

## アークイオンプレーティング法により形成した CrN皮膜の耐摩耗性に及ぼす被覆条件の影響

### *Effect of Process Parameters on Wear Resistance of CrN Films Deposited by Arc Ion Plating*

榮川 元雄\* 三浦 健一\* 石神 逸男\*\*  
Motoo Egawa Ken'ichi Miura Itsuo Ishigami

(2003年7月15日 受理)

Attempts have been made to elucidate a variation in wear resistance of CrN films with these process parameters: substrate temperature, substrate bias voltage and nitrogen gas pressure. The films were deposited onto substrates of SCM440 chromium molybdenum steel. Hardness measurement was performed on the films using an Akashi Corp. ultra micro-Vickers hardness tester, MVK-G3. Internal stress of the films was determined using  $\sin^2\psi$  method. Line broadening of X-ray diffraction was utilized to determine grain size of the films. An increase in substrate temperature and nitrogen gas pressure as well as a decrease in substrate bias voltage induced lower film hardness caused by a decrease in compressive stress and an increase in grain size. These results may suggest that structural relaxation of the films is caused by an increase in mobility of adatoms on films in accordance with the above change in process parameters. Tribology tests were carried out under unlubricated conditions with a reciprocating type testing apparatus. Structural relaxation resulted in a decrease in wear loss.

キーワード：アークイオンプレーティング，CrN皮膜，硬さ，耐摩耗性，応力，結晶粒径，優先配向面

#### 1. はじめに

金属材料の耐摩耗性や耐食性を向上させる方法の一つに金属表面への化合物被覆がある。化合物を被覆するには多種多様な方法があるが，その中のイオンプレーティング法は被覆温度が低く，皮膜と基材との密着性に比較的優れていることから構造用部材を対象として適用されることが多い。しかしながら，イオンプレーティング法では被覆に関わる因子が非常に多く，それら因子と皮膜特性との関連性の解明といった基礎的な研究は十分には行われていなかった。そのため，我々はHCD方式イオンプレーティング法により被覆したチタン窒化物皮膜についてプロセスパラメータと膜質との関係を明らかにし，両者の間に潜在する本質

的な支配因子を見出すとともに，それらの因子が膜質に及ぼす影響について明らかにしてきた<sup>1-12)</sup>。

ところで，イオンプレーティングの適用範囲は従来の工具や装飾品から，最近では金型や機械部品へと拡がりを見せている。TiNは工具や装飾品に対して被覆されることが多いが，機械部品のしゅう動部へはTiNに比べて相手材への攻撃性が少なく，TiNよりも厚膜化できることからCrNがよく適用されている<sup>13)</sup>。自動車エンジン用ピストンリングなど，いくつかの部品ではすでに実用化されているが<sup>14)</sup>，CrN皮膜の特性を被覆に関わる因子と関連付けた報告はほとんど見当たらない。

そこで，チタン窒化物皮膜で得られた知見を基に，アークイオンプレーティング法により被覆したCrN皮膜について被覆条件と膜質の関係を明らかにすることを目的とし，皮膜の硬さ，結晶粒径，内部応力および耐摩耗性が被覆温度，基板バイアス電圧および窒素ガ

\* 材料技術部 金属表面改質グループ

\*\* 材料技術部

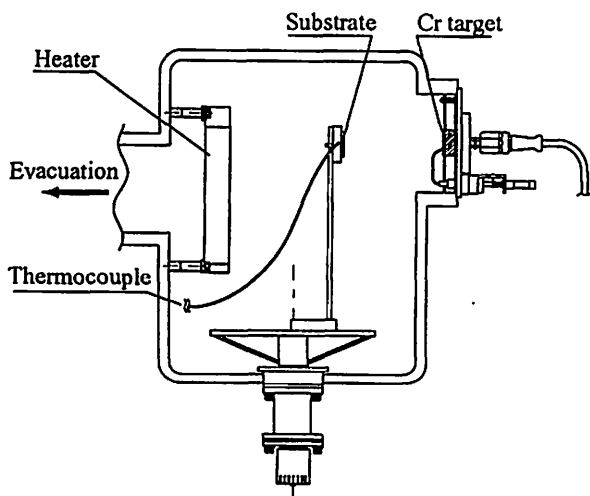


図1 アークイオンプレーティング装置概略  
Schematic representation of an Arc Ion Plating unit.

ス圧力によってどのように変化するかを調べた。そのうえで耐摩耗性に対する支配因子について検討を加えた。

## 2. 実験方法

### (1) クロム窒化物皮膜の形成

基板には焼入れ、焼もどしを施した機械構造用鋼SCM440を用いた。基板形状は $55 \times 26 \times 5.5$ mmで、被覆面をダイヤモンドラッピングで $Ra \approx 8$ nmに仕上げた。基板の硬さは測定荷重が $9.8 \times 10^{-2}$ Nおよび $4.9 \times 10^{-2}$ Nのとき、それぞれ345HV, 367HVであった。

アークイオンプレーティング装置(株)日新電機製MAV-26S-3S)の概略を図1に示す。基板はアセトン、n-ヘキサン、アセトンの順にそれぞれ $6 \times 10^2$ s間の超音波洗浄によって脱脂した後、クロムターゲットの正面283mmの位置に正対させて設置した。基板温度はホルダーに挿入した熱電対により測定した。図2は被覆プロセスパターンを模式的に示したものである。チャンバー内を $6.7 \times 10^{-3}$ Paまで排気し、ヒーターを用いて所定の温度まで加熱した後、窒素イオンボンバードを $9 \times 10^2$ s間、クロムイオンボンバードを $4.8 \times 10^2$ s間、順次行った。イオンボンバード処理により上昇した基板温度が所定の温度に下がるまで自然冷却した後、被

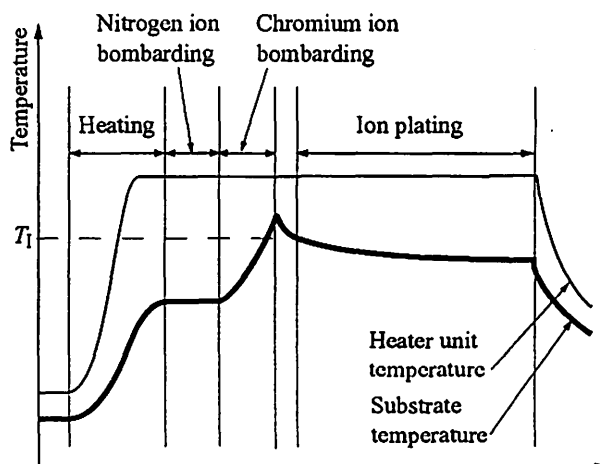


図2 被膜プロセス概略  
Schematic representation of deposition process.

覆処理を開始した。被覆後にヒーターの電源を切り、基板温度が423K以下に達してから試料を取り出した。

被覆条件を表1に示す。変化させたプロセスパラメータは被覆開始時の基板温度(以下、被覆温度と表す)、基板バイアス電圧、窒素ガス圧力である。ここで、ある一つのパラメータを変化させる場合、他のパラメータは表中の標準値に固定した。被覆温度を変化させるときは、イオンボンバード処理条件は一定とし、ヒーターによる加熱条件を調整することで行った。皮膜の厚さは、基板に流入する電気量の積算値で管理することにより、すべての皮膜で5~6 $\mu$ mの範囲に制御した<sup>5,6)</sup>。

### (2) 硬さ測定

超微小硬度計(株)アカシ製MVK-G3)を用いて、皮膜の表面から直接ビッカース硬さを測定した。その際、アークイオンプレーティング法に特有なドロップレットのために<sup>15)</sup>皮膜の表面粗さが大きく、ビッカース圧痕が不明瞭であったため、皮膜表面をダイヤモンドラッピングで研磨してから測定した。測定荷重は基板硬さの影響を受けないように $9.8 \times 10^{-2}$ Nとしたが、硬さが低い一部の皮膜のみ $4.9 \times 10^{-2}$ Nで測定した。

### (3) 結晶粒径の決定

皮膜の結晶粒径は次式に示すScherrerの式をCrN 111回折線に適用して決定した。

$$t = \frac{k\lambda}{B_t \cos \theta} \quad (1)$$

ここで、 $t$ は結晶粒径、 $k$ は結晶粒の形状に依存する定数(結晶粒が球状であると仮定し、0.9とした)、 $\lambda$ はX線(CuK $\alpha$ )の波長、 $B_t$ は回折ピークの半価幅、 $\theta$ はBragg角である。

表1 被覆条件  
Condition of deposition

| プロセスパラメータ                         | 範囲       | 標準値 |
|-----------------------------------|----------|-----|
| 被覆温度, $T_1$ (K)                   | 507~ 723 | 673 |
| 基板バ <sup>1</sup> イアス電圧, $V_B$ (V) | 0~-500   | -50 |
| 窒素ガス圧力, $P_{N_2}$ (Pa)            | 1.3~ 8.0 | 3.4 |
| アーク電流, $I_{ARC}$ (A)              | —        | 80  |

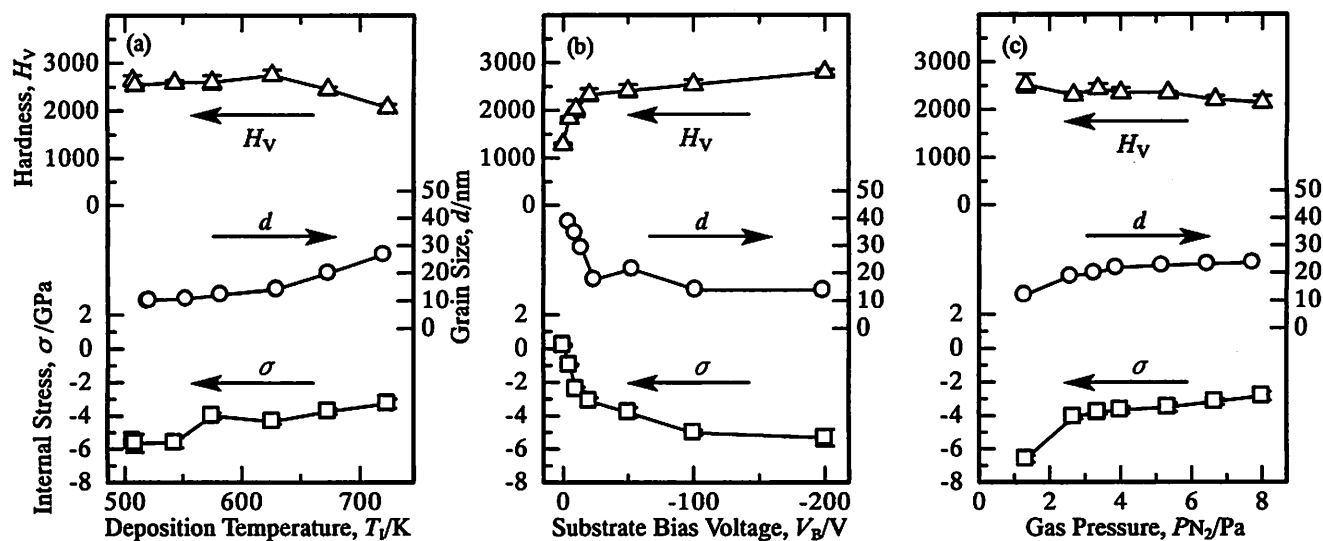


図3 各プロセスパラメータに対する硬さと結晶粒径と内部応力の変化  
Variations in hardness, grain size and internal stress with process parameters:  
(a) deposition temperature, (b) substrate bias voltage and (c) gas pressure.

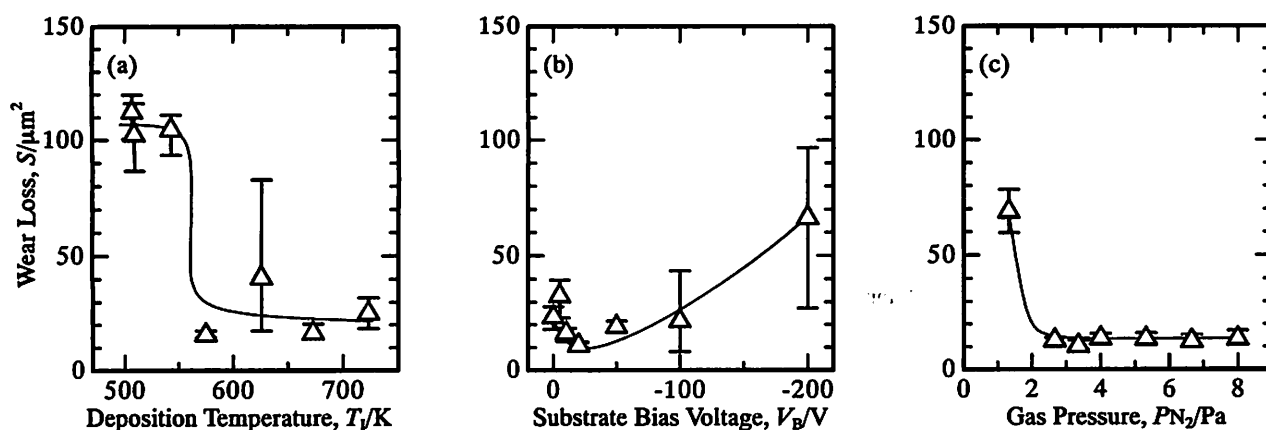


図4 各プロセスパラメータに対する摩耗量の変化  
Variations in wear loss with process parameters:  
(a) deposition temperature, (b) substrate bias voltage and (c) gas pressure.

#### (4) 内部応力の測定

X線応力測定法により  $\sin^2\psi$  法を用いて測定した。CuK $\alpha$  線平行ビームを用い、CrN331 回折線について、並傾法により  $\psi$  角を  $0^\circ$  から  $45^\circ$  まで  $5^\circ$  ごとに測定した。この方法で応力を算出するには各皮膜の X 線の弾性定数 (ヤング率  $E$  およびポアソン比  $\nu$ ) の値が必要となるが、今回は CrN バルク材の弾性定数である  $E = 330$  GPa,  $\nu = 0.2$  で代用した<sup>16)</sup>。

#### (5) 耐摩耗性の評価

ボール・オン・プレート方式の往復しゅう動試験機を用い<sup>17)</sup>、試験によって生じた摩耗痕の断面積を触針式表面粗さ計 (株式会社ミットヨ製 サーフトテスト 701 SSV-9724・3D) で測定し、それを摩耗量とした。触針先端半径は  $5\mu m$  である。その際、摩耗痕断面積の測定精度を上げるため、あらかじめ皮膜表面をダイヤモンド

ドラッピングにより表面粗さ  $Ra = 25nm$  程度の平滑な状態としてから摩耗試験を行った。試験条件は室温無潤滑で、垂直荷重  $9.8N$ 、往復しゅう動幅  $5mm$ 、しゅう動周波数  $2Hz$  で、サイクル数  $10000$  回とした。相手材には直径  $3/8$  インチのアルミナボールを用いた。

### 3. 実験結果

#### (1) 各プロセスパラメータによる硬さ、結晶粒径および内部応力の変化

被覆温度に対する硬さ  $H_v$ 、結晶粒径  $d$  および内部応力  $\sigma$  の変化を図 3 (a) に示す。硬さは被覆温度が  $507 \sim 626K$  の範囲ではほとんど変化しなかったが、 $626K$  より高い範囲では被覆温度の上昇とともに低下した。結晶粒径は被覆温度の上昇とともに増大した。内

部応力はすべて圧縮応力で、被覆温度の上昇にともなう減少した。

図3(b)は基板バイアス電圧に対する硬さ、結晶粒径および内部応力の変化である。硬さは電圧を負側へ増加させるとともに上昇した。結晶粒径は電圧が増加するほど減少した。内部応力は0Vでは引張応力であったが、-5Vの印加で圧縮応力に転じ、以後-200Vまで電圧の増加とともに増加した。また、硬さ、結晶粒径および応力のいずれも0~-20Vの範囲で急激に変化し、-20~-200Vの範囲での変化は緩やかであった。

窒素ガス圧力に対する硬さ、結晶粒径および内部応力の変化は図3(c)のようであり、圧力が増加するほど硬さは低下し、結晶粒径は増大した。内部応力はすべて圧縮応力で、窒素ガス圧力の増加にともなう減少した。

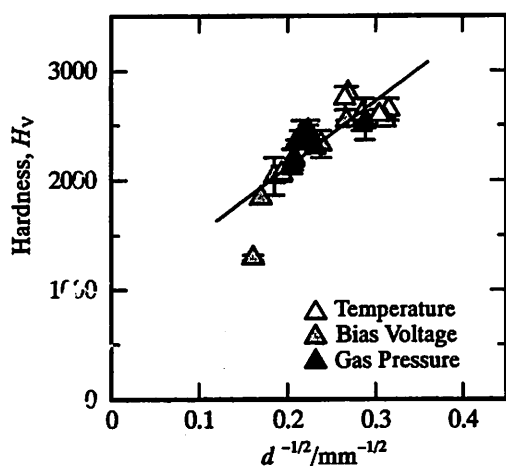


図5 結晶粒径の平方根の逆数と硬さの関係  
Relationship between inverse square root of average grain size  $d$  and hardness for CrN film deposited under various conditions.

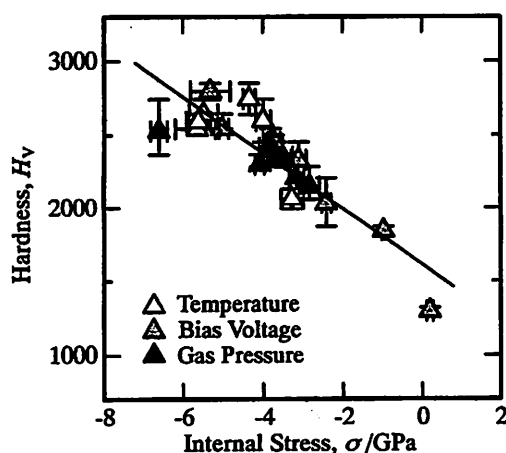


図6 内部応力と硬さの関係  
Relationship between internal stress and hardness for CrN film deposited under various conditions.

少した。

以上のように、いずれのプロセスパラメータを変化させても、結晶粒径が小さく、圧縮応力が大きいほど硬さが高くなる傾向が明瞭に認められた。

## (2) 各プロセスパラメータによる耐摩耗性の変化

各プロセスパラメータに対する摩耗量の変化を図4に示す。摩耗量は3回の試験結果の平均値で、図中のエラーバーは最大値と最小値の範囲を示している。

被覆温度に対する摩耗量の変化を図4(a)に示す。摩耗量は507~543Kまでは $102\sim112\mu\text{m}^2$ とほぼ一定であったが、575Kで $16\mu\text{m}^2$ に急激に減少した後、723Kまでは再び $16\sim41\mu\text{m}^2$ と一定の水準に落ち着いた。

基板バイアス電圧に対する変化は、図4(b)に示すように、0~-20Vの範囲では電圧の増加により摩耗量は漸減するが、逆に-20~-200Vの範囲では電圧の増加により摩耗量が増加した。

窒素ガス圧力に対する摩耗量の変化を図4(c)に示す。低圧の1.3Paでは摩耗量は $69\mu\text{m}^2$ で耐摩耗性に劣っていたが、2.6~8.0Paの範囲では $10\sim14\mu\text{m}^2$ と優れた耐摩耗性を示した。

## 4. 考 察

### (1) 硬さに及ぼす影響因子

前章(1)節で述べたように、変化させたプロセスパラメータの種類とは無関係に、結晶粒径が小さく、かつ圧縮応力が大きい皮膜ほど、硬さが高くなる傾向にある。すでにTiN皮膜においても同様の傾向が見られ、硬さと結晶粒径の関係はホール・ペッチの関係式と全く同様の形をした次式で与えられることを指摘した<sup>3)</sup>。

$$H_v = H_{v0} + k_H d^{-1/2} \quad (2)$$

ここで、 $H_v$ および $d$ はそれぞれ皮膜硬さおよび結晶粒径、 $H_{v0}$ と $k_H$ は定数である。結晶粒径の平方根の逆数に対する硬さの変化を図5に示す。プロセスパラメータの種類に関係なくほぼすべての値が同一直線上に載っており、CrN皮膜においても式(2)の関係が成立することが確認できた。一方、圧縮応力が大きいほど硬さが高くなることもTiN皮膜についてすでに報告したが<sup>8)</sup>、図6に示すように、CrNの場合も、プロセスパラメータ種に関係なく、圧縮応力が大きい皮膜ほど硬さが高くなるという関係が成立している。

以上のことから、皮膜の硬さ上昇は結晶粒の微細化と圧縮応力の増大によってもたらされたと考えられる。

ところで、プロセスパラメータ値を変化させること

によって結晶粒径と残留応力が変化することは、皮膜の堆積過程における構造緩和の程度を反映したものであると考えられる。すなわち、基板に到達した原子はそれまで有していたエネルギーを凝縮する際に放射や伝導によって放出するが、原子の体積に対する表面積の割合が大きく、その放熱速度は非常に速いために、原子は急速にエネルギーを失い、安定な位置に移動することが困難となる。その結果、皮膜の堆積過程では構造緩和が起りにくくなり、皮膜の結晶粒が微細化し、同時に凝縮過程で放出されるべきエネルギーの一部が歪エネルギーとして蓄えられて内部応力が発生したと考えられる<sup>18)</sup>。堆積中の構造緩和を促進するには付着原子が移動に必要なエネルギーを有していることと付着原子の移動を阻害する要因が少ないことの二つの条件が必要となる。

基板に到達した原子に移動に必要なエネルギーを与

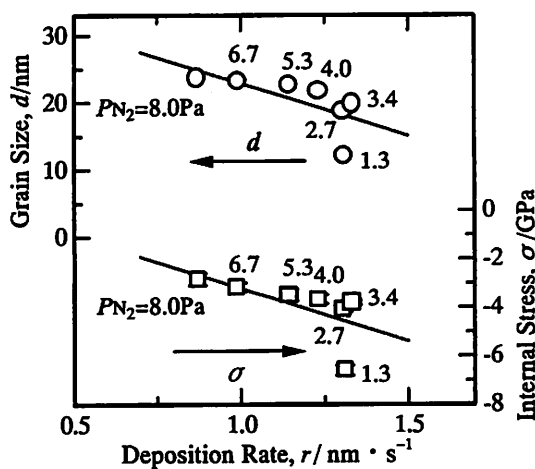


図7 堆積速度に対する結晶粒度と内部応力の変化  
Changes in grain size and internal stress with deposition rate.

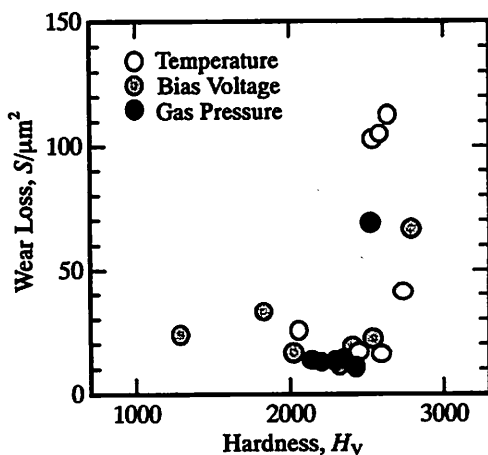


図8 硬さと摩耗量の関係

Relationship between hardness and wear loss for CrN film deposited under various conditions.

えるには基板温度を上げるのが最も容易な方法である。事実、被覆温度の上昇によって結晶粒径は大きくなり、圧縮応力が減少している(図3(a)参照)。これは温度上昇によって到達原子の移動度が大きくなって構造緩和が促進されたためであると考えられる。

また、基板への電圧印加によるエネルギー付与によって移動度が增大することもあるが<sup>19)</sup>、それはかなり低いエネルギーの場合であり、高エネルギーの場合はむしろ格子欠陥を発生させて結晶核の発生頻度を高めることによって微細結晶粒をもたらし、同時に内部応力が增大する<sup>5, 20)</sup>。図3(b)に示した電圧増加による結晶粒径の微細化と圧縮応力の増大はそのことを示唆していると考えられる。

さらに図7には窒素ガス圧力を変化させた場合の堆積速度と結晶粒径、内部応力の関係を示すが、低圧で堆積速度が大きいほど結晶粒径が小さくなり、圧縮応力が増加している。新たな飛来原子は構造緩和に向かう途中の原子上に堆積することによって移動度を低下させ、構造緩和を抑制すると思われるが、その効果は堆積速度が大きいほど大きいはずであり、図3(c)はそのことを反映した結果であると考えられる<sup>8, 9)</sup>。

## (2) 耐摩耗性に関わる因子

皮膜の硬さと摩耗量との関係を図8に示す。一般的に同じ材料では硬さが高いほど耐摩耗性に優れているが<sup>21)</sup>、図8では硬さが高いほど摩耗量が多く、逆の傾向を示している。また、内部応力と摩耗量の関係を図9に示す。圧縮応力の存在は耐摩耗性を向上させる作用があるとされているにもかかわらず、図9では圧縮応力が大きい皮膜ほど摩耗量が増加している。同様な結果はHCD方式イオンプレーティング法で形成させたTiN皮膜においてすでに報告した<sup>6)</sup>。このように一般材料で見られる傾向と逆になった理由は以下

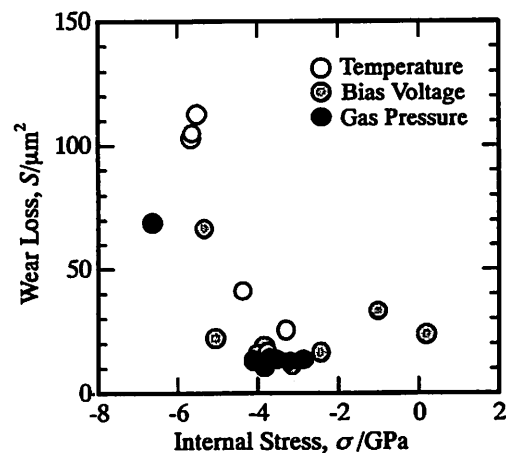


図9 内部応力と摩耗量の関係

Relationship between internal stress and wear loss.



図10 皮膜破断面のSEM像 ( $P_{N_2}=1.3\text{Pa}$ )  
A typical SEM micrograph showing the morphology of CrN film deposited under an  $N_2$  gas pressure of 1.3Pa.

のように考えられる。

圧縮応力が耐摩耗性を高めるのは繰り返し応力を受ける過程で生じた亀裂の進展を抑制するためであり、それはランダムな方位を持つ結晶粒から構成される材料の場合に言えることである。しかしながら、アークイオンプレーティング法により被覆した皮膜は図10に示すように柱状晶が基板表面に垂直に発達した繊維構造を持っている。このような皮膜に対して皮膜表面に平行な圧縮応力が働くと、皮膜表面に垂直な方向に歪が生じる。このとき、図11に示すように弾性定数の結晶異方性により種々の方位を有する柱状晶ごとに歪量が異なるため、隣接する柱状晶との界面に剪断力が作用する。一方、摩擦相手材と皮膜との接触端では皮膜表面に平行な引張り応力が働いている<sup>22)</sup>。このような状況で皮膜表面に微細亀裂が生じると亀裂は皮膜内部に向かって進展する。圧縮応力の大きい皮膜は柱状晶間の剪断力が大きいため亀裂の進展が促進され、結果として耐摩耗性が劣化したと考えられる<sup>6)</sup>。

図11はX線回折における回折線のピークシフトから各方位における歪量を算出したものである<sup>10)</sup>。系統的誤差を差し引いて補正した後の222と111および400と200の歪量がそれぞれほぼ等しいことから、歪量の算出結果の信頼性は高いと考えられる。図から、 $P_{N_2}=1.3\text{Pa}$ で被覆した皮膜では面方位によって歪量が大きく変化することがわかる。

### (3) 優先配向面の変化による耐摩耗性の変化

皮膜の摩耗機構には皮膜が柱状晶で構成されていることが大きく関わっていることから、耐摩耗性には優先配向面も関係していることが予想される。そこで、次

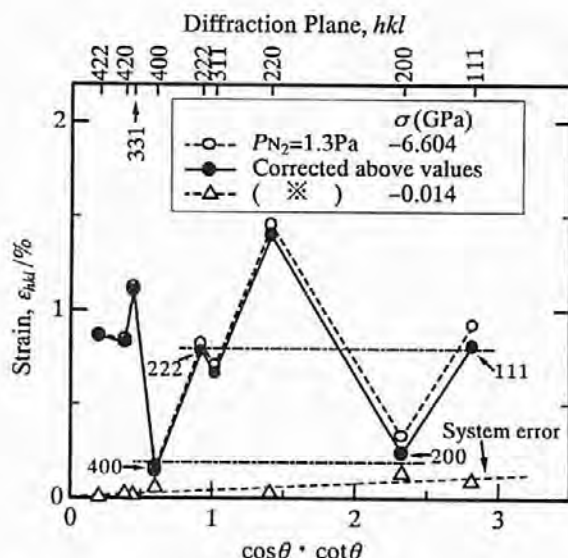


図11 内部応力による皮膜に垂直方向の歪の変化

※  $T_1=803\text{K}$ ,  $V_B=-5\text{V}$ ,  $P_{N_2}=8\text{Pa}$ ,  $L=457\text{mm}$  の条件で被覆した皮膜 ( $L$ は基板とCrターゲット間の距離)

A change in strain in the direction perpendicular to surfaces of CrN films with internal stress.

※ Deposited under  $T_1=803\text{K}$ ,  $V_B=-5\text{V}$ ,  $P_{N_2}=8\text{Pa}$  and  $L=457\text{mm}$ ;  $L$  is the distance between a substrate and a Cr-target.

式によって定義される組織係数  $T$  を求め、皮膜の結晶配向の程度を調べた<sup>23)</sup>。

$$T_{h'k'l'} = \frac{I_{h'k'l'}/I_{h'k'l'}^0}{(1/n) \sum_0^n (I_{hkl}/I_{hkl}^0)} \quad (3)$$

ここで、分子はランダムな方位配列を持つ標準試料の  $h'k'l'$  回折線の強度  $I_{h'k'l'}^0$  に対する測定試料の回折線強度  $I_{h'k'l'}$  の比を表す、また、分母は観察された全回折線の強度比の平均値である。ある回折線の組織係数が1よりも高くなれば、対応する面に配向した結晶の割合が標準試料における割合よりも高いことを表す。各プロセスパラメータに対する  $\{111\}$  面、 $\{100\}$  面、 $\{110\}$  面、 $\{211\}$  面の組織係数の変化を図12に示す。ここで図4と図12を比較照合すると、 $\{110\}$  面の組織係数と摩耗量の間に相関性がみられた。そこで  $\{110\}$  面の組織係数と摩耗量の関係を示すと図13のようになり、 $\{110\}$  面の組織係数が大きいほど、すなわち  $\{110\}$  面に配向した皮膜ほど摩耗量が大きい傾向がみられる。その理由は以下のように考えられる。

すでに図11に示したように、同じ圧縮応力を受けた場合でも  $\{110\}$  面に配向した結晶は歪量がもっとも大きい(図中の220)。その場合、隣接する柱状晶が他の方位に配向していると、 $\{110\}$  面に配向した柱状晶と

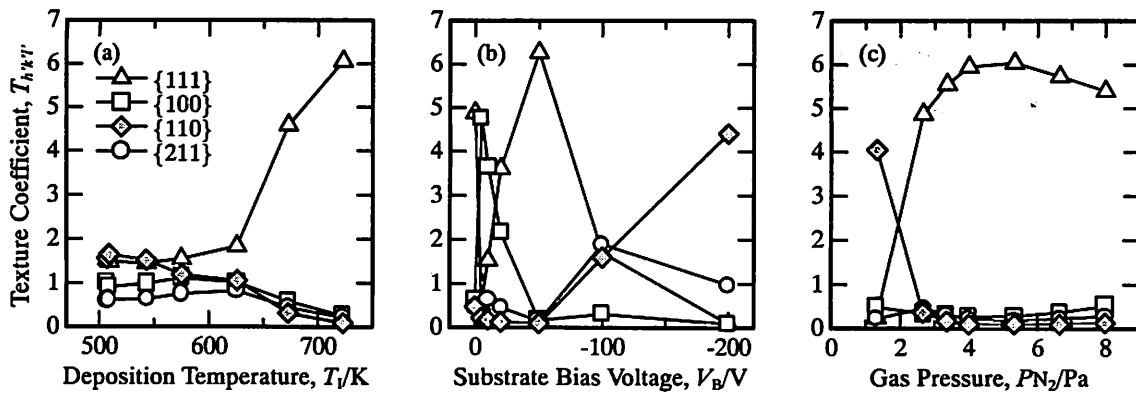
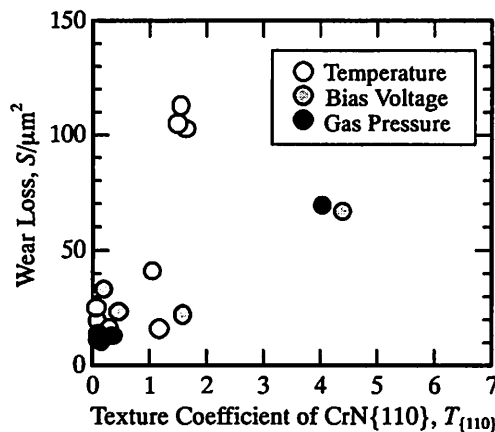


図12 各プロセスパラメータに対する組織係数の変化

Variations in texture coefficient with process parameters:

(a) deposition temperature, (b) substrate bias voltage and (c) gas pressure.

図13 CrN {110} 面の組織係数と摩耗量の関係  
Relationship between texture coefficient of CrN {110} and wear loss.

の歪量の差異は当然大きなものとなる。そのために {110} 面に配向した柱状晶の占める割合が高い皮膜では柱状晶間の剪断力が大きくなり、しゅう動試験時の亀裂進展がより促進されて耐摩耗性が劣化したと考えられる。なお今回の皮膜では {110} 面の組織係数の高い皮膜は圧縮応力も大きい傾向が見られたが、その重畳効果により耐摩耗性がいっそう劣化したと考えられる。{110} 面に配向した皮膜の圧縮応力が高い原因については今後詳細な検討を行う予定である。

## 5. 結 言

アーキイオンプレーティング法により形成した CrN 皮膜の被覆条件による硬さ、結晶粒径、内部応力および耐摩耗性の変化について検討を行った。被覆温度が高く、基板バイアス電圧が低く、窒素ガス圧力が大きくなるほど、皮膜の構造緩和が進んで結晶粒径が大きくなり、圧縮応力が小さくなり、その結果として硬さが低

下した。また、圧縮応力が大きく、{110} 面配向の皮膜は耐摩耗性に劣る傾向がみられたが、これらの皮膜では柱状晶間に働く剪断力が大きかったため、しゅう動試験時に粒界に発生した亀裂の進展が促進され、耐摩耗性が劣化したものと考えられる。

## 参考文献

- 1) 三浦健一, 水越朋之, 石神逸男, 久野正人, 網沢栄二: 日本金属学会誌, **58**, 461 (1994)
- 2) 三浦健一, 石神逸男, 佐藤幸弘, 久野正人: 熱処理, **35**, 341 (1995)
- 3) 三浦健一, 石神逸男, 久野正人, 金田博之: 日本金属学会誌, **59**, 303 (1995)
- 4) 三浦健一, 石神逸男, 水越朋之: 日本金属学会誌, **63**, 949 (1999)
- 5) 石神逸男, 三浦健一, 星野英光, 水越朋之, 浦谷文博, 小川倉一: 大阪府立産業技術総合研究所報告, **12**, 15 (1999)
- 6) 石神逸男, 三浦健一, 星野英光, 水越朋之, 浦谷文博, 小川倉一: 真空, **43**, 524 (2000)
- 7) 三浦健一, 石神逸男, 水越朋之: 日本金属学会誌, **64**, 508 (2000)
- 8) 三浦健一, 石神逸男: 日本金属学会誌, **65**, 972 (2001)
- 9) 三浦健一, 石神逸男: 日本金属学会誌, **65**, 981 (2001)
- 10) 石神逸男, 三浦健一, 星野英光, 浦谷文博: 真空, **44**, 390 (2001)
- 11) 三浦健一, 石神逸男: 日本金属学会誌, **66**, 935 (2002)
- 12) 三浦健一, 石神逸男: 日本金属学会誌, **66**, 944

(2002)

- 13) 佐藤俊樹, 山本兼司, 湯瀬文雄, 中山武典, 上窪文夫: 神戸製鋼技報, **50**, 62 (2000)
- 14) 大矢正規: 内燃機関, **32**, 44 (1993)
- 15) P. Sathrum and B. F. Coll: Surf. Coat. Technol., **50**, 103 (1992)
- 16) C. Friedrich, G. Berg, E. Broszeit, K. -H. Kloos: Surf. Coat. Technol., **74-75**, 279 (1995)
- 17) 久野正人, 出水敬, 石神逸男, 三浦健一, 網沢栄二: 材料, **42**, 202 (1993)
- 18) 馬来国弼: 応用物理, **57**, 16 (1988)
- 19) 表面技術協会: PVD・CVD皮膜の基礎と応用, 35, 槇書店 (1994)
- 20) J. -E. Sundgren: Thin Solid Films, **128**, 21 (1985)
- 21) 榎本祐嗣, 三宅正二郎: 薄膜トライボロジー, 53, 東京大学出版会 (1994)
- 22) 榎本祐嗣, 三宅正二郎: 薄膜トライボロジー, 2, 東京大学出版会 (1994)
- 23) G. B. Harris: Phil. Mag., **43**, 113 (1952)



# 燃焼合成法によるNi-Al系金属間化合物 コーティング膜の作製

## *Production of Ni-Al Intermetallic Compound Coating Using SHS Reaction*

岡本 明\* 上田 順弘\*  
Akira Okamoto Nobuhiro Ueda  
曾根 匠\*\* 池永 明\*\*\*  
Takumi Sone Akira Ikenaga

(2003年7月15日 受理)

Self-propagating high-temperature synthesis (SHS) method is a beneficial process to obtain intermetallic compounds from elemental powder mixtures. In this study, production of nickel aluminide coatings on 304 austenitic stainless steel using SHS reaction was investigated for Ni-Al powder mixtures ranging in composition from 25 to 75at%Al. As a result, compound formation was found to take place for all specimens. However, the coating layer comprised multi-phases with uniformly distributed fine pores, which resulted in scatter of micro-Vickers hardness of the coating layer. At the highest composition tested, 75at%Al, a diffusion layer from the bonding interface into SUS304 substrate was observed. Its growth was restricted by SHS reaction.

キーワード：燃焼合成法, Ni-Al系金属間化合物, コーティング, ホットプレス

### 1. 緒 言

Ni-Al二元系状態図<sup>1)</sup>には、いくつかの金属間化合物が確認されている。この中で、Ni<sub>3</sub>Alは通常の合金とは逆に、温度の上昇に伴って強度が高くなる特異な挙動を示し、高融点かつ軽量であることとあわせ、耐熱高強度材料としての利用に大きな期待が寄せられている。またNiAlは、Ni<sub>3</sub>Alよりもさらに高融点かつ低密度であり、優れた耐酸化性も示すことからNi<sub>3</sub>Alを凌ぐ耐熱材料として期待されている<sup>2)</sup>。Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>やAl<sub>3</sub>Niは、Ni<sub>3</sub>AlやNiAlに比べ融点は低下するものの、優れた耐酸化性を示すことで知られている。しかし、これらNi-Al系金属間化合物は総じて室温での延性に乏しいため、構造用材料として広く実用化されておらず、主に耐酸化性を付与するためのコーティング材料

として使用されているのが現状である。

このようなアルミナイドコーティングを行う手法として、古くから拡散浸透法が特に知られているが<sup>3)</sup>、一般的に高温で長時間の処理を行う必要がある。そこで近年の環境エネルギー問題に配慮した方法として、粉末を原料とし、加熱時における強発熱反応を利用して金属間化合物を創製させる燃焼合成法の適用が注目されている。この方法では、反応は極めて短時間で進行し、比較的低温で化合物が合成される。コーティングに関しては、反応熱を利用して化合物層の生成と同時に異種材との接合が期待でき、また、容易に膜厚の制御ができるなどの利点がある。

燃焼合成法に関しては、金属間化合物の合成についての基礎研究は数多く報告されているが<sup>5-9)</sup>、コーティングに用いた報告は未だ数少ない<sup>10,11)</sup>。そこで本研究では、ステンレス鋼基板上に燃焼合成法を用いてNi-Al系金属間化合物コーティング膜の作製を試み、組織や相構造、硬さについて検討を行った。

\* 評価技術部 金属分析グループ

\*\* 評価技術部

\*\*\* 大阪府立大学大学院工学研究科

## 2. 実験方法

### (1) 試料作製

#### (A) 基板

基板には化学成分を表1に示すSUS304ステンレス鋼を用いた。形状は円板( $\phi 20\text{mm} \times 5\text{mm}$ )で溶体化処理(1303K, 急冷)を行った後, エメリー研磨およびバフ研磨(アルミナ懸濁液使用)で鏡面に仕上げ, アセトン中で超音波洗浄により脱脂, 洗浄を行った。

表1 SUS304基板の化学成分 (mass%)

Chemical composition of SUS304 substrate

(mass%)

| C    | Si   | Mn   | P     | S     | Ni  | Cr   |
|------|------|------|-------|-------|-----|------|
| 0.07 | 0.42 | 1.20 | 0.028 | 0.022 | 8.3 | 18.8 |

#### (B) 混合圧粉体

混合圧粉体作製にはカーボニルNi粉末(純度99.9%, 平均粒径 $5\mu\text{m}$ )およびアトマイズAl粉末(純度99.9%, 平均粒径 $3\mu\text{m}$ )を用いた。これら2種類の粉末をそれぞれNi-25, 50, 60, 75at%Alの配合比になるよう秤量し, 十分に混合させた。

金型を用いて混合粉を上下パンチにより室温で圧縮し,  $\phi 10\text{mm}$ の圧粉体を作製した。成形圧力は300MPaで, 負荷時間は60sとした。また, 金型への混合粉の投入量を調整することにより, 圧粉体の厚さが約0.13, 0.25, 0.50mmになるようにした。一例として0.50mm厚さのNi-60at%Al圧粉体のSEMによる断面組織を図1に示す。白色部はNiで灰色部はAlである。NiおよびAl粉末がそれぞれに凝集している。さらに拡大して観察したところ, Niはその多くが球状を保ったままであるがAlはほとんど原形をとどめていないことが確認できた。これは, NiとAlの変形能の違いに起因してAlは圧縮変形したためと考えられる。

#### (C) ホットプレス処理

作製した圧粉体をSUS304基板上に置き, 真空雰囲気中でホットプレスを行うことにより, SUS304基板上にNi-Al系金属間化合物コーティング膜の作製を行った。ホットプレスは, 室温で20MPaを負荷後1033Kまで加熱し, 0.9ks保持後炉冷することにより行った。

#### (2) 評価方法

コーティングした試料をコーティング面に垂直に切断し, エメリー研磨およびバフ研磨で鏡面に仕上げ, 光学顕微鏡により組織観察を行った。また, コーティング層の構造の解析は, 表面からのX線回折(管球Cu, 管電圧40kV, 管電流150mA)により行った。

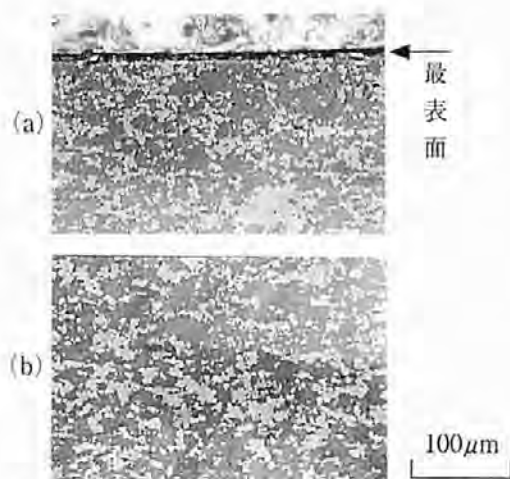


図1 0.50mm厚さのNi-60at%Al二元系混合圧粉体のSEMによる断面組織: (a) 表面部, (b) 中心部  
SEM image of cross-section of Ni-60at%Al binary mixed powder compact with 0.50mm thickness: (a) surface layer, (b) center

元素分析については, 走査型電子顕微鏡(SEM)による組織観察およびエネルギー分散型X線分析装置(EDX)による面分析を行った。硬さは, 皮膜断面をマイクロビッカース硬さ計(押し込み荷重: 0.49N, 押し込み時間: 15s)で測定した。

## 3. 実験結果および考察

### (1) コーティング層の作製

圧粉体のAl配合比と厚さをそれぞれ変化させてコーティングを試みた。その作製状況を図2に示す。全てにおいて良好なコーティング層を得ることはできず, コーティング層の一部が剥離するものが存在した。特に0.50mm厚さの圧粉体では, Al配合比が高い場合に良好なコーティングが難しくなる傾向にある。

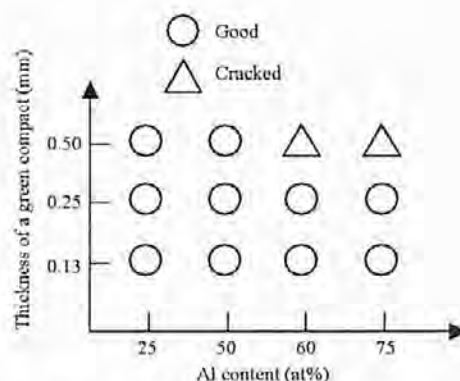


図2 コーティング層の作製状況  
Quality of the coating layer produced

## (2) 光学顕微鏡組織

図3にAl配合比を変化させたコーティング層の表面部と界面部の光学顕微鏡組織を示す。圧粉体厚さによる組織の違いがほとんど認められなかったため、0.25mm厚さについて示す。いずれの配合比においてもコーティング層と基板との界面の密着性は良好で、亀裂等は認められない。

コーティング層の組織は、25, 50, 60Alでは最表面層を除けば、表面部と界面部とで大きな差異は認められない。25Alでは濃淡に分かれた灰色の相が見られるのに対し、50Alでは白色がかった相が現れ、60Alになるとほぼ均一な相と明瞭な黒色部が見られる。一方、75Alでは25, 50, 60Alと様相が異なり、比較的均一な相の中に数十 $\mu\text{m}$ の塊状の存在が認められ、ま

た、界面からコーティング層側に数十 $\mu\text{m}$ の幅で塊状と同様な相が認められると同時に、基板側にも拡散層と思われる組織が見られることが特徴である。

燃焼合成では反応の過程で空隙が残ることが多いことが知られており、図3の黒色部がそれに該当するが、小さな空隙が分散している様子が認められる。25Alや75Alの界面近傍以外の箇所では空隙は少なく、緻密な組織を形成していた。なお、最表面層や60Alのコーティング層に多く観察される大きな黒色部は、研磨時に脱落した粒子の形骸を表しているものであり、反応時の空隙とは異なる。

## (3) 相構造解析

コーティング層の相構造を調べるためにX線回折測定を行った。その結果を図4に示す。25AlではNi,  $\text{Ni}_3\text{Al}$ ,  $\text{NiAl}$ の3つの相が検出され、Niは一部残っているものの金属間化合物が生成していることが確認できる。50Alでは燃焼合成反応の結果 $\text{Ni}_3\text{Al}$ ,  $\text{NiAl}$ ,  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ は検出されるが、Niは認められない。60Alでは $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ のみが検出され、コーティング層の大部分は $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ で形成されていると考えられる。また、図3(c)の60Alで認められる若干の別の相はX線回折では検出されていないが、池永らの報告<sup>12)</sup>によれば、それはNi固溶体である可能性が高い。75Alでは $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ と $\text{Al}_3\text{Ni}$ が検出された。ピーク強度からコーティング層の大部分は $\text{Al}_3\text{Ni}$ であると考えられることから、塊状に分散しているのは $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ であると考え

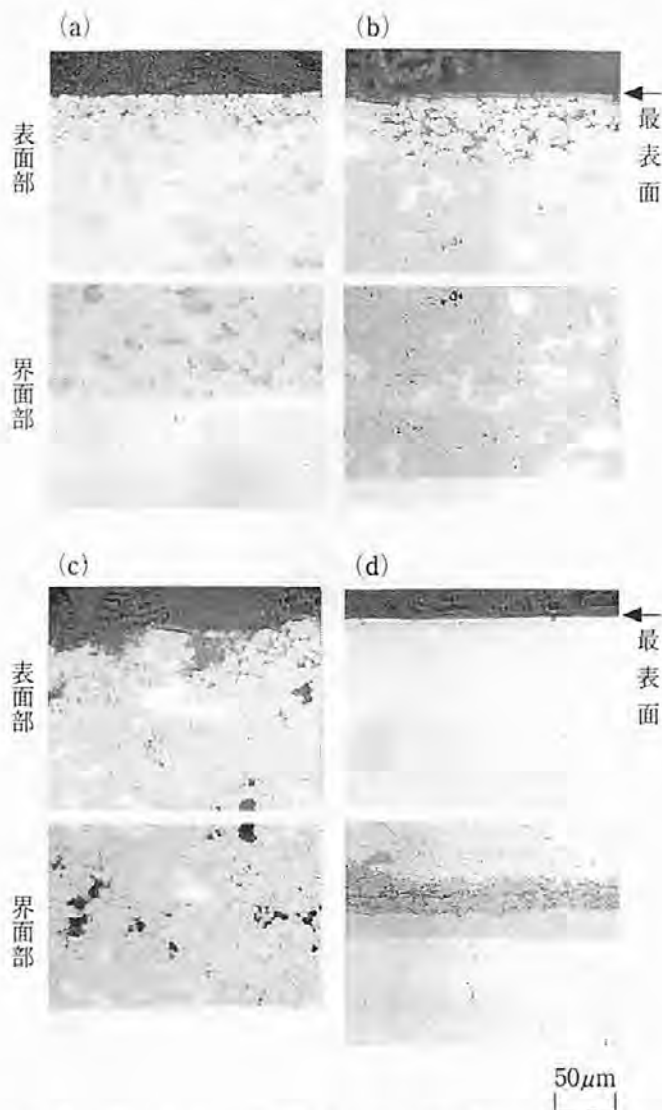


図3 コーティング層の光学顕微鏡組織：  
(a) Ni-25at%Al, (b) 50Al, (c) 60Al, (d) 75Al  
Optical micrographs of the coating layer :  
(a) Ni-25at%Al, (b) 50Al, (c) 60Al, (d) 75Al

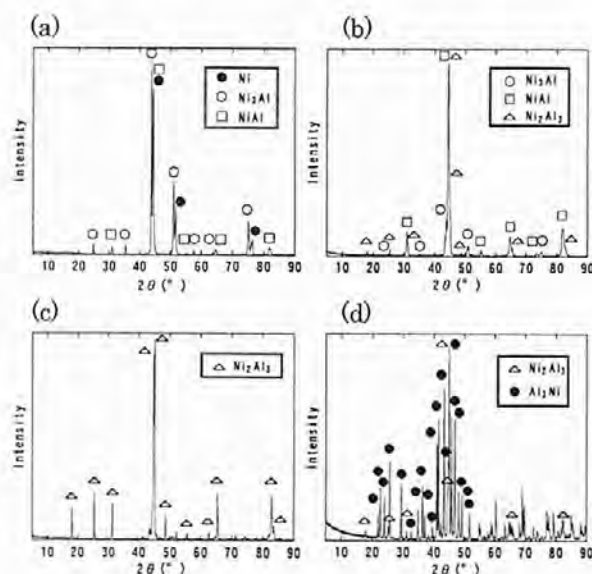


図4 コーティング層表面からのX線回折図形：  
(a) Ni-25at%Al, (b) 50Al, (c) 60Al, (d) 75Al  
X-ray diffraction patterns of the coating layer : (a) Ni-25at%Al, (b) 50Al, (c) 60Al, (d) 75Al

るのが妥当であろう。界面近傍については、組織からは塊状と同じと考えられるものの、X線入射深さ以上にあるため、X線回折結果からは同定できない。

図2で示したように60Alと75Alの場合にコーティング層に割れが生じることは、図4のX線回折結果で $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ や $\text{Al}_3\text{Ni}$ が多く検出されたことと対応するが、関連については明らかでない。

#### (4) 元素分析

図3(d)から75Alについては、界面を境にしてコーティング層側に数十 $\mu\text{m}$ の幅で他の箇所とは異なる組織が認められ、また、基板側にもSUS304とは異なる組織が認められる。これらはコーティング層表面からのX線回折測定では同定ができないため、界面近傍についてSEM-EDXにより面分析を行った。その結果を図5に示す。NiとAlの元素分布から、界面からコーティング層側に30 $\mu\text{m}$ 程度では、コーティング層の他の箇所と比較してNiの濃度が高く、逆にAlの濃度が低くなっていることがわかる。組成をさらに詳細に検討するため、約30 $\mu\text{m}$ 幅について点分析を行った。その結果、 $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ に近い組成を有する相が存在することが分かった。したがって、コーティング層の界面近傍は $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ で構成されていると考えることができる。

一方、図5で明らかなように、界面から基板側の20 $\mu\text{m}$ 程度では、SUS304には含まれないAlが多く認められ、逆にFeやCrの濃度が低下している。これはホットプレスの過程において、Alが基板側へ拡散したことを意味する。このような拡散層は、球状黒鉛鋳鉄基板上へのTi-Al系金属間化合物コーティング<sup>13)</sup>でも同様に認められ、拡散層が数十 $\mu\text{m}$ と非常に薄い層であることが共通する。また、熔融Al中への鉄鋼の浸漬実験<sup>14)</sup>から得られたAl拡散層の厚さと比較し、燃焼合成コーティングでの拡散層が極めて薄いのは、主にAlは化合物生成反応に寄与しており、拡散層の形成に供給されるAlが少ないからとの指摘とも合致すると思われる。今回の75Alの場合では、完全に反応が進むとコーティング層は $\text{Al}_3\text{Ni}$ だけになるが、界面に沿って $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ が形成されているのは、基板にAlが拡散したことによるAlの減少が原因と考えられる。したがって本実験では、燃焼合成反応と拡散との均衡について、コーティング層と基板の両方から説明できる。

このような拡散層は、25、50Alではほとんど認められず、60Alではほんのわずかに認められるにすぎない。明瞭な拡散層が認められるのは、75Alに特有の現象である。

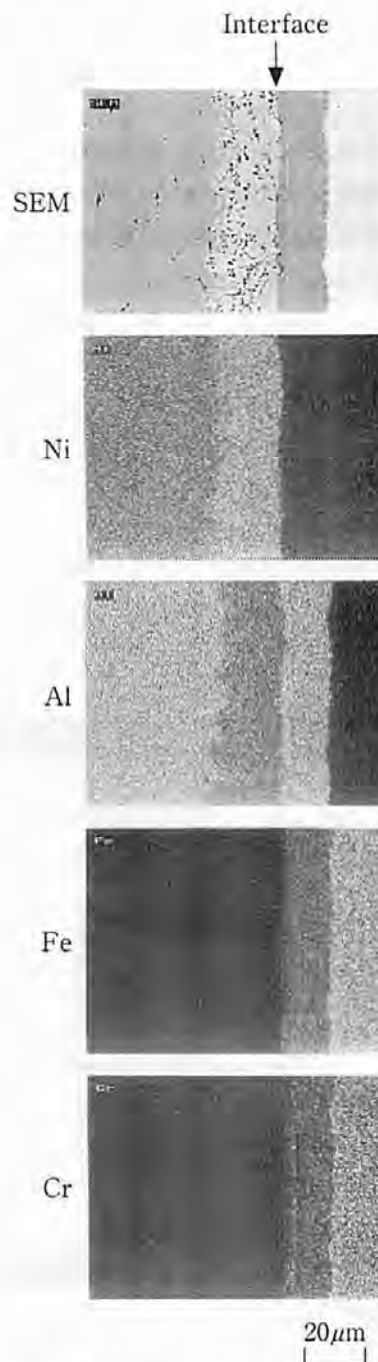


図5 75at%Al圧粉体でコーティングした試料の界面近傍のSEM写真と面分析結果  
SEM image and X-ray images of the coating layer near SUS304 substrate of Ni-75at%Al

#### (5) 硬さ

コーティング層の硬さ分布の測定結果を図6に示す。Al配合比が高くなるとともに、硬さも増大する傾向にある。これは図4のX線回折結果とあわせると、 $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ あるいは $\text{Al}_3\text{Ni}$ の生成と関連していると推察される。

60Alでは $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ の単相であるにも関わらず、硬さのばらつきが大きいのは、空隙の存在が影響していると考えられる。なぜなら、75Alでの界面近傍の

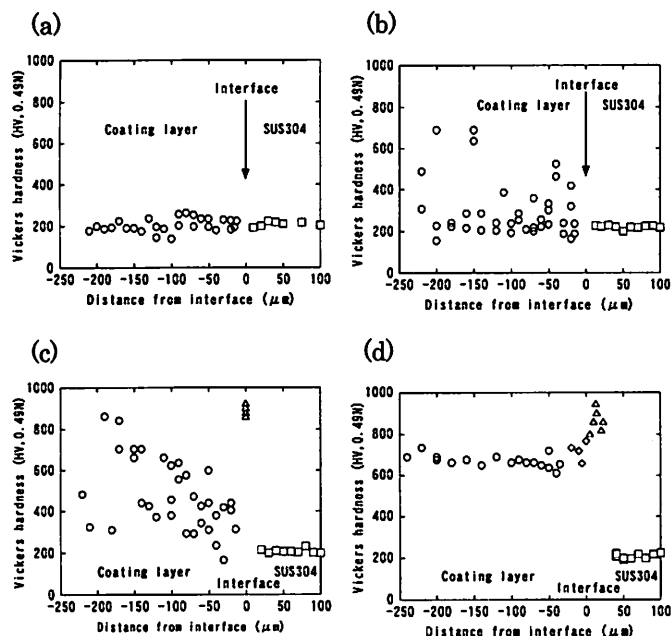


図6 コーティング層の硬さ分布：(a)Ni-25at%Al, (b) 50Al, (c) 60Al, (d) 75Al  
Vickers hardness distributions of the coating layer：(a) Ni-25at%Al, (b) 50Al, (c) 60Al, (d) 75Al

$\text{Ni}_2\text{Al}_3$ 相では空隙は比較的少なく、その硬さは図6(d)の◇で表されるように値のばらつきが小さいからである。硬さは、ばらつきが小さい方が真の値を示していると考えられる。したがって、図6(d)から $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ の硬さは約700HVであり、 $\text{Al}_3\text{Ni}$ の硬さは約650HVであると推定される。また、図6(c), (d)の△で示すように、拡散層の硬さは800~900HVである。25Alでは硬さのばらつきは小さく空隙も少ない。したがって、X線回折で認められた $\text{Ni}_3\text{Al}$ と $\text{NiAl}$ の硬さの差は小さく、それぞれ200HV程度と考えられる。50Alではばらつきが大きいことは、比較的多く認められる空隙の存在およびX線回折で認められた硬さの高い $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ 相の存在の双方に起因していると考えられる。

#### 4. 結 言

SUS304基板上にNi粉、Al粉の混合圧粉体を配置

し、焼合成法を用いたNi-Al系金属間化合物コーティング膜の作製を試みた。その結果、1023K、0.9ks、20MPaの低温かつ短時間のホットプレスで密着性が良好なコーティング層を形成することができた。コーティング層中の生成相は、粉末の配合比により、種類が変化するが、配合比に対応する化合物、あるいは、それに近い化合物が生成する傾向にある。生成相の種類の変化に応じて、コーティング層の硬さは変化する。また、75Alでは界面近傍に基板側へのAlの拡散層が認められた。

#### 参考文献

- 1) T. B. Massalski, J. L. Murry et. Al: (Ed.), *Binary Alloy Phase Diagrams*, American Society for Metals, Ohio (1986)
- 2) 山口正治：まてりあ, **35**, 1054 (1996)
- 3) ゲ・ヴェ・サムソフ, ア・ペ・エピック：高融点被覆, 冶金出版所 (1973)
- 4) 宮本欽生, 山田 修, 小田原 修：日本金属学会会報, **32**, 845 (1993)
- 5) K. A. Philpot, Z. A. Munir and J. B. Holt: J. Mater. Sci., **22**, 159 (1987)
- 6) A. Bose, B. Moore, R. M. German and N. S. Stoloff: J. Metals, **40**, 14 (1988)
- 7) C. Nishimura and C. T. Liu: Acta Metall. Mater., **41**, 113 (1993)
- 8) 日比野 敦：まてりあ, **35**, 623 (1996)
- 9) 三浦誠司, 三島良直：まてりあ, **35**, 632 (1996)
- 10) 池永 明, 新田康寛, 藤城孝宏, 川本 信, 小林 紘二郎：鑄造工学, **69**, 107 (1997)
- 11) 室谷貴之, 田口 徹, 池永 明, 広瀬幸雄：鑄造工学, **74**, 429 (2002)
- 12) 池永 明, 後藤佳行, 新田康寛, 川本 信, 小林 紘二郎, 上西啓介：鑄造工学, **68**, 417 (1996)
- 13) 池永 明, 鐘築律夫, 川本 信, 曾根 匠：熱処理, **39**, 216 (2001)
- 14) 高川貫仁, 桃野 正, 片山 博：鑄造工学, **68**, 975 (1996)





# スルホン化処理したポリスチレン樹脂への 銅めっきの密着挙動

## *Adhesion Behavior of Cu Plating Film on Sulfonated Polystyrene Resin*

森河 務\* 横井 昌幸\*\*

Tsutomu Morikawa Masayuki Yokoi

(2003年7月16日 受理)

By conventional electroless copper plating process and the following acid copper plating, 40  $\mu\text{m}$  thickness copper film was plated on polystyrene resin sulfonated by dipping in concentrated  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Adhesion strength of copper film on the resin was measured by a peeling test as a function of treatment time of resin sulfonation and time elapsed after plating. Both the copper and resin surfaces peeled off were studied by XPS, correlated with the adhesion strength.

The sulfonic group ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ) determined by XPS increased in amounts on the resin surface with increasing sulfonation time. The appropriate treatment time resulted in good appearance of copper plating. Adhesion strength of Cu film immediately after plating was weak to be about 50-100 gf/cm; however, it increased up to 650 gf/cm after several days. In addition, the intensity of ESCA spectra for  $\text{Cu}_2\text{O}$  was found to increase with increased adhesion strength, indicating the importance of the chemical state of interfacial metal oxide for adhesive film formation on the resin.

キーワード：樹脂めっき，ポリスチレン，銅めっき，スルホン化，密着性

### 1. はじめに

エンジニアリングプラスチックやポリマーアロイなどの出現により，樹脂へのめっきは，従来の装飾めっきから，耐摩耗性・耐熱性・耐候性・電気電導性などの機能性を発揮する複合材料のめっきとして利用が拡大している<sup>1-3)</sup>。これらの例としては，プリント基板やポリイミドフレキシブル基板への銅めっき配線，液晶ポリマーへのパターンめっき，エンジニアリングプラスチックへの電磁波シールドめっきなどがあげられる。

樹脂へのめっき皮膜がその機能を果たすには，樹脂とめっき皮膜の密着力が重要である。一般に，樹脂とめっき皮膜間の密着機構については，前処理工程のクロム酸エッチングなどによってプラスチック上に生じた微孔にめっきが析出することによる機械的接合<sup>4-7)</sup>

とプラスチックの表面に導入された官能基とめっき皮膜間の化学的相互作用による接合<sup>8-14)</sup>によって説明されている。

樹脂に導入された官能基によるめっき皮膜の密着性への影響については，いくつかの報告がある。Ratell<sup>9)</sup>はポリスチレン樹脂（以下，PS樹脂と略す）にクロム酸-硫酸処理あるいは硝酸-硫酸によるニトロ化処理後，アミノ化，ヒドロキシアゾ化，ジアゾ化処理を施した場合のめっき皮膜の密着性について検討を行い，クロム酸-硫酸処理時間の増加とともにめっき皮膜の密着力は大きくなり，処理時間9分間で最大密着力(360 gf/cm)を示すこと，ニトロ化処理した場合には，その処理時間とともに表面に導入された官能基の量が増加し，これに伴い密着力が大きくなり処理時間16分間で，一定値(890 gf/cm)を示すことを明らかにしている。また，Macaskie<sup>13)</sup>は，樹脂にスルホン基を導入することによって，めっき皮膜の密着力を改善できることを，Baumgartner<sup>14)</sup>は，導入されたスルホン基

\* 評価技術部 表面化学グループ

\*\* 業務推進部 研究調整課

の量が密着力に影響を及ぼすこと、放置された雰囲気湿度がめっき皮膜の密着力に影響を与えることなどを報告している。さらに、Burkstrand<sup>15)</sup>は、銅、ニッケル、クロムなどの金属を真空蒸着したPS樹脂について、樹脂と蒸着金属の界面での化学状態を調べ、金属の酸化状態と樹脂上の酸素との化学的相互作用が、その密着力に影響することを明らかにしている。

樹脂めっきにおいてめっき皮膜の密着力を向上させる方法としては、無電解めっき後の加熱処理(以下、アニーリングと呼ぶ)やめっき後の放置処理(以下、エージングと呼ぶ)が経験的に行われている<sup>1)</sup>。これらの効果は、エッチングにより生成した樹脂表面変質層の水、あるいは化学めっき時の水素の樹脂内部への拡散、界面での水素結合の形成などが関係する<sup>16-18)</sup>と考えられてきた。著者らはポリエチレン樹脂をクロム酸処理によって親水化した場合における銅めっき皮膜の密着力の経時変化を調べ、密着力が時間経過とともに大きくなる理由が、界面での銅酸化物形成と樹脂に導入された官能基との親和性に関係することを明らかにした<sup>19)</sup>。

樹脂にめっきを施す場合、エッチングによる表面粗化は不可欠と考えられている。しかし、クロム酸-硫酸のような強いエッチング液を使用すると、樹脂表面は粗化され、これに伴って電気抵抗の増加、光沢性が低下するなどの問題が生じる。したがって、微細配線の形成においては、樹脂表面をエッチングで粗化することなく、めっき皮膜と樹脂の密着力を向上させることが必要となる。これを達成するには、樹脂表面に導入された官能基とめっき皮膜間の化学的相互作用を利用していくことが不可欠であるものの、これについてはほとんど検討されていない。

本報告では、PS樹脂の濃硫酸処理について処理時間と処理温度による樹脂表面へのスルホン基導用量と樹脂表面外観およびめっき外観を調べるとともに、スルホン化処理したPS樹脂への銅めっきの密着力に及ぼす硫酸処理条件の影響、アニーリング、エージングの効果、ならびに樹脂表面の粗さの影響などを検討した。さらに、ESCA(X線光電子分光法)ならびに走査型電子顕微鏡により銅めっき剥離面の観察とその化学状態を、クロノポテンシオメトリーにより剥離した銅めっき面の酸化層の形成について調べ、樹脂上銅めっきの密着力を支配する因子について考察した。

## 2. 実験方法

### (1) PS樹脂板の作製およびめっき方法

PS樹脂板(厚さ1.8mm)は、PS樹脂ペレット(和光

純薬工業(株)製)を金型温度200℃、圧力100kgf/cm<sup>2</sup>で圧縮成形して作製した。PS樹脂板は、成型後、一定の表面粗度を得るため、エメリー研磨紙(#320)に挟み込み込み、金型温度100℃、圧力50kgf/cm<sup>2</sup>の条件下で樹脂表面に研磨紙の表面形状を転写した。密着力に及ぼす表面粗度の影響の測定には、#320、#600、#1000、#1500のエメリー研磨紙で転写した樹脂板を用いた。表1に、転写されたPS樹脂板の表面粗さ、表面積増加率を示す。

PS樹脂板(幅25mm×長さ100×厚さ1.8mm)へのめっき工程を図1に示す。

表1 PS樹脂の表面粗さと表面積増加率

Surface roughness (Ra, Rmax, Rz) and increase in surface area of PS resins shaped by pressuring with the emery papers.

| Surface features            | Emery paper No(#) |      |      |       |       |
|-----------------------------|-------------------|------|------|-------|-------|
|                             | as molded         | #320 | #600 | #1000 | #1500 |
| Ra(μm)                      | 0.4               | 7.5  | 4.5  | 3.4   | 2.8   |
| Rmax(μm)                    | 4.0               | 49.5 | 42.0 | 26.5  | 21.5  |
| Rz(μm)                      | 1.5               | 42.0 | 32.5 | 23.5  | 19.5  |
| Increase in Surface area(%) | 0.1               | 16.3 | 12.3 | 10.5  | 8.1   |

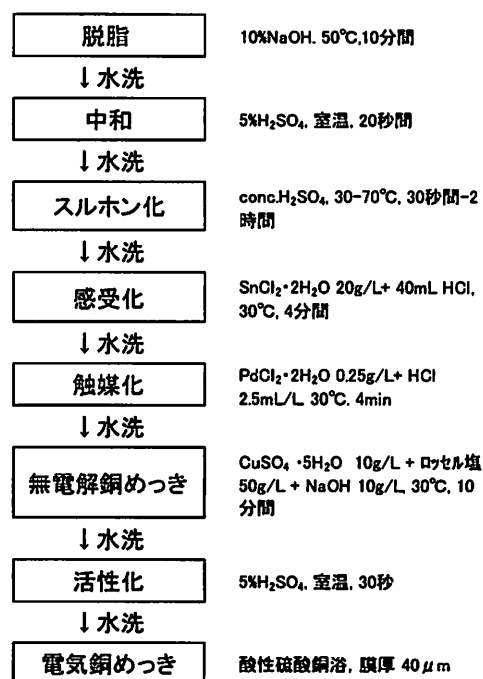


図1 めっき工程

Process of Cu plating on PS resin.



## (2) めっき皮膜の密着力測定と剥離面の表面観察

めっき皮膜の密着力はJIS H8630の密着性試験法に規定されている90°剥離試験法で測定した。めっき面に10mmまたは20mm幅で短冊状の切込みをいれ、めっき皮膜の一部を試験面から剥ぎ起こした。剥ぎ起こしためっき皮膜を、試験片に対して直角方向に3cm/minの速度で引張試験機を用いて引張り、その剥離強度を測定して、これをめっきの密着力とした。

密着力へのアニーリングの効果は、無電解銅めっき後、乾燥器中60~80℃で1時間加熱し、その後、再び脱脂→酸洗浄→電気銅めっきした試験片について剥離試験を行い検討した。また、試験片の片面のみをめっきした場合、試験面の反対側のめっき皮膜を剥離した場合についても密着力の経時変化を調べた。

## (3) 樹脂表面およびめっき剥離界面の観察

PS樹脂の表面状態ならびにめっきと樹脂の剥離界面は、走査型電子顕微鏡(日本電子(株)製 T200型)ならびにESCA装置((株)島津製作所製 ESCA850)を用いて観察、評価した。剥離面側の銅めっきの色調は、測色色差計(日本電色工業(株)製 SZ-Σ80型)を用いて測定した。

## (4) クロノポテンシオメトリー測定

銅めっき剥離面の酸化状態については、KCl 0.2M, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 0.1M, NaOH 0.015Mの混合溶液に剥離した銅めっき箔を浸漬し、還元電流1mA/dm<sup>2</sup>の定電流電解を行い、得られたクロノポテンシオグラムから評価した。比較として銅めっき表面の室温における酸化についても調べた。測定の温度は27℃であり、電位測定の基準電極には飽和カロメル電極を用いた。

# 3. 結果と考察

## (1) 濃硫酸処理によるPS樹脂表面のスルホン化

PS樹脂は耐水性であり、酸・アルカリに比較的強く、その表面は疎水性である。しかし、濃硫酸に浸漬すると短時間で水に対する濡れ性は大きく変化し、親水表面が得られる。

濃硫酸に浸漬した樹脂表面をESCAにより検討したところ、浸漬時間が長くなるとともに、S2pスペクトル(168eV)の強度は増加した。S2pのピーク位置は、有機スルホン酸(R-SO<sub>3</sub>H, Rはポリスチレンのベンゼン環)のそれ一致しており、濃硫酸浸漬によってPS樹脂表面にスルホン基が導入されることが確認できた。なお、浸漬時間が長くなっても、そのスペクトルの形ならびにピーク位置には変化が見られなかった。

図2に、ESCAスペクトルの強度から計算した炭素

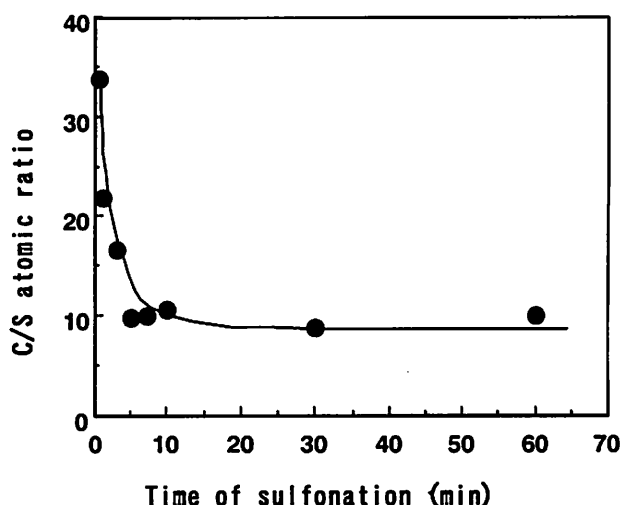


図2 スルホン化時間によるC/S原子比の変化  
Changes in C/S atomic ratio of PS resin surface with the sulfonation time in conc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at 50℃.

とイオウの原子比(C/S比)の濃硫酸浸漬時間による変化を示す。C/S比は、各元素のスペクトル面積強度を、それぞれの光イオン化断面積(C1s=1, S2p=1.74)で除したものをを用いて求めた。C/S比は、50℃では約5分間の浸漬で一定値(約10)に達した。PS樹脂の構成要素であるベンゼン環全てに、1個のスルホン基が導入されるとC/S=8である。したがって、硫酸浸漬時間約5分で、ESCA分析深さ約3nm層の大部分のベンゼン環にスルホン基が導入されと考えられる。

ABS樹脂へのめっき工程で用いられるクロム酸・硫酸エッチング過程では、ABS樹脂表面のブタジエン成分が選択的に溶解され、明瞭なエッチング孔が形成され、その表面粗さRaは約0.3~0.5μm増加する。一方、PS樹脂の硫酸処理においては、処理後であっても表面粗さに変化はなく、走査型電子顕微鏡による倍率10000倍の表面観察でも、エッチング痕などの表面形態の変化は認められなかった。

## (2) PS樹脂上の銅めっきの密着力

### (A) スルホン化処理時間と処理温度による無電解銅めっきの析出状態の変化

スルホン化処理時間ならびにその処理温度を変化させた場合の無電解銅めっきの析出状態を表2に示す。スルホン化温度は、高いほど短時間で均一なめっき析出となる傾向が認められる。しかし、いずれの温度でも、めっきが良好な析出状態となる処理時間には最適な範囲があり、短すぎる場合には、無めっきあるいは不均一めっきとなり、長くなるとめっき皮膜に膨れが発生した。これは、スルホン化処理時間が短い場合には、樹脂表面の親水性が乏しく、センシタイジング(感受化)ならびにキャタライジング(触媒付与)によるス

表2 スルホン化処理時間および温度によるCuめっきの状態

Effects of sulfonation time and temperature on the appearance of Cu plating.

| Temp. (°C) \ t (min) | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 |
|----------------------|----|----|----|----|----|
| 0.5                  | -  | -  | -  | -  | ○  |
| 1                    | -  | -  | △  | △  | ○  |
| 3                    | -  | -  | ○  | ○  | ▲  |
| 5                    | -  | -  | ○  | ○  | ▲  |
| 10                   | -  | ○  | ○  | ×  | ×  |
| 20                   | -  | ○  | ×  | ×  | ×  |
| 30                   | △  | ○  | ×  | ×  | ×  |
| 45                   | ○  | ×  | ×  | ×  | ×  |
| 60                   | ○  | ▲  | ×  | ×  | ×  |
| 120                  | ▲  | ×  | ×  | ×  | ×  |

-: no deposition, △:irregular deposit, ○: uniform deposit, ▲:small number of blister, ×:large number of blisters

ズやパラジウム核の吸着量が少ないために、無電解銅めっきが析出しにくい状態であるためと考えられる。一方、スルホン化処理時間が長くなると、スルホン化がPS樹脂の内部まで進行し、表面改質層の厚み増加や膨潤、劣化ならびに含水量の増加などにより、めっき皮膜の膨れが生じたと思われる。

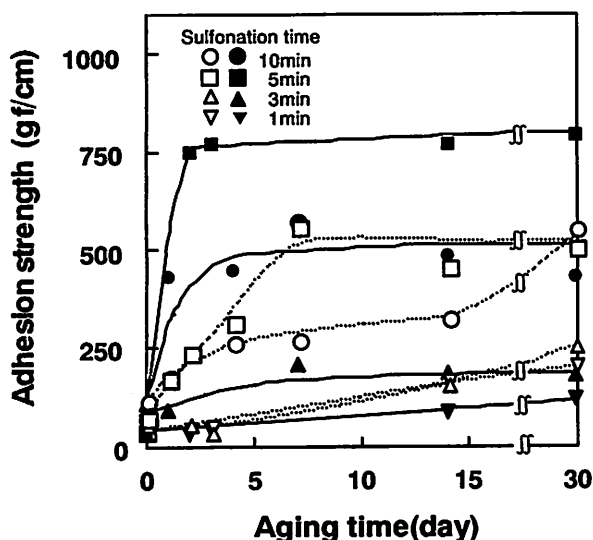


図3 Cuめっき密着力へのエージング時間の影響  
(埋記号は、試験面の反対側のめっき皮膜を剥離した試験片の変化を示す)

Effect of aging time at room temperature on adhesion strength of Cu plating on PS resin sulfonated with various dipping time in conc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at 50°C. Open symbol; without peeling off of copper plating, solid symbol; with peeling off of copper plating on one side.

#### (B) スルホン化処理時間によるめっきの密着力変化

スルホン化処理温度50°Cで処理時間を変化させて作製したPS樹脂上銅めっき皮膜の密着力の経時変化を、図3に示す。密着力は、めっき直後において約100 gf/cmであった。しかし、これを1ヶ月放置した後では、その密着力は2~6倍増加した。さらに、試験面の反対側のめっき皮膜を剥離した試験片では、エージング効果は顕著となり、めっき後数日で約750 gf/cmへと増加した。

図4に、スルホン化処理温度50°Cで処理時間を変化させた試験片でのめっき密着力の変化を示す。エージング時間が長い場合には、スルホン化処理時間が長くなるとともにめっき皮膜の密着力は向上するが、スルホン化処理時間がある一定時間を越えると逆に低下している。これより、50°Cで最大密着力を得るスルホン化処理時間は約5分間である。スルホン化処理温度が30°C, 40°Cの場合についても同様の傾向があり、その最適処理時間は、それぞれ60分間、10分間であった。

図5に、めっき皮膜を剥離したPS樹脂面ならびに銅めっき剥離面のSEM写真を示す。また、銅めっき剥離面のESCAスペクトルを図6に示す。密着力が50 gf/cmの場合には、銅めっき剥離面では、銅、炭素、酸素、スズ、パラジウムが認められた。密着力が150 gf/cmの場合には、これらの元素以外にイオウが観察された。密着力が750 gf/cmのものでは、銅めっきの剥離面、樹脂面のいずれでも、銅などのピークは

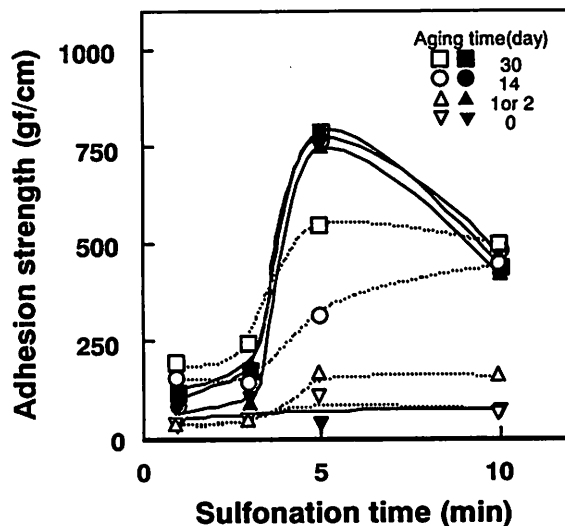


図4 Cuめっき密着力へのスルホン化処理時間の影響  
Effect of sulfonation time on adhesion strength of Cu plating on PS resin sulfonated in conc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at 50°C, as a function of aging time of plated PS resin. Open symbol; without peeling off of copper plating, solid symbol; with peeling off of copper plating on one side.

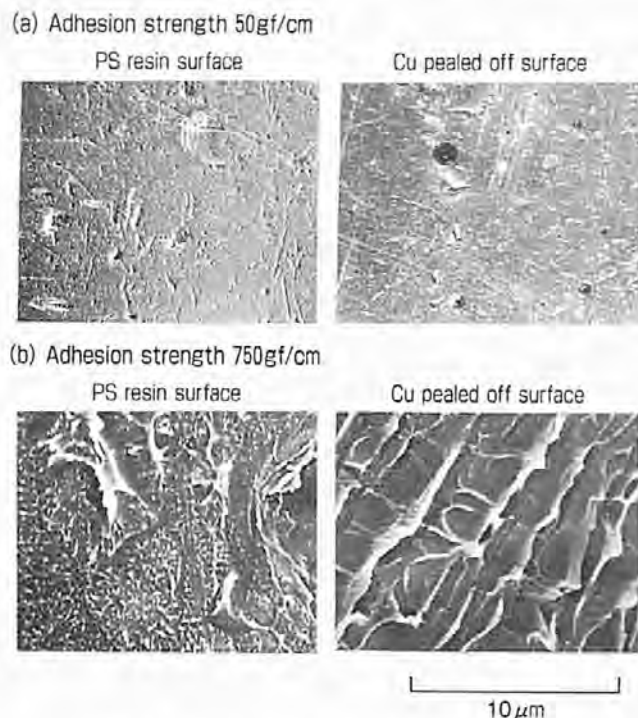


図5 剥離面の走査型電子顕微鏡写真

SEM Micrographs of peeled off surfaces of PS resins and Cu deposits.

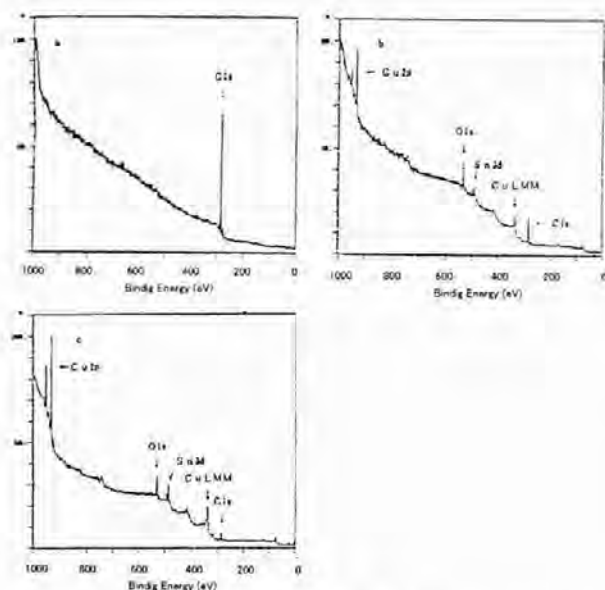


図6 銅めっき剥離面のESCAスペクトル

ESCA spectra of PS resin surface from which Cu plating was peeled off. Adhesion strength; 750gf/cm (a), 150gf/cm (b), 50gf/cm (c)

検出できず、炭素のピークのみが認められた。これらの結果より、密着力が低い場合には、樹脂と銅めっき皮膜間での界面破壊が起っており、密着力が高くなるとPS樹脂内部での凝集破壊により剥離されることがわかる。

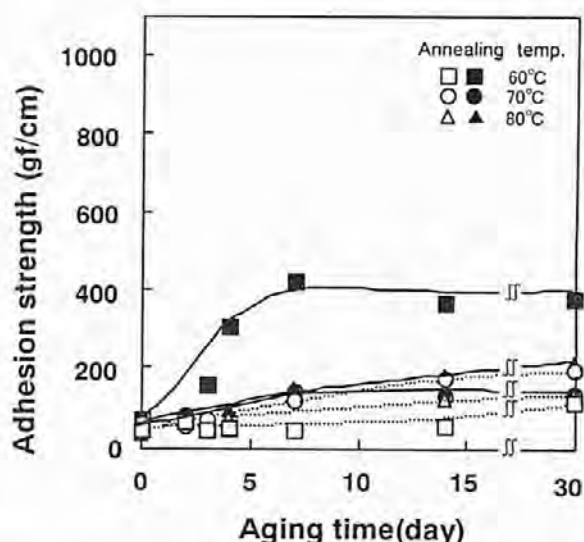


図7 アニール温度を変化させた場合におけるCuめっき密着力の経時変化

Effects of aging time on adhesion strength of Cu plating on PS resin as a function of annealing temperature. Annealing was conducted for an hour after electroless Cu plating in the course of Cu plating on PS resin. PS resin was sulfonated in conc.  $H_2SO_4$  for 5min at 50°C. Open symbol; without peeling off of copper plating, solid symbol; with peeling off of copper plating on one side.

#### (C) アニールによるめっきの密着力への影響

無電解めっき後に各種温度で1時間アニールを行い、その後電気銅めっきした試験片の密着力の経時変化を、図7に示した。アニールを行わない場合の図3と比較すると、無電解めっき後のアニールによる密着力改善の効果は、ほとんど認められず、逆に低下する場合もあった。また、アクチベーション処理後のアニールについても検討したが、密着力の改善効果は認められなかった。このことよりPS樹脂への銅めっきにおいてはアニールの効果を期待できない。

#### (D) PS樹脂の表面粗度とめっきの密着性

図8に密着力に及ぼすPS樹脂の表面粗さの影響を示す。表面粗さが大きくなるとPS樹脂上の銅めっきの密着力は向上する傾向が認められた。しかし、樹脂表面においては投錨効果をもたらすインターロックを示す細孔は観察できなかった。PS樹脂の表面形態から計算された表面積の増加率は、表1に示すように表面粗さが増すほど大きくなっている。このことから表面粗さの増加による密着力の向上は、めっき皮膜と化学的相互作用を及ぼす樹脂表面積の増加によると考えられる。

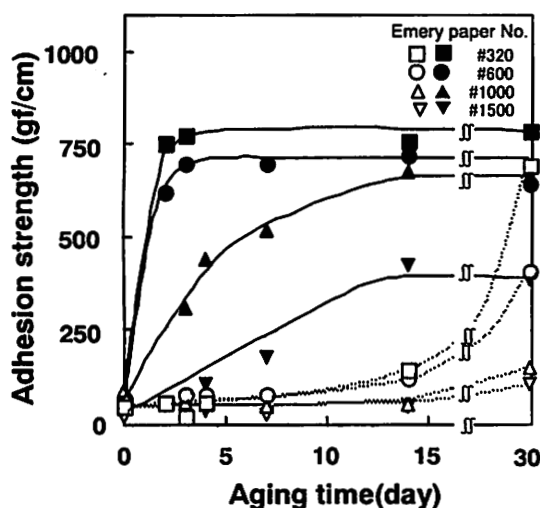


図8 表面粗さを変化させたPS試験片におけるCuめっき密着力の経時変化

Effects of surface roughness of PS resins on adhesion strength of Cu plating as a function of aging time. PS resin was sulfonated in conc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  for 5min. at  $50^\circ\text{C}$ . Open symbol; without peeling off of copper plating, solid symbol; with peeling off of copper plating on one side.

#### (E) 銅めっき剥離面の化学状態

スルホン化処理したPS樹脂へのめっきの密着力はエージングにより向上する。この場合、銅めっきの剥離面の色調は、銅色から青っぽい色そして黒っぽい色へと放置日数によって大きく変化した。図9に、剥離めっき面の色の变化を色差計で測定した結果を示す。放置日数(エージング時間増加)とともに $L^*$ は50から43へ、 $a^*$ は7から6へ、 $b^*$ は11から6へと減少し、しだいに暗色になっていくことがわかる。

図10(a)に、銅めっきの剥離面について測定したクロノポテンシオグラムを示す。めっき後の放置日数が増加するに伴い、めっき面の還元に必要な電気量が増加していることがわかる。図11に、750gf/cmの密着力を持つ銅めっき剥離面の深さ方向のESCA測定でのCuオージェスペクトルを示す。アルゴンスパッタリング初期で $\text{Cu}^+$  (337eV)に相当するオージェスペクトルが認められ、スパッタリングの進行に伴い金属Cuのスペクトル形へ変化した。これらの事実から、エージングにより、銅(I)酸化物の薄い層が界面に形成されると考えられる。

#### (4) めっきの密着機構

図10, 11で示したように、めっきと樹脂の界面で銅(I)酸化物が経時的に増加したが、この変化は、密着力の経時的な増加に対応するものであり、エージングによるめっきの密着力向上の要因と考えられる。

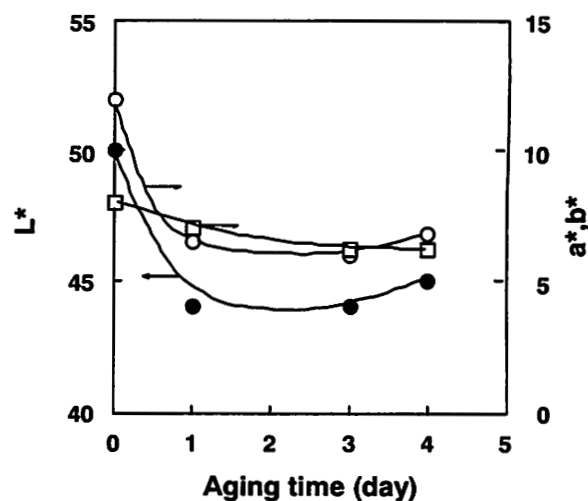


図9 剥離したCuめっき面の色調の経時変化  
Changes in the color of peeled off Cu surface with the aging time of Cu plated resin.  
(●:  $L^*$ , □:  $a^*$ , ○:  $b^*$ )

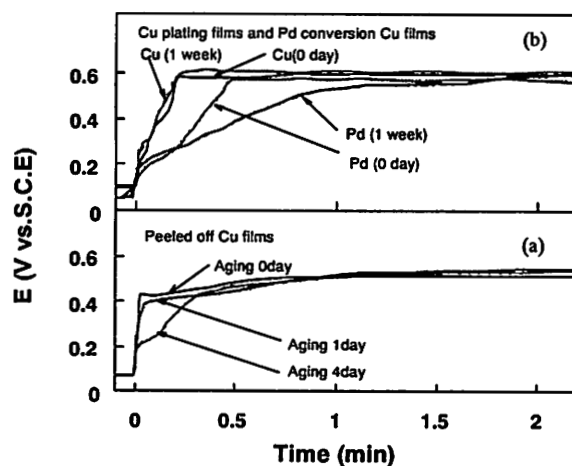


図10 Cuめっきのクロノポテンシオグラム  
Chronopotentiograms of the peeled off Cu film from PS resin and Cu plating dipped in Pd solution.

試験片の反対側のめっき皮膜を剥離した試料では、めっきの密着力はより短時間で向上した。これは、片側のめっき皮膜を剥離することによって、樹脂内部へ酸素の拡散浸透が容易になり、界面の銅めっきの酸化を促進させたことによるのであろう。通常、室温放置で形成される銅酸化物層の厚さは、2~3nm程度であり、表面が変色するほどには短期間で酸化することはない。しかし、樹脂めっきでは、銅めっきと樹脂との界面に、無電解めっき工程で吸着したパラジウム核が存在しており、パラジウムと銅の異種金属接触によって銅の酸化が促進され、より速く成長すると考えられる。図10(b)に示すように、パラジウム置換をしない場合の銅めっき皮膜の酸化は、ほとんど進まないのに

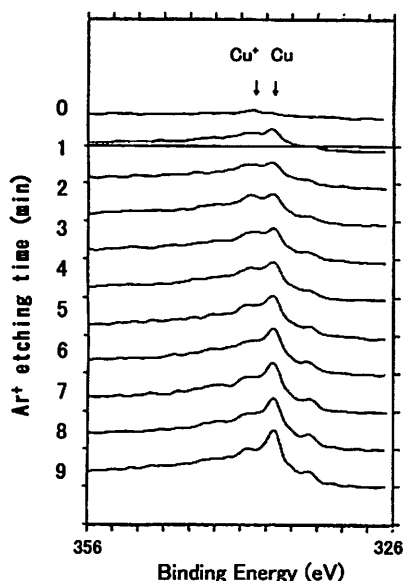


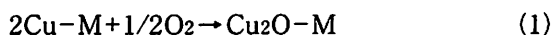
図11 Cuめっき剥離面のESCAスペクトル

Changes in ESCA spectra of peeled off Cu film from PS resin with Ar etching time.  
(Adhesion strength: 750g/cm)

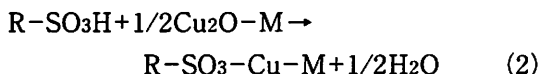
対し、パラジウム置換処理した皮膜では著しく酸化が進んでいる。これらのことから、銅めっき界面の酸化は、触媒として存在するパラジウム核によって促進され则认为られる。

以上のことから、エージングによるPS樹脂への銅めっきの密着力向上は、次の2つの反応に起因すると考えられる。

PS樹脂中を透過したO<sub>2</sub>によるCuの酸化(Pd触媒共存下)



Cu酸化物とスルホン基との反応



(Cu-M, Cu<sub>2</sub>O-Mは、銅(M)上の銅、酸化物を、R-SO<sub>3</sub>Hは、PS樹脂(R)上のスルホン基を示す)

反応(2)は、脱水縮合反応であり、界面の水分子の量に影響を受けることが予想される。Baumgartner<sup>14)</sup>は、クロロ硫酸によってスルホン化したPS樹脂への銅めっきの密着力について検討を行っており、その密着力がエージング時の相対湿度に依存し、湿度によって可逆性を示すことを見いだしている。

#### 4. まとめ

スルホン化処理したPS樹脂への銅めっきの密着力を検討し、次の結果を得た。

PS樹脂を、濃硫酸に浸漬すると、浸漬時間とともに

にPS樹脂表面がスルホン化され表面は親水性となり、無電解銅めっきすることができた。スルホン化したPS樹脂へのめっきの密着力は、めっき直後で50～100gf/cmであったが、その密着力はエージングによって、1ヶ月後には500～650gf/cmまで向上した。また、試験面の反対側のめっき皮膜を剥離すると、密着力は数日間で向上した。さらに、クロノポテンシオメトリーならびにESCA測定により、密着力が大きい場合には銅めっきの剥離面に銅(I)酸化物の形成が確認された。したがって、めっき/樹脂界面でのスルホン基と酸化銅(I)との化学的相互作用によって密着力が向上したと考えられた。

#### 謝 辞

本研究にあたり、実験に協力していただいた大阪工業大学佐藤寿洋氏(当時、学生)、論文作成においてご助言いただいた元大阪府立産業技術総合研究所江口晴一郎博士ならびに三刀基郷博士に感謝する。

#### 参考文献

- 1) 特集エンジニアリングプラスチックへのめっき, 実務表面技術, **33**, 12 (1986)
- 2) 特集進展するプラスチックめっき, 工業材料, **33**, 3 (1983)
- 3) 本間英夫, 榎本英彦: 昭和59年度活路開拓調査指導事業報告書, 37 (1985)
- 4) H. Ebner, W. Klimaschewski: Galvanotechnik, **58**, 308 (1967)
- 5) K. Kato: Polymer, **8**, 33 (1967)
- 6) M. Matunaga, Y. Hajuida, K. Ito: Metal Finishg, **66**, 8 (1968)
- 7) G. Walddt: Electroplating and Metal Finishing, **22**, 33 (1969)
- 8) G. R. Logie, A. Rantell: Trans. Inst. Metal Finishing, **46**, 91 (1968)
- 9) A. Rantell: Trans. Institute of Metal Finishing, **47**, 197 (1969)
- 10) E. B. Saubestre, R. P. Khera: Plating, **58**, 982 (1971)
- 11) J. M. Burkstrand: Appl. Phys. Lett, **33** (5), 387 (1978)
- 12) T. Tsukada, N. Hosokawa: J. Vac. Sci. Technol., **16**, 348 (1979)
- 13) J. E. McCaskie, C. Tsiamis: U. S. patent 4, 520,

046 (1985)

- 14) C. E. Baumgartner: Plating and Surface Finishing, **79** (1), 53 (1992)
- 15) J. M. Burkstrand: J. Appl. Phys, **52**, 4795 (1981)
- 16) 本間英夫：金属表面技術, **26**, 178 (1975)
- 17) 一瀬晃二：工業材料, **31**, 35 (1983)
- 18) 矢島勝司, 林博行：金属表面技術, **26**, 71 (1975)
- 19) 森河 務, 横井昌幸, 江口晴一郎, 三刀基郷：大阪府立産業技術総合研究所報告, **2**, 29 (1989)

## アルコキシドを用いた球状及び針状 TiO<sub>2</sub> サブミクロン微粒子の調製

### *Preparation of Spherical and Needle-Like TiO<sub>2</sub> Submicron Fine Particles*

日置 亜也子\* 櫻井 芳昭\* 汐崎 久芳\*  
Ayako Hioki Yoshiaki Sakurai Hisayoshi Shiozaki  
木本 正樹\*  
Masaki Kimoto

(2003年 7月16日 受理)

Mono-dispersed titanium oxide particles were prepared by hydrolysis and condensation polymerization of titanium alkoxides in alcohol solutions. The spherical particles were obtained in alcohol containing 0.2-2.0 vol% H<sub>2</sub>O, whereas the needle-like particles were obtained only within the case where particles were prepared in a methanol rich solvent containing <0.1 vol% H<sub>2</sub>O.

Sizes of particles were varied depending on the reaction period. In particular, the aspect ratio of the needle-like particles increased with increasing reaction period.

The any shape particles obtained were amorphous before heat treatment. The particles possessed anatase structure after being heat-treated at 500°C for 1 h.

キーワード：アルコキシド, TiO<sub>2</sub>, 微粒子, 球状微粒子, 針状微粒子

#### 1. はじめに

酸化チタン (TiO<sub>2</sub>) は、化学的に安定、屈折率や可視光反射率が大きいため、安価であるといった特長を持つことから、白色顔料や反射防止剤として、塗料、プラスチック、ゴム、インク、紙、繊維、食品等、幅広い製品に使用されている。特に近年では、太陽電池や光触媒、紫外線吸収剤などの機能性材料及びその原料として注目を集めており、品質の高い TiO<sub>2</sub> 微粒子への需要が高まっている。

一般に微粒子の物性や機能は、粒径や形状によって大きく変化することが知られている。TiO<sub>2</sub> についても同様であり、そのため目的に応じた形状やサイズを持つ微粒子への需要が高まっており、これまでに様々な方法<sup>1)-3)</sup> で種々の形状・サイズを有する微粒子の合成が試みられている。

球状 TiO<sub>2</sub> 微粒子については、Matijević<sup>1)</sup> らが単

分散微粒子を合成して以来、種々の方法により合成されている。また、杉本ら<sup>2), 3)</sup> は軸比の異なるスピンドル状アナターゼ型 TiO<sub>2</sub> 微粒子など異形微粒子についてサイズを制御しながら合成している。ミクロンオーダーの比較的サイズの大きいものでは、針状<sup>4)</sup>、紡錘状<sup>5)</sup>、バタフライ状<sup>6)</sup> 等の TiO<sub>2</sub> 微粒子が現在市販されている。

しかし、サブミクロンオーダー以下の TiO<sub>2</sub> 微粒子でサイズの整ったものについては、あまり市販されておらず、また、数少ない市販品も、合成に特殊な装置を用いたり、合成条件が過酷あるいは複雑であるため、価格が高い、細かいサイズ制御が困難であるといった問題点がある。今回、著者らは、常温・常圧下で、特殊な装置を用いずに、数100nm オーダーの TiO<sub>2</sub> 微粒子を、サイズを容易に制御して合成する方法を開発したので、その概要について報告する。特にこの調製方法では、溶媒の種類や添加する H<sub>2</sub>O 量を選択するだけで、微粒子の形状を球状あるいは針状に制御することができるという利点を持っている。

\* 材料技術部 有機材料グループ



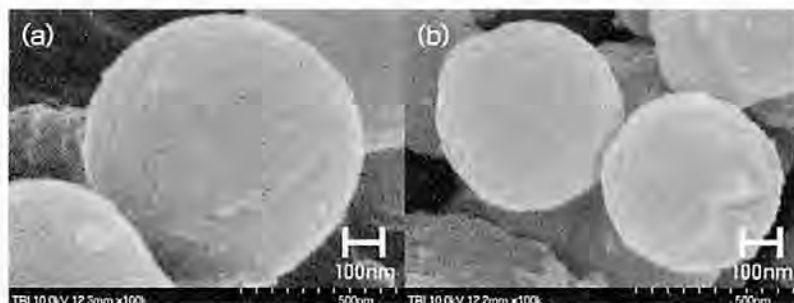


図1 H<sub>2</sub>Oを添加したメタノール中におけるTi(OPr)<sub>4</sub>の反応により得られたTiO<sub>2</sub>微粒子のSEM写真  
H<sub>2</sub>O濃度 (a) 0.5 vol%, (b) 1.0 vol%

SEM images of TiO<sub>2</sub> particles prepared from Ti(OPr)<sub>4</sub> in methanol.

Concentration of H<sub>2</sub>O: (a) 0.5 vol%, (b) 1.0 vol%.

## 2. 実験

原料のチタンアルコキシドには、市販のチタンエトキシド(Ti(OEt)<sub>4</sub>)、チタン*i*-プロポキシド(Ti(OPr)<sub>4</sub>)、チタン*n*-ブトキシド(Ti(OBu)<sub>4</sub>)をそのまま用いた。また、溶媒のアルコールは市販特級品を使用した。

TiO<sub>2</sub>微粒子は、室温にて溶媒をスターラーで攪拌しているところに、チタンアルコキシド2.0vol%を滴下して調製した。そのまま所定時間攪拌を続けた後、生じた白色微粒子を遠心分離機により分離、回収した。得られた微粒子は75℃で減圧乾燥し、その後、試料の一部は電気炉により500℃、1時間の熱処理を行った。

微粒子の結晶構造はX線回折(XRD：理学電機製 RINT 2500VHF)により測定した。X線源にはCu-K $\alpha$ 線を使用した。また、形状の観察にはSEM(日立製作所製S-4700)を使用した。

## 3. 結果

チタンアルコキシドの加水分解を行う際に添加したH<sub>2</sub>Oの量により、また溶媒にメタノールを用いた場合と、それ以外のアルコールを用いた場合では、以下のように異なる結果が得られた。

### (1) H<sub>2</sub>O添加量が多い場合

溶媒のメタノールに0.5vol%または1.0vol%のH<sub>2</sub>Oを添加し、チタンアルコキシドとしてTi(OPr)<sub>4</sub>を用いて、攪拌時間120分後に得られた微粒子(熱処理前)のSEM写真を図1に示す。得られた微粒子は、(a)約700nm、(b)約500nmの直径を持つサイズの整った球状であることがわかった。微粒子の粒径は攪拌時間の増加とともに増大する傾向が見られたが、120分程度ではほぼ一定値を示した。チタンアルコキシドとしてTi(OEt)<sub>4</sub>やTi(OBu)<sub>4</sub>を用いた場合にも、同様の球

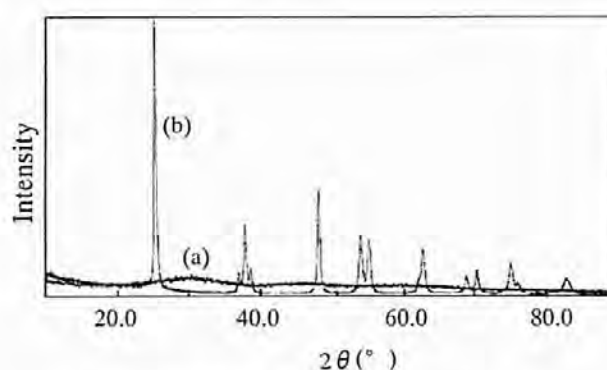


図2 球状TiO<sub>2</sub>微粒子のXRDパターン

(a) 熱処理前、(b) 熱処理後

XRD patterns of spherical TiO<sub>2</sub> particles  
(a) before heat-treated, (b) after heat-treated.

状微粒子が得られた。

得られた球状微粒子(a)の熱処理前および500℃、1時間の熱処理後でのXRD測定の結果を図2に示す。熱処理前には明瞭なピークは見られなかったが、熱処理後の結果では明瞭なピークが見られ、全てのピークはTiO<sub>2</sub>のアナターゼ構造に帰属された。500℃での熱処理時間を長くするか、あるいは熱処理温度を高くすると、アナターゼ構造のピークに加えてルチル構造に帰属されるピークも現れ、両方の結晶構造が混在していると考えられた。熱処理後の微粒子のSEM観察を行ったところ、処理前同様サイズの整った球状形状が見られ、熱処理後も粒子形状が保たれていることを確認した。

溶媒としてメタノールの代わりに、エタノール、*i*-プロパノール、*n*-ブタノール、エチレングリコールを用い、0.3~2.0vol%のH<sub>2</sub>Oを添加し、Ti(OPr)<sub>4</sub>を用いて同様の調製を行った場合、いずれのアルコールの場合も、球状TiO<sub>2</sub>微粒子が得られた。Ti(OPr)<sub>4</sub>の代わりにTi(OEt)<sub>4</sub>やTi(OBu)<sub>4</sub>を用いた場合にも

同様の球状微粒子が得られた。

## (2) H<sub>2</sub>Oの添加量が少ない場合

溶媒としてメタノールを用い、0.5vol%のH<sub>2</sub>Oを添加した際には球状微粒子が得られたが、H<sub>2</sub>O添加量を0.1vol%またはH<sub>2</sub>Oを添加せずに調製を行い、SEM観察を行ったところ、針状形状の微粒子が得られた。図3はH<sub>2</sub>Oを添加せず、チタンアルコキシドとしてTi(OPr)<sub>4</sub>を用いて、攪拌時間5分、60分、120分で調製した微粒子(熱処理前)のSEM写真である。上述の場合とは大きく異なり、微粒子はサイズの整った針状で、攪拌時間の違いによってアスペクト比(長軸と短軸の比)が異なることがわかった。ここで、針の短軸の長さは攪拌時間によらず約30nmとほぼ一定であるが、長軸は攪拌時間の増加に伴って長くなっており、アスペクト比の平均は、3.1(5分)、13.1(60分)、17.3(120分)であった。熱処理を行った後、再度SEM観察を行ったところ、形状は変化しておらず針状を保っていた。チタンアルコキシドとしてTi(OEt)<sub>4</sub>やTi(Obu)<sub>4</sub>を用いた場合にも、同様の針状微粒子が得られ、攪拌時間が長くなるに従って、アスペクト比は増大していたことから、針状微粒子の形成はアルコキシドの種類に依存しないと考えられる。

得られた針状微粒子それぞれについて、熱処理前及び500℃、1時間の熱処理後にXRD測定を行った。得られたX線回折パターンは球状微粒子の結果である図2とはほぼ同様であり、熱処理前には明瞭なピークは見られないが、熱処理後の結果では明瞭なピークが見られ、ピークは全てTiO<sub>2</sub>のアナターゼ構造に帰属された。また、500℃での熱処理時間を長くしたり、熱処理温度を高くすることで、アナターゼ構造のピークに加えてルチル構造に帰属されるピークも現れ、両方の結晶構造が混在していると考えられた。

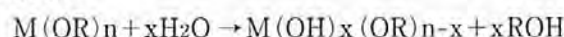
溶媒としてメタノールの代わりに、エタノール、i-

プロパノール、n-ブタノール、エチレングリコールを用い、H<sub>2</sub>O添加量を少なくした場合、Ti(OPr)<sub>4</sub>、Ti(OEt)<sub>4</sub>、Ti(Obu)<sub>4</sub>のいずれを原料に用いても微粒子は析出しなかった。また、メタノールと他のアルコールの混合溶媒を用いた場合、原料のチタンアルコキシドがTi(OPr)<sub>4</sub>、Ti(OEt)<sub>4</sub>、Ti(Obu)<sub>4</sub>のいずれでもエタノール：メタノールの比が10：90、i-プロパノール：メタノールの比が10：90の際には針状微粒子が得られたが、メタノール混合比が小さくなると、得られる微粒子は球状に近づき、50vol%程度になると微粒子は析出しなかった。

## 4. 考察

一般に金属アルコキシドは、酸またはアルカリ触媒を用いると、加水分解が起こり、その後に続く重縮合反応を経て金属酸化物を生じることが知られている。その際の反応式は以下のように示される。<sup>7)</sup>

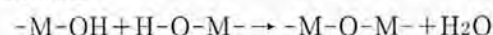
加水分解



M：金属 R：アルキル基

重縮合は次のように脱水反応と脱アルコール反応の両方が考えられる。

脱水反応



脱アルコール反応



また、溶媒として用いるアルコールのアルキル基と金属アルコキシドのアルキル基とが異なる場合には、次のアルコキシル基置換反応が起こっていると考えられる。

アルコキシル基置換反応

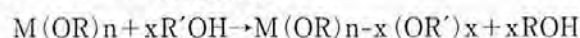


図3 メタノール中におけるTi(OPr)<sub>4</sub>の反応により得られたTiO<sub>2</sub>微粒子のSEM写真  
攪拌時間 (a) 5分, (b) 60分, (c) 120分

SEM images of TiO<sub>2</sub> particles prepared from Ti(OPr)<sub>4</sub> in methanol.

Reaction period: (a) 5 min., (b) 60 min., (c) 120 min..

アルコキシシランに比べチタンアルコキシドの場合、加水分解速度が大きく、空気中の水分程度でも反応してアルコキシル基が脱離し、縮合反応が進みやすい。すなわち、アルコール中にH<sub>2</sub>Oが十分含まれているような条件では、加水分解が一気に進行して、まずTi(OH)<sub>4</sub>が形成され、重縮合反応が三次元的に進行し、TiO<sub>2</sub>微粒子は球状に成長すると考えられる。

一方、溶媒としてメタノールを用い、H<sub>2</sub>O量が少ない場合だけはTiO<sub>2</sub>微粒子の形状は針状であったが、TiO<sub>2</sub>微粒子が針状に成長する要因としては、メタノール中において i) チタンアルコキシドの溶解性が低い、ii) アルコキシル基置換反応によって生じたチタンアルコキシドの溶解性が低い<sup>8)</sup> ことの2点が考えられる。すなわち、①メタノール中ではTi(OR)<sub>4</sub>は比較的溶解度が低いことから、生成する微粒子は針状結晶であるTi(OR)<sub>4</sub>の構造を反映した形態をとる、あるいは②メタノールとTi(OR)<sub>4</sub> (R: メチル基以外) とのアルコキシル基置換反応生成物であるチタンメトキシド(Ti(OMe)<sub>4</sub>)は針状結晶であり、この構造を反映すると考えられる。メタノール中でH<sub>2</sub>O量が0.1 vol%以下の場合にはTi(OR)<sub>4</sub>の加水分解・重縮合の速度が十分に大きくないため、アルコキシド置換反応が競合すると考えられる。したがって、他のアルコール溶媒中とは異なり、原料のTi(OR)<sub>4</sub>またはアルコキシド置換反応の生成物であるTi(OMe)<sub>4</sub>の結晶構造を反映した粒子成長が起きるものと考えられる。

エタノール、i-プロパノール、n-ブタノール、エチレングリコール中でH<sub>2</sub>O添加量が少ない場合、加水分解・重縮合の進行は遅いが、アルコキシル基置換反応の生成物であるTi(OEt)<sub>4</sub>やTi(Obu)<sub>4</sub>は溶媒アルコールに対する溶解度が大きいいため、微粒子は析出しないと考えられる。混合溶媒でメタノールの混合比が大きい場合には、メタノールと同様、原料であるTi(OR)<sub>4</sub>またはアルコキシル基置換反応の生成物で

あるTi(OMe)<sub>4</sub>の結晶構造を反映して、針状微粒子が得られる。一方、メタノールの混合比が小さい場合には、他の溶媒中での挙動を反映すると考えられる。

以上のように、TiO<sub>2</sub>微粒子の針状微粒子の生成には、溶媒として用いるメタノール及びH<sub>2</sub>Oの量が大きく関与しているものと考えられる。

## 5. まとめ

常温・常圧下という温和な条件で、チタンアルコキシドを原料として、溶媒とそのH<sub>2</sub>O濃度を制御することで、粒度の整った球状及び針状のTiO<sub>2</sub>微粒子を合成した。微粒子のサイズは反応時間を設定することで制御できることがわかった。熱処理条件を選択することで、結晶系がアナターゼ型、アナターゼ型とルチル型の混在した微粒子が得られた。

## 参考文献

- 1) E. Matijević, M. Budnik, and L. Meites: J. Colloid Interface Sci., **61**, 302 (1977)
- 2) T. Sugimoto, K., Okada, and H. Ito: J. Colloid Interface Sci., **193**, 140 (1997)
- 3) T. Sugimoto, K., Okada, and H. Ito: J. Disp. Sci. Tech., **19**, 143 (1998)
- 4) For example, 特開平5-139747, 特開平6-340421
- 5) 特開平9-175821
- 6) 特開平11-322337
- 7) 作花 清夫: ゾル・ゲル法の科学, 24, アグネ承風社 (1988)
- 8) I. D. Varma and R. C. Mehrotra: J. Chem. Soc., 2966 (1960)

# コンパウンディングによるリサイクルポリエチレンの改質

## *Recycled Polyethylene Modified by Compounding Method*

奥村 俊彦\*

Toshihiko Okumura

(2003年7月16日 受理)

Modification of recycled high-density polyethylene (HDPE) by compounding method was reported in this paper. HDPE was modified with recycled low-density polyethylene (LDPE) or recycled linear low-density polyethylene (LLDPE). Elongation at breakdown point of compounding polyethylene indicated from 6 to 10 times as large as that of recycled HDPE in case of HDPE/LDPE system. In HDPE/LLDPE system, elongation at breakdown point of the compounding polyethylene was from 4 to 7 times as large as that of recycled HDPE. Thermal properties of the compounding polyethylene were maintained that of recycled HDPE whichever of LDPE and LLDPE was used for modification of HDPE. In this investigation, it was cleared that modified HDPE with LDPE or LLDPE has excellent tensile properties, keeping good thermal properties of recycled HDPE.

キーワード：コンパウンディング，ポリエチレン，材料改質，混練性，引張特性，熱的性質，  
マテリアルリサイクル

### 1. はじめに

プラスチック材料の高機能化ならびに高性能化を達成する方法として，プラスチック材料に酸化防止剤，帯電防止剤，充填材などの配合剤を機械的に混練する技術がコンパウンディング技術である．例えば，異種プラスチック材料を機械的に混ぜ合わせることで機能改良を図るポリマーアロイ化(ブレンド)技術は，コンパウンディング技術をベースとした材料開発方法といえる<sup>1)</sup>．

プラスチック材料のリサイクルの推進が現在の重要な社会的ニーズとなっている<sup>2)</sup>．中でも，マテリアルリサイクル(材料再利用)が最も推進されるべき課題とされている．単一のプラスチック材料のみからなる再生製品化は，廃プラスチックの回収の性質上，あるいはコスト的に合わないことが多い．このような場合，複数の材質のブレンドを前提とした製品開発において

は，コンパウンディング技術の役割は大きい．

本報では，コンパウンディング技術によるマテリアルリサイクルの一例として，リサイクルポリエチレンの材料改質をとりあげる．ブロー成形品(容器)や成形の過程で発生する「団子」やミスショット品の粉砕物を細鋼線の被膜材として用途展開させるためのコンパウンディング事例について報告する．

### 2. 改質の目標

細鋼線の被膜材に求められる性能は以下の3つである．

- 1) 耐熱性を低下させないこと．
- 2) 伸びの大きい材料に調製すること．
- 3) 押出成形に適した成形性を有すること．

改質の対象とする樹脂は高密度ポリエチレン(以下HDPE)で，ブロー成形に使用されたものである．一般にブロー成形で使用される成形材料は，その成形加工性の要求から，分子量の大きい，熔融粘度の高い材

---

\* 生産技術部 プラスチック技術グループ

料である。この材料は耐熱性には優れているが、伸びが比較的小さく、製品の二次加工時に割れ等の問題が発生することが欠点となっている。そこで、HDPEと比較して耐熱性は劣るが破断時の伸びの大きい材料である低密度ポリエチレン（以下LDPE）および直鎖状低密度ポリエチレン（以下LLDPE）をHDPEとコンパウンドすることにより、上述の3つの目標を満足する材料への改質方法について検討した結果について報告する。

### 3. 実験

#### (1) 材料および評価用試験片の作成

実験に使用した材料は3種類のリサイクルポリエチレン（HDPE, LDPE, LLDPE）である。これらはいずれも回収品を5mm角程度に破碎したものであり、材料グレード等は混合物であることなどから不明である。ここでは商品開発にそのまま各種のデータが活用できることを第一とした。HDPEについては上で説明したとおりである。LDPEおよびLLDPEはシート材をそれぞれ粉碎したものを実験に使用した。これらも回収品であり、グレード等は不明である。回収商品名のみが分かっている。

材料の改質には混練試験機であるラボプラスミル（株）東洋精機製作所製30C150）を使用した。コンパウンド材料の構成を表1に示す。ここで、LD10という表記はHDPEとLDPEが90/10（重量比）の組成の混合物である。表1に示すコンパウンド材料を各50g用意し、混練温度250℃、回転数50rpm、混練時間10min.の条件で混練を行った。なお、ここでは同種樹脂の混練のため、相溶化剤などの配合剤は使用していない。所定の時間の混練により得られたコンパウンド材料をシート成形用金型に移し、真空圧縮成形機（株）神藤金属工業所製VSFA30）により気泡等の混入しない厚さ1mmのシートを成形した。成形温度は混練温度と同じ250℃とした。圧縮成形により得られたシートから長さ70mm、幅10mmの短冊形状の試験片を切り出し、引張試験を行った。

#### (2) 測定

引張試験はインストロン材料試験機（5582型）を使用し、試験温度23℃、湿度50%で行った。つかみ具間距離は40mmとした。クロスヘッド速度は、試験片の降伏が生じる測定初期段階（変位量10mm未満）では10mm/min、それ以降は100mm/minとした。熱的性質の評価には示差走査熱量計（以下DSC）（株）セイコーインスツルメンツ製DSC220CU）を用いた。測定

用試料は引張試験片用のシートから切り出したものを使用した。DSC曲線の融解吸熱ピーク温度を融点とした。なお、測定条件は窒素気流下（流量50ml/min）、昇温速度10℃/minである。

表1 コンパウンド材料の構成  
Component of compound materials.

|      | HDPE<br>(wt%) | LDPE<br>(wt%) | LLDPE<br>(wt%) |
|------|---------------|---------------|----------------|
| LD10 | 90            | 10            | —              |
| LD20 | 80            | 20            | —              |
| LD30 | 70            | 30            | —              |
| LD40 | 60            | 40            | —              |
| LD50 | 50            | 50            | —              |
| LL10 | 90            | —             | 10             |
| LL20 | 80            | —             | 20             |
| LL30 | 70            | —             | 30             |
| LL40 | 60            | —             | 40             |
| LL50 | 50            | —             | 50             |

### 4. 結果および考察

#### (1) 混練性

図1に原材料（破碎品）における混練時間とトルクの関係を示す。実験に用いた3種類の材料の中ではHDPEの混練トルクが最も高い。言い換えれば溶融粘度が高い。混練トルクが最大値に到達した後は、HDPEおよびLDPEでは時間の経過とともに混練トルクは若干低くなるが、LLDPEは混練トルクが増加する傾向を示した。

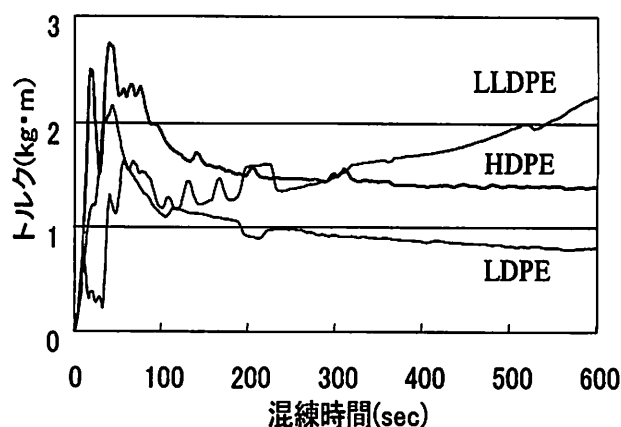


図1 ポリエチレンのトルク-時間曲線  
Torque-time curves of recycled PEs.

プラスチック材料を溶融混練する場合、材料の溶融が進んでいる段階では混練トルクは上昇するが、溶融が完全なものとなり、樹脂温度が一定になると、樹脂の粘度が低下し、混練トルクはほぼ一定値に到達する<sup>3)</sup>。混練トルクが上昇する原因としては樹脂の架橋反応や高粘度の樹脂の混在などが考えられるが、現在のところ確認できていない。今回使用したLLDPEのような混練時間の経過とともに混練トルクの上昇が見られる樹脂については、高温での長時間滞留には注意が必要である。

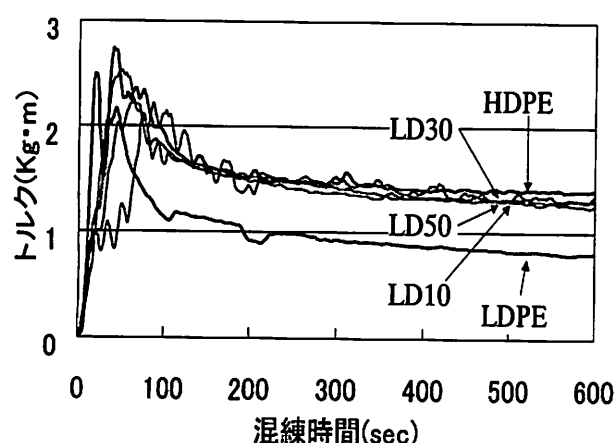
図2に各コンパウンド材料における混練時間とトルクの関係を示す。HDPE/LDPE系(図2(a))では、LDPEを添加することにより混練終了時の混練トルクは減少するが、LDPEの添加量による大きな違いは見られなかった。これに対し、HDPE/LLDPE系(図2(b))では混練終了時の混練トルクはLLDPEの添加

量が増加するにつれて高くなる傾向を示した。混練トルクの変化は成形性にも大きく影響することから、コンパウンド材料の組合せとして望ましいものではない。故に、リサイクルHDPEの改質にはLLDPEよりLDPEの方が適しているといえる。

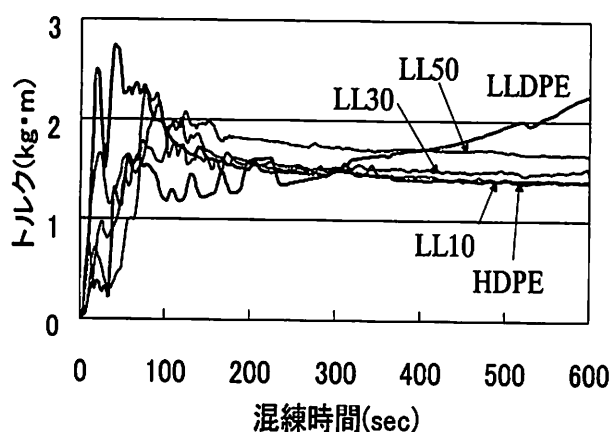
## (2) 引張特性

各種の割合で調製したコンパウンド材料の応力-ひずみ曲線を図3に示す。HDPE/LDPE(図3(a))およびHDPE/LLDPE(図3(b))いずれの材料系においても材料の降伏が生じている。HDPEでは降伏後は大きく伸びることなく破断に至るが、コンパウンド材料では降伏後はほぼ一定の強度を保ちながら伸び続け、最終破断に至っている。

表2に全てのコンパウンド材料の引張強度と弾性率を示す。降伏強度はHDPE単体が最も高い値を示しており、LDPEおよびLLDPEの添加量が増加するに

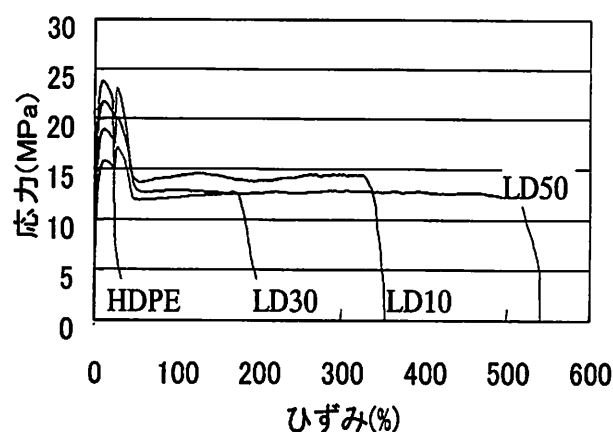


(a) HDPE/LDPE

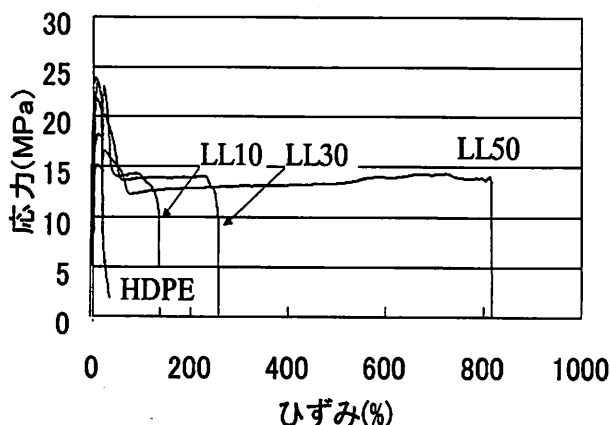


(b) HDPE/LLDPE

図2 コンパウンド材料のトルク-時間曲線  
Torque-time curves of compound materials.



(a) HDPE/LDPE



(b) HDPE/LLDPE

図3 コンパウンド材料の応力-ひずみ曲線  
Stress-strain curves of compound materials.

表2 コンパウンド材料の引張特性  
Tensile properties of compound materials.

| (a) HDPE/LDPE |                 |                |
|---------------|-----------------|----------------|
|               | 引張降伏強度<br>(MPa) | 引張弾性率<br>(GPa) |
| HDPE          | 23.8            | 1.39           |
| LD10          | 21.6            | 1.22           |
| LD20          | 20.7            | 1.13           |
| LD30          | 19.2            | 0.98           |
| LD40          | 17.3            | 0.88           |
| LD50          | 16.0            | 0.77           |

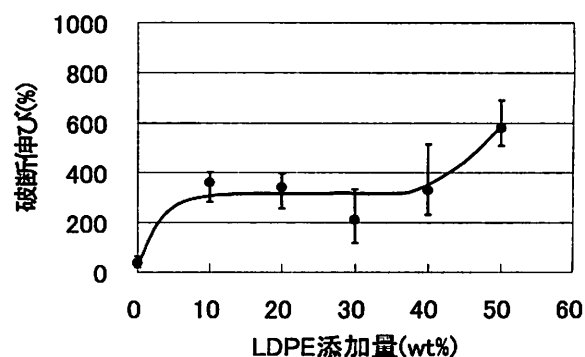
| (b) HDPE/LLDPE |                 |                |
|----------------|-----------------|----------------|
|                | 引張降伏強度<br>(MPa) | 引張弾性率<br>(GPa) |
| HDPE           | 23.8            | 1.39           |
| LL10           | 21.7            | 1.24           |
| LL20           | 19.9            | 1.09           |
| LL30           | 18.3            | 0.93           |
| LL40           | 16.6            | 0.84           |
| LL50           | 14.9            | 0.71           |

つれて減少している。引張弾性率についても同様の傾向が見られた。

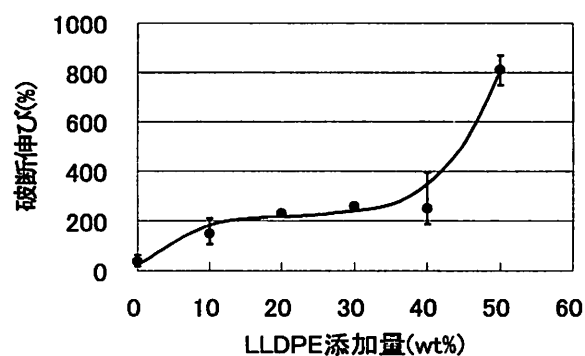
次に、コンパウンド材料における材料組成と破断伸びの関係を図4に示す。HDPEは破断伸びが36%と小さいが、コンパウンド材料では破断伸びが大幅に増加する。添加量10~40wt%においてHDPE/LDPE系では破断伸びはHDPEの6~10倍、HDPE/LLDPE系ではHDPEの4~7倍の値を示す。以上の結果から、材料改質における要求性能として挙げられていた破断伸びについてはHDPEまたはLDPEのどちらを用いても満足することが明らかとなった。

### (3) 熱的性質

図5に原材料およびコンパウンド材料のDSC測定結果を示す。コンパウンド材料については、原材料と同様に全てのケースで吸熱ピークは1ヶ所にのみ現れている。一般に異種プラスチック材料間の相溶性は小さく、単純にブレンドするだけでは完全には混ざらずに相分離構造をとる<sup>4)</sup>。相溶していない材料系においてDSC測定を実施するとそれぞれの材料の融解に起因する吸熱融解ピークが複数確認できる場合が多い。今回作製したコンパウンド材料については吸熱ピークが1ヶ所であることから、良好に混合していると推定



(a) HDPE/LDPE



(b) HDPE/LLDPE

図4 コンパウンド材料における破断伸びと材料組成の関係

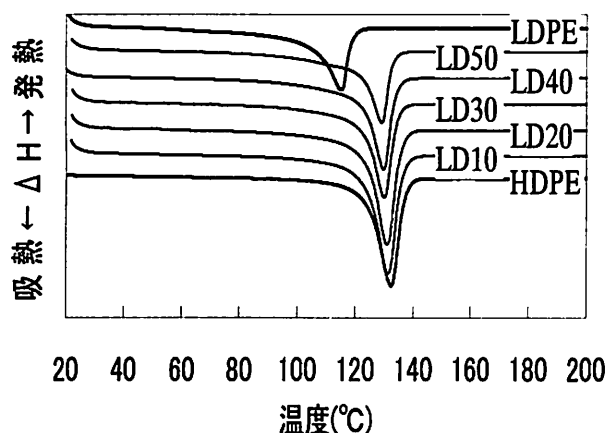
Relationship between elongation at breakpoint and component of compound materials.

できる。

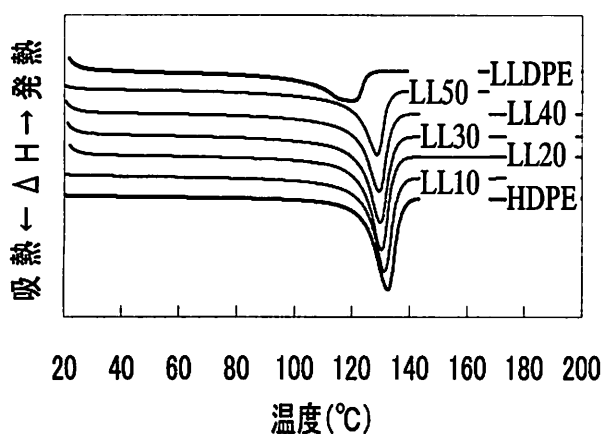
図5のDSC曲線の融解吸熱ピーク値を融点とみなして、各コンパウンド材料の融点を求めると、表4のようになる。今回用いたHDPEの融点は133℃であり、LDPEより18℃、LLDPEより13℃それぞれ高い。コンパウンド材料中のLDPEおよびLLDPEの割合が増加するにつれて融点は低温側にシフトしていることがわかる。一方、コンパウンド材料の融点はLDPEおよびLLDPEの添加量を増加しても急激に低下することではなく、添加量が最大であるLD50とLL50の融点は129℃であり、HDPEと比べて4℃の低下にとどまっている。LDPEとLLDPEで、融点異なるにもかかわらず、コンパウンド材料の融点には大きな違いは見られなかった。このことから、当初の要求性能であった耐熱性の維持に関しては、いずれの材料を用いても満足することが明らかとなった。

## 5. おわりに

本報では、マテリアルリサイクルを目的としたコン



(a) HDPE/LDPE



(b) HDPE/LLDPE

図5 コンパウンド材料のDSC曲線  
DSC curves of compound materials.

パウンド技術による材料改質をとりあげた。その結果、今回コンパウンディングを実施した同種プラスチックであるHDPE/LDPE系およびHDPE/LLDPE系については、相溶化剤を使用しなくても改質目標として掲げていた混練性・引張特性・熱的性質を満足する材料を調製することができた。

回収材料では組成のばらつきが大きいことから、良

表4 コンパウンド材料の融点  
Melting point of compound materials.

| 融点(℃) |     |
|-------|-----|
| HDPE  | 133 |
| LD10  | 131 |
| LD20  | 131 |
| LD30  | 130 |
| LD40  | 130 |
| LD50  | 129 |
| LDPE  | 115 |
| LL10  | 131 |
| LL20  | 130 |
| LL30  | 130 |
| LL40  | 130 |
| LL50  | 129 |
| LLDPE | 120 |

好な性質を示すためのリサイクルのコンパウンド比がなるべく広範囲であることが求められる。今回の実験例では、10～40wt%の広い混合比において満足できる物性を示すことがわかった。

#### 参考文献

- 1) プラスチック読本(第18版), 287, プラスチック・エージ社(1992)
- 2) 草川 紀之: よくわかるプラスチックリサイクル, 工業調査会(2001)
- 3) やさしいプラスチック配合剤, 123, 三光出版社(2000)
- 4) 現場で役立つ成形技術2002(プラスチック4月号別冊), 5, 工業調査会(2002)





# 他誌掲載論文等概要

(2002.7.1～2003.6.30)



## マイクロアレイ超音波センサ

鈴木義彦\* 田中恒久\*\* 山下 馨\*\*\*

マイクロアレイ超音波センサの作製法とその特性等について解説した。マイクロ超音波はシリコンマイクロマシニング技術によりダイアフラムを作製し、その上にPZT強誘電体薄膜を成膜して作製した。アレイ上に作製することにより指向性の高いセンサを作製することができた。本センサを使って、超音波立体画像

を検出することができた。

超音波テクノ 14(6), 36(2002)

\* 大阪府立産業技術総合研究所

\*\* 材料技術部 電子デバイスグループ

\*\*\* 大阪大学

## 金型用亜鉛合金の高速放電加工

南 久\* 増井清徳\*\*

多品種小ロット生産時代の“短納期，低コスト”に対応する技術として，当研究グループで取り組んでいる研究内容について紹介した。亜鉛合金の放電加工特性について詳説するとともに電極低消耗高速加工条件をもとにしたワイヤフレーム電極による3次元創成加

工やこれを利用した金型キャビティ／コア同時加工などの効率的な加工法について紹介した。

ツールエンジニア 43(5), 84-89(2002)

\* 生産技術部 特殊加工グループ

\*\* 評価技術部

## 放電加工によるチタン合金の着色仕上げ（第3報）

### －着色面の性能評価－

南 久\* 増井清徳\*\* 塚原秀和\*\*\*  
萩野秀樹\*

新しく提案した放電加工による着色仕上げ法について，チタン元来の高耐食性への影響や日光など紫外線による色彩の光劣化，さらに表面の機械的な接触に対する着色面の摩擦摩耗強度などについて明確にするため，耐食，耐候，耐摩耗性試験を行い，その性能を評価した。その結果，本研究で得られた着色面は，チタン元来の優れた耐食性を損なうことなく，また，酸化皮膜による防食効果が得られること，紫外線に対する

光劣化が極めて少なく，耐候性に優れていること，放電による表面硬化で耐摩耗性が向上することが明らかになった。

電気加工学会誌 36(83), 62-67(2002)

\* 生産技術部 特殊加工グループ

\*\* 評価技術部

\*\*\* 評価技術部 金属分析グループ

## 金型用亜鉛合金の高速放電加工

### －放電加工特性とフレーム電極による三次元創成加工－

南 久\* 塚原秀和\*\* 増井清徳\*\*\*

多品種小ロット生産用金型材としての亜鉛合金の放電加工特性について調べた結果，亜鉛合金は従来の鉄

鋼系材料やアルミ合金に比べて，放電加工における加工間隙が広く，加工屑や発生ガスの排出が容易である

ことから、広範囲な加工領域において、安定な加工状態を維持しながら、電極低消耗高速放電加工が実現できることがわかった。また、こうした電極低消耗加工条件をもとにワイヤフレーム電極を利用すれば、目的とする部品の外形面に沿って、輪郭部のみをNC制御により除去加工する三次元創成加工が可能となり、金型のキャビティやコアなどの効率的な加工に活用でき

ることを確認した。実際に金型の試作から樹脂の射出成形までを行い、迅速的な金型生産の可能性を示した。

電気加工学会誌 37(84), 17-22(2003)

\* 生産技術部 特殊加工グループ

\*\* 評価技術部 金属分析グループ

\*\*\* 評価技術部

## 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\*\*\*

岩田耕一\*\*\*\*

大阪府地域結集型共同研究事業における3次元微細光学素子作製技術の研究開発において、アプリケーションの一つとして高出力炭酸ガスレーザーの強度分布を整形する回折型光学素子の設計、製作手法の開発を行った。対象とする素子は、曲面上に計算機ホログラム(CGH)を作製することで、一つの素子で高性能にビームの整形を行えるようにするものである。銅の放物面鏡上にバイナリーCGHを形成した曲面上CGHと銅平板上に8レベルのCGHを形成したマルチレベルCGHを実際に作製し、評価を行った。その結果、素子を用いることにより、ビーム整形できることがわか

った。また、高出力炭酸ガスレーザーに作成した素子を適用し、200Wの出力のレーザー光を照射してビーム整形実験を行った結果、素子には目立った損傷はなく、ビーム整形を行うことができた。

大阪府地域結集型共同研究事業テラ光情報基盤技術開発研究成果報告書 335-340(2002.11)

\* 生産技術部 特殊加工グループ

\*\* 業務推進部 研究調整課

\*\*\* 生産技術部 精密機械グループ

\*\*\*\* 大阪府立大学

## 高出力レーザー用計算機ホログラム素子の開発

萩野秀樹\*

加工品質や加工効率を向上させるには、加工に応じた強度分布でレーザー加工を行う必要があり、レーザー光の強度分布を整形する方法には、マスクを用いる方法やビームを走査する方法など様々なものがある。計算機ホログラム(CGH)を用いて、レーザー光の強度分布を整形する方法として、数ミクロンの微細な凹凸を表面に作製し、微細形状による光の回折現象を利用する方法がある。この素子の作製にはLSI作製技術であるフォトリソグラフィとエッチングプロセスを用い、

高出力炭酸ガスレーザー用の曲面バイナリーCGHと平面基板上マルチレベルCGHを開発した。曲面バイナリーCGHは銅の放物面鏡上に2レベルのCGH、平面マルチレベルCGHは銅の平板上に8レベルのCGHを作製したものについて紹介した。レーザー加工に適用した事例として、同時多点のレーザー穴あけ、高品質レーザー焼入れへの応用について紹介した。

光アライアンス 14(2), 28-34(2003)

\* 生産技術部 特殊加工グループ

## 炭酸ガスレーザービーム整形のための曲面上CGHの製作

萩野秀樹\* 朴 忠植\*\* 加藤暢宏\*\*\*  
三俣真理\*\*\*\* 菊田久雄\*\*\*\*\* 岩田耕一\*\*\*\*\*

レーザー光の強度分布を所望の分布に整形するCGHを用いることにより、レーザー加工時のレーザー光の強度分布を加工に最適な強度分布に整形することができ、加工の高品質化、高能率化をはかることができる。銅の放物面鏡上に微細な凹凸形状を製作した炭酸ガスレーザー用の曲面上CGHの設計と製作を行った。CGHは20×20mmの大きさで凹凸高さ3.75 $\mu\text{m}$ の2レベルのものである。素子の作製にあたっては、市販のレーザー描画装置を改良し、Z軸方向のステージとサーボ機構を追加した装置を用い、また、エッチングストップ層を利用したエッチング手法で、微細形状の作製を行っ

た。CGHを作製した結果、凹凸の高さは3.1-3.9 $\mu\text{m}$ 、表面粗さは $R_a=0.04\mu\text{m}$ であった。製作したCGHを用いてビーム整形実験を行った結果、得られた強度分布は設計した強度分布に近い大きさの分布で、ビーム整形を行うことができた。

精密工学会誌 69(3), 417-421(2003)

\* 生産技術部 特殊加工グループ  
\*\* システム技術部 制御システムグループ  
\*\*\* 近畿大学  
\*\*\*\* 大阪府立大学

## レーザークラディングによる鉄鋼材料の表面改質

萩野秀樹\*

レーザー表面改質の特徴について、他の表面処理手法と比較を行い、レーザークラディングの加工原理と具体的な加工方法について述べた。特にレーザー光の照射方法と改質材の供給方法が重要な検討項目となることを示した。加工事例として実際にレーザークラディングにより、ステンレス鋼の上にステライトを肉盛した研究結果について紹介した。試料をレーザーの焦点位置で走査しながら、ステライトの粉末を供給することにより得られたクラディング層は、耐摩耗性に優れて

おり、厚さ約1mm、幅約10mmの良好な断面形状であった。レーザークラディングの実際の応用例として、基板材料や改質材に様々なものが使われていることを紹介した。今後の展開として、半導体レーザーや半導体励起YAGレーザーのレーザー表面改質への適用とビームの強度分布を整形する技術の重要性について述べた。

ツールエンジニア 43(7), 44-49(2002)

\* 生産技術部 特殊加工グループ

## Crossover from Positive to Negative Magnetoresistance by the Rise of Electron Temperature for Si:Sb in the Variable-range Hopping Regime

藤元 章\* 小堀裕己\* 大山忠司\*  
石田修一\*\* 佐藤和郎\*\*\* 日下忠興\*\*\*\*  
笥 芳治\*\*\*\*\*

金属-非金属転移をおこす臨界不純物濃度よりもわずかに低い濃度でアンチモンがドーピングされたシリコンの磁気抵抗を極低温領域で調べた。その結果、磁気抵抗は低電流領域では正であるが、電流値を増加させると負を示すことがわかった。この正から負へ磁気

抵抗が変わる現象は、電子温度が増加するためであることがわかった。すなわち、低電流領域では、電子は局在性の強いlower-Hubbardバンドに存在するが、高電流領域では、電子温度が上昇するために、電子は弱局在状態であるupper-Hubbardバンドに励起され

るためである。

Phisica B (324), 1-8(2002)

\* 大阪大学

\*\* 山口東京理科大学

\*\*\* 生産技術部 特殊加工グループ

\*\*\*\* 材料技術部 薄膜材料グループ

## EDM with Mesh-sheet Electrode

李 瑞竣\* 南 久\*\* 増井清徳\*\*\*

広範囲な電極低消耗加工領域を有する金型用亜鉛合金に対して、延性や展性に優れた細線銅メッシュを工具電極とした放電加工を試み、メッシュ電極の形状転写加工への有用性について検討した。その結果、メッシュ電極では加工屑や発生ガスの排出が良好であることから、安定した加工状態を維持することができ、従来のソリッド電極に比べて高能率な放電加工が実現できることがわかった。また、メッシュは手作りやラビ

ッドプロトタイプ(RP)などのマスタモデルから形状を容易に写し取ることができるため、電極の成形工程を大幅に短縮することも可能である。

Int. J. of Electrical Machining (8), 45-50(2003)

\* 生産技術部 客員研究員

\*\* 生産技術部 特殊加工グループ

\*\*\* 評価技術部

## 3次元自由曲面加工技術の研究

山口勝己\* 村田一夫\* 足立和俊\*  
本田素郎\* 岩田耕一\*\*

曲面上に微細格子を配置する3次元微細回折光学素子(高機能光学素子)を創製するためには、基板の高精度3次元自由曲面加工が求められている。基板の高精度曲面加工に対し、加工能率・平滑面創成に優れた超精密機械加工の適用を試み、到達可能な加工精度レベルと誤差要因などの基本特性について検討し、ラスタ切削・研削によるモデル加工と加工された3次元曲面の評価、及び軸はずし放物面鏡の試作と到達可能な加工精度限界の追求を行った。ここで開発した機械加工技術は、単独技術としても各種の光学素子の

作成を可能にする実利性の高いものである。さらに、高精度化を支援する周辺技術として、非接触オンマシン計測法を新規に考案し、球状工具によって超精密加工された面をオンマシン計測するという状況を想定した基礎実験を行い、測定原理の妥当性を検証した。

大阪府地域結集型共同研究事業テラ光情報基盤技術開発研究成果報告書 327-334(2002.11)

\* 生産技術部 精密機械グループ

\*\* 大阪府立大学

## 軸はずし放物面鏡の超精密切削加工

山口勝己\*

地域COE事業では、高機能光学素子の開発を多方面から進め、その中の1つとして、炭酸ガスレーザの光強度分布を高効率に整形することを目的に、放物面鏡上に微細なパターンを描画した回折光学素子の開発を行った。この光学素子の基板となる放物面鏡は、

nmオーダの非球面形状と表面粗さが要求される高精度光学部品である。放物面鏡の超精密切削加工を通じ、加工手法、加工精度、誤差要因などに関して得られた成果と留意点をまとめ、実用的な超精密切削加工の指針を紹介した。

ツールエンジニア 43(10), 40-43(2002)

\* 生産技術部 精密機械グループ

## 射出成形

吉川忠作\*

射出成形分野についての研究総覧として、1999年と2000年の技術動向ならびに研究開発動向について述べた。技術動向として、①混練および可塑化工程、②マイクロ成形、③新加工技術、④新技術、⑤各種成形技術、⑥数値解析およびCAE、⑦制御技術、の各技術領域についての特徴的な報告をとりあげ、概要と開発内容の動向について述べた。射出成形技術が、材料、金型、成形機の3Mを支える高い技術基盤とそ

れらを総括的に結びつける製品設計技術やシミュレーション技術そして計測・制御の技術の上に成り立つ総合技術であることを念頭に置きながら、射出成形技術のより新しい分野への進展と、新技術の積極的な取り組みについて触れ、新規性と将来性を重視して技術動向について述べた。

プラスチック成形加工学会誌 14(7), 2-8(2002)

\* 生産技術部 プラスチック技術グループ

## パルスコロナと酵素を用いた羊毛の防縮加工

田原 充\* 馬淵伸明\*\* 高岸 徹\*\*\*

現在、羊毛の防縮加工では塩素系の薬剤を用いる方法が主流であるが、ドイツで始まった排水中のAOX(吸収性有機ハロゲン)規制は、将来、国際的な課題になると考えられる。羊毛に防縮性を与えるため酵素処理を行うことは以前から検討されているが、従来のタンパク質分解酵素では良好な防縮性が得られなかった。低温プラズマ処理に代えてパルスコロナ処理を行った後に、酵素で処理する防縮方法を検討した結果、酵素処理は樹脂加工と比べ風合いの面で優れた方法で

あるが、強度低下が避けられないという欠点があるものの、一般的なプロテアーゼであるエスペラーゼよりもケラチン分解性の高いサビナーゼの方が強度低下を抑え良好な防縮性が得られることがわかった。

繊維学会誌 59(4), 153-157(2003)

\* 生産技術部 繊維高分子加工グループ

\*\* 生産技術部 繊維製品グループ

\*\*\* 府立大学

## Analysis of Thujopsene in Antimicrobial/Deodorant Processed Textiles as an Index of Hiba Oil

高塚 正\* 中島晴信\*\* 陰地義樹\*\*\*

安全な天然系抗菌剤として、繊維製品へのヒバ油の使用が増加しているが、製品の安全性やヒバ油加工の真偽が確認されたわけではない。市販製品中のヒバ油の濃度を調査するために、ヒバ油の主成分であるツヨブセンを指標とした分析法を検討した。ヒバ油充填マイクロカプセルを付着させた標準加工布を作製し、GC/MSによる検出法、繊維製品からの抽出法、精製法などを検討し、ng/gレベルでの分析法を確立した。市販製品中のツヨブセンの残存性を予測するために、

JISの染色堅牢度試験を行い、ツヨブセンの残存率を観察したところ、ツヨブセンはng/gレベルでは残存し続けることが分かった。また、過去5年間に購入した市販の23製品(ヒバ油またはヒノキチオール使用と表示された製品)のツヨブセンの分析を行った結果、21製品からツヨブセンが検出された。

繊維学会誌 59(4), 145-152(2003)

\* 生産技術部 繊維高分子加工グループ

\*\* 大阪府立公衆衛生研究所



\*\*\* 奈良県衛生研究所

## 水溶性高分子により化学修飾した 市販酸性セルラーゼの綿繊維への作用挙動

菅井実夫\* 上甲恭平\*\* 林 壽郎\*\*\*  
荒井基夫\*\*\*\*

減量率が高くなると応力が集中し、綿繊維の場合には分解されやすい部位にクラック等の損傷が生じ、ビスコースレーヨンの場合にはスキン層の山の部位に生じたクラックが確認でき、いずれの場合においても、特異的な部位にクラックが集中することを確認した。このようにセルラーゼ処理は繊維固有の形態学的構造に基づくセルロースの加水分解により強度低下を引き起こすと考えられ、この強度低下抑制が重要な課題であった。この解決法として、繊維固有の形態学的構造に基づく特異的な作用を生じにくくすることで、減量

率の大きさに比べ強度低下を抑制できるのではないかと考え、固定化酵素の考え方を利用し、酵素複合体の分子量を増大させるとともに、繊維表面で局在化させて、繊維への作用挙動を変化させた。これにより、繊維損傷を低減した加工法の可能性を見いだせた。

繊維学会誌 58(12), 466-472(2002)

\* 生産技術部 繊維高分子加工グループ  
\*\* 京都女子大学  
\*\*\* 大阪府立大学先端科学研究所  
\*\*\*\* 大阪府立大学農学部

## 製造業のためのインターネット活用術

石島 悌\*

インターネットは企業活動に欠かすことのできない情報インフラである。ホームページや電子メールを使って、情報を検索・入手すること、そして情報を効果的に発信していくことが、これからのインターネットの活用の中でもっとも重要なものであり、これらについて解説した。また、インターネットの利用において

は不正アクセスやコンピュータウイルスなどのセキュリティへの対応が必要となっており、このことについても説明した。

MOULDERS (7)3-9, (8)2-6(2002)

\* システム技術部 情報通信グループ

## 3次元曲面上微細格子創製技術の研究

朴 忠植\*

凹凸レンズや凹面鏡の曲面上に回折格子を作製することにより光学素子の高機能化が期待される。また、従来、複数の光学素子で構成された光学系を1枚の光学素子で実現可能となる。このような光学素子を作製する装置および技術開発を行った。曲面上の適正な位置に露光用レーザが正確に照射することが可能な6自由度ステージの設計とステージの位置決め精度の解析、検討およびステージの3次元位置、姿勢計測用

コーナーキューブアレイの設計と試作を行った。レーザ描画の最適な条件だしやレジストパターンの転写方法を開発し、これらの技術を炭酸ガスレーザ用ビームシェーパーの試作に適用した。

大阪府地域結集型共同研究事業テラ光情報基盤技術開発研究成果報告書 321-326(2002.11)

\* システム技術部 制御システムグループ

## 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\*\*\*\*\*

バッチ式セラミック焼成炉の熱効率の改善策として、高温シャトル窯を取り上げ、酸素富化燃焼させた場合の燃料消費量や炉昇温・操業時間等の検討を行った。その結果、酸素富化燃焼では通常空気燃焼の場合と比べ、1バッチ当たりの燃料使用量は31.8%の削減となった。また、炉焼成時間が14時間の短縮となり、その結果、人件費の削減、炉稼働率の増加、生産性の向上等の効果があることがわかった。

J. of the Technical Association of Refractories

22(4), 377-382 (2002)

\* 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  
\*\*\* 京都工芸繊維大学  
\*\*\*\* (株)ヨータイ  
\*\*\*\*\* 大阪ガス(株)  
\*\*\*\*\* エア・ウオーター(株)  
\*\*\*\*\* (有)エヌイアール

## Simultaneous Capillary Electrophoretic Separation and Detection of P(V) and As(V) as Heteropoly-blue Complexes

中島陽一\*      姫野貞之\*\*      佐野謙一\*\*

キャピラリー電気泳動法による正リン酸およびヒ酸の同時定量法を開発した。モリブデン酸-アスコルビン酸試薬とサンプルとを反応させることによりヘテロポリブルー錯体を生成させた。これをマロン酸緩衝溶液を泳動液としたキャピラリー電気泳動分析を行うことにより、分離分析を行うことが可能であった。このときの検出波長は220nmとし、直接測定を行った。そのため、ベースラインノイズが低く、感度良い測定

が可能であった。今回得られた検量線の直線範囲は $5 \times 10^{-7} \text{M}$ から $1 \times 10^{-4} \text{M}$ であった。また、検出限界は $1 \times 10^{-7} \text{M}$ であり、この値は他の手法と比べ非常に高感度であった。共存イオン種の影響についても併せて述べた。

J. of Chromatography A 966, 213(2002)

\* システム部 環境化学グループ  
\*\* 神戸大学

## 水中で起こる超音波化学反応とその染色排水の脱色への応用

興津健二\*      中島陽一\*\*      岩崎和弥\*\*  
呼子嘉博\*\*      森 正博\*\*      山崎 清\*\*

超音波場の化学的特徴を定量的に把握するために、雰囲気ガスが水の超音波分解に与える影響、ラジカル種の検出、および窒素の酸化反応について調べた結果、水の分解によって過酸化水素が生成することが認められ、その生成量は、超音波照射時間に対してほぼ直線的に増加することがわかった。ラジカル種の検出には、電子スピン共鳴装置により解析した。その結果、ヒドロキシルラジカルの生成が確認され、超音波により水

の分解が起こっていることが明らかとなった。一方、空気雰囲気超音波を照射したときには、硝酸イオンおよび亜硝酸イオンの生成が認められ、燃焼過程でみられるゼルドビッチ機構の進行が示唆された。超音波による染色排水の脱色について検討した。反応染料であるC. I. Reactive Red 22を分解対象のモデル物質に用いて実験した結果、照射によって速やかに脱色・分解が進行した。

## Effects of Flow Stress and Grain Size on the Evolution of Grain Boundary Microstructure in Superplastic 5083 Aluminum Alloy

平田智丈\* 箴 利博\*\* 細川裕之\*\*  
東 健司\*\*

超塑性5083アルミニウム合金を用いて高温における粒界構造分布変化に及ぼす流動応力および結晶粒径の影響を調べた。超塑性発現領域ではランダム粒界の割合が高く、変形中ほとんど変化せず、粒界構造分布変化の応力および結晶粒径依存性は観察されなかった。転位クリープ発現領域では変形に伴い小角粒界の割合が増加し、ランダム粒界の割合が減少し、応力、結晶粒径に影響され、応力あるいは結晶粒径が大きくなるほど小角粒界の割合が急速に増加した。両領域における差異は、超塑性変形における主変形機構である

粒界すべりに左右されていると考えられ、全伸び値に対する粒界すべりによる伸びの割合が少ないほど、小角粒界の割合の増える程度が大きくなっていた。超塑性領域では、粒界すべりが起こり続けることで、常に変形中ランダム粒界の割合が高くなることが分かった。

Materials Trans. 43(10), 2385-2391(2002)

\* 材料技術部 金属材料グループ

\*\* 大阪府立大学

## 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腐食遮断性に及ぼす圧縮応力の影響

三浦健一\* 石神逸男\*\*

チタン窒化物皮膜をSUS304基板上に膜厚、被覆温度、基板バイアス電圧および全ガス圧力を変化させ形成し、遮断性を臨界不働態化電流密度法により評価した。その結果、膜厚および被覆温度の増加により良好な遮断性が得られた。低温で形成させた皮膜には数 $\mu\text{m}$ の孔が存在したが、高温で形成した皮膜にはほとんど存在せず、この孔が遮断性に影響を及ぼす因子の一つであることを示している。基板バイアス電圧無印加で形成した皮膜は典型的な柱状晶構造を示し、ほぼ完全な遮断性を有していたが、電圧を増加させると遮

断性は劣化し、過度の増加でわずかに遮断性が良好となった。低い圧縮応力の皮膜にはわずかな孔しか存在せず、高い遮断性を有していたが、これは孔の形成が圧縮応力に起因することを示している。全ガス圧力の減少は高い圧縮応力をもたらすが良好な遮断性をももたらした。この矛盾は皮膜の強い配向性を考慮することで理解できる。

日本金属学会誌 66(9), 935-943(2002)

\* 材料技術部 金属表面改質グループ

\*\* 材料技術部

## 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腐食環境下における遮断性の維持に及ぼす圧縮応力の影響

三浦健一\* 石神逸男\*\*

異なる基板バイアス電圧で形成したTiN皮膜を被覆したSUS304基板の耐食性を調べた。被覆基材の腐食

挙動を評価するために2種類の試験を用いた。一つは高温高圧腐食試験で、もう一つは臨界不働態化電流

密度法で規定されている電解液中でのアノード電流密度の浸せき時間に対する変化を測定する方法である。皮膜の残留応力はX線応力測定法により決定した。2つの腐食試験はいずれも皮膜中に存在する圧縮応力が増大するほど被覆基材の腐食が急速に進行することを示した。皮膜の腐食環境下での遮断性の維持性能に及ぼす圧縮応力の影響を定量的に取り扱い、皮膜中の欠

陥を通じて電解液に露出された基板面積の増加率をアノード電流密度の浸せき時間に対する変化から見積もった。その結果、圧縮応力の低下が腐食環境下での遮断性の維持に大きく寄与することがわかった。

日本金属学会誌 66(9), 944-949(2002)

\* 材料技術部 金属表面改質グループ

\*\* 材料技術部

## プラズマ溶射におけるプラズマ／粒子間反応

足立振一郎\*

プラズマ溶射中におけるプラズマ／粒子間反応は、プラズマジェット中を粒子が飛行する数msec程度の極めて短い時間で進行する反応であり、皮膜の組成や化合物に大きな影響を与える。そこで、この反応を解明するために熱力学的な検討と反応の律速段階についての考察を行った。プラズマ／粒子間反応の実例として、チタンを大気中で溶射した場合、熱力学的にはチタンの酸化物が安定であるが、プラズマジェットに投入された直後はガスの供給が律速段階となるために、

チタン窒化物が生成する。反応が進行するにつれて元素の拡散が律速段階となるために、熱力学的に安定な酸化物が生成するようになる。その他にもチタンの雰囲気制御プラズマ溶射による窒化反応、鉄や銅の大気中プラズマ溶射における酸化反応、タングステンカーバイドの溶射における脱炭現象について述べた。

溶射 39(3), 118-122(2002)

\* 材料技術部 金属表面改質グループ

## プラズマ溶射・アークジェット

足立振一郎\*

溶射は1910年頃にスイスで溶けた金属を空気で吹き付けることが始めとされ、その後、溶射装置は改良が重ねられて1960年頃にプラズマ溶射装置が開発された。プラズマ溶射はセラミックスなどの高融点材料を溶射出来るので、さまざまな産業分野で広く使用されるようになった。プラズマ溶射に用いられるプラズマは熱プラズマであり最高で1万～2万Kの高温高速のジェット流で、直流熱プラズマや高周波誘導熱プラズマや水プラズマなどがある。直流プラズマ溶射装置

はプラズマトーチ部の他に粉末材料をガンに供給する粉末供給装置や冷却装置からなっている。また、雰囲気制御プラズマ溶射装置はチャンバーの中にプラズマ溶射装置を設置して、減圧やガス置換した状態で溶射する。プラズマ溶射の用途としては耐熱、耐磨耗、耐腐食などを改善することが目的で施工される場合が多い。

イオン工学ハンドブック 361-366(2003)

\* 材料技術部 金属表面改質グループ

## Synthesis of TiAl (Cr)/Ti<sub>2</sub>AlC Composites by Reactive Arc-melting

垣辻 篤\* Janakaraja\*\* 木野瀬淳\*\*\*  
間瀬 博\*\*\* 津田 大\*\*\* 森井賢二\*\*\*

TiAl金属間化合物の機械的特性の向上を目的として、反応アーク溶解法によってTiAl(Cr)/Ti<sub>2</sub>AlC複

合材料を作製した。Ti, Al, Cr, C混合粉末を反応アーク溶解することによって、TiAlならびにTiAl-

Crのマトリックスに3.5, 10, 18vol%のTi<sub>2</sub>AlCを分散した複合材料が得られた。添加したCrはマトリックスのみに完全に固溶しており、強度が向上していた。また、Ti<sub>2</sub>AlCが分散することによって、マトリックスの結晶粒径は微細化し、さらに粒径のバラツキが減少した。均質化熱処理によってマトリックスに存在していたTiAl/Ti<sub>3</sub>Al層状組織を呈する粒子は消滅し、新たに非常に微細なTi<sub>2</sub>AlC粒子が析出した。複合化

によって曲げ強度、圧縮強度ならびに破壊靱性値などが向上したが、Ti<sub>2</sub>AlCの分散およびマトリックスの結晶粒微細化によるものであると結論された。

Materials Trans. 43(10), 2589-2592(2002)

\* 材料技術部 無機新素材グループ

\*\* インド工科大学

\*\*\* 大阪府立大学

## Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>系ナノ複合材料の開発と転がり軸受への適用

久米秀樹\* 西川義人\* 宮本大樹\*\*

アルミナ粒子表面にジルコニアナノ粒子が被覆したアルミナ-ジルコニア系ナノ複合粉末の作製プロセスを解説した。また、このナノ粉末を用いて作製した焼結体の機械的性質ならびに高強度化機構を概説した。さらに、同材料を転がり軸受に適用することを検討し、

実用可能な転がり疲労特性を示すことを明らかにした。

MATERIAL STAGE 13(2), 68-71(2003)

\* 材料技術部 無機新素材グループ

\*\* ニュー・エコ・マテリアル(株)

## Development of Semi-Solid Isostatic Pressing Method for Powder Compaction

津守不二夫\* 島 進\* 久米秀樹\*\*  
垣辻 篤\*\* 宮本大樹\*\*\*

半固形材料を圧力媒体に用いた新しい金属およびセラミックス粉末の成型法“Bingham Semi-solid/fluid Pressing(BIP)”を開発し、この新しい粉末成型法における半固形材料の特徴と機能について述べた。また、このプロセスの加圧成型時における、圧力媒体の粉末粒子間への浸入現象について、浸入深さと粉末粒子サイズとの関係を実験的に求めて、考察した。最後に、

このプロセスを用いることにより、安価でかつ、均質な複雑形状の圧粉体を作製できることを示した。

Advanced Technology of Plasticity (2), 1237-1242(2002)

\* 京都大学

\*\* 材料技術部 無機新素材グループ

\*\*\* ニュー・エコ・マテリアル(株)

## Structural and Ferroelectrical Properties of (111) Oriented Lead Zirconate Titanate Thick Films for Microultrasonic Sensors

田中恒久\* 鈴木義彦\*\* 李 欣山\*\*\*  
アーボン\*\*\*\*

対向ターゲットスパッタ装置を用いてDCスパッタリングとRFスパッタリングの2種類の方法によりPZT薄膜を作製した。DCスパッタリングの成膜速度は、RFスパッタリングの10倍の値を示し、基板温度

500度の条件で作製したPZT薄膜の残留分極Prが5.6uC/cm<sup>2</sup>、飽和分極Psが22.5uC/cm<sup>2</sup>であり、良好な強誘電特性を示した。RFスパッタリングを用いた多層成膜プロセスを開発し、膜厚4.6ミクロンのPZT

薄膜の作製を可能とした。膜厚0.24ミクロンから4.6ミクロンのPZT薄膜を作製し評価を行った結果、残留分極Prは、膜厚が増加するとともに大きくなり、7uC/cm<sup>2</sup>から30uC/cm<sup>2</sup>の値を示し、膜厚が増加するとともに強誘電特性がバルクに近い優れた特性になることを明らかにした。またその膜の比誘電率の最大値

は、1300であった。

Sensor and Materials 14(7), 373-385(2002)

\* 材料技術部 電子デバイスグループ

\*\* 大阪府立産業技術総合研究所

\*\*\* セイコーエプソン(株)

\*\*\*\* チュラロンコン大学

## Preparation of Ferroelectric Ba (Ti, Sn) O<sub>3</sub> Thin Films by Metal-Organic Decomposition

村上修一\* 井上幸二\* 鈴木義彦\*\*  
宮本哲雄\*\*\* 野村哲男\*\*\*\* 野田 実\*\*\*\*\*  
奥山雅則\*\*\*\*\*

誘電ポロメータ型赤外線センサ向けのセンサ材料として強誘電体薄膜が有望であり、Ba(Ti, Sn)O<sub>3</sub>強誘電体薄膜に注目し、スピンコート法にあたるMOD法により同薄膜を成膜し、成膜条件の最適化を行った。その結果、クラックのない強誘電性を有する薄膜の成膜に成功した。センサ材料としては室温付近の誘電率温度係数が高いことが重要であるが、今までに我々が報告してきた別の材料よりも高い値を示した。したがって、上記赤外線センサのセンサ材料として極めて有

望であることがわかった。

Proc. of the 13th IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics 191-194(2002)

\* 材料技術部 電子デバイスグループ

\*\* 大阪府立産業技術総合研究所

\*\*\* 日本電子(株)

\*\*\*\* 立命館大学大学院

\*\*\*\*\* 大阪大学大学院

## 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\*\*  
高松繁男\*\*\* 北野智子\*\*\* 木下正生\*\*\*  
山下 馨\*\*\*\* 奥山雅則\*\*\*\*\*

特定の周波数成分を有する音波を検知することを目的とするマイクロ音波センサを試作した。PZT強誘電体薄膜を用い、ダイアフラム構造とカンチレバー構造の2通り試作した。市販のタイピンマイクに相当する感度が得られ、Q値は100以上となり、特定の音波のみを検知するセンサとして適していることが分かった。また、ダイアフラムやカンチレバーのサイズを調整することにより、目的とする音波の周波数に共振

点を合わせることが可能であることを確認した。

Proc. of the 13th IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics 463-466(2002)

\* 材料技術部 電子デバイスグループ

\*\* 大阪府立産業技術総合研究所

\*\*\* 日立造船(株)

\*\*\*\* 大阪大学大学院

## Low-Voltage and Low-Power Optimization of Micro-Heater and its on-Chip Drive Circuitry for Gas Sensor Array

莫 要武\* 大川裕蔵\*\* 井上幸二\*\*\*  
夏川一輝\*\*\*\*

マイクロマシン技術によってシリコンベースのアレイ型ガスセンサをこれまでに開発したが、それを制御・検知するための低電圧駆動・低消費電力のCMOSと互換性を持つ駆動回路を開発した。このガスセンサを作動させるのに必要なマイクロヒータはPt/Ti層を熱源及び温度検知に用いており、9 mWの入力電力で到達温度400度、 $80\mu\text{m} \times 80\mu\text{m}$ の微小領域を時定数1 msecで加熱することができた。これを駆動するにあたり、大きな電圧変位を可能にし、駆動電流を制御できる、低電圧駆動で消費電力を低く抑えた

マイクロヒータ用の駆動回路を設計・開発した。ガスセンサのベースとなるマイクロヒータの温度を全範囲で連続的に制御することができた。

Sensors and Actuators:A.Physical 100(1),94-101 (2002)

\* 材料技術部 客員研究員  
\*\* システム技術部 制御システムグループ  
\*\*\* 材料技術部 電子デバイスグループ  
\*\*\*\* 業務推進部

## Integrated Analog Beam Former Based on Bucket Brigade Device for Micromachined Ultrasonic Sensor Array

莫 要武\* 田中恒久\*\* 井上幸二\*\*  
鈴木義彦\*\*\* 有田 滋\*\*\*\* 土谷 明\*\*  
山下 馨\*\*\*\*\*

マイクロ超音波センサアレイのアプリケーションとして、医療用として体内検査に、工業用として非破壊検査、金属探傷に用いることができる。BBD(バケット・ブリゲート・デバイス)は、マイクロ超音波センサアレイのフェイズド・アレイ方式による電子走査に用いることができる。新BBDを設計開発するために、システム、ダイナミックレンジ、転送効率について検討した。BBDの回路部分では、寄生容量に影響されない回路を考案した。新規設計したBBDをCMOSプロセスにより作製した結果、従来のBBDと比較して優れた高周波特性、転送効率、ダイナミックレンジを

示した。測定結果より、開発したBBDは、理論値とほぼ同等の特性を示し、センサアレイの遅延加算回路に適していることがわかった。

Sensors and Actuators:A.Physical 101,203-211 (2002)

\* 材料技術部 客員研究員  
\*\* 材料技術部 電子デバイスグループ  
\*\*\* 大阪府立産業技術総合研究所  
\*\*\*\* (財)大阪産業振興機構  
\*\*\*\*\* 大阪大学

## エンジン制御用圧力センサの開発に関する研究

日下忠興\*      野坂俊紀\*      岡本昭夫\*  
 寛 芳治\*      松永 崇\*      井上幸二\*\*  
 田中恒久\*\*      吉竹正明\*\*\*      竹中 宏\*\*\*\*  
 沢村幹雄\*\*\*\*\*

エンジン制御用圧力センサとして、Cr-O薄膜を用いた150℃～250℃で動作可能な高温動作型圧力センサの開発を行った。その結果、室温から200℃で直線性良くヒステリシスも無い出力特性でTCRも小さい良好な高温動作型圧力センサが出来ることが判った。また、AlN, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, DLC, Zr-Al-Nが良好な保護膜材料であること、耐熱電極接合が可能であることが判った。さらに、150℃仕様の製品化が可能となった。

平成12年度～平成14年度地域活性化創造技術研究開発費等補助金(中小企業技術開発産学官連携促進事業)成果普及発表会用テキスト 23-24(2002.11)

\* 材料技術部 薄膜材料グループ  
 \*\* 材料技術部 電子デバイスグループ  
 \*\*\* 材料技術部  
 \*\*\*\* 日本リニアックス(株)

## Influence of the Annealing Process on Properties of Cu/BCN/p-Si Structure

岡本昭夫\*      吉竹正明\*\*      杉山智彦\*\*\*  
 田井智義\*\*\*      杉野 隆\*\*\*

プラズマアシストCVD法によりp-Si基板上に作製されたBCN薄膜について、配線材料としてのCuまたはAuを積層した場合に熱処理前後での拡散状態を調べるため、AES深さ方向分析を試みた。その結果、Cu膜とBCN膜との界面で、室温の場合から熱処理温度が350℃、450℃と上昇するにつれて、CuとBCNの相互拡散が顕著になっていくことが判った。またCuとAuの金属の違いによる差異も認められ、Auの方が

拡散しにくいことが判明した。さらに熱処理温度とBCN薄膜の電気特性との関連性についても検討した。Diamond and Related Materials 12,1113-1116 (2003)

\* 材料技術部 薄膜材料グループ  
 \*\* 材料技術部  
 \*\*\* 大阪大学大学院

## Influence of Initial Layers on Crystallinity of NiO(111) Epitaxial Film Grown at Room Temperature by Pulsed Laser Deposition

寛 芳治\*      中尾 聡\*\*      佐藤和郎\*\*\*  
 日下忠興\*\*\*\*

PLD法を用いて、NiO(111)薄膜がサファイヤc面基板上に室温でエピタキシャル成長することを見出し、その成長のメカニズムはハイヤーオーダーのエピタキシャル成長であった。このエピタキシャル成長は非常に幅広い酸素圧で起こるが、ロッキングカーブ測定から、得られた膜の結晶性は大きく異なっていることが分かった。また、これらの膜の電気抵抗率も酸素

圧に大きく依存しており、結晶性が優れていた高酸素圧側で低くなった。過剰酸素によりNiO(111)面内の格子定数が伸張し、サファイヤc面基板との格子ミスフィットが緩和され、結晶性が向上したと考えられ、ハイヤーオーダーのエピタキシャル成長の結果とも一致する。さらに、RHEED観察から、成膜初期の格子定数の伸張の有無が結晶性を左右し、バッファ層を用



いた2段階成長によりその効果を確認することができた。

Sensors and Materials 14(5), 281-291(2002)

\* 材料技術部 薄膜材料グループ

\*\* 材料技術部 客員研究員

\*\*\* 生産技術部 特殊加工グループ

\*\*\*\* 材料技術部 電子デバイスグループ

## Room-Temperature Epitaxial Growth of NiO(111) Thin Films by Pulsed Laser Deposition

笥 芳治\* 中尾 聡\*\* 佐藤和郎\*\*\*  
日下忠興\*

PLD法を用いて、室温でサファイヤ(0001)基板上にNiO(111)エピタキシャル膜を作製できることを見いだした。その結晶配向関係はサファイヤ[0001]//NiO[111], サファイヤ[10-10]//NiO[10-1], サファイヤ[11-20]//NiO<sub>2</sub>-1-1]であり、ハイヤーオーダーエピタキシーという機構によりエピタキシャル成長していることがわかった。また、膜の結晶性は膜面

内の格子定数に伸張に大きな影響を受けることがわかった。これは、膜と基板の格子定数のミスマッチが緩和されたためと思われる。

Journal of Crystal Growth 237-239, 591-595(2002)

\* 材料技術部 薄膜材料グループ

\*\* 材料技術部 客員研究員

\*\*\* 生産技術部 特殊加工グループ

## 光機能材料のエピタキシャル薄膜化技術の開発

笥 芳治\* 岡本昭夫\* 櫻井芳昭\*\*  
西川義人\*\*\* 小川 倉一\*\*\*\*

レーザアブレーション法を用いて、サファイヤ(001)基板上にLiNbO<sub>3</sub>(001)エピタキシャル薄膜の作製を試みた。基板温度が550℃の場合、c軸配向性に優れたLiNbO<sub>3</sub>薄膜を作製できたが、面内は双晶ができており、エピタキシャル成長していないことが分かった。そこで、熱処理によるサファイヤ基板表面の平坦性の改善、成膜時の酸素ラジカル源の使用によるLiの再蒸発の抑制などを検討した。その結果、サファイヤ(001)基板上にエピタキシャル成長したLiNbO<sub>3</sub>

(001)薄膜を作製することができた。得られた膜の屈折率はほぼバルクの値と等しく、表面の平坦性もかなり改善されていることが分かった。

大阪府地域結集型共同研究事業テラ光情報基盤技術開発研究成果報告書 375-378(2002.11)

\* 材料技術部 薄膜材料グループ

\*\* 材料技術部 有機材料グループ

\*\*\* 材料技術部 無機新素材グループ

\*\*\*\* 大阪府中小企業支援センター

## 高周波マグネトロンスパッタリング法による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\*

高温環境での耐酸化性保護膜として期待されているZr-Al-N薄膜を、高周波マグネトロンスパッタリング法を用いて作製し、その基本的特性を評価した。スパッタガスであるアルゴンと、反応性ガスである窒素

の総流量を固定し、その流量比を変化させて成膜することにより、様々な元素組成比の薄膜を得た。作製した膜中の元素の組成比は、オージェ電子分光法により測定した。薄膜の電気抵抗は、低抵抗の場合は四端子

法で、高抵抗の場合は二端子法で測定を行い、反射率、透過率等の光学的特性は分光光度計により測定した。以上の分析により、作製したZr-Al-N薄膜は、膜中の窒素含有量の増加に伴い、金属的な特性から半導体

的な特性へと変化していくことが分かった。

真空 45(6), 525(2002)

\* 材料技術部 薄膜材料グループ

\*\* 材料技術部

## ストレス応答型バイオプロセスのためのストレスセンサの開発

櫻井芳昭\* 夏川一輝\*\* 久保井亮一\*\*\*

馬越 大\*\*\* 島内寿徳\*\*\* H. S. Jung\*\*\*

金 廣\*\*\*\*

従来のバイオプラントや化学プラントは、目的製品の生産性を向上させるため、多くのプロセスを組み合わせ、膨大なエネルギーを消費してきた。しかし、ストレス応答型バイオプロセスとセンサシステムの統合化・省エネ化・微小化を可能にするストレス応答型バイオプロセスの構築・制御のためには、プロセス内で生成する各種バイオマテリアル(タンパク質・匂い成分など)のセンシングが必要である。そのため、半導体技術を用いて導電性高分子膜によりガスセンサデバイスを作製した。2種類のセンサ膜と温度勾配を用い

て、ストレスや匂いガスへのストレス条件の負荷により対照ガスのパターン分離が可能になった。これらの知見に基づいて、チオールやその誘導体を電解重合膜にドーピングするという新規なセンサ材料の調製法を開発することに成功した。

ケミカルエンジニアリング 47(10), 752-755(2002)

\* 材料技術部 有機材料グループ

\*\* 業務推進部

\*\*\* 大阪大学

\*\*\*\* 韓国 東亜大学

## 新規電子線レジストの開発

櫻井芳昭\* 佐藤和郎\*\* 福田宏輝\*\*

四谷 任\*\*\*

大阪府地域結集型事業では、目に見えない非常に小さな構造を超精密に加工する技術の開発を行い、超精密微細加工の結果、小型で精密なレンズなどの光学部品が得られる。その加工を実現するため、電子線描画装置を使った加工技術が注目を浴び、盛んに研究開発が行われている。この電子線描画加工技術には、高解像度、耐エッチング性能等が高い等の高性能なアナログ型の電子線レジストが必要であり、ポリシロキサン

の電子線レジストとしての特性を調べた結果をまとめた。特に、ポリシロキサンは、電子線に対して高感度(代表的なレジストであるPMMAよりも2桁高感度)、プロセスに対しても安定であることを述べた。また、光学素子として計算機ホログラムを作成した結果についても報告した。

大阪府地域結集型共同研究事業テラ光情報基盤技術開発研究成果報告書 291-298(2002)

\* 材料技術部 有機材料グループ

\*\* 生産技術部 特殊加工グループ

\*\*\* 業務推進部

## ポリシロキサンネガ型レジストを用いた光学素子

櫻井芳昭\* 佐藤和郎\*\* 福田宏輝\*\*  
四谷 任\*\*\*

ケイ素-酸素(シロキサン)結合を有するポリシロキサン化合物の電子線に対する挙動・特性の検討を行い、さらに実際のプロセスを行う上で必要な安定性について調べた結果を解説した。また、ポリシロキサン化合物を用いて作製した簡単な光学素子(計算機ホログラム)についても紹介した。特に、ポリシロキサンは従来使用されている電子線レジストの代表であるポリメチルメタクリレートよりも2桁高感度であること、実際に使用する電子線リソグラフィプロセスにおいても極めて安定であることも示した。さらに、ポリ

シロキサン化合物の主鎖や側鎖を修飾することによって、ポリシロキサンのガラス転移点を上げることが可能となり、電子線レジストとして重要なファクターであるガンマ値(コントラスト)を向上させれば、汎用性の高いレジストとして利用できることを提案した。

光アライアンス 14(3), 7-12(2003)

\* 材料技術部 有機材料グループ  
\*\* 生産技術部 特殊加工グループ  
\*\*\* 業務推進部

## ポリイミド微粒子の開発動向

浅尾勝哉\* 山元和彦\* 吉岡弥生\*  
森田 均\*\* 大西 均\*\*\* 館 秀樹\*

ポリイミドは多くの分野において種々の目的でとして使用されている。使用されているポリイミドの形態も多岐にわたるが、大半がフィルムとワニスであり、微粒子あるいは微粉体についてはこれまであまり注目されていなかった。特に、ポリイミド微粒子の調製方法については殆ど検討されておらず、学会や特許などで報告され始めたのは1990年代になってからである。ポリイミドは形態が微粒子あるいは微粉体であっても、他の形態のものと同様の優れた特性を示し、さら

に微粒子としての特徴を活かし、新しい材料の一つとして大いに期待できる。我々のグループで検討したポリイミド微粒子および最近の特許や学会等で報告されたポリイミド微粒子や微粉体の調製例や動向を紹介した。

日本接着学会 38, 7, 269-274(2002)

\* 材料技術部 高分子材料グループ  
\*\* システム技術部 情報通信グループ  
\*\*\* 業務推進部 研究調整課

## Dependence of Ion Selectivity on Ordered Orientation of Neutral Carriers in Ion-Sensing Membranes Based on Thermotropic Liquid Crystals

吉岡弥生\* 櫻井芳昭\*\* 木村恵一\*\*\*  
河井義和\*\*\* 大崎秀介\*\*\* 矢嶋摂子\*\*\*

サーモトロピック液晶をニュートラルキャリアタイプのイオンセンサーの膜溶媒に応用し、ニュートラルキャリアの配向がイオンセンサーの特性にどのように影響を与えるかについて検討を行った。偏向IR測定やX線回折を用いることによって、高配向した膜成分は、ニュートラルキャリアなどを含む液晶タイプのイ

オンセンサー膜に保持されていることが明らかとなり、液晶膜におけるニュートラルキャリアの高い配向性は、イオン選択性を大きく増加させることが分かった。これは、高配向した凝集状態で隣接したクラウンエーテル部分の効果的な協同作用によるものであると考えられる。また、このようなイオンセンサーの特

性に関する熱的なコントロールなどは、膜溶媒として液晶化合物を用いることによって可能であることも分かった。

Analytical Chemistry 74(21), 5544-5549(2002)

- \* 材料技術部 高分子材料グループ
- \*\* 材料技術部 有機材料グループ
- \*\*\* 和歌山大学

## 環境にやさしいインテリジェントな殺菌システム

増井昭彦\*

金属の切削加工では、水溶性の切削加工油が用いられているため、腐敗しやすく化学合成殺菌剤を添加して腐敗対策を行っている。新たな殺菌方法の試みとして、腐敗菌を分解・溶菌させる溶菌酵素を開発した。一方、殺菌剤の使用量削減のため、生分解性に優れた生体高分子であるゼラチンゲルに酵素・薬剤を封じ込め、腐敗菌の生育に伴って分泌されるプロテアーゼが、ゼラチンゲルを分解し、固定化された殺菌剤・酵素を放出し、放出された殺菌剤・酵素が腐敗菌に作用して

腐敗を防止するという、インテリジェントな殺菌システムを提案した。このシステムは、殺菌剤・酵素を必要な時に作用させることができるため、殺菌剤・酵素の使用量を削減できる。さらに、固定化担体はゼラチンであるため、完全な生分解性を合わせ持つ。そのため、環境に対する負荷も低減できる。

生物工学会誌 81(5), 196(2003)

- \* 材料技術部 酵素応用グループ

## 無電解Ni-P-SiC/PTFE多層めっき皮膜の摩擦摩耗特性

出水 敬\* 日野 実\*\* 平松 実\*\*  
辻川正人\*\*\* 川本 信\*\*\*

無電解Ni-Pめっきの皮膜中に微粒子を共析させた複合めっきは、複合化させる微粒子の選択によって新たな機能を付与することができる。そこで、耐摩耗性向上をねらった硬質粒子(SiC)と摩擦係数低減をねらった低摩擦粒子(PTFE)を同時に複合化させた無電解Ni-P-SiC/PTFE多層めっき皮膜の作製を試みるとともに、作製した皮膜の摩擦・摩耗特性について検討した。その結果、Ni-P-SiCめっき、Ni-P-PTFEめっきを交互に繰り返す方法(多層化)によって皮膜中に段

階的にSiCおよびPTFEを共析させることができた。また、得られた皮膜は、SiCおよびPTFE両者の特徴を有した、耐摩耗性が高く、かつ低摩擦の皮膜であることがわかった。

表面技術 53(5), 354-356(2002)

- \* 評価技術部 材料評価グループ
- \*\* 岡山県工業技術センター
- \*\*\* 大阪府立大学

## アコースティック・エミッション

上野谷敏之\*

繊維強化プラスチック(FRP)のアコースティック・エミッション(AE)の特徴について、その計測と注意点、非破壊評価に関する規格と近年提唱されている新しい評価パラメータを述べるとともに、AEの限界にも触れた。FRPは①多くの場合、板状で構造物

に適用される。②顕著な異方性、粘弾性特性を示すことを特徴とする。近年、これを反映したAE波動の板波解析、AE原波形解析の発展が著しく、ウェーブレット変換などによる信号処理、AE源位置標定精度の改善など新しい解析が試みられている。これら高度化

する解析技術の動向も併せて紹介した。一方、AEは損傷挙動を動的に検出できる唯一の手法であること、他の非破壊検査手法にはない欠陥や損傷の不安定度、危険度を評価できるなどの優れた利点を持っている。この特徴を生かしたFRPの物性評価、構造物の監視や耐圧負荷試験など広い分野で動的なNDT/NDE手法として応用され、具体的な成果が見られることを強

調した。また、1つの手法でFRPの非破壊評価を完全に行うことにこだわることなく、手法のハイブリッド化の可能性についても付言した。

強化プラスチック（非破壊検査特集） 48(8), 333-340(2002)

\* 評価技術部 材料評価グループ

## A Consideration of X-Ray Circumferential Residual Stress Measurement on Cylindrical Component Surfaces

小栗泰造\* 村田一夫\*\* 上神謙次郎\*\*\*  
佐藤嘉洋\*\*\*

これまでに、円柱形状および球形表面のX線応力測定における湾曲形状に起因した測定誤差の推定法について検討した結果、円周方向応力の測定値は、照射領域の大きさとそれを定めるために用いるマスキング材の厚さおよびその端部形状に依存することを明らかにした。マスキング材に関する条件は制御することが難しく、円周方向応力を評価する際の障害となる。また、凹面部の円周方向応力測定においては、試料そのものがX線経路を部分的に遮蔽することがあり、正し

い応力値を得ることは難しい。これらの影響があまり顕著に現れない軸方向応力測定の機器配置で、 $\psi=0$ 時の回折角を様々な照射領域の大きさと測定し、この結果から円周方向応力を推定する方法について検討した。

J. of Strain Analysis 37, 5, 427-435(2002)

\* 評価技術部 材料評価グループ

\*\* 生産技術部 精密機械グループ

\*\*\* 大阪市立大学機械工学科

## 製品の固定技法

寺岸義春\*

「輸送・工業包装の技術」における、輸送、工業包装の中で緩衝包装とともに重要な役割を果たしている製品の固定技法について、平易にまとめた。固定技法について①製品固定と、その意義について、②段ボールによる固定技法、③木材による固定技法、④フィルムによる固定技法、⑤その他の固定技法についてまと

めた。この中で②段ボールによる固定技法については、これまでにおこなった研究テーマ「段ボール箱の寿命解析」の成果を生かすことができた。

輸送・工業包装の技術 514(2002)

\* 評価技術部 包装技術グループ

## 「損傷境界曲線評価法」類型の考案および試験方法の体系化

中嶋隆勝\* 寺岸義春\* 斎藤勝彦\*\*

許容加速度試験と衝撃応答スペクトルの計測により、損傷境界曲線(以下、DBCと呼ぶ)を導出する「損傷境界曲線評価法」は、「速度変化依存性」および「逆転現象」、「複数のDBC交差現象」が現れても、製

品の衝撃強さを正しく評価することができる。しかし、試験現場では、時間、設備、試料数などの制約条件があり、常に本評価法が、その試験現場での最適な評価法であるとは限らない。例えば、製品にセンサーを貼

り付けるスペースがない場合、衝撃応答スペクトルを計測することはできず、本評価法を適用できない。さまざまな試験現場で実際に衝撃強さが適切に価できるように、「DBC評価法」を少しずつ修正した4種類の「DBC評価法」を新たに考案し、さらに、それらの特徴を整理し、製品の衝撃強さ評価法を体系化すること

により、各試験現場で最適な評価法が選択できるようにした。

日本包装学会誌 11, 4, 217-229(2002)

\* 評価技術部 包装技術グループ

\*\* 神戸商船大学

## 包装貨物内のがたの製品振動特性に及ぼす影響

津田和城\* 中嶋隆勝\* 寺岸義春\*  
高田利夫\* 斎藤勝彦\*\*.

製品と緩衝材(ばね)の間のがたを含んだ包装貨物の解析モデルを作成し、数値実験を行い、がたが振動伝達率に及ぼす影響について検討した。その結果、入力する振動加速度がある一定値以上では、製品に伝達される加速度が10倍以上に増幅される現象を見出した。この限界入力加速度は、本数値実験では、およそ  $6 \sim 8 \text{ m/s}^2$  の範囲に存在し、輸送包装貨物の振動試験で一般的に用いられている加速度  $7.35 \text{ m/s}^2$  に対して極めて近い値にある。製品出荷前に行われる振動耐久性試験では、包装貨物に加える振動加速度の設定を

限界入力加速度よりも高くするか、低くするかにより結果は大きく異なる。したがって、従来のSN曲線に基づいた振動条件の決定方法では問題を生じ、がたを含んだ包装貨物の振動耐久性評価には、これらの現象を考慮した新たな評価方法が必要であることがわかった。

包装技術 41(3), 203-208(2003)

\* 評価技術部 包装技術グループ

\*\* 神戸商船大学

## In Situ Detection of Cracks during Electroplating Processes by Acoustic Emission

森河 務\* Kanji Ono\*\*

めっき皮膜のクラックは、耐食性、耐摩耗性などの表面物性に影響を及ぼすため、その検出ならびに発生状況などの評価法の確立が求められている。めっき時におけるAE信号のその場測定を行い、皮膜のクラック発生を検出とその発生状況の評価を試みた結果、AE信号を測定することによって、めっき時における

クラック発生を検出できるほか、その発生状況に関する情報を得ることができることが明らかになった。

Plating and Surface Finishing 89(12), 50-54 (2002)

\* 評価技術部 表面化学グループ

\*\* UCLA

## New Development of Triple Liner System with Polyurethane Elastomer between Double Geomembrane Sheets

赤井智幸\* 松本 哲\* 嘉門雅史\*\*  
岩田 潔\*\*\* 野村忠明\*\*\*\* 矢井田 修\*\*\*\*\*

廃棄物最終処分場への適用を目的として、ポリウレタンを用いた一体型複合遮水シートによる三重遮水構

造を開発した。中間保護層に使用する注入材の基本特性の検討および注入実験をおこなった結果、ポリウレ

タンによる中間保護層は、次の特性を有していることがわかった。①ポリウレタンはポンプ圧送により何ら問題を生じることなく、二重構造の遮水シート間に充填することができる。②中間保護層は優れた遮水性(透水係数:10-14m/s以下)を持ち、打ち継ぎ部においても同等の性能を有する。③土圧等の外力に対し、十分な耐力、変形特性を持つ。④中間保護層はジオメンブレンと同等の変形特性を有し、クラックを発生せず地盤の変状に追従できる。⑤中間保護層の打ち継ぎ

部は本体部と同程度の強度を有している。

Proc. of Seventh International Conference on Geosynthetics 561-564(2002)

- \* 評価技術部 産業用繊維グループ
- \*\* 京都大学
- \*\*\* 東洋建設(株)
- \*\*\*\* 錦城護謄(株)
- \*\*\*\*\* 京都女子大学

## ジオシンセティック水平排水材の開発と その排水補強盛土への適用に関する研究

赤井智幸\*

排水性を有する補強が盛土の長期安定化や、軟弱土の盛土材料への利用に有効である排水機能と補強機能を併せ持ったジオシンセティック水平排水材(GHD: Geosynthetic Horizontal Drain)を材料評価結果に基づいて開発し、粘性土の盛土補強に適用・実施工した。実証された効果を取り入れた設計法を構築して排水補強盛土の工法確立を図り、それらの研究成果を取りまとめた博士論文の概要を紹介した。①GHDフィルター材に求められる過機能基準を示した。②GHDの高

含水比粘性土盛土への適用性を確認した。また、GHDの排水性による過剰間隙水圧消散効果を明らかにし、その効果が全面敷設配置の場合には一次元圧密理論によって、帯状千鳥配置の場合にはBarronのドレーン理論で推定できることを明らかにした。③材料の排水機能による盛土の長期安定化を明らかにし、排水補強盛土工法の設計手法を示した。

ジオシンセティックス技術情報 18(3), 34(2002)

- \* 評価技術部 産業用繊維グループ

## 環境対応革のエコテックス認証と有害成分の分析結果

佐藤恭司\*

エコテックス100認証を目指して日本で製造されている皮革素材について有害物質の存在状況を把握するために、市販革と環境対応革を入手しエコテックス認証に必要な有害物質の分析を行った。その結果、抽出クロムで規制値を超える皮革素材は14点中9点、pH

や染色堅ろう度で規制値に達しない皮革素材があったが、14点中数点は認証が可能であることがわかった。

環境対応革の開発実用化事業報告書 1-9(2003)

- \* 皮革試験所

## 革からアルデヒドは遊離するか

倉田彰夫\*

アルデヒド鞣しにおいては、革中の遊離アルデヒドによって健康被害を被らないよう、安全性の確立が重要な課題となる。鞣剤として古くから用いられているホルムアルデヒド(FA)及びグルタルアルデヒド(GA)

は、ともにPRTR法の第1種指定化学物質である。そこで、鞣しにおいて革と結合したアルデヒドから遊離アルデヒドが再生する可能性を調べるため、皮との反応及びその安定性に関する文献調査を行った結果をま

とめた。FA鞣しではFAと皮との結合が非可逆的ではなく、遊離FAの再生は避けられない。GA鞣しではGAと皮との結合はFA鞣しよりは安定している。しかし、結合GAが遊離する可能性も否定できない。

今後、実際の革において遊離アルデヒド量を測定したデータの収集が必要である。

環境対応革の開発実用化事業報告書 82-91(2003)

\* 皮革試験所 製革グループ

## アルデヒド鞣し革中の遊離アルデヒド

倉田彰夫\*

アルデヒド鞣しにおいては、革中の遊離アルデヒドによって健康被害を被らないよう、安全性の確立が重要な課題となる。そこで、文献調査を行い、ホルムアルデヒド(FA)およびグルタルアルデヒド(GA)と皮との反応および反応生成物の安定性から遊離アルデヒドが再生する可能性を調べた。FA鞣しではFAと皮との結合が非可逆的ではなく、遊離FAの再生は避け

られない。GA鞣しではGAと皮との結合はFA鞣しより安定している。しかし、結合GAが遊離する可能性も否定できない。今後、革中の遊離アルデヒドを測定したデータの収集が必要である。

皮革科学 49(1), (2003)

\* 皮革試験所 製革グループ

## Survey of Enhanced, Thermally Stable, and Soluble Second-Order Nonlinear Optical Azo Chromophores

松居正樹\* 鈴木正行\* 林 正弘\*  
船曳和正\* 石暮義直\*\* 道家康夫\*\*  
汐崎久芳\*\*\*

有機溶媒可溶で熱的に安定な2次非線形光学材料の開発を目的として、一連のモノおよびビスアゾ色素を合成した。良好なゾルゲル膜を得るための最も大切な要素は、2次非線形光学活性をもつ色素の溶解性である。合成した色素の中で、良好な溶解性を持つ色素は、ニトロ基を含まないもの、ニトロ基を含むもの、およびフッ素を含む化合物の3群に分類された。ニトロ基を含まない群は高い溶解性を示したが、2次非線形光学活性は低い値を示した。ニトロ基を含む群は高いガラス転移温度と、中程度の2次非線形光学活性を示した。フッ素を含む群、特にパーフルオロアル

キルスルホニル誘導体は、高い2次非線形光学活性を示した。2次非線形光学活性については、半経験的分子軌道法のMOPAC-AM1を用いて、まず構造最適化を行い、ついでその構造を用いて超分極率を求めて評価した。

Bulletin of the Chemical Society of Japan 76(3), 607-612(2003)

\* 岐阜大工学部

\*\* 岐阜県製品技術研究所

\*\*\* 皮革試験所 製革グループ



## Properties of Unsymmetrical Squarylium Dyes Containing Strongly Electron-Donating 4'-Amino-2,2'-Bis (Diethylamino)-4,5'-Bithiazole Residue

Jae Joon Kim\* 船曳和正\* 汐崎久芳\*\*  
松居正樹\*

強い電子供与性基である4'-アミノ-2,2'-ビス(ジエチルアミノ)-4,5'-ビチアゾール基を持つ対称型および非対称型スクアリリウム色素を合成した。これらの色素は交互炭化水素構造を持ち、分子内電荷移動型発色構造を示した。発色機構を検討するためにMOPAC-AM1を用いて色素構造の最適化を行い、得られた構造に対してINDO/S法を用いて吸収スペクトル計算を行った。ビチアゾリル基を両方に持つ対称型色素では片方のビチアゾリル基は中心のシクロブテン環と同一平面上に存在するが、反対側のビチアゾリル基は回転しており、種々の立体配置を取りうるものが

わかった。非対称型ではこのような回転は認められなかった。非対称型色素では幅広い吸収が観測され、種々の立体配置を用いるとうまく説明出来ることがわかった。対称型色素では吸収波長に及ぼす溶媒効果は認められなかったが、非対称型色素では負のソルバトクロミズムが認められた。これについてもINDO/S計算から得られた基底状態と励起状態における双極子モーメントの比較から、現象を説明した。

Dyes and Pigments 57,165-170(2003)

\* 岐阜大工学部

\*\* 皮革試験所 製革グループ

## 環境対応革の臭い分析

喜多幸司\*

クロムを使用しない環境対応革を作成し、従来のクロム革と併せて革から発生する揮発性有機化合物をガスクロマトグラフ質量分析計を用いて分析した。テドラーバッグに革を入れ、50度で3時間加熱し、放散を促進した。革からはトルエン、キシレンといったシンナー成分やデカン類のようなパラフィン系ワックス

成分が検出される物もあったが、アルコール化合物が多く検出され、環境に配慮した水性仕上げ剤の溶剤として使用されていることがわかった。

環境対応革の開発実用化事業報告書 42-51(2003)

\* 皮革試験所 製革グループ

## 小型チャンバー法による環境対応革から放散されるVOCの分析

喜多幸司\*

環境対応革から発生する揮発性有機化合物(トルエン、キシレン、エチルベンゼン、スチレン、テトラデカン)ならびに総揮発性有機化合物をJIS-A1901(20L小型チャンバー法)によって測定した。トルエンについて検出された革があったがその数値は厚生労働省のガイドライン値以下であった。総揮発性有機化合物については、アルコール化合物など他の成分が多量に放

散する革についてガイドライン値を越える物もあった。テドラーバッグ法と比べて温度、試料負荷率、換気率が異なり条件が緩やかなので放散量が定量下限値以下となる革が多くあった。

環境対応革の開発実用化事業報告書 51-53(2003)

\* 皮革試験所 製革グループ