

防食性ダイヤモンドライクカーボン薄膜の開発と そのセンサ保護膜としての応用

Development of Diamond-Like Carbon Films for Corrosion Resistance and Their Application for Protective Coating of Sensor Devices

松永 崇* 野坂 俊紀** 岡本 昭夫*
Takashi Matsunaga Toshikazu Nosaka Akio Okamoto

(2004年7月6日 受理)

We developed diamond-like carbon films (DLC) for use as a protective coating to enhance the corrosion resistance of stainless steel surfaces deposited by penning ionization gauge discharge type plasma-enhanced chemical vapor deposition (PIG-PECVD) method. We deposited Cr and Si-C films as adhesive layers twice on stainless steel substrate by magnetron sputtering method and PIG-CVD, respectively, under DLC film. After DLC film deposition, samples were cleaned ultrasonically to remove particles and dust. Then, DLC films were deposited again to cover pinholes. Samples were immersed 72 h in acids (HCl, HF, HNO₃, and H₂SO₄) and alkaline solutions (NaOH and KOH). After immersion, we analyzed solutions using ICP optical emission spectroscopy method. Corrosion resistance properties were also estimated using CPCD method. We confirmed that the developed DLC coatings have excellent properties for corrosion resistance coating. In addition, we confirmed that DLC coatings on the metal diaphragm for pressure sensor have excellent properties for corrosion resistance coating after a pressure test.

キーワード：ダイヤモンドライクカーボン，防食，プラズマCVD，圧力センサ

1. はじめに

ダイヤモンドライクカーボン (DLC) 膜は、耐摩耗性、耐擦傷性に優れ、低摩擦係数であるため、金型表面の耐摩耗性、離型性向上のための表面コーティングをはじめ様々な分野に応用されている¹⁾。また、耐薬品性にも優れているので²⁾、防食性保護膜としての応用が期待されるが、薄膜表面から基材へ貫通するピンホールの発生が問題となる。防食性向上のためにいくつかの改善策が提案され^{3,4)}、ピンホールの発生は抑制されているが、実用化に至っていない。本研究では、

ピンホールが少なく防食性の高いDLC薄膜の開発を行った。DLC薄膜は、PIG (Penning Ionization Gauge) 式プラズマCVD法を用いて作製し、その薄膜の酸 (HCl, HF, HNO₃, H₂SO₄)、アルカリ (NaOH, KOH) 水溶液に対する耐食性、防食性を評価した。

防食性保護膜の応用分野の一つとして、センサの保護膜が挙げられる。例えば、半導体生産設備において、腐食性ガス、溶液などに曝される厳しい環境下では、センサをその雰囲気から保護することが必要不可欠である。現在、このような環境で使用されている圧力センサは、フッ素系化合物で被覆し、保護されている。しかし、厚膜の被覆は圧力検出精度が低く、また、被覆が有機材料であるため耐久性の低下などが問題とな

* 情報電子部 電子・光材料系

** 化学環境部 化学材料系

っている。防食性 DLC 薄膜をコーティングした圧力センサが実用化されれば、酸、アルカリなどの腐食性ガス、溶液の圧力を精度良く測定することが可能となり、且つ、センサの耐久性も向上する。そこで、DLC 薄膜を腐食環境用センサの耐環境性保護膜に応用するために、実際の圧力センサ用金属ダイヤフラム上に DLC 薄膜をコーティングした。そして、金属ダイヤフラムの動圧試験前後の DLC 薄膜の防食性について評価した。

2. DLC 薄膜の作製

防食性保護膜として重要な条件は、①耐食性(薄膜自身が耐食性に優れる)、②環境遮断性(薄膜作製時に発生するピンホールを極力少なくし、腐食性ガス、溶液が基材に到達することを防ぐ)の2点が考えられる。DLC 薄膜は、膜自身が比較的耐食性に優れており²⁾、条件①を満たすと考えられる。条件②について、ピンホールの発生は、薄膜作製現場において重要な問題である。特に DLC 薄膜は、膜の内部応力が高いため成膜装置内壁に付着した DLC 薄膜が剥離し易い。本研究の様に厚さ数 μm の DLC 薄膜を作製すると、付着物は大量に剥離する。剥離した付着物は、基板表面などに再付着し、ピンホール発生の原因となる。また、高い内部応力は、薄膜と基板界面の微細な剥離、膜中の亀裂の原因にもなる。その他のピンホール発生原因としては、基板表面の水分、油分などの残留物による、ガスの発生及び膜の密着力の低下が考えられる。ピンホールの発生を可能な限り抑制するためには、基板表面の清浄化、膜の内部応力の軽減、装置内の清掃、成膜前、成膜中を通して基板への異物の付着を防止することが重要である。また、クリーンルームなど、装置周辺環境も重要である。表1に薄膜の作製条件を示す。

DLC 薄膜の成膜には、神港精機(株)製 PIG 式プラズマ CVD 装置 (ACV-1060 型) を用いた。図1に、本装置の概略図を示す。装置は、装置上部のプラズマガンと成膜室で構成されており、プラズマ生成に寄与する電子を有効利用するために、陰極(熱フィラメント)と対向して反射電極を設けている。陰極から放出された熱電子は、陽極及び注入電極から供給されるエネルギーで、プラズマガンに導入されたアルゴン (Ar) ガスをプラズマ化し、成膜室へ供給する。このプラズマガンからのプラズマを閉じ込めて高密度化 ($>10^{11}\text{cm}^{-3}$) し、かつ低圧 ($10^{-2}\sim 10^{-1}\text{Pa}$) でも大電流の放電を維持するために、成膜室の上下に設置した

表1 防食性 DLC 薄膜の作製条件

Deposition conditions of DLC films for corrosion resistance

基板	SUS631 (14×17×0.3mm)
基板洗浄	メタルクリーナー→水洗→ソックスレー洗浄
成膜方法	PIG 式プラズマ CVD 法
膜厚約 6.4 μm (中間層 (Cr 0.1 μm , SiC 0.1 μm) を多層化。DLC 層は 2 回に分けて成膜。1 回目の DLC 成膜後に超音波洗浄)	

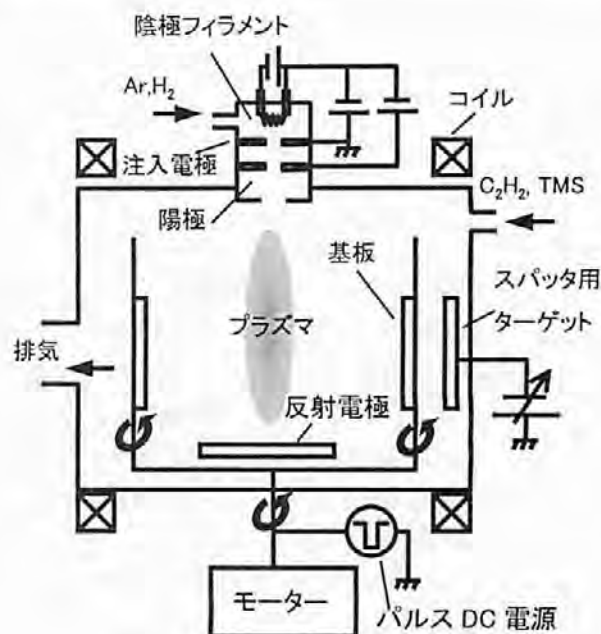


図1 プラズマ CVD 装置概略図

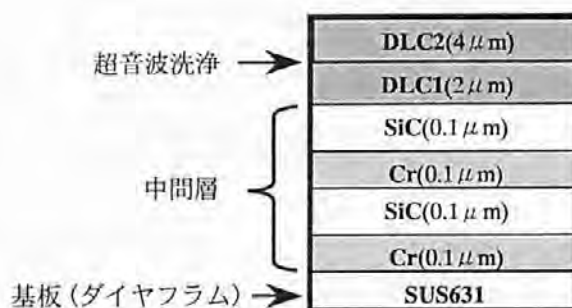


図2 DLC コーティングの断面概略図
Schematic diagram of DLC coating

コイルによる磁場を印加し、PIG 構造としている。材料ガスであるアセチレン (C_2H_2) ガスは、成膜室に導入され、Ar プラズマにより、解離、イオン化される。基板にパルス電圧を印加することにより、プラズマ中のイオンを基板表面に供給し、薄膜を生成する。基板は、プラズマの周囲を自公転させることで、膜厚分布、膜質の均一化が可能である。図2は作製した DLC 薄膜の断面概略図である。中間層のクロム (Cr) 薄膜は、

装置側面の直流 (DC) スパッタ機構を用い、非晶質炭化ケイ素 (SiC) 薄膜は、テトラメチルシラン (TMS) ガスを原料に、プラズマ CVD 法を用いて作製した。膜厚はそれぞれ $0.1\mu\text{m}$ である。SUS 基板上にこれらの中間層を成膜することで、DLC 薄膜と SUS 基板の密着性を向上させる。また、図 2 の様にこれらを繰り返し多層化することで膜の内部応力を緩和し、応力による微細な亀裂、剥離を防いでいる。中間層上に DLC 薄膜を $2\mu\text{m}$ 成膜した後 (DLC1)、試料の超音波洗浄を行った。超音波洗浄を行うことで、埃などの異物を除去し、さらに DLC 薄膜を $4\mu\text{m}$ 成膜することで (DLC2)、埃によって発生したピンホールを埋め、膜の環境遮断性を向上させた。

3. 防食性評価

(1) 浸漬試験

作製した DLC 薄膜の耐食性、および防食性能を評価するために、表 2 に示す条件で、試料の浸漬試験を行った。

SUS631 基板に、表 1 の条件で DLC 薄膜を成膜し、テフロン製浸漬試験用基板保持治具に試料を固定した。この治具は、テフロンビーカーの底に穴を開け、その穴を、DLC 薄膜を溶液側にした試料で塞ぐような構造である。本治具を使用することで、成膜面の中心部 (約 $\phi 10\text{mm}$) のみが、酸、アルカリ溶液に曝され、被覆の無い基板端部が浸漬されるのを防ぐことができる。浸漬時間は 72 時間、試験温度は室温である。浸漬試験後の溶液を、ICP (Inductively Coupled Plasma) 分光分析装置 ((株) 島津製作所製 ICPS-2000) を用いて、溶液中への薄膜および基板の構成元素の溶け出し量を測定し、薄膜の耐食性、および防食性を評価した。

ICP 分光分析法は、発光分光分析法の一種である。装置内の真空容器に Ar ガスを導入し、容器周囲に設置したコイルに高周波を印加すると、Ar ガスが電離

しプラズマが発生する。この容器内に浸漬試験後の溶液試料を噴霧し、得られる発光スペクトルが原子に固有の波長を示すので、これらを解析することで試料溶液中に含まれる元素を ppm オーダーまで定量分析することができる。

本研究で測定した元素は、膜中の Si, Cr, 基板中の Fe, Cr である。各元素について、いずれの測定値も ICP 分光分析装置の実用上の測定限界 (約 10^{-1}ppm) 以下を示し、作製した DLC 薄膜が、これらの溶液に対して十分な耐食性および防食性をもつことが分かった。ここで、フッ酸 (HF) の場合、仮にピンホールがあれば、基板を侵食しながら被膜も同時に破壊していくので、数時間もあれば腐食は広範囲におよぶ。このような現象が観察されなかったことから、防食性の高い DLC 薄膜を作製できたと言える。

(2) CPCD 法を用いた薄膜の欠陥評価

薄膜の微小欠陥評価法には、3 (1) 節で述べた浸漬試験の他にも、顕微鏡法、化学的方法、電気化学的方法など様々な方法がある。ここで述べる臨界不働態化電流密度法 (Critical Passivation Current Density Method: 以下 CPCD 法)⁵⁾ は、電気化学的方法の一つで、金属の臨界不働態化電流密度が、溶液中に曝されている金属の面積に比例することを利用している。つまり、金属に耐食性薄膜をコーティングした場合、薄膜の基材まで貫通するピンホールを通して溶液に露出している金属のみが活性電位域で溶解する。このことから、臨界不働態化電流密度は、薄膜のピンホールの面積に比例して変化することとなる。

表 3 に今回用いた CPCD 法の測定条件を示す。電解液は、 $0.5\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{H}_2\text{SO}_4+0.05\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{KSCN}$ で、測定温度は 25°C 、試料の測定面積は、 $7.85\times 10^{-5}\text{m}^2$ ($\phi 10\text{mm}$) である。対極には $10\times 100\times 0.5\text{mm}$ の白金板を、照合電極には銀・塩化銀電極 (Ag/AgCl , $3.33\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{KCl}$) を使用した。測定は、電解液に試験電極を浸漬後、直ちに試験電極電位を -450mV (vs. Ag/AgCl) に設定し、+方向に向かって $+400\text{mV}$

表 2 浸漬試験の条件

Experimental conditions for an immersion test	
溶液	HCl 15%, H ₂ SO ₄ 14%, HF 20%, HNO ₃ 15%, NaOH 15%, KOH 15%
浸漬時間	72時間
温度	室温
成膜面の中心、約 $\phi 10\text{mm}$ のみ浸漬されるテフロン治具を使用	

表 3 CPCD 法の測定条件

Experimental conditions for CPCD measurement	
電解液	$0.5\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{H}_2\text{SO}_4+0.05\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{KSCN}$
測定温度	25°C
測定電位範囲	$-0.45\text{V}\sim+0.40\text{V}$ (vs. Ag/AgCl , $3.33\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}\text{KCl}$)
試料の測定面積	$7.85\times 10^{-5}\text{m}^2$ ($\phi 10\text{mm}$)
掃引速度	$0.38\text{mV}/\text{sec}$

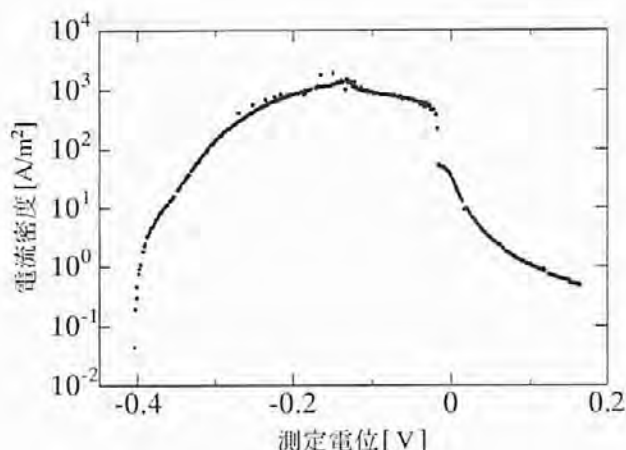


図3 0.5kmol·m⁻³H₂SO₄+0.05kmol·m⁻³KSCN溶液中におけるSUS631銅のアノード分極曲線
An anodic polarization curve of SUS631 substrate in a 0.5kmol·m⁻³H₂SO₄+0.05kmol·m⁻³KSCN solution at 298K

(vs. Ag/AgCl)まで掃引した。掃引速度は、0.38mV/secである。得られた電流密度を記録し、ピンホールの評価に用いた。図3に薄膜をコーティングしていないSUS631基板の、CPCD法による測定結果を示す。-0.13V付近のピークが、臨界不動態化電流密度で、この値がピンホールの面積に比例する。DLC薄膜をコーティングしたSUS631基板に、同様にCPCD法を行ったが、電流が検出されなかった。3(1)、(2)節の結果から、今回作製したDLC薄膜は、耐食性、防食性能が高いことが分かった。

(3) DLC薄膜をコーティングしたダイヤフラムの動圧試験とその防食性評価

圧力センサ用金属ダイヤフラム(直径 18mm)上に作製したDLC薄膜の防食性を評価するため、DLC薄膜を成膜した金属ダイヤフラムに、1サイクル1sec、0~5MPaの圧力を繰り返し加圧する動圧試験を行った。加圧の繰り返し回数は、約1万回である。動圧試験前後のダイヤフラムに、HCl水溶液による浸漬試験を行い、ICP分光分析法で分析した。試験条件は、表2と同様である。その結果、動圧試験前後いずれの場合も3(1)節の結果と同様、ICP分光分析の実用上の測定限界以下を示した。このことから、作製したDLC薄膜の防食性能は、実際の金属ダイヤフラムが加圧によって繰り返し変形しても、亀裂や欠陥の発生など構造的な変化によって低下することが無かったと言える。図4に(a)動圧試験前と、(b)動圧試験後浸漬試験を行ったDLC被覆ダイヤフラムの外観写真を示す。動圧試験、浸漬試験を行っても、DLC薄膜に

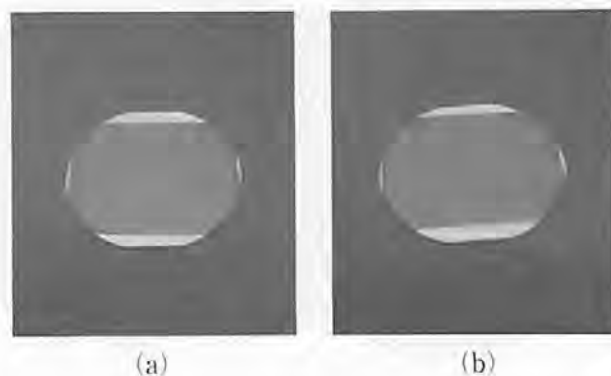


図4 DLC被覆金属ダイヤフラム(直径 18mm)の外観写真。(a)動圧試験前、(b)動圧試験及び浸漬試験後

Appearance of metal diaphragm (diameter:18mm) with DLC coating: (a) before pressure test. (b) after pressure test and immersion test

表4 DLC薄膜の各種溶液に対する防食性
Properties of DLC films for corrosion resistance to acids and alkaline solutions

HCl	H ₂ SO ₄	HF	HNO ₃	NaOH	KOH
良好	良好	良好	良好	良好	良好

変化は観察されなかった。表4に浸漬試験、ICP分光分析法、およびCPCD法の結果を元に、今回作製したDLC薄膜の、各種溶液に対する防食性を示す。

4. まとめ

防食性DLC薄膜の開発を行った。Cr、SiCによる中間層を多層化し、膜の内部応力を緩和することで、応力による微細な亀裂、剥離を防いでいる。さらに、DLC1を成膜した後、試料を超音波洗浄しDLC2を成膜することで、埃によって発生したピンホールを埋め、膜の環境遮断性を向上させた。防食性DLC薄膜をSUS631基板上に作製し、浸漬試験、ICP分光分析法、CPCD法で評価した結果、いずれの方法でも測定限界以下の結果が得られた。また、DLC薄膜を圧力センサ用金属ダイヤフラム上に成膜し、動圧試験を行った後に浸漬試験、ICP分光分析法で評価した結果、動圧試験前後で評価結果に変化が無く、測定限界以下の結果が得られた。動圧試験によって薄膜に亀裂などが発生することなく、膜の基材に対する防食性を保っていると考えられる。以上のことから、今回開発したDLC薄膜は、ダイヤフラムのように形状が変化する

部材に対しても、防食性保護膜として有効であることがわかった。今後は、センサ保護膜としての実用化に向けて、腐食性ガス雰囲気、高温域での試験を行うとともに、さらに長時間の動圧試験による信頼性評価が必要である。

謝 辞

本報告は、平成13年度即効型地域新生コンソーシアム研究開発事業「温度補償素子集積型特殊環境用圧力センサの開発と実用化の研究」で得られた研究結果の一部である。DLC被覆金属ダイヤフラムの動圧試験を行っていただいた日本リニアックス(株)プロジェ

クト課長の竹中宏氏に感謝する。

参考文献

- 1) 熊谷 泰：表面技術, 52 (2001) p.24
- 2) (社)表面技術協会編：PVD・CVD皮膜の基礎と応用, 横書店 (1998) p.213
- 3) C. Srividya, M. Sunkara and S. V. Babu: J. Mater. Res., 12 (1997) p.2099
- 4) J. Koskinen, U. Ehrnsten, A. Mahiout, R. Lahtinen, J. P. Hirvonen and S. P. Hannula: Surf. Coat. Technol., 62 (1993) p.356
- 5) 特基研究会 鉄鋼の表面高機能化部会：気相コーティングによる鉄鋼の表面高機能化, (社)日本鉄鋼協会, (1995) p.43

プラズマCVD法によるポリカーボネート上への DLC膜の形成

Diamond-Like Carbon Films Deposited on Polycarbonates by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition

田原 充* 出水 敬** グエンクオンケン***
Mitsuru Tahara Kei Demizu Nguyen Kien Cuong

(2004年7月16日 受理)

Diamond-like carbon (DLC) films were deposited on polycarbonate (PC) films by RF plasma-enhanced chemical vapor deposition. Methane mixed with hydrogen or argon was used as a material gas for film deposition. Bonding states and film quality were analyzed using Fourier transform infrared spectroscopy and Raman spectroscopy. We investigated influences of mixed gases on friction coefficients of DLC films. The friction coefficients (μ) of DLC films deposited on PC ($\mu = \text{ca. } 0.3\text{-}0.4$) were lower than that of blank PC ($\mu = \text{ca. } 0.6$), irrespective of which mixed gas was used (H_2 or Ar). On the other hand, fluctuation of friction coefficients of DLC films was larger than that of blank PC. A two-layer film was deposited on PC to improve the friction property of DLC film on PC. This film's surface was constructed with CH_4/H_2 , and the interlayer was constructed with CH_4/Ar . The two-layer film was found to provide a low friction coefficient and low fluctuation of frictions.

キーワード：ダイヤモンドライクカーボン, DLC, ポリカーボネイト, プラズマ, アルゴン

1. はじめに

ダイヤモンドライクカーボン (DLC) 膜は水素を含有した非晶質炭素膜の呼称であり、高硬度、低摩擦係数、耐摩耗性、耐腐食性、低凝着性等の特徴から金型、電子部品、磁気ヘッドやハードディスクの保護膜、切削工具等幅広い分野にわたって応用されている¹⁾。これまで、DLC膜はほとんど金属上に形成されていたが、最近では摩擦特性向上のためにO-リングゴム上に作製した例²⁾やガスバリア性を目的としてペットボトルの内壁³⁾に作製する等高分子材料表面に作製されたDLC膜が発表されている。高分子表面への

DLC膜の作製には基板が高温になることによる熱分解や溶融を避けるため、高周波プラズマCVD法とイオン化蒸着法が主流となっている。しかし、どちらの方法も基板となる高分子がポリカーボネイト(PC)やアクリル樹脂の場合は膜の密着性が低く、DLCの製膜が困難であった²⁾。

PCは光学的に広いスペクトル領域で透明で、かつ機械的特性が良好なため、様々な分野で用いられている。しかし、PCの表面は擦り傷に弱く、表面保護のためアクリル系の樹脂等によるハードコートが必要となっている。平滑性に優れ、硬度が高いDLC膜はPCの表面保護材として適していると考えられ、PC表面へDLCをコーティングする方法の開発が望まれている。我々はPC表面にDLC膜を作製するため、基板の変形によく追従するフレキシブルなDLC膜を作製し、PCとの密着性を向上させることを検討した。原

* 化学環境部 繊維応用系

** 機械金属部 金属材料系

*** ハノイ自然科学大学

料ガス中へのアルゴン (Ar) ガスの添加量によって DLC 膜が軟質から硬質に変化することが Grill らの研究からわかっているため⁴⁾, メタン (CH₄) と Ar の混合ガスを用いて, プラズマ CVD 法による PC 表面上への DLC 膜の形成を試み, 生成した薄膜の化学構造・結合状態や摩擦係数等に及ぼす混合ガス比の影響を検討した. さらに, 作製した膜の表面の摩擦特性をさらに改善させるため, CH₄/Ar 混合ガスから作製した膜を中間層として, その上に CH₄/H₂ の混合ガスから DLC 膜を作製し, その特性の検討を行った.

2. 実験方法

(1) 試料

PC 試料は厚さ 0.5mm, 約 50mm×50mm のタキロン(株)製シートをエタノールで超音波洗浄したものをを用いた.

(2) プラズマ処理

PC の前処理および DLC 製膜は図 1 に示すような 13.56MHz の高周波を用いた平行平板電極型の低温プラズマ処理装置で行った⁵⁾. 電極の大きさは 150mm×114mm, 電極間の距離は 50mm に固定し, 電極を水冷しながら, 試料を RF 電源側の下部電極の中央に置き, プラズマ処理した.

製膜前の PC 表面に, 前処理として RF 出力 300W, ガス圧 26.7Pa の条件下で Ar プラズマ処理を 5 分間行い, 試料表面のクリーニングを行った. アルゴンガスはマスフローコントローラによってガス流量を調整しながらアース側 (上部) 電極に開けた多数の小穴か

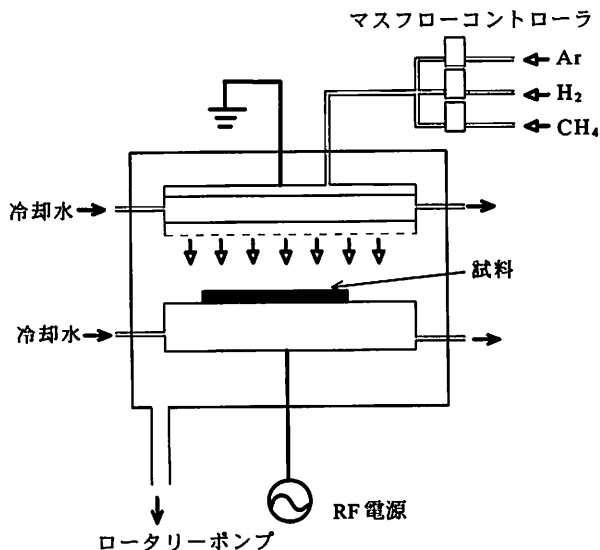


図 1 プラズマ CVD 装置の概略図

Schematic drawing of RF plasma-enhanced chemical vapor deposition apparatus

らシャワー状に導入した. チャンバー中のガス圧力は隔膜式のパラトロン圧力計を使用して測定を行った. 製膜は, 反応ガスを CH₄/Ar あるいは CH₄/H₂ の混合ガスとして Ar ガスの場合と同様に導入し, 混合比を変化させて RF 出力 300W, ガス圧 26.7Pa の条件下において 30~60 分間の所定時間行った.

(3) 評価

作製した膜の摩擦特性の評価には図 2 のような往復動型の摩擦実験装置を用い, 荷重: 0.5N, 摩擦速度: 20mm/s, 摩擦ストローク: 5mm, 往復摩擦回数: 7200 回の条件で, 大気中 (湿度 35% 以下) で行った. 摩擦相手材としては, JIS SUJ2 (ASTM 52100) の鋼球 (直径 4.8mm) を用いた⁶⁾.

また, DLC 膜の炭素と結合した水素の状態はフーリエ変換赤外分光分析装置 (FTIR) の Thermo-Nicolet VATAR 360 を用いて測定したスペクトルから検討を行った. FTIR 測定は約 500nm 以上の厚みを持った DLC 膜を作製した PC 基板について行った. DLC 膜の構造は Renishaw ラマン分光分析装置を用いて得られたスペクトルによって解析を行った. 測定は 632.8nm の波長を持つ He/Ne レーザを励起源として使用した.

3. 結果と考察

(1) FTIR スペクトル

図 3 に PC およびその上に作製した膜の FTIR スペクトルを示した. ブランク PC は 2970cm⁻¹ に CH₃ 結合の伸縮振動による吸収が見られる. PC 上に形成した膜の FTIR スペクトルはいずれの場合も 2920cm⁻¹ 附近に現れた. この吸収は逆対称の sp³CH₂ と sp³CH 伸縮振動に対応する⁷⁾. このように, 生成膜の IR の吸収スペクトルは PC のものと明らかに異なる. 2920cm⁻¹ 附近の幅広い吸収バンドは DLC の典型的なスペクトルと言われており⁸⁾, 生成した膜が DLC 膜であることが推測できた. しかし, ガス混合比の異な

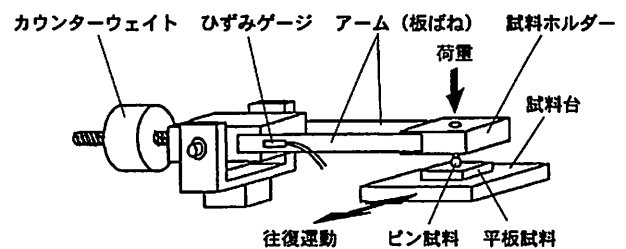


図 2 往復動型摩擦実験装置の概略図

Schematic drawing of pin-on-flat-type reciprocating friction test apparatus

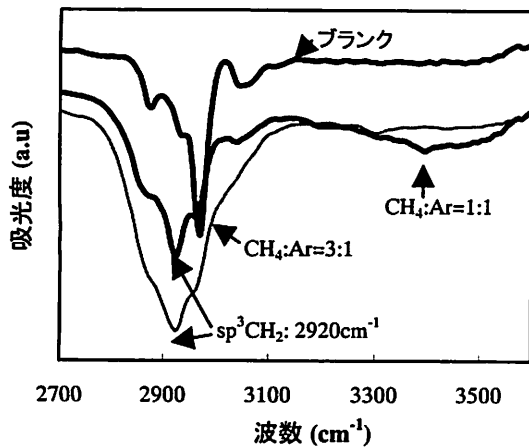


図3 生成膜のFTIRスペクトル

FTIR spectra of carbon films deposited in CH₄/Ar plasmas with several CH₄ contents

る二つのDLCにおいても同じ波数のピークが現れ、両者の構造の差はIRスペクトルでは明確にできなかった。

(2) ラマン分光散乱スペクトル

DLC膜と比較するため、炭素の結晶体であるダイヤモンド薄膜およびグラファイト粉末のラマンスペクトルの測定結果を図4に示す。ダイヤモンド薄膜では1330cm⁻¹付近に一つの鋭いピークが見られる。また、結晶性の高いグラファイトでは1580cm⁻¹付近に一つのラマンバンドが現れるが、これはグラファイトの六角網面構造の面内振動にかかわるラマン散乱スペクトルであり、G(graphite)バンドと呼ばれている。

図5にPC表面上に種々のAr/CH₄混合ガスから形成した薄膜のラマン散乱スペクトルを示す。いずれの場合も波数1500cm⁻¹付近にブロードなピークが認められ、これはダイヤモンド薄膜やグラファイトのような結晶性の鋭いピークと異なり、非晶質成分の存在を示す。これらのスペクトルはガウス関数を用いた波形

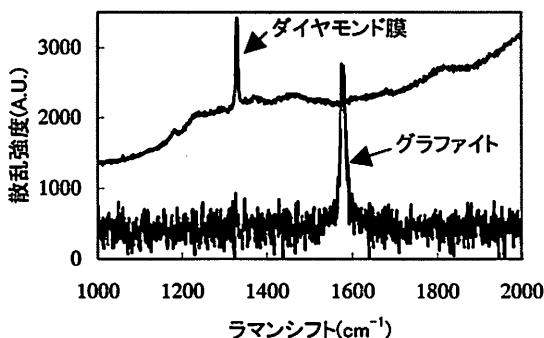


図4 ダイヤモンド膜およびグラファイト粉末のラマン散乱スペクトル

Raman spectra of a diamond film and graphite powder

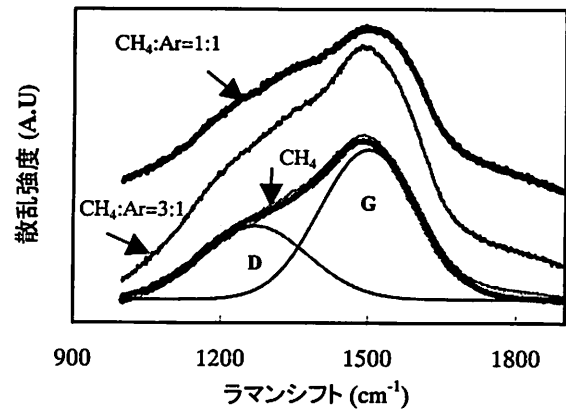


図5 生成したDLC膜のラマン散乱スペクトル
Raman spectra of the DLC films deposited in CH₄/Ar plasma with several CH₄ contents

分離法によって2成分に分離され、1500cm⁻¹付近のGバンド以外に、1300cm⁻¹付近に現れるD(disorder)バンドと呼ばれるピークで構成される。このDバンドは炭素の結晶性が低下すると、sp²混成軌道結合炭素不規則構造にかかわる散乱光として現れ、アモルファスな炭素の増加とともに相対強度が増加するといわれている⁹⁾。図5に示すように、PC表面に生成された膜はいずれもTakiら¹⁰⁾が報告しているような非晶質であるDLC膜特有のラマン散乱スペクトルが得られることが確認できた。導入ガスがCH₄100%(Ar0%)の場合、波形分離法による2つのピークは、それぞれ1270cm⁻¹と1500cm⁻¹附近に位置し、相対強度比I_D/I_Gの値は0.54である。また、導入ガスのCH₄:Arの比を3:1にするとI_D/I_G率が0.60と増大する。さらに、CH₄:Arの比を1:1に増加するとI_D/I_G率はさらに0.69と増大し、CH₄:Arの比が3:1の場合と比べてDバンドとGバンドの位置は高波数側にピークシフトする。これは、Arガスを導入するとCH₄ガスの分解量がプラズマ中に増加し、PC表面上に衝突する粒子密度が増え、膜中の水素原子が離脱し、膜中にsp²炭素原子が増加することに起因すると考えられる¹¹⁾。

(3) 摩擦実験

CH₄およびArガスの混合比を変えてPC上に作成したDLC膜の摩擦係数と摩擦回数との関係を図6に示した。ブランクPCの摩擦係数は約0.6であるのに対して、導入したCH₄:Arの比が3:1の混合ガスから得られたDLC膜では摩擦係数が約0.3と低くなることが明らかになった。しかし、摩擦係数の変動は比較的大きくなっている。また、CH₄:Arの比が1:1の混合ガスから作製されたDLC膜については摩擦係数は同程度に小さくなるが、摩擦係数の変動がさらに

大きくなり、摩擦回数が5000回を越えた付近で摩擦係数が急に大きくなった。これは、膜の剥離あるいは膜の損傷・消失によるものと考えられる。

膜の密着性に関する試験法として通常スクラッチ試験と圧痕試験がよく用いられている。しかし、基板が金属と異なり、硬度の低いPCではこれらの方法では測定は非常に難しい。また、一般に高分子等の膜では基盤目(クロスカット)法があるが、DLC膜ではテープの接着剤との接着力が弱くこの方法では測定が困難である。

CH₄/Ar 混合ガスを用いて作製した膜をエタノールによる超音波洗浄を行ったところ膜の剥離が認められず、PC基板との密着性は比較的良好であると考えられる。また、CH₄/Ar 混合ガスから生成したDLC膜は、金属表面に作製するときによく用いられるCH₄/H₂から生成したDLC膜と比較して内部応力が小さいといわれており⁷⁾、今回のラマン散乱スペクトルの結果からもわかるように、sp²炭素原子が増加することによって膜の残留応力が減少し¹¹⁾、フレキシブルな膜となったことが考えられる。

今回作製したDLC膜の密着性を直接測定することは困難であるが、エタノール洗浄で膜のはく離が認められなかったこと、およびsp²炭素原子の増加によって残留応力が減少することからCH₄/Ar混合ガスを原料として作製したDLC膜ではPC基板上において比較的密着性が良好であったと考えることができる。従って、CH₄/Ar混合ガスから作製したDLC膜では、密着性不足よりもむしろ硬さが低いために膜が損傷し、摩擦係数の変動が大きくなったと考えられる。

一方、CH₄/H₂混合ガスを原料としたDLC膜は金

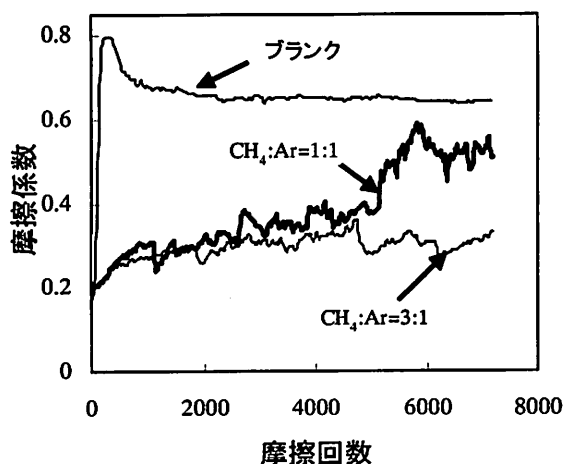


図6 種々のCH₄/Ar混合ガスによるDLC膜の摩擦回数に対する摩擦係数の変化

Friction coefficients of DLC films deposited in CH₄/Ar plasma with several CH₄ contents

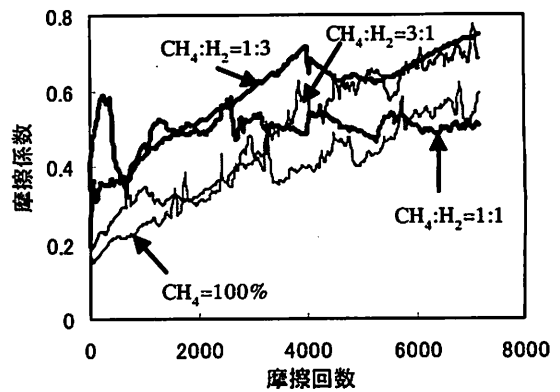


図7 種々のCH₄/H₂混合ガスによるDLC膜の摩擦回数に対する摩擦係数の変化

Friction coefficients of DLC films deposited in CH₄/H₂ plasma with several CH₄ contents

属上にコーティングされ高い硬度や低い摩擦係数が得られることはよく知られており、PC基板上への高硬度、低摩擦係数の保護膜として期待されるが、PC上にCH₄/H₂の比を種々変化させてコーティングしたDLC膜の摩擦実験結果は、図7に示すように、摩擦係数の変動が非常に激しく、繰り返し摩擦によって摩擦係数が非常に大きくなった。また、エタノールを用いた超音波洗浄で簡単に剥離することから、PC上に直接コーティングしたCH₄/H₂混合ガスから作製したDLC膜はPCとの密着性が低いと考えられる。

そこでCH₄/Ar混合ガスによる膜の硬さを改善するため、この膜を中間層として、この膜の上にCH₄/H₂(1:1)の混合ガスを用いてDLC膜を作製した。その積層膜の摩擦実験結果を図8に示す。図8からわかるように、積層膜の摩擦係数は約0.3と低い値を維持したままで、同時に摩擦係数の変動も小さく安定しており、7200回の繰り返し摩擦でも膜のはがれることがなかった。このようにCH₄/Ar、CH₄/H₂混合ガスから作製したDLC膜をPC上に積層することによって安定した低摩擦係数を持つDLC膜を作製することが可能になった¹²⁾。

4. まとめ

CH₄/Ar混合ガスから作製した膜を中間層として、その上にCH₄/H₂混合ガスを用いて膜を作製することによって、耐摩耗性に優れた摩擦係数の低い平滑な膜を作製することがわかった。

現在、PCへのDLCの応用として、Ar/CH₄混合ガスを用いてCDやDVD上に製膜することを行っており、当該技術の実用化を検討している。

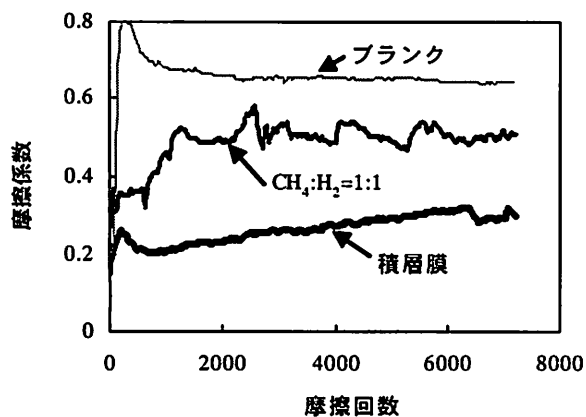


図8 積層したDLC膜の摩擦回数に対する摩擦係数の変化

Friction coefficients of two-layer DLC films in which the first layer and the second layer were deposited in CH_4/H_2 plasma and CH_4/Ar plasma respectively

参考文献

- 1) 熊谷 泰：表面技術, 52 (2001) p.548
- 2) 中東孝浩, 井浦重美：第5回トライボコーティングの現状と将来シンポジウム予稿集 (2003) p.65
- 3) 白倉 昌：表面技術, 52 (2001) p.853
- 4) A. Grill: J. Surf. Coat. Technol., 94/95 (1997) p.507
- 5) N. K. Cuong, M. Tahara, N. Yamauchi and T. Sone: Surf. Coat. Technol., 174/175 (2003) p.1024
- 6) 出水 敬, 白川信彦：大阪府立産業技術総合研究所報告, No. 16 (2002) p.29
- 7) E. Tomaslla, C. Meunier and S. Mikhailov: Surf. Coat. Technol. 141 (2001) p.286
- 8) J. Ristein, R. T. Stief, L. Ley and W. Beyer: J. Appl. Phys., 84 (1998) p.3836
- 9) 中溝 実：炭素 (1997) p.105
- 10) Y. Taki and O. Takai: Thin Solid Films, 316 (1998) p.45
- 11) Z. Sun, C. H. Lin, Y. L. Lee, J. R. Shi, B. K. Tay and X. shi: J. Appl. Phys., 87 (2000) p.8122
- 12) 大阪府立産技研：特願2003-164627.

タオル製品毛羽落ち試験法の提案および パイル形態と洗濯脱綿率の調査

Fluff Shedding Test Method and Investigation into Dependence of Fluff Shedding on Pile Formation of Towel Goods

馬淵 伸明* 宮崎 克彦* 宮崎 逸代*
Nobuaki Mabuchi Katsuhiko Miyazaki Itsuyo Miyazaki

玉井 輝夫** 赤坂 長吉*** 坂井 芳男***
Teruo Tamai Nagayoshi Akasaka Yoshio Sakai

(2004年7月1日 受理)

Fluff that is shed out of towels in home laundry is a main factor of degrading end-use quality. Fluff shedding causes stains in other textile goods in washing or skin irritation during use. The conventional testing method for fluff shedding that requires plural sheets of towel engenders testing error because of fluff accumulation on test materials. This study assessed the test's adequacy using a sheet of towel as a test piece. Using this method, 254 sheets of commercially available towels were tested for their fluff shedding characteristics. Results showed that fluff shedding depends on the morphological type of pile, shearing processing, and staple length of towel fibers.

キーワード：タオル，毛羽落ち，綿，脱綿率，パイル，シャーリング，単糸，双糸

1. はじめに

洗濯によるタオルの毛羽落ち(脱綿)は消費者が洗濯時に一緒に洗った他の衣類に細かな毛羽を付着させ、洗い上がりの外観を損ねたり、またタオル自身に付着残留した毛羽が使用者の肌や衣服に付着し、消費者の使用快適性を著しく損ねるなど、消費者クレームとして最も多いものの一つである。

タオル製品の輸入量の増大に伴い、国内タオル生産業界が製品の差別化、高級化の一環として品質格付けの重要性が高まっている現在、百貨店で販売されている高級タオルの品質の実態を調査し、品質格付けにお

ける基準の目安を見出すことが大切である。しかし、毛羽落ちに関して客観的に評価する方法はJISなどで決められておらず、習慣的に、水30ℓに対して試料1kg(浴比30:1)で、洗濯機を使用して試験¹⁾していたが、この方法では多量の試料が必要とする欠点がある。また、高級品を製造する企業や販売業者の品質試験としても、試料1枚で試験できる方法が望まれている。

本研究では、1枚のタオルを試料として毛羽落ちを正確に評価するため、試験の最適条件の規格化を試みた。そして、購入した市販バスタオル・フェイスタオル254点について、この規格化した条件で試験を行い、その結果からタオル製品の目付やパイル糸の形態(単糸、双糸、無撚糸、シャーリング加工)などの構成要素と毛羽落ちとの関係を調べた。さらに、脱綿率に関する調査結果から得られた知見の一部に基づいて試作タオルを作成し、脱綿率低減の一方法として提案した。

* 化学環境部 繊維応用系

** 大阪繊維リソースセンター

*** 泉佐野技術センター

2. 実験

タオル製品の家庭洗濯による毛羽落ちは、生産時に残留付着していた繊維屑だけでなく、洗濯による負荷で切断されたり、洗濯中に糸の撚りが緩み、タオル本体から脱落することによって起こる。脱落浮遊した繊維屑は洗濯槽内の糸取りフィルターで回収されるか、水とともに流出する。しかし、洗濯排水時に再付着して残留する繊維屑もある。従来行なわれていた浴比30対1の試験では、水量に比べて試料の量が多く、再付着が無視できない量となる。しかも再付着した繊維屑は計測できないため、正確なデータを得られないことになる。従って、試料を1枚という少量で測ることは再付着量を少なくする上で重要な要素となる。しかし、試料1枚では発生する毛羽落ち量も少なくなり、測定操作の正確さが重要である。

実験は以下の要領で行なった。

(1) 供試料

毛羽落ち試験法を検討するため表1に示したフェイスタオル3点、バスタオル1点を試料とした。これらのタオルは標準的なループパイルタオルである。

表1 試験法規格化のための供試料
Samples for standardization of test method

		パイル糸番手	目付 (g/m ²)
フェイスタオル	Face-A	20 ^S	280.3
	Face-B	20 ^S	284.6
	Face-C	30/2 ^S	411.1
バスタオル	Bath-A	20 ^S	303.4

(2) 市販タオル試料

市販タオル試料として主要百貨店7店において、販売されている薄地から厚地まで広い範囲にわたるバスタオルを121点(価格帯1000~5000円)、およびフ

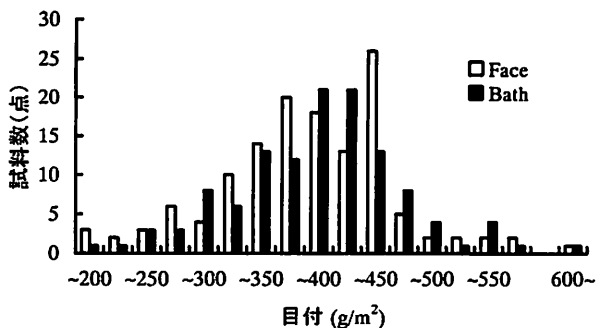


図1 タオル試料の目付分布

Density distribution of towel samples on market

ェイスタオル133点(価格帯500~2000円)の合計254点を無作為に購入した。図1にその目付の分布を示す。目付で見るとフェイスタオルもバスタオルも同じ分布を示している。そして、これらのタオル試料は、購入した平成14年において、全国の百貨店で販売されたタオルを代表しているものと考えられる。

(3) 洗濯処理および毛羽の回収

洗濯処理は全自動洗濯機(TOSHIBA AW-65G6)標準コース(洗濯時間約14分、すすぎ3分2回)で行い、洗剤も使用した。

毛羽は、洗濯機内にある糸取りフィルターから回収するとともに、排水口に150μmメッシュのフルイを設置して排水からの回収を行なった。

回収した繊維屑は50℃で約3時間予備乾燥を行なった後、標準状態(20±2℃, 65±2%Rh)にて1昼夜放置し、質量を測定した。原試料のタオルについても洗濯前に標準状態における質量を測定した。

脱綿率は次式により算出した。

$$\text{脱綿率}(\%) = \frac{\text{脱綿量}(\text{g})}{\text{元のタオルの質量}(\text{g})} \times 100$$

3. 結果および考察

(1) 毛羽落ち測定法の検討

(A) 洗濯水位と脱綿量

使用した洗濯機の水位には高水位(表示63ℓ)、中水位(表示51ℓ)、低水位(表示41ℓ)、少水位(1kg洗濯用、表示25ℓ)の4レベルがあり、各水位について糸取りフィルター、排水中からの毛羽回収量を調べた。また、洗濯脱水後、タンブル乾燥を90分間行ない、乾燥機内、およびフィルターに付着した繊維屑を

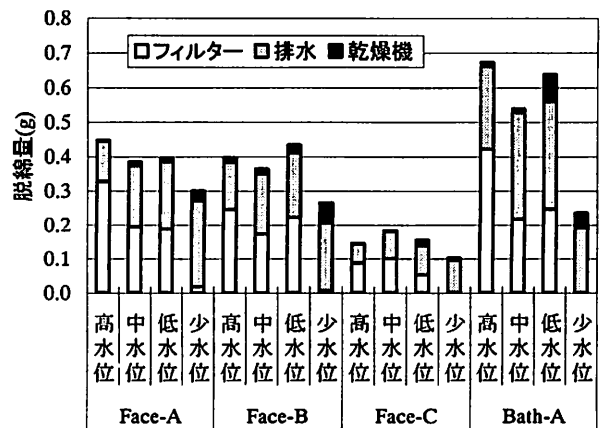


図2 洗濯水位による脱綿量の変化

Changes in washed out shed fluff weight with water level

回収しその量も調べた。その結果を図2に示す。

少水位では各試料とも排水中からの回収量が最も多く、糸取りフィルターからの回収は僅かである。これは、フィルターが洗濯水面より高い所に位置しており水が循環し難いためである。また、乾燥機からの回収量は他の水位で試験を行った場合より多い。これはフィルターでろ過されないで洗濯水中に浮遊する繊維層が多く、試料に再付着したものと考えられる。一方、高水位では、糸取りフィルターと排水からの回収量が殆どを占め、乾燥機からの回収量は少なく、毛羽の再付着が僅かしかないことを示している。各試料とも、水量が多いほど再付着量が少ない。洗濯水位が変わると洗濯水流の強さも変わり、毛羽落ち総量に影響すると考えられるが、測定結果に最も誤差を及ぼす要因である再付着は起こり難い。したがって、毛羽落ちの測定は高水位で行なうのが好ましい。

(B) 洗濯回数と脱綿量

図3は洗濯回数と毛羽落ちの関係を示したものである。各試料とも1回目の洗濯による毛羽落ちが最も多く、以後少なくなりほぼ5、6回程度で一定になる。1回目の脱綿率には、洗濯による脱綿だけでなく

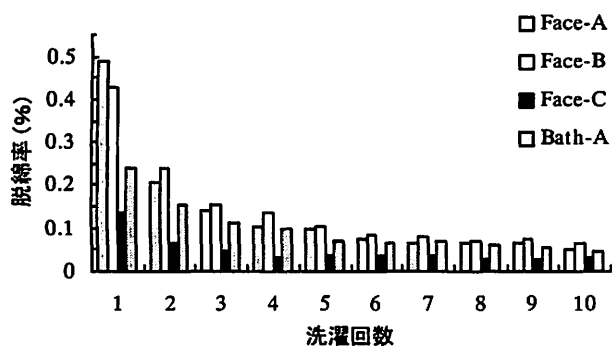


図3 洗濯回数による脱綿率変化

Changes in shed fluff ratio with washing times

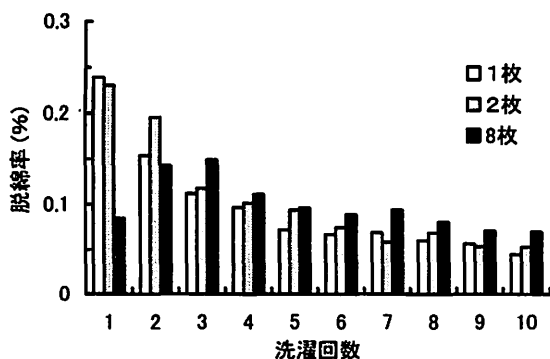


図4 洗濯枚数と洗濯回数による脱綿率の変化 (Bath-A)

The shed fluff ratio change by the amount of the washed towels and washing time (Bath-A)

最初から試料に付着していた毛羽も含まれており、タオル製品の脱綿率を評価するデータとしてはこれを採用するのが適切である。

(C) 洗濯枚数と洗濯回数による脱綿量の変化

図4はバスタオル試料Bath-Aを1枚で洗濯した場合、および2枚と8枚で洗濯した場合のそれぞれの洗濯回数による脱綿率の変化を調べた結果である。

最も顕著な特徴として、8枚を一度に洗濯した場合の脱綿率は1回目、2回目と増大し、3回目が高い脱綿率を示す。さらに、洗濯1回目と2回目においては1枚、2枚洗濯に比較して小さな脱綿率を示すのに対して、3回目以降の洗濯回数においては1枚、2枚洗濯の場合より大きな脱綿率を示している。これは試料の量が多いため、試料への毛羽の再付着、蓄積効果が大きく、フィルター等で捕捉される脱綿検出が遅れていき、結局、3回目にピークになったと推定される。そして、以後も再付着した毛羽が順次水系へと移行し、捕捉回収され、結果としては1枚洗濯や2枚洗濯に比べて脱綿率が高くなっているものと考えられる。

また、2枚洗濯の場合にも、脱落した毛羽の再付着蓄積効果は観察される。すなわち、1枚洗濯の脱綿率を基準としてみると、1回目では脱綿率はほぼ同じであるが、洗濯2回目で明確に高くなり、その傾向は洗濯3回目以降にも続いている。

次に、バスタオルよりサイズの小さなフェイスタオルFace-Bについても洗濯枚数、洗濯回数と脱綿率の関係について調べた。その結果を図5に示す。

図5において、1枚洗濯の脱綿率を基準にして考えると、1回目では2枚洗濯の方がやや大きいですが、2回目以降は同程度である。5枚洗濯の場合、初回の脱綿率は1枚洗濯に比べて小さいが、2回目以降になると逆に大きくなる。すなわち、バスタオルの場合と同様、

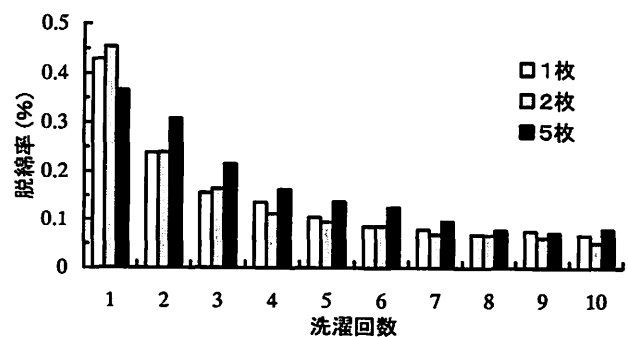


図5 洗濯枚数と洗濯回数による脱綿率の変化 (Face-B)

The shed fluff ratio change by the amount of the washed towels and washing time (Face-B)

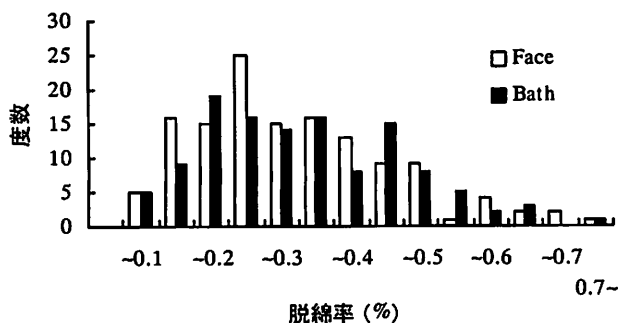


図6 市販タオル脱綿率の分布
Distribution of eliminated fluff ratio of towels on market

よりサイズの小さなフェイスタオルにおいても、洗濯枚数が増えると試料への再付着蓄積が起り、1回目の糸取りフィルターと排水から回収される脱綿量は実際より少ないものとなる。

以上から、試料は最小単位の1枚で洗濯する方が再付着による測定誤差が少なく、実際の脱綿量により近い結果を得られることになる。

これらの結果から、タオルの洗濯による毛羽落ち測定においては、試料は1枚、洗濯水位を高水位とし、1回目の洗濯による脱綿率を評価することとした。

(2) 市販タオルの脱綿率の実験結果と考察

(A) 脱綿率測定結果の分布

市販タオル試料について、脱綿率の分布を図6に示した。フェイスタオルとバスタオルとは同様の分布を示し、脱綿率は0.2から0.3をピークとする上になだらかな分布である。これは一般的な測定値の分布となっている。このことからこの試験供試料群は十分な測定個数を満足し、全体の様子を示すものである。すなわち、今回の測定方法が妥当なものと考えられる。

(B) パイルの種類と脱綿率

タオルは構成要素、表面状態として、ループパイル(単糸、双糸、無撚糸)を有するもの、そして表面加工としてパイルをカットしたシャーリング加工、パイルがなくガーゼや蜂巢織のような織物組織によるもの、あるいはその複合構造を持つものがある。今回、市販タオル試料を分類し、図7(A)(単糸、双糸)、図7(B)(シャーリング)、図7(C)(無撚糸、その他)に目付との関係で脱綿率の測定結果を示した。なお、試料によっては図柄や設計によって、表裏の違い、部分的に無撚糸を使用したり、シャーリングをしたものがあるが、ここでは、シャーリングを含むものはシャーリングに、シャーリングを含まないで無撚糸を含むものは無撚糸に分類した。(図7(A)、(C)のEについては後述する。)

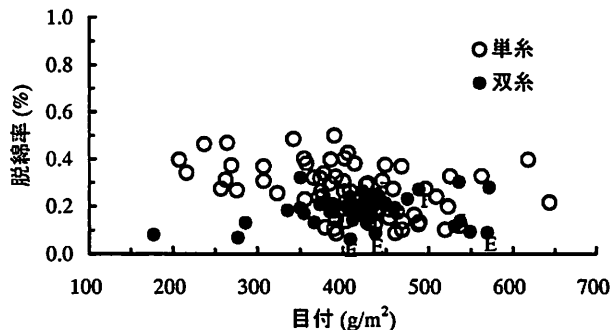


図7(A) パイルの種類と脱綿率(単糸と双糸)
Morphological types of pile and shed fluff ratio (single twisted yarn pile and double twist yarn pile)

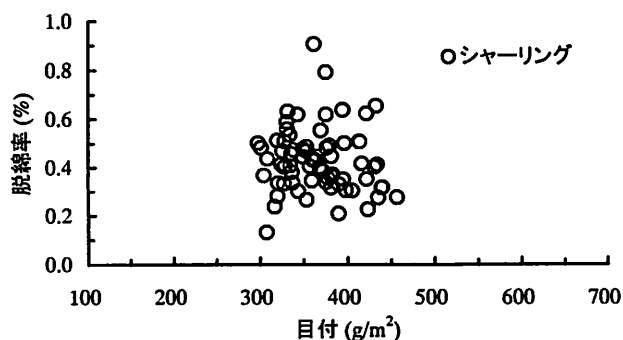


図7(B) パイルの種類と脱綿率(シャーリング)
Morphological types of pile and shed fluff ratio (sheared yarn pile)

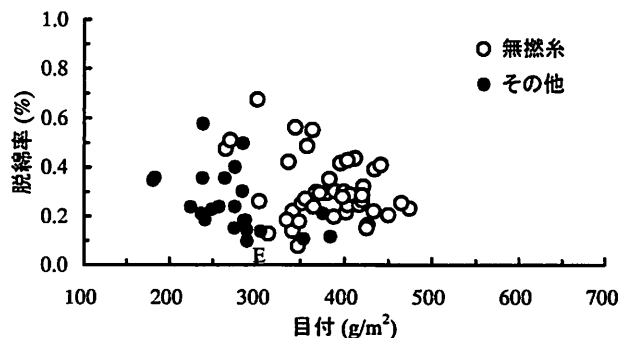


図7(C) パイルの種類と脱綿率(無撚糸、その他)
Morphological types of pile and shed fluff ratio (non twisted yarn pile and other types)

いずれの種類においても、目付と脱綿率との間に高い相関は認められない。毛羽落ちの第一の要因として考えられるのはパイル糸の状態である。図7(A)が示すように、双糸は比較的脱綿率は小さく、0.1~0.3%の狭い範囲に分布し、特に0.2%付近に集中している。単糸の場合は0.1~0.5%の間にほぼ均等に幅広く分布している。

図7(B)からシャーリングタオルは高い脱綿率のものが多くわかる。シャーリングタオルでは、生

表2 タオル試料のパイル形態別平均脱綿率 (%)
Average of shed fluff ratio and morphological type of pile

	ループパイル			シャーリング	その他	全体
	単糸	双糸	無撚糸			
フェイス タオル	0.248			0.419	0.256	0.294
	0.264	0.181	0.305			
バス タオル	0.255			0.435	0.255	0.305
	0.260	0.193	0.309			

産加工時にパイルをカットしているため、そのとき生じた浮遊綿が製品自体に付着残留しているだけではなく、糸の撚り戻りが起こり生地から外れやすくなっているためと推定される。

表2には今回測定したタオルのループパイル全体、および単糸、双糸、無撚糸、そしてシャーリング、パイルのないガーゼや蜂巢織の様な膨らみのあるその他の織物構造の試料の脱綿率の平均値を示した。

パイル糸が双糸のみの試料は最も脱綿率が小さく、次に単糸、無撚糸の順になり、シャーリングの脱綿率が最も大きい結果になっている。すなわち、撚りによる繊維間固定能が低いほど脱綿率が大きくなると考えられる順である。

また、パイルのないガーゼや蜂巢織などの試料では脱綿率は比較的小さかった。

(C) 繊維長と脱綿率

今回測定したタオルの中に、特に長い繊維長を持つエジプト綿などを使用していると記された試料が数点あり(図7(A)および(C)のE)、いずれも毛羽落ちが少なかった。繊維長が長く、従って、撚りによる繊維間固定能が大きいためと推定される。洗濯による脱綿も少ないと予想される。

そこで、エジプト綿20^S単糸を使ってタオルを試作し、脱綿率を測定した。その結果を表3に示した。なお、同表には比較のため同じ番手、同じ製織、加工処理の試作タオルの結果も示す。比較した20^Sのタオルの脱綿率が表2の単糸タオルの平均値と同じであるのに対し、エジプト綿タオルでは0.125%以下という非常に小さい脱綿率であった。この結果からみても、繊維長が長いことは脱綿率低減に非常に有効であることを示している。

4. まとめ

市販タオル製品の洗濯による毛羽落ちの実態を明らかにするため、洗濯による毛羽落ち現象を調べるこ

表3 試作タオルの脱綿率
Shed fluff ratio of trial towels

	目付 (g/m ²)	パイル 倍率	脱綿率 (%)
エジプト綿 20 ^S	294	4.7	0.106
	331	6.2	0.102
	378	6.7	0.125
20 ^S	311	4.9	0.263
	346	5.9	0.273

により脱綿率測定方法を設定し、市販タオル製品254点をこの方法により測定した結果、次のことがわかった。

(1) タオル製品の洗濯による毛羽落ち評価において洗濯枚数が増えると、試験試料に再付着が起こり、正確な脱綿率が求められない。

(2) タオルの洗濯による脱綿率は、1回目の洗濯による結果が最も大きく、以後低下し、5、6回ではほぼ一定になる。従って、試験での洗濯回数は最初の1回目洗濯の脱綿率を試験データとして代表させることができる。

(3) タオルの毛羽落ち評価法を以下のように提案する。すなわち、試料数1枚、洗剤使用、家庭用全自動洗濯機使用、高水位、標準コースとし、毛羽の回収は洗濯槽内の糸取りフィルターと排水口に設置した150μmメッシュのフルイにより行ない、50℃の予備乾燥後標準状態に放置、秤量する。同じく標準状態にて秤量した原試料重量から次式にて洗濯脱綿率を算出する。

$$\text{洗濯脱綿率(\%)} = \frac{\text{脱綿量 (g)}}{\text{元のタオルの質量 (g)}} \times 100$$

(4) 市販タオルの脱綿率を測定した結果、パイル糸の状態による違いが大きく、双糸<単糸、無撚糸<シャーリングの順に脱綿率が大きくなった。これは、撚りによる繊維間固定能が低いほど脱綿率が大きくなるためと考えられる。

(5) 繊維長の長い原綿をパイルに使用したものの毛羽落ち試験を実施した結果、0.125%以下という小さな脱綿率を示した。これは、撚りによる繊維間固定能が大きいためと推定される。

参考文献

1) 宮崎克彦：大阪府立産業技術総合研究所報告, No. 14 (2000) p.51

他誌掲載論文等概要

(2003.7.1~2004.6.30)

真空熱処理技術

石神逸男*

真空熱処理とは真空中で行う熱処理の総称のことであるが、最近、省エネルギー・省資源や地球温暖化対策にきわめて有効な熱処理法として再び市場拡大の傾向が強まっている。真空加熱には炉気ガス加熱にはない様々な効果があるが、それらをいかに活用あるいは抑制するかが真空熱処理技術の性能を最大限に発揮させることになる。主な効果として(1)表面の保護効果、(2)脱脂効果、(3)脱スケール効果、(4)蒸発効果をと

りあげ、主に熱処理後の金属表面の光輝性にどのように反映されるか、そのメカニズムを中心に解説するとともに、表面熱処理への拡大やプラズマ併用による新技術など、最近の動向や将来の展望についても述べた。

日刊工業新聞(2004.5.21)

* 次長

日本における溶接の展望(2002.1-12) 溶融溶接(高エネルギー)

野口修一*

平成14年一年間に主として我が国で公表された溶接工学・技術に関する多くの報告に基づき、溶接工学・技術の各分野における年間の動向を取りまとめ、読者が本年一年間の発展を把握できるようにし、さらに今後の活動方向を定めるための指針とする。また、年間の文献をリストアップすることにより、読者の文

献調査の一助とするのを目的に執筆を行ったものである。担当分野は高エネルギーを用いた溶融溶接で、電子ビームおよびレーザービームによる加工について取りまとめた。

溶接学会誌, 72, 5 (2003) p.367

* 業務推進部 研究調整課

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* 大上光生**

多品種小ロット生産用金型材として開発された金型用亜鉛合金は、機械加工性やプラスチック樹脂の成形性に多くの利点を有し、鉄鋼系材料と比較した場合、高速放電加工や仕上げ領域での電極低消費加工が可能である。今回は、電極低消費条件をもとにワイヤフレーム電極による三次元的な形状創成加工を提案し、金

型におけるキャビティ側とコア側の同時加工の可能性について紹介した。

型技術, 18, 10 (2003) p.34

* 機械金属部 加工成形系

** (有)キャステム

金型製作における放電加工面のトラブル事例とその対策(上)(下)

増井清徳* 曾根 匠** 南 久*
佐藤幸弘***

形彫り放電加工による金型製作において、金型の品質や寿命に影響を及ぼすと思われる加工面のトラブル

事例として、冷間鍛造金型の型割れ、マイクロラックの発生、コーナー部でのクラック、異常アークの発生、

リップ加工での異常アーク生成物の成長，放電シボ面の腐食，クロムめっき面の剥離，工作物の異常組織などを紹介し，その対策法について述べた。
型技術，19, 2 (2004) p.53, 19, 3 (2004) p.65

* 機械金属部 加工成形系
** 機械金属部
*** 八尾市中小企業サポートセンター

軸はずし放物面鏡の超精密切削加工

山口勝己*

炭酸ガスレーザー用の集光ミラーである軸はずし放物面鏡は，nm オーダの非球面形状精度と表面粗さを要求される高精度光学部品である。本稿は，軸はずし放物面鏡の超精密切削加工を通じ，(軸対称)非球面加工法・加工精度限界・誤差要因を紹介するとともに，バ

ランシング作業・軸合わせ作業など超精密切削加工上の勘所・留意点をまとめ，分かり易く解説した。
機械技術，7 (2003) p.124
* 機械金属部 加工成形系

ダイヤモンド砥石による研削過程の格子点干渉法によるシミュレーション

餅田恭志* 鈴木啓生** 鐘ヶ江祥**
田中芳雄** 西岡隆夫* 水谷勝己***
足立和俊****

セラミックスを用いた製品を加工する場合においては，加工能率と加工表面品位(寸法精度，表面粗さ，残存欠陥，加工変質層等)との両方を同時に高い水準で満足する技術の開発が望まれている。本報では，研削加工のシミュレーションに対し，砥粒及び工作物を格子点に分解し，その各格子点が干渉することによって加工が進行するという格子点干渉法を提案した。シミュレーションにより作製した模擬砥石(砥粒を均一に分散配置した砥石とランダムに分散配置した砥石)

を用い，研削抵抗の背分力による砥粒の後退量を考慮した場合の砥粒切込み深さを導出した。その結果，平均砥粒切込み深さを砥粒，結合剤，工作物との組み合わせで決まる値により定量化できた。
精密工学会誌，69, 9 (2003) p.1301
* 住友電気工業(株)
** 大阪府立大学大学院
*** 近畿大学 生物理工学部
**** 機械金属部 加工成形系

射出成形

吉川忠作*

射出成形技術領域の総論解説として，新規成形技術・新規成形分野，新成形技術領域，制御技術，金型領域，ものづくりIT技術領域の最新技術動向，なら

びに，研究動向について解説した。
成形加工，15, 7 (2003) p.438
* 機械金属部 加工成形系

チタン材の放電着色仕上げ

南 久* 増井清徳*

放電加工の最近の研究開発事例として、当研究で開発した“放電加工によるチタン材の新しい着色法”を紹介した。本着色手法の特徴や発色のメカニズム、着色制御法、着色面の特性、カラフルな文字や図柄模様

の描画法、実用化への課題などについて解説した。
機械技術, 51, 8 (2003) p.72

* 機械金属部 加工成形系

金型用亜鉛合金の高速放電加工

南 久* 増井清徳* 大上光生**

多品種小ロット生産時代の短納期、低コストな金型作りを目指した技術として、亜鉛合金の優れた放電加工特性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。
型技術, 18, 10 (2003) p.67

* 機械金属部 加工成形系

** (有)キャステム

金型用亜鉛合金の放電加工特性

南 久*

金型用亜鉛合金(ZAPREC)は従来から試作用金型材として主に用いられてきた亜鉛合金(ZAS)の素材特性が改良されたもので、多品種小ロット生産用の金型材として有望視されている。鉄鋼系材料と比較した

ZAPRECの放電加工特性について解説した。
加工事例ネットワーク, (2004.3)

* 機械金属部 加工成形系

亜鉛合金の放電加工

—金型のキャビティ・コア同時加工と高能率微細加工—

南 久* 増井清徳* 大上光生**

特集「日本発を目指す！次世代放電加工技術」のなかで、“亜鉛合金の放電加工”に関する解説記事として、亜鉛合金の優れた放電加工特性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による金型キャビティ/コア同時加工、亜鉛合金を工具電極

とした高能率微細加工など、当研究所独自の技術として開発された効率的な加工方法について紹介した。
機械技術, 52, 6 (2004) p.34

* 機械金属部 加工成形系

** (有)キャステム

レーザ加工の高品質化，高能率化 —一回折型光学素子を用いた高出力レーザ光の強度分布整形—

萩野秀樹*

大阪府試験研究機関提案型調査研究事業で行った研究内容を紹介した。まず，レーザ加工品質とレーザ光の強度分布として，一般的なレーザ加工についての紹介と，レーザ光の強度分布と加工品質の関係および加工効率との関係について概説した。また，レーザ光強度分布整形方法として，一般的なレーザ光の強度分布の整形方法とその問題，本研究で取り上げた回折形光学素子について概説した。次に，高出力レーザ用の回

折形光学素子とその作製方法として，実際に行った研究内容について，具体的に，本研究で作製した素子の材質や形状と性能評価を行い，良好な成果が得られたことについて，また素子の作製方法について記述した。最後に，今後のレーザ加工と本研究との関わりについての展望を記述した。

商工振興，No.650 (2004. 4) p.17

* 機械金属部 加工成形系

大阪府立産業技術総合研究所

萩野秀樹*

大阪府立産業研究所における，レーザ加工に関する取り組みについて，研究所全体と担当している炭酸ガスレーザ加工機，半導体レーザ加工機について紹介した。また，回折型光学素子を用いたレーザ光のビーム整形に関する研究，レーザ合金化法による表面改質に

関する研究，および炭酸ガスレーザによるチタンの溶接に関する研究について紹介した。

レーザ加工学会誌，10, 3 (2003) p.285

* 機械金属部 加工成形系

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*

はじめに様々な表面処理手法とレーザ表面改質との比較を行い，レーザ表面改質の特徴について述べた。次に，レーザ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，特にレーザ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。次に，加工事例として実際にレーザ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例を紹介した。さらにレーザクラディングの実際の

応用例を挙げ，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，半導体レーザや半導体励起YAGレーザのレーザ表面改質への適用が増加と，ビームの強度分布を整形する技術が重要であることを述べた。

機械技術，1 (2003) p.82

* 機械金属部 加工成形系

微細穴加工(機械加工)加工技術データファイル

藤原久一*

微小径ドリルによる微細穴加工では工具剛性の低さに加えて切り屑詰まりや摩擦熱などにより工具折損を

生じやすい。そのため切削油剤を用いる必要があるが，不水溶性よりも水溶性を用いる方が工具の摩耗は少な

い。また、供給方法はミスト供給より液状供給で効果を発揮することを示した。

加工事例ネットワーク, (2004. 3)

* 機械金属部 加工成形系

機械加工による残留応力の発生と低減策

村田一夫*

金属製品は熱処理後に変形を除去するため切削、研削などの機械加工が施される。しかし加工表面には、材料除去に伴う破壊や変形、熱変質などにより加工変質層が形成され、これに伴って時として新たな残留応力や歪みが生じる。表面での大きな残留応力の生成は材料の形状や強度に悪影響を及ぼすことが多い。したがって熱処理製品の高精度、高強度化を目指すためには機械加工によって生じる残留応力の発生原因や特徴を理解しその低減化を図ることが重要である。本稿

では、代表的機械加工法である切削および研削により生じる残留応力について、材料除去機構から見た残留応力発生原因および金属材料、セラミックスや超硬合金(硬脆材料)など各種材料の材料特性や加工条件と残留応力の関係などその特徴について解説した。また、残留応力低減法、残留応力に伴う変形対策についても紹介した。

熱処理, 43, 4 (2003) p.221

* 生産技術部 精密機械グループ

繰り返し荷重下における織物強化複合材料の疲労損傷進展 (初期損傷過程の熱弾性イメージ計測)

西川康博* 大窪和也* 藤井 透*
上野谷敏之**

本論文では、繰り返し荷重を受ける平織り炭素繊維/エポキシ複合材料の疲労初期過程について熱弾性解析を用いて調べた。疲労損傷を評価するため、著者らの2人が提案している熱弾性損傷解析法(TDA)により連続的に観察した。TDAの結果によれば、損傷箇所は試料の広い範囲に不規則に分散して生じ、どの繰返し数においてもそれぞれの損傷領域はさまざまな損傷レベルを示した。また、繰返し数の増加にともなうTDAイメージの推移を平均熱弾性応答量で調べた。その推移は、損傷状態と密接に関係する試料の剛

性低下と同様な挙動を示した。したがって、熱弾性損傷応答は疲労損傷状態を表す指標となり得る。さらに、TDAは損傷が横方向に連続して分布すると疲労初期の損傷状態が遷移することを示した。このことは浸透理論に基づく損傷分布モデルにより損傷分布の推移を検討したシミュレーション結果でも確認された。

日本機械学会論文集(A編), 689 (2004) p.101

* 同志社大学

** 機械金属部 金属材料系

摩擦・摩耗の評価における留意点とその事例

出水 敬*

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、摩擦係数や摩耗は固体と固体と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、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とともに、数多くの留意すべき点がある。本稿は、パートタイムトライボロジスト(初めてトライボロジに関わる人、摩擦・摩耗のデータをとりあえず得たい人)が、摩擦・摩耗

試験を行う際に抛り所となることを目的として、日常的に産技研に持ち込まれる摩擦・摩耗試験を通じて筆者が感じた試験における留意点や、評価事例について

解説した。

月刊トライボロジ, (2003. 7) p.16

* 機械金属部 金属材料系

X線応力測定法による円柱状湾曲面の表面残留応力分布推定法

小栗泰造* 村田一夫** 佐藤嘉洋***

X線回折を用いて凸または凹状円柱湾曲面上残留応力の円周方向分布を推定する、新しい方法を提案する。この方法では、X線入射角が制限されがちな円周方向にX線を傾斜させる必要がない上に、照射領域の法線を ψ 角の基準軸に合わせる必要がない。円周方向応力ならびに軸方向応力の円周方向分布は、傾斜面において測定される幾何学影響を受けた $\psi=0^\circ$ 時の回折角と幾何学影響を受けた軸方向応力から推定される。この推定法を2つの丸棒試料に適用した。一つは、円周方向に残留応力分布を有しており、もう一つは、ほと

んど様な残留応力状態を有している。残留応力分布関数をフーリエ級数に展開し、その展開係数を前述の幾何学影響を受けた量を満たすように定めた。推定された残留応力分布は実在するそれとおおむね一致した。

材料, 52, 7 (2003) p.776

* 機械金属部 金属材料系

** 生産技術部 精密機械グループ

*** 大阪市立大学機械工学科

X-ray Residual Stress Analysis of Cylindrically Curved Surfaces —Estimation of Circumferential Distributions of Residual Stresses—

小栗泰造* 村田一夫** 佐藤嘉洋***

円柱表面において円周方向に分布する直交二方向残留応力を、軸方向へのX線照射のみで同時に推定する新しい測定技術を考案した。この方法では、X線入射角が制限されがちな円周方向へのX線傾斜や、照射領域の面法線を ψ 回転の角度基準軸と平行にする必要がない。したがって、 ψ 回転が制限され、かつ、応力の一様性が期待できない狭隘部湾曲面の残留応力測定に利用することができる。直交二方向残留応力の円周方向分布は、円柱面上の傾斜面において測定される幾何学影響を受けた軸方向応力、および、 $\psi=0$ 時回折角の多点測定データから求められる。本推定理論を

二種類の丸棒に適用した；一つは残留応力の円周方向分布を有し、もう一方は、ほぼ一様な残留応力状態のものである。応力分布関数をフーリエ級数に展開し、その展開係数を最小二乗法で決定した。推定された残留応力分布は、実在するその特徴をほぼとらえており、本推定法の妥当性が確認された。

Journal of Strain Analysis, 38, 5 (2003) p.459

* 機械金属部 金属材料系

** 生産技術部 精密機械グループ

*** 大阪市立大学機械工学科

クロムめっきに代わるめっき技術
環境対応型クロム代替めっきの例
モリブデン酸系とタングステン酸系化成皮膜
イオン交換膜を用いる無廃浴めっきプロセス

森河 務* 横井昌幸*

本書は、電気鍍金研究会が平成17年に創立50周年の記念事業の一環として企画されたものであり、マテリアルズ・イノベーションとしてのめっき技術の先行的体系化した啓蒙的専門書として位置づけられる。執筆依頼されたのは、第4章クロムめっき・ニッケルめっきに代わるめっき技術、第5章クロメート処理に代わる化成処理技術、第7章めっきプロセスの環境適合化の各章における一部の節であり、環境対応型めっき技術をテーマにそのニーズとされるめっき技術

の現状、規制の動向、代替めっき技術の開発動向、めっきプロセスの高度化による展開などについて解説した。執筆にあたっては、当所で行ってきためっき技術やプロセスの高度化についても紹介し、研究成果の普及をはかった。

環境調和型めっき技術, (2004.1) p.104, p.118, p.143, p.234

* 機械金属部 金属表面処理系

Friction and Wear of DLC Films on 304 Austenitic Stainless Steel in Corrosive Solutions

山内尚彦* 岡本 明* 塚原秀和*
出水 敬** 上田順弘* 曾根 匠***
広瀬幸雄****

金属の表面処理におけるダイヤモンドライクカーボン(DLC)膜に関する研究は多いが、耐食性に関する報告は少なく、腐食環境下での摩擦・摩耗についてはほとんど研究されていない。本研究では、高周波プラズマCVD法により、メタンと水素の混合ガスを原料として、SUS304鋼基板上にDLC膜を作製し、往復しゅう動摩擦試験機を用いて、3%NaCl水溶液および塩酸、硝酸、硫酸の酸性溶液(0.05N)中で摩擦・摩耗特性を評価した。また、耐食性の評価をするために、しゅう動痕の形状を触針式膜厚計により測定した。その結果、塩水あるいは酸性溶液中で、DLC膜はSUS304鋼基板のみと比較して、摩擦係数が小さく摩

耗量も少なかった。また、Si中間層はSUS304鋼上へDLCを成膜するのに有効であることが確認できた。さらに、DLC膜はSUS304ステンレス鋼の3%NaClおよび酸性溶液中における摩擦係数の低減ならびに耐摩耗性の改善に有効であることがわかった。

Surface and Coating Technology, 174-175 (2003) p.465

* 機械金属部 金属表面処理系

** 機械金属部 金属材料系

*** 機械金属部

**** 金沢大学 工学部

TiN皮膜の腐食環境下における遮断性の寿命に及ぼす圧縮応力の影響

三浦健一* 石神逸男**

様々な基板バイアス電圧で形成した様々な内部応力を有するTiN皮膜が被覆されたステンレスSUS304基材の0.5kmol/m³H₂SO₄-0.05kmol/m³KSCN中での

腐食挙動について調べた。その結果、大きな圧縮応力が内在する皮膜ほど下地金属の腐食溶解による皮膜剥離によって腐食孔が著しく拡大することがわかった。

さらに、圧縮応力の影響のみを浮き彫りにするため、様々な曲率半径に変形させた厚さ0.7mmのSUS304基板上に同時にTiN皮膜を形成させて、その後平面に戻すことにより皮膜の諸物性はほぼ同じでありながら圧縮応力のみ異なる試料を作製し、その腐食挙動について調べた。その結果、腐食孔の形態はほぼ円錐で近似でき、しかもその直径と深さがある一定の比を保ちながら拡大することがわかった。また、得られた結

果より腐食孔の拡大速度を見積もったところ、拡大速度と圧縮応力との間には明瞭な相関関係が存在し、圧縮応力が腐食環境下での皮膜の剥離を促進させ、遮断性を劣化させることがわかった。

熱処理, 43, 4 (2003) p.201

* 機械金属部 金属表面処理系

** 次長

Effects of Compressive Stress on Corrosion-Protective Quality and Its Maintenance under a Corrosive Environment for TiN Films Deposited by Reactive HCD Ion Plating

三浦健一* 石神逸男** 碓井建夫***

SUS304基板上に、膜厚、被覆温度、基板バイアス電圧を変化させてチタン窒化物皮膜を形成した。膜厚の増加および被覆温度の上昇によって皮膜の環境遮断性は良好となった。基板バイアス電圧を印加せずに形成した皮膜は典型的な柱状晶構造を呈したが、環境遮断性はほぼ完全であった。電圧の印加とともに遮断性は劣化したが、過度の印加ではわずかに良好となった。低い温度で形成した皮膜には大きさ数 μm の孔が多数存在していた。皮膜の環境遮断性は柱状晶間に存在するポイドなどの欠陥より、むしろ、このような孔に大きく依存していた。また、圧縮応力が低い皮膜ほど高い環境遮断性を有していることがわかり、孔の発生が

圧縮応力に起因することが示唆された。腐食試験の結果、高い圧縮応力が皮膜に内在する被覆基材ほど腐食損傷が著しいことがわかった。腐食環境下での皮膜の環境遮断性の維持性能について、変形基板を利用して皮膜応力を制御した被覆基材を用いて定量的に評価した結果、高い圧縮応力が皮膜に内在する被覆基材ほど腐食孔の拡大が速いことがわかり、圧縮応力が腐食の進行を促進させることが明らかとなった。

Materials Transactions, 45, 1 (2004) p.102

* 機械金属部 金属表面処理系

** 次長

*** 大阪大学大学院工学研究科

Ni-W-P合金めっきの摩擦・摩耗特性に及ぼすP含有率および雰囲気湿度の影響

中出卓男* 出水 敬** 森河 務*
横井昌幸* 太田清久***

電気Ni-W-P合金めっき皮膜の摩擦摩耗特性における雰囲気湿度およびP含有率の影響について、往復しゅう動型の摩擦摩耗試験機を用いて検討した。Pの影響を明らかにするために無電解Ni-P、Ni-W合金めっきおよびCrめっきについても同様の実験を行った。また、XPS測定を行うことにより、Pが摩擦摩耗特性に影響を与える原因について調べた。Ni-W-P合金めっき皮膜の摩擦係数および摩耗量は、雰囲気湿度およびP含有率の変化とともに大きく変化

し、雰囲気湿度およびP含有率の増加とともに摩擦係数および摩耗量はともに減少した。また、XPS分析の結果から、湿潤雰囲気下において摩擦面に形成されるP酸化物層がNi-W-P合金めっきの摩擦摩耗特性に寄与していることが明らかとなった。

表面技術, 54, 6 (2003) p.417

* 機械金属部 金属表面処理系

** 機械金属部 金属材料系

*** 三重大学工学部

放電加工によるチタン合金の表面改質

塚原秀和* 南 久** 出水 敬***
増井清徳** 曾根 匠****

油中で放電加工を行うと、加工油の熱分解で生成される炭素が、加工表面に侵入することが知られている。これまでに、その現象を利用することによって、純チタンの表面改質が行えることを明らかにした。本報では、実用的によく使用されるチタン合金であるTi-6Al-4V, Ti-15V-3Cr-3Sn-3Alの両合金の耐摩耗性向上を目的として、放電加工を利用した表面改質法を検討した。その結果、純チタンとチタン合金では放電性に差が認められ、それに応じた、より低い放電エネルギーを用いた放電条件による処理によって、ほとんどクラックのない硬質のTiC層が得られた。ま

た、摩擦試験の結果、相手材にSUJ2球を用いた場合だけでなく、さらに硬度の高いアルミナ球を使用した場合においても、摩擦係数の低減および耐摩耗性の向上が認められた。したがって、油中の放電加工による硬化処理は、チタン合金に対しても表面改質法として利用できることが確認できた。

熱処理, 43, 1 (2003) p.31

* 機械金属部 金属表面処理系
** 機械金属部 加工成形系
*** 機械金属部 金属材料系
**** 機械金属部

放電加工によるチタン材の表面硬化

塚原秀和* 曾根 匠** 増井清徳***

チタンは比強度が高く、耐食性に優れるなどの特性を有するため、その需要が急速に拡大している。しかし、チタンは難加工材であり、機構部品として用いるには、耐摩耗性や耐焼付性が問題とされる。一方、油中で放電加工を行うと、加工液の熱分解で生成される炭素が、加工表面に侵入することが知られている。母材がチタンの場合、炭素の侵入により、表面にTiC層の形成が予想され、耐摩耗性などの向上が期待できる。そこで本研究は、形彫り放電加工によるチタン材の表面改質の可能性について検討を行った。その結果、加工表面には、高硬度のTiC層が形成され、相手材を軸受け鋼とした場合、チタン材と比較して摩擦係数

の低減および耐摩耗性の向上が認められた。さらに、3%食塩水および20%硫酸に対して良好な耐食性を示した。したがって、油中の放電加工はチタンの表面改質の一手段とした利用できることが確認できた。この手法は、表面のみが高温となるため、母材への熱影響がほとんど生じないことや、部分処理、自動化が容易などの特長を有している。

機械技術, 51, 8 (2003) p.68

* 機械金属部 金属表面処理系
** 機械金属部
*** 機械金属部 加工成形系

チタン放電改質層の摩擦・摩耗特性

塚原秀和* 南 久** 増井清徳**
曾根 匠*** 出水 敬****

これまでにチタン材料の放電加工による表面改質を行い、母材と比較して、低摩擦で耐摩耗性が向上するTiC層が生成することを明らかにした。また、電極を走査する処理法により、表面改質処理の効率化を実現した。本研究では、放電加工を用いて表面改質を行っ

た純チタンのTiC層の摩擦・摩耗特性を、PVDによるTiCコーティング試料と比較することにより、放電改質処理によるTiC層の摩擦・摩耗特性を評価した。その結果、放電改質した試料では、TiCコーティング試料と比較してわずかに低い摩擦係数を示すと

もに、相手材への対アタック性は低いという特徴が認められた。この放電改質面の表面性状の要因を、EPMA, ESCA, X線回折, ラマン分光分析などの各種分析法によって解析を行い、放電改質試料では放電痕周辺部の最表面層にアモルファス状の炭素が存在し、この部分が摩擦時に接触面となり、潤滑効果を与えていることが明らかになった。このことは改質処理時に加工油の熱分解炭素により、非常にカーボンリッ

ちな状態となる放電加工に特徴的なものであり、TiCコーティングなどではみられない現象である。

電気加工学会誌, 38, 87 (2004) p.24

- * 機械金属部 金属表面処理系
- ** 機械金属部 加工成形系
- *** 機械金属部
- **** 機械金属部 金属材料系

金属錯体反応を利用した放電加工の新しい取り組み

塚原秀和*

放電加工を行うと工作物の除去により加工屑が発生する。放電加工の電極と工作物間の放電ギャップはミクロンオーダーと非常に狭く、加工が進むにつれ、加工屑の排出が困難になる。加工屑がギャップ間に滞留すると、放電が不安定となり、加工面に異常放電痕と呼ばれるしみが発生し、放電加工を行う上で問題となる。放電加工で用いられる炭化水素系加工液に錯化剤を添加すると、錯化反応により、放電加工で生じた加工屑の一部は親油性の金属錯体となり、加工油中に溶解させることができる。溶解反応は加工屑表面から起

こるため、加工屑の径が減少し、量も低減するので、容易に除去が可能となる。その結果、放電の安定性が高まり、加工面の異常放電痕が減少するなど、加工面の品質向上とともに効率的な加工が実現できる。本研究では電極に銅、工作物に炭素鋼(S15C)、錯化剤としてアセチルアセトンを用い、加工油中に濃度5%添加して放電加工を行ったところ、良好な結果が得られた。

ツールエンジニア, 44, 13 (2003) p.86

- * 機械金属部 金属表面処理系

金属錯体反応を利用した放電加工

塚原秀和* 南 久** 李 瑞竣***
萩野秀樹** 増井清徳** 曾根 匠****

放電加工を行うと工作物の除去により加工屑が発生する。放電加工の電極と工作物間の放電ギャップはミクロンオーダーと非常に狭く、加工が進むにつれ、加工屑の排出が困難になる。加工屑がギャップ間に滞留すると、放電が不安定となり、加工面に異常放電痕と呼ばれるしみが発生し、放電加工を行う上で問題となる。放電加工で用いられる炭化水素系加工液に錯化剤を添加すると、錯化反応により、放電加工で生じた加工屑の一部は親油性の金属錯体となり、加工油中に溶解させることができる。溶解反応は加工屑表面から起

こるため、加工屑の径が減少し、量も低減するので、容易に除去が可能となる。その結果、放電の安定性が高まり、加工面の異常放電痕が減少するなど、加工面の品質向上とともに効率的な加工が実現できる。本研究では電極に銅、工作物に炭素鋼(S15C)、錯化剤としてアセチルアセトンを用い、加工油中に濃度5%添加して放電加工を行ったところ、良好な結果が得られた。

電気加工学会誌, 38, 87 (2004) p.37

- * 機械金属部 金属表面処理系
- ** 機械金属部 加工成形系
- *** 生産技術部 客員研究員
- **** 機械金属部

チタン材の放電加工による表面硬化

塚原秀和*

チタンは比強度が高く、耐食性に優れるなどの特性を有するため、その需要が急速に拡大している。しかし、チタンは難加工材であり、機構部品として用いるには耐摩耗性や耐焼付性が問題とされる。一般に油中で放電加工を行うと、加工油の熱分解で生成される炭素が、加工表面に侵入することが知られている。母材がチタンの場合、炭素の侵入により、表面にTiC層の形成が予想され、耐摩耗性の向上が期待できる。そこで本事例では、形彫り放電加工によるチタン材の表面改質の可能性について検討を行った。その結果、加

工表面には、高硬度のTiC層が形成され、チタン材と比較して相手材を軸受け鋼とした場合の摩擦係数の低減および耐摩耗性の向上がみられた。したがって、油中の放電加工はチタンの表面改質の一手段として利用できることが確認できた。この手法は、表面層のみが高温となるため、母材への熱影響がほとんど生じないことや、部分処理、自動化が容易などの特長を有している。

加工事例ネットワーク, (2004. 3)

* 機械金属部 金属表面処理系

電解還元法によるクエン酸塩浴からのモリブデート皮膜の形成

北村浩司* 森河 務** 横井昌幸**
盛山 浩***

クエン酸塩浴からの電解還元法によるモリブデート皮膜形成について、ハルセル試験およびカソード分極曲線の測定によりその成膜条件を明らかにするとともに、皮膜の化学状態、ならびに溶液中での金属イオンの状態について調べ、その析出機構について考察した。また、モリブデート皮膜の塗装下地用化成処理皮膜としての適用の可能性を検討した。その結果、モリブデン酸単独溶液からはモリブデート皮膜を形成できず、その析出にはクエン酸の溶液中への添加が必要であることが確認できた。また、その成膜速度は浴pHと浴温に影響され、成膜条件には適正範囲が存在した。さらに、XPS測定により、鋼板、Niめっき素地上に形成されたモリブデート皮膜は、MoO₂酸化物を主体と

したものであり、素地/数原子レベルの金属Mo層/MoO₂/MoO₃(吸着)と推定された。モリブデン酸、クエン酸混合溶液中では、モリブデン酸-クエン酸が1:1錯体を形成していることが紫外可視吸収スペクトルの測定から確認でき、これがモリブデート電解還元の前駆体と考えられた。モリブデート処理後の電着塗膜は、優れた素地密着性および耐食性を示し、塗装下地の化成皮膜として有用であることが確認できた。

表面技術, 55, 1 (2004) p.42

* 評価技術部 客員研究員

** 機械金属部 金属表面処理系

*** (株)金澤鍍金工業所

感性を画像処理で客観化

中谷幸太郎*

近年、さまざまな産業応用に注目されつつある感性情報であるが、本稿では、自動車シート地に利用される織物デザインの嗜好分析についての研究例を紹介した。デザイン会社は商品デザインの決定の際、さまざまな試作デザインの中からどの作品が最も消費者に受け入れられそうか、経験や勘によって判断していると

思われる。もし、消費者の好みとデザイン本来の特徴との関係があらかじめ求まっており、これに基づいてニーズを分析することができれば、市場で新しいデザインに下される評価結果の予測に活用できることが期待できる。紹介する研究例は、そのような目的に活用されることを目指している。

あなたの会社のパソコン大丈夫ですか？ — ネットワーク利用時のセキュリティ対策 —

石島 悌*

インターネットを利用する際に問題となるコンピュータウイルスについて説明し、ウイルス対策ソフトや不正アクセスを防止するファイアウォールソフトの効果的な利用方法を解説した。また、最近問題となっている無線ネットワークの情報漏洩について触れ、無線

ネットワーク利用時に行っておくべき対策をわかりやすく記述した。

八尾商工会議所パンフレット, (2004. 2)

* 情報電子部 制御情報系

情報化推進判定システムの判定妥当性検証

松下 隆* 越村惣次郎* 竹田裕紀**
新田 仁**

企業の現状把握を客観的に行うことで中小企業の情報化方策を示唆できるシステムを構想し開発を進めた。開発ポリシーは中小企業支援機関の職員が操作を行うにあたりより実現性の高い妥当な判定が可能なものを目標とした。本稿では、開発システムの判定結果が、現実的で妥当な内容なのかについて検証を試みる。そのために複数企業の試用結果を事例に議論の対象と

し、それを基にした利用者や専門家等から意見をインタビューするなど三角測量的手法を用いて検証にあたった。

産開研論集, 16 (2004) p.65

* 産業開発研究所

** 情報電子部 制御情報系

人体帯電防止用靴底裏面貼付シートの実用化

木村裕和*

平成14年度に実施した受託研究の成果である「人体帯電防止用靴底裏面貼付シート」について紹介した。最初の発想から実用化に至った経緯等について述べる

とともにその制電性能を紹介した。

商工振興, No.648 (2004. 2) p.20

* 情報電子部 信頼性・生活科学系

空気イオンの生成と計測方法

山本貴則*

大気中には、正または負に帯電した微粒子が無数存在し、大気中の電気伝導性に起因することから空気イオン(大気イオン)と呼ばれている。空気イオンは、その大きさや移動度によって小イオンや大イオンなど

に分類される。大気組成成分の電離作用によって生成された小イオンは、生成直後から大気中の多くの微粒子との間で衝突と付着を繰り返す。このとき、小イオンがエアロゾル粒子などの大きな中性微粒子に電荷を

与えることで、大イオンは形成される。また、空気イオンは非常に消滅、あるいは減少しやすいものと考えられる。そのため、特に小イオンは、様々な環境要因によって消滅しやすいことから、空気中のイオン濃度は常に変化していると推察される。したがって、空気イオン濃度の変化や生成量を計測する場合には、その変化にも十分に注意する必要がある。空気イオン濃度

は、測定時間によって変化するほか、測定日や室内の対流(気流)などによっても大きく影響を受けることが予測される。そのため、空気イオン濃度を計測する場合には、測定場所を限定し、測定環境中のイオン濃度をできる限り調整することが必要である。

繊維機械学会誌, 57, 4 (2004) p.141

* 情報電子部 信頼性・生活科学系

空気イオンの生成と測定

山本貴則*

大気中には、正又は負に帯電した微粒子が無数存在する。これらの帯電微粒子は、電離作用などによって生成され、大気中の電気伝導性に起因することから空気(大気)イオンと呼ばれている。空気イオンは、その大きさや移動度から小イオン、中イオン、大イオンに分類され、その生成方法や物理的特性は大きく異なる。小イオンとは放射線などによる電離作用と、それに引き続いて起こる一連の化学反応や水和反応の結果生じた比較的安定した帯電分子団といわれている。また、小イオンが大きな中性微粒子と衝突した場合、小イオンの消滅と同時に大イオンを生成することにな

る。そのため大気中でも小イオンの生成と消滅が起こり、平衡状態を保つと考えられる。空気イオンは、反応活性に富み、周囲に適当な電荷吸収物質があれば、これに電荷を与えて中性の安定状態に戻ろうとする。そのため、空気イオン濃度を測定するときには条件や環境をできる限り統一して行う必要がある。さらに、環境や測定距離、試料の調整などによっても空気イオン濃度が影響を受けることから、測定に当たっては条件を厳密に規定する必要がある。

皮革科学, 49, 4 (2004) p.199

* 情報電子部 信頼性・生活科学系

大阪府立産業技術総合研究所とイオン・プラズマ技術

吉竹正明*

イオン工学センターからの依頼により、当研究所で扱っているイオン・プラズマ技術の紹介を行った。またその具体的研究成果事例として薄膜材料グループで行っているフッ素系樹脂薄膜を用いた撥水性機能付与表面改質膜と産学官連携促進事業で行った高温動作型

圧力センサを紹介した。またイオン工学センターのバックアップを含めたイオンやプラズマ技術の将来性について述べた。

イオン工学ニュース, 54 (2003) p.19

* 情報電子部 電子・光材料系

機械的・化学的な新機能を付加できる DLC 薄膜

吉竹正明*

DLC 薄膜は耐摩耗性、耐食性、低摩擦係数、摺動性、平滑性、離型性、ガスバリア性等において優れた特性特性を示すことから、金属表面被覆やペットボトル容器へのコーティング等、現在非常な勢いで実用製品への利用が増加している。この DLC 薄膜は中小企

業において十分に製膜や製品への応用ができるものであり、中小企業が利用できる技術としての DLC 薄膜についてその概要と特徴、作製方法について概説し、技術の紹介を行った。また同時に当研究所において現在 4 グループで取り組んでいる DLC 薄膜について事

例を示しながら研究内容について簡単に紹介し、当研究所の利用の案内を行った。

商工振興, No.647 (2004.1) p.15

* 情報電子部 電子・光材料系

高温動作ダイアフラム一体型圧力センサの開発

吉竹正明* 野坂俊紀** 日下忠興*
鈴木義彦*** 竹中 宏**** 沢村幹雄****

250℃程度の高温で使用できるダイアフラム一体型の汎用型高温動作圧力センサの開発を行い、歪みゲージであるCr-O薄膜および高温動作を行う場合に必要となる耐酸化保護膜について、それぞれの薄膜作製条件と特性および高温動作圧力センサの特性について検討を行った。その結果250℃においてもリニアリティのよい、またヒステリシスもほとんどない良好な特性が得られ、また250℃の恒温槽中で4kg/cm²のバルス圧力を1000万回繰り返し印加しても出力の特性に劣化はほとんど見られない信頼性のよい結果が得られた。また耐酸化性表面保護膜としてAlN, Si-N, DLC等の非酸化物系材料を選択し、高温における酸

化雰囲気中での耐酸化性についての検討を行った結果、AlN, Si-Nに関しては400℃の熱処理においても耐酸化性に対して非常に優れた特性が得られた。これらの結果から今回開発した圧力センサは高温で動作を行う圧力センサとして優れた特性を持つことがわかった。

電気学会論文誌E, 124, 5 (2004) p.183

* 情報電子部 電子・光材料系

** 化学環境部 化学材料系

*** 次長

**** 日本リニアックス(株)

電子サイクロトロン共鳴プラズマの照射による酸化インジウム・スズ薄膜の表面改質

笥 芳治* 佐藤和郎* 北畠顕英**
小川倉一** 中島嘉之*** 中野信夫***

近年、有機ELデバイスの低電圧駆動化を目指して、発光層である有機物層の超薄化が進んでいる。そのため、下部電極となるガラス基板上的ITO薄膜における表面平坦性の改善が求められている。また、有機物層へのキャリア注入の向上のために、ITO薄膜表面の仕事関数の向上も求められている。今回、スパッタリング法で作製されたガラス基板上的ITO薄膜について、低エネルギーかつ高密度プラズマを発生できるECRプラズマを照射し、基板バイアス電圧を変化させながらITO薄膜表面の改質を試みた。その結果、

基板バイアス電圧が-60Vの時、仕事関数が5.2eVへ、そして表面粗さが0.5nmへと改善できることを見出した。これは、プラズマ中で発生した励起種(窒素原子イオン、窒素分子イオン、窒素ラジカル、酸素ラジカル)によって、ITO薄膜表面で酸化反応とエッチング反応が起きるためであると考えられる。

真空, 46, 5 (2003) p.469

* 情報電子部 電子・光材料系

** 三容真空工業(株)

*** 理研計器(株)

パルスレーザー堆積法によるCuScO₂デラフォサイト型酸化物薄膜の作製

寛 芳治* 佐藤和郎*

近年、p型電気伝導性を示す透明酸化物材料として、CuI価をベースとしたデラフォサイト型酸化物が発見されて以来、p-n接合を利用した透明酸化物半導体としての応用が試みられている。CuScO₂はデラフォサイト型酸化物の1つであり、Scサイトを2価のカチオンでドーピングできること、また有名なn型透明導電膜であるZnOとa軸長がほぼ等しいことなどの特徴を有している。従って、良好なヘテロエピタキシャル成長したp-n接合の作製が期待されているが、その作製のためには高結晶性を有するCuScO₂(0001)

薄膜が必要である。今回、PLD法を用いてサファイヤa面基板上にCuScO₂薄膜の作製を試みた。その結果、基板温度850℃、酸素圧0.65Paにおいて、CuScO₂(0001)薄膜を作製できることがわかった。この薄膜は、RHEED観察により(0001)面内で双晶を含んでいることが確認された。また、この薄膜の可視光領域での透過率は約80%であり、直接遷移と仮定して求めたバンドギャップは3.7eVであった。

真空, 46, 5 (2003) p.473

* 情報電子部 電子・光材料系

Properties of Copper-Scandium Oxide Thin Films Prepared by Pulsed Laser Deposition

寛 芳治* 中尾 聡** 佐藤和郎*
四谷 任***

n型電気伝導性を示すZnOと良好な界面を作製できる可能性を有するp型電気伝導性酸化物としてCuScO₂(CSO)に注目し、レーザーアブレーション法を用いてサファイヤa面基板上にCSO薄膜の作製を試みた。最初に熱重量分析により、空气中で作製が可能でカチオンの組成比が等しいCu₂Sc₂O₅が、CSO薄膜作製用ターゲットとして使用できることを確認した。次に、基板温度900℃において酸素圧を変化させて製膜を行った。その結果、酸素圧が1.5Paより小さい場合、膜中で熱分解反応が進行し、異相であるCu₂Oなどが現れ、酸素圧が1.5Paより大きい場合、銅とスカンジウム組成比のバランスが崩れ、過剰の

銅がCu₂OやCuOとして膜表面に析出し、酸素圧が1.5Paの時のみ菱面体晶系CSO薄膜がc軸に高配向することがわかった。最後に、基板温度925℃、酸素圧1.5Pa、ラジカル源の入力電力100Wにおいて作製されたCSO薄膜は、菱面体晶系単相で、サファイヤa面基板上にc軸配向しており、(0001)面内も6回対称性を有していることが確認された。

Thin Solid Films, 445 (2003) p.294

* 情報電子部 電子・光材料系

** 分子科学研究所

*** 情報電子部

レーザー堆積法を用いたMgドープCuScO₂(0001)薄膜の作製

寛 芳治* 佐藤和郎* 四谷 任**

PLD法を用いて、サファイヤa面基板上にMgをドープしたCuScO₂薄膜の作製を試みた。作製条件を最適化することで、c軸に高配向し、さらに双晶を有するものの面内配向したMgドープCuScO₂(0001)薄膜を作製することができた。しかし、Mgをドープしただけでは電気抵抗率を減少させることが困難であっ

た。そこで、酸素ラジカルを用いた過剰酸素の導入を試みたところ、従来の酸素ガスよりも短時間で電気抵抗率を減少することができ、本材料においては酸素ラジカルを用いたアニール処理が非常に有効であることが確認できた。また、膜の透過率はアニール処理時間の増加とともに減少したが、紫外から近赤外光領域に

において60%以上維持していることがわかった。
真空, 47, 3 (2004) p.265

* 情報電子部 電子・光材料系
** 情報電子部

Front-End Processor Using BBD Distributed Delay-Sum Architecture for Micromachined Ultrasonic Sensor Array

莫 要武* 田中恒久** 井上幸二**
山下 馨*** 鈴木義彦****

超音波マイクロアレイセンサ用のフロントエンド処理回路の設計開発を行った。このフロントエンド回路と超音波マイクロアレイセンサを一体化することにより、小型、低価格の集積センサを作製することが可能である。超音波マイクロアレイセンサは、圧電体薄膜作製技術とシリコンマイクロマシニング技術により作製されており、共振周波数は、60kHzである。超音波の電子走査のための遅延加算回路はBBD回路を基礎にして開発した。電荷アッテネータの開発により、電荷のオーバーフローの問題を解決し、BBD回路のダイナミックレンジの拡大を可能にした。超音波マイ

クロアレイセンサと電子走査回路の入力インターフェイス用として、電荷アンプを開発した。プロトタイプの前フロントエンド処理回路は、ダイナミックレンジ50dBのよいSNRを示し、電子走査の信号処理結果は、理論計算値と大変よく一致した。

Journal of Microelectromechanical Systems, 12, 4 (2003) p.506

* 材料技術部 客員研究員
** 情報電子部 電子・光材料系
*** 大阪大学
**** 次長

Pipelined Delay-Sum Architecture Based on Bucket-Brigade Devices for On-Chip Ultrasound Beamforming

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

BBDを使ったパイプライン遅延加算回路を開発した。本回路は寄生容量の影響を受けない構造になっており、入力のオーバーフローを防ぐための減衰器が付いている。4個の遅延加算回路をデザインルール8 μ mプロセスで作製したところその寸法は3.0mm \times 1.5mmであった。電源電圧5V、クロック周波数が5MHz時の消費電力は150mWである。入力周波数100kHzで最大入力振幅が400mV時のTHDは-45dB、ダイナミックレンジは65dB以上であった。本回路方式を用いることにより、マイクロ超音波

センサのフェイズドアレイ方式による電子走査回路の集積化が可能となる。回路規模が小さいためにマイクロ超音波アレイセンサとの一体化も可能である。

Journal of Solid-State Circuits, 38, 10 (2003) p.1754

* 材料技術部 客員研究員
** 情報電子部 電子・光材料系
*** (財)大阪産業振興機構
**** 次長

An Improvement of Infrared Sensor Performance of Ba(Ti_{1-x}Sn_x)O₃ Ferroelectric Film-based Dielectric Microbolometer

野田 実* 野村哲男** ポポヴィッチ ダニエ*
桑原雄平* 村上修一*** 奥山雅則*

誘電ポロメータ型赤外線センサに用いるセンサ材料としてBa(Ti, Sn)O₃ (BTS) 強誘電体薄膜に注目し、センサを試作、評価を行った。BTS強誘電体薄膜をMOD法により製膜した。最終焼成温度、時間など製膜条件の最適化を行い、誘電率温度係数が室温付近で1-3%/Kと高い値を再現性よく得ることが可能となった。かつ誘電損失が0.04と高い絶縁性を示した。次に、赤外線センサを試作し、性能評価を行った。電圧

感度と比検出能はそれぞれ0.15kV/W, 3.5 × 10⁸cmHz^{1/2}Wであった。これらの値は人体検知を可能とすることを示唆している。

Proceedings of the 20th Sensor Symposium, (2003) p.199

* 大阪大学

** 立命館大学大学院

*** 情報電子部 電子・光材料系

Charge Carrier Transport Properties of Poly(9,9-dioctylfluorene) Thin Films

安藤 幹* 村上修一** 内藤裕義*

導電性高分子Poly(9,9-dioctylfluorene) (PFO) はパイ電子共役系の一次元高分子で、青色発光材料として注目されている。ところが、電荷輸送に関して不明な点が多い。本論文では、PFOのhole-only deviceを作製し、暗所および光照射下におけるI-V特性からPFOのキャリア伝導機構について検討した。まず、2つのI-V特性の違いから拡散電位を決定した。次に、暗所におけるI-V特性の低電圧側と高電圧側の振る

舞いから空間電荷制限電流の可能性を見いだした。さらに、I-V特性のPFO膜厚依存性を調べたところ、PFO薄膜の電荷輸送特性は空間電荷制限電流で説明できることが分かった。

Synthetic Metals, 135-136 (2003) p.285

* 大阪府立大学大学院

** 情報電子部 電子・光材料系

PZT 圧電体膜を用いた異常音検知マイクロセンサの作製とその評価

村上修一* 井上幸二* 鈴木義彦**
高松繁男*** 山下 馨**** 奥山雅則*****

エンジン、電動モータなど回転機器が故障の前兆として放出する特定周波数成分をもつ微小音波を検知する異常音検知マイクロセンサの開発を行った。センサ材料としてPZT圧電体膜用い、SOI基板上にダイアフラム構造、カンチレバー構造をMEMS加工技術により作製した。試作センサの音波応答特性を評価したところ、両構造とも10kHz以上の周波数域で共振ピークを持つことが分かった。共振点における感度は両センサとも市販のタイピンマイクと同等の高感度性を示した。Q値はカンチレバー構造がダイアフラム構造よりやや高い値を示すものの、いずれの構造において

も100以上の高い値を示し、本研究の目的とする異常音検出には十分高いQ値が得られた。共振周波数は、ダイアフラム構造のセンサではダイアフラムの面積の逆数に、カンチレバー構造のセンサではカンチレバー長さの2乗の逆数に比例することが分かった。したがって、センサの大きさを変えることにより、検出したい異常音の周波数に共振周波数を合わせる事が可能であることを確認した。以上より、今回試作したマイクロセンサは異常音検知に適していることが分かった。

電気学会論文誌E, 124, 4 (2004) p.143

* 情報電子部 電子・光材料系
** 次長

*** 日立造船(株)
**** 大阪大学

Preparation of Ferroelectric $\text{PbSc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ Thin Films by Pulsed Laser Deposition

村上修一* 佐藤和郎* 井上幸二*

$\text{PbSc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ (PST) 強誘電体をレーザーアブレーション法により、薄膜化・結晶化を試みた。製膜条件と熱処理条件の最適化を行った結果、ペロブスカイト(222)に高配向しPST本来のペロブスカイト構造を得ることに成功した。さらに、残留分極として $1.4\mu\text{C}/\text{cm}^2$ を示す強誘電性の発現を確認することができた。また、誘電ポロメータ型赤外線センサに応用

する際に重要なパラメータとなる誘電率温度係数(TCD)は $0.94\%/K$ (at 25°C)となり、センサ材料として有望であることがわかった。

Transaction of the Materials Research Society of Japan, **29** (2004) p.1101

* 情報電子部 電子・光材料系

熱CVD法を用いたブラシ状多層カーボンナノチューブの高速成長

末金 皇* 長坂岳志** 野坂俊紀***
中山善萬****

基板上に垂直に配向したブラシ状カーボンナノチューブ(CNT)の高速成長プロセスについて紹介した。鉄薄膜触媒を用いた大気圧下の化学気相成長において、その成長初期にキャリアガスに対する原料ガスの濃度変化を急峻にすることで、 $64\mu\text{m}/\text{s}$ の高速成長を実現した。成長したCNTの平均直径は 15nm 程度で、結晶性は高い。薄膜触媒は成長温度では微粒子になりCNT成長に関わるが、その触媒が初期に多量の炭素

源に曝されて、CNTキャップが効率よく形成されることが、高速成長の要因であると思われる。

応用物理, **73**, 5 (2004) p.615

* 情報電子部 電子・光材料系

** 太陽東洋酸素(株)

*** 化学環境部 化学材料系

**** 大阪府立大学

250℃の高温で使用可能な圧力センサの開発

野坂俊紀*

平成13年度速効型地域新生コンソーシアム研究開発事業で実施した、「250℃の高温で使用可能な圧力センサの開発と実用化の研究」結果の概略を簡単に紹介した。開発内容では、開発に際して問題となった点や新たに改善した点を中心に記載した。また、センサ

の特性は高温での出力特性や信頼性試験結果を記載し、薄膜技術がセンサ開発に有効であることを述べた。

商工振興, No.649 (2004. 3) p.26

* 化学環境部 化学材料系

研究機関における分析技術

木本正樹*

高分子材料は構造、組成が複雑であり、熱履歴や環境の影響を受けやすいといった他の材料に無い特殊性を有する。高分子分析、評価を行う前の事前調査としてチェックすべき項目を述べるとともに、いくつかの分析手法による分析、評価の例を取り上げた。材料や製品トラブルが生じた場合、状況、経過、形態、頻度、材料組成、製品設計、成形、二次加工、保管や使用の

環境、エンドユーザの状況などについて、問題点となりそうな項目を把握しておくことで、原因究明までのプロセスを単純化することができる。また、チェック項目を品質管理などに活用することで、トラブルの防止にも役立つと考えられる。

接着の技術, 23, 2 (2003) p.42

* 化学環境部 化学材料系

ヒドロキシプロピルセルロース溶液中におけるシリカ微粒子の合成(1) —微粒子の生成および形態に及ぼす溶媒および ヒドロキシプロピルセルロースの分子量の影響—

木本正樹* 櫻井芳昭* 汐崎久芳**
日置亜也子*

ヒドロキシプロピルセルロース(HPC)溶液中においてアンモニアを触媒として、テトラエトキシシラン(TEOS)の加水分解、重縮合によりシリカ微粒子を合成した。シリカ微粒子の成長およびモルホロジーに及ぼす溶媒の種類およびHPCの分子量の影響を検討した。n-ブタノールおよびエタノール中ではHPCの添加によってシリカ微粒子の成長は抑制されたが、極性の高いメタノール中ではHPCの有無に関わらず粒子径はほとんど変化しなかった。また、HPCによる粒

子径の抑制の効果は、分子量の大きいものを用いた場合の方が顕著であった。TEOSの加水分解、重縮合の反応速度が遅い極性の比較的低いアルコール中では、シリカ微粒子の生成過程においてHPCの水酸基が関与し、化学吸着することで、粒子成長が抑制されるものと考えられた。

日本接着学会誌, 39, 10 (2003) p.371

* 化学環境部 化学材料系

** 皮革試験所 皮革応用系

ナノ・マイクロポリイミド微粒子の調製と表面改質

浅尾勝哉*

一般的に、ポリマー微粒子の調製方法は、ポリマーの重合時に反応系から微粒子を相分離させる化学的な方法、ポリマーを機械的に粉碎する方法、ポリマーの溶液を貧溶媒と混合する事によってポリマー微粒子を再沈殿させる方法が代表的である。ポリイミド微粒子の調製においても同様に上記の手法で検討されており、手法によって形態や粒子径、粒度分布が異なった粒子が得られる。本書では、我々がこれまでに検討

した化学的手法による、ナノ・マイクロメートルサイズで単分散球状のポリイミド微粒子の調製方法と微粒子の表面修飾技術について説明した。なお、本執筆の内容は既に特許や学会等で公知となったものである。次世代のエレクトロニクス・電子材料に向けた新しいポリイミドの開発と高機能付与技術, 第1章 第4節 [4] (2003) p.147

* 化学環境部 化学材料系

Microstructure and Dry Wear of Ti-50Al Alloy and Ti-47Al-3W/Ti₂AlC Composite Produced by Reactive Arc-Melting

J. Ramkumar* S. K. Malhot* R. Krishnam*
 間 博** 出水 敬*** 垣 篤****
 津 大** 松 井 利 之** 森 井 賢 二**

軽量耐熱材料として有望なTiAl金属間化合物の新たな用途展開を目指して、TiAl単相材ならびにタングステンを添加したTiAl/Ti₂AlC複合材料の耐摩耗特性の検討を行った。反応アーク溶解法によって組成ならびに熱処理条件の異なる6種類の試料を作製し、組織観察ならびにボールオンディスク型の乾式往復摺動試験を行った。TiAlにタングステンを添加することによってB2相が出現し、これが摩耗量の減少に寄与していることが判明した。Ti-47Al-3WマトリックスにTi₂AlCが分散した複合材料では、単相材料と

比較して摩耗量が減少したが、Ti₂AlC含有量が最も少ないものが最も優れた耐摩耗性を示した。これは、摩耗試験中に脱落したTi₂AlC粒子に起因するものと結論された。

Materials Transactions, 44, 9 (2003) p.1861

* インド工科大学マドラス校

** 大阪府立大学

*** 機械金属部 金属材料系

**** 化学環境部 化学材料系

修飾 Polythiophene 膜 — 匂い・香りセンサー —

櫻井芳昭*

近年、ガスの高感度測定、ガス感応膜についての技術およびパターン認識などの信号処理技術の進展が著しい。この技術を用いて、匂い・香りの判別システムの構築を目指したアレイ型マイクロガスセンサシステムが多く検討されている。本稿では、このアレイ型マイクロガスセンサシステムについて述べた。このアレイ型マイクロガスセンサシステムを用いた取り組みは、一つのガスセンサのみで類似の匂い・香り成分を識別することが選択性の点で難しいことによる。そのため、複数個のセンサを用い、パターン認識を行うことによって、初めて、匂い・香りは評価される。一般

的にガスセンサの多くは、無機酸化物半導体であるが、この動作温度は数百度であり、感応するガスも限られている。そこで、感応するガスを簡便に変えられ(センシング特性が容易に変えられ)、常温動作できる導電性高分子を用い、パターン認識機能を付与したマイクロガスセンサシステムを開発した。その結果、アンモニア、クロロホルム、メタン、イソブタン、エタノールを識別することが可能であった。将来のインテリジェントセンサとして期待される。

高分子, 52, 7 (2003) p.478

* 化学環境部 化学材料系

光学素子作製用ポリシロキサン型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*** 鈴木義彦****

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に焦点をあて、そ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。その結果、ポリシロキサン誘導体の電子線に対する感度は、約1μC/cm²

であり、この値は、従来使用されている電子線レジストであるポリメチルメタアクリレートよりも2桁高い値であった。また、現像結果は、電子線リソグラフィにおいて重要なプリベーク温度や現像時間にはほとんど依存しなかった。このことは、ポリシロキサンは

実際に使用する上で使いやすいレジストであることを示している。また、簡単な光学素子の一例として、電子線描画法によりポリシロキサンレジストの表面に窪みを生成し、表面凸凹を用いてホログラムを記録するレリーフ型ホログラムを得ることによって、計算機ホログラムの作製にも成功した。

材料学会誌, 52, 12 (2003) p.1425

- * 化学環境部 化学材料系
- ** 情報電子部 電子・光材料系
- *** 情報電子部
- **** 次長

Development of Polysiloxane Electron Beam Resist for Optical Elements

櫻井芳昭* 佐藤和郎** 福田宏輝**
四谷 任***

電子線描画は回折光学素子を作製するのによく利用される手法である。しかし、長い描画時間が最も大きな問題であり、このことは電子線レジストの電子線に対する感度不足に由来する。そこで、従来の炭素系レジストに替わり、ポリジメチルシロキサン並びにポリビニルメチルシロキサンの電子線に対する挙動を測定した。その結果、それぞれの化合物は従来のレジストの比べて、1.5, 0.9 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ と一桁高い感度を示した。また、多段型素子を作製するための指標である γ 値

(コントラスト値)を測定したところ1.3であった。これらの結果を踏まえて、フーリエ変換型計算機ホログラムを作製したところ、4段(位相)型の光学素子を作製することに成功し、その再生像も鮮明であった。

Mol. Cryst. Liq. Crust., 406 (2003) p.279

- * 化学環境部 化学材料系
- ** 情報電子部 電子・光材料系
- *** 情報電子部

半固形静水圧成形法を利用した複雑形状部品の作製

津守不二夫* 久米秀樹** 垣辻 篤**
宮本大樹*** 島 進*

セラミックスおよび金属粉末を固化するための、新たな粉体成形技術を開発し、“Bingham Semi-solid/fluid Isostatic Pressing”(BIP)法と命名した。この方法は、ほぼ等方的に粉末に圧力を加えることができ、加えてセラミックス等の脆弱な成形体を複雑な形状に成形することが可能である。本論文では、このプロセスに使用する半固形材料の役割および力学的な特性について述べた。また、複雑形状部品にこのプロ

セスを適用した場合、三次元スキャナによる焼結体形状を測定することにより、そのプロセス中の変形特性について調査した。

マテリアルインテグレーション, 16, 8 (2003) p.60

- * 京都大学大学院工学研究科
- ** 化学環境部 化学材料系
- *** ニュー・エコ・マテリアル(株)

Semi-Solid Mold Isostatic Compaction

津守不二夫* 久米秀樹** 垣辻 篤**
宮本大樹*** 島 進*

金属やセラミックス粉末を固化するための新しい等方圧成形法として、“Bingham Semi-solid/fluid

Isostatic Pressing”(BIP)法を開発した。本論文では、このBIP法の原理と特長を述べ、成形しようとする

粉末の粒径が成形性に及ぼす効果や、圧力媒体である半固形物質の含浸度合い、さらには、成形体の寸法精度について考察する。実際に、超硬粉末およびアルミナ粉末で成形・焼結した複雑形状部品を示した。

The International Journal of Powder Metallurgy,

39, 8 (2003) p.46

* 京都大学大学院工学研究科

** 化学環境部 化学材料系

*** ニュー・エコ・マテリアル(株)

Structural Changes in the Brill Transition of Nylon m/n(1) Nylon 10/10 and its Model Compounds

吉岡弥生* 田代孝二**

ナイロン10/10およびそのモデル化合物について、DSC、赤外スペクトルおよびX線回折の温度変化測定を行い、Brill転移における構造変化を解析した。モデル化合物には、分子内に2つのアミド基を有しかつ向きが異なる2種類の化合物を用いた。これらの相転移挙動を明らかにした上で、より複雑な変化をするポリマー(ナイロン10/10)にこれらの情報を応用し、解析を行った。これより、Brill転移においては、水素結合を保持したまま、メチレン鎖およびメチレンアミド基間のコンフォメーションが広い温度範囲にわたり、大きく乱れていくことが明らかとなった。このような変化は、モデル化合物においても観察されて

いることから、これらの変化が結晶サイズや分子量分布によるものではなく、Brill転移に特有の現象であると思われる。したがって、この転移はこれまで言われてきたような1次相転移ではなく、広い温度領域にわたって複雑な構造変化が生じる高次相転移であると思われる。本研究で得られた情報は、現在広い分野で利用されているナイロン6/10や6/12などに応用する予定である。

Polymer, 44 (2003) p.7007

* 化学環境部 化学材料系

** 大阪大学

Structural Changes in the Brill Transition of Nylon m/n(2) Conformational Disorder as Viewed from the Temperature-dependent Infrared Spectral Measurements

吉岡弥生* 田代孝二** チェラスワミー ラメ***

ナイロン6/10、ナイロン6/12およびナイロン10/10について、赤外スペクトルの温度変化を測定し、Brill転移における構造変化を解析した。これらは、室温では α 型をしているが、Brill転移領域まで加熱すると、メチレン鎖のコンフォメーションはall-transジグザグ構造からゴーシュ結合を含む、乱れた構造へ変化する。また、同時にメチレンアミド基周りでねじれ運動が活発になるが、水素結合は融点まで保持されていた。また、NH側におけるメチレン鎖のコンフォメーションの乱れはCO側より顕著であることが明らかとなった。これは、各結合周りのねじれ角のエネルギーバリアーの違いによるものであると思わ

れる。また、このような広い温度領域にわたって生じる構造変化は、ナイロンm/nシリーズにおいてすべて共通して観察されており、Brill転移の本質であると思われる。このようにBrill転移における構造変化を定量的かつ詳細に解析した報告例はこれまでなく、このような結果は温度変化に伴う力学物性変化を検討する上で、重要な知見になるものと思われる。

Polymer, 44 (2003) p.6407

* 化学環境部 化学材料系

** 大阪大学

*** インド国立化学研究所

Structural Changes in Phase Transitions of Nylon Model Compounds(1) Transition Behavior of Model Compounds of R-NHCO-R'Type

吉岡弥生* 田代孝二**

脂肪族ナイロンの Brill 転移における構造変化を明らかにするため、ナイロン 11/11 および 10/10 のモデル化合物 (N11, N10) を用い、X 線回折および赤外スペクトルの温度変化測定を行った。アミド部分について眺めてみると、室温において N11 は α および γ 型が得られ、N10 は α 型のみで結晶変態が得られた。温度を上昇させると、 γ 型は高温相の γ 型に変化するのみであるが、 α 型は中間相(単一相)を経て高温相の γ 型へ変化した。一方、メチレン鎖部分においては、我々が別報で提案したプログレッションバンドの新しい帰属方法を用いることで、これらの転移におけるコンフォメーションの乱れを定量的に評価することが出来た。また、メチレン鎖のパッキングにおいても、昇

温過程で α と γ 型を示す結晶変態でその変化挙動が異なっていた。今回非常に分子量の小さなモデル化合物 (R-NHCO-R'type) を用いたことで、明瞭な相転移挙動を観察することが出来た。これらの詳細な構造変化に関する情報は、より分子量の大きなモデル化合物、最終的には非常に複雑な構造変化をするポリマーの相転移挙動の解析を行う上で非常に重要なものになると思われる。

Journal of Physical Chemistry B, 107, 43 (2003)
p.11835

* 化学環境部 化学材料系

** 大阪大学

Polymer Concepts in Microscopically-Viewed Phase Transition Behavior of Crystalline Polymers

田代孝二* 吉岡弥生** 浜 久勝*
吉岡亜希子*

結晶性相転移挙動における構造変化過程、つまり、結晶性高分子における熔融状態からの等温結晶化や溶媒誘起結晶化について、小角および広角 X 線回折や赤外およびラマンスペクトルの時間かつ/あるいは温度依存性測定を行い、その変化挙動を観察した。結晶性高分子の 1 つである脂肪族ナイロンについては、いわゆる Brill 転移挙動に着目し、これらに伴う分子鎖のコンフォメーション変化などの詳細を明らかにした。メチレン鎖のコンフォメーション変化を評価する

上で非常に重要な一連のプログレッションバンドについては新しい解釈を用いることで、n-アルカンのバンドの実測値から、各々のバンドの帰属が可能であることを見出した。これらの帰属を用いることによって、Brill 転移に伴う分子鎖のコンフォメーション変化の程度も詳細に評価することが出来た。

Macromolecular Symposia, 201 (2003) p.57

* 大阪大学

** 化学環境部 化学材料系

New Interpretation of Progression Bands Observed in Infrared Spectra of Nylons m/n

吉岡弥生* 田代孝二** チェラスワミー ラメ***

ジグザグアルキル鎖におけるカップリング振動子モデルを用いて、ナイロン m/n およびそのモデル化合物に観察される一連の赤外プログレッションバンドの帰属について新たな解釈方法を提案した。これまで、

ナイロン 6/6, 7/7 の特定振動モードに限定されたバンドの帰属についてのみ報告がなされていたが系統的な解析はなされておらず、また従来の方法を一連のナイロン m/n に適用すると赤外バンドの実測値と矛盾

するものが生じた。今回、n-アルカンで提案されている振動子モデルをナイロンに应用することによって、n-アルカンで観察される赤外スペクトルからナイロン m/n のプログレッションバンドの帰属を系統的に行うことが可能であることが明らかとなった。プログレッションバンドの帰属は、ナイロンの構造や力学物性を予測する上で非常に有用であると考えられる。このようなことから、今後これらのバンドの帰属

を用いて、ナイロンの Brill 転移に伴う構造変化の詳細を明らかにする予定である。

Journal of Polymer Science Part B, Polymer Physics, 41 (2003) p.1294

* 化学環境部 化学材料系

** 大阪大学

*** インド国立化学研究所

Molecular Dynamics Simulation of the Structural and Mechanical Property Changes in the Brill Transition of Nylon 10/10 Crystal

田代孝二* 吉岡弥生**

ナイロンの Brill 転移における構造変化を明らかにするため、ナイロン 10/10 の様々な温度における分子動力学計算を行った。温度上昇とともにメチレン-メチレン間およびメチレン-アミド基間の結合まわりのねじれ運動が活発となり、420K 以上でより顕著となった。この結果、メチレン鎖は擬六方晶的充填構造となったが、水素結合は保持されていた。このような計算結果は、X 線回折や赤外分光分析の実測結果とよく

対応していた。また、分子鎖軸方向のヤング率はねじれ運動による僅か 0.2-0.5% の分子鎖の縮みによって大きく減少した。一方、分子鎖軸に垂直な方向のヤング率も分子鎖の充填構造の変化に伴い顕著に減少した。

Polymer 45 (2004) p.4337

* 大阪大学

** 化学環境部 化学材料系

放電プラズマ焼結法によるプロトン伝導性 Sr 添加 LaPO₄ 焼結体の作製

雨澤浩史* 西川義人** 富井洋一*
山本直一*

放電プラズマ焼結法により焼結温度 1000℃ ~ 1300℃ でプロトン伝導性 Sr 添加 LaPO₄ の焼結体を作製した。放電プラズマ焼結で 1050℃ にて焼結して得られた焼結体の相対密度は 99% 程度に達し、無加圧焼結で 1200℃ にて焼成した試料の値、93% と比較して高い値を示した。破断面の電子顕微鏡観察から、焼結温度 1100℃ の試料は結晶粒子の大きさが 500nm から 1μm 程度で均一であり、1200℃ の焼結温度ではところどころ粒子が異常粒成長し、1300℃ の焼結温度では全体が 10~20μm 程度の粗大粒子となっているこ

とがわかった。放電プラズマ焼結により作製した焼結体の導電率および伝導特性の評価を、0.4~5kPa の水蒸気圧下、重水の蒸気圧下、および 0.01~100kPa の酸素分圧下にて 500~930℃ の温度範囲にて行った。その結果、無加圧焼結により得られた試料と同程度、よく似た傾向を示し、高温、湿潤雰囲気下でプロトン伝導が支配的であることがわかった。

粉体および粉末冶金, 50, 121 (2003) p.1071

* 京都大学大学院

** 化学環境部 化学材料系

角柱状酸化チタンサブミクロン微粒子の調製

日置亜也子* 木本正樹* 鈴木義彦**

常温・常温下で、数100nm オーダの角柱状(ロッド状)酸化チタン微粒子を、サイズやアスペクト比を制御して調製する方法について記述した。原料にはチタンアルコキシド類を、溶媒にはメタノールを使用した。反応時間を長くすると、アスペクト比(長軸と短軸の比)は増加した。得られた微粒子について、X線回折を測定したところ、熱処理前はアモルファスであるが、熱処理後はアナターゼ構造を持つことを確認した。SEM観察から、熱処理後も角柱状形状を保持していることを確認した。溶媒を、メタノールの代わりに他のアルコールに替えて同様の調製を行うと、得られる

微粒子の形状は、角柱状ではなく球状となった。また、チタンアルコキシドから酸化チタンへの変化は加水分解によるが、今回の調製では、大気中および溶媒中に不純物として含まれている水分が反応に関与しており、水を0.5%添加すると、角柱状ではなく球状の微粒子が得られた。角柱状形状の形成には、メタノールおよび水の量が大きく関与していると考えられる。

電気学会論文誌E, 124, 1 (2004) p.28

* 化学環境部 化学材料系

** 次長

“オカラ”を用いた電気泳動ゲル脱色液の再生利用

藤原信明*

タンパク質を実験材料とする研究室では電気泳動分析が日常的に行われている。その際、タンパク質バンドに染着されなかった染料をゲル内から除去・脱色する必要がある。多くの実験室では幾度も脱色液を交換して行うのが一般的であり、着色した脱色液は排水として下水に流されている。脱色操作でゲルから溶出してくるのは染料だけであるので、この染料を吸着・除

去すれば再利用が可能となる。われわれは豆腐や豆乳製造の際に副産物として発生する“オカラ”が高い染料吸着力を持つことを認めており、研究室の中ではオカラを用いて脱色液を脱色し再生利用している。本稿ではそれらをラボ技術として紹介した。

生物工学会誌, 81, 12 (2003) p.539

* 化学環境部 環境・エネルギー・バイオ系

ヘテロポリオキソメタレート生成に基づく 高感度キャピラリー電気泳動分析

中島陽一*

ヘテロポリオキソメタレートの生成反応はリンや珪素の吸光光度定量などに広く用いられている。このことはヘテロポリオキソメタレートの分析化学的な有用性を示している。この錯形成反応をキャピラリー電気泳動分析に応用したところ、クロムの酸化数別状態分析や、過ヨウ素酸の高感度分析が可能であった。また、他の反応系を応用することにより、バナジウムの酸化

数別状態分析も可能であった。更に、砒素、リン酸、ビスマス、アンチモンなどの高感度な定量を行うこともできた。本報文ではこれらの分析例について図表等を示しつつ、詳細に解説した。

CEアドバンス, 8, 1-2 (2004) p.2

* 化学環境部 環境・エネルギー・バイオ系

20L 小型チャンバー法による革の揮発性有機化合物の放散測定

喜多幸司*

JIS A 1901(小型チャンバー法)に基づいて、革から放散される揮発性有機化合物の測定を試みた。その測定方法、分析機器について解説をした。3種類のサンプル革から放散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)

と総揮発性有機化合物(TVOC)のチャンバー内濃度については、厚生労働省の指針値、暫定目標値をそれぞれ満たしていた。

皮革科学, 49, 2 (2003) p.94

* 化学環境部 環境・エネルギー・バイオ系

ルミノール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* 天野敏彦**

市販皮革仕上げ用無黄変型水性ウレタン仕上げ剤の光(紫外線)劣化についてルミノール化学発光法を用いて検討した。ウレタンフィルムはルミノール化学発光量は紫外線照射時間に応じて増加し、また、照射終了後の放置時間に応じて減少した。なかでもポリエステルポリオール系のウレタンフィルムでは光沢度、引っ張り強度ともに顕著に減少し、その減少度は化学発光量の増加と良い相関関係があった。化学発光分析法

を用いれば、光劣化が激しい物に限定されるが、光沢度や引っ張り強度の低下など、ポリマーの劣化を化学発光量の測定によってある程度予測できる可能性がある。

皮革科学, 49, 4 (2004) p.258

* 化学環境部 環境・エネルギー・バイオ系

** 武庫川女子大学

市場流通革の揮発性有機化合物(VOC)の分析

喜多幸司*

クロムを使用しない環境に優しい環境対応革を作成し、揮発する有機化合物についてガスクロマトグラフ質量分析計を用いて分析した。テドラーバッグにサンプル革を入れ、50度で3時間加熱して放散を促進した。仕上げ用薬剤の成分と思われる、アルコール類、グリコール類、芳香族炭化水素や、加脂剤の成分であるパラフィンが主に検出された。昨年と同様に水溶性のエマルジョンタイプの仕上げ剤を主に使用していることが推測された。また、検出された成分の濃度をク

ロマトグラムピーク面積から算出し、その濃度を各成分の嗅覚閾値で除した「におい単位」を計算したところ、閾値の小さいアルデヒド類が検出された革では、その革のにおいにアルデヒドのにおいが大きく影響を与えることがわかった。アルデヒドは、加脂剤や地脂から酸化して発生するため、不快なにおいのする革では、製造後の管理に問題があると推測される。

環境対応革の開発実用化事業報告書, (2004. 3) p.21

* 化学環境部 環境・エネルギー・バイオ系

小型チャンバー法による市場流通革から放散される VOC の分析

喜多幸司*

昨年に引き続き、環境対応革14点と輸入革8点について、JIS A 1901小型チャンバー法によって、放散される揮発性有機化合物の定量分析を行った。トルエン、キシレン、スチレン、エチルベンゼン、テトラデカンといった厚生労働省の指定物質は検出されなかったが、総揮発性有機化合物としては、仕上げ剤のアルコール類、グリコール類が放散されて検出されたが、その濃度は暫定目標値の400ppmを満たしていた。

現在、ダイナミックヘッドスペース法で揮発性有機化合物を分析する公定法はチャンバー法のみであるので、引き続きこの方法で革及び革製品から放散する揮発性有機化合物の濃度をモニターしていく必要がある。

環境対応革の開発実用化事業報告書、(2004.3) p.38

* 化学環境部 環境・エネルギー・バイオ系

Improvement in Adhesion of Polyethylene by Glow-discharge Plasma

田原 充* グエン クォン キェ** 中島陽一***

ポリエチレン(PE)など接着性の低い高分子フィルムに低温プラズマ処理あるいはコロナ処理を行うと接着性が向上することはよく知られているがその機構は明らかでない。接着の機構として、ぬれの影響(表面自由エネルギー)、投錨効果、拡散、静電気、共有結合、弱い境界層などが考えられている。ここでは、プラズマ処理によって接着強度が増加する機構としてエッチングによるアンカー効果、表面自由エネルギーの増大による濡れ性の改善を定性的に確認できたが、これらの値は実際に接着強度の値が極大値を持つこと

と一致しなかった。そして、接着強度の値はCL測定で得られたPE表面に生成したラジカル量と良く一致することから接着剤であるエポキシ樹脂はこれらのラジカルと反応し、共有結合している可能性がある。

Surface & Coatings Technology, 173-174 (2003) p.826

* 化学環境部 繊維応用系

** 生産技術部 客員研究員

*** 化学環境部 環境・エネルギー・バイオ系

限界状態設計と GHD 補強盛土の設計

嘉門雅史* 赤井智幸** 楠部義夫***
福田光治****

従来の構造物の弾性設計は、応力とひずみ、力と変位の線形性を前提としているため、構造物の破壊までを予測することができなかった。これに対し、限界状態設計は、設計の対象となる構造物の弾性変形状態から大変形を許す塑性変形状態までの一連のモードを推定する設計法である。本研究は、地盤工学で限界状態設計の一般化が模索されている状況を考慮し、GHDで補強された粘性土盛土の設計で限界状態設計の導入条件あるいは可能性を探るとともに、限界状態設計に必要な地盤あるいはGHDのパラメータを取り上げ、要求される項目を整理したものである。この場合、研

究が進んでいると考えられる海洋構造物、およびトンネル構造物での研究成果を基準にして整理を行った。その結果、土構造物の限界状態設計では、一般に鉄筋コンクリートのような剛な構造物がないので、土構造物が基礎地盤とされることで限界状態に至るケースが多く、隣接する構造物の使用限界条件で土構造物の限界状態が決まることがわかった。また、あえて土構造物に限界状態設計を適用しようとするれば、土圧やGHDの摩擦力が対象となり、安全係数で対応することになることを示した。

ジオシンセティックスシンポジウム論文集, 18 (2003)

p.317

* 京都大学
** 化学環境部 繊維応用系

*** (株)大林組
**** (財)地域地盤環境研究所

GHDの摩擦係数と摩擦試験方法

嘉門雅史* 楠部義夫** 赤井智幸***
福田光治****

水平排水補強材(GHD)の設計では、排水性と摩擦特性が重要な役割を果たしている。本論文では、このうちGHDの摩擦係数と試験方法に関する研究成果を示す。摩擦試験方法として一面せん断試験と引抜き試験を取り上げ、また、一面せん断試験をスライディング船底方式とスライディングブロック方式の2つに分け、試験方法によってGHDの摩擦係数が異なる傾向にあることを示す。すなわち、開発されたGHDには様々な種類のものがあるが、摩擦係数は、GHDの種類よりも試験方法による違いが大きく、スライディング船底方式>スライディングブロック方式>引抜き方式の関係にあることを示す。また、一面せん断試験

におけるGHDとジオグリッドの最大せん断応力は、概ね類似した値を示すが、引抜き試験における最大せん断応力は、材料によるばらつきが大きく、いずれも一面せん断試験の結果に比べて値が小さくなった。このような特徴は、試験方法の違い、あるいは試料寸法の違いにより生じたものと考えられる。

ジオシンセティックスシンポジウム論文集, 18 (2003)
p.299

* 京都大学
** (株)大林組
*** 化学環境部 繊維応用系
**** (財)地域地盤環境研究所

海面処分場不織布保護マットの保護性能

赤井智幸* 前田 敏** 深沢 健***
山田耕一**** 近藤誠二***** 松下正樹*****
石田正利***** 上田滋夫***** 嘉門雅史*****

廃棄物処分場の遮水工に遮水シートを用いる場合、保護マット等の保護層の設置が義務づけられている。我が国の陸上処分場の場合には保護マットに不織布が多用されており、保護マットに適用する不織布は500N以上の貫入抵抗を有することが規格値になっている。海面処分場においても不織布保護マットが適用されるが、陸上処分場とでは構造や使用する地盤材料が異なるので保護マットを材料選定するための判断基準は明らかになっていない。本研究では、海面処分場保護マットに適用する不織布の保護性能に関し、各種不織布の貫入試験や実際の施工断面を想定した不織布-遮水シート-不織布の積層の載荷試験を行った。その結果、不織布-遮水シート-不織布の上下地盤に2号砕石を用いる場合、埋立て深さ15mに対して遮水シートに貫通穴や塑性的窪みによる損傷を生じな

いたためには1.5kN以上の貫入抵抗を有する必要がある。同様に、4号砕石や転炉スラグを用いた地盤の場合には、不織布保護マットの規格値は貫入抵抗1kN以上であることがわかった。

ジオシンセティックスシンポジウム論文集, 18 (2003)
p.13

* 化学環境部 繊維応用系
** 東洋建設(株)
*** 東亜建設工業(株)
**** 五洋建設(株)
***** (株)田中
***** 東洋紡績(株)
***** 太陽工業(株)
***** 日本遮水工協会
***** 京都大学

ジオシンセティックス — 斯界の展望 —

赤井智幸*

ここでは、ジオシンセティックス分野の今後の展望について述べた。その要旨は次の通りである。我が国におけるジオシンセティックスの利用は1980年代初めから今日まで、ろ過排水用途、補強用途を中心に発展してきたが、今後は環境保全分野における利用が期待できる。すなわち、地球環境の保全問題は重要な社会的課題であり、廃棄物処分場や汚染地盤の修復など、環境地盤工学分野の様々な課題に対してジオシンセ

ティックスの利用増大が見込まれる。廃棄物処分場に関してはキャッピングでの利用がごく近い将来、議論になると考えられる。キャッピング材料は廃棄物処分場の閉鎖時における雨水の浸透防止、ガス抜きに関して重要な役割を担うものである。その他、環境緑化関連、防災用途に関する展望を示した。

繊維機械学会誌, 57, 2 (2004) p.55

* 化学環境部 繊維応用系

Effect of Testing Procedures on Frictional Coefficient of GHDs

嘉門雅史* 楠部義夫** 赤井智幸***
福田光治****

本論文ではジオシンセティックス水平排水材(GHD)による補強盛土設計において重要な役割を果たす摩擦特性に関し、GHDの摩擦係数に及ぼす試験方法の影響について示す。摩擦試験方法として一面せん断試験と引き抜き試験を取り上げ、さらに前者をスライディング船底方式とスライディングブロック方式に分け、試験方法によって得られる摩擦係数が異なる傾向にあることを示す。すなわち、GHDの種類よりも試験方法による違いが大きく、一面せん断試験スライディン

グ船底方式>一面せん断試験スライディングブロック方式>引き抜き試験という関係であった。

Proceedings of the 3rd Asian Regional Conference on Geosynthetics (GeoAsia2004) p.625

* 京都大学

** (株)大林組

*** 化学環境部 繊維応用系

**** (財)地域地盤環境研究所

水溶性高分子修飾セルラーゼによる中性条件下でのラミー繊維への作用

菅井実夫* 上甲恭平** 林 壽郎***
荒井基夫****

これまでに、無水マレイン酸メチルビニルエーテル共重合体(以下MAMECと略す)により化学修飾した修飾セルラーゼと、未修飾セルラーゼからなる修飾複合酵素を調製し、綿糸への作用について検討した結果、同一の減量率で比較した場合、常に修飾複合酵素処理糸の、強度低下が未修飾酵素処理糸のそれより低く抑えられることなどを見出し、報告した。この現象について、修飾酵素が綿繊維内部へ侵入し難く繊維表面に局在化するため、その減量作用が強度低下に寄与しない綿繊維表面に限定されるためであると考察した。その後、この化学修飾セルラーゼのpH依存性を詳しく

検討したところ、通常酵素の活性が低下する中性域においても、ホウ酸系緩衝液を用いることにより高いアピセルラーゼ活性を発現することを見いだした。そこで、本報ではMAMEC修飾複合酵素のホウ酸緩衝液系での酵素活性挙動を詳しく調べた内容を報告するとともに、ホウ酸で調整した中性条件下、通常の条件下では酵素加工が困難なラミー繊維への作用を調べ、中性セルラーゼとして繊維の減量加工法として用いることができる可能性を見だし、かつラミー繊維が受ける損傷を低く抑ええることができた。

繊維学会誌, 60, 1 (2004) p.50

* 化学環境部 繊維応用系
** 京都女子大学短期大学部

*** 大阪府立大学先端科学研究所
**** 大阪府立大学農学部

タオルの吸水性評価

宮崎克彦*

タオルの吸水機能に着目した製品開発および商品情報提供システムの開発を行った, 地場タオル産業の活性化事業に対する当研究所の技術支援を支援研究, 受託研究成果を基に解説を行う。(1)市販タオル製品の吸水性についてデータベース化を行い, 開発目標値を設定すると共に, 消費者にわかりやすい形で商品情報を客観的に提供できるシステムとした。(2)タオル製

品と消費生活との関わりを入浴に関するアンケート調査を実施, 分析を行い, バスタオルとして要求される吸水性能を明らかにした。(3)開発したタオル製品の高吸水性機能を, 特殊環境室を使った冬季入浴実験により, 人間工学的視野から評価を行った。

商工振興, 652 (2004. 6) p.16

* 化学環境部 繊維応用系

Diamond-like Carbon Films Deposited on Polymers by Plasma-enhanced Chemical Vapor Deposition

グエン クォン キェ* 田原 充** 山内尚彦***
曾根 匠****

現在, DLC(ダイヤモンドライクカーボン)は金属表面にコーティングされ, その摺動特性向上による耐久性確保に利用されている。しかし, 高分子表面に応用された例はまだほとんどない。プラズマCVDを用いてメタン/水素の混合ガスによってポリカーボネイト上にDLC膜を作製した。メタン/水素の混合比が1:1以上のとき膜の摩擦係数は0.3と低くなった。膜の化学構造・結合状態をラマン分光法, FTIR分光によって解析した。水素の混合比によってD-バンドは

シフト変化した, G-バンドは変わらなかった。表面をAFM, SEMによって観察した。

Surface & Coatings Technology, 173-174 (2003) p.1024

* 生産技術部 客員研究員

** 化学環境部 繊維応用系

*** 機械金属部 金属表面処理系

**** 機械金属部

溶出クロム量の削減方法について

奥村 章*

エコレザーの基準項目の一つである, 溶出クロム量について暫定分析方法を確立するとともに, クロムなめし, 再なめし, 加脂, 水洗などの処理により溶出クロム量を削減する方法を検討した。(1)溶出クロム量分析に及ぼす要因(温度, 溶出時間, 浴比など)を検

討し, 暫定的分析方法を決定した。(2)溶出クロム量を削減するには, 使用するクロム鞣剤量および各工程における強い水洗処理が有効である。

環境対応革の開発実用化事業報告書, (2004. 3) p.47

* 皮革試験所 皮革応用系

2,6-Bis(butylamino)-4,8-dihydroxy-1,5-naphthalenedione

水口 仁* 汐崎久芳**

2,6-ビス(ブチルアミノ)-4,8-ジヒドロキシ-1,5-ナフタレンジオンは高い非線形光学活性を有するアミノナフトキノン誘導体である。この化合物は強い分子内および分子間水素結合を有しており、結晶化に伴い吸収スペクトルの大きな長波長シフトを示すという特徴を有している。ここでは高い3次非線形光学活性と構造との相関に関する研究の一環として、単結晶を作成し、その結晶構造解析を行った。単結晶は塩化メチレンとベンゼンの混合溶媒から作成し、X線による単結晶構造解析を行い、格子定数や原子間距離・角度を決定した。中心のナフトキノン骨格はCs対照性を有し、ほぼ平面構造であった。n-ブチル基はナフト

キノン骨格平面に対して垂直方向にジグザグ形に伸びていることがわかった。単結晶の構造解析結果から、ナフトキノン骨格はNHとOの水素結合により強くパッキングしていることがわかった。また、分子内にも強い水素結合が確認された。結晶中で、この分子はc軸方向に積層しており、その分子平面間距離が約3.3オングストロームと非常に小さいことがわかった。このことは強いパイ-パイ相互作用の存在を示唆している。

Acta Crystallographica Section E, 59 (2003) o1493

* 横浜国大

** 皮革試験所 皮革応用系

4,8-Bis[(4-butylphenyl) amino]-1,5-naphthalenedione

水口 仁* 汐崎久芳**

高い非線形光学活性を示す4,8-ビス[(4-ブチルフェニル)アミノ]-1,5-ナフタレンジオンの結晶構造について研究した。この化合物は強い分子内および分子間水素結合を有しており、結晶化に伴い吸収スペクトルの大きな長波長シフトを示すという特徴を有している。ここでは高い3次非線形光学活性と結晶構造の相関について検討した。単結晶は塩化メチレンとシクロヘキサン1:1の混合溶媒から作成し、X線による単結晶構造解析を行い、格子定数や原子間距離・角度を決定した。中心のナフトキノン骨格は平面構造であ

り、フェニル置換基とは63度の二面角でつながっている。n-ブチル基はほとんどベンゼン環平面に対して垂直方向に位置していた。単結晶の構造解析結果から、強い分子内および分子間水素結合が確認された。結晶中で、この分子はa軸方向に積層していることがわかった。

Acta Crystallographica Section E, 59 (2003) o1490

* 横浜国大

** 皮革試験所 皮革応用系

