

# 広島県立西部工業技術センター研究報告

NO.36

目 次

September 1993

抄 録

一 報 文

- |   |  |    |
|---|--|----|
| 1. F A用通信ボードの開発   | 打田澄雄, 武田幹雄, 馬場祥宏, 宮野忠文                     | 1  |
| 2. ハイビジョン対応画像処理専用LSIの開発                                 | 馬場祥宏, 楡垣和生, 宮野忠文, 打田澄雄, 武田幹雄               | 6  |
| 3. パーソナルCAEの開発  | 坂元康泰, 中塩武之, 山下弘之, 長谷川浩治, 中濱久雄<br>金安俊哉      | 11 |
| 4. YAGレーザによる精密加工法の研究                                    | 池田哲宏, 山下弘之, 中塩武之, 日守 巖, 南良良治               | 16 |
| 5. 樹脂溶射皮膜の生成技術と実用化                                      | 原 信彦, 新田 明, 筒本隆博, 野地英治                     | 20 |
| 6. 希少金属の回収およびその測定技術                                     | 渡部英雄, 田谷征雄, 浜岡英男, 相原将人                     | 24 |
| 7. FRP廃棄物の有効利用に関する研究                                    | 山縣康男, 丸下清志, 世良時夫                           | 28 |
| 8. ノンスチレンエポキシアクリレート樹脂による<br>ブリブレッグの試作                   | 下原伊智朗, 好満方邦, 大橋俊彦, 田平公孝, 坂田純一              | 31 |
| 9. マトリックス樹脂のMDI変性によるハイブ<br>リッド複合材料特性への影響に関する研究          | 田平公孝, 好満方邦, 大橋俊彦, 下原伊智朗, 竹内正一<br>坂田純一      | 36 |
| 10. 海底浄化実験海域の基礎調査                                       | 倉本恵治, 平田敏明, 畑徳直, 藤本宗之, 世良時夫<br>岡本五十生       | 39 |
| 11. 反応を利用したアルミニウム合金の<br>硬化法に関する研究                       | 土取 功, 縄雅典生, 中村和清, 筒本隆博, 新田 明               | 43 |
| 12. アルミナ被覆処理したほう酸アルミニウムウイスカー/アルミ<br>ニウム合金複合材料の機械的性質と熱処理 | 縄雅典生, 土取 功, 岩崎正道, 畑 元                      | 48 |
| 13. 球形基板へのダイヤモンドコーティングとその研磨                             | 新田 明, 筒本隆博, 中村和清, 土取 功, 木本祐司               | 52 |
| 14. ダイナミックイオンビームミキシングによる<br>C-BN膜の形成                    | 樋口浩一, 茶谷原昭義, 藤井兼栄                          | 55 |
| 15. EMI(電磁波障害)防止技術に関する研究                                | 中塩武之, 日守 巖, 田尾博幸, 池田哲宏, 山下弘之<br>藤田敏成, 木峰 保 | 59 |
| 16. 各種硬質基板に合成したダイヤモンド膜の<br>残留応力と密着性の評価                  | 筒本隆博, 中尾敦己, 新田 明, 中村和清                     | 65 |
| 17. 反応性イオンプレーティング時の真空槽内の<br>ガス圧測定                       | 梶岡 秀, 樋口浩一, 高井 修, 上場一郎, 貞弘聖二               | 69 |

**BULLETIN**  
of the  
**WESTERN HIROSHIMA PREFECTURE  
INDUSTRIAL RESEARCH INSTITUTE**

**September 1993**

**Vol.36**

**Contents**

— Originals —

1. Development of Special communication board for Factory Automation ..... 1  
UCHIDA Sumio, TAKEDA Mikio, BABA Yoshihiro and MIYANO Tadafumi
2. Hi-vision Image processing LSI design ..... 6  
BABA Yoshihiro, HIGAKI Kazuo, MIYANO Tadafumi, UCHIDA Sumio and  
TAKEDA Mikio
3. Development of "Personal CAE System" ..... 11  
SAKAMOTO Yasuhiro, NAKASIO Takeyuki, YAMASITA Hiroyuki,  
HASEGAWA Kouji, NAKAHAMA Hisao, KANEYASU Tosiya
4. Study on precision processing by YAG laser ..... 16  
IKEDA Tetsuhiro, YAMASHITA Hiroyuki, NAKASHIO Takeyuki,  
HIDERA Iwao and NARA Ryoji
5. Study on coating of resins by thermal spraying ..... 20  
HARA Nobuhiko, NITTA Akira, TSUTSUMOT Takahiro and NOJI Hideharu
6. Study on Recovery and Measurement Technology of Rare Metal in the Solution ..... 24  
WATANABE Hideo, TADANI Isao, HAMAOKA Hideo, AIHARA Masato
7. Study on Effective Use of FRP Waste ..... 28  
YAMAGATA Yasuo, MARUSHITA Kiyoshi, SERA Tokio
8. Development of the Prepreg used Non Smell Epoxy Acrylate Resins ..... 31  
SHIMOHARA Ichiro, YOSHIMITU Yoshikuni, OHASHI Toshihiko,  
TAHIRA Kimitaka, SAKATA Junichi
9. Study on Effects of Resin Modification by adding Meta-phenylen diisocyanate  
to Hybrid Composites. .... 36  
TAHIRA Kimitaka, YOSHIMITU Yoshikuni, OHASHI Toshihiko,  
SHIMOHARA Ichiro, TAKEUCHI Syoichi and SAKATA Junichi
10. Preliminary Investigation of polluted sediment under the oyster farm ..... 39  
KURAMOTO Yoshiharu, HIRATA Toshiaki, HATA Noriyoshi,  
FUJIMOTO Muneyuki, SERA Tokio, OKAMOTO Isao
11. Reaction hardening of particulate TiO<sub>2</sub>/Al composites by squeeze casting ..... 43  
TSUCHITORI Isao, NAWACHI Norio, NAWAMURA Kazukiyo,  
TSUTSUMOTO Takahiro, NITTA Akira

12. Mechanical Properties and Heat Treatment of Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Coated Aluminium Borate Whisker/Al Alloys Composites .....	48
NAWACHI Norio, TUCHITORI Isao, IWASAKI Masamichi, HATA Hajime	
13. Diamond Coating on Spherical Substrate and Polishing of it .....	52
NITTA Akira, TSUTSUMOTO Takahiro, NAKAMURA Kazukiyo, TSUCHITORI Isao and KIMOTO Yuji	
14. Synthesis of cubic boron nitride film by dynamic ion beam mixing .....	55
HIGUCHI Kouichi, CHAYAHARA Akiyoshi* and FUJII Kanenaga	
15. Studies on the Preventive Technique about Electromagnetic Interference .....	59
NAKASHIO Takeyuki, HIDERA Iwao, TAO Hiroyuki, IKEDA Tetuhiro, YAMASHITA Hiroyuki, FUJITA Toshinari and KIMINE Tamotu	
16. Evaluation of adhesion property and residual stress of diamond film on several hard materials .....	65
TSUTSUMOTO Takahiro, NAKAO Atsumi*, NITTA Akira and NAKAMURA Kazukiyo	
17. Measuring of reactive gas pressure in vacuum chamber during reactive ion plating .....	69
KAJIOKA Hideshi, HIGUCHI Kouichi, TAKAI Osamu*, KANBA Ichiro*, and SADAHIRO Seiji	

---

*Published by*

WESTERN HIROSHIMA PREFECTURE INDUSTRIAL RESEARCH INSTITUTE

10-1 Agaminami 2chome, Krue-shi,

Hiroshima 737 Japan

# 抄 録

広島県立西部工業技術センター研究報告 (No.36)

## F A用通信ボードの開発

打田澄雄、武田幹雄、馬場祥宏、宮野忠文

ASIC (特定用途向け集積回路) を活用した小規模LAN (ローカルエリアネットワーク) ボードを開発した。複数の端末間で通信するためのLANインタフェースの他に工場内の機械と通信するためのシリアルインタフェースや、プリンタ等との接続を可能にするパラレルインタフェースを搭載している。LANにはバス型、トークンパッシング方式を採用し、拡張性、

リアルタイム性を実現した。なお本ボードはパソコンに装着して容易に利用できるように専用のドライバソフトウェアを用意しており、工場内で各種機械・装置との制御が可能となっている。

- (1) LANインタフェース: バス型, トークンパッシング, 2.5Mbps
- (2) シリアルインタフェース: RS232C規格準拠, 1200~9600bps
- (3) パラレルインタフェース: 8ビットパラレル, 14ピン

P 1~5, 表6, 図8, 写真2, 文献4

## ハイビジョン対応画像処理専用LSIの開発

馬場祥宏、松垣和生、宮野忠文、打田澄雄、武田幹雄

ハイビジョンは現行TV方式と比較して精細度に優れた画像が得られることから、画像処理装置の高速度、高精度化を実現する技術として期待されている。

そこで、ハイビジョン方式に対応して、1920×1125画素構成の画像に対し面積、重心、幅、傾き角の特徴量を1/30秒で高速に抽出するハイビジョン対応画像処理専用LSIを実現するため、その機能設計・論理

設計を行った。論理設計はゲートアレイ設計CADのTTL互換マクロを用いて設計し、総ゲート数は約10Kゲートであった。

また、ハイビジョン映像信号をしきい値により2値化する回路および同期信号を分離する回路の設計・製作を行い、良好な結果を得た。

P 6~10, 表0, 図4, 写真3, 文献3

## パーソナルCAEの開発

坂元康泰、中塩武之、山下弘之、長谷川浩治、中濱久雄、金安俊哉

CAEツールの利用が中小企業まで広く普及することを目的として「パーソナルCAE」プログラムを開発した。このプログラムは下記を特徴とする。

①設計者が容易に利用できるように形状入力、境界条件の設定等は市販CAD上で行える

②パソコンに複数のプロセッサを組み込み、有限要素法を並列処理により高速に解く

③解析結果はコンター図等でグラフィカルに確認できる特にソルバーにおいては、従来のパソコンCAEでネックとなっていた計算スピードとメモリ制限による解析規模の問題が解決できた。

また、ピストンの機械加工において、クランプによる変形をCAEを用いて予測することにより加工精度が向上した事例を報告する。

P 11~15, 表1, 図9, 写真1, 文献2

## YAGレーザによる精密加工法の研究

池田哲宏、山下弘之、中塩武之、日寺巖、南良久治

マイクロ加工の実用的手段として有望視されているYAGレーザを用いた微細穴あけ、切断、マーキング加工における加工要因と寸法・形状等の加工品質との関係を明らかにした。穴あけ加工ではパルスエネルギーの増加に伴い穴径は増加する。1ショット照射により得られる穴径は0.07~0.5mm程度である。穴加工面の傾斜は各パルス幅において最小値が存在し、パルス幅

1msの場合、パルスエネルギー4.8J/Pで約0.07になる。パルス繰り返し数50PPSの切断加工においては、面粗さRmax10 $\mu$ mが得られ、速度の上昇に伴い粗さは増加する。マーキング加工では平均出力の低下、発振周波数の増加、小径のモードセレクターの使用により加工幅は減少し、0.1mm以下の加工幅が容易に得られる。

P 16~19, 表1, 図11, 写真1, 文献1



# 抄 録

広島県立西部工業技術センター研究報告 (No.36)

## 樹脂溶射皮膜の生成技術と実用化

原 信彦, 新田 明, 筒本隆博, 野地英治

予熱やプライマーの塗布等前処理が不要なポリエチレン及びナイロン樹脂の溶射技術についての研究を行い、密着強度の良い皮膜を得る事が出来た。これらの皮膜が海洋構造物等に適正であるかを調べるため、耐塩水性、耐酸性試験を行った後、密着強度試験を行った。3%塩水に浸漬した場合初期には強度の低下が見られるがその後はほとんど変化しなかった。また、腐食の程度は良好な結果を示したが密着強度が低下するためこ

れを改良する必要がある。

紫外線を照射した皮膜の強度は200時間までは大きく低下するがその後の低下は少ない。いずれも黒色のほうが、比較的低下が少なかった。

1000時間照射後の皮膜の表面はかなりの亀裂が発生し粉体塗装と比較すると溶射の方が亀裂が大きく、劣化しやすいものと思われるため溶射中に加熱し過ぎないように注意する必要がある。

P20~23 図7, 写真2, 文献2

## 希少金属の回収およびその測定技術

渡部英雄, 田谷征雄, 浜岡英男, 相原将人

シリカゲル表面を化学修飾したシリルゼンサイトを合成し、これをカラムに詰めて溶液中からの希少金属であるマンガンの回収法について検討した。回収における最適な流量や溶液のpHは、5.0l/min, 5.0~6.0であった。この時のシリルゼンサイトの最大捕集量は0.111mmol/gであった。カラムに捕集されたマンガンは酸で簡単に溶離されるため、溶離した溶液を誘導結

合プラズマ発光分析装置に噴霧して、微量マンガンの定量法についても検討した。塩化ナトリウムや塩化カリウムが多量共存すると負の干渉を示したが、陰イオンについてはほとんど影響なかった。

本法の応用例として海水や河川中の微量マンガンの定量を行った結果、河川水ではほぼ満足できる結果が得られた。

P24~27, 表6, 図3, 写真0, 文献4

## FRP廃棄物の有効利用に関する研究

山縣康男, 丸下清志, 世良時夫

製造過程で排出するFRP廃棄物を再びフィルターとして利用することを検討した。

FRPの微粉化はせん断型粉砕機で粗砕した後、微粉砕する2段階処理を行った。せん断粉砕ではガラス繊維は解繊するが、微粉化しない。粗砕物を摩砕方式の粉砕機で粉砕すると、ガラス繊維は0.1~1mm長、樹脂やフィルターは20 $\mu$ m程度に粉砕できた。

粗粉砕FRPをBMC用炭カル代替フィルターとして使用した場合の物性は混入割合によって低下傾向を示すが、逆に引張強度が高くなるなどバラツキがあり、粗砕物の均一混練性や成形性に問題を生じる。微粉砕物をセメントに混入した場合のモルタルの物性は混入率に応じてかさ密度が小さくなるとともに圧縮度も低下する。

P28~30, 表1, 図2, 写真2, 文献2

## ノンスチレンエポキシアクリレート樹脂によるプリプレグの試作

下原伊智朗, 好満芳邦, 大橋俊彦, 田平公孝, 坂田純一

グリシジルエーテル誘導体のメタクリレートモノマーに用いた無臭性樹脂によって、スチレンの悪臭がなくガラス繊維粉塵のないプリプレグの試作検討を行った。無臭性樹脂の機械的強度は、一般のFRP用樹脂と同じレベルであり、樹脂の熱変形温度は一般樹脂より低い増粘剤としてのイソシアネートにより向上した。これを用いたプリプレグ成形品の引張強度は、

約450Mpaであった。熱変形温度を改善するために無臭性樹脂にジアリルフタレートを配合した場合、硬化温度・硬化剤の量上げる必要があった。DAP添加により熱変形温度が低下した試験板ではDAPモノマーの赤外吸収が残っており、DAPの未硬化と熱変形温度の低下の間により相関が見られた。

P31~35, 表4, 図4, 写真0, 文献3

# 抄 録

広島県立西部工業技術センター研究報告 (No.36)

## マトリックス樹脂のMDI変性によるハイブリッド複合材料特性への影響に関する研究

田平公孝, 好満芳邦, 大橋俊彦, 下原伊智朗, 竹内正一, 坂田純一

MDIによるエポキシアクリレート樹脂変性が, CF/GFハイブリッド複合材料の界面強さ及び機械的特性に与える影響について検討した。市販炭素繊維とエポキシシラン処理を施したガラス繊維とMDI変性エポキシアクリレート樹脂を用いハンドレイアップ法により積層板を成形した。

それら試料の機械的特性を評価した結果, 曲げ強さ, 層間せん断強度, シャルビー衝撃特性, 打ち抜き衝撃損傷面積などの機械的特性を向上させるにはMDIを多量に添加すれば良いのではなく最適な量(樹脂に対し5~10w%)のMDIを加える必要があることが分かった。

P36~38, 表1, 図6, 写真0, 文献2

## 海底浄化実験海域の基礎調査

倉本恵治, 平田敏明, 畑 徳宜, 藤本宗之, 世良時夫, 岡本五十生

カキ養殖漁場の若返りを図るため, 海底の汚泥を除去する研究を進めている。昨年引き続きカキ筏周辺の環境調査と汚泥除去ロボットが海底で活動する際に必要となる海底強度等の基礎調査を実施した。

カキ筏周辺の水質はリンや窒素などの栄養塩類も少なく, 昨年同様上層下層とも清浄であった。

底質は中央粒径値が $8.2\phi$ のシルト質粘土であり,

Ehはいずれの層も負で, 下層ほど大きな値となった。

10m×20mの海底面の起伏を測定した結果高低差の最大は0.4mであった。また1潮汐間の潮流測定結果は最大0.1m/secでロボットの活動には支障ないと思われる。海底面に鉄板を降ろし100kg/cm<sup>2</sup>の荷重をかけたときの海底面の沈下量は1~2cmでロボットの行動に支障はないことがわかった。

P39~42, 図4, 表8, 文献3

## 反応を利用したアルミニウム合金の硬化法に関する研究

土取 功, 綱雅典生, 中村和清, 筒本隆博, 新田 明

ルチルタイプのTiO<sub>2</sub>とAlの複合材料をスクイズキャストによって調整し, その反応性を調べた。その結果, 複合化温度条件に依存して3種類の金属組織を持つ複合材料が生成することが分かった。一つはTiO<sub>2</sub>とAlの未反応複合材料であり, 二番目は両者が反応して硬質で均質な複合材料ができ, さらに三番目は硬質部分と軟質部分が入り交じった, 組織的

にも不均質な複合材料である。反応して均質な複合材の硬さは約Hv1100であり, 不均質な複合材の硬さはHv40~1250の範囲であった。X線回折とSEM観察によって, この反応硬化した均質な複合材料はAl-Ti金属間化合物の地に微細な $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が分布した比較的均質な組織を持つものであった。

P43~47, 表1, 図4, 写真5, 文献7

## アルミナ被覆処理したほう酸アルミニウムウイスカー/アルミニウム合金複合材料の機械的性質と熱処理

綱雅典生, 土取 功, 畑 元, 岩崎正道

近年, ほう酸アルミニウムウイスカーは, 他の強化材と比べて価格/性能比が高いことから強化材として有望視されている。そこで本研究ではこのウイスカーを用いてそのプリフォームの製造過程で表面をアルミナ化し, 高圧凝固鑄造法を利用してアルミニウム合金複合材料を作製した。そしてこれが強度特性にどのような影響を及ぼすか主に引張試験について調べた。

その結果, as castの状態ではアルミナ処理した物は, 処理していない物と比べて常温で約50MPa強度が向上した。また, T6熱処理するとas cast材よりも強度の低下がみられた。複合材料からウイスカーを抽出してSEM観察, X線回折を行ったところスピネルと思われる反応生成物が確認された。

P48~51, 表2, 図5, 写真1, 文献4

# 抄 録

広島県立西部工業技術センター研究報告 (No.36)

## 球形基板へのダイヤモンドコーティングとその研磨

新田 明, 筒本隆博, 中村和清, 土取 功, 木本祐司\*

球形のセラミックス基板にダイヤモンドの気相合成を行い、膜が均一にかつ密着性良く合成できることがわかったが、合成したままの表面のダイヤモンドは結を晶面持つ粒状の表面をしており、大きな凹凸がある。これを実際の耐摩耗部品に応用するには、表面を研磨し滑らかにする必要がある。この観点から、本研究では球形基板へのダイヤモンド合成条件と、その研磨技

術の確立を目的とした。SiC 球形基板へ気相合成したダイヤモンド被膜は、緻密で強固に密着しており、回転基板であれば均一なダイヤモンドコーティングが可能となった。

開発した球形基板のダイヤモンドコーティング被膜は研磨すると表面粗さ  $R_y$  (JIS) 0.6 $\mu\text{m}$ が得られた。

P52~54, 図5, 写真2, 文献7

## ダイナミックイオンビームミキシングによるc-BN膜の形成

樋口 浩一, 茶谷原 昭義, 藤井 兼栄

立方晶窒化ホウ素 (c-BN) はダイヤモンドに次ぐ超硬質材料で熱伝導性に優れ、鉄族金属に対し極めて化学的に安定な性質を持つ材料として注目されている。本研究ではPVDの一種であるダイナミックイオンビームミキシングを用いc-BN膜の形成を試みた。成膜した被膜は顕微赤外線分光分析装置で評価した。その結果、ホウ素の蒸着速度0.05nm/sec, 窒素50%+アル

ゴン50%混合ガス,  $1 \times 10^{-4}$  Torr, イオンのエネルギー1keV, 基板温度320°Cの条件でイオン電流を調整することにより、基板との界面の間にh-BNを介してc-BN膜を形成できた。また、c-BN形成にはイオンによるエッチング作用が重要な役割を果たすことがわかった。(アルゴンにより促進される。)

P55~58, 表2, 図7, 文献7

## EMI (電磁波障害) 防止技術に関する研究

中塩武之, 日寺 巖, 田尾博幸, 池田哲宏, 山下弘之, 藤田敏成, 木峰 保

導電性材料に炭素系粉末材料を用いて、高分子材料を導電化する方法を試みた。重量配合比で3:4まで可能であり、500MHzで電界シールド効果80dB, 磁界シールド効果67dBのものが得られた。また炭素繊維は重量配合比2:1まで可能であるが、電磁波シールド効果は同等の値を示し、配合量が少なくてすむことがわかった。

またプラスチックの表面に金属を溶射することにより導電性被膜を形成し、シールド効果と作業性の両面から実用技術になり得るかを検討した。銅, ニッケル等の金属では、500MHzで電界シールド効果85dB以上、磁界シールド効果65dB以上のものが得られた。

P59~64, 表6, 図8, 写真3, 文献1

## 各種硬質基板に合成したダイヤモンド膜の残留応力と密着性の評価

筒本隆博, 中尾敦己, 新田 明, 中村和清

ダイヤモンドコーティングで重要な課題である密着性の向上と、これに大きな影響を及ぼす残留応力の評価方法の確立が望まれている。本研究ではWC, SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>等の各種硬質基板に合成したダイヤモンド膜の残留応力を、ラマン分光分析法で、密着性を圧縮引倒し法で評価した。ダイヤモンドのラマンピークは基板

の熱膨張係数がダイヤモンドより大きいほど高波数側へずれ、このシフトから計算した残留応力の値は、基板と膜の熱膨張差から生じる熱応力の推定値と良い一致を示す。膜の密着性は基板の表面が粗くなるほど向上し、それと共に剝離した膜に基板材料が多くはぎ取られる。この効果はSiC基板で最も顕著にあらわれる。

P65~68, 表1, 図5, 写真1, 文献8

# 抄 録

広島県立西部工業技術センター研究報告 (No.36)

## 反応性イオンプレーティング時の真空槽内のガス圧測定

梶岡 秀, 樋口浩一, 高井 修, 上場一郎, 貞弘聖二

反応性イオンプレーティング時の蒸発金属と導入ガスの反応性(組成制御)を検討する上で、真空槽内のガス圧を知ることは重要である。しかし、真空測定子が汚染されるために定常的に測定することは困難である。そこで、短管部と真空槽内のガス圧差を実測し、前者の測定値で後者のガス圧が推定できるか否かを検討した。チタンのゲッター作用の有無、大小にかかわ

らず、窒素、アセチレンガスともに両者の圧力測定値はほぼ一致した。この結果は、反応性イオンプレーティングのようなゲッター作用の非常に大きいダイナミックな状況下でも、短管部のガス圧測定により真空槽内のガス圧を推定できることを示唆している(窒素ガスは両者でほぼ等しく、アセチレンガスに対しては、比感度係数を考慮すると真空槽の方が約2倍高い)

P69~72, 表0, 図5, 写真0, 文献4

# ASICの応用に関する研究 (第2報)

## F A用通信ボードの開発

打田澄雄, 武田幹雄, 馬場祥宏, 宮野忠文

### Study on ASIC applications (Development of Special communication board for Factory Automation)

UCHIDA Sumio, TAKEDA Mikio, BABA Yoshihiro and MIYANO Tadafumi

We have developed a communication board for a factory automation with an ASIC (Application Specific Integrated Circuit). This board has three kind interfaces and a RAM disk. First is a local area network interface. The specification is the ARCNET, that is a token passing, and a topology is a bus type. Second is a serial interface, RS-232C. Third is an 8bits parallel interface for a printer. A RAM disk is used for a storage of data and programs.

- (1) LAN interface: Topology Bus, token passing, transfer rate 2.5Mbps
- (2) serial interface: RS-232C, transfer rate 1200-9600bps
- (3) parallel interface: 8 bits for data, 2 bits for control
- (4) storage: RAM DISK 128KB

キーワード: ASIC, ネットワーク, ARCNET, デバイスドライバー

## 1 緒 言

工場内にはNC工作機械, 産業用ロボット, プログラマブルコントローラなど様々な工作機械やデータ処理装置が散在している。しかし, 情報通信技術, コンピュータ技術の進展により, 個別機器の自動化からセルやラインの自動化, さらに工場全体の自動化が進められている。そこで, 集中管理, 分散制御を行うためのネットワークの整備が進められており, 工場内のネットワーク関連にはMAP (Manufacturing Automation Protocol) 規格に従った製品もあるが, コスト等の制約から一般的に普及するには至っていない。また数台から10数台程度の小規模の工場においてはMAP, ミニMAPまで必要でなく, 軽装仕様で充分な場合が多い。そこで, 小規模の工場でもネットワークを構築する場合に利用できる通信ボードを開発した。本ボードは, コントロール回路をプログラマブルゲートアレイを利用することにより小型化し, 機械装置等との通信を行うための各種インタフェースを実装した。

## 2 概 要

本ボードはパソコンの拡張スロットに装着して使用する。機能はLAN用, 機器の制御用, 記録用に3種類の通信インタフェースとRAMディスク機能である。

図1に本ボードのブロック図を示す。本ボードはパソコン本体とのインタフェースのためのバスインタフェース部, LANインタフェース部, シリアルイン

タフェース部, プリンタインタフェース部, RAMディスク部から構成されている。

LANインタフェース部はバス型に各端末を接続し, 相互に通信するためにLANコントローラとしてトークンパッシング方式のARCNETコントローラを, バスの駆動にRS485ドライバーを採用した。シリアルインタフェース部はRS232Cインタフェースを備えた機器を制御するためにコントローラにUSART (Universal Synchronous Asynchronous Receiver Transmitter) を, ドライバーにRS232Cドライバーを採用した。パラレルインタフェース部はプリンタに

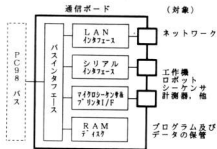


図1 ハードウェア構成図

よる印刷等のために、プログラマブルゲートアレイの一部を利用した。RAMディスク部はデータまたはプログラムの一時保存のために、コントローラにプログラマブルゲートアレイを、メモリにはSRAM (Static Random Access Memory) を使用した。

本ボードは限られたスペースを有効に使うために4200ゲート相当のゲートアレイを用いており、内約2000ゲートを上記制御用に使い、残りはシーケンサなどに使うことができる。その場合の入出力にはプリンタインタフェース部を利用する。

以上の機能はパソコン上で容易に利用できるようにMS-DOS上でデバイスファイル化している。構成を図2に示す。パソコンのハードウェア部分に密着したソフトウェアであるBIOS (基本入出力ソフト) やOS (オペレーティングシステム) であるMS-DOSの上に拡張されたデバイスとしてそれぞれLANドライバー、シリアルインタフェースドライバー、パラレルインタフェースドライバー、RAMディスクドライバーとして登録している。機器制御などのアプリケーションソフトからは必要なデバイスをオープンし、データの入出力、そしてクローズという手続きで利用する。

通信ボードの外観を写真1に、仕様を表1に示す。

ネットワーク管理 リモート制御		ファイル転送		アプリケーションソフト
LAN	シリアル I/F	パラレル I/F	RAM ディスク	デバイスドライバー
	MS-DOS			
BIOS				

図2 ソフトウェア構成図

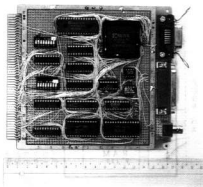


写真1 通信ボードの外観

### 3 LANインタフェース

#### 3.1 LAN概要

LANのトポロジーは拡張性を考慮してバス型を、プロトコルにはリアルタイム処理を考慮してトークンパッシング方式のARCNETを採用した。ARCNETは1977年に米国データポイント社が提唱した改良型トークンパッシング方式のLANの名称で、次のような特長がある。

- (1) ネットワークへのアクセスの最大待ち時間が規定されている。
- (2) ネットワーク中のノード数やデータ転送要求頻度の増加に対しても高スループットを維持できる。
- (3) ネットワークへのノードの追加、削除及びトークンの紛失時などの再構築を自動的に行う。
- (4) パケットの正常送信確認をハードウェアレベルで行う。

#### 3.2 メッセージ

通信ボードをネットワークに参加させるためには予め、ノードにネットワーク中で唯一の識別コードを付与しなければならない。本ボードでは0から255までの識別コードを利用できる。ただし、0はブロードキャストパケット用の識別コードとして使用するためノードの番号として用いることはできない。

表1 通信ボードの仕様

項目	仕様
LAN インタフェース	<ul style="list-style-type: none"> <li>データ転送速度 2.5Mbps</li> <li>最大ノード数 32ノード (最大255)</li> <li>プロトコル トークンパッシング</li> <li>トポロジー バス型</li> <li>パケットデータサイズ 1~253バイト(ショートパケット) 257~508バイト(ロングパケット)</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>最大延長距離 6.4km</li> <li>伝送媒体等 75Ω同軸ケーブル、RS485(BNC) COM20020(ARCNET)</li> </ul>	
シリアルインタフェース	<ul style="list-style-type: none"> <li>信号規格 EIA-RS232C 規格に準拠</li> <li>25ピン、1200~9600bps</li> <li>1チャンネル</li> <li>18251相当</li> </ul>
パラレルインタフェース	<ul style="list-style-type: none"> <li>信号規格 8ビットパラレルインタフェース 14ピン</li> </ul>
RAM ディスク	<ul style="list-style-type: none"> <li>容量 128KB</li> </ul>
マイクローシーケンサ	<ul style="list-style-type: none"> <li>信号規格 TTL/CMOSレベル</li> <li>接続数 (外部) 21点(パラレルインタフェースと共用)</li> <li>(内部) 最大144</li> </ul>
外部バス	PC9801バス相当
備考	サイズ: PC9801拡張用ボード1枚 消費電力: 5 VA

回線に送信されるメッセージは図3に示す5種類がある。なお、メッセージはメッセージ内に埋め込まれている宛先のみが受信する仕組みになっている。

(1) I T T (トークン)

バスの使用権を制御するために用いる。ネットワーク中のノードはこのトークンを渡された時点で送信することができる。送信する必要がなければ次のノードへトークンを渡さなければならない。トークンパッシングはこれに由来している。なお、最初のトークンはネットワークの状況に応じて決められた約束に従って生成される。

(2) F B E (フリーバッファの問い合わせ)

あるノードから他のノードにデータを送る場合、受け側が準備ができているかを予め問い合わせるために用いる。受け側が準備できている場合は(3)のACKを、そうでなければ(4)のNAKまたは無応答で応対する。

(3) A C K (肯定応答)

(2)の問い合わせまたはデータの転送に伴う正常終了に対して用いる。

(4) N A K (否定応答)

(2)の問い合わせに対し用いる。

(5) P A C K E T (データパケット)

データはパケット単位で取り扱われる。パケットにはデータの他に転送元および宛先の識別コード、バイト長、パケットタイプ、CRCチェックが付加されて送信が行われる。なお、実際にデータとして利用できるのはショートパケットの場合253バイト、ロングパケットの場合508バイトまでである。

CRCは $X^{25} + X^{13} + X^2 + 1$ で計算される(Xはデータ)。

### 3. 3 ARCNETコントローラ

ARCNETコントローラにはCOM20020を採用した。このICの主な仕様を次に示す。

- (1) 2.5Mbpsのトークンパッシングプロトコル
- (2) ARCNETコントローラ/トランシーバ/RAM
- (3) プログラマブルなノードIDの設定
- (4) 自己診断機能

ドライバーにはバス接続可能なRS485ドライバーを用いた。LANインタフェース部の構成図を図4に、またLANインタフェースに関するI/Oアドレスを表2に示す。

### 3. 4 LAN用基本ソフトウェア

LAN用基本ソフトはLANを介してデータを各ノード間で授受するための基本的な機能を提供する。本ソフトの機能を次に示す。

- (1) ノードIDの設定
- (2) ファイル転送機能
- (3) リモートコマンド実行機能

Alert	EOT	NID	NID
-------	-----	-----	-----

Alert='1'×6t'yt  
EOT =04H  
NID =ノード識別コード(01H~FFH)  
(1) I T T

Alert	ENQ	DID	DID
-------	-----	-----	-----

Alert='1'×6t'yt  
ENQ =05H  
DID =ノード識別コード(01H~FFH)  
(2) F B E

Alert	ACK
-------	-----

Alert='1'×6t'yt  
ACK =06H  
(3) A C K

Alert	NAK
-------	-----

Alert='1'×6t'yt  
NAK =15H  
(4) N A K

Alert	SOH	SID	DID	DID	C. P	Data
-------	-----	-----	-----	-----	------	------

Data	Data N	CRC	CRC
------	--------	-----	-----

Alert='1'×6t'yt  
SOT =01H  
SID =送信元ノード識別コード(01H~FFH)  
DID =宛先ノード識別コード(00H~FFH)  
C. P =ポインタ  
Data =データ(00H~FFH)  
CRC =Cyclic Redundancy Characters  
(5) P A C K E T

図3 メッセージ

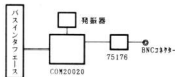


図4 LANインタフェース構成図

表2 I/Oアドレス(LANインタフェース)

I/Oアドレス	入 力	出 力
XXD0	ステータスフラグ	割り込みマスク
XXD2	ダイアグノスティック	コマンド
XXD4	アドレスポインタ上位	アドレスポインタ上位
XXD6	アドレスポインタ下位	アドレスポインタ下位
XXD8	データレジスタ	データレジスタ
XXDA	予約	予約
XXDC	コンフィグレーション	コンフィグレーション
XXDE	TentID/NodeID	TentID/NodeID

(注) I/Oアドレスの「XX」は00~FFまで設定可

#### (4) メッセージ転送機能

なお、以上の機能はシングルタスク処理のMS-DOSの拡張機能として実現しているため、複数のプロセスを同時に実行することは制約がある。

MS-DOSへはキャラクタ型デバイスドライバとして組み込んでおり、デバイス名「CBCOM」でコンソール「CON」やプリンター「PRN」等と同様の操作が可能である。

COM20020や関連部分の初期化や設定変更、状態の入力等はIOCTL機能を使って行う。

### 4. その他のインタフェース

#### 4.1 シリアルインタフェース

多くの工作機械はRS-232Cインタフェースを介して制御することが可能である。図5にシリアルインタフェースのハードウェア構成を表3に使用するI/Oアドレスを示す。通常、通信は非同期伝送（調歩同期伝送）で行われるため、コントローラにはUSART (8251)、ドライバにはMAX233を用いた。転送速度は1200, 2400, 4800, 9600bpsを選択できる。

ソフトウェアはキャラクタデバイス「CBRS」として登録するデバイスドライバを作成した。8251および関連の初期化、通信条件の変更等はIOCTL機能を利用して行う。

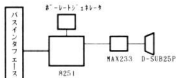


図5 シリアルインタフェース構成図

表3 I/Oアドレス (シリアルインタフェース)

I/Oアドレス	入 力	出 力
XXD1	データ (8251)	データ (8251)
XXD3	ステータス (8251)	コマンド (8251)
XXDD	ステータス/データ (LCA)	ステータス/データ (LCA)

(注) I/Oアドレスの「XX」は00~FFまで設定可

#### 4.2 パラレルインタフェース及びマイクロシーケンサ

工場などの現場では記録のためにプリンタを利用する場合がある。プリンタインタフェース部の構成を図6にI/Oアドレスを表4に示す。

ソフトウェアはキャラクタデバイス「CBPRN」として登録するデバイスドライバを作成した。

本機能はプログラマブルゲートアレイ (LCA) をプログラムすることによって実現しているため、シー

ケンス制御の動作もプログラムを用意することによって可能となっている。

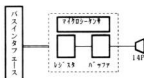


図6 パラレルインタフェース構成図

表4 I/Oアドレス (プリンタインタフェース)

I/Oアドレス	入 力	出 力
XXD9	ステータス (プリンタ)	データ (プリンタ)
XXDD	ステータス/データ (LCA)	コマンド/データ (LCA)

(注) I/Oアドレスの「XX」は00~FFまで設定可

#### 4.3 RAMディスク

データやプログラムの保管のため、可動部のあるフロッピーやハードディスクを工場内で利用する場合、振動や粉塵等が問題となる。そのため、RAMディスク機能を付加した。RAMディスクの構成を図7にI/Oアドレスを表5に示す。

ソフトウェアはブロック型デバイスとして登録するデバイスドライバを作成した。

#### 4.4 プログラマブルゲートアレイ

本ボードのプリンタインタフェース部、RAMディスクのアドレス生成および制御信号等はユーザーでプログラム可能なゲートアレイを用いた。今回用いたゲートアレイはザイリンクス社のLCA (ロジックセルアレイ) XC3042で、4200ゲート相当の回路を実現できる。今回の機能を得るためには約2000ゲートを利用しているが、汎用ICで組んだ場合と比べ個数で1/20、占有面積で1/5と小型化に大きく寄与している。表6に関連のI/Oアドレスを示す。

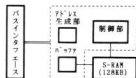


図7 RAMディスク構成図

表5 I/Oアドレス (RAMディスク)

I/Oアドレス	入 力	出 力
XXD5	データ	データ
XXD7	—	バンクアドレス

(注) I/Oアドレスの「XX」は00~FFまで設定可



表6 I/Oアドレス(LCA)

I/Oアドレス	入 力	出 力
XXDD	データ	データ
XXDF	ステータス (LCA)	プログラム (LCA)

(注) I/Oアドレスの「XX」は00~FFまで設定可

## 5 開発環境

本ボードの開発に際し、LCAの設計にはザイリックス社のXDM (Xilinx Design Manager)を使用した。電子回路の設計は主にOrCAD L.P.社のOrCADを使用した。またPLD (Programmable Logic Device)のプログラムにはデータI/O社のABELと樹アパルデータのPECKER30を使用した。

ソフトウェアはデバイスドライバー作成時には主にMASMを、アプリケーション作成時にはMS-C (いずれもMicrosoft社)を用いた。

## 6 通信ボードの応用

### 6.1 概要

本通信ボードを用い、複数のノード間で情報を授受し、分散制御を行うシステムを開発した。構成を図8に、外観を写真2に示す。カメラから画像を入力した後、物体を識別する画像処理システム、その情報から組立作業をするロボット制御システム、そして2つのシステムを管理する管理システムをネットワークを介して連結し、運転する。

### 6.2 画像処理システム

画像を入力するカメラ、画像を記録するフレームメモリ、画像処理を行うパソコンから構成される。

管理システムからの指示に従い、カメラから入力した画像を一旦フレームメモリに保存した後に、雑音除去、画像強調、2値化などの前処理を施す。次に、ラベリング、特徴抽出などにより物体認識を行う。結果は管理システムに報告する。

### 6.3 ロボット制御システム

6自由度の多関節ロボット、制御のためのパソコンから構成される。

管理システムからの指示に基づき、ロボットの姿勢制御を行い、組立、分解などの作業を実施する。姿勢などの情報は逐次、管理システムに報告する。

### 6.4 管理システム

管理システムは画像処理システム、ロボット制御システムに予め設定したスケジュールに従って、状況に応じた作業を指示する。また各システムから報告される情報は端末の画面に表示する。

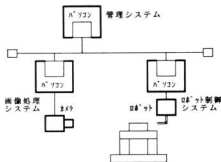


図8 分散制御システム構成図

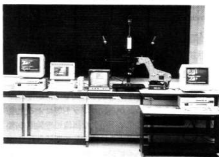


写真2 分散制御システムの外観

## 7. 結 言

本研究により次の成果が得られた。

- (1) 複数の機器間でのデータ転送を効率よく行うLANに関する信号方式やプロトコルなどのノウハウを得た。
- (2) デバイスドライバーの構築に際し、キャラクタ型デバイスやブロック型デバイスなどのノウハウを蓄積した。
- (3) プログラマブルゲートアレイを採用したことにより小型、省電力のボードにすることができた。

## 文 献

- 1) 東洋マイクロシステムズ㈱:ARCNET Technical Manual (1992)
- 2) 東洋マイクロシステムズ:COM20020 日本語版データ・シート (1992)
- 3) 大倉商事㈱:プログラマブルゲートアレイデータブック (1990)
- 4) NEC:MS-DOS 3.3C プログラマーズリファレンスマニュアル Vol.1 (1990)

# 高速画像処理システムの設計および試作 ハイビジョン対応画像処理専用LSIの開発

馬場祥宏, 松垣和生\*, 宮野忠文, 打田澄雄, 武田幹雄

## Hi-vision Image processing LSI design

BABA Yoshihiro, HIGAKI Kazuo, MIYANO Tadafumi, UCHIDA Sumio and TAKEDA Mikio

Hi-vision is expected to be a key technology tool to perform a high-speed, high-precision image processing system due to the fact that Hi-vision can get a more precise picture than the current TV method.

We are developing a Hi-vision image-processing LSI that extracts the image characteristics (area, center of gravity, width and angle of inertia, equivalent ellipse) from a 1920 x 1125 pixel image in 33 msec.

In this paper, we report the Hi-vision image-processing LSI function design as well as its logic design.

A synchronized signal separation circuit and a binary encoding circuit for Hi-vision video signal are also described.

キーワード: ハイビジョン, 画像処理, ASIC

### 1 結 言

ハイビジョンは現行TV方式と比較して精細度に優れた画像が得られることから, ロボット等による生産工程, 検査工程の高度化に不可欠な画像処理装置の高速化, 高精細化を実現する技術として期待されている。しかしながら, ハイビジョン方式に対応した画像処理装置は, 現行TV方式の5倍以上の大量のデータを極めて高速に処理しなければならず, その実現には専用LSI化が不可欠である。

筆者らは現行TV方式に対応した画像処理専用LSI<sup>(1)</sup>を既に開発している。この画像処理専用LSIは映像信号を直接ハードウェア演算することにより, 工業用画像処理で有用な面積, 重心, 幅の特徴量を1/30秒で抽出する特徴量抽出プロセッサである。

そこで本研究では, ハイビジョン方式に対応して, 画素構成を1920×1125画素に精細化するとともに, 上記の面積, 重心, 幅に傾き角を加えた特徴量を同じく1/30秒で高速に抽出するハイビジョン対応画像処理専用LSIを開発する。

本年度は3年計画の初年度にあたり, 本報告では, ハイビジョン対応画像処理専用LSIの機能設計, 論理設計およびハイビジョン映像信号の2値化, 同期信号分離回路の設計, 製作を行った結果について中間報告を行う。

### 2 ハイビジョン対応画像処理専用LSIの機能設計

本画像処理専用LSIは, ハイビジョンモニタを構成するためのチップセットとは本質的に異なり, ハイビジョンをロボットの目として利用する工業用画像処理を実現するものである。すなわち, 2値化されたハイビジョン信号を入力とし, 撮像された物体の面積, 重心, 幅, 傾き角の特徴量を高速に抽出する特徴量抽出プロセッサである。

有効画素について総和を求めると、面積を  $\sum_{i,NB} 1$  と書くことにすると、面積と重心は有効画素についての0次と1次のモーメントであり

$$\text{面積 } S = \sum_{i,NB} 1$$

$$\text{重心 } XG = \sum_{i,NB} X/S \quad YG = \sum_{i,NB} Y/S$$

なる演算により, 得られる。

横幅XWは水平方向座標の最大値XMAXと最小値XMINを用いて

$$XW = XMAX - XMIN$$

同様に, 縦幅YWは垂直方向座標の最大値YMAXと最小値YMINを用いて

$$YW = YMAX - YMIN$$

で得られる。

XMIN, XMAXは横幅を求めるだけでなく, 有効画素の左端, 右端の位置を検出する用途に, YMIN, YMAXは縦幅を求めるだけでなく, 有効画素の上端, 下端の位置を検出する用途にも有用である。

図1にハイビジョン対応画像処理専用LSIの機能ブロック図を示す。

\* 広島県先端技術共同研究センター

内部構成は水平軸座標生成/有効範囲判定、水平軸最小値・最大値レジスタ、水平軸重心レジスタ、水平軸自乗生成、垂直軸座標/有効範囲判定、垂直軸最小値・最大値レジスタ、垂直軸重心レジスタ、垂直軸自乗生成、水平×垂直生成、傾き角パラメータ、面積カウンタの各ブロックから構成される。

このうち、水平軸および垂直軸生成ブロックは処理の基本となる水平座標値および垂直座標値を生成し、水平軸および垂直軸有効範囲判定部は画面の一部分について上記の特徴量を求めるためのウィンドウ設定機能を実現する。

また、水平軸および垂直軸最小値・最大値レジスタは撮像された物体の幅幅・縦幅を、水平軸および垂直軸重心レジスタは物体の重心を、面積カウンタは面積を求める。

水平軸および垂直軸自乗、水平×垂直生成、傾き角パラメータのブロックによりロボットでのワークの保持に必要な物体の慣性等価楕円の傾き角 $\theta$ を求める。

### 3 ハイビジョン対応画像処理専用LSIの論理設計

機能設計に従い、ハイビジョン対応画像処理専用LSIの論理設計を行った。設計にはゲートアレイ設計CADのTTL互換マクロを用いており、総ゲート数は約10Kゲートに達した。以下、論理設計各部の詳細

について述べる。なお、水平軸Xと垂直軸Yはほぼ同様の動作を行うので、主に水平軸について述べる。

#### (1) 水平軸座標生成/有効範囲判定部 X

図2に水平軸座標生成/有効範囲判定部の回路図を示す。

水平軸生成部は最小値・最大値・重心・自乗のもとになる水平方向座標Xを生成するとともに、ウィンドウ機能に使用するXC SR、XENB信号を発生する。

まず、水平同期信号HSYNCでX=000に初期化された後、画素同期信号CLKの入力毎にXがカウントアップされ、水平方向座標Xを生成する。

この間、Xがウィンドウ始点XSおよびウィンドウ終点XEに等しい時点でカーソル信号XC SRがアクティブになる。また、 $XS \leq X \leq XE$ の区間、ウィンドウ内識別信号XENBがアクティブとなる。

水平方向ウィンドウ内識別信号XENB、垂直方向ウィンドウ内識別信号YENB、2値化画素信号PXLのすべてがアクティブの時、画素有効信号SENBがアクティブとなる。

垂直方向座標Yについてもほぼ同様であるが、この場合、最下位ビットY0はインタレース走査の関係で偶数/奇数フィールド識別信号EVEN/ODDを使用する。

#### (2) 水平軸最大値検出部 XMAX

水平軸最小値検出部 XMIN

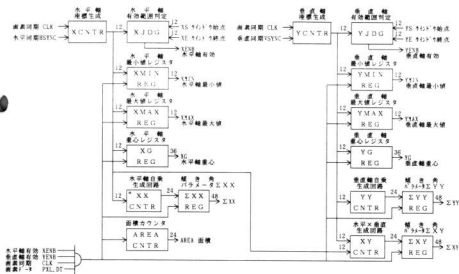


図1 ハイビジョン対応画像処理専用LSIの機能ブロック

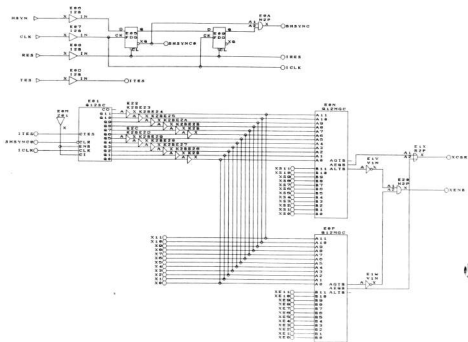


図2 水平軸座標生成/有効範囲判定部

現在の水平座標値  $X$  と前回までの最大値  $X_{MAX}$  を比較し、 $X > X_{MAX}$  であれば、 $X_{MAX}$  を  $X$  で書き換える。

初期化信号  $SCLR$  により  $X_{MAX}$  は000に初期化された後、画素同期信号  $CLK$  の立ち上がり毎に  $SEN B = H$  かつ  $X > X_{MAX}$  なる条件が成立するか否かを検出し、条件が成立すれば  $X_{MAX}$  の値を更新し、 $X$  の最大値を検出する。

水平軸最小値検出部  $X_{MIN}$  は検出条件として  $X < X_{MIN}$  を使用する。

### (3) 面積測定部 AREA

有効画素毎に、面積カウンタ  $S$  をカウントアップし、ウィンドウ内の面積を求める。

初期化信号  $SCLR$  により  $S$  は000000に初期化された後、画素同期信号  $CLK$  の立ち上がり毎に  $SEN B = H$  ならば、 $S$  をカウントアップする。

### (4) 水平方向重心測定部 XG

図3に水平方向重心測定部の回路図を示す。

有効画素毎に、現在の水平方向座標  $X$  と前回までの水平方向座標累積加算値  $XG$  の加算を求め、 $XG$  に代入する。12ビット値  $X$  と36ビット値  $XG$  の加算時上りが最大でも最下位から13ビット目までであること

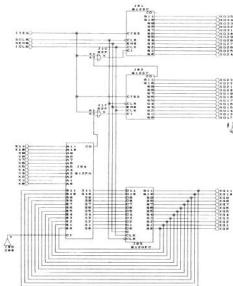


図3 水平方向重心測定部

を利用して、上位24ビットは加算器の代わりに24ビットカウンタを用いる。

(5) 水平自乗生成部 XX, 垂直自乗生成部 YY  
水平×垂直生成部 XY

水平自乗生成部XXは傾き角検出のもとになる水平方向座標値Xの自乗XXを生成する。

$(X+1)^2 = X^2 + 2X + 1$ であることを利用して、前回の水平座標自乗値XXに水平座標値Xを1ビットシフトしたものと+1を加算して、新しい水平座標自乗値XXを生成する。

垂直自乗生成部YYは、インタレース走査の関係で、水平同期信号の入力毎に2づつ増加するので、

$(Y+2)^2 = Y^2 + 4Y + 4$ であることを利用して、前回の垂直座標自乗値YYに垂直座標値Yを2ビットシフトしたものと+4を加算して、新しい垂直座標自乗値

値YYを生成する。

水平×垂直生成部XYは、 $(X+1)Y = XY + Y$ であることを利用して、前回の水平×垂直XYに垂直座標値Yを加算して、新しい水平×垂直XYを生成する。

(6) 傾き角パラメータ  $\Sigma XX$ ,  $\Sigma YY$ ,  $\Sigma XY$   
有効画素についての2次元メントを用いてkを

$$k = \frac{\sum_{x,y} XX - \frac{\sum X \sum Y}{L \times B}}{\sum_{x,y} XY}$$

と定義すると、慣性等価楕円の傾き角 $\theta$ について

$$\tan^2 \theta + k \tan \theta - 1 = 0$$

が成立することが知られており、これから

$$\theta = \frac{1}{2} \text{Tan}^{-1} \frac{2}{k}$$

が得られる。したがって、ハードウェア演算回路で $\Sigma XX$ ,  $\Sigma YY$ ,  $\Sigma XY$ を求めることにより、傾き角 $\theta$ を求めることができる。

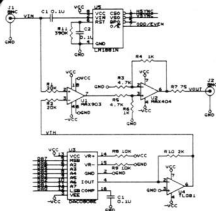


図4 ハイビジョン映像信号の2値化、同期分離回路

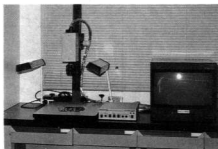
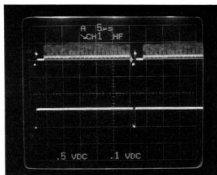
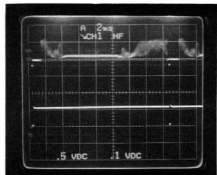


写真1 ハイビジョンカメラとモニター



(上)ハイビジョン映像信号 (下)水平同期信号  
写真2 同期分離回路により分離した水平同期信号



(上)ハイビジョン映像信号 (下)垂直同期信号  
写真3 同期分離回路により分離した垂直同期信号

#### 4 ハイビジョン映像信号の2値化、同期分離回路

ハイビジョン映像信号をしきい値により2値化する回路および同期信号を分離する回路の設計・製作を行い、良好な結果を得た。

写真1に実験に用いたハイビジョンカメラとモニター、図4にハイビジョン映像信号の2値化、同期分離回路の回路図を示す。

2値化レベル電圧  $V_{th}$  とハイビジョン映像信号  $V_{in}$  をコンパレータで比較し、TTLレベルの2値化信号を得たのち、1/5倍アンプで減衰させて2値化ハイビジョン映像信号  $V_{out}$  に変換して出力する。

2値化レベル電圧  $V_{th}$  は8ビットDAコンバータDAC0808を用いて、0~0.7Vの可変としている。コンパレータにはハイビジョン映像信号の周波数帯域を考慮して、変換遅延時間10nSの高速コンパレータMAX903を、1/5倍アンプには周波数帯域80MHzのMAX404を採用した。

同期信号分離回路には、ハイビジョン映像信号の水平同期信号が33.75kHzであることから390K $\Omega$ と0.1 $\mu$ Fからなる垂直同期信号分離用低域フィルタを使用したLM1881を採用した。本同期分離回路により、インタレース走査の偶数フィールドと奇数フィールドの識別も同時に行う。

写真2、写真3に本同期分離回路により分離した水平同期信号および垂直同期信号を示す。

#### 5 結 言

ハイビジョン方式に対応して、1920 $\times$ 1125画素構成の画像に対し面積、重心、幅、傾き角の特微量を1/30秒で高速に抽出するハイビジョン対応画像処理専用LSIの機能設計、論理設計を行った。論理設計はゲートアレイ設計CADのTTL互換マクロを用いて設計し、総ゲート数は約10Kゲートであった。

また、ハイビジョン映像信号をしきい値により2値化する回路および同期信号を分離する回路の設計・製作を行い、良好な結果を得た。

平成5年度には、ハイビジョン対応画像処理専用LSIの遅延シミュレーション、テストベクトル設計などの詳細設計を、平成6年度には同LSIを用いてパーソナルコンピュータ上でハイビジョン画像処理を実現する画像処理ボードの設計を行う予定である。

なお、本研究は平成4年度科学技術庁、生活地域流動研究「光配線を有する知能LSIの研究とその高速並列処理システムへの応用」の関連研究として実施したものである。

#### 文 献

- 1) 馬場、松垣、打田、武田  
広島県西部工技研究報告、35(1992)、6-9
- 2) 馬場、松垣、永山、坂元、南良  
広島県西部工技研究報告、31(1988)、57-60
- 3) 打田、馬場、松垣、永山  
広島県西部工技研究報告、29(1986)、19-22

# CAD利用による製品（主に自動車部品）の最適設計システムの開発 パーソナルCAEの開発

坂元康泰, 中塩武之, 山下弘之, 長谷川浩治, 中濱久雄, 金安俊哉 (マツダ精密㈱)

## Development of "Personal CAE System"

SAKAMOTO Yasuhiro, NAKASHIO Takeyuki, YAMASHITA, Hiroyuki, HASEGAWA Kouji, NAKAHAMA Hisao, KANEYASU Toshiya

We have developed "Personal CAE System". The characteristic of this system is as follows.  
1) Pre-processor can input the analytic shape and condition by CAD system which mechanical designer use in an ordinary day's work.

2) Solver can calculate F.E.M. by some fast processors and parallel treatment technology.

3) Post-processor can display analytic result graphically.

Besides, we report the example how to realize the precise processing by using CAE system.

キーワード: CAE, ピストン, 精密加工

### 1. 緒 言

設計者は、製品のコストダウン、軽量化、高品質化を目標として新しい商品形状を模索している。そのヒントを与える技術として、CAEツールの利用が中小企業までそして精密加工領域まで広がっている。

今年度はCAEツールの開発事例として「パーソナルCAE」の開発を、CAE利用事例として「ピストンの精密加工を行うためのCAEの活用方法」を報告する。

### 2. パーソナルCAEの開発

CAEを利用するには開発品に対する知識の上に限要素法などの数値解析手法の知識、材料力学、コンピュータの知識などが要求される。しかし、CAE担当者がそれらすべてを有することは困難であり、設計者とは別にコンピュータに関する知識を持つ専任のCAE担当者を育てていく必要がある。そして、これが中小企業へのCAE導入の障害の一つとなっている。

本来は、設計者全員が自ら“電卓”感覚でCAEツールを利用することが望ましいと思われる。当センターでは、特に中小企業の設計者がCAEツールを利用することを目的として「パーソナルCAE」プログラムを開発した。パーソナルCAEは下記を開発指針とした。

①設計者が容易に利用できるように、プリプロセッサ(形状入力、境界条件の設定等)は市販CAD上で行えること

②コスト面からパソコンで利用できること

以下、解析手順に沿って、プリプロセッサ、ソルバー、ポストプロセッサの説明を行う。

#### 2.1 プリプロセッサ

プリプロセッサは当センターが保有しているパソコンCADであるAutoCADを利用した。AutoCADはメニュー等のカスタマイズが容易なCADであり、境界条件の設定などを専用のメニューを用いることにより、CAD感覚で作業が行えるようにした。又、AutoCADの曲面生成コマンドを利用し、これをDXFファイル(標準的なCADデータファイル)に書き出すとそのデータから要素と節点を生成するプログラム(マップド・メッシュ)を開発した。これらのデータをソルバーに渡すことにより解析が行える。

#### 2.2 ソルバー

中小企業にとって、そして多くの設計者が利用するためには、パソコン上で利用できることが望ましいが、メモリ制限と計算スピードの点からあまり大きな要素数の問題が解けないことがネックであった。そこで(少しコスト高になるが)パソコンにトランスピュータ(高速プロセッサ)を組み込み、有限要素法を並列処理で解くことにより上記の問題を解決した。

#### 2.2.1 ハードウェア

トランスピュータは、INMOS社が開発した並列処理用のマイクロプロセッサであり、他のトランスピュータとシリアル通信を行うためのチャンネルを4リンク内蔵していることが特徴である。このリンクにより、トランスピュータを複数接続することができ、並列計算システムをパソコン上で構築することができる。

今回用いたトランスピュータ T805 (写真1を参照)の演算能力は2.25MFLOPS、通信速度は20MBPSである。このトランスピュータを最大4個使用したボードをパソコンのスロットに差し込んで利用する。

## 2. 2. 2 ソフトウェア

有限要素法による計算の中味は連立1次方程式を解くことである。通常の解法では、並列処理をさせようとすると計算粒度(他の部分とのデータ交換の必要がなく、独立して実行できるプログラムの規模)が小さなプログラムになる。しかし、領域分割法は解析したい形状をいくつかの部分領域に分割し、その部分領域をそれぞれのプロセッサが計算を分担することにより、全体の領域の解を求めることが可能な手法である。よって、計算粒度が従来の要素レベルから、要素の集

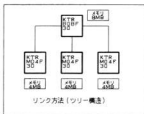
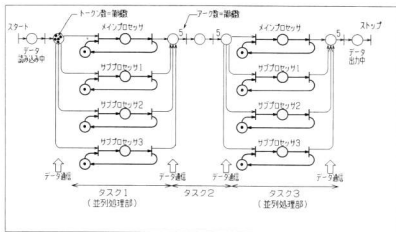


写真1 トランスピュータ  
(KTR-80B-30. KTR-M04F-30 × 3)

合体である領域レベルまで拡大し、並列プログラミングで問題となるデータ通信回数及び待ち時間の低減が図れ、並列処理効率の良い解法と言える。<sup>1)</sup>



- | タスク1   | タスク2   | タスク3   |
|--|--|--|
| <ul style="list-style-type: none"> <li>○各領域について               <ul style="list-style-type: none"> <li>・ 節点のクラス分け</li> <li>・ (他の領域と共有している節点とそれ以外の節点の分離)</li> <li>・ 要素剛性マトリックスの作成</li> <li>・ 領域全体剛性マトリックスの作成</li> </ul> </li> <li>○1～最終領域-1について               <ul style="list-style-type: none"> <li>・ 領域全体剛性マトリックスの逆行列の作成</li> <li>・ 節小マトリックス、ベクトルの作成</li> </ul> </li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>・ 各領域の節小マトリックスを最終領域に加算</li> <li>・ 最終領域の全体剛性マトリックスの逆行列の作成</li> <li>・ 最終領域の節点変位の算出</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>・ 1～最終領域-1について節点変位の算出</li> <li>・ 全領域の要素の応力、歪みの算出</li> </ul> |

ペトリネットは並列同時進行の複数のプロセスを表現するモデルの一つである。図において○をプレース (place)、|をトランジション (transition)、→をアーク (arc)、そして・をトークン (token) という。トランジション|に入力アークで結びつけているすべてのプレース○がトークン・を持っていないと、トランジションは発火し、出力アークを通して次のプレースにトークンが移る。ここに示したペトリネット上ではトークンは要素の集合体である一領域での計算作業を示し、スタート地点にあったトークンがすべてストップ地点にたどり着くと処理の終了となる。各領域は独立して計算が可能であり、サブプロセッサとメインプロセッサ間のデータ通信は4箇所のみである。

図1 領域分割法(並列処理)のペトリネット



今回用いた領域分割法（領域間のつり合いは直接法にて得るサブストラクチャー法）による計算の流れをベトリネット風に表現したものが図1である。他の領域と節点を共有している最終領域の領域全体マトリックスの逆行列の作成と節点変位の算出等を除けば、各プロセッサは並行して計算を実行することができる。また、サブプロセッサでの通信箇所は、タスク1とタスク3の計算前にメインプロセッサからデータを受け取り、計算後にメインプロセッサに結果を送るだけの4箇所済み。

図2には、領域分割法による解法の並列処理時間を示す。プログラムはパラレルFortran言語により直列ユニット分割法<sup>2)</sup>（2次元、三角形要素）から並列化を行った。並列未処理部分の存在や通信ロスにより、また実際形状では部分領域の大きさの不均一が生じ、処理スピードはプロセッサ数に比例しない。しかし、パソコンにトランスピュータを組み込み、並列処理に向けた解法を利用することにより、レスポンスの良いパソコンCAE（トランスピュータCAE）となる可能性を持つことを示している。

### 2.3 ポストプロセッサ

上記ソルバーで行った解析結果を表示するポストプロセッサの役目をするプログラムを作成した。形状データと応力データをもとに変形図、応力分布図をグラフィック表示させることが可能である。変形図では変形倍率の変更や拡大表示が、また変形量は画面上のノードをピクすることで数値表示ができる。図3にホイスト部品の解析結果表示例を、図4にポストプロセッ

サのメニュー構成を示す。このポストプロセッサにより基本的な強度解析結果のビジュアル化が可能となっている。

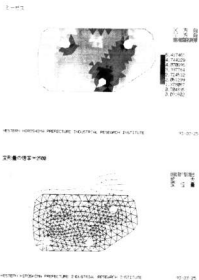


図3 ポストプロセッサ出力例  
(上図：相当応力カラー図 下図：変形図)

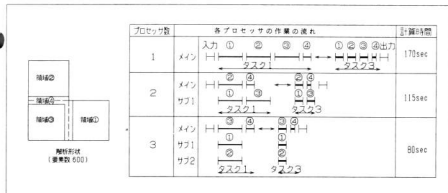


図2 トランスピュータを用いた並列処理の効率



図4 ポストプロセッサのメニュー構成

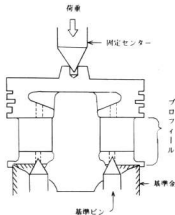


図5 ピストンのクランプ方法

## 2. 4 結言

パーソナルCAEは設計者のためのCAEを目指したものである。設計者の身近にあるパソコン上で動作し、設計者が使い慣れているCAD上で形状を作成することができ、しかも従来に比較して高速に計算することができることを要件とする。

複雑な形状や3次元ソリッド形状の解析はIDEASなどのワークステーション版CAEを用いる必要がある。しかし、その前段階の基本形状での解析を設計者が手軽に行える環境を提供するために、今回開発したパーソナルCAEを利用していく予定である。

## 3 ピストンの精密加工を行うためのCAEの活用

ピストン・スカーツ部のプロフィール形状は焼付防止などピストン性能を左右する重要な形状であり、自動車走行時の熱膨張を予測し、設計されている。このプロフィールの加工精度としては $\pm 5 \mu\text{m}$ が要求されるが、機械加工時におけるクランプ（保持）により荷重がかかりピストンが変形する。そのため、現在は経験的に補正を行ったマスターカム（良い加工用カム）にて加工を行っているが、それでも加工精度の低下が約 $7 \mu\text{m}$ 生じている。

### 3. 1 ピストンの加工方法と現状分析

現在、ピストン・スカーツ部の機械加工は図5のように基準治具をピストン基準面に当て、固定センターに荷重を加えることによりクランプし、プロフィール専用加工機にて行っている。このクランプ方法を境界条件としてピストンの解析及び歪測定を行ったところ、図6のような特徴的な変形が生じていることがわかった。この変形メカニズムは、いくつかの別モデルによ

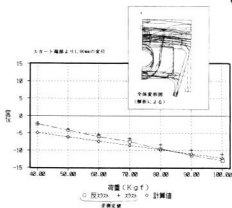


図6 クランプによる変形

る解析などから次に示すように考察される。

まず、固定センターから圧力が加わると図7(a)のように横断面においてフロント〜リア方向とスラスト〜反スラスト方向とに異なった変形量を示す。これはピストンの存在により、それぞれの方向へ剛性差が生じることによる。一方、スカーツ部は剛性が低いため、その変形はクラウン部及びピンボス部の変位に左右され、フロント〜リア方向の外側への変位に応じてスラスト〜反スラスト方向は内側へ引っ張られる。さらに、このスカーツ部の変形を詳細に検討するため歪エネルギー分布を計算するとリブ周辺で歪エネルギーが高くなっており、図7(b)のように、そこを起点として局部的に曲がったモードを示している。この変形量は、

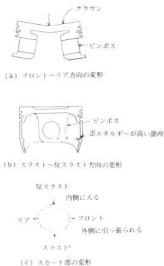


図7 ピストン変形メカニズム

スカート端部より1.9mmの位置でクランプ荷重100 kgf に対し10 $\mu$ m以上であり、この変形が加工精度に大きく影響を与えていることがわかる。

### 3.2 クランプ方法の改善による加工精度の向上 上記の変形メカニズムからピストンの変形は基準治

タイプ	当り箇所	特 徴
A		スカートの変形に影響を与えるクランプの変形が起こりにくく、いようにするため
B		*
C		スカートの両側面を同時に加工できるようにするため
D		上記の当り箇所との比較のため(変形が小さくすると予想される当り箇所)

図8 当り分布の違い

具を当てる箇所の変更により改善できることが予測される。よって、図8に示すA～Dの当り箇所に対し解析により、現状との比較を行った。

当り箇所の違いによる解析結果を表1に示す。この結果より、最も変形量を小さくするには当りタイプBが効果的であり、変形量は従来と比較して80%以上低減した。そして、この当りタイプBの基準治具を用いたクランプにより量産ラインで加工のトライアルを行い、プロフィール形状を測定したところ、図9のように従来の基準治具を用いて加工を行った場合と比較して、マスターカムに近い形状に精度が向上した。

表1 当り分布の違いによる変形量

当りタイプ	ベタ当り (従来方法)	A	B	C	D
変形量(μm)	12.3	7.6	2.4	18.8	24.8

スカート下端より1.9mmの位置の変位(クランプ荷重100kgf)

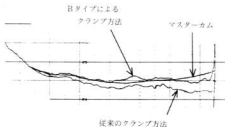


図9 当り分布の違いによる外形形状の測定結果

### 3.3 結言

今回用いたCAEによる変形予測方法は、従来行っていた経験的アプローチと比較してはるかに短時間で結果が得られるとともに、クランプによる変形メカニズムの解明も可能となった。また、CAEは開発商品形状の決定はもとより、精密加工を追求するためにも重要なツールとなることがわかった。今後の課題は、パラツキ要因を解明し、さらに加工精度を向上させることである。

### 参 考 文 献

- 1) 矢川元基・曾根田直樹共著「パラレルコンピューティング」培風館
- 2) 三好俊郎著「有限要素法」実教出版

# YAG レーザによる精密加工法の研究

池田哲宏, 山下弘之, 中塩武之, 日寺巖, 南良久治

## Study on precision processing by YAG laser

IKEDA Tetsuhiro, YAMASHITA Hiroyuki, NAKASHIO Takeyuki, HIDERA Iwao and NARA Ryoji

YAG laser-drilling, -cutting and -marking of stainless steel plate (SUS304) was carried out to examine effects of beam irradiating condition on measure, geometry and roughness.

The conclusions are summarized as follows;

- 1) In the case of one shot irradiation, hole diameter increase according as pulse energy increased in drilling. It can be obtained in the range of about 70-500  $\mu\text{m}$ .
- 2) The taper of drilled hole has the minimum value determined each pulse duration and each pulse energy. The number of pulse irradiation does not almost affect the diameter and the taper of drilled hole.
- 3) In cutting, the roughness of the cutting section is 10  $\mu\text{m}$  Rmax at 50 pulse per second. It increase according as cutting speed increased.
- 4) In marking, the marking width decrease according as average power decreased, pulse repetition increased and diameter of mode-selector decreased. It can be easily obtained less than 100  $\mu\text{m}$ .

キーワード: YAG レーザ加工, ステンレス鋼板, 穴あけ, 切断, マーキング

## 1 結 言

近年, 半導体素子を中心とした製造分野では微細加工技術の達成が必須条件となり, これに対応するエネルギー加工技術の進歩発展には目覚ましいものがある。

レーザー光は集束性に優れたコヒーレント光であるため高エネルギー密度加工が可能となり, 既存の熱源に比べてパワー密度の選択範囲が広く, 使用できる環境が広範であり, 制御性に優れているためその潜在的応用範囲は極めて広く, 今後の発展が多分野で期待されている。

平均出力, 発振効率の点で優れている  $\text{CO}_2$  レーザは切断等の除去加工を中心に, 接合, 表面改質等, 加工の高速化, 高品質化が要求される領域に適用され, 産業界に広範に普及しつつある。

一方, YAG レーザはさらに短波長のために集光性, 吸収性が良く, パルス等の発振動作形態が多彩, ビーム伝送系が容易であるなどのため, 電子部品, 小型機械部品等の精密加工分野の一部に適用されているが, ほとんど特定業種の専用ラインに限定されているのが現状である<sup>1)</sup>。

本研究では, マイクロ加工の実用的手段として有望視されている YAG レーザを用いた微細穴あけ, 切断, マーキング加工を試み, 基本的な加工要因と加工品質との関係を明らかにすることにより, 精密加工技術の向上を図ることを目的とする。

## 2 実験装置及び方法

本実験の微細穴あけ及び切断加工はパルス発振 YAG レーザ, マーキング加工は Q スイッチ素子を取り付けた CW 発振 YAG レーザを使用した。各レーザー発振器の仕様を表 1 に示す。

表 1 YAG レーザ発振器 (株東芝製)

	パルスレーザー	CW スイッチレーザー
形 式	LAY806B	LAY664D
発 振 波 長	1.06 $\mu\text{m}$	
発 振 横 モード	マルチモード	
ビーム径	約 10mm	約 6mm
ビーム広がり角	20mrad 以下	8mrad 以下
最大平均出力	400W	100W
最大定格エネルギー	150J/P	—
最大繰り返し数	300PPS	50kHz

パルスレーザーによる加工実験では, 2 倍のビームエキスパンダ, 焦点距離 50mm の集光レンズを使用し, 発振器から出射されたビームを最も効率よく集光できるビーム固定, ワーク移動方式の基本的な加工光学系である。

また, CW レーザによる加工実験では, 6 倍のビームエキスパンダ, 2 個のガルバノメータ方式のスキヤニングミラー, 焦点距離 258mm の f  $\theta$  レンズから構成されたワーク固定, ビーム走査方式と焦点距離 30mm のビ-

4固定、ワーク移動方式の光学系を使用した。

加工パラメータとして穴あけではレーザーパルス発振状態、焦点位置、切断では加工速度、マーキングではパルス発振状態、光学系、加工速度をとりあげ、加工寸法、面形状、切断面粗さに及ぼす影響について検討した。加工試料として穴あけ・切断実験では板厚0.3mm、マーキング実験では板厚0.5mmのステンレス鋼板(SUS304)を、アシストガスは空気を使用した。加工穴の面形状として傾斜を(レーザー照射面(表側)の穴径-裏側の穴径)/(2×板厚)で評価した。なお、加工寸法・形状の測定は万能測定顕微鏡、切断面の粗さは表面粗さ計、表面の観察は走査電子顕微鏡を使用した。

### 3 実験結果及び考察

#### 3.1 穴あけ加工

図1は焦点位置に対する穴径の影響を示したものである。焦点位置を試料表面上に一致させたものが最小の穴径となっており、一般的に各パルスエネルギーにおいてその焦点位置を中心にほぼ対称な曲線となる。パルスエネルギーの増加に伴い穴径は大きくなる。また焦点位置0からのずれの増大に伴い穴径は大きくなり、ある位置でピークを示し、再び減少する。これは試料表面に照射されたエネルギー密度が材料の溶融、飛散、蒸発に必要な値に達しなくなるためであると考えられる。この各パルスエネルギーの穴径のピークにおけるエネルギー密度を穴加工部分にビームが均一に照射されていると仮定して算出すると約60J/cm<sup>2</sup>と一定の値になる。

図2は焦点位置0における各パルス幅のパルスエネルギーに対する穴径を示したものである。一般的にパルス幅の増加に伴いパルスエネルギーが増大し、穴径

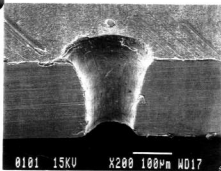


写真1 穴加工断面

が大きくなる。加工穴径は、0.07~0.5mm程度が可能である。最小穴径はパルス幅0.1ms、パルスエネルギー0.2J/Pにおいて約0.07mmの加工が可能である。その穴加工断面を写真1に示す。一定のパルスエネルギーにおいては、パルス幅の減少により穴径が大きくなる。これはパルスレーザーのピークパワーが増大することによるものと考えられる。

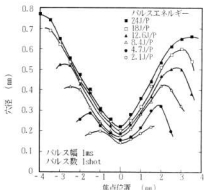


図1 焦点位置に対する穴径

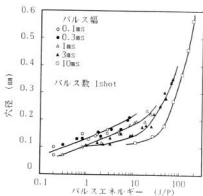


図2 パルスエネルギーに対する穴径

図3はパルスエネルギーに対する穴径の傾斜を示したものである。一般的に穴径は試料の表側より大きなテーパ状となり、各パルス幅において最小の傾斜となるパルスエネルギーが存在することがわかる。その最小値はパルス幅1ms、パルスエネルギー4.8J/P付近の加工条件で約0.07となる。穴径と穴形状の関係を図示すると図4となる。

パルス数と穴径の関係は図5となる。0.3J/Pの低

エネルギーにおいて穴径はパルス数に影響されるが、1.8J/Pではほとんど影響されず、穴面の傾斜は図3に示されるように0.17程度となる。

図6はパルスエネルギーに対する穴径を示したものである。パルス繰り返し数10PPS、50PPSにおける穴径は図2に示される1PPSとほぼ同様な結果になっており、パルス繰り返し数による穴径への影響はほとんどないことがわかる。

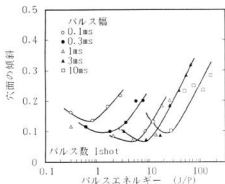


図3 パルスエネルギーに対する穴面の傾斜

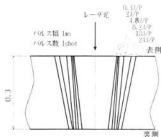


図4 穴の断面形状

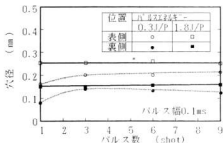


図5 パルス数に対する穴径

図7は発振器内部にモードセクターを取り付けた結果である。一般的にモードセクターの取付によりパルスエネルギーは減少する。特に低エネルギーにおいて安定した微細加工が可能となり、0.1mm以下の穴径も各パルス幅において容易に得られる。

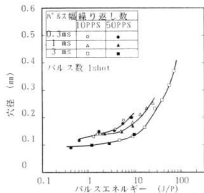


図6 パルスエネルギーに対する穴径

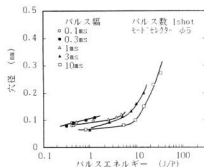


図7 パルスエネルギーに対する穴径

### 3.2 切断加工

パルス発振による切断加工では、加工速度を上げるためにパルス繰り返し数を極力上げる必要がある。穴あけ加工条件より穴径及び形状から総合的に判断して適正と考えられる切断条件は、パルス繰り返し数50PPS、パルス幅1ms、パルスエネルギー2J/P程度と判断できる。その加工条件で切断した速度に対する面粗さを図8に示す。切断速度1mm/sでRmax10μmが得られるが、速度の増加に伴い粗さは低下し、10mm/sでは切断不能となる。切断幅は約0.12mmである。

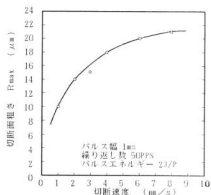


図8 切断面粗さ

### 3.3 マーキング加工

図9はビーム固定、ワーク移動方式により加工した平均出力に対するマーキング幅を示したものである。一般的にパルス繰り返し数を増加させ、平均出力を低下させることによりマーキング加工幅を小さくすることができる。

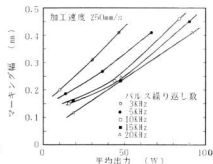


図9 マーキング幅

図10はモードセクターを使用した結果である。4mmのモードセクターを使用した効果はほとんど認められないが、2mmでは加工幅が小さくなりその効果が認められる。

図11はワーク固定、ビーム走査方式によるマーキング幅を示したものである。ビーム走査速度の増加によりマーキング幅は減少する。周波数の上昇に伴い平均出力は増加するが、マーキング幅はやがて飽和する。その値はビーム走査速度300mm/s、600mm/sにおいてそれぞれ0.15mm、0.07mmである。

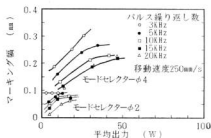


図10 マーキング幅

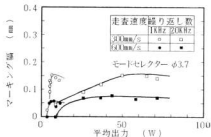


図11 マーキング幅

## 4 結 言

YAG レーザ加工機を用いて SUS304の薄板に微細穴あけ、切断、マーキング加工実験を行い、パルス発振状態等の加工条件と加工寸法、形状、面粗さの関係について検討したところ次のような結果となった。

- 1) 1ショットによる穴あけ加工において穴径は0.07~0.5mm程度が得られ、パルスエネルギーの増加に伴い穴径は増加する。
- 2) 穴加工面の傾斜は各パルス幅において最小値が存在し、適正なパルスエネルギーで決定される。パルス幅1ms、パルスエネルギー4.8J/Pで約0.07の傾斜が得られる。
- 3) 穴径はショット数の影響をほとんど受けない。
- 4) パルス幅1ms、繰り返し数50PPSの切断加工において面粗さRmax10mm、切断幅約0.12mmが得られ、速度の増加に伴い粗さは低下する。
- 5) マーキング加工では平均出力の低下、発振周波数の増加、小径のモードセクターの使用によりマーキング幅は減少し、容易に0.1mm以下が得られる。

## 文 献

- 1) 安永：レーザが変える加工技術、海文堂、(1990)、21

# 樹脂溶射皮膜の生成技術と実用化

原信彦, 新田明, 筒本隆博, 野地英治

## Study on coating of resins by thermal spraying.

HARA Nobuhiko, NITTA Akira, TSUTSUMOTO Takahiro and NOJI Hideharu

Coatings of nylon and polyethylene on steel substrate by the thermal spraying were evaluated by salt water soaking test and weathering test, and following results were obtained.

- (1) In the case of soaking in 3% NaCl water solution, strength and elongation of the coating decreased in early stage and almost did not change in more than 30 days.
- (2) Though samples of soaking more than 60 days had no corrosion except for the scratched portion by a knife, adhesion strength decreased, which should be improved.
- (3) Strength and elongation of coatings exposed to ultraviolet (UV) light indicated comparatively large decrease until 200 hours, and changed a little after that.
- (4) Cracks were observed in the surface exposed to UV light in more than 1000 hours, and cracks of the coating by thermal spraying were larger than that by the painting.

キーワード：溶射, ナイロン, ポリエチレン, 耐海水性, 耐候性

### 1 結 言

前報において<sup>1)</sup>予熱や接着性プライマーの塗布等前処理が不要な溶射技術についての研究を行い、予熱無しでポリエチレン7MPa、ナイロン26MPaの密着強度が得られることがわかった。

そこで、これらの皮膜が海洋構造物等に適正であるかを調べるため耐塩水性試験、耐候性試験を行いこれらの評価したので報告する。

### 2 実験方法

溶射材料は粉末塗装に用いられる市販の粉末ポリエチレンとナイロン11を使用し、耐候性は色によって差があると言われ、それを調べるためナイロンは赤と黒、ポリエチレンは白と黒を用いた。

耐塩水性試験は、50×140×3mmの鋼板に溶射し裏面と側面に樹脂塗料を塗って完全に覆った後、溶射皮膜面にカッターで長さ40mmの傷を鋼板に達するようにいれ40℃3%塩水に30日、60日浸漬して腐食の程度を観察した後、皮膜を削ぎその皮膜の強度を測定した。

耐候性試験にはウェザーメータを使用し、溶射皮膜の強度試験に使用したテストピースは前者と同様の鋼板を用い、その表面に離型剤としてシリコンをスプレーした後溶射し、鋼板から溶射皮膜をはがし、その皮膜を厚紙に張りつけてウェザーメータに所定の時間(100, 200, 500, 1000hr)かけた後、JISK6301の2号試験片を作製しオートグラフを使用して引張リズビ

ード30mm/分で試験した。

また、皮膜表面の劣化状態を観察するためのテストピースは前者と同様の鋼板に溶射した物と流動浸漬法により粉体塗装した物を使用し顕微鏡を用いて亀裂の状態を観察した。

### 3 実験結果と考察

#### 3. 1. 耐塩水性試験

3%塩水に30日、60日浸漬した後の強度と伸びの変化を図1に示す。

引張り強さはナイロン11の場合、赤黒とも浸漬前は44MPa前後であったが30日浸漬すると30MPaと大きく低下したが、その後は60日浸漬しても強さの変化は見られなかった。

ポリエチレンは浸漬前の強さは白は8MPa 黒は10MPa前後であったが30日後は白6MPa 黒9MPaとわずかに低下したが60日ではナイロンと同様強さの低下はなかった。ポリエチレン白の伸びは浸漬前は55%であったが30日浸すと26%と大きく低下したがその他の物は30日で3%前後の低下でその後はほとんど変化しなかった。また、強度も伸びも色による差は認められなかった。このことから溶射皮膜の強度、伸びは塩水に浸した場合初期に低下し、その後はほとんど変化しないものと思われる。

60日浸漬後に溶射皮膜をはがしたテストピースの腐食の程度を写真1に示す。ナイロン、ポリエチレンともカッターナイフで傷を入れた部分のみ腐食し黒く錆



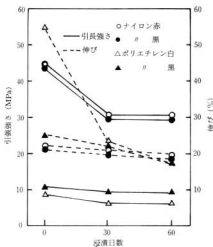


図1 塩水に浸漬した場合の引張強さと伸びの変化

びているがその他の部分には錆は見られなかった。

また、傷を入れた部分の錆の巾はナイロンとポリエチレンではナイロンのほうが小さくナイロン黒はほとんど広がっていない。

このように腐食に対しては良好な結果を示したが、へらで簡単に剥すことが出来、密着力が小さくなっていることが分かりこれを改良する必要がある。

### 3. 2. 耐候性試験

耐候性試験は、照射時間を100, 200, 500, 1000hrと変えた場合の強度の変化を図2, 3に伸びの変化を図4, 5に示す。

ナイロン11は赤黒とも照射前の引張り強さは44MPa前後で差はないが200時間照射すると赤は23黒は30MPaと大きく低下したが、その後はあまり低下しなかった。

ポリエチレンの照射前の引張り強さは白9.5黒10.5MPa前後であるがナイロンと同様200時間までは比較的大きく低下したがその後はほとんど変化しなかった。

また、ナイロンもポリエチレンも黒色の物が強度の低下が少なく紫外線吸収効果の大きいカーボンブラックを0.5~3%添加すれば半永久的に使用に耐えるとの報告もあり<sup>2)</sup>良く一致している。

ナイロン11の伸びの変化は引張り強さと同様200時間までの変化は大きいのがその後はあまり変化しなかった。ポリエチレンはナイロンとは異なり直線的に低下し伸びの大きい白の低下が著しい。

500時間照射後の溶射皮膜の厚さと引張り強さ、伸びの関係を図6, 7に示す。ナイロン, ポリエチレンとも、引張り強さ、伸びは膜厚が厚くなるにしたがって大きくなっていく。これは、紫外線照射により皮膜の表面が劣化するが厚い物ほど健全な層が多いためと思われる。

ウェザーメータによる紫外線照射1000時間後の皮膜表面の状態を写真2に示す。ナイロンの溶射皮膜の表面は赤黒とも小さいクラックが入りその差はあまりないが粉体塗装は赤にははっきりと亀裂が見られるが黒は良く見ないと分からない程度であった。また、溶射皮膜と粉体塗装では溶射皮膜のほうが亀裂が大きく劣化が進んでいるものと思われる。

ポリエチレンは溶射皮膜も粉体塗装も白の亀裂が目立って大きくははっきりとした差はないが黒はナイロンと同様粉体塗装の亀裂が小さかった。

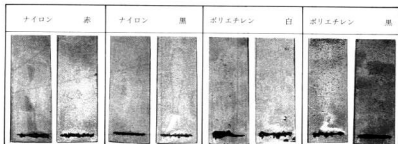


写真1 塩水に60日浸漬後の腐食の状態

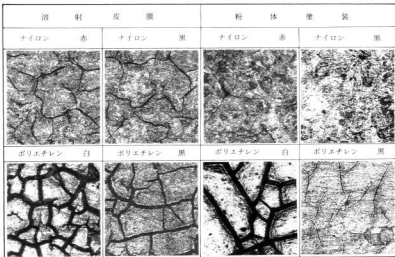


写真2 1000時間紫外線照射後の皮膜表面の状態×50

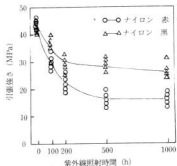


図2 紫外線照射時間と引張強さの関係

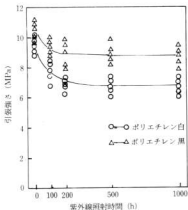


図3 紫外線照射時間と引張強さの関係

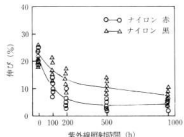


図4 紫外線照射時間と伸びの関係

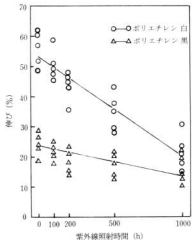


図5 紫外線照射時間と伸びの関係

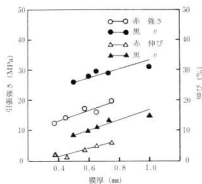


図6 ナイロンの皮膜厚さと引張強さ、伸びの関係

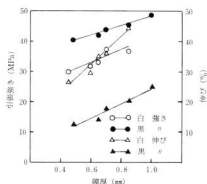


図7 ポリエチレンの皮膜厚さと引張強さ、伸びの関係

このことから、溶射皮膜は溶射中の熱によって劣化しやすくなっているものと思われるため溶射中に加熱し過ぎないように注意する必要がある。

#### 4 結 言

ナイロンとポリエチレンを溶射した皮膜の耐塩水性試験、耐候性試験を行ない次のような結果を得た。

(1) 3%塩水に浸漬した溶射皮膜の強度はナイロンIIの場合30日までの強度の低下が大きかったが60日ではほとんど低下しなかった。

ポリエチレンは30日でわずかに低下したがその後はナイロンと同様ほとんど変化しなかった。

(2) 腐食の程度はナイロン、ポリエチレンともカッターナイフで傷を入れた部分のみ腐食し黒く錆びていたがその他の部分には錆は見られず良好な結果を示したが密着強度が低下するためこれを改良する必要がある。

(3) ウェザーメータにより紫外線照射した溶射皮膜の強度はナイロン、ポリエチレンとも200時間までは比較的大きく強度は低下するがその後の低下は少なくなつた。いずれも黒色の物が強度の低下が少なかった。

ナイロンの伸びは200時間までの低下が大きくその後はあまり変化しなかったがポリエチレンはほぼ直線的に変化した。白の低下が大きかった。

(4) 1000時間照射後の皮膜の表面は粉体塗装と比較すると溶射のほうがポリエチレン白を除くと亀裂が大きく劣化しやすいことがわかり溶射中に加熱し過ぎないように注意する必要があることがわかった。

#### 5 文 献

- 1) 野地他, 広島県西部工技研究報告, 35 (1992) 46
- 2) 化学工業社, 防食技術ハンドブック, 413

# 希少金属の回収およびその測定技術\*

渡部英雄, 田谷征雄, 浜岡英男, 相原将人\*\*

## Study on Recovery and Measurement Technology of Rare Metal in the Solution

WATANABE Hideo, TADANI Isao, HAMAOKA Hideo, AIHARA Masato

The recovery of manganese was investigated with xanthate immobilized silica gels (Silyl xanthate) as the chelating functional groups. Xanthate groups are chemically bonded directly to the surface-OH of four kinds of silica gels which differ in particle diameter, specific surface area, pore volume and pore diameter. Recovery procedure was made for small glass columns packed with 1.0 g of silyl xanthate. The sample solutions flowed through the small columns with the aid of a peristaltic pump to maintain a constant flow rate. After washing with 20 ml of pure water, the manganese ion was eluted from the silyl xanthate columns with 25 ml of 1.0 M hydrochloric acid solution. Manganese was determined from this solution by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES). At pH 5.5 of sample solutions, the maximum capacity per 1.0 g of silyl xanthate is about 0.111 mmol for manganese.

This method was applied to river water where known amounts of manganese were added, and was performed to determine manganese in river water where very low concentrations can't be determined directly with ICP-AES.

キーワード: 回収, マンガン, キサントゲン酸塩, 誘導結合プラズマ分析

### 1 結 言

廃棄物の中にはプリント基板や接点など有価金属が含まれた廃棄物がある。これらの廃棄物の有効利用を図るためリサイクルや有価金属の回収などが検討されている。有価金属の中で銀や鉛の回収について著者らは既に報告<sup>1)2)</sup>しているが、今回はマンガンについて検討した。捕集法としては、シリカゲルの表面シラノール基をキサントゲン酸塩類で化学修飾したシリルゼンセイト (以下S Xと略記する) を合成し、これをカラムに詰めてマンガンイオンの捕集を行った。合成したS Xは酸性溶液中では簡単に分解されるため、捕集されたマンガンイオンの溶離は簡単に行える。このため、大量の試料溶液からマンガン捕集し、少量の酸で溶離し、この溶液中から誘導結合プラズマ発光分析法 (以下ICP-AESと略記) によりマンガン測定することにより極微量のマンガンの定量が可能となる。本報告では、捕集におけるシリカゲルの粒径、比表面積、細孔容積、試料溶液のpH、カラムに通じる流量や共存イオンの影響を検討し、ICP-AESにより天然水中の微量マンガンの定量を行った結果を報告する。

### 2 実験方法

#### 2.1 試 薬

マンガン (II) 標準溶液: 市販の原子吸光用標準溶液を目的の濃度に純水で希釈して使用した。

水酸化テトラメチルアンモニウム溶液: Kodak製25%メタノール溶液を市販試薬特級のメタノールで希釈して10%溶液として用いた。

シリカゲル: 和光純薬工業製ワコーゲルC-200, Whatman製クロメディアタイプL P S-1およびL P S-2, 富士デヴィソン化学製シリカゲルC Q-3を常法による酸処理を行い使用した。

シリルゼンセイト: Leydenらの<sup>3)</sup>方法にしたがって合成した。すなわち、市販シリカゲル308を採り、これにベンゼン100mL, 2-プロパノール20mL, 二酸化炭素20mL, 水酸化テトラメチルアンモニウム (10%メタノール溶液) 5mLを加えて15分間かき混ぜた。分別した後、ベンゼンで洗浄後真空デシケター中で放置して乾燥した。

その他の試薬: 市販試薬特級をそのまま用いた。

#### 2.2 装 置

誘導結合プラズマ発光分析装置: (株) 島津製作所製ICP S-100V型を用いた。

その他: 東亜電波製HM-5 B型pHメーター, 東京理化学機製MP-3型マイクロチューブポンプを使用した。

#### 2.3 実験操作

目的金属イオンを含む試料溶液を塩酸または水酸化カリウムを用いてpH5.5付近に調整後、その一定量をベリスタポンプを用いてシリルゼンセイトまたはシリカゲルを1.00g詰めたカラム (内径5mm) に一定の流

\*「分析化学」36(1987)に一部掲載,\*\*近畿大学工学部

量を通じて金属イオンを捕集する。純水20mlを通じてカラムを洗浄した後、1.0M 塩酸溶液25mlを通じて、捕集されたマンガンイオンを溶解する。流出液をメスフラスコにとり、純水で定量したものをICP-AES用試料として、塩酸濃度を同じにしたものを対照としてマンガン濃度を求めた。なお、シリルゼンゼイトカラムを用いた場合の値からシリカゲルカラムによる値を差し引いたものをマンガンの捕集量とした。

### 3 実験結果と考察

#### 3.1 シリカゲルの種類による最大捕集量への影響

ゼンゼイト基を化学修飾するシリカゲルの種類を変えて、最大捕集量への影響について調べた。用いたシリカゲルは、2.1に示した4種類である。マンガンの濃度、pH、流量、カラムへの充填量などの諸条件を同じにして検討した結果を表1に示した。最大捕集量において、LPS-2とCQ-3において大きな値が得られた。この2種類は、粒径、比表面積、細孔容積などはほぼ等しい。しかし、細孔直径はCQ-3が75Åであるのに対してLPS-2は60Åであることから、細孔直径の小さいものが良いことが推察される。しかし、これが10Å程度のもについても検討した結果捕集量は著しく小さくなり、それにも限度がある。この点についてはさらに検討を行う。

表1 シリカゲルによる捕集量の影響

シリカゲルの種類	捕集量 (nmol/g)
和光ゲル製 C-200	0.063
Whatman 製 LPS-1	0.062
Whatman 製 LPS-2	0.111
富士デヴィソン化学製 CQ-3	0.089

#### 3.2 ICP-AES での測定条件の検討

2.3の実験操作で溶解後の溶液中のマンガンの最適な測定条件を求めため、高周波電力と測光位置の影響について検討した結果を図1に示した。図1から分かるように、測光位置が高くなるとスペクトル線/バックグラウンド強度比 (以下S/B比と略記する) は高くなり、16mmの位置が最も高く、それ以上になるとS/B比は低下した。この現象はどの高周波電力でも同様の傾向を示し、特に1.2kWの時最もS/B比が高い。またアルゴンガス流量の影響についても検討したが、キャリアガス流量1.0 l/minの場合最もS/B比は高く、プラズマガス流量は、1.0 l/minとし、クローラントガス

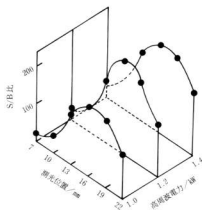


図1 高周波電力と測光位置の影響

表2 マンガンの測定条件

高周波周波数	27.12 MHz
高周波電力	1.2 kW
アルゴンガス流量	
クローラントガス	16.0 l/min
プラズマガス	1.0 l/min
キャリアガス	1.0 l/min
測光位置	コイルの上部16mm
測定波長	257.61nm

流量は16.0l/minとした。以上の結果、マンガンの最適な測定条件をまとめて表2に示した。

#### 3.3 流量の影響

カラムに通じる試料溶液の流量の影響を検討した結果を図2に示した。試料溶液の流量は1.0~8.0cm<sup>3</sup>/minの範囲について検討した結果、5.0cm<sup>3</sup>/minまで最大一定の捕集量を得られ、それ以上の流量になると捕集量は低下した。この時のマンガンの最大捕集量は0.111mmolであった。従って捕集を迅速に行うため最適流量を5.0cm<sup>3</sup>/minとして以後の操作を行った。ただし、この条件はシリルゼンゼイトを1.00g詰めたカラムを用いた場合の結果であり、充填量やカラムの長さが変われば最適流量が異なることは予想できる。

#### 3.4 pHの影響

マンガンの捕集におよぼすpHの影響について検討した結果を図3に示した。pHが高くなると捕集量は増大し、pH5.0~6.0で最大の捕集量を示すが、それ以上のpHにおいては捕集量は低下した。ゼンゼイト類は酸性溶液中で不安定で、pH1.1では1分以内でほぼ

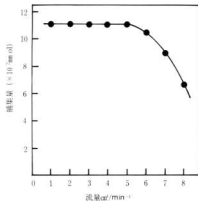


図2 マンガンの捕集における流量の影響  
pH: 5.5

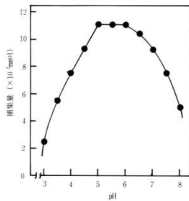


図3 マンガンの捕集におけるpHの影響  
流量: 5.0 ml min<sup>-1</sup>

表3. 塩化ナトリウムおよび塩化カリウムの影響

共存塩	添加量 mg/100ml	Mn回収率, %
KCl	0.0	99.0
#	15.0	95.6
#	30.0	93.0
#	45.0	91.0
#	60.0	81.6
NaCl	0.0	99.0
#	15.0	97.8
#	30.0	94.8
#	45.0	92.6
#	60.0	98.4

Mn添加量: 1000 μg

表4 共存イオンの影響

共存イオン	共存量 mg/100ml	Mn回収率, %
None	0.0	99.0
Mg(II)	2.0	62.5
Ni(II)	2.0	81.2
Co(II)	2.0	78.4
Cu(II)	2.0	80.0
Fe(II)	2.0	41.9
Fe(III)	2.0	39.6
NO <sub>2</sub>	40.0	96.0
NO <sub>3</sub>	60.0	94.6
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	40.0	94.6

Mn添加量: 1000 μg

完全に分解されると言われている<sup>1)</sup>。図3での結果で、弱酸性域からの捕集量の低下は、化学修飾されているゼンサイト基が同じように酸分解を受けたためと考えられる。一方、pH 8以上では担体としてのシリカゲル自身がアルカリと反応して、可溶性ケイ酸塩となり捕集量の低下が予想されるが、シリルゼンサイトカラムによる見かけ上の捕集量は増加する。しかし対照として用いたシリカゲルカラムにおいても捕集量は著しく増加し、その値を差し引いた結果、図3に示したように真の捕集量は減少する。このことは、鉛や銀と同じくマンガンの一部が水酸化物を生成し、それが単純に過されるのではないかと考えられる。

### 3.5 共存する塩およびイオンの影響

海水や河川水中からのマンガンの捕集を検討するため、塩化ナトリウムおよび塩化カリウムやその他の共存イオンの影響について検討した。塩化ナトリウムおよび塩化カリウムを任意の量添加共存させてその影響

を調べた結果を表3に示した。マンガンの捕集において約15倍量以上の塩化ナトリウムおよび塩化カリウムが共存すると負の干渉を示した。その他の共存イオンについては、表4に示したが、陽イオンのほとんどがマンガンと同量程度共存していると同量値に負の影響を与えた。

### 3.6 低濃度溶液からの捕集

ICP-AESで直接定量が難しいマンガンの低濃度の溶液からの捕集について検討した結果を表5に示した。低濃度溶液中からの回収率は100%に近く、ほぼ完全に捕集されており、カラムに流す試料溶液と、塩酸で溶離後の流出液との容量比は任意に設定できるため、濃度比をかなり大きくとることが可能であり、より微量のマンガンイオンを定量することができた。このように、超微量濃度の金属イオンの定量には、最適な方法である。

表5 低濃度溶液からの回収

	Mn濃度 $\mu\text{g cm}^{-3}$	溶液量 $\text{cm}^3$	回収量 $\mu\text{g}$	回収率 %
Mn(II)	0.010	1000	9.9	99.0
Mn(II)	0.020	1000	19.9	99.5
Mn(II)	0.050	1000	49.8	99.6

表6 天然水中のマンガンの分析結果

試料	添加量/ $\mu\text{g}$	回収量/ $\mu\text{g}$	回収率, %
海水	1000	18.3	1.8
河川水	100	101.0	101.0

試料採取量: 100 $\text{cm}^3$

### 3.7 天然水への応用

本法を天然水中のマンガンイオンの定量に応用した。試料として用いた天然水は、呉市で採取した広湾の海水および黒瀬川の河川水に既知量のマンガンイオンを添加したものについて、2.3に示した実験操作法にしたがって定量し、その回収率を求めた。表6に示したように海水中からの回収率は著しく低値を示した。これは、表3、表4で示したように多量の塩やイオンが共存することにより、負の干渉を大きく受けたものと考えられる。また河川水中の回収率は100%を超える結果が得られ、添加したマンガン以外に河川水中での存在が予想された。そこで、河川水だけを500 $\text{cm}^3$ 通

じた後マンガンを定量したところ、 $0.011 \mu\text{g cm}^{-3}$ の値が得られ、標準添加した場合の結果とも良く一致した。なおマンガン濃度0, 0.1, 2.5, 5.0  $\mu\text{g cm}^{-3}$ について10回測定における検量線を作成したところ相関係数は0.9999であり、バックグラウンドの標準偏差の3倍の強度を示す濃度として算出した検出限界は、 $0.5 \text{ ng cm}^{-3}$  ( $n=10$ )であった。定量下限は検出限界の5倍の濃度で計算し、試料溶液を10倍濃縮したときの定量下限は $0.15 \text{ ng cm}^{-3}$ であり、従来定量できなかった超微量のマンガンの定量が可能となった。

## 4 結 言

以上、微量金属捕集剤としてシリルゼンサイトを合成し、これをカラムに詰めて微量マンガン(II)の予備濃縮法を併用したICP-AESについて検討した結果、次のことが判った。

- 1) 最大一定の捕集量が得られる最適pHは5.0~6.0であり、シリルゼンサイトの最大捕集量は、 $0.111 \text{ mmol g}^{-1}$ であった。
- 2) 本法を用いて天然水中に応用した結果、河川水中ppbレベルのマンガンの定量が可能であった。

## 文 献

- 1) 渡部, 田谷, 相原: 広島県西部工技研究報告, 34, (1991) 22.
- 2) 渡部, 田谷, 相原: 広島県西部工技研究報告, 35, (1992) 70.
- 3) D.E.Leyden, G. H. Luttrell, A. E. Aloian, N. J. DeAngelis. Anal. Chim. Acta, 84, (1976) 97
- 4) I.Iwasaki, S.R.B.Cooke, J. Am. Chem. Soc., 80, (1958) 285.

# FRP廃棄物の有効利用に関する研究 (第2報)

山縣康男, 丸下清志, 世良時夫

## Study on Effective Use of FRP Waste

YAMAGATA Yasuo, MARUSHITA Kiyoshi, SERA Tokio

The recycled technique of FRP wastes have been examined. FRP wastes was broke up by shearing tester and then crushed to pieces by pulverizing mill.

When FRP coarse particles was used for the fillers of BMC, the physical property was raised because there were a lot of long glass fibers. But it was difficult in kneading.

Also when FRP power mixed with mortar, the mechanical strength was decrease on the straight.

キーワード: FRP, 廃棄物, リサイクル, 評価

### 1 緒 言

FRPは機械的強度, 寸法安定性, 耐久性などの優れた特性を生かして船舶や住宅設備機器, 自動車用部品などに幅広く使用されている。特にバスユニット等の住宅設備の増加率は数年前までは二桁の伸びを示していた。これらFRP製品が老朽化により廃棄物として排出した場合, 破砕しにくいとか, 焼却すると黒煙や有害ガスを発生することから処理しにくいとされている。現状では一部焼却処理や熱分解して燃料としての利用が考えられるが, 経済的な採算が合わないためか一般にはそのほとんどが埋立処分されている。一方, 年々増大する廃棄物処理対策としては適正な最終処分地の確保が難しくなっている状況から廃棄物の減容化のための方策が検討されている。FRP廃棄物に限らずどの廃棄物についても言えることではあるが, 資源の使い捨てから再生利用を目的とした循環社会を目指している現代において, そのリサイクル技術の確立が早急な課題と言える。

FRP廃棄物の有効利用法としてはいろいろ提案されているが, つぎの3つに分類される。

- ① 焼却して発生する熱エネルギーを回収し, 再利用する。
- ② 熱分解により有機物はガスや油として回収, 無機物は分別し, それぞれ再利用する。
- ③ 粉砕し, 樹脂のフィラーやセメントの骨材として利用する。

当所でもFRP廃棄物の有効な利用法として③について検討しているが, 成形工場の製造過程で発生する廃FRPを粉砕し, BMC用のフィラーとして炭酸カルシウムの代替利用あるいはセメントの混合材として

使用することを検討した。

### 2 実験方法

#### 2.1 廃FRPの粉砕

使用したFRPは自動車用SMC成形工場の製造過程で排出した成形不良品や切断端板を回転せん断式粉砕機で粗砕し, つぎに衝撃粉砕式の粉砕機で微粉砕する2段階で行った。

#### 2.2 フィラーとしての利用

粗砕したFRP品をフィラーとしての炭酸カルシウムの一部あるいは全量廃FRPで置き換えたBMC板を作成した。配合割合は表1に示す。成形温度は90°C, 成形圧力50kg/cm<sup>2</sup>で成形した。

#### 2.3 モルタル材への利用

セメントと細砂および微粉末FRPを使用してモルタル試験片を作成した。配合割合は, 水-セメント比

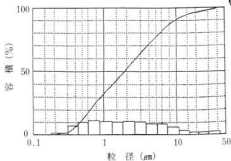


図1 微粉砕FRPの粒度曲線



0.5、骨材-セメント比2の配合にFRP粉量を変化させて混合した。試験片はモルタル用の型枠(4×4×16cm)に流し込み成形した。脱型後水中養生を28日間行った。

### 3 実験結果

#### 3.1 FRPの粉碎

廃FRP材の粉碎は粗粉碎と微粉碎の2工程で行った。粗粉碎ではSMC板は比較的容易に破碎されるが、ガラス繊維はほとんど切断されずに絡み合って糊状になる。実体顕微鏡で観察すると、ガラス繊維は2~3cm長のストランドのままであり、一部がモノフィラメントになっているが、樹脂は付いているものが多い。3.5メッシュ(5.6mm)でふるい分けすると2割程度残った。粗砕物の実物写真を写真1に示す。

微粉碎は衝撃摩砕方式の粉碎機で、通常石灰石などの粉碎に使用されているものをFRPの微粉碎に使用した。微粉碎パウダーの電子顕微鏡写真は写真2に、レーザー回折式粒度測定装置による粒度分布を図1に示す。この場合、ガラス繊維は数μm程度のものも存在するが、0.5mm前後が多く見られた。ふるい分けして

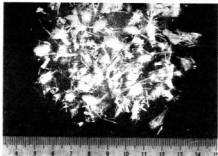


写真1 FRP粗粉碎品



写真2 FRP粗粉碎品

表1 リサイクルBMCの配合とその物性

	標準BMC (wt %)	配合 1 (wt %)	配合 2 (wt %)
樹脂	100	100	100
硬化材等	6	6	6
炭酸カルシウム	350	120	—
粉碎品	—	100	350
ガラス繊維	15	15	—
比重	1.84	1.71	1.66
引張強度 (MPa)	42.1	21.5	26.5
曲げ強度 (MPa)	80.6	74.5	57.6
吸水率 (%)	0.23	0.35	0.45
衝撃値 (KJ/m <sup>2</sup> )	50.4	43.6	42.8

ガラス繊維を取り除いたパウダーの平均粒径は18μであった。

#### 3.2 フィラーとしての利用

粗砕品をBMCのフィラーに使用した場合の物性を表1に示す。粗砕品を炭酸カルシウムの代わりに全量置き換えた配合2の場合はBMC化は可能であるが、混練性が悪くバルク状になりやすくバサバサの状態になる。また成形時の流動性が悪いのか成形後の表面が波打っている。配合1では混練性は通常のBMCとほとんど変わらない。廃FRP量が増加するにつれてかさ密度は小さくなるが、吸水率は増加する。機械強度は全体的に低下傾向にあるが、廃FRPの混合率の多い配合2の方が高くである場合があった。これは粗砕品中のガラス繊維長さによるものと考えられる。表面に斑点状の跡がわかるため、外観性を必要としない所への

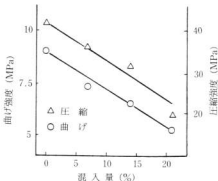


図2 FRP混入モルタルの強度

適用が考える。

廃FRPをフィラーとして一般的な炭酸カルシウムの一部として混合利用されるが、混合割合が物性に影響する以外に、混練性の低下による混合機械への負荷・成形圧力の増加等も考慮する必要がある。

### 3. 3 モルタル骨材としての利用

モルタルの軽量化を目的にセメント中に微粉砕FRP粉を20%程度迄(セメントに対して)混入した場合、モルタルのカサ比重はやや低くなるが、圧縮・曲げ強度と大幅に低下し、20%の混入で圧縮強さは半減した。また、硬化速度も遅くなる。FRPの混入率と強度変化を図2に示す。

FRP粉の添加はカサ容積を増加することはできるが、必然的に物性が低下するためセメントとの親和性を高めるための表面処理が必要と考える。

## 4 結 言

FRP廃棄物を有効に利用するため、その1つの方法として自動車用SMC廃材をBMCのフィラーやモルタルへ混入した時の成形物の物性等を検討した。

- (1) FRP廃棄物はせん断式粉砕機で比較的容易に破砕でき、摩砕による粉砕で微粉可能である。
- (2) 破砕FRPをBMCのフィラーに使用するには表面性状を考慮すると、適用可能である。
- (3) FRPパウダーをセメントに混合すると、軽量化するとともに物性の低下がみられる。

## 文 献

- 1) 柴田他：第36回FRP総合講演会要旨集、A-30 (1991)
- 2) 浜 他：同上、A-31 (1991)

# 新しい無公害成形材料とその成形加工技術 ノンステレンエポキシアクリレート樹脂によるプリプレグの試作\*

下原伊智朗, 好満芳邦, 大橋俊彦, 田平公孝, 坂田純一\*\*

## Development of the Prepreg used Non Smell Epoxy Acrylate Resins

SHIMOHARA Ichiro, YOSHIMITU Yoshikuni, OHASHI Toshihiko, TAHIRA Kimitaka, SAKATA Junichi

In this work, we have developed the prepreg used non smell resins which have methacrylate derivatives as cross-linking monomer in place of styrene. Thickening of resins, mechanical properties of the resins and the prepreg and improvement of the non smell resins were investigated. The results were as follows;

- (1) Mechanical properties of non smell epoxy acrylate resins were the same level as general resins for FRP, and tensile strength of the prepreg laminates used non smell resins were about 450 MPa. Heat distortion temperature (HDT) were lower than the general resins, but it was increased by isocyanate modification.
- (2) We could improve HDT of the non smell resins by means of addition of diallyl phthalate (DAP). In such a case, it is necessary to change the hardening temperature and the quantity of hardener. We could confirm the density of cross-linking in the DAP added resins by IR absorption. The test specimen with low HDT by mixing DAP were detected DAP monomer by IR spectroscopy.

キーワード：複合材料, FRP, エポキシアクリレート樹脂, プリプレグ, 無臭性

### 1 緒 言

FRP用樹脂として一般に使われている不飽和ポリエステル樹脂には、悪臭の強いステレンモノマーが40%程度含まれており作業環境を悪化している。またFRP積層作業時に生じるガラス繊維の粉塵も問題となっている。

そこで、これまでエポキシアクリレート樹脂中のステレンを無臭性モノマーに置換した無臭性FRP用樹脂の開発とそれを用いたプリプレグの試作を行ってきた<sup>1)2)</sup>。今回は、グリシジルエーテル誘導体のメタクリレートを用いた無臭性樹脂プリプレグの試作と樹脂の改良について検討した。

### 2 プリプレグの試作

#### 2.1 試 料

実験に使用した材料を表1に示す。樹脂注型板及びプリプレグ試験板は前報と同様に作成した<sup>3)</sup>。

#### 2.2 無臭性樹脂の機械的性質

FRPの機械的強度は、大部分は強化繊維によって受け持たれているが、そのマトリックスとなる樹脂の性質もFRPの性能に影響を与える。

ここでは、プレポリマーと架橋モノマーの配合等を変化させて調整した樹脂硬化物の特性について検討した。

一般的に樹脂の骨格分子であるエポキシアクリレートプレポリマーのオリゴマー繰返し単位 $n$ は、0～

表1 使用材料

樹 脂	AAM (マナック樹脂)
イソシアネート	アイソネート143L (三変化成ダウ樹脂)
	アイソネート143J (三変化成ダウ樹脂)
	コロネート HX (日本ポリウレタン樹脂)
硬 化 剤	カヤエステルO (化審省サーリー樹脂)
ガラス繊維	FETR 3531 44B (富士ファイバーガラス樹脂)

2のものであり、分子量にして500～1500である。この繰返し数が0, 1のプレポリマーを調整し、架橋用モノマーに所定の配合で溶解して作成した樹脂硬化物の機械的強度を表2に示す。

強度特性については、 $n=0$ の場合、モノマー比1:3,  $n=1$ では同比1:4～6のあたりでやや高い傾向が見られた。熱変形温度に関して、まずモノマー比については、モノマー量が多くなるほど低くなる傾向がみられ、また繰返し数については、 $n=0$ の場合で66～91°C,  $n=1$ で56～76°Cと前者が優れていた。これらは、モノマー量が増えるほど、また骨格分子の分子鎖が長くなるほど架橋密度が少なくなっていくためと考えられる。

プリプレグの試作に関しては、樹脂増粘のためにイソシアネートを添加するが、イソシアネート(143L)の添加量に比例して熱変形温度が大きく上昇した。これは添加したイソシアネートが多官能であり、オリゴマーの架橋に関与したためと考えられる。引張、曲げ

\* 平成4年度地域人材不足対策技術開発事業の中で行った研究である。

\*\* マナック樹脂

特性に関しては、あまり変化が認められなかった。

これらの結果、無臭性樹脂の機械的性質は一般的な市販の熱硬化性樹脂と、同程度であることが確認できた。熱変形温度は若干低下するが、イソシアネートの添加により向上する事を認めた。

### 2.3 無臭性樹脂の増粘性

ブリブレグの作成では樹脂を繊維に含浸させた後、手に付着しない程度まで樹脂粘度を高める必要がある。適正な増粘状態とするためのイソシアネートの配合量について検討した。結果を図1に示す。

143Lを添加した場合の粘度の変化を見ると、 $n$ の

値が小さくなる程、つまりプレポリマーの分子量が低くなる程、増粘の速度が速く、また最終の粘度も高くなっており、増粘反応が起こり易いことを認めた。

014は、増粘反応が速すぎて扱い難く、増粘状態のむらができ易く、また218は増粘は緩やかで制御はしやすいが、熱変形温度が低いことから116をブリブレグ用樹脂として採用する事とした。

増粘剤の種類と反応性について検討した結果を図2に示す。芳香族ポリイソシアネートである143Lは、反応が非常に速く10%の添加に対し、1~2時間程度でもち状にまで増粘した。異性対比率の高い143LJ

表2 無臭性樹脂の機械的性質試験値

項目	試料名				試料名				013+	013+
	011	012	013	014	112	114	116	118	143L5%	143L10%
プレポリマー：モノマー比	1:1	1:2	1:3	1:4	1:2	1:4	1:6	1:8	1:3	1:3
プレポリマー繰り返し数	n=0				n=1				n=0	
引張強さ(MPa)	46	47	56	47	43	55	57	49	34	41
引張弾性率(GPa)	4.8	4.4	4.4	4.3	4.2	4.4	4.3	4.4	4.2	4.6
破断伸び(%)	1.2	1.3	1.6	1.3	1.2	1.6	1.9	1.6	0.9	1.0
曲げ強さ(MPa)	110	120	98	110	120	130	120	110	80	97
曲げ弾性率(GPa)	4.0	4.0	3.7	3.9	3.9	4.0	3.9	3.6	3.9	3.9
熱変形温度(°C)	91	81	73	66	77	65	59	56	79	85

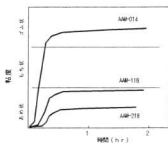


図1 AAM樹脂の粘度増加の様子  
イソシアネート143L 6%

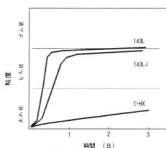


図2 異なる増粘剤での粘度増加の違い  
イソシアネート7% (AAM-116)

では、若干反応が遅くなる程度で、最終的な増粘状態は143Lと同程度であった。脂肪族系のCHXでは、反応が非常に速く最終的な粘度となるまで3日程度を必要とする。また、他2者と同様な粘度とするには、2倍程度の添加量を要した。

CHXの増粘反応が遅いという事は含浸作業時間が充分取れ扱い易いが、反面、初期の粘度が低い時間が長いので、増粘までに樹脂が流れ出てしまうという

欠点がある。そこで143LJとCHXを混合して用いて増粘性の制御を行った。

### 2.4 プリブレグの成形と機械的性質

前項までの検討により樹脂AAM-116を用いて、ブリブレグの成形を行い、強度特性等について検討した。成形は熱プレス成形と真空成形および圧力を加えない接触圧のみの無圧成形の3方法で行い、イソシアネートは11~15%の添加量とした。

表3 プリブレグ成形板の機械的特性

項目	試料名			mixed NCO 11%			mixed NCO 13%			mixed NCO 15%		
	プレス	真空	無圧	プレス	真空	無圧	プレス	真空	無圧	プレス	真空	無圧
引張強度 (MPa)	480	430	420	480	420	430	520	410	370			
引張弾性率 (GPa)	27	24	24	25	25	24	27	23	21			
曲げ強度 (MPa)	420	320	310	420	380	340	380	310	260			
曲げ弾性率 (GPa)	24	19	19	24	23	21	23	20	17			
せん断強度 (MPa)	40	35	35	40	34	31	38	34	32			
ガラス含有率 (wt%)	68	66	67	69	71	68	68	65	64			

表3に試験成形板の機械的性質を示す。ガラス繊維含有率はいずれの成形板においても、およそ65~70%となり安定していた。引張強度は約450MPa、曲げ強度約350MPaとなったが、イソシアネート15%添加の場合で、無圧成形した時の強度の低下がやや大きくなっており、増粘が進んだ分、層間の接着性が弱くなったことが考えられる。

成形方法との関係では、引張強度に関しては真空成形、無圧成形はプレス成形の約9割の強度を保持している。曲げ強度に関してもほぼ8割程度であり圧力の低い成形法でも300MPa以上の強度があることがわかった。

積層作業性については、15%の場合が最もシートのフィルム剥ぎ性もよく、作業性が良好であった。11、13%の場合は、増粘後もやや柔らかく糸引き状態でフィルムが剥ぎにくかった。

これらのことから、15%程度のイソシアネート添加量でプレス成形・真空成形により作業性の良い、強度

的にも優れたプリブレグ成形材料が得られることが明らかとなった。無圧成形の場合は、イソシアネートの量を少なめにすれば増粘がやや不足するが、良好な成形品が得られた。

### 3 無臭性樹脂の改良

#### 3.1 耐熱性の改善

無臭性樹脂は、スチレンタイプのエポキシアクリレート樹脂と比較して強度・弾性率については同程度であるが、熱変形温度が低く耐熱性に劣る欠点があった。これを改良するため、一般にアクリル樹脂として使用されるジアリルフタレート (DAP) を添加して耐熱性を向上させることを検討した<sup>3)</sup>。DAPは沸点が高く、常温で臭気がないため、AAM樹脂の特徴である無臭性の点でも問題ない。そこでDAPを添加した場合の硬化温度、触媒添加量と機械的特性について検討した。

表4 DAP添加無臭性樹脂の硬化条件と機械的特性

試料名	90-1	90-2	90-1-D	90-2-D	120-1	120-2	120-1-D	120-2-D
硬化温度	90°C				120°C			
硬化剤 (%)	1	2	1	2	1	2	1	2
DAP添加量 *	無		1モル		無		1モル	
熱変形温度 (°C)	96	94	85	92	99	96	91	101
引張弾性率 (GPa)	4.1	4.4	3.6	4.0	4.4	4.2	4.3	4.1
引張強度 (MPa)	51	49	52	46	47	55	50	44
伸び (%)	1.4	1.2	1.6	1.3	1.2	1.4	1.4	1.1
試料名	120-1	120-2	120-1-D2	120-2-D2	140-1	140-2	140-1-D2	140-2-D2
硬化温度	120°C				140°C			
硬化剤 (%)	1	2	1	2	1	2	1	2
DAP添加量 *	無		2モル		無		2モル	
熱変形温度 (°C)	96	92	88	107	95	89	108	112
引張弾性率 (GPa)	4.0	4.3	4.1	4.1	4.4	4.4	4.3	4.2
引張強度 (MPa)	61	63	50	46	59	71	44	44
伸び (%)	1.6	1.7	1.5	1.2	1.5	1.9	1.1	1.1

\*: DAP添加量はAAM樹脂の計算上の分子量に対して加えたDAPのモル数を表す。

### 3.2 試験方法

試験に用いた成形板は、AAM-012に所定の割合でDAPを加えた樹脂に対して硬化剤パーブチルZ（日本油脂(株)）を加えてよく混合した後、厚さ5mmの試験板を注型で作成した。表4に試料の硬化条件を示す。硬化は表3の温度で行い、硬化時間はいずれの場合も1時間とした。またいずれの試料に対しても硬化後、2時間×120℃のアフターキュアを行った。

試験はJISによる方法に従い、引張試験は(株)島津製作所DSS-10T、熱変形温度は安田精機(株)のヒートディストーションテスターNo.148-HDPCを使用した。

### 3.3 DAP添加効果

表4および図3に機械的特性を示す。

まず熱変形温度への影響については、樹脂のみの場合、すなわち横軸のDAP添加率=0の点を比較するといずれの硬化温度の場合も硬化剤が1%のほうが高い値となっているが、DAPを添加した時には、逆に2%のほうが高くなっている。また硬化温度ごとに比較すると、90℃ではDAPを加えると1%・2%いずれも低下、120℃では1%で低下、2%で上昇、140℃ではいずれの場合も上昇となっており、硬化温度が低い場合は、熱変形温度を低下させていることが認められた。また120℃の場合、硬化剤1%の場合はDAPの可塑剤的な影響が、2%とすると架橋効果が、DAP添加量に対して比例してみられ、DAP添加の影響がはっきり現れている。

これらの事はAAMモノマーとDAPモノマーの反

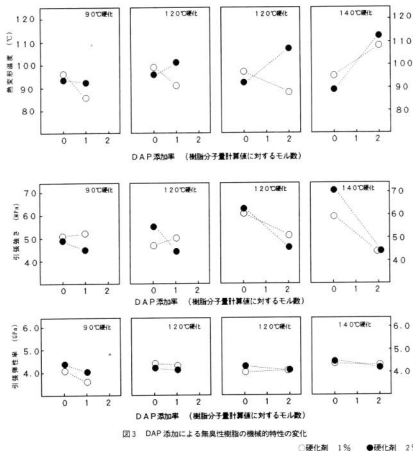


図3 DAP添加による無臭性樹脂の機械的特性の変化

○硬化剤 1% ●硬化剤 2%

応性の違いによると考えられ、低い硬化温度や硬化剤が少ない場合、DAPの十分反応せず未硬化のDAPモノマーが可塑剤として存在しているものと推察される。

引張弾性率については、90°C硬化の場合を除いてほとんど差はなかった。90°Cの場合、DAPを加えると低下する。DAPの硬化が充分でなく可塑剤として作用していると思われる。強度については、ばらつきが大きいのはつきりわからないが、DAPを加えた場合強度が低下する傾向が見られる。特に条件の厳しい140°C硬化の場合、低下が大きかった。DAPの架橋の進展によって材料が脆性化していると考えられる。

### 3.4 IRによる硬化状況の検討

硬化温度が低い場合や硬化剤が少ない場合に、硬化が充分行われていないことが考えられるためIRにより硬化の検討を行った。

DAPモノマーとDAP硬化物の赤外吸収スペクトルを比較すると、DAPモノマーの二重結合の吸収である $1650\text{cm}^{-1}$ 、 $1000\text{cm}^{-1}$ および $940\text{cm}^{-1}$ のピークがDAP硬化物では消失していた。またこれらのピークはAAM樹脂のピークとも重ならない。従ってこのピークをDAPの硬化の指標とした。

図4に120°C硬化の場合の試験板のIR差スペクトルを示す。120-1-D2と120-1のようにDAP添加と未添加の組み合わせで差スペクトルを取ると、DAP硬化物のスペクトルが得られるが、120-1-D2に

は明らかに上記のピークが残っている。一方120-2-D2では上記のピークは消失していた。

このことから120-1-D2ではDAPモノマーが残っていることがわかる。140°Cの場合では、硬化剤1%・2%いずれもDAPモノマーによるピークはなくなっている。DAP添加量1モルの場合は、DAP添加量が少ないためピークは小さくなるが、90°C・120°C硬化で同様のDAPモノマーの特性吸収ピークが残っていた。これらのことは熱変形温度の変化と対応しており、DAP添加による熱変形温度の低下はDAPの未硬化に原因があると考えられる。

## 4 結 言

グリシジルエーテル誘導体のメタクリレートモノマーにもちいた無臭性樹脂によるプリプレグの試作を検討した結果、次のことがあきらかとなった。

- (1) 無臭性樹脂の機械的強度は、一般のFRP用樹脂と同じレベルであり、これを用いたプリプレグ成形品の強度は、約450MPaであった。樹脂の熱変形温度は一般樹脂より低いが増粘剤としてのイソシアネートにより向上した。
- (2) 無臭性樹脂にジアリルフタレートを配合することで熱変形温度を改善することができた。その場合、配合しない場合に比べ、硬化温度・硬化剤の量を変える必要があった。IRによりDAP添加樹脂の硬化の程度を確認できた。DAP添加により熱変形温度が低下した試験板ではDAPモノマーの吸収が残っており、DAPの未硬化と熱変形温度の低下のあいだにより相関が見られた。

## 文 献

- 1) 下原他: 広島県西部工技研究報告, 34(1991), 101
- 2) 下原他: 広島県西部工技研究報告, 35(1992), 66
- 3) 滝山栄一郎編: ポリエステル樹脂ハンドブック, 日刊工業新聞社, (1988), 49

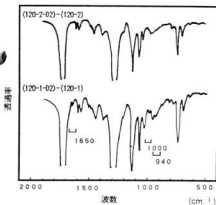


図4 120度硬化でのDAP添加樹脂と未添加樹脂のIR差スペクトル

# 新しい無公害成形材料とその成形加工技術 マトリックス樹脂のMDI変性による ハイブリッド複合材料特性への影響に関する研究\*

田平公孝, 好満芳邦, 大橋俊彦, 下原伊智朗, 竹内正一<sup>†</sup>, 坂田純一<sup>†</sup>

## Study on Effects of Resin Modification by adding Meta-phenylen diisocyanate to Hybrid Composites.

TAHIRA Kimitaka, YOSHIMITU Yoshikumi

OHASHI Toshihiko, SHIMOHARA Ichiro, TAKEUCHI Syoichi and SAKATA Jun-ichi

Since bonding force between the matrix and the fiber is weak in CF/GF hybrid composites, it is very important problem to increase the interlaminar strength by chemical process. It was well known interfacial bonding force between unsaturated thermoset resin and glass fiber surface was increased by fiber finishing with silane coupling agents, but the surface of CF was not affected by silane coupling agents. Carbon fiber surface coated with epoxy agents had some hydroxyl groups, and it is able to react with isocyanate group. In this work, we studied on effects of isocyanate modification and fiber surface finishing to mechanical properties of hybrid composites.

As the result, it showed very high interlaminar shear strength was gained by means of adding 10% MDI to resin matrix. At adding 10% MDI it also showed the best data in the other mechanical properties.

キーワード: FRP, ハイブリッド, 界面, 表面処理, イソシアネート, 変性

### 1 緒 言

複合材料は、界面強さが機械的特性にきわめて大きな影響を与える材料である。複合材料の中でも特にハイブリッド複合材料において界面強さが問題になっている。ハイブリッド化の最大の長所は強度や弾性率を増加できるなど複合材料としての材料設計の幅が格段に広がることである。

ガラス繊維強化プラスチック（以下オールガラスFRPと略す。）、炭素繊維強化プラスチック（以下オールカーボンFRPと略す。）、ハイブリッド繊維強化プラスチック（以下ハイブリッドFRPと略す。）のいずれも界面状態の改善による界面強さの増大が要求されている。そこで本研究では①繊維表面処理と②メタフェニレンジイソシアネート（以下MDIと略す。）の添加という2種の界面強さ改善手法<sup>1)2)</sup>について検討した。その結果興味深い知見を得たので以下に報告する。

### 2 実験方法

#### 2.1 繊維及び変性剤 (MDI)

繊維としては、MDIと反応させるためエポキシシラン処理ガラス繊維を用いる。現行のガラス繊維はビニルシラン処理がなされてきたが、この処理剤とMD

Iとは反応しない。炭素繊維としては市販のエポキシコーティングした物を用いる。エポキシコーティング剤とMDIは反応するので、特に表面処理法を変える必要はない。

樹脂変性剤としてMDIを用いるが、MDIに含まれるイソシアネート基は表面処理剤の持つヒドロキシル基などと反応しウレタン結合によって強固に結合する。また母材としてはFRPに広く用いられており、かつMDIと反応するヒドロキシル基を持つエポキシアクリレート樹脂を用いる。

この手法の利点は次の4点である。①エポキシシラン処理したガラス繊維は現在エポキシアクリレート樹脂とのFRPには使用されていないが、他の樹脂（フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ナイロンなど）とのFRPには利用されているものであり安価に入手できる。②炭素繊維については現在一般に広く出回っているものをそのまま使用できるので、特別な配慮を必要としない。③MDIは入手や取扱も比較的容易であり、価格も安価である。④エポキシアクリレート樹脂はFRP用母材樹脂として広く一般に使用されている樹脂であるため取扱も容易で安価である。

これまでの研究によって複合材料の特性を向上させるためには、ガラス繊維にエポキシシラン処理を施し、エポキシアクリレート樹脂にはMDIを添加するとい

\* 平成4年度地域人材不足対策技術開発事業の中で行った研究である。

† マナック㈱



う2つの手法が有効であることが分かっており、そこで今回はさらに研究を進め、添加するMDIの量に重点を置き界面強さなどの機械的特性に与える影響について検討した。

## 2.2 実験操作と機械的特性評価

汎用のエポキシアクリレート樹脂に硬化剤とMDIを混合した後、オールガラスFRP、ハイブリッドFRP、及びオールカーボンFRPの3種類のFRPへのMDI添加量の影響を検討することを目的とし、ガラス繊維、炭素繊維あるいは両者の混合構成について湿式積層した(MDI添加量及び繊維構成については表1に示す)。これを0.5MPa、120°C×30minの条件で加熱加工成形してFRP板を作製した。これを試験片に加工した後実験に供した。引張特性は界面強さの影響をほとんど受けないので引張試験は行わず、界面強

さをほぼ表している層間せん断試験、及び界面強さの影響を受け易い曲げ試験、シャルピー衝撃試験、貫通衝撃試験を行い機械的特性を評価した。

## 3 実験結果

### 3.1 層間せん断(I.L.S.S)特性

層間せん断強さは複合材料の界面強さを表す特性の1つである。オールガラス、ハイブリッド、オールカーボンFRPの3種類ともMDIを加えることにより層間せん断強度が増大し、添加量約5~10%付近でピークを示し、特にオールカーボンFRPの強度増大が著しく次にハイブリッド、オールガラスの順である(図1)。これはガラス繊維よりも炭素繊維界面へのMDIの結合力が大きいためであると考えられる。しかしそれ以上MDIを添加すると再び層間せん断強度が低下する。これはMDI過剰添加のため樹脂が脆性化したためと考えられる。したがって層間せん断強度は界面強さをほぼ表していると考えられているがその影響を受けることも考えられる。最終的には適量のMDI(5~10%)を添加することにより界面強さが増加することを認めた。

### 3.2 曲げ特性

曲げ特性は、積層構成によって特性が大きく変わるため特にハイブリッド複合材料の実用設計に重要な特

表1 積層板の構成

繊維構成	MDI添加量(W%)
GFCL <sub>0</sub>	0, 10.8, 21.6,
CFCL+(GFCL) <sub>0</sub>	0, 5.4, 10.8, 16.2, 21.6, 35.7
CFCL <sub>10</sub>	0, 10.8, 21.6

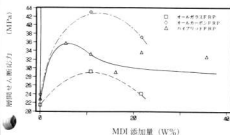


図1 MDI添加量と層間せん断強度

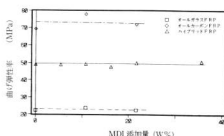


図3 MDI添加量と曲げ弾性率

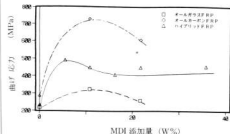


図2 MDI添加量と曲げ強さ

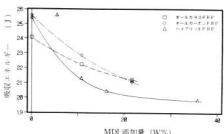


図4 MDI添加量と貫通衝撃吸収エネルギー

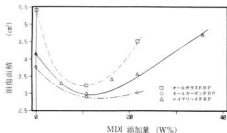


図5 MDI添加量と貫通衝撃損傷面積

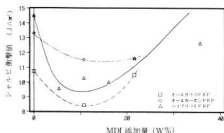


図6 MDI添加量とシャルピー衝撃吸収エネルギー

性である。曲げ強さは、予想どおり図2に示すようにオールガラス、ハイブリッド、オールカーボンFRPの3種類ともMDI添加により増大し、添加量5~10%で最大の曲げ強さを示した。曲げ弾性率は応力-たわみ線図初期スローブを採用するため差が認められなかった(図3)。

### 3.3 貫通衝撃特性

界面強さ改善のためMDIを添加していくとオールガラス、ハイブリッド、オールカーボンFRPの3種類ともその吸収エネルギーは減少する(図4)、また図5に示す様に損傷面積も減少するが添加量約10%で最小となりその後は再び増大する。これはMDIを過量添加すると界面強さが増大するため貫通衝撃による層間剝離の進展が進まなくなり、破損するエリアが減少するものと考えられる。さらにMDIを添加すると界面強さが増す以上に樹脂が脆性化して、クラックが樹脂部分で進展し損傷面積が増大するものと考えられる。MDIを過剰添加すると最終的には複合材料全体として衝撃破壊特性が低下する。つまりMDIを過量添加したこれらのFRPは傾向として衝撃破壊しにくい材料であるといえる。

### 3.4 シャルピー衝撃特性

シャルピー衝撃特性はMDI過量添加により吸収エ

ネルギーが最小となる特性を表すことを認めた(図6)。これは衝撃破壊が広がらないためである。使用目的によっては、これらのFRPが衝撃破壊しにくい傾向を有する材料であると考えられる。

## 4 結 言

オールガラス、ハイブリッド、オールカーボンFRPの3種類とも層間せん断、曲げ特性などの静的機械特性についてはMDI 5~10%で最大ピークを示し、貫通、シャルピーなどの衝撃特性では吸収エネルギーこそ小さくなるが、損傷面積も減少している。このことから衝撃特性も向上したといえる。MDIを加えると界面強さが増大し同時に脆性化も進む傾向にある。界面強さの向上が効率よく他の特性に影響を及ぼさせ、MDI添加率の最適範囲を把握することができた。

## 文 献

- 1) 好漢他：第36回FRP総合講演会講演要旨集，241-245(1991)
- 2) 田平他：広島県西部工技研究報告，35，62-65，(1992)

# 海底クリーンシステムの開発 (第2報) 海底浄化実験海域の基礎調査

倉本恵治, 平田敏明, 畑 徳寛, 藤本宗之, 世良時夫, 岡本五十生

## Preliminary Investigation of polluted sediment under the oyster farm

KURAMOTO Yoshiharu, HIRATA Toshiaki, HATA Noriyoshi, FUJIMOTO Muneyuki, SERA Tokio, OKAMOTO Iso

For the purpose of improving the oyster farming, the research of removing the polluted sediment is taking place. For the second year running, water and mud were examined.

The examination of water under the oyster raft were much the same as it last year.

The mud was a silt ( $Md\phi=8.2$ ), and oxidation-reduction potential were negative quantities.

The undulation of the ocean floor were slightly. The tide was a maximum speed of 0.1m/s. When the iron plate was taken down, the sinking of the ocean floor was 1~2cm.

Accordingly, the finding was follows the nothing hindered a robot in movement.

キーワード: 養殖場, 汚泥, 海洋汚濁

### 1 緒 言

広島県沿岸海域では、昭和30年代から筏垂下式のカキ養殖法が普及した結果、単位海面あたりの漁獲量が大幅に上昇し、現在では「広島カキ」として全国の養殖カキ出荷量の大半を占めるまでになっている。

しかし近年カキの生育遅延や幼生カキのへい死、さらには有毒プランクトンによる毒カキの発生などの問題が多発しており、原因の一つに養殖漁場の老化が指摘されている<sup>1)</sup>。

最近の瀬戸内海の水質は昭和40年代と比較して改善されていると言われるが、なおこのような障害が発生するのは底質の悪化が原因していると考えられる。

筆者らはこのように老化の進んだ養殖漁場の若返り策として、養殖漁場海底の有機性底質を取り除く実験を計画し、初年度はカキ養殖海域の汚染状況を調査しその結果を前報で報告した<sup>2)</sup>。

今回は底質除去装置を海底面で行動させる際に必要となる潮流や海底強度の測定等を海域環境調査と併せて行ったので次に報告する。

### 2 調査を実施した海域と調査の方法

#### 2.1 調査海域

調査は安芸郡音戸町波多見地先「奥の内湾」の図1に示す3ヶ所で実施した。調査箇所は前報で調査したのとはほぼ同一である。

#### 2.2 調査の方法

##### 2.2.1 水質調査

本調査は、図1に示した St-1~3の3地点において、

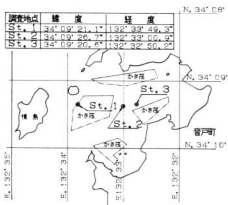


図1 調査海域と測定点

水温・塩分・DOの鉛直分布測定、およびバンドーン型採水器で上・中・下層ごとに採水し、持ち帰り分析を行った。

実施した分析項目及び分析方法は表1に示す通りである。

##### 2.2.2 底質調査

底質調査は、図1に示す St-3においてコアサンプルを採取し、表層から2.5, 5.0, 10.0, 15.0cmの4層にスライスし、各層について底質分析を行うとともに、底質間隙水についても成分分析を行った。間隙水の試水はサンプルを遠心分離機により固液分離して得た。

\*海洋科学技術センターとの地域共同研究

表1 水質の分析項目と分析方法

項目	水質分析方法
水温・塩分	STDメーターにより測定
DO	DOメーターにより測定
pH・SS・COD	「報告59号」による
PO <sub>4</sub> -P, NH <sub>4</sub> -N NO <sub>2</sub> -N, NO <sub>3</sub> -N	「広域水質汚濁総合調査における水質等試験方法」による
クロロフィルa 透明度	「海洋観測指針9.6.2」による 「海洋観測指針4.1」に基づき、セッキナー板により測定

また、エクマンバージ探泥器を使って海底表層泥を採取し、底生生物相の科レベルの同定により概要を把握した。表2に底質の分析方法を示す。

表2 底質の試験項目と試験方法

項目	底質分析方法
粒度組成	「JIS-A-1204」の方法による
含水率	「報告第59号」による
強熱減量	「環水管 第127号」による
T-N, T-P 、硫化物 間隙水	「報告第59号」による
COD 間隙水	「JIS-K-0102」による
硫化物 酸化還元 電位	船上でORPメーターにて直接測定
底生生物	1mmメッシュのふるいで生物と底泥を分離し、ふるい上の生物を試料とし、個体数、湿重量及び生物同定まで分析

### 2.2.3 海底地形

St-3を基点とする実験海域エリアの海底の起伏を確認するために測深機を用いて測深を行った。実験エリアの基点となる場所にパイを設置し、これを基点として13m×30mの測量エリアを設定した。長方形の角には、それぞれ同様に目印を設置し、調査枠を明確にした。

なお、測定中は調査地近傍の護岸にて潮位を測定し、予報値と併せて潮位補正を行った。

### 2.2.4 流向・流速

潮流調査は、1潮汐間(13時00分～19時30分)において1時間間隔でCM-II型流向流速計を用いて測定を行った。測定は、St-1～3の3地点において上層(1m)、中層(1/2水深)、下層(水深-2m)の3層について行った。

### 2.2.5 海底強度

耐圧力調査は、船上から50×50cm、空中重量25kgの鉄製の試験板(海底面への圧力=100kgf/m<sup>2</sup>)を海底に静かに降ろし、着底させた。着底後、鉄板の沈下を待って、沈下が収まった時点でその沈下量を測定した。

せん断力調査は、エクマンバージ型探泥器により対象海域(St-1～3)の表層泥を採取し、これを試験用の試料とした。持ち帰った試料は、それぞれ充分な大きさを持つ容器(円筒径約30cm)に移して均し、これに海水を入れて3日間静置し、泥の安定を待ってせん断試験を行った。せん断試験は、ペーンシアメータを用いて行った。ペーンシアメータの回転速度は、土質調査法に基づき1 deg/sec程度とした。また、せん断力は次式によって算出した。

$$\tau = \frac{6}{7} \times \frac{M_{max}}{\pi D^3} \quad (\text{標準形ペーン}(H=2D)\text{の算出式})$$

ここで、

$\pi$ : せん断強さ (kgf/cm)

$M_{max}$ : 最大回転モーメント (kgf・cm)

$D$ : ペーンの幅(直径) (cm) ……2 cm

$H$ : ペーンの高さ (cm) ……4 cm

## 3 調査の結果と考察

### 3.1 水質の分析結果

水温・塩分・DOの鉛直測定結果を表3に示す。水温は、調査時期が冬期の鉛直混合期であるため上・下層の差は0.1～0.5℃と小さくなっている。そのため、DO濃度の変化に影響は少なく、上・下層の差が1mg/l以下となっており、また地点における顕著な差は見られなかった。

3地点において実施した層別水質分析結果は表4に示す通りである。底層部が無酸素状態となっている場合、還元性物質の影響により、CODは高い値を示すのが普通である。しかし、結果は1.7～2.0mg/lの範囲となっており、前年の調査結果<sup>9)</sup>には近い値であった。また栄養塩類は、測定値のほとんどが定量下限(0.01mg/l)未満であったことから、底層水の汚染は少ないといえる。

表3 水質鉛測定結果

地点	St-1			St-2			St-3				
	水	深	上層	中層	下層	上層	中層	下層	上層	中層	下層
水	深	上層	中層	下層	上層	中層	下層	上層	中層	下層	
水温(°C)	11.04	10.96	10.94	11.06	11.00	11.00	11.29	11.04	11.01		
塩分(‰)	33.25	33.28	33.30	33.17	33.21	33.22	33.11	33.21	33.25		
DO(mg/l)	9.3	9.4	9.5	9.3	9.8	9.8	9.2	9.3	8.9		

表4 地点別層別水質分析

地点	St-1			St-2			St-3				
	水	深	上層	中層	下層	上層	中層	下層	上層	中層	下層
pH	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2
COD(mg/l)	1.7	2.0	2.0	1.9	1.7	1.7	1.7	1.8			
SS(mg/l)	3.5	4.5	3.5	3.1	1.7	2.2	3.9				
NH <sub>4</sub> -N(mg/l)	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
NO <sub>3</sub> -N(mg/l)	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
NO <sub>2</sub> -N(mg/l)	0.02	<0.01	<0.01	<0.01	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
PO <sub>4</sub> -P(mg/l)	<0.01	0.01	0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
クロロフィルa (μg/l)	1.13	1.20	1.12	0.87	1.06	0.91	1.07				
透明度(m)	4.5		4.5		5.5						
全水深(m)	10.3		9.3		9.7						
採水時刻(-)	10:03		9:27		10:29						

クロロフィルaは0.87~1.20 μg/lであり、この海域は年間を通じて5 μg/lを越すことはないものの比較的低い値が得られた。これは調査時期が年間を通じて最も水温の低い時期であったことから、プランクトン量が少なかったことによるものと思われる。

### 3.2 底質の分析結果

海底表層部は、粒度分析結果から中央粒径値がφ<sub>8.2</sub>でシルト質粘土であった。

底質および間隙水の分析結果を表5に示す。海底の底質について水産用水基準では「CODについては、汚染のはじまりと見られるのは20mg/gであり、汚染泥は30mg/g以上である」とされている<sup>3)</sup>。これからすると、汚染は進んでないと思われる。リン、窒素は、共に有機物の主要構成物質の一つであり同じ傾向を示している。硫化物に関しては、定量下限(0.1mg/l)未満であった。

酸化還元電位の測定結果は、図2に示すとおりである。測定値は各層とも負の値であった。表層から深くなるにしたがいその値は大きくなっており、下層は強い還元状態であった。しかし、表層には約5mm程度の茶褐色の浮泥が堆積しており、海底表面の浮泥層は酸化状態となっていることを示していた。

表5 層別底質・間隙水分析結果

項目	2.5cm層	5cm層	10cm層	15cm層	20cm層	
						2.5cm層
底質	硫化物(mg/kg)	0.14	0.12	0.23	0.25	—
	含水率(%)	57.9	60.2	54.4	57.9	—
	強熱減量(%)	8.6	8.5	7.6	8.1	—
	T-N(mg/kg)	1.9	1.7	1.7	1.6	—
	T-P(mg/kg)	0.64	0.63	0.58	0.58	—
間隙水	COD(mg/l)	9.0	7.9	8.5	8.6	
	硫化物(mg/kg)	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	

※試料採取地点: St-3

底質がすべての層で負電位になっているにもかかわらず、表層の浮泥が酸化状態で存在できるのは、この海域では海底近くでも流れがあり、常に酸素が供給されているためと思われる。潮流測定結果からもこのことが確認された。

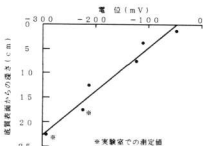


図2 酸化還元電位測定結果

底生生物の同定結果を表6に示す。出現種類数は14種類で、多毛類のゴカイ類が多く認められた。底質はこれら多くの生物を養うに足る有機物を含んでいるものと推定される。

表6 底生生物同定結果

綱	種名	個体数	湿重量(g)
多毛綱	ゴカイ, イソメ他	309.2	0.907
二枚貝綱	オキナガイ	5.3	1.285
腹足綱	ヨフバイ	10.6	18.948
種類数			14
個体数 湿重量 (個体数, g/m <sup>2</sup> )		325.1	21.139

### 3.3 海底地形

実験海域の潮深結果は図3に示すとおりであり、エリア内の海底面の高差は最大0.4m程度となっている。

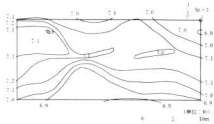


図3 実験海域の測深結果

### 3.4 流向・流速

流向流速測定のうち層で得た結果を図4に示す。流速は各地点とも最大0.1m/sec程度であり、非常に穏やかなカキ養殖に適した海域である。地点別に見ると湾口に近いSt-1が最も流速が早く、湾奥に行くにしたがってSt-2, St-3の順で小さい値となっている。St-3は浅に近く、その影響を受けていると思われる。全体の流況を見ると上げ潮時には北西流が、下げ潮時には南東流が見られる。(調査日の長瀬 満潮11:16, 干潮17:27 中潮)

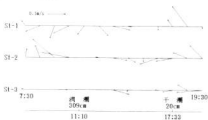


図4 流向・流速測定結果

### 3.5 海底強度

各調査地点における沈下量測定結果を表7に示す。底質除去装置を海底に降ろした場合、海底着底時の衝撃による沈下も考慮しておかなければならないが、それを無視した場合、予想最大荷重の100kg f/m<sup>2</sup>では沈下量は1~2cmと予想以上に小さく、除去装置の海底での活動に障害とならないことが明らかになった。底質が粘土質であるにもかかわらず、このような小さな値となった理由としては、カキ筏周辺海底には、養殖途中で垂下連から落下したカキの殻が多数底泥に埋没した状態で散乱しており、この殻が鉄板の荷重を支える役目をした結果と思われる。

底質除去装置を動かす海域はSt-3を計画しているが、表8のせん断試験の結果から装置の水中荷重が約

12kg f以下であれば、海底で正常に行動できるものと推定される。

表7 試験板の沈下量測定結果

地点	沈下量および沈下状況
St-1	海底面にカキ殻がかなり堆積しており、壳のみより地盤の支持力があるため、ほとんど沈下しない状態である。
St-2	試験板の沈下量は、1~2.5cm程度。海底面は泥で、カキ殻はあまりみられない。
St-3	試験板の沈下量は、1~2.5cm程度。海底面は泥で、カキ殻はあまりみられない。

表8 せん断試験結果

地点	最大回転モーメント (kgf・cm)	せん断強さ (×10 <sup>3</sup> kgf/m <sup>2</sup> )	
St-1	上層	0.040	1.364
	中層	0.075	2.558
	下層	0.060	2.064
St-2	上層	0.055	1.876
	中層	0.105	3.581
	下層	0.210	7.162
St-3	上層	0.090	3.069
	中層	0.120	4.093
	下層	0.200	6.821

## 4 結 言

- 1) 水質は昨年調査した結果とほぼ同じで、汚染の度合いは軽微であった。
- 2) カキ筏周辺海域の底質は強い還元状態になっており硫化物が検出されたが、間隙水中には認められなかった。
- 3) 実験海域の海底には緩やかな起伏があり、高低差は最大0.4mであった。
- 4) 湾内の潮流は各地点とも最大0.1m/secと緩やかで、湾奥に行くにしたがって低流速となり、全体として上げ潮時には北西流が、下げ潮時には南東流が観測された。
- 5) 海底表面に鉄板を降ろし100kg/m<sup>2</sup>の荷重をかけた場合、鉄板の沈下量は1~2cmで、鉄板が底質に埋まり込むことはなかった。

## 5 文 献

- 1) 楠木：広島水試研究報告 No11(1981).1
- 2) 倉本他：広島西工技研究報告 No35(1992).78
- 3) 日本水産資源保護協会(1983)水産環境水質基準

# 反応を利用したアルミニウム合金の硬化法に関する研究

土取 功, 縄雅典生, 中村和浩, 筒本隆博, 新田 明

## Reaction hardening of particulate rutile type $\text{TiO}_2/\text{Al}$ composites by squeeze casting

TSUCHITORI Isao, NAWACHI Norio, NAKAMURA Kazukiyo, TSUTSUMOTO takahiro, NITTA Akira

Rutile type  $\text{TiO}_2/\text{Al}$  composites were prepared by squeeze casting method and the reactivity between the reinforcement and the matrix was investigated. Three kinds of composite structures depending on the fabrication temperatures were found out. The first one was non reacted composites of  $\text{TiO}_2/\text{Al}$  the second one was reacted homogeneous composites and the last one was reacted heterogeneous composites composed of complex multiple phases. The hardness of the reacted homogeneous composites was about 1100 Hv, while the hardness of the reacted heterogeneous composites ranged from 40 Hv to 1250 Hv. X ray diffraction pattern and SEM analysis showed that the reacted and hardened homogeneous composites was composed of fine  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  dispersed in the Al-Ti intermetallic compound matrix. Then the non reacted composites could be hardened after heat treatment.

キーワード：反応, アルミニウム, 硬化, 強化材, 二酸化チタン, 高圧凝固鑄造

### 1 緒 言

最近, 自動車産業を中心に燃費やリサイクルといった資源問題と廃棄物や  $\text{CO}_2$  を原因とする地球温暖化などの環境問題がクローズアップされている。この二つの問題(資源と環境)は今後開発される製品においては解決されなければならない大きな技術課題として益々, 重要視されるようになるであろう。

このような状況の中で自動車産業を中心に構成部品の軽量化の機運が高まり, 各種の軽量構造材料が使用され始めている。その有望な材料としてアルミニウム合金の使用が次第に増えつつある。しかし, アルミニウム合金は多くの特徴を持ちながら, 鉄鋼材料に比べ強度特性が低いため, その利用が限定されているのが現状である。特に, 鉄鋼材料ではマルテンサイト変態を利用した熱処理や表面熱処理で非常に高い強度や硬さを得ることができる。アルミニウム合金においても同様な強度レベルが局所的にでも得ることができれば, 軽量強度部材としての応用が拡大し, 資源・環境問題の低減に寄与するとともに製品の性能向上をも可能にすることが期待できる。

現在, 各種の強化材料をアルミニウム合金と複合化したアルミニウム合金複合材料が研究されているが<sup>1,2)</sup>, 著者らもチタン酸カリウムウイスカ ( $\text{K}_2\text{O} \cdot 6\text{TiO}_2$ ) を利用してAl合金との複合材料を高圧凝固鑄造法によって製造し, その製造プロセス, 複合材料の強度, チタン酸カリウムウイスカとマトリックスとの反応の問題などを検討してきた<sup>3,4)</sup>。その結果, この軽金属学会誌に掲載

両者の反応は高温でのウイスカの分解反応とは別に比較的低温(883K付近)でも界面で反応生成物を生じていることを見いだした<sup>5)</sup>。それに関連して類似の結晶構造を持つ二酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )粉末とAlの複合材料を作製したところ, 従来の複合材料のレベルをはるかに超える硬質な複合材料が得られたので報告する。

### 2 実験方法

用いた  $\text{TiO}_2$  粉末は市販の試薬 (rutile: Practical grade, 和光純薬製) で, 図1にその粒度分布及び粉末形状を示す。そしてマトリックスには工業用純アルミニウム (Al: 99.993%) を用いた。複合化手順は以前の報告<sup>3)</sup>と基本的に同様である。強化材のプリフォーム作製はまず,  $\text{TiO}_2$  粉末を  $\phi 32\text{mm}$  の成形金型へ適量充填し, 3MPa の圧力を加えて冷間成形してプリフォーム (直径32mm, 厚さ約25mm) を作製した。このうち一部の試料では複合化時の温度を測定するためにシース熱電対 (直径1mm) を加圧成形時に表層部と中心部の2箇所に位置するようにして成形した。これら

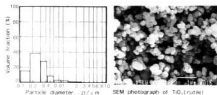


図1 実験に用いたルチル型  $\text{TiO}_2$  粉末の粒度分布と形状

を用いての予備的な複合材料製造実験ののち、均一な複合材料を得るため、直方体状のプリフォーム (13.5 × 18 × 45mm) を作製した。これらの TiO<sub>2</sub> の体積率はいずれも約 40.3% である。このプリフォームを金型とともに 473K ~ 723K に予熱して所定温度に達した後、これも所定温度 (953K ~ 1123K) に調整した Al の溶湯を注ぎ、直ちに加圧パンチを挿入し、加圧ラムを降下させるとともにプレステーブルを上昇させ、100MPa の圧力を加え、180sec. 間保持した。なお、加圧ラムとプリフォームの相対速度は 10mm/sec であった。その後、直ちに試料は分割型ごと取り出し、強制空冷して複合材料を得た。

得られた複合材料は切断砥石で切り出し、光学顕微鏡でその組織を観察するとともに SEM-EDX (UTW で軽元素の測定も可能) で観察・分析を行った。また一部では EPMA で線分析や X 線回折を行った。そしてこれらの組織・相に対応して微小硬さ計 (マイクロビッカーズ) で常温における硬さを測定するとともに、一部、高温における硬さも測定した。

### 3 実験結果および考察

#### 3.1 複合材料の金属組織と硬さ

この TiO<sub>2</sub> (rutile) 粉末/Al 複合材料をプリフォーム温度と Al の注湯温度を変えて複合化したところ、その温度条件によって大きな変化がみられた。その複合材料の中間位置横断面のマクロ組織を写真 1 に示す。(a) は単に TiO<sub>2</sub> と Al が複合化したものでその硬さも Hv220 程度である (以後これを未反応複合材と呼ぶ)。次に (b) は亀裂を生じているものの、反応して硬化した複合材で光学顕微鏡レベルでは均質な組織を持ち、硬さも Hv1100 程度を示す (以後これを反応均質複合材と呼ぶ)。(c) は (b) よりもさらに高温の条件で複合化した場合で非常に変化に富んだ組織を示している (以後これを反応不均質複合材と呼ぶ)。これら 3 種類の複合材料について X 線回折を行った結果を図 2 に示



写真 1 複合化条件による 3 種類の複合材料のマクロ組織写真

- (a) 未反応複合材料 Hv = 220,  
 (b) 反応均質複合材料 Hv = 1100,  
 (c) 反応不均質複合材料 Hv = 40~1250

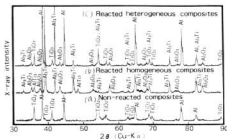


図 2 3 種類の複合材料の X 線回折結果

- (a) 未反応複合材料  
 (b) 反応均質複合材料  
 (c) 反応不均質複合材料

す。これから未反応複合材料は Al と TiO<sub>2</sub> から、反応均質複合材は Al<sub>2</sub>Ti、 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> とわずかの Al<sub>3</sub>Ti、反応不均質複合材は Al<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Ti、 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と TiO<sub>2</sub> からそれぞれ構成されていることが判明した。繰り返し複合材を調整した結果を整理して、これらの複合材ができる温度範囲を表 1 に示す。このように

表 1 高圧凝固鋳造法によって 3 種類の複合材料ができる温度条件

複合材料の種類	Al 合金溶湯の注湯温度	プリフォームの予想温度
未反応複合材料	<973K	<523K
反応均質複合材料	973~1073K	523~673K
反応不均質複合材料	>1073K	>673K

rutile タイプの TiO<sub>2</sub> 粉末と Al を高圧凝固鋳造によって複合化すると複合化温度条件に依存して 3 種類の複合材が調整できることが分かった。

#### 3.2 未反応複合材

未反応複合材は概略、溶湯温度が 973K 以下、プリフォーム予熱温度が 523K 以下の条件で得られ、その組織を写真 2 に示す。光学顕微鏡組織ではきわめて微細で、SEM による compo. 像で TiO<sub>2</sub> 粒子が判別できる程度であることが分かる。その成分はすでに図 2 に示したとおり、TiO<sub>2</sub> (rutile) と Al であった。硬さは均一で本実験の体積率では常温で概略 Hv220 程度を示した。高温の硬さを調査すると図 3 に示すように測定温度の上昇とともに 773K までは軟化するが、873K になると硬化することが認められた。このように未反応複合材料が 873K の加熱時に硬化したことは、この温度域になると何らかの反応が生じたものと考え



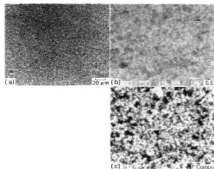


写真2 未反応複合材料の微細組織

(a) 光学顕微鏡組織 (b) SEM像 (c) Compo.像

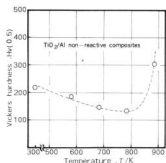


図3 未反応複合材料の高温硬さ

られるが、その観察は今後の課題としたい。

### 3.3 反応均質複合材

つぎに反応均一複合材の硬さを図4に示す。最表面に Hv210 程度の軟化層があり、それより内部は Hv1100 程度にも達する硬さを示している。この組織を光学顕微鏡および SEM で観察した結果を写真3に示す。(a)では表面に薄く約 10 $\mu$ m 程度の層がみられ、ここを拡大したのが(b)で軟化層は中央部の微粒子の層である。(a)の中のc部を拡大したのが(c)でd部を拡大したのが(d)である。(c)と(d)では粒子の大きさや分布はほぼ同じながら、形態は異なっており、(d)は丸みを帯びた球状の粒子なのに対し、(c)は殻があるように観察される。(c)の部分は表面の軟化層より内部へ約 200 $\mu$ m 程度の厚さの層となっている。さらに内部のeを拡大したのが(e)で丸みを帯びた棒状の析出物がほぼ一様に分布しており、さらに内部が(f)で、(e)の析出物が大きく成長しているように観察される。この複合材の表層部分は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al の複合材となっていると考えられる。そして EDX 分析から写真

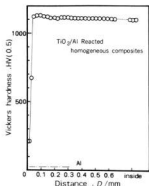


図4 反応均質複合材料の浸透表面からの硬さ分布

3の(c),(f)でみられる棒状および(c)の球状の析出物は  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> であり、マトリックスは Al<sub>3</sub>Ti を主体とした金属間化合物であることが分かった。以上の分析から、高圧凝固鑄造によって Al-Ti 金属間化合物の地に微細な  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> がほぼ均一に分布している複合材料が調整できることを示した。

写真3の(e)の部分の高温硬さを図5に示す。硬化した複合材も測定温度の上昇とともに直線的に軟化の傾向を示すが、1273Kの温度でも Hv400 程度の硬

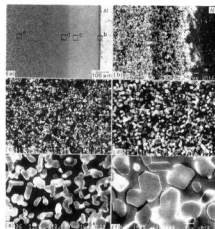


写真3 反応均質複合材料の組織

- (a) 光学顕微鏡組織写真、(b) 写真(a)の中のb部、  
 (c) 写真(a)の中のc部、(d) 写真(a)の中のd部、  
 (e) 写真(a)の中のe部、(f) 写真(a)の中のeより  
 もさらに内部

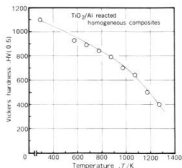


図5 反応不均質複合材料の高温硬さ

さを有することは注目される。

### 3.4 反応不均質複合材

反応不均質複合材は、より高温の複合化温度条件を選択して高圧凝固鑄造したとき(写真1-(c))にできる。その複合材の組織および組織中の硬さと面分析の結果を写真4に示す。この複合材は(a)にみられるような非常に変化に富んだ組織を示すが(b)の部分で代表してあらわすことができ、これから各相の硬さは大きく変化していることが分かる。図2のX線回折結果ではAlおよび $Al_3Ti$ と $TiO_2$ で構成されており、(c)、(d)、(e)の面分析結果から(b)の右端にみられる棒状の析出物は $Al_3Ti$ でそのマトリックスがAlであり、(b)の左端は $TiO_2$ となっている。各相の硬さを測定した結果、 $Al_3Ti$ 、 $TiO_2$ はほぼその固有値を示していることが認められた<sup>6,7)</sup>。 $Al_3Ti$ は液相から析出するとき冷却速度が比較的遅い場合(10K/s程度)、針状ないしは棒状に析出することが知られている<sup>8)</sup>ので、ここで観察された $Al_3Ti$ は液相から析出したものと考えられる。これらの中間に硬さが非常に高い相があるが、ここは $Al_3Ti$ 地に微細な $\alpha-Al_2O_3$ が分布した組織である。ここと $TiO_2$ の境界部にさらに硬い部分があり、ここは酸素濃度が高くなっているが詳細は現在のところ不明である。特に $TiO_2$ が緻密な焼結体となって存在していることは複合化時にかなり高温に上昇したことが推察される。

このような複合材料組織の形成は次のような浸透複合化過程が考えられる。溶湯のAlが $TiO_2$ の成形体へ浸透していく過程で、 $TiO_2$ の酸素を奪い、自身は酸化して固相の $Al_2O_3$ として析出するとともに発熱し、周囲のAl溶湯の温度を上昇させる。また同時に酸素を奪われて最終的に溶解したTiは温度が上昇したAlに溶解し、プリフォーム内部へと移動する。遊離のTi量が多くなるとAl-Ti金属間化合物を生成し、

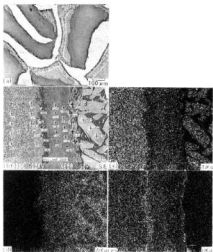
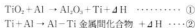


写真4 反応不均質複合材料の組織、硬さと特性X線像

- (a) 光学顕微鏡組織写真、  
 (b) 写真(a)の中の拡大組織と硬さ、(c) TiKa線像、  
 (d) AlKa線像、(e) Oka線像

さらに発熱する。これらは次の反応式によるものと考えられる。



このような過程によって、Al溶湯はプリフォーム内へ浸透するにしたがって、Tiを含有しながら急速に温度上昇し、温度測定の結果ではわずか6~7mmの浸透距離で少なくともAlの初期溶湯温度に比べて300K以上の温度上昇を示した。(実際にはさらに高い温度になっているかもしれない。)また析出した $\alpha-Al_2O_3$ も内部ほど温度が高いため凝集し成長したと思われる。このような複合化過程によって写真1(b)や写真3の複合化組織が形成されたものと考えられる。さらに高温の複合化条件では溶湯が浸透しようとするとき $TiO_2$ の成形体はその温度と周囲からの静水圧的な力によって焼結を始め、それとともに体積も収縮し始めるが、このとき溶湯の浸透圧によって $TiO_2$ の成形体に幾つもの亀裂を生じ、そこに高温の溶湯が入り込み、 $TiO_2$ の焼結途中に一部浸透複合化してさらにそこで反応による温度上昇があり、そして圧力も加わって内部の $TiO_2$ は一層焼結が進み、緻密化した

ものである。亀裂状にみえる Al+Al<sub>3</sub>Ti の部分では Al<sub>3</sub>Ti 相の占める割合はかなり大きく、溶湯内の Ti 濃度は10数 at %程度は含まれていることが推定できる。このような過程で写真1(c)や写真4にみられるきわめて特徴的な組織が形成されたと考えられる。

またこれらの複合材料の硬さはマトリックスを構成する Al-Ti 金属間化合物 (Al を含む場合もある) の硬さと  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の析出量とその分布に依存した結果であることは疑う余地はない。しかし、Al-Ti 金属間化合物のいずれが生成するかは還元された Ti の量とその時の Al の量、そして Ti の Al 中への拡散の程度に依存しているものと考えられる。

以上述べたように TiO<sub>2</sub> (rutile) と Al を複合化するとその複合化条件で反応により 3 種類の金属組織の複合材料が調整できることが分かった。これらのうちの 2 種類は均質な組織が得られ、これらの複合材料はその工業的利用価値は高いと考えられる。一つは Al<sub>3</sub>O<sub>3</sub> 分散 Al-Ti 金属間化合物の製造方法として、もう一つはアルミニウム合金部材の全体あるいは部分的な硬化の方法として有効であると考えられる。

#### 4 結 言

rutile タイプの TiO<sub>2</sub> と Al を高圧凝固鋳造法で複合化するとその複合化の温度条件に依存した反応により、複合材料の組織が変化することを観察した。これらの結果を要約すると次のようになる。

複合化時の溶湯およびプリフォームの温度を変えることによって 3 種類の複合材料が得られた。複合可能な低温プロセスでは、TiO<sub>2</sub> と Al が単に複合化した

未反応複合材料、中温プロセスでは両者が反応して Hv1100 にも達する硬質で比較的均質な複合材料、そして高温プロセスでは激しい反応を伴い、硬質と軟質の組織が入り交じった変化に富んだ不均質な複合材料を生成した。また、TiO<sub>2</sub>/Al 未反応複合材料はその後の加熱で硬化することが分かった。

最後に本研究の TiO<sub>2</sub>/Al 複合材料はその特性の一部が明らかになったにすぎず、未解明の点も多い。従って順次、これらの点を解明し、実用に供するよう努力したい。

#### 参 考 文 献

- 1) 鉄鋼協会第109回西山記念技術講座:金属系複合材料の現状と将来,(1985)。
- 2) 軽金属学会研究部会報告書:複合材料の界面、強度、プロセッシングおよび構造部材への適用,(1991)。
- 3) 土取 功,新田 明,原 信彦,原田 秀文:鉄と鋼,75(1989),1526。
- 4) 土取 功,福永 秀春:日本金属学会誌,56(1992),331。
- 5) 土取 功,中村 和清,新田 明,筒本 隆博,原田 秀文,井上 保雄:広西工技センター報告,35(1992),42。
- 6) ゲ・ヴェ・サムソフ,イ・エム・ヴィニツキー:高融点化合物便覧,日・ソ通信社,(1976),305。
- 7) ファインセラミックス事典編集委員会編:ファインセラミックス事典,技報堂出版,(1987),317。
- 8) 堀 茂徳,田井英男,成田幸郎:軽金属,32(1982),596。

# アルミナ被覆処理したほう酸アルミニウム ウィスカー／アルミニウム合金複合材料の機械的性質と熱処理\*

梶原典生, 土取 功, 岩崎正道\*\*, 畑 元\*\*

## Mechanical Properties and Heat Treatment of $Al_2O_3$ Coated Aluminium Borate Whisker/Al Alloys Composites

NAWACHI Norio, TUCHITORI Isao, IWASAKI Masamichi, HATA Hajime

The aluminum alloy composites were fabricated by squeeze casting using the aluminum borate whisker whose surface was coated with  $Al_2O_3$  during fabricating the preform. Tensile strength of the composites was evaluated and the effect of coated  $Al_2O_3$  was investigated. The strength of  $Al_2O_3$  coated whisker increased about 50MPa compared with that of non coated whisker at as cast at room temperature. The strength of T6 heat treatment decreased compared with that of as cast. When extracted whisker from the composite was investigated with SEM observation, X-ray diffraction, the reaction products were observed on the whisker surface, which were identified to be  $Mg Al_2O_4$ .

キーワード: アルミナ被覆処理, ほう酸アルミニウムウィスカー, アルミニウム合金, 複合材料, 高圧凝固鋳造

### 1 緒 言

アルミニウム合金をマトリックスとする金属基複合材料は, その軽量性や高強度のため自動車のエンジン関連部品への応用が期待されている。強化材としては炭化ケイ素ウィスカーやアルミナ短繊維などが検討されてきたが, その中で近年ほう酸アルミニウムウィスカー ( $9 Al_2O_3 \cdot 2 B_2O_3$ ) は, チタン酸カリウムウィスカーとともに比較的低価格で供給されることが期待されることから, アルミニウム合金複合材料の強化材として有望視されている。しかし, このウィスカーのアルミニウム合金複合材料に関しては, 強度データ等比較的少ないように思われる<sup>1)</sup>。以前このほう酸アルミニウムウィスカーで強化したアルミニウム合金複合材料をT6熱処理するとその強度が as cast 材よりも低下することを報告した<sup>2)</sup>。またその後, このウィスカーはアルミニウム合金と比較的激しく反応することが報告されている<sup>3)</sup>。そこで本研究ではこのウィスカーにそのプリフォーム製造過程でアルミナ被覆処理という1つの試みを行い, それが複合材料の強度特性にどのような影響を与えるか, 主に引張試験で調べた結果を報告する。

### 2 実験方法

#### 2.1 プリフォームの作製

ウィスカーには四国化成工業㈱のアルボレックスM12を使用した。この特性表を表1に示す<sup>4)</sup>。アルボレックスの特徴として, 弾性率がチタン酸カリウムの280

\*第84回軽金属学会(富山)で発表

\*\*四国化成工業㈱

表1 アルボレックス(9Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・2B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)の特性表

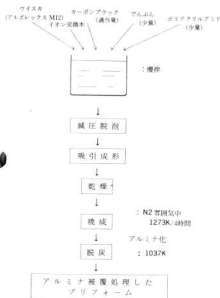
グレード名		M12
特性	項目	単位
色相, 形状		白色針状結晶
平均繊維長	μm	10~30
平均繊維径	μm	0.5~1.0
真比重		3.0
モース硬度		7
pH		5.5~7.5
溶融分解点	℃	1420~1460
引張強度	kgf/cm <sup>2</sup>	800(7.8GPa)
弾性率	kgf/cm <sup>2</sup>	40,000(392GPa)
線膨張係数	deg <sup>-1</sup>	α: 6.3×10 <sup>-6</sup> β: 6.2×10 <sup>-6</sup> γ: 6.1(繊維軸) 12.6×10 <sup>-6</sup>

(メーカーカタログによる)

GPaと比べかなり高く, 炭化ケイ素のそれに匹敵するほどの値であることがあげられる。

まずこのウィスカーを水中に分散し, ついでアルミナ被覆処理において主要な役割を果たすカーボンブラックを適当量, そして有機バインダーとしてでんぷんとポリアクリルアミドの2種類を少量添加して均一に攪拌した。次にこれを所定形状の型に入れて吸引成形した後, 型より取り出して乾燥を行った。その後窒素ガス雰囲気中で1273Kで4h焼成することによりウィス

カーの表面にアルミナを生成した。最後に余分なカーボンは冷却後再び1073Kに温度を上げ酸化させて脱炭を行い、アルミナ被覆処理したプリフォームを完成した。ここでウイスキーの体積率は $V_f = 20\%$ である。



## 2.2 複合材料の製造

複合材料の作製は、図2に示すような高圧凝固鑄造法を利用して行った。まずプリフォームを電気炉で973Kに予熱後、これも予め623~673Kに予熱した金型内に配置し、直ちに1073Kのアルミニウム合金溶湯を注いで、加圧パンチを挿入して100MPaの圧力で数分間保持した。複合材料は一部T6熱処理を行った。

なお、今回用いたマトリックスは、機械用鑄造合金として最も一般的なAC4Cと高温耐摩耗用のAC8Aの2種類の鑄造合金を用いた。各々の組成を表2に示す。

## 2.3 強度試験

複合材料は図3に示すような寸法に試験片を機械加工し、平行部を#600エメリ紙で引張方向に研磨後引張試験を行った。試験はオートグラフを用い、クロスヘッドスピード1mm/minとして、室温から373、473、573、673Kの100K刻みで5点測定した。また、高温での引張試験は試験機に付属の加熱炉で試験温度が所定温度に達した後、30分経過後に試験を行うよう

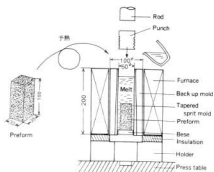


図2 高圧凝固鑄造法での複合化手順

表2 実験に用いたアルミニウム合金の組成 (wt%)

	Si	Fe	Cu	Mn	Ni	Zn	Mg	Cr	Al
AC4C	7.28	0.22	0.03	-	-	-	0.36	-	残部
AC8A	11.4	0.18	0.92	0.01	2.05	0.03	1.01	0.01	残部

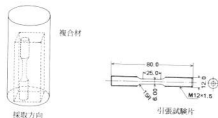


図3 強度試験片の採取方向と寸法

にした。

## 3 実験結果と考察

アルミナ被覆処理をしたほう酸アルミニウムウイスキー強化 AC4C、AC8A 複合材料の高温引張強さを図4、5に示す。図4より as cast の状態で、アルミナ処理した物は常温で約350MPaを示し、処理しないウイスキーと比べて約50MPa程度強度の向上がみ

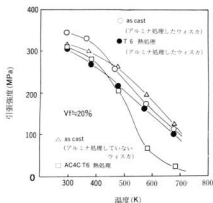


図4 アルミナ被覆処理をしたほう酸アルミニウムウィスカー強化 AC4C 複合材料の高温引張強さ

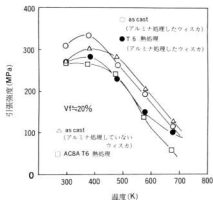


図5 アルミナ被覆処理をしたほう酸アルミニウムウィスカー強化 AC8A 複合材料の高温引張強さ

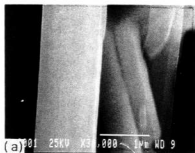
られた。しかしそれが473K以上の高温になるとほぼ同レベルの強度になっている。一方、図5のマトリックス AC8A の場合にも as cast でアルミナ処理した方が約50MPa程度、強度が強くなっている。

ここで50MPaの強度の向上は結果から言えばウィスカー表面をアルミナ化した効果と考えられ、その原因としてウィスカー自体の強度の向上、あるいはアルミナ化したためにウィスカー自体の表面よりマグネシウムとの反応性が低下したことが考えられるが、AC4C、AC8A の両方とも以前、報告した場合と同様

にT6熱処理すると強度が低下していることから、今回の場合強度上昇の原因はウィスカー自体の表面がアルミナ化されて強化されたのではないかと現段階では考えられる。また、アルミナ被覆処理したウィスカーの複合材料が473Kになると無処理のウィスカーの複合材料とその強度レベルが同じになっている点については、現在検討中である。

このアルミナ被覆処理したウィスカーの複合材料からマトリックスを10%苛性ソーダ水溶液で溶解して再びウィスカーを抽出してその表面をSEMで観察した。それを写真1に示す。もとのウィスカーに比べるとT6熱処理した複合材料から抽出したウィスカー表面は起伏や反応生成物らしき物が観察され、明らかに損傷を受けた様子が認められる。また、この抽出したウィスカーをX線回折で分析したところスピネルと思われる回折ピークが認められることから、ウィスカー表面に被覆したアルミナとアルミニウム合金中のマグネシウムが反応したことが考えられる。

以上、ほう酸アルミニウムウィスカー表面をアルミナ被覆処理したウィスカーとアルミニウム合金を高圧凝固鋳造法で作製した複合材料は、常温付近で強度の上昇がみられた。一方、T6熱処理に対しては無処理のウィスカーと同様に処理後に強度低下の傾向が依然として存在することが確認された。しかし、今回試作した複合材料はそのウィスカーのVfが約20%で350MPa(常温)の強度を示し、573Kにおいても170~200MPaの強度を維持されていることから、軽量強度部材としての応用が期待できるものと思われる。

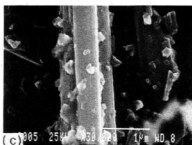


(a) アルミナ被覆処理したほう酸アルミニウムウィスカー表面

写真1 アルミナ被覆処理をしたほう酸アルミニウムウィスカー強化 AC4C 複合材料を溶解した後、抽出したウィスカー表面



(b) 複合材料から抽出したウィスカ表面 (as cast)



(c) 複合材料から抽出したウィスカ表面 (T6 熱処理)

写真1 アルミナ被覆処理をしたほう酸アルミニウムウィスカー強化 AC4C 複合材料を溶解した後、抽出したウィスカー表面

#### 4 結 言

プリフォームにアルミナ被覆処理したほう酸アルミニウムウィスカーを用いて高圧凝固鑄造法により複合材料を作製し、これが複合材料に及ぼす影響について検討した。その結果をまとめると次のようになる。

(1) 引張試験において、ほう酸アルミニウムウィスカーをアルミナ処理することによりマトリックス AC4C, AC8A と常温でおよそ 50MPa 程度、強度の向上が得られた。

(2) ほう酸アルミニウムウィスカーにより強化された複合材料を T6 熱処理すると as cast 材と比較して

以前報告した場合と同様に強度の低下が認められた。

(3) 複合材料より抽出したウィスカーを SEM 観察、X線回折を行ったところスピネルと思われる反応生成物が確認された。

#### 文 献

- 1) 菅沼 他：軽金属, 41 (1991), 4, 270
- 2) 土取 他：広島県西部工技研究報告, 34 (1991), 6
- 3) 菅沼 他：軽金属, 41 (1991), 5, 297
- 4) 四国化成工業㈱「アルボレックス技術資料」より

# 球形基板へのダイヤモンドコーティングと、その研磨

新田明, 筒本隆博, 中村和清, 土取功, 木本祐司\*

## Diamond Coating on Spherical Substrate and Polishing of it.

NITTA Akira, TSUTSUMOTO Takahiro, NAKAMURA Kazukiyo, TSUCHITORI Iso and KIMOTO Yuji

Diamond deposition on the spherical substrate and polishing of the coated film were studied. Deposition was performed on rolling spheric substrate by the Hot filament CVD method and then polished by rubbing with each other in a container. Surface was observed by SEM, and surface roughness was measured before and after polishing. Diamond could be deposited uniformly all over the surface of sphere, and the grain size of diamond film on it was much finer than that on the flat plane substrate. Surface roughness of the polished sphere was 0.6 $\mu\text{m}$  in Ry (JIS) that would be reduced by the improvements of polishing method.

キーワード: 球形, ダイヤモンド, CVD, コーティング, 研磨,

### 1 緒 言

ダイヤモンドの気相合成を行うための基板として、こまでに板状<sup>1)</sup>, 粒状<sup>2)</sup>, 回転体や球面の一部<sup>3)</sup>など様々な形状や形態への合成が試みられている。しかし形状の中でも非常に単純で応用の点からも重要であると考えられる球形基板へのダイヤモンド合成は、これまで行われていない。また合成したままの表面は結晶のファセット面をもつ凹凸のある面を呈しており、これをベアリングボール, 精密測定子, 装飾品などに応用する場合, 研磨加工により必要な表面粗さ以下にする必要がある。

本研究では、この観点から球形基板へ均一に、しかも継ぎ目なくダイヤモンド膜を合成するための方法を確立するとともに、これに合成した膜の研磨方法について検討した。

### 2 実験方法

ダイヤモンドの合成には TaC フィラメントを使用した熱フィラメント CVD 法を用いた<sup>4)</sup>。基板温度はダイヤモンド合成において重要な因子で、通常、熱フィラメント CVD 法では外部ヒーター<sup>5)</sup>やフィラメントからの発熱を用いて基板又はその近傍の温度を一定に制御する場合が多い。本方法ではフィラメント温度を 2500°C 以上の高温に出来るためフィラメントからの強い加熱により、基板加熱のための外部ヒーターが不要で、逆に水冷した基板ホルダにより、基板を冷却して実験を行っていた<sup>6)</sup>。このため基板内の温度が不均一になりやすく、球形のような立体的な形状をの基板の全面に均一な膜を合成するには困難であった。

今回、開発した球形基板への合成方法は、図 1 に示

すようにフィラメント直下の基板支持台が 12rpm 程度で回転することにより直径  $\phi 9.5\text{mm}$  の SiC 製の球形基板をゆっくりころがせながら基板表面に逐次ダイヤモンドを合成する方法である。反応ガスは  $\text{H}_2$ -5%  $\text{CH}_4$  混合ガスを用い 30~50 Torr の圧力で合成実験を行った。フィラメント温度は約 2000°C であるが、基板温度を測定できないため、数回の予備実験により良質なダイヤモンド膜が合成できるような条件を求めた。

本方法は、球形形状のみならず、同様にころがせることのできる回転体の基板であればダイヤモンド被覆が可能で現在特許申請中である。

図 2 はストラウス式自動研磨機を改良したダイヤモンドコーティングボールの研磨方法を示す。この、押さえ治具には工具鋼の SK 2 を使用し、同時に 3 個のコーティングボールが入るスペースを持ち、この中の 3 個のコーティングボールを 500 g で押さえつけながら研磨する。

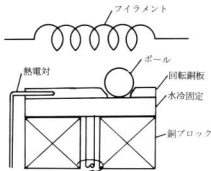


図 1 ダイヤモンド合成方法

\* 横浜英製作所



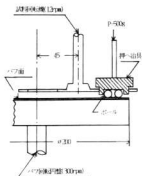


図2 コーティングボールの研磨方法

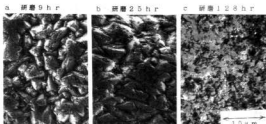


写真2 研磨した表面のSEM像

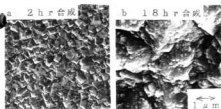


写真1 合成したダイヤモンド被膜

ダイヤモンドを加工するには同質のダイヤモンド砥粒を使うのが一般的であるが、グラインディングには $4\sim 12\mu\text{m}$ 、ポリッシングには $1\sim 3\mu\text{m}$ 粒度のダイヤモンドパウダが使用されている<sup>5)</sup>。また、ダイヤモンドは鉄鋼と反応しやすことから、接触界面での局所的な高温高圧下での化学的効果、いわゆるメカノケミカル効果を利用した精密研磨法もある<sup>6)</sup>。この観点から、ダイヤモンドペースト、鉄粉、シリコンオイルを混ぜた研磨材を1~2時間毎に塗布しながら研磨した。な

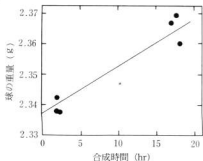


図3 ダイヤ合成時間と重量の関係

お、パワ回転円盤は300rpm、試料回転機は12rpmで行った。研磨機構については詳細に検討していないが、コーティングボール同士の接触による研磨作用も寄与していると考えられる。

### 3 実験結果

図3は、合成時間とSiC球形基板の重量変化を示している。この直線の傾きより成膜速度は約 $1.00\mu\text{m/hr}$ であった。この成膜速度に合成時間をかけた値を膜厚とした。写真1aは今回2hr合成したダイヤモンド皮膜表面のSEM像であるが、ファセットの明瞭で緻密な結晶子からなる。写真1bは18hr合成したものでやや大きめの結晶子が集合し若干結晶がくずれかけている。これは、ダイヤモンド膜が成長することにより、ホルダと基板の熱伝達率が低下し、基板温度が上がりすぎたためと思われる。今回は膜厚の厚い、写真1bの球を使用した。

図4は、球形基板上の膜厚と最大結晶粒径の関係を示す。比較のために平面基板上に合成したダイヤモンド膜のデータ<sup>4)</sup>も示す。本図から、平面基板より球形基板の膜の方が緻密な結晶であることがわかる。これは、合成中に球が常に転がり、基板表面の温度や活性種の濃度等の合成条件が刻々と変化し、基板表面の二次核生成が促進されるためと思われる。

写真2は、研磨した球面のSEM像である。研磨条件としては前記図2に示した方法で、研磨材は $15\mu\text{m}$ のダイヤモンドペーストとシリコンオイルを少量混合した物を使用した。写真2より、128時間の時間の研磨においてもダイヤモンド表面の凹凸が完全に除去されていないようだ。

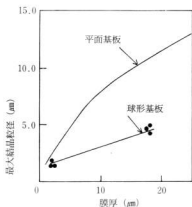


図4 ダイアモンドの膜厚と結晶粒径

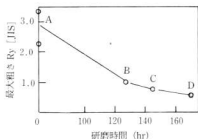


図5 研磨による表面粗さの変化

図5はダイヤモンド合成した球形基板表面の研磨による表面粗さの変化をプロットしたものである。合成直後の表面粗さは2.2~3.4 $\mu\text{m}$ 程度であったが、15 $\mu\text{m}$ のダイヤモンドペーストを使用し128時間の研磨後には表面粗さが1.0 $\mu\text{m}$ となった。それを更に1 $\mu\text{m}$ のダイヤモンドペーストで研磨したところ144時間で表面粗さ0.8 $\mu\text{m}$ となった。それを更に1 $\mu\text{m}$ のダイヤモンドペーストに同量の鉄粉と少量のシリコンオイルを混ぜた物を使用して、更に研磨を行ったところ0.6 $\mu\text{m}$ の表面粗さのコーティングボールが得られた。シリコンオイル添加の理由は、主に鉄粉の粘結材であり、ボールの回転のための潤滑ではない。というのはダイヤモンド同

士の摺動においては油潤滑の有無は摩擦係数に影響しないとの<sup>7)</sup>考えがあるからである。なお、顕微鏡で表面を観察すると部分的に小さな窪みが存在し、表面粗さ測定において、かなり粗い数字がでることもあった。

なお、研磨中に、球同士また球と治具が音を発して激しく衝突することがあったが、被膜の破壊や剥離は生じなかった。これは、被膜の密着性が高いことを示しており、さらに負荷を高め、研磨能率を向上させることも可能でないかと考えられる。

#### 4 結 言

球形基板へのダイヤモンドコーティングの方法と、コーティングした球の自動研磨の方法についての開発を行うとともに、これらのSEM観察、研磨前後の表面粗さ等の評価を行って、次のことがわかった。

- (1) SiC球形基板への気相合成ダイヤモンドコーティングの被膜は平面基板より一般的に緻密で強固であり、又気相合成可能な基板であって、回転形状であれば均一なダイヤモンドコーティングが可能である。
- (2) 球形基板のダイヤモンドコーティング被膜の研磨で表面粗さRy(JIS)0.6 $\mu\text{m}$ が得られた。更に本方法を改良すれば、より高能率で、より表面粗さの小さい研磨方法の確立も期待できる。

#### 文 献

- 1) S.Matsumoto, Y.Sato, M.Tsutsumi and N.Setaka: J.Mater. Sci, 17(1982), 3106  
又は、加茂陸和：日本金属学会会報 Vol.28 (1989), 483
- 2) 小巻邦雄、柳澤正明：NEW DIAMOND, Vol. 4 (1988) No.4, p.23
- 3) 小畑龍夫：NEW DIAMOND, Vol. 3 (1987) No. 3, p.50
- 4) 筒本、新田他：西部工技研究報告No.33(1991), 59
- 5) 今橋：ダイヤモンドツール(1987)p898
- 6) 安永：NEW DIAMOND, Vol. 1 (1985) No.1
- 7) 野田：NEW DIAMOND, Vol. 2 (1986) No.1

# ダイナミックイオンビームミキシングによる c-BN 膜の形成\*

樋口浩一, 茶谷原昭義\*\*, 藤井兼栄\*\* (\*大阪工業技術試験所)

## Synthesis of cubic boron nitride film by dynamic ion beam mixing

HIGUCHI Kouichi, CHAYAHARA Akiyoshi\*\* and FUJII Kanenaga\*\*

Cubic Boron Nitride (c-BN) is known the second hardest material after diamond; yet it is more stable at high temperature and does not react with ferrous material. This report is discussed c-BN films deposition condition using dynamic ion beam mixing and BN structure that were determined with infra-red spectroscopy.

As the result, c-BN film were synthesized on silicon wafer (100) through h-BN film at chamber pressure  $1 \times 10^{-7}$  Torr, 50%  $N_2 + 50%$  Ar mixed gas, substrate temperature 330°C, ion energy 1keV, ion current 0.75mA, when boron deposition rate was 0.05nm/s. It was known that BN were crystallized at 330°C and argon gas was important role for c-BN synthesis.

キーワード: 立方晶窒化ホウ素, イオンミキシング

### 1 緒 言

最近, c-BN (立方晶窒化ホウ素) 膜を低圧気相合成法によって生成する試みが盛んになっている<sup>1,2)</sup>。c-BN はダイヤモンドに似た諸特性を有し、化学的にはダイヤモンドとは異なる優れた特徴を持つ超硬質材料である。c-BN 膜の研究開発は、その着手された日もまだ浅く c-BN 相を形成できる条件をつかみつつある段階であり、完全かつ密着性の良い c-BN 膜の形成は困難である。

c-BN は天然には存在しない物質で 1953 年 Wentroff によって初めて報告された物質である。この諸特性<sup>3)</sup>をダイヤモンドのそれとともに表 1 に示す。c-BN はダイヤモンドに次ぐ硬さを持ち、また鉄族金属に対し極めて化学的に安定な性質を有しているため、ダイヤモンドでは加工できない鉄鋼製品の精密加工用切削、研磨材料として広く用いられている。しかし現状ではコストがかなり高く、より低コストの c-BN 合成技術の確立が望まれている。その他に電子材料としても期待されており、特定の不純物をドーピングすることで半導体特性が得られている<sup>2)</sup>。

表 1. c-BN およびダイヤモンドの諸特性

	c-BN	ダイヤモンド
格子定数 (Å)	$3.615 \pm 0.001$	$3.56996 \pm 0.00005$
密度 ( $g/cm^3$ )	3.48	3.515
微小押込み硬さ ( $kg/cm^2$ )	4595~8600	>9000
熱伝導度 ( $W/cm \cdot K$ )	13	200
抵抗率 ( $\Omega \cdot cm$ )	$10^{10}$	$10^4 \sim 10^8$
屈折率	2.11	2.41

この研究では PVD の一種であるダイナミックイオンビームミキシングを用い c-BN 膜形成条件を検討し、さらに作成した膜を評価したので報告する。

### 2 実験方法

#### 2.1 ダイナミックイオンビームミキシング

ダイナミックイオンビームミキシングは、イオンビーム照射と電子ビーム蒸着、あるいはスパッタ蒸着などの真空蒸着を併用し基板上に薄膜を形成する技術である。この方法の特徴は薄膜の組成をイオンビーム電流と蒸着速度を変えることにより制御でき、又非熱平衡状態における薄膜形成法であるため低温で基板の種類に関係なく膜を形成できることである。

#### 2.2 成膜方法

使用したダイナミックイオンビームミキシング装置を図 1 に示す。この装置の最高到達圧は、500 と 300  $\ell/8$  のターボ分子ポンプ 2 台により  $3 \times 10^{-7}$  Torr である。イオンは直径 5 cm のイオンビームとして基板 (Si (100) ウエハー) に対し 45 度の角度から照射した。蒸発源はホウ素 (純度 99.5%) を用い EB ガンで溶解し、基板に対し垂直に蒸発させて成膜した。基板は通常、基板ホルダーを水冷し室温で行ったが、温度をかける時は基板の裏側からヒーターで加熱した。その時の基板温度は基板近傍に設けた熱電対で測定した。

成膜前にチャンパー内圧力が  $10^{-7}$  Torr 台になった後、イオン源に窒素 (純度 99.9995% 以上) ガスまたは窒素 50% + アルゴン 50% 混合ガスを所定の圧力になるように導入し、基板を 2 分間クリーニングした。次に 1 度イオンビームを止め、BN 膜と基板の密着性を高めるためホウ素を蒸発させ約 10nm ホウ素膜を形成し、その後ホウ素を蒸発させつつイオンビームを照射

\*平成 4 年度中小企業事業団技術指導員養成課程 6 か月コースの後半 3 か月の実習で行ったものである。

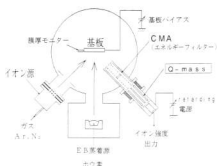


図1 ダイナミックイオンビームミキシング装置

しBN膜を作成した(ホウ素として約300nmとなるように成膜)。ホウ素の蒸発速度は、イオンビームが当たらないように取り付けられた水晶振動式膜厚計でモニターした。

なお、この装置にはエネルギーフィルターを通して2次イオンやイオン化したガス分子を計測できる四極子質量分析装置が付属しており、イオンビームに窒素を用い全圧 $2 \times 10^{-4}$  Torr のとき  $N^+/N_2^+ = 1/2$  であることが分かっている。

その他の成膜条件を表2にまとめて示す。

表2. 成膜条件

イオンのエネルギー	1keV
イオン電流	0~3.0mA
蒸発源と基板の距離	400mm
蒸着速度(ホウ素として)	0.05nm/s
圧力	$3 \times 10^{-5}$ , $1 \times 10^{-4}$ Torr
基板温度	室温, 320°C

## 2.3 評価方法

### 2.3.1 結晶構造解析

c-BN は zinc blende 型構造の対称中心を持たない結晶である。このIRスペクトルは $1050\text{cm}^{-1}$ 付近に吸収が存在する。一方、h-BNは、 $1390\text{cm}^{-1}$ にB-N stretching mode に対応するブロードな吸収および $800\text{cm}^{-1}$ にB-N-B bending mode に対応する吸収が存在する。これら2つの吸収はc-BNの吸収に比較して非常に高感度のIR吸収を示すため結晶構造解析は赤外線吸収分析装置、島津製作所IR-420または

顕微赤外線吸収分析装置、ニコレール60S X Rにより基板として用いたSi(100)ウエハーを参照として透過法で測定した。

### 2.3.2 BN膜厚の測定

成膜時に基板の一部を覆ってできた基板と被膜の段差をスタイラス $12.5\mu\text{m}$ の針を用いて TALLY STEP 1 (TAYLOR HOBUSON 社) で測定し、これを膜厚とした。

### 2.3.3 BN膜の組成分析

BN膜の組成分析には、非破壊的に測定できるラザフォード後方散乱分光分析(Rutherford back scattering: RBS)を用いた。加速器は $2.0\text{MeV}$  バンデグラフで、プローブとして  $\text{He}^+$  イオンを用い、加速電圧 $1.5\text{MeV}$ 、後方散乱測定角度 $165^\circ$  で測定した。

## 3 結果及び考察

### 3.1 イオン電流とBN成膜速度

イオンビームに窒素ガス、窒素50%+アルゴン50%混合ガスを用い、全圧を $3 \times 10^{-5}$ ,  $1 \times 10^{-4}$  Torr、基板温度を室温、 $320^\circ\text{C}$ としてイオン電流を変化させた場合のBN成膜速度を図2に示す。

イオンビームに窒素ガスを用いた場合、イオン電流が $0 \sim 0.5\text{mA}$ では成膜速度は変わらないが、これよりイオン電流が増加すると共にBN成膜速度は低下し、全圧 $3 \times 10^{-5}$  Torrでは $2\text{mA}$ 以上、全圧 $1 \times 10^{-4}$  Torrでは $1.5\text{mA}$ 以上では成膜されなかった。これはイオン電流の増加と共に成膜速度よりイオンによるエッチング速度が優先し成膜しなくなったことを示している。また、同一イオン電流でも圧力が増えると成膜速度が減少することがわかる。

窒素50%+アルゴン50%混合ガスで温度が $320^\circ\text{C}$ の

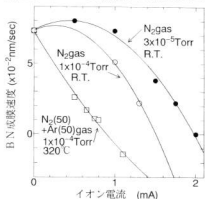


図2 イオン電流とBN成膜速度の関係

場合、同じ圧力でもBN成膜速度は低下し、ほぼイオン電流に比例して低下する。これはアルゴンが入ることによってBN膜のスパッター速度が増加したことが原因と考えられる。

### 3.2 c-BN 成膜条件の検討

ホウ素蒸着速度を0.05nm/s一定として温度(室温, 320°C), 圧力( $3 \times 10^{-4}$ ,  $1 \times 10^{-4}$  Torr), ガス(窒素ガス, 窒素50%+アルゴン50%混合ガス)をそれぞれ2水準として, BNの成膜速度が0.01~0.02nm/sとなるようにイオン電流を制御して作成した被膜のIRスペクトルを図3, 4に示す。

このうち室温で作成したすべてのBN膜のIRスペクトルは、いずれも図3に示すような $1300\text{cm}^{-1}$ 付近にピークを持つブロードな吸収および $750\text{cm}^{-1}$ の吸収が観測され、c-BNの吸収ピークは観測されなかった。硬さもあることからこれらの被膜はアモルファス状のi-BNと考えられた。

一方、320°Cで作成したBN膜は図4に示すように圧力の低いところではアルゴンの有無に関わらず $1400\text{cm}^{-1}$ 付近の吸収ピークおよび $800\text{cm}^{-1}$ の吸収が観測されるh-BNのみであった。圧力が高くなると $1050\text{cm}^{-1}$ 付近のc-BNの吸収が現れ、さらにアルゴンが入るとc-BNの吸収の方が大きくなった。

これらの結果から温度の上昇によりアモルファスから結晶性のh-もしくはc-BNとなり、BNの結晶性が増すことがわかる。また基板温度320°Cにおいてc-BN膜の形成のためには窒素ガスのみより窒素50%+アルゴン50%混合ガスの方が良く、また圧力が高い条件でより多くのc-BNを得ることができた。

これは、c-BN膜形成のためにはアルゴンは不可欠ではないが、アルゴンが入ることによってその他の条件が同一であってもエッチング速度が増加することから、エッチング作用が重要な役割をしているものと考えられる。同様の報告が、PVD<sup>1)</sup>、CVD<sup>2)</sup>によるc-BN形成において報告されている。

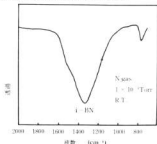


図3 室温で作成したBN膜のIRスペクトル(1例)

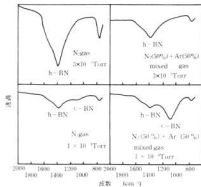


図4 320度で成膜したBN膜のIRスペクトル

### 3.3 イオン電流とBN結晶構造の関係

イオンビームに窒素50%+アルゴン50%混合ガスを用いた全圧 $1 \times 10^{-4}$  Torr, 基板温度320°Cの条件下でイオン電流を変化させて成膜した被膜のIRスペクトルを図5に示す。図2に示したようにイオン電流の増加と共にBN成膜速度は低下するが、これに伴いh-BN量が減りc-BN量が増加していることがわかる。

このことはエッチング速度がc-BN形成に微妙に影響することを示唆する。

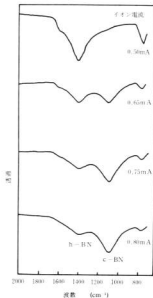


図5 イオン電流を変化させた場合のIRスペクトル

### 3.4 成膜方向のBN結晶構造

イオンビームに窒素50%+アルゴン50%混合ガスをを用いた全圧 $1 \times 10^{-4}$  Torr, 基板温度 $320^\circ\text{C}$ , イオン電流を $0.80\text{mA}$ で作製したc-BNリッチ膜(膜厚 $80\text{nm}$ )の成膜方向のBN結晶構造を調べた。初めに成膜と同じ図1の装置を用い、表層より $55\text{nm}$ エッチングを行った。その部分を参照にして取ったc-BNリッチ膜のIRスペクトルを図6に示す。すなわち膜の表層部分( $55\text{nm}$ )は、完全なc-BNであることがわかった。

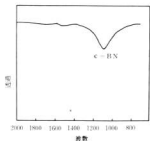


図6 c-BNリッチ膜の表層部分のIRスペクトル

### 3.5 BN膜の組成分析

先に得られたc-BNリッチ膜のRBSスペクトルを図7に示す。B/Nは $0.91 \sim 1.12$ でほぼ量論組成であった。また、成膜に用いたアルゴンが $1.4\%$ 膜中に含まれていた。

このことはc-BN形成のためには、ホウ素蒸着量に見合った窒素イオンを基板上に供給する必要があることを示している。

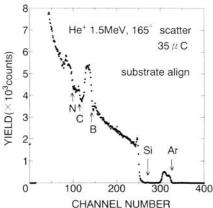


図7 c-BNリッチ膜のRBSスペクトル

## 4 結 言

ダイナミックイオンビームミキシングを用いたc-BN膜の形成を試みた。その結果、ホウ素の蒸着速度 $0.05\text{nm/s}$ , 窒素50%+アルゴン50%混合ガス,  $1 \times 10^{-4}$  Torr, イオンのエネルギー $1\text{keV}$ , 基板温度 $320^\circ\text{C}$ の条件でイオン電流を調整することで、基板との界面の間にh-BNを介して完全なc-BN膜を形成できた。

また実験結果から、以下のことがわかった。

- 1) c-BN形成においてイオンによるエッチング作用が重要な役割を果たす。(アルゴンにより促進される。)
- 2) c-BN形成において圧力が影響する。
- 3) BNの結晶化のために温度が必要である。
- 4) 得られたc-BNリッチ膜は、ほぼ量論組成であった。

## 文 献

- 1) 池田 孜, 川手 剛雄, 平井 洋 真空 vol.31 (1988) 968
- 2) 伊藤 昭夫, 稲川 幸之助 工業材料 vol.35 (9) 30
- 3) 斉藤 秀俊, 石黒 孝, 一ノ瀬幸雄 真空 vol.31 (1988) 628
- 4) 末田 楓, 小林 敏郎, 塚本 頼彦, 六角 正, 森本 聡, 和田 哲義, 山下 信樹 日本金属学会秋期大会講演概要 (1991) 225
- 5) Y.Osaka, A.Chayahara, H.Yokoyama, M.Okamoto, T.Hamada, T.Imura, and M.Fujisawa Materials Science Forum vol.54 & 55, (1990) 277
- 6) 稲川 幸之助 真空 vol.31 (1988) 621
- 7) 三島 修, 江良 皓 化学と工業 vol.42 (1989) 452

# EMI (電磁波障害) 防止技術に関する研究

中塩武之, 日寺 徹, 田尾博幸, 池田哲宏, 山下弘之, 藤田敏成\*, 木峰 保\*\*

## Studies on the Preventive Technique about Electromagnetic Interference

NAKASHIO Takeyuki, HIDERA Iwao, TAO Hiroyuki, IKEDA Tetuhiro,  
YAMASHITA Hiroyuki, FUJITA Toshinari and KIMINE Tamoto

For the conductive composite material, mixed resin and carbon powder was superior: shield effect at 500MHz was 67dB in low impedance magnetic field and 80dB in high impedance electric field.

EMI shield effect of metal coating on the plastic board by the flame spraying was also superior: shield effect 500MHz was more than 60dB in low impedance magnetic field and more than 85dB in high impedance electric field.

キーワード: 電磁波遮蔽, 筐体, 評価, 金風溶射法, 溶射被膜

### 1. 炭素系粉末材料の電磁波遮蔽材への応用

#### 1.1 緒言

電子機器の筐体に使われる高分子材料を導電化する各種の方法が試みられている。この方法の一つに導電性材料を高分子材料に複合化することが知られている。そこで導電性材料に炭素系粉末材料を用いて電磁波遮蔽材料として適応すべく検討を行った。

#### 1.2 試料の作成および試験方法

ポリエステル樹脂(日立化成 5595PT-L)に炭素系粉末材料および炭素繊維等の導電性材料を混練し, 触媒(火薬アクゾ カヤエステル 0-50)を加えガラスクロスにハンドレイアップの含浸後, 熱プレスで加熱・加圧成形により試料を作成した。

加熱温度は80°C, 加圧力は0.16kg f/cm<sup>2</sup> (1.6MPa)で, 60分間保持し, 試料の厚さが1mmとなるよう成形した。

シールド効果の測定は, 図1に示すシステムで測定した。シールド材評価器はKEC(財)関西電子工業振興センター)法による評価器を使用し, 10MHzから1GHzまで, 10MHzごとに測定した。

#### 1.3 試験結果と考察

炭素系粉末材料および炭素繊維を高分子材料に複合化した試料の電磁波遮蔽効果を表1に示す。

表1において樹脂と導電性材料の割合は重量比で示す。

炭素系粉末材料をポリエステル樹脂に混練して使用する場合, 重量比で樹脂:試料=3:4まで配合することが可能であるが, 炭素繊維は2:1が限度である。炭素系粉末材料の電磁波遮蔽効果は500MHzで電界シ-

表1 試作した試料の電磁波遮蔽効果  
(500MHzでの遮蔽効果)

項目	割合 (樹脂:炭粉)	電界シールド (db)	磁界シールド (db)
炭素系粉末材料 D1	3:4	80	67
	1:1	63	41
炭素系粉末材料 D2	3:4	60	22
	1:1	45	25
炭素系粉末材料 D3	3:4	51	36
	1:1	47	24
炭素系粉末材料 E1	3:4	50	29
	1:1	40	18
炭素系粉末材料 E2	3:4	35	35
	1:1	29	26
炭素系粉末材料 E3	3:4	35	36
	1:1	35	34
炭素系粉末材料 D4	3:4	48	45
	1:1	43	40
炭素系粉末材料 D5	3:4	44	25
	1:1	47	32
炭素系粉末材料 D6	3:4	63	23
	1:1	52	32
炭素系粉末材料 D7	3:4	52	28
	1:1	52	18
炭素系粉末材料 D8	3:4	71	58
	1:1	63	38
炭素系粉末材料 D9	3:4	69	43
	1:1	50	34
炭素系粉末材料 D10	3:4	72	53
	1:1	57	46
炭素繊維 1	2:1	40	15
炭素繊維 2	20:1	28	8
炭素系粉末材料 F1	3:4	66	48
	1:1	62	39
炭素系粉末材料 F2	1:1	70	42
	2:1	48	25
炭素系粉末材料 E4	3:4	70	43
	1:1	60	32
炭素系粉末材料 E5	3:4	56	38
	1:1	50	30
炭素系粉末材料 G1	1:1	55	32
	2:1	20	2
炭素系粉末材料 G2	1:1	45	28
	2:1	27	7
炭素繊維 3	2:1	65	53
炭素繊維 4	20:1	34	16
炭素系粉末材料 G3	3:4	52	37
	1:1	57	32

\*広島ガス株, \*\*バブ日立工業株

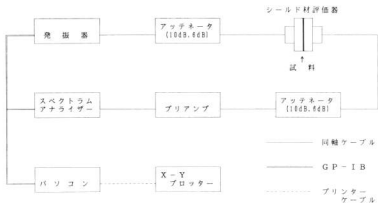


図1 シールド材料遮蔽効果測定システム

ルドが80dB、磁界シールドが67dBのものまで作成可能である。

炭素系粉末材料の資料の外観を写真1に、また測定結果を図2、図3に示す。図2はポリエステル樹脂と炭素系粉末材料D1を重量比3：4で混練し加圧・加熱成形した試料を図1に示す方法でシールド効果を測定した結果で、電界シールド効果は80dB、磁界シールド効果は周波数が高くなるほど良くなる傾向があり70dBとなるが低周波数域（100MHz付近）でのシールド効果が小さく、この点は今後の研究課題である。

同様に図3は炭素系粉末材料D8について評価したもので炭素系粉末材料D1と同様の傾向を示した。

炭素繊維3を重量比で樹脂：試料=2：1に配合したものの測定結果を図4に示す。

電界シールド効果は65dB、磁界シールド効果は炭素系粉末材料と同様に周波数が高くなるほど良くなる傾向があり65dBとなるが低周波数域（100MHz付近）

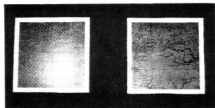
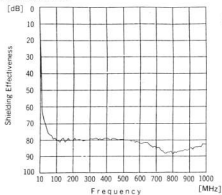
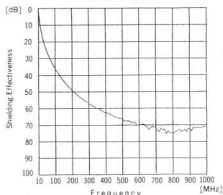


写真1 炭素系粉末材料をポリエステル樹脂に混練させて成形した試料



(a) 電界シールド



(b) 磁界シールド

図2 炭素系粉末材料D1の電磁波遮蔽効果  
(樹脂：炭粉=3：4)



でのシールド効果が小さい。  
しかし少ない配合量でも同等の結果が得られた。

#### 1. 4 結 言

炭素系粉末材料を電磁波遮蔽材として適用するため検討した結果をまとめると次のとおりである。

- 1) 炭素系粉末材料について電磁波遮蔽材としての有効性を検討し、500MHzでの遮蔽効果は電界シールドが80dB、磁界シールドが67dBのものが得られた。
- 2) 炭素系粉末材料をポリエステル樹脂混練する場合、重量比で樹脂：粉末材料=3：4まで可能であり、炭素繊維の場合、重量比で2：1まで可能であるが電磁波シールド効果は同等の値を示している。したがって炭素繊維を使用すると配合量が少なくてすむことがわかった。

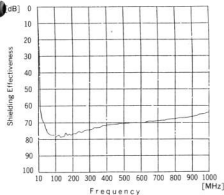
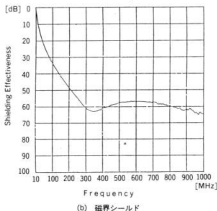
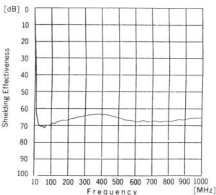


図3 炭素系粉末材料D8の電磁波遮蔽効果  
(樹脂：微粉=3：4)



(a) 電界シールド



(b) 磁界シールド

図4 炭素繊維3の電磁波遮蔽効果  
(樹脂：微粉=2：1)

## 2. 金属溶射膜の電磁遮蔽材への応用

### 2. 1 緒 言

電子機器の筐体は生産コスト低減と外観の美観が得やすいことからプラスチックを用いた製品が多いが、一方、一般のプラスチックは導電性がないために全く電磁波に対する遮蔽効果はない。(以下電磁波遮蔽効果をシールド効果と称する。)

これらの点を補う対策としては、前述で試みた樹脂自体に炭素系粉末などを混入し導電性を得る方法、また成形したプラスチック筐体の表面に何らかの方法で導電性を有する被膜を形成する方法が考えられる。

無電解メッキは後者の方法の一例でコンピュータハウジングなどへ応用され実績も高い。

本研究はこれらの対策に沿った一つの方法として、

金属溶射法によりプラスチック表面に導電性被膜を形成することを試み、シールド効果と作業性の両面から実用技術になり得るか検討したものである。

## 2. 2 試料の作成および試験方法

シールド効果を評価するためのテストピースは、3mm厚で、大きさは200×200mmのポリプロピレン板を基板とし、片面に各種金属を溶射する方法で製作した。

溶射方法としてはアラスマ溶射、ガス溶射、アーク溶射などがあるが、本件では比較的設備コストが安く、作業性からみても容易と考えられるアーク溶射法を試みた。機器の外観を写真2に示す。

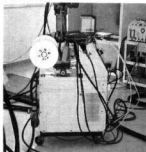


写真2 アーク溶射装置

(米国 TAFI 社製アーク8830)

アーク溶射を行う際、被膜が形成されやすいように付着面に前処理を施す場合がある。今回用いた基板は表面が鏡面に近い仕上げであるために、付着性を上げるためショットブラストによって表面を荒らし、さらに予め亜鉛（以下Znと称す。）一層溶射しポーラスな面を形成した。その上に各種の金属を溶射したものをテストピースとして、電界および磁界に対するシールド性能を評価した。

今回実験を行ったテストピースは18種類に及ぶが、紙面の都合上、表2に示す代表的な4種類を中心に試験結果の概要を報告する。写真3に外観の一例を示す。

表2 製作した実験用テストピース

溶射金属種類	金属溶射方法
① Znのみ	ポリプロピレン板に亜鉛(Zn)を溶射
② Zn + Cu	①の板の表面に黄銅(Cu)を溶射
③ Zn + Ni	①の板の表面にニッケル(Ni)を溶射
④ Zn + 洋白	①の板の表面に洋白銀を溶射



写真3 製作したテストピース

(左: Zn + Cu 右: Zn + 洋白銀)

なお、溶射時のプラスチックへの熱影響が懸念されるために、テストピース表面に熱電対を取り付け、それぞれの金属を溶射する際の温度上昇を合わせて観察した。

シールド効果の評価は、前述した炭素系粉末材料を混入の電磁遮蔽材と同様に、KEC法による評価器を使用し10MHz～1GHzの範囲で測定した。

## 2. 3 試験結果

図5、6に前述の表2に示したテストピースの電界及び磁界に対するシールド効果を示す。ここで500MHzを目安として傾向をみると、Zn被膜に対して各種被膜を積層していけば当然シールド効果は上昇するが、電界については今回試みた大半のテストピースが80dB以上に達した。特に洋白銀（ニッケル、銅、亜鉛をそれぞれ重量比16:60:24で混ぜ合わせた合金。以下洋白と称す。）、ニッケル（アルミを重量比5%含んでいる。以下Niと称す。）は85～90dB、また銅（以下Cuと称す。）にいたっては90dBを超える好結果を得た。磁界に対しても60dBを超える被膜が多く、Cuは80dBにも達した。

一般的にシールド対策を進める上では電界に比べて磁界シールドが難しい。今回の実験では透磁率の高いNi、Fe系の金属を溶射することでその面の向上を期待したが、性能は必ずしも材料のみに依存しない。Ni、Fe系はZn被膜への付着性が悪く一様な被膜を形成することが困難であった。反面Cu、洋白は比較的付着性がよく被膜も安定している。特にZnの単体被膜の場合は積層が容易で微密な厚い被膜が容易に得られる。

これらの点を踏まえると、シールド性能は被膜の材質ばかりでなく、材料固有の溶射被膜の仕上がり状態との相乗効果により決まるようである。

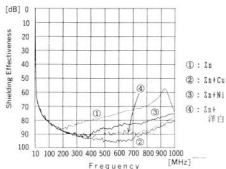


図5 各種被膜の電界シールド効果

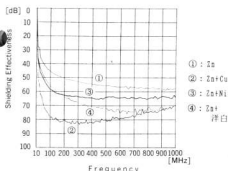


図6 各種被膜の磁界シールド効果

これまでの測定は溶射ベースとなるZn被膜と、その上に積層される各種金属被膜とも、目視観察でむらなく一様になるよう十分な厚さに被膜形成したテストピースで進めている。

一方、表3～6は被膜の厚さに対する周波数500 MHzにおける電界及び磁界のシールド効果を示したものである。図7～8は一例としてZn単体被膜の厚さ別スペクトルパターンを示している。なおこの実験においては、Zn単体被膜以外はベースとなるZn被膜を前述の実験よりも意図的に薄く仕上げ、その上に他の金属を積層する都度シールド効果を測定した。

Zn, Cuについては被膜の厚さに応じて電界、磁界とも順調に向上しているが、電界については90dB、磁界については80dB以上で飽和するようで、被膜の厚さが増す割には性能が上がらなくなる。

Niについては今回の場合安定した積層ができなかったために、充分な性能が得られなかった。これはZn層が薄いために、Ni溶射の際の粒子の衝突でZn被膜が剝離するためと思われる。他の金属被膜につい

ても同様な実験を試みたが全体的にNi被膜と同じ傾向が認められた。

附着性の悪い金属被膜の場合、一層目のZn被膜の状態が重要条件となり、高いシールド効果を得るためにはZn被膜は充分な厚さに形成しておく必要がある。

次にこれらの測定評価に平行して、溶射の際のテストピースの表面温度を測定した。

冬季に溶射を行ったが、通常の溶射のスピードではZnで15℃、Cuで25℃程度と全体的にみても50℃を超えることはなかった。これらの結果から多くのプラスチック材において特に熱影響に係わる心配は少ないといえる。

表3 Zn単体被膜のシールド効果 表4 Cu被膜のシールド効果  
単位 dB 単位 dB

厚さ (μm)	電界	磁界	厚さ (μm)	電界	磁界
81	12	10	Zn + Cu		
84	65	42	71+35	62	44
114	82	60	71+38	70	46
124	90	70	71+55	80	58
136	91	74	71+86	90	70
171	95	80	71+135	90	80
305	95	80	71+232	95	80

表5 Ni被膜のシールド効果 表6 洋白被膜のシールド効果  
単位 dB 単位 dB

厚さ (μm)	電界	磁界	厚さ (μm)	電界	磁界
Zn + Ni			Zn + 洋白		
90+17	64	38	70+9	30	4
90+19	62	34	70+29	19	4
90+21	58	29	70+59	64	17
90+30	56	29	70+87	64	37
90+80	63	35	70+156	86	63
			70+225	92	81

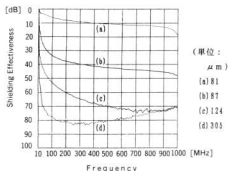


図7 被膜厚さに対する電界シールド効果 (Zn単体被膜)

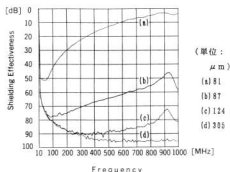


図8 被膜厚さに対する磁界シールド効果 (Zn単体被膜)

## 2.4 結 言

コンピュータ、その応用製品、家電製品など、電子機器に多用されているプラスチック筐体の電磁波防止対策 (EMI, EMS対策) として、金属溶射膜の有効性について検討してきた。実験の過程で得たことをまとめると次のとおりである。

- 1) アーク溶射法によれば、数百ミクロンの比較的厚い金属被膜が容易に得られる。
- 2) 溶射被膜はポーラスな性状のため付着むらが起こり易い、安定した積層膜を得るためにはベースとなる Zn 被膜の良好な形成が不可欠である。
- 3) 今回試みた金属溶射膜のシールド性能は、500 MHz における平均値で電界82dB、磁界でも66dB

に達し、特に Cu, Ni, 洋白は金属プレートに迫る高い値を示した。

- 4) Zn は作業性がよく容易に厚い被膜が得られる。Zn の単一被膜でも十分な厚さにすれば非常に優れた性能が得られる。
- 5) 溶射の際の温度上昇も懸念される程ではなく、状況が整えば IC 基板への直接溶射も可能と思える。

## 文 献

- 桧垣, 馬場, 打田, 武田, 藤田, 岡本: 広島県西部工技研究報告, 35 (1992), 21-26

# 熱フィラメント法の実用化装置に関する研究 各種硬質基板に合成したダイヤモンド膜の残留応力と密着性の評価

筒本隆博, 中尾教巳\*, 新田 明, 中村和清

## Evaluation of adhesion property and residual stress of diamond film on several hard materials

TSUTSUMOTO Takahiro, NAKAO Atsumi\*, NITTA Akira and NAKAMURA Kazukiyo

Diamond film was deposited on the substrates of WC, SiC and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> by the Hot-filament CVD method, and residual stress and adhesion property were evaluated by Raman spectrum analysis and compression topped test, respectively. As the expansion coefficient of the substrates becomes higher comparing with that of diamond film, the diamond peak of films on these substrates shifts to the higher wave number, which indicates that the films have a compressive stress. Residual stress, which was theoretically calculated for (100) plane from the peak-shift, almost corresponds to the thermal stress from the difference of thermal expansion between substrates and film. The adhesion property of films is improved when the surface of substrate becomes rough, and the effect of roughness on adhesion is most remarkable on SiC substrate.

キーワード: 熱CVD, ダイヤモンド膜, 密着性, 残留応力, ラマン分光分析, 評価

### 1 緒 言

気相合成ダイヤモンドの重要な応用分野の1つにコーティングがある。この場合、膜の密着性とこれに強く影響を及ぼす膜の残留応力は実用上重要な因子となる<sup>1)</sup>。しかしながらダイヤモンド膜における両者の評価及びその制御技術は十分に確立されたとは言えない。

気相合成ダイヤモンドの同定方法の一つにラマン分光法があるが、この方法はダイヤモンドピーク位置のシフトから、応力を評価することも可能である<sup>2)</sup>。膜の応力評価法としてX線回折法が確立されているが、ラマン分光法はこれに比べて、さらに微小部分を迅速に評価できるという利点がある。

本研究では熱膨張係数の異なる種々の基板にダイヤモンド膜を合成し、ラマン分光法による膜の残留応力評価の可能性を探るとともに、圧縮引剥し法<sup>3)</sup>により、膜の密着性の評価を行ない、密着性に及ぼす基板表面の粗さの影響を調べた。

### 2 実験方法

#### 2.1 基板材料

基板材料としてはWC, SiC, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の焼結体の3種類を用いた。これらの材料と超硬基板から削したダイヤモンド膜(各々長さ12~17mm)の熱膨張係数を、レーザー式非接触熱膨張取縮測定装置(品川白煉瓦製)で測定した。またこれらの材料を、縦横約6mm、厚さ約3mmに切り出し、6×6mmの面に合成を行った。

\*因トローヨーエイテック

密着性に及ぼす基板の表面粗さの影響を調べるために、合成を行う基板の面を#120のダイヤモンドホイール、#280、#600、#1500のダイヤモンドシート(新日産ダイヤモンド工業製)によりコーティングを行う基板の表面を仕上げた。その後、合成時の核生成を促進させるため、約3µmのダイヤモンド粉末により超音波傷つけ処理を施した後、膜の合成を行った。

#### 2.2 合成方法

ダイヤモンド膜の合成に使用した装置は、フィラメントに炭化タンタル(TaC)を用いた熱フィラメントCVD装置である。この場合、フィラメント温度を2600°Cという高温にでき、その結果高い成膜速度が得られるという特徴がある<sup>4)</sup>。合成条件を表1に示す。なお基板温度は、合成を行う基板の隣においた同材質の基板に、熱電対を挿入して測定した。

合成した膜は、SEM観察によりダイヤモンドの合成を確認するとともに、ラマン分光分析によりダイヤモンドのラマンピーク位置を正確に測定した。

表1 ダイヤモンド膜の合成条件

反 応 ガ ス	H <sub>2</sub> -3%CH <sub>4</sub>
圧 力	30 Torr
フィラメント温度	2600°C
基 板 温 度	1000°C
合 成 時 間	60分

### 2.3 膜の密着性の評価

合成した膜の密着性は、圧縮引剥し法で評価した。この試験法は被膜と平行な方向に基板を圧縮し、膜の剥離する時の基板の圧縮応力  $\sigma_c$  を求めるという方法である。基板から剥離した膜は基板との界面が表面となって表れるので、EDSによりこの面の元素分析を行ない、炭素のピークに対する基板材質の元素ピーク強度 ( $I_{Si}/I_c$  や  $I_W/I_c$ ) から、基板材料が剥離した膜にどの程度はぎ取られているかを評価した。

### 3 実験結果

図1に各種基板の熱膨張係数を示す。いずれの値も常温からの伸びを基準に計算された値である。これよりWC, SiC, ダイヤモンド膜,  $Si_3N_4$  の順で熱膨張係数は小さくなるのがわかる。

ダイヤモンドの熱膨張係数は  $1 \sim 2 \times 10^{-6} K^{-1}$  との報告<sup>6)</sup>や、 $100 \sim 900^\circ C$  で  $1.5 \sim 4.8 \times 10^{-6} K^{-1}$  との報告<sup>7)</sup>があるが、本実験ではダイヤモンド膜の方が  $Si_3N_4$  よりもわずかに高い熱膨張係数を示す結果となった。このことは、膜の残留応力が純粋に熱応力のみにより発生すると仮定した場合に、膜に引張りの応力が生じることを意味している。

写真1に各種基板上に合成した膜の表面のSEM像を示す。いずれの基板においても結晶のファセット面の明瞭な典型的なダイヤモンド膜であることがわかる。

図2に各種基板上の膜のダイヤモンドのラマンピークを示す。膜に応力のない状態のものとして合成後に基板から剥離した膜もあわせて示した。これよりダイヤモンド膜との熱膨張係数の違いの大きい基板上の膜

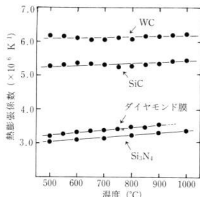


図1 ダイヤモンド膜及び各種基板材料の熱膨張係数と温度関係

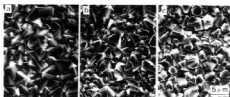


写真1 各種基板上に合成したダイヤモンド膜  
(基板はaが  $Si_3N_4$ , bがSiC, cがWC)

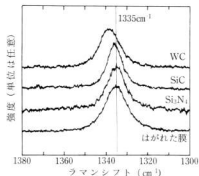


図2 剥離した膜及び各種基板上の膜のダイヤモンドのラマンピーク

ほどピークは高波数側へずれている。

図3に各種基板上の膜のダイヤモンドのラマンピーク位置と基板の熱膨張係数の関係を示すが、これからも同様の傾向があることがわかる。但し、熱膨張係数の違いから考えればWC基板の方がSiC基板よりピーク位置のずれはより大きくなる傾向があることがわかる。また、 $Si_3N_4$  基板ではわずかに低波数側へピークがシフトしているようでもある。

ダイヤモンドに歪みが生じるとダイヤモンドのラマンピーク位置がシフトするといわれている。吉川によると、ダイヤモンド膜内の二軸応力(等二軸応力)とラマン線のピークシフト  $\Delta \nu$  ( $cm^{-1}$ ) との間には次式の関係が成り立つ。<sup>7)</sup>

$$\begin{aligned} \sigma \text{ (MPa)} &= -1.08 \times 10^3 \Delta \nu \text{ (cm}^{-1}\text{)} \quad [(100)\text{面}] \\ &= -2.63 \times 10^3 \Delta \nu \text{ (cm}^{-1}\text{)} \quad [(111)\text{面}] \end{aligned} \quad (1)$$

これは、膜に圧縮の応力が生じればピークは高波数側へシフトすることを示している。

膜と基板の熱膨張差から膜に生じる熱応力  $\sigma_{th}$  は次式のように表される。

$$\sigma_{th} = (\alpha_f - \alpha_s) E_f \cdot \Delta T / (1 - \nu_f) \quad (2)$$

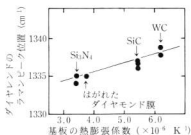


図3 ダイアモンドのラマンピーク位置と基板の熱膨張係数の関係

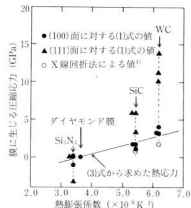


図4 ラマンピークのシフトから計算した各種基板上のダイヤモンド膜の残留応力及び膜の推定熱応力と基板の熱膨張係数との関係

ここで  $\alpha_f$ ,  $\alpha_s$  はそれぞれ膜および基板の熱膨張係数,  $E_f$ ,  $\nu_f$  は膜のヤング率およびポアソン比,  $\Delta T$  は温度変化を表す。ダイヤモンドの場合,  $E_f = 10.54 \times 10^5 \text{ MPa}$ ,  $\nu_f = 0.027^{29)}$  である。また  $\Delta T$  を合成状態からの温度変化と考えると,  $\Delta T = 970^\circ\text{C}$  となるので, これらを (2) 式へ代入すると,

$$\sigma_m = 1.052 \times 109 \cdot (\alpha_f - \alpha_s) \quad (\text{MPa}) \quad (3)$$

が得られる。

図4に(3)式より求めた熱応力とダイヤモンドのラマンピークのシフトから(1)式により求めた膜の残留応力の値を示す。同図には比較のためにX線回折法(2 $\theta$ - $\sin^2\psi$ 法)により測定された各種基板上のダイヤモンド膜の残留応力の文献値<sup>28)</sup>も示す。

これより(100)面に対する(1)式からの推定値と(3)式から求めた熱応力は比較的良好一致を示している。

また同じ試料ではないものの, X線回折法による値より若干高くなる傾向があるものの, これらの値とも良い対応を示していることがわかる。一方(111)面に対する値は, 熱応力等と比較してもかなり大きい値になり, X線回折法の値からもかけ離れる結果となった。

さらに  $\text{Si}_3\text{N}_4$  基板では, X線回折法による文献値は, わずかに圧縮の応力が生じている結果となっているが, 本実験では熱膨張係数の測定及びラマンピークのシフトの結果から, わずかに引張りの残留応力が生じている可能性もあることがわかった。

$\text{Si}_3\text{N}_4$  基板への合成実験では, これまでに合成後にしばしばダイヤモンド膜に割れがはいることを経験しているが, これは膜に引張りの残留応力が生じていたことを示唆するもので, 膜及び基板の微妙な熱膨張係数の変化が膜の応力の方向(引張りか圧縮か)に強く影響する。

いずれにしても  $\text{Si}_3\text{N}_4$  基板はダイヤモンドの膨張係数に最も近い材料で, 膜の残留応力が低いという点では優れた基板材料である。

図5に各種基板上に合成した膜の密着性を圧縮引き倒し法により測定した結果を示す。結果は左の列が膜の剝離が起きるときの基板の圧縮応力  $\sigma_c$ , 右の列が基板の剝離面の元素分析の結果である。これより, いずれの基板でも, その表面を粗くするほど  $\sigma_c$  が高くな

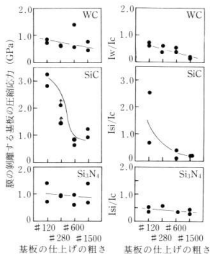


図5 各種基板上に合成したダイヤモンド薄膜の圧縮引き倒し試験による密着性の評価結果に及ぼす基板表面の仕上げ粗さの影響

り、密着性は向上するが、中でもSiC基板でその影響が顕著に現れていることがわかる。また、 $\sigma_c$ が高いほど膜にはぎ取られた基板材料の量も多くなり、密着性の向上が、膜に多くの基板材料をはぎ取られる結果となったことがうかがえる。

#### 4 結 言

熱フィラメント法により、WC、SiC、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の各種基板にダイヤモンド膜を合成し、ラマン分光分析法による膜の残留応力の評価の検討および圧縮引倒し法による膜の密着性の評価を行なった結果、以下の結論を得た。

1. 基板上のダイヤモンドのラマンピークの位置は、基板の熱膨張係数がダイヤモンドより大きいほど高波数側にずれる。
2. このピーク位置のシフトから(100)面に対する理論式を用いて計算した残留応力は、基板とダイヤモンド膜の熱膨張係数の差から推定される熱応力と良い一致を示す。
3. 膜の密着性は基板の表面が粗くなるほど向上し、それと共に剝離した膜に基板材料が多くはぎ取られる。また表面の粗さの効果はSiCの基板が最も顕著である。

#### 謝 辞

本研究の中で、ラマンスペクトルの測定において、広島大学工学部の山中昭司教授にご指導ご協力いただいたことに改めて感謝いたします。

#### 文 献

- 1) 松原秀彰：ニューセラミックス 4 (1991), No.9, 1.
- 2) 池田昭樹：表面 25 (1987), 267.
- 3) 筒本隆博, 新田明他：西部工業技術センター研究報告 35 (1992), 50.
- 4) H. Matsubara and T. Sakuma: J. Mater. Sci. 25 (1990), 4472.
- 5) 馬場和宏, 相川由美, 正畑伸明：NEW DIAMOND (1992), Vol.8, No.3, P.10.
- 6) 犬塚直人：ダイヤモンド薄膜 共立出版 (1990) P.20.
- 7) 吉川正信：表面技術 42 (1991), 1221
- 8) 筒本隆博, 陳康, 松原秀彰：第4回ダイヤモンドシンポジウム講演要旨集 (1991), 10.
- 9) 文献6) のP.23のデータより計算により求めた



# イオンアシストPVD法による超硬質薄膜を利用した製品開発研究 反応性イオンプレーティング時の真空槽内のガス圧測定

梶岡 秀, 樋口 浩一, 高井 修\*, 上場 一郎\*\*, 貞弘 聖二\*\*\*

## Measuring of reactive gas pressure in vacuum chamber during reactive ion plating

KAJIOKA Hideshi, HIGUCHI Kouichi, TAKAI Osamu\*, KANBA Ichiro\*\*, and SADAHIRO Seiji\*\*\*

We investigated the difference between the pressure of reactive gas in the vacuum chamber and that at the conduit. A Penning gauge and an ionization gauge were set at the conduit (both gauges indicate largely similar pressure) and another ionization gauge was set in the vacuum chamber. At no titanium evaporation, the indication of the ionization gauge is largely similar to that of the Penning gauge for nitrogen, and the former decreases to roughly half of the latter for acetylene. At titanium evaporation (reactive ion plating), the former is largely similar to the latter for both nitrogen and acetylene. Therefore, the pressure of the vacuum chamber is considered to be largely similar to that indicated by the Penning gauge at the conduit for nitrogen and to be about twice that for acetylene.

キーワード: イオンプレーティング, 窒化チタン, 炭化チタン, 窒素ガス圧, アセチレンガス圧

### 1 緒 言

真空を利用した成膜技術が近年発展してきている。我々も今までに反応性イオンプレーティング時、金属チタンと導入ガス（反応性ガス：窒素ガスとアセチレンガスおよびその混合ガス）の反応性について検討してきた<sup>1, 2)</sup>。この時、反応ガス圧は真空槽内で測定する代わりに、真空槽と拡散ポンプの間の短管（導管）部でガス圧を測定した。両者間では圧力差の生じる恐れがあるにもかかわらず、この値を真空槽のガス圧と見なしてきた<sup>3)</sup>。なぜなら、真空槽内に真空測定子を取り付けると、特に反応性イオンプレーティングで成膜する場合、蒸気の回り込みによって著しく汚染され、長期間安定して測定することが困難となるからである。それゆえに一般的にも、汚染から守るために真空槽内でなく短管部に取り付ける場合が多い。しかし、反応性イオンプレーティング中に、測定位置によるガス圧の違いを検討した報告例は見られない。この圧力差は短管のガス流量と短管のコンダクタンスが分かれば、計算式から求められる<sup>3)</sup>。しかし、成膜条件下（蒸発金属がゲッター作用でガスを取り込んだり、真空槽と短管の間にバップルを設ける場合が多い）では、短管のガス流量の見積りやコンダクタンスを見積ることは困難であり、計算式から精度良く求めることはできない。そこで本研究ではガス圧を真空槽内と短管の2ヶ所ではほぼ同時に測定することによって、その差の実測を試みた。測定ガス圧範囲は、実用上 $10^{-4}$  Torr 台で成膜することが多いのでこの範囲とした。

また、我々は今までベニング真空計のみでガス圧測定をしてきたが、ベニング真空計に比べて精度が高く、バラツキも小さい電離真空計で<sup>4)</sup>同時測定することにより両者の比較も試みた。

### 2 実験方法

真空度測定や成膜に用いた装置（神港精機製 AIF-850SB 型）の概略図ならびに真空測定子の配置を図1に示す。真空槽は $\sim 10^{-6}$  Torr に8インチの拡散ポンプで真空引きした後に、マスフローメーターを介して、窒素ガスおよびアセチレンガスを真空槽に導入し、拡散ポンプの排気速度とガス導入量がつり合った状態に安定してからベニング真空計(P-1)と三極管型電離真空計(P-2, P-3)で真空度を測定した。ガス導入口は測定子の方に向けないように配慮した。さらに、反応性イオンプレーティング時、即ちガスを導入しながらチタンを蒸発させ、かつチタン蒸気を放電させた場合（イオン化電極電圧：30V、イオン化電極電流：20Aと60A）についても、ガス導入量とガス圧を測定した。

### 3 実験結果と考察

#### 3.1 チタンのゲッター作用のないとき

図2に窒素ガスおよびアセチレンガスを導入した時の三極管型電離真空計(P-2, P-3)とベニング真空計(P-1)の指示圧の関係を示す。窒素ガスの場合は、三極管型電離真空計(P-2)はベニング真空計に対してほぼ直線的に増加するが、その測定値は約15%低い

\* 関パーカーライジング広島工場, \*\* トーヨーエィテック㈱, \*\*\* セーラー万年筆㈱

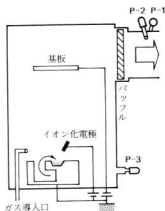


図1. 反応性イオンプレーティング装置  
(P-1: ペニング真空測定球, P-2,  
P-3: 三極管型電離真空測定球)

値を示す(ここでは示していないが、真空引き時の両者の測定値はほぼ一致した)。ペニング真空計は一般的に三極管型電離真空計より精度が悪く、バラツキも大きいと言われているが<sup>2)</sup>、しかし、先に述べたように我々の場合には、両者との間にかなり良い対応関係が見られる。使用したペニング真空計は文献<sup>3)</sup>で紹介

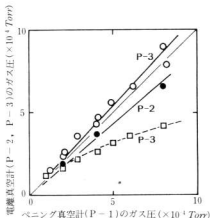


図2. 電離真空計(真空槽内と短管)とペニング真空計(短管)による反応性ガス圧測定値の関係  
(実線: 窒素ガス, 破線: アセチレンガス  
細線: P-1と等しい場合の圧力)

されているよりも精度もよく、バラツキも小さいことが分かった。

一方、真空槽に取り付けた三極管型電離真空計(P-3)は、同じ型の真空計(P-2)と比べると約20%高い(ペニング真空計測定値よりは約5%高い)。前に述べたように、コンダクタンスのある導管にガスが流れている場合、両端には圧力差が生じることは知られているので、この効果により約20%の差が生じたものと考えられる。

アセチレンガスを導入した場合、P-3の指示圧力は窒素ガスの場合と比べてかなり低くなる。アセチレンガス導入量を増加させ、ガス圧が高くなるとその差は大きくなる。ペニング真空計も電離真空計も気体の種類により感度が変わることが知られている(アセチレンガスの比感度係数は、B-A電離真空計を用いた場合0.614)<sup>4)</sup>、三極管型電離真空計の方がペニング真空計よりもアセチレンガスに対する感度がより小さいと推定される。

図2で示したペニング真空計による測定ガス圧との関係の代わりに、ガス導入量の関係で示したのが図3である。真空槽のガス圧は窒素ガス、アセチレンガス両者とも導入量増加と共にほぼ直線的に増加する。ただし増加の割合はアセチレンガスの方が小さく、窒素と比べ約80%である。同量のガスを導入しても、アセチレンガスの方が窒素ガスに比べてガス圧が低めに測定されることは、上で述べたように、アセチレンガスの比感度係数が小さいことと対応している。

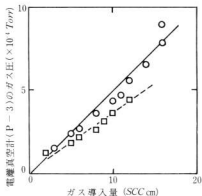


図3. 真空槽内のガス圧測定値と反応性ガス導入量の関係  
(実線: 窒素ガス, 破線: アセチレンガス)

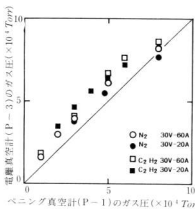


図4. 反応性イオンプレーティング時の電離真空計(真空槽内)とペンニング真空計(短管)によるガス圧測定値の関係

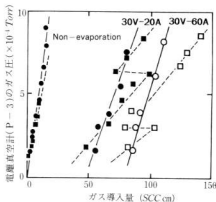


図5. 反応性イオンプレーティング時の真空槽内のガス圧測定値とガス導入量との関係  
(実線: 窒素ガス, 破線: アセチレンガス)

### 3.2 チタンのゲッター作用があるとき(反応性イオンプレーティング時)

反応性イオンプレーティングのようにチタンを蒸発させながら同時に反応性ガスを導入して化合物薄膜を作成する場合についても、図2と同様に真空槽内のガス圧測定値(P-3)とペンニング真空計(P-1)測定値との関係を図4に示す。窒素ガスとアセチレンガスとの差も、イオン化電極電流が20Aと60A(チタンの蒸発速度は後者の場合が大きい)でもほとんど差が見られない。また、電離真空計の指示値はペンニング真空計の指示値よりいずれの場合もわずかに高めである。図2と図4の比較から、窒素ガスに関しては電離真空計とペンニング真空計の指示値は良く一致する。一方、アセチレンガスでは一致しない。窒素ガスに対してはチタンのゲッター作用の有無に係わらず、短管部に取り付けたペンニング真空計(P-1)の測定値は、真空槽内のガス圧とほぼ等しいとみなせる。しかし、アセチレンガスに対しては見なすことができない。ただし、比感度係数で補正することにより、ペンニング真空計(P-1)測定値の約2倍が真空槽内のガス圧と推定される。

この時の反応性ガスの導入量とガス圧の関係を図3と同様に示したのが図5である。チタンを蒸発させ反応性イオンプレーティングを開始すると、例えば30V-60Aの条件では、チタン蒸発のない場合と比べて、窒素ガスおよびアセチレンガスとも約10倍のガス導入量が必要となる。このことは真空槽内ではチタンのゲッター作用が、拡散ポンプの排気速度に比して非常に大

きことを示している。ただし、窒素ガスとアセチレンガスとは詳しく見ると異なった挙動をする。一つは、アセチレンガス場合の窒素ガスには見られない不連続部がみられることで、この不連続的变化は図5にプロットしていない場合の結果も含め再現性があることから、チタン-アセチレン系特有の挙動と考えられる。この原因について現在の結果からは解明することはできないが、ゲッター作用の変化により生じたものと考えられる。もう一つは、すでに述べたことであるが、同じガス圧にするためには窒素ガスよりもアセチレンガス導入量を増す必要があることである。特にゲッター作用が大きく導入量が多い場合、その傾向が大きくなる。このような傾向も、先に述べたように、三極管型真空計のアセチレンガスの比感度係数が小さいことに対応している。

反応性イオンプレーティングによる成膜時は、見方を替えれば、ゲッターポンプ内のような非常にダイナミックな状況で成膜されていると考えられる。導入ガス流量を大きく変化させた場合でも、真空槽内と短管部の窒素ガス圧はほぼ等しく、アセチレンガスで2倍程度しか違わないという結果は驚くべきことである。短管部の流量とリアクタンス(短管の直径、パツフルの有無、拡散ポンプの排気速度などが主に関係する)が我々の場合と大きく違わなければ、一般的にも(他のイオンプレーティング装置に対して)、短管部でのガス圧の測定値で、真空槽内のガス圧が推定できると考えられる。

## 4 結 言

反応性イオンプレーティング時、チタン金属による大きなゲッター作用があるにもかかわらず、真空槽外の短管部に取り付けたベニング真空計のガス圧測定値は、窒素ガス、アセチレンガスとも真空槽内の三極管型電離真空計の測定値とほぼ一致した。この結果から、窒素の場合はベニング真空計測定値が真空槽内のガス圧とみなすことができ、一方、アセチレンガスの場合は、比感度係数を考慮してベニング真空計測定値の約2倍と推定できる。

## 謝 辞

真空度測定に協力していただいた神港精機株式会社技術開発課長中曾根正美氏にこの場を借りて感謝の意を表します。

## 文 献

- 1) H. Kajiokaら: Proc. 13th Symp. on Ion Sources and Ion-Assisted Technology, Tokyo, 1990, p.273 (The Ion Engineering Society of Japan).
- 2) H. Kajiokaら: Thin Solid Films (in press).
- 3) 中山: 真空技術実務読本 オーム社 (1988), 34
- 4) 中山: Q & A 真空50問 共立出版 (1982), 170

平成5年9月6日 印刷

平成5年9月6日 発行

編集兼  
発行 広島県立西部工業技術センター

〒737 呉市阿賀南2丁目10-1

TEL (0823) 74-0050 ㊟

FAX (0823) 74-1131

印刷所 鶴ニシキプリント

〒733 広島市西区商工センター7丁目5番33号

TEL (082) 277-6954