



# 研究所報告

No.16 (2002.9)



## 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、2002年度の「研究所報告」16号をお届けいたします。

本年は景気が底打ちをしたとは言っても、まだまだ倒産が続くなど中小企業にとっては厳しい時が続いています。一方で中国工業界が着実に力をつけてきており、この面でも中小企業を圧迫しつつあります。すでに技術は国境を越えており、技術力の高い企業が生き残るのだとさえ言われています。上海市等では、「研究開発を上海でする」企業の誘致を推進しています。研究開発拠点までが中国に行くことになれば、わが国の産業は大きなダメージを受けることになります。しかし、新しい製品、新しい技術は一社だけで成立するものではありません。そこには優れた技術を持った幾つかの企業の協力により成り立つことも少なくありません。私たち大阪府立産業技術総合研究所は、府内にこのような優秀な企業が残れるような技術面の環境作りをしたいと思います。また、それらの企業や大学等との接着剤として、研究開発のレベルアップを目指しております。

昨年度当所をご利用いただいた件数は、来所相談15,236件、依頼試験5,454件、設備開放6,743件、受託研究48件、実地指導173件、実用化指導21件等でした。また成果とその普及については、論文発表293件、特許出願33件、技術普及セミナーなど55回開催、機器利用講習会33回でした。研究員はこのような活動の中で、プロジェクト研究や調査研究に携わっております。本報告では、これまでの研究活動の成果の一部を公表しております。「技術報告」6編は、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について、要領よくまとめてもらうことを目指した「報告」です。今回の報告では特に統一テーマを設定しませんでした。統一テーマとしてまとめると鮮度が落ちると考えられることがありますので、今回は設定しないことにしたわけです。技術論文は10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ます。なお、出来るだけ専門以外の方が分かるように心がけておりますが、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。

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、業界紙などへの解説論文等として公表しております。これらの他誌掲載論文63編、所内研究発表会を含めた口頭発表229編の概要を最後に掲載しておりますので、ご覧いただき、必要があれば所にお問い合わせ下さい。さらに、今回あらたに出願特許のリストも掲載することにしました。このリストの中で興味をお持ちの特許につきましてもお問い合わせいただければ幸いです。

年一回の発行であります。今後とも内容の充実に努めてまいりますので、ぜひ読者の皆様からのご意見・ご批判をいただければ幸いです。

2002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. ポリ乳酸繊維の染色試験と染色堅ろう度        | 高塚 正・田原 充・小河 宏                    | 9  |
| 2. タオル製品における後晒し加工と吸水性評価      | 宮崎克彦・宮崎逸代・赤坂長吉<br>坂井芳男            | 15 |
| 3. 生ゴミの堆肥化システム               | 宮内修平・井本泰造・岩崎和弥                    | 21 |
| 4. 摩擦・摩耗における評価方法とその評価事例      | 出水 敬・白川信彦                         | 29 |
| 5. 真空浸炭におけるリアルタイム制御技術の確立に向けて | 石神逸男・水越朋之・横山雄二郎<br>星野英光・三浦健一・浦谷文博 | 35 |
| 6. 励起粒子ビーム源の開発と薄膜作製への応用      | 岡本昭夫・野坂俊紀・吉竹正明<br>小川倉一            | 49 |

技術論文

- |  |                                  |     |
|--|----------------------------------|-----|
| 1. 有機色素固体吸収スペクトルの分子軌道計算予測                        | 汐崎久芳・中尾 聡・日置亜也子<br>櫻井芳昭・木本正樹     | 59  |
| 2. 球状黒鉛鑄鉄の耐食性改善合金元素の探索                           | 橘堂 忠・武村 守・佐藤幸弘                   | 63  |
| 3. 廃棄プラスチック用アルミナ研削材の溶射材への適用                      | 足立振一郎・藤田直也・花立有功                  | 69  |
| 4. ポリシロキサン電子線アナログレジストの開発                         | 佐藤和郎・福田宏輝・櫻井芳昭<br>四谷 任           | 75  |
| 5. 誘電ポロメータ型赤外線センサの開発                             | 村上修一・宮本哲雄・野村哲男<br>井上幸二・野田 実・奥山雅則 | 79  |
| 6. 窒化銅薄膜の熱的特性とその応用                               | 野坂俊紀・吉竹正明・岡本昭夫<br>小川倉一・中山喜萬      | 85  |
| 7. ガラス状炭素前駆体としてのパラフェニルフェノール/<br>テレフタルアルデヒド樹脂の炭素化 | 広畑 健                             | 91  |
| 8. 電波吸収体の試作と評価                                   | 田中健一郎・松本元一                       | 97  |
| 9. 海面処分場保護マットに用いる不織布の保護効果の評価                     | 松本 哲・赤井智幸・矢井田 修                  | 103 |
| 10. 炭素繊維強化エポキシ積層板の曲げ疲労                           | 森岡亮治郎・富田恵之・岩佐真行                  | 109 |

他誌掲載論文等概要

- |  |  |     |
|--|--|-----|
| 1. 大阪府立産業技術総合研究所「実用化・商品化をお薦め<br>する技術シーズ」-実用化指導制度の紹介-   | 磯田 徹                                     | 115 |
| 2. Forming of Thick Steel Plates with Diode Laser  | 阿部信行・東野律子・中川直樹<br>塚本雅裕・野口修一・三宅正司         | 115 |
| 3. Laser Forming of Thick Steel Plates by a 2kW<br>Diode Laser with a Kaleidoscope   | 阿部信行・中川直樹・塚本雅裕<br>中長啓治・三宅正司・野口修一         | 115 |
| 4. 高速マシニングセンタによる微細穴加工とそのポイント   | 藤原久一                                     | 116 |
| 5. 放電加工によるチタン合金の着色仕上げ(第2報)<br>-発色機構の解析-  | 南 久・増井清徳・塚原 秀和<br>萩野秀樹                   | 116 |
| 6. Comparison of magnetoconductance of the $\delta$ -doped<br>layer and bulk crystal of Si:Sb in the weak<br>localization regime | 藤元 章・小堀裕己・大山忠司<br>石田修一・佐藤和郎・日下忠興<br>寛 芳治 | 116 |
| 7. Synthesis of Polysilane-Acrylic Copolymers by<br>Photopolymerization and Their Application to                                 | 松浦幸仁・玉井聡行・松川公洋<br>井上 弘・浜本哲也・豊田 宏         | 117 |

Positive Resists for EB Lithograph	佐藤和郎	
8. Organic-Inorganic Hybrid Type Electron Beam Resist	玉井聡行・松浦幸仁・松川公洋 井上 弘・浜本哲也・豊田 宏 佐藤和郎	117
9. 圧子押し込み時の脆性材料の延性/ぜい性遷移	田中芳雄・村田一夫・水谷勝己 小笠原興人	118
10. 非軸対称非球面のラスター切削加工における形状誤差 -気圧変化にともなうレーザ測長誤差の影響-	山口勝己・村田一夫・北川清一郎 大割 寛・今村公亮・島田尚一 井川直哉	118
11. Photolysis and Antimicrobial Activity of Hinokitiol in Antimicrobial/Deodorant Processed Textile	中島晴信・宮野直子・沢辺善之 高塚 正	118
12. ジュート繊維への各種市販酵素の作用	上甲恭平・徳田澄美・菊本典子 菅井実夫・林 壽郎・荒井基夫	119
13. 中小事業者のための情報化推進の方策	竹田裕紀	119
14. 八尾市域の情報化の現状とIT導入に関する報告書	竹田裕紀・吉野正紀・越村惣次郎 松下 隆	120
15. 中小事業者のための情報化推進の方策	新田 仁	120
16. 片手が不自由な人に役立つペアーホールタオル	東 忠宏	120
17. 生ゴミ高速減容化システム	宮内修平・井本泰造・竹田昌弘	120
18. 高温シャトル窯の昇温速度に酸素富化空気が与える効果 (その2) -酸素富化空気燃焼による迅速焼成化-	入江年優・表原靖男・竹内信行 渡辺博則・清飛羅一真・小川悦郎 津河成和・中塚 勉	121
19. 高温シャトル炉における酸素富化空気の使用による 焼成時間の短縮と二酸化炭素排出量の削減	竹内信行・石田信伍・渡辺博則 入江年優・表原靖男・小川悦郎 清飛羅一真・津河成和・中塚 勉	121
20. Effect of Oxygen-Enriched Air on the Heating Rate of a High Temperature Shuttle Kiln	竹内信行・石田信伍・渡辺博則 入江年優・表原靖男・小川悦郎 清飛羅一真・津河成和・中塚 勉	122
21. Capillary electrophoretic determination of phosphate based on the formation of a Keggin-type $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ complex	中島陽一・後藤拓哉・北角 巖 姫野貞之	122
22. HCD方式反応性イオンプレーティング法により形成した チタン窒化物皮膜の格子面間隔および硬さに及ぼす残留 応力の影響	三浦健一・石神逸男	122
23. HCD方式反応性イオンプレーティング法により形成した チタン窒化物皮膜に発生する圧縮応力への影響因子	三浦健一・石神逸男	123
24. Microstructure and Mechanical Properties of TiAl/Ti <sub>2</sub> AlN Composites Prepared by Combustion Synthesis	垣辻 篤・宮本大樹・間瀬 博 津田 大・森井賢二	123
25. Microstructure and Mechanical Properties of L1 <sub>2</sub> - (Al,Cr) <sub>3</sub> Ti/Ti <sub>2</sub> AlC Composites Prepared by Combustion Synthesis	垣辻 篤・宮本大樹・間瀬 博 津田 大・森井賢二	124
26. 噴霧乾燥式流動層によるアルミナ粒子の造粒と コーティングへの応用	寺下敬次郎・藤田 航・佐藤宗武 久米秀樹・宮本大樹	124
27. Strengthening of Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub> Composite by the Aqueous Precipitation Method	久米秀樹・西川義人・稲村 偉 宮本大樹・S. D. De la Torre 加藤泰三・前田岳志	124
28. Interfaces in Alumina-Zirconia Ceramics for Ball-Bearing Applications	S. D. De la Torre・宮本 敬 久米秀樹・西川義人・稲村 偉	125

29. Electric Characteristics of Low Temperature Sintered ZnO-Arresters	垣辻 篤・宮本大樹・他 宮本 敬・宮本大樹・伊賀篤志	125
30. Effect of Al-addition on the V-I Characteristics of ZnO-Varistors Sintered at Low Temperature	宮本 敬・宮本大樹 伊賀篤志	125
31. Nanotweezers consisting of carbon nanotubes operating in an atomic force microscope	秋田成司・中山喜萬・溝岡正太郎 高野雄一・大川 隆・宮竹 裕 山中重宣・辻 正司・野坂俊紀 蔵本暢浩	126
32. ラマン分光法を活用する塗膜中顔料成分の非破壊分析		126
33. Sol-Gel Modification of pH Electrode Glass Membranes for Sensing Anions and Metal Ions	木村恵一・屋嶋摂子・高瀬寛徳 横山正明・櫻井芳昭	126
34. Liquid crystal effect on neutral-carrier-type ion sensing membranes	木村恵一・河井義和・屋嶋摂子 櫻井芳昭	127
35. Novel array-type gas sensor using the conducting polymers, and their performance for gas identification	櫻井芳昭・Ho-Sup Jung 島之内寿徳・猪口貴郎・森田誠一 久保井亮一・夏川一輝	127
36. 酵素を用いた切削加工油の腐敗制御技術	藤原信明・増井昭彦・古本昭子	127
37. タンパク質工学と酵素利用技術 -写真フィルムリサイクルに適した酵素へのアルカリプロテアーゼの改変-	藤原信明・増井昭彦	128
38. 機械工学年鑑(2000年)加工学・加工機器分野における電気・化学加工の動向	増井清徳	128
39. 金型用亜鉛合金の高速放電加工 -フレーム電極による3次元創成加工-	増井清徳・南 久・李 瑞竣	128
40. 第13回電気加工国際会議の報告	増井清徳	128
41. Quantitative Damage Monitoring of Fabric Composite Laminates Through an Enhanced Thermoelastic Technique	上野谷敏之・藤井 透	129
42. Application of the X-Ray Stress Measuring Technique to Curved Surface -Residual Stress on Spherical Surfaces-	小栗泰造・村田一夫・水谷勝己 上神謙次郎	129
43. 確率論を導入した製品の損傷境界曲線評価法	中嶋隆勝・斎藤勝彦・寺岸義春	130
44. 新しい製品衝撃強さ評価試験方法の提案	中嶋隆勝・斎藤勝彦・寺岸義春	130
45. 製品衝撃強さ試験における問題点の実験的確認	中嶋隆勝・斎藤勝彦・寺岸義春	130
46. 損傷境界曲線評価法の実験的検証	中嶋隆勝・斎藤勝彦・寺岸義春	131
47. 製品の耐衝撃試験規格に問題あり!	中嶋隆勝	131
48. 車両衝突緩衝装置(ショックプロテクター)の開発	中嶋隆勝	131
49. 流動層法による高ケイ素ステンレス鋼のほう化処理	上田順弘・曾根 匠・出水 敬 水越朋之・池永 明・川本 信 森河 務	132
50. めっき浴のクローズドシステム化技術 -めっき浴の再生と長寿命化-		132
51. High embankment of clay reinforced by GHD and its utilities	嘉門雅史・赤井智幸・松本 哲 諏訪靖二・福田光治・下之段朋恵 柳原純夫・楠部義夫・岩田 潔 松下正樹	133
52. 一体型複合遮水シート工法の開発	嘉門雅史・赤井智幸・松本 哲 柳原純夫・塩田憲司・岩田 潔	133
53. 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・石田正利・森口芳文	134
54. 我が国におけるジオシンセティックスの利用	赤井智幸	134

55. 最近のカーペットの問題点	木村裕和・稲次俊敬・小河 宏	134
56. 非クロム革の新しい特徴とその考察	中村 蔚	135
57. 革および試履き靴の臭い分析	佐藤恭司	135
58. 種々の革の燃焼ガスの組成分析	佐藤恭司	135
59. 革炭化物の消臭効果	佐藤恭司	136
60. 4-(2-Aminoethyl)-7H-benz [de] benzimidazo [2,1-a] isoquinoline-7-one as a Highly Sensitive Fluorescent Labeling Reagent for Carnitine	中谷健一・田中稔幸・白滝義明 汐崎久芳・船曳和政・柴田勝喜 松井正樹	136
61. Chromophoric System of Unsymmetrical Indamine Dyes Derived from (Diethylamino) thiazole Dimer	金 戴駿・船曳和政・柴田勝喜 村松広重・汐崎久芳・松居正樹	136
62. Synthesis and Properties of Unsymmetrical Indamine Dyes Derived from 2,2'Bis(dialkylamino) -4,5'-bithiazoles	金 戴駿・船曳和政・村松広重 汐崎久芳・松居正樹	137
63. 非クロム製靴の人体帯電性およびその甲革の帯電性	稲次俊敬・木村裕和	137

#### □頭発表概要

1. 先導的研究プロジェクト「スーパーアイメージセンサの 研究開発」プロジェクトの成果と今後の方向	○鈴木義彦	141
2. 大阪府立産業技術総合研究所におけるアクティビティ	○鈴木義彦	141
3. PZT薄膜を用いたフェイズドアレイ超音波マイクロセンサ	鈴木義彦・○他	141
4. 大阪府立産業技術総合研究所におけるナノ・マイクロ技術 への取り組み	○鈴木義彦	141
5. 混合促進型低NO <sub>x</sub> オイルバーナの開発	○磯田 徹・東 忠宏・表原靖男 入江年優	141
6. カレイドスコープを用いたフォーミング - 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5報) -	野口修一・○他	141
7. Forming Thick Steel Plates with a High Power Diode Laser	野口修一・○他	141
8. Diode Laser Forming of Thick Steel Plates	野口修一・○他	142
9. 厚板のレーザーフォーミングにおける入熱の効果 - 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6報) -	野口修一・○他	142
10. カレイドスコープによる矩形ビームを用いたフォーミング 高出力半導体レーザーによる厚鋼板のフォーミング (第3報)	野口修一・○他	142
11. 大判介護用タオル製品の出品	○住 好一	142
12. 高速切削加工技術と加工例/機械加工現場によるIT活用	○大山 博・藤原久一・他	142
13. 精密小型金型用高速スピンドルホルダーの開発	○大山 博・藤原久一	142
14. 精密小型金型用高速スピンドルホルダーの開発	○藤原久一・大山 博	142
15. 切削加工・特殊加工技術講座 -高速切削加工技術と CAD/CAM/微細工具による穴あけ加工-	○藤原久一・大山 博・他	142
16. スパイラル穴の高速放電加工	○南 久・増井清徳・李 瑞竣	143
17. 放電加工によるチタン材への着色描画	○南 久・増井清徳	143
18. チタンおよび亜鉛合金の放電加工	○南 久・増井清徳・李 瑞竣	143
19. 放電加工によるチタン材への着色描画	○南 久・増井清徳	143
20. 位相格子を用いたガウス分布レーザービームの強度均一化	○萩野秀樹・野口修一・村田一夫 山口勝己・足立和俊・本田索郎・他	143
21. 曲面上ホログラムを用いた炭酸ガスレーザービーム シェイピング2設計と評価	○萩野秀樹・山口勝己・他	143



22. レーザ表面改質のためのビームシェイピング ー曲面上ホログラムの検討ー	○萩野秀樹・山口勝己・他	143
23. 電子ビーム描画作製による紫色波長用回折光学素子の 光学特性	佐藤和郎・○他	144
24. ポリシロキサンネガ型レジストを用いた光学素子の作製	○佐藤和郎・福田宏輝・櫻井芳昭 他	144
25. Planar Grating Lens for Compact Spectral Imaging System	佐藤和郎・○他	144
26. RPメッシュ電極による高速放電加工	○李 瑞竣・増井清徳・南 久	144
27. メッシュ電極による直彫り放電加工	○李 瑞竣・南 久・増井清徳 塚原秀和・萩野秀樹	144
28. ダイヤモンド砥石による研削過程のシミュレーション	足立和俊・○他	144
29. ダイヤモンド砥石を用いた工作物の研削過程の シミュレーション	足立和俊・○他	144
30. 非軸対称非球面のラスタ切削加工に関する研究 ー仕上げ面粗さ限界についてのー考察ー	○本田素郎・山口勝己・足立和俊 村田一夫・他	145
31. 冷間鍛造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	145
32. 鉄-炭素-バナジウム系鑄鉄の晶出炭化物の球状化に ついて	○橋堂 忠・武村 守・松室光昭	145
33. 高バナジウム鑄鉄の晶出炭化物の球状化处理	○橋堂 忠・武村 守・松室光昭	145
34. 高バナジウム鑄鉄の晶出炭化物の球状化处理	○橋堂 忠・武村 守・松室光昭	145
35. 高バナジウム球状炭化物鑄鉄の機械的性質と耐摩耗性 について	○橋堂 忠・武村 守・松室光昭	145
36. 高バナジウム鑄鉄の晶出炭化物の球状化处理	○橋堂 忠・武村 守・松室光昭	145
37. 高バナジウム鑄鉄の晶出炭化物の球状化处理	○橋堂 忠	145
38. 球状バナジウム炭化物耐摩耗鑄鉄	○橋堂 忠・他	146
39. 高バナジウム鑄鉄の晶出炭化物の球状化处理	○橋堂 忠・他	146
40. 銅アーク溶射皮膜の加熱と加工による組織変化	○武村 守・藤田直也・足立振一郎 他	146
41. 産技総研・鑄造材料グループでの最近の研究紹介	○武村 守・橋堂 忠	146
42. 有機酸環境下で優れた耐食性を有する鉄系材料	○武村 守・橋堂 忠・佐藤幸弘	146
43. セミソリッド加工による亜共晶Al-Si合金の初晶の微細化	○松室光昭・橋堂 忠・西村 章	146
44. セミソリッド加工による亜共晶Al-Si合金の初晶の微細化	○松室光昭・橋堂 忠	147
45. ー品質管理, 製品開発に活用できるー 「プラスチックの 破損トラブル原因究明マニュアル」	○水谷 潔	147
46. ポリカーボネート樹脂成形時の分子量低下 ーリターンと乾燥の影響ー	○水谷 潔・吉川忠作・奥村俊彦	147
47. 射出成形用金型材料の樹脂流動性への影響に関する研究	○奥村俊彦・吉川忠作	147
48. 汗取り用下着	○宮崎克彦・宮崎逸代	147
49. 汗取り下着	○宮崎克彦・宮崎逸代・東 忠宏	147
50. 紙おむつの消臭機能と生理反応の関係	○石倉信作・山本貴則	148
51. ひとの印象をメインとした音環境評価 ー駅におけるケース・スタディーー	○片桐真子・根津 修・君田隆男 東 忠宏	148
52. パルスコロナ処理を用いた羊毛の防縮加工	○田原 充	148
53. パルスコロナ/酵素処理による繊維の高機能化 ー羊毛の防縮加工を中心としてー	田原 充・○他	148
54. パルスコロナの繊維への利用	○田原 充	148
55. 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	148
56. メリノ羊毛繊維の $\alpha$ 結晶融解挙動	菅井実夫・○他	149

57. ネットによるはかりの遠隔故障診断システム	○袖岡孝好・中西 隆	149
58. Postgres SQLを用いた多言語文字・音声データベースの構築とアプリケーションの開発	石島 悌・○他	149
59. 測定装置の計測と自動化	○石島 悌	149
60. アルミニウムドロス中の金属アルミニウムの簡易分析における精度の向上	○石島 悌	149
61. 木炭を利用した電波吸収体の設計	○松本元一・田中健一郎・藤島征雄	149
62. 広帯域電波吸収体の試作評価	○田中健一郎・松本元一・藤島征雄	149
63. 電磁波障害に対する対策	○藤島征雄	149
64. ペアーホールタオル	○東 忠宏・赤坂長吉・根津 修 亀田良兼・他	150
65. タオル製品開発事例 ―ペアーホールタオル・大判タオル、汗取り下着―	○東 忠宏・赤坂長吉・根津 修 亀田良兼・住 好一・宮崎克彦	150
66. ペアーホールタオルの開発とその有用性について	○東 忠宏・赤坂長吉・根津 修 亀田良兼・他	150
67. ペアーホールタオル	○東 忠宏・赤坂長吉・亀田良兼 根津 修	150
68. 移動移乗用具のメカニズム開発	○谷口正志	
69. 画像処理による意匠の特徴の数値化と印象解析への取り組み	○中谷幸太郎・森脇耕介	150
70. 画像処理によるデザイン解析	○中谷幸太郎・森脇耕介	150
71. デザインの好みをコンピュータで分析する ―織物デザインの画像処理による解析事例―	○中谷幸太郎・森脇耕介	150
72. 画像特徴量を用いたデザインの好みの分析手法の検討	○中谷幸太郎・森脇耕介・他	151
73. 酸素富化燃焼による省エネルギー効果	○入江年優・谷口正志・表原靖男 磯田 徹	151
74. 電炉ダストとAlドロスの断熱性スリーブにおけるテルミット反応	○森 正博・井本泰造・山内尚彦 星野英光・他	151
75. キュボラダストおよび電気炉ダストとAlドロスとの自己燃焼	○森 正博・井本泰造・山内尚彦 宮内修平	151
76. ホルマリン廃液分解装置	○岩崎和弥・宮内修平・井本泰造 山崎 清・呼子嘉博・小河 宏 佐藤幸弘	151
77. 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 山崎 清・呼子嘉博・小河 宏 佐藤幸弘	151
78. 医療系ホルマリン廃液処理装置	○岩崎和弥・宮内修平・井本泰造 山崎 清・呼子嘉博・小河 宏 佐藤幸弘	151
79. 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 山崎 清・呼子嘉博・小河 宏 佐藤幸弘	151
80. ヘテロポリオキソモリブデートを利用したNi(II)のキャピラリー電気泳動分析	○中島陽一・山崎 清・佐藤恭司	152
81. 錯形成に基づくキャピラリー電気泳動分析	○中島陽一・佐藤恭司・山崎 清	152
82. 超音波による亜硝酸イオンおよび硝酸イオンの生成 ―高温高圧の超音波場が化学作用に及ぼす影響―	○興津健二・岩崎和弥・呼子嘉博 他	152
83. プロパンを用いた( $\alpha + \gamma$ ) 2相域での真空浸炭	○石神逸男・水越朋之・横山雄二郎 星野英光・浦谷文博	152

84. 高温動作用ダイヤフラム一体型圧力センサの開発	○吉竹正明・鈴木義彦・野坂俊紀 他	152
85. 密着力における溶射材と基材の関係に関する一考察	○藤田直也・足立振一郎・藤井俊之	152
86. 大気中溶射で作製した銅皮膜の組織	藤田直也・○他	152
87. アーク溶射した銅皮膜の構造と熱処理による変化	藤田直也・○他	153
88. 硬質化合物皮膜への微細孔形成技術の開発	○三浦健一・石神逸男・星野英光 榮川元雄	153
89. 高潤滑性付与のための硬質化合物皮膜への微細孔形成技術の開発	○三浦健一	153
90. PVD皮膜への微細孔の形成とそれを利用した潤滑性の向上	○三浦健一・出水 敬・石神逸男	153
91. 潤滑性向上を目的としたPVD皮膜への微細孔形成技術の開発	○三浦健一	153
92. チタンのアーク溶射における酸化と窒化反応に関する検討	○足立振一郎	153
93. 燃焼合成法により作製したL1 <sub>2</sub> 型(Al, Cr) <sub>3</sub> Ti/Ti <sub>2</sub> AlC複合材料の組織と機械的性質	○垣辻 篤・宮本大樹・他	153
94. 反応アーク溶解法によるTiAl(Cr)/Ti <sub>2</sub> AlC複合材料の作製	○垣辻 篤・宮本大樹・他	154
95. Effect of Al-Addition on the V-I Characteristics of ZnO-Varistors Sintered at Low Temperature.	○宮本 敬・宮本大樹・他	154
96. 酸化亜鉛のナノ粉末を用いた焼結とアルミナの添加効果	○宮本 敬・宮本大樹・他	154
97. 900℃で焼成されたZnバリスタのV-I特性に及ぼすAl添加の効果	○宮本 敬・他	154
98. ZnOバリスタのナノ粉末を用いた低温焼結とその電気的特性	宮本 敬・○他	154
99. ゼオライトハニカムによる有害・悪臭物質の吸着除去	○稲村 偉・西川義人・宮本 敬 宮本大樹	155
100. コーティング顆粒を用いた高信頼性セラミックスの作製と評価	久米秀樹・西川義人・○他	155
101. Evaluation of ZrO <sub>2</sub> -dispersed Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Ceramics Prepared by Coprecipitation Technique	○西川義人・久米秀樹・稲村 偉 宮本大樹・他	155
102. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub> 複合粉末の放電プラズマ焼結	西川義人・久米秀樹・宮本大樹 ○他	155
103. マイクロデバイス作製技術	○大川裕蔵	155
104. 電氣的ビーム走査を目的としたマイクロアレイ型超音波センサの開発	田中恒久・井上幸二・○他	155
105. 超音波アレイセンサ用加算機能付きBBDの開発	○田中恒久・莫 要武・井上幸二 土谷 明・鈴木義彦・他	156
106. 誘電ポロメータ型赤外線イメージセンサにおける画像信号処理システムの開発	○村上修一・宮本哲雄・井上幸二 他	156
107. Fabrication of Sonic Sensors Using PZT Thin Film on Si Diaphragm and Cantilever	○村上修一・井上幸二・鈴木義彦 他	156
108. Ferroelectric Ba(TiSn)O <sub>3</sub> Thin Films by Metal-Organic Decomposition	村上修一・井上幸二・鈴木義彦 ○他	156
109. A Dielectric Bolometer Mode of Infrared Sensor Using Ba(TiSn)O <sub>3</sub> Thin Film with a High Temperature Coefficient of Dielectric Constant	村上修一・井上幸二・○他	156
110. Charge carrier transport properties of poly(99-dioctylfluorene) thin films	村上修一・○他	156

111. Design of Array Type Gas Sensing system with Low-Voltage Low-Power Emphasis	○莫 要武・大川裕蔵・櫻井芳昭 井上幸二・夏川一輝	157
112. マイクロ超音波センサレイ用BBDを用いた集積信号処理システムの研究	○莫 要武・田中恒久・土谷 明 井上幸二・鈴木義彦・他	157
113. BST強誘電体薄膜を用いた誘電ポロメータ型赤外線イメージセンサにおける信号処理方法の検討	○宮本哲雄・村上修一・井上幸二 他	157
114. 炭素材料のガスセンサへの応用	○野坂俊紀・岡本昭夫・櫻井芳昭	157
115. RFバイアスマグネトロンスパッタ法によるエピタキシャル窒化銅薄膜の作製	○野坂俊紀・吉竹正明・岡本昭夫	157
116. AFMで操作するカーボンナノチューブピンセット	○野坂俊紀・他	157
117. 機能性薄膜材料の開発とその応用	○野坂俊紀・日下忠興・寛 芳治 吉竹正明・岡本昭夫・井上幸二 他	157
118. 励起粒子を利用した薄膜作製	○岡本昭夫	158
119. PLD法によるサファイヤc面基板上のNiO薄膜の室温成長	○寛 芳治	158
120. Room-Temperature Epitaxial Growth of NiO(III) Thin Films by Pulsed Laser Deposition	○寛 芳治・中尾 聡・佐藤和郎 日下忠興	158
121. 室温エピタキシャル成長したNiO(111)薄膜の特性	○寛 芳治・中尾 聡・佐藤和郎 日下忠興	158
122. RFマグネトロンスパッタ法によるZr-Al-N薄膜の作製と評価	○松永 崇・吉竹正明・野坂俊紀 岡本昭夫	158
123. ポリマーアロイおよび有機無機ハイブリッドにおける構造制御のキーポイント	○木本正樹	158
124. カルボキシル基含有アクリルシリコーン/シリカ微粒子の複合化と表面特性	木本正樹・○他	159
125. 突合わせ接着継手の繰り返し荷重下における損傷挙動	木本正樹・○他	159
126. ゴム変成エポキシ系接着剤のJ-R曲線	木本正樹・○他	159
127. 有機無機複合ナノ微粒子の機能化	○木本正樹・日置亜也子	159
128. Responsive behavior of array type micro-heater gas sensor using polythiophene and poly(3-n-dodecylthiophene)exposed to odor gases	櫻井芳昭・夏川一輝・○他	159
129. 機能性有機感応膜を用いたガス成分の高次判別	櫻井芳昭・夏川一輝・○他	160
130. 匂い判別用マイクロアレイセンサ	○櫻井芳昭	160
131. 積層型カラム構造を取る2,7-dinitro-9-fluorenone単結晶の光伝導特性	○中尾 聡・櫻井芳昭・野坂俊紀 木本正樹・他	160
132. 有極性結晶構造を取る2,7-dinitro-9-fluorenone単結晶の光学特性評価	○中尾 聡・櫻井芳昭・汐崎久芳 木本正樹・他	160
133. ナイロンモデル化合物におけるBrill転移：結晶変態と結晶相転移挙動との関わり	○吉岡弥生・他	160
134. 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(2)	○吉岡弥生・他	160
135. 脂肪族ナイロンモデルのBrill転移—モデル化合物の結晶相転移現象解析に基づく考察—	○吉岡弥生・他	161
136. バイオテクノロジー活用による印刷製版フィルムからポリエステルと銀の連続分別回収システムの開発研究	○藤原信明・増井昭彦・水谷 潔 吉川忠作・奥村俊彦・大西 均 他	161
137. 大豆粕(オカラ), 酒粕など植物性食品廃棄物の染料吸着剤への有効利用	○藤原信明・呼子嘉博・増井昭彦	161
138. 大豆粕(オカラ), 酒粕の染料吸着剤としての有効利用	○藤原信明・呼子嘉博	161

139. 金型制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	161
140. 金型用亜鉛合金の高速放電加工 －フレーム電極による金型キャビティ・コア同時加工－	○増井清徳・南 久・李 瑞竣	161
141. フレーム電極による3次元創成放電加工	○増井清徳・南 久	162
142. フレーム電極による3次元創成放電加工	○増井清徳・南 久	162
143. 超音波による内部検査と材料評価	○上野谷敏之	162
144. 熱弾性/AEハイブリッド解析による複合材料損傷の 定量評価	○上野谷敏之・他	162
145. Thermoelastic Analysis of Damage in Composite Materials	○上野谷敏之・他	162
146. AEおよび熱弾性解析による複合材料損傷評価の試み	○上野谷敏之	162
147. 複合材料積層板の損傷と熱弾性解析 －損傷の局所性と熱伝導度異方性の影響－	○上野谷敏之	162
148. 熱弾性/ひずみ分布計測によるGFRPの微小損傷評価	○上野谷敏之・他	163
149. 単結晶ダイヤモンド線引きダイスによるAl材の伸線特性	小栗泰造・村田一夫・○他	163
150. 円柱表面のX線応力測定 －単一入射法による円周方向応力の推定－	○小栗泰造・村田一夫・他	163
151. 円柱状表面のX線残留応力測定 －照射面積変化法による円周方向応力の推定	○小栗泰造・村田一夫・他	163
152. 確率DBC評価法の開発 －市場クレームの非再現性の導出－	○中嶋隆勝・寺岸義春・他	163
153. Development of Probability Based DBC Evaluation Method –Derivation of Non-reappearance of the Defects on the Market–	○中嶋隆勝・寺岸義春・他	164
154. Ni-Al系金属間化合物厚膜の形成及びその高温特性	上田順弘・○他	164
155. チタンにおける放電改質層の生成状況と摩擦・摩耗特性	○塚原秀和・南 久・出水 敬 増井清徳・曾根 匠	164
156. 燃焼合成法によるNi-Al系金属間化合物コーティング	○岡本 明・上田順弘・出水 敬 曾根 匠・他	164
157. 燃焼合成と熱拡散処理による鉄鋼材料へのNi-Al系金属間 化合物コーティング	○岡本 明・上田順弘・出水 敬 曾根 匠・他	164
158. 六価クロムを用いない工業用めっき技術開発	○横井昌幸・森河 務・佐藤幸弘 左藤真市・中出卓男	164
159. High embankment of clay reinforced by GHD and its utilities	○赤井智幸・松本 哲・他	164
160. 海面処分場保護マットに用いる不織布の貫入抵抗と 保護機能	○赤井智幸・松本 哲・他	165
161. 無機塩水和物による合成樹脂の帯電防止	○木村裕和・小河 宏・他	165
162. 一体型複合遮水シート工法の開発	○松本 哲・赤井智幸・他	165
163. 海洋処分場不織布保護マットの保護効果の評価	○松本 哲・赤井智幸・他	165
164. フィチン酸金属錯体を担持した靴炭化物及び革粉による VOC吸着	○佐藤恭司・稲次俊敬・喜多幸司 他	165
165. 天然皮革と合成皮革の見分け方	○奥村 章	165
166. 非クロム革製靴の人体帯電性 (3) 静電気帯電防止安全靴 の静電気特性の評価方法に関する検討	○稲次俊敬・中村 蔚・木村裕和	165
167. 化学発光法による水性ポリウレタン膜の光劣化の分析	○喜多幸司・他	166
168. 市販衣料用皮革の耐洗濯性に関する研究	喜多幸司・佐藤恭司・○他	166

平成13年度産技研究発表会

169. PZT薄膜の作製とその薄膜超音波センサへの応用	○鈴木義彦・田中恒久・他	167
170. 混合促進型低NO <sub>x</sub> オイルバーナの開発	○磯田 徹・東 忠宏・表原靖男 入江年優	167
171. 介護用タオル製品の開発	○住 好一・赤坂長吉・宮崎克彦	167
172. 微小径ドリル加工における被削材材の結晶粒が加工特性に及ぼす影響について	○藤原久一・大山 博・他	167
173. 金型用亜鉛合金の高速放電加工	○南 久・増井清徳	167
174. レーザクラディングによる鉄鋼材料の表面改質	○萩野秀樹・野口修一	167
175. 強磁場発生装置を用いたInSbの磁気抵抗測定	○佐藤和郎・笥 芳治・日下忠興	167
176. 軸はずし放物面鏡の超精密切削加工	○山口勝己・萩野秀樹・野口修一 村田一夫・足立和俊・本田索郎 他	168
177. 金属粉末ラピッドプロトタイピング成形品の応用技術に関する研究	○木下俊行・宮田良雄・白川信彦 松室光昭・西村 章・鬼橋保祐	168
178. 半凝固攪拌法による微細スラリーの作製とダイカスト成形	○松室光昭・橋堂 忠	168
179. ポリエチレン製品の劣化とその評価	○水谷 潔	168
180. 縫製支援ソフトのモデル開発	○澤田高弘・増田敏男・馬淵伸明	168
181. 汗取り用下着の開発	○宮崎克彦・赤坂長吉・住 好一 宮崎逸代・亀田良兼・根津 修 東 忠宏	168
182. 人の印象をメインとした音環境の評価手法 一駅におけるケーススタディー	○片桐真子・根津 修・君田隆男 東 忠宏	169
183. パルスコロナ処理を用いた羊毛の防縮加工	○田原 充・亀田良兼	169
184. ゲル状プラスチックの抗菌加工とその評価	○高塚 正・菅井実夫	169
185. 天然繊維の環境適合型加工法の検討	○菅井実夫・高塚 正・他	169
186. 測定装置の制御と計測の自動化	○石島 悌	169
187. 木炭を利用した電波吸収体の設計	○松本元一・田中健一郎・藤島征雄	169
188. 広帯域電波吸収体の試作評価	○田中健一郎・松本元一・藤島征雄	169
189. タオルの市場調査結果と孔あきロングタオルの開発	○東 忠宏・赤坂長吉・根津 修 亀田良兼	170
190. 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	170
191. テルミット反応処理による電炉ダストからの亜鉛回収	○井本泰造・宮内修平・掛須雅子 横井昌幸・山崎 清・森 正博 山内尚彦・豊田佳与・星野英光	170
192. 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 山崎 清・呼子嘉博・小河 宏 佐藤幸弘	170
193. 真空浸炭における最適処理条件の予測方法	○石神逸男・横山雄二郎 水越朋之・星野英光・辻 栄治 三浦健一	170
194. CO-H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub> 系雰囲気における浸炭速度と温度の 関係 (第2報)	○横山雄二郎・石神逸男 浦谷文博	170
195. 構造物機材用保護皮膜およびその形成方法	○藤田直也・花立有功・辻 栄治 足立振一郎・水越朋之・藤井俊之 他	171
196. 粉末冶金における無加圧成型法	○藤井俊之・藤田直也 足立振一郎	171

197. 微細孔を有する硬質化合物皮膜の形成	○三浦健一・石神逸男・星野英光 榮川元雄	171
198. 環境遮断性向上のためのTiN皮膜の構造多層化と その諸特性	○三浦健一・石神逸男・星野英光	171
199. Tiのアーク溶射における酸化と窒化反応に関する検討	○足立振一郎・藤田直也・藤井俊之	171
200. クロム窒化物皮膜のトライボロジー特性に及ぼす 被覆条件の影響	○榮川元雄・三浦健一・石神逸男	171
201. パルスCVI法によるダイヤモンド砥粒へのTiCコーティング	○垣辻 篤・宮本大樹・他	171
202. 900℃で焼成されたZnOバ리스タのV-I特性におよぼす Al添加の効果	○宮本 敬・宮本大樹・他	171
203. ゼオライトハニカムによる有害物質除去	○稲村 偉・宮本 敬・西川義人 宮本大樹	172
204. セラミックベアリング用ジルコニア分散高強度アルミナの 研究開発	○西川義人・久米秀樹・稲村 偉 宮本大樹・他	172
205. RIP法による各種粉末の成形とその評価	○津守不二夫・垣辻 篤・久米秀樹 宮本大樹	172
206. シリコンプロセス技術とマイクロデバイス開発	○井上幸二	172
207. 匂い・ガス判別センサの開発	○大川裕蔵・夏川一輝	172
208. ガスセンサのための計測・制御システムの開発	○大川裕蔵・櫻井芳昭・日置亜也子 莫 要武・夏川一輝	172
209. 超音波イメージセンサの開発	○田中恒久・鈴木義彦・他	172
210. 超音波マイクロセンサアレイ用BBDの開発	○田中恒久・土谷 明・井上幸二 鈴木義彦・他	173
211. 赤外線イメージセンサの開発	○村上修一・井上幸二	173
212. デジタルで読出しができるガスセンサアレイ	○莫 要武・大川裕蔵・夏川一輝	173
213. フラワ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 他	173
214. 撥水性付与を目的としたフッ素系樹脂の真空蒸着	○岡本昭夫・野坂俊紀・吉竹正明	173
215. PLD法により室温成長させたNiO薄膜の特性	○笥 芳治・中尾 聡・佐藤和郎 日下忠興	173
216. 有機無機複合ナノ微粒子の機能化	○木本正樹	173
217. 導電性ポリマーを用いたアルデヒドセンサの応答特性	○山元和彦・岩崎和弥・他	174
218. 生分解性プラスチックのフィールドテスト	○吉岡弥生・他	174
219. 溶菌酵素を用いた新しい殺菌システム	○古本昭子・増井昭彦・藤原信明	174
220. 複合材料積層板の損傷進展 —AE/熱弾性ハイブリッド解析—	○上野谷敏之	174
221. 段ボールの緩衝特性について	○高田利夫・寺岸義春・岡市 敏	174
222. 製品の衝撃試験における逆転現象および速度変化依存性	○中嶋隆勝・寺岸義春・他	174
223. 燃焼合成法によるNi-Al系金属間化合物コーティング	○岡本 明	175
224. 環境にやさしい代替めっき技術 —クロム代替めっき技術の開発と実用化—	○森河 務・中出卓男・左藤眞市 佐藤幸弘・横井昌幸	175
225. 地盤環境保全へのジオシンセティック活用技術の開発	○赤井智幸	175
226. 人体帯電性の測定と評価方法に関する検討	○木村裕和・小河 宏・稲次俊敬	175
227. 革屑から回収したタンパク加水分解物のホルムアルデヒド 吸着性	○倉田彰夫	175
228. 機能性色素の分子設計	○汐崎久芳・木本正樹・櫻井芳昭 日置亜也子・蔵本暢浩・中尾 聡 浅尾勝哉・笥 芳治	175

229. アルカリ金属イオンとヘリックス錯体を形成する  
非環状多座配位子の開発

○喜多幸司

176

工業所有権

- |                                      |     |
|--------------------------------------|-----|
| 1. 酸化ジルコニウム-酸化アルミニウム系高韌性焼結体材料        | 179 |
| 2. キャパシタ及びそれを用いた流体センサ                | 179 |
| 3. 人工芝の耐久性試験機およびその試験方法               | 179 |
| 4. 粉体状消臭材、顆粒状消臭材及びそれらの製造方法           | 179 |
| 5. 酸化ジルコニウム系高強度・高韌性焼結体材料及び<br>その製造方法 | 179 |
| 6. タングステン合金の電気めっき方法                  | 179 |
| 7. 光学的造形法                            | 179 |
| 8. 熔融亜鉛-アルミニウム合金めっき被覆物               | 179 |

(○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】

#### ポリ乳酸繊維の染色試験と染色堅ろう度

高塚 正 田原 充 小河 宏

生分解性合成繊維の中でもポリ乳酸繊維(以下, PLA)は, 強力, 風合い, 光沢などの物性が特に優れているが, 染色性においては, ユーザにとって未知の繊維である。そこで, 各社のPLA用分散染料18種類を用いてPLA不織布・織物に試染し, 染色性, 染色堅ろう度の評価を行った。その結果, 以下の事項が明らかになった。(1)温度90~100℃でも実用染色が可能であるが, 110℃で30分間の染色がカラーイーロード及び物性低下のバランス上最適である。(2)単品染料では染料濃度と染色濃度が正比例する。(3)一般衣料用として必須項目の染色堅ろう度は一応満足出来るが, ドライクリーニングおよび温度70℃以上での洗浄処理では脱色が激しく, 変退色, 汚染とも不合格である。(4)三原色染料であるイエロー, レッド, ブルーを濃色に使用するときには, 耐光, 洗濯は良いが, 摩擦についてはあまり良くない。摩擦を良くするためには, 染色後の洗浄が必要である。

#### タオル製品における後晒し加工と吸水性評価

宮崎克彦 宮崎逸代 赤坂長吉  
坂井芳男

タオル製品において, 消費者ニーズを満足させる吸水特性を得るには, 後晒し加工及び織物設計技術との関連性を明確にする必要がある。また, 綿繊維は, 繊維表面から綿口ウ, ペクチン質などを除去することにより吸水性が良くなる反面, 繊維がかたくなるため, タオル製品の「やわらかさ」も合わせて検討する必要がある。本稿では, タオル製品の吸水速度, 吸水量と後晒し加工条件及び厚さ(目付)との関係から吸水性発現要因を明確にし, タオル製品の「やわらかさ」については, KES風合い試験により, 数値指標として評価する方法について報告する。

#### 生ゴミの堆肥化システム

宮内修平 井本泰造 岩崎和弥

生ゴミ等の堆肥化処理は, 大幅な減量化および堆肥としての有効利用がはかれることから, 再資源化技術の手段として注目されている。そこで, 生ゴミの堆肥化における基礎実験(バケツ実験), 小型発酵槽による連続実験, さらに, これらの結果をもとに, 大阪府中央卸売市場から発生する野菜屑, 魚粗等の生ゴミを対象に生ゴミ高速減容化実証プラントによる実証試験を行った。その結果, 基礎実験において生ゴミの発酵堆肥化には発酵菌の量の多少にかかわらず, 発酵条件を整えば数時間で円滑な発酵を開始する。堆肥化発酵は水分に大きく依存し, 30~60%の範囲で堆肥化は可能であったが, 50%前後が最も順調に進むことがわかった。小型発酵槽による連続実験では, 堆肥の返送を行うことが水分の高

い有機物の堆肥化について効果的であり、しかも、この方法は大量処理に向いていることがわかった。実証プラントにおいても、返送堆肥を採用した本システムは順調に運転でき、有機物減量率が95%以上と大幅な減量化ができた。本プラントは現在も順調に稼働している。

### 摩擦・摩耗における評価方法とその評価事例

出水 敬 白川信彦

摩擦係数や摩耗率は、密度や比熱のような物理定数の一つであると誤解されていることが多い。本報では、まず「摩擦・摩耗は固体と固体を摩擦することによって初めて生じるものであって材料の固有値ではない」ことを説明し、摩擦・摩耗に対する認識を新たにした。次に、パートタイムトライボロジスト(初めてトライボロジーに関わる人、摩擦・摩耗のデータを取りあえず得たい人)が摩擦・摩耗試験を行う上での留意点について、拠り所となる文献、試験方法(手順)、試験装置を順に述べた。最後に、実際の使用条件に合わせるために、より複雑な摩擦条件で行った産技研での評価事例(雰囲気を制御した環境での試験、腐食液中での試験、塑性加工をシミュレートした試験)について紹介した。

### 真空浸炭におけるリアルタイム制御技術の確立に向けて

石神逸男 水越朋之 横山雄二郎  
星野英光 三浦健一 浦谷文博

従来のガス浸炭法における制御は主として平衡論に基づいているのに対して、真空浸炭法では、そのプロセス上、速度論のみに頼らざるを得ない。したがって、要求された品質を得るには鋼内部の炭素濃度分布を具視化し、それを監視しながらリアルタイムに制御する技術の確立する必要がある。本稿では、まず浸炭反応の機構を明らかにし、浸炭モデルを構築するとともに、数値解析と実験結果の比較によりモデルの妥当性を立証した。次に、数値解析結果の整理検討から、品質にかかわる特性値とプロセスパラメータとの間にある規則性が存在することを見出し、その成立を実験的に確認したうえで、その規則性を応用して最適処理条件を推定しうる方法を提示した。また本モデルが新しい熱処理線図を考案する際の有力な支援ともなりうることを示すとともに、今後の課題と展望について述べた。

### 励起粒子ビームの発生源と薄膜作製への応用

岡本昭夫 野坂俊紀 吉竹正明  
小川倉一

真空を利用した薄膜作製技術において、プラスチック材料等の耐熱温度の低い材料への高機能薄膜作製技術の開発が期待されている。この場合、基板温度を高くすることができないため、熱エネルギーの代替として、励起粒子(イオン、電子、ラジカル等)やプラズマの利用が重要な技術として用いられている。今回、室温程度の低温での薄膜作製にアシスト用として用いるために開発した励起粒子ビーム源について、基本特性及び薄膜作製時における照射効果について検討を行った。その結果、この励起粒子ビーム源は、低エネルギーで大電流密度が得られること及びビーム中に多くの励起粒子が含まれることが明らかに

なり、薄膜作製用アシスト励起ビーム源としての利用が期待できることが分かった。薄膜作製へのひとつの応用として、金属ターゲットを出発材料としたイオンビームスパッタ法と組み合わせることにより、良好な特性を持つ金属酸化物や金属窒化物薄膜を室温基板上に作製できることが分かり、酸素、窒素励起ビームの照射効果が明らかになった。

## 【 技 術 論 文 】

### 有機色素固体スペクトルの分子軌道計算予測

汐崎久芳 中尾 聡 日置亜也子  
櫻井芳昭 木本正樹

有機ELや有機非線形光学材料等の有機フォトンクス材料では、分子1個としての性質も重要であるが、それにもまして、固体状態における特性が重要となってくる。本報告では、溶液状態と固体状態で、その吸収スペクトルが大きく変化する色素について、吸収スペクトル変化を分子軌道計算を用いて解析した。これらの色素は、その結晶構造解析から、強い分子間相互作用の存在が確認されている。これまで知られている半経験的分子軌道計算プログラムでは、この大きな吸収スペクトル変化を説明できなかつた。従来の半経験的分子軌道計算プログラムでは、分子間相互作用が正確に評価できていないために、この吸収スペクトル変化を説明できないものと推測した。そこで、分子間相互作用を強調することを目的として、半経験的分子軌道計算プログラム的一种であるCNDO/S法の共鳴積分式を修正した。このプログラムを用いると、上記のスペクトル変化がうまく説明できた。

### 球状黒鉛鑄鉄の耐食性改善合金元素の探索

橘堂 忠 武村 守 佐藤幸弘

近年新規に開発された宅地造成地では、水道管のように土中に埋設される鉄系材料の腐食が問題となっているところが多い。特に海成土壌のように、土壌の抵抗値が低くかつ弱酸性を呈する地域では、水道管締結に使用されている球状黒鉛鑄鉄製のボルト、ナットの腐食が著しい。このような点から球状黒鉛鑄鉄に微量の合金元素を添加することにより土中での耐食性を改善することを目標に、多くの合金元素を添加した試料を溶製し、土中をシミュレートした有機酸水溶液中で耐食性を評価した。その結果、2～3種類の元素が耐食性を向上させることが判明したので報告する。

### 廃棄プラスト用アルミナ研削材の溶射への適用

足立振一郎 藤田直也 花立有功

プラスト作業は塗装や溶射工程の前処理として、被加工物表面の清浄化や粗面化のために行われている。プラスト作業で使用される研削材は再利用が難しく、廃棄処分されているのが現状である。そこで、アルミナの廃棄研削材を溶射材料としてリサイクルすることに関して検討した。市販の溶射用アルミナ粉末(平均粒径 $35\mu\text{m}$ )と廃棄アルミナ研削材(平均粒径 $80\mu\text{m}$ )を(株)エアロプラズマ社製のAPS7050のプラズマ溶射装置により軟鋼に溶射

した。得られた皮膜の硬さをマイクロビッカース硬さ計で、耐摩耗性を大越式迅速摩耗試験機で溶射用粉末と廃棄研削材による皮膜を比較したところ、顕著な差異は認められなかった。耐食性に関して塩水浸せき試験を行ったところ、研削材による皮膜の方が劣る結果が得られた。これらのことから、廃棄研削材を溶射用アルミナ材料として耐摩耗などを目的とする箇所への適用が可能であるとの結論が得られた。また、廃棄研削材に金属などを添加して溶射することで、大理石の様な模様を有する意匠性の高い皮膜を開発した。この皮膜は装飾や意匠用途に適用することが可能である。

## ポリシロキサン電子線レジストの特性評価

佐藤和郎 福田宏輝 櫻井芳昭  
四谷 任

CDやDVDの普及により、小型で精密なマイクロレンズなどの光学素子が必要不可欠となっている。そのため、一度の描画で精密な光学素子が作製できる電子線描画による作製方法が注目を浴び、研究が盛んに行われている。この技術をもとに、サブミクロンオーダーの光学素子を作製するためには、適切な性能を持ったアナログ型の電子線レジストが必要である。現在、光学素子作製に使用されている電子線レジストは、半導体作製用であり必ずしも光学素子作製には適していない。また、既存の電子線レジストは、カーボンを主成分としており、エッチング耐性などの理由からシリコン系の電子線レジストが求められている。本研究ではケイ素-酸素結合を有するポリシロキサンを選び、電子線レジストとしての特性を調べた。その結果、ポリシロキサンはネガ型レジストの特性を示し、感度 $0.9\mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、ガンマ値1.3であることが分かった。これらの値は、ポリシロキサンは高感度のアナログ型のレジストであることを示しており、光学素子作製に適したレジストであることがわかった。そこで、ポリシロキサンを電子線レジストとして用い、マルチレベルの光学素子の試作を行った。

## 誘電ポロメータ型赤外線センサの開発

村上修一 宮本哲雄 野村哲男  
井上幸二 野田 実 奥山雅則

赤外線センサは赤外線の検知方式により熱型と量子型に大別される。熱型は感度が量子型より劣るが、冷却が不要であることや、寿命・サイズ・消費電力・価格の面で優位性を有していることから、最近国内外で研究開発が盛んに行われている。本研究では、熱型の中でも低消費電力、構造の簡便さを特長とし、かつ他の手法と比較して今後さらなる高感度化が見込める誘電ポロメータ型の開発を行った。誘電ポロメータ型では赤外線吸収による赤外線検知部の温度変化から生じる誘電率の変化を電気信号として検出するため、誘電率の温度依存性が直接センサの感度に影響する。したがって、キュリー温度付近にて誘電率の温度変化が大きい強誘電体薄膜がセンサ材料として期待できる。本研究ではキュリー温度が室温付近に存在する $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$ 強誘電体薄膜に注目した。MOD(Metal Organic Deposition)法によりクラックのない厚みの均一な薄膜を作製することに成功し、結晶性や誘電率の温度依存性などの電気特性を評価した。さらに赤外線センサを試作し赤外線応答特性を調べたところ、同強誘電体薄膜がセンサ材料として有望であることを確認した。

## 窒化銅薄膜の熱的特性とその応用

野坂俊紀 吉竹正明 岡本昭夫  
小川倉一 中山喜萬

新規な金属窒化物薄膜として、これまでほとんど検討されていない窒化銅薄膜( $\text{Cu}_3\text{N}$ )を反応性RF(高周波)マグネトロンスパッタ法により作製し、熱的特性すなわち昇温加熱した時の結晶構造変化、膜の熱分解過程および膜への電子ビーム照射加工を検討した。その結果、窒化銅薄膜は約360℃の加熱で窒素ガスを放出しながら銅膜に熱分解することが分かった。また、窒化銅薄膜に電子ビームを照射すると照射箇所が銅に分解し、電子線描画により銅配線や銅ドットを形成できる可能性を見出した。銅配線や銅ドットを基板上に形成するため、未照射の窒化銅薄膜を除去するための化学エッチングを検討した結果、窒化銅薄膜だけを選択的に化学エッチングできることを見出した。

## ガラス状炭素前駆体としてのパラフェニルフェノール/ テレフタルアルデヒド樹脂の炭素化

広畑 健

ガラス状炭素は高硬度、気液不透過性、低密度、高電気比抵抗の性質を有し、耐摩耗性に優れているため各種工業材料として用いられているが、反面寸法形状の小さなものしか製造できず機械加工性も悪い。また焼成に長時間を要するため生産コストが高くなる。このため短時間で焼成が可能な製造技術の開発が望まれている。そこで焼成可能速度と樹脂構造との関連性を知るために芳香環を主体とする樹脂を合成して焼成した。予備検討の結果、p-フェニルフェノール/テレフタルアルデヒド樹脂が有望であると考えられたので、これと汎用フェノール樹脂について最短焼成時間、架橋密度および網目鎖の大きさを対比した。

## 電波吸収体の試作と評価

田中健一郎 松本元一

無線データ通信の大量普及により、建材や内装材として電磁環境改善に利用される電波吸収体が必要とされている。このような電波吸収体は電波吸収特性だけでなく、使用環境に応じた様々な特性がその材質に要求されるため、一定の性能を維持しつつ、材料の選択範囲を広げられる設計・製作手法が求められる。そこで、本論文では伝送線路理論に基づく多層型電波吸収体の設計において、使用可能な材料のリスト中から最適な材料の組合せを探索し、電波吸収体を構成する手法を提案する。探索には離散最適化の一手法として知られるGA(遺伝アルゴリズム)を使用した。本提案手法の有効性を確認するため、設計した電波吸収体を試作し、自由空間法により性能評価を行った。さらに、自由空間法で測定した試料の反射率特性から材料定数を推定する方法についても検討を行った。

## 海面処分場保護マットに用いる不織布の保護効果の評価

松本 哲 赤井智幸 矢井田 修

廃棄物最終処分場における遮水シートの損傷を防止するため、保護マット等による保護層の設置が義務付けられている。現在、陸上処分場では、現場条件に応じて不織布製の保護マットが多用されている。しかし、海面処分場の場合、その構造や施工条件が陸上処分場とは大きく異なることから、保護マットの保護効果に関し適切な評価法や材料選定のための判断基準が必ずしも明らかにされていない。本研究では、海面処分場保護マットとしての不織布の保護効果を評価するため、スパンボンド、短繊維不織布、反毛フェルトを用いて、現場での施工断面を想定した貫入試験を行った。また、これら不織布のうちスパンボンドについては実施工を想定した耐圧試験を行った。貫入試験の結果、遮水シートの上下面に不織布を積層することで積層体としての貫入抵抗は増加し、保護効果が認められた。一方、耐圧試験から、単位面積当たりの質量の大きい不織布のほうが遮水シートの受ける荷重を効果的に緩和できることを確認した。また、遮水シートの受ける圧力ピーク値が15～45MPa程度でシートに塑性的な変形を生じ、40MPaを超える場合にはシートが損傷する恐れがあることがわかった。

## 炭素繊維強化エポキシ積層板の曲げ疲労

森岡亮治郎 富田恵之 岩佐真行

炭素繊維強化エポキシ積層板(CFRP)は、その適用範囲が二次構造部材から一次構造部材に広がるにつれて、繰り返し荷重など、実働荷重に対する信頼性の向上が要求されるようになってきている。本研究では、繊維強度の異なる4種類のCFRPについて、繊維の種類がシェンクタイプ曲げ疲労強度・破壊機構に与える影響を調べた。また、各CFRPについて直交異方性積層と疑似等方性積層の2種類の積層構成を試験し、積層構成が疲労強度・破壊機構に与える影響について調べた。破面の観察などから、直交異方性積層材では、疲労き裂の発生・進展は、圧縮応力による繊維のせん断破壊に支配されていることがわかった。そこで、疲労強度を繊維の圧縮強度で整理すると、両者はよい相関を示すことがわかった。疑似等方性積層材においては、直交異方性積層材と比較して若干層間はく離が多くなるが、疲労き裂の発生・進展は主に圧縮応力による繊維のせん断破壊に支配されており、直交異方性積層材と同様に、疲労強度は繊維の圧縮強度とよい相関を示すことがわかった。

# 技 術 報 告





## ポリ乳酸繊維の染色試験と染色堅ろう度

*Dyeing and Colour Fastness of  
Polylactic Acid Fibers*高塚 正\*                      田原 充\*                      小河 宏\*\*  
*Tadashi Takatuka      Mitsuru Tahara      Hiroshi Ogawa*

(2002年7月16日 受理)

キーワード：ポリ乳酸繊維，染色試験，染色堅ろう度，生分解性ポリエステル，三原色分散染料

## 1. はじめに

現在、繊維製品の材料としては綿、羊毛などの天然素材よりもポリエステル、ナイロン、アクリルなどの合成繊維が多く用いられている。これは价格的に天然繊維よりも安価であることだけでなく、繊維製品の各種性能が優れていること、特に取り扱いの容易さが大きな原因と考えられる。しかし、近年になり、大量に発生する廃棄物の処理が問題となっている。これらの合成繊維は燃やせば焼却炉を痛め、埋めても分解しないという欠点があり、染色品はリサイクルも限界がある。今後の新繊維は環境負荷の小さなことが開発にあたっての必要条件となるであろう。本報では焼却すれば二酸化炭素と水になり、土中では微生物によって分解する新しいポリエステルについてその染色性を検討した。この生分解性ポリエステルは従来のポリエチレンテレフタレートではなく、トウモロコシでんぷんを原料としたポリ乳酸である<sup>1-5)</sup>。このため、適切な染料、染色法の開発がポリ乳酸繊維（以下、PLA と略記）の普及に大きな影響があると考えられる。ここではアセテート用分散染料から選択した染料を用いてPLAの染色を行い、染色温度と洗浄条件およびその染色堅ろう性について検討した。

## 2. 実験方法

## (1) 染料

PLA不織布の染色に三原色染料の住化染料テック製分散染料 Sumikaron Yellow SE-3GL CC, Sumikaron UL Red RF, Sumikaron UL Blue RF を用いた。

また、PLA織物の染色には三井BASFの中濃色用三原色染料(IP-ブロン) Dispersol Yellow Brown C-VSE (三井BASF), 中濃色用三原色黄味赤 Palanil ECO Rubine CC (三井BASF), 中濃色用三原色赤味ブルー Palanil Dark Blue FD-3RT (三井BASF) を主に用い、他に表2に記載されている18種類の分散染料を用途別に選定して用いた<sup>6)</sup>。

## (2) 試料生地

未延伸繊維のためより原料ペレットの性質に近い目付30g/m<sup>2</sup>のPLA不織布(カネボウ繊維・カネボウ合繊より提供。ラクトロン)を三原色分散染料による基本染色条件検討に供した。

延伸繊維のため衣料用途に適したPLA紡績糸織物目付128g/m<sup>2</sup> 仕上げ幅111cm(ユニチカ製テラマック SY0065PLA100 30/1 × PLA100 30/1 平織り) およびPLAフィラメント織物 目付65.5g/m<sup>2</sup> 仕上げ幅105cm(ユニチカ製テラマック ポンジー UN2025 PLA84T36F × PLA 4T36F) を用途別PLA用染料による染色と堅ろう度試験に使用した。

## (3) 染色試験

赤外線加熱回転ポット染色機(アヒバ製AHIBANUANCE TOP SPEED)を用いて所定濃度の染液50mlの入った150ml染色容器に試料2gを入れ、所定温度(80,90,100,110,120℃)に30分間保ちつつ、35r.p.m. 正逆1分交替回転で攪拌染色し、降温・水

\* 生産技術部 繊維高分子加工グループ  
\*\* 評価技術部 産業用繊維グループ

洗・脱水・乾燥した。

#### (4)染色布測色

カラーアナライザ（日立サイエンスシステムズ製 C-2000S 形）を用い、16 枚重ね、後分光（ハロゲンランプ白色光照明）、2 度視野、C 光源によって測定した。三原色については選定波長 黄 450nm・赤 515nm・青 620nm における反射率を測定し、染色濃度 K/S を算出した。なお、染色濃度  $K/S = (1 - \rho)^2 / 2\rho$  となる。但し、 $\rho$  は 100% を 1 とした反射率である<sup>7)</sup>。

また、その他の染色布については 380-780nm における 5nm 毎の反射率を測定し、染色濃度 K/S、マンセル表色値（色相 H、明度 V、彩度 C）、色濃度値  $C^*_{HVC}$  を算出した。なお、マンセル表色値から得られる 5P 基準の色相ステップ差  $\Delta H_{5P}$  および明度 V より色濃度値  $C^*_{HVC} = 0.03 \times 2^{\left(\frac{19-V}{2}\right)} \times 10^{\left(C \cdot (0.01 + 0.001 \Delta H_{5P})\right)}$  となる<sup>8)</sup>。但し、 $\wedge$  はべき乗を表している。

#### (5)洗淨試験

洗淨試験は回転ポット染色機を用い、分散染料用洗淨剤（ニッコー技研パシパル 0-6）5g/L、20 分間、浴比 1:30 の条件において所定温度で行った。実験は④ Dispersol Yellow Brown C-VSE（三井 BASF）、⑤ Palanil ECO Rubine CC（三井 BASF）、⑦ Palanil Dark Blue FD-3RT（三井 BASF）の三原色染料 2.5%owf を用いて温度 110℃で 30 分間染色したフィラメント織物を使用して行った。

#### (6)染色堅ろう度試験

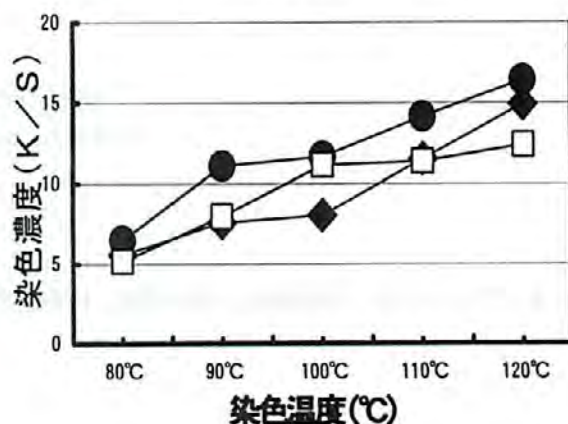
三原色の試験については標準染色濃度 1/1 になるよう三原色分散染料 2.5%owf を使用し、温度 110℃で 30 分間染色した不織布を試料とした。

洗濯試験（JIS L 0844 A-2 法）、ドライクリーニング試験（JIS L 0860 A 法パークレン洗剤）、汗試験（JIS L 0848）、摩擦試験（JIS L 0849 乾燥・湿潤）、耐光試験（JIS L 0842）、昇華試験（JIS L 0854 120℃、80 分）、ホットプレッシング試験（JIS L 0850 A-1）、以上については JIS 規格に準拠して行った。ソーピング試験は回転ポット染色機を用い、分散染料用洗淨剤（ニッコー技研パシパル 0-6）5g/L、80℃、20 分間、浴比 1:30 の条件で行った。還元洗淨試験は回転ポット染色機を用い、ヒドロサルファイト 2g/L、NaOH 1g/L、非イオン活性剤 1g/L、80℃、20 分間、浴比 1:30 の条件で行った。

### 3. 結果と考察

#### (1)三原色分散染料による基本染色条件検討

Sumikaron の三原色染料を用い、不織布に染色を行い、染色法の検討を行った。図 1 に示す染料濃度 2.5%owf での染色布における染色温度と染色濃度の関係から、染色温度が 80℃付近でも染着するが、染色濃度 K/S が 7 以上を示す 90℃以上の染色温度が望まし

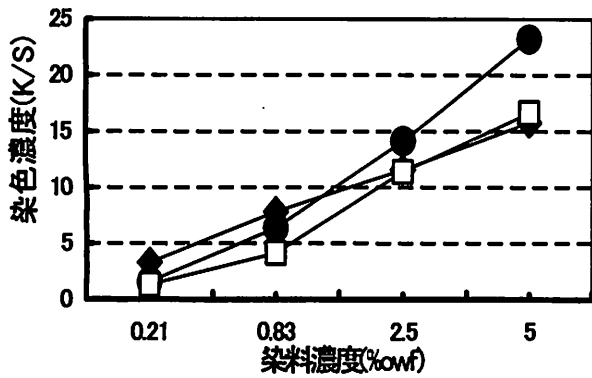


- : Sumikaron UL Red RF
- : Sumikaron UL Blue RF
- ◆ : Sumikaron Yellow SE-3GL conc.

図 1 PLA 不織布に対する染色温度と染色濃度の関係（染料濃度：2.5%、染色時間 30 分間）

く、高温になるほど染色濃度が上昇することがわかった。しかし、120℃まで昇温すると風合いが硬く、品質が悪くなるなど物性面に影響することから染色温度として、品質が下降しはじめる前の 110℃が最も適していることがわかった<sup>9)</sup>。しかし、90~100℃でも実用に耐えるレベルの濃度に染着されているので 130℃近くの高圧染色が必要とされるレギュラーポリエステルと異なり、100℃以下での染色しかできない常圧タイプの染色機でも一定レベルの実用性のある染色物が得られるものと思われる。

次に、図 2 に示す染色温度 110℃での染色布における染料濃度と染色濃度との関係から、一般的な 100%濃度に調整された市販染料と同様、染料濃度 2.5%owf でほぼ 1/1 の標準染色濃度となり、1/12、1/3、1/1、2/1 の染料濃度と視覚の染色濃度 K/S が正比例の関係にあることが見いだした。すなわち、染料濃度を調整することにより淡色から中濃色まで容易に色合わせ（カラーマッチング）可能であることを示唆している。



- : Sumikaron UL Red RF
- : Sumikaron UL Blue RF
- ◆ : Sumikaron Yellow SE-3GL conc.

図2 PLA不織布に対する染料濃度と染色濃度の関係 (染色温度110℃、染色時間30分間)

一方、表1に示すように、洗濯、汗、耐光、ホットプレッシングの染色堅ろう度は全て優秀であった。特に、耐光性がすぐれていることはPLAの構成単位である乳酸による染料分解が少なく、繊維内部まで染着しているためと思われる。また、摩擦、昇華試験については3級程度の思わしくない試料もあるが、衣料品としては合格の範囲であった。しかし、ドライクリーニング、ソーピング、還元洗浄は1級ないし1-2級と常に悪かった。これは、一つにはドライクリーニング液、ソーピング剤、還元洗浄液のいずれにも分散染料

の移行を促進するとされている非イオン界面活性剤が配合されているためであろう。そして繊維内部で共有結合・イオン結合のような強固な結合を持たず固溶体として存在する分散染料が、ドライクリーニングではより親和性の高い有機溶剤層へ移行するため、色落ちする主要原因と考えられる。また、ソーピング、還元洗浄時に80℃と染料脱着可能温度まで昇温しているため、浴中の非イオン界面活性剤に引き出されるのが主要原因と考えられる。

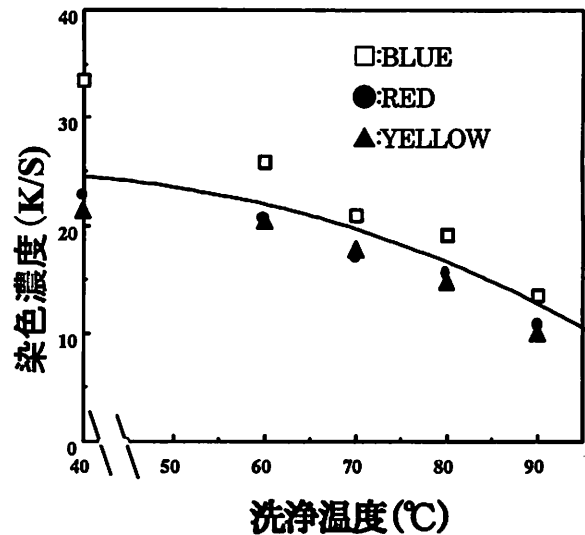


図3 染色濃度と洗浄温度の関係

表1 PLA不織布の染色堅ろう度試験結果一覧

試験項目	試験布	等級判定
洗濯試験 汗試験 ホットプレッシング試験	全色	変退色5級/汚染5級
摩擦試験	黄	乾燥・汚染3-4級/湿潤・汚染3級
	赤	乾燥・汚染5級/湿潤・汚染4-5級
	青	乾燥・汚染4-5級/湿潤・汚染4級
耐光試験	全色	変退色4级以上
ドライクリーニング試験	全色	変退色1-2級/汚染4-5級(アセト)
昇華試験	黄	変退色5級/乾燥・汚染3-4級/湿潤・汚染3級
	赤	変退色5級/乾燥・汚染5級/湿潤・汚染4-5級
	青	変退色5級/乾燥・汚染4-5級/湿潤・汚染4級
ソーピング試験	黄	変退色1-2級/汚染3-4級(PLA)/汚染1-2級(綿)
	赤	変退色1級/汚染3級(PLA)/汚染1-2級(アセト)
	青	変退色1-2級/汚染3-4級(PLA)/汚染1-2級(ポリエステル)
還元洗浄試験	黄	変退色1級/汚染4-5級(PLA)/汚染2級(綿)
	赤	変退色1-2級/汚染1-2級(PLA)/汚染1級(アセト)
	青	変退色1級/汚染4級(PLA)/汚染1-2級(アセト)

今回、非イオン界面活性剤を用いた洗浄を60~90℃の温度において行ったところ、図3に示すように脱色は洗浄温度を上げるとともに大きくなっていくことがわかった。そのため、還元洗浄などの洗浄処理は染料脱着が起こりにくい温度である70℃以下、洗浄効率から考えれば60~65℃で行い、時間的にもより短くするほうが安全である。

## (2)用途別 PLA 用染料による染色と堅ろう度

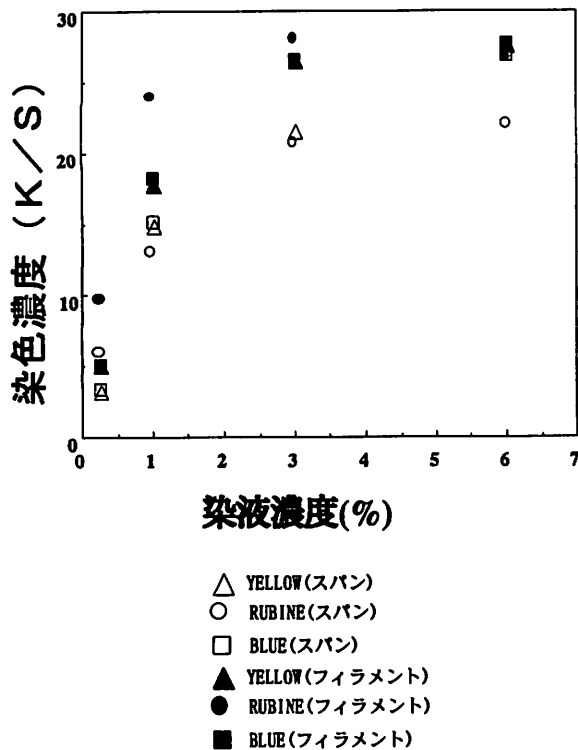


図4 フィラメント糸と紡績糸の染色性

図4に示すように、三井BASF中~濃色用3原色染料として④高濃度イエロー、⑤高濃度黄味赤、⑦高濃度赤味ブルーを選定し、各0.25, 1.00, 3.00, 6.00%owfで染色した結果、染料濃度に応じて淡色から濃色へと染色濃度が変化した。通常の三原色に比べ、④は橙色、⑤はルビー色、⑦は青紫色と少し偏っている<sup>10)</sup>。また、図4からわかるようにフィラメント織物と紡績糸織物では染色性が異なり、中濃度において特にフィラメント織物が濃く染まる傾向がある。PLAはフィラメント織物と紡績糸織物といった異なった糸ではカラーマッチングに注意を要することがわかった。

次にこの三原色染料によってフィラメント糸織物を染色し、その染色堅ろう度を測定した。その結果は表2に示すとおりであるが、染色堅ろう度は中~濃色1~6%owf濃度での耐光3~4級~4級以上、洗濯4級~5級と良好だが摩擦は乾湿とも2級、2~3級があり、濃色になるほど悪くなった。しかし、3.00%owfで染色した布を前述したように

非イオン界面活性剤を用いて60℃の温度において洗浄を行ったところ、摩擦堅ろう度は乾試験で4級から4~5級、湿試験で4級となり、60℃における洗浄で染色堅ろう度が大きく改善できることがわかった。

表2に示したのは洗浄前の染色堅ろう度であるが、すべての染料で洗濯試験は良好な結果を得た。しかし、摩擦堅ろう度は低い値のものが多く見られた。これは60℃で非イオン界面活性剤を用いて洗浄を行うことによって、かなり改善できると考えられるが、PLA染色の最大の課題であろう。

耐光試験についてはターキス色への唯一の染料③を3.00%owfで染色した結果、2級と悪かったが、この染料については、昔から羊毛、綿染色などで配合染料では出せない独特の鮮やかな色合いであるターキス色の耐光が悪いのは当然と受け止められている。そのため、ファッション性重視で室内用、短期使用に限定するなど用途に注意する必要がある。その他、淡色では3級の試料も見受けられるが、おむね耐光堅ろう度においては良好な結果が得られた。

## 4. おわりに

PLAは生分解性合成繊維の中でも、強力が5.5g/dとレギュラーポリエステル4.5~5.5g/d並に大きく、また、風合い、光沢などの物性が特に優れ、ポリエステルに代わる汎用繊維としておいに期待されている。しかし、衣料用途に展開するには染色加工技術の確立が必須である。そこで、(1)アセテート染色用分散染料からPLAに用いることが可能な三原色染料を選定し、その染色法を検討した結果90~100℃でも実用染色が可能であるが、110℃で30分間の染色がカラーワールドおよび物性低下のバランス上、最適と判断された。そして、(2)単品染料では染料濃度と染色濃度が正比例することがわかった。しかし、(3)一般衣料用として必須項目の染色堅ろう度は一応満足できても、ドライクリーニングおよび温度70℃以上での洗浄処理では脱色が激しく、変退色、汚染とも不合格であり、注意を要する。そして、特徴的な染料を含む用途別各種PLA用染料染色による検討の結果、多くは染色性、堅ろう度が良いが、鮮明色の耐光性、濃色の摩擦堅ろう度に課題が残った。なかでも、(4)三原色配合では出すことの出来ない鮮明なターキス、レモンイエローを染色するための染料の使用にあたっては耐光性が良くないこと、(5)選定されたネービーやブラックは濃色でも堅ろう度が高く実用性の高い染料であるが、三原色用染料であるイエロー、レッド、ブルーを濃色に使うとき

表2 PLA フィラメント織物の染色堅ろう度

染料名	染料濃度 (owf)	染色堅ろう度(等級)					
		耐光		洗濯試験		摩擦試験	
		20H照射	変退色	汚染PET	汚染綿	乾燥	湿潤
①Dispersol Flavine XF grain (三井 BASF)	3.00%	○	○	○	○	3	2-3
②Dispersol Blue XF grain (三井 BASF)		3	○	○	○	○	4
③Dispersol Turquoise XF grain (三井 BASF)		2	○	○	○	4	4
④Dispersol Yellow Brown C-VSE (三井 BASF)		3-4	○	○	○	3-4	3-4
⑤Palanil ECO Rubine CC (三井 BASF)		○	○	○	○	3-4	2-3
⑥Dispersol Rubine C-B 150 Gr. (三井 BASF)		4	○	○	○	3	2-3
⑦Palanil Dark Blue FD-3RT (三井 BASF)		○	○	○	○	3-4	3
⑧Trial Blue 01 (三井 BASF)		4	○	○	○	3	2-3
⑨Trial Navy 01 (三井 BASF)		○	○	○	○	4	3-4
⑩Trial Black 01(三井 BASF)		○	○	○	○	○	4
⑪Miketon ECO Yellow CC-E (三井 BASF)		4	○	○	○	4	3-4
⑫Miketon ECO Red CC-E (三井 BASF)		4	○	○	○	○	4
⑬Sumikaron Yellow SE-3GL conc. (住化)		○	○	○	○	3-4	3
⑭Sumikaron UL Red RF (住化)		4	○	○	○	○	○
⑮Sumikaron UL Blue RF (住化)		4	○	○	○	3-4	○
⑯Dianix Yellow AC-E (TYACE) (Dystar)		4	○	○	○	4	3-4
⑰Dianix Red AC-E 01 (TRACE1) (Dystar)		4	○	○	○	○	3-4
⑱Dianix Dark Blue S-LF01(TBDSL1) (Dystar)		○	○	○	○	○	○
④Dispersol Yellow Brown C-VSE (三井 BASF)	6.00%	4	○	○	○	3-4	3
⑤Palanil ECO Rubine CC (三井 BASF)		○	○	4	4	2-3	2
⑦Palanil Dark Blue FD-3RT (三井 BASF)		○	○	○	○	2	1-2
⑨Trial Navy 01 (三井 BASF)		○	○	○	○	3	2-3
⑩Trial Black 01(三井 BASF)		○	○	○	○	4	3-4
④Dispersol Yellow Brown C-VSE (三井 BASF)	0.25%	3	○	○	○	○	○
⑤Palanil ECO Rubine CC (三井 BASF)		4	○	○	○	○	○
⑦Palanil Dark Blue FD-3RT (三井 BASF)		3	○	○	○	○	○
⑪Miketon ECO Yellow CC-E (三井 BASF)		4	○	○	○	○	○
⑫Miketon ECO Red CC-E (三井 BASF)		○	○	○	○	○	○
⑧Trial Blue 01 (三井 BASF)		4	○	○	○	○	○

4-5以上(耐光4級以上)は○で表示

には、耐光、洗濯は良いが、摩擦についてはあまり良くない染料が多く含まれており染色後の洗浄の必要性が認識される。

#### 参考文献

- 1) 谷山陽一, 加工技術, 33,263-269(1998)
- 2) 近藤義和, 産技研月例セミナー資料 97-016 ポリ

乳酸系生分解性樹脂・繊維“ラクトロン”大阪府技術協会(1998)

- 3) 小原仁実, 防菌防黴, 26,227-215(1998)
- 4) 望月政嗣, 講演会資料「ポリ乳酸のフロンティアと新展開—環境調和型素材としての可能性—」, 13-19, 高分子学会エコマテリアル研究会(2000)
- 5) 山田太志, 染色加工技術講演会資料「ポリ乳酸繊維テラマック」, 大阪染色加工技術研究会(2001)
- 6) 山口一志, 染色加工技術講演会資料「ポリ乳酸織

- 維の染色」，大阪染色加工技術研究会(2001)
- 7) 村田幸男，工業測色学，359-364，繊維社(1968)
  - 8) 寺主一成，色材色彩工学，30-39，色染社(1983)
  - 9) 高塚正，近藤敬，菅井実夫，平成 11 年度研究発表会要旨集 C-26 ポリ乳酸繊維の染色性と染色堅ろう度，90-91，大阪府立産業技術総合研究所
  - 10) 高塚 正，田原 充，平成 13 年度地域産業集積活性化支援事業「複合新素材の新染色法の調査と実証的研究」報告書，第 2 章ポリ乳酸繊維の染色試験と染色堅ろう度，47-57，大阪染色加工技術研究会(2002)

# タオル製品における後晒し加工と吸水性評価

## *Evaluation of Water Absorption in Bleach Processed Cotton Towel*

宮崎 克彦\*      宮崎 逸代\*\*      赤坂 長吉\*\*\*  
*Katsuhiko Miyazaki   Itsuyo Miyazaki   Nagayoshi Akasaka*  
 坂井 芳男\*\*\*  
*Yoshio Sakai*

(2002年7月16日 受理)

キーワード：タオル，吸水，後晒し，やわらかさ，KES

### 1. はじめに

タオルは生活密着型商品として広く普及しており、製品機能として吸水性に優れているのが最大の特長である。「タオル＝良く水を吸う」という商品イメージが定着していると言っても過言ではない。近年、合成繊維素材の毛細管現象を利用することで吸水機能を高めたタオル製品もあるが、一般的なタオル製品の主素材は綿であり、綿繊維の持つ吸水性と風合いが好まれている。綿は、アオイ科ワタ属に属する低木性の繊維植物<sup>1)</sup>の綿花として収穫され、天然の状態では、主成分であるセルロースの他、ペクチン、蠟、脂肪などが含まれている。吸水性を発現させるためには、セルロース以外の不純物を除去する必要がある。この作業は、精練と呼ばれ、タオルの後晒し加工では、アルカリ処理により行われるのが一般的である。しかしながら、セルロース以外の成分は、潤滑的な作用をしている側面もあり、これらを除去することで、吸水性が良くなる反面、繊維としては「かたく」なる傾向にある。このことは、消費者がタオルに「やわらかさ」を求めることと相反する。そのため、製品としてやわらかくするためにタオルを柔軟仕上げ剤で処理していることが

多い。ところが、今度は柔軟仕上げ剤の影響により吸水性が阻害されることになる。そのため、「新品のタオルは1回洗濯してから使用する」という消費者が多い。これは、洗濯により柔軟仕上げ剤が除去されることにより、タオル本来の吸水性が表れるからである。消費者が柔軟仕上げ剤の存在を認識しているかどうかは別にして、今では経験的な“生活の知恵”となっている。しかしながら、タオルが実際に使用されるまでの過程で、柔軟仕上げ剤の処理は、無駄な部分であり、地球環境に対しても、わずかながらもマイナスであることは否定できない。では、なぜこのようなことが“生活の知恵”として定着するまで続けられているかについて考える。その要因は、業務用を除けば、タオル製品は、ギフト市場が中心の流通構造となっていることがあげられる。贈り物としてタオルを購入したことはあっても、自家用（自らが使用するため）にタオルを買ったことがないという消費者も多い。これは、日本特有の文化である返礼ギフト市場<sup>2)</sup>において、タオル製品が多く扱われている一面を物語っている。つまり、生産、販売者側から見れば、贈り物としてタオルを購入する人が顧客であり、贈答品としてのタオルには、「やわらかさ」やデザイン性が顧客ニーズとして求められ、それを満足する商品開発が行われてきた。そこには贈られる側、すなわち、本来のユーザーの満足度が必ずしも考慮されていなかった。それは、「やわらかさ」や「吸水性」に対する消費者ニーズを的確に把握

\* 生産技術部 繊維製品グループ

\*\* 評価技術部

\*\*\* 泉佐野技術センター

する数値指標が欠如していたためでもある。今後、タオル商品の自家消費の需要拡大を図り、ギフト市場における差別化商品の開発を行っていくためにも、消費者ニーズを的確に汲み上げていくことは必要であり、その際、「やわらかさ」、「吸水性」はニーズ指標として重要である。本報では、密接に関連する、この2つの物性について報告する。

## 2. 実験方法

### (1) 実験試料

タオル製品の吸水性や風合いに影響を及ぼす要因として、原糸（原綿）、織物設計、後晒し加工の3項目が

考えられる。綿は天然繊維であるから、産地や銘柄が同一の綿糸であっても、製造ロットが異なれば、厳密には物性値が異なる。また、織織にあたり原糸に付加されるサイジング糊剤の影響も多少なりとも考慮しなければならない。サイジング糊剤は、綿糸の製織性を高める目的で付加され、タオル製織後は、後晒し加工工程において除去されるので、残留しない限り影響はないが、糊剤の種類やブレンド方法は多岐にわたり、不確定要素を含むことは否定できない。そこで、本実験では、吸水性と後晒し加工、織物設計との関連性をより明確にするために、同一原糸、同一サイジング糊剤により製織を行い、実験試料を作製した。

後晒し加工条件は、当所で開発した高吸水加工<sup>3)</sup>を

表1 吸水レベルと加工条件

	高吸水レベル	中吸水レベル	低吸水性レベル
前洗浄	40℃→95℃昇温後排水	×	×
	サントハ <sup>®</sup> NDTC-L 1ml/l	×	×
	リボ <sup>®</sup> ノックスNC-95 0.5ml/l	×	×
湯洗い	60℃ 5分	×	×
湯洗い	70℃ 60分	×	×
水洗	15分	×	×
糊抜	40℃→95℃昇温後30分処理	→	40℃→70℃昇温後30分処理
	ネオマルツH-1 5ml/l	→	→
	サントハ <sup>®</sup> NDTC-L 0.2ml/l	→	→
湯洗い	60℃ 5分 ×2回	→	→
水洗	10分	×	×
精練	40℃→95℃昇温後30分処理	→	40℃→70℃昇温後30分処理
	NaOH 5g/l	NaOH 1g/l	×
	セレスシュ600 2ml/l	→	→
	サントハ <sup>®</sup> NDTC-L 0.5ml/l	→	→
	リボ <sup>®</sup> ノックスNC-95 0.5ml/l	リボ <sup>®</sup> ノックスNC-95 0.2ml/l	→
希釈洗浄	40℃→95℃昇温後排水 ×2回	×	×
湯洗い	60℃ 5分 ×2回	→	→
水洗	15分	10分	→
	30℃昇温後60分処理	→	→
次亜晒	NaClO 有効塩素として1g/l	→	→
	15分	→	→
過水晒	40℃→95℃昇温後60分処理	→	40℃→70℃昇温後15分処理
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 10ml/l	→	→
	ネオレートPLC-1 3ml/l	→	→
	セレスシュ600 2ml/l	→	→
湯洗い	60℃ 5分 ×3回	→	→
水洗	15分	→	→

記号の説明：→は左側と同処理，×は処理なし

薬剤の概略：サントハ<sup>®</sup>NDTC-L：クラリアントジャパン（株）製 浸透・分散・精練助剤

リボ<sup>®</sup>ノックスNC-95：ライオン（株）製 湿潤・精練助剤

ネオマルツH-1：大和化成（株）製 酵素糊抜剤

セレスシュ600：北広ケミカル（株）製 金属封鎖剤

セレスシュ400：北広ケミカル（株）製 分散剤

ネオレートPLC-1：日華化学（株）製 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>安定剤



基準として、吸水指数を目安に吸水レベルを下げる工程の検討を行い、高吸水、中吸水、低吸水の3レベルの加工を設定した。なお、吸水指数との関係は後述する。表1に各吸水レベルの加工条件を示す。使用した染色機は、辻井染機工業(株)製ドラム染色機DD-60SP型。また、加工浴比は、すべての吸水レベル条件において、1:20で行った。乾燥は、(株)アサヒ製作所製NT2-10S型タンブル乾燥機で行った。

次に織物設計条件として、パイル長さを2条件、よこ糸密度を3条件とすることで計6種類の原反とした。それぞれの原反について、上述の3レベルで加工を行ったので、実験試料としては、計18種類である。

表2に実験試料の織物設計と生地の日付けを示す。以下、本文では試料名を記号で表す。

表2 実験試料の織物設計

試料名	織物設計条件		
	パイル長	よこ糸本数	目付け
S30	Short	30本/2.54cm	210g/m <sup>2</sup>
S42	Short	42本/2.54cm	250g/m <sup>2</sup>
S48	Short	48本/2.54cm	280g/m <sup>2</sup>
L30	Long	30本/2.54cm	280g/m <sup>2</sup>
L42	Long	42本/2.54cm	330g/m <sup>2</sup>
L48	Long	48本/2.54cm	380g/m <sup>2</sup>
糸使い：地たて糸、パイル糸、よこ糸 20s 綿100%			
織機：津田駒AJL ZA207T			
組織：3本よこタオル組織			
おさ羽：38羽/3.78cm			

## (2) 吸水性試験方法

吸水性評価は、JIS L 1907 繊維製品の吸水性試験方法における表面吸水法により行い、以下の項目について測定及び算出を行った。

### (A) 最大吸水速度

最大吸水速度は、JIS 規定通り、測定開始後に最初の極大を示した時点をも最大吸水速度 (ml/秒) とした。

### (B) 吸水指数

吸水指数は、アパレル製品等品質性能対策協議会(通商産業省諮問機関)によって示された以下の式にて求めた。

$$Y = 2545 \times V + 1411 \times W + 79$$

ここで、Y：吸水指数

V：最大吸水速度 (ml/秒)

W：最大吸水速度時の試料の吸水量 (ml)

## (C) 飽和吸水量

試料の吸水量変化が、2秒間で0.01ml以下を示した時点をも飽和とみなし、その時点の試料の吸水量を飽和吸水量 (ml) とした。ただし、吸水機能が低く、吸水量が変化しない場合は、飽和と見なさない。また、測定開始後60秒を経過しても飽和を示さない試料については、60秒時点の吸水量を求めた。

## (3) KES試験方法

試料の風合い測定は、KES試験機 (Kawabata's Evaluation System) により行った。測定項目は、圧縮特性と曲げ特性であり、使用した試験機は以下のとおりである。

圧縮試験機：カトーテック(株)製 KES-FB3型

曲げ試験機：カトーテック(株)製 KES-FB2型

## 3. 結果と考察

### (1) 吸水性要因分析

#### (A) 加工レベルと最大吸水速度

図1に各加工レベルにおける試料の最大吸水速度を示す。高吸水レベルは、精練及び洗浄により不純物の除去を高めた加工であり、各試料とも非常に高い数値を示している。中吸水レベルは、高吸水レベルとの精練及び洗浄工程の違いが数値として明確に表れている。ここで注目すべき点は、高吸水レベルのS30の数値が、中吸水レベルの各6試料の数値を上回っていることである。つまり、目付けが小さくて、薄いS30が、L48のように目付けが大きく、厚い試料よりも吸水性に優れていることを表している。低吸水レベルと比較すれば、その差はより歴然となる。次に、同一加工レベルにおける、織物設計と最大吸水速度の関係をみると、

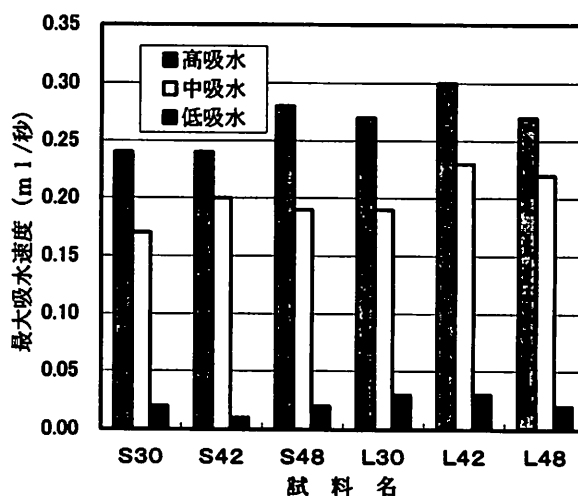


図1 加工レベルと最大吸水速度

各試料間での差はあるものの、その差は、加工レベル間における差よりも小さい。これらのことより、タオルに吸水機能を発現させる第一要因は、加工条件であることが明らかである。

### (B) 加工レベルと吸水指数

図2に各加工レベルにおける各試料の吸水指数を表す。織物設計に対する吸水指数の差は、最大吸水速度値に対する傾向と大きく異なる。例えば、高吸水レベルのS30とL42では、較差は約2倍となる。これは、吸水指数が、「主に髪をふく目的で使用するタオル」として、使用目的を限定した範囲で高吸水性タオル製品を評価するため、吸水速度と吸水量という次元の異なる2つの要素を加味しているからである。そのため、様々な目的で使用されるタオル製品の吸水性を一律に評価することは難しい。

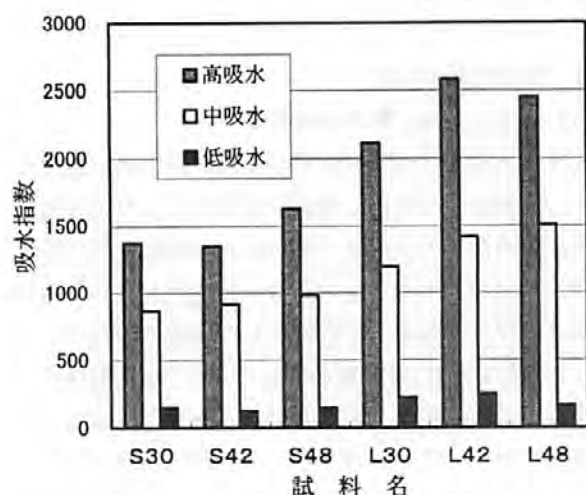


図2 加工レベルと吸水指数

しかしながら、吸水指数は、高吸水性を数値で示した唯一の評価基準であり、その目安は、指数値800とされている。そこで、本実験では、吸水指数により前述の加工レベルの設定を行った。もっとも目付けが小さく、薄い、S30を基準試料として、加工条件ごとの指数値を求めた。高吸水レベルでは、S30の吸水指数は約1300を示した。そこで、次の加工レベルは、吸水指数が約800となるように加工法の検討を行い、本報では、中吸水レベルと表記した。低吸水レベルは、吸水測定可能範囲下限に相当する吸水指数200以下となるように加工法の検討を行った。

### (C) 加工レベルと飽和吸水量

図3に各加工レベルにおける試料の飽和吸水量を示す。加工レベルに対する飽和吸水量は、すべての試料において、高吸水、中吸水、低吸水の順に差が認めら

れ、レベルによる差が大きいことが明らかであり、最大吸水速度の傾向と同じく、吸水機能を発現させる第一要因は、加工条件であることを示している。

飽和までに要した時間は、高吸水レベルで、試料の目付けにより28秒～48秒、中吸水レベルでは、同様に46～60秒であった。低吸水レベルでは、吸水機能が十分に発現していないため、図3の飽和吸水量は、60秒時点を示した。この点からも、加工レベルによる差が大きいことは、明らかである。

次に同一加工レベルにおける織物設計と飽和吸水量の関係では、目付けが大きくなるほど、飽和吸水量は増加する。同一の加工条件下であれば、織物設計によってタオルの飽和吸水量を予測した製品開発が行えることを示している。

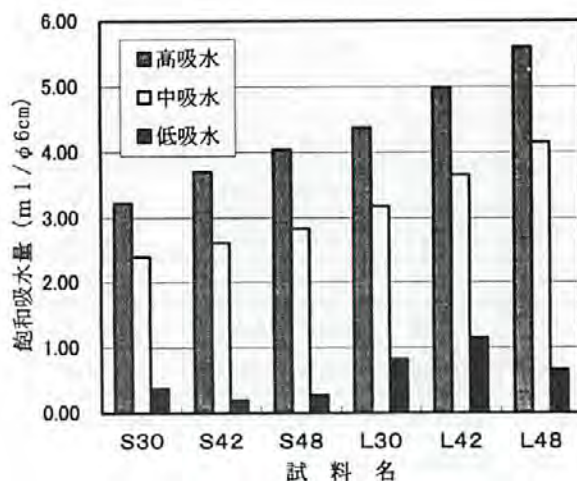


図3 加工レベルと飽和吸水量

## (2) 「やわらかさ」の評価

### (A) タオルの「やわらかさ」

消費者がタオルの「やわらかさ」を確かめる場合、手の動きとしては、次の3つが考えられる。

- ①タオルの表面を撫でる
- ②タオルを上から押さえる
- ③タオルを手のひらで掴む

①は肌触り、②はボリューム感、③は総合的な感触と推察される。ここで、①については、消費者個々の好みの押圧で行われることから、多分に②の要素が大きく影響するものと考えられる。そこで、本研究では、KES風合い試験機により、②を圧縮特性、③を曲げ特性に対応させて、それぞれの物性値が「やわらかさ」の評価に適しているかどうかの検討を行った。評価のポイントは、同一タオル試料において、加工レベルの

違いにより、高吸水→中吸水→低吸水の順に物性値に差があるかどうかで検討した。

(B) 圧縮特性による評価

表3に実験試料の厚さを示す。0.5gf/cm<sup>2</sup>荷重時と50gf/cm<sup>2</sup>荷重時の厚さが約2倍近く変化することからも、タオルがポリューム感を有する織物であることが表れている。

表3 実験試料の厚さ

試料名	S30	S42	S48	L30	L42	L48
圧縮荷重0.5gf/cm <sup>2</sup> 時の厚さ(mm)	4.19	4.22	4.49	5.49	5.89	6.04
圧縮荷重50gf/cm <sup>2</sup> 時の厚さ(mm)	2.00	2.15	2.46	2.53	2.82	3.17

図4に加工レベルと圧縮特性の線形性LCとの関係を示す。圧縮特性の線形性LCは、数値が1に近い程、一般的に物性は、かたいとされる。図4よりS試料群とL試料群との差は明確に表れている。このことは、加工が同じでも、Longパイルの方がやわらかいことを示している。しかしながら、加工レベルの違いによる差は明確ではなく、「やわらかさ」の指標には適さない。

図5に加工レベルと圧縮仕事量WCとの関係を示す。一般的に圧縮仕事量WCは、数値が大きい程、生地「ふくらみ」が大きいとされる。

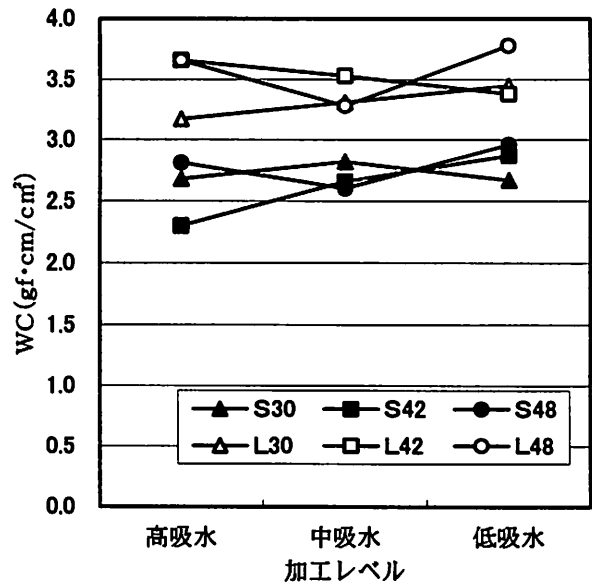


図5 加工レベルと圧縮仕事量WC

圧縮特性の線形性LC同様、S試料群とL試料群との差は明確であり、パイル長の違いによるタオルの「ふくらみ」(ポリューム感)が明確に表れている。しかし、加工レベルの違いは明確ではなく、タオルの「やわらかさ」の指標には適さない。

(C) 曲げ特性による評価

図6に加工レベルとよこ糸曲げ剛性Bとの関係を示す。曲げ剛性値Bは、数値が大きい程、一般的に物性は、かたいとされる。図6より、同一加工レベルにお

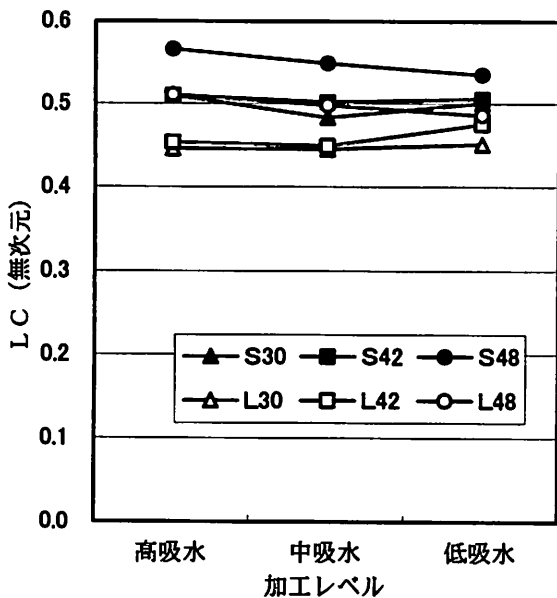


図4 加工レベルと圧縮特性の線形性LC

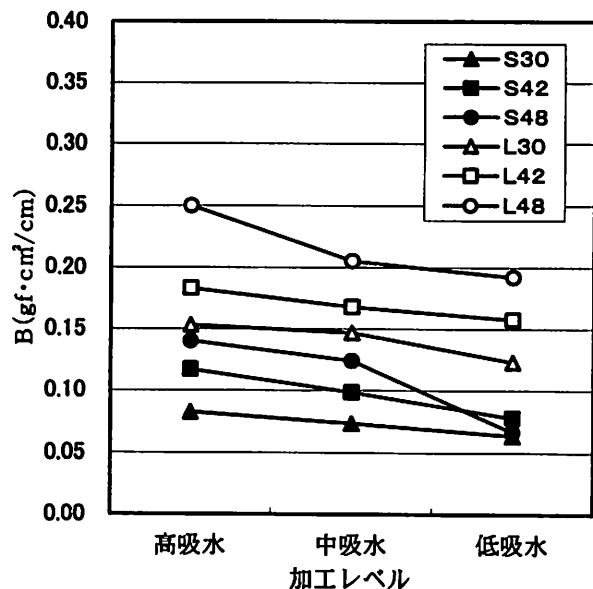


図6 加工レベルとよこ糸曲げ剛性B

いては、S試料群とL試料群との曲げ剛性値の差が、明確に表れている。このことは、試料を曲げる動きの中で、Longパイルである方が抵抗が大きいためと考えられる。次に、加工レベルの違いによる比較では、すべての試料において、曲げ剛性値は、高吸水レベルでもっとも大きく、次いで中吸水レベル、低吸水レベルの順に小さくなっている。即ち、タオルに高い吸水機能を発現させるほど、かたくなり、綿糸に油脂分等を残留させて吸水機能を低く抑えるほど、やわらかくなることを示している。

図7に加工レベルとたて糸曲げ剛性Bとの関係を示す。よこ糸曲げ剛性と同様に、同一加工レベルにおいては、パイルの長さの違いが明確に現れている。また、加工レベルの違いにおいても、よこ糸曲げ剛性と同様に、高吸水レベルでもっともかたく、低吸水レベルがやわらかいことを示しており、曲げ剛性値は、タオルの「やわらかさ」を示す指標として適していると考えられる。また、すべての試料において、たて糸曲げ剛性が、よこ糸曲げ剛性よりも大きな値となっていることについては、パイル糸がたて糸方向に形成されるタオルの織物構造によるものと考えられる。

#### 4. 結言

タオル製品の吸水性と「やわらかさ」に関して、後晒し加工、織物設計との関連性について検討した結果、以下の結論を得た。

(1) 綿タオルに吸水性を発現させる主要因は、加工方法であり、織物設計ではないことが明らかになった。端的な例は、本実験におけるL48の低吸水加工によるタオルであり、目付が大きく厚い織物設計であるにもかかわらず、最大吸水速度、飽和吸水量ともに極端に低い吸水性である。

(2) 同一加工条件下では、タオルの飽和吸水量は、目付けが大きくなるほど増加する。即ち、商品設計の段階から飽和吸水量を予測した製品作りが可能であり、

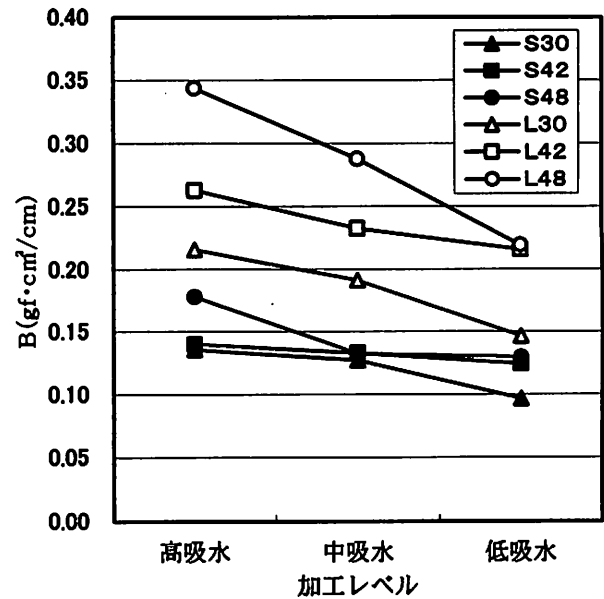


図7 加工レベルとたて糸曲げ剛性B

従来のタオルとしての用途のみならず、吸水機能を持った織物素材として用途開発が行える。

(3) KES圧縮試験は、タオルの「ふくらみ」を評価するのに適している。

(4) KES曲げ試験は、タオルの「やわらかさ」を評価するのに適している。

今後、製品の「ふくらみ」、「やわらかさ」などの風合い指標が、吸水性とともに消費者に情報提供されていくことで、自家用消費の需要拡大が図られることを期待する。

#### 参考文献

- 1) セルロース学会編, セルロースの事典, 26-30, (2000)
- 2) タオル業界構造改善ビジョン, 日本タオル工業組合連合会, 7, (2001)
- 3) 杉本 猛, 大阪府立産業技術総合研究所技術資料 NO. 4, 59-63, (1994)

## 生ゴミの堆肥化システム

## Composting System of Garbage

宮内 修平\* 井本 泰造\* 岩崎 和弥\*\*

Shuhei miyauchi Taizo Imoto Kazuya Iwasaki

(2002年7月16日 受理)

キーワード：生ゴミ、有機性廃棄物、堆肥、好気性発酵、有機物分解率

## 1. はじめに

今日の経済発展により物資の供給量は飛躍的に増加し、それに伴い廃棄物の発生量も増加の一途をたどっている。その結果、廃棄物の処理・処分に膨大な経費を必要としている。しかも、廃棄物の処理過程から炭酸ガス、ダイオキシン等の環境汚染物質の排出、最終処分場付近から地下水汚染等の社会的問題が発生している中、廃棄物を単に焼却処理の後、埋め立て処分を行うのではなく、リサイクルに重点を置く資源循環型社会に移行することが望まれており、食品リサイクル法や家電リサイクル法が施行されている。中でも、生ゴミ等に代表される有機性廃棄物の堆肥化処理は、大幅な減量化を可能にするとともに、堆肥としての有効利用がはかれる点から、再資源化技術の有力な手段として注目されている。

そこで、生ゴミの堆肥化における基礎実験（バケツ実験）、小型発酵槽による連続実験を行い、これらの結果をもとに、大阪府中央卸売市場から発生する野菜屑、魚粗等の生ゴミを対象に1日最大処理量50トン規模の生ゴミ高速減容化実証プラントを製作した。本報告はそれらの結果および実証プラント概要について述べる。

## 2. 基礎実験（バケツ実験）

## (1) 実験材料

堆肥化発酵は、適当な水分と空気を必要とする好気的条件下において、有機物を栄養源として微生物が増殖し有機物を発酵分解させる反応であることは良く知られている。また、堆肥化発酵過程では代謝物として水、炭酸ガスを主体に、その他の臭気ガスを排出する。

\* システム技術部 環境・エネルギーグループ

\*\* システム技術部 環境化学グループ

実証プラントにおける堆肥化発酵の対象物は中央卸売市場で発生する野菜屑、魚粗等の生ゴミであるが、季節変動が大きいこと、性状が安定しないこと、さらに入手が困難であることから、ドッグフードに水を加えスラリー状として生ゴミの代替材料として基礎実験を行った。表1にドッグフードの組成を示す。

表1 ドッグフードの組成(%)

C	H	O	N	S	Ash
43.5	6.3	37.02	4.44	0.83	7.91

また、堆肥化発酵を行うには対象とする有機性廃棄物の水分は80~90%と高いことから、水分調整材としてオガ屑が一般的に使用されるため、本実験においてもオガ屑を水分調整材として使用した。また、オガ屑はリグニン、セルロースを主体としているために堆肥化発酵では分解困難なものであり、本実験を通じて物質収支の検討時には分解・減量しないものとした。

## (2) オガ屑ベースの試験において種菌の添加量が発酵速度に与える影響

実験試料は、新鮮なオガ屑10リットルに栄養源としてドッグフード250gを加え、種菌として牛糞堆肥をオガ屑の1%および5%に相当する100cc、500ccを添加した後、水分が共に55%となるよう調整・混合したものを用いた。牛糞堆肥は畜産団地で製造されたものを用いた。図1の写真は試



図1 バケツ実験の状況



図2 炭酸ガス濃度測定状況

料をバケツに入れ、毎分1リットルの発酵用空気を底部から送風するためのホース、温度測定用の熱電対を試料の中間に設置した状況を示している。

また、発酵状態を把握するためには炭酸ガスの発生量の把握も必要となるが、ガス分析装置の吸引量は毎分3リットルと大きく送風量が足りないため排ガス中の炭酸ガスが逸散しないように、図2に示すポリ袋をバケツにかぶせ排ガスを捕集し排ガス放出用ホースを取り付けた。炭酸ガス分析を行わない時は排ガス放出用ホースから余剰の排ガスを放出し、一定時間ごとに排ガス放出用ホースを分析用ホースに接続し各試料の炭酸ガス濃度を測定した。

更に2日(48時間)経過した後、栄養源としてドッグフード250gと水250gを加え、約4日間にわたって発酵温度および排ガス中の炭酸ガス濃度を測定した結果を図3に示す。

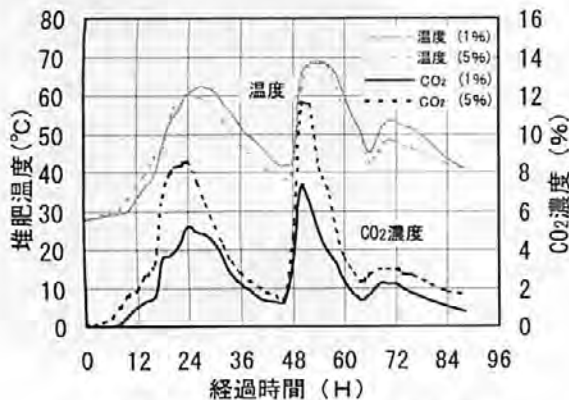


図3 発酵における種堆肥の影響

この図から、どちらの場合にも発酵温度、炭酸ガス濃度が上昇しており、発酵が順調に開始し約24時間経過後発酵温度のピークに達していることがわかる。このことは、種菌としての牛糞堆肥が1%と少ない場合においても、栄養源と水分・空気等の発酵条件さえ整えば十分堆肥化発酵が可能であることを示している。

また、3日目にドッグフードを加えると発酵温度および炭酸ガス濃度の上昇速度が大幅に加速し、約6時間でピークが現れたことから、菌が増殖し試料全体が発酵堆肥になっていることが理解できる。このことから、いったん発酵が始まれば、発酵槽内は発酵菌で充満されることとなり、基本的に種菌の追加は必要ないと考えられる。

### (3) 発酵における水分の影響

堆肥化発酵は好氣的条件下における微生物による有機物の分解であり、一定量の水分が必要といわれている。そこで、水分量の違いが発酵に与える影響を確認するために、種堆肥6.8kgにドッグフード1kgを添加、水を加えて全体の試料水分を30,40,50,60%の4種類に調整して、それぞれ送風量毎分約1リットルでバケツ底部から送風し図2に示す要領で2日間行った。測定項目は排出ガス中の炭酸ガス濃度、バケツ内試料温度とした。図4に測定結果を示す。

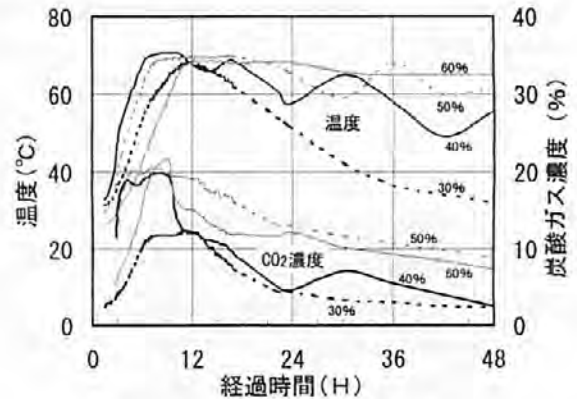


図4 発酵における水分の影響

図4の試験結果から以下のことが推察できる。

- ①種堆肥を使用しているために発酵の開始速度が早く、発酵温度から見るといずれも6時間から10時間でピークに達しており、最も早くピークに達したのは水分40%、50%で約6時間、水分30%、60%は約10時間で、発酵の開始速度については水分40%、50%の方が良好と思われる。
- ②温度の維持については、水分30%以外で若干の差があるものの良好であった。
- ③有機物分解率や発熱量に大きく寄与する発生炭

酸ガス濃度も温度と同様なカーブを描き、水分 40～60%において良好な結果となっている。

この実験結果から、発酵温度上昇の早さ、温度維持の長さ、炭酸ガス発生量の多さから判断すると、水分 50%前後における発酵が良好であった。

このことは、水分量が 30%程度まで低くなると乾き過ぎとなり微生物の活性が低下すること、一方、水分が 60%程度まで上昇すると、湿り過ぎにより濡れた嫌気的狀態になり、好氣的条件下で機能する微生物にとって不都合な条件になることを示している。

従って、堆肥化発酵における水分は乾き過ぎでもなく、濡れた状態でもない湿った状態の 50%前後が適切な水分量と思われる。また、この実験においてバケツ内の堆肥を観察すると、堆肥は通気性の良いフワツとした状態であり、かさ比重は約 0.5kg/リットルであった。

このことから、以降の堆肥化実験は水分を 50%前後に維持し、堆肥のかさ比重を約 0.5kg/リットルをめやすに行った。

(4) ドッグフードの毎日投入による減量および分解率の調査

表 2 にスタート時点における 20 リットルバケツに準備する試料の組成を示し、容量は約 12 リットルとした。

表 2 スタート時における試料組成 (kg)

オガ屑	ドッグフード	牛糞堆肥	水	全体
2.27	0.91	0.45	2.63	6.26

このバケツに土・日曜日を除く毎日一回ドッグフード 250g と水 250g、合わせて 500g を加え、風量 1 リットル/分で空気をバケツ底部より吹き込み図 1 の要領で堆肥化試験を約 100 日間行った。この実験期間の日々の重量変化・有機物分解率を図 5 に示す。

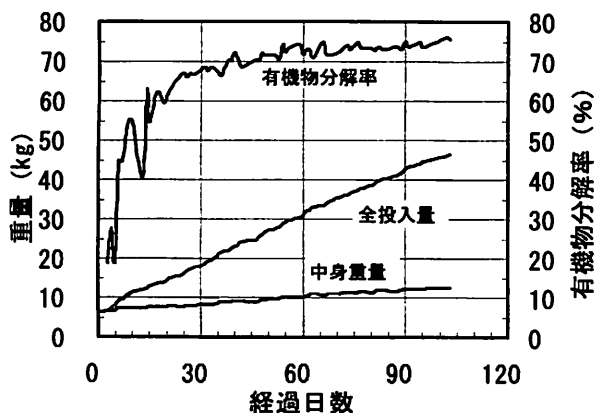


図 5 ドッグフードでの試験結果

ここで、ドッグフード乾物当りの全投入量を全有機物投入量とし、中身重量から水分、オガ屑乾物量、および種堆肥乾物量を差し引いた量を投入有機物未分解量とした。従って、全有機物投入量から投入有機物未分解量を差し引いた値が有機物分解量となり、この値を全有機物投入量の百分率で表し有機物分解率とした。

この図において実験開始時の数日間の有機物分解率が小さいのは、日々の分解量は一定であるが、スタート時におけるドッグフードの量が多く、未分解物が多く残っているため見掛けの有機物分解率が低くでているためであり、また、このことは、時間経過とともに有機物分解率が上昇し、最終的に 75%前後になっていること、しかも低下する傾向も見られないことから、有機物分解率が 75%前後で順調に推移していることがわかる。このことから、100 日程度であれば堆肥化が順調に継続することが可能であることが推測できる。なお、この間における試料水分は約 45%と安定して推移していた。

また、試験期間中におけるドッグフードと水の投入時から翌日投入時まで 1 日間の堆肥温度、炭酸ガス濃度について図 2 の要領で測定した結果を図 6 に示す。

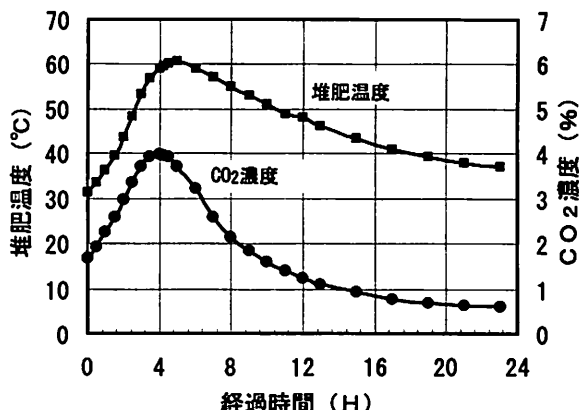


図 6 ドッグフード投入後の温度・CO<sub>2</sub>の変化

ドッグフード投入後数時間で炭酸ガス濃度、槽内温度がピークに達しており、堆肥化は順調に進行していることがわかる。他の日の測定結果も、炭酸ガス濃度、槽内温度の上昇カーブは同様の傾向を示しており、堆肥化発酵の日々の変動は大きくないものと思われた。

堆肥化処理は堆肥としての有効利用だけでなく投入物の水分量、固形分量に関係なく、投入物の大幅な減量化が可能となることである。今回の実験における減量率は全投入量と試料重量の差を全投入量で割った値となるので、スタート重量が 6.26kg、日々投入量が 0.5kg で実験終了時の全投入合計は 46.44kg となり、最終試料重量は 12.37kg であった。従って、全体の減

量は 34.07kg となり、減量率は約 75% となった。

今回の実験で注目すべき点は、水分調整剤であるオガ屑の投入がスタート時点の一回のみで堆肥化発酵が順調に推移することが確認できたことである。すなわち、今回の実験では、スタート時にオガ屑を 2.3kg 投入することで、乾物ドッグフード約 20kg の堆肥化が可能となったことである。このことは、栄養源である有機物の水分に関係なく、堆肥化中の水分を 50% 前後に維持できれば、調整材としてのオガ屑の量はごく少量でも発酵が可能であることを示唆している。

### 3. 小型連続発酵槽における試験

基礎実験の結果から、水分を 50% 程度に維持することで、円滑な堆肥化発酵が可能であることが確認できた。基礎実験(堆積発酵)では投入生ゴミの水分を発酵槽内水分とほぼ同じ 50% にして運転を行っているため、堆肥水分が上がらず、また、水分蒸散が少なくすみ、堆積発酵と同様に少ない風量で堆肥化処理が進行した。しかし、現実の生ゴミの水分は約 80~90% と高く、しかも処理量を増加する場合には一回の投入量も多くなり、その結果、発酵槽内の水分が高くなり、堆肥化発酵は困難になると思われる。一方、発酵が順調に進行している場合には発酵槽内には数多くの発酵菌が存在し、生ゴミ投入後数時間で発酵のピークに達している。従って、1 日一回の投入量を 24 時間かけて連続的に生ゴミを投入することおよび返送堆肥を用いることで、一時的な水分上昇は十分抑制できると考えられる。そのためには、生ゴミの連続投入設備、堆肥化装置内で堆肥が連続的に前進するとともに、連続投入される生ゴミと常に攪拌される装置が必要となる。

そこで、回転ドラム式の発酵槽を考案し、一方から生ゴミを投入し、堆肥化が進みながら反対方向に進み、オーバーフローした返送堆肥が生ゴミ投入側に返送される構造の試験装置を製作した。

#### (1) 試験方法および目的

試験装置の概要を図 7 に示す。

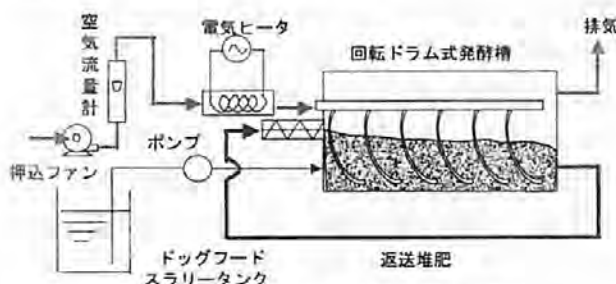


図 7 小型連続発酵試験装置の概要

回転ドラム式発酵槽は内径 0.5m、長さ 1.5m で全容量約 300 リットルである。実験開始時の投入物はオガ屑 16kg、種堆肥 42kg に水 12kg を加え水分 50% とし、全容量の 40% に相当する 120 リットルを発酵槽に充填した。ドッグフードを投入すると発酵槽の回転 (0.15rpm) により発酵槽内堆肥化物はセルフレベルされ、排出側に進み発酵槽出口の堰を越えて排出し、水分調整用の返送堆肥としてコンベヤを介して再び発酵槽に返送される。このとき 1 日あたりの返送量は発酵有効容積に相当する 120 リットルとなるよう堰の高さを調整した。また、ドッグフードはポンプにより定量供給を可能とするため、および実際の生ゴミの水分に近づけるために、9 倍の水でスラリー (水分 90%) にして試験材料とした。堆肥化対象物としてのスラリーは、タイマーに連動した定量ポンプを数分間隔で間欠運転することにより定量供給を行い、擬似的に連続投入とした。

このとき、時間当りのスラリー投入量が少ないため、水分が 90% と高いスラリーを投入しても、多くの返送堆肥と混ざった見かけの水分はそれほど高くない。しかし、この水分を蒸散させない限り、堆肥化発酵過程で発酵槽内堆肥水分が上昇することになり円滑な堆肥化発酵が困難となる。従って、多くの水分を蒸散させることが必要である。発酵槽内温度を 60℃ と設定し発酵排ガスの絶対湿度から、スラリー投入量に見合った水分蒸散に必要な発酵用空気量を求め送風した。

また、堆肥化反応による発熱のみではドッグフードスラリー中の水を全て蒸散できないことから、発酵槽内温度を約 60℃ に設定し、不足熱量は発酵用空気を電気ヒータにより加熱し不足熱量の供給を行なった。加熱空気の温度制御は発酵槽内排気ガス温度をセンサーで計測し、設定温度が 60℃ となるようヒータ電力をインバータ制御した。しかも、発酵排ガスが、発酵槽で冷却され蒸発水が凝縮しないように電気ヒータにて発酵槽全体の加温も行った。

今回の試験の主目的は、ドッグフードすなわち有機物の投入量 (処理量または負荷量) の変化に応じた、有機物分解量の変動を把握することである。すなわち、装置の大型化を考慮した場合の、最大負荷に対する最小規模の発酵槽を設計するための資料を得ることにある。そこで、ドッグフードの 1 日投入量を 4 kg から 8 kg まで変化させ、それぞれについて、二日間以上の定常運転を行い、以下に述べる方法で有機物分解量、有機物分解率を求めた。

堆肥化発酵によって有機物中の炭素が酸化され炭酸ガスとなることから、発酵排ガス量と排ガス中の炭



酸ガス濃度から炭素重量を算出し、この値と有機物中の炭素含有量(表1)から有機物分解量を求めた。この有機物分解量を投入有機物量で割ったものが有機物分解率となる。

(2) スラリー連続投入試験結果

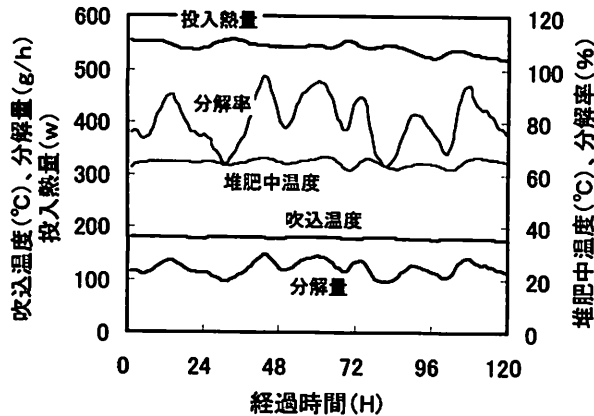


図8 小型連続発酵槽での運転状況

図8はドッグフード4kg/日、スラリーで40kg(リットル)/日における5日間の試験データである。堆肥温度、分解率、および分解量は変動しているが、分解率は80%以上、堆肥温度65°Cで推移しており、一日あたりの負荷量としては大きいにもかかわらず順調に発酵している。

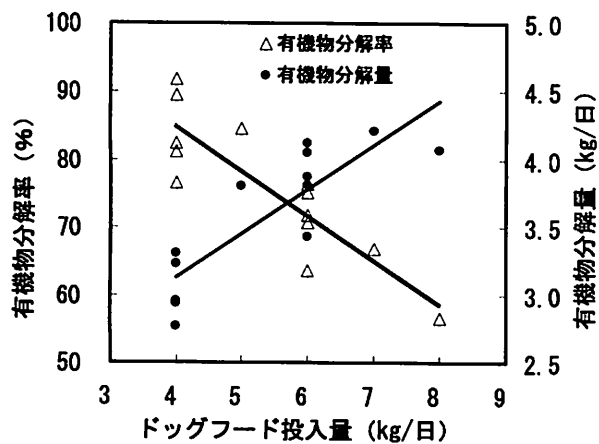


図9 投入量の違いによる有機物分解率・量

図9はスラリー投入量の違いによる、有機物分解量および有機物分解率の結果を示している。この結果から、一般に堆肥化における生ゴミの有機物分解率は約80%といわれていることから、ドッグフードの投入量は5kg/日、スラリーで50kg(リットル)/日程度までなら、この発酵システムで堆肥化処理が可能であり、生ゴミの減容化施設として使用できる。スラリー50kg(リットル)/日は槽内堆肥の約40%と非常に大きく、一日一回の

スラリー投入となると、投入時の水分は68%と高くなり好氣的堆肥化発酵は困難となる。しかし、24時間に分散して投入し、しかも大量の返送堆肥と混合することで、見かけの水分が低くなり、運転が可能となっている。この処理量は、従来の堆肥化設備に比べて数倍の負荷量となっている。

以上のことから、本発酵試験システムは処理量が大きいことが理解できる。このことは前述したように、発酵槽内の堆肥が活性の高い菌となっていることから、投入スラリーの発酵開始が早いこと、また、バッチ運転ではなく24時間に分けて返送堆肥とともに連続的にスラリーを投入することによる負荷量の分散により、発酵槽内では常に連続的に発酵が推移していることの結果と考えられ、投入生ゴミ量が有効容積の40%程度までなら十分に堆肥化発酵が可能であることが判明した。

4. 生ゴミ堆肥化実証実験

(1) 生ゴミの堆肥化実証プラント

前項の結果を受けて生ゴミの一日最大処理量50トンの実証プラントの基本設計を行なった。このときの、乾物あたりの有機物量は生ゴミの水分を85%と仮定すると一日当りの生ゴミ乾物量は7,500kgで、小型発酵槽における試験結果を基に有機物負荷量を同一とした場合80%分解が可能なドッグフード5kgの2,500倍となり、小型発酵槽の有効容積0.12m<sup>3</sup>の2,500倍、すなわち約180m<sup>3</sup>の有効容積の発酵槽が必要となる。したがって、実証プラントの発酵槽は設計・製作の観点から直径4m、長さ15mを2基設置することとした。内容充填量を約50%とした場合に発酵槽有効容積は188m<sup>3</sup>で必用容積を確保できることとなる。

表3 堆肥化実証プラントの設計仕様

生ゴミ水分	85%
おが屑/生ゴミ	0.04
外気温度	15°C
反応温度	55°C
有機物分解率	80%
反応生成物水分	35%
排ガス相対湿度	85%
脱臭炉出口温度	110°C
反応槽 直径	4,000 mm
反応槽 長さ	15,000 mm
反応槽 充てん率	50%
発酵槽 基数	2基
総括伝熱係数	0.63 w/m <sup>2</sup> ・°C

また、実証プラントの設計計算に使用する堆肥化材料は市場から発生する生ゴミであるが、生ゴミの組成

は季節変動、その他の要因により不安定であることからドッグフードの組成(表1)を生ゴミの組成の代替として用い、表3に示す設計仕様をもとに、実証プラントの熱・物質バランス計算を行った。その結果を図10に示す。

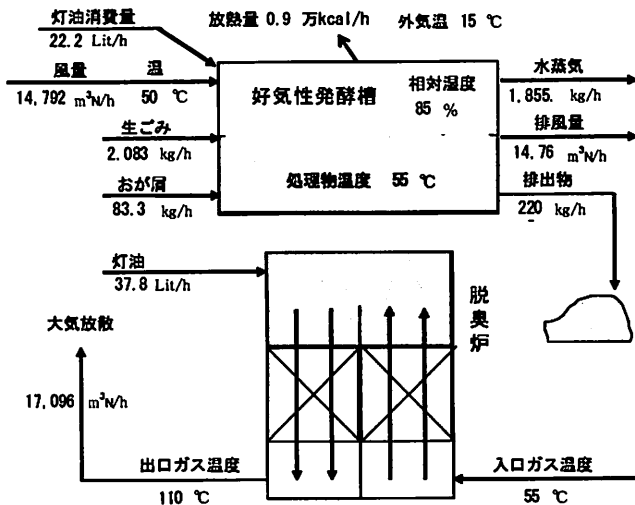


図10 堆肥化実証プラントの熱・物質収支

(2) 実証試験プラントの概要

実証プラントのフローは小型連続発酵槽と基本的に変わらないが、受入れ、排出および脱臭設備等をさらに加えた構造であり概要を図11に示す。この図をもとに、堆肥化システムの工程を以下に示す。

市場内で発生した生ゴミはダンプトラックで回収され、トラックスケールで計量され、受入れホップにダンプされる。受入れホップは、最大生ゴミ発生予想

量である日量50トンを受け入れるサイズで、2基設置されている。ホップ内の生ゴミはホップ下部に設けられた定量切り出し装置により、約24時間かけて生ゴミ発生量に相当する生ゴミが定量切り出しされ、生ゴミ破砕機に送られる。破砕された生ゴミはパイプコンベアを介して回転ドラム式発酵槽投入用コンベアに送られ返送堆肥と混合され発酵槽に投入される。生ゴミは発酵槽内で約1日かけて堆肥化が進み、発酵槽の出口側から排出され、磁選機で金属類が除かれ振動ふるい機あるいは投入用コンベア(返送堆肥)に送られる。振動ふるい機では、3種類の粒度に分けられ、細粒は堆肥に、中粒は返送堆肥に、大粒は夾雑物として分離される。

また、市場内で発生した廃パレットは破砕機、粉砕機により水分調整材用のオガ屑として利用される。

発酵用空気は、発酵排気ガスが適切な温度となるようTIC信号により熱風発生炉で加熱され送風される。送風量は水分計が適切な水分となるよう適宜調整される。

(3) 実証実験結果

図12に生ゴミ(マグロアラ含む)投入開始時からの生ゴミ投入量、マグロアラ投入量、オガ屑投入量および排出堆肥量の累積を示す。実証実験開始から50日あたりまでは生ゴミを投入しても減量したものが発酵槽内へ蓄積し、排出されない時期であった。また、この時期は開始時に発酵槽内へオガ屑を大量に充填していたため、水分調整材としてオガ屑を投入する必要はなかった。

投入開始から130日あたりよりマグロアラ受入量が

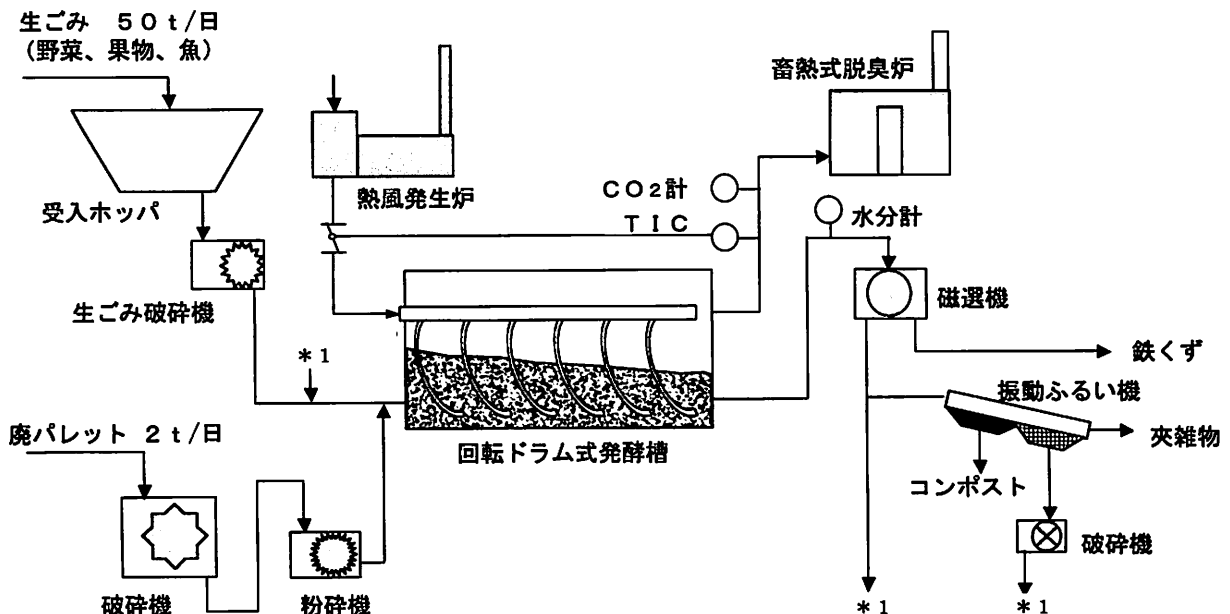


図11 中央卸売市場における生ゴミコンポスト化システムフロー

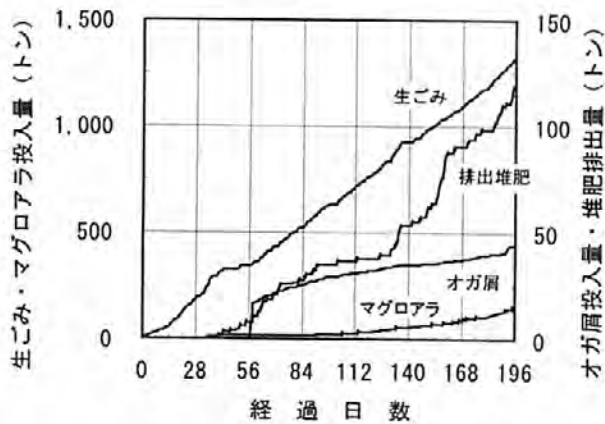


図12 投入量および排出量の状況

増加しており、それと同調して排出堆肥量が増加している。これは、マグロアラ中に占める骨の割合が高いため、発酵・分解されない骨が大量に排出されたためと考えられる。

196日経過時における生ゴミの全投入量約1,300トンに対して全排出堆肥量120トンで、1,180トンの減量が図られ、約91%の減量率となった。また、分解されないマグロアラに含まれる骨、オガ屑等が排出堆肥に多く含まれるため、実際の有機物の減量率はさらに大きくなり、実際の分解に供される生ゴミの減量率は95%以上となった。図13に中央卸売市場に設置している実証プラントの全景写真を示す。

## 5. まとめ

以上の結果から以下のことがわかった。

(1) 生ゴミの発酵堆肥化には発酵菌の量の多少にかか

わらず、発酵条件を整えば数時間で円滑な発酵を開始する。

- (2) 堆肥化発酵は水分に大きく依存し、30~60%の範囲で堆肥化は可能であるが、50%前後が最も順調に進むことがわかった。
- (3) 水分の高い有機物の堆肥化を行うには発酵槽内の水分を上昇させないため堆肥の返送を行うことが効果的であり、しかも、この方法は大量処理に向いていることがわかった。
- (4) 実証プラントにおいても、本システムは順調に運転でき、有機物減量率が95%以上と大幅な減量化ができた。本プラントは現在も順調に稼働している。

本研究を進めるにあたり、日立造船株式会社、大阪府中央卸売市場および科学技術振興事業団の関係者の方々に多大な協力を受けたことに謝意を表します。

## 参考文献

- 1) 武田信生他、飲食店等動植物性残渣リサイクルモデル推進事業調査・検討報告書 (1997)
- 2) 宮内修平、井本泰造、岩崎和弥：大阪府立産業技術総合研究所報告、17-23(1998)
- 3) 井本泰造、宮内修平、岩崎和弥他：第7回資源環境連合部会研究発表会 75-78(1999)
- 4) 宮内修平、井本泰造、岩崎和弥、掛須雅子：大阪府立産業技術総合研究所研究発表会要旨集 16-17(2000)



図13 実証プラント全景



# 摩擦・摩耗における評価方法とその評価事例

## *Evaluation Methods for Friction and Wear, and Their Application to a Few Materials*

出水 敬\*      白川信彦\*\*  
Kei Demizu      Nobuhiko Shirakawa

(2002年7月16日 受理)

キーワード：摩擦，摩耗，トライボロジー，標準試験，ピン・オン・ディスク，めっき，塑性加工

### 1. はじめに

摩擦係数は、密度や比熱のような物理定数の一つであると誤解されていることが多い。しかし、摩擦係数や摩耗率は固体と固体を摩擦することによって初めて生じるものであって材料の固有値ではなく、摩擦条件が変わるとそれに応じて両者の値も変化するものである。すなわち、材料に固有の値は存在せず、条件を同一にしないと比較できないという認識の下に評価を行う必要がある。また、トライボロジーの分野では、摩擦・摩耗特性が試験方法に依存することは周知の事実であり、その現象の複雑さから標準化された試験方法は少ない。たとえばJISに規定されている主な摩耗試験方法(表1)は、自動車用クラッチやブレーキ、加硫ゴム、プラスチック、ファインセラミックス等、特

定の部品や材料を対象としたものであり、最も使用頻度が高いと思われる金属を対象とした規格はない。

しかしながら、摩擦・摩耗、トライボロジーに関わる評価技術の重要性については、今さらここで触れる必要もなく、当研究所においても、ピン・オン・ディスク形を始めとして、大越式、往復動形からカーペット摩耗試験機に至るまで様々な種類の摩擦・摩耗試験機が設置されている。

そこで本報においては、材料や潤滑剤の摩擦・摩耗特性を調べるために用いる装置や評価方法、および産技研における評価事例等について紹介する。

### 2. 摩擦・摩耗試験における留意点

#### (1) 摩擦・摩耗評価の拠り所

いわゆるパートタイムトライボロジスト(初めてトライボロジーに関わる人、摩擦・摩耗のデータを取りあえず得たい人)にとって拠り所となる文献としては、トライボロジーハンドブック<sup>1)</sup>と日本機械学会基準「摩耗の標準試験方法」<sup>2)</sup>がある。トライボロジーハンドブックには、摩擦・摩耗の評価技術はもとよりトライボロジーに関するあらゆることが網羅されており、有効な知識を簡便に得ることができる。「摩耗の標準試験方法」は、金属を対象とした摩耗試験のJIS規格がないことから、データの互換性を可能にするためやばらつきを抑えるため、またパートタイムトライボロジストが摩耗試験の拠り所とするものが必要である、等の考えから作成されたものである。この基準の中では、無潤滑下のしゅう動摩耗特性を評価するための方法として、図1に示したように、ピン・オン・ディスク摩耗試験、ブロック・オン・リング摩耗試験、ス

表1 JISに規定されている主な摩耗試験方法

規格番号	名称
JIS D 4311 (1975)	自動車用クラッチフェーシング
JIS D 4411 (1993)	自動車用ブレーキライニング及びパッド
JIS H 8503 (1989)	めっきの耐摩耗性試験方法
JIS H 8682 (1988)	アルミニウム及びアルミニウム合金の陽極酸化皮膜の耐摩耗性試験方法
JIS K 6264 (1993)	加硫ゴムの摩耗試験方法
JIS K 7204 (1995)	摩耗輪によるプラスチックの摩耗試験方法
JIS K 7205 (1995)	研磨材によるプラスチックの摩耗試験方法
JIS K 7218 (1986)	プラスチックの滑り摩耗試験方法
JIS R 1613 (1993)	ファインセラミックスのボールオンディスク法による摩耗試験方法

\* 評価技術部材料評価グループ

\*\* 生産技術部塑性加工グループ

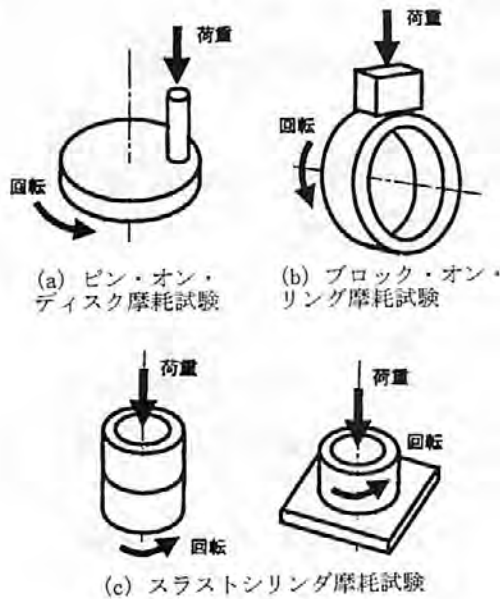


図1 摩耗の標準試験方法

ラストシリンダ摩耗試験の三種類の方法及び規定されている。当所でも、ピン・オン・ディスク摩耗試験、スラストシリンダ摩耗試験については、この基準にほぼ準拠した試験が可能である。ブロック・オン・リング摩耗試験については、これに摩擦形態に近い大越式摩耗試験機がある。

上記のほかにも、分野に応じて参考となりうる様々な文献があり、それらはトライボロジストの特集号<sup>1)</sup>にていねいにまとめられている。

## (2) 試験方法 (手順)

材料の摩擦・摩耗試験を行う際に留意すべき点については、「摩耗の標準試験方法」の摩耗試験の章が参考となる。負荷荷重やしゅう動速度、しゅう動距離のほかにも、試験片の洗浄方法、試験雰囲気(温度、湿度)等によって結果がかなり異なる場合がある。

図2は、あるめっき材料の摩擦・摩耗試験結果である。図から明らかなように、試験条件は同じであるにもかかわらず、1回目と2回目では摩擦係数、摩耗体積ともかなり異なっている。この試験は、試験雰囲気について特に注意をはらわず、たまたま1回目は晴れの日、2回目は雨の日に行った。めっき材料の中には、空気中の水分によって表面の酸化状態がかなり変化するものがある。したがって、この場合は1回目と2回目の湿度が異なっていたために摩擦・摩耗特性にばらつきができてしまったと考えられる。「摩耗の標準試験方法」に準じて雰囲気を制御(温度 $23 \pm 5^\circ\text{C}$ 、相対湿度 $60 \pm 10\%$ )しておけば避けられたばらつきである。

## (3) 試験装置

摩擦・摩耗を評価するための試験装置には、上述の

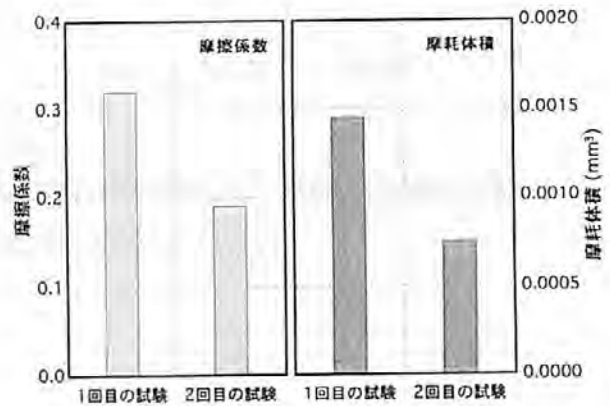


図2 あるめっき材料の摩擦・摩耗試験結果  
負荷荷重: 400gf, 平均摩擦速度: 20mm/sec  
摩擦時間: 120min, 相手材: 軸受鋼球

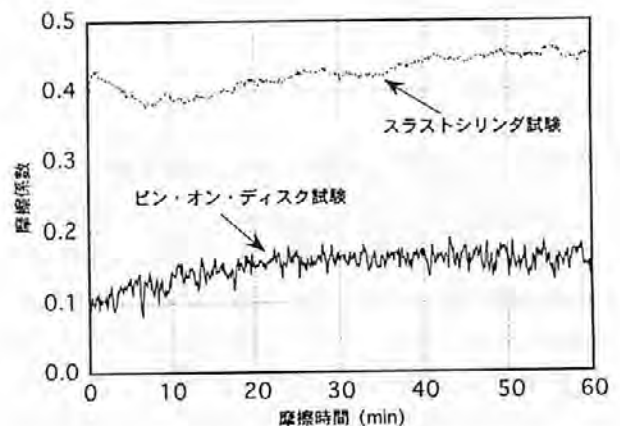


図3 高しゅう動性ポリプロピレンの摩擦係数の比較  
負荷荷重: 2.0kgf, 摩擦速度: 1.0m/sec  
摩擦時間: 60min, 相手材: 鋼ピンまたは鋼シリンダ

代表的な三種類の試験方法のほかにも様々なタイプのものである。また一方で、摩擦・摩耗特性が試験装置(試験片の形状、組合せやすべり形態)に依存することは周知の事実である。

たとえば、市販の高しゅう動性ポリプロピレンについて、ピン・オン・ディスク試験とスラストシリンダ試験を行った。このときの摩擦時間と動摩擦係数の関係を図3に示す。どちらも、ポリプロピレンの板材を鋼のピンまたはシリンダで摩擦した。摩擦速度、負荷荷重ともに同一条件であるにもかかわらず、結果が大きく異なっている。摩擦相手材がピンの場合には、ポリプロピレンとピンとの接触部以外の摩擦面が空気に触れるため摩擦熱が逃げやすい。しかし、シリンダの場合には、常に摩擦面全体が接触しているため熱が逃げにくく、熱伝導の悪いプラスチック材料の場合には特に摩擦面の温度が上がりやすい。この試験の場合には、スラストシリンダ試験の方が接触面積が大きいので接触圧力が小さいにもかかわらずピン・オン・ディスク試

験よりも摩擦面温度が高くなり、材料が軟化して摩擦係数が大きくなったものと思われる。したがって、実機（製品）の接触形態に近い試験装置を選ぶことが重要である。

### 3. 産技研における評価事例

#### (1) 湿度を制御した雰囲気における摩擦・摩耗試験

ここでは、材料の摩擦・摩耗特性に影響を与える要因を詳細に調べるためや、実機（製品）の使用条件をできるだけシミュレートするために、より複雑な摩擦条件で評価を行った事例について紹介する。

材料の摩擦・摩耗特性をとりあえず簡便に評価したい（その材料の用途が特に決まっていないので摩擦条件を決められないが、とにかく比較データが欲しい）場合、往復動形試験機は、扱いやすい、試料が小さくてすむ、摩擦係数の測定精度が高い等の特徴を有しているため非常に有効である。この試験機は、図4のように下部試料台が往復運動し、試料台に取り付けられた平板試料が、ボール（通常は鋼球）によって往復摩擦され、そのときの摩擦係数が測定できる。また、試験後の摩耗痕の形状（深さ、幅等）を調べることで、摩耗特性の評価も可能である。

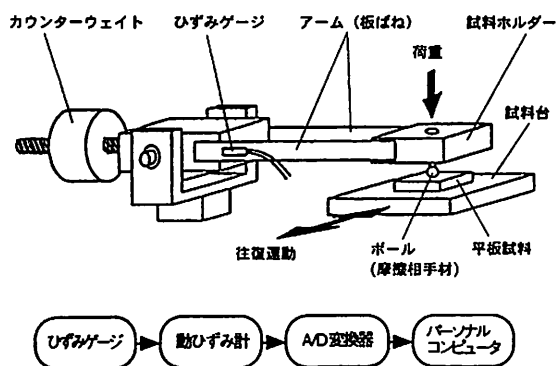


図4 往復動形摩擦・摩耗試験機

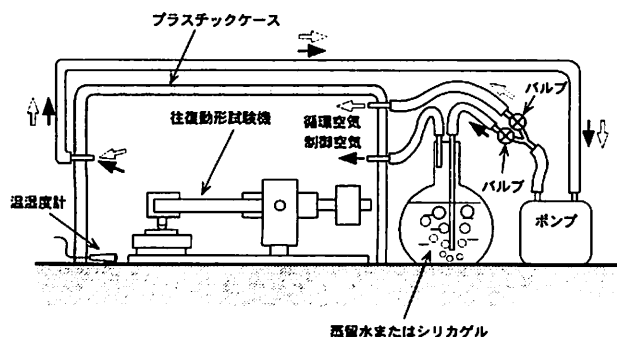
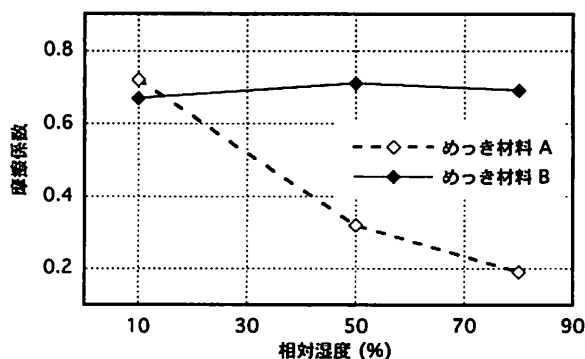


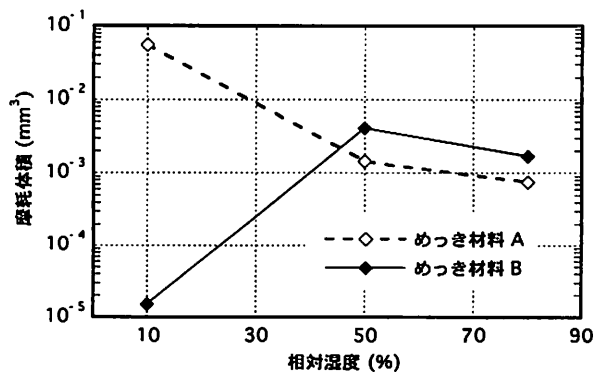
図5 雰囲気制御方法の概略図

めっき材料に限らず、表面の化学的性質が空気中の水分によって変化する材料は少なくない。このような材料の摩擦・摩耗特性を調べるためには、きめの細かい雰囲気制御が不可欠である。また、積極的に湿度を変化させて、湿度と摩擦・摩耗との関係を調べることも必要である。図5は、図4の試験機を、湿度制御のためにプラスチックケース内に設置した様子を示している。プラスチックケース内の空気は常にエアープンプによって循環され、低湿度雰囲気における実験の場合にはピーカー内にシリカゲルを、高湿度雰囲気における実験の場合には蒸留水を入れることによって、所定の雰囲気湿度に制御できる。

この装置を用いて、図2に示しためっき材料(A)と他のめっき材料(B)の摩擦・摩耗特性と湿度の関係を比較した。その結果を図6に示す。図から、めっき材料Aは湿度の上昇とともに摩擦係数も摩耗も減少する。一方、めっき材料Bの摩擦係数はほとんど湿度に影響されず、摩耗は低湿度において非常に少ないことがわかった。このように、通常の機械的特性評価（引張試験、硬さ試験等）において特に注意を払う必要のない湿度の変化であっても摩擦・摩耗にかなり影響を与える場合があるため、雰囲気の制御は非常に重要である。



(a) 摩擦係数



(b) 摩耗体積

図6 二種類のめっき材料の摩擦・摩耗に対する雰囲気湿度の影響

(2) 腐食液中における摩擦・摩耗試験

ステンレス鋼のような耐食性材料は、腐食環境におけるしゅう動材料として用いられることがある。このような場合には、当然、実際に用いられる環境に近い条件での試験が必要となる。当所の摩擦・摩耗試験機は、ステンレス製の液槽が付属しており、液中でピン・オン・ディスク試験、ボール・オン・ディスク試験またはスラストシリンダ試験が可能である。すなわち、薄い腐食液中（ステンレス製の液槽が腐食されない程度の液）における摩擦・摩耗特性の評価ができる。

図7に腐食液中における試験方法の概略図を、表2に摩擦条件および試験に用いた腐食液を示す。図のように液槽にSUS304の平板を固定し、アルミナ球で摩擦した。試験中の腐食液の変化（濃度変化、PH変化等）を防ぐために、液槽には腐食液タンクから常に新しい腐食液を供給した。また液槽内の液量も常にほぼ一定に保たれる。各腐食液中において一定時間摩擦した後の摩耗痕の断面形状（しゅう動方向に対して直角方向の断面）を、表面粗さ計を用いて測定した。比較のため

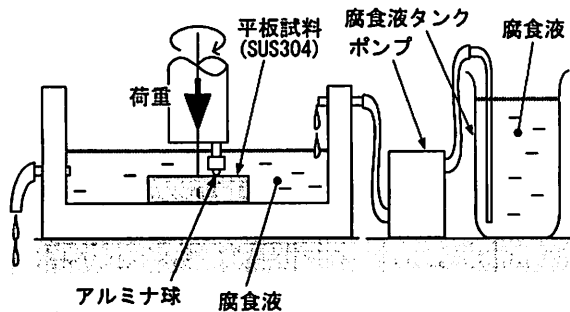


図7 腐食液中におけるボール・オン・ディスク試験の概略図

表2 摩擦条件および試験に用いた腐食液

平板試料	SUS304
相手材	アルミナ球 (直径4.8mm)
摩擦円半径	5mm
回転数	200rpm
摩擦時間	1h
荷重	2kgf (19.6N)
温度	室温 (約20℃)
腐食液	硫酸 (0.02N)
	塩酸 (0.02N)
	食塩水 (3wt%)
	硝酸 (0.02N)

めに、大気中（乾燥状態）および蒸留水中においても試験を行った。それらの結果を図8に示す。図8から、腐食液によって摩耗量が大きく異なることがわかる。

(3) 板材成形用トライボシミュレータの試み

塑性加工はトライボロジーの技術抜きにして成り立たないため、従来から、塑性加工用潤滑剤や工具の表面処理に関する相談、問い合わせは非常に多い。塑性加工は、接触面圧が高く、かつ被加工材の新生面が常に金型表面としゅう動する等、摩擦・摩耗を制御する側からみると非常に厳しい条件である。したがって、通常の摩擦・摩耗試験機では塑性加工の摩擦条件を再現できない場合が多く、研究目的によって多様な試験機が開発されてきた。塑性加工の分野では、このような試験機をトライボシミュレータと称するが多い。

当所においては、代表的な板材成形用トライボシミュレータの一つである「絞りビード形」(図9(a))を改良して「絞りビード形」のビード部を棒材とし(図9(b))、板材成形金型に対する潤滑剤や表面処理の効果を検討している。こうすることによってビード部の交換が可能となり、複数の表面処理を比較することが容

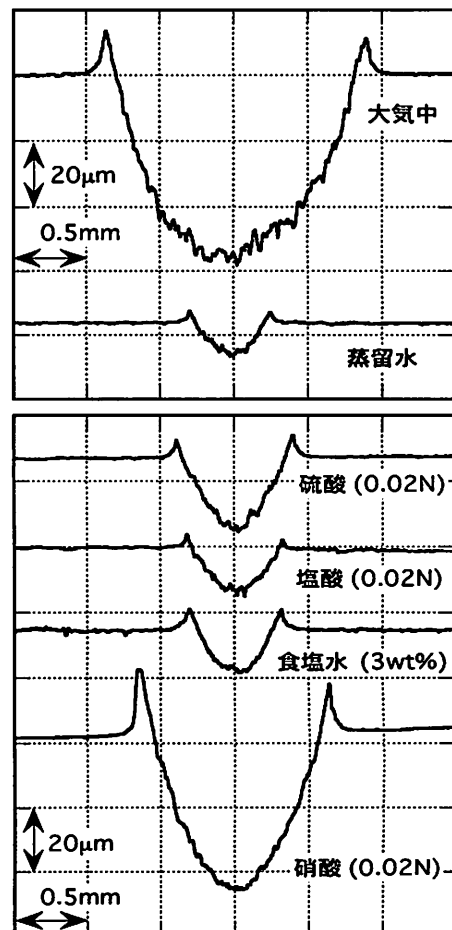
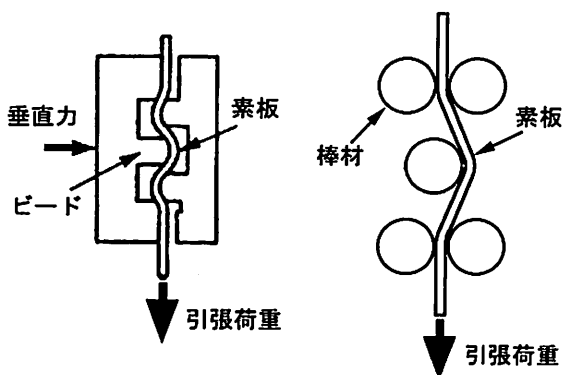


図8 試験後の摩耗痕の断面形状



易になる。また試験の際にビード部に焼付きが生じても、棒材の交換によって簡単に金型表面を初期状態に戻すことができる。

「絞りビード形」トライボシミュレータの場合、引張荷重の差や引抜き後の素板表面の粗さ、ビード部の表面状態等から潤滑剤、表面処理の特性を相対的に評価するのが一般的である。図9(b)に示した装置を用いて二種類の潤滑剤の評価を行った例を図10に示す。二種類の潤滑剤は、明らかに引張荷重に差が認められた。また、潤滑油Bの場合は、ビード部にかじりが見られた。したがって、本シミュレータで潤滑油等の相対的



(a) 一般的な絞りビード形 (b) 当研究所による改良形

図9 板材成形用トライボシミュレータ

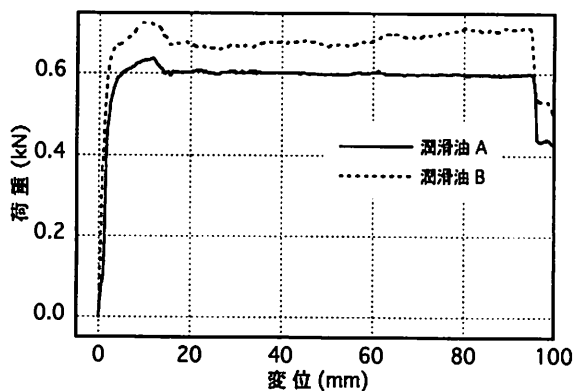


図10 プレス加工用潤滑油の評価結果  
表面に潤滑油を塗布  
引張速度：100mm/min  
被加工材（素板）：純アルミニウム板 t1.0

な評価が可能であることが確認できた。

そのほかにも、鍛造加工における新しいトライボシミュレータについて提案している。その詳細は文献<sup>4)</sup>を参照されたい。

#### 4. おわりに

摩擦・摩耗の評価を行う上で重要な事項については、トライボロジーハンドブックと日本機械学会基準「摩耗の標準試験方法」にほとんど網羅されている。そこで、本報告においては、主に当所で可能な評価方法、あるいはその事例について紹介した。試験機で得られた摩擦・摩耗特性が、実機（製品）の設計、開発に適用され得るためには、摩擦・摩耗状態が物理的にも化学的にも同じである必要がある。3章で紹介したように、筆者らはできるだけ摩擦・摩耗状態を実機に近づけるように工夫して試験を行っているが、厳密に一致させることは不可能である。しかし、そのような認識の下で試験方法、条件を選択し試験を行うことによって、結果の信頼性向上が図れ利用価値の高いものになる。したがって、摩擦・摩耗の評価方法は千差万別であって非常に研究的要素の高い技術でもある。

最後に、この報告が、摩擦・摩耗における評価試験の必要に迫られた際に少しでも拠り所となれば幸いである。

#### 参考文献

- 1) (社)日本トライボロジー学会編, トライボロジーハンドブック, 養賢堂(2001)
- 2) (社)日本機械学会編, 日本機械学会基準「摩耗の標準試験方法」JSME S 013-1999, (社)日本機械学会(1999)
- 3) トライボロジスト 小特集・リファレンスオブリファレンス -入門者のための推薦書-, 46, 4(2001)
- 4) 白川信彦, 和田林良一, 大阪府立産業技術総合研究所報告, 15, 53(2001)



## 真空浸炭におけるリアルタイム制御技術の確立に向けて

*Attempt to Construct Real-Time Control System  
of Vacuum Carburizing*

石神 逸男\*      水越 朋之\*\*      横山 雄二郎\*\*  
*Itsuo Ishigami      Tomoyuki Mizukoshi      Yujiro Yokoyama*

星野 英光\*\*      三浦 健一\*\*\*      浦谷 文博\*\*\*\*  
*Hideaki Hoshino      Ken'ichi Miura      Fumihito Uratani*

(2002年7月17日 受理)

キーワード：真空浸炭，解析モデル，数値解析，リアルタイム制御，処理条件設定方法，熱処理線図

## 1. はじめに

真空加熱された炉内に炭化水素系のガスを直接導入して浸炭を行う真空浸炭法は，変成炉を必要としない，迅速浸炭が可能である，粒界酸化を生じないなど，従来のガス浸炭法にくらべて多くの優位点を有している<sup>1)2)</sup>。この技術は20数年前にアメリカで開発され，当初は画期的な浸炭プロセスとして注目を集めたにもかかわらず，それ以降は，とくにわが国では期待したほどの進展は見られなかった。それにはいくつかの理由が考えられる。例えば，設備費が相対的に高いことや煤の析出など技術上の未解決点が残されていたことなどがあげられる。しかし近年の環境・資源問題への関心の高まりを背景として，大気汚染防止や省エネルギー・省資源にきわめて有効な技術として急速に見直されつつある。しかも自動車産業界などにおいて採用が検討されはじめたことや，上記の技術的問題の改良が大きく進んだこともあり，真空浸炭技術に対する導入意欲はかつてないほどの高まりを見せている。

ところで，筆者らは真空浸炭およびガス浸炭の挙動を忠実に表す解析モデルを考案し，それによる解析結果と制御機器を連結させることによって炭素濃度分布を監視指標としたリアルタイム制御システムを構築することと，新しい浸炭プロセスや熱処理線図を開発する際の支援システムを確立することを視野に置いて研究を行ってきた。本稿では，それらの取り組みのうち真空浸炭を取り上げて，これまでの経過とこれからの展開・計画について紹介する。

なお，第52回（平成13年度春季）日本熱処理技術協会講演大会では，「新しい浸炭技術—真空浸炭を中心に」と題した特別セッションにおいて，真空浸炭炉の開発を行っている国内各企業から，最新の技術開発動向を知るのに有益な報告が多数あった。一読されることをお奨めしたい。

## 2. 解析プロセス

図1に真空浸炭挙動を表す解析モデルを確立するためのプロセスとそのモデルを利用してどのような応用・展開を図ってきたかをフローシートで示した。解析モデルについては後述するが(3章(2)節参照)，それを用いて数値計算を行うには浸炭反応における境界条件を与える必要があり，それにはまず浸炭反応挙動を知らなくてはならない。また数値計算に投

\* 材料技術部

\*\* 材料技術部金属材料グループ

\*\*\* 材料技術部金属表面改質グループ

\*\*\*\* 評価技術部

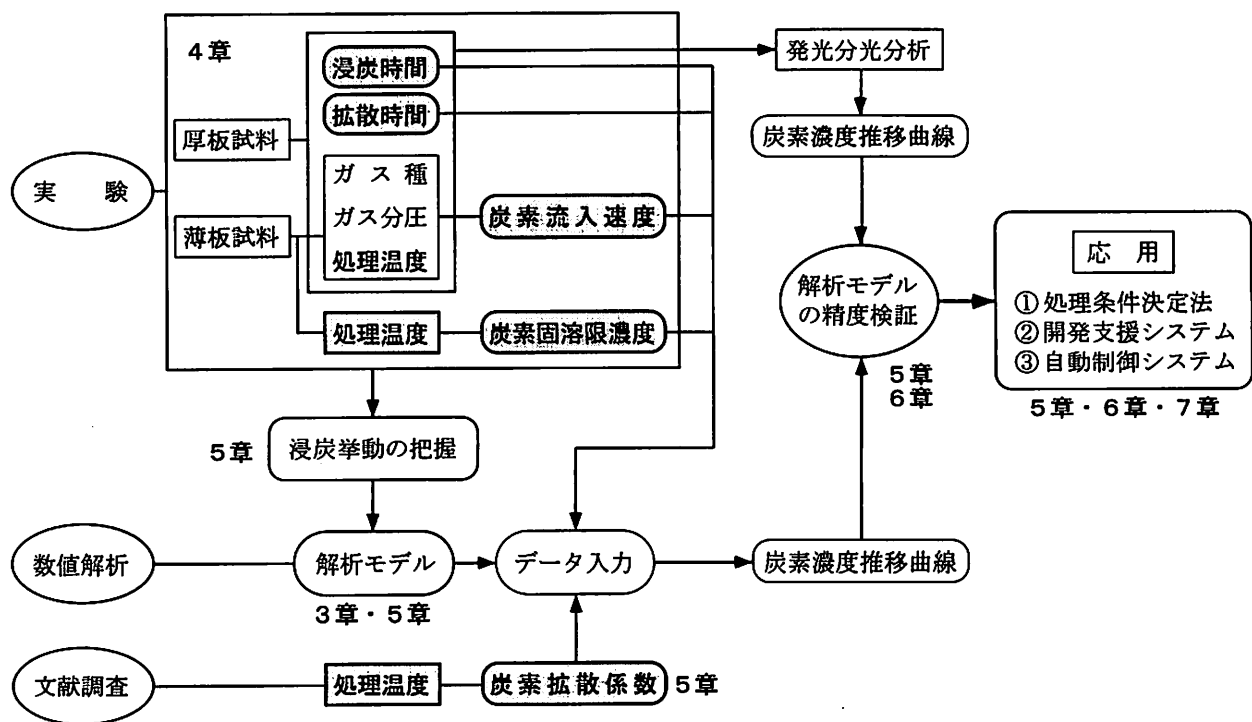


図1 真空浸炭における解析モデルの確立とその応用のプロセスの流れ

入するデータのうち炭素拡散係数は文献から引用し、それ以外は実験によって求めた。図1では解析に必要なデータをハッチングで示している。実際の作業では処理温度、時間、ガス種およびガス圧力などのプロセスパラメータを制御することによって処理を行うことになるが、解析モデルでは、処理温度  $T$  は炭素固溶限  $C_{sat}$  および炭素拡散係数  $D$  に、またガス種、ガス圧力および処理温度  $T$  は炭素流入速度  $F$  に総括された形で計算に用いている。

### 3. 解析モデル

浸炭挙動を正確に解析するには、鋼を雰囲気中に長時間置いたときに最終的に到達する状態を予測するための平衡論と、時間経過とともにその平衡状態（定常状態）に移行する際の速さを知るための速度論とを利用する必要がある。真空浸炭の制御はガス浸炭にくらべて速度論に依存する割合が非常に大きい。この章では、速度論の解析で重要な“律速段階（支配過程）”ということについて簡単に述べた後、浸炭モデルの説明をする。

#### (1) 浸炭反応の律速段階

ある反応が連続した過程  $S_1 \sim S_n$  を通じて行われるとき、その反応の速度はもっとも速度の遅い過程によって決まる。その状態を“律速される”または“支配される”，またその過程を律速段階などと表現する。律速段階は一つとはかぎらず、複数の過程

が律速段階となる場合もある。このときは混合律速とよばれる。また時間の経過とともに律速段階が過程  $S_i$  から過程  $S_j$  へと移ることもある。いずれにしても反応全体の速度は律速段階に支配されており、全体の速度を大きくするには律速段階での速度を大きくすることが有効な手段となる。ガスを用いた浸炭における炭素輸送は次のような過程を経て行われる<sup>3)</sup>。

- ① ガス雰囲気中での化学反応
- ② 境膜内での浸炭ガスの鋼表面への拡散ならびに生成ガスの鋼表面から雰囲気中への拡散
- ③ 鋼表面での浸炭ガスと鋼との化学反応
- ④ 鋼表面から鋼内部への炭素の拡散
- ⑤ 鋼内部での化学反応（例えば、炭化物形成などをともなった反応拡散）

上記のいずれが律速段階であるかを知るには、表面炭素濃度、ある特定の炭素濃度を示す深さおよび炭素が雰囲気から鋼へ流入する速度などの時間依存性、温度依存性および反応ガス圧力依存性を調べればよい。具体的な方法は5章で述べる。

#### (2) 浸炭モデル

浸炭は炭素が雰囲気中から鋼中へ流入する物質移動現象としてとらえることができる。それを数式で表現してみる。ただし、ここでは浸炭法の種類に関係なく、一般化した形で説明する。それによって真空浸炭法と他の浸炭法とでは何が同じで、何が違うのかがよりいっそう明確になると考えるからである。

まず鋼中における炭素の拡散現象はフィックの第

2 法則で表される。

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

ここで  $C$  は鋼表面からの距離  $x$  の位置における炭素濃度、 $t$  は時間、 $D$  は炭素の拡散係数である。

次に、浸炭開始直前の状態（初期条件）は  $t=0$  において、すべての  $x$  について  $C=C_0$  (2) である。ただし  $C_0$  は鋼母材の炭素濃度である。

最後に、雰囲気鋼と接する境界での状況（境界条件）は、炭素が雰囲気から鋼中へ流入する速度（炭素流入速度）を  $F$  とするとき、次式で表される。

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

上記のうち拡散方程式 (1) は、炭化物形成をとまなうような浸炭でないかぎり、いかなる浸炭方式でも同じ表現が使われる。また浸炭期の初期条件 (2) はすべての方式に共通することである。

これに対して、境界条件 (3) はそれぞれの浸炭の方式に応じてもっと具体的な表現で与えなくてはならない。すなわち浸炭方式が異なるということは、炭素が雰囲気から鋼へ流入する状況、つまり浸炭反応挙動が異なるということにほかならない。したがって浸炭方式に応じて境界条件 (3) の  $F$  をいろいろと表現することが必要となる。場合によっては式 (3) とは表現がまったく異なることもある。例えば、炭素流入速度  $F$  が極度に大きいときには、表面炭素濃度は瞬時にして鋼の炭素固溶限  $C_{sat}$  に達し、その後もその状態が維持されるであろうから、次式のように表現できる。

$$C = C_{sat}, \quad x=0 \quad (4)$$

一方、浸炭後の拡散期については、鋼中の炭素拡散は浸炭期と同じ式 (1) で表され、初期条件には浸炭期最後の濃度分布を用いればよい。また境界条件も式 (3) であるが、例えば真空中で拡散させる場合、炭素の出入りがないとすれば  $F=0$  だから、次のようになる。

$$\frac{\partial C}{\partial x} = 0 \quad (3a)$$

## 4. 実験

### (1) 浸炭および拡散処理

装置の概略を図 2 に示す<sup>4)</sup>。反応管には石英管を用いた。試片を取り付けた後、中間扉を閉じ、加熱室のみを 0.13 Pa 以下まで排気してから、所定温度まで加熱した。その温度で 0.6 ks 間均熱を行った後、

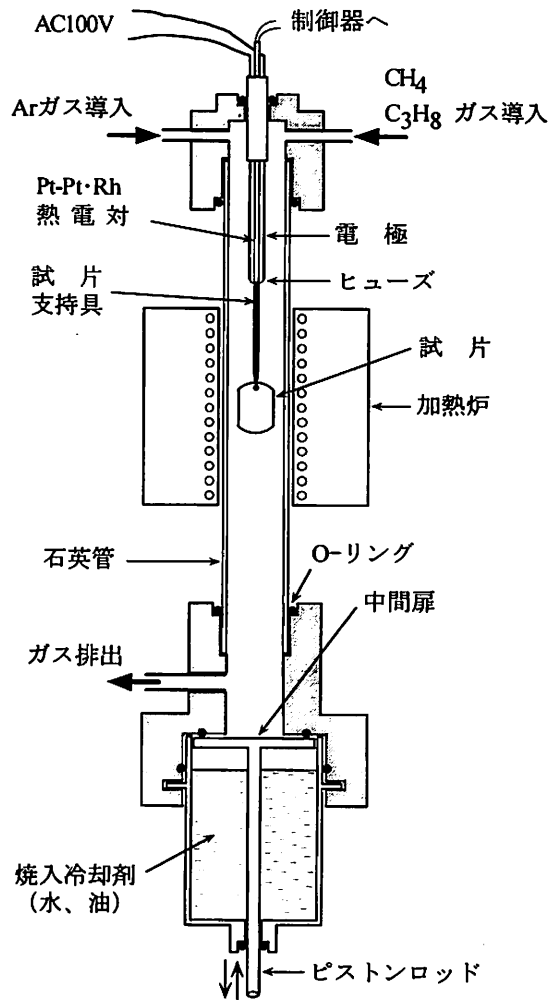


図 2 真空浸炭装置の模式図

炉内にメタンあるいはプロパンを直接導入して浸炭を行った。その際、ベネット型真空計の水銀柱部分に取り付けた投受光器と反応生成ガスの排出側に設置した電磁バルブとを連動させることによって炉内圧を任意の値に保持できる。処理は飽和値調整法<sup>5)</sup>（まず浸炭を行い、その後真空加熱することにより表面炭素濃度を調整する方法）で行った。処理終了後、アルゴンガスによって炉内を大気圧まで復圧し、中間扉を焼入冷却槽底部まで引き下げ、試片を吊り下げたヒューズを溶断することにより、試片を冷却剤（水あるいは油）中へ自然落下させて急冷した。

### (2) 炭素濃度分布の決定

炭素濃度分布 ( $C-x$  曲線) は試片表面から順次 20 ~ 100  $\mu\text{m}$  ずつ平面研削し、そのつどスパーク放電発光分光分析を行って求めた。定量化のための検量線は 0.01 ~ 1.69 mass% の炭素濃度を有する 10 種類の炭素鋼および低合金鋼から作成した。この検量線を用いて同じ鋼種の熱処理状態を種々変えた試片で求めた分析値は同一試片の繰り返し分析の精度に近く、浸炭層内の組織変化による分析誤差は生じない

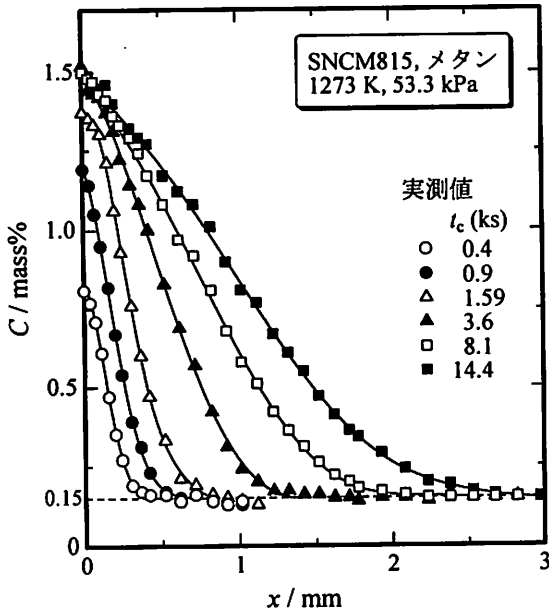


図3 浸炭時間  $t_c$  にもなう炭素濃度分布の変化

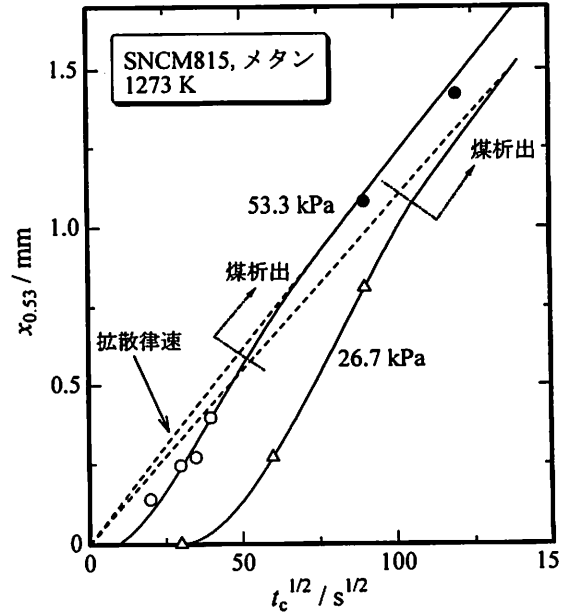


図4 浸炭時間  $t_c$  の平方根と浸炭層深さ  $x_{0.53}$  の関係

ものと判断できた<sup>6)</sup>。

### 5. 解析事例

#### (1) メタンを浸炭ガスとした場合<sup>4)7)</sup>

真空浸炭は高温浸炭が可能で、厚い浸炭層を得るのに適している<sup>8)9)</sup>。そこで結晶粒粗大化抑制効果があるNi, Moを含み、厚い浸炭層を必要とする大型動力伝達部品に供されることが多いSNCM815 ( $C_0 = 0.15 \text{ mass\%}$ ) を用いて浸炭挙動を調べた<sup>4)</sup>。図3に温度 1273 K, メタン圧力 53.3 kPa で浸炭したときの浸炭時間  $t_c$  による炭素濃度分布曲線の変化を示す。表面濃度と浸炭深さのいずれも時間とともに増加しているが、表面濃度は炭素固溶限で飽和し、それ以上は増加しなくなる。この段階では鋼表面に煤の析出が起り、浸炭は鋼中の炭素の拡散によって支配されている。

一方、図3の各曲線において、0.53 mass%を示す深さ  $x_{0.53}$  (焼入冷却能も考慮した、実用的な意味での有効硬化層深さの位置での炭素濃度に相当<sup>10)</sup>) をそのときの浸炭時間  $t_c$  の平方根に対してプロットすると図4となる。浸炭が鋼中の炭素拡散に支配されている(炭素拡散律速の)ときには、図中の各点は原点を通る直線上に位置するはずであるが、表面濃度が固溶限に達するまでの値(図中の白印)はいずれも直線より下側に偏倚しており、この段階では他の支配因子を考えなくてはならない。

ところで、その段階での表面濃度  $C_s$  は次式で近似できる<sup>4)</sup>。

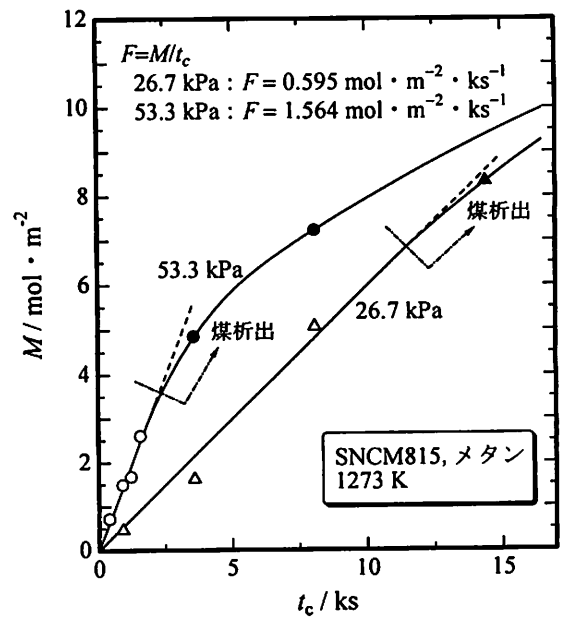


図5 浸炭時間  $t_c$  にもなう炭素流入量  $M$  の変化

$$C_s = kt_c^{1/2} + C_0 \quad (5)$$

$C_s$  が式(5)のように変化するとき、炭素流入量  $M$  は時間  $t_c$  との間に次の関係が導かれる<sup>11)</sup>。

$$M = \frac{1}{2} kt_c (\pi D)^{1/2} \quad (6)$$

すなわち  $M$  は  $t_c$  に比例して増加することが予想される。そのことは図5に示すように実験的にも確かめられ、この過程では炭素が収支一定の速度  $F$  (図の直線部分の勾配) で流入している。この炭素流入速度  $F$  の温度依存性や圧力依存性から、表面濃度が固溶限に達するまでは鋼とメタンの化学反応が浸炭速

表1 メタンを用いて SNCM815 を真空浸炭したときの諸特性値

$T$ (K)	$P_{CH_4}$ (kPa)	$t_c$ (ks)	$C_s$ (mass%)	$k$ ( $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1/2}$ )	$M$ ( $10^{-1}\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$ )	$F$ ( $10^5\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ )	$D$ ( $10^{-11}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ )
1193	26.7	3.6	0.27	13.1	1.74	4.83	1.72
1193	53.3	3.6	0.37	24.0	2.98	8.28	1.51
1193	53.3	8.1	0.51	26.2	7.05	8.71	1.41
1193	80.0	3.6	0.49	37.1	4.93	13.7	1.73
1233	26.7	3.6	0.43	30.6	5.13	14.3	2.77
1233	53.3	3.6	0.98	90.7	17.7	49.2	3.74
1273	13.3	3.6	0.40	27.3	5.19	14.4	3.55
1273	26.7	0.9	0.53	83.0	4.61	51.3	4.85
1273	26.7	3.6	0.86	77.6	16.1	44.8	4.26
1273	26.7	8.1	1.38	89.0	50.6	62.5	6.28
1273	53.3	0.4	0.81	216	7.17	179	8.74
1273	53.3	0.9	1.19	227	14.9	166	6.77
1273	53.3	1.59	1.37	201	26.4	166	8.73
1313	26.7	3.6	1.52	153	58.1	161	14.2

$C_s$ : 表面炭素濃度,  $k$ : 式(5)の係数,  $M$ : 炭素流入量,  $F$ : 炭素流入速度,  $D$ : 式(7)より求めた炭素拡散係数

度を支配していると考えられた<sup>4)</sup>。したがって、メタンを用いたときの真空浸炭挙動は次のように表現できる<sup>4)</sup>。

まず浸炭開始と同時にメタンと鋼の化学反応によって律速されて炭素が終始一定の速度で鋼中へ流入するが、表面炭素濃度が固溶限に達すると、今度は鋼中の炭素拡散が律速となって浸炭が継続される。

ところで、この実験に関して得られた諸値を表1に一括して示す。表中の  $D$  は式(6)を変形した次式から求めたものである。

$$D = \frac{4}{\pi k^2} \left( \frac{M}{t_c} \right)^2 = \frac{4F^2}{\pi k^2} \quad (7)$$

表1の表面濃度  $C_s$  と拡散係数  $D$  の関係を調べると、 $D$  は  $C_s$  が高くなるほど大きく算出されている。これは炭素の拡散係数は炭素濃度が高いほど大きいという濃度依存性を反映したものである。真空浸炭法では浸炭時に  $C_s$  を固溶限近くまで上昇させ、その後に真空中での拡散処理によって表面濃度と浸炭深さを調整する飽和値調整法がとられている<sup>5)</sup>。そのため、炭素拡散係数の濃度依存性が高濃度ほど顕著に現れることを反映して、その影響を大きく受けやすい。したがって精度の高い解析を行うには、この濃度依存性を厳密に考慮しなくてはならない。C.Wellsらは鉄-炭素系において炭素拡散係数の濃度依存性を詳細に調べている<sup>12)</sup>。そのデータを回帰分析すると、炭素拡散の頻度因子  $D_0$  および活性化エネルギー  $Q$  は次式で表すことができる。

$$D_0 = (4.725 - 5.374W_C + 1.779W_C^2) \times 10^{-5} \quad (8)$$

$$Q = 154.5 - 21.04W_C - 3.285W_C^2 \quad (9)$$

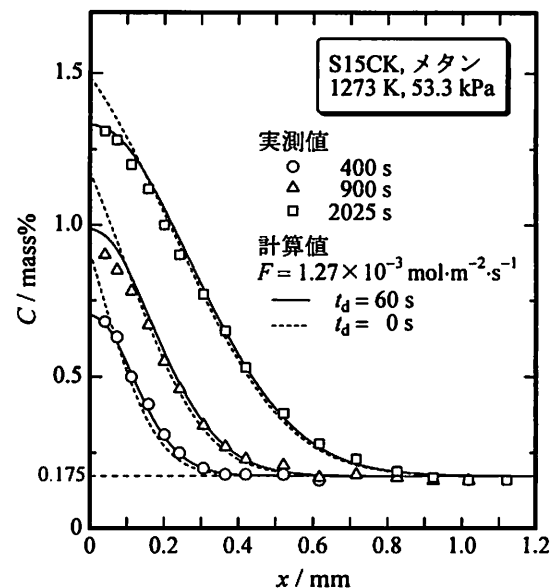


図6 表面反応律速段階における炭素濃度分布の実測値と計算値の比較

ここで  $D_0$  は頻度因子 ( $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ )、 $Q$  は活性化エネルギー ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )、 $W_C$  は固溶炭素濃度 (mass%) であり、拡散係数  $D$  は次式で与えられる。

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (10)$$

以上のことを踏まえて、解析モデルの精度を検証するために、C.Wellsらのデータが適用可能な試料、すなわち合金元素を含まない試料として S15CK ( $C_0 = 0.175 \text{ mass\%}$ ) を用いて浸炭を行った<sup>7)</sup>。実測値と計算値を比較した結果を図6に示す。解析には式(1)~(3)を用い、差分近似法によりプログラムを作成し

た。  $F$  は実測値  $1.27 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  を用いた。実験では浸炭後ただちに油焼入れを行ったので、浸炭後の拡散時間  $t_d$  を  $0 \text{ s}$  として計算したところ、内部ではよく一致するが、表層ではあまりよい一致を示さなかった (図中の破線)。

その理由として、浸炭時間を延長しても表面濃度  $C_s$  がもはや上昇しなくなったときの  $C_s$  値を炭素固溶限  $C_{sat}$  としたが<sup>4)</sup>、それらの値は、浸炭終了後に Ar ガスをバックフィル (backfill) して炉内を大気圧まで復圧させてから、ピストンロッドを引き下げて焼入れを行ったときの表面炭素濃度に等しいとした。しかし、実際には、焼入れの操作に  $60 \text{ s}$  前後の時間を要するため、その間に炭素が内方向への拡散を起し、結果として表面炭素濃度は浸炭終了時の濃度よりも低下していることが予想された。そこで薄板試片を表層と中心部の EPMA 分析による濃度の差が認められなくなるまで浸炭し、試片表面に析出した煤などを研削で除去した残りを電量滴定法で分析した値を固溶限とすることにした。意外なことに、それらの値は田中が数多くの報告を整理検討し、もっとも確からしいものとしてまとめた鉄-炭素系状態図<sup>13)</sup>の固溶限とほとんど一致した<sup>14)</sup>。この値を  $C_{sat}$  とし、また、意図的な拡散ではないけれども、浸炭終了から焼入れするまでに  $60 \text{ s}$  前後を要するので、その間に拡散が起こっているものとして計算を行ったところ、表層部でも実測値と非常によく一致した (図6の実線)。したがって本解析法では、実際状況を正確に把握して、適切なデータを投入すれば、かなり高い精度で解析が行えるものと思われる。

なお図6の濃度分布は表面濃度が固溶限に達していない化学反応支配過程でのものであり、試片表面での炭素析出<sup>15)</sup>は起こっていないと考えられる。

## (2) プロパンを浸炭ガスとした場合<sup>14)</sup>

市販の S15CK ( $C_0 = 0.175 \text{ mass\%}$ ) をプロパン圧力  $2.67 \text{ kPa}$ 、温度  $1113 \sim 1313 \text{ K}$  で浸炭した後、 $0.13 \text{ Pa}$  以下の真空中で拡散を施したときの結果について述べる。

### (A) 炭素流入速度 $F$ および浸炭機構の推定

数値解析に不可欠なデータの一つに浸炭反応が鋼中の炭素拡散支配に移行する以前の段階での炭素流入速度  $F$  があげられる。それは試片中に流入する総炭素量  $M$  の経時変化、すなわち、浸炭時間を  $t_c$  とするとき、 $F = (\partial M / \partial t_c)$  から決定できる。炭素流入量  $M$  は厚板試片における炭素濃度分布を試片表面から深さ方向に積分しても得られ、浸炭ガスとしてメタンを用いるときには炭素拡散支配に移行するまでの時間が長いため (図4参照)、この方法が採用でき

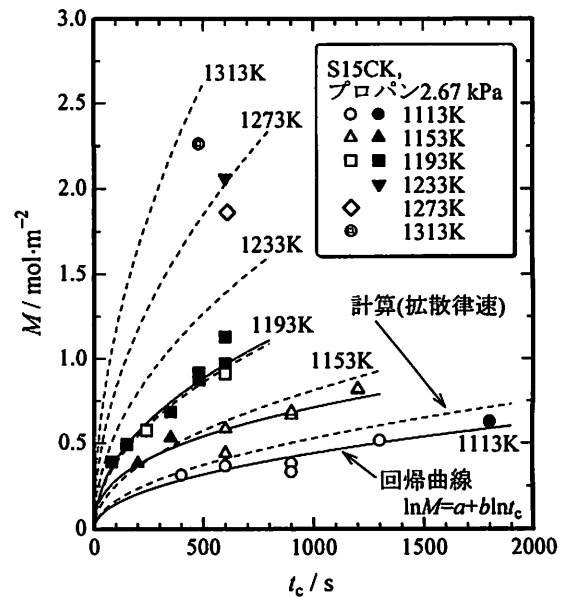


図7 浸炭時間  $t_c$  ともなる炭素流入量  $M$  の変化  
白印は有効値、黒印は無効値

た。例えば、メタンを用いたときには浸炭開始から  $C_s$  が  $C_{sat}$  に達するまでの間に化学反応支配の過程が明瞭に認められ、そこでは  $M$  が  $t_c$  に比例して増加した (図5参照)<sup>4)</sup>。その場合、 $F$  は  $M-t_c$  曲線の傾きで与えられる。しかしながらプロパンを用いたときには化学反応律速の段階が著しく短く、分析  $C-x$  曲線における十分なプロット数が得にくいため、上記の方法では  $M$  の測定が不可能であった。そこで薄板試片に浸炭を施し、その試片全体を電量滴定法で分析することによって  $M$  を求めた<sup>14)</sup>。

図7に浸炭時間  $t_c$  と炭素流入量  $M$  の関係を示す。浸炭開始から表面濃度  $C_s$  が  $C_{sat}$  に達するまでの間は  $(\partial C / \partial x)$  がいくらでも大きくなり得るため、浸炭初期には必ず鋼中の炭素拡散以外の支配過程が存在するはずである。しかし、図7に示すように、プロパンを用いた場合はそのような段階がほとんど現れず (直線部分が確認できず)、浸炭開始直後から急速に鋼中の炭素拡散支配へと移行したことが伺える。

ところで、浸炭反応が鋼中の炭素拡散によって支配されているとき、拡散係数  $D$  が濃度依存性を示さない場合には、 $M$  は  $t_c$  の平方根に比例する<sup>16)</sup>。それでは  $D$  が濃度依存性を示すときはどうかと言えば、確実に拡散支配が予測される  $F$  の値として  $10^6 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  を用いて  $M$  値を算出し、それらの経時変化を  $M = at_c^b$  の式で近似したところ、 $b$  の値は  $1113 \sim 1193 \text{ K}$  において  $0.495 \sim 0.498$  と  $0.5$  に非常に近い値であった。それらを図中の破線で示すが、上記の形の近似式は少なくとも実測値  $M$  の経時変化の傾



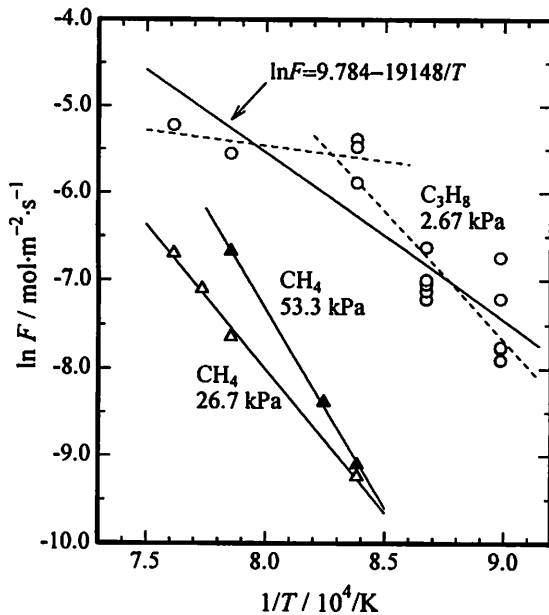


図8 プロパンとメタンを用いたときのS15CKに対する炭素流入速度  $F$  の温度依存性

向を表すことは可能であると思われる。そこで  $M = at_c^b$  で近似してみたところ図中の実線のようなになった。ただしそのときの  $b$  値は 1113 K で 0.476, 1153 K で 0.396, 1193 K で 0.486 であり, 0.5 より明らかに小さいと判断される値も得られた。すなわち, 浸炭のごく初期においては鋼中の炭素拡散支配以外の過程が存在するようである。

そこで, プロパンを用いたときの浸炭挙動も, メタンの場合と同様, 表面炭素濃度が固溶限に達するまではある一定の  $F$  値で浸炭が進行し, それ以降は拡散支配に移行するものとして,  $F$  値の推定を試みた。具体的には, 図7の各実測値  $M$  と計算値  $M$  が一致するような  $F$  値を試行錯誤的に求めた。その際, いかにかきい  $F$  値を投入しても計算値  $M$  が実測値に達しない不合理な場合などもあった。図7ではそのような無効値を黒印で示した。それら以外の実測値から推定された  $F$  値について, 例えば 1193 K において, メタンのときの  $F$  値  $4.83 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  (圧力 26.7 kPa) および  $8.28 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  (53.3 kPa) <sup>7)</sup> とくらべると, プロパンでの  $F$  値は圧力が 2.67 kPa と非常に低いにもかかわらず,  $2.79 \sim 4.60 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  とはるかに大きかった。したがって, プロパンによる浸炭では  $C_s$  が  $C_{sat}$  に達するまでの過程がメタンの場合より著しく短く, すみやかに炭素拡散支配に移行していったと考えられる。

#### (B) 炭素流入速度 $F$ の推定値の妥当性の吟味

炭素流入速度  $F$  値の温度依存性を調べた結果を図8に示す。同図にはメタンで得られた結果 <sup>7)</sup> も併記

したが, その直線の傾きから見かけ上の活性化エネルギーを求めてみると圧力が 26.7, 53.3 kPa のとき, それぞれ 270, 380  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  であった。圧力の低い 26.7 kPa での値はメタンと鉄の化学反応の活性化エネルギー 230  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  <sup>17)</sup> に近い。ただし 53.3 kPa では過剰な値となっているが, これは芳香族ベンゼン環に属する物質を生じるなどの副反応を併発しているためと思われる <sup>4)</sup>。

一方, プロパンを用いたときの  $F$  値はアレニウス式にはほど遠い傾向を示している。その理由として次の二つが考えられる。

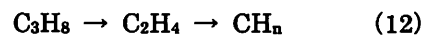
- ①  $F$  値の決定精度そのものが低い。
- ② 温度域によって反応状況が変化している。

まず①について,  $M$  値から  $F$  値を推算するのに用いた解析モデルそのものの精度は図6にも示したようにかなり良好と思われる。ただ浸炭開始から鋼中の炭素拡散支配過程に移行するまでの時間があまりにも短いため, その段階での  $M$  値の経時変化が非常に測定しにくく, 誤差が混入しやすいことは考えられる。

次に②について, J.H.Kaspersma ら <sup>18)</sup> はプロパンと窒素の混合ガス中における鉄箔の浸炭速度に関する実験において 1123 K と 1198 K では反応次数が異なること, また混合ガスの炉内滞留時間が短いときには次式 (11) のような分解が生じていることを分析によって示し, 気相中および気体-固体間の複雑な反応が起こっていることを示唆している。

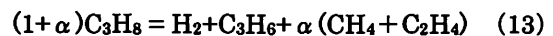


奥村ら <sup>19)</sup> もプロパンを用いた 1203 K における真空浸炭で四重極質量分析計による分析結果から,  $\text{H}_2$  発生をとめないながら, 次のように高級炭化水素から低級炭化水素へと分解する過程を予測している。



(微量で分離不能のため  $n$  と表示,  $n=1 \sim 4$ )

さらに低温域 (783~833 K) では次のような反応によって  $\text{C}_3\text{H}_8$  も生成するとの報告もある <sup>20)</sup>。



以上のことから, プロパンを用いたときの  $F$  値が広い温度範囲でアレニウス則を満たすことは本来不合理なことであり, 例えば, 図8の破線で示したような温度域を区分した考察が必要かもしれない。ただ上記のような問題点があるにしても, 解析の汎用性を考えるとき,  $F$  を温度の関数として表しておくことはそれなりに有意義なことである。そこで, 式のもつ意味はともかくとして, あえてアレニウス近似を行ったところ次式が得られた。

$$\ln F = 9.784 - 19148/T \quad (14)$$

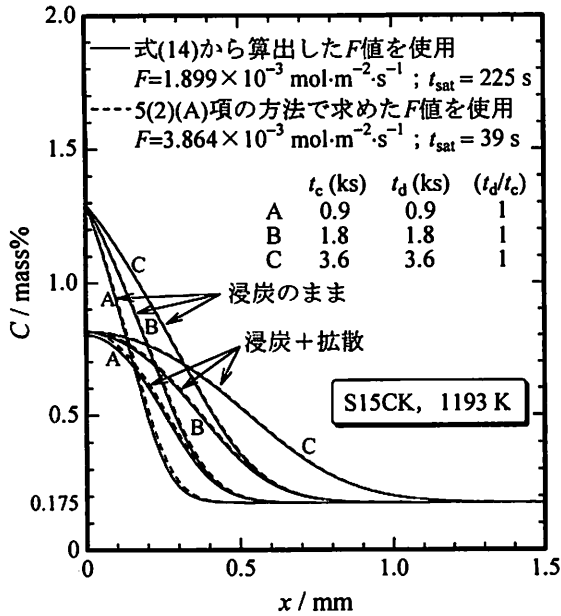


図9  $F$  値の推定方法の違いによる計算炭素濃度分布の差異

$F$  および  $T$  の単位は  $\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$  および  $\text{K}$  である。

ところで、式(14)による推定値と5章(2)節(A)項の方法で求めた値とでもっとも大きく異なるのは1193 Kの場合であった。そこで、それぞれの  $F$  値を用いて表面炭素濃度が固溶限に達するまでの時間  $t_{\text{sat}}$  を求めてみたところ、式(14)の  $F$  値 ( $1.899 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ) では225 s、5章(2)節(A)項の方法による  $F$  値 ( $3.864 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ) では39 sとなった。ちなみに他の温度についても  $t_{\text{sat}}$  を計算したところ、いずれの方法による  $F$  値を採用しても  $t_{\text{sat}}$  の値に大差は見られなかった。また低温ほど  $t_{\text{sat}}$  が増加する傾向にはあるが、それほど大きな値ではなく、通常の処理時間を想定するかぎり、浸炭の大部分は表面炭素濃度が固溶限に達した後の鋼中の炭素拡散によって支配されていると考えられる。したがって  $F$  値として式(14)による推算値を用いても解析精度には支障がないと判断できる。事実、図9に示すように、比較的短い時間の浸炭処理について計算した  $C$ - $x$  曲線ではどちらの  $F$  値を用いてもほとんど差異が認められなかった。それゆえ、以下の解析事例では汎用性を考慮して式(14)から推算した  $F$  値を用いた結果で説明する。

### (3) 真空浸炭において成立する規則性<sup>14)21)</sup>

前節までに記述した浸炭モデルによる解析事例はある処理条件を与えたときに濃度分布 ( $C$ - $x$  曲線) が算出されるという流れであった。しかしながら、要求された  $C$ - $x$  曲線を与える処理条件を見出そうとするときには、その逆の流れこそが必要となる。

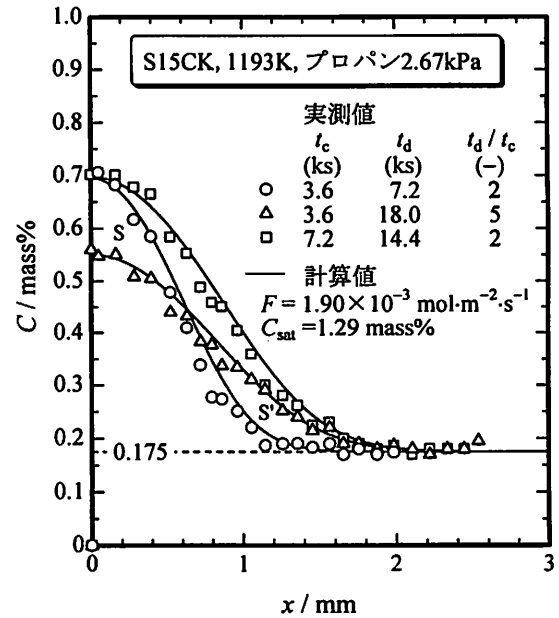


図10 炭素濃度分布の実測値と計算値の比較

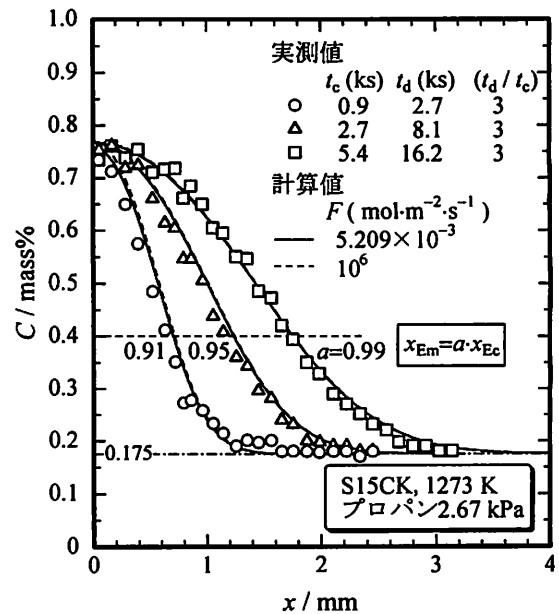


図11 炭素濃度分布の実測値と計算値の比較

それには、以下の項で述べる二つの規則性が大きな足がかりとなる。

### (A) 表面炭素濃度 $C_s$ と浸炭時間 $t_c$ および拡散時間 $t_d$ との関係

図10に1193 Kで浸炭を行ったときの炭素濃度分布について解析を行った結果を実測値と比較して示す。細部の不一致は見られるものの、全体的にはよく一致している。浸炭時間が同じときには、その後の拡散は真空中で行うため、鋼中の炭素量は同じはずであり、そのことは図中の○印と△印の曲線に囲まれた領域  $S$  と  $S'$  の面積が等しいことを意味する。

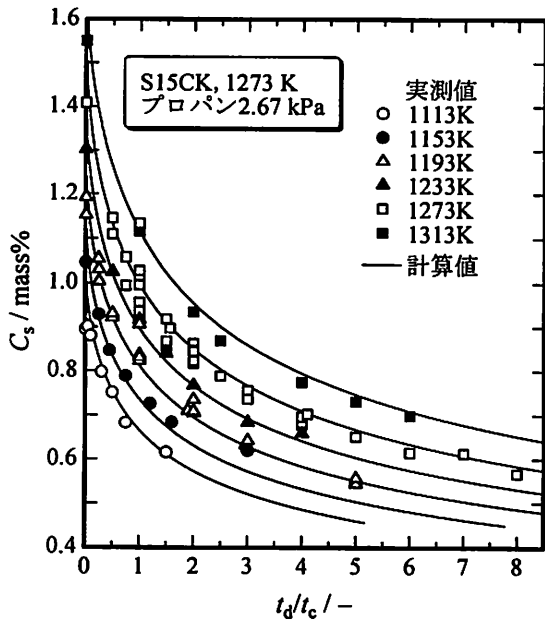


図 12  $(t_d/t_c)$  にもなう表面炭素濃度  $C_s$  の変化  
 $t_c$  は浸炭時間,  $t_d$  は拡散時間

図 10 で注目すべきことは浸炭時間  $t_c$  と拡散時間  $t_d$  の比が同じものではその表面炭素濃度が一致していることである。さらに図 11 には 1273 K で  $(t_d/t_c)$  を 3 としたときの  $C-x$  曲線の実測値と計算値を比較して示すが、この場合も表面濃度は一致している。同図中には浸炭開始後ただちに鋼中の炭素拡散支配へと移行することが確実視される  $F$  値として  $10^6 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  を用いて計算した結果も破線で示したが、浸炭時間が短い場合にはごくわずかな差異が認められるものの、実質的な意味をもたない程度のものである。実は、浸炭が鋼中の炭素拡散に律速されているときの解析結果を整理・検討することによって、次の規則性が導かれることはかなり以前に明らかにしていたことである<sup>21)</sup>。

規則性 1: 浸炭と拡散を同一温度で行う場合、浸炭時間  $t_c$  と拡散時間  $t_d$  の比が一定であれば表面炭素濃度  $C_s$  は常に同じ値を示す。

上記の規則性 1 をさらに広範囲の条件で検証したものが図 12 である。すなわち 1113~1313 K における  $(t_d/t_c)$  と  $C_s$  の関係を示す。計算値と実測値は非常によく一致しており、 $(t_d/t_c)$  が一定であれば表面濃度はそれぞれの温度に応じて同じ値を示すことがわかる。なお図 11 にも示唆されているように  $C_s$  の分析値には誤差要因が多いため、図 12 の  $C_s$  には実測  $C-x$  曲線を三次式あるいは四次式で近似した曲線の外挿値を用いている。

(B) 浸炭時間  $t_c$  および拡散時間  $t_d$  と有効浸炭層深さ

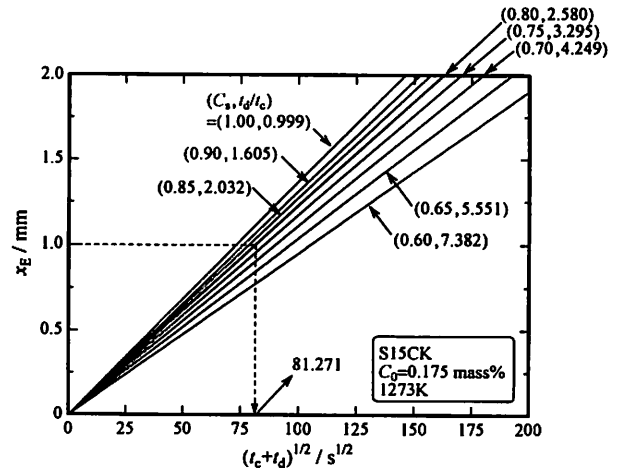


図 13 炭素拡散律速を仮定した数値解析結果による  $(t_c + t_d)^{1/2}$  と有効浸炭層深さ  $x_E$  の関係

$x_E$  および全浸炭層深さ  $x_T$  との関係

解析結果を整理・検討することによって次の規則性 2 も導くことができる<sup>21)</sup>。

規則性 2: 浸炭と拡散を同一温度で行う場合、 $(t_d/t_c)$  が一定であるような条件群においては、有効浸炭層深さ  $x_E$  ならびに全浸炭層深さ  $x_T$  と  $(t_c + t_d)^{1/2}$  との間には比例関係が成り立つ。

規則性 1 と 2 を利用すると、必要とする表面炭素濃度と浸炭深さが得られる処理条件を推定することができる。例えば、1273K における解析結果をもとに作成した処理条件決定のためのチャートを図 13 に示す<sup>21)</sup>。このチャートによると、 $C_s$  が 0.8 mass% で有効浸炭層深さ  $x_E$  (表面から 0.4 mass% C を示す位置までの距離) が 1 mm の浸炭層を得るには、

$$(t_d/t_c) = 2.58 \quad \text{および} \quad (t_c + t_d)^{1/2} = 81.271 \text{ s}^{1/2}$$

だから、浸炭時間  $t_c$  が 1845 s (30 分 45 秒)、拡散時間  $t_d$  が 4760 s (1 時間 19 分 20 秒) の条件で処理すればよいことになる。ただし、図 13 は炭素拡散律速 ( $F = 10^6 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) を仮定したときのチャートであるが、式 (14) から推算した  $F$  値を用いたときも  $(t_c + t_d)^{1/2}$  が約 30  $\text{s}^{1/2}$  以下ではわずかに下方に偏倚したものの、それ以上では比例関係が成立し、実用上の処理時間の範囲では図 13 の曲線と一致した。

上記は解析の結果から導いたものであるが、そのことを実測値で検証してみた<sup>22)</sup>。それによると、 $x_E$  ならびに  $x_T$  と  $(t_c + t_d)^{1/2}$  との間には比例関係は成立するものの、その勾配は計算の場合よりも小さい値であった。図 14 に種々の条件で処理したときの有効浸炭層深さについて実測値  $x_{Em}$  と計算値  $x_{Ec}$  を比較したものを示す。これによると  $x_{Em}$  は  $x_{Ec}$  の約 0.92 倍で、

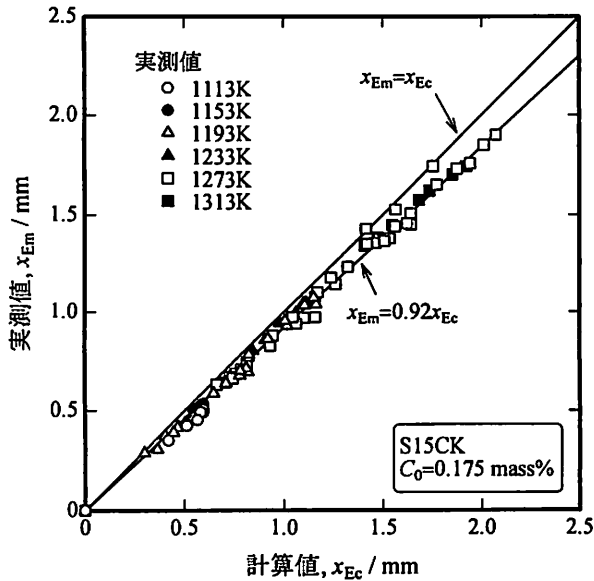


図14 有効浸炭層深さに関する計算値 $x_{Ec}$ と実測値 $x_{Em}$ の比較

実測値は計算値よりも小さい値を示した。この不一致の原因を知るには次のことを検討する必要がある。

- ① 解析に使用したデータの妥当性
- ② 実際の浸炭挙動に対する浸炭モデルの忠実性

まず①について、検討すべきデータとしては (a) 炭素拡散係数  $D$ , (b) 炭素固溶限  $C_{sat}$ , (c) 炭素流入速度  $F$  がある。メタンを用いたときには  $F$  値を比較的正確に決定することができ、 $D$  に今回と同じデータを用いて解析した結果では  $C-x$  曲線はかなり正確に算出することができたこと<sup>14)</sup>、また  $C_{sat}$  は実際に分析を行い、状態図<sup>13)</sup>にほとんど一致した値を得たことから<sup>14)</sup>、 $D$  と  $C_{sat}$  については妥当な値を用いていると考えられる。これに対して、プロパンを用いたときの  $F$  値は今回の決定方法ではかなりの誤差が混入していると思われるが、それでも  $F$  値を種々変えて解析したかぎりでは、誤差の大きさを説明することはできなかった。

一方、②について、解析モデルに考慮されていない現象として、例えば緻密な薄膜状炭素などの析出<sup>23)</sup>や表面炭化物層の形成<sup>19)24)</sup>などが挙げられるが、実測値が計算値より小さいことから、とくに前者に注目して、それが炭素流入を阻害する現象か否かを含めて今後さらに検討したい。

ここではとりあえず  $x_E$  と  $(t_c + t_d)^{1/2}$  の関係について、計算値を 0.92 倍した補正值に対して実測値を図 15 に示したが、一部に若干の差異は認められるもの、あらかじめ処理条件の目安を付けるのにはかなり有用ではないかと思われる。しかも図 11 に実測値  $x_{Em}$  と計算値  $x_{Ec}$  の不一致度を補正值  $a$  で示したが、それ

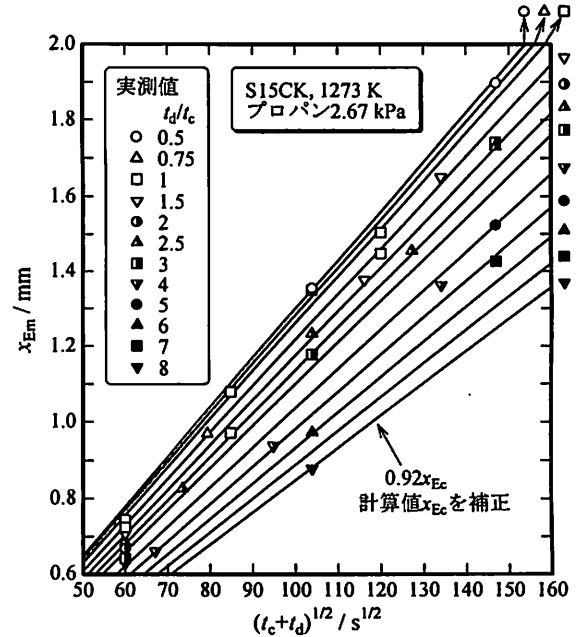


図15  $(t_c + t_d)^{1/2}$  と有効浸炭層深さ  $x_E$  の関係

計算:  $F = 5.2062 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$

らからもわかるように、補正值 0.92 は濃度分布での相違は無視しうる程度のものである。

## 6. 精度向上の考え方

これまで解析モデルが浸炭挙動を忠実に表現し得た例を中心に述べ、そのうえで解析結果から導き出された規則性を利用して処理条件を選定するためのチャートとその精度について検証を行った。

しかしながら、実際の現象は非常に複雑なものである。図 16 にそのことを示唆する一例を示す。これは図 3~6 および表 1 に関する実験を行っていたときのデータである。当初、加熱炉には螺旋型シリコン熱電対を使用していたが、破損したためカンタル線を巻いた炉に変更したところ、それ以外の熱電対や反応管および設定条件などは同一であるにもかかわらず、発熱体の種類によって炭素濃度分布が異なっている。おそらく炉の違いにより導入メタンが試片に到達するまでの熱分解などの状況が相違したことを反映したものであると思われる。ただし、あるプロセスパラメータに対する浸炭深さの変化などの傾向は同じであり、定量的な解析ではなく、定性的な浸炭挙動を知ろうとする目的にはシリコン熱電対炉であっても同じ結論を得たはずである。また本稿の前掲データはカンタル線発熱体炉での結果であるが、解析に必要な値は実験で直接求めたものを使用したため、良好な定量精度を示したと考えている。

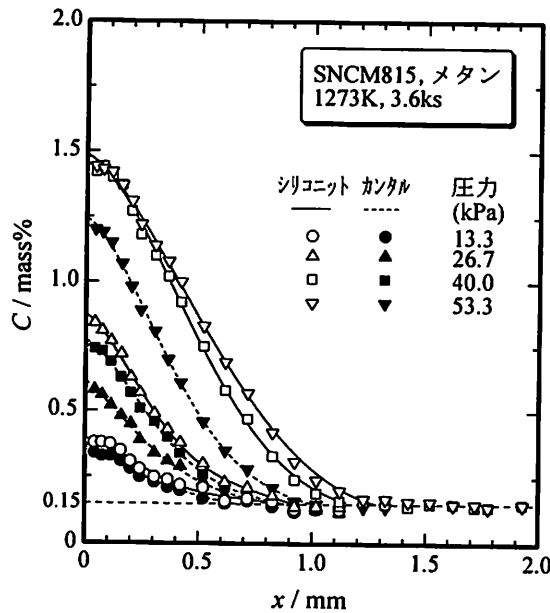


図 16 炉の種類による炭素濃度分布の相違

一方、S15CK をメタンで真空浸炭 (1193~1313 K) するとき低温ほどデータのバラツキが大きいことを筆者らは経験している。その理由として考えられるのが鋼表面への硫黄の濃縮である。炭素以外の発光分光分析結果を調べているうちに、硫黄に特異な挙動が見られることに気づき、ダイヤモンドペーペーストを塗った濾紙に真空加熱直後の試片表面を軽くこすりつけ、その濾紙を蛍光 X 線分析したところ、試片表面に明らかに有意な硫黄の濃縮または析出があることを確認した。その事実は未発表のままであるが、硫黄分が浸炭挙動に大きな影響をおよぼすこと<sup>25)</sup>、また真空加熱によって鉄表面に硫黄が偏析すること<sup>26)27)</sup>は現在ではよく知られている。また、生産用ガス浸炭炉での結果ではあるが、洗浄の程度を変えた品物と同時に鋼箔を挿入し、その箔の炭素濃

度と硫黄濃度の関係を調べたところ、カーボンポテンシャル設定値  $C_p$  値が同じレベルの試片群では、硫黄濃度が増加するにしたがって炭素濃度が減少する傾向が見られ、その減少の程度は設定  $C_p$  値が高いときほど大きかった<sup>28)</sup>。この硫黄濃度の変動は品物に残留した油分の多少を反映したものと思われ、そのことは作業者の留意によって排除しうることはあるが、解析の中では想定外の事項である。

以上のような現象は本稿で述べてきた解析モデルの中には一切考慮されておらず、それらの現象が浸炭に関わったときには当然のことながら解析精度は見かけ上低下せざるを得ない。解析モデルに想定されていないことは発現しないような方策を講じることが重要である。

ところで精度向上のためには的確なデータを投入することは言うまでもないが (5章(A)節、図6も参照)、リアルタイム制御の確立には所要のデータを正確かつ迅速に検出しうるセンサの開発が不可欠である。真空浸炭の解析で唯一と言ってよいほど重要なデータとして炭素流入速度  $F$  があげられるが、最近、この  $F$  を炉内で直接測定しうるセンサが紹介された<sup>29)</sup>。その原理を図17に示す。浸炭雰囲気側と分析側は鉄箔によって隔てられている。雰囲気側から鉄箔中を通して拡散して分析側に達した炭素は分析側を流れている湿潤水素との反応によって  $\text{CH}_4$  や  $\text{CO}$  として除去される。その反応生成ガス中の炭素量を知ることによって  $F$  値を測定する方法である。この方法では鉄箔の厚さを十分に小さくすると鉄箔中の炭素濃度勾配 ( $\partial C/\partial x$ ) が非常に大きくなり、炭素流入そのものが律速段階となるため、分析した炭素量から実際の  $F$  値を知ることが可能となる (式(3)参照)。

その他にも、煤発生を事前に察知しうるセンサなど、種々のセンサの開発も急務の課題である\*1)。

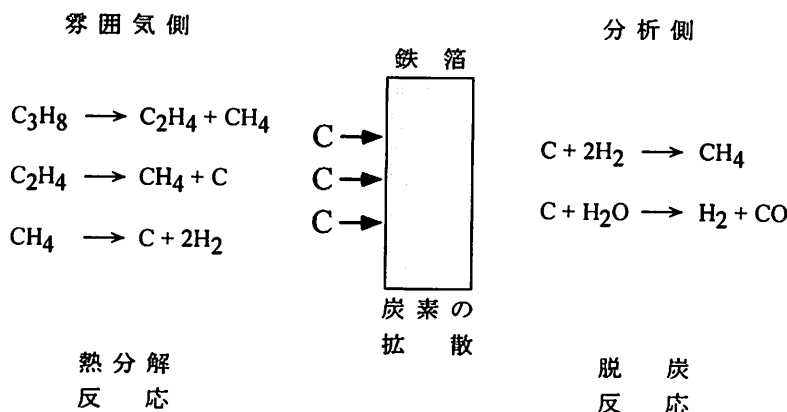


図 17 低圧浸炭における炭素流入速度を測定するためのセンサの原理

## 7. 今後の課題

リアルタイム制御システムの構築が最終の目標ではあるが、それには前述したようなセンサの開発など、周辺要素技の整備も待つ必要がある。当面、次のような課題を考えている。

### (1) 処理条件決定方法の一般化

最適処理条件を推定するためのチャー

\*1) 直接浸炭を減圧下で行う方法では、従来の  $C_p$  制御法<sup>30)</sup>を減圧下に拡張した方法が提案されている<sup>31)</sup>。

ト(図13, 図15)をより一般化する。とりあえず、温度と鋼種を超越して適用できるようにしたい。まず温度について、図13の直線の傾き  $K$  に注目すると、その次元は  $(\text{m}\cdot\text{s}^{-1/2})$  である。したがって  $K^2$  の次元は  $(\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1})$  となり、これは拡散係数  $D$  の次元と一致する。よく知られているように  $D$  の温度依存性は正確なアレニウス式が成立する。そこで  $K^2$  についても数値解析の結果を用いて検討してみたところ、アレニウス式によって厳密に表しうることが確認できた<sup>32)</sup>。しかもその傾きから求めた見かけ上の活性化エネルギーは鉄中における炭素の拡散係数の活性化エネルギーとほとんど一致した<sup>32)</sup>。次に合金鋼に対する適用性であるが、合金元素は炭素拡散係数にほとんど影響しないという報告もあるが<sup>33)</sup> <sup>34)</sup>、一方では影響するとの報告もある<sup>35)</sup>。事実、同じ条件で処理した炭素肌焼鋼 S15CK と合金肌焼鋼 SNCM815 とでは炭素濃度分布が異なっていた。これらの材料では固溶限が異なるため、まずそれを実験的に決定した。その後で、文献<sup>35)</sup>を参考にしながら、拡散係数 ( $D_0$  と  $Q$ ) を系統的に変えて解析した  $C-x$  曲線を実測曲線にフィットさせる方法によって拡散係数を求めることを試みた<sup>36)</sup>。それによると実用に支障のない精度は確保できそうである。なお、このようなフィッティングによって拡散係数を求める方法は浸炭以外の現象でも行われている<sup>37)</sup>。

### (2) 真空浸炭法の優位性の探索

従来のガス浸炭法では難しかった処理方法を検討する。現在行っている一例を紹介すると、 $(\alpha+\gamma)$  2相域での浸炭を行い、浅い浸炭層を精度よく再現するのに有効な方法であることを示す結果を得ている<sup>38)</sup>。真空浸炭といえば高温浸炭の印象が強いが、逆に低温浸炭への適応性も高いと考えられる。なお従来の2相域での浸炭に関する報告は低温化を意識したものではなく、例えば、Si 添加により2相域を拡大させた鋼にガス浸炭を行い、結晶粒粗大化の抑制を図った報告<sup>39)</sup>、2相域で真空浸炭や真空浸炭窒化を行い、耐ピッチング性を向上させた報告<sup>40)</sup>、表面硬さと靱性に優れたタッピングねじの製造法に関する特許出願<sup>41)</sup>などがある。

### (3) 新しい熱処理線図を考案する際の支援システム

適切な処理パターンを見出すことを数値解析上で試みつつある。これについては未だ着手したばかり

\*2) このことは式(1)で  $D$  が濃度依存性がなく、時間が  $t_c$  のみで、かつ拡散律速を仮定すれば解析的に簡単に導ける関係であるが、実際には、 $D$  は濃度依存性を示し、時間も  $(t_c + t_d)$  である。

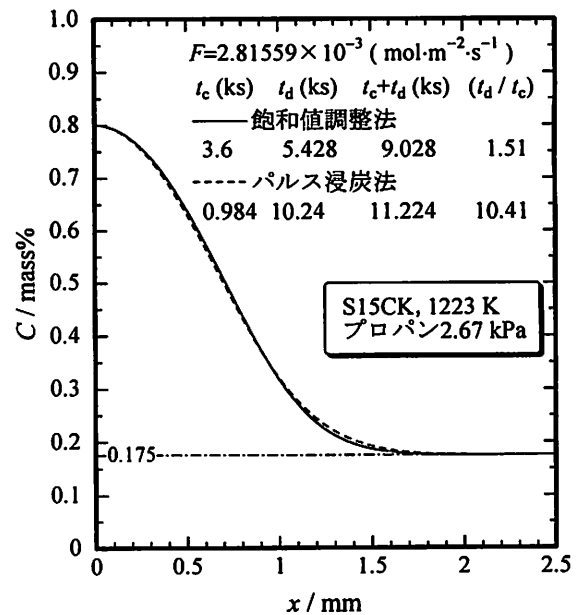


図18 飽和値調整法とパルス浸炭法とにおける総処理時間の計算による相違

であるが、例えば、パルス浸炭法の処理パターンと濃度分布との関係などを調べている。その一例を図18に示す。これは次のような処理条件を仮定して計算を行った結果である。

- ① 炭素流入速度  $F$ : S15CK をプロパン圧力 2.67 kPa, 1223 K で処理したときの実験値を使用 ( $F = 2.816 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ )
- ② 飽和値調整法: 浸炭を 3.6 ks 行った後、真空中 ( $F = 0$ ) で拡散を 5.428 ks 行う。この条件で表面炭素濃度  $C_s$  は 0.80 mass% になる。
- ③ パルス浸炭法: 浸炭開始後、 $C_s$  が固溶限  $C_{sat}$  に (1.39 mass%) 達した時点で拡散に切り替え、 $C_s$  が 1.00 mass% まで低下したら再び浸炭し、 $C_s$  が  $C_{sat}$  に達したら拡散に切り替える。この操作を繰り返し、総炭素流入量  $M$  が飽和値調整法の  $M$  と等しくなったときに浸炭を終了し、後は  $C_s$  が 0.80 mass% となるまで拡散を行う。

パルス浸炭法は部品コーナー部の過剰浸炭を抑制する効果や深い細孔の内面を浸炭することができるなどの長所を有している<sup>42)</sup>。また単なる飽和値調整法よりも迅速浸炭の可能性を示唆する報告もある<sup>43)</sup>。しかしながら図18の結果によると、炭素濃度分布はほとんど同じであるのに、パルス浸炭法の総処理時間 ( $t_c + t_d$ ) は飽和値調整法にくらべてむしろ長くなっている。注目すべきは、パルス浸炭法の浸炭時間  $t_c$  は飽和値調整法の約 27% と非常に短いことである。最近、真空浸炭に適したガスとしてアセチレンが有望であるとの報告があるが<sup>44)</sup>、一方では他のガスよ

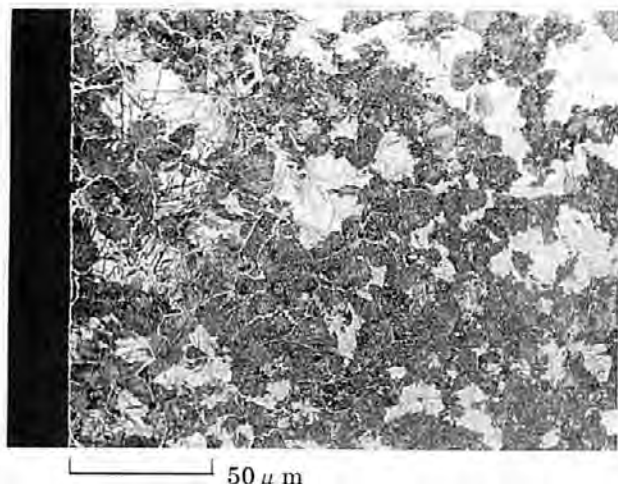


図 19 真空浸炭によって形成された表面炭化物層\*  
\* S15CK を 1223 K, メタン 53.3 kPa の雰囲気中で 3.6 ks 間の浸炭だけを行い, 油焼入れした。

りもかなり高価であり, ガス消費量の節約が課題である。それにはパルス浸炭法が有効な手段となりうる可能性がある<sup>42)</sup>。

なお, この支援システムによってガス浸炭の迅速化, ひいては省エネルギー・省資源に関する知見, あるいは実験的には認めにくい現象に関する知見などをいくつか得ているが, 別の機会に報告したい。

#### (4) 表面炭化物層の形成の確認と浸炭速度に対する影響

最近, 表面炭化物層形成と真空浸炭挙動, 例えば, 浸炭の迅速化などとの関わりが様々に推測されている。我々の経験では, 少なくともメタンを用いた S15CK の浸炭では炭化物層が容易に形成されることはないと考えている。一例を図 19 に示す。これは浸炭だけで, 拡散処理は行っていない, 層の厚さは 3.6 ks で  $0.5 \mu\text{m}$  前後であり, エチレンを用いた報告<sup>43)</sup>とくらべると成長速度は非常に遅い, しかも合金肌焼鋼では層としては形成されないことも多く, その形成機構については不明な点が多い。図 20 に SNCM815 の断面組織を示すが, 表層の粒界に沿った塊状の炭化物がわずかに認められるのみであった。

この炭化物層形成が浸炭の迅速化に関わっているか否かについて, 浸炭期において寄与している可能性はまずありえない。なぜなら, 炭素濃度分布の分析によると, 炭化物層と下部基地の界面での固溶炭素濃度は固溶限に保たれていたと考えられたからである。一方, 拡散期においては, 炭化物層形成が次のような機構で迅速化に反映することが考えられる。浸炭期に形成された炭化物層は, その下部基地の固溶炭素が内方拡散すると界面での濃度が固溶限よりも低くなる。すると炭化物層はそれを補給するため

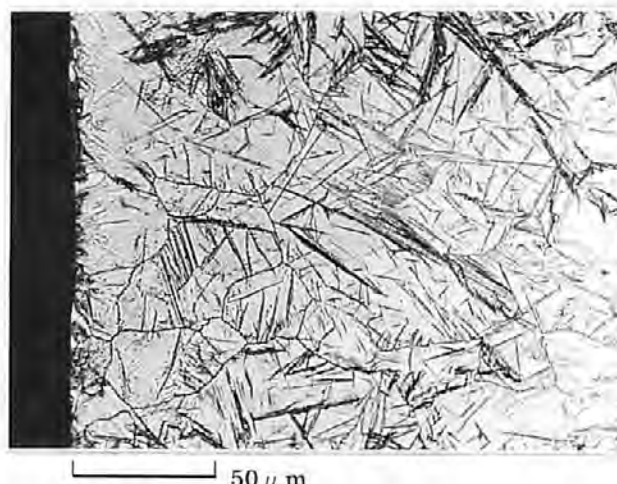


図 20 真空浸炭によって形成された表面炭化物\*  
\* SNCM815 を 1273 K, メタン 53.3 kPa の雰囲気中で 14.4 ks 間の浸炭だけを行い, 油焼入れした。

に基地に固溶する。その場合は境界条件は式 (3) で  $F=0$  とした式 (3a) ではなく, 炭化物層が基地に固溶する速度を  $F_c$  とするとき次式のようになる。

$$F_c = -D \frac{\partial C}{\partial x}, \quad x=0 \quad (3b)$$

したがって炭化物層形成が迅速化に寄与することがあるとすれば, 浸炭期での炭化物層形成が非常に速く, かつ拡散期での炭化物固溶がある程度の速さで起こるといふ状況のときに, 浸炭-拡散の全期を通じて鋼中へ炭素が補給され, 同一温度, 同一時間では, 炭化物層形成がない場合に比べてより厚い浸炭層が得られることになる。その際, 浸炭-拡散のサイクルパターンを適切に設定すれば, 炭化物が残存しない処理が可能と考えられる。迅速化との関わりについては今後さらに詳細な検討が必要である。

## 8. おわりに

真空浸炭の研究に着手したのは昭和 60 年であったが, たまたまパソコンに出会ったのをきっかけに, 数値解析を手がけるようになった。当時は, 現在では数秒程度で終わるような計算に 1 日も要し, 単なるシミュレーションという形での研究に甘んじざるを得ない状況で, リアルタイム制御に結びつけるといふ発想は浮かびようもなかった。

筆者は現場技術者の方と接する機会には比較的恵まれているが, 実際技術の機微をほとんど知らない。思わぬ間違いをしないように, 絶えず思慮を巡らせているつもりではあるが, 制御に結びつけるための解析を目指しているのであればこの点への配慮が欠けている, このように改善すべきだなどのご指摘が

いただければ幸いである。幾多と集積されてきた先賢の研究成果も参考にさせていただきながら、その起源は古い浸炭技術に対して、新しい展開を図ることに少しでも寄与できればと思っている。

### 参考文献

- 1) H. W. Western, *Metal Progress*, 102, No.4, 101, (1972)
- 2) W. J. Doelker, *Metal Progress*, 111, No.5, 50, (1977)
- 3) R. Collin, M. Brachaczek, D. Thulin, *J. Iron Steel Inst.*, 207, 1122, (1969)
- 4) 石神逸男, 辻 新次, 浦谷文博, 網沢栄二, *日本金属学会誌*, 50, 845, (1986)
- 5) J. Wüning, G. Leyens, G. Woelk, *Härtereitechn. Mitt.*, 31, Nr.3, 132, (1976)
- 6) 浦谷文博, 石神逸男, 辻 新次, 吉仲 平, *大阪府立工業技術研究所報告*, 87, 46, (1985)
- 7) S. Tsuji, I. Ishigami, K. Yamanaka, *Trans. JIM*, 28, 48, (1987)
- 8) 瀬尾省逸, 古沢浩一, 矢島悦次郎, *日本金属学会誌*, 34, 576, (1970)
- 9) 瀬尾省逸, 古沢浩一, 矢島悦次郎, *日本金属学会誌*, 34, 581, (1970)
- 10) *Metals Handbook*, 9th ed., Vol.4, Heat Treating, ASM, Metals Park, Ohio, 277, (1981)
- 11) J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, 2nd ed., Clarendon Press, Oxford, 34, (1975)
- 12) C. Wells, W. Batz, R. F. Mehl, *Trans. AIME*, 188, 553, (1950)
- 13) 田中良平, *鉄と鋼*, 53, 1586, (1967)
- 14) 石神逸男, 横山雄二郎, 三浦健一, 浦谷文博, 星野英光, *材料*, 49, 1235, (2000)
- 15) 安藤 繁, 中山泰宏, 下尾聰夫, 木村 宏, *日本金属学会誌*, 50, 979, (1986)
- 16) J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, 2nd ed., Clarendon Press, Oxford, 32, (1975)
- 17) H. J. Grabke, *Arch. Eisenhüttenwes.*, 46, 75(1975).
- 18) J. H. Kaspersma, R. H. Shay, *Metall. Trans. B*, 13B, 267, (1982)
- 19) 奥村 望, 岩瀬厚司, *熱処理*, 38, 194, (1998)
- 20) D. A. Leathard, J. H. Purnell, *Proc. Roy. Soc. A*, 305, 517, (1968)
- 21) 石神逸男, 辻 新次, 浦谷文博, 網沢栄二, *熱処理*, 28, 171, (1988)
- 22) 石神逸男, 横山雄二郎, 三浦健一, 星野英光, 浦谷文博, *日本熱処理技術協会第 52 回講演大会講演概要集*, 53, (2001)
- 23) 安藤 繁, 下尾聰夫, 木村 弘, *金属表面技術*, 36, 398, (1985)
- 24) 杉山道生, *熱処理*, 37, 154, (1997)
- 25) R. J. Fruehan, *Met. Trans.*, 4, 2129, (1973)
- 26) 吉原一紘, 新居和嘉, *日本金属学会誌*, 43, 414, (1979)
- 27) 新居和嘉, *防食技術*, 31, 664, (1982)
- 28) 石神逸男, 横山雄二郎, *工業加熱*, 36, No.4, 27, (1999)
- 29) P. Jacquet, G. Bernard, M. Lambertin, *Advanced Materials & Processes*, April, H19 (2000).
- 30) 石神逸男, *熱処理*, 37, 319, (1997)
- 31) 横瀬敬二, 虻川文隆, 十良澤英寿, 高橋 淳, 海老原寿, *日本熱処理技術協会第 54 回講演大会講演概要集*, 15, (2002)
- 32) 石神逸男, 辻 新次, 浦谷文博, 網沢栄二, *日本熱処理技術協会第 22 回学術講演大会予稿集*, 1, (1986)
- 33) 西沢泰二, *日本金属学会会報*, 12, 408, (1973)
- 34) 邦武立郎, *日本金属学会会報*, 3, 466, (1964)
- 35) M.A. Krishtal, *Diffusion Processes in Iron Alloys*, Keter Press, Israel Program for Scientific Translations, 101, (1970)
- 36) 石神逸男, 横山雄二郎, 三浦健一, 星野英光, 浦谷文博, *日本熱処理技術協会第 50 回講演大会講演概要集*, 39, (2000).
- 37) 鈴木 茂, *まてりあ*, 38, 559, (1999)
- 38) 石神逸男, 辻 新次, 水越朋之, 横山雄二郎, 星野英光, 浦谷文博, *日本熱処理技術協会第 54 回講演大会講演概要集*, 17, (2002).
- 39) 鎌田真一, 橋浦広吉, 西沢泰二, *日本金属学会誌*, 47, 359, (1983)
- 40) 福岡和明, 白神哲夫, 板屋光彦, *日本熱処理技術協会第 53 回講演大会講演概要集*, 9, (2001)
- 41) 特願平 11-375677, 高強度ねじ
- 42) 杉山道生, 石川邦彦, 岩田 均, *日本熱処理技術協会第 52 回講演大会講演概要集*, 37, (2001)
- 43) 奥宮正洋, 恒川好樹, 山本浩嗣, 羽木 敏, 田村守淑, *日本熱処理技術協会第 53 回講演大会講演概要集*, 7, (2001)
- 44) 杉山道生, *熱処理*, 37, 154, (1997)
- 45) 門野 徹, *日本熱処理技術協会第 52 回講演大会講演概要集*, 47, (2002)



# 励起粒子ビーム源の開発と薄膜作製への応用

## *Development of Excited Particle Beam Source for Thin Film Preparation*

岡本昭夫\*      野坂俊紀\*  
*Akio Okamoto      Toshikazu Nosaka*  
 吉竹正明\*\*      小川倉一\*\*\*  
*Masaaki Yoshitake      Souichi Ogawa*

(2002年7月17日 受理)

キーワード：励起粒子ビーム，低エネルギーアシスト成膜，室温成膜，イオンビームスパッタ，  
ITO薄膜，窒化アルミニウム薄膜

### 1. はじめに

真空を利用した薄膜作製技術，例えば真空蒸着法やスパッタリング法等の物理的薄膜作製法 (Physical Vapor Deposition:以下PVD法)において化合物や機能薄膜を作製する場合，適切な温度に基板を加熱する必要があり，その温度は作製する化合物の種類や要求される機能に依存して決められる。しかし，基板温度を高温にすることは，一方で利用できる基板に耐熱温度の点で制約が加わることになる。最近の技術の動向として，エレクトロニクス等の薄膜利用分野でも，小型軽量化がうたわれ，プラスチック材料等，耐熱温度の低い材料への高機能薄膜作製が期待されている。そのためには，熱エネルギーの代替として励起粒子(イオン，電子，ラジカル等)やプラズマの利用が重要な技術として期待されている。さらに，基板もしくは堆積していく薄膜と励起粒子との相互作用を利用することは，基板のクリーニング，薄膜の結晶配向性制御，化合物薄膜の組成制御，基板表面での反応制御等の効果が期待できる。しかし，照射する励起粒子の運動エネルギーが大きすぎると，逆に，結晶性の劣化や構造敏感な材料へのダメージ等の問題が生じるため<sup>1)</sup>，その照射エネルギーには種々の目的に応じて適正值

が存在すると考えられる。

励起粒子の中でもイオンや電子のような荷電粒子は電界や磁界により，その運動エネルギーや照射量を制御して利用できるが，ラジカル等電荷を持たない粒子の制御は困難である。電子は，薄膜作製に対しては，エネルギーを与えるだけであるが，イオン，ラジカル等の場合は元素(物質)の持つ性質も付与できることが利点である<sup>2)</sup>。この内のイオンを発生させる装置としてイオン源があるが，一般に，効率良くイオンビームを取り出すためにはイオンの引き出し・加速電圧を大きくする必要があり，低エネルギー照射を実現するためには工夫が必要である。また，イオン源に導入するガス状材料のイオン化率は，数%~十数%と低いいため，イオンのみを分離して利用しようとする制御性は良くなるが，導入ガスの利用効率が悪くなる<sup>3)</sup>。

そこで，薄膜作製時に照射するアシスト用励起粒子ビーム源としては，低エネルギーで大電流密度が得られ，導入ガスの利用効率の観点からプラズマ中に含まれる中性粒子やラジカルを薄膜形成に有効に利用できることが必要であると考え，これらの特性を満足するような励起粒子ビーム源の開発を行った。本報告では，筆者らが開発した比較的簡単な構造の低エネルギー励起粒子ビーム源について，その特徴と照射特性を紹介し，イオンビームスパッタ成膜と組み合わせで作製した高品質な化合物薄膜における低エネルギー励起粒子ビーム照射効果について報告する。

\* 材料技術部 薄膜材料グループ  
 \*\* 材料技術部  
 \*\*\* 大阪府中小企業支援センター

## 2. 低エネルギー励起粒子ビーム源

### (1) 特徴

今回開発を行った励起粒子ビーム源は、高機能薄膜作製や低損傷エッチング等に対して有効な低エネルギービーム照射を目的として、ガス導入部にマルチキャピラリーを用いることを特長としている。単一のキャピラリーによるガスフローは、内径に対する長さの比（いわゆるアスペクト比）が数百以上あれば、指向性を持ち、ビーム強度が増加することが知られており<sup>4,5)</sup>、それを束ねたマルチキャピラリーをイオン源のガス導入系として利用することを考えた。当初、熱電子を用いた低電圧放電によりプラズマを発生させる熱電子励起型低エネルギーイオン源の開発を行った。その後、活性ガスに対する安定動作と動作ガス圧の低減とを目的として高周波放電を用いたイオン源の開発へと移行した。この方式のイオン源は、100%酸素ガスを導入しても充分動作可能であり、そのビーム中には酸素の原子イオン、分子イオン、ラジカル等の種々の励起種が多く含まれていることが判明した。従って、本イオン源は種々の励起粒子を有効に活用できる“励起粒子ビーム源”として取り扱うことができる<sup>6)</sup>。

### (2) 構成と動作

図1に高周波（以下 RF）型励起粒子ビーム源の構成概略図を示す。本装置は、主としてマルチキャピラリー、励起用 RF コイル、放電室、ガス導入系、水冷系から成り、非常にコンパクトな構造で、一般の真空成膜装置にも ICF152 フランジにより取り付けることができる。また、RF コイル用冷却水と RF 電力の供給ができれば動作可能である。放電ガスはマルチキャピラリーを通して石英製の円筒形放電室に導入される。その放電室外部に設置されたコイルに RF 電力を供給することによりプラズマを発生させる。水冷された RF コイルは直接プラズマに晒されない配置となっているため、100%酸素のような活性ガスでも長期間安定

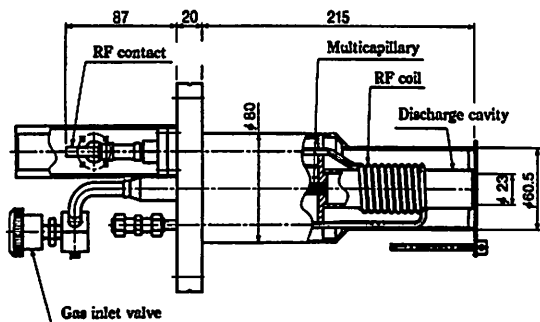


図1 高周波型励起粒子ビーム源の概略図

な動作が可能である。ビーム引き出し口径は 25mmφ でアシスト時の照射距離は～500mm である。また、投入電力は 50W～300W 程度とし、マルチキャピラリーによる分子線形成効果により、各種ガスに対して、 $4 \times 10^{-3}$  Pa と非常に低いガス分圧から動作できる。

### (3) 照射特性

#### (A) 照射イオン数密度

照射されるイオンの数を検討するため、基板ホルダーに流れ込むイオン電流を測定し、単位面積、単位時間あたりのイオン数（照射イオン数密度）に換算した。基板バイアスは、電子の流入を防ぎ、イオンを引き込む方向、つまり、負のバイアスを印加している。測定に用いた照射距離は実際に成膜で使用する距離を考慮して 400mm とした。投入 RF 電力は、50～200W と変化させた。図2に酸素ガスを用いて、基板バイアスを -70V に固定して投入 RF 電力を変化させたときの照射イオン数密度の変化を示す。ガス分圧によって、図の照射イオン数密度が急に立ち上がる時の投入電力値の違いが明確に分かる。

本励起粒子ビーム源の RF 電力供給方式はコイル状のアンテナ電極による誘導結合型であり、供給電力が小さい場合でも放電室内ではプラズマが発生する。この状態が照射イオン数密度の小さいモードであり、供給電力を増加させると、放電室内のプラズマの密度が上昇するとともに、コイル両端に発生する電圧も増加しプラズマ電位も上がる。ついには、マルチキャピラリーで形成された分子流により、励起粒子ビーム源の外までプラズマが広がるようになる。これが、照射イオン数密度の大きいモードであり、図の照射イオン数密度が急激に立ち上がった後の状態である。従って、ガス分圧が高くなるほどこの状態に移行する電力も

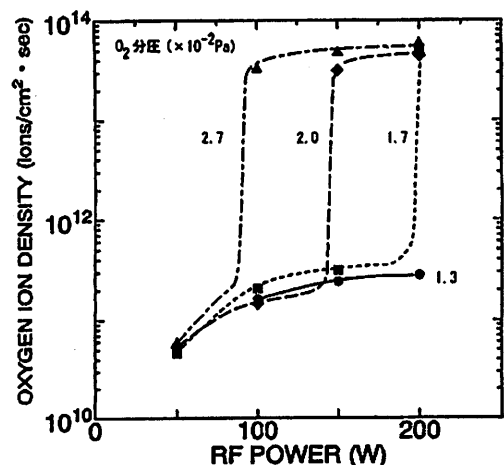


図2 照射イオン数密度の高周波電力依存性

小さくなっていることも理解できる。また、この立ち上がり前後で2桁程度の照射イオン数密度の増加が見られる。これらのことより、ガス分圧が高く、投入RF電力が大きい条件の場合には照射距離が400mmと比較的長いにも関わらず、 $5 \times 10^{13}$  ions/cm<sup>2</sup>s (イオン電流にして数 mA) 程度の大きな照射イオン数密度が得られており、薄膜作製時のアシスト用励起粒子ビーム源として充分利用可能であることが分かる。

(B) 照射イオンエネルギー

イオンビームのエネルギーは、図3に示す静電反射型4枚グリッド測定法<sup>7)</sup>を用いて測定した。イオンコレクター電極の前に4枚のメッシュ電極(グリッド)が配置され、それぞれに正・負の電圧が印加される。イオン源側からみて1枚目と3枚目のグリッドは測定器のケースと接続されており、本実験の場合はイオンを引き込むため-50Vの電圧を印加している。2枚目のグリッドには、イオンコレクターからの2次電子の放出を防ぐために-100Vの電圧が印加されている。4枚目のグリッドにはエネルギー分析を行うための電圧が印加され、ここに印加した電圧による電位の障壁を越えるだけのエネルギーを持つイオンが検出される。この電圧を走査することによりエネルギー分布が測定できる。

図4には、投入RF電力は200Wとして、酸素ガスを $8.0 \times 10^{-2}$  Pa ( $6.0 \times 10^{-4}$  Torr)の圧力になるように導入した場合のイオンエネルギー( $E_i$ )の分布を示す。図中のパラメータ  $V_t$  は分析器に印加したバイアス電圧である。 $V_t$  はこの場合イオン照射時の加速電圧に相当する。ピーク位置は  $V_t$  に対して40~65eV高いエネルギーを示すが、170eV以下の低エネルギー照射が実現できていることが分かる。また、半値幅も35~45eVであり、比較的広がり小さいエネルギー分布となっていることが分かる。

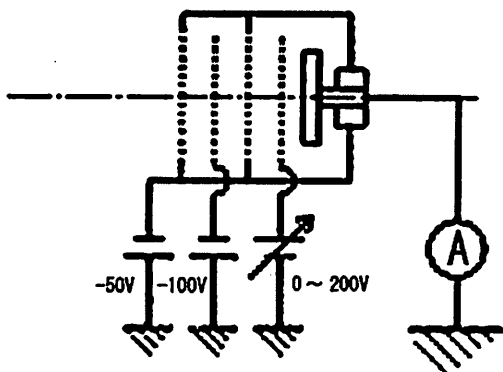


図3 静電反射型4枚グリッドエネルギー分析器

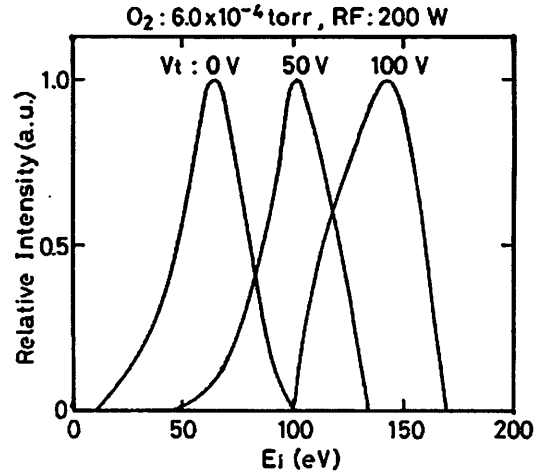


図4 ターゲット電圧を変化させた場合の酸素イオンエネルギー分布

(C) 発光分光分析

発光分光分析は、励起粒子ビーム源直後の発光を、ビューイングポートを通して光ファイバーから取り込み、200nm~900nmの波長範囲で行った。

図5に酸素ガスを導入した場合の代表的な発光分光分析の結果を示す。いずれの圧力の場合も原子及び分子の励起状態(\*で示す)からの発光ラインが強く観察されていることが分かる。照射イオン数密度の結果ともあわせて考えると、ビーム中には、イオンのみならず、励起状態の中性粒子も多く含まれていることが分かる。その酸素励起ビームの発光スペクトルの中で  $0^*$  (777.6nm) と  $0_2^+$  (563.2nm) の2本のスペクトルに注目し、投入RF電力による発光強度の変化を調べた結果を図6に示す。RF電力を変化させても  $0_2^+$  (563.2nm) の発光強度は変化しないのに対して、 $0^*$  (777.6nm) の発光強度はRF電力の増加とともに大きくなることが分かる。この結果から、投入するRF電力によりビーム中に含まれる  $0^*$  と  $0_2^+$  の照射比率を制御することができることが分かる。

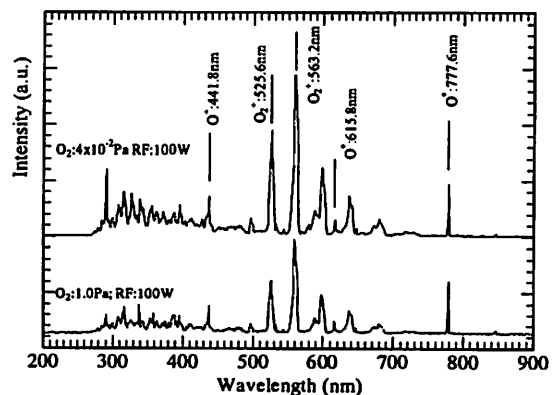


図5 酸素ビームの発光分光分析結果

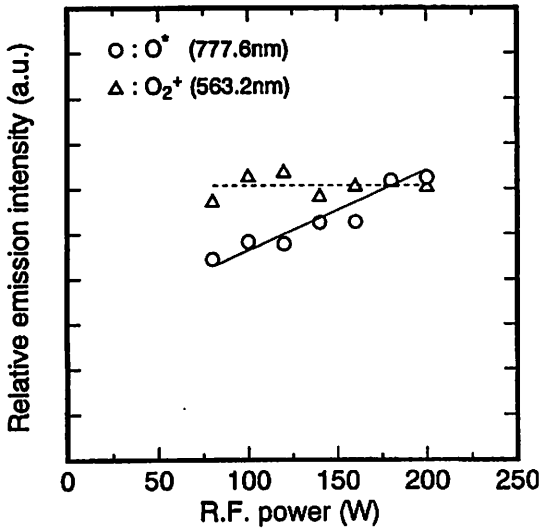


図6 酸素の励起種とイオンの発光強度の高周波電力依存性

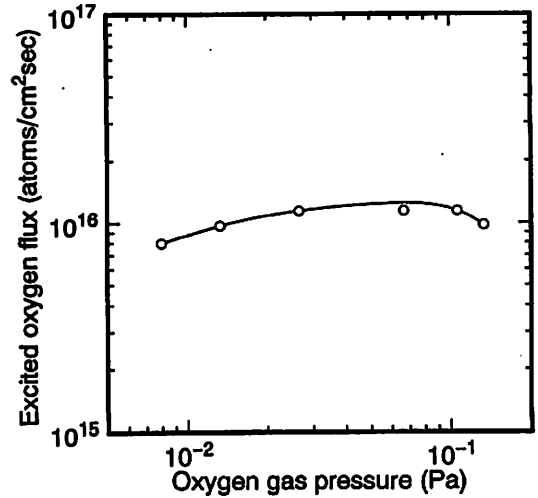


図8 酸素励起種のガス分圧依存性

(D) 酸素励起種フラックス量<sup>8,9)</sup>

酸素励起ビームについて、酸素励起種のフラックス量の測定を行った。投入RF電力は200Wとした。酸素励起種のフラックス量は、Ag膜が酸素分子では酸化されずに、酸素励起種によってのみ酸化されることを利用して、Ag膜を蒸着した水晶振動子を取り付けた膜厚モニターを用いる方法<sup>10)</sup>により測定した。図7に測定概略図を示す。

図8に、照射距離100mmにおける酸素フラックス量の導入酸素ガス分圧依存性を示す。酸素ガス分圧が $8.0 \times 10^{-3}$  Paと比較的低い場合でも $8.0 \times 10^{15}$  atoms/cm<sup>2</sup>sのフラックス量が得られ、 $10^{-2}$  Pa台では安定して $10^{16}$  atoms/cm<sup>2</sup>s台のフラックス量が得られていることが分かる。この結果から、比較的高真空領域での応用が可能であることが分かる。

図9には酸素ガス分圧 $2.7 \times 10^{-2}$  Paのときの酸素フラックス量と照射距離の関係を示す。距離に対して指数関数的に減少することから、励起ビームの発散角

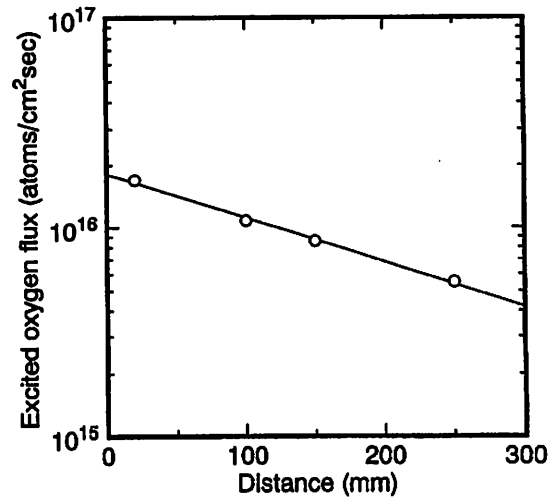


図9 酸素励起種の照射距離依存性

を見積もると1度以下であり、励起種は拡散過程の広がりではなくビームを形成し、比較的高密度で距離に対する減衰の小さい照射が可能な励起粒子ビーム源であることが分かる。この現象は、マルチキャピラリーガス導入による分子線形成効果とプラズマ状態で輸送されるためクーロン反発が起こらないこと等のために、ビームの発散が抑えられていると考えられる。

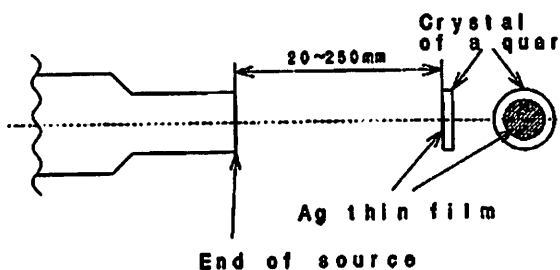


図7 酸素励起種のフラックス量測定概略図

3. 励起粒子ビームアシスト法による化合物薄膜の作製と照射効果

PVDによる薄膜作製時における励起粒子ビーム照射効果を調べるために、イオンビームスパッタ (Ion

Beam Sputter : 以下 IBS) 法と励起粒子ビームアシストを組み合わせた成膜装置を試作した。この装置を用いて、金属ターゲットを出発材料とした IBS 法による成膜時に、酸素や窒素等の反応ガスの励起ビームを基板上に照射することにより、室温基板上への化合物薄膜の作製を試みた。

化合物薄膜の作製において、金属ターゲットを用いることの利点は、

- 1) ターゲットの成形が容易である、
- 2) 熱伝導が良くターゲットの冷却が容易である、
- 3) 高純度のターゲットが得られる、
- 4) 導体ターゲットであるのでイオンビームの中性化等の機構が必要ない、
- 5) 作製する化合物薄膜の組成を広範囲にコントロールできる、

等があり、励起粒子ビームの照射効果を調べることに適している。

酸素ビーム照射実験として、液晶ディスプレイやタッチパネル等に用いられている透明導電膜として良く知られている錫ドープ酸化インジウム (Indium Tin Oxide : 以下 ITO) 薄膜の作製を試み、また、窒素ビーム照射実験として、ワイドギャップ半導体として知られ熱的・化学的に安定でパッシベーション膜としても用いられる AlN 薄膜の作製を試みた。

以下に試作した励起粒子ビームアシスト IBS 装置の概要について述べた後、それぞれの薄膜作製に関して励起粒子ビームの照射効果について述べる。

#### (1) 励起粒子ビーム源を備えたイオンビームスパッタ装置

##### (A) 装置の概要

励起粒子ビーム源の指向性を充分発揮できるように成膜時の真空度が比較的高い IBS 法との組み合わせを考え、励起粒子ビーム源をアシスト源として基板方向に照射できるように設置した IBS 装置を試作した。スパッタイオン源、励起粒子ビーム源ともガスソースタイプであるため、排気速度の大きいターボ分子ポンプ (1.5m<sup>3</sup>/s) 2 台を主排気系に用いている。到達真空度は  $4 \times 10^{-5}$  Pa 以下である。真空度及びガス圧測定のため広帯域電離真空計を用いている。

##### (B) 装置の構成と基本動作

図 10 に本実験で用いた IBS 装置の構成概略図を示す。本装置はスパッタ用イオン源、アシスト用励起粒子ビーム源、ターゲットホルダー、基板ホルダー及び排気系等から構成されている。

スパッタ用イオン源は熱電子励起型ガスソースイ

オン源を基本とした比較的大面積の照射ができるもので 2 枚グリッドのいわゆるカウフマンタイプである。イオンビームの引き出し口径は 80mmφ で、加速電圧は ~1kV、スパッタガスは通常 Ar ガスを用い、ガス導入量は 10SCCM 程度で動作ガス圧は  $10^{-2}$  Pa 台の前半である。引き出し電圧 300V、加速電圧 1kV のとき、ターゲットに流れ込むビーム電流は 20~30mA である。

アシスト用の励起粒子ビーム源は、成膜基板へ向けて反応ガス (酸素、窒素等) の励起粒子ビームを照射できるように配置されている。動作時のガス導入量は 10SCCM 程度で動作ガス圧は  $10^{-2}$  Pa 台の前半である。投入高周波電力は 50~200W で用いる。

ターゲットは 150mmφ (MAX) で、2 種類の材料まで装着でき真空外からの切り替えが出来るため、積層薄膜の作製も可能である。通常、ターゲットは 100mmφ の金属や合金を用いる。基板ホルダーは 120×120mm の大きさの基板が 4 枚までセットでき、必要に応じて基板バイアスも印可できる機構となっている。

#### (2) 酸素ビーム照射による ITO 薄膜作製<sup>1), 12)</sup>

##### (A) 目的及び成膜方法

透明導電膜としてよく知られている ITO 薄膜は、その可視領域の透明性と低抵抗性から、液晶表示素子、プラズマディスプレイ等の電極としてよく用いられている。現状では種々の透明導電膜材料の中で最も優れた特性を持つことが知られている。プロセスの低温化、基板材料の選択性の良さ、低コスト化等の観点から基板温度を上げずに良好な特性の ITO 薄膜を作製することが現在重要な課題となっている。ここでは、基板加熱を行わない室温基板上へ良好な特性を持つ ITO 薄膜を作製することを目的とし、温度の代替エネルギーとしての酸素励起ビーム照射の効果を確認するために成膜実験を行った。

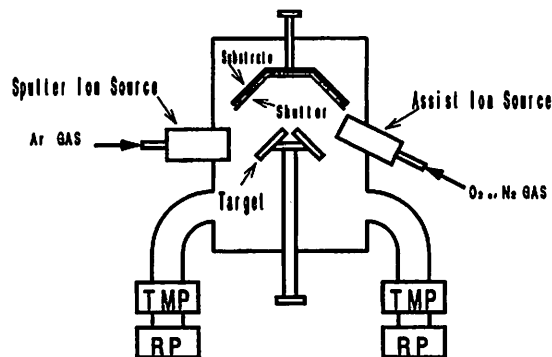


図 10 励起粒子ビームアシストイオンビームスパッタ装置の構成概略図

表 1 ITO 薄膜の作製条件

スパッタイオン源		励起粒子ビーム源		基板	
Ar ガス圧	$9.3 \times 10^{-3}$ Pa	O <sub>2</sub> ガス圧	$4.0 \times 10^{-3}$ Pa	バイアス電圧	-100~+100V
加速電圧	600V, 1kV	Ar ガス圧	$1.3 \times 10^{-2}$ Pa	電流	+3.0~50mA
ターゲット電流	15, 35mA	RF 電力	100W	温度	室温

成膜方法は、ターゲットに 100mmφ の In-Sn(10%) 合金を用いて、スパッタイオン源で Ar イオンビームを発生させスパッタする。成膜中、基板方向に酸素励起ビームを照射することにより基板上で In 及び Sn と酸素とを反応させ ITO 薄膜を作製した。基板には #7059 ガラス及び石英を用いた。成膜時の基板温度は数十℃であった。表 1 に主な作製条件を示す。

(B) 成膜結果と検討

透明導電膜の評価としては、膜の比抵抗と可視光領域の透過率が重要となる。種々の条件で作製した ITO 薄膜について、図 1 1 には基板温度と比抵抗の関係、図 1 2 には可視領域での透過率と反射率の変化をそれぞれ示す。

基板加熱をしない室温の状態、アシスト酸素の励起を行わなかった場合(図中記号 A) は、透明にはならず、金属光沢の薄膜となった。その薄膜の比抵抗は  $9.7 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$  と大きくなっており、十分な酸化反応は起こらず、一部膜中に酸素が取り込まれているだけであると考えられる。次に、励起は行わないままで、基板温度を 190℃まで上げた場合(図中記号 B) は酸化反応が起こり、スパッタイオン源の加速電圧が 600V

の条件では、透過率 80%、比抵抗  $4.0 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$  の良好な ITO 薄膜が得られた。しかし、加速電圧を 1kV と大きくすると、スパッタされた合金の基板への到達速度が大きくなり、反応する酸素量が不足して半透明の膜となった。基板温度の代替として酸素励起ビームアシストを行って成膜した場合には、基板電位の違いにより異なる結果となった。まず、基板を接地電位にした場合(図中記号 C) は比抵抗  $8.2 \times 10^{-3} \Omega \text{cm}$  で、半透明な反射率の高い ITO 薄膜となるが、接地せずに浮遊電位とした場合(図中記号 D) から +60V のバイアス電圧を印加した場合(図中記号 E) へと基板電位を変化させた時、すなわち励起粒子ビーム中に含まれる正イオンが ITO 薄膜を照射するエネルギーを小さくするにつれて  $4.0 \times 10^{-3}$  から  $7.0 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$  へと比抵抗が小さくなり電気的特性が向上した。透過率としては D の場合が 90% (at 550nm) と良好であった。E の場合には膜厚の効果による干渉がみられており、図からは 70% (at 550nm) と読みとれるが、反射率が数%以下であることも合わせて考えると実質的な透過率はより高いと考えられる。

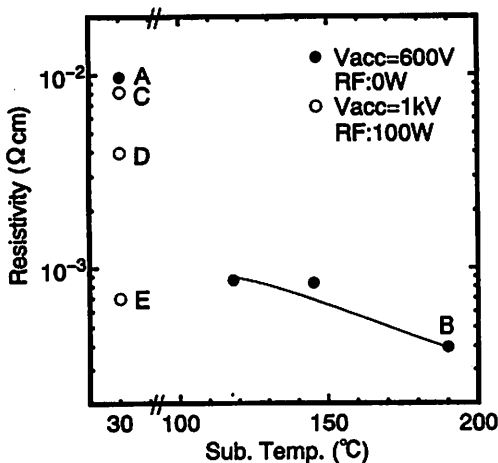


図 1 1 ITO 薄膜の比抵抗の基板温度依存性

A: 室温基板, アシスト無し, B: 基板加熱あり, アシスト無し, C: 室温基板, アシストあり(接地電位), D: 室温基板, アシストあり(浮遊電位), E: 室温基板, アシストあり(バイアス電圧+60V 印加)

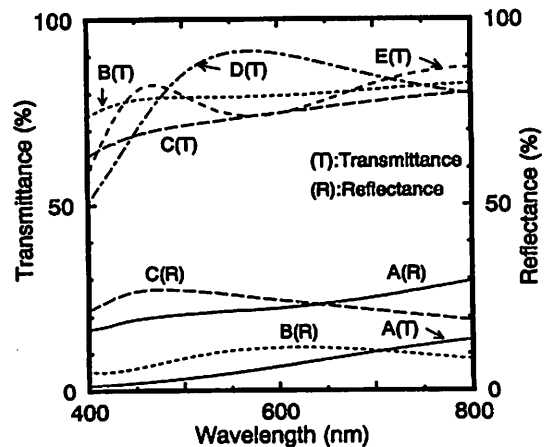


図 1 2 ITO 薄膜の分光透過率及び反射率

A: 室温基板, アシスト無し, B: 基板加熱あり, アシスト無し, C: 室温基板, アシストあり(接地電位), D: 室温基板, アシストあり(浮遊電位), E: 室温基板, アシストあり(バイアス電圧+60V 印加)

表2 AlN 薄膜の作製条件

スパッタイオン源		励起粒子ビーム源		基板	
Ar ガス圧	$1.3 \times 10^{-2}$ Pa	N <sub>2</sub> ガス圧	$3.3 \times 10^{-2}$ Pa	バイアス電圧	-----
加速電圧	800V	Ar ガス圧	-----	電流	-----
ターゲット電流	22mA	RF 電力	200W	温度	室温

これらのことより、室温基板上へ良好な特性のITO薄膜を作製するためには、酸素励起ビームアシスト法が非常に効果的であることが分かった。

(3) 窒素ビーム照射によるAlN 薄膜作製<sup>1,2)</sup>

(A) 目的及び成膜方法

窒素励起ビームの照射効果を確認するため、窒化物薄膜の室温成膜を試みた。窒化物薄膜としては、熱的・化学的に安定で半導体等のパッシベーション膜に用いられ、結晶性薄膜は表面弾性波素子等の圧電材料等に用いられ、することが知られているAlN薄膜に注目した。

成膜方法は、ターゲットに150mmφのAl金属ターゲット(99.999%)を用いたIBS法に、基板方向に照射するアシスト窒素励起ビームを組み合わせ、室温ガラス基板上でAlと窒素を反応させAlN薄膜を作製した。成膜時の基板温度はITO薄膜作製時と同様数十℃であった。表2に主な作製条件を示す。

(B) 成膜結果と検出

図13に作製したAlN薄膜についてのX線回折パターンを示す。2θ=22度付近のブロードなピークは基板からのものである。加速電圧800Vの場合で、窒素ガスを導入しない場合(図中記号N<sub>2</sub>:---)と窒素ガスを導入して放電を起こさない場合(図中記号

RF:---)と窒素励起ビームとしてアシスト照射を行った場合(図中記号RF:200W)による違いを示している。

窒素ガスを導入せずに成膜した場合は金属光沢のAl薄膜が得られ、Al(111)面からの回折ラインのみがみられている。窒素ガスを $3.3 \times 10^{-2}$  Pa導入した場合で、RF電力を投入しなければ非晶質のAl薄膜になり、さらにRF電力200Wで窒素励起粒子ビームを照射した場合にはAlN(002)面からの回折ラインのみが確認でき、AlN薄膜が作製できていることが分かる。

図14には分光透過率・反射率を示す。窒素ガスを導入しない場合(図中記号N<sub>2</sub>:---)及び窒素ガスを導入するがRF放電を起こさない場合(図中記号RF:---)には、窒化反応が起こらず、透過光が認められない金属光沢のAl薄膜となっていることが分かる。また、200WのRF電力を投入して窒素励起ビームアシストを行って作製したAlN薄膜(図中記号RF:200W)は膜厚の効果による干渉を示す透過率の高いものが得られ、十分に窒化反応が進んでいると考えられる。エリプソメトリにより測定した屈折率はバルクAlNの物性値に近い2.11であった。

これらのことより、励起粒子ビームアシストを用いたIBS法により室温基板上に較的配向性の良いAlN薄膜が得られていることが分かり、窒素励起ビームの照射によりAlを十分に窒化できることが確認された。

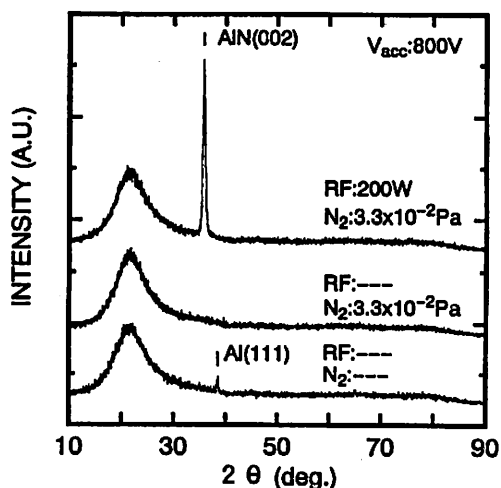


図13 スパッタ電圧800Vで作製したAlN薄膜のX線回折パターン

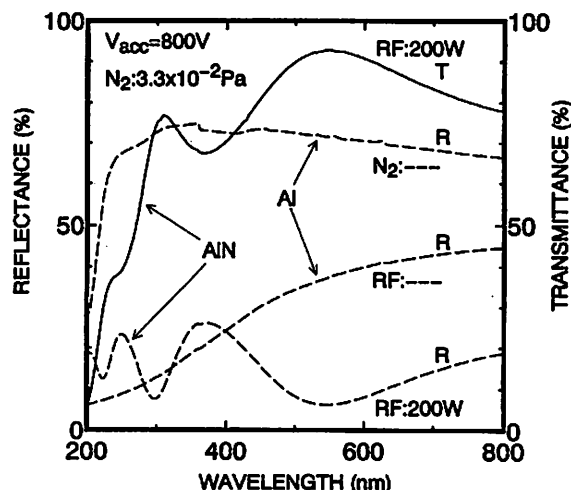


図14 AlN薄膜の分光透過率及び反射率

#### 4. まとめ

PVDによる薄膜作製時のアシスト用として低エネルギー励起粒子ビーム源の開発を行った。酸素のような活性ガスでの安定動作を目指し、高周波放電を用いる方式のビーム源を開発した。そのビーム特性を調べた結果、イオンのみならず多くの励起粒子が含まれることが確認できた。特に、酸素励起ビームの照射特性を詳細に検討した結果、ガス導入系に用いているマルチキャピラリーの効果により、高いフラックス量を保ったまま、比較的長い距離の照射が実現できていることが分かった。

励起粒子ビーム源の照射効果を調べるために、励起粒子ビームアシストイオンビームスパッタ法により、基板加熱をしない室温ガラス基板上への化合物薄膜作製を試みた。

透明導電膜であるITO薄膜に関しては、In-Sn合金ターゲットをArイオンビームでスパッタし、基板へ酸素励起ビームを照射することにより室温成膜を行った。その結果、透過率が良好で、比抵抗 $7.0 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$ 程度のITO薄膜が室温基板上に比較的容易に得られることが分かった。さらに、ビーム中に含まれるイオンの衝撃を抑えるために、基板バイアス等の適切な条件を設定することによって、より良好な特性のITO薄膜を作製できる可能性を見いだした。

AlN薄膜に関しては、Al金属ターゲットをArイオンビームでスパッタし、基板へ酸素励起ビームを照射することにより、室温成膜を行った。その結果、透過率90%程度で屈折率2.11、AlN(002)面に優先配向したAlN薄膜が得られた。

これらのことにより、本励起粒子ビーム源の化合物薄膜形成への応用として、金属ターゲットを出発材料としたイオンビームスパッタ法と組み合わせることにより、良好な特性を持つ酸化物・窒化物薄膜を室温基板上に作製できることが分かり、作製する化合物薄

膜の特性を損なうことなく十分に反応に寄与する酸素励起ビーム、窒素励起ビームの照射効果が明らかになった。

本研究の基幹となる低エネルギー励起粒子ビーム源は(株)クライオバックとの共同開発によるものである。関係各位に感謝いたします。

#### 参考文献

- 1) T. Takagi, J. Vac. Sci. Technol., A2, 382 (1984)
- 2) T. Takagi; Thin Solid Films, 92, 1 (1982)
- 3) 石川順三; イオン源工学(アイオニクス株), 81 (1986)
- 4) C. B. Lucas, Vacuum, 23, 395 (1973)
- 5) 美馬宏司, 山内尚彦, 森脇聡博, 小川倉一; 真空 34, 899 (1991)
- 6) 小川倉一, 岡本昭夫, 福居滋夫, 上野 勉; 真空 33, 268 (1990)
- 7) 宇佐美興一, 鈴木利光, 松井誠一, 後藤俊成, 山中惣之助, 真空 29, 538 (1986)
- 8) 岡本昭夫, 小川倉一, 上野 勉, 福居滋夫; 真空 37, 348 (1994)
- 9) A. Okamoto, S. Ogawa, T. Ueno and S. Fukui, Thin Solid Films 281-283, 172 (1996)
- 10) V. Matijasevic, E. L. Garwin and R. H. Hammond, Rev. Sci. Instrum., 61, 1747 (1990)
- 11) A. Okamoto, M. Yoshitake, T. Nosaka and S. Ogawa; Proc. of the 3rd Symp. on Beam Engineering of Advanced Material Syntheses, pp. 35-38 (Tokyo, Japan, 1992)
- 12) A. Okamoto, M. Yoshitake, T. Nosaka, Y. Suzuki and S. Ogawa; Proc. of the 6th Symp. on Beam Engineering of Advanced Material Syntheses, pp. 91-94 (Tokyo, Japan, 1995)