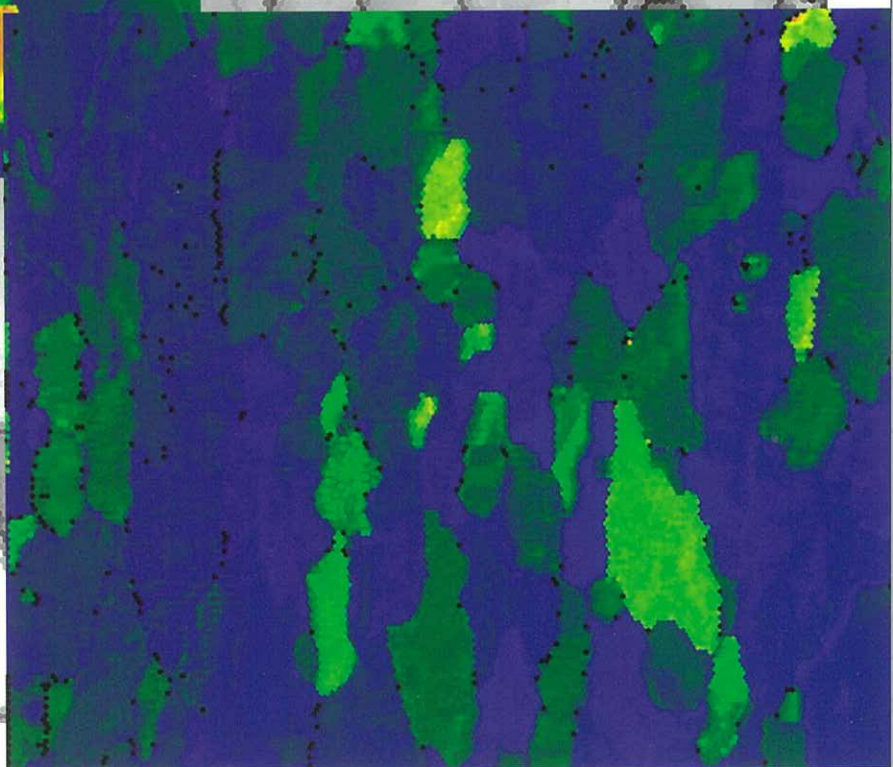
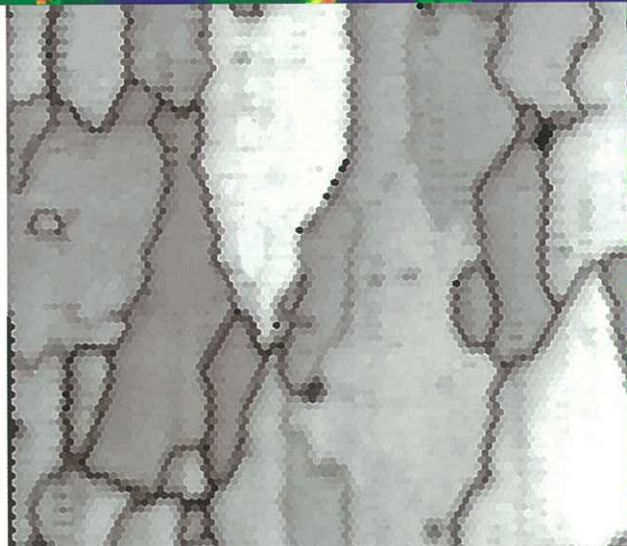
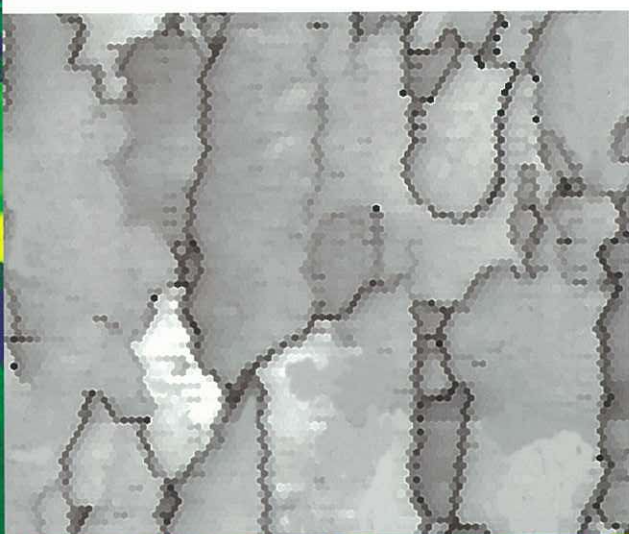
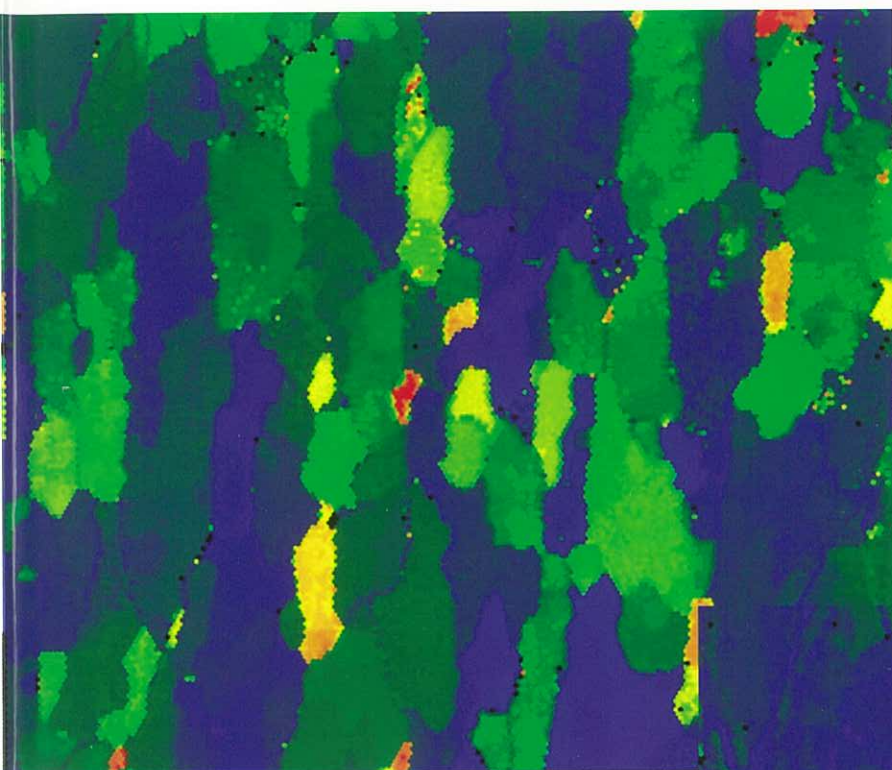
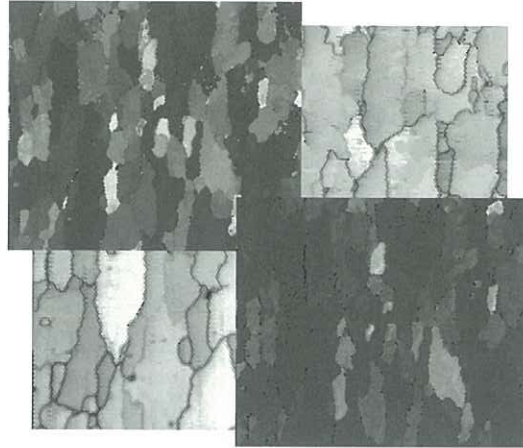


東洋鋼鮎





表紙の説明

表紙の写真は電子線後方散乱回折法 (EBSD) から得られた超電導線材用クラッド金属基板 (Ni/Cu/SUS) のマイクロ組織を示している。背景 (白黒) はNi層の結晶粒界, カラーで表示した図は高度に2軸配向したNi層 (左上) およびそのNi層上にスパッタリング法を用いて成膜したCeO₂層 (右下) の同一箇所での結晶配向性を表現したマッピング図である。CeO₂層はNi層に比べてその大部分が青色で色分け表示されており, 結晶配向性が単結晶レベルにまで改善していることを示している。このことから, 本クラッド金属基板を使用することで, さらに高度な超電導特性を有した次世代線材の製造が可能になると期待される。

The front cover shows a micro-texture of multi-layer-metal-clad (Ni/Cu/SUS) substrate for superconductive wire obtained by Electron Back Scatter Diffraction Patterns (EBSD) analyses. The black and white figure as a background cover reveals a crystal grain map of the Ni layer. The upper-left and the lower-right figures are color-mapping results of crystal orientation of biaxially textured Ni layer and that of deposited CeO₂ layer on the Ni layer by sputtering method, respectively. Although both maps are measured on the same sample location of the substrate, the overall color of the CeO₂ layer map becomes bluer than that of the Ni layer map. This means that the crystal orientation of the CeO₂ layer is improved close to the single crystal level. This metal-clad substrate has been anticipated as a future of the next generation superconductor with a high performance.

目 次

1. ポリエステルフィルムラミネート鋼板を用いた DI缶のPETヘア発生メカニズム	甲斐政浩 … 1 田屋慎一 戸丸秀和
2. 鋼板用表面検査装置「i-TOP」の開発	河村元紀 … 13 倉田英昌 北本秀夫
3. 樹脂被覆鋼板への表面エンボス賦形に関する理論解析	中島利幸 … 23 逸見勇介
4. Y系超電導線材用クラッド基板 (Ni/Cu/SUS) 上に成膜した 中間層CeO ₂ の結晶配向性の改善	橋本裕介 … 31 黒川哲平 岡山浩直
5. Mo ₂ NiB ₂ 系サーメット溶射材の特性および組織に及ぼす熱処理の影響	平田浩郎 … 41 矢永裕記 田代博文
6. UGT1A1の遺伝子多型を判別するDNAチップキットの開発	平山幸一 … 51 伊藤茜 細谷真悠子 山野博文

TOYO KOHAN

Technical Reports of Toyo Kohan Company Ltd.
Vol.38

Contents

1. Generating Mechanism of PET-Hair at DI-Can *Masahiro KAI* ... 1
Forming Process of Laminated Steel
Shinichi TAYA
Hidekazu TOMARU
2. Development of Auto Surface Inspection System *Motonori KAWAMURA* ... 13
for Steel Strip "i-TOP"
Hidemasa KURATA
Hideo KITAMOTO
3. Theoretical Analysis of Embossing Process *Toshiyuki NAKASHIMA* ... 23
on a Film Coated Steel Sheet
Yusuke HENMI
4. Improvement of Crystal Orientation of CeO₂ Film *Yusuke HASHIMOTO* ... 31
on Nickel/Copper/Stainless Steel Clad Substrate
for REBCO Superconductive Wire
Tepei KUROKAWA
Hironao OKAYAMA
5. Influence of Heat Treatment on the Mechanical Properties and *Koro HIRATA* ... 41
Structure of Mo₂NiB₂ Base Cermets Produced
by the Spray Coating Method
Hiroki YANAGA
Hirofumi TASHIRO
6. Development of DNA Chip for Detection *Koichi HIRAYAMA* ... 51
of *UGT1A1* Polymorphisms
Akane ITO
Mayuko HOSOYA
Hirofumi YAMANO

ポリエステルフィルムラミネート鋼板を用いた DI缶のPETヘア発生メカニズム

甲斐政浩*・田屋慎一*²・戸丸秀和*³

Generating Mechanism of PET-Hair at DI-Can Forming Process of Laminated Steel

Masahiro KAI, Shinichi TAYA, Hidekazu TOMARU

Synopsis : On application of polyethylene terephthalate (PET) film laminated steel to Drawn and Ironing (DI) process, in order to prevent from reduction in productivity, it is necessary to suppress a PET-hair that we named, which is a thread scum generated by shaving or breaking the PET film during this process. We previously reported the PET-hair was suppressible with a lower yield stress of steel substrate and a stronger adhesion between the PET film and the substrate. In this study, to demonstrate mechanism of the PET-hair generation, we investigated relation between the film adhesion to the substrate and the film peeled-off length at the upper edge of formed can and found a correlation between the two properties. The film peeled-off length considerably shortened when the film peeled-off strength became more than 15N, resulting in the reduction in the PET hair generation. Furthermore, in order to elucidate relation between the ironing process and the hair generation, we also checked effects of ironing rate on the strain in the laminated film during the process and could obtain as the following results;

An ironing rate of 10% provides a fracture strain in the film, however, no PET-hair generates if the adhesion to the substrate is strong. In the case that the ironing rate is over 15%, the fracture of the film can't be avoided even if the adhesion is strong enough, resulting in the PET-hair generation.

Keywords : beverage can; ironing; laminated steel; adhesion; environment.

1. 緒言

飲料・食品容器の分野では、1980年代から環境ホルモンの低減など環境保護に関わる技術開発が重視されるようになり、1990年代前半以降、電解クロムめっき鋼板 (ECCS; Electrolytic Chromium/Chromium oxide-Coated Steel) に二軸配向ポリエステルフィルムをラミネートしてストレッチドロー成形を施した薄肉化深絞り缶 (TULC; Toyo Ultimate Can) が実用化された。TULCは、既存製缶技術に対する環境面での優位性により国内ではシェア増加したが、世界標準であるDI成形法とは容器の製造プロセスが異なるため、製缶設備の新規導入や改造が必要となり、海外ではこの成形法は取り入れられなかった。そこで、ラ

ミネート鋼板を用いることによって、従来のDI成形設備を使ったドライ条件における薄肉化深絞り缶の製造が可能となれば、海外においても環境に優しい金属缶を提供できると考えた。

著者らは、ラミネート鋼板をDI成形に適用する上で課題となるしごき成形中の外面側フィルム削れの抑制、ストリップ性 (DI成形缶のパンチからの抜き取りやすさ) の向上、DI成形で缶先端部に発生する糸状のフィルムくず (以下、PETヘア) の解消について検討し¹⁻⁵⁾、その解決方法を提言してきた。これらの課題の中でもDI成形でのPETヘアについては、基材とPETフィルムの密着力向上、PETフィルムの薄膜化および降伏応力が200MPa以下の軟質基材の適用など様々な解決策が考えられるが、PETフィルムの薄膜化、基材の軟質化については容器の耐腐食性と

* Tosyali Toyo Steel CO. INC. Member of the Board

*² 技術研究所 材料開発グループ 主事

*³ 東洋製鋅 (株) テクニカル本部

強度維持という容器の基本性能とトレードオフとなる可能性も含んでおり、ある一定の効果は見込まれるが完全な解決策となりにくいことは否めない。そこで、本報では容器性能を維持したままDI成形でのPETヘア低減効果が得られる可能性のある、基材とPETフィルムの密着力向上に着目し、PETヘアの低減効果を評価するとともに基材とPETフィルムの密着力向上がPETヘア低減に寄与するメカニズムについて考察した。

2. 実験方法

2.1 供試材

2.1.1 基材および表面処理

ラミネート鋼板の基材としては、これまでに比較的PETヘアが発生しにくい傾向が認められた極低炭素冷延鋼板に種々のめっきを施しためっき鋼板を用いた¹⁻⁵⁾。供試冷延鋼板の化学組成および材料仕様（機械特性、板厚）をTable 1に示す。

本報では、通常、缶用材料に適用されているECCSとぶりきに加えて、Niめっき、ならびに表面が微細凹凸でフィルム密着力の向上が期待できるNi-Sn合金めっきについても検討した。基材に施しためっき皮膜構成をTable 2に示す。

(1) 電解クロムめっき鋼板 (ECCS)

冷延鋼板をアルカリ脱脂、硫酸酸洗後、電解クロム酸処理（金属クロムめっき後、クロム水和酸化物を電解処理）を施して供試電解クロムめっき鋼板（ECCS）を作製した。一般にECCSは、塗料密着性を向上させる目的で金属Cr層とクロム水和酸化物（以下Cr^{ox}と略記する）層の二層構造からなっている。Cr^{ox}量に関しては15mg/m²程度で塗料密着性が良好な結果が得られていること^{6, 7)}、さらにフィルム密着性は5～20mg/m²の範囲で良好であること⁵⁾が示さ

れているため、Cr^{ox}量は15mg/m²で作製した。

(2) ぶりき (Snめっき鋼板)

冷延鋼板をアルカリ脱脂、硫酸酸洗後、フェロスタン浴により所定量のSnめっきを施し、リフロー処理によりSnめっき皮膜の加熱溶融処理を行った後、電解クロム酸処理を行って供試ぶりき基材を作製した。一般にぶりきはSnが酸化すると塗料密着性等が劣化するため、それを抑制する目的でクロメート処理としてCr^{ox}皮膜を約5mg/m²施した二層構造とした。なお、クロメート皮膜の構造に関しては、幾つかの報告⁸⁻¹⁴⁾がなされており、表面層がクロム水和酸化物で構成されている⁸⁾と考えられている。

(3) Niめっき鋼板

冷延鋼板をアルカリ脱脂、硫酸酸洗後、ワット浴により電解Niめっきを施し、電解クロム酸処理を行って供試Niめっき鋼板を作製した。Niめっきに関しても、ぶりきと同様な表面状態での評価を行うためにCr^{ox}皮膜を約5mg/m²施した二層構造とした。一般にNiめっき鋼板は電池ケース用材料に多く用いられている¹⁵⁾が、最近では飲料缶用途にも用いられている¹⁶⁾。

(4) Ni-Sn合金めっき鋼板

冷延鋼板をアルカリ脱脂、硫酸酸洗後、電解によるNi-Sn合金めっきを施し、電解クロム酸処理を行って供試Ni-Sn合金めっき鋼板を作製した。Ni-Sn合金めっきは組成比率により表面状態が異なり、Ni₃Sn, Ni₃Sn₂あるいはNi₃Sn₄の金属間化合物が析出し、高硬度で光沢のある表面を呈する¹⁷⁻¹⁹⁾。一方、薄い液濃度で低電流密度の条件においてNi比率を約90%とした場合、黒色を呈し表面が微細凹凸を示す特徴がある。ここでは、その微細凹凸の影響を確認するために、Ni比率が約90%になるように作製した。なお、Ni-Sn合金めっきに関しても、ぶりきと同様な表面状態での評価を行うためにCr^{ox}皮膜を約5mg/m²施した二層構造とした。

Table 1 The specification of substrate for laminated materials

Chemical composition/wt%						Specification of the substrate		
C	Si	Mn	P	S	Nb	Yield Strength /MPa	Tensile Strength /MPa	Thickness /mm
0.001	0.010	0.170	0.013	0.009	0.025	247	351	0.235

Table 2 The specification of surface treatment

Surface treatment No	Surface treatment	Coating amount	
		Primary /g/m ²	Secondary (Cr ^{ox}) /mg/m ²
C	ECCS	Cr : 0.12	15
S	Tin plate	Sn : 2.8	5
N	Ni plate	Ni : 4.8	5
NS	Ni-Sn alloy plate	Ni-Sn : 5.0	5

Table 3 The specification of polymer film for laminated materials

Film No.	The specification of resin		Thermal properties		Mechanical properties (70°C)			
		The kind of resin	Tm/°C	Tg/°C	Yield point /MPa	Tensile strength /MPa	Elongation /%	Elastic modulus /MPa
R1	Inside	PET-IA copolymer (IV=0.9)	225	76	32	39	320	116
R2	Outside	PET-IA copolymer (White)	235	71	40	33	356	70

Table 4 The condition of the can forming process

(a) The drawing process (Cupping) (b) The redraw and wall ironing process (Body maker)

Item	Tool condition
Punch diameter /mm	91.0
Drawing ratio	1.54
Blank holder force /kN	25
Drawing speed /spm	60
Drawing temperature /°C	RT

Item	Tool condition	
Punch diameter /mm	66.0	
Tool temperature/°C	Punch	55
	Redraw	30
	Ironing Die	40
Speed /spm(single shot)	100	

2. 1. 2 フィルム

ポリエステル樹脂フィルムは、ポリエチレンテレフタレート/イソフタレートの共重合 (PET-IA共重合) 樹脂を用い、押し出し製膜後、無延伸フィルムのままで使用した。また、缶内面側には膜厚28μmの透明フィルム、缶外面側には酸化チタン系白色顔料を約27%含有する膜厚16μmの白色フィルムを適用した。供試フィルムの物性をTable 3に示す。

2. 1. 3 ラミネート鋼板

製缶試験に供したラミネート鋼板は、基材を直接接触加熱により240°C (ぶりきは、Snの融点が232°Cのため、220°C) に加熱した後、ラミネート用供試フィルムを熱融着して作製した。これらのラミネート鋼板を作製した後、パラフィン系ワックスを両面に静電塗油し、製缶試験に供した。なお、パラフィン系ワックスは、製缶後の熱処理により除去可能であり、洗浄処理不要である。

2. 2 製缶方法

製缶試験は、ラミネート鋼板からφ153mmの円形ブランクを打ち抜いた後、浅絞りカップを作製するカップング工程と作製した浅絞りカップを再絞り・しごき成形するボディメーカの2工程からなるプレス成形により行った。以下にカップングおよびボディメーカでの製缶工程を概説する。

2. 2. 1 カップング

カップングは、機械プレス成形機 (AMADA製TPL45Si, 公称能力441kN) を用いて、パンチ径91.0mmにて成形速度60spm (Stroke per minute) で行った。Table 4 (a) にカップング工程の成形条件を示す。

2. 2. 2 ボディメーカ

再絞り・しごき成形は、ボディメーカ (東洋食品機械製B3-26) を用いて、液体潤滑剤 (クーラント) を使用しないドライ条件下でパンチ径66.0mmにて成形速度100spmで行った。ボディメーカでの再絞り・しごき成形条件をTable 4 (b) に示す。なお、加工度については、通常、成形前の板厚に対する厚み減少率をしごき率として用いるが、本報では缶先端部の加工度に着目するために、しごき成形していない再絞り缶の先端部厚みから、しごき成形後の缶先端部の厚み減少率 (%) を算出して適用し、15%あるいは20%にて成形試験を実施した。

2. 3 評価方法

2. 3. 1 めっき表面状態

めっき後の表面状態は、電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM; Field Emission Scanning Electron Microscope, 日本電子製JSM-9330F) により観察した。めっき表面の色味はL値で測定した。L値は、分光測色計 (KONICA MINOLTA製CM-3500d) のSCE (拡散反射) 値およびSCI (全反射) 値で示した。

2. 3. 2 フィルムと基材の密着力

基材に対するフィルムの密着力は、180°ピール試験により基材に対するフィルムの剥離強度を測定することで評価した²⁰⁾。180°ピール試験においてはFig. 1に示すような試験片を用いて、引張試験機 (オリエンテック製テンシロン万能試験機 RTC-1210A) により、試験速度0.17mm/sにて室温 (25°C) でフィルムのみを剥離させたときの荷重を測定し、フィルムと基材の密着力とした。測定は、圧延平行方向、圧延直角方向および45°方向を1箇所ずつ行ってn=3とし、その平均値を測定値とした。測定位置は、缶先端部付近とし、カップング工程後は缶底から30mm、再絞り工程後は缶底から40mm、さらにしごき工程後は缶底から60mmの位置にて試験を行った。

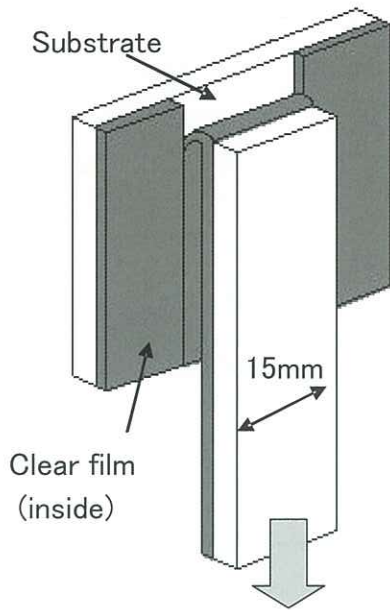


Fig. 1 Model of 180° peeling test

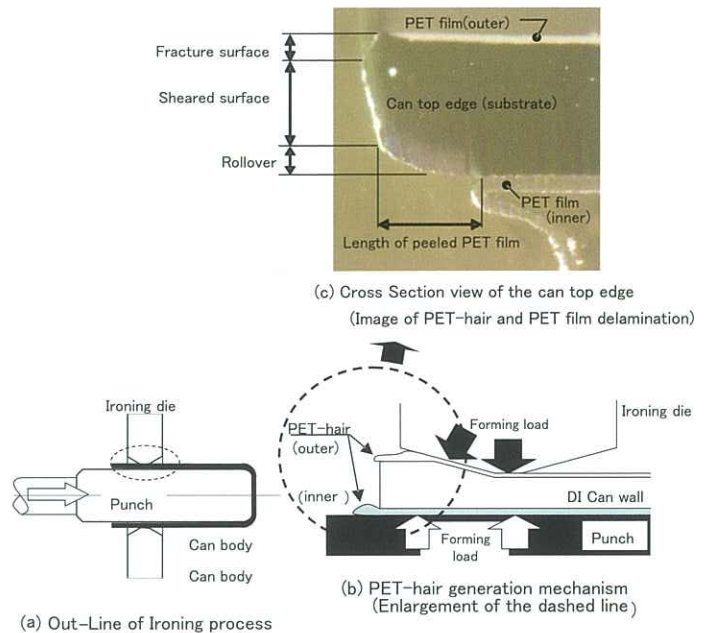


Fig. 2 Schematic view of Ironing process and PET-hair at can top edge

2.3.3 フィルム剥離界面状態観察

180°ピール試験後の基材側の剥離界面状態は、電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM ; Field Emission Scanning Electron Microscope, 日本電子製JSM-9330F) を用いて、剥離界面表層の情報を得るために蒸着をせず、加速電圧は5kV以下として観察した。ただし、基材とフィルムの密着強度がフィルムの引張強度を上回る場合はフィルムが破断して180°ピール試験後の剥離界面が得られない。このような場合は、180°ピール試験後の供試ラミネート材をヘキサフルオロイソプロパノール (以下、HFIP) に約5分間浸漬してフィルムを溶解した後、フィルム残渣を別途準備したHFIP新液にて2回洗浄して除去し、基材側の表面状態のみをFE-SEMにて観察した。さらに、詳細にはフィールドエミッションオージェマイクロプローブ (FE-AES, 日本電子製JAMP-9500F) を用い、元素および化合物の分析を行った。

2.3.4 缶先端部のPETヘアの評価

Fig.2 (a) に、しごき成形の概略としごき成形中の工具、材料について模式的に示した缶壁断面図を示し、Fig.2 (b) に缶先端部を拡大したイメージ図を示す。この図のように、缶先端部ではパンチ進行方向に対して後方側に材料を拘束するものがないため、基材と比較して強度の低い樹脂フィルムが優先的に変形し、PETヘアが発生するものと推測している。また、しごき成形では、パンチと基材の間に作用する成形荷重により缶内面側のフィルムが変形しやすい上に、ブランク打ち抜きの際に切断面がダレ側となる缶内面側の方がバリ側である缶外面側よりPETヘアが発生しやすいので、本報では缶内面側に関してのみ評価を行った。ま

た、供試ラミネート材をカップ、再絞り缶およびDI缶の各製缶工程でサンプリングし、缶先端部を光学顕微鏡およびFE-SEMにより断面観察するとともにFig.1 (c) のように缶先端部のフィルム剥離長さを測定した。ここで、フィルム剥離長さは、缶先端部の切断端面の破断面構成で「だれ部 (Rollover)」と「せん断面 (Sheared surface)」の交点を起点として「缶高さ下方に向かい剥離したフィルムの投影長さ (Length of peeled PET film)」を測定値とした。成形缶の評価は、缶先端部のフィルムの損傷状態を目視、光学顕微鏡またはFE - SEMによる外観観察および断面観察により行った。PETヘアの評価には以下のような評点を設定した。量産時の連続製缶状態を考慮すると、極微量のPETヘアがあってもいずれはフィルム削れや破洞が発生するため、○のみが使用可能と判断している。

- : 成形缶先端部の全周でフィルムの損傷が全くない状態
- ⁻ : 成形缶先端部の極一部のフィルムに軽微な損傷がある状態
- △ : 成形缶先端部のフィルムに軽微な損傷がある状態
- △⁻ : 成形缶先端部のフィルムに部分的な損傷がある状態
- × : 成形缶先端部の全周でフィルムが損傷・脱落し、PETヘアが目視観察可能な状態

3. 実験結果および考察

3.1 めっき表面状態の観察結果

Fig.3に4種類のめっき表面のFE-SEM観察とL値による色合いを調査した結果を示す。ECCSは板状の表面にかなり微細な粉状物が認められ、ぶりきは一部凹みが見られるがリフローを行っているため平坦な表面を示し、Niめっ

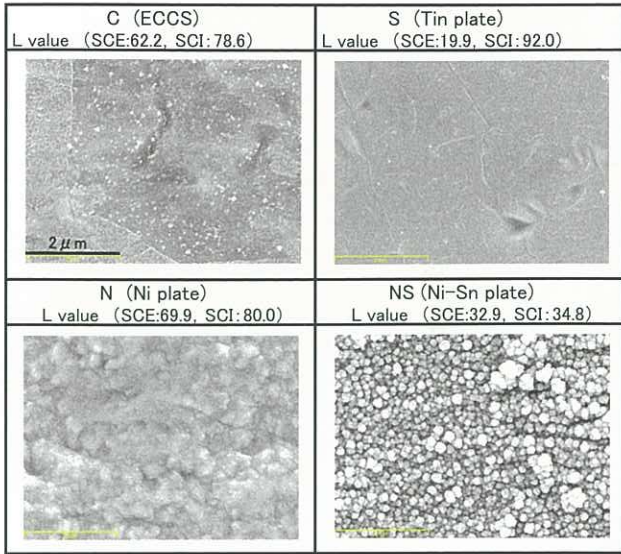


Fig. 3 Field emission scanning electron microscope (FE-SEM) micrographs and L value of after plating steel sheets

きは1 μm 以下の凹凸がめっき層内に認められ、そしてNi-Sn合金めっきは0.2 μm 程度の粒状物に覆われている様子が認められた。

L値は、ECCSとNiめっきはほぼ同等な値であったが、ぶりにきに関しては光沢があるために、拡散反射を示すSCEの値が非常に低く、全反射を示すSCIが高い値を示した。一方、Ni-Sn合金めっきに関しては黒色であるためSCEもSCIも低い値を示した。

3.2 フィルム密着力に及ぼすめっき種類の影響

Fig.4に各種のめっき鋼板を基材として用いた時の各工程のフィルム密着力を示す。なお、Ni-Sn合金めっき鋼板(NS)では、ラミネート鋼板から再絞り工程までにおいては、フィルム破断強度よりも密着力が高くフィルムが破断したために、フィルムが破断したときの荷重を180°ピール強度として示した。絞り成形であるカップング工程ではNi-Sn合金めっき以外は密着力が低下する傾向が見られ、とくにぶりにき(S)では大きく密着力が低下した。ぶりにきの場合、Sn酸化膜を抑制するためにクロメート処理を行っ

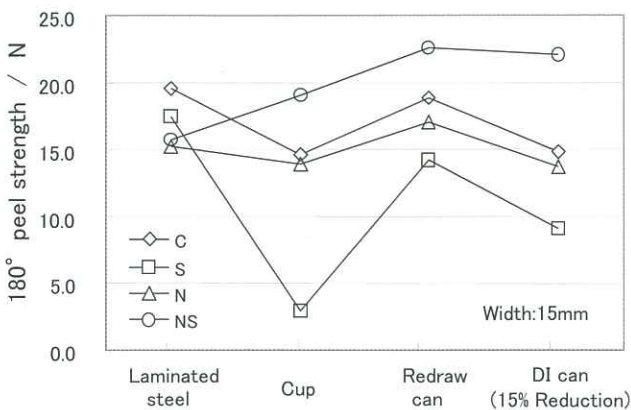


Fig. 4 180° peel strength of each can forming process

ているが十分に表面を覆っているわけではなく、絞り成形による圧縮応力により界面が破壊され、Sn酸化膜が形成される面積が増加するために密着力が低下するものと推測される。カップング工程では、ぶりにきだけでなくECCS(C)およびNiめっき(N)でも圧縮応力により密着力が少し低下する傾向があるが、Ni-Sn合金めっきは逆に密着力が向上した。これは、Fig.3に示したようにNi-Sn合金めっきの表面は微細凹凸になっており、カップング工程では周方向に圧縮され曲面に成形される際にその凹凸がより強くフィルム層に押し込まれ、アンカー効果が平板時よりもさらに増大することによって、圧縮応力がかかっても密着力が向上したものと推測される。

再絞りおよびしごき工程ではいずれの基材においてもカップング工程で低下した密着力が再度向上した。これは再絞りおよびしごき成形による発熱によりフィルムがTg近傍もしくはそれ以上になるため、フィルムとめっき層の界面における再結合が生じ、いずれのめっき種でも密着力が向上したものと推測される。これに対して、カップング工程ではプレス機の運転速度が遅いことに加えて、パンチのストローク長さが短いことおよびプレス機のストロークエンド付近で成形していることもあり、再絞りおよびしごき工程と比較して製缶時のパンチの線速度は1/20から1/10に留まり、かつカップング工程では再絞り工程と比較して缶側壁の基材強度が低いいため、製缶時の成形発熱による基材温度上昇が小さくなる。そのため、カップング工程では再絞り・しごき工程と同様のフィルムと基材の密着力回復が見られないものと推測される。

製缶時の成形発熱に関しては、製缶直後の缶温が測定できないために、これまでも熱解析による検討⁴⁾が試みられている。その解析方法に供試基材の降伏応力や工具温度等を適用し、成形前後の温度上昇を算出した。Fig.5に、本試験条件での再絞りダイス出口の缶壁断面における缶壁の厚み方向温度分布の解析結果例を示す。この図から、再絞り工程においては、フィルムと基材の界面付近はフィル

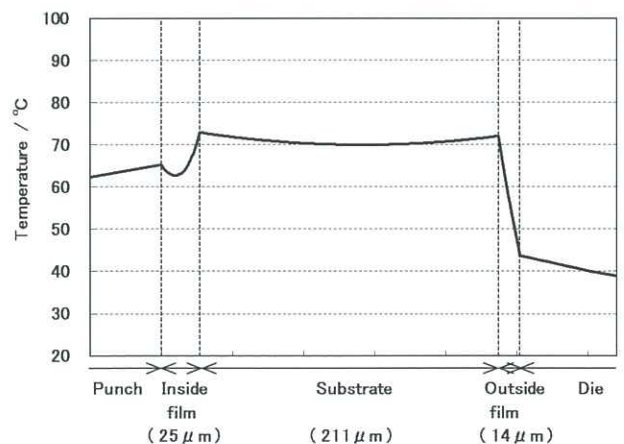


Fig. 5 Calculation result of the can body temperature just after redraw process

Sample No.	Laminated Steel (Original surface of Steel)	Cup wall (30mm height from bottom)	Redraw Can wall (40mm height from bottom)	DI Can wall(15%Red.) (60mm height from bottom)
C (ECCS)				
180° peel strength	19.5N	14.9N	18.9N	14.9N
S (Tin plate)				
180° peel strength	18.5N	2.7N	14.0N	9.1N
N (Ni plate)				
180° peel strength	15.0N	14.0N	16.7N	12.9N
NS (Ni-Sn alloy)				
180° peel strength	15.2N	19.2N	22.6N	22.1N

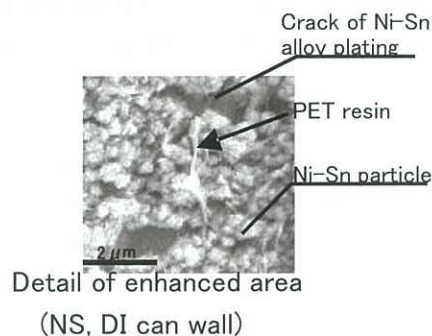


Fig. 6 FE-SEM micrographs of substrate surface after 180° peeling test

ムのTg近傍まで昇温することがわかる。したがって、再絞工程における密着力向上に関する上記推測が裏付けられる。

3.3 フィルム剥離界面の分析結果

Fig.4に示したしごき工程後（しごき率15%）の缶先端部180°ピール強度測定後の剥離面基材側をFE-SEM観察した結果をFig.6に示す。

ECCS (C) では、フィルムを剥離した基材表面にフィルムの破片と思われる箇所（矢印部）が認められることから、基材に対するフィルム密着力の高さが示唆されている。

ぶりき (S) では、フィルムを剥離した基材表面にフィルムの破片が全く見られないことから、一般的に基材に対するフィルム密着力の低さが示唆されている。また、カップング後の剥離界面には表面に微細な空洞が見られる。こ

れは、高硬度で脆いFe-Sn合金が成形による円周方向の圧縮応力に追従できずに破壊したものであり、基材とフィルムとの接触面積率が低下し、大きく密着力が低下した原因になっていると考えられる。

Niめっき鋼板 (N) では、ラミネートおよびカップング工程後のフィルムを剥離した基材表面にフィルムの破片と思われる箇所が認められることから、カップング工程まではある程度基材に対するフィルム密着力の高いことが示唆されている。

Ni-Sn合金めっき鋼板 (NS) では、ラミネート鋼板、カップ、再絞缶で180°ピール試験における剥離界面が得られなかったため、フィルムをHFIPにて溶解して除去した後には基材表面を観察している。Ni-Sn合金めっき鋼板 (NS) の基材表面には、微細凹凸が見られ、成形によるめっき皮膜の微細クラックが認められる。しごき工程では、成形発

熱で柔らかくなったフィルムがその微細凹凸やひび割れ部に押し込まれることにより、密着力が高くなったと考えられる。このようなしごき工程後の剥離界面には、Fig.6の下図に示すように、高倍率にしないと見えない程度の微細なフィルム片が見られ、基材に対するフィルム密着力の高さが示唆されている。

180°ピール試験の剥離面基材側についてFE-SEM観察の結果を検証するため、同剥離面についてFE-AESによる組

成分析を行った。これらの結果をFig.7に示す。

がより低下し、その場合にはSn酸化膜層の凝集破壊になりやすいと言われている²⁴⁾。

Niめっき鋼板 (N) では、Ni, Cr, OおよびCが認められていることから、剥離形態はNiめっきとCr^{ox}層の界面剥離、Cr^{ox}層とフィルム層の界面剥離、およびフィルムの基材側の凝集破壊の混合であると考えられる。

Ni-Sn合金めっき鋼板 (NS) では、極わずかのOは認められるが、ほとんどはCしか検出されないため、剥離形態はほぼフィルムの基材側の凝集破壊であると考えられる。

Fig.7のFE-AES分析結果から、フィルムと基材との剥離界面について、その厚み方向位置を推定し整理した。その結果をFig.8に示す。まず、基材とフィルムの密着力が一番低いぶりきでは、成形によりSn酸化膜層が凝集破壊することでフィルム剥離が生じやすい状態となっている。一方、基材とフィルムの密着力が一番高いNi-Sn合金めっきの剥離界面は、FE-SEMによる観察結果より、フィルム片と認められる箇所がないものに関してもFE-AESで分析した場合、Cが検出されており、フィルムの残存が確認できる。FE-AESの分析深さは数nmと言われていることから、ラミネート時の熱によりフィルムの基材側が溶けて脆くなっていることで、FE-SEMの画像ではわからない程度の極薄いフィルム層が180°ピール試験により剥離した際に基材側に残っているものと推測される。つまり、Ni-Sn合金のフィルム剥離後の界面は基材とフィルムの界面ではなくフィルム層内の凝集破壊がほとんどとなっており、しごき成形後も容易にフィルム剥離が生じにくい状態になると考えられる。また、ECCSとNiめっきではぶりきと

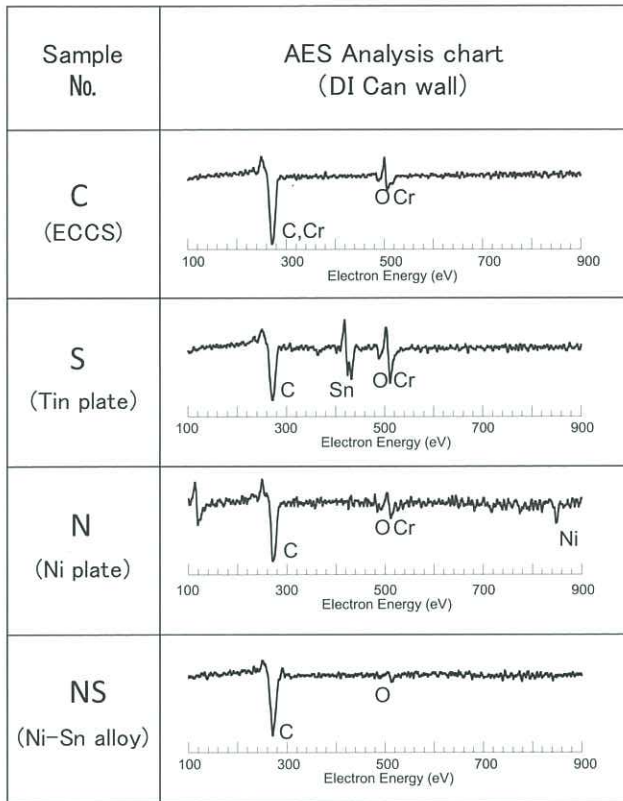


Fig. 7 FE-AES analysis chart for substrate surface after 180° peeling test of can wall

ECCS (C) では、Cr, OおよびCが認められ、剥離形態はCr^{ox}層とフィルム層の界面剥離およびフィルム基材側の凝集破壊の混合であると考えられる。ECCSを用いたラミネート鋼板および塗装鋼板の剥離界面を調査した研究が幾つか^{21,22)} があるが、本報における結果と同様に、剥離形態はフィルムあるいは塗装の凝集破壊であることが確認されている。

ぶりき (S) では、Sn, Cr, OおよびCが認められるために、剥離形態はSn酸化膜層の凝集破壊およびCr^{ox}層とフィルム層の界面剥離、さらにフィルム基材側の凝集破壊の混合であると考えられる。ぶりきを用いたラミネート鋼板および塗装鋼板の剥離界面を調査した研究も幾つか^{22,23)} あり、主に剥離形態はSn酸化膜層の凝集破壊であると報告されている。ただし、それはSn^{ox}の種類によって異なり、乾燥経時により成長するSnOの状態では塗料密着性

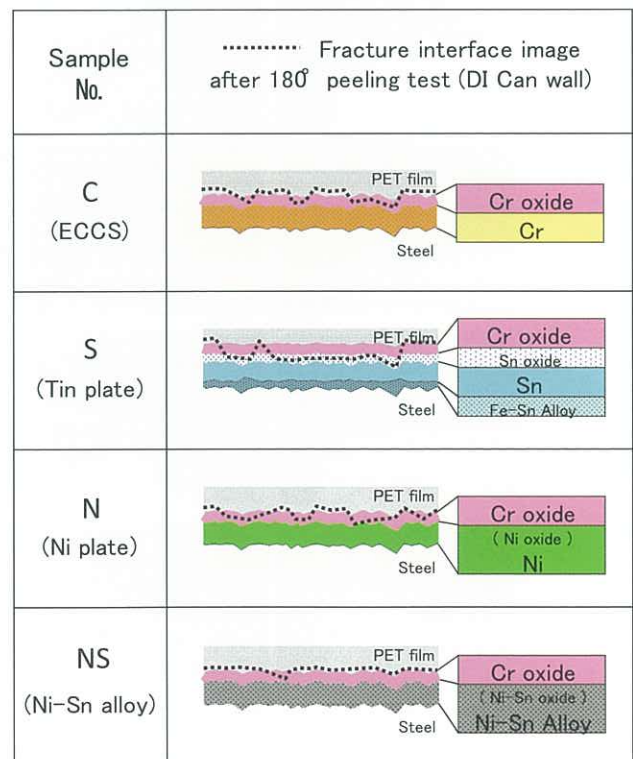


Fig. 8 Typical figure of the peeled parts after 180° peeling test

Ni-Sn合金めっきの中間の状態を示している。

3.4 フィルム密着力とPETヘアの関係

Fig.9にしごき率15%、20%でしごき成形を施した後の缶壁フィルム密着力とPETヘア発生との関連性を示す。180°ピール強度が15N程度まではPETヘア発生状態は変化しないが、それ以上の180°ピール強度になるとPETヘアが良好になる傾向が認められた。つまり、フィルム密着力が高くなると、フィルムの基材に対する相対的な変形が抑えられるため缶先端部のPETヘアが発生しにくくなるものと推測される。このような現象を検証するため、成形後の缶先端

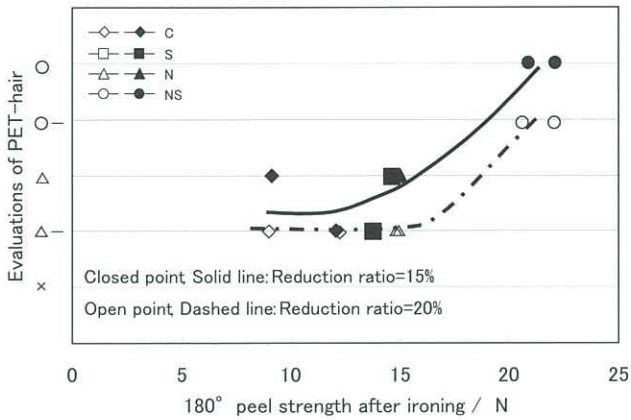


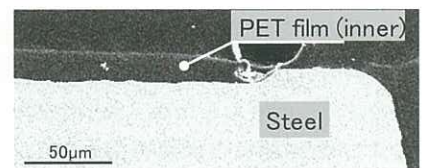
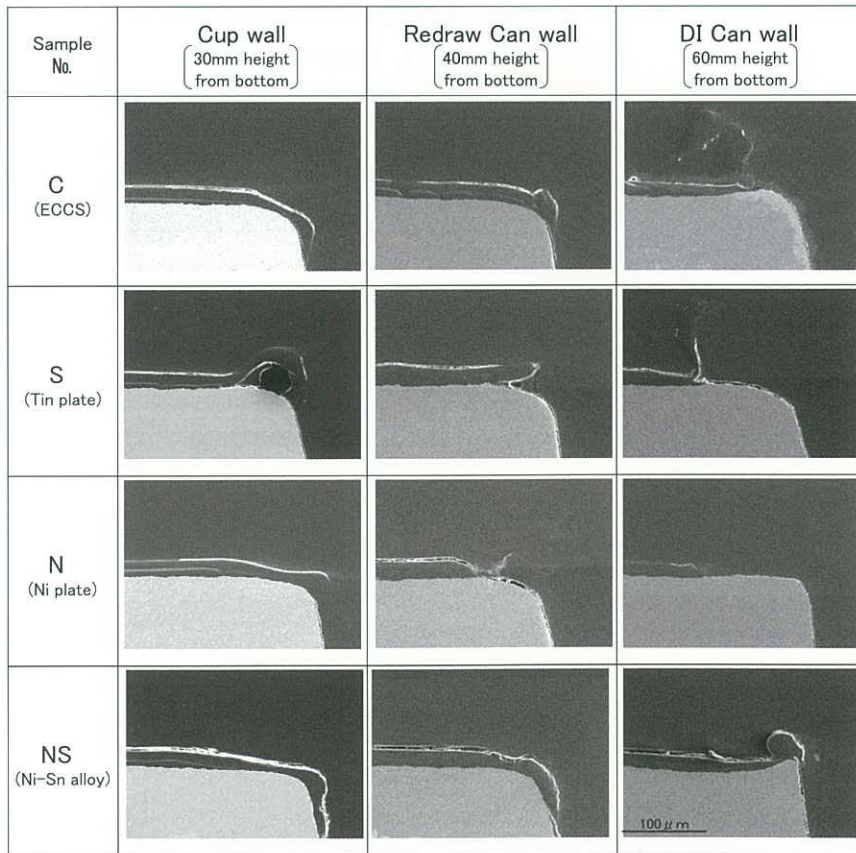
Fig. 9 Relationship between evaluation of PET-hair of can inside and 180° peel strength

部を断面観察して基材とフィルムの密着力向上により缶先端部のフィルムが基材に拘束される効果を確認した。

3.5 缶先端部の断面観察

Fig.10 (a) に各種めっきにおける各工程缶での缶先端部断面をFE-SEMにより観察した結果を示す。

ぶりき (S) については、カップング後の缶先端部においてフィルムが大きく浮いて巻き形状となっている様子が確認できる。これは、Fig.4で示したようにカップング工程後のフィルム密着力が低かったためと考えられる。再絞り工程では先端部においてフィルムが浮いた状態となり、しごき工程では、缶先端部のフィルムがない部分が増加し、フィルムが千切れている様子が確認できる。これは、Fig.4で示したように再絞り成形時の発熱によってフィルム密着力はある程度回復するが、一旦浮いてしまった先端のフィルムは成形時に作用する工具からの圧力によって、缶先端方向にフィルムがより押し出され、さらにしごき工程後では缶先端部の100μm強の部分でフィルムが千切れた状態となり、PETヘアが発生している。一方、Ni-Sn合金めっき鋼板 (NS) について見ると、カップングや再絞り工程において缶先端部の板厚部分 (端面) までフィルムがはみ出している様子が認められる。しかし、Fig.6で示したように成形によるめっき表面の微細凹凸や微細クラック



(a) Thickness reduction from redraw to DI : 15% reduction at Can top edge

(b) NS2 (DI Can wall ,20% reduction at Can top edge)

Fig.10 FE-SEM micrographs of PET hair on can top edge

く部にフィルムが押し込まれるために密着力が高く、缶先端部のフィルムが剥離したり、千切れたりしている様子は認められない。ただし、Fig.10 (b) に示すように、しごき率20%になると、密着力の高いNi-Sn合金めっき鋼板においても、先端のフィルムが千切れ、PETヘアが発生する様子が認められる。また、ECCS (C) とNiめっき鋼板 (N) に関しては、フィルムとの密着力がぶりきとNi-Sn合金めっき鋼板の中間程度であるため、缶先端部の様子も中間的な状態を示している。

3.6 PETヘア発生メカニズムの考察

3.6.1 缶先端部フィルム剥離長さと密着力の関係

Fig.11に各種めっきにおけるカッピング工程としごき工程（缶先端部しごき率15%）の缶先端部フィルム剥離長さと180°ピール強度の関係を示す。いずれの工程においても180°ピール強度が高くなるとフィルム剥離長さが短くなっており、フィルム密着力と缶先端部のフィルム剥離長さには、工程毎に相関があることがわかった。特に、180°ピール強度が15Nを超えると、フィルム剥離長さがかなり短く

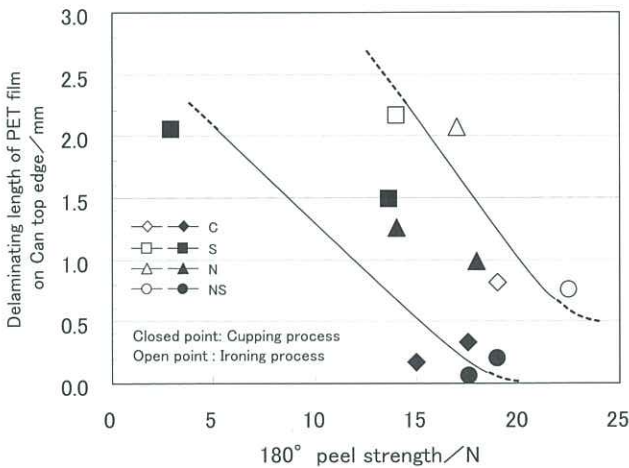


Fig. 11 Relationship between 180° peel strength on can top edge and delaminating length of PET film

なる傾向が認められた。

3.6.2 PETヘアと缶先端部のフィルム剥離長さの関係

Fig.12に各種めっきにおけるPETヘア評点と各工程缶の缶先端部のフィルム剥離長さの関係を示す。缶先端部のフィルム剥離長さが1.0mm以下となるとPETヘア評点が向上することが判明し、缶先端部のフィルム剥離長さとPETヘアに相関があることがわかった。つまり、Fig.10の断面写真でも示したように、フィルムと基材の密着力を向上させることによって成形時の缶先端部のフィルムが浮いたり、千切れたりしにくくなるため、缶先端部のフィルムが剥離しにくくなり、それに伴ってPETヘアの状態が良好になると考えられる。

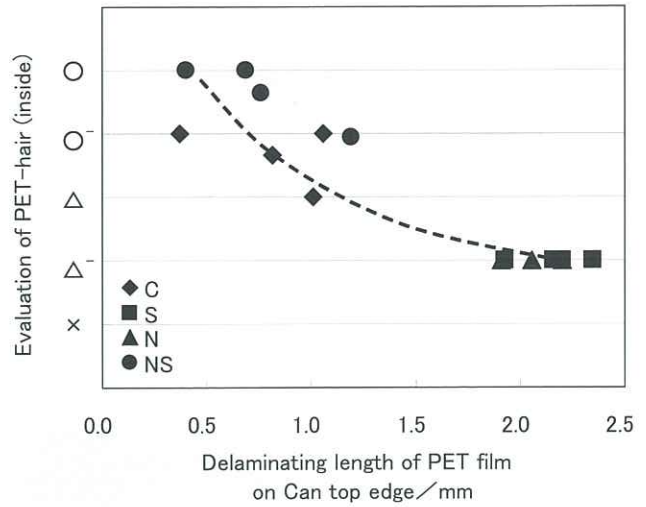


Fig. 12 Relationship between evaluation of PET-hair (inside) and delaminating length of PET film on can top edge

3.6.3 基材とフィルムの降伏応力の関係がPETヘアに及ぼす影響

基材とフィルムの降伏応力には大きな差があり、この強度差によるフィルムへの歪み集中が原因でPETヘアが発生する可能性について以下の通り考察した。フィルム物性は成形時の発熱を考慮し、Tg近傍の70°Cで引張試験した結果を用いて比較した。Table 1およびTable 3に示すように、フィルムは基材の1/8程度の降伏応力しかなく（基材：247MPa、フィルム：32MPa）、しごき成形の極最初は基材がほとんど変形せずフィルムのみが変形する瞬間が存在し、パンチの前進に伴い基材の変形が始まると推測される。しごき成形開始直後からわずかに成形が進んだときの缶先端部断面の模式図をFig.13に示す。Fig.14には、Fig.13に示したしごき成形開始直後のフィルムのみが変形する瞬間について、缶先端部のしごき率に対する缶先端部フィルムの最大相当歪みを計算した結果を示している。しごき成形の初期の缶先端部フィルムの最大相当歪みは、缶先端部のしごき率の増加に伴い指数関数的に増加し、缶先端部のしごき率が約10%で缶内面側フィルムの破断歪み（真歪み換算で約1.4）に到達する。したがって、基材とフィルムの密着力に拘わらず、缶先端部のしごき率が10%以上のしごき成形を行うと、本報の試験条件においては缶先端部のフィルムが破断する可能性がある。しかしながら、本報の試験を含むこれまでの試験結果からは缶先端部のしごき率10%ではPETヘアは確認されていない。すなわち、本報の試験結果から、缶先端部のしごき率が10～15%の領域では、基材とフィルムの密着力が向上するに伴って、しごき成形時の基材/フィルム界面近傍のフィルムの変形が拘束されやすくなるため、また缶先端部のフィルムが破断した後も基材から離脱しにくくなるため、PETヘアが発生する缶先端部のしごき率が増大したと考えられる。ただし、

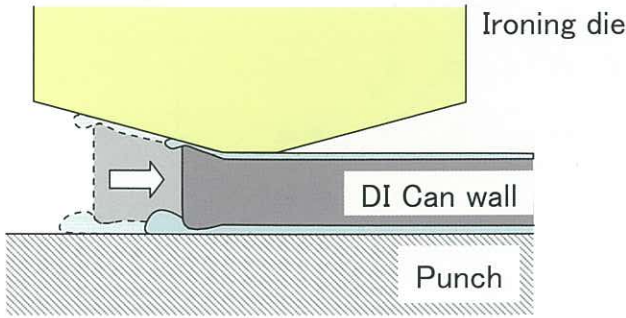


Fig. 13 Deformation image of can top edge in ironing process

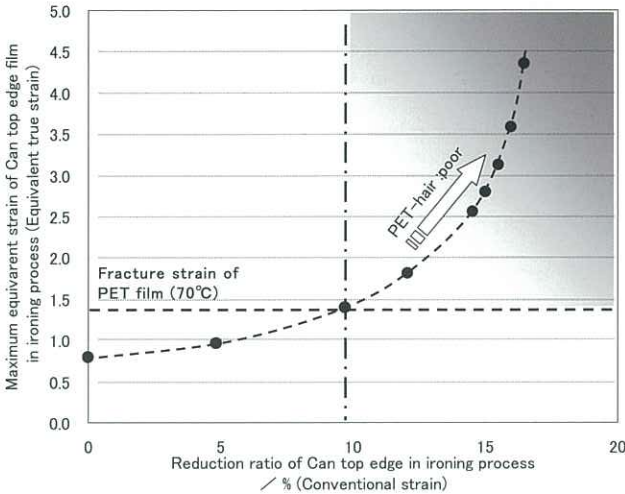


Fig. 14 Effect of equivalent strain and reduction ratio of Can top edge on PET-hair

缶先端部のしごき率が15%を超える領域では、基材とフィルムの界面から離れたフィルム層内においても凝集破壊が発生するため、基材とフィルム間の密着力に因らず、PETヘアが発生するものと推測される。

4. 結言

本報では、ポリエステルフィルムラミネート鋼板を用いたDI缶のPETヘア低減に及ぼす基材とPETフィルムの密着性向上の効果について検証し、PETヘアが発生するメカニズムについて考察した。得られた結論をまとめると以下の通りである。

- (1) PETヘア発生の一因は、基材とフィルムの密着力である。180°ピール強度が15Nを超える状態になると、成形されても缶先端部のフィルムが剥離しにくいため、缶先端部のフィルム剥離部が短くなり、PETヘアが発生しにくくなる。一方、15Nよりも密着力が低い場合は、成形された際に缶先端部のフィルムが基材から剥離して浮いてしまうため、缶先端部のフィルム剥離部が長くなり、PETヘアが発生しやすくなる。
- (2) PETヘア発生の一因は、しごき成形によってラミネート材が変形し始める局所的な初期段階における

フィルムへの歪み集中によるフィルムの破断であると考えられる。

- (3) PETヘア発生と缶先端部のしごき率との関係を整理すると、以下ようになる。
 - 10%未満：フィルム層がしごき成形により破壊される領域ではないので、PETヘアは発生しない。
 - 10～15%：フィルム層がしごき成形により破壊される領域ではあるが、基材とPETフィルムの密着力が高い場合にはフィルム層全体に及ぶ破壊が抑制される領域であり、基材とPETフィルムの密着力向上によりPETヘアを改善できる。
 - 15%超：基材とPETフィルムの密着力によってフィルム層の破壊を抑制できる領域ではなく、フィルム層全体に破壊が進む領域であり、しごき成形によりPETヘアが発生する。

引用文献

- 1) 田屋慎一, 岩元暢宏, 池田保之, 有松裕治, 志水慶一: 東洋鋼鋅,33 (2002),23.
- 2) 田屋慎一, 甲斐政浩, 田邊純一, 土井博史, 堤悦郎, 佐伯則人, 戸丸秀和:東洋鋼鋅,36 (2008),42.
- 3) 甲斐政浩, 田屋慎一, 戸丸秀和:鉄と鋼, 99 (2013), 20.
- 4) 甲斐政浩, 田屋慎一, 戸丸秀和:鉄と鋼, 99 (2013), 503.
- 5) 甲斐政浩, 田屋慎一, 戸丸秀和:鉄と鋼, 100 (2014), 966.
- 6) 乾恒夫,西条謹二,清水信義:金属表面技術,32 (1981),80.
- 7) 松林宏:金属表面技術,33 (1982),465.
- 8) 前田重義, 小俣裕保, 朝野秀次郎:鉄と鋼,64 (1978),539.
- 9) S.C.Britton:Brit.Corros.J.,1 (1965),91.
- 10) P.Rocquet and P.Aubrun : Brit. Corros. J.,5 (1970), 193.
- 11) S.E.Rauch Jr. and R.N.Steinbicker: J. Electrochem. Soc.,120 (1973),735.
- 12) S.C.Britton:Brit.Corros.J.,10 (1975),85.
- 13) 有賀慶司, 西條謹二:金属表面技術,27 (1976),7.
- 14) V.Leroy,J.P.Servais,L.Habraken,L.Renard,J. Lempereur and S.A.Cockerill:1st International Tinsplate Conference, (1976),399.
- 15) 大村等, 大村英雄:東洋鋼鋅, 29 (1991),43.
- 16) 椎名彊, 林知彦, 宇都宮秀紀, 辻本和弘, 横矢博一, 平野茂: 特許公報 第4278270号 (2009)
- 17) 渡辺徹, 新井一喜, 廣瀬毅, 近沢正敏: 日本金属学会誌,63 (1999),489.
- 18) 渡辺徹, 新井一喜, 廣瀬毅: 日本金属学会誌,64 (2000),242.

- 19) B.A.Spiridonov and N.N.Berezina : Protection of Metals, **40** (2004),85.
- 20) 駒井正雄, 谷口歩, 清水信義, 志水慶一, 田中厚夫:鉄と鋼, **83** (1997),377.
- 21) 鈴木威, 岩佐浩樹, 山下正明: 鉄と鋼, **89** (2003), 142.
- 22) K.Hamahara, H.Ogata, H.Kimura and T.Ichida: 2nd North American Tinsplate Conference, (1990), 125.
- 23) 前田重義:金属表面技術, **37** (1986),430.
- 24) 中林美保, 石田正説, 松原政信, 小林聡, 林田貴裕, 毎田知正: 東洋鋼鋳, **35** (2006),1.

鋼板用表面検査装置「i-TOP」の開発

河村元紀*・倉田英昌*²・北本秀夫*³

Development of Auto Surface Inspection System for Steel Strip “i-TOP”

Motonori KAWAMURA, Hidemasa KURATA, Hideo KITAMOTO

Synopsis : In late years the quality requirement of steel products has become severer. In the late 1980s, we developed the first auto surface inspection system having a line sensor camera and a light source to control the surface quality of steel strips.

About 2000, by the introduction of digitized line sensor camera and highly performed personal computer, the auto inspection system on production lines were largely improved and began to appear on the market as applications of film and paper inspections. At the same time, we tried to apply the system on the steel strips and developed a low-price and highly efficient inspection system finally by combining our experiences and technology which we had cultivated for a long time. Since then, we have verified the effectiveness of the system in our production line not only for steel strips like a tin free steel (TFS), a laminated steel, a tinplate, and steel before plating, but also for an aluminum plate.

In 2011, we named this system “i-TOP” and began to promote it to other companies. So far it has been well-received and contributed to the improvement of productivity and quality for customers both in domestic and overseas.

In this paper, we introduce our auto surface inspection system, so-called, “i-TOP” that we developed for steel strip. By using this system, the inspection ability was greatly improved, so it became possible to recognize such a defect like a light colored scale which used to be very difficult to find.

Keywords : surface inspection ; i-TOP ; image processing

1. 緒言

鉄鋼製品の品質に対する需要家要求は、近年ますます厳しくなっており、弊社においても1980年代後半より鋼板用表面検査装置（以後、「従来型検査装置」と記す）を開発し、品質管理に活用してきた。

2000年頃より、ラインセンサーカメラのデジタル化、及びパソコンの能力向上に伴い、フィルム・紙用の汎用検査装置（以後、「汎用検査装置」と記す）が各社より開発・発売された。弊社はこれに注目し、同装置の鋼板用途へ適

用を図るべく、自社がこれまでに培った経験・技術を組合せて、従来型検査装置に比べ安価で高機能な鋼板用検査装置を実用化するため、自社ラインで検証を行ってきた。そして、現在では、ティンフリースチール、ラミネート材、ぶりき、及び、めっき前鋼板、そして、更にはアルミニウム板の表面検査装置として社内で運用している。

また、2011年からは同装置を「i-TOP」と命名し、外販を推進しており、国内外ユーザーの生産性や品質面の向上などに大きく寄与している。

本報では、鋼板用に開発した表面検査装置「i-TOP」について紹介する。なお、「i-TOP」（アイトッ）とは東洋

* 電計室 計装グループ

*² 電計室 計装グループ 副主事

*³ 電計室 計装グループ チームリーダー

鋼鋅の登録商標で、iはinspection（検査）の頭文字で、TOPは検査装置のTOP（先端）を進む事を意味する。また、読みのアイはeye（目）に通じ、視覚的な検査を意味する。

2. i-TOP開発の経緯

1980年代後半より、CCDラインセンサーカメラを用いた従来型検査装置を社内運用してきた。検査方式はFig.1に示すような、ラインセンサーカメラ方式を採用している。カメラで鋼板表面を撮像し、得られたカメラ受光量のアナログ信号を処理することにより欠点を検出する方式である。

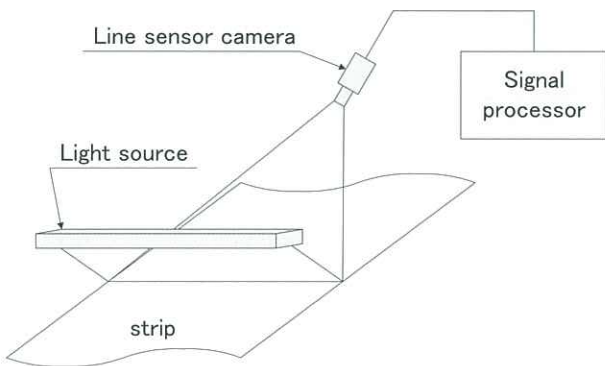


Fig. 1 Surface inspection method of steel strip

2000年頃より、フィルム・紙用で安価なパソコン型の汎用検査装置が各社より開発・販売された。同装置を弊社フィルムラインに導入した際、対象ラインの速度は遅いが、欠点サイズが小さいため、カメラ駆動速度は高く設定されていた。そのため、フィルム・紙に比べてサイズの大きい鋼板の欠点であれば、画素分解能も大きく出来るため、ライン速度が高速でも対応可能と判断した。弊社の約20年にわたる表面処理鋼板自動検査に関する経験・技術と、汎用検査装置とを組み合わせ、安価で処理速度が速い高機能な鋼板用表面検査装置「i-TOP」の開発を行った。

3. 鋼板用途への課題とその対応

汎用検査装置を鋼板用途へ適用し実用化するため、主に次の機能開発を行った。

- (1)自動検査幅設定、及び、エッジ追従機能
- (2)欠点検出判定の高速化
- (3)鋼板用画像処理の開発

3.1 自動検査幅設定、及び、エッジ追従機能

鋼板は、フィルム・紙に比べ、被検査材の幅寸法が変わる頻度が多い。汎用検査装置は、その都度、検査幅を手動で設定する必要があり作業性が悪かった。そのため、i-TOPでは検査スタート時に板エッジの光量差を検出する

ことにより板幅を求め、自動で検査幅を設定する機能を追加した。

汎用検査装置では、被検査材が光を透過するため、検査の方法が透過式となるが、被検査材は透明なものが多いため、検査範囲外との境目であるエッジを検出することが困難となる。それに比べ鋼板の場合は反射方式であり、Fig.2に示すように板エッジ部の光量差を得られる利点がある。

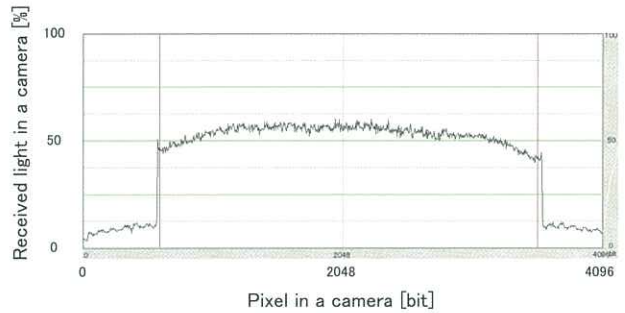


Fig. 2 Video waveform of steel strip

i-TOPのエッジ検出方法をFig.3に示す。板エッジ部の光量で微分処理を行い、板エッジの位置を検出する。その後、不感帯部を設定し、その内側を検査幅とする。鋼板は蛇行することがあるため、通板中に板エッジ検出処理を周期的に行うエッジ追従機能を追加し安定した検査を可能とした。

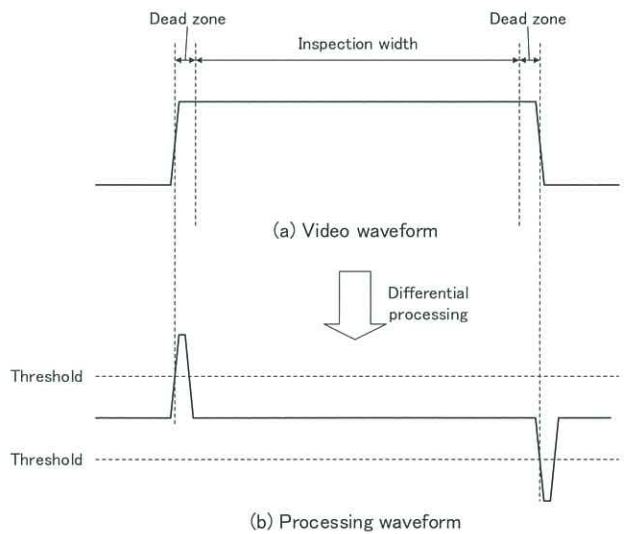


Fig. 3 Method of the edge detection

3.2 欠点検出判定の高速化

鋼板ラインへ表面検査装置を設置する際、下流のマーキング装置やパイラーなどへ欠点検出信号を出力し、マーキングにより下工程へ欠点の位置を知らせる運用や欠点部分を除去する運用を行うことが多い。しかし、汎用検査装置の欠点検出は、Fig.4 (a)で示すように処理基板で行う一次判定（欠点の光量差、及びサイズ（面積、長さ、幅）

鋼板用表面検査装置「i-TOP」の開発

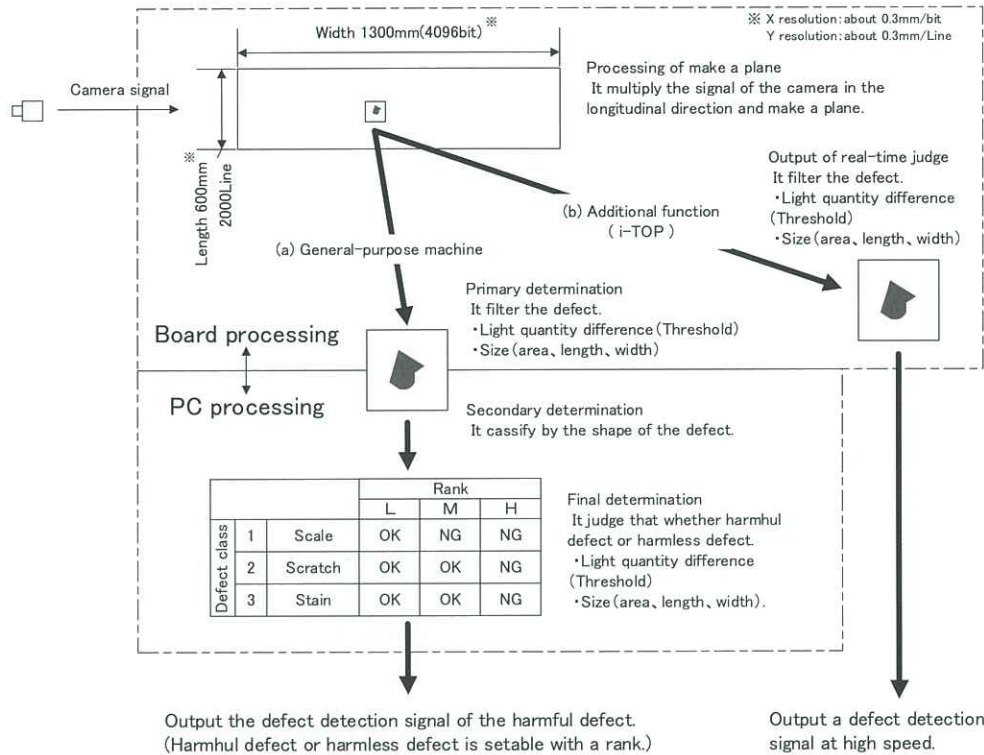


Fig. 4 Method of the defect processing

から欠点候補部の画像を切り出す)と、データ処理パソコンで行う二次判定(欠点の光量差、及びサイズ(面積、長さ、幅)からランク判定し、有害欠点、無害欠点を決定する)があり、二次判定後に欠点検出信号を出力していたため、約3秒の処理時間を要していた。そのため、欠点検出信号を使用して、下流の機器を制御する場合、検査装置の設置位置が制約されていた。そこで、i-TOPではFig.4 (b)に示すように従来データ処理パソコンで実施していた二次判定処理を基板上で並行して行う事で、欠点検出信号判定の高速化を実現した。ただし、パソコンで実施する二次判定は、各ランク別に欠点検出信号を出力することが可能であるが、基板で行う高速判定の場合は欠点のランク分けを行わず、欠点検出信号を出力する。なお、基板で行う高速判定の処理時間*1は、カメラが欠点部を撮像・判定してから、0.02秒以下となる。

本機能は、シャーライン等、欠点検出から判定出力までの距離が短いラインに特に有効となる。

3.3 鋼板用画像処理の開発

汎用検査装置では、一部の鋼板特有欠点の検出が困難であったため、新たに鋼板用画像処理を開発した。

3.3.1 圧縮処理

一般的な表面検査装置は欠点検出の画像処理として、通常、濃淡の変化量を求める微分処理を使用する。微分処理は小さい点状欠点については安定して検出可能だが、変化がなだらかで欠点の際がはっきりしない薄汚れ状欠点の検出を苦手とする。その対策として、i-TOPでは画像を圧縮する圧縮処理機能を前処理として追加した。圧縮処理前後のイメージ、及び、アナログ信号をFig.5に示すが、微分処理前に画像を圧縮することで、より離れた画素の濃淡変化量を求めることができるため、大きい薄汚れ状欠点に対して有効となる。

圧縮する方法は、単純に画素を抜き取る「間引き」と、近傍画素を平均化する「移動平均」とがあり、各圧縮方法をFig.6に、実際の欠点画像を5×5の「間引き」と「移動平均」にて圧縮処理した画像をFig.7に示す。特徴として、間引きは地合(対象物の欠点以外の正常な部分のノイズ)が圧縮前の生値となるためS/N比を確保し易い。それに比べ移動平均は、地合が近傍画素と平均化されるため、圧縮前よりS/N比が小さくなる可能性がある。そのため、移動平均は特に地合が大きくS/N比を安定して得られない場合のみに使用する。

*1: 処理時間には、検査装置が欠点の大きさを認識するまでの時間を含まない。例えば、長い筋状欠点では長さを測定するため、欠点の尾端部を認識した後、0.02秒以下で欠点検出信号を出力する。

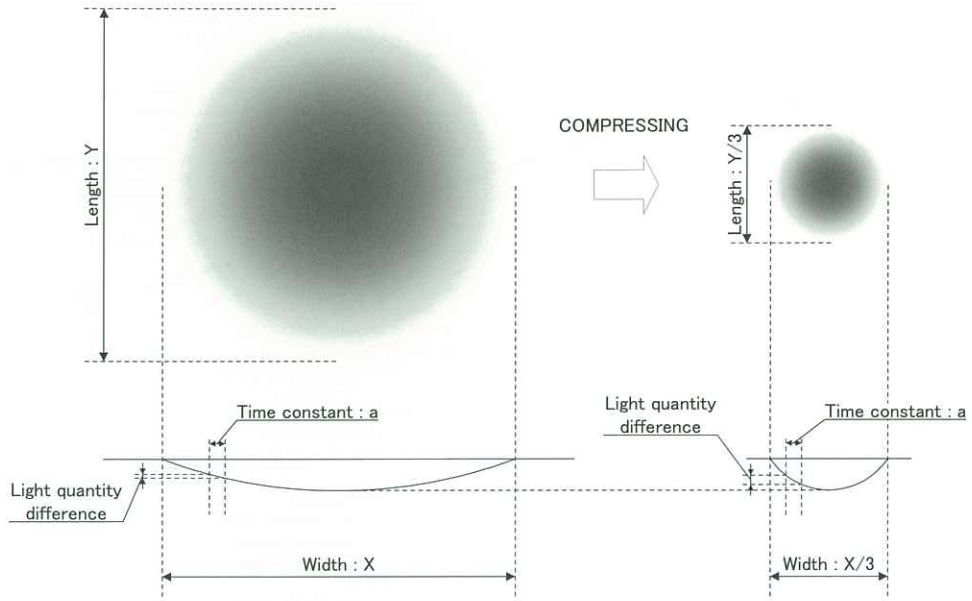
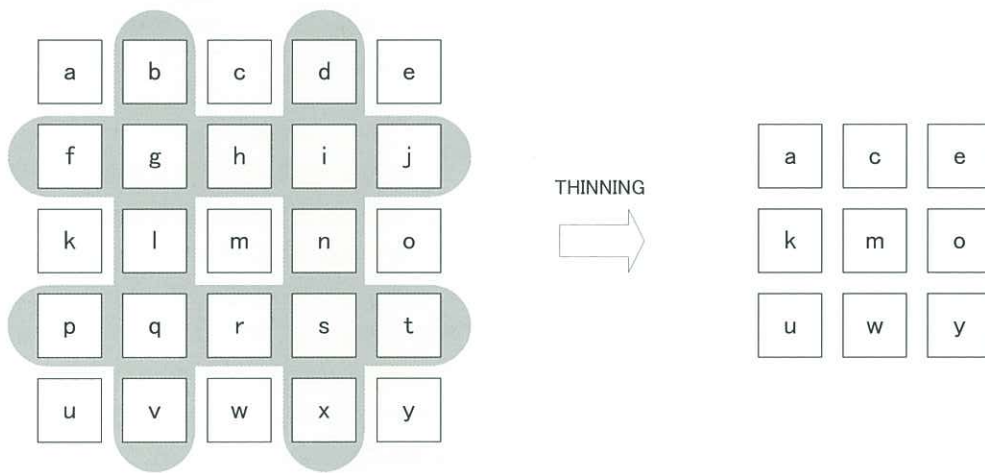
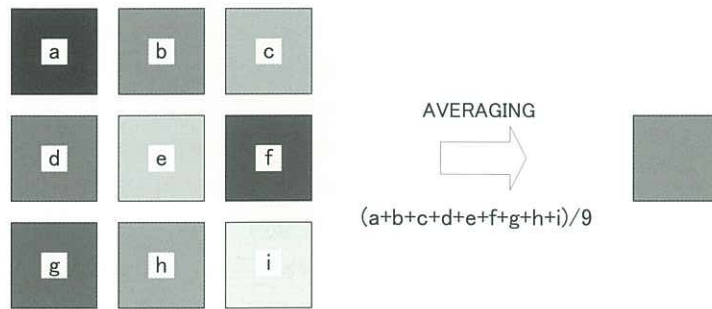


Fig. 5 Compression processing

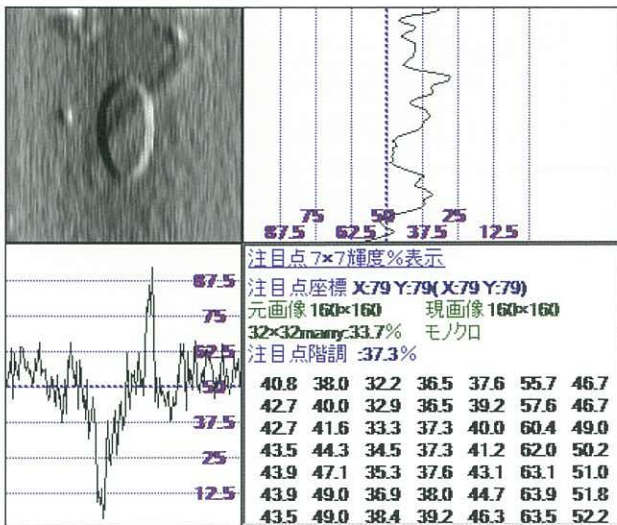


(a) Thinning method

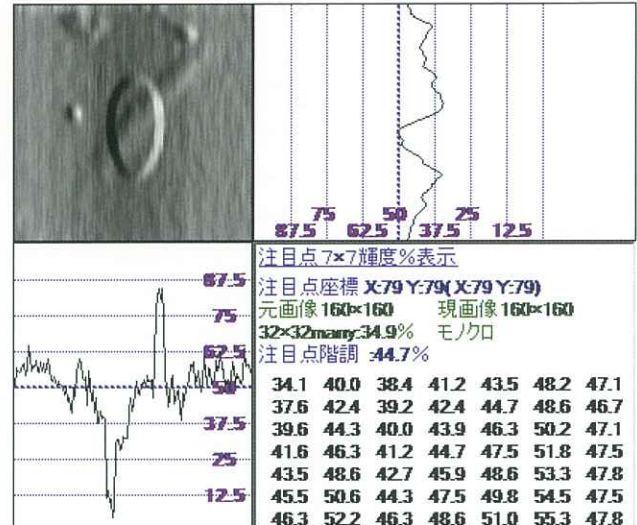


(b) Averaging method

Fig. 6 Method of compression processing



(a) Thinning method



(b) Averaging method



(c) Image of before processing

Fig. 7 Image of compression processing

3.3.2 スケール専用判定処理

スケールの様な薄い筋状欠点は、従来より使用している微分処理での安定した検出は困難であった。そのため、汎用検査装置の既存機能であった空間フィルタを利用して、薄い筋状欠点に有効な画像処理を開発した。

なお、空間フィルタとは、注目画素を中心にした M行×N列の近傍マトリックス、及び同じサイズの係数マトリックスで積和演算を行い注目画素の画素値を変換するフィルタのことで、変換後の画素値は以下の公式で求めることができる¹⁾。

$$g(i, j) = \sum_{n=-W}^W \sum_{m=-W}^W f(i+m, j+n) \cdot h(m, n) \quad (1)$$

g (i,j) : 変換後の画素値, f (i,j) : 注目画素の画素値,
h (m,n) : 係数マトリックス

係数マトリックスを3×3と仮定すると、注目画素の画素値と係数マトリックスはFig.8で表すことができ、変換後の画素値は以下の通り計算できる。

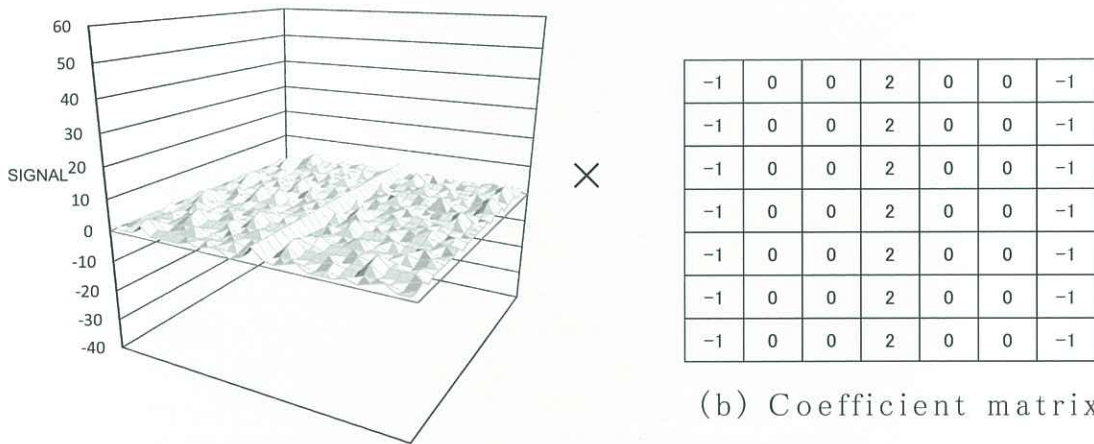
f (i-1, j-1)	f (i, j-1)	f (i+1, j-1)
f (i-1, j)	f (i, j)	f (i+1, j)
f (i-1, j+1)	f (i, j+1)	f (i+1, j+1)

(a) Pixel value of target

h (-1, -1)	h (0, -1)	h (1, -1)
h (-1, 0)	h (0, 0)	h (1, 0)
h (-1, 1)	h (0, 1)	h (1, 1)

(b) Coefficient matrix

Fig. 8 Calculation of spatial filter



(a) Pixel value of target

(b) Coefficient matrix

(c) Pixel value of after conversion

Fig. 9 Image processing of spatial filter

$$\begin{aligned}
 g(i, j) &= \sum_{n=-1}^1 \sum_{m=-1}^1 f(i+m, j+n) \cdot h(m, n) \\
 &= \{f(i-1, j-1) \cdot h(-1, -1)\} + \{f(i, j-1) \cdot h(0, -1)\} \\
 &+ \{f(i+1, j-1) \cdot h(1, -1)\} + \{f(i-1, j) \cdot h(-1, 0)\} \\
 &+ \{f(i, j) \cdot h(0, 0)\} + \{f(i+1, j) \cdot h(1, 0)\} + \{f(i-1, j+1) \cdot h(-1, 1)\} \\
 &+ \{f(i, j+1) \cdot h(0, 1)\} + \{f(i+1, j+1) \cdot h(1, 1)\}
 \end{aligned}
 \tag{2}$$

そして、薄い筋状欠点用に開発した処理の空間フィルタ計算例をFig.9に示し、同図中央の一部を数値で表した空間フィルタ計算例をFig.10に示す。7×7の係数マトリックスが今回開発した処理で、縦積算処理と命名し使用している。縦の7マスに並ぶ「2」により長手方向に積算することで、欠点信号は強調し、地合は平均化させる。また、横

7マスの和を「0 (ゼロ)」とすることで処理後の画素値を0 (ゼロ) 基準とすることができる。なお、数値を大きくし増幅率を変更することで、より薄い欠点を強調することも可能である。鋼板用に開発したスケール専用判定処理時の画像処理例をFig.11に示す。本処理により、薄い筋状欠点が強調され検出能力が向上している。

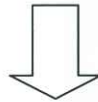
現状では、画像処理を2段階で行うことができるため、微分処理・圧縮処理・スケール専用判定処理を基本に、欠点の形態に合わせて処理の組み合わせを変更したり、係数マトリックスの数値を変更して使用している。例えば、長手方向に長く大きい薄汚れ状欠点の場合は、1段階目の画像処理で圧縮処理を行い、2段階目でスケール専用判定処理を行うことで欠点をより強調することができる。

1	1	1	1	5	1	1	2	3
1	1	2	1	5	3	1	4	2
1	2	1	2	5	1	2	5	1
1	2	3	1	5	1	0	3	1
2	2	1	0	5	1	1	1	1
4	1	1	1	5	3	0	1	1
1	0	1	1	5	1	1	2	2
1	1	2	1	5	1	2	1	4

(a) Pixel value of target

-1	0	0	2	0	0	-1
-1	0	0	2	0	0	-1
-1	0	0	2	0	0	-1
-1	0	0	2	0	0	-1
-1	0	0	2	0	0	-1
-1	0	0	2	0	0	-1
-1	0	0	2	0	0	-1

(b) Coefficient matrix



9	-33	2	-3	44	-14	0	-10	20
7	-35	1	-4	45	-12	2	-11	17
9	-34	-3	-4	43	-3	-4	-11	8
7	-38	-1	-3	43	1	-4	-8	3
7	-42	1	-4	44	-1	-3	-10	6
9	-41	3	-4	44	-3	-1	-13	6
11	-38	4	-7	48	-2	0	-22	5
13	-30	-3	-8	47	5	1	-24	3

(c) Pixel value of after conversion

Fig.10 Image processing of spatial filter (value)



Before processing

After processing

Fig.11 Integration processing

4. 実機への展開

4.1 実用化

2005年から汎用検査装置を自社ラインに導入し、鋼板表面検査に必要な機能の開発を行ってきた。現在では、鋼板用に機能を追加したi-TOPを、ティンフリースチール、ラミネート材、ぶりき、及びめっき前鋼板、更にはアルミニウム板で社内運用している。Fig.12に検査部ユニット（カメラ、光源）の外観を示し、Fig.13に操作パネルの外観を示す。また、i-TOPが検出し撮像した代表的な欠点画像サンプルはFig.14に示す通りで、モノクロの鮮明な画像が得られる。

現在は開発した機能の有無で、i-TOPを3つのグレードに分け、ライン仕様や検出したい欠点などから最適なグレードを選定している。各グレードの仕様はTable 1の通りとなる。使い分けとして、スタンダードタイプは鋼板の表裏

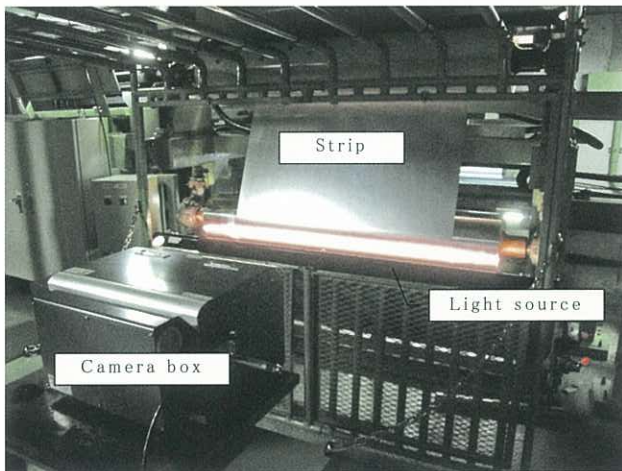


Fig.12 Inspection unit (camera, light source)



Fig.13 Operator panel

面の乱反射のみを検査する場合などに使用する。ハイブリッドタイプ、ハイグレードタイプは表裏面検査で、正反射/乱反射の2種光学系が必要になる場合に使用し、その中でもライン速度が高速となる場合や検出したい欠点が多種の場合にハイグレードを使用する。

4.2 i-TOP外販

社内の運用で実用化の目処がたち、2011年よりi-TOPの外販を開始した。これまでに国内外へ13台納入（2014年11月現在）し、導入したユーザーには、装置の能力や使い勝手などで満足頂け、ユーザーの生産性や品質面の向上などに大きく寄与している。

5. 結言

フィルム・紙用の汎用検査装置に自社で培った表面処理鋼板自動検査に関する経験と技術を組み合わせ、さらに以下の機能を実用化し、鋼板等への適用が可能な安価な表面検査装置「i-TOP」を開発した。また、2011年からは本装置の外販を開始し、国内外へ13台納入（2014年11月現在）

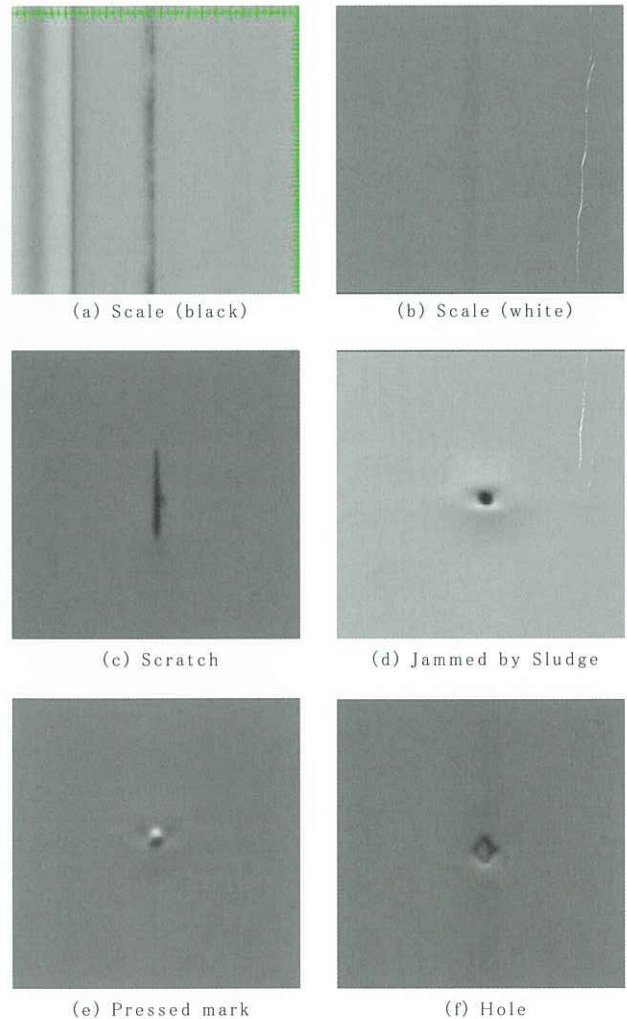


Fig.14 Sample of defect image

Table 1 Grade of i-TOP

		Standard	Hybrid	High grade
Camera	Specifications	2048~6144 pix	2048~6144 pix	2048~8192 pix
		80MHz	80MHz	80~160MHz
	Series of max	2	4	4
	Number of max	4	8	48
Following the edge		available	available	available
Output of real-time judge		available	available	available
Image processing	Matrix	7×7	7×7	7×7
	Circuit	2	2	4
	Multistage	not available	not available	available

している。

- (1) 板エッジを検出する機能により、自動で検査幅を設定することが可能となった。また、周期的に板エッジ検出を行い、追従することで蛇行の際も安定した検査が可能となった。
- (2) 欠点検出判定の高速化により、欠点検出から判定出力までの距離が短いラインへの設置が可能となった。
- (3) 鋼板用途に開発した圧縮処理やスケール専用判定処理を適用することにより、これまで従来型検査装置で検出が困難であった、薄汚れ状欠点、薄いスケール欠点

の検出能力が向上した。

最後に鋼板用表面検査装置「i-TOP」の開発にあたり、ご協力頂いた関係各位に誌上を借りて深く感謝の意を表す。

引用文献

- 1) 「第5章 空間フィルタリング処理」, http://ipr20.cs.ehime-u.ac.jp/column/gazo_syori/chapter5.html

樹脂被覆鋼板への表面エンボス賦形に関する理論解析

中島利幸*・逸見勇介*²

Theoretical Analysis of Embossing Process on a Film Coated Steel Sheet

Toshiyuki NAKASHIMA, Yusuke HENMI

Synopsis : A crystalline polybutylene terephthalate (PBT) film coated steel sheet has been used as an interior building material. The PBT film coated surface on the steel sheet is usually given a design property by embossing at high-speed continuous manufacturing line. Therefore, it is very difficult to estimate the suitable emboss condition. Especially, in terms of determining the minimum film thickness required for embossing process on the PBT film surface, we have needed considerable experiments. In an effort to reduce cost and time, theoretical estimation of the minimum film thickness is significant. Thus, the viscoelastic behavior of PBT polymer during the embossing process has been investigated by a numerical simulation in order to optimize the film thickness for stamp geometries. As a filling process of the PBT polymer into the pattern, the embossing process can be described by viscoelastic deformation based on generalized Maxwell model. For a sand pattern, filling ratio dependencies on a roll transit time, a nip pressure and an initial film thickness were evaluated by both experiments and simulations and they agreed with each other quantitatively. The dependence on the initial film thickness was attributed to adhesion of the polymer at the stamp and substrate surfaces. The requisite minimum film thickness for a sand pattern under an actual condition was estimated and the value corresponded to the film thickness enough to avoid any emboss form defects. To estimate the rectangular pattern suitable for thin film, parameters of the stamp and the polymer were expressed as dimensionless parameters. As a result, we created the contour plot of filling time as a function of dimensionless convex width and dimensionless concave width at a dimensionless initial film thickness. A decrease of filling time at dimensionless convex width 0.5~1.0 and dimensionless concave width 2.0~3.0 suggests that the region corresponds to the rectangular pattern suitable for thin film. In addition to it, as a guideline of estimating the requisite minimum film thickness for a rectangular pattern, the contour plots of limit time and dimensionless limit film thickness were also created.

Keywords : embossing process; PBT film coated steel sheet; viscoelastic deformation; numerical simulation; requisite minimum film thickness

1. 緒言

内装建材用として、結晶性ポリエステル樹脂のポリブチレンテレフタレート (PBT) を鋼板に被覆した、PBT樹脂被覆鋼板が用いられている^{1,2)}。このPBT樹脂被覆鋼板に意匠性を賦与するため、鋼板上でPBT樹脂を融点以上の230~240°Cまで加熱して完全に溶融させ、エンボスロールで加圧することにより、高速かつ連続的にエンボス賦形を

行っている。

Fig. 1に示すように、これまでのエンボスは塩ビ鋼板に用いられてきた砂目 (Fig. 1 (a)) 等の比較的製造しやすいパターンが多かったが、近年では矩形 (Fig. 1 (b)) 等のより精度の要求されるパターンが増加してきている。これは、PBT樹脂のエンボス賦形性が高いことによる¹⁾。直近では、凹凸感をコンセプトとするエンボス深さ120 μ mの意匠が求められているが、コストや不燃認定等により、膜厚は最大200 μ m程度に制限されている。また、一般的

* 技術研究所 薄板材料グループ チームリーダー

*² 製膜部 製膜技術グループ 主事

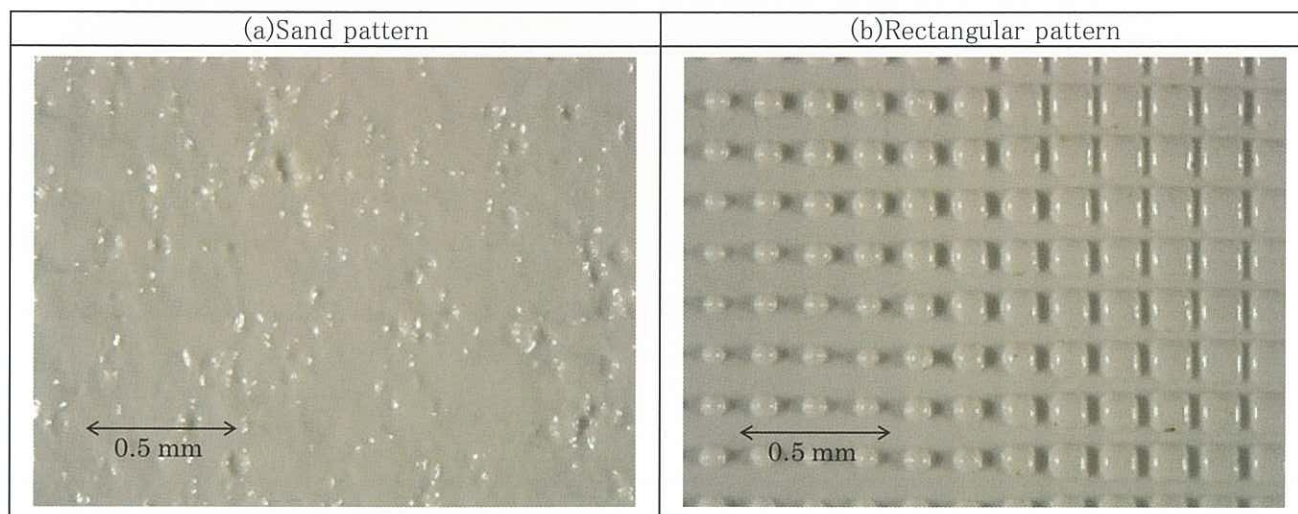


Fig.1 Sand and rectangular patterns transferred into PBT film coated steel sheets

に膜厚はエンボス深さに対して2~3倍必要という経験則が知られているが³⁾、5倍以上必要となる場合もあり、エンボス賦形に最低限必要となる膜厚は個々のエンボスパターン毎に実験により見出すしかない状況にある。そこで、客先の要求するエンボスパターンの必要最小膜厚や、薄膜化に適したエンボスパターンを推定するための手法を開発し、客先への新柄提案を円滑に行い、エンボスロール作製、実験等に要するコストや時間を削減することが望まれる。これらの課題を解決する手段として、数値解析を利用した新柄設計プロセスの構築が考えられる。

本報では、PBT樹脂被覆鋼板へのエンボス賦形を、エンボスパターンへの樹脂の充填過程と捉え、その充填過程に対して粘弾性体変形解析^{3,6)}を行った。砂目パターンについて解析結果と実験結果とを比較するとともに、製品製造条件における必要最小膜厚を推定し、本手法の妥当性を検証した。また、矩形パターンの必要最小膜厚や薄膜化に適した矩形パターンを推定するための手法を提案した。

2. 実験

2.1 供試材

エンボス賦形試験や粘弾性測定用フィルムとしては、ポリブチレンテレフタレート (PBT) フィルムを用いた。PBT樹脂 (ポリプラスチック製ジュラネックス700FP) を、Tダイを設置した二軸押出機に投入し、キャスト法により、膜厚35, 60, 85, 320 μ mに製膜した。いずれのフィルムも酸化チタン系白色顔料を混練して着色しており、顔料濃度は18wt%とした (膜厚35 μ mのみ20wt%)。エンボス賦形試験用には膜厚35~85 μ mのフィルムを、粘弾性測定用としては、膜厚320 μ mのフィルムを用いた。

エンボス賦形試験用の原板としては、板厚0.40mmの電気亜鉛めっき鋼板 (めっき量20g/m²) を用いた。

フィルムを原板にラミネートする際の接着剤としては、

ポリウレタン系接着剤 (東洋インキ製造製オリバインGXA) を用いた。

2.2 エンボス賦形試験

接着剤を塗布した原板を240 $^{\circ}$ Cに加熱し、ラミネート試験機にてフィルムをラミネートした。このラミネート鋼板を再度240 $^{\circ}$ Cに加熱し、Fig.2に示すエンボス賦形試験機にて砂目パターンが彫刻されたエンボスロールを用いて、エンボスロール温度 $15\pm 5^{\circ}$ C、ニップ圧力0.49~0.85 MPa、ロール通過時間0.028~0.12s (ロール通過速度1.3~5.4m/min) の条件でエンボス賦形を行った。その際、エンボス直前の裏面温度を、レコーダーに接続した放射温度計により連続的に取得し、ラミネート鋼板中央部の裏面温度を計測した。いずれの条件でも、エンボス直前における裏面温度は210 $^{\circ}$ Cであることを確認した。なお、主な品種の製品製造条件は、エンボス直前における裏面温度235~240 $^{\circ}$ C、ニップ圧力2.0~2.5MPa、ロール通過時間0.06

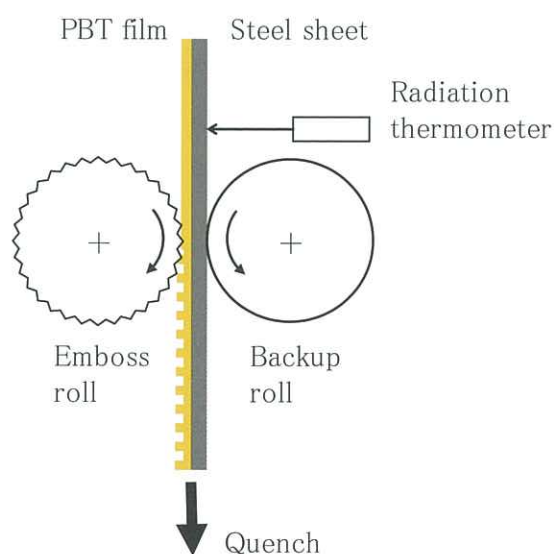


Fig.2 Schematic diagram of embossing process

～0.12sである。砂目パターンに関しては、エンボス直前における裏面温度235°C、ニップ圧力2.0MPa、ロール通過時間0.06sとなる。

表面粗度計（東京精密製SURFCOM 1400D-3DF）を用いて、エンボス賦形後の樹脂被覆鋼板表面とエンボスロール表面について、表面粗さの最大高さRmaxを測定した。充填率は、エンボス賦形後の樹脂被覆鋼板表面のRmaxをエンボスロール表面のRmaxで除すことにより算出した。砂目パターンのエンボスロール表面は、Rmax = 21 μmであった。また、砂目パターンの解析モデルを作成するため、エンボスロール表面について、粗さ曲線要素の平均長さRSmを測定し、RSm = 120 μmを得た。

2.3 粘弾性測定

粘弾性測定装置（アントンパール製Physica MCR 301）にて、PBT樹脂の粘弾性測定を行った。ここで、測定治具には直径8mmの平行プレートを用い、振り角0.005%として、温度60～250°C、周波数1～100Hzの範囲で掃引した。得られた粘弾性データよりマスターカーブを作成し、WLF則パラメータとして、参照温度 $T_{ref} = 200^\circ\text{C}$ 、第一定数 $C_1 = 3$ 、第二定数 $C_2 = 800^\circ\text{C}$ を得た。さらに、粘弾性材料カーブフィットプログラム（メカニカルデザイン製）を用いて、式(1)、(2)で表されるProny級数^{6,7)}の緩和時間 τ_i と無次元横弾性率 g_i を算出した。

$$G'(\omega) = G_\infty + G_0 \sum_{i=1}^n g_i \frac{\omega^2 \tau_i^2}{1 + \omega^2 \tau_i^2} \quad (1)$$

$$G''(\omega) = G_0 \sum_{i=1}^n g_i \frac{\omega \tau_i}{1 + \omega^2 \tau_i^2} \quad (2)$$

ここで、 ω は角周波数、 $G'(\omega)$ は貯蔵弾性率、 $G''(\omega)$ は損失弾性率、 G_∞ は長期横弾性率、 G_0 は即時横弾性率をそれぞれ示す。次式(3)、(4)に粘弾性体変形解析の入力に用いる長期ヤング率 E_∞ と長期ポアソン比 ν_∞ を代入することにより、式(1)、(2)に含まれる G_∞ と G_0 を求めた^{6,7)}。

$$G_\infty = \frac{E_\infty}{2(1 + \nu_\infty)} \quad (3)$$

$$G_0 = \frac{G_\infty}{\left(1 - \sum_{i=1}^n g_i\right)} \quad (4)$$

Table 1にPBT樹脂のProny級数パラメータを示す。

3. 解析

3.1 解析方法

エンボス充填過程の粘弾性体変形解析には、熱ナノインプリント解析シミュレータ（みずほ情報総研製MemsONE）を用いた³⁻⁶⁾。スタンプを剛体、樹脂を一般化マックスウェルモデルで記述した粘弾性体とし、有限要素法を用いて解析を行った。本シミュレータでは、樹脂の

Table 1 Parameters of Prony series for PBT polymer

i	$\tau_i(\text{s})$	g_i
1	6.84932×10^{-8}	6.37431×10^{-2}
2	1.82001×10^{-7}	2.26296×10^{-1}
3	4.83615×10^{-7}	4.10693×10^{-3}
4	1.28507×10^{-6}	2.72113×10^{-3}
5	3.41470×10^{-6}	4.75098×10^{-4}
6	9.07357×10^{-6}	6.50893×10^{-1}
7	2.41104×10^{-5}	4.28048×10^{-2}
8	6.40664×10^{-5}	2.19794×10^{-4}
9	1.70238×10^{-4}	1.33242×10^{-7}
10	4.52359×10^{-4}	6.90172×10^{-8}
11	1.20201×10^{-3}	2.26092×10^{-3}
12	3.19400×10^{-3}	6.36414×10^{-3}
13	8.48715×10^{-3}	1.99740×10^{-6}
14	2.25521×10^{-2}	1.06533×10^{-4}
15	5.99258×10^{-2}	6.77991×10^{-13}

τ_i : relaxation time of i th Prony element,

g_i : dimensionless shear modulus of i th Prony element

粘弾性挙動を記述する構成方程式として、以下の式(5)を採用している⁶⁾。

$$\mathbf{T} = KE_{vol} \mathbf{I} + 2G_0 \left(\mathbf{E}' - \sum_{i=1}^n g_i \mathbf{E}'_{v,i} \right) \quad (5)$$

ここで、 \mathbf{T} は応力テンソル、 K は体積弾性率、 E_{vol} は体積ひずみ、 \mathbf{I} は単位テンソル、 \mathbf{E}' は偏差ひずみテンソル、 $\mathbf{E}'_{v,i}$ は偏差粘性ひずみテンソルをそれぞれ示す。応力テンソルの第一項（圧力項）は線形弾性モデルを、第二項（粘性項）は一般化マックスウェルモデルとWLF則に基づく線形粘弾性モデルを適用している。解析に必要なパラメータは、文献値⁸⁾より、長期ヤング率 $E_\infty = 0.03\text{MPa}$ 、長期ポアソン比 $\nu_\infty = 0.4999$ とした。また、メーカーカタログ値より、熱膨張率 $\alpha = 0.0001\text{K}^{-1}$ とした。

解析モデルを表現するパラメータとしては、スタンプの凸部幅 S 、凹部幅 W 、凹部深さ D_0 、樹脂の初期膜厚 h_0 、充填長 D 、系の温度 T 、ニップ圧力 p 、ロール通過時間 t を用いた。また、スタンプや樹脂の各パラメータを凹部深さで除すことにより、無次元凸部幅 S/D_0 、無次元凹部幅 W/D_0 、無次元初期膜厚 h_0/D_0 、充填率 D/D_0 を求め、これらの無次元パラメータに基づき考察を行った。

エンボスパターンとしては、砂目パターンと矩形パターンの2種類について解析を行った。砂目パターンについて、ロール通過時間、ニップ圧力、初期膜厚が変化したときの充填率の変化を評価し、実験結果と比較することにより、粘弾性体変形解析の妥当性を検証した。また、砂目パターンにて妥当性が確認できた解析手法を用いて矩形パターンについても解析を行い、必要最小膜厚や薄膜化に適したエンボスパターンを推定するための手法を提案した。

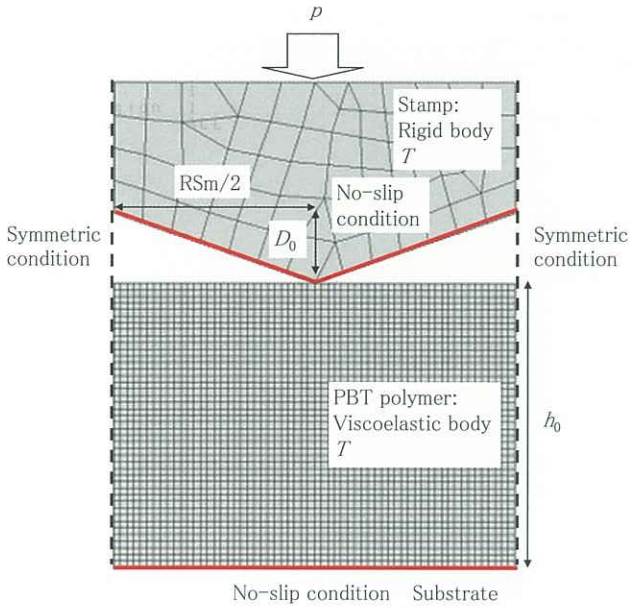


Fig.3 Analytical model of filling process for a sand pattern

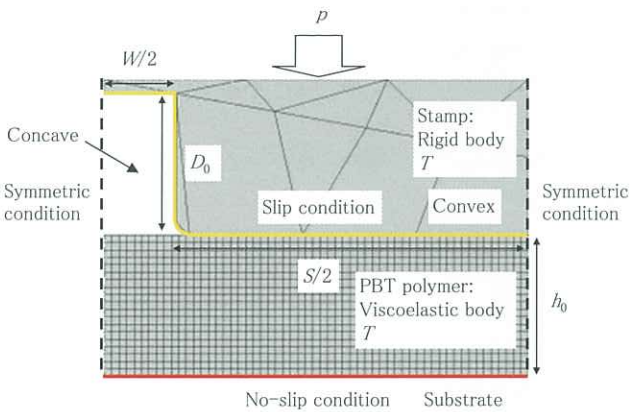


Fig.4 Analytical model of filling process for a rectangular pattern

3.2 砂目パターンにおける解析

Fig.3に砂目パターンの解析モデルを示す。実験結果との比較や製品製造条件での解析においては、樹脂-スタンプと樹脂-基材界面を滑りなし境界、左右両端を対称境界とした。また、膜厚依存性の原因推定においては、樹脂-スタンプと樹脂-基材界面を、滑りなし境界と自由滑り境界の各種組合せとして計算を行った。実験結果との比較においては、スタンプと樹脂は温度210°Cの等温系とし、エンボスロール上面にニップ圧力0.75MPaを印加したときの樹脂変形の時間変化を解析した。また、製品製造条件での解析においては、スタンプと樹脂の温度235°C、ニップ圧力2.0MPaとした。充填率は、凹部中央におけるスタンプ表面と樹脂表面との間隔から充填長を求め、これを凹部深さ21μmで除すことにより算出した。充填時間は、充填率0.97に到達した時間とした。

3.3 矩形パターンにおける解析

Fig.4に矩形パターンの解析モデルを示す。樹脂-スタンプ

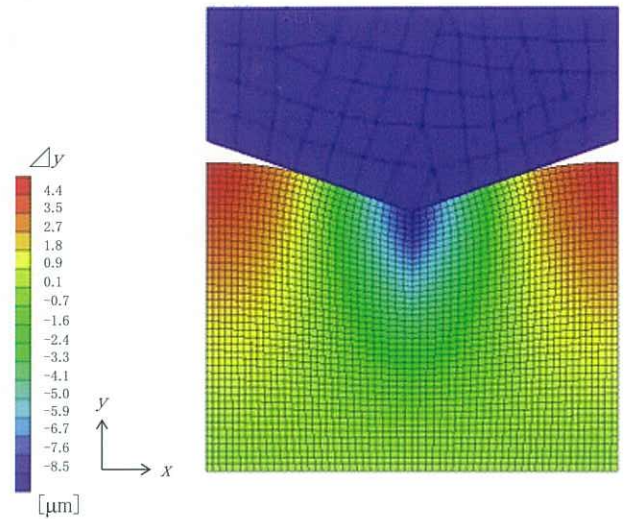


Fig.5 Analytical result of filling process for a sand pattern with $R_{Sm} = 120 \mu\text{m}$, $D_0 = 21 \mu\text{m}$ at $h_0 = 85 \mu\text{m}$, $T = 210^\circ\text{C}$, $p = 0.75\text{MPa}$, $t = 0.028\text{s}$

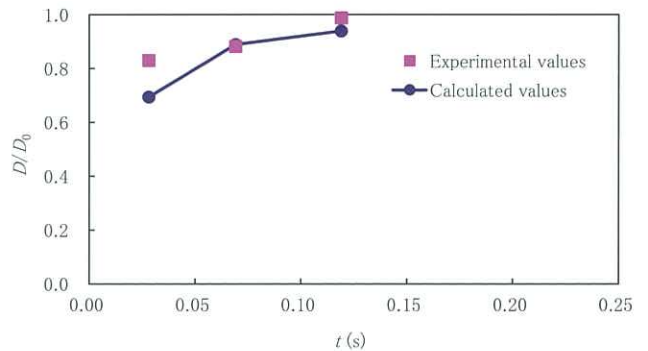


Fig.6 Relation between filling ratio D/D_0 and roll transit time t for a sand pattern at $h_0 = 85 \mu\text{m}$, $T = 210^\circ\text{C}$, $p = 0.75\text{MPa}$

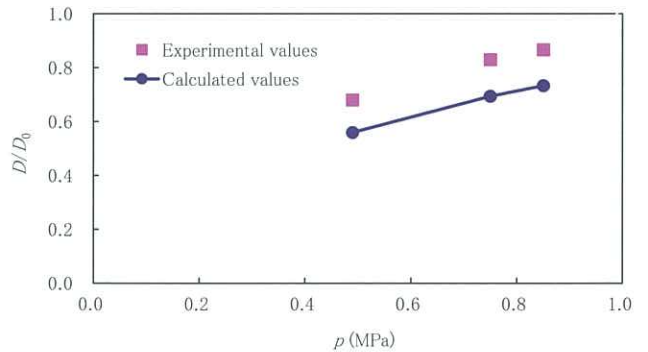


Fig.7 Relation between filling ratio D/D_0 and nip pressure p for a sand pattern at $h_0 = 85 \mu\text{m}$, $T = 210^\circ\text{C}$, $t = 0.028\text{s}$

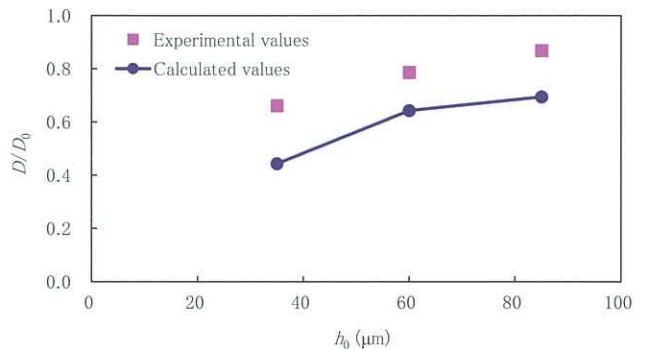


Fig.8 Relation between filling ratio D/D_0 and initial film thickness h_0 for a sand pattern at $T = 210^\circ\text{C}$, $p = 0.75\text{MPa}$, $t = 0.028\text{s}$

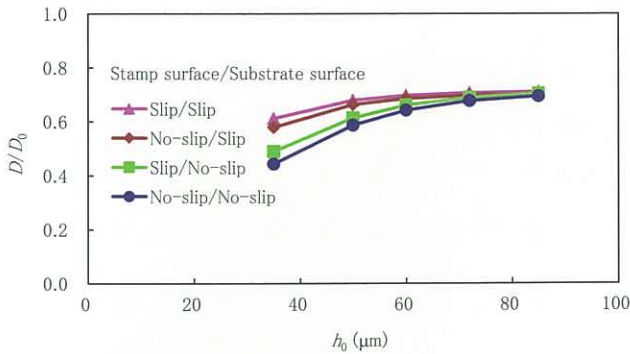


Fig. 9 Relation between filling ratio D/D_0 and initial film thickness h_0 for a sand pattern with various boundary conditions of stamp and substrate surfaces at $T = 210^\circ\text{C}$, $p = 0.75\text{MPa}$, $t = 0.028\text{s}$

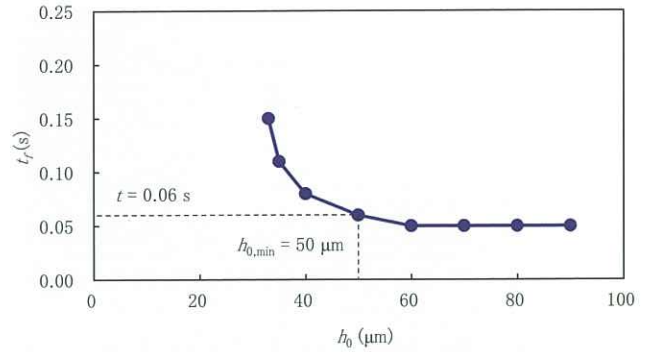


Fig. 11 Relation between filling time t_f and initial film thickness h_0 for a sand pattern at $T = 235^\circ\text{C}$, $p = 2.0\text{MPa}$

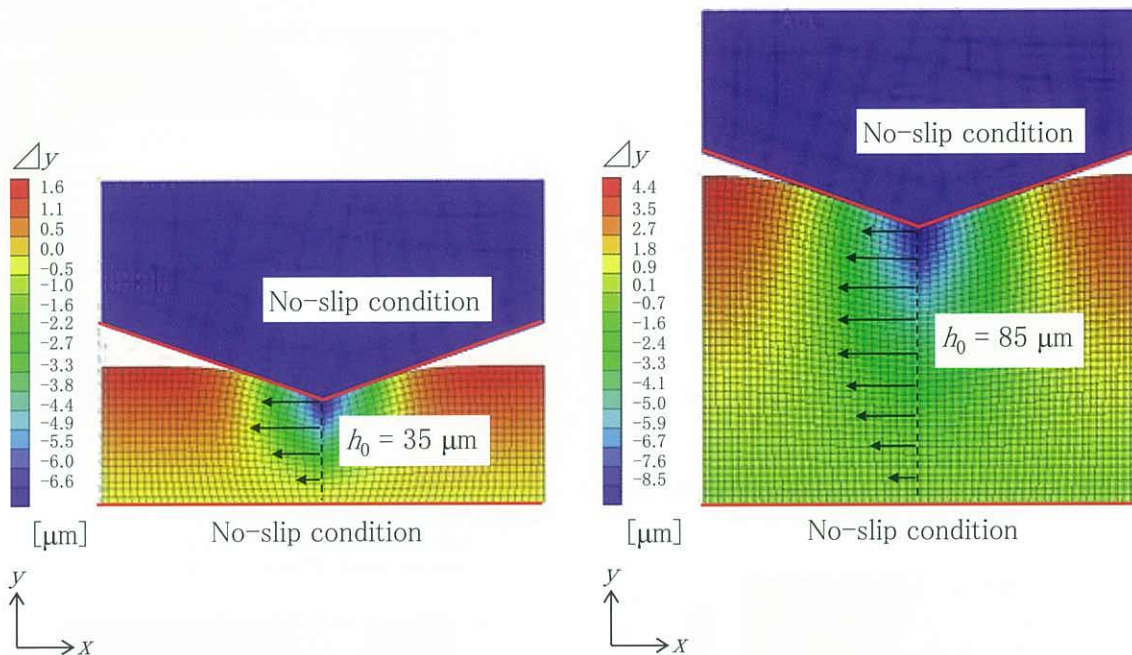


Fig. 10 Effect of initial film thickness on filling process for a sand pattern at $T = 210^\circ\text{C}$, $p = 0.75\text{MPa}$, $t = 0.028\text{s}$

ブ界面は樹脂の変形を妨げないように自由滑り境界とし、樹脂-基材界面は滑りなし境界、左右両端は対称境界とした。スタンプと樹脂は温度 240°C で一定とした。充填時間と無次元凹部幅との比較においては、ニップ圧力 3.5MPa にて解析を行った。また、充填時間と初期膜厚との比較においては、ニップ圧力 2.0MPa とした。充填時間は、凹部中央に樹脂が接触した時間とした。

4. 結果および考察

4.1 砂目パターン

Fig. 5に砂目パターンのエンボス充填過程について粘弾性体変形解析を行った結果を示す。等高線レベルは、スタンプや樹脂の初期位置を基準としたときの y 方向変位 Δy を表している。Fig. 6に示すように、ロール通過時間が長くなると充填率が増加する傾向が見られ、解析結果は実験結果と定量的に概ね一致した。また、Fig. 7に示すように、ニップ圧力が高くなると充填率が増加する傾向が見られ、

解析結果は実験結果と概ね一致した変化傾向が確認できた。Fig. 8に示すように、初期膜厚が厚くなると充填率が増加し、解析結果は実験結果と概ね同様の傾向が見られた。Fig. 6~8より、長時間領域では解析結果は実験結果と妥当な一致が見られるが、短時間領域では解析結果が低くなることがわかった。この理由としては、適用したマクスウェルモデルが短時間領域で実際の現象を十分に表現できなくなっている可能性が考えられる。また、等温系解析であることの影響等も考えられる。

Fig. 9に充填率と初期膜厚との関係において、樹脂-スタンプと樹脂-基材界面の境界条件を変化させたときの解析結果を示す。この結果より、薄膜化による充填率の低下は、樹脂-スタンプ界面を滑りなし境界とした場合に比べ、樹脂-基材界面を滑りなし境界とした場合の方がより顕著だが、両者とも影響が現れることがわかった。このことから、膜厚依存性の原因は、樹脂-スタンプと樹脂-基材界面の付着による樹脂変形の抑制と推測された。Fig. 10に示すように、膜厚が厚くなると両界面の付着による影響が無視でき

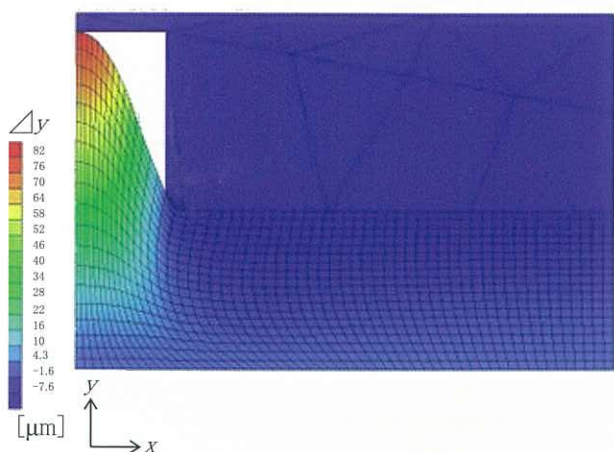


Fig.12 Analytical result of filling process for a rectangular pattern with $S = 500 \mu\text{m}$, $W = 100 \mu\text{m}$, $D_0 = 100 \mu\text{m}$ at $h_0 = 100 \mu\text{m}$, $T = 240^\circ\text{C}$, $p = 3.5\text{MPa}$, $t = 0.10\text{s}$

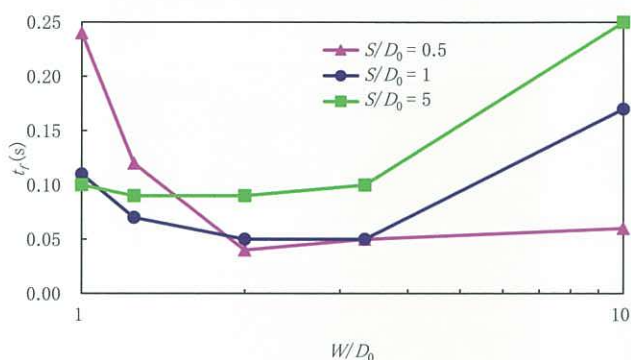


Fig.13 Relation between filling time t_f and dimensionless concave width W/D_0 at $h_0/D_0 = 1$, $T = 240^\circ\text{C}$, $p = 3.5\text{MPa}$

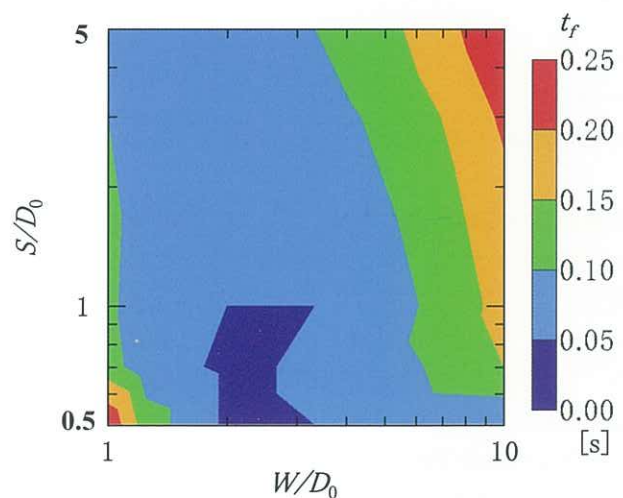


Fig.14 Variation of filling time t_f with dimensionless convex width S/D_0 and dimensionless concave width W/D_0 at $h_0/D_0 = 1$, $T = 240^\circ\text{C}$, $p = 3.5\text{MPa}$

ることから充填率が増加し、ある一定以上の膜厚になると充填率が変化しなくなると推測される。同様の膜厚依存性はこれまでも確認されている^{3,4)}。

砂目パターンについて、製品製造条件における充填時間と初期膜厚との関係をFig.11に示す。ロール通過時間 t において完全充填されるために必要な最小膜厚を必要最小膜

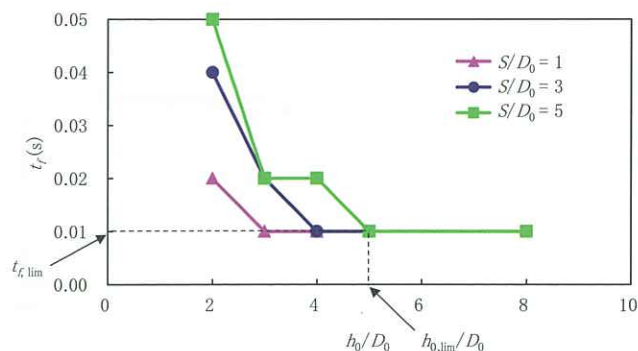


Fig.15 Relation between filling time t_f and dimensionless initial film thickness h_0/D_0 at $W/D_0 = 10$, $T = 240^\circ\text{C}$, $p = 2.0\text{MPa}$

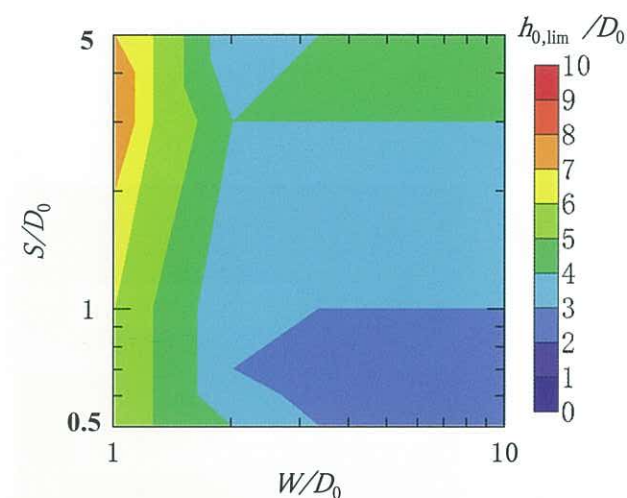


Fig.16 Variation of dimensionless limit film thickness $h_{0,\text{lim}}/D_0$ with dimensionless convex width S/D_0 and dimensionless concave width W/D_0 at $T = 240^\circ\text{C}$, $p = 2.0\text{MPa}$

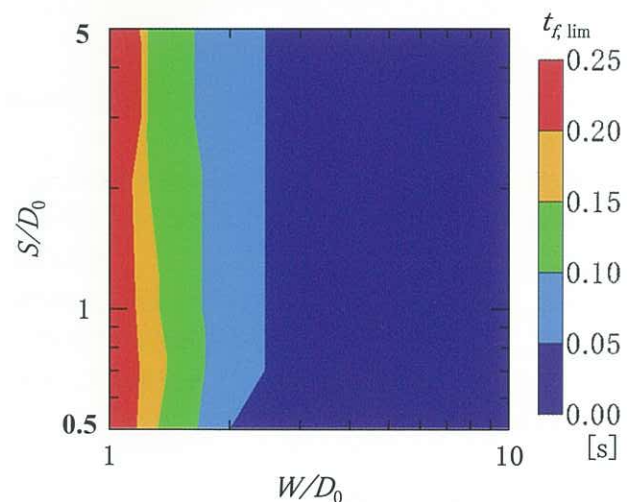


Fig.17 Variation of limit time $t_{f,\text{lim}}$ with dimensionless convex width S/D_0 and dimensionless concave width W/D_0 at $T = 240^\circ\text{C}$, $p = 2.0\text{MPa}$

厚 $h_{0,\text{min}}$ とおくと、 $t = 0.06\text{s}$ と充填時間との交点において $h_{0,\text{min}} = 50 \mu\text{m}$ が得られた。接着剤なし低粗度原板ベースの砂目パターンは膜厚 $35 \mu\text{m}$ でもエンボス賦形不良を生じないが、ラミネート時にシワが入りやすいことから現行膜厚は $40 \mu\text{m}$ に設定されている。一方、接着剤付き高粗度原板ベースの砂目パターンは膜厚 $35 \mu\text{m}$ にてエンボス賦形不

良を生じる。これは、接着剤や高粗度原板の使用で樹脂-基材界面の付着が増加し、横方向の変形が抑制されたためと推測される。樹脂-スタンプと樹脂-基材界面に滑りなし境界を仮定したときの必要最小膜厚は $50\mu\text{m}$ と見積られたが、これは接着剤付き高粗度原板ベースの砂目パターンにおいて妥当な値ではないかと考えられる。今後、エンボス充填過程を最適化する上で、樹脂下層や接着剤、原板表面の設計が重要となると考えられる。また、樹脂表層やエンボスロール表面についても考慮する必要があると言える。

4.2 矩形パターン

Fig.12に矩形パターンのエンボス充填過程について粘弾性体変形解析を行った結果を示す。等高線レベルは、砂目パターンと同様に y 方向変位を表している。Fig.13に各種エンボスパターンにおける充填時間と無次元凹部幅との関係を示す。充填時間が最小となる無次元凹部幅の存在が確認され、この値以上では横方向の変形を生じにくく、この値以下では縦方向の変形を生じにくくなることが推測される。このような無次元凹部幅依存性は、これまでにも、広い無次元凹部幅の場合は凹部側壁に近い部分のみが盛り上がり凹部の中央部分まで充填されにくくなり、狭い無次元凹部幅の場合には樹脂が凹部の奥まで入り込みにくくなるということが示されている^{3,8-10)}。今回の粘弾性体変形解析においても同様の現象が観測された。

充填時間とエンボスパターンとの関係を明確にするため、Fig.14に示すような等高線図を作成した。無次元凸部幅 $0.5\sim 1.0$ 、無次元凹部幅 $2.0\sim 3.0$ 付近の領域にて充填時間が短くなることから、この領域が薄膜化に適したエンボスパターンを表すと考えられる。無次元凸部幅と無次元凹部幅が広い領域にて充填時間が長くなっているが、この領域は横方向の変形が樹脂-基材界面の付着により抑制されるものと推測される。また、無次元凸部幅と無次元凹部幅が狭い領域でも充填時間が長くなっているが、この領域は縦方向の変形が樹脂-基材界面の拘束により抑制されるものと推測される。

Fig.15に各種エンボスパターンにおける充填時間と無次元初期膜厚との関係を示す。無次元初期膜厚を増加させると充填時間が減少し、特定の無次元初期膜厚に到達すると充填時間が一定となった。充填時間が一定となるために必要な最小膜厚を限界膜厚 $h_{0,\text{lim}}$ 、このときの時間を限界時間 $t_{f,\text{lim}}$ とする。これらの値は、最小膜厚に関する評価基準値となる。Fig.16に無次元限界膜厚 $h_{0,\text{lim}}/D_0$ とエンボスパターンに関する等高線図、Fig.17に $t_{f,\text{lim}}$ とエンボスパターンに関する等高線図をそれぞれ示す。

Fig.16の等高線図より、無次元凸部幅と無次元凹部幅が広いエンボスパターンでは、無次元限界膜厚が比較的厚くなる傾向が見られた。また、Fig.17の等高線図より、この領域の限界時間は短く抑えられることがわかった。このこ

とから、このようなエンボスパターンの場合、充填時間の減少や充填率の増加を図る上で厚膜化が有効な手段であることが確かめられた。また、Fig.16において、無次元凹部幅が狭いエンボスパターンで無次元限界膜厚がかなり厚くなる領域が確認できた。これは、前述のように縦方向の変形が樹脂-基材界面の拘束により抑制されるためと考えられる。製品製造時のロール通過時間は 0.1s 前後であるので、Fig.17の無次元凹部幅が広い領域においては必要最小膜厚が得られると考えられる。無次元凹部幅が狭い領域については、必要最小膜厚は得られないが、無次元限界膜厚までは充填率が増加すると考えられる。

5. 結言

エンボスを賦形したPBT樹脂被覆鋼板の開発コストを削減するため、粘弾性体変形解析によりエンボス賦形性及び膜厚の影響等について考察した結果、以下の知見が得られた。

- (1) 粘弾性体変形解析を行い、砂目パターンについてロール通過時間、ニップ圧力、初期膜厚が変化したときの充填率の変化を評価したところ、いずれも解析結果は実験結果と定量的に概ね一致することがわかった。また、膜厚依存性の原因として、樹脂-スタンプと樹脂-基材界面の付着による樹脂変形の抑制が示唆された。製品製造条件における必要最小膜厚を推定したところ、製品製造時のエンボス賦形不良を抑制できる膜厚に概ね相当すると考えられた。
- (2) 粘弾性体変形解析により、薄膜化に適した矩形パターンを推定するための充填時間に関する等高線図を作成した。無次元凸部幅 $0.5\sim 1.0$ 、無次元凹部幅 $2.0\sim 3.0$ 付近の領域にて充填時間が短くなることから、この領域が薄膜化に適した矩形パターンを表すと推測された。また、矩形パターンの必要最小膜厚を推定するための指針として、限界時間に関する等高線図および限界膜厚に関する等高線図を作成した。

以上のように、エンボスを賦形したPBT樹脂被覆鋼板の膜厚に関わる製品設計において、粘弾性体変形解析による検討が有用であることが明らかとなった。

なお、本報では表面張力、温度分布、離型過程、ロールエンボスの取り扱いについては考慮しておらず、より複雑な系においては改善の余地があると考えられる。今後、これらの因子を含んだ解析を行い、実環境により近い解析モデルの構築を図る。また、単一樹脂についての解析のみで、樹脂の粘弾性効果については言及できなかったことから、粘弾性特性が異なる樹脂での比較検討を行い、エンボス賦形における粘弾性体変形解析の適用性を確認する。

PBT樹脂の粘弾性測定, 粘弾性データ解析につきまして
は, 大阪府立大学の平井義彦教授のご尽力を賜りました.
ここに深く感謝申し上げます.

引用文献

- 1) 加隈徳昭, 友森基裕, 田熊幸治, 谷上雅則, 武居芳樹:
東洋鋼鋳, **33** (2002), 45.
- 2) 逸見勇介, 岩下寛之, 武居芳樹, 毎田知正: 東洋鋼鋳,
34 (2004), 23.
- 3) 平井義彦編: ナノインプリントの最新技術と装置・材料・
応用 - ナノインプリント技術の最先端と広がる用途
-, フロンティア出版, 東京, (2008).
- 4) Y. Hirai, Y. Onishi, T. Tanabe, M. Shibata, T.
Iwasaki and Y. Iriye: Microelect. Eng., **85** (2008),
842.
- 5) H. Takagi, M. Takahashi, R. Maeda, Y. Onishi, Y.
Iriye, T. Iwasaki and Y. Hirai: Microelect. Eng., **85**
(2008), 902.
- 6) Y. Onishi, Y. Hirai, H. Takagi, M. Takahashi, T.
Tanabe, R. Maeda and Y. Iriye: Jpn. J. Appl.
Phys., **47** (2008), 5145.
- 7) T. A. Osswald and G. Menges: Materials Science
of Polymers for Engineers, 2nd Ed., Hanser
Publishers, Munich, (2003).
- 8) Y. Hirai, Y. Onishi, T. Tanabe, M. Nishihata, T.
Iwasaki, H. Kawata and Y. Iriye: J. Vac. Sci.
Technol. B, **25** (2007), 2341.
- 9) T. Tanabe, M. Nishihata, H. Kawata and Y. Hirai: J.
Photopolym. Sci. Technol., **20** (2007), 573.
- 10) 平井義彦: 表面技術, **59** (2008), 642.

記号

C_1	: WLF則の第一定数 (-)
C_2	: WLF則の第二定数 (°C)
D	: 充填長 (μm)
D_0	: 凹部深さ (μm)
D/D_0	: 充填率 (-)

E_{vol}	: 体積ひずみ (-)
E_∞	: 長期ヤング率 (MPa)
E'	: 偏差ひずみテンソル (-)
E'_{vi}	: i 番目のマックスウェル要素の偏差粘 性ひずみテンソル (-)
g_i	: i 番目のProny要素の無次元横弾性率 (-)
G_0	: 即時横弾性率 (MPa)
G_∞	: 長期横弾性率 (MPa)
$G'(\omega)$: 貯蔵弾性率 (MPa)
$G''(\omega)$: 損失弾性率 (MPa)
h_0	: 初期膜厚 (μm)
h_0/D_0	: 無次元初期膜厚 (-)
$h_{0,lim}$: 限界膜厚 (μm)
$h_{0,lim}/D_0$: 無次元限界膜厚 (-)
$h_{0,min}$: 必要最小膜厚 (μm)
I	: 単位テンソル (-)
K	: 体積弾性率 (MPa)
p	: ニップ圧力 (MPa)
R_{max}	: 表面粗さの最大高さ (μm)
RS_m	: 粗さ曲線要素の平均長さ (μm)
S	: 凸部幅 (μm)
S/D_0	: 無次元凸部幅 (-)
t	: ロール通過時間 (s)
t_f	: 充填時間 (s)
$t_{f,lim}$: 限界時間 (s)
T	: 温度 (°C)
T_{ref}	: WLF則の参照温度 (°C)
T	: 応力テンソル (MPa)
W	: 凹部幅 (μm)
W/D_0	: 無次元凹部幅 (-)
α	: 熱膨張率 (K^{-1})
Δy	: y 方向変位 (μm)
ν_∞	: 長期ポアソン比 (-)
τ_i	: i 番目のProny要素の緩和時間 (s)
ω	: 角周波数 (rad/s)

Y系超電導線材用クラッド基板(Ni/Cu/SUS)上に 成膜した中間層CeO₂の結晶配向性の改善

橋本裕介*・黒川哲平*²・岡山浩直*³

Improvement of Crystal Orientation of CeO₂ film on Nickel / Copper / Stainless Steel Clad
Substrate for REBCO Superconductive Wire

Yusuke HASHIMOTO, Teppei KUROKAWA, Hironao OKAYAMA

Synopsis : In terms of the surface activated bonding and electro-plating methods, we have developed a complex metal substrate which is consisted of a nickel (Ni) plating layer, a cold-rolled copper (Cu) foil and an austenitic stainless steel (ASS) thin plate. This substrate is characterized by its high crystal orientation of the Ni layer and expected to be a new substrate for REBa₂Cu₃O_y (REBCO, RE : rare earth metals) superconductive wire as the next generation.

In this study, CeO₂, as the first buffer layer, was sputtered to form a thin film on the substrate and its suitable depositing conditions were investigated. As a result, the CeO₂ was grown by epitaxy and could have a higher crystal orientation than that of the Ni layer, especially it was superior in relation to out-of-plane texture. This improvement intensively occurred at around the location of the substrate which corresponded to the right above erosion area of CeO₂ target. On the contrary, it did not occur at around the location of the substrate which is far from the erosion area. This difference is considered to be related to the difference of the activity and the amount of oxygen at each location. In addition to it, we observed the interface of CeO₂ and Ni in the regions having an improved crystal orientation by TEM (Transmission Electron Microscope). In the measurements of diffraction pattern at the interface of the CeO₂/Ni sample, the diffraction pattern between CeO₂ and Ni was tilted at about 3.0 degrees toward substrate's c axis. Namely, the CeO₂ film grew on the Ni layer with tilting toward substrate's c axis from the initial depositing stage and the tilt of about 3.0 degrees was basically derived from the out-of-plane texture. Furthermore, it is confirmed that this tilt is caused by distortion of crystal lattice of the CeO₂. Consequently, it is assumed that the distortion is due to the step-flow growth induced by adding oxygen because the improvement of crystal orientation occurs intensively at around the location of the substrate corresponding to the right above erosion area of the CeO₂ target.

Keywords : superconductive wire; REBCO; RABiTS; surface activated bonding; crystal orientation; nickel; CeO₂; RF magnetron sputtering; epitaxial growth

1. 緒言

今日、超電導現象は「電気抵抗ゼロ」、「マイスナー効果」、「ジョセフセン効果」の3つの代表的な特徴を示すことで知られている¹⁾。この超電導の歴史は、1911年にオランダの物理学者オネスが水銀を用いた実験によって超電導現象を発見したことに始まる²⁾。この発見以降、様々な産業

分野への応用が期待されたものの、低温での環境下つまり液体ヘリウム(4K)を冷媒として必要とすることが広範な実用化への足枷となっていた。しかし、1986年に酸化物から成る高温超電導体が発見されたことをきっかけに、それまでの超電導臨界温度(Tc)が23Kから140Kにまで引き上げられた結果、冷媒として液体窒素(77K)が使用できるようになり、実用化に向けての可能性は大きく広がった³⁾。そして、数多くの超電導機器に対して適用が可能であ

* 技術研究所 クラッド技術グループ

*² 技術研究所 クラッド技術グループ 副主事

*³ 技術研究所 クラッド技術グループ グループリーダー

る線材開発へと注目が集まり、高温超電導線材の開発に努力が注がれてきた。その中でも、 $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (REBCO, RE: Y, Gd, Sm等の希土類金属)を代表とする希土類系酸化物高温超電導体は磁場中においても高い臨界電流密度(J_c)を示し、さらに線材加工した際に高機械強度、交流損失の低減、低コスト化が見込める等の数多くのメリットを有することから、次世代の超電導線材用材料として期待されている。このREBCO超電導体は多結晶構造の薄膜において、高 J_c を得るためには結晶粒を2軸配向させる必要がある。このために半導体製造で培われたエピタキシャル成長薄膜の作製技術が応用され、長尺の金属テープ上へ高度に2軸配向させた酸化物中間層とREBCO層とを有した超電導線材の開発が進められている。この2軸配向組織を得るための代表的な技術としては、以下の2種類が存在する。一つは無配向の金属テープ上へ特定の角度から成膜面に対してイオンビームを照射し成膜することで、2軸配向中間層を得るIBAD (Ion Beam Assisted Deposition) 法である⁴⁾。またもう一方はCu, Ni, Ag等の金属へ圧延による歪を導入した後、高温熱処理を施し、導入した歪を解放することで再結晶2軸配向組織を持たせた金属テープを基に高配向中間層を形成させるRABiTS (Rolling Assisted Biaxially Textured Substrate) 法である⁵⁾。

これまで我々は、圧延と熱処理によって容易に再結晶2軸配向金属組織が得られ、低コスト・大面積での製造が可能であるRABiTS法を応用し、Niめっき/Cu/SUS316Lから成る低磁性且つ高強度なREBCO線材用クラッド金属基板(以下クラッド金属基板と称す。)を開発した。この基板の作製方法としては、まず強圧延加工されたCu箔と非磁性且つ高強度であるSUS316Lとを表面活性化接合法(Surface Activated Bonding)によって接合し、その後、Cu層表面の平滑化処理を行う。そして高温熱処理によってCu層を再結晶させ、高度な2軸配向性を付与させた後、電気Niめっき処理を施すことでCu層の結晶配向を引き継いでエピタキシャル成長したNiめっき層を形成する^{6,7)}。

これまでに、この東洋鋼板で開発したクラッド金属基板上に中間層として CeO_2/YSZ (イットリア安定化ジルコニウム)/ CeO_2 積層膜を形成し、その積層膜上にREBCO層を成膜することで臨界電流値 $300\text{A}/\text{cm}$ 以上の長尺の超電導線材の作製に成功している⁸⁾。しかし、線材作製過程において中間層の第1層目である CeO_2 層を成膜した際、Ni層の結晶配向性に対して成膜後の CeO_2 層の結晶配向性が劣化する場合があることを確認している。この原因については不明であるが、 CeO_2 層の結晶配向性が劣化しない、さらには改善する成膜条件を検討することで、さらなる臨界電流値の向上を図ることができると考えられる。

そこで本報ではRFマグネトロンスパッタリング装置を用いて、下地のクラッド金属基板と同等以上の高い結晶配向性を有した CeO_2 層を得るために、ターゲットと成膜位

置との最適な位置関係について調査し、さらにその際に起こる結晶配向性改善メカニズムについて検討した結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 高配向クラッド金属基板

Fig.1に本実験で用いたクラッド金属基板(高配向クラッド金属基板)の概要について示す。本基板は90%以上の冷間圧延を施した $50\mu\text{m}$ 厚のタフピッチ銅箔(JIS C1100)と $100\mu\text{m}$ 厚のステンレス鋼板(JIS SUS316L)を表面活性化接合法によって接合し、その後の熱処理によって高度に2軸配向したCu層上に電解めっき法により $2\mu\text{m}$ 厚のNi層を形成した材料である。各層の役割としては、Cu層は2軸配向性を付与させること、SUS層は線材自体の補強材、Ni層は中間層以降を成膜する際にCu層の拡散を防ぐための拡散防止層となっている。

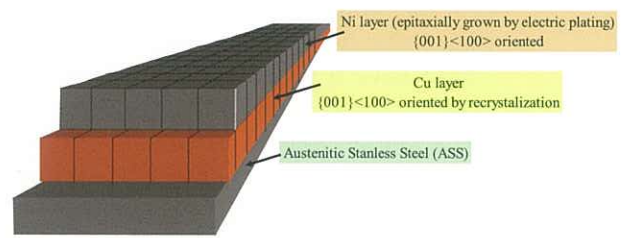


Fig.1 Schematic illustration of the complex metal substrate for REBCO superconducting wire.

2.2 中間層 CeO_2 成膜方法

本実験ではRFマグネトロンスパッタリング法を採用し、クラッド金属基板のNi層上に CeO_2 を成膜した。Table 1に成膜で用いた CeO_2 ターゲット(フルウチ化学製)の組成を示す。本ターゲットは99%以上の CeO_2 で構成されている。またFig.2にスパッタリング装置内部のターゲットと基板の位置関係を示す。 $\phi 50\text{mm}$ サイズに加工したクラッド金属基板サンプルを図のようにセットし、チャンバー内を 10^{-6}Pa 台の真空度となるように真空引きを行った。その後、成膜前処理としてチャンバー内に分圧 1.0Pa の $\text{Ar}+3\%\text{H}_2$ 混合ガスを導入し、約 970K - 20 分の熱処理にてNi層表面の酸化物を還元除去した後、Table 2に示す成膜条件にてスパッタリング成膜を行った。尚、本スパッタリング装置は酸化物成膜を想定しており、高電界によって加速された酸素負イオンが高エネルギーを持って基板へ衝突することによる膜へのダメージを防止するために、ターゲットの中心軸に対して基板の中心軸を 30mm ずらした構造となっている。このスパッタリング装置を用い、ターゲットと基板間距離(以下TSと称す。)を $40, 60, 80\text{mm}$ と変化させ、種々の CeO_2 層を作製した。

Table 1 Composition of the sputtering target

Composition	wt%
CeO ₂	99.96
La ₂ O ₃	< 0.020
Pr ₆ O ₁₁	< 0.010
Nd ₂ O ₃	< 0.005
CaO	< 0.005
Fe ₂ O ₃	< 0.002

Table 2 Conditions of the CeO₂ deposition

Factors	Condition
Target	CeO ₂
Sputter gas	Ar
Sputter gas pressure [Pa]	1.0
Substrate temperature [K]	673
RF power [W]	50
Deposition rate [nm/min]	6
Thickness of CeO ₂ deposition [nm]	100
Target-substrate distance [mm]	40, 60, 80
Diameter of substrate [mm]	50
Diameter of target [mm]	50

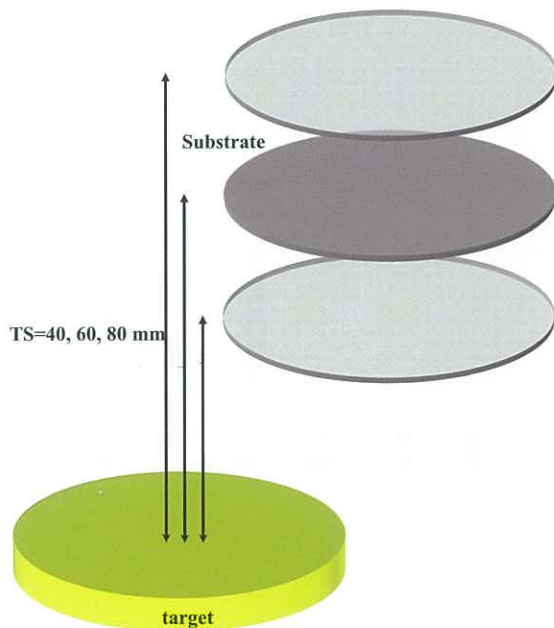


Fig.2 Schematic diagram of the target-substrate configuration in the sputtering chamber.

2.3 評価方法

Fig.3は、CeO₂成膜後の結晶配向性を測定した箇所：①～⑤とターゲット表面との位置関係を示している。基板の中心となる箇所が③となり、各測定箇所の間隔は約10mmとなる。本スパッタリング装置は上述したようにRFマグネトロンスパッタ方式を採用していることから、ターゲット下部にマグネットが配置されており、スパッタリングの進行とともにエロージョン領域が形成される（図中の赤い領

域、磁束密度の垂直成分が0となる。）、この位置と結晶配向性測定箇所が成す角度： θ および距離： L を算出し、結晶配向性との関係性について調査した。結晶配向性については、以下の方法を用いて評価した。

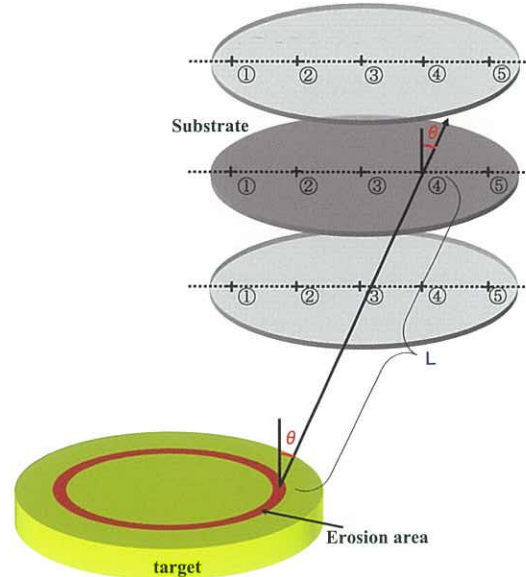


Fig.3 Relationship between θ and L for the target-substrate configuration in the sputtering chamber.

2.3.1 電子線後方散乱回折法

走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscopy ; SEM, 日立ハイテクノロジーズ製SU8020) を用いて、電子線後方散乱回折法 (Electron Back Scatter Diffraction Patterns ; EBSD, 以下EBSDと称す。) によりNi層およびCeO₂層の結晶方位を測定し、結晶方位解析ソフト : OIM Analysisを用いて1mm四方における面内配向度： $\Delta\phi$ および面外配向度： $\Delta\omega$ (各々の定義は後述する。) を算出した。また、同様に1mm四方当たりについて、Ni層については{001}<100>に対してCeO₂層については{001}<110>に対して各々の結晶方位がずれている面積の割合 (Misorientation Rate ; MOR, 以下MORと称す。) を算出し、その結晶方位図 (Crystal Orientation Map ; COM, 以下COMと称す。) を作成した。ここで CeO₂層について{001}<110>を基準とした理由はCeO₂層がNi層上にエピタキシャル成長する際、各々の格子定数の関係からNi層に対してCeO₂層が表面法線方向 (ND) 周りに45°回転して成長するためである。さらに、EBSDで得られた結晶方位の情報を元に正極点図 (Pole Figure ; PF, 以下PFと称する。) を描写した。ここで $\Delta\omega$, $\Delta\phi$, MOR, COMについての定義を、下記に示す。

- $\Delta\omega$: 面外配向度を示す指標で、試料座標系の<100>に対して各測定点の結晶座標系の<100>の傾きを積算し、その積算値の50%における値を算出し、2倍した値。
- $\Delta\phi$: 面内配向度を示す指標で、試料座標系の<111>に

対して各測定点の結晶座標系の<111>の傾きを積算し、その積算値の50%における値を算出し、2倍した値。

- ・MOR: Niめっき層の測定においては{001}<100>, CeO₂層においては{001}<110>を基準として、これら基準より測定点の結晶方位がずれている割合。
- ・COM: 上述の結晶がずれている割合を色分けした表示。

2.3.2 透過電子顕微鏡

電界放射型透過電子顕微鏡 (Field Emission Transmission Electron Microscopy; FE-TEM, 日本電子製JEM-2010F) を用いて, CeO₂/Ni界面の断面観察および極微電子線回折 (Nano Beam Diffraction; NBD, 以下NBDと称す.) を実施した. さらに断面観察から得られたTEM像について, 高速フーリエ変換解析 (Fast Fourier Transform; FFT, 以下FFTと称す.) および逆高速フーリエ変換解析 (Inverse Fast Fourier Transform; IFFT, 以下IFFTと称す.) を実施した.

3. 結果および考察

3.1 成膜位置と結晶配向性の関係

Fig.4に各TS: 40, 60, 80mmにおける各基板上の位置: ①~⑤での $\Delta\omega$, $\Delta\phi$ およびMORについて示す. いずれのTSにおいても, ターゲットエロージョン領域に対してほぼ直上に位置する②において, 下地のNi層に対してCeO₂層の $\Delta\omega$, $\Delta\phi$ およびMORは著しく低減しており, 結晶配向性が大きく改善していることを示している. それに対してエロージョン領域直上より離れた位置④, ⑤においてはCeO₂層の結晶配向性はほとんど改善されていない. このように成膜位置によりCeO₂層の結晶配向性が大きく変化する原因についてエロージョン領域との角度 θ および距離Lについて着目し, 検討した.

角度 θ とCeO₂層の $\Delta\omega$, $\Delta\phi$ およびMORの関係をFig.5に示す. 角度 θ が減少するに従って, $\Delta\omega$, $\Delta\phi$ およびMORは低減 (改善) していることから, CeO₂層の結晶配向性と角度 θ の間に明確な相関関係が認められる. 一方, Fig.6に示す各 θ ($\theta=5, 10, 20^\circ$ 付近) におけるLとCeO₂層の $\Delta\omega$, $\Delta\phi$ およびMORの関係ではFig.5のような明確な相関関係は認められない. つまり, CeO₂層の結晶配向性は成膜時の角度 θ に大きく依存し, 特に角度 θ が 0° に近い程 (ターゲットエロージョン領域に対してほぼ直上に位置する程), 結晶配向性は著しく改善し, 反対に角

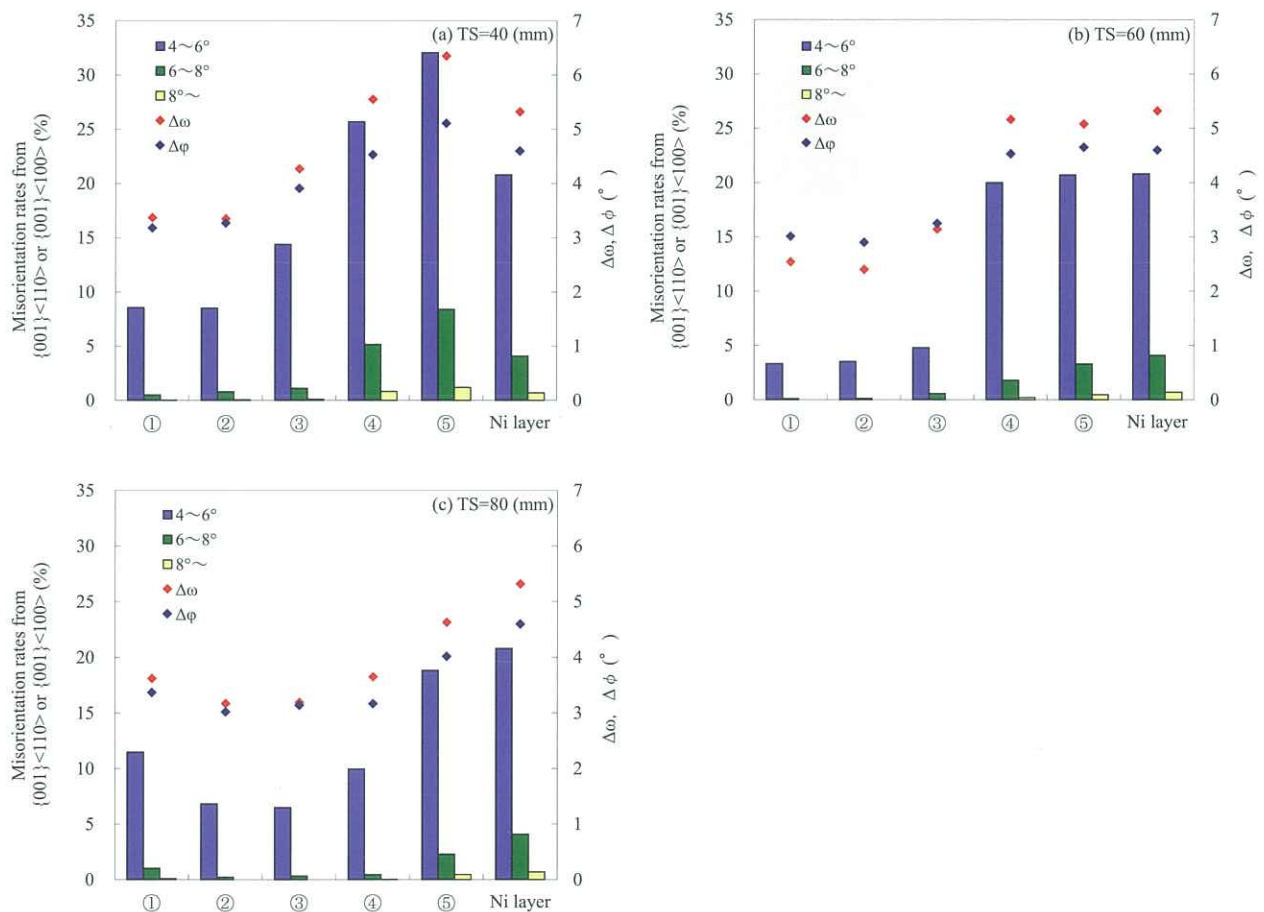


Fig.4 $\Delta\omega$, $\Delta\phi$ and misorientation rate from {100} < 110 > at various locations on the substrate for the CeO₂ layer when the target-substrate distance was (a)40mm,(b)60mm and (c) 80mm, comparing to those from {100} < 100 > for Ni layer .

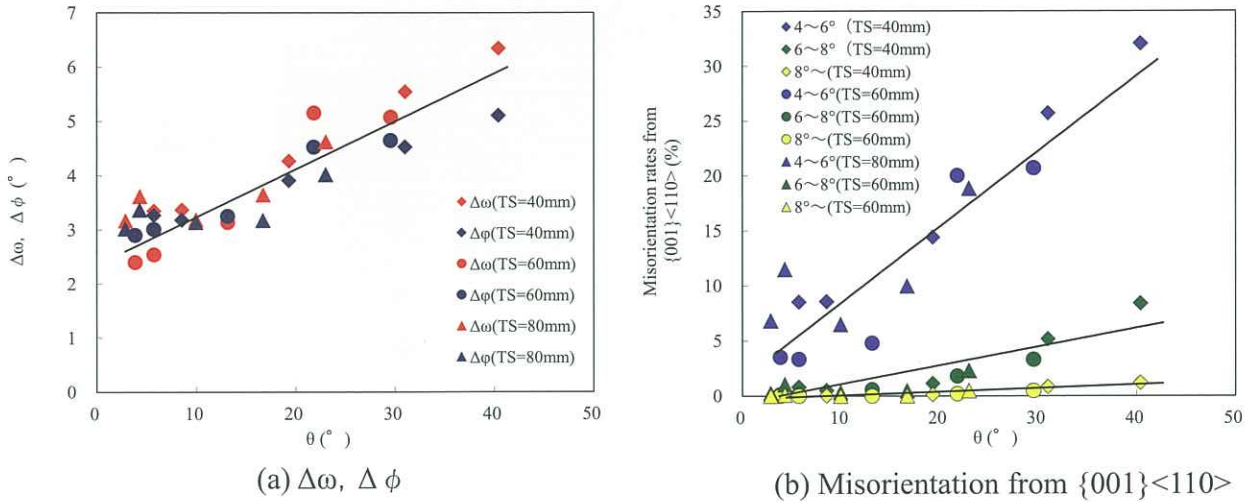


Fig.5 $\Delta\omega, \Delta\phi$ and misorientation rate from $\{001\}\langle 110\rangle$ as a function of the θ in the deposited CeO₂ films.

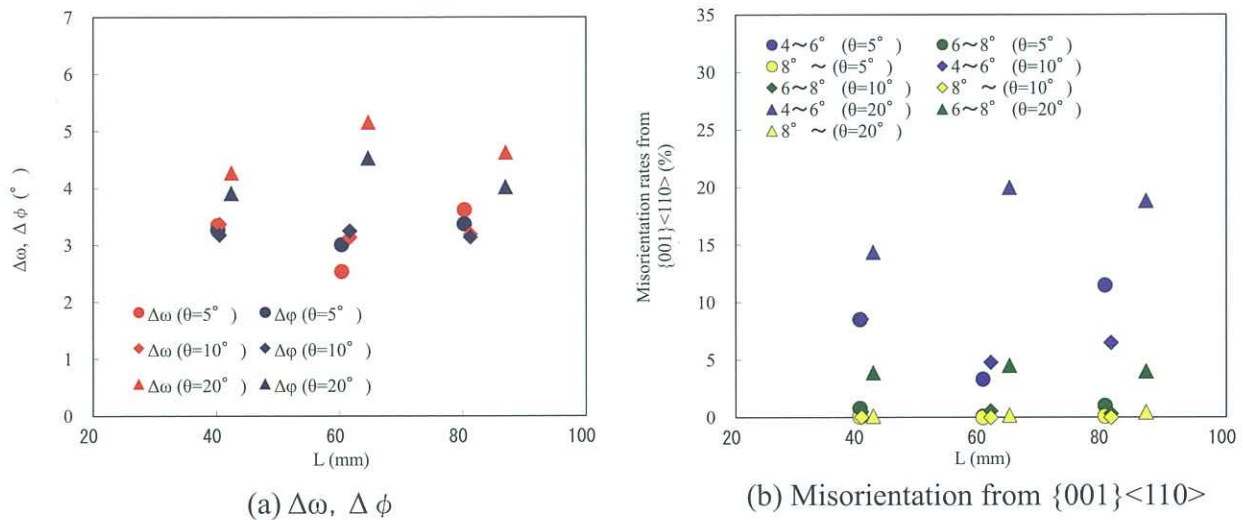


Fig.6 $\Delta\omega, \Delta\phi$ and misorientation rate from $\{001\}\langle 110\rangle$ as a function of the L after depositing CeO₂

度 θ が大きくなると、ほとんど改善しないことが分かった。

Minamiらは透明導電膜AZO (Al添加ZnO) のスパッタリング成膜において、ターゲットエロージョン領域の直上付近では過剰に酸化されると報告している⁹⁾。この報告によると、スパッタ粒子は余弦則に従って基板上に飛来するが、特に真空中に残存した酸素やターゲットから電離した酸素はイオンとして存在し、高電界によって加速されることで、そのほとんどがターゲットエロージョン領域の直上付近に集中して到達すると考えられている。本実験においてもターゲットエロージョン領域に対してほぼ直上となる②付近では過剰に酸化される環境下になると考えられ、この過剰な酸化がCeO₂層に何らかの影響を及ぼし、結晶配向性の改善に寄与していると推察される。

3.2 結晶配向性改善メカニズムの検討

3.2.1 Ni層およびCeO₂層の同一箇所における結晶配

向性調査

前節で最適な条件（ターゲットエロージョン領域に対してほぼ直上の位置にてCeO₂を成膜する）でCeO₂をクラッド金属基板上に成膜することにより、CeO₂層の結晶配向性が下地Ni層に対して大きく改善することを示した。その改善メカニズムを明らかにするために、ここでは同一箇所におけるNi層およびCeO₂層の結晶配向性について調査した。

まずCeO₂成膜前のNi層および結晶配向性が大きく改善するターゲットエロージョン領域に対してほぼ直上に位置する②付近において成膜したCeO₂層のCOMを作成した (Fig.7)。そして2つの結晶粒AおよびBについて、Ni層およびCeO₂層の $\Delta\omega$ およびtrue- $\Delta\phi$ を算出し¹⁰⁾、Fig.8に示した。ここでtrue- $\Delta\phi$ とは $\Delta\omega$ 成分が全く含まれていない純粋な $\Delta\phi$ を示している。通常、 $\Delta\phi$ をEBSDやX線回折を用いて算出する場合 $\Delta\omega$ の成分が含まれ、多結晶体

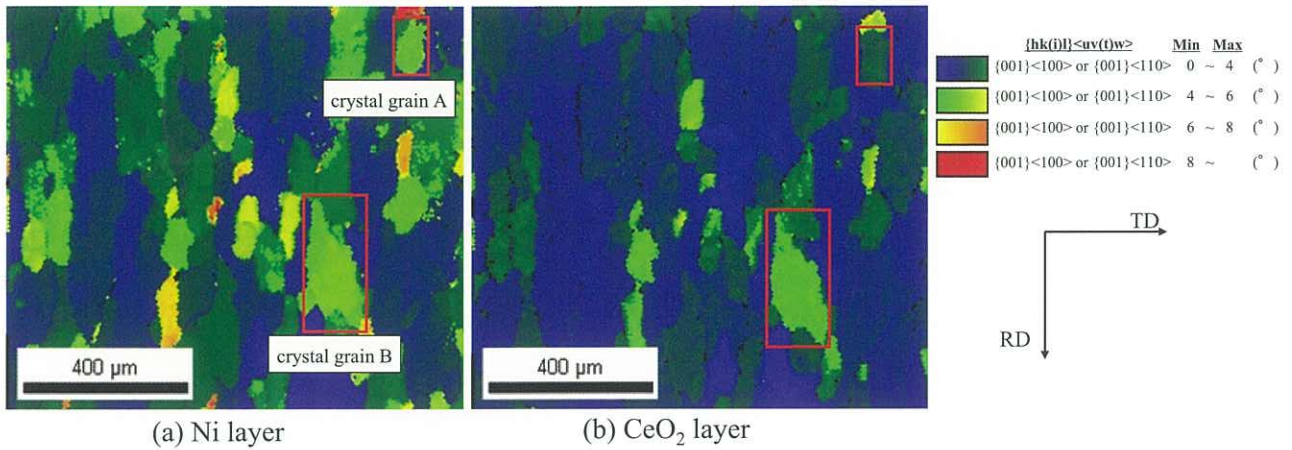


Fig.7 Misorientation maps of Ni layer from {001}<100> and CeO₂ layer from {001}<110> in the same position of the CeO₂ deposited substrate and the crystal lattice images of grain A and B by means of the EBSD analyses.

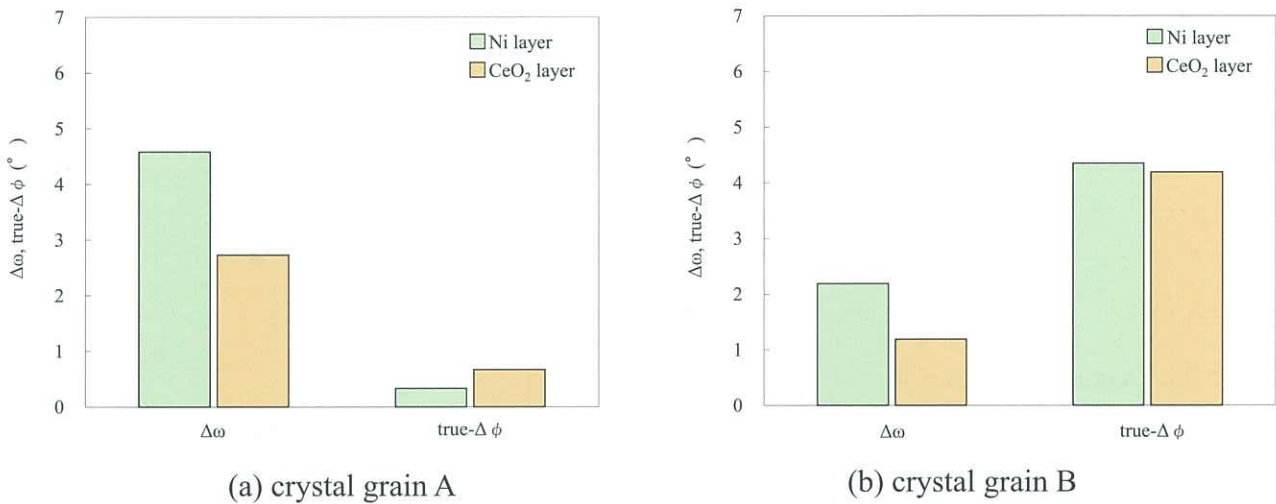


Fig.8 $\Delta\omega$ and true- $\Delta\phi$ before and after depositing CeO₂ in both crystal grain A and B.

ではその影響を除去することが困難であるが、特定結晶粒に着目することによりtrue- $\Delta\phi$ の算出が容易となる。Fig.8において結晶粒AはNi層の段階で $\Delta\omega$ が大きくtrue- $\Delta\phi$ は小さいが、CeO₂層では $\Delta\omega$ のみが改善し、true- $\Delta\phi$ はほとんど変化していないことが分かる。また、Ni層の段階でtrue- $\Delta\phi$ が大きい結晶粒Bにおいても、結晶粒Aと同様にCeO₂層は $\Delta\omega$ が改善するものの、true- $\Delta\phi$ はほとんど改善していない。つまり、下地Ni層のtrue- $\Delta\phi$ の大小に関わらず、CeO₂層の結晶配向性が改善するのは $\Delta\omega$ のみであり、true- $\Delta\phi$ は改善しないことを示している。

3.2.2 結晶配向性改善のメカニズム

前項にてCeO₂層の結晶配向性の改善は $\Delta\omega$ のみの改善であることが明らかとなった。本項ではCeO₂/Ni界面調査等により、結晶配向性改善メカニズムをより詳細に検討した。

Fig.7と同様に、CeO₂成膜前のNi層および結晶配向性が大きく改善するターゲットエロージョン領域に対してほぼ

直上に位置する②付近において成膜したCeO₂層のCOMをFig.9に示す。さらにその中でも、図中の赤枠に示す特に結晶配向性の改善が顕著な結晶粒（以下、特定結晶粒と称す。）における{001}PFをFig.10に示す。拡大部よりNi層のプロット（黒印）に対してCeO₂層のプロット（赤印）がPFの中心へと近づいている。これは試料座標系[001]とNi層[001]とのずれに対して、試料座標系[001]とCeO₂層[001]とのずれがRD軸周りに低減されることによりCeO₂層の結晶配向性が改善されたことを示している。Fig.11にFig.9で示した特定結晶粒におけるNi層およびCeO₂層の $\Delta\omega$ のRD成分値を示す。この結晶粒ではRD軸周りに $\Delta\omega$ が2.6°改善した結果となっている。

Fig.12にFig.9のCOM中に示した特定結晶粒について、CeO₂/Ni界面をTD及びRDの2方向より観察したTEM像を示す。そして、同図中に示した各点1~5におけるNBD測定から得られた回折パターンをFig.13に示す。TDより観察したTEM像では、測定点2~5でのCeO₂のNBDパターンに違いは見られず、さらに測定点2（界面）においてNi

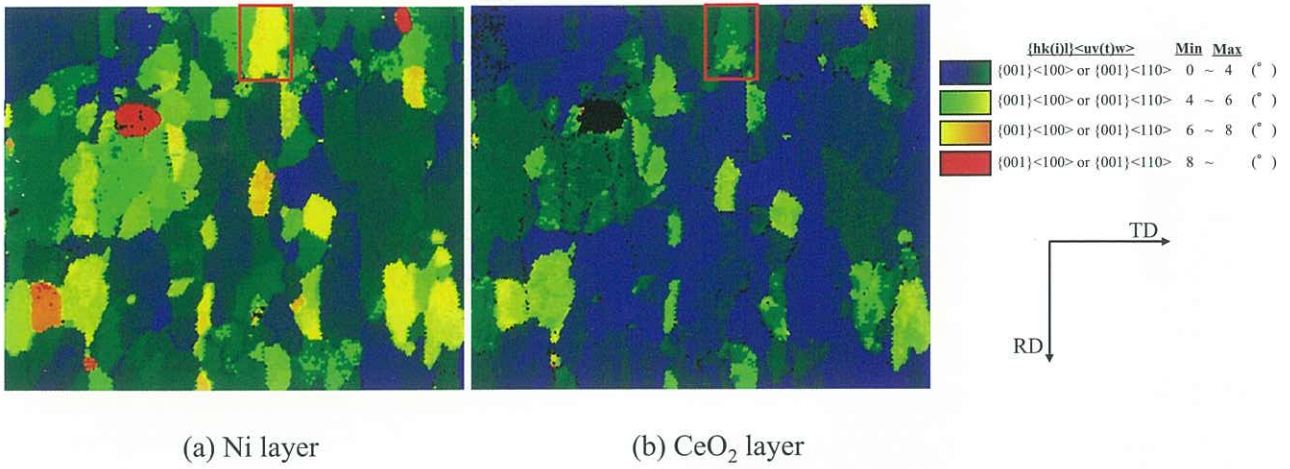


Fig.9 Misorientation maps of Ni layer from $\{001\} \langle 100 \rangle$ and CeO₂ layer from $\{001\} \langle 110 \rangle$ in the same sample position of the CeO₂ deposited substrate by means of the EBSD analyses.

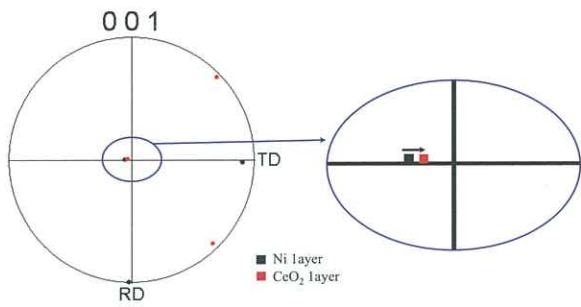


Fig.10 $\{001\}$ pole figure of Ni layer shown as black point and CeO₂ layer shown as red point regarding the grain (marked in Fig.9) of the CeO₂ deposited substrate

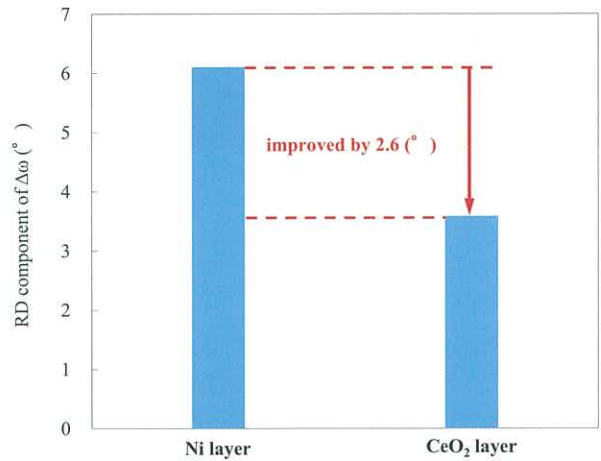
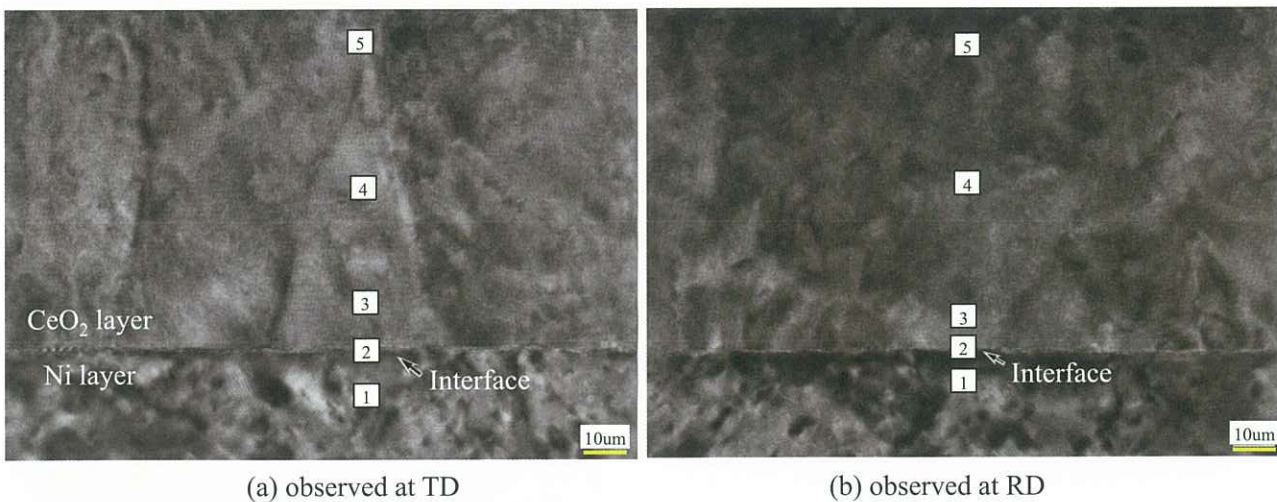


Fig.11 Difference of $\Delta\omega$ before and after depositing CeO₂ in the crystal grain shown in Fig.10 as it is observed that its crystal lattice is rotated around the RD.



(a) observed at TD

(b) observed at RD

Fig.12 TEM images of the CeO₂/Ni interface observed from (a) TD and (b) RD.

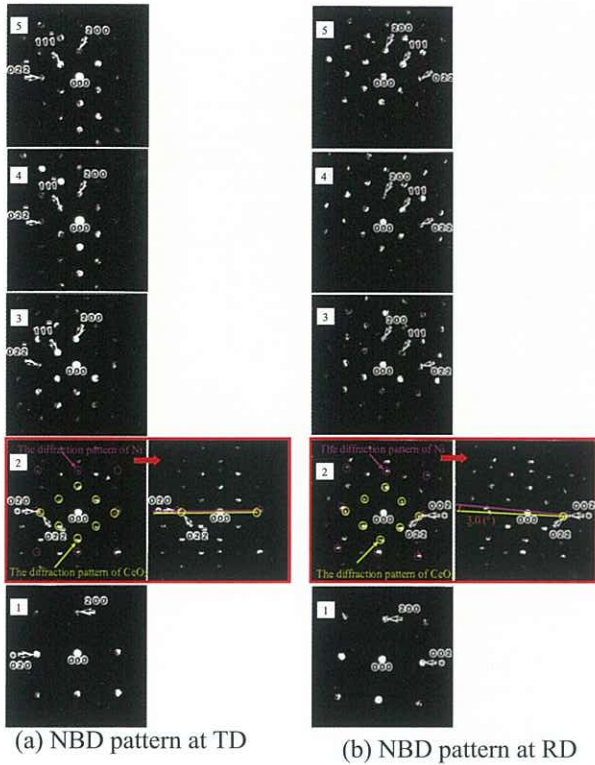


Fig.13 The NBD patterns of various point at the interface area between the CeO₂ and the Ni layers shown in Fig.12.

とCeO₂の格子スポットが一致しており、Ni層上にCeO₂がエピタキシャル成長していることが確認できた。しかし、RDより観察したTEM像では、測定点2~5でのCeO₂のNBDパターンはTDと同様に違いは見られないものの、測定点2(界面)においてNiとCeO₂のパターンが一致しておらず、Ni層に対してCeO₂層が約3.0°傾いて成長していることが分かった。このTEM断面観察結果とEBSDから得られた $\Delta\omega$ の改善値(前掲Fig.11)がほぼ一致することから、このCeO₂/Ni界面での約3.0°の傾きは、試料座標系[001]とNi層[001]とのずれに対して、試料座標系[001]とCeO₂層[001]とのずれが低減された値を示しており、これが結晶配向性の改善に寄与していると考えられる。このようなエピタキシャル層が下地基板に対して傾いて成長することにより結晶配向性が改善される例はBudai, CantoniによりNi-W基板上へのCeO₂やY₂O₃, TiN等の成膜でも報告されている¹¹⁻¹³⁾。

エピタキシャル膜が基板に対して傾くメカニズムとしては2種類存在するとされ、一つは基板表面のステップ起因によるもの(step mismatch mechanism)¹⁴⁾で、もう一つはミスフィット転位導入によるもの(biased dislocations mechanism)¹⁵⁾である。これらのメカニズムは本報における結晶配向性の改善にも関与していると考えられ、その詳細を検討するためにCeO₂/Ni界面におけるTEM断面観察のFFTおよびIFFTによる解析を実施した。

Fig.14にFig.12で示したCeO₂/Ni界面の詳細なTEM断面

観察像およびFFT解析を実施した結果を示す。さらにFig.15に、Fig.14中のFFT解析内の赤枠で囲んだCeO₂[200]およびNi[200]を用いてIFFT解析を実施した結果を示す。同図(a)はCeO₂/Ni界面での傾きが存在しないことが分かっているTDからのIFFT像、同図(b)にはCeO₂/Ni界面に傾きが存在することが分かっているRDからのIFFT像を示している。両図において、ミスフィット転位と考えられる格子縞の変化は確認できない。しかし、(b)ではCeO₂層に急激な格子歪み(青枠で囲む)が観察され、またこの格子歪みはNi層表面のステップ(赤線矢印で示す)に対応していると考えられる。つまり、本実験で確認された結晶配向性の改善メカニズムには主にstep mismatch mechanismが関与していると考えられる。さらに、3.1節で述べた結晶配向性の改善が顕著な箇所とターゲットエロージョン領域の関係より、このstep mismatch mechanismの発生には酸素richな成膜条件が影響していることも考えられ、最適な酸素richな環境下でCeO₂が成膜されることによって、Ni層上をCeO₂が基板表面のステップ端からテラス面に沿って横方向に結晶成長するステップフロー成長が発生したと推測される。その結果、CeO₂膜が各ステップ間を連続的に層成長し、格子歪みを

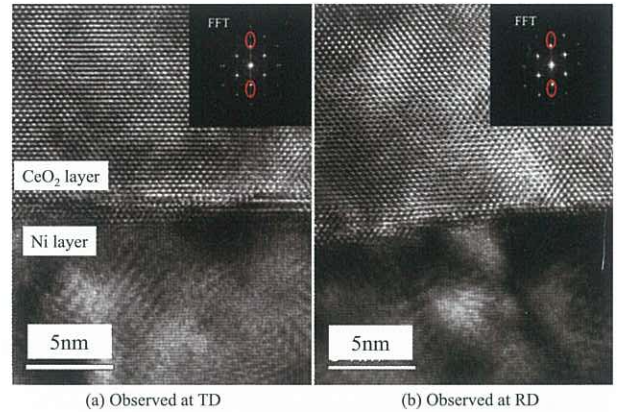


Fig.14 Magnified TEM images of the CeO₂/Ni interface shown in Fig.12 (a), (b) ($\times 4,000,000$) and corresponding Fast Fourier Transforms (FFT) of the interface.

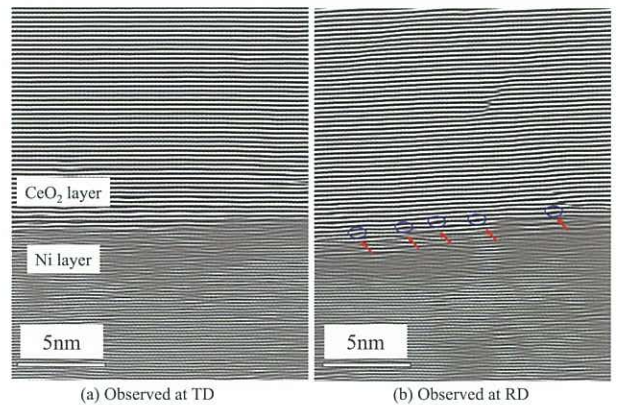


Fig.15 Inverse Fast Fourier Transforms (IFFT) of the interface obtained from Fig.14 (a) and (b), respectively.

伴うstep mismatch mechanismが発生することによってCeO₂層がNi層に対して傾いて成長した結果、結晶配向性が改善したと推測される。

4. 結言

Ni/Cu/SUSから構成されるREBCO線材用クラッド金属基板への中間層CeO₂を成膜する際のターゲットと成膜位置との最適な位置関係について調査し、その際に起こる結晶配向性の改善メカニズムについて検討した結果、以下の知見を得た。

- (1) CeO₂層の結晶配向性はターゲットエロージョン部との角度に大きく依存し、ターゲットエロージョン部ほぼ直上で成膜することで大きく改善する。
- (2) 結晶配向性の改善は $\Delta\omega$ のみの改善であり、true- $\Delta\phi$ は改善されない。
- (3) 結晶配向性が改善された特定の結晶粒についてTEM断面観察を実施した結果、CeO₂/Ni界面にて約3.0°の傾きの存在が確認された。この傾きと $\Delta\omega$ の改善値がほぼ一致することから、このCeO₂/Ni界面での約3.0°の傾きは、試料座標系[001]とNi層[001]とのずれに対して、試料座標系[001]とCeO₂層[001]とのずれが低減された値を示しており、これが結晶配向性の改善に寄与していると考えられる。
- (4) CeO₂/Ni界面のTEM像についてIFFT解析を実施した結果、Ni基板上的ステップ構造が起因と考えられるCeO₂の格子歪みを確認することができた。
- (5) 本実験での結晶配向性改善はターゲットのエロージョン領域ほぼ直上で進行している。この箇所は酸素richな環境下と考えられ、このような条件で成膜されることで基板上ではCeO₂層のステップフロー成長が起こり、結晶格子に歪みが生じるstep mismatch mechanismによりNi層上にCeO₂層が傾いて成長し、結晶配向性が改善したものと推測される。

引用文献

- 1) 新日本編集企画編：超伝導現象と高温超伝導体,株式会社エヌ・ティー・エス,東京,(2013),1.
- 2) 新日本編集企画編：超伝導現象と高温超伝導体,株式

- 会社エヌ・ティー・エス,東京,(2013),9.
- 3) 新日本編集企画編：超伝導現象と高温超伝導体,株式会社エヌ・ティー・エス,東京,(2013),135.
- 4) Y.Iijama, N.Tanabe, O.Kohno and Y.Ikeno : Appl. Phys.Lett.,**60** (1992),769.
- 5) A.Goyal, D.P.Norton, J.D.Budai, M.Paranthaman, E.D.Specht, D.M.Kroeger, D.K.Christen, Q.He, B.Saffian, F.A.List, D.F.Lee, P.M.Martin, C.E.Klabunde, E.Hartfield and V.K.Sikka : Appl. Phys.Lett.,**69** (1996),1795.
- 6) 岡山 浩直, 南部 光司, 黒川 哲平, 神代 貴史, 大木 康太郎, 永石 竜起, 林 和彦 : 日本金属学会講演概要 (2010秋季), 217.
- 7) H.Okayama, T.Kurokawa, K.Nanbu, T.Koushiro, Y.Hashimoto, G.Honda, K.Ohki and T.Nagaishi : Applied Superconductivity Conference Program Book (2012),242.
- 8) 山口 高史, 新海 優樹, 小西 昌也, 大屋 正義, 芦辺 祐一, 湯村 洋康:SEIテクニカルレビュー, **184** (2014), 77.
- 9) T.Minami, T.Miyata, T.Yamamoto and H.Toda : J.Vac.Sci.Technol.,**18** (2000),1584.
- 10) "RABiTS Substrates Reserch & Development" . OAK RIDGE NATIONAL LABORATORY. http://www.htspeerreview.com/2003/pdfs/presentations/d1_pres.pdf (accessed 2014-12-01)
- 11) J.D.Budai, W.Yang, N.Tamura, J.Chung, J.Z.Tischler, B.C.Larson, G.E.Ice, C.Park and D.P.Norton : Nature Materials,**2** (2003),487.
- 12) C.Cantoni, A.Goyal, X.Li, M.W.Rupich, C.Thieme, A.A.Gapud, T.Kodenkandath, T.Aytug, M.Parantahman, K.Kim, J.D.Budai and D.K.Christen: IEEE Transactions on Applied Superconductivity,**15** (2005),2981.
- 13) C.Cantoni, E.D.Specht, A.Goyal, X.Li and M.Rupich: J.Mater.Res.,**24** (2009) ,520.
- 14) H.Nagai : J.Appl.Phys.,**45** (1974),3789.
- 15) G.H.Olesen and R.T.Smith : phy.stat.sol.,**31** (1975),739.

Mo₂NiB₂系サーメット溶射材の特性 および組織に及ぼす熱処理の影響

平田浩郎*・矢永裕記*²・田代博文*³

Influence of Heat Treatment on the Mechanical Properties and Structure of Mo₂NiB₂ Base
Cermets Produced by the Spray Coating Method

Koro HIRATA, Hiroki YANAGA, Hirofumi TASHIRO

Synopsis : Mo₂FeB₂ and Mo₂NiB₂ boride base cermets, which consist of the boride phase and Fe or Ni base binder phase, have had good mechanical properties, excellent corrosion and wear resistance and have been applied to plastic injection molding machine parts like cylinders and screws. At present, however, those product sizes are limited by their particular manufacturing process such as a liquid phase sintering process and by their low machinability. Therefore, we have developed a thermal spray coating method for these cermets, which makes possible to form the cermet layer easily on large-size or complicated-shaped substrates.

In this paper, in order to investigate the suitable conditions of the spray coating method for the screw parts, specimen A, B and C spray-coated by three types of cermet powder A, B and C, respectively, were prepared and their mechanical properties such as torsion and hardness, and their microstructures were studied. The chemical composition of powder A was Ni-5.0wt%B-51wt%Mo-17.5wt%Cr and those of powder B and powder C were Ni-3.0wt%B-26.6wt%Mo-17.5wt%Cr-2.0wt%Si-0.3wt%C. The powder A and B were manufactured by the granulation-sintering method while the powder C was by the gas atomization method.

In comparison of the three specimens, the torque value of specimen C showed the highest value of 260N・m. The torque values for each specimen began to decrease when heated above 300°C and showed the minimum value around 400°C. In contrast, the hardness increased with an increase in the temperature and showed the maximum values around 400°C. At the heating range from 200°C to 400°C, the torque values of each specimen dropped with a different slant and the slant drop became larger in the order of specimen A, B and C. This corresponded well to a degree of amorphous phase included in the Ni base binder phase. Therefore, it was considered that the decrease of torque value by heat treatment at these temperature ranges was influenced by a degree of the amorphous phase in the binder. It was also assumed that structural relaxation of amorphous phase in the Ni base binder resulted in the decreasing of the torque value of the cermets.

Keywords : Mo₂NiB₂ boride base cermets; thermal spray; plastic injection molding screws; HVOF

1. 緒言

自動車、電子・電機、精密機器などの幅広い分野にて使用されている樹脂製品は、小型化、軽量化、薄肉化、さらには耐熱性、高強度化などの高性能化が図られ、スーパーエンジニアリングプラスチック、ならびにガラス繊維、フェ

ライト粒子、シリカ粒子などの各種フィラーを添加した樹脂が使用されている。樹脂製品の大半は射出成形機を用いて成形加工され、樹脂と接触するホッパー、スクリュ、先端部品といった部材には、フィラーに対する耐摩耗性および樹脂の熔融時に発生する分解ガスに対する耐食性が求められる。このような背景のもと、優れた耐摩耗性および耐食性を有するMo₂MB₂ (M: FeまたはNi) 系サーメットは

* 技術研究所 材料開発グループ 副主事

*² 技術研究所 材料開発グループ

*³ 技術研究所 材料開発グループ チームリーダー

樹脂成形機部材への適用が進んできた^{1,2)}。

Mo₂FeB₂系サーメットは、Mo₂FeB₂型の三元系硼化物よりなる硬質相と、Fe基合金の結合相の2相から構成される材料で、超合金に近い機械的特性と、ステンレス並みの耐食性とを兼備した耐食耐摩耗材料である³⁾。また、FeをNiに置き換えたMo₂NiB₂系サーメットは、Mo₂FeB₂系サーメットと同等の機械的特性に加え、耐食超合金の Hastelloy に匹敵する耐食性を有している⁴⁾。これらサーメット製スクリュの製造は、まず真空焼結炉での焼結工程において、サーメット自体の焼結と、芯材となる鋼材との拡散接合が同時に行われ、その後、サーメット層をスクリュ形状に機械加工仕上げするといった工程で行われる²⁾。このため、製品は焼結炉に投入できる大きさの範囲に制限がある。また、硬質なサーメット層を後加工するため負荷が大きい上に、取り代も多く、これまで樹脂成形機スクリュとしての適用範囲が限定されてきた。

そこで筆者らは、これらの問題を解決するため、めっき、物理蒸着法 (PVD)、化学蒸着法 (CVD) といった表面処理技術の中でも、大物や複雑形状品への適用が可能で、材料の自由度が高く、成膜速度も格段に速く、厚膜化も可能と、多くの特長を有する溶射技術⁵⁾に着目した。Fig.1に示すように、溶射技術は粉末や棒状の固体に熱を与え、溶融または半溶融の微粒子を基材表面に高速度 (数十～数百 m/sec) で衝突させ、扁平微粒子の積層により皮膜を形成し、材料表面の改質を行う技術である。従来、サーメットの溶射にはプラズマ溶射が用いられていたが、粉末の温度が高くなるため、組成の変動や粉末表面の酸化が発生し、良質な皮膜が得られないという問題があった。しかし近年、半溶融の粒子を高速度で吹き付ける速度重視型の溶射プロセスである“高速フレーム溶射法 (HVOF; High Velocity Oxygen Fuel)”が開発され、WC-Coを始めとするサーメット材料の皮膜品質が大幅に向上し、工業化が進んできた⁶⁾。

そこで本報では、サーメット材料の溶射に好適なHVOFを用いたMo₂NiB₂系サーメット溶射材の開発を目的として、樹脂成形機スクリュへの適用を想定し、溶射粉末組成および粉末製造方法を変えた各溶射材の皮膜特性、特にスクリュとして重要な耐トルク特性の熱処理による影響について検討した。

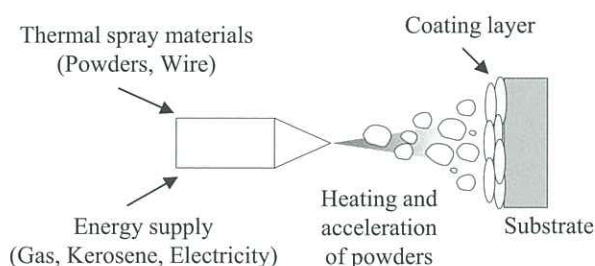


Fig.1 Schematic diagram of thermal spray

2. 実験方法

2.1 供試材

供試粉末として、Table 1に示す組成および製造方法が異なる3種類の溶射粉末を用いた。溶射に使用する粉末は、HVOFが大気プロセスであるため、粉末酸化の影響の少ないNiベースのMo₂NiB₂系サーメット粉末を用いた。溶射粉末AとBは、硼化物量の割合が異なるように組成を変えており、粉末作製については同じ「造粒-焼結法」方式を用いた。溶射粉末Cは粉末Bと同じ組成にし、粉末Bとは異なる「アトマイズ法」によって粉末作製を行った。

「造粒-焼結法」方式にて作製した溶射粉末AおよびBは、MoBやCrBといった硼化物粉末とMo、Cr、NiおよびSiの金属粉末を配合し、振動ボールミルにて溶媒にアセトンを用いた20時間の湿式混合粉碎を行った後、スプレードライヤーにより造粒した。その後、粉末Aは1150°C、粉末Bは950°Cにて1時間の真空熱処理を実施し、パワーミルによって粉末を解砕した後、超音波振動篩い機を用いて分級を行い、粒度範囲32～53 μmの溶射粉末を得た。次に、「アトマイズ法」方式の溶射粉末Cは、ガスアトマイズにて球状の粉末を作製した後、950°Cにて1時間の真空熱処理を実施し、パワーミルによって粉末を解砕し、超音波振動篩い機を用いて20～53 μmの粒度範囲に分級した溶射粉末を得た。なお、粉末の適切な熱処理温度は組成によって異なり、温度が高過ぎると粉末の焼結が進行して解砕が困難となり、低過ぎるとMo₂NiB₂型硼化物が形成されないため、解砕が可能な温度範囲内の上限近くの温度にて熱処理を行った。

上記の溶射粉末を用いて、Table 2に示す溶射条件にて0.3mmの皮膜厚みになるように溶射施工を行い、各種試験片を作製した。溶射条件については、粉末の組成、スプレードライヤー造粒粉末やアトマイズ粉末といった製造方式の違いにより最適な溶射条件が異なり、耐トルク性や皮膜硬度といった特性を基に最適化した条件を用いた。なお、基材には、スクリュの標準的な材質である合金工具鋼 (SKD11, 硬度: 58～60HRC) を用いた。

溶射後の試料に加えて、樹脂成形機スクリュへの適用を想定し、射出成形中の温度と想定される400°Cまでの耐熱性を調査するため、各溶射材を大気炉にてそれぞれ200°C、300°Cおよび400°Cで24時間保持後、炉冷した試料を供試材とした。

2.2 評価方法

2.2.1 耐トルク性評価

溶射材の耐トルク性評価は、射出成形におけるスクリュ回転時のトルク負荷を想定して、ねじり試験機 (島津製作所製UET-300) を用い、ねじり速度6°/min.の条件にて供

Table 1 Chemical compositions of spray powders and methods for producing the powders.

Powder	Chemical compositions (mass%)						Method for producing thermal spray powders
	B	Mo	Cr	C	Si	Ni	
A	5	51.0	17.5	—	—	bal.	Granulation - sintering
B	3	26.6	17.5	0.3	2	bal.	Granulation - sintering
C	3	26.6	17.5	0.3	2	bal.	Gas atomization

Table 2 Thermal spray conditions for specimen A, B and C.

Specimen	Powder	Spray distance (mm)	Oxygen flow rate (scfh)	Kerosene flow rate (gph)
A	A	300	1850	6
B	B	300	2100	6
C	C	300	2100	6

試材のねじり試験を実施し、皮膜剥離または皮膜にクラックを生じた時のトルク値を溶射材の耐トルク性の指標とした。試験片形状は、Fig.2に示すようなストレート形状およびスクリュー形状のものを用いた。試験時の環境については、高温雰囲気中でのねじり試験では試験片の周囲にヒーターを配置し、皮膜のクラックや剥離が分かり難いため、今回は室温にて試験を実施した。なお、350°Cの大気中でねじり試験を行った場合では、トルク値が室温より10%程度低下することを確認している。

2.2.2 硬度測定

硬度はマイクロビッカース硬度計（明石製作所製 MVK-G2）を用いて溶射材断面の皮膜硬度を荷重2Nの条件にて測定した。なお試験片は、上記ねじり試験片のφ20mmの部分で切断し、φ20mm×5mmの形状に機械加工した後、断面を鏡面研磨加工した。

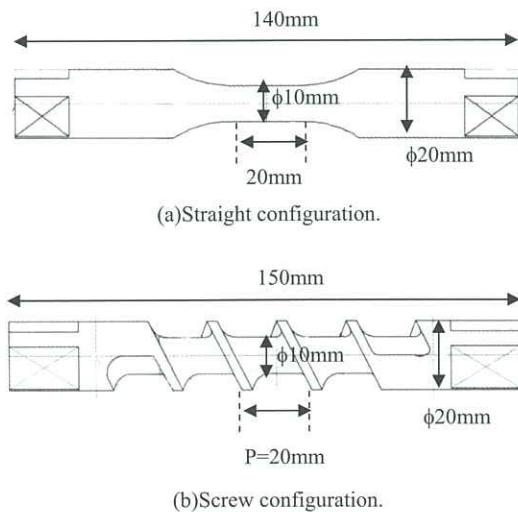


Fig.2 Base material for torsion test.

2.2.3 X線回折測定

X線回折測定装置（Rigaku製RINT-2000，ターゲット：Cu）を用いて、管電圧：40kV，管電流：200mAの条件にて2θ/θ測定を行い、溶射材の形成相の同定を行った。試料は、□10×10mm（厚み5mm）の平板形状のSKD11基材に0.3mmの厚みの溶射皮膜を形成した後、皮膜表面を#2000の研磨紙にて研磨した。また、それぞれの皮膜について、Ni基合金の(111)，(200)の回折ピーク強度から結晶化度を算出した。Fig.3に示すように、結晶化度はNi基合金の結晶質部分のピーク強度と、非晶質部分のハロー強度とを分離し、(1)式⁷⁾より求めた。

$$X_c = [I_c / (I_c + I_a)] \times 100 \quad \dots (1)$$

ここで、X_cは結晶化度、I_cは結晶質部分のピークの積分強度、I_aは非晶質部分のハローの積分強度を示す。

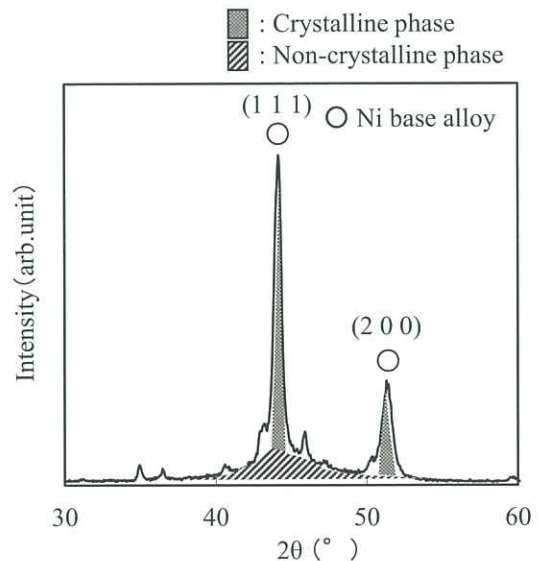


Fig.3 X-ray diffraction pattern of Ni base alloy.

2.2.4 皮膜組織観察およびオージェ分析

オージェ電子分光装置 (JEOL製JUMP-9500F) により、溶射皮膜の組織観察および各分析点における元素分析を行った。試料は、硬度測定に使用したものと同様の試験片を用いた。

2.2.5 組織の定量化

溶射材の組織について、上記組織観察にて得たSEM写真を画像解析し、次のフルマンの式⁸⁾を用いて、硼化物と結合相の体積率、硼化物の平均粒径および結合相の平均自由行程を求めた。

$$dm = (4/\pi) \times (N_L/N_S) \dots (2)$$

ここで、dmは平均粒径、 N_L は組織写真上任意の直線によってヒットされる単位長さ当りの硼化物数、 N_S は任意の単位面積内に含まれる硼化物の数である。なお、体積率fは、

$$f = (8/3 \pi) \times (N_L^2/N_S) \dots (3)$$

で示される。結合相の平均自由行程 λ は、

$$\lambda = (1-f) / N_L \dots (4)$$

で示される。

2.2.6 TEM観察および電子線回折

透過型電子顕微鏡 (TEM, HITACHI 製H-9000NAR) による組織観察および結合相の電子線回折測定 (ビーム径1nm) を実施した。試料は、FIBにて薄膜化した溶射皮膜を用いた。

2.2.7 溶射皮膜の熱膨張・収縮挙動の調査

溶射皮膜の熱膨張・収縮挙動の調査として、熱機械分析装置 (TMA ; Thermo mechanical analysis, Rigaku 製 Thermo plus TMA8310) を用いた圧縮荷重法により、室温から1000°Cまで (昇温速度 : 10°C/min.) の測定を行った。試験片は、SKD11基材に厚み1.2mm程度で溶射した試

料から、皮膜のみを切り出した後に5mm×5mm×1mmに加工したものを用いた。

2.2.8 皮膜密度測定

SKD11基材に厚み1.2mm程度で溶射した試料から、溶射皮膜のみを切り出して10mm×20mm×1mmに加工した試験片を用いて、各温度で熱処理を行った後に皮膜密度を測定した。熱処理は、 1×10^{-2} Torr以下の真空雰囲気にて200°Cから700°Cまで100°C間隔で変化させて行い、各温度にて5時間保持後、炉冷した。皮膜の密度はアルキメデス法により算出した。

3. 実験結果

3.1 機械的特性の変化

Fig.4に、溶射後および各温度で24時間保持、炉冷後の溶射材の耐トルク性を示す。なお、基材にはストレート基材を用いた。溶射後で熱処理なしの試料では、溶射材BおよびCのトルク値はそれぞれ250, 260N・mに対し、溶射材Aでは約220N・mを示し、硼化物量が少ない溶射材BおよびCの方が高いトルク値を示した。次に、熱処理を行うと、いずれの溶射材も200°Cまではトルク値に大きな変化は認められないものの、300°C以上でトルク値が低下することが確認された。なお、熱処理なしと400°C熱処理材を比較して、最もトルク値の変化量が大きかったのは溶射材Aであった。

Fig.5に、溶射皮膜の硬度を測定した結果を示す。溶射後で熱処理なしでは、溶射材Aが最も高い約1000HVの硬度を示し、溶射材BおよびCの硬度はそれぞれ830HV, 820HVでほぼ同等の硬度を示した。また、熱処理を行った場合、トルク値 (Fig.4) と同様、いずれも200°Cまでは変化が認められないものの、300°C以上では値が変化し、皮

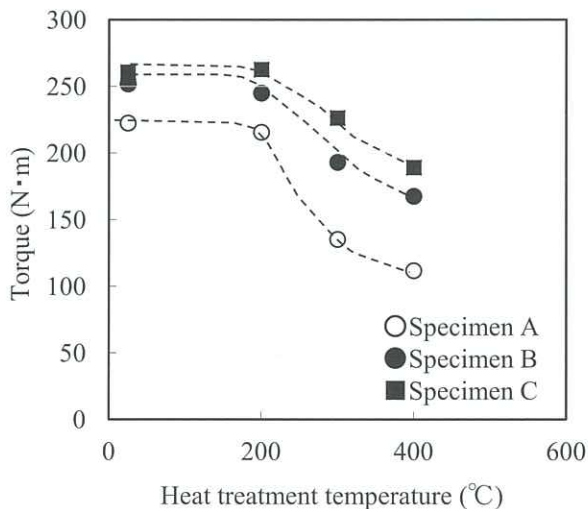


Fig.4 Relation between torque value and heat treatment temperatures.

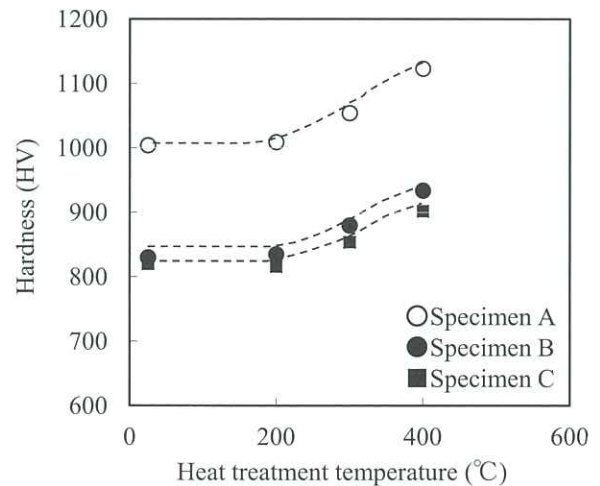


Fig.5 Relation between hardness and heat treatment temperatures.

膜が硬くなる傾向を示すことが確認された。

3.2 X線回折測定

Fig.6に、各溶射材の皮膜表面のX線回折測定結果を示す。熱処理なしの全ての溶射材において、正方晶のM₃B₂型 (M: Metal) の複硼化物とNi基合金の回折パターンが認められた。溶射材AのNi基合金はハローパターンを示したのに対して、溶射材BおよびCではハローパターンに加えてシャープな回折線が認められ、材料間にてNi基合金の結晶化度に差異が認められた。(1)式を用いて結晶化度を算出すると、溶射材A: 0%, 溶射材B: 43%, 溶射材C: 72%であった。次に、400°Cの熱処理を行った溶射材は、いずれの試料とも熱処理なしの場合と同様の回折パターンを示し、熱処理による顕著な変化は認められなかった。

3.3 組織観察および各相の元素分析

Fig.7に、各溶射材の組織写真および各分析点のオージェ元素分析結果を示す。溶射材Aの粒子 (Point1) からは、B, Mo, CrおよびNiの元素が検出され、(Mo, Ni, Cr) ₃B₂型の複硼化物であることが確認された。また、結合相 (Point2) は、MoおよびCrを固溶したNi基の合金であることが分かった。組織中に認められる黒色部分 (Point3) では、CrおよびOが検出されることからCr酸化物であると考えられる。次に、溶射材BおよびCのM₃B₂型複硼化物 (point4, 6) では、溶射材Aと同様にB, Mo, CrおよびNiが検出され、結合相 (Point5, 7) についても

同様にMoおよびCrを固溶したNi基合金であることが確認された。

Table 3に、溶射後および400°Cで熱処理した後の各溶射材についてオージェ元素分析から算出した化学組成を示す。なお、標準物質を用いた定量化ではないため、数値の絶対値というよりは、材料間および熱処理前後での相対比較を主目的に化学組成の算出を行った。硼化物については、いずれの溶射材も硼素量は約30%であり、X線回折結果から確認された (Mo, Ni, Cr) ₃B₂型の硼化物に近い組成であることが分かる。溶射材Aの結合相は溶射材BやCと比べてMoが多く、Cr量はほぼ同程度の量であることが分かった。溶射材BとCを比べると、硼化物および結合相ともに大きな違いは認められなかった。また、各溶射材の溶射後と400°C熱処理材を比較した結果、化学組成に顕著な変化は認められなかった。

Fig.8に、溶射後および400°Cで熱処理した後の各溶射材について、硼化物と結合相の体積率 (a)、硼化物の平均粒径 (b) および結合相の平均自由行程 (c) を測定した結果を示す。硼化物の体積率は溶射材Aが約40%と最も多く、溶射材BとCは25%程度でほぼ同じであった。硼化物の平均粒径は溶射材AおよびBが1 μm程度なのに対して、溶射材Cは0.3 μmと微細な粒子であった。そして、溶射材Cは、結合相の平均自由行程が0.6 μmであることから、硼化物が微細かつ均一に分散した組織を呈していることが分かる。また、各溶射材の溶射後と400°C熱処理材を比較した結果、組織状態に顕著な違いは認められなかった。

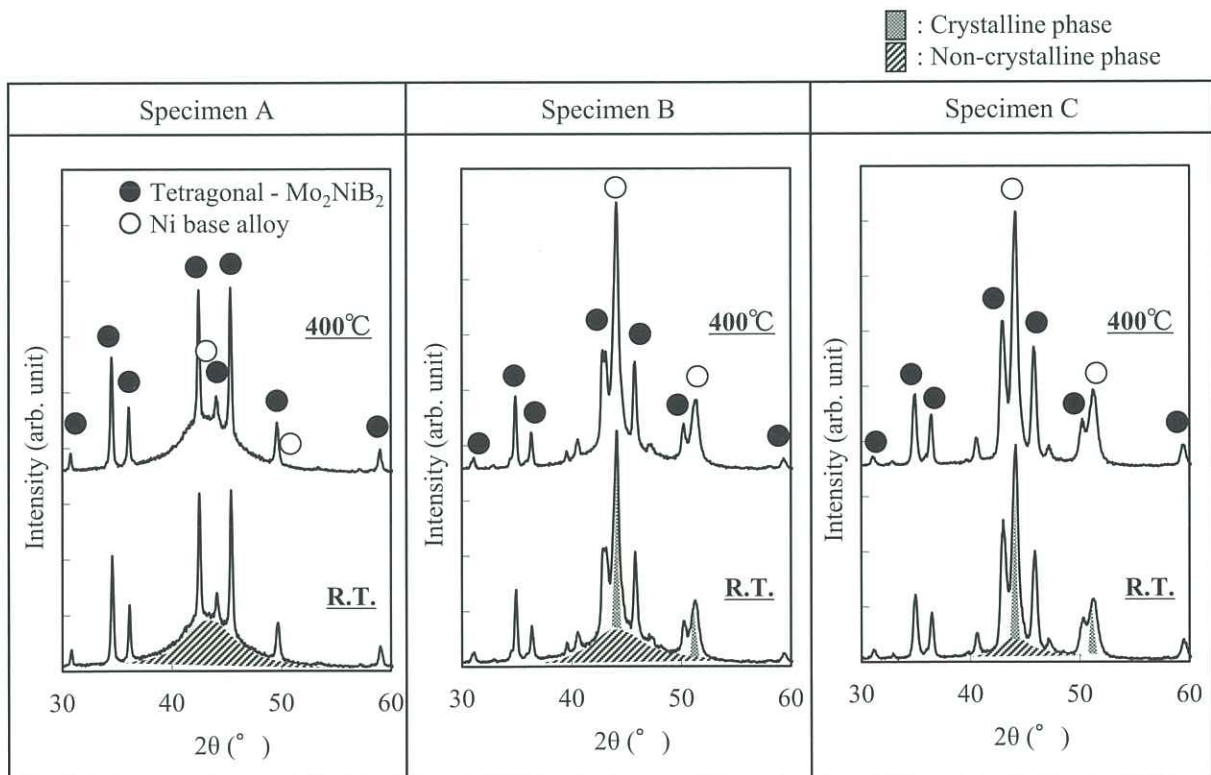


Fig.6 X-ray diffraction patterns of specimen A, B and C without heat treatment (R.T.) and with heat treatment at 400°C.

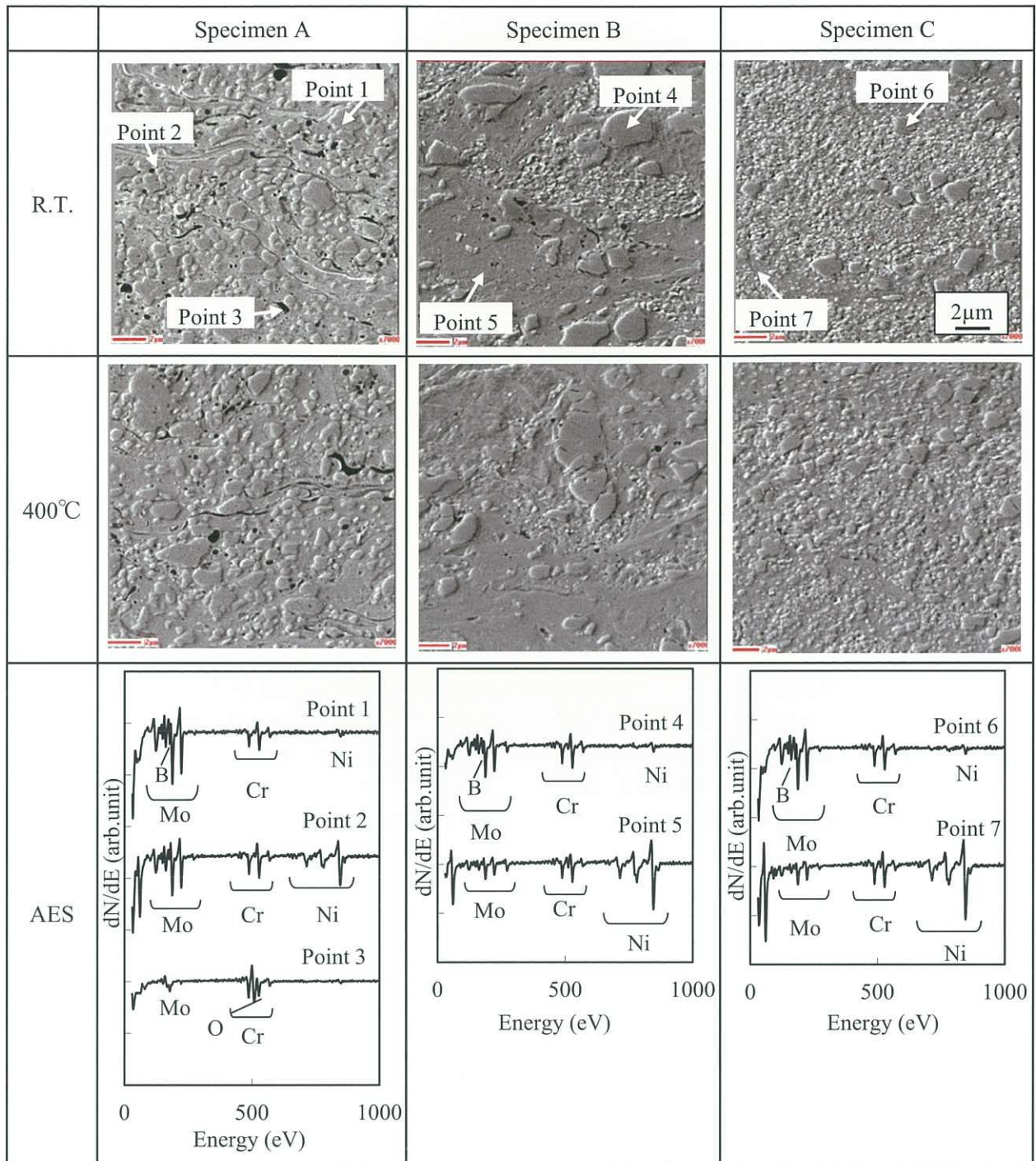


Fig.7 SEM images and Auger spectra at seven analysis points of specimen A, B and C without heat treatment (R.T.) and with heat treatment at 400°C .

Table 3 Chemical compositions estimated from Auger spectrum analyses of specimen A, B and C without heat treatment(R.T.) and with heat treatment at 400°C. (at.%)

		Specimen A				Specimen B				Specimen C			
		Mo	Cr	Ni	B	Mo	Cr	Ni	B	Mo	Cr	Ni	B
Mo ₂ NiB ₂ boride	RT	51.5	15.9	4.4	28.3	42.8	21.9	5.2	30.1	42.2	20.0	7.2	30.6
	400°C	51.4	16.6	5.8	26.2	41.1	22.0	5.5	31.4	43.2	21.4	5.4	30.1
Ni base alloy		Mo	Cr	Ni		Mo	Cr	Ni		Mo	Cr	Ni	
	RT	54.2	21.3	24.6		21.2	24.7	54.2		20.9	25.1	54.1	
	400°C	54.2	22.5	23.4		21.2	25.6	53.3		21.5	25.6	52.4	

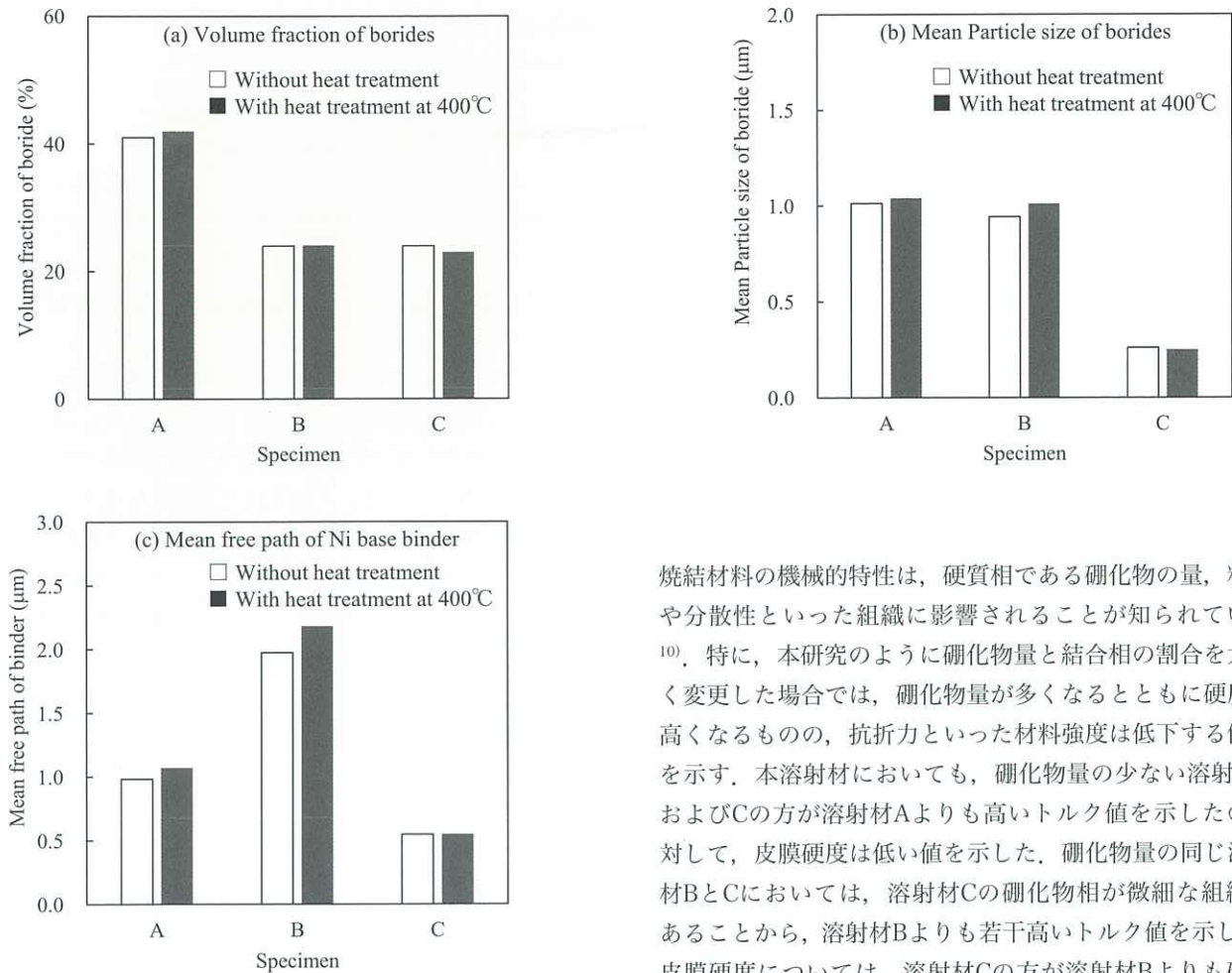


Fig.8 Results of image analyses, (a) volume fraction of borides, (b) Mean Particle size of borides and (c) mean free path of Ni base binder.

3.4 TEM観察および電子線回折

熱処理によるトルク値の変化が大きかった溶射材Aについて、結合相であるNi基合金のTEM観察および電子線回折を行った結果をFig.9に示す。200万倍にてTEM観察を行ったところ、400°C熱処理による熱処理前との明確な組織変化は認められず、また、電子線回折パターンにおいても顕著な差異は確認できなかった。1nmのビーム径による電子線回折では、第1ハローの位置に回折スポットが現われるものの、明瞭な結晶性パターンは認められなかったことから、中範囲の秩序は存在しているものの、長範囲の秩序構造を持たないアモルファスであった⁹⁾。

4. 考察

4.1 各溶射材と溶射粉末の関係

まず、熱処理なしの溶射材の機械的特性および組織と溶射粉末の関係について考察する。複硼化物系サーメットの

焼結材料の機械的特性は、硬質相である硼化物の量、粒径や分散性といった組織に影響されることが知られている¹⁰⁾。特に、本研究のように硼化物量と結合相の割合を大きく変更した場合には、硼化物量が多くなるとともに硬度は高くなるものの、抗折力といった材料強度は低下する傾向を示す。本溶射材においても、硼化物量の少ない溶射材BおよびCの方が溶射材Aよりも高いトルク値を示したのに対して、皮膜硬度は低い値を示した。硼化物量の同じ溶射材BとCにおいては、溶射材Cの硼化物相が微細な組織であることから、溶射材Bよりも若干高いトルク値を示した。皮膜硬度については、溶射材Cの方が溶射材Bよりも硼化物相が微細であるにもかかわらず、若干低い値を示した。これは、溶射材Bの結合相においては、結晶質より硬いアモルファス相が溶射材Cよりも多いため、結合相自体の硬度が高く、皮膜全体の硬度が溶射材Cよりも若干高い値を示したと推察される。

溶射では、溶融状態の溶射粉末が基材表面またはすでに成膜された皮膜表面で急冷凝固される。その冷却速度は、金属材料では100万°C/s~1億°C/s、セラミックスでは10万°C/s~100万°C/sに達し、皮膜には非平衡状態が発生し

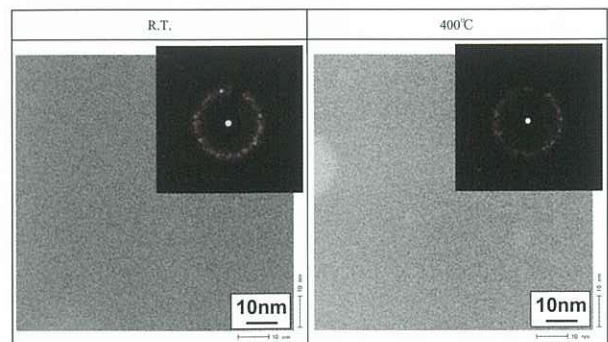


Fig.9 TEM micrographs and electron diffraction patterns of specimen A without heat treatment (R.T.) and with heat treatment at 400°C.

ていると言われており¹¹⁾、今回の材料と組成は異なるものの、同じMo-Ni-Bの三元系合金において溶射法によるアモルファス合金皮膜の作製が報告されている¹²⁾。今回の溶射材においても、X線回折測定や電子線回折測定から結合相であるNi基合金はアモルファスを形成する傾向があり、材料間でNi基合金の結晶化度に差異が認められた。

金属や合金のアモルファスの形成は、その組成により大きく異なり、3d遷移金属の合金では $10^5 \sim 10^6$ °C/sの冷却速度が必要であり、定性的ではあるが、原子半径が著しく異なる元素の組み合わせでアモルファス合金が形成され易いと言われている¹³⁾。実際に、溶射状況解析装置 (Oseir社製 Spray Watch) を用いて溶射粉末が基材へ衝突する直前の温度 (溶射粉末温度) を測定し、冷却時間を長尾らの報告¹⁴⁾ を参考に約1msと見積り、各溶射材の冷却速度の算出を試みた。その結果、溶射粉末温度は粉末A:1920°C, B:1780°C, C:1440°Cであり、冷却速度は、溶射粉末A:約 1.9×10^6 °C/s, B:約 1.8×10^6 °C/s, C:約 1.4×10^6 °C/sとなった。従って、最も冷却速度が速く、Niと原子半径の異なるMoを多く含む溶射材AのNi基合金は、結合相が100%アモルファス化したと推察される。また、Ni基合金の組成がほぼ同じ溶射材BおよびCにおいては、冷却速度の違いによりアモルファス相の割合に差異を生じたと考えられる。溶射時の粉末温度の差異は、粉末形態と溶射条件の違いに起因するものと考えられる。Fig.10の溶射粉末のSEM写真に示すように、「造粒-焼結法」にて作製した溶射粉末AおよびBは、数 μm の1次粒子が凝集して数 $10\mu\text{m}$ の顆粒を形成しており、その内部には多くの空隙が存在することから、溶射時に燃焼フレームと接触する面積が大きいため、温度が上がり易く、溶融し易い¹⁵⁾。一方、アトマイズ粉末Cは緻密な数 $10\mu\text{m}$ 径の粒子であるため、溶射時の温度は上がり難くなる。また、溶射粉末BはAと比べて酸素量の多い条件にて溶射を行っており、そのため粉末の温度が低

くなったと考えられる。以上のことから、粉末形態および溶射条件の違いによって、溶射時の粉末温度に差異を生じたものと推察される。

4.2 溶射材特性に及ぼす熱処理の影響

ここでは、溶射材を熱処理することによる特性変化について考察する。いずれの溶射材も300°C以上の熱処理を行うことによって機械的特性が変化をしているものの、硼化物粒子の粒径や分散性といった組織、各相の化学組成やX線回折パターンに顕著な変化は認められなかった。

トルク値について、熱処理なしと400°C熱処理材での低下率[$(=400^\circ\text{C熱処理材のトルク値} \div \text{熱処理なし材のトルク値}) \times 100$]を比較すると、溶射材C<溶射材B<溶射材Aの順に大きくなっており、材料間で差異が認められた。そこで、各溶射材のNi基合金の結晶化度とトルク値の変化率の関係について表したものをFig.11に示す。Ni基合金の結晶化度が高くなるとともに、トルク値の変化率は小さくなる傾向を示し、相関があると考えられる。

熱処理によるトルク値の変化の大きかった溶射材Aについて、皮膜のTMA測定を行った結果をFig.12に示す。溶射皮膜は温度の上昇とともに300°C付近までは直線的に膨張した後、膨張の傾きが緩やかになり、640°Cでは一旦収縮に転じ、850°C付近から再度膨張を始めることが分かった。また1000°Cまで加熱した本試料を室温まで炉冷後、再度昇温 (図中の2回目) したところ、皮膜は温度上昇とともに単調に膨張した。1回目の昇温時、300°C付近から膨張の傾きが緩やかになり始めたのは、アモルファスめっき皮膜や金属ガラスで報告されている、アモルファス相の構造緩和過程と考えられ、これによりNi基合金の脆化を生じたと推察される^{16,17)}。また、660°C付近からの大きな収縮の開始は、アモルファス相の結晶化が始まったためと考えられる。

Powder	Method of producing thermal spray powders	SEM images	
		Surface	Cross-section
A	Granulation-sintering		
B	Granulation-sintering		
C	Gas atomization		

Fig.10 SEM images of thermal spray powder A, B and C.

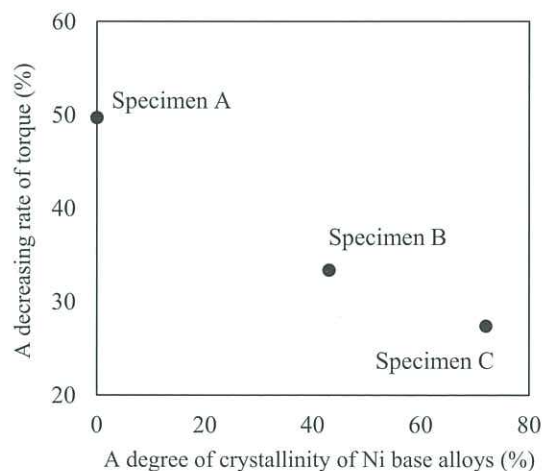


Fig.11 Relation between a decreasing rate of torque and a degree of crystallinity of Ni base alloy.

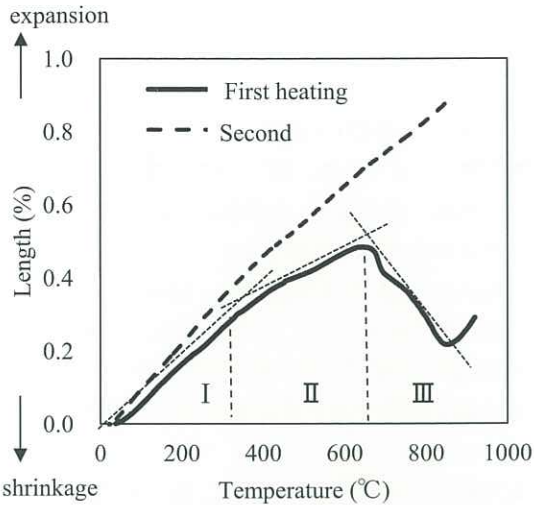


Fig.12 Dimensional change of sprayed coating layer of specimen A. (Region I, II, III indicate no-change, structural relaxation, crystallization process, respectively.)

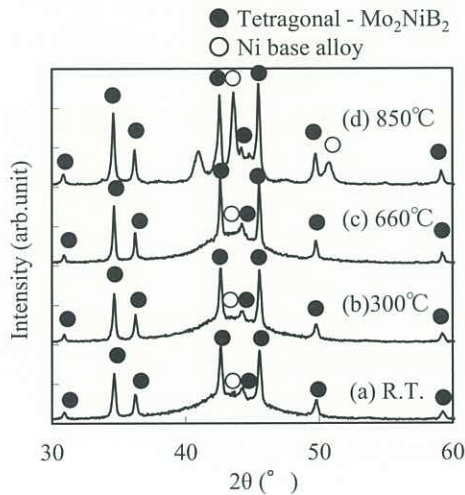


Fig.13 X-ray diffraction patterns of specimen A (a) without heat treatment(R.T.), (b) after heat treatment at 300°C, (c) 660°C and (d) 850°C.

Fig.13に、各温度にて熱処理した溶射材AのX線回折結果を示す。660°Cの熱処理まではNi基合金の回折ピークに大きな変化は認められないものの、850°CではNi基合金の結晶化が確認された。また、Fig.14に示す皮膜密度と熱処理温度の関係からも、耐トルク特性の変化が始まる300°C以上では緩やかに密度が高くなり、700°Cでは大きく上昇することが分かった。これらの結果は、Fig.12のTMA測定で得られた内容を裏付けているものと考えられる。

以上の結果から、溶射材を熱処理することによるトルク値の低下は、結合相であるNi基合金のアモルファスの構造緩和過程に起因した脆化が原因と推察される。また、熱処理によるトルク値の低下を抑えるには、溶射後のNi基合金のアモルファス化を抑えることができるアトマイズ粉末の使用が有効であると考えられ、また、アモルファス相の結晶化が始まる温度以上での熱処理もトルクの改善が見

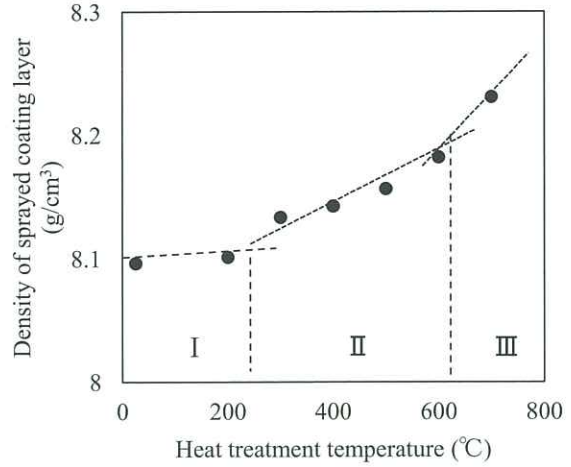


Fig.14 Relation between density of sprayed coating layer and heat treatment temperature for specimen A. (Region I, II, III indicate no-change, structural relaxation, crystallization process, respectively.)

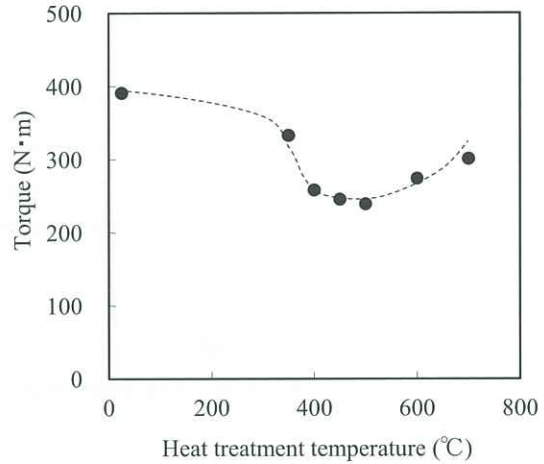


Fig.15 Relation between torque value and heat treatment temperatures for specimen C.

込まれることが推測される。

実際に、スクリュとしての有効性を確認するため、スクリュ形状基材に溶射した溶射材Cについて、各温度にて100時間の熱処理を行った後の耐トルク性評価を行った結果をFig.15に示す。熱処理温度の上昇とともにトルク値は低下し、500°Cでは240N・mで極小値を取り、その後熱処理温度の上昇とともにトルク値は高くなることが確認された。この結果は、300°C以上にてNi基合金のアモルファス相の構造緩和によりトルク値が減少し、600°C以上で結晶化が進むことでトルク値が上昇したと推察され、上述の内容と一致することが分かる。なお、射出成形機では、スクリュを回転するモーターの容量を超えるようなトルクが負荷された場合、機械が停止するように設計されており、一般的に外径がφ20mmのスクリュではトルクの限界は196N・mと言われている。溶射材Cは、500°Cまで温度を上げて

も196N・m以上のトルク値を示すことから、スクリュとして十分な耐トルク性を有していると考えられる。

5. 結言

高速フレーム溶射法を用いたMo₂NiB₂系サーメット溶射材の開発を目的として、溶射材の特性に及ぼす溶射粉末の組成および形態の影響、各溶射材の耐熱性を調査した結果、以下の結論を得た。

- (1) 溶射材の耐トルク性は結合相の多い組成が高い値を示し、皮膜硬度については硼化物が多い方が高いことが分かった。また、溶射材を300°C以上で熱処理すると、トルク強度が低下し、皮膜硬度が上昇する傾向を示すことが確認された。
- (2) 溶射材を熱処理することによるトルク値の低下は、結合相であるNi基合金のアモルファス相の構造緩和現象による脆化に起因していると推察され、この低下の抑制には溶射後のNi基合金相中のアモルファス形成を抑えることが重要であり、その1つの手法としてアトマイズ粉末の利用が有効であると考えられる。
- (3) アトマイズ粉末を用いて、スクリュ形状での耐トルク性を調査した結果、トルクリミット以上の良好な耐トルク性を示し、樹脂成形機スクリュへの適用が期待できると考えられる。

引用文献

- 1) 駒井正雄, 高木研一, 渡辺忠雄: 日本金属学会誌, 56 (1992), 670.
- 2) M. Yonetsu, Y. Yamasaki, and K. Takagi: Proceedings of 2000 Powder Metallurgy World Congress, (2000), 1277.
- 3) 高木研一: までりあ, 36 (1997), 1139.
- 4) 平田浩郎, 岩永健吾, 山崎裕司, 高木研一: 粉体および粉末冶金, 53 (2006), 447.
- 5) 溶射技術入門, 日本溶射協会, (2006), 1.
- 6) 原田良夫: セラミックス, 43 (2008), 396.
- 7) X線回折ハンドブック, 株式会社リガク, (2006), 82.
- 8) 鈴木壽: 超硬合金と焼結硬質材料, 丸善, (1986), 67.
- 9) 弘津禎彦, 平田秋彦: 顕微鏡, 45 (2010), 250.
- 10) 高木研一, 駒井正雄: 熱処理, 32 (1992), 185.
- 11) 溶射技術入門, 日本溶射協会, (2006), 7.
- 12) 早乙女康典, 網谷健児: 東北大学金属材料研究所付属研究施設関西センター News Letter, 17 (2011), 3.
- 13) 鈴木謙爾, 藤森啓安, 橋本功二: アモルファス金属の基礎, オーム, (1982), 23.
- 14) 長尾直子, 小牧正博, 倉橋隆郎, 針原保典: 日本金属学会誌, 71 (2007), 742.
- 15) 溶射工学便覧, 日本溶射協会, (2010), 101.
- 16) 鈴木謙爾, 藤森啓安, 橋本功二: アモルファス金属の基礎, オーム, (1982), 83.
- 17) 安田吉伸, 所敏夫: 滋賀県東北部工業技術センター平成19年度研究報告書, (2008), 4.

UGT1A1の遺伝子多型を判別する DNAチップキットの開発

平山幸一*・伊藤 茜*²・細谷真悠子*³・山野博文*⁴

Development of DNA Chip for Detection of *UGT1A1* Polymorphisms

Koichi HIRAYAMA, Akane ITO, Mayuko HOSOYA, Hirofumi YAMANO

Synopsis : The toxicities of irinotecan, which is one of anti-cancer drugs, have been reported to correlate with the *UGT1A1* polymorphisms (*UGT1A1**28 and *UGT1A1**6) . In order to detect these polymorphisms, we have developed a DNA chip made by the GENE SILICON which is Toyo Kohan' s original substrate. In order to improve the DNA chip detection accuracy, we examined PCR conditions, hybridization conditions and washing conditions. In addition, the threshold to judge the allele type was established by using 952 DNA samples. By the use of this threshold, we evaluated the correlation with the Sanger sequencing. As a result, all alleles were consistent. We were able to develop the good precision DNA chip to detect *UGT1A1**28 and *UGT1A1**6.

Keywords : GENE SILICON; DNA chip; gene polymorphism; *UGT1A1* gene

1. 緒言

近年、ヒトゲノム解析の発展により、遺伝子情報と薬剤の薬効や副作用などとの関連が徐々に明らかになってきており、個人の遺伝子情報に基づき治療方針を決定する個別化医療が身近になっている。遺伝子情報と薬効や副作用との関係性の研究開発が進み、多くの医薬品に対する遺伝子マーカーが発見されることで、多様な遺伝子マーカーの組み合わせを同時に検出できる遺伝子診断ツールが非常に有用となる。その一つの検出・診断ツールとして、DNAチップを用いた遺伝子診断キットが挙げられる。

抗がん剤イリノテカン¹は肺がんや消化器系のがんに広く適用されている抗がん剤の一つであるが、このイリノテカンの代謝酵素UGT1A1によって強い抗がん作用を有するSN-38となる。UGT1A1の発現や酵素活性が弱い患者では、重篤な副作用発現のリスクが上昇し、この副作用リスクと遺伝子多型 (*UGT1A1**28及び*UGT1A1**6) との関連が知られている^{1,2)}。

今回、我々はDNAを高密度に固定化できる東洋鋼板製ジーンシリコン³⁾を用いて、*UGT1A1*遺伝子多型を判定するDNAチップキットを開発した。本DNAチップキットを用いて*UGT1A1**28及び*UGT1A1**6の遺伝子多型 (Fig. 1) を判定することで、塩酸イリノテカン投与予定患者に対して副作用発現リスクを見積もる事が出来ることから、患者の「生活の質 (Quality Of Life)」の向上に貢献するものとする。

本DNAチップキットの開発にあたり、まずヒトDNA試料を用いて目的とするDNA領域のみを増幅するPCR条件を検討し、その増幅産物を用いてDNAチップとハイブリダイズ反応させて、各遺伝子型を判別するためにハイブリダイズ反応の特異性が最も向上するハイブリダイズ条件の検討をした。そして、これらの条件のもとで、遺伝子型が既知のDNA試料を用いて、各遺伝子型を判定するための各閾値の設定を行った。最後に、既存の*UGT1A1*遺伝子型判定法との判別結果を比較し、本DNAチップの性能を確認した。

* 事業推進室 バイオチップ技術グループ 副主事
*² 技術研究所 薄板材料グループ
*³ 事業推進室 バイオチップ技術グループ
*⁴ 事業推進室 バイオチップ技術グループ グループリーダー

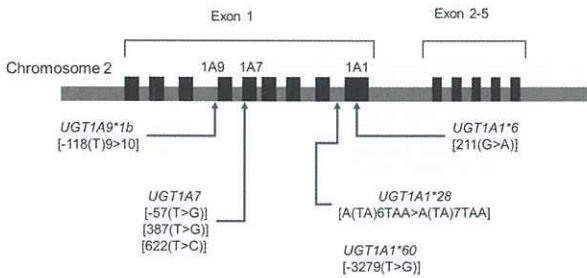


Fig.1 Schematic representation of *UGT1A* gene and genetic polymorphism

2. 方法

DNAチップを用いた遺伝子型の検査フローを下記に示す。

ヒトゲノム抽出 ⇒ PCR ⇒ ハイブリダイズ反応 ⇒ 洗浄 ⇒ 蛍光検出

患者より抽出したゲノムDNAから、検査に必要な遺伝子部分を選択的に増幅する (PCR)。この増幅産物を一定の環境下でDNAチップと接触させて反応させる (ハイブリダイズ反応)。DNAチップには、それぞれの遺伝子型に対応したDNAプローブが予め固定化されており、増幅産物中に該当するDNAが存在すればハイブリダイズ反応をする。反応後は未反応DNAを洗浄し、蛍光検出機にて測定する。増幅産物には蛍光標識を施しているため、外部からDNAチップへ励起光を照射するとハイブリダイズ反応量に応じて蛍光を発生する。以下に詳細な試験方法を示す。

2.1 DNAチップの作製と試験方法

2.1.1 DNAチップの作製

3mm角のシリコン基板にDLC (Diamond Like Carbon) をイオン化蒸着法により成膜 (約40nm) し、各種反応溶液中へ浸漬処理させて、アミノ基及びカルボキシル基を順次導入した後、カルボキシル基をN-ヒドロキシスクシンイミド (NHS (N-Hydroxysuccinimide)) でエステル化させて、活性エステルが表面修飾された基板「ジーンシリコン」を作製した。活性エステルは、DNAの末端に修飾されたアミノ基とアミド結合を形成するため、ジーンシリコンに各種プローブDNAをDNAスポット装置 (SPBIO2000, 高電工業株式会社) にてスポット (φ150 μmの液滴) し、共有結合をさせることで、チップと固定化できる。

*UGT1A1*28*及び*UGT1A1*6*を検出するため、それぞれのアレルタイプに対するプローブDNAをジーンシリコンにスポットした (Table 1)。その後、チップとの固定化処理を行い、固定化されなかったプローブDNAを洗浄により除去して、DNAチップを作製した。その後、DNAチッ

Table 1 DNA probes

Polymorphisms	Allele type	Probe name
<i>UGT1A1*28</i>	wild	1*28W
	variant	1*28V
<i>UGT1A1*6</i>	wild	1*6W
	variant	1*6V

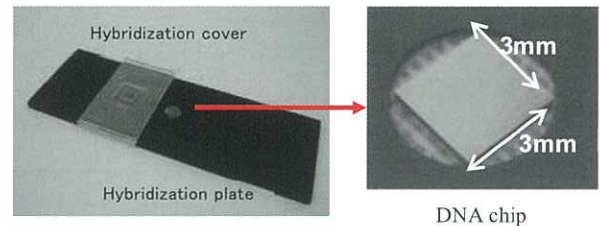


Fig.2 GENE SILICON DNA chip

プを1枚ずつ専用のハイブリダイズ用プレートに載せた (Fig.2)。

2.1.2 DNA試料からのDNA増幅及び蛍光標識

DNA試料は匿名化されたヒトDNA試料を用いた。PCR液は、Table 2に示した組成で調製した。またこのとき、プライマーミックスはTable 3に示した配列のDNAを用い、*28 reverse及び*6 forwardに蛍光を標識した。PCR装置 (Mastercycler proS, エッペンドルフ株式会社) にてPCRを行い、DNAを増幅した。

Table 2 PCR components

component	volume(μL)	final conc.
Primer mixture	1.0	variable
dNTP mixture	1.0	200 μmol/L each
10×PCR buffer	2.0	1×
Taq DNA polymerase	0.2	0.5 U/μL
Water	10.8	-

Table 3 Primer sequences

Primer	Sequences (5'→3')
*28 forward	TAGTCGTCCTTCTTCCTCTCTGGT
*28 reverse	ATGGCGCCTTTGCTCCT
*6 forward	CCATGCTGGGAAGATACTGTTGA
*6 reverse	GATCACACGCTGCAGGAAAG

2.1.3 ハイブリダイズ及び蛍光検出

得られた増幅産物とハイブリダイズ緩衝液 (2.25×SSC/0.23%SDS) とを2:1で混合した。この混合液をDNAチップ上に滴下し、ハイブリダイズカバーを被せて、ハイブリダイズ反応を行った。ハイブリダイズ反応はハイブリダイゼーションインキュベーター (HB-100, タイテック株式会社) を用いた。

ハイブリダイズ反応後に、ハイブリダイゼーションインキュベーターから取り出し、素早くハイブリカバーを外し

てDNAチップを洗浄液 (0.01×SSC/0.1 w/v% SDS溶液) に5分間浸漬して洗浄を行った後、リンス液 (1×SSC) に浸漬した。

ハイブリダイズプレートをリンス液から取り出し、余分なリンス液を拭き取り、専用蛍光検出器 (BIOSHOT, 東洋鋼板株式会社) にて蛍光検出画像を得た。

2.1.4 蛍光強度値及び判定値の算出

蛍光検出画像からそれぞれのスポットの輝度の中央値を算出し蛍光強度とした。さらに、遺伝子型を判別する指標として、以下の式を用いて判定値 (Index) を算出した。

$$\text{判定値} = \frac{\text{変異型アレルの蛍光強度}}{\text{野生型アレル蛍光強度と変異型アレルの蛍光強度の平均値}}$$

2.2 実験内容

2.2.1 PCR増幅条件の検討

ヒトゲノムから検査対象となる遺伝子部分を選択的に増幅するPCR増幅条件について、DNAチップでの検出に効率が良い増幅条件を選択するために、アニーリング温度、プライマー濃度、そしてPCRサイクル数を検討した。

(1) アニーリング温度の設定

PCR条件 (Table 4) のうち、プライマーが鋳型DNAと結合するアニーリング温度を60, 62, 64, 66, 68又は70°Cとして、PCRを行った。得られた増幅産物をDNA/RNA分析用マイクロチップ電気泳動装置 (MultiNA, 株式会社島津製作所) にて解析した。

(2) プライマー濃度及びPCRサイクル数の設定

蛍光標識したプライマー (*28 reverse及び*6 forward) と未標識のプライマー (*28 forward及び*6 reverse) を Table 5に示した濃度で調製し、各プライマー濃度において31, 33, 35, 37, 39, 41, 43または45サイクルのPCR (Table 4) を行った。ただし、5:1及び10:1は、31, 33及び35サ

イクルのみとした。所定のPCRサイクル終了後、増幅産物を回収し、それぞれをチップとハイブリダイズ反応させて各遺伝子型 (*28, *6) の野生型プローブ及び変異型プローブの蛍光強度により評価を行った。

2.2.2 ハイブリダイズ反応条件の検討

増幅された遺伝子型をDNAチップで検出するために、特異性の高いハイブリダイゼーションの条件を反応温度に着目して検討した。具体的には、ハイブリダイゼーションインキュベーターを用いて52, 54, 56, 58又は60°Cでそれぞれ1時間反応させ、蛍光強度と判定値から評価を行った。

2.2.3 洗浄条件の検討

洗浄液 (0.01×SSC/0.1 w/v% SDS溶液) の液温を15, 20, 25, 30又は35°Cになるよう調整した。ハイブリダイズ後、各温度の洗浄液でUGT1A1プレートを5分間洗浄した。洗浄後、検出するまでUGT1A1プレートをリンス液 (1×SSC) に浸した。また、洗浄しないUGT1A1プレートは、ハイブリダイズ反応終了後、直ちにリンス液に浸した。これらについて判定値から遺伝子型の判定する特異性の評価を行った。

2.2.4 遺伝子型判定のための閾値設定

野生型ヒトDNA試料、ヘテロ型ヒトDNA試料、変異型ヒトDNA試料を用いて判定閾値の設定試験を行った。このとき、DNA試料は同一のものを複数回使用した。

2.2.5 既存遺伝子型判定法との相関性試験

105例のヒトDNA試料を用いて、既存の検査方法との相関性を確認するため、本DNAチップキットとダイレクトシーケンス法で*6及び*28の遺伝子型判定を行った。

3. 結果及び考察

3.1 PCR増幅条件の検討

(1) アニーリング温度の設定

PCRでのアニーリング温度を60～70°Cまで2°Cずつ変化させて得られた増幅産物を電気泳動した結果をFig.3に示した。

アニーリング温度が60及び62°Cのとき、ごくわずかに非特異的な増幅産物が生じたが、アニーリング温度64°C以上では消失した。この非特異的な増幅産物が全増幅産物中に占める割合を算出したところ、1%以下であった。また、アニーリング温度が68及び70°Cでは増幅産物量は減少した。

最近接塩基対法⁴⁾を用いてプライマーのTm (融解温度;Melting Temperature) を算出したところ、各プライマーのTm値は66°C付近であり、アニーリング温度を68°C以上にすると、得られた増幅産物量は低下した。これは、

Table 4 PCR cycles

Step	Temp.	time	Cycles
pre-denaturation	95°C	5 min	1
denaturation	95°C	30 sec	31-45
annealing	60-70°C	30 sec	
extension	72°C	30 sec	
final extension	72°C	30 sec	1

Table 5 Primer concentration ratio

Primer concentration ratio	Fluorescein-labeled primer (μmol/L)	Non fluorescein-labeled primer (μmol/L)
1.5:1	6.0	4.0
2:1	6.0	3.0
3:1	6.0	2.0
5:1	6.0	1.2
10:1	6.0	0.6

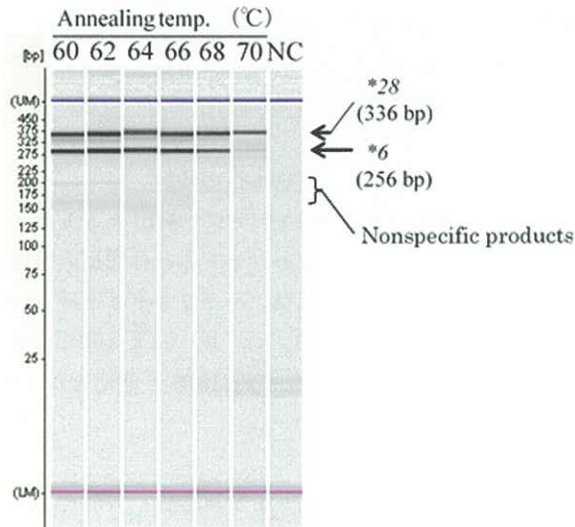


Fig.3 Effect of the annealing temperature of PCR

アニーリング温度を高くすると、鋳型DNAとプライマーがハイブリダイズしにくくなったため、PCRで生じた増幅産物が減少したと考えられた。

また、アニーリング温度が60及び62°Cのとき、副産物である非特異的増幅産物のごくわずかに生じた。この非特異的増幅産物が本DNAチップキットの遺伝子型判定に及ぼす影響を評価する必要があるかもしれないが、アニーリング温度を64又は66°Cにすることで非特異的増幅産物が生じなくなることから、非特異的増幅産物が、本DNAチップキットの遺伝子型判定に影響を及ぼす可能性は極めて低いものと結論付けた。

(2) プライマー濃度及びPCRサイクル数の設定

各サイクル時点の増幅産物を用いて、本DNAチップと56°Cで1時間のハイブリダイズ反応を行い、得られた蛍光強度値(2試行の蛍光強度値の平均値)をFig.4 (*28)及びFig.5 (*6)に示した。

プライマー濃度比について着目すると、プライマー濃度比が3:1のときで極大を認め、5:1及び10:1では蛍光強度値の低下が認められた。さらに、プライマー濃度比が1.5:1, 2:1及び3:1の条件下でのPCRサイクル数と蛍光強度値との関係について着目すると、35, 37又は39サイクルで蛍光強度値が最大となった。

本DNAチップキットにおいて、より高い信頼性を確保するには、より多くの増幅産物が得られ、高い蛍光強度値が得られることが望ましい。したがって、本DNAチップキットのプライマー濃度比は「3:1」に、PCRサイクル数は「37サイクル」とした。

3.2 ハイブリダイズ反応条件の検討

3.1節にて検討した最適なPCR増幅条件にてPCRを実施した後、ハイブリダイズ温度を52, 54, 56, 58又は60°C

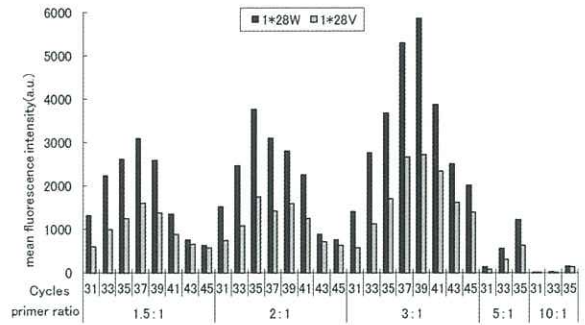


Fig.4 Effect of the number of PCR cycles and primer concentration ratio to mean fluorescence intensity of *28

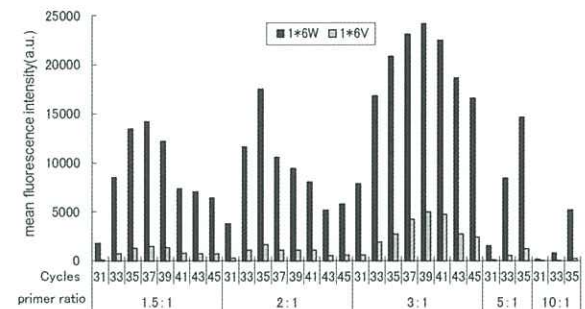


Fig.5 Effect of the number of PCR cycles and primer concentration ratio to mean fluorescence intensity of *6

として、それぞれ1時間ハイブリダイズを行い、蛍光強度と判定値から評価を行った。得られた蛍光強度値(2試行の蛍光強度値の平均値)をFig.6 (*28)及びFig.7 (*6)に示し、判定値(2試行それぞれの値)をFig.8 (*28)及びFig.9 (*6)に示した。

蛍光強度値はハイブリダイズ温度が52°Cのとき最も高く、ハイブリダイズ温度の上昇とともに値は低下した。

*28の判定値についてはハイブリダイズ温度の上昇とともに野生型の判定値は低下し、変異型の判定値は上昇し、56°Cのときに最小と最大を示した。さらにハイブリダイズ温度を上昇させると野生型の判定値は上昇し、変異型の判定値は減少した。また、*6の判定値については、ハイブリダイズ温度の上昇とともに野生型の判定値は著しく低下し、変異型の判定値はわずかに上昇した。56°C以上では野生型及び変異型の判定値は大きな変動を示さなかったが、ヘテロ型の判定値は減少した。

ハイブリダイズ温度が低いあるいは高いと増幅産物とDNAプローブとが特異的にハイブリダイズできず、野生型及び変異型の判定値が1.0に近づく場合があると考えられる。本試験で検討した結果、ハイブリダイズ温度が低い52°Cの場合、*28の変異型判定値及び*6の野生型判定値が、温度が高い58°C及び60°Cの場合、*28の野生型及び変異型判定値が1.0に近づいており、これらの温度では特異的なハイブリダイズができないことが明らかとなった。

また、特異的にハイブリダイズしている温度は54°C～56°Cであると考えられるが、本DNAチップキットのハイ

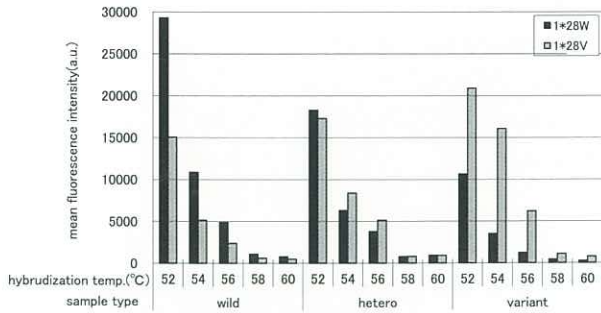


Fig.6 The relationship between hybridization temperature and mean fluorescence intensity of *28

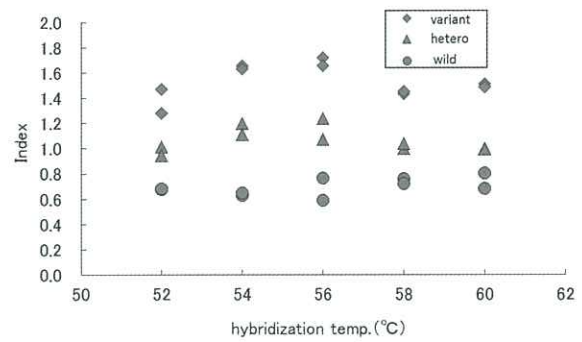


Fig.8 The relationship between hybridization temperature and *28 index

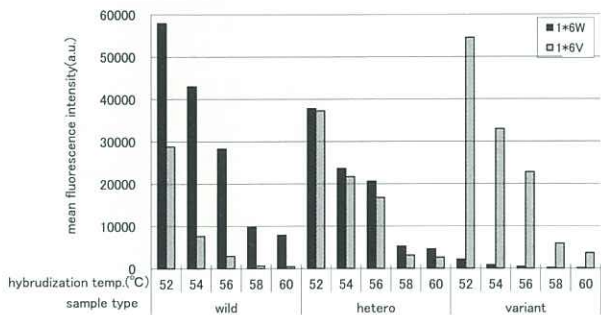


Fig.7 The relationship between hybridization temperature and mean fluorescence intensity of *6

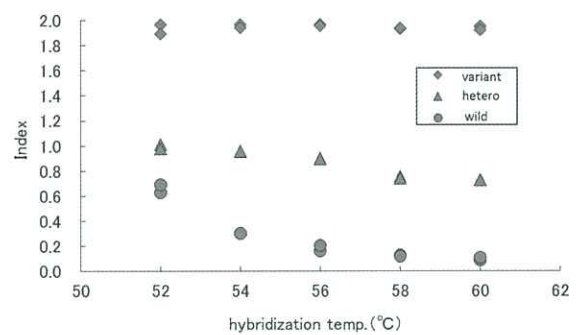


Fig.9 The relationship between hybridization temperature and *6 index

ブリダイズ温度設定にあたっては、ハイブリダイズ温度の低下が製品の信頼性低下を招くことが明らかとなり、ハイブリダイズ反応を行う恒温槽などの開閉に伴う温度低下リスクを回避するため、ハイブリダイズ温度を56°Cに設定することとした。

3.3 洗浄条件の検討

洗浄液の温度を15~35°Cとしたとき、及び洗浄液に浸漬しなかったとき(-)の各条件における*28および*6の判定値をFig.10に示した。

判定値は洗浄液の液温の上昇に伴い、特異性が向上した。しかしながら、液温が15~20°Cでは洗浄しなかったものと判定値が近い値を示し、35°Cでは*28の野生型の判定値が1.0に近づき、特異性を示さなかった。

使用した洗浄液での各プローブDNAの推定Tm値は約30°Cであり⁵⁾、本試験でも30°C付近で最も高い特異性が得られる結果となった。液温が35°Cのとき、*28野生型の判定値が1.0に近づき特異性を示さなかったものの、*6野生型の判定値は大きく変動せず、特異性を示したままだった。この原因としては、*28はTAの繰り返し配列であるのに対し、*6は一塩基多型であり、この違いによるものと考えられる。Tmを超える洗浄液温度では、TA繰り返し配列を有する*28増幅産物とプローブDNAとのハイブリダイズ反応が不安定となり、特異性が消失した可能性が考えられる。

一方、20°C以下では洗浄しなかったものと判定値が大き

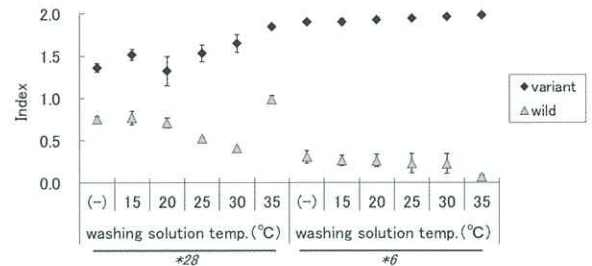


Fig.10 Effect of washing solution temperature to *28 and *6 index

く変わらなかったことから、ほとんど非特異的なハイブリダイズ反応を除去することができず、本DNAチップキットの信頼性をより高いものにするためには、20°C以下及び35°C以上は望ましくないと結論付けた。

したがって、洗浄液の液温は25~30°Cに設定することとした。

3.4 遺伝子型判定のための閾値設定

判定値閾値算出に当たって実施した試験数をTable 6に示した。得られた各遺伝子型の判定値の平均値及び標準偏差をもとに遺伝子型を判定するための閾値を定め、Fig.11に示した。

また、各遺伝子型の判定閾値間はいずれの遺伝子型としても判定することができないと考えられるため、「判定不能」と設定した。

Table 6 The number of genotyped sample

genotype	*28	*6
Wild type	373	597
Hetero type	352	215
Variant type	227	140

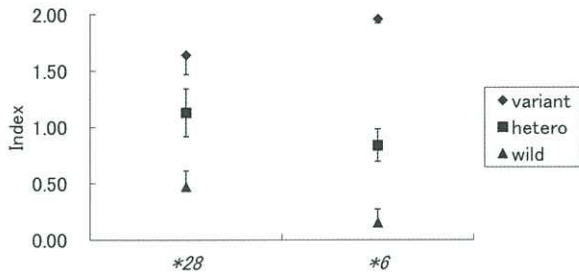


Fig.11 The determined thresholds of *28 and *6 index

3.5 既存遺伝子型判定試薬との相関性試験

DNA試料105例を用いて、本DNAチップキット及びダイレクトシーケンス法とで遺伝子型判定を行った。その結果、すべての試料において遺伝子型が一致した。このことから、本DNAチップキットは既存の遺伝子型判定法と同等の判別性能を有し、良好な相関性を有することが明らかとなった。

4. 結言

本DNAチップキットにおいてDNAの増幅条件とDNAチップとのハイブリダイズ反応条件の検討を行い、最適な条件を得ることができた。また、遺伝子型の判定を決定するための閾値の設定を行った。そして、既存の遺伝子型判定キットと判定結果を比較し、良好な相関性が得られた。

さらに、本DNAチップキットは2種類の遺伝子多型を判別するものであるが、それに加え、*UGT1A1*60*, *UGT1A7*12* (-57), *UGT1A7*2*, *UGT1A9*1b*のSNPと

組み合わせて検査することで、抗がん剤イリノテカンを用いた抗がん剤治療の副作用リスクを高精度に予測することができる知見が得られている⁶⁾。今後はこれらの6種の遺伝子多型を1枚のDNAチップ上で判別できるキットの開発をすすめる。

DNAサンプルのご提供とダイレクトシーケンス解析においては、山口大学大学院医学系研究科 消化器・腫瘍外科学 岡 正朗前教授 (現山口大学学長), 碓 彰一准教授, 恒富 亮一助教, 山口大学医学部附属病院 臨床検査部 岡山直子先生のご協力をいただきました。感謝とともに御礼申し上げます。

引用文献

- 1) Y. Ando, H. Saka, M. Ando, T. Sawa, K. Muro, H. Ueoka, A. Yokoyama, S. Saitoh, K. Shimokata, and Y. Hasegawa: *Cancer Res.*, **60** (2000), 6921.
- 2) H. Minami, K. Sai, M. Saeki, Y. Saito, S. Ozawa, K. Suzuki, N. Kaniwa, J. Sawada, T. Hamaguchi, N. Yamamoto, K. Shirao, Y. Yamada, H. Ohmatsu, K. Kubota, T. Yoshida, A. Ohtsu and N. Saijo: *Pharmacogenet Genomics*, **17** (2007), 497.
- 3) 岡村 浩, 山野 博文: *New Diamond*, **29-2** (2013), 17.
- 4) W. Rychlik, W. J. Spencer and R. E. Rhoads: *Nucleic Acids Res.*, **18-21** (1990), 6409.
- 5) J. Meinkoth and G. Wahl: *Anal Biochem.*, **38-2** (1984), 267.
- 6) S. Hazama, H. Mishima, R. Tsunedomi, Y. Okuyama, T. Kato, K. Takahashi, H. Nozawa, H. Ando, M. Kobayashi, H. Takemoto, N. Nagata, S. Kanekiyo, Y. Inoue, Y. Hamamoto, Y. Fujita and Y. Hinoda: *Cancer Sci.*, **104-12** (2013), 1662.

東 洋 鋼 鋳

Vol.38

平成27年3月印刷
平成27年3月発行

〔非売品〕 〔禁無断転載〕

発行責任者	山口県下松市東豊井1296の1				
	森	賀	俊	典	
印刷人	山口県下松市東柳1丁目2の8				
	佃	印	刷	所	
発行人	山口県下松市東豊井1296の1				
	東洋鋼鋳株式会社技術研究所				