

# 技 術 論 文



## 放電加工によるチタン材の表面改質

*Surface Modification of Titanium Material  
Using Electrical Discharge Machining Process*塚原 秀和\* 南 久\*\* 増井 清徳\*\*  
Hidekazu Tsukahara Hisashi Minami Kiyonori Masui曾根 匠\*\*\*  
Takumi Sone

(2005年6月1日 受理)

This paper elucidates a possibility for surface hardening of titanium materials by carburizing using electro discharge machining (EDM) processing. During EDM processing, carbon from dielectric oil is diffused to the machined surface and a titanium carbide (TiC) layer forms on the titanium surface. A TiC layer with a crackless surface is obtained with short pulse duration using a low peak-current range under negative electrode polarity. In this study, the obtained layer's thickness was 5  $\mu\text{m}$  and its hardness value was 2200 HV. The surface withstood a wear test extremely well with no detectable wear scar; the test was characterized by a low coefficient of friction (ca. 0.4).

キーワード：チタン・チタン合金・放電加工・表面改質・TiC・耐摩耗性

## 1. はじめに

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、航空機部品や化学プラント、海洋開発用の材料として、昨今ではレジャー用品などでも、その需要が急速に拡大している<sup>1)</sup>。しかし、チタンは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<sup>2)</sup>。それらの対策として各種合金化や表面改質が行われている。各種合金化では、組織中にTiCを分散させたTi-6Al-4V-10Cr-1.3C<sup>3)</sup>のような耐摩耗性合金が開発されており、表面改質では、窒化やPVDによるコーティング<sup>2)</sup>などが試みられている。

放電加工は絶縁油またはイオン交換水中において、

工具電極と工作物の間に火花放電を発生させ、工作物を溶解、除去する加工方法である。油中での放電加工では、電極間の放電により、加工油が熱分解され、炭素を生じる。さらに熱分解炭素は、熔融状態の加工面に侵入し、浸炭層が形成される。一般にこうした加工表面は金型等の使用に際しては表面欠陥の原因となり易く、“加工変質層”として懸念されているが、仕上げ放電加工の条件によっては、高い耐摩耗性、耐食性を有することから“表面改質層”として活用することができる。放電加工で表面改質を行うには、放電持続時間の短い正極性（電極が陰極、処理材が陽極）、低電流パルス条件が有効である。この条件では、工作物はほとんど加工されず、滑らかで、一様な改質層が生成される。この方法を利用して、最近、放電加工を利用した表面改質の研究が盛んに行われている<sup>4,5)</sup>。母材がチタンの場合、炭素の侵入により、表面にTiC層の生成が予想され、その結果、耐摩耗性などの向上が期待

\* 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

できる。放電加工による表面改質手法の特徴としては、既存の加工機械が使用できること、形状加工と同時に表面改質が行え、前処理工程を必要としないこと、穴部分などの形状処理に対応することや、部分処理にマスクングを必要とせず、基材への熱影響がほとんどないことや、特別なガス、処理液を必要としないことなどが上げられる。そこで、本研究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<sup>6,7)</sup>。

## 2. 実験方法

通常金型の製作などで用いられる線形電極を用いた形彫り放電加工では、放電の分散化が図りにくく、表面にマイクロクラックが発生しやすい傾向が認められる。マイクロクラックは疲労強度や耐食性などの点で問題となる可能性があるため、その発生を抑制する必要がある。また、型彫り放電加工では処理面の形状は電極形状に依存し、改質を連続して行う場合、電極消耗を考慮しなければならない。

そこで、本研究では放電の分散化および処理の効率化を図るために、薄板の平板電極を用いて、電極を走査させる方法<sup>8)</sup>で処理を行った。図1は実験装置の概念図を示す。電極は黄銅の薄板を用い、電極のサーボは処理面に垂直なZ軸のみとし、処理面に対し、平行に走査させて、表面改質を行った。

表1に本実験で用いた加工条件を示す。試料には、純チタン（純度99.9%）、Ti-6Al-4V合金（以下64Ti）、Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al合金（以下333Ti）を用いた。処理条件に関しては、材料の熱伝導率や融点などの諸特性の違いから、それぞれ最適化した放電条件を用いた。

得られた改質層は、表面および断面の組織観察、硬さ測定、X線回折分析、EPMA分析、ラマン分光分析を行うとともに、改質効果を、往復しゅう動式摩擦試験機による摩擦係数の測定、ならびに摩擦痕の観察により評価した。なお、摩擦相手材としては、摩擦・摩耗試験に多く用いられる軸受鋼球（SUJ2、φ4.8）を用い、荷重0.98N、摩擦速度20mm/s、大気中、無潤滑下で試験を行った。

## 3. チタン放電処理層の観察

図2は各試料の放電処理面のSEM写真を示す。処理面は放電痕の重なった梨地状を呈し、マイクロクラックがなく、良好な面が形成されている。

図3は各試料の断面組織を示す。ほぼ一様な厚さ約

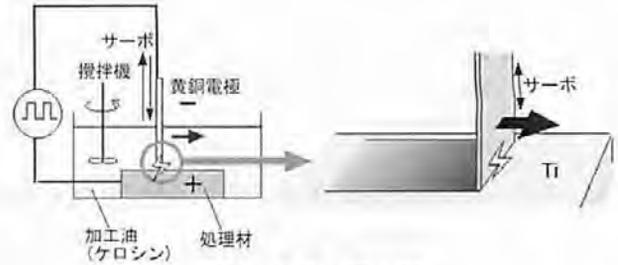


図1 装置の概念図

Outline of an experimental apparatus

表1 実験条件

Experimental conditions

放電加工機	Sodick A30R-NF25		
試料	Ti(99.9)	64Ti	333Ti
電極	黄銅		
電極厚さ	0.5mm		
電極幅	15mm		
加工液	白灯油		
開放電圧	120V		
電極極性	陰極		
放電電流	6A	3A	
放電時間	2 μs		
放電休止時間	18 μs	30 μs	
電極移動速度	83 μm/s		
走査回数	2回	4回	

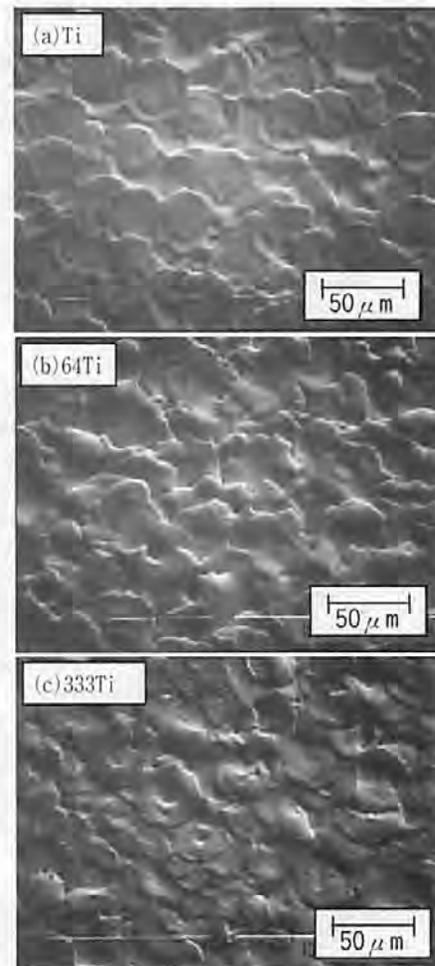


図2 放電改質面のSEM像

SEM photographs of EDMed materials:

(a) Ti (b) 64Ti (c) 333Ti

5 $\mu$ m の改質層が形成されていることがわかる。また、熱影響層はほとんど見られなかった。表面あらさに関しては、純チタンの場合で Rz=3 $\mu$ m の面が得られた。

表2に改質層の硬さを、マイクロビッカース硬さ計を用い、荷重 0.49N で測定した結果を示す。測定は、改質層厚さは一様ではないが、層が厚くなる処理条件の試料を用い、断面から行った。各試料ともに、母材に対して著しく高い値を示している。ただし、合金に関しては、純 Ti より表面硬さが低くなっており、Ti 成分の減少が影響していることが一因と考えられる。

図4は各処理面の X 線回折の結果を示す。放電処理面には TiC のピークが強く検出され、生成が確認できた。ただし、合金に関しては炭素組成比の低い炭化物が形成されており、64Ti では TiC<sub>0.8</sub>、333Ti では TiC<sub>0.5</sub> 付近の炭化物が生成<sup>7)</sup>されている。これも硬さに影響しているものと考えられる。

図5は純チタンの場合の EPMA による放電処理面から内部に至る Ti, C の線分析結果を示す。表面から、C が Ti 母材内面に向かって、傾斜的に侵入していることが確認できる。64Ti、333Ti についても同様の結果が得られた。この結果から、放電加工による処理は、

表2 母材と改質層の硬さ

Hardness of EDMed surface

	Ti	64Ti	333Ti
母材	200HV	300HV	270HV
改質層	2200HV	1900HV	1600HV

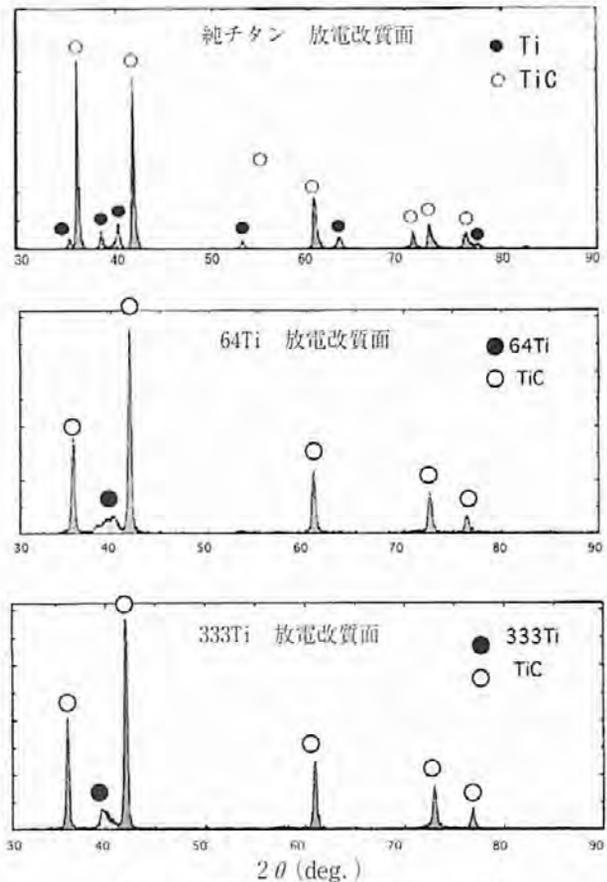


図4 放電改質面の X 線回折結果

X-ray diffraction profiles of EDMed surface

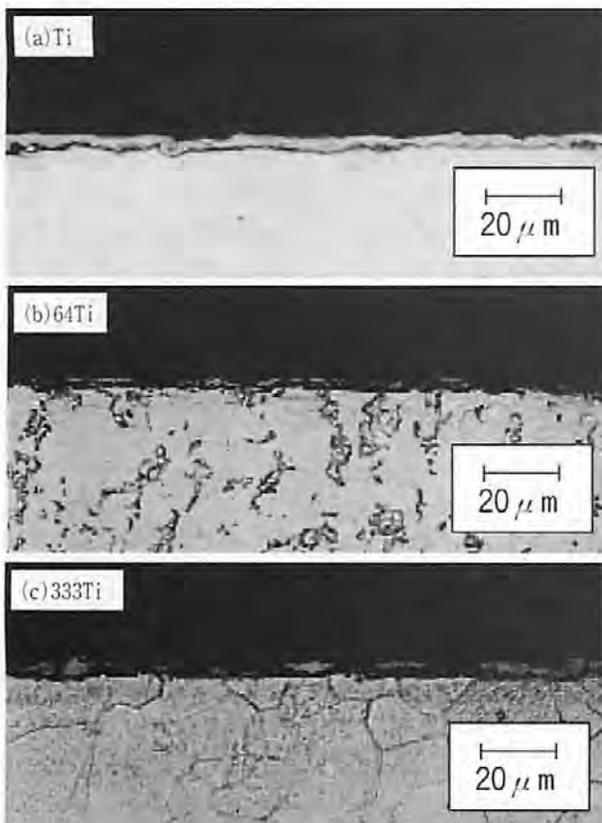


図3 改質面の断面組織

Cross-sectional microstructures of EDMed materials:

(a) Ti (b) 64Ti (c) 333Ti

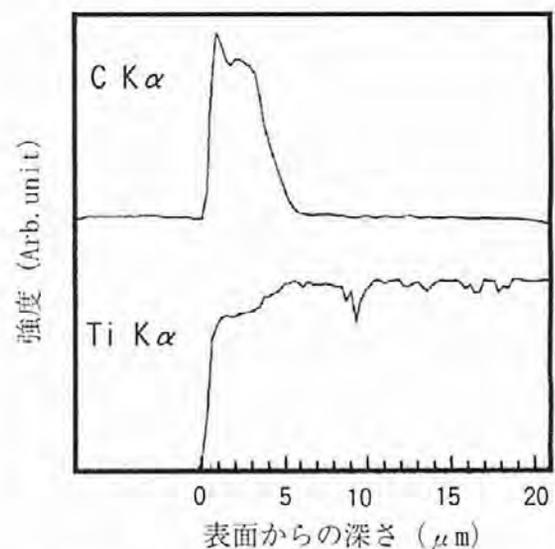


図5 純チタン改質面の EPMA 分析結果

EPMA analysis of EDMed pure titanium surface

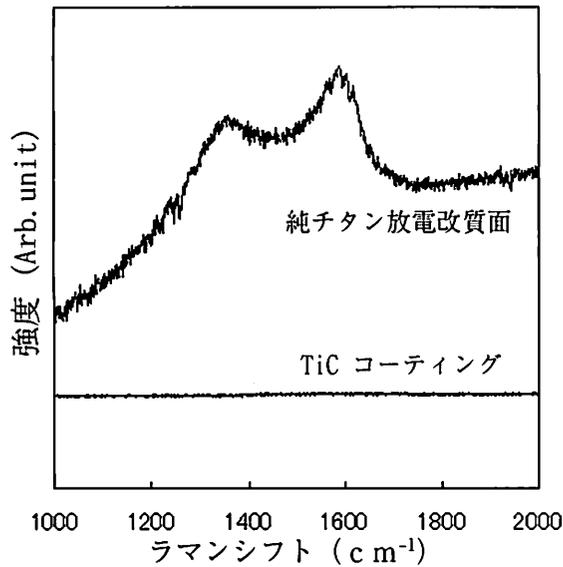


図6 純チタン改質面のラマン分光分析結果  
Raman shift of EDMed Ti and TiC coating

硬質皮膜などのコーティング処理とは異なり，拡散処理の一種であると考えられる．一般的に傾斜皮膜は密着性が良好であることが知られており，本皮膜も同様な密着性を有していると考えられる．

図6に純チタンを処理した場合のラマン分光分析の結果を示す．その結果，改質面上にアモルファスカーボン<sup>9)</sup>の成分が存在することが確認された．比較対象として測定したPVDによるTiCコーティングではこのような成分は見られない．放電加工での浸炭現象は，ミクロンオーダーの狭い放電ギャップ間において，加工油の熱分解による炭素が非常にリッチな状態で起こっているため，表面にアモルファスカーボンが生成されると考えられる．このカーボンが，しゅう動時に潤滑の役目をすることも考えられる．

#### 4. 改質面の摩擦・摩耗特性

図7に往復しゅう動式摩擦試験機による，各試料の摩擦時間と摩擦係数の関係を示す．純チタン，チタン合金ともに，摩擦時間の経過とともに摩擦係数が増加する傾向が認められ，その変動も大きく，焼付きを起こしやすい特性を示している．一方，放電改質面の摩擦係数は試験開始時からほとんど変動せず，常に安定し，母材より低い値を示す．

図8は摩擦試験後の各試料におけ

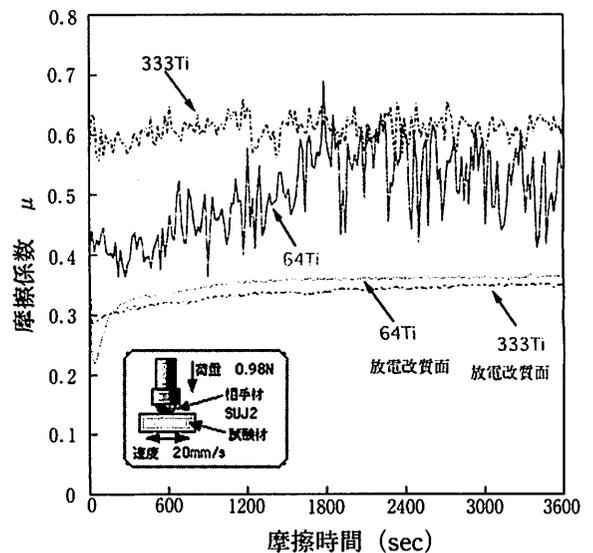
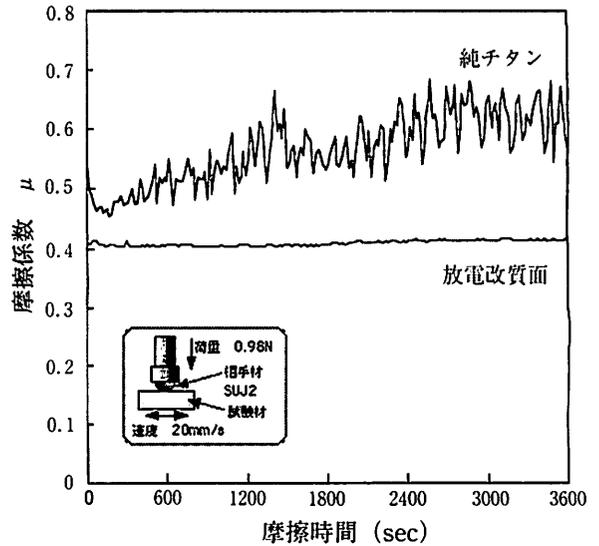


図7 往復しゅう動式摩擦試験結果  
Changes in friction coefficient of EDMed surface with sliding time

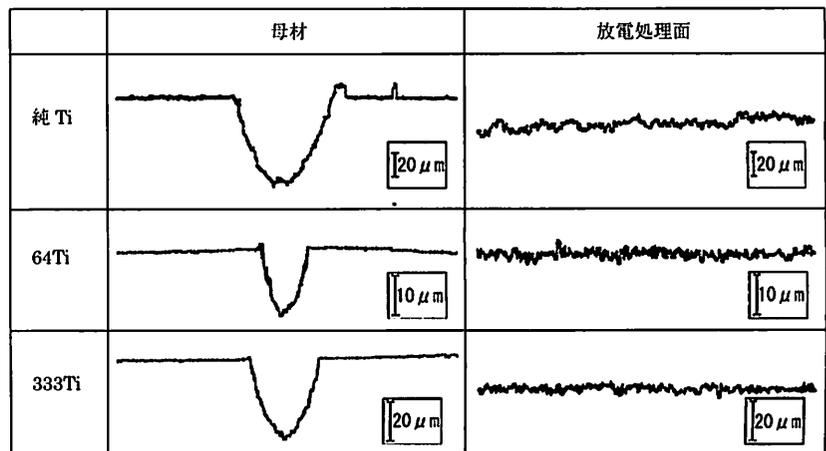


図8 摩擦試験後の摩耗痕  
Wear scars after friction test

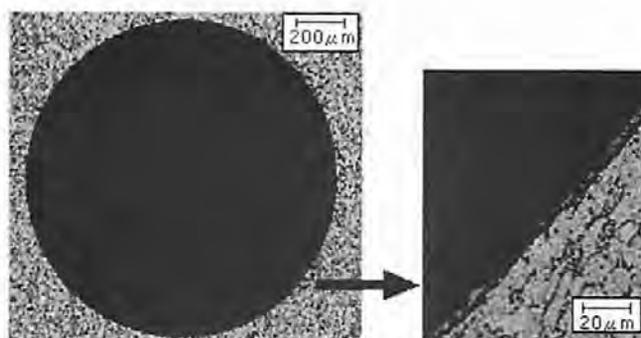


図9 穴の内面処理

EDMed treatment of hole inside

る摩耗痕の断面形状を示す。純チタン、チタン合金ともに深い摩耗痕が生じているが、放電処理面では摩耗痕はほとんど観察されず、母材に対して著しく耐摩耗性が向上している。

## 5. 穴の内面処理

穴開け処理は放電加工の得意とする分野であり、この技術を応用すれば、通常では処理が困難な、穴の内面の硬化処理が行える。図9に穴の内面処理例を示す。改質層の厚さは約 $5\mu\text{m}$ で一様に形成されており、良好に処理が行えることが確認できた。

## 6. おわりに

油中の形彫り放電加工によるチタン材料の表面改質を試み、以下の結果を得た。

- (1) 加工表面には高硬度のTiC層が形成される。
- (2) 放電時間の短い、正極性低電流加工では、マイクロラックの少ない改質層が得られる。

- (3) 表面に形成された改質層は、軸受鋼とのしゅう動試験では、摩擦係数の低減、および、耐摩耗性の改善に効果がある。

## 参考文献

- 1) 伊藤貴昌：まてりあ, 37 (1998) p.9
- 2) (社)日本チタン協会編：チタンの加工技術, 日本工業新聞社 (1992) p.173
- 3) 高橋 渉, 岡田 稔, 志田善明, 桑山哲也, 阪上雅昭：まてりあ, 34 (1995) p.620
- 4) B. M. Schumacher: Proceedings of the 7th International Symposium for Electromachining ISEM-7 (1983) p.126
- 5) K. Masui, K. Demizu, Y. Sato, T. Sone: Proceedings of the 11th International Symposium for Electromachining, ISEM-11 (1995) p.419
- 6) 塚原秀和, 南 久, 増井清徳, 出水 敬, 曾根 匠：電気加工学会誌, 33, 74 (1999) p.9
- 7) 塚原秀和, 南 久, 出水 敬, 増井清徳, 曾根 匠：熱処理, 43 (2003) p.31
- 8) 塚原秀和, 南 久, 増井清徳, 曾根 匠, 出水 敬：電気加工学会誌, 35, 79 (2001) p.24
- 9) 濱口宏夫, 平松暁子 編：ラマン分光法, 学会出版センター (1988) p.180



# 球状黒鉛鑄鉄の耐食性改善に及ぼす Sn, Sb, In, Ag 添加と Sn および Cu の複合添加の影響

## *Effects of Alloying Elements Sn, Sb, In, Ag and Combined Addition of Sn and Cu on Corrosion Resistance of Spheroidal Graphite Cast Iron*

橘堂 忠\* 武村 守\* 佐藤 幸弘\*\*  
Tadashi Kitsudo Mamoru Takemyra Yukihiro Satoh

(2005年6月1日 受理)

This study investigated effects of alloying elements to improve the soil corrosion resistance of spheroidal graphite cast iron. Considering the mechanism of microbially influenced corrosion, corrosion resistance was examined in acetic acid solution of pH 3.0 with small amounts of salts. Addition of more than 0.2 mass% Sn greatly improved corrosion resistance, but large amounts of eutectoid carbides remained in the matrix after full ferrite annealing treatment. Alloying In and Ag obtained slight improvements; addition of Sb decreased the corrosion resistance. Combined additions of Sn and Cu do not always engender improvements. It is necessary to maintain the Cu content at less than 0.10 mass% to obtain corrosion resistance improvements by Sn addition.

キーワード：球状黒鉛鑄鉄，土壤腐食，耐食性，合金化，錫，銅

### 1. はじめに

土中埋設下での球状黒鉛鑄鉄の耐食性改善を目的として、微量の塩を含む酢酸水溶液腐食環境下における腐食実験を行い、錫の合金化によって優れた耐食性改善効果が認められることを報告<sup>1)</sup>した。しかし、錫は球状黒鉛の球状化不良を促進する元素として知られている<sup>2)</sup>ことから、その添加量は 0.20mass%までに限定した。しかしながら、この添加量の範囲では、形状のくずれた黒鉛が全く認められなかったため、さらなる耐食性改善効果の増大を期して、錫添加量を更に増加して試料を溶製し、耐食性について検討を加えた。

また、耐食性改善が認められた元素(錫と銅)について、周期律表でこれらに近い新たな元素を添加して耐

食性を調査した。錫(IVb 族)についてはその近辺のアンチモン(Vb 族)とインジウム(IIIb 族)を、銅については同じ族(I b)の元素である銀を添加した試料を溶製した。さらに錫と銅を複合添加した試料を作製し、それらの耐食性も評価した。

### 2. 実験方法

試料溶製法および腐食試験方法は前報<sup>1)</sup>の通りである。調査した錫添加量は 0.30, 0.40, 0.60mass%の3段階とした。アンチモン、インジウム、銀についてはこれらの純金属を用いて添加した。アンチモンについては 0.02, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20mass%の5段階、インジウムについては 0.03, 0.05, 0.10, 0.20, 0.30mass%の5段階、銀については 0.05, 0.10, 0.20, 0.30mass%の4段階の添加量とした。

錫と銅の複合添加については以下の添加量(mass%)の組合せについて調査した。

\* 機械金属部 金属材料系

\*\* 元 評価技術部 表面化学グループ

(現：八尾市中小企業サポートセンター)

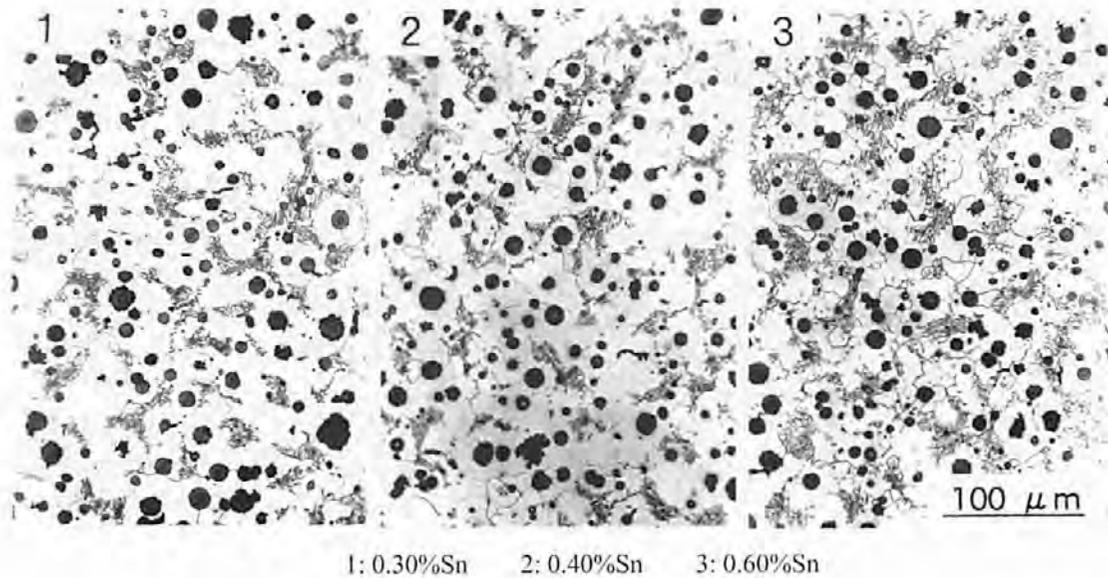


図1 光学顕微鏡組織に及ぼす錫添加量の影響  
Effect of amounts of Sn addition on optical microstructures

0.00%Sn:	0.04%Cu, 0.11%Cu, 0.20%Cu, 0.30%Cu,
	0.36%Cu, 0.53%Cu
0.05%Sn:	0.04%Cu, 0.21%Cu, 0.38%Cu
0.10%Sn:	0.04%Cu, 0.11%Cu, 0.21%Cu, 0.30%Cu,
	0.40%Cu, 0.54%Cu
0.15%Sn:	0.04%Cu, 0.21%Cu, 0.39%Cu
0.20%Sn:	0.04%Cu, 0.12%Cu, 0.20%Cu, 0.30%Cu,
	0.37%Cu, 0.60%Cu

### 3. 実験結果および考察

#### (1) 錫添加量の増加とアンチモン、インジウムおよび銀添加の影響

図1に錫添加量を増加した試料の顕微鏡組織を示す。0.60%Sn添加試料においても従来指摘されているような黒鉛形状に異常は認められず、十分に球状化した黒鉛のみが観察される。しかし、フェライト化焼鈍後においても共析炭化物(パーライト)が残存している。

図2に0.60%Sn試料のEPMA分析結果を示す。残存する共析炭化物領域の一部に錫の偏析が認められる。前報<sup>1)</sup>の0.20%Sn試料の分析結果と比較すると、錫の偏析箇所が錫添加量とともに増加していることは明らかである。この偏析箇所が単に錫の濃化した領域かあるいは化合物を形成しているかについては不明であり、今後詳細な検討が必要である。

図3にインジウムを添加した試料の顕微鏡組織を示す。今回添加した範囲内では形状不良の黒鉛は存在しない。しかし、錫よりも添加量は微量であるにもかかわらず残存する共析炭化物面積が大きい。アンチモ

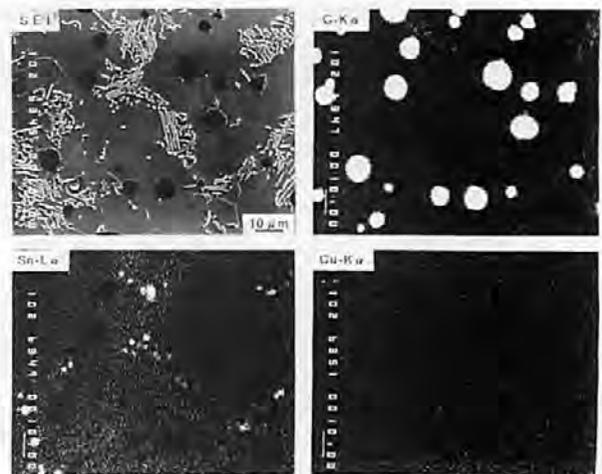
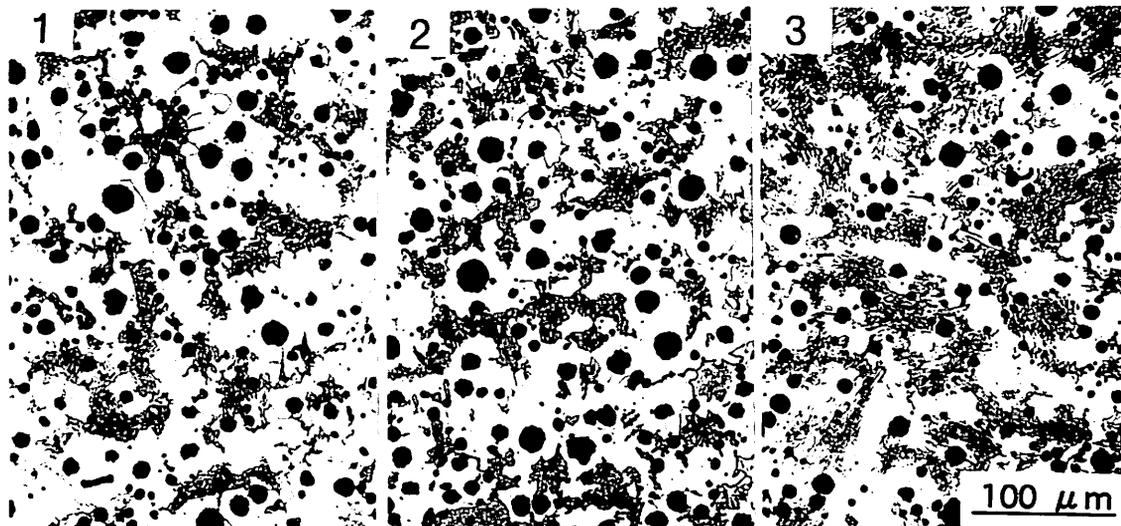


図2 0.60%Sn添加試料のEPMA分析結果  
EPMA results for 0.60%Sn specimen

ンを添加した試料の顕微鏡組織を図4に示す。黒鉛の球状化阻害とチル化による初晶セメント(レーデブライト)の残存が認められる。この試料は920℃で2時間保持する熱処理を施した後のものであることから、アンチモンを添加することによって生じた初晶セメントは熱処理による分解が困難であることが分かる。したがって、アンチモンの添加は組織、機械的性質の面から好ましくないと言える。

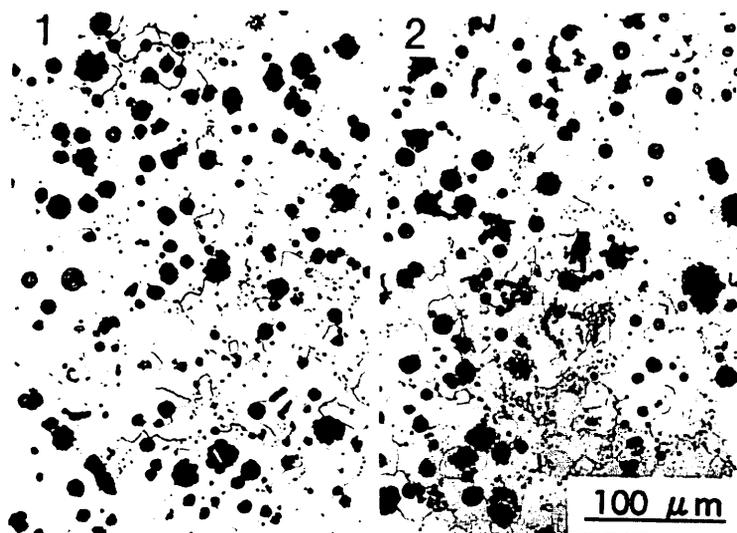
銀を添加した試料については、銅と同様に黒鉛形状に異常は全く認められず、基地組織も完全フェライトであった。

図5に腐食速度に及ぼす合金元素添加量の影響を示す。錫については添加量の増加とともに腐食速度は漸減し、耐食性の向上が認められる。0.60%Sn添加試料



1: 0.05%In 2: 0.10%In 3: 0.30%In

図3 光学顕微鏡組織に及ぼすインジウム添加量の影響  
Effect of amounts of In addition on optical microstructures



1: 0.05%Sb 2: 0.10%Sb

図4 光学顕微鏡組織に及ぼすアンチモン添加量の影響  
Effect of amounts of Sb addition on optical microstructures

の腐食後の表面形態を観察すると前報<sup>1)</sup>のような著しい腐食による表面の凹凸は認められず、黒鉛基地界面と共析炭化物周辺での著しい腐食も観察されなかった。

また、インジウムについても錫ほど顕著ではないが腐食速度の減少が生じている。上述したように、これらの試料の顕微鏡組織には共析炭化物が多く残存していることから耐食性は低下するものと推定された。しかし、腐食速度は減少し、これまでの結果<sup>3)</sup>と相反している。このことは、これらの両元素が基地に固溶されることによる基地の耐食性改善効果が、炭化物の存

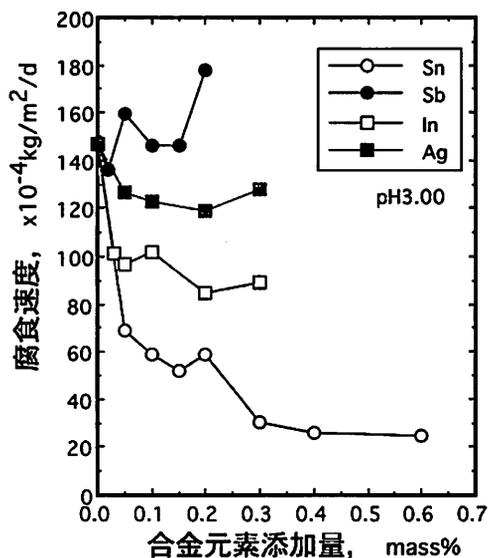


図5 腐食速度に及ぼす合金元素添加量の影響

Effect of amounts of addition elements on corrosion rate

在による腐食速度の増加を上回ったことによるものと考えられる。しかし、アンチモン添加については、耐食性は改善されず、むしろ0.20%Sb添加試料で腐食速度は増加している。銀添加については腐食速度の低下が認められるが、銅ほどに改善効果は顕著ではない。

以上より、有機酸水溶液下という腐食環境下での耐食性改善に働く元素を周期律表に基づいて単純に分類・推定することは困難といえる。

(2) 錫—銅複合添加試料の耐食性について

図6に錫を0.20%添加した試料に銅を複合添加した

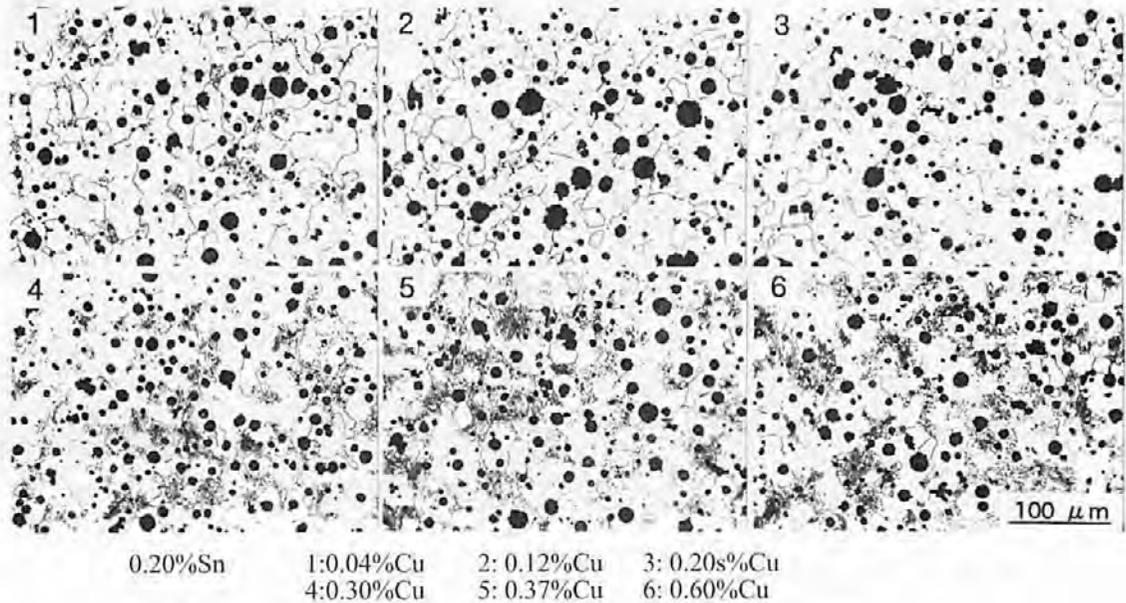


図6 錫を添加した試料の光学顕微鏡組織に及ぼす銅量の影響  
 Effect of Cu contents on microstructures of 0.20%Sn specimens

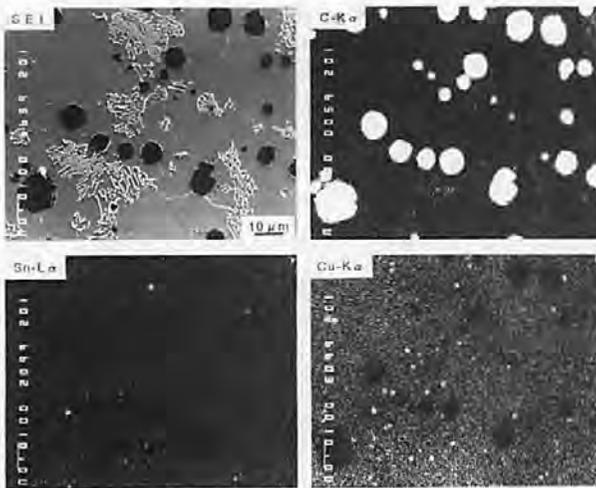


図7 0.10%Sn-0.54%Cu 試料の EPMA 分析結果  
 EPMA results for 0.10%Sn-0.54%Cu specimen

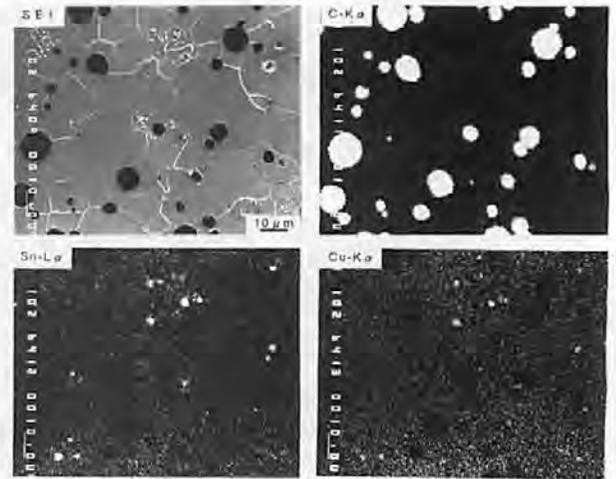


図8 0.20%Sn-0.20%Cu 試料の EPMA 分析結果  
 EPMA results for 0.20%Sn-0.20%Cu specimen

場合の顕微鏡組織を示す。銅量が 0.12%および 0.20%では、完全フェライト基地であり、錫単独の試料にみられたパーライト炭化物が消失している。このことは、マンガン量が低い場合に、微量の銅は基地のフェライト化を助長するとの報告<sup>4)</sup>と同様の現象と考えられる。しかし、0.30%Cu 以上になるとふたたび共析炭化物の残存が認められるようになり、銅量の増加とともにその面積は増加する。したがって、銅量の増加は耐食性の面からはあまり好ましくないことが推測される。

図7, 8にそれぞれ0.10%Sn-0.54%Cu, 0.20%Sn-0.20%Cuの試料の EPMA 分析結果を示す。錫と銅を複合添加した試料では、錫の偏析した部分に銅の偏析も認められる。また、これらの偏析は必ずしも炭化物の存在する

箇所に対応していない。同じ錫添加量で比較すると、銅を多く添加した試料で錫の偏析が激しくなる傾向が認められた。

図9, 10に錫-銅複合添加試料の腐食速度に及ぼす銅量、錫添加量の影響を示す。錫と銅の複合添加で耐食性が改善されるのは、0.20%Sn 添加系列で、0.11%Cuとした場合にのみ複合添加の効果が認められるに過ぎない。そして銅量が 0.40%のように高い試料では錫量を増加することにより、錫単独添加試料の場合よりも耐食性は低下する。前述したように、複合添加で合金量が増加した場合、共析炭化物が多く残存することが耐食性を低下させた原因とも考えられる。しかし、添加量が微量の範囲では、基地はフェライトであるにも

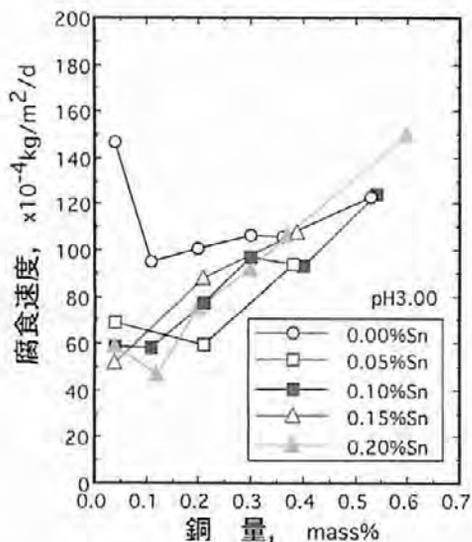


図9 腐食速度に及ぼす銅量と錫添加量の影響  
Effects of Cu contents and amounts of Sn addition on corrosion rate

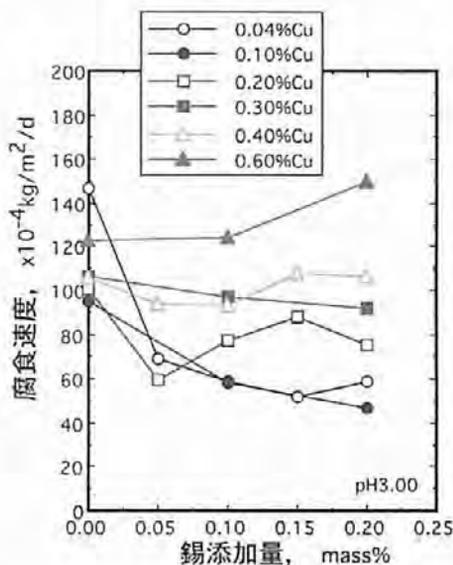
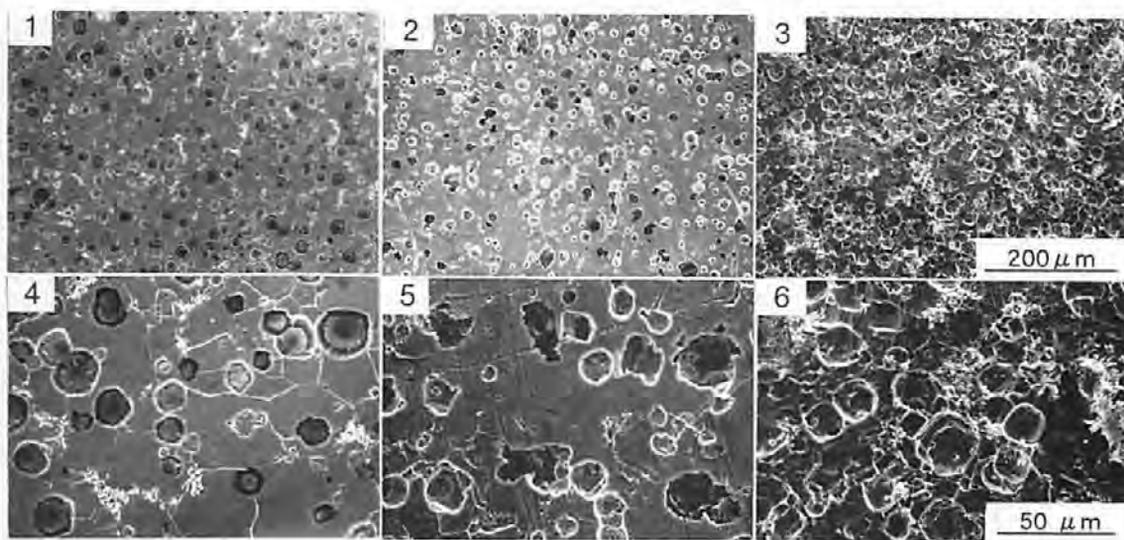


図10 腐食速度に及ぼす錫添加量と銅量の影響  
Effects of amounts of Sn addition and Cu contents on corrosion rate



1, 4: 0.10%Sn-0.04%Cu    2, 5: 0.10%Sn-0.11%Cu    3, 6: 0.10%Sn-0.40%Cu

図11 腐食試験後の試料表面形態に及ぼす銅量と錫添加量の影響  
Effects of Cu contents and amounts of Sn addition on surface morphologies of specimens after corrosion test

かかわらず、錫と銅の複合添加による耐食性改善の相乗効果は今回の腐食条件下では認められない。換言すると、錫を添加して耐食性の改善を図る場合、試料に含有される銅量に配慮する必要があると言える。

図11に錫-銅複合添加試料の腐食試験後の表面観察結果を示す。上段に低倍率、下段に高倍率で観察した形態を示す。0.04%Cu試料と僅かに銅量を増加させた0.11%Cu試料との間には、図10から腐食速度に差は認められない。しかし、両者の腐食形態は異なり、後者の試料には黒鉛-基界面で腐食が進行したことが明らかである。このことは前報<sup>1)</sup>で報告した銅のみを

添加した場合の腐食形態と酷似している。さらに銅量を増加させた0.40%Cu試料では、ほとんど腐食が進行していない領域と著しい腐食が生じた領域に二分される。この腐食が進行した領域は黒鉛基界面での腐食が拡大した結果と考えられる。

#### 4. 結論

球状黒鉛鋳鉄の耐食性を改善する元素の探索範囲を拡大して、また耐食性改善元素である錫と銅を複合添加して試料を溶製した。これらについて pH3.00 に調

整した酢酸水溶液下における耐食性を調査した結果、以下のことが明らかになった。

- (1) 耐食性改善元素である錫を 0.60%まで添加量を増大させた場合でも球状化不良の黒鉛は認められない。一部に共析炭化物が残存するが、腐食速度は錫添加量とともに漸減した。
- (2) インジウムと銀を添加することにより耐食性が僅かであるが改善されることが認められた。なお、銀添加試料はフェライト地であったが、インジウム添加試料にはかなりの共析炭化物が認められた。
- (3) 錫と銅を複合添加した場合、相乗効果による耐食性の顕著な改善は認めらなかった。両者の添加量

を増大させた場合、耐食性はむしろ低下したことから、錫添加による耐食性改善には銅量を 0.10mass%以下にする必要がある。

#### 参考文献

- 1) 橘堂 忠, 武村 守, 佐藤幸弘:大阪府立産業技術総合研究所報告, No.16 (2002) p.63
- 2) 日本金属学会鑄造分科会編:球状黒鉛鑄鉄の理論と実際, 丸善 (1966) p.121
- 3) 橘堂 忠, 佐藤幸弘:大阪府産業技術総合研究所報告, No.1 (1991) p.5
- 4) 井ノ山直哉, 川瀬欣也, 山本 悟, 川野 豊:鑄物, 62 (1990) p.5

# 溶融積層式ラピッドプロトタイピング法により 作製したポリカーボネート樹脂製造形物の機械的性質

## *Mechanical Properties of Polycarbonate Prototype Models Produced by Fused Deposition Modeling Method*

吉川 忠作\*      菊池 武士\*      奥村 俊彦\*  
Chyusaku Yoshikawa    Takehito Kikuchi    Toshihiko Okumura

(2005年6月1日 受理)

Polycarbonate (PC) prototype models produced by fused deposition modeling (FDM) method are adopted for actual parts and test parts. The FDM rapid prototyping (RP) models have anisotropic and inhomogeneous characteristics resulting from the modeling scheme. This investigation studied the effect of the prototyping direction and the specimen thickness on the mechanical properties of FDM models for PC. The prototyping direction demonstrably influenced the mechanical properties of FDM models. The thickness showed a slight influence. Adopting structural analysis software, mechanical responses of box-shaped models made by FDM and injection molding were investigated to estimate mechanical properties of final products using prototype models.

キーワード：ラピッドプロトタイピング，溶融積層式，ポリカーボネート，機械的性質，異方性，不均質性，CAD，CAE，線形構造解析，射出成形

### 1. はじめに

ラピッドプロトタイピング(Rapid Prototyping, 以下, RP)は,『短時間で試作品を造形する技術』であり,工具や金型を用いることなく,3次元CADのデータから試作品を自動造形することが可能である。CAD/CAEではコンピュータ画面上での検討に対して,RPでは,実物(試作物)によるデザインや機能などの検討が可能である。

RPの造形原理は,①光造形法,②溶融積層法,③粉末焼結法,④薄膜積層法,⑤インクジェット積層法,など各種存在し,それぞれの特徴を生かした用途に利用されている<sup>1)</sup>。溶融積層法(Fused Deposition Modeling, 以下, FDM)は,熱可塑性樹脂製の試作物を造形できるため,プラスチック製品の機械的性質予測への適用

が試行されている。しかし, FDM造形物は,造形原理に起因する諸特性の方向性<sup>2)</sup>と不均質性を有するため,同一形状の射出成形品とは機械的性質に差異が生じる。

本報では,ポリカーボネート樹脂(以下, PC)製のFDM造形物の機械的性質に関して,試験片形状(3種類の造形方向および3種類の厚さ)および箱形状について射出成形品と比較した結果について報告する。

### 2. 実験方法

#### (1) サンプル作製

##### (A) FDMの造形原理と造形物の構造

FDMの造形工程は次のとおりである。

- (i) 3次元CADの形状データをもとに,積層方向に輪切りにした造形用データの作成。
- (ii) 最下層から順に各層を積層して試作物を造形。

\* 機械金属部 加工成形系

各層の造形は、モデル材料を加熱したノズルから押し出し、固化させる原理であり、(ii)の工程はモデル材料のアニーリング温度環境で行う。図1に示す各層の造形経路(ツールパス)は、まず断面の外側の輪郭を、次にその内部をある傾きで敷きつめる順序で行う。また、内部の経路の傾きは各層ごとに直交させる。

この造形原理のために、FDM造形物には、積層方向による異方性および表面と内部の構造差による不均質性が生じる。3次元形状に対する造形方向は、任意に設定可能であるため、これらの性質は、同一形状のFDM造形物であっても、造形方向により変化する。

### (B) 試験片形状

JIS K7113, JIS K7171, JIS K7111 に基づくPC製の引張試験片(JIS 1号)、曲げ試験片(幅10mm)、シャルピー衝撃試験片(幅10mm)を次のように作製した。

射出成形試験片は、射出成形機(TUPARL TR80S2A(株)ソディックプラスチック製)[型締力:80ton, スクリュー直径:32mm]により、レキサソ HF1110(GE Plastics社製)を用いて、樹脂温度:270℃, 金型温度:80℃の条件で射出成形し、試験前にアニーリング処理(90℃, 3時間)を行った。

FDM造形は、図2に示す3種の造形方向(A, B, C)、3種の厚さ(2.5, 4.0, 5.5mm)の試験片を、FDM RP装置(FDM TITAN Stratasys社製)[ノズル直径:0.4mm, 積層ピッチ:0.25mm]により、メーカー指定のPC材料を用いて造形した。

### (C) 箱形状

図3に示すような、圧縮試験に供する箱形状(100×60×40mm)の射出成形品(以下、IMBX)とFDM造形品(以下、RPBX)のサンプルを次のように作製した。

IMBX(厚さ1.2mm)は、射出成形機(IS100EN 東芝機械(株)製)[型締力:100ton, スクリュー直径:36mm]により、レキサソHF1110(GE Plastics社製)を使用し、樹脂温度:270℃, 金型温度:80℃, ダイレクトゲートの条件で射出成形した。

RPBX(厚さ1.5mm)は、FDM RP装置(FDM TITAN Stratasys社製)[ノズル直径:0.4mm, 積層ピッチ:0.25mm]により、メーカー指定PC材料を使用して造形した。RPBXの厚さは、造形時の内部ツールパス(図1参照)を形成するために厚さ1.5mmとした。また、RPBXの積層方向は図3に示している。

## (2) 試験方法

### (A) 試験装置

すべての試験は万能材料試験装置(5583型INSTRON社製)を用いて、温度23±1℃, 湿度50±%の環境で行った。

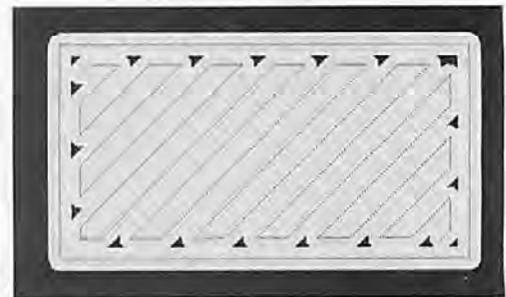


図1 ツールパス(破線:中心線)

Tool path of FDM process  
Dotted line: Center line of the path

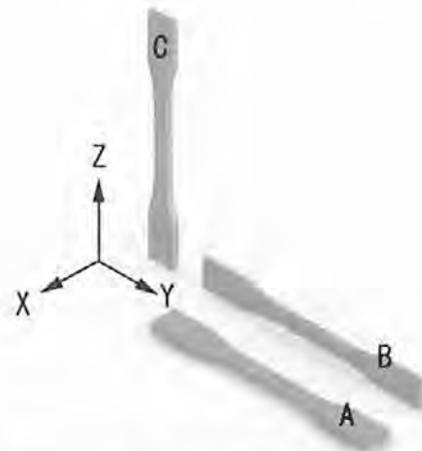


図2 造形方向の名称(A, B, C)[Z:積層方向]  
Prototyping direction (A, B, C)[Z: layering direction]

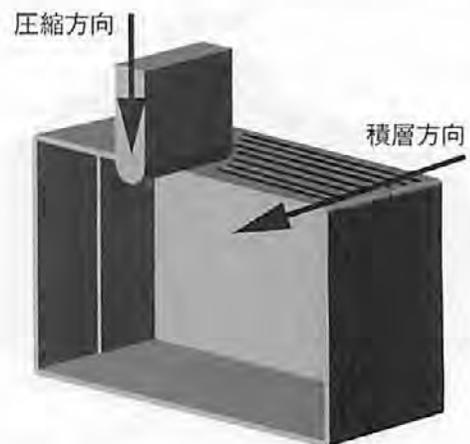


図3 箱形状に対する圧縮試験の模式図

Schematic description of compressive test for the box shape sample

### (B) 試験片形状サンプルの試験

FDM造形物と射出成形品の試験片形状サンプルの引張試験, 曲げ試験, シャルピー衝撃試験はJIS K7113, JIS K7171, JIS K7111 に準じて行った。

(C) 箱形状サンプルの変形試験

RPBX とIMBX の圧縮試験(図3)は、圧子(直径10mm)と箱側面の接触長を箱高さ(40mm)の1/3(13mm)、箱の固定は前後左右に金属ブロックを配置して行い、変形量と圧縮荷重を測定した。

3. 結果と考察

(1) 試験片形状サンプルの試験結果

引張、曲げ、シャルピー衝撃試験の結果をそれぞれ図4から図7に示す。射出成形品の結果は、厚さ依存性は無視できるものとして、破線で示した。凡例名は、例えばFDM-Aは、造形方向AのFDM造形物試験片を表す。

すべての強度および曲げ弾性率の結果において、FDM造形物は射出成形品よりも低い値を示している。また、造形方向A, B, Cの値の順序および厚さによる値の変化から、FDM造形サンプルの機械的性質への造形方向の影響は一定ではなく、また、厚さの影響も一定でないことがわかる。

図4より、引張強度はFDM-Cの値が最も低く、射出成形品の約40%である。FDM-Cの引張試験においては、積層面の法線方向に負荷するため、積層界面の接合強度が表れているものと考えられる。

図5より、曲げ強度はFDM-AおよびFDM-Cが低く、射出成形品の60~70%程度である。

曲げ弾性率は図6のように、FDM-B, FDM-C, FDM-Aの順に低下し、FDM-Aの値は射出成形品の約60%である。曲げ強度および曲げ弾性率においては、FDM-Bが最も高い値を示し、射出成形品の80%程度である。

図7より、FDM造形品のシャルピー衝撃強度は、射出成形品の5~20%程度である。特にFDM-Cの衝撃強度は1.0kJ/m<sup>2</sup>と非常に小さい。この原因は、FDM-C試験片では、積層面に対して平行方向に衝撃力が加わり、積層の境界面に沿って亀裂が容易に進展するためと考えられる。

厚さ依存性については、FDM-Aのシャルピー衝撃強度(図7)が、厚さ2.5mmで最大値を示している。この点については、再現性を確認しており、その理由としては、今回は詳細に調査を行っていないが、厚さ方向の両端層の耐衝撃特性が高い可能性が考えられる。その他の結果においては、厚さによる値の変化は5%以下であり、かつ、変化の傾向が一定でないことがわかる。

図8から図10に引張、曲げ、シャルピー衝撃試験に

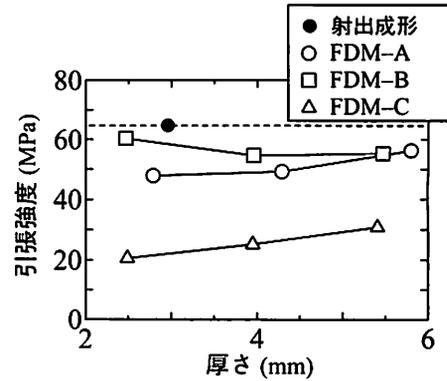


図4 引張強度の造形方向, 厚さ依存性  
Tensile strength vs. thickness

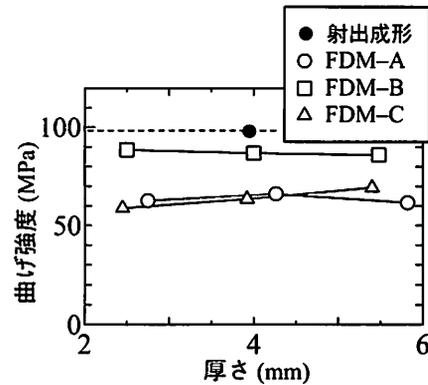


図5 曲げ強度の造形方向, 厚さ依存性  
Flexural strength vs. thickness

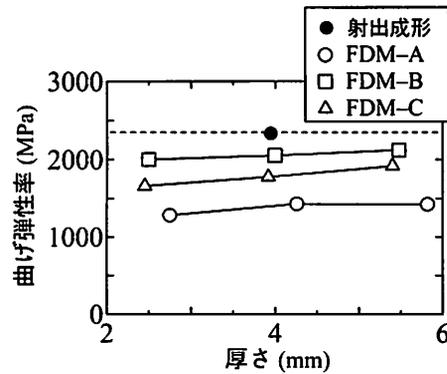


図6 曲げ弾性率の造形方向, 厚さ依存性  
Flexural modulus vs. thickness

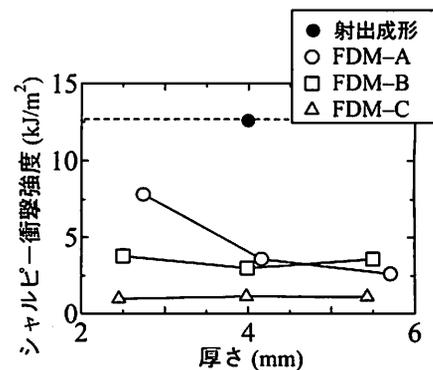


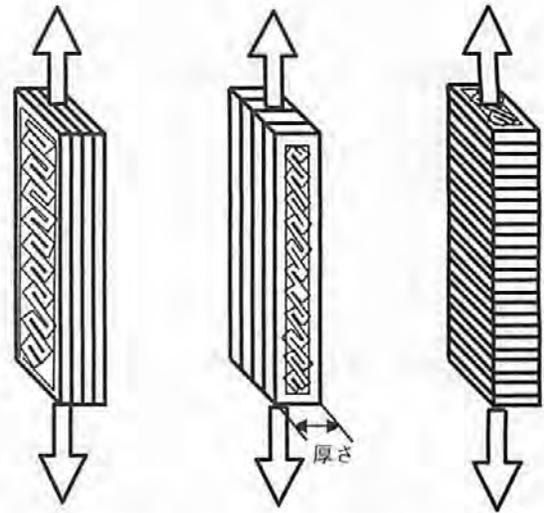
図7 シャルピー衝撃強度の造形方向, 厚さ依存性  
Charpy impact strength vs. thickness

における各造形方向サンプルの構造を模式的に示す。また、FDM造形サンプルの外観を図11に示す。図8から図11において縞状に表れる造形時の積層界面の反復構造（ピッチ0.25mm）と荷重方向との関係、ならびに、試験片断面における外周部と内部の構造の差異（図1）が、造形方向による機械的性質の変化に影響を与えているものと考えられる。

FDM造形物の機械的性質を調査した結果、造形方向による機械的性質の変化は大きく、積層界面の接合力の低さが反映されると考えられた。特に、衝撃値が射出成形品の5~20%程度と非常に低く、FDM造形品を用いて射出成形品の強度を推定する際に、特に考慮する必要がある。

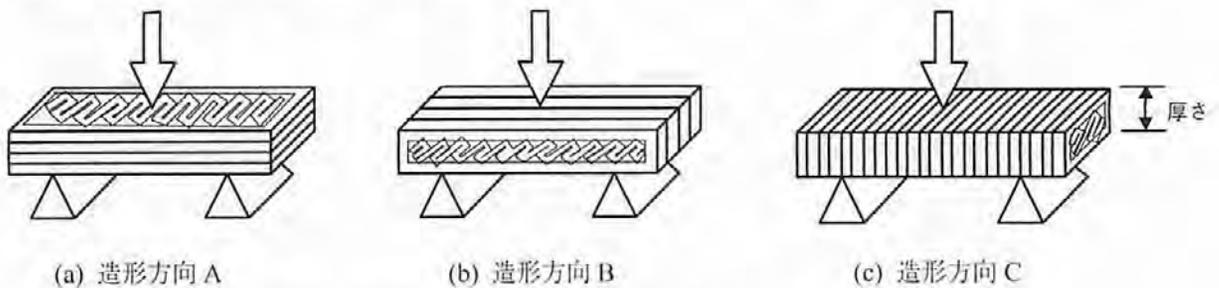
(2) 箱形状サンプルの変形試験

箱形状サンプルの圧縮荷重と変位の関係を図12に示す。凡例名のEXPは実験結果、CAEは線形構造解析



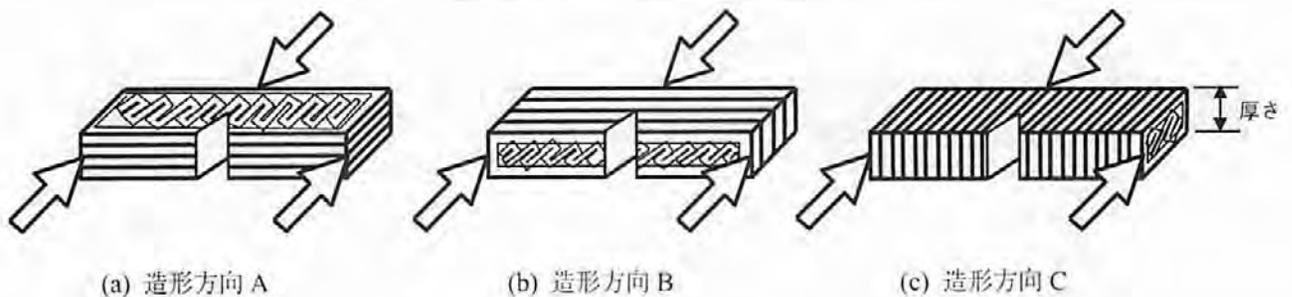
(a) 造形方向 A (b) 造形方向 B (c) 造形方向 C

図8 引張試験におけるFDMサンプルの構造  
Structures of FDM samples in the tensile tests



(a) 造形方向 A (b) 造形方向 B (c) 造形方向 C

図9 曲げ試験におけるFDMサンプルの構造  
Structures of FDM samples in the flexural tests



(a) 造形方向 A (b) 造形方向 B (c) 造形方向 C

図10 衝撃試験におけるFDMサンプルの構造  
Structures of FDM samples in the Charpy impact tests

析の結果を表す。2(1)(C)項で記述したように、射出成形品とFDM造形品の厚さが異なるために、CAE解析によりRPBXの特性値を用いた厚さ1.2mm形状の結果を求め、CAE-RPBX(1.2mm)として示している。

CAE解析は、線形構造解析ソフトDesignSpace[ANSYS社製]を使用し、2次テトラ要素(要素数4000)、底面を完全固定、圧子と箱の接触は固着条件として行った。また、PC材料の特性値として、ポアソン比:0.4、比重:1.2を用いた。CAE解析結果(圧縮方向変形量分布)の例を図13に示す。ただし、線形構造解析

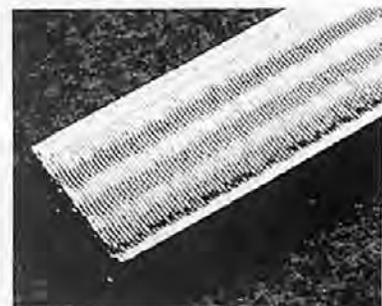


図11 曲げ試験サンプルの外観  
(FDM-C: 幅10mm, 厚さ4mm)  
Appearance of a flexural test sample

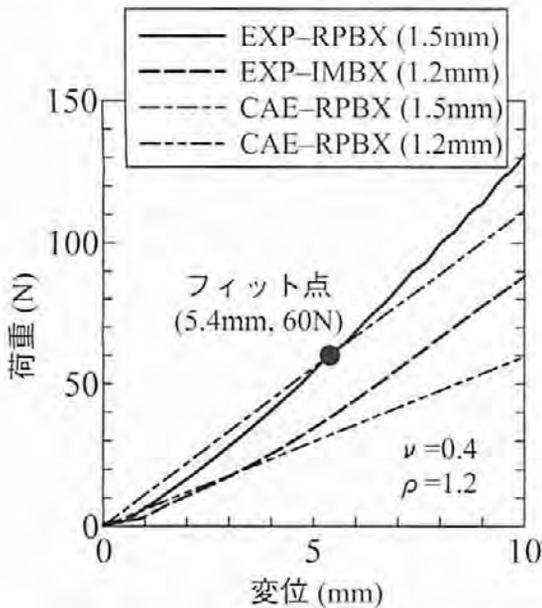


図 12 箱形状サンプルの圧縮荷重—変位の関係

Compressive load vs. displacement (box shape sample)

RPBX: box shape sample made by FDM RP  
 IMBX: box shape sample made by injection molding  
 EXP: experimental results  
 CAE: results of linear structural analysis

の制限から、材料非線形、大変形については考慮していない。その結果、本解析においては、同一形状について、最大変位量は弾性係数および荷重にほぼ比例した応答を示し、変形の形態や分布に大きな変化は生じない。このことから、次のような CAE 手法をとった。

(i) 厚さ 1.5mm の箱形状に対する CAE 解析結果を RPBX 荷重応答の結果にフィットするよう補正弾性係数を決定。[ここでは、変位 5.4mm、荷重 60N にてフィット (図 12 中の点●)、補正 RP (厚さ 1.5mm) 弾性係数:  $E_{RP(1.5)} = 1010\text{MPa}$ ]

(ii) 厚さ 1.2mm の箱形状に対して  $E_{RP(1.5)}$  を使用した CAE 解析。

図 12 の破線: EXP-IMBX (1.2mm) と二点鎖線: CAE-RPBX (1.2mm) の差異は大きく、線形構造解析に起因する直線的な線形応答と実験結果の曲線的な非線形応答の差はあるが、複雑形状の製品の荷重応答には、FDM 造形物による性能試験では、正確な予測が困難であることがわかる。そのため、次のような RP/CAE 連携手法を試みた。

(i) 補正弾性係数を前記と同じ手法で決定。

(ii) FDM-B と射出成形品の曲げ弾性率の関係 (図 6) から射出成形品の弾性係数を推定。[ここでは、 $E_{IM} / E_{RP(1.5)} = 2400/2000$  より、射出成形品弾性係数:  $E_{IM} = 1210\text{MPa}$ ]



図 13 線形構造解析の結果 (圧縮方向変形量)

Results of linear structural analysis (compress direction displacement)

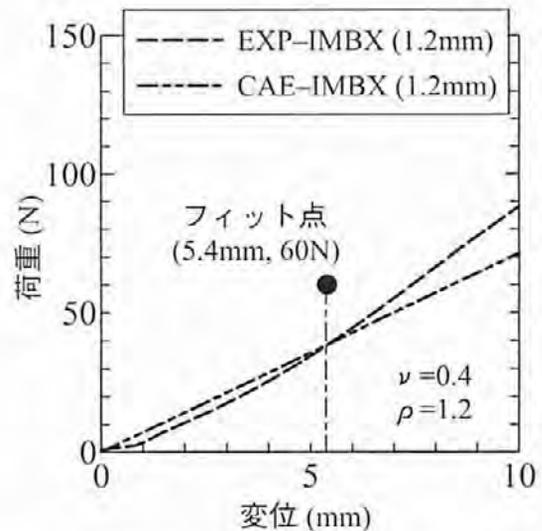


図 14 箱形状サンプルの圧縮荷重—変位の関係 (RP/CAE 連携)

Compressive load vs. displacement (box shape sample)

CAE-IMBX: CAE results using modified elastic modulus

(iii) 厚さ 1.2mm の箱形状に対して射出成形品弾性係数  $E_{IM}$  を使用した CAE 解析。

図 14 に RP/CAE 連携による解析結果 CAE-IMBX を IMBX 試験結果 (EXP-IMBX) と比較して示す。実験結果と CAE 解析結果を比較すると、曲線と直線の一致は困難ではあるが、フィット点の変位を中心に射出成形品の荷重応答を CAE 解析が良い精度で予測していることがわかる。

FDM 造形物と CAE 解析の連携利用について検討した結果、FDM 造形物に対する性能試験のみではなく、FDM 造形物と射出成形品の特性比較の結果を、CAE

解析の材料特性に利用することで、射出成形品の機械的性質の予測精度が向上することを確認した。

## 5. まとめ

FDM 造形物および射出成形で作製した試験片の引張、曲げ、シャルピー衝撃試験を行った結果、次のことが明らかとなった。

FDM 造形物では

- (i) 造形方向による機械的性質の変化は大きく、表面の層構造の方向性が反映される。
- (ii) 試験片の厚さ依存性は 2.5~5.5mm の範囲においては小さい。
- (iii) 衝撃強度は射出成形品の 5~20% に低下する。  
箱形状の FDM 造形物と射出成形品の圧縮荷重応答

の比較から、複雑形状においては FDM 造形物による性能試験のみでは機械的性質の正確な予測は困難である。さらに、FDM 造形物に対する性能試験の結果と、試験片形状での FDM 造形物と射出成形品の特性比較の結果を、CAE 解析の材料特性に連携して利用することで、射出成形品の機械的性質の予測精度を向上できる。

## 参考文献

- 1) 例えば、今村正人ら：型技術, 16, 10 (2001) p.17
- 2) Nicole H, Jeffrey N: SPE ANTEC, 1 (2001) p.964
- 3) 吉川忠作, 菊池武士, 奥村俊彦：プラスチック成形加工学会第 11 回秋季大会講演予稿集 (2003) p.357
- 4) 菊池武士, 吉川忠作, 奥村俊彦：プラスチック成形加工学会第 15 回年次大会講演予稿集 (2004) p.499

## 20L 小型チャンバー法による革から放散される 揮発性有機化合物の分析

### *Determination of Volatile Organic Compounds Emitted from Leathers by 20 l Small Chamber Method*

喜多 幸司\*

Kohji Kita

(2005年6月2日 受理)

Analyses of volatile organic compounds (VOCs) emitted from the grain surface of 36 leathers were carried out according to JIS A 1901 (small chamber methods). The emission rates ( $\mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{h}$ ) of five designated chemical substances – toluene, xylene, ethyl benzene, styrene and n-tetradecane – and the total volatile organic compound (TVOC) were determined. For one leather sample, the TVOC concentration in the chamber was greater than the provisional maximum value because of the large emitted amounts of alcohol and ketone compounds, which are constituents of finishing agents. Analyses of the emission rate of TVOC for two weeks showed considerable attenuation of the emission rate within 7 days for leathers with the larger initial emission rate. The increment in concentration for the indoor model  $\Delta\text{C}$  was calculated according to the equation described in the Danish Standard. Presumably,  $\Delta\text{C}$  would not exceed the provisional maximum value for TVOC, even if TVOC were measured for leather in this work with a surface area as large as  $15\text{ m}^2$ .

キーワード：革，銀面，揮発性有機化合物，TVOC，小型チャンバー法，放散速度，室内濃度増分値

#### 1. はじめに

近年，住宅，オフィス，学校において，建材・工法の改良から高気密・高断熱化が進み，快適な室内空間が急速に広まった。しかし，室内生活環境に存在する様々な建材・接着剤・工業製品から放散される揮発性有機化合物(volatile organic compounds, VOC)が原因で発症するシックハウス症候群やシックスクール症候群，シックビル症候群が大きな社会問題化したことを受け<sup>1-8)</sup>，厚生労働省が1997年6月にホルムアルデヒドの室内濃度指針値( $100\mu\text{g}/\text{m}^3$ ,  $0.08\text{ppm}$ )を公表したのを皮切りに，2003年12月現在で，13物質の室内濃度指針値と総揮発性有機化合物(TVOC)の暫定目標値( $400\mu\text{g}/\text{m}^3$ )が定められた<sup>9)</sup>。表1に個別物質の室内濃度指針値を示した。

表1 個別物質の室内濃度指針値

Guideline value of individual volatile organic compounds

化合物名	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	ppm
トルエン	260	0.07
キシレン	870	0.20
エチルベンゼン	3800	0.88
スチレン	220	0.05
n-テトラデカン	330	0.04
ホルムアルデヒド	100	0.08
アセトアルデヒド	48	0.03
パラジクロロベンゼン	240	0.04
フタル酸ジ-n-ブチル	220	0.02
フタル酸ジ-2-エチルヘギシル	120	$7.6^{\text{a)}$
クロルピリホス	1	$0.07^{\text{a)}$
ダイアジノン	0.29	$0.02^{\text{a)}$
フェノブカルブ	33	$3.8^{\text{a)}$

\* 化学環境部 環境・エネルギー・バイオ系

<sup>a)</sup> ppb

また、壁紙・床材などの建材から放散されるホルムアルデヒドの放散速度に応じて、使用面積を制限する改正建築基準法が2003年7月国土交通省から施行された。

さらに、建材・工業製品から放散される化学物質の放散速度を測定する公定法として、“JIS A 1901 建築材料の揮発性有機化合物 (VOC)、ホルムアルデヒド及び他のカルボニル化合物放散測定方法—小型チャンバー法”が経済産業省により2003年1月に規格化された<sup>10)</sup>。揮発性有機化合物の定量方法としては、テトラパック、バイアル瓶にサンプルを入れて揮発させるヘッドスペース法があるが、ADPAC(Advanced Pollution and Air quality Chamber)システムを用いた小型チャンバー法はシックハウス対策を念頭においてJIS化されている唯一のダイナミックヘッドスペース法である。ダイナミックヘッドスペース法とは、デシケータ法などの密封容器の中で測定される方法と異なり、換気のある実際の居住状態に近い状態を再現している<sup>11)</sup>。また、JIS A 1901における適用範囲は「建築用ボード類・壁紙・カーペットなど、及びそれらの施工に用いる接着剤や塗料など」と記述されている。現在までに、小型チャンバー法を用いて、各種建材、家具材、繊維製品などから放散されるVOCの放散速度の測定は数多く行われ、活発な議論が行われている<sup>12-17)</sup>。

一方、革および革製品については、JIS A 1901の適用範囲ではないが、皮から革を製造する工程で、鞣し剤中のホルムアルデヒドや、仕上げ剤(表面塗装)の溶剤としてトルエン、キシレンが含まれることがあり、革表面から残存するVOCが徐々に放散するという事例が既に報告されている<sup>18-23)</sup>。生活空間にある革製品のうち、革衣料で大きいものでは約3m<sup>2</sup>、革ソファで約6~8m<sup>2</sup>の表面積があり、これら革製品からホルムアルデヒド、トルエン、キシレンなどのVOCが多量に放散すると室内空気環境への影響が無視できない。

そこで、革表面から放散されるVOCを分析するため、JIS A 1901に準拠して、革の銀面から放散される揮発性有機化合物5物質(トルエン、キシレン、エチルベンゼン、スチレン、*n*-テトラデカン)および総揮発性有機化合物(TVOC;*n*-ヘキサンから*n*-ヘキサデカンまでの範囲で検出されるVOC)の放散速度を測定した。

## 2. 実験方法

### (1) 試料

実験に使用した試料は、革36種であった。平成14

表2 試料革の種別

Classification of leather samples

No	地域	動物種	鞣し法	色	用途
1	日本	牛	非クロム	白	ボール
2	日本	牛	クロム	黒	バッグ
3	日本	牛	非クロム	黒	靴甲
4	日本	牛	クロム	白	バッグ
5	日本	牛	クロム	黒	バッグ
6	日本	牛	クロム	黒	靴甲
7	日本	牛	クロム	黒	靴甲
8	日本	牛	クロム	黄	靴甲
9	日本	牛	クロム	黒	靴甲
10	日本	牛	クロム	黒	靴甲
11	日本	牛	クロム	黒	衣料
12	日本	牛	クロム	黒	バッグ
13	日本	牛床	クロム	茶	靴甲
14	日本	羊	クロム	黒	靴甲
15	日本	豚	クロム	ベージュ	靴ライニング
16	日本	牛	クロム	黒	
17	日本	牛	非クロム	茶	
18	日本	牛	クロム	黒	
19	日本	牛	クロム	黒	
20	日本	牛	クロム	黒	グローブ
21	日本	牛	クロム	黒	
22	日本	馬	クロム	ベージュ	
23	日本	牛	非クロム	黒	
24	日本	牛	非クロム	ベージュ	
25	日本	牛	非クロム	白	
26	日本	牛	クロム	黒	
27	日本	牛床	クロム	緑	
28	日本	クロコダイル	クロム	黒	バッグ
29	日本	牛	クロム	黄	
30	日本	豚	クロム	グレー	
31	イタリア	牛	タンニン	茶	靴ライニング
32	イタリア	牛	タンニン	グレー	バッグ
33	イタリア	牛	タンニン	茶	バッグ
34	イタリア	牛	タンニン	黒	靴甲
35	イタリア	牛	コンビネーション	黄	バッグ
36	ブラジル	牛	クロム	黒	靴甲

年、15年度皮革産業振興対策補助事業「環境対応革開発実用化研究」<sup>24,25)</sup>において調製・収集した試料について測定を行った。表2に示すように、クロム革、非クロム革、靴用革、衣料用革、国内製、国外製が混在している。測定には1測定あたり革を16cm×16cmに裁断したものを2枚使用した。

### (2) VOC測定

VOCの測定はJIS A 1901に準拠して行った<sup>10,11)</sup>。測定に使用したチャンバーは、(有)アドテック製ADPACシステム20Lチャンバーであり、基本的な性能は欧州共同研究(ECA)レポートNo.8<sup>26)</sup>や、米国規格協会(ASTM D-5116)<sup>27)</sup>を満たしている。

20L小型チャンバー法のシステム構成図を図1に示した。チャンバーは解体・水洗し、内壁に付着している化

学物質を揮発させるため 230℃の乾燥庫で 24 時間加熱し、室温まで冷却した。バックグラウンド濃度は、空のチャンバーで 1 日換気を行った後、測定した。

断面、裏面をシールボックスでシールした試料革をチャンバーの中央部に設置し、空気が放散面上（銀面）を均一に流れるようにした。空気捕集はシールボックスを設置し、空気を供給してから 1 日後に行った。JIS では「小型チャンバーに供給する空気はバックグラウンド濃度の上昇を防ぐために空気清浄装置を備えるか、清浄なポンペ空気を使用する。」と記述されているが、今回は自作した活性炭フィルターを通過させて清浄化を行った。試料革から放散される揮発性有機化合物は低濃度のため、固相吸着・加熱脱着法により測定を行った。ガラス管に詰められた捕集剤（Tenax-TA）に揮発性有機化合物を吸着捕集し、捕集後、加熱により捕集剤から脱着させ、ガスクロマトグラフ質量分析計（GC/MS）により分析を行った。

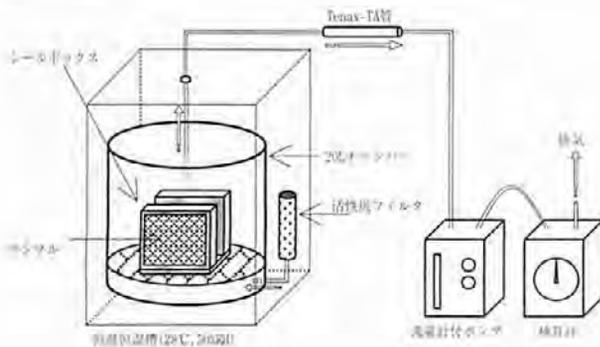


図1 20L 小型チャンバー法のシステム構成図

Composition of the system used for the 20L small chamber method

〔VOC 捕集条件〕

温度・湿度：28℃，50%RH

試験時間：実験開始 1 日後，チャンバー内の空気を 1 時間採取。

シール工程：あり（シールボックス使用）

試料片面積：0.0432m<sup>2</sup>，試料負荷率：2.16m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>

換気率：0.5 回/hr，流速：0.166L/min

捕集空気総量：10.0L

捕集管：Tenax TA カートリッジ（200℃で 5 時間，ヘリウムガスを流しながらエージングを行い冷却したもの。）

空気捕集装置：(株)オクトサイエンス製 AIRSAMPLER AL-041

積算流量計：(株)シナガワ製 DRY-TEST-GAS-METER DC-1

〔VOC 分析条件〕

ガスクロマトグラフ質量分析計：(株)島津製作所製 GC/MS QP-5000

キャピラリーカラム：Stabilwax, #10642(UNIFLEX CO., LTD.)，長さ 60m，内径 0.32mm

熱脱着温度：200℃

温度条件：50℃（1min）～230℃（4min），昇温 10℃/min

キャリアーガス：ヘリウム 29ml/min 50kPa

スプリット比：スプリットレス

インジェクション部温度・検出部温度：230℃

イオン化電圧：70eV

### 3. 結果と考察

小型チャンバー法による、革の銀面から放散された 5 種の揮発性有機化合物と総揮発性有機化合物（TVOC）の放散速度（ $\mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{h}$ ）の測定結果を表 3 に示した。TVOC は、GC/MS で得られた VOC 分析結果の中で、*n*-ヘキサンから *n*-ヘキサデカンの間で検出される定性された化学物質の濃度と、物質名不明な化学物質をトルエンの応答係数を用いて換算した濃度の合計値として定義されている。本測定では、*n*-ヘキサンから *n*-ヘキサデカンの間でトルエン 10ng（チャンバー内濃度  $1\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）以上に相当するピーク面積の総量から求めたトルエン換算値を TVOC とした。

今回の測定では、揮発性有機化合物 5 物質（トルエン、キシレン、エチルベンゼン、スチレン、*n*-テトラデカン）のうち、トルエンが検出された革が 2 点みられた。しかし、放散速度を濃度に換算すると、チャンバー内濃度は、厚生労働省のシックハウス問題に関する検討会の示した指針値を超えていなかった（No.5：48 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，No.12：4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）。ところが No.10 では、5 物質以外の他の VOC 成分が多量に放散したために、TVOC のチャンバー内濃度が暫定目標値を超える数値を示した（566 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）。そこで、No.10 について VOC 成分を定性分析した結果、主成分は、イソプロピルアルコール（37 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）、メチルイソブチルケトン（126 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）、1-ヘキサノール（85 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）、2-ブトキシエタノール（250 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）、1-ブトキシ-2-プロパノール（60 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）であることが判明した。このようにアルコール類が多く検出されたことから、溶剤型ではなく環境に配慮したエマルジョンタイプの水性仕上げ剤を使用していることが推察された。

図 2 には、TVOC 放散速度が 50 $\mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{h}$ （チャンバ

表3 革銀面から放散される VOC 5 物質と TVOC の放散速度( $\mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{h}$ )

Emission rate for five VOCs and the TVOC emitted from the grain phase of leathers ( $\mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{h}$ )

No	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	TVOC
1	a)	-	-	-	-	14
2	-	-	-	-	-	72
3	-	-	-	-	-	21
4	-	-	-	-	-	15
5	11	-	-	-	-	42
6	-	-	-	-	-	54
7	-	-	-	-	-	22
8	-	-	-	-	-	12
9	-	-	-	-	-	22
10	-	-	-	-	-	131
11	-	-	-	-	-	16
12	1	-	-	-	-	50
13	-	-	-	-	-	10
14	-	-	-	-	-	28
15	-	-	-	-	-	11
16	-	-	-	-	-	31
17	-	-	-	-	-	14
18	-	-	-	-	-	23
19	-	-	-	-	-	24
20	-	-	-	-	-	16
21	-	-	-	-	-	41
22	-	-	-	-	-	54
23	-	-	-	-	-	33
24	-	-	-	-	-	65
25	-	-	-	-	-	46
26	-	-	-	-	-	22
27	-	-	-	-	-	43
28	-	-	-	-	-	48
29	-	-	-	-	-	37
30	-	-	-	-	-	27
31	-	-	-	-	-	45
32	-	-	-	-	-	42
33	-	-	-	-	-	63
34	-	-	-	-	-	28
35	-	-	-	-	-	23
36	-	-	-	-	-	19

a) 定量下限値( $10\text{ng}, 0.22\mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{h}$ )

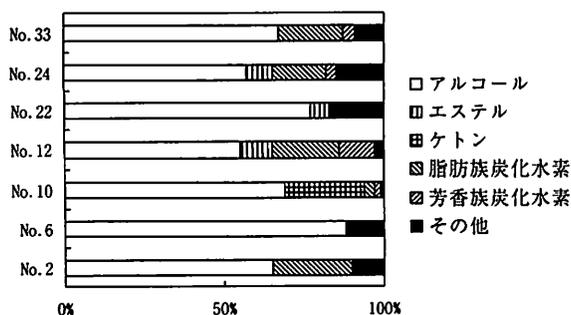


図2 試料革から放散された VOC の構成比率  
Fraction of VOCs emitted from seven leathers

一内濃度  $216\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) 以上の革 7 点について、TVOC 成分として検出された化合物を分類し、その構成割合を図示した。

これらの揮発性有機化合物のうち、アルコール化合物 (2-エトキシエタノール, 2-ブトキシエタノールなど)、エステル化合物 (酢酸エチル, 酢酸ブチルなど)、ケトン化合物 (メチルイソブチルケトン, メチルエチルケトンなど)、トルエン, キシレン以外の芳香族炭化水素 (トリメチルベンゼンなど) は仕上げ剤の構成成分であると推測され、革から放散される VOC の大部分を占めている事が分かった。脂肪族炭化水素化合物 (パラフィン類) は加脂剤の成分と推測される。その他の成分としては、撥水剤の成分であるシクロポリシロキサンのようなシリコン化合物、酸化防止剤の成分であるブチレーテッドヒドロキシトルエン, ポリウレタンの溶剤である N,N-ジメチルホルムアミド(DMF), 加脂剤の酸化生成物であるアルデヒド類が検出された。

トルエン, キシレン, エチルベンゼンのような有機溶剤をできるだけ使用しないことが、工場内作業環境・居住空間空気質の維持のためには大切であるが、他の薬品, 例えば揮発性が低いアルコール系の水性仕上げ剤を使用した場合に、使用量が多すぎる, あるいは乾燥が不十分であると、TVOC 濃度の値が大きくなる点に留意する必要がある。

チャンバー内に試料革設置後、一定流速で通気を続け、1, 3, 7, 14 日後にサンプリングと分析を行い、TVOC 放散速度の減衰を検討した。表3 から、TVOC の放散速度が大きいグループ A (No.22, 24, 33) と、小さいグループ B (No.15, 17, 18) について測定を行った結果を図3 に示した。

今回の測定では、TVOC の初期放散速度の大きいグループ A において、放散速度の急激な減少が試験後 7

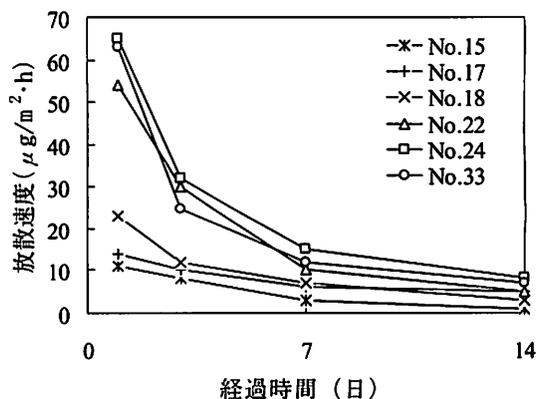


図3 2週間における TVOC 放散速度の経時変化

The decrease in emission rate of TVOC in 6 kinds of leathers for two weeks

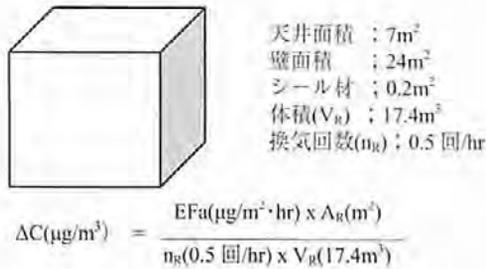


図4 室内モデルと室内濃度増分値計算式

The indoor model and the equation for calculating the incremental concentration

日以内でみられ、二週間で約 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3 \cdot \text{h}$  程度まで減少するという結果が得られた。この理由として、TVOC の初期放散速度の大きい試料革は、革の製造後から実験開始までの期間に、使用した仕上げ剤などからの VOC 放散が十分でなく、チャンバーでの通気により、急激に放散が始まるため、二週間で低いレベルに達したと推測される。一方、TVOC の初期放散速度の低い試料革は、革の製造後から実験開始までの期間に、既に放散が進行しており、低いレベルで定常状態に達しているためと推測される。

TVOC 暫定目標値は、毒性学的知見から決定されたものではないが、良好な室内空気質を維持するための目安となること<sup>9)</sup>から、TVOC 濃度も他の VOC 物質と同様に低濃度が好ましい。ほとんどの革製造時には VOC を含む薬剤が用いられているため、十分な乾燥により放散を促し、消費者の手の渡るときには表面からの VOC 放散が収斂していることが望まれる。

チャンバー法で測定した TVOC の放散速度から、室内空間モデルにおける気中濃度増分値の算出を行うため、2003 年に制定された JIS A 6921 壁紙の附属書 2<sup>28,29)</sup>に記載されているモデルを採用し、図 4 に室内モデルを示した。このモデルは、部屋の天井面積が 7m<sup>2</sup>、壁面積が 24m<sup>2</sup>、体積が 17.4m<sup>3</sup>と規定されており、換算すると高さ 2.5m の約 4.5 畳の部屋に相当する。計算式の記号で、 $\Delta C(\mu\text{g}/\text{m}^3)$ は、表面積  $A_R(\text{m}^2)$ の試料革を設置したときの気中濃度増分値、 $EF_a(\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h})$ はチャンバー法で求めた VOC の放散速度、 $V_R(\text{m}^3)$ は空間体積、 $n_R(\text{回}/\text{hr})$ は換気回数を表しており、体積は 17.4m<sup>3</sup>、換気回数は 0.5 回/hr (1 時間に室内の半分の体積の空気が外気と入れ替わる)と、それぞれ決められているので、試料革の表面積  $A_R$  と、ある物質の放散速度  $EF_a$  を代入すると増分値  $\Delta C$  が算出できる。

革製品をこの室内空間モデルに当てはめてみると、一般的に革製品で室内空間にあつて最も表面積が大き

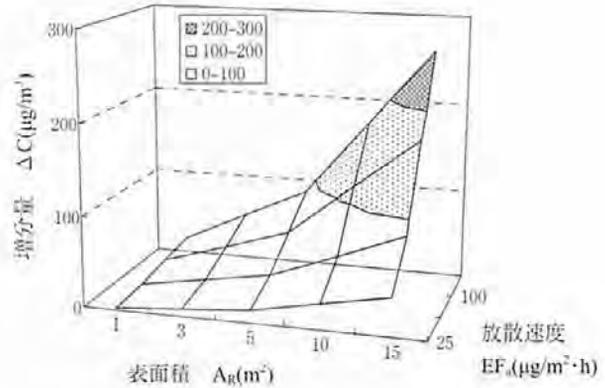


図5 表面積と放散速度に対する室内濃度増分値のシミュレーション

Simulated values of the incremental concentration for the model room with respect to both the surface area of the leather items ( $A_R$ ) and the emission rate of the chemical substance ( $EF_a$ )

いものとして革張りのソファがあるが、その表面積を 7m<sup>2</sup>、VOC の放散速度を 50 $\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$  と仮定すると、ソファによるモデル室内空間の増分値  $\Delta C$  は表面積  $A_R$  と放散速度  $EF_a$  を代入して 40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$  となる。

図 5 は、表面積 1~15m<sup>2</sup> の革製品から、ある VOC が放散速度 25~100 $\mu\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$  にて放散する時のモデル室内空間の増分値  $\Delta C$  を試算した結果である。今回測定を行った試料革 36 種では、表面積が 15m<sup>2</sup> の革製品を製作しても、モデル室内空間の増分値  $\Delta C$  が濃度指針値 (トルエン) と暫定目標値 (TVOC) を超えるものはなかった (製造時の接着剤、手入れ剤からの放散は除く)。

#### 4. まとめ

JIS A 1901 小型チャンバー法により、36 種類の革について、放散する揮発性有機化合物 5 物質 (トルエン、キシレン、エチルベンゼン、スチレン、*n*-テトラデカン) と、総揮発性有機化合物 (TVOC) の放散速度の測定を行った結果、次のような知見が得られた。

- (1) トルエンが検出された革が 2 点あったが、放散速度からチャンバー内濃度を算出したところ、厚生労働省のシックハウス問題に関する検討会の示した指針値を下回っていた。しかし、No.10 の革の場合には、アルコール類、ケトン類が大量に放散したために、TVOC のチャンバー内濃度が暫定目標値を超過した。
- (2) チャンバー内に試料革設置後、通気を続け、1, 3, 7, 14 日後にサンプリングと分析を行い、TVOC

放散速度の減衰を検討したところ、初期放散速度の高い試料革は7日間で $10\mu\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{h}$ 程度まで急激に減少した。

- (3) 測定したTVOC放散速度から、室内空間モデルにおける気中濃度増分値の算出を行ったところ、今回測定を行った試料革では表面積が $15\text{m}^2$ の製品を作製しても、モデル室内空間の増分値 $\Delta C$ は、TVOC暫定目標値以下になることが分かった。しかし、ホルムアルデヒドやトルエンが、放散するVOCの主成分である場合には、濃度指針値がそれぞれ $100\mu\text{g}/\text{m}^3$ 、 $260\mu\text{g}/\text{m}^3$ のようにTVOC暫定目標値より小さいので、大きな表面積を持つ製品を製造する際は、VOCの放散量に留意する必要がある。

### 参考文献

- 1) 西野 敦: VOC対策～発生源対策から法規制まで～, 株式会社エヌ・ティー・エス (1998) p.19
- 2) 島 健太郎: 環境ホルモン・環境汚染懸念化学物質, 株式会社シーエムシー (1999) p.111
- 3) 池田耕一: 室内空気汚染の原因と対策, 日刊工業新聞社 (1998) p.237
- 4) 井上雅雄: シックハウス症候群の脅威, 日刊工業新聞社 (1998) p.22
- 5) 柳 宇: オフィス内空気汚染対策, 技術書院 (2001) p.44
- 6) 井上雅雄: シックハウスの防止と対策, 日刊工業新聞社 (2004) p.30
- 7) 中井里史: シックハウス・健康で安全な家を求めて, 株式会社日本評論社 (2004) p.79
- 8) 国土交通省, 室内空気対策研究会, 平成12年度室内空気中の化学物質濃度に関する実態調査結果 (2001)
- 9) 厚生労働省, シックハウス(室内空気汚染)問題に関する検討会, 中間報告書 (2002)
- 10) 日本工業規格: 建築材料の揮発性有機化合物(VOC), ホルムアルデヒド及び他のカルボニル化合物放散測定方法—小型チャンバー法, JIS A 1901 (2003)
- 11) 村上周三, 田辺新一: シックハウス対策に役立つ小型チャンバー法・解説[JIS A 1901], 財団法人日本規格協会 (2003) p.33
- 12) 田辺新一: シックハウス問題にかかわる政策動向とJIS化の現状講演会梗概集 (2001) p.163
- 13) 田辺新一: 小型チャンバー法による測定法 JIS(案)講演会梗概集 (2002) p.80
- 14) 田辺新一: シンポジウムシックハウス問題の到達点とその未来資料集 (2004) p.79
- 15) 池田武史, 本橋健司, 上平崇弘, 村江行忠, 古澤友介: 日本建築学会大会学術講演梗概集 (2004) p.939
- 16) 野崎淳夫, 折笠智昭, 桑沢保夫, 大澤元毅, 坊垣和明: 日本建築学会大会学術講演梗概集 (2004) p.969
- 17) デュイシーディアス, 中井敏博, 田中辰明: 日本建築学会大会学術講演梗概集 (2004) p.973
- 18) P. Richardin, C. Chahine, S. Copy, F. Saltron and C. Bonnassie-Termes: J. Am. Leather Chem. Assoc., 91 (1996) p.2
- 19) G. Nicolaus: Das Leder, 41 (1990) p.41
- 20) K. Sato and K. Kita: Proceeding of the 5th Asian International Conference of Leather Science and Technology, (2002) p.137
- 21) K. Kita: *Hikaku Kagaku*, 49 (2003) p.94
- 22) K. Kita: *Hikaku Kagaku*, 50 (2005) p.248
- 23) 山口 一, 富岡一之: 日本建築学会大会学術講演梗概集 (2004) p.955
- 24) 日本皮革技術協会, 環境対応革開発実用化研究報告書 (2003) p.42
- 25) 日本皮革技術協会, 環境対応革開発実用化研究報告書 (2004) p.21
- 26) ECA IAQ & its impact on man, report No.8: Guideline for the characterization of volatile organic compounds emitted from indoor materials and products using small test chambers (1991)
- 27) ASTM D5116: Standard guide for small-scale environmental chamber determination of organic emissions from indoor materials/products (1997)
- 28) 日本工業規格: 壁紙, JIS A 6921 (2003)
- 29) Danish Standard/INF 90: Directions for the determination and evaluation of the emission from building products (1994)

## 中小企業情報化支援ポータルサイトの開発

### *Portal Site Supporting Informatization in Small and Medium-Sized Enterprises*

新田 仁\* 竹田 裕紀\* 松下 隆\*\*  
*Hitoshi Nitta Hiroki Takeda Takashi Matsushita*

越村 惣次郎\*\*  
*Sojiro Koshimura*

(2005年7月6日 受理)

We developed a portal site that supports informatization in small and medium-sized enterprises that have been unable to achieve informatization. The portal site includes five major contents. The first is Informatization Diagnosis, suggesting necessary informatization to construct management targets. The second is Examples of Informationalized Business Processes, showing examples of informatized business process enterprises. The third is Q&A for Informatization, providing technical knowledge for construction of informatization. The fourth is Public Support for Informatization, introducing support policies to construct informatization for small and medium-sized enterprises. The fifth is a Link Page, which presents links to homepages supporting various businesses over the Internet.

キーワード：情報化、IT、ポータルサイト、中小企業、経営改善

#### 1. はじめに

近年、パソコンなどのIT機器やインターネット接続費用の低価格化にともない、中小企業でもITインフラの整備が進んでいる。平成15年の中小企業におけるインターネットの導入率は93.9%であり<sup>1)</sup>、平成17年現在の中小企業におけるITインフラの整備はさらに進んでいるものと思われる。しかし、この反面、中小企業においてITインフラの導入が売上、利益に寄与している割合は2割以下という状況である<sup>1)</sup>。ITブームに乗ってIT機器を買い揃えたもののうまく使いこなせていない中小企業が大半である。本論文では経営に効果のあるIT化を支援するために構築した中小企業情報化支援ポータルサイトの開発内容について報告する。

#### 2. アンケート調査の実施

IT化が売上、利益に寄与できない原因を探るため、大阪府立産業技術総合研究所と大阪府立産業開発研究所で作る研究グループでは、大阪府の八尾商工会議所と共同で八尾市域の中小企業約300社に対してIT化に関するアンケート調査を実施した。その結果、IT化に成功している企業が最も実施していた取り組みは「IT化の目的を明確にする」という項目であった。「コンピュータを導入することで業務の効率化が進むらしい」「知人の企業もコンピュータを導入したから当社も購入しよう」というように、IT化の目的が不明確なまま、時流に流されてコンピュータを導入した企業がIT化に失敗していることを示している。

#### 3. 情報化とIT化

目的が不明確なIT化が失敗に終わる原因を考える

\* 情報電子部 制御情報系

\*\* 大阪府立産業開発研究所

上で「情報化」と「IT化」の区別が重要となる。一般的には同意語として扱われることが多いが、企業情報化の分野においては、別の意味を持つ言葉として使い分けるべきである。

情報化とは、企業に存在する数値や文字などの集まりであるデータを加工して価値のある形態に置き換えることを示す。例えば、顧客の氏名や住所などをメモ帳などに書き込んでいるだけの状態は、情報化されていない状態であり、これを決められたフォーマットに書き込み、顧客台帳にまとめた状態が、情報化されている状態である。情報化によって、多くの顧客の中からすばやく所望の顧客を探することができるようになる。また、顧客番号を与え、受注台帳と関連づけることで、特定の顧客が過去にどのような買い物をしているか確認できるようになる。

これに対し IT 化は、情報化した対象をコンピュータを用いて高速化することを示す。顧客検索や台帳間の照合に要する作業時間は、IT 化によって短縮できるため、業務効率の向上につながる。

図1に情報化と IT 化の概念図を示す。IT 化の成功は情報化と IT インフラの両方がある初めて成立する。

#### 4. 情報化支援ポータルサイトの開発

必要な情報化を行わないまま IT 化を実施し失敗している企業を支援するために、情報化支援ポータルサイト（以下、ポータルサイト）を開発した。ポータルサイトはできるかぎり多くの企業が利用できるようにウェブサーバを介してインターネットに公開する。ウェブサーバの構築において、OS は Linux、ウェブサーバプログラムは Apache<sup>\*1)</sup>、データベースは PostgreSQL<sup>\*2)</sup>、動的ウェブページ生成は PHP<sup>\*3)</sup> など、一般的なオープンソース環境を採用し、開発コストの圧縮に努めた。

図2にポータルサイトのトップページを示す。ポータルサイトは、中小企業の情報化の現状を評価し今後の取り組み方法を提案する「情報化診断」、中小企業の情報化成功事例をまとめた「情報化事例」、情報化に際して必要な知識を補足する「情報化Q&A」、公的機関などが提供する情報化支援施策をまとめた「支援施策一覧」、中小企業を支援する機関へのリンクをまとめた「リンク集」の5つのコンテンツで構成した。各コンテンツの詳細は以下の通りである。

##### (1) 情報化診断

情報化診断は、IT 化のうまくできない企業に対して、

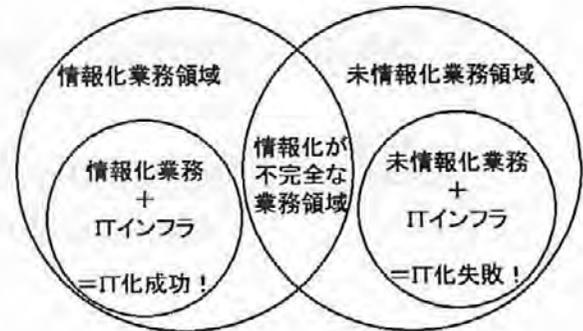


図1 情報化と IT 化の概念図  
Concept of informatization and computerization



図2 ポータルサイトトップページ  
Portal site top page

企業の目的を達成するために実施すべき情報化を提示し、IT 化を成功に導くコンテンツである。

このコンテンツの構成は、経営改善したい項目（以下、経営目的）とそれを改善するために必要な情報化実施項目（以下、情報化方策）の関係度合いを行列式の数値として定め、各経営目的の達成率を計算する「行列式判定プログラム」と、経営目的と情報化方策の対

- \*1) 世界で最も使われているウェブサーバプログラム。フリーソフトウェア。
- \*2) RDBMS (リレーショナルデータベース管理システム) の一つ。フリーソフトウェアでありながら、高性能、高信頼性を誇る。主に Unix 系 OS 上で用いられる。
- \*3) 動的にウェブページを生成するウェブサーバの拡張機能の一つ。ホームページの雛形となる HTML ファイル内に処理内容を示すスクリプトを埋め込むことで、クライアントの要求に応じた内容のホームページを動的に生成することができる。データベースと連携して用いられることが多い。

応関係を学習した人工知能を用いて達成率を計算する「人工知能判定プログラム」からなる。

行列式判定プログラムの開発では、各経営目的を実現するための各情報化方策の関係度合いを格納する目的方策マトリクスを作成した。目的方策マトリクスは品質管理手法として知られる QC7つ道具の一つのマトリクス図法 (Matrix Diagram Method) を応用した。表1に目的方策マトリクスの一例を示す。

この表の列が経営目的、行が情報化方策であり、その交差する部分がそれぞれの経営目的と情報化方策の関連度合いを示すウェイト値 (0~10の範囲) である。例えば、表1において「リードタイム短縮」の実現のために、「在庫の整理整頓」のウェイトは1であり重要ではないが、「作業時間・作業順序分析の実施」のウェイトは10と非常に重要であることを示している。このマトリクスを作成するにあたり、特に重視したのが情報化方策の選定である。「パソコンを持っている」「表計算ソフトを購入している」といった単なるIT機器やソフトウェアの保有に関する項目は、ITインフラを整備するだけでIT化が成功するかの様な誤解を招く可能性があるため、全て排除した。情報化方策を業務における手順や手法を改善する項目に限定することで、ITインフラを整備する前に情報化を推進するように促す。

各経営目的の達成率は目的方策マトリクスのウェイト値を用いて、次式(1)より求める。

但し、

$$A_m = \frac{\sum_{i=1}^{i_{max}} (P_i \times W_{im})}{\sum_{i=1}^{i_{max}} (P_{MAX} \times W_{im})} \times 100 \quad (1)$$

- $A_m$  各経営目的達成率
- $m$  経営目的ナンバー
- $i$  情報化方策ナンバー
- $i_{max}$  情報化方策総数
- $P_i$  各情報化方策現状レベル
- $P_{MAX}$  情報化方策最高レベル
- $W_m$  ウェイト値

式(1)は、経営目的の達成率を計算するために、独自に考案したものであり、ウェイト値が大きい情報化方策ほど、達成率への寄与が高くなるようにしている。

また、式(1)の  $P_i$  (各情報化方策現状レベル) については、利用企業の情報化方策の現状レベルを聞き取り代入する必要がある。アンケートで用いられる一般的な聞き取り方法は、例えば「在庫の整理整頓」の現状

表1 目的方策マトリクス

Matrix diagram identifying weighted value of informatization elements for realization of management target

経営目的 情報化方策	不良率 低減	在庫低減	リードタイム短縮	納期遅れ 防止
在庫の整理整頓	3	9	1	3
定期的な棚卸の実施	1	6	1	2
競合他社の最新情報の把握	0	1	3	0
需要予測の実施	0	7	0	0
作業時間・作業順序分析の実施	3	1	10	7
日報の利用	4	3	5	9
製造指図書の利用	5	1	5	2

表2 情報化方策レベル表

Definition of informatization progress stage

レベル 情報化方策	レベル1	レベル3	レベル5
在庫の整理整頓	資材の保管場所が不明確で特定に時間がかかる	資材の保管場所は定まっているが、管理方法が守れない従業員がいる	資材の保管場所は明確に定まっており、全ての従業員が資材の管理方法を守っている
定期的な棚卸の実施	棚卸はしておらず、正確な状況はわからない	棚卸はしているが、正確な状況はわからない	毎日棚卸をしている (毎日しなくても棚卸数量は正確に把握している)
競合他社の最新情報の把握	競合他社の新技術や新製品の情報をほとんど知らない	競合他社の新技術や新製品の情報を、新聞、業界、インターネット等を通じて入手している	競合他社の新技術や新製品の情報を、新聞、業界、インターネット等を通じて入手し、かつ従業員に周知している

レベル2、レベル4は省略

レベルは「良い」「普通」「悪い」の何れにあたるかを問う方法であるが、この方法では基準が不明確で、回答者の主観に依存する。この問題を解決するために、表2に示す情報化方策レベル表を作成した。このレベル表に従うことで、利用企業の情報化レベルについて主観を排除したレベル抽出が可能となり、回答の再現性も向上した。

行列式判定プログラムは、目的方策マトリクスのウェイト値の設定が開発者の経験に委ねられているため、判定結果の客観性を高めるための、セカンドオピニオンとしての役割を担う人工知能判定プログラムも開発した。人工知能技術には、少ない学習データ量でも判

定精度が比較的高いニューラルネットワーク<sup>\*)1</sup>アルゴリズムのバックプロパゲーション法<sup>\*)2</sup>を採用した、バックプロパゲーション法で人工知能を構築するためには、入力と出力の対応関係の正解値である教師信号が必要である。この判定プログラムにおける入力と出力は、それぞれ情報化方策レベルと経営目的レベルにあたることから、表2により情報化方策レベルを抽出したのと同様に、利用企業が判定プログラム利用時に経営目的レベルも入力し、教師信号をデータベースに蓄積する。この教師信号を人工知能が学習することで、新たな情報化方策の入力に対して、人工知能による経営目的の判定結果を出力することができるようになる。ただし、ニューラルネットワークアルゴリズムによる判定結果は、過去の情報化方策レベルと経営目的レベルの対応関係にのみ基づき予測されたものであり、前述の目的方策マトリクスのような判定根拠を持たないため、補助資料としての利用に留めた。

図3に情報化診断の判定結果ページを示す。判定結果ページは、各経営目的項目に対する行列式判定プログラムと人工知能判定プログラムによる判定結果、前回と過去の判定結果、および、今後の取り組みをアドバイスする「行列式判定によるアドバイス」で構成される。行列式判定によるアドバイスでは、経営目的の達成において重要であるにも関わらず、実行レベルが低い情報化方策を自動抽出し、そのレベルアップを求める。例えば、表1の目的方策マトリクスに基づくとき、利用企業の全ての情報化方策レベルが同等であれば、経営目的「不良率低減」を改善するためにウェイトの高い順に「製造指図書の利用」「日報の利用」「在庫の整理整頓」「作業時間・作業順序分析の実施」のレベルアップを求める内容となる。



図3 判定結果ページ

Proposal for realization of management target

このように、判定結果ページを参照することで、現状の達成率と、過去の達成率の比較で利用企業が自身の成長を確認でき、さらに今後、成長を遂げるために強化すべき部分を示すことで企業が自立的に情報化を進めることができるようになっている。

\*4) 人間の脳の構造をモデルに作られた情報処理機構。最適化された閾値を持つ複数のニューロンを組み合わせて、パターン認識や連想記憶を実現する。

\*5) 逆誤差伝搬法。階層型ニューラルネットワークの学習法の一つ。入力層、中間層、出力層の3層構造をとり、出力値と教師値の誤差を小さくする方向へニューロンの閾値とウェイト値の修正を行い最適化する。

(2) 情報化事例

情報化事例は、情報化で成功した中小企業の実例をまとめたコンテンツで、利用企業の情報化へのモチベーション向上や、自社の情報化への取り組みへのヒントを提供することを目的としている。

図4に情報化事例の一例を示す。これまで訪れた企業の中で特に情報化が進んでいる企業に再度聞き取りを実施し、資料を作成した。

(3) 情報化Q&A

情報化Q&Aでは、情報化に際して必要な技術や方法について解説している。例えば、(1)情報化診断で「納期遅れ防止のために日報を活用しましょう」というアドバイスを受けても、今までに日報を利用してこなかった企業には、どのように日報を活用すればよいかかわからない場合が大半である。そこで図5に示す情報化Q&Aを提供することで、企業は日報の活用方法を学ぶことができ、情報化を進めることができるようになる。また、情報化Q&Aについては、図3の判定結果ページからハイパーリンクを通じて参照できるようにしており、情報化を効率よく進めるために最も必要な技術にいち早くたどり着けるように設計した。

(4) 支援施策一覧

公的機関などが提供する情報化支援施策を一覧にまとめた。図6に支援施策一覧を示す。「情報提供・相談」「融資・リース・保証」「補助金・税金・出資」「セミナー・研修・イベント」「共済制度/法律等に基づく支援」のカテゴリに整理しており、中小企業が情報化を実施する際に利用できる施策をすぐ探し出せる。利用したい施策が見つかった場合は、リンクを通じて詳細な内容を確認できる仕組みを構築した。

(5) リンク集

リンク集では、中小企業を支援する大阪府の公設試験研究機関のホームページへのハイパーリンクをまとめて掲載している。ポータルサイトを利用して情報化がうまくいかない場合は、リンク集へ誘導し各機関での窓口相談などで個別対応する。

### 情報化事例 1 圧倒的な情報量で勝負する営業ツールとしてのポータル広告戦略

**企業の概要**「木材二次加工メーカーとして 仕事の幅を広げる」

当社は大阪において木材二次加工メーカーとして、木材卸売業を手がけるとともに、各種木工事施工も行っている。仕事の幅は広がり、業大規模テーマパークの木工事施工を手がけるなど信用実績を多くの業者から導いている。さらに、簡単に組立て可能なウッドデッキのキットを開発、販売も行い業績を伸ばしている。

**情報化の現状**「早い時期から社長が主導」

情報化は早い時期から取り組んでいる。1980年代からオフコンにて販売管理のデータ処理を自前で構築してきた。1990年代後半インターネット技術を垣間見て、従来のネットワーク情報化を期待し、手がけることを選択した。

早速、見よう見まわで自社のWebサイトを1996年に立ち上げ情報発信を始めた。最初は「木」に関して、それまで紙で集めた情報を電子化するつもりでサイト情報を充実させてきた。現在では「木の情報発信基地」(http://www.wood.co.jp)は、通算126万アクセスになっている(2005年2月14日現在)。このサイトをみれば木に関する膨大な情報を収集することが出来る。

このWebサイトも社長が自ら手がけるものであり、木への執着心がずい所にみえてくる。





図4 情報化事例  
Example of informatized business process

### 作業日報のつけ方

<様々な形式の日報>

多くの企業では、作業日報を従業員の方々に義務付けていると思われます。生産現場をはじめとして営業の部門についても導入されているようです。

作業日報と一口に言っても、メモ形式のものからシステム化されたものまで多岐に渡ります。近年、パソコンの普及によって中小企業でも従業員に一人一台に近いくらいまで配布しているところでは、日報システムを導入して社員から電子形態で日報をやり取りしているケースもちらほら見られるようになりました。

<メモ形式の日報>

それでも、メモ形式の日報を義務付けている企業がまだまだ主流です。その場合、日報通りに毎日の業務内容を記載する形式の日報が多いはです。この場合、メリットよりもデメリットが多く、例えば「書くのに時間が掛かる」、「日報の内容を業務分析に利用できない」など、データを集計し、蓄積データを利用できないなどの点が問題です。

<日報は重要なコミュニケーション手段>

また、日報は従業員育成の重要な手段であり、この方法をきちんと管理者が行うことで、従業員育成の仕組みができあがります。より一生懸命書いてもコメントされずに返ってくるという声も聞かれますが、このような企業ではうまく日報によるコミュニケーションができていないように思われます。うまく活用するには、図1のようなサイクルが必要で、日報は正確に書く、それに対して上司が的確なコメントを返す。それによって、仕事を通じたコミュニケーションを養うことができるのです。従業員は上司の知恵や経験を自己の行動指針の参考にして、よりよい行動を行うことで企業の「質」が継承され、強化されていくのです(図2)。しかし、システム化されない紙による日報でもこのように必要性を再度認識し直して、積極的に活用することで企業内が活性化します。

図1 日報がよいコミュニケーションを果たす

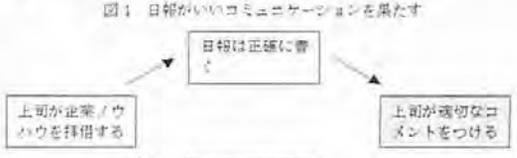


図5 情報化Q&A  
Q&A for informatization

### 5. 考察

中小企業の IT 化を、インターネット技術を用いて支援する仕組みとして、これまで IT 化に必要なハードウェアや ERP パッケージを提案するシステムが存在した。しかし、このようなシステムは情報化の視点が欠如しており、IT 化失敗の要因となっていた。開発したポータルサイトは情報化の必要性を加味した点で画期的であり、IT 化の意欲がありながら失敗してきた中小企業に対して特に大きな効果が期待される。なお、中小企業の経営目的は時代の流れと共に変化していくものであるため、ポータルサイトを常に価値のあるものに保つためには、コンテンツのメンテナンスを継続的に行わなければならない。今後の運用体制の確立がポータルサイトの成否を決定する。

### 6. まとめ

- (1) 中小企業の IT 化の実態調査を行い、IT 化の目的を明確にしている中小企業が IT 化に成功していることがわかった。
- (2) 情報化は企業に存在するデータを加工して価値のある形態に置き換えることで、IT 化は情報化した対象をコンピュータを用いて高速化することである。
- (3) 中小企業情報化支援ポータルサイトの開発を行った。コンテンツは以下の通りである。
  - ① 情報化支援：定量化した経営目的と情報化方策の関係性に基づき、各企業の情報化方策の実施状況に対する経営目的の達成率とアドバイスを提供する。
  - ② 情報化事例：中小企業における情報化の成功事例を提供する。
  - ③ 情報化 Q&A：情報化に際して、必要な技術や手法の解説を提供する。
  - ④ 支援施策一覧：情報化に際して中小企業が利用できる公的な支援施策を紹介する。

	情報提供・相談	融資・リース・保証	補助金・税金・出資	セミナー・研修・イベント	共済制度/法律等に基づく支援
情報化について相談したい	<ul style="list-style-type: none"> <li>中小企業ベンチャー総合支援センター</li> <li>都道府県専中小企業支援センター</li> <li>担保中小企業支援センター</li> <li>戦略的情報化投資活性化支援事業(ITSSP)</li> <li>ITアドバイザー派遣事業</li> <li>テクノナレッジ・ネットワーク</li> </ul>				
情報化機器を購入したい		<ul style="list-style-type: none"> <li>政府系金融機関の融資制度</li> <li>信用保証制度</li> <li>小規模企業共済資金貸付制度</li> <li>中小企業投資促進税制</li> <li>IT(情報通信機器等)投資促進税制</li> <li>小規模企業設備貸与制度</li> <li>戦略的情報化促進税制(償還)</li> <li>情報化投資融資制度(IT活用促進資金)</li> </ul>			
ITを活用したい	<ul style="list-style-type: none"> <li>企業等QR人材を活用した中小ベンチャー企業支援</li> <li>戦略的情報化投資活性化支援事業(ITSSP)</li> <li>中小企業ITネットワーク事業</li> <li>ポータルサイト「J-Net 21」</li> <li>テクノナレッジ・ネットワーク</li> </ul>		<ul style="list-style-type: none"> <li>IT活用型経営革新モデル事業</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>IT研修</li> <li>ITセミナー</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>中小企業経営革新支援法に基づく支援</li> </ul>
人材育成をしたい					<ul style="list-style-type: none"> <li>共済制度について(中小企業への助成制度)</li> </ul>

図6 支援施策一覧  
Public support for informatization

- ⑤ リンク集：中小企業を支援する大阪府の公設試験研究機関を紹介する。

### 謝辞

本論文は、平成 16 年度大阪府提案型調査研究事業として採択された研究テーマである。人工知能プログラム開発においてご助言いただきました大阪府立大学教授の寶珍輝尚氏、サーバ構築にご協力いただきました情報電子部の石島 悌氏に感謝いたします。

### 参考文献

- 1) 株式会社三菱総合研究所: 中小企業における IT 活用に関する実態調査報告 (2003) p.20 および p.34

# RF マグネトロンスパッタ法を用いた $Zn_2SnO_4$ 透明導電性酸化物薄膜の作製

## *Deposition of $Zn_2SnO_4$ Transparent Conducting Oxide Thin Films Prepared by RF Magnetron Sputtering*

佐藤 和郎\* 笥 芳治\* 村上 修一\*  
Kazuo Satoh Yoshiharu Kakehi Shuichi Murakami

岡本 昭夫\* 森脇 耕介\*  
Akio Okamoto Kosuke Moriwaki

(2005年7月7日 受理)

Zinc stannate ( $Zn_2SnO_4$ ) transparent conducting oxide thin films were prepared on silica glass substrates using RF magnetron sputtering. The thin films were grown at substrate temperature of 500°C with a sputtering pressure of 0.6 Pa. Growth was conducted using pure Ar and Ar/O<sub>2</sub> mixture as the sputtering gas. The effects of [O<sub>2</sub>/(Ar+O<sub>2</sub>)] flow ratio on the properties of  $Zn_2SnO_4$  thin films were investigated. Measurements using XRD showed no peak in the thin films grown in [O<sub>2</sub>/(Ar+O<sub>2</sub>)]=0. However, O<sub>2</sub> flow gave rise to the appearance of (222) peak. The thin films showed high transmittance in the visible region regardless of [O<sub>2</sub>/(Ar+O<sub>2</sub>)] flow ratio. The thin films grown in Ar/O<sub>2</sub> mixture were stoichiometric  $Zn_2SnO_4$  and exhibited high resistivity. On the other hand, the thin films deposited in pure Ar were Sn-rich  $Zn_2SnO_4$  and resistivity of  $4.1 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$  was obtained.

キーワード：透明導電膜、スパッタリング、薄膜、ITO、酸化亜鉛、酸化スズ

### 1. はじめに

薄型テレビの普及や環境意識の高まりから、フラットパネルディスプレイや太陽電池の需要が急速な勢いで伸びている。そのため、これらの製品を生産する上で欠くことのできない透明導電膜材料の生産も年々増加している。

現在透明導電膜材料としては、主に  $In_2O_3$  に Sn をドーピングした ITO (Indium Tin Oxide) が用いられている。ITO は可視光領域で高い透過率を示す。また、同時に  $10^{-4} \Omega \text{ cm}$  以下の抵抗率を示すものも報告されるなど導電性も高い<sup>1)</sup>。一般に可視光領域の透過率の高さ(透明性)と抵抗率の低さ(導電性)は相容れな

い関係にある。つまり、透過率の高い物質は、抵抗率も高く、逆に抵抗率の低い物質は、透過率も低いことが通常である。しかしながら、ITO は高い透明性と高い導電性を兼ね備えた数少ない物質である。

ITO はこのような優れた透明導電膜材料であるが、希少な In 元素を含むという大きな問題点を抱えている。In は Zn を精錬する際にとれる副産物であり、年間の生産量は数百トン程度である。そのため、近年の ITO 生産の増加もあいまって、将来的に不足することが懸念されている。また、それに伴い価格も急騰しているのが現状である。これらのことから、新しい透明導電膜材料の開発が強く望まれている。

$ZnO$ - $SnO_2$  系材料は、組成比の異なるいくつかの物質が知られている。その中のひとつに  $Zn_2SnO_4$  (ZTO) がある。この ZTO の特徴として、Zn, Sn という安価

\* 情報電子部 電子・光材料系

で環境に負荷をかけない元素で構成されているということがあげられる。また、別の特徴として、スピネル型の結晶構造を持つということがあげられる。スピネル型の結晶構造を持つ酸化物は、高い導電性を示す可能性があることが理論的に指摘されている<sup>2)</sup>。実際に ZTO 薄膜が導電性を示すことも報告されている<sup>3)</sup>。しかしながら、報告されている導電率の値は、透明導電膜としての応用にはまだ不十分で、その物性もよくわかっていないのが現状である。本研究では、RF マグネトロンスパッタ法を用いて ZTO 薄膜を作製し、透明導電膜としての応用を目指して物性の研究を行った。その結果について報告する。

## 2. 成膜装置

図1は本研究で用いた(株)理研社製の多層膜スパッタ装置の模式図である。チャンバー内は、残留ガスによる影響を避けるために、ターボ分子ポンプにより  $1 \times 10^{-4}$  Pa 以下の真空まで到達できるようになっている。ターゲットには電源から 13.56MHz の RF 電力が最大 1kW まで投入できるようになっている。RF 電源とターゲットの間にはインピーダンス整合を取るために自動マッチングボックスが取り付けられている。また、プラズマを効率よくターゲット近傍に閉じ込めるために、ターゲット下部には永久磁石が図1のように配置されている。このように今回用いた成膜装置は RF 電源を使用し、電場と磁場を直交させたマグネロン放電により、プラズマを効率的に閉じ込めて成膜を行う RF マグネトロンスパッタ方式と呼ばれる方法が採用されている。成膜時には、スパッタガスとして Ar、また反応性ガスとして O<sub>2</sub> および N<sub>2</sub> が導入できるようになっている。導入するガスはマスフローコントローラにより流量を制御することが可能であり、最大 50sccm<sup>\*1)</sup>まで流すことができる。ターゲットは、チャンバー内に3個取り付けることが可能である。RF 電源はひとつのため、同時に2種類のターゲットをスパッタすることはできないが、RF 電源を切り替えて、各ターゲットに電源を供給することは可能である。このため、真空を破ることなく最大3種類の薄膜を積層することが可能である。

## 3. 実験方法

ZTO の成膜は、前述の多層膜スパッタ装置を用いて行った。ターゲットとしては直径 100mm、厚さ 3mm の ZTO の焼結体、スパッタガスとして Ar または Ar

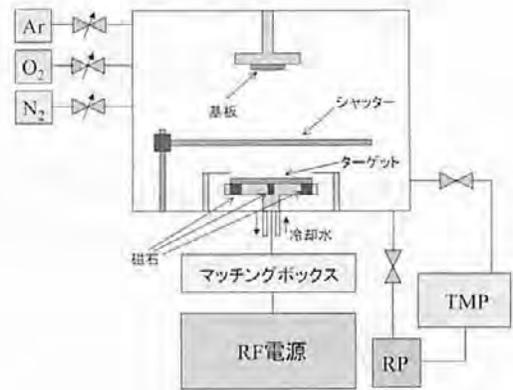


図1 RF マグネトロンスパッタリング装置模式図  
Schematic diagram of RF magnetron sputtering system

表1 スパッタリング条件  
Sputtering conditions

スパッタリングガス	Ar または Ar と O <sub>2</sub> の混合
流量比 [O <sub>2</sub> /(Ar+O <sub>2</sub> )]	0, 0.15, 0.30, 0.45, 0.60
基板	石英ガラス
スパッタリングガス圧	0.6Pa
RF パワー	150W
基板温度	500°C

と O<sub>2</sub> の混合ガスを用いた。成膜においては、スパッタリングガス圧、RF パワー、基板温度を一定とし、スパッタガスである Ar と O<sub>2</sub> の流量比を変化させ、ZTO 薄膜の物性へ与える影響を調べた。以下、Ar と O<sub>2</sub> の流量比は、[O<sub>2</sub>/(Ar+O<sub>2</sub>)]で表す。ここで、O<sub>2</sub> は酸素ガスの流量、Ar はアルゴンガスの流量を示す。[O<sub>2</sub>/(Ar+O<sub>2</sub>)]=0 は、Ar でのみスパッタしたことを示す。なお、詳細な成膜条件を表1に示す。

評価方法としては、X-ray Diffraction (XRD) 測定により、薄膜の結晶性および配向性を調べた。また、分光透過率測定より、可視光および近赤外領域の薄膜の透明性を、Induced coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES) 測定により薄膜の組成比を調べた。4端子法による電気抵抗測定、および van der Pauw 法によるホール測定により、電気特性の評価を行った。

\*1) sccm : 流量の単位で standard cc/min, 1atm(大気圧 1.013hPa), 0°Cで1分間あたりに何ccという形式で、流量を表示

### 4. 実験結果

#### (1) XRD 測定

図2はArとO<sub>2</sub>の流量比を変化させて成膜したZTO薄膜のXRD測定の結果である。2θ=20°付近に観測されるブロードなピークは、石英ガラス基板によるものである。2θ=35°付近のピークがZTO薄膜による信号である。[O<sub>2</sub>/(Ar+O<sub>2</sub>)]=0すなわちArガスのみでスパッタしたZTO薄膜は、明確なピークが観測されずアモルファスであることがわかった。しかしながら、O<sub>2</sub>の流量比を増加させると、ZTO (222)面からのピークが観測されるようになった。

#### (2) 分光透過率測定

図3は[O<sub>2</sub>/(Ar+O<sub>2</sub>)]=0.15の条件で成膜したZTO薄膜の分光透過率測定の結果である。可視光領域から近赤外領域まで高い透過率を示すことがわかる。ArとO<sub>2</sub>ガスの流量比に関わらず他の流量比で成膜した試料もほぼ同様の結果を示した。しかしながら、透明導電膜として応用を目指す場合、更なる吸収端の短波長側へのシフトが望まれる。

#### (3) 組成比測定

図4は、ICP-AES測定による組成分析の結果である。Zn/Snが2.0のときには、化学量論比に等しいZTO薄膜が形成されていることになる。図4からわかるようにArとO<sub>2</sub>の混合ガスでスパッタした試料は、流量比に関わらず化学量論比に等しいZTO薄膜ができていることがわかる。しかし、[O<sub>2</sub>/(Ar+O<sub>2</sub>)]=0すなわちArガスだけの条件でスパッタした試料は、Zn/Snが1.5となりSn過剰(Zn不足)となっていることがわかる。

#### (4) 電気特性測定

図5は、ArとO<sub>2</sub>の流量比を変えたときの電気抵抗率測定の結果である。ArとO<sub>2</sub>の混合ガスでスパッタしたZTO薄膜はいずれも10<sup>4</sup>Ωcm台の高い抵抗率を示した。一方、[O<sub>2</sub>/(Ar+O<sub>2</sub>)]=0の条件で成膜した試料のみ、10<sup>2</sup>Ωcm台の比較的低い抵抗率を示した。[O<sub>2</sub>/(Ar+O<sub>2</sub>)]=0の条件で成膜した試料についてホール測定を行った結果、抵抗率は4.1×10<sup>-2</sup>Ωcm、移動度は1.8×10cm<sup>2</sup>/Vs、キャリア濃度は8.5×10<sup>18</sup>cm<sup>-3</sup>であった。

### 5. 考察

Arのみでスパッタした試料のみ、図5に示すように比較的低い抵抗率を示した。この原因として、図4に示したように、過剰のSn(Znの欠損)または、その複合体がドナーとなり、キャリアの起源となっている

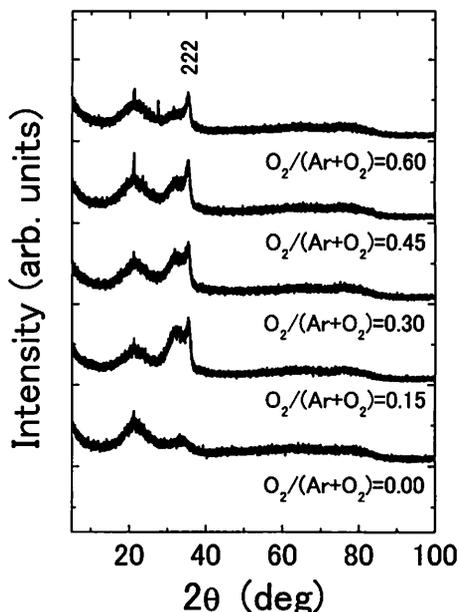


図2 様々な流量比で成膜したZTO薄膜のXRDパターン

XRD patterns for ZTO thin films deposited at various [O<sub>2</sub>/(Ar+O<sub>2</sub>)] flow ratios

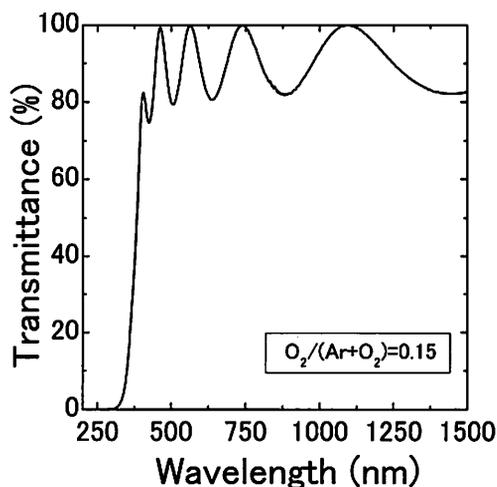


図3 [O<sub>2</sub>/(Ar+O<sub>2</sub>)]=0.15の条件でスパッタしたZTO薄膜の透過率

Transmission spectrum for ZTO thin film grown in [O<sub>2</sub>/(Ar+O<sub>2</sub>)]=0.15

ことが考えられる。また、他の要因としては、Arガスのみという還元雰囲気中で成膜を行ったために、酸素欠損が生じ、この酸素欠損がキャリアとなっていることも考えられる。しかしながら、現時点でキャリアの起源は不明である。透明導電膜として応用するためには、少なくとも抵抗率は10<sup>-4</sup>Ωcmオーダーであることが求

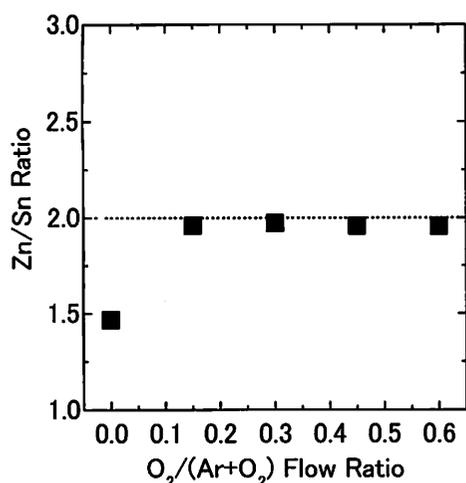


図4 ZTO 薄膜の組成比と $[O_2/(Ar+O_2)]$ 流量比の関係

Composition ratio of ZTO thin films as a function of  $[O_2/(Ar+O_2)]$  flow ratio

められる。このため、ZTO を透明導電膜として応用を目指す場合、更なる低抵抗化が必要である。ホール測定の結果から、移動度は比較的高いが、キャリア数が不足していることが、抵抗率が高い原因となっていることがわかる。このため低抵抗化を進めるためには、キャリアの起源を解明し、キャリアを増加させる成膜条件やドーパント材料を探索することが重要となる。

## 6. まとめ

RF マグネトロンスパッタ法により Ar と O<sub>2</sub> の流量比を変化させて、ZTO 薄膜を作製した。XRD 測定より、O<sub>2</sub> の流量比を増加させると、結晶化が進行することがわかった。分光透過率測定により、Ar と O<sub>2</sub> の流量比に関わらず、高い透過率を示すことがわかった。組成比測定の結果から、Ar と O<sub>2</sub> の混合ガスでスパッ

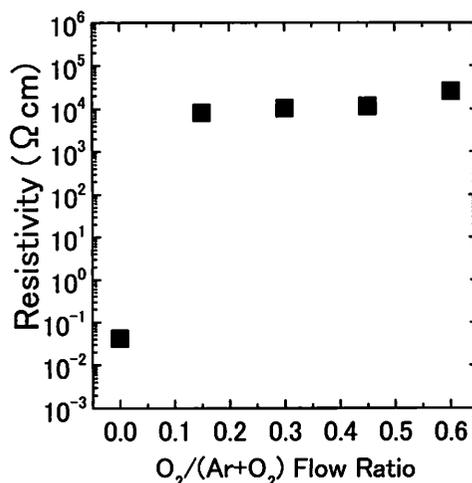


図5 ZTO 薄膜の電気抵抗率と $[O_2/(Ar+O_2)]$ 流量比の関係

Electrical resistivity of ZTO thin films as a function of  $[O_2/(Ar+O_2)]$  flow ratio

タした薄膜は、化学量論比に等しい ZTO になっていることがわかった。一方、Ar ガスのみでスパッタした薄膜は、Sn 過剰 (Zn 欠損) となっていた。電気特性は、Ar と O<sub>2</sub> の混合ガスでスパッタした薄膜は、10<sup>4</sup> Ω cm 台の高い抵抗率を示した。一方、Ar ガスのみで成膜した試料は、10<sup>-2</sup> Ω cm 台の比較的低い抵抗率を示し、透明導電膜としての応用の可能性が見出された。

## 参考文献

- 1) H. Ohta, H. Orita, M. Hirano, H. Tanji, H. Kawazoe, and H. Hosono: *Appl. Phys. Lett.*, **76** (2000) p.2740
- 2) H. Kawazoe, and K. Ueda: *J. Am. Ceram. Soc.*, **82** (1999) p.3330
- 3) H. Enoki, T. Nakayama, and J. Echigoya: *Phys. Status Solidi A*, **129** (1992) p.181
- 4) D. L. Young, H. Moutinho, Y. Yan, and T. J. Coutts: *J. Appl. Phys.*, **92** (2002) p.310

# オーステナイト系ステンレス鋼 SUS304 の 低温プラズマ窒化と浸炭による複合処理

## *Surface Hybrid Modification of 304 Austenitic Stainless Steel Using Low Temperature Plasma Nitriding and Carburizing*

山内 尚彦\* 上田 順弘\* 岡本 明\*  
Naohiko Yamauchi Nobuhiro Ueda Akira Okamoto

辻川 正人\*\*  
Masato Tsujikawa

(2005年7月17日 受理)

Surface hardening while maintaining corrosion resistance of 304 austenitic stainless steel has been investigated widely. Low-temperature nitriding, in which S phase is formed, is one alternative method. The dissolved carbon is known to be pushed in effectively by low temperature plasma nitriding. Combinations of carburizing and nitriding were performed sequentially or simultaneously at 673 K. The total processing duration of each specimen was 28.8 ks (8 h). The combined treated layer was 70% thicker than that of the nitrided-only specimen. Both specimens demonstrated good wear resistance. In addition, hardness depth profiles of these specimens show gentle slopes from the surface to the substrate. The sequentially carburized, then post-nitrided, specimen showed corrosion resistance as well as untreated 304 steel. However, the corrosion resistance of the simultaneously carburized and nitrided specimen was markedly inferior to those of untreated specimens.

キーワード：窒化、浸炭、表面改質、複合処理、オーステナイト系ステンレス鋼、耐食性

### 1. はじめに

オーステナイト系ステンレス鋼の低温プラズマ窒化処理は、その表面にS相と呼ばれるクロム窒化物を析出しない表面層を形成し、その耐食性を損なうことなく、硬化できる新しい手法である<sup>1-4)</sup>。しかし、低温処理であるため、窒素の拡散が制限されるので、20 $\mu$ m以上の厚さの窒化層をつくることは困難である<sup>5)</sup>。さらに、窒化処理したステンレス鋼における硬さ分布の特徴として、窒化層と母材の界面で硬さが急激に減少する。これにより表面層の機械的性質は、その界面で

急激な変化を示す。そこで、窒化層の下に、なだらかな硬さ勾配を有する層を形成させることができれば、この機械的性質の急激な変化を大幅に緩和できると考えられる。

一方、オーステナイト系ステンレス鋼の低温プラズマ浸炭処理は、窒化処理の場合と同様に析出物を有しない層を形成できるが、それは窒素によるS相に比べて硬さは低く、なだらかな硬さ分布を有する<sup>6,7)</sup>。

また、窒化処理において、試料にもともと含まれていた固溶炭素が表面に侵入してきた窒素によって内部方向へと押しやられ、窒化層の下に濃縮される現象は、よく知られている<sup>4,8-11)</sup>。さらに、低温プラズマによる浸炭と窒化の同時処理によって二重層が形成されることが、Blawertら<sup>12)</sup>によって報告されている。

\* 機械金属部 金属表面処理系

\*\* 大阪府立大学大学院 工学研究科

したがって、あらかじめ浸炭により拡散していた炭素を低温プラズマ窒化処理により、内部へと押し込むことができると考えられ、これを利用して、オーステナイト系ステンレス鋼表面により優れた機能を付与する可能性がある。

本研究では、オーステナイト系ステンレス鋼に対する種々の条件での浸炭と窒化の組み合わせによる複合処理を行い、その耐食性と耐磨耗性を調べ、より良い複合化の条件について検討した。

## 2. 実験方法

### (1) 試料およびプラズマ処理

試料は、化学組成を表1に示す SUS304 オーステナイト系ステンレス鋼で、温度 1303K、時間 2.7ks の固溶化熱処理を施し、研削加工したものをを用いた。形状は、25mm×50mm、厚さ 5mm の板状である。

プラズマ処理は、既報<sup>13)</sup>の直流電源を備えた装置を用い、 $1.33 \times 10^{-1}$  Pa の真空度に排気した後、反応ガスを導入した。本研究におけるすべてのプラズマ処理は、ガス圧力  $6.67 \times 10^2$  Pa、温度 673K で総処理時間が 28.8ks (8h) になるように行った。温度は、試料の側面に開けた直径 1 mm の孔に熱電対を挿入して測定した。

表2に、プラズマ処理条件の詳細を示す。例えば、記号「8N」は、673K で、80%の窒素と20%の水素の混合ガスによる、8時間のプラズマ処理を示す。

「8(C+N)」は、窒素、メタン、水素の混合ガスによる、673K での8時間の浸炭-窒化同時処理である。同様に「4C-4N」は、まず673Kで4時間の浸炭処理の後、673Kで4時間の窒化処理を行った試料を示す。プラズマ処理後、各試料は室温に達するまで真空排気中の装置内で冷却した。

### (2) 表面分析

表面処理層における結晶構造はX線回折 (XRD : Cu-K $\alpha$ , モノクロメータ使用) により同定した。また、

表1 供試材の化学成分 (mass%)  
Chemical composition of SUS304 (mass%)

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	Fe
0.06	0.4	0.94	0.037	0.003	8.3	18.8	0.21	0.31	Bal.

処理層における深さ方向の元素分布はグロー放電発光分光分析(GDS)により測定した。さらに、処理層表面の炭素の状態をラマン分光分析により調べた。

### (3) 摩擦・摩耗試験および腐食試験

表面層の摩擦・摩耗特性は、相手材に直径 8mm のセラミック (Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) 球を使用し、乾燥大気中で往復しゅう動試験機により評価した。試験は荷重 18N、摩擦速度 20mm/s、往復ストローク 10mm、摩擦回数 4000 回の条件で行った。摩耗量は試験後の摩擦痕断面形状を表面粗さ計により測定して求めた。また、耐食性を調べるために、室温で 10%NaCl 水溶液中への浸漬による腐食試験を行い、発錆の程度を比較した。

## 3. 結果および考察

### (1) 表面層の組織と硬さ分布

図1に、プラズマ処理した試料の断面組織を示す。組織現出用の腐食液には王水を用いた。いずれの場合も白層が形成されており、王水に対する耐食性を有すると考えられる。浸炭のみの試料 8C では、白層が一層のみ見られるが、試料 8N では、窒化層と母材との間に後述の炭素の濃縮層に対応する 1 $\mu$ m 程度の非常に薄い白層が認められる。その白層の厚さは、8(C+N) および 4C-4N の複合処理による試料において厚くなり、明瞭な二層構造を示した。

図2に、断面組織より測定した層の厚みを示す。試料 8C の処理層の厚さは、約 8 $\mu$ m であり、試料 8N (約 6 $\mu$ m) に比べて厚い。すなわち、同じ 8h 処理においては窒化処理より浸炭処理の方が厚い層が得られる。

表2 プラズマ処理の諸条件  
Conditions of plasma treatment

処理	記号	一次処理					二次処理					総処理時間 (h)		
		温度 (K)	ガス流量比率 (%)				時間 (h)	温度 (K)	ガス流量比率 (%)				時間 (h)	
			CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	Ar			CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	Ar		
窒化処理	8N	673	-	80	20	-	8	-	-	-	-	-	-	8
浸炭処理	8C	673	5	-	45	50	8	-	-	-	-	-	-	8
同時処理	8(C+N)	673	5	80	15	-	8	-	-	-	-	-	-	8
逐次処理	4C-4N	673	5	-	45	50	4	673	-	80	20	-	4	8

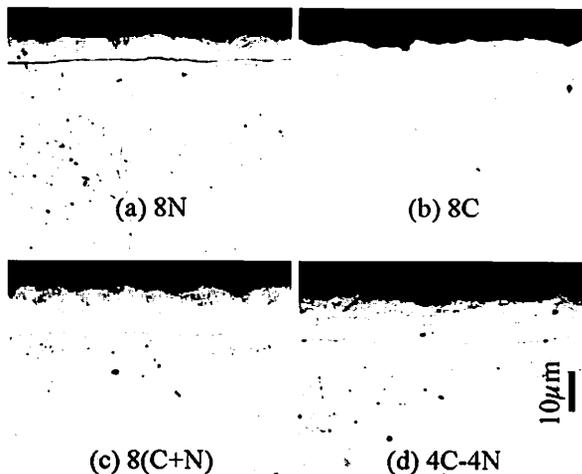


図1 プラズマ処理した試料の断面組織  
Microstructures of cross-sectional area of plasma-treated specimens

さらに、浸炭および窒化の複合処理を行った場合、逐次処理、同時処理のいずれも、処理層の厚さは約10µmとなり、浸炭のみの試料(8C)よりもさらに厚くなる。以上のように、浸炭-窒化同時処理(8(C+N))あるいは浸炭と窒化の逐次処理(4C-4N)により、8h処理で得られる層の厚さは単一の窒化処理に比べて70%、浸炭処理に比較しても25%増加する。

図3は、試料の断面硬さ分布を示す。硬さは、ヌーブ硬さ計にて荷重98mNで測定した。試料8Cの層の硬さは最も硬い最表面部分でもおよそ570HKであり、窒化あるいは浸炭と窒化の複合処理をした試料(およそ915HK)よりもかなり低い硬さを示す。しかし、硬さ分布を比較すると、試料8Nの窒化層は下地との界面で急激に硬さが減少し、一方、試料8Cの浸炭層は、表面から内部にかけて徐々に硬さが減少する。

複合処理を施した試料8(C+N)と4C-4Nは、同様な硬さ分布を示す。いずれも深さ4~5µmで急激に硬さは減少し、6~7µm付近でショルダーが認められる。

(2) GDS 分析

図4に、各試料のGDSによる元素の深さ方向分析の結果を示す。侵入してきた窒素によって、含まれていた炭素が内部へ追いやられる効果<sup>14)</sup>が、試料8Nと4C-4Nに明確に認められ、もともと含まれていた炭素(試料8N)や浸炭層の炭素(試料4C-4N)は、窒化層の下に濃縮されている。しかし、試料4C-4Nにおいては窒化層の中に炭素の小さなピークが認められ、本実験条件下では炭素の一部が依然として窒化層中に残存することが確認された。同時処理試料8(C+N)においても、窒化層の下に8Nや4C-4Nと同様に炭素濃縮層

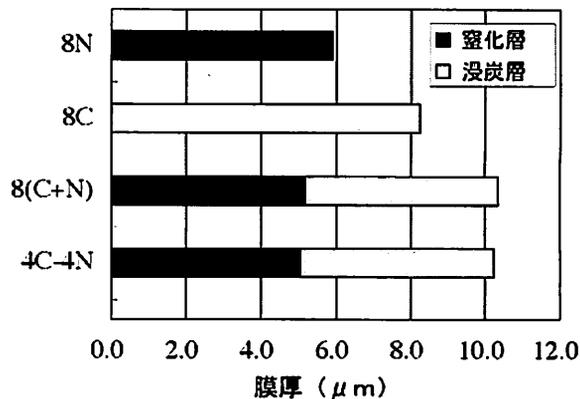


図2 処理層の厚さ  
Thickness of treated layer

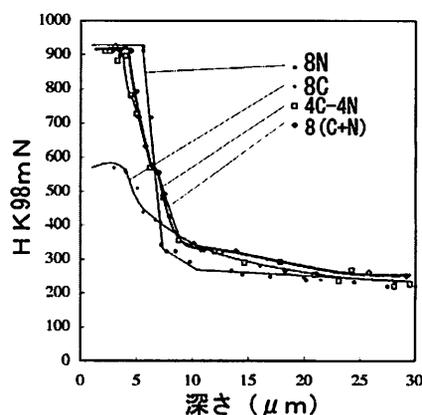


図3 ヌーブ硬さ分布  
Depth profiles of Knoop hardness

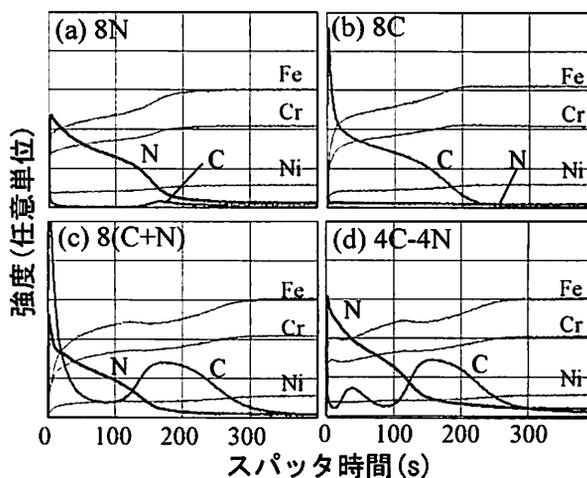


図4 GDSによる元素の深さ方向分析  
GDS elemental profiles of plasma-treated specimens

が認められる。しかし、表面での炭素濃度が浸炭処理のみの試料8Cのように非常に高くなることが認められた。

(3) X線回折

図5に、プラズマ処理した試料のX線回折パターン

を示す。窒化試料 8N と浸炭試料 8C は、これまで報告<sup>1,15)</sup> されているそれぞれ典型的な窒素および炭素による S 相の回折パターンを示している。試料 4C-4N の回折パターンには、窒素による S 相 (S(N)) と炭素による S 相 (S(C)) のいずれもが検出されている。しかし、試料 8(C+N) では、高角度側にブロードな主ピークが検出され、S 相の明確な同定ができなかった。また、試料 8C と 8(C+N) では、クロム炭化物と思われるピークが認められた。これは、図 4 に示したように、その表面に多量の炭素を有しており、673K の比較的低温での処理にもかかわらず、長時間のプラズマ処理の結果として過飽和炭素によるクロム炭化物が生じたと考えられる。

(4) ラマン分析

GDS 分析において、試料 8C および試料 8(C+N) で表面炭素濃度が非常に高くなることが認められたので、表面層における炭素の結合状態をラマン分光分析で調べた。その結果を図 6 に示す。試料 8C および試料 8(C+N) から得られたラマンスペクトルはグラッシーカーボン<sup>16)</sup> に対応するスペクトルを示し、本実験条件下における浸炭処理および浸炭-窒化同時処理では、最表面にグラッシーカーボンの生成が確認できた。

(5) 摩擦・摩耗特性

図 7 には、各試料における摩擦量の比較を示す。各試料はいずれも未処理材に比較して良好な耐摩耗性を示すが、試料 8C は、比較的硬さが低いため摩耗量が多い。それに対して、試料 4C-4N と 8N は最も優れた耐摩耗性を示した。しかし、試料 8(C+N) の摩耗量は、その硬さが 8N と変わらないにもかかわらず、試料 8N の倍以上となった。試料 8(C+N) の窒化層は 8N 試料の窒化層に比べて多くの炭素を含んでおり、かつ、その最表面層ではグラッシーカーボンが存在している。それらが、摩耗量増大に影響したと考えられるが、原因については、今後検討する必要がある。

また、試料 8(C+N) の摩擦係数はその往復しゅう動の初期の段階で 0.4 を示し、その後摩擦係数は 0.7 となった。一方、他の試料では、しゅう動初期から 0.7 の摩擦係数を示した。試料 8(C+N) において、往復しゅう動の初期で摩擦係数が低いのは、グラッシーカーボンが寄与していると考えられる。

(6) 耐食性

表 3 に、塩水浸漬試験の結果を示す。窒化のみの試料 8N と逐次処理試料 4C-4N は、未処理の SUS304 オーステナイト系ステンレス鋼と同様に、優れた耐食性を示す。これは窒素による S 相が化学的に安定していることを示している。しかしながら、浸炭のみの試料

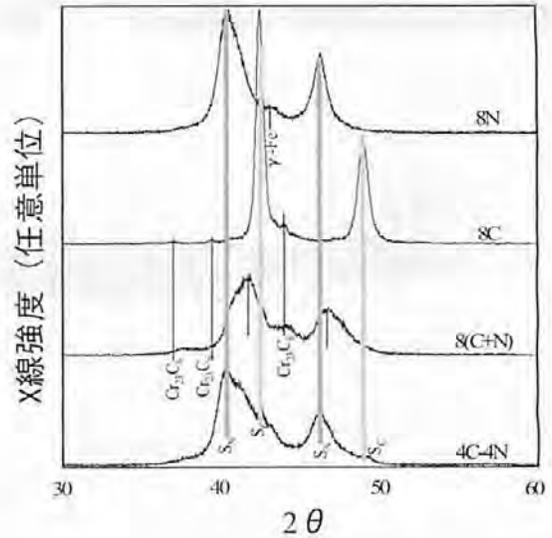


図 5 X 線回折パターンの比較  
Comparison of XRD patterns of treated specimens

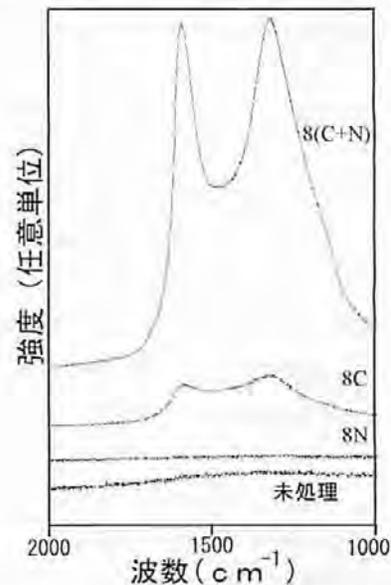


図 6 ラマン分析による表面炭素の状態  
Raman spectrum of treated surfaces

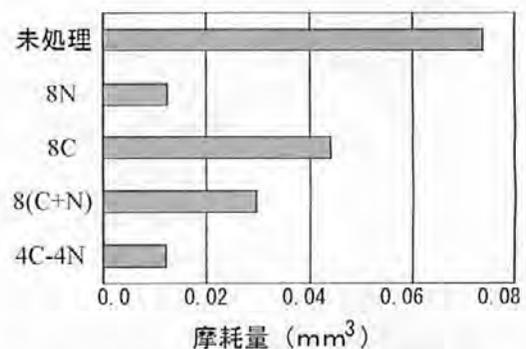


図 7 往復しゅう動試験による摩耗量の比較  
Comparison of wear loss under dry sliding condition

8Cは、72h以内に錆を生じた。これは、図5に示したように、クロム炭化物の生成により、試料表面のクロム量が減少し、その結果、耐食性が低下したことによると考えられる。

同時処理試料 8(C+N)は、逐次処理試料 4C-4N に比較して、まったく異なる耐食性を示した。逐次処理試料 4C-4N は試験時間 240h でも発錆しなかったが、一方、同時処理試料 8(C+N)はわずか 1h で赤茶色に発錆した。この現象もまた、クロム炭化物生成に起因するものであろう。

#### (7) 表面押し込み試験

処理層の面圧強さを評価するために、ダイナミック微小硬さ計で荷重を変化させて押し込み試験を行い、各試料において、押し込み時に表面にクラックが発生するときの荷重を比較した。その結果を図8に示す。窒化処理のみの試料が、すべての試料の中で、最も小さい荷重(約 0.75N)でクラックを生じた。浸炭処理の試料は本実験条件下ではクラックを生じなかった。

試料 8(C+N)と 4C-4N のクラックを生じる荷重は、8N 試料に比べて増大し、試料 8(C+N)で約 1.2N、試料 4C-4N で約 1.1N の値を示した。これは、窒化層の下に存在する炭素濃縮層が面圧強さに対するバックアップ効果を有するためと考えられる。

#### 4. まとめ

本研究の結果をまとめると以下のとおりである。

- (1) プラズマ浸炭層の炭素は、その後に行われたプラズマ窒化処理により、より内部へと押しやられ、窒化層の下に、炭素濃縮層の形成が確認された。
- (2) 浸炭-窒化の同時処理および浸炭-その後窒化の逐次処理を施すことにより、窒化ならびに浸炭の単一処理よりも厚い処理層が得られた。
- (3) 浸炭-窒化の同時処理において、その表面の炭素濃度は逐次処理のそれよりもはるかに高く、また、試料表面にグラッシーカーボンの生成が確認された。
- (4) 浸炭-その後窒化の逐次処理を施した試料は、塩水中での浸漬試験において、優れた耐食性を示した。しかし、浸炭-窒化同時処理による試料は、すべての試料の中で最も耐食性に劣った。
- (5) 処理層の面圧強さに対して、窒化層の下に存在する炭素濃縮層のバックアップ効果が認められた。
- (6) 比較的低温での浸炭および窒化処理を複合化し、炭素による S 相を制御することにより、使用目的に応じた表面が得られる可能性が示唆された。

表3 室温での 10%NaCl 水溶液浸漬試験  
Saltwater immersion test result (room temperature)

試料	浸漬時間			
	8h	24h	72h	240h
8N	○	○	○	○
8C	○	○	×	×
8(C+N)	×	×	×	×
4C-4N	○	○	○	○

○錆なし ×少し錆あり ××全面錆あり

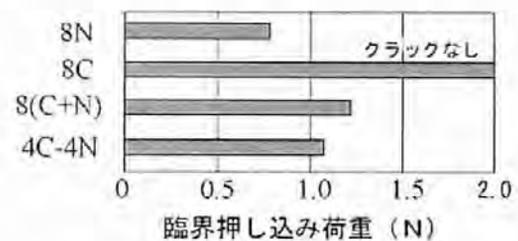


図8 表面押し込み試験の結果  
Critical cracking forces of specimens under surface indentation test

#### 参考文献

- 1) 市井一男, 藤村侯夫, 高瀬孝夫: 熱処理, **25** (1985) p.191.
- 2) Z. L. Zhang and T. Bell : Surf. Eng., **1** (1985) p.131
- 3) K.-T. Rie and E. Broszeit : Surf. Coat. Technol., **76-77** (1995) p.425
- 4) N. Yamauchi, N. Ueda, K. Demizu, A. Okamoto, T. Sone, K. Oku, T. Kouda, K. Ichii, K. Akamatsu : *Stainless Steel 2000*, Edited by T. Bell and K. Akamatsu, Maney Publishing (2000) p.247
- 5) T. Bell and Y. Sun : *Stainless Steel 2000*, Edited by T. Bell and K. Akamatsu, Maney Publishing (2000) p.275
- 6) Y. Sun, X.Y. Li and T. Bell : Surf. Eng. **15** (1999) p.49
- 7) Y. Sun, X.Y. Li and T. Bell : Mater. Sci. Tech. **15** (1999) p.1171
- 8) M. P. Fewell, P. Garlick, J. M. Priest, P. T. Burke, N. Dytlewski, K. E. Prince, K. T. Short, R. G. Elliman, H. Timmers, T. D. M. Weijers and B. Gong : *Stainless Steel 2000*, Edited by T. Bell and K. Akamatsu, Maney Publishing (2000) p.177
- 9) M. J. Baldwin, S. Kumar, J. M. Priest, M. P. Fewell, K. E. Prince and K. T. Short : Thin Solid Films, **345** (1999) p.108
- 10) X. Li, Y. Sun and T. Bell : Z. Metallkd., **90** (1999) p.901
- 11) D. L. Williamson, P. J. Wilbur, F. R. Fickett and S. Parascandola : *Stainless Steel 2000*, Edited by T. Bell and K. Akamatsu, Maney Publishing (2000) p.333
- 12) C. Blawert, B. L. Mordike, G. A. Collins, K. T. Short, Y. Jiraskova, O. Schneeweiss and V. Perina : Surf. Coat. Technol., **128-129** (2000) p.219

- 13) T.Sone and K.Yamanaka : J. Japan Inst. Metals, **40** (1976) p.908
- 14) A. Leyland, D. B. Lewis, P. R. Stevenson and A. Matthews : Surf. Coat. Technol., **62** (1993) p.608
- 15) K.Aoki, T.Shirahara, M.Tahara, and K.Kitano : *Stainless Steel 2000*, Edited by T. Bell and K. Akamatsu, Maney Publishing (2000) p.389
- 16) 浜口宏夫,平川暁子: ラマン分光法, 学会出版センター (1988) p.180