

# 技 術 論 文



# 電子サイクロトロン共鳴プラズマを用いた スズ添加酸化インジウム薄膜の表面改質

## *Surface Modification of Indium-Tin Oxide Thin Films Using Electron Cyclotron Resonance Plasma*

寛 芳治\* 佐藤 和郎\* 北島 顕英\*\*  
Yoshiharu Kakehi Kazuo Satoh Akihide Kitabatake  
小川 倉一\*\* 中島 嘉之\*\*\* 中野 信夫\*\*\*  
Souichi Ogawa Yoshiyuki Nakajima Nobuo Nakano

(2007年5月15日 受理)

Indium-tin oxide (ITO) polycrystalline films with a smooth surface and high work function were fabricated through surface modification using electron cyclotron resonance (ECR) plasma. The substrate bias voltage effects on the surface morphology, and crystallographic, electrical, and optical properties of ITO polycrystalline films were investigated. The crystallographic, electrical, and optical properties of ITO polycrystalline films showed no substrate bias voltage dependence. Their surface roughness and work function were simultaneously improved at a substrate bias voltage of -60 V, yielding films with a surface average roughness of 0.5 nm and a work function of 5.2 eV. The results were attributable to the etching effect and surface oxidation by excited species such as ions and radicals generated in the ECR plasma.

キーワード：透明導電膜，ITO 薄膜，ECR プラズマ，表面改質，有機 EL 用電極

### 1. はじめに

有機電界発光（有機 EL）素子を用いた自発光型のフラットパネルディスプレイは、自発光型のフラットパネルディスプレイであり、視野角が広い、コントラストが高い、応答速度が速いなどの優れた特性を有するため、次世代ディスプレイとして期待されている。この素子は、ガラス基板上に陽極（アノード）電極、正孔（ホール）輸送層、発光層、電子輸送層、陰極（カソード）電極から成る機能分離された層による積層構造で構成されており、陽極よりホールが、陰極より電子が抵抗率の高い有機層（発光層）に注入され、再結合により発光するキャリア注入型素子である。従って、抵抗率の高い有機層への高密度のキャリア注入は、有機

EL 素子にとって非常に重要な問題であり、キャリア注入に重要な役割を果たしている電極材料は、素子の発光特性や寿命などへ与える影響が極めて大きいと考えられる。

キャリア注入型である有機 EL 素子では、発光材料の最高被占軌道 (HOMO) にホールを、最低空準位軌道 (LUMO) に電子を外部から供給するので、正孔輸送層の HOMO と陽極の仕事関数が、一方電子輸送層の LUMO と陰極の仕事関数が一致することが望ましい。また、発光を外部に取り出すためには、いずれかの電極が透明でなければならない。現在、正孔輸送材料としてトリフェニルジアミン (TPD)、ポリビニルカルバゾール (PVK)、ポリエチレンジオキシチオフェン：ポリスチレンスルフォネート (PEDOT: PSS) などが使用されており、それらの HOMO は約 5.0 ~ 5.8 eV の範囲であることから<sup>1)</sup>、陽極材料には約 5 eV 以上の仕事関数と同時に可視光領域での透明性が要求される。

\* 情報電子部 電子・光材料系

\*\* 三容真空工業株式会社

\*\*\* 理研計器株式会社

ガラス基板上の透明電極として、スズ添加酸化インジウム (Indium-Tin Oxide: ITO) 薄膜が広汎に使用されている。しかし、ITO 薄膜の仕事関数は通常約 4.6 ~ 4.8 eV と小さいため、ウェットプロセスやドライプロセスを用いて、ITO 薄膜の表面酸化による仕事関数の増加が多く試みられている<sup>2,3)</sup>。さらに、低駆動電圧化を目指した近年の有機層の超薄化に伴い、ITO 薄膜表面の平坦性が非常に重要視されており、特性改善のための大きな課題となっている。そこで、我々はガラス基板上の ITO 薄膜表面の仕事関数および平坦性の改善を目的として、低エネルギーかつ高密度プラズマを発生できる電子サイクロトロン共鳴 (Electron Cyclotron Resonance: ECR) プラズマを用い、ITO 薄膜に印加するバイアス電圧を変化させて、ITO 薄膜の表面改質を試みた。その結果、マイナスの基板バイアス電圧を印加することにより、ITO 薄膜表面の仕事関数および平坦性を同時に改善できることを見出したので報告する。

## 2. 実験方法

ITO 薄膜の表面改質を行うためのプラズマ発生装置として、ECR プラズマ源 (株ダイヘン: ESSW-10N) を使用した。装置全体の概略構成を図 1 に示す。マイクロ波入力電力は 300 W、窒素と酸素の混合ガス (混合比は 4 : 1) の圧力は  $1.3 \times 10^{-2}$  Pa、処理時間は 10 分と一定にした。試料は、マグネトロンスパッタ法によりガラス基板上に作製された ITO 薄膜 (三容真空工業 (株) 製: SLR; 膜厚 150 nm) を用い、基板に印加するバイアス電圧を変化させて表面改質を行った。

ECR プラズマの評価として、基板ホルダーにおける電流-電圧曲線の測定、およびプラズマの発光分光分析を行った。一方、ITO 薄膜については、X 線回折による結晶構造、分光光度計による透過率および反射率、Van der Pauw 法による比抵抗、大気中紫外線光電子分析装置<sup>4)</sup> による ITO 薄膜表面の仕事関数、原子間力顕微鏡による表面平均粗さの評価を行った。

## 3. 結果と考察

### (1) ECR プラズマの特性

ECR プラズマについて、基板バイアス電圧 ( $V_{\text{bias}}$ ) を変化させた時に基板ホルダーに流れる電流密度 ( $I_h$ ) を測定した。その結果を図 2 に示す。図 2 より、基板バイアス電圧が約 -27 V の時、基板ホルダーに流れる電流密度はほぼ  $0 \text{ mAcm}^{-2}$  であることがわかった。そし

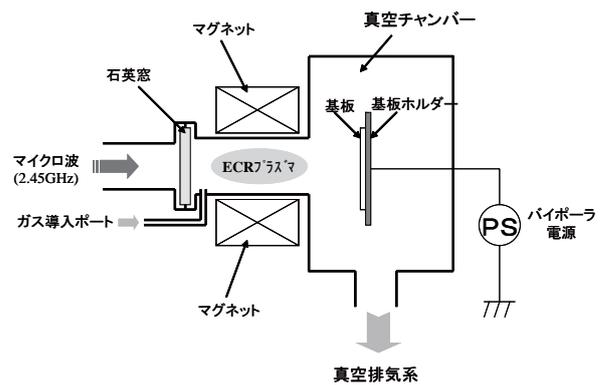


図 1 ECR プラズマ源を用いたプラズマ処理装置の模式図

Schematic diagram of plasma treatment apparatus using ECR plasma source.

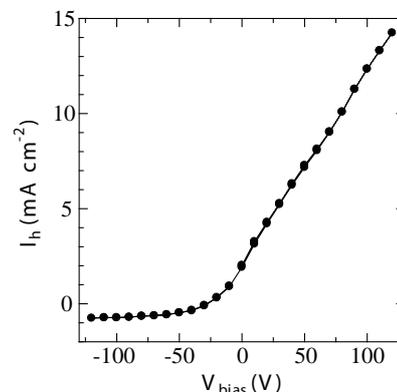


図 2 基板バイアス電圧 ( $V_{\text{bias}}$ ) を変化させた時に基板ホルダーに流れる電流密度 ( $I_h$ ) との関係

Relationship between current density and bias voltage of substrate holder.

Micro wave input power is 300 W. Total gas pressure is  $1.3 \times 10^{-2}$  Pa and oxygen partial pressure is  $2.6 \times 10^{-3}$  Pa.

て、基板バイアス電圧が -27 V よりプラス側に増加した場合、ECR プラズマ中で発生した電子が基板ホルダーに流れ込み、電子電流による急激な電流密度の増加が見られた。一方、基板バイアス電圧が -27 V よりもマイナス側に増加した場合、プラズマ中で発生した正イオンが基板ホルダーに流れ込み、イオン電流による緩やかな電流密度の増加が見られた。

次に、ECR プラズマの発光分光分析を行い、得られた発光スペクトルを図 3 に示す。図 3 より、窒素と酸素の混合ガスによるプラズマからの発光スペクトルを同定した結果、主な励起種として、窒素原子イオン ( $\text{N}^+$ )、窒素分子イオン ( $\text{N}_2^+$ )、窒素原子ラジカル ( $\text{N}^*$ )、酸素分子イオン ( $\text{O}_2^+$ )、酸素原子ラジカル ( $\text{O}^*$ ) が存在していることがわかった。

### (2) ECR プラズマ照射による ITO 薄膜の特性

未処理および種々の基板バイアス電圧下でプラズマ処理された ITO 薄膜の結晶構造の変化を調べるため

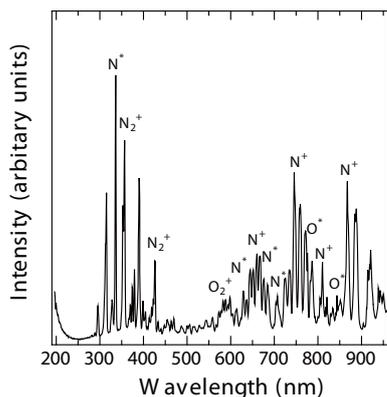


図3 ECR プラズマの発光スペクトル  
Emission spectrum from ECR plasma measured by optical multichannel analyzer.  
Micro wave input power is 300W. Total gas pressure is  $1.3 \times 10^{-2}$  Pa and oxygen partial pressure is  $2.6 \times 10^{-3}$  Pa.

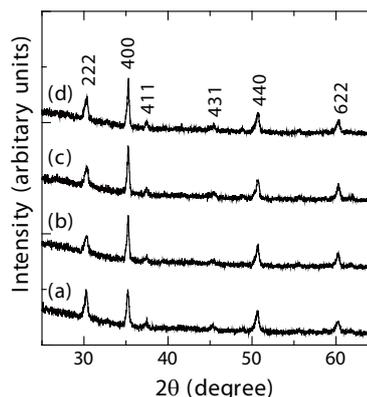


図4 未処理および種々の基板バイアス電圧下でプラズマ処理されたITO 薄膜のXRDパターン  
XRD patterns of ITO as-deposited film and films treated at various substrate bias voltages in ECR plasma.  
(a) as-deposited, (b)  $V_{bias} = -60$  V, (c)  $V_{bias} = 40$  V, and (d)  $V_{bias} = 100$  V.

に、X線回折測定を行った。その結果を図4に示す。図4からわかるように、未処理および種々の基板バイアス電圧下でプラズマ処理されたITO薄膜のすべてについて同様な回折パターンが得られ、これらの回折ピークを同定した結果、酸化インジウムの222, 400, 411, 431, 440, 622面であることが確認された。いずれの試料も回折ピークの $2\theta$ 角度および強度に対する変化が見られないことから、プラズマ処理に依るITO薄膜の結晶構造に変化がないことがわかる。

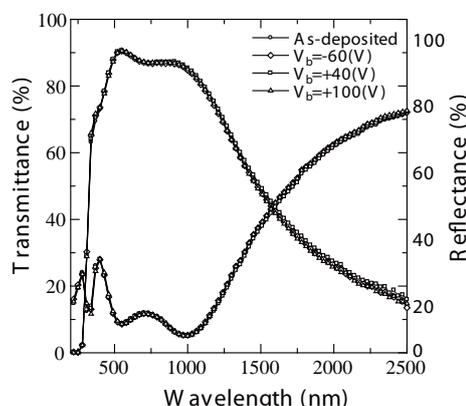


図5 未処理および種々の基板バイアス電圧下でプラズマ処理されたITO薄膜の透過率および反射率スペクトル  
Transmission and reflection spectra of ITO as-deposited film and films treated at various substrate bias voltages in ECR plasma.

次に、未処理および種々の基板バイアス電圧下でプラズマ処理されたITO薄膜について、紫外から近赤外光領域における透過および反射スペクトルを測定した結果を図5に示す。種々の基板バイアス電圧下でプラズマ処理されたにもかかわらず、透過および反射スペクトルは、未処理のスペクトルと比べて変化が見られなかった。なお、図5における波長1000 nm以上での透過スペクトルの減少および反射スペクトルの増加は、キャリア密度に起因するプラズマ振動が原因である<sup>5)</sup>。

仕事関数は、基板バイアス電圧の極性に依存せず、プラズマ処理を行うことで大きく増加する傾向を示した。特に、 $-60$  Vの基板バイアス電圧でプラズマ処理されたITO薄膜において、本実験で最大の仕事関数の値(5.2 eV)が得られた。この原因として、以下のことが考えられる。

また、Van der Pauw法を用いて、未処理および種々の基板バイアス電圧下でプラズマ処理されたITO薄膜の比抵抗を測定した。未処理のITO薄膜の比抵抗は約 $1.5 \times 10^{-4}$   $\Omega\text{cm}$ であり、種々の基板バイアス電圧下でプラズマ処理されたITO薄膜の比抵抗もほぼ等しい値を示した。

仕事関数は真空準位と材料のフェルミ準位間のエネルギー差である。n型半導体であるITOのキャリア生成機構として、酸素欠損が挙げられる<sup>5)</sup>。ECRプラズマ処理されたITO薄膜は、図3に示すような酸素ラジカル( $O^*$ )や酸素分子イオン( $O_2^+$ )により膜表面が酸化され、この酸化された表面層においてキャリア数の減少が起こり、フェルミ準位も低下する。従って、ECRプラズマ処理によるITO薄膜表面の仕事関数の増加は、ITO薄膜表面の酸化に起因したフェルミ準位

以上のように、本実験の範囲内では、窒素と酸素の混合ガスを用いて種々の基板バイアス電圧下でプラズマ処理されたITO薄膜は、未処理のITO薄膜と比較して結晶構造、光学・電気特性に大きな変化は見られなかった。

ITO薄膜表面の仕事関数( $\phi$ )と基板バイアス電圧依存性の関係を図6に示す。図6より、ITO薄膜表面の

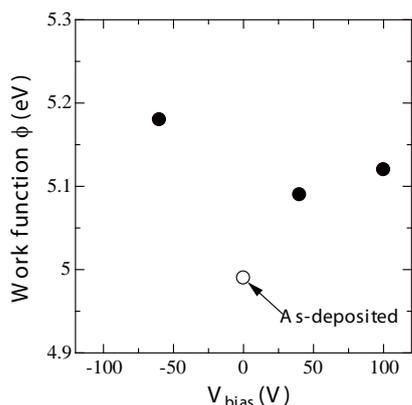


図6 ITO 薄膜の表面における仕事関数 ( $\phi$ ) の基板バイアス電圧依存性

Substrate bias voltage dependence on work function of ITO thin films.

の低下が原因であると考えられる。

さらに、ITO 薄膜の表面平坦性を評価するために AFM 観察を行った。ITO 薄膜の表面平均粗さ ( $R_a$ ) の基板バイアス電圧依存性の結果を図 7 に示す。また、未処理および  $-60$  V の基板バイアス電圧でプラズマ処理された ITO 薄膜の AFM イメージを図 8 に示す。未処理の ITO 薄膜の表面平均粗さは約  $2$  nm (図 8(a)) であり、 $+40$  V および  $+100$  V の基板バイアス電圧でプラズマ処理した場合、表面平均粗さにほとんど変化は見られなかった。しかし、 $-60$  V の基板バイアス電圧でプラズマ処理した場合、表面平均粗さは約  $0.5$  nm (図 8(b)) まで低減し、平坦性が著しく改善されることがわかった。これは、図 3 に示すような窒素原子イオン ( $N^+$ )、窒素分子イオン ( $N_2^+$ )、酸素分子イオン ( $O_2^+$ ) により、ITO 薄膜表面においてエッチングが生じていることが原因であると考えられる。

以上の結果から、本実験で用いた ECR プラズマ処理によって、ITO 薄膜の表面が改質されたと考えられる。特に、 $-60$  V の基板バイアス電圧が印加された場合、ITO 薄膜表面の仕事関数および平坦性が同時に改善されることを見出した。これは、ITO 薄膜表面において、ECR プラズマ中で生成された酸素や窒素のイオンによりエッチングが行われ、また酸素の励起種 ( $O_2^+$ ,  $O^*$ ) により酸化反応が生じたことが原因であると考えられる。

#### 4. まとめ

低エネルギーかつ高密度プラズマを発生できる ECR プラズマを利用して、ITO 薄膜の表面改質を試みた。ITO 薄膜に印加する基板バイアス電圧を変化させてプラズマ処理を行い、X 線回折、透過および反射スペク

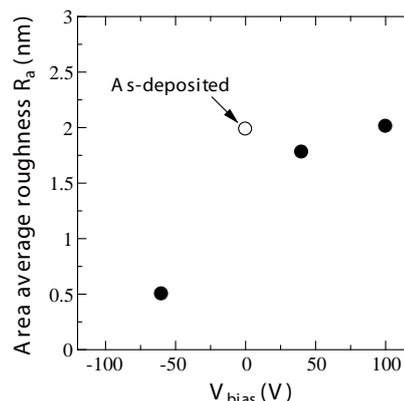


図7 ITO 薄膜の表面平均粗さ ( $R_a$ ) と基板バイアス電圧の関係

Relationship between surface average roughness of ITO thin films and substrate bias voltage.

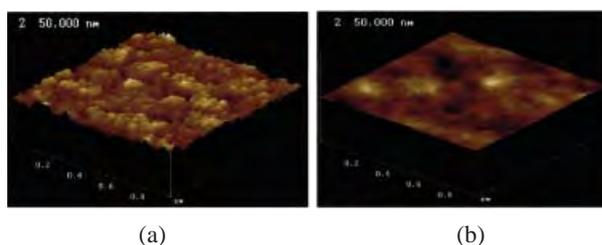


図8 未処理および  $-60$  V の基板バイアス電圧でプラズマ処理された ITO 薄膜の AFM イメージ  
AFM images ( $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ ) of (a) ITO as-deposited film and (b) ITO thin film treated at a substrate bias voltage of  $-60$  V in ECR plasma.

トル、そして Van der Pauw 法による比抵抗を評価した結果、ITO 薄膜の結晶構造、光学・電気特性に関して顕著な変化は見られなかった。しかし、ITO 薄膜表面の仕事関数および平均粗さに関しては、プラズマ処理による大きな変化が観察された。特に、 $-60$  V の基板バイアス電圧が印加された場合、プラズマ中で生成された励起種 (酸素や窒素のイオンやラジカル) により、ITO 薄膜表面においてエッチングおよび酸化反応が起こり、表面の仕事関数が約  $5.2$  eV に、そして表面平均粗さが約  $0.5$  nm と同時に改善されることを見出した。表面改質層の経時変化に対する安定性などが今後の課題である。

#### 参考文献

- 1) 佐藤佳晴：有機 EL 材料，シーエムシー出版 (2004) p.164.
- 2) F. Li, H. Tang, J. Shinar, O. Resto and S. Z. Weisz: Appl. Phys. Lett., **70** (1997) p.2741.
- 3) C. C. Wu, C. I. Wu, J. C. Sturm and A. Kahn: Appl. Phys. Lett., **70** (1997) p.1348.
- 4) 中島嘉之：新素材, **5** (1996) p.37.
- 5) 透明導電膜の技術 (改訂第 2 版), 日本学術振興会 透明酸化物光・電子材料第 166 委員会編, オーム社 (1999) p.75.

# 超精密加工機における位置決めの高精度化 —環境補正装置によるレーザ測長誤差低減—

## *Improvement of Positioning Accuracy of Ultra-Precision Machine Tools -Reduction of Laser Measurement Error Using Wavelength Tracking Compensator-*

足立 和俊\*    山口 勝己\*    本田 素郎\*  
*Kazutoshi Adachi    Katsumi Yamaguchi    Sakuro Honda*

(2007年6月14日 受理)

Positioning accuracy of ultra-precision machine tools can be improved by control using a laser interferometer feedback system. The form error generated by machine tools results primarily from measurement error attributable to a change in the laser wavelength caused by the refractive index of the air, which is in turn affected by ambient temperature, humidity, and pressure. A wavelength tracking compensator is developed and adopted to machine tools to reduce the laser measurement error. The compensator can update the precise refractive index continuously and can also correct the error of deadpath length in the optical path. To evaluate the compensation performance, measurements were made of the displacement of the tool relative to a workpiece and of the form error resulting from raster flycutting. Both measurement results show remarkable improvement compared to the case without compensation, meaning that high positioning accuracy was achieved.

キーワード：超精密加工，位置決め，レーザ測長，環境補正，測長誤差

### 1. はじめに

近年，機械部品に求められる精度向上はとどまることを知らないが，この高精度部品製造能力は経済発展の目覚ましい BRICS 諸国に対して技術的優位に立てる点でもある。

上記の精度向上には，より高精度な位置決め手法を開発する必要があることは明白である。一般に高精度な位置決めは，位置あるいは変位を測定するセンサからの正確なフィードバック情報をもとに達成される。位置決め用のセンサのうちで代表的なものとしてレーザ干渉測長器（以下，レーザ測長器と呼ぶ）が挙げられる。レーザ測長器は，高精度なものではサブナノメ

トルのオーダーに達する高分解能を有し，加えて非接触測定，大きな最大測長ストロークといった多くの特長を併せ持っている。しかしながら，レーザ測長器の基準となるレーザ光の波長は真空中では一定であるが，大気中では環境変化（正確には空気の屈折率）に依存して変化する。このため，大気中での計測では，何らかの環境補正を講じない限り測長誤差が発生する。このことは，レーザ測長器を採用した超精密加工機の場合にも同様に起こり得ることである。

複雑形状や微細形状の創成を超精密加工機を用いて行う際には，非常に長い加工時間を必要とする。この加工中の環境変化にともなって生じるレーザ測長誤差の影響は予想以上に大きい。著者らはレーザ測長器を備えた加工機を対象に，恒温・恒湿の環境下での長時間（15時間）の切削実験を実施した。この結果では，

\* 機械金属部 加工成形系

空気屈折率の変化（おもに気圧変化が原因）により生じたレーザ測長誤差は、熱変形以上に形状誤差を生む支配的な要因となり、その大きさは数百 nm ～ 1 mm 超にも達することが判明している<sup>1)</sup>。

本研究では、超精密加工機における位置決めの高精度化を目指して、センサとして用いられるレーザ測長器の環境変化にもとづく測長誤差を低減するための環境補正装置の開発を行った。これは、逐次変化する気圧・温度・湿度を計測してその時点での空気屈折率を求め、その影響を測長に反映させる装置である。この装置を超精密加工機の位置計測系に導入して、種々の評価を行い、環境変化に依存しない位置決めについて検討した。

## 2. 超精密加工機の位置決め誤差

図1にレーザ測長の概念図を示す。レーザ測長器は、被測定体とともに移動する移動体ミラー  $M_2$  と固定された参照ミラー  $M_1$  との間の光路差の変化（距離の変化）に応じて生じる干涉縞数の積算値を出力する。位置  $Z$  が  $M_1$  に対してビームスプリッタを挟んで光路差ゼロの位置とすれば、 $Z$  から  $B$  まで距離  $L$  だけ移動したときの積算値  $N$  は、

$$N = \frac{RLn}{\lambda_v} \quad (1)$$

で表される。式中の  $\lambda_v$  は真空中でのレーザ波長（定数）、 $R$  は分解能を示す係数（定数）、 $n$  は環境中の空気屈折率である。

ここで空気屈折率  $n$  は、環境中の温度  $T(^{\circ}\text{C})$ 、湿度  $H(\%)$ 、気圧  $P(\text{hPa})$  により変化することが知られており、下記のエドレンの実験式<sup>2)</sup>（誤差  $\pm 0.01$  ppm）によって計算することができる。

$$n = 1 + 3.83639 \times 10^{-7} \times 0.75P \left[ \frac{1 + 0.75P(0.817 - 0.0133T) \times 10^{-6}}{1 + 0.003661T} \right] - 5.607943 \times 10^{-10} H(4.07859739 + 0.44301857T + 0.00232093T^2 + 0.00045785T^3) \quad (2)$$

式(2)より、温度、湿度、気圧がそれぞれ単独で  $0.1^{\circ}\text{C}$ 、 $10\%$ 、 $0.37$  hPa 変化するとき、空気屈折率  $n$  は約  $0.1$  ppm 変化するが、これらの値は空気屈折率への影響を知る上での目安となる。 $n$  が変化すれば、たとえ距離  $L$  が変わらなくても式(1)の積算値  $N$  は変化することになり、これが測長誤差となって現れる。

レーザ測長器によってフィードバック制御される加工機が指定位置を維持する場合、加工機は積算値  $N$  が一定値を保つように位置決め制御される。図1において、空気屈折率  $n_i$  の状態で距離  $L$  を測長した際に

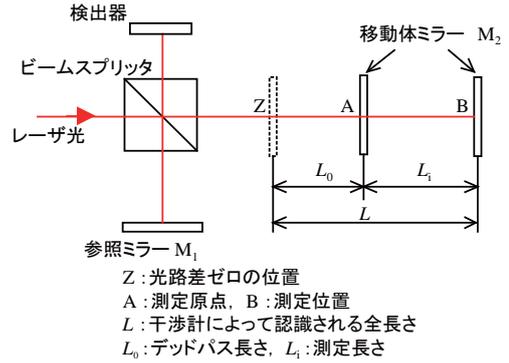


図1 レーザ干渉測長器の基本的配置

A basic optical layout of a laser interferometer system.

生じる積算値を  $N_1$ 、その後、空気屈折率が  $n_1$  から  $n_2$  に変化し積算値が変化すると、加工機は積算値  $N_1$  を保つために距離を  $L'$  に変化させる。このときの  $L'$  は、次式となる。

$$L' = \frac{\lambda_v}{Rn_2} N_1 = \frac{\lambda_v}{Rn_2} \cdot \frac{RLn_1}{\lambda_v} = \frac{n_1}{n_2} L \quad (3)$$

この結果、加工機の位置決め誤差  $\Delta L$  は、次式で表され、屈折率の変化率  $(n_1 - n_2)/n_2$  と光路差ゼロの位置からの距離  $L$  との積で求められる。

$$\Delta L = L' - L = \left( \frac{n_1 - n_2}{n_2} \right) L \quad (4)$$

年間を通じてみると、1日における気圧の最大変動幅は約 25hPa にも及ぶ。この場合、恒温・恒湿下における変化率  $(n_1 - n_2)/n_2$  は約 6.8 ppm (= 25 hPa / 0.37 hPa  $\times$  0.1 ppm) に相当する。加工機移動軸の最長移動時の  $L$  を約 850 mm として位置決め誤差  $\Delta L$  を試算すれば、約 5780 nm となり数  $\mu\text{m}$  に達する非常に大きな誤差となる。

さらに、より正確な測長のためには、いわゆる『デッドパス』も考慮する必要がある。加工機等に組み込まれた状態でレーザ測長を行う場合、光路差ゼロの位置  $Z$  を原点として測定することは稀である。図1に示すように、 $Z$  から  $L_0$  だけ離れた  $A$  点（測定上の原点に相当する）において積算値  $N$  をリセットし、その後の移動距離  $L_i$  について  $N$  をカウントするのが一般的である。この  $ZA$  間がデッドパスと呼ばれる。

今、移動体ミラー  $M_2$  が  $Z$  から  $A$  まで移動したときの空気屈折率を  $n_0$ 、 $M_2$  が  $Z$  から  $B$  まで移動したときの空気屈折率を  $n_i$  とすると、 $A$  から  $B$  までの移動距離  $L_i$  は、次式で表される<sup>3)</sup>。

$$L_i = \frac{\lambda_v N_i}{Rn_i} + \left( \frac{n_0 - n_i}{n_i} \right) L_0 \quad (5)$$

すなわち式(5)より、正確な移動距離  $L_i$  は、測長器から出力される積算値  $N_i$  のみでは定まらず、空気屈

折率  $n$  の変化とデッドパス長さ  $L_0$  に関する情報を必要とする。

### 3. 環境補正装置の開発

#### (1) 環境補正装置の構成

測長誤差を排除した正確な測長を行うためには、式 (5) によると、刻々と変化する空気屈折率の値と正確なデッドパス長さが必要となる。そこでレーザ光路の近傍での温度、湿度、気圧を計測し、それらの値を式 (2) のエドレンの実験式に代入することでその時点の空気屈折率を算出し、次に式 (5) により距離  $L_1$  に相当する積算値を計算して加工機の CNC 装置に出力する環境補正装置を開発した。

今回対象とした加工機は、X、Y、Z の並進 3 軸と回転軸 B を有する超精密曲面加工機 (豊田工機製 AHN60-3D) である。本機の X 軸と Z 軸の位置決めにはレーザ測長フィードバックを採用している。図 2 に開発した環境補正装置のシステム構成と配置を示す。温・湿度計 (① VAISARA 製 HMP233) と気圧計 (② VAISARA 製 PTB220) は、加工機を覆うエンクロージャの内側に設置され、レーザ光路近傍での温度、湿度、気圧を計測する。計測された環境データは、一定周期の安定した転送を目的に設置したデータ収集ボード (③) を経由して PC ベースの解析装置 (④) に送られる。

解析装置は、式 (2) のエドレンの式を用いて、環境の計測データから正確な空気屈折率をリアルタイムに

算出し、その値をレーザ測長器 (Zygo 製 ZMI-1000) 内に新たに追加した環境補正ボード (⑤) へ出力する。

補正ボードは、リアルタイムに更新される空気屈折率と解析装置で指定されたデッドパス長さをを用いて、レーザ測長器から出力される生の積算値を補正し、その補正値を標準状態 (温度 20 °C, 湿度 50%, 気圧 1013.25 hPa) における積算値に換算して加工機 CNC 装置 (⑥) に送る。これらの計算アルゴリズムは、空気屈折率換算で誤差  $\pm 0.01$  ppm (エドレンの式における誤差に等しい) 以内となるように設計した。

#### (2) デッドパス長さの推定

レーザ測長系が加工機等に組み込まれた状況では、デッドパス長さの正確な値を直接測定することは難しい。ここでは、環境が変化する状況下で種々のデッドパス長さを設定して補正誤差をモニターし、それが最小になる場合のデッドパス長さを真の値として採用した。その際、短時間で環境を変化させるために環境一定制御チャンバー<sup>4)</sup>を利用して、温度と湿度を一定に制御し気圧のみを変化させる実験を行った。

まず、加工機上の原点位置 (デッドパス位置) においてフィードバック制御しない状態で加工機を立ち上げ、加工機がデッドパス長さ  $L_0$  の位置で全く動かない状態を作り出した。次に、この状態で気圧を 0 から 15hPa まで変化させ、その際の軸位置情報  $I$  (補正誤差に相当) を CNC 装置内のサーボチェックボードから取得した。デッドパス長さの設定値  $L_0'$  が真の値  $L_0$  に一致していれば軸位置情報  $I$  は全く変化しないことになる。

図 3 は、Z 軸の位置情報の変化を異なる 2 つのデッドパス長さの設定値  $L_0'$  について示したものである。 $L_0' = 894$  mm を設定した場合、気圧増加量が 15 hPa に達した時点での位置情報の値は、約 200 nm のずれを示すが、 $L_0' = 849$  mm の場合では約 30 nm と小さく、より真の値に近いと考えられる。同様の実験を  $L_0'$  の値を種々に変化させて行い、位置情報  $I$  がゼロになる値を推定した結果、デッドパス長さの真の値として 845 mm を得た。

### 4. 環境補正時の位置決め性能の評価

#### (1) 工具-工作物間相対変位による評価

レーザ測長フィードバックを採用した加工機の場合、図 4 の模式図に示すように、環境の変化にともない発生した位置決め誤差  $\Delta L$  は、工具-工作物間の相対変位  $\Delta D$  として現れ、加工時には切削面に転写され形状誤差となる。このため、環境補正時の位置決め性能の

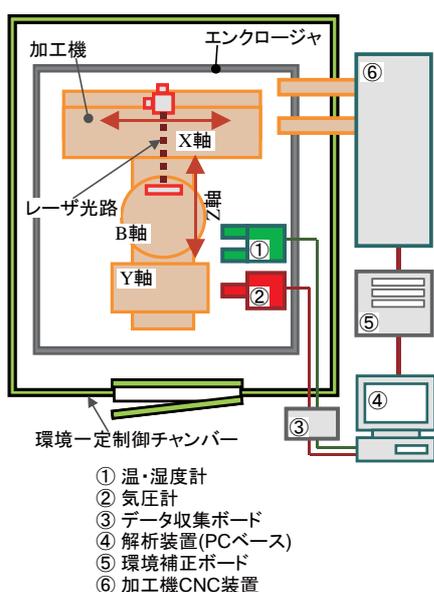


図 2 環境補正装置のシステム構成

Schematic of precision machining system with a wavelength tracking compensator.

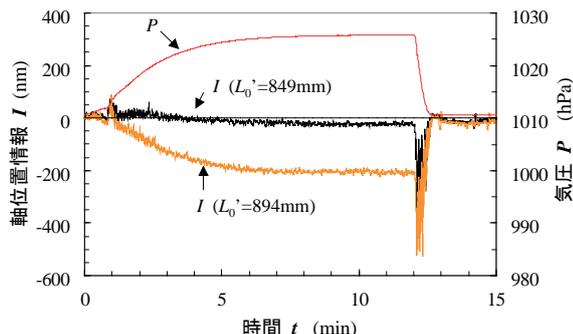


図3 気圧変化時の CNC から得た軸位置出力値  
Position output data of Z-axis obtained from CNC controller in varying atmospheric pressure artificially.

評価を，加工機を特定の位置で停止させた時の工具－工作物間の相対変位  $\Delta D$  を測定することで行った。

相対変位の測定は，図4に示すように工作物を固定する位置にブロックゲージを，工具位置に静電容量型変位計 (ADE 製 マイクロセンス 3401HR，測定分解能 2.5 nm，温度ドリフト 50 nm/°C) を設置し，変位計からの出力をローパスフィルタ (カットオフ周波数 1 Hz) を介してパソコンに取り込むことで行った。

まず，環境補正を行わない場合の相対変位を検証した。図5に，15時間にわたり測定した相対変位  $\Delta D$ ，環境の計測データから式(4)を用いて推定した位置決め誤差  $\Delta L$ ，およびこのときの気圧変化  $P$  を示す。図中の相対変位 (あるいは位置決め誤差) のマイナス方向は，変位計がブロックゲージに接近する方向 (Z軸が縮む方向) である。

温度  $T$  と湿度  $H$  は一定に管理されており，それぞれの変動は図5に最大変化量 (PV 値: Peak to Valley) で記載したとおり，温度 PV:0.03 °C，湿度 PV:1.12% であった。両者の変化は空気屈折率  $n$  の変化で 0.03 ppm と 0.01 ppm に相当する。一方，気圧  $P$  は PV: 1.88 hPa 変化しており， $n$  の変化では 0.51 ppm に相当し，空気屈折率  $n$  の変化への寄与の約 93% を占めていることになる。この結果，予想される位置決め誤差  $\Delta L$  の変化曲線は，気圧  $P$  の変化を反映した様相を呈している。なお， $P$  の増加は  $n$  の増加を招くので，式(4)において  $\Delta L$  はマイナスとなるため， $\Delta L$  の変化曲線は  $P$  の曲線の増減を反転させたような形となる。

図5より，相対変位の実測値  $\Delta D$  は PV: 364 nm，位置決め誤差の推定値  $\Delta L$  は PV: 357 nm であった。両者の PV 値はほぼ一致し，変化の様子は酷似しており， $\Delta D$  が  $\Delta L$  に起因して発生したことを裏付けている。各測定点における相対変位  $\Delta D$  と位置決め誤差  $\Delta L$  との差に注目すると，両者の差は最大 60 nm 程度存在した。このことは，空気屈折率の変化が原因で発生する

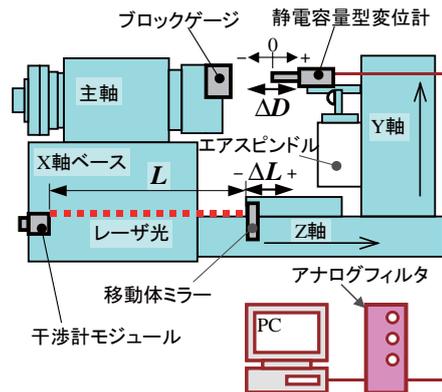


図4 工具－工作物間相対変位測定系の概略  
Setup of the measurement of relative displacement between tool and workpiece.

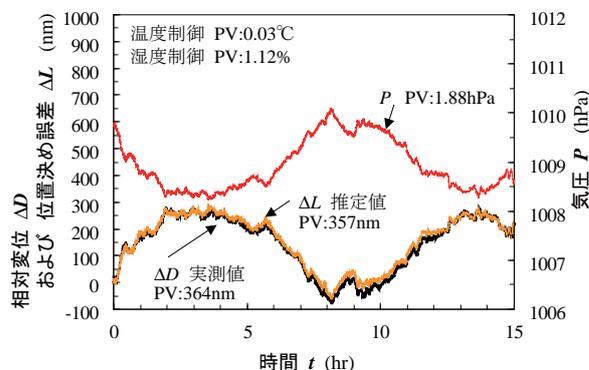


図5 環境補正なしの場合の工具－工作物間相対変位  
Relative displacement between tool and workpiece without wavelength tracking compensator.

位置決め誤差  $\Delta L$  を排除できれば，工具－工作物間の相対変位  $\Delta D$  を少なくともこのオーダ (60 nm 程度) まで改善できる可能性があることを示している。

次に，環境補正装置を使用した状態で測定した工具－工作物間の相対変位  $\Delta D$  を図6に示す。ここでは，環境データのサンプリング間隔を1秒，測定時間を60時間，デッドパス長さ  $L_0$  を前章で推定した真の値 845 mm に設定した。また，図には補正装置を使用しないときに予想される位置決め誤差  $\Delta L$  とこの間の気圧  $P$  の変化を併記した。

図6より，相対変位の実測値  $\Delta D$  は PV: 53 nm であり，補正装置を使用しないときに予想される位置決め誤差  $\Delta L = 2350$  nm の約 1/40 と著しく小さな値となっている。この結果は，環境補正を行うことによって位置決め精度が大幅に向上したことを示している。

(2) 加工実験による評価

環境補正の有効性をラスタ切削実験で検証した。ラスタ切削は，図7に示すように，X軸 (工作物の移動方向) と Z軸 (工具の切込み方向) に同時2軸制御される回転工具を用いて，Y軸 (上下方向) を固定

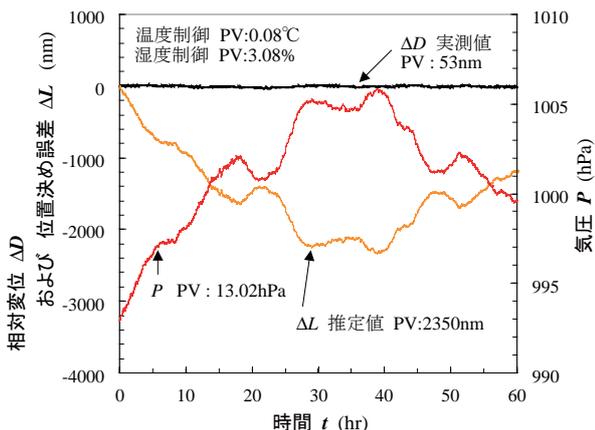


図6 環境補正時の工具-工作物間相対変位  
Relative displacement between tool and workpiece with wavelength tracking compensator.

した XZ 面内での加工を行い、これを Y 軸方向に繰り返すことで自由曲面等を創成する方法である。旋削による軸対称形状加工等に比べて長い加工時間を要し、環境変化の影響を受けやすいことが特徴で、その影響は総加工時間の環境変化が反映される Y 軸方向(ライン AB)の形状誤差に現れる。

ラスター切削実験は、NiP めっきを施した 10 mm 角試料の平面加工とし、試料の最上端より下端に向けて約 23 時間の加工を実施した。加工後のライン AB 上の形状誤差をレーザ干渉計(Zygo 製 GPI-XPHR)によって測定した。その他の加工条件をまとめて表 1 に示す。

図 8 に加工面 Y 軸方向の形状精度 E(実測値)を示す。図には、環境変化から予測される位置決め誤差 ΔL(推定値)と気圧変化 P(実測値)を併記した。

環境補正による形状誤差は PV 値で 91 nm であり、本来発生すると予想される形状誤差 468 nm が大幅に低減されている。このように、実際の加工の状況においても環境補正により位置決め精度が向上し、長時間にわたり安定した加工を行うことができる。

### 5. まとめ

レーザ測長フィードバック機構を採用した超精密加工機における位置決めの高精度化を図ることを目的として、測長誤差を低減するための環境補正装置を開発した。開発した装置を加工機の位置計測系に導入して環境補正を行い、軸停止時工具-工作物間相対変位測定及び平面形状のラスター切削加工実験を通して評価を行った。その結果、補正を行わない場合と比較して加工機の位置決め精度が著しく改善されることが実証

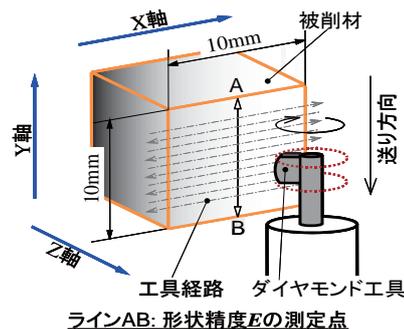


図7 ラスター切削概略図  
Schematic view of raster flycutting.

表1 ラスター切削条件  
Raster flycutting conditions.

被削材質	銅試料上に施した無電解 NiP めっき層
工具	単結晶ダイヤモンド工具 ノーズ半径 2mm 回転半径 18mm
切削速度	565m/min (5000min <sup>-1</sup> )
送り速度	240mm/min (48μm/rev)
切込み深さ	3μm
Y 方向送り間隔	15 μm
総切削時間	22 時間 49 分 (アップカット)
切削液	鉱物油 (ミスト)

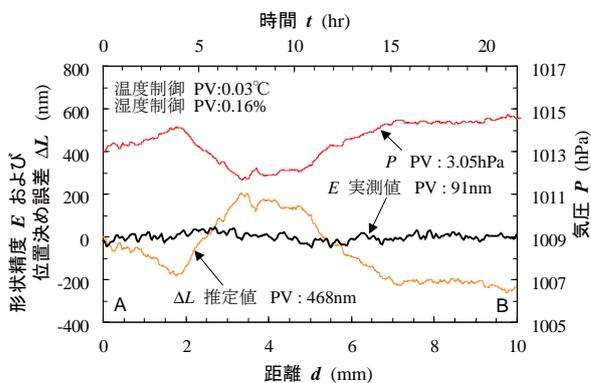


図8 NiP めっき面のラスター切削後の形状精度  
Form error on the electroless NiP layer machined by raster cutting.

できた。

### 参考文献

- 1) 山口勝己, 足立和俊, 本田索郎: 大阪府立産業技術総合研究所報告, No.17 (2003) p.57.
- 2) Zygo Corporation: ZMI Optical Wavelength Compensator Accessory Manual, OMP-0233F.
- 3) 田中敬一, 清野昭一: 精密機械, 40 (1974) p.716.
- 4) 山口勝己, 村田一夫, 足立和俊, 大川裕蔵, 小栗泰造, 船上 誠, 藤野 仁, 島田尚一, 井川直哉: 2004 年度砥粒加工学会学術講演会論文集, (2004) p.427.



# スクラッチ試験と 180 度曲げ試験による DLC 膜の密着性評価法の検討

## *Investigation of Evaluation Methods for Adhesion of DLC Films Using Scratch Test and 180 Degree Bend Test*

中村 守正\*      三浦 健一\*      松岡 敬\*\*  
Morimasa Nakamura   Ken'ichi Miura   Takashi Matsuoka  
平山 朋子\*\*  
Tomoko Hirayama

(2007 年 6 月 14 日 受理)

To evaluate adhesion of DLC films prepared by UBM sputtering, two new formulae are proposed using a scratch test and a 180°-bend test. One formula for the scratch test was improved on the basis of Bull's model using critical load  $L_c$  considering compressive residual stress  $\sigma_{res}$  on a film. The other formula, using a 180°-bend test, was newly derived to calculate adhesion parameter  $J$  indicating adhesion energy of the film using the fractured area ratio  $R_b$ . Furthermore, with DLC films practically deposited on SUS304 at various substrate bias voltages,  $L_c$  by the scratch test,  $\sigma_{res}$  through substrate curvature method, Young's modulus  $E_f$  by nano-indentation test, and  $R_b$  through 180°-bend test were obtained. Validity of these formulae and parameters of  $W$  and  $J$  for adhesion energy were assessed by evaluating changes in  $L_c$ ,  $\sigma_{res}$ ,  $E_f$ ,  $R_b$ ,  $W$ , and  $J$  with deposition conditions of the DLC films. Both  $W$  and  $J$  investigated in this paper showed a direct relationship under all deposition conditions. Results suggest that both  $W$  and  $J$  are appropriate for evaluation of DLC film-substrate adhesion.

キーワード：DLC 膜, 密着性, スクラッチ試験, 180 度曲げ試験

### 1. はじめに

ダイヤモンドライクカーボン (Diamond-like Carbon: DLC) 膜は優れた耐摩耗性と自己潤滑性を有することから、様々な分野で実用化研究が進められている<sup>1)</sup>。しかし、DLC 膜には大きな圧縮残留応力が内在することと炭素結合が安定であるという二つの本質的な要因から、基板との密着性が低いことが実用化に対して大きな障害となっている<sup>2)</sup>。このため、DLC 膜の密着性向上は、急務の課題といえる。

皮膜の密着性評価法としては、様々な方法<sup>3)</sup>が知られており、DLC 膜に対してはスクラッチ試験が多用されている<sup>4)</sup>。スクラッチ試験では、皮膜ははく離

したときの垂直荷重を臨界荷重  $L_c$  と定義して、密着性を表すパラメータとしている<sup>5)</sup>。しかし、 $L_c$  は膜厚や皮膜残留応力、基板硬さ等の影響を強く受けることが知られている<sup>6)</sup>。すなわち、 $L_c$  は皮膜の密着性のみを表す値ではないため、単純に  $L_c$  のみで密着性を評価するには問題がある。

スクラッチ試験では、皮膜の密着性を評価するためのモデル式がいくつか提案されている<sup>7,8)</sup>。しかし、これらのモデル式には密着性に影響する皮膜残留応力が考慮されておらず、またモデル式の妥当性についても検証が行われていない。したがって、DLC 膜の密着性について議論するためには、より定量的な密着性評価法を確立しておく必要がある。

本研究では DLC 膜の密着性に関してより定量的な評価法を考案することを目的として、Bull らによ

\* 機械金属部 金属表面処理系

\*\* 同志社大学 工学部

て提案されたスクラッチ試験のモデル式<sup>7)</sup>をもとに、皮膜残留応力の影響も加味した新たな密着エネルギー算出モデル式の構築を行った。さらに、皮膜の定性的な密着性評価法として知られている180度曲げ試験<sup>9)</sup>について密着性評価モデル式の考案を試み、両モデル式で得られた密着性評価結果を比較した。

## 2. モデル式の導出および実験方法

### (1) スクラッチ試験におけるモデル式

Bullらが提案したスクラッチ試験モデル<sup>7)</sup>では、密着エネルギーは下式(1)で表される。

$$W = \left( v \frac{\mu_c L_c}{A_1} \right)^2 \frac{t_F}{2E_F} \quad (1)$$

ここで、 $W$ は密着エネルギー、 $v$ は皮膜のポアソン比、 $A_1$ はスクラッチ痕の断面積、 $L_c$ はスクラッチ臨界荷重、 $\mu_c$ は $L_c$ 決定時の圧子と皮膜の摩擦係数、 $t_F$ は膜厚、 $E_F$ は皮膜のヤング率である。

ところで、PVD法で形成される皮膜には、一般に圧縮残留応力が内在することが知られており<sup>10)</sup>、 $L_c$ はその影響を受ける<sup>11)</sup>ため、Bullらの式(1)のままでは密着エネルギーが低く見積もられることになる。皮膜の圧縮残留応力は、スクラッチ圧子の押し込みおよび試料の移動によって発生する圧縮応力を助長する<sup>12)</sup>と考えられることから、式(1)において圧縮残留応力を考慮すると、

$$W = \left( v \left( \frac{\mu_c L_c}{A_1} + \sigma_{res} \right) \right)^2 \frac{t_F}{2E_F} \quad (2)$$

が得られる。ここで、 $\sigma_{res}$ は皮膜の圧縮残留応力の絶対値である。これが、皮膜の圧縮残留応力を考慮した密着エネルギーの算出式である。

### (2) 180度曲げ試験におけるモデル式

皮膜を曲げた際に単位体積あたりに蓄積される弾性ひずみエネルギー $U$ が、すべて皮膜のはく離・破壊によって消費されると仮定する。曲げ変形部の皮膜面積を $S_a$ 、膜厚を $t_F$ とすると、皮膜のはく離・破壊によって消費される全エネルギー $V$ は、

$$V = U \cdot S_a \cdot t_F \quad (3)$$

で与えられる。一方、この $V$ は、皮膜のはく離・破壊によって消費されるエネルギーの和で表せることから、

$$V = \bar{W}_{ad} \cdot S_a \cdot R_b + \frac{\sigma^2}{2E_F} \cdot t_F \cdot \bar{S} \cdot N \quad (4)$$

が得られる。ここで、右辺第一項は皮膜のはく離によって消費されるエネルギーであり、 $\bar{W}_{ad}$ は単位面積あたりの皮膜の密着エネルギー、 $R_b$ は皮膜のはく離面積

率を表す。また第二項は、亀裂発生によって消費されるエネルギーであり、 $\bar{S}$ は亀裂によって生じた平均基板露出面積、 $N$ は曲げによって生じた全亀裂数である。したがって、密着エネルギーは一般的に知られる弾性ひずみエネルギーの式を代入して変形すると、次式で表される。

$$\bar{W}_{ad} = \frac{\sigma^2 t_F}{2E_F} \cdot \frac{1}{R_b} (1 - \bar{S} \cdot n) \quad (5)$$

ここで、 $n$ は単位面積あたりの亀裂数である。180度曲げ試験において、 $\sigma$ は試料にかかわらず同程度と見なせることから、式(5)は定数 $C$ を用いて

$$\bar{W}_{ad} = C \cdot J \quad (6)$$

で表される。ここで、

$$J = t_F \cdot \frac{1}{E_F R_b} \cdot (1 - \bar{S} \cdot n) \quad (7)$$

であり、 $\bar{W}_{ad}$ は $J$ と比例関係にある。以下では、 $J$ を密着エネルギー比例変数と呼ぶ。

### (3) DLC膜の形成

成膜に用いた装置は、(株)神戸製鋼所製UBMS202である。Ar + CH<sub>4</sub>混合ガス雰囲気中での金属CrおよびグラファイトのUBM(アンバランスドマグネトロン)スパッタリングにより、Cr/C混合層およびa-C:H層からなる皮膜を形成した。基板材料には固溶化熱処理を行い被覆面にダイヤモンドラッピング加工を施したステンレス鋼(SUS304)を用いた。スクラッチ試験には平板(25×50×5.4 mm, 77.0 HRB)を、180度曲げ試験には薄板(12×38×0.6 mm, 180.6 HV)を用いた。基板は前処理としてアセトン、*n*-ヘキサンを用いた超音波洗浄により脱脂し、さらに基板を装置内の治具に固定して1.0×10<sup>-3</sup> Paまで排気後、-1000 Vで30分のArイオンボンバードを施した。皮膜形成条件は、表1に示す標準条件を基本として、基板バイアス電圧のみを変化させた。

### (4) スクラッチ試験

試験に用いた装置は、CSEM社製REVETESTであ

表1 被覆条件  
Deposition conditions.

ヒーター温度	200°C
被覆時間	180分
スパッタ電力	Cr:1.5kW→0.0kW C:0.0kW→3.0kW
基板バイアス電圧	0V → -1000V
成膜圧力	0.69Pa
ガス流量比	Ar:200sccm CH <sub>4</sub> :10sccm
基板回転速度	5.0rpm

る。スクラッチ圧子の先端形状は、対頂角 120 度、先端曲率半径 0.2 mm の円錐形である。スクラッチ走査条件は荷重負荷速度 30 N/min, 試料移動速度 30 mm/min とした。なお、密着エネルギー  $W$  を算出する際に代入する皮膜のポアソン比  $\nu$  には 0.2<sup>13)</sup> を、またスクラッチ痕断面積  $A_1$  は、スクラッチ痕の幅  $d$  および圧子先端曲率半径  $R$  から算出される値をそれぞれ用いた。 $L_c$  については、光学顕微鏡によるスクラッチ痕の観察から、最初に皮膜のはく離が生じた時点の垂直荷重とした<sup>14)</sup>。

(5) 180 度曲げ試験

試験片裏面に丸棒でわずかに折り目をつけ、その後万力で厚さ約 1.3 mm になるまで自由曲げを行った。皮膜のはく離面積率  $R_b$  および単位面積あたりの亀裂数  $n$  は、走査電子顕微鏡を用いた皮膜表面の観察により決定した。

(6) 各モデル式に代入するその他物性値の測定

皮膜の圧縮残留応力  $\sigma_{res}$  は、基板変形法により測定した。用いた基板材料はステンレス鋼 (SUS304) で、形状 10 × 50 × 0.1 mm の受け入れ材である。応力値の算出には、次に示す Stoney によって導出された式<sup>15)</sup>を用いた。

$$\sigma_{res} = - \frac{E_s t_s^2}{6R t_f} \tag{8}$$

ここで、 $E_s$  は基板のヤング率 (3 点曲げ試験の結果 220.6 GPa),  $t_s$  は基板厚さ,  $R$  は被覆後の基板曲率半径,  $t_f$  は膜厚である。基板曲率半径は、(株)ミットヨ製 SURFTEST SV701 3D を用いて測定した。DLC 膜のヤング率  $E_f$  は、(株)エリオニクス製 ENT-1000 を用いたナノインデンテーション法により算出した<sup>16)</sup>。

4. 密着性評価結果および考察

(1) スクラッチ試験による評価結果

(A) 皮膜のはく離形態

図 1 にスクラッチ痕断面の SEM 像を示す。図から

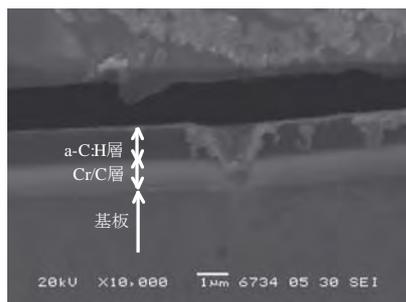


図 1 スクラッチ痕断面の SEM 像  
Cross sectional SEM image of scratch track.

明らかなように、皮膜のはく離は中間層である Cr/C 混合層内で生じている。したがって、密着エネルギー算出の際に必要な膜厚  $t_f$  については、全試料についてははく離部分の深さを測定することが困難であることから、a-C:H 層の厚さおよび全膜厚の 2 つを採用し、以下では  $W$  の算出結果をエラーバーで示す。  
(B) 臨界荷重  $L_c$  および密着エネルギーに及ぼす被覆条件の影響

図 2 に、基板バイアス電圧に対する臨界荷重  $L_c$ 、圧縮残留応力  $\sigma_{res}$ 、および皮膜のヤング率  $E_f$  の変化を示す。 $L_c$  の変化から密着性を予測すると、電圧の増加とともに密着性が向上し、-200 V 以上でわずかに低下すると見積もることができる。 $\sigma_{res}$  および  $E_f$  は、ともに -300V 付近で極値をもつ変化をしている。

図 3 に基板バイアス電圧に対する密着エネルギー  $W$  の変化を示す。なお、 $W$  としては、式 (1), (2) の両方から算出された値を同時に示した。いずれの  $W$  もバイアス電圧の増加とともに急激に低下し、-200 V 以上でほぼ一定の値を示す。この結果は、特に電圧 -200 V までの領域では、電圧の増加に対して密着性が

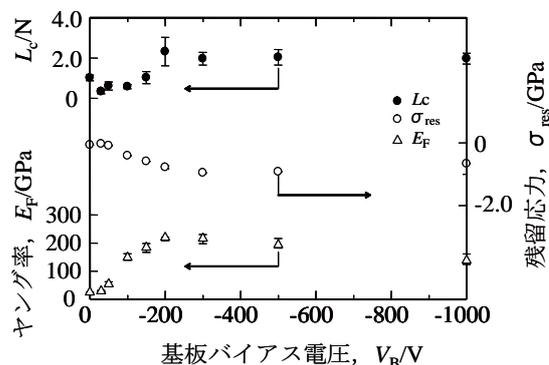


図 2 基板バイアス電圧に対する臨界荷重と皮膜残留応力、およびヤング率の変化  
Variations in critical load, residual stress and Young's modulus with substrate bias voltage.

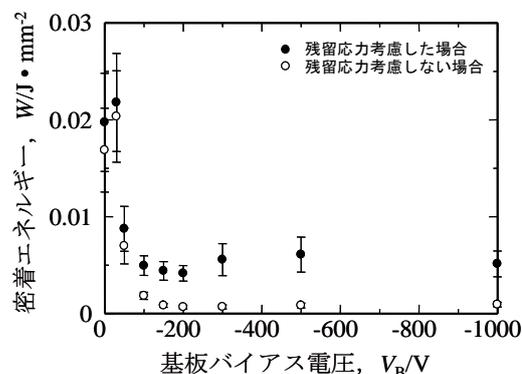


図 3 基板バイアス電圧に対する密着エネルギーの変化  
Variation in adhesion energy with substrate bias voltage.

劣化することを示しており、前述の  $L_c$  から予測される密着性の変化とは全く逆の傾向である。

スクラッチ試験では、スクラッチ荷重による基板の変形に皮膜の変形が追従できなくなることで離れや破壊を生じる。すなわち、 $L_c$  は基板硬さの影響を受けることが知られているが<sup>2)</sup>、基板の変形に対しては皮膜のヤング率  $E_f$  も影響すると考えられる。図2に示した基板バイアス電圧に対する  $E_f$  の変化から、-200 V までの領域では電圧の増加に対して  $E_f$  は増大しているが、-200 V 以上の領域ではわずかに低下している。  $E_f$  が大きい場合皮膜は変形しにくく、基板の変形が抑制される。事実、同じスクラッチ垂直荷重負荷時のスクラッチ痕の幅を測定した結果、  $E_f$  の大きい皮膜ほど幅が狭くなっていた。したがって、図2の  $L_c$  は  $E_f$  の変化の影響を強く受けた結果といえ、  $E_f$  が大きい皮膜ほど  $L_c$  が高く見積もられていると考えられる。

以上の結果から、皮膜の物性値が大きく異なる皮膜間では、密着性を  $L_c$  のみでは評価できないことがわかる。

一方、  $W$  については皮膜の物性等の影響が加味されており、より定量的な密着性評価が可能と考えられる。また図3において、基板バイアス電圧に対する  $W$  の変化は、圧縮残留応力を考慮したにもかかわらず考慮しない場合と似ているが、  $W$  の値には最大約6倍の差が認められる。この差は、密着性を定量的に取り扱う上では重要である。

(2) 180度曲げ試験による評価結果

(A) 皮膜のはく離形態

図4に、180度曲げ試験後の代表的な皮膜断面のSEM像を示す。比較的断面積の狭い割れは基板との界面にまで達しているが、幅の広い割れは皮膜内部までしか達していない。図1に示したスクラッチ痕断面の形態を比較すると、前者は亀裂で、後者が皮膜のはく離と考えられる。また、試験後の皮膜表面をSEM観察したところ、曲げ中心線に平行に多数の亀裂が発

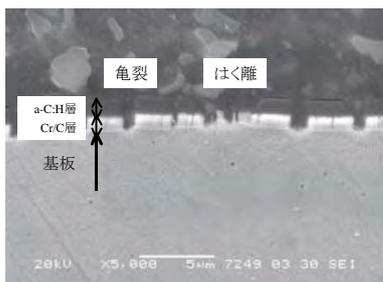


図4 180度曲げ試験後の断面SEM像  
Cross sectional SEM image of film after 180° bend test.

生しており、一部にはく離と思われる箇所が認められた。そこで、亀裂についてはいずれもほぼ同様の楕円形とみなし、平均亀裂幅が約1 μm、平均亀裂長さが20 μmであったことを考慮して、平均亀裂面積を  $\bar{s} = \pi \times 10 \mu\text{m} \times 0.5 \mu\text{m} = 15.7 \mu\text{m}^2$  とした。なお、  $J$  を算出する際に必要となる膜厚  $t_f$  については、スクラッチ試験と同様、a-C:H層の厚さおよび全膜厚の2つを採用し、以下では算出結果  $J$  をエラーバーで示す。

(B) はく離面積率  $R_b$  および密着エネルギー比例変数  $J$  に及ぼす被覆条件の影響

図5に、基板バイアス電圧に対するはく離面積率  $R_b$  の変化を示す。なお、参考のため単位面積あたりの亀裂数  $n$ 、ならびに膜厚  $t_f$  の変化も同時に示した。-200 V までの領域では電圧の増加とともに  $R_b$  が増大しており、-200 V 以上では低下している。これは、-200 V までの範囲では密着性が低下し、それ以上では向上することを表している。一方、亀裂数  $n$  の変化には、  $R_b$  との相関がおおむね認められる。すなわち、  $R_b$  が小さく皮膜のはく離ににくい場合、亀裂は多数

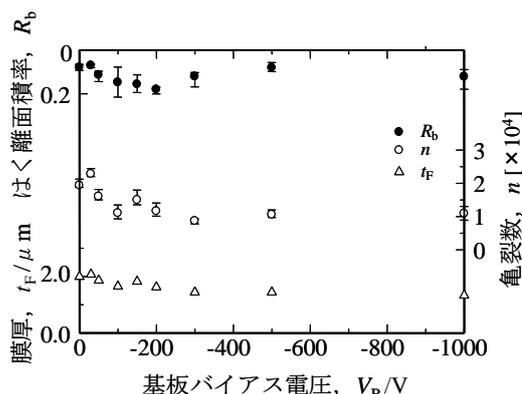


図5 基板バイアス電圧に対するはく離面積率、亀裂数、および膜厚の変化  
Variations in fracture area ratio, number of cracks, and film thickness with substrate bias voltage.

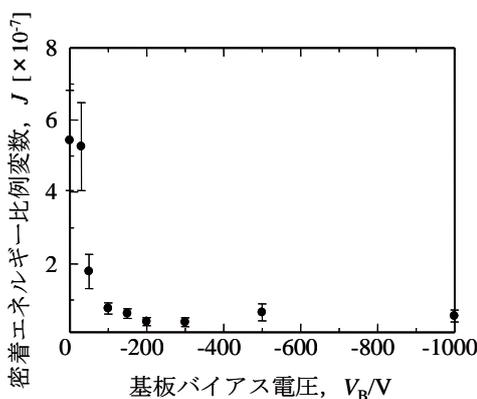


図6 基板バイアス電圧に対する密着エネルギー比例変数の変化  
Variation in adhesion parameter with substrate bias voltage.

発生することになる。

図6に、基板バイアス電圧に対する密着エネルギー比例変数  $J$  の変化を示す。-300 V までの領域では  $J$  は電圧の増加とともに低下しており、それ以降ではわずかに増大している。これは図5に示した  $R_b$  の変化とほぼ同様であるが、-100 V 以下の低電圧領域で変化率が大きく異なっている。加藤ら<sup>17)</sup>は、厚い皮膜ほど亀裂の発生は早期に停止し皮膜ははく離し始めると報告している。今回用いた皮膜は低電圧で形成した皮膜ほど厚く、その結果これらの皮膜の亀裂発生は早期に停止し、はく離が大きく進行したと思われる。以上のことから、180度曲げ試験においても  $R_b$  のみで密着性を評価することには、問題があると考えられる。

(C) 密着エネルギーの密着性評価法としての妥当性

図7に、基板バイアス電圧系列の皮膜と、これとは別にメタンガス混合比を変化させて形成した皮膜について、スクラッチ試験による密着エネルギー  $W$  と、180度曲げ試験による密着エネルギー比例変数  $J$  の関係を示す。なお、 $W$  としては、Bullらのモデルおよび圧縮残留応力を考慮したモデルの両方から算出した値を同時に示した。いずれの  $W$  についても、 $J$  との間に明瞭な直線関係が認められる。スクラッチ試験と180度曲げ試験では、全く異種の外力によって皮膜をはく離させている。このことを考慮すると、 $W$ 、 $J$  とともにほぼ定量的に皮膜の密着性を表していると考えられる。また、 $W$  については圧縮残留応力を考慮することで直線性が向上している。これはスクラッチ試験のモデル化においては、皮膜残留応力を考慮しなければならないことを示す結果といえる。

5. まとめ

スクラッチ試験、および180度曲げ試験を用いた新たな密着性評価モデルを提案するとともに、これをCr/C混合層、a-C:H層からなるDLC膜の密着性評価法として用い、その妥当性を検討した。以下に得られた結論を示す。

- (1) スクラッチ試験および180度曲げ試験のいずれの試験においても、皮膜は基板との界面ではなくCr/C混合中間層内ではく離していた。
- (2) スクラッチ試験で得られた臨界荷重  $L_c$  と密着エネルギー  $W$  は、被覆パラメーターに対する変化が全く異なっており、 $L_c$  のみでは密着性を評価できないことが確認できた。
- (3) 180度曲げ試験においても、はく離面積率  $R_b$  と密着エネルギー比例変数  $J$  との間に大きな差異が認

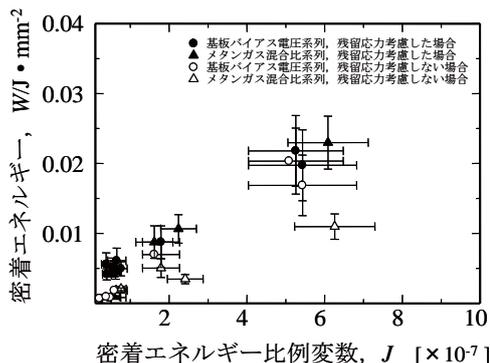


図7 密着エネルギーと密着エネルギー比例変数の関係  
Relationship between adhesion energy and adhesion parameter.

められた。はく離面積率  $R_b$  には膜厚等が影響していると考えられ、180度曲げ試験においてもはく離面積率  $R_b$  だけで密着性を評価できないことがわかった。

- (4) スクラッチ試験から得られた  $W$  と180度曲げ試験から得られた  $J$  との間には、被覆系列によらず、明瞭な直線関係が認められた。両者は全く異種の外力によって皮膜をはく離させた結果であることから、 $W$ 、 $J$  とともに皮膜の密着性をほぼ定量的に表していると判断された。

参考文献

- 1) 三浦健一, 出水 敬, 中村守正: 第113回表面技術協会講演大会要旨集, (2006) p.267.
- 2) 赤理孝一郎: トライボロジスト, **47** (2002) p.809.
- 3) 浦尾亮一, 鷹野 宏: 金属表面技術, **37** (1986) p.580.
- 4) 日本溶接協会: コーティング被膜密着性評価法に関するアンケート調査報告書, (1992) p.16.
- 5) 日本機械学会: 日本機械学会基準, JSME S 010(1996) p.6.
- 6) P. A. Steinmann and H. E. Hintermann: J. Vac. Sci. Technol, **A3** (1985) p.2394.
- 7) S. J. Bull, D. S. Rickerby, A. Matthews, A. Leyland, A. R. Pace and J. Valli: Surf. Coat. Technol., **42** (1988) p.503.
- 8) C. Weaver: J. Vac. Sci. Technol., **12** (1975) p.18.
- 9) 梶岡 秀, 樋口浩一, 高井 修, 浅本謙治, 川上準一, 南原真治: 広島県西部工業技術センター研究報告書, **37** (1994) p.49.
- 10) 技術情報協会: 薄膜の機械的特性評価・制御技術, (2001) p.15.
- 11) 村川正夫, 竹内貞雄: 表面技術, **48** (1997) p.672.
- 12) 市村博司: 表面技術, **151** (2000) p.384.
- 13) 三木靖浩, 足立茂寛, 西村芳実, 杉原雅彦, 堀野裕治: 奈良県工業技術センター研究報告, **31** (2005) p.10.
- 14) 伊藤義康, 斎藤正弘, 柏谷秀夫: 機械の研究, **42**, 3 (1990) p.37.
- 15) G. C. Stoney: Ploc. Roy. Soc., Ser. **A82** (1909) p.172.
- 16) W. C. Oliver, G. M. Pharr: J. Mater. Res., **7** (1992) p.1564.
- 17) 加藤昌彦, D.Zhang, 中佐啓治郎: 材料, **48** (1999) p.629.



# インテリジェントな徐放性システムを利用した 新しい殺菌方法の開発 — 切削油から分離した *P. aeruginosa* の プロテアーゼの精製とその性質 —

## *Development of New Sterilizing Method using an Intelligent Drug Delivery System -Purification and Characterization of a Protease from *P. aeruginosa* Grown in Cutting Oil-*

増井 昭彦\* 藤原 信明\* Ivanka Karadzic\*\*  
Akihiko Masui Nobuaki Fujiwara

(2007年6月14日 受理)

The *Pseudomonas aeruginosa* san-ai strain was isolated from water-soluble cutting oil used for cooling and lubrication during industrial metalworking processes. This strain, which is grown in a highly alkaline (pH 10) mixture of surfactants and mineral oil, produces an extracellular proteolytic enzyme. We have purified and characterized this 18 kDa protease. The *P. aeruginosa* san-ai protease functions optimally at pH 9.0 and 60 °C. Additionally, its monomeric structure contains at least one disulfide bond. The enzyme is stable in the presence of organic solvents. For that reason, it is suitable for peptide synthesis. Furthermore, the *P. aeruginosa* san-ai protease can be used in an intelligent drug delivery system (DDS) designed for applications in the metal industry for prevention of cutting oil putrefaction.

キーワード：*Pseudomonas aeruginosa*, プロテアーゼ, 切削油, ドラッグデリバリーシステム (DDS)

### 1. はじめに

微生物の制御は、医療・衛生面だけでなく、食品をはじめとする多くの産業界において共通の課題である。そのため、個々の用途に適した殺菌剤が合成・販売されている。しかしながら、これらの化学合成殺菌剤は、人体にも直接影響する場合が多く、さらには、発がん性物質あるいは環境ホルモンの原因物質として、長期にわたって人体に影響を及ぼす場合も少なくないことから、殺菌剤の使用量をできるだけ削減する

か、新しい殺菌システムの開発が望まれている。

金属の切削加工では、切削の際に発生する摩擦熱の冷却や潤滑性能の向上のため、切削加工油が用いられている。切削加工油は、従来、油性が用いられていたが、現在ではほとんど水溶性の油剤が用いられている。水溶性切削加工油は、90%以上が水であり、開放系で使用されるため、腐敗しやすく、化学合成殺菌剤を添加して腐敗対策を行っている。

水溶性切削加工油の腐敗は、その初期に *Pseudomonas aeruginosa* が優先的に増殖するのが特徴である。そこで我々は、化学合成殺菌剤にかわる新たな殺菌方法の試みとして、*P. aeruginosa* を分解・溶菌させる溶菌酵素を開発した<sup>1)</sup>。

\* 化学環境部 環境・エネルギー・バイオ系

\*\* ベオグラード大学(セルビア)

一方、殺菌剤の使用量を削減するためには、殺菌剤を固定化することが考えられる。溶菌酵素についても、その実用化に当たっては、その利用形態から、酵素が安定して存在し、長期間活性を発現できることが必要である。そのためには、溶菌酵素についても、担体に固定化させ徐放性を持たせることが望ましい。固定化の方法としては、天然高分子、合成高分子、無機担体などへの吸着・結合、あるいはカプセル化などがある。工業的な利用には、担体はできるだけ安価で、開発する趣旨から環境保全に適した材質でなければならない。そのため、生分解性に優れた生体高分子であるゼラチンゲルへの封じ込めにより固定化させる方法を提案した<sup>2)</sup>。

この方法は、殺菌剤・酵素をゼラチンゲル中に固定化させておくと、腐敗菌 (*P. aeruginosa*) の生育に伴って分泌されるプロテアーゼが、ゼラチンゲルを分解し、固定化された殺菌剤・酵素を放出する。放出された殺菌剤・酵素は、腐敗菌に作用するというシステムである。すなわち、腐敗菌の生育がスイッチとなって、自らが殺菌・分解される。簡便で自然の生態系を利用した徐放性のインテリジェントな殺菌システムである (図1)。

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

本システムにおいて、ゼラチンゲルの分解とそれに伴う固定化薬剤の放出は、プロテアーゼの作用によって制御されている。そのため、本システムを確立するには、腐敗菌が分泌するプロテアーゼの性質を明らかにする必要があり、酵素を精製し、その特性を調べた。

## 2. 実験方法

### (1) 使用菌株

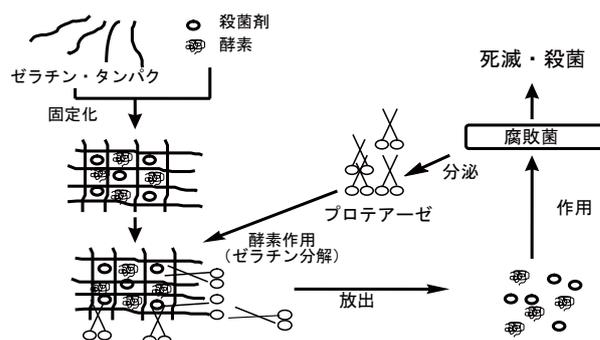


図1 インテリジェントな徐放性殺菌システム  
Model of an intelligent DDS.

使用菌株 *P. aeruginosa* san-ai は、腐敗した水溶性切削油中から単離した。

### (2) 培養方法

*P. aeruginosa* san-ai は、LB 培地 (0.5 % NaCl, 0.5 % 酵母エキス, 1.0 % トリプトン) を用いて培養 (30 °C, 120 h) した。

### (3) 酵素の精製

酵素の精製は、培養上清を限外濾過により濃縮後、硫酸塩析及びクロマトグラフィー [Butyl-トヨパール (東ソー), Sephadex G-75 (ファルマシア)] により行った。

### (4) 酵素活性の測定

酵素活性は、Horikoshi の方法に従って、pH 7.6, 30 °C で測定した<sup>3)</sup>。

### (5) タンパク量の測定

タンパク量は、標準タンパク質として牛血清アルブミン (和光) を用いて、Lowry の方法によって測定した<sup>4)</sup>。

### (6) アミノ酸分析

酵素のアミノ酸分析は、酵素を 6N HCl 溶液中で加水分解 (110 °C, 22 h) し、遊離アミノ酸を Hitachi L-8500 アミノ酸分析計 (日立製作所製) を用いて測定した。

### (7) 有機溶媒安定性

酵素の有機溶媒に対する影響は、酵素溶液を 25

表1 *P. aeruginosa* san-ai のプロテアーゼの精製  
Purification of the protease from *P. aeruginosa* san-ai.

精製過程	全蛋白質量 (mg)	全活性 (U)	比活性 (U/ml)	精製度 (倍)	収率 (%)
培養濾液	6,417	105,760	17	1	100
限外濾過	825	75,766	92	6	72
硫酸塩析	38	26,820	706	43	25
Butyl-トヨパール	16	15,333	958	58	15
Sephadex G-75	2	10,960	5,480	332	10

% (v/v) 有機溶媒中で 30 °C, 10 日間振とうさせ, 残存活性を測定した。

### 3. 結果と考察

#### (1) 酵素の精製

精製は, 培養, 除菌, 濃縮後, 疎水及びゲルろ過カラムクロマトグラフィーにより行った。収率は約 10 %, 精製度は培養上清の約 330 倍であった (表 1)。

#### (2) アミノ酸組成

本酵素のアミノ酸組成を調べたところ, 疎水性及び酸性アミノ酸の割合が多いことがわかった (データ省略)。これは, アルカリ性の水溶性切削油中という一種の極限環境下で, 本酵素が自らの構造を保持するため, 分子表面が, 疎水性及び酸性アミノ酸に富んだ構造をとっているためであると予想される。

#### (3) タンパク質分子量

精製した酵素の分子量は, ゲルろ過の結果からは 18 KDa であった。一方, 電気泳動分析からは, 還元条件では  $35 \pm 2$  KDa, 非還元条件では  $23 \pm 2$  KDa であった (図 2)。還元条件と非還元条件での分子量の違いは, 本酵素のモノマー同士が, ジスルフィド結合して 2 量化しているためと考えられる。また, ゲルろ過と電気泳動分析の結果が異なるのは, 本酵素の酸性アミノ酸の比率が高いことが影響していると思われる。

#### (4) 作用至適 pH と pH 安定性

本酵素の作用至適 pH は 9.0 で, アルカリ性のプロテアーゼであることがわかった (図 3)。また, 本酵素は, pH 6-12 の範囲で安定であり, 他の *P. aeruginosa* 由来のプロテアーゼに比べて, 広い pH 領域で安定であることを示していた (図 4)<sup>5)</sup>。

#### (5) 作用至適温度と熱安定性

本酵素の作用至適温度は 60 °C であった (図 5)。また, 60 °C, 90 分保持後の残存活性は, 約 65 % であり, 他の *P. aeruginosa* 由来のプロテアーゼより高い熱安定性を示した (図 6)<sup>5)</sup>。

#### (6) 阻害剤の効果

酵素活性に及ぼす阻害剤の影響を調べたところ, 本酵素の活性は, 1, 10-phenanthroline と EDTA<sup>\*1)</sup> により阻害されることがわかった。この結果から, 本酵素は金属プロテアーゼであると考えられる。また, DTT<sup>\*2)</sup> によっても阻害されることから, 本酵素はジスルフィ

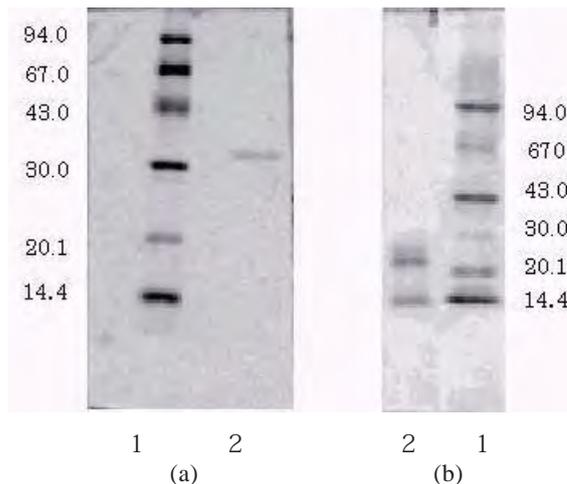


図 2 電気泳動分析による分子量決定  
Molecular mass determination by SDS-PAGE.

(a) 還元的条件 (b) 非還元的条件  
1: 分子量マーカー 2: 精製酵素

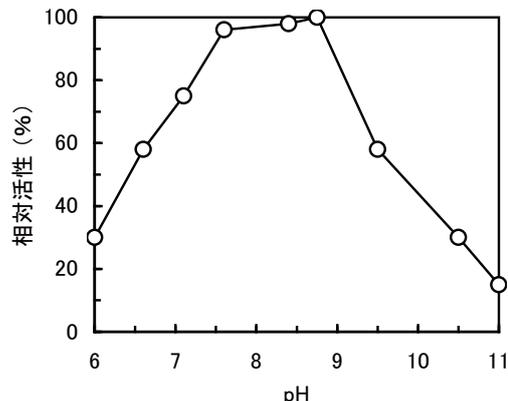


図 3 酵素の至適 pH

Effects of pH on enzyme activity.

緩衝液: pH 6.0(クエン酸), pH 6.6-7.6(リン酸), pH 8.4-9.5(トリス塩酸), pH 10.5-11(ホウ酸)

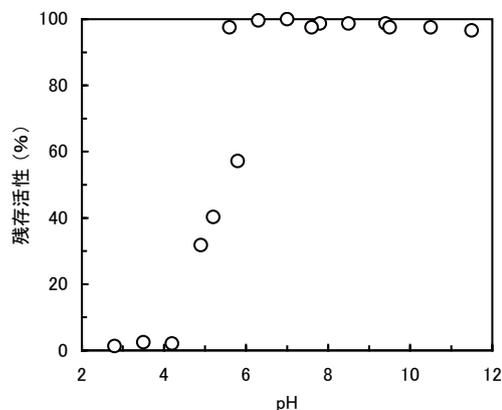


図 4 酵素の pH 安定性

Effect of pH on enzyme stability.

30 °C, 4 h 保持後の残存活性

緩衝液: pH 2.8-5.8(クエン酸), pH 5.6-7.8(リン酸), pH 7.6-9.4(トリス塩酸), pH 9.5-11.4(ホウ酸)

\*1) ethylenediaminetetraacetic acid disodium salt

\*2) dithiothreitol

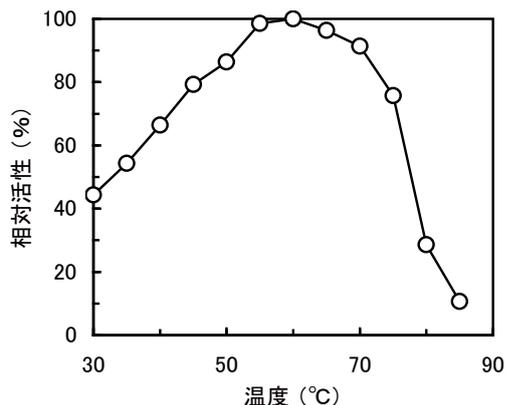


図5 酵素の至適温度  
Effects of temperature on enzyme activity.

ド結合を持つと予想される。このジスルフィド結合を持つことが、酵素の熱安定化に寄与していると考えられる。

#### (7) 有機溶媒安定性

本酵素の有機溶媒に対する安定性を調べたところ、25% (v/v) 有機溶媒中で10日間振とう後の残存活性は、メタノール、エタノール、N, N-ジメチルホルムアミドの存在下では、60%以上の活性を維持していた(図7)。このことから、本酵素は、これらの有機溶媒中では比較的安定であり、ペプチド合成などに利用できる可能性がある。

## 4. まとめ

水溶性切削油の腐敗防止と殺菌剤使用量の削減のため、殺菌剤・酵素をゼラチンに固定化させ、腐敗菌 (*P. aeruginosa*) が分泌するプロテアーゼにより、殺菌剤・酵素が放出されるインテリジェントな殺菌システムを提案した。そのシステムを確立するため、酵素を精製し、その特性を調べたところ、本酵素は分子量約18 kDa、至適温度は60°C、至適pHは9.0であり、pH 6以上で安定であった。また、疎水性及び酸性アミノ酸に富んでおり、分子内にジスルフィド結合を持つことが予想された。阻害剤の影響から、金属プロテアーゼであることがわかった。さらに本酵素は、メタノール、エタノール、N, N-ジメチルホルムアミドなどの有機

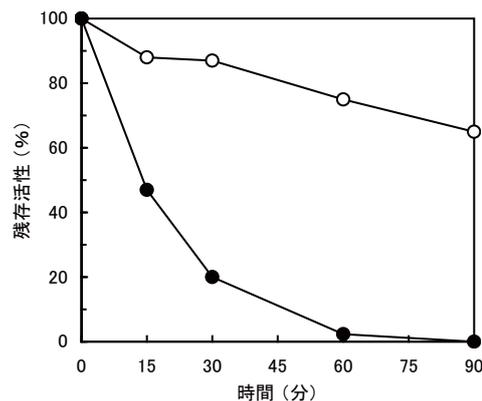


図6 酵素の熱安定性  
Thermal stability of the enzyme.

60°C と 70°C で種々の時間保持後、残存活性を測定  
○ : 60°C ● : 70°C

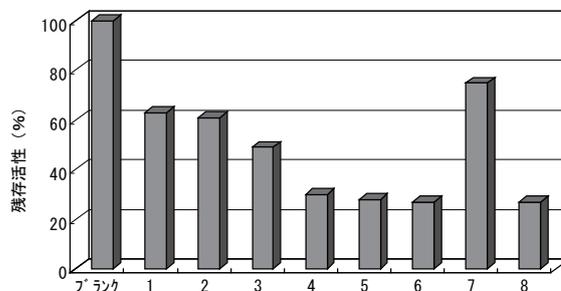


図7 酵素の有機溶媒安定性  
Organic solvent stability of the enzyme.

25%有機溶媒中、10日間振とう  
(160 rpm, 30°C) 後の残存活性

1: メタノール, 2: エタノール, 3: アセトン,  
4: ブタノール, 5: クロロホルム, 6: ヘキサン,  
7: N, N-ジメチルホルムアミド, 8: イソプロパノール

溶媒存在下で安定で、ペプチド合成などの工業的利用の可能性がわかった。

## 参考文献

- 1) 大阪府, 三菱石油: 特開平 11-279014.
- 2) 藤原信明, 増井昭彦, 古本昭子: 最新酵素利用技術と応用展開, シーエムシー (2001) p.341.
- 3) K. Horikoshi: Agric. Biol. Chem., **35** (1971) p.1407.
- 4) O. H. Lowry, N. J. Rosebrough, A. L. Farr and R. J. Randall: J. Biol. Chem., **193** (1951) p.265.
- 5) K. Morihara: Biochim. Biophys. Acta, **73** (1963) p.113.

# 高密着力 Ti-Al 溶射皮膜の開発

## *Development of Highly Adhesive Sprayed Ti-Al Coating*

足立 振一郎\*

*Shinichiro Adachi*

(2007年6月20日 受理)

To improve the adhesive strength of plasma-sprayed Ti-Al coatings, titanium-aluminum mixed powder was used as a material for plasma spraying with various spraying parameters. The plasma-sprayed Ti-Al coating was found to comprise Al and Ti compounds of  $TiN_{0.3}$ , TiNO, and  $Ti_3Al$ , which were synthesized during the powder particles' flight in the plasma jet. The adhesive strength of the coating was affected by hardening the Ti compounds and Al phase with the oxygen and nitrogen contained in the coating. The bonding mechanism between the coating and a mild steel substrate should be a combination of the mechanical anchoring of the Ti compound phase in the coating and metallurgical bonding of the Al phase to the mild steel substrate.

キーワード：プラズマ溶射，チタン，アルミニウム，密着力，組織，アンカー効果

### 1. はじめに

アルミナ溶射皮膜は耐摩耗性や耐腐食性に優れており、各種の機械部品やロールなどに適用されている。また、電気絶縁を目的として半導体製造装置などにも使用されている。アルミナ皮膜は基材との密着性を改善する目的で下地皮膜が施工される場合がある。現在、下地皮膜の材料として Ni-Cr 合金や Ni-Al 合金などが一般的に用いられている。

溶射作業は微細粉塵や金属蒸気の発生により作業者の健康に悪影響を与えることや、基材に付着しなかった溶射粉末などは廃棄物として処分されることから、Ni, Cr などの重金属の使用を極力低減させることが望まれている。

そこで、安全性が高いとされる Ti と Al を溶射材料とする下地溶射皮膜を開発するために、Ti-Al 皮膜の成膜プロセス、鉄鋼基材との密着力および密着機構を検討したので報告する。

### 2. 実験方法

使用した溶射装置は(株)エアロプラズマ製のプラズマ溶射装置 TA-7050 である。基材として鋼材 (JIS 規格 G3101 SS400) を用い、前処理として基材表面をホワイトアルミナ研削材 (サンゴバンセラミックマテリアルズ製) によるブラスト処理を行った。Ti 粉末は粒径 60 ~ 80  $\mu\text{m}$  の(株)住友チタニウム製を、Al 粉末は粒径 40 ~ 60  $\mu\text{m}$  の(株)ヒカリ素材工業製を用いた。両粉末を重量比 1 : 1 の割合に混合して溶射に供した。なお、皮膜の膜厚は約 150  $\mu\text{m}$  とした。

密着力試験は直径 25 mm の鋼材 (JIS 規格 G3101 SS400) の丸棒端面に溶射してから、同径の鋼材 (SS400) 丸棒端面とエポキシ系接着剤で接着させて、インストロン引張試験機により引張速度 1 mm/min で行った。なお、ジグには上下ともユニバーサルジョイントを用いた。

基材の表面粗さはランクテラーホブソン社製フォームタリサーフ S5 を用いて算術平均粗さ ( $R_a$ ) を測定した。

### 3. 実験結果および考察

#### (1) Ti-Al 皮膜の成膜プロセス

\* 機械金属部 金属表面処理系

Ti-Al 皮膜には X 線回折の結果から  $\text{TiN}_{0.3}$ , TiN と TiO の固溶体である  $\text{TiNO}$ , Al および 微量の  $\text{Ti}_3\text{Al}$  の生成が認められた. Ti は活性金属であり溶射粒子が基材に到達するまでに酸素および窒素と反応して Ti 酸化物および窒化物を形成する<sup>1)</sup>.

$\text{Ti}_3\text{Al}$  は EPMA により Ti 化合物層と Al 層の界面ではなく Ti 化合物層の内部で認められたことや, 熱力学的に Ti の酸化物または窒化物と Al が反応する可能性は低いことから<sup>2,3)</sup>, 溶射粒子が基材に到達するまでに Ti 溶射粒子と Al 溶射粒子の接触界面で生成したと考えるのが妥当である. すなわち, 溶射粒子はプラズマジェットを飛行している間に下記の反応が進行したものと考えられる.

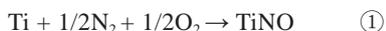


図 1(a) に示すように Ti 皮膜断面には気孔や亀裂が多く認められる. 一方, (b) に示す Ti-50mass%Al 皮膜はコントラストの明るい部位である Ti 化合物相と暗い部位である Al 相の二相がラメラ層を形成している.

Ti 化合物相と Al 相が分離しているのは, Ti 溶射粒

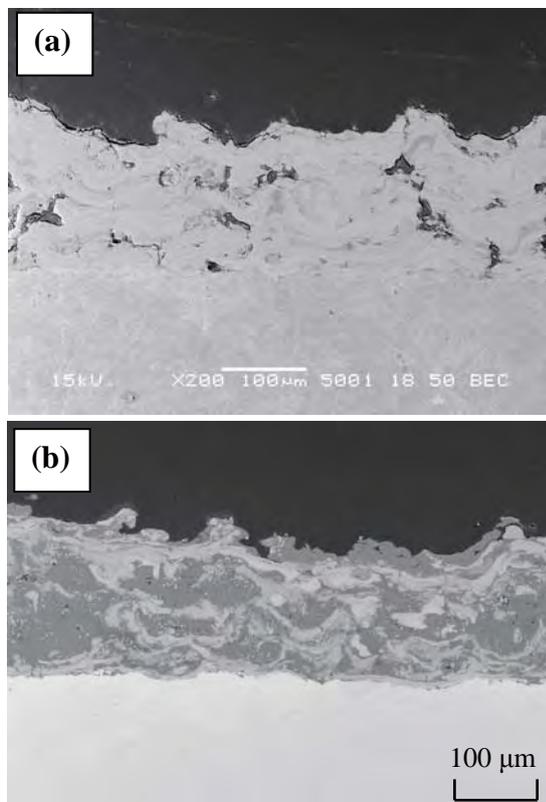


図 1 皮膜断面の SEM 像; (a)Ti 皮膜, (b)Ti-50mass%Al 皮膜

SEM micrographs of cross-sections of sprayed coatings; (a) Ti coating, (b) Ti-50mass%Al coating.

子と Al 溶射粒子の粒径または比重の違いにより飛行軌跡が異なるために生じたものと推測される. また, Ti-50mass%Al 皮膜は緻密な構造をしているが, これは Ti 化合物相の隙間部を变形能が高い Al 相が充填するためと考えられる.

## (2) Ti-Al 皮膜の皮膜強度

Ti 皮膜, Al 皮膜および Ti-50mass%Al 皮膜の密着力におよぼすプラズマ Torch への投入電力の影響を図 2 に示す. いずれの皮膜も皮膜内部で主に剥離していたことから, 測定値は皮膜自体の強度に相当すると言える. 図に示すように投入電力の値に関わらず Ti 皮膜が最も低く, Al 皮膜, Ti-50mass%Al 皮膜の順に皮膜強度は高い. また, Al 皮膜と Ti 皮膜は投入電力の増加に従って強度は増加するが, Ti-50mass%Al 皮膜は 27 kW で最大値を示す.

Ti 皮膜は図 1(a) で示すように皮膜内部に多くの気孔や亀裂があり, これが破壊の起点となるため強度が低い. 一方, Ti-50mass%Al 皮膜は硬質な Ti 化合物相と Al 相で構成される緻密な組織のため, 高い皮膜強度を有していると考えられる. Ti 化合物相の強度は上述の反応式①および②により生成する化合物の存在に影響されると考えられる. そこで, Ti-50mass%Al 皮膜の特性に関してプラズマ Torch への投入電力およびプラズマガス流量を変化させた場合の影響について調べた結果を表 1 に示す.

皮膜断面の画像解析から得られた Ti-50mass%Al 皮膜の気孔率は溶射条件に関わらず 1% 以下と低い値である. また, 皮膜中の Ti 化合物相および Al 相の分布状態に関しても皮膜断面を観察した結果, 相違は認められなかった. したがって, Ti-50mass%Al 皮膜の皮膜強度の変化は気孔率および Ti 化合物相と Al 相の分

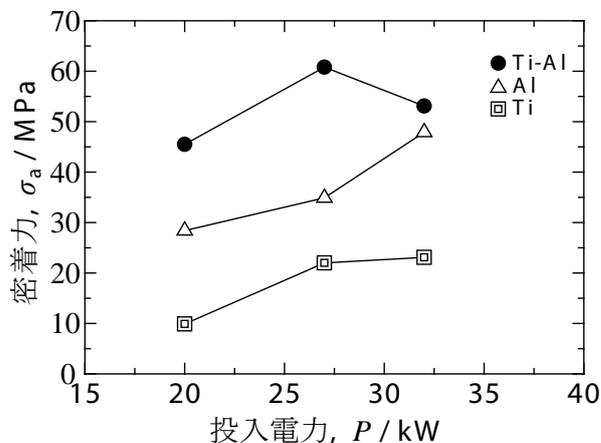


図 2 Ti 皮膜, Al 皮膜および Ti-50mass%Al 皮膜の密着力におよぼすプラズマ Torch への投入電力の影響  
Effect of input electrical power to the plasma torch on adhesive strength of Ti, Al and Ti-50mass%Al coatings.

表 1 Ti-50mass%Al 皮膜の特性  
Spray parameters for Ti-50mass%Al coatings.

試料	投入電力 (kW)	プラズマガス (10 <sup>-5</sup> m <sup>3</sup> /sec)		皮膜中の酸素と窒素量 (mass%)		皮膜の硬さ (HV0.5)		気孔率 (%)
		アルゴン	空気	酸素	窒素	Ti 化合物	Al	
(a)	20	8.3	16.7	2.5	2.6	817	46	1.0
(b)	27	8.3	16.7	3.0	3.0	848	56	0.8
(c)	32	8.3	16.7	3.2	3.3	845	63	0.6
(d)	20	6.7	13.4	3.1	3.4	923	66	1.0
(e)	27	25	0	2.4	2.3	691	42	0.8

布状態による影響は少ないと考えられる。

一方、Ti 化合物相の硬さの値は溶射条件により変化して、酸素量と窒素量の増加に伴い高くなる。また、Al 相の硬さの値も酸素量と窒素量の増加に伴い若干高くなる。

図 3 に Ti-50mass%Al 皮膜の密着力におよぼす皮膜中における酸素と窒素の総量の影響を示す。いずれの皮膜も主に皮膜内部で剥離したことから測定値は皮膜強度に相当する。酸素と窒素の総量が 6 mass% である試料 (b) が最も高い皮膜強度 60 MPa を示し、それ以上酸素と窒素量が増加する (c), (d) 皮膜の皮膜強度は減少する傾向を示した。

したがって、Ti-Al 皮膜の皮膜強度の変化は皮膜中の Ti 化合物相および Al 相の強度変化に起因すると考えられる。すなわち、Ti-Al 皮膜の皮膜強度は溶射中の酸化と窒化反応の進行の程度に影響されることがわかる。試料 (c) と試料 (d) は溶射条件が異なるが酸素と窒素量の総量がほとんど同じであり、皮膜強度もほぼ同じ値を示す。このことは皮膜強度が含有する酸素と窒素の総量に影響されることを示している。また、試料 (c) および試料 (d) は Ti 化合物相または Al 相の硬さが試料 (b) より高い値を示しているにも関わらず、皮膜強度は試料 (b) より若干低い。これは最大の皮膜強度を示す酸素と窒素の総量があることを示唆している。

**(3)Ti-Al 皮膜と鉄鋼基材の界面における密着力**

一般的に溶射皮膜と基材の主たる密着機構としては、基材表面の凹凸に皮膜が機械的に結合するアンカー効果であると考えられている。

そこで、グリットサイズの異なるアルミナ研削材を用いてブラスト処理することで表面粗さの異なる基材上に Ti-50mass%Al 皮膜を作製し表面の凹凸との関係を調べた。また、比較のため表面を鏡面研磨した基材上にも皮膜を作製した。

図 4 に基材表面粗さが Ti-50mass%Al 皮膜と基材界

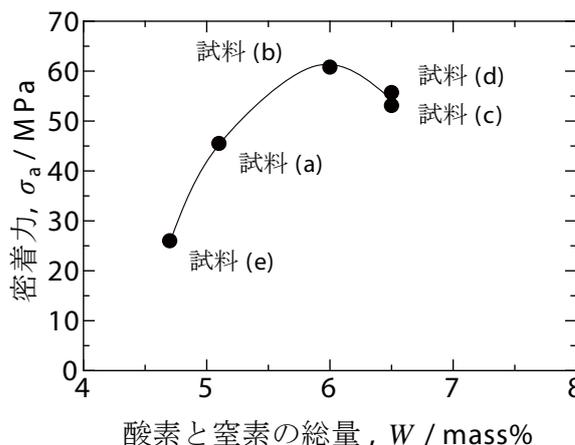


図 3 Ti-50mass%Al 皮膜の密着力におよぼす皮膜中における酸素および窒素の総量の影響  
Effect of total amount of the oxygen and nitrogen contents on adhesive strength of the Ti-50mass%Al coatings.

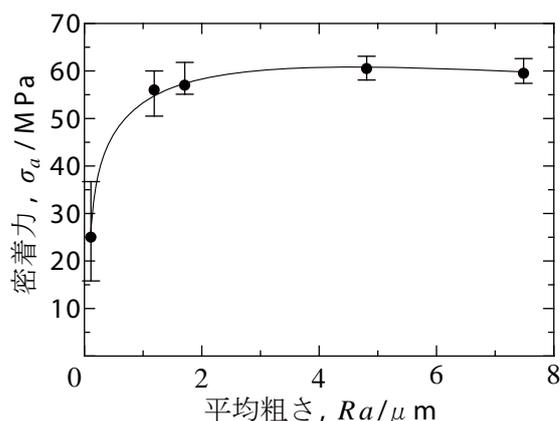


図 4 Ti-50mass%Al 皮膜と基材の界面における密着力におよぼす基材表面粗さの影響  
Effect of average roughness of substrate on adhesive strength of Ti-50mass%Al coatings.

面の密着力におよぼす影響を示す。鏡面研磨した基材の表面粗さ (Ra) は 0.005 μm であり、この基材上の Ti-50mass%Al 皮膜の密着力は平均 25 MPa であった。一方、ブラスト処理を行った基材上の Ti-50mass%Al 皮膜の密着力は 55 ~ 60 MPa と高い値を示すが、グ

リットサイズの違いによる変化は小さいことが認められる。以上のことから基材へのプラスト処理は Ti-50mass%Al 皮膜と鉄鋼基材界面の密着力の向上に効果があることがわかる。

図 5 に Ti-50mass%Al 皮膜の密着力試験後の剥離面を示す。(a) は鏡面研磨した基材上の皮膜であり、(b) は基材の表面粗さ ( $Ra$ )  $7.5 \mu\text{m}$  上の皮膜である。皮膜 (a) は基材の露出が認められることから、基材と皮膜の界面で剥離している。一方、皮膜 (b) は基材の露出が少ないことから、皮膜内部で主に剥離していることがわかる。

Ti-50mass%Al 皮膜の密着力試験後の剥離面において基材が露出している割合と基材表面粗さの関係を図 6 に示す。基材の表面粗さが小さくなるにつれて基材の露出割合が増加する。一般的に基材の表面粗さが大きいほどアンカー効果による機械的結合が強くなり、密着力は高くなるとされている。本実験においても表面粗さが小さくなるにつれて基材界面で剥離する割合が増加して、密着力は低下していることから、アンカー効果の低下により基材界面との密着性が低下したと考えられる。これらの結果は Ti-Al 皮膜が機械的結合に

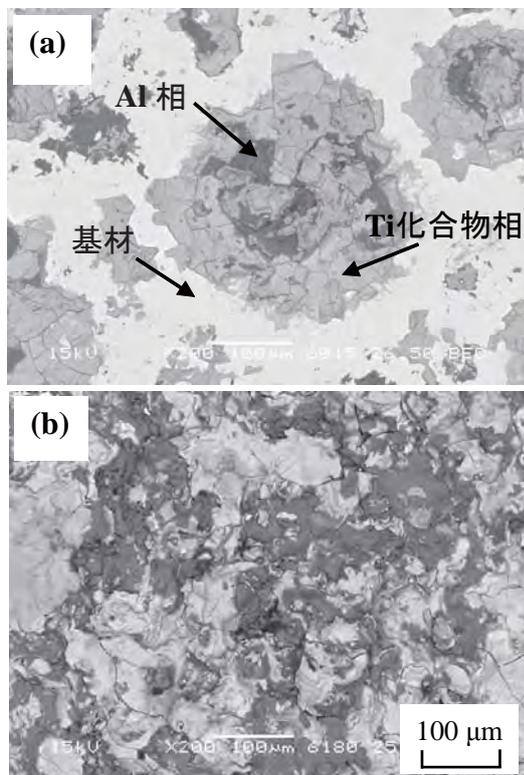


図 5 Ti-50mass%Al 皮膜の密着力試験後の剥離面の SEM 写真; (a) 基材表面粗さ  $0.005 \mu\text{m}$ , (b) 基材表面粗さ  $7.5 \mu\text{m}$ 。

SEM images of fracture surfaces of sprayed Ti-50mass%Al coatings on various treated substrates; (a)  $Ra$  of  $0.005 \mu\text{m}$ , (b)  $Ra$  of  $7.5 \mu\text{m}$ 。

より基材と結合していることを示唆している。

一方、鏡面研磨した基材上の Ti-50mass%Al は密着力試験により基材から剥離した面積割合が  $27\%$  であるが、この基材の表面はほぼ平滑と見なせるのでアンカー効果はほとんどないと考えられる。しかしながら、この皮膜の密着力は  $25 \text{MPa}$  あることから、機械的結合だけでなく他の機構による結合が関与していると推察される。

別途行った実験により、表面粗さ  $7.5 \mu\text{m}$  の基材上に溶射した Ti 皮膜の密着力は  $22 \text{MPa}$  であり、主に皮膜の内部で剥離していたことから、この値は Ti 皮膜自体の皮膜強度に相当し、密着力はこれよりも高い値であると推測される。また、鏡面研磨した基材上に溶射した Ti 皮膜の密着力は  $7 \text{MPa}$  であり、剥離面には基材が面積比率  $18\%$  ほど露出していた。Ti 皮膜と基材間の密着力は基材の表面粗さに大きく影響されることから、Ti 皮膜と基材の密着は機械的結合によることが考えられる。

一方、Al 皮膜の密着力は表面粗さ  $7.5 \mu\text{m}$  の基材上と鏡面研磨した基材上の皮膜は共に  $35 \text{MPa}$  であった。表面粗さ  $7.5 \mu\text{m}$  の基材上の Al 皮膜は密着力試験により皮膜の内部で剥離しており、鏡面研磨した基材上の皮膜は面積比率  $2\%$  ほど基材の露出が認められたが、大部分は皮膜の内部で剥離した。Al 皮膜はアンカー効果のほとんどない鏡面研磨した基材上においても皮膜強度と同程度に基材と結合していることから、アンカー効果による機械的結合が主な密着機構ではないと考えられる。

これを確認するために Ti-50mass%Al 皮膜を真空中において  $873 \text{K}$  で  $3$  時間加熱した皮膜の界面を EPMA で観察した結果を図 7 に示す。Ti 化合物相と基材間

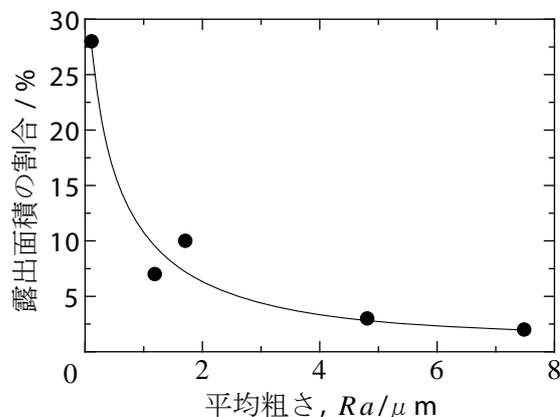


図 6 Ti-50mass%Al 皮膜の密着力試験による基材露出面積の割合と基材表面粗さの関係

Effect of average roughness on ratio of exposed substrate after adhesive test of Ti-50mass%Al coating.

に反応層の形成は認められないが、Al相と基材間には反応層の形成が認められた。熱力学的にFe-Al二相系において973 KでFe-Al化合物を形成すると報告されている<sup>4)</sup>。

TiNおよびTiOがFeと反応してFeTiを形成することは、大気中の酸素分圧と窒素分圧の条件下ではTiの窒化物および酸化物が熱力学的に安定であるため起こらない<sup>5)</sup>。すなわち、溶射のプロセスにおいて鉄鋼基材とTi-Al皮膜中のAl相は反応相を形成する可能性があるが、Ti化合物相と鉄鋼基材は反応相を形成しない。

Al皮膜の密着力が基材の表面粗さに影響しない理由として、鉄鋼基材との界面で反応層形成による金属結合を生じている可能性がある。すなわち、Ti-Al皮膜中のTi化合物相は基材とアンカー効果による機械的結合、Al相は反応層形成による金属結合が考えられる。

#### 4. まとめ

Ti粉末とAl粉末の混合粉末をプラズマ溶射したTi-Al皮膜は、溶射粒子が基材に到達するまでにTiN<sub>0.3</sub>、TiNOおよびTi<sub>3</sub>Alが生成した。Ti-Al皮膜の組織はTi化合物相とAl相がラメラ層を形成しており、Ti化合物相の亀裂や気孔にAl相が充填されることで緻密な組織が得られた。Ti-Al皮膜の皮膜強度はTi化合物相の硬さに影響され、Ti化合物相の硬さは含有する酸素量および窒素量と関係していることが認められた。Ti-Al皮膜の密着力の高強度化は硬質なTi化合物相の形成とAl相による皮膜の緻密化による効果であると考えられた。

鉄鋼基材とTi-Al皮膜の密着機構としてはTi化合物相が機械的結合により、Al相が金属結合により基材と結合していると考えられた。

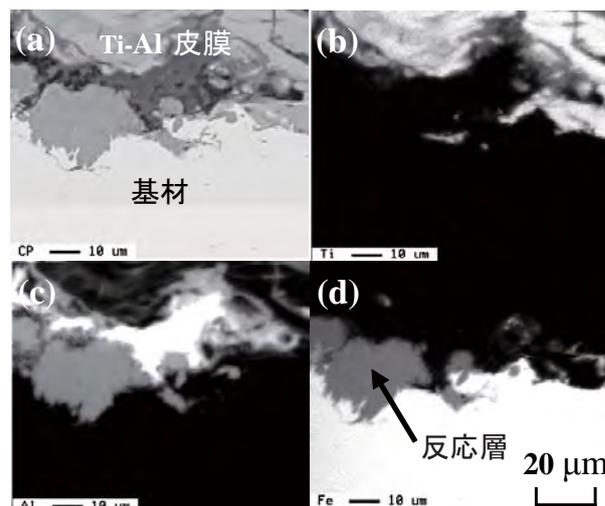


図7 873 Kで3時間熱処理したTi-50mass%Al皮膜の断面の組成像と特性X線像；(a)組成像，(b)Ti，(c)Al，(d)Fe。

Back-scattered electron image and X-ray images of Ti-50mass%Al coating on mild steel heated at 873 K for 3 h; (a) Compo; (b) Ti; (c) Al; (d) Fe.

このようにTi-Al皮膜はTi化合物の特性とAlの特性を組み合わせることで、高い皮膜強度と密着力が達成出来た。今後、セラミックス皮膜の下地皮膜などとしての実用化が期待される。

#### 参考文献

- 1) 足立振一郎, 藤田直也, 花立有功: 溶射, **37** (2000) p.123.
- 2) O. Kubaschewski, E. LL. Evans and C. B. Alcock: Metallurgical Thermochemistry Fourth Edition, Pergamon Press, (1967) p.428.
- 3) U. R. Kattner, J. -C. Lin and Y. A. Chang: Metall Trans A, **23**, 8 (1992) p.2081.
- 4) R. W. Richard, R. D. Jones, P. D. Clements and H. Clark: Int. Mat. Rev, **39** (1994) p.191.
- 5) Materials-oriented Little Thermodynamic Database for PC, Kagaku Gijutsu-sha.



## 5 軸摩擦攪拌接合装置の開発 (第2報)

### *Development of Five-Axis Friction Stir Welding System (Report 2)*

大川 裕蔵\* 谷口 正志\* 杉井 春夫\*  
Yuzo Okawa Masashi Taniguchi Haruo Sugii  
丸谷 洋二\*\*  
Yoji Marutani

(2007年6月22日 受理)

Friction stir welding (FSW) is an important industrial joining method in the fields of automotive and aircraft engineering. The method features a solid-state joint without melting workpieces: it engenders superior quality of joining. A new FSW system, which has a tool head with five degrees of freedom, is developed to join to workpieces with a curved surface. Joining on the curved surface using this system causes a tool rotation scratch formed on a welding path in the case of angle leap of the C-axis. In this paper, it is suggested that FSW on a curved surface with this system gives a good appearance without scratching, using a tool posture that enables deviation in welding patterns.

キーワード：摩擦攪拌接合, 5 軸, 曲面接合, ツール痕

#### 1. はじめに

筆者らは平成16年度から実施された都市エリア産官学連携促進事業において、『次世代の高品位接合技術の開発』を目的として5軸の摩擦攪拌接合(以下FSW [Friction Stir Welding] と略す。)装置を開発・試作した。また本装置を運用するための平面接合支援ソフトウェアの作成を行い、平面上の曲線接合が可能であることを確認し<sup>1)</sup>、昨年度の研究所報告において発表した<sup>2)</sup>。

FSWは通常の溶接が不得手とするアルミニウム合金などの軽金属の接合に適しており、パネルだけでなく構造部材も鉄鋼から軽金属合金に換えつつある列車や自動車メーカーから注目を集めている。中でも接合する部材の形状に対する制限が少ない曲面接合の技術はすぐにでも製造現場に利用できるため、その開発が

望まれている。

しかし現時点で実用化されているのは直線接合やスポット接合であり、曲線や曲面の接合はほとんど行われていない。その理由の一つとしてツールの姿勢制御の難しさが挙げられる。良好な接合を行うにはツールが接合面に対し一定の姿勢を保つ必要があり、曲線や曲面の接合では、接合面の形状と接合パスに合わせてツールの姿勢を随時変化させなければならない。そしてツールの姿勢を決定する角度等の数値を接合パス全行程において算出する必要があるが、現状ではFSWのツール姿勢を計算するソフトウェアは存在せず、使用者が自ら計算している。

筆者らは本事業において5軸の自由度を持つFSW装置を用いてアルミニウム板の曲面接合を行った。その際曲面の接合における5軸接合機の持つ問題点が見つかったが、それについての対策を施した結果、良好な接合ができたので報告する<sup>3-5)</sup>。

\* 情報電子部 制御情報系

\*\* 大阪産業大学 工学部



図1 開発したFSW装置の全景  
Configuration of FSW equipment.

## 2. 開発・試作したFSW装置の概要

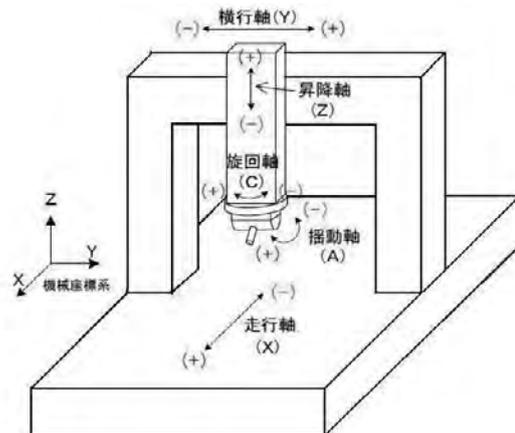
今回開発したFSW装置は2種類の接合用ツールヘッドを持つ。一つはヘッドの自由度が2(X, Z軸方向に移動可)で最大加圧荷重29.4 kNの直線用ヘッドで、もう一つが5自由度(X, Y, Z, A, C軸方向に移動可)で最大荷重9.8 kNの3次元ヘッドである。

図1に3次元ヘッド側から見たFSW装置の全景を示す。直線用ヘッドはこの裏側にあり、ワークを設置する作業テーブルは共通である。今回の実験はすべて3次元ヘッドを利用して行った。図2に3次元ヘッドにおける座標系と各軸の動作方向及びその範囲を表した模式図を示す。この3次元ヘッドでは3 mm厚までのアルミニウム板の接合が可能である。

## 3. 接合状態に影響を及ぼすツールの姿勢

FSWにおいて十分な強度を保ちつつ、外見的にも良好な状態にするために、図3に示すようにツールには前進角を与えて接合する必要がある。曲面の接合においてツールの姿勢は、接合パスの進行方向と接合する面の形状によって定まる曲率に依存する。そして接合パス全体に渡ってそのツールの姿勢を決定しなければならない。

本装置は5軸機なので図2で示した5軸内のA, C軸を用いてツールの姿勢を決定し、残りのX, Y, Z軸を連動させて、接合すべき接合パスに合致するよう接合プログラムを作成する。



軸	ストローク長	各軸最大値	各軸最小値	各軸最高速度
X軸	2500mm	2500mm	0mm	3500mm/min
Y軸	1000mm	500mm	-500mm	1200mm/min
Z軸	300mm	300mm	0mm	1200mm/min
A軸	±45deg	+45deg	-45deg	6252deg/min
C軸	±185deg	+185deg	-185deg	6486deg/min

図2 3次元ヘッドにおける座標系と各軸の動作方向  
Coordinate system of FSW equipment.

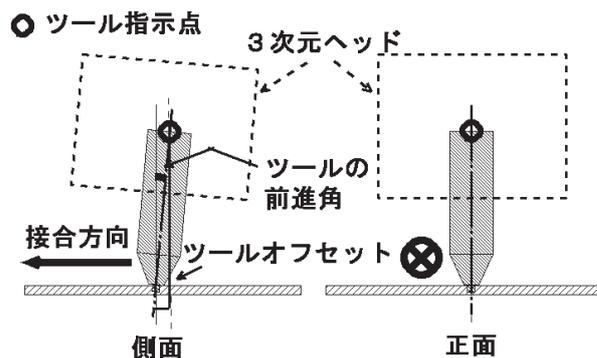


図3 接合時のツールの姿勢  
Posture of tool for FSW.

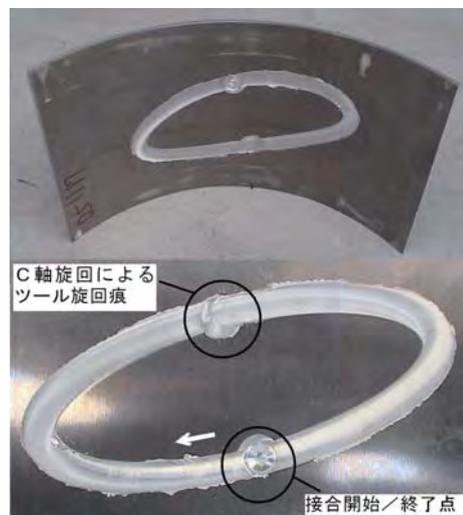


図4 加工した円筒面上の楕円接合パス  
Elliptic path on the quarter cylindrical Al plate.

### 4. 半円筒面での曲面接合

曲面の接合実験として図4にアルミニウムの1/4円筒板(半径:150mm,板厚:3mm)内面に楕円(長径80mm,短径40mmの楕円を15度傾けたもの)の接合パスを加工した例を示す。

本装置が5軸機で且つA, C軸共に可動範囲に制限があることから,この斜め楕円接合パスの場合,ツールが前進角を保持するために,C軸で角度の飛躍(90度→-90度)を起こすことがわかった。これは実際の接合では,接合パス上のある点とその近辺をツールが移動する際,C軸が大きく回転することを意味する。ツールの姿勢は適正であるが,C軸が大回転するためツール移動速度がその区間で低下し,接合痕が周りと比較して不均質となる。

図5は斜め楕円接合パスの離心角に対するA, C軸値の変化を表す。この接合パスでは1周のうち3箇所までC軸の大回転が発生するのが確認でき,A, C軸値通りに接合すると接合パス上にツールの旋回痕が発生する。

図4にはツール痕が2つあるが,下側のツール痕は接合終了時のツールの離脱痕で現状では発生を防げない。今回の接合パスの場合,図5に見られる最初と最後の角度飛躍によるツール痕は重複し,且つ接合終了時のツール痕によって消されている。尚,強度試験の結果,ツール痕があっても接合強度は十分確保されていることを確認している<sup>9)</sup>。

### 5. C軸の大回転によるツール痕を発生を防ぐ接合方法

強度が確保されていても外観上,ツール旋回痕は少ない方がよい。そこでC軸の大回転によるツール痕を発生させない接合方法を検討した。

数学的には三次元空間において任意の位置と方向を確定するために6つの自由度が必要である。それゆえ本FSW装置の軸数を今より増やせば,図5のようなC軸値の飛躍は起きないため大回転によるツール痕は生じない。

しかし装置の軸数を増やすことは,

- ・装置の構造が複雑になり,製作コストが上がる
- ・ツールの支持剛性が下がる
- ・ツールの可動範囲が狭くなる

等の問題があるため現実的ではない。

そこで5軸機のままで,接合パスの途中でできるツール旋回痕を発生させないようにするため,「ツ

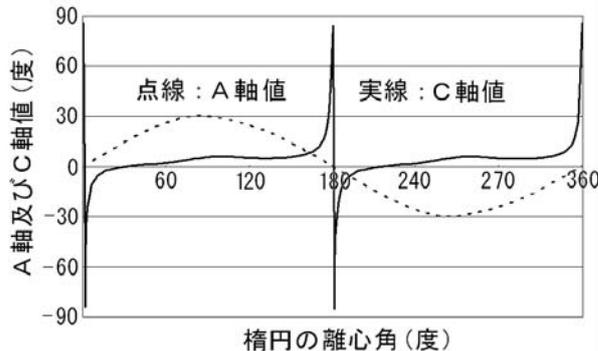


図5 楕円接合パス(図4)のA軸値とC軸値の変化 Profile of A-axis and C-axis of elliptic path.

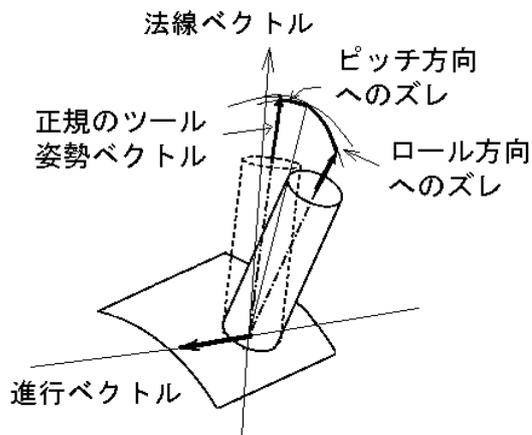


図6 曲面接合時におけるツールのロール方向とピッチ方向へのズレの定義 Definition of roll and pitch angle of FSW tool.

ル姿勢の許容範囲」を利用した。「ツール姿勢の許容範囲」とは「ツールの姿勢が多少ズレても接合強度や外見に影響がない」ということである。

このズレを定量化するためツールに様々な姿勢を与えて平面での直線接合を行ったところ,ツールの姿勢が以下に示す範囲内であれば,接合強度及び接合パス跡に正規の姿勢による接合との差異を生じなかった<sup>7-10)</sup>。

本装置の場合その許容範囲は,ツール姿勢のズレの方向をロール方向(接合の進行方向に対し左右方向)とピッチ方向(進行方向あるいは後退方向)に分解して図6のように表すと,以下のような値になる。

- ・ロール方向へのズレ: 約±2度以内
- ・ピッチ方向へのズレ: 約±1.5度以内

そこでこの許容範囲を利用し,曲面接合時に発生する大回転によるツール痕が生じないように,C軸値をこ

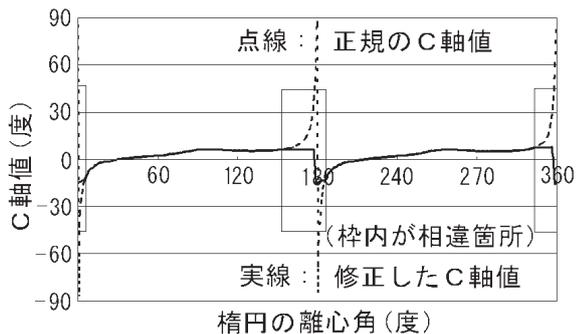


図7 楕円接合パス一周分の正規のC軸値(図5)と修正したC軸値の比較  
Comparison of standard C-axis and revised.

これまでの接合実験から得られたデータを基に経験的に修正して接合を行った。採用した新たなC軸値と離心角の関係を図7に示す。

修正したC軸値は正規のC軸値とは異なっているため、修正した区間においてツールは正規の姿勢を保っていない。そこで修正したC軸値を採用した場合のツールの姿勢を解析した。修正したC軸値を与えた場合のツール姿勢の解析結果を図8に示す。

解析の結果、ロール方向のズレの最大値は $\pm 0.9$ 度(+は左側)で、規定の前進角からのピッチ方向のズレは+側に最大0.4度、-側に最大1.0度であった。図9にこの修正値を採用して接合した例を示す。

修正したC軸値を採用した場合、最適な姿勢を維持していないことになるが、ロール・ピッチ方向のズレが許容範囲内であったため、接合での悪影響は見られなかった。最適なツール姿勢を採用したときの図4の接合に比べ、ツールの旋回痕が無くなったことで仕上がりが良くなった。

## 6. まとめ

5軸の自由度を持つFSW装置を開発し、アルミニウム板を用いて曲面接合を行った。本装置によって曲面接合は可能であるが、自由度が5で、A、C両軸の可動範囲に制限があることから、接合パス上にツール旋回痕が残ることが多かった。そこでツール姿勢の許容範囲を利用し、接合パス上に旋回痕の少ない接合方法を実施した結果、良好な接合を行うことができた。

## 参考文献

1) Y. Okawa, Y. Marutani, H. Sugii and M. Taniguchi: SICE-

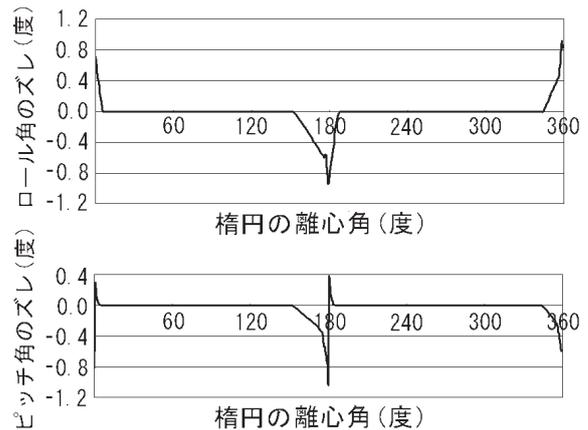


図8 楕円パス接合時のツールのロール方向及びピッチ方向のズレ  
(ロール角の+側は進行方向に対し左側)  
Profile of roll and pitch angle of tool posture.

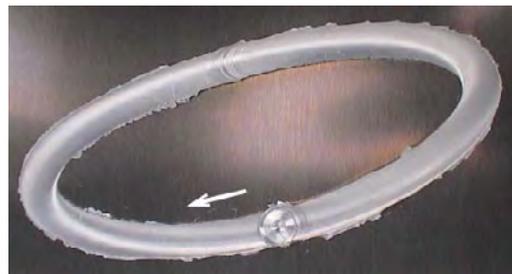


図9 修正したC軸値を採用した楕円接合パス  
Elliptic path with revised C-axis profile.

- ICCAS 2006 (2006), TP14-4, p.128.
- 2) 大川裕蔵, 谷口正志, 杉井春夫, 丸谷洋二: 大阪府立産業技術総合研究所報告, No.20 (2006) p.87.
  - 3) 大川裕蔵, 杉井春夫, 谷口正志, 丸谷洋二: 精密工学会2006年度関西地方定期学術講演会論文集 (2006), p.35.
  - 4) 大川裕蔵, 杉井春夫, 谷口正志, 丸谷洋二: 溶接学会平成18年度秋期全国大会講演概要集, (2006) p.64.
  - 5) 大川裕蔵, 谷口正志, 杉井春夫, 丸谷洋二: 溶接技術, **55** (2007) p.71.
  - 6) S. Oki, M. Tsujikawa, S. W. Chung, T. Hirata and K. Higashi: Proc. International Symposium on Joining Technologies in Advanced, Automobile Assembly 2005, (2005) p.189.
  - 7) 辻川正人, 高原裕典, 東 健司, 沖 幸男, 大川裕蔵, 鄭 盛旭, 丸谷洋二: 日本鑄造工学会, 第148回春季大会公演概要集, (2006) p.59.
  - 8) H. Takahara, Y. Motoyama, M. Tsujikawa, S. Oki, S. W. Chung and K. Higashi: Thermec'2006, (2006) p.340.
  - 9) S.Oki, H. Takahara, Y. Okawa, M. Tsujikawa, Y. Marutani and K. Higashi: Thermec'2006, (2006) p.316.
  - 10) 辻川正人, 高原裕典, 沖 幸男, S. W. Chung, 平田智丈, 東 健司: 軽金属学会第109回秋季大会公演概要集, (2006) p.312.

# 線状高分子混合処理土における靱性向上メカニズムの検討

## *Toughness Enhancement Mechanism of Hybrid Clay Barrier*

西村 正樹\* 赤井 智幸\* 嘉門 雅史\*\*  
Masaki Nishimura Tomoyuki Akai Masashi Kamon

(2007年6月22日 受理)

As a geomaterial for barrier systems of coastal landfill sites, a hybrid clay barrier (HCB) has been developed: it consists of dredged marine clay with high water content, a hardening agent, and polymeric fibrous materials. Actually, HCB has characteristics that improve the toughness of brittle cement-treated clay by inclusion of polymeric fibrous materials while retaining sufficient impermeability. Effects of inclusion of polymeric fibrous materials were examined using laboratory tests to study the toughness enhancement mechanism of HCB. Unconfined compression tests and falling head permeability tests were made using several types of polymeric fibrous material having different tensile properties. Pulling-out tests of a single polymeric fibrous material installed in the cement treated clay were also carried out. Results show that the toughness enhancement mechanism of HCB is mainly related to the pulling-out process of polymeric fibrous material from cement-treated clay.

キーワード：廃棄物最終処分場，線状高分子混合処理土，靱性，遮水性，引抜き特性

### 1. はじめに

近年の環境意識の高揚を背景に，より安全で信頼性ある廃棄物最終処分場の設計，建設が求められており，わが国でも遮水構造や維持管理に対する基準が強化，明確化されてきている<sup>1)</sup>。また，陸上処分場建設が益々困難になる中，大規模でスケールメリットを活かせる海面処分場が，大都市圏を中心に今後主流になっていくと考えられており，海面処分場に関しても，管理型廃棄物埋立護岸の設計・施工・管理マニュアル<sup>2)</sup>が策定されている。しかし，海面処分場の設計，建設においては，陸上処分場に比べて，地盤条件や施工条件など考慮すべき課題が多く，さらに，圧密沈下や地震に起因する大変形に対しても遮水性能を維持できることが求められる。

一方，浚渫粘性土等の有効利用を目的に，粘性土とセメントを混合した固化処理土の遮水材料としての利用が図られている。しかし，一般に固化処理土は変形

に対して脆性的な挙動を示すため，地盤変形時には本来の遮水機能を十分に発揮できなくなると考えられる。

筆者らはこれまで，地盤変形追従性（靱性）と遮水性能を併せ持つ土質系遮水材料として，粘性土に固化材と線状高分子材料（短繊維）を混合した線状高分子混合処理土（HCB; Hybrid Clay Barrier）を開発してきた<sup>3,4)</sup>。図1にHCBの概略を示す。HCBにおいては，脆性的変形挙動を示す固化処理土に線状高分子材料を

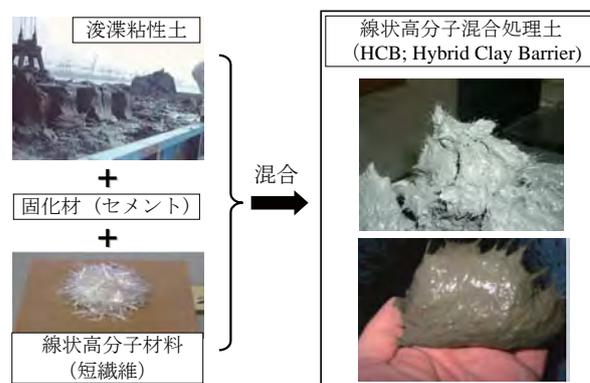


図1 線状高分子混合処理土 (HCB) の概略  
Schematic illustration of Hybrid Clay Barrier (HCB).

\* 化学環境部 繊維応用系

\*\* 京都大学地球環境学大学院

添加することで、靱性を付与し、かつ、固化処理土が本来有する遮水性を保持することができる。しかし、線状高分子材料の添加による靱性向上メカニズムについては、これまで十分に検討されていなかった。ここでは、HCBにおける靱性向上メカニズムについての検討結果を報告する。

## 2. 実験方法

### (1) 線状高分子材料種の影響評価

表1に示す5種類の線状高分子材料(長さ:20 mm、直径:26  $\mu\text{m}$ )を用い、大阪湾内で採取した粘性土、および固化材(高炉B種セメント)と混合して、HCB試料を作製した。作製したHCB試料は、海水中で一定期間(以下、「材齢」と称す)静置・養生し、固化させた。粘性土の物理特性を表2に示す。粘性土は、液性限界の約2倍の含水比となるように海水を加えて用いた。また、固化材は、HCB試料中に固化材が100  $\text{kg}/\text{m}^3$  含まれるように調整し、添加した。なお、各線状高分子材料は、固化処理土に対して1 vol%となるように添加し、比較のため、線状高分子材料を添加していない固化処理土も作製した。

これらのHCB試料について、圧縮ひずみ速度1.0 %/minで一軸圧縮試験<sup>5)</sup>を行い、靱性を評価した<sup>6)</sup>。また、変水位透水試験<sup>7)</sup>により遮水性への影響を調べた。一軸圧縮試験の装置概略図を図2に示す。

### (2) 線状高分子材料の引抜き特性

表1のPVAおよびPPについて、固化処理土中に線状高分子材料を一本ずつ埋め込み、一本の線状高分子材料が固化処理土から引き抜かれる際に生じる抵抗力を評価した<sup>8,9)</sup>。上記と同様の方法で固化処理土を作製し、設定埋め込み長10 mm、埋め込み間隔20 mmで線状高分子材料を固化処理土に埋め込んだ後、材齢28日まで海水中で静置・養生し、引抜き試験用の試料とした。作製した試料を図3に示す引抜き試験装置に固定し、一本の線状高分子材料が固化処理土から一定速度で引き抜かれる際の変位量と荷重を計測した。ここでは、引抜き速度を0.2 mm/minとし、PVAおよびPPについて各10回ずつ試験を実施した。

また、線状高分子材料の引抜き特性には、線状高分子材料の表面形状が影響すると考えられるため、PVAおよびPPの表面を走査型電子顕微鏡(SEM; ニコン社製ESEM-2700)で観察した。

## 3. 結果と考察

表1 各線状高分子材料の引張り特性  
Tensile properties of polymeric fibrous materials.

線状高分子材料種	略称	繊度 [tex]	切断時の強さ [N]	引張強さ [N/tex]
ビニロン	PVA	0.692	0.507	0.733
ナイロン	PA	0.664	0.216	0.325
ポリプロピレン	PP	0.567	0.195	0.344
再生ポリプロピレン	R-PP	0.537	0.134	0.250
ポリエチレン	PE	0.522	0.091	0.174

線状高分子材料種	略称	伸度 [%]	初期引張抵抗度 [N/tex]
ビニロン	PVA	5.8	19.6
ナイロン	PA	48.5	1.62
ポリプロピレン	PP	157	2.91
再生ポリプロピレン	R-PP	191	1.34
ポリエチレン	PE	200以上	1.24

表2 粘性土の物理特性  
Physical properties of clay.

土粒子密度 $\rho_s$ [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ]		$2.65 \times 10^3$
粒度組成	砂・礫分 [%]	11.3
	シルト分 [%]	55.5
	粘土分 [%]	33.2
コンシステンシー	液性限界 $W_L$ [%]	94.0
	塑性限界 $W_P$ [%]	0.3
	塑性指数 $I_P$	93.7

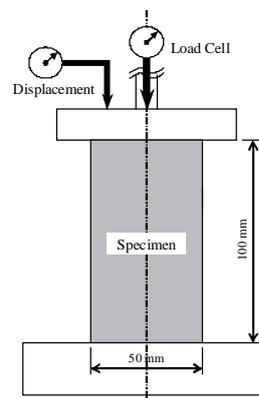


図2 一軸圧縮試験の装置概略図  
Schematic of apparatus for unconfined compression test.

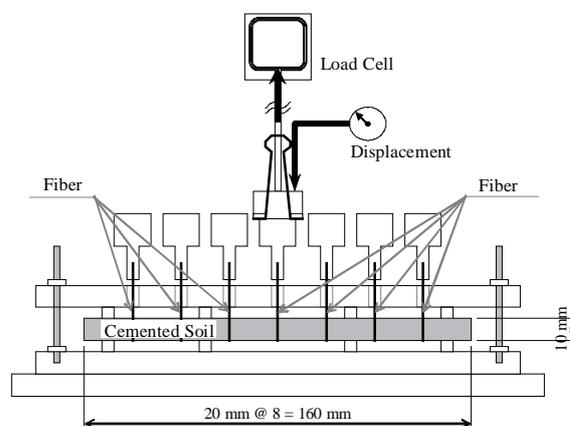


図3 線状高分子材料引抜き試験の装置概略図  
Schematic of apparatus for pull-out test of polymeric fibrous materials.

(1) 線状高分子材料種の影響評価

材齢 7 日および 28 日において一軸圧縮試験を行った結果を図 4 に示す。図 4 より、材齢 7 日、28 日ともに、線状高分子材料を添加しない場合、圧縮応力は最大値を示した後に急激に低下するのに対し、いずれの線状高分子材料を用いた場合でも、大ひずみ領域において応力が保持されることがわかった。このことから、線状高分子材料の種類に関わらず、さらにはリサイクル材料である R-PP を用いた場合でも、固化処理土の脆性的挙動が改善し、靱性が向上することを確認した。また、線状高分子材料の種類による顕著な差異は認められなかったが、PVA を用いた場合に、比較的高い最大圧縮応力を示した。

また、これらのサンプルについて変水位透水試験を行ったところ、図 5 に示す結果が得られた。図 5 より、いずれの線状高分子材料を用いた場合でも、材齢 7 日および 28 日の両方において、透水係数は  $1.0 \times 10^{-6}$  cm/s 以下を維持していた。一般に、廃棄物最終処分場に用いる土質系遮水材料には、その透水係数が  $1.0 \times 10^{-6}$  cm/s 以下であることが求められる<sup>1)</sup>。したがって、いずれの線状高分子材料を用いた場合でも、遮水材としての要求性能を満たすことがわかった。

以上の結果から、材質や引張り特性の異なる線状高分子材料を用いても、HCB の特性には大きくは影響しないことがわかった。一方、線状高分子材料を添加することで靱性は確実に向上しており、HCB においては、変形に伴って生じるひずみエネルギーを固化処理土中の線状高分子材料が分担することで、靱性が発現すると考えられる。これらのことから、HCB の靱性向上メカニズムには、線状高分子材料自体の引張り特性だけでなく、線状高分子材料の固化処理土からの引抜き特性が大きく寄与していると推測された。

(2) 線状高分子材料の引抜き特性

PVA および PP について引抜き試験を行った結果、図 6 のような関係が得られた。図 6 より、いずれの線状高分子材料を用いた場合でも、引抜き荷重は、引抜き長の小さい領域で急峻なピークを示した後、引抜き長に概ね比例して低下し、埋め込まれた線状高分子材料が全て引き抜かれる 10 mm 近傍でほぼゼロとなる傾向が確認された。これは、引き抜きに対する荷重の起源が、固化処理土と線状高分子材料の静的な付着力から両者の動的な摩擦力に移行することと対応していると考えられる。また、PVA と PP を比較すると、測定結果にばらつきはあるものの、付着力、摩擦力ともに PVA の方が大きくなっており、一軸圧縮試験の結果との相関が示唆された。さらに、引抜き試験におい

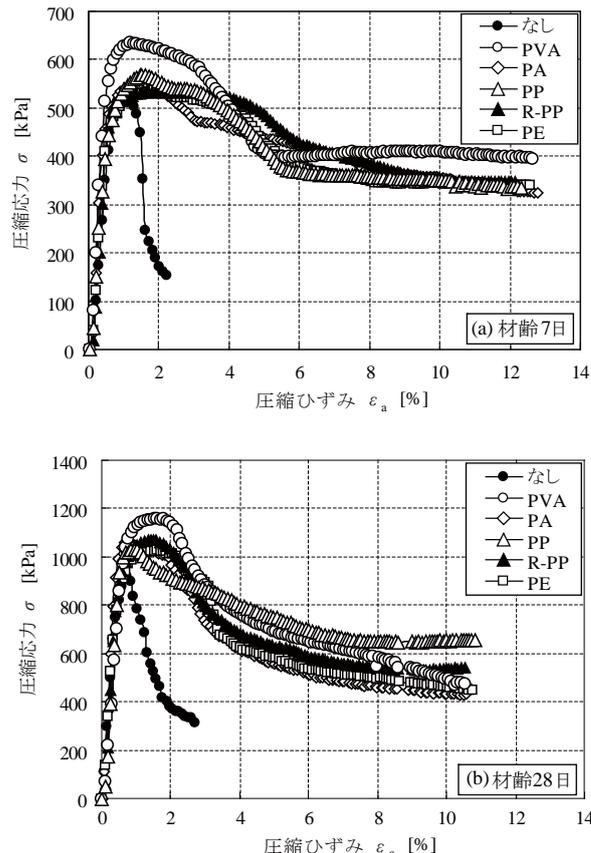


図 4 各種線状高分子材料を用いた HCB の一軸圧縮試験の結果 (a) 材齢 7 日 (b) 材齢 28 日  
Stress-strain curves for unconfined compression tests of HCB using various types of polymeric fibrous materials on (a) curing 7 days and (b) curing 28 days.

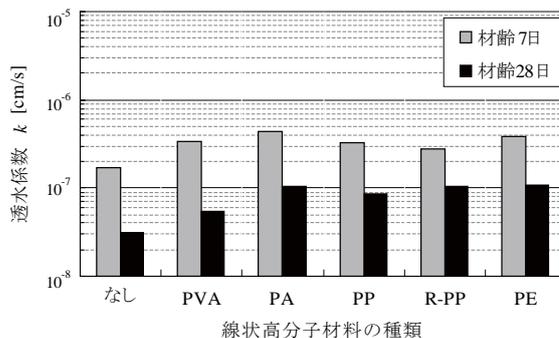


図 5 各種の線状高分子材料を用いた HCB の透水係数  
Coefficients of permeability of HCB with various types of polymeric fibrous materials.

て線状高分子材料に加わる荷重は、引張り試験における切断時の荷重の 10 % 程度であった(表 1 参照)。したがって、HCB に大きなひずみ加わった際に発生する局所的な破壊面においては、引張り変形よりも引き抜きが優先的に起こると推測され、これは、「HCB における靱性向上メカニズムには、線状高分子材料の固化処理土からの引抜き特性が大きく寄与する」とい

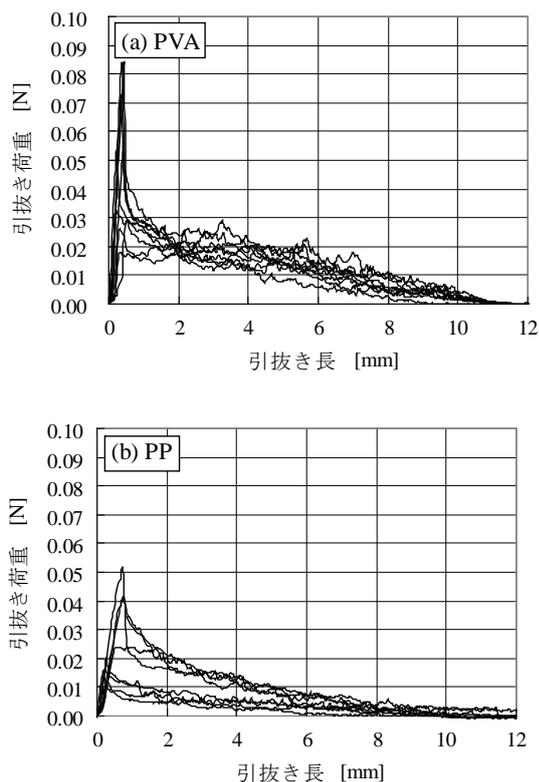


図6 引抜き試験における引抜き長と引抜き荷重の関係 (a) PVA (b) PP

Relations between pulling-out length and load on pulling-out tests for (a) PVA and (b) PP.

上記の推測を支持する結果であった。ただし、引き抜き過程において線状高分子材料の一部に応力が集中した場合には、線状高分子材料の局所的な変形の寄与が大きくなると考えられ、固化処理土から引き抜かれる過程での線状高分子材料の変形について、さらに詳細な検討が必要である。

また、PVA および PP の表面状態を SEM で観察したところ、図7に示すように、両者の表面は平滑であり、大きな差異は認められなかった。よって、PVA と PP の引抜き特性の違いは、線状高分子材料と固化処理土の間の表面相互作用や、あるいは線状高分子材料の局所的変形など、他の要因によるものと推察される。

#### 4. まとめ

HCB における線状高分子材料の添加による靱性向上メカニズムについて検討するため、各種の線状高分子材料を用いた室内実験を行った。

添加する線状高分子材料の違いが HCB の靱性および遮水性に及ぼす影響を調べたところ、材質や引張り特性の異なる線状高分子材料を用いても、HCB の特

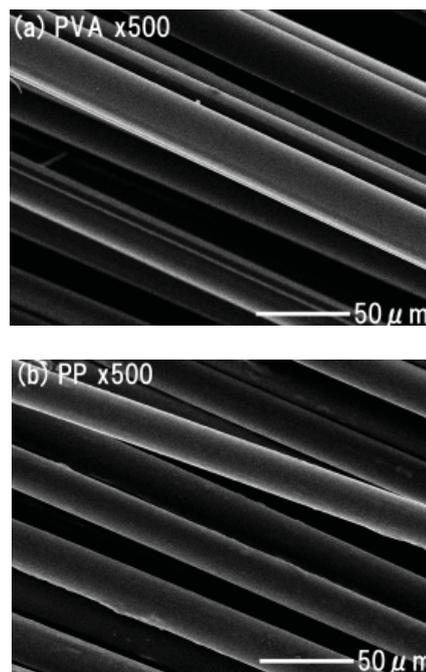


図7 線状高分子材料の表面 (a) PVA (b) PP  
SEM images for surfaces of (a) PVA and (b) PP.

性には大きくは影響しないことがわかった。このことから、HCB の靱性向上メカニズムには、線状高分子材料自体の引張り特性だけでなく、線状高分子材料の固化処理土からの引抜き特性が大きく寄与していると推測される。

また、HCB における線状高分子材料の固化処理土からの引抜き特性について、引抜き試験および線状高分子材料の表面形状観察により検証した。結果、HCB における靱性発現のメカニズムには、単純な繊維の引張り特性よりも、固化処理土との間の相互作用などに起因する引抜き特性が大きく寄与していると考えられる。

なお、線状高分子混合処理土工法は、東洋建設株式会社、太陽工業株式会社、京都大学地球環境学大学院、大阪府立産業技術総合研究所の共同出願工法である。

#### 参考文献

- 1) 総理府令・厚生省令：一般廃棄物の最終処分場及び産業廃棄物の最終処分場に係る技術上の基準を定める命令の一部を改正する命令 (1998).
- 2) 運輸省港湾局：管理型廃棄物埋立護岸 設計・施工・管理マニュアル (2000).
- 3) N. Kotake, M. Hirata, T. Akai, M. Nishimura, M. Yamamoto and M. Kamon: Proc. of the 6th Japan-Korea-France Joint Seminar on G. E. E. (2006) p.17.
- 4) 西村正樹, 馬淵伸明, 赤井智幸：第13回春季セミナー, 日本繊維機械学会 (2007) p.156.

- 5) JIS A 1216 (1998); 土の一軸圧縮試験方法 .
- 6) 小竹 望, 平田昌史, 赤井智幸, 西村正樹, 山本正人, 嘉門雅史: ジオシンセティックス論文集, 国際ジオシンセティックス学会日本支部 (2006) p.315.
- 7) JIS A 1218 (1998); 土の透水試験方法 .
- 8) 西村正樹, 赤井智幸, 小竹 望, 山本正人, 嘉門雅史: 日本繊維機械学会第 60 回年次大会講演要旨集, 日本繊維機械学会 (2007) p.32.
- 8) N. Kotake, M. Hirata, T. Akai, M. Nishimura, M. Yamamoto and M. Kamon: Proc. of the 7th Japanese-Korean-French Seminar On G. E. E. (2007) p.225.



# 酸化鉄を用いる環境中有機化合物分解法の開発

## *Novel Degradation Method of Organic Compounds in Human Surroundings using Iron Oxide*

林 寛一\* 中島 陽一\* 太田 清久\*\*  
Hirokazu Hayashi Yoichi Nakashima Kiyohisa Ohta

(2007年6月27日 受理)

A novel degradation method of organic compounds in human surroundings was investigated by considering the fenton-type reaction with iron oxides. Hydroxyl radical was generated under several conditions using  $\alpha$ -Fe(O)OH and  $\gamma$ -Fe(O)OH. These Fe(O)OH generated the hydroxyl radical by photo-irradiation under conditions without H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. This is an interesting property of Fe(O)OH: it differs from the fenton-type reaction. Toluene gas was degraded up to 40 % using the scrubber method, including Fe(O)OH and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Carbofuran, which is well known as an herbicide, also degraded completely after 5 h under optimum conditions using Fe(O)OH. Advantages of this degradation method are that the reagent is cheap and easy to handle. We propose this degradation as a new method for reducing levels of other hazardous organic compounds in human surroundings.

キーワード：オキシ水酸化鉄, フェントン反応, ヒドロキシラジカル

### 1. はじめに

環境意識の高まりからシックハウス症候群など人体に影響を及ぼす揮発性有機化合物 (VOC) や農薬など環境中有毒有機化合物の無害化が叫ばれて久しい。中でも、VOC は大気汚染において重要課題である浮遊粒子状物質の生成に大きく関わっていることから、何らかの対策が必要とされている。現在大気中 VOC については無害化法として、活性炭フィルター法や燃焼触媒法と呼ばれる手法がよく知られている。また、環境中有機化合物の分解にはオゾンを用いる方法や光触媒を利用することにより処理の高効率化を図った研究も盛んに行われている。しかしながら、これらの方法は安全性・煩雑な作業・高維持費など改善すべき問題も多く残されている。これまで我々は、「持続可能な社会」を目指し、安全・安心な環境技術の開発を行なうため、鉄を用いる水溶液中有機化合物の酸化分解処

理法に関する研究を行ってきた。

本稿では、後述するフェントン反応に着目し、環境中有機化合物の実用的な酸化分解法の開発を目指し、酸化鉄廃棄物の再利用法開発も目標として、鉄サビのひとつである III 価鉄種の水溶液中でのヒドロキシラジカル生成能について調べ、ラジカル生成条件の最適化を検討した。また、併せて VOC、農薬の分解を行い、得られた結果および推定される反応の詳細について報告する。

### フェントン反応

本報告で着目したフェントン反応について、ここで概説する。Fe<sup>2+</sup> と過酸化水素を酸性条件下反応させると、強い酸化力を有するヒドロキシラジカル ( $\cdot$ OH) が生成する式 (1)。この反応をフェントン反応<sup>1)</sup> という。



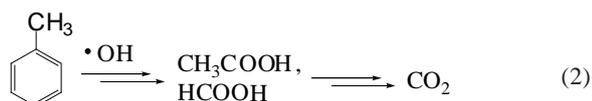
このヒドロキシラジカルの強い酸化力は、古くから様々な分野で広く応用されている。以前我々は、この

\* 化学環境部 環境・エネルギー・バイオ系

\*\* 三重大学大学院 工学研究科

反応が有効な染色排水の脱色法<sup>2)</sup>として利用できることを明らかにしている。

さらに我々は実用化への観点から、本反応の安全性を検証するため、難分解性であり、かつ構造が簡単で分解物調査の容易なトルエンやベンゼンを用い、分解生成物の経時変化をイオンクロマトグラフにより調べた結果、反応開始直後から酢酸やギ酸が生じ、60分後にはいずれも消失していることを明らかにした<sup>3)</sup>。式(2)に推定反応機構を示す。



ところが、この反応において、反応後生成する  $\text{Fe}^{3+}$  のほとんどがスラッジ状の酸化鉄種  $\text{Fe}[\text{O}]$  として反応系内に沈殿する問題がある。この問題の解決と、より実用的な方法の構築を目的として、光化学的<sup>4-6)</sup>あるいは電気化学的手法<sup>7-8)</sup>により  $\text{Fe}^{3+}$  から  $\text{Fe}^{2+}$  へと還元する触媒的フェントン反応式(3)や過酸化水素供給法式(4)の検討が行なわれてきている。



鉄利用有害有機物分解は、完全に実用化されていないが、有効な方法であると期待される。しかも、鉄は地球上に比較的豊富に存在する。その主要鉱石は赤鉄鉱、磁鉄鉱、黄鉄鉱であるが、これら鉱物が水と反応し2次鉱物が生成する。その2次鉱物の中でも最も豊富に存在するのが針鉄鉱 ( $\alpha\text{-Fe}(\text{O})\text{OH}$ ) とよばれるオキシ水酸化鉄である(いわゆる鉄さびの一種でもある)。このオキシ水酸化鉄には結晶構造の異なる鱗鉄鉱 ( $\gamma\text{-Fe}(\text{O})\text{OH}$ ) もある。また、酸化鉄は産業廃棄物として再資源化等の必要性があり、フェントン反応における鉄スラッジ同様有効活用が期待されるものである。これまで、針鉄鉱の利用例として吸着剤<sup>9)</sup>や固体としての表面上で起こる不均一触媒反応が報告されている<sup>10-12)</sup>。

## 2. 実験方法

### (1) 試薬

実験には(株)高純度化学製の鉄酸化物、電子スピン共鳴(ESR)用スピントラップ剤(DMPO)は(株)ラボテック製を用いた。また、その他の試薬は(株)和光純薬製を用いた。

### (2) $\cdot\text{OH}$ および $\text{Fe}^{2+}$ 濃度測定

$\cdot\text{OH}$  濃度測定は ESR スピントラップ法を用い、以下の条件で行なった。

DMPO (5,5-dimethyl-1-pyrroline-N-oxide)	$10^{-3}$ mol/L
magnetic field	$336.5 \pm 5$ mT
power	4 mW
modulation frequency	9.43 GHz

また、 $\text{Fe}^{2+}$  濃度は 1, 10-phenanthroline 比色法により定量した。

### (3) トルエン分解実験

本研究では簡易な VOC 分解を行なうために、スクラバー形式の気液接触法により行なった。模式図を図1に示す。

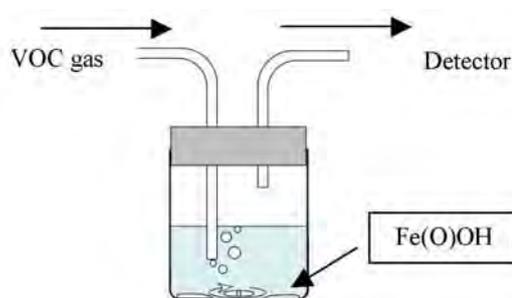


図1 スクラバー法による酸化分解模式図  
Scrubber type - oxidative degradation method.

実験はパーミエータで調整したトルエンガス [30 ppm (v/v)] を流速 1 L/min で、オキシ水酸化鉄 500 mg (鉄分として 1000 mg/L),  $\text{H}_2\text{O}_2$  1.6 mL (1000 mg/L), pH 2-3 に調整した処理液に図1の要領でバブリングさせた。反応温度は室温で行なった。また処理液の全容は 500 mL とした。装置から排出されるトルエン濃度の定量はガスクロマトグラフを用いた。

### (4) 農薬分解実験

針鉄鉱/過酸化水素系においてバッチ式農薬分解法を検討し、カルボフラン 10 mg/L, 針鉄鉱 100 mg,  $\text{H}_2\text{O}_2$   $10^{-1}$  mol/L, pH 2-3, 反応温度は室温, 処理液の全容は 30 mL として実験を行った。また、カルボフランの定量は液体クロマトグラフを用いた。

### (5) 使用機器

ESR は(株)日本電子製 JES-FR30, 紫外可視分光光度計は(株)JASCO 製 V-520, ガスクロマトグラフは(株)島津製作所製 GC-14B [PorapakQ 50-80mesh column (2.1 m  $\times$  3.2 mm I.D.)], 高速液体クロマトグラフは(株)JASCO 製 HPLC [UV detector, RP-18 GP 150 column (150 mm  $\times$  4.6 mm I.D.)], 全有機炭素は(株)島津製作所製 TOC-5000A, トルエンガス濃度調整用パーミエータは(株)GASTEC 製 PD-1B を使用した。

また、光照射実験には(株)ウシオ電機製高圧水銀ランプ UM-102 を用いた。

### 3. 結果と考察

#### (1) 水酸化鉄を用いる・OHの生成

有害有機物を分解するために、ヒドロキシラジカル ( $\cdot\text{OH}$ ) を用いる酸化分解は、有用な手法である。しかしながら、このラジカルの寿命は短く、有効活用するためには使用条件が限られる。その点、フェントン反応は水溶液中で、試薬を混ぜるだけでヒドロキシラジカルを生成させることができ、実験操作が簡単という利点がある。また、フェントン反応は  $\text{Fe}^{2+}$  の反応であり、III 価の鉄利用によるヒドロキシラジカル生成は知られていない。ここでは、III 価の酸化鉄種による水溶液中でのヒドロキシラジカル生成能について、ESR スピントラップ法を用いて検討した。さらに、フェントン反応との相違を調べるため、溶液中の  $\text{Fe}^{2+}$  の濃度も測定した。結果を表 1 に示す。

表 1 よりフェントン反応においては、ほぼ化学量論的にラジカルが生成していることがわかる。オキシ水酸化鉄 / 過酸化水素系においては結晶構造の相違に関

表 1 鉄化合物によるヒドロキシラジカル生成  
Amounts of hydroxyl radical generated by using iron compounds.

Iron Compound <sup>a)</sup>	Condition <sup>b)</sup>	$\cdot\text{OH}(\text{mol/L})$	$\text{Fe}^{2+}(\text{mol/L})$
$\alpha\text{-Fe}(\text{O})\text{OH}$ (goethite)	-	$< 10^{-8}$	$< 0.1 \times 10^{-5}$
	A	$10^{-6}$	$< 0.1 \times 10^{-5}$
	B	$10^{-6}$	$< 0.1 \times 10^{-5}$
	A + B	$10^{-6}$	$< 0.1 \times 10^{-5}$
$\gamma\text{-Fe}(\text{O})\text{OH}$ (lepidocrocite)	-	$< 10^{-8}$	$< 0.1 \times 10^{-5}$
	A	$10^{-6}$	$0.3 \times 10^{-5}$
	B	$10^{-6}$	$< 0.1 \times 10^{-5}$
	A + B	$10^{-6}$	$< 0.1 \times 10^{-5}$
$\text{FeSO}_4$ (fenton reaction)	A	$> 10^{-2}$	$10^{-2}$
$\text{FeO}$	A or B	$< 10^{-8}$	$< 0.1 \times 10^{-5}$
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	A or B	$< 10^{-8}$	$< 0.1 \times 10^{-5}$
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	A or B	$< 10^{-8}$	$< 0.1 \times 10^{-5}$
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	A or B	$< 10^{-8}$	$< 0.1 \times 10^{-5}$

a) Concentration of each iron oxide was  $10^{-2}$  mol/L.

b) Reaction conditions: (A), with  $10^{-2}$  mol/L  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; (B), irradiated by a high pressure mercury lamp ( $>280$  nm).

わらず、微量ながらもラジカルの生成が確認された。一方、他の III 価の酸化鉄ではいずれも過酸化水素あるいは光照射の有無にかかわらず定量下限値以下で、ラジカルの生成は確認できなかった。また、II 価鉄を含む酸化鉄 ( $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) からラジカル生成がなかった。

オキシ水酸化鉄自体は III 価の鉄であるものの、 $\gamma\text{-Fe}(\text{O})\text{OH}$  の場合のように、微量の  $\text{Fe}^{2+}$  の溶解が確認された。III 価のオキシ水酸化鉄から微量に溶解した  $\text{Fe}^{3+}$  が、式 (3) や式 (5) に示す反応で、過酸化水素や光により  $\text{Fe}^{2+}$  に還元されたものと考えられる。



この微量の  $\text{Fe}^{2+}$  がフェントン反応経路でラジカル生成反応に寄与する可能性も考えられるが、微量の  $\text{Fe}^{2+}$  が溶解する可能性のある II 価鉄を含む酸化鉄 ( $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) からは、ラジカル生成が認められなかったことから、オキシ水酸化鉄によるヒドロキシラジカル生成はフェントン反応ではなく、全く異なる反応が進行している可能性があり、酸化鉄のなかでも特異な性質をもっているといえる。

さらに、興味深いことに、オキシ水酸化鉄においてはオキシ水酸化鉄 / 光照射においてラジカルの生成が見られた。とりわけ、この過酸化水素添加なしにヒドロキシラジカルを生成させることができる性質は、実用化の観点から、非常に期待できる。一方、オキシ水酸化鉄 / 過酸化水素 / 光照射系では、ラジカル生成について期待された相乗効果はみられなかった。

このヒドロキシラジカルの生成機構は次のように考えられる。本条件における光の照射波長は 280 nm 以上であるため、水の光分解が起こるにはエネルギー的に難しく、それによる反応系内の過酸化水素生成の可能性は極めて低い。それゆえ、光照射下においては、フェントン反応のような直接的電子還元による  $\text{H}_2\text{O}_2$  からの、ラジカル生成はないと考えられる。このことから、光照射下では、オキシ水酸化鉄は、水に対して光触媒的に働きヒドロキシラジカルを生成させていることが示唆される。

以上のことから、オキシ水酸化鉄によるヒドロキシラジカル生成反応は、溶解 Fe 種と過酸化水素との反応ではなく、水溶液中においてもオキシ水酸化鉄表面上で触媒的な反応が進行していることが推定される。このように、オキシ水酸化鉄はヒドロキシラジカル生成において、過酸化水素を必要としない、かつ触媒的な機能を併せもつ、新しい Fe 酸化分解反応剤として

期待できることがわかった。

そこで、次に、オキシ水酸化鉄を用いた有機化学物質の分解実験を検討した。

(2) 有害有機化学物質の分解

(A) 揮発性有機化学物質の分解

大気中有機物として問題視されている揮発性有機化合物 (VOC) の中でも難分解性であり水に難溶性のトルエンの分解を試みた。

実験は簡便な方法であるスクラバー形式の気液接触法により行なった。結果を図2に示す。

図2より、トルエンが20～40%程度分解されていることが分かる。本手法は不均一系気液接触法であり、そのことが、反応の低効率に影響していると考えられる。オキシ水酸化鉄の場合、その水への難溶解性から固液気の3相系であることを踏まえれば、大いに可能性を秘めた結果と考えられる。また、 $\gamma$ -Fe(O)OHの方が高い反応活性を示すことも明らかとなった。なお、反応開始5分程度でトルエン濃度が低下しているのは、トルエンが水に対して飽和濃度まで溶解することに起因すると考えられる。

次に、特に高い活性を示した  $\gamma$ -Fe(O)OH の場合について、同様の条件下、光照射を行なった結果を図3に示す。

光照射により、若干反応が加速されていることがわかる。また、過酸化水素がない条件においても反応は進行した。これは、表1のラジカル生成量に関する結果ともよく一致している。

また、 $\alpha$ -Fe(O)OH においても同様の結果が得られた。以上のことから、VOC 分解においてオキシ水酸化鉄は、光触媒として機能していることが示唆された。

(B) 農薬の分解

人体・地球環境に影響を及ぼす農薬を安全・簡便かつ安価に無害化する技術の確立は非常に重要である。そこで、農薬(殺虫剤)のひとつであるカルボフランの分解を検討した。カルボフランは図4に示すとおり、-O-CO-N< 骨格を有するカーバメート系殺虫剤の中では最も普及している農薬であり、作物への残留等による人体への影響が懸念されている。この系では特に屋外での利用を考慮し、最も豊富な針鉄鉱( $\alpha$ -Fe(O)OH)の利用を検討した。

バッチ式でのカルボフラン分解における反応時間の影響を図5に示す。また、分解後の溶液中の全有機炭素量(TOC)を測定した結果を図6に示す。

図5より、5時間後にはカルボフランは、ほぼ完全に分解されていることがわかる。また、図6より20時間を過ぎると、TOCがほぼ一定になることから、

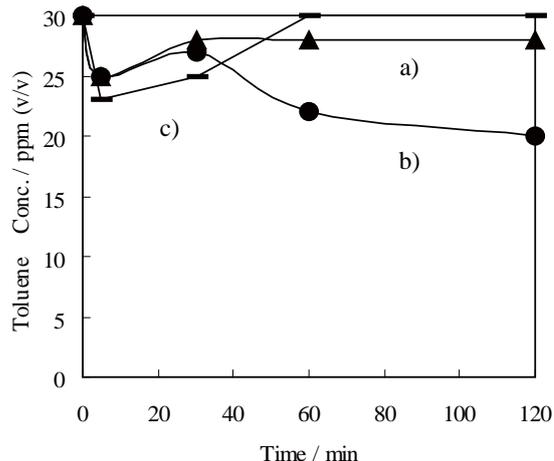


図2 スクラバー法を用いたトルエンガス分解の経時変化

Changes in toluene gas concentration emitted from the scrubber type oxidative degradation equipment. Reaction conditions: a),  $\alpha$ -Fe(O)OH and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; b),  $\gamma$ -Fe(O)OH and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; c), without iron-oxide.

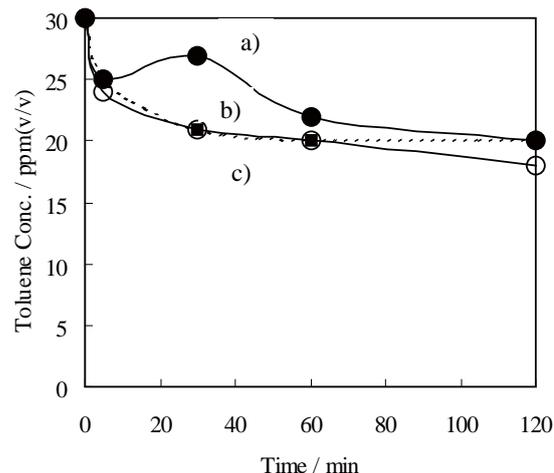


図3 光照射下におけるスクラバー法を用いたトルエンガス分解の経時変化

Changes in toluene gas concentration emitted from the scrubber type oxidative degradation equipment with or without an UV light irradiation. Reaction conditions: a),  $\gamma$ -Fe(O)OH and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; b),  $\gamma$ -Fe(O)OH + hv; c),  $\gamma$ -Fe(O)OH and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + hv.

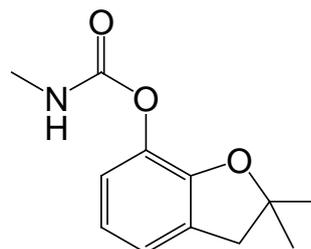


図4 カルボフラン Carbofuran.

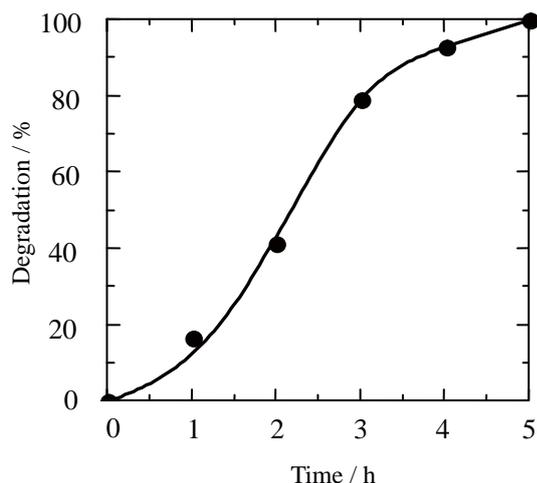


図5 カルボフラン分解における反応時間の影響  
Degradation of carbofuran by  $\alpha$ -Fe(O)OH and  $H_2O_2$ .

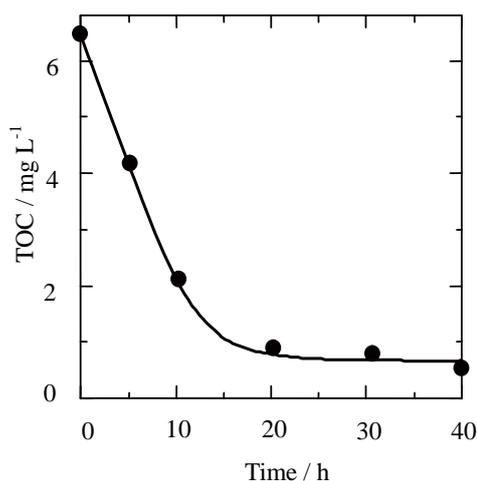


図6 カルボフラン分解における全有機炭素量の経時変化  
Decrease of total organic carbon during degradation of carbofuran.

大半の有機炭素は無機化して二酸化炭素となっていることが考えられる。

またこのことから、分解中間体が存在し、その分解中間体が完全に分解されるまでには20時間程度は必要であることも明らかとなった。

以上の結果から、緩やかではあるが、針鉄鉱が農薬であり、難分解性のカルボフランの分解にも有効であることが明らかになった。今後、光照射等による応用方法を検討していく上で、期待のもてる結果となった。

また、本処理法は、スクラバー法によるフロー形式のVOC処理や、農薬分解のようにバッチ式の水中有毒物処理を行なうことができたことから、簡便な操作による新しい処理法の開発への利用が期待できることがわかった。

#### 4. まとめ

環境中有害有機化合物を簡便かつ安全・安価に無害化するために、地球上に豊富にある酸化鉄種を用いる酸化分解法の開発を検討した。その結果、オキシ水酸化鉄のみが、水溶液中で強い酸化力を有するヒドロキシラジカルを生成できることを見出した。とりわけ、光照射下では、フェントン反応と異なり、過酸化水素を必要としない反応であることが明らかになった。また、このオキシ水酸化鉄を用いた酸化分解実験を行なったところ、揮発性有機化合物のトルエンや、穏やかな反応ではあるものの農薬のひとつであるカルボフ

ランの分解が可能であることが明らかとなった。

実用化に向け反応の高効率化や低コスト化など課題が残るが、「持続可能な社会」を目指す上で、鉄さびのひとつであるオキシ水酸化鉄の有効活用は、鉄廃棄物の再利用などにも期待がもてるものと考えられる。

#### 参考文献

- 1) J. J. Pinatello: *Environ. Sci. Technol.*, **26** (1992) p.944.
- 2) 林 寛一, 中島陽一, 呼子嘉博, 太田清久: 大阪府立産業技術総合研究所平成17年度研究発表会要旨集, (2005) p.112.
- 3) 呼子嘉博, 林 寛一, 中島陽一, 岩崎和弥, 山崎 清, 興津健二: 大阪府立産業技術総合研究所報告, No 18 (2004) p.15.
- 4) K. Katsumata, K. Matsuda, S. Kaneco, T. Suzuki, K. Ohta and Y. Yobiko: *J. Photochem. Photobiol. A :Chem*, **162** (2004) p.297.
- 5) M. Muruganandham and M. Swaminathan: *Dye and Pigments*, **63** (2004) p.315.
- 6) M. Pérez, F. Torrades, X. Domènech and J. Peral: *Water Research*, **36** (2002) p.2703.
- 7) B. Boye, M. M. Dieng and E. Brillas: *J. Electroanal. Chem*, **557** (2003) p.135.
- 8) A. Ventura, G. Jacquet, A. Bermond and V. Camel: *Water Research*, **36** (2002) p.3517.
- 9) K. Wang and B. Xing: *Environ. Pollution*, **127** (2004) p.13.
- 10) R. Andrezzi, V. Caprio and R. Marotta: *Water Research*, **37** (2003) p.3682.
- 11) J. He, W. Ma, J. He, J. Zhao and J. C. Yu: *Appl Catal B: Environ*, **39** (2002) p.211.
- 12) J. He, W. Ma, W. Song, J. Zhao, X. Qian, S. Zhang and J. C. Yu: *Water Research*, **39** (2005) p.119.



# 他誌掲載論文等概要

(2006.7.1 ~ 2007.6.30)



## ものづくり企業に対する地方公設試験研究機関の技術支援 —大阪府立産業技術総合研究所における一例—

石神逸男\*

公設試験研究機関の企業支援の取り組み方の一例として、これまでに行ってきた研究業務に限定して紹介した。テーマは、真空熱処理、浸炭、イオンプレーティングの3件を取り上げた。学術的な研究とは異なり、立脚点はあくまでも技術振興、技術支援や指導普及が

優先であり、それらの業務を遂行する中でニーズを把握し、研究業務へ反映させることが基本である。大阪冶金学会誌, 47, (2007) p.41.

\* 次長

## 溶解性パラメータとプラスチックの環境応力割れの相関性について

水谷 潔\*

プラスチックは有機溶剤等と接触するとき、本来の強度の数分の一から十分の一程度の応力、またはひずみ下で破損する。この現象すなわち「環境応力割れ」について、有機溶剤の溶解性パラメータ(SP値)と、クレイズ、クラックの発生応力(ひずみ)との関連性について解説した。溶剤のSP値とプラスチックのSP値が近い組み合わせでは、クレイズ(あるいはクラッ

ク)の発生のひずみが極小値を示し、SP値に少し差がある組み合わせになれば、クレイズは大きく成長することを、表面クレイズおよびクラック先端でのクレイズの発生実験結果から示した。

溶解性パラメータ応用事例集 ～計算・推算・測定方法と溶解性評価～, (2007) p.300

\* 企画総務部 企画調整課

## アーク溶射された銅の酸化と皮膜構造

村上健児\* 藤田直也\*\* 足立振一郎\*\*\*  
三宅秀和\*\*\*\* 中嶋英雄\*\*\*\*\*

アーク溶射による銅皮膜は溶射プロセスにおいて酸化物を生成するが、酸化物の形態は皮膜の機械的特性などに影響を与える。そこで、銅皮膜を熱処理することで酸化挙動を調べた。その結果、溶射された銅皮膜は酸素を過飽和に固溶した銅相およびCu<sub>2</sub>O相で構成されていた。この皮膜を熱処理すると板状形態のCu<sub>2</sub>O相が形成されるが、高温度または長時間加熱では酸化物が粒状化することが認められた。これはCu<sub>2</sub>O/銅相界面の張力の釣り合いが影響していると

考えられる。皮膜の硬さは溶射したままが最も高く、熱処理すると銅相の過飽和固溶体が分解して硬さの低下が認められた。

高温学会誌, 32, 6 (2006) p.321.

\* 海上技術研究所

\*\* 業務推進部 研究調整課

\*\*\* 機械金属部 金属表面処理系

\*\*\*\* 関西大学 工学部

\*\*\*\*\* 大阪大学 産業科学研究所

## レーザー測長誤差低減のための環境補償技術 —環境補正装置の開発と超精密加工機への適用—

足立和俊\* 山口勝己\* 岩井英樹\*\*

複雑・微細形状の超精密加工は非常に長い加工時間を要し、レーザ干渉測長器を位置決めに利用する加工機では、加工中の気圧変化にともなうレーザ測長誤差が加工精度悪化の原因となっている。そこで、このようなレーザ測長誤差を低減するために、逐次変化する温度、湿度、気圧を計測して、正しい空気屈折率を求めて測長に反映させる環境補正装置を開発し、超精密加工機に対して適用した。本装置の有効性を評価する

ために、移動軸停止時の工具－工作物間の相対変位測定、及び切削加工面の形状誤差測定を行った。その結果、軸位置決め誤差を著しく低減して、加工精度を向上できることを実証した。

光アライアンス, 17, 12 (2006) p.38.

\* 機械金属部 加工成形系

\*\* (株)ジェイテクト

## 超精密加工機におけるレーザ測長誤差低減のための環境補正装置の開発

足立和俊\* 山口勝己\* 本田索郎\*

岩井英樹\*\* 大川裕蔵\*\*\* 島田尚一\*\*\*\*

複雑・微細形状等の超精密加工は非常に長い加工時間を要し、加工中の環境変化が加工精度に大きな影響を及ぼす。特に、レーザ干渉測長器を位置決め機構に利用する超精密加工機では、気圧変化にともなうレーザ測長誤差が加工精度悪化の原因となっている。本研究では、逐次変化する気圧・温度・湿度を計測して求めた正確な空気屈折率をレーザ測長器に適用した環境補正装置を試作し、超精密加工機に導入した。本補正装置の有効性を軸停止時の工具－工作物間の相対変位

測定及び加工実験により評価した。その結果、補正を行わなかった場合に比べて加工機位置決め精度を著しく改善できることを実証した。

精密工学会誌, 73, 4 (2007) p.455.

\* 機械金属部 加工成形系

\*\* 豊田工機(株)

\*\*\* 情報電子部 制御情報系

\*\*\*\* 大阪電気通信大学

## 高出力炭酸ガスレーザビーム整形のための銅曲面上マルチレベル CGH

萩野秀樹\* 朴 忠植\*\* 蛭原哲弘\*\*\*

赤松宏明\*\*\* 菊田久雄\*\*\* 岩田耕一\*\*\*\*

高出力炭酸ガスレーザ用の CGH を実現するために、レーザビーム描画と銅めっきを組み合わせ、銅の放物面鏡上に CGH を試作した。低出力の炭酸ガスレーザを用いて試作した CGH の評価を行った結果、ほぼ所望の形状にビーム整形を行うことができ、回折効率約 68 % であった。高出力レーザに CGH を搭載し、整形したビームを鉄鋼材料に照射掃引して、レーザ照射条件と溶融形状の関係を調べた。その結果、整形ビー

ムを用いた場合は、掃引速度が増すにつれて溶融深さは単調に浅くなるが、溶融幅はある速度までは、ほぼ一定であるという結果が得られた。

精密工学会誌, 72, 10 (2006) p.1232.

\* 機械金属部 加工成形系

\*\* 情報電子部 制御情報系

\*\*\* 大阪府立大学大学院 工学研究科

\*\*\*\* 情報電子部

## 新しい球状炭化物材料の開発

橘堂 忠\*

晶出バナジウム炭化物を球状化した材料は、炭化物

が存在するために耐摩耗性を有しており、さらに炭化

物が球状化していることから、基地に連続性があり、靱性も兼ね備えた材料である。加えて、基地そのものの持つ特性を付加することで、複数の機能・特性を有する材料として着目され、一部実用化に供されて実績を残している。この新しい材料について、当所で開発した炭化物球状化処理技術とマルテンサイト基地球状

炭化物材料、基地を 13%Mn のような高マンガン組成とした非磁性・耐摩耗材料、インバー組成に球状炭化物を分散させた低膨張材料について紹介した。

新しい球状炭化物材料の開発, (2006) p.258, p.282, p.299.

\* 機械金属部 金属材料系

## 高マンガン球状炭化物鋳鉄のサンドエロージョン摩耗特性

新巴雅称 \* 清水一道 \*\* 桃野 正 \*

松元 秀人 \*\* 橘堂 忠 \*\*\*

当所において開発した高マンガン球状炭化物鋳鉄のサンドエロージョン摩耗特性についての結果を報告した。固体粒子が材料に衝突することにより、その材料の表面が損傷・除去される現象をエロージョンと呼んでいる。この現象は輸送系でのパイプバンド部などで生じ、これに耐える材料の開発がこれまで数多くなされている。このサンドエロージョン摩耗試験を他の鋳

造材と比較して調査した結果、本材料が極めて優れた特性を有していることが判明した。

鋳造工学, **78**, 10 (2006) p.510.

\* 室蘭工業大学

\*\* (株)三共合金鋳造所

\*\*\* 機械金属部 金属材料系

## ステンレス球状炭化物鋳鉄のバナジウム系炭化物の形状に及ぼす溶解条件の影響

西内滋典 \* 橘堂 忠 \*\* 松元秀人 \*\*\*

球状バナジウム炭化物材料のひとつに、基地をオーステナイト系ステンレスに近づけた材料がある。これは耐食性と従来のオーステナイト系ステンレスと比較して格段に優れた耐摩耗性を有している。このステンレス球状炭化物鋳鉄のバナジウム炭化物は球状化処理による炭化物の球状化も達成されるが、2023 K のような高温度で保持することでも球状化がなされること

が判明している。そこで、炭化物球状化に及ぼす溶解条件の影響について詳細に検討した。

鋳造工学, **79**, 3 (2007) p.133.

\* 京都市産業技術研究所

\*\* 機械金属部 金属材料系

\*\*\* (株)三共合金鋳造所

## 高分子基質への染料分子の拡散現象の二元収着拡散機構

森實弘司 \* 河原 豊 \* 横山雄二郎 \*\*

武村 守 \*\*

高分子基質中への染料の拡散現象をラングミュア吸着種と分配種からなる二元の濃度分布として表現するために、すでに熱力学的に導出されている二元収着拡散式に対してフィック型拡散係数  $D$  の染料濃度  $C = 0$  への外挿値  $D^0$  を考慮することによって改良を行い、

その妥当性を検証した。検証には、酸性染料オレンジ II とナイロン 6 フィルムの過染色システムの平衡収着曲線と濃度分布を実測した文献値を用いた。改良した拡散式を用いて二元の熱力学的拡散係数をフィック型拡散係数へ変換し、得られた拡散係数を用いて計算し

た二元の濃度分布を合成したものは文献値とよく一致しており、改良した理論の妥当性を確認できた。

Journal of Textile Engineering, **52**, 2 (2006) p.51.

\* 京都工芸繊維大学大学院

\*\* 機械金属部 金属材料系

## 高分子基質中における染料分子の改良二元収着拡散機構に基づく 拡散現象の解析システムの開発

森實弘司\* 河原 豊\* 武村 守\*\*

横山雄二郎\*\*

前報で提示した改良二元収着拡散式を分散染料とナイロン6の染色実験に適用し、改良二元収着拡散機構の妥当性を検討した。その結果、分配種が主となって染色する本系にも適用可能で、文献値とよく一致した。したがって、染料濃度  $C = 0$  における外挿値  $D^{\circ}$  がラングミュア吸着種および分配種それぞれの拡散係数と等しいとする改良二元収着拡散機構には普遍的な妥当

性が認められた。本法による解析法を用いれば平衡収着量と染料の浸透距離を測定することで高分子基質中の染料濃度分布が算出可能であり、染料の吸着機構の解析を行うこともできる。

Journal of Textile Engineering, **52**, 2 (2006) p.61.

\* 京都工芸繊維大学大学院

\*\* 機械金属部 金属材料系

## Fabrication of In-Situ Intermetallic Compound Dispersed Aluminum Matrix Composites by Addition of Metal Powders

松室光昭\* 橘堂 忠\*

アルミニウムの高強度化、耐摩耗性の向上を目的として、アルミニウム溶湯に金属粉末を添加・攪拌することにより、材料中に通常の溶解・鑄造法では得られない粒状の金属間化合物を生成・分散させる手法を開発した。従来のセラミックス強化アルミニウム材料の作製に用いられる溶湯攪拌法よりも、低温、短時間で複合材料が得られた。凝固組織に及ぼす添加金属粉末

サイズ、攪拌速度、溶湯温度などの作製条件の影響を明らかにした。さらに、添加金属の種類と生成する金属間化合物の分散性との関係について調査し、金属粉末の酸化物生成自由エネルギーなどの観点で考察した。

Materials Transactions, **47**, 12 (2006) p.2972.

\* 機械金属部 金属材料系

## Formability of Friction Stir Welded and Arc Welded 5083 Aluminum Alloy Sheets

平田智丈\* 小栗泰造\* 萩野秀樹\*\*

田中 努\* Sung Wook Chung\*\*\* 辻川正人\*\*\*\*

瀧川順庸\*\*\*\* 東 健司\*\*\*\*

摩擦攪拌接合は、次世代の高品位接合技術として、特に軽金属材料において有効な接合技術として近年注目されている。そこで、従来の溶融溶接法で接合したアルミニウム合金の成形性と、摩擦攪拌接合したアルミニウム合金の成形性とを比較調査した。摩擦攪拌接合材においては、接合条件により違いがみられたもの

の、最適条件においては溶融溶接材に比して成形性が非常に優れていた。摩擦攪拌接合材は接合部の肉厚変化もほとんどなく、また、ひずみもわずかであるので、成形性のみならず成形前処理の点においても優位であると考えられ、テーラードブランク材の製造において非常に有利であるといえる。

Key Engineering Materials, **340-341** (2007) p.1473.

\* 機械金属部 金属材料系

\*\* 機械金属部 加工成形系

\*\*\* 大阪産業振興機構

\*\*\*\* 大阪府立大学大学院 工学研究科

## Influence of Friction Stir Welding Parameters on Grain Size and Formability in 5083 Aluminum Alloy

平田智丈\* 小栗泰造\* 萩野秀樹\*\*  
田中 努\* Sung Wook Chung\*\*\* 瀧川順庸\*\*\*\*  
東 健司\*\*\*\*

摩擦攪拌接合は次世代の高品位接合技術として、特に高強度アルミニウム合金の接合法として注目されている技術である。そこで、高強度 5083 アルミニウム合金を用いて、摩擦攪拌継手材の成形性、あるいはミクロ組織を調査し、それらと摩擦攪拌接合条件との関係について検討した。摩擦攪拌継手材の成形性は、摩擦攪拌接合時の入熱量が小さい接合条件ほど向上する傾向にあった。また、攪拌部におけるミクロ組織は、入熱量が減少するほど結晶粒が微細になった。以上の

結果より、摩擦攪拌接合時の入熱量減少による結晶粒微細化効果により、接合部の強度が上昇し、継手材の成形性が向上したことが示唆された。

Materials Science & Engineering A, **456** (2007) p.344.

\* 機械金属部 金属材料系

\*\* 機械金属部 加工成形系

\*\*\* 大阪産業振興機構

\*\*\*\* 大阪府立大学大学院 工学研究科

## Relationship between Deformation Behavior and Microstructural Evolution of Friction Stir Processed Zn-22wt% Al Alloy

平田智丈\* 田中 努\* Sung Wook Chung\*\*  
瀧川順庸\*\*\* 東 健司\*\*\*

摩擦攪拌プロセスは、摩擦攪拌接合の原理を利用した新しい、金属材料への機能付与プロセスである。そこで、室温超塑性特性を有する Zn-22wt% Al 合金を摩擦攪拌プロセスを利用して結晶粒を微細化し、その材料の変形挙動を、母材のそれと比較検討した。室温における変形機構は同様であった。しかしながら、摩擦攪拌プロセス施行材は、高ひずみ速度下における破断伸び値が母材と比較してかなり大きかった。これは、

摩擦攪拌プロセスによるミクロ組織変化が、摩擦攪拌プロセス施工材の変形挙動に影響を及ぼしていると考えられる。

Scripta Materialia, **56** (2007) p.477.

\* 機械金属部 金属材料系

\*\* 大阪産業振興機構

\*\*\* 大阪府立大学大学院 工学研究科

## Superplastic Properties and Microstructure of Friction Stir Welded Joints of Zn-22wt% Al Alloy

田中 努\* 平田智丈\* Sung Wook Chung\*\*  
瀧川順庸\*\*\* 東 健司\*\*\*

現在室温で超塑性を示す微細結晶粒 Zn-Al 合金が制

震材料として注目されている。今後、工業利用の拡

大を回すためには接合技術の確立が必要不可欠であるが、溶接時の熱によって結晶粒が粗大化し室温超塑性が発現しなくなる問題がある。そこで、接合しても結晶粒が粗大化せずひずみも少ない摩擦攪拌接合 (FSW) を適用し、接合材の特性について検討した。その結果、結晶粒が粗大化していない接合材を作製することができたが、接合材の強度と伸びは母材と比較して顕著に

低かった。これは、“Lazy S” と呼ばれる突合面が攪拌されずに連続的に残存した界面の影響であると考えられる。

Key Engineering Materials, **340-341** (2007) p.1417.

\* 機械金属部 金属材料系

\*\* 大阪産業振興機構

\*\*\* 大阪府立大学大学院 工学研究科

## イオン交換膜のめっきプロセスへの応用

森河 務\* 中出卓男\* 横井昌幸\*

めっき業界には、品質を保ち、信頼性の高いめっき製品の提供はもとより、顧客ニーズとしての微細化技術や高機能な表面処理技術への対応、新しい表面機能を発揮できるような表面素材の提供、環境に配慮しためっき技術への転換などへの対応が求められている。環境・資源の問題への対応とめっき皮膜の高品質化・高機能化を調和させるには、従来からのめっきプロセスを見直し、これまでに検討されてきたリサイクル技

術の採用、新技術の開発などを行うことによって、めっきプロセスの高度化を進める必要がある。そこで、めっきプロセスで陽極が関係する課題を取り上げ、当所で検討してきたイオン交換膜と不溶性陽極を用いたシステム開発についての概要とその適用例を紹介した。

表面技術, **57**, 12 (2006) p.882

\* 機械金属部 金属表面処理系

## Fe-W 合金めっきの溶融スズに対する濡れ性

森河 務\* 中出卓男\* 横井昌幸\*

環境問題の高まりにより、はんだの鉛フリー化が押し進められている。これに伴って、はんだ付けの作業温度は、約 20 ~ 30 °C 高くなってきており、はんだ接合用部材の劣化が問題となっている。そこで、耐熱金属であるタングステンを含む Fe-W 合金めっき皮膜を取り上げ、溶融 Sn に対する濡れ性ならびに Sn 付

着性を調べた。Fe-W 合金めっき皮膜は、溶融 Sn に対する優れた耐溶損性ならびに非付着性を示し、溶融 Sn からの母材保護皮膜としての特性を有していた。

表面技術, **58**, 1 (2007) p.52.

\* 機械金属部 金属表面処理系

## DLC Coating on Mg-Li Alloy

山内尚彦\* 上田順弘\* 岡本昭夫\*

曾根 匠\*\* 辻川正人\*\*\* 沖 幸男\*\*\*\*

Mg-14mass%Li 合金は樹脂と同等の軽量性で注目されているが、耐摩耗性、耐食性に劣り、その用途を限定する原因になってきた。そこで、Si 中間層の使用および前処理としての SiC によるピーニングを適用し、試料表面に DLC を形成し、その表面の軸受鋼に対する耐摩耗性、人工汗浸漬試験による耐食性の評価

を行った。Si 中間層を適用した試料は密着性に劣り、摩擦摩耗試験において剥離を生じた。ピーニング処理を適用した試料は、低摩擦係数と耐摩耗性を示したが、人工汗によって部分的腐食を生じた。これらは、合金中の Li がプラズマ処理中に脱離することに起因すると思われる。

Surface & Coatings Technology, **201** (2007) p.4913.

\* 機械金属部 金属表面処理

\*\* 機械金属部

\*\*\* 大阪府立大学大学院 工学研究科

\*\*\*\* 近畿大学 理工学部

## Effect of Molybdenum on Hardness of Low-Temperature Plasma Carburized Austenitic Stainless Steel

辻川正人\* 野口慎一\* 山内尚彦\*\*

上田順弘\*\* 曾根 匠\*\*\*

低温でオーステナイトステンレス鋼のプラズマ浸炭を行い、表面硬さに及ぼす Mo の影響について調べた。試料は AISI316 と AISI304 を用い、低温処理における浸炭層を比較した。処理は DC プラズマ浸炭装置を用い、5%CH<sub>4</sub>+45%H<sub>2</sub>+50%Ar, 667 Pa で 673 K または 723 K で浸炭した。その結果、673 K で 8 h 浸炭した場合、硬さは 304 では 530 HK なのに対し、316 では 800 HK と高い値を示した。格子定数は 316 の方が

304 より大きく、また、炭素の拡散速度の値も 316 の方が大きかった。316 で硬さ値が上昇したのは Mo によって炭素の過飽和が進んだためと考えられる。

Surface & Coatings Technology, **201** (2007) p.5102.

\* 大阪府立大学大学院 工学研究科

\*\* 機械金属部 金属表面処理系

\*\*\* 機械金属部

## Acceleration of Carbon Diffusion by Molybdenum in Low-Temperature Plasma Carburizing of Austenitic Stainless Steel

辻川正人\* 野口慎一\* 山内尚彦\*\*

上田順弘\*\* 岡本 明\*\* 曾根 匠\*\*\*

中田一博\*\*\*\*

オーステナイトステンレス鋼の耐食性を低下させずに表面硬化を行うことが注目されている。そこで、Mo 量を変化させた場合における硬化のメカニズムについて考察した。試料は AISI304(0%Mo), AISI316(2%Mo), AISI317L(3%Mo) の 3 種類のオーステナイトステンレス鋼を使用した。DC プラズマ装置を用いて 667 Pa, 5%CH<sub>4</sub>+45%H<sub>2</sub>+50%Ar, 673 K または 723 K でプラズマ浸炭を行った。表面は Mo 量が増加するにつれて硬くなり、浸炭後の格子定数も Mo 量

につれて大きくなった。このことは、大きな Mo 原子によって 8 面体のサイトが拡張し、炭素の過飽和が増したからと考えられる。

Plasma Processes and Polymers, **4** (2007) p.5752.

\* 大阪府立大学大学院 工学研究科

\*\* 機械金属部 金属表面処理系

\*\*\* 機械金属部

\*\*\*\* 大阪大学 接合科学研究所

## DLC Film Coating on Plasma-Carburized Austenitic Stainless Steel

上田順弘\* 山内尚彦\* 曾根 匠\*\*

岡本 明\* 辻川正人\*\*\*

オーステナイトステンレスのプラズマ窒化やプラズマ浸炭によって生成する S 相は、耐食性を劣化させる

ことなしに高硬度で、優れた耐摩耗性を有している。しかし、S 相は高い摩擦係数を示し、摩擦係数につい

ては必ずしも優れているとは言えない。そこで、非常に低い摩擦係数を示し、高硬度、耐摩耗性で、化学的にも不活性、などと優れた特性を有するダイヤモンドライクカーボン(DLC)をS相にコーティングし、摩擦係数の改善を検討した。その結果、ピーニングを行うことによって、S相の上にDLCを直接コーティン

グすることができ、約0.20の低い摩擦係数を得ることができた。

Surface & Coatings Technology, **201** (2007) p.5487.

\* 機械金属部 金属表面処理系

\*\* 機械金属部

\*\*\* 大阪府立大学大学院 工学研究科

## DLC膜のトライボロジー特性に及ぼす環境条件の影響

三浦健一\* 出水 敬\*\* 中村守正\*  
石神逸男\*\*\*

非平衡マグネトロンスパッタリング法によりSKD11基板上に形成されたDLC膜とSUJ2球間の大気下および相対湿度制御された合成空気下でのトライボロジー特性について検討した。合成空気下では摩擦係数は0.1-0.2であり、摩耗は相対湿度の増加とともに急激に減少した。大気下では0.1-1.0の広範な摩擦係数が得られ、摩耗は相対湿度に依存しなかった。低摩擦係数が得られたときボール摩擦痕に移着膜が観察された。ラマンスペクトルはこの移着膜がDLCから

変換されたグラファイトに近い構造を有する摩擦生成物であることを示した。相対湿度だけでなく試験環境の清浄度もボール表面上への移着膜の形成に影響することが示唆された。

トライボロジスト, **52**, 6 (2007) p.424.

\* 機械金属部 金属表面処理系

\*\* 機械金属部 金属材料系

\*\*\* 次長

## Induced Codeposition Behavior of W and P in Ni-W-P Alloys from Citrate Bath

中出卓男\* 森河 務\* 横井昌幸\*  
太田清久\*\*

Ni-W-P合金めっきについて $Ni^{2+}$ 、 $PHO_3^{2-}$ 、 $WO_4^{2-}$ 、および浴pHが組成および電流効率に及ぼす影響について検討した。その結果、PとWの析出は、亜リン酸濃度、タングステン酸濃度および浴pHの影響を受け、誘起共析元素であるPとWは、競争的に析出し、各々の元素に固有の化合物ユニットを構成するように析出して、両者の和がほぼ一定になるような組成になることを認めた。Ni濃度が高い(0.05 M以上)場合、誘起共析元素の含有率は20 at%以下である。Wが優先的に析出する条件では、WとPは、 $Ni_4W$ を基本ユニットとして $Ni_4W_nP_{1-n}(n<1)$ を構成するように析出し、同時にNiの単独析出が起こっていると考えられた。

溶液中の亜リン酸濃度が高くPが優先的に析出する状況では、 $Ni_3P$ を基本ユニットとして析出し、 $Ni_3W_nP_{1-n}(n<1)$ を構成するように析出した。一方、Ni濃度が0.01 Mと低い場合、水素発生が激しく、誘起共析元素含有率は、30~40 at%に達した。この場合、Wの析出が優先的に析出する状況では、 $Ni_4W$ のユニットにNiWユニットが混合した状態へ移り、皮膜組成が $Ni_3W_nP_{2-n}(n<2)$ となると考えられる。

ITE Letters, **7**, 6 (2006) p.565.

\* 機械金属部 金属表面処理系

\*\* 三重大学 工学部

## Ni-W-P 合金めっきの高温硬さ特性

中出卓男\* 横井昌幸\* 森河 務\*  
太田清久\*\*

当所が開発した Ni-W-P 合金めっきは、耐食性ならびに湿潤雰囲気下における耐摩耗性に優れている。また、高融点金属の W を含有する事から、高温・酸化雰囲気下で用いられるような金型等への適用においても、クロムめっきを越える性能が期待できるが、その適用にあたっては、皮膜組成あるいは雰囲気温度による硬さ特性を把握する必要がある。ここでは、皮膜組

成の異なる Ni-W-P 合金めっきの高温硬さを測定し、皮膜組成が高温硬さ特性に及ぼす影響について検討した。

表面技術, **58**, 2 (2007) p.136.

\* 機械金属部 金属表面処理系

\*\* 三重大学 工学部

## チタンの放電加工による表面改質

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、その需要が急速に増大している。しかし、耐摩耗性や耐焼付性に乏しいため、機構部品分野ではその需要は多いとはいえない状況にある。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。その現象を利用することにより、チタンの放電加工におい

て TiC 層の生成が期待できる。そのため、チタン材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、処理条件の最適化により、ほとんどクラックのない硬質の TiC 層が得られ、摩擦係数の低減および、耐摩耗性の向上が確認できた。商工振興, **59**, 10 (2006) p.22.

\* 機械金属部 金属表面処理系

## Improvement of Adhesive Strength of Ti-Al Plasma Sprayed Coating

足立振一郎\* 中田一博\*\*

チタン粉末とアルミ粉末の混合粉末をプラズマ溶射した皮膜は、高い密着力を有していることを見出した。そこで、密着力向上の機構を解明するために、皮膜の組織、生成化合物および酸素窒素量に関して調べた。その結果、硬質なチタン化合物の気孔や亀裂をアルミが埋めることで、グリフィス理論による破壊応力の向上が認められた。また、密着力は皮膜の生成化合物の強度にも依存しており、化合物の強度は皮膜中の酸素

と窒素の合計量と相関していることを明らかにした。本研究により、Ti-Al 皮膜の密着力を向上するための指針が得られたことで、セラミックス皮膜の下地溶射皮膜などへの適用が促進されると考えられる。

Surface & Coatings Technology, **201** (2007) p.5617.

\* 機械金属部 金属表面処理系

\*\* 大阪大学接合科学研究所

## Study of Bonding Strength of Plasma-Sprayed Ti-Al Coating on Mild Steel Substrate

足立振一郎\* 中田一博\*\*

プラズマ溶射 Ti-50mass%Al 皮膜と軟鋼基材間の密着機構に関して検討した。Ti 粉末と Al 粉末の粒子の質量の違いに起因する溶射粒子の分離が発生した。これにより Ti 化合物相が基材と主に接触していたことから、Ti 化合物相と軟鋼基材間の密着力が Ti-50mass%Al 皮膜の密着力に大きく影響したと考えられる。表面面粗さの異なる基材および鏡面研磨した基材に溶射した皮膜の密着力から、Ti-50mass%Al 皮膜

中の Ti 化合物相はアンカー効果による機械的結合をしていた。一方、Al 相は反応相の形成による冶金的結合の可能性が高いことを見出した。

The Proceedings of the PSE 2006 in Plasma Processes & Polymers, **4**, Issue S1 (2007) p.S512.

\* 機械金属部 金属表面処理系

\*\* 大阪大学接合科学研究所

## 燃焼合成法による Ti-Al 系金属間化合物の作製と球状黒鉛鋳鉄への接合

池永 明\* 山川 亮\* 中平 敦\*  
岡本 明\*\* 曾根 匠\*\*\*

ホットプレスによって Ti, Al 粉末混合圧粉体を球状黒鉛鋳鉄基板上で燃焼合成させ、Ti-Al 系金属間化合物皮膜の作製を試みた。まず、熱分析により、加熱速度の増大は燃焼合成反応をより進行させることがわかった。一方、圧粉体成形圧については、圧力が大き過ぎると逆に反応が進行し難くなり、燃焼合成に最適な成形圧が存在することがわかった。次に、ホットプレスにより、接合性の良い Ti-Al 系金属間化合物皮膜

が作製できた。得られた皮膜は基板より硬く、皮膜の耐摩耗性は基板より優れていた。また、硬さ、接合性、耐摩耗性は最適な圧粉体成形圧の場合にいずれも最も良好であることが明らかとなった。

鑄造工学, **79**, 1 (2007) p.17.

\* 大阪府立大学大学院 工学研究科

\*\* 機械金属部 金属表面処理系

\*\*\* 機械金属部

## Effects of Substrate Bias Voltage on Projection Growth in Chromium Nitride Films Deposited by Arc Ion Plating

榮川元雄\* 三浦健一\* 横井昌幸\*  
石神逸男\*\*

アークイオンプレーティング法により被覆したクロム窒化物皮膜における皮膜表面の突起の成長形態に及ぼす基板バイアス電圧の影響について調査を行った。皮膜表面の突起は皮膜に付着したドロップレットの上にクロム窒化物が堆積することにより形成されていた。低いバイアス電圧では突起はその下部のドロップレットよりも大きく成長するが、高いバイアス電圧では突起がドロップレットよりも小さく、さらなる皮膜

の堆積により皮膜中に埋め込まれていた。この変化はバイアス電圧の変化に伴う皮膜に対する再スパッタ率の変化に起因していると考えられる。突起の成長形態の変化により、皮膜表面に現れる突起はバイアス電圧が高いほど少なくなっていた。

Surface & Coatings Technology, **201** (2007) p.4873.

\* 機械金属部 金属表面処理系

\*\* 次長

## レーザー発振パルスの制御技術開発

中西 隆\*

地域新生コンソーシアム事業「超短パルスレーザーを

用いた電子部品用微細トリミング金型の開発」では、

超短パルスレーザーを照射することで熱影響を抑えながらエッジ部の平滑度向上と共に硬度向上を図るシステムを開発している。しかし、低速移動の加工部分では同じ場所に必要以上のパルスが照射されることがあり、このため熱的副作用が発生する恐れがある。これを防ぐため、加工速度をリアルタイムで検出し、レー

ザパルスの発生を制御するシステムを試作した。このシステムの原理と予備実験について報告した。

平成 18 年度地域新生コンソーシアム研究開発型事業「超短パルスレーザーを用いた電子部品用微細トリミング金型の開発」成果報告書, (2007) p.40.

\* 情報電子部 制御情報系

## トレーサビリティシステムの紹介

竹田裕紀\*

府民の食に対する不安・不信を解消するために、【生産履歴情報提供システム】を開発した。本システムは、インターネット、携帯、データベースなどの要素技術を活用し、生産者にとっては栽培履歴の記帳システムおよび蓄積情報の活用システムとして機能し、消費者

にとっては食の安全・安心を閲覧できるシステムであり、これらを平易に解説した。

商工振興, 59, 7 (2006) p.13.

\* 情報電子部 制御情報系

## 5 軸摩擦攪拌接合装置による曲面接合

大川裕蔵\* 谷口正志\* 杉井春夫\*  
丸谷洋二\*\*

大阪府では、文部科学省の「都市エリア産学官連携促進事業」の平成 16 年度実施地域として採択を受け、摩擦攪拌接合に関する研究「次世代の高品位接合技術の開発」を進めてきた。摩擦攪拌接合は英国 TWI で開発された接合技術で、先端に突起物をつけたツールを回転させながら、接合する金属に押し付け、発生する摩擦熱で金属を攪拌して接合する技術で、材質劣化が少なく継手効率も高い接合方法として注目を浴びている。しかし、実用化されている分野の多くは直線接

合やスポット接合であり、曲線や曲面上での接合はほとんど行われていなかった。そこで、5 軸の自由度を持たせた摩擦攪拌接合を開発・試作し、Al 板の 3 次元の曲面接合を行った。そこで得られた曲面上での接合における 5 軸接合機の持つ問題点と対応策について紹介した。

溶接技術, 55, 3 (2007) p.71.

\* 情報電子部 制御情報系

\*\* 大阪産業大学

## メンテナンスフリーを目指した適用時間限定型 greylisting による迷惑メール対策とその効果

石島 悌\* 平松初珠\* 林 治尚\*\*

迷惑メール対策において、効果の高い手法の一つとして greylisting が知られている。しかし、この手法では、リストのメンテナンスが必要なことと、配送遅延の発生が問題となっている。そこで、受信者がいつでもメールを読める状態にある業務時間内は、再送要求を出さずにそのままメールを配送することとし、

greylisting が適用される時間を限定した。これによって、リストのメンテナンスと配送遅延の問題を解決することを試みた。一方、このままでは、業務時間内に配送される迷惑メールの減少が期待できないので、throttling を併用することとした。以上の適用時間を限定した greylisting と throttling を併用した迷惑メール

対策と、その効果について報告した。  
電子情報通信学会技術研究報告, TM2007-16 (2007) p.89.

\* 情報電子部 制御情報系  
\*\* 兵庫県立大学 学術総合情報センター

## 携帯電話を活用した農作物トレーサビリティ支援システム

新田 仁\* 竹田裕紀\* 宝珍輝尚\*\*  
越村惣次郎\*\*\* 松下 隆\*\*\*

食の安全・安心への関心が高まっており、農作物についても、無登録農薬の使用問題などを受けて、農作業履歴の公開を行う団体が増えてきている。大阪府では、農薬、肥料の使用量を抑えた農作物の普及を進めるために、「大阪エコ農産物認証制度」を実施している。しかし、農作業履歴の記帳に手間がかかるため、本制度を利用する生産者の数は伸びていない。この問題を解決するために「農作物トレーサビリティ支援システム」を開発した。本システムの特長は、生産者が農場

へ持参できる唯一の情報端末である携帯電話を活用することで、簡易な農作業履歴の蓄積が可能なることにある。構築システムの内容と、その評価結果の詳細について報告した。

情報処理学会論文誌, **48**, 3 (2007) p.1010.

\* 情報電子部 制御情報系  
\*\* 京都工芸繊維大学  
\*\*\* 大阪府立産業開発研究所

## 文字情報の画像化による携帯電話向け多言語情報配信システム —在留外国人向け災害情報提供に関する提案—

平松初珠\* 石島 悌\* 堀 一成\*\*  
高階美行\*\*

当所と大阪外大は、機種やキャリアに依存しない携帯電話向け多言語情報配信システムを開発した。これは、増加する在留外国人ならびに観光客への情報提供手段を求めている自治体などの、行政ニーズに応えるものである。本システムの大きな特徴は、最も普及している情報端末の一つである携帯電話で世界中のさまざまな言語を表示できることであり、インターネットに接続でき、画像を表示できる携帯電話で利用可能な

ことである。本システムにより、言語による情報格差を解消し、ユニバーサル・サービスの提供が可能となる。このシステムについての概説と、応用例として在留外国人向けの災害情報提供システムに関する提案を紹介した。

情報科学技術レターズ, (2006) p.347.

\* 情報電子部 制御情報系  
\*\* 大阪外国語大学

## 振動試験機の加振性能

高田利夫\*

振動試験機の種類は4種類ある。ところが、包装貨物の振動試験は、ランダム制御や広範囲の振動数まで加振できる動電式の振動試験機が重量物を除く包装貨物ではよく使われている。そこで、動電式の振動試験機の加振性能について簡単に説明した。ハード面で重要な要因である加振力、最大加速度、振動数範囲、最

大変位および最大速度について説明するとともに、試験機がもっている加振性能を表す式を示した。また、ソフト面では、正弦波、ランダム波、衝撃波の波形と規格等における許容差内に目標波形を再現できる要因について説明した。

日本包装学会誌, **15**, 5(2006) p.304.

\* 情報電子部 信頼性・生活科学系

## Mentoring と QOL の向上

木村裕和 \*

大阪大学大学院工学研究科との共同研究の中で実施しているメンタリング活動について、現在実施中の共同研究の進め方とメンタリングへの取り組み姿勢につ

いての簡単な紹介を行った。

Mentoring News, **5** (2006) p.7.

\* 情報電子部 信頼性・生活科学系

## 蓄積疲労評価型による振動試験システムの提案

中嶋隆勝\* 津田和城\* 川田浩二\*\*  
山内佳門\*\*

振動試験は企業の品質管理やコスト削減の目的だけでなく、安全・安心な社会実現のためにも重要な技術であり、特に包装貨物の振動試験は輸送中の破損事故防止のため広く普及されている。しかし、包装貨物の場合、振動伝達の非線形性が強い評価精度に問題がある。そこで、振動試験の評価精度の向上のため、非線形対応型の蓄積疲労による評価法、論理演算式で

表現された輸送シナリオ、市場許容破損確率に応じた安全係数算出法、許容増幅率を考慮した試験条件自動導出法、ならびに蓄積疲労速度モニタリングによる破損発生時点の推定法を提案した。

日本包装学会誌, **16**, 1 (2007) p.41.

\* 情報電子部 信頼性・生活科学系

\*\* IMV(株)

## Determination of Carbon Nanocoil Orientation by Dielectrophoresis

友兼遼太\* 藤山幸広\*\* 田中健一郎\*\*\*  
秋田成司\* 東 勇吾\*\*\*\* 潘 路軍\*  
野坂俊紀\*\*\*\*\* 中山喜萬\*\*\*\*\*

イソプロピルアルコール (IPA) 分散液中の電気泳動と誘電泳動 (交流電気泳動) によるカーボンナノコイル (CNC) の配向について検討した。直流電界の場合、殆どの CNC が陰極に向かって移動し、分散液中では連鎖を作るものの、溶媒を蒸発させた後の観察では CNC の配向は見られなかった。これに対し、周波数 1 kHz 以上の交流電界の場合、溶媒を蒸発させた後の観察で、CNC は電界方向に配向し、電極間を橋渡しすることが観察された。この差異は、IPA の流体運動が

ら CNC が受ける擾乱と CNC に働く駆動力の大小関係から説明できる。

Japanese Journal of Applied Physics, **46**, 4A (2007) p.1815.

\* 大阪府立大学大学院 工学研究科

\*\* (財)大阪科学技術センター

\*\*\* 情報電子部 信頼性・生活科学系

\*\*\*\* 日新電機(株)

\*\*\*\*\* 化学環境部 化学材料系

\*\*\*\*\* 大阪大学大学院 工学研究科

## 音響解析による共振現象検出手法

君田隆男\* 中嶋隆勝\* 津田靖子\*

製品損傷事故の主要な原因の一つに、共振現象がある。製品の振動耐久性や共振現象について調べるために振動試験が行われているが、共振現象の検出手法は明確に定められておらず、経験や勘に頼っているのが実情である。そこで、振動試験時に供試品の発する音を計測・解析することで、共振現象を検出する手法を考案した。本研究では、供試品モデルに対する加振実

験を行い、音響解析による手法と従来から一般的に行われている振動計測による手法とを比較した。その結果、音響解析による共振現象の検出手法は、従来からの振動計測による手法と比較し、より簡単に製品全体の共振現象を検出できることを明らかにした。

日本包装学会誌, **15**, 6 (2006) p.345.

\* 情報電子部 信頼性・生活科学系

## 包装品の非線形ガタ振動に関する実験的検証

津田和城\* 中嶋隆勝\* 斎藤勝彦\*\*

これまでに、ガタ(被包装物と緩衝材の隙間)がある貨物のモデルを用いた解析や実験により、振動テーブルから被包装物への振動伝達特性について検討し、限界入力加速度や共振帯域といった非線形現象について指摘してきた。しかし、実際の貨物に作用する衝撃や振動によりガタができ、なぜこのような現象が起きるのかについては実証されていない。そこで、DVD&HDD レコーダー入り貨物のダミーを用いた落

下実験や振動実験を行ったところ、ガタのない状態でも振動伝達に非線形特性がみられることがわかった。さらに、落下衝撃による緩衝材の変形によって実際にガタができ、ガタのある状態では振動伝達に強い非線形特性がみられることを確認した。

日本包装学会誌, **16**, 1 (2007) p.53.

\* 情報電子部 信頼性・生活科学系

\*\* 神戸大学大学院 海事科学研究科

## パワースペクトル密度

津田和城\*

パワースペクトル密度(PSD)について、次のような内容で解説した。PSDはランダム振動試験で使われており、ランダム振動では、振幅が不規則に変動するため、振動を定義するのに、振幅のピークではなくPSDが使われている。次に、ランダム振動の大きさはRMS値を使って比較される。RMS値はPSDの面積の平方根と等しいため、PSDのグラフの大きさを比較す

れば、RMS値の違いがわかる。また、PSDの具体例として、輸送機関の種類ごとに異なるPSDが規定されており、ASTMの試験条件を取り上げた。さらに、PSDの算出に必要なPSDの定義式を示した。

日本包装学会誌, **15**, 5 (2006) p.305.

\* 情報電子部 信頼性・生活科学系

## 磁性材料と磁気特性

日下忠興\*

磁性材料の種別とその特性について、磁化曲線を用いて解説した。また、フェライト磁石の磁気特性測定例を用いて磁性材料の特性評価方法についても紹介し

た。

商工振興, **59**, 4 (2006) p.19.

\* 情報電子部 電子・光材料系

## 電子デバイス分野への応用

岡本昭夫\*

機能性無機膜の応用として、半導体デバイスへの応用と薄膜センサ等への応用が考えられるが、ここでは、当所でこれまでに開発してきた機能性薄膜材料に関して、その「機能性」に対する考え方や薄膜材料開発への取り組み方などを紹介するとともに、いくつかの開発例を紹介した。特にCr-O 薄膜を用いた圧力センサ、Cr-N 薄膜を用いた赤外線センサおよび磁場の影響を

受けない極低温用温度センサ、TaAl-N 薄膜を用いた熱伝導型真空センサへの応用について紹介した。また、今後プラスチックや高分子基板上へのデバイス構築が注目されていくことを指摘した。

機能性無機膜の製造と応用, (2006) p.205.

\* 情報電子部 電子・光材料系

## フッ素系樹脂を用いた超音波マイクロアレイセンサの特性改善

田中恒久\* 李 昇穆\*\* 宇野真由美\*  
井上幸二\* 青柳誠司\*\*\* 山下 馨\*\*\*\*  
奥山雅則\*\*\*\*

ロボットに搭載可能なリアルタイム3次元計測用センサとして超音波マイクロアレイセンサを開発した。従来型センサ構造では、各センサ間で共振周波数分布のばらつきが大きいためフェイズド・アレイ方式の電子走査装置には使用できない。共振周波数分布のばらつき低減のため、アモルファスフッ素系樹脂をメンブレン構造材料に用いることを考案した。試作した超音波マイクロアレイセンサの特性は、共振周波数 56.9 kHz, 共振周波数分布のばらつき 2.3 %, Q 値 28.3, 受信感度 114  $\mu\text{V}/\text{Pa}$  であり、本センサは、電子走査法

を用いた3次元計測システムに適した特性を持っている。

電気学会センサ・マイクロマシン準部門誌, **127**, 1 (2007) p.7.

\* 情報電子部 電子・光材料系

\*\* 情報電子部 電子・光材料系

(現:(株)Ingen MSL)

\*\*\* 関西大学 工学部

\*\*\*\* 大阪大学大学院 基礎工学研究科

## 電気特性評価 —液晶など—

村上修一\* 内藤裕義\*\*

異方性液体である液晶も含め、実用上重要な電気絶縁性液体の物性について、まだ解明されていない点が多く残されている。これは、液体の構造が固体と比較して複雑であり、理論的に取り扱いにくいことと、不純物イオンを取り込みやすいことに起因する。しかしながら、液体の分極測定を行うことにより、双極子分極などの配向分極や、イオン性キャリアによる空間

電荷分極や輸送特性などを明らかにすることが可能である。ここでは、4-pentyl-4'-cyano-biphenyl 液晶を例に分極現象とその評価結果から得られるイオン性キャリアの挙動に関する知見について紹介した。

電子物性・材料の事典, (2006) p.126.

\* 情報電子部 電子・光材料系

\*\* 大阪府立大学大学院 工学研究科

## Electronic Structure of a Glassy Poly(9,9-Dioctylfluorene) Thin Film Determined Using Linear and Nonlinear Spectroscopies

井亀 論\* 小林隆史\* 村上修一\*\*  
内藤裕義\*

poly(9,9-dioctylfluorene){F8} は、熱的、化学的に安定であり、高効率青色発光特性を有することから、有機発光素子における青色発光材料として注目されている。さらに、熱処理やトルエン雰囲気中に暴露することにより様々な構造変化を示すことが報告されており、その光電物性について盛んに研究が行われている。本研究では、F8 の光吸収、2 光子吸収、電場変調ス

ペクトル測定を行い、これらの測定結果を SOS(sum-over-states) 計算により解析することにより、有機発光素子の特性を支配する F8 の励起状態構造を明らかにした。

Physical Review B, **75**, (2007) p.03520-1.

\* 大阪府立大学大学院 工学研究科

\*\* 情報電子部 電子・光材料系

## プラズマスパッタ法による Pt-C 複合薄膜の作製と構造評価

松本茂生\* 岡本昭夫\* 野坂俊紀\*\*

4 極プラズマスパッタ装置を用いたスパッタ・CVD 複合製膜法により、Pt の微粒子化や活性な Pt 表面積の増大による触媒活性の向上を目的として、Pt-C 複合薄膜の作製を試みた。その結果、スパッタ電圧と CH<sub>4</sub> ガス分圧とを制御することにより、Pt 粒径、膜の結晶構造、電気特性を大幅に変化でき、ナノサイズの Pt が分散した構造を形成できることがわかった。このよう

な Pt-C 複合薄膜を用いて、電気特性や Pt 微粒子の粒径とを適切にコントロールすることにより、高い触媒活性を発現させることも期待でき、電極触媒やガスセンサなどへの応用も考えられる。

真空, **49**, 12 (2006) p.763.

\* 情報電子部 電子・光材料系

\*\* 化学環境部 化学材料系

## 薄膜光干渉発色布 (玉虫の翅構造)

野坂俊紀\*

チタンと酸化チタンの積層膜をスパッタ法により繊維上に成膜し、薄膜光干渉発色布を作製した。試作した布は見る角度で色相の変化するいわゆる玉虫色発色を示し、加工前後で風合いや通気性が変わらない、染色堅牢度の良好な布が開発できた。開発した積層薄膜

による光干渉発色布について紹介するとともに、積層薄膜と光干渉による発色の関係について概説した。

“ファイバー”スーパーバイオメティックス ～近未来創造テクノロジー～, (2006) p.371.

\* 化学環境部 化学材料系

## アクリルシリコーン/シリカ・ナノ複合材料の撥水性 (2) 撥水膜の表面特性におよぼす合成時における水の添加効果

木本正樹\* 日置亜也子\* 西田英夫\*\*  
有本邦夫\*\*\* 池田能幸\*\*\*\* 佐々木宗夫\*\*\*\*

アクリルシリコーン溶液中においてテトラエトキシ

シランおよびシランカップリング剤の加水分解、重縮

合により撥水性複合シリカ微粒子分散コロイド溶液を調製した。調製の際に溶媒中に添加する水の量を変化させ、得られたコロイド溶液をガラス基板に塗布して接触角、ヘイズ、表面粗さなどにおよぼす影響について検討した。合成時における水分含有率の増大にともなう、接触角および塗膜の表面粗さは大きくなる傾向が見られた。さらに水分含有率が増大し 10-15 vol% を越えると接触角および表面粗さは急激に増大し、接

触角は 150° 以上の超撥水性を示した。得られた結果から、二つの撥水機構の存在が示された。

日本接着学会誌, **42**, 10 (2006) p.408.

\* 化学環境部 化学材料系

\*\* 石原薬品(株)

\*\*\* (株)日本コーティング

\*\*\*\* 甲南大学 理工学部

## アクリルシリコン/シリカ・ナノコンポジットを用いた超撥水表面

木本正樹\*

カルボキシル基含有アクリルシリコン(CAS)の溶液中においてアルコキシド法により撥水性シリカ複合微粒子を合成し、複合シリカ分散液を塗布した表面の撥水性や複合微粒子の形態におよぼす溶媒の種類およびCAS、撥水性シランカップリング剤(SCA)添加の影響について概説した。また、撥水性シリカ複合微粒子を合成する際に溶媒中に添加する水分量の影響について解説した。シリカ微粒子の調製時にCASおよ

びSCAを添加することでシリカ微粒子は小さくなり、シリカ・コロイドの塗膜の接触角は著しく向上した。また、合成時における溶媒中の水分含有率の増加にともなう、一次粒子径が大きくなるとともに、表面粗さの値も大きくなることがわかった。

撥水・親水・防汚剤の開発とコーティングおよびぬれ性の制御, (2006) p.85.

\* 化学環境部 化学材料系

## ナノマイクロポリイミド微粒子の開発

浅尾勝哉\*

一般的な高分子微粒子の調製方法は、ポリマーの重合時に反応系において微粒子化させる化学合成的な方法(分散重合, 乳化重合, 沈殿重合など), 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一般的である。ポリイミド微粒子の調製につ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ものが得られる。単分散で球状の微粒子を調製するには化学的合成法がもっとも適しているが, 反応の制御や精製, 乾燥などが困難である。機械的方法は, 大量に調製する事が可能であるが, 粉碎機など特殊な装

置を必要とし, 更に得られる微粒子の殆どが不定形状であり粒度分布も広くなる傾向にある。再沈殿法は, 条件が調べば非常に微細な粒子を得る事ができるといわれているが, 多くの場合粒状やヒモ状になるため最終的に粉碎が必要であり, また, 残存溶媒の除去が困難である。どれも一長一短はあるが, 目的やニーズに合わせて, 種々の方法が検討されている。本解説では, 当所で開発した沈殿重合法によるナノ〜マイクロサイズの単分散球状ポリイミド微粒子の調製方法を2種類紹介した。

ケミカルエンジニアリング, **51**, 12 (2006) p.929.

\* 化学環境部 化学材料系

## 機能性ポリイミド微粒子の開発と応用性

浅尾勝哉\*

ポリイミド微粒子は優れた耐熱性、耐薬品性、機械的特性を有する。そのため、長寿命で、厳しい環境下でも高い信頼性を示す。また、表面修飾や機能性材料の担持による高性能化が可能である。今後、ポリイミド微粒子は各種先端分野のキーマテリアルになると思

われる。そこで、ポリイミド微粒子の調製方法と表面修飾、および応用性について紹介した。

工業材料, **55**, 7 (2007) p.36.

\* 化学環境部 化学材料系

## Number of Walls Controlled Synthesis of Millimeter-Long Vertically Aligned Brushlike Carbon Nanotubes

Supriya Chakrabarti\* 久米秀樹\*\* 潘路軍\*\*\*

長坂岳志\*\*\*\* 中山喜萬\*\*\*\*\*

エチレンを反応ガスとして用いた熱CVD法により、ブラシ状カーボンナノチューブ(CNT)を合成した。触媒としては、SiO<sub>2</sub>基板(バッファ層: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)上に成膜したFe薄膜を用いた。Heキャリアガス中に微量の水素および水分を添加することにより、12時間のCVD時間で最高7mmの長尺CNTを合成することができた。CNTの層数は、Fe触媒の膜厚と相関があり、Fe膜厚の増加とともに層数が増える傾向であった。透過電子顕微鏡(TEM)観察により、膜厚0.5nm

のFe触媒では、ほとんどのCNTが単層(SWCNT)であることが明らかとなった。

The Journal of Physical Chemistry C, **111**, 5 (2007) p.1929.

\* (財)大阪科学技術センター

\*\* 化学環境部 化学材料系

\*\*\* 大阪府立大学大学院 工学研究科

\*\*\*\* 太陽日酸(株)

\*\*\*\*\* 大阪大学大学院 工学研究科

## Preparation of Micron-Sized Aromatic Polyamide Particles Using Ultrasonic Irradiation

吉岡弥生\* 浅尾勝哉\* 山元和彦\*

舘秀樹\*

テレフタル酸クロリドと4,4'-ジアミノジフェニルエーテルを水を含むアセトン中で、超音波照射下重合を行うことによって、芳香族ポリアミド微粒子が得られた。これらは、粒子の平均径が712nmの単分散性に優れた多孔性球状粒子であった。また、これらは高い結晶性を有するとともに、優れた熱特性を示した。粒子形状や熱特性は、反応系に加えられた水の量に大

きく依存しており、本反応系においては、水の添加が球状粒子の形成に必要不可欠であった。さらに、反応時の混合方法や超音波照射は、粒子形状に大きな影響を与えることが明らかとなった。

Colloid and Polymer Science, **285** (2007) p.535.

\* 化学環境部 化学材料系

## New Method for Fabricating Aromatic Polyamide Particles with a Narrow Particle Size Distribution

吉岡弥生\* 浅尾勝哉\* 山元和彦\*

舘秀樹\*

ジ酸クロライドとジアミンを水を含むアセトンある

いはジオキサン中で、超音波照射下沈澱重合を行うこ

とによって、芳香族ポリアミド微粒子が得られた。得られる微粒子のモルフォロジーや特性は、用いたジ酸クロライド、ジアミンや反応溶媒の組み合わせにより変化した。これらの粒子は 300 nm ~ 1.2 μm の粒子径を示し、単分散性および耐熱性に優れていた。また、そのモルフォロジーは用いた超音波の周波数にも一定

の依存性を示していた。さらに、本反応系ではポリアミドおよびその粒子の作製において、調製手順が非常に重要であった。

Macromolecular Reaction Engineering, No.1 (2007) p.222.

\* 化学環境部 化学材料系

## Preparation and Characterization of Nanoscale Aromatic Polyamide Particles

吉岡弥生 \* 浅尾勝哉 \* 山元和彦 \*  
館 秀樹 \*

イソフタル酸クロリドと 4,4'-ジアミノジフェニルエーテルを水を含むジオキサン中で、超音波照射下重合を行うことによって、芳香族ポリアミド微粒子が得られた。そこで、反応系における水の役割を解明するとともに、各物性との相関についても詳細な検討を行った。その結果、水は反応溶液の極性調整剤として作用するとともに、本縮合反応の促進剤として作用す

ることも明らかとなった。一方、過剰な水の添加は縮合反応の促進と同時に加水分解反応も引き起こすことが、赤外分光分析、粘度測定、分子量測定の結果からも明らかとなった。また、得られた生成物の熱分解温度と分子量の相関などについても明らかとなった。

Polymer **48** (2007) p.2214.

\* 化学環境部 化学材料系

## Structural Phase Transitions of Aliphatic Nylons Viewed from the Simultaneous Measurements of WAXD and SAXS

田代孝二 \* 竹内一浩 \* 太田康明 \*  
塙坂 真 \* 橋田朋子 \* 吉岡弥生 \*\*  
Chellaswami Ramesh\*\*\*

2重配向したナイロン 10/10 の高温領域における構造変化を广角・小角 X 線同時測定を行い、赤外スペクトルや分子動力学シミュレーションの結果と比較した。ブリル転移領域では水素結合を保持したままメチレン鎖のコンフォメーションは乱れた。このとき、ラメラは延伸方向に対し 34° 傾いていた。しかし、融点直下では分子鎖は約 10 % 縮み、分子間水素結合は切断され分子鎖は激しく運動していた。同時に、長周期は大きく増加し、ラメラも延伸方向に対しほぼ平行に

立ち上がっていた。このような詳細な構造解析により物性との相関も明確になり、ナイロンを含むポリアミドの材料設計において非常に有用な情報に成りうるものである。

Macromolecular Symposia, **242**, 1 (2006) p.250.

\* 豊田工業大学

\*\* 化学環境部 化学材料系

\*\*\* インド国立化学研究所

## 多孔性ポリアミド微粒子の作製

館 秀樹 \* 浅尾勝哉 \* 山元和彦 \*  
吉岡弥生 \*

ポリアミドは耐熱性・電気絶縁性に優れるスーパー

エンプラの一つである。その優れた特性からポリア

ミドに関する研究は数多くなされているが、ポリイミド微粒子に関する報告は数えるほどしかない。これまでは酸無水物とジアミンから作製されるポリイミド微粒子がほとんどであった。一般に酸無水物とイソシアネートは触媒存在下、比較的低温で七員環中間体を經由して、脱二酸化炭素を起しイミド環を形成することが知られている。この反応を応用してアミド酸中間

体を經由しないポリイミドが作製されている。そこで、酸無水物とイソシアネートの反応を用いて、ポリイミド微粒子ならびに多孔性ポリイミド微粒子の作製を行った。

高分子論文集, **64**, 1 (2007) p.50.

\* 化学環境部 化学材料系

## Degradation of Carbofuran by Cu/L-Ascorbic Acid/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> System

Farzana Ferdoush\* 勝又英之\* 金子 聡\*

鈴木 透\*\* 太田清久\* 呼子嘉博\*\*\*

魚類や哺乳動物に対して有毒で、環境負荷の大きい農薬であるカルボフランの分解・無毒化法として、安価で簡便な Cu/L-アスコルビン酸/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>系を用いた方法について検討した。石英反応セルに初期濃度 10 mg/L のカルボフラン溶液、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、Cu(II) 及びアスコルビン酸を入れ、pH 調整後、全容を 20 ml とし、室温で分解実験を行った。その結果、最適条件は pH 6、アスコルビン酸濃度 1 mM、Cu(II) 濃度 0.00003 M 及び H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 濃度 1 mM であった。この条件下で、カルボフランは 60 分間でほぼ分解し、TOC は反応時間 15

時間で 62 % 減少した。最終生成物として NH<sub>3</sub> が確認され、分解中間生成物として、2,2-ジメチル-2,3-ジハイドロ-ベンゾフラン-7-オールなど 6 つの化合物が検出された。

Photo/Electrochemistry & Photobiology in the Environment, Energy and Fuel, (2006) p.321.

\* 三重大学 工学部

\*\* 三重大学 環境保全センター

\*\*\* 化学環境部 環境・エネルギー・バイオ系

## Degradation of Diazinon in Aqueous Solution by V(IV)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> System

勝又英之\* 中尾英之\* Farzana Ferdoush\*

金子 聡\* 鈴木 透\*\* 太田清久\*

呼子嘉博\*\*\*

有機リン系殺虫剤であるダイアジノンは広く農業・園芸用に汎用されている有毒な農薬である。発展途上国でも多量に使用されており、今後環境汚染が深刻になると予想される。そこで、操作が簡便な V(IV)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 系を利用したダイアジノンの分解法について検討した。パイレックスガラス製反応容器中に 10 mg/L のダイアジノンを入れ、V(IV) 濃度、pH、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 濃度を変化させ、分解実験を行った。その結果、V(IV) 初期濃度が増加するに従い、分解速度も増加する傾向が見られた。初期濃度 10 mg/L のダイアジノン分解の最適条

件は pH:3.0、V(IV) 初期濃度 :0.0005 M、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 初期濃度 :0.00005 M であった。最適条件下では 10 秒でほぼ 100 % 分解し、GC/MS 分析により 2 つの反応中間体を同定した。

Photo/Electrochemistry & Photobiology in the Environment, Energy and Fuel, (2006) p.335.

\* 三重大学 工学部

\*\* 三重大学 環境保全センター

\*\*\* 化学環境部 環境・エネルギー・バイオ系

## Purification and Characterization of an Alkaline Lipase from *Pseudomonas aeruginosa* Isolated from Putrid Mineral Cutting Oil As a Component of Metalworking Fluid

Ivanka Karadzic\* 増井昭彦\*\* Lidija Zivkovic\*  
藤原信明\*\*

切削油は、多量の鉱物油および界面活性剤を含み、高アルカリ性 (pH 10) である。この過酷な環境で生育する腐敗微生物は特異な酵素を分泌生産している可能性が大きい。分離した油脂分解酵素生産微生物からの酵素は、各種のクロマトにより電気泳動的に単一までに精製された。分子量は 54 kDa で、作用最適 pH および温度はそれぞれ 11, 70 °C と非常に高く、耐性に優れていた。pH 4-11.5 の広い範囲で安定であつ

た。われわれは、腐敗菌の生育に連動する酵素生産を利用した、新しいインテリジェントな徐放性システム (DDS) を提案した。

Journal of Bioscience and Bioengineering, **102**, 2 (2006) p.82.

\* ベオグラード大学

\*\* 化学環境部 環境・エネルギー・バイオ系

## ジオシンセティックス

赤井智幸\*

従来は土、木、鉄、コンクリートが土木建設工事の主材料であったが、用途によってはジオシンセティックスがそれらに伍する状況にある。また、様々な工種や新しい用途への適用が盛んなことが最近のジオシンセティックス技術に関する特徴である。特に、環境保全分野や防災分野における用途拡大が著しい。それに伴い、従来の代表的機能とは異なる新しい機能が求められ、用途に応じた新機能を持った材料や工法の開発

がなされている。ここでは、最近注目を集め、今後の発展が期待されるジオシンセティックス技術の紹介という観点に立ち、新機能を利用した繊維製ジオシンセティックスとその適用例について紹介した。

“ファイバー”スーパーバイオメティックス ～近未来創造テクノロジー～, (2006) p.755.

\* 化学環境部 繊維応用系

## 線状高分子混合の材料特性における材質の影響について

小竹 望\* 平田昌史\* 赤井智幸\*\*  
西村正樹\*\* 山本正人\*\*\* 嘉門雅史\*\*\*\*

海面処分場の遮水材として開発した線状高分子混合処理土は、浚渫粘性土に固化材と線状高分子材料を混合した土質系遮水材料である。韌性が高いので大きいひずみ領域でも遮水性能を発揮できることが特徴である。これまでに、線状高分子材料としてビニロンの短繊維を用いた室内配合試験・土質試験を実施し、線状高分子混合処理土の強度変形特性と遮水性について評価した。本研究では、引張強度、伸び率、ヤング率等の力学的性質の大きく異なるビニロン、ナイロン、ポ

リプロピレン、ポリエチレンの繊維を用いた線状高分子混合処理土の材料特性の相違を評価した。その結果、材質が異なっても繊維混合による韌性向上効果には大差がないことが確認された。

ジオシンセティックス論文集, 21 (2006) p.315.

\* 東洋建設(株)

\*\* 化学環境部 繊維応用系

\*\*\* 太陽工業(株)

\*\*\*\* 京都大学大学院 工学研究科

## Interface Shear Stress Parameter Evaluation for Landfill Liner Using Modified Large Scale Shear Box

M. Saravanan\* 嘉門雅史\* H.A. Faisal\*\*  
 勝見 武\* 赤井智幸\*\*\* 松本 哲\*\*\*  
 乾 徹\*

廃棄物処分場の遮水システムにおいては、材料境界面の摩擦特性評価法について、様々な試験方法が提唱されている。しかし、試験方法や装置の詳細については、未だ固定化されていない。これまでの試験方法は、ASTMの試験方法をベースとして基礎工学的見地から構築されたものであり、遮水システムに用いられる種々の材料(各種の遮水材料や土質材料、不織布保護マットなど)間の摩擦特性を系統的に評価できる試験装置が求められる。そこで、これらの材料間の摩擦特

性を評価するため、せん断箱に改良を施し、試験を行い、気中あるいは飽和水浸状態での試験結果について報告した。

Proceedings of 8th International Conference on Geosynthetics, (2006) p.265.

\* 京都大学大学院 工学研究科

\*\* マレーシア大学

\*\*\* 化学環境部 繊維応用系

## The Study of the Durability about the Triple Liner System -The Loading Tests about Slope Hydraulic Barrier Function in the Sea Area Landfill Sites-

佐藤 毅\* 赤井智幸\*\* 石田正利\*\*\*  
 野村忠明\*\*\*\* 嘉門雅史\*\*\*\*\*

一体型複合遮水シート(以下、複合シート)は、中間保護層であるポリウレタンの高い変形特性と優れた遮水性能により、複合シート自体で二重遮水機能を期待するものである。一方、海面処分場は陸上とは施工断面が異なり、遮水材料が直接、碎石等と接する施工断面が考えられており、遮水材料の耐久性はきわめて重要である。本研究では、特に海面処分場を対象に複合シートの耐久性を評価するため、突き刺しに対する従来からの評価指標である貫入試験と、碎石を用いた

載荷試験を行った。その結果、中間保護層のポリウレタンの荷重分散効果により、高い耐久性(遮水シート保護効果)があることがわかった。

Proceedings of 8th International Conference on Geosynthetics, (2006) p.367.

\* 東洋建設(株)

\*\* 化学環境部 繊維応用系

\*\*\* 太陽工業(株)

\*\*\*\* 京都大学大学院 工学研究科

## A study on the Durability of the Triple Liner System -Stress and Deformation Analysis by Finite Element Method-

亀井大樹\* 浅田英幸\* 前田 敏\*\*  
 上田正樹\*\*\* 赤井智幸\*\*\*\* 嘉門雅史\*\*\*\*\*

一体型複合遮水シート(以下、複合シート)は、中間保護層であるポリウレタンの高い変形特性と優れた遮水性能により、複合シート自体で二重遮水機能を期待するものである。複合シートの耐久性に関し、貫入試験結果と海面処分場斜面遮水工を想定した載荷試験

結果について、これまでに報告している。そこで、複合シートを海面処分場斜面遮水工における護岸斜面の碎石、レキ材被覆用として設置した場合を想定し、その応力・変形特性を非線形材料モデルを用いた有限要素法によって解析した。さらに、解析結果に基づき、

海面処分場に適用した時の複合シートの耐久性に関して検討した。

Proceedings of 8th International Conference on Geosynthetics, (2006) p.1573.

\* 東亜建設工業(株)

\*\* 東洋建設(株)

\*\*\* 五洋建設(株)

\*\*\*\* 化学環境部 繊維応用系

\*\*\*\*\* 京都大学大学院 工学研究科

## ジオシンセティックス 1 製品の種類と使用される素材

赤井智幸 \*

ジオシンセティックスの基礎から応用に至る内容を5, 6回連載することとし, まず, 使用される製品の種類や素材について述べ, 次に, 要求される機能と代表的な適用例を設計の考え方を交えながら解説した。また, 材料特性とその評価方法を示し, さらに, 最近注目を集めている新たなジオシンセティックス利用工法や開発例を紹介することで, この分野の今後の方向

性に触れた。連載全体として「ジオシンセティックス技術に関する入門編的な内容を」という依頼者の要請に答える。今回は連載の第1回目として製品の種類と使用素材について解説した。

加工技術, 42, 2 (2007) p.105.

\* 化学環境部 繊維応用系

## ジオシンセティックス 2 要求される機能と代表的な適用例 (1)

赤井智幸 \*

ジオシンセティックスの基礎から応用に至る内容を5, 6回連載することとし, 連載全体として「ジオシンセティックス技術に関する入門編的な内容を」という依頼者の要請に答える。今回は連載の第2回目として, ジオシンセティックスの最も代表的な要求機能と

その適用例について, 設計の考え方を交えながら解説した。

加工技術, 42, 3 (2007) p.212.

\* 化学環境部 繊維応用系

## ジオシンセティックス 3 要求される機能と代表的な適用例 (2)

赤井智幸 \*

ジオシンセティックスの基礎から応用に至る内容を5, 6回連載することとし, 連載全体として「ジオシンセティックス技術に関する入門編的な内容を」という依頼者の要請に答える。前回からジオシンセティックスの最も代表的な要求機能とその適用例について, 設計の考え方を交えながら解説しており, 連載第3回目の今回は, 前号に引き続いて, 遮水機能と保護機能

について解説した。遮水機能に関しては農業用ため池, トンネル防水, 廃棄物処分場の遮水シートを, また, 保護機能については廃棄物処分場の保護マットを取り上げた。

加工技術, 42, 5 (2007) p.341.

\* 化学環境部 繊維応用系

## ジオシンセティックス 4 材料特性の評価方法

赤井智幸 \*

ジオシンセティックスの基礎から応用に至る内容を5, 6回連載することとし, 連載全体として「ジオシンセティックス技術に関する入門編的な内容を」という依頼者の要請に答える。今回はジオシンセティックスの最も代表的な要求機能とその適用例について, 設計の考え方を交えながら解説した。実際にジオシンセティックスを適用する場合, 使用目的に応じて材料特

性を適切に評価し, その結果に基づいて材料選定をして用いることが重要である。そこで, 今回はジオシンセティックスの要求機能に関わる材料特性の評価方法について解説した。

加工技術, 42, 6 (2007) p.407.

\* 化学環境部 繊維応用系

### Required Performance of Fibers for Hybrid Clay Barrier

小竹 望 \* 平田昌史 \*\* 赤井智幸 \*\*\*  
西村正樹 \*\*\* 山本正人 \*\*\*\* 嘉門雅史 \*\*\*\*\*

海面処分場の遮水材として開発した線状高分子混合処理土 (Hybrid clay barrier: HCB) は, 靱性と遮水性を併せ持つ土質系遮水材料である。そこで, HCB に用いる繊維材料の要求特性を明らかにするため, 物性の異なる5種類の繊維を用い, 一軸圧縮試験と曲げ試験を行った。また, HCB に混合された繊維の挙動を調べるため, 固化処理土に埋め込んだ繊維の引抜き試験を実施した。その結果, 繊維の引張り強度や弾性率よりもむしろ, 固化処理土に対する繊維の付着力および

摩擦力が, 靱性の向上や曲げ特性に大きく寄与していると考えられた。

Proceedings of Geo-Environmental Engineering 2007, (2007) p.225.

\* 東洋建設(株)

\*\* 前田建設工業(株)(元: 東洋建設(株))

\*\*\* 化学環境部 繊維応用系

\*\*\*\* 太陽工業(株)

\*\*\*\*\* 京都大学大学院 工学研究科

### 廃棄物最終処分場キャッピング用複合シートの機能評価と施工耐久性評価

西村正樹 \* 赤井智幸 \* 和田昭太 \*\*  
楠部義夫 \*\*\* 嘉門雅史 \*\*\*\*

廃棄物最終処分場閉鎖時のキャッピング材として, 遮水性とガス透過性を併せ持ち, 施工耐久性を有するジオシンセティックス材料の開発が求められている。そこで, 遮水機能とガス透過機能を担う多孔質材料と, 多孔質材料を保護する不織布から成る複合シートを開発し, キャッピング材料としての適用性を検討している。この複合シートについて, 室内実験により遮水性, ガス透過性を評価し, 屋外フィールドでの施工実験により施工耐久性について検討を加えた。その結

果, 試作した複合シートは遮水性, ガス透過性を有するキャッピング材料としての適用性が高いことを確認した。

ジオシンセティックス論文集, 21 (2006) p.285.

\* 化学環境部 繊維応用系

\*\* (株) 鴻池組

\*\*\* (株) 大林組

\*\*\*\* 京都大学大学院 工学研究科

## 廃棄物処分場に設置された一体型複合遮水シートの 破損に対する耐久性評価に関する研究

石田正利\* 佐藤 毅\*\* 西村正樹\*\*\*  
赤井智幸\*\*\* 根岸聖司\*\*\* 嘉門雅史\*\*\*\*

従来一般的な遮水構造の耐久性評価においては、廃棄物内の混入異物による破損リスクと破損後の漏水リスクの両方を加味した事例はほとんどない。そのため、遮水性中間保護材（ポリウレタン）とその両側の遮水シートが一体化された一体型複合遮水シートを開発し、その耐久性評価を試みてきた。そこで、廃棄物処分場における一体型複合遮水シートによる遮水構造を想定し、このシートに異物モデル（貫入棒）が貫通する状況を想定した貫入実験を実施し、貫入棒の形状

や地盤強度の違いと貫入抵抗の関係について検討した。さらに、貫入棒が貫通した状態での耐水圧実験を実施し、貫入棒が貫通した状態でも十分な漏水抵抗を有することを確認した。

ジオシンセティックス論文集, 21 (2006) p.303.

\* 太陽工業（株）  
\*\* 東洋紡績（株）  
\*\*\* 化学環境部 繊維応用系  
\*\*\*\* 京都大学大学院 工学研究科

## Characteristics and Construction Durability on Hybrid Geosynthetics for Capping of Landfill Site

西村正樹\* 赤井智幸\* 根岸聖司\*\*  
石田正利\*\*\* 和田昭太\*\*\*\*\* 楠部義夫\*\*\*\*\*  
嘉門雅史\*\*\*\*\*

廃棄物最終処分場閉鎖時のキャッピング材として、遮水機能とガス透過機能を担う多孔質材料と、多孔質材料を保護する不織布から成る複合シートを開発し、キャッピング材料としての適用性を検討してきた。そこで、この複合シートについて、室内実験により遮水性、ガス透過性の機能を評価し、さらに、室内試験でのデータを基に、汎用の流動解析ソフトを用いたシミュレーションによるガス透過性の定量化を試みた。また、屋外フィールドでの施工実験を実施し、施工耐久性についても検討した。その結果、開発した複合シ

トがキャッピング材料としての高い適用性を有していることが確認された。

Proceedings of Geo-Environmental Engineering 2007, (2007) p.85.

\* 化学環境部 繊維応用系  
\*\* 東洋紡績（株）  
\*\*\* 太陽工業（株）  
\*\*\*\* （株）鴻池組  
\*\*\*\*\* （株）大林組  
\*\*\*\*\* 京都大学大学院 工学研究科

## リン酸化染料を用いた高染色堅ろう性革の開発のための染色条件の検討

稲次俊敬\*

皮革中の有害物質に関する基準値（JSG ラベル）が設定されようとしている。その中で染料の体内への浸入を防止する観点から、染色摩擦堅ろう度が基準値の一つとして採用されたが、現状の市販革の中には、この基準値を満たす革製品が非常に少ないことが問題となっている。このため、革の染色堅ろう度の早急な改

善が求められている。そこで、高堅ろう染色法を確立するためにリン酸化染料（黒、三原色）を用いて種々染色革を作製した。これらについて各種染色堅ろう度試験を行ったところ、各々の革は非常に高い染色堅ろう度を示した。ただし、一部の革には摩擦堅ろう度の低いものがあり、これらの改善が今後の課題として

残った。  
環境対応革開発実用化研究報告書, (2006) p.68.

\* 皮革試験所 皮革応用系

## 皮革の染色方法と最近の研究紹介

佐藤恭司\*

皮革の一般的な製造方法と染色工程における問題点を紹介し、一般的な皮革製品の染色堅ろう性がなぜ低いのかその原因を皮革の特性を示しながら説明した。皮革の構成成分であるコラーゲン繊維は耐熱性と耐アルカリ性が低く、染色温度の上限は 60 °C、酸性浴中で染色する必要があるために、染料とコラーゲンとの結合が弱くなるのが原因である。対策として、リン

酸化染料を使用すれば 50 °C、酸性浴の温和な条件で、反応染料に匹敵する堅ろう性を有する革製品が得られたことを紹介した。

名古屋テキスタイル研究会会誌 "NTRA", 26, 3 95 (2006) p.9.

\* 皮革試験所 皮革応用系

## 皮革製品から放散する揮発性物質について

佐藤恭司\* 奥村 章\* 稲次俊敬\*  
道志 智\* 藤田恵美\* 角田由美子\*\*

環境革実用化研究において、臭い評価方法の検討を実施した。その際に一般的な皮革製品の揮発成分を把握しておく必要があったので、以前分析した結果や環境対応革の研究で行った分析結果をまとめた。工程別に抽出した革、一般的な皮革素材や着用前後の靴等を分析した。その結果、皮革の臭い成分として製造に使

用した加脂剤、鞣し剤や仕上げ剤などおよびそれらの酸化生成物などがその主要な成分であった。

皮革科学, 52, 2 (2006) p.59.

\* 皮革試験所 皮革応用系

\*\* 昭和女子大学

## リン酸化染料の試作

佐藤恭司\*

皮革製品の染色堅ろう度は一般的に低く、染色堅ろう度に関するクレームの発生が最も多いことが知られている。リン酸化染料は、酸性染料と同じ処方でも温和な条件で染色が可能な皮革用高堅ろう性染料として開発されたが、染料価格が高いために広く使用されていない。そこで、安価な製造方法について検討した結果を報告した。その他、リン酸化染料の染色特性は、

pH 3 ~ 6 程度の酸性浴中で 50 °C 程度の温度でクロム鞣し革と強く結合し、反応性染料に匹敵する堅ろう性が得られることを以前の実験結果を交えながら簡単に紹介した。

環境対応革開発実用化研究報告書, (2006) p.63.

\* 皮革試験所 皮革応用系