研究報告 2019(KISTEC Annual Research Report,2019)

【機械・材料技術部】

◆両眼立体視機能を用いたＸ線透視観察の試み・・ 1
伊東 秀高、増田 信次（解析評価グループ）
◆混合試料の個別粒度分布解析に関する検討・・ 4
奥田 徹也（ナノ材料グループ）
◆人工オパールを利用した周期構造の形成による表面特性の付与・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 6
小野 洋介（ナノ材料グループ）
◆散乱媒質を含む固体中の超音波伝搬特性について・・ 8
関野 晃一（材料評価グループ）
横内 正洋（材料物性グループ）
◆マイクロカンチレバー試験片を用いた窒化化合物層の曲げ試験・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 10
髙木 眞一、吉田 健太郎（材料物性グループ）
小沼 誠司、近藤 敏之（川崎技術支援部　微細構造解析グループ）
◆ガス窒化ポテンシャル制御により形成されるステンレス鋼の拡張オーステナイト相・・・・・・・・・・・・ 12
中村 紀夫、高木 眞一（材料物性グループ）
◆鉛筆で紙上へ塗布したカーボンの加工用レーザー照射による改質・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 14
本泉 佑、伊東　　秀高（解析評価グループ）
金子 智（電子技術部　電子材料グループ）
◆超微細多結晶 CBN 工具を用いた高速度工具鋼の鏡面加工・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 16
横内 正洋（材料物性グループ）
横田 知宏（情報・生産技術部　試作加工グループ）
市田 良夫（CBN＆D ナノ加工研究所）
◆油剤の不飽和度が DLC 膜の摩擦特性に与える影響・・ 18
吉田 健太郎（材料物性グループ）
長沼 康弘（解析評価グループ）
◆ZnO ナノ粒子を含有した高い柔軟性を有する圧電シートの開発・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 20
良知 健、藤井 寿（ナノ材料グループ）

両眼立体視機能を用いたＸ線透視観察の試み

伊東　秀高、増田 信次（機械・材料技術部　解析評価グループ）

１．　はじめに

当所では電子基板や電子部品、機械部品等を主な対象とし、Ｘ線透視画像により内部の構造や欠陥を調査する技術支援を行っている[1)2)]。得られる透視画像は、Ｘ線源より出たＸ線を観察対象に照射し透過したＸ線がフラットパネルセンサ(平面)に投影された像である。観察対象は３次元的なものであるが、透視画像は平面に投影された２次元となるので内部の３次元的な状況を把握することが困難な場合もある。このような場合は異なった方向から観察し観察対象の構造を類推する。または設計図等を参考にすることもある。正確に観察対象の内部の状況を３次元的に把握する必要がある場合には、おもにＸ線ＣＴスキャン装置が利用されるがコストや時間のかかる試験となる。今回、人間の両眼の立体視機能を活用することで、観察対象の内部の状況を立体的に把握できないか、原理的に可能か、当所における主なターゲットである電子・機械・材料等の分野ので活用の可能性も含めて検討した。

２．　Ｘ線立体撮影法

Ｘ線透視画像はレントゲンによるＸ線の発見後、主に医学の分野で用いられ肺や骨、その他の診断に活用されている。Ｘ線立体撮影法はＸ線透視画像を撮影する際に、観察対象部位とＸ線源の位置を相対的に移動させて撮像した透視画像を両眼に入力することにより人間が持つ３次元空間認識機能を利用して立体感を認識する方法であるが、Ｘ線の発見以後、立体的に観察対象を把握できる方法として応用されていた[3)]。　現在はコンピュータ技術の発達もあり、詳細な３次元構造や内部欠陥を解析するにはＸ線ＣＴスキャンを使用して断層像や立体像を得ることで内部構造を把握している。しかし、Ｘ線立体撮影法も手軽に観察対象の立体的構造を把握できる方法として再考する価値はあると考えられる。図１にＸ線立体撮影法の原理を示す。右目に対応する角度に位置するＸ線源(右)より観察対象に照射され投影された透視画像(右)、左目に対応する角度に位置するＸ線源(左)より照射され投影された透視画像(左)とする。それぞれの透視画像を左右両眼に入力することで角度の異なる画像情報の組み合わせから空間認識を行うことができる人間の機能を利用して立体的な情報認識を可能とする仕組みである。

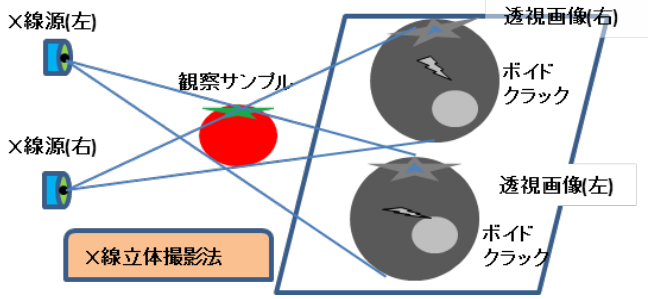


図１　Ｘ線立体撮影法の原理

３．　Ｘ線透視装置の構造と観察方法

当所に設置されているＸ線透視装置の構造と一般的な観察方法について説明する。外観は図２のようになっており、装置は正面に扉がついたＸ線防護箱の内部で観察対象にＸ線を照射するが、防護箱の周囲は鉛板を鋼板で挟み込んだ構造で作成されており装置外部へのＸ線の漏えい防止と力学的強度を兼ね備えている。そのため外部にはごく僅かなＸ線しか漏洩しないため観察者が被爆を気にする心配はなく安心して作業ができる。防護箱内部では、図３に示すように、Ｘ線源よりＸ線が上方に向かって照射され、炭素繊維強化プラスチック製のサンプルステージ上にのせられた観察対象を透過し、上方に設置されたＸ線カメラ(フラットパネルセンサ)に透視画像が投影される仕組みになっている。なお、炭素繊維強化プラスチック板はＸ線が透過しやすいため透視画像に与える影響は少ない。

Ｘ線は非常に微小な１μｍ程度の大きさの発生源から放射状に照射され、透視画像は観察対象の微細な構造や欠陥を写し出すことが可能である。Ｘ線源と観察対象との距離を調節することにより観察倍率を調整することができる。距離を大きくとれば倍率は下がり観察範囲は広がる、距離を相対的に小さくとれば倍率は上がり観察範囲は狭くなる。透視画像は装置のコンピュータ画面に表示される。観察者は画面上の透視画像を見ながら観察場所や倍率をマウス操作で調整することが可能である。

次にＸ線カメラの傾動機能とトラッキング機能について説明する。Ｘ線カメラを斜め方向に傾動することができるが、そのままだと傾動や回転動作を行った時に観察対象が視野の中心から外れてしまう。Ｘ線カメラの傾動と同時にサンプルステージが水平および上下方向に追随し観察対象が視野中心からずれないよう連動して制御する機能をトラッキング機能という。図５にトラッキング機能について図示する。トラッキング機能を用いることにより傾動角と連動しサンプルステージを制御することにより観察対象をほぼ同一倍率で視野中心に安定して表示するでき、また傾動方向は後方側だけでなく左右に 180 度回転することが可能である。通常はこれらの機能を駆使し、また場合によってはサンプルステージ上の観察対象の設置方向を変え再度観察することにより目的である内部構造や欠陥を調べていく。

観察対象は小さく薄くとも 3 次元構造を持つが、結果として得られる透視画像は平面状のＸ線カメラに投影された 2 次元画像であるため、観察者の想像力や観察対象の大まかな構造等の予備知識がないと理解が難しい場合がある。次にこの装置を用いて左右両眼用の立体視画像を取得し、それを両眼を用いて立体視を行う方法について述べる。

Ｘ線透視装置
島津製作所
SMX-2000
焦点寸法 1μm
管電圧 160kV
まで

図２　Ｘ線透視装置外観

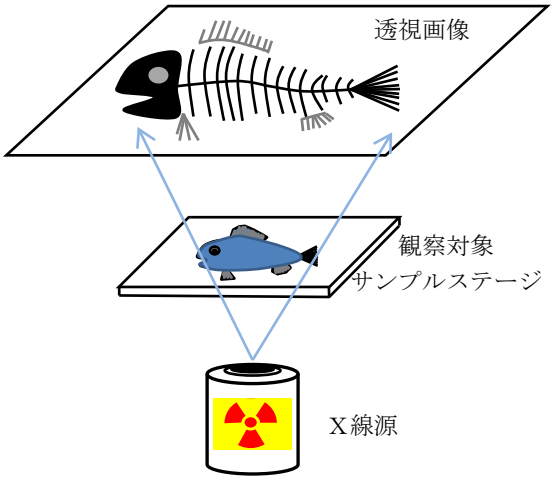


図３　Ｘ線透視装置原理図

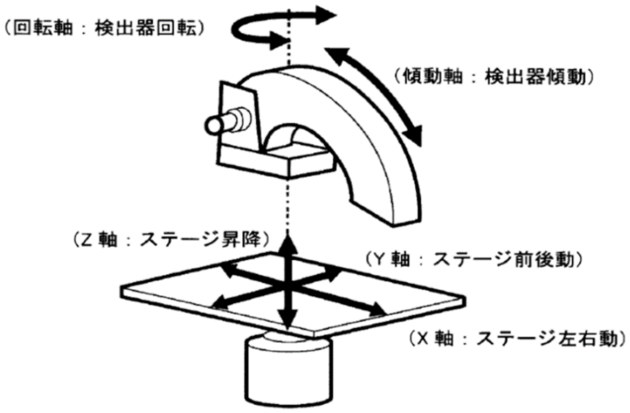


図４　ステージとフラットパネル検出器（Ｘ線カメラ）の動き
（島津製作所 SMX-2000 取扱説明書 5 ページ図 1-1 より転載）[4]

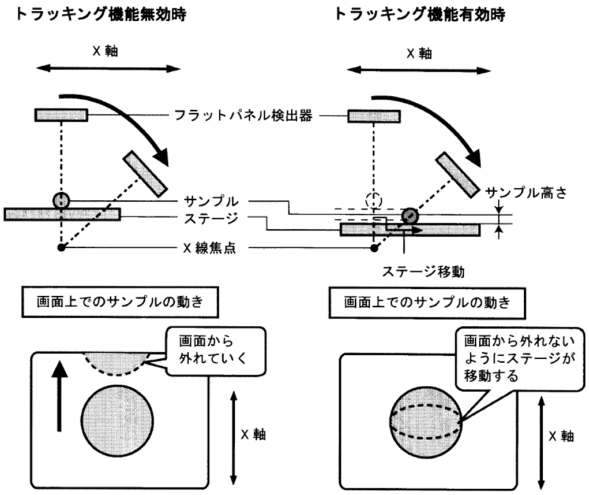


図５トラッキング機能
（島津製作所 SMX-2000 取扱説明書 6 ページ図 1-2 より転載）[4]

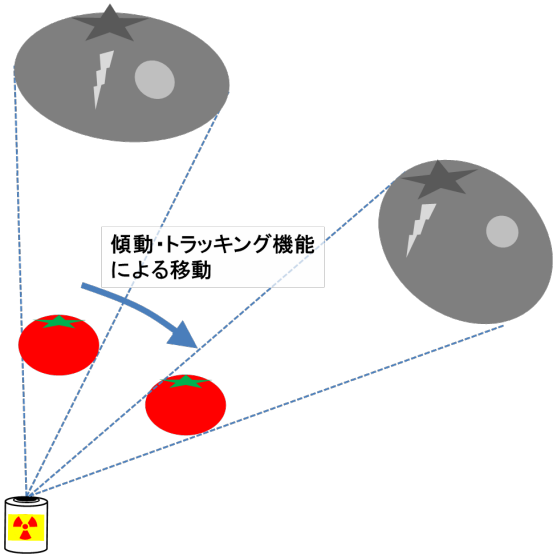


図６　傾動・トラッキング機能を用いた立体視画像の取得法

４．　両眼立体視機能を用いたＸ線透視観察法

前節で説明した本装置の傾動機能とトラッキング機能を活用して左右両眼立体視のための透視画像を取得した。図６に傾動･トラッキング機能を用いた立体視画像の取得法を示す。基準状態での透視画像を右眼用として、傾動角度を増加させた透視画像を左眼用とした。さらに装置で得られる透視画像はＸ線カメラ撮像面より外側からみた裏画像であるため反転および右 90 度回転操作を行った。左右の傾動角の増分は５～６度程度とした。テスト的な観察対象は、

a)　BGA デバイスが両面実装されたメモリ基板

b)　繊維強化プラスチック試験片に割れが生じたもの

2 種を用意した。図７に観察対象 a)の外観写真と観察部位を示す。図８に観察対象 a)、図９に b)の両眼立体視用画像を示す。このような両眼用画像をスマートフォン画面に表示させ簡易的な VR ビューワを用いて立体視観察を行った。当所職員のほか、2019/02/06～02/08 にパシフィコ横浜で開催された多くの来場者に b)の立体視動画を体験いただき、好評であった。

５．　現状の問題点

当所のＸ線透視装置を用い、傾動・トラッキング機能を用いることにより両眼立体視画像が作成可能である。この画像を両眼に適切に入力することにより立体視が可能であることが分かったが、様々な煩雑な作業が必要であり、現状では技術支援現場で迅速に対応できる状況にない。必要とする機能は装置内部で観察対象を把持し回転角を調整する機能、回転させながら透視画像を取得・蓄積し左右両眼用画像を編集・生成する機能を実現することが必要と思われる。

【参考文献】

1. 増田,伊東,曽我; BGA の接続不良解析事例, 神奈川県産業技術センター研究報告 15, 68 (2009).
2. 伊東,増田; BGA 接合部の品質確認, 神奈川県産業技術センター研究報告 16, 53 (2010).
3. 斎藤,朴沢,袴田,笠原,石田;Ｘ線立体撮影法の喉頭造影法への応用,日本気管食道学会報 30 (5), 1979 pp. 311-315.
4. 島津製作所マイクロフォーカスＸ線透視装置 SMX-2000 取扱説明書

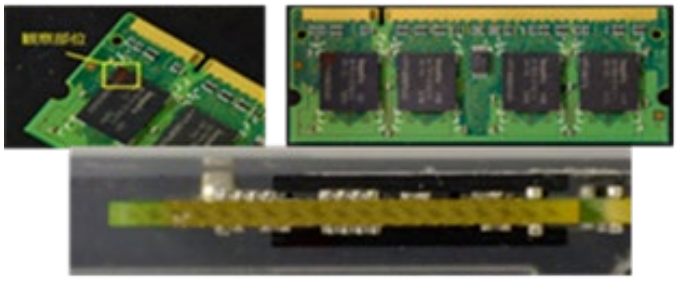
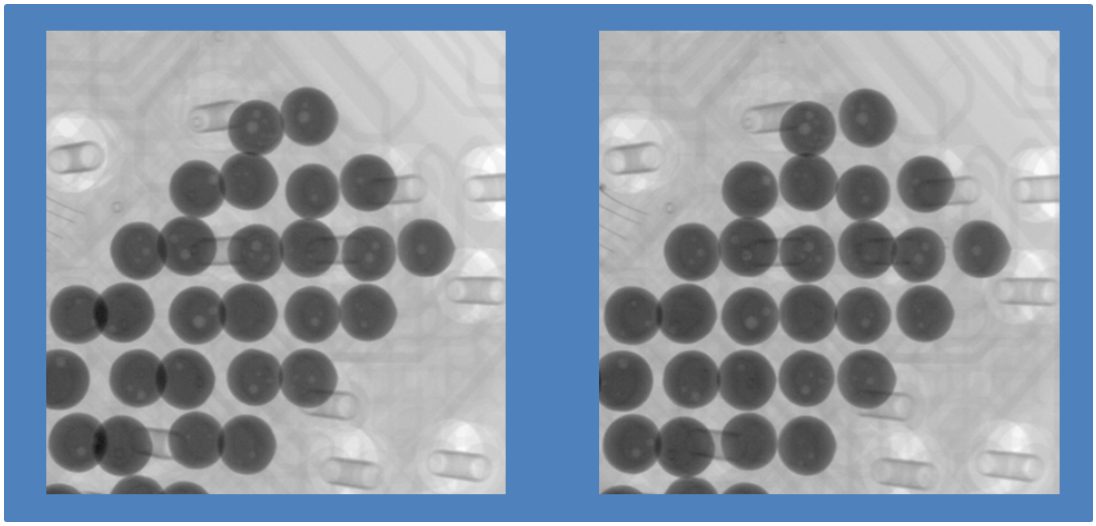
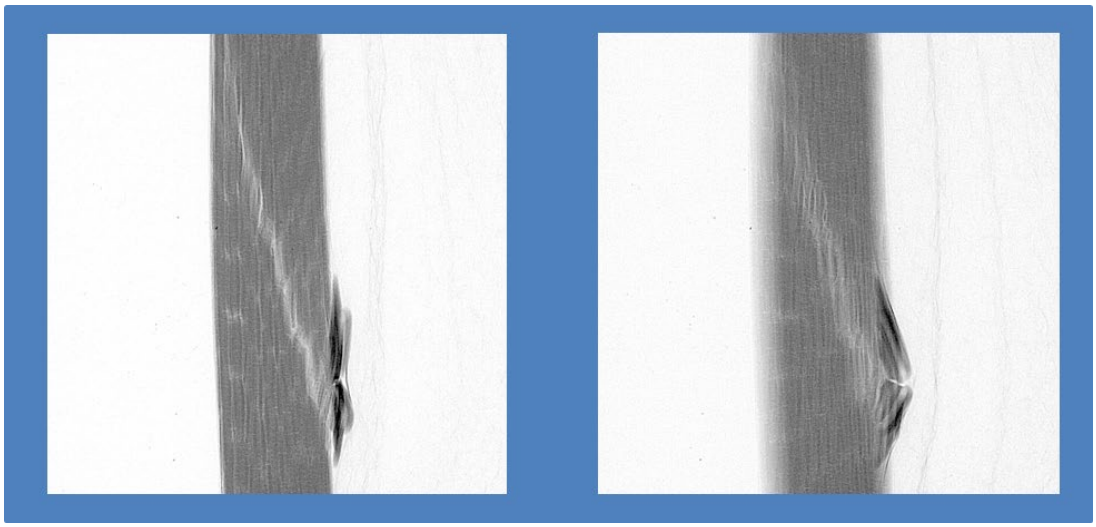


図７　観察対象 a)両面ＢＧＡ実装メモリ基板



左眼用　　右眼用

図８　両面ＢＧＡ実装メモリ基板の立体視画像



左眼用　　右眼用

図９　繊維強化プラスチック試験片の割れ立体視画像

混合試料の個別粒度分布解析に関する検討

奥田　徹也（機械・材料技術部　ナノ材料グループ）

１．　はじめに

粒度分布計測は、サイズや計測原理、計測目的に応じて、様々な手法が存在するが、大別すればアンサンブル法と計数法に分けることができる。前者は、レーザー回折、動的光散乱、小角Ｘ線散乱などの光散乱法が代表的である。この他、液相遠心沈降法、超音波法などもあり、平均粒径だけで良い場合はＸ線回折の半値幅や比表面積からも評価できる。また後者は、顕微鏡下での観察法である TEM、SPM、SEM、光学顕微鏡などが代表的であるが、この他、粒子フロー式画像解析法、粒子トラッキング法、さらに目視確認はできないがコールター計数法もある。

アンサンブル法の長所は、比較的簡易かつ短時間に、大量の粒子を観測できることである。しかしその反面、実際に何を測定しているのか目で確認できないだけでなく、得られる粒度分布の一次データは個数基準ではない。さらに、“平均”粒径の評価には適しているが、粒径の“分布”についての信頼性は一般に乏しい。一方、計数法の長所は、一般に目で状況を確認できるだけでなく、個数基準の粒度分布が得られることである。特に顕微鏡下での観察法は、大量の粒子を短時間で計測することが不可能という重大な欠点があるものの、乾燥可能な検体の場合、信頼性は最も高く、かつ、粒子の形状パラメータも知ることができる。また、試料作製や観察の自由度が高いため、未知試料にも対処しやすく、さらに元素分析など、他の分析手段と組み合わせれば複合的な解析が可能となる。

当所では、マイクロメートルサイズ以上の粒度分布計測を目的とし、かつ、多種多様な未知試料の評価が求められる状況に対応するため、光学顕微鏡下で観察するタイプの画像解析式粒度分布計を、一昨年度末に導入した。装置本体は、ラマン顕微鏡（堀場製作所製 XploRA Plus、レーザー波長 532nm）であり、粒度解析ソフトウエア（Particle Finder ver.2）が付属している。粒度解析は、多数の粒子画像を二値化し、ソフトウエアが自動的に粒子検出と形状パラメータの算出を行う一般的なタイプである。本装置の長所として、粒径計測を行った一つひとつの粒子に対し、後から高精度の XY ステージを使って各粒子の座標位置に再び戻って、自動的にラマンスペクトルを取得ができることが挙げられる。従来の画像解析式粒度分布計では、例えば明確にアスペクト比が異なる球状粒子と針状粒子など、形状パラメータのみで分別するしかなかったが、本装置はラマンスペクトルも分別基準として利用できる。そこで本報告では、従来あまり報告されてこなかった、複数の物質からなる混合粒子系の、ラマン分析を使った個別粒度解析の可能性について検討した結果を紹介する。

２．　モデル試料の評価

まず、評価が比較的容易なモデル試料として、重曹（炭酸水素 Na）とクエン酸を混ぜた粉末を検討した。混合粉末を、スライドガラスの上に適量振りかけて観察試料とし、20 倍の対物レンズで観察した。画像合成機能を使って一視野あたり 4mm 角の範囲を撮像した後、面積 100μm^2（円相当径約 11 μm）以上のサイズをもつ検出粒子一つひとつに対し、自動処理でラマンスペクトルを取得した。上記の作業を多数の視野に対して行った後、最終的に約 4400 個の粒子を解析対象として得た。そして、各粒子のラマンスペクトルに対し、重曹、クエン酸、スライドガラスの３種類の単体スペクトルをモデルデータとして、CLS（最小二乗法）解析を行った。まず、重曹のスコア値が 50%以上を重曹粒子と見なし、次に、残りの粒子の中からクエン酸のスコア値が 20%を超えているものをクエン酸粒子と見なした。それ以外の粒子は、スライドガラス基板の強度が強いなど、何らかの理由で十分なラマンスペクトルが取得できなかったと考えて、解析対象から外した。CLS 解析による自動分別の結果、最終的に重曹粒子 644 個、クエン酸粒子 1410 個を得た。

図 1 に、重曹を赤色、クエン酸を緑色で色づけした光学顕微鏡像を示す。どちらにも分類できず解析対象から外した粒子は、グレーまたは中間色になっている。重曹とクエン酸の形態に大差はなく、形状パラメータによる分別は不可能なことが分かる。

図 2 に、(a)ラマンスペクトルで分別する前の重曹とクエン酸の合計、(b)ラマンで分別した重曹、(c)ラマンで分別したクエン酸、それぞれの粒度分布ヒストグラムを示す。また(d)に、解析精度の確認のため、混合する前の重曹単体に対して通常の画像解析を行った結果を示す。(b)と(d)の円相当径（ECD）の平均値±標準偏差を比較すると、それぞれ(b)53.0±21.4 μm と(d)54.8±23.0 μm で大差ない。よって重曹については、混合試料からラマンで 分別して

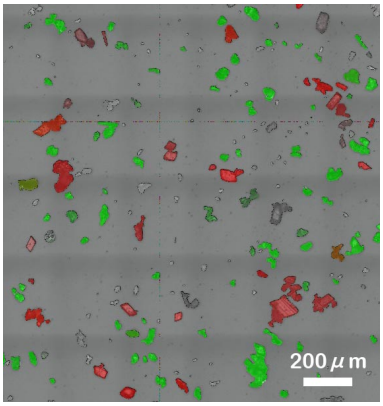


図 1. 混合粉末をラマンスペクトルで分別して
重曹を赤，クエン酸を緑で色付けした光学顕微鏡像

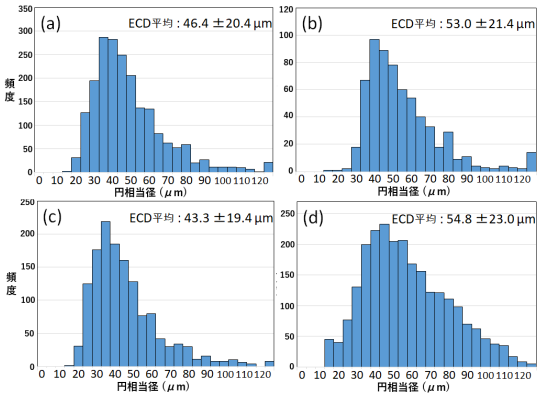


図 2. 粒度分布ヒストグラム
(a) 重曹＋クエン酸，(b) ラマンで分別した重曹，
(c) ラマンで分別したクエン酸，(d) 重曹単体で評価した場合

も、単体で評価した場合とほぼ同等の解析精度が得られることが分かった。ただし詳細に見ると、本来の分布である(d)に比べて、(b)ラマンで分別したヒストグラムは少しシャープになっており、正確に分布を再現できたわけではなかった。混合粉末試料の作製、ラマンスペクトルの取得、CLS 解析の各段階を経るにつれて、何らかの意図しないフィルタリングがなされたことが原因と思われる。

３． 実サンプル評価の試み

モデル試料ではなく、市販品や天然物への応用を図るため、各種のサンプルに当たってみたところ、市販品ではすべて、成分間の均一な混合や造粒のために、複数の成分が一体となって凝集していた。また、製品の主成分は蛍光を発する材料ではないにもかかわらず、添加物のために強い蛍光が出てラマンスペクトルの取得が困難なことが多かった。すなわち凝集および蛍光が、実サンプル評価の際の主な問題点であることが分かった。よって、ラマン分析による粒度の分別は汎用的に適用可能なわけではなく、評価対象や評価目的に対する何らかの限定が必要である。

ここでは、評価可能であった事例として、市販の入浴剤中の無機物の粒度解析について紹介する。商品の成分表によれば、重曹、炭酸 Na、硫酸 Na、コハク酸、デキストリン、ポリエチレングリコール、流動パラフィン、色素などを含んでおり、大きなタブレット状に成形されている。そこでターゲットを無機物に絞り、まずタブレットから少し試料を掻き取って、クロロホルム中で超音波を短時間当てて、沈殿物を得た。次に、有機成分を洗い流すために、クロロホルムで 3 回デカンテーションした後、沈殿物をクロロホルムと一緒にスライドガラスの上に滴下し、クロロホルムを揮発させた。色素成分は除くことができず、最終的に残った着色した微粉末に対して粒度解析を行った。20 倍の対物レンズ下で、画像合成機能を使って一視野あたり 3～5mm 角の範囲を撮像した後、面積 900 μm^2（円相当径約 34 μm）以上のサイズをもつ検出粒子一つひとつに対し、自動処理でラマンスペクトルを取得した。図 3 に、光学顕微鏡像を示す。上記の作業を多数の視野に対して行った後、円形度が 0.6 以上の粒子のみを選び取って、最終的に約 1060 個の粒子を解析対象として得た。円形度の低い粒子を排除するのは、試料に元々あった強凝集体ではなく、観察試料調製の際に偶然くっついてできた弱凝集体の可能性が高いためである。

すべての粒子から、図 4(c)のような強い蛍光を伴うラマンスペクトルが得られたので、ベースライン補正を行ったものの、ベースラインが平坦ではないため、モデル試料の場合のような CLS 解析による自動分別は適用できなかった。そこで時間をかけて手動で分別して、図 4 (a)のような 1045 cm^{-1} 付近にピークをもつ粒子（「材料 A」とする）397 個と、図 4 (b)のような 995 cm^{-1} 付近にピークをもつ粒子（「材料 B」とする）253 個を得た。ピークが 1 本だけなので確かではないが、ピーク波数から材料 A は重曹（あるいは炭酸 Na）、材料 B は硫酸 Na の可能性が高い。図 5 に、ラマンによって材料 A と材料 B に分別した粒度分布ヒストグラムを示す。円相当径（ECD）の平均値±標準偏差は、材料 A も材料 B も 80±36 μm 程度で大差ないが、材料 A の分布の方が少しブロードである。

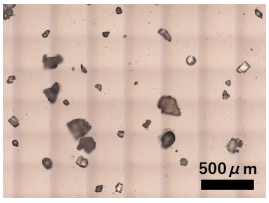


図 3. 入浴剤中の無機物の光学顕微鏡像

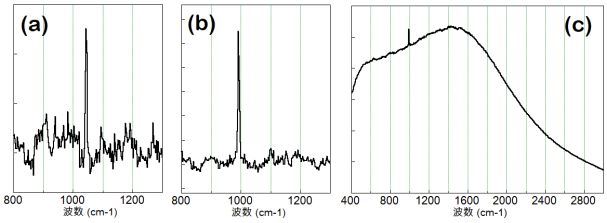


図 4. 無機物のラマンスペクトル (a) 材料 A，(b) 材料 B，
(c) ベースライン補正前の強い蛍光

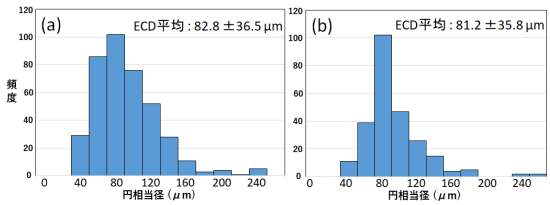


図 5. 無機物をラマンで分別した粒度分布ヒストグラム
(a) 材料 A，(b) 材料 B

４． まとめ

ラマンスペクトルを分別基準として、粒子複合系のモデル試料と実サンプルに対して個別粒度解析を試みた。その結果、モデル試料では比較的うまくいったものの、実サンプルでは凝集や蛍光で評価困難な場合があることや、解析に時間を要することなどが分かった。この解析手法については、現在も用途開発中である。比較的粗大な混合粒子系の粒度評価にご興味のある方は、機械・材料技術部までご連絡いただきたい。

人工オパールを利用した
周期構造の形成による表面特性の付与

小野　洋介（機械・材料技術部　ナノ材料グループ）

１．　はじめに

虹色に輝く宝石として知られるオパールは、可視光の波長と同程度の数百ナノメートルオーダーの物理的な周期構造を有しており、その周期の距離に応じた波長の可視光を強く反射することにより、その特徴的な色彩を発現する。オパールの微構造とそれに由来する色彩は、数百ナノメートルの球状粒子を作製し最密充填することで人工的に模倣でき、「人工オパール」として光学分野で応用が進められている。 1998 年には、人工オパールをテンプレートとして作製される多孔体（インバースオパール）が発表され[1)]、ますます技術が発展してきている。インバースオパールは、人工オパールと他材料から構成される複合体のうち人工オパールのみを選択的に除去することで作製され、微細な孔が三次元で連なる周期構造を有する。粒径を制御しやすいポリマー製の人工オパールが用いられることが多く、除去の工程で高温焼成または溶媒抽出を要するため、有害な排ガスや廃液が発生する点に課題が残されている。

これまで人工オパールやインバースオパールは、前記の周期構造を活かし光制御等の光学分野での応用が図られてきたが、本研究では、酸化ケイ素の親水性と耐熱性に着眼し、酸化ケイ素製人工オパールの新しい応用技術としてプラスチック基材への親水・疎水表面の形成を試みた[2)]。疎水表面の形成にあたっては、廃液や排ガスを排出しないシンプルなプロセスにより、二次元周期の微細な穴をプラスチック表面に形成した。当所単独で特許を出願しており[3)]、企業への技術移転を目的として、本報にて研究成果を紹介する。

２．　実験及び結果

人工オパールは、古くから知られる Stöber 法[4)]と呼ばれる液相合成法により作製した。ガラス瓶にオルトケイ酸テトラエチル(TEOS)とエタノール水溶液を混ぜ、アンモニア水を添加して TEOS の加水分解・脱水縮合反応を促進させ、粒子を析出させた[2-3)]。図 1(a)に示すように、反応初期は紫～青色の波長の短い光を散乱する微粒子が視認され、室温で 1 時間程度撹拌し続けると白濁した。蓋を開けた状態で分散液を数日間静置すると、液が蒸発しバルク体の人工オパールが得られた。ガラス瓶の内面積に応じて任意の大きさの人工オパールを作製することが可能であったが、本研究では、目的とする試作に大面積を必要としないことと取扱い性の理由から図 1(b)のようにランダムな形状に割った状態で使用した。同図から分かるように、観察する角度によって青、緑、赤等の異なる色が確認された。なお、遠心分離機を用いて、固液分離の工程を大幅に短縮することも可能であった。

図 2 に示すように、作製した人工オパールをホットプレートで 190ºC に加熱したプラスチック基材(ポリスチレンまたはポリプロピレン)に手で接触させ、空冷後に人工オパールを部分的に剥離した。ポリスチレンを基材として用いて得られた試料表面の微構造を、走査電子顕微鏡(JEOL JSM-6510, 10kV)で観察した結果を図 3 に示す。人工オパールを担持した表面では、直径約 250 nm に大きさの揃った球状粒子が観察された。一方、人工オパールを剥離した表面では、直径約 200 nm に大きさの揃った周期的に配列する穴が観察された。

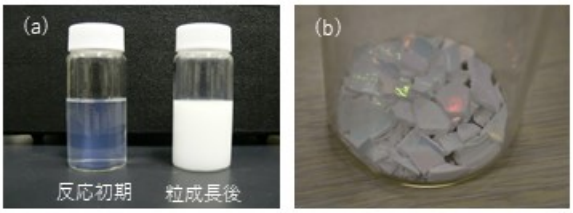


図 1. (a)酸化ケイ素粒子分散液と(b)バルク体の外観

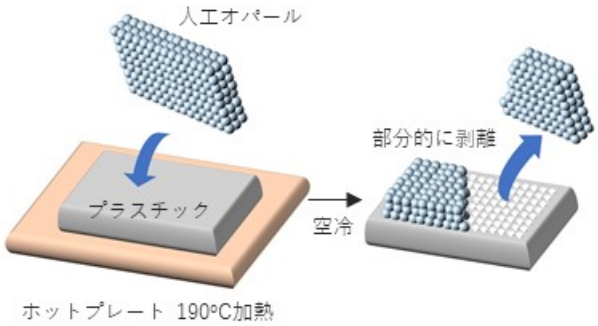


図 2. 本研究で提案する親水・疎水表面形成プロセス

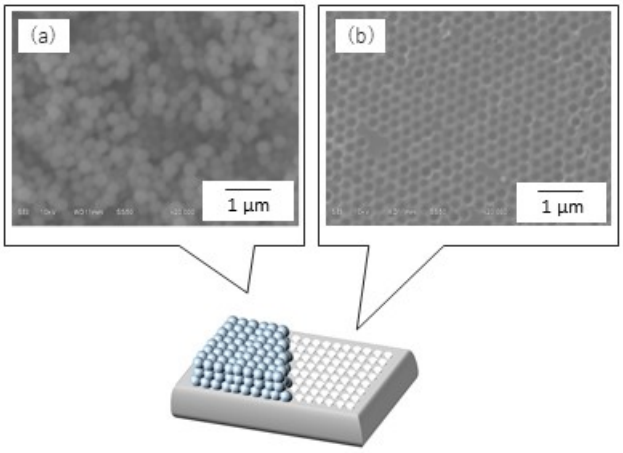


図 3. 走査電子顕微鏡による観察像；(a) 人工オパールを担持した表面、(b) 人工オパールを剥離した表面

接触角計(協和界面科学 DropMaster 300)を用いて室温で水接触角を測定した結果、人工オパールを剥離した表面では 104º であり、ポリスチレン基材の水接触角 90º と比べて高い値を示した。一方、人工オパールを担持した表面では吸水され測定不能であった。

３． 考察

作製した人工オパールは、観察角度によって異なる色が観られたことから、宝石と同様に物理的な周期構造に由来して発色したと考えられる。電子顕微鏡像(図 3)は最表面の観察像であるため球状粒子の規則的配列を確認しにくいが、粒子サイズが高度に揃っていることは確認できた。パチンコ玉を敷きつめると自然と最密充填する現象と同様に、分散液の静置の工程においてサイズの揃った粒子が最密充填のように規則的に配列して周期構造を形成したため、発色したと思われる。

人工オパールを剥離した表面で水接触角が増大した結果は、Cassie-Baxter モデル [5]として知られるメカニズムのように、穴の形成により水が空気と接触したことに由来すると考えられる。これは、部分的に超撥水表面が形成されたと言い換えることもできる。一方、人工オパール担持表面で水が粒子表面に濡れ内部まで浸透した結果は、人工オパールを構成する酸化ケイ素粒子の親水性と多孔性に由来すると思われる。酸化ケイ素粒子の多孔性を評価するために N_2-BET 法による比表面積を測定したところ、人工オパールの測定値(31 m^2/g)が、粒径と密度から算出される計算値(11 m^2/g)と比較して約 3 倍であった。このような多孔質な酸化ケイ素からなる人工オパールを作製し用いたことが、親水的な特徴を強調する結果につながったと思われる。

４． 今後の展開

本研究では、人工オパールの新たな応用技術として、これをプラスチック表面に担持することにより親水表面を、剥離して微細な穴を形成することにより疎水表面を形成できることを示した。ポリプロピレンを基材とした場合には柔軟に曲げられる試料が得られたことから、親水・疎水表面の特徴とあわせて、フレキシブルな印刷版としての利用を期待している。また、通常の機械加工では 1 ミクロン以下の超微細加工が困難であること、レーザーや電子線による描画では生産性が低く高コストであることを鑑みると、本研究で提案した手法は安価な超微細加工技術としての応用も期待できる。ご興味をお持ちの方は、機械・材料技術部までご連絡いただきたい。

【参考文献】

1. B.T. Holland et al., *Science*, **281**, 538-540 (1998).
2. Y. Ono, *Chem. Lett*., **48**, 541-543 (2019).
3. 特願 2018-150838
4. W. Stöber et al., *J. Colloid Interf. Sci*., **26**, 62-69 (1968).
5. A.B.D. Cassie and S. Baxter, *Trans Faraday Soc.*, **40**, 546-551 (1944).

【外部発表】論文等発表　　1 件

散乱媒質を含む固体中の超音波伝搬特性について

関野　晃一（機械・材料技術部　材料評価グループ）
横内　正洋（機械・材料技術部　材料物性グループ）

１．　はじめに

建築構造物には、建材の腐食を防止する目的として、塗装が施されている。このような塗装には、種々の塗料が用いられており、中でも、ガラスフレーク入りの塗料は、建材の長寿命化に有効な塗料の一つである。

しかし、ガラスフレーク入りの塗料は、建築構造物の維持管理のために実施される超音波板厚測定において、ガラスフレーク(散乱媒質)が超音波を散乱させるため、底面エコーの識別性が悪くなると考えられる。また、この散乱媒質は媒質の大きさ、材質、形状によって、散乱減衰の大きさも異なると予想される。

この散乱減衰による影響を明らかにするために、サンドブラスト用のガラスビーズ(散乱媒質)を塩化ビニル樹脂に配合した塗料を作り、試験片の底面で反射した超音波の強さとガラスビーズ径の関係について調査した。

２．　実験及び結果

(1)試験片

図 1 に試験片の形状を示す。材質は SS400 で、試験片の表面は、＃300 の紙やすりで表面を粗くし、ガラスビーズ入りの塩化ビニル樹脂を塗装した。裏側は、黒皮のままとした。

表 1 にガラスビーズ径および試験片に塗装したコーティングの膜厚を示し、図 2 にガラスビーズの画像を示す。ガラスビーズの粒度は＃320、＃120、＃60 で、直径の平均値 D は、それぞれ 58μm、138μm、303μm である。このガラスビーズを塩化ビニル樹脂に対して 20wt%の割合で配合し、刷毛で試験片に塗装した。乾燥後の塗料の膜厚 tc を電磁誘導式膜厚計で測定したところ、351μm≦tc≦463μm であった。

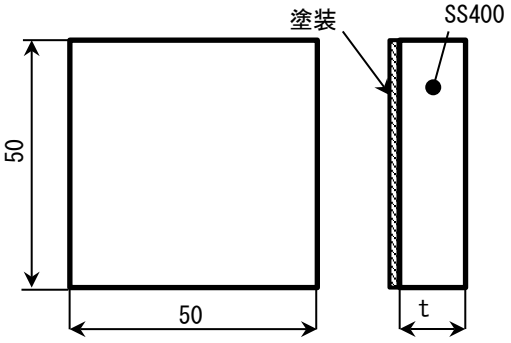


図１　試験片形状（単位：mm）

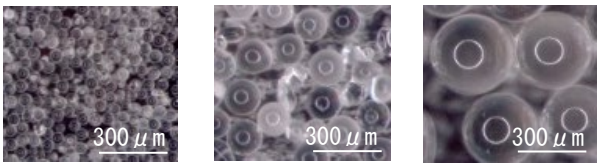
(2)測定装置および方法

測定装置は、超音波探傷装置、探触子、オシロスコープから構成した。超音波探傷装置は、市販の装置（GE インスペクション テクノロジーズ社、USN60）を用いた。探触子は、振動子寸法φ10mm、中心周波数 2MHz および 5MHz の垂直探触子で、狭帯域と広帯域のものである。

図 3 に測定方法を示す。測定方法は、一探触子法で接触媒質にグリセリンペーストを用いた。探傷装置の感度は、底面エコーB が探傷装置の波形表示画面で 80%になる感度とした。

測定結果は、図 3(b)に示した A スコープ波形が得られる。この A スコープ波形には、塗装と鋼の界面で反射した超音波のエコーI と底面で反射した超音波のエコーB(底面エコー)が識別されることになる。

結果は、エコー高さおよび板厚の測定値で整理した。エコー高さによる整理では、ガラスビーズ径 58μm

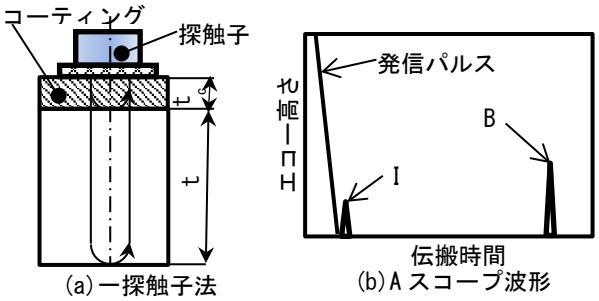


＃320(D=58μm)　＃120(D=138μm)　＃60(D=303μm)

図２　ガラスビーズ

表１　ガラスビーズの仕様と塗装の膜厚

粒度	ガラスビーズ径（μm）			板厚 t (mm)	膜厚 t_c (μm)
	最小値	最大値	平均値 D		
320	53	63	58	11.4	351
120	125	150	138	11.3	381
60	250	355	303	11.4	463



(a)一探触子法　(b)A スコープ波形

図３　測定方法

の試験片で得られた底面エコーを基準として、それぞれの条件で得られた底面エコーの感度差で整理した。板厚測定の結果は、マイクロメータで測定した板厚(実測値)と超音波で測定した板厚(測定値)で整理した。

(3)測定結果

図 4 に、中心周波数 f＝5MHz におけるガラスビーズ径 58μm と 303μm の A スコープ波形を示す。図中の A は発信パルスで、B が底面で反射した超音波を示している。塗料と鋼の界面は、塩化ビニル樹脂の音速を 2330m/s として膜厚測定の結果を基に界面の伝搬時間を求めると、図中の○印付近でエコーが識別されることになるが、A スコープ波形上では、発信パルスに妨害され、塗料と鋼の界面で反射した超音波は識別することができなかった。実際の建築構造物などの板厚測定では、塗装の上から測定することがあり、塗装と鋼の界面が識別できない場合、膜厚計などで塗装の膜厚を測定し、その結果と底面エコーの伝搬時間から板厚を求めることになる(R-B 方式)。本研究においても、R-B 方式を採用し、板厚を求めることとする。

図 5 は、ガラスビーズ径 58μm の底面エコーを基準として、それぞれの条件の底面エコーの感度差で整理した結果である。中心周波数 f＝2MHz の結果は、ガラスビーズ径を変えてもほぼ一定の傾向を示しているが、f＝5MHz は、ガラスビーズ径が大きくなると、底面エコー高さは低くなる傾向であった。

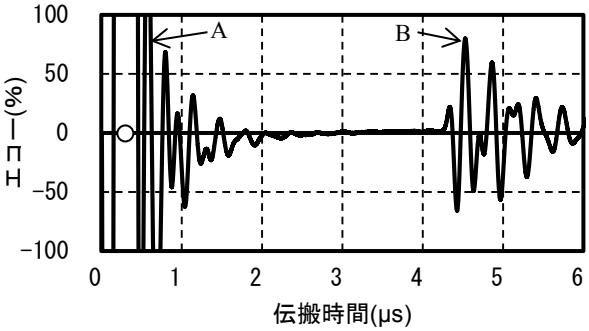
図 6 に板厚測定の結果を示す。この図は、横軸にマイクロメータで板厚を測定した結果(実測値)を示し、縦軸に超音波で板厚を測定した結果(測定値)を示している。中心周波数 f＝2MHz では、測定値に大きな差が生じるが、f＝5MHz においては、マイクロメータの測定値に対して±0.2mm 以内の差であった。また、周波数帯域においては、広帯域の方が実測値に近い傾向を示した。このことから、板厚測定の結果においては、f が高い条件の方が有利であることがわかる。

以上のことから、散乱媒質を有する材料において、エコー高さの観点では、板厚測定で用いる探触子の中心周波数は低い方が、エコーが強くなるため有利である。しかし、板厚の測定精度を重視する場合は、周波数の高い探触子を用いた方が有利であることがわかった。

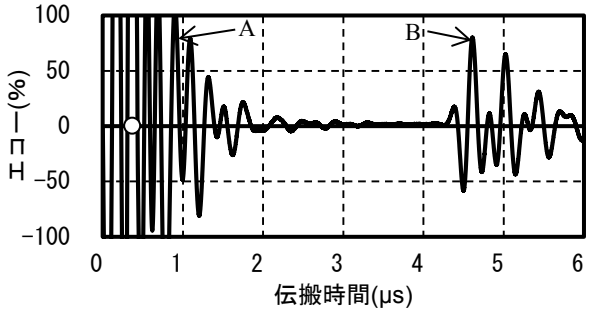
３． 考察及び今後の展開

散乱媒質としてガラスビーズを塩化ビニル樹脂に混合した塗料を使って，ガラスビーズ径と超音波伝搬特性を調査したところ，散乱物質が大きくなると，底面エコーは低下する傾向を示した。このような傾向は，粗大結晶の金属材料と同様の傾向で，塗料中のガラスビーズで超音波が反射・屈折することで散乱が生じ，底面エコーが低下したと考えられる。

板厚測定精度については，中心周波数が高いほど，実測値に近い傾向を示した。これは，中心周波数が高いと，媒質中を伝搬する超音波の波長が短くなり，時間分解能が高いためである。探触子の中心周波数を高くすれば，板厚測定精度も向上する可能性があるが，前述したように，中心周波数を高くすると散乱減衰の影響を受けて底面エコーの識別性が悪く，塗料の状態や要求される板厚測定精度の条件によって探触子の周波数を選定する必要がある。



(a)ガラスビーズ径 58μm(探傷器感度：39.9dB)



(b)ガラスビーズ径 302.5μm(探傷器感度：46.0dB)

図 4　A スコープ波形(広帯域，中心周波数 5MHz)

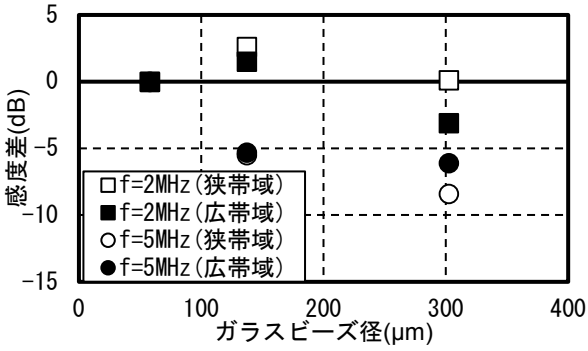


図 5　ガラスビーズ径が底面エコー高さに及ぼす影響

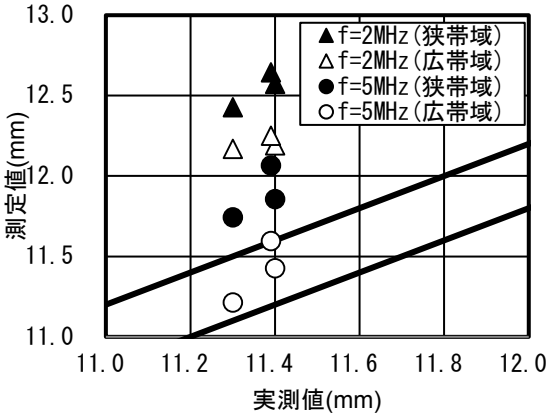


図 6　板厚測定結果

マイクロカンチレバー試験片を用いた窒化化合物層の曲げ試験

髙木　眞一、吉田　健太郎（機械・材料技術部　材料物性グループ）
小沼　誠司、近藤　敏之（川崎技術支援部　微細構造解析グループ）

１．　はじめに

窒化処理は処理に伴う変形が格段に小さいことに加え、最近実用化された窒化ポテンシャル制御技術を用いて表面に生成する窒化化合物層の結晶構造を制御することによって疲労強度の向上が可能であること [1-3]が報告されるようになり注目されている。

著者らはこれまでに、窒化鋼材の疲労強度に及ぼす表面の窒化化合物層（以下、表面化合物層）の影響を調査してきた [4]。その結果、表面化合物層が破壊するか否かによって基材である鋼材の疲労強度は著しい影響を受けることが判明した。例えば、SCM435 鋼窒化材の場合は、表面化合物層が γ' 相（Fe_4N）である方が、ε 相（$Fe_{2\text{-}3}N$）と比較して著しく高い疲労強度を示し、その理由は γ' 相の方が ε 相よりも靭性に富み破壊強度が高いためと推察された。しかし、表面化合物層は厚さが数 μm から十数 μm と薄いことから、その機械的性質を評価することは容易ではない。そこで、著者らは表面化合物層の機械的性質を評価する手法として、マイクロカンチレバー試験片による曲げ試験を検討している。本稿では、これまでに得られた結果について報告する。

２．　実験方法

供試材は平板状の S45C 鋼（調質材、焼戻し温度 620℃）である。窒化処理は水素センサーによる窒化ポテンシャル（K_N）制御機能を備えたピット型ガス（軟）窒化炉を用いて実施し、窒化化合物層の表面側で γ' 相（Fe_4N）あるいは ε 相（$Fe_{2\text{-}3}N$）が主相になるようにそれぞれ調整した。窒化処理温度と時間はそれぞれ 570 ℃および 5 hr である。

窒化処理した供試材の表面には微細な凹凸やポーラス構造と呼ばれる微小な孔が生成する。これらは、後の曲げ試験において悪影響を及ぼす恐れがあることから、窒化処理後にコロイダルシリカを用いて表面をわずかに研磨して平滑に仕上げた。研磨後の供試材表面を走査型電子顕微鏡（SEM）の反射電子像により観察した像を図 1 に示す。

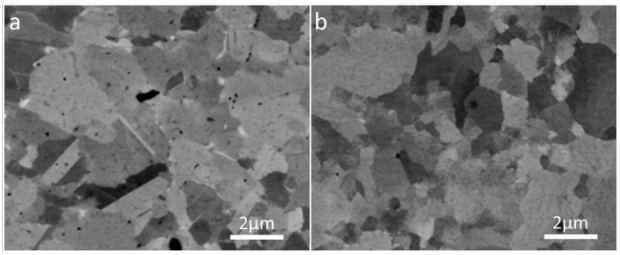


図 1　供試材表面の反射電子像．a) γ' 相，b) ε 相．

γ'相、ε 相のいずれの場合にも表面から見た結晶粒径は数 μm 程度である。また、FCC 構造の γ'相には双晶と思われる直線的な境界が観察される。

マイクロカンチレバー試験片の作製には FIB（Focused Ion Beam; エスアイアイ・ナノテクノロジー社製 XVision 200TB）加工装置を用いた。マイクロカンチレバー試験片の模式図と実際に作製した試験片の SEM 像を図 2 に示す。試験片の梁の長さは約 5 μm、幅は約 0.5 μm である。梁の先端部分には曲げ試験において荷重点の目標とするために微小なくぼみを加工した。このような試験片を γ'相と ε 相についてそれぞれ 3 個ずつ作製して曲げ試験に供した。

曲げ試験にはナノインデンテーション装置（ハイジトロン社製 トライボインデンター）を用いた。ナノインデンテーションの圧子はダイヤモンド製のキューブコーナーと呼ばれる先端が正四面体形状のものである。上述したマイクロカンチレバー試験片の荷重点に対してこの圧子により力を負荷して荷重と変位の関係を測定した。

３．　結果および考察

図 3 に曲げ試験により得られた荷重－変位線図を示す。γ'相の試験片についてはデータの保存に失敗し 3 個中 2 個の試験片のデータしか得られなかった。いずれの試験片についても最大荷重は 100 μN に満たない極めて小さな荷重であった。また、試験片ごとのばらつきも著しく大きい。

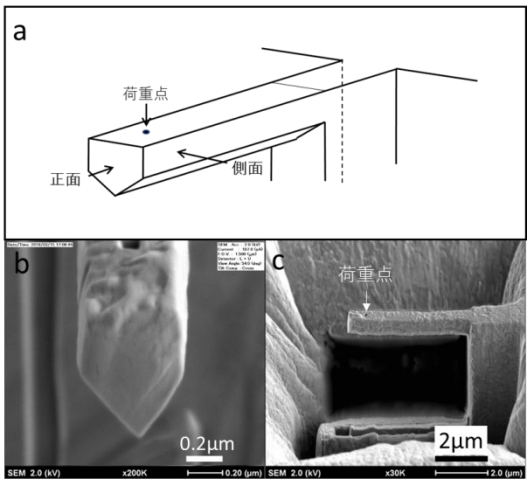


図 2 マイクロカンチレバー試験片の模式図と作製した試験片の SEM 像．a) 模式図，b) 作製した試験片の正面像，c) 同側面像

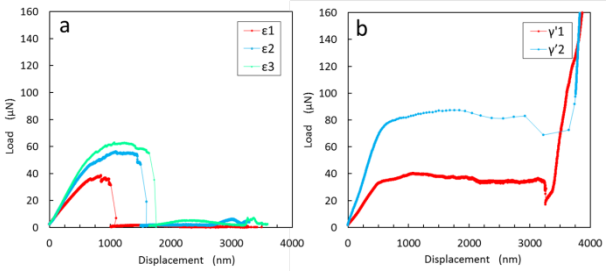


図 3　曲げ試験による荷重-変位線図．a) ε 相，b) γ' 相．

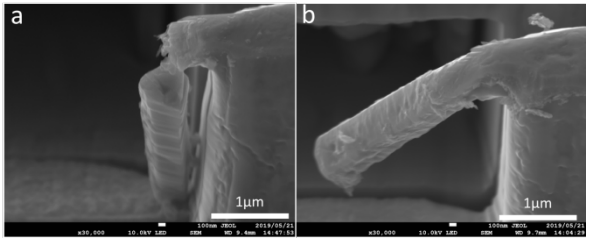


図 4　曲げ試験後の試験片の SEM 像．a) ε 相，b) γ'相．

ε 相の試験片は 1000～2000nm の変位を示した後に荷重値がほぼゼロに急減することから破断していると推測される。一方、γ' 相の方は 3000nm を超える領域まで塑性変形した後、荷重値は急激に増加に転じている。

図 4 に曲げ試験後の試験片の SEM 像を示す。ε 相の試験片はいずれも梁の根元部分が明白に破断していることが判るが、γ'相の試験片は梁の根元で塑性変形しているものの破断している試験片はなかった。以上のことから、ε 相はわずかに塑性変形を示した後に梁の根元部分で破断したと考えられる。一方、γ' 相の試験片は大きく塑性変形した後、破断することなく梁の先端部分が底部に接触するか、あるいは圧子が試験片以外の部分などに接触することによって急激に荷重の増加を示したものと推測される。いずれにしても、変形の様子から ε 相と比較して γ'相の方が延性に富むことが明らかになった。

試験片ごとの荷重値のばらつきが著しく大きくなった原因としては、試験片のサイズが小さすぎたため荷重値が著しく小さく、試験片の加工精度などに起因するばらつきが顕在化しやすいことや、変形が梁の根元部分に集中しており、試験片の幅が 0.5 μ m 程度しかないことから、根元部の結晶粒の大きさや方位、あるいは結晶粒界の強度特性などの微細構造因子が強度に著しい影響を及ぼしたと推測される。したがって、荷重値のばらつきを小さくするには、より大きな試験片を作製して曲げ試験を実施する必要があると考えられる。

４．　まとめと今後の展開

S45C 鋼窒化材を供試材として、表面の窒化化合物層からマイクロカンチレバー試験片を作製し、曲げ試験を実施することによって、γ' 相と ε 相の機械的特性の評価を試みた結果、以下の知見を得た。

1. 曲げ試験による荷重－変位線図および試験後の試験片の SEM 像より、ε 相と比較して γ' 相の方が延性に富むことが明らかになった。
2. 試験片ごとの荷重値のばらつきが大きくなった原因として、試験片寸法の精度や微細構造因子の影響が顕在化したことが考えられるので、今後はさらに大きなサイズの試験片を作製して曲げ試験を試みたい。

謝辞

窒化ポテンシャル制御によるガス窒化処理の実施に協力を頂いた（株）オーネックス技術研究所の伊藤経教 氏に感謝します。

文献

1）Kobayashi, S. Maeda, H. Imataka, Y. Gyotoku, M. Yusa, Y. Shimizu, M. Kanayama: Trans. Soc. of Automotive Engineers of　Jpn., 45(2014), 1153.
2) Y. Hiraoka, A. Ishida, O. Umezawa : J. Jpn. Soc. Heat Treat., 57(2017), 64.
3）高木眞一，殿塚易行，星川 潔，伊藤経教：「機械構造用鋼表面硬化部材の疲労損傷」シンポジウムテキスト，日本鉄鋼協会編，（2016），3.
4）髙木眞一，殿塚易行，中村紀夫，伊藤経教：鉄と鋼，vol.104, (2018), 594.

ガス窒化ポテンシャル制御により形成される ステンレス鋼の拡張オーステナイト相

中村　紀夫、高木　眞一（機械・材料技術部　材料物性グループ）

１．　はじめに

医療や食品関連の金属製品等に多用されているオーステナイト系ステンレス鋼は耐食性に優れる反面、硬さが低く、耐摩耗性に劣る欠点がある。そこで耐摩耗性を付与するための表面硬化熱処理として、窒化処理を施す場合がある。しかし、ステンレス鋼の表面には窒素の侵入を阻害する不動態皮膜が存在するので、通常のガス窒化での窒化は困難である。著者らはこれまでガス窒化を阻害する不動態皮膜の除去方法を検討した結果、酸による電解処理が有効であること見出した[1)]。

ステンレス鋼に500℃以上の高温で行う窒化処理を施すとクロム窒化物が生成し、表面硬度は著しく上昇するが、耐食性が著しく劣化することが知られており、この問題の解決に450℃以下の低温で窒化処理を施し、拡張オーステナイトを生成させることが有効であることも知られている[2)]。

近年、ガス窒化時の水素およびアンモニアガスの分圧を計測し窒化ポテンシャルを制御する技術が注目されている。そこで本稿ではオーステナイトステンレス鋼に施される低温ガス窒化について種々の条件で窒化ポテンシャルを変化させ、形成される拡張オーステナイトについて調査した結果を報告する。

２．　実験方法

試験片は SUS316 のφ30 丸棒から切り出した厚さ 5mm の円盤である。ガス窒化の前処理には耐水研磨紙#400 で研磨後に酸を用いた電解処理を施した。ガス窒化条件は 420℃-20h と 400℃-45h、窒化ポテンシャル（以下 K_N）は 2.0 と 1.0 である。ガス窒化後の結晶構造を X 線回折装置（Philips 製 X'Part）および電子線後方散乱回折装置（Oxford instruments 製 Aztec HKL）を用いて評価を行った。また、金属組織、窒素濃度分布および硬さを、それぞれ光学顕微鏡、電子線励起のエネルギー分散型 X 線分析（Oxford instruments 製 Aztec energy）、マイクロビッカース硬さ試験機（マツザワ MMT-X3A）を用いて評価した。

３．　結果および考察

図 1 に各条件においてガス窒化後の表面の X 線回折結果を示す。ガス窒化後にはオーステナイトの（1 1 1）および（2 0 0）の回折ピークは低角度側にシフトしている。つまり面間隔が大きくなっており、窒素の侵入により結晶構造がオーステナイトのまま結晶格子が膨張した拡張オーステナイトが形成していると考えられる[3)]。しかし、各回折ピークのシフト量と処理温度および K_N の間に明瞭な相関は見られなかった。

図 2 に各条件においてガス窒化後の金属組織写真を示す。400℃と 420℃では処理時間がそれぞれ 20h と 45h と異なることから、処理温度が高いほど、K_N が高いほど形成される拡張オーステナイトは厚くなる。母相の組織を現出するためのエッチングを行った結果、いずれの拡張オーステナイトも母相と比較して著しい耐食性の劣化は見られなかった。また、400℃-K_N1.0 においては拡張オーステナイト層の内部に多数のすべり線が見られる。他の条件においても図 2 の金属組織写真の視野には見られないが、わずかにすべり線が観察された。

図 3 に 420℃-K_N2.0 でガス窒化後の断面方向からの電子線後方散乱回折装置による分析結果を示す。(a) に示す窒素が分布している領域が形成された拡張オーステナイトの領域である。(b) に示すバンドコントラストは電子線回折図形が明瞭なほど白色となるように示した図である。拡張オーステナイト内はバンドコントラストが暗く、電子線回折図形は不明瞭である。このことから拡張オーステナイト中に多量の格子ひずみが含まれることが示差される。（c）の結晶方位マップ中に白矢印で示す結晶粒内において、表面から内部に向かって結晶方位が薄い水色から青色に変化しており、格子ひずみがもたらす塑性変形によって方位変化が起きていることを示している。(d) に示す結晶相マップから表面層はオーステナイトと同じ面心立方格子のままであることがわかる。

次に各条件においてガス窒化後の表面における窒素濃度とマイクロビッカース硬さを表 1 に示す。各試料の表面について任意に 10 点を選び測定を行っている。窒素濃度の表面からの分析深さはモンテカルロ法による電子線侵入深さのシミュレーション結果から約 2μm である。また、マイクロビッカースの圧痕の対角長さと深さの関係から、荷重 25gf で押し込み深さは約 2μm であり、分析深さと硬さ測定の深さはほぼ対応している。K_N2.0 の試料については平均硬さで 1000HV を超える硬さを示した。K_N1.0 は K_N2.0 と比較して低い硬さを示し、特に 400℃で処理した試料については平均硬さで 628HV と他の試料よりも明白に低い値を示した。一方、窒素濃度のばらつきの範囲は大きいものの平均濃度は各試料において大きな差異は見ら

れない。つまり、窒素濃度と硬さの値に明瞭な相関は認められないことから、硬さの上昇は窒素濃度だけでは説明できないことが判った。したがって、拡張オーステナイトの硬さ増加の機構については侵入した窒素による格子ひずみ以外の因子についても検討する必要がある。

４．　おわりに

オーステナイト系ステンレス鋼に種々の条件で窒化ポテンシャルを変化させたガス窒化を施し、形成される拡張オーステナイトの評価を行った結果、以下の知見を得た。

(1) X 線回折結果より、拡張オーステナイトの生成を示す回折ピークのシフトが認められたが、回折ピークのシフト量と処理温度および K_N との相関は明瞭でなかった。

(2) 金属組織観察より処理温度が高いほど、K_N が高いほど形成される拡張オーステナイトは厚くなる。

(3) 形成される拡張オーステナイト内には多数のひずみを含んでおり、侵入した窒素による格子ひずみにより同じ結晶粒内で方位変化を起こしている。

(4) 形成される拡張オーステナイトの硬さは 1000HV を超える値を示したが、硬さ値は窒素濃度だけでは説明できないことが判った。

【謝辞】

低温ガス窒化処理に多大なるご協力をいただいた株式会社オーネックスの伊藤経教氏に感謝いたします。

【参考文献】

1. N. Nakamura and S. Takagi, KISTEC Annual Research Report., **1**, 7-9 (2018)

2. S. Thaiwatthana, X. Y. Li, H. Dong and T. Bell, *Surf. Eng.*, **18**, 433-437 (2002)

3. K. Ichii, K. Fujimura and T. Takase, *Technol. Rep. Kansai Univ* **27**, 135-144 (1986).

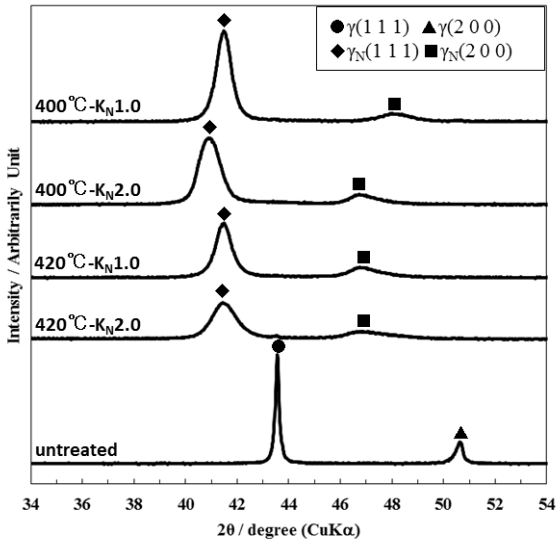


図１　各条件においてガス窒化後の表面の X 線回折結果

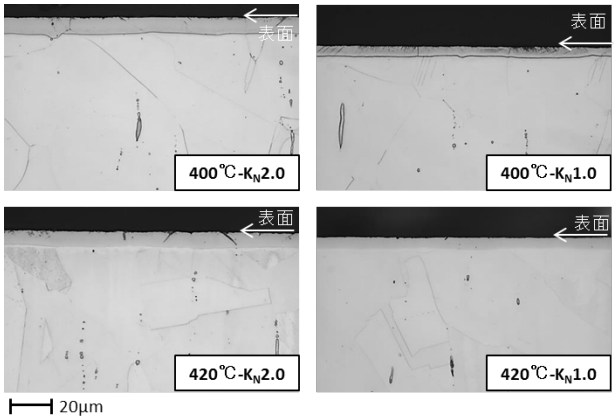


図２　各条件においてガス窒化後の金属組織写真

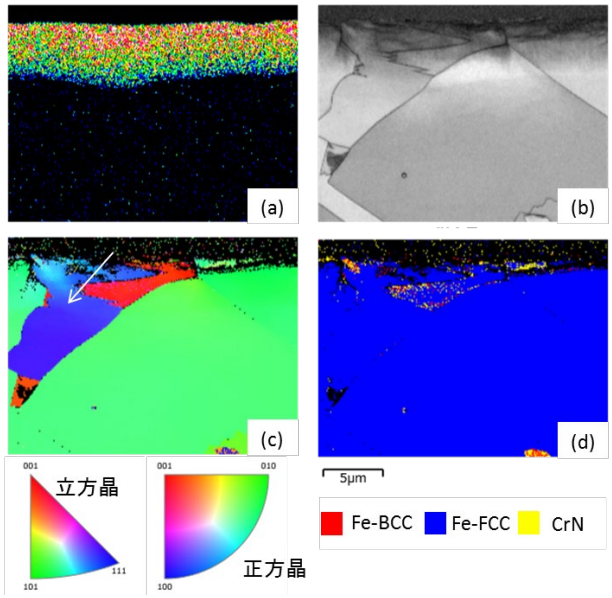


図３　電子線後方散乱回折による分析結果

（(a)窒素分布，(b)バンドコントラスト，

(c)結晶方位マップ，(d)結晶相マップ）

表１　各条件においてガス窒化後の硬さと窒素濃度

処理条件	420℃-K_N2.0	420℃-K_N1.0	400℃-K_N2.0	400℃-K_N1.0
硬さ範囲（0.025HV）	884-1233	738-1070	1003-1212	473-895
10点平均硬さ（0.025HV）	1041	937	1107	628
窒素濃度範囲（at%）	15.4-21.8	14.9-21.3	15.7-22.5	13.5-21.48
10点平均濃度（at%）	17.5	18.2	19.0	17.0

鉛筆で紙上へ塗布したカーボンの加工用レーザー照射による改質

本泉　佑、伊東　秀高（機械・材料技術部　解析評価グループ）
金子　智（電子技術部　電子材料グループ）

１．　はじめに

グラフェンが初めて実験的に取り出されたのは、粘着テープを用いてグラファイトから機械的に引き剥がす手法によるものであった。ただ、この手法で得られるグラフェンはわずかな面積であり任意のパターンを形成させることは困難である[1]。現在、シート状のグラフェンを得るべく SiC 熱分解法[2]や触媒を用いた CVD 法[3]等が試みられているが、いずれも高温プロセスを必要とする。また、CVD 法については、電気的な測定やデバイス用途のため、絶縁基板上への転写が必須となるが容易ではない。

これまでに著者らは、鉛筆で塗りつぶした印画紙へのフェムト秒レーザー照射による多層グラフェンの成長を報告している[4]。鉛筆と紙は一般的に入手可能なものであり、グラフェンが紙という絶縁物に塗布されること、さらには紙がフレキシブルな材料であることから多様な用途へ展開できる可能性を有している。しかしながら、フェムト秒レーザーは導入および維持に高いコストを必要とし、さらに、照射面積が小さいため、製造プロセスに応用するには課題がある。そこで本研究では、フェムト秒レーザーの代わりに、市販の加工用レーザーカッターを使用することを試み、同様の効果を示すかを調査した。

２．　実験方法

加工用レーザーカッター（smart DIYs 製 FABOOL Laser Mini）を用いて、鉛筆を塗った印画紙の裏面上にレーザー照射を行った（図 1）。印画紙の裏面側は繊維質ではなく、比較的滑らかな表面を有するので、鉛筆の塗布量が均一になるものと考え選択した。使用する鉛筆は、各種鉛筆を比較検討し、選択することにした。表 1 に各種鉛筆におけるカーボン・粘土・ワックス成分比[4]を示す。表 1 において、鉛筆は硬度記号により分類され、左側ほど粘土成分が多く硬度が高く薄い色となる。右側の等級になるにしたがって粘土成分が徐々に少なくなり、軟らかく濃い色となる（※規格にはないが、相当する硬度・粘土成分で製品化された 10B 鉛筆が存在する。表にはカーボン量のみ記載したが、粘土およびワックスも含まれていると考えられる）。図 2 に各種鉛筆による描画領域のラマン分光分析の結果を示す。10B の鉛筆において、構造の欠陥に由来した D ピークが他の鉛筆に比べ小さかった。加えて、10B は他の鉛筆と比較してグラファイトが多く、粘土成分が少ないことから、本研究では 10B の鉛筆を使用することにした。

レーザーは、波長 445 nm、出力 3.5 W である。広い領域に均一な効果を与えることを目的として、レーザーをデフォーカスさせて、3.3 mm のスポット径とし、スキャンスピードとスキャン間隔を変えて照射した。

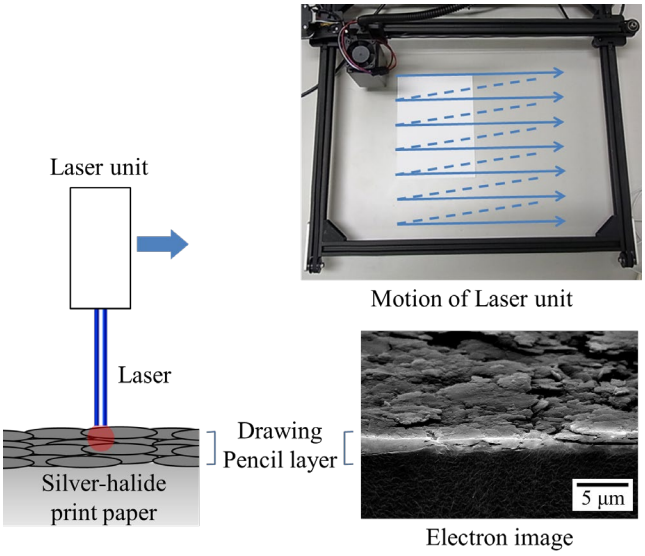


図１　加工概略図

表１　各種鉛筆の成分比

Hardness	9H	8H	7H	6H	5H	4H	3H	2H	H	F	HB	B	2B	3B	4B	5B	6B	7B	8B	9B	10B
Carbon (%)	41	44	47	50	52	55	58	60	63	66	68	71	74	76	79	82	84	87	90	93	96
Clay (%)	53	50	47	45	42	39	36	34	31	28	26	23	20	18	15	12	10	7	5	2	-
Wax (%)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	-

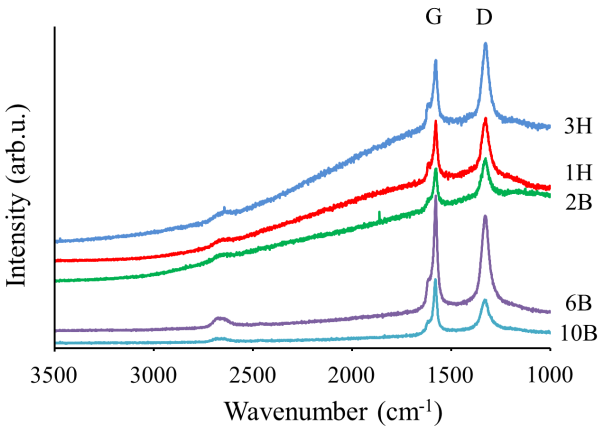


図 2　各種鉛筆のラマンスペクトル

図 3　レーザー照射後のサンプル外観

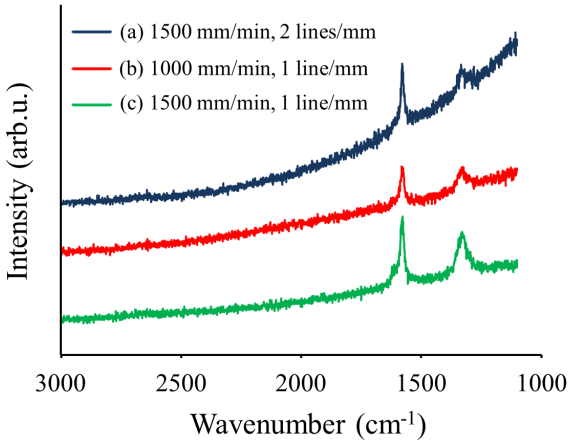


図 4　レーザー照射後のラマンスペクトル

レーザー照射後、 633nm の波長を励起光として照射領域のラマン分光分析を行った。分析領域は数 μm 程度でありレーザーのスポット径に比べ局所的となる。図 3 はレーザー照射後のサンプル外観写真である。外観より、掃引方向が判別可能なほどレーザー痕の中央部と外縁部の照射強度に差が生じていることが明らかとなった。そこで、ラマン分光分析はレーザー照射の影響を強く受けていると思われるレーザー痕中央部で行った。

３．　結果及び考察

図 4 に、照射条件（a）1,500 mm/min、2 lines/mm、（b）1,000 mm/min、1 line/mm、（c）1,500 mm/min、1 line/ mm におけるレーザー照射後のラマンスペクトルを示す。(b)、(c)の照射条件において、明確な D および G ピークを示した。D ピークは構造の乱れや欠陥部分に起因したピークである。(a)の照射条件では、その強度が減少しており、塗布された鉛筆がグラファイト化した領域があることが予想される結果となった。このことから、フェムト秒レーザーに代わり、安価な加工用レーザーでもカーボン表面の改質に利用できる可能性を見出した。

ただし、グラフェンの存在を示唆する G'ピーク（約 2700 cm^{-1} 付近）が生じていないことから、フェムト秒レーザー照射で報告したような多層グラフェンの形成には至らなかったものと考えられる。また、今回検討した照射条件とラマンスペクトルとの間で明確な相関性は確認されなかった。

４．　まとめと今後の展開

著者らは、10B の鉛筆で塗りつぶした印画紙へのフェムト秒レーザー照射による多層グラフェンの成長を報告しており、今回はフェムト秒レーザーの代わりに加工用レーザーカッターを用いて、同様の効果を示すかを調査した。10B の鉛筆で塗りつぶした印画紙裏面側にレーザー照射し、ラマン分光により評価したところ、フェムト秒レーザーの照射で報告したような多層グラフェンの形成には至らなかったものの、ある条件下において欠陥部分に対応する D ピークが減少し、塗布された鉛筆がグラファイト化したことがわかった。このことから、安価な加工用レーザーによりカーボンの改質が可能であることが確認できた。

今回検討した条件とラマンスペクトルの間に明確な相関性が確認できなかった。その原因として、レーザーの照射ムラ、鉛筆の筆圧ムラによる表面粗さや塗布量のバラツキ等が想定され、そうした因子が複雑に影響を及ぼしていることで処理条件の最適化を困難なものにしていると思われる。こうした点については今後、ラマンマッピングを実施することで、外観上の特徴と D ピークの強弱に関係性があるかを検証したい。

【参考文献】

1. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D.Jiang, Y. Zhang, S. V. Dobonos, I. V. Grigorieva, A. A.Firsov, *Science*, 306, 666 (2004).
2. I. Forbeaux J. M. Themlin, J. M. Debever, *Surf. Sci.*, 442, 9, (1999).
3. W. C. Yen, Y. Z. Chen, C. H. Yeh, J. H. He, P. W. Chiu and Y. L. Chueh, *Scientific Rep.*, 4, 4739 (2014).
4. S. Kaneko, Y. Motoizumi, *et al.*, *Nanoscience and Nanotechnology letters*, 8, 611 (2016).

超微細多結晶 CBN 工具を用いた高速度工具鋼の鏡面加工

横内　正洋（機械・材料技術部　材料物性グループ）
横田　知宏（情報・生産技術部　試作加工グループ）
市田　良夫（CBN&D ナノ加工研究所）

１．　はじめに

高精度を要求される光学レンズ金型をはじめとする精密金型の最終仕上げ加工では、鏡面に仕上げる必要がある。最終仕上げは手作業によるものであるが、前加工である機械加工の加工精度がそのまま金型の精度に影響するため、機械加工においては高能率な高精度加工が望まれている。

金型素材として一般的な焼入れ鋼の加工では、耐熱性や耐摩耗性に優れている CBN 工具を用いた切削加工や研削加工が有効であることが知られている。これは、CBN（立方晶窒化ホウ素）がダイヤモンドの次に硬く、ダイヤモンドよりも鉄系材料との親和性が小さい等の性質による。従って、従来の単結晶 CBN 工具より高強度かつ高硬度な超微細多結晶 CBN 工具 [1)2)]を用いることで、難削材（焼入れ鋼、チタン、耐熱合金等）の高能率な高精度加工に有利なことが推測される。

本研究は焼入れ鋼の CBN 工具を用いた鏡面加工を実現するため超微細多結晶 CBN 工具を使用しその可能性を追及する。

２．　実験及び結果

従来の CBN 工具に比べて高強度かつ高硬度なサブミクロンオーダの超微粒子多結晶 CBN 砥粒を用いて、CBN 研削砥石と CBN 旋削用インサートを作製し、その研削特性と切削特性を調べた。特に難削性を示す高速度工具鋼の鏡面加工をターゲットとし、鏡面仕上げの高能率化・高精度化・高品位化の可能性を追求した。

２．１　研削加工

研削加工では図 1 に示す平面研削盤でのプランジカットによる加工を行い、工作物の表面粗さによって加工性能を評価した。表 1 に研削加工条件を示す。SKH51 を 64HRC に調質したものを被削材に用い、ドレッシングは WA スティックとインプリドレッサを使用した。

図 2 に研削加工で得られた鏡面の外観と粗さ曲線を示す。最大高さ粗さ(Rz)で 0.25μm となり、外観写真からも良好な鏡面が得られていることが分かる。

２．２　切削加工

切削加工では超微細多結晶 CBN インサートを作製し、図 3 に示す超精密正面旋盤による端面切削加工を行い、工作物の表面粗さによって加工性能の評価を行った。

図 1.　研削加工実験

表 1.　研削条件

研削方法	平面研削盤によるプランジ研削
砥石	CBN140N100M(φ200×10)
砥石周速度	33m/s
切り込み	2μm
工作物速度	5m/min
工作物	SKH51(64HRC) 30mm×5mm×100mm

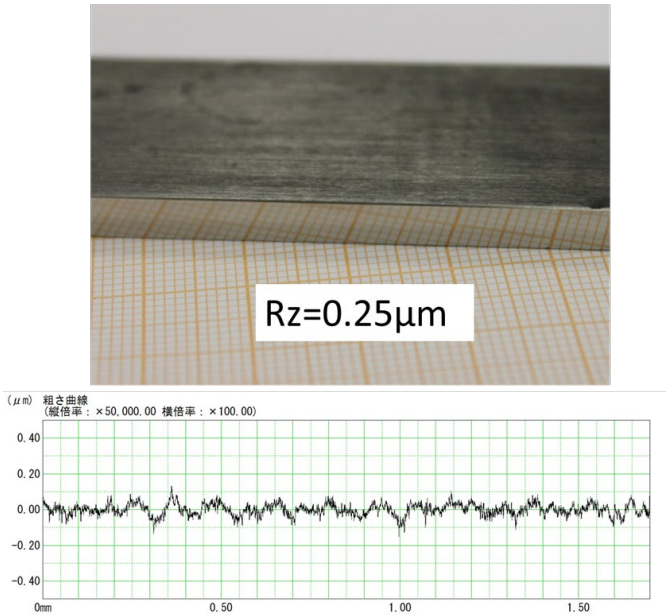


図 2.　得られた工作物の外観と粗さ曲線

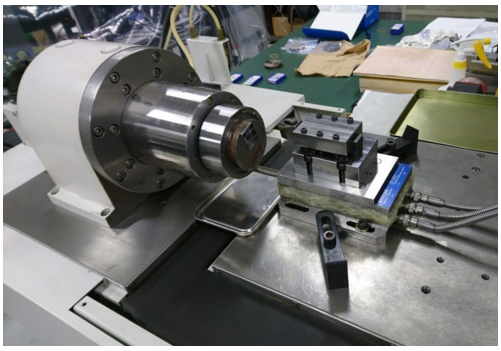


図 3.　切削加工実験

表 2.　切削条件

切削方法	乾式での端面切削
平均切削速度	150m/min
送り量	2.5～15μm/rev
切込み量	5μm
被削材	SKH51(64HRC)
工具形状	SNGN120404

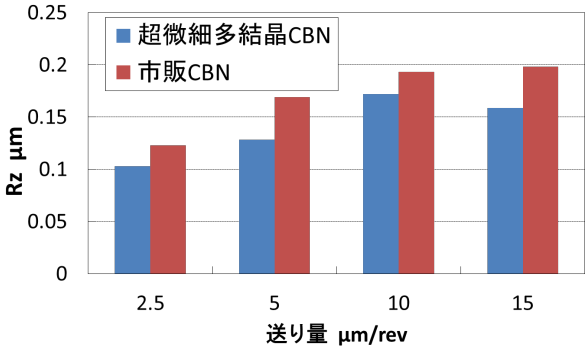


図 4.　送り量を変化させたときの表面粗さ

表 2 に切削加工条件を示す。被削材には研削加工でも使用した SKH51 を用い、乾式での端面切削を行った。送り量を変化させ市販されている CBN 工具との比較を行った。図 4 に端面加工後の表面粗さを示す。どちらの工具においても送り量を大きくすると粗さが大きくなる傾向を示した。送り量 5μm/rev 以下で超微細多結晶 CBN 工具で切削すると表面粗さ Rz は 0.1～0.13μm となり、市販品より 1～2 割表面粗さが小さい良好な面粗さを得ることができた。

３．　考察及び今後の展開

高速度工具鋼の鏡面加工を目的に、超微細多結晶 CBN を用いて CBN 研削砥石と CBN 旋削用インサートを作製し研削加工と切削加工実験を行った。その結果、研削加工では今回行った唯一の加工条件で Rz=0.25μm を得ることが出来た。実験に用いた CBN 砥石の粒度は＃140(約 100μm)であるが、同じ粒度の一般砥石で加工すると得られる面粗さは Rz で 3μm 程度である [3]ことから、非常に良好な面粗さが得られていることが分かる。今後は切り込み量や送り量を変えて実験し、その影響について調べる予定である。また、市販されている CBN 砥石との比較を行うことで超微細多結晶 CBN 砥石の優位性を確認したい。

切削加工では送り量を大きくすると理論的に粗さが大きくなることが知られており、今回得られた結果はその傾向が得られていることから、CBN 工具による切削加工が理想的な状態であったと推測される。また、超微細多結晶 CBN は市販 CBN 工具に比べ約 1～2 割程度であるが、良好な粗さを得ることが出来たので、さらに難削材であるチタンやインコネルの鏡面加工に有効であると期待している。今後、工作物を替えた実験を行う予定である。

【参考文献】

1. Y. Ichida,　*J. Ad. Mechanical Design*, **2**, 3, 385 (2008).
2. 市田良夫，貴志浩三，鈴木正治，二階堂知己，日本機械学会論文集 C,62, 595, 1169 (1996).
3. 切削油技術研究会,研削加工皆伝,151 (2000).

油剤の不飽和度が DLC 膜の摩擦特性に与える影響

吉田　健太郎（機械・材料技術部　材料物性グループ）
長沼　康弘（機械・材料技術部　解析評価グループ）

１．　はじめに

摩擦摩耗特性に優れた DLC 膜は、膜の種類や使用する潤滑剤によってその特性が異なることが知られている [1-3]。影響を及ぼす因子は様々あるが、潤滑剤の化学構造の違いが及ぼす影響については、系統的な検討がなされていない。そこで著者らは DLC 膜用の環境負荷が低い潤滑剤の設計指針を得ることを目的として、摩擦摩耗の抑制効果が期待される植物油を用いて、それらの不飽和度が摩擦特性に及ぼす影響を調べたので報告する。

２．　実験方法

基材には、SUJ2 軸受鋼(焼入れ、HRC60)のディスク（Φ 33 mm × t 3 mm）およびピン（Φ9 mm × L 9 mm）を使用した。全てのディスクとピンにラッピング研磨を施し、二乗平均平方根粗さ(Rq)で、それぞれ約 3 nm、約 12 nm の鏡面に仕上げた。その後、その表面に、プラズマ化学蒸着（Plasma Chemical Vapor Deposition : PCVD）法による水素含有 DLC（a-C:H、水素含有量約 20 at%、膜厚 1.0 μm）および T 字型フィルタードアーク（T-shaped Filtered Arc Deposition : T-FAD）法による水素フリーDLC（ta-C、膜厚 0.3 μm）を成膜した。

SUJ2 同士（基材ままま）、a-C:H 同士、ta-C 同士の 3 種類のディスクおよびピンの組合せで、600 秒間の往復式ピンオンディスク摩擦試験を行った。摩擦試験方法の模式図を図 1 に示す。試験は大気中室温（23℃）環境下にて行い、往復運動を行うディスクに対し、上部に固定したピンに 5N の荷重をかけ、最大すべり速度を 50mm/s として実施した。DLC を成膜したディスクおよびピンは、すべり摩擦試験の前に 2-プロパノールに浸漬させて 5 分間超音波洗浄を行った後、送風乾燥させた。

潤滑剤としては、表 1 に示すような不飽和度の異なる 6 種類の植物油を用いた。試験開始前の摩擦面にこれらを 10 μl 滴下した。材料 3 種類、潤滑剤 6 種類で総計 18 水準の摩擦試験を実施した。

３．　実験結果と考察

各試験組合せにおける平均摩擦係数を図 2 に示す。6 種類の植物油のいずれを用いた場合においても、ta-C 膜の摩擦係数が大幅に低くなる結果となった。SUJ2 および a-C:H については、一価不飽和脂肪酸の含有割合が大きいナタネ油が、ta-C についても一価不飽和脂肪酸を多く含むオリーブ油が最も低い摩擦係数を示した。どの材料組合せにおいても、飽和脂肪酸の含有割合が大きいヤシ油や、三価不飽和脂肪酸を多く含むアマニ油については、相対的に高い摩擦係数となった。

次に、ナタネ油およびアマニ油を用いた a-C:H 膜および ta-C 膜「a-C:H_ナタネ油」「a-C:H_アマニ油」「ta-C_ナタネ油」「ta-C_アマニ油」の 4 種類について、ディスク摩擦面

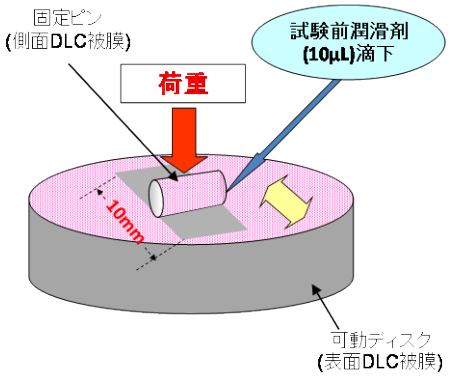


図 1.　ピンオンディスク摩擦試験模式図

表 1.　植物油の脂肪酸組成と動粘度

油	飽和脂肪酸, wt%	不飽和脂肪酸, wt%			その他, wt%	動粘度 37.8℃, cSt
		一価	二価	三価		
オリーブ油	14	73	11	-	2	46.68
ナタネ油	8	63	19	9	1	50.64
ダイズ油	16	23	51	7	3	28.49
ヒマワリ油	10	20	70	-	-	33.31
アマニ油	9	19	14	53	5	29.60
ヤシ油	87	6	2	-	5	29.79

の XPS 分析を行った。C1s ピーク分離による各結合の面積比を比較した結果を図 3 に示す。a-C:H 表面には C-O、C=O、O-C=O 等の含酸素結合が存在した。これに対し ta-C 表面の含酸素結合は C-O のみであった。この結果から、a-C:H 上では植物油由来の脂肪酸成分が化学反応を経由せずに表面に残存していることが、ta-C 上では植物油由来の脂肪酸が化学反応によって Cn-O(H)の単結合のみを有する表面層となっていることが示唆される [3]。

次に上記 XPS 分析を行った 4 種類のうち、ta-C 膜の 2 種類について ToF-SIMS 分析を行った。一例として図 4 に、「ta-C_ナタネ油」の質量数 0-100 の範囲における強度値を示す。この範囲における Cn-O(H)の質量数は、29、1、53、65、77、89 であり、各試験片についてこれらの質量数の強度をプロットし比較した図を図 5 に示す。図より、質量数 29、41、53 については、アマニ油と比べて、ナタネ油の方が検出強度が大きいことが確認された。それゆえに Cn-O(H)結合の存在が多いことが示唆され、このような表面状態を呈することが低い摩擦係数の発現につながったと考えられる。

一価不飽和脂肪酸を多く含む油では、相対的に摩擦係数が小さいが、以上の分析で Cn-O(H)が多く検出された。その要因は、化学反応性が高い官能基や二重結合が、一価不飽和脂肪酸分子では 2 ヶ所存在するためと考えられる。反応性が高い部分は ta-C 膜表面との化学反応によって強固に化学吸着することが知られている。しゅう動する 2 つの ta-C 膜の摩擦表面において、一価不飽和脂肪酸の官能基が一方へ、二重結合がもう一方へ化学吸着することで、より安定なトライボ化学反応膜を維持できると推察される。この現象はクロスリンキング効果 [4]として他の機関より報告されている。官能基や二重結合が 1 つでは相対する表面同士をつなぐことは難しく、3 ヶ所以上ではクロスリンキング効果が阻害される恐れがあると考えられる。

4．まとめ及び今後の展開

DLC 膜の摩擦特性に及ぼす植物油の不飽和度の影響について評価した結果、ta-C 膜の摩擦係数が総じて低い傾向となり、一価の不飽和脂肪酸含有割合が多い油で低い摩擦係数を示した。水素フリーDLC(ta-C)膜表面には、C-OH 結合で構成された層の形成が確認され、これらの検出強度が高いほど低い摩擦係数を示した。

本研究は、環境負荷を低減する技術として、自動車分野をはじめ、食品、医療、福祉分野等、今後の成長が見込まれる分野への応用が期待される。また、切削、研削、塑性加工等をはじめとする機械加工への応用も可能である。

【参考文献】

1) C. Matta et al. ; Phys. Rev., 78, 8(2008)085436.
2) M. Kalin & R. Simic ; Appl. Surf. Sci., 271(2013)317.
3) 吉田ら，トライボロジスト, 58, 10(2013)773.
4) T. Kuwahara et al. ; Nat. Commun., 10, 151(2019).

【外部発表】口頭発表 1 件、論文等発表 1 件予定

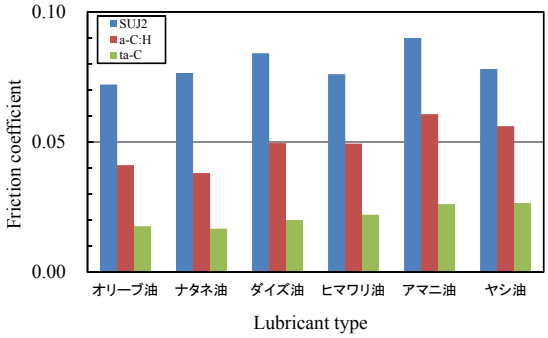


図 2.　植物油潤滑下 DLC 膜の平均摩擦係数

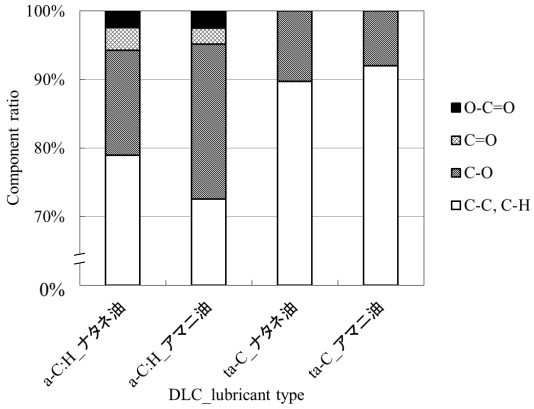


図 3.　C1s ピーク分離によるピーク面積比

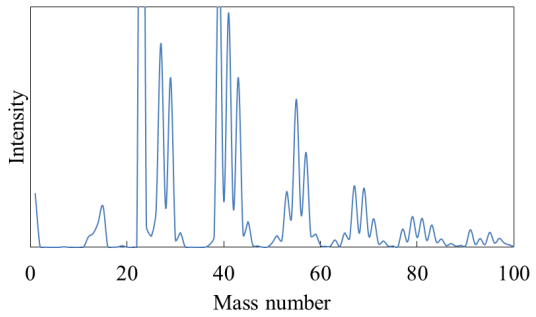


図 4.　「ta-C_ナタネ油」より検出される質量数強度波形

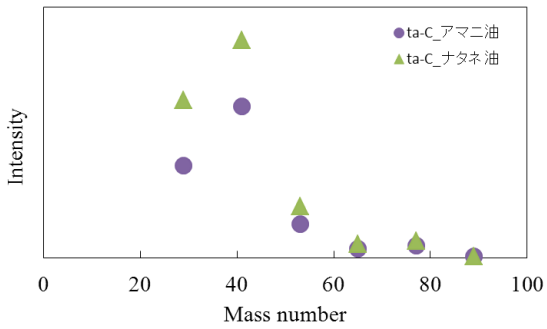


図 5.　摩擦面より検出される Cn-O(H)の強度比較

ZnO ナノ粒子を含有した高い柔軟性を有する圧電シートの開発

良知　健、藤井　寿（機械・材料技術部　ナノ材料グループ）

１．　はじめに

圧電材料は機械/電気エネルギーを相互に変換できる特徴を持ち、センサやアクチュエータとして古くから利用されている材料である [1,2]。また近年では環境からエネルギーを取り出すエナジーハーベスティングの観点からも注目されている。

現在一般的に使用されている圧電材料は、チタン酸ジルコン酸鉛(PZT) [3,4]に代表される無機材料を用いた圧電セラミックスである。しかし、圧電セラミックスは柔軟性に乏しいため曲面部への適用が難しく適用箇所が制限されるという問題がある。さらに PZT は鉛を含むため、環境の観点からも課題がある。

これに対し、柔軟性の高いゴム材料に圧電セラミックスを分散させ、高電場を印加して圧電性能を付与した圧電ゴムが圧電性と柔軟性を両立する材料として検討されてきた [5]。しかし、ゴム中に分散させる圧電セラミックスの量が増えてくると柔軟性が低下するため、圧電性能の向上が困難である。

そこで、本研究ではこの柔軟性の低下を緩和するため、セラミックスナノ粒子を分散した圧電ゴムを検討した。また、ゴムに添加するナノ粒子を有害な元素を含まない酸化亜鉛（ZnO）ナノ粒子とすることで、安価で環境負荷の低い圧電ゴムの開発を目指した。

２．　実験方法

酸化亜鉛（ZnO）ナノ粒子の作製は、ガスデポジション装置（真空冶金､PJ930-KK）を用い、ガス中蒸発法により行った。ガス中蒸発法は、原料となる材料をガス中で蒸発させ、ナノ粒子を得る方法である。原料の亜鉛粉末の蒸発はアーク加熱により行い、負極はカーボン電極とした。なお、アーク放電の印加電圧、電流はそれぞれ 20 V、50 A とした。雰囲気ガスには 20 %O_2 - He ガスを用い、作製時の圧力は 1.1×10^5 Pa、ガス流量は 3 ℓ/min とした。生成したナノ粒子は水冷されたチャンバーの内壁に付着するため、作製終了後にチャンバー内壁から掻き取って回収した。ガス中蒸発法により作製した ZnO ナノ粒子を熱硬化型シリコーンゴム KE-106（信越化学工業㈱製）に添加し、スターラーを用いて分散させた。なお、ZnO の添加量は 0, 1, 3 vol%とした。分散液を金型に流し込み、脱泡処理を行った後 150 ℃の電気炉で 30 分加熱し、φ20×0.6 mm の膜を得た。

ZnO ナノ粒子の形状と膜中での ZnO ナノ粒子の分布は走査電子顕微鏡（SEM）により評価した。膜の比誘電率は LCR メータ（Agilent 4284A）と誘電体測定用電極（Keysight 16451B）を用いて測定した。作製した膜の両面に Au 電極を形成して交流電場を印加し D-E 測定による強誘電分極反転の有無を確認するとともに、X 線回折（XRD）により膜中での ZnO ナノ粒子の配向性を評価した。

３．　結果及び考察

ガス中蒸発法により作製した ZnO ナノ粒子の SEM 像を図 1 に示す。ZnO ナノ粒子は短径が 10～500 nm 程度、長径が 50 nm～1 μm 程度の異方性を持った粒子であることがわかる。この ZnO ナノ粒子を 3 vol%添加したシリコーンゴム膜断面の SEM 像を図 2 に示す。SEM 像の下側が成膜時の下面（金型側）であるが、膜の上面側および下面側

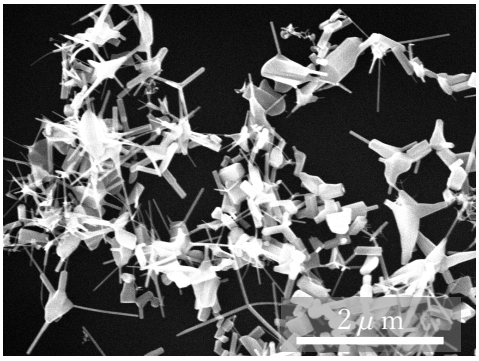


図 1　ZnO ナノ粒子の SEM 像

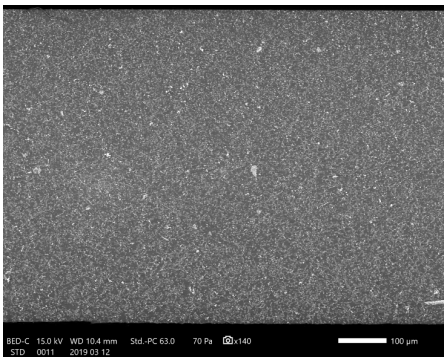


図 2　ZnO ナノ粒子 3 vol% 試料の断面 SEM 像

表 1　ZnO ナノ粒子分散シリコーンゴム膜の比誘電率

ZnO量（vol%）	比誘電率
0	2.5
1	3.4
3	3.6

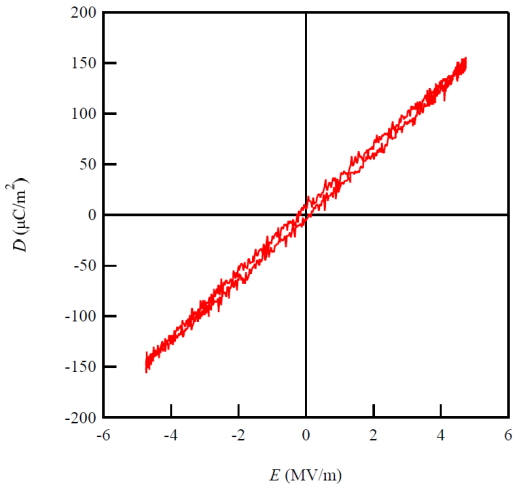


図 3　ZnO ナノ粒子 3 vol% 試料の D-E 測定結果

で分布に偏りが見られないことから、重力による粒子の沈降は顕著に見られず、ZnO ナノ粒子が膜全体に分布した膜が作製できていることを確認した。

表 1 に 100 kHz で測定した各試料の比誘電率を示す。ZnO 量の増加に伴い比誘電率が増加しており、誘電特性が向上していることがわかる。ZnO ナノ粒子を 3 vol%添加したシリコーンゴム膜に 1 Hz、振幅 5 MV/m の交流電場を印加して測定した D-E 測定結果を図 3 に示す。同図にはヒステリシスは見られず、強誘電分極反転は確認できなかった。次に ZnO ナノ粒子の配向や粒子内での分極を目的として更に高電場を印加したところ、振幅 7 MV/m で絶縁破壊を起こした。図 4 に振幅 7 MV/m の電場印加後の XRD スペクトルを、電場印加前のスペクトルと併せて示す。その結果、電場印加の前後で XRD スペクトルは変化せず、ZnO ナノ粒子の配向は確認できなかった。

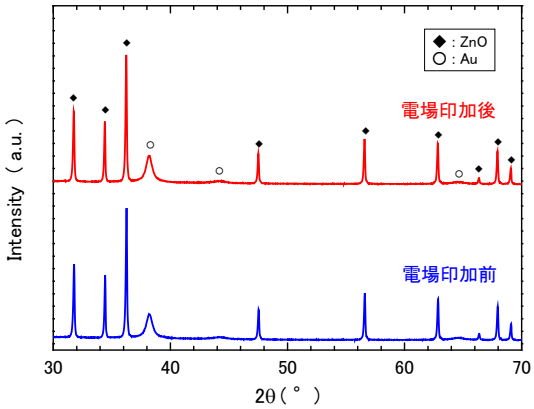


図 4　ZnO ナノ粒子 3 vol% 試料の電場印加前後での XRD スペクトル（Au は電極由来）

4．　まとめ

圧電性と柔軟性を両立した安価で有害な元素を含まない圧電ゴムの開発を目的として、シリコーンゴムに ZnO ナノ粒子を添加した膜の作製を試みた。しかし、D-E 測定から強誘電分極反転は確認されず、また高電場を印加した膜でも ZnO ナノ粒子の配向は見られなかった。一方で、ZnO 量の増加に伴って膜の比誘電率が増加し、誘電特性の向上が見られた。そこで、粒子を分散させる膜として膜自体が圧電性を有する圧電性高分子膜を用いれば、ZnO ナノ粒子の添加により誘電特性が向上し、圧電特性が向上することが期待できる。今後は、圧電性高分子膜に ZnO ナノ粒子を添加することにより、柔軟性と圧電性を両立した圧電材料の開発を目指す。

【参考文献】

1. C. D. Richards, M. J. Anderson, D. F. Richards, J. Micromechanics and Microengineering, **14**, 717 (2004).
2. H. Luo and S Hanagud, J. Aerospace engineering, **23**, 23 (1999).
3. G. Shirane and K. Suzuki, J. Phys. Soc. Japan, **7**, 333 (1952).
4. B. Jaffe, R. S. Roth and S. Marzullo, J. Research of Natural Bureau of Standards, **55**, 239 (1955).
5. R. E. Newnham et al., Proc. IEEE Ultrasonic Symp., 501 (1984).