

# 技 術 論 文



# 鍛造加工における新しいトライボ特性評価法の提案

## *New Evaluation Method of Tribo-Performance in Forging*

白川 信彦\*      和田林 良一\*  
Nobuhiko Shirakawa   Ryoichi Wadabayashi

(2001年7月11日 受理)

A new evaluation method of tribo-performance in cold forging has been developed. In this method, a round bar workpiece is extruded into 2 stage tapered flat die, and the frictional resistance between the die and work can be evaluated only by measuring the shape of deformed workpiece. In the test, the height and width of deformed workpiece is measured, and this test doesn't need the measurement of the extrusion pressure, which is also influenced by the flow stress of the material. In comparison with a nomogram obtained from FEM analysis, the frictional resistance can be expressed quantitatively as the friction coefficient. Experimental result about 8 types of lubricants for aluminum alloy workpiece shows that this method is useful for evaluating not only the effect of decreasing frictional resistance but also the galling prevention property of lubricants.

キーワード：摩擦試験，トライボロジー，冷間鍛造，潤滑剤，摩擦係数，FEM

### 1. はじめに

近年，プレス加工の分野では，環境にやさしい潤滑剤の使用や新しい硬質皮膜コーティングの金型への適用が盛んに試行されているが，加工時にこれらの潤滑剤やコーティング皮膜が効果的に機能しているかどうかを明確に把握することは容易ではない<sup>1), 2)</sup>。従来，鍛造加工に関してこのような金型-素材間の接触条件が変化した場合の影響を調べるには，摩擦係数が容易に求められるリング圧縮試験<sup>3)</sup>がよく用いられてきたが，著しい表面積の拡大を伴う加工の場合，必ずしもその評価結果が実際と一致しないといった問題点が指摘されていた。これに対し，前後方押し試験<sup>4)</sup>やボール通し試験<sup>5)</sup>，スパイクテスト<sup>6)</sup>など様々な試験法が提案されてきた。しかしながらそれらの試験法についても，焼付きを生じた場合の金型修復が困難であったり，荷重変化を評価の基準とするために摩擦抵抗だ

けでなく素材の変形抵抗のばらつきにも起因する誤差が含まれるなど，その方法や評価基準においては未だ完全なものではなく，検討の余地がある。

そこで本研究では，冷間鍛造での金型と被加工材との接触における摩擦・摩耗・焼付きなどの状況を簡単に評価する方法を開発することを目的として，2段テーパの平面ダイに円柱素材を平板状に押し出し，そのときの被加工材の変形の様子から摩擦抵抗の大きさを評価するシミュレート実験を行った。同時に市販の3次元有限要素解析プログラムによる数値解析を行い，実験結果と比較することによって摩擦係数を推定し，潤滑剤の性能を定量的に評価することを試みた。

### 2. 供試材料および実験方法

#### (1) 供試材料

実験に用いた材料はAl-Zn-Mg系合金であるA7075-O材で，直径14mmの丸棒材を高さ28mmの円柱状に切り出して使用した。切り出した試験片はアセトンで

\* 生産技術部 塑性加工グループ

脱脂し、硝酸で表面調整後、潤滑剤を塗布した。一部の潤滑剤については、フッ化アルミ系の化成皮膜処理を併用した。使用した潤滑剤は、表1に示す8種類である。以下本文では、それぞれ表中の略号で示す。

## (2) 実験用金型および実験方法

本実験で採用した加工方式は前方押し出しであり、コンテナ内にセットされた円柱試験片を平行に設置された2段のテーパ金型内に押し出す「平面ダイ押し出し」とした。平面ダイ押し出しの概略図を図1に示す。テーパ形状の決定には後述の有限要素法数値解析を用い、摩擦係数が変化した場合に押し出し後の変形形状にできるだけ大きな違いが出るようなテーパ形状とした。押し出された試験片は図2に示すような形状になるが、摩擦条件によって押し出し部の長さ $L$ と最大幅 $B$ が変化する。すなわち、摩擦係数が高いと幅方向への広がりが大きくなり、低いと押し出し長さが長くなる。したがって荷重を測定しなくても、この押し出し長さ $L$ と最大幅 $B$ の比( $L/B$ 、以下本文では形状比と称する)によって定量的にトライボ特性を比較評価することができる。

テーパ付きの平面ダイにはSKD11材を用い、ワイヤカット放電加工により形状加工したものを焼入れ/焼戻し後、#1000のエメリペーパーで表面を調整した。また実験においても、1回の押し出し加工ごとにダイを取り出し、定盤上で#1000のエメリペーパーで調整したが、本実験の場合、金型が平面で構成されているため非常に簡単に研磨でき、条件を揃えることが容易であった。

実験には300kNの油圧万能材料試験機を用い、変形形状との相関性を検討するために、押し出し荷重の測定も行った。加圧速度は、約0.2mm/sで一定とした。

また、実際の冷間鍛造への適用として同じ潤滑剤を用いた後方せん孔押し出し試験を行い、押し出し最大荷重による評価結果と比較した。この時の供試材料は平面ダイ押し出し試験と同じA7075-O材で、直径20mm、長さ20mmの円柱状試験片を用いて、孔径14.2mm(減面率60%)、深さ29mmのせん孔加工とした。

## 3. 有限要素法による数値シミュレーション

数値シミュレーションには、市販の3次元鍛造解析ソフトウェアであるGRADE/Forge<sup>7)</sup>を使用した。GRADE/Forgeは、収束演算が不要な動的陽解法と呼ばれる解法が採用されると共に、空間固定要素であるオイラー要素を採用して変形領域のリメッシュを不要にしたプログラムであり、安定した解を得ることができる。本解析においては、対称性により1/4部分の金型と素材をモデル化し、オイラー要素数約55,000で

表1 実験に使用した潤滑剤の種類

Table 1 Sample lubricants tested

略号	潤滑剤種類
MOS	二硫化モリブデンを無機系樹脂に配合(スプレー)
4649	二硫化モリブデンを水中に分散(浸漬)
G719	動粘度130cSt(40°C)の鉱物油(浸漬)
PTFE	テフロン+有機モリブデン化合物(スプレー)
B&MOS	フッ化アルミ化成皮膜+MOS
B&4649	フッ化アルミ化成皮膜+4649
B&G719	フッ化アルミ化成皮膜+G719
B&235	フッ化アルミ化成皮膜+ステアリン酸ソーダ

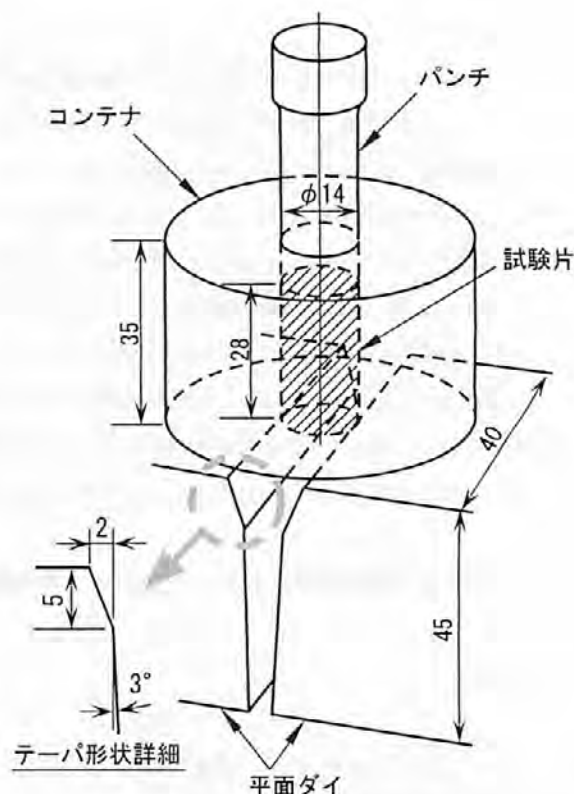


図1 平面ダイ押し出し試験

Fig. 1 Schematic view of experimental apparatus



図2 試験片の変形と形状比

Fig. 2 Extruded workpiece and height/width ratio

計算を行った。金型は剛体として計算し、被加工材の変形抵抗 $\sigma$ は、実験材料であるA7075-O材の端面拘束圧縮試験の結果から、 $\sigma = 350 \epsilon^{0.16} \text{MPa}$  ( $\epsilon$ : 相当ひずみ)の式に従うものとした。計算に要した時間は1摩擦条件あたり約25~30時間であった。

検討した金型形状は、テーパ半角 $3^\circ$ の一定のものと2段テーパのもの(図1に示す形状)の2種類とした。図3に摩擦係数 $\mu = 0, 0.25$ における形状変化(パンチストローク28mm)を示す。テーパ半角一定の結果と比べて、2段テーパ金型での計算結果のほうが、摩擦係数による形状の差異がより大きくなっていることがわかる。この結果から、実験には前述のと

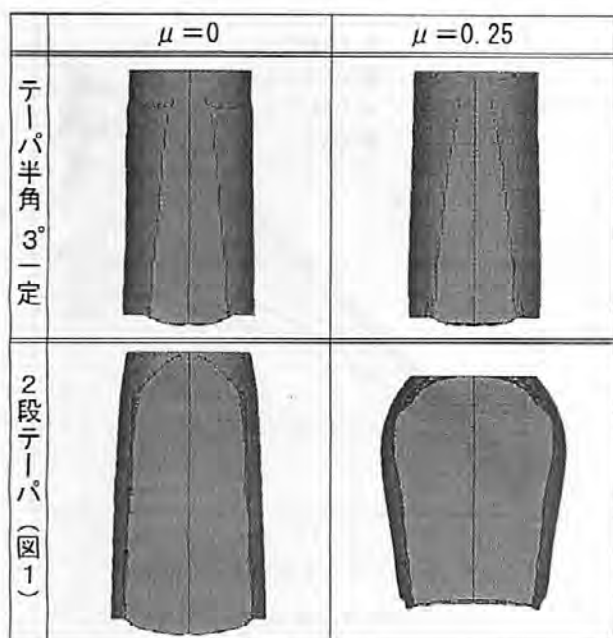


図3 FEM解析で求めた押し後の試験片形状 (金型形状、摩擦係数による試験片形状の差異)

Fig. 3 Influence of die shape and friction coefficient on extruded workpiece (FEM analysis)

おり2段テーパ金型を採用することにした。

実験結果を摩擦係数として定量化するために、この外形形状データから押し長さL, 最大幅Bを求め、押し進の進行に伴う形状比(L/B)の変化を調べて較正曲線を作成した。各摩擦係数に対して得られた較正曲線を図4に示す。

#### 4. 実験結果と考察

##### (1) 変形形状と摩擦抵抗の関係

平面ダイ押し試験によって得られた変形形状の例およびそれらの形状比と押し荷重の値を表2に示す。

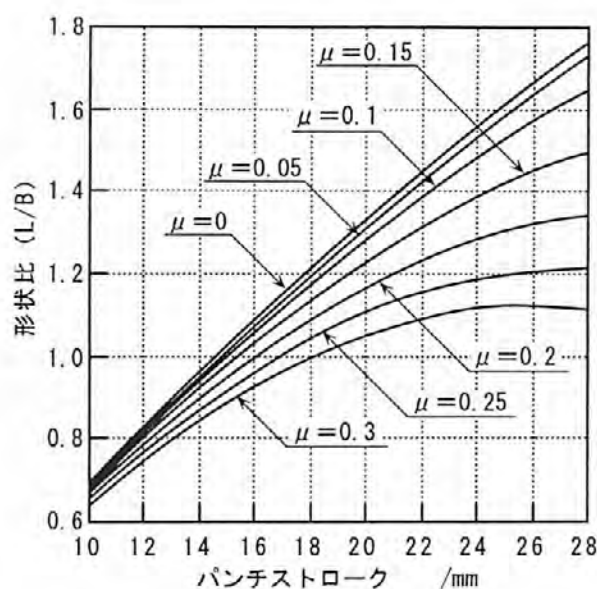


図4 FEM解析による較正曲線

Fig.4 Nomogram resulting from FEM analysis

表2 平面ダイ押し試験による変形形状の例

Table 2 Examples of extruded workpieces with 4 types of lubricants

変形形状				
潤滑剤	B&235	B&4649	4649	G719
形状比	1.64	1.56	1.23	1.07
押し荷重 /kN	55.2	63.9	78.0	105.9

形状写真から、潤滑剤の種類によって変形形状が大きく異なっていることがわかる。また、図5には、8種類の潤滑剤についてそれぞれ3～5回の繰り返し試験を行い、押し荷重と形状比の関係をすべてプロットしたものを示す。潤滑剤の種類に関係なく、押し荷重が大きいくほど形状比の値が小さくなっており、その相関性も非常に高いことがわかる。同種・同質の材料で試験する限り、押し荷重は加工中の金型と材料間に作用する摩擦抵抗にのみ影響されて変化すると考えられるので、形状比の値が小さいほど高い摩擦抵抗が作用したと考えることができる。これらの結果から、平面ダイによる押し試験後の形状比の大きさを比較することによって、潤滑剤の摩擦抵抗低減効果を評価できることが明らかになった。

(2) 摩擦係数の推定

各種潤滑剤で平面ダイ押し試験を行った場合の形状比を、有限要素数値解析で求めた較正曲線(図4)上にプロットすると、図6のようになる。また、図7は、図6における押し終了時の各点の位置と較正曲線の関係から、数値補間により摩擦係数( $\mu$ )の値を計算して潤滑条件ごとにまとめたものである。これらの図から、前処理としてフッ化アルミ化成皮膜を施したものは潤滑効果が非常に高いこと、いずれの潤滑剤もパンチストロークの進行とともに摩擦抵抗が増加すること、PTFEやG719の潤滑性が良くないことなどがわかる。

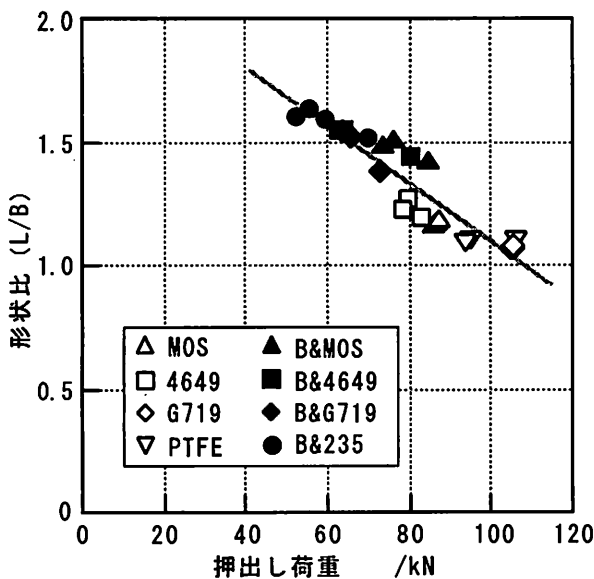


図5 押し荷重と形状比の関係

Fig.5 Relation between extrusion load and height/width ratio

(3) 後方せん孔押し荷重との比較

図8に、各潤滑剤を用いて後方せん孔押し試験を行ったときの押し荷重と、平面ダイ押し試験で得られた摩擦係数の関係を示す。冷間鍛造において、後方せん孔押しにおける押し荷重は潤滑剤の摩擦低減効果を評価する指標とされているが、図8に見られるように、二、三の例外を除けば、平面ダイ押し試験で得られた摩擦係数と非常に良い相関を示している。

ここで、二硫化モリブデン系潤滑の4つの実験点(△▲□■)にのみ着目すると、後方せん孔押し荷

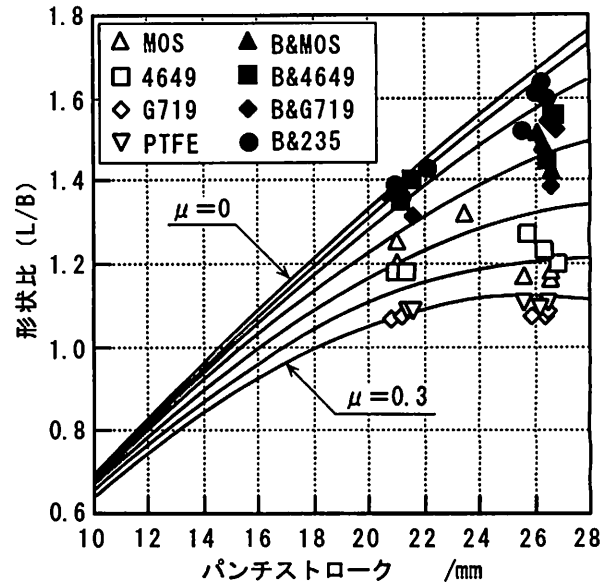


図6 各潤滑剤使用時の形状比

Fig.6 Nomogram and experimental results with various lubricants

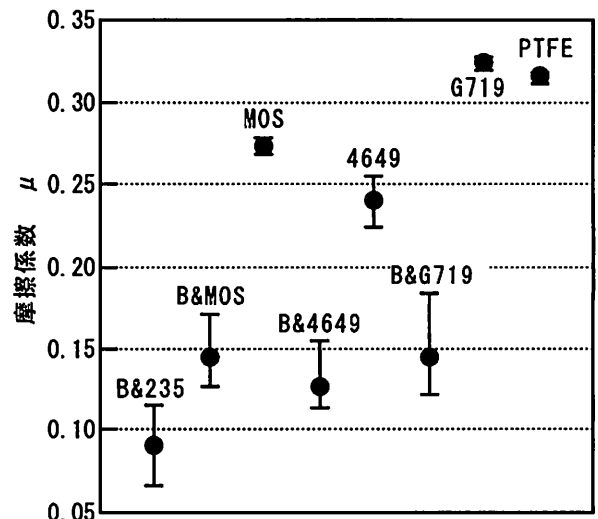


図7 各潤滑剤使用時の摩擦係数

Fig.7 Friction coefficient for various lubricants

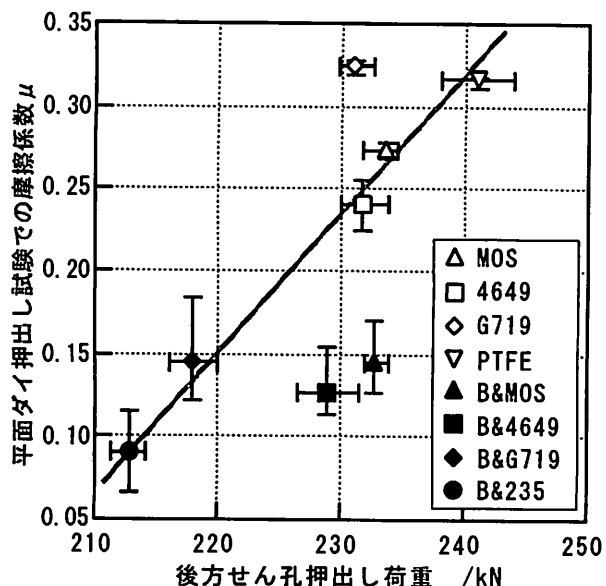


図8 後方せん孔押し荷重と平面ダイ押し試験で得られた摩擦係数の関係

Fig.8 Relation between load in backward can extrusion and friction coefficient in new test

重はほとんど変わらないにもかかわらず、平面ダイ押し試験で得られた摩擦係数の値は化成皮膜処理を施した場合(▲■)に大きく低下したことがわかる。化成皮膜処理は、潤滑剤の保持効果を向上させて被加工材と金型材のメタルタッチを防止し、耐焼付き性を向上させることから、本報で提案した平面ダイ押し試験での評価法は、潤滑剤の保持効果や耐焼付き性をより明確に示すことができると思われる。

## 5. まとめ

冷間鍛造における潤滑剤のトライボ特性評価法として「平面ダイ押し試験法」を考案し、その実用性に

ついていくつかの潤滑剤を用いた実験を行った。その結果、本試験法は潤滑剤の摩擦抵抗低減効果を評価することが可能であり、有限要素解析による計算結果と比較することによって摩擦係数の形で定量的に評価できることが明らかになった。また本試験法は、特に潤滑剤の耐焼付き性を評価するのに有効であり、試験法も簡単で実用的な評価法であるといえる。

なお、本実験ではアルミニウム合金材を対象としているが、軟鋼材相当の材料データを用いてFEM解析を行ったところ、若干のずれはあるものの、ほぼ同様の計算結果が得られている。厳密に摩擦係数で比較評価する場合には較正曲線を求め直す必要があるが、他の材料、潤滑剤の組み合わせにおいても本試験法を適用して潤滑性能を比較することは可能である。

また、一般に加工速度によって潤滑状態が変化することはよく知られているが、潤滑条件以外の加工条件を同一にして比較評価する限り、本試験法を適用することができる。

## 参考文献

- 1) 濟木弘行, 中村保, 塑性と加工, 39-455, 1185 (1998)
- 2) 五十川幸宏, 土屋能成, 塑性と加工, 39-455, 1207 (1998)
- 3) 久能木真人, 科学研究所報告, 30-2, 63 (1954)
- 4) Nakamura T., Bay N. & Zhang Z.L., Trans ASME, J. of Tribology, 119-3, 501 (1997)
- 5) 北村憲彦, 大森俊秀, 団野敦, 川村益彦, 塑性と加工, 34-393, 1178 (1993)
- 6) Isogawa S., Kimura A. & Tozawa Y., CIRP Ann., 42-1, 263 (1992)
- 7) 木下篤, 日本機械学会誌, 100-939, 219 (1997)

# ステンレス鋼の微細ドリル加工特性 —加工条件および結晶粒径が工具摩耗に及ぼす影響—

## *Machinability of Stainless Steel in Micro-Drilling — Influence of Cutting Condition and Crystal Grain Size on Tool Wear —*

藤原 久一\*      大山 博\*  
Hisakazu Fujiwara   Hiroshi Ohyama

(2001年7月23日 受理)

An investigation of tool wear has been carried out to clarify the machinability of austenite stainless steel(SUS304)in micro drilling. An influence of feed rates on the wear loss of a micro drill with a diameter of 0.10mm is discussed on the basis of changes in the wear loss of the outer corner and the chisel edge and thrust force for cutting distances. Since it is found that the diameter of the micro-drill is close to the size of crystal grain of workpiece, an influence of grain size on the tool wear is investigated by drilling SUS304 with the different grain size. The obtained results are as follows: (1) The wear loss of outer corner progresses faster with increasing feed rate, while that of chisel edge progresses faster with decreasing feed rate. Therefore, the particular feed rate like the critical feed rate in conventional drilling would exist in micro drilling, too. (2) When the diameter of the micro-drill is close to the grain size, the tool wear is smaller and the machinability is better for the workpiece with the fine grain size than that with the coarse grain size.

キーワード：微細ドリル加工，工具摩耗，切削抵抗，オーステナイト系ステンレス鋼，結晶粒

### 1. 緒言

近年，製品や部品の小型化，軽量化，高機能化が進み，機能及び機構の集約化，集積化を実現するための加工技術として微小径穴加工の重要性は高まっている。微小径穴加工法にはレーザ加工，放電加工，打ち抜き等が用いられているが能率性・汎用性・機械設備コストの面において必ずしも満足する結果は得られておらず，ドリル加工への依存が高い。またドリル加工は前述した他の加工法に比べて，特別な設備がなくてもできるので経済的であり，精度的にも優れている場合が多い。近年急速な発展を遂げている電子・精密・光学機器等の製造分野では，各種

機器の高性能小型化，信頼性の向上の面から，ドリルによる微小径穴加工が重要視されている<sup>1)</sup>。これら微小径穴加工の被削材には高品質の材料を用いて性能を向上させようという観点から，従来の材料より高級な素材，例えばステンレス鋼や各種高級鋳鉄，ファインセラミック，複合材料(FRP, FRM など)，高合金の軽金属，焼結鋼などが使用されている。いずれも優れた特性を持つ材料であるが，機械加工が難しく，いわゆる難削材と言われるものが多い。難削材の加工データについては比較的数多く出されているが微細ドリル加工についての加工データは少なく，加工技術が確立されていないのが現状である<sup>2)</sup>。

そこで本研究では上述の産業分野で多く利用されている耐食性に優れたオーステナイト系ステンレ

\* 生産技術部 機械加工グループ



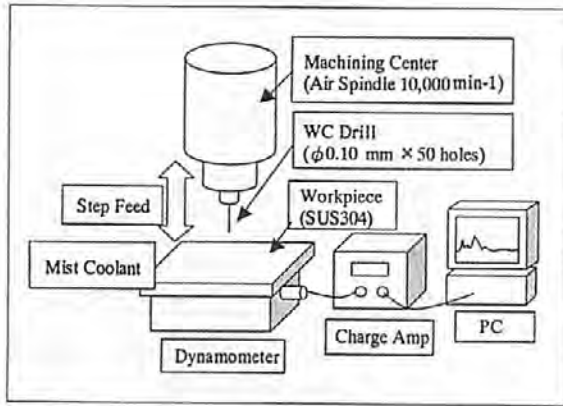


図1 実験装置の概要  
Experimental apparatus

ス鋼 (SUS304) を取り上げた。ステンレス材は熱伝導率が低く、特にオーステナイト系ステンレス材は靱性が高く加工硬化しやすい材料でもあることからドリルが摩耗しやすい。また微小径ドリルではドリル特有の断面形状から剛性が非常に低く、熱容量が小さいため切削熱が蓄積しやすいなどの理由から容易に折損に至る<sup>3)</sup>。本研究では SUS304 に対して  $\phi 0.1\text{mm}$  ドリルにより微細穴加工を行い、各種送り時のドリル外周部とチゼルエッジ部の摩耗およびスラスト方向切削抵抗の測定結果をもとに、送り量が工具摩耗に及ぼす影響について実験的に検討を行った。また微小径ドリル加工においては、ドリル径と被削材の結晶粒の大きさが相対的に近くなるため、被削材の結晶の大きさや配向が加工特性に影響することが予想される。そこで被削材の結晶粒径が工具摩耗や被削性に及ぼす影響についても検討を行った。

## 2. 実験装置および実験方法

### (1) 実験装置

SUS304 の穴あけには高精度微細穴加工が可能な空気静圧軸受スピンドル搭載立型マシニングセンタ (東芝機械 ASV650T) を用いた。また工具は (TiADN コーティング超硬ツイストドリル (菱高精機 直径  $\phi 0.10\text{mm}$ , シャンク径  $3.175\text{mm}$ , 有効長  $1.68\text{mm}$ ) を用いた。また、ドリル摩耗と加工時の切削抵抗の関係を調べるために、水晶圧電式切削動力計 (キスラー Type9272) の上に被削材を取り付けて加工を行い、ドリル送り方向の切削抵抗 (スラスト力) を測定した。動力計からの出力信号はチャージアンプ (キスラー Type5019A) を介して PC に取り込みデータ処理を行った。図1に実験装置の概要を示す。

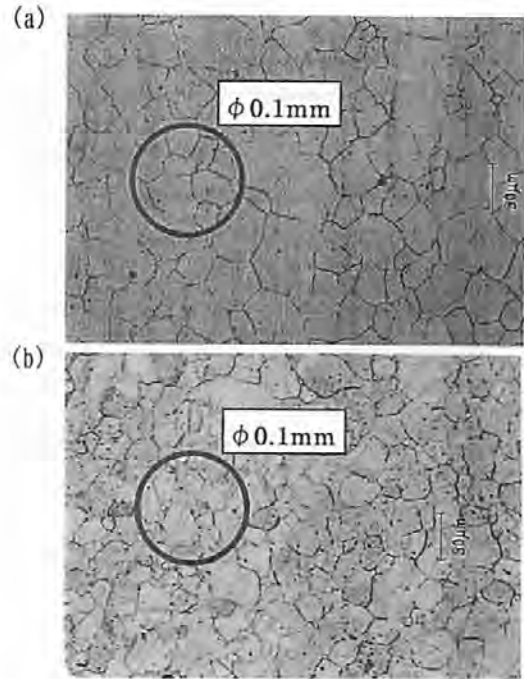


図2 試料の組織写真  
(a)試料 A, (b) 試料 B  
Micrographs of workpiece

### (2) 被削材

被削材は市販のオーステナイト系ステンレス鋼 (SUS304) の板材 ( $50 \times 30 \times 5\text{mm}$ ) を用いた。この試料表面を鏡面状に研磨仕上げし、10% シュウ酸水溶液に数分間浸してエッチングを施し顕微鏡観察した。その組織写真を図2(a)に示す。結晶粒の大きさは  $10 \sim 70\ \mu\text{m}$  に分布しており、その平均粒径は約  $35\ \mu\text{m}$  であった。

また結晶粒の大きさが工具摩耗に及ぼす影響を検討するため、平均粒径の異なる試料も作製した。オーステナイト系ステンレス鋼は変態点を持たないため、熱処理による結晶粒の微細化は困難である<sup>4)</sup>。そのためここではプレス加工と焼鈍を組み合わせることにより結晶粒を微細化させる方法を取った。その組織写真を図2(b)に示す。平均粒径は約  $20\ \mu\text{m}$  であった。前者を試料 A、後者の微細結晶粒の試料を試料 B とする。なお硬さは両者とも Hv180 程度であった。

### (3) 加工方法および加工条件

本実験の被削材への加工は全て、加工穴深さ  $0.30\text{mm}$  の止まり穴とし、切屑詰まりを避けるためにステップフィード方式 ( $10\ \mu\text{m}/\text{step}$ ) による加工で、加工液はミストクーラント (米国 Blube 製) を用いた。加工条件と工具摩耗の調査では試料 A を用い、主

表 1 加工条件  
Cutting conditions

	Exp.1	Exp.2
Spindle speed [min <sup>-1</sup> ]	10,000	10,000
Feed speed [mm/min]	2.5/5.0/10/20	10
Feed rate [ $\mu$ m/rev]	0.25/0.5/1.0/2.0	1.0
Workpiece	A	A,B
Hole depth	0.3	0.3
Number of holes	50	50
Step feed [ $\mu$ m/step]	10	10
Coolant	mist coolant	mist coolant

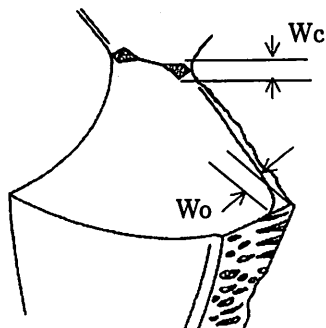


図 3 ドリル摩耗の定義  
Definition of drill wear

軸回転数を一定とし送り量を変化させ実験を行った(実験 1)。結晶粒の影響の調査では、主軸回転数、送り量を一定とし、結晶粒径の異なる試料 A、試料 B について実験を行った(実験 2)。実験 1,2 の加工条件を表 1 に示す。

#### (4) 工具摩耗の評価

ドリルの摩耗は主に切刃部、チゼル部、マージン部に発生する<sup>5)</sup>。しかしドリルが $\phi 0.10$ mm と微小であるためマージン部の摩耗の測定は困難であった。そこで本研究では図 3 のように、切刃部及びチゼル部の摩耗をそれぞれ外周摩耗幅  $W_o$ 、チゼル摩耗幅  $W_c$  と定義して摩耗幅を測定した。測定には走査型電子顕微鏡 (Philips Electron Optics XL40) を用い、300 ステップ毎に測定を行った。

### 3. 実験結果および考察

#### (1). 送り量が工具摩耗に及ぼす影響

SUS304 に対する送り量と工具摩耗の関係を調査するため実験 1 では試料 A に対して主軸回転数を一定とし、表 1 に示す条件で各送り量に対して実験を

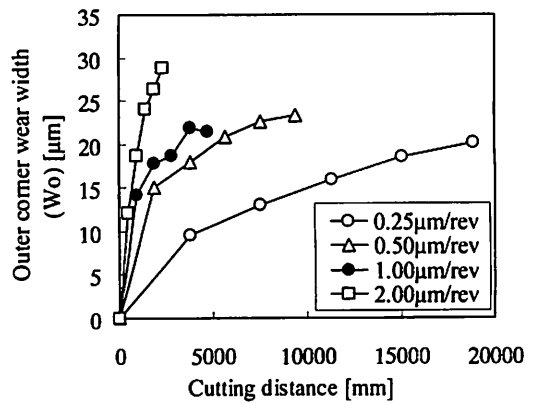


図 4 送り量が外周摩耗に及ぼす影響

Effect of feed rate on wear loss of outer corner

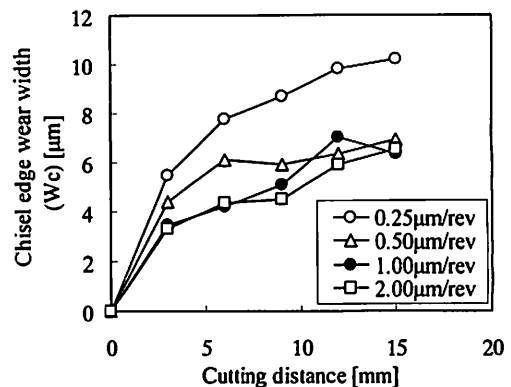


図 5 送り量がチゼル摩耗に及ぼす影響

Effect of feed rate on wear loss of chisel edge

行った。図 4、図 5 に外周摩耗  $W_o$ 、チゼル摩耗  $W_c$  と切削距離の関係を示す。外周部の切削距離は送り量、工具径と穴深さから算出した実切削距離であるが、チゼル部については工具中心に近いいため、近似的に加工穴深さを切削距離とした。

図 4 によると、外周摩耗  $W_o$  は送り量が小さい程、切削距離に対する摩耗の進行は緩やかであり、送り量が大きくなれば工具初期状態から急激に摩耗が進行する。これに対して図 5 に示したチゼル摩耗  $W_c$  は送り量が大きくなるほど切削距離に対する摩耗の進行は緩やかになっている、このように外周摩耗  $W_o$  とチゼル摩耗  $W_c$  は送り量の増大に対して逆の傾向を示すものとなっている。

ここで通常径のドリルに対する寿命推定式をもとにこの現象を考察する。一般にドリル寿命は各種加工諸元のうちで重要なものを用いて次式のように表されている<sup>5)</sup>。

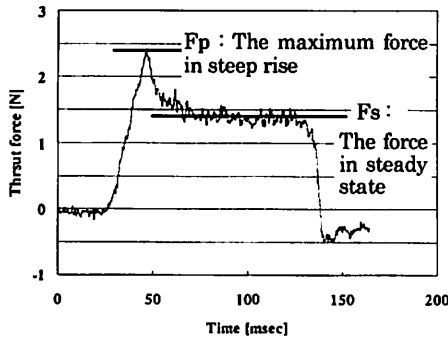


図 6 スラスト力の定義  
Thrust force in micro drilling

$$LV^\alpha f^\beta l^\gamma d^\lambda H_B^\eta = Const. \quad (1)$$

( $L$ : 工具寿命 (mm)  $V$ : 切削速度 (m/min)  $f$ : 送り量 (mm/rev)  $l$ : 穴深さ (mm)  $d$ : ドリル径 (mm)  $H_B$ : 被削材硬さ,  $\alpha \beta \gamma \lambda \eta$ : 各定数)

本実験ではドリル径  $d$ , 穴深さ  $l$ , 被削材の硬さ  $H_B$  が一定であることから式(1)は,

$$LV^\alpha f^\beta = Const. \quad (2)$$

で表される。さらに実験 1 では主軸回転数も一定(切削速度一定)であることから,

$$Lf^\beta = Const. \quad (3)$$

となる。式(3)で表されるドリル寿命は送り量のみの関数であり、送り量が小さいほど寿命は長いことを示している。

実験 1 によると、外周摩耗  $W_o$  は送り量が小さいほど摩耗の進行が遅いことから上記寿命の傾向に一致する。しかしチゼル摩耗  $W_c$  については送り量が減少すると摩耗がより早く進行しており、式(3)の傾向と異なる。このようにドリル先端の部位によって送り量に対する摩耗の進行状況が異なる。一般にドリル加工では送り量に関して臨界送りが存在し、その送り量を超えて小さい送りになると構成刃先の発生や加工硬化が大きくなるため、逆に工具寿命が短くなることが指摘されている<sup>6)</sup>。微小径ドリル加工でも送り量に対する工具摩耗の傾向は従来ドリル径の場合と同様の現象が生じている。

そこでスラスト力の測定結果をもとにこの臨界送り量について検討を行った。ステップフィード方式の各 1step に対するスラスト力の時間的推移を図 6 に示す。この波形においてドリル食付き時における初期の立ち上がり値  $F_p$ , 平均値である静的成分  $F_s$

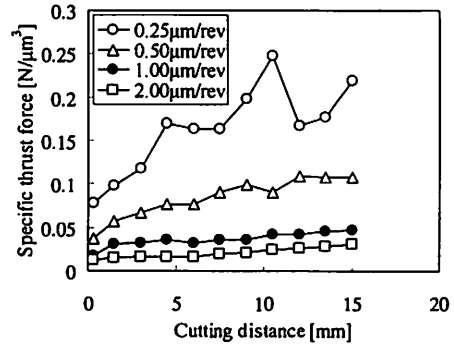


図 7 切削長さ と比切削抵抗の関係

Relation between cutting distance of chisel edge and specific thrust force

を計測した。ここでは送り量の大小の影響を除去するため、 $F_s$  をもとに算出した比切削抵抗と切削長さ(加工穴深さ)の関係を求めた。その結果を図 7 に示す。図によると送り量が低送りである  $0.25 \mu\text{m/rev}$ ,  $0.50 \mu\text{m/rev}$  の場合に比切削抵抗は  $1.00 \mu\text{m/rev}$ ,  $2.00 \mu\text{m/rev}$  に比べて高く、上記で述べた低送り時に生ずる構成刃先や加工硬化の影響が推測される。また図 4 に示したように、外周部は送り量  $2.00 \mu\text{m/rev}$  では急速に摩耗する。したがって本実験における最適送り量は  $1.00 \mu\text{m/rev}$  付近と考えられ、これは臨界送り量に近いものであろう。

### (2) 結晶粒の大きさが工具摩耗に及ぼす影響

微小径ドリル加工においては、ドリル径が被削材の結晶粒の大きさに近づくため、被削材の結晶粒の大きさや配向が加工特性に影響すると考えられる。そこで試料 A と結晶粒微細化処理を行った試料 B に対して、表 1 の実験 2 に示す条件で穴あけ加工を行い結晶粒の大きさが工具摩耗に及ぼす影響を調べた。試料 A, 試料 B に対する外周摩耗  $W_o$ , チゼル摩耗  $W_c$  と切削距離の関係を図 8, 図 9 に示す。図によると外周部  $W_o$ , チゼル部  $W_c$  とも試料 B の方が摩耗の程度は少ない。またドリルの被削材への食付き状況を表すものとして、図 6 に示したスラスト力の立ち上がり値  $F_p$  に注目し、 $F_p$  と切削距離の関係を調べた。結果を図 10 に示す。この場合もスラスト力は試料 A よりも試料 B のほうが小さく、材料の硬さがほぼ同じであることを考慮するとドリルの被削材への食付き状況は試料 B の方が良いように思われる。これらの結果から、微小ドリル加工ではドリル径に比べて結晶粒が相対的に小さいほど工具摩

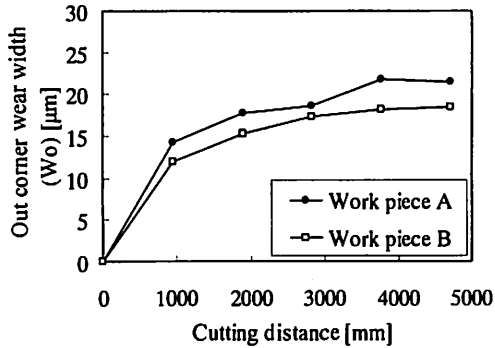


図 8 被削材の結晶粒径と工具外周摩耗の関係  
Relation between grain size of workpiece and wear loss of outer corner

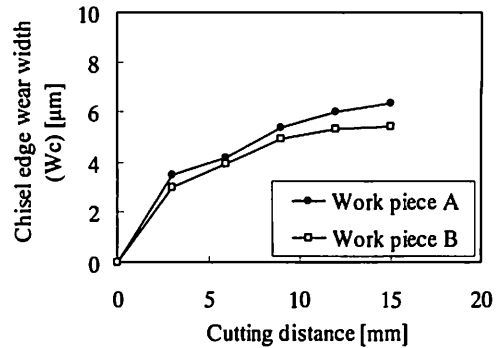


図 9 被削材の結晶粒径とチゼル摩耗の関係  
Relation between grain size of workpiece and wear loss of chisel edge

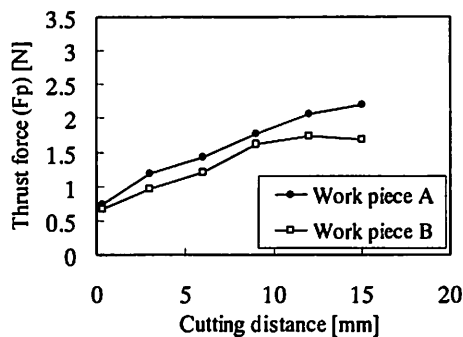


図 10 被削材の結晶粒径と切削抵抗の関係  
Relation between grain size of workpiece and thrust force

耗は小さく、被削性も良くなるものと考えられる。

次に結晶粒径微細化による工具摩耗の低減が、ドリル径が異なる場合にも観測されるかどうか検討するため、 $\phi 0.3\text{mm}$  のドリルを用いて試料 A、試料 B に対する穴加工の工具摩耗状況を調べた。実験条件は、 $10,000\text{rpm}-3.0\mu\text{m/rev}$ 、 $30\mu\text{m/step}$  で 1 穴の深さは  $0.9\text{mm}$  の止まり穴とした。外周摩耗、チゼル摩耗と切削距離の関係を図 11、図 12 に示す。図によるとドリル径  $\phi 0.3\text{mm}$  では試料 A、試料 B におけるドリル摩耗の進行度合いに差は見られない。したがってドリル径が結晶粒径に比べて相対的に大きくなれば上述の効果は現れない。

この結果について検討を行うため加工穴周辺を観察した。図 13 は試料 A における切削距離  $1000\text{mm}$  時の加工穴付近の電子顕微鏡写真で、一部の方向に顕著なすべり線状のものが観察された。本実験で用いた試料 A は、図 2(a)の組織写真によれば  $10\sim 70\mu\text{m}$  の大きさの結晶粒が分布しており、加工穴周辺には粒径の大きい部分や小さく密に存在している部

分が混在する。図 13 で観察されたこの線は主に粒径の大きい部分で発生していた。

金属材料はそれぞれの金属に特有のすべりやすい結晶面、結晶方向が存在する。結晶粒に対してある方向に力が加わった場合、力の向きに対して  $45^\circ$  方向でせん断応力は最大となる。その最大剪断応力方向がすべりやすい結晶面、結晶方向に一致する場合容易にすべりが生じ、すべり線が発生する<sup>4)</sup>。本実験で用いた SUS304 材は面心立方構造をしており、 $\{111\}$ 面上の  $\langle 110 \rangle$  方向にすべりやすい<sup>4)</sup>。しかし多結晶材料ではすべりが生じると、結晶粒界がすべりに対して障害となる。そのため、結晶粒の大きい方がすべり量は大きくなることが予想され、上述の結晶粒の大きい部分にすべり線が観測された結果はこのことを示しているものと思われる。また、図 13 のすべり線が存在する部分のピッカース硬さを調べたところ、 $Hv400$  程度と大きくなっていた。したがって今回の実験では、結晶粒の大きい部分ではすべりや加工硬化は結晶粒の小さい部分に比べて大きくなっているものと思われる。

すべりの発生を抑制するために結晶の方位を意図的に制御するのは困難であるが、試料 B のように結晶粒を調整して微細化すれば、塑性変形がしにくくなり、変形の不均一も抑制されることから加工硬化の低減、ドリル摩耗の低減につながると考えられる。しかしこれはドリルが加工時に作用する結晶粒の数とも関係していると考えられ、ドリル周りの結晶粒の数が多い  $\phi 0.3\text{mm}$  のドリル径では結晶粒微細化による摩耗への影響は見られない。したがってドリル径が結晶粒径に相対的に近い場合にこの効果が大

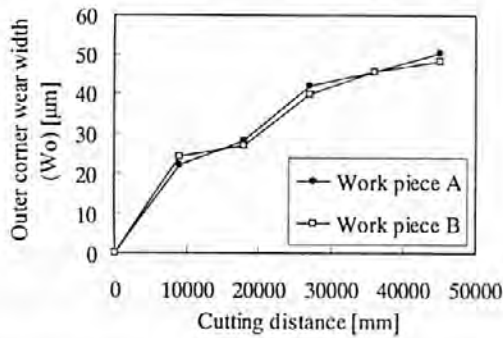


図 11 被削材の結晶粒径と工具外周摩耗の関係  
(ドリル径φ0.3mmの場合)

Relation between grain size of workpiece and wear loss of outer corner  
(drill diameter: φ0.3mm)

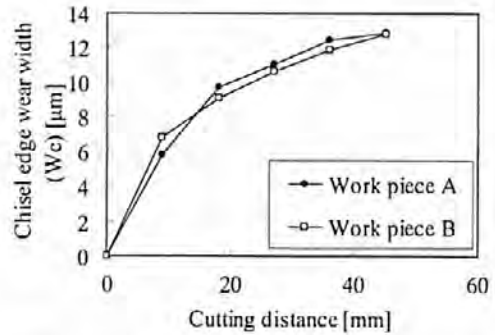


図 12 被削材の結晶粒径とチゼル摩耗の関係  
(ドリル径φ0.3mmの場合)

Relation between grain size of workpiece and wear loss of chisel edge  
(drill diameter: φ0.3mm)



図 13 加工穴周辺の電子顕微鏡写真  
SEM micrograph around drilled hole

大きく現れるものと考えられる。

### 3. 結言

オーステナイト系ステンレス鋼 (SUS304) への微小径ドリル加工に関して、送り量とドリル外周部、チゼルエッジ部の摩耗量の関係および結晶粒の大きさが工具摩耗に及ぼす影響について検討した結果、以下の結論を得た。

(1) 外周部の摩耗は送り量が増大するほど早く進行するが、チゼル部では逆に送り量が減少するほど摩耗の進行が早くなる。そのため微小径ドリル加工においても、従来ドリル径における臨界送り量に相当する送り量が存在する。

(2) 微小径ドリル加工では、ドリル径が被削材の結晶粒径に相対的に近くなると、微細結晶粒の被削材ほど加工硬化の影響が少なくなるため工具摩耗が少なく被削性も良くなる。

### 参考文献

- 1) マイクロ加工技術編集委員会, マイクロ加工技術, 81-90 (1977)
- 2) 鳴瀧則彦, 難削材の切削加工, 1-2 日刊工業新聞社 (1989)
- 3) Thangraj, A, Wright, P.K, "Computer assisted Prediction of Drill failure Using In-Process Measurements of Thrust Force", Journal of Engineering for Industry, 110, 193-200 (1988)
- 4) 矢島悦次郎, 市川理衛, 古沢浩一, 若い技術者のための機械・金属材料, 74-76, 198-201, 丸善 (1979)
- 5) 白井英治, 切削・研削加工学上一切削加工一, 334-340, コロナ社 (1971)
- 6) E.Aoyama, T.Hirogaki, H.Inoue, M.Nishizawa, K.Yamura, H.Nobe, T.Katayama, "Study on Small Diameter Drilling for Printed Wiring Board", Fiber Reinforced Composite 2000, (2000)
- 7) 井上久弘, 川口格, プリント基板の穴あけ加工に関する研究, 精密工学会関西支部創立 50 周年記念講演論文集

## チタン材の放電着色仕上げ

## Coloring for Titanium Alloy Using EDM Process

南 久\* 増井 清徳\* 塚原 秀和\*\*  
 Hisashi Minami Kiyonori Masui Hidekazu Tukahara

萩野 秀樹\*\*\*  
 Hideki Hagino

(2001年7月12日 受理)

A new coloring method for titanium alloy by using Electrical Discharge Machining (EDM) process is proposed. With this method, the required colored surface is obtained during the finishing Wire-EDM process in dielectric water without any other post treatment. In this paper, the coloring mechanism for titanium alloy and the influence of the processing condition on the color tone are discussed.

The results obtained are as follows:

- (1) A molten and resolidified surface created by EDM process is colored directly by the interference phenomena in the anodic oxide film formed with electrolytic affection.
- (2) The thickness of the oxide film determines the color tone, so it is possible to get various kinds of colors by controlling the average working voltage.

キーワード：チタン，放電加工，着色，酸化皮膜，陽極酸化

## 1. 緒 言

チタン合金は高い比強度と優れた耐食性を有することから、外壁などの建材をはじめ眼鏡や時計、自転車のフレームなど、その利用分野が急速に拡大している。また、最近では、優れた材料特性に加えて、さらに付加価値を高めるために、製品表面の装飾性や美的造形性、鮮鋭性などの意匠性が要求され、これらの意匠性付与法としての表面着色仕上げへの要望が高まってきた。

通常、チタンの着色処理には、大気酸化法、陽極酸化法、化学酸化法など<sup>1)</sup>があるが、これらは特別な腐食液を必要としたり、また、形状加工とは別の工程

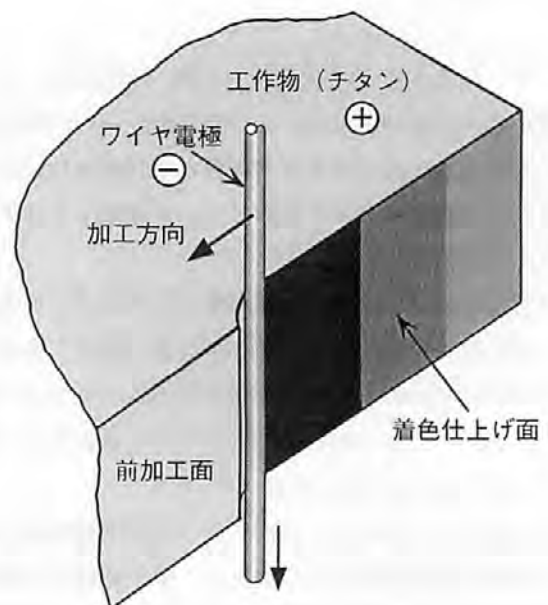


図1 着色加工の概略図

Schematic diagram of coloring method.

\* 生産技術部 電気加工グループ

\*\* 評価技術部 金属分析グループ

\*\*\* 生産技術部 レーザ加工グループ



で着色処理が行われる。

一方、チタン合金を水中で放電加工すると、条件によっては加工と同時に種々の着色面が得られ、チタンの着色処理法の一つとして期待できる。そこで、本研究ではチタン合金の水中におけるワイヤ放電加工を行い、加工面への着色機構と着色性に及ぼす加工条件の影響について検討した。

## 2. 実験方法

図1はワイヤ放電加工による本着色仕上げの概略図を示す。ファースト・カット（荒加工）などによる前加工面に対して適当なオフセット（切り込み）を与え、セカンド・カット（仕上げ加工）を施すことにより、前加工面を除去しながら同時に着色面を得る。工作物としてのチタン合金はTi-6Al-4Vを用い、着色仕上げは、工作物を陽極、ワイヤ電極を陰極とする直流単極性パルス電源(図2)によった。また、加工液はワイヤ放電加工で通常用いるイオン交換水で、比抵抗は $1 \sim 20 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ とした。得られた加工面の色調測定はカラーアナライザ、表面の元素分析はEPMAによりそれぞれ行った。表1に実験条件を示す。

## 3. 実験結果

### (1) 着色機構

図3（113頁にカラー掲載）は着色面の光学顕微鏡写真を示す。着色は通常の放電加工で見られる多数の放電痕による梨地面に形成されており、特に鮮やかな発色はそれぞれの放電痕底部の滑らかな部分に見られる。また、放電痕の周辺部は黒っぽく、色調を判別するのは困難である。さらに、放電痕内の色調は単一色のみではなく、それらの中で多数を占める色調が全体的な仕上げ面の外観色を決定している。

図4（113頁にカラー掲載）は電極の極性を逆極性（工作物を陰極、ワイヤ電極を陽極）にした場合、および著者らが以前報告した交流パルス方式の電源<sup>2)</sup>でそれぞれ加工した場合の仕上げ面を示す。逆極性や交流パルス方式の仕上げ加工では、銀白色の梨地面を呈し、今回のような鮮やかな着色面は得られなかった。

図5は着色加工時の間隙における電圧電流波形を示す。放電直後の休止期間において、電圧の上昇とともに徐々に増加するわずかな漏洩電流が認められる。

これらのことから、チタン合金への着色は、直流パ

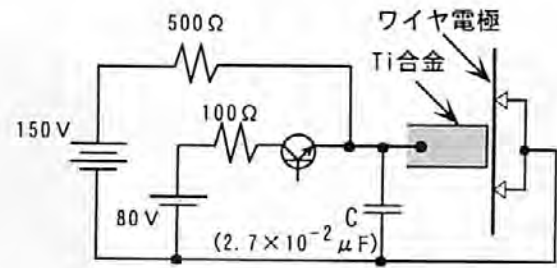


図2 着色仕上げ回路  
EDM circuit for coloring.

表1 実験条件  
Experimental conditions.

工作物	チタン合金 (Ti-6Al-4V) 板厚: 8~50 mm	
加工機	(株)ソディック製ワイヤ放電加工機 BF275 (直流単極性パルス電源)	
1st・cut (荒加工)	開放電圧	80 V
	放電ピーク電流	160 A
	オンタイム	0.7 μs
2nd・cut (仕上げ加工)	開放電圧	150 V
	放電ピーク電流	15 A
	オフセット	20~140 μm
加工液	イオン交換水 比抵抗: $1 \sim 20 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ (上下同軸噴流)	
電極	ワイヤ: 黄銅 φ0.25 mm (極性: -)	

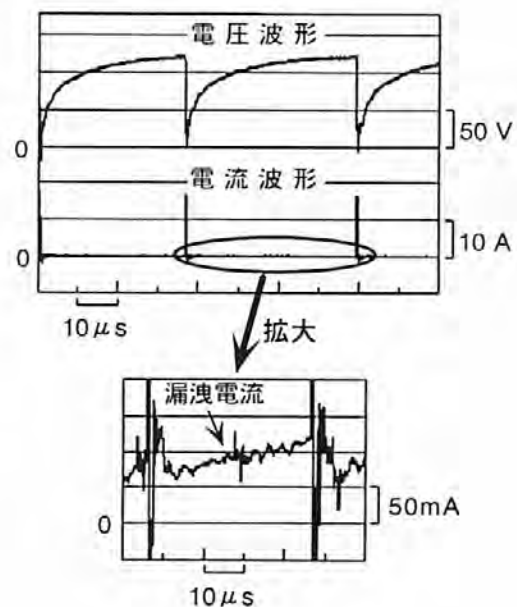


図5 電圧電流波形  
Wave forms from working gap.

ルス電源における放電以外の漏洩電流による電解作用に基づく陽極面の酸化<sup>3)</sup>が原因であると思われる。

着色機構を調べるために、強制的に加工を中断し、加工面への着色状態を光学顕微鏡で観察した。図6(113頁にカラー掲載)は加工中断部の顕微鏡写真、図7はこの結果を模式的に示す。加工面の着色状態を分類すると、ワイヤの位置より加工方向前方の金属光沢を示す領域(A)、ワイヤよりやや後方部における色調が徐々に変化する領域(B)、そしてその後方に続く均一な色調領域(C)に分けられる。

放電が頻繁に発生している領域Aでは、チタン合金母材の金属面が露出した状態にあり、これが領域Bを通過することにより着色作用を受け、最終的な色調の加工面Cが形成される。領域Bでは加工間隙に応じた漏洩(電解)電流が工作物からワイヤに流れることにより着色がなされる。また、この領域における色調変化は、加工の進行にともない電解作用領域が徐々に移動したことによる時間的ファクターが加わったためと考えられる。本着色加工はイオン交換水中で行われるため、着色領域Bの範囲は0.1mm程度である。このため加工の途中で電気条件を変化させた場合には、外観的に色調変化の明瞭な境界が得られ、鮮明な色模様を描くことができる。

図8は、図7における加工面(A, B, C)に対応する部分のEPMA分析結果を示す。金属光沢を呈する領域Aでは、母材であるTi濃度が比較的高く、O濃度は低い。過渡的な領域であるBでは、加工の後方に沿ってTi濃度は徐々に減少し、逆にO濃度は増加する。また、均一な着色面である領域Cでは、Ti濃度が低く、O濃度は高い状態ではほぼ定常値を示す。このことは、加工面にチタンの酸化皮膜が形成されていることを示唆している。したがって、領域Bでの電解作用によって形成されるチタンの酸化皮膜が加工面の発色に関係し、この酸化皮膜の増加にともなって色調が変化すると考えられる。

陽極酸化法におけるチタンの着色は、陽極面に生成された酸化皮膜での光の干渉作用による発色<sup>4)</sup>であり、印加電圧に比例して増加する酸化皮膜の厚みが表

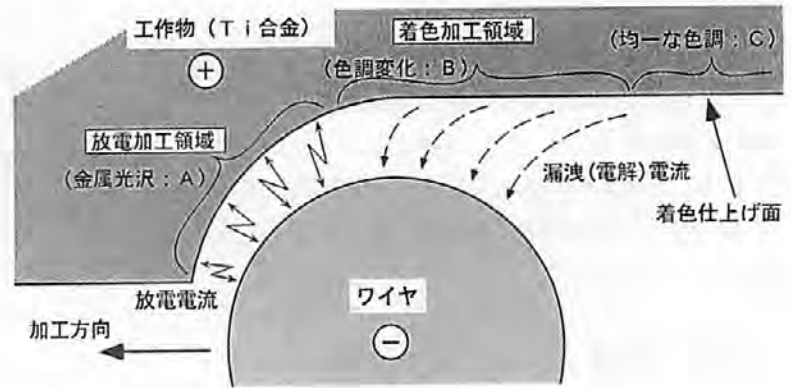


図7 着色機構の模式図

Schematic drawing of coloring process.

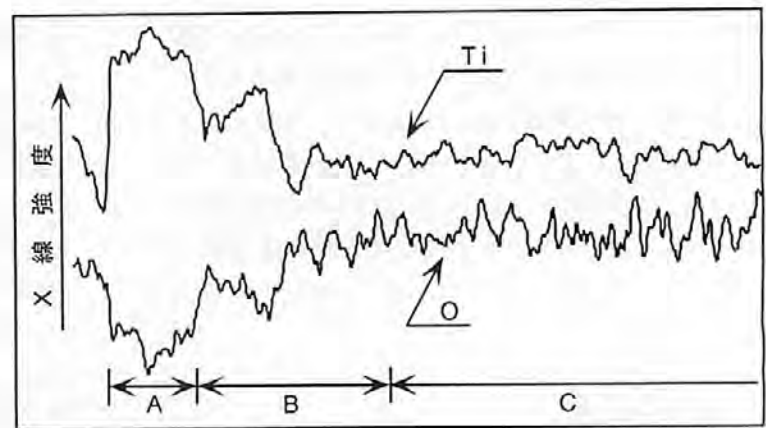


図8 Ti, OについてのEPMA線分析  
EPMA line profiles correspond to Fig.7.

面の色調を左右すると報告<sup>3)</sup>されている。本研究の着色面を形成すると考えられるTiの酸化皮膜の厚みも平均的な加工電圧によって左右されると予想される。

図9は3種類の平均加工電圧(60V:黄, 80V:青, 110V:赤)で得られた定常的な着色面のEPMA分析結果を示す。図中の白い部分がそれぞれの元素の存在を表すので、平均加工電圧の上昇にともない全体的なTi濃度は明らかに減少し、逆にO濃度は増加する。すなわち、平均加工電圧の上昇にともなって酸化皮膜を形成する酸素の量が増加する。このことから着色面の色調は、表面に存在する酸素の量によって決定されると考えられ、陽極酸化法での発色機構と類似した傾向を示す。

以上から、本研究におけるチタン合金の着色は、放電によって露出した金属面に対して、その直後の電解



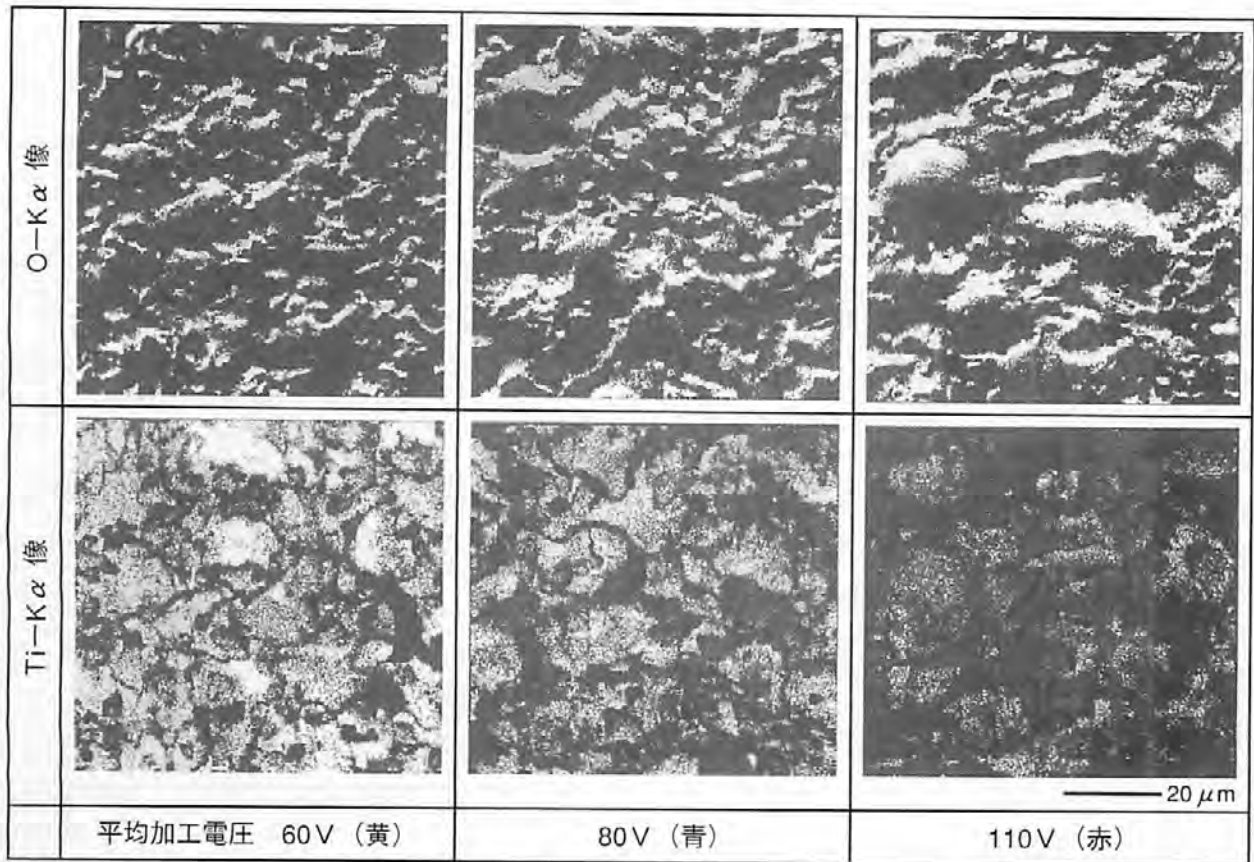


図9 着色面のEPMAによるTi, Oについての面分析  
EPMA images of Ti and O on the colored surfaces.

作用で生成される酸化皮膜での光の干渉による発色に基づき、酸化皮膜の厚さが最終的な色調を支配すると考えられる。

(2) 加工条件と着色性の関係

(A) 平均加工電圧

図10 (113頁にカラー掲載) は仕上げ加工中の平均加工電圧を変化させ、得られた加工面の色調をカラーアナライザで計測し、L\*a\*b\*表色系(JIS Z 8729)で求めたものから、a\*b\*座標部を表示したものである。a\*b\*座標系では角度方向が色相(色の種類)を表し、原点から半径方向の距離が彩度(色の鮮やかさ)を表す。また、括弧内の数値は放電加工時の平均加工電圧を示す。

加工面の色調は、平均加工電圧の上昇とともに原点に近づく渦巻き状の円を描き、55~110Vで黄色から赤、青、緑、黄、赤色と変化し、ほぼ一周以上する。すなわち、平均加工電圧を制御することにより、加工面では全ての色相を表現できることがわかる。また、円を一周することで同じ色相に戻るが、平均加工電圧の高いものの方が原点に近づき、彩度は低下する。

本条件では円の全体的な形状が楕円に近いことか

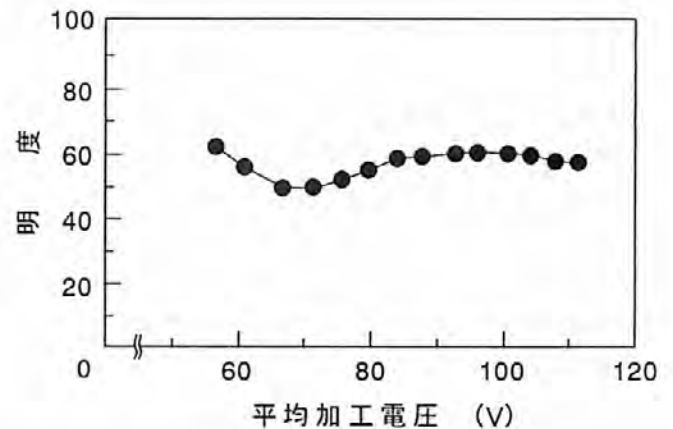


図11 平均加工電圧と明度の関係  
Relationship between average working voltage and lightness.

ら、特定の色相(紫色と黄緑色)に対して彩度が高い傾向を示す。

図11は、図10の着色面における平均加工電圧と明度(色の明るさ)の関係を示す。平均加工電圧70V(青色)付近で明度はやや低下するが、全体的には大きな変化は見られない。

(B) 工作物の厚さ

着色性に及ぼすチタン合金の板厚に対する影響を調べるため、8, 17, 50mmの三種類の板厚に対して加工を行った。図12はそれぞれの板厚で得られた色相の変化を平均加工電圧に対してプロットした結果を示す。例えば、平均加工電圧75Vで加工した場合、板厚17mmでは青を示すが、板厚8mmでは赤味を帯びた青、50mmでは黄味を帯びた緑を示す。すなわち、平均加工電圧が同じでも板厚が薄くなると青は赤味が増す方向、板厚が厚くなると緑味が増す方向にシフトする。

板厚による色相の変化を表2に示す。以上の関係をa\*b\*座標に適用すると、板厚が厚くなれば、それぞれの色相は右回転方向、すなわち、平均加工電圧が高い色調方向に移動する。これは、板厚が厚くなれば同じ平均加工電圧でも加工速度が低下するため、電解作用の影響を長時間受けることが原因であると考えられる。

また、得られた着色面を図13(113頁にカラー掲載)に示す。板厚が8および17mmでは、ほぼ均一な着色面が得られたが、50mmでは部分的な着色むらを生じた。着色むらは加工液の流れの影響を受けたように発生しており、板厚が厚くなるにつれて液の供給状態が不均一になったものと思われる。本実験では加工液の供給は同軸噴流方式を用いたが、板厚の厚いものでは加工液の供給状態を均一化させるなどの工夫が必要である。

(C) オフセット(切り込み量)

図14は平均加工電圧を80V一定とし、オフセットを20~140μmに変化させて加工した場合の色調変化を示す。オフセット40μmでは、青味を帯びた緑であるのに対して、オフセットを小さくすると青味が増す方向、オフセットを大きくすると緑味が増す方向に色調が移動する。すなわち、オフセットを大きくすると平均加工電圧が高い色調方向に移動する。これも、オフセットを大きくすると結果的に加工速度が低下し、電解作用の影響を受ける時間が長くなったためと考えられる。

また、このとき(1)で得られた平均加工電圧の変化にともなう渦巻き状の円周に沿って色調は移動することから、オフセットを調整することによっても平均加工電圧を変化させた場合と同様の効果を得ることができる。

(D) 加工液の比抵抗

比抵抗  $1 \times 10^4$ ,  $4 \times 10^4$ ,  $20 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$  の液で加工した場合の平均加工電圧(55~110V)と色調の関係

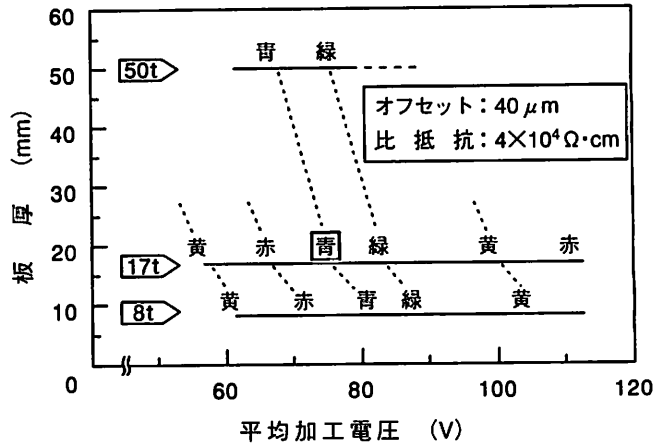


図12 板厚による平均加工電圧と色相の関係  
Relationship between average working voltage and hue.

表2 板厚による色相の変化  
Hue change with workpiece thickness.

厚 ↑ 板厚 ↓ 薄	赤味が 増す方向 ↑ 黄 ↓ 緑味が 増す方向	青味が 増す方向 ↑ 赤 ↓ 黄味が 増す方向	緑味が 増す方向 ↑ 青 ↓ 赤味が 増す方向	黄味が 増す方向 ↑ 緑 ↓ 青味が 増す方向
------------------------	---	---	---	---

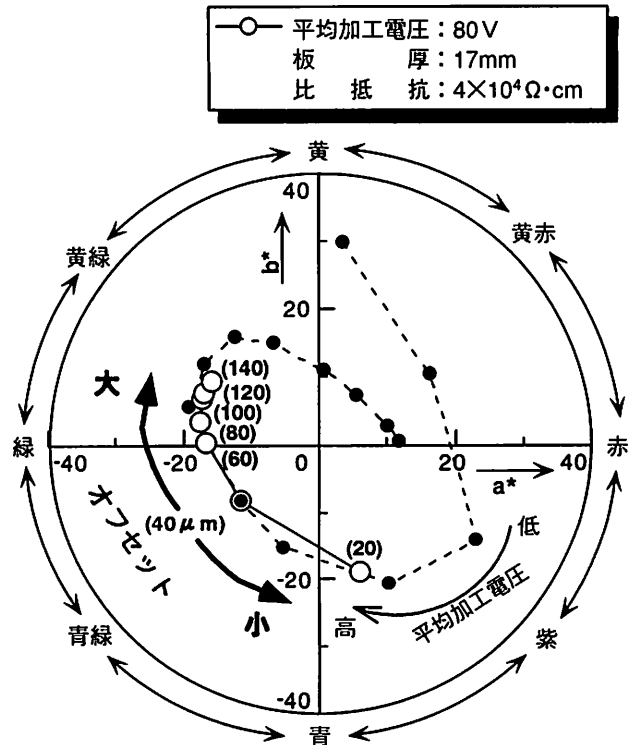


図14 オフセットと着色性  
Color difference by offset value.

を図15に示す。平均加工電圧60Vの結果を矢印で示す。平均加工電圧が同じでも、加工液の比抵抗が変われば色調に違いを生じる。したがって、仕上げ面の正確な色調制御には、加工液の比抵抗の管理が重要である。

また、比抵抗 $20 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ の場合も平均加工電圧の上昇にともない原点周りに一周以上することから全ての色相を表現できるが、 $1 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ では平均加工電圧が高くなると(100V以上)加工不能となり、表現可能な色相は紫から青、緑、黄緑に限られる。

本実験では、比抵抗 $4 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ の場合に比較的高い彩度の着色面が得られた。したがって、より鮮やかな着色面に仕上げ上げるためには、最適な加工液の比抵抗が存在する。

図16(113頁にカラー掲載)に着色仕上げ例を示す。本例はファースト・カットの形状加工後に着色仕上げ(セカンド・カット)を行ったもので、(A)は虹色サンプル、(B)は色模様が施された意匠サンプルを示す。

#### 4. 結 言

チタン合金の水中におけるワイヤ放電加工を行い、加工面への着色機構と着色性に及ぼす加工条件の影響について検討した。その結果、着色は放電によって露出した金属面に対して、その直後の電解作用で生成される酸化皮膜での光の干渉による発色に基づき、平均加工電圧を制御することにより加工面を任意の色調に表現できることがわかった。

また、工作物の板厚やオフセット、加工液の比抵抗によって色調に変化が生じることを確認した。

ワイヤ放電加工のように電極と工作物の相対移動機構を利用すれば、同一の仕上げ面において微妙な図柄や鮮明な色調模様の描画とともに意匠性に富んだ仕上げ面を得ることができる。

本研究に際し、有益なご助言をいただいた大阪電気通信大学の井川直哉教授、ならびに、EPMA分析に

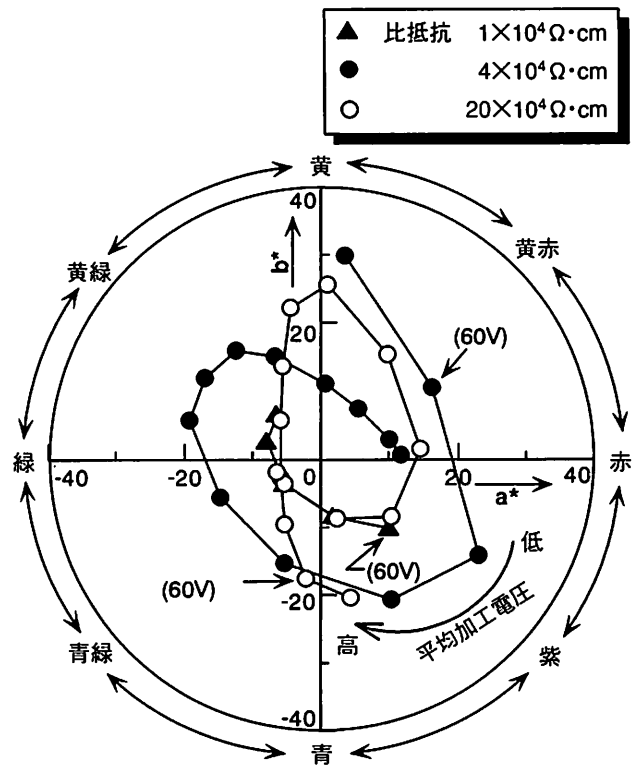


図15 加工液の比抵抗と着色性  
Influence of water conductivity.

ご協力をいただいた当研究所金属材料グループの水越朋之氏に感謝します。

#### 参 考 文 献

- 1) 例えば、チタンの加工技術, 189, 日刊工業新聞社, (1992)
- 2) 増井清徳, 曾根匠, 電気加工学会誌, 24, 47, 1 (1990)
- 3) 例えば, 山口英俊, 三木賢二, 佐藤廣士, 日本金属学会会報, 27, 296 (1988)
- 4) 例えば, Bill Seely, Metal Progress, 6, 35 (1982)

# プラズマ窒化したSUS304における S相の生成に及ぼすピーニングの効果

## *Effect of Peening on Formation of S-Phase in Plasma Nitrided 304 Austenitic Stainless Steel*

山内 尚彦\*      上田 順弘\*      岡本 明\*  
Naohiko Yamauchi   Nobuhiro Ueda   Akira Okamoto

出水 敬\*\*  
Kei Demizu

(2001年7月16日 受理)

It is known that S-phase formed on the surface of austenitic stainless steel in plasma nitriding at 673K has excellent wear and corrosion resistance, and also that the nitriding reaction is enhanced in gas nitriding at 843K by the mechanical pretreatment such as shot peening.

In this paper, the effect of peening as pretreatment on the formation of S-phase and nitriding reaction was investigated in plasma nitriding of SUS304 at 673K. SUS304 was pre-treated by peening using two types of mediums (SiO<sub>2</sub> and SiC) and plasma nitrided in 80%N<sub>2</sub>-20%H<sub>2</sub> gas mixture at 673 K for 28.8ks under a pressure of  $6.67 \times 10^2$  Pa. Structure of the plasma nitrided layer was investigated by means of optical microscopy, scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), and glow discharge spectrometry (GDS). Corrosion wear resistance in 3%NaCl solution was also examined.

The results were summarized as follows. It was found that the nitriding reaction was enhanced by peening. S-phase was formed on the surface of SUS304 by peening with SiC, but not with SiO<sub>2</sub>. The corrosion wear resistance of SUS304 in 3%NaCl solution was improved by peening with SiC. It is important to select which medium is suitable.

キーワード：S相，ステンレス鋼，プラズマ窒化，ピーニング，耐食性，摩耗

### 1. 緒言

オーステナイト系ステンレス鋼は、優れた耐食性を有しているため、構造部品として広範囲に使用されている。しかし、しゅう動部分で焼付きや摩耗を生じやすいため、工業分野での使用において問題となる場合がみられる。そのために、ステンレス鋼の表面を硬化

させる多くの試みが行われてきた。窒化処理は、一般に、オーステナイト系ステンレス鋼の表面硬さを著しく増加させ、耐摩耗性を改善するが、逆に耐食性を低下させることが知られている。しかし、オーステナイト系ステンレス鋼を673K程度の低温でプラズマ窒化すると、優れた耐摩耗性と耐食性を兼ね備えたS相が生成することも報告されている<sup>1) 2)</sup>。また、843Kでガス窒化した場合、ピーニング（高硬度の粒子を加工面に衝突させ、被加工品の疲れ強さを向上させる方法）のような機械的前加工によって、オーステナイト系ス

\* 評価技術部 金属分析グループ

\*\* 評価技術部 材料評価グループ

ステンレス鋼の窒化反応は促進される<sup>3)</sup>。したがって、低温プラズマ窒化の場合にも、機械的前加工によって窒化反応が促進される可能性があり、それがS相の生成に影響を及ぼすことが予想される。

S相の耐食性<sup>1) 2) 4) 7)</sup>や、大気中での耐摩耗性<sup>6) 8)</sup>については既にいくつかの報告がある。しかし、腐食環境下での摩擦・摩耗特性の報告は見当たらない。そこで、本研究では、オーステナイト系ステンレス鋼のSUS304にSiO<sub>2</sub>およびSiCを用いたピーニングを行った後に673Kでプラズマ窒化を施し、得られた層をX線回折などで分析を行うとともに、3%食塩水中での摩擦・摩耗特性について検討した。

## 2. 実験方法

### (1) 試料と機械的前加工

表1に示すような組成のSUS304に、温度1303K、時間2.7ksの固溶化熱処理を施したものをを用いた。形状は25mm×50mm、厚さ5mmの板状で、温度は、試料の側面に開けた直径1mmの穴に熱電対を挿入して測定した。

表1 SUS304鋼の化学組成

Table1 Chemical composition of SUS304. (mass %)

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu
0.06	0.40	0.94	0.037	0.003	8.3	18.8	0.21	0.31

表2 ピーニング媒体の性状

Table2 Characteristics of medium used in peening.




ピーニング媒体	SiO <sub>2</sub>	SiC
SEM像 100 μm 		
比重	2.6	3.2
HV (Load 0.245N)	約 600	約 3000
粒径 (μm)	約 70	約 70

表3 ピーニングの条件

Table3 Conditions of peening.

圧力(MPa)	0.49
時間(s)	10
試料-ノズル間距離(mm)	100
ショット角度(°)	90

試料は、エメリー紙により#1000まで研磨し、その後、ピーニングを行った。

ピーニングに使用した媒体の性状を、表2に示す。ピーニングは、媒体を空気圧によって噴射する方式の装置を使って、表3の条件で、試料の両面に対して行った。本研究では、媒体による影響を調べるため、圧力や時間などの条件は一定とし、媒体のみを変えて前加工を行った。

### (2) プラズマ窒化

プラズマ窒化は、既報<sup>9)</sup>の直流電源を備えた装置を使用し、80%窒素と20%水素の混合ガスを用い、ガス圧力 $6.67 \times 10^2$ Pa、温度673K、時間28.8ksの条件で行った。窒化後、試料は室温に達するまで真空中で冷却した。

### (3) 表面分析

X線回折(XRD: CuK $\alpha$ , モノクロメータ使用)を用いて、表面層に形成された化合物の状態を同定した。また、窒化層の元素分析に用いたグロー放電発光分析(GDS)には、理学電機社製System3860を使用し、アノード径4mm、Ar流量200cc/min、周波数13.56MHz、定電力40Wで深さ方向分析を行った。

### (4) 腐食環境下での摩擦・摩耗試験

3%食塩水中でボール・オン・フラット型の往復しゅう動摩擦試験機を用いて、腐食摩耗試験を行った。

本装置の特徴は、一定荷重下でボールが試料に対して往復しゅう動運動を繰り返すことであり、ボールは腐食環境下でも化学的に安定なAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>球(直径4.8mm, 1800HV)を選んだ。なお、試験は荷重3.92N、摩擦速度20mm/s、往復摩擦ストローク5mm、摩擦時間14.4ks、室温の条件で行った。

## 3. 結果と考察

### (1) 表面形態と表面の粗さ

エメリー研磨のみ、エメリー研磨後SiO<sub>2</sub>、SiCでピーニングを施した各試料の窒化前、およびプラズマ窒化後の試料表面のSEM像を図1に、また、それぞれについての表面粗さの測定結果を表4に示す。

窒化前の表面粗さRaは、エメリー研磨のみの試料が、Ra0.03 μmと最も小さな値を示し、ピーニングした試料ではともに表面粗さが大きくなり、図1の写真とよく対応している。

一方、窒化後の表面粗さは、いずれの場合も粗くなるが、もともと粗いSiO<sub>2</sub>ピーニングでは極めてわずかな増大である。いずれにしても、オーステナイト系ステンレス鋼を低温でプラズマ窒化すると階段状の起



伏が生ずると報告されていることとも一致している<sup>10)</sup>。

ピーニングを施した試料の表面粗さは、媒体の種類によって、エメリー研磨のみ<SiCピーニング<SiO<sub>2</sub>ピーニングの順になる。ピーニングは一定圧で行われているので、表面粗さは媒体の比重と硬度に依存していると思われる。

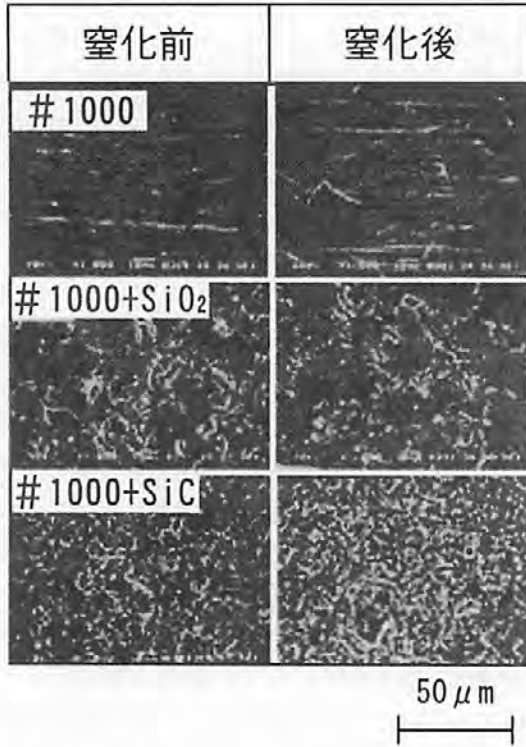


図1 窒化前および窒化後における試料の表面形態

Fig.1 Surface morphologies of pretreated and nitrided specimens

表4 表面粗さの比較  
Table4 Values of surface roughness (Ra, μm)

ピーニング媒体	窒化前	窒化後
なし (研磨のみ)	0.03	0.10
SiO <sub>2</sub>	1.01	1.03
SiC	0.55	0.69

(2) 硬さ分布

図2に、窒化前試料断面の表面からのヌープ硬さ分布を示す。硬さ分布はピーニングの媒体によって変化し、SiO<sub>2</sub>によるピーニングの試料は400HK以上の硬さで、硬化した領域も深くなっている。

図3に、窒化後試料の表面からの硬度分布を示す。ピーニングした後、窒化した試料の表面硬化層の硬さ

は、約950HKであり、エメリー研磨のみの窒化試料における硬さ(約900HK)よりわずかに高い。これは、後述するように、CrNが生成されていることによると考えられる。

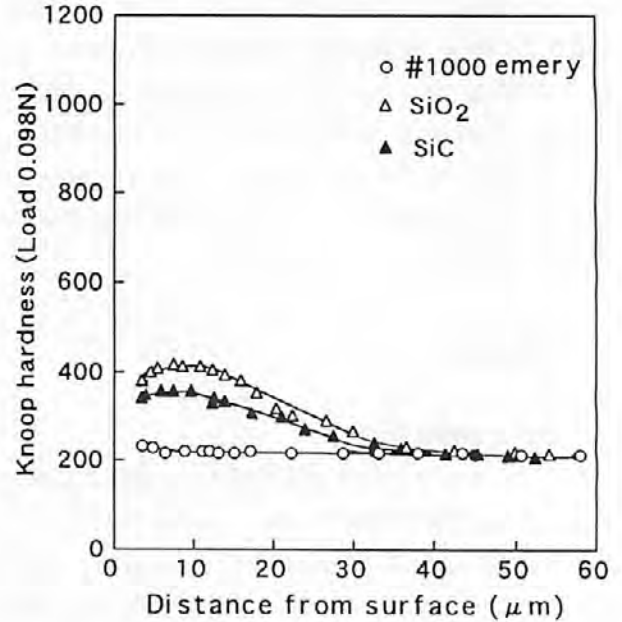


図2 窒化前試料の表面からのヌープ硬さ分布

Fig.2 Knoop hardness distribution from surface of pretreated specimens

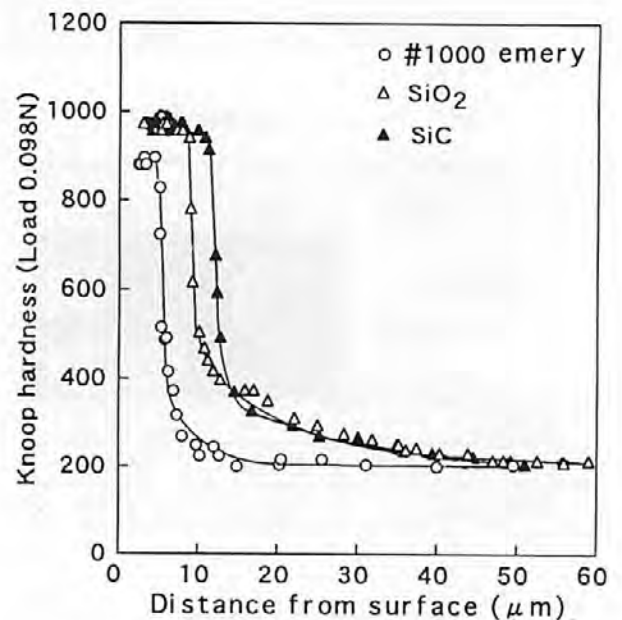


図3 窒化後試料の表面からのヌープ硬さ分布

Fig.3 Knoop hardness distribution from surface of nitrided specimens

また硬さは、表面からほぼ一定で、ある深さで急激に低くなり、その後緩やかに低下し母材の硬さに至る。この深さは、エメリー研磨のみ<SiO<sub>2</sub>ピーニング<SiCピーニングの順となり、窒化反応がピーニングによって促進されることがわかる。なお、窒化反応の促進と、表面粗さRaの値との間には相関は認められない。

(3) 断面観察

図4に、窒化後試料の断面組織を示す。組織を検出するための腐食液には、王水を用いた。

研磨のみの試料とSiCでピーニングした試料では、表面に白層が形成しており、王水に対して優れた耐食性を示している。しかし、SiO<sub>2</sub>でピーニングした試料では、窒化層は黒くエッチングされ、王水に対して耐食性が低下している。また、すべての試料で、窒化層と母材の間に1μm程度の白層がみられた。

断面観察により確認された窒化層の厚さは、図3に示した硬化層の厚さとよく一致していた。

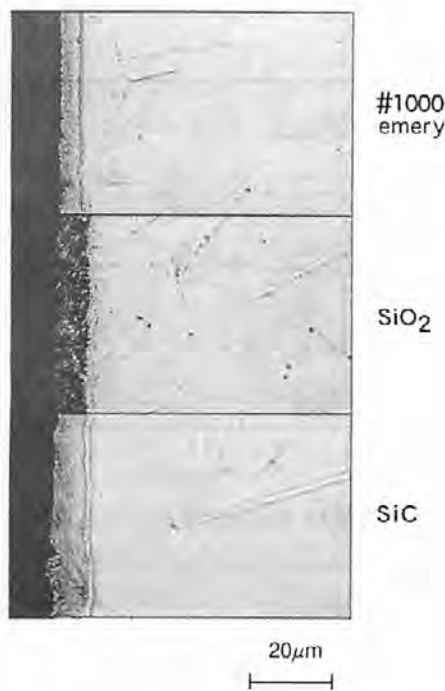


図4 窒化後試料の断面組織

Fig.4 Microstructures of cross sectional area of nitrided specimens

(4) X線回折

図5に、窒化前試料のX線回折図形を示す。オーステナイト(γ-Fe)のピークが母材から検出されているが、ピーニングした試料だけでなく研磨した試料からも、マルテンサイト(α'-Fe)のピークが検出されている。なお、固溶化熱処理直後の試料からマルテンサイトのピークは検出されない。したがって、エ

メリー紙により研磨した試料に認められるα'-Feは加工誘起マルテンサイトの生成によることを示している。本実験におけるエメリー研磨においてもα'-Feが生成されることが認められたことは、従来、報告されている結果とも一致する<sup>3)</sup>。ピーニングした試料のα'-Feのピークは、加工誘起マルテンサイトによるものである。α'/γピーク強度比をとると、研磨のみ<SiC<SiO<sub>2</sub>となり、図2における硬さ分布の結果ともよく対応している。

SiCでピーニングした試料では、SiCのピークが検出されており、試料の表面にSiCが埋め込まれていることを示唆している。なお、SiO<sub>2</sub>でピーニングした試料では、媒体が非晶質のため、SiO<sub>2</sub>のピークは検出されなかった。

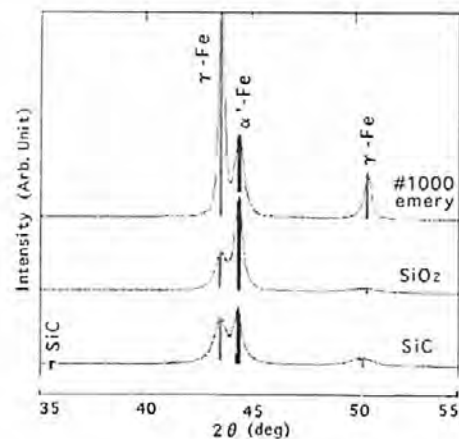


図5 窒化前試料のX線回折図形

Fig.5 XRD patterns of pre-treated specimens

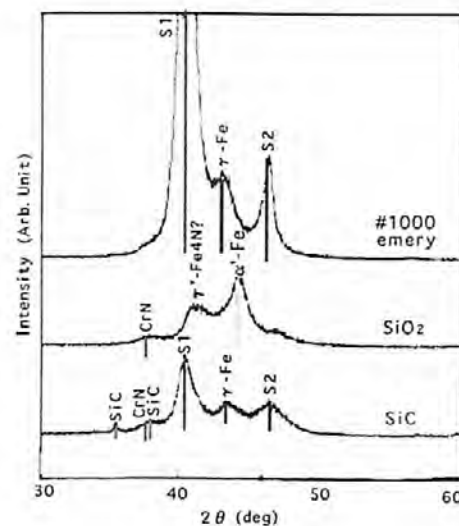


図6 窒化後試料のX線回折図形

Fig.6 XRD patterns of nitrided specimens

図6に、窒化後試料のX線回折図形を示す。エメリー研磨のみの試料において、S相(図6中のS1, S2)と $\gamma$ -Feのピークが検出されている。 $\gamma$ -Feは母材に由来するので、この窒化層はS相単独からなると考えられる。一方、ピーニングした試料では、CrNが検出されている。673K程度の低温でCrNができる理由は明らかではないが、窒化前に加工誘起マルテンサイトが存在していることに関係していると考えられる。

SiCでピーニングした試料ではS相の生成が確認されたが、SiO<sub>2</sub>による試料ではS相のピークは検出されなかった。SiCによる試料では、窒化した後もSiCのピークが検出され、表面に埋め込まれているSiCが窒化後も表面に存在していることが確認された。なお、SiO<sub>2</sub>の試料において、窒化層は図4に示したように王水に容易に腐食されており、S相生成が耐食性向上に効果があるといえる。SiO<sub>2</sub>でピーニングした試料において、S相が生成されないことについては、今後詳細に検討する必要がある。

(5) GDS分析

図7に、窒化後試料のGDSによるSi, C, OおよびNの深さ方向分布を示す。

SiCによりピーニングした試料では、SiとCとOが試料表面から検出され、SiO<sub>2</sub>でピーニングした試料ではSiとOが検出された。このことは、SiCとSiO<sub>2</sub>は試料表面に埋め込まれていることを意味している。

また、Nの深さ方向の分布は硬さ分布に良く一致していた。ただし、SiO<sub>2</sub>でピーニングした試料では、Nの強度は他に比べ低い値を示している。

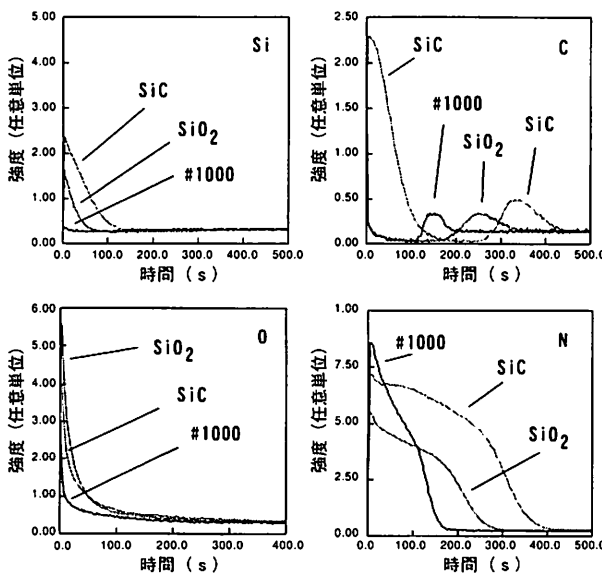


図7 窒化後試料のGDS深さ方向分析

Fig.7 GDS depth profiles of nitrided specimens

なお、図4の断面組織観察でみられた、窒化層と母材の間の白層は、Cの分布から炭素濃度の高い領域と対応している。これは、表面のC濃度が母材のそれよりも低い値を示していることから、窒化の進行につれて表面のCが排斥されて濃縮されたものと考えられる。

(6) 腐食摩耗試験

窒化した試料の試験時間に対する摩擦係数の変化を図8に示す。各試料の摩擦係数の変化はほぼ同じで、摩擦係数の値は約0.5を示した。この摩擦係数の値は、窒化していない試料でもほぼ同じ値であった。したがって、本研究の条件では、ピーニングと窒化処理は摩擦係数にほとんど影響を与えないことがわかる。

図9に、3%食塩水中での摩耗量測定結果を示す。なお、摩耗量は摩耗痕断面形状から算出した。

窒化前の場合、#1000エメリー研磨のみの場合に比較して、SiCあるいはSiO<sub>2</sub>でピーニングした場合、摩耗量は少なくなることが認められる。なお、その量はピーニングの媒体にかかわらず同等の値を示す。

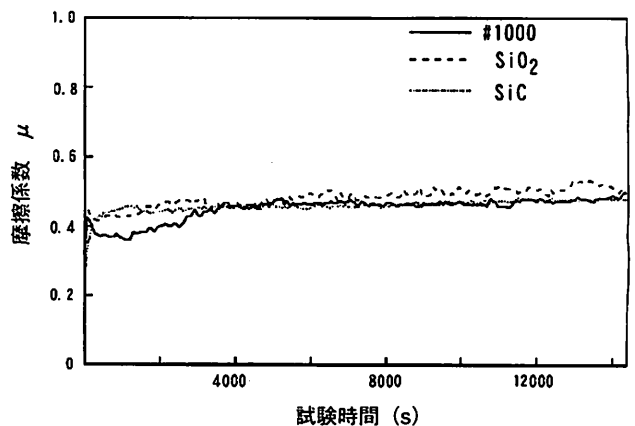


図8 窒化後試料の試験時間に対する摩擦係数の変化  
Fig.8 Variations of friction coefficient as a function of testing time for nitrided specimens

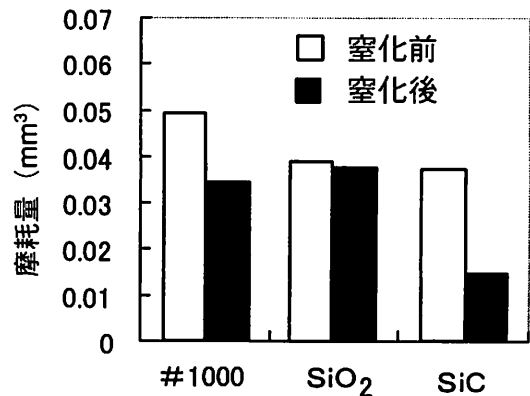


図9 窒化前および窒化後試料の摩耗量の比較

Fig.9 Comparison of corrosion wear loss of pretreated and nitrided specimens



窒化前の場合での耐腐食摩耗性向上に対するピーニングの効果は、図5からいずれの場合も $\gamma$ -Feと $\alpha'$ -Feから構成されていることを考慮すれば、図2のピーニングによる表面近傍の硬さ上昇に起因するものであると考えられる。また、図2の表面近傍の硬さ上昇でSiO<sub>2</sub>がSiCに比べて大きいのに摩耗量が同程度である。これは、SiCピーニングでは図5に示したように母材中に高硬度のSiC粒子が認められることから、粒子が埋め込まれたことが原因であると推定される。

一方、窒化後の摩耗結果は、#1000エメリー研磨のみ、およびSiCピーニングにおいて摩耗量の減少が著しく、本実験条件下では耐腐食摩耗性に関して窒化の効果が顕著であるのに対し、SiO<sub>2</sub>ピーニングにおいては、摩耗量は窒化前とはほぼ同等の値を示しており、耐腐食摩耗性に関する限り窒化の効果はないことになる。

図3から、#1000エメリー研磨のみ、SiO<sub>2</sub>およびSiCピーニングのいずれの試料とも、表面近傍の硬さは著しく上昇する。また、図9で#1000エメリー研磨のみあるいはSiCピーニングにおいて摩耗量の減少がみられる。とくにSiCピーニングは、媒体が高硬度であるため、最良の結果が得られたものと考えられる。一方、SiO<sub>2</sub>ピーニングでは、S相が生成されないことによる摩耗量の増加と、硬さ上昇による効果の相殺の結果、耐腐食摩耗性に改善がみられなかったと推測される。

#### 4. 結言

本研究の結果をまとめると以下のとおりである。

(1) SUS304に低温でプラズマ窒化を行うにあたり、ピーニングによる前加工を施すことにより、窒化層の厚さが増加した。また、プラズマ窒化で耐食性、耐摩耗性を有するS相を生成する場合、前加工のピーニング媒体の選択が重要であることが確認できた。

(2) 窒化した試料表面は、SiCでピーニングした試料ではS相が生成されたが、SiO<sub>2</sub>ではS相は生成されなかった。また、両試料とも、CrNが生成された。

(3) ピーニングした後、低温でプラズマ窒化した場合、従来のような耐食性の劣化は認められず、3%食塩水中での摩耗量は大きく減少した。とくに、SiCによるピーニングは、耐腐食摩耗性を著しく向上させることがわかった。

#### 謝辞

本研究を実施する上でご協力をいただきました田中熱工株式会社に厚く御礼申し上げます。

#### 参考文献

1. K. ICHII, K. FUJIMURA and T. TAKASE, NETSU SHORI, 25, 191-195 (1985)
2. K. ICHII, K. FUJIMURA and T. TAKASE, Tech. Rep. Kansai Univ., 27, 135-143 (1986)
3. K. HAMAISHI, H. SUEYOSHI, J. KIYOFUJI and Y. NAKAMURA, J. Japan Inst. Metals, 59, 133-139 (1995)
4. K. ICHII, K. FUJIMURA, T. NAGAYAMA and T. TAKASE, NETSU SHORI, 32, 99-105 (1992)
5. M. MENTHE, K.-T. RIE, J. W. SCHULTZE and S. SIMSON, Surf. Coat. Tech., 74-75, 412-416 (1995)
6. K.-T. RIE and E. BROSEITZ, Surf. Coat. Tech., 76-77, 425-436 (1995)
7. Y. SUN, T. BELL, Z. KOLOSVARY and J. FLIS, Heat. Treat. Met., 1, 9-16 (1999)
8. Y. SUN and T. BELL, Wear 218, 34-42 (1998)
9. T. SONE and K. YAMANAKA, J. Japan Inst. Metals, 40, 908-914 (1976)
10. N. YASUMARU, Materials Transactions, JIM, 39, 1046-1052 (1998)
11. A. LEYLAND, D. B. LEWIS, P. R. STEVENSON and A. MATTHEWS, Surf. Coat. Tech., 62, 608-617 (1993)

# ジルコニア分散アルミナセラミックスの強度のジルコニア量依存性について

## *Dependence on the Zirconia Quantity for the Strength of Zirconia-Dipersed Alumina Ceramics*

西川 義人\*      久米 秀樹\*\*      稲村 偉\*  
*Yoshito Nishikawa    Hideki Kume      Suguru Inamura*

宮本 大樹\*\*      S.D. De la Torre\*\*\*  
*Hiroki Miyamoto*

(2001年7月16日 受理)

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> composite powders have been prepared by the coprecipitation technique. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles in the powders were surrounded by ZrO<sub>2</sub> particles whose sizes were about 50nm. The bending strength of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> composite ceramics made from these powders was higher than that of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> composite ceramics made from mixed Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZrO<sub>2</sub> powders. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20mass%ZrO<sub>2</sub> ceramics made from Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> composite powders using hot isostatic pressing (HIP) showed a mean bending strength of about 1.1GPa. Transmission electron microscopy (TEM) was used for analyzing the microstructure of the composites. The existence of fine ZrO<sub>2</sub> particles at the grain boundaries of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> matrix might strengthen the binding of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> grains.

キーワード：アルミナ，ジルコニア，曲げ強度，共沈法，粒界結合力

### 1. はじめに

#### (1) セラミックスの用途

セラミックスは食器や花瓶などの身近なところからガラス溶解用の坩堝や焼却炉の壁材など産業用の用途，さらには大気圏再突入の際スペースシャトル本体を熱から守る耐熱タイルにいたるまで，様々なところで使用されている。これらはセラミックスの硬い，腐食しない，熱に強いなどの性質を利用したものである。

古代では人類は土器を焼いて生活に利用してきた。文明の進化と共にセラミックスの製作技術は向上していった。粘土などの天然原料ではなく人工的に原料を調整・精製したものを原料に用い，温度制御された条件下で焼成を行うことにより，以前までのセラミックスとは異なった焼き物が作製できるようになった。ニューセラミックスまたはファインセラミックスと呼ばれるものである。この技術の確立によりセラミックスは経験に頼っていたものから材料科学の対象となり，今ではナノ構造制御テクノロジーを用いて材料設計がなされようとしている。

#### (2) アルミナセラミックスの現状

代表的なファインセラミックスの一つとしてアルミナセラミックスが挙げられる。アルミナセラミックスはICパッケージに代表される電気・電子材料や光学

---

\* 材料技術部 機能性無機材料グループ  
 \*\* 材料技術部 ファインセラミックスグループ  
 \*\*\* NEDO産業技術研究員(OSTECより当所に派遣)，現メキシコ合衆国Advanced Materials Research Center CIMAV

材料としていろいろな場面で使用されている。また耐食性、耐薬品性、耐磨耗性に優れているため、構造用セラミックスとして使用されている。しかし工業的に生産されているアルミナセラミックスの曲げ強度は350MPa程度であり、同じ構造用セラミックスの仲間である窒化珪素の約800MPaに遠く及ばないため使用範囲は限られているのが現状である。一方、窒化珪素は優れた機械的特性を有するが、材料の製造コストが高いために、過酷な条件で使用されるベアリング用ボールのような用途でさえも腐食性ガス雰囲気のような厳しい環境下での使用に限られている。工業用の純度2Nアルミナの原料粉末は1kgあたり数百円で供給されており低価格である。アルミナを主体とするセラミックスの強度を窒化珪素程度あるいはそれ以上に向上させることができれば、ベアリング用ボールやいろいろな機械部材への利用が可能となる。

### (3) アルミナセラミックスの高強度化を目指して

アルミナセラミックスの高強度化の手段としてジルコニア粒子を分散させる方法がよく研究されてきた。アルミナの結晶粒界に存在するジルコニア粒子により、焼結過程においてアルミナの結晶粒成長が抑えられ、結晶粒微細化によりアルミナセラミックスの強度が向上する。あるいは、応力が働いたとき、分散しているジルコニア粒子の正方晶から単斜晶へ相変態に伴う体積変化によって強度および破壊靱性値が向上することなどが報告されている<sup>1)~4)</sup>。

ところで、セラミックスの強度は材料中に存在する欠陥の大きさによって左右される。強度 $\sigma$ と欠陥の大きさ $C$ の関係を式で表すと、

$$\sigma = Y \cdot K_{Ic} / \sqrt{C}$$

ここで、 $Y$ は試料の形状で決まる係数、 $K_{Ic}$ は破壊靱性値である。この式より欠陥のサイズが小さいほど強度が高くなることがわかる。我々はすでに結晶粒界の結合力によりセラミックスの強度が支配されることを指摘した<sup>5)</sup>。加工傷や空孔などの欠陥が存在しないような理想的な状況と考えた場合、結合の弱い結晶粒界が連続するような個所は破壊の起点となる可能性がある。粒界の結合力を強化することができれば、セラミックスの強度を向上させることが可能となる。その一つの方法が、弱い結合の組み合わせ部を長くしないための結晶粒の微細化であり、もう一つの方法としては添加物などによる粒界自身の強化がある。ジルコニア粒子がアルミナの結晶粒界に、ナノメートルサイズの

厚さで板状に存在しアルミナの結晶粒子同士の粒界結合力を高めるような結晶構造になれば、ジルコニアによるアルミナの高強度化が実現できると考えられる。

水溶液からの沈澱によりナノメートルサイズの微粒子を作製することができる。そこでアルミナ-ジルコニア複合粉末の作製方法として、水溶液から化学反応により沈澱を生成させ複合化する方法を採用した。この共沈法を用いて5 mass%のジルコニアをアルミナに分散させた複合粉末より焼結体を作製すると、平均曲げ強度が約700MPaに達することがわかった<sup>6) 7)</sup>。

本研究では、アルミナとジルコニアの複合焼結体について、共沈法を用いて作製したものとそれぞれの粉末同士を混合して作製したものの両者の曲げ強度を比較することにより、複合化方法の違いによる強度向上の効果の差を調べることにした。また共沈法を利用して作製した焼結体において、ジルコニア量の異なる試料を作製して曲げ強度を測定し、ジルコニア量が強度に及ぼす影響を調べた。またTEMによる観察を行い、強度が向上した理由を調べた。

## 2. 複合化方法の違いによる強度の差の検討

### (1) 実験方法

低ソーダ易焼結性アルミナ粉末(純度99.6%, 平均粒径 $0.6 \mu\text{m}$ , 昭和電工(株)製 AL-160SG-3), オキシ塩化ジルコニウム(8水和物)試薬( $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ), 塩化アルミニウム(6水和物)試薬( $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), 塩化イットリウム(6水和物)試薬( $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )を最終組成が $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  (3mol%)=80/20(mass%)となるように秤量し、水溶液中で攪拌して十分に混合した。溶液にアンモニア水を加えて沈澱反応させ、沈澱物をイオン交換水により洗浄し、乾燥後に大気中で $900^\circ\text{C}$ にて2時間仮焼して原料粉末を得た。この仮焼粉に水と分散剤を添加してスラリーにし、アルミナ製のボールおよびポットを用いて24時間ボールミル粉碎を行い、スプレードライヤーによって噴霧乾燥し顆粒を得た。また比較用として、同じ低ソーダ易焼結性アルミナ粉末と市販の高純度ジルコニア粉末(平均粒径約 $0.45 \mu\text{m}$ , 大阪セメント(株)製 OZC-3YC, 3mol% イットリアをドープ)をそれぞれ80/20(mass%)の比率で混合し、共沈法を用いて作製した原料粉末と同様にして顆粒を得た。得られたそれぞれの顆粒を $30 \times 50 \times 10\text{mm}$ の形状に196MPaの圧力で一軸金型成形した後、392MPaの圧力で冷間等方圧加圧(CIP)処理した。成形体を大気中 $1550^\circ\text{C}$ ,  $1575^\circ\text{C}$ および $1600^\circ\text{C}$ に

て2時間焼成して焼結体を得た。得られた焼結体を幅4mm、厚み3mm、長手方向の長さ約40mmの試験片に加工し、JIS R 1601に基づいた3点曲げ強度測定により評価を行った。

## (2) 結果と考察

図1に共沈法を用いた原料粉末より作製した焼結体および粉末同士を混合した原料粉末より作製した焼結体の各焼成温度に対する3点曲げ強度の平均値を示す。参考のため低ソーダ易焼結性アルミナ粉末より作製したジルコニアを含まないアルミナの焼結体の3点曲げ強度の値も示す。■印は共沈法を用いたもの、●印は粉末混合によるもの、○印はジルコニアを含まないアルミナを表している。

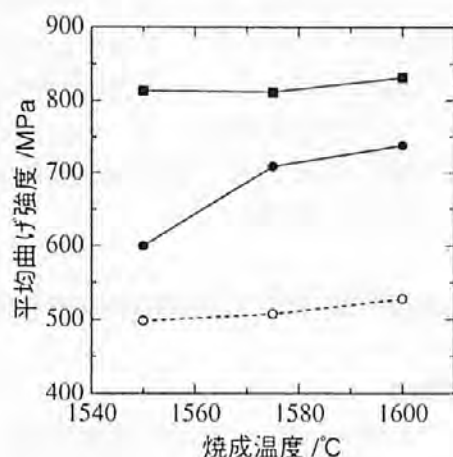


図1 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の焼結体および複合化方法を異にする2種類のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20mass%ZrO<sub>2</sub>複合焼結体の3点曲げ強度の焼成温度依存性

Bending strength of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20mass%ZrO<sub>2</sub> composite ceramics prepared by the coprecipitation technique and mixing process

共沈法を用いて複合化したものおよび粉末混合により複合化したものはどちらもジルコニアを含まないアルミナの焼結体と比べて強度は高くなったが、共沈法を用いたほうが同じジルコニア量であるにもかかわらず100MPa程度粉末混合のものに比べて強度が高いことがわかった。共沈法を用いた複合化のほうが高強度化の効率が高いことがわかった。

共沈法により作製したアルミナ-ジルコニア複合粉末の仮焼後の電子顕微鏡写真を図2に示す。水溶液から沈澱により作製したジルコニア粒子は50nm程度の大きさであり、共沈法を用いることによりアルミナ結晶粒子の周囲にジルコニア粒子を均一にコーティン

グした原料粉末を作製することができる<sup>5)</sup>。一方、粉末同士の混合実験に使用したジルコニア粉末は平均粒径が約0.45μmであり水溶液由来のジルコニア粒子と比べて10倍程度の大きさであり、アルミナ結晶粒子の周囲を覆い尽くすことは難しい。このため共沈法によるアルミナとジルコニアの複合化のほうがより強度が高くなると考えられる。



図2 共沈法により作製したアルミナ-ジルコニア複合粉末の電子顕微鏡写真

TEM photograph of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> composite powder prepared by the coprecipitation technique

## 3. ジルコニア量が強度に及ぼす影響

### (1) 実験方法

低ソーダ易焼結性アルミナ粉末(純度99.6%, 平均粒径0.6μm, 昭和電工(株)製 AL-160SG-3), オキシ塩化ジルコニウム(8水和物)試薬(ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O), 塩化アルミニウム(6水和物)試薬(AlCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O), 塩化イットリウム(6水和物)試薬(YCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O)を表1に示す最終組成となるように秤量し, 水溶液中で攪拌して十分に混合した。沈澱反応, イオン交換水による洗浄, 乾燥, 噴霧乾燥, 成形は, 先に述べた共沈法を用いた複合化による方法と同じである。成形体を大気中1575°Cにて2時間焼成し, 得られた焼結体のうちいくつかをアルゴンガス雰囲気中で温度1450°Cにて1時間, カプセルフリーの熱間等方圧加圧(HIP)処理を行った。これは焼結体内部に存在する閉気孔をHIP処理によりなくし, できる限り欠陥を少なくして材料本来の強度に近づけるためである。得られた焼結体からの曲げ強度測定用試験片作製の手順は, すでに述べたとおりである。

表1 共沈法により作製した原料粉末の最終組成  
Chemical composition of the composite powders

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mass%)	ZrO <sub>2</sub> (Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> を含めて) (mass%)
100	0
99	1
96.5	3.5
95	5
90	10
85	15
80	20

(2) 結果と考察

図3にジルコニア量を変化させたときの焼結体の3点曲げ強度の平均値を示す。●印は大気中1575℃で焼成した焼結体、○印は大気中1575℃で焼成した後HIP処理を施した焼結体を表す。

ジルコニア添加量が増加するほど曲げ強度が高くなるのがわかった。ジルコニア量を増加させるとアルミナ結晶の周囲を覆うジルコニア粒子が増加すると考えられる。アルミナ結晶粒子の周囲を覆うジルコニア粒子が増えることにより、アルミナ結晶の粒界結合力が強まっていることが推測される。

またジルコニアを20mass%添加しHIP処理をした試料では曲げ強度の平均値が約1.1GPaとなり、窒化

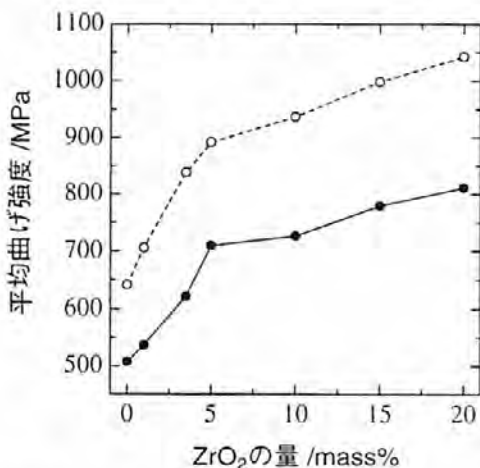


図3 焼結体中のジルコニア量を変化させたときの曲げ強度の変化

Bending strength of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> composite ceramics as a function of the quantity of ZrO<sub>2</sub> in the sintering body

珪素を超える強度を持つものが得られた。この程度の強度であればセラミックベアリングに適用できると考えられる。

4. ジルコニア粒子によるアルミナセラミックスの強化機構

ジルコニア粒子がアルミナの結晶粒界に存在するとアルミナ系セラミックスの強度向上が認められた。その原因を調べるために、共沈法を用いて作製したアルミナ-ジルコニア複合焼結体の組織を透過型電子顕微鏡で観察した。アルミナ-ジルコニア複合セラミックス中のジルコニア粒子およびその周辺のアルミナ結晶粒子の電子顕微鏡写真を図4に示す。中央に存在する黒色の台形に近い形をしたものがアルミナの結晶粒界に存在するジルコニア粒子である。アルミナ結晶粒子に黒色の筋が入っているが、これは応力がアルミナ結晶粒子に働いていることを示している。

アルミナおよびジルコニアの熱膨張係数はそれぞれ  $7.9 \times 10^{-6}/K$ ,  $10 \times 10^{-6}/K$  でありジルコニアのほうが大きい。そのため焼結後の冷却過程においてジルコニア粒子の体積変化はアルミナ粒子と比較して大きくなり、ジルコニア粒子には引っ張りの応力が、アルミナ粒子には圧縮の応力が働くことになる。その結果、クラックはアルミナの粒子の内部は通りにくくなり、その分ジルコニア粒子内を通る割合が増す。ジルコニア

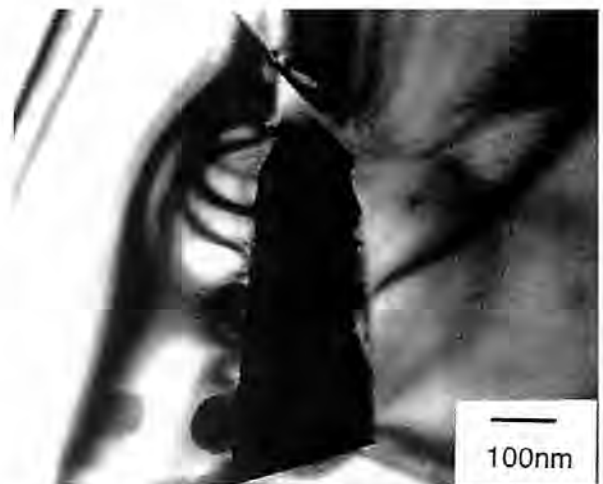


図4 アルミナ-ジルコニア複合セラミックス中の粒界に存在するジルコニア粒子および周辺のアルミナ結晶粒子のTEM写真

TEM photograph of ZrO<sub>2</sub> particle located at Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> grain boundary and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles in the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> composite ceramics

は正方晶から単斜晶への変態により大きな体積変化を伴うため、応力を吸収しクラックの進展を防御することができる。このような機構によりアルミナ-ジルコニア複合セラミックスの強度が向上すると考えられる。

## 5. まとめ

共沈法を用いてアルミナ-ジルコニア複合セラミックスを作製し、通常の粉末同士を混合する方法によって作製した試料との曲げ強度の比較を行った。共沈法により粒径の細かいジルコニア粒子をアルミナ結晶粒子にコーティングできるため、同じジルコニア量を添加した場合、粉末同士の混合により作製した試料と比べて強度向上の効率が良いことがわかった。

またジルコニア量が多いほど曲げ強度が向上し、ジルコニアを20mass%添加しHIP処理した試料については曲げ強度の平均値が約1.1GPaとなった。

共沈法を用いて作製したアルミナ-ジルコニア複合セラミックスの組織を電子顕微鏡で観察した結果、アルミナの結晶粒子には圧縮の応力が働いていることがわかった。このためにクラックがアルミナ結晶粒子の内部を通りにくくなりジルコニア粒子内を通る割合が増えることになるため、強度が向上することが推測された。

本研究は、中小企業庁補助事業 地域産学官共同研究事業「ナノ制御材料の開発による高機能部品産業の育成と環境保全・浄化産業への応用」およびNEDOから委託を受けた地域コンソーシアム研究開発事業「セラミックベアリング用ナノ制御材料の研究開発」により行われたものである。

## 参考文献

- 1) N. Claussen, J. Am. Ceram. Soc., **59**, 49 (1976)
- 2) N. Claussen, J. Steeb and R. F. Pabst, Am. Ceram. Soc. Bull., **56**, 559 (1977)
- 3) Paul F. Becher, J. Am. Ceram. Soc., **64**, 37 (1981)
- 4) S. Hori, M. Yoshimura, S. Somiya, R. Kurita, H. Kaji, J. Mat. Sci. Let., **4**, 413 (1985)
- 5) 宮本大樹, 西川義人, 久米秀樹, 宮本敬, 稲村偉, S. D. De la Torre 大阪府立産業技術総合研究所報告 No.13, 24 (1999)
- 6) 久米秀樹, 西川義人, 稲村偉, 宮本大樹, 山部邦宏, 前田岳志, ニューセラミックス, **10**, No.2, 7 (1997)
- 7) 久米秀樹, 西川義人, 稲村偉, 宮本大樹, 加藤泰三, 前田岳志 大阪府立産業技術総合研究所報告 No.12, 50 (1999)

# サファイヤ(0001)基板上の NiO(111)薄膜の室温エピタキシャル成長

## *Room-Temperature Epitaxial Growth of NiO(111) Thin Films on $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) Substrates*

笥 芳治\* 中尾 聡\*\* 佐藤 和郎\*  
Yoshiharu Kakehi Satoru Nakao Kazuo Satoh

日下 忠興\*  
Tadaoki Kusaka

(2001年7月12日 受理)

The room-temperature epitaxial growth of NiO(111) thin films was successfully achieved on  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) substrates using a pulsed laser deposition method. The effects of oxygen pressure and laser fluence on the film quality were investigated using X-ray diffraction, X-ray pole figure, reflection high-energy electron diffraction and atomic force microscopy. The orientation relationship between the film and the substrate were NiO[111]// $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[0001], NiO[10 $\bar{1}$ ]// $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[10 $\bar{1}$ 0] and NiO[2 $\bar{1}\bar{1}$ ]// $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[11 $\bar{2}$ 0]. A lot of domains were observed on the film surface and showed sixfold symmetry. These results can be explained by the higher-order epitaxy mechanism enabling fourfold longer in-plane lattice parameters of NiO(111) to match with threefold longer parameters  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) with less than 4.5% lattice misfit. The crystallinity of epitaxial films was significantly improved by the expansion of the in-plane lattice parameter. This is due to the relaxation of the lattice misfit between the film and the substrate at the initial growth.

キーワード：レーザアブレーション，ヘテロエピタキシャル成長，サファイヤ(0001)基板，  
高次エピタキシー，酸化ニッケル

### 1. はじめに

薄膜結晶成長は、今日の情報化社会をハードウェアの面から支える電子・光デバイスの作製にとって必要不可欠な技術である。薄膜結晶には、エピタキシャル成長により得られる単結晶薄膜とガラスのような非晶質基板上に作製する多結晶薄膜があり、前者はレーザダイオードや高速電子デバイスの作製に使用され、後

者は液晶を駆動する安価で大面積なトランジスタアレイや大面積の太陽電池の作製に使用されている。

従来、ヘテロエピタキシーを利用した単結晶薄膜の成長は出来るだけ格子定数が一致する基板を使用し、膜の二次元成長の促進による結晶性の高い膜を作製することが一般的であった。しかし、近年紫外・青色発光デバイスとしてトピックスとなっているGaNでは、格子定数のミスマッチが大きいサファイヤ基板上へのヘテロエピタキシーによって、高結晶性薄膜の成長に成功した<sup>1)</sup>。この結果は、材料と基板の組み合わせや人工的に界面に歪みを導入した新しい物性の発現など

\* 材料技術部 電子材料グループ

\*\* 材料技術部 客員研究員

ヘテロエピタキシーの可能性を飛躍的に増加させる原因となった。

一方、酸化ニッケル(NiO)はNaCl型の結晶構造を有し、ネール温度523Kの反強磁性体である。その電気的特性は、化学量論的組成(Ni:O=1:1)の場合室温で絶縁体であるが、化学量論的組成からのずれやLiイオンなどの1価のイオンを添加した場合、P型のワイドバンドギャップ半導体( $E_g$ は約4.0eV)になる。このため、NiO薄膜はスピバルブ型巨大磁気抵抗素子のピン止め層<sup>2)</sup>、P型透明導電膜<sup>3)</sup>、エレクトロクロミック素子<sup>4)</sup>、Li添加による燃料電池のカソード電極<sup>5)</sup>などへ応用が行われてきた。また、NiOは化学的に安定な材料であるため、強誘電体や超伝導体などの酸化物薄膜のバッファ層としての利用や積層化による磁気特性の制御も考えられ、NiO配向膜あるいはエピタキシャル膜の作製が試みられてきた<sup>6) 7)</sup>。特にNiO(111)エピタキシャル膜は、基板面に対して垂直方向にNiイオンと酸素イオンの積層構造となり、積層化などにより磁気あるいは光学特性に新しい機能の発現が期待されるため、従来サファイヤ(0001)基板上に作製されてきた<sup>7)</sup>。しかし、サファイヤ(0001)とNiO(111)の格子定数のミスマッチが大きいことから、基板温度が高いほど三次元島状成長による表面の凹凸の発生、また積層膜においては界面での相互拡散の影響が予想される。このため、成膜時の基板温度は低い方が望ましいにもかかわらず、現在までサファイヤ(0001)基板上へのNiO(111)エピタキシャル膜作製時の基板温度はいずれも数百℃であり、室温での成膜については報告されていない。そこで、本研究ではレーザーアブレーション(PLD)法の特徴の1つである高品質膜の低温成長が可能である点に注目し、室温で格子定数のミスマッチの大きいヘテロエピタキシーとなるサファイヤ(0001)基板上へのNiO(111)エピタキシャル膜の作製を試みた。その結果、室温でもエピタキシャル成長が可能であることが分かった。また、その結晶成長様式および結晶性に与える成膜パラメータの影響について知見が得られたので報告する。

## 2. 実験方法

NiO薄膜の作製は、エキシマレーザー(Lambda Physik: COMPex 102: KrF)を光源とするレーザーアブレーション成膜装置(日本真空技術(株)製: MB95-5005)<sup>8)</sup>によって行われた。基板には、表面平坦性を向上させるために、酸素フロー中1000℃にて長時間アニールしたサファイヤ(0001)基板を用いた。ターゲットは、NiO粉末を直径20mmのペレット状に成形し、空气中1200℃

にて72時間焼成したものを使用した。エキシマレーザー光をターゲット表面に集光し、基板温度を室温(約30℃)、レーザーの繰り返し周波数1Hz一定下で、酸素圧およびレーザーの入射エネルギー密度を変化させて成膜を行った。なお、ターゲット-基板間距離は40mm一定とした。

作製した試料について、平行光学系タイプのX線回折装置((株)リガク: RINT-2200HK/PC)により配向性および結晶性を評価した。また、成膜後*in-situ*にて反射高速電子線回折(RHEED)測定を行い、面内配向性および面内の格子定数を調べた。一部の試料については原子間力顕微鏡(AFM)による表面観察および極点図測定による面内配向性の評価を行った。

## 3. 結果と考察

### (1) 酸素圧依存性 ( $P_{O_2}$ )

レーザーの入射エネルギー密度を3.4mJ/cm<sup>2</sup>一定とし、酸素圧を変化させて成膜したNiO薄膜のX線回折の結果を図1に示す。酸素圧が増加するにつれ、NiO(111)および(222)からの回折ピークの強度の増加が見られたが、酸素圧が13Pa以上ではそれらのピークは消失した。

次に、図1と同条件にて作製した試料のRHEEDパターンの結果を図2に示す。なお電子線の入射方向は、

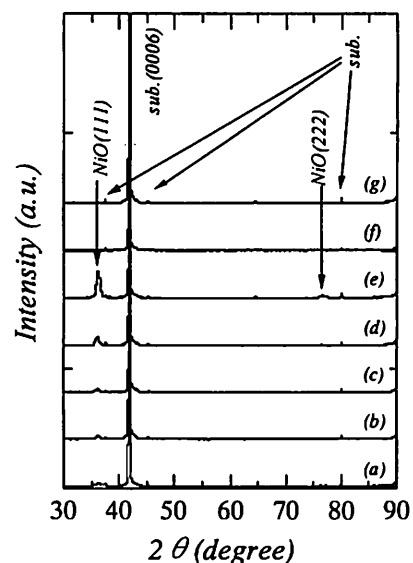


図1 NiO薄膜のX線回折パターンの酸素圧依存性  
XRD patterns of NiO thin films deposited on  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) substrates at various oxygen pressures. Laser fluence is 3.4 J/cm<sup>2</sup>.  
(a) Vacuum, (b) 3.1×10<sup>-3</sup>Pa, (c) 1.3×10<sup>-2</sup>Pa, (d) 1.3×10<sup>-1</sup>Pa, (e) 1.3Pa, (f) 1.3×10<sup>1</sup>Pa, (g) 1.3×10<sup>2</sup>Pa.



電子線の入射方向

[101] [211]

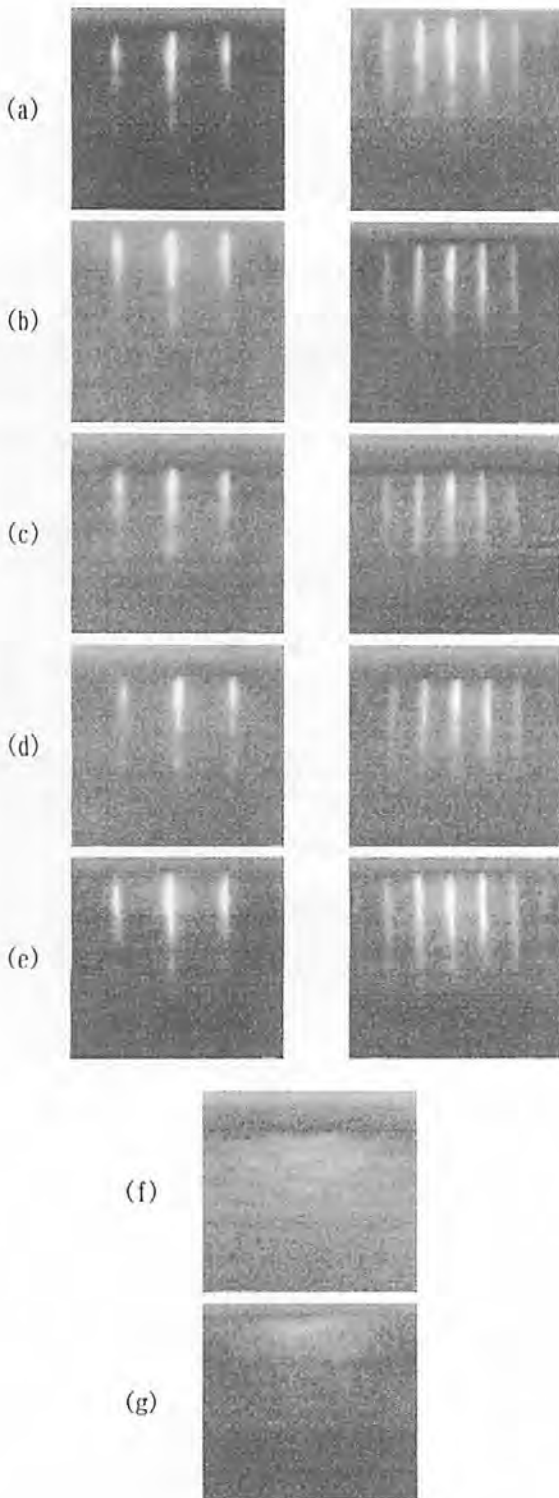


図2 NiO 薄膜の RHEED パターンの酸素圧依存性  
RHEED patterns as a function of oxygen pressure.  
Laser fluence is 3.4 J/cm<sup>2</sup>.  
(a) Vacuum, (b) 3.1×10<sup>-3</sup>Pa, (c) 1.3×10<sup>-2</sup>Pa, (d) 1.3×10<sup>-1</sup>Pa,  
(e) 1.3Pa, (f) 1.3×10<sup>0</sup>Pa, (g) 1.3×10<sup>2</sup>Pa.

<101>および<211>の2方向とした。酸素圧が1.3Pa以下では明確なストリークパターンが観察され、面内で6回対称性を有することが確認できたが、酸素圧が13Pa以上では、RHEEDパターンは多結晶あるいはアモルファスを意味するリング状あるいはハローパターンへと変化し、面内での対称性は観察されなかった(図2(f)および(g))。これは、ターゲットより飛び出した種々の粒子が飛来中に酸素ガスとの衝突によりエネルギーを失い、エピタキシャル成長に必要な基板表面でのマイグレーションエネルギーが不足することが原因であると考えられる。図1および2の結果から、酸素圧1.3Pa以下では室温でサファイヤ(0001)基板上にNiO(111)エピタキシャル膜が成長していることが分かった。

(2) レーザの入射エネルギー密度依存性 (LE)

酸素圧を1.3Pa一定とし、レーザーの入射エネルギー密度を変化させてNiO薄膜を成膜した。そのXRDの結果を図3に示す。レーザーの入射エネルギー密度が増加するにつれ、NiO(111)および(222)からの回折ピークの強度の増加が見られた。また、本実験条件内ではRHEEDパターンはすべてストリークパターンを示した。これらの結果から、酸素圧依存性と同様に室温でサファイヤ(0001)基板上NiO(111)薄膜がエピタキシャル成長していることが分かった。

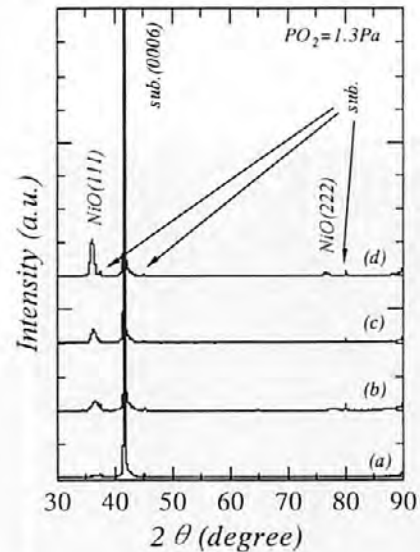


図3 NiO 薄膜の X線回折パターンの  
レーザーの入射エネルギー密度依存性

XRD patterns of NiO thin films deposited on α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) substrates at various laser fluences. Oxygen pressure is 1.3 Pa.  
(a) 2.0J/cm<sup>2</sup>, (b) 2.4J/cm<sup>2</sup>, (c) 2.9J/cm<sup>2</sup>, (d) 3.4J/cm<sup>2</sup>.

### (3) 結晶成長様式

基板と膜のRHEEDパターンの比較から、膜と基板との面内の結晶配向関係は $\text{NiO}[10\bar{1}]/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3[10\bar{1}]$ 、および $\text{NiO}[2\bar{1}\bar{1}]/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3[11\bar{2}0]$ であることが分かった。ここで、 $\text{NiO}(111)$ の面内格子である $d(110)$ の格子定数(0.295nm)とサファイヤ(0001)の面内格子である $d(11\bar{2}0)$ の格子定数(0.238nm)を用いて格子ミスマッチを計算すると約24%となり、膜に圧縮応力がかかっていることになる。これは、後述の図5で示される面内の格子定数 $d(220)$ の値がバルク値に比べ数%しか変化しておらず、 $\text{NiO}(111)$ とサファイヤ(0001)が1:1でエピタキシャル成長しているとは考えにくい。そこで、Narayanらが提案している最小公倍数マッチング<sup>9)</sup>、いわゆる高次エピタキシーというメカニズムについて検討した。このメカニズムによると、 $\text{NiO}$ の $d(110)$ の4倍とサファイヤの $d(10\bar{1}0)$ の3倍が格子マッチングすることで、膜は基板から引っ張り応力を受け、その格子ミスマッチは約4.5%にまで低減される。この場合、薄膜の結晶成長は基板上の任意の位置にドメイン(結晶核)が成長し、個々のドメインは基板に対して結晶方位が完全に揃うが、隣接するドメイン間の結晶格子の位相は必ずしも一致しないため結晶粒界が生じる様式となる<sup>10)</sup>。

この膜成長を確認するために、AFMによる表面モフォロジーの観察を行った。その結果を図4に示す。膜表面に数十nmサイズの無数のドメインが観察された。しかし、この膜の表面粗さはRmsとして約0.3nmで

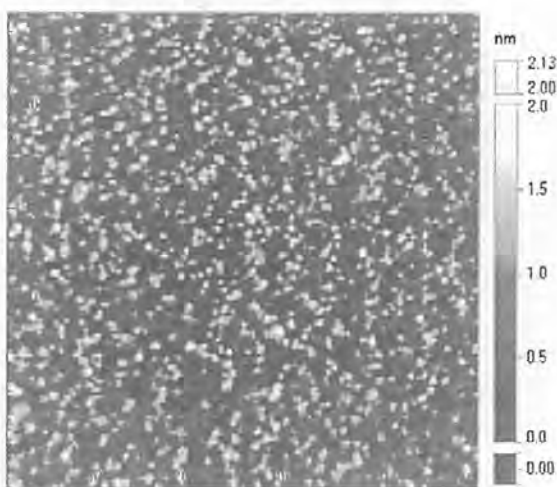


図4 NiO 薄膜の AFM 像(500×500 nm<sup>2</sup>)

An AFM image (500×500 nm<sup>2</sup>) of the NiO(111) thin film deposited at an oxygen pressure of 1.3 Pa under 3.4 J/cm<sup>2</sup> of laser fluence. The area Rms roughness was about 0.30 nm.

あり非常に平坦であった。また、この無数のドメインから構成された膜の面内配向性を極点図測定により評価した結果、 $|220|$ 面に対して6回対称性が確認され、RHEEDパターンの結果と一致することが分かった。これは、個々のドメインは基板に対して結晶方位が完全に揃っていることを示している。

以上の結果から、サファイヤ(0001)基板上での $\text{NiO}(111)$ 薄膜は、高次エピタキシーのメカニズムによりエピタキシャル成長していると考えられる。

### (4) 膜の結晶性

膜の結晶性は $\text{NiO}(111)$ 面のロッキングカーブ測定を行い、半値幅(FWHM)により評価した。また、X線回折の $2\theta$ - $\theta$ 測定より基板に対し垂直方向の格子定数 $d(111)$ を、RHEEDパターンより面内方向の格子定数 $d(220)$ を算出した。酸素圧依存性について、それらの

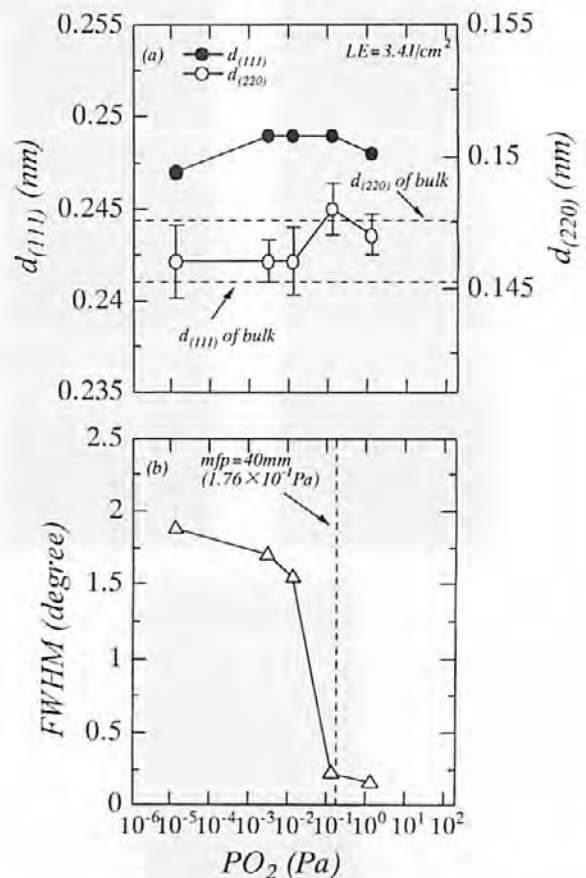


図5 (a) NiO(111)薄膜の格子定数  $d(111)$  および  $d(220)$  の酸素圧依存性

(b) NiO(111)薄膜の半値幅の酸素圧依存性

(a) Dependence on oxygen pressure of both the out-of-plane ( $d(111)$ ) and the in-plane ( $d(220)$ ) lattice parameters of NiO(111) thin films.

(b) The FWHM of epitaxial films as a function of oxygen pressure.

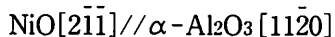
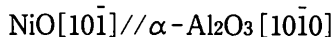
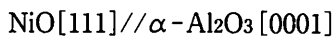
Laser fluence is 3.4 J/cm<sup>2</sup>.

まとめた結果を図5に示す。

d(111)は酸素圧によらず、常にバルク値よりも大きくなった。しかし、d(220)は酸素圧の増加とともに大きくなり、同時に半値幅も次第に小さくなった。さらに、d(220)がバルク値に近づくと半値幅は急激に小さくなった。これは、d(220)の伸張によりNiO(111)薄膜の結晶性が急激に改善されたことを意味している。この関係はレーザーの入射エネルギー密度依存性についても同様であった。この原因について詳細に調べるために、半値幅の小さい膜(酸素圧1.3Pa)と大きい膜(真空)の各々のd(220)の膜厚依存性をRHEEDパターンより調べた。その結果、半値幅の小さい膜は、膜厚1nm以下の時にバルクのd(220)に比べ約5%伸張しており、膜厚の増加とともに収縮しバルク値に近づいた。一方、半値幅の大きい膜では、d(220)は膜厚によらずバルク値よりも常に小さかった。(3)で述べた高次エピタキシーのメカニズムを考慮すると、膜のd(220)が伸張するにつれ格子ミスマッチの緩和が進み、約4.5%伸張したときミスマッチは0になることが分かる。従って、この膜形成初期の格子の伸張が基板との格子ミスマッチを緩和し、結晶性の改善に大きな影響を与えていると考えられる。

#### 4. まとめ

PLD法により、サファイヤ(0001)基板上へのNiO薄膜の室温エピタキシャル成長を試み、酸素圧およびレーザーの入射エネルギー密度依存性について調べた。X線回折およびRHEED観察の結果から、サファイヤ(0001)基板上にてNiO(111)薄膜の室温エピタキシャル成長が確認された。また、その結晶配向関係は、



であった。AFM観察による膜表面の無数のドメインおよび6回対称性を示す極点図測定の結果を考慮すると、サファイヤ(0001)基板上のNiO(111)薄膜の結晶成長は、4個のNiO格子と3個のサファイヤ格子でマッチングする高次エピタキシーメカニズムによりエピタキ

シャル成長していると考えられる。また、膜の結晶性は面内の格子定数の増加に大きな影響を受けた。これは、成膜初期時膜の面内格子定数の伸張により、基板との格子ミスマッチが緩和されたためと考えられる。

#### 謝辞

本研究を遂行するに当たり、大阪府立大学大学院工学研究科の伊藤太一郎教授、藤村紀文博士、芦田淳博士には貴重なアドバイスおよびコメントを頂いた。また(財)大阪科学技術センターの四谷任博士には実験および考察について御指導いただいた。極点図測定は、(株)リガクの近清裕史氏に測定していただいた。ここに厚くお礼申し上げる。

#### 参考文献

- 1) 天野浩, 赤崎勇: 応用物理, 68, 768 (1999)
- 2) M. J. Carey and A. E. Berkowitz: J. Appl. Phys., 73, 6892 (1993)
- 3) H. Sato, T. Minami, S. Tanaka and T. Yamada: Thin Solid Films, 236, 27 (1993)
- 4) S. Yamada, T. Yoshioka, M. Miyashita, K. Urabe and M. Kitao: J. Appl. Phys., 63, 2116 (1988)
- 5) Jan N. Reimers, W. Li and J. R. Dahn: Phys. Rev. B, 47, 8486 (1993)
- 6) E. Fujii, A. Tomozawa, H. Torii and R. Takayama: Jpn. J. Appl. Phys., 35, L328 (1996)
- 7) 坂本正勝, 浅野光洋, 藤井達生, 難波徳郎, 尾坂明義, 三浦嘉也, 高田潤: 粉体および粉末冶金, 39, 985 (1992)
- 8) 寛芳治, 岡本昭夫, 櫻井芳昭, 西川義人, 小川倉一, 四谷任: 真空, 42, 261 (1999)
- 9) J. Narayan, P. Tiwari, X. Chen, J. Singh, R. Chowdhury and T. Zheleva: Appl. Phys. Lett., 61, 1290 (1992)
- 10) 川崎雅司, 大友明: 固体物理, 33, 59 (1998)

# マイクロマシン技術によるガスセンシングシステムの 開発

## *Development of Micro-Machined Gas Sensing System*

大川 裕蔵*	櫻井 芳昭**	莫 要武***
<i>Yuzo Okawa</i>	<i>Yoshiaki Sakurai</i>	<i>Yaowu Mo</i>
田島 基史****	日置 亜也子**	夏川 一輝*****
<i>Motoshi Tajima</i>	<i>Ayako Hioki</i>	<i>Kazuki Natsukawa</i>

(2001年7月16日 受理)

A micro-machined gas sensing system based on SnO<sub>2</sub> and organic sensing films was integrated with CMOS signal processing chip. "Visual Basic" based control and measuring software was also developed. A micro-heater with active area of 50 μm × 50 μm was fabricated using silicon micro-machining technology. The patterned Pt/Ti layers were used as the micro-heater and electrodes of gas sensitive layer. A low-stressed SiO<sub>2</sub>/SiN/SiO<sub>2</sub> multi-layer film was used for insulating layer between the micro-heater and gas sensitive layer. The micro-heater was heated up to 400°C with 10mW input power in continuous heating mode. SnO<sub>2</sub> and organic thin films were deposited on the micro-heater for the gas sensing film. The sensitivity of thin films for five kinds of gases (H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) was tested. The SnO<sub>2</sub> film has high sensitivity to C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, and the organic films show high sensitivity to NH<sub>3</sub>. A one-chip CMOS control system of 5mm × 5mm chip size was also reported. A control and measuring system to identify the gas species with GUI (Graphical User Interface) was developed using "Visual Basic", A/D and D/A interface.

キーワード：半導体ガスセンサ，有機系ガスセンサ，CMOS，マイクロマシン技術

### 1. はじめに

昨今のネットワークの発達により生活環境のIT化は急速に進みつつある。例えばインターネットを利用

---

\* 材料技術部 電子デバイスグループ  
 \*\* 材料技術部 有機材料グループ  
 \*\*\* 材料技術部 客員研究員  
 \*\*\*\* (株)クボタ  
 \*\*\*\*\* 材料技術部

した遠隔診断やセキュリティ管理は現実に進められており、家庭やオフィスの電気・ガス・施錠等、ライフラインのチェックも屋外から行えるようになりつつある。しかしながらこれらの分野が今後さらに発展していくためには、視覚や聴覚だけでなく臭覚による環境認識も重要になってくる。例えば倉庫や冷蔵庫内の食品管理は匂いやガスの情報収集なしには行えないし、調理の自動化には香りのセンシングが不可欠である。その他、高齢者介護、環境ホルモンのチェック、不完全燃焼の

検知等福祉や医療，環境，防災に関する分野でもガスの検知は非常に重要である。

このようにならかなり広い分野での利用が期待できるガスセンシングであるが，五感の中でセンシングが難しいものの一つに匂いの識別がある．一酸化炭素やアルコール等の特定されたガスを検知するセンサは市販されているが，識別までは手が届かず一般にはガスクロマトグラフィ等大がかりな装置が使用されている。

そこで我々はガスの識別を手軽に行えるようなガスセンシングシステムを開発した．センシングには半導体ガス感応膜と有機系ガス感応膜を用いた．ガス感応膜の応答速度を上げるために，一般的に半導体ガスセンサではヒータによりセンサ材料を加熱している．そのため我々はプラットフォームであるマイクロヒータをマイクロマシン技術を使ってシリコンで作製した．併せて信号処理回路や処理ソフトウェアも作製し，組み合わせた．本論文ではそのガスセンシングシステムについて報告する．

## 2. マイクロヒータ

マイクロマシン技術を用いて $50\mu\text{m}$ 四方のマイクロヒータを製作した．図1，2にその断面構造と光学顕微鏡写真を示す．

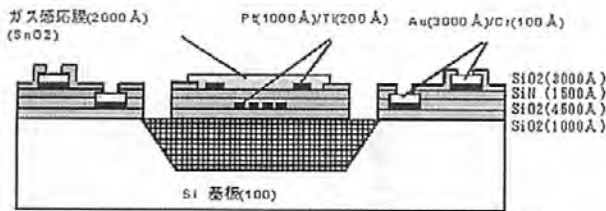


図1 マイクロヒータの断面構造

Fig.1 Cross sectional structure of the micro-heater

このマイクロヒータは主に半導体感応膜を加熱するために用いている．図3に示すように約 $10\text{mW}$ の消費電力で約 $450^\circ\text{C}$ に維持することができる． $400^\circ\text{C}$ におけるマイクロヒータの温度分布を図4に示す．

マイクロヒータの発熱部には厚さ $1000\text{Å}$ のPtを用いた．上部に半導体感応膜や有機系感応膜を載せるため，感応膜とヒータ発熱部の間はシリコン酸化膜とシリコン窒化膜の3層を置き，電気的な絶縁を確保した．また熱応力緩和にも貢献している．

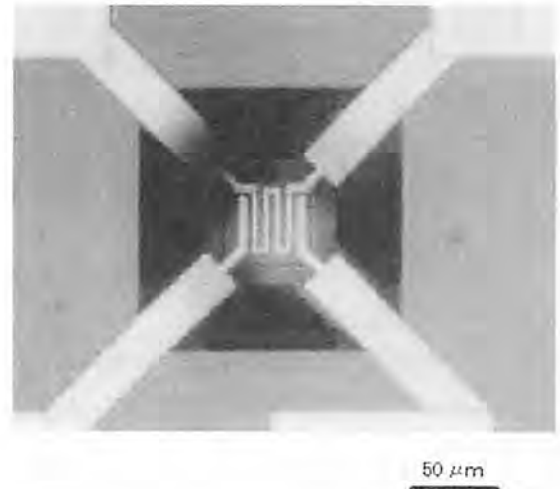


図2 マイクロヒータの顕微鏡写真  
Fig.2 Topography of the micro-heater

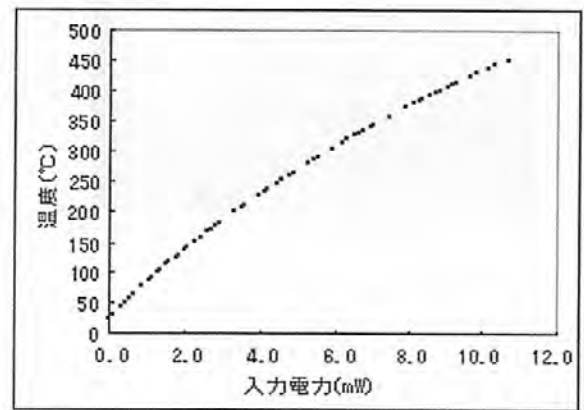


図3 マイクロヒータの入力電力-温度特性  
Fig.3 The dependence of the micro-heater temperature on consumption power

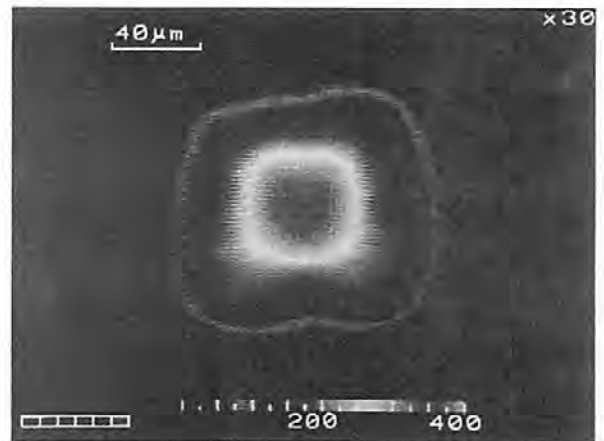


図4 マイクロヒータの発熱温度分布 ( $400^\circ\text{C}$ )  
Fig.4 The temperature distribution of the micro-heater



### 3. 半導体感応膜

N型半導体に還元性の匂い分子が接触すると半導体の電子密度が増加し電気抵抗が下がる。この現象を利用した半導体型ガスセンサの一つがSnO<sub>2</sub>である。このSnO<sub>2</sub>を電子ビーム蒸着により薄膜化してマイクロヒータの上に搭載した。作製したSnO<sub>2</sub>薄膜の5種類のガスに対する応答を図5に示す。

感度として感応膜の標準空気における抵抗値と対象ガスに晒したときの抵抗値の比を採用した。C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OHに対し相対的に大きい感度を示す。またすべてのガスにおいて感応膜の保温温度によって応答が異なり、低温で感度が良いガスと高温で感度が良いガスがあることがわかる。

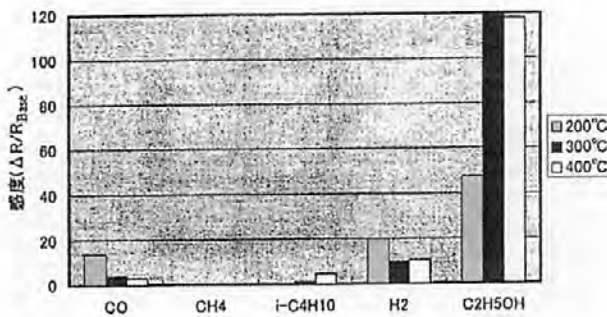


図5 SnO<sub>2</sub>薄膜 (EB蒸着膜) のガス感度 (ガス濃度: 300ppm)

Fig.5 The gas response characteristic of EB deposited SnO<sub>2</sub> thin film

### 4. 有機系感応膜

導電性高分子膜は揮発性の化学物質に晒されたとき、その導電性および誘電率が変化することが知られている。そこでガス検知感応膜として有機系感応膜もいくつか開発した。

その中のthiopheneとdodecylthiopheneの各種ガスに対する反応を図6, 7に示す。

thiopheneはアンモニアに対し大きな感度を示し、他のガスにはほとんど感度がなく、選択性を持つことがわかる。一方dodecylthiopheneの感度は全体に低いものの、有機系の各種ガスに感応する。また温度が異なると各ガスに対する感度が違っていることがわかる。図6, 7の結果を基に多変量解析を行い、主成分分析を行った結果が図8である。|NH<sub>3</sub>|, |CHCl<sub>3</sub>|, |C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH| および |CH<sub>4</sub>, i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>| の4つのクラスターを形成しており、互いに分離・識別可能である。

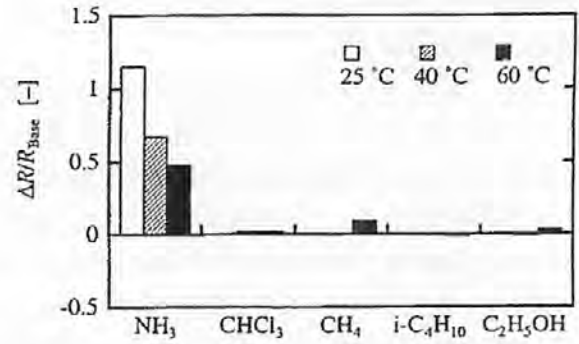


図6 thiopheneのガス応答

Fig.6 The gas response of thiophene thin film

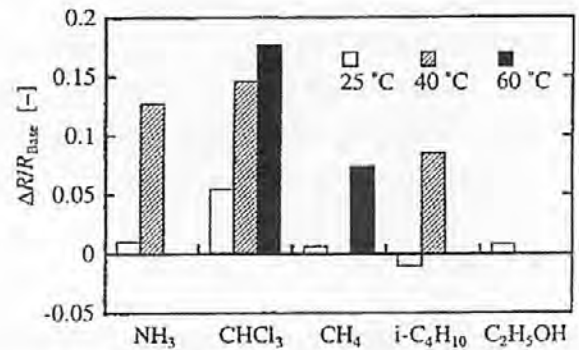
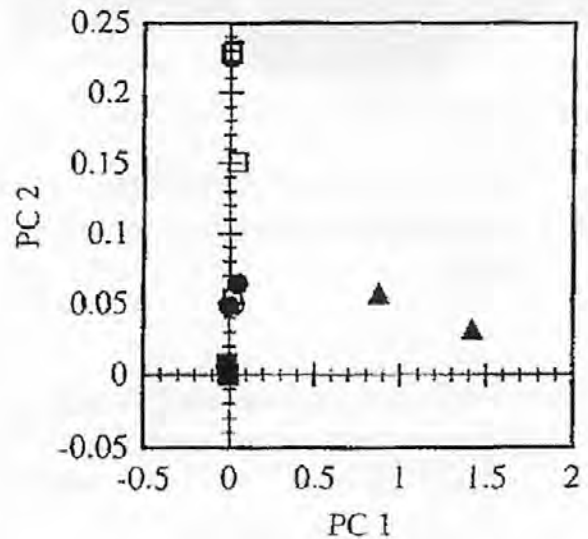


図7 dodecylthiopheneのガス応答

Fig.7 The gas response of dodecylthiophene thin film



○:CH<sub>4</sub>, ●:i-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, □:CHCl<sub>3</sub>, ■:C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, ▲:NH<sub>3</sub>

図8 5種類のガスに対する主成分得点プロット  
Fig.8 The result of principle component analysis for five gas species

有機系感応膜は上記の他に以下の6種類の感応膜を電解重合で作製した。これらも図9に示すように各種検知ガスに対して反応することを確認した。

感応膜の種類と番号

- 1 : pyrrole
- 2 : pyrrole-Cu
- 3 : decanethiol/pyrrole-Cu
- 4 : thioxirenol/pyrrole-Cu
- 5 : Polypropyleneoxide-calixarenethiol/pyrrole-Cu
- 6 : N-iso-propylacrylamide-calixarenethiol/pyrrole-Cu

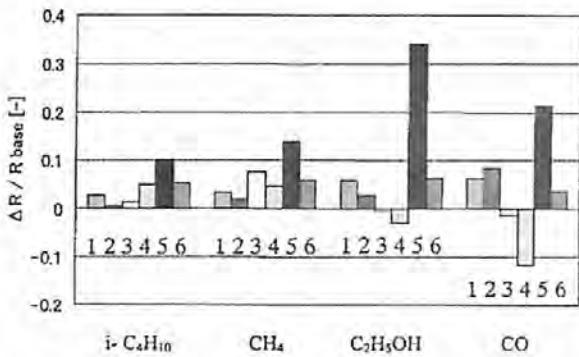


図9 各種電解重合膜のガス応答 (25°C)  
(番号1~6はテストガスの番号)

Fig.9 The gas response of organic thin films at 25°C

5. ガスセンサ専用CMOSチップ

これらの半導体、有機系ガス感応膜はガス雰囲気によりその抵抗値が変化するが、ガス検知をシステム化するには抵抗を電圧に変換させるための回路およびマイクロヒータに電力を供給するための回路が必要となる。これらの機能を一つのチップ(5mm×5mm)に組み込んだものをCMOSプロセスによって作製した。

我々の作製したチップは8個のセンサに対して上記の機能を展開することができる。またマイクロヒータへの電力供給は直流だけでなくパルスでも行うことができるため、温度調整や省電力化にも役立つ。図10、11にチップの機能と外観を示す。

8つのガス感応膜の読み取りはスイッチングで切り替えて行っており、出力は1チャンネルのA/Dコンバータでシリアルに取得することになる。また8個のマイクロヒータへの電力供給も切り替え可能で、パルスによる加熱も行うことができる。

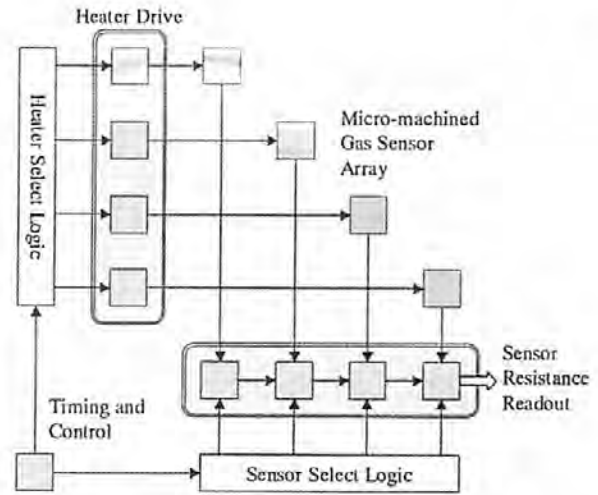


図10 専用CMOS回路のブロック図

Fig.10 The block diagram of special CMOS chip for micro-machined gas sensor array

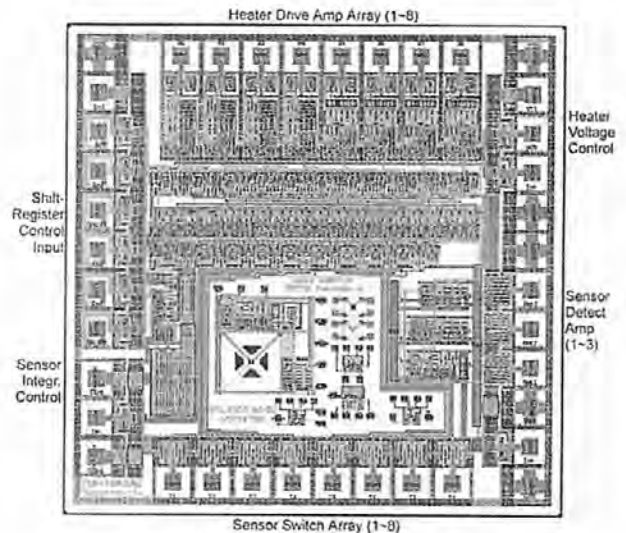


図11 CMOSチップの外観 (5mm×5mm)

Fig.11 Layout of CMOS reticule

6. Visual Basicを使ったガスセンサ計測・評価システム

本ガスセンシングシステムは全体として図12のような構成を採用している。先のCMOSチップのガスセンサ出力をA/Dコンバータで読み取り、またD/Aコンバータを通じてマイクロヒータに任意の電圧を供給できるようにVisual Basicで計測・評価用システムを組んだ。図13に示すように読み込んだデータを最大8チャンネルまで時系列に表示でき、パルスの周波数や

デューティ比，マイクロヒータ入力電圧等，各種パラメータも変更できる．また収集したデータを基に6種の感応膜の応答ゲインをチャートに描かせることもできる．このチャートは対象ガスによってそのパターンが異なるため，ガスを識別するための指標とすることができる．図14に6種の半導体，有機系感応膜を使用した場合のC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OHとNH<sub>3</sub>に対するチャートを示す．

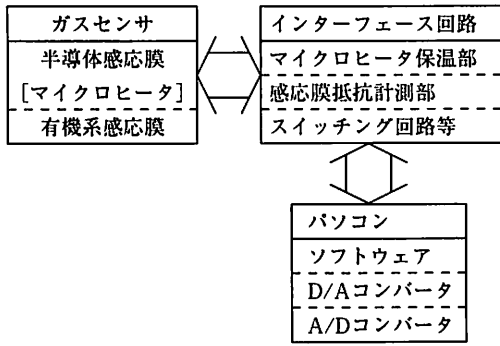


図12 ガスセンシングシステムの概要

Fig.12 Schematic diagram of gas sensing system

7. まとめ

半導体薄膜(SnO<sub>2</sub>)ガスセンサ，有機系ガス感応膜，マイクロヒータ，専用CMOSチップそして計測・評価システムを作製し，それらを統合してガスセンシングシステムを開発した．半導体ガス感応膜と有機系ガス感応膜は対象ガスに対して，あるいはセンサの保温温度の違いによって応答が異なることがわかった．これら

のセンサを使ってC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OHとNH<sub>3</sub>のガスに対してセンシングを行い，計測データからチャートを描いた．これらのガスに対し，チャートパターンの違いを示すことができ，ガスの識別ができることがわかった．

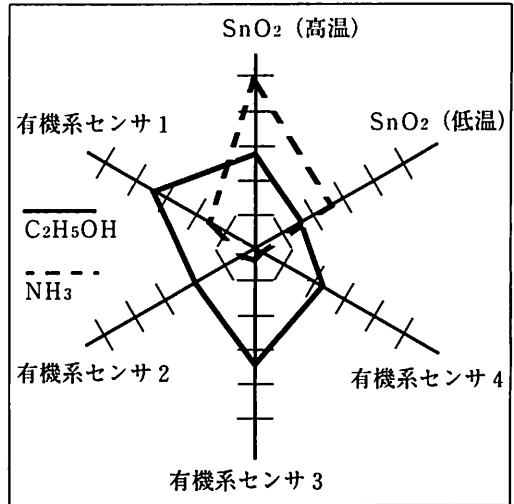


図14 アンモニアとエタノールのチャート

Fig.14 The response chart of NH<sub>3</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH

謝辞

本研究は大阪府先導的研究「スーパーアイメージセンサ」プロジェクトの一環として行われた．プロジェクトリーダー濱川圭弘立命館大学教授，はじめ研究員諸氏，大阪府研究開発型企業振興財団の関係者各位に感謝する．

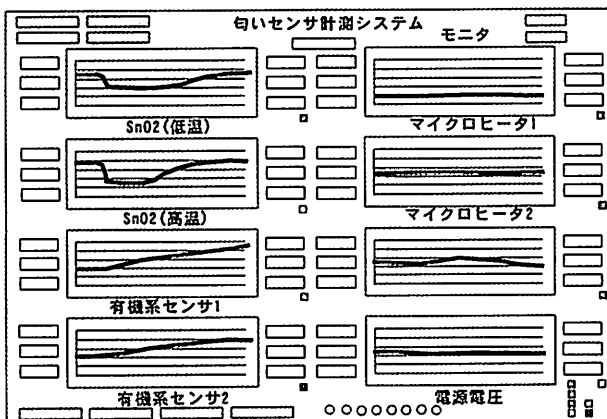


図13 時系列データの表示例

Fig.13 The layout of gas sensing system on Visual Basic



# ヘテロポリオキソモリブデン酸錯体生成に基づく キャピラリー電気泳動分析

## *Capillary Electrophoretic Analysis Based on the Formation of Heteropolyoxomolybdates*

中島 陽一\*

Yoichi Nakashima

(2001年7月16日 受理)

The capillary electrophoretic analysis (CE) has been widely used for ion analysis and/or separation due to high separation efficiencies and simple equipment in recent years. Despite many advantages, CE methods have the low sensitivity due to the limitation of the apparatus.

The formation of heteropolyoxomolybdates has been applied to the spectrophotometric and voltammetric determination of various hetero-ions such as P(V) and Si(IV). In view of the high molecular absorptivity of polyoxomolybdates, the sensitivity of CE determination can be expected to be improved through the complex-formation. The author has demonstrated that heteropolyoxomolybdates of various structure-types including the Anderson type complex are easily formed at very low concentrations of Mo(VI) and various hetero-ions, and the polyoxomolybdates formed are kinetically stable in aqueous solution. It is also found that some polyoxomolybdates being unstable in aqueous solution can be stabilized by the presence of water-miscible organic solvents like CH<sub>3</sub>CN as auxiliary solvents.

On the basis of these findings, the complex-formation of heteropolyoxomolybdates was successfully applied to the oxidation-state analysis of a mixture of Cr(III) and Cr(VI), and of I(V) and I(VII). The simultaneous determination of Ga(III) and Al(III) was also possible because the migration peaks due to the Anderson complexes based on these oxo-anions were well separated. Finally, the sensitive determination method of P(V) has been developed.

キーワード：スペシエーション、キャピラリー電気泳動、ヘテロポリオキソモリブデート錯体、  
環境分析

### 1. はじめに

#### (1) スペシエーション

環境中に存在する溶存イオン種は、アコ錯体だけでなく、種々の有機、無機錯体、あるいはコロイド状態などの形態として存在する。さらに、ある場合では、複数の酸化状態をとることが知られている。このようなイオンの存在形態に応じて、生態系へ与える影響や

自然界の循環過程での挙動が異なることが指摘されて久しい。近年、以上のような観点から、イオン種の存在形態別の分離、定量ならびに環境中における分布を研究することや、それら個々の化学的性質を研究することが重要視されている。このような、状態別の化学的研究は、スペシエーションと呼ばれ、環境化学、微生物学、医学など様々な分野で注目されている<sup>1) -3)</sup>。

#### (2) キャピラリー電気泳動法

分離分析手法の一つであるキャピラリー電気泳動法(CE)は1981年、J.W. JorgensonとK.D. Lukacsによ

\* 評価技術部 環境化学グループ

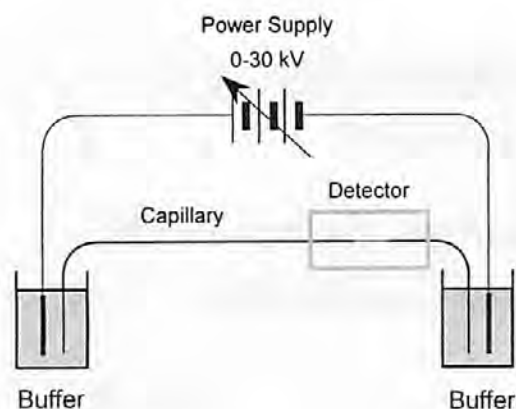


図 1 キャピラリー電気泳動装置の概略図  
Schematic representation of capillary electrophoresis.

って最初に報告された<sup>4)</sup>。本分析法では、簡便かつ高分離能が得られるため、急速にその応用範囲が広がり、また現在ではイオンクロマトグラフィー同様、多くの研究機関、企業などでイオン分析に用いられている。さらに、この手法を用い、スペシエーション的研究を行った例も数多くある<sup>5)</sup>。イオンクロマトグラフィーとは異なり、CE法では分離のためにカラムを必要としない。このため、同一キャピラリーで陰、陽イオンの分析が可能である。さらに、多種多様な測定条件が選択できるため、一般的なイオンに限らず、様々な分析が行える。

CE測定装置(図1)は直流高圧電源(0~30kV)、紫外可視検出器、泳動液のバイアル、電極および溶融シリカキャピラリー(内径20~100 $\mu$ m、長さ30~200cm)だけで構成され、非常に単純である。市販装置の多くは、これに加えてオートサンプラーとフォトダイオードアレイ検出器(多波長の光を同時に検出できる半導体検出器)を備えており、自動測定および泳動してきた物質の紫外可視吸収スペクトルをオンラインで測定することが可能である。CE測定装置のほとんどは、その構成上の制約から溶融シリカキャピラリー自身に光を透過させ、吸光度を測定している。そのため、光路長は溶融シリカキャピラリーの内径で制限される。このことがCEの欠点の一つである検出感度の低さにつながっている。

### (3) ポリオキソメタレート錯体

ポリオキソメタレート錯体とは、金属原子(Mo(VI)、W(VI)、V(V)、Nb(V)など)に酸素原子が六配位および四配位した $MO_6$ 八面体や $MO_4$ 四面体が基本単位となり、これが頂点や稜を共有することで構築

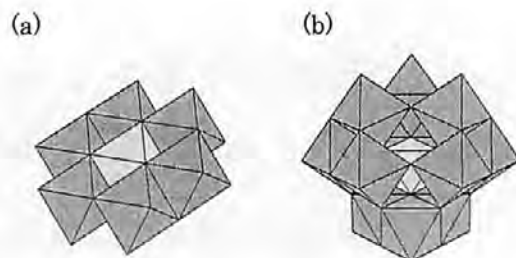


図 2 (a) Anderson 型および(b) Keggin 型構造  
正八面体(a, b)、正四面体(b)の頂点に酸素原子、中心に Mo もしくはヘテロ原子が存在する。

The (a) Anderson and Keggin(b) Structure.

される、大きさが10~50 $\text{\AA}$ 、分子量が数千にもおよぶ金属酸化物である。本研究で用いた錯体種の構造を図2に示す。この種の錯体は、各種の均一および不均一触媒、顔料、表面処理剤など広い分野で用いられている<sup>6)7)</sup>。

モリブデン酸は酸性条件下でリン酸、ケイ酸などの酸素酸イオンと選択的に錯形成し、脱水縮合錯体すなわちヘテロポリオキソモリブデート錯体を生成することが知られている。古くから現在に至るまで、この反応は各種酸素酸の高感度かつ簡便な定量法として吸光度分析に応用されている。このようにヘテロポリオキソモリブデート錯体の生成反応は分離分析化学的な観点からも有用なものと考えられる。しかし、その平衡は複雑でありかつ系に存在する溶存種が多岐にわたるため、系に存在する多くの錯体種から目的とする錯体のみを検出するには、種々の前処理が必要であった。したがって、一般的な分析化学的应用は上記の吸光度定量法しかなかった。また、上記のようなスペシエーション的研究もリン酸および亜リン酸の同時比色定量<sup>8)</sup>、V(IV)およびV(V)の電気化学的定量<sup>9)</sup>など一部の例に限られていた。

### (4) 本研究の目的と意義

CE法では、同様の分離分析法である高速液体クロマトグラフィー(HPLC)などとは異なり、測定系との相互作用が小さいため、溶存平衡の研究にも応用されている。したがって、これをヘテロポリオキソモリブデート錯体の生成反応の検討に用いれば、より詳細な溶存種の研究が可能になるものと考えられる。さらに、ヘテロポリオキソモリブデート錯体は大きな吸光度を持つため、本錯形成反応をCEへ応用すれば通常の方法に比べより高感度な定量分析が期待される。以上のような点に鑑み、本研究ではヘテロポリオキソモリブデート錯体の生成反応を詳細に検討し、分離分析法

に有用な錯形成反応系を見いだした。また、この反応をCE分析へ応用することにより、分離分析化学的な研究を行い、ヘテロポリオキソメタレート錯体がスペシエーションの研究に有用であることを示した。

## 2. 実験

大塚電子(株)製 CAPI-3200Q型キャピラリー電気泳動装置を用いて測定を行った。キャピラリーには内径75 $\mu$ m, 全長62.2cmの熔融シリカ管を用いた。泳動ピーク測定と同時にフォトダイオードアレイによるスペクトルの測定を行い、ポリオキソモリブデート錯体の同定も併せて行った。印加電圧は検出器側の電極を基準として表記した。

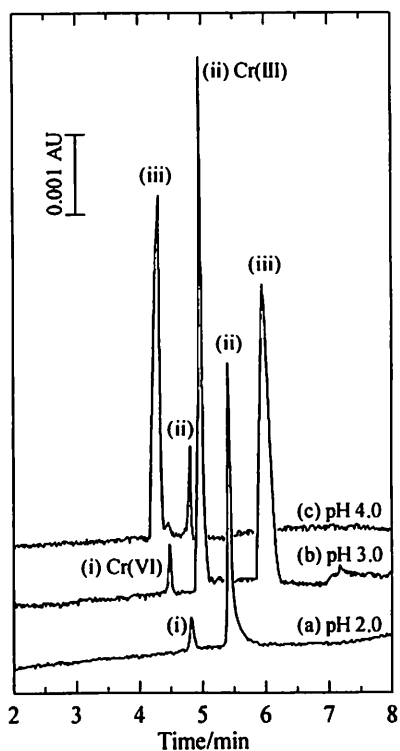


図3 Cr(III), Cr(VI)の同時分析

Electropherograms for a test solution containing  $5 \times 10^{-5}$  M Cr(VI),  $5 \times 10^{-5}$  M Cr(III),  $1 \times 10^{-3}$  M Mo(VI) and 0.1 M monochloroacetate buffer (pH 2.0). Applied voltage:  $-20.0$  kV.

pH values of the migration buffer (0.1 M monochloroacetate): (a) 2.0; (b) 3.0; (c) 4.0.

(i) Cr(VI); (ii) Cr(III); (iii) Mo(VI).

## 3. 結果と考察

### (1) Cr(VI)およびCr(III)の同時定量<sup>10)</sup>

環境科学的に重要度の高い、Cr(III)およびCr(VI)の同時定量に関する研究は、古くから試みられてきた。特に近年、キャピラリー電気泳動を用いる方法がいくつか報告されているが、いずれも試料の前処理に複雑な操作を必要としたり、反応の完結に時間を要するなどの欠点があった<sup>11) -13)</sup>。

一方、酸性水溶液中、高濃度のMo(VI)とCr(III)とを混合するとAnderson型の錯陰イオン $[\text{CrMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]^{3-}$ が生成することはよく知られている。本研究において、この錯形成反応を詳細に検討した結果、室温、希薄条件下でも速やかに錯形成することを見いだした。しかし、Mo(VI)とCr(VI)とは反応しなかった。この錯形成反応をCEへ適用し、Cr(III), Cr(VI)の同時定量することを試みた(図3)。このような希薄溶液中での錯形成反応はMo(VI)の妨害が少なく分析に優位に働く。また、この分析ではCr(III)は錯陰イオン $[\text{CrMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]^{3-}$ として、Cr(VI)は酸素酸 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ として溶液中に存在する。詳しい検討の結果、図3の(b)のように両者の高感度かつ簡便な同時分析法として確立することができた。

### (2) I(V)およびI(VII)の同時定量<sup>14)</sup>

Mo(VI)とI(VII)との錯形成挙動について検討を行った。その結果、Cr(III)同様、I(VII)も室温下、希薄溶液においてAnderson型の錯体を容易に生成することがわかった。このI(VII)の錯形成反応およびCE分析についてさらに詳しい研究を行った。本錯形成反応を用いれば直接I(VII)を分析する場合に比べ約10倍程度の感度向上が見られた。さらに、本方法ではI(V)との同時分析が可能であり、その挙動を図4に示す。

### (3) サンプルスタッキング法

ヘテロポリオキソメタレート錯体生成に基づくCEのさらなる高感度化を目指し、サンプルスタッキング法について検討を行った。サンプルスタッキング法はCEにおける、オンライン濃縮法の一つであり、近年多くの研究がなされている。この手法をポリオキソメタレート錯体生成に基づくCEに適用した。その結果、電気泳動移動度の違いを利用した過渡的な等速電気泳動の手法により、Cr(III)の定量感度の向上、Si(IV)の $\alpha$ -、 $\beta$ -Keggin型異性体の相互分離などが可能であった。また、サンプルゾーンと泳動溶液との導電率の差を利用したスタッキングの手法によっても両者が可能であった。これらの手法によりCr(III)錯体のピ

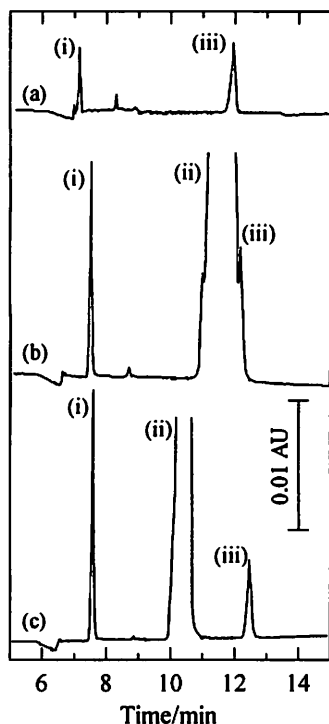


図4 I(V), I(VII)の同時分析

Electropherograms for a test solution containing  $1 \times 10^{-4}$  M I(VII),  $1 \times 10^{-3}$  M I(V),  $1 \times 10^{-2}$  M Mo(VI) and  $5 \times 10^{-2}$  M malonate buffer (the buffer pH was adjusted to be the same as the migration buffer). Applied voltage:  $-15$  kV.

pH values of the migration buffer ( $5 \times 10^{-2}$  M malonate buffer): (a) 2.5; (b) 3.5; (c) 4.0.

(i) I(VII); (ii) Mo(VI); (iii) I(V).

ーク高は3～5倍にもなった。また、Si(IV)の $\alpha$ -、 $\beta$ -Keggin型異性体の変換挙動をCE法により検討することが可能であった。

#### (4) Al(III)およびGa(III)の同時定量

Al(III)およびGa(III)は同族元素であり、その性質はきわめて似ている。そのため両者の分離分析は困難である。この点をふまえ、Cr(III)同様、Anderson型錯体を生成するAl(III)およびGa(III)のCEによる同時定量について研究した。室温下、Al(III)は水溶液中では $[\text{AlMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]^{3-}$ の生成がきわめて遅かったが、試料溶液にアセトニトリルを添加することにより瞬時に錯形成することがわかった。一方Ga(III)は水もしくは水-アセトニトリル混合溶媒中の双方で容易にAnderson型錯体を生成した。Al(III)およびGa(III)は通常の比色分析もしくは蛍光光度分析法では

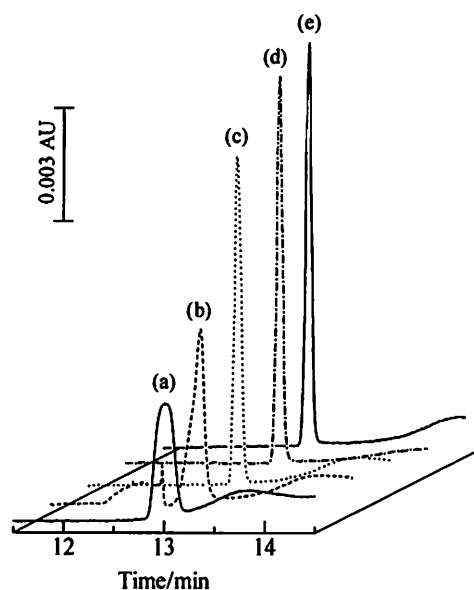


図5 P(V)分析時のスタッキング効果

Electropherograms for a  $1 \times 10^{-3}$  M Mo(VI)- $5 \times 10^{-5}$  M P(V)-60%(v/v)  $\text{CH}_3\text{CN}$  system containing 0.050 M of (a) HCl, (b)  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ , (c)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , (d)  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  or (e)  $p\text{-C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2\text{-2-SO}_3\text{H}$ .

The migration electrolyte; 0.050 M HCl-60%(v/v)  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Applied voltage;  $-8.5$  kV.

同時分析が困難であるが、CE分析では、一方が他方の10倍量存在してもその定量には妨害とならなかった。また、CE法において一般的な分析法であるインダイレクトUV法と比べほぼ10倍の感度向上が見られた。

#### (5) P(V)の高感度定量<sup>15)</sup>

ヘテロポリオキシメタレート錯体生成反応のさらなる応用を図るため、有機溶媒中での電気泳動分析について研究した。Mo(VI)とP(V)との反応により生成する錯陰イオン $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ は水溶液中では不安定であるが、系に有機溶媒を添加すると安定化されることがわかった。このことにより、有機溶媒を泳動溶液とした、CE分析が可能であった。また、Mo(VI)とP(V)との脱水縮合反応に用いる酸の種類を変化させることによりCE分析中に一時的な等速電気泳動状態が生じ、 $p$ -キシレンスルホン酸を用いた場合、ピーク高さを3倍以上にすることができた(図5(e))。また、今回確立した分析法を河川水に適用した結果を表1に示す。このように今回得られた結果は、イオンクロマトグラフィー法(IC)および吸光光度法(COL)によ

# 画像特徴を用いたカーファブリック模様の印象解析

## *Impression Analysis of Car-Fabric Design Using Image Processing*

森脇 耕介\*      中谷 幸太郎\*      亀井 義弘\*\*  
Kousuke Moriwaki   Kotaro Nakatani      Yoshihiro Kamei

(2001年7月12日 受理)

The design is one of the most important factors for customers on choosing favorite goods in various ones. In order to improve the efficiency of creating commercial designs, we propose a system that evaluates the work and indicates the result to designer immediately. For that purpose, it is necessary to find the correlation between the human's impression for a design and the numerical features extracted from the design.

In this paper, we describe a primitive study using geometric designs woven into car-fabrics. Image data, prepared by digitizing the car-fabrics with image scanner, were segmented by image processing into local regions on texture and color. For each result, number of regions and standard deviation of their area were extracted as the numerical features. Six sample designs were graded according to human's impression of order, and were also measured the numerical features individually. As the result of multiple regression analysis on the grade and numerical features, a correlation was derived between them.

キーワード：デザイン，印象，感性，自動車内装用布製品，画像処理，画像特徴量，幾何学模様

### 1. まえがき

製品のデザインは消費者の購買意欲を左右する要素であり、デザイナーやメーカーにとって製作し決定する作業は重要な過程である。一般には、デザインはデザイナーの感性から創造され、数値的な取扱いの対象とはなりにくい。しかし、製品の売りに上げに直結する要素である。作品に対する評価が、作品のどの要素と関連するかを、客観的な評価尺度で分析できれば、デザイナーには将来の創作活動に、またメーカーには商品開発の効率化に、それぞれ役立つ。

本研究では、デザインとしてカーファブリック（自動車内装用の布製品）の比較的単純な幾何学模様に着目した。模様への人間による感覚的評価と、画像処理手法によって抽出した数値的特徴との対応関係をもと

に、評価予測モデルの確立を試みた。試料は、共著者が製作したカーファブリックの模様である。画像処理により、各模様を色彩を伴う部分領域ごとへ分離し、各領域の形状および色彩を客観的な数値的特徴とした。そして、人間による評価と数値的特徴の対応関係を調べた。

2章では、感性情報処理の研究の現状と本研究の位置付けを述べる。3章では、提案手法の説明を述べる。4章で、模様データの画像データ化と、補正手法、客観的な評価分析手法の初歩的な実験結果<sup>5)~7)</sup>をそれぞれ述べる。

### 2. 感性評価の現状と位置付け

#### (1) 現状

感性情報を工学的に扱うときの課題は、数値で表現できない人間の主観的かつ感覚的な表現（状態、程度、感情などに関する形容詞・イメージ語）と、物理的

\* システム技術部 光応用計測グループ

\*\* コージィデザイン

表 1 P(V)分析時における吸光光度法, イオンクロマトグラフィー法, CE 法の比較  
A comparison of the results obtained with COL, IC and CE method

Methods	Concentration range/M	Detection limits/M	River water	
			Found/ppm	RSD <sup>a</sup> , %
CE	$5 \times 10^{-7}$ — $5 \times 10^{-5}$	$1 \times 10^{-7}$	1.39±0.08	2.0
Indirect UV—CE <sup>b</sup>	$5 \times 10^{-6}$ — $5 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-6}$	1.32±0.23	5.9
IC	$5 \times 10^{-6}$ — $1 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-6}$	1.22±0.18	4.9
COL <sup>c</sup>	$5 \times 10^{-7}$ — $5 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-7}$	1.33±0.02	0.5

a. Values obtained in 5 measurements.

b. Migration buffer: 3 mM  $K_2CrO_4$ —0.2 mM TTAB—10 mM borate (pH 8.5). Applied voltage: -15.0 kV.

c. Path length: 25 mm.

って得られた値とよく一致し, 本分析法が実分析へも応用が可能であることを示すことができた。

#### 4. 終わりに

本研究ではヘテロポリオキソモリブデート錯体の生成反応のCE分析法への応用を研究し, 溶存する種々の錯体種の分離分析が可能であることを示した。このことにより, 様々なスペシエーション的研究が可能となる。特にヘテロポリオキソモリブデート生成平衡を解析する際, 問題であった目的錯体種検出時の, 他の錯体種の妨害が回避できる。このため, ヘテロポリオキソモリブデートの分離分析化学への応用範囲が広がることが期待される。

#### 参考文献

- 1) M. Bernhardt, F.E. Brinkman, P.J. Sadler (Eds.), "The importance of Chemical 'Speciation' in Environmental Processes", Springer-Verlag, Berlin (1986).
- 2) E. Nieboer, *Analyst*, 117, 550 (1992).
- 3) M.G. van den Berg, *Anal. Chimi. Acta*, 284, 461 (1994).
- 4) J.W. Jorgenson, K.D. Lukacs, *Anal. Chem.*, 53, 1298 (1981)
- 5) D.R. Baker, "Capillary Electrophoresis", John Wiley & Sons, Inc., New York (1995)
- 6) M.T. Pope, "Heteropoly and Isopoly Oxometalates", Springer-Verlag, Berlin (1983)
- 7) D.E. Katsoulis, *Chem. Rev.*, 98, 359 (1998)
- 8) S. Himeno, T. Ueda, H. Niiya, I. Iwai, T. Hori, *Anal. Sci.*, 13, 369 (1997)
- 9) S. Himeno, K. Kusuyama, M. Hashimoto, N. Ishio, *Anal. Sci.*, 14, 681 (1998)
- 10) S. Himeno, Y. Nakashima, K. Sano, *Anal. Sci.*, 14, 369 (1998)
- 11) G.Y. Jung, Y.S. Kim, H.B. Lim, *Anal. Sci.*, 13, 463 (1997)
- 12) A.R. Timerbaev, O.P. Semenova, W. Buchberger, G.K. Bonn, *J. Analyt. Chem.*, 354, 414 (1996)
- 13) S. Pozdniakova, A. Padaruskas, *Analyst*, 123, 1497 (1998)
- 14) Y. Nakashima, H. Shen, K. Kusuyama, S. Himeno, *Anal. Sci.*, 15, 725 (1999)
- 15) Y. Nakashima, T. Goto, I. Kitazumi, S. Himeno, *Electrophoresis*, in press.



(特にコンピュータ上で) かつ客観的な数値情報との対応付けの問題に帰着される。包括的な解析手法は未だ確立されておらず、応用事例ごとに適用範囲を限定した上での成果が報告されているのが現状である。

これまでに報告されている研究は、目的により大きく次の2種類に分類できると考える。(1)主に絵画や景観などの画像データベースにおけるキーワード不要の検索を目的として、感覚的表現から物理量への一方向性の対応モデルの構築と適用が主な機能となるもの。例えば、検索条件を「美しい」「明るい」といった数字ではなく言葉によって指示しても、コンピュータが上記対応モデルによって数値的特徴へ変換し、画像データベース中から指示を満たす画像を検索してくれるといった機能である<sup>1), 2)</sup>。(2)主にデザインの初心者に対する創作支援を目的として、感覚的表現と物理量との双方向の対応モデルの構築と適用が主な機能になるもの。コンピュータは人間による(1)のような言葉の指示を、数値的に変換してデザインを生成して提案するだけでなく、デザインへの評価を人間の感覚に近い形で提示することができる。人間は、デザインに修正を加え評価を確認するという反復作業により、初心者であってもポスター<sup>3)</sup> やハンカチ<sup>4)</sup> について、意図するデザインを得ることができる。ただし単純な構図に限られ、商業的に利用できるレベルではない。

## (2) 位置付け

本研究は、前節の分類では、(2)の範ちゅうに含まれると考える。しかし、創作支援の対象として、初心者ではなく職業デザイナーを想定している点が異なる。ここで職業デザイナーとは、モチーフの選定や作品の仕上げまでを独力で遂行可能なデザイナーを指すものとする。

職業デザイナーには、自分の作品に対する評価が、メーカに採用されたか否か、あるいは一般消費者に売れたか否か、といった単純な評価や分類結果の形でもたらされる。不特定多数の人間に多様な感覚や印象を与えたとしても、知りうるのはそれを集約した最終結果のみである。さらに、職業デザイナーには感覚的なオリジナリティが求められ、コンピュータからの基本構図の提案などは必要としない。過去の作品との相違や類似を指摘したり、むしろ製作中の作品への評価予想、評価者ごとの固有の傾向の分析などを適時デザイナーへフィードバックし、創作作業を効率的にナビゲートしてくれるようなシステムを求めている。

そこで筆者らは、職業デザイナーによる商品としての作品と、それに対して下された人間の評価との関係を、感覚的表現を介することなく、客観的に分析する

ことを目標とした。

感覚的表現と物理量との対応付けでは、一般に多数人へのアンケート作業を必要とする。本研究ではこの作業を用いず、模様に対する人間の評価と模様から客観的に抽出できる数値的特徴とを、直接に関連付けようとするものである。

## 3. 評価解析の方針

図1に、本研究における感性評価予測モデルの構築および適用についての概念図を示す。各試料について、人間の主観的な評価と画像処理による客観的な物理量とを求め、両者を関連付けるモデルを構築する。デザイナーは、創作過程で随時このモデルを用いて評価値を予測する。満足できる予測評価値が得られるまでこれを反復する。

模様には、あらかじめ評価が付されていることが前提である。前章で述べたように、例えば、メーカでの採用／不採用、あるいは、ある人物が任意の基準で行った好き／嫌いなどの分類結果などである。それぞれの模様潜在する感覚的評価に対応する物理量を、色彩や領域の配置状況であるとして、それを数値的特徴量として抽出するために画像処理技法を用いることにした。

図2に、数値的特徴量の基本的考え方の模式図を示す。模様として同図(a)を考えると、これは同図(b)のように、様々な形状と色彩を持つ小領域の集合と考えることができる。さらに各小領域は、同図(c)の楕円形のように単純化することができる。各楕円形領域について、形状と色彩の特徴を計測する。形状については、幾何学的形状特徴<sup>9)</sup>を求めることができる。色彩につ

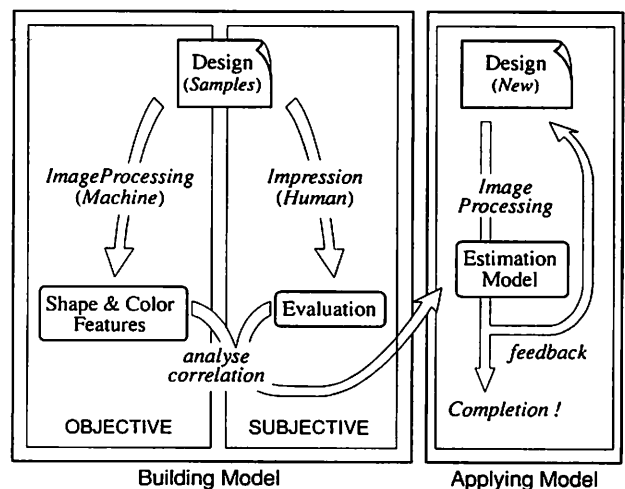


図1 感性評価予測モデルの構築と適用  
Fig1. Building and applying human's impression analysis.

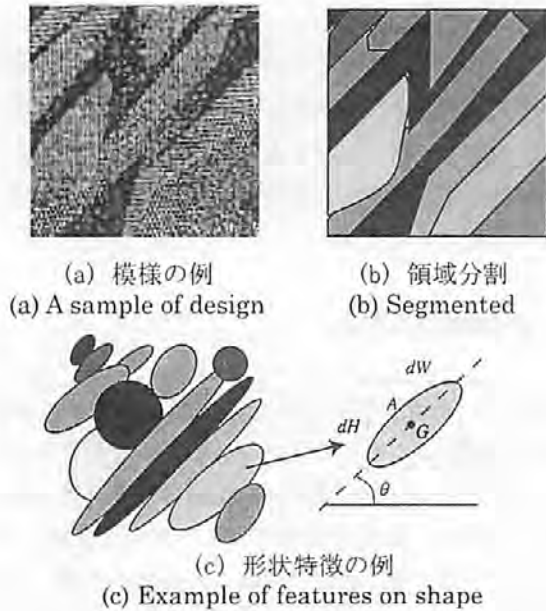


図2 幾何学模様の特徴記述  
Fig.2 Some features on Geometric design.

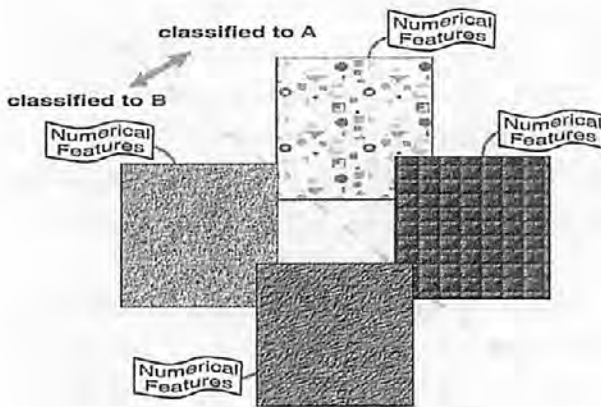


図3 特徴量と評価による分類  
Fig.3 Correlation between human's evaluation and objective features for various designs.

いては、領域内のRGB値—あるいはそれより変換可能な、例えばHSV,  $L^*u^*v^*$ ,  $L^*a^*b^*$ などの、他の色彩表現値—の平均値を考慮することができる。得られた複数の特徴量を、模様固有の特徴ベクトルとする。

評価や分類結果があらかじめ付された試料それぞれの特徴量ベクトルを算出した後、あるいくつかの特徴量によって張られる空間を考える。図3に示すように、複数の試料の特徴ベクトルが、それぞれの評価ごとに、識別できるようなクラスを形成するような、特徴空間を構成できるかを調べる。このとき空間を張る特徴量は、試料の分類する際の基準に影響を及ぼす要因とみなすことができる。例えば、前述の、採用/不採用という評価が付された試料群についてであれば、分類の基準に影響するであろう要因を、具体的な特徴量と

して導き出すことができる。

デザイナーは、その後の創作にあたっては、良い評価につながるその要因を意識することにより、あるいは、提案手法により、創作過程で随時「計測」し、要因に対する値を向上させることによって、創作活動を、より効率的なものにできると考える。

本研究では、2次元の平面の試料を人間が肉眼で見た印象によって下した評価との対応付けを考えている。カーファブリックは、最終的には自動車のシートなどの立体物に加工され、計器類などの内装の他の構成物との調和という観点から評価されるが、3次元的な構造への展開については、現時点では範囲外とする。

#### 4. 実験<sup>5)-7)</sup>

##### (1) 模様の画像データ化

試料の模様をイメージスキャナ (SHARP(株)製, JX-330M) を用いて、デジタル画像化した。スキャン時の解像度は、100dpi(dot/inch)とした。この値は、視力1.0の観測者が、1mの距離をおいての識別限界<sup>8)</sup>と見なせる85dpiに近い値として設定した。以下、画像のデータ化と計測のための画像処理について述べる。

##### (2) 色彩情報の補正

色彩を特徴量のひとつとして利用するには、イメージスキャナの色彩に関する感度特性を入力時に把握し補正する必要がある。スキャナの露光時間を変更する機能を制御して、既知の色彩に対する計測値を調べ、真の値との対応を求める。

また、入力する模様によって、平均的な明度やコントラストが異なることも考慮する必要がある。全体的に暗い模様と明るい模様とを、同じ光量で計測すると、前者では模様のディテールが暗ノイズに埋もれてしまい、また後者ではセンサの最大値を越え、計測値が無意味になる。試料ごとに露光条件を変更することにより、画像データのダイナミックレンジを有効に利用した、信頼度の高い画像データの入力を行うことができる。以上から、次のような方法で画像入力と校正を行った。

まず、画像データのダイナミックレンジの有効利用に関しては、文献11)を参考に、「計測値に飽和を生じない限りの最大の明度で入力」した。図4に、2つの模様—全体に明るいものと、暗いもの—に対する輝度値の分布状態(輝度、あるいはRGBいずれかのチャンネルと考えてよい)の模式図を示す。両方の模様を、同じ露光時間 $e$ で入力すると、明るい模様では、センサや信号伝送回路の電氣的飽和が発生し、また、暗い模

様については、センサの加法性雑音や量子化誤差により  $S/N$  が悪化し、いずれもデータの信頼度が低下する。しかし、それぞれについて、適正な露光時間  $e_1$ ,  $e_2$  を設定することにより、入力値のダイナミックレンジを有効に利用した画像データを得ることができる。その情報を入力した画像データに付加しておき、特徴量抽出などの画像処理時に適宜使用する。

スキヤナの入力特性の補正テーブル作成手順を述べる。補正の基本的な考え方は、色彩、すなわち分光反射率が既知である試料に対して、理想的計測値と実際の計測値が整合するような変換を求めることである。

各色票の、分光光度計による真の色彩計測値を  $c_{i,e}^T$ , スキヤナの計測値を  $c_{i,e}^S$  とする。ここで、 $i$  は  $R, G, B$  の各チャンネル、 $e$  は露光時間を、それぞれ表すものとする。

$$c_{i,e}^T = K \cdot f_{i,e}(c_{i,e}^S) \quad (1)$$

のように、任意のスケール定数  $K$  を用いて、 $e$  ごとに

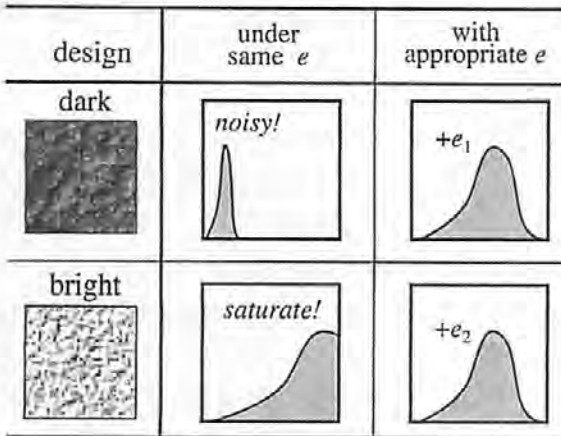


図4 適正な露光による画像入力  
Fig.4 Digitizing designs under appropriate exposure condition.

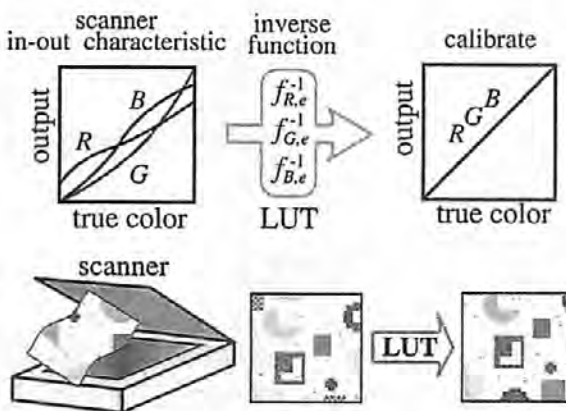


図5 スキヤナ入力特性の校正概念図  
Fig.5 Carribration of image-scanner's color measuring characteristic.

対応関数  $f_{i,e}$  があり、その逆関数  $f_{i,e}^{-1}$  を求めることで、補正が可能になる。

そこで、標準色色見本（色票）の、無彩色の6種を、既知の色彩見本とした。分光光度計（大塚電子(株)製、MCPD-100）を用いて、各色票の絶対的な色彩である  $RGB$  刺激値を求めた。さらに、 $i, e$  ごとに  $f_{i,e}^{-1}$  を求め、[スキヤナ計測値] → [真の色彩計測値] の対応表 (Look-Up-Table, LUT) を作成した。LUTは、計測のつど作成する必要はなく、スキヤナで入力した模様画像データに対して、露光時間とチャンネルに対応したLUTを、画素値に適用し変換すればよい。図5に、スキヤナ入力特性の校正概念図を示す。ここでは、色彩の補正操作の考え方と作業手順のみを述べるにとどめ、補正の実際の効果については省略する。

(3) 特徴量の計測

3章で述べたように、模様は、さまざまな形状を持つ色彩領域の集合とみなせる。ここでは、各領域の色彩や形状の特徴量の計測について述べる。

4章(1)節で作成した各模様の画像データを、図2(b)のような色彩領域に分割する。分割にあたってはテクスチャを考慮する必要がある。試料の中には比較的粗い糸目が用いられたものもあるが、糸の一本ごとに、独立した色領域と見なすことは無意味である。人間の視覚では、微細な色彩の複合状態は、見かけ上混色されるので、同一領域とみなす結果が得られることが望ましい。本研究では、この点を考慮したカラー画像の領域分割手法として、Maらが提案したテクスチャ領域分割手法<sup>12)</sup>を用いた。手法の説明は、ここでは省略する。図6に、用いた試料6点の模様と、それぞれの領域分割処理の結果を示す。直観的に良好な分割結果が得られた。

(4) 重回帰分析結果

試料の模様に対する人間の感覚的表現と画像特徴量との関係のモデル化のために、以下のような基礎的実験を行った。ここでは感覚的表現として「秩序感」を設定した。

図6の領域分割結果におけるそれぞれの分割領域数  $x_1$ , 個々の分割領域の面積の標準偏差 (SD)  $x_2$  を説明変数とし、目的変数を、被験者(1人)が布の模様を目視したときに、領域の配置状態から直感的に感じられる秩序の程度を10段階に数量化した値  $y$  とした。重回帰による  $y$  の予測値  $\hat{y}$  は次のように求められた。

$$\hat{y} = 0.01467x_1 - 0.00418x_2 + 6.42923 \quad (2)$$

表1に、これらの各値を示す。予測値  $\hat{y}$  が実際の「秩序感」の値  $y$  に近いことは、回帰結果が良好であ



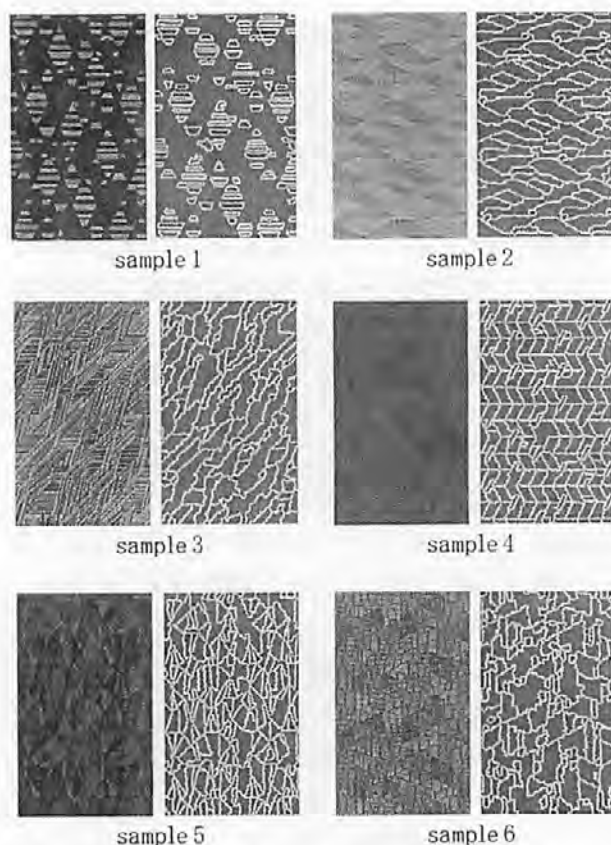


図6 試料の模様(左)と領域分割結果(右)  
Fig.6 Original designs and their segmented results.

表1 秩序性の重回帰分析結果

Table1 Result of analysis with multiple-regression.

Sample	Number of Regions $x_1$	SD of Regions' Area $x_2$	Impression of Order $y$	Expected $\hat{y}$
1	152	66.0	8	8.4
2	121	728.9	6	5.2
3	145	740.4	5	5.5
4	254	201.4	10	9.3
5	287	321.7	9	9.2
6	192	659.5	6	6.5

ることを示している。また、 $x_1$ ,  $x_2$ ,  $y$ の標準化値を $x'_1$ ,  $x'_2$ ,  $y'$ とすると、 $y'$ の予測値 $\hat{y}'$ の重回帰式は次のようになる。

$$\hat{y}' = 0.41669x'_1 - 0.59775x'_2 \quad (3)$$

この回帰係数の絶対値は十分大きく、またその符号から、 $x_1$ ,  $x_2$ と「秩序感」とは、「領域数が多く、またそれら領域の面積のばらつきが少ない程、秩序感が増す」という関係にあることがわかる。これはすなわち、人間の印象によって、「秩序感」という感覚的な基準によって分類した結果と、画像処理によって抽出した特徴量との間に、重回帰分析の手法を用いて、直

観的にも納得できる関係付けを得ることができた。

## 5. 結 言

本論文では、デザインの創造活動の効率化に寄与することを目的として、カーファブリックの幾何学模様を対象に、人間の印象による感覚的な評価と、画像処理によって抽出した特徴量という客観的な物理量とを対応付ける試みについて述べた。

初歩的な実験として、6種の模様に対して、人間が「秩序感」という感覚的な基準によって分類した結果と、画像処理によって抽出した領域数および領域面積の標準偏差との対応関係に対して、重回帰分析を行った。その結果、それらの相関関係が見い出され、客観的な評価分析手法の一具体例として示すことができた。

提案手法を、将来的には職業デザイナーの創作支援システムとしてコンピュータ上に構築することを目指している。例えば、CADシステムと結合させ、ディスプレイ上で創作中の作品に対する評価予測値とそれに影響する要因を、リアルタイムでデザイナーに提示する環境が考えられる。

本論文では、ごく基礎的な実験結果のみを提示した。今後、特徴量をさらに多種類用いて、また試料数も増やして実験を行う予定である。

特徴量ベクトルの計測のための画像処理においては、4章(3)節で述べた領域分割処理が完全な自動処理ではないなど、独立したシステムとして構築していくためには、さらに技法の改良を行う必要がある。

カーファブリックは、最終的にシートや内装として3次元的に表現され、模様の見え方は変化する。デザインは必然的に見え方の変化を伴うものであり、そのような状況を考慮してゆくことも、将来取り組むべき重要な課題である。

## 謝 辞

カーファブリックの実験用試料をご提供頂いた(株)龍村美術織物に謝意を表します。

## 参考文献

- 1) 柴田滝也, 加藤俊一: 電子情報通信学会論文誌D-I, J82-D-I, 1, pp. 174-183, (1999)
- 2) 小松由香, 亀井且有: 電気学会論文誌C, 117, 7, pp. 934-939, (1997)
- 3) 宮崎隆之, 萩原将文: 情報処理学会論文誌, 38,

- 10, pp. 1928-1936, (1997)
- 4) 市野順子, 田野俊一: 電子情報通信学会論文誌D-II, J82-D-II, 10, pp. 1693-1709, (1999)
  - 5) 中谷幸太郎, 森脇耕介, 亀井義弘: 1998年電子情報通信学会情報・システムソサイエティ大会, D-12-37, (1998)
  - 6) 森脇耕介, 中谷幸太郎, 亀井義弘: 2000年電子情報通信学会総合大会, A-15-16, (2000)
  - 7) 中谷幸太郎, 森脇耕介, 亀井義弘: 2001年電子情報通信学会総合大会, A-15-22, (2001)
  - 8) <http://www.vc.hoya.co.jp/faq/1/1-1-2.htm>
  - 9) 鳥脇純一郎, 画像処理ハンドブック, 画像処理ハンドブック編集委員会 (編), pp. 324-325, 昭晃堂, (1987)
  - 10) 森脇耕介, 末国健一: 電子情報通信学会論文誌D-II, J74-D-II, 9, pp. 1321-1323, (1991)
  - 11) 森脇耕介: 電子情報通信学会論文誌D-II, J76-D-II, 9, pp. 1894-1901, (1993)
  - 12) W. Y. Ma etc: Proc. IEEE Int. Conf. on CVPR, pp. 744-49, (1997)

# 綿織物の酵素処理におよぼす 機械的前処理の効果

## *Effect of Needle-Pricker Pretreatments on Cellulase Hydrolysis of Cotton Fabric*

菅井 実夫\*      徳永 一丸\*\*      谷川 味希\*\*\*  
*Jitsuo Sugai      Kazumaru Tokunaga      Miki Tanigawa*

吉崎 枝織\*\*\*      上甲 恭平\*\*\*\*      荒井 基夫\*\*\*\*\*  
*Shiori Yoshizaki      Kyohei Joko      Motoo Arai*

(2001年7月16日 受理)

Effect of Needle-pricker pretreatments on cellulase hydrolysis of cotton fabric was examined. Needle-pricker, a new type of needle processing machine, has been developed. Its mechanism is different from that of conventional raising machine. The principle is to pierce fabric by ultra fine needles with barbed tips. The action of the needles put the surface and structure of the fabric into disorder and then the fabric became soft and voluminous. The effects of Needle-pricker treatment and cellulase hydrolysis on cotton fabrics were examined by means of the changes in mechanical properties. At an initial stage of cellulase hydrolysis, Needle-pricker treatment influenced little on the tensile strength of cotton fabrics. It is suggested that cellulase hydrolysis may be occurred mainly at that time on the fluff that has been made by Needle-pricker.

キーワード：綿布，ニードルブリッカー，セルラーゼ，酵素処理，風合い

### 1. 緒言

繊維工業における酵素利用は、織物を製織するときの糸切れや毛羽立ちを防ぐために経糸に糊付されたデンプンを分解除去するために $\alpha$ -アミラーゼが用いられたことに始まる。その後、絹精練においては、繊維表面のセリシンを除去するために従来のセッケンにかわりプロテアーゼが用いられてきた。その他、綿繊維の酵素精練剤として、ペクチナーゼ利用も工業的に検討され始めている。これら繊維工業用酵素の使用量は、洗剤用、デンプン工業用に次ぐ量であったが、1988年度の時点では工業用酵素全体の5%にすぎなかった。その後1990年代初頭からセルラーゼの利用量が飛躍的に増加し、繊維加工における酵素使用量は1994年には全酵素利用の約15%を占めるまでになり、現在に至っ

ている。

セルラーゼを用いた繊維加工法は、1977年に工業技術院から特許出願されたが、1980年代後半から実際にセルラーゼの応用が始まった。今日では綿、レーヨン、麻などのセルロース系繊維に柔軟性を付与する目的や、不要な毛羽を除去することにより生地外観の美化および光沢性を向上させる目的で使用されている。またジーンズ等に着古し感を与える加工法も広く行われている。一方、セルラーゼによる繊維加工はセルロース分子主鎖が加水分解されることにより繊維強度低下を引き起こす問題を抱えている。そのため、酵素処理条件を厳密にコントロールすることで、生地への必要以上の損傷を抑え、毛羽あるいはフィブリルの除去による軽量化と外観美化効果を高める方法が検討されている。

ところが、セルロース繊維へのセルラーゼの反応は、単繊維の微細構造、糸の構造および編織物の組織などの種々の因子に影響を受けるので、酵素反応条件のコントロールは非常に困難である。そのため、これまでにセルラーゼ処理にともなう物性変化に関する基礎的

*	生産技術部	繊維加工グループ
**	丸一技研	
***	京都女子大学	家政学部
****	京都女子大学	短期大学部
*****	大阪府立大学	農学部



研究<sup>1)</sup>や、強度低下を極力抑えた風合いのソフト化、外観・ピリング性の改善をめざした適正条件の検討など多くの研究が行われている。

我々は、以前より特殊ニードルを用いた新規物理加工機（ニードルブリッカー<sup>2)</sup>）の各種繊維製品への適用性について検討している<sup>3)</sup>。本報告では、ニードルブリッカーを綿織物に適用し、この処理によりもたらされた織物構造および繊維構造の変化が、セルラーゼ処理における綿繊維への酵素反応にどのような影響をおよぼすかについて検討した。得られた知見が繊維加工における酵素処理条件をコントロールするための一助となることを目的とした。

## 2. ニードルブリッカーの機構とその特徴

加工試作機の具体的な構成と機構を図1の写真により説明する。特殊形状ニードルを貼りつけた針布(図1中のB)が小径ロールの外周に巻きつけられ〔以下ニードルロールと呼ぶ(図1中の1)〕、このロールが生地を搬送する駆動力をもった大径回転ドラム(図1中の2)と接するように設置されている。生地加工

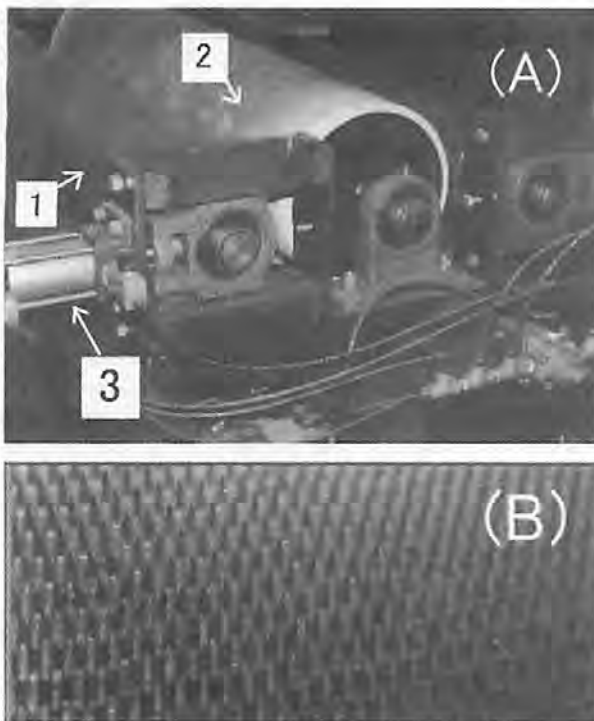


図1 ニードルブリッカー試作機 (A) ニードルロール拡大図。(A)：ニードルロール(1)、メインロール(2)エアージャッキシリンダー(3) (B)：特殊形状ニードル

The picture of (A) a prototype of needle pricker and (B) an enlarged picture of a needle role.  
(A): (1) needle role, (2) main role and (3) air-jack cylinder. (B): its special shape of needles.

はこの両ロールを通過する際にニードルロールによって行われる。生地加工時のニードル深度の制御は、ニードルロールに取り付けられたエアシリンダー(図1中の3)のジャッキ圧を変えることにより行われる。

## 3. 実験

### (1) ブリッカー処理

ブリッカー処理に用いた試料は精練漂白織物(経糸：綿糸40s, 横糸：綿糸40s, 組織：綾織, クラボー製)で、その生地の両面それぞれに処理を行った。また、ニードルロールの生地への接地圧の調節は、エアージャッキ圧を40Paおよび60Paに調整することで行った。生地への処理回数は、10回(表裏とも10回)から80回とし、表1に○で示した11試料を調製した。

表1 生地へのブリッカー処理条件  
Treatment conditions of samples

シリンダー圧\処理回数	0	10	20	30	40	50	60	80
未処理布	○							
40Pa		○	○	○	○		○	
60Pa		○	○	○		○		○

### (2) 酵素処理と減量率

各試料を105℃の熱風乾燥機中で4時間乾燥し、絶乾重量を求めた。所定pHの酢酸あるいはリン酸緩衝液を用い、表2に示したノボ社製市販セルラーゼ(セルソフトL, セルソフトUL, デニマックスBT, デニマックス501S)による酵素溶液を調製した。各試料は、90℃の熱水で30分膨潤させたのち手で絞り、所定の酵素溶液に浸漬した。酵素処理はターゴトメーターを用い、回転数50rpm, 浴比1:50で1時間まで行った。酵素処理後、直ちに布と糸くずを取り出し90℃の熱水で15分処理して酵素を失活させた後、水洗して、ろ紙に挟んで風乾した。液中に浮遊する毛羽は、ろ過して取り出し、同じく風乾した。その後、風乾した各試料と毛羽の絶乾重量を求めた。酵素処理に伴う減量率は、処理前後の試料の絶乾重量より求めた。

表2 酵素処理条件  
The properties of enzymes used

酵素名	濃度	pH	処理温度(℃)
セルソフトL	2 g/l	5	50
セルソフトUL	6 g/l	5	60
デニマックスBT	6 g/l	6	60
デニマックス501S	6 g/l	6	60

(3) 物性評価方法

(A) KES測定

風合いについて、KES試験機（カトーテック(株)製）を用い、標準条件にて、圧縮特性、表面特性、曲げ特性ならびにせん断特性を調べた<sup>4) 5)</sup>。

(B) 引裂強度測定

引裂強さは、エレメンドルフ型引裂試験機を用いて、JIS L 1018で規定されたペンジュラム法で測定した。

4. 結果と考察

(1) プリッカー処理による特性変化

(A) 形態変化

綿織物にニードルプリッカー処理を行ったことで、どのような形態変化が生じたのか実体顕微鏡を用いて観察した。その結果、原布と比べ「毛羽立ち」が増加し、糸が押しつぶされたような「ほぐれ」が観察されたが、針が貫通した形跡は認められなかった。また、この「毛羽立ち」や「ほぐれ」は、プリッカー処理回数が増加により多く見られた。(図2参照)

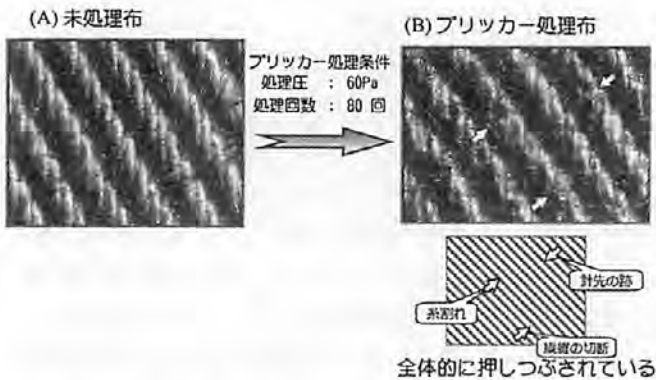


図2 プリッカー処理した綿布の生地表面 (A) 未処理布、(B) 両面各80回処理布

The surface picture of pricker-treated cotton fabric. (A): untreated sample, (B): sample pricker-treated 80 times on each side.

(B) KESによる物理的特性変化

(a) 圧縮に関する特性値変化

KES試験機により測定した圧縮特性値の変化を図3に示した。横軸には圧縮回復性(RC: 大きい値を示すほど、回復性が大きい)、縦軸には( $T_0-T_m$ )をとり、この値を毛羽による膨らみと仮定した(KES試験での通常の「フクラミ」とは異なる)。物理加工は、原布

に対し、圧縮に関する回復性を低下させる方向に作用し、毛羽による膨らみを増す方向に作用していることがわかる。

40Paのニードル圧で処理した試料で見ると、処理回数が10から20, 30と増加するにつれ毛羽による膨らみが増している。そこから40回への変化では毛羽による膨らみは低下するものの、圧縮からの回復性が増す方向へ作用しているが、60回への変化は、再度圧縮が回復しにくい方向へ作用しているようである。この動きは弱いプリッカー処理での毛羽立ちと、さらに引き続くプリッカー処理での生地本体への毛羽の押し込めが生じたためと考えられる。一方60Paの処理布では、この動きが加速されるようである。

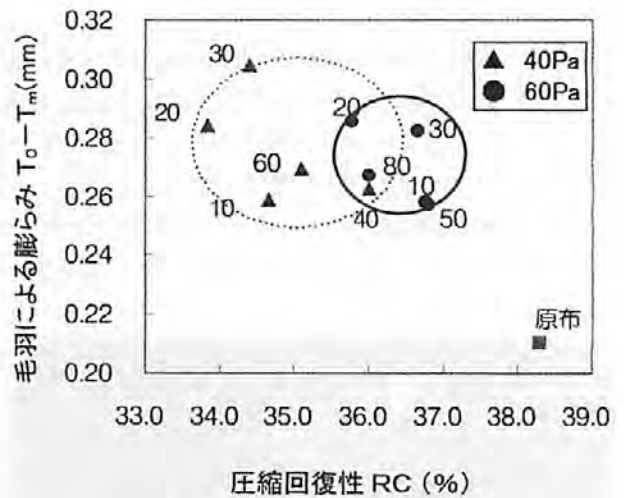


図3 圧縮特性に及ぼす綿布へのプリッカー処理効果。T<sub>0</sub>: 0.5gf/cm<sup>2</sup>での厚み、T<sub>m</sub>: 50gf/cm<sup>2</sup>での厚み、RC: 圧縮回復性

Effect of pricker-treatment on the behavior of mechanical characteristic compression value of cotton fabric; T<sub>0</sub> a thickness of a sample at the pressure of 0.5gf/cm<sup>2</sup>, T<sub>m</sub> a thickness of a sample at the pressure of 50gf/cm<sup>2</sup> and RC compress resilience.

(b) 生地表面に関する特性値変化

KES試験機により測定した生地表面特性値の変化を図4に示した。横軸に摩擦係数MIU(値が大きいほど滑り難い)、縦軸に表面粗さSMD(値が大きいほど表面がざらついている)で表した。ニードル圧40Paならびに60Pa処理の生地への接圧の違いに係わらず、試料の全体的な動きとしては、この物理処理が「滑りにくく、表面の凹凸を増す」方向へ生地の変性作用を及ぼしていることがわかる。この作用については、ニードル圧40Paよりも60Pa処理のほうが効果が強く現れるが、処理回数の増減には、はっきりとした傾向が現

れていない。いずれにせよ、このニードルプリッカーによる物理処理が生地表面を“荒している”ことがわかる。

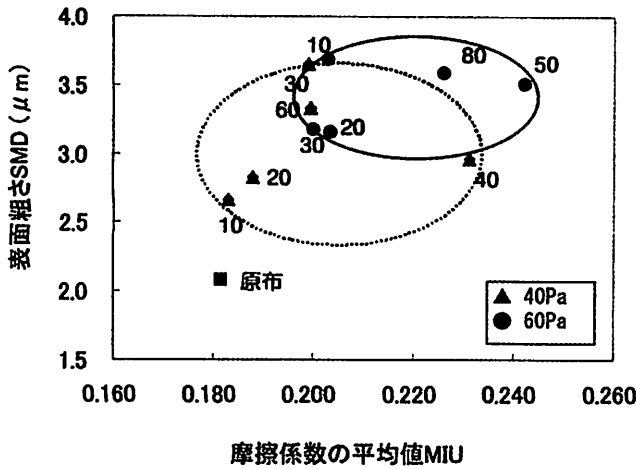


図4 綿布へのプリッカー処理が表面特性におよぼす効果, SMD; 表面粗さ, MIU; 摩擦係数の平均値

Effect of pricker-treatment on the behavior of geometrical roughness (SMD), mean deviation of frictional coefficient (MIU) of cotton fabric.

(c) その他の特性値変化

KES試験機での物性測定値より、曲げ特性に関しては、プリッカー処理は全体的には「曲げ易いが、曲げ戻りが悪い」方向へ生地特性を変化させたこと、また、せん断特性に関しては、「せん断され易いが、せん断回復性が悪い」方向へ生地の特性が変化したことがわかった。

これらの現象から推察すると、綿布へのプリッカー処理の効果は、生地に膨らみを持たせ、生地表面を荒し、生地の繊維交差点付近では間隙が広がるなど糸および織物構造に大きな変化を生じさせることがわかった。

(C) 引裂強度変化

図5は、横軸にプリッカー処理回数、縦軸に引裂強度保持率を表している。いずれのニードル圧試料もプリッカー処理回数が少ない場合に、一旦、強度が増加している。これは、試料がニードルロールを通過した際、押しつぶされて糸密度が小さくなり、引裂力が分散したためと考えられる。その後、処理回数が増加するにしたがい順次低下している。これは、プリッカー処理により布全体が損傷を受け、糸そのものの強度が低下したためと考えられる。

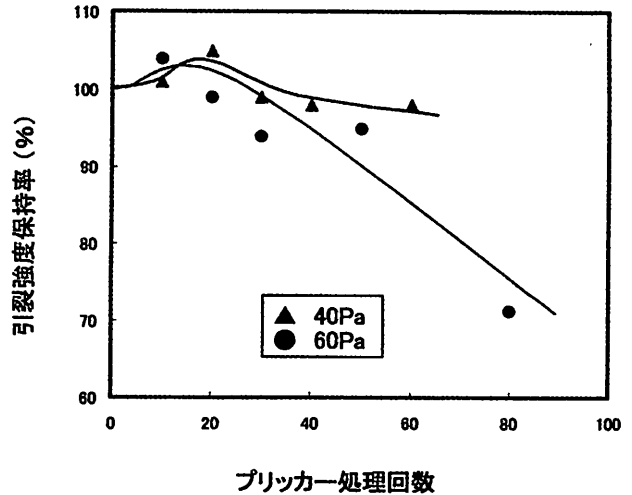


図5 綿布へのプリッカー処理が生地の引裂き強さにおよぼす効果

Effect of pricker-treatment on the behavior of tearing strength and numbers of pricker-treatment of cotton fabric.

(2) 酵素処理による特性変化

(A) 各種セルラーゼ処理に伴う形態変化

各プリッカー処理布にセルソフトL, セルソフトUL, デニマックスBT, デニマックス501Sを用いて1時間の酵素処理を行った試料について、実体顕微鏡により形態変化を観察した。その結果、原布にセルソフトLで処理した試料では毛羽がなくなりすっきりとした状態に見えた。ニードル圧40Paで20回処理した試料、および60Paで80回処理した試料に関しては、毛羽はほとんど除去されておらず、プリッカー処理で広がった繊維交差点の間隙も元に回復した。セルソフトULに関しては、試料表面の毛羽はほとんど除去されなかったものの、プリッカー処理により生じた間隙の広がり元の状態近くに回復した。

デニマックスBTおよび501S処理した試料については、毛羽は全く除去されなかった。

(B) 各種セルラーゼ処理に伴う減量率と引裂強度変化

各試料にセルソフトL, セルソフトUL, デニマックスBT, デニマックス501Sを用いて1時間の酵素処理を行った結果、セルソフトULは、セルソフトLに比べ全く減量は見られず、引裂強度もほとんど低下していない。デニマックスBTに関しては、デニマックス501Sと比べて、さほど減量しておらず、引裂強度も保っていた。すなわち減量率の程度はセルソフトL>デニマックス501S>デニマックスBT>セルソフトULの順で、こ

れら4種類の酵素の中で、減量率・引裂強度保持率ともに最も大きな変化が見られたのは、セルソフトLであった。そこで、セルソフトLに対して詳細な実験を行った。

セルソフトL処理による酵素処理時間と減量率の関係について図6に示した。ブリッカー処理布の減量率は未処理布の減量率に比べ、初期段階における反応は低く、1時間処理後ではほぼ同程度の減量率を示した。

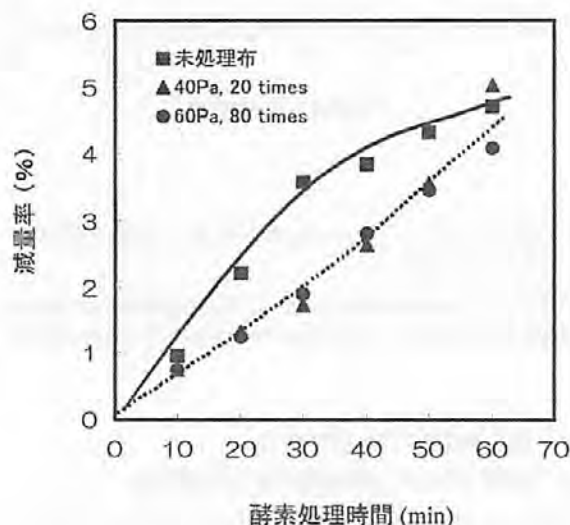


図6 ブリッカー処理綿布の酵素処理による生地  
の減量挙動

Weight loss of cotton fabric after enzymatic treatment.

また、酵素処理時間と引裂強度保持率との関係については図7に示した。ブリッカー未処理布は処理時間とともに低下し40分後はほぼ一定となる関係が得られた。それに対し、ブリッカー処理布では初期段階の反応で高い引裂強度を保つ傾向が認められたが、1時間処理後にはブリッカー未処理布に比べ激しい強度保持率の低下を示した。これらの結果から、その初期段階の反応では反応部位が主に強度に関与しない部分、すなわちブリッカー処理により新たに毛羽立ちした布表面付近の毛羽状繊維に制限され、主としてここに酵素が作用していることがわかった。しかし酵素溶液中での処理により、ブリッカー処理で生じた糸と糸および繊維と繊維の間隙の広がりが元に戻るが、さらに酵素反応がそれ以上進むにつれ、ブリッカー処理で傷められた繊維強度に関与する部位への酵素反応が進行し、ブリッカー処理を行っていない織物に比べ、大きな強度低下を引き起こさせるように作用していることがわかった。

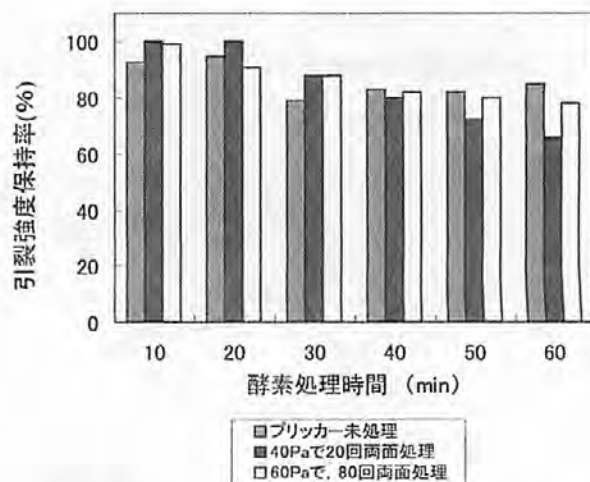


図7 ブリッカー処理綿布への酵素処理による引張り  
強さ保持率への影響

Effect of cellulase treatment time and pricker-treatment conditions of cotton fabric on the behavior of retention of tearing strength.

## 5. 結論

ブリッカー処理は布表面の糸をほぐし「毛羽立ち」状態にし、さらに糸を押し広げ「ほぐす」状態に作用し、綿織物に形態および力学特性変化をもたらす。特に、引裂強度の低下を引き起こしていることがわかった。またブリッカー処理により、生地は圧縮回復性が低下し、曲げ・せん断されやすく、せん断から回復し難い特性に変化することがわかった。すなわち生地本体は扁平化し、糸と糸の間隙が広がることがわかった。

ブリッカー処理後の綿織物に酵素処理を行った場合、一般的に引裂強度の低下を促すが、処理布に対して、初期段階における酵素反応は、引裂強度を低下させる部位には働いていないことが推察できる。これらの成果により、ブリッカー処理条件の制御により、酵素処理効果を変えることができる可能性を見いだした。

## 参考文献

- 1) 上甲恭平, 菅井実夫, 木村和臣, 林 壽郎, 荒井基夫, 繊維学会誌, 56, 473 (2000)
- 2) 徳永一丸, 公開特許公報, 平 11-302965 (1999)
- 3) 菅井実夫, 徳永一丸, 上甲恭平, 荒井基夫, 日本繊維機械学会誌投稿中。
- 4) 原田隆司, 斎藤実, 繊維学会誌, 46, P259 (1990)
- 5) 松平光男, 宮川まり子, 日本繊維機械学会誌, 43, T120 (1990)

## 介護施設におけるタオルの現状調査

*Investigation of Towel to Use in Care Facilities*

赤坂 長吉\*      住 好一\*      宮崎 克彦\*  
*Nagayoshi Akasaka Yoshikazu Sumi Katsuhiko Miyazaki*

根津 修\*\*      東 忠宏\*\*      亀田 良兼\*\*\*  
*Osamu Nezu Tadahiro Azuma Yoshinori Kameda*

(2001年7月16日 受理)

At present, many companies are developing care goods. We want to develop the "care towel" to be used at care facilities for the elderly. So we had decided to design one by ourselves, and we conducted a survey by interview about towels in some care facilities for the elderly. It was found that the towel is required to be of suitable sizes for the elderly to handle and to have high performance such as good wash durability and high absorbency.

キーワード：タオル，清拭，衛生，拭き取り，介護，織機

## 1. はじめに

明治初年に海外から輸入されて以来100年の歴史を超えるタオル<sup>1)</sup>は、人々の生活と文化に貢献し、今日では日常生活に欠かせない必需品となっている。

また、時代とともに特徴的な需要があり、社会状況をよく反映する繊維製品であるとも言われている。

「文明開化」が叫ばれ、風俗に大きな変化があった明治初年当時、タオルは多くの舶来品と共に、当時流行していた「襟巻き」として輸入され、高価な装飾品であった。そこで生産者は、開発にしのぎを削り、タオルの国産化に成功する。その後も技術開発が積極的に行われ、タオル産業は大きく発展し、現在に至っている。

昭和40年代初頭の集合住宅化（団地）時代にはバスタオルの需要が増大し、昭和50年代のレジャー化時代にはスポーツタオルの需要が増大した。また、若い女性の間でモーニングシャンプー〔俗称「朝シャン」〕が流行した昭和63年頃、洗髪後に早く水分を吸うタ

オルの吸水機能が注目され、洗髪用タオルというジャンルで大量に消費された。この商品開発の背景には、素材に極細繊維を可能とした合成繊維分野の技術進歩があげられる。

最近では、さまざまな分野で地球環境・ヒトに優しいもの作りが注目されており、タオル製品についても同様のコンセプトで開発が行なわれている。天然素材やリサイクル素材の使用によるエコロジー商品、また、使う人の快適性を追及した製品作りも行われている。一方、現在の社会状況に目を移すと、わが国では人口の高齢化が進み、平成12年度には介護保険法が施行された。これに伴い、さまざまな介護関連商品が開発されている。生活密着商品であるタオル製品にとっても、介護施設等の充実に伴い、新たな消費需要が創出された。

介護現場でタオルを使用する場合、主に介護人が要介護人を拭くこととなる。従って、自動動作で拭く一般的な場合と異なり、手や顔、口、身体、頭髮など、拭く部位ごとに、タオルの使い勝手は違ってくる。しかしながら、使用されているタオルは既存の市販製品であり、用途別、作業効率などが考慮されていないのが現状である。

そのため、タオル製品にも介護用商品として、目的

\* 泉佐野技術センター 繊維製品開発グループ

\*\* システム技術部 映像・音響グループ

\*\*\* 生産技術部 アパレルグループ



に応じた機能が発揮できるような商品開発が求められている。そこで我々は、使用部位別に適した機能性を具備した介護用タオル製品の開発を試みた。

本報では、介護現場で実際に使用されているタオル製品の特徴、作業性を分析するために行った調査を基に、介護用タオル製品開発の可能性や方向性について報告する。

## 2. タオルの種類と使い方

### (1) タオルの種類

タオルを用途別に4種類に区分けした。即ち、浴用タオル、おしぼり、バスタオル、タオルケットである。表1にそれらの、商慣用的な規格、仕様を示す。

表1 タオルの種類と用途  
The kind and use of towel

種類	規格・仕様
浴用タオル	JIS L4105「浴用タオル」の規格がある。純綿糸使用で入浴時又は洗顔時に使用されるもの。幅：33.5～35.5cm 丈：83cm以上 質量の区別により3種類に分かれている。1ダース(12枚)質量により 675g～750g 750g～900g 900g～1125g その他、これに準じるタオルが多く使用されている。
おしぼり	喫茶店等で手拭として濡れタオルを丸く絞って客用に使用されるもの。 幅：28～31cm 丈：50cm 質量：約250g/12枚
バスタオル	当初は「湯上げタオル」と呼ばれ、入浴後の身体の拭き取りに使用される。 幅：56～84cm 丈：107～152cm 質量：1025～6000g/12枚
タオルケット	先晒タオルやドビー織でバイルに綿以外に合繊やウール使用もある。 幅：115～132cm 丈：152～178cm 質量：750～1100g/1枚

### (2) タオルの使い方

タオルの主な使用目的は汚れや水分等を拭き取ることにある。タオルでの「拭き取り行為」について分析すると、自分自身が拭く時と他者の身体を拭く時がある。この拭き取り行為については、「フィードバック理論」でモデル化<sup>2)</sup>することができる。

拭き取り行為は目標とする肌の水分や汚れを自己の意思で設定し、それ以上の濡れ、汗、汚れを外乱としてとらえ、肌の状態を感覚で判断し「ワイピング」や「パッティング」の拭き取りを行う。そのため自分の身体を拭く(こする、ぬぐう)時は感覚と目標値が合致する。

しかし、介護現場で、要介護人が介護者に拭いてもらう場合、拭く側と拭かれる側とで感覚の目標値が異

なってくる。介護者が強く拭いたつもりでも要介護人の拭き取り感覚は「もっと強く」または「弱く」、「ソフトに」とかを認識し、ズレが起る。介護技術の違いもあるが、この認識のズレが問題となる。このズレを埋める重要な役目として、タオル製品の機能付加が求められる。

## 3. 介護現場におけるタオルの使用実態調査

### (1) 調査方法

調査方法は8施設の教諭、看護婦、病棟婦、寮母からタオルの使用現状について、聞き取り調査を行った。調査項目として使用部位別での実態を明らかにするために、朝の洗顔、食事、入浴、清拭<sup>3)</sup>、下用、寝具時に、どのようなタオルを、どのように使用しているかについて対面方式で行った。

### (2) 調査施設

調査に協力頂いた8施設と対応者を表2に示す。

対応者の職種は幾分異なるが、7人は婦長、看護主任、教諭で看護ベテランの方が多かったが、タオルの洗濯や手入れを担当している現場職員の聞き取りも行った。

表2 調査介護施設  
Care facilities for investigation

	施設名	対応者	性別
1	看護高等学校	看護教諭	女性
2	老人保健施設	管理栄養士	女性
3	病院付属老人保健施設、特別養護老人ホーム	看護部長	女性
4	精神・神経専門病院	看護婦長、看護主任	女性
5	成人病専門病院	看護副部長、看護主任	女性
6	身体障害専門病院	病棟婦2名	女性
7	呼吸器専門病院	婦長、看護主任	女性
8	特別養護老人ホーム	寮母	女性

## 4. 結果と考察

### (1) 洗顔時のタオル

図1に示すように、朝の洗顔時の使用タオルは、8施設中6施設は浴用タオルで、2施設はおしぼりを使用していた。各施設とも要介護人が自分で洗顔できる時は個人持ちタオルが多く使用され、寝たきりの時は施設の提供品を使用することが多い。

質量は50～70g/枚の白色標準品が使用されており、浴用タオルの規格では軽目のタオルに相当する。

一方、施設によっては洗顔時、保温の必要性のため、蒸しタオルが使用されている。蒸しタオルは保温性を



高めるため、厚地のタオル地であるが、絞り難い欠点がある。介護側の作業効率から考えれば顔の拭き取りは複数枚のおしぼりが最適だとの意見もあった。

総合的に見れば、洗顔時における、タオルとしては、大きさ、吸水性、使い易さ等から軽目の浴用タオルが最適と思われる。

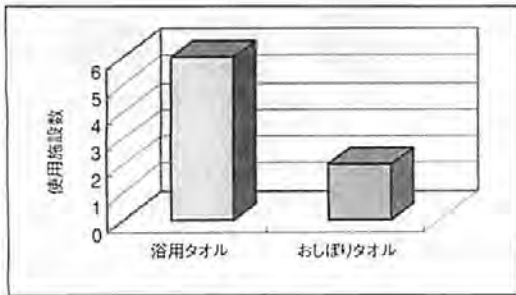


図1 洗顔時使用タオル  
Face towels

(2) 食事時のタオル

図2に食事時のタオルの使用状態を示す。8施設中、各々4施設におしぼりと浴用タオルの使用が分かれた。おしぼりの使用は施設からの提供品とリースの関係から使用されている。

食事時におけるタオルの使用目的は口拭きと食べこぼしを拭く場合が多く、各施設では感染症予防の立場から個人持ちで、家庭からの持ち込みタオルが多く使用されている。

介助の立場から考慮すれば、食事用タオルの仕様が重視される。何故なら、介護者が拭く時や要介護人が自ら拭く時も口拭きが中心であるが、浴用タオルでは端や中心部で拭くと反対側の端が扱い難く、上手に拭くことができない。機能中心で考えると大きさ、使い易さ等からおしぼりの使用が効率的である。

(3) 入浴時のタオル

図3に入浴時の使用タオルを示す。始どの施設では浴用タオルとバスタオルの併用が多いが、バスタオルのみ使用の施設もある。併用の場合は浴槽で身体を暖め、洗場で身体を洗い、浴用タオルで拭き取り、その後バスタオルで拭き取り衣服を着用する。

バスタオルのみ使用の施設では、「機械入浴」や洗浄用スポンジにより身体を洗い、入浴後、バスタオルで水分を拭き取っている。

入浴時の使用タオルは自分で入浴のできる者は個人持ちタオルが多く、使用される浴用タオルは質量50～60g/枚の後晒白・黄色であるが、時には、白と水色のストライプ柄（外国製）タオルの使用もあり、身体の清拭が主な目的で、軽目のタオルが適していると思われる。

バスタオルの大きさはリース物で62cm×123cmや70cm×120cmで、規格内製品を利用している。大判バスタオルの90cm×160cmのものもあり、患者の敷布や移動用に使っている施設もある。要介護人が高齢者の場合、寒気の激しい冬期は、入浴中と湯上り時の温度差が大きいので、身体保温のためには、身体に付着する湯滴、汗や水分をバスタオルですばやく拭き取ることが非常に重要である。それゆえ、高齢者の要介護人にとって、高吸水性バスタオルの使用は必要であり、大きさ、使い易さからして、拭き取り作業効率の良い体型にあったバスタオルが望まれる。

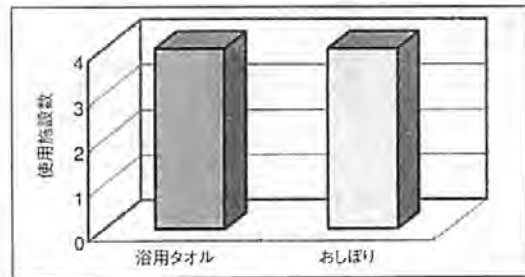


図2 食事時使用タオル  
Towels during the meal

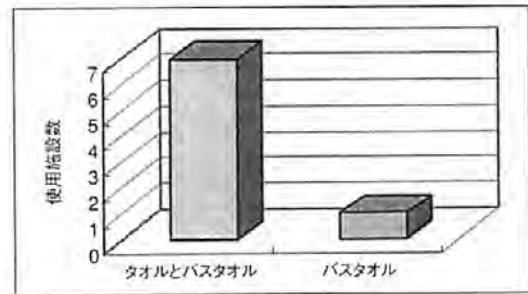


図3 入浴時使用タオル  
Towels for the bath

(4) 清拭用タオル

図4に清拭時のタオルの使用状態を示す。清拭は身体の皮膚を清潔にし、感染を予防する行為であり、摩擦刺激により血行を促す重要な看護・介護作業で、7施設で清拭が行われている。1施設では衛生面の立場から清拭を「機械入浴」で行っていた。

清拭用タオルは6施設で浴用タオル、1施設でおしぼりを使用している。清拭用タオルとしては薄地で乾燥し易く、軽量で、大きさが浴用タオルの半裁よりやや大きめ（浴用タオルの約70%）の小判タオルやおしぼりの方が使用し易いとの意見が多く、機能では柔らかく石鹸の泡立ちがよいタオルも求められている。

一方、厚地の絞り難いタオルは敬遠されるが、温湯で温めたタオルは冷め難いため、冬期では体温保持のために使われており、清拭の使用部位により求められるタオルの仕様は異なる。即ち、垢こすり用には薄地

のタオル、温熱刺激は厚地で、大き目のタオルが便利である。

また、機能面から手袋方式（ミトン）のものが薄地で、石鹸液を付けるタオル地製品として便利であるとの意見もあった。また、清拭時の身体部位別に上用、下用に区別した場合、要介護人への精神的配慮から、タオルは色別で分けられている。

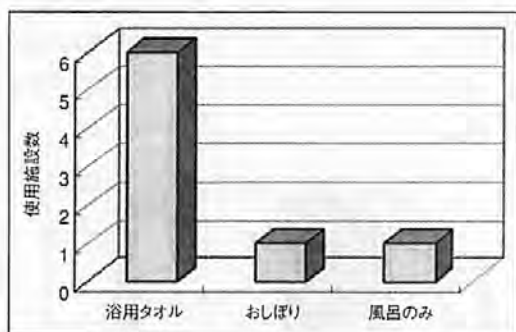


図4 清拭用タオル  
Towels for washing body

#### (5) 下用タオル（用便処理）

学校以外の7施設における、下用タオルの使用状態を図5に示す。これは用便（大便）時の使用状況であり介助・介護作業の中で最も重要な拭き取り行為である。

用便の処理方法は始めに紙製品や綿花で拭き取り、次いで下用タオルおよびガーゼで拭き取る。

特に下用タオルは「使い古し風」の浴用タオルが良いとの意見があった。

また、下用として専用の綿布（幅36cm、丈77cm）を温湯で暖めその後、拭き取りおよびアルコールで消毒を行っている施設もあった。

各施設とも専用タオルや感染症問題から「使い捨てタオル」の希望が多く、下用タオルとしては、1回の使用時に数枚使用し、1枚目のタオルは、こびりついた便をこすり取り、2枚目はぬぐい取り、3枚目は肌についた尿等を拭き取ることに使われる。

下用タオルは直接捨てるため、特にコスト意識が高く、前述のように洗顔、入浴用タオルの使い古しを裁断し使用しているのが実情である。

素材的に、タオルは紙タオル等に比べて作業性に優れているとの意見が多く、専用タオルの開発が求められている。

開発の方向性を介護作業から分析すると、汚物に直接接触するタオルの片面は、吸水性が必要であり、介護者が把持する反対側は、汚物の移汚を防止するため、疎水性が必要となる。形態は、使い易さからして薄地で、おしぼりより大きめサイズが良い。

また、綿以外の素材を作業性を損なわない部分に使用することによりコストの低減を図る。

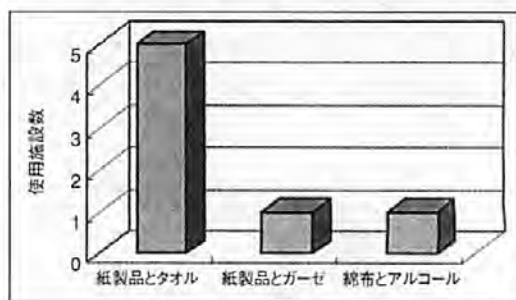


図5 下用タオル  
Articles for wiping away the feces

#### (6) 寝具用タオル

図6に寝具用タオルの使用状態を示す。4施設において大判バスタオルが使用されており、要介護人の移動、床敷、被せに利用されている。床敷の場合、頭部や身体の上半部の下に大判バスタオルを敷くことで寝返りがし易くなる。これはタオルの織物構造による弾力性機能が、床ずれ防止や安楽な姿勢保持の役目をしている。洗濯性に優れ、少し厚地で、吸水機能が高い製品が求められる。

タオルケットは、毛布代わりに使用されている。特に夏期の使用頻度が多いが、使用中、爪にパイルが引掛かる等の課題もある。

寝装関連分野におけるタオル素材を利用したその他の製品としては、枕カバー、ガウン等広く展開されているが、今後、介護用製品としての応用開発が期待される。

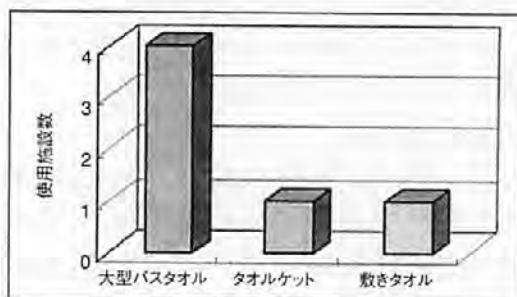


図6 寝具用タオル  
Towels for bedding

以上のことから、介護用タオルの開発の方向性及び機能性向上の条件として下記の項目が挙げられる。

- (A) 介護現場における作業効率を向上するためには、口、顔、身体、臀部等、拭く部位ごとに、目的に合った専用タオルの開発が必要である。
- (B) 清拭用タオルは浴用タオルの約70%の大きさで、やや薄地が求められる。
- (C) 介護用タオルは、耐洗濯性が求められるため、一

般仕様のタオルよりも、特にヘム〔タオルの短辺部の織端〕がほつれないような対策が必要である。

- (D) 下用タオルとしては、タオルの表裏で、吸水機能が異なる薄地の製品が求められる。
- (E) 要介護人にとって、拭かれて心地のよいタオルを開発することは、豊かな介護環境の創出につながる。

## 5. まとめ

各施設における調査の結果、機能を高度化することにより、タオルはより介護に適した製品となる可能性が大きいことがわかった。一般に、素材、寸法規格、機能等を検討すれば、要介護人が拭かれて心地の良いタオル製品の開発ができる。すなわち、タオルが手拭用から食事、入浴、清拭、下用に至るまで有効に利用される製品となるためには、使用部位別専用タオルを

開発することが必要であり、企画設計の段階より多くの介護専門家の有効な知識を得ることも重要である。

拭き心地の良い専用タオルは、介護者と要介護人が「拭く」という行為により人間関係が親密化し、要介護人が生理的、精神的に満足し自立心が発生することのできる用具となることができる。

## 参考文献

- 1) 岡本彰一, 本邦タオル工業誌, p28, 日本タオル工業組合連合会 (1935)
- 2) 赤坂長吉, 住 好一, 宮崎克彦, 根津 修, 東 忠宏, 亀田良兼, 大阪府立産業技術総合研究所, 研究発表会要旨集, p24 (2000)
- 3) 青木康子, 内田卿子, 国分アイ, 吉武香代子, 看護のこころを生かす 看護技術のキーポイント p17, 株式会社 学習研究社 (1994)

