

技 術 論 文

色彩心理学的アプローチによる 中小製造業PRホームページの設計手法

Homepage Design Method for Small Company Using Color Psychological Technique

吉野 正紀*

Masaki Yoshino

(2004年7月1日 受理)

The color psychology approach was found to be effective for extracting corporate images when designing a corporate homepage. That approach is also capable of clarifying strong and weak points of the company business. This paper describes a simple method of one-page homepage design for small companies that do not have skilled persons to produce a homepage. This method determines seven information items of the corporation and standardizes the arrangement of those information items on the homepage. The information items for posting on the homepage were chosen by questionnaires submitted by 20 companies. The standardized homepage of a company is distinguished from the others by coloring. The color is chosen psychologically so that it represents the company's corporate image. Image words and color images of company homepages that were designed by applying color psychology were found to agree with the corporate images of those companies. A manual is also provided by which employers can produce a homepage through development of design and maintenance skills.

キーワード：ホームページ，色彩心理学，中小製造業，配色

1. はじめに

米国におけるITバブルの崩壊に伴い、日本企業における情報化も一巡したように見える。しかし本来のIT技術活用による業務の効率化はあまり進んでおらず、とくにインターネットを活用したWebホームページによる拡販化は中小零細製造業において立ち遅れているのが現状である。総務省では平成15年版情報白書の中で日本型の新IT技術立国(日本発の新IT社会を目指して)を取り上げているが、大阪地区においても自社ホームページを活用して効果を上げつつある企業がある中で、まだ多くの中小製造業でホームページを公開していないといった二極化が目立っている¹⁾。

本研究はこうした二極化による情報格差を解消し、より多くの企業が自社ホームページを作成・公開するための簡易な設計手法の確立を目的とするものである。ここでは新聞の折り込みチラシ広告(POP広告)にヒントを得た1ページだけの自社PR用インデックスページを設計するために、まず掲載する情報項目の抽出を行なった上で、要素の配置を共通化したホームページの標準化について考察した。ついで標準化による画一性を避けるために企業のホームページ個性化を配色による色彩心理学的効果で発揮することを検討した。

2. 実験方法

* 情報電子部 制御情報系

企業イメージのアンケートなどについては工業系の

2つの業界団体を主なモデル対象として協力を依頼し、開催された講習会などを通じて実施した。

(1) 情報項目の抽出

ホームページ作成講習会において参加20企業にアンケートを実施して、ホームページに掲載したい情報項目を収集した。その後、さらにモデル業界団体の広報担当委員10名に検討を依頼し、ホームページに掲載する情報項目を整理した。

(2) 要素の配置

ホームページ上への情報項目の配置は標準化し、図形や表などの要素をなるべく簡潔に使用した。またユーザビリティを考慮して、フレームなどの効果は用いていない。

(3) 色彩心理学的手法による企業イメージの抽出と配色の検討

配色の検討には日本カラーデザイン研究所の小林ら²⁾が提案し、一般に広く用いられているイメージ言語データベースと言語イメージスケールによる方法を準用した。イメージ言語データベースから一般的なイメージに関連する150語のイメージ言語を抽出し、その中から各企業のイメージを表すのにふさわしいと

思われる言語を20語選択した。表1に150語のイメージ言語を示す。各企業へはアンケート形式で行った。

次に選択した20語のイメージ言語を言語イメージスケール上に展開する。言語イメージスケールの各象限があらわすおおまかな意味を図1に示した。またスケールの上から下へSOFTからHARD、左から右でWARMからCOOLへと変化していることを表している。各イメージ語は言語イメージスケール上に分布している。展開した言語イメージスケール上の分布から、企業のイメージを抽出することができる。こうした過程を通じて最終的に企業イメージを代表する言語を1語決定する。言語イメージスケールのイメージには対応した詳細な配色例が日本カラーデザイン研究所から提案されているが、ここでは配色の決定を簡略化するためPCCS表色系をコンピュータ上のRGB表色系として変換した株式会社シーズの配色を利用した³⁾。このためホームページ配色にはメイン、サブ、バランスの3配色にアクセントカラーを追加した4配色を用い、シーズの提案する11種類のイメージグループ、「クリア」「エレガント」「カジュアル」「クラシック」「エスニック」「フォーマル」「ナチュラル」

表1 イメージ言語データベース
List of key image-words

1	アクティブな	31	気軽な	61	しゃれた	91	楽しい	121	フェミニンな
2	あざやかな	32	貴重な	62	重厚な	92	ダンディな	122	フォーマルな
3	味わい深い	33	強烈な	63	充実した	93	丹念な	123	不思議な
4	あでやかな	34	滑らかな	64	趣味的な	94	淡泊な	124	文化的な
5	甘い	35	クラシックな	65	純粋な	95	緻密な	125	平和な
6	安全な	36	クリアな	66	情緒的な	96	土くさい	126	ほがらかな
7	粋な	37	気高い	67	上品な	97	艶っぽい	127	マイルドな
8	ういういしい	38	健康な	68	丈夫な	98	つややかな	128	真面目な
9	うらかな	39	堅実な	69	新鮮な	99	田園的な	129	まぶしい
10	うれしい	40	豪華な	70	シンプルな	100	伝統的な	130	まろやかな
11	エスニックな	41	行動的な	71	進歩的な	101	尊い	131	みずみずしい
12	エレガントな	42	香ばしい	72	崇高な	102	都会的な	132	メカニックな
13	円熟した	43	合理的な	73	すばやい	103	どっしりした	133	メルヘンの
14	おいしい	44	ゴージャスな	74	スピーディな	104	ドレッシーな	134	モダンな
15	おおらかな	45	古典的な	75	スポーティな	105	トロピカルな	135	やさしい
16	奥ゆかしい	46	子供らしい	76	スマートな	106	なじみやすい	136	やすらかな
17	おだやかな	47	さっぱりした	77	精かんな	107	ナチュラルな	137	野性的な
18	おちついた	48	さわやかな	78	清潔な	108	なつかしい	138	やわらかい
19	おとなしい	49	刺激的な	79	青春の	109	なめらかな	139	優雅な
20	おめでたい	50	静かな	80	清楚な	110	にぎやかな	140	雄大な
21	温雅な	51	自然な	81	ぜいたくな	111	柔和な	141	愉快的な
22	開放的な	52	親しみやすい	82	清麗な	112	ノブールな	142	豊かな
23	格調のある	53	シックな	83	繊細な	113	のどかな	143	力動的な
24	カジュアルな	54	しっとりした	84	鮮烈な	114	のびのびした	144	理知的な
25	活動的な	55	実用的な	85	洗練された	115	爆発的な	145	りりしい
26	家庭的な	56	しとやかな	86	荘厳な	116	激しい	146	冷静な
27	華麗な	57	しなやかな	87	素朴な	117	肌ざわりのよい	147	ロマンチックな
28	可憐な	58	渋い	88	大胆な	118	華やかな	148	ワイルドな
29	かわいい	59	地味な	89	ダイナミックな	119	ひなびた	149	若々しい
30	簡素な	60	シャープな	90	たくましい	120	微妙な	150	和風の

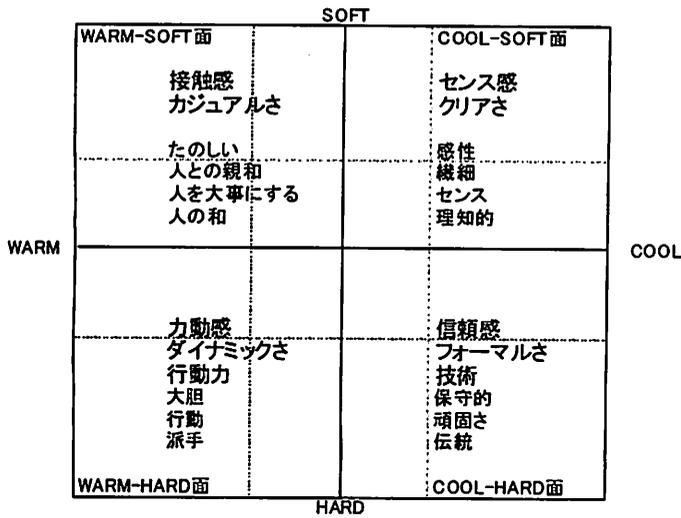


図1 カラーイメージスケールの象限と意味
Meaning of color image scale quadrants

「ミステリアス」「スポーティ」「プリティ」「アーバン」により作成した配色パターンを検討した。

(4) 標準化ホームページの試作と評価

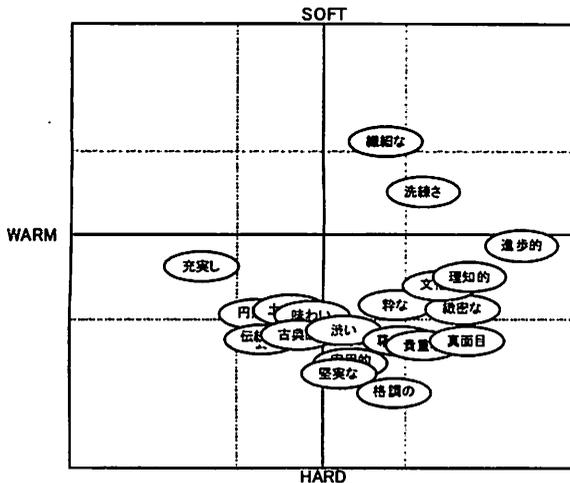


図2 金型製造業のイメージ展開図
Image of the mold industry on color image scale quadrants

標準化した情報項目と要素の配置，配色をもとにホームページを試作した。試作したホームページは情報項目と要素の配置は同じで配色の異なるものが11パターンで，配色から受ける印象の妥当性は35名の被験者によるYes/No形式で評価した。

3. 結果と考察

(1) 情報項目の決定

ホームページ作成講習会のアンケートでは表2に示すように情報項目は15項目となった。広報担当委

表2 情報項目の候補
Candidates of information items

1	企業情報(社名、住所、電話、ファックスなど)
2	企業沿革
3	企業の特徴
4	わが社の自慢(職人)
5	製品(商品)案内
6	得意とする商品(加工)分野
7	営業案内
8	工程紹介
9	加工案内
10	加工の特徴
11	得意とする加工
12	品質宣言
13	環境宣言
14	求人情報
15	問い合わせ情報

表3 選択情報項目
List of information items

1	企業ロゴ
2	わが社のモットー
3	得意な加工
4	わが社の自慢
5	企業概要
6	企業のイメージ写真数枚

員との議論により一部修正したうえで4項目に絞り込んだが，この際に参加委員の全員が企業ロゴと企業イメージ写真の必要性を主張したため標準化ホームページには表3に示すように4項目にロゴと写真を追加した6情報項目を掲載することにした。

(2) イメージ言語データベースによる企業イメージの抽出

イメージ言語データベースの企業アンケートは製造加工業約40社に実施したが，有効回答数は34社であった。うち23社は経営層，11社は工程担当者が回答した。ここでは代表的な企業2社の個別な解析結果について述べたあと，経営層および担当者層の回答傾向を統計的に解析して，その差異を明らかにする。また選択したイメージ語の相関関係についても触れる。

(A) 金型製造業の回答結果

ここで取り上げる企業は従業員100名程度で，ガラス金型，プラスチック金型の製造を主としている。

ISO9001sを取得しており，ネットワークを活用した生産管理システムが稼働している。企業イメージを表す語として選択されたのは次にあげる20語であった。

「味わい深い」「粋な」「円熟した」「格調のある」「貴重な」「堅実な」「古典的」「実用的」「洗いな」「充実した」「進歩的」「繊細な」「洗練された」「緻密な」「土くさい」「伝統的」「尊い」「文化的」「真面目な」「理知的な」

これらを言語イメージスケールに展開すると図2のようになった。選択されたイメージ語が多く集まっている象限は、COOL-HARDとWARM-HARDの平面で多くのイメージ語が分布している。またSOFT-COOL面の言語も選択されている。これらから判断して、高い技術的な面を大切にしていることが

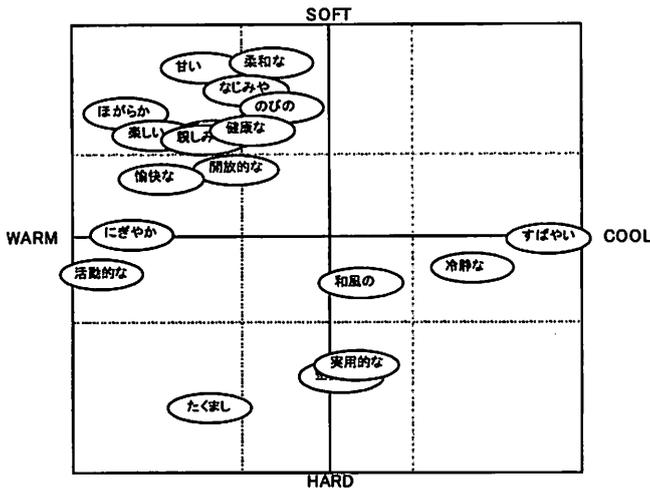


図3 めっき加工業のイメージ展開図

Image of the plating manufacture industry on color image scale quadrants

わかる。また職人氣質的な頑固な面がある反面で、都会的な洗練さを希望しているように思える。一方では人と人との関係を表すWARM-SOFT面や、WARM-HARD面の「活動的な」「ダイナミック」などに関する言語は全く選択されていないことが気になる。この企業を一番的確に表現している言葉として「緻密な」が適していると考えられる。しかし「緻密な」を選ぶには大胆、行動力の面で努力が必要となる。配色イメージとしては「土くさい」、「味わい深い」、「古典的な」、「伝統的な」というイメージ語から「クラシック」、あるいは「貴重な」、「真面目な」から「フォーマル」な印象を与えるものが適当である。

(B) めっき加工業の回答結果

対象企業は金属製品のめっき、溶接加工などを主とした業務を行っている従業員約30名の加工業である。企業イメージを表す語として選択されたのは次にあげる20語であった。

「甘い」「開放的な」「活動的な」「気軽な」「健康な」「堅実な」「親しみやすい」「実用的な」「すばやい」「たくましい」「楽しい」「なじみやすい」「にぎやかな」「柔軟な」「のびのびした」「不思議な」「ほがらかな」「愉快な」「冷静な」「和風の」

表4 経営層のイメージ語選択頻度

Occurring frequency of image-words in the management layer

言語	頻度	言語	頻度	言語	頻度	言語	頻度	言語	頻度
堅実な	16	アクティブな	5	ナチュラルな	3	子供らしい	1	華麗な	0
活動的な	14	土くさい	5	味わい深い	3	激しい	1	気高い	0
安全な	12	愉快な	5	繊細な	3	やすらかな	1	香ばしい	0
開放的な	12	円熟した	5	大胆な	3	しなやかな	1	重厚な	0
親しみやすい	11	健康な	5	やわらかい	3	ダンディな	1	崇高な	0
合理的な	11	丹念な	5	力動的な	3	艶っぽい	1	清麗な	0
地味な	11	おとなしい	5	新鮮な	3	ロマンチックな	1	ノーブルな	0
真面目な	10	甘い	5	ひなびた	3	ワイルドな	1	肌ざわりのよい	0
スピーディな	10	やさしい	5	理知的な	3	カジュアルな	1	フォーマルな	0
行動的な	9	スマートな	4	シャープな	3	しっとりした	1	マイルドな	0
メカニックな	9	ぜいたくな	4	緻密な	3	趣味的な	1	ういういしい	0
伝統的な	9	ほがらかな	4	和風の	3	ダイナミックな	1	可憐な	0
家庭的な	8	上品な	4	情緒的な	2	まぶしい	1	シックな	0
なじみやすい	8	都会的な	4	粋な	2	モダンな	1	つややかな	0
冷静な	8	野性的な	4	おだやかな	2	うれしい	1	どっしりした	0
充実した	8	おちついた	4	さっぱりした	2	クラシックな	1	メルヘンの	0
素朴な	7	強烈な	4	精かんな	2	スポーティな	1	あでやかな	0
豊かな	7	濃い	4	格調のある	2	爆発的な	1	うららかな	0
丈夫な	7	すばやい	4	さわやかな	2	雄大な	1	かわいい	0
清潔な	7	のどかな	4	華やかな	2	エスニックな	0	ゴージャスな	0
気軽な	6	不思議な	4	おいしい	2	温雅な	0	青春の	0
進歩的な	6	淡泊な	4	清らかな	2	クリアな	0	鮮烈な	0
楽しい	6	田園的な	4	刺激的な	2	しとやかな	0	ドレッシーな	0
なつかしい	6	簡素な	4	おおらかな	2	しゃれた	0	なめらかな	0
のびのびした	6	実用的な	4	おめでたい	2	荘厳な	0	文化的な	0
若々しい	6	純粹な	4	静かな	2	尊い	0	優雅な	0
古典的な	6	微妙な	4	シンプルな	2	フェミニンな	0	豪華な	0
洗練された	6	自然な	3	清楚な	2	みずみずしい	0	トロピカルな	0
たくましい	6	柔軟な	3	にぎやかな	2	あざやかな	0	まるやかな	0
平和な	6	貴重な	3	奥ゆかしい	1	エレガントな	0	りりしい	0

これらを図3のように言語イメージスケールへ展開した結果、選択されたイメージ語が多く集まっている象限はWARM-SOFTの平面で、「カジュアルさ」、「接触感」に関する言葉が位置している。これらから判断して、家庭的な雰囲気大切にしている企業であることがわかる。人との和や人とのつながりをとくに大事にし、COOL-HARD面の堅実さがよく出ていると思える。しかしマイナス面としてWARM-HARDの活発な面や、COOL-SOFTの理知的な面などにどちらかという乏しい傾向がある。この企業を一番的確に表現している言葉として「のびのびした」が適していると考えられる。配色イメージとしては「なじみやすい」、「のびのびした」、「気軽な」、「親しみやすい」などのイメージ語から「ナチュラル」なイメージが最適である。

(C) 経営層の回答傾向解析

在阪企業のトップ対象のセミナー出席者23名が選択したイメージ語を出現頻度順に並べ、上位20語を抽出した。23名はさまざまな製造業種であったため大阪の製造業経営者の平均的な企業イメージ像が明らかになると考えた。イメージ語と出現頻度の関係を

表4に示す。上位20語を言語イメージスケールに展開した結果、「なじみやすい」、「親しみやすい」といったWARM-SOFT面の接触感および対極のCOOL-HARD面にある「合理的な」、「真面目な」など信頼感の言語が多い。また個々の言語から見るとカジュアルで開放的なイメージもある。さらに「冷静な」といったモダンなグループに属している言語から機能的つまりシャープな、人工的なイメージがあり、全体像としては開放的であり機能的な企業イメージが浮かび上がってくる。一方でセンスなどの感性面が不足しているように見える。配色イメージとしては「カジュアル」が最適である。

(D) 担当者層の回答傾向解析

経営層との企業イメージが相違するかどうかを調査する目的で、さまざまな業種の在阪企業の業務担当者11名に対し、イメージ語を選択してもらった。イメージ語の出現頻度を表5に示す。サンプル数が少ないため下位のイメージ語にばらつきがあり、上位に選択されたイメージ語は集中する傾向があった。上位25語を言語イメージスケールに展開した結果、COOL-HARD面の信頼感に関する言語が多く、

表5 担当者層のイメージ用語選択頻度
Occurring frequency of image-words in the employee layer

言語	頻度	言語	頻度	言語	頻度	言語	頻度	言語	頻度
堅実な	9	真面目な	3	緻密な	2	甘い	1	艶っぽい	0
安全な	8	おとなしい	3	にぎやかな	2	純粹な	1	ナチュラルな	0
家庭的な	8	のびのびした	3	やさしい	2	スポーティな	1	ノーブルな	0
土くさい	6	理知的な	3	雄大な	2	たくましい	1	肌ざわりのよい	0
親しみやすい	6	おおらかな	3	しゃれた	1	トロピカルな	1	フォーマルな	0
地味な	6	活動的な	3	スマートな	1	まろやかな	1	マイルドな	0
古典的な	6	クラシックな	3	荘厳な	1	りりしい	1	野性的な	0
実用的な	6	洗練された	3	冷静な	1	和風の	1	ロマンチックな	0
シンプルな	6	微妙な	3	粋な	1	エスニックな	0	ういういしい	0
行動的な	5	平和な	3	エレガントな	1	奥ゆかしい	0	可憐な	0
進歩的な	5	気軽な	2	貴重な	1	温雅な	0	強烈な	0
メカニックな	5	みずみずしい	2	香ばしい	1	クリアな	0	充実した	0
おちついた	5	おだやかな	2	上品な	1	子供らしい	0	なつかしい	0
アクティブな	4	重厚な	2	精かんな	1	しとやかな	0	のどかな	0
自然な	4	豊かな	2	都会的な	1	情緒的な	0	華やかな	0
楽しい	4	円熟した	2	さわやかな	1	ぜいたくな	0	メルヘンの	0
なじみやすい	4	格調のある	2	渋い	1	尊い	0	やわらかい	0
素朴な	4	シックな	2	丹念な	1	柔和な	0	うらかな	0
合理的な	4	すばやい	2	つややかな	1	激しい	0	清らかな	0
丈夫な	4	繊細な	2	ワイルドな	1	フェミニンな	0	ゴージャスな	0
清潔な	4	大胆な	2	あでやかな	1	ほがらかな	0	しっとりした	0
おめでたい	4	どっしりした	2	おいしい	1	やすらかな	0	趣味的な	0
簡素な	4	力動的な	2	カジュアルな	1	あざやかな	0	青春の	0
シャープな	4	ダイナミックな	2	かわいい	1	華麗な	0	ドレスリーな	0
伝統的な	4	田園的な	2	刺激的な	1	気高い	0	なめらかな	0
愉快的な	3	ひなびた	2	新鮮な	1	さっぱりした	0	まぶしい	0
開放的な	3	文化的な	2	スピーディな	1	しなやかな	0	うれしい	0
味わい深い	3	モダンな	2	鮮烈な	1	崇高な	0	豪華な	0
健康な	3	優雅な	2	淡泊な	1	清麗な	0	清楚な	0
不思議な	3	静かな	2	若々しい	1	ダンディな	0	爆発的な	0

HARD軸のクラシック、ダンディなどのイメージがある。一方で「家庭的な」というイメージ語や「安全な」といった言葉も若干選択されていることから、企業としては実質的で古さを感じている面もあるように思われる。発展性のある言語が選択されていない点に課題を感じる。

(E) 経営層・担当者層の統計的解析結果

つぎに選択頻度上位語について、その選択に関する関連性を検討した。経営層では、「堅実な」を選択した16名のうち10名が「活動的な」も選んでおり、「安全な」も選んでいるのは6名であった。逆に「堅実な」を選択した16名中12名は「家庭的な」は選択していないことがわかった。担当者層では「堅実な」を選択した9名中、8名が「安全な」も選んでおり、「活動的な」を選んだのは3名であった。一方で「堅実な」を選択した9名中4名が「家庭的な」を選択していた。これらのことから経営層は「堅実な」「活動的な」企業を願っており、担当者層も「堅実な」は経営層と同じながら、同時に「安全な」企業を強く願っていることがわかった。また「家庭的な」は経営層よりも、担当者層に多く選択されており従業員同士のコミュニケーションを重視していることもわかった。

(3) 標準ホームページと配色

今回の中小企業向け拡販用ホームページの作成の流れを図4にまとめた。

(A) 標準ホームページの情報項目配置と配色

最上段に企業名とロゴを大文字で表示し、企業情報である「わが社のモットー」「得意な加工」「わが社の自慢」をひとつの表に表現し、企業名の下に配置した。また「わが社のイメージ写真」を表の下に配置した。

配色は代表色としてのメイン色を表のタイトル部分に使用し、代表色と組み合わせるサブ色を表の記述部分に使用した。またこの2つの色を際立たせるために背景としてバランス色を使用した。ここでは強調色であるアクセント色は使用しなかった。作成した標準ホームページの「ナチュラル」の例を図5に示す。

(E) 配色から受けるイメージの評価

作成した11種類のホームページと対応するイメージ語を35名の被験者に提示し受ける印象の違いを判定してもらったが、とくに違和感を感じる配色はまったく無く、色彩心理学的に決定した配色と、その配色

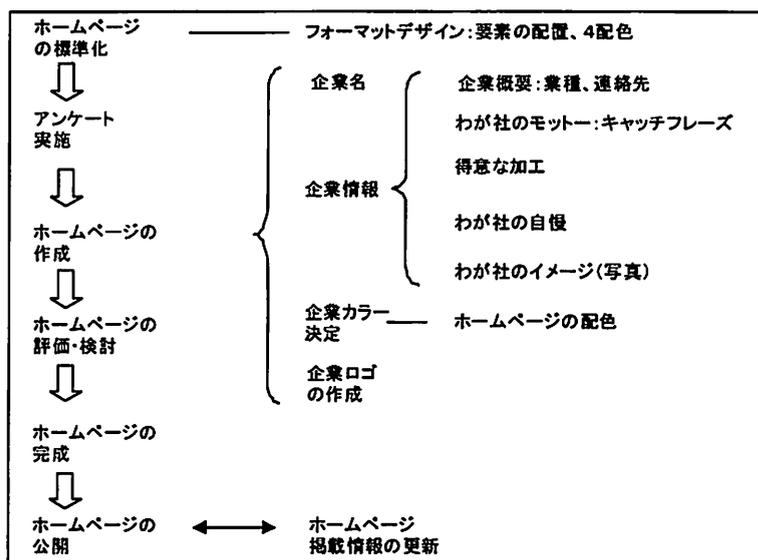


図4 ホームページ作成の流れ
Home page making flow

から受けるイメージが一致していることを確認した。

4. まとめ

色彩心理学的アプローチはその過程において、企業イメージの抽出に効果的であることがわかった。同時にその企業の強み、弱みを明確にできる可能性も持っている。新聞の折り込みチラシ広告をイメージしたホームページ作成は情報項目の選択と配置を標準化することで、スキルのない企業においても容易に導入できる可能性があり、色彩心理学を活用した配色により特徴を出せることもわかった。また色彩心理学を応用して決定した配色は企業のイメージと合致させることが容易であることもわかった。ここではホームページ掲載用情報項目の収集をアンケート方式で実施し、企業の担当者がホームページ作成、運用スキル研修を通じてPRホームページを作成できるようにマニュアルをまとめた。そうした手順を踏んで標準化ホームページの設計をすることにより、拡販用ホームページの作成と掲載・運用を容易にできる手法が明確になった。

参考文献

- 1) 市内事業所のIT実態調査報告書, 平成14年, 八尾市
- 2) 小林重順(日本カラーデザイン研究所編), カラーイメージスケール, 講談社
- 3) シーズ, Web配色事典, 技術評論社

ナチュラル

大阪産技研工業株式会社

わが社の モットー	全社員が一丸となって、お客様を大切に、お互いの幸せと社会の繁栄のために努力します。
得意な加工	自動鍍金装置を活用して、電気関連の分野を得意としています。大型自動ラインによる量産品に対応できる体制が整っています。大量の加工をターゲットとし、短納期に対応しています。鍍金加工に特化して、24時間連続運転しています。
わが社の 自慢	自社設計、製作部門を擁し鍍金加工のみならず、加工設備までカバーできます。研究開発を重視し、研究部門を設置しています。若さのある会社です。社員教育にも力を入れており、自社の得意分野に注力し、アウトソーシングを活用してスキルアップを図っています。



玄関ホール



研究棟



事務室



研究室

会社概要

資本金	3000万円
従業員	80人
創業年月日	昭和25年9月19日
生産形態	電気鍍金、塗装加工
主要製品	家電用部品、弱電部品他
主要設備	亜鉛自動鍍金装置、連続鍍金装置、回転自動鍍金装置 塗装装置

住所	大阪府和泉市あゆみ野2丁目7番1号
問い合わせ先	Tel0725-5x-xxxx Fax0725-5x-xxxx

図5 標準ホームページの例「ナチュラル」
Sample home page of "Natural"

曲面のX線残留応力測定

Application of X-ray Residual Stress Measuring Technique to Curved Surface

小栗 泰造* 村田 一夫** 佐藤 嘉洋***
 Taizo Oguri Kazuo Murata Yoshihiro Sato

(2004年7月1日 受理)

This paper elucidates the origin of geometric effects in X-ray stress measurement of a curved surface. It presents a stress measuring technique for curved surfaces to cope with cases in which ψ -rotation is restricted because of complicated shape. The chief focus is placed on a cylindrical surface. Characteristics in the fundamental data of X-ray stress measurement are shown (diffraction profiles, diagrams, and measured stress values). A criterion of X-ray irradiation size is proposed to disregard the influence of the curved surface. Irradiation size-changing technique and multiple-point measuring technique are proposed for measuring a cylindrical surface at confined portions of mechanical components. The former measures the circumferential stress without tilting X-ray beams in the circumferential direction by changing the size of irradiation area in that direction. The latter gives the circumferential distributions of the circumferential stress and the axial one without tilting X-ray beams in the circumferential direction by conducting multiple-point measurement of the axial stress at the inclined area on the cylindrical surface.

キーワード：X線応力測定，曲面，円筒面，円周方向応力，残留応力，非破壊検査

記号の説明

		t	照射領域制限マスクの厚さ
		w	照射領域の軸方向長さ
C, D	Fourier 係数	x, y, z	直角座標系
d	無ひずみ状態の格子面間隔	2ζ	照射領域の弦長さ
g	照射面積変化法における幾何学因子	θ, θ_0	Bragg 角および無ひずみ状態の Bragg 角
h	ゴニオメーターの ψ 回転軸から照射位置までの高低差	$\langle 2\theta \rangle$	傾斜面で測定された回折角
i	正の整数	ν	Poisson 比
k	傾斜面応力測定を行う測定箇所の数	ρ	曲率半径
K	応力定数	σ	残留応力
m	フーリエ展開次数 (正の有限確定値)	$\langle \sigma \rangle$	傾斜面で測定された軸方向応力
M	照射寸法と残留応力との関係を表す近似曲線のパラメーター	ψ	鉛直軸と回折面法線とがなす角
		ψ'	試料表面法線と回折面法線とがなす角
		ω	鉛直軸を基準とした照射領域の角度位置
		$\omega\zeta$	半有効角 = $\sin^{-1}(\zeta/\rho)$
		ω_E	ω の最大値

* 機械金属部 金属材料系

** 東大阪市立産業技術支援センター

*** 大阪市立大学大学院工学研究科機械物理系専攻

添字

A, C 軸方向および円周方向成分

 i, e 正の整数

measured, actual 測定値, 真値

1. はじめに

X線応力測定法^{1,2)}は残留応力の非破壊測定法として一般に広く用いられているが、実用機械部品への適用に際しては注意を要する場合がある。実用機械部品は一般に複雑な形状を有しており、残留応力測定を要する部位は曲面であることが少なくない(例えば、歯車の歯元部、クランクシャフトのフィレットロール加工部、熱交換器のU型配管底部など)。X線応力測定法は測定面が平坦であることを前提としているため、曲面部に適用した場合には、測定原理からの逸脱に基づく測定誤差が生じることになる。また、くぼんだ位置の測定では、X線入射角を十分な範囲で変化させることが困難であることが多く、測定精度が悪化したり、あるいは測定そのものが実施できないことが多い³⁾。このため、X線応力測定の実用的観点からは、曲面に起因した応力測定誤差の程度や、その誤差を許容範囲内に収めるための照射寸法の指針に関する情報、ならびにくぼんだ位置において実施可能な応力測定手法が望まれている。

本稿では、曲面のX線応力測定に関する基本的情報として、X線回折に及ぼす幾何学的影響因子、ならびに測定データ(回折プロファイル、 $2\theta\text{-}\sin^2\psi$ 線図および測定応力値)に現れる曲面の影響を単純な曲面の場合について説明するとともに、曲面形状に基づく応力測定誤差と曲率半径および照射寸法との関係を示す。また、複雑形状物の応力測定に対処する方法として、X線経路が遮断されがちな湾曲方向にX線を傾斜させる必要のない、湾曲方向応力測定法および湾曲方向応力分布推定法を提案する。

2. X線回折における曲面の影響

図1に、円柱表面の円周方向応力測定について、曲面形状に起因した測定誤差の発生要因を模式的に示す。図中の六角形は結晶粒を表し、その中の平行線はX線応力測定において対象とする特定の結晶面を表すものとする。また、応力 σ は円周方向に一様であるものとする。X線回折に影響を及ぼす幾何学的影響因子は3種ある：(1)回転効果、(2)並進効果、(3)照射領域内の不均一な吸収効果。曲面の応力測定において

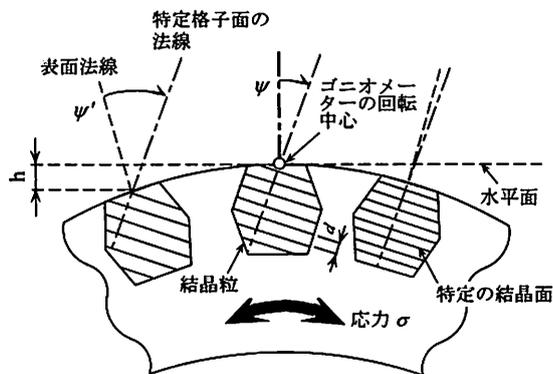


図1 周方向応力のX線応力測定における幾何学的影響の模式図

Schematic illustration of geometric effects in the X-ray stress measurement for circumferential stress on a cylindrical surface

は、これらの効果が重畳して測定結果に影響を与える。

(1) 回転効果

図1に示すように、測定対象とする結晶面のある特定方向の格子面間隔は、曲面内の各位置によって異なるものとなる。これは、試料面法線に対する結晶面法線が曲面内の位置で異なる($\psi \rightarrow \psi'$)ことにより、結晶面の法線方向に作用する応力の大きさが異なってくることによる。回転効果とは、このことによって生じる回折ピーク角の変動である。回転効果は平坦試料であっても試料のミスセット(試料表面が水平面から傾斜していること)により起こり得るが、曲面の測定においてはミスセットがなくても不可避に生じる。

(2) 並進効果

並進効果とは、図1において、試料表面がゴニオメーターの回転中心を含む水平面からずれていること(照射領域における高低差 h)によって生じる見かけ上の回折ピークシフトである。並進効果も回転効果と同様に、平坦試料においてもミスセットにより生じ得るが、曲面の測定においては不可避に生じる。試料表面が水平面よりも低い場合(図1の場合)、並進効果により回折角は実際よりも小さく測定される。逆に高い場合には、回折角は実際よりも大きく測定される。

(3) 不均一な吸収効果

回転効果において説明したように、試料表面の法線方向に対するX線入射角が曲面内で一定でないため、X線侵入深さは曲面内で不均一になる。すなわち、回折に寄与する体積量が曲面内で不均一になることから、応力測定結果への寄与度は曲面の各位置によって異なるものとなる。

3. X線応力測定における曲面の影響

曲面にX線応力測定を適用した場合の回折プロファイル、 2θ - $\sin^2\psi$ 線図および測定応力値の特徴について述べる。対象形状は主に円柱形状とする。

(1) 回折プロファイル

図2に、円柱形状曲面（球状化焼なまし処理された炭素工具鋼丸棒、直径5mm）に対して、種々の照射寸法を設定し、円周方向応力および軸方向応力を並傾法で測定したときの回折プロファイルを示す。照射領域は、試料の一部をマスクで覆うことにより定め、円周方向の寸法（弦長さ 2ζ ）を1~3mmの範囲で変化させた。

図2によれば、いずれの応力成分についても回折プロファイルに著しい非対称性は認められない。また、 ψ 角変化にともなう極端な回折強度変化も見られない。半価幅に関しても、照射寸法の増加にともなう一定の変化傾向は認められない。

このように測定面が曲面であっても、回折プロファイルには応力測定に支障をきたすような異常は認められない。この傾向は、球形状曲面の場合も同様である。

(2) 2θ - $\sin^2\psi$ 線図

図3に、図2の回折プロファイルから求めた照射寸法変化に伴う 2θ - $\sin^2\psi$ 線図の変化を示す。

円周方向応力（図3a）に関しては、照射領域（弦長さ 2ζ ）が大きくなるとともに回帰直線の勾配は減少している。また、 2ζ の値が大きいときには 2θ 対 $\sin^2\psi$ 関係の分布にやや非線形性が見られるが、 2ζ の値が小さいときには比較的良好な線形性を示している。

一方、軸方向応力（図3b）に関しては、照射寸法が変化しても 2θ - $\sin^2\psi$ 関係の勾配はあまり変化せず、平行移動のような変化が生じている。また、 2θ 対 $\sin^2\psi$ 関係の線形性は良い。

球形状曲面に対する照射寸法と 2θ - $\sin^2\psi$ 線図の関係は、円柱状曲面のそれとは若干異なったものとなるが、おおむね同様の傾向が見られる。

(3) 測定応力値

測定面の曲率半径に比べて照射領域の大きさが十分に小さくないとき、測定応力値は曲面の影響を受け、実在する応力とは異なるものとなる。

図4に、円柱形状曲面について行った円周方向応力および軸方向応力測定のシミュレーションから得られた照射寸法と測定応力値との関係を示す。横軸は照

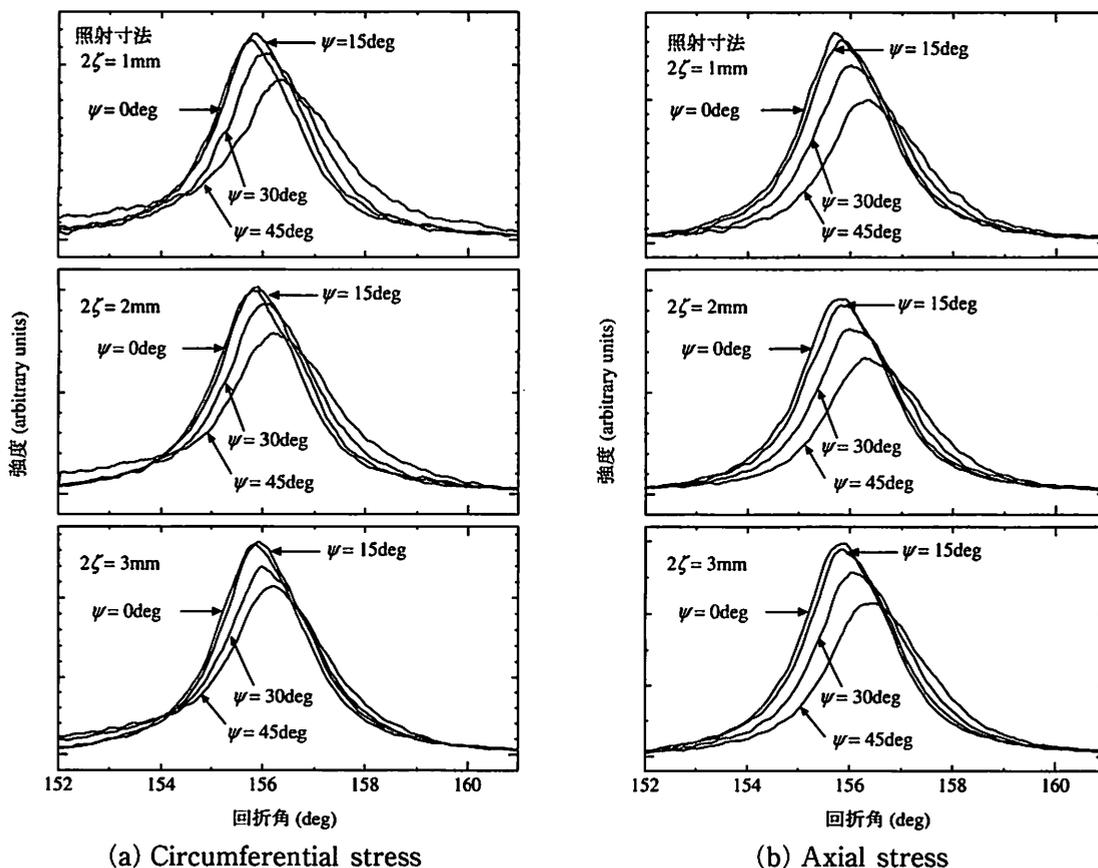
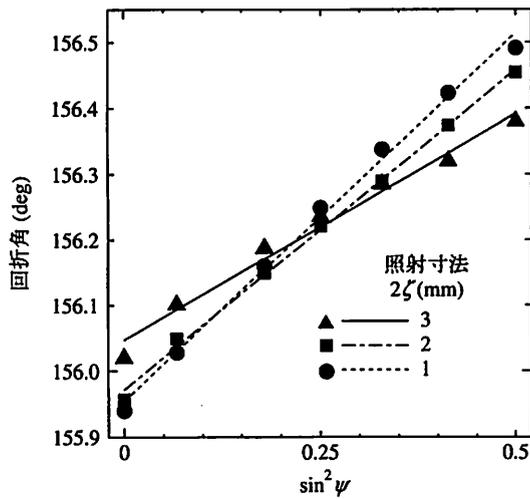
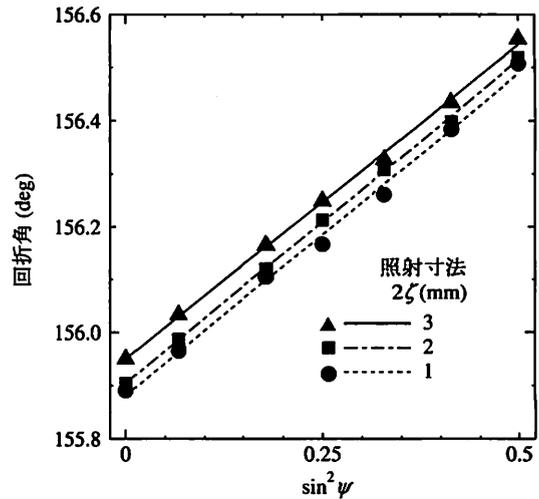


図2 $\phi 5$ 丸棒表面で種々の大きさの照射領域を設定したときの回折プロファイル
Diffraction profiles measured for various sizes of irradiation areas on $\phi 5$ bar surface



(a) Circumferential stress



(b) Axial stress

図3 φ5丸棒表面上で種々の大きさの照射領域を設定したときの2θ-sin²ψ線図
2θ-sin²ψ diagrams measured for various sizes of irradiated areas on the φ5 bar surface

照射寸法(弦長さ2ζ)を円柱直径(2ρ)で無次元化しており、縦軸は測定応力値(σ_{measured})を実在する円周方向残留応力または軸方向残留応力(σ_{actual})で無次元化している。シミュレーション方法については文末の参考文献⁴⁾を参照されたい。

図4に示すように、両応力成分ともに、照射寸法が大きくなると実在する残留応力の大きさよりも小さく評価される。とりわけ、円周方向応力は照射寸法の影響を強く受ける。例えば、幾何学的影響に基づく測定誤差の許容範囲を10%以下にするためには、照射寸法を曲率半径のおよそ40%以下(ζ/ρ ≤ 0.2)にしなければならない。この曲線を利用すれば、幾何学因子と測定応力値のみから、実在する真の円周方向応力を概略で推定することができる。また、円周方向応力は照射寸法を定めるために用いるマスクの厚さ(t)の影響も受ける。マスク厚さを考慮した応力推定式を図中に示す。推定式において、マスク厚さが大きくなるとともに係数Mの値が1より大きくなるため、曲線は図中で上方にシフトする。すなわち、実在する残留応力よりも大きく評価される場合がある。

なお、軸方向応力の測定値は、円周方向応力の影響を受ける。図4に示した軸方向応力に対する曲線は、測定面が等二軸応力状態にある場合を表すものであり、任意の応力状態について成立するものではない。

4. 狭隘部曲面の応力測定法

狭隘部のX線応力測定法としては、φ-sin²ψ法⁵⁾とLarsson法⁶⁾が提案されているが、いずれも測定

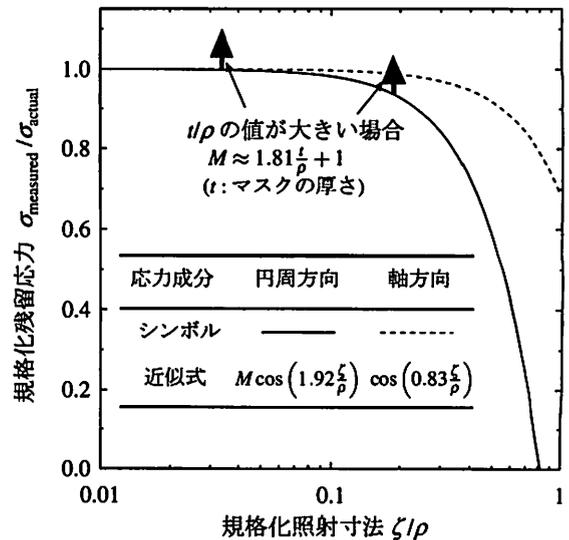


図4 円柱曲面について計算された規格化照射寸法 ζ/ρと規格化残留応力 σ_{measured}/σ_{actual}との関係を表す近似曲線

Approximate curves representing the relation between the normalized irradiation size ζ/ρ and the normalized residual stress σ_{measured}/σ_{actual} calculated for a cylindrical surface

面は平坦でなくてはならない。ここでは、狭隘部で曲面となる箇所の応力測定法を提案する。これは、曲面形状を積極的に利用することにより、湾曲方向(入射角が制限される方向)にX線を傾斜させることなく、その方向の応力を得ようとするものである。

(1) 照射面積変化法

照射面積変化法は円柱状曲面の円周方向応力を測定する手法である。これは、図5aに示すように、並傾

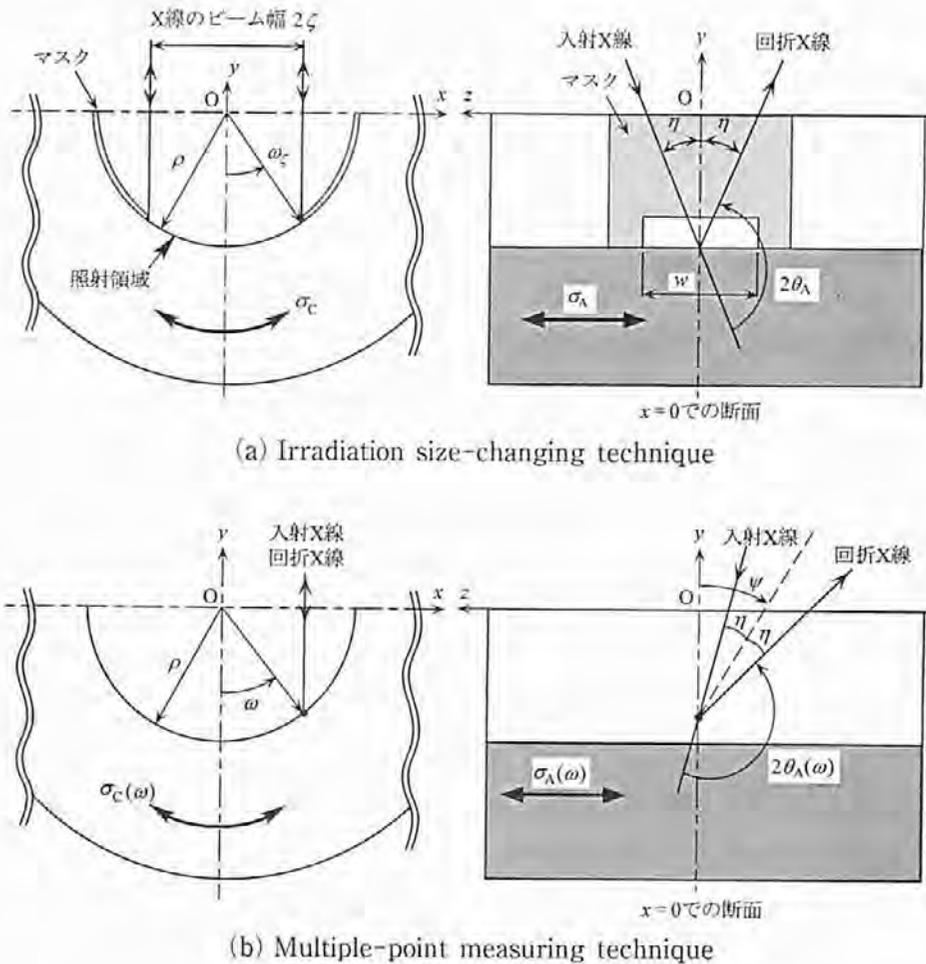


図5 円筒凹面におけるX線応力測定の様式図

Schematic illustrations of the X-ray stress measurement for a concave cylindrical surface

法・軸方向応力測定における $\psi = 0^\circ$ 時の測定配置とし、円周方向の照射寸法（弦長さ 2ξ 、有効角 $2\omega\xi$ ）を変化させて、 $\psi = 0^\circ$ 時の回折角と照射領域の大きさとの関係である $(2\theta_A)_{\psi=0^\circ} - \sin^2 \omega\xi$ 線図（ $\sin^2 \psi$ 法における $2\theta - \sin^2 \psi$ 線図に相当）を求め、その線図の勾配から円周方向応力 σ_C を求める方法である。この方法では円周方向に X 線を傾斜させないため、測定対象物自体による X 線の遮蔽が生じにくい。なお、この方法では、円周方向および軸方向の応力は一様と仮定している。

実測した $(2\theta_A)_{\psi=0^\circ} - \sin^2 \omega\xi$ 線図から回帰直線の勾配を算出すれば、次式より円周方向応力 σ_C を求めることができる。

$$\frac{\sigma_C}{K} \approx g \frac{\partial (2\theta_A)_{\psi=0^\circ}}{\partial (\sin^2 \omega\xi)} \quad (1)$$

ここで、 K は応力定数である。パラメータ g は曲率半径と X 線有効浸入深さに依存する値であるが、表面での回折のみを考慮する場合には定数となり $g = 3$

である⁷⁾。

(2) 曲面内多点計測法による応力分布推定

前述の照射面積変化法では、曲面内で応力は一様と仮定したが、本節で述べる曲面内多点計測法は、円周方向に応力が変化する場合に対応するものである。

本手法は、図 5 b に示すように、並傾法・軸方向応力測定で曲面内の複数点（角度位置 ω ）について傾斜面の応力測定を行い、傾斜面における軸方向の測定応力値および $\psi = 0^\circ$ の回折角と照射位置（角度位置 ω ）との関係を求め、それをもとに級数近似した未知応力分布関数 [$\sigma_C(\omega)$ および $\sigma_A(\omega)$ 、円周方向応力および軸方向応力の円周方向分布] の展開係数を最小二乗法で決定する方法である。本手法は円周方向に X 線を傾斜させないため、測定対象物自体による X 線の遮蔽が生じにくい。本手法の詳細を以下に示す。

傾斜面において測定される軸方向応力 $\langle \sigma_A(\omega) \rangle$ および $\psi = 0^\circ$ 時の回折角 $\langle 2\theta_A(\omega) \rangle_{\psi=0^\circ}$ は次式で表される⁸⁾。ただし、X 線ビームサイズは無限小とみなし、表面での回折のみを考慮した場合である。

$$\langle \sigma_A(\omega) \rangle = \sigma_A(\omega) - \sigma_C(\omega) \sin^2 \omega \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \langle 2\theta_A(\omega) \rangle_{\psi=0^\circ} &= \frac{\sigma_C(\omega)}{K} \sin^2 \omega + 2\theta_0 \\ &\quad - \frac{\nu}{K(1+\nu)} [\sigma_A(\omega) + \sigma_C(\omega)] \quad (3) \end{aligned}$$

$2\theta_0$ は無ひずみ状態の回折角, ν は Poisson 比である。したがって, $\sigma_C(\omega)$ と $\sigma_A(\omega)$ を未知の応力分布関数とする二つの式が得られることから, $\langle \sigma_A(\omega) \rangle$ および $\langle 2\theta_A(\omega) \rangle_{\psi=0^\circ}$ を実測すれば, 両式から未知の応力分布関数 $\sigma_C(\omega)$ と $\sigma_A(\omega)$ を求めることができる。

式(2)を式(3)に代入することにより $\sigma_A(\omega)$ を消去し, 両辺を角度位置 ω で微分すれば次式が得られる。

$$\begin{aligned} \frac{1}{K(1+\nu)} \frac{d}{d\omega} [(\sin^2 \omega - \nu) \sigma_C(\omega)] \\ = \frac{d}{d\omega} \langle 2\theta_A(\omega) \rangle_{\psi=0^\circ} + \frac{\nu}{K(1+\nu)} \frac{d}{d\omega} \langle \sigma_A(\omega) \rangle \quad (4) \end{aligned}$$

式(4)を満たすような $\sigma_C(\omega)$ を求めるにあたり, ここでは未知関数を Fourier 級数に展開して, その係数を最小二乗法により決定する。まず, 円周方向応力 $\sigma_C(\omega)$ を次式に示すように展開する。

$$\sigma_C(\omega) \equiv \frac{C_0}{2} + \sum_{i=1}^m \left(C_i \cos \frac{i\pi\omega}{\omega_E} + D_i \sin \frac{i\pi\omega}{\omega_E} \right) \quad (5)$$

ここで, C_0, C_i および D_i ($i=1, 2, \dots, m$) は $\sigma_C(\omega)$ の Fourier 係数である。 m は展開次数であり, 有限確定した正の整数値とする。 ω_E は, 残留応力測定を行う角度位置 ω の最大値である。次に式(5)を式(4)に代入し, 項別に微積分演算を行えば次式が得られる。

$$\sum_{i=1}^m [M_i(\omega) C_i + N_i(\omega) D_i] + \frac{1}{2} M_0(\omega) C_0 = Q(\omega) \quad (6)$$

$$M_0(\omega) = \frac{1}{K(1+\nu)} \frac{d}{d\omega} (\sin^2 \omega - \nu)$$

$$M_i(\omega) = \frac{1}{K(1+\nu)} \frac{d}{d\omega} \left[(\sin^2 \omega - \nu) \cos \frac{i\pi\omega}{\omega_E} \right]$$

$$N_i(\omega) = \frac{1}{K(1+\nu)} \frac{d}{d\omega} \left[(\sin^2 \omega - \nu) \sin \frac{i\pi\omega}{\omega_E} \right]$$

$$Q(\omega) = \frac{d}{d\omega} \langle 2\theta_A(\omega) \rangle_{\psi=0^\circ} + \frac{\nu}{K(1+\nu)} \frac{d}{d\omega} \langle \sigma_A(\omega) \rangle$$

k 個の ω 点について測定データが得られるならば, $[\omega = \omega_e (e=1, 2, \dots, k > 2m+1)]$, そのそれぞれを式(6)に代入することにより, 次の優決定連立一次方程式が得られる。

$$B\mathbf{u} = \mathbf{Q} \quad (7)$$

$B =$

$$\begin{bmatrix} \frac{1}{2} M_0(\omega_1) M_1(\omega_1) \dots M_m(\omega_1) N_1(\omega_1) \dots N_m(\omega_1) \\ \frac{1}{2} M_0(\omega_2) M_1(\omega_2) \dots M_m(\omega_2) N_1(\omega_2) \dots N_m(\omega_2) \\ \frac{1}{2} M_0(\omega_3) M_1(\omega_3) \dots M_m(\omega_3) N_1(\omega_3) \dots N_m(\omega_3) \\ \vdots \dots \dots \dots \dots \dots \vdots \\ \frac{1}{2} M_0(\omega_k) M_1(\omega_k) \dots M_m(\omega_k) N_1(\omega_k) \dots N_m(\omega_k) \end{bmatrix}$$

$$\mathbf{u} = [C_0 C_1 C_2 C_3 \dots C_m D_1 D_2 D_3 \dots D_m]^T$$

$$\mathbf{Q} = [Q(\omega_1) Q(\omega_2) Q(\omega_3) \dots Q(\omega_k)]^T$$

最小二乗問題は, 残差平方和を最小化することであり, その解は次の正規方程式の解 \mathbf{u} である。

$$B^T B \mathbf{u} = B^T \mathbf{Q} \quad (8)$$

式(8)を解くことにより, 円周方向応力 $\sigma_C(\omega)$ の推定値が得られる。軸方向応力 $\sigma_A(\omega)$ についても同様の手続きにより推定値が得られる。

5. おわりに

曲面の応力測定では, 平坦とみなせない程度に照射領域が大きくなると測定誤差が生じることは知られていたが, 曲率と照射領域の大きさ, 応力測定誤差の関係は定量的に明らかにされていなかった。また, 狭隘部で曲面となるような複雑形状物に対する適切な応力測定方法は, X線応力測定における一つの課題であった。

ここでは, 曲面の X線応力測定において, X線回折への幾何学的影響, ならびに回折プロファイル, $2\theta - \sin^2 \psi$ 線図, および測定応力値など, X線応力測定データへの幾何学的影響の特徴を明らかにするとともに, 曲面による応力測定誤差を回避するための照射寸法選定の指針, ならびに実在する真の応力値を幾何学因子と測定応力値から推定する概算式を示した。また, 複雑形状物に対する応力測定法として, X線経路が遮断されがちな湾曲方向への X線傾斜を必要としない測定方法—照射面積変化法および曲面内多点計測法—を提案した。これらの応力測定法は曲面形状を積極的に利用する方法であるため, 実用部品への適用にあたっては, 形状を正確に把握し, 測定位置を精密に定める必要がある。現在, 提案した方法を用いて実用部品の応力測定を試みており, ラック歯元の歯たけ方向残留応力測定に成功している。詳細については別報を参照されたい⁹⁾。

参考文献

- 1) 日本材料学会 X線材料強度部門委員会, X線応力測定法標準 一鉄鋼編一 (2002)
- 2) 日本材料学会 (編), 改著 X線応力測定法, 養賢堂 (1990)
- 3) 蒲池一義, 白岩俊男: 材料, **20** (1971) p.1240
- 4) 小栗泰造: 大阪市立大学学位論文 (2003) p.34
- 5) 永井欣一, 岩田光正, 菊地恭三, 奥本勇二, 小林博栄: 溶接学会誌, **45** (1976) p.1037
- 6) L. E. Larsson: Scand. J. Metallurgy, **3** (1974) p.119
- 7) 小栗泰造, 村田一夫, 佐藤嘉洋: 大阪府立産業技術総合研究所報告, No.17 (2003) p.69
- 8) 小栗泰造, 村田一夫, 佐藤嘉洋: 材料, **52** (2003) p.776
- 9) 小栗泰造, 村田一夫, 山口勝己: 日本材料学会第53期學術講演会講演論文集 (2004) p.55

プラズマ溶射されたアルミナの溶融形状と皮膜組織

Investigation of Morphology and Structure of Thermal Sprayed Alumina Coating

足立 振一郎*

Shin-ichiro Adachi

(2004年7月1日 受理)

This paper examines the effects of plasma power and spray distance on fusion of alumina and the structure of a plasma-sprayed alumina coating. Particles in flight were captured using spraying on a wet paper towel. Particle sizes were larger with longer spray distance. Ratios of X-ray intensity of γ -Al₂O₃ were increased from about 0.7 to 0.9 with longer spray distance at 20kW plasma power. Ratios of X-ray intensity of γ -Al₂O₃ were about 0.9, irrespective of spray distance at plasma power 26kW and 31kW. Splats, which are single, thin, flattened sprayed particles, spread more flatly on the coating with higher plasma power and shorter spray distance. Horizontal bands and cracks were observed on cross-section fracture surfaces of the alumina coatings where splats were not flattened well.

キーワード：アルミナ，プラズマ溶射，プラズマ出力，溶射距離，溶融過程，皮膜断面構造

1. はじめに

プラズマ溶射によるアルミナ皮膜は耐摩耗性や耐腐食性の付与を目的として各種の機械部品やロールなどに適用されている。また、近年は半導体製造装置における部品やジグ等の電気絶縁用途にも使用されている。アルミナ皮膜の内部に存在する気孔や亀裂などの欠陥が皮膜の特性や信頼性などに大きな影響を与えることから、アルミナ皮膜の用途が拡大するにつれて欠陥の少ない信頼性の高い皮膜が求められている。

一般に、溶射皮膜は溶射材料の溶融と溶融した粒子が基材へ飛行して、基材上で堆積と凝固のプロセスを繰り返すことで成膜する。プラズマ出力と溶射距離は溶射材料の溶融と密接な関係があるため、上記プロセスに影響を与える大きな要因となる。したがって、内部に欠陥が少ない信頼性の高い皮膜を得るためには、溶射粒子の溶融過程と皮膜の組織や構造に及ぼす溶射条件の影響を検討することが必要である。

そこで、アルミナの溶融過程に関して調べるために、

溶射中の粒子を捕集して観察した。また、皮膜の組織や構造に関してはアルミナ皮膜中の α 相と γ 相のX線回折強度の比率の調査、皮膜表面の溶着粒子(スプラット)の形態と皮膜破断面を観察することで検討した。その結果を報告する。

2. 実験方法

プラズマ溶射装置には(株)エアロプラズマ製TA-7050を用いた。基材に厚さ3mmの軟鋼(SS400)を用いて、JIS R6001で規定された粒度#24のホワイトアルミナの研削材(サンゴバンセラミックマテリアルズ(株)製)でブラスト処理を行った。下地溶射皮膜としてNi-Cr(20mass%)粉末をプラズマ溶射により膜厚約100 μ m施した後に、この上にアルミナを膜厚約300 μ m溶射した。溶射材料には溶融-粉碎粉で平均粒径30 μ mのアルミナ粉末((株)フジインコーポレーテッド製)を用いた。プラズマ出力を20kW, 26kW, 31kWに、溶射距離を0.1m, 0.15m, 0.2mに変化させて溶射を行った。

溶射中のアルミナ粒子の捕集は十分に水を含ませた

* 機械金属部 金属表面処理系

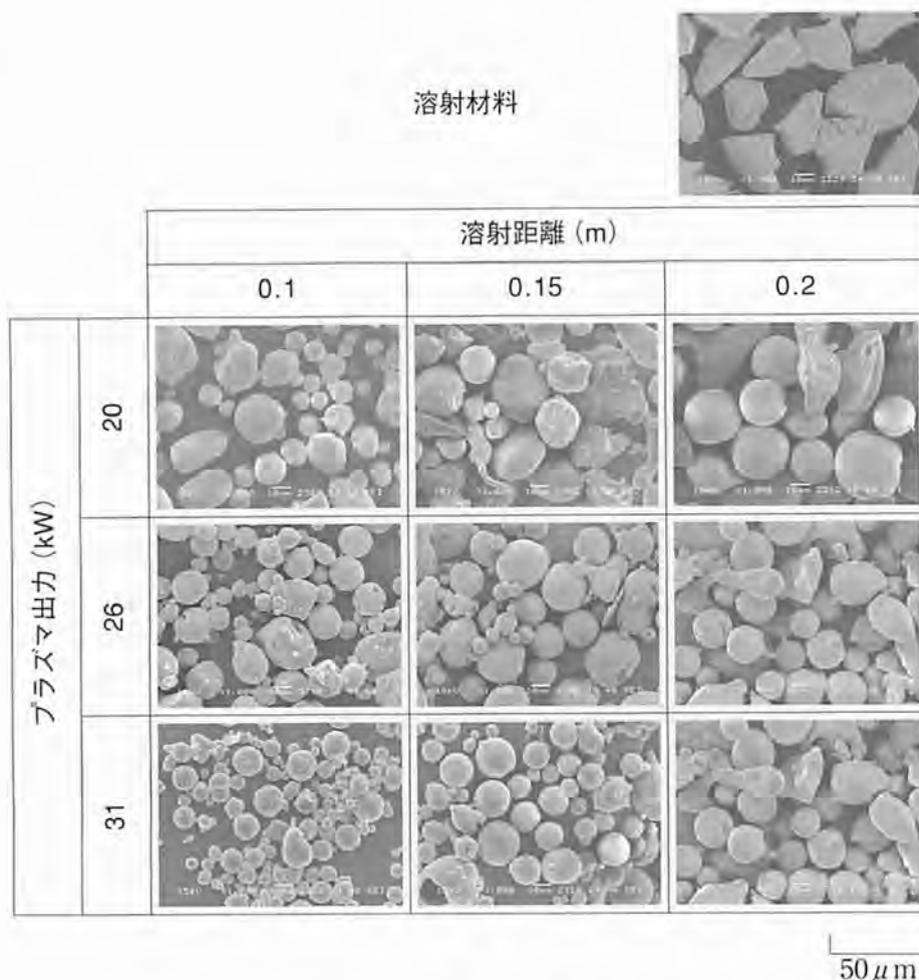


図1 溶射中に捕集したアルミナ粒子のSEM観察結果

Change in appearance of plasma sprayed Al_2O_3 particles with various plasma powers and spray distances

ペーパータオル上に溶射することで行った。

溶射した皮膜の表面形態と破断面構造、捕集したアルミナ粒子の形態をSEMで観察した。また、アルミナ皮膜の α 相と γ 相のX線回折強度の比率は(株)理学電機製RINT2000のX線回折装置を用いて調べた。

3. 実験結果および考察

(1) 溶射中に捕集したアルミナ粒子

捕集したアルミナ粒子のSEMによる観察結果を図1に示す。プラズマ出力20kW、溶射距離0.1mの位置で捕集した粒子は粒径が約5~30 μ mである。溶射距離0.15mの位置で捕集したものは粒径約15~25 μ mであり、溶射距離0.2mでは約20~30 μ mと、溶射距離が長くなるにつれてアルミナ粒子の粒径は大きくなった。また、溶射距離0.15mと0.2mの位置で捕集したものは球形状の他に不規則に扁平化した形状の粒子も認められた。プラズマ出力31kWでは溶射距離0.1mの

位置で捕集したものは粒径約15 μ mの粒子と約2~5 μ mの小さい粒子が認められる。溶射距離0.15mの位置で捕集したものは粒径約15~20 μ mの粒子と約5~10 μ mの粒子が認められる。溶射距離0.2mの位置で捕集したものは粒径約20数 μ mの粒子と粒径約10 μ mの粒子が認められる。溶射距離が長くなるほど粒子の粒径は大きくなり小さな粒子の比率が低下する。同様の傾向はプラズマ出力が26kWの場合にも認められた。

溶射条件により捕集した溶射粒子のサイズが変化することは、以下の理由が一因とも考えられる。すなわち、溶射距離が長くなると粒径の小さな粒子はプラズマフレームの軌道から逸脱するため、ペーパータオルに捕集されなかった。反対に溶射距離が短いと粒径の大きな粒子は水を含ませたペーパータオルと衝突の際に弾かれたり、プラズマジェットにより吹き飛ばされたりして捕集出来なかった可能性がある。しかし、溶射材料として用いたアルミナ粒子より粒径の小さいアルミナ粒子が存在することは、溶射中にアルミナ粒子

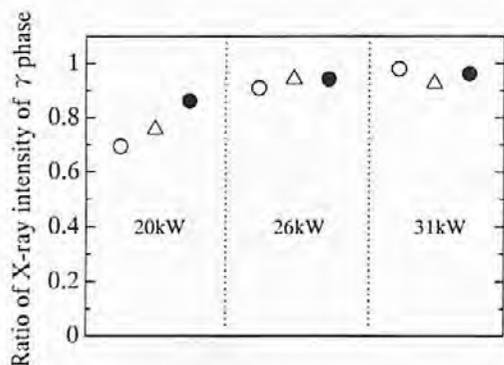


図2 アルミナ皮膜に占める γ 相のX線回折強度の比率 ○0.1m, △0.15m, ●0.2m

Change in ratio of X-ray intensity of phase in Al_2O_3 coatings with various plasma powers and spray distances

が分離すると考えるのが妥当である。また、溶射距離が長くなると粒径の小さいアルミナ粒子が減少して、粒径の大きな粒子が増加していることから、溶射中に粒子の合体が起きていることが考えられる。このような溶射中にアルミナ粒子が分離や合体することに関しては植松ら¹⁾によっても報告されている。

(2) アルミナ皮膜の α 相と γ 相のX線回折強度の比率
X線回折の結果から、本実験で溶射したアルミナ皮

膜には $\alpha-Al_2O_3$ ²⁾と $\gamma-Al_2O_3$ ³⁾の相が同定された。 $\alpha-Al_2O_3$ の(113)面と $\gamma-Al_2O_3$ の(400)面のピーク強度をそれぞれ $I_{\alpha(113)}$ と $I_{\gamma(400)}$ とすると、次式により γ 相のX線回折強度の比率を求めた。

γ 相のX線回折強度比率= $I_{\gamma(400)} / (I_{\alpha(113)} + I_{\gamma(400)})$
その結果を図2に示す。プラズマ出力20kWでは溶射距離が0.1mから0.2mと長くなるにつれて γ 相のX線回折強度比率が約0.7から約0.9へと増加した。プラズマ出力26kWと31kWではX線回折強度比率が0.9から1の間でほぼ一定の値であった。

$\alpha-Al_2O_3$ は溶融状態から急冷されると準安定相である $\gamma-Al_2O_3$ に変態する。今回は溶射材料として $\alpha-Al_2O_3$ を使用した。皮膜中に含まれる γ 相は一旦溶融したアルミナが溶射中に急冷されることで生成したと考えられる。一方、皮膜中に存在する $\alpha-Al_2O_3$ は溶射材料であるアルミナ粒子が完全または一部が未溶融の状態で作膜したためではないかと推測される。例えば、プラズマ出力20kW溶射距離0.1mで溶射した皮膜の破断面の写真(図4)において中央付近に球状の未溶融粒子が認められる。溶射距離が長くなるにしたがって γ 相の割合が増加することは沖らによっても報告されている⁴⁾。沖らは皮膜中の α 相に関して溶射距離と基材温度の関係から溶着粒子の冷却速度に著しい変化があると考えにくいことから溶射中に

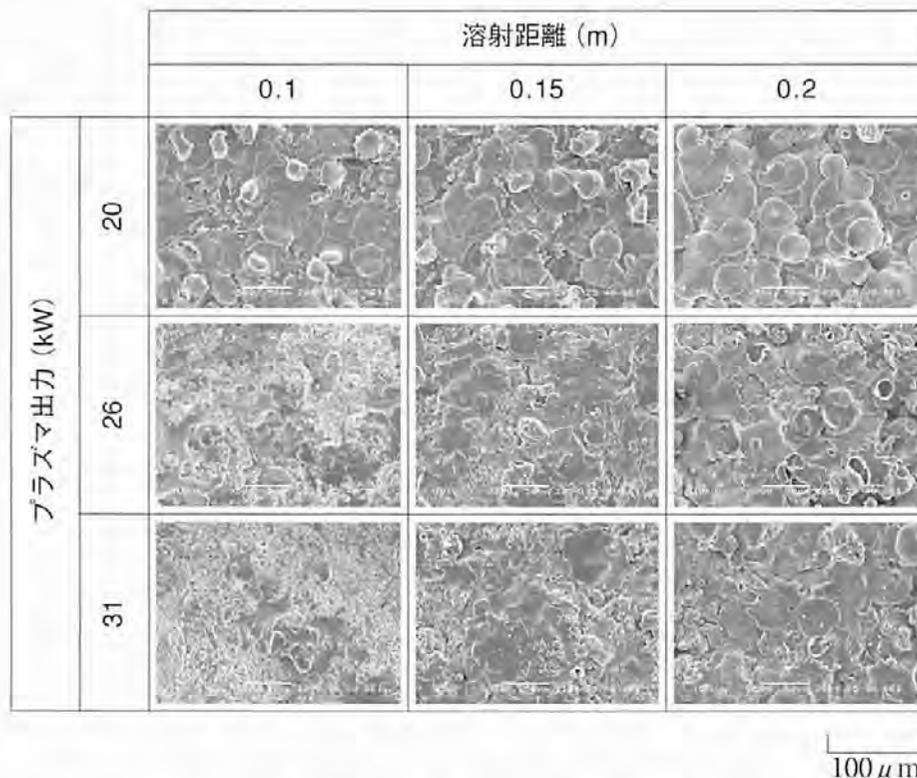


図3 アルミナ皮膜表面のSEM観察結果

Change in appearance of surface of Al_2O_3 coatings with various plasma powers and spray distances

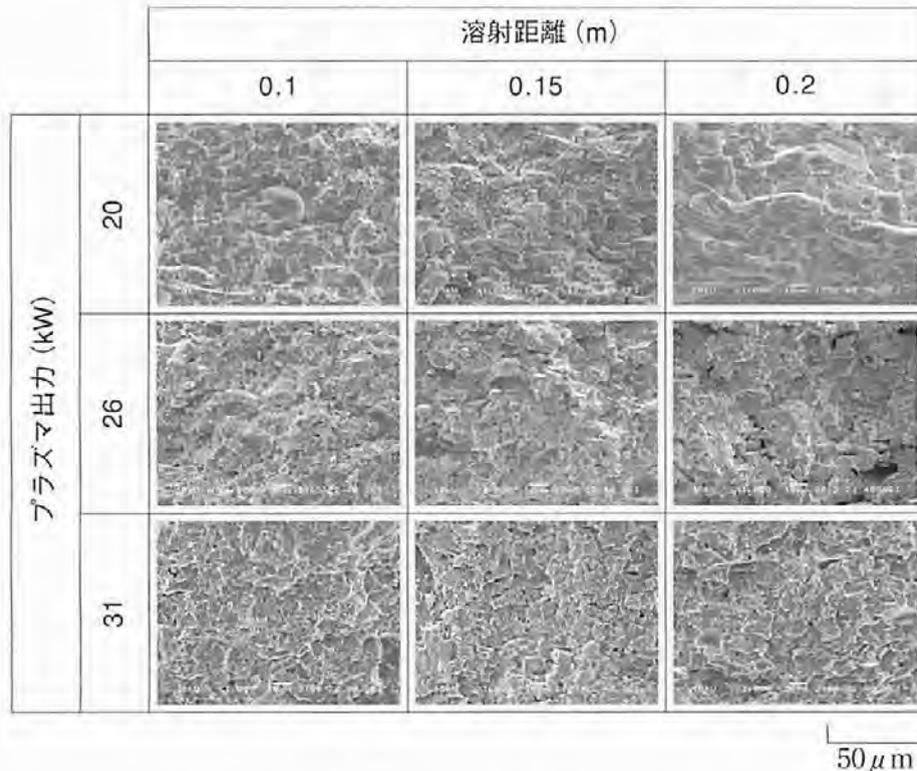


図4 アルミナ皮膜破断面のSEM観察結果

Change in appearance of fracture surface of Al_2O_3 coatings with various plasma powers and spray distances

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ が徐冷されて $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ が生成したのではなく、未溶融粒子の巻き込みによるものであると推測している。

(3) 皮膜の表面形態

皮膜表面のSEMによる観察結果を図3に示す。プラズマ出力20kWで溶射距離を0.1mにして溶射した皮膜は不規則な形状をした輪郭のスプラットが積層している。溶射距離0.2mでは円形状に近い輪郭をしたスプラットや表面が凹凸で厚い円盤状のスプラットも多く認められる。プラズマ出力26kWと31kWで溶射した皮膜も溶射距離が長くなるにつれてスプラットの偏平化の程度は低下して、スプラット輪郭の境界線が明瞭になっている。また、プラズマ出力がスプラットの形状に与える影響を調べるために同じ溶射距離において比較すると、明らかにプラズマ出力が高くなるとスプラットが偏平化していることが認められる。

プラズマ出力20kWで溶射した皮膜は溶射距離が長いほどスプラットの偏平化の程度が低下するにもかかわらず、アルミナが溶融することで生成したと考えられる γ 相のX線回折強度比率(図2)は増加していた。このことは以下のように考えられる。Fiszdonはプラズマジェット中における粒径 $100\mu\text{m}$ のアルミナ粒子の溶融プロセスを数値計算した⁵⁾。それによるとプラ

ズマジェット中にアルミナ粒子を投入すると、最初に粒子の表面が溶融温度に達し、次に表面が蒸発温度に達して蒸発すると同時に粒子内部が溶融する。その後、プラズマジェットの温度が低下するにつれて粒子は表面から冷却されて凝固すると報告している。すなわち、プラズマ出力20kWで溶射距離が0.1mと短い場合は、アルミナ粒子の表面だけが溶融した状態で基材に到達するため、粒子内部には α 相である未溶融のアルミナが存在していたと推測される。溶射距離が長くなると、アルミナ粒子の内部まで熱が伝導して溶融することで γ 相のX線回折強度比率が増加する。溶射距離が更に長くなると溶融したアルミナの凝固が始まることやアルミナ粒子の飛行速度の低下(アルミナ粒子が基材に到達したときの衝撃力の低下)などにより、スプラットの偏平化の程度が低下したと考えられる。

(4) 皮膜破断面の構造

皮膜の破断面のSEMによる観察結果を図4に示す。

すべての試料で基材面とはほぼ平行な方向にラメラ層が形成されており、層内には柱状晶が認められる。

ラメラ層の境界には割れが存在しているのが認められる。プラズマ出力が高く溶射距離が短いほどラメラ層間の割れが減少しているのが認められる。プラ

ズマ出力が高く溶射距離が短いほどスプラットの形状が偏平化していたことから、スプラットが十分に偏平化して積層することでスプラット同士の密着が強固になりラメラ層間の割れの発生が抑制されたと考えられる。

4. まとめ

アルミナ粒子の溶融過程とアルミナ皮膜の形態・構造に及ぼすプラズマ出力と溶射距離の影響について調べた。

(1) 溶射中に捕集したアルミナ粒子をSEMで観察した。溶射距離が長くなるほど粒子の粒径が大きくなり小さな粒子の比率が低下することが認められた。

(2) アルミナ皮膜の α 相と γ 相のX線回折強度の比率はプラズマ出力20kWの皮膜では溶射距離が長くなるにつれて γ 相の比率が増加した。プラズマ出力26kWと31kWでは溶射距離による変化は認められず、

γ 相のX線回折強度比率が0.9から1の間ではほぼ一定の値であった。

(3) スプラットの形状は溶射距離が長くなるにつれて偏平化の程度は低下して、スプラット輪郭の境界線が明瞭になっていた。また、プラズマ出力が高くなるとスプラットが偏平化することが認められた。

(4) アルミナ皮膜の破断面にはラメラ層の境界に割れが存在していた。プラズマ出力が高く溶射距離が短いほどラメラ層の割れが減少していることが認められた。

参考文献

- 1) 植松 進, 高橋千織: 日本金属学会誌, 63 (1999) p.90
- 2) JCPDS43-1484
- 3) JCPDS10-0425
- 4) 沖 幸男, 山川昌文, 合田 進: 溶射, 35 (1998) p.274
- 5) J. K. Fiszdon: Int. J. Heat Mass Transfer, 22 (1979) p.749

使用済み印刷製版フィルムからの銀とPETの回収
—耐熱性アルカリプロテアーゼを用いたフィルムの
ゼラチン層の酵素加水分解における
反応動力学とメカニズム—

*Recovery of Silver and PET Film from Used Lith Film
—Kinetics and Mechanisms of Enzymatic Hydrolysis of
Gelatin Layers on Film Using Thermostable
Alkaline Protease—*

増井 昭彦* 藤原 信明*
Akihiko Masui Nobuaki Fujiwara
安田 昌弘** 石川 治男**
Masahiro Yasuda Haruo Ishikawa

(2004年7月2日 受理)

Enzymatic hydrolysis of gelatin layers on lith film was investigated using the thermostabilized mutant enzyme of the alkaline protease from alkaliphilic *Bacillus* sp. B21-2. Thereby, this study developed a new efficient and potential industrial enzymatic process for recovery of silver and polyethylene terephthalate (PET) from used lith film for printing which has not been recycled at all. The rate of gelatin hydrolysis of lith film in a stirred-tank reactor increased with temperature and enzyme concentration. The time required to complete gelatin hydrolysis on lith film was longer than that on X-ray film because of the tightly cross-linked structure of lith film gelatin layers. The time required to complete hydrolysis using the mutant enzyme was less than that using the wild-type enzyme. Gelatin hydrolysis of lith film was well explained by a model which incorporated a number of physical processes such as diffusion of the enzyme and hydrolyzed gelatin through the liquid film on the surface of the gelatin layer, in addition to the chemical process.

キーワード：印刷製版フィルム，アルカリプロテアーゼ，銀，PET，リサイクル，ゼラチン

1. はじめに

医療技術の進歩あるいは情報化社会の進展に伴い、医療用直接撮影X線フィルム（レントゲンフィルム）や印刷製版フィルムの使用量は増大している。印刷フィルムは、図1のように厚さ100 μ mのポリエチレン

テレフタレート（PET）ベースの上に非常に薄い下塗り層が塗付され、次いで感光材である銀を含む乳剤層、そして最上部に保護層が片面に塗布された構造を持つ。医療用直接撮影X線フィルムは、PETの厚さが175 μ mと厚く、かつ両面に塗付されている点が異なるだけで、基本的には印刷製版フィルムと同じ構造である。フィルムの乳剤層及び保護層の支持体は、いずれもゼラチンと呼ばれるタンパク質であり、感光材の銀は、この乳剤層中に医療用直接撮影X線フィルム

* 化学環境部 環境・エネルギー・バイオ系

** 大阪府立大学大学院 工学研究科

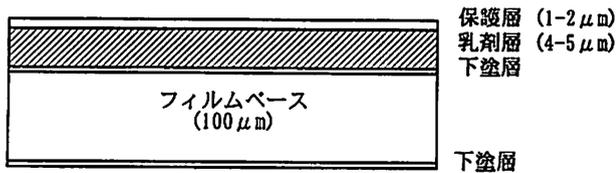


図1 印刷製版フィルムの構造(模式図)
Structure of lith film

の場合約1.2~1.5%, 印刷製版フィルムの場合約1%含まれる。

写真フィルムのリサイクルは、医療用直接撮影X線フィルムからは、主に種々問題のある焼却法により銀が回収・再利用されているだけで、フィルムベースであるPETは、燃焼されるため再利用されていない。こうした背景から我々は、ゼラチン層を非常に早く分解できる好アルカリ性 *Bacillus* sp. B21-2由来の酵素(アルカリプロテアーゼ)を開発し、無公害技術である酵素を利用したバイオリクターにより、医療用直接撮影X線フィルムから銀とPETを連続的に分別回収するシステムを構築した¹⁻⁴⁾。

一方、印刷製版フィルムの場合は、X線フィルムにくらべて銀含量が少ないため、回収・再利用されていない。しかしながら、資源リサイクルの観点から使用済み印刷製版フィルムについても、銀とPETを分別回収し、再利用することが望ましい。さらに、X線フィルムの基板のPETは青く着色しているのに対して、印刷製版フィルムの場合は無色透明であるため、再利用の点からは有利である。

これらの点を踏まえて、印刷製版フィルムについても、酵素を用いたシステムの利用が考えられる。しかしながら、印刷製版フィルムのゼラチン層は、X線フィルムの場合よりも強固な架橋構造をとっているため⁵⁾、X線フィルムに比べて、ゼラチン層の分解が困難で、時間を要すると考えられる。その問題の解決法として高温での反応が考えられる。高温では、酵素の反応速度が増大する(反応温度を10℃上昇させると、反応速度は約2倍になる)ので、処理時間を短くすることができる。したがって、ゼラチン層の分解時間も、反応温度が高くなるほど短くなるが、一般に酵素は熱に弱いため、実際は酵素の熱失活を考慮する必要がある。そこで、活性を低下させることなく、耐熱性に優れた酵素を用いることができれば、熱による失活も抑えられ、高温での繰り返し利用にも耐えられる。そのため、印刷製版フィルムのゼラチン層の分解にあたって、その有用性は更に増すと考えられる。

本研究では、印刷製版フィルムから銀とPETを分

別回収し、完全な再利用を可能にするシステムを開発するために、耐熱化したA187P酵素(好アルカリ性 *Bacillus* sp. B21-2由来のアルカリプロテアーゼの187番目のアミノ酸であるアラニン(Ala-187)をプロリン(Pro)に置換した酵素)^{6,7)}を用いて、ゼラチン層の酵素加水分解実験を行った。さらにその結果を用いて、ゼラチン層の酵素加水分解の反応動力学の解明を行った。

2. 実験方法

(1) 使用フィルム

印刷製版フィルムはLU-100, X線フィルムはnew RX-type(共に富士写真フィルム社製)を用いた。フィルム中のゼラチン量は、それぞれ $7.56 \times 10^{-4} \text{g/cm}^2$ と $8.20 \times 10^{-4} \text{g/cm}^2$ であった。

(2) 使用酵素

好アルカリ性 *Bacillus* sp. B21-2由来のアルカリプロテアーゼ(野生型酵素)と、その耐熱化酵素(A187P酵素)を用いた。いずれも粗酵素を用いて実験を行った。

(3) 酵素活性の測定

酵素活性は、Horikoshiの方法に従って、pH11.5, 30℃で測定した⁸⁾。

(4) タンパク量の定量

タンパク量は、標準タンパク質として牛血清アルブミンを用いて、Lowryの方法によって測定した⁹⁾。

(5) 実験装置

本研究では、ゼラチン層の分解速度測定用小型実験装置として、図2のような内径100mmの回分式攪拌

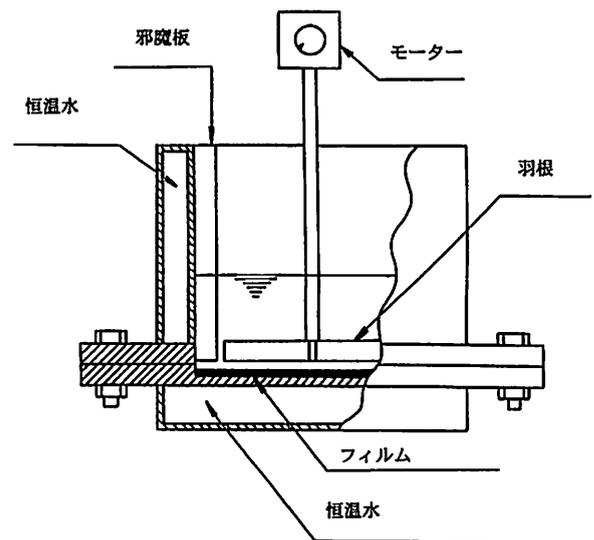


図2 ゼラチン層の加水分解速度測定用小型実験装置
Stirred tank reactor

槽型反応器を用いた。反応器の内壁には、10mm幅の邪魔板が取り付けられている。さらに、一定温度条件下で反応速度を測定できるように、反応槽本体のまわりと底部にはジャケットを取り付け、恒温水を連続的に流せるようにした。フィルムは反応器の底部に固定し、その表面が酵素溶液に接触するようにした。フィルムの有効表面面積は、78.5cm²であった。攪拌機としては、攪拌回転数を調節可能なモーターの先に4枚パドル(攪拌翼径60mm, 高さ6mm)を、フィルム面から2mm上部の位置に取り付けたものを使用した。

(6) 実験方法

フィルムを回分式反応器に取り付け、余熱しておいた10mM ホウ酸緩衝液(pH10.5)を100ml入れ、15分間150rpmで攪拌することによりフィルムを膨潤させた。その後、酵素を加えて反応を開始し、酵素を加えた時間を0minとして、経時的に反応液をサンプリングし、各サンプル中のゼラチン分解物の濃度を測定した。フィルムの種類(印刷製版フィルム, X線フィルム), 酵素の種類(A187P酵素, 野生型酵素), 酵素濃度(1.1×10⁻⁷~5.6×10⁻⁷g/ml), 反応温度(30~60℃)を変化させてその効果を調べた。

3. 結果と考察

(1) 酵素の失活速度の測定

図3は、酵素失活速度定数と温度の関係を示したものである。図からわかるように、両酵素共に温度が

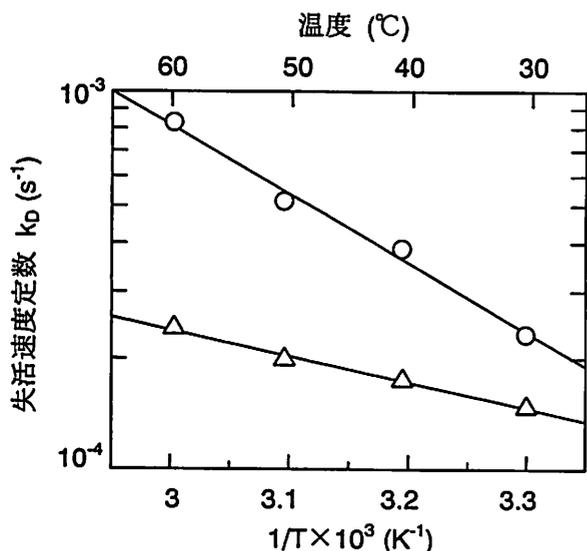


図3 酵素の失活速度に及ぼす温度の影響

○: 野生型酵素 △: A187P 酵素

Effects of temperature on the deactivation rate constants

高いほど失活速度定数は大きくなっている。また、A187P酵素の失活速度定数は、野生型酵素よりもより小さい値を示していた。

(2) フィルムのゼラチン層の酵素加水分解

石川らは、*Bacillus* sp. B21-2由来のアルカリプロテアーゼを用いたX線フィルムのゼラチン層の加水分解の場合、pH10.5の条件で、加水分解時間が最も短く、加水分解速度が最も大きいことを示した¹⁰⁾。また、A187P酵素も野生型酵素と同様の至適pHを示すことから⁶⁾、全ての実験はpH10.5, 150rpmの条件で行った。図4に野生型酵素による印刷製版フィルムのゼラチン層の酵素加水分解に及ぼす温度の影響を示す。いずれの温度においても、反応時間の初期すなわち酵素溶液を添加後しばらくは、加水分解物濃度はほとんど増加せず、誘導期間が存在していることがわかる。言いかえると、この期間ではゼラチン層の加水分解がほとんど進行していない。これは、反応溶液とゼラチン層の間の液境膜に物質移動抵抗が存在するた

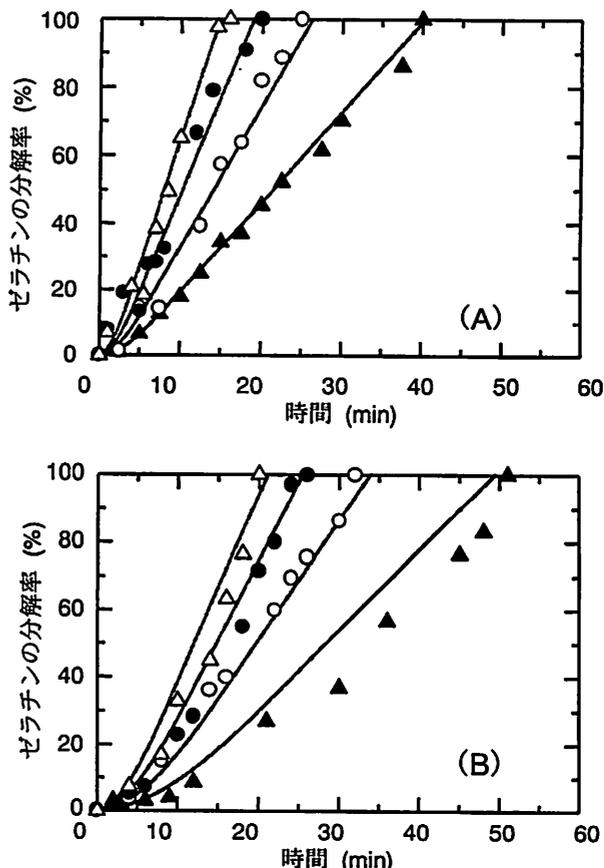


図4 野生型酵素による印刷製版フィルムのゼラチン層加水分解に及ぼす温度の影響

酵素濃度: 5.6×10⁻⁷g/cm³ (A), 2.2×10⁻⁷g/cm³ (B)

温度: 30℃ (▲), 40℃ (○), 50℃ (●), 60℃ (△)

Effects of temperature on the time courses of the gelatin hydrolysis of the lith film by wild-type enzyme

めに、酵素溶液を添加してしばらくはゼラチン表面に到達している酵素量が少ないためである。しかし、時間が経過するにつれて、しだいに酵素が溶液中からゼラチン層へ移動していくので、ゼラチン表面に吸着した酵素量が増加し、加水分解が進行することになる。いずれの酵素濃度 (1.1×10^{-7} 及び $5.6 \times 10^{-7} \text{ g/cm}^3$) においても、温度が高いほど加水分解に必要な時間が短くなる。また、温度にかかわらず、酵素濃度が高いと、加水分解速度がより速く進行することがわかる。

野生型酵素による X 線フィルムを用いた同様の実験結果を図 5 に示す。図 4 と 5 の結果を比較すると、印刷製版フィルムのゼラチン層の加水分解に必要な時間は、X 線フィルムの場合よりもより長いことが明らかになった。これは、印刷製版フィルムのゼラチン層は、X 線フィルムの場合よりも強固な架橋構造をとっているためであると考えられる⁵⁾。

図 6 は、A187P 酵素による印刷製版フィルムのゼラチン層の酵素加水分解に及ぼす温度の影響を示す。

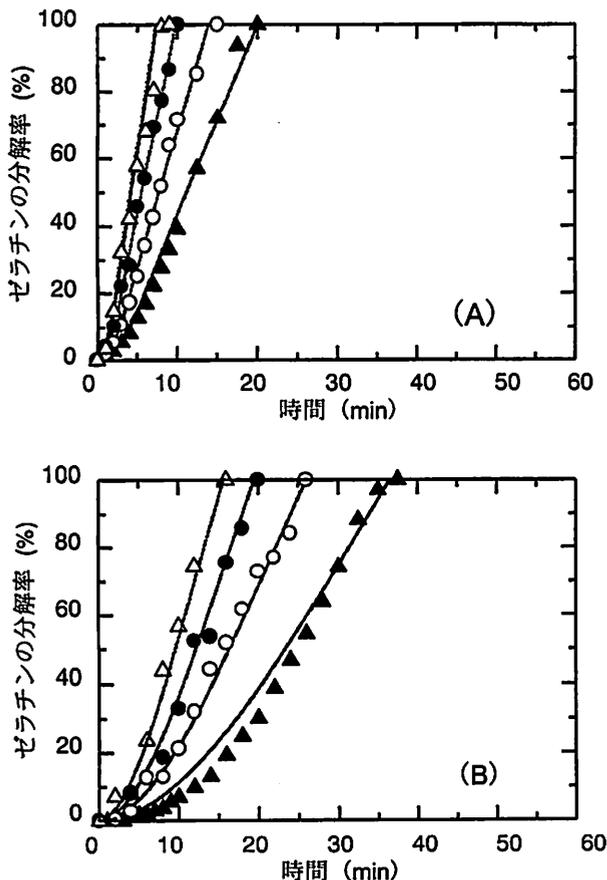


図 5 野生型酵素による X 線フィルムのゼラチン層加水分解に及ぼす温度の影響

酵素濃度： $5.6 \times 10^{-7} \text{ g/cm}^3$ (A), $1.1 \times 10^{-7} \text{ g/cm}^3$ (B)
温度： 30°C (▲), 40°C (○), 50°C (●), 60°C (△)
Effects of temperature on the time courses of the gelatin hydrolysis of X-ray film by wild-type enzyme

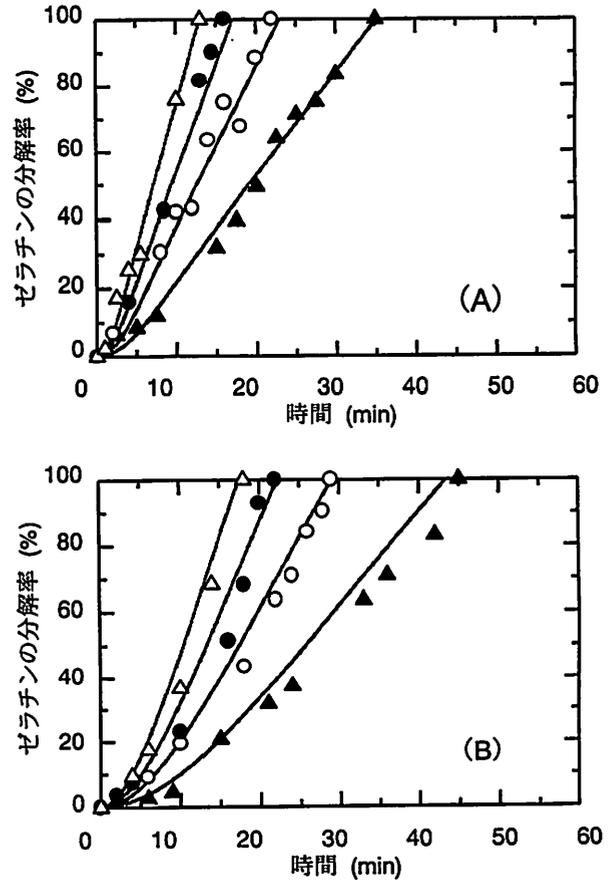


図 6 A187P 酵素による印刷製版フィルムのゼラチン層加水分解に及ぼす温度の影響
酵素濃度： $5.6 \times 10^{-7} \text{ g/cm}^3$ (A), $2.2 \times 10^{-7} \text{ g/cm}^3$ (B)
温度： 30°C (▲), 40°C (○), 50°C (●), 60°C (△)
Effects of temperature on the time courses of the gelatin hydrolysis of lith film by A187P enzyme

野生型酵素の場合と同様に、加水分解時間は反応温度が高くなるに従って短くなっていった。しかし、A187P 酵素を用いると、 30°C ～ 60°C のいずれの場合でも、野生型酵素の場合に比べてより短い時間で加水分解が完了することがわかった。

これらの結果は、印刷製版フィルムのゼラチン層の酵素加水分解は、X 線フィルムの場合と同様の条件⁴⁾で行うことは困難であること、及び A187P 酵素による印刷製版フィルムのゼラチン層の加水分解は、野生型酵素を用いた場合よりも加水分解速度が増大し、工業的に有利であることを示唆するものであった。そのため、印刷製版フィルムの酵素加水分解に A187P 酵素を利用すれば、野生型酵素に比べて加水分解時間の短縮が可能であり、それと同時に反応容器の小型化やフィルムの取扱量の増加が可能になると考えられる。

(3) フィルムのゼラチン層の酵素加水分解モデル

印刷製版フィルムは、ベースフィルムの片側のみに

乳剤層と保護層がある点を除けば、X線フィルムと構造が同様であるので、我々が先に提案したX線フィルムのゼラチン層の加水分解反応の機構のモデル¹⁰⁾を基にして解析を行った。

石川らは、X線フィルムのゼラチン層の加水分解反応機構のモデル化にあたっては、酵素の液境膜内拡散、酵素のゼラチン膜表面への吸着、吸着酵素による加水分解反応、ゼラチン分解物の膜上からの脱着、ゼラチン分解物の液境膜内の拡散、ならびに酵素の失活を考慮した。これらの過程における、酵素濃度とゼラチン分解物の濃度変化の基礎式は以下ようになる。

使用記号

- A : X線フィルムと印刷製版フィルムの経時的なゼラチン量 (g)
- D : 拡散係数 (cm²・s⁻¹)
- E : ゼラチン表面の酵素濃度 (g・cm⁻³)
- E_b : 溶液中の酵素濃度 (g・cm⁻³)
- E_s : ゼラチン膜表面に吸着した酵素濃度 (g・cm⁻²)
- E₀ : 酵素の初期濃度 (g・cm⁻³)
- K₁ : Langmuirの吸着平衡定数 (cm³・g⁻¹)
- K₂ : 脱着平衡定数 (cm)
- k₁ : 反応速度定数 (s⁻¹)
- k_D : 失活速度定数 (s⁻¹)
- k_L : 物質移動係数 (cm・s⁻¹)
- M : 分子量 (g・mol⁻¹)
- P_b : 溶液中のゼラチン分解物の濃度 (g・cm⁻³)
- P_s : ゼラチン膜表面に吸着したゼラチン分解物の濃度 (g・cm⁻²)
- q_m : 最大吸着量 (g・cm⁻²)
- Re : レーノルズ数 (-)
- S : フィルムの接触面積 (cm²)
- Sc : シュミット数 (-)
- Sh : シャーウッド数 (-)
- T : 温度 (K)
- t : 時間 (s)
- V : 溶液体積 (cm³)
- μ : 溶液の粘度 (g・cm⁻¹・s⁻¹)

添字

- b : 液本体中
- E : 酵素
- P : ゼラチン
- s : ゼラチン表面
- t : 時間 t=t
- 0 : 時間 t=0

$$dE_b/dt = -S/V \times k_{LE} (E_b - E) - k_D E_b \quad (1)$$

$$dE_s/dt = k_{LE} (E_b - E) \quad (2)$$

$$dP_s/dt = k_1 E_s - k_{LP} (P_s/K_2 - P_b) \quad (3)$$

$$dP_b/dt = S/V \times k_{LP} (P_s/K_2 - P_b) \quad (4)$$

また、酵素のゼラチン膜上への吸着はLangmuir型の吸着等温式に従うものとする、ゼラチン膜上に吸着した酵素の単位面積当たりの酵素量は、次式で与えられる。

$$E_s = q_m K_1 E / (1 + K_1 E) \quad (5)$$

ゼラチンの物質収支式は、次式で与えられる。

$$A_0 = A + S P_s + V P_b \quad (6)$$

式(1)~(6)は、Runge-Kutta-Gill法により式(7)で与えられる初期条件に従って解くことができる。

$$t=0; E=0, E_b=E_0, E_s=0, P_b=0, P_s=0 \quad (7)$$

酵素およびゼラチン分解物の物質移動係数(k_{LE}およびk_{LP})は、次の実験式を利用して推算できる¹⁰⁾。

$$Sh = 0.319 Re^{0.756} Sc^{0.297} \quad (8)$$

ゼラチン分解物および酵素の拡散係数は、次のYoungらが提案した式を用いて推算できる¹¹⁾。

$$D = 8.34 \times 10^{-8} (T/\mu M)^{1/3} \quad (9)$$

ゼラチン分解物の平均分子量(M)は、フィルムの種類に係わらず2,200Daで¹⁰⁾、野生型酵素とA187P酵素の分子量(M)は26,700Da⁶⁾を用いた。これらの式を用いて推算した拡散係数と物質移動係数を表1に示す。酵素の失活速度定数(k_D)は、図3に示した値

表1 酵素及びゼラチンの拡散係数と物質移動係数
Estimated diffusivities and mass transfer coefficients

温度 (°C)		拡散係数 D (cm ² ・s ⁻¹)	物質移動係数 k _L (cm・s ⁻¹)
30	酵素	1.05×10 ⁻⁶	4.34×10 ⁻⁴
	ゼラチン	2.42×10 ⁻⁶	9.97×10 ⁻⁴
40	酵素	1.34×10 ⁻⁶	5.63×10 ⁻⁴
	ゼラチン	3.07×10 ⁻⁶	1.29×10 ⁻³
50	酵素	1.64×10 ⁻⁶	7.02×10 ⁻⁴
	ゼラチン	3.77×10 ⁻⁶	1.61×10 ⁻³
60	酵素	1.98×10 ⁻⁶	8.58×10 ⁻⁴
	ゼラチン	4.54×10 ⁻⁶	1.97×10 ⁻³

を用いた。

図4~6の実線は、上で述べた方法により計算した理論線を示している。これらの図から明らかのように、実験の結果と計算結果はほぼ一致しているのがわかる。

図7は、加水分解速度定数k₁に及ぼす温度の影響を示している。加水分解速度定数の対数と絶対温度の逆数の間には直線関係があり、温度の上昇につれて速

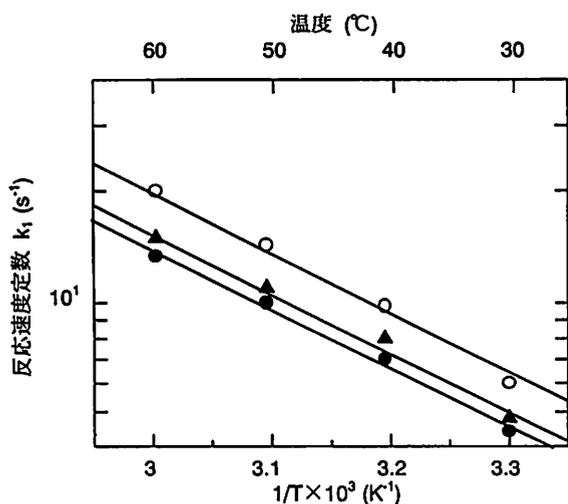


図7 反応速度定数に及ぼす温度の影響

○: X線フィルム, 野生型酵素
●: 印刷製版フィルム, 野生型酵素
▲: 印刷製版フィルム, A187P 酵素

Reaction rate constants

度定数が大きくなっている。すなわち、加水分解速度定数と温度の関係は、Arrheniusの式で表すことができる。印刷製版フィルムと野生型酵素、印刷製版フィルムとA187P酵素を用いて測定した反応速度定数は、印刷製版フィルムのゼラチン層の強固な架橋構造のため、X線フィルムと野生型酵素を用いた場合よりも小さな値を示していた。一方、反応の活性化エネルギーは、31.5kJ/molでフィルムや酵素の種類にかかわらず一定であった。

図8は、酵素のゼラチン膜表面への吸着関係を表す。Langmuirの吸着等温式の最大吸着量 q_m と平衡定数 K_1 に及ぼす温度の影響を示している。ゼラチン

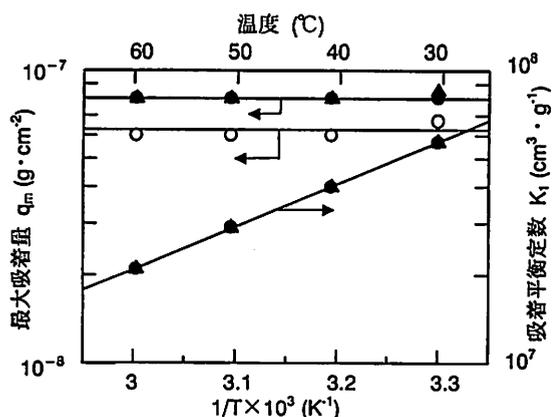


図8 Langmuirの吸着等温式の反応動力学定数

○: X線フィルム, 野生型酵素
●: 印刷製版フィルム, 野生型酵素
▲: 印刷製版フィルム, A187P 酵素

Kinetic constants of the Langmuir formula

膜表面上の吸着活性点の総数は、温度には無関係に一定、すなわち q_m は一定と考えられる。図から明らかのように、実測の q_m は一定値を示しており、推論と一致している。また、一般に吸着平衡定数は温度に対する減少関数である。これらの実験値は、Langmuirの吸着等温式を満足している。従って、実験結果のフィティングにより求めた動力学定数と平衡定数は、熱力学的に妥当であると言える。

以上の動力学定数と平衡定数の結果から考えると、先に提案したX線フィルムのゼラチン層の加水分解反応の機構のモデルは、印刷製版フィルムの場合にも適応できることが推察された。

4. 結論

使用済み印刷製版フィルムから銀とPETを分別回収する有効な酵素プロセスを開発するため、*Bacillus* sp. B21-2由来のアルカリプロテアーゼを耐熱化したA187P酵素を用いて、フィルムのゼラチン層の酵素加水分解実験を行った。加水分解実験は、バッチ操作で回分式槽型反応器の底部にフィルムを固定して、ゼラチンの加水分解を経時的に測定した。その結果、フィルムのゼラチン層の酵素加水分解の速度は、温度と酵素濃度により増大することがわかった。また、印刷製版フィルムは、X線フィルムに比べてゼラチン層の強固な架橋構造のため、ゼラチン層の加水分解速度が小さくなることがわかった。さらに、A187P酵素を用いた場合、印刷製版フィルムのゼラチン層の酵素加水分解に要する時間は、野生型酵素の場合にくらべてどの温度でも短縮されることがわかった。すなわち、A187P酵素は、どの温度領域においても、野生型酵素よりも安定で活性を保持していると考えられる。従って、A187P酵素を用いた酵素プロセスは、高温領域に限らず、野生型酵素を用いた場合よりも工業的により有用であると考えられる。

参考文献

- 1) N. Fujiwara and K. Yamamoto: J. Ferment. Technol., **65** (1987) p.345
- 2) 藤原信明, 山元和彦: 醗酵工学会誌, **65** (1987) p.531
- 3) 藤原信明, 都宮孝彦: BIO INDUSTRY, **5** (1988) p.201
- 4) N. Fujiwara, T. Tsumiya, T. Katada, T. Hosobuchi and K. Yamamoto: Process Biochem., **24** (1989) p.155
- 5) 小林恒典: リスフィルムの知識, 印刷学会出版部 (1988) p.45
- 6) A. Masui, N. Fujiwara, K. Yamamoto, M. Takagi and T. Imanaka: J. Ferment. Bioeng., **85** (1998) p.30

- 7) A. Masui, N. Fujiwara, M. Takagi and T. Imanaka:
Biotechnol. Tech., 13 (1999) p.813
- 8) K. Horikoshi: Agric. Biol. Chem., 35 (1971) p.1407
- 9) O. H. Lowry, N. J. Rosebrough, A. L. Farr and R. J.
Randall: J. Biol. Chem., 193 (1951) p.265
- 10) H. Ishikawa, K. Ishimi, M. Sugiura, A. Sowa and N.
Fujiwara: J. Ferment. Bioeng., 76 (1993) p.300

UMLによる高次脳機能障害患者用の 徘徊看視システムの開発

A UML Monitoring System Trial for Patients with Wandering Problems Caused by Higher Brain Dysfunction

朴 忠植* 石島 悌*

Choong Sik Park Dai Ishijima

鈴木 恒彦** 平井 道恭**

Tsunehiko Suzuki Michiyasu Hirai

(2004年7月2日 受理)

A monitoring system has been developed for patients with wandering problems caused by higher brain dysfunction. An infrared sensor settled on a sickroom entrance detects whether a person enters or exits the room. ID tags put on their slippers detected whether the patient passed alone when they passed on the mat type of detection antenna. Measuring the bed's weight change using load sensors put under each legs of the bed can detect patients with limb injuries that fall down from the bed. System design approach using by Unified Modeling Language (UML) provided system flexibility corresponding to the change required specifications as monitored location and number of patients.

キーワード：徘徊、看視、高次脳機能障害、UML、RFID、離床センサ

1. はじめに

交通事故の脳外傷などで、重症の脳損傷を負った人は、身体機能の障害だけでなく、記憶・注意・知能・言語などの認知面の機能(高次脳機能)に障害が発生し、家庭や職場で適切に振る舞うことが出来なくなり、社会復帰はおろか日常生活にも支障をきたす人もおり、大きな問題となっている。しかし、高次脳機能障害に対する判定基準がなく、社会保障を受けられない状況であった。そこで、厚生労働省が平成13年から平成15年の期間で全国10箇所の地域において拠点病院を指定し、高次脳機能障害についての統一した評価や治療方法を作るための共同作業を行う高次脳機能障

害支援モデル事業を行った。大阪府立身体障害者福祉センター(身障者センター)も、本事業の指定機関となった。身障者センターでは、現在も高次脳機能障害の患者のリハビリ治療と並行して、モデル事業を行っているが、患者の徘徊行動が看護スタッフにとって大きな負担となり、問題となっている。

一方、老人介護施設等においても、痴呆による徘徊が以前から問題とされ、表1に示すような種々の方式のセンサを用いて、徘徊を看視するシステムが市販されている。しかし、これらのシステムには下記に示すような問題点がある。

- ①光電センサ、超音波センサや赤外線センサは、個人の識別が特定できないので、不特定多数の出入りがある病院では利用できない。
- ②RFIDを用いたシステム¹⁾は、IDタグにより個人識別を可能としているが、付き添いがある場合でも

* 情報電子部 制御情報系

** 身体障害者福祉センター

表1 市販の看視システムの検出方法
Detecting methods of commercial monitoring system

検出方式	検出センサ
ゲート通過検出	光電センサ, 超音波, RFID ^{*1)}
存在確認	赤外線, カメラ
位置検出	PHS, トランシーバー

徘徊としてしまう問題点がある。

- ③カメラでは、常時監視する人が必要となり、コストがかかる。
- ④位置検出では、無線機器を携帯することが必要となる。PHSやトランシーバーを常時携帯することは、患者の負担となり、患者の状態によっては、付け忘れや故意に外す可能性がある。

さらに、身障者センターでは、運動機能にも障害を持ち、歩行困難な患者がいる。付き添い以外には、ベッドにいてることになっているが、徘徊行動によってベッドから立ち上がろうとするため、転倒の危険性がある。このため、身障者センターでは、マットスイッチ型の離床センサを用いているが、マットの範囲外であるベッドの端に座ることによる誤検知や、通報用の信号線をナースコールと共用しているためにナースコールと離床検知との区別ができず、通報時の対応の判断が遅れる問題があり、改善が必要とされていた。

身障者センターでは、患者を数ヶ月単位で入れ替えている。また、専門病棟はないので、他の病気やけがの患者がおり、脳機能障害患者用として病室も固定されていない。このように病室の変更や患者の増減が年に何度か行われるため、センサの配置、種類などの変更に対し柔軟に対応可能なシステム構成を持つことが重要であるが、市販のシステムでこのような変更を行うとすると、システムの設計からやり直す必要が生じるため困難である。

本研究では、RFIDの個人識別機能とその他のセンサを組み合わせることにより、徘徊および離床の検出において、信頼性の高い看視システムの開発を行った。また、柔軟なシステム構成の決定を目的としたUML(Unified Modeling Language)^{2,3)}によるシステムの設計を行った。本論文では、利用者に対して試

*1) RFIDとは、Radio Frequency Identificationの略でメモリと無線機能を持つ小型チップと送受信アンテナ間で情報通信を行う装置

作したプロトタイプによるデモンストレーションを行い、システム効果の確認と改善すべき問題点について論じた内容について述べる。

2. プロトタイプの設計

(1) UMLによるシステム設計法

従来のシステム開発では、要求仕様、ハードウェア構成に関する仕様書、システム構成図、インターフェース仕様書、フローチャート、プログラムという順で行われていた。フローチャートとプログラムは一意の関係があるが、これら以外の資料間関係は、明確でなくシステム設計者の頭の中にあるといえる。例えば、システム構成図は、統一した記法のない参考程度のものであり、実際のハードウェアとプログラム間の関係は、プログラムの中において設計者がコメントとして記述していた。従って、仕様やハードウェアの変更によるプログラムの変更箇所を探すには、丹念にプログラムのコード、コメントを逐一、追わなければならず、もし、コメントがなければ変更は困難であった。

また、大規模なシステムを複数人で開発する際は、各プログラマーによって、コメントの書き方が違うため、システムの変更作業の管理が大変であった。

そこで、仕様の変更の際にシステムの変更箇所を明らかにし、適切な変更を可能にするシステム開発技法であるUMLを看視システムの開発に適用した。UMLの特徴は、仕様からシステム構成、プログラムに至る全ての物をその相互の関連性を含めて、いくつかの種類のチャートにより表現し、チャートをトレースすることによりシステムの変更箇所に対応する部分を見つけることが可能となる。表2にシステム開発プロセスにおける従来法とUMLにおけるシステムの主な表記法を示す。

表2 従来法とUMLにおける表記法
Notation of conventional method and UML

開発プロセス	従来法	UMLによる表記法
要求仕様	仕様書	ユースケース
基本設計	システム構成図	ドメイン構造図, 配置図
詳細設計	フローチャート	クラス図, シーケンス図, 状態遷移図
実装	ハードウェア, ソースコード	ハードウェア, ソースコード

UMLによるプログラム開発を支援するツールが、有償、無償を含めいくつかある。本研究では、フリーウェアのJudeをUMLの作図に一部使用した。また、ソースプログラムの開発には、フリーウェアのEclipseを使用した。

(2) 要求仕様

看護スタッフとのインタビュー、共同研究者とのメール等の情報により要求仕様をUMLの記法を利用して図1のユースケース図としてまとめた。ユースケース図では、ユーザが抱えている問題点を明確にするため、ユーザの言葉に近い表現で記述することが重要となる。ユースケース図により、ユーザと開発者間でシステムに対する共通認識が図化され、要求仕様とシステム機能との整合性のチェックが可能になる。

ただし、ユースケース図で表現しきれない場合がある。このような場合に対しては、UMLでは文書の併記により仕様を明確にさせる。本研究でも、徘徊と徘徊でない場合は、いくつかの条件を判定する必要があるため、ユースケース図では表現が困難であるため、図2のようにユースケースとして記述した。

ここでアクタとは、システムと相互作用する人、物のことで、図1の看護師やセンサに相当する。なお、ユースケースはハードウェアの仕様を記述する際も用いられる。

(3) 検出方法

(A) 徘徊検出方法

RFIDは、ID番号をメモリ情報にもつIDタグにより、個人識別を行う。そこで、患者だけでなく病棟、病室にいる看護スタッフを含む全員がIDタグを所持することにより、単独であるかどうかの判定が可能となる。

通過センサとRFIDのアンテナをドア付近に設置し、人がドアを通過する際に、通過センサとアンテナが同時に出入りする人を検出しないように配置することにより、通過センサとRFIDの検出時間差および検出順位から通過方向を検出することが可能となる。

(B) 離床検出方法

荷重センサをベッドの脚の下に設置し、荷重の変化により離床の有無を判定することにした。これにより、ベッド上のどこにいても、誤検出することがない。

(4) ハードウェア構成

ユースケースにより、明確になった要求機能を実現するハードウェア構成について説明する。

ハードウェアは、①センサ、②AD変換器、③徘徊検出判定部、④判定結果表示・通報部に分けられる。遠隔での監視機能が必要であるが、遠隔監視方式とし

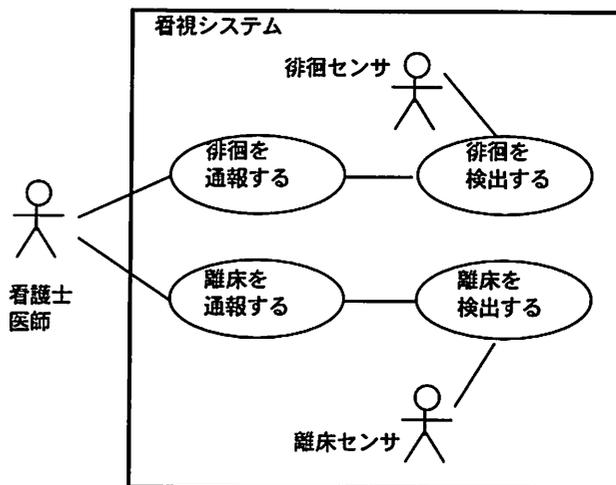


図1 ユースケース図

Use case diagram representing system requirements

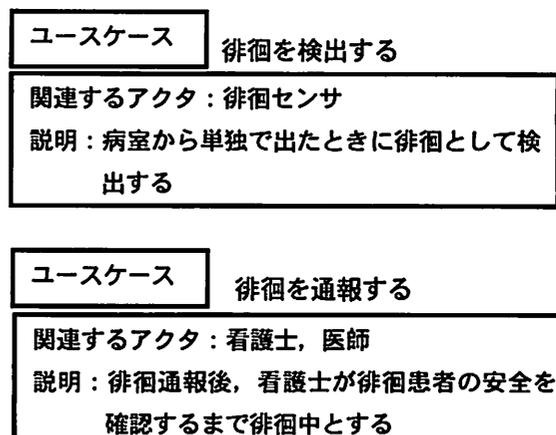


図2 ユースケース

Use case representing details of system requirements

て、集中管理方式と分散管理方式の2方式がある。前者は①、②を看視箇所(病室出入り口)に、③、④を看視ホスト側(ナースステーション)に機能を分担させたものであり、後者は、①、②、③を看視箇所に、④を看視ホスト側に機能を分担させる。一般的には、分散管理方式のほうがホストとコントローラ間のハードおよびプログラムの依存関係を少なくすることが可能なので、拡張性が高い。また、複数のコントローラの1つが故障しても他のコントローラへの影響がないので、信頼性も高い。このような特徴から、分散管理方式によるシステムを構成することとした。センサの信号管理は、センサコントローラ側で行い、ホスト側では、決められたプロトコルでセンサコントローラとセンサ情報の通信を行う。

また、分散管理方式を採用することでプログラムの

保守性が向上した。具体的には、センサの増減に対し、必要時にセンサコントローラ側での設定だけで対応可能となり、この際、同種のセンサであれば、コントローラ側のプログラムは、パラメータ（プログラム中の変数の値）の変更で済ませることが可能である。また、センサコントローラとホスト間では、判定後の検知情報を定められた通信形式（プロトコル）で送信することにより、判定アルゴリズムの改良などの変更があっても、ホスト側のプログラムの変更は不要で、コントローラ側のプログラムのみを変更すればよい。

(5) 詳細設計

図3に配置図を示す。配置図はソフトウェア（コンポーネント）が実行されるハードウェアを抽象化したノードおよびノード間の関係を表している。配置図のノード間を接続する線上に記されている1と*は、Webサーバ1つに対して、センサコントローラが複数接続されていることを意味する。また、Webサーバのノード内に看視情報処理プログラム（複数のセンサコントローラからの看視情報をまとめて、看視ホストへの表示用HTMLを作製するプログラム）が記述されているが、配置図ではハードウェア、ソフトウェア両方の実装関係を記述する。図4にドメイン構造図の一例を示す。この図では、センサコントローラ1つに対し赤外線センサ、RFID、荷重センサが各1つ接続されている。また、各種のセンサは分類され、上位のセンサドメインに属することを示している。センサを例にすると、上段がドメイン名（センサ）、中段が属性名（-ポート番号）、下段（+値を読む）が手続き名である。このように、UMLではオブジェクト間の依存関係が明確に記述されるため、システム仕様、機能の変更によるシステムの変更箇所を見出しやすい。以後、各ノード内のソフトウェアの詳細化を段階的に行っていく。

図5はセンサコントローラの信号収集から処理、Webブラウザに処理情報を表示するために必要となる属性、処理を記述したクラス図の一部である。

図6のシーケンス図は、徘徊検出時に必要とされるオブジェクト間の情報の流れを時系列で記述している。例えば、WebブラウザからWebサーバに対して情報表示の要求メッセージを送信する。メッセージの具体的な処理（メソッド）はWebサーバに記述されている。

メッセージの両端にある長方形は、メッセージを記述する（メソッドを呼び出す）手続きの有効期間中で、C言語では関数の起動から終了の期間に相当する。これらの図より、メッセージの主体、すなわち各クラス

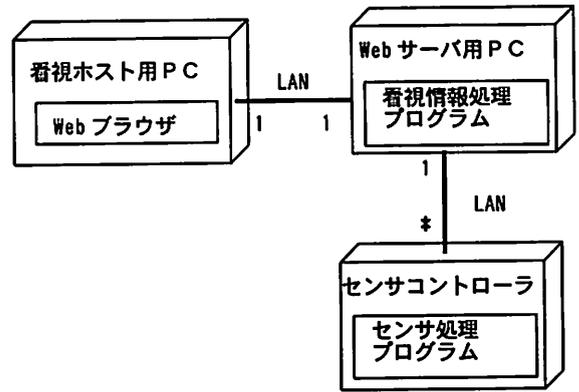


図3 配置図

Deployment diagram representing the physical processing resources in the system, and associations

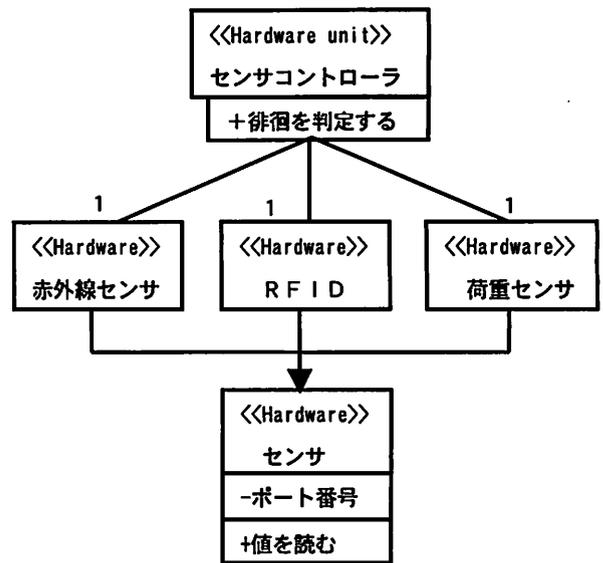


図4 ドメイン構造図（センサコントロール部）

Domain model representing relationships of objects in the sensor control domain to each other

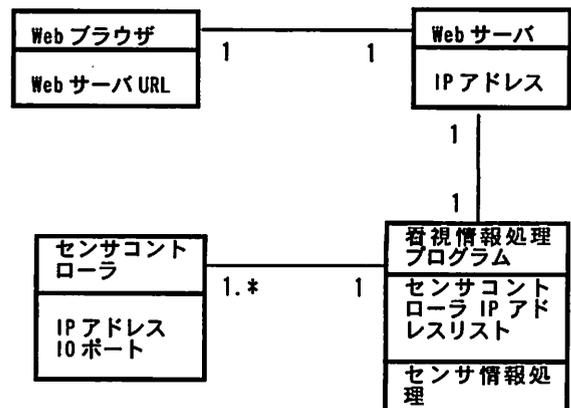


図5 クラス図

Class Diagram representing associations between methods as data process and attributes as parameters

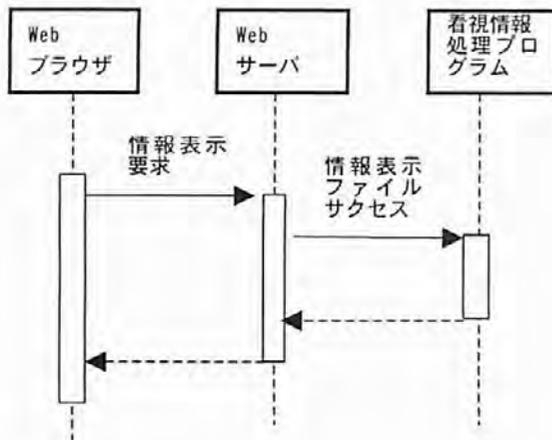


図6 シーケンス図

Sequence Diagram representing flow information requests

内で定義されるメッセージが明確化される。

3. プロトタイプによるデモンストレーション

(1) 各種センサの検出範囲

RFIDは、図7に示す市販のマット型RFIDおよび切手サイズのタグ(シスウェーブ社製)を用いた。赤外線センサは電子パーツとして市販されているキットを用い、信号線の引き出しなど一部改造を行い、使用した。離床センサには、図8に示すニッタ社製のシート型の荷重センサを用いた。表3に検出範囲の調査結果を示す。

以上のデータをもとに、徘徊検出のために、病室のドア外側にマット、病室内側ドア上部に人感センサを鉛直下方向に設置した。離床センサは、ベッドの脚4本のうち、2本の下に設置した。

(2) デモンストレーション

(A) デモの内容

身障者センターの病室で医師、看護師の前でデモを行った。ホストの通報画面を図9に示す。①単独外出の検知およびPC上での通報および ②離床検知およびPC上での通報のデモを行い、システムの効果の確認と問題点の有無についての調査を行った。

(B) 調査結果

システムの機能に対しては、参加者から問題点の指摘はなかった。ただ、①離床センサの信号にふらつきがある、②人感センサが誤動作を起こすなどの技術的に不安定な箇所が見出された。



図7 マット型アンテナとIDタグ付きスリッパ
Mat type of detection antenna and slippers with ID tag

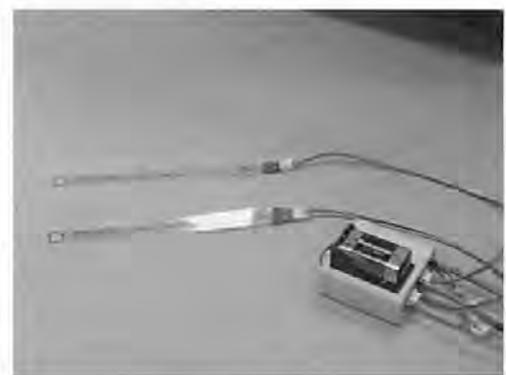


図8 離床センサ
Bed side sensor

表3 センサの検出範囲
Specifications of sensors

RFID	最大通信距離 15cm. アンテナに対し ID タグの姿勢角度は 45度以下
人感センサ	検知距離 200cm 程度
荷重センサ	最大検出荷重 40kgf (1つあたり)



図9 看視ホスト画面
Display of monitoring host

4. 実験システムの製作

現在、プロトタイプを改良した実験システムの製作を行っている。プロトタイプとの違いは以下の通りである。

(1) デモ結果に対する改良

離床センサの信号のふらつきに対しては、ベッドのキャスターとセンサヘッドの接触部分が安定するような固定具を用いることにした。また、ベッドの端に患者がいると、荷重が偏るため、離床センサ側の荷重が小さくなり、離床と誤検知する場合がある。そこで、ベッドの4本の脚、それぞれの下に離床センサを設置し、全体の重量変動により離床検知を行うことにした。分散管理方式を採用していることにより、離床センサの増設およびアルゴリズムの変更は、コントローラのプログラムの変更のみで対応可能である。

赤外線センサの誤動作に対しては、信号線をシールドすることによりノイズの低減を図ることにした。

(2) メールによるセンサ情報通信

プロトタイプでは、センサコントローラとWebサーバ間の通信にはソケットを用いた。ソケットは単純な機能しかないので、センサ情報のやり取りに関しては、ストリームによる低レベルの入出力処理を記述する必要があり、プログラムの可読性が低かった。カメラをセンサに用いて、画像情報をやり取りする場合、プログラムが複雑になる。また、ネットワーク上での通信部分の受け渡しチャンネルとして、センサコントローラ側でポートを常時オープンにすると共に、ホスト側では、ポートを定期的に監視(ポーリング)するため、センサコントローラの増減、センサ構成の変更などの拡張を行うと、看視患者数が増加に伴い、ポート数も多くなり、ポーリング処理の時間が長くなる。

一方、徘徊は、同時多発的に起こることはなく、徘徊を検出したセンサコントローラのみから情報を受け取るだけでよく、全ポートを監視する必要はない。そこで、メールによるセンサ情報の通信を行うことにした。Webサーバ用PCにメールサーバー機能を追加し、ホストおよび各センサコントローラにメールアカウントを与える。徘徊を検出したセンサコントローラが、ホストのアカウントに検出のメールを送信する。また、センサの情報内容をメール本文または添付ファイルで送信する。ホストがメールの受信とともに、メール本文および添付ファイルの内容からブラウザに情報を表示させる。図10にメールを用いた実験システムの配置図を示す。図3と比べて、情報の受け渡しと処理を別のプログラムにすることになり、プログラムのメ

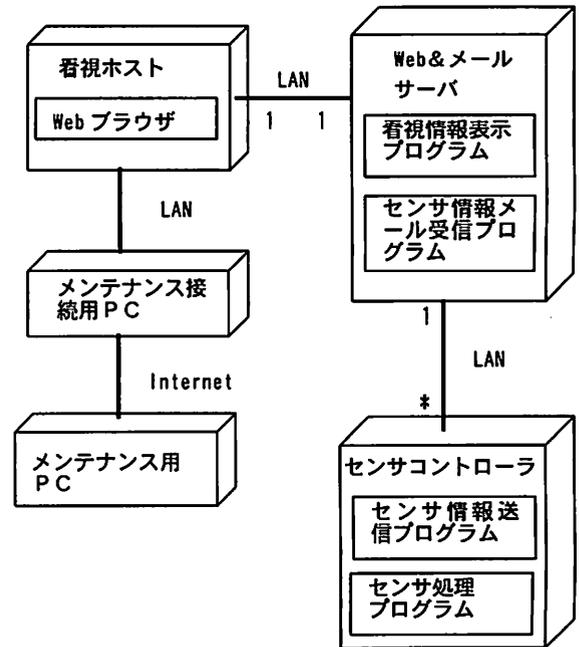


図10 実験システムの配置図
Deployment diagram of experiment system

ンテナンス性が向上した。また、添付ファイルにより、画像情報 (CCD カメラをセンサとすれば) や詳細なセンサ情報を簡単に送ることができる。

(3) メンテナンス性の向上

産技研が技術開発、システムの設置場所は身障者センターである。従って、メンテナンスは産技研側が行うことになるが、別々の場所にあるので対応に遅れがある。そこで、看視システムと産技研側のメンテナンス用PCをインターネット回線で接続し、ホストまたはセンサコントローラのプログラムのバージョンアップを遠隔で行えるようにした。

5. まとめ

病院内における高次脳機能障害患者用看視システムのプロトタイプの開発を行った。主な開発内容は以下の通りである。

- (1) 徘徊患者の誤検出の少ないセンサ構成およびアルゴリズムを提案した。
- (2) UML をシステム開発に使い、拡張性の高い LAN を用いたセンサ情報の分散管理型システム構成を提案した。
- (3) プロトタイプの試作を行った。
- (4) プロトタイプのデモンストレーションによる検討を行い、改良点および改良方法を提案した。

なお、本研究は、平成15年度大阪府提案調査型研究事業として採択された研究テーマである。本研究に

対し、システム開発にご協力いただいた情報電子部
谷口正志氏に感謝します。

参考文献

1) 筒井譲二, 田中智幸, 中尾敏章, 和中 剛, 光武義雄: 松

下電工技報, No.73 (2002) p.10

2) 竹政昭利: はじめて学ぶ UML, ナツメ社 (2003)

3) 渡辺博之, 渡辺政彦, 堀松和人, 渡守武和記: 組み込み
UML, 翔泳社 (2002)

高出力レーザービーム整形のための曲面上CGHの開発

*Computer Generated Hologram on Curved Surface
for High Power CO₂ Laser Beam Shaping*

萩野 秀樹*	朴 忠植**	加藤 暢宏***
Hideki Hagino	Choong Sik Park	Nobuhiro Kato
三俣 真理****	菊田 久雄****	岩田 耕一****
Mari Mitsumata	Hisao Kikuta	Koichi Iwata

(2004年7月5日 受理)

This paper describes a computer generated hologram (CGH) on a curved surface for laser processing. The CGH fabricated on a parabolic copper mirror converts a 14-mm diameter Gaussian beam of a CO₂ laser into a shaped beam whose intensity distribution is uniform (4 mm) in the x-direction and Gaussian (1 mm) in the y-direction. A laser direct writing machine drew the binary CGH pattern with a focus servo mechanism. A palladium thin film was placed between the copper mirror and a 3.75- μ m-thick plated copper layer to obtain an accurate step height of CGH pattern. The plated layer was etched by a ferric chloride solution. The palladium film prevented the substrate mirror from being etched. Beam shaping by the fabricated CGH was demonstrated experimentally with a low power CO₂ laser and an infrared-camera.

キーワード：レーザー加工，ビーム整形，計算機ホログラム，CGH，光学素子，銅，レーザー描画，炭酸ガスレーザー，エッチング，めっき

1. はじめに

レーザー加工は、切断、溶接、表面改質をはじめとする様々な加工分野に利用されている。レーザー加工ではビームの強度分布が加工品質に影響するため、加工目的に応じた適切な強度分布が求められる。特にレーザー表面改質の場合、ビームのエネルギー分布が改質層の形状に大きく影響するため¹⁾、ビーム整形の必要性が高い。

ビーム整形の方法ではマスクを用いる方法が最も容易であるが、高出力レーザー加工に適用する場合には、

マスクの損傷やマスクにより遮られたレーザー光の処理の問題、また、光の利用効率の低下による加工効率の低下などが問題となる。その他にはビームを走査することで実効的なビーム形状を作り出す方法やシリンドリカルレンズ等を複数用いる方法がある²⁾。しかし、これらの方法は、複雑な機構と高価な部品を必要とするほか、ビーム整形の自由度が低いなどの問題がある。

一方、レーザー計測などの分野でビーム整形に用いられている手法の一つに微細で複雑な表面形状を持つ計算機ホログラム (CGH: Computer Generated Hologram) を用いる方法がある。これはCGH表面の形状や屈折率の分布による光の回折現象を利用した素子であり、複雑なレーザー光強度分布を作り出すことができる。この方法を用いることにより、装置が単純になるだけでなく、原理的にも複雑なビーム形状を作り出せるので、高度なレーザー加工にも対応できる。この

* 機械金属部 加工成形系
** 情報電子部 制御情報系
*** 近畿大学 生物理工学部
**** 大阪府立大学 工学研究科

CGHを高出力レーザー加工に適用する試みが近年行われている³⁻⁶⁾。

高出力レーザーに対応した素子の作製には幾つかの課題がある。これまでに試作された高出力レーザー用のCGHは、平面基板上に作られたものであり、集光レンズと組み合わせて使用する必要があった。これに対し、曲面上にCGHのパターンを作製することができれば、レンズを用いることなく、高精度なビーム整形を行うことができる。しかし、曲面上に微細なCGHパターンを作製するには工夫を要する。また、従来の高出力レーザー用CGHの材料はシリコンやセレン化亜鉛(ZnSe)であり、これらの材料は熱伝達特性に劣ることから、高出力レーザーに適用するには複雑な冷却機構を備える必要があった。しかし、CGHを銅などの熱伝達特性の優れた材料で作製すれば、冷却機構を簡易にすることができる。

本研究では、レーザー光集光用の銅の放物面鏡上にCGHパターンを形成した素子(以下、曲面上CGH)の開発を目的としている。ここでは、曲面上CGHをレーザー表面改質に適用することを想定し、素子の設計と製作の方法について検討を行い、実際に素子を作製し、炭酸ガスレーザーを用いてビーム整形機能を確認する実験を行った結果を示す。

2. 曲面上CGHの設計

曲面上CGHを用いたビーム整形の模式図を図1に示す。曲面上CGHに入射するレーザー光は、波長 $10.6\mu\text{m}$ の炭酸ガスレーザー光とし、強度分布はビーム径 14mm のガウス分布^{*1)}とする。曲面上CGHの基板は焦点距離 127mm の放物面鏡とし、図1に示すように入射光に対し 90° の方向に光を折り返して加工する。

目的とする加工面上の強度分布は、図2に示すような x_2 軸方向に幅 4mm で一様、 y_2 軸方向に幅 1mm のガウス分布とする。レーザー表面改質を行う場合はビームを y_2 方向に走査する。

曲面上CGHのパターンは、1辺が d の長さをもつ微小正方形を単位ピクセルとして、図3に示すような $N \times N$ 個の集まりで構成する。従って、曲面上CGHのパターンは一辺が $D = N \times d$ の長さを持つ正方形である。ビームが放物面鏡に 45° の角度で入射するために、 $\phi 14\text{mm}$ の入射ビームは曲面上CGHのパタ

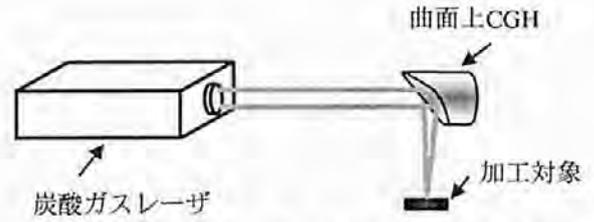


図1 曲面上CGHを用いたビーム整形の模式図
Basic configuration of beam shaping system with the curved surface CGH

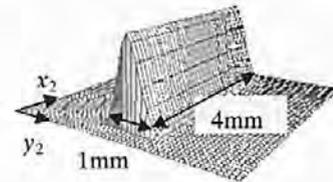


図2 ビーム整形の目標とするレーザー光強度分布
Desirable energy distribution of shaped beam

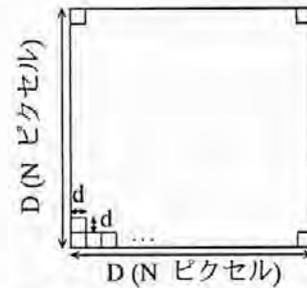


図3 曲面上CGHパターン形状模式図
Structure model of curved surface CGH pattern

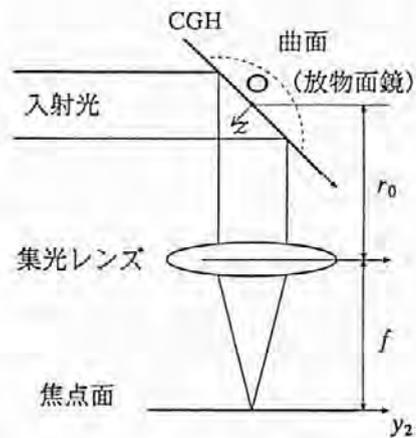


図4 曲面上CGHパターン計算モデル
Calculation model of curved surface CGH pattern

ーン上では長径 19.8mm 、短径 14mm の楕円形となる。よって曲面CGHパターンの一辺の長さ D を 20.48mm とした。

曲面上CGHパターン設計のためのモデルを図4に示す⁶⁾。基板となる放物面鏡は焦点距離が長く、表面

*1) ガウス分布の裾野は、半径方向に無限遠まで伸びているので、一般にビーム径は最大強度の $1/e^2$ となる強度の径で代表させる。ただし、 e は自然対数の底である。

形状は平面に近いので、ここでは入射光に対し、 45° 傾いた平面ホログラムとレンズを組み合わせたモデルを用いてパターン設計を行った。ただし、ホログラムとレンズ中心間の距離 r_0 を 0 とすることにより、本モデルを曲面上CGHのモデルと等価とみなした。最後に、得られたホログラムパターンを z 方向に曲面に投影して、曲面上CGHのパターンとする。

実際に設計した曲面上CGHパターンの凹凸高さ分布 $h(x_1, y_1)$ を図5に示す。ここで、 $h(x_1, y_1)$ はアナログ値になっており、高さ分布を白黒の濃淡で表している。白い領域が最も高く $7.5\mu\text{m}$ である。高さ $h(x_1, y_1)$ の位置で反射した光と高さ $0\mu\text{m}$ の位置で反射した光との間に生じる位相差を $\theta(x_1, y_1)$ 、レーザー光の波長を λ 、レーザー光のCGHへの入射角を α とすると

$$\theta(x_1, y_1) = 2\pi \cdot 2h(x_1, y_1) \cos\alpha / \lambda \quad (1)$$

なので、 $h(x_1, y_1)$ が $7.5\mu\text{m} (= \lambda / 2\cos\alpha)$ の位置で反射した光と高さ $0\mu\text{m}$ の位置で反射した光との間には、 2π の位相差が生じる。

実際にホログラムを製作する場合、連続的な高さ変化を持つ素子を製作するのは容易でない。そのため、曲面上CGHの形状は、一定の高さごとに区切って、数段のレベルに量子化される。図5の曲面上CGHパターンを2レベルにし、そのCGHを用いて整形した場合の強度分布のシミュレーション結果を図6に示す。この場合、高さ $h(x_1, y_1)$ は $0\mu\text{m} (\theta(x_1, y_1) \leq \pi/2, 3\pi/2 < \theta(x_1, y_1))$ と $3.75\mu\text{m} (\pi/2 < \theta(x_1, y_1) \leq 3\pi/2)$ の2段階になる。レベル分けを粗くするにつれて誤差が大きくなり、回折像も乱れるが、熱伝導によって処理するようなレーザー表面処理の場合、2レベルでの回折像でも十分に加工品質を向上させる効果はある。従って、本研究では2レベルの素子を作製することとした。

3. 曲面上CGHの製作

(1) 曲面上CGHの構造

曲面上CGHの断面構造を図7に示す。基板はレーザー光を集光するための銅の放物面鏡とし、その上にパラジウムの薄膜層、曲面上CGHのパターニングが施された銅めっき層、および金コーティング層で構成されている。金コーティング層はレーザー光の反射率を向上させる役割を持つ。パラジウムの薄膜層は銅をエッチングする際のエッチングストップ層である。通常、金属を腐食液でエッチングする場合、金属の結晶粒内よりも粒界の方が腐食されやすいため、エッチング後の表面に結晶粒の凹凸が現れ、鏡面を保つことができ

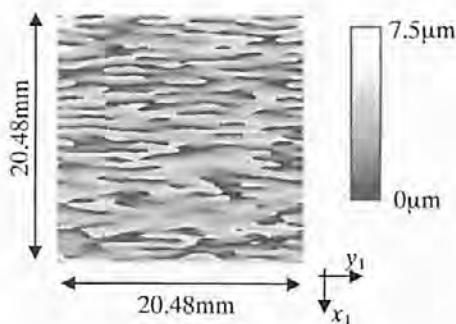


図5 CGHパターンの設計値

Calculated continuous CGH pattern $h(x_1, y_1)$, 256×256 pixels ($d = 80\mu\text{m}$)

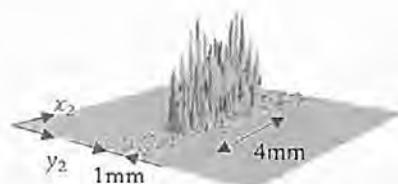


図6 設計した2レベルCGHを用いて整形したレーザー光強度分布のシミュレーション結果

Computer simulated intensity distribution of shaped beam for 2 level ; 256×256 pixels

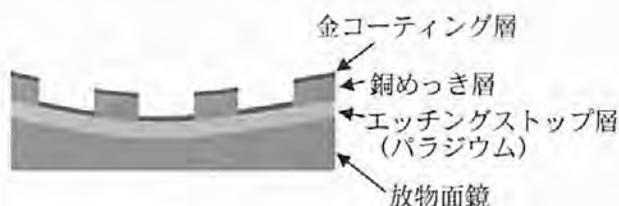


図7 曲面上CGHの断面構造

Cross-sectional structure configuration of curved surface CGH

ない。本研究では腐食液に FeCl_2 溶液を用いるが、 FeCl_2 溶液に耐性を持つパラジウムを下地にして銅めっき層をエッチングする方法で、銅の溶解が基板部まで進まないようにした。パラジウム薄膜の表面は基板の表面粗さをほぼ反映しており、良好な状態が保たれる。また、パラジウムには FeCl_2 溶液に耐性があるほかに銅との密着性がよいという利点もある。

(2) 曲面上CGH製作手順

曲面上CGHの製作手順を図8に示す。はじめに $\phi 30\text{mm}$ の無酸素銅の円柱から超精密加工機を用いて厚さ約 5mm の放物面鏡を作製した。得られた放物面鏡の表面粗さは $0.008\mu\text{mRa}$ であった。この値は通常の放物面鏡で要求される表面粗さ $0.02\mu\text{mRa}$ に比べて十分小さい。

放物面基板上に真空蒸着により厚さ $0.2\mu\text{m}$ のパラジウム層を付けた後、電気めっきにより銅めっき層を $3.75\mu\text{m}$ の厚さで形成する。その上にポジ型レジストAZ1500(クラリアントジャパン製)を塗布し、曲面上CGHパターンの描画を行った。描画には、ネオアーク社製のレーザー描画装置(DDB-3TH)を用いた。光源はHe-Cdレーザー(波長 442nm)であり、描画部でのレーザー強度は約 $45\mu\text{W}$ である。描画対象が曲面であるため、高さ方向(Z軸方向)に $\pm 10\text{mm}$ の可動範囲を持つZ軸ステージとサーボ機構を追加することで、描画用対物レンズと試料の間隔を一定に保つようにした。曲面上CGHパターンの総描画時間は約48時間であった。

フォトリソを現像した後、 FeCl_2 溶液(0.85%)を使って銅めっき層をウェットエッチングし、表面に金薄膜を $0.05\mu\text{m}$ の厚さでコーティングした。

(3) 曲面上CGHの形状評価

作製した曲面上CGHを図9に示す。中央の縞状模様の部分に曲面上CGHの凹凸パターンが形成されている。また、曲面上CGHの表面形状を3次元表面構造解析顕微鏡(Zygo社, New View 5020)を用いて数点測定した結果、曲面上CGHの凹凸高さは $3.1\sim 3.9\mu\text{m}$ の間でばらついていた。高さのばらつきはめっきの不均一さが原因と考えられる。また、曲面上CGH

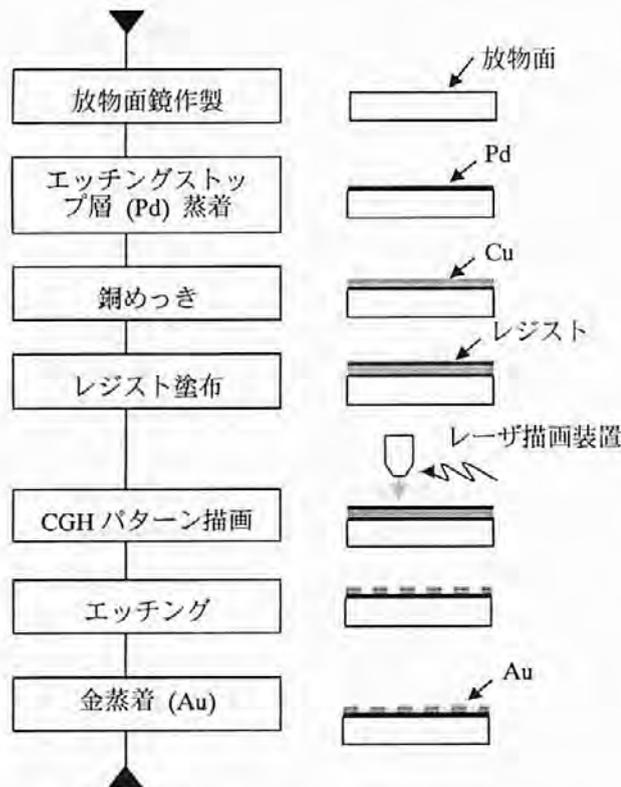


図8 曲面上CGH作製プロセス
Fabrication process of curved surface CGH

面内の形状については、凸部分の側面が平均 $10\mu\text{m}$ 程度小さくなっていた。レーザー描画装置によるレジストパターンの製作精度が $1\mu\text{m}$ 以下であるため、この曲面上CGH面内の形状の誤差は側面がエッチングされた(サイドエッチ)ためだと考えられる。

表面粗さは、エッチングされていない面では $0.04\sim 0.22\mu\text{m Ra}$ 、エッチングされた面(パラジウム面)では $0.04\mu\text{m Ra}$ であった。エッチングされていない面の表面粗さが大きくなった原因としては、めっきの不均一さが考えられる。一方、エッチングを行った面の表面粗さは銅基板の表面粗さ $0.008\mu\text{m Ra}$ より粗くなっているが、エッチングストップ層を利用しない場合の面粗さ $0.2\sim 0.5\mu\text{m Ra}$ に比べて、大幅に改善されている。今回得られた表面粗さは、放物面鏡で要求される面粗さ $0.02\mu\text{m Ra}$ と同程度のものが得られている箇所もあり、めっき条件の改善により上記の目標値を達成できると考える。

4. 曲面上CGHの評価

製作した曲面上CGHの光学的性能を評価するために回折像の観察を行った。実験系を図10に示す。光源には出力 10W の炭酸ガスレーザーを用いた。エキスパンダにより $\phi 14\text{mm}$ に広げたビームを曲面上CGH



図9 作製した曲面上CGH
Fabricated curved surface CGH

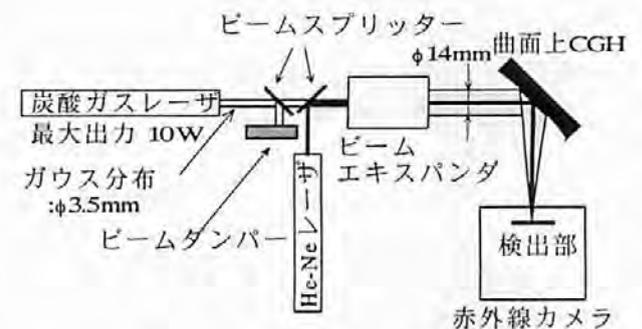


図10 曲面上CGH評価実験系
Experimental setup for evaluating curved surface CGH

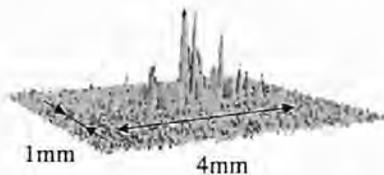


図11 整形ビームの強度分布

Intensity distribution of shaped beam from the curved surface CGH

に照射し、回折光を赤外線カメラ(三菱電機, IR-U300)で観察した。なお、カメラの耐光強度が低いため、2枚のビームスプリッタにより約1/40000に減光している。

得られた回折像の強度分布を図11に示す。回折像の大きさは1mm×4mm程度であり、ほぼ設計通りであった。また、回折像の1mm×4mm内の強度和と撮画像全域の強度和の比を回折効率と定義すると、この効率は65.7%であった。

得られた強度分布が目標の分布と異なる原因を調べるために素子の製作誤差と強度分布の関係についてシミュレーションを行った。その結果、図11に示される多数の針状のピークは、曲面上CGHの形状が2レベルにしているためであり、中心の強度(0次光)が高くなっているのは、めっき厚さの不均一さによる曲面上CGHの凹凸高さの不均一さが原因であることがわかった。また、曲面上CGH面内のパターン寸法誤差が10 μ m程度では強度分布に影響を与えないという結果も得られており、サイドエッチについては問題ない。レベル数を大きくすること、および凹凸高さの製作精度を向上させることで強度分布を改善することができる。

回折光をアクリル板に約1秒照射した結果、図12に示すように約1mm×4mmのほぼ設計値どおりの大きさのバーンパターンが得られた。ただし、溝の深さは一様でなく、図11に示した強度分布を反映して中心部分が深くなっている。

5. 結言

銅の放物面鏡上にCGHを形成した炭酸ガスレーザー用の曲面上CGHの設計と製作を行い、実際にビーム整形が行えることを実験で確かめた。

曲面上CGHの作製においては曲面上への描画のた



図12 整形ビームのバーンパターン(アクリル)

Burnt pattern by shaped beam from the curved surface CGH

めに、Z軸方向のステージとサーボ機構を追加したレーザー描画装置を用いた。これにより、曲面形状に応じて描画時の焦点位置を自動調整できるようにした。銅の微細凹凸形状の作製では、パラジウムをエッチングストップ層としたエッチング手法を用いた。製作した曲面上CGHは2レベルであり、凹凸高さは3.1~3.9 μ m(設計値3.75 μ m)、エッチング面の粗さが0.04 μ mRaであった。

素子の評価実験を低出力の炭酸ガスレーザーを用いて行った結果では、目標とする回折強度分布に近い分布と大きさの像が観察された。

得られた回折光の強度分布に多数の針状のピークが含まれるのは、作製した素子が2レベルの凹凸形状を持つ素子であったためであり、素子をマルチレベル化することで改善できる。また、回折像中心の強いピーク(0次光)を除くためには、曲面上CGHの凹凸高さの製作精度を向上させることが重要であり、実際には一様な銅めっきを実現することが今後の課題である。

参考文献

- 1) H. Hagino, S. Noguchi and K. Masui: Proceedings of the 13th International Symposium for Electromachining ISEM XIII Vol.2, Fundacion Tekniker, (2001) p.829
- 2) 門屋輝慶, 篠原 茂, 久保 毅, 福島龍太: シンポジウム「レーザー表面改質の現状と今後の展開」, 社団法人日本溶接協会表面改質技術研究委員会, (2001) p.9
- 3) Ch. Haupt, M. Pahlke, R. Krupka and H. J. Tiziani: Appl. Opt. **36** (1997) p.4411
- 4) 布施敬司, 江畑恵司, 白川 二, 塩崎 学, 服部哲也, 赤坂伸宏, 瀬村 滋: SEIテクニカルレビュー, **153**(1998) p.119
- 5) C. E. Cole, S. C. Noden, J. R. Tyrer and P. A. Hilton: ICALEO1998, (1998) p.84
- 6) 萩野秀樹, 朴 忠植, 加藤暢宏, 三俣真理, 菊田久雄, 岩田耕一: 精密工学会誌, **69** (2003) p.417

共沈法により作製したアルミナ-ジルコニア複合粉末 の放電プラズマ焼結

Spark Plasma Sintering of Alumina-Zirconia Composite Powder Prepared by Coprecipitation Technique

西川 義人* 久米 秀樹**

Yoshito Nisihikawa Hideki Kume

宮本 大樹** Sebastián Díaz de la Torre***

Hiroki Miyamoto

(2004年7月5日 受理)

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ composite powder ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2(3\text{mol}\%\text{Y}_2\text{O}_3)=80/20\text{mass}\%$) was prepared by coprecipitation technique. Al_2O_3 particles in the powders were surrounded by ZrO_2 particles whose sizes were about 50 nm. Spark plasma sintering (SPS) technique, which enables to decrease sintering temperature compared with pressure-less sintering method, was used to improve the strength of ZrO_2 -dispersed Al_2O_3 ceramics. The bending strength of ZrO_2 -dispersed Al_2O_3 ceramics sintered at 1400°C by SPS was 1300 MPa, higher than that sintered by pressure-less sintering method. Al_2O_3 particles in the sintered body prepared by SPS at 1400°C were less than $1\mu\text{m}$. SPS technique was effective for prevention of grain growth of Al_2O_3 particles in the ZrO_2 -dispersed Al_2O_3 ceramics and for improved strength of the ZrO_2 -dispersed Al_2O_3 ceramics.

キーワード：アルミナ，ジルコニア，放電プラズマ焼結，曲げ強度，粒成長抑制

1. はじめに

アルミナセラミックスは耐食性，耐薬品性，耐摩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．通常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である窒化ケイ素の約800MPaより低い値であるため，使用範囲は限られているのが現状である．一方，窒化ケイ素は優れた機械的特性を有するが，窒素雰囲気での焼成が必要であり，材料の製造コストが高くなるため，例えばベアリング用ポー

ルの用途では，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99%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安価な方法により，窒化ケイ素程度あるいはそれ以上に向上させることができれば，いろいろな機械部材への利用が可能となる．

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研究されているが，我々は共沈法を用いることにより高強度ジルコニア分散アルミナセラミックスの作製を目指して研究を行ってきた．アルミニウムとジルコニウムの水酸化物の混合沈殿を水溶液から化学反応により生成させることにより，アルミナとジルコニアの複合粉末を作製し，これを原料粉末として焼結体を作製すると，ジルコニアがアルミナのマトリックス中に分散した焼結体を得る

* 化学環境部 化学材料系

** ニュー・エコ・マテリアル (株)

*** メキシコ合衆国 Technology & Innovation Research Center, CIITEC

ことができる。ジルコニア量を3.5mass%とした焼結体の強度は、720MPaの曲げ強度を¹⁾、また、ジルコニア量を20mass%としたアルミナ-ジルコニア複合粉末を出発原料として常圧焼成後熱間等方圧加圧(Hot Isostatic Pressing, 以後HIPと呼ぶ)処理により焼結体を作製した場合、平均曲げ強度は1000MPaを超え、窒化珪素をしのぐまでの曲げ強度を有することを明らかにした^{2,3)}。

一方、加圧焼結法的手段として、放電プラズマ焼結^{*1)}(Spark Plasma Sintering, 以下SPSと呼ぶ)法が近年開発された。このSPS法は、圧粉体粒子間隙に直接パルス状の電気エネルギーを投入し、数分で室温より1000~2000℃への高速昇温が可能であり、一軸加圧下で昇温・保持時間を含め概ね5~20分程度の短時間で焼結を可能とする特色をもった技術である⁴⁾。

この短時間焼結を特徴とするSPS法を用いることによって、アルミナ結晶粒子を大きく粒成長させることなく緻密なジルコニア分散アルミナセラミックスを作製できることが考えられる。アルミナの結晶粒子の粒成長をできるだけ抑制した状態で、緻密な焼結体が得られれば、さらに強度の向上が期待できる。そこでSPSにより、アルミナ-ジルコニア複合粉末を原料粉末として焼結体を作製し、曲げ強度を調べた。

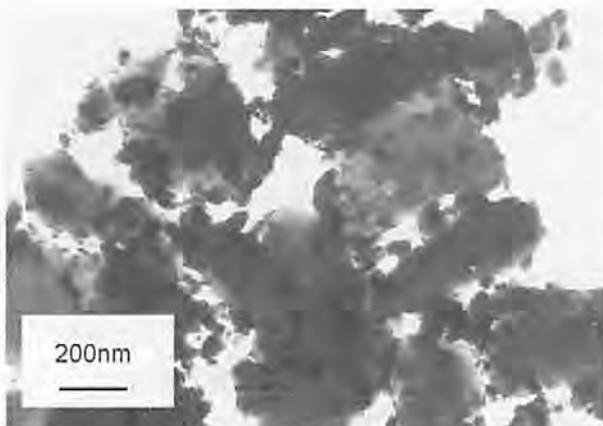


図1 共沈法により作製したアルミナ-ジルコニア複合粉末のTEM写真

TEM photograph of Al_2O_3 - ZrO_2 composite powder prepared by coprecipitation technique

*1) 一般に、セラミックスの場合、炉を用いて成形体から焼結体を作製することを「焼成」というが、放電プラズマ焼結 (SPS) により焼結体を作製する場合「焼成」ではなく「焼結」という

2. 実験方法

硫酸アルミニウム $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、硫酸ジルコニウム $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、硝酸イットリウム $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ および市販のアルミナ粉末(昭和電工(株)製、純度99.6%、平均粒子径 $0.6\mu\text{m}$)を、共沈殿物からの生成物組成が ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ (3mol% Y_2O_3) =40/60mol%)、焼結体中における組成が ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ (3mol% Y_2O_3) =80/20mass%) となるように秤量し、上記硫酸塩および硝酸塩の混合水溶液とアルミナ粉末を混合・分散させた泥しように、水酸化ナトリウム $\text{Na}(\text{OH})$ 水溶液を加えて共沈させた。これによりアルミナ粒子表面に、ジルコニウムとアルミニウム水酸化物の混合沈殿物を付着させた。余分なイオンを取り除くためにイオン交換水にて洗浄を行った後の泥しように乾燥後、大気中600℃で仮焼して、アルミナ-ジルコニア複合粉末を作製した。共沈法により得られたアルミナ-ジルコニア複合粉末の透過型電子顕微鏡(TEM)写真を図1に示す。径50nm程度のジルコニア超微粒子がアルミナ粒子の表面に付着している様子が観察される。

水と分散剤を添加して泥しようにし、アルミナ製のボールおよびポットを用いて24時間ボールミル粉砕を行い、スプレードライヤーによって噴霧乾燥し顆粒を得た。

得られた顆粒を内径20mmの黒鉛ダイス内に投入し黒鉛パンチで上下を挟んで、SPS装置(住友炭鉱業(株)製SPS1020)にセットした。SPS装置の構成を図2に示す。最大電流値は2000Aで、30MPaの圧力をかけた状態で毎分100℃の速度で昇温させた。最高到達温度は1300, 1380, 1400, 1450, 1460および1500℃の6通りとし、保持時間は0分で、所定の各

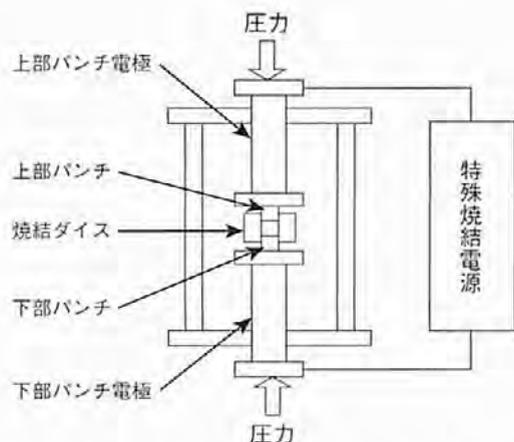


図2 放電プラズマ焼結装置の構成
Schematic of spark plasma sintering equipment

温度に達した時点で自然冷却した。なお温度は黒鉛ダイスの表面の温度を放射温度計により測定した。

SPS法と比較のため常圧焼成および常圧焼成後HIP処理により焼結体を作製し、各試験を行った。常圧焼成は、500℃までは毎時100℃の速度で、500℃以上は毎時300℃の速度で昇温させた。最高到達温度は1525、1550、1575および1600℃の4通りとし、保持時間は2時間とした。HIP処理は温度1450℃、アルゴンガス雰囲気、圧力196MPaにて1時間処理を行った。

焼結体は、かさ密度、3点曲げ強度により評価した。密度はアルキメデス法を用い、曲げ強度はJISのR1601に準じた方法により行った。JIS R 1601の規定では通常下部支点間距離は30mmと定められているが、SPSにより作製した試料は直径20mmのペレット状の焼結体であるため、本実験では11mmとした。常圧焼成および常圧焼成後HIP処理を行った試料についても、下部支点間距離を同一の11mmで試験を行った。

また、走査型電子顕微鏡（フィリップス社製XL-20）により曲げ試験後の試料の破断面を観察することにより、焼結体の組織を調べた。

3. 結果と考察

かさ密度の測定結果を図3に示す。●は放電プラズマ焼結（SPS）、□は常圧焼成、■は常圧焼成後HIP処理を行った試料のかさ密度を表す。常圧焼成に

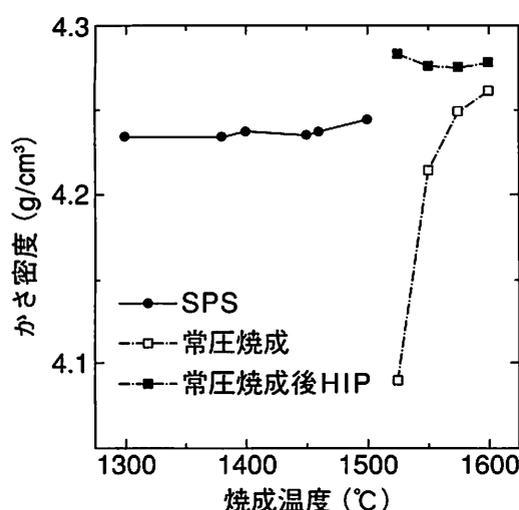


図3 放電プラズマ焼結、常圧焼成および常圧焼成後熱間等方圧加圧処理により作製した焼結体のかさ密度

Bulk densities of the sintered bodies prepared by SPS, pressure-less sintering and HIP treatment after pressure-less sintering

より作製した試料では焼成温度が高くなるほど、かさ密度は上昇する。常圧焼成後HIP処理を行った試料のかさ密度は、常圧焼成の温度に依らず、ほぼ理論密度(4.28g/cm³)に到達している。SPSの場合は温度にかかわらず、ほぼ一定のかさ密度値を示し、常圧焼成後HIP処理を行った試料に比べ、低温度、短時間での焼結でありながら相対密度は98%以上の緻密化が認められる。アルミナは黒鉛よりも熱膨張係数が大きいいため、初期に設定した30MPaの圧力に加熱の進行とともに、熱膨張による圧縮力が黒鉛ダイス・パンチ内の複合粉末に加算されるため、より低い温度で緻密化が進行して、密度が上昇したものと考えられる。

作製した焼結体の曲げ強度を図4に示す。●はSPS、□は常圧焼成、■は常圧焼成後HIP処理を行った試料の曲げ強度である。常圧焼成により作製した試料では、かさ密度と同様の挙動を示し、1525℃の約670MPaから1600℃の約900MPaへと温度の増加に従って曲げ強度も増加する。一方、常圧焼成後HIP処理した試料においては、かさ密度はほぼ一定であったが、曲げ強度は常圧焼成時の温度が1575℃の試料で極大値約1100Paを示し、常圧焼成時の温度が1600℃と高くなると逆に約1000MPaと低下傾向を示す。SPSの場合も同様に、密度がほぼ一定であるにもかかわらず、1400℃焼結で1300MPaの極大値を示す。そして1400℃より以下であっても、また以上であっても強度の急激な低下がみられ、焼結温度1500℃の試料では750MPa程度にまで低下する。

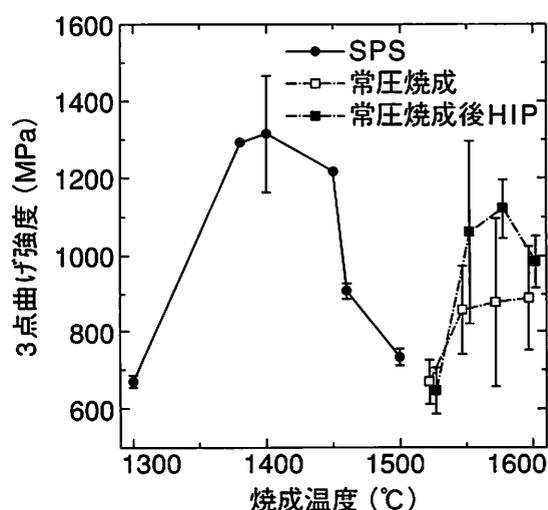


図4 放電プラズマ焼結、常圧焼成および常圧焼成後熱間等方圧加圧処理により作製した焼結体の曲げ強度

Bending strength of the sintered bodies prepared by SPS, pressure-less sintering and HIP treatment after pressure-less sintering

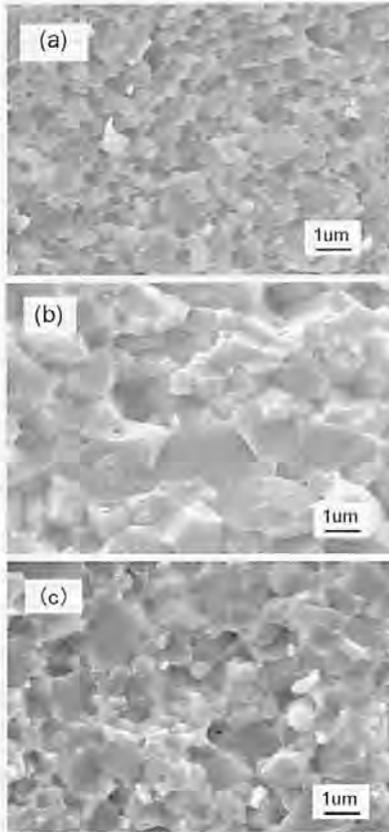


図5 焼結体の破断面のSEM写真

- (a) 1400°Cで放電プラズマ焼結により作製
 (b) 1500°Cで放電プラズマ焼結により作製
 (c) 1575°Cにて常圧焼成により作製

SEM photographs of fracture surface of sintered bodies

- (a) prepared by SPS at 1400°C (b) prepared by SPS at 1500°C (c) prepared by pressure-less sintering method at 1575°C

SPSにより1400°Cにて焼結させた試料は、1575°Cにて常圧焼成後HIP処理した試料と比較して、かさ密度が低いにもかかわらず、約100MPa高い曲げ強度を示すことは、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ セラミックスの強度向上にSPSが極めて有効な手段であることを示している。

図5に曲げ試験後の焼結体の破断面のSEM写真を示す。(a)、(b)はそれぞれ1400°C、1500°CでSPSで作製した焼結体、(c)は比較のために1575°Cにて常圧焼成で作製した焼結体である。(a)、(b)、(c)いずれの場合も出発原料のアルミナの平均粒径約 $0.6\mu\text{m}$ と比べれば粒子径は増大しており、粒成長していることが認められるが、SPSにより1400°Cにて作製した(a)の場合、粒径は $1\mu\text{m}$ 以下に抑制されているのに対し、1500°Cにて作製した(b)の場合、粒径は $2\sim 3\mu\text{m}$ 程度であり、(a)と比較して大きく粒成長している様子が

観察される。また、1575°Cにて常圧焼成により作製した焼結体(c)では粒径が $1\mu\text{m}$ 以上のものが多く観察されており、図4に示した3点曲げ強度の値、(a)、(b)、(c)それぞれ、1300、750、900MPaと粒径との間に明確な相関関係が認められ、粒径が小さい程、曲げ強度が高くなる。SPSにより1400°Cにて焼結した試料では、粒成長が抑制され、結晶粒微細化効果が高強度化に寄与していることが考えられる。

また、常圧焼成1575°C、保持時間2時間の試料(c)とSPS 1500°C、保持時間0分の試料(b)のかさ密度値は、図3よりほぼ同等であることがわかる。しかし、両者の粒子の大きさを比べたとき、加熱温度が高く、保持時間の長い(c)の方が、(b)に比べ粒成長が抑制されていることについては、明らかにするには到らず、課題として今後解明していきたい。

4. まとめ

共沈法によりアルミナ-ジルコニア複合粉末を作製し、これを原料粉末として放電プラズマ焼結(SPS)により1300°Cから1500°Cの温度で焼結体を作製し、1525°Cから1600°Cにて常圧焼成により作製した焼結体、および常圧焼成後1450°C、196MPaにて熱間等方圧加圧(HIP)処理を行って作製した焼結体とかさ密度、曲げ強度、および焼結体の組織について比較を行った。

SPSにより作製した試料では、常圧焼成の場合と比較して低い焼結温度でも相対密度は99%近くに達し、緻密な焼結体が得られた。また、アルミナの粒成長を抑制でき、粒子径を $1\mu\text{m}$ 程度に抑制することができた焼結温度1400°Cにて最大で約1300MPaの曲げ強度を得ることができた。

原料粉末の合成にご協力いただきました戸田工業株式会社の片元勉様、西尾尊久様に感謝します。

参考文献

- 1) 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, 2 (1997) p.7
- 2) 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 (1999) p.24
- 3) 西川義人, 久米秀樹, 稲村 偉, 宮本大樹, S. D. De la Torre:大阪府立産業技術総合研究所報告, No.15 (2001) p.76
- 4) 鶴田正雄:ニューセラミックス, 10, 7 (1997) p.43