

No. 6 (1993.3)

産業技術総合研究所報告

目次

技術論文

- | | | |
|---|-----------------------------|----|
| 1. 金型铸造された球状黒鉛鉄のチル化傾向に及ぼす球状化剤含有マグネシウム量の影響 | 橋堂 忠 | 1 |
| 2. ホウ素イオン注入処理を施したSUS304のトライボロジ特性 | 久野正人・三浦健一・石神逸男
出水 敬・網沢栄二 | 10 |
| 3. 溶媒和したスクアリリウム色素の結晶構造 | 夏川一輝・中澄博行 | 16 |
| 4. Ar, CH ₄ 混合ガス雰囲気でのプラズマスパッタ法により作製したC含有Au薄膜の諸特性 | 岡本昭男・吉竹正明・野坂俊紀
鈴木義彦・小川倉一 | 22 |
| 5. 部分安定化ジルコニアのHIP処理 | 稲村 偉・宮本大樹・内田和仁
氏家秀夫・有田重彦 | 27 |

他誌掲載論文等概要

- | | | |
|--|---|----|
| 1. IULTCSの革用染料および染色革の堅牢度 (IUF) 試験方法の動向 | 中村 蔚 | 33 |
| 2. 革の親水性・疎水性 | 中村 蔚 | 33 |
| 3. 黒色染料の特徴づけとそれらの染色堅牢性 | 中村 蔚 | 33 |
| 4. 代表的高堅牢型有彩色染料の染色堅牢度に影響を及ぼす要因 | 中村 蔚・稲次俊敬 | 33 |
| 5. Laser Surface Modification of Stainless Steel
— Alloying with Molybdenum — | Michio Tomie, Nobuyuki Abe,
Shuichi Noguchi, Yoji Kitahara,
Yukihiro Sato | 34 |
| 6. 熱風循環式タンブラ乾燥機の省エネルギー | 根津 修・吉野正紀 | 34 |
| 7. Thermotropic Cellulose Derivatives Blended with Low-mass Molecules | Takashi Kondo, Takeshi Fukuda,
Tadashi Asanuma, Takeaki Miyamoto | 34 |
| 8. 発泡ポリエチレンの応力-ひずみ関係について
— モデルを用いた圧縮特性の検討 — | 中嶋隆勝・野上良亮・寺岸義春
高田利夫 | 35 |
| 9. LANを利用した生産管理システムの開発
(第7報 システムの管理と改善) | 吉田総夫・袖岡孝好・竹田裕紀
吉野正紀 | 35 |
| 10. 液晶性ポリエステルとポリカーボネートとのブレンド物
— 射出成形品の微細構造と力学物性 — | 木本正樹・平口 務 | 36 |
| 11. キュボラ操業中のコークベッド高さの推定 | 岡部 隆・石野 享・西村 章 | 36 |
| 12. The Liquid Retention of Structurally Modified Wool in Aqueous Solutions | Kyohei Joko, Joichi Koga | 36 |
| 13. 適応露光によるカラー画像の入力 | 森脇耕介 | 37 |
| 14. スクアリリウム系色素の光退色挙動と安定化 | 蔵本暢浩 | 37 |
| 15. プラスチックの破損挙動とタフネス | 水谷 潔 | 37 |
| 16. マグネトロンスパッタ法で作製した窒化銅膜のヨウ素化 | 野坂俊紀・吉竹正明・岡本昭夫
鈴木義彦・小川倉一 | 38 |
| 17. <i>p</i> -アミノ馬尿酸結晶の熱固相重合 | 木村裕和・坂部 寛・伊藤 孝
小西 孝 | 38 |
| 18. 低温プラズマ処理による種子の硬実打破 | 田原 充・林 宏・山路良寛
山口俊彦 | 38 |

19. オリゴメチレンアニリンを用いたポリイミドの合成と熱特性	浅尾勝哉・広畑 健・西村浩之	39
20. 最適緩衝設計手法について — 緩衝材使用量の最小化 —	中嶋隆勝・野上良亮・寺岸義春 高田利夫	39
21. セラミックス研削面残留応力の大きさと存在深さに関する 材料除去現象をもとにした一考察	村田一夫・水谷勝己・田中芳雄	40
22. ほう化層生成に及ぼす球状黒鉛鑄鉄中のSiの影響について	池永 明・鄭 寅謨・川本 信 曾根 匠・加藤寛敬	40
23. セラミックスの研削における材料端部の欠け — 二次元単粒研削時の前下方へのき裂進展に対する研削 点の移動を考慮した解析モデル —	山口勝己・水谷勝己・田中芳雄	40
24. 電気抵抗の計測の基礎	四谷 任	41
25. Unsteady Thermal Stress Analysis in Axisymmetric Problems by Means of Boundary Element Method	Yoshihiro Ochiai, Ryohei Ishida	41
26. 人の味覚と食品物性	浅沢英夫	41
27. 自然エネルギーを利用したため池浄化用エアレータ	磯田 徹	42
28. 放電加工による表面の合金化処理	増井清徳・曾根 匠・佐藤幸弘 出水 敬・畑中貞男	42
29. Si-Ti-C-O系繊維の耐熱性	柿本健一・寛 芳治・下尾聡夫 岡村清人	42
30. 低温プラズマ処理した延伸ポリエチレン膜に発現する層構造	森田 均・坂部 寛・伊藤 孝 小西 孝	43
31. 境界要素法による内部熱発生を伴う二次元定常熱応力解析	落合芳博・石田良平・関谷 壮	43
32. Hot Isostatic Pressing of Sendust Metal Powders	Y.Imaida, M.Takagawa, T.Kirimura, K.Hirota, O.Yamaguchi, A.Kakitsuji, H.Miyamoto	43
33. 段ボール箱の圧縮強さに及ぼす圧縮速度の影響	高田利夫・寺岸義春・中嶋隆勝 村上義夫・野上良亮	44
34. Scanning Electron Microscopic Observation on the Deformation Band in the Redrawn Polyethylene Film	Hitoshi Morita, Hiroshi Sakabe, Takashi Itoh, Takashi Konishi	44
35. 米国マイクロセンサとマイクロマシニング調査報告	鈴木義彦	44
36. 放電加工面のプラスチック成形雰囲気中における耐食性と その改善	増井清徳・佐藤幸弘・曾根 匠 出水 敬	45
37. 非軸対称加熱を受ける不均質円柱の非定常熱応力に関する 逆問題解析	大多尾義弘・谷川義信・笠井輝明 中西庸介	45
38. 局部加熱を受けるクロスプライ積層長方形板の熱応力・熱 変形	谷川義信・大多尾義弘・高原奉弘	46
39. Electron Microscopic Observation on the Material Transformed from the Single Crystal of <i>p</i> -Aminohippuric Acid through the Thermal Solid State Polycondensation Procedure	Hirokazu Kimura, Hiroshi Sakabe, Takashi Itoh, Takashi Konishi	46
40. カーベットの摩耗とその電子顕微鏡観察	坂部 寛・松岡敏生・小西 孝 木村裕和	46
41. The Effect of Trialkyl Phosphites and Other Oil Additives on the Boundary Lubrication of Ceramics : Friction of Silicon-Based Ceramics	Kei Demizu, Hiroyuki Ishigaki, Hideo Kakutani, Fukuzo Kobayashi	47
42. Fourier Transform IR Spectroscopy Studies on Langmuir- Blodgett Films of 2,4-Bis(4-Methyloctadecylamino-2- Methyl Phenyl)-Cyclobutadienediylum-1,3-Diolate	Nobuhiro Kuramoto, Yukihiro Ozaki	47
43. 自己燃焼反応を利用したMoSi ₂ -Al ₂ O ₃ 系複合材料のin-situ 合成	垣辻 篤・宮本大樹	47
44. Cloning and Nucleotide Sequence of the Regulatory Gene, <i>degM</i> , for Minor Serine Protease in <i>Bacillus subtilis</i>	Akihiko Masui, Nobuaki Fujiwara, Masahiro Takagi, Tadayuki Imanaka	48
45. Deposition of Zr-C Thin Films and Plasma-Polymerized Hydrocarbon Films in the Reactive Magnetron Sputtering Process	Masaaki Yoshitake, Toshikazu Nosaka, Akio Okamoto, Soichi Ogawa, Kazuhiro Nishikawa	48
46. Effects of Nitrogen Pressure and RF Power on the Properties of Reactive Magnetron Sputtered Zr-N Films and an Application to a Thermistor	Masaaki Yoshitake, Tsutom Yotsuya, Soichi Ogawa	49
47. ポリオレフィンの表面改質 (I) メタクリル酸ジメチルアミノエチル/メタクリル酸ステア リル共重合体による改質	坂本義章・遠藤仁子・増井昭彦 三刀基郷	49
48. ポリオレフィンの表面改質 (II) 接着接合および塗装性の改善	坂本義章・遠藤仁子・増井昭彦 三刀基郷	49
49. 改良された境界要素法による二次元非定常熱応力解析	落合芳博・西谷弘信	50
50. Temperature Sensors Having a Temperature Correction in Itself	Tadaaki Kusaka, Yoshihiko Suzuki, Tsutom Yotsuya, Souichi Ogawa, Shuji Miyake, Takahiro Aoyama	50

金型鑄造された球状黒鉛鑄鉄のチル化傾向に及ぼす 球状化剤含有マグネシウム量の影響

Effect of Magnesium Content in Spheroidizing Additives on Chill Formation Tendency of Spheroidal Graphite Iron Cast into Metal Molds

橘堂 忠*
Tadashi Kitsudou

The effects of magnesium content in the spheroidizing additives and the treatment temperature on the chill formation tendency of spheroidal graphite iron cast into metal molds, 20, 25 and 30mm in diameter were studied. The tendency of the chill formation was moderated by reducing magnesium content and by lowering the treatment temperature from 1550°C to 1400°C. When the additives with Mg content less than 5% were used, the treatment at 1350°C resulted in greater tendency of the chill formation than that at 1400°C.

The chill formation tendency was increased with increasing magnesium vaporizing pressure calculated from the equation reported by P.K.Trojan, and a significant chill formation occurred in the specimens treated at 1500°C and Mg vaporizing pressure more than 2 atm. The lowest tendency was, on the other hand, observed when specimens were treated at 1400°C and 0.3-0.5 atm of Mg vaporizing pressure.

1. 緒言

これまでの報告^{1,2)}で、金型鑄造球状黒鉛鑄鉄のチル化傾向に及ぼす球状化処理条件のうち球状化剤添加量および球状化処理温度の影響について、鉄-けい素-マグネシウム系（以後Fe-Si-Mg系と記す）の球状化剤を用いて検討した。その結果によると、球状化剤添加量を減量し、球状化処理温度を低下させるとともに、チル化傾向は減少した。

これら二つの要因に共通する現象として、処理時に球状化剤に含まれるマグネシウムと溶湯との爆発反応がより穏やかになることがあげられる。この球状化処理時の爆発反応の大きさに関連する因子には、上記の球状化剤添加量、球状化処理温度の他に球状化剤に含有されるマグネシウム量がある。球状化剤に含有されるマグネシウム量の低下とともに、処理時の爆発反応が低下することは経験的にも知られ、またマグネシウムのモル分率と蒸

気圧の関係式³⁾からも容易に推測される。つまり低マグネシウム量の球状化剤の使用によりチル化傾向が低減することが期待される。

しかし、金型鑄造や砂型薄肉部のような急冷凝固下の球状黒鉛鑄鉄のチル化傾向と球状化剤に含有されるマグネシウム量の関係について、系統的に明らかにされていない。そこで、本報告ではチル化傾向に及ぼす球状化剤含有マグネシウム量の影響について、けい素量、球状化処理温度と関連させて検討した結果を報告する。

2. 実験方法

30kVA・3kHz高周波炉を用い、低マンガン高純度鉄、金属けい素(99.8%)、電解鉄を配合し、けい素量の異なる母合金を大気溶解(50kg/1 charge)により作成した。試料溶製は高周波炉(5kg・30kVA)を用いて、母合金3kgを黒鉛坩堝を使用し、アルゴン雰囲気(毎分0.7%補充)下で再溶解し、所定の温度で2分保持した後球状化処理を行い金型に鑄造した。

使用した球状化剤の組成を表1に示す。稀土類元素

* 生産技術部 素材材加工研究室

表1 球状化剤組成

Chemical compositions of graphite spheroidizing additives

記号	Mg	R.E.	Ca	Si	Fe
1.5MRC	1.64	0.49	0.67	45.16	bal.
3MRC	3.14	1.62	1.13	44.53	bal.
5MRC	4.92	1.95	2.12	45.14	bal.
9MRC	9.33	2.72	4.02	44.71	bal.

(表中R.E.と記す)およびカルシウムを含むFe-Si-Mg系について、1.64%Mg, 3.14%Mg, 4.92%Mg, 9.33%Mgの4段階のマグネシウム量の球状化剤(以後それぞれ1.5MRC, 3MRC, 5MRC, 9MRCと記す)を用いた。以上の球状化剤の添加量については、処理後の残留マグネシウム量がほぼ一定(例えば1500°Cで処理した場合、0.013~0.019%Mg)になるように1.5MRCは1.8%, 3MRCは0.8%, 5MRCは0.6%, 9MRCは0.4%の添加とした。

球状化処理は最高溶解温度で行い、主に1350, 1400, 1450, 1500°Cの4段階とし、低マグネシウム量の1.5MRC, 3MRCの球状化剤については1550°Cを加えた。

試料採取金型には20, 25, 30mmφの試料が横鋳込みで採取しうる3種類の金型を使用した。基礎塗型にはシリカ・アルミナ・リン酸塩系を使用し、約0.3mm厚施した。作業塗型としてアセチレンススを使用し、鋳込み終了毎に圧縮空気(3~4気圧)吹き付けにより、前回のススをできる限り除去した後、新たに塗布した。金型予熱温度は150°Cとした。

試料組成は以下の通りである。けい素量については各球状化剤、各処理温度ごとに約2.0~3.3%の間で3~4点変化させ、チル化傾向との対応を調べた。炭素量は約3.4~3.5%とほぼ一定とした。マンガン量は約0.009%以下、リン量、硫黄量はともに0.010~0.020%であった。

チル化の有無は、試料長手方向のほぼ中央部断面にて試料を採取し、研磨後ナイトール液腐食により確認した。チルが発生した試料のチル化面積率は以下のようにして求めた。試料断面のマクロ写真を撮影し、印画紙に焼付けた後チル化の部分に切抜き、重量法にて面積を算出し、次にそれぞれの試料径の全断面積で除してチル化面積率とした。

3. 実験結果及び考察

(1) チル化傾向に及ぼす球状化剤マグネシウム量の影響

図1に1.5MRCと9MRCの球状化剤をそれぞれ1.8%, 0.4%を1500°Cにて添加・処理した場合の試料断面のマクロ組織を示す。けい素量は約2.6%である。マグネシウム含有量の高い9MRCの球状化剤で処理した試料では、チルが発生した。図において、試料中心部の白色に腐食さ

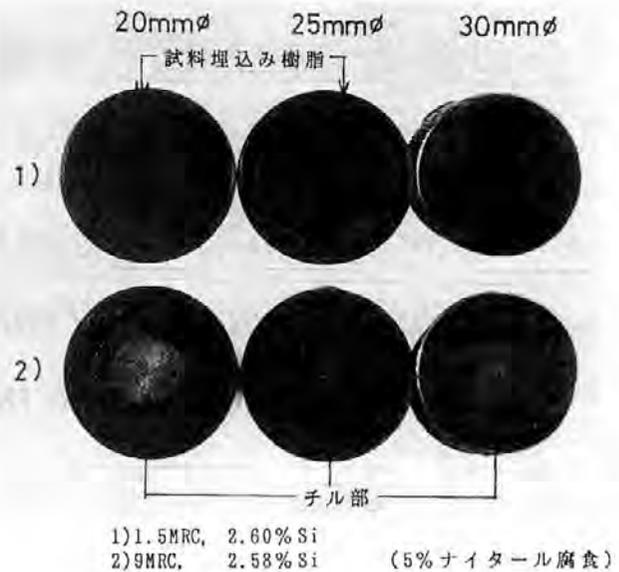


図1 試料断面のマクロ組織
Macro-structure of cross-sectioned specimens

れた部分がチル化領域である。すなわち、20, 25, 30mmφ試料全てが逆チルである。白色の変化をみると、チル化の生じた外周部から試料中心部に向かって白色の程度が増加し、中心部でチル化が著しいことが推察され、顕微鏡観察からもこのことは確認されている。

また、共晶炭化物が柱状晶的に発達した組織は、冷却速度が最も大きいと考えられる20mmφ試料で最も顕著であり、試料直径が大きくなるとともに認めがなくなっている。この炭化物の柱状晶的組織は、オーステナイトデンドライトが柱状晶的に発達したことを示している。このことから、融液が試料中心部で過冷を生じたことが推測される⁴⁾。すなわち、冷却速度の大きな試料外周部において融液の過冷が生じず、冷却速度が小さくなると考えられる中心部で過冷が生じたことが推察される。

一方、マグネシウム含有量の低い1.5MRCの球状化剤で処理した試料では、20mmφ試料においてもチル化は認められない。したがって、マグネシウム含有量の低い球状化剤の使用によりチル化傾向が低減することが認められる。稀土類元素、カルシウムを含有する種々のマグネシウム量の球状化剤についてチル化の有無とけい素量との関係を調べた。その結果を図2に示す。球状化処理温度は1500°Cである。上述したように、1.5MRCでは2.6%Siですべて無チルである。約2.8%Si付近において、3MRCでは全ての試料径で無チルであり、5MRCで処理した場合、25, 30mmφ試料では無チル化しているが20mmφ試料でチル化が認められる。さらに、9MRCでは2.90%Siで30mmφ試料が、2.97%Siで25mmφ試料が無チル化しているが、20mmφ試料にチルが発生している。以上より、球状化剤に含有されるマグネシウム量の低下とともに、より低いけい素量で無チル化することが分かる。なお、

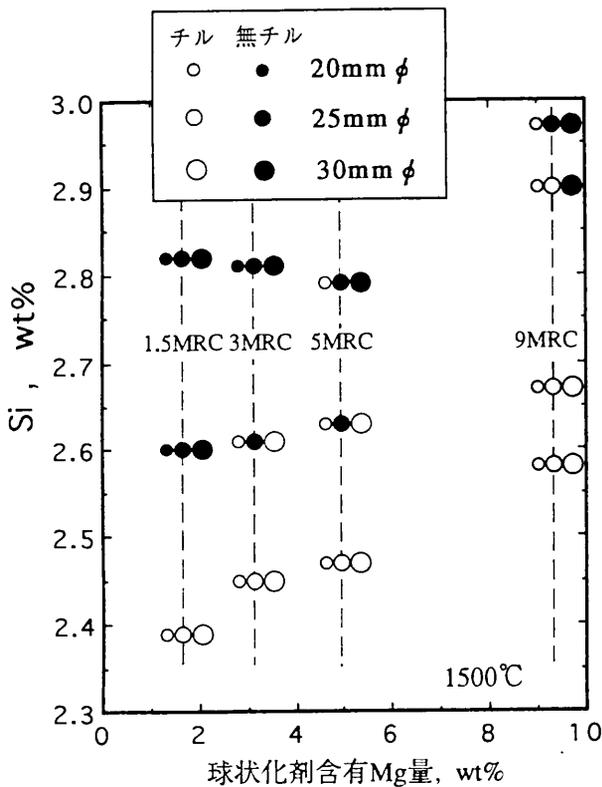


図2 チル化傾向に及ぼす球状化剤含有Mg量の影響
Effect of Mg contents in spheroidizing additives on chill formation tendency

以上の試料に認められるチルもすべて逆チルであり、チルの生じた試料の共晶炭化物も試料中心部で粗大であった。

上述の試料のチル化面積率に及ぼすけい素量の影響を30mmφ試料について図3に示す。約2.6%Siの試料と比較すると、マグネシウム含有量の多い9MRCで処理した試料のチル化面積率が大きい。一方1.5MRCの場合、さらにより低けい素の約2.4%Siにおいてもチル化面積率は小さい。このような傾向は、20、25mmφ試料にも認められた。

図4にチルが発生した試料の顕微鏡組織を1.5MRCと9MRCについて示す。観察部位は試料断面のほぼ中心であり、逆チル領域の中心部に相当する。1.5MRCの処理した試料のけい素量は2.39%であり、9MRCで処理した試料の2.58%Siよりも低けい素であるにもかかわらず、共晶炭化物は9MRCのそれに比べて微細であり、その面積率も低いことが認められる。このことは、20、25、30mmφ試料に共通している。

以上より球状化処理温度が1500°Cの場合、球状化剤に含まれるマグネシウム含有量の低い球状化剤の使用が、より低けい素までチル発生を抑止することが分かる。またチル発生の場合においても同一けい素量で比較すると、チル化面積率と共晶炭化物の密度がより低くなることが認められ、低マグネシウム球状化剤はチル化傾向を低減

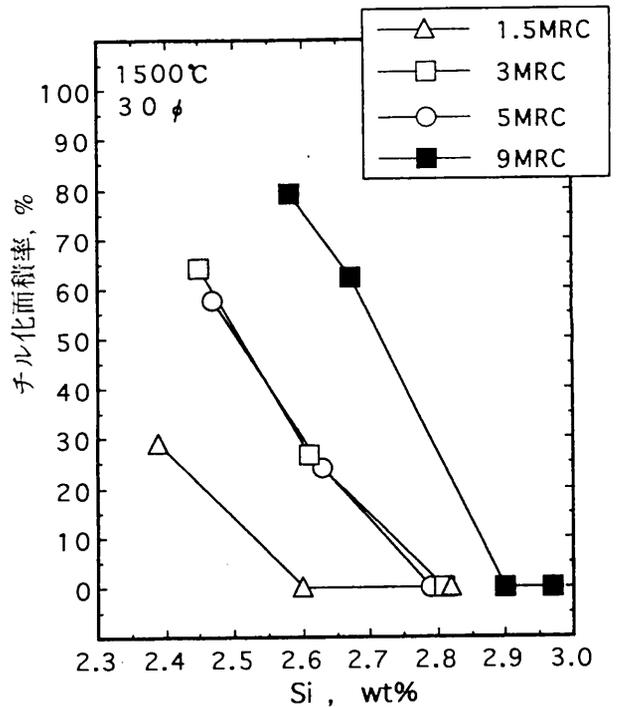


図3 チル化面積率に及ぼす球状化剤含有Mg量の影響
Effect of Mg content in spheroidizing additives on the chilled area fraction

することが分かる。

なお、マグネシウム含有量が低下するとともに球状化処理時の爆発反応は穏やかになり、1.5MRCの場合ほとんど認められなかった。爆発反応の鎮静化が無チル化をもたらしたと言え、これまでの報告¹⁾²⁾で述べた結果と一致した結果が得られている。

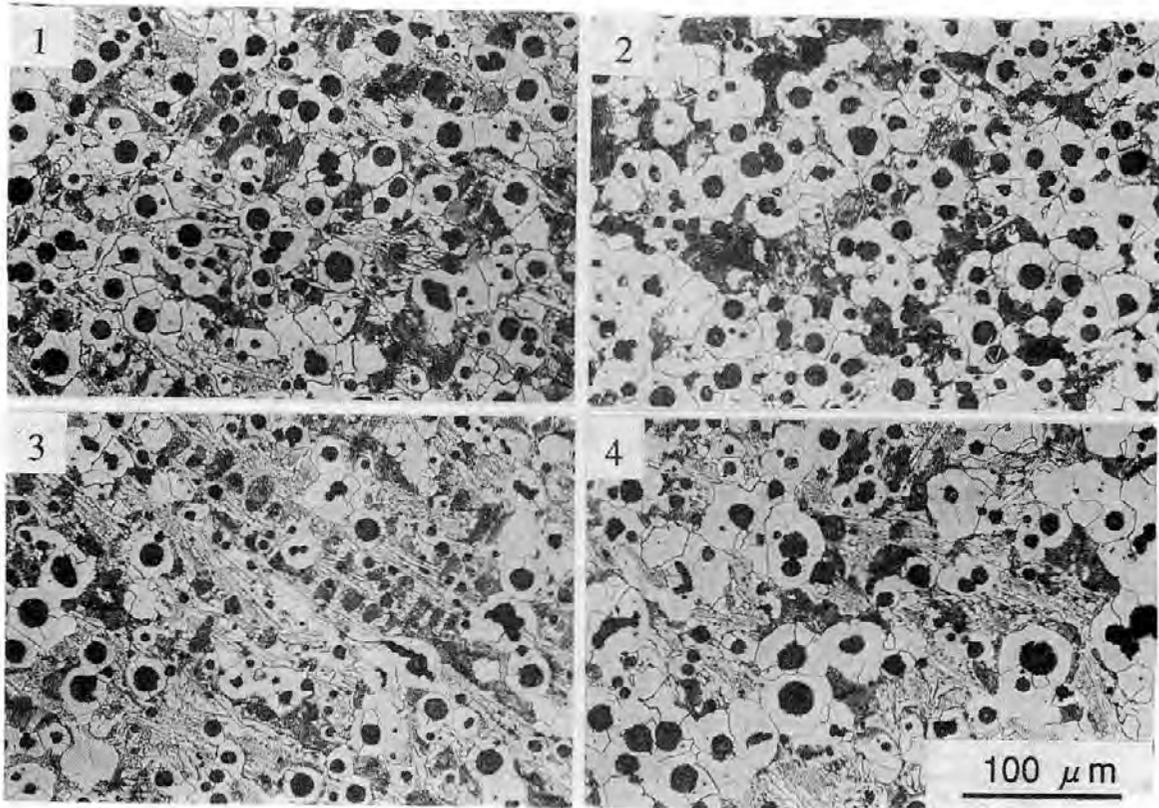
(2) チル化傾向に及ぼす球状化剤の混合添加の影響

本実験で使用した球状化剤のうち、マグネシウム量の低い1.5MRCと高い9MRCを用いて、その平均マグネシウム量が3MRCと5MRCに相当するように混合し、この混合球状化剤のチル化傾向に及ぼす影響を調べ、3MRCと5MRCのそれらと比較した。

混合により5MRC相当のマグネシウム量とした球状化剤(以後、混合5MRCと記す)と5MRCのチル化傾向とけい素量の関係を図5に示す。参考までに混合に使用した1.5MRCと9MRCのチル化傾向も記した。球状化処理温度は1500°Cである。混合5MRCの場合、2.84%Siにおいても全ての試料径でチルが生じており、そのチル化傾向は5MRCのそれよりも大きく、9MRCに近いチル化傾向を示す。

図6に3MRCと混合3MRCのチル化面積率に及ぼすけい素量の影響を示す。混合3MRCの場合においてもチル発生は3MRCよりも高けい素量で認められ、そのチル化面積率も大きい。なお、ここで述べているチル化はすべて(1)節で述べたと同じ逆チルである。

図7に5MRCと混合5MRCの顕微鏡組織を示す。けい



1 : 1.5MRC, 20mmφ, 2.39%Si, 2 : 1.5MRC, 20mmφ, 2.39%Si.
 3 : 9 MRC, 20mmφ, 2.58%Si, 4 : 9 MRC, 30mmφ, 2.58%Si.
 球状化処理温度 : 1500℃

図4 顕微鏡組織に及ぼす球状化剤Mg量の影響

Effect of Mg content in spheroidizing additives on micro-structures

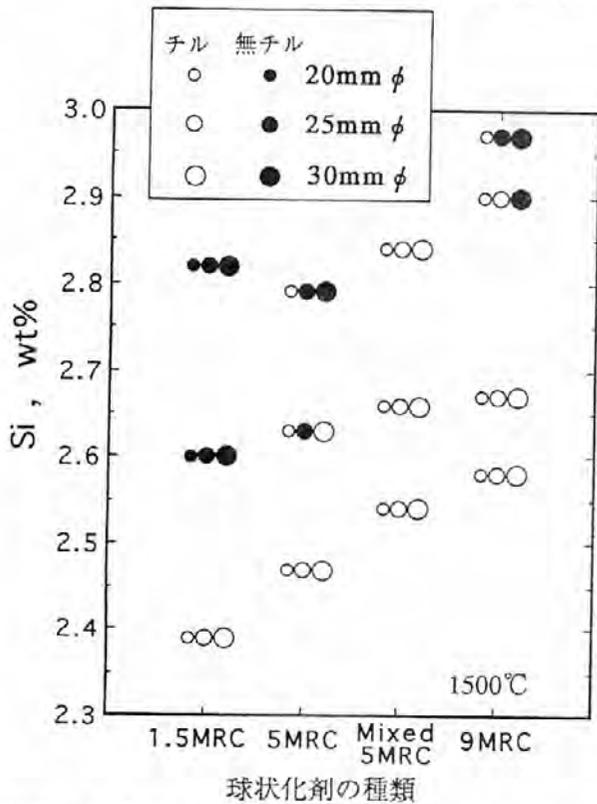


図5 チル化傾向と球状化剤の種類およびけい素量の関係
 Relationship between chill formation tendency and type of spheroidizing additive or Si content

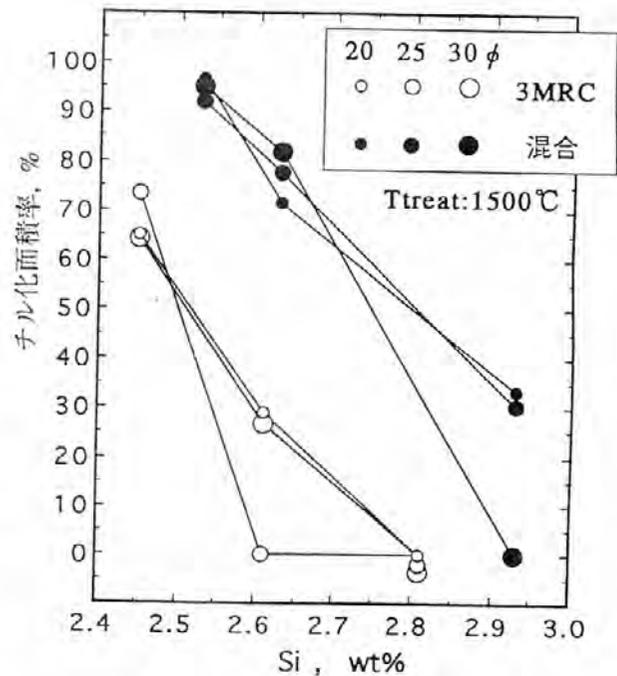
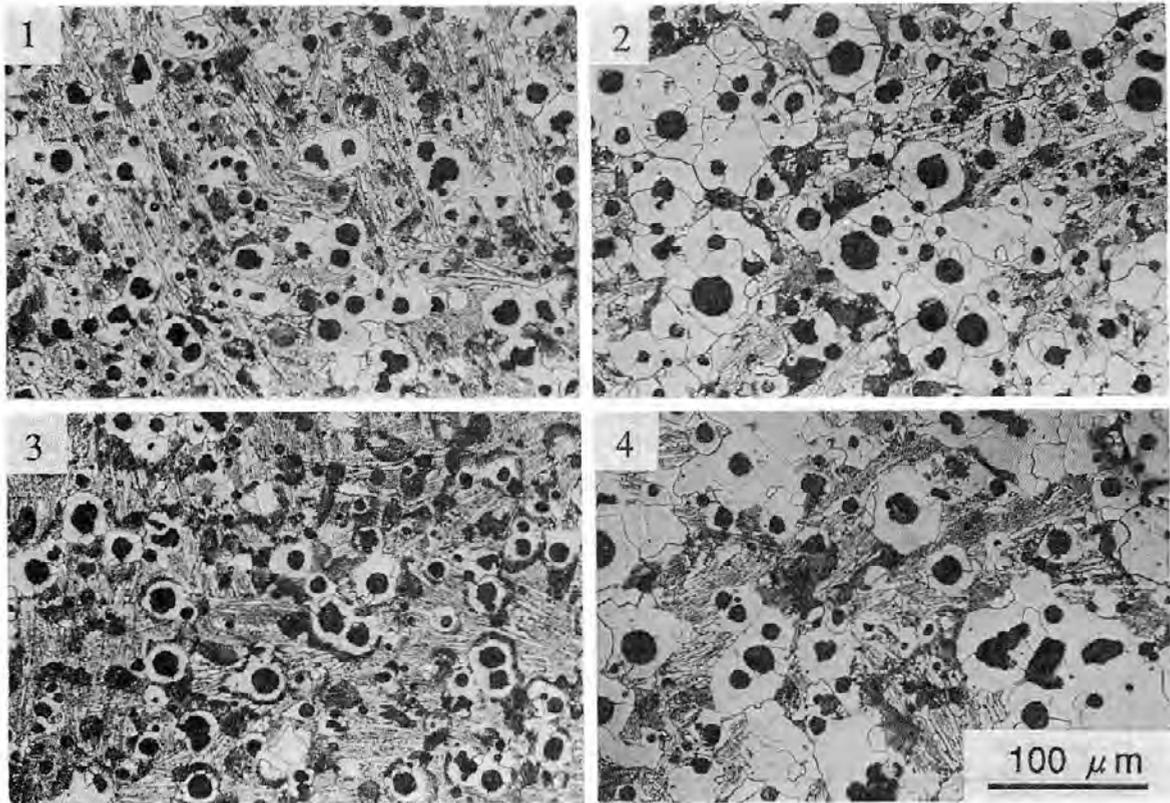


図6 チル化面積率に及ぼすけい素量および球状化剤の種類の影響

Effects of Si content and type of spheroidizing additive on chill formation tendency



上段：5 MRC, 2.47%Si,
1, 3：20mmφ,
球状化処理温度：1500℃

下段：混合5 MRC, 2.54%Si
2, 4：30mmφ

図7 顕微鏡組織に及ぼす球状化剤混合の影響

Micro-structures of specimens treated with mixed spheroidizing additives

い素量は両球状化剤ともにチルの発生した約2.5%Siである。混合5 MRCではわずかに5 MRCよりもけい素量が高いにもかかわらず、共晶炭化物は粗大であり、図4に記した9 MRCのそれと同じ様な顕微鏡組織を呈している。以上より、マグネシウム含有量の異なる球状化剤を混合添加した場合、そのチル化傾向はマグネシウム含有量の高い球状化剤のそれに近いものになり、チル化傾向を減少させるには合金としてのマグネシウム量を低下させることが必要と言える。また、爆発反応も混合球状化剤は比較した同等のマグネシウム量の球状化剤のそれよりも激しいことが認められた。

(3) チル化傾向と球状化処理温度および球状化剤マグネシウム量の関係

これまでに球状化処理温度の低下がチル化の低減をもたらしたことを述べた²⁾。したがって、チル化傾向低減の効果があった低マグネシウム量の球状化剤を上述の1500℃よりも低い温度で添加・処理した場合、さらにチル化傾向が低下することが考えられる。

チル化傾向に及ぼす球状化処理温度、けい素量の影響を9 MRCと3 MRCについてそれぞれ図8, 9に示す。9 MRCを用いた場合、チルが発生したけい素量は球状化

処理温度の低下とともにより低けい素量へ移行したことを30mmφ試料について報告した²⁾。これと同様の傾向が本実験結果においても認められ、球状化処理温度の低下によるチル化傾向低減効果の再現性が確認されている。同時に、より冷却速度が大きくなると考えられる20、25mmφ試料においても同様に、チルが生じるけい素量がより低けい素量へ移行することが認められる。

一方、3 MRCの低マグネシウム球状化剤を使用した場合、球状化処理温度が1550℃から低下するとともにチルの生じるけい素量が、より低けい素量へと移行することは1400℃まで認められる。1400℃では、2.24%Siで無チル化した試料が得られ、さらに2.01%の低けい素量で20、25mmφ試料にチル化は認められない。しかし、1350℃の低い処理温度では、約2.21%Siですべてチルが生じている。低マグネシウム球状化剤を1350℃で処理した場合、1400℃の場合よりもチル化傾向が増大することは1.5MRCおよび5 MRCの球状化剤についても認められる。図10, 11にそれぞれ1.5MRC, 5 MRCを使用した場合のチル化面積率に及ぼす球状化処理温度の影響を示す。これらの球状化剤の場合にも、1400℃で最もチル化傾向が小さくなることが理解される。

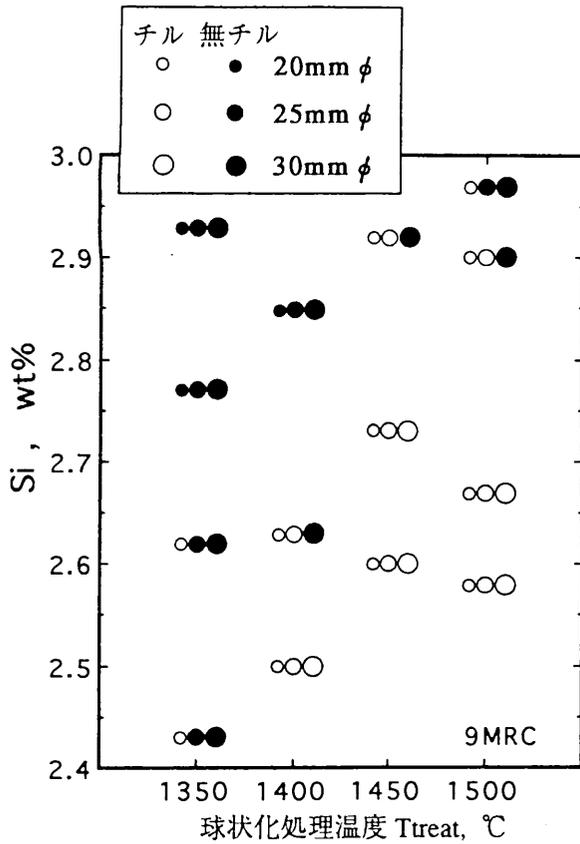


図8 チル化傾向とけい素量および球状化処理温度の関係 (9MRC)

Relationship between chill formation tendency and Si content or spheroidizing treatment temperature (9MRC)

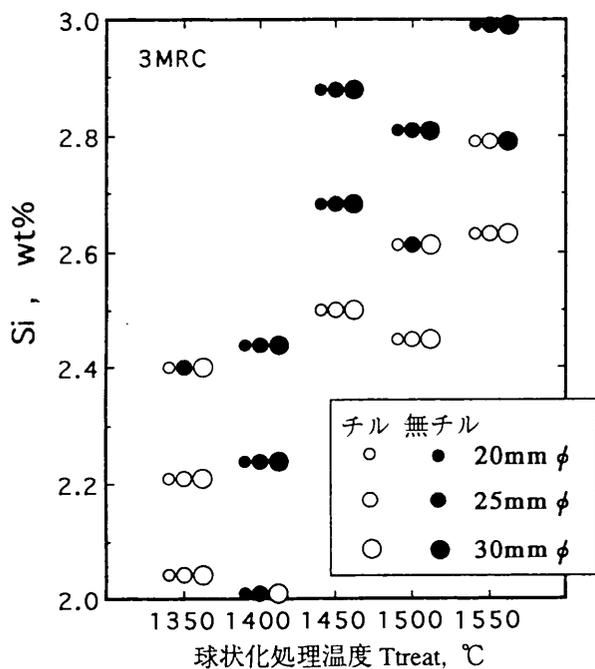


図9 チル化傾向とけい素量および球状化処理温度の関係 Relationship between chill formation tendency and Si content or spheroidizing treatment temperature (3MRC)

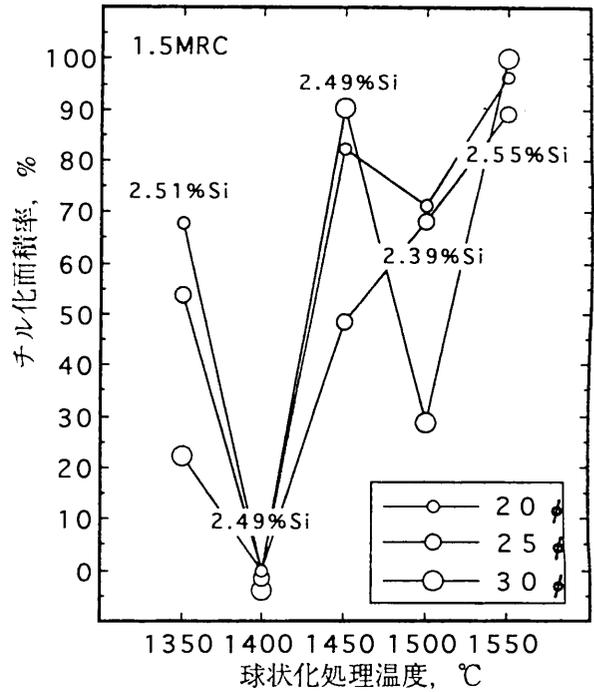


図10 チル化面積率に及ぼす球状化処理温度の関係 (1.5MRC)

Effect of spheroidizing treatment temperature on the chilled area fraction (1.5MRC)

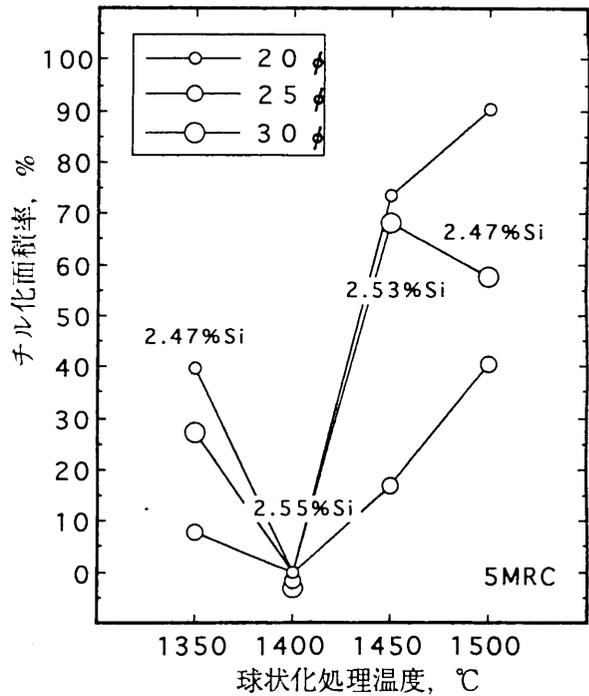


図11 チル化面積率に及ぼす球状化処理温度の関係 (5MRC)

Effect of spheroidizing treatment temperature on the chilled area fraction (5MRC)

したがって、爆発反応が穏やかな低マグネシウム球状化剤をさらに反応がより穏やかになる1350°Cのような低温で処理した場合、9MRCのような高マグネシウム球状化剤とは異なり、球状化処理温度の低下とともにチル化

傾向は一様に低下しないこと認められる。

なお、球状化処理温度が低温度へ移行した場合に生じたチルもすべて逆チルであることはこれまでの結果と同様である。

(4) チル化傾向に及ぼすマグネシウム蒸気圧の影響

これまでの結果から、金型鑄造された球状黒鉛鑄鉄のチル化傾向は、球状化処理時の反応の程度と密接な関係があることが理解される。そこで、球状化処理時のマグネシウムの蒸気圧とチル化傾向の関係を調べた。

表1に示した球状化剤についてX線回折により調べた結果では、マグネシウムは金属マグネシウムとしてではなく、これまでの報告⁵⁾の通りMg₂Siの化合物相として存在することが確認された。Mg₂Siの蒸気圧は次式³⁾で与えられる。

$$P_{Mg_2Si} = \gamma \cdot P^{\circ}Mg_2Si \cdot N_{Mg_2Si}$$

ここで、 P_{Mg_2Si} : Mg₂Siの蒸気圧

$P^{\circ}Mg_2Si$: 純Mg₂Siの蒸気圧

N_{Mg_2Si} : Mg₂Siのモル分率

γ : 活量係数

したがって、Mg₂Siのモル分率を知る必要がある。上記のX線回折結果から、球状化剤を構成する化合物相にはMg₂Siの他、CaSi₂、CeSi₂、FeSi、FeSi₂が認められた。この他にLaSi₂と推測される回折ピークが認められたが、その回折強度は弱いものであった。そこで、球状化剤を構成する化合物相はLaSi₂を除いた上記の5相からなるものと仮定して、表1の組成表からMg₂Siのモル分率を算出すると表2に示すようになる。

表2 球状化剤を構成する化合物相のモル分率

Mole fractions of compounds in spheroidizing additives

球状化剤の種類	各化合物のmol分率 (%)				
	Mg ₂ Si	CaSi ₂	CeSi ₂	FeSi	FeSi ₂
1.5MRC	3.42	1.69	0.36	33.44	61.09
3 MRC	6.51	2.84	1.17	33.68	55.80
5 MRC	10.32	5.35	1.41	27.32	55.70
9 MRC	18.93	9.89	1.91	24.06	45.20

純Mg₂Siの蒸気圧 ($P^{\circ}Mg_2Si$) は純マグネシウムのそれとほぼ同じ³⁾であり、純マグネシウムの蒸気圧と温度との関係は以下の式⁽⁶⁾⁽⁷⁾⁽⁸⁾で表される。

$$\log P^{\circ}Mg = 4.928 - 1.220 \times 10^4 / \text{Temp} (^{\circ}R)$$

$P^{\circ}Mg$: 純マグネシウムの蒸気圧 atm

Temp ($^{\circ}R$: Rankin) = 1.8 $\cdot^{\circ}C$ + 492

活量係数はけい素のmol分率 N_{Si} が0.44では $\gamma \approx 3.2$ であり、 N_{Si} が0.45のときには $\gamma \approx 2$ であることが報告され、 N_{Si} の増加とともに理想溶体に近づくことが指摘されている⁹⁾。本実験で使用した球状化剤の N_{Si} は約0.60であるの

で、活量係数 $\gamma = 1$ と仮定した。

以上より各球状化剤のマグネシウム蒸気圧を種々の処理温度について算出すると表3に示すようになる。マグ

表3 各球状化処理温度における球状化剤のマグネシウム蒸気圧

Mg vaporizing pressure of spheroidizing additives at treatment temperatures

球状化処理温度	マグネシウム蒸気圧 (atm)				
	$P^{\circ}Mg_2Si$	1.5MRC	3 MRC	5 MRC	9 MRC
1350 $^{\circ}C$	5.65	0.193	0.368	3.583	1.070
1400 $^{\circ}C$	7.53	0.258	0.490	0.777	1.425
1450 $^{\circ}C$	9.87	0.338	0.643	1.019	1.868
1500 $^{\circ}C$	12.74	0.436	0.829	1.315	2.412
1550 $^{\circ}C$	16.22	0.555	1.056	1.674	3.070

ネシウム量の多い9 MRCでは、1350 $^{\circ}C$ においても1 atm以上の蒸気圧であり、球状化処理時に爆発的な反応が生じた。これに対し、1.5MRCでは1550 $^{\circ}C$ で処理した場合でも0.56atmに過ぎず、実際の球状化処理時にも反応が極めて穏やかであったことと対応している。

この蒸気圧とけい素量およびチル化傾向の関係を図12, 13, 14にそれぞれ20, 25, 30mm ϕ について示す。

マグネシウム蒸気圧が増大するとともに無チル化するけい素量は増加する。このことは球状化処理温度が高い場合に顕著である。すなわち、マグネシウム蒸気圧が2 atm以上で、かつ球状化処理が1500 $^{\circ}C$ のように高い温度でなされた場合、チル化を抑止するためには約2.9%

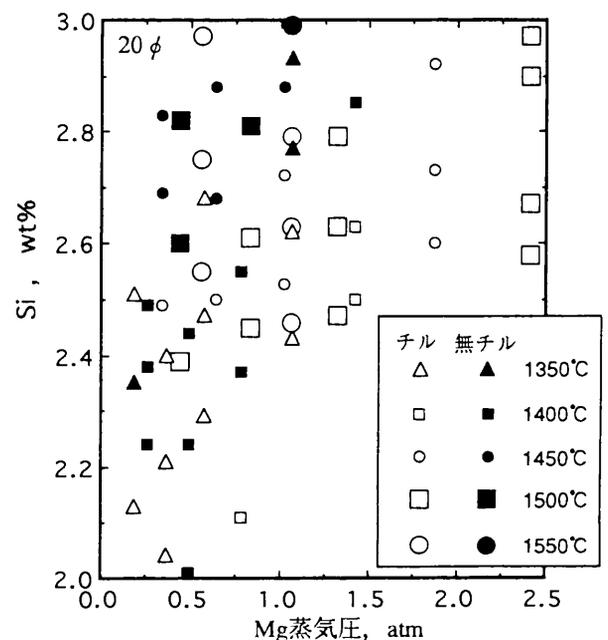


図12 チル化傾向とマグネシウム蒸気圧およびけい素量の関係 (20mm ϕ)

Relationship between chill formation tendency and Si content or Mg vaporizing pressure (20mm ϕ)

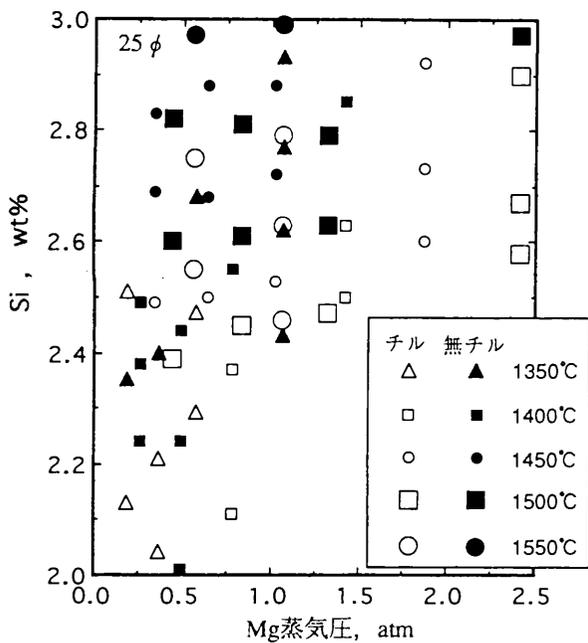


図13 チル化傾向とマグネシウム蒸気圧およびけい素量の関係 (25mmφ)

Relationship between chill formation tendency and Si content or Mg vaporizing pressure (25mmφ)

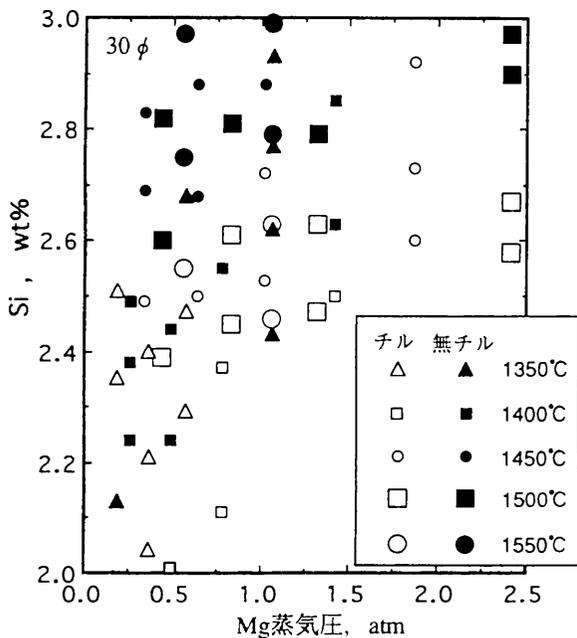


図14 チル化傾向とマグネシウム蒸気圧およびけい素量の関係 (30mmφ)

Relationship between chill formation tendency and Si content or Mg vaporizing pressure (30mmφ)

(30mmφ)以上のけい素量を必要とし、20mmφ試料では約3%Siとした場合にもチルが生じている。

次に、蒸気圧が0.8~1.5atmの範囲に低下すると1500、1550°Cの高い温度で球状化処理された場合においても、前述よりも低いけい素量で無チル化している。

球状化処理温度が1400°C以上の場合、マグネシウム蒸

気圧の低下とともにチル発生のけい素量は傾向はさらに低下する。約0.5atm-1400°Cの場合、約2%Siにおいて無チル化した20、25mmφ試料が得られている。しかし球状化処理が1350°Cのような低温度の場合、上記の1400°C以上の場合と異なり、マグネシウム蒸気圧の低下とともにチル化傾向は低下せず、約0.5atm以下ではチル化はやや増大する傾向が認められる。

したがって、チル化傾向と球状化処理時のマグネシウムの蒸気圧、処理温度の間には密接な関係があると結論される。換言すれば、溶湯中の酸素とマグネシウムの反応すなわち脱酸反応がチル化傾向と関連していると考えられる。したがって、球状化処理前の溶湯の酸素量もチル化傾向に影響を及ぼす因子と考えられる。現在この点についての検討を継続中である。このなかで、マグネシウムによる溶湯の脱酸反応が、すなわち球状化処理前の溶湯酸素量がチル化傾向と深くかかわっていることが判明しつつある。

他方、ガス元素の一つである窒素については、特に酸可溶性窒素がチル化を促進すると指摘されている¹¹⁾。またPehlkeらの報告¹²⁾では、Fe-O系溶湯において、酸素量の減少とともに窒素吸収速度が増加することを指摘している。したがって、十全なチル化抑制技術を確立するためには、今後酸素、窒素の形態別分析手法の普遍化・簡便化とこれに基づいた酸素、窒素量の制御手段の開発が必要といえる。

4. 結 言

金型铸造された球状黒鉛鑄鉄のチル化傾向と球状化剤の種類の関係について、20、25、30mmφの試料で検討した結果、下記のようにまとめられる。

1. 球状化処理温度が1500°Cの場合、球状化剤に含まれるマグネシウム量が低下するとともに、より低けい素までチル発生が抑止された。チル組織を同一けい素量で比較すると、チル化面積率と共晶炭化物の密度がともにより低く、低マグネシウム球状化剤はチル化傾向を低減した。

2. マグネシウム含有量の異なる球状化剤を混合添加すると、そのチル化傾向はマグネシウム含有量が高い球状化剤のそれに近いものになり、チル化傾向を低減するには合金としてのマグネシウム量を減少させることが必要であることが判明した。

3. 約3%の低マグネシウム球状化剤を使用した場合、球状化処理温度が1550°Cから1400°Cへ低下するとともにチル発生はより低けい素へと移行し、2.01%の低けい素量で20、25mmφ試料が無チル化した。しかし、1350°Cでは約2.21%Siですべてチルが生じ、約5%以下の低マグネシウム球状化剤を1350°Cで処理した場合、1400°Cの場合

よりもチル化傾向が増大した。

4. マグネシウム蒸気圧が2 atm以上で、かつ球状化処理が1500℃のように高い温度でなされた場合に、チル化傾向は最も増大した。

蒸気圧が0.8~1.5 atmの範囲に低下すると球状化処理温度が1500, 1550℃の高い温度で処理された場合においても、前述よりも低いけい素量で無チル化した。

約0.5 atm-1400℃の場合、約2% Siにおいて無チル化した20, 25 mmφ試料が得られた。しかし球状化処理が1350℃のような低温度の場合、上記の1400℃以上の場合と異なり、マグネシウム蒸気圧の低下とともにチル化傾向は低下せず、約0.5 atm以下ではチル化はやや増大する傾向が認められた。

参 考 文 献

- 1) 橘堂 忠, 西村 章, 大阪府立産業技術総合研究所報告, No.3, p.24 (1988)
- 2) 橘堂 堂, 西村 章: 大阪府立産業技術総合研究所報告, No.3, p.31 (1988)
- 3) Robinson, M. Trans. AFS. 84, 585 (1976)
- 4) 日本鋳物協会編, 鋳鉄の金型鋳造, 東京, 丸善, 1976, p.93.
- 5) 千田昭夫, 鹿毛秀彦, 勝負沢善行, 日本鋳物協会第113回全国講演大会講演概要集, 1988, p21.
- 6) Guichelaar, P.J., Trojan, P.K., McCluhan, T., Flinn, R.A. Metallurgical Trans. 2, 3305 (1971)
- 7) Trojan, P.K., Flinn, R.A. Trans. ASM, 54, 549 (1961)
- 8) Trojan, P.K., Flinn, R.A. SAE Trans. 265 (Paper 789A), (1965)
- 9) 李 鏞河, 金 豊, 原 邦夫, 沢本 崇, 井之山直哉, 川野 豊: 鋳物, 55, 156 (1983)
- 10) Pehlke, R.D., Elliott, J.F. Trans. A.I.M.E. 227 (8), 844 (1963)

ホウ素イオン注入処理を施した SUS304のトライボロジ特性

The Tribological Properties of Boron-ion-implanted SUS304

久野 正人* 三浦 健一* 石神 逸男*
Masato Kuno Ken'ichi Miura Itsuo Ishigami

出水 敬*** 綱沢 栄二***
Kei Demizu Eiji Tsunazawa

Experiments using SUS304 as well as boron-ion-implanted SUS304 were performed with a self-manufactured reciprocating type tribology testing apparatus. The tribology tests were carried out under unlubricated conditions in air at room temperature. Compared with the unimplanted SUS304, the hardness of the boron-ion-implanted SUS304 increased. No iron borides were, however, identified in the boron-ion-implanted SUS304. From the experimental results, some tribological improvements were obtained by the boron ion implantation treatment into SUS304. This could be related to stress induced martensitic transformation during the ion implanting process and microscopic strain due to the boron ion implantation.

1. 緒 言

構造材料における摩耗損傷対策は昨今の重要な課題の1つである。そして、使用環境や条件が従来よりも一層過酷化している中で、摩耗による被害は今後さらに増大すると考えられる。したがって、耐摩耗性の高い材料の開発や、耐摩耗性向上を目的とした表面改質技術に関する研究は間断なく進められているのが現状である。

本研究では、無潤滑条件下室温大気中で自製の往復摺動型摩擦摩耗試験機を用いて、SUS304についてトライボロジ（摩擦摩耗）特性の評価を行った。SUS304は不銹性および展延性に優れたオーステナイト系ステンレス鋼の1つであり広く工業材料として用いられている。しかし、それが無潤滑条件下の摺動部に用いられた場合には、一般に「かじり」や「焼付き」と称される凝着が容易に発生する短所を持っている。

筆者らはこの点についての対策としてイオン注入処理に着目した。イオン注入処理はPVD（物理的気相蒸着法）

やCVD（化学的気相蒸着法）のように材料表面に異質組成の皮膜を被覆する処理ではなく、材料の極表面にある種のイオンを強制的に注入して、材料の表面層のみを改質させる特殊な表面改質処理技術である。例えば、大きな摩擦力を受ける機械部品にPVDやCVDによって処理された材料を用いる際には、機械稼動中の摩耗損傷による皮膜剥離の危険性が必ず含まれている。しかし、イオン注入処理材には皮膜自体が存在しないので、その危険性がまったくなくトライボロジの観点では優れた特性をもっている。したがって、材料のトライボロジ特性を向上させる表面改質処理技術として、イオン注入処理法は非常に高い評価を得ている。

本研究では、侵入型原子であり、イオン注入処理も容易に行うことができるホウ素を注入イオンに選んだ。鉄ホウ化物 Fe_2B は非常に硬く摩擦係数も低い値を示す物質として、トライボロジ的観点からは非常に有望視されている。したがって、材料表面層自体の改質技術であるイオン注入処理を用いて、鉄鋼材料にホウ素イオンを強制的に注入することにより、その材料の極表面層での Fe_2B 生成が期待できるわけである。

上述の理由で今回は、SUS304へのホウ素イオン注入処理を試みるに至った。本研究では、ホウ素イオン注入処

* 材料技術部 表面機能研究室
 ** 評価技術部 機能評価研究室
 *** 材料技術部

理を施したSUS304と未注入材SUS304との比較試験を通してトライボロジ特性の評価を行ったので以下に報告する。

2. 実験方法

(1) 摩擦摩耗試験方法

本研究に用いた往復摺動型摩擦摩耗試験機の概略図を図1に示した。実験では、上部球状試験片に市販のφ10mm玉軸受用鋼球（軸受鋼SUJ2とSUS304）を試験片として供し、下部試験片にはホウ素イオン注入材SUS304と未注入材SUS304の平板状試験片を用いて点接触の組合せにした。このような点接触状態にすることによって、試験片同士の接触の際に生じやすい「片当たり」の問題を避けることができる。

この試験機では下部試験片側が駆動系、上部試験片側が測定系となっている。上部試験片側は直線軸受によって浮動支持されており、摺動方向に自由に運動することができる。試験中の両試験片間に生ずる接線力（摩擦力）は、上部試験片の支持アームを介して直線軸受に装着したロードセルに伝えられ電圧に変換される（ロードセルの測定範囲は±20N以下）。そして、ロードセルの電圧出力は、動ひずみ計とA/D変換器を介してパーソナル・コンピュータに入力され摩擦係数が算出される。なお、この試験機は上部試験片側（測定系）を支持する直線軸受の摩擦抵抗を考慮に入れても、±9.8×10⁻³N以下の接線力（摩擦力）測定が可能である。

垂直接触荷重は図1に示した通り、上部試験片支持アームの支点から上部試験片までの距離の1/3の位置に設けた重錘ホルダーに所定の重錘を置くことによって負荷する。最大負荷値は、両試験片間に働く摩擦係数と垂直接触荷重値との積（接線力）がロードセルの最大許容量を越えない程度と規定されるので、両試験片の材料組合せや潤滑条件によって異なる。しかし、通常の無潤滑条件下での鋼対鋼の接触の場合、摩擦係数は大体1.0程度以下を示すので20Nまでの垂直荷重の負荷が可能である。摺動滑り振幅量は、駆動モーターに装着されたカムの偏心量によって調整できる。すなわち、カム偏心量の2倍の値が摺動中の滑り振幅量に相当するわけである。本研究では摺動滑り振幅を10mmとした。摺動滑り振動数はモーターの回転数で調整できる。なお、この試験機の固有振動数を算出した結果11.1Hzと得られた。したがって、1Hzと2Hzの摺動滑り振動数を用いた本研究の試験条件では実験装置自体の共振による影響は無視できる。

試験中の摩擦係数の算出は次のような方法で行った。まず、ロードセルで測定された接線力を一定時間（本研究の場合、2.3秒間）サンプリングして、パーソナル・コンピュータに入力する。試験片は往復摺動を繰り返すので方向成分が+側と-側に分かれ、接線力は図2のごとく+側と-側に交互に現れる。次にサンプリングデータのうち+側から-側、あるいは、-側から+側に移行する時間（摺動の折り返し中）のデータを除く。続いて、+側でサンプリングした接線力と、-側でサンプリングし

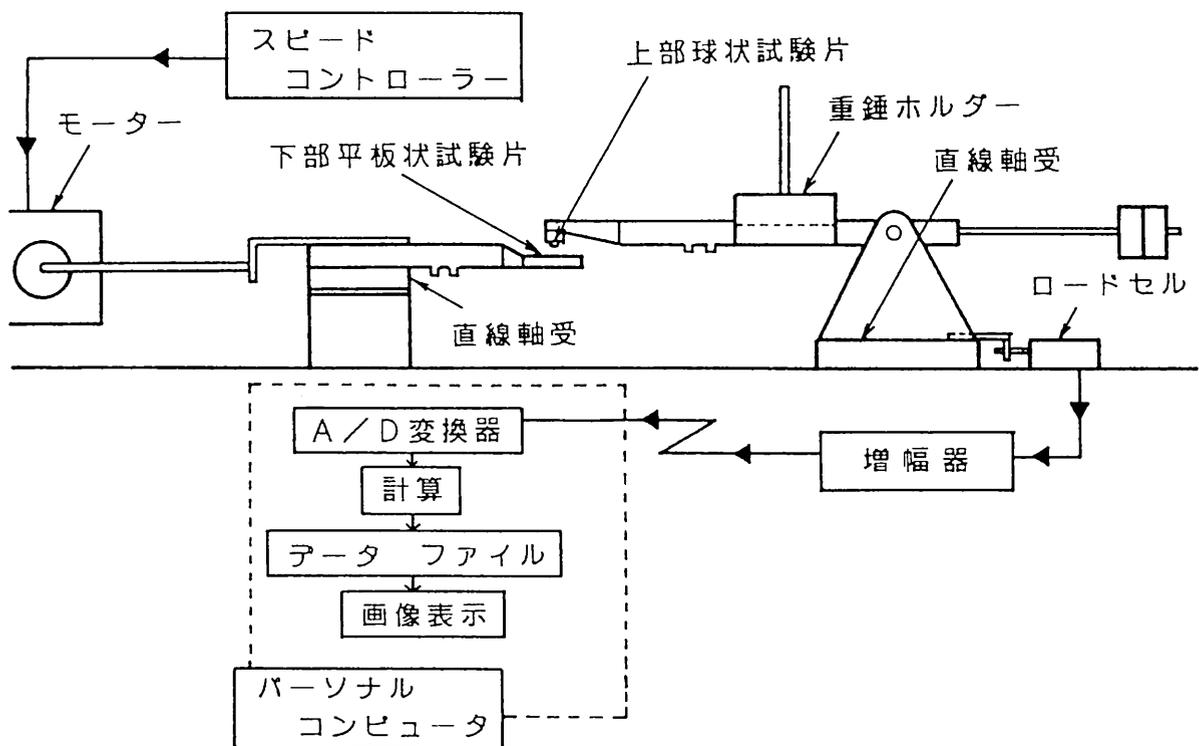


図1 往復摺動型摩擦摩耗試験機の模式図

Schematic diagram of the reciprocating type tribology testing apparatus

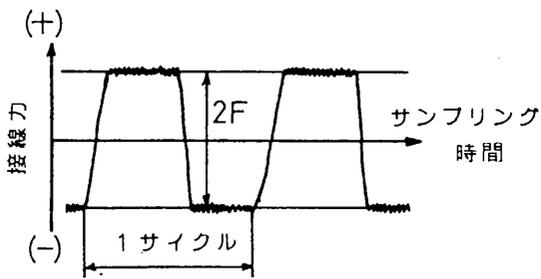


図2 コンピュータによる計算処理過程でのデータ採取時間と接線力との関係

Relationship between the sampling time and the tangential force

た接線力の平均値を各々算出し、+側と-側の各々の接線力を求める。これより、+側と-側の接線力の差 $2F$ が得られ、垂直接触荷重が N のときの摩擦係数 μ が式(1)によって算出される。

$$\mu = \frac{1}{2} \times \frac{2F}{N} \quad (1)$$

この接線力測定は、最大測定時間を200等分した時間の間隔(例えば、1時間の摩擦摩耗試験の場合は18秒間隔)ごとにデータのサンプリングを行って摩擦係数を算出するようにした。これにより、リアルタイムに摩擦係数の変化をモニター画面に表示させ、試験中の接線力や摩擦係数の変化はデータ・ファイルとしてフロッピー・ディスクに保存することができる。

(2) イオン注入処理法

表1に今回用いたイオン注入処理条件を示した。試験片のSUS304はラッピング仕上げで、表面は中心線平均あらし $Ra=0.003\mu\text{m}$ 以下に仕上げられた状態でイオン注入処理を施した。注入イオン種はホウ素に限定して、イオン注入エネルギーを200keVとし、ホウ素イオンの注入量を 1.5×10^{17} ions/cm²とした。母材に注入されるイオンの

表1 イオン注入処理条件
The conditions of ion implantation

	イオン	エネルギー	注 入 量
SUS304	ホウ素	200keV	1.5×10^{17} ions/cm ²

深さは、注入エネルギーの増加にともなって深くなる。そこで、このイオン注入処理材SUS304について表面から深さ方向へのホウ素濃度分布を調べるために2次イオン質量分析(SIMS)を行った。その結果、図3に示したようにホウ素の最大濃度は表面下 $0.28\mu\text{m}$ の位置に現れることが認められた。

3. 試験結果および考察

(1) 未注入材SUS304の摩擦摩耗特性

前述の試験機を用いてSUS304の摩擦摩耗試験を行っ

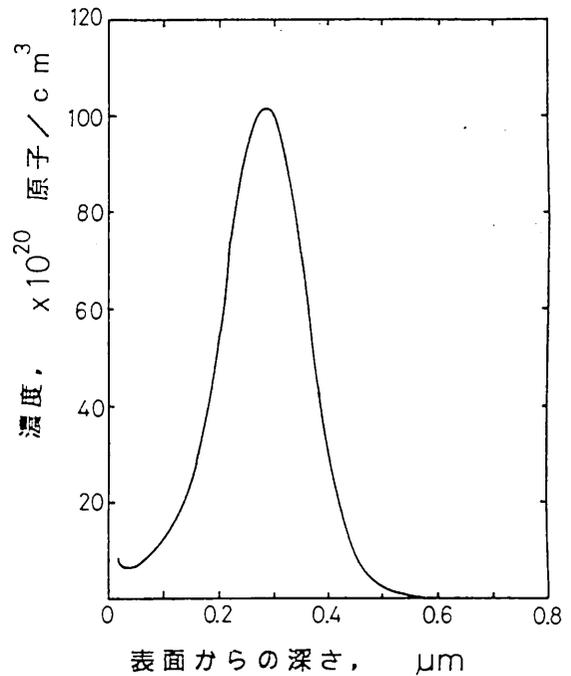


図3 イオン注入材SUS304表面下のホウ素の分布状態
The distribution of the ion-implanted boron in SUS304

た。なお、以下の未注入材についても注入材と同様に試料表面の中心線平均あらしは $Ra=0.003\mu\text{m}$ 以下に仕上げられたものである。また、摩擦摩耗試験開始前には必ず上下部試験片ともアセトンによって洗浄を施し試験に備えた。

表2 トライボロジ試験条件
The tribology test conditions

上部球状試験片	$\phi 10\text{mm}$ SUJ2, $\phi 10\text{mm}$ SUS304
下部平板状試験片	SUS304未注入材 HV275 (荷重 0.0294N)
	SUS304注入材 HV360 (荷重 0.0294N)
摺動滑り振幅	10mm
摺動滑り振動数	1 Hz, 2 Hz
垂直荷重	0.98N, 4.9N
最大摺動回数	7200サイクル
潤滑条件	無潤滑環境下
試験温度	室温
試験雰囲気	大気中

表2の条件で摩擦摩耗試験を行った。図4(a)と(b)には、上部球状試験片をSUS304とSUJ2の二種類に変えて垂直接触荷重が0.98Nの場合と4.9Nの場合での摩擦係数の変化を示した。また、図5には、両試験条件下での7200サイクルの摩擦摩耗試験終了後における摩耗痕のプロファイルを示した。なお、このプロファイルは下部平板状試験片のSUS304に現れた長方形の摩耗痕

の長軸（摺動）方向の中央部を、触針式表面あらさ計で短軸方向に測定したものである。

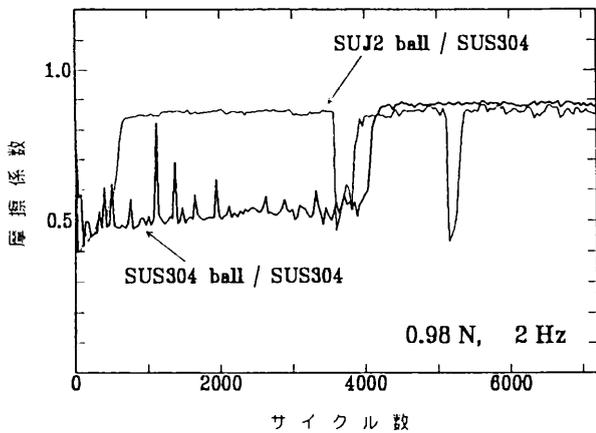


図4 (a) 垂直荷重が0.98NのときのSUJ2球/未注入材SUS304とSUS304球/未注入材SUS304の組合せでの摩擦係数の変化

Variation of the coefficients of friction of both SUJ2 ball and SUS304 ball / unimplanted SUS304 combinations under a normal load of 0.98N

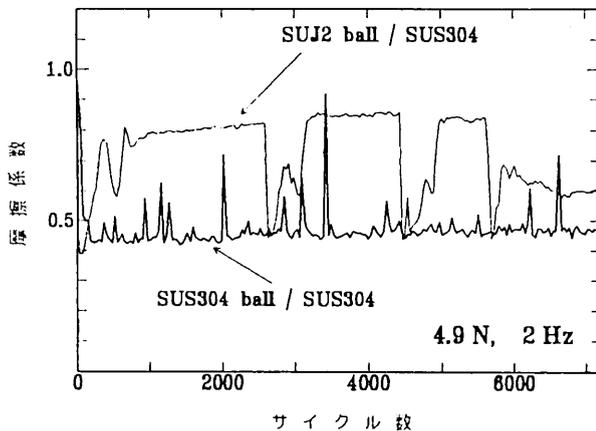


図4 (b) 垂直荷重が4.9NのときのSUJ2球/未注入材SUS304とSUS304球/未注入材SUS304の組合せでの摩擦係数の変化

Variation of the coefficients of friction of both SUJ2 ball and SUS304 ball / unimplanted SUS304 combinations under a normal load of 4.9N

図4および図5のように、摩擦条件が同一であっても、摩擦相手材（上部球状試験片）がSUJ2鋼球からSUS304鋼球に変化するだけで、摩擦係数や摩耗痕の形状に大きな相違が現れた。しかし、摩擦係数は、どちらの鋼球を用いても、定常状態で推移するものの、一時的に上昇したり、または、下降したりする現象がみられる。また、急激に摩擦係数が上昇して、そのまま定常状態に至るなどの複雑な挙動を示す現象もある。したがって、試験片の組合せが変化しても、これらの挙動においては類似性が認められる。一方、摩耗痕に関しては、垂直接触荷重や摩擦速度が同一であっても、SUJ2鋼球を用いた場合に

はSUS304平板状試験片上に現れた損傷は深さ方向に進展するが、SUS304鋼球を用いた場合には幅方向に進展することが図5から認められる。以上のような複雑な摩擦挙

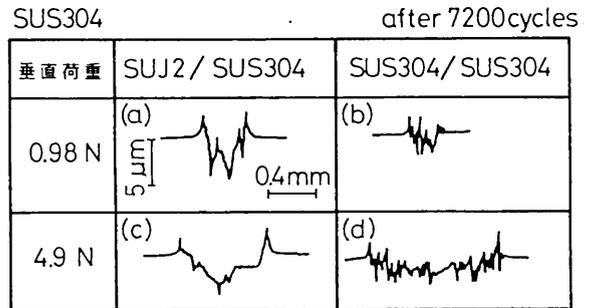


図5 下部平板状試験片未注入材SUS304に現れた摩耗痕中央部のプロファイル

Surface profiles of the wear scars on the unimplanted SUS304 lower flat specimens

動や摩耗形態を示す要因としては接触面介在物による影響が考えられ、それについてはGodet⁽¹⁾やIwabuchiら⁽²⁾⁻⁽⁴⁾が提唱する“Third body approach”によって説明できる。この“Third body”とは接触するふたつの物体間に存在する接触面介在物（第3の物体）のことで、今回の場合は摩耗粉を意味する。すなわち、摩耗過程において、摩耗粉が生成し凝集して、ち密化されながら堆積層を形成することにより、これが接触界面で1つの物体らしき様相を示すという理論に基づいた考察法である。たとえば、この摩耗粉の集合体が接触2固体（上部試験片および下部試験片）間の直接的な金属接触を妨げる作用をするためには、接触する2つの固体間に働く接触荷重を支える強さが必要である。この強さの大小は主に、摩耗粉の凝集の度合や、ち密化された摩耗粉のサイズや硬さ、そして、堆積層の厚み等の因子に依存する。図6のように、一定の垂直接触荷重条件下で同じ試験片の組合せであっても摺動滑り振動数が1 Hzから2 Hzに変化するだけで、このように異なる結果が現れる。図6には、摺動滑り振動数が与える摩耗粉の挙動への影響が明らかに示されている。同様に、垂直接触荷重が0.98Nから4.9Nに変化するだけでも摩擦特性がかなり異なることが図4 (a) と (b) の比較からわかる。

図4 (a) のSUJ2球/SUS304平板での3600や5000サイクルあたりで見られる摩擦係数の急激な減少や、図4 (b) での2700や4500, 5800サイクル近傍での同様の現象は、接触2物体間に摩耗粉が堆積し、それが転がりベアリングのような挙動を示したためであろう。また、垂直接触荷重が4.8Nの場合と比較すると、0.98Nの場合には、摺動滑り振動数が10mmの比較的大きな振幅条件と小さな接触荷重とがあいまって、生成された摩耗粉が接触部分から容易に排出されたと考えられる。そして、接触2

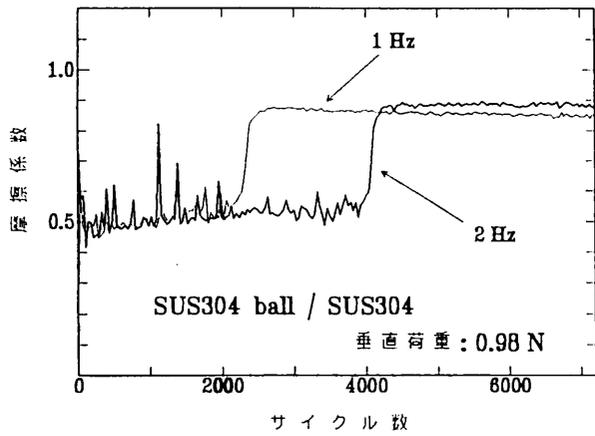


図6 摺動滑り振動数が1 Hzと2 HzのときのSUS304球/未注入材SUS304の組合せで現れた摩擦係数の変化
Variation of the coefficients of friction of a SUS304 ball/unimplanted SUS304 combination under reciprocating slip amplitudes of 1Hz and 2Hz

物体間では、常に直接的な金属接触が支配的に生じて、図4 (a)のように高い摩擦係数が全般にわたって現れたと考察できる。次に、垂直接触荷重が4.9Nの場合では、接触部に比較的大きな垂直荷重が負荷されるために生成された摩耗粉は容易には排出されず、その摩耗損傷部の中に堆積したと考えられる。これが接触2物体間の直接的な金属接触を妨げ、図4 (b)に示した5800サイクル以降の低摩擦係数の原因となったのであろう。図5 (a)と(c)のように、垂直接触荷重が0.98Nと4.9Nに変化しても摩耗損傷深さに大きな差が現れないのは、接触部分での摩耗粉の保護によって摩耗深さを拡大させるような損傷には至らなかったと考えられる。

一方、SUS304同士の組合せの場合は、摩耗幅を拡大させるような摩耗挙動を示す傾向にある。これは著者のひとり⁽⁵⁾やPendlebury⁽⁶⁾がフレッチング摩耗に関する研究でも報告しているように、比較的高サイクルの摺動中であっても摩耗粉が接触部から排出されて、接触部分の外周部に直接的な金属接触が優先的に起こりやすくなり、高い摩擦係数を示すことが認められている。このように、生成された摩耗粉が接触部から活発に排出される条件下では、接触部分の外周での直接的な金属接触が放射状に拡大して行くので図5 (d)のような摩耗損傷の形状に至ると考察されている⁽⁵⁾⁻⁽⁶⁾。

(2) 注入材SUS304の摩擦摩耗特性

図7に注入材SUS304と未注入材SUS304の摩擦係数の変化を示した。なお、この摩擦摩耗試験での上部球状試験片にはφ10mmSUJ2鋼球を用いた。また、図8には、この摩擦摩耗試験後に得られた下部平板状試験片上の摩耗痕のプロファイルを示した。注入材SUS304の平板状試験片に現れた摩耗痕は、未注入材のそれに比べて軽微な損傷しか呈していないことが認められる。

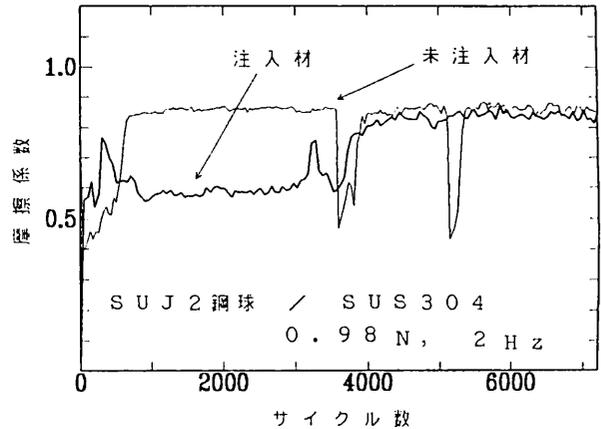


図7 垂直荷重が0.98NのときのSUJ2球/未注入材SUS304とSUJ2球/ホウ素イオン注入処理材SUS304の組合せでの摩擦係数の変化
Variation of the coefficients of friction of both SUJ2 ball/unimplanted SUS304 and boron-ion-implanted SUS304 combinations under a normal load of 0.98N

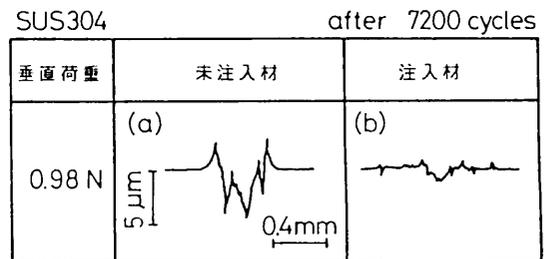


図8 下部平板状試験片SUS304に現れた摩耗痕中央部のプロファイル

Surface profiles of the wear scars on the unimplanted SUS304 and boron-ion-implanted SUS304 lower flat specimens

この注入材SUS304の表面層を視斜角入射X線回折法(薄膜X線回折法)で分析した結果を図9に示した。測定では、CuKαとCoKαの二種類の特性X線を用いた。また、X線浸透深さをできる限り浅くするためにX線入射角度を1°に設定し、X線有効浸透深さをX線回折強度が試料全体による回折強度の99%となる深さと定義して算出した⁽⁷⁾。その結果、SUS304へのX線有効浸透深さはCuKαを用いた場合では0.33μm、CoKαのときには1.77μmと得られた。図9 (a)にはCuKαでのX線回折強度曲線を、(b)にはCoKαでのそれを示した。両結果より、ホウ素イオン注入処理によるSUS304表面層でのホウ化物生成は認められなかった。一方、この2つのX線回折強度曲線より、オーステナイト(γ)と、マルテンサイト(α')の2相の存在が確認できた。本試験片は試料準備過程での加工において、表面層は幾分か加工ひずみを受けて応力誘起マルテンサイトが形成されているものの、表2に示したイオン注入処理後のSUS304に見られる表面

層硬化から判断すると、注入のために加速されたホウ素イオンがSUS304の表面層を衝撃することによって生成した応力誘起マルテンサイト変態に起因するものと考えられる。図9では α' と γ との間の強度比に相違が現れた。

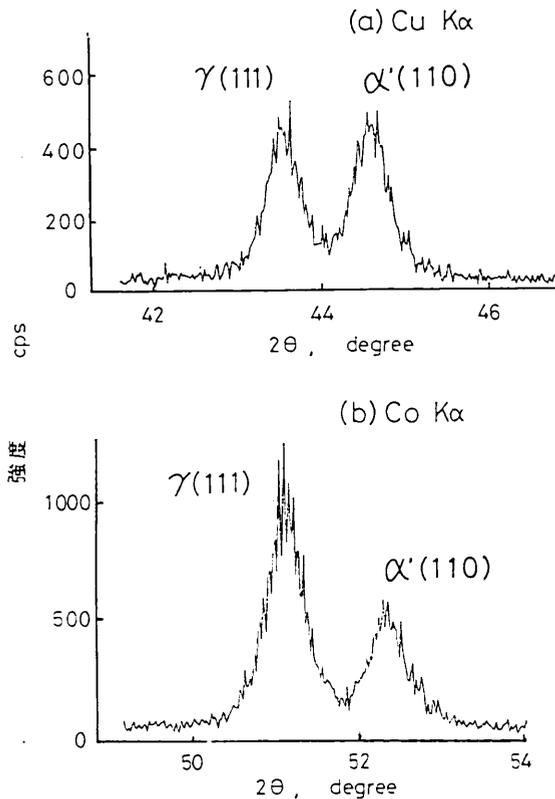


図9 ホウ素イオン注入処理を施したSUS304のX線回折強度曲線

(a) 特性X線 : CuK α

入射角 : 1°

(b) 特性X線 : CoK α

入射角 : 1°

Diffracted X ray intensity curves in boron-ion-implanted SUS304

(a) Characteristic X rays : CuK α

incident angle : 1 degree

(b) Characteristic X rays : CoK α

incident angle : 1 degree

すなわち、X線有効浸透深さが $0.33\mu\text{m}$ のCuK α では γ の強度と α' の強度とがほぼ同程度であるのに、より深い位置である $1.77\mu\text{m}$ のX線有効浸透深さをもつCoK α では α' の強度が γ の強度の約1/2を示した。この結果から、応力誘起マルテンサイトは表面下 $1.77\mu\text{m}$ よりも浅い位置の $0.33\mu\text{m}$ の方が多いことがわかる。したがって、ホウ素イオンの衝撃が最も厳しい試験片表面が最も大きな応力を受けるため、表面に近づくほど優先的にマルテンサイト変態が誘起されやすいと考えられる。また、このイオン注入処理により、侵入型原子であるホウ素がSUS304表面層の結晶格子に強制的に侵入することで格子歪みが生じ、微視的な圧縮残留応力が生成されることも考えられ

る。この微視的圧縮残留応力はホウ素濃度と相対関係を示し、図3の曲線に似た分布を示していると思われる。以上の点から、注入材SUS304表面層では摩擦摩耗中に次の挙動が起こると推察できる。すなわち、表面下ではイオン注入処理によって応力誘起マルテンサイト変態が起こり、また、摩擦摩耗中の応力誘起変態も加わって一層の微視的体積膨張が生じる。それにより、硬化と圧縮残留応力を伴う表面層が生成され、摩擦摩耗試験中に生じた表面からのき裂の進展が阻止される。また、より浅い表面下($0.28\mu\text{m}$ 付近)では、上述の格子歪みによる圧縮残留応力も付加された表面層が生成されるので、き裂の進展は表面から深さを増す方向には進展しなくなり、図8(b)のような深さ方向に進展し難い摩耗損傷に至ると考えられる。

4. 結言

SUS304のトライボロジ特性を向上させる目的でホウ素イオン注入処理を施した。自製の往復摺動型摩擦摩耗試験機を用いての室温大気中無潤滑条件下での摩擦摩耗特性評価結果を要約すると以下の通りである。

(1) SUJ2鋼球対未注入材SUS304平板の組合せでは、接触荷重の増加にともない、未注入材SUS304に現れる摩耗損傷は深さ方向に進展する傾向にある。一方、未注入材SUS304同士の場合には、両試験片の接触部分を拡大させる方向に優先的に摩耗が進展することが認められた。

(2) ホウ素イオン注入によりSUS304は、30%以上も硬化した。この硬化現象は、イオン注入処理過程での応力誘起変態に起因することが認められた。摩擦摩耗試験結果でも、未注入材に比べて軽微な摩耗損傷を示したことなどから、ホウ素イオン注入処理によりSUS304のトライボロジ特性が改善することが確認できた。

参考文献

- Godet, M. Wear. 100, 437 (1984)
- Iwabuchi, A., Hori, K., Sugawara, Y. Wear. 125, 67 (1988)
- Iwabuchi, A., Hori, K., Kubosawa, H. Wear. 128, 123 (1988)
- 岩瀬 明, トライボロジスト, 35 (6), 386 (1990)
- Kuno, M., Waterhouse, R.B. Proceeding of the 5th International Congress on Tribology (EuroTrib '89), Vol.3, Helsinki, 1989, p.30.
- Pendlebury, R.E. Proceeding of International Conference, IMechE, London, 1987, p.267.
- Cullity, B.D. (松村源太郎訳). "新版カリティX線回折要論". 東京, アグネ, 1991. p.266.

溶媒和したスクアリリウム色素の結晶構造

Crystal Structure of Solvated Squarylium Dyes

夏川 一輝* 中澄 博行**
Kazuki Natsukawa Hiroyuki Nakazumi

The squarylium compounds, 2, 4-bis [(3-propyl-2-benzothiazolyliden) methyl] -cyclobutenediylum-1, 3-diolate (1) and 2,4-bis [(1-ethyl-3, 3-dimethyl-2-indolinylden) methyl] -cyclobutenediylum-1, 3-diolate (2), were synthesized and their solvated single crystals were obtained from CHCl_3 and $\text{CHCl}_3\text{-CH}_3\text{OH}$ (1:1) mixture, respectively. X-ray structure analysis on these squarylium dye crystals showed that both dyes are strongly combined with solvents by an intermolecular hydrogen bond and the ratio of dye (1): CHCl_3 as well as of dye (2): CH_3OH is equal to 1:2. From the neighbouring bond length of a square ring in each dyes, it was recognized that a conjugated system spreads over the whole dye molecule.

1. 緒言

最近、光応用技術分野や電子材料分野の中で有機材料の利用についての研究が広く進められている。これは、有機分子の特性の一つである分子構造の多様性と、材料としての利用する際の加工性の容易さに起因している。また、この多様性から種々の物性が期待でき、大きな可能性を秘めていると考えられているからであろう。こうした有機材料の一つに近赤外領域に強い吸収を持つ色素があり、機能性色素とよばれている。この色素は半導体レーザーに感応することから関心を集めている¹⁾。こうした機能性色素のひとつにスクアリリウム色素があり、この色素は、光メモリー材料²⁾、電子写真材料³⁾、太陽光変換エネルギー材料⁴⁾、センサー⁵⁾、非線形材料⁶⁾として興味を持たれている。

材料としての利用を考えた場合、固体状態で使用する場合が多くその分子状態を知ることは、非常に重要である。本研究では、対象となる化合物の結晶を得てX線結晶構造解析によりその固体構造を検討した。これまで、5種類のスクアリリウム色素に関する結晶構造解析が報告されているが⁷⁾⁻¹³⁾、いずれも溶媒を含まないものであり、溶媒和した結晶構造解析の報告は見あたらない。また、スクアリリウム色素の分子構造については種々の構造が提案されており、これを明らかにすることはその物

性を高めるうえでも非常に意義のあることと考えられる。

2. 実験及び測定方法

ベンゾチアゾリウム系スクアリリウム色素として(2, 4-ビス [(3-プロピル-2-ベンゾチアゾリニイデン)メチル] -シクロブテンディイリウム-1, 3-ジオレート (1)、インドリウム系スクアリリウム色素として(2, 4-ビス [(1-エチル-3, 3ジメチル-2-インドリニイリデン)メチル] -シクロブテンディイリウム-1, 3-ジオレート (2)を、H. E. Sprengerらの方法¹¹⁾をもとに合成した。色素1の場合を図1に示す。

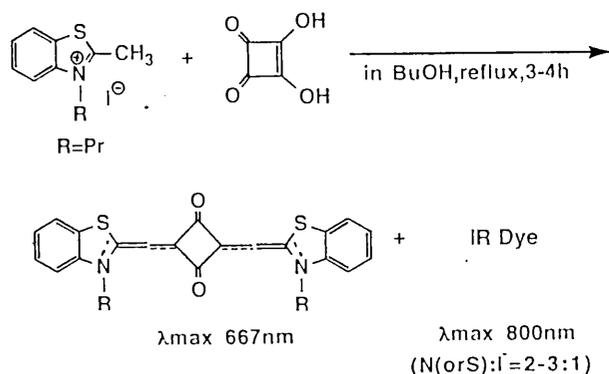


図1 スクアリリウム色素の合成

Synthesis for squarylium dyes.

K.Natsukawa et al.,56th Annual Meeting of Japan Chem.Soc., Abst.II, p1842(1988).

* 材料技術部 有機材料研究室

** 大阪府立大学 工学部 応用化学教室

生成物はシリカゲルカラムクロマトグラフィにより精製し、色素1はクロロホルム、色素2はクロロホルム-

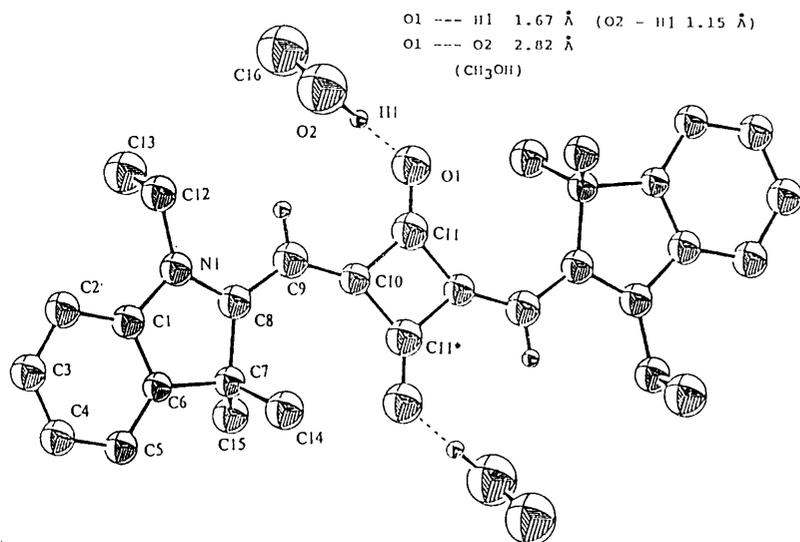


図4 色素2のORTEP図
ORTEP Drawing for dye 2.

表1 色素1の原子座標

Atomic parameters ($\times 10^4$) for dye 1 with their e.s.d.s in parentheses.

原子	X	Y	Z
S1	3507(2)	1587(1)	1174(2)
N1	2677(4)	-453(4)	-679(5)
O1	5364(4)	1873(3)	4442(4)
C1	2327(5)	405(5)	-1723(7)
C2	1702(5)	197(6)	-3428(7)
C3	1500(6)	1160(7)	-4241(8)
C4	1903(7)	2325(7)	-3460(10)
C5	2514(6)	2542(6)	-1790(9)
C6	2721(5)	1576(5)	-895(7)
C7	3304(5)	17(4)	-927(6)
C8	3725(5)	-657(4)	2206(6)
C9	4449(4)	-242(4)	3778(6)
C10	5139(5)	859(5)	4754(6)
C11	2341(6)	-1751(5)	-1250(6)
C12	891(6)	-1978(5)	-819(7)
C13	525(8)	-3297(7)	-1539(9)
C14	6809(7)	4087(5)	6450(8)
CL1	6730(10)	5480(10)	5780(20)
CL2	6080(10)	4290(10)	8550(20)
CL3	6900(20)	5230(10)	5230(20)
CL4	8503(20)	3441(20)	6644(20)
CL5	5990(20)	4690(10)	8310(20)
H1	6329	3390	5768

に結合した水素原子との距離は1.67Åで、それぞれのファンデルワールス半径は3.04Å, 2.72Åであり、通常のこのタイプの水素結合距離は2.4~3.4Åであり、この色素においても水素結合が認められた。

(3) 分子の平面性

シクロブテン環を構成する炭素原子の最小二乗平面からのe.s.d.は色素1および2でそれぞれ0.0043~0.0047Å, 0.0173~0.0215Åで、シクロブテン環近傍の2面角につ

いてみると色素1のカルボニル炭素原子は、シクロブテン環の最小二乗平面から2.7°の角度で0.0578Å離れており、色素2ではそれぞれ3.5Å, 0.0758Åであった。この値は、カルボニル基がほぼ平面的にシクロブテン環の外部に延びていることを示している。また、シクロブテン環の内部角は色素1では91°および89°で正方形であったが、色素2では95, 85°で幾分歪んだ4角形になっていた。さらにベンゾチアゾール環およびインドリン環とシクロブテン環の最小二乗二面角の関係をみるとそれぞれ8.63, 0.97°で共役系全体の平面性は色素1よりも色素2の方が高いことが

表2 色素1の結合距離と角度

All bond lengths and bond angles for dye 1 with their e.s.d.s in parentheses.

結合距離 / Å			
S1-C6	1.733(5)	C8-C9	1.375(6)
S1-C7	1.740(5)	C9-C10	1.473(6)
N1-C1	1.392(6)	C9-C10*	1.475(6)
N1-C7	1.368(5)	C10-O1	1.239(5)
N1-C11	1.470(6)	C11-C12	1.495(7)
C1-C2	1.401(6)	C12-C13	1.513(8)
C1-C6	1.391(7)	C14-CL1	1.74 (1)
C2-C3	1.353(8)	C14-CL2	1.78 (1)
C3-C4	1.382(9)	C14-CL3	1.76 (2)
C4-C5	1.369(8)	C14-CL4	1.732(7)
C5-C6	1.398(7)	C14-CL5	1.67 (1)
C7-C8	1.393(6)	C14-H1	0.97
結合角度 / °			
S1-C6-C1	111.7(4)	C9-C10-C9*	91.0(4)
S1-C6-C5	128.7(4)	C9-C10-O1	135.0(5)
S1-C7-C8	124.0(4)	C9*-C10-O1	133.9(4)
S1-C7-N1	110.8(4)	C10-C9-C10*	89.0(4)
N1-C1-C2	127.8(5)	C11-C12-C13	112.3(5)
N1-C1-C6	111.6(4)	CL1-C14-CL2	110.0(7)
N1-C7-C8	125.2(4)	CL1-C14-CL3	16 (1)
N1-C11-C12	113.1(4)	CL1-C14-CL4	113.6(6)
C1-C2-C3	118.3(5)	CL1-C14-CL5	93.5(7)
C1-C6-C5	119.5(5)	CL2-C14-CL3	126.1(7)
C1-N1-C7	114.8(4)	CL2-C14-CL4	106.8(5)
C1-N1-C11	121.9(4)	CL2-C14-CL5	16.7(7)
C2-C1-C6	120.5(5)	CL3-C14-CL4	106.4(6)
C2-C3-C4	122.2(5)	CL3-C14-CL5	109.5(8)
C3-C4-C5	120.1(6)	CL4-C14-CL5	117.6(7)
C4-C5-C6	119.4(6)	H1-C14-CL1	121.15
C6-S1-C7	91.1(2)	H1-C14-CL2	102.52
C7-C8-C9	126.9(4)	H1-C14-CL3	110.98
C7-N1-C11	123.3(4)	H1-C14-CL4	101.42
C8-C9-C10	140.3(5)	H1-C14-CL5	110.68
C8-C9-C10*	130.6(4)		

表3 色素2の原子座標

Atomic parameters ($\times 10^3$) for dye 2 with their e.s.d.s in parentheses.

原子	X	Y	Z
N1	79.8(7)	152.0(8)	510(2)
O1	96.9(6)	- 51.0(6)	1016(2)
O2	101.1(7)	-184.3(8)	1161(3)
C1	141 (5)	159 (1)	419(3)
C2	158 (1)	207 (1)	279(3)
C3	223 (1)	203 (1)	221(3)
C4	264.3(9)	155 (1)	300(3)
C5	246 (1)	109 (1)	436(3)
C6	182.1(9)	111 (1)	495(3)
C7	149 (1)	68 (1)	648(3)
C8	82 (1)	100 (1)	640(3)
C9	27 (1)	83 (1)	747(4)
C10	17 (1)	36 (1)	889(3)
C11	44 (1)	- 20 (1)	1007(4)
C12	25 (1)	194 (1)	455(3)
C13	- 11 (1)	161 (1)	288(3)
C14	178 (1)	75 (1)	849(3)
C15	146 (1)	- 3 (1)	576(3)
C16	142 (1)	-178 (1)	1325(4)
H1	100.6	-129.9	1102.1

表4 色素2の結合距離と角度

All bond lengths and bond angles for dye 2 with their e.s.d.s in parentheses.

結合距離 / Å			
N1-C1	1.41(2)	C7-C14	1.51(2)
N1-C8	1.36(2)	C7-C15	1.49(2)
N1-C12	1.45(2)	C8-C9*	1.39(3)
C1-C2	1.39(2)	C9-C10	1.37(2)
C1-C6	1.37(2)	C10-C11	1.48(2)
C2-C3	1.40(2)	C10-C11*	1.48(2)
C3-C4	1.37(2)	C11-O1	1.24(2)
C4-C5	1.36(2)	C12-C13	1.51(3)
C5-C6	1.39(2)	C16-O2	1.40(3)
C6-C7	1.50(2)	O2-H1	1.15
C7-C8	1.51(2)		

結合角度 / °			
N1-C1-C2	127(2)	C6-C7-C14	114(2)
N1-C1-C6	108(2)	C6-C7-C15	109(2)
N1-C8-C7	112(2)	C7-C8-C9	129(2)
N1-C8-C9	119(2)	C8-N1-C12	129(2)
N1-C12-C13	110(2)	C8-C7-C14	111(2)
C1-N1-C8	109(2)	C8-C7-C15	111(2)
C1-N1-C12	122(2)	C8-C9-C10	131(2)
C1-C2-C3	113(2)	C9-C10-C11	147(2)
C1-C6-C5	120(2)	C9-C10-C11*	128(3)
C1-C6-C7	112(2)	C10-C11-O1	136(3)
C2-C3-C4	121(2)	C10-C11-C10*	95(2)
C2-C1-C6	125(2)	C10*-C11-O1	128(3)
C3-C4-C5	124(2)	C11-C10-C11*	85(2)
C4-C5-C6	117(2)	C14-C7-C15	113(2)
C5-C6-C7	128(2)	C16-O2-H1	101.40
C6-C7-C8	98(2)		

表5 溶媒和したスクアリリウム色素の結晶データ 1-2
Crystal data for Solvated squarylium dyes 1-2.

Compound	1	2
Crystal Size/mm	0.8x0.6x0.6	0.6x0.1x0.1
Crystal system	Triclinic	Orthorhombic
Space group	$P\bar{1}$	Pbca
Cell constants		
a / Å	9.548(4)	20.625(8)
b / Å	11.122(4)	19.765(3)
c / Å	7.785(2)	6.806(2)
α / °	102.37 (2)	90.0
β / °	93.48 (3)	90.0
γ / °	85.73 (3)	90.0
z	1	4
Dealc/g cm ⁻³	1.44	1.24
R(Rw)/%	6.1(6.8)	9.0(7.4)
Reflections	1982	416*
	($I > 5.0\sigma(I)$ or $3\sigma(I)$ *)	

分かった。溶媒を含まない色素2のシクロブテン環と他の挟む環との角度は7.8°, 24.6°で非対称的に捻れており、平面性にも乏しい。この大きな違いは、ヘテロ環の3位の立体的要因によるものと考えられる。

(4) 結合距離

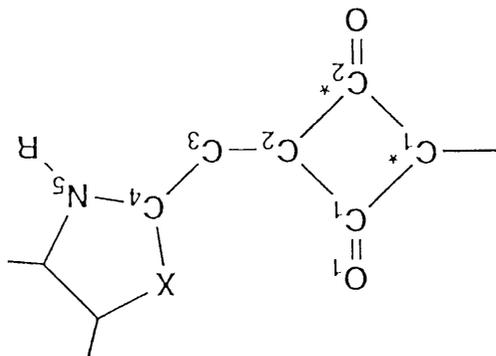
シクロブテン環骨格近傍の結合距離を表2および表4から抜き出し表6にまとめて示す。色素1の4員環のカルボニル基についてみると、炭素-酸素間の結合距離は1.239(5) Åでこの値は芳香族環に結合したアルコール性炭素-酸素の1.36 Åより短く¹⁹⁾、ホルムアルデヒド、ケトンで報告されている値に近く二重結合性が非常に強いことを示唆している。

一方、炭素-炭素間のそれは、1.473(6) Å, 1.475(6) Åで類似の歪みのかかった構造である2, 2, 4, 4-テトラメチルシクロブタントランス-1, 3-ジオールで観測される炭素-炭素の1.544 Åと共役系の二重結合の値1.39 Åの中間の値をとっており共役二重結合性を持った単結合であると考えられる。

また、溶媒和していない色素2はシクロブテン環骨格の隣合った辺の差は0.13 Å前後あるのに対して溶媒和した色素2では長さの差が認められず、分子のパッキングによってもたらされる結合距離の歪が溶媒和により解消されるものと考えられる。

炭素2の原子からヘテロ環にいたる結合距離は、色素1では1.368~1.393 Å, 色素2では1.36~1.39 Åでい

表6 結合距離の比較



Selected bond length (Å).

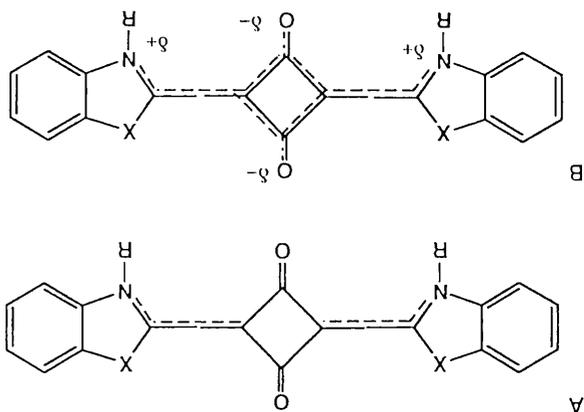
Compound	C1-O1	C1-C2	C1-C1* (C2-C2*)	C2-C3	C3-C4	C1-N5
1 (X=S, R=Pr)	1.239(5)	1.473(6)	1.473(6)	1.375(6)	1.393(6)	1.368(5)
2 (X=>CMe2, R=Et)	1.24 (2)	1.48 (2)	1.48 (2)	1.37 (2)	1.39 (2)	1.36 (2)
3 ^a (X=>CMe2, R=Me)	1.25	1.45	1.59	1.404(12)	1.377(12)	1.333(11)

^a Squarylium dye only. Y.Kobayashi et al., bull. Chem Soc. Jpn., 59, 311(1986)

れも芳香族共役系の長さに近い値をとりおり結合交代は認められなかった。また、炭素原子と窒素原子の結合距離は、単結合に近い二重結合性を持っていた。

(5) スクワリウム色素の構造表記

従来、スクワリウム色素の化学構造についてはスクワリウム環を挟むヘテロ原子の間の結合交代を明らかに明示し、πラ電子荷が窒素原子上に、πイナ電子荷がスクワリウム環のカルボニル酸素原子の上分布する構造であるいはスクワリウム環のカルボニル酸素原子と環の間に電荷が分離した構造表記がなされてきた。しかし、これまでの分子内の結合距離、スクワリウム環近傍の内部角、



Chemical structure for squarylium dyes. X=S, R=Pr OR X=C(CH₃)₂, R=Et

図5 スクワリウム色素の化学構造

色素全体の平面性等の測定結果から図5のAないしBの構造がスクワリウム色素の構造としては妥当であると考える。さらに解明されなければならない課題としては、電荷の分布の問題がある。これについては、X線構造解析によって得られた原子パラメータを分子軌道計算の原子座標として用いることにより色素の各原子上の電子密度を求め、ESCA測定でのミカルシフト値と検証することにより確定が可能になると考える。

4. まとめ

溶解相したベンゾチアゾリウム系スクワリウム色素¹およびインドリアウム系スクワリウム色素²の単結晶を作成しその結晶構造の解析の結果、いずれのスクワリウム色素も溶解と(色素¹はクロホルム、色素²はメチルアルコール)と1:2の錯体を形成し色素¹はカルボニル基の酸素原子とクロホルムの酸素原子との間で、色素²は同じくカルボニル基の酸素原子とメチル基の酸素原子の間で強い水素結合を形成し結晶の安定化に寄与していた。機能性色素の構造決定は、その物性を高めるうえから非常に大切なことであるが種々の分析機器を動員しても困難な場合が多い。しかし、この結果にも見られるように水素結合の積極的な利用による安定な結晶作成技術が構造解析の強力な武器となり得ることを示している。

参 考 文 献

- 1) Fabian, J. ; Nakazumi, H. ; Matsuoka, M. Chem. Rev. 92, 1197 (1992)
- 2) 田中章, 金子智, 公開特許公報, 平3-45160
佐藤勉, 清水幾夫, 伊藤幸良, 公開特許公報, 平3-188063
- 3) 広瀬尚弘, 渡辺一雅, 公開特許公報, 平3-216660, 平3-216661, 平3-223868
赤尾祐司, 田辺瑞恵, 小沢善行, 山田頼信, 公開特許公報, 平4-16851, 平4-16852, 平4-16853, 平4-16854
- 4) 村上睦明, 公開特許公報, 平3-285365
- 5) Ando, I. ; Furuki, M. ; Pu, S. L. U. S. Patent 5, 030, 009, 1991
- 6) Dirk, W. C. ; Cheng, L. T. ; Kuzyk, M. G. Int. J. Quantum Chem. 43 (1), 27 (1992)
- 7) Farnum, D. G. ; Neuman, M. A. ; Suggs, W. T. Jr. J. Cryst. Mol. Struct. 4, 199 (1974)
- 8) Tristani-Kendra, M. ; Eckhardt, C. J. ; Goldstein, E. Chem. Phys. Lett. 98 (1), 57 (1983)
- 9) Tristani-Kendra, M. ; Eckhardt, C. J. J. Chem. Phys. 81 (3), 1160 (1984)
- 10) Bernstein, J. ; Tristani-Kendra, M. ; Eckhardt, C. J. J. Phys. Chem. 90 (6), 1069 (1986)
- 11) Kobayashi, Y. ; Goto, M. ; Kurahashi, M. Bull. Chem. Soc. Jpn. 59 (1), 311 (1986)
- 12) Bernstein, J. ; Goldstein, E. Mol. Cryst. Liq. Cryst. 164, 213 (1988)
- 13) Chen, Y. ; Xie, M. ; Wu, D. ; Jiang, N. ; Rao, X. ; Zhang, J. ; Hong, Z. Youji Huaxue. 10 (2), 152 (1990)
- 14) Sprenger, H. E ; Ziegenbein, W. Angew. Chem. Internat. Ed. Engl. 6 (6), 553 (1967)
- 15) Calbrese, J. C. PHASE-Patterson Heavy Atom Solution Extractor. Univ. of Wisconsin-Madison, 1972. Ph. D. Thesis
Beurskens, P. T. DIRDIF : Direct Methods for Difference Structures - an automatic procedure for phase extension and refinement of difference structure factors. Technical Report 1984 / 1 Crystallo - praphy Laboratory, Toernooiveld, 6525 Ed. Nijimegen, Netherlands
- 16) Gilmore, C. J. MITHRILL - an integrated direct methods computer program. J. Appl. Cryst. 17, 42-46, Univ. of Glasgow, Scotland, (1984).
- 17) Bondi, A. J. Phys. Chem. 68, 443 (1964)
- 18) Sutor, D. J. Nature. 195, 8 (1962)
- 19) 笹田義夫, 大橋裕二, 齊藤義彦編, 結晶の分子科学入門, 講談社, 東京, 1989, 24P

Ar, CH₄混合ガス雰囲気でのプラズマスパッタ法 により作製したC含有Au薄膜の諸特性†

Properties of Au-C Composite Thin Films prepared by Plasma Sputtering in Ar-CH₄

岡本 昭夫* 吉竹 正明* 野坂 俊紀*
Akio Okamoto Masaaki Yoshitake Toshikazu Nosaka

鈴木 義彦* 小川 倉一**
Yoshihiko Suzuki Souichi Ogawa

Carbon contain gold (Au-C) thin films were prepared by plasma sputtering deposition in a mixture of argon (Ar) and methane (CH₄). Au-C thin films in various contents of C could be fabricated by a control of the two sputtering parameters, sputtering voltage and partial pressure CH₄ gas.

It was measured that the dependency of the electrical, structural properties and atomic composition of Au-C thin films on various sputtering voltage and/or partial pressure of CH₄ gas.

In the case of low sputtering voltage, increasing partial pressure of CH₄ gas, resistivity of Au-C films were abrupt increase at $P:CH_4=6 \times 10^{-1}$ Torr. The structure of Au-C films became from Au(111) phase to amorphous and atomic contains were C rich. In these condition, Au-C films were CH-polymer contented Au atoms.

In the case of high sputtering voltage, increasing partial pressure of CH₄ gas, resistivity of Au-C films were slightly increase. The structure of Au-C films didn't become until amorphous. In these conditions, Au-C films were Au and C composite films.

1. はじめに

近年、有機・無機複合薄膜材料が注目されてきており、有機および無機単独の薄膜にはない新しい機能を持った薄膜の創製が望まれている。このような薄膜の用途としては、薄膜抵抗体、光学フィルター、電磁波シールド、センサー材料などが考えられる。我々は、以前より同時蒸着法による有機材料（ポリエチレン等）と金属材料（Cu, Ag¹⁾, Au²⁾等）の複合薄膜を作製してきたが、同時蒸着法ではそれぞれの材料の蒸着速度を再現性よく制御し、要求する組成の薄膜を作製することは困難であった。そこで、比較的再現性よく成膜できるプラズマスパッタ

法を用いることにした。反応性が低くて安定なAuをターゲットとして、構造が簡単で比較的安全なCH₄ガスをAr放電中に導入する方法で、Au薄膜中にC粒子またはCH系分子を分散させたAu-C複合薄膜を作製した。その結果、ターゲット電圧とCH₄ガス分圧を変化させることによって、Au-C複合薄膜の膜特性の広範囲な制御ができることがわかったのでここで報告する。

2. 実験方法

(1) 直流4極スパッタ装置

図1に本実験で用いた直流4極スパッタ装置の概略図を示す。プラズマ発生部は陰極、安定化電極および陽極から構成されており、陰極から放出された熱電子は安定化電極により中央に引き出され、陽極との間で放電を起こす。また、発生したプラズマはチャンパー外部に設置された電磁コイルにより中央に集束される。ターゲットには負のターゲット電圧が印可され、プラズマからの正

† 平成4年度 産業技術総合研究所 研究報告会において
発表 P-2-8

* 材料技術部 電子デバイス研究室

** 材料技術部

イオンによりAuがスパッタされる。この電圧はプラズマを発生させるアノード電圧とは独立にコントロールできる。

真空排気系は、ロータリーポンプと液体窒素トラップ付き油拡散ポンプを併用し、到達圧力は 10^{-4} Torr台である。なお、到達圧力はB-A型電離真空計により、スパッタガスの圧力はシュルツゲージによりそれぞれ測定した。

(2) Au-C薄膜の作製

表1に成膜条件を示す。基板には#7059ガラス基板(14mm×17mm×0.5')を用い、基板加熱は特に行っていない。ターゲットはAu板(純度99.9%, 60mm×76mm)を用いた。ターゲットと基板の距離は約70mmである。スパッタガスは、Arガス(純度99.99%)を用い、CH₄ガスを所定の分圧導入した後、全ガス圧を 1.5×10^{-3} Torrの一定として、成膜を行った。

成膜パラメータとして、ターゲット電圧(以後V_tと書く)は、300V~1kVで変化させ、CH₄ガス分圧(以後P:CH₄と書く)は 2×10^{-4} ~ 1×10^{-3} Torrの範囲で変化さ

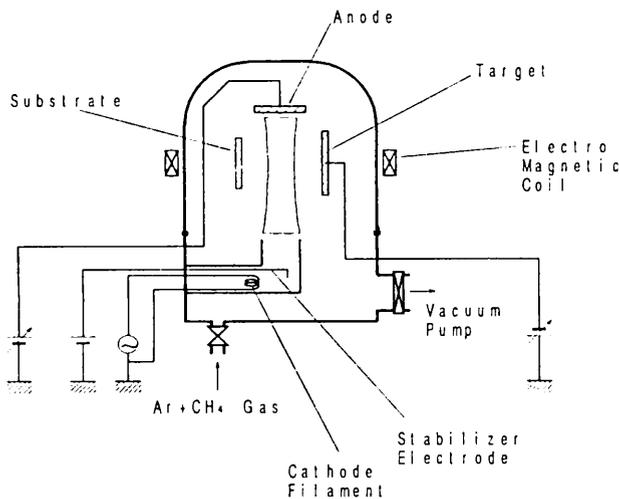


図1 直流4極スパッタ装置の概略図

Schematic diagram of DC tetraode sputtering system

表1 成膜条件

Preparation conditions of samples

到達真空度	4×10^{-4} Torr (5.3×10^{-2} Pa)
放電ガス	Ar+CH ₄
全ガス圧	1.5×10^{-3} Torr (2.0×10^{-1} Pa)
CH ₄ ガス分圧	2.0×10^{-4} ~ 1.0×10^{-3} Torr (2.7×10^{-2} ~ 1.3×10^{-1} Pa)
ターゲット材料	Au (99.9%)
ターゲット電圧	300, 500, 750, 1000V
ターゲット電流	~50mA
基板材料	#7059ガラス
基板加熱	なし (~100°C)
成膜時間	20min.~60min.
膜厚	150nm~500nm

せた。成膜時間は20min.~60min.で膜厚は150nm~500nmであった。

作製したAu-C薄膜の基本的な特性評価として、成膜速度、比抵抗の測定、X線回折法(XRD)による結晶構造評価、オージェ電子分光法(AES)による組成分析等を行った。

3. 実験結果及び考察

(1) 成膜速度

成膜速度は触針式膜厚計で測定した膜厚を成膜時間で割って求めた。スパッタによるAu膜の生成に加えて、CH₄ガス導入に伴い、基板およびターゲット上での生成物としてCH₄の重合によるCH系薄膜または、CH₄の分解によるC膜が生成すると考えられる。図2にAu-C薄膜の成膜速度のCH₄ガス分圧依存性を示す。本実験で変化させたCH₄ガス分圧の範囲において、V_t=750V, 1000Vと比較的高いターゲット電圧では、P:CH₄が増加するにつれて成膜速度が直線的に減少している。これは、スパッタガスのトータルガス圧を一定にしてCH₄ガス分圧を増加させているので、主としてスパッタに寄与すると考えられるArガス分圧が減少しているためである。

次にV_t=300V, 500Vと低いターゲット電圧では、上の場合と同様の理由でP:CH₄が増加するにつれて全体的には減少傾向にあるが、P:CH₄= 8.0×10^{-4} Torr以上になると逆に増加傾向になる。これは、P:CH₄= 1.0×10^{-3} Torr付近では、主にCH₄ガスの重合が起こりCH系の膜が堆積して成膜速度が増加してくるためと考えられる。また、図中でP:CH₄= 2.0×10^{-4} TorrにおいてArガスのみで成膜した場合よりも成膜速度が大きくなっているのは、

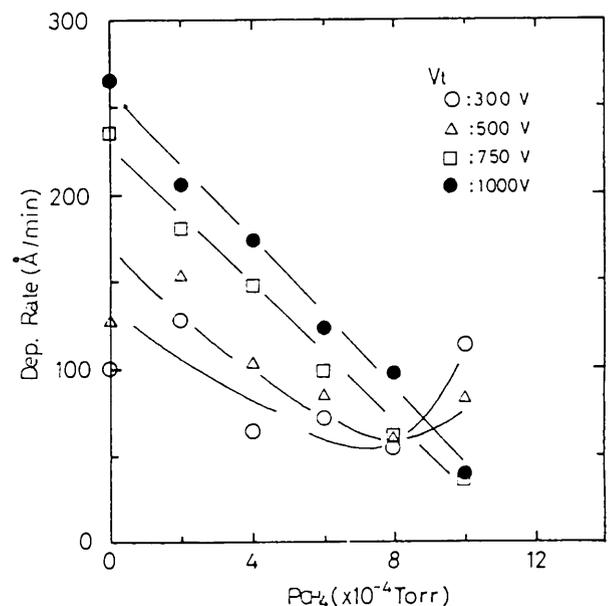


図2 Au-C薄膜の成膜速度のCH₄ガス分圧依存性
Dependence of deposition rate on CH₄ gas pressure of CH₄ gas. (total gas pressure was 1.5×10^{-3} Torr)

CH₄の分解によるC膜付着が起こり、かつ、プラズマ電位の影響による再スパッタが緩和されるためであると考えられる。

(2) 比抵抗

図3にAu-C薄膜の比抵抗のCH₄ガス分圧依存性を示す。得られた結果は、V_t=750V、1000Vの比較的ターゲット電圧の高い場合のもの、V_t=300V、500Vの比較的低い場合のものとの大きく異なる傾向をもつものに分かれる。低いCH₄ガス分圧ではいずれの試料も低い比抵抗を示すが、V_tの高いグループの方は、V_tの低いグループに比べ、比抵抗がやや高くなっている。また、CH₄ガス分圧が高くなるにつれて比抵抗も増加する傾向にあるが、V_tが低い方はP : CH₄=6.0×10⁻⁴Torr以上のCH₄ガス分圧になると急激に上昇する。

このような特性が現れる理由としては、V_tが高くAuのスパッタ量が多いときは、P : CH₄の増加にともないCの分散量の増加が、比抵抗の直線的な増加を引き起こすだけであるのに対して、V_tが低い場合はAuのスパッタ量が少なく、かつ基板上的CH₄の分解よりも重合によるCH系の絶縁膜の形成が起こっているためだと考えられる。

(3) X線回折による結晶構造

図4にAu-C薄膜のX線回折パターンのCH₄ガス分圧による変化を示す。比抵抗の場合と同様に、V_tが比較的大きい750V、1000Vの時とV_tの小さい300V、500Vの時とで異なった傾向がみられたので、図4(a)は低いターゲット

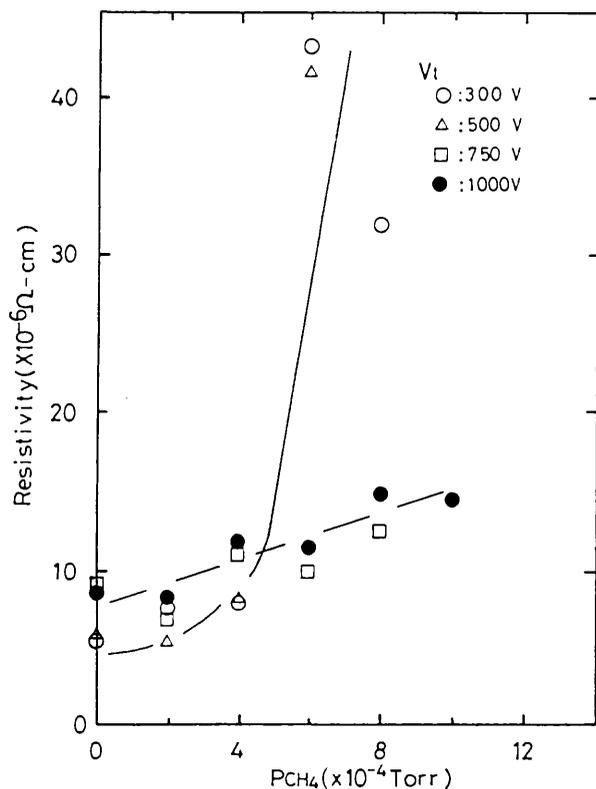


図3 Au-C薄膜の比抵抗のCH₄ガス分圧依存性
Dependence of resistivity on the partial pressure of CH₄ gas. (total gas pressure was 1.5×10⁻³Torr)

ト電圧の代表としてV_t=300V、(b)は高いターゲット電圧の代表としてV_t=1000Vの試料のX線回折パターンを示す。CH₄ガス分圧を増加させるに従いV_t=300VではAu(111)面の優先配向から多結晶、非結晶質へと変化し、V_t=1000VではAu(111)面の一軸配向から多結晶へと結晶構造が変化する。

どちらの場合においてもCH₄分圧を増加させるにともないAu(111)面の回折ライン強度が減少し、半値幅が広がることから結晶粒径が小さくなっていっていることが分かる。また、全ての回折ラインがAuの各面方位からの回折ラインと一致し、Auの回折ラインのみが観測されていることからCH₄ガス分圧を増加させた場合もCはAu薄膜中に化合物としてではなく混合物として取り込まれていることがわかる。

図4(a)、(b)について、同じ値のCH₄ガス分圧で作製した膜の結晶構造がV_tの大小によってどのように変化するかを比較してみる。P : CH₄=0~2.0×10⁻⁴Torrではいずれの場合もAu(111)面の優先配向性が強く現れているが、P : CH₄=4.0~8.0×10⁻⁴Torrでは、V_tが低い場合は多結晶であったものがV_tが高くなるとAu(111)面優先配向に結晶構造が変化する。さらにP : CH₄=1.0×10⁻³TorrではV_tを大きくしていくと非結晶質から多結晶へと結晶構造が変化する。これらのことから、V_tを増加させるとAu原子の到達量が多くなるため結晶粒径が大きくなっているものと考えられる。

(4) オージェ電子分光法による組成分析

図5(a)、(b)にAu-C薄膜のAu元素とC元素の組成比のCH₄ガス分圧依存性を示す。V_t=300Vの試料では、P : CH₄=2.0×10⁻⁴Torrの場合においてもCが検出され、1.0×10⁻³TorrではほぼCのみが検出される膜となる。V_t=500Vの場合でも同様の傾向がみられるが、P : CH₄=4.0×10⁻⁴TorrまではCは検出されなかった。また、V_t=750V、1000Vでは、P : CH₄=0~6.0×10⁻⁴TorrまではCは検出されず、6.0×10⁻⁴~1.0×10⁻³Torrにかけて急激にAuが減少し、膜中のC成分が増加することがわかる。しかし、V_t=300V、500V、P : CH₄=1.0×10⁻³Torrの場合とV_t=750V、1000V、P : CH₄=1.0×10⁻³Torrの場合とでは、上述した比抵抗の傾向の相違などから、前者の場合にはCは主にCH系の絶縁性膜として存在し、後者の場合にはCとAuが混在していると考えられる。

以上(1)~(4)で述べた、作製条件と膜特性の関係をまとめると表2のようになる。V_tが比較的低い時にはCH₄の重合によるCH系膜の生成とCH₄の分解によるC膜生成とが大きく膜特性に寄与し、V_tが比較的高い時にはCH₄の分解によるC粒子のAu膜中への分散が主体となると考えられる。

最後に、Au-C薄膜の作製条件によって大幅に異なる膜

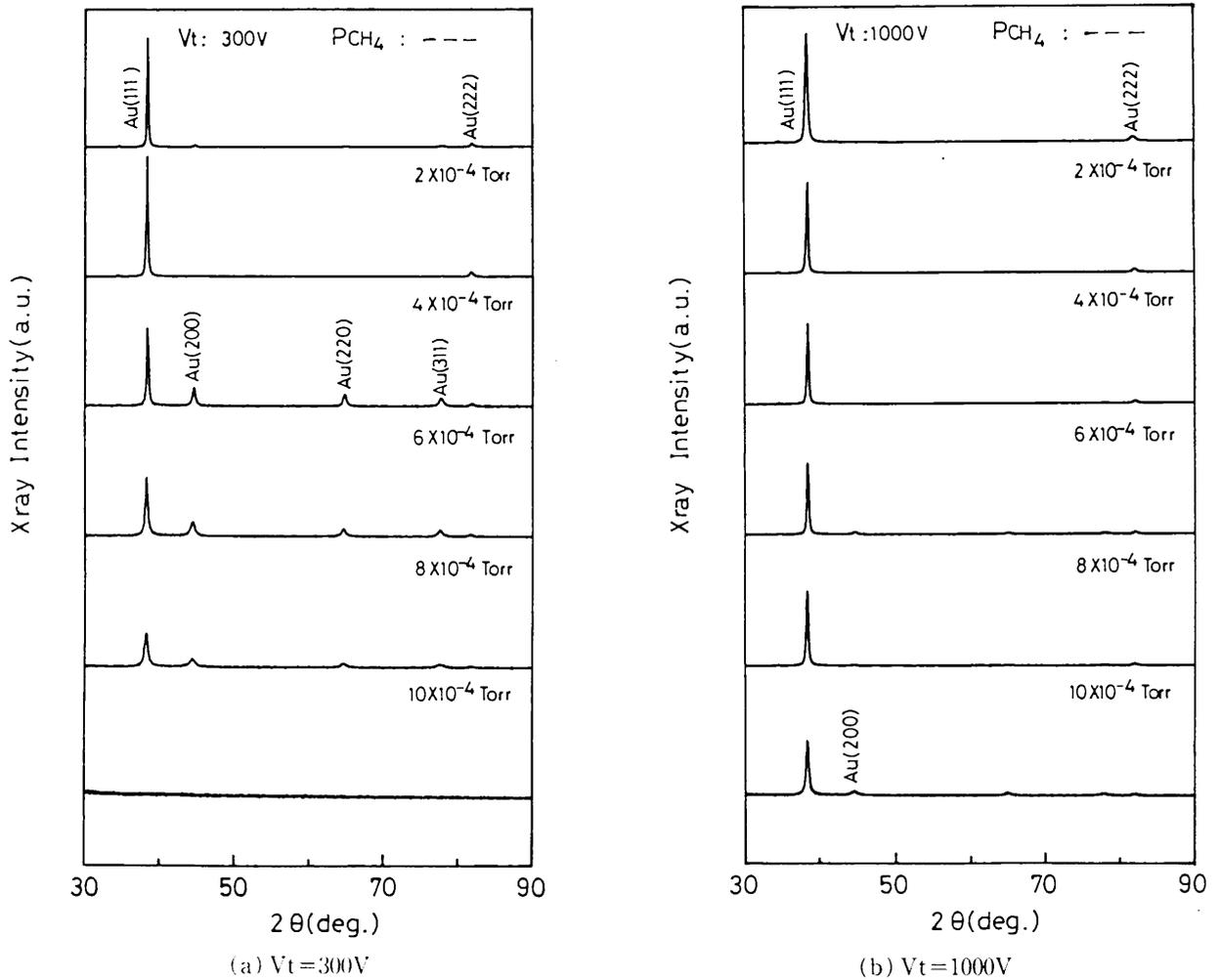


図4 Au-C薄膜のX線回折パターンでのCH₄ガス分圧による変化
 X-ray diffraction pattern of Au-C thin films.
 (total gas pressure was 1.5×10^{-3} Torr)

質を利用した用途として期待できるものを以下に示す。
 (1) 高いVtで作製した場合にはAu薄膜の表面に凹凸を生じたり、ポーラスになったりするので、腐食性ガスまたは溶液の化学的センサーの電極等に用いると、反応表面積の増加による感度上昇が期待できる。
 (2) 低いVtで作製した比較的低抵抗のものはガスセンサーの電極およびセンサー材料として、また、高抵抗で光透過性のものはAu微粒子の粒径をコントロールすることにより、選択的光吸収が生じる可能性があり光学フィルター等への応用が考えられる。

4. まとめ

スパッタガスとしてArとCH₄を用いたプラズマスパッタ法により、種々のターゲット電圧およびCH₄ガス分圧でAu-C薄膜を作製し、その電気的特性、結晶構造、および組成について作製条件との関連性を検討した結果、以下のことが判明した。

- (1) ターゲット電圧が低い(300V, 500V)場合は、スパッタされるAuの供給量が少なくなるため、CH₄ガス分圧を、 $P : CH_4 = 6.0 \times 10^{-4}$ Torr以上に増加させると比抵抗は急激に上昇する。また、結晶構造は多結晶・非晶質へと移行し、組成もCリッチになる。これらのことから、CH₄ガス分圧の増加にともない、Au薄膜からCH系の高分子膜中にAu粒子が分散した高抵抗の膜に変化すると考えられる。
- (2) ターゲット電圧が比較高い(750V, 1kV)場合は、CH₄ガス分圧の増加させると、比抵抗はわずかに増加せず、結晶構造もAu(111)面一軸配向から多結晶へと変化するが比品質には至らない。しかし、組成はCリッチになることから、この場合はCH系の膜ではなく、AuとCとが混在する複合薄膜であると考えられる。
- (3) 上述のように、ターゲット電圧とCH₄ガス分圧とを変化させることにより、大幅な膜質の制御ができる。

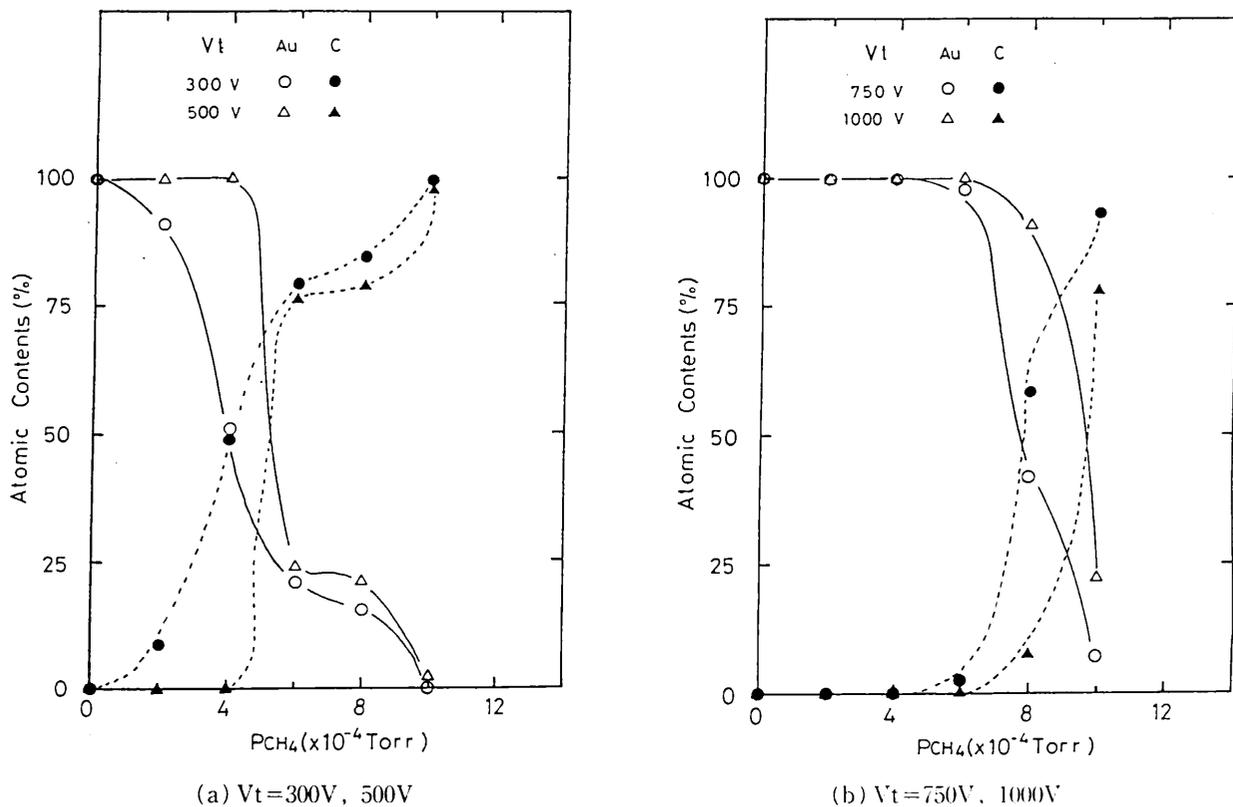


図5 Au-C薄膜におけるAuとCの組成比のCH₄ガス分圧依存性
 Dependence of Au and C atomic contents on the partial pressure of CH₄ gas.
 The contents were determined by AES analysis.
 (total gas pressure was 1.5×10⁻³Torr)

表2 ターゲット電圧とCH₄ガス分圧による膜質の変化
 Change of film properties by various V_t and P:CH₄

		V _t	
		低	高
P CH ₄	低	C分散系 Au薄膜 ↓ 多結晶・ 非晶質化 ↓ 比抵抗増加大	C分散系 Au薄膜 ↓ Au粒径大 ↓ Au粒径小 非抵抗増加小
	高	非晶質 CH系薄膜	Au-C 薄膜

参 考 文 献

- 1) 岡本昭夫, 小川倉一, 滝口勝美, 吉竹正明, 野坂俊紀; 真空, 30, p318 (1987)
- 2) 野坂俊紀, 小川倉一, 滝口勝美, 吉竹正明, 岡本昭夫, 藤井 勝; 真空, 32, p319 (1989)

部分安定化ジルコニアのHIP処理

HIP Treatment of Partially-Stabilized Zirconia

稲村 偉* 宮本 大樹* 内田 和仁**
Suguru Inamura Hiroki Miyamoto Kazuhito Uchida

氏家 秀夫** 有田 重彦**
Hideo Ujue Shigehiko Arita

Yttria-doped tetragonal zirconia polycrystals were fabricated by sintering at temperatures from 1400 to 1550°C in air after formed by cold isostatic pressing (CIP), followed by hot isostatic pressing (HIP) at 1400 and 1500°C under the Ar pressure of 2000kgf/cm². HIP was useful to densify the sintered zirconia bodies to more than 99.9% and to greatly improve the fracture strength to about 200kgf/mm², but the hardness and the fracture toughness were scarcely improved. These results were caused by the reduction of critical flaw size during postsintering HIP.

1. はじめに

イットリア (Y₂O₃) で安定化させた Y-TZP (正方晶ジルコニア型多結晶) は応力誘起相変態によって亀裂先端の応力が緩和されるためセラミックスのなかでは高い破壊靱性値を示す¹⁾。このため、機械構造部品や工業用スリッター等の新しい用途開発がなされ、新素材としての地位を確立しつつある²⁾。一方、アルミナやアハタイトはその優れた生体適合性を利用して骨代替生体材料として広く実用化されている³⁾。筆者らは部分安定化ジルコニアの高靱性および高強度という特徴を生かして関節部分の骨頭等への応用を検討している。このような応用においては高い強度と信頼性が要求されるため、焼結体の微構造を精密に制御し、欠陥を含まない完全性の高い焼結体を作製することが求められる。一般に鑄造製品や超硬合金においては熱間等方加圧 (HIP) 処理によって強度が大きく向上することが知られている。セラミックスのHIP処理では粒成長が促進されるため必ずしも強度が向上するとは言いえないが適切な条件を選べば微細組織を保ちつつ欠陥を除去することが可能である。そこで、本研究においてはイットリアを 3 mol% 含むジルコニア粉末の CIP (冷間等方加圧) 成形体を作製し、この成形体の一次焼結温度と HIP 処理温度を変化させて焼結体を作製した。これらの焼結体の強度等を測定するとともに、組織観察を

行い、焼結条件、HIP 処理条件と機械的性質の間の関係を調べた。

2. 実験方法

出発原料粉末には 3 mol% のイットリアを固溶したトソー(株)製のジルコニア粉末を用いた。平均粒径は 0.3 μm で、スプレードライアによって造粒されている。この粉末を内径 20 mm、長さ 80 mm のゴム型に充填し、2000 kgf/cm² で CIP 成形した。得られた成形体を 500°C で 3 時間加熱し脱バインダー処理を行った後、1400、1450、1500、1550°C の温度で 2 時間大気中で常圧焼結した。さらに、これらの焼結体をアルゴンガス 2000 kgf/cm² で加圧しつつ 1400 および 1500°C で 2 時間 HIP 処理を行った。このようにして得られた合計 12 種類の焼結体から 3 mm × 4 mm × 40 mm の試験片をそれぞれ 25 個ずつ切り出して三点曲げ試験を行った。試験片は #400 のダイヤモンド砥石を使用し、平面研削機で加工した。焼結体の密度はアルキメデス法で測定した。硬度はピッカース圧子を 30 kgf の荷重で押し込み測定した。また、破壊靱性値はピッカース圧痕の対角線に沿って生じる微少破壊の亀裂長さから、IM 法⁴⁾によって測定した。破断面の組織を走査型電顕 (SEM) により観察するとともに焼結体中の生成相は X 線回折により同定した。

3. 結果および考察

常圧焼結および HIP 処理試料のアルキメデス法による密度測定の結果を図 1 に示す。1400°C の常圧焼結体では相

* 材料技術部 無機新素材研究室

** ヤンマーディーゼル(株) 技術研究所

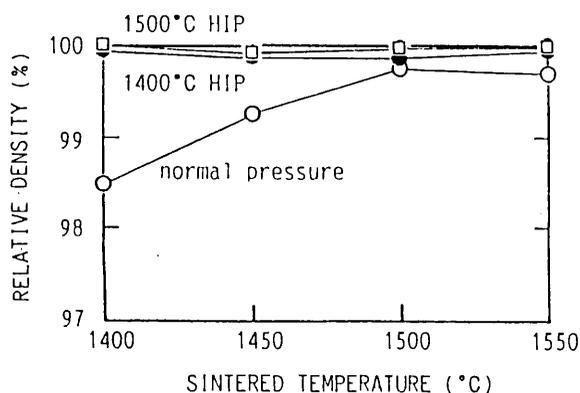


図1 常圧焼結体およびHIP処理試料の相対密度
Relative density of normally sintered specimen and HIP'ed specimen

対密度は98.5%であるが焼結温度が1500°Cになると99.7%まで向上する。1500°C以上では一定となる。これに対し、HIP処理を行った試料では1400~1550°Cのどの試料も99.9%以上にち密化することが明らかとなった。

1550°Cで常圧焼結した試料とこれを1500°CでHIP処理した試料の三点曲げ強度のワイブル分布を図2に示す。常圧焼結体では平均強度は108kgf/mm²であるのに対し、1500°CのHIP処理により平均強度は189kgf/mm²まで向上する。また、ワイブル係数も7.4から12.8まで大きく向上する。同様に1400°Cで常圧焼結した試料とそれを1400°CでHIP処理した試料、および1500°Cで常圧焼結した試料とそれを1500°CでHIP処理した試料の三点曲げ強度のワイブル分布を図3および図4にそれぞれ示す。1400°C常圧焼

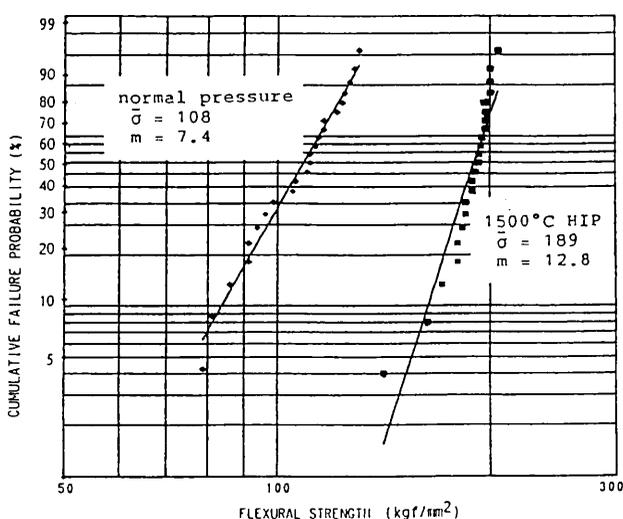


図2 1550°C常圧焼結体とこれを1500°CでHIP処理した試料の三点曲げ強度のワイブルプロット

Weibull plots of three point flexural strength of specimen sintered at 1550°C and specimen post-HIP'ed at 1500°C

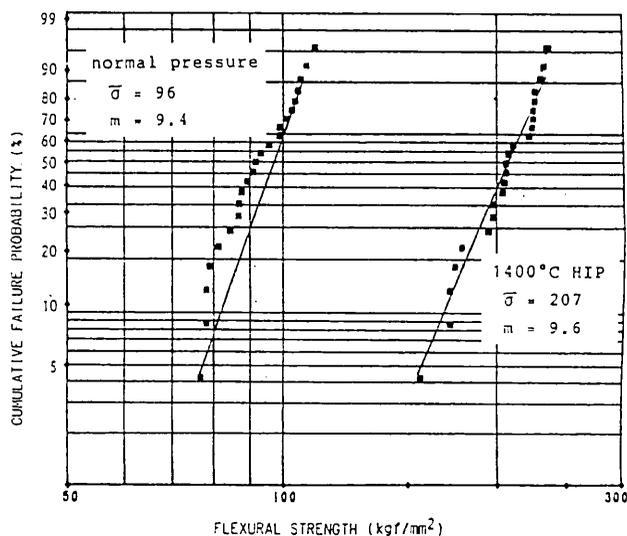


図3 1400°C常圧焼結体とこれを1400°CでHIP処理した試料の三点曲げ強度のワイブルプロット

Weibull plots of three point flexural strength of specimen sintered at 1400°C and specimen post-HIP'ed specimen at 1400°C

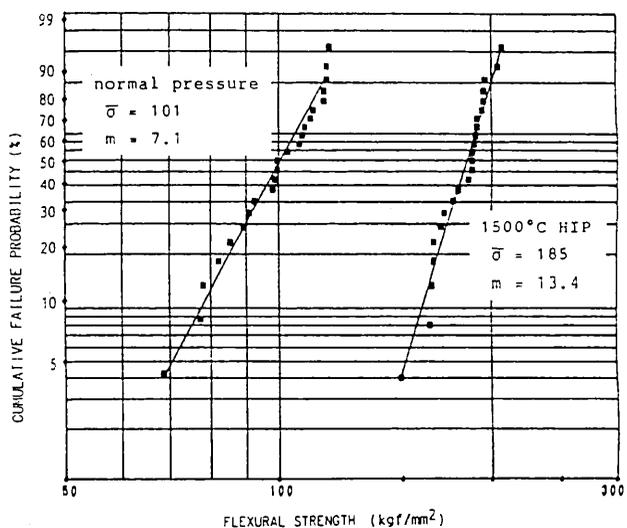


図4 1500°C常圧焼結体とこれを1500°CでHIP処理した試料の三点曲げ強度のワイブルプロット

Weibull plots of three point flexural strength of specimen sintered at 1500°C and specimen post-HIP'ed at 1500°C

結のものでは平均強度は96kgf/mm²、ワイブル係数は9.4であるが、HIP処理により平均強度は207kgf/mm²まで大幅に向上する。しかしワイブル係数は9.6とそれほど大きくはならない。図4に見られるように1500°CHIP処理によっては平均強度は101kgf/mm²から185kgf/mm²まで向上するとともにワイブル係数も7.1から13.4まで向上する。このようにHIPによる平均強度の大幅な向上は他の試

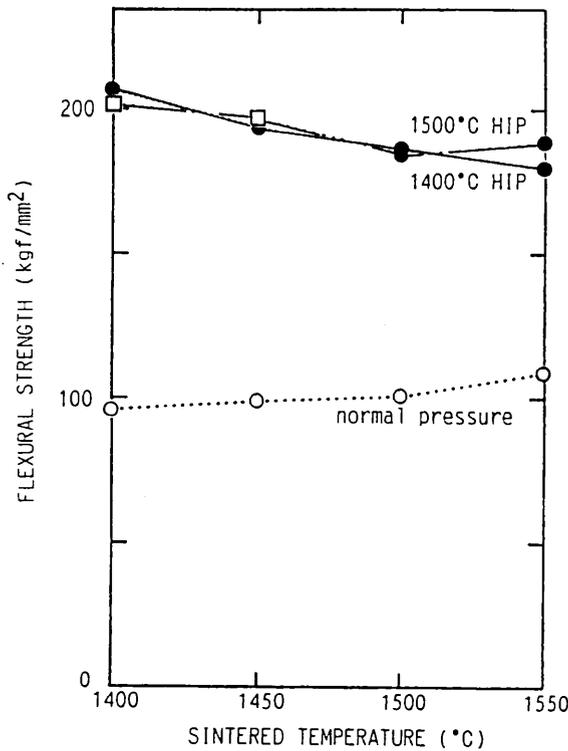


図5 常圧焼結体およびHIP処理試料の平均強度

Mean flexural strength of normally sintered specimen and HIP'ed specimen

料でも同様に生じる。図5に常圧焼結およびHIP処理試料の平均強度を示す。常圧焼結では焼結温度の上昇に伴って、1400°Cの96kgf/mm²から1550°Cの108kgf/mm²まで強度は少しであるが向上する。これは密度の向上と対応するものである。一方、HIP処理によって三点曲げ強度は向上するが一次焼結温度が低いほうが強度の向上の割合が大きく、1400°C焼結、1400°CHIPで最高の平均強度207kgf/mm²を示す。HIP処理試料の強度は、常圧焼結の場合と反対に一次焼結温度の上昇に伴ってかえって減少する。この傾向は1500°CHIPの試料でも同じである。

常圧焼結およびHIP処理試料の曲げ試験後の破断面のSEM観察結果を図6にまとめて示す。1400°Cの常圧焼結体では焼結時の残留気孔が認められるが、他の試料では相対密度が99%以上と高いためSEM写真に残留気孔はほとんど観察されない。常圧焼結体では、1450°C以下の試料はほとんど粒界破壊によって破断しているが1500°C以上では粒内破壊の領域が焼結温度とともに増加するのがわかる。1400°CHIPの試料も破壊の様式は常圧焼結とほとんど同じである。しかし1500°CHIPの試料では何れの常圧焼結温度でも粒内破壊の比重が大きい。焼結温度が1450°C以下では粒界の結合力が粒自体の強度と比べ低いため、おもに粒界破壊を生じていると考えられる。1400°CのHIP処理を行ってもほとんどが粒内破壊であるので粒界の結

合力と粒自体の強度の大小関係は1400°CHIP処理でも変わらないものと考えられる。図6のSEM写真から平均粒径を求めると表1のようになる。常圧焼結では1400°Cの0.23μmから1550°Cの0.54μmまで焼結温度の上昇につれて粒径は大きくなる。1400°CHIPでも常圧焼結体の粒径と変わらないため1400°CHIPでは粒成長はほとんど起こっていないことがわかる。一方、1500°CHIPではかなりの粒成長が認められる。すなわち、1400°Cの常圧焼結体は1500°CHIPで0.23から0.50μmに、1550°Cの常圧焼結体は0.54から0.76μmまで粒成長する。このことは等方加圧であっても個々の粒子はせん断応力を受けるため粒成長促進の効果があることによると考えられる。

常圧焼結体では粒径が増大しても焼結温度とともに強度が高くなるのは粒径の効果より気孔率の減少の効果の方が強度に大きく寄与していることを示す。三点曲げ試験片の破断面をSEM観察することにより破壊源を特定することができる。図7に強度が80kgf/mm²であった1400°C常圧焼結体の試験片の破壊源を示す。これによれば凝集粒子によって生じたと考えられる約70μmの半月状亀裂の欠陥である。一般に材料の強度は

$$\sigma = (Z/Y) K_{Ic} / \sqrt{C} \quad \dots\dots (1)$$

で表される。ここにK_{Ic}は材料の破壊靱性値、Cは欠陥サイズ、Zは欠陥形状因子、Yは常数である。K_{Ic}は後に述べるように5.3MN/m^{3/2}であるので比例常数(Z/Y)は1.26となる。1400°C常圧焼結した後1400°CでHIPした試料の最高の強度は244kgf/mm²である。これから欠陥サイズを逆算すると7.5μmとなる。HIP処理により気孔率が減少するとともに破壊源となる欠陥が大幅に減少したため強度が飛躍的に向上したと解釈することができる。常圧焼結およびHIP処理試料の気孔率と強度の関係を図8に示す。一般に気孔率ρと強度の間には

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-\alpha\rho) \quad \dots\dots (2)$$

の関係があるとされている。αは亀裂の種類、形状による定数である。σ₀は気孔率がゼロのときの強度である。しかし図8によれば常圧焼結体とHIP処理試料のプロットを(2)式のみで統一的に説明することは不可能である。常圧焼結体の強度は気孔率と高い相関性を有することは明らかで気孔率の減少とともに強度は向上する。しかし、HIP焼結試料の値は常圧焼結体の外挿線上よりはるかに高い強度を示している。常圧焼結体において粒径が減少しても強度は向上していない事実からHIP焼結試料の強度が常圧焼結試料の強度の外挿線上より2倍近く高いという図8の結果を粒径の効果として説明することは不可能である。粒界の結合力がHIP処理によって向上する効果も原因と考えることができるかHIP処理によっても破壊モード

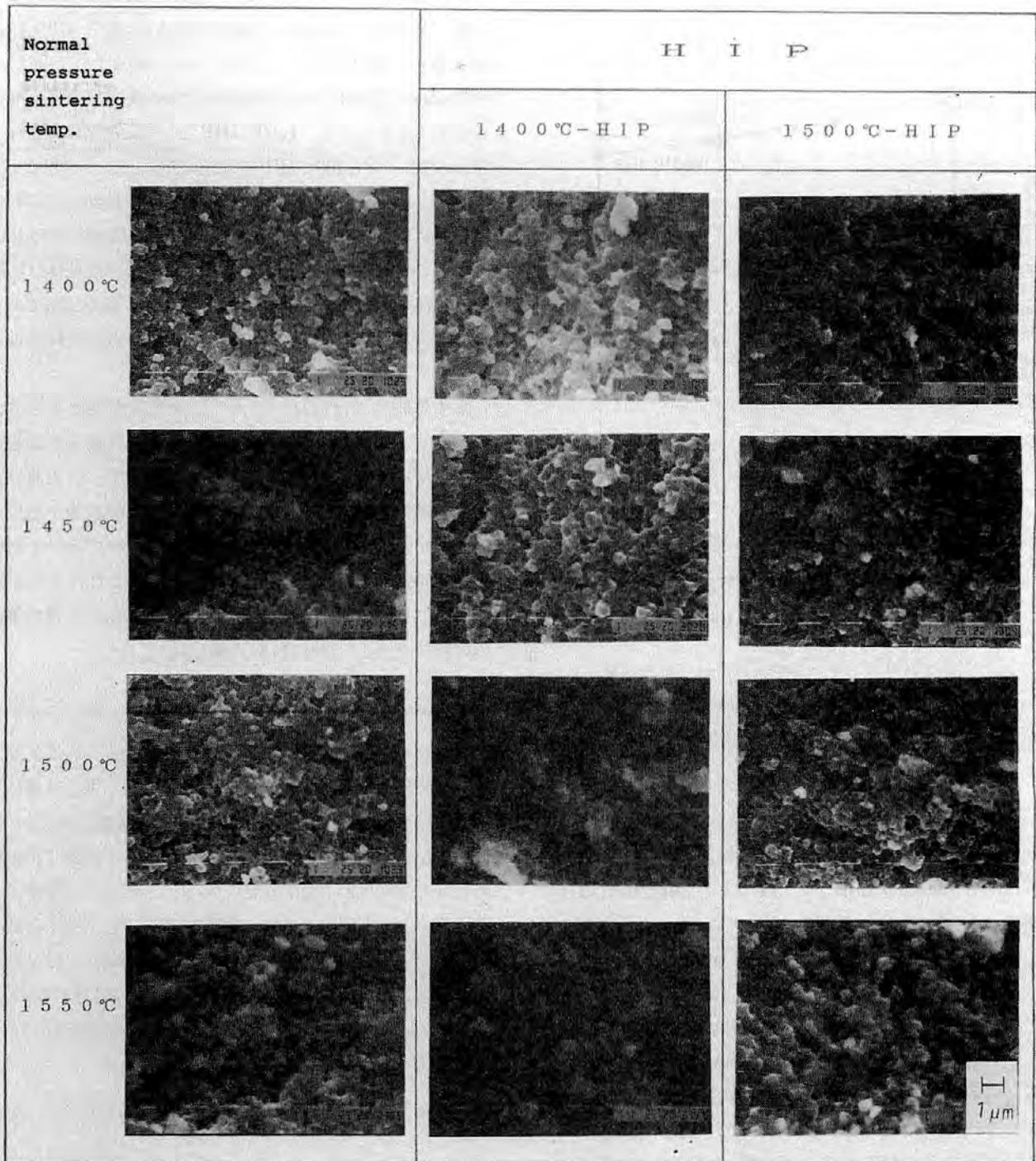


図6 破断面のSEM観察
SEM observation of fractured surface

表1 常圧焼結体およびHIP処理試料の粒径
Particle size of normally sintered specimen and
HIP'ed specimen

	1400°C	1450°C	1500°C	1550°C
Normal pressure	0.23 μ m	0.30 μ m	0.46 μ m	0.54 μ m
1400°C HIP	0.23 μ m	0.30 μ m	0.46 μ m	0.54 μ m
1500°C HIP	0.50 μ m	0.50 μ m	0.53 μ m	0.76 μ m

が粒界破壊から粒内破壊に変化していない事実から考えると上述の違いを粒界の結合力の向上と関係づけることは困難と言わざるを得ない。したがって、HIP処理による強度の大幅な向上は破壊源となる約20 μ m以上の空孔や凝集粒子に由来する亀裂等の欠陥がHIP処理によって効果的に減少させることができたことによると考えることができる。

曲げ強度のワイブル係数の変化を図9に示す。1400°C

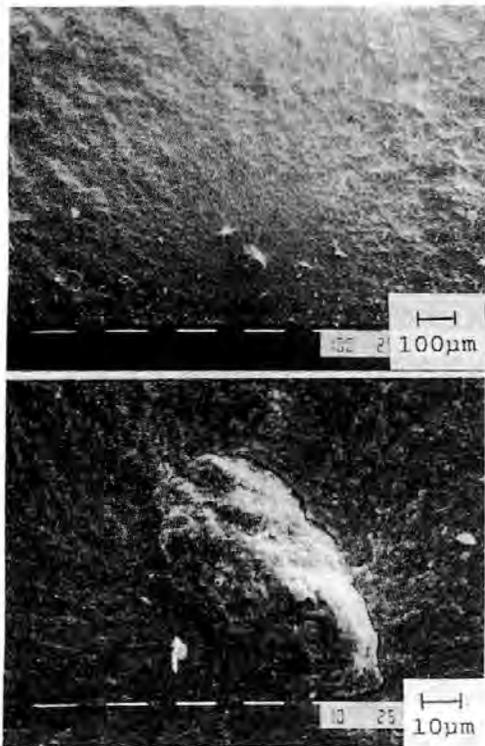


図7 1400°C常圧焼結体の破壊源
Fracture origin of test piece normally sintered at 1400°C

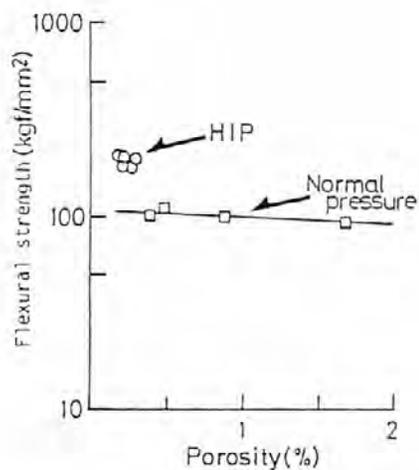


図8 常圧焼結体およびHIP試料の気孔率と強度の関係
Relationship between porosity and strength of the normally sintered specimen and HIP'ed specimen

焼結体では常圧焼結で9.4, HIP処理試料で9.0~9.6でありほとんど変わらない。これに対し1450°C以上の焼結体ではHIP処理によってワイブル係数は大きくなるのがわかる。1500°C焼結後、1500°CHIP処理により7.1から13.4に、1550°C焼結後、1400°CHIP処理により7.4から14.0に向上した。

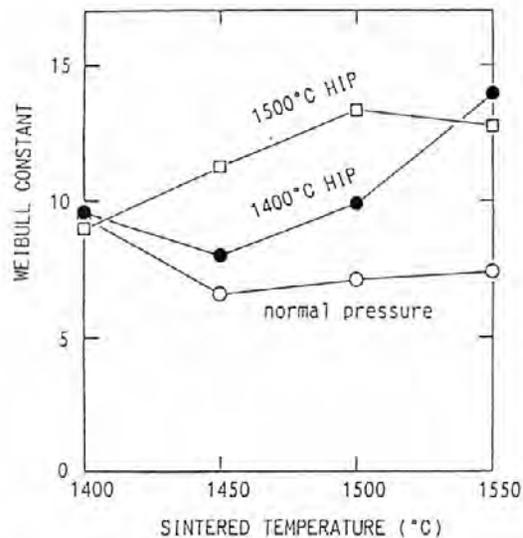


図9 常圧焼結体およびHIP処理試料のワイブル係数
Weibull constant of normally sintered specimen and HIP'ed specimen

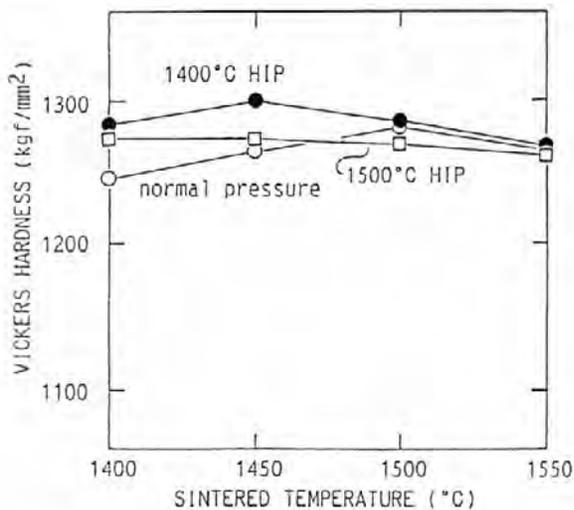


図10 常圧焼結体およびHIP処理試料のビッカース硬度
Vickers hardness of normally sintered specimen and HIP'ed specimen

ビッカース硬度および破壊靱性値の測定結果を図10と図11に示す。硬度は常圧焼結体の1400°Cの試料が1240 kgf/mm²と比較的低い値である。これは気孔率が大きいためと考えられる。破壊靱性値はHIP処理試料のほうが常圧焼結体に比べ少し高い値を示す。破壊モードが粒内破壊と粒界破壊である場合を比べると、粒内破壊を示す1500°C以上で焼結した試料の方が5.5~6.01MN/m^{3/2}であり、粒内破壊の5.2~5.39MN/m^{3/2}より高い値を示す。また、X線回折によって正方晶相と斜方晶相の割合を検討したがいずれの試料もほぼ正方晶単相であった。硬度および

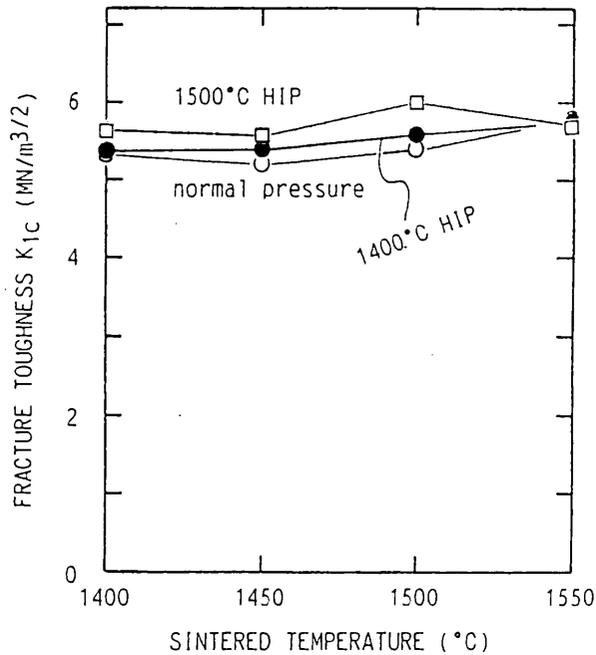


図11 常圧焼結体およびHIP処理試料の破壊靱性値
Fracture toughness of normally sintered specimen and HIP'ed specimen

靱性値が試料作製条件によってそれほど変わらないのは本実験の範囲内では正方晶単相であることによると考えられる。

4. まとめ

イットリアを3 mol%固溶したジルコニア粉末をCIP成形した後、常圧焼結およびHIP処理を行った。この結果以下のことが明らかとなった。

(1) 常圧焼結体においては焼結温度が1400°Cから1550

°Cに上昇するにつれて密度は98.5%から99.7%まで向上する。これに伴って、平均強度は96から108kgf/mm²に向上した。また、焼結体の粒径は1400°Cの0.23μmから1550°Cの0.54μmまで粒成長が生じる。

(2) HIP処理によって密度は99.9%以上に、ち密化する。平均強度はHIP処理によって大幅に向上する。

1400°C焼結後1400°CでHIP処理を行なったものでは平均強度207kgf/mm²、最高の強度は247kgf/mm²に達した。粒径は1400°C HIPでは処理の前後で変化が見られず、粒成長は生じない。これに対し1500°C HIP処理では、1400°C焼結体で0.23から0.5μmに、1550°C焼結体では0.54から0.76μmに成長しており、かなりの粒成長がみられた。

(3) 常圧焼結体の試料の三点曲げ試験後の破断面をSEMにより観察したところ凝集粒子に起因すると考えられる半月状の亀裂が認められた。HIP処理によって強度が大きく向上するのはこのような数十ミクロンの破壊源となる欠陥を効果的に消滅させることができたためであると考えられる。三点曲げ強度のワイブル係数は1400°C焼結の試料ではHIP処理の前後でほとんど変化しないが1550°C焼結後、HIP処理により7.4から14.0に、1500°C焼結体では7.1が13.4に向上しており、強度とともに信頼性もHIP処理により向上することが明らかとなった。

(4) 硬度および靱性値はHIP処理を行なっても常圧焼結体の値とほぼ同じ値を示した。

参 考 文 献

- 1) Swain, M.V. and Rose, L.R.F. J. Am. Ceram. Soc. **69**, 511 (1986)
- 2) Fisher, G. Am. Ceram. Soc. Bull. **65**, 1355 (1986)
- 3) 山室隆夫, ニューセラミックス, **1** (1), 71 (1988)
- 4) Niihara, K. Bull. Ceram. Soc. Japan, **20**, 12 (1985)

他誌掲載論文等概要

IULTCSの革用染料および染色革の 堅牢度 (IUF) 試験方法の動向

中村 蔚*

皮革の染色堅牢度試験方法の制定においては、皮革の国際的な学会組織である国際皮革技術者・化学者学協会連合会 (IULTCS) の革用染料および染色革の堅牢度委員会が最も指導的立場にある。この国際皮革学会染色堅

牢度 (IUF) 委員会の1976年以降の業績の中から、新しいIUF試験方法の概略およびその動向について紹介した。
皮革技術, 31, 80 (1990)

* 皮革試験所

革の親水性・疎水性

中村 蔚*

革、染料、合成タンニン、加脂剤など有機化合物の化学構造は、一般的に分子内に親水性と疎水性の各部分 (基または原子団) を有し、それらがその物質の性質を決定している。革など溶媒に溶けないものは、分子間相互作用力を示す臨界表面張力などの物理化学的性状を便宜的な指標としている。これらの指標と実用的性能であ

る吸水率、撥水性、耐熱性、染色堅牢度などとの関連性を示し、この関係がその物質の機械的性質や化学的性質を推定するのに有用であることを紹介した。

皮革技術, 33, 11 (1991)

* 皮革試験所

黒色染料の特徴づけとそれらの染色堅牢性

中村 蔚*

染色堅牢度の高い染料を選択する手がかりを得るために、革の代表的な染料である市販黒色染料を用いて、染料特性、染色特性、染色堅牢性を含めた染料の分類を行った。

染料を特徴づけるため、薄層クロマトグラフィーおよび濾紙クロマトグラフィーを行った。クロマトグラムスポットの一番大きなものを、その染料の主成分と見なし、その主スポットのRf値の大きさを指標とすれば、全供試染料154種の市販黒色染料はRf値の低い順に6つの

グループに分けられた。同じグループに属する染料は、同じ系統の化学構造を有し、染色特性や染色堅牢特性も共通性を示した。これらのことから、分配原理に従うクロマトグラフィーのRf値は、染料の化学構造と密接な関係があると確認された。このように、市販黒色染料のRf値は、染色堅牢度の優れた染料を選択する指標となる。

皮革技術, 37, 89 (1991)

* 皮革試験所

代表的高堅牢型有彩色染料の染色堅牢度に影響を及ぼす要因

中村 蔚* 稲次 俊敬*

クロマトグラフィーのRf値を指標にして選択した黒色堅牢型染料と類似の化学構造を有する有彩色染料の染色

堅牢性を測定し、これらの染料の堅牢性に影響を及ぼす変動要因について検討した。

選択された有彩色染料の染色堅牢度は高く、特に、アルカリ性汗液の綿白布への汚染に対する堅牢度が3級以上を示し、この値は家庭で洗濯する繊維製品の品質基準値に相当した。クロマトグラフィーのRf値を指標に応用

すれば、情報未知の有彩色染料についても高堅牢染料を選択する手がかりが得られることを明らかにした。

皮革技術, 37, 155 (1991)

* 皮革試験所

Laser Surface Modification of Stainless Steel — Alloying with Molybdenum —

Michio Tomie* Nobuyuki Abe*
Shuichi Noguchi** Yoji Kitahara***
Yukihiro Sato****

炭酸ガスレーザーによる表面合金化を行い、レーザー照射条件の影響および得られた合金化層の耐摩耗性および耐食性について検討を行った。その結果、次のことがわかった。

(1) SUS304ステンレス鋼の表面にモリブデン粉末を塗布し、レーザーを照射すると、安定した均一なモリブデン合金層(深さ約500~600 μ m)が得られた。

(2) レーザー照射条件を変えることにより、モリブデン含有量が約10wt%程度までの合金層が得られた。

(3) モリブデン含有量の増加とともに硬さ(マイクロビッカース硬さ)は上昇し、摩耗量は減少する傾向が明

らかになり、耐摩耗性の改善が期待できる。

(4) レーザー表面合金化層において、モリブデンの含有量の増加とともに孔食電位は急激に上昇し、レーザー出力4kw、移動速度60cm/minのレーザー照射条件で、モリブデン含有量が2.5wt%で、孔食電位が600~650mVのレーザー合金層が得られ、耐孔食性の大幅な改善が期待できる。

Transactions of JWRI, 20 (2), 43 (1991)

* 大阪大学 溶接工学研究所

** 堺技術センター 材料技術研究室

*** 評価技術部 分析技術研究室

熱風循環式タンブラ乾燥機の省エネルギー

根津 修* 吉野 正紀**

染色加工における多品種少ロット化あるいはタオルやニットをはじめとする製品の高級化指向と風合い重視の要望からタンブラ乾燥機が多く使用されている。

著者らはタンブラ乾燥機にダンパ付排気循環用ダクトを設置し、温湿度センサによる排気循環の最適パターンを検討し、自動化・省力化を行った。

また乾燥中の繊維製品に発生する静電気に着目して、静電気検出センサを試作し、乾燥終了を検知するための簡単で安価なセンサとして利用する方法を検討した。

染色, 9 (4), 203 (1991)

* システム技術部 情報処理技術研究室

** 生産技術部 繊維加工技術研究室

Thermotropic Cellulose Derivatives Blended with Low-mass Molecules

Takashi Kondo* Takeshi Fukuda**
Tadashi Asanuma*** Takeaki Miyamoto***

コレステリック構造のサーモトロピック液晶性高分子

であるトリ-O-デシルセルロースとn-ヘキサデカン

(HD)のブレンド系の熱的・構造論的性質を調べた。このブレンド系は4つの領域、すなわち、等方性液体相、異方性液体相、異方一等方混合液体相およびHDの結晶相からなる。混合相は温度および濃度の両軸方向にかなりの幅を有し、濃度のみならず温度変化によっても等方-異方相転移が生じる。HD濃度の増加にともない、コレス

テリックピッチ P は最初増加し、次に減少した。この変化は、濃度変化に伴うらせんセンスの逆転現象を示すものと理解される。

繊維学会誌, 47 (11), 585 (1991)

* 生産技術部 繊維生産技術研究室

** 京都大学 化学研究所

発泡ポリエチレンの応力-ひずみ関係について — モデルを用いた圧縮特性の検討 —

中嶋 隆勝* 野上 良亮*

寺岸 義春* 高田 利夫*

発泡体の応力-ひずみ関係を明らかにすることは、発泡体を使用した製品を設計する上での基礎であり、それぞれの分野で必要である。しかし、発泡体の応力-ひずみ関係については、あまり研究されていないのが現状である。

本研究では、我々は圧縮過程での応力-ひずみ関係を表現するため、圧縮過程での座屈、気体の圧縮性などを考慮した発泡体のシミュレーションモデルを作成し、圧縮試験によって、本モデルが発泡体の力学的特性をよく表しているかの確認を行った。以下に得られた主な結果を示す。

(1) 速度一定で圧縮試験を行った結果、本モデルが発泡体圧縮試験結果を表現することができた。(2) 発泡体の応力-ひずみ曲線と本モデルの3個のパラメータすなわち、ばねのヤング率 E 、座屈のばらつき α 、座屈荷重 β との関係が明かとなった。(3) 密度と E 、 α 、 β の関係を簡単な式で近似することができた。(4) 発泡体の負荷履歴によるパラメータの変化を本モデルを用いて説明することができた。(5) 静的な評価法によって、 E 、 α 、 β と緩衝特性の関係を明らかにした。

材料, 41 (460), 28 (1992)

* 評価技術部 信頼性研究室

LANを利用した生産管理システムの開発 (第7報 システムの管理と改善)

吉田 総夫* 袖岡 孝好**

竹田 裕紀** 吉野 正紀***

本研究では、システム管理について、開発中の管理と本稼働前後の過渡期の管理、開発後の管理と基本的に3つに分け、それぞれの管理体制と管理方法について検討する。

始めに開発中の管理について、進捗管理のためのスケジュール表の作成例と複数メンバーでプログラム開発している場合の責任分担のあり方などによる新旧のプログラム管理の問題など、いわゆる開発ソフトの管理体制について考える。次に本稼働前後の過渡期の管理として、併行本番のケースについて総合テストのチェックスケジュールや操作教育スケジュールの具体例を示す。さらに本稼

働後のバックアップや年次更新での初期化の対応方法、システム導入による効果を確認するための評価方法について検討する。最後に開発後の管理としてメンテナンスのあり方について考える。特にメンテナンスの一環であるシステムの改善例として実績データの検索速度と応答速度の改善方法を示す。

応用機械工学, 33 (384), 153 (1992)

* システム技術部

** システム技術部 情報処理技術研究室

*** 生産技術部 繊維加工技術研究室

液晶性ポリエステルとポリカーボネートとのブレンド物 — 射出成形品の微細構造と力学物性 —

木本 正樹* 平口 務**

サーモトロピック液晶コポリエステル (LCP) とポリカーボネート (PC) とのブレンド物の射出成形品について、高次構造、熱的、力学的特性などを検討した。射出成形品中では両成分ポリマーは相分離しており、LCP=30wt%以下ではPCの連続相にLCPが不規則な形態で分散しており、スキン層とコア層の明瞭な差は認められなかった。LCP=70wt%以上ではLCPの連続相にPCが分散しており、スキン層ではPCは流れ方向に伸ばされた形態であるが、コア層では不規則な形態であった。マトリクスの相転換はLCP=50wt%付近で起こっている。ブレンド物中のLCP成分の相対的な結晶化度は単体に比べて低下

していた。またコア層に比べてスキン層の方が相対結晶化度は高く、LCPの分子配向はスキン層だけに生じていることがわかった。LCP成分の増加とともに曲げ弾性率は増加するが、ポリマーブレンドのマトリクス相がLCPであるかPCであるかによって弾性率の組成依存性は異なった。力学異方性は主としてスキン層におけるLCPの結晶配向によって現れることがわかった。

高分子論文集, 49 (2), 105 (1992)

* 材料技術部 プラスチック材料研究室

** 阪本薬品工業株式会社

キュポラ操業中のコークベッド高さの推定

岡部 隆* 石野 享** 西村 章***

小型試験用キュポラにおける炉況因子としてのコークベッド高さの推定を簡単な数学モデルで行うことを試みた。実験操業結果との比較により次の結論を得た。

(1) 操業実験の途中で溶解を強制的に停止させ、炉内観察によりコークベッド高さを実測した。同時に出湯温度をはじめとする各種炉況因子を経過時間に対し計測した。

(2) 1階の常微分方程式で表される簡単な数学モデルにより、コークベッド高さを推定する方法を考え、操業実験で得られた各種パラメータ値を用いて最終的なモデルを決定した。

(3) 数学モデルによるコークベッド高さの推定結果は、実際の出湯温度の変化とかなりよい対応を示した。

(4) 炭素量の収支計算によるコークベッド高さの推定も同時に行い、数学モデルとの対比を行った。炭素量収支による計算はばらつきが大きく、このばらつきを小さくするためには、計測方法や測定値の処理方法の精度をさらに高める必要があることがわかった。

鋳物, 64 (2), 94 (1992)

* 生産技術部

** 近畿大学 理工学部

*** 生産技術部 素形材加工研究室

The Liquid Retention of Structurally Modified Wool in Aqueous Solutions

Kyohei Joko* Joichi Koga**

羊毛繊維の各構成成分の構造変化が水溶液中での液体(水分)保持率にどのように影響をおよぼすかを明らかにするため、溶剤処理、酵素処理、延伸処理および過収縮処理により構造変化された羊毛の液体保持挙動を検討した。

溶剤および酵素処理による非ケラチン物質の抽出は液体保持率を増大させた。この増大は細胞膜錯合体構成成分の膨潤抵抗性の低下に起因した。マイクロフィブリルの結晶構造がランダムβ化した過収縮処理羊毛では、酸性およびアルカリ性緩衝溶液中で著しく高い液体保持率を示

した。これに対し、配向 β 化した50%延伸処理羊毛ではわずかな変化にとどまった。これらのことから、マイクロフィブリルが水分収着領域として機能するものと推定するとともに、その液体保持能はマイクロフィブリルの構成ペプチドの二次構造に依存せず、ペプチド鎖の配向性に依存

するものと推定した。

繊維学会誌, 48 (3), 120 (1992)

* 泉佐野技術センター 製品開発研究室

** 京都女子大学 家政学部

適応露光によるカラー画像の入力

森脇 耕介*

デジタルカラー画像入力において、色彩情報の信頼度を低下させる要因として、低光量でのS/Nの劣化、大光量での撮像素子の飽和があげられる。本論文では、シーン中の様々な輝度を持つ対象物の色彩情報を一様な信頼度で入力するために、CCDカラー電子シャッターカメラお

よびそのパソコン制御による自動露光制御により、画素毎に常に一定入射光強度で画像を入力する手法について述べている。

電子情報通信学会論文誌D-II, J75-D-II, 680 (1992)

* システム技術部 情報システム研究室

スクアリリウム系色素の光退色挙動と安定化

歳本 暢浩*

機能性色素は一般に光または熱に対して敏感なものが望ましいが、その反面保存中での自然光や環境に対してある程度の耐久性が必要であり、相反する性質が求められることが多い。耐光性改善を立案するに当たっては光退色の基礎的挙動を知っておくことが重要である。

ここでは、機能性色素の一種で分子中に四員環構造をもつスクアリリウム系色素の溶液中、高分子フィルム中あるいは色素薄膜における光退色挙動を、添加物効果、Stern-Volmerプロットや競争光酸化実験などから検討した。

その結果、(1) この種の色素の光退色初期過程が主として一重項酸素酸化によって進行すること、(2) Ni-ジチオベンジル、Ni-ジアルキルジチオカルバメートなどの一重項酸素クエンチャーを添加すると光退色が著しく抑制されること、(3) スピンコート法によるこの色素の薄膜は、膜作製時に上記のNi-化合物を0.1~0.5%添加することにより光安定性が、無添加薄膜に比べて2~3倍向上すること、などが明らかとなった。

染料と薬品, 37 (1), 8 (1992)

* 材料技術部 有機材料研究室

プラスチックの破損挙動とタフネス

水谷 潔*

プラスチックの工業分野での用途が進むにつれプラスチック成形品、構造物の破損が大きな問題となることが多くなっている。そこで本総説ではプラスチックを代表とする高分子材料特有の破壊、変形挙動と、この材料のタフネスについて、著者らの研究成果を交えながら解説している。

破損はクラック、クレイズ、せん断降状の発生と成長という三つの現象に分けて考えることができる。この中

でクレイズは高分子材料特有の現象であり、高分子材料の分野では最も精力的に研究が進められている。これら三つの現象の起こり易さと、その材料のタフネスは密接に関係しており、この点についてはかなり詳細に述べている。また破損現象に及ぼす要因である、温度、分子量、有機薬品については著者らの研究成果について述べている。

日本接着学会誌, 28 (3), 98 (1992)

* 材料技術部 プラスチック材料研究室

マグネトロンスパッタ法で作製した窒化銅膜のヨウ素化

野坂 俊紀* 吉竹 正明* 岡本 昭夫*
鈴木 義彦* 小川 倉一**

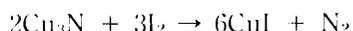
RFマグネトロンスパッタ法で作製したCu₃N膜の化学反応を調べる目的で、室温での気相ヨウ素化反応を行った。その結果、室温でCu₃N膜はヨウ素と容易に反応し、X線回折結果からCuI (111) 結晶方位に優先配向したγ-CuI膜が生成した。特に結晶性が低く、膜厚の少ないCu₃N膜から生成したCuI膜は高配向性を示した。

Cu₃N膜から作製したCuI膜の可視領域の透過率は膜厚1500Åで60%~80%、膜厚6100Åでは40%~72%の透明膜である。一方、Cu膜から作製したCuI膜の膜厚6100Åの透過率は約20%の低い値を示した。この透過率の違いは表面SEM写真からCu₃N膜から結晶生長したCuI膜の表

面は非常に平滑であるが、Cu膜から生成したCuI膜の表面は著しい凹凸があり光が乱反射するためであることがわかった。

Cu₃N膜から生成したCuI膜の比抵抗は10⁻¹Ωcm台の低い値を示し緻密な膜が得られることがわかった。

このようなCu₃N膜のヨウ素化反応は窒素を放出して次のように反応していると考えた。



真空, 35 (3), 248 (1992)

* 材料技術部 電子デバイス研究室

** 材料技術部

p-アミノ馬尿酸結晶の熱固相重合

木村 裕和* 坂部 寛**
伊藤 孝** 小西 孝**

水、エタノール混合液より結晶化させたp-アミノ馬尿酸の単結晶を減圧下で熱固相重合し、重合生成物を示差熱分析 (DTA), X線回折, 走査型電子顕微鏡 (SEM) および赤外線吸収スペクトル (IR) などで調べた。重合温度は170°Cで、重合時間は260時間とした。DTAによれば、モノマー結晶の熱分解点は約200°Cであったが、重合物からは380°C付近にブロードな吸熱ピークが得られた。X線回折の結果、重合物の回折像には数本のポリマーリ

ングが現われ、わずかに配向性が認められた。また、重合物の表面には多数のフィブリル様の針状構造物がSEMにより観察された。IRの結果からも、p-アミノ馬尿酸結晶は熱固相重合により芳香族ポリアミドを形成するものと考えられる。

繊維学会誌, 48 (5), 246 (1992)

* 堺技術センター 生産技術研究室

** 京都工芸繊維大学 繊維学部

低温プラズマ処理による種子の硬実打破

田原 充* 林 宏**
山路 良寛** 山口 俊彦***

硬実を打破し、発芽率を改善しようとする試みは種々あり、その中でも摩傷法が最も普遍的におこなわれている。ここでは大量かつ均一に処理する方法として酸素プラズマを、硬実の多いマメ科の樹木種子に対して照射した。

メドハギの発芽率は未処理の約58%からプラズマ処理によって約98%にまで向上する。同様にニセアカシアの

場合は23%の発芽率が96%まで向上する。また、ヤマハギの場合は約86%の発芽率が99%になったのに対してイタチハギの場合は約86%の発芽率が91%になったのにすぎない。ヤマハギおよびイタチハギでは未処理の種子であっても発芽率が高くプラズマ処理の効果があらわれにくいことが考えられる。また、イタチハギでは強いプラズマ処理によって硬実ではない不発芽種子が増え、処理

が過剰であったと考えられる。このように硬実性の不発芽種子が多く発生する種子ではプラズマ処理により発芽率が大きく向上し、強いプラズマ処理のほうが発芽率が大きくなった。また、発芽率が向上しなかったイタチハギに関しては発芽日数が大幅に短縮され、発芽する期間

が集中することがわかった。

近畿作物・育種研究, 37, 92 (1992)

- * 生産技術部 繊維加工技術研究室
- ** 農林水産省 種苗管理センター大阪分室
- *** 大阪府立大学 農学部

オリゴメチレンアニリンを用いた ポリイミドの合成と熱特性

浅尾 勝哉* 広畑 健* 西村 浩之**

優れた熱安定性を損なわず、成形性に優れたポリイミドをオリゴメチレンアニリンと3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸ジメチルエステルより合成した。

5種類の分子量の異なったオリゴメチレンアニリンより得たポリイミドの熱特性および成形性について検討した。

オリゴメチレンアニリンの数平均分子量が大きくなるにしたがって、ポリイミドのガラス転移温度も上昇を示した(本ポリイミドのガラス転移温度は264℃~337℃)。

一方、ポリイミドの熱分解開始温度はオリゴメチレンアニリンの数平均分子量の大きさに関係なくほぼ一定の値を示した(約500℃)。

また、今回合成したポリイミドは従来のポリイミドよりガラス転移温度と熱分解温度との差が比較的大きく、成形性が良好であることがわかった。

日本接着学会誌, 28 (5), 168 (1992)

- * 材料技術部 プラスチック材料研究室
- ** (株)イノアックコーポレーション PU技術センター

最適緩衝設計手法について — 緩衝材使用量の最小化 —

中嶋 隆勝* 野上 良亮**
寺岸 義春* 高田 利夫*

流過程において重要な役割を果たす緩衝材も、製品が消費者の元まで届けられると廃棄物となってしまい、そのため、緩衝材使用量の削減、使用済みの緩衝材のリサイクルなどの実施が求められている。しかし、実験的に行われているリサイクルも、その比重が小さいことから、輸送コストに対してあまり回収効率を上げることができず、その対策に苦慮しているのが現状である。これらのことから、本研究では、緩衝材使用量を最小限に抑え、廃棄物自体の量を削減するという目的で、緩衝設計手法についての再検討を行った。

緩衝設計手法として、現在、緩衝係数を最小とする方

法が用いられており、これは厚さを最小化する手法である。線形計画法を用いて最適解を探索することによって使用量を最小化する設計手法を開発した。シミュレーションの結果、本設計手法によって、緩衝係数を用いたときよりも使用量を大幅に削減できることがわかった。また、本設計手法では、設計の際に考慮しなければならない緩衝材受け面積、厚さなどの制約条件を容易に追加できる型式となっているため、実際の設計への活用も向上した。

CARTON-BOX, 7月号, 74 (1992)

- * 評価技術部 信頼性研究室
- ** 新研究所開発準備室

セラミックス研削面残留応力の大きさと存在深さに関する 材料除去現象をもとにした一考察

村田 一夫* 水谷 勝己* 田中 芳雄**

セラミックス研削時に砥粒が被削材に与えるバニシ、切削、破壊などの材料除去現象をセラミックス研削面残留応力の生成と関係つけて検討した。そのもとで、残留応力の全般的特徴を解釈するとともに、残留応力の存在深さが砥粒の大きさと加工面の表面性状から推定可能であることを示した。これらのもとなる資料を得るため、代表的な構造用セラミックス (Al_2O_3 , SiC, Si_3N_4 , ZrO_2) を標準的な条件で研削し、材料除去現象と密接に関係する研削抵抗、比研削エネルギー、表面粗さおよび残留応力を求めた。主な結果は以下のごとくである。

(1) 圧縮残留応力を生じさせる塑性変形は、主として砥粒の被削材に対するバニシ作用によって与えられる。

そのバニシ作用は材料除去時の破壊の規模の増大に伴って減少する。

(2) 圧縮残留応力の存在深さは砥粒の被削材に対するバニシ作用と類似する球押し込みの塑性変形域の大きさから推定することができる。砥粒の大きさ、研削面の十点平均粗さ、材料のヤング率とビッカース硬さを与えたときに求められる塑性変形域の大きさの65%~85%が実際の存在深さの日安となる。

材料, 41 (464), 624 (1992)

* 生産技術部 機械加工研究室

** 大阪府立大学 工学部

ほう化層生成に及ぼす球状黒鉛鋳鉄中のSiの影響について

池永 明* 鄭 寅謨*** 川本 信*
曾根 匠**** 加藤 寛敬****

Si含有量が1.03~3.05%の球状黒鉛鋳鉄について、流動層炉を用いて1073Kおよび1173Kで処理時間を変化させてポロナイジングを行い、球状黒鉛鋳鉄におけるほう化層の成長形態に及ぼすSiの影響を検討した。

その結果、ほう化層の成長速度特性は拡散律則型であり、Bの見かけの拡散係数はSi含有量の増加にしたがって増大することがわかった。また、低Si (1.03~2.03%) 材の場合、処理温度が1073Kから1173Kまで変化するのにもなつて、ほう化層の成長にかかわる母相は α 相から γ 相に遷移するが、高Si (2.32~3.05%) 材では処理温度が

1073K, 1173Kのいずれの場合も、ほう化層の成長にかかわる母相形態は α 相であると考えられた。さらに、ほう化層の成長は α 相あるいは γ 相中のBの拡散現象によるが、それには必ずSiの拡散(排斥)とSiリッチ層の生成をともない、Siの拡散特性にも影響を受けることが確認できた。

鋳物, 64 (6), 376 (1992)

* 大阪府立大学 工学部

** 大阪府立大学 大学院

*** 材料技術部 表面機能研究室

**** (株)小松製作所

セラミックスの研削における材料端部の欠け

— 二次元単粒研削時の前下方へのき裂進展に対する研削点の移動を考慮した解析モデル —

山口 勝己* 水谷 勝己* 田中 芳雄**

端部欠けで問題となる最大のき裂長さを定める。き裂は前下方へ進展するものであるため、研削の進行に伴う負荷位置の移動を取り扱う必要があり、そのためのき裂

進展モデルを一定の干渉深さのもとで研削点が移動する状態でのき裂の発生進展と定めた。そして、与えられた被削材と研削条件に対するき裂進展経路や長さをこのモ

デルから求めた、これらをアルミナセラミックスや普通板ガラスを被削材として行った二次元単粒研削実験の結果と比較し、解析結果がほぼ妥当であることを確認した。

精密工学会誌, 58 (9), 1563 (1992)

* 生産技術部 機械加工研究室

** 大阪府立大学 工学部

電気抵抗の計測の基礎

四谷 任*

電気抵抗の測定は実験物理において最もよく使われる基本的な測定技術である。この技術は低温において、温度計測をはじめ超電導特性の測定に至るまで、応用も広範囲でかつ基本的である。測定は試料が低温域にあることを除いて、室温における測定と同じである。本稿では

ごく一般的な（直流）電気抵抗の測定法を紹介し、低温での測定において考慮すべき事柄について概説する。

低温工学, 27 (3), 217 (1992)

* 材料技術部 電子デバイス研究室

Unsteady Thermal Stress Analysis in Axisymmetric Problems by Means of Boundary Element Method

Yoshihiro Ochiai* Ryohei Ishida**

境界要素法で非定常熱応力解析を行う場合、以前は領域積分のために内部にセルを設定していた。しかし、内部にセルを設定する手法では、データ作成に長時間を必要とする問題点があった。そこで、内部にセルを設定しなくても軸対称非定常熱応力解析が可能な手法を境界要素法の直接法を用いて示した。既に、間接法による定式

化は著者らによって示されているが、直接法を用いる研究者が多いことを考慮して、直接法に改良した。

Journal of Thermal Stresses, 15, 507 (1992)

* システム技術部 情報システム研究室

** 大阪府立大学 工学部

人の味覚と食品物性

浅沢 英夫*

繊維製品や食品は人間がそれを身に着けたり、食べたりすることによって始めてその味覚を感じるものである。それゆえに、人間がその対象物についてどのように感じるかが非常に重要である。これらはさまざまな心理的反応や物理化学的性質に対する反応の総合された結果である。それゆえに従来の工学的な要素還元分析手法は通用しないことがほとんどである。これらの感覚的性質とその物性についての関係を解説したものである。

食品の物性については、その物質のレオロジー的性質と感覚的値との関係をヒステリシスパターン等から解説した。またそのテクスチャー（人間感覚的な味わい）に

ついてはテクスチャプロファイルとして定義されていることなど各種文献の紹介と解説を行った。またそのテクスチャプロファイルと各種機械的性質との関係を明らかにしている。食品によくみられる粘性流動物質についても同様にその時のテクスチャーと各種測定値との関係について解説した。さらに、人間は食品の粘さの尺度をその時の条件により変えて判断していることなどの研究結果を解説した。

繊維機械学会誌, 45 (4), P207 (1992)

* 評価技術部 繊維評価研究室

自然エネルギーを利用したため池浄化用エアレータ

磯田 徹*

トルク特性が優れるサボニウス型風車と太陽電池によって構成される全高4.9m、重量500kgのため池浄化用ハイブリッド式エアレータを製作した。風車の翼はトルク変動を減少するために羽根角度の位相を90°づらし上下二段式としている。回転動力は円筒内に設置した水中プロペラに伝達することによって対流を発生させ、溶存酸素の少ないため池底部の水を上方へ循環させる。

太陽電池モジュール (12V, 46W/1枚) は水中ポンプによる噴水ばっき、あるいはエアーコンプレッサーによ

る水中ばっきに使用する。今回、容量11m³の実験水槽によって性能試験を行った結果、本風車のカットイン風速は2 m/sであり、4 m/s時に回転数は約80rpm、発生トルクは約20kg・cmであることが明らかとなった。さらに、水槽内を人工的に嫌気状態とした後にエアレーション効果を確認した結果、水温11℃の場合、溶存酸素濃度は飽和状態に対して50%程度回復することが判明した。

新都市開発, 30 (6), 31 (1992)

* システム技術部 生産システム研究室

放電加工による表面の合金化処理

放電加工時に形成される表面の溶融再凝固層は、高い耐食性や耐摩耗性を有するので、仕上げ放電加工の状況によっては、表面改質層としても利用できる。

本報では、放電加工の最終的な仕上げ面に対し、より一層の、耐食・耐摩耗性に富んだ新しい合金層を形成させるために、合金化元素としてタンゲステンの微粉末を添加した加工液による放電加工を試み、合金化に及ぼすパルス波形の影響や、形成された合金化層の性状について検討した。

加工表面における合金化元素としてのWの含有成分は、比較的パルス幅の短い正極性パルスにおいて、ピーク電

増井 清徳* 曾根 匠*** 佐藤 幸弘****
出水 敬***** 畑中 貞男*****

流が低い領域で増加し、さらに、その増加に最適なパルス幅が存在する。

また、W微粉末添加液を用いた放電加工では、加工面あらさの改善、表面硬化、耐食性および摩擦特性などの表面改質効果を示した。

電気加工技術, 16 (53), 38 (1992)

* 生産技術部 機械加工研究室

** 材料技術部 表面機能研究室

*** 評価技術部 分析技術研究室

**** 評価技術部 機能評価研究室

***** 材料技術部 プラスチック材料研究室

Si-Ti-C-O系繊維の耐熱性

有機ケイ素ポリマーを前駆体とする炭化ケイ素繊維は高温用構造材料として重要である。特に、各種金属基およびセラミックス基複合材料の強化繊維として注目されている。実用化されている炭化ケイ素繊維の1つであるSi-Ti-C-O系繊維 (宇部興産社製; 商品名 チラノ) について、これまで熱分解挙動と酸化挙動を調べてきた。

その結果、酸素雰囲気下でチラノ繊維を酸化させ表面に酸化皮膜を形成させると、その酸化皮膜によって熱分

解反応を抑制できることがわかった。これは、最近研究されているCVD法などによる耐熱性コーティングよりも非常に簡便でかつ耐熱性を向上させることができる。

粉体および粉末冶金, 39 (6), 451 (1992)

* 大阪府立大学 大学院

** 材料技術部 電子デバイス研究室

*** 大阪府立大学 工学部

柿本 健一* 寛 芳治**

下尾 聡夫*** 岡村 清人***

低温プラズマ処理した延伸ポリエチレン膜に発現する層構造

森田 均* 坂部 寛**
伊藤 孝** 小西 孝**

一軸または二軸延伸した高密度ポリエチレンフィルムを低温の酸素プラズマで処理して、表面に発現する層構造を走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察した。その層構造の長軸は、一軸延伸試料の延伸軸にほぼ垂直である。層間距離はプラズマ出力を増加させると、試料の重量減少が同程度の段階でも大きく増加した。処理時間による表面形態の変化は、放電電力によらず20分以後はあまり大きな変化は見られなくなるが、試料の重量はそれ以降も単調減少する。逐次直交二軸延伸試料のマイクロX線

回折像との比較から、この積層面は局所的な結晶配向に対応すること、即ち、各部位での分子鎖軸と直交するものと考えられる。このような層構造の生ずる機構として、プラズマ照射によって表面の分子鎖の構造緩和が生じ、下地結晶の上で部分融解およびエピタキシャル再結晶が継続的に起こっていることが示唆された。

繊維学会誌, 48 (7), 313 (1992)

* 評価技術部 繊維評価研究室

** 京都工芸繊維大学 繊維学部

境界要素法による内部熱発生を伴う二次元定常熱応力解析

落合 芳博* 石田 良平** 関谷 壮***

領域内に熱発生を伴わない場合や点または線熱源を含む二次元定常熱応力問題は、境界要素法により容易に解くことができる。しかし、領域内部に面熱源を含む場合は領域積分が存在するので問題があるようである。そこで、本報では領域積分を境界積分に変換するために、領域を熱発生分布がラプラスの方程式を近似的に満足するように部分領域に分割することにより、面熱源が存在す

る場合でも、容易に境界要素法解析できることを示した。本手法による解と厳密解を比較し、精度良く解が求められることを示した。

日本機械学会論文集 (A編), 58 (552), 1390 (1992)

* システム技術部 情報システム研究室

** 大阪府立大学 工学部

*** 大阪電気通信大学 工学部

Hot Isostatic Pressing of Sendust Metal Powders

Y. Imaida* M. Takagawa* T. Kirimura*
K. Hirota* O. Yamaguchi* A. Kakitsuji**
H. Miyamoto**

ガスアトマイズ法により作製された平均粒径65 μ mのセンドラスト合金 (Fe-9.56wt%Si-5.47wt%Al) 粉末を1073~1273K, 98~196MPaの条件でHIP焼結した。得られた焼結体の密度と硬度および圧縮、曲げ強度の機械的特性の関係を調査した。

その結果、硬度は焼結体の気孔率が増加するにしたがって単調に減少した。気孔率の圧縮および曲げ強度に及ぼす影響は、

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-np) \quad (\sigma: \text{気孔を有するものの強度,}$$

σ_0 : 気孔のないものの強度, p : 気孔率, n : 定数) なる式で表わすことができ、曲げ強度で $\sigma_0=540\text{MPa}$ 、圧縮では $\sigma_0=2800\text{MPa}$ なる値が得られた。また、 n の値は両者とも $n=0.22$ となった。

さらに、ほぼ100%ち密化した焼結体のヤング率は300 GPaであった。

Material Research Bulletin, 27, 661 (1992)

* 同志社大学 工学部

** 材料技術部 無機新素材研究室

段ボール箱の圧縮強さに及ぼす圧縮速度の影響

高田 利夫* 寺岸 義春* 中嶋 隆勝*
村上 義夫* 野上 良亮**

段ボール箱の圧縮速度と圧縮強さとの関係を知ることが目的として、圧縮速度を0.1, 1, 10, 100mm/minの4条件とし、この関係に及ぼす諸因子として段ボールの材質、水分および段ボール箱の寸法を変えた実験を行ったところ、これらの因子に関係なく以下の結果を得た。

(1) 圧縮強さP (N)と圧縮速度V (mm/min)との関係は、圧縮速度10mm/minのときの圧縮強さ α を標準圧縮強さ (N), β を速度補正強さ (N)と定義すると、対数関数を用いて次式で表わせる。

$$P = \alpha + \beta \cdot \log_{10} (V/10)$$

(2) 標準圧縮強さの弱い段ボール箱ほど圧縮速度が減少すれば、圧縮強さの低下する割合が大きい。

(3) 速度補正強さ β と標準圧縮強さ α との関係は、次式のように一次関数で表わせる。

$$\beta = 47.2 + 0.0754\alpha$$

上式より、標準圧縮強さがわかれば任意の圧縮速度における圧縮強さが推定できる。

日本包装学会誌, 1 (1), 61 (1992)

* 評価技術部 信頼性研究室

** 新研究所開設準備室

Scanning Electron Microscopic Observation on the Deformation Band in the Redrawn Polyethylene Film

Hitoshi Morita* Hiroshi Sakabe**
Takashi Itoh** Takashi Konishi**

1軸延伸して熱処理したポリエチレンフィルムに切り裂きを入れ、種々の角度で2軸延伸すると変形帯が発生する。この変形帯の形態を、走査型電子顕微鏡で観察した。低温酸素プラズマ処理を行なうと表面に層構造が発現し、変形帯の構造がより明確に観察できた。変形帯部分の層構造は一次延伸構造部分とは異なった形態を示し

ており、非晶領域の増加もしくは結晶の変形が示唆された。

繊維学会誌, 48 (8), 368 (1992)

* 評価技術部 繊維評価研究室

** 京都工芸繊維大学 繊維学部

米国マイクロセンサとマイクロマシニング調査報告

鈴木 義彦*

センサは自動化装置における目や耳の働きをする電子デバイスであり、あらゆる産業界で必要とされている。特に最近コンピュータの普及発展にともなうセンサの小型化が重要な課題となり、世界的にセンサマイクロ化の研究が進んでいる。そこでセンシング技術応用研究会(事務局大阪府立産業技術総合研究所)は米国のマイクロセンサとマイクロマシニングの技術の現状と研究開発体制について調査した。技術の現状として集積化センサ

や、知能化センサを目指したマイクロセンサを中心に述べた。

Si基板上にマイクロマシニングによって作製した圧力センサ、流量センサ、バイオメディカルセンサ等の例を述べ、マイクロマシニングとしてSi上の静電モーター等のマイクロアクチュエータについても述べた。これらの米国の研究開発の方向、課題は日本やヨーロッパのそれと本質的な点では差異はない。しかし、米国やヨーロッパでは

産学官共同研究センター等の研究体制が構築された研究環境の中で基礎的な研究が進んでいる点が際だっている。

油圧と空気圧, 23 (6), 572 (1992)

* 材料技術部 電子デバイス研究室

放電加工面のプラスチック成形雰囲気中における耐食性とその改善

増井 清徳* 佐藤 幸弘**

曾根 匠*** 出水 敬****

プラスチックの成形雰囲気中に放電加工面を暴露させるオートクレーブ腐食試験装置を用いて、種々の放電加工面に対する腐食の発生状況や耐食性に優れた放電加工条件について検討した。さらに、加工面の耐食性の改善手法として、ガラスプラスト処理についても調べた。得られた結果は以下の通りである。

(1) 腐食は、放電加工で形成された表面のマイクロクラックを起点に孔食として成長する。

(2) 正極性接続での仕上げ加工条件では、クラックの少ない白層が一様に形成されるため耐食性が向上する。

(3) ステンレス鋼における放電加工面の腐食形態は、前熱処理条件によって異なる。低温焼戻処理材では、孔

食とともに新たにクラックが母材部へ進展する。しかし、高温焼戻処理材では、腐食試験によるクラックの進展は見られず、孔食内で層状となって成長する。

(4) ガラスプラスト処理は、放電加工面の引張り残留応力を圧縮応力に転ずることができるので、微細仕上げ加工面では、その耐食性がさらに向上し、表面改質処理層としての効果が期待できる。

電気加工学会誌, 26 (52), 36 (1992)

* 生産技術部 機械加工研究室

** 評価技術部 分析技術研究室

*** 材料技術部 表面機能研究室

**** 評価技術部 機械評価研究室

非軸対称加熱を受ける不均質円柱の非定常熱応力に関する逆問題解析

大多尾義弘* 谷川 義信**

笠井 輝明*** 中西 庸介****

本研究は不均質材料を区分的に均質な多層材料で近似する手法により、応力が規定された場合の加熱媒体温度関数の決定という非定常熱弾性的逆問題を、物性値が半径方向に関し不均質性を持つ中実円柱の非軸対称問題について行ったものである。なお解析に当たっては、エアリーの熱応力関数法を用いて熱変形、熱応力を定式化した後、ラプラス変換法により温度場と変位場を連立して

解き、媒体温度関数、不均質材料に生じる温度変化、熱変形、熱応力を求め、数値計算を行った。

日本機械学会論文集 (A 編), 58 (548), 567 (1992)

* システム技術部 情報システム研究室

** 大阪府立大学 工学部

*** 大阪府立大学 大学院

局部加熱を受けるクロスプライ積層長方形板の熱応力・熱変形

谷川 義信* 大多尾義弘** 高原 奉弘***

本研究は積層板の各層がそれぞれ異なる面内の直交異方性をもち、これらの単層板により直交積層された長方形積層板（クロスプライ積層板）を取り上げ、この積層板が全周単純支持され、かつ表面より局部的に非定常加熱される場合の熱応力・熱変形について解析したものである。なお、解析に当たって、温度場に対しては有限コサイン変換とラプラス変換を導入して三次元非定常温度

分布を求め、更に応力場に対しては板の古典曲げ理論を用いて、クロスプライ積層板に生じる熱応力・熱変形を求めた。

日本機械学会論文集（A編）、58（549）、712（1992）

* 大阪府立大学 工学部

** システム技術部 情報システム研究室

*** 大阪府立大学 大学院

Electron Microscopic Observation on the Material Transformed from the Single Crystal of *p*-Aminohippuric Acid through the Thermal Solid State Polycondensation Procedure

Hirokazu Kimura* Hiroshi Sakabe**

Takashi Itoh** Takashi Konishi**

p-アミノ馬尿酸の単結晶を熱固相縮合重合し、重合過程で現れる微細構造の変化を主として走査型電子顕微鏡で観察した。固相重合は170℃で、最長1200時間行った。重合初期（100～200時間）には、長さ約5 μmの多数の柱状構造物が試料表面に観察された。

300時間程度重合すると、針状またはフィブリル状の構

造物が試料表面に形成される。最終的には、試料表面はフィブリルの集合体構造物で覆われてくる。このフィブリルの直径は、およそ100nmであった。

繊維学会誌、48（8）、376（1992）

* 堺技術センター 生産技術研究室

** 京都工芸繊維大学 繊維学部

カーペットの摩耗とその電子顕微鏡観察

坂部 寛* 松岡 敏生*

小西 孝* 木村 裕和**

WIRA ABRASION TESTERによって損傷を与えた羊毛カーペットの繊維の微細形態の変位を走査型電子顕微鏡で調べた。摩耗回数は、10～500回の間とし、繊維の破壊過程を詳細に観察した。

その結果、摩耗初期の羊毛繊維には坐屈やねじれがみられ、クチクルの剥離も観察された。さらに摩耗が進むと、亀裂が繊維の縦方向に入り、コルテックスのフィブ

リル化が始まる。最終的には、さらにフィブリル化が激しくなり、コルテックスが切断される。これらの破壊は、エンドクチクルや細胞膜複合体に沿っておこることが確認された。

繊維機械学会誌（論文集）、45（8）、T122（1992）

* 京都工芸繊維大学 繊維学部

** 堺技術センター 生産技術研究室

The Effect of Trialkyl Phosphites and Other Oil Additives on the Boundary Lubrication of Ceramics : Friction of Silicon-Based Ceramics

Kei Demizu* Hiroyuki Ishigaki**
Hideo Kakutani* Fukuzo Kobayashi***

代表的な潤滑油添加剤である、塩素系、硫黄系、りん系の添加剤を用いて、シリコン系セラミックスの摩擦実験を行ない、添加剤の影響を調べた。

セラミックス同士の摩擦においては、塩素系、硫黄系の添加剤はほとんど影響を与えなかったが、りん系の添加剤の中には優れた摩擦低減効果を示すものがあった。

セラミックスと各種金属との摩擦においては、塩素系、硫黄系を用いると、かえって摩擦係数を大きくするよう

に働く場合のあることがわかった。

りん系の添加剤は、金属の種類にかかわらず優れた効果を示した。

Journal of Tribology, 114, 653 (1992)

* 評価技術部 機能評価研究室

** 近畿大学

*** 堺技術センター 材料技術研究室

Fourier Transform IR Spectroscopy Studies on Langmuir-Blodgett Films of 2,4-Bis(4-Methyloctadecylamino-2-Methyl Phenyl)-Cyclobutadienediylum-1,3-Diolate

Nobuhiro Kuramoto* Yukihiro Ozaki**

分子機能材料の一種である2,4-ビス(4-メチルオクタデシルアミノ-2-メチルフェニル)シクロブタジリウム-1,3-ジオレート(スクアリリウム色素)がラングミュア-ブロッジェット(LB)膜中でどのような分子配向をしているかを、主としてフーリエ変換赤外分光法を用いて検討した。

CaF₂板上に1~9層累積したLB膜の透過スペクトルおよび金を蒸着したガラス板上に累積した膜(Y型)を反射吸収法(RAS)で測定した。両測定法の特徴を考慮した上で双方のスペクトルのパターンならびに吸収強度

を比較することにより分子配向を考察することが可能で、上記化合物の場合では発色団部の長軸および長鎖炭化水素鎖部ともに基板平面に対してかなり傾斜した配向をとっていること、カルボニル基は基板に垂直な方向に存在すること、長鎖炭化水素鎖はほぼ完全なトランス-メチレン構造を保っていることなどが明らかになった。

Thin Solid Films, 209, 264 (1992)

* 材料技術部 有機材料研究室

** 関西学院大学 理学部

自己燃焼反応を利用したMoSi₂-Al₂O₃系 複合材料のin-situ合成

垣辻 篤* 宮本 大樹*

Al₂O₃の含有率が0~50vol%のMoSi₂基の複合材料が自己燃焼合成法を用いてin-situで作製された。MoO₃、AlおよびSiの混合粉末、さらにそれにMoSi₂化合物粉末を添加した粉末の圧粉体が、パイレックスガラス中に真

空封入された後、1573K、196MPaの条件でHIP(熱間静水圧成形)処理された。これらの圧粉体は昇温途中で自己燃焼を起こし、MoSi₂にAl₂O₃が分散した焼結体が得られた。これら焼結体の相対密度は、MoSi₂化合物粉末

の添加量が増加するに従って低下した。

複合体の機械的特性を明らかにするために、ビッカース硬度および破壊靱性値の測定が行われた。硬度値は、 Al_2O_3 の含有量が増加するにしたがって直線的に増加し

た。また、50vol%の Al_2O_3 を含有する複合体の破壊靱性値は $MoSi_2$ 単相の焼結体に比べ2倍の向上がみられた。

粉末および粉末冶金, 39 (10), 819 (1992)

* 材料技術部 無機新素材研究室

Cloning and Nucleotide Sequence of the Regulatory Gene, *degM*, for Minor Serine Protease in *Bacillus subtilis*

Akihiko Masui* Nobuaki Fujiwara*
Masahiro Takagi** Tadayuki Imanaka**

*Bacillus*属における新規の制御遺伝子の存在を調べるため、*B. subtilis* DB104 (Npr-Apr-) 株中のマイナーセリンプロテアーゼの生産を高める制御遺伝子*degM*を*Bacillus* sp. B21-2株からクローニングを行った。*degM*遺伝子の塩基配列は1119bp (373アミノ酸) からなり、予想されるアミノ酸配列は*Bacillus*属におけるtwo-

component制御システムのセンサー蛋白質と高い相同性がみられた。

Journal of Fermentation and Bioengineering,

74 (4), 230 (1992)

* 材料技術部 有機材料研究室

** 大阪大学 工学部

Deposition of Zr-C Thin Films and Plasma-Polymerized Hydrocarbon Films in the Reactive Magnetron Sputtering Process

Masaaki Yoshitake* Toshikazu Nosaka*
Akio Okamoto* Soichi Ogawa**
Kazuhiro Nishikawa***

炭化ジルコニウムは非常に高い硬度を示し、また化学的に安定な材料であることからハードコーティングや表面保護膜として応用が期待できる。炭化ジルコニウム薄膜の作製に関してはこれまでにあまり報告がなく、今回反応性RFスパッタ法により薄膜作製を行い膜推積プロセスについて検討を行った。

反応ガスとして高純度アセチレンを用いて反応性スパッタを行うと、反応ガス圧の増加に伴い膜推積プロセスとして、金属Zr、ZrCおよびアセチレン重合膜の三つの膜推積機構があることがわかった。ZrC膜の推積領域で作

製した薄膜のビッカース硬度は約4500kg/mm²を示し、ハードコーティング膜としての応用が期待できることがわかった。またRFパワーをスパッタリングパラメータとして用いる事により膜質を金属Zr、ZrC、アセチレン重合膜へと変化できる事がわかった。

Thin Solid Films, 221, 72 (1992)

* 材料技術部 電子デバイス研究室

** 材料技術部

*** 象印マホービン株式会社

Effects of Nitrogen Pressure and RF Power on the Properties of Reactive Magnetron Sputtered Zr-N Films and an Application to a Thermistor.

Masaaki Yoshitake* Tsutomu Yotsuya*
Soichi Ogawa**

反応性マグネトロンスパッタ法によりZr-N薄膜を作製し、窒素分圧およびRFパワーをスパッタリングパラメータに選び、膜の組成、構造、諸特性とこれらのパラメータとの関係について系統的に検討を行った。窒素分圧をパラメータに用いた場合、作製したZr-N膜は金属ZrからZrN、窒素リッチZr-N膜まで変化させることができ、特に窒素分圧が高い領域で作製した窒素リッチのZr-N膜は半透明な半導体的な特性を示し、200~500℃の中高温領域で使用できるサーミスタとしての応用が考えられることを示した。

RFパワーをスパッタリングパラメータに選んでスパッタを行った場合、窒素分圧の場合と同様RFパワーの値により金属ZrからZrN、窒素リッチZr-N膜まで変化させる事ができることがわかり、窒素分圧を増加させることとRFスパッタを減少させて作製することが等価である事がわかった。

Japanese Journal of Applied Physics,

31, pt. 1 (12A) 4002 (1992)

* 材料技術部 電子デバイス研究室

** 材料技術部

ポリオレフィンの表面改質 (I) メタクリル酸ジメチルアミノエチル/メタクリル酸 ステアリル共重合体による改質

坂本 義章* 遠藤 仁子*
増井 昭彦* 三刀 基郷**

表面改質剤としてメタクリル酸ジメチルアミノエチル-メタクリル酸ステアリル共重合体をポリオレフィンに少量練り込み、成形時に表面に移行、析出させることによって表面改質を行う方法を試みた。成形フィルムのESCAおよび接触角の測定から、その表面は表面改質剤の表面析出により内部組成とは異なった状態にあり、水濡れ性が増大していることが示された。これら表面析出挙動と水

濡れ性は表面改質剤の分子量および組成の影響を受けた。また成形フィルムはシアノアクリレート接着剤によって強固に接合することができた。

日本接着学会誌, 28 (12), 487 (1992)

* 材料技術部 有機材料研究室

** 材料技術部

ポリオレフィンの表面改質 (II) 接着接合および塗装性の改善

坂本 義章* 遠藤 仁子*
増井 昭彦* 三刀 基郷**

ポリオレフィンの接着接合性や塗装性の向上のためにメタクリル酸ジメチルアミノエチル-メタクリル酸ステ

アリル共重合体 (表面改質剤) とカルボン酸や酸無水物で変性したポリオレフィンをポリオレフィンにブレンド

することを試みた。表面改質剤と変性ポリオレフィンの両者をそれぞれ一定量以上ブレンドした成形フィルムでは接着強さや塗膜密着性の向上がみられた。しかし、いずれかの成分単独のブレンドでは効果が認められなかった。これらの結果に対して、表面改質剤が成形時に表面に析出すると同時に変成ポリオレフィンとの分子間相互

作用を通して、表面に強く固着されるという考え方にもとづいて考察を加えた。

日本接着学会誌, 29 (1), 4 (1993)

* 材料技術部 有機材料研究室

** 材料技術部

改良された境界要素法による二次元非定常熱応力解析

落合 芳博* 西谷 弘信**

境界要素法で非定常熱応力解析を行う場合、以前は領域積分のために内部にセルを設定していた。しかし、現在では内部にセルを設定しなくても解析が可能となっている。ただし、定常状態から非定常状態に変化する熱応力問題や内部熱発生を伴う非定常熱応力問題を境界要素法で解析するには、領域積分のためにセルを設定しなければならず問題がある。そこで、本報ではデータ作成が容易になるように、二次元非定常熱応力解析のための境

界要素法を境界型セルの考えを用いて改良し、計算例を示して、その有効性を明らかにした。特に、定常状態から非定常状態に変化する場合、境界型セルは1つであり、本手法の効果が大きい。

日本機械学会論文集 (A編), 59 (557), 219 (1993)

* システム技術部 情報システム研究室

** 九州大学 工学部 材料強弱教室

Temperature Sensors Having a Temperature Correction in Itself

Tadaoki Kusaka* Yoshihiko Suzuki*
Tsutomu Yotsuya* Souichi Ogawa**
Shuji Miyake*** Takahiro Aoyama****

酸化物超電導体と金属の接合を用いた温度校正内蔵の新しいタイプの温度センサを提案した。接合界面の接触抵抗は温度に依存して変化するので、温度センサとして用いることができる。さらに、3端子法により抵抗測定を行うと、超電導転移温度において抵抗が急激に変化するため、この温度が校正点として使用できることを示した。また、接触抵抗の温度依存性は、金属的または半導体的ないずれかの振舞いを示すが、これは接合に用いる金属の種類に依存することを示すとともにその原因についても明らかにした。さらに、接合界面の接触抵抗の温

度依存性が金属的または半導体的ないずれの特性を有しても本センサとして用いることができることを示した。Proceedings of the First International Conference on Intelligent Materials, Kanagawa, 1992-3, The Society of Non-Traditional Technology, 1992, p127.

* 材料技術部 電子デバイス研究室

** 材料技術部

*** (株)ダイヘン

編 集 委 員 (50音順)

○印 委員長

磯 田 徹	上野谷敏之	大多尾義弘	○岡 部 隆
金 田 博之	木 村 裕 和	佐 藤 恭 司	上 甲 恭 平
田 原 充	寺 鳴 久 史	永 田 伍 雄	西 村 章
増 井 清 徳	水 谷 潔	森 正 博	

大阪府立産業技術総合研究所報告

通 卷 No.6

平成5年3月20日印刷 平成5年3月31日発行

編集・発行 大阪府立産業技術総合研究所

〒550 大阪市西区江之子島2丁目1番53号

T E L. (06) 443-1121(代)

印 刷 丸 善 印 刷 株 式 会 社

本誌ご入用の方は当所研究調整課宛お問い合わせ下さい

No. 6 (1993.3)

REPORTS OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE

CONTENTS

Technical papers

- | | | |
|--|--|----|
| 1 . Effect of Magnesium Content in Spheroidizing Additives on Chill Formation Tendency of Spheroidal Graphite Iron Cast into Metal Molds | Tadashi Kitsudou | 1 |
| 2 . The Tribological Properties of Boron-ion-implanted SUS304 | Masato Kuno, Ken'ichi Miura,
Itsuo Ishigami, Kei Demizu,
Eiji Tsunasawa | 10 |
| 3 . Crystal Structure of Solvated Squarylium Dyes | Kazuki Natsukawa, Hiroyuki Nakazumi | 16 |
| 4 . Properties of Au-C Composite Thin Films prepared by Plasma Sputtering in Ar-CH ₄ | Akio Okamoto, Masaaki Yoshitake,
Toshikazu Nosaka, Yoshihiko Suzuki,
Souichi Ogawa | 22 |
| 5 . HIP Treatment of Partially-Stabilized Zirconia | Suguru Inamura, Hiroki Miyamoto,
Kazuhito Uchida, Hideo Ujiie,
Shigehiko Arita | 27 |

Abstract of reports previously issued in other magazines

OITRI

OSAKA PREFECTURAL INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE

1-53, Enokojima 2-chome, Nishiku Osaka, Japan