングによる前加工によって増加した。SiCピーニングした試料ではS相が生成したが、SiO₂ピーニングした試料ではS相は生成しなかった。窒化層の食塩水中における耐摩耗性は、SiCピーニングした試料では、S相のみからなる窒化層に比較して著しい向上が認められた。したがって、プラズマ窒化で耐腐食摩耗性を有するS相を生成する場合、前加工のピーニング媒体の選択が重要であることが確認できた。

介護施設におけるタオルの現状調査

赤坂長吉 住 好一 宮崎克彦
根津 修 東 忠宏 亀田良兼

タオルは人々の生活と文化に貢献し、今日では日常生活に欠かせない必需品となっている。近年、わが国では人口の高齢化が進み、平成12年度には介護保険法が施行された。これに伴い、さまざまな介護関連商品が開発されているが、生活密着商品であるタオル製品においても介護用商品として目的に応じた機能が発揮できるような商品開発が求められている。そこで我々は、使用部位別に適した機能性を具備した介護用タオル製品の開発を試みた。本報では、介護現場で実際に使用されているタオル製品の特徴、作業性を分析するために行った調査を基に、介護用タオル製品開発の可能性や方向性について報告する。

技 術 報 告

スパッタ法による機能性薄膜の作製と応用

Preparation and Application of Advanced Functional Thin Films by Sputtering.

吉竹 正明* 野坂 俊紀* 岡本 昭夫*
Masaaki Yoshitake Toshikazu Nosaka Akio Okamoto

(2001年7月11日 受理)

キーワード：機能性薄膜，マグネトロンスパッタ，イオンビームスパッタ，窒化アルミニウム，
蛍光体薄膜，透光性電磁波シールド膜，赤外線センサ，極低温用温度センサ

1. はじめに

最近いろいろな工業技術の分野で機能性材料という言葉がよく用いられているが、これは材料の持つ種々の機能や特性を利用して何らかの有用な目的のために開発された材料ということができる。しかしながら構造材料や金属材料、電子材料などすべての材料にはもともと何らかの機能が存在し、従って特に機能性材料という場合は、「新規の」、「高度な」、「特異な」、「重要な」、「複合的な」などという形容詞が意味の上で存在すると考える方が自然である。そしてこの「機能を」如何に発現するかが大きな技術課題である。

機能性材料としての機能を発現する手段として、新しい物質や化合物の開発や作製、新しい特性の発見や利用、微細加工技術による形状や構造の変化、作製技術の開発や工夫による材料の複合化など様々な方法が考えられる。これまでも電子材料、金属材料、プラスチック材料、セラミック材料など種々の材料領域あるいはこれらの境界領域で機能性材料の開発が行われてきている。

機能性材料として薄膜を用いると、厚みが数ミクロン以下ときわめて薄い領域で機能の発現を行うことが

できるため、非常に小さい体積で効率的に機能が発現できる。薄膜による機能性材料、すなわち機能性薄膜は、薄膜材料そのものの新たな機能を発現する場合や他の材料表面に薄膜をコーティングすることによってももとの材料が持つ機能を生かしながらおかつ新しい機能を付与する場合などいろいろな状況が考えられ、その応用分野はきわめて広く将来有望な手段でありまた産業への応用が期待される。

機能性薄膜を作製する方法は数多く、それぞれ注目すべき長所を持っている。その中でもスパッタ法^{1) 2)}はイオンやラジカルの持つエネルギーを利用して新しい物質や化合物の作製あるいは複合化が簡単にできる手法であり、機能性薄膜の作製方法としては非常に有力な手段である。またこれまでにきわめて多くの薄膜材料の開発や薄膜を応用した製品の開発が行われてきており、製品の実用化や生産に直結した薄膜作製方法であるといえる。

われわれの研究グループでは、このスパッタ法を用いてこれまでに多くの機能性薄膜の開発を行ってきた。本報告では、機能性薄膜コーティングによる基板材料の機能性向上や薄膜材料のセンサとしての機能性発現などいくつかの例について作製方法や特性およびその応用について述べ、今後の機能性薄膜開発の参考にしたい。

* 材料技術部 薄膜材料グループ

2. スパッタ法による薄膜作製技術

(1) スパッタ法の概要

数百～数keVの高いエネルギーを持ったイオンや原子が固体表面に衝突すると、そのエネルギーにより固体を形成する表面付近の原子や分子が外部に放出される。この現象をスパッタといい、固体表面付近から放出された原子を集め、膜として堆積させる薄膜作製方法をスパッタ法による薄膜作製方法という。

一般的にスパッタ法による薄膜作製方法は、イオンの持つエネルギーを用いるため熱的なプロセスがなく、高融点材料でも簡単に薄膜が形成されること、堆積する原子のエネルギーが高いため基板との付着強度が大きいこと、反応性ガスを用いることにより特に加熱することなしに金属の窒化物や酸化物、炭化物などの化合物を室温程度の低温で容易に作製できることなど多くの長所があり、種々の薄膜材料が作製されている。

スパッタを行うための高エネルギーイオンは通常放電により発生させるが、その方法や装置の構成方法によっていろいろなスパッタ法が考えられている。代表的なスパッタ法の分類を表1に示す。最近では高周波と直流を重畳させた方法やアンバランスマグネトロンスパッタ法などさらに工夫を凝らし新しい手法が開発されている。

これらの手法の中で本報告で用いるスパッタ法、すなわち現在生産用に最も用いられている高速製膜が可能なマグネトロンスパッタ法と高真空中でも薄膜作製が可能なイオンビームスパッタ法について動作原理とその特徴を以下簡単に述べる。

(2) マグネトロンスパッタ法

マグネトロンスパッタ法は通常の対向2極型スパッタ装置のスパッタ室に設置されたターゲット（薄膜となる材質の板）の裏面にマグネットを配置し、図1に示すようにスパッタを行う電圧と直交した磁場をターゲット表面付近で発生させている。通常のスパッタ

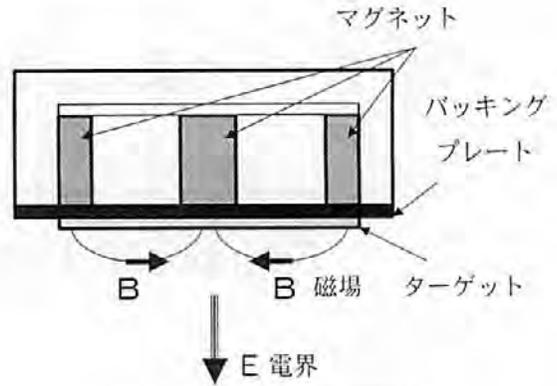


図1 ターゲット構造概略図

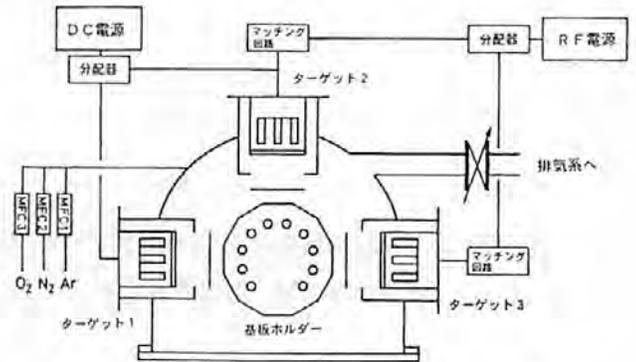


図2 マグネトロンスパッタ装置の概略図

と同様にターゲットに負の電圧を印加するとスパッタガス（通常アルゴン(Ar)）の放電が起きイオンと電子が発生するが、これらの荷電粒子が磁場の影響を受け、ターゲット前面でサイクロイド運動を行うため中性ガスとの衝突の確率が増加し、放電電流密度が増加する。実際には磁場の影響でターゲット前面にドーナツ状に強いプラズマが発生する。このプラズマ中のArイオンがターゲットをスパッタし製膜を行うが、イオン密度が高いためスパッタ速度が大きく、薄膜の堆積速度が磁場がない場合に比べて一桁程度増加する。このため高速製膜を必要としている生産現場では、そのほとんどがこのマグネトロンスパッタ方式を用いて製膜を行っている。パワー供給はDCでもRFでも可能であり、また装置の構成も簡単で実験室、生産現場を問わずよく使用されている。図2に当研究所で使用しているマグネトロンスパッタ装置の概略図を示す。

(3) イオンビームスパッタ法

イオンビームスパッタ法はスパッタ製膜室とイオンの発生を行うイオン源に分かれており、イオン源の中で発生させたスパッタ用イオンを電界でスパッタ室に引き出し、ターゲットに照射してスパッタを行う。原理的にはスパッタ室ではスパッタに必要なイオン以外のガスは必要ではなく、高真空中でのスパッタが可能

表1 いろいろなスパッタ方式

DCスパッタ
対向2極スパッタ
3極スパッタ
4極スパッタ
RFスパッタ
マグネトロンスパッタ
プレーナ型マグネトロンスパッタ
同軸マグネトロンスパッタ
スパッタガン
イオンビームスパッタ
ECRスパッタ

である。またプラズマと基板との不要な相互作用がなく、イオンビームのエネルギーコントロールが容易であるなどの長所を持っている。さらに高真空中で製膜ができるためガス原子の平均自由行程が長く、別のイオン源からイオンを発生させ、製膜中に基板上へイオン照射を行うことにより膜質の制御を行うことも可能であり、新しい材料開発に適したスパッタ法であるといえる。図3に当所で用いているイオンビームスパッタ装置の概略図を示す。

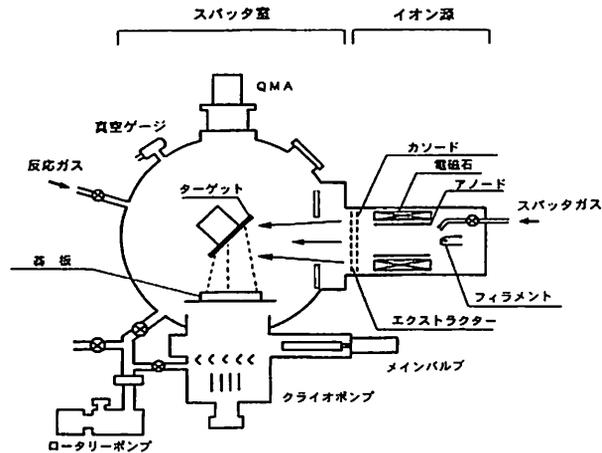


図3 イオンビームスパッタ装置の概略図

3. スパッタ法による機能性薄膜のコーティング事例

前述のスパッタ装置を用いてわれわれがこれまでに作製した機能性薄膜の中から、他材料表面に薄膜のコーティングを行うことにより新機能を付与するもの、および薄膜そのものの新しい特性を利用した機能性薄膜のいくつかについて作製例を以下に述べる。

(1) マグネトロンスパッタ法を用いたポリカーボネート上への窒化アルミニウム薄膜のコーティング (光学レンズ保護膜の形成)

透明で耐衝撃性に優れたプラスチックであるポリカーボネートは、産業用の保護メガネやスポーツガラスのレンズ材料として多く用いられている。プラスチックレンズを光学的レンズとして用いる場合、耐擦傷性、反射防止、フィルター機能の向上、あるいはこれらの機能の複合化のために機能性コーティング膜の製膜技術開発が必要となる。

スパッタ法は低温で種々の材料の薄膜を作製することができ、また基板に対する付着力が優れているため、低温でポリカーボネート上への保護層コーティング膜の形成には最も適している。ここでは高硬度で透明性がよく、かつ安価なアルミニウム (Al) と窒素 (N₂) から合成可能な窒化アルミニウム (AlN) をコーティング

表2 AlN 薄膜作製条件

スパッタ方式	DC マグネトロンスパッタ
到達真空度	3×10 ⁻⁴ Pa
ターゲット	金属 Al (100φ×5mm)
基板	ポリカーボネート板
基板温度	室温
スパッタガス	Ar
反応性ガス	N ₂
ガス流量	6 sccm (Ar+N ₂)
投入パワー	DC500W
基板回転速度	1 rpm

材料として選び、ポリカーボネートを光学的レンズとして用いる場合の、高硬度で光の透過性のよい保護層コーティングをマグネトロンスパッタ法により行うことを試みた。

薄膜作製に用いた装置はカールセルトタイプのマグネトロンスパッタ装置 (株大阪真空機器製作所製MRS-303R) である。この装置は図2に示すようににチャンバー側面に100φのマグネロン型ターゲットカソードが3基設置され、中心にある外形420φの正十二面体の基板ホルダーが回転可能になっている。

AlN薄膜の作製は、ターゲットにAlを用い、ArとN₂の混合ガス雰囲気中で反応性スパッタ法により行った。ArおよびN₂ガスは、マスフローコントローラを通して流量制御を行い、ArとN₂の全流量は6 sccmと一定にし、ArとN₂の流量比を制御してAlN薄膜を作製した。基板にはアクリル系ハードコート処理を行った50×50×1 mmの透明板を用いた。

基板のポリカーボネートは変形温度が135℃と低いため基板加熱は行わずに製膜を行った。しかしながら膜作製中は基板のポリカーボネートがプラズマ中にさらされているため、長時間スパッタを行うと基板の温度上昇がおり変形するおそれがある。このため膜作製時には基板ホルダーを回転させ、基板の温度上昇を防ぎながら製膜を行った。薄膜作製条件を表2に示す。

N₂流量比が小さい領域では作製された薄膜は灰色不透明であるが、N₂/Arの流量比がある値を越えると透明な膜が形成される。この透明な膜はX線回折結果からAlN(002)の回折ピークが観察され、基板加熱を行わなくても結晶性のAlN膜が作製できていることがわかる。

ポリカーボネート基板上に堆積させたAlN膜の透過率スペクトルは図4に示す様に、AlN膜の膜厚に依存する干渉が観測されるが、基板のポリカーボネートと同様の透過スペクトルが得られ、光学レンズの保護膜として実用上問題のない透過率を示している。なお、図中1100~1200nm付近及び1650nm付近の透過率の減少は、基板のポリカーボネートの吸収によるもので

ある。

表3にDCパワー500Wでポリカーボネート基板上に堆積させたAIN膜の外観および耐擦傷性の結果の一例を示す。耐擦傷性の評価はスチールウールテストで行った。この方法は膜表面をスチールウールで約1 kgf/cm²の圧力をかけて10回往復させ、傷の付き具合を表4に示される様に [A] から [G] の7段階で評価するものである。この評価基準で [D] 以上のものは

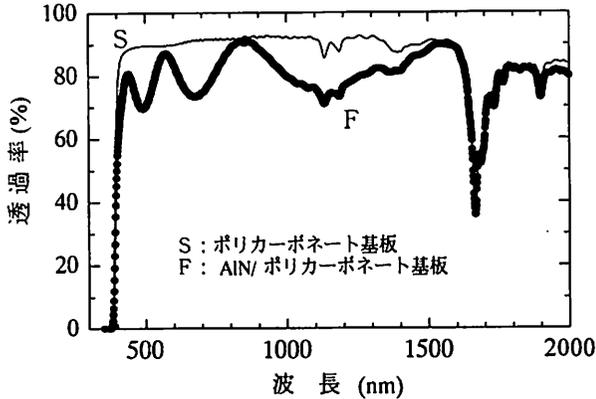


図4 AIN 薄膜を堆積させたポリカーボネート板の透過率特性

表3 AIN 薄膜の外観と耐擦傷性評価

試料	DCパワー	N ₂ 流量	膜厚	色	評価
1	500W	2 ccm	960nm	灰色不透明	-
2	500W	2 ccm	200nm	淡緑透明	D
3	500W	2 ccm	410nm	淡緑透明	B
基板				透明	E

表4 スチールウールテスト評価基準

[A]	傷が認められないもの
[B]	数本程度の傷
[C]	十数本程度の傷
[D]	20~30本程度の傷
[E]	30~50本程度の傷
[F]	50本以上の傷
[G]	白化、すりガラス状態

表5 AIN 薄膜の耐薬品性結果

試料	メチルエチルケトン	アセトン	トルエン
3	異常なし	異常なし	異常なし
基板	膨潤、白化	白化	膨潤、白化

のは実用上十分耐えうる耐擦傷性を示している。

アクリル系樹脂でハードコートされたポリカーボネート基板そのものはやわらかく、スチールウールテストにより発生する傷が非常に多いが、AIN膜を堆積させた試料では発生する傷が少なく耐擦傷性の向上が認められた。さらに表面の色は干渉色による透明薄緑色を示しており、光学的特性、耐擦傷性とも実用に耐える特性を示している。試料2, 3に示されるように膜厚が厚い方が耐擦傷性が高く、特に膜厚が0.4μmの試料3の耐擦傷性は実用上非常に優れたものである。

AIN薄膜をコーティングしたポリカーボネート板の耐薬品性の結果を表5に示す。AIN膜をコーティングした試料は各有機溶剤に対して侵されることはなく、化学的な安定性が増加することを示している。また耐候性については、AIN薄膜をコーティングさせた試料ではポリカーボネートのみの場合に比べ、黄変する度合いが非常に小さく、耐候性に関する保護機能が優れていることが示された。

以上のようにポリカーボネート基板上に反応性マグネトロンスパッタ法によりAr-N₂雰囲気中でAIN薄膜を作製し、眼鏡レンズなどの光学用プラスチック材料であるポリカーボネートの表面保護膜を作製した結果、透光性に優れ、耐擦傷性、耐薬品性、耐候性が基材のポリカーボネート自体より大きく向上し、実用に耐えうる保護膜としての機能を持つ薄膜が得られることがわかった。

(2) マグネトロンスパッタ法による金属表面上への Y₂O₃:Euフォトルミネッセンス薄膜の形成 (金属工芸品への意匠付与)

紫外線やX線など特殊な光に励起されて発光する物質である蛍光体は、蛍光灯に用いられる発光体やX線の量を測定する計測器などの用途以外にも種々の金属工芸品への意匠付与としても応用が可能である。特に無機系の蛍光材料は発光波長が限られているという短所があるが耐候性に優れている上、強い発光を呈するものが多く、装飾用の蛍光材料として優れた特性を持っている。今回蛍光体材料として、波長611nmに強い発光ピークを持ち、鮮やかな赤色を呈するEu³⁺を付活した酸化イットリウム (Y₂O₃:Eu) を使用し、銀基板上へRFマグネトロンスパッタ法によりY₂O₃:Eu薄膜の作製を行い、金属工芸品への意匠付与としての機能発現を試みた。

薄膜作製には前節と同じマグネトロンスパッタ装置を用いた。ターゲットにはEu₂O₃をY₂O₃に対して、10mol%になるように配合して作製した酸化イットリウム焼結体を用いた。また基板には工芸品に多用され

ている純銀を使用した。蛍光体薄膜の作製は表6に示す条件でArによるスパッタ製膜を行った。

製膜した直後の酸化イットリウム薄膜は結晶性が悪く、紫外線による発光は見られない。通常蛍光体として用いるには蛍光材料の結晶性を向上させる必要がある。このため電気炉によるアニール処理を施し薄膜の結晶化処理を行った。一例として、未アニール銀基板と、500℃で10分間アニール処理したもののX線回折結果を図5に示す。比較のため、(10mol%)の粉末と、シリコン(Si)、チタン酸ストロンチウム(STO)の各基板に作製した膜の測定結果も示している。未アニール処理基板では 2θ が28度付近の Y_2O_3 (222)面の回折ピークは小さく結晶性が悪いが、熱処理後の基板では

表6 $Y_2O_3:Eu$ 薄膜作製条件

スパッタ方式	RF マグネトロンスパッタ
到達真空度	3×10^{-4} Pa
ターゲット	$Y_2O_3:Eu$ 100φ × 5mm
基板	銀, シリコン, 石英
基板温度	室温
スパッタガス	Ar
ガス流量	6 sccm
投入パワー	RF 300W

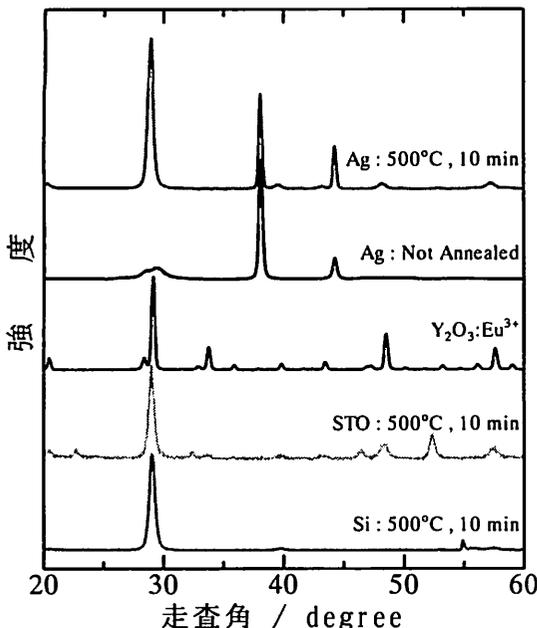


図5 $Y_2O_3:Eu$ 薄膜のX線回折パターン
上から 500℃・10分大気炉アニール処理銀基板、
未アニール処理銀基板
粉末 $Y_2O_3:Eu^{3+}$
500℃・10分大気炉アニール処理 STO 基板
500℃・10分大気炉アニール処理 Si 基板

このピークが大きくなった。これらの熱処理を行った試料のうち、温度500℃で5分以上大気炉アニール処理した $Y_2O_3:Eu$ は紫外線照射により赤い発光を呈した。図6(113頁にカラー掲載)に記念メダルのねずみ模様だけに製膜し、500℃で10分間アニール処理を行ったものの自然光下および紫外線下の写真を示す。紫外線下では $Y_2O_3:Eu$ による赤い発光が観察される。

蛍光体として発光させるためには熱処理などによる結晶性の向上が不可欠であるが、銀のように融点が高い材料では、500℃という高温で熱処理を行うと、場合によっては基板の銀表面の形態が変化して白濁し鏡面を損ねてしまう。梨地基板の場合は外観的に問題はないが鏡面基板の場合は意匠的に問題が生じる。Siや石英基板上では熱処理によるこのような現象は観測されないことから、基板の銀表面の影響による白濁であると推測される。そこで、薄膜部分だけを有効に熱処理するために、ハロゲンランプヒーター(100V, 1kW)2基を並列に並べたものを熱源とし、アルゴン雰囲気中で圧力 1×10^{-2} Paに設定したチャンバー内で輻射加熱をした。その結果、基板とヒーター間の距離を3cm、加熱時間を270秒の条件で輻射アニール処理した基板では、白濁せず、加工状態がそのまま見えるような仕上がりととなった。

膜厚の依存性について調べた結果、膜厚が100nm以上の試料では銀基板の表面の変化による白濁化は見られず、また発光状態も良いことがわかった。膜厚が100nmの試料では干渉による着色がなく透明であり、発光の色が最も優れていることがわかった。

以上のように、RFスパッタ法により $Y_2O_3:Eu$ 薄膜を金属基板上へ堆積させ、熱処理を行うことにより紫外線照射による赤色発光を行うことが可能であることがわかり、金属工芸品への意匠付与としての機能発現が可能であることがわかった。

(3) イオンビームスパッタ法によるプラスチック上への透光性電磁波シールド膜の形成 (プラスチックの高機能化)

最近携帯電話やパーソナルコンピュータの飛躍的な普及とともに、電磁波による医療機器や電子機器の誤動作の問題や人体への影響などへの関心、さらには欧州におけるCEマーキングの制定などの問題から電磁波シールドに関する関心が高まってきており、電磁波シールド対策が重要な課題となっている³⁾⁻⁵⁾。電磁波のシールド対策としては、通常導電性の良い金属などで覆う方法がとられており、金属製の筐体を用いるか筐体の表面に銅やアルミなど導電性のよい金属をコーティングすることにより電磁波シールド対策がなされ、す

でいろいろな製品に用いられている。しかしながら、表示素子やメータなどディスプレイを視視しなければならぬ箇所の前面パネルや採光が必要な箇所については透光性が必要なため、透光性がありなおかつ電磁波シールド特性が優れた製品の開発が望まれている。

電磁波シールド材のシールド効果の評価は、シールド材を挿入することにより透過する電磁波のレベルがどれだけ減少するかを示す量として表される。針谷等⁶⁾によると、金属板など導電性材料による電磁波シールドについてはS.A.Schelknoffによる理論をもとに次のように考えられている。物体に入射する電磁波は図7に示すように、表面での反射、導体内での吸収、界面での多重反射によりエネルギーが失われ、残りの電磁波が物体を透過する。このため電磁波のシールド効果は次のように表される。

$$\text{シールド効果} = R (\text{反射損失}) + A (\text{吸収損失}) + B (\text{多重反射損失}) \quad (\text{dB})$$

金属等の導電材料による電磁波シールド膜の特性は多くが反射損失により決まり、それは導電性材料の持つ導電率および透磁率に依存している。すなわち電磁波シールド特性を向上させるためには、いかに電磁波シールド膜の導電率を高く、すなわち抵抗値を低く作製できるかにかかっている。

透光性がありかつ導電性が高い材料としては、太陽電池や液晶パネルなどの透明電極に用いられるITO (Indium Tin Oxide) 薄膜がある。現在ではガラス上に200~300℃の基板温度で作製された $1 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 程度の優れた特性を持つものが市販されており、導電性を利用した透光性電磁波シールド膜としての応用が可能である。ここでは透明なプラスチック上への透光性電磁波シールド膜の形成を最優先課題とし、室温程

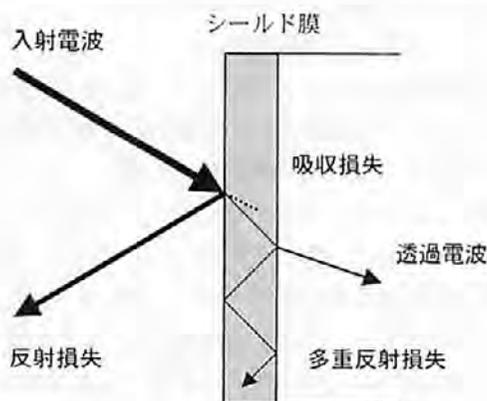


図7 電磁波シールドの概念

表7 ITO 薄膜作製条件

スパッタ方式	イオンビームスパッタ
到達真空度	$3 \times 10^{-5} \text{ Pa}$
ターゲット	ITO 焼結体 $100 \phi \times 5 \text{ mm}$
基板	ポリカーボネート, ガラス
基板温度	室温
スパッタガス	Ar (圧力 $1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$)
反応性ガス	O_2 (流量 $0 \sim 4 \text{ sccm}$)
イオンガン	
加速電圧	1200 V
引出電圧	200 V
Ar イオンビーム電流	50 mA

度の低温でITO薄膜をプラスチック上に形成し、透光性のある電磁波シールド効果を持つ機能薄膜の作製を行い、プラスチックの高機能化について検討を行った。

通常ITO薄膜は反応性スパッタ法により作製される。基板にプラスチックを選択する限り基板損傷を防ぐ意味から基板加熱を行うことができない。このため無加熱で低抵抗かつ高透過率のITO薄膜を作製するために作製条件を精度良く制御することが必要となる。このような観点から、ここでは低エネルギーで製膜でき、かつスパッタイオンエネルギーの制御性がよい反応性イオンビームスパッタ法によるITO薄膜の作製を行った。

薄膜作製にはすでに図3に示したカウフマン型イオン銃を備えたイオンビームスパッタ装置を用いた。スパッタ用ガスとしてはArを用いイオン銃の中に導入してArイオンを発生させた。反応ガスとしては酸素(O_2)を用いスパッタ室内に直接導入した。ターゲットにはITO焼結体を用い、基板は耐衝撃性に優れ、透明で安価なアクリル系樹脂でハードコートしたポリカーボネート板を用いた。作製条件を表7に示す。

作製されたITO薄膜の電気的、光学特性はチャンバー中に導入する O_2 流量に大きく依存する。 O_2 流量を増加させるに従いITO膜は透明度が増すが、逆に比抵抗は O_2 の増加とともに大きくなり導電性は減少する。ある程度の透明度を維持しながら膜の抵抗値を小さくするためには、 O_2 流量を適切な値に保ちながら製膜する必要がある。条件をいろいろ変えて作製した結果、 O_2 流量の値を2 sccmにすることにより透過率が70~80%、比抵抗が約 $1 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ のITO膜を作製でき、この条件で作製したITO薄膜の電磁波シールド特性を測定した。

電磁シールド効果の測定方法としてはKEC法を用いた。図8にポリカーボネート板上に作製したITO膜のKEC法による電界シールド特性の結果を示す。電界シ

ールド効果は、周波数に依存して対数的に減少している。この試料では10MHzの周波数では約45dB、100MHzで約30dB程度の特徴が得られている。なお、図中の点線は測定限界を示しており、10MHz以下の周波数ではシールド効果は実線よりさらに大きくなる。

図9に比抵抗の異なる種々の金属材料を用いて作製した電磁波シールド膜の電解シールド効果と面積抵抗との関係を示す。10MHzおよび100MHzでの値を代表して図に示した。シールド効果は面積抵抗の対数に比例して減少している。これより電磁波シールドはシールド膜の面積抵抗に依存しているのが実験的にもわかり、シールド効果を高めるためには、コーティングを行う薄膜材料の比抵抗を小さくすることが重要であることがわかる。

以上のように反応性スパッタ法により透明なポリカーボネート板上に透光性電磁波シールド用ITO薄膜を作製し、ITO膜の特性と電磁波シールド効果について検討を行った。ポリカーボネート板上に低温で光の透

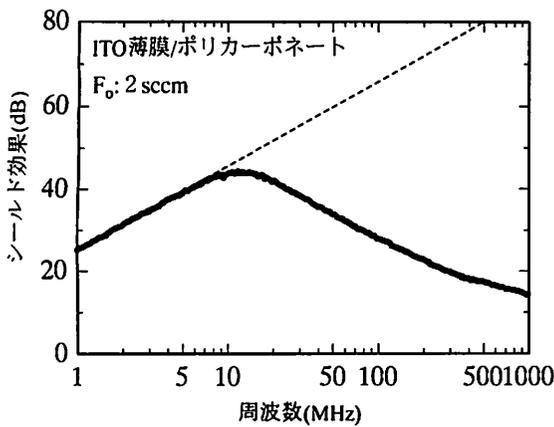


図8 ITO 薄膜を表面上に形成したポリカーボネート基板のシールド特性

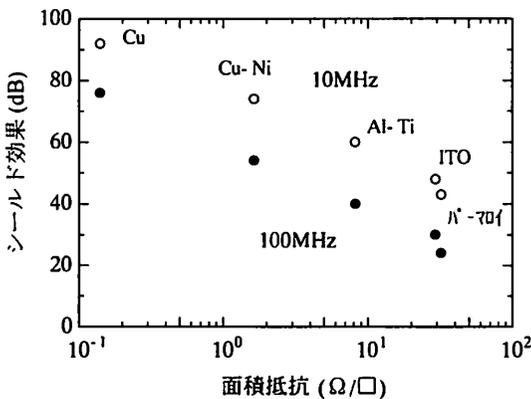


図9 種々の薄膜によるシールド効果と面積抵抗の関係

過率70~80%，比抵抗 $2 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$ 程度の特徴を持つITO薄膜を作製し、電磁波シールド効果の測定をKEC法により測定した結果、10MHzの周波数で約45dB、100MHzで約30dB程度の電磁波の電界成分シールド特性が得られた。

透光性の電磁波シールド膜の特性はAg, Cuなどの金属材料に比べまだまだ不十分であり、透光性を保ちながらおかつシールド特性を向上させるためには、①低抵抗のITO薄膜を低温で作製するプロセスの確立 ②新しい透明導電材料の開発 ③従来から用いられている材料以外の電磁シールド材の検討が必要となる。また一方では金属などの導電性材料の透光性を向上させるアプローチも必要である。今後低温プロセスで高透過率、低抵抗の薄膜作製技術が確立できれば、透光性電磁波シールド機能を付与したプラスチックの実用化が期待できる。光を透過する部分への電磁波シールド処理は現在のところまだ十分ではないが、シールドに関する規制が今後さらに厳しくなると透光性電磁波シールド膜の需要がますます増大すると考えられる。

(4) Cr-N薄膜を用いた極低温用温度センサ及び赤外線センサの作製

(センサとしての機能素子の開発)

Cr-N薄膜を反応性スパッタ法で窒素分圧を変えて

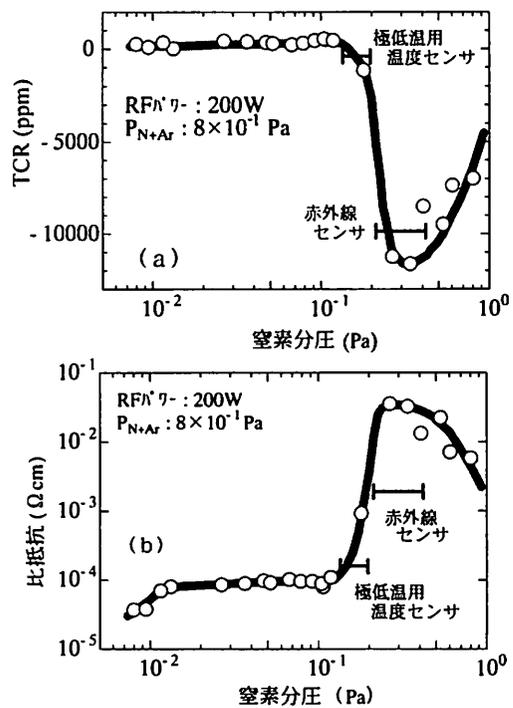


図10 Cr-N 薄膜の TCR および比抵抗の窒素分圧依存性, (a): TCR (b): 比抵抗

作製し、その電気的特性を測定すると、図10に示されるように窒素分圧によってその特性が大きく変化することが分かる⁷⁾⁸⁾。例えば窒素分圧が高い領域では、抵抗の温度係数(TCR)が非常に大きく、わずかな温度変化により膜の抵抗値が大きく変化するため、温度に敏感なセンサとして利用することができる。また一方では比抵抗が金属的な値から急激に大きくなる狭い領域で、比抵抗の磁気抵抗効果が非常に小さくなることを見いだされた⁹⁾。同じ化合物でもその作製方法により全く異なった特徴を持った薄膜を得ることで、それぞれが異なった特性のセンサとして利用できることがわかる。ここではCr-N薄膜そのものの特性を利用した機能膜の作製事例として、赤外線センサへの応用および磁場の影響を受けない極低温用温度センサへの応用について述べる。

(A) 赤外線センサ

赤外線センサは様々な分野に应用されており、特に家電製品などの汎用的な利用が多く需要も高い。現在、赤外線センサとしては、Ge, PbS, CdHgTeなどの半導体を用いた量子型センサ¹⁰⁾や、LiTaO₃, PbTiO₃などの酸化物誘電体を用いた焦電型センサ¹⁰⁾などがあるが、高価格で液体窒素による冷却を必要とすることやチョッパーを用いて光信号を交流に変換する機構が必要であるなど取り扱いが不便である。室温で動作し、チョッパー機構の必要がなく、安価で応答性の良い赤外線センサの開発を目的として、Cr-N薄膜を用いたサーミスタポロメータ型赤外線センサの開発を行った。

Cr-N薄膜は反応性RFマグネトロンスパッタ法を用いて表8に示す条件でガラス基板上に作製した。作製した赤外線センサチップの構造を図11に示す。センサチップの作製は次の手順で行った。まずスパッタ法によりブリッジ回路を形成するCr-N薄膜を金属マスクを用いてガラス基板上に製膜した。次に電子ビーム蒸着法により層間絶縁膜として一酸化シリコン(SiO)を製膜した。さらに赤外線反射膜および電極としてニッケル(Ni)を蒸着し、赤外線吸収膜として炭素(C)膜をスパッタ法を用いて製膜した。赤外線吸収膜を製膜した部分のCr-N薄膜を赤外線感応膜として利用した。作製したセンサチップは、ABS樹脂のパッケージにエポキシ樹脂接着剤を用いてマウントした。またセンサの窓材はSiを用いた。

赤外線によるセンサ出力を図12に示す。センサ出力は赤外線の照射時間とともに大きくなるが、一定時間経過すると定常状態になった。またセンサの出力は赤外線源の表面温度に対して室温を境に正負逆の出力特性を示し、出力は測定物の温度と室温との温度差に

表8 Cr-N 薄膜作製条件

スパッタ方式	DC マグネトロンスパッタ
到達真空度	1×10^{-4} Pa
ターゲット	金属 Cr 100φ×5mm
基板	#7059 ガラス
基板温度	室温～300℃
スパッタガス	Ar
反応性ガス	N ₂
ガス圧力	0.8Pa
投入パワー	DC 200W

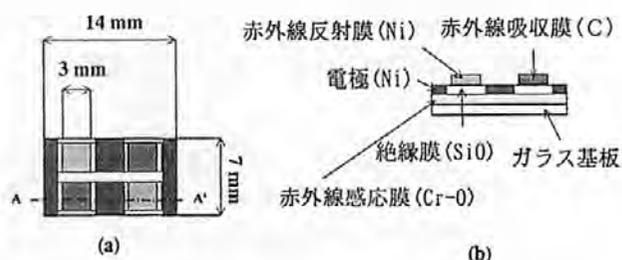


図11 赤外線センサの構造 (a)平面図, (b)断面図

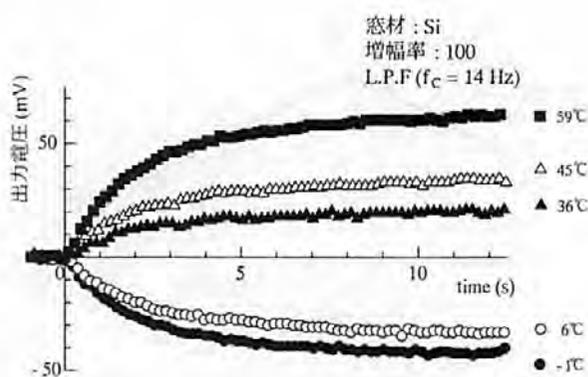


図12 赤外線センサの出力特性

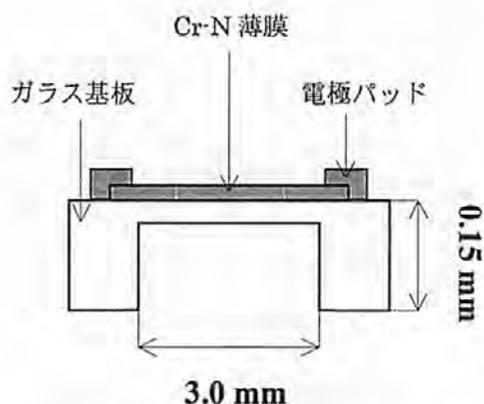


図13 改良型赤外線センサの構造

依存し、室温より高くても低くても非接触で温度計測を行うことができ、その違いは出力電圧の正負により判断できることが分かった。

赤外線センサの出力が定常状態の63.2%になった時間を立ち上がり時間 τ とした時、今回作製した赤外線センサの τ は約2sであるが、赤外線センサを実用化するためには、少なくとも τ が1s以下の応答速度が必要となる。この問題を解決するために基板の熱容量を小さくすることを試み、リソグラフィの技術を用いてセンサ検知部直下のガラス基板の厚さを薄くしたダイヤモンド構造のセンサを作製した。図13に改良した赤外線センサチップの構造を示す。作製したセンサチップは、TO-8上にマウントし、窓材にはSiを用いた。改良した赤外線センサの出力応答速度は τ が約200msとなり、先に作製したセンサの約10倍程度応答速度が向上した。

このようにセンサ構造に工夫を行うことにより基板の熱容量を小さくし、応答速度向上の効果を確かめることができた。安価で構造が簡単な赤外線センサとしての実用性が高まり、家電製品や温度計測への応用が期待される。

(B) 磁場の影響を受けない極低温用温度センサ

極低温下で種々の物性を測定する場合、強磁場中での測定を行うことが多い。このとき温度測定を行うセンサが抵抗の温度依存性を利用するサーミスタ型のセンサであるとき、磁場が印加されると磁気抵抗効果により抵抗値が変化して温度計測ができなくなることがよくある。このために磁場の影響を受けない温度センサが必要となる。今回マグネトロンスパッタ法により

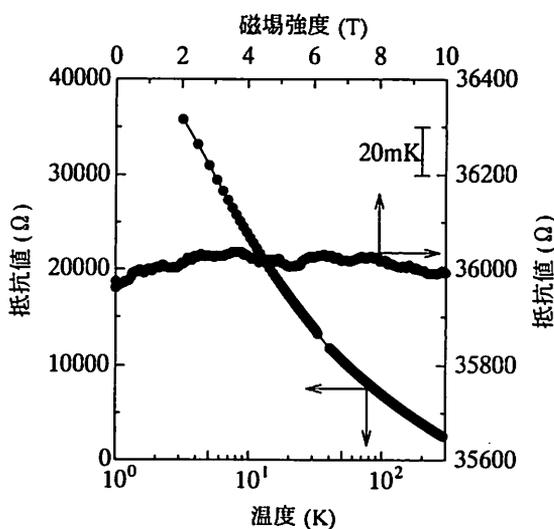


図 14 Cr-N 薄膜の抵抗値の温度依存性と 3.5K における抵抗値の磁場依存性

作製したCr-N薄膜を室温から3.5Kまでの極低温まで計測できる温度センサとして応用することを試み、強磁場中での特性評価を行った。

広い温度範囲を一つのセンサでカバーするためには、抵抗の温度係数があまり大きすぎると使用上好ましくない。また抵抗が負の温度係数を持つと低温になるに従い抵抗値は急激に増加する。このため適当な値の抵抗温度係数を持ち、測定しやすい抵抗値を持つCr-N薄膜を作製する必要がある。このため図10に示されるように抵抗の温度係数が上昇し始める窒素分圧領域で作製したCr-N薄膜を用いた。

この領域で作製したCr-N薄膜の抵抗値の温度特性は、図14に示すように室温から3.5Kまでの温度範囲で、 $10^3 \sim 10^4 \Omega$ の範囲で変化しており、室温から極低温までの幅広い領域の温度を計測する抵抗測温体としての利用可能であることがわかる。

Cr-N薄膜の抵抗値の磁場依存性を検討するため、10Tまでの強磁場を発生できる強磁場発生装置（㈱神戸製鋼所製）を用いて、低温でのCr-N薄膜の抵抗値の磁場依存性を測定した。図14に示すように、この試料を3.5Kの温度に保ち、磁場を0から10Tまで変化させながら電気抵抗を測定した結果、磁場を変化

表 9 これまでに研究、開発を行ってきた材料の例
金属薄膜

Ta(抵抗素子), Au(ガスセンサ), Cu(配線材料), Pt(温度センサ, フィールドエミッタ), Pd(真空計), その他 Ti, Cr, Ni, Al など

合金薄膜

TiNi(形状記憶合金), NbTi(超伝導磁気遮蔽), CoCr(磁気記録材料), AgZn(桃色発色材料)など

積層膜

Ti/C(X線反射ミラー), TiO₂/Ti(干渉による発色加工), B/Ti(パルスイオン照射)など

窒化物薄膜

ZrN(極低温用温度センサ), Cu₃N(光記憶材料), CrN(赤外線センサ, 極低温用温度センサ), AlN(プラスチックレンズ保護膜), TiN(赤外線反射), TaN(抵抗素子, サーマルヘッド素子)など

酸化物薄膜

ITO(透明導電膜, 透光性電磁波シールド膜), Cr-O(圧力センサ), TiO₂(光触媒), WO₃(光触媒), SiO₂(絶縁膜), SnO₂(ガスセンサ), Y₂O₃:Eu(フォトルミネッセンス), SiAlO, Ta₂O₅(パッシベーション膜), Pt-O(半導体用ガスセンサ), YBCO(高温超伝導体), LaCaMnO(巨大磁気抵抗効果)など

C系薄膜

C60 フラーレン(ガスセンサ), Au-C(半導体用ガスセンサ), C, CN(ハードコーティング)など

有機無機複合膜

ポリエチレン-Au, Ag, Cu
FEP(撥水膜)など

させても電気抵抗はほとんど変化しておらず、磁場に対する抵抗値の変化の温度換算をすると約20mK程度ときわめて小さい。すなわち抵抗値が外部磁場による影響をほとんど受けない、磁気抵抗効果の非常に小さい材料であると考えられ、強磁場下で使用する温度センサ用材料としての応用が可能であることがわかった。

以上のように同じCr-N薄膜であっても作製条件を変えることにより全く異なった機能を持つ薄膜を作製することができ、その特性から実用的な機能性薄膜として利用できる可能性を見いだすことができた。

4. おわりに

薄膜材料グループを中心にこれまでに開発を行ってきた機能性薄膜のうち、スパッタ法により作製したものいくつかについて紹介を行った。これ以外にも表9に示すように、いろいろな材料の薄膜化に取り組んできた。

スパッタ法は最初にも述べたように、金属、合金、化合物の作製や、積層膜、混合膜の作製など種々の材料の薄膜や複雑な構造を持つ薄膜を作製することができ、新しい材料開発、新機能性薄膜などの開発や実用化に非常に適した製膜方法である。

実用化、製品化に向けては、新しい機能の発現や他にはない特徴付けを行うことが今後ますます重要な要素となる。いろいろな材料にはそれぞれ異なった特徴となる機能を持ち、またまだ発見されていない新しい機能も潜在していると考えられる。従って今後とも地道な機能薄膜材料開発やその実用化を行っていくことにより、スパッタ法により作製された薄膜が、電気的特性、光学的特性、磁気的特性、機械的特性、ハードコーティングなど分野を問うことなく今後とも応用されていくと期待される。

スパッタ法による薄膜作製技術を、本報告で述べた材料に限らず新たな機能性薄膜の開発に是非利用していただければと考える。

謝辞

本報告で示された研究の成果は、当研究所の職員のみならず、外部の方々との共同研究の結果である。山本光学(株)の岡本正彦氏、財務省造幣局の田淵智美氏、田中正樹氏、大阪真空工業(株)の釜坂哲也氏には共同研究者として、今回紹介を行った研究の遂行に多大なご協力をいただいた。ここに感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 金原榮, スパタリング現象, p.5, 東京大学出版会 (1984)
- 2) 小沼光晴, プラズマと製膜の基礎, p.125, 日刊工業新聞社 (1991)
- 3) 日債銀総合研究所編, 電磁波障害と対策, p.75, 東洋経済新報社 (1996)
- 4) 長谷川伸, 杉浦行, 岡村万春夫, 黒沼弘, 電磁波障害, p.50, 産業図書 (1991)
- 5) 清水康敬, 杉浦行, 電磁妨害波の基本と対策, p.185, (社)電子情報通信学会 (1995)
- 6) 針谷栄蔵, 右馬野雅弘, 信学技報, 83EMCJ, 83-13
- 7) 吉竹正明, 滝口勝美, 野坂俊紀, 岡本昭夫, 小川倉一, 沢田研一, 真空, 33, p.113 (1990)
- 8) 吉竹正明, 野坂俊紀, 岡本昭夫, 小川倉一, 田中啓詞, 月出修, 真空, 35, p.252 (1992)
- 9) 吉竹正明, 日下忠興, 笈芳治, 井上幸二, 第47回応用物理学関係連合講演会予稿集, p.618 (2000)
- 10) 高橋清編, センサの辞典, p.12, 朝倉書店 (1991)

パルスレーザー光照射による金属表面への レインボーカラー加工

Rainbow Color Processing to Metal Surface by Pulse Laser Light Irradiation

永田 伍雄*

Itsuo Nagata

(2001年7月17日 受理)

キーワード：レーザー加工，干渉加工，虹色発色，回折格子，レインボーカラー，偽造防止

1. はじめに

レーザー光照射による金属表面への干渉色による着色はステンレスやチタンを用いて行われている。ステンレスでは硝酸中でYAGレーザー光を照射し主に鉄の選択的溶解によるステンレス板表面のNiとCrの組成比を変えた後、酸化皮膜処理をして膜の干渉を利用した干渉色のパターンを形成している¹⁾。チタンでは陽極電解中でレーザー光を照射し照射部での酸化膜の成長速度をコントロールして干渉色のパターンを形成している²⁾。いずれも溶液中に置かれた金属板にレーザー光を照射している。気体中では、モノシランガス中でステンレス板表面にレーザー光を照射することにより、シリコンをドーピングし、表面の強度、耐食性を向上させると同時に、鋼の表面にできる薄膜を利用して干渉色パターンを形成している^{3)~5)}。

レインボーカラー加工は薄膜を作成して干渉色を発生させるのではなく、2次元ホログラムと同じ回折格子による干渉色で、金属表面に直接レーザー光で回折格子を加工可能にした^{6)~8)}。金属表面に空気中で単一レーザービームを照射し、照射レーザー光の発振波長 $1.06\mu\text{m}$ のYAGレーザー光と同等の間隔である 1mm あたり約1000本の溝(回折格子)を照射スポット内に微細構造

として形成できる。レインボーカラーレーザー加工はCADで作成したパターンまたはイメージスキャナで取り込んだパターンを金属製品表面に虹色発色パターンとして描画でき、しかも発色の方向を決定する溝の方向をも自由にコントロールできる全く新しいレーザー光の干渉現象を利用した加工手法である。

2. レインボーカラー加工

レインボーカラー加工はレインボーカラー発色を作り出す回折格子の溝を、集光したレーザー光で等間隔に一本一本加工するのではなく、単一ビームのシングルモードパルスレーザー光を空気中で金属表面に照射し、照射スポット内に使用した照射レーザー光の波長と同じ間隔の回折格子を形成する。加工材料として研磨ステンレス鋼板(SUS304)を使用した。

レーザー光源として直線偏光のシングルモード超音波QスイッチNd:YAGレーザー光を使用して単一パルスレーザー光を照射してもステンレス鋼板への回折格子形成は不可能である。しかし、照射レーザー光の集光をはずして、ステンレス鋼板表面反射率が単一パルス照射で少し変化が起こる程度の約 $12\text{MW}\sim 37\text{MW}/\text{cm}^2$ のエネルギー密度の光を複数回同一場所に照射すると、照射スポット内に回折格子が形成される。 $12\text{MW}/\text{cm}^2$ のエネルギー密度のパルスレーザー光を120回ステンレス鋼板に

* システム技術部 光応用計測グループ

照射すると、図1に示すように結晶粒単位で回折格子が形成される。18MW/cm²のエネルギー密度のパルスレーザー光を34回ステンレス鋼板に照射すると、照射スポット内に回折格子が形成され始め、88回の照射で図2に示すような照射スポット中心部に一様に回折格子が形成される。図3は回折格子のSEM写真で、図4はSEM測定による断面形状である。溝間隔は使用波長と同じ約1μmで、その溝の深さは約0.04μmである。最適照射回数をオーバーしたレーザー光の照射は形成した回折格子の溝を消失させ、一度消失した場所に再度、回折格子は形成出来ない。

形成された回折格子の溝方向は照射レーザー光の偏光方向に直交し、回折格子を構成する各々の溝の方向は、ほぼ同一である。回折格子形成時の照射レーザーパルス光の繰り返し速さは回折格子形成の良否に影響を及ぼさない。レーザー光照射ごとのステンレス鋼表面の観察から、初期のパルスレーザー光照射で結晶粒界腐食が起こ

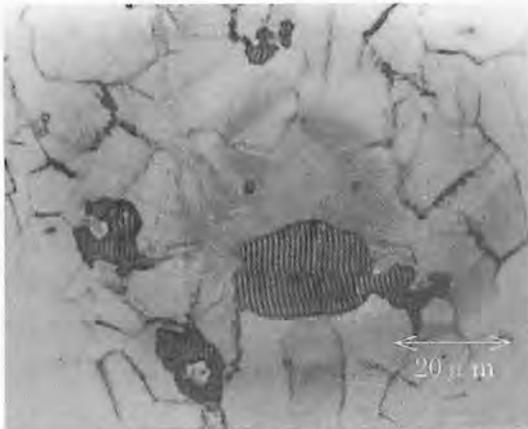


図1 結晶粒単位での回折格子形成

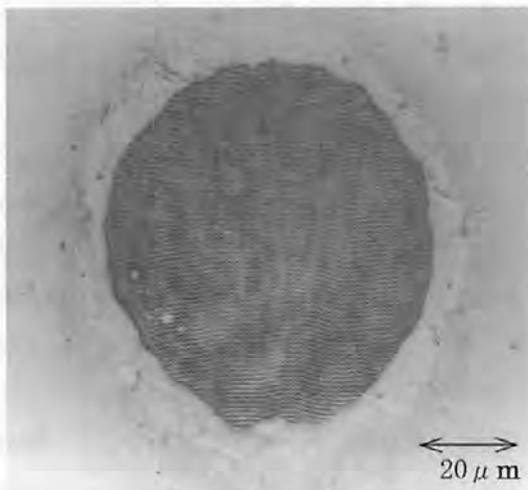


図2 均一な回折格子形成

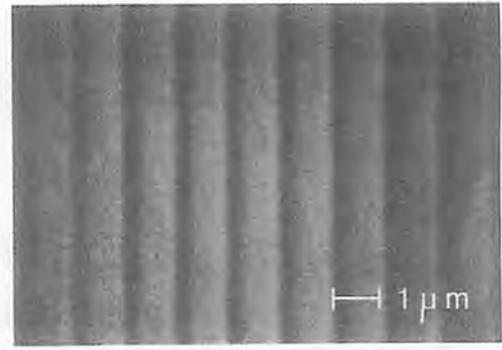


図3 回折格子のSEM写真

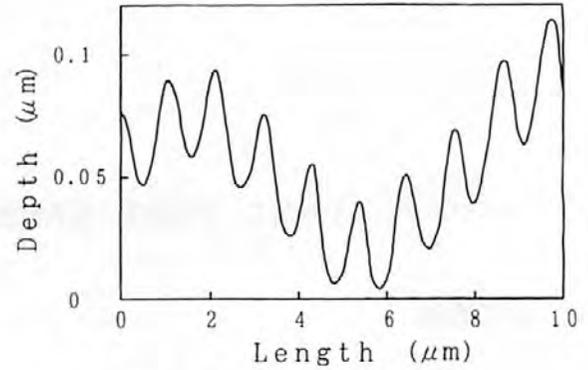


図4 SEM測定による断面形状

り、次に表面着色した後、回折格子が形成される。ステンレス鋼表面が着色した初期の時点では、引き続き照射されるレーザー光の任意の偏光方向に直交した方向の回折格子が形成できる。

パルスレーザー光を繰り返し照射しながら一定スピードでレーザー光を移動させると、回折格子の溝を移動方向に延長できる。既に形成された溝を消失させないで、溝間隔の規則性を保ちながら、図5に示すように回折格子が延長される非常に特異な現象がおこる。レーザー光を移動しながら回折格子を形成する時、移動方向に対して形成される溝方向が垂直の方が平行の溝形成より溝の規則性を保って延長することができる。連続して回折格子

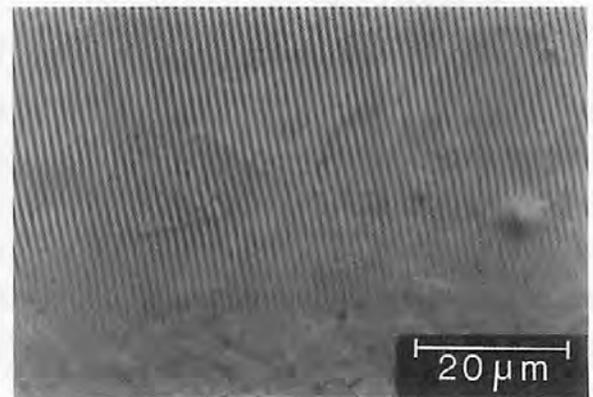


図5 レーザ光走査して形成した回折格子

を形成する時の最適移動スピードから単位面積あたりの照射回数を計算すると、停止時に比べて4割程度少ない照射回数で回折格子が形成できる。これは形成された溝集団周辺部の照射レーザー光のエネルギーが初期のステンレス鋼の着色に寄与しているためと思われる。

回折格子の溝はレーザー光の移動途中で移動方向を変えても溝の方向にかかわらず延長できる。レーザー光の偏光方向を出力損失なく任意の方向に変えるため図6に示すように直線偏光のレーザー光を、1枚目の1/4波長板により円偏光のレーザー光に変換し、2枚目の1/4波長板で円偏光を直線偏光のレーザー光に変換する。2枚目の1/4波長板を回転させて、目的の方向の直線偏光が設定できるため、偏光面に直行してできる溝の方向も自由に制御できる。図7に示すようにレーザービーム移動中、照射レーザー光の偏光方向を回転させると溝の方向はレーザー光の偏光面の回転に対応して形成される。レーザー光の偏光面を早く変更すると回折格子の溝がとぎれて形成されるが、約0.5mm進む間に90°程度の溝方向転換であれば追従して形成できる。

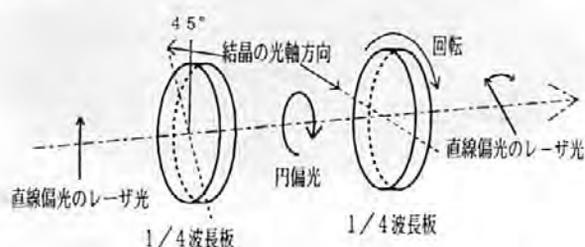


図6 レーザー光の直線偏光方向回転光学系

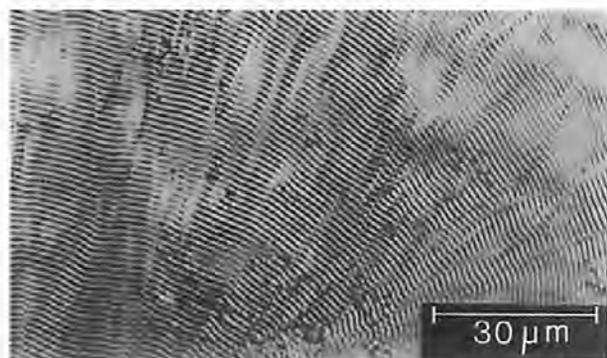


図7 レーザー光の偏光面回転させ形成した回折格子
レーザー光を複数回照射して回折格子を形成する時、初期の照射パルスレーザー光はステンレス鋼表面の酸化皮膜形成に寄与していると思われる⁹⁾。電気炉加熱を用いてステンレス鋼を空气中で520℃、30分間の熱処理をす

ると金色の酸化皮膜層が形成できる。酸化皮膜の厚さは偏光解析の測定から0.018μmである。ただし、未処理のステンレス鋼表面に存在する酸化皮膜層の厚さは0として、形成された酸化皮膜層の消費係数は膜厚が薄いため0として計算すると、未処理のステンレス鋼の屈折率2.3(0.6328μmに於いて)が520℃の熱処理後3.2に上昇する。熱処理により元の金属の屈折率より高い屈折率の薄膜が金属表面に形成されたため、干渉により金色に着色している。熱処理をしたサンプルで回折格子形成を試みたところ、熱処理をしなかったサンプルに比べて回折格子の形成に必要なレーザーパルス光の照射回数が半減する。したがって、レーザー光移動時、最適溝形成スピードは処理無しに比べてほぼ2倍である。初期のレーザー光の照射エネルギーはステンレス鋼板の表面の着色(酸化皮膜形成)のみに消費される。回折格子は空气中、酸素ガス中即ち酸素雰囲気中でのみ形成可能で、真空中やアルゴンガス中および窒素ガス中で溝は形成できない。レーザー光照射により形成したSUS304(18Cr-8Ni)の表面を10分間アルゴンガスでエッチングした場所の成分はO:58.08, Fe:11.15, Mn:4.07, Cr:24.79, Ni:1.91%でステンレス表面のCrが多くなっている⁹⁾。

3. 回折格子形成^{10)~12)}

レーザー光が金属表面に垂直に照射されたとき、加工金属表面に波長と同じ間隔の溝が形成されるためには、金属表面が波長と同じ間隔でストライプ状に急速加熱、急速冷却される必要がある。波長λのレーザー光が加工対象物に対して垂直に照射される場合、干渉縞の間隔は $\Delta x = \lambda \sin \theta$ で与えられ、θは最大90°であるから $\Delta x = \lambda$ となる。したがって、波長と同じ間隔の干渉縞を形成するためには、金属表面に垂直にレーザー光が照射されたとき、図8に示すようにもう一方のレーザー光は金属表面に平行に照射される必要がある。加工サンプルに垂直に照射されたパルスレーザー光によって形成された酸化皮膜(図9-1)を導波路として進むレーザー光が平行に照射されるレーザー光の役割をなす。導波路は偏光解析の測定から0.018μmと波長に比較して薄いため導波路光は導波路からにじみ出した状態で進

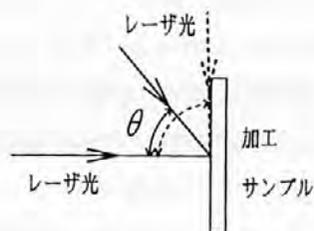


図8 レーザ光の交差角度

むと思われる。また、導波路が薄いため光が導波路へ進入するとき光の偏光方向による特性が現れ、垂直方向の偏光面のレーザー光だけが進入可能なためレーザー光の偏光面に対して垂直の溝が形成される。導波路へは初期のパルスレーザー照射により形成された結晶粒界または表面の凹凸(図9-2)からレーザー光が進入し、照射レーザーと干渉して、干渉パターン状にステンレス表面を溶融する(図9-3)。レーザー光を移動させながら回折格子形成を行う場合(図9-4)、照射パルスレーザースポットの前半の部分で酸化皮膜が形成され、後半の部分で溝が形成される。既に形成された回折格子が回折格子結合器の役割をするため、レーザービームスポット後半部分の光が効率よく前の導波路へ導かれる。したがっ

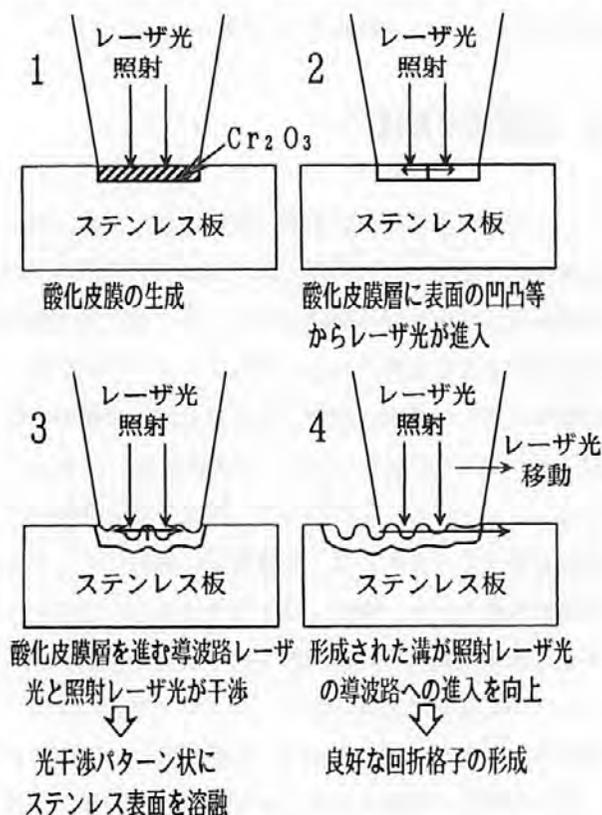


図9 ステンレス表面への単一YAGレーザービーム繰り返し照射による回折格子形成

て、回折格子結合器が導波路への光の位相関係を保つため、溝の間隔を一定に保った加工が可能になると考えられ、実際の加工でも、レーザービームを止めて照射したときより、移動しながらレーザー光を照射したときの方が良好な回折格子が形成できる⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾。図10にCADで描かれたパターンをステンレス製品表面に描画した加工例を示す。



図10 ステンレス板および市販スプーンの緩やかにカーブしている柄へのレインボーカラー加工

(加工品は見る角度および照明の方向を変えると虹のように違った発色になる。カラー写真はレーザー研究“目で見るレーザー最新技術”⁽¹³⁾または研究所のホームページに掲載されているテクニカルシート98004を参照してください)

4. 回折格子形成可能材料

レインボーレーザー加工は $1\mu\text{m}$ 間隔の溝を形成する超微細な加工であるにもかかわらず、加工テーブルを除振する必要がない。形成される回折格子の品質を問わなければ加工物に 1mm 程度の長周期の凹凸があっても加工できる特長を持っている。ただし、短周期(1

μm)の凹凸は加工品質を低下させる。加工可能な材料は主にステンレス鋼で、種類によりCr・Ni含有率が異なるため、加工品質に違いが生じる。

合金だけでなくNiやCrにも回折格子が形成できる。たとえば、 $10\mu\text{m}$ の厚さのCrメッキ表面には形成可能である。粉末冶金で形成されたCr板はCr粉末の凹凸があるためか回折格子が形成できない。Niは照射エネルギー密度の範囲が狭いけれど回折格子形成が可能である。ステンレス鋼を構成する鉄には回折格子が形成出来ない。プラスチックの射出成形用金型に用いられる13.6%Crを含んだステンレス工具鋼は18-8ステンレス鋼のようにレーザーパルス光照射初期にできる結晶粒界腐食による金属表面の悪化がほとんど見られず、良好な回折格子が形成可能で、プラスチック複製品の金型として利用可能である。その他今までに見いだした回折格子形成可能材料について下記に示す。

(1) モリブデン¹⁴⁾

表面を洗浄したMoは回折格子が形成できない。さらに、ステンレス鋼は加熱処理で形成した酸化皮膜を持つ材料にも良好な回折格子が形成できるが、Moはレーザー光照射で酸化皮膜のみが除去され回折格子は形成できない。しかし、表面に油の付着したMoでは図11に示すような回折格子が形成できる。レーザーパルス光照射で表面に付着した油成分の硫黄とMoが反応して MoS_2 ができ、この膜がステンレスの酸化皮膜と同等の役目をするものと思われる。しかし、ステンレスのような良好な回折格子は形成できない。



図11 油の付着したモリブデンへの回折格子形成

(2) ニッケル-リン合金メッキ¹⁵⁾

ニッケルに比べて表面硬度が2倍で、様々な金属にメッキ可能なニッケル-リン合金メッキ層はあらかじめ加熱処理を行うと回折格子が形成可能である。しかし、加熱処理をしていないニッケル-リン合金メッキ層は

ニッケルメッキでは可能なレーザー光照射初期段階で形成される酸化皮膜層が形成されない。したがって、光干渉加工の基本となる導波路が形成できず、ニッケル-リン合金表面に虹色発色源の凹凸(回折格子)が形成できない。しかし、たとえばアルミニウム板表面にニッケル-リン合金が約 $10\mu\text{m}$ 厚無電解メッキされたサンプル(コンピューターのハードディスク基板)を 350°C の電気炉で空气中熱処理したサンプルは熱処理によりメッキ層表面に表面状態の良い酸化皮膜が形成される。酸化皮膜は下地金属と屈折率が異なるため、加熱時間とともに厚さが増加し、膜による干渉色を示す。金色から膜が厚い紫色を示す状態でも、金属表面に粒界腐食等から成長するひび割れ等がなく非常に綺麗な表面状態である。干渉色は表面状態が良好なため鮮やかである。ESCAの分析結果から、Ni-Pメッキの熱処理無しサンプルのNiはNi(metal) + Ni_2O_3 でサンプル表面からはPが検出された。熱処理すると $\text{NiO} + \text{Ni}_2\text{O}_3$ になり、メッキ表面層からPが無くなりNiOが増加した。15分加熱(金色)で $2.4\sim 3.6\text{nm}$ 付近から、2時間加熱(紫色)で $3.6\sim 4.8\text{nm}$ 付近からPが検出された。Ni-P合金メッキ層は空气中加熱処理によりPが無くなるため、レーザー光照射により良好な回折格子が作成される。パルスレーザー光照射のような短時間の加熱ではPをメッキ金属表面から取り除くことができないようである。回折格子の加工性は熱処理時間が長いほど向上する。青から紫色を示すサンプルではステンレス材料の最適加工条件より約10倍のスピードでレーザービームを走査しても図12に示すように良好な回折格子

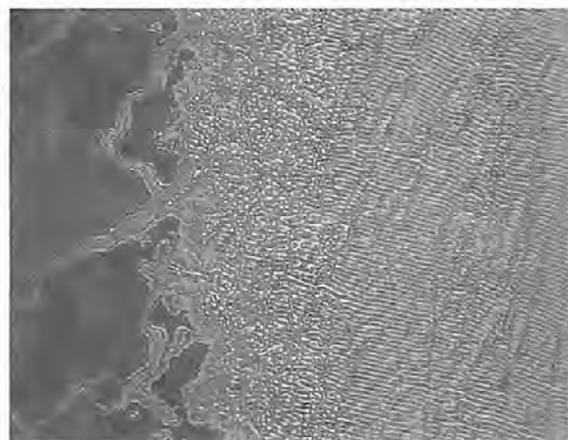


図12 ニッケル-リンメッキ層への回折格子形成
(加工周辺部)

が作成できる。

Ni-P 合金メッキは表面に直接、回折格子を形成することのできないアルミニウムをはじめ、様々な金属材料にメッキ処理できる。熱処理時間をコントロールして生成される酸化皮膜厚による干渉色を金色から紫まで変化できる上に、図 13 に示すようにレーザー光照射により回折格子が形成でき、従来にない 2 種類の干渉色で金属表面を加飾できる特長がある。

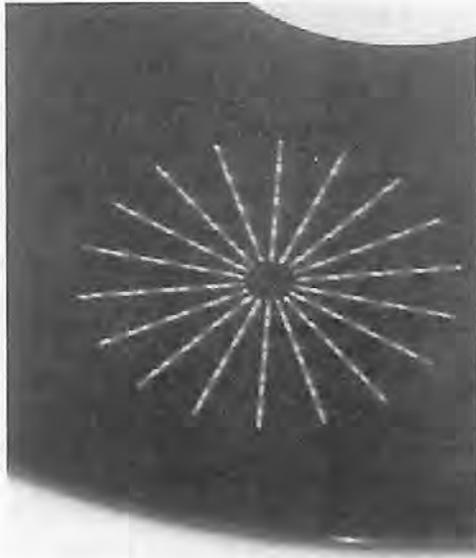


図 13 加熱処理ニッケルリン合金メッキ層 (膜による干渉色有り) へのレインボーカラー加工

5. レインボーカラー加工の応用

レインボーカラー加工は金属表面の装飾以外にプリペイドカードや IC カードに本微細加工技術を導入すれば、カード等の偽造防止に有効と思われる。本技術は NHK の生中継放送 (おはよう日本・おはよう関西) で偽造防止技術の一例として紹介してもらったようにホログラムと同様の視覚による偽造防止手段に加えて、磁気記録の (N・S) 制御と同様にデジタル情報をレーザー光により形成する回折格子の溝方向角度に変換して記録し、読み出しレーザー光により回折される回折光角度の違いとしてデジタル信号を読み出すことが出来る。図 14 に示すように要望に応じて虹色のワンポイントパターンおよび文字を入れることもできる。加工物を金型としてプラスチックフィルムに熱転写が可能で、電鍍すれば金属複製品の作製も可能である。図 15 に示

すようにホログラムカードに比べて少ない工程で虹色情報記録カードが作成できる特長がある⁽¹⁰⁾⁽¹⁶⁾。



図 14 偽造防止プリペイドカードへの応用例

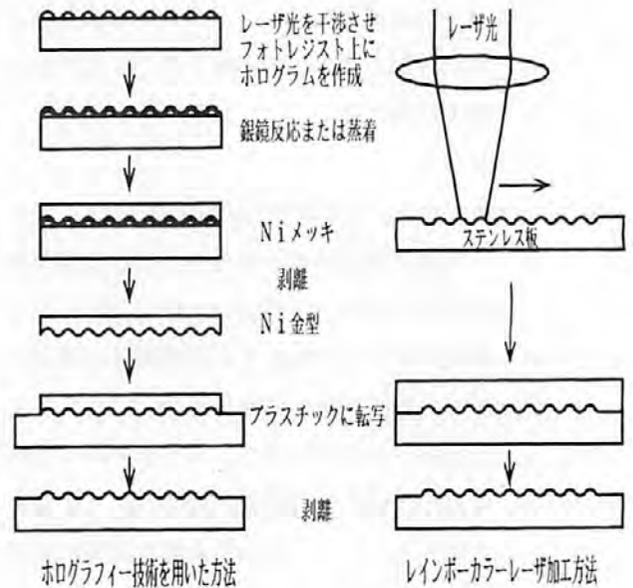


図 15 ホログラフィー技術と比較

(1) 偽造防止カード

本手法は図 7 に示すように照射レーザー光の偏光方向に対応して金属表面に形成される回折格子の方向をも回転させて記録できる特性を利用する。図 14 にレインボーカラーレーザー加工を用いてプリペイドカード用金型として使用可能な高硬度ステンレス鋼に加工した応用例を示す。カード中心部にカード使用回数等の情報が記録可能なレインボーゾーンを設け、使用度数ごとに穿孔するか、レーザー光で熱消去し再生不能に出来る。偽造防止効果の増大のため、ホログラムでは作成が困難な文字等の虹色発色パターンを要望に応じて付加で

きる。カード裏側には従来の磁気記録を残し、レインボー情報との照合を行えば、偽装防止効果のさらなる向上が期待できる。デジタル情報は、間欠して溝方向をコントロールする方法、連続して溝方向をコントロールする方法および両方法を切り替えながら記録できる。レーザ加工可能な情報記録線幅は通常約 0.1~0.2mm であるが、照射レーザ光形状を変えて対応できる。回折格子の溝の方向を連続して変更できる。もちろん、レーザビームを走査しながら溝方向を 360° 連続して回転可能である。回転途中で回転方向を自由に切り替えができ、他の加工方法では偽造が困難な加工が簡単に出来る。記録幅が狭く、また連続して溝が回転しているためホログラム等の切り張りでは偽造が困難である。レインボーカラーレーザ加工は特定条件下でのみ加工可能である。照射レーザ光の特性、加工テーブル性能、加工金属表面状態等により、溝細部は指紋のように異なったパターンを示し、偽造しにくいと思われる。カードに厚さ 20 μ m のステンレス箔を貼ることにより、直接レーザ光でカードごとに個別の情報書き込みができ、さらに偽造防止効果が向上するため、個人認識カードにも対応可能で、プライベートカード以外の高度なカードへの応用が可能である。

(2) 情報読みだし

(a) カードを移動させて磁気記録読み出しと同時に、回折格子の溝情報を読み出す方法例を図 16 に示す。カードに記録された情報は半導体レーザ光をレインボーゾーンの内側に照射し、1 次回折光が反射してくる位置に光センサーを置き、半導体レーザ光照射部の溝方向を読みとる。カードの穿孔の有無は透過センサーで読みとる。読み出しレーザ光を細い情報記録ライン上にコントロールして照射困難なときは読み出しレーザ光をシリンドリカルレンズでライン状に集光し、情報記録ラインの位置変動に対応できる。

(b) カードを静止して溝情報を読み出す方法例を図 17 に示す。カード周辺から、半導体レーザを照射し、溝集団から回折される回折光を指紋照合装置のように CCD カメラを用いて画像処理し、虹色パターン内に書き込まれた情報を読みだす。読み出しレーザ光を切り替えて溝情報を読み出し可能なため、より複雑な偽

造防止効果が望める。指紋照合装置を流用すれば安価な読み出し装置が製造可能と思われる。

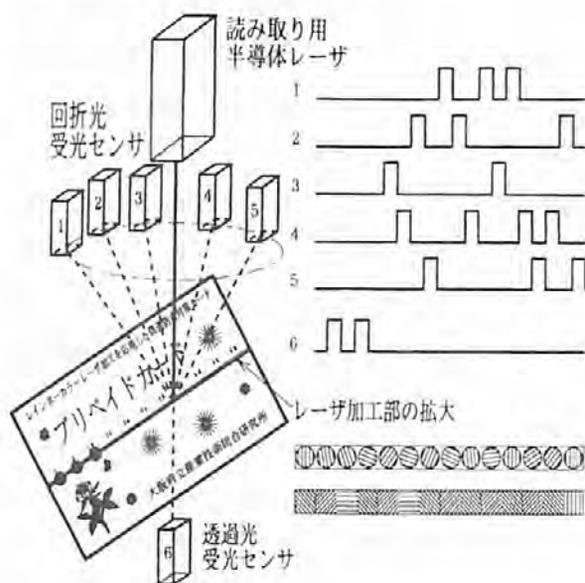


図 16 偽造防止虹色情報読みとり方法構成図

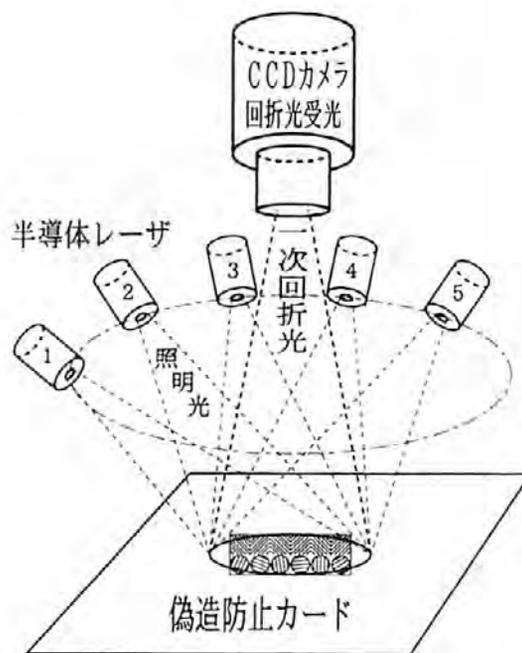


図 17 CCD カメラを用いた偽造防止虹色情報読みとり方法構成図

6. おわりに

レインボーカラーレーザ加工は他の微細加工を行っていたとき偶然見つかった現象で、一般に行われてい

るレーザー光の光エネルギー利用に加えてレーザー光の干渉性を利用した新しい加工技術を採用している。通常では考えられない加工現象を発展させて、簡単にCADを用いて作成したパターンを金属製品表面に虹色発色パターンとして加工が可能である。金属製品表面が1mm程度うねっていても加工でき、オートフォーカス機構を組み込めば、1mm以上の凹凸製品表面にも回折格子形成が可能で、現在加工に用いているYAGレーザー光と第2高調波用レーザー光の2波長を用いれば、溝間隔の異なる回折格子が形成でき、幅広い回折角度が得られるため、視認性が広がった発色パターンの加工ができるとともに偽造防止カードにも威力を発揮する。本加工は非常に特異な現象であるため、現状ではCrかNiが関与する材料で良好な回折格子が形成できる。今後、Ni-Pのような金属表面に導波路となる薄膜が形成可能な材料が見つければ、さらなる発展が望める。

参考文献

- 1) 前田重義, 山本正弘, 小俣裕保: 73回金属表面技術協会予稿集, (1986), 152
- 2) 前田重義: レーザー研究, 18-4, (1990), 289
- 3) 杉岡幸次, 田代秀夫, 豊田浩一: レーザー研究, 19-3 (1991), 220
- 4) Sugioka, K., Tashiro, H., Murakami, H., Takai, H. & Toyoda, K.: Jpn. J. Appl. Phys. 29-7, (1990), L-1185
- 5) Sugioka, K., Tashiro, H., Toyoda, K., Tamura, E. & Nagasaka, K.: J. Mater. Res., 5-2(1990), 256
- 6) 永田伍雄, 平田繁一: 11回レーザー学会予稿集, (1991), 178
- 7) 永田伍雄, 平田繁一: 27回レーザー熱加工研究会論文集, (1991), 177
- 8) 永田伍雄: 応用機械工学, 4-386(1992), 82
- 9) 永田伍雄: 13回レーザー学会予稿集, (1993), 169
- 10) 永田伍雄: 161回塑性加工シンポジウム, (1995), 29
- 11) 永田伍雄: 塑性と加工, 36-411(1995), 321
- 12) 永田伍雄: 42回レーザー熱加工研究会論文集, (1997), 141
- 13) 永田伍雄: レーザー研究, 21-7, (1993), i
- 14) 永田伍雄: 16回レーザー学会予稿集, (1996), 155
- 15) 永田伍雄, 成願茂利, 榎本正敏: 21回レーザー学会予稿集, (2001), 125
- 16) 永田伍雄: OPTRONICS, 5(2000), 179

機械加工による残留応力の発生原因と特徴

Causes and Features of Residual Stress Generated on Machined Surface

村田 一夫* 山口 勝己* 足立 和俊*
Kazuo Murata Katsumi Yamaguchi Kazutoshi Adachi

本田 索郎*
Sakuro Honda

(2001年7月16日 受理)

キーワード：残留応力，切削加工，研削加工，塑性変形，熱応力，相変態，金属材料，セラミックス

1. はじめに

各種機械部品や金属製品は、製造工程の中で所定の形状に仕上げるために種々の加工が行われるが、なかでも切削や研削などの機械加工が多く施されている。機械加工では、一般に、加工された表面の形状や粗さなど加工精度に注目される。しかし、そのほか工作物表面には材料除去に伴う破壊や変形により、内部素地とは性質の異なる加工変質層が形成される。これは、加工面の品位に関わるものとして加工精度とともに重要視されている。加工変質層には加工ひずみや熱変質、母材とは異なる組織などが生じており、これにともなう時として残留応力が発生する。残留応力は、強度や形状精度に悪影響を及ぼすことが多く、製造現場ではあまり歓迎されるものではない。このような残留応力の発生に伴うトラブルに対処するためには、その符号（圧縮，引張），大きさ，深さ分布などを熟知しておく必要がある。しかし残留応力の発生状況は、加工法，加工条件，材料などによって種々異なるため、その特徴を統一的に理解することはなかなか難しい。

本稿では、基本的な残留応力の発生原因や発生例を解説するとともに、代表的機械加工法である切削，研削により生じる残留応力について、材料除去機構と残留応力発生原因および金属材料やセラミックスなど各

種材料の材料特性や加工条件と残留応力の関係（圧縮応力，引張応力，残留応力の大きさ，深さ方向分布形態など）などについて述べる。

2. 残留応力の基本的発生原因

残留応力は外力が作用していない状態で、物体内部で静的に釣合いを保っている弾性応力（内部応力）であり、外力や組織的变化などにより形状変化や体積変化が生じた時に発生する¹⁾⁻³⁾。残留応力には、巨視的

表1 巨視的残留応力と微視的残留応力

残留応力	領域の長さ mm							
	10	1	10 ¹	10 ²	10 ³	10 ⁴	10 ⁵	10 ⁶
巨視的応力 (Macro stress) 広い範囲に渡って均一な応力	全体的応力 (Body stress)				組織的応力 (Textural stress)			
微視的応力 (Micro stress) 一個の結晶粒から他の粒へ移ると組織の不均一性による、内部的な原 変化したり、一個の粒内でも顕微鏡 的尺度である部分から他の部分へ 移ると変化したりする応力	外部より機械的，熱的，あるいは化 学的な作用が物体に不均一に加わ った。外部的原因によるもの				組織の不均一性による、内部的な原 因に由来するもの			
第1種 (巨視的)	不均一な外部 荷重による							
第2種 (微視的)	組織的残留応力 ハイン応力							
第3種 (微視的)	結晶粒内の 不均一な残留応力 転位による 不均一なひずみ							

* 生産技術部 精密機械グループ

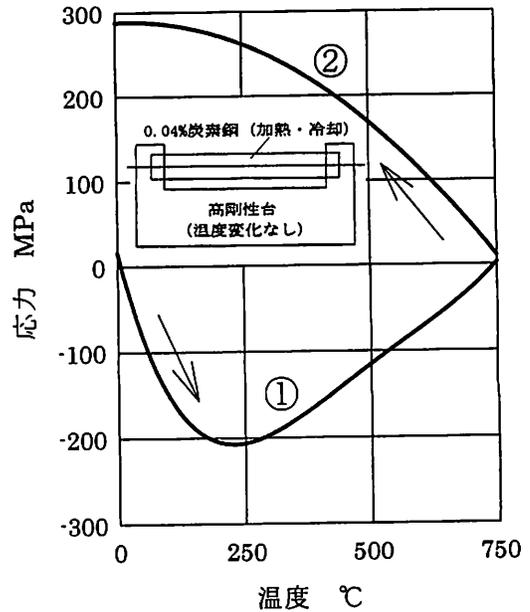
表2 残留応力の発生原因

負荷の種類	外部的原因	内部的原因
機械的負荷応力による不均一塑性変形	曲げ、圧延、引き抜きなど一様でない応力が作用する場合	物体内の各部分で組織分率の差、あるいは結晶粒の方位差などで各部分が異なる降伏挙動を示す時
熱による変形	不均一な温度分布に起因する熱応力による不均一塑性変形	物体内の各部分で弾性定数、熱伝導率、熱膨張係数などが異なり、さらに熱伝達状態が異なるような場合、各部分に温度差が生じる。
作用する容積変化	金属学的組織変化などによる部分的容積変化	冷却に際し、各部分の冷却は一律でなく各部分の冷却速度は異なる。このため、充分変態した部分と変態しなかった部分が生じた時、両者に容積変化の差があらわれる。
化学的変化による残留応力	表面から内部に伝わっていく化学的変化、あるいは物理的変化。	

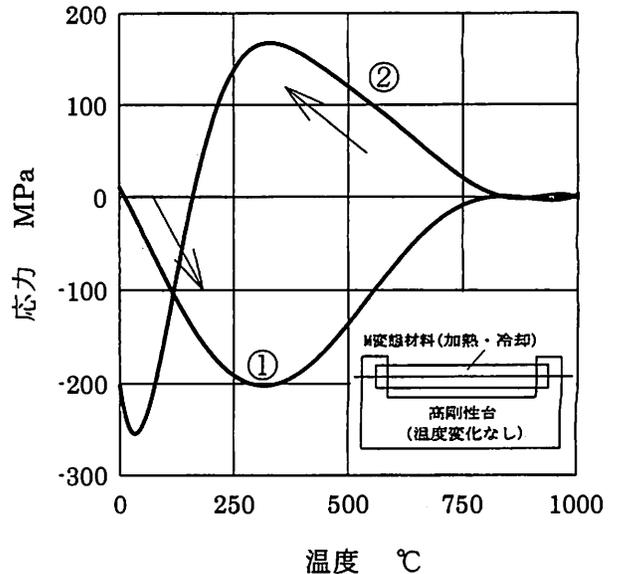
残留応力と微視的残留応力があり、干渉領域の大きさや発生原因により表1のように大別されている¹⁾。一般に、残留応力といえば巨視的残留応力のことを言う。残留応力発生原因の詳細な検討を行う場合には、微視的残留応力について考慮する場合もあるが、ここで紹介する種々の残留応力は、すべて巨視的残留応力に関するものである。また、残留応力の発生原因は、外部的作用による外部的原因と物体内組織の不均質性に基づく内部的原因に分けられ、負荷の種類ごとに整理すれば表2のようになる¹⁾。熱処理による残留応力は、主として加熱・冷却過程での熱応力による塑性変形や相変態による容積変化などが原因となって生じる。しかし、窒化や浸炭では、表面層に化合物が形成されることにより容積変化が生じ残留応力が発生する。この場合は化学的変化によるものとなる。機械加工の場合は、加工点での熱の発生や機械的負荷応力が残留応力の原因となる。これらの熱および機械的負荷応力の作用による基本的な残留応力の発生例を以下に紹介する^{1) 4) 5)}。

(1) 熱応力による塑性変形

図1(a)は、熱変形しない高剛性の台に低炭素鋼を固定し、過熱、冷却する際の応力変化を示したものである。加熱過程①では、材料の熱膨張が抑えられ棒内部には圧縮の応力(負の符号)が生じ、圧縮応力は温度の上昇とともに増大する。さらに温度を上げ降伏応力を超えるようになると、塑性変形が起こり始め圧縮応力は減少する。750℃では応力はほぼ零となる。この時点から冷却②すれば、今度は棒内に引張応力が生じ、温度の低下とともに引張応力は増大し、最後には



(a) 熱応力による塑性変形



(b) 相変態による塑性変形

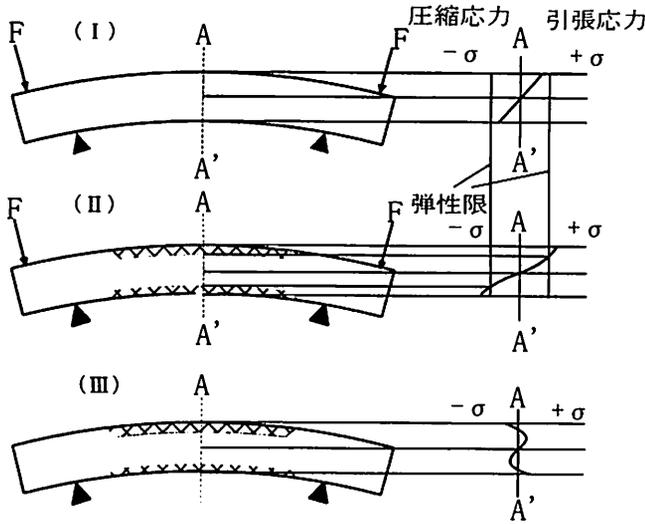
①加熱過程 ②冷却過程

図1 熱の影響による残留応力

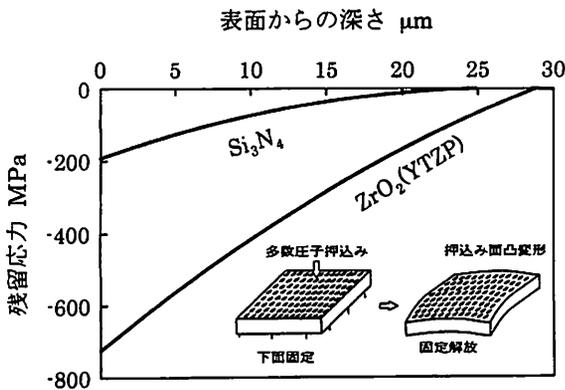
大きな引張残留応力が生じる。

(2) 相変態による塑性変形

図1(b)は、(a)の材料をマルテンサイト変態する材料としたもので、加熱による圧縮残留応力の発生、消滅は(a)の場合と同じであるが、この場合は冷却時にマルテンサイト変態が生じるよう変態点を超える1000℃まで加熱する。冷却時300℃付近でマルテンサイト変態が始まると体積膨張が生じるため、引張応力から急激に圧縮応力に変化するようになり最終的には圧縮の残留応力が残る。



(a) 一様曲げを受けるはりの場合



(b) 押し込み荷を受ける平板の場合
図2 機械的荷による残留応力

(3) 機械的荷による残留応力

(A) 一様曲げを受けるはりの場合⁴⁾

2点支持されたはりの両端に荷重をかけ、曲げ変形を与えた時の残留応力の発生過程を図2(a)に示す。最も大きな応力となるはりの上面、下面の応力が弾性限内であれば、除荷後も元の形状に戻る(I)が、弾性限を超えると上部には引張塑性変形、下部には圧縮塑性変形が生じる(II)。このため、除荷後に上部に圧縮、下部に引張の残留応力が生じる(III)。

(B) 押し込み荷を受ける平板の場合^{5) 6)}

図2(b)は、切削や研削での垂直力による残留応力の発生を想定し、セラミックスに多数個のピッカース圧子押し込みを行った時の残留応力を調べたものである。圧痕による押し広げのため表面は圧縮応力となる。部分安定化ジルコニアでは、応力誘起変態による体積膨張のためより大きな圧縮残留応力となる。

表3 残留応力の測定方法

機械的方法 (破壊的)		
測定法名称	方法	特徴
層除去法	円板、円筒、球の内外層の除去	層除去時のひずみの変化率の測定
たわみ法	はり、板、薄肉円管の外層(表面層)の除去	表面層除去による曲率変化の測定
局部ひずみ法	板、溶接構造物の切抜き、切込み孔あけ	残留応力解放前後のひずみ測定

物理的方法 (非破壊的)		
測定法名称	方法	特徴
X線応力測定法	X線を多結晶試料に照射した時表面から10μm程度の回折現象を利用して残留応力を測定する	表面から10μm程度の深さの平均応力
磁気的測定法	強磁性体を磁化した時に生じる磁気ひずみが内部応力に影響されることを利用して磁気ひずみの大きさから応力を推定する	0.1~0.5mmの深さの平均応力
超音波法 (音弾性法)	超音波偏光波は応力を受けた弾性体によって音響複屈折を生じ、二つの偏光波の伝播速度の差が応力状態に関係して変化する現象を利用して残留応力を測定する	材料の厚み全体における平均値

3. 残留応力測定法

残留応力の測定法には、表3に示すように、機械的方法と物理的方法がある^{1) 7) 8)}。機械的測定法では、内層や外層を除去したり、部分的に孔をあけそのときのひずみや曲率の変化を測定する。この場合には被測定物に何らかの加工を行うため、破壊的方法とも言われる。機械加工面の残留応力測定には、加工面と反対側に歪ゲージをはり、加工面を逐次除去する方法が多く用いられているようである。一方、物理的測定法ではX線による方法が最も測定精度、信頼性が高く、比較的簡便で測定時間がかからないことから、近年、広く利用されている。物理的方法では被測定物に損傷を与えないことから非破壊的方法といわれているが、深さ分布を調べる場合には機械的方法と同様に表面除去を行わなければならない。

4. 切削加工による残留応力

(1) 切削機構^{9) -11)}

切削による残留応力の発生を考えるにあたり、まず、切削による材料除去機構を簡単に述べておく。

切削を理解する上で最も基本となる2次元切削の状況を図3に示す。図に示すような単純な切削でも、材料や加工条件などによりいくつかの形態の切り屑が生成される。その形態として、流れ型、せん断型、むしろ型、き裂型切削があるが、流れ型、せん断型の切り屑を生成する場合が良好な切削状態で、この場合、

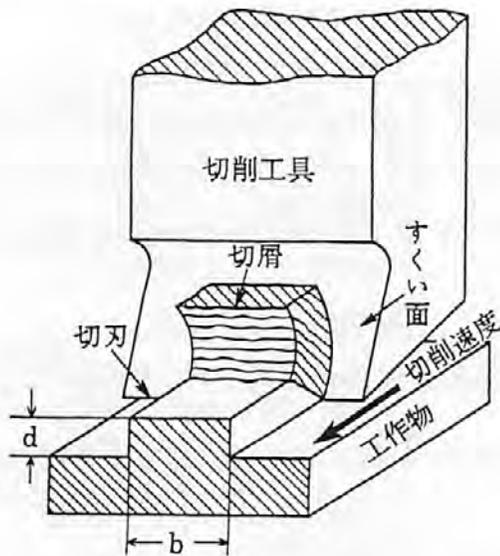


図3 2次元切削

切り屑の生成はせん断変形により起こり、顕著な破壊を伴わない。そのせん断面切削モデルを図4に示す。このモデルでは、切込み深さ d で、工具刃先を O' から O に前進させると、平行四辺形 $OO'A'A$ がせん断変形して平行四辺形 $OCD A$ になると考える。このせん断変形した薄いブロックがすくい面に沿って順次上方に厚さ t の切り屑として押し出される。このときのせん断ひずみは $\Delta S/\Delta y$ である。また、図中に示すように、せん断面には、工具すくい面を介して工具側から切削力 R （切削抵抗）が伝えられる。その分力である F_H は水平分力（主分力）、 F_V は、垂直分力（背分力）と称される。

(2) 残留応力の発生原因

切削では、材料除去機構で述べたように、切削力による切削方向のせん断応力や工具刃先接触部から下方面への負荷力による押し込み応力が被削材に作用し、これらによる塑性変形の生成が残留応力発生の原因となる。また、工具刃先付近では、せん断変形や工具すくい面における摩擦などにより非常に高温となり、それに伴う熱応力により残留応力が発生する。さらに、材料によっては熱や加工力により相変態する場合があります。その相変態に基づく容積変化によって生じる残留応力も予想される。これらの4つの主要な残留応力発生原因について以下に説明する。

(A) 材料除去に伴うせん断応力

切削工具の刃先が鋭利で、図4に示したせん断面切削モデルのような理想的な切削が行われれば、仕上げ面に切削力による加工ひずみ層は殆ど残留せず熱応

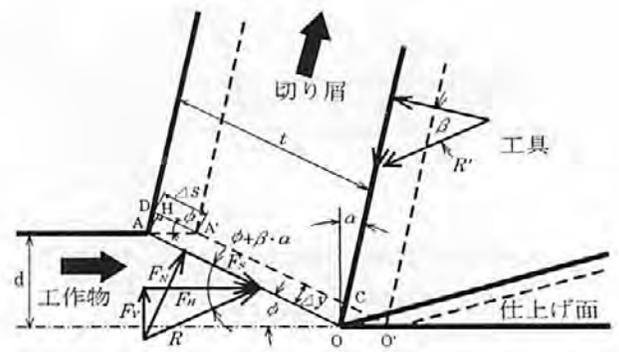


図4 2次元切削モデルと力のつりあい

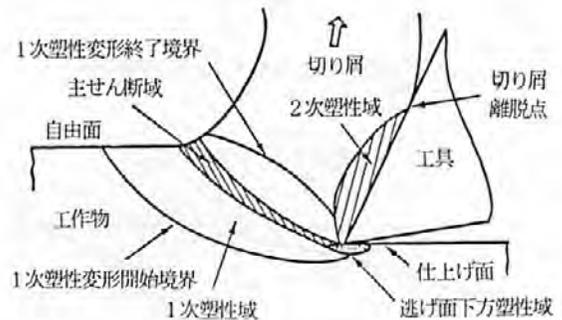


図5 切削変形域

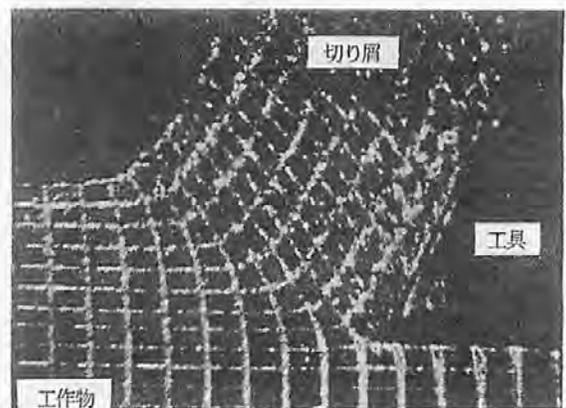


図6 流れ型切削における格子線変形

力や変態に伴う応力による残留ひずみのみが生じることになる。しかし、実際は図5に示すように切削変形域は広がりを持っており¹⁰⁾、変形域の状況は工具先端の丸み半径や加工条件によって影響される。この変形領域での応力状態は、臼井らの詳細な解析⁹⁾によれば非常に複雑なものとなっている。この解析結果によると、工具前方域では大きなせん断応力が作用しており、これによって工具の前進とともに加工表面が塑性的に収縮するとすれば引張りの残留応力が生じることになる。図6は、2次元切削での連続型切り屑生成における格子線変形を観測したもので、加工点前

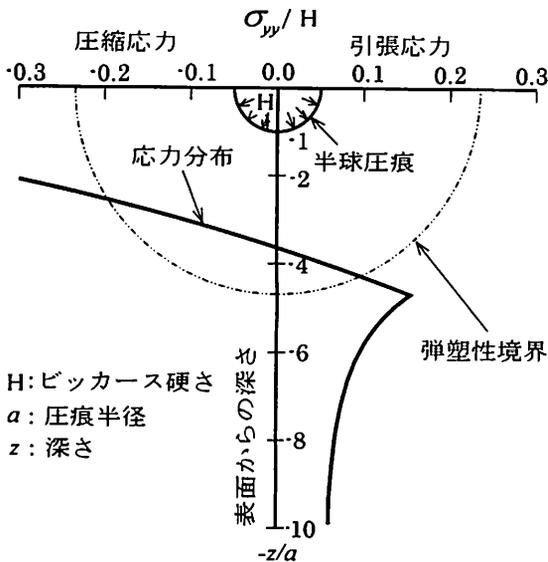


図7 圧子押し込み面下の残留応力分布

方ではせん断応力による格子歪みが生じている^{9) 11)}。

(B) 押し込み応力

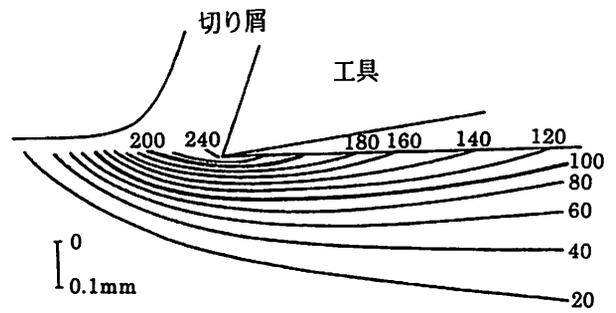
図4に示すような流動型の切り屑を生成する際、工具と被削材間には、被削材下方への押し付け力と切削方向の摩擦力が作用(パニシ作用)する。このパニシ作用は、被削材表面に大きな押し込み負荷を与える。一般に材料表面に降伏応力を超える大きな押し込み負荷が与えられたとき、表面から内部に塑性変形が生じ、除荷後に残留応力が発生する。図7は、材料表面に半球圧痕が与えられた場合の圧痕直下の残留応力深さ分布の解析例である。この場合、表面では押し込みによる押し広げにより除荷後に圧縮残留応力が生じ、内部では応力の釣合いから引張り応力となる。また、押し込みによる塑性変形域は半球状に広がり、弾塑性境界付近で最大の引張残留応力を示すものとなる¹²⁾。

(C) 熱応力

切削加工における熱応力と残留応力発生の関係は、残留応力の基本的発生のところで述べた機構と同じで、切削により加工表面が高温になると内部から圧縮力が働き、それが降伏応力を超えれば圧縮塑性変形する。その結果、加工後(冷却後)には、変形を元に戻そうとする力の作用により引張残留応力が発生する。図8は、2次元切削における刃先の温度分布の測定例¹³⁾で、図9は、このような温度分布があるときの熱応力のみによる残留応力を解析的に求めたものである¹⁴⁾。切削速度が大きくなると切削点の温度が高くなり引張残留応力が増大している。

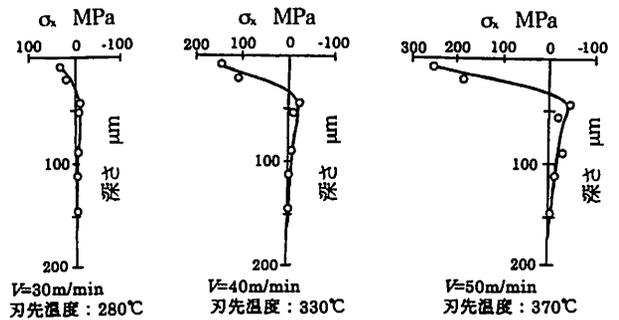
(D) 熱・加工力による相変態応力

残留応力の基本的発生例で説明したように、金属材料



被削材: S15C鋼 切削速度: 30m/min
切込み: 0.05mm 切削幅: 5mm
すくい角: 20° 逃げ角: 8°

図8 工具刃先付近の材料内部温度分布



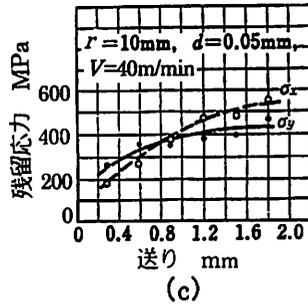
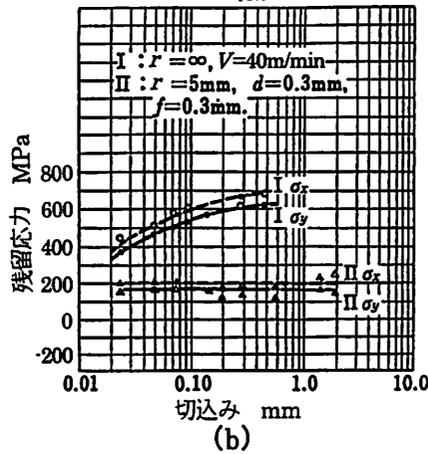
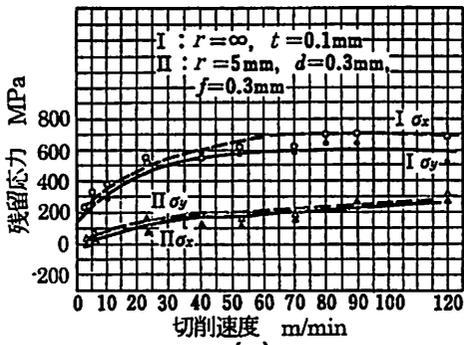
被削材: S15C鋼 切削速度: 30~50m/min
切込み: 0.1mm 切削幅: 3mm
すくい角: 20° 逃げ角: 8°

図9 切削熱による残留応力(切削方向)

料の切削の場合も加工熱により表面でマルテンサイト変態すれば、体積膨張が生じ圧縮の残留応力が発生する。しかし、図8に示したように仕上げ面近傍の温度は変態点よりも低く、切削加工では相変態が生じる可能性は低いと言われている⁹⁾。また、加工力により応力誘起変態を生じる材料(オーステナイト系マンガング鋼, WC-Co系合金, 部分安定化ジルコニアセラミックスなど)の場合にも体積膨張や収縮に基づく残留応力を生じる可能性がある。

(3) 切削面残留応力の例

切削による残留応力の発生原因として上述の(A)~(D)の主原因を述べたが、実際にはいくつかの原因による残留応力が重畳するものと考えられ、いずれの原因が優先するかによって、表面で圧縮残留応力になるか引張残留応力になるかが定まり、また、その応力の大きさや深さ方向分布形状も異なってくる。それは、主として材料と加工条件の違いによるものと思われるが、その生成過程は複雑で明確に示されたものはない。以下に切削加工による残留応力の測定例を紹介



r: 丸刃バイト先端半径
 t: 切削厚さ, V: 切削速度
 f: 送り, d: 切込み
 被削材: 軟鋼,
 工具: 高速度鋼バイト, 乾切削

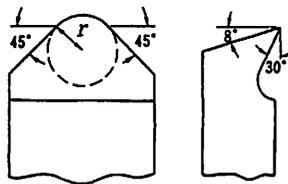


図10 2次元切削仕上げ面残留応力

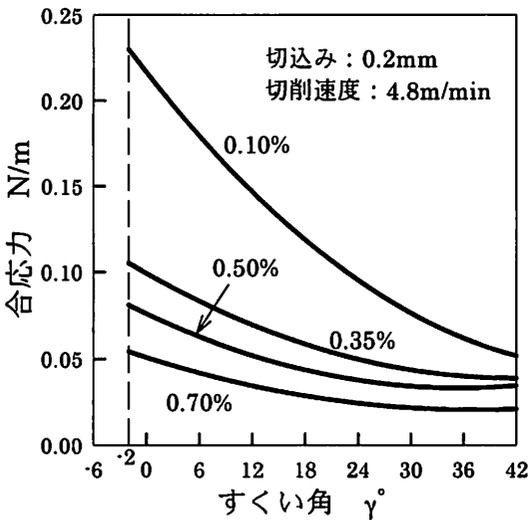


図11 残留応力に及ぼす材料組成とすくい角の影響

する。

図10は、種々の加工条件に対する平削り（2次元切削）仕上げ面の残留応力を示したものである⁹⁾。図の σ_x は切削方向、 σ_y は切削方向に直交する方向の残留応力である。図によれば、いずれも仕上げ面には引張残留応力が生じており、切削速度、切込み、送りなどが増大する（加工条件が過酷になる）と引張残留応力は増大する傾向を示すものとなっている。また、残留

応力の大きさは、 σ_y より切削方向の残留応力 σ_x の方が大きくなっている。

図11は、炭素鋼の材料組成とすくい角が残留応力に及ぼす影響を調べたものである¹⁾。この場合、切削による板の曲げ変形から残留応力を求めており、図の縦軸の合応力は、除去薄層内の平均残留応力（切削方向）である。図によれば、正のすくい角の増加、炭素含有量の増加に伴って残留応力は減少する傾向を示している。また、この場合も引張残留応力となっており、バリシ作用による圧縮残留応力生成の影響は少ないものと思われる。組成の影響については、炭素量が少なくなれば、材料はより塑性変形しやすくなることから、せん断変形の量が大きくなり残留応力も増大するものと考えられる。図12は、3次元旋削仕上げ面の残留応力を示したものである⁹⁾。図によると、切削方向の残留応力は2次元切削の場合と同様に引張応力であるが、それに直交する方向の応力が圧縮となっている。これは切削方向に直交する方向では、母材を押し広げようとして圧縮塑性変形し、加工後には、それに対する母材側からの拘束のため圧縮残留応力が生じたものと思われる。

切削加工面の残留応力の符号と加工方向の関係は、概ね、図13のようになる。その特徴を整理すれば、2次元切削では、①切削方向、切削に直交する方向とも引張応力となり、その大きさは切削方向の方が大きくなる、②切削速度、切込みが大きいくほど引張応力は増大する、③すくい角が小さいほど引張残留応力は大きい、という傾向を示す。3次元切削では、①切削方向には引張応力、送り方向には圧縮応力になる、②切削方向の引張残留応力は送り速度、送り量が増加すると大きくなり、切込みに対してはあまり変化しない、③送り方向の圧縮残留応力は切削速度が増加すると大きく、送りが大きくなると小さくなる、④切込みに対しては両方向とも応力の変化は小さい、という傾向を示す。

切削加工面の残留応力の符号と加工方向の関係は、概ね、図13のようになる。その特徴を整理すれば、2次元切削では、①切削方向、切削に直交する方向とも引張応力となり、その大きさは切削方向の方が大きくなる、②切削速度、切込みが大きいくほど引張応力は増大する、③すくい角が小さいほど引張残留応力は大きい、という傾向を示す。3次元切削では、①切削方向には引張応力、送り方向には圧縮応力になる、②切削方向の引張残留応力は送り速度、送り量が増加すると大きくなり、切込みに対してはあまり変化しない、③送り方向の圧縮残留応力は切削速度が増加すると大きく、送りが大きくなると小さくなる、④切込みに対しては両方向とも応力の変化は小さい、という傾向を示す。

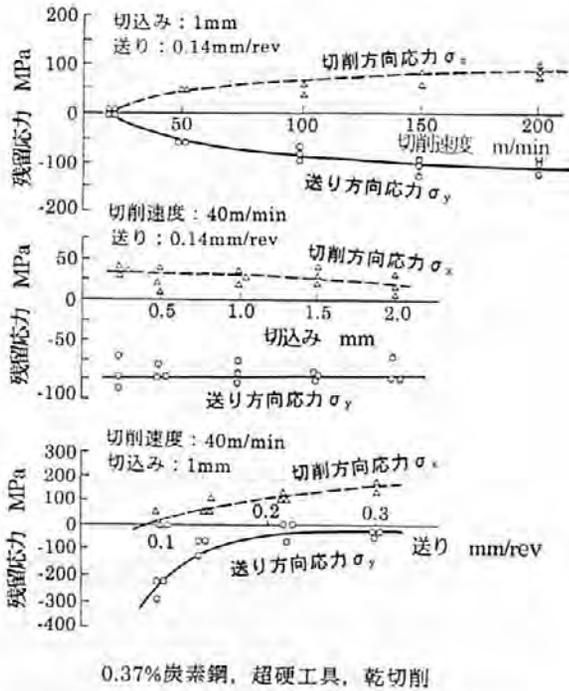


図12 3次元旋削による仕上げ面残留応力

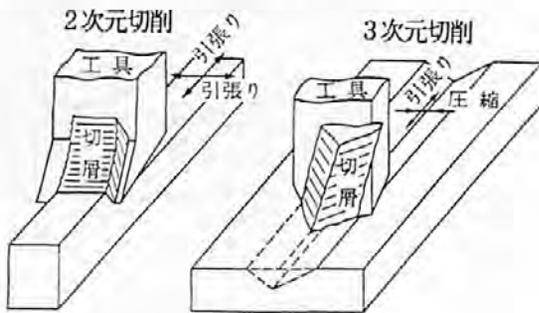


図13 切削方向と残留応力

5. 研削加工による残留応力

(1) 研削機構

切削加工は、人為的に整えられた一個ないしは十数個の切れ刃により材料を除去するのに対し、研削では、図14に示すように、砥石の外縁上に平面的、立体的に無作為に点在する多数個の砥粒を切れ刃として除去加工する。砥粒にはセラミックス、立方晶窒化ホウ素(CBN)、ダイヤモンドなどが用いられ、切れ刃となる一個の砥粒は切削工具の刃先に比べ90℃に近い負のすくい角を持つ。また、通常、研削砥石の周速は2000m/min前後(旋削やフライス加工の10~50倍)、切込み深さは1/100~1/1000mm程度で、1個の砥粒からみれば、高速微小切削が繰り返し行われることになる^{11) 15) 16)}。

図15は、上向き平面研削において、砥石上の一つの砥粒が被削材に干渉し材料を除去するときの過程を

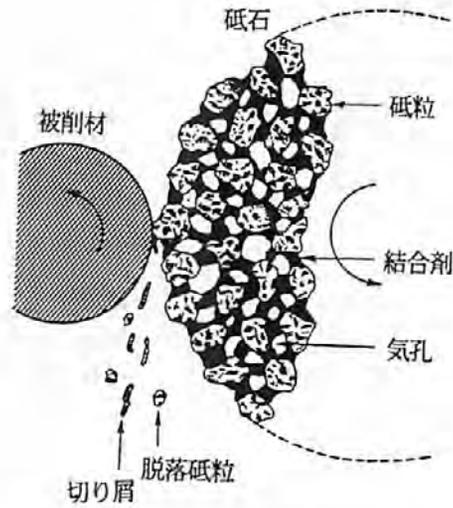


図14 研削砥石の構造

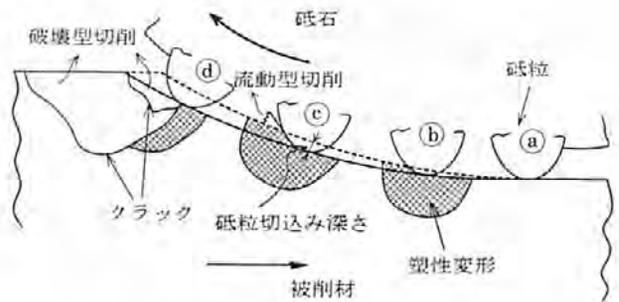


図15 研削の材料除去過程

示したものである¹⁷⁾。その過程は、切込み深さの小さい場合から順に、①砥粒が被削材表面をすべり、被削材は弾性変形のみを受ける、②被削材は塑性変形を受けるが未だ除去されない、③砥粒が被削材に食いつき、被削材は流動を伴う切り屑を生成して除去される、さらに脆性材料の場合には、④被削材は破壊を生じて除去される、と大別される。残留応力の原因となる材料の永久変形は②や③の状態而定められるが、脆性材料の場合には、その永久変形の程度や頻度は④での破壊の規模に影響される。

(2) 残留応力の発生原因

研削加工による残留応力の発生も個々の砥粒による切削作用によるものであることから、切削の場合と同様に、(A)せん断応力(B)押し込み応力(C)熱応力(D)変態応力が主要原因となって生じると考えられる。しかし、切削加工の場合と比べて研削では次のような特徴がある。①砥粒は、切削工具に比べて大きな負のすくい角を有するため切削力の水平、垂直の分力割合が切削とはかなり異なる。図16は、切削におけるすくい角の大きさと切削抵抗の水平分力 F_H 、垂直分力 F_V の関係を示したものである⁹⁾。負のすくい角が大き

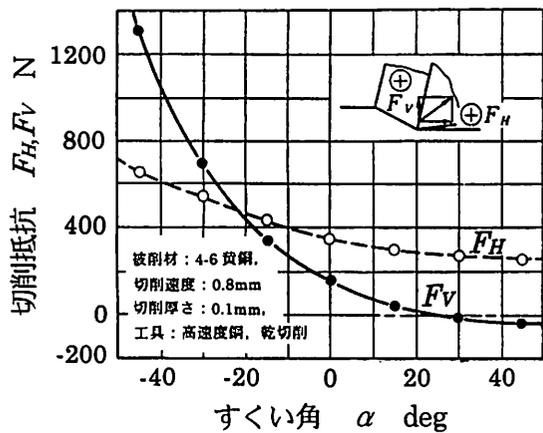


図16 すくい角による切削抵抗の変化

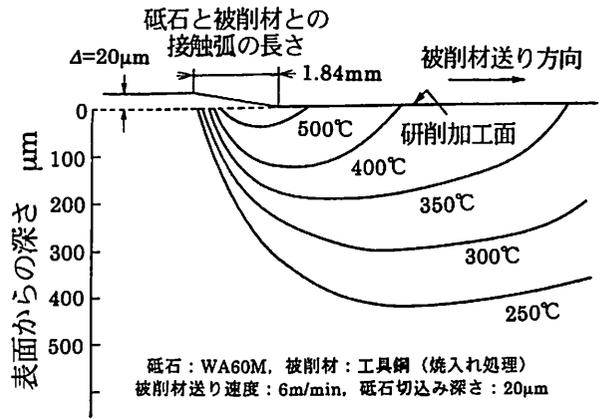


図18 研削点近傍の被削材表層温度分布

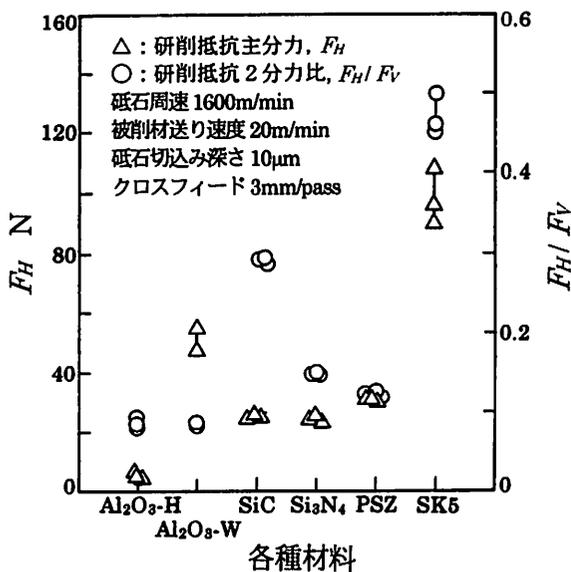


図17 セラミックスと金属材料の研削抵抗

くなるとせん断力よりも材料下方への垂直分力が大きくなる。図17は、工具鋼、セラミックスの研削抵抗2分力比 (F_H/F_V , 水平分力/垂直分力) を調べたもので炭素鋼では0.5程度、セラミックスでは0.1~0.3程度となっており切削に比べて垂直分力の占める割合が大きくなる¹⁷⁾。②多数の切れ刃による高速微小切削が行われるためかなりの発熱を伴う。図18は、研削点表層部の温度分布を調べたもので、図8に示した切削の場合の温度よりかなり高くなっている¹⁸⁾。そのため切削に比べて大きな熱応力の発生が予想される。③切削では高硬度材料の加工が困難であるが、研削では軟鋼だけでなく焼入鋼やセラミックスなど高硬度材の加工も行われる。材料特性の違いによって、(A)~(D)の発生原因のどれが優先するかが異なってくるため、研削残留応力の符号、大きさ、分布形態もかなり異なるものと思われる。

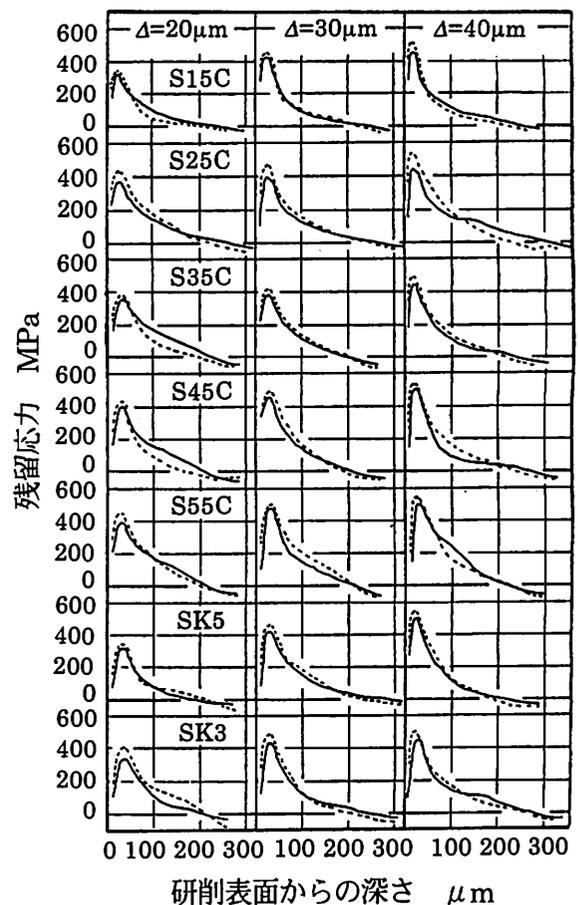


図19 焼なまし炭素鋼の研削面残留応力

(3) 研削面残留応力の例

図19は、焼なまし炭素鋼の各種加工条件 (切削速度, 切込み深さ) における研削面残留応力測定結果である¹⁹⁾。この特徴は、①どの材料の場合も表面で引張応力で、表面からやや内部にかけて引張応力は急増し、最大引張応力となった後緩やかに減少する分布となる。②切削速度, 切込み深さが大きくなると、引張応力最大値は

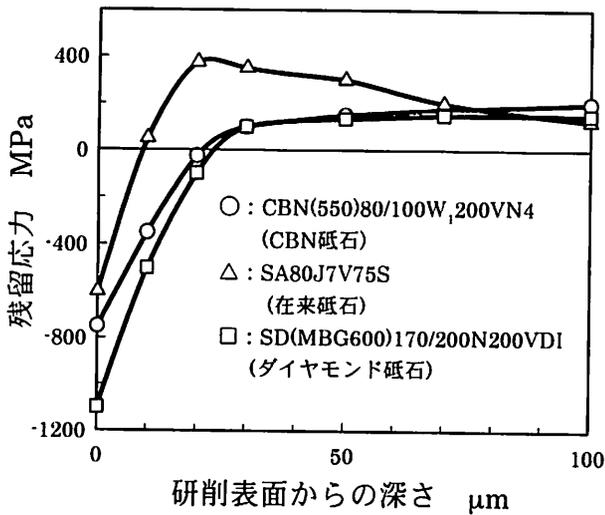


図20 在来砥石, CBN砥石, ダイヤモンド砥石による焼入鋼 (SKD11) の研削面残留応力

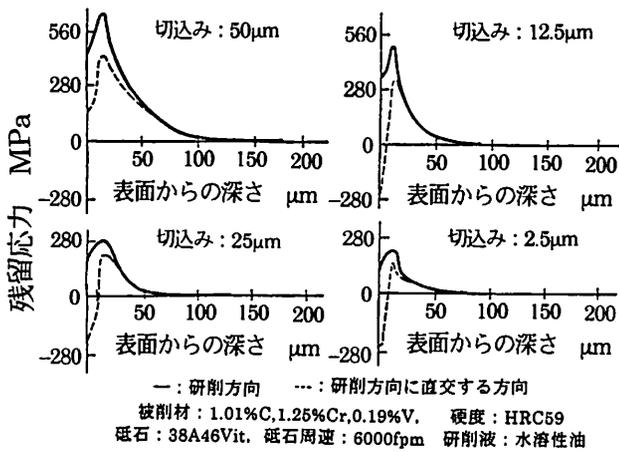


図21 焼入材の研削面残留応力

増加する。③炭素含有量の違いによる差は顕著でない。

図20は、超砥粒 (CBN, ダイヤモンド) 砥石と在来砥石 (アルミナ系SA砥石) による焼入鋼 (SKD11, HRC62) の研削面残留応力を比較したものである²⁰⁾。この場合、いずれも表面で圧縮応力となり深さ方向に急激に減少する分布となっている。しかし、表面圧縮残留応力の大きさはダイヤモンド砥石, CBN砥石, SA砥石の順に小さくなり、内部での引張応力はSA砥石が最も大きくなる。これは、高硬度材の研削では、せん断応力や熱応力よりも砥粒のバニシ作用による押し込み応力が優先的になり圧縮残留応力が生じたものと思われる。また、在来砥石よりも超砥粒砥石によるものの方が大きな圧縮残留応力となるのは、ダイヤモンド, CBNの熱伝導率はアルミナに比べて大きく、研削熱が工具側へ拡散して熱応力の影響が少なくなるためと考えられる。一般に、在来砥石による高硬度材研削面の

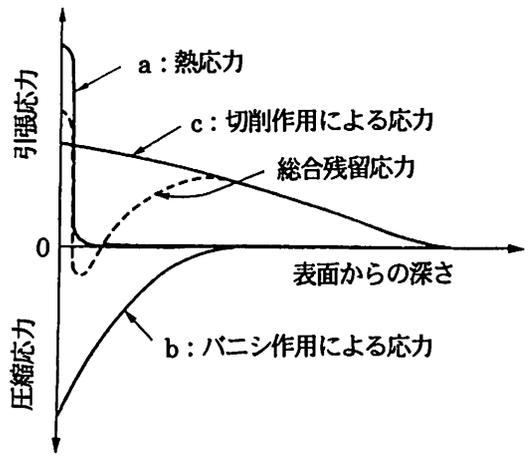


図22 残留応力分布の発生説明図

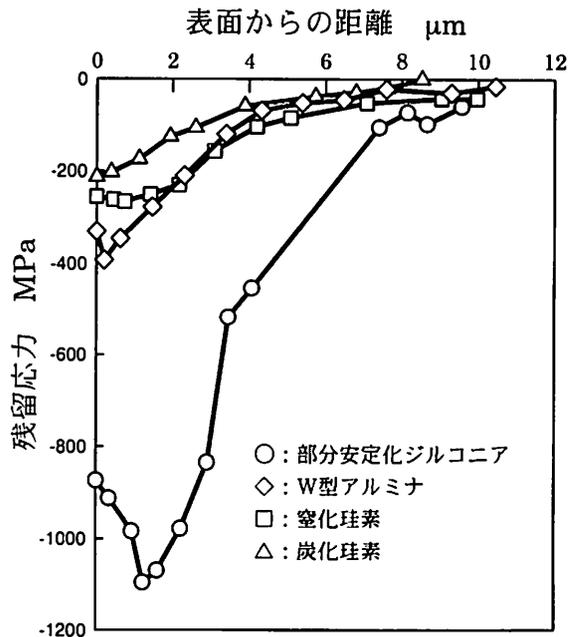


図23 各種セラミックスの研削面残留応力

残留応力は複雑で加工条件や研削液によって応力の符号や分布形状は異なる²⁾、といわれており、図21の測定例の場合には引張応力 (研削方向) が生じている¹⁾。

図22は、研削面残留応力分布発生の説明として用いられているもので、(A), (D) の切削作用 (せん断応力) や熱応力では引張応力、バニシ作用 (押し込み応力) では圧縮応力が生じ、研削面の残留応力はこれらの総合作用によるものといわれている¹⁶⁾。超砥粒砥石による高硬度材料の研削加工の場合を除いて、研削の場合も、切削の場合と同様に残留応力の符号、大きさ、分布形状などと研削過程の関係は明確でないのが現状である。

次に、ダイヤモンド砥石を用いるセラミックスの研削面残留応力について紹介する。前述のようにダイヤ

モンドは熱伝導率が大きく研削熱が工具側に拡散すること、研削熱の原因となる比研削エネルギーが金属材料に比べて小さく発熱が少ないこと⁵⁾、などによりセラミックスの研削では熱応力の影響は少ない。したがって、セラミックスの場合は、常にダイヤモンド砥粒のバニシ作用による押し込み応力が優先し、その研削面残留応力の特徴は比較的明確なものとなる。ダイヤモンド砥石による各種セラミックス研削面残留応力の測定例を図23に示す⁵⁾。この結果などからセラミックス研削面残留応力の特徴を整理すれば以下ようになる。①いずれの種類のセラミックスの場合にも表面で圧縮応力となり、表面から内部にかけて急激に減衰する分布となる。②圧縮残留応力の大きさは、破壊靱性や硬度の高いものほど大きく、また、研削方向より研削方向に直交する方向の方が大きくなる。③部分安定化ジルコニアは、応力誘起変態により正方晶から単斜晶に組織変化し体積膨張を生じるため、他のセラミックスに比べて大きな圧縮の残留応力となる。

6. おわりに

冒頭に述べたように残留応力の発生は、強度や形状精度に悪影響を及ぼすことが多い。強度に対しては、表面に引張の残留応力が生じると疲労強度の低下、焼割れ、研削割れなどが生じるため、表面層には圧縮の残留応力を積極的に生じさせるべきであるといわれている。しかし、表面で圧縮であれば応力の釣合いから必ず内部には引張り応力が存在しており、特に圧縮応力が大きければ大きな引張り応力が残留している可能性がある。この引張り応力領域の部分に孔あけなどの加工を行うと破壊を生じることもある。また、残留応力は物体内部で釣合いを保って存在しているが、そこに外力や熱応力が負荷され残留応力に重畳し、降伏応力を超えれば塑性変形を生じることになり初期設計で期待していた強度とは異なる場合も起こり得る。形状については、表面層が摩耗や腐食、酸化などにより何らかの変化やわずかな除去が生じると変形を生じる可能性がある。ここでは切削や研削により生じる残留応力の特徴について述べたが、このような問題に対処するためには、残留応力の符号、大きさ、分布形状など加工後の残留応力の特徴を的確に把握しておく必要がある。切削、研削により生じる残留応力は、一部の例外を除いてその生成過程は未だ明確でなく、加工後の残留応力状態を推定することがなかなか難しいが、ここに述べたような加工面残留応力の特徴を知ることにより、実際の残留応力トラブルに対して何らかの問題解決の

糸口にもなればと願っている。

参考文献

- 1) 米谷茂, 残留応力の発生と対策, 養賢堂(1987).
- 2) 中島利勝, 研削加工変質層 (特集: 加工変質層をめぐって), 機械と工具, 12, 33(1978).
- 3) 藤原晴夫, 英崇夫, 最近の加工変質層の測定法-残留応力を中心として-(特集: 加工変質層をめぐって), 機械と工具, 12, 41(1978).
- 4) B.D.Cullity, 新版X線回折要論 (松村源太郎訳), アグネ(1986)
- 5) 村田一夫, 水谷勝己, 田中芳雄, 材料, 43, 772(1994).
- 6) K.Murata, K.Mizutani, Y.Tanaka, Residual Stress due to Phase Transformation and Plastic Deformation in Multi-Indented Surface Layer of Partially Stabilized ZrO₂, Proceedings of the 5th International Symposium on Plasticity and Its Current Applications, (Sakai, Japan, 1995).
- 7) 須藤一, 残留応力とゆがみ, 内田老鶴園(1988)
- 8) 磯村良蔵, 鋼の熱処理と残留応力-三次元的測定とその解析-, アグネ技術センター(2000)
- 9) 臼井英治, 切削・研削加工学 (上) 切削加工, 共立出版(1977)
- 10) 杉田忠彰, 上田完次, 稲村豊四郎, 基礎切削加工学, 共立出版(1993).
- 11) 臼井英治, 白樫高洋, 加工の力学入門 (塑性変形・破壊・機械加工), 東京電機大学出版局(1996).
- 12) Y.Tanaka, K.Murata, K.Mizutani, O.Ogasawara, Ductile/Brittle Transition of Brittle Materials in Indentation, 3rd Int. Con. on Machining Technology in Asia-Pacific Region (3rd ICMT), (Taipei, Taiwan, 1997).
- 13) 奥島啓式, 垣野義昭, 精密機械, 34, 11(1968).
- 14) 垣野義昭, 奥島啓式, 精密機械, 35, 12(1969).
- 15) 河村末久, 矢野章成, 樋口誠宏, 杉田忠彰, 研削加工と砥粒加工, 共立出版(1993).
- 16) 臼井英治, 切削・研削加工学 (下) 研削加工, 共立出版(1977).
- 17) 村田一夫, 水谷勝己, 田中芳雄, 材料, 41, 624(1992).
- 18) 高沢孝哉, 精密機械, 30, 12 (1964).
- 19) 米谷茂, 能登谷久公, 高辻雄三, 材料, 33, 373(1984).
- 20) 横川和彦, 横河宗彦, 超砥粒ホイールによる圧縮残留応力の増強に関する研削技術, 精密工学会中国・四国支部第13回難削材加工専門委員会資料(1992).

金属粉末の直接焼結によるラピッドプロトタイピング

Direct Sintering of Metal Powder by Laser Rapid Prototyping.

木下 俊行* 宮田 良雄* 鬼橋 保祐**
Toshiyuki Kinoshita Yoshio Miyata Yasusuke Onihashi

(2001年7月16日 受理)

キーワード：金属粉末、ラピッドプロトタイピング、レーザ、焼結、金型、試作、三次元CAD

1. はじめに

ラピッドプロトタイピングとは、一般に3次元CADデータを利用して、自動的に3次元の複雑形状を有する製品を短時間で造形する事を言い、光造形法（紫外線硬化樹脂法）、熔融紡糸堆積法、薄板積層法、SLS法など、様々な方法がある¹⁾。いずれも、薄い層状の造形物を積層させることにより、所定の形状のモデルを造形する方法である。光造形法は、液体の光硬化性樹脂を紫外線で順次硬化させる方法であり、ラピッドプロトタイピングシステムとして最も普及が進んでいる²⁾。光造形法による造形品は、プラスチック製品の試作モデルや、金属製品の形状確認用モデルとして利用されている。近年、より強度の高い製品を造形する方法として金属粉末のラピッドプロトタイピングが注目されており、試作品の作製や金型への応用が期待されている。当所では、中小企業事業団の委託事業『平成10年度：物づくり試作開発支援センター整備事業』により、金属粉末ラピッドプロトタイピング装置（独 EOS社製EOSINT-M250）を設置し、造形品の品質向上等の研究を実施している。本稿では、造形方法の概要や装置の特徴、製品の基本的な特性ならびに2～3の造形事例を紹介する。

2. 造形の原理および装置の特徴

金属粉末ラピッドプロトタイピング装置の造形原理を図1に示す。サポートや造形品のCADデータを積層厚に応じてスライスし、断面形状データに変換する。データの変換作業は、パラメーターを設定するだけでよく、切削加工におけるCAMデータの作成に比べて非常に容易である。図1(a)のように粉末材料の所定の位置にレーザを照射し、部分的に焼結する。1層分のレーザ照射が終わると粉末を供給し（図1(b)）再度レーザを照射する。造形品の最上面まで繰り返し積層していく事によりモデルを造形する。従って、造形終了時には焼結された造形品は金属粉末に埋まった状態になっている。造形品の形状を維持し、寸法精度を安定させるため、造形品はベースプレートと称する基板上に接合して造形される。このため、造形物の最下面は、サポート（図1(a)参照）を介してベース

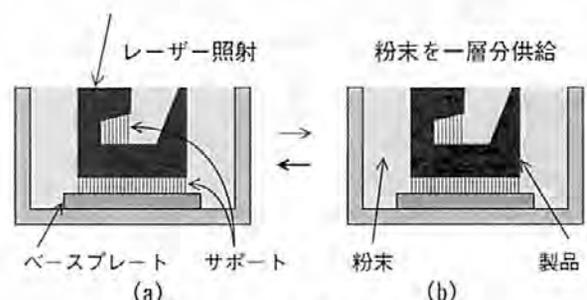


図1 造形法の原理

* 生産技術部 塑性加工グループ

** 生産技術部 客員研究員

レートに接合される。オーバーハングを有する形状の造形も可能であるが、造形物の形状精度を維持するためサポートが必要となる場合がある。

EOSINT-M250は、金属粉末用の造形装置であり、粉末材料として専用のブロンズ・Ni系混合粉末または鉄・Ni系の混合粉末を使用する。粉末材料には樹脂バインダーを含まずレーザーで直接焼結するため、脱バインダーや焼結などの後処理が不要である。表1に装置の仕様を示す。レーザービーム直径は、0.4mmであるため、これより細かい製品の造形は不可能である。ブロンズ・Ni系造形品の引張り強度は120MPa、鉄・Ni系造形品の引張り強度は500MPaである。ブロンズ・Ni系造形品は強度や耐熱性が低いことから、主に試作や小ロット生産用の樹脂成形用金型として利用されている。また、鉄・Ni系造形品は、ブロンズ・Ni系造形品より強度が優れることから、ダイキャスト金型等への利用が期待されている。しかし、鉄・Ni系造形品は造形時間が長いことや、造形時の収縮による寸法精度の不良や割れの発生など、解決すべき課題も多い。このため、次章より当所で行った鉄・Ni系造形品に関する各種の実験結果について報告する。

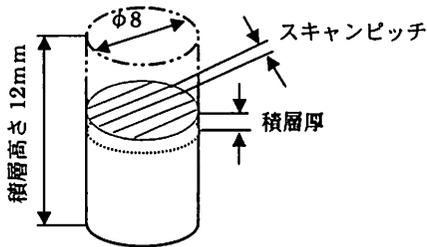


図2 試料形状および造形パラメーター

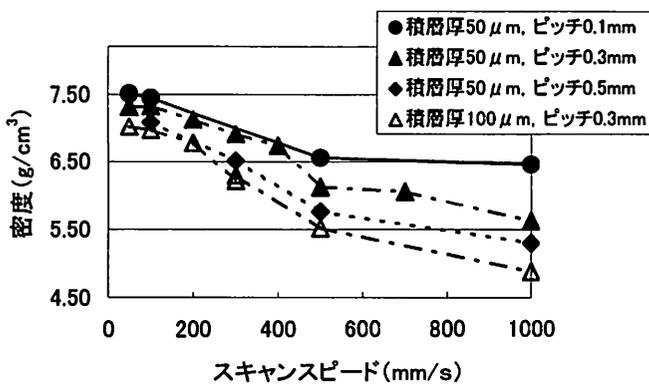


図3 (a) レーザ照射条件と造形品の密度

表1 金属粉末ラピッドプロトタイピング装置の仕様

装置名称	EOS社製 EOSINT-M250	
使用レーザー	CO ₂ レーザー 200W	
レーザービーム径	400μm以下	
スキャンスピード	最大3m/s	
位置決め誤差	±50μm	
積層厚	標準0.05mm	
造形サイズ	250×250×150mm	
装置寸法	1950×1030×1720mm	
装置重量	約800kg	
所要電力	AC400V, 3相5芯, 32A	
標準使用材料	ブロンズ・Ni	鉄・Ni
比重	6.5	7.8
相対密度	70~75%	最大95%
引っ張り強さ	120MPa	500MPa
寸法精度	±0.07%+0.05mm	
造形データ	STL, CL I	
造形環境	22±5℃, 20~80%RH	

3. 鉄・Ni系造形品の機械的性質

造形パラメーターを変えて、図2に示すφ8mm×高さ12mmの円柱形試料を造形した。図3(a)に示すように、積層厚さやスキャンピッチ、スキャンスピードを増加させると、エネルギー密度（単位体積あたりに照射されるエネルギー）が減少するため、造形品の密度は低くなる。図3(b)は、造形品の密度とエネルギー密度の関係を示したものである。密度が6.5を超えるとエネルギー密度の増加量に対する密度の増加量は急激に低下する。

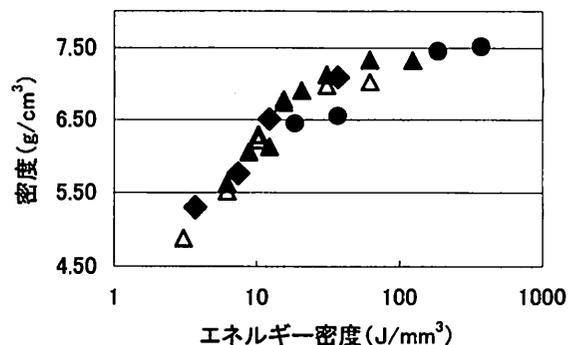


図3 (b) エネルギー密度と造形品の密度

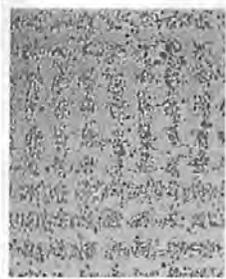
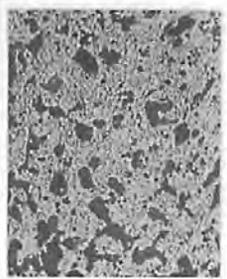
記号	(a) スキン	(b)	(c)	(d) コア
積層厚	50 μm			100 μm
スキャンスピード	100 mm/s	300 mm/s	100 mm/s	300 mm/s
スキャンピッチ	0.3 mm	0.3 mm	0.5 mm	0.3 mm
エネルギー密度	62 J/mm ³	37 J/mm ³	21 J/mm ³	10 J/mm ³
密度	7.3 g/cm ³	7.1 g/cm ³	6.9 g/cm ³	6.3 g/cm ³
組織				

図4 レーザ照射条件と造形品の組織 ←→ 1mm

図4は、レーザを照射する平面に平行な断面組織である。通常、造形品は、割れの発生や寸法精度の低下を防ぐ目的で、スキン(図4(a))と呼ばれる厚さ3mm程度の表層部分とコア(図4(d))と呼ばれる内部に分けて造形される。コアの照射条件は、スキンに比べて積層厚およびスキャンピッチが大きく、大きな空孔が見られる。図4(b)および図4(c)は、スキンの照射条件に対してそれぞれスキャンスピードおよびスキャンピッチを増加させた場合であり、いずれも空孔が増加している。図4(c)では、空孔が格子模様となっているが、これはスキャンピッチがレーザビーム径(0.4mm)より大きいためである。また、図5は、密度と圧縮降伏応力の関係である。レーザ照射条件にかかわらず、密度と圧縮降伏力は、ほぼ比例関係にある。

スキンとコアの機械的特性を表2に示す。z方向は、積層方向(垂直方向)、xおよびy方向は積層方向に直交する方向(水平方向)である。コア部はスキン部よりポーラスになっており、ヤング率はスキンの約1/2、引張り強度は約1/4である。スキンについては、200℃、400℃、600℃および800℃の各温度で圧縮試験を行い、高温強度の測定を行った。表3に示す通り、600℃までの温度範囲では、降伏強度の低下は緩やかであった。

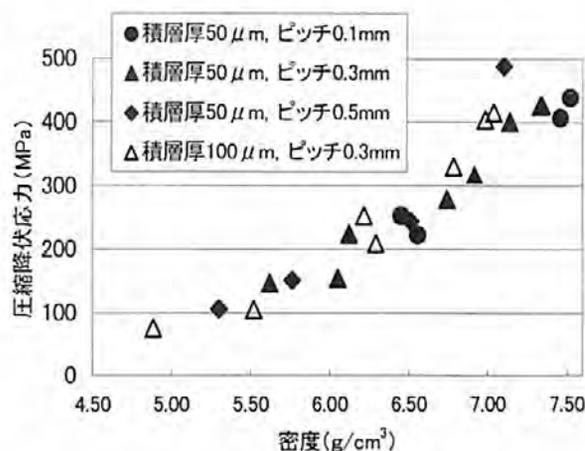


図5 密度と圧縮降伏応力の関係

表2 引張り試験結果 試験速度: 2mm/min

	スキン			コア
	x方向	y方向	z方向	x方向
ヤング率(Gpa)	130			60
ポアソン比	0.29			0.22
降伏応力(MPa)	454	424	390	
引張強度(MPa)	595	576	410	118

表3 高温圧縮試験結果 試験速度: 2mm/min

試験温度	スキン(z方向)			
	200℃	400℃	600℃	800℃
降伏応力(MPa)	360	350	230	81

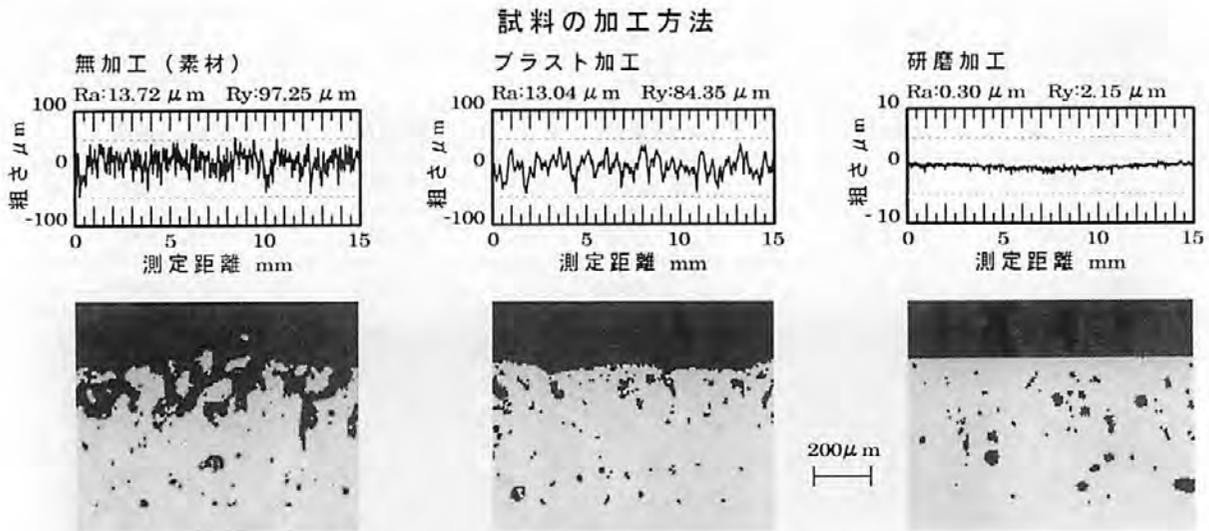


図6 造形品表面の断面組織と表面粗さの測定結果

4. 鉄・Ni系造形品の表面粗さと表面処理

図6に造形品(スキン)表面の断面組織写真ならびに表面粗さの測定結果を示す。図6左は、無加工の場合である。原料粉末の平均粒径が約 $30\mu\text{m}$ であるため、粒径に応じた細かな凹凸がある。表面粗さは、サンドブラスト処理(図6中)によりかなり改善される。研削加工も可能であり、加工後の表面粗さは(図6右) $Ry: 2\mu\text{m}$ 程度となる。造形品(スキン)の硬さは、約Hv250(HRC22程度)であるため、金型として使用するためには、表面の硬化処理が必要であると思われる。このためメッキおよびホウ化処理を施し、処理後の硬さを測定した。造形したままでは、表面粗さが大きくメッキが困難であるため、研磨加工後に表面処理を行った。図7に、表面処理部断面の組織写真を示す。図の左側は、表面処理直後の組織である。また、高温での使用における材質の劣化を測定するため、焼鈍(700℃、1h)を施した。図7の右側は、焼鈍後の組織である。無処理の組織は、焼鈍により厚い酸化層が生成しているが、メッキおよびホウ化処理した試料には厚い酸化層は見られない。また、硬質Crメッキのメッキ層には亀裂が生じている。焼鈍前の硬さは、硬質クロムメッキ層が約Hv1000、ニッケルリンメッキ層がHv550、ホウ化処理層は、Hv1100~1400であった。

	表面処理のみ	焼鈍(700℃、1h)
無処理		
硬質Crメッキ		
無電解Ni-Pメッキ		
ホウ化		

図7 表面処理部の断面組織

ホウ化処理の場合、700℃の焼鈍後も硬さの低下は少なく、Hv1000~1200であった。

5. 造形の事例

図8に当所で造形を行った例を示す。このように複雑な形状は、機械加工が困難であるため積層造形のメリットが大きい。割れ等の欠陥無しに造形できたが、寸法精度や薄肉部の強度については未確認である。また、図9には、造形不良の例として屈曲した貫通穴を有する製品の造形例を示す。貫通穴の上面はオーバーハングとなるが、最上面の水平面には余剰の焼結部が付着している。これは、オーバーハングの傾斜角が水平に近くなると、レーザーの照射熱が既に造形された製品部分へ逃げ難くなり、造形面直下の粉末を余分に焼結させてしまうためである。この現象は、レーザー照射速度を増加させる（入熱量を減少させる）ことによってかなり改善することができるが、造形品の形状を変更する（オーバーハング部分には傾斜をとる）ことが望ましい。また、サポート部分には造形品の収縮による亀裂が生じている。この問題は、サポートの強度向上によっても改善することができるが、比較的大きな製品を造形する場合は、製品の四隅にコーナーRを付ける必要がある。

6. まとめ

実際に造形作業を行ってみると、3次元CADデータを作成すれば、原理的にはどのような形状の製品でも自動的に造形できるということは、大きな魅力であると感じられた。また、機械加工と比べ、CADデータから造形データへの変換も容易である。このため、急を要する試作品の作製等に非常に適している。

近年ラピッドプロトタイピングは、単に試作のみにとどまらず、金型や少量生産品として実用化されつつある。このため、造形品の表面粗さおよび寸法精度の向上が、これまでも増して重要な課題となっている。また、造形できる材料の種類が限定されていることも、金属粉末ラピッドプロトタイピングの課題であり、高機能材料などの新たな材料開発が期待されている。

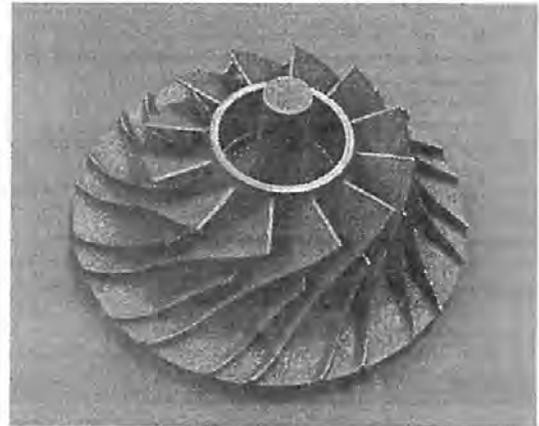


図8 造形品例（直径：107mm 造形時間：22h）



穴部の拡大図

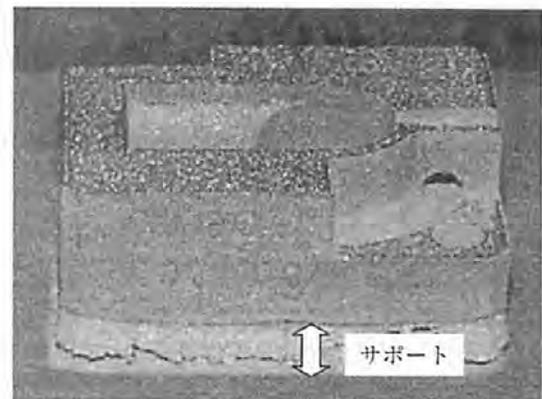


図9 造形不具合の例

参考文献

- 1) 阿部ほか, 塑性と加工 (日本塑性加工学会誌) 37, 430 (1996-11)
- 2) 早野誠治, 第43回レーザー熱加工研究会論文集 (1998.3) p.165

金属材料の腐食試験方法

Corrosion Testing Procedures

佐藤 幸弘* 左藤 眞市** 中出 卓男**
 Yukihiro Sato Shinichi Satoh Takuo Nakade
 村上 義夫***
 Yoshio Murakami

(2001年7月16日 受理)

キーワード：金属材料，腐食試験，耐食性，腐食速度，塩水噴霧試験，ガス腐食試験，暴露試験

1. はじめに

金属材料の腐食試験には次のような目的がある。

- ① 品質管理のための耐食性評価
- ② 材料の性能評価
- ③ 腐食の原因や機構の解明
- ④ 最適材料の選定と防食方法の決定

これらの目的のために腐食試験方法を選択するには、1) 再現性が良い、2) 試験時間の短縮のため、加速率が高く実環境との相関が良い、3) 試験が簡便である、4) 試験が安全である、などが考慮される。本稿では、これら金属材料の耐食性を評価する腐食試験方法の概略を説明する。

2. 試験片の取り扱い

材料あるいは製品の耐食性を評価するには、試験に供した試験片がその材料あるいは製品の耐食性を代表するものであることを念頭におき、試験のサンプリング方法に注意を払う必要がある。以下に試験片の取り扱いについて説明する。

(1) 試験片の選択

製品を試験片とする場合には、ロットNo.や日時、サンプリング者などの明記を行い、全製品数と抜き取り数を記録する。試験片は傷や異常のないものを選び、さらに比較用の試験片も確保する。一方、試験片を原材料から加工して作る場合には、材料の組成分析や偏析の有無、圧延方向の確認も必要である。さらに目的によっては熱処理を行い、材質の均質化も必要となる。

* 評価技術部 技術専門スタッフ

** 評価技術部 表面化学グループ

*** システム技術部 電子計測グループ

(2) 試験片の形状と寸法

腐食試験に用いる試験片の大きさは、試験の目的、方法によって異なるが、浸漬試験などに用いられ、その評価を重量変化で表わす場合には、重さ10~50gで表面積/重量比が大きいものがよい。塗装や大気暴露試験では100cm²程度の平板が用いられる。その他のものは、試験ごとに異なるが、可能な限り大きい試験片を準備しておく必要がある。

一つのデータを得るために準備する試験片の数はデータの信頼性にもつながるので、一試験当たり最低2個以上は行いたい。ASTMでは、試験片の数と得られる誤差の関係を表1のように示している。

表1 試験片個数と推定誤差の関係

試験片の数	誤差
8	±48%
4	±69%
2	±97%

(3) 試験片の作製と前処理

試験片を切断や加工により供試材から採取する場合は原則としてのごぎり切断を行い、切削液の使用はできるだけ控える。採取された試験片は研磨により表面状態を均質に整える。研磨にはフライス盤、旋盤および研削機などの加工機や手作業で行う機械研磨や表2および表3に示すような電解研磨、化学研磨がある。これらの処理は、表面に加工変質層や組成変化が起こるので、腐食試験には試験片の作製方法の明記が必要である。

上記のようにして得た試験片の脱脂、洗浄には、主として溶剤が用いられ、超音波洗浄器、ブラシなどの機械的手段が補助的に使われる。溶剤としては、ソルベントナフサ、石油ベンジン、アルコール、アセトン

表2 電解研磨条件

金属材料	研磨液	電流密度 A/dm ²	温度 ℃	処理時間
鉄鋼	過塩素酸 20%, エチルアルコール 80%	13-40	20-25	0.1-0.2min
	過塩素酸 20-30%, 無水酢酸 80-70%	15-30	20-25	5-15min
	りん酸 55-75%, 硫酸 12-20%, クロム酸 5-7%, 水残り	30-100	30-100	5-20min
アルミニウム および その合金	炭酸ナトリウム 20%, りん酸ナトリウム 5%	3-6	80-90	5-8min
	ホウふっ化水素酸 1.50-25%	1.5-3	30	10-20min
	りん酸 65%, 硫酸 15%, クロム酸 6%, 水残り	20-25	70-80	2-5min
	りん酸 82%, クロム酸 12%, 水残り	20-40	70-80	1-3min
銅・銅合金	過塩素酸 35%, 氷酢酸 65%	1.0	20	10-25sec
	りん酸(密度 1.3-1.4)	4-8	15-25	2-8min
	りん酸(密度 1.6)	5-20	15-25	2-5min
	りん酸 76%, クロム酸 10%, 水残り	30-50	75-80	5-30min

* 最新表面処理技術総覧編集委員会編：最新表面処理技術総覧，産業技術サービスセンター，(1987)より引用

表3 化学研磨条件

金属材料	研磨液	温度 ℃	処理時間 min
鉄鋼	縮合りん酸	120	1-2
	シュウ酸 25g, 過酸化水素水 13g, 酢酸 0.1g, 水 1l	20-30	
アルミニウム および その合金	りん酸 70-80vol%, 硝酸 2-3.5vol%, 酢酸 0-15vol%, 水残り	90-120	
	りん酸 70-80vol%, 硫酸 11-25vol%, 硝酸 5-11vol%, 硫酸ニッケル 2g/l	95-115	0.2-6
	りん酸 1l, 過酸化水素水 50ml	室温	5
銅・銅合金	硝酸 32 容, 硫酸 64 容, 塩酸 1 容, 水 64 容	室温	

* 最新表面処理技術総覧編集委員会編：最新表面処理技術総覧，産業技術サービスセンター，(1987)より引用

表5 腐食試験に用いられる主な測定手段

実験技術	測定量 (測定手段)
電気化学的測定	電位・電流 (参照電極・マクロセル形成) 分極特性 (定電位, 定電流分極, EPR 鋭敏化度評価試験) 分極抵抗 (直線分極, AC インピーダンス) 電位分布 (走査型振動電極)
表面物性測定	表面皮膜厚 (エリプソメトリ) 表面化学組成 (Auger 電子分光法, ESCA, 2次イオン質量分析) 表面化学種 (赤外分光, ラマン分光)
状態分析 化学分析	金属組織・断面状況 (スンプ検査, エッチング評価法, 金属顕微鏡, STEM) 腐食形状・破面 (光学写真, SEM, モアレ法, 顕微鏡焦点法) 化学組成 (蛍光 X 線, X 線微小部分分析, EPMA, EDX, 発光分光, 原子吸光, 湿式化学分析, ガス&液クロマトグラフ, ICP) 構造同定 (X 線回折, 電子線回折)
物理量測定	重量, 肉厚, 音 (AE), 光ファイバ検査法, 超音波, 渦電流法, 探傷法, 電気抵抗, 歪ゲージ, 変位 (クリップゲージ), 切出し材の機械的性質, コロソメータ, 湿度計, 海塩粒子捕捉器, QCM, 微生物の単離・培養法
化学量測定	pH 計, 各種イオン濃度計, DO 計, 導電度計

* (社) 腐食防食協会編：コロージョン・エンジニアリング入門編一，(1993)より引用

などを用いる。溶剤の使用順序は、最初に石油ベンジンなどの親油性の溶剤を、ついでメタノール、アセトンなどの親水性の溶剤を用いる。無機塩の付着が予想される場合には、含水メタノールを使用する。

(4) 試験片の後処理

腐食試験を終えた試験片は外観の観察を行ってから、

表面の腐食生成物を除去し、寸法、重量変化の測定を行う。

腐食生成物の除去には、ブラシ、超音波洗浄器のような機械的方法が一般であるが、地金の損傷に注意する必要がある。このほか、表4 (次ページ掲載) に示すような化学的除去方法もある。

表4 腐食生成物の化学的除去法

素地金属	めっき	腐食生成物除去液	時間 min	温度 ℃	備考
アルミニウム および その合金	なし	硝酸(密度 1.42)	1-5	20-25	処理後, スポンジで軽く こする
	ニッケルおよび 銅+ニッケル	硫酸(密度 1.84)100ml, 蒸留水を加えて 1000ml にする	1-5	20-25	処理後, スポンジで軽く こする
銅・銅合金	なし	塩酸(密度 1.19)500ml, 蒸留水を加えて 1000ml にする	1-3	20-25	純度の高い窒素による溶 液中の溶存酸素の除去 は, 金属の溶解を抑制す る
		硫酸(密度 1.84)100ml, 蒸留水を加えて 1000ml にする	1-3	20-25	銅の再付着を抑えるため に, 処理前にかさのある 腐食生成物を取り除く
	ニッケルおよび 銅+ニッケル	硫酸(密度 1.84)100ml, 蒸留水を加えて 1000ml にする	1-5	20-25	処理後, スポンジで軽く こする
	銅+ニッケル+ クロム	塩酸(密度 1.19)150ml, 蒸留水を加えて 1000ml にする	1-3	20-25	処理後, スポンジで軽く こする
	すず・すず合金	塩酸(密度 1.19)150ml, 蒸留水を加えて 1000ml にする	10	20	処理後, スポンジで軽く こする
鉄および鋼	なし	くえん酸水素ニアンモニウム 200g, 蒸留水を加えて 1000ml にする	10-60	70	処理後, スポンジで軽く こする
	亜鉛・亜鉛合金	酢酸アンモニウム 100g, 蒸留水を加えて 1000ml にする	2-5	70	処理後, スポンジで軽く こする
	銅+ニッケル	硫酸(密度 1.84)100ml, 蒸留水を加えて 1000ml にする	1-5	20-25	処理後, スポンジで軽く こする
	銅+ニッケル+ クロム	塩酸(密度 1.19)150ml, 蒸留水を加えて 1000ml にする	1-3	20-25	処理後, スポンジで軽く こする
	すず・すず合金	りん酸三ナトリウム・12水 150g, 蒸留水を加えて 1000ml にする	10	沸騰	処理後, スポンジで軽く こする
ステンレス鋼	なし	硝酸(密度 1.42)100ml, 蒸留水を加えて 1000ml にする	20	60	処理後, スポンジで軽く こする
	銅+ニッケル	硫酸(密度 1.84)100ml, 蒸留水を加えて 1000ml にする	1-5	20-25	処理後, スポンジで軽く こする

* JIS H 8502 より引用

3. 腐食試験の評価方法

腐食試験の結果は, 次の方法を組み合わせて評価される。

- ① 試験片の外観, 重量, 寸法, 厚み, 強度などの変化
- ② 腐食溶液中に溶出, あるいは消費されるイオン種とその濃度の分析
- ③ 腐食による発生ガス量の計測
- ④ 試験片表面の腐食生成物の組成, 構造の解析, および元素の分布とその元素の濃度の測定

以上の項目は, 試験目的と試験方法によって決められる。個々の実験技術に対応する主な測定手段を表5(前ページ掲載)に示す。各測定手段で求め得る測定量や検出感度を十分理解し, 腐食現象に合わせた適当な手法を選択し, 総合的に評価する必要がある。以下

では代表的なものを概説する。

(1) 腐食形態の分類

腐食試験後の外観の観察は, 腐食形態と腐食程度を知る上で重要である。

腐食が全面均一に進行するものであれば, 腐食形態を分類する必要はないが, 腐食の多くは, 不均一である。図1にChampionによる腐食の七つの形態と様式を示す。孔食については, 広口 ($W/D < 6$), 中程度 ($W/D < 1$), 狭口 ($W/D < 1/4$) で分類する。孔食係数という表示は, 図2に示すように最も深い侵食と平均侵食の程度で表わす。

(2) 腐食速度の測定

(A) 重量変化による腐食速度の測定

腐食試験を終了した試験片は, 表4の方法で腐食生成物を除いてから重量を測定し, 腐食減量を求め腐食速度を算出する。ただし乾食などの場合は, 腐食生成

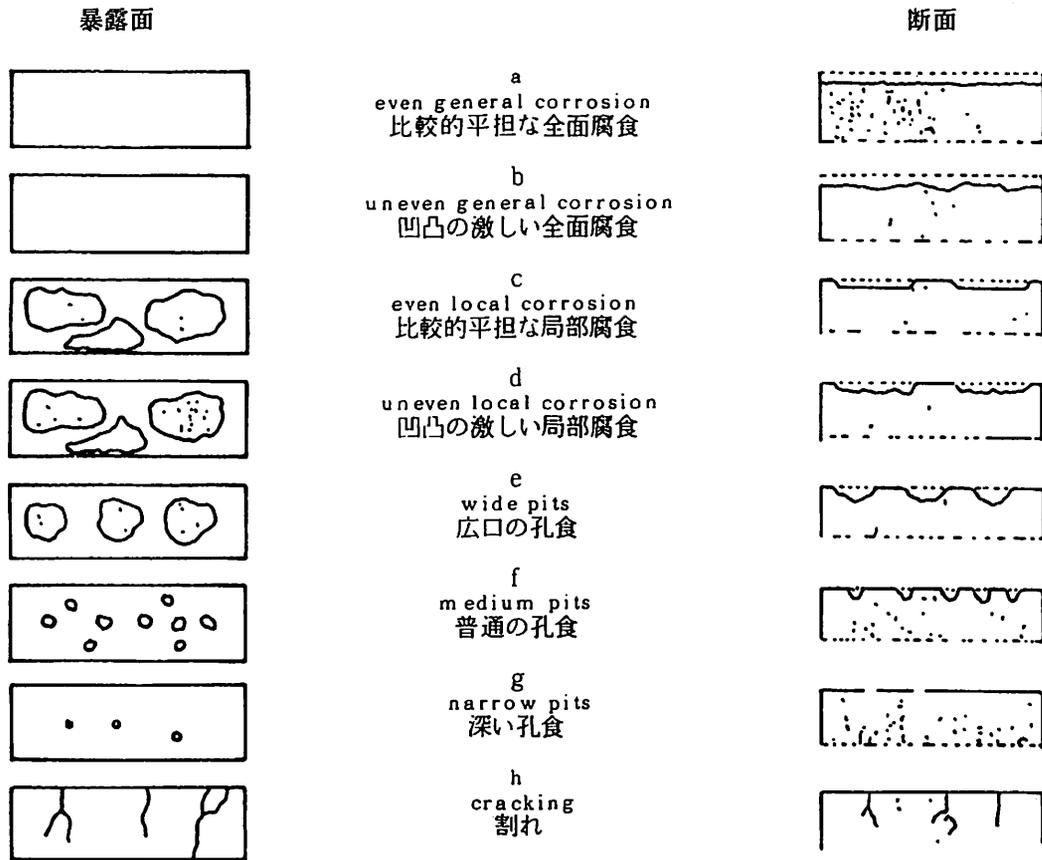


図1 Championによる腐食の七つの形態と様式

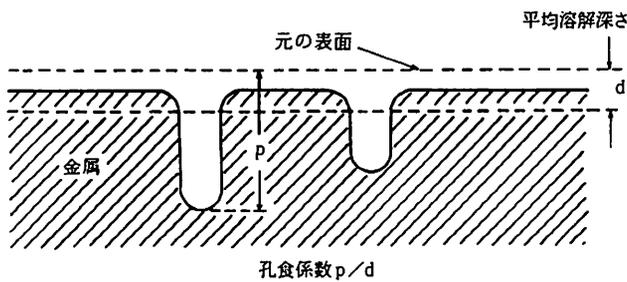


図2 孔食係数の表示

物を除去しないで増量から腐食速度を求めることもある。

腐食速度は単位時間における腐食減量（増量）または侵食深さと定義され、前者を腐食度、後者を侵食度と呼ぶ。これらは次式を用いて平均値として求められる。

$$\text{腐食度} ; W = \Delta W / (ST)$$

$$\text{侵食度} ; P = W / \rho$$

ここで、 ΔW ；腐食減量（増量）， S ；試験面積， T ；試験時間， ρ ；金属の密度である。

(B) 腐食電流の測定

重量変化に基づく腐食速度は直接的で信頼性が高い

が試験期間中の平均速度しか与えない。腐食は電気化学的に進行するので、電気化学的測定法を用いることにより、迅速にその時点での腐食速度（腐食電流 i_{corr} ）を測定することができ、また腐食の経時変化を把握することができる。これには腐食系の外部から刺激（電圧）を与え、その金属材料の応答電流を測定するポテンショスタットなどの測定装置を用いて求めることができる。刺激の大小で二つの方法に大別される。

(a) 分極曲線法

金属材料の電位をアノード方向（酸化方向）およびカソード方向（還元方向）に大きく変化（分極）させ、分極させた時の電位-電流の関係（分極曲線）から外挿法により腐食電流を求める。一例を図3に示す。

(b) 分極抵抗法（直線分極法）

分極曲線法では分極が大きく試験片の表面状態が乱されるので、連続的な腐食電流のモニターには不適當である。分極抵抗法は、電流が小さいときは分極と電流が比例することを利用し、表面状態を乱さずに継続的な腐食電流の測定ができる。すなわち、

$$i_{corr} = k \cdot \Delta I / \Delta E$$

ここで、 ΔI ；電流変化， ΔE ；電位変化， k ；比例

定数であり、比例定数 k は、分極曲線の実測や理論計算値などから算出されるが、重量減測定に基づいて実験的に決定されることが多い。

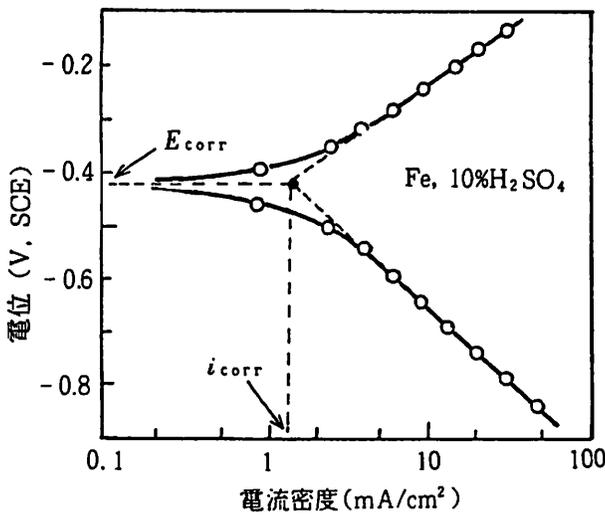


図3 分極曲線から腐食電流を求める方法

(3) 寸法、厚さ変化の測定

ある程度平均に全面腐食した試験片の寸法や残存肉厚はデプスゲージ付ノギスやダイヤルゲージなどで簡単に測定できるが、実装置材料の肉厚測定は容易でない。こうした場合に以下の方法を用いて測定することができる。

(A) 電気抵抗法

金属の電気抵抗は肉厚に反比例するので、材質が既知の場合には図4に示す4電極法で電気抵抗を測定し、金属板または管の肉厚を求めることができる。すなわち、4本の触針中 Q_1 、 Q_2 間に一定の電流を流すと、 P_1 および P_2 の触針間の電圧は肉厚に反比例して変化するので、これより肉厚を求めることができる。測定電流は、厚みが25mm程度の鉄板の場合、10A程度の大きな電流が必要であり、厚みの測定精度は $\pm 2 \sim 5\%$ 程度が得られる。

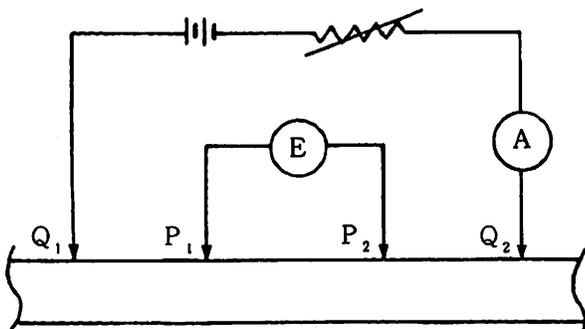


図4 電気抵抗法による実装置の肉厚測定

(B) 超音波法

一定材質中においては一定速度で伝達する超音波の特性を利用して、伝搬時間を測定し音速を乗じて厚みに換算する測定法である。発信および受信用の振動子の配置により、反射式と共振式がある。

(C) 渦電流法

交流電流を流したコイルの磁場に導電性物質を置くとその中に渦電流が生じ、これにより生じる磁場がコイルのインピーダンスを変化させる。このコイルのインピーダンス変化を利用して材料の肉厚、塗膜厚さ、表面近傍の欠陥または腐食部位が検知できる。

(D) 放射線法

正確な厚み測定が必要な場合に適用されることが増えている方法で、試料の一方に比例計数管や、半導体を用いた放射線検出器を置き、他方にX線管や ^{90}Sr 、 ^{60}Co などの線源を置く。各線源からの放射線の透過量を測定し厚みを測定する。X線を用いた例では、60mm程度の鋼板を $\pm 0.5\%$ 程度の精度で測定している。

(4) 侵食深さの測定

試験前に平滑な表面を有する試験片も腐食が進行するにつれて表面に凹凸を生じるようになる。全面腐食の場合はこの凹凸がなだらかなので残存肉厚を測定して腐食部分の深さが容易に求まり、また重量減からも平均侵食度を求めることができる。しかし孔食の場合、この平均侵食度は意味を持たないので、食孔の先端が進入している深さ、すなわち侵食深さを知ることが重要である。食孔は細い触針を有するデプスマイクロメータやダイヤルゲージで直接深さを測定する。また、応力腐食割れのように細いものは断面を研磨してから顕微鏡で拡大して測定する。

(5) 機械強度変化の測定

腐食量の評価は、重量、外観、寸法、金属イオン濃度でも評価できるが、構造物などの耐久性を知るには、機械的な強度が重要である。また腐食が局部的、あるいは水素吸蔵のように外観上の変化が少ない場合には、前述の方法では評価できない。このような場合は、腐食試験後の試験片について引張り、曲げ、衝撃などの機械強度試験を行う。

4. 実験室における腐食試験

種々の材料の腐食性、耐食性の評価は、実地で行うのが最良であるが、試験条件を制御することが困難な場合が多く、結果が得られるまでに時間がかかる。そこで実験室で特定の腐食因子を強調することにより短時間で評価できる方法が必要となるが、一方で実際と

の相関性は損なわれることがある。しかしながら、腐食因子を単純化することによって材料の腐食性、耐食性の評価を能率よく行うことができ、また腐食現象の解明に有益なことが多い。以下では実験室における代表的な腐食試験を説明する。

(1) 全浸潤腐食試験

この試験は、金属の耐食性、溶液の腐食性を評価するのに最も多く適用されている方法である。試験に際し注意する点は、

- ① 試験片全表面積と液量の比
- ② 試験片の保持方法
- ③ 試験片の浸漬深さ
- ④ 液の対流、振動、攪拌
- ⑤ 液の調整

などである。腐食試験片の全表面積と液量比は、できるだけ液量比が大きい方がよく、DIN規格では、試験片の最小表面積が20cm²であれば試験液は80～100mlを最少容量とすると定めている。試験片の保持方法は、腐食に伴う発生ガスがたまらないような保持方法を工夫する必要がある。試験片の浸漬深さは水面から2～3cm以上の深さを必要とする。

(2) 半浸潤腐食試験（部分浸潤腐食試験）

半浸潤腐食試験は、試験片の一部を溶液に浸漬し、気液界面での腐食状態を調べる方法である。気液界面では、図5に示すような酸素濃淡電池が形成され、異常な腐食を起こす。局部腐食なので、重量変化では結果を評価できない。引張強度、断面の厚みの変化などで判定する。

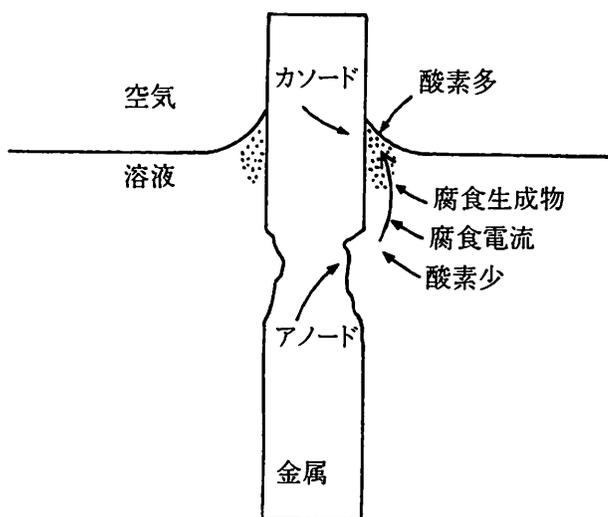


図5 気液界面での腐食

(3) 塩水噴霧試験（Salt Spray Test : SST）

試験片に塩水を噴霧し、海岸地帯などの塩化物イオ

ンに対する腐食挙動を知るための促進試験方法である。塗膜、めっきの耐食性の評価として非常によく用いられているが、実環境との相関性はあまり良くない。同様な腐食試験方法として、塩水に酢酸を加えた酢酸酸性塩水噴霧試験（AASS）や塩水に酢酸と塩化第二銅を加えたキャス試験（CASS）がある。試験の実施においては、試験片の傾斜角度、塩水の噴霧量および噴霧の均一性、温度などに気をつける必要がある。

(4) ガス腐食試験

腐食性ガスの雰囲気試験片をさらして行う腐食試験であり、ガス種としては、二酸化硫黄、硫化水素、塩素、アンモニアあるいはこれらの混合ガスなどが用いられている。試験の実施においては、ガス濃度、温度、湿度に注意する。

(5) 複合サイクル試験

大気中に暴露された金属材料、塗膜などは、ぬれと乾燥の繰り返し作用を受けながら腐食が進行している。ぬれと乾燥の繰り返しは、腐食促進作用が大きい。これは、ぬれによって生じた安定な腐食生成物が、乾燥により固化し破壊されるからである。また、乾燥により腐食液が濃縮することも影響する。こうした乾燥、湿潤と塩水噴霧試験あるいはガス腐食試験などの腐食促進試験を組み合わせ周期的に繰り返す複合サイクル試験が各種開発されており、実環境との相関も比較的良好とされている。

(6) ウェザーメータ試験

屋外に暴露された塗膜などの有機物は、太陽光によって光劣化をうける。このような有機物の光劣化は紫外線において顕著である。有機物の紫外線による光劣化を対象とした装置が、ウェザーメータ試験機である。紫外線発生源としては、カーボンアーク、キセノンランプの2方法がある。さらにカーボンアーク光源では、電極の種類で波長分布の異なる紫外線ウェザーメータとサンシャインウェザーメータの2種類がある。ウェザーメータの試験に際しては、光源の波長分布特性（図6参照）を理解した上で光源を選定する。またウェザーメータは紫外線照射のほか、降雨サイクルがあり、紫外線照射面に散水する。

(7) 応力腐食割れ試験

応力腐食に用いられる試験片には、多くの形状がある。図7に環境にさらす場合における応力付加状態の例を示す。試験片は切欠き、または予亀裂の有無によって分類し、また応力の付加方法で定歪試験と定荷重試験に分類される。応力の付加方式が異なれば割れの進展も異なる。定歪試験では付加応力が割れの進展と共に減少するが、定荷重試験では割れの進展で付加応

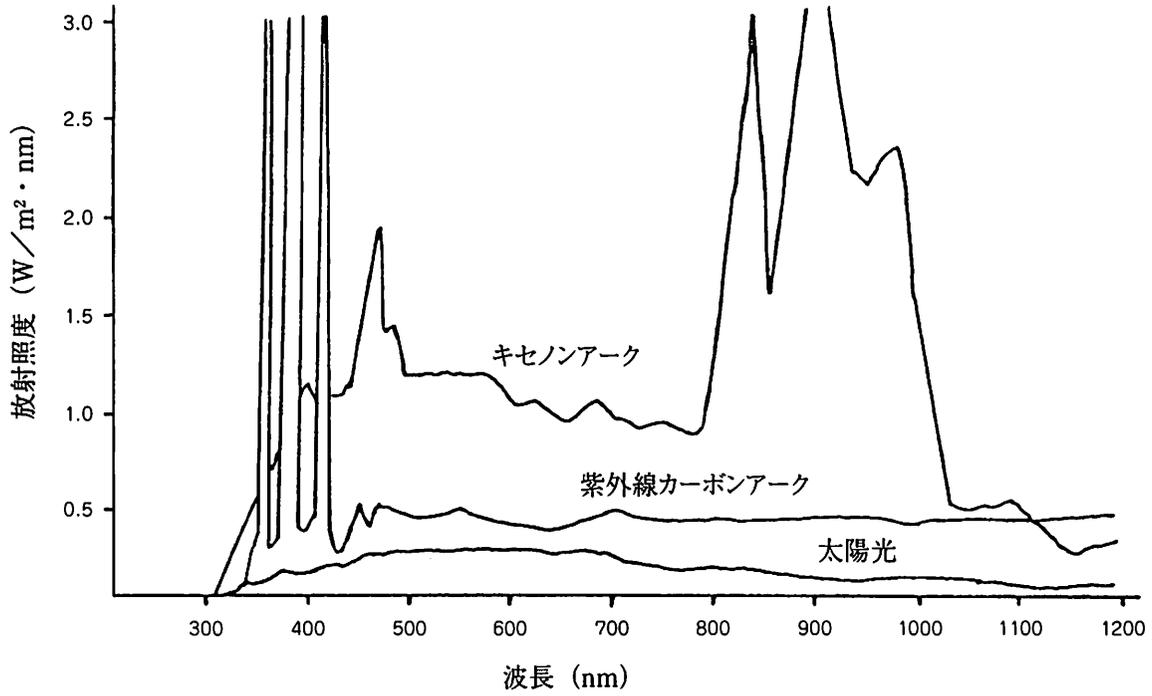


図6 紫外線光源と波長のエネルギー分布

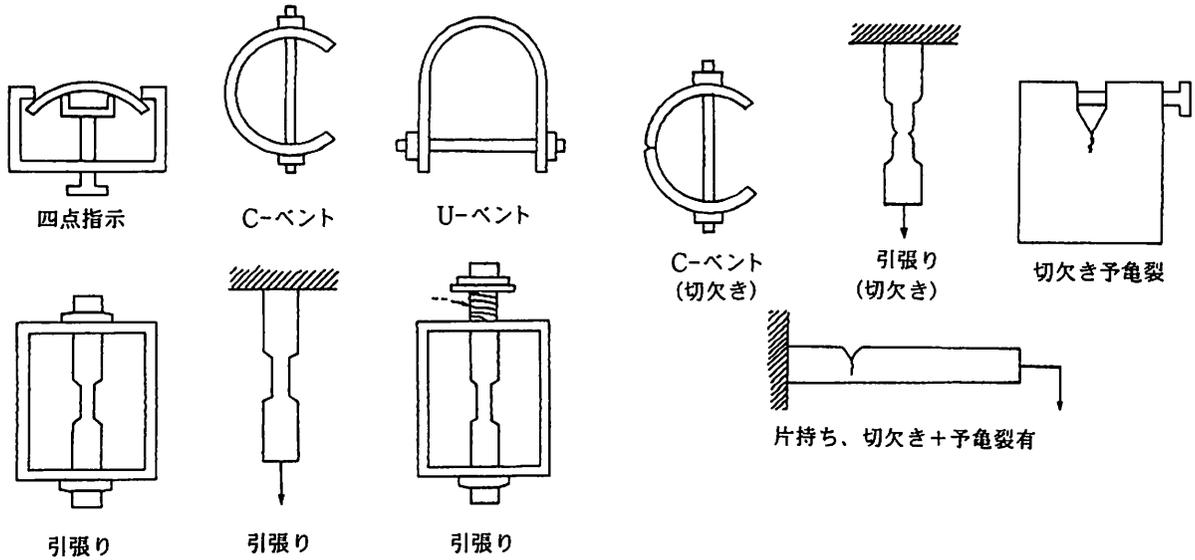


図7 応力腐食試験用試験片の形状

力が増大する。切欠きや予亀裂のない試験片では、データの再現性が乏しいために数個の試験片を必要とし、試験片の表面の割れを一定周期ごとにチェックするか、一定期間後に取り出し、切断して観察する。

5. 暴露試験

暴露試験は実験室でスクリーニングされた材料につ

いて実用性を確かめるために実施される。特に大気および土壌中の腐食環境は、実験室では再現しにくい。長期間暴露と促進試験では表面皮膜の性質も異なることが多いのでこの試験の意義は大きい。以下に暴露試験の概説をする。

(1) 大気暴露試験

実際に大気中に試料を放置し腐食データを得るもので、結果を得るのに長時間を要する。データの解析に

際しては、暴露期間中の環境因子の観測データが必要となる。大気暴露試験の環境因子には、次のようなものがある。

- ① 気象要素：JISZ0304に基づけば、気温、湿度、降水量、降水時間、風向、風速、日照量、日照時間、ぬれ時間、オゾン濃度、降下ばいじん量、硫酸酸化物濃度、硫酸化物量、海塩粒子量、二酸化窒素濃度、硫化水素濃度の16項目
- ② 地域要素：山地、農村、都市、工業地帯、海浜地帯など
- ③ 試験方法：暴露台の位置、方向、試験片の角度、試験開始時期

試験片の暴露台は通常南側向、傾斜角度30~45°にとる。暴露台の高さは、暴露面下端部の高さが地表面から70cmとする。暴露期間はなるべく長い方がよい。

(2) 浸漬試験

材料の淡水、海水中での特性を調べたり、実環境での性能の確認のために行われる。環境因子には次のようなものがある。

- ① 気象要素：水温、気温、潮の干満、流速
- ② 地域要素：河川湖沼の場合、周囲の土質の影響による含有成分、海水では塩濃度の差など
- ③ 試験方法：試験片の設置方法に完全没水、半没水飛沫帯、水底土中など

(3) 土壌埋設試験

土壌中での材料の特性を調べるために行われる。土壌中での試験は、大気中や水中での試験と異なり環境中に材料を置いただけではその環境に暴露したことにならない。その理由は、土壌中に埋設するには一度土を掘らなければならない。その結果、その埋設場所の土の性質、空間率、含水比、粒子の大きさなどの条件が埋設以前の状態と大きく異なってしまうからである。この影響を少なくするために、土壌埋設試験は、短くとも1年以上の試験期間が必要である。

6. おわりに

腐食試験の実施に際し、サンプリングの仕方および腐食試験の概要を紹介した。実施に際しては、材料や

部品、表面処理に係わるJIS, DIN, BS, ASTM, ISOなど、各試験方法の規格に厳密に従う必要がある。近年、メーカーやユーザーにおいて、自社独自の資料に基づき、数種の腐食因子に交互にさらす複合腐食試験方法が考案され、実際との相関性も良いと云われているが、試験期間と費用に改善の余地がある。また、試験のデータ解析には、統計的手法が必要である。腐食形態が孔食のように局部腐食になる場合には、極値統計と呼ばれる手法が有効である。

参考文献

なお本稿作成において、下記の文献を適宜参考にした。

- 最新表面処理技術総覧編集委員会編：最新表面処理技術総覧，産業技術サービスセンター，(1987)
- (社)腐食防食協会編：腐食・防食ハンドブック，丸善，(2000)
- 防錆・防食技術総覧編集委員会編：防錆・防食技術総覧，産業技術サービスセンター，(2000)
- (社)腐食防食協会編：防食技術便覧，日刊工業新聞社，(1986)
- (社)金属表面技術協会編：金属表面技術便覧，日刊工業新聞社，(1986)
- 山本洋一他編：さびを防ぐ辞典，産業調査会，(1981)
- F. A. Champion: Corrosion Testing Procedures, (1964)
- 電食防止研究委員会編：電食・土壌腐食ハンドブック，電気学会，(1977)
- 化学工学協会編：腐食試験法ガイドブック，日刊工業新聞社，(1986)
- (社)腐食防食協会編：暴露試験および促進試験に関する規格，基準集，(1982)
- (社)腐食防食協会編：コロージョン・エンジニアリング入門編一，(1993)
- (社)腐食防食協会編：装置材料の寿命予測入門—極値統計への適用—，丸善，(1984)
- 日本材料学会編：金属腐食の現地試験と評価，(1995)
- 日本機械学会編：腐食と破壊，日本工業出版，(1985)

