

No. 8 (1995.3)

# 産業技術総合研究所報告

## 目次

### 技術論文

- |                                     |                        |    |
|-------------------------------------|------------------------|----|
| 1. SIMSによる銅合金の定量分析                  | 山内尚彦・玉置省三              | 1  |
| 2. Cu-Zn系合金の耐変色性の改善                 | 松本元一・山内尚彦・藤田直也         | 5  |
| 3. Cu-Zn-Al合金の拘束加熱による逆形状記憶効果        | 藤田直也・花立有功              | 11 |
| 4. Cu-Zn-Al合金の自発的形狀変化に及ぼす階段焼入れの影響   | 花立有功・藤田直也              | 17 |
| 5. 内部にNi板を配したTi圧粉体の焼結過程における中空形成について | 花立有功・水越朋之・藤井俊之<br>辻 栄治 | 23 |

### 他誌掲載論文等概要

- |   |   |    |
|---|---|----|
| 1. 拘束加熱が銅-亜鉛-アルミニウム合金の自発的形狀変化に与える影響   | 藤田直也・花立有功   | 29 |
| 2. 境界要素法による内部熱発生を伴う軸対称定常熱応力解析   | 落合芳博  | 29 |
| 3. 低温プラズマ処理によるクズ種子の硬実打破   | 田原 充・森田 均   | 29 |
| 4. 射出成形機による溶融樹脂のpvT特性の測定  | 畑中貞男・北川 博   | 30 |
| 5. 境界要素法による任意の物体力を伴う応力解析  | 落合芳博・西谷弘信   | 30 |
| 6. RFプラズマCVD法によるDLC膜の生成とその摩擦・摩耗特性   | 出水 敬・曾根 匠・夏川一輝<br>藤島征雄  | 30 |
| 7. エーテル結合を有するポリイミドの接着特性   | 浅尾勝哉  | 31 |
| 8. 不均質特性を有する中空円筒の三次元非定常熱応力  | 大多尾義弘・赤井富一・谷川義信   | 31 |
| 9. 片面ロール延伸した高密度ポリエチレン膜の構造と物性  | 森田 均・坂部 寛・伊藤 孝<br>小西 孝  | 31 |
| 10. Formation of Alkoxy-derived Yttrium Aluminates in the Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -rich Region   | Ken Hirota, Osamu Yamaguchi   | 32 |
| 11. Water Proof and High Fastness Leather Processed by Phosphorous Fatliquors and Dyes.   | Suguru Inamura, Hiroki Miyamoto<br>Kyoji Sato, Mineo Masuoka  | 32 |
| 12. High Fracture Toughness of ZrO <sub>2</sub> Solid Solution Ceramics with Nanometer Grain Size in the System ZrO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | Suguru Inamura, Hiroki Miyamoto<br>Yutaka Imaida, Mitsuteru Takagawa<br>Ken Hirota, Osamu Yamaguchi | 32 |
| 13. Order-Disorder Transition in Langmuir-Blodgett Films of 2-(4'-(Diocetylaminophenylazo)-N-methylbenzothiazolium Perchlorate Studied by Infrared, Visible Absorption, and Resonance Raman Spectroscopies  | Norihisa Katayama, Shinko Enomoto<br>Takashi Sato, Yukihiro Ozaki<br>Nobuhiro Kuramoto              | 33 |
| 14. Comparative Study of Langmuir-Blodgett Films of Three Kinds of Dyes Containing a 2-[[4'-(Mono- or dialkylamino) phenyl- or naphthyl] azo]-N-methylbenzothiazolium Chromophore by Infrared, Visible Absorption, and Resonance Raman Spectroscopies | Shinko Enomoto, Yukihiro Ozaki<br>Nobuhiro Kuramoto   | 33 |
| 15. 境界要素法による直交異方性体の二次元非定常熱伝導解析  | 落合芳博・石田良平   | 33 |



16. 回転熱源による不均質中空円筒の三次元非定常熱応力	大多尾義弘・赤井富一・谷川義信	34
17. Estimation of Degree of Oxygen Coverage on Si (100) During Ar <sup>+</sup> -Bombardment	Shozo Tamaki, Naohiko Yamauchi	34
18. 射出工程中の逆流防止弁の閉鎖特性と射出樹脂量の安定性	畑中貞男・北川 博	34
19. 低温プラズマおよびカリウム tert-ブトキシド処理羊毛の ESCAによる比較	田原 充・佐藤幸弘	35
20. Metal Electrodes on High-Tc Superconductors	日下忠興・鈴木義彦	35
21. ガラスプラスト法によるワイヤ放電加工面の仕上げ処理	増井清徳・曾根 匠	35
22. 境界積分方程式による曲面の創成法	落合芳博	36
23. 噴射圧の選定によるNOx抑制燃焼方法の開発	磯田 徹・東 忠宏	36
24. 改良された多重相反境界要素法による定常熱応力解析	落合芳博	36
25. ダイヤモンド砥石の砥粒支持剛性	水谷勝己・中尾 博	37
26. Bending Strength of CO <sub>2</sub> Laser Welded Joints of 87% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Ceramics	Michio Tomie, Nobuyuki Abe	37
27. X線マイクロアナライザーによるチタン窒化物薄層皮膜の定量分析	Shuichi Noguchi, Yoshiaki Arata	37
28. イオンビーム照射したポリ四フッ化エチレンの表面物性と接着性におよぼすイオン種と照射量の効果	三浦健一・水越朋之・石神逸男	37
29. Buckled Plate(BP)試験によるGFRP薄板の破壊靱性の測定	久野正人・綱沢栄二	37
30. ホットメルト接着剤の界面偏析に関する研究	遠藤仁子・青木 啓・大畠耕吉	38
31. 最適緩衝設計手法の応用	中川由岐夫・三小田真彬	38
第1報：突起物を有する製品への適用	水谷 潔	38
32. セラミックスの多数圧子押し込み面残留応力	太刀掛美幸・中村和晃・櫻井芳昭	39
一表面残留応力の大きさに対する材料硬さの役割およびX線応力測定時のX線侵入深さの影響一	三刀基郷	39
33. Synthesis and Structure of New Cationic Squarylium Dyes	中嶋隆勝・寺岸義春・高田利夫	39
34. 再鞣がモノアルキルリン酸エステル(MAP)加脂革の耐水性に及ぼす影響	野上良亮	39
35. 金型製造業におけるネットワーク型生産管理システムの開発事例	村田一夫・水谷勝己・田中芳雄	39
36. 放電加工面の高機能化	Hiroyuki Nakazumi, Kazuki Natsukawa	40
37. IR Detector Prepared by Y-Ba-Cu-O Thin Film	Kazuhisa Nakai, Kazuo Isagawa	40
38. Optimum Design Method for Package Cushioning	佐藤恭司・稲次俊敬・川口美智子	40
39. モリブデン粉末によるステンレス鋼のレーザ表面合金化	吉野正紀・竹田裕紀・吉田総夫	40
40. 純Ti製スクリューの腐食事例	増井清徳・出水 敬・曾根 匠	41
41. 回転熱源による不均質中空球の三次元非定常熱応力	佐藤幸弘	41
42. Structure of Polyglycine Crystals Formed by Thermal Solid State Polymerization	Tadaoki Kusaka, Yoshiharu Kakehi	41
43. Aggregation Control by Vapour Phase and Heat Treatments in Langmuir-Blodgett Films of Amphiphilic Heteroarylazo Dyes	Tsutomu Yotsuya, Yoshihiko Suzuki	41
44. Stabilization and Rational Design of Serine Protease AprM under Highly Alkaline and High-Temperature Conditions	Souichi Ogawa, Hirofumi Imokawa	41
45. 低温プラズマと樹脂による防縮加工羊毛の光学および電子顕微鏡観察	Takamasa Nakajima, Ryosuke Nogami	42
46. ZrO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 系におけるZrO <sub>2</sub> 固溶体の生成とHIP焼結	Yoshiharu Teragishi, Toshio Takada	42
47. 誰にも分かる皮革の試験法(7)	野口修一・北原洋爾・佐藤幸弘	42
一染色堅牢度試験の共通項目一	富江通雄・阿部信行	42
	辻 栄治・金田博之・花立有功	42
	藤田直也・藤井俊之・水越朋之	42
	大西啓靖	42
	大多尾義弘・谷川義信	43
	Hirokazu Kinura, Takashi Itoh	43
	Akira Fujii, Hiroshi Sakabe	43
	Takashi Konishi	43
	Nobuhiro Kuramoto, Masao Dan	43
	Akihiko Masui, Nobuaki Fujiwara	44
	Tadayuki Imanaka	44
	田原 充・森田 均・宮崎克彦	44
	宮崎逸代・高岸 徹	44
	稲村 偉・久米秀樹・宮本大樹	45
	今井田豊・廣田 健・山口 修	45
	塩川信明・辻 一弘	45
	奥村 章	45

## SIMSによる銅合金の定量分析

*A Quantitative Analysis of  
Copper-Alloy by SIMS*山内 尚彦\* 玉置 省三\*\*  
Naohiko Yamauchi Shozo Tamaki

(1994年10月31日 受理)

With an intention of developing a quantification method in SIMS, a quantitative calculation of concentrations based on the local thermodynamic equilibrium plasma model was tried to a copper alloy of known composition. A total error for most of the constituents was small when the sample was bombarded with oxygen ions. Concentration calculation at separated secondary-ion energy showed that ions of high energies should be used in the LTE-quantifications of copper alloys. When the parameters of measurements and calculations were best selected, the calculated concentrations were of the same order of magnitude compared the specified ones except for the heavy elements.

## 1. はじめに

数keVに加速したイオンビームを真空中で固体試料に照射すると、試料原子が表面および表面層から外に飛び出してくる。この現象をスパッタリングという。スパッタされて飛び出してくる粒子の大部分は中性の原子であるが、その中には分子やイオン（2次イオン）が含まれる。2次イオン質量分析法（SIMS）は、2次イオンを質量分析して固体試料の元素分析を行う方法である。

SIMSは、①水素を含む全ての元素の検出ができる、

②極表面層の分析ができる（3原子層程度）、などの特徴を生かして、金属や半導体の表面分析法として広く用いられている。

しかし、2次イオンの生成される過程が未だ解明されていないため、標準試料を用いない定量分析法はまだ確立されていない。SIMSによる定量分析が困難な理由は、

①元素によりイオン化率が数桁異なる、

②試料の主成分により不純物のイオン化率が変わる（マトリックス効果と呼ばれる）、

ことによる。

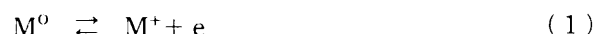
筆者らはSIMSの定量分析法として局所熱平衡プラズマ

法（local thermo-dynamic equilibrium plasma 以下LTE法と略す）に種々の改良を加えることにより低合金銅などに適用し良い結果が得られることを報告した<sup>1)</sup>。LTE法による計算結果は2次イオン電流すなわち、スパッタ粒子のイオン化率によって決定され、測定される2次イオン電流は2次イオンエネルギー依存性を有する。本研究では、SIMSの定量分析法としてLTE法を銅合金に適用し測定条件が定量精度に及ぼす影響について、特に2次イオンのエネルギー分布に着目し、検討を行った。

## 2. 定量計算と実験方法

## (1) LTE法

1次イオンを照射した固体表面近傍で局所熱平衡プラズマができていると仮定すると、中性原子とイオンの間に



で示される平衡状態が成り立つ。この状態は、プラズマ温度  $t$  と電子密度  $N_e$  の2つのプラズマパラメータにより決まる。  $T$  と  $N_e$  が与えられる場合、プラズマ中の元素  $j$  のイオン化率は次のSaha-Eggertの式で求められる<sup>2)</sup>。

$$\frac{N_j^+}{N_j^0} = 2 \left( \frac{2\pi m_e kT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{1}{N_e} \frac{Z_j^+(T)}{Z_j^0(T)} \times \exp\left(-\frac{E_j - \Delta E}{kT}\right) \quad (2)$$

\* 評価技術部 分析技術研究室

\*\* 企画調整部 研究調整課

ここで $N_j$ は粒子密度、 $Z_j$ は電子分配関数、 $E_j$ はイオン化エネルギー、 $m_e$ は電子質量、 $h$ はプランク定数、 $k$ はボルツマン定数、添字の0と+は中性原子と正イオンを示す。分配関数 $Z_j$ はプラズマ温度 $T$ の関数であり、多項式によって与えられる<sup>3)4)</sup>。 $\Delta E$ はクーロン力による $E_j$ の補正項である<sup>5)</sup>。

測定した各元素の、2次イオン電流 $I_j^+$ と元素の質量数 $m_j$ から各元素濃度 $C_j$  (at%) は、

$$C_j = \frac{\sqrt{m_j} I_j^+ (1 + N_j^0 / N_j^+)}{\sum_j \sqrt{m_j} I_j^+ (1 + N_j^0 / N_j^+)} \quad (3)$$

で求められる。従って、 $T$ と $Ne$ が決まれば、(2)、(3)式より試料に含まれる各元素の濃度を計算することができる。

通常、LTE法では2つの濃度既知の内部標準元素を用い、 $T$ と $Ne$ を計算し、この値より他の元素の濃度を計算している。

本研究では、LTE法による定量分析の結果が測定条件によりどのように変化するかを検討するために、以下の手順に従い誤差因子により評価した。

まずプラズマ温度 $T$ と電子密度 $Ne$ を任意の値に設定した。上の方法により試料中の各元素の濃度を求めた。次に、計算した元素濃度と各元素の化学分析濃度を比較して、相対誤差の2乗和 $R^2$ を

$$R^2 = \sum_j \left( \frac{\text{計算濃度} - \text{化学分析濃度}}{\text{化学分析濃度}} \right)^2 \quad (4)$$

により計算した。さらに、 $T$ と $Ne$ を変えて繰り返し計算を行い、 $R^2$ を最小値(以下 $R^2_{\min}$ と呼ぶ)にするような $T$ と $Ne$ を求めた。この $T$ と $Ne$ はその分析条件でのプラズマパラメータの最適値となる。

分析条件が及ぼす定量精度の影響は、誤差因子 $R^2$ の最小値( $R^2_{\min}$ )を使って評価する。

## (2) 実験

### (A) 標準試料と前処理

濃度既知の銅合金標準試料として、Research Institute CKD PRAHA (チェコ)製のCKD319を使用した。CKD319の化学成分値を表1に示す。(CKD319にはこの他にも硫黄などの元素が含まれている。しかし、例えば $^{32}S^+$ のピークは $^{16}O_2^+$ のピークが重なる。このような妨害イオンなどの理由によりいくつかの元素は検討対象から除外した)。

試料の前処理は、ダイヤモンドペーストならびにナイロンバフを用いて鏡面研磨した後、アセトン中での超音波洗浄し、ただちにSIMS測定を行った。

### (B) SIMSの測定条件

SIMS測定は、日立製作所のSIMS装置IMA-2SSを用いた。スパッタの標準条件として、 $Ar^+$ (あるいは $O_2^+$ 、 $N_2^+$ )イオンビームを加速エネルギー6keV、電流密度 $J_p =$

表1 試料CKD 319の化学分析値  
Chemical composition of CKD319 alloy

元素	化学分析濃度 (at%)
Cu	91.8
Al	0.153
Si	0.0246
Mn	0.0188
Fe	0.494
Ni	0.470
Zn	2.43
Sn	3.84
Pb	0.799

$1 \times 10^{-5} A/cm^2$ で試料に照射した。試料室に酸素を導入しない場合の装置自身の真空度は約 $1 \times 10^{-5} Pa$ である。測定にあたっては

- ①試料室に導入する酸素分圧 ( $6 \times 10^{-6} \sim 4 \times 10^{-3} Pa$ )
  - ②2次イオンのエネルギー
- の2つの測定条件を変えながら、成分元素の2次イオン電流を測定した。

## 3. 結果と考察

### (1) 試料室の酸素分圧の効果

simsの測定において試料室に酸素を導入すると、放出される2次イオンの量が著しく増大する<sup>6)</sup>。そこで、試料室の酸素圧が定量計算の精度におよぼす影響を調べるため、試料室の酸素圧を変えて2次イオン電流を測定し、 $R^2_{\min}$ を求めた。照射した $Ar^+$ の電流密度 $J_p$ は $3.8 \times 10^{-6}$ 、 $1.8 \times 10^{-5}$ 、 $5.0 \times 10^{-5}$ 、 $2.7 \times 10^{-4} (A/cm^2)$ である。酸素分圧に対する $R^2_{\min}$ の酸素分圧に対する変化を図1に示す。

同一の1次イオン電流密度においては試料室酸素分圧が高いほど誤差因子 $R^2_{\min}$ が小さく、また、同一の(一定

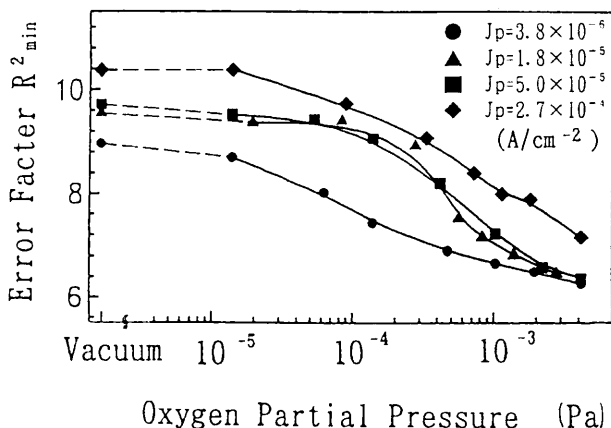


図1 試料室の酸素分圧による誤差因子 $R^2$ への影響  
 $Ar^+$ , 6 keV

Oxygen partial pressure dependence of the error factor  $R^2$

の)酸素圧では1次イオン電流密度が小さいほど $R^2_{min}$ が小さくなることわかる。この理由は、表面に吸着した酸素は1次イオンの衝撃により脱離するので、1次イオン電流密度が小さいほど表面層中の酸素量は多くなる。酸素により分析の精度が向上したのは、2次イオン放出に与える酸素の効果<sup>6)</sup>(2次イオン量が増大する、2次イオン放出が安定化する)によると考えられる。

(2) 1次イオン種の効果

1次イオン種を $N_2^+$ 、 $O_2^+$ とした場合における酸素分圧が及ぼす誤差因子 $R^2_{min}$ への影響を図2に示す。

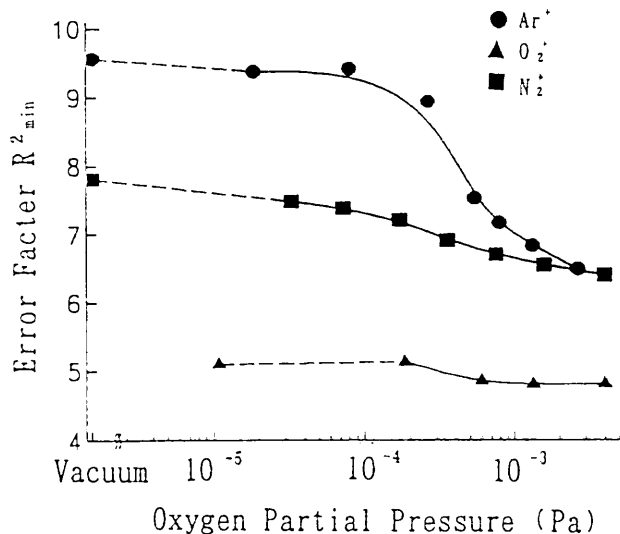


図2 1次イオン種による酸素分圧と誤差因子 $R^2$ の関係  
 $J_p = 1 \times 10^{-5}$  (A/cm<sup>2</sup>)  
 The change of  $R^2$  by primary ion species

分析の精度は、 $O_2^+ > N_2^+ > Ar^+$ の順で向上することがわかった。また、 $O_2^+$ を一次イオンとする場合には酸素分圧の影響は小さなものになった。これは、照射した $O_2^+$ が十分な量だけ試料に取り込まれて酸化物を形成し、それ以上酸化が進まないため、雰囲気酸素の影響を受けなくなったものと考えられる。

(3) 2次イオンのエネルギーの効果

試料を飛び出す2次イオンはエネルギー分布を持っており、分析においては2次イオンエネルギーの選択が分析の精度に影響する。

電磁場型SIMS装置では分析系のセクタ電場とセクタ磁場の間に $\beta$ スリットがある。これは長方形(6.5mm×1.13mm)の穴をあけた金属板をイオン軌道に垂直に動かすものであり、 $\beta$ スリット位置を移動することにより、セクタ電場からセクタ磁場にかけての2次イオンが飛行する軌道の2次イオンを選択すること、すなわち2次イオンの運動エネルギーを選ぶことができる。図3に、CKD319試料より放出される銅イオン( $Cu^+$ )の $\beta$ スリット位置依存性を示す。横軸が $\beta$ スリットの位置( $\beta$ 値と呼ぶ)、縦軸は検出したイオン電流値(任意単位)である。したがっ

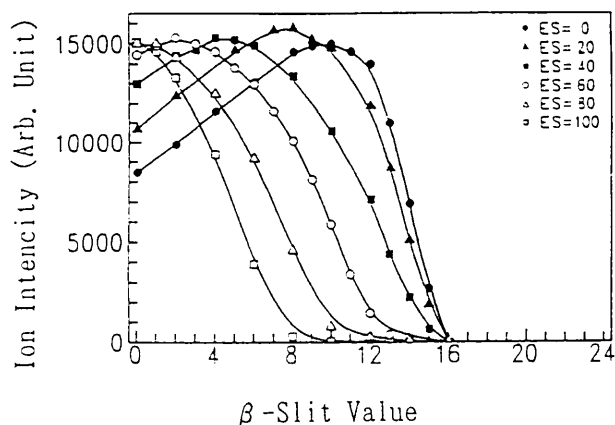


図3  $\beta$ スリット値と $Cu^+$ 2次イオン強度の関係  
 $Ar^+$ , 6 keV,  $J_p = 1 \times 10^{-5}$  (A/cm<sup>2</sup>)  
 Relation of  $\beta$ -slit value and secondary-ion intensity

て、 $\beta$ 値を変化させて得られた図3の各曲線は2次イオン $Cu^+$ のエネルギー分布とみなすことができる。 $\beta$ 値が大きいくほど、検出している2次イオンのエネルギーは小さくなる。

また、2次イオンは試料と2次イオン引出し電極の間に印加された加速電圧により引き出されている。この加速電圧は2.90から3.00kVまで変化させることができる。実験に用いた装置ではこれはES(エネルギーセクター)と呼ばれる調整器を0~100の間で変化させることに対応している(以下ES値と呼ぶ)。したがって $\beta$ スリットが一定でESを変えることにより2次イオンのエネルギーの分布を知ることもできる。ESが小さいほど、高いエネルギーのイオンに対応する。

$\beta$ 値とES値を変えることにより種々のエネルギーの2次イオンを測定することができる。図3で示したようにES値を大きくすると、イオンのエネルギーの分布は低い方へと平行移動する。 $\beta$ 値が0、ES値も0の場合、エネルギーが最も高い2次イオンのみを検出したことに対応する。2次イオンのエネルギーごとの $\beta$ スリット値とES

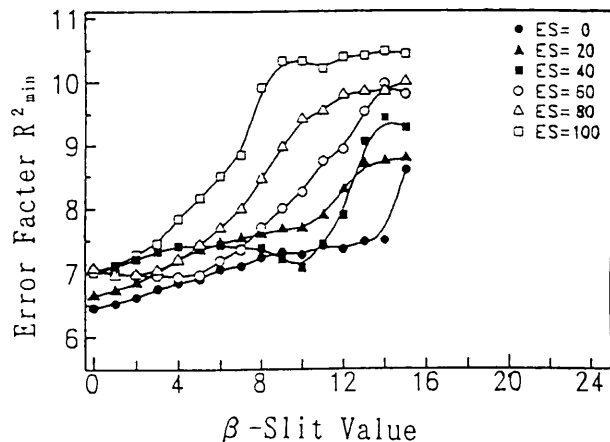


図4  $\beta$ スリット値、ES値と誤差因子 $R^2$ の関係  
 $Ar^+$ , 6 keV,  $J_p = 1 \times 10^{-5}$  (A/cm<sup>2</sup>)  
 Relation of  $R^2$  and  $\beta$ -slit value, ES value



表2 SIMSによるCKD 319標準試料の計算濃度と相対誤差  
Composition of CKD319 alloy, calculated concentrations and error factor

元素	化学分析濃度 (at%)	計算結果 (at%)	相対誤差 (at%)
Al	0.153	0.155	0.843
Si	0.0246	0.0252	2.43
Mn	0.0188	0.0266	41.0
Fe	0.494	0.646	30.8
Ni	0.470	0.0841	-82.1
Zn	2.43	7.08	191.6
Sn	3.84	0.189	-95.1
Pb	0.799	0.0192	-97.6

$$R^2=6.47$$

スパッタ条件: Ar<sup>+</sup>, 6keV,  $1 \times 10^{-5}$  A/cm<sup>2</sup>

P(O<sub>2</sub>) =  $3.2 \times 10^{-3}$  Pa

測定条件:  $\beta = 0$ , ES = 0

計算条件: T = 3502 (K), Ne =  $2.75E+10$  (cm<sup>-3</sup>)

値を変化させた場合における誤差因子 $R^2_{\min}$ への影響を図4に示す。 $\beta$ 値が0, ES値が0の条件である高エネルギーのイオンを測定した場合の誤差値が小さくなった。このときの各元素の濃度計算結果および相対誤差を表2に示す。全ての元素が192%以下の相対誤差で計算でき、分析の精度を向上させることができた。計算された分析濃度は、重い元素を除いて、化学分析濃度と同じオーダーである。

1次イオンの照射を受けた試料から種々のエネルギーの2次イオンが飛び出しているがもっとも優れた定量結果を得られるのは高エネルギーのイオンを用いる場合であり、LTE法が仮定するプラズマ状態が成り立つのは高エネルギーのイオンであることがわかった。

#### (4) 2次イオンの全量を使った定量計算

定量計算では、2次イオン電流値を(3)式に代入して計算を行った。しかし、Saha-Eggertの式は放出された2次イオンの全量について成り立つものである。一方、2次イオン電流は特定のエネルギーのイオンのみを測定しており、エネルギー分布の測定によりイオンの全量値を使うことにより、分析精度の改善が期待できる。

3-3で述べたように $\beta$ 値, ES値ともにイオンのエネルギーに対応しているので、2次イオンの全量を定量計算に用いるには、どちらか一方についての全量をとれば良いことになる。データを以下の手順に従って計算した。各 $\beta$ スリット位置において、ES = 0, 20, 40, 60, 80, 100での各元素の2次イオン電流値の総和を求め、その値を使って定量計算を行った。その結果を図5に示す。 $\beta$ スリットが小さいほど(2次イオンエネルギーが高いほど)、分析の精度は高くなる傾向を示した。高エネルギー

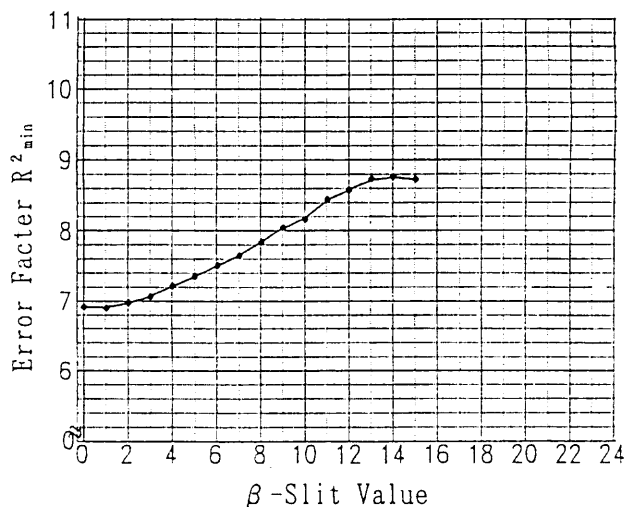


図5 イオン全量 (ESの総和値) を用いた場合の $\beta$ スリット値と誤差因子 $R^2$ の関係

Ar<sup>+</sup>, 6 keV,  $J_p = 1 \times 10^{-5}$  (A/cm<sup>2</sup>)

Relation of  $R^2$  by total-ion calculation and  $\beta$ -slit value

イオンに基づいて計算で求めた値をうわまわらず、全量を使う定量計算の効果は小さかった。

#### 4. まとめ

SIMSの定量分析法であるLTE法を銅合金に適用し、分析条件が及ぼす誤差因子への影響を検討した。その結果、表面の酸素量が多いほど分析精度は向上した。また、高エネルギーの2次イオンを測定するほど分析精度は高くなり、LTEプラズマの仮定は高エネルギーのイオンで成立すると推定された。得られた各元素の相対誤差値は192%以下であった。異なるエネルギーの2次イオン電流の全量を使って分析精度を高めることも検討したが、高エネルギーイオンのみによる分析精度に及ばなかった。

#### 参考文献

- 1) 山内尚彦, 玉置省三, 大阪府立産業技術総合研究所報告, No. 7, 1 (1994)
- 2) Andersen, C.A. and Hinthorne, J.R. Anal. Chem. 45, 1421 (1973)
- 3) de Galan, L., Smith, R. and Winefordner, J.D. Spectrochim. Acta. 23B, 521 (1968)
- 4) Tamaki, S. and Kuroda, T. Mikrochim. Acta. 1986, 105 (1986)
- 5) Benninghoven, A. and Werner, H.W. Secondary Ion Mass Spectrometry. New York, John Wiley & Sons, 1987, p331.
- 6) 草尾健司, 吉岡芳明, 小西文弥, 質量分析, 28, 21 (1980)

# Cu-Zn系合金の耐変色性の改善

## *Improvement of Tarnishing and Corrosion Properties of Cu-Zn Alloys by Electropolishing*

松本 元一\* 山内 尚彦\*\*  
Motoya Matsumoto Naohiko Yamauchi

藤田 直也\*\*\*  
Naoya Fujita

(1994年10月31日 受理)

Improvement of tarnishing and corrosion properties of Cu-Zn and Cu-Zn-Al alloys was tried by electropolishing in the binary  $H_3PO_4/CrO_3$  type bath. Compared with buff-polished alloys, the electropolished ones showed reduced tarnishing both in an ammonia vapor and in an oxidizing atmosphere at high temperatures. In a salt-spray test, the latter showed corrosion less than that of the former.

A compound coating film formed from  $CrO_3$  and  $H_3PO_4$ , which was found with XPS on the latter, seems to protect the alloy surfaces from tarnishing and corrosion formation. It was also found that the electropolishing followed by heating at 200~300°C in oxidizing atmosphere results in further improvement of tarnishing and corrosion properties of the Cu-Zn alloy.

### 1. 緒言

黄銅 (Cu-Zn合金) は、加工性が良く適度な耐食性をもち、特にその黄金色に近い輝きから、美術品や工芸品など意匠性の要求される分野でよく用いられている<sup>1)</sup>。しかしその利点から多用され、腐食性環境下で使用されることもあり、脱亜鉛による変色や、腐食などの問題をしばしば起こす。Niめっき、Crめっき等のめっき処理によりこの問題を克服できるが、黄銅の持つ黄金色は失われる。黄金色を失わない耐変色性のよい表面処理方法として、クロメート処理がある。また電解研磨は機械研磨よりも光沢性の良い表面を与え、耐変色性も向上させることが知られている<sup>2)</sup>。いずれにもクロム酸が用いられ、いわゆるクロメート皮膜が形成されるため耐変色性が向上すると考えられる。

電解研磨は一般に広く普及している表面加工技術であるが、これによる耐変色性向上を詳細に検討した報告例は見あたらない。本研究ではCu-ZnおよびCu-Zn-Alの2種類の銅合金について、耐変色性への電解研磨、大気中加熱(強制酸化)の影響を検討した。Cu-Zn-Al合金を用いたのは、一般に黄銅の耐食性を向上させるためにAlを添加することが行われていることとCu-Zn-Al形状記憶合金としても実用化されていること<sup>3)</sup>等の理由による。電解研磨には、クロム酸-リン酸溶液を用い、X線光電子分光分析法(XPS)により表面の化学的状態を分析するとともに、アンモニア雰囲気、大気中加熱による変色を測色計を用いて評価し、耐食性を塩水噴霧試験により評価した。電解研磨後、適当な温度で強制酸化を施すことにより、変色を防止し耐食性を向上させることができたので報告する。

### 2. 実験方法

#### (1) 試験片

試験片には、Cu-36mass%Zn合金、およびCu-26mass%

\* 評価技術部 信頼性研究室  
\*\* 評価技術部 分析技術研究室  
\*\*\* 材料技術部 金属材料研究室

Zn-4mass%Al合金（Alを亜鉛当量に換算すると6：4黄銅に相当する）の薄板を用い、約23×10×0.8mmの短冊状にした。

各試験片は、電解研磨前の表面状態を等しくするために次の前処理を行った。エメリー紙で1000番まで仕上げ、その後0.3 $\mu$ mのアルミナ砥粒によるバフ研磨で最終仕上げをし、水洗、エタノール洗浄後、約40℃の温風で乾燥させた。これをバフ研磨試験片（B.P.）と呼ぶ。電解研磨試験片（E.P.）は、クロム酸を飽和（室温25℃）させたリン酸溶液<sup>4)</sup>中で、室温においてB.P.を電解研磨し作製した。電解槽には0.5ℓのステンレス製ビーカーを用い、ステンレス槽そのものを陰極とした。試験片を研磨液に馴染ませるため、研磨浴中に30秒間浸漬し、その後30秒間電圧15Vで電解研磨を行い、終了後さらに30秒間研磨浴中に放置した。この間スターラにより、溶液の攪拌を続けた。その後引き上げて、1分間流水洗浄及びエタノール洗浄をし、約40℃の温風で乾燥させた。試験片は、バフ研磨および電解研磨を施したCu-Zn合金（B.P.およびE.P.）2種類と、Cu-Zn-Al合金（B.P.およびE.P.）の2種類、計4種類とした。

## （2）腐食試験および大気中加熱試験

耐変色性を評価するために、アンモニア雰囲気暴露試験、大気中加熱試験、塩水噴霧試験の3種類を行った。

### （A）アンモニア雰囲気暴露試験

直径20cmのデシケータ底部に10%アンモニア水を入れてアンモニア雰囲気を作り、室温（25℃）で各試験片を暴露した。所定の時間経過後、各試験片を取り出して水洗、乾燥させ、測色計により色の変化を測定した。その後再びデシケータ中に暴露し、この過程を繰り返した。試験時間は、試験片がアンモニア雰囲気中に存在する累積時間とした。

### （B）大気中加熱試験

100℃、200℃、300℃、400℃、および500℃に設定したマッフル炉に試験片を投入して、大気中加熱を行った。所定の時間経過後、各試験片を取り出して室温まで冷却し、測色計により色の変化を測定した。その後再びマッフル炉に投入し、この過程を繰り返した。試験時間は、試験片がマッフル炉に存在する累積時間とした。

### （C）塩水噴霧試験

JIS-Z2371に準拠し、温度35±2℃に保持した恒温槽に試験片を投入し、濃度5%のNaCl水溶液を噴霧した。

## （3）評価方法

### （A）表面状態の分析

それぞれの試験片の表面状態を、島津製作所製ESCA850型を用い、X線光電子分光分析法（XPS）により調べた。測定は超高真空中でMg-K $\alpha$ 線（ $h\nu = 1253.6\text{eV}$ ）を、管電圧8kV、管電流30mAで照射して行った。

### （B）変色の評価

スカ試験機株式会社製多光源分光測色計MSC-IS-2DHを用い、試験片の表面の分光反射率を計測することによって変色の評価を行った。計測には、絶対反射光も含めた。計測した物体色は、一般的な表示方法であるL\*a\*b\*表色系<sup>\*)</sup>で表した。ここでL\*は明度指数と呼ばれ、試験片表面の明るさを表す。またa\*、b\*はクロマティックネス指数と呼ばれ、a\*は試験片表面からの反射光の赤色成分の強さを、b\*は黄色成分の強さをそれぞれ表す。これらの組み合わせにより試験片表面の色合いが表される。塩水噴霧試験では、試験片表面に大量の腐食生成物が生じ、測色計による変色評価は不可能であったので、目視により評価した。

## 3. 結果と考察

### （1）仕上げ表面のXPSによる化学的状態分析

各種表面仕上げした試験片の表面組成を調べるため、XPSによる測定を行った。図1にCu-Zn合金のCuおよびZnのオージェ電子によるピークCu<sub>LMM</sub>、Zn<sub>LMM</sub>を示す。B.P.では、Cuは金属状態を示すピーク（335eV）がほとんどであり、Znは金属状態のピーク（261.5eV）も見られるが、酸化物（ここでは金属状態に対して酸化物や水酸化物などの価数の高い化合物を総称する）によるピーク（265.1eV）の方が高い。ここで、酸化のしやすさの尺度になる酸化物生成エネルギーから判断すると、本合金組成の元素はAl>Zn>Cuの順に酸化しやすい<sup>5)</sup>。したがって、Cuよりも単なる金属であるZnが、研磨終了から乾燥までの僅かな時間に水に選択溶出し、金属の上を酸化物層が被った構造になる。一般に知られている様にXPSの分析深さは数nmから10nm程度である。したがって、XPSで金属を確認できたことは、酸化物の厚さが分析深さ以下、すなわち高々数nm程度であることを示す。一方、E.P.ではCuは同じく金属状態を示すピークの方が大きい。B.P.と比べるとZnの金属状態を示すピークが酸化物を示すピークと同程度まで大きい。また電解研磨溶液の主成分であるPとCrも検出されたので、クロメート処理的な効果が期待できることにより、E.P.の試験片表面は、主にリン酸とクロム酸のつくる薄い化合物皮膜で被われており<sup>2)</sup>、そのためにZnの酸化が少なかったことがわかる。

図2に、Cu-Zn-Al合金のCuとZnのオージェ電子によるピークCu<sub>LMM</sub>、Zn<sub>LMM</sub>を示す。Cu-Zn-Al合金については、Cu3s<sub>1/2</sub>とCu3pの結合エネルギーが、それぞれAl2s<sub>1/2</sub>とAl2p<sub>3/2</sub>の結合エネルギーとほぼ同じ値を持つために、

\* 1) L\*a\*b\*表色系：国際照明委員会(CIE)の勧告に基づき日本工業規格(JIS)で規定されている物体色の一般的な表示方法



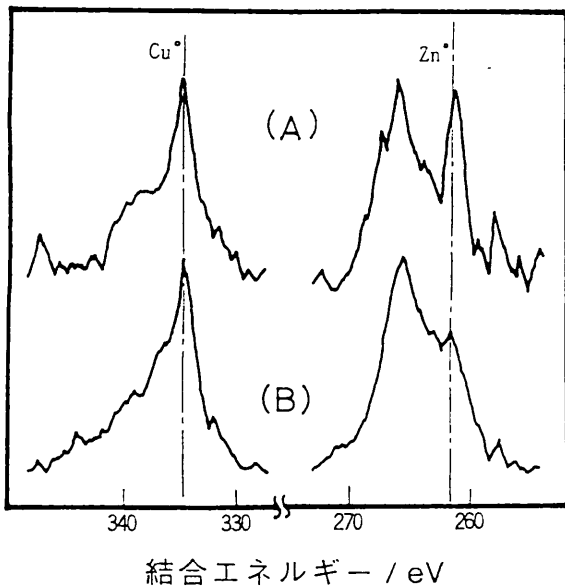


図1 Cu-Zn合金の表面仕上げによるオージェ電子スペクトルの変化

Copper and Zinc peaks in the XPS spectrum of the surface of Cu-Zn alloy

- (A) : electropolished Cu-Zn
- (B) : buff-polished Cu-Zn

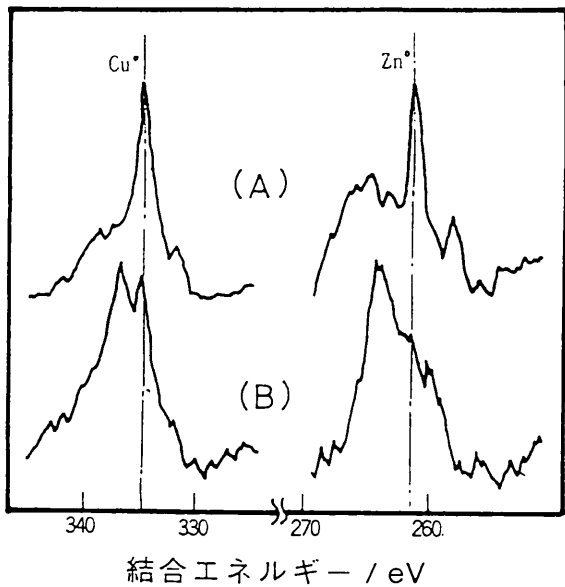


図2 Cu-Zn-Al合金の表面仕上げによるオージェ電子スペクトルの変化

Copper and Zinc peaks in the XPS spectrum of the surface of Cu-Zn-Al alloy

- (A) : electropolished Cu-Zn-Al
- (B) : buff-polished Cu-Zn-Al

ピークが重なって明瞭なAlのピークが検出できず、CuとZnだけを分析の対象とした。Cu-Zn合金のCu2pピークとCu3s1/2とCu3pピークの強度比を、Cu-Zn-Al合金のそれと比較すると、Cu3s1/2およびCu3pピークは明らかに大きく、Alのピークが重なっていることがわかる。

B.P.の場合、Cuは酸化物のピーク (337.4eV) が金属

状態のピークと同程度に検出され、Znでは多くが酸化物のピークである。Cu-Zn合金の場合と比べるとCuもZnも酸化物のピークが大きい。酸化物生成自由エネルギーの大きさから考えるとAlが最も酸化しやすく、表面は10nm程度の厚さのAl, Zn, Cuの酸化物で被われていることがわかる。一方、E.P.の場合は、Cu, Znともに金属状態のピークの方が顕著に見られ、Al, Zn, Cuの酸化物は極めて少ないことがわかる。また、PとCrも検出されたので、表面には主にリン酸とクロム酸のつくる化合物が薄い皮膜で存在することがわかる。

次に、各試験片を500°Cで1時間加熱した場合の表面分析を行ったが、どの試験片についても主にZnの酸化物を示すピークが検出され、Cuのピークはほとんど検出されなかった。また、Cuと重なるAlのピーク位置には、Alの酸化物と考えられるピークが明瞭に検出された。したがって、この加熱処理を行うことにより、Cu-Zn合金ではZnの酸化物皮膜が、Cu-Zn-Al合金ではZnとAlの酸化物皮膜が、XPSの分析深さである10nmを越える厚みで生成されることがわかった。またE.P.においては、PとCrがほとんど検出できないほど減少していた。

(2) アンモニア雰囲気暴露による変色挙動

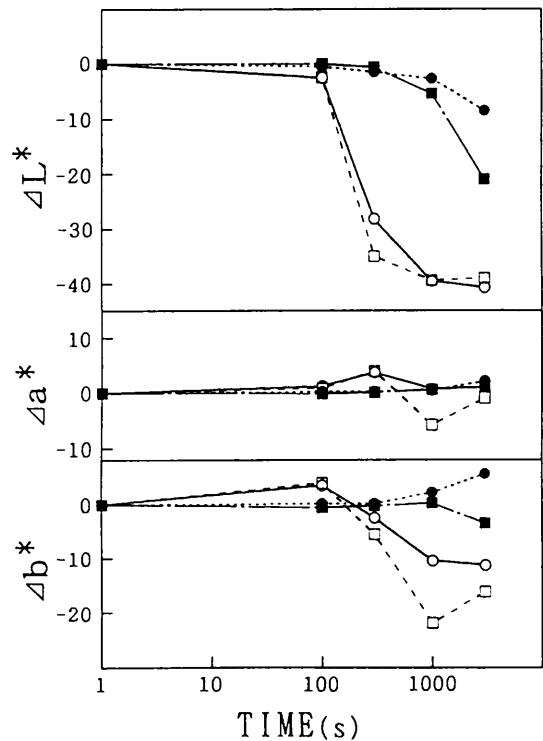


図3 アンモニア雰囲気暴露時間によるCu-Zn合金、Cu-Zn-Al合金の表面色の変化

- : buff-polished Cu-Zn
- : electropolished Cu-Zn
- : buff-polished Cu-Zn-Al
- : electropolished Cu-Zn-Al

Variation in surface color of the Cu-Zn alloy and Cu-Zn-Al alloy with exposure time in an atmosphere of ammonia vapour

試験片表面色の暴露時間による変化を図3に示す。赤色成分 $\Delta a^*$ には大きな変化はないが、両合金ともE.P.に比べてB.P.の方が、暴露100秒以降、 $\Delta L^*$ が急激に減少し、黄色成分 $\Delta b^*$ も、顕著に減少している。目視による

と、B.P.の表面上には腐食生成物が生じ黒色化していた。Cu-Zn (B.P.)の表面上のZn酸化物と、Cu-Zn-Al (B.P.)の表面上のAl, Zn, Cuの酸化物はともに、アンモニア雰囲気下では不安定であり、これに対してE.P.表面上

のリン酸とクロム酸のつくる薄い化合物皮膜は、アンモニア雰囲気に対する保護効果があることがわかる。

E.P.では、 $\Delta L^*$ は時間とともにゆるやかに減少しているが、Cu-Zn合金に比べてCu-Zn-Al合金の方が大きな減少を示した。目視によるとCu-Zn (E.P.)は暴露前後で大きな変色はなく、3000秒の暴露後も初期の光沢をほとんど失っていないが、Cu-Zn-Al (E.P.)は、全体に白味を帯び光沢を失っていた。この原因としてCu-Zn-Al (E.P.)表面上の化合物皮膜には、Alが含まれていること、またその厚みは、図1、図2より、Cu-Zn(E.P.)表面上の化合物皮膜よりも薄いことなどが考えられる。

### (3) 大気中加熱による変色挙動

試験片表面色の各加熱温度における経時変化を図4に示す。Cu-Zn (B.P.)とCu-Zn (E.P.)は、加熱温度400℃以上で測色計の指示値が大きくばらつき、色の評価が不可能であった。表面には、複雑な酸化物によるものと思われる干渉膜が見られた。

図4-Aより、Cu-Zn (B.P.)では、黄色成分 $\Delta b^*$ は時間とともに増大し、温度が高い程変化が大きいことがわかる。これは、温度が高くなるとZnの酸化反応が優先的に進み、白色または黄色の $ZnO^6$ が表面に増加し

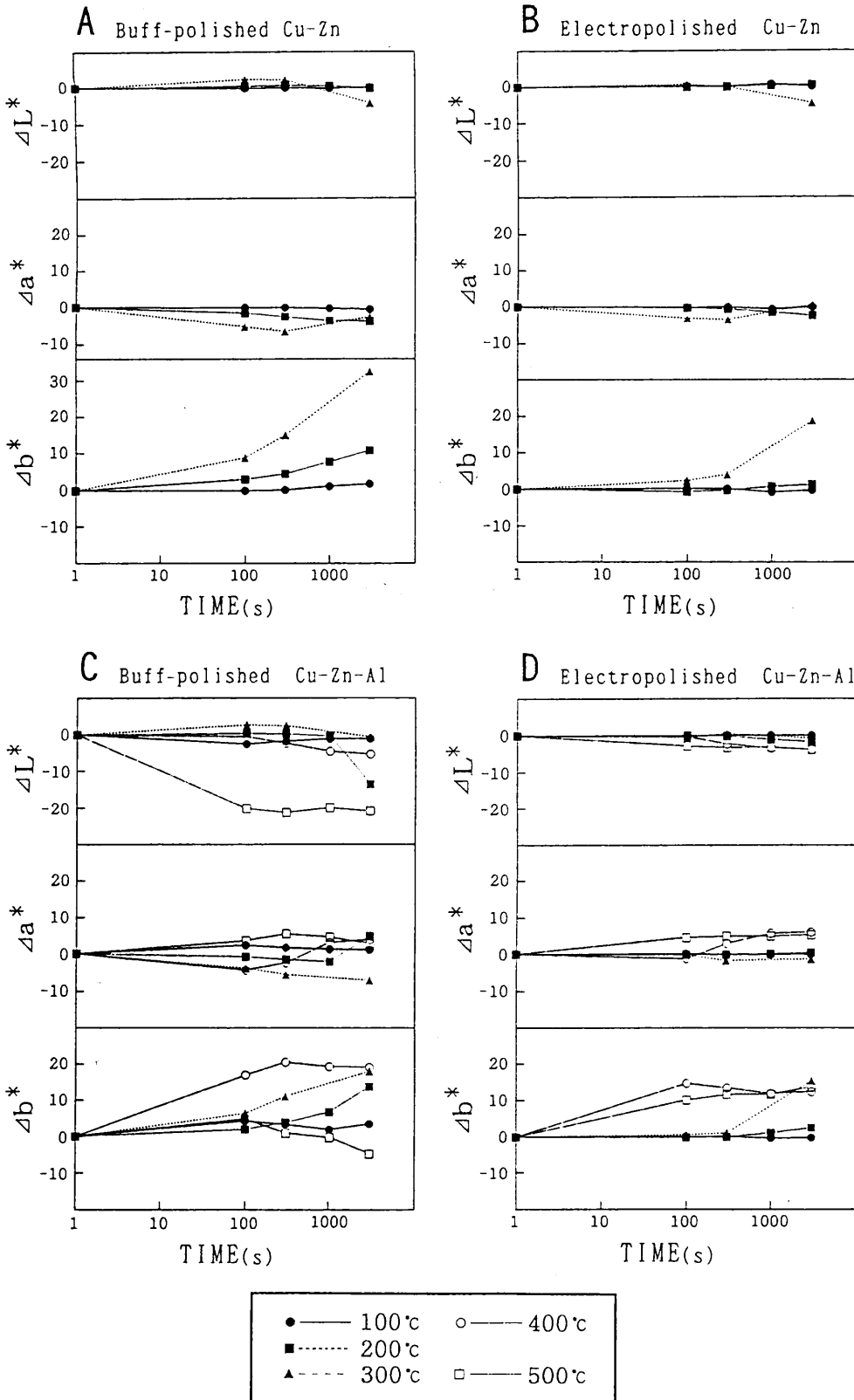


図4 種々の温度での加熱時間によるCu-Zn合金、Cu-Zn-Al合金の表面色の变化

A : buff-polished Cu-Zn

B : electropolished Cu-Zn

C : buff-polished Cu-Zn-Al

D : electropolished Cu-Zn-Al

Variation in surface color of the Cu-Zn alloy and Cu-Zn-Al alloy with heating time at various heating temperatures

たこと、またCu-Zn合金のZn濃度が増すと黄色になる<sup>7)</sup>ことから、表面にZnが拡散し表面層のZn濃度が増したことなどによる。

図4-BのCu-Zn (E.P.)は、加熱温度300℃で加熱時間300秒以降、 $\Delta b^*$ が顕著に上昇しているが、図4-AのCu-Zn (B.P.)よりも上昇傾向が緩やかであり、電解研磨した試料の方が変色が少なかった。このことから、表面のリン酸とクロム酸による化合物の効果があることがわかる。

Cu-Zn-Al (B.P.)も、Cu-Zn合金と同じく、高温、長時間になるほど $\Delta b^*$ が上昇している(図4-C)。加熱温度500℃では、色合いが変化せず、明るさだけが低下しているが、 $\Delta a^*$ 、 $\Delta b^*$ に顕著な変化がないことから、再結晶、析出などにより表面の凹凸が増え、反射率が悪くなったものと考えられる。加熱温度300℃における $\Delta b^*$ の上昇は、図4-AのCu-Zn (B.P.)よりも明らかに緩やかであるが、これはAlが優先的に酸化することにより、Znの酸化が抑制されたためである。400℃では、加熱時間300秒までは $\Delta b^*$ が上昇するが、その後上昇がとまり安定している。これは、AlおよびZnの酸化皮膜が緻密化することなどのために、酸化抑制が働いたためである。Cu-Zn合金の場合と比べるとAlの酸化物の効果が大きいことがわかる。

図4-Dでは、Cu-Zn-Al (E.P.)も他の試験片と同じく、高温で、長時間になるほど $\Delta b^*$ が上昇しているが、その変化は4試験片の中で最も小さい。このことから、リン酸とクロム酸のつくる薄い化合物皮膜にAlが関与することによって、ZnおよびCuの酸化を強く抑制することがわかる。

(4) 塩水噴霧試験による耐食性評価

塩水噴霧試験による結果を表1に示す。電解研磨を行った試験片には目立った腐食生成物は見られなかったが、両合金ともにB.P.には明らかな腐食生成物が見られた。特にCu-Zn (B.P.)は、初期には部分的に黒色の、その

後全面に赤褐色、灰白色、黒色、緑青色の混在した腐食生成物が生じた。E.P.がB.P.よりも耐塩水噴霧試験性に優れていたことから、アンモニア雰囲気暴露試験と同じく、電解研磨により生じたリン酸とクロム酸のつくる薄い化合物皮膜は、塩水噴霧に対しても保護効果を果たすことがわかった。

Cu-Zn合金に比べてCu-Zn-Al合金の方が、耐塩水噴霧試験性が良好であり、Alの効果が確認できた。

比較のため、乾式のエメリー紙(1500番)で研磨仕上げした試験片(Cu-Zn (D.P.)と呼ぶ)についても評価を行ったが、Cu-Zn (B.P.)よりもやや劣った。このことから、研磨に水を使うことによって表面にできる酸化物が、耐塩水噴霧試験性には有効であることがわかった。

Alを含まないCu-Zn合金でも、Znの酸化皮膜を厚くすることで塩水等への耐食性の向上が期待できる。

Cu-Zn (E.P.)を、大気中加熱試験の結果をふまえ、変色の少ない加熱温度を考慮して、230℃で1時間、強制酸化させた試験片を用意し、同実験を行った。その結果表1に示すように、この処理を行った試験片はCu-Zn (E.P.)よりも良好で、Cu-Zn-Al (E.P.)と同程度の耐塩水噴霧試験性を示した。XPSにより表面組成を分析したところ、Cuのピークが著しく減少し、Znの酸化物に起因するピークが顕著にみられ、CrとPがわずかに観察された。このことから、電解研磨により表面を平滑にした上に、リン酸とクロム酸のつくる薄い化合物皮膜を形成し、さらに強制酸化によって、表面色に影響を与えない程度の厚さのZnの酸化皮膜を生成させることにより、塩水に極めて強いCu-Zn合金を作ることができた。

4. 結 言

電解研磨したCu-Zn系合金は、機械研磨したものよりもアンモニア雰囲気暴露、大気中加熱による耐変色性に優れているだけでなく、塩水噴霧試験による耐食性においても優れていることを確認した。この理由として、リン酸とクロム酸のつくる薄い化合物皮膜の関与が考えられる。

電解研磨したものを、低温で強制酸化させると、さらに耐食性を向上できることがわかった。Cu-Zn合金では、200℃から300℃で強制酸化を行うと、変色も少なく特に効果のあることがわかった。

Cu-Zn-Al合金は、Cu-Zn合金よりも大気中加熱、塩水噴霧試験環境において耐変色

表1 研磨および加熱処理したCu-Zn合金、Cu-Zn-Al合金の耐食性

試験方法；塩水噴霧試験 (SST) (JIS-Z2371)

Corrosion behavior of the Cu-Zn alloy and Cu-Zn-Al alloy polished and heat treated

Method ; Salt spray testing (JIS-Z2371)

素材	最終仕上げ方法	SST17時間後	SST96時間後
Cu-Zn	乾式エメリー紙研磨 (D.P.)	全面腐食	全面腐食
	湿式バフ研磨 (B.P.)	部分腐食	全面腐食
	電解研磨 (E.P.)	変化なし	点状の腐食
	電解研磨+加熱処理 (230℃×1h)	変化無し	変化無し
Cu-Zn-Al	湿式バフ研磨 (B.P.)	点状の腐食	部分腐食
	電解研磨 (E.P.)	変化無し	変化無し

性，耐食性に優れるが，アンモニア雰囲気下では，容易に変色した。

### 参 考 文 献

- 1) 日本金属学会編．非鉄材料．仙台，丸善，1987，第4章
- 2) 金属表面技術協会編．金属表面技術便覧．東京，日刊工業新聞社，1976，1327p.
- 3) 舟久保熙康編．形状記憶合金．東京，産業図書，1984，p.95-102.
- 4) Faust, C. L. Metal Finishing. Vol.81, No.11, 1983, p.69-74
- 5) 例えば，早稲田嘉夫．熱力学．東京，アグネ技術センター，1992，p.252
- 6) 芝 亀吉編．理科表，東京，実教出版，1964，p.10
- 7) 大谷南海男．金属表面工学．東京，日刊工業新聞社，1982，p.110



# Cu-Zn-Al合金の拘束加熱による 逆形状記憶効果

## *Inverse Shape Memory Effect of Cu-Zn-Al Alloy by Constraint Aging*

藤田 直也\*      花立 有功\*  
Naoya Fujita      Yūkō Hanatate

(1994年10月31日 受理)

Inverse shape memory effect is spontaneous shape changes of Cu-Zn-Al alloys. The alloys show the other spontaneous shape changes which are shape memory effect and high temperature shape change.

In this report, it has been studied that constraint aging conditions had influenced magnitude of the spontaneous shape change,  $\Delta\theta_1$ , for inverse shape memory effect. The results are summarized as follows: The rise of the constraint aging temperature  $T_c$ , from  $A_f$  to about 500K, increased  $\Delta\theta_1$ . But, at the higher temperature,  $\Delta\theta_1$  decreased in the long constraint aging time  $t_c$ . The rise of the deformation temperature  $T_d$ , from  $A_f$  to  $T_c$ , decreased  $\Delta\theta_1$ . The specimens, which had large  $\Delta\theta_1$  by pat constraint aging, showed two type spontaneous shape changes as inverse shape memory effect.

### 1. 緒言

形状記憶合金は、温度変化により自発的に形状が変化する合金として良く知られており、Ti-Ni合金を中心にCu-Zn-Al合金などが実用化されている。しかし、銅系の形状記憶合金は安価で加工性が良いにも関わらず、材料強度、疲労寿命、作動温度の安定性、耐食性などでの不十分な点も多く、大きく応用範囲に制限を加えており、これらの改良の研究が広く行われている。加えて、形状記憶合金全般に、応用範囲を広げるべく使用温度を上昇させる研究が盛んに行われている。その様な研究の中、Popsは逆形状記憶効果<sup>(1)</sup>（以下逆SMEとする）を、著者らは高温形状変化<sup>(2)</sup>（以下HTSCとする）と呼ぶ自発的の形状変化現象を、それぞれ銅系の形状記憶合金で発現機構の異なる現象として見出した。銅系の形状記憶合金において、高温の $\beta$ 相を急冷すると得られる準安定な $\beta$ 相は、さらに冷却すると熱弾性マルテンサイト変態を起こし、この可逆的な変態に起因して形状記憶効果（以

下SMEとする）を示す。逆SMEは、準安定な $\beta$ 相を逆に加熱することで現れる、ベイナイト変態という相分離を伴う変態に密接な関係があると説明されている。HTSCについては、逆SMEと変化量に相関性があり、何らかの関係を持つことが明らかになった<sup>(3)</sup>が、詳しい機構については研究中である。

PopsはCu-Sn合金を予備変形後に加熱していくと、SMEによる形状回復に続いて逆方向に自発的に形状変化が現れ、これを逆SMEと呼んだが<sup>(1)</sup>、武沢らはCu-Zn-Al合金を約530Kで拘束加熱を行うと時間の経過とともに自発的に形状変化が現れることを見出し、これを逆SMEであるとした<sup>(4)</sup>。ここで、拘束加熱とは変形した形状をそのままの形で拘束して加熱する処理であり、二方向のSMEを示すための予備処理として考案された方法である<sup>(4)</sup>。逆SMEの発現機構は武沢らにより詳しく調べられており<sup>(5)</sup>、ベイナイト変態に密接に関係することを明らかにしているが、その諸性質の解明については未だ不十分な部分もある。特に、武沢らは発現機構を中心に調べているため、実用的な面での変化量の制御や、変化の現れる温度の上限などについては、まだ調べる必要があると考えられる。

\* 材料技術部 金属材料研究室

著者らは、Cu-Zn-Al合金のHTSCの諸性質を調べる一連の研究の中で、曲げ変形した試料に室温と1000Kの間の熱サイクルを与えて、曲げられた試料の自発的形狀変化挙動を調べ、変形後の加熱過程の約500~800Kで逆SMEが現れる事を示した<sup>(2)</sup>。本報告では、種々の条件で拘束加熱を予備処理として行い、逆SME変化量 ( $\Delta\theta_1$ とする) に与える影響を詳しく調べた結果を報告する。さらに、逆SMEの変化量を大きくすることにより、形状変化の挙動を詳しく調べることができるようになったのでその結果も報告する。

## 2. 実験方法

所定量の銅、亜鉛、アルミニウムを大気中で高周波誘導溶解炉により総量4kgを溶製した。高周波誘導溶解炉によって溶製すると短時間に溶かせるため、蒸発、酸化などによる組成変化が比較的少なく済み、攪拌も強く、急冷により均一な組成の鋳塊ができるが、スラグ等の異物の巻き込みも多くなる。そこで、溶解した試料をルツボごと約1300Kのシリコン坩堝に移し、ホウ砂をフラックスとして加えて数分間静置してスラグ等を浮上させた後、金型に鋳込んで凝固させた。なお、Bによる結晶粒の微細化<sup>(6)</sup>を目的として、溶製時に2%B-Cu合金を200g添加した。鋳塊を約1100Kで鍛造後に水冷し、フライス盤で酸化物等の表面層を除去して、約800Kで中間焼なましを行いながら圧延により薄板とした。薄板より8×50mmの短冊状に切り出した試片をエメリー紙研磨により板厚0.50mmに調整して試験片とした。第一段階の予備処理としては、形状記憶合金の処理と同じで、 $\beta$ 相が単一に存在する温度である1130Kで300s保持後に、320Kの10mass% KOH水溶液中に急冷した。これを373Kで1.8ks保持して $M_s$ 点の安定化処理とした。第二段階の予備処理として拘束加熱処理を行ったが、この時用いた金型を図1に示す。

(a)の凹型に(b)の凸型で試験片を(c)の様に押し込み、曲げ変形を行ったが、凸型の押し込みは(d)の枠型のネジを締め付けることで行い、ネジを締め付けたまま熱処理することで拘束加熱\*を行った。変形や拘束加熱のための熱媒体には、液体窒素、エタノール、水、シリコンオイルをそれぞれ適当な温度で使用した。試験片を変形する温度(変形温度 $T_d$ )、これを拘束し金型ごと浸漬する熱媒体の温度(拘束加熱温度 $T_c$ )、浸漬時間(拘束加熱時間 $t_c$ )を種々に変えた拘束加熱を行い第二段階の予備変形とした。

予備変形を行った試料に熱電対を点溶接して测温し、

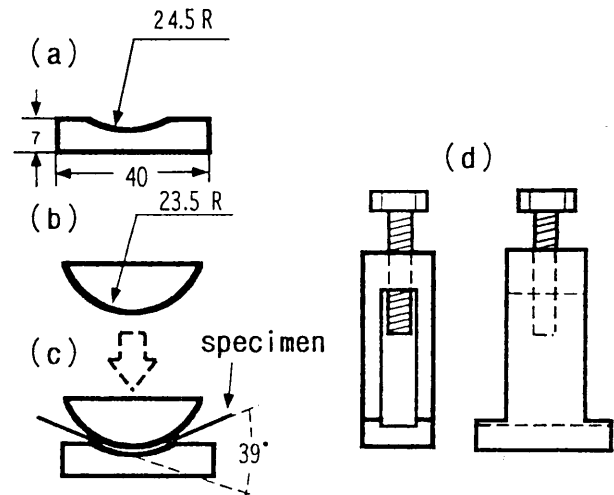


図1 拘束加熱に用いた金型の概略図

Experimental jig for deforming and constraining specimens

室温から0.5K/sで加熱する過程の種々の温度で写真撮影して、図1(c)に示した様に両端未変形部の直線部分が成す角度 $\theta$ を変位として求めた。試料温度と $\theta$ の関係を求め、約500Kから800Kまでに現れた $\theta$ の増加量を逆SME変化量 $\Delta\theta_1$ として求めた。

試料の組成は、第一段階の予備処理後の試料を誘導プラズマ発光分光分析法(ICP)により分析した結果、27.0 mass%Zn, 3.8mass%Alおよび0.04mass%Bであった。またDSC法により同様の試片から求めた変態点は、それぞれ $M_s$ 点が267K,  $M_r$ 点は256K,  $A_s$ 点は270K,  $A_r$ 点は277Kであった。

## 3. 実験結果

### (1) 拘束加熱温度の影響

図2には、試料を $M_s$ 点以下の温度である液体窒素中で変形して( $T_d=77K$ )、そのまま(a)液体窒素中( $T_c=77K$ )、(b) $A_r$ 点より高い340Kの水槽中( $T_c=340K$ )、または(c)逆SMEの発現する温度より低いと思われる500Kのシリコンオイル槽中( $T_c=500K$ )に浸漬して、それぞれ $10^3$ s間保持をする拘束加熱の後、室温から800Kまで加熱した時の形状変化挙動を示す。参考のため、それぞれ拘束加熱温度と同じ温度で、同じ金型を用いて変形だけを行った場合の形状変化挙動を図中に破線で示した。 $\theta$ が大きい程試験片が曲がっていることを意味する。本試料の $A_r$ 点は277Kであり、室温(300K)以上ではSMEは現れず、図2には約500Kから800Kでの逆SMEしか現れていない。(a),(b),(c)と $T_c$ が高くなるにしたがって、変化量も大きくなっているのがわかるが、(c)では変形だけを行った場合に比べて、拘束加熱を行う効果が著しく現れているように見られる。また、試験片を図1に示した金型で曲げた状態での $\theta$ は $39^\circ$ であるが、拘束加

\* たとえ室温以下の低い温度で熱処理したとしても、変形温度よりも高い温度で処理をすれば加熱になるので、すべて拘束加熱という言葉を使用した。

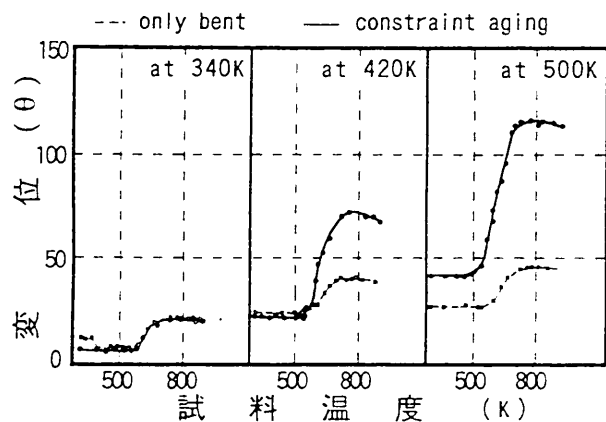


図2 拘束加熱した試料と変形だけの試料の加熱過程での形状変化挙動

Spontaneous shape changes of specimens, which had been constraint aged after deforming, and, as references, which had been only deformed, on heating. The constraint aging had been done under conditions which had been the deformation temperature  $T_a=77K$ , the constraint aging time  $t_c=10^3s$ , the constraint aging temperature  $T_a=77K$ , 340K and 500K. In the case of only deformation, the temperature had been 77K, 340K and 500K.

熱後の室温での $\theta$  (以下 $\theta_0$ とする)が(c)の拘束加熱した試料では $44^\circ$ と少し大きくなっており、さらに $\Delta\theta_1$ は $69^\circ$ であり、与えた変形量よりも大きな形状変化が自発的に発現していることがわかる。しかし、これらの値は同じ条件で拘束加熱しても数個の試験片の間でばらつきが見られたので、試験数を増やし詳細に調べた。 $T_a=77K$ ,  $t_c=10^3s$ に一定とし、 $T_c$ を種々変化させて $\theta_0$ および $\Delta\theta_1$ におよぼす影響を詳しく調べた。結果を図3に示す。 $\theta_0$ は約300Kより低い温度では0に近い値を示し、同様に $\Delta\theta_1$ もほぼ0で逆SMEがほとんど生じておらず、拘束加熱の影響の無いことがわかる。300Kを越えると $\theta_0$ は520Kまでほぼ単調に増大し、 $\Delta\theta_1$ も同じく増大するが400Kを越えると増大が急激となり440~550Kで最も大きな値を示して、これを越えると減少を示す。

(2) 拘束加熱時間の影響

$T_a$ を77Kに一定にし、図3の結果をふまえて $T_c$ が340K, 420K, 480Kのそれぞれの場合について、拘束加熱の時間 $t_c$ が $\theta_0$ と $\Delta\theta_1$ に影響を与えるかどうかを調べた。結果を図4に示す。 $T_c=340K$ の場合、 $\theta_0$ ,  $\Delta\theta_1$ 共に値が小さいため大きな変化は観察されないが、 $t_c$ の増加に対してやや増大傾向が見られる。 $T_c=420K$ の場合は $\theta_0$ ,  $\Delta\theta_1$ は緩やかな増大傾向を示し、 $t_c=10^3s$ では本実験中の最大の $\Delta\theta_1$ を示した。 $T_c=480K$ では、図3の結果で $T_c$ の上昇に対して $\Delta\theta_1$ が最大値を示した後に減少に転じる温度である。 $t_c$ の増加に対して $\theta_0$ は増大傾向が見られるが、長時間側ではあまり変わらなくなる。一方、 $\Delta\theta_1$ は、ばらつきを伴って大きな値を示しているが、 $10^3s$ を越えると減少傾向が見ら

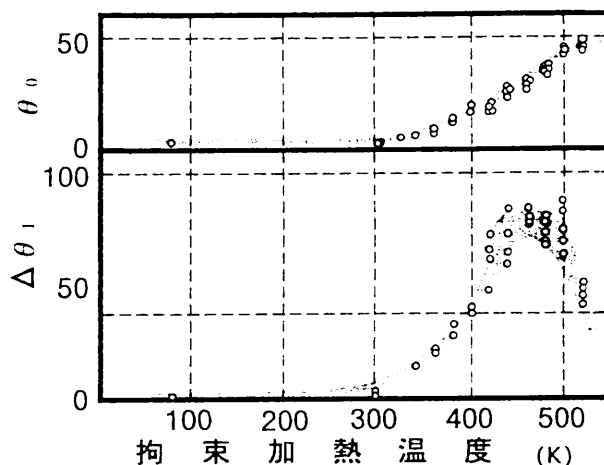


図3 拘束加熱温度が逆形状記憶効果変化量におよぼす影響 Influences of  $T_a$  on the shapes ( $\theta_0$ ) at room temperature after constraint aging, and on the magnitude ( $\Delta\theta_1$ ) of spontaneous shape changes as inverse shape memory effect.

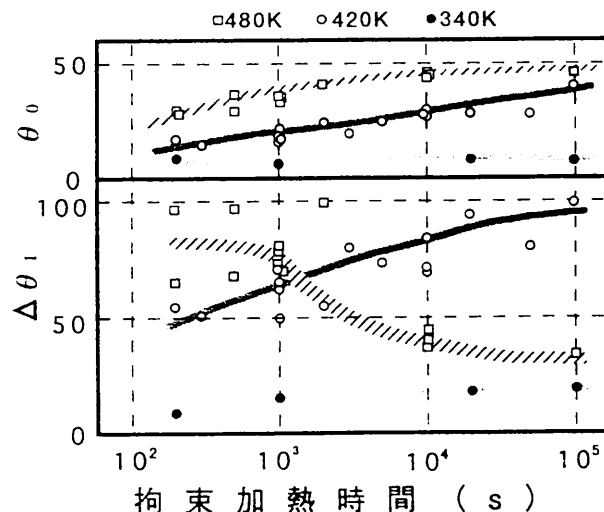


図4 拘束加熱時間が逆形状記憶効果変化量におよぼす影響 Influences of  $t_c$  on  $\theta_0$  and  $\Delta\theta_1$ .

れる。

(3) 拘束加熱前の変形温度の影響

逆SMEを発現させるためには必ずしも拘束加熱を必要とするわけではなく、第二段階の予備処理を変形するだけで行ってもよく、著者らはその変形時の試料温度が $\Delta\theta_1$ に与える影響を調べている<sup>(7)</sup>。この時の試料は、 $M_s$ 点が室温以上で組成の異なる試料ではあったが、 $M_r$ 点以下のマルテンサイト相の状態を変形温度を変えても $\Delta\theta_1$ にはほとんど影響を与えないこと、 $A_r$ 点を越える変形温度では変化量は増大して約400Kで極大値を示し、それ以上の変形温度では変化量は減少する事を報告した。

図3および図4の結果をふまえ、 $T_c=460K$ ,  $t_c=10^3s$ と一定の条件で、拘束加熱の前に行う変形の温度 $T_d$ の影響を調べた。その結果を図5に示す。 $\theta_0$ は $T_d$ に影響を受

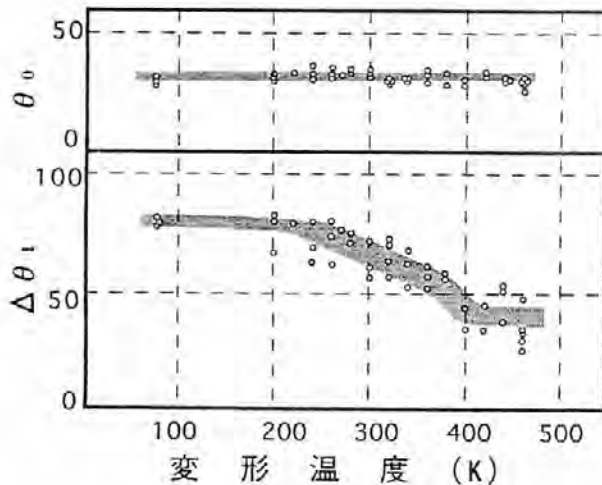


図5 拘束加熱前に行う変形温度の影響  
Influences of  $T_a$  on  $\theta_0$  and  $\Delta\theta_1$ .

けずに、ほぼ一定の値を示している。 $\Delta\theta_1$ は約250Kよりも高い $T_a$ では約400Kまで減少を示し、400Kを越えればらつきは大きくなるが $T_a$ による影響は少なくなる様に見られる。

#### (4) 逆SMEの形状変化挙動

上述の結果をふまえて、逆SMEが大きな変化量を示す予備処理条件として $T_a=77\text{K}$ 、 $T_c=460\text{K}$ 、 $t_c=10^3\text{s}$ を選んで拘束加熱を行った後、ゆっくりと加熱してさらに詳細に形状変化挙動を観察した。その結果を図6に示す。縦軸は変位 $\theta$ 、横軸は試料温度であり、形状変化挙動を観察する際の加熱速度を $0.6\text{K/s}$ と $0.1\text{K/s}$ の二つの場合について調べた結果である。逆SMEは、ベイナイト変態に密接な関係を持ち、恒温変態的に温度と時間の影響を受けながら形状変化が進むと考えられるので、一定速度の加熱過程では単調な $\theta$ の増加を示すはずである、しか

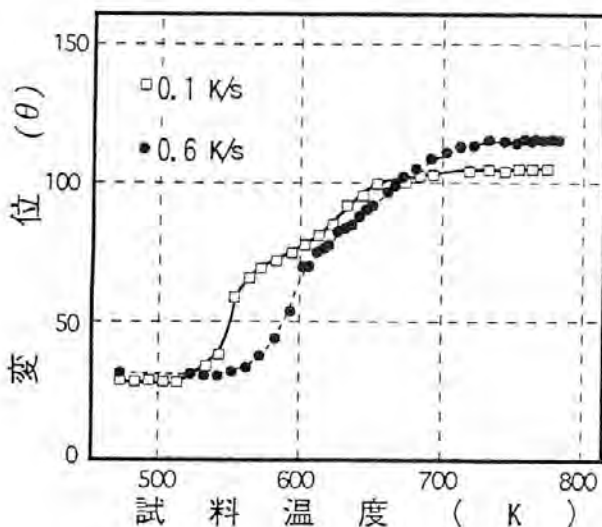


図6 形状変化挙動の加熱速度による影響

Influences of heating rate on the behavior of spontaneous shape change as inverse shape memory effect.

し図6では、どちらの形状変化曲線も $\theta$ が約 $60^\circ$ のところでは $\theta$ の温度に対する変化率が変わっている。そこで確認のため、曲げ変形を与えた試料を約 $0.5\text{K/s}$ で加熱し、温度に対する電気抵抗の変化を導線としてステンレス線を点溶接して四端子法で調べた。その結果を図7に示す。約600Kまでの電気抵抗の増減は測定方法に起因するものか、原子配列の規則化の変化などに起因するものか不明であるが、600K以上での減少はベイナイト変態による $\alpha$ 相の析出に起因すると思われる。続いて、660Kあたりから緩やかに増加しているのが見られ、図6に見られる形状変化挙動に対応しており、変態モードの変化など何らかの構造的な変化が考えられる。

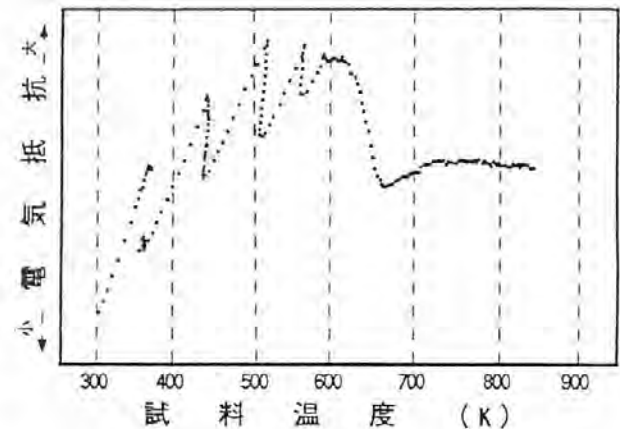


図7 拘束加熱した試料の加熱による電気抵抗変化  
Variations in electrical resistivities of a constraint aged specimen on heating.

## 4. 考察

### (1) 拘束加熱の影響

マルテンサイト相で試料を変形すると、歪みの自己調整機能によりバリエーションが再配列し、変形に有利な方向に並ぶ。これを、加熱していくと $A_s$ 点から $A_f$ 点にかけて過冷された $\beta$ 相(母相)に逆変態することでSMEが起こり、形状が回復する。この形状回復を拘束により妨げると、逆変態による形状回復力は内部応力として試料内に存在するが、応力によりマルテンサイト相が誘起して応力を緩和することも起こる。この変態にともなう応力は温度とともに上昇するが、常に応力誘起変態に必要な応力よりも逆変態による応力の方が小さいので<sup>(4)</sup>、拘束加熱を行っている間の試料の状態は、母相であると考えられる。しかし、拘束加熱中に母相に内部応力が発生しただけでは、図2や図3の様な効果は期待できない。したがって、内部応力による転位の移動や、結晶粒界などへの応力集中による部分的な応力誘起マルテンサイト相の生成などが起こって内部応力を緩和し、拘束加熱後にこれらが残留して、これが逆SMEの発現に密接な関係を持つベイナイト板の析出に寄与することが考えられる。ここで、



$M_s$ 点以上でマルテンサイト相が残留するとしたのは、拘束加熱中に応力誘起変態した $\beta'$ マルテンサイト相が歪み時効的な効果で安定化するか、さらに応力が大きい場合は $\alpha'$ マルテンサイト相への二段のマルテンサイト変態をし<sup>(4)(8)</sup>、内部応力を解放し温度を下げても、これらが内部応力場を周りにともなって母相中に残留したものと考えた。また、転位の集積も周りに応力場を生成するので、これら応力場の影響を受けてベイナイト板が方向性を持って析出する<sup>(5)</sup>ことが考えられ、この方向性の程度が逆SMEの変化量の大小に関係してくるものと考えられる。ベイナイト板を方向性を持って析出させる原因となるものは、上述の様に $\alpha'$ マルテンサイト相や転位の集積などが考えられるが未明であり、これを解明するにはさらに詳細な研究を必要とする。ここではこれをX相と呼び、X相の量がベイナイト板の方向性に影響を与え、その結果生じるベイナイト板の規則性が逆SMEの変化量を決めると仮定すると、本実験結果を以下の様に説明することができる。すなわち、図3の結果の場合、拘束加熱温度の上昇にともない内部応力は上昇するので、X相の残留量も増加し、その分 $\theta_0$ が増加し、さらに $\Delta\theta_1$ も増加すると考えられる。しかし、温度が高くなると各相の降伏点が下がってくるので、塑性変形による応力緩和も起こり複雑になり、ばらつきが大きくなることから機構の複雑さが推測できる。図4の結果は、 $T_c$ が340Kと420Kの場合、 $\theta_0$ および $\Delta\theta_1$ ともに時間の経過とともに増大し、420Kの方がより大きく増大していることから、空孔の拡散などによる歪み時効的な効果がX相を増加させたものと考えられる。しかし、 $T_c$ が480Kになると $\theta_0$ は時間の経過にともない増大しているのに対して、 $\Delta\theta_1$ が $10^3$ sを越えると減少しているのは、恒温変態で潜伏時間をもって析出するベイナイト板の析出が始まっていたことが考えられる。この現象は図3の $T_c=520$ Kの場合にも見られ、ともに $\theta_0$ が金型による変形時の $\theta=39^\circ$ を越えていることから推測できる。すなわち、ベイナイト板が方向性を持って析出することで逆SMEが起こるとすれば、これは $\theta$ が増大することであり、拘束加熱中に $\theta_0$ が $39^\circ$ を越える分だけベイナイト板が析出したため、その後の加熱過程で観察される $\Delta\theta_1$ を生み出すベイナイト変態の量は、先に変態した分だけ少ないためと考えることができる。次に、図5の結果から $\theta_0$ は変形時の試料の状態ではなく、拘束加熱温度によって決まることがわかる。変形時の試料の状態がマルテンサイト相であると、 $\Delta\theta_1$ が変形温度に影響を受けないことは変形だけを行う予備変形と同じ結果であるが、 $A_s$ 点を越える温度、すなわち応力誘起変態が起こり超弾性を示す温度になると、拘束加熱を行う影響が現れて $T_d$ の上昇に対して $\Delta\theta_1$ が減少する。マルテンサイト相状態で変形した場合は、バリエーションの再配列により歪の自己調

整機能が働き、変形により発生する内部応力を緩和して、これを拘束加熱することになる。再配列したバリエーションは、変形する前のバリエーションから再配列するのであるから、大幅な再配列はできずに、いくらかの制約を持った状態である。このことが逆変態する時に応力集中を起し易く、X相を生成し易くしているものと考えられる。一方、 $A_r$ 点以上で変形を受ける場合、 $A_r$ 点近傍では変形に有利な方向のバリエーションを持った応力誘起マルテンサイト相に変態するが、温度の上昇とともに変態に必要な応力も上昇して、変態をせずに母相を弾性変形させた状態になる。マルテンサイト相から拘束加熱する場合は、温度の上昇過程で応力誘起変態などをして内部応力を緩和しながら上昇するのに対して、母相を変形して内部応力のある状態から加熱する場合は、内部応力の上昇が大きく、母相または応力誘起変態したマルテンサイトに塑性変形が一部に集中して起こり易いことが考えられる。図5の結果は $T_d$ が400Kを越えると拘束加熱時に塑性変形を起し易いことを現していると考えられる。

以上述べたことはX相の仮定に基づいた考えであり、未だベイナイト変態すなわちベイナイト板の析出の機構が明確に解明されておらず、詳細はこれらの研究結果を待たなければならない。

## (2) 逆SMEの形状変化挙動

これまで、逆SMEはベイナイト変態によるベイナイト板の析出と成長によるものとされ、恒温変態の特徴として時間と温度の両者の因子が関わり合いを持つと考えられて、温度変化に対する研究はあまり行われなかった。特に、発現機構としてはベイナイト変態との関わり合いを調べるため、発現温度や応力下での恒温保持による発現形態などについて調べられていた<sup>(5)</sup>。さらに著者らは、高温形状変化の研究において、予備変形後に約1000Kまでの加熱を行って観察する際に、約500~800Kで現れる自発的の形状変化を見出し、さらに繰り返し熱サイクルを与えてもこの形状変化が現れないことから、これを非可逆的なベイナイト変態による逆SMEであると考えてきた。しかし、拘束加熱により大きな形状変化量を得られる様になり、詳細に調べて見た結果、図6に示した様に昇温時間を遅くすると、温度変化に対して $\theta$ の増大率の大きくなる前半の形状変化と、温度変化に対して昇温速度にあまり関係せず同程度の $\theta$ の増大率を示す後半の形状変化とに異なって観察された。図7の電気抵抗変化においても、前半はベイナイト板の析出にともなうと考えられる電気抵抗の減少が観察されるが、後半では僅かながら増加した。後半部分は温度の上昇による電気抵抗の増加を差し引けば、減少もしくは変化無しと考えるべきかもしれないが、何らかの金相学的な機構の変化があったことは確かであると考えられる。平衡状態<sup>(9)</sup>的にも、この辺り

の温度は複雑でありよくわかっていないが、恒温変態の結果得られる組織としては、下部ベイナイトと上部ベイナイトが異なった形態の $\alpha$ 相を析出する<sup>(10)</sup>ことから、異なった機構のあることが推測できる。考えられる現象として以下の事が考えられる①ベイナイト板の析出が全て終わり、それぞれの成長が起こる。②再結晶が起こり、ベイナイト板の成長の方位と母相との関係が異なる。③規則化が崩れ不規則状態での成長に変わる。これらを確認するにはさらに詳細な研究が必要であり、今後の課題とする。

## 5. 結 言

Cu-27.0mass% Zn-3.8mass% Al-0.04mass%B合金に予備変形として拘束加熱を行い、逆SMEに与える影響を調べた結果以下のことが明らかになった。

- ①マルテンサイト相状態で変形した試料を $A_c$ 点以上で拘束加熱すると、 $T_c$ が高いほど大きな $\Delta\theta_1$ が得られる。ただし、拘束加熱中にベイナイト変態が起こった場合は、その分だけ $\Delta\theta_1$ は少なくなる。
- ② $t_c$ が長い程、僅かではあるが $\Delta\theta_1$ は増大し、その影響は $T_c$ が高い程大きい。ただし、 $T_c$ が高くベイナイト変態が起こった場合は、 $\Delta\theta_1$ は減少する。
- ③ $T_a$ は、 $A_s$ 点まではあまり $\Delta\theta_1$ に影響を与えないが、それ以上では $T_a$ が高い程 $\Delta\theta_1$ は減少する。
- ④逆SMEは、温度に対する時間の影響のある恒温変態的な変化をする前半の形状変化と、時間にあまり関係しない後半の形状変化との二種類の形状変化挙動を示す。

最後に、試料溶製に協力頂いた当所素形材加工研究室橋堂忠主任研究員、試料分析に協力頂いた同分析技術研究室上田順弘研究員、電気抵抗測定に協力頂いた同電子デバイス研究室四谷任主任研究員に、この場をかりて心から感謝の意を表す。

## 参 考 文 献

- 1) H. Pops. Shape Memory Effects in Alloys. Ed. J. Perkins, Plenum Press, 1975, P. 525.
- 2) 花立有功, 藤田直也, 宮城政和, 日本金属学会誌, 50, 1095 (1986)
- 3) 藤田直也, 花立有功, 日本金属学会誌, 5, 486 (1993)
- 4) 武沢和義, 足立健治, 佐藤進一, 日本金属学会誌, 43, 229 (1979)
- 5) K. Takezawa and S. Sato. Trans. JIM. 29, 894 (1988)
- 6) 花立有功, 宮城政和, 浜田紉, 浦谷文博, 大阪府立工業技術研究所報告, 81, 17 (1982)
- 7) 藤田直也, 花立有功, 辻新次, 宮城政和, 日本金属学会誌, 51, 694 (1987)
- 8) T. A. Shroeder and C. M. Wayman. Scripta Met. 10, 241 (1976)
- 9) Delay, L., Deruyttere, A., Aernoudt, N. and Roos, J. R. Shape Memory Effect, Superelasticity and Damping in Cu-Zn-Al Alloys, INCRA Research Report (Project No.238), February (1978)
- 10) P. E. J. Flewitt and J. H. Towner. J. Inst. Metals. 95, 273 (1967)

# Cu-Zn-Al合金の自発的形狀変化に及ぼす 階段焼入れの影響

## *The Effect of the Interrupted Quenching on the Spontaneous Shape Change in a Cu-Zn-Al Alloy*

花立 有功\*      藤田 直也\*  
Yūkō Hanatate      Naoya Fujita

(1994年10月31日 受理)

The sheet of a Cu-26.8Zn-3.8Al (mass%) alloy was quenched from 1130K into oil or water bath at various temperatures (273-463K), followed by re-quenching into iced water kept at 273K. The sheet after being aged for  $7.2 \times 10^3$ s at 290K, was bent at 290K.

The spontaneous shape change behavior of the sheet during thermal cycle between 290K and 973K was measured.

The results were summarized as follows.

For the interrupted quenching at above 370K, the shape change by the shape memory effect was observed. However at below 370K, the shape change by the shape memory effect disappeared because of the stabilization of martensite.

Both the shape change by the inverse shape memory effect and the high temperature shape change appeared regardless of the interrupted quenching temperature.

It was noticed that in the surface of the alloy showing high temperature shape change, the swelling or the stepping appeared at the vicinity of grain boundary.

### 1. 緒言

著者らは $\beta$ 相領域から氷水中に急冷した後、曲げ変形処理を施したCu-26Zn-4Al (mass%)合金が、約650-1050Kの高温度域における加熱・冷却の熱サイクル過程において、特異な自発的形狀変化挙動を示すことを見出し報告した<sup>1)</sup>。この高温形状変化量は熱サイクルにおける最高加熱温度および急冷後に付与する変形量に依存すること、熱サイクルを繰り返した場合においても本高温形状変化現象は消失せずに再び出現し、冷却時の変化量の方が加熱時のそれよりも大きいため、熱サイクル回数の増加にともなって累積変化量が増大する特徴のあることも明らかにした<sup>1)</sup>。

また、 $\beta$ 相領域から急冷後に与える予備変形処理温度の影響についても検討を加えた結果、合金のマルテンサ

イト変態温度近傍で、本高温形状変化量が著しく変化することがみられ、変形時における合金の組織の相違によっても大きく影響されることも報告した<sup>2)</sup>。

さらに、曲げ変形処理に拘束加熱法の適用を試み、拘束加熱温度・時間の本高温形状変化挙動に及ぼす影響、ならびに逆形状記憶効果と本高温形状変化との関連についても検討を行い報告してきたところである<sup>3)</sup>。

一方、マルテンサイト変態温度が室温より高いCu-Zn-Al系形状記憶合金においては、 $\beta$ 相からの急冷温度の相違によって形状記憶効果そのものの発現にまで影響を及ぼす、いわゆるマルテンサイトの安定化現象に関して多くの報告がなされてきている<sup>4)-6)</sup>。

そこで本報においては、このマルテンサイト安定化現象との関連を考慮して、 $\beta$ 相領域からの急冷時に階段焼入れ法を適用した合金について、室温で変形処理を与えた後、加熱・冷却の熱サイクルにともなう自発的形狀変化挙動を追求し、あわせて現象発現の機構に関して検討

\* 材料技術部 金属材料研究室

を加えたところ新しい知見が得られたので報告する。

## 2. 試料および実験方法

実験に用いた合金は、所定量に秤量した銅、亜鉛およびアルミニウムを黒鉛のつばに挿入し、まず高周波誘導溶解炉により溶製後金型に鑄込み、さらにこの鑄塊を高純度カーボンのつばに入れ、約1300Kの電気炉で再溶解することによって作製した。溶製した合金を約1100Kで鍛造後、同一温度で約 $8.6 \times 10^4$ sの均一化焼鈍を施した後、表面異常層の切削を行った。その後、熱間および温間圧延により厚さ1.1mmにし、幅8.0mm、長さ65mmに切り出したものを試験片とした。また、鍛造後に高周波誘導プラズマ発光分光分析法(ICPA)により分析を行ったところ、Znが26.8、Alが3.8mass%であった。

本実験に供した試料の熱処理履歴は以下のようである。短冊状試料を $\beta$ 単相領域の1130Kに加熱、 $3 \times 10^2$ s保持した後、予め所定温度に設定した焼入れ媒に焼入れし、その温度で60s保持後再び273Kの飽和食塩水水中に急冷した。第一段の階段焼入れ媒としては水あるいは油を用いた。階段焼入れ後290Kの室温で $7.2 \times 10^3$ s保持した後、290Kの水中で、前報<sup>3)</sup>に示すような金型を用いて予備変形処理を施した。

その後、変形部を避けて熱電対を点溶接し、耐熱ボードに試料の一端を固定して、約1100Kに設定した上端開放の縦型炉中に降下・上昇することにより、約 $0.85\text{K/s}$ の平均加熱(冷却)速度で290K(室温)から973Kまでの熱サイクルを与えた。この過程の試料の自発的形狀変化を炉上方に設置した写真機で撮影し、試料両端の直線部のなす角度を測定する方法で変化量を測定した。

また、表面性状あるいは組織の観察には、それぞれ走査型電子顕微鏡および光学顕微鏡を用いた。組織観察の検鏡にあたっての腐食にはグラード液を使用した。試験片の結晶粒の大きさは、板厚方向に1~3個あるだけの粗大結晶であった。

## 3. 実験結果

図1は、1130Kから種々の温度に階段焼入れした中から代表例として403Kの油中(図1(a))および345Kの水中(図1(b))に焼入れ後、273Kに再焼入れし、290Kで曲げ変形を施した試料について、室温と973K間の熱サイクルを二回与えた場合の形状変化挙動を示したものである。縦軸は形状変化量を角度で表したもので、変形前の平板状の場合を $0^\circ$ としている。

まず、第一回熱サイクルの加熱過程の挙動について述べると、403Kに階段焼入れした試料の形状変化は、三つの段階に大別されることが曲線の形状からうかがえる。約350Kからの曲線の急激な降下に始まり、約500Kまでの

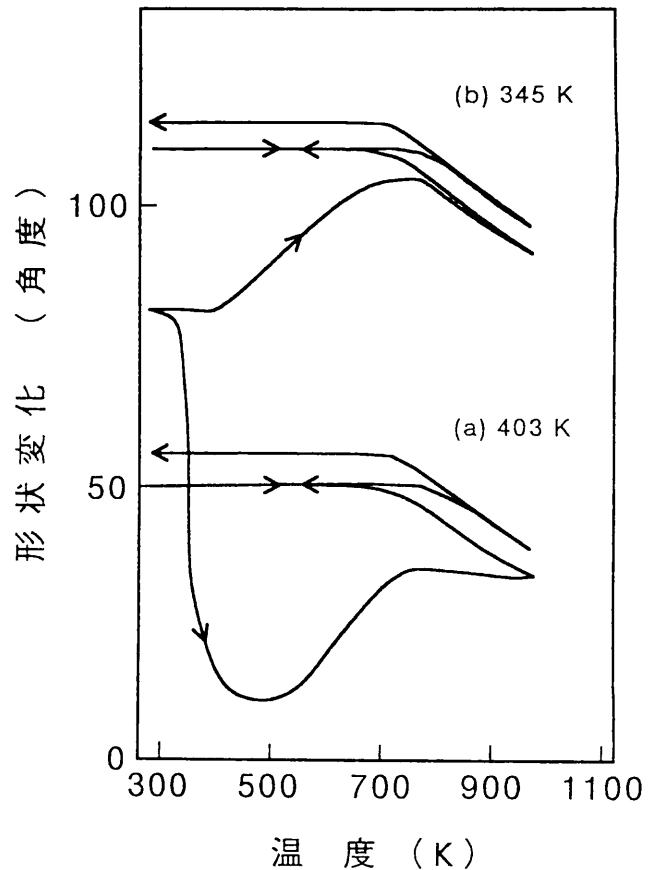


図1 1130Kから(a) 403K、(b) 345Kに急冷後、さらに273Kに再急冷し290Kで曲げ変形を与えた試料の290Kと973Kの間の2回の熱サイクル過程における自発的形狀変化  
Spontaneous shape changes of specimens bent at 290K after being quenched from 1130K into (a) 403K (b) 345K, followed by re-quenching into 273K, during two heat cycles between 290K and 973K.

加熱初期で見られる、熱弾性マルテンサイトの逆変態に起因する形状記憶効果にともなう第一段階の変化、つづいて約500Kから約750Kの温度域で出現する、第一段階と反対方向への、ベイナイト変態に起因する逆形状記憶効果による第二段階の変化、そして約750K以上のほとんど変化を示さないまま最高加熱温度の973Kまで達する第三段階の変化という経過をたどる。このような変化挙動は前報<sup>1)</sup>で述べた結果と同様である。

ところが、345Kに焼入れ後273Kに再焼入れした試料では、焼入れ時の冷却速度が大きいにもかかわらず上述したような第一段階の変化はほとんど現れず、曲線はほぼ横軸に平行に推移する。第二段階の変化は、方向および全変化量は上述の場合とほぼ同様であるが、変化は低温側より開始する。第三段階では、変化曲線は温度の上昇とともに下方に傾斜し、最高加熱温度の973Kまで達する。一方、冷却過程の挙動は、両者の間に顕著な差異はなく、冷却開始時点から階段焼入れ後に付与した予備変形処理の方向に形状変化の進行がみられ、約650Kまで温度の降下とともに変化量が増大することが認められる。約



650K以下の冷却過程においては何の変化も示さずに室温に到達する。第二回の熱サイクルでは、(a) (b) いずれも約800K付近まで何の変化も示さず、第一回サイクル後の形状のまま達するが、800Kを越える付近から第一回サイクルの冷却中に現れた変化と反対の方向に変化が開始し、温度の上昇にしたがって増進することが認められる。冷却過程の挙動は第一回サイクルとほとんど同様である。変化量は冷却時の方が加熱時のそれよりも大きい。ため累積変化量は熱サイクル回数が増加に対応して増大することになる。以上の結果は403Kおよび345Kに限って述べたわけであるが、種々の温度に階段焼入れした場合、熱サイクルにおける各段階ごとの形状変化の結果を一括して図2に示す。熱サイクル時の最高加熱温度は、すべて一定の973Kである。

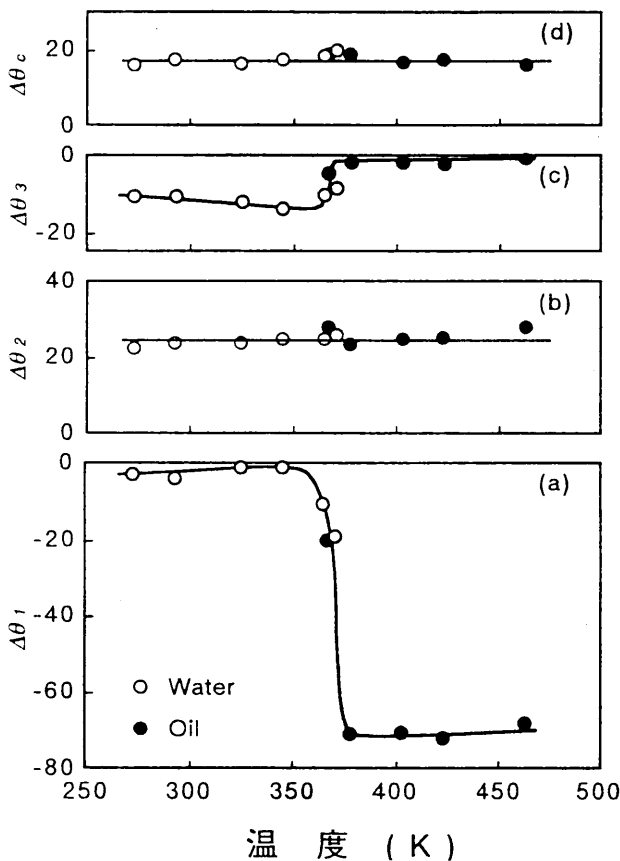


図2 階段焼入れ媒温度と (a) 形状記憶効果による (b) 逆形状記憶効果による (c) 引き続きの973Kまでの加熱過程において、および (d) 973Kからの冷却過程において、出現する形状変化量の関係

Relationship between the temperature of quenchant for interrupted quenching and the amount of shape change (a) by the shape memory effect, (b) by the inverse shape memory effect, (c) during successive heating up to 973K and (d) during cooling from 973K to 290K. The winding of specimen was indicated as

図2 (a) は、階段焼入れ温度と第一回熱サイクル過程における第一段階の形状記憶効果に起因する変化量 ( $\Delta\theta_1$ ) との関係を表したものであり、図2 (b) は、同様

に第二段階の逆形状記憶効果による変化量 ( $\Delta\theta_2$ )、図2 (c) は、第三段階の変化量 ( $\Delta\theta_3$ ) との関係を表したものである。また、図2 (d) に熱サイクル過程の冷却時に出現する形状変化量 ( $\Delta\theta_4$ ) と階段焼入れ温度との関係を示す。縦軸の変化量は、屈曲が大きくなる方向を+、逆に小さくなる方向を-で表わしている。

図2 (a) の結果においては、370K近傍を境として顕著な変化が認められる。約370K以下の温度では、階段焼入れ温度にかかわらずほとんど形状記憶効果による変化が現れない。一方、約370Kを越えた温度に階段焼入れした場合、急激にしかも大きな変化が出現するようになり、その変化量は階段焼入れ温度に依存せず、ほぼ一定であることがわかる。すなわち、図1 (a) の第一段階の形状回復温度が350K以上であることからわかるように、マルテンサイト変態温度が室温より高温であることにより、370K以下の焼入れでは、マルテンサイトが安定化し、熱弾性的変態が発現しなくなったため、形状記憶効果による形状回復の変化が現れなくなったものと考えられる。ただ370K付近での水中、油中に階段焼入れした場合にみられるばらつきは、安定化が焼入れ温度のみならず冷却速度にも影響されることを示唆しているものと考えられる。一方、逆形状記憶効果による変化量は図2 (b) に示されるように、階段焼入れ温度あるいは焼入れ媒に大きな影響を受けず、ほぼ一定の値を示す。また、図2 (c) は、図2 (a) と変化量に差はあるが、逆の傾向で表される。

図2 (d) の冷却過程に出現する変化量は、階段焼入れ温度、焼入れ媒にかかわらずほぼ一定である。

いずれにしても階段焼入れによるマルテンサイトの安定化は、形状記憶効果による形状の変化挙動に大きな影響を及ぼすが、逆形状記憶効果による形状変化および高温形状変化には影響を与えることはないことがわかる。

自発的な形状変化を示す場合、合金表面に変化が起きていることが考えられる。そこで表面をバフ研磨により鏡面に磨いた後、再びエメリー研磨紙 (#220) で一方向に研磨キズ印を付けた試料を用いて、表面観察を行った。

図3 は、 $\beta$  相領域から326Kおよび273Kに階段焼入れを行い曲げ変形を与え、973Kまでの熱サイクルを施した試料の表面を走査型電子顕微鏡により観察した結果である。

図3 (a) は、階段焼入れ後の試料の表面であり、キズ印はほぼ一方向にみられ顕著な変化は観察されない。しかし、粒界が認められ、組織はマルテンサイト相に変態している様子がうかがえる。その試料を曲げ変形後973Kまで熱サイクルを施した場合の観察結果が図3 (b) および図3 (c) であり、界面で隆起 (図3 (b))、あるいは段差が生じている状態 (図3 (c)) が明瞭に観察される。一方、曲げ変形を与えていない未変形部において

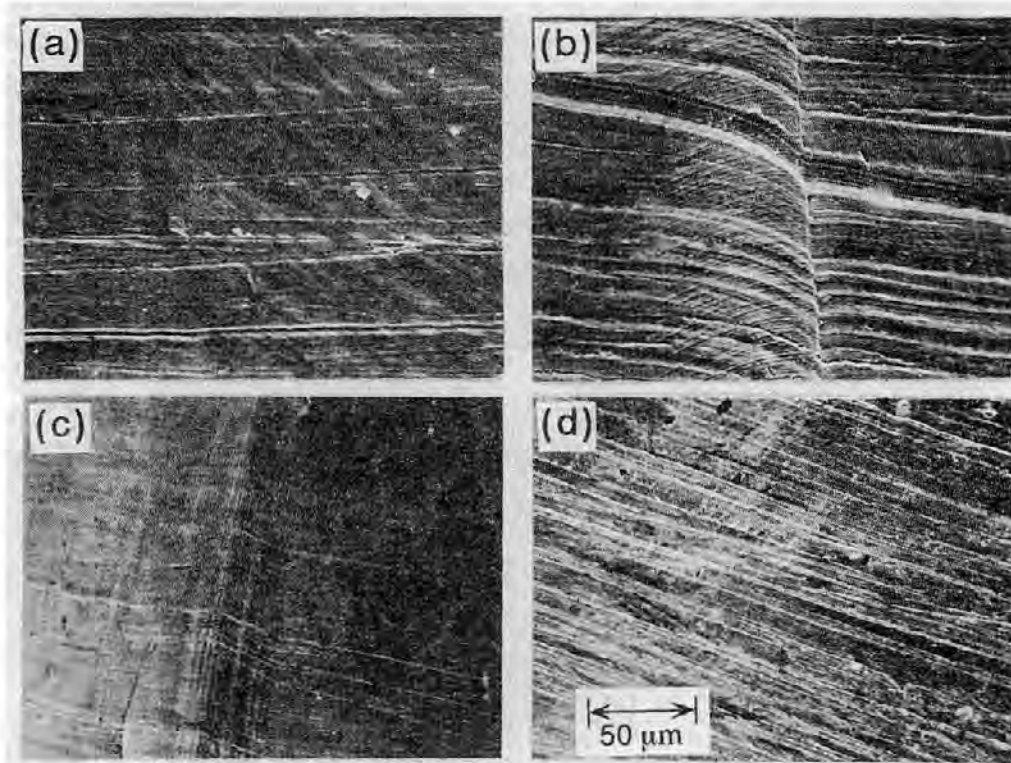


図3 試料表面の走査型電子顕微鏡写真

- (a) 1130Kから326Kに急冷後、さらに273Kに再急冷した場合、  
 (b) および (c) 上述の急冷後、90Kで曲げ変形を与え、973Kに加熱・冷却した場合、  
 (d) 上述の急冷後曲げ変形を与えずに973Kに加熱・冷却した場合
- SEM micrograph of surface of specimen.  
 (a) As quenched from 1130K into 326K, followed by re-quenching into 273K.  
 (b) and (c) As heat cycled between 290K and 973K after above mentioned quenching and subsequent bending at 290K,  
 (d) As heat cycled between 290K and 973K after above mentioned quenching.

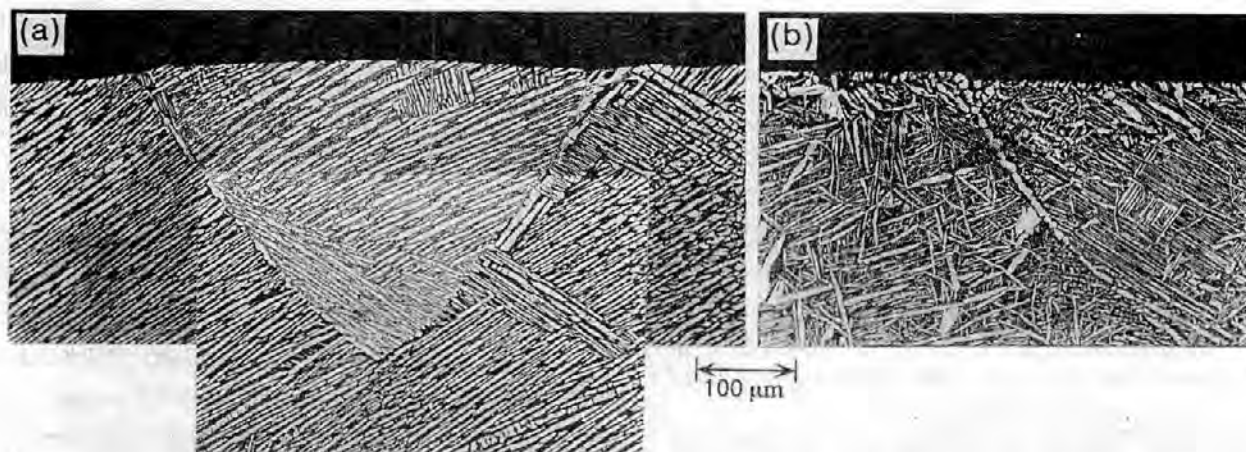


図4 1130Kから (a) 423K, (b) 326Kに急冷し、さらに273Kに再急冷した試料について290Kで曲げ変形を与え、290Kと973Kの間の熱サイクルを施した場合の断面組織写真

Microstructures of cross section of specimen heat cycled between 290K and 973K after being quenched from 1130K into (a) 423K, (b) 326K, followed by re-quenching into 273K and subsequent bending at 290K.

は、図3 (d) のように試料表面には隆起あるいは段差は観察されず、熱サイクルによる表面の変質はみられるが、研磨キズ印は一方方向のみである。

そこで、423Kおよび326Kに階段焼入れした場合の試料変形部の断面を光学顕微鏡により観察した。その結果を図4に示す。

図4 (a) は423Kの油中に階段焼入れした試料について、図3 (b)の隆起状態に対応した領域の組織であるが、粒界部を両端とする膨らみ現象が観察される。また、組織は $\alpha$ 相と $\beta$ 相が規則性をもつ層状になっていることがわかる<sup>9)</sup>。図4 (b) は326Kの水中に階段焼入れした場合であるが、図3 (c)に対応する領域であり、やはり粒界部で段差が発生していることが観察される。組織はウィッドマンステッテン状であり、層状の規則性も前者に比べ小さく、また層状の幅、間隔も小さいことが認められる。

#### 4. 考 察

$\beta$ 相領域から急冷後、予備変形処理を施したCu-26Zn-4Al (mass%)合金は、加熱・冷却の熱サイクル過程において約650-1050Kの高温度域で特異な自発的形状変化を示す。この高温形状変化の発現については、可逆形状記憶効果、逆形状記憶効果と密接に関わりがあり、高温形状変化量と逆形状記憶効果による変化量との間には、正の相関関係が成り立つことを報告<sup>3)</sup>した。本実験においても図2 (d) および (b) の値が、それぞれほぼ一定の値を示すことはこの相関性を裏付けるものである。

一方、高温形状変化に大きな関わりがあるとされる、可逆形状記憶効果は、試料内部に残留する応力場によって、特定方位の熱弾性マルテンサイトが生成・消滅することによって発現<sup>7)</sup>、また、逆形状記憶効果による形状変化は、内部応力を緩和するように方向性をもったベイナイト相の析出・成長することによって発現する<sup>9)</sup>と解釈されている。両者とも方向性を有する相の変態に起因して形状変化が発現することになる。

本実験における図4の組織写真において、規則性をもつ (a) 層状、(b) ウィッドマンステッテン状の組織が観察され、それらが高温形状変化発現にきわめて深い関連があることが推定される。これら層状組織はf.c.c構造の $\alpha$ 相とb.c.c構造の $\beta$ 相<sup>9)</sup>から構成されており、状態図<sup>10)</sup>にしたがった $\alpha$ 相と $\beta$ 相の相互間の成長・減衰の変態のみに依存して高温形状変化が発現するのであれば、過冷却・過加熱によるヒステリシスはあるにしても、変化量は概ね可逆的であるはずであり、図1にも示されるような繰り返した熱サイクル数の増加にともなう累積変化量の増大は説明しがたい。この累積変化量の増大は、冷却過程における形状変化量の方が、加熱過程におけるそれに比べて大きいことによってもたらされているものである。したがって上記変態に依存する以外に、加熱過程に形状の変化を抑制、あるいは冷却過程にそれを加速する要因が付加された結果であるとの考えに立てば、すなわち変態による可逆的な変化に、本研究における図3および図4に示される不可逆的な変化である表面の隆起・段差

の発生が加味されたものと考えれば累積変化量の増大が説明できる。

なお、図3の結果は、 $\beta$ 相領域に加熱後、326Kに階段焼入れしたものであり、図2 (a) からわかるように形状記憶効果による形状変化は現われておらず、図3の隆起あるいは段差は形状記憶効果にともなう表面起伏の形態でないことは明確である。いずれにしても熱弾性マルテンサイトに起因する表面起伏が形状記憶効果による形状変化ときわめて深い関連があるように、上述の隆起あるいは段差も本高温形状変化と大きく関わっているものと考えることができる。

組織の規則度、層状の幅、間隔の違いと隆起、段差との関連は興味深いところであるが、詳細な検討結果については別報にて報告する<sup>11)</sup>。

また、可逆形状記憶効果が発現する場合、高温形状変化が発現すると前報<sup>3)</sup>で報告したが、この逆は成り立たないことは、図1および2から明らかである。すなわち図2 (a) の約370K以下の温度へ階段焼入れした合金はマルテンサイトの安定化によって形状記憶効果による形状回復を示さない。このことは必然的に可逆形状記憶効果も示さないことを意味するものであり、この場合においても逆形状記憶効果および高温形状変化は現われている。

マルテンサイトの安定化機構については明確にされてはいないにしても、焼入れにともなう過剰空孔、析出等による格子欠陥そして残留内部応力場の存在によるものと考えられており、可逆形状記憶効果の発現機構が試料内部に残留する応力場であることと共通していることから、残留内部応力場の存在を主因として、その結果マルテンサイトが安定化した場合、逆形状記憶効果そして高温形状変化が発現し、安定化していない場合、これらに加え形状記憶効果、可逆形状記憶効果も発現すると考えられる。

#### 5. 結 言

1130Kの $\beta$ 相から、273-463Kの種々の温度浴に急冷、60s保持後、引き続いて273Kの氷水中に再急冷を行い、290Kで $7.2 \times 10^3$ s保持したCu-26.8Zn-3.8Al (mass%)合金に、290Kで曲げ変形を与え、973Kへの加熱・冷却の熱サイクルにともなう自発的変形挙動を測定したところ、以下のような結果が得られた。

(1) 加熱過程における形状記憶効果による形状回復は、階段焼入れ温度に著しく影響される。約370K以下の温度浴へ急冷した場合には形状記憶効果は現われないが、それ以上の温度の場合には明確に形状記憶効果による形状回復が出現する。

(2) 逆形状記憶効果による形状変化および自発的高温形状変化は、階段焼入れに影響されず、ほぼ一定の変化

量を示す。

(3) 自発的高温形状変化を示す合金について、熱サイクル後の表面性状を走査型電子顕微鏡により、また断面組織を光学顕微鏡により観察した結果、粒界近傍において隆起・段差が現われていることが認められた。

### 参 考 文 献

- 1) 花立有功, 藤田直也, 宮城政和, 日本金属学会誌, 50, 1095 (1986)
- 2) 藤田直也, 花立有功, 辻新次, 宮城政和, 日本金属学会誌, 51, 694 (1987)
- 3) 藤田直也, 花立有功, 日本金属学会誌, 57, 486 (1993)
- 4) Abu-Arab, A. Chandrasekaran, M. and Ahlers, M. Scripta Metallurgica, 18, 709 (1984)
- 5) Tan, S. S. and Huang, J. C., J. of Central-South Inst. of Mining and Metallurgy, 4, 19 (1984)
- 6) Lu, X. Y. and Cao, M. S., Proc. of The International Conference on Martensitic Transformation, Ed. The Japan Institute of Metals, (1986), p.856
- 7) 武沢和義, 足立健治, 佐藤進一, 日本金属学会誌, 43, 229 (1979)
- 8) Takezawa, K. and Sato, S., Trans. JIM, 29, 894 (1988)
- 9) Fujita, N., Hanatate, Y., Tsuji, S., Miyagi, M., Tadaki, T. and Shimizu, K., MRS Int'l. Mtg. on Adv. Mats. Vol. 9 (1989), 407
- 10) Baner, O. and Hansen, M., Z. Metallkd, 24, 1 (1932)
- 11) 藤田直也, 花立有功, 日本金属学会誌, 投稿予定

内部にNi板を配したTi圧粉体の焼結過程  
 における中空形成について

*On the Formation of the Hollow Space in the  
 Sintering Process of the Ti Powder Compact  
 Containing a Ni Plate*

花立 有功\*      水越 朋之\*  
*Yūkō Hanatake      Tomoyuki Mizukoshi*

藤井 俊之\*      辻 栄治\*  
*Toshiyuki Fujii      Eiji Tsuji*

(1994年10月31日 受理)

Using Ti powder and Ni plate of 8mm in diameter and 0.3mm thick, the process to form a hollow space inner sintered body has been investigated.

The Ni plate was placed in a vicinity of center of the green powder compact which consists of Ti powder.

The influence of the compacting pressure and /or the sintering temperature on the formation of a hollow space were measured.

The results were summarized as follows.

In heating beyond the eutectic reaction temperature of Ti-Ni binary phase diagram, a little layer of clearance appeared along Ti powder-Ni plate interface regardless of the compacting pressure. In a further raising in temperature, a cylindrical hollow space of about 8mm in diameter was formed inner sintered Ti body as a result of disappearance of Ni plate.

The temperature required to form a hollow space decreased with increasing the compacting pressure. The height of a cylindrical hollow space was depended on the compacting pressure, but not the heating temperature. The higher the temperature, the lower the height.

The inner surface constructing a hollow space became smoothed as the height of a hollow space decreased.

## 1. 緒言

構造部材の内部に特定の空間が必要な場合、機械加工あるいは放電加工により加工されることが多い。機械加工あるいは放電加工によって加工することができる形状には必然的に制約があり、複雑に屈曲した形状の空間、内部に向かって拡張する異形状空間など、さらには密閉

空間を作製することはきわめて困難もしくは不可能である。そのためこのような空間が必要とされる場合には、例えば経路に沿って分割し、その分割面を加工後張り合わせるなどの手段にたよらざるを得なく、新たに張り合わせ面の精度や気密性など考慮する必要性が生じる。また、たとえ分割張り合わせ法であっても、作製される空間形状はやはり制約されたものになることは避けられない。

\* 材料技術部 金属材料研究室

いずれにしても上述した方法では、内部に複雑な任意

形状の空間をもつ金属製品を製造するには多くの課題が残ることになる。

そこで著者らは、粉末冶金法の適用を試み、種々の方法<sup>1)2)</sup>について検討を加え、上記課題の解決に向け取り組みを行っている。その過程の中で、空間形成材の液相への変化およびその液相の成形体粉末間空隙中への浸透による形成材の形態による内部空間の生成法として、溶浸現象<sup>3)</sup>を応用する以外に新たな可能性のあることをみいだした。すなわち溶浸法は空間形成材となる溶浸材の融点以上への加熱がまず必要であり、他に濡れ性・溶解度等の条件を満足する限定された組合せにおいて可能であるのに対し、本方法は加熱過程における空間形成材と粉末間で生成する相互拡散層の変態および反応熱により発生する液相の粉末間空隙中への浸透挙動を応用するものである。したがって空間形成材の融点以上への加熱を必要としない特徴をもち、溶浸法以外の新たな組合せの合金系に適用が可能となる特色を合わせもつものである。

そこで、本研究においては、比強度が高く、また耐食性、耐熱性に優れておりながら、厳密な溶解作業管理が要求され、また難切削性であるチタン系合金について、内部に空間をもつ焼結体の製造に関し研究・開発を行ったので報告する。

## 2. 試料および実験方法

本実験に用いた原材料は、表1に示される化学成分および粒度分布をもつナトリウム還元Ti粉末および0.30mmの厚さに圧延された純度99.9%以上の電解Ni板である。

まず2.0gに秤量されたTi粉末を内径14.0mmの超硬ダイスに充填し、その上面に8.0mmφに打ち抜き加工された上記Ni板を中央部に水平に配置し、さらに2.0gのTi粉末を充填後、フローティングダイ法による単軸成形を行った。成形圧力は81, 126, 190, 253および313MPaの5種類であり、圧粉体の高さは、それぞれ9.6, 8.7, 8.0, 7.5および7.2mmであった。圧粉体の加熱は $10^{-2}$ ~ $10^{-3}$ Paの真空雰囲気下で行なった。炉の加熱速度は約1000Kまでは毎分30Kであり、それ以後所定の温度までは毎分10Kであった。最高加熱温度に到達した後、すぐさま冷却に

移行し、約950Kまで炉中で、それ以後電気炉を移動させることによって室温まで空冷を行なった。また、加熱・冷却過程における試料温度の測定は、成形時の上パンチ側に接する試料表面に熱電対を接触させ、その起電力の変化をマルチメーターで読み取り、温度に変換し連続的に出力させることによって記録した。

また組織観察における腐食液はクロール液に準じた組成(容積比でHF; 5, HNO<sub>3</sub>; 15, H<sub>2</sub>O; 140, グリセリン; 40)のものを用いた。

## 3. 実験結果

### (1) 中空形成におよぼす加熱温度および成形圧力の影響

図1は、焼結後の円柱状試料のほぼ中央部縦断面をマクロ観察した結果の一例を示したものである。成形圧力81MPa、加熱温度1336Kの場合を図1(a)に、同一の成形圧力で加熱温度1359Kの場合の結果を図1(b)に示す。

なお、写真上方はプレス成形時の上パンチ側に相当し、下方は下パンチ側に相当する。

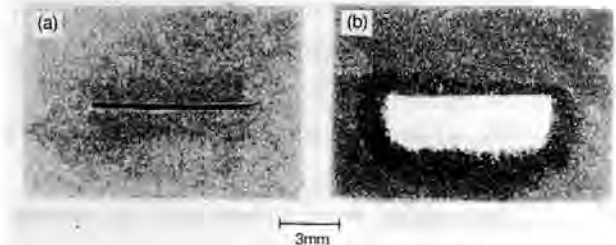


図1 真空中で(a)1336Kおよび(b)1359Kまで加熱されたTi粉末-Ni板圧粉体の縦断面のマクロ観察(成形圧力;81MPa)

Macrographs of the cross section of Ti powder-Ni plate compact heated up to (a) 1336K and (b) 1359K in vacuum. (Compacting pressure; 81MPa)

図1(a)の場合、断面中央部には圧縮成形時に挿入したNiが板状で残存していることが認められ、マクロ的には加熱前に比べ大きな変化は生じていない。一方、加熱温度を1359Kに上昇させた図1(b)においては、圧縮成形時試料内に挿入したNi板はもはや存在せず、Ni板の

表1 本実験で用いたTi粉末の組成および粒度分布

Chemical composition and particle size distribution of Ti powder used in this experiment.

Chemical composition (mass%)									
Ti	O	H	N	Fe	Cl	Na	Si	C	Mn
99.7up	0.110	0.0037	0.001	0.006	0.080	0.060	0.004	0.005	0.001
Particle size in mesh (%)									
<100	100-150	150-200	200-250	250-325	325<				
0.2	16.1	35.6	12.4	17.7	18.0				



体積よりはるかに大きな円柱状の中空が形成されていることが明瞭に認められる。また、この中空は、加熱時における試料の配置条件に関わりなく、挿入したNi板を中心として上下対象には形成されず、プレス圧縮時の下パンチ側に形成される傾向を示す。いずれにしてもNiの融点(～1725K)以下の加熱において、Ni板の消失が生じることになる。

以上は試料縦断面をマクロ観察した結果であるが、Ti粉末とNi板の界面における変化挙動を詳しく調べる必要がある。そこで253MPaで圧縮成形後、加熱温度を変えた試料について縦断面を研磨・腐食後、走査型電子顕微鏡によって組織観察した結果を図2に示す。

図2(a)は1135Kに加熱した場合の結果であるが、Niは明らかに板状のまま、しかもTi粉末とよく密着している様子がわかる。また、Niの拡散速度がTiのそれに比べ大きい不均等拡散に起因する小さな孔がNi板側に境界面に沿うようにして並んでいるのが観察される。一方、Ti側においては界面部はTi粉末中へのNiの拡散が進行して合金化が進んでいることが写真の濃淡から判別されるが、焼結はあまり進行しておらず、粉末の輪郭が識別できるほどであり、密度はそれほど上昇していないことがわかる。

1278Kまで加熱した図2(b)の場合、Niはまだ板状で残存しているが、Ni板とTi側との間に隙間が発生している様子が認められる。また界面付近におけるTi側の組織は白色相と黒色相から構成され、合金化が一段と進行している様子がうかがえる。しかも密度は写真下方のTi部に比べかなり上昇して空隙がほとんどみられないことがわかる。これら図2(a)および(b)にみられる様相はNi板の上下において大きな差異はなくほとんど同様で

あった。

それに対して加熱温度を1359Kに上昇させた図2においては、もはやNi板は消失し、図1(b)で述べたと同様、中空が形成されていることが認められる。ただ組織は図2(c)-(u)の上パンチ側と図2(c)-(d)の下パンチ側では異なった様相を呈しており、図2(c)-(d)の方が、換言すれば中空が形成されやすい傾向にある方が合金化ならびに密度の上昇が著しいことがわかる。

以上述べたように、中空の形成に加熱温度が大きな影響をおよぼすことが明らかになったわけであるが、成形圧力を種々変化させた場合、加熱温度がいかなる影響をおよぼすかについて調べた結果を図3に一括して示す。

横軸は成形圧力、縦軸は加熱温度を表わしている。

図中■印は、図2(a)にみられるようにNiが板状で残存し、しかもNi板とTi粉が密着した状態を、そして●印は、図2(b)のようにNiが板状で残存するが、Ni板とTi粉との境界に隙間が形成された状態を意味している。いずれにしてもこれら両者の場合にはNi板は残存している。

それに対して○印は、図2(c)のようにNi板はもはや存在せず、中空が完全に形成されたことを表わしている。

さらに□印は中空は形成されているが、焼結体の外表面に一部ではあるが融液が浸透・流出した“汗かき”現象がみられる状態を表わしている。

この成形圧力と加熱温度の関係を表わした図3の結果から、内部の形態は以下のように大別されることがわかる。

まずNiが板状で残存し、しかもNi板とTi粉が密着した状態は、成形圧力には関係なく加熱温度に依存して、約1215Kを表わす直線A-A'以下の領域にみられる。またNiが板状で残存するが、Ni板とTi粉との境界に隙間が生成

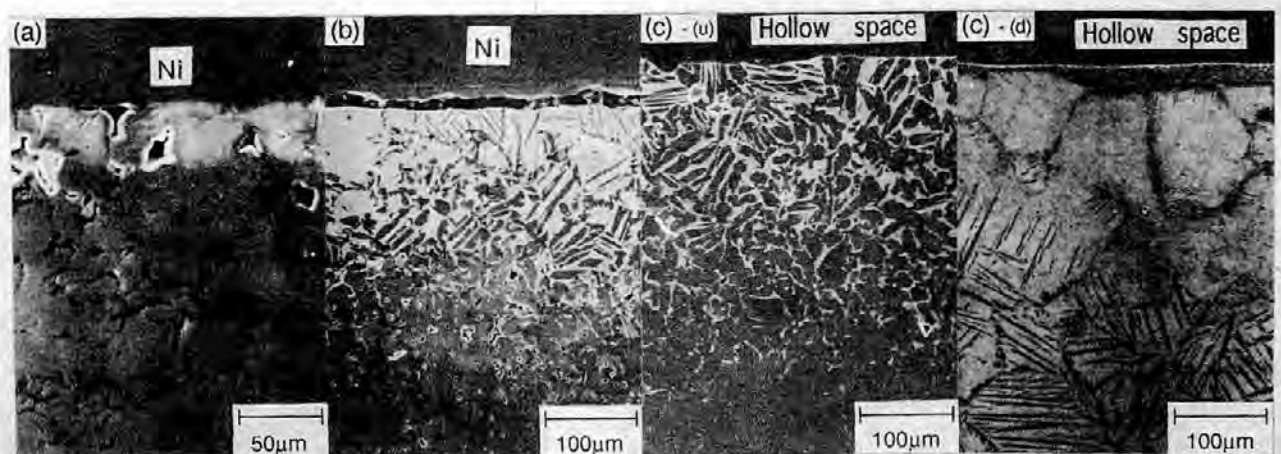


図2 (a) 1135K, (b) 1278Kおよび(c) 1359Kまで加熱されたTi粉末-Ni板圧縮体の縦断面の走査型電子顕微鏡による組織観察((u), (d)は253MPaでプレス成形したときのTi粉末とNi板の境界面の上方および下方を表わす)

SEM micrographs of the cross section of Ti powder-Ni plate compact heated up to (a) 1135K, (b) 1278K and (c) 1359K.

((u) and (d) mean upward and downward interface of Ti powder-Ni plate respectively in compacting at 253MPa.)

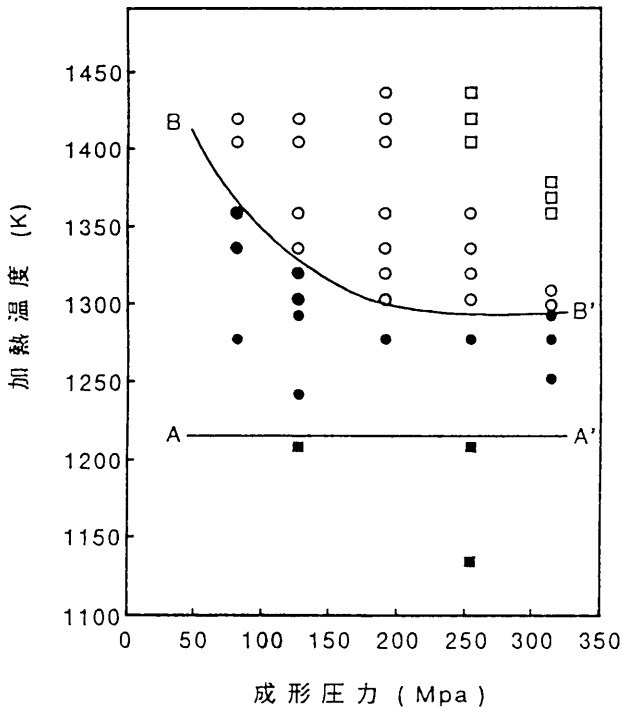


図3 中空形成におよぼす成形圧力および加熱温度の影響  
 ■; Ti粉末とNi板は密着(図2(a)と同様)  
 ●; Ti粉末とNi板の境界に隙間形成(図2(b)と同様)  
 ○; 内部に中空が形成(図2(c)と同様)  
 □; 内部に中空が形成されるが外表面に“汗かき”が発生

Influence of the compacting pressure and the heating temperature on the formation of the hollow space inner sintered Ti body.

- ; Ti powder contacts Ni plate. (similarly shown in Fig. 2 (a))
- ; A little layer of clearance appears along Ti powder-Ni plate interface. (similarly shown in Fig. 2 (b))
- ; Hollow space is fully formed. (similarly shown in Fig. 2 (c))
- ; Hollow space is fully formed, however sweat appears concurrently on the outside of Ti body.

される領域は、直線A-A'を下限、曲線B-B'を上限とする範囲であることがわかる。一方、曲線B-B'より上方が完全に中空が形成される領域であるが、中空形成に必要な最低加熱温度は成形圧力に依存し、圧力の増大にしたがって低温側に移行する傾向を示す。とくに低成形圧力の時にその影響が顕著であり、成形圧力が大きくなるにつれてほぼ一定の温度に落ち着くことがわかる。

## (2) 加熱過程における試料温度測定結果

図4は、毎分10Kの加熱速度に制御された炉内における試料表面の温度変化を測定した結果である。図中(a)は81、(b)は313MPaの圧力で圧縮成形された圧粉体についての温度変化曲線である。

まず(a)の場合、昇温過程の約1155Kで吸熱反応を、そして約1215Kで再び吸熱反応を示した後、約1345Kで発

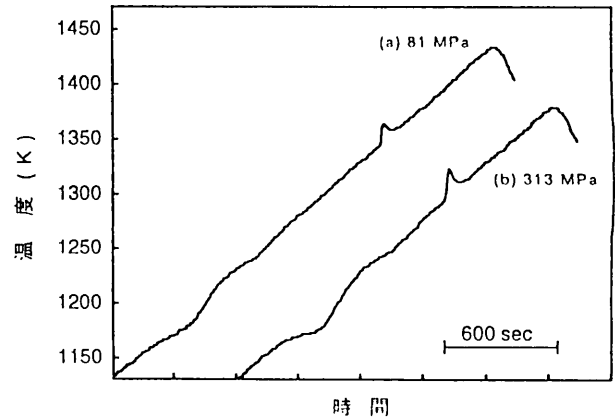


図4 加熱過程におけるTi粉末-Ni板圧粉体の温度曲線  
 (成形圧力; (a)81MPa, (b);313MPa)

Temperature curve of Ti powder-Ni plate compact during heating process. (Compacting pressure; (a) 81MPa, (b); 313MPa)

熱反応を呈し、最高加熱温度に到達する過程をたどる。

一方(b)においては、約1155Kおよび約1215Kで(a)の場合と同様吸熱反応を示すが、発熱反応は約1290Kと(a)に比べ低い温度で現われることが認められ、成形圧力が増大するにしたがって発熱反応の出現温度は低下する傾向を示す。

## (3) 中空の寸法

図5は、形成された円柱状の中空の高さと加熱温度との関係を、各成形圧力ごとに測定した結果である。中空の高さは、いずれの成形圧力においても加熱温度にほとんど影響されずほぼ一定の値である。しかしながら成形圧力の低い、換言すれば圧粉密度の小さい試料ほど大きな空隙が形成されていることがわかる。中空径はいずれの場合も、挿入したNi板の径である8mmφよりわずかに

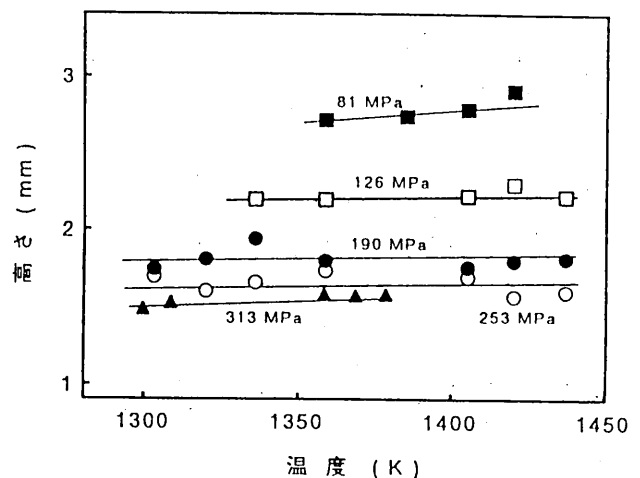


図5 各成形圧力における形成された円柱状中空の高さと加熱温度の関係

Relationship between the height of cylindrical hollow space and the heating temperature at various compacting pressure.

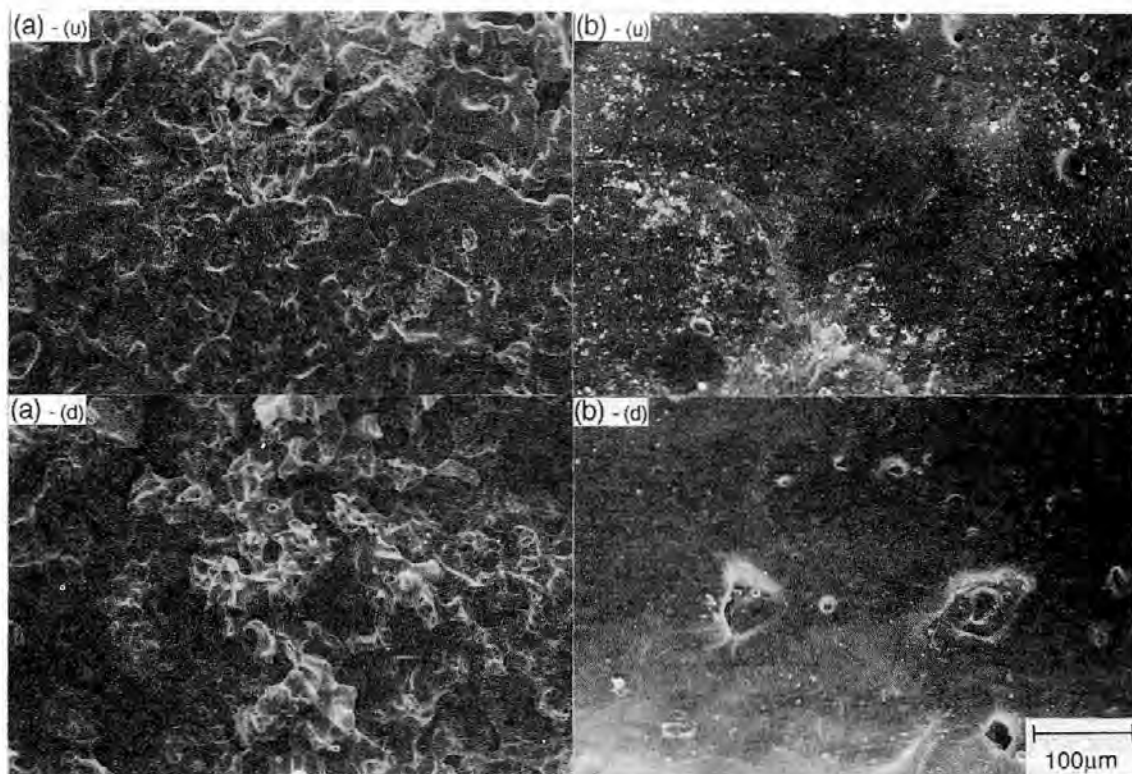


図6 中空面の走査型電子顕微鏡による観察（成形圧力；（a）81MPa、（b）253MPa  
加熱温度；（a）1420K、（b）1359K）

SEM micrographs of the inner-surface constructing the hollow space. (Compacting pressure ;  
(a) 81MPa, (b) 253MPa, Heating Temperature ; (a) 1420K, (b) 1359K)

大きな値を示した。

#### （4）走査型電子顕微鏡による中空面の性状観察

Ni板を挿入したTi圧粉体を、加熱することにより形成される内部の特異な中空形状について、形成された表面がいかなる性状であるか、走査型電子顕微鏡によって観察した結果を図6に示す。

図6（a）は81MPa、図6（b）は253MPaの圧力で成形した後、図3の中空形成に必要な曲線B-B'で表わされる下限境界温度より、それぞれ約70K高い温度の1420K、1359Kに加熱処理を施した試料の結果であり、添字（u）および（d）は圧縮成形時のそれぞれ上パンチ側、下パンチ側を意味している。

成形圧力の低い図6（a）では、多孔質であることが観察されるが、とくに図1（b）で述べたように中空が形成される方向に相当する図6（a）-（d）において顕著であり、原料として用いたTi粉末の形状よりも一段と鋭く尖った形状に変化し、凹凸が激しくなっていることが認められる。それに対して成形圧力の高い図6（b）では、両者とも凹凸はきわめて小さく、ほぼ平滑な表面性状を呈している。この結果から成形圧力すなわち粉末充填率は表面性状に大きな影響をおよぼすことがわかる。

#### 4. 考 察

内部に厚さ0.3mmのNi板が挿入されたTi圧粉体は、加

熱温度の違いによって、内部の形態が異なることが図1あるいは図3から認められる。すなわちNiがTi粉と密着しつつ板状で残存する形態（A）、Niが板状で残存するがNi板とTi粉との境界に隙間が生成された形態（B）、そしてNi板が消失し中空が完全に形成された形態（C）のいずれかが観察される。そのいずれの形態が出現するかは、図3に示されるように成形圧力あるいは加熱温度に依存する。

TiとNiの拡散挙動に関する真島らの結果によると、粉末同志<sup>4)</sup>あるいはNi粉とTi細線の組合せ<sup>5)</sup>を用いた場合のいずれの場合においても、約1160Kの加熱の段階において金属間化合物が相互拡散の進行によって生成されていることが報告されている。本実験においても図2（a）の1135Kの加熱ですでにNiを固溶したTi、およびわずかであるが金属間化合物相の存在が認められる。したがって加熱過程における相互拡散によって生成されたTi<sub>2</sub>Ni相とβ-Tiとの界面では、1215Kの不変系反応である共晶反応によって融液を発生することになる<sup>6)</sup>。本実験においても図4の試料温度測定結果から同温度付近において吸熱反応が観察されることから共晶反応が起こっていることが推定される。これらの結果から形態（A）の出現域は1215Kの不変系反応である共晶反応にともなう融液の発生が起こらない温度域であると考えることができ、本実験の図3結果において形態（A）の出現域上限が直線A-A'と成

成形圧力に関係なく一定温度で表わされることと対応する。したがって直線A-A'と曲線B-B'に囲まれた形態(B)は、上述の共晶反応にともなう生成する融液の毛細管現象による粉末間孔への浸透およびTi粉末との合金化によって形成されるものと解釈される。その結果図2(b)で示されるように、界面付近のTi部の密度の上昇がもたらされることになる。

次に中空が完全に形成された形態(C)の出現についてであるが、出現の下限温度は図3で表わされるように、成形圧力に依存し、圧力の増大にしたがって低温度側に移行するという特徴を有している。このことは上述したような不変系反応によって引き起こされた現象ではないことを意味するもので、他の要因によって発現するものとするのが妥当である。図4の加熱過程における試料の温度測定結果から成形圧力が81MPaの圧粉体においては約1345Kで、また313MPaの場合には約1290Kで発熱反応が認められている。この発熱反応の発現温度は図3における上記成形圧力下における下限温度に相当する温度であり、この発熱反応が中空形成にきわめて大きな影響をおよぼしているものと考えられる。すなわち加熱過程に生成された固溶体相あるいは金属間化合物相が関与する急激な発熱反応によって、残存するNi部が溶融し、この融液とTiとの反応、また毛細管現象によりTi粉末間孔へ浸透した結果、流出孔として中空が形成されたものと考えられる。この急激な発熱反応が、加熱過程において生成された拡散相と深く関わりがあるとすれば、成形圧力の増大はTiとNiとの接触面積の増大をもたらし、ことになり拡散相生成を促進する結果、成形圧力の増大にしたがって下限温度は低温度側に移行するものと考えても矛盾は生じない。それに対応して図2(c)に示されるように界面付近では合金化も一段と進行し、密度も上昇するものと考えられる。いずれにしてもこの発熱反応の発現および中空形成におよぼす影響については、より詳細な検討が必要であるが、板あるいは線状のバルク材と粉末とを組合せ、焼結することにより内部に任意形状の中空間を形成することの可能性のあることが明らかになった。

## 5. 結 言

内部に厚さ0.3mm、8.0mmφのNi板が挿入されたTi圧粉体の加熱・焼結過程でみられる挙動を要約すると以下ようになる。

- (1) 圧粉体は、加熱温度の違いによって、内部形態が変化することが認められる。すなわち成形圧力に関わりなくTi-Ni系平衡状態図における不変系反応である共晶温度以上に加熱することによってNi板とTi粉との境界に隙間が形成され、さらに加熱した場合、Ni板が消失し中空が完全に形成された焼結体が得られることがわかった。この中空形成に必要な加熱温度は、Niの融点よりかなり低く、成形圧力に依存し圧力の増大にしたがって低温度側に移行する。
- (2) 形成された中空は約8mmφの円柱状であり、その高さを測定した結果から、円柱の高さは加熱温度にはほとんど影響されず、成形圧力に依存することがわかった。すなわち円柱状中空の高さは、成形圧力が増大するにしたがって小さくなるが、それと対応して中空表面の性状は平滑になる傾向を示す。

## 参 考 文 献

- 1) 藤井俊之, 花立有功, 辻 栄治, 水越朋之, 藤田直也, 金田博之, 橋堂 忠, 大阪府立産業技術総合研究所報告技術資料, No. 3, 98 (1993)
- 2) 藤井俊之, 花立有功, 辻 栄治, 水越朋之, 藤田直也, 金田博之, 大阪府立産業技術総合研究所研究報告会要旨集1994, p.40-41
- 3) 松山芳治, 三谷裕康, 鈴木 寿, 総説粉末冶金学, 東京日刊工業新聞社, 1972, p.169
- 4) 真島一彦, 祖浜嘉男, 三谷裕康, 粉体および粉末冶金, 28, 125 (1981)
- 5) 真島一彦, 祖浜嘉男, 粉体および粉末冶金, 29, 127 (1982)
- 6) Massalski, T. B., Murray, J. L., Bennett, L. H. and Baker, H., Binary Alloy Phase Diagrams, Vol.2, Ohio, American Society for Metals, 1986, p.1763

## 他誌掲載論文等概要

拘束加熱が銅-亜鉛-アルミニウム合金の  
自発的形狀変化に与える影響

藤田 直也\* 花立 有功\*

銅-亜鉛-アルミニウム系形状記憶合金は、約500~700Kで逆形状記憶効果というベイナイト変態に關係の深い形状変化を示す。また約700~1000Kでは高温形状変化という可逆的な形状変化を示し、形状記憶効果以外に二つの形状変化を示す。本研究では、予備処理として行う変形を金型での押し込み曲げ変形とし、押し込み変形をしたままで金型ごと加熱して、形状記憶効果による形状回復応力の下での熱処理を行った。変形温度を77~460Kまで変化させた場合、変形温度が高い程、二つの形状変化は小さくなった。また、変形温度を77Kと低くして熱処理温度を77~520Kまで変化させた場合には、460~500Kの処

理で二つの形状変化は最も大きくなった。したがって、低温で変形してその歪を拘束したまま460~500Kで加熱処理をすると、逆形状記憶効果と高温形状変化が最も大きくなることがわかり、この拘束加熱という処理が従来の変形するだけの予備処理に比べて、変化量増大に非常に有効な処理であることがわかった。さらに、両者の形状変化量の増減には良い正の相関性が見られ、現象の機構に深い関係があることがわかった。

日本金属学会誌, 57, 486 (1993)

\* 材料技術部 金属材料研究室

## 境界要素法による内部熱発生を伴う軸対称定常熱応力解析

落合 芳博\*

領域内に熱発生を伴わない場合の軸対称定常熱応力問題は、通常の境界要素法により容易に解くことができる。しかし、領域内部に熱源を含む場合は、領域積分のために領域をセルに分割しなければならず、データ作成に時間を要する。そこで、領域内部に任意の熱源を含む場合でも、近似的にはあるが領域積分を用いず境界積分のみで容易に境界要素法による解析ができることを示す。

なお、内部熱発生を伴う二次元および三次元熱応力問題を境界要素法により領域積分を用いず解析する方法は既に示しており、本論文は、その手法を軸対称問題に拡張したものである。

日本機械学会論文集(A編), 59(563), 1691-1696(1993)

\* システム技術部 情報システム研究室

## 低温プラズマ処理によるクズ種子の硬実打破

田原 充\* 森田 均\*\*

硬実とは種皮が水を透さないために種子が吸水できず、発芽し得ない現象をさす。硬実を生じる植物の大部分はマメ科に属し、その中でも品種改良が進んでいない作物の種子は硬実のため発芽率が非常に低い。前報<sup>1)</sup>ではマメ科の樹木であるヤマハギ、メドハギ、イタチハギおよびニセアカシア種子へのプラズマ処理によって発芽率が向上することを報告した。ここではマメ科の硬実種子であるクズを対象としてプラズマ処理をおこなった。クズは砂漠の緑化やエロージョン防止に用いられるため、容易にそして大量に硬実打破する方法が必要となっている。現在、硬実を打破し発芽率を改善しようとする試みは摩

傷法等があるが、これらの方法では大量に、かつ均一に処理できない。ここではクズに対して発芽率向上のためにプラズマ処理をおこなった結果、硬実が打破され、種子の吸水量が增加するために、発芽率を非常に高くできることがわかった。また、その原因として、プラズマ処理によって表面のワックス層が消失することがSEM写真から推察される。

近畿作育研究, 38, 7 (1993)

\* 生産技術部 繊維加工技術研究室

\*\* 評価技術部 繊維評価研究室

## 射出成形機による溶融樹脂のpvT特性の測定

畑中 貞男\* 北川 博\*\*

射出成形機を用いた溶融樹脂のpvT特性の測定を試み、その測定結果と市販の測定装置を用いた測定結果とを比較して、本方法の有用性について検討を行った。その結果は以下の通りである。

(1) 20MPa以下の低圧および100MPa以上の高圧の条件下では、樹脂をスクリュ後方に漏らさずに加圧する状態の達成が困難であった。そのため測定可能な圧力範囲に制限がある。

(2) 射出成形機を用いたpvT特性の測定値は、市販の測定装置を用いた測定値より約3%大きかった。しかし、

現在のところ直接法と間接法の比較でも測定値に同程度の差があり、実用的には成形現場における簡易測定法として有用である。

(3) 閉鎖特性の優れた逆流防止弁を採用するなどの漏れの防止対策を講じることにより、測定可能な圧力範囲の拡大と測定精度の改善が期待できる。

MOULDING, 18 (1), 31 (1993)

\* 東大阪本所 業務室

\*\* 材料技術部 プラスチック材料研究室

## 境界要素法による任意の物体力を伴う応力解析

落合 芳博\* 西谷 弘信\*\*

境界要素法において領域内に物体力が存在する場合、領域積分が必要になる。ただし、均質体の場合の重力や遠心力に関する領域積分はガレルキテンソルを用いることにより境界積分に変換することができる。しかし、任意の物体力が存在する場合については、明らかにされていない。そこで、本論文では不均質体の場合のように

任意の物体が存在する場合においても、近似的ではあるが、境界積分のみで境界要素解析が可能であることを二次元および三次元の場合について示す。

日本機械学会論文集 (A編), (564), 1848-1853 (1993)

\* システム技術部 情報システム研究室

\*\* 九州大学 工学部

## RFプラズマCVD法によるDLC膜の生成とその摩擦・摩耗特性

出水 敬\* 曾根 匠\*\*

夏川 一輝\*\*\* 藤島 征雄\*\*\*\*

RFプラズマCVD法を用いて、シリコン基盤上にDLC(ダイヤモンドライクカーボン)膜の生成を試みた。CH<sub>4</sub>ガスを反応ガスとし、生成条件のうち、CH<sub>4</sub>濃度とRF出力を変化させ、トライボロジ的な用途に使用されることを想定して、最も硬質なDLC膜の生成できる条件を調べた。その結果、CH<sub>4</sub>濃度100%、RF出力300Wにおいて、ヌーブ硬さHK約2250のDLC膜が生成できた。

往復動型の摩擦・摩耗実験装置を用いて、上記の条件で生成したDLC膜を6種類の金属(Ti合金、純Ti、Al合金、純Al、ステンレス鋼、軸受け鋼)で摩擦し、基礎的

な摩擦・摩耗特性を調べた。その結果、DLC膜を被膜することによって、シリコン基盤の摩擦・摩耗は著しく低減した。DLC膜は、特にTi合金、純Ti、ステンレス鋼のような、凝着や焼き付きを生じやすい金属材料に対して、低摩擦、低摩耗を示すことがわかった。

材料, 42 (479), 997-1003 (1993)

\* 評価技術部 機能評価研究室

\*\* 材料技術部 表面機能研究室

\*\*\* 材料技術部 有機材料研究室

\*\*\*\* 材料技術部 電子デバイス研究室



## エーテル結合を有するポリイミドの接着特性

浅尾 勝哉\*

エーテル結合を有する5種類のジアミンと無水3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸(BTDA)よりポリイミドを合成した。

DSC測定により、このうち4種類のエーテル結合を有するポリイミドは溶融温度を持ち、結晶性であることを示した。1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼンとBTDAより得たポリイミド(TPE-R/BTDA)は溶融温度以上に加熱した後も再び結晶化することが可能で

あり、2つの溶融温度を示した。しかし、他のポリイミドは溶融温度以上に加熱すると再結晶化しなくなった。

被着体にステンレス板を用いたTPE-R/BTDAは260°C-1000時間での長期耐熱性および熱衝撃(260°C-30分, 0°C-30分)に対して優れた接着安定性を示した。

日本接着学会誌, 29(9), 395-401(1993)

\* 材料技術部 プラスチック材料研究室

## 不均質特性を有する中空円筒の三次元非定常熱応力

大多尾義弘\* 赤井 富一\*\* 谷川 義信\*\*\*

本研究は傾斜機能材料のように、物性値が半径方向に関して任意に変化する不均質無限中空円筒を想定し、この中空円筒が局所的な加熱の作用を受ける場合の非定常熱応力問題を取り扱ったものである。理論解析では、多層層状材料に対して導いた解析的手法を用いて、近似的に中空円筒の不均質性を満足する方法を採用した。なお、熱伝導問題はフーリエ・コサイン変換とラプラス変換を用いて温度分布の解を求め、熱弾性場については熱弾性変移ポテンシャル、Michellの関数、Boussinesqの関数

を用いて熱変形、熱応力を求めた。さらに、不均質中空円筒の外側あるいは内側から局所的な加熱を受ける場合に対して数値計算を行い、温度分布ならびに熱応力分布の非定常挙動を調べた。

日本機械学会論文集(A編), 59(563), 1684-1690(1993)

\* システム技術部 情報システム研究室

\*\* オムロン(株)

\*\*\* 大阪府立大学 工学部

## 片面ロール延伸した高密度ポリエチレン膜の構造と物性

森田 均\* 坂部 寛\*\*

伊藤 孝\*\* 小西 孝\*\*

ポリエチレン膜を、局所的に高温のシリコンオイルに浸漬して延伸する片面ロール延伸法を考案し、この方法により高強度・高弾性フィルムの作成を試みた。また、得られた延伸ポリエチレンフィルムについてその力学的性質と微細構造について検討した。

延伸したフィルムは、延伸倍率( $\lambda$ )>25において、最大強度1.0GPa, 最大弾性率40.0GPaの値を示した。X線回析図形から、延伸試料の微細構造は繊維軸方向に高度に配向し、(110)(200)面で面配向をしていることがわかった。小角X線図形から $\lambda$ が大きくなると繊維軸方向の結晶と非晶の2層構造が減少し、分子鎖が伸び切った

単一構造になることがわかった。FTIRによって試料の折り畳み度合いを測定したところ、 $120^\circ\text{C} < T_a < 135^\circ\text{C}$ ,  $\lambda > 15$ の範囲で有効に分子鎖のunfoldingが起こることがわかった。DSC融解ピークは $\lambda$ の増加に伴って高温側にシフトした。走査型電子顕微鏡で破断面を観察したところ冷延伸試料は延性的破壊を起こし、片面ロール延伸試料はぜい性的破壊を起こしていた。

繊維学会誌, 49(9), 457-465(1993)

\* 評価技術部 繊維評価研究室

\*\* 京都工芸繊維大学

## Formation of Alkoxy-derived Yttrium Aluminates in the $\text{Al}_2\text{O}_3$ -rich Region

Ken Hirota\* Osamu Yamaguchi\*  
Suguru Inamura\*\* Hiroki Miyamoto\*\*

イットリウムとアルミニウムのアルコキシドの同時加水分解によってアモルファスを作製し、これを低温で結晶化して $\text{YAlO}_3$ とした。最初に結晶化したものは六方晶構造であるが、昇温中に中間生成物としてガーネット構造を持つ立方晶相に変態した。以下に $\text{YAlO}_3$ の変態挙動を述べる。六方晶 $\text{YAlO}_3$ の固溶体は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 濃度50～

62.5mol%で結晶化する。イットリウムアルミニウムガーネット $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG)が六方晶 $\text{YAlO}_3$ 固溶体の変態によって生成される。

粉体および粉末冶金, 40, 789 (1993)

\* 同志社大学 工学部

\*\* 材料技術部 無機新素材研究室

## Water Proof and High Fastness Leather Processed by Phosphorous Fatliquors and Dyes.

Kyoji Sato\* Mineo Masuoka\*\*

洗濯可能な革を開発するために、リン酸化加脂剤(MAP)とリン酸化染料を合成し、クロムなめし革に適用した。MAPで加脂すると革繊維は疎水化され、MAPの配合比の増加とともに、革の臨界表面張力( $\gamma_c$ )は40-33dyne/cmに低下した。革の動的防水度は $\gamma_c$ の低下とともに高くなり、 $\gamma_c$ が40dyne/cm以下になると、48時間以上にわたり透水が認められなかった。MAP加脂革の洗濯による面積収縮は1～4%、クリーニングによる収縮は0～2%であった。リン酸化染料で染色した革の変退色等級は、

ドライクリーニング、洗濯及び摩擦(乾・湿・汗)の各試験で、最上位の5級であった。

リン酸化加脂剤及びリン酸化染料で加工すると、洗濯可能革には到らなかったが、高耐水性で染色堅牢度に優れた革を得ることができた。

XXII IULTCS CONGRESS PROCEEDINGS,  
2, 474 (1993)

\* 皮革試験所 製革研究室

\*\* 皮革試験所

## High Fracture Toughness of $\text{ZrO}_2$ Solid Solution Ceramics with Nanometer Grain Size in the System $\text{ZrO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$

Suguru Inamura\* Hiroki Miyamoto\*  
Yutaka Imaida\*\* Mitsuteru Takagawa\*\*  
Ken Hirota\*\* Osamu Yamaguchi\*\*

25モル%のアルミナを含む準安定なジルコニア固溶体粉末をアルコキシドを用いたゾルーゲル法により作成し、HIP法により焼結体を作製した。均質な微構造を持った固溶体セラミックスができ、平均粒径50nm以下という従来のジルコニアセラミックスにおいて報告例のない微粒子焼結体であった。曲げ強度は700MPaでジルコニア-イッ

トリア系セラミックスに比較して劣るが、破壊靱性は23MPaという高い値が得られた。今後、作製方法の改良により、曲げ強度の向上が期待される。

J. Mater. Sci. Lett., 12, 1368 (1993)

\* 材料技術部 無機新素材研究室

\*\* 同志社大学 工学部

## Order-Disorder Transition in Langmuir-Blodgett Films of 2-(4'-(Diocetylaminophenylazo)-N-methylbenzothiazolium Perchlorate Studied by Infrared, Visible Absorption, and Resonance Raman Spectroscopies

Norihisa Katayama\* Shinko Enomoto\*  
Takashi Sato\* Yukihiro Ozaki\*  
Nobuhiro Kuramoto\*\*

色素LB膜の実用的な応用を考えていく場合に、熱安定性は光応答性ととも重要な特性の一つである。しかしながら、測定の困難さなどから、LB膜の熱安定性はこれまで殆ど検討されていない。

本研究では、加熱ステージを具備したFT-IR装置を用いて、首題のアゾ色素から作成したLB膜の熱安定性を調べた。その結果、この色素LB膜では100℃付近までは安定で、数十回の加熱-冷却を繰り返しても膜構造に殆ど変化は見られなかった。しかし、140~150℃に加熱すると

色素分子が会合したり、一部熱分解の起こることがわかった。

なお、ここで用いた実験法は、ラマン分光法による分子構造情報と合せて、他の有機薄膜の熱特性を評価する場合にも適用でき、分析・測定技術の面からも有益であると考えられる。

J. Phys. Chem., **97**, 6880 (1993)

\* 関西学院大学 理学部

\*\* 材料技術部 有機材料研究室

## Comparative Study of Langmuir-Blodgett Films of Three Kinds of Dyes Containing a 2-[[4'-(Mono-or dialkylamino)phenyl-or naphthyl]azo]-N-methylbenzothiazolium Chromophore by Infrared, Visible Absorption, and Resonance Raman Spectroscopies

Shinko Enomoto\* Yukihiro Ozaki\*  
Nobuhiro Kuramoto\*\*

3種の両親媒性アゾ色素から作製したLB膜の膜構造に及ぼす置換基効果、凝集状態等を、可視吸収スペクトル、FT-IR法およびラマン分光法を用いて調べた。

その結果、(1)フェニル核上にOH基をもつ色素の場合にはキノンヒドラゾン構造をとるため、スペクトル的には他の色素のそれと著しく異なること、(2)ナフタレン環を有する色素LB膜では分子が凝集しやすく、J-凝集体に基づく可視吸収が認められること、(3)IR-スペク

トルで現れる振動バンドの帰属及び特定ピークの振動強度の比較から考察したLB膜中の分子配向はいずれも傾斜構造であること、などが明らかとなった。これらの実験結果は、高機能色素LB膜の開発、構造と機能との相関を知るうえで、有益な知見となる。

Langmuir, **9**, 3219 (1993)

\* 関西学院大学 理学部

\*\* 材料技術部 有機材料研究室

## 境界要素法による直交異方性体の二次元非定常熱伝導解析

落合 芳博\* 石田 良平\*\*

近年、注目されている繊維強化複合材は直交異方性体としてモデル化される場合が多い。また、繊維強化複合

材の熱に関する解析において、非定常温度解析が必要な場合が多い。しかし、境界要素法による異方性体の非定

常温度解析の研究はあまりなされていない。そこで、本論文では、二次元直交異法性体における非定常温度場の時間依存の基本解を誘導し、その時間依存の基本解を用いた境界要素法定式を示す。さらに、領域積分を必要とする初期温度や熱発生に関する項を近似的に境界積分に

変換する方法を示す。また、計算例を示すことにより、本手法の有効性を明らかにする。

日本機械学会論文集 (B編), 59(568), 3906-3912(1993)

\* 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

## 回転熱源による不均質中空円筒の三次元非定常熱応力

大多尾義弘\* 赤井 富一\*\* 谷川 義信\*\*\*

本研究は、物性値が半径方向に関して任意に変化する不均質無限中空円筒を区分的に均質な多層円筒で近似する手法を用いて、円筒の内外表面を局部熱源が一定角速度で回転する場合の三次元非定常熱応力問題を取り扱ったものである。解析においては熱源の位置に追従する移動座標系を導入し、瞬間熱源による温度分布の解をフーリエ・コサイン変換とラプラス変換を用いて求めた後、この解に座標変換と時間積分を行うことにより移動熱源による温度分布を求めた。また熱変形および熱応力分布

は熱弾性変位ポテンシャル, Michellの関数, Boussinesqの関数を用いて求めた。さらに、不均質円筒と二層複合円筒の数値計算結果を比較することにより、不均質円筒の応力緩和効果を調べた。また熱源の角速度が温度や応力分布に及ぼす影響についても調べた。

日本機械学会論文集 (A編), 59(568), 2953-2959(1993)

\* システム技術部 情報システム研究室

\*\* オムロン (株)

\*\*\* 大阪府立大学 工学部

## Estimation of Degree of Oxygen Coverage on Si(100) During Ar<sup>+</sup>-Bombardment

Shozo Tamaki\* Naohiko Yamauchi\*

2次イオン質量分析 (SIMS) において、酸素は2次イオン電流を増大し安定化するので、資料室に酸素を導入して測定を行うことが多い。その場合、1次イオン照射下の試料表面の酸素被覆率を推定する手立てがない。本研究ではAr<sup>+</sup>-照射下のSi(100)から放出される2次イオン電流の酸素圧依存性を測定し、その解析から照射部の酸素被覆率 ( $\theta$ ) を酸素圧 (P (Pa)) および1次イオン電流 ( $J_p$  (Acm<sup>-2</sup>)) の関数として求めた:

$$\theta = 7.6 \times 10^{-16} J_p^{-5} P^2$$

この式はFreundlich型の吸着等温式であり、このこと

からAr<sup>+</sup>-照射下のSi(100)への酸素吸着はFreundlich型であることがわかる。またイオン照射を受けない表面では通常

$$\theta \propto P^n \quad (n \leq 1)$$

であり、イオン照射により指数が大きくなることが明らかになった。被覆率を求めるためにここで用いた方法は他の試料についても応用できるものである。

Secondary Ion Mass Spectrometry SIMS, IX, 96 (1994)

\* 評価技術部 分析技術研究室

## 射出工程中の逆流防止弁の閉鎖特性と射出樹脂量の安定性

畑中 貞男\* 北川 博\*\*

スクリーンの位置とノズル部の圧力を計測して、樹脂の加圧、大気中への射出および金型空洞部への射出について実験し、それぞれの場合の逆流防止弁の閉鎖特性を

調べた。また、金型空洞部へ射出した場合の射出樹脂量の安定性についても調べた。その結果は以下のとおりである。

(1) スクリューの位置とノズル部の圧力の計測から、逆流防止弁の閉鎖特性の推定ができる。逆流防止弁が閉鎖するまでに要するスクリューの移動量は、圧力の上昇速度が速く、樹脂温度が低いほど少ない。また、逆流防止弁が閉鎖するまでに漏れる樹脂量は、樹脂温度が高いほど大きい。

(2) 樹脂温度の低い場合、逆流防止弁が閉鎖するまで

に漏れる樹脂量は $M_{smax}$ の変動に追従して変動する。漏れる樹脂量がこのような変動をする場合、射出樹脂量の変動は、 $M_{smax}$ の変動より小さく極めて安定した挙動を示す。

日本機械学会論文集 (B編) 59 (567), 227-234 (1993)

\* 東大阪本所 業務室

\*\* 材料技術部 プラスチック材料研究室

## 低温プラズマおよびカリウム tert-ブトキシド 処理羊毛のESCAによる比較

田原 充\* 佐藤 幸弘\*\*

目的：羊毛をプラズマ処理することによって、防縮性を付与できるが、同時に羊毛表面に存在する硫黄のジスルフィド結合が切断される。しかし、実際の収縮は水中でおきるため、酸化した硫黄成分の水中での挙動を調べる必要がある。また、ウェットプロセスである化学的防縮加工の場合と比較した。

成果：プラズマ処理をおこなうとS/Cは増加するが、カリウムtert-ブトキシド (t-BuOK) 処理ではかえって減少する。

しかし、プラズマ処理羊毛を水に浸漬すると、酸化した硫黄は脱離してしまうことがわかった。t-BuOK処理でも水に浸漬すると酸化した硫黄の一部が脱離している可能性がある。また、残留した羊毛表面のジスルフィド結合の量は、プラズマとt-BuOKの複合処理時においても収縮性と相関があることが確かめられた。

繊維機械学会誌, 46 (11), 41 (T233) (1993)

\* 生産技術部 繊維加工技術研究室

\*\* 評価技術部 分析技術研究室

## Metal Electrodes on High-Tc Superconductors

日下 忠興\* 鈴木 義彦\*

酸化物超電導体への電極形成について報告した。電極形成法には、スポット溶接、超音波ハンダ付け、真空蒸着、超音波ボンディングの4種類の方法を用いた。スポット溶接法で形成した電極は、オーミックな特性を示さず超電導体の結晶構造が一部変化することがわかった。超音波ハンダ付け法で形成した電極では、オーミックな特性を示すものの接触抵抗が高くなることがわかった。真空蒸着法により7種類の金属を用いて電極を形成しその特性を調べた結果、金属の種類が電気的特性に影響を与

えることがわかり、その中でAu, Ag, Ptが良好な電極材料であることを示した。もっとも低い接触抵抗を示したのは、超音波ボンディング法で形成した電極であった。また、この方法で形成したコンタクト界面の電気的特性が磁場の影響を受けて変化することがわかり、磁気ベクトルセンサへの応用が可能であることを示した。

Material Science Forum, 137-139, 783-797 (1993)

\* 材料技術部 電子デバイス研究室

## ガラスブラスト法によるワイヤ放電加工面の仕上げ処理

増井 清徳\* 曾根 匠\*\*

ワイヤ放電加工後の仕上げ処理に、噴射加工法の一つであるガラスブラスト法を取り上げ、種々のワイヤ放電

加工面に対するブラスト処理後の表面性状ならびに金型部品などに対する適用効果について検討を行った。

その結果、ガラスブラストを施すことにより、ワイヤ放電加工で生じた表面の軟化層の一部は研磨除去され、短時間のうちに表面あらしが改善される。ブラスト処理前のワイヤ放電加工面のあらしに対して、平滑な処理面を得るのに最適なガラスビーズの粒径が存在する。ブラストの噴射圧力は、粗いワイヤ放電加工面には、比較的高い圧力が効果的である。処理品の形状やピッチ精度は

ほとんど低下しない。ブラスト処理時のピーニング効果により、ワイヤ放電加工面の引張り残留応力は、圧縮応力に変わる。ブラスト処理面の耐摩耗性は、ワイヤ放電加工面のそれより向上することなどを示した。

電気加工学会誌, 27 (56), 12-24 (1993)

\* 生産技術部 機械加工研究室

\*\* 材料技術部 表面機能研究室

## 境界積分方程式による曲面の創成法

落合 芳博\*

対話型CADにおいて、任意の自由曲面を定義したい場合、スプライン関数を用いた小曲面（パッチ）により定義するケースが多いが、データ入力に多大な労力を必要とする。そこで、多重調和関数を使用した境界積分方程式を用いて輪郭のデータおよび曲面上の線（例えば、等高線）の入力のみで自由曲面を作成する方法を示す。解法は複数の境界積分方程式を連立させて境界値を求め、そ

の値を用いて任意の内点の高さを求める方法である。本解法による自由曲面は、高さが多重調和方程式を満足しており、自由曲面の線および一部の線および点上を除いて $\infty$ 回微分可能な曲面である。

日本機械学会論文集（C編）, 60 (570), 709-714 (1994)

\* システム技術部 情報システム研究室

## 噴射圧の選定によるNOx抑制燃焼方法の開発

磯田 徹\* 東 忠宏\*

小型ボイラを対象とした簡易低NOx燃焼方法を開発するため、燃焼を悪化させない範囲内で、噴霧粒径をコントロールすることによってどの程度NOx抑制が可能であるかを確認した。実験は換算蒸発量250kg/hの一号灯油を燃料とする多管式貫流ボイラに定格容量2.75~7.5GPHまでの5種類の噴射ノズルを取り付け、噴射圧を変化させることにより行った。燃焼室熱負荷率を0.62~1.54MW/m<sup>3</sup>の範囲に設定して燃焼実験を行った結果、次のような結論を得た。①燃焼量一定のもとで、噴射圧を低下させることによって、NOx排出は最大30%程度低減する。低減率の基準を供試ボイラの標準噴射圧である0.78MPaと

する場合、燃焼量が多少増大する場合も含めて20%程度の低減となる。②NOx低減効果は熱負荷率が1.5MW/m<sup>3</sup>程度までは熱負荷率の大小にかかわらずほぼ同様の傾向を示す。③NOx低減の要因としては主として噴射圧の低下によってSMDが増大し、火炎が伸張する結果、平均火炎温度が低下するためと考えるが、本実験範囲内では、THCはほとんど排出されず、ばいじんについても実用上問題のないレベルであることを確認した。

日本機械学会論文集（B編）, 60 (569), 314-320 (1994)

\* システム技術部 生産システム研究室

## 改良された多重相反境界要素法による定常熱応力解析

落合 芳博\*

境界要素法において領域内に任意の熱発生を伴う熱応力解析を行う場合、領域積分が必要になる。本論文では、境界形セルを用いる方法を考慮に入れて、多重相反法を

改良し、低次の基本解のみでも精度良く、しかも少ないデータ入力で定常熱応力解析が行える近似法を示す。つまり、多重相反法において各段階に出てくる分布を線状、



点状のものを除いて、次の相反定理を用い、境界積分のみの式を導く。入力データは通常の境界要素法解析に必要な境界形状データ、境界条件と熱発生分布の等高線デー

タである。

日本機械学会論文集 (A編), **60** (571), 756-762 (1994)

\* システム技術部 情報システム研究室

## ダイヤモンド砥石の砥粒支持剛性

水谷 勝己\* 中尾 博\*\*

加工物の寸法や形状精度に影響を与えるダイヤモンド砥石の砥粒支持剛性を微小圧縮試験時の砥粒に加わる力と変位、セラミックス研削時のそれらから求めた。

圧縮時の力対変位の曲線における傾き一定部から定められた支持剛性は砥石の平均粒径に比例し、比例定数はレジノイドボンド砥石で $12.5\text{mN}/\mu\text{m}^2$ 、メタルボンド砥

石で $37.5\text{mN}/\mu\text{m}^2$ であること、過酷でない研削時の支持剛性は室温の圧縮試験から求められたものと同程度であることが用いた砥石について明らかになった。

精密工学会誌, **60** (3), 412-416 (1994)

\* 生産技術部 機械加工研究室

\*\* 大阪ダイヤモンド工業 (株)

## Bending Strength of CO<sub>2</sub> Laser Welded Joints of 87%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ceramics

Michio Tomie\* Nobuyuki Abe\*  
Shuichi Noguchi\*\* Yoshiaki Arata\*\*\*

厚板セラミックスの接合技術の確立を目的として、高出力CO<sub>2</sub>レーザを用い、板厚4 mmのアルミナ含有量87%のセラミックスの貫通溶接を行ってきた。

今回は、溶融セラミックスにできる限り影響を与えずにレーザプラズマを減少させる方法として、レーザビームと同軸に上方から吹き付ける同軸シールドガスを用いて溶接を行い、従来のアシストガスを用いた場合と比較検討し、溶接パラメータがポロシティに与える影響を明らかにするとともに、さらにそれらが溶接継手強度に与える影響について検討を行った。

その結果、ポロシティの発生は溶接速度が低速で、入

熱量の小さいほど少なく、また、シュリンケージキャビティの発生は、レーザパワーにあまり依存せず溶接速度が速いほど発生しやすいことがわかった。

さらに、溶接継手強度に影響を及ぼす要因として、内部状態があげられ、特にシュリンケージキャビティの大きさ、分布状態が強度低下の原因になることがわかった。  
Transactions of JWRI, **22** (2), 321-32 (1993)

\* 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

\*\*\* 大阪大学名誉教授

## X線マイクロアナライザーによるチタン窒化物 薄層皮膜の定量分析

三浦 健一\* 水越 朋之\*\* 石神 逸男\*  
久野 正人\* 綱沢 栄二\*\*\*

構造用皮膜としてのチタン窒化物皮膜の定量分析には、EPMAが最も簡便で実用的な方法と言える。しかしながらEPMAの定量補正法である従来のZAF法は、電子線が下地基板にまで透過してしまうような膜厚の薄い試料に

は適用できない。本報はEPMAによる薄膜の分析に対する定量理論、およびその妥当性の立証に関するものである。この補正法はZAF法に基づいて導かれたものでmass thickness  $\rho \times t$  の関数で表される。ここに  $\rho$  および  $t$

はそれぞれ皮膜の密度と膜厚を表す。実際にチタン窒化物皮膜に対してこの補正法を適用した。分析は加速電圧を6kVから28kVの範囲で行った。膜厚が0.54 $\mu\text{m}$ の試料において本補正法により得られたTiの化学組成値は、高加速電圧領域においても変化しなかったが、ZAF法により得られたTiの化学組成値は加速電圧が12kVを越える付近から単調に低下した。これに対し膜厚が12.55 $\mu\text{m}$ と厚

い試料では、双方から得られた組成値ともに加速電圧に依存しなかった。これらの結果は本分析法が膜厚の薄い試料に対する分析に有効であることを示している。

日本金属学会誌, 58 (4), 460 (1994)

- \* 材料技術部 表面機能研究室
- \*\* 材料技術部 金属材料研究室
- \*\*\* (財) 関西環境管理技術センター

## イオンビーム照射したポリ四フッ化エチレンの表面物性と 接着性におよぼすイオン種と照射量の効果

遠藤 仁子\* 青木 啓\*\*  
大富 耕吉\*\*\* 中川由岐夫\*\*\*  
三小田真彬\*\*\*

難接着材料であるポリ四フッ化エチレンに、10~30KeV、 $10^{13}\sim 10^{17}\text{ions/cm}^2$ の窒素、キセノン、チタンおよびスズイオンを照射し、SEM観察、XPS、DSC接触角測定および摩擦試験などを行い、接着性に寄与する因子を検討した。全照射試料において、イオンの質量数ならびに照射量の増加にともない表面粗化が進み、Oを含む極性基の生成が認められた。キセノンイオン照射試料の表面層は結晶性、摩擦係数ともに低く脆い性質であることがわかった。エポキシ接着剤で接着したときのはく離強さは、窒

素、チタンおよびスズイオン照射試料ではイオンの質量数および照射量( $5\times 10^{15}\sim 5\times 10^{16}\text{ions/cm}^2$ )とともに増加したが、キセノンイオンでは照射量依存性はほとんどみられず低い値であった。

日本接着学会誌, 30 (4), 176 (1994)

- \* 材料技術部 有機材料研究室
- \*\* 材料技術部
- \*\*\* (株) イオン工学センター

## Buckled Plate (BP) 試験によるGFRP薄板の破壊靱性の測定

水谷 潔\*

き裂進展力がき裂長さに依存しない破壊力学試験片の一つにBuckled Plate(BP)試験片がある。このBP試験片はかなり小型であっても、破壊エネルギーの測定ができる可能性が高い。そこで、このBP試験片を用いる破壊エネルギーの測定法(BP試験法)を、ガラス繊維強化プラスチック(GFRP)に適用できるかどうかを検討した。その結果、動的粘弾性測定用の試験片とほぼ同様の大きさのBP試験片(厚さ1mm,幅10mm,高さ50mm)によってもGFRPの破壊エネルギーの測定が可能であることがわかった。

また、このBP試験法によって、GFRP板(8層クロスプライ)の破壊エネルギーの異方性についても検討を加えた。主繊維方向とき裂進展方向とのなす角度によって、大きく破壊エネルギーが異なることが確認できた。主繊維方向に対して45度方向へのき裂の進展は、主繊維方向に平行なそれに比べて、約2倍のエネルギーを必要とする事がわかった。

強化プラスチック, 40, 231 (1994)

- \* 材料技術部 プラスチック材料研究室

## ホットメルト接着剤の界面偏析に関する研究

太刀掛美幸\* 中村 和晃\*  
櫻井 芳昭\*\* 三刀 基郷\*\*\*

3種の異なる粘着付与樹脂を配合したエチレン-酢酸ビニル共重合体/粘着付与樹脂/ワックス系ホットメルト接着剤(HMA)を調合し、ポリプロピレン(PP)、コロナ放電処理ポリプロピレン(処理PP)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、アルミニウム(Al)の4種の被着剤に塗工して接着剤/被着剤界面におけるHMA成分の界面偏析と界面配向の状態を調べた。その結果、被着剤の表面自由エネルギーに対応して、PP<処理PP<PET<Al

の順に極性成分が偏析する傾向がみられたが、HMAの3成分の相溶性も偏析に関与していることが明らかとなった。

日本接着学会誌, 30(5), 200(1994)

\* 新田セラチン(株)  
\*\* 材料技術部 有機材料研究室  
\*\*\* 材料技術部

## 最適緩衝設計手法の応用

### 第1報: 突起物を有する製品への適用

中嶋 隆勝\* 寺岸 義春\*  
高田 利夫\* 野上 良亮\*\*

流通過程において重要な役割を果たす緩衝材も、製品が消費者の所まで届けられると、その大部分は廃棄物となり、環境保護、省資源の観点から、多くの問題が発生する。そのため、適正包装化を進めていくことは、企業の利潤追求の目的だけでなく重要な課題である。

本研究では、著者らがこれまでに開発した最適緩衝設計手法を改良して、突起物を含んだ製品が衝撃を受けたときに突起物が底突きせず、最適化ができる手法を考案した。さらに、本手法によって製品の突起物が包装設計にどのような影響を与えるかを調べた。

その結果、得られた主な結論を以下に記す。

(1) 突起物が十分に短い場合、最適な緩衝材の形状は

突起物の長さに影響されない。

(2) 突起物の長さに対して、緩衝材の厚さ、使用量、包装材料費は単調増加し、緩衝材の最大ひずみ、最大応力、単位体積吸収エネルギーは単調減少する傾向があった。

(3) 緩衝材の使用量を最小化した場合、厚さを最小化した場合より、緩衝材の厚さ、最大ひずみ、最大応力、単位体積吸収エネルギーは大きな値となり、緩衝材の使用量、包装材料費は小さな値となる傾向があった。

日本包装学会誌, 3(3), 141(1994)

\* 評価技術部 信頼性研究室  
\*\* 新研究所開設準備室

## セラミックスの多数圧子押込み面残留応力

### — 表面残留応力の大きさに対する材料硬さの役割および

### X線応力測定時のX線侵入深さの影響 —

村田 一夫\* 水谷 勝巳\* 田中 芳雄\*\*

本研究では、残留応力分布、残留応力と材料特性や加工条件の関係、X線による残留応力測定時のX線侵入深さの影響などセラミックス研削面残留応力の基本的特徴を明確にするため、セラミックス研削面残留応力生成の主

要因である砥粒のバニシ作用を想定した多数圧子押込みモデルを取り扱っている。そしてこのモデルでの弾塑性応力解析と多数ピッカース圧子押込み実験の結果をもとに上述の特徴を考案した。この結果、多数圧子押込み面

下に分布する圧縮残留応力は圧痕直下で極大値を示し、それより深い位置ではほぼ直線的に減少すること、その圧縮応力の極大値、存在深さは、硬さやヤング率などの材料特性と押し込み条件（加工条件に相当）によって決定づけられること、X線により測定される残留応力は圧縮

残留応力の極大値よりもかなり小さくなること、などを示した。

材料, 43 (490), 772-778 (1994)

\* 生産技術部 機械加工研究室

\*\* 大阪府立大学 工学部

## Synthesis and Structure of New Cationic Squarylium Dyes

Hiroyuki Nakazumi\* Kazuki Natsukawa\*\*  
Kazuhisa Nakai\* Kazuo Isagawa\*

分子吸光係数の高い機能性色素のひとつとして知られているスクアリリウム (SQ) 色素の合成についてこれまで検討してきた。その過程でベンゾチアゾール塩を用いたSQ色素の合成時に、これまで報告のない近赤外領域にシャープな吸収を持つ化合物が存在することを見出した。今回、この化合物を分離、精製して単結晶を育成することに成功し、その構造を明らかにした。

ルユニット、2個の四角酸を有し、一見トリフェニルメタン型の構造をしていた。詳細な検討により、この発色系は、ポリメチン型と判明し、合わせて反応機構の検討を行った。

Angew. Chem, 33, 1001-1003 (1994)

\* 大阪府立大学 工学部

\*\* 材料技術部 有機材料研究室

この新規な化合物は、分子内に3個のベンゾチアゾー

## 再鞣がモノアルキルリン酸エステル (MAP) 加脂革の耐水性に及ぼす影響

佐藤 恭司\* 稲次 俊敬\* 川口美智子\*\*

化学的組成から10グループに分けられる代表的な12種類の再鞣剤でクロム鞣革を再鞣後、染色し、耐水性の評価を行なった。その結果、無機再鞣剤を除き、再鞣剤の添加量5%では耐水性に変化は認められなかったが、10%では耐水性が低下した。特に、ナフタレンスルホン酸型の補助型鞣し剤、合成樹脂ポリマー鞣剤、無機鞣剤では耐水性低下が顕著であった。親水性基の少ない青色染料で染色した革は、黒色染料で染色した革より耐水性が優れており、染色により、耐水性が向上した。これは

クロムに配位した硫酸根の脱離によるものと思われる。染料の浸透率はMAP浸透率の指標となり、染料の浸透率が良い再鞣革ほど耐水性に優れていた。置換型鞣剤、アニオン性樹脂鞣剤やグルタルアルデヒドなどは浸透性を向上させた。

皮革科学, 40 (3), 175 (1994)

\* 皮革試験所 製革研究室

\*\* 京都女子大学 家政学部

## 金型製造業におけるネットワーク型生産管理システムの開発事例

吉野 正紀\* 竹田 裕紀\* 吉田 総夫\*\*

金型製造業ではCAD・CAMやNC加工機など多くのコンピュータ機器が活用されているにもかかわらず、工場内に分散している受注・出荷情報や図面、部品、加工などに関する情報を一元的に管理することが殆どなされて

いない。

本ネットワーク型生産管理システムの開発はこうした多様な生産情報と生産管理情報の統合化と情報の共有化を図ることを目的とする。

システム開発は、全体を「部品材料発注管理」、「作業実績管理」、「作業指示とスケジュール管理」の3段階に分け、社内情報化のための人材育成を平行して行った。

本報告では第1段階の「部品材料発注管理」について、部品材料に関するデータを共有化する場合の情報活用の事例について述べる。

開発には3人×約8カ月を要したが、この期間に第2段

階の実績情報の収集と利用に必要な全社的な意識の向上と将来的な社内情報化システム構築のための基盤づくりも行った成果についても述べる。

型技術, 9, 120 (1994)

\* システム技術部 情報処理研究室

\*\* システム技術部

## 放電加工面の高機能化

増井 清徳\* 出水 敬\*\*  
曾根 匠\*\*\* 佐藤 幸弘\*\*\*\*

金型などの部品加工において、放電加工面をより効果的に活用するために、耐食・耐摩耗性などの機能向上を目的とした各種の仕上げ放電加工法や表面改質処理法について検討し、以下の結論を得た。

(1) 形彫り放電加工では、合金化粉末添加液と正極低電ハルス条件の併用により、仕上げ面のあらさ改善とともに耐食・耐摩耗性が向上する。

(2) ワイヤ放電加工では、無電解ハルス回路の適用により加工変質層が低減される。

(3) 放電加工後のガラスブラスト処理では、表面残留応力や耐食性が改善され、さらに、イオン窒化処理は、加工表面層の硬さの上昇に効果がある。

電気加工技術, 18 (58), 3-9 (1994)

\* 生産技術部 機械加工研究室

\*\* 評価技術部 機能評価研究室

\*\*\* 材料技術部 表面機能研究室

\*\*\*\* 評価技術部 分析技術研究室

## IR Detector Prepared by Y-Ba-Cu-O Thin Film

Tadaoki Kusaka\* Yoshiharu Kakehi\*  
Tsutomu Yotsuya\* Yoshihiko Suzuki\*  
Souichi Ogawa\*\* Hirofumi Imokawa\*\*\*

マイクロブリッジ状に加工したYBCO超電導体薄膜を用いて赤外線検出器を形成し、その特性について調べた。赤外線応答出力の温度依存性は、小さいバイアス電流においては $dR/dT$ とよく一致し熱型応答であることがわかった。また、赤外線応答出力は、赤外線の変調周波数 $f^{-0.5}$ に比例しており、マイクロボロメータとして動作していることがわかった。形成した検出器のNEP値及び感度は、それぞれ $1 \times 10^{-12} [W/\sqrt{Hz}]$ ,  $3.7 \times 10^5 [V/W]$ であり、半導体型赤外線センサに接近した値が得られた。一方、バイアス電流を大きくすると非熱的応答が観測され

た。

Advances in Superconductivity VI,

1223~1226 (1994)

Proceedings of the 6th International Symposium on Superconductivity (ISS'93), October 26-29, 1993, Hiroshima

\* 材料技術部 電子デバイス研究室

\*\* 材料技術部

\*\*\* タツタ電線(株)

## Optimum Design Method for Package Cushioning

Takamasa Nakajima\* Ryosuke Nogami\*\*  
Yoshiharu Teragishi\* Toshio Takada\*

環境保護、省資源の観点から、緩衝材の特性を最大限に生かし、適正包装化を進めていくことは、企業の利潤追及の目的だけでなく重要な課題である。

本研究では、従来の緩衝設計手法を改良することによって、設計の際、製品の受け部の強度、受け面積、緩衝材の許容ひずみ等の制約条件を考慮した上で、設計の最適化の目標（緩衝材の厚さ、緩衝材の使用量、包装材料費）を達成できる最適緩衝設計手法を開発した。また、本手

法による設計のシミュレーションを行うことによって、最適化の目標や緩衝材の発泡倍率が緩衝材の設計寸法などにどう影響するかを検討した。

Japanese Journal of Advanced Automation

Technology, 6 (2), 114-118 (1994)

\* 評価技術部 信頼性研究室

\*\* 新研究所開発準備室

## モリブデン粉末によるステンレス鋼のレーザ表面合金化

野口 修一\* 北原 洋爾\* 佐藤 幸弘\*\*  
富江 通雄\*\*\* 阿部 信行\*\*\*

炭酸ガスレーザによる表面合金化を行い、レーザ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、レーザを照射すると、安定した均一なモリブデン合金層が得られた。(2) 試料の移動速度が低速で、試料位置を集点からずらした方が、平坦な幅広い合金化層が得られた。(3) レーザ照射条件を変えることにより、モリブデン含量が約15wt%までの合金層が得られた。(4) 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。(5) レーザ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、レーザ出力4kw、移動速度60cm/minのレーザ照射条件で、モリブデン含有量が2.5wt%で、孔食電位が600~650mVのレーザ合金層が得られ、耐孔食性の大幅な改善が期待できる。

高温学会誌, 20 (4), 162-168 (1994)

\* 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

\*\*\* 大阪大学溶接工学研究所

## 純Ti製スクリューの腐食事例

辻 栄治\* 金田 博之\* 花立 有功\*  
藤田 直也\* 藤井 俊之\* 水越 朋之\*  
大西 啓靖\*\*

大腿骨骨折治療のため、ボーンプレートと骨を固定して約1年間体内に埋めこまれていた純Ti製スクリューネジについて腐食状態を走査電子顕微鏡、X線マイクロアナライザーで調べた。純Tiは金属材料の内で最も耐食性の優れた材料の一つと言われ、普通の状態では腐食しないと考えられてきたが、生体内では次のような腐食を呈する事が解った。

1) ボーンプレートのネジ穴と接触しているスクリュー

ネジの頭部は、目視でも判別できるほど激しく全面腐食されている。

2) ネジの谷部やネジ山の側面は、結晶粒によって腐食の程度が大きく異なる。すなわち塑性変形を受け、表面にすべり帯が現われた結晶粒は激しく腐食されている。

生体材料, 12 (4), 184-186 (1994)

\* 材料技術部 金属材料研究室

\*\* 国立大阪南病院 整形外科



## 回転熱源による不均質中空球の三次元非定常熱応力

大多尾義弘\* 谷川 義信\*\*

傾斜機能材料のように、物性値が厚さ方向に関して任意に変化する不均質材料の熱応力問題は平板や円筒を対象としたものに限られているようであり、中空球のような球座標系の問題はほとんど解析されていない。本研究は不均質中空球の外側表面を局部熱源が一定角速度で回転する場合の三次元非定常熱応力問題を取り扱ったものである。理論解析では、不均質中空球を区分的に均質な多層複合中空球で近似する手法を用いて、解析的に難解であった非定常温度分布および非定常熱応力に関する解析解を導出した。さらに、得られた数値計算結果より、次のことがわかった。

(1) 異種材料からなる二層複合中空球の場合、その界

面近傍に大きな引張熱応力の発生が予測されるのに対し、不均質中空球では、海面をなくすことによりこの引張熱応力を緩和することができる。

(2) 二層複合中空球に対する結果と比べると、加熱表面において移動熱源近傍に生じる圧縮熱応力は緩和されるが、逆に移動熱源後方の冷却領域での引張熱応力は大きい。

(3) 加熱表面上の温度および熱応力は熱源の角速度および加熱領域に大きく影響を受ける。

日本機械学会論文集(A編), 60(578), 2273-2279(1994)

\* 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

## Structure of Polyglycine Crystals Formed by Thermal Solid State Polymerization

Hirokazu Kimura\* Takashi Itoh\*\*  
Akira Fujii\*\* Hiroshi Sakabe\*\*  
Takashi Konishi\*\*

$\alpha$ 型グリシンの単結晶から熱固相重合法により合成したポリグリシンの結晶構造ならびに微細組織をX線回折および走査型電子顕微鏡(SEM)により調べた。X線回折の結果、モノマー結晶の劈開面に垂直な方向からは二重配向した回折図形が、平行な方向からは繊維図形と双晶構造の重畳した回折像が得られた。面間隔から重合物はポリグリシン-Iの結晶構造をとることがわかった。な

お、これは赤外線吸収スペクトルの測定結果からも確認された。また、X線回折像の二重配向性に対応するモルホロジーがSEMにより観察された。

繊維学会誌, 50(9), 395-398(1994)

\* 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

## Aggregation Control by Vapour Phase and Heat Treatments in Langmuir-Blodgett Films of Amphiphilic Heteroarylazo Dyes

Nobuhiro Kuramoto\* Masao Dan\*\*

分子の両端にヘテロ環とアミノナフタレン環を有する非対称な両親媒性アゾ色素から作成したラングミュア・ブロッジエ(LB)膜の膜構造を、機能との関連から調べた。本研究で用いたアゾ色素(赤紫色)は、LB膜作成時に凝集状態を形成して黄色の膜として得られるが、これを酸の蒸気に曝すと瞬時に凝集状態からモノマー(単一)状態になって元の赤紫色に戻り、さらに加熱することに

よって再び黄色に変化する可逆的な色調変化を示すことを見出した。この機能発現のメカニズムは、酸・アルカリあるいは熱によって分子が2~4個凝集したH-会合体とモノマーの二つの状態間を容易に変わり得ることに基づくためと考えられ、またこの色調変化は約50回繰り返しても鮮明に認められた。これらの研究成果は、今後の光スイッチング素子、センサー素子など分子機能材料

開発における有益な情報として役立つと思われる。

J Mater Chem, 8 (4), 1195-1200 (1994)

\* 材料技術部 有機材料研究室

\*\* 大阪工業大学

## Stabilization and Rational Design of Serine Protease AprM under Highly Alkaline and High-Temperature Conditions

Akihiko Masui\* Nobuaki Fujiwara\*  
Tadayuki Imanaka\*\*

好アルカリ性Bacillus sp B18'由来の耐熱・耐アルカリ性プロテアーゼ(AprM)を用いて、セリンプロテアーゼのアルカリ側への至適pHの合理的なシフトと耐熱性の上昇を調べた。

その結果、至適pHの高アルカリ側へのシフトは、Arg残基数の増加に起因していることがわかった。また、AprMのβ-ターンの位置にあると考えられるThr-203をProに

置換したところ、耐熱性が上昇した。このことより、β-ターン構造へのProの導入は、酵素を安定化することがわかった。

Applied and Environmental Microbiology,

60 (10), 3579-3584 (1994)

\* 材料技術部 有機材料研究室

\*\* 大阪大学 工学部

## 低温プラズマと樹脂による防縮加工羊毛の光学および電子顕微鏡観察

田原 充\* 森田 均\*\* 宮崎 克彦\*\*\*  
宮崎 逸代\*\*\* 高岸 徹\*\*\*\*

羊毛の防縮を目的とした樹脂加工において、プラズマ処理を行わない試料では樹脂量をかなり増加させなければ、収縮を改善するは困難である。

前処理としてプラズマ処理を行ってから樹脂加工すると防縮性が大きく改善されるが、光学および電子顕微鏡観察によって、樹脂の接着状態が防縮性の向上に大きく影響することがわかった。プラズマ処理を行った後樹脂加工をした羊毛織物では、樹脂が大きく塊らないため繊維間接着の各箇所長さ小さくなることがわかった。接着箇所が点となることで繊維間接着部の洗濯に対する耐久性が向上し、洗濯中に繊維間接着部の存在が単繊維の移動を抑制するため防縮性が向上するものと考えられ

る。また、樹脂が大きく塊らず、繊維表面に拡がり、多くの箇所スケールエッジを覆い隠している。さらに繊維表面に薄い樹脂の被膜層を形成することがわかった。羊毛繊維の表面を樹脂が覆うことによって洗濯中における繊維同志の接触が減少するとともに、さらにスケールエッジが滑らかになるためスケール間のかみ合いが大幅に減少したものと考えられる。

繊維機械学会誌, 47 (11), T275-T281 (1994)

\* 生産技術部 繊維加工技術研究室

\*\* 新研究所開設準備室

\*\*\* 泉佐野技術センター 製品開発研究室

\*\*\*\* 大阪府立大学 工学部

## ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系におけるZrO<sub>2</sub>固溶体の生成とHIP焼結

稲村 偉\* 久米 秀樹\* 宮本 大樹\*  
 今井田 豊\*\* 廣田 健\*\* 山口 修\*\*  
 塩川 信明\*\*\* 辻 一弘\*\*\*

ゾルーゲル法によりアルコキシドから作製したZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系アモルファスを熱処理することによってAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が40mol%まで固溶した立方晶ZrO<sub>2</sub>が生成した。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が25mol%固溶した立方晶ZrO<sub>2</sub>粉末をHIP処理することによって、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が準安定に固溶した正方晶相と単斜晶相の混合相から構成されているセラミックスを作製した。この固溶体セラミックスは結晶子サイズが10~50nmの範囲で、均質な微細構造を持っており、最も超微粒子から成

る焼結体である。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が25mol%固溶したZrO<sub>2</sub>固溶体粉末を、900℃で仮焼、成形後、1100℃でHIP処理した場合、セラミックスとしては非常に高い靱性値が得られ、K<sub>1c</sub>=23MPa・m<sup>1/2</sup>であった。

粉体および粉末冶金, 41 (8), 955-958 (1994)

\* 材料技術部 無機新素材研究室

\*\* 同志社大学 工学部

\*\*\* 大阪セメント(株)

## 誰にも分かる皮革の試験法(7)

### — 染色堅牢度試験の共通項目 —

奥村 章\*

染色または着色された皮革製品は、各種の化学的または物理的作用により色褪せ、変色、色落ちしやすく、染色堅牢度の品質管理が必要である。皮革の染色堅牢度試験を行うに当たっての一般的な知識や注意点、すなわち、染色堅牢度の意味、革関係の試験方法の紹介、JISで定め

られた試験方法の共通事項、判定の仕方について解説した。また、革製品の染色堅牢度の現状と品質管理についても紹介した。

皮革科学, 40 (3), 133-136 (1994)

\* 皮革試験所 製革研究室



編 集 委 員 (50音順)

○印 委員長

○青木 啓	井本 泰造	上野谷 敏之	橘 堂 忠
木村 裕和	佐藤 恭司	住 好 一	田 原 充
寺嶋 久史	永田 伍雄	増井 清徳	水 谷 潔
宮本 敬	森 正博		

事 務 局

玉置 省三 稲垣 賢一郎

大阪府立産業技術総合研究所報告

通 卷 No.8

平成7年3月20日印刷 平成7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  
TEL. (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. 8 (1995.3)

# REPORTS OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE

## CONTENTS

### Technical papers

- |   |  |    |
|---|--|----|
| 1. A Quantitative Analysis of Copper-Alloy by SIMS  | Naohiko Yamauchi, Shozo Tamaki                                   | 1  |
| 2. Improvement of Tarnishing and Corrosion Properties of Cu-Zn Alloys by Electropolishing                       | Motoya Matsumoto, Naohiko Yamauchi<br>Naoya Fujita               | 5  |
| 3. Inverse Shape Memory Effect of Cu-Zn-Al Alloy by Constraint Aging  | Naoya Fujita, Yūkō Hanatate                                      | 11 |
| 4. The Effect of the Interrupted Quenching on the Spontaneous Shape Change in a Cu-Zn-Al Alloy                  | Yūkō Hanatate, Naoya Fujita                                      | 17 |
| 5. On the Formation of the Hollow Space in the Sintering Process of the Ti Powder Compact Containing a Ni Plate | Yūkō Hanatate, Tomoyuki Mizukoshi<br>Toshiyuki Fujii, Eiji Tsuji | 23 |

Abstract of reports previously issued in other magazines

29~45

The logo for OITRI, consisting of the letters 'OITRI' in a bold, green, sans-serif font. The letter 'O' is stylized with a circular pattern inside.

OSAKA PREFECTURAL INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE

1-53, Enokojima 2-chome, Nishi-ku, Osaka, 550 Japan