ISSN 1884-1813

平成２９年度

研究報告書



滋賀県東北部工業技術センター

目　　次

有機環境係

１．高耐久撥水表面処理方法の確立 ····· １

２．加熱加湿法によるサンプリングバックの高効率洗浄法の開発（第２報） ···　４

３．プラスチックの濡れ性に関する研究 ····· １０

　　－ポリマーブレンドによるポリプロピレンの濡れ性向上－

４．セルロースナノファイバーを用いた導電助剤の開発 ····· １５

繊維・デザイン係

５．ブランドの創生を目指した繊維地場産品の開発と発信 ····· ２１

６．天然繊維を用いた新素材の試作開発 ····· ３２

７．異形断面化と吸湿・吸水性の制御による速乾性綿繊維の開発(第２報) ····· ３６

８．近江扇子の開発、提案（第１報） ····· ４２

　　－レーザー加工機を使用した扇面デザイン－

９．バーチャル仏壇アプリケーションの開発（第２報） ····· ４５

機械システム係

１０．硬質粒子分散型摺動部材の開発に関する研究 ····· ５０

１１．CAEを用いたバルブ性能評価に関する研究 ····· ５６

金属材料係

１２．太陽電池の新規形成法に関する研究 ····· ６０

１３．鉛フリー銅合金の防食技術の開発（第３報） ····· ６４

高耐久撥水表面処理方法の確立

有機環境係　上田中　隆志

Study on a high durable water repellant surface

Kamitanaka Takashi

超撥水表面は、水滴付着防止およびセルフクリーニング機能などの観点から、注目されている。しかし、固体表面に微細な凹凸構造などを形成する必要があり、その耐久性の不足から実用化が困難である。本研究では、耐久性があり、安価な材料で超撥水表面を作成することを目的に、ポリメタクリル酸メチル板表面の撥水化について検討を行った。その結果、表面にフッ素樹脂微粒子層を形成することで、超撥水表面を形成することができた。

１．はじめに

撥水性は、日常生活で目の当たりにする様々な製品に利用されており、その多くが、表面にコーティング剤を塗布する方法を取っている。たとえば、自動車の窓ガラスに撥水性のシリコーン系化合物を塗布する方法などがよく知られている。特に撥水性のなかでも、超撥水と呼ばれる高い撥水性を示す材料が注目されている。超撥水は､材料表面で水滴が水玉の形状となり、水滴をはじくだけでなく、表面に形成した水滴が自然に転がり落ち、表面に堆積しない。さらに、転がり落ちるときに、物体表面に付着したゴミを洗浄してくれる、セルフクリーニング機能も期待できる。天然には、蓮の葉やバラの花弁など、超撥水性を有するものが存在し、このセルフクリーニング機能を利用している。これを模倣するなどして、多くの研究者が様々検討している [1)]。しかし、これらを代表とする超撥水表面は、耐久性などの問題で実用化に至っていない。

本研究では、耐久性が高く、かつ安価な材料を用いて、超撥水表面を形成することを目的として検討を行っている。本報告では、親水性であるアクリル樹脂表面に撥水性樹脂であるPTFE 樹脂の微粒子を塗布して撥水性の付与を行い、その塗布の方法について検討を行ったので報告する。

２．実験

２．１　材料および装置

材料は、すべて入手可能な市販品を用いた。超臨界二酸化炭素処理装置は、当センター保有の装置（日本分光（株）製、特注品）を用いた。接触角の評価には、DropMaster DM500（協和界面科学（株））を用いて評価を行った。

２．２　樹脂表面の撥水性の付与

アクリル板(15 mm×20 mm×3 mm)の表面に、フッ素樹脂微粒子を混合したグリースを塗った。耐圧容器（SUS316 製）に、この板を封入し、超臨界二酸化炭素によりグリース成分の除去を行った。処理後、容器から板を取り出し、表面の観察および接触角の測定を行った。

３．結果および考察

３．１　アクリル樹脂板表面への微粒子塗布方

法の検討

フッ素樹脂微粒子のみをアクリル表面に均一に塗布し、表面にフッ素樹脂微粒子の層を形成することは困難である。このため、塗布を容易にするために、フッ素樹脂微粒子をワックスに分散し、アクリル樹脂板表面に塗布、その後ワックス成分だけを除去することで表面にフッ素樹脂微粒子を残留、均一にフッ素樹脂微粒子で形成される表面の作製を試みた。

ワックスの除去に有機溶剤を用いる場合には、ワックス成分が溶解すると同時に、フッ素樹脂微粒子もあわせて剥がれ落ちることが容易に想像できる。また、溶剤の種類によってはアクリル樹脂が溶解してしまう。そこで、超臨界二酸化炭素の利用について検討を行った。

フッ素樹脂微粒子を分散したパラフィン系ワックスをアクリル板に塗布し、超臨界二酸化炭素による除去を試みたが、ワックス成分の除去は困難であった。次に、フッ素樹脂微粒子を分散したフッ素系グリースについて、同様に超臨界二酸化炭素による処理を行ったところ、ワックス成分のみ除去され、アクリル樹脂板表面に微粒子が残留した。

パラフィン系ワックスに比べてフッ素系ワックスの場合に、超臨界二酸化炭素により効率的に除去できた理由として、超臨界二酸化炭素に対するワックス成分の溶解度が影響していると考えている。超臨界二酸化炭素に対するフッ素系化合物の溶解度が高いことが知られており、本研究で用いたワックスについても同様であった。

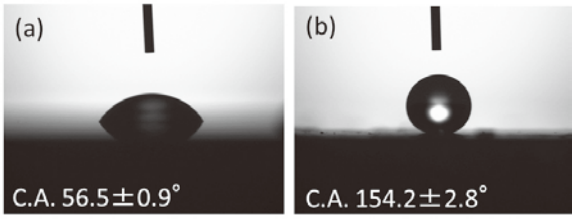


図 1　接触角の評価結果

(a) アクリル樹脂表面

(b)アクリル樹脂にフッ素樹脂微粒子層を形成した表面

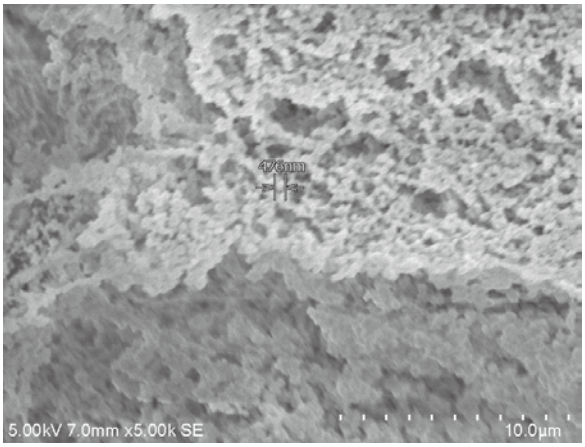


図 2　フッ素樹脂微粒子層化表面の電子顕微鏡像

たと考える。すなわち、フッ素系ワックスが超臨界二酸化炭素に容易に溶解するため、ほとんどワックス成分が除去されたといえる。

３．２　撥水表面の評価

フッ素系ワックスを用い、フッ素樹脂微粒子層を形成したアクリル樹脂表面の水に対する接触角の評価を行った。未処理のアクリル樹脂板表面の接触角が 56° であった。一方、フッ素樹脂微粒子層を表面に形成した樹脂の接触角を評価したところ、接触角 154° と、超撥水表面を得ることができた。

次に、フッ素樹脂微粒子の層を形成した表面の電子顕微鏡像を図２に示す。粒子が凝集し、凹凸形状を形成していることが分かる。これまで報告されている超撥水表面の多くは、表面に凹凸形状を形成しており [2,3]、超撥水表面の形成には欠かすことができない。本検討によって得られた超撥水表面においても、微粒子が凝集することで、凹凸形状を形成し、超撥水表面を得ることができたと考える。

４．まとめ

超撥水表面の作成について検討を行った。親水性の樹脂であるアクリル樹脂表面の超撥水化について検討を行ったところ、フッ素樹脂微粒子をフッ素系グリースに分散したワックスをアクリル板表面に塗布し、ワックス成分のみを除

去することで、アクリル樹脂板表面に微粒子の層を作成した。

今回作製した撥水層は、アクリル樹脂板表面に微粒子で形成された層が乗っているだけなので、引っかきなどで容易に脱落する。また、超臨界二酸化炭素の処理条件によっては、形成される膜が割れてしまうこともあり、均一でないことがある。実用化には、この膜の耐久性の向上をめざすために固定化が必要であるとともに、均一な層を形成する条件について、検討する必要がある。

付記

本研究の接触角測定には公益財団法人 JKA 補助（競輪 18-94）である接触角測定装置を活用して実施しました。

文献

1) 辻井薫監修，“撥水・撥油の技術と材料<<普及版>>”，シーエムシー出版，2014.

2) T. Onda, T. Shibuichi, N. Sato, K. Tsujii, *Langmuir*, **12**, 2125(1996).

3) N. Nishikawa, A. Uyama, T. Kamitanaka, H. Mayama, Y. Kojima, S. Yokojima, S. Nakamura, K. Tsujii, K. Uchida, *Chem. Asin. J.*, **6**, 2400 (2011).

加熱加湿法によるサンプリングバッグの高効率洗浄法の開発（第２報）

東北部工業技術センター　有機環境係　土田　裕也
株式会社テクロム　代表取締役　服部　良平

Development of the New Cleaning Method of Sampling Bags by Humidification Heating (2)

Tsuchida Yuya, Hattori Ryohei

自動車室内の揮発性有機化合物（VOC）の放散試験に用いるサンプリングバッグの洗浄において、加熱加湿法による検討を行った。本試験で一般的に多く使用されているテドラー®バッグにおいて、加湿ガスの洗浄効果を詳細に検討し、効率的な条件を見出した。また、大型バッグの洗浄やアルデヒド類に対する洗浄の効果も併せて検討した。この成果を基にし、より高機能化した「サンプリングバッグ全自動洗浄装置」の開発に繋げる予定である。

１．はじめに

1990 年代半ばから、居住環境に起因する健康影響の問題、いわゆるシックハウス問題が懸念され、その中でも特に化学物質による室内空気の汚染の顕在化・深刻化が指摘される中、厚生労働省は「シックハウス（室内空気汚染）問題に関する検討会」において、ホルムアルデヒドをはじめとする揮発性有機化合物（以下 VOC）13 物質の室内濃度指針値を策定している [1)]。一方、自動車室内も家屋等居住室内と同様、一定の閉鎖空間と見なすことができ、室内 VOC による健康被害リスクがあるといえる。そのため、自動車分野においても VOC の問題は積極的に取り組まれており、2007 年以降、「車室内 VOC 低減に対する自主取り組み」が行われている [2)]。

また、車室内 VOC を管理するためには、材料や部品に含まれる VOC の低減が重要であり、日本自動車技術会規格（以下、JASO）では、自動車部品・内装材からの VOC 放散試験を JASO M902:2011 として制定されている [3)]。本法では樹脂フィルム製 10L サンプリングバック（以下、「バッグ」）を用いて自動車室内部材から気相へ放散する VOC 等を測定する方法について規定されており、ガスクロマトグラフにより定量測定を行う。この際、バッグ内部には、樹脂フィルム原料由来の VOC が存在しており分析に影響を与えるため、使用前に洗浄する必要があるが、現行法（窒素ガスを充填後、加熱し、窒素ガスを除去）では長時間を要するために改善が求められている。ましてや、JASO M903:2015 で制定されたように、バッグの大型化（20～2000L）が進む中、この課題解決は急務である [4)]。

我々は加湿窒素をパージしながら洗浄する加熱加湿法に注目し、温度・湿度条件によるバッグ洗浄効果への影響を検討しながら、高い洗浄力を持ち、洗浄時間を短縮できる「バッグ洗浄法」の開発を目的としている。前回の報告において、高加湿ガスを洗浄に用いることにより、10L のテドラー®バッグをこれまでよりも短時間で洗浄できることを見出した [5)]。しかし、加湿度が洗浄効果に

与える影響については十分な検討がなされていなかった。本研究ではこの点を検討し、より効率的な洗浄条件を見出すことを目的とした。また、洗浄ガス流量や洗浄時間の影響についても検討し、併せて、大型バッグの洗浄およびアルデヒド類に対する洗浄の効果も検討した。

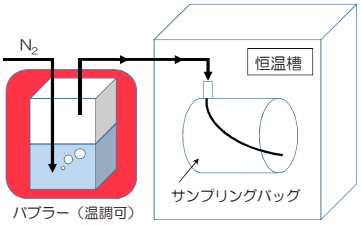


図 1　加湿法によるバッグの洗浄モデル

２．試験方法

２．１　機器・器具

洗浄試験はサンプリングバック全自動加湿洗浄装置（SHC-3、㈱テクロム製）を用いた。本装置は独自のガス導入アタッチメント（特開 2016-166851）を備えており、洗浄ガスによりバッグ内部のガスをパージすることができる特徴を有している。バックは 10L および 30L のテドラー®バックとスカイピア®バッグ（近江オドエアーサービス㈱製）をそのまま用いた。バッグ内に導入するガスは高純度窒素をそのまま用いた。

バッグ内の湿度は、温湿度ロガー（おんどとり TR-72wf、株式会社ティアンドデイ）を用いて測定した。また、バッグ内の VOC ガスの定量はパイロライザー（PY-3030D : マイクロ熱脱着サンプラー使用、フロンティア・ラボ㈱）を備えたガスクロマトグラフ質量分析装置（GCMS-QP2010 Ultra、㈱島津製作所）を用いた。捕集管は Tenax を充填し、十分に洗浄して用いた。バッグ内のアルデヒド類の定量は、DNPH アクティブガスチューブ（柴田科学株式会社）を使用し、液体クロマトグラフ（LC-10、㈱島津製作所）を用いた。

２．２　バッグ洗浄試験

図 1 に示すモデルにおいて、バックを 80℃の恒温槽内に入れて行った。バック内に導入する乾燥・加湿両ガスの流量は特に指定がない場合、共に 0.5L/min とした。加湿機構であるバブラーは純水を 40mL 入れたものを１本もしくは２本用い、バブラー温度を調整することで任意の湿度の洗浄ガスを発生させた。

また、特に指定がない場合、加湿窒素を 90 分間導入したあと、続けて乾燥窒素を 30 分間導入し、計 2 時間の洗浄を行った。洗浄時の様子を図 2 に示す。



図 2　洗浄試験に用いた全自動加湿洗浄装置と恒温槽（左）および洗浄中の様子（右）

２．３　放散試験

２．２により洗浄したバックに、4L の乾燥窒素ガスを充填し、65℃で 2 時間加熱後、バック内ガス 100 mL を捕集管にサンプリングし、内部標準（トルエン-d8, 100ppm）を 1µl シリンジスパイクして、ガスクロマトグラフ質量分析装置にて測定を行った。

分析条件は以下のとおりである。

＜パイロライザー＞
furnace 温度：280℃
Interface 温度：280℃

＜GC＞
カラム : フロンティア・ラボ製 UA-5 (MS/HT, 30m, 0.25mm, 0.25µm)
カラム流量：1.0ml/min（He ガス；線速度制御）
スプリット比：30
昇温条件：40℃(1 分間保持)-20℃/min-300℃(6 分間保持)

＜MS＞
イオン源温度：200℃
測定モード：　Scan/SIM 同時分析
質量範囲：33-500
SIM 条件：m/z = 87, 94, 98

なお、テドラー®フィルムのバッグからは、製造工程における溶媒、原料等に由来すると推定される *N,N*-ジメチルアセトアミド(DMAc)と Phenol が高濃度に検出されることを確認しており、この 2 化合物の定量値を洗浄効果の評価に用いた。

また、アルデヒド類については、ダイヤフラム型ポンプを用い、500mL/min の流速でバッグ内のガス全量を DNPH アクティブガスチューブに吸着・誘導体化後、1.0mL/min の流速でアセトニトリルを本チューブ内に穏やかに通すことにより、アルデヒド類のヒドラゾン誘導体を溶出させ、液体クロマトグラフ装置にて測定を行った。

分析条件は以下のとおりである。

カラム：ジーエルサイエンス製 ODS-3 4μm
（4.6mm, 250mm）
移動相：アセトニトリル／水 = 60 ／ 40
流量：1.0mL/min
試料注入量：20μL（サンプルループ）
カラム温度：40° C
検出器：吸光光度検出器 （波長:360nm）

２．４　バッグ中のアルデヒド類

10L のテドラー®バックとスカイピア®バッグについて、それぞれ２．２によりバッグ洗浄、および、２．３により放散試験を行ったあと、バッグ内に含まれるアルデヒド量を液体クロマトグラフ装置により測定した。

３　結果と考察

３．１　加湿洗浄における湿度の影響

前述のとおり、車室内 VOC を測定する際に用いるバッグを洗浄する必要があり、一般に加熱洗浄法が用いられている。加熱洗浄法において、加湿ガスを用いる（以下、加湿洗浄法）と高い洗浄効果が期待され、45%RH および 90%RH の加湿ガスを用いた洗浄効果の比較試験において、90%RH の洗浄ガスを用いることで洗浄効果を大幅に向上できることを昨年に報告している [5)]。今回、加熱加湿法による洗浄効果をより向上させることを目的とし、加湿ガスの湿度が洗浄に与える効果を詳細に検討した。その結果を図 3 に示す。

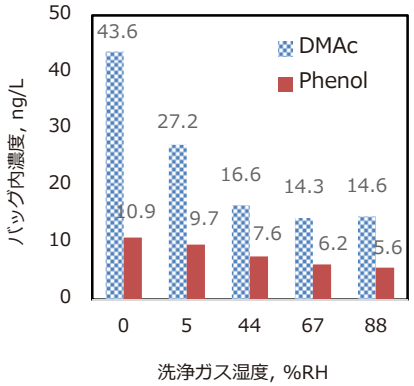


図 3　洗浄ガスの湿度とバッグ内に残存する VOC 濃度の関係

洗浄ガスの湿度が高くなるに従い、バッグ内に残存する VOC が少なくなることが確認され、改めて、加湿ガスによる洗浄効果が確認できた。その効果は DMAc で顕著であり、これは水に対する DMAc の溶解度の高さに関連していると考えられる。一方、約 70%RH 以上では、洗浄効果が飽和しているように見え、更に、高湿度の洗浄ガスを用いると、バッグ内での結露発生の恐れがあることを踏まえると、加湿洗浄では 70%RH のガスを用いることが最適であると言える。

なお、洗浄前のバッグにおける DMAc と Phenol の濃度はそれぞれ約 250ng/L と約 70ng/L であった。

３．２　ガス流量と洗浄時間の影響

これまでの検討において、洗浄ガスの流量は 0.5mL/min、洗浄時間は 120min としていたが、流量と時間が洗浄に与える影響は検討していなかっ

た。一次速度論的に考えると、この条件下では、バッグ内のガスはほぼ 0%まで減少するはずであるが、実際にはそのようなことはなく、洗浄中においても、バッグ内に新たに VOC が発生していることが示唆される。そこで、加熱洗浄において流量を変化させ、ガス流量と洗浄時間の影響を調べることで、一般法の問題点を検討することにした。その結果を図 4、5、6 に示す。

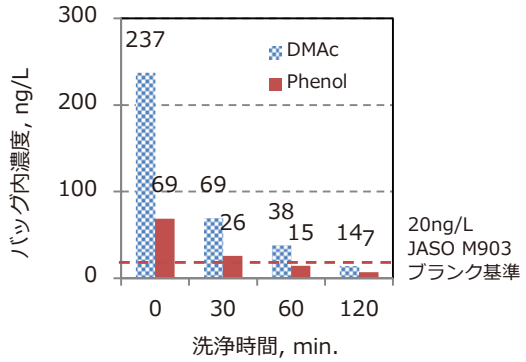


図 4　ガス流量 0.5mL/min における、洗浄時間とバッグ内の残存 VOC 濃度の関係

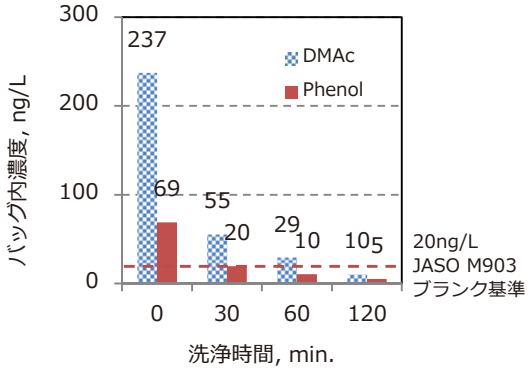


図 5　ガス流量 1.0mL/min における、洗浄時間とバッグ内の残存 VOC 濃度の関係

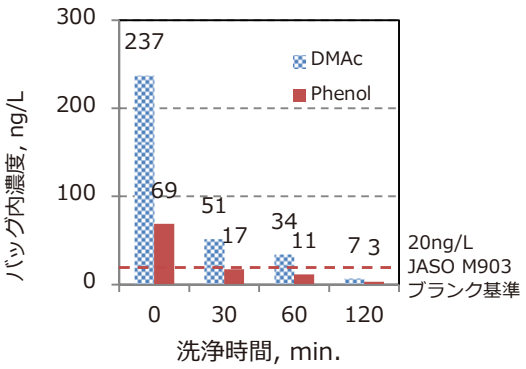


図 6　ガス流量 2.0mL/min における、洗浄時間とバッグ内の残存 VOC 濃度の関係

日本自動車技術会規格 JASO M903（自動車部品－車室内部品－揮発性有機化合物放散測定方法）において、「サンプリングバッグを加熱することによって発生するブランク濃度は、放散試験に影響を及ぼさない程度の低さとする。」と記載されており、具体的には、VOC について捕集管あたり 20ng 以下とされる。バッグからの捕集量は 1L であるため、ブランクのバッグ内濃度を 20ng/L 以下にする必要がある。今回の結果から、一般的な洗浄条件（図 4）では、十分な洗浄ができないことが確認できる。10L のテドラー®バッグにおいては、流量を増やし、120min 以上の洗浄が必要であると言える。本検討は加熱洗浄によるものであり、加湿洗浄を行うことで、より洗浄度が向上することが予想されるものの、よりキレイに、より早く洗浄するために、ましてや、大型バッグの洗浄が必要となってくる中で、ガス流量の見直しも必要になると考える。

また、洗浄中のバッグ内 VOC 濃度は一次速度論的に予測される値と大きく異なる結果となっていることから、洗浄において、バッグを構成するフィルムから連続的に VOC がバッグ内に放出していることを示している。

３．３　大型バッグ洗浄の問題点

これまでは 10L のテドラー®バッグについて洗浄検討を行っているが、JASO M903 で制定されたように、バッグの大型化が進んでいる中、数 100L バッグの洗浄が必要になると予想される。本検討では、その足がかりとして、30L のテドラー®バッグについて洗浄検討を行った。なお、ガス流量、時間共に 10L の場合と同じとした。その結果を図 7 に示す。

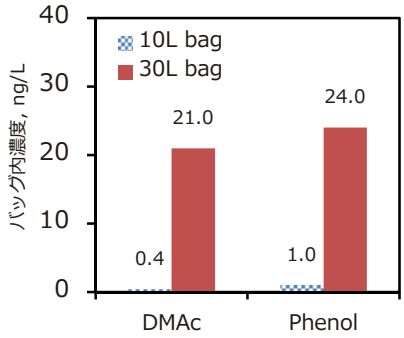


図 7　各容量における洗浄後のバッグ内残存 VOC 濃度

30L において、残存する VOC は DMAc と Phenol を合わせて 45.0ng/L となり、十分な洗浄を行うことができなかった。その原因としては、洗浄時のバッグの形状にあると考えている。本検討で用いている恒温槽の庫内スペースに対し、30L バッグは大きいために、折り曲げるようにして静置し、洗浄試験に供した。そのために、洗浄ガスがバッグ内に十分に行き渡らなかった可能性が高い。洗浄にあたって、バッグを折り曲げることなく静置することが重要であり、洗浄に十分な大きさの恒温槽が必須であると言える。また、バッグが大型化したことにより、テドラー®フィルムから発生する VOC の絶対量が多くなったことも影響しているかもしれない。

なお、大型バッグを洗浄するにあたり、洗浄ガス流量を大きくする必要が出てくるが、現在市販されているバッグのスリーブ径は最大で 8mm であり、大きい径のガスチューブを用いることができず、ガス流量は 2L/min までに限られる。この部分の形状についても今後の検討課題であると考える。

３．４　各バッグにおけるアルデヒド類含有状況とそれらに対する加湿洗浄の効果

JASO M903 に規定される試験を行うにあたり、今後バッグの大型化が進む中で、作業環境の側面に注目すると、（バッグ洗浄時および放散試験時ともに）バッグ内から排気される VOC が作業者に与える影響を考えねばならない。そこで各バッグに含まれるアルデヒド類の調査およびそれらに対する加湿洗浄の効果を検討した。なお、バッグには 10L テドラー®バッグの他、比較的安価な 10L スカイピア®バッグを用いた。スカイピア®バッグは、EVOH を主原料とした多層構造（ラミネート）フィルム製のバッグである。25℃および 80℃で 2 時間静置後に両バッグ内部に存在するアルデヒド量を図 8 示す。

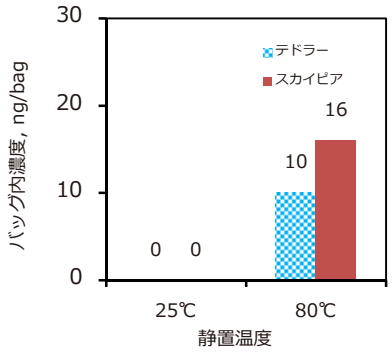


図 8　一定温度静置後にテドラー®バッグおよびスカイピア®バッグ内部に含まれるホルムアルデヒド濃度

80℃に静置した場合、両バッグにおいてホルムアルデヒドが検出された。その濃度は 1 μg/m³程度あり、問題となるような高いものではないが、バッグの大型化や再利用を検討するにあたり、管理をする必要があると考える。本検討でこれらバッグについて加湿洗浄を施したところ、良好な洗浄効果を確認しており、現在も検討中である。ホルムアルデヒドは高い水溶性を有しており、加湿ガスが有効に作用していると考えられる。

４．まとめ

自動車の車室内にある様々なパーツから揮発する VOC の検査法として、サンプリングバッグを用いた方法が広く採用されており、その試験において、使用する新品のサンプリングバッグを洗浄する必要がある。本研究では、この洗浄を効率的に行う技術の開発を行った。

加湿洗浄法は加熱洗浄法と比較し、優れた洗浄効果を示すが、その際の加湿ガスの湿度は 70%RH が最適であることを見出した。また、10L テドラー®バッグにおいて、一般的な洗浄条件では十分な洗浄ができないことがあることを確認し、今後、大型バッグの洗浄が必要となる中で、ガス流量等、一般法における洗浄条件の見直しも必要になることが示唆された。加えて、洗浄時にバッグを折り曲げることなく静置する必要があること、また、テドラー®バッグ、スカイピア®バッグにおいて、80℃静置時に内部にホルムアルデヒドが発生するものの、加湿洗浄により十分に除去できる可能性があることが示唆された。

自動車部品の VOC 放散測定におけるバッグが大型化する傾向にある中、「より簡便に、より短時間で、よりクリーンに」バッグを洗浄できる手法の開発を今後も引き続き行う予定である。

文献

1) 厚生労働省：シックハウス（室内空気汚染）問題に関する検討会
http://www.mhlw.go.jp/stf/shingi/other-iyaku.html?tid=128714
2) 一般社団法人自動車工業会：車室内 VOC（揮発性有機化合物）低減に対する自主取り組み
http://www.jama.or.jp/eco/voc/
3) JSAE オンデマンドライブラリー
http://www.bookpark.ne.jp/cm/jsae/particulars.asp?content_id=JSAE-m902-11-PDF
4) JSAE ンデマンドライブラリー
http://www.bookpark.ne.jp/cm/jsae/particulars.asp?content_id=JSAE-m903-15-PDF
5) 土田裕也．滋賀県東北部工業技術センター研究報告書, 2016, p.1-6.

プラスチックの濡れ性に関する研究

－ポリマーブレンドによるポリプロピレンの濡れ性向上－

東北部工業技術センター　有機環境係　平尾　浩一、脇坂　博之、上田中　隆志
工業技術総合センター　　有機材料係　神澤　岳史
株式会社ガラステクノシナジー　代表取締役社長　國領　一人
マスダ商事株式会社　代表取締役社長　増田　幸次

Study on Improvement of the Polymer Surface Wettability

－Surface Wettability of Polypropyrene Blended with Polyvinylacetal－

Hirao Koichi, Wakizaka Hiroyuki, Kamitanaka Takashi,
Kanzawa Takeshi, Kokuryo Kazuto, Masuda Koji

ポリプロピレンの濡れ性を上げるためにポリビニルアセタール樹脂をポリプロピレンにブレンドすることを試みた。ポリプロピレンとポリビニルアセタールを混練して射出成形したサンプルでは、ポリビニルアセタールの組成により、表面にポリビニルアセタールを存在させることができることが分かった。また、耐衝撃性を高めるために EPDM をさらに加えた系においても、同様のポリビニルアセタールの組成により試験片表面にポリビニルアセタールを存在させることが可能であることが分かった。さらに、いくつかのポリビニルアセタールの組成においては、EPDM などのエラストマー成分を加えたものと比較しても、耐衝撃性が高いものが得られることが分かった。

１．はじめに

ポリプロピレンは安価であり、車の部品や包装材など様々な用途で用いられているが、濡れ性が低く印刷、塗装に適しておらず、これまでに濡れ性の改良に関する様々な試みがなされている。表面のプラズマ処理では、表面を酸化させることにより親水基を生じさせて濡れ性を上げるが、時間とともに親水基が内部に潜り込み濡れ性が低下する[1)]。他にも、コロナ放電[2)]、フレーム処理[3)]、化学処理[4)]、プライマー処理[5)]などが行われているが、複雑な形状に対応できないことや耐熱性が下がること、用いる薬液が環境に良くないことなどの欠点があった。我々は、これらの問題を解決するために、表面に無機粒子を担持させる手法や無水マレイン酸変性することについて検討し濡れ性を上げることに成功した[6,7)]。しかし、無機粒子を担持させる方法では、表面処理の後処理の工程が多くなりコストがかかることや無水マレイン酸変性では未反応のモノマーがブリードする可能性が指摘され、さらに良い方法が望まれていた。

本研究では、ポリプロピレンへポリビニルアセタールをブレンドすることについて検討した。ポリビニルアセタールは、車のフロントガラスや高層ビルの窓において合わせガラスの中間膜としても用いられており、大量に生産されている。また、熱可塑性樹脂同士のブレンドであるため二軸押出機などで連続生産可能であり、通常の樹脂コンパウンドを製造できるメーカーであればどこでも製

造可能である。しかし、ポリプロピレンをプラズマ処理により濡れ性を向上させる場合には、時間の経過とともに濡れ性が失われるのと同様に、ポリプロピレンに親水成分を混練すれば、空気が疎水的であるために、表面には疎水的な成分であるポリプロピレンのスキン層が形成され親水成分は内側に潜り込むことで濡れ性が上がらないことが考えられる。

そこで、濡れ性を向上させるための最適なポリプロピレンとポリビニルアセタールのブレンドを検討することで、表面にポリビニルアセタール成分が存在し、濡れ性が向上させることができたので報告する。

２．実験

２．１　試薬

ポリプロピレンは、住友化学株式会社製　住友ノーブレン Y501N を用いた。ポリビニルアセタールは、積水化学工業株式会社製のエスレックおよび JNC 株式会社製のビニレックを用い、いくつかの品番について単独または混合して検討した。組成については特許開示前であることから、ポリビニルアセタール A、B、C、D などと表記した。EPDM は、住友化学株式会社製エスプレン EPDM505 を用いた。

２．２　装置・手順

樹脂の混練は、株式会社東洋精機製作所製ラボプラストミル、及び株式会社テクノベル社製の二軸押出機を用いて 160～180℃で行った。試験片の成形は、日精樹脂工業株式会社製電気式射出成形機 ES1000 を用いて行った。また、接触角測定はサンプルを水に 48 時間以上室温にて浸漬してから水を拭き取り、交流コロナ放電装置により静電気を除去しから行った。協和界面科学株式会社製 DM500 を用いて、液滴の大きさは 1 μl、θ/2 法により解析して接触角を得た。赤外分光スペクトルの測定は、日本分光株式会社製 FT/IR 6600 を用いて、ダイヤモンド結晶による ATR 測定によりサンプル表面及びサンプルの断面を切り出しサンプル内部の組成を測定した。アイゾット衝撃試験は、株式会社安田精機製作所社製　No.258-L-PC 低温槽付衝撃試験機を用いて 23℃および-40℃で測定を行った。

３．結果および考察

３．１　ポリプロピレンとポリビニルアセタールのブレンド

ポリプロピレンとポリビニルアセタールを混練して作製した成形体表面の水に対する濡れ性について、ポリビニルアセタールの組成による影響を比較した。いくつかのポリビニルアセタールについて、ポリプロピレン：ポリビニルアセタール＝75 : 25 で混合して水に対する接触角を調べた。ポリビニルアセタール A、B、C、D は今回行った実験のうち代表的な４つのポリアセタール樹脂の組成である。ポリビニルアセタール、A、C では、接触角がそれぞれ 89° と 87° 、共に 90° 以下となっており、ポリプロピレンの接触角 96° より有意に濡れ性が上がっていることが分かった。一方、ポリビニルアセタール B、D については、接触角がそれぞれ 93° と 96° であり、ポリプロピレンと大きな違いは見られなかった。ポリビニルアセタールとして A、C を用いたときと B、D を用いたときの濡れ性の違いの原因を調べるために、それぞれ表面と断面の組成について、赤外スペクトルの測定を行った。ポリビニルアセタールとして A から D を用いたときの赤外吸収スペクトルを図１に示した。各データの上が表面、下が断面を測定したときのスペクトルである。水に対する接触角が小さく観測され、濡れ性が向上したポリビニルアセタール A、C を用いたサンプルでは、サンプルの断面に比べてサンプル表面に OH に帰属される 3300cm^{-1} 付近のピークが強く観測されたのに対して、ポリビニルアセタール B、D を用いたサンプルでは、サンプルの断面では OH に帰属されるピークが観測されているにも関わらず表面ではほとんど観測されなかった。

これにより、サンプル表面の濡れ性を向上させることができるポリビニルアセタールの組成を用いたときには、ポリプロピレンとポリビニルアセタールを混練して成形すると、サンプル表面にポリビニルアセタールが存在し、濡れ性が向上しないときのポリビニルアセタールの組成では、ポリビニルアセタールがサンプル表面には存在せず、ポリプロピレンのスキン層ができていることが分かった。

３．２　ポリプロピレン、ポリビニルアセタールとエラストマー成分のブレンド

ポリプロピレンは、ポリエチレン成分を共重合することやエラストマー成分を添加することにより、耐衝撃性を改善する。特に、ポリプロピレンは低温で脆くなり、小さな衝撃でも割れを生じることから、寒い屋外で使用する可能性のあるものについては、耐衝撃性のポリプロピレンが用いられている。このようなポリプロピレンに対してもポリビニルアセタールを添加することによる濡れ性の改善が有効であることを確認するために、ポリプロピレン、EPDM、ポリビニルアセタールを50:25:25 の割合で混合したポリマーアロイを作製し、その接触角と赤外スペクトルの比較を行った。EPDM がないときと同様に、今回の実験で代表的な組成のポリビニルアセタール A、B、C、D を用いたときの接触角の結果は、76°、87°、77°、86°となった。いずれも、EPDM を加えていないときと比較して接触角が小さく、EPDM を添加したときの方が水への濡れ性が高いこと、また、EPDM を添加しないときと同様に EPDM を添加したときにもポリビニルアセタールの組成が A と C のときに濡れ性が高いことが分かった。また、赤外分光スペクトル（図２）より、ポリビニルアセタールの組成が A と C のときには、ポリビニルアセタールの OH 基に帰属されるピークがサンプルの断面と比較して表面で強く観測され、ポリビニルアセタールが B と D のときには、表面に比べて断面の方が強く観測されることも EPDM がないときと同様であった。

次に、ポリビニルアセタールの量による影響を調べるために、母材のポリプロピレンの量を 50 と固定して、ポリビニルアセタールと EPDM の量を変化させて試料を作製し、その水による接触角と表面および断面の赤外分光スペクトルの測定を行

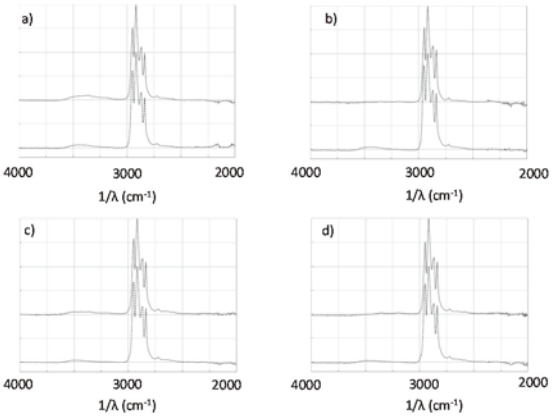


図１　ポリプロピレン、ポリビニルアセタールのブレンド(75:25)樹脂成形体の表面と断面の赤外分光スペクトル ポリビニルアセタールの組成は、a)　A、b)　B、c)　C、d)　D　各図の上は表面、下は断面のスペクトルである。

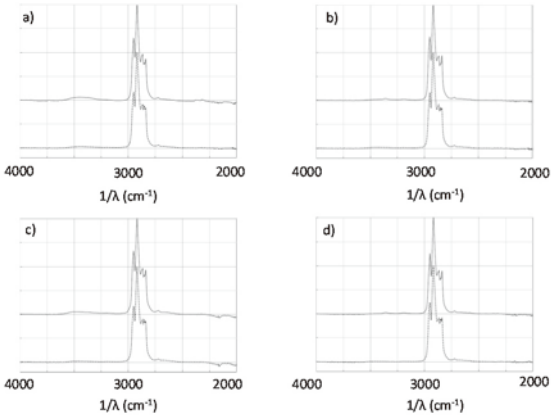


図２　ポリプロピレン、EPDM、ポリビニルアセタールのブレンド(50:25:25)樹脂成形体の表面と断面の赤外分光スペクトル ポリビニルアセタールの組成は、a)　A、b)　B、c)　C、d)　D　各図の上は表面、下は断面のスペクトルである。

った。赤外分光スペクトルでは 2900～3000cm^{-1} の CH の伸縮振動に帰属されるピークで強度を規格化した 3300 cm^{-1} 付近の OH 伸縮振動に帰属されるピークの強度を求め、各組成における表面と断面のポリビニルアセタールの量を比較できるようにした。濡れ性を向上させる効果の高いポリアセタール A と濡れ性を向上させ効果の低いポリビニルアセタール B を用いて、ポリビニルアセタールの量を変化させたときの接触角と OH に帰属されるピーク強度の変化を図３に示した。図３より、濡れ性を向上させる効果のあるポリビニルアセタール A では、ポリビニルアセタールの量が変化してもサンプル断面と比較して、サンプル表面で OH の強度が強く観測されており、配合量によらずポリビニルアセタールが表面に存在していること、濡れ性の効果がみられないサンプル B では、サンプル断面に比べて表面で OH に帰属されるピークの強度が弱く、表面にポリプロピレンのスキン層ができていると考えられる。

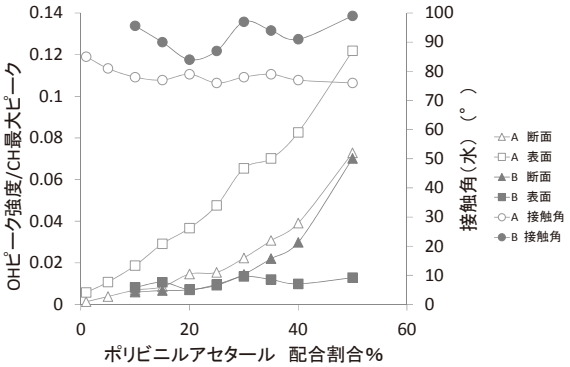


図３　ポリビニルアセタールの配合割合と赤外分光スペクトルにおける CH 伸縮振動の最大ピーク強度に対する OH ピーク強度の割合、およびサンプル表面の水に対する接触角

△、□は、ポリビニルアセタールとして組成 A、▲、■は、組成 B を用いたときのそれぞれサンプル断面、表面の OH 基に帰属されるピークの強度、○、●は、それぞれポリビニルアセタールの組成 A、B を用いたときの水に対する接触角

３．３　ポリビニルアセタールの混合による耐衝撃性への影響

疎水的であるオレフィン樹脂に通常は混ざり合わない親水的な樹脂を混練して成形すれば、欠陥が生じることにより、脆くなる恐れがある。そのため、耐衝撃性についても最適化を図るために組成の検討を行った。

ポリビニルアセタールは、ポリプロピレンと混練したときに濡れ性を向上させることが分かっている、組成 A、C 及び、組成 A と C を混ぜ合わせて平均的な組成 E としたものを用いた。表 1 にポリプロピレンおよび EPDM と混練したときの組成比と 23℃および－40℃におけるアイゾット衝撃試験の結果を示した。表 1 より、ポリビニルアセタールとして組成 A を用いたときには、ポリビニルアセタールの割合を増すことにより、室温における耐衝撃性は元のポリプロピレンに比べて高くなるが、－40℃の低温状態では、ポリビニルアセタールを 50wt%まで増して元のポリプロピレンに対して耐衝撃性の低下がみられた。また、ゴム成分として EPDM を添加することにより、元のポリプロピレンよりも耐衝撃性を高めることができることが分かった。一方、ポリビニルアセタールとして組成 C を用いたときには、ポリビニルアセタールが 25wt%のときには、ポリプロピレンよりも耐衝撃性の低下がみられるが、50wt%加えた組成では 23℃、－40℃ともにポリプロピレン以上の衝撃性が得られており、また、ポリビニルアセタールと EPDM を共に 25wt%加えた組成よりも耐衝撃性が向上した。さらに、ポリビニルアセタールとして、組成 A と C の平均的な組成 E とすることにより、ポリプロピレンの濡れ性が向上するだけでなく、室温、低温ともに著しく耐衝撃性が向上することが分かった。

表 1 樹脂組成（wt%）とアイゾット衝撃強度(kJ/m²)

PP	ポリビニルアセタール		EPDM	アイゾット衝撃値(kJ/m²)	
	A	C		23℃	-40℃
100	0	0	0	3.8	3.0
75	25	0	0	3.7	1.7
50	50	0	0	4.2	2.6
50	25	0	25	6.2	4.2
75	0	25	0	3.0	1.9
50	0	50	0	7.8	6.6
50	0	25	25	5.7	4.6
50	25	25	0	10.9	6.5
	（組成 E）				

４．まとめ

ポリプロピレンにポリビニルアセタールを混練することにより濡れ性を向上できる組成を見出した。また、ポリプロピレンに耐衝撃性向上のためにエラストマー成分が入っていても同様に濡れ性を向上できることが分かった。さらに、ポリプロピレンとポリビニルアセタールの混合のみでエラストマー成分を添加せずに濡れ性の向上と耐衝撃性の向上の両立をさせることも可能であることを示した。

付記

本研究の接触角測定及び耐衝撃試験には公益財団法人 JKA 平成 18 年度補助物件である接触角計（競輪 18-94）および平成 19 年度補助物件である恒温槽付き耐衝撃試験機（競輪 19-85）を活用して実施しました。この場を借りてお礼申し上げます。

文献

1) 高分子論文集. 多留 康矩ら, 1986, P361

2) 日本接着学会編. 越智光一監修. 表面解析・改質の化学. 日刊工業新聞社, 2003, P106

3) 国際公開番号 WO1998/011154, 日本国特許特表 2001-500552

4) 日本接着学会編. 越智光一監修. 表面解析・改質の化学. 日刊工業新聞社, 2003, P161

5) 特開昭 48-4534 号公報

6) 平尾　浩一.　平成 26 年度東北部工業技術センター研究報告, 2015, p1

7) 平尾　浩一.　平成 27 年度東北部工業技術センター研究報告, 2016, p1

8) 特開昭 58-17156 号公報

セルロースナノファイバーを用いた導電助剤の開発

有機環境係　脇坂　博之

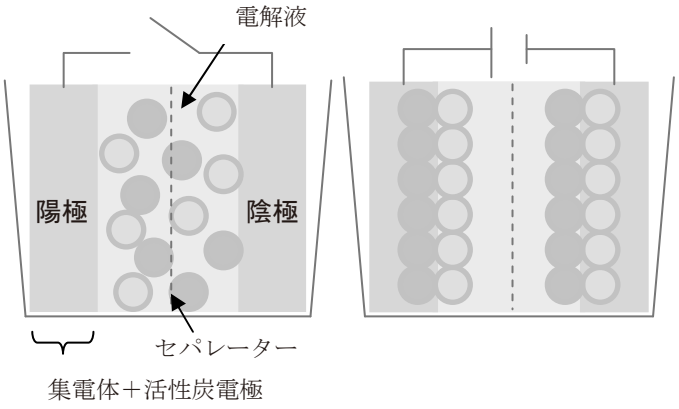
Development of Conductive Assistant from Cellulose Nanofiber

Hiroyuki Wakizaka

本研究では、蓄電池として注目されている電気二重層キャパシタ（EDLC）の構成部材の一つである導電助剤について、従来の石油系に代わるバイオマスからの導電助剤の開発を目的にシーズ技術の確立を行った。導電助剤の原料として、次世代材料として注目を集めるセルロースナノファイバー（CNF）を用い、活性炭化することによる導電助剤としての利用可能性を追究した。通常 CNF は水分散液として存在するため、乾燥条件が炭化、および活性炭物性に影響を与えることが伺えた。また、CNF 活性炭を導電助剤として調製した EDLC の静電容量はその比表面積と正の相関を示し、市販導電助剤以上の静電容量の発現を可能とし、高性能導電助剤の開発可能性を示唆した。

１．はじめに

電気二重層キャパシタ（Electric Double-Layer capasitor:EDLC）は、蓄電池の一つである。化学反応で蓄電するリチウムイオン電池に対し、静電気で蓄電する EDLC は、瞬間的な充放電を特徴としており、電圧の平準化やパワーアシスト、エネルギーの回生システムなどの分野で利用が進んでいる。EDLC の基本構成を図 1 に示す。キャパシタは、2 枚の電極板の間にイオン性の電解液を入れ電気をイオン化して蓄えるための蓄電池である。セパレーターを介した 2 枚の電極と電解液に電圧を印加し、正・負に分極させると電解液中のイオンが電荷補償のため電極表面へ引き寄せられ、電気二重層が形成され充電される。放電はこの逆のプロセスが起こり、エネルギーの貯蔵、放出が行われる。この機構は基本的に物理的な吸脱着であることから、EDLC に蓄積される容量を上げるには一般的に電子伝導性の向上があり、表面積が大きい活性炭が用いられ、電極重量あたり 100～140F/g 程度の容量密度が達成されている[1~4]。



(a)基本構造　　(b)電圧印可時

図 1　EDLC の基本構造と蓄電原理

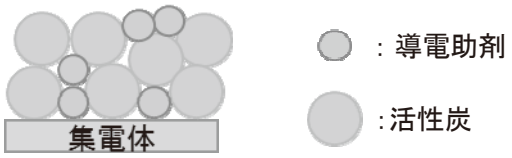


図 2　EDLC 電極の構造

図 2 に EDLC 電極の構造を示す。アルミ箔、または銅箔といった集電体の上にスラリー塗工、またはシート貼り付けにより電極を形成する。電極

は、主剤である活性炭のほか、粒子間の隙間を埋め、導電性を担保するための導電助剤が用いられている。そのため導電助剤には、現在石油系原料を出発物質としたアセチレンブラックやケッチェンブラックが一般的には用いられている。一方、持続的な循環型社会の形成に向けては、バイオマスの利活用が求められており、導電助剤についてもバイオマスからの製造技術シーズを確立することは、社会的背景上必要不可欠な事項であるといえる。そこで、本研究ではセルロースナノファイバー（CNF）から導電助剤を製造しうる技術シーズの確立に取り組んだ。CNF は木質組織を化学的、機械的に処理し、ナノサイズまで細かく解きほぐした極細繊維状物質である。その繊維径は数~100nm 程度であることから、CNF を炭化することにより、微粒子かつ、導電性の発現は担保できると考えた。さらに従来の導電助剤は、比表面積が 700 ㎡/g 前後と主剤の活性炭の比表面積 1200~2000 ㎡/g に対して低いため、その添加は導電性を向上させる一方、EDLC 容量は低下する。CNF 炭化物は、賦活により大きな比表面積を有する活性炭に調製が可能であるため、CNF 活性炭を導電助剤として用いれば、EDLC 容量向上に資する新たなバイオマス導電助剤になると考えた（図 3）。

そこで、本研究では CNF を炭化、活性炭化することにより、EDLC の導電助剤としての利用可能性を追究する。CNF の活性炭化条件等の最適化を行いつつ、導電助剤として用いた EDLC 性能評価を通じ、容量低下を妨げず、従来の石油系に代わるバイオマス由来の新規導電助剤の開発を試みるものである。

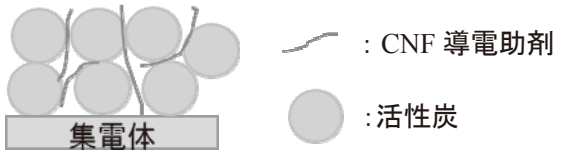


図 3　CNF 導電助剤のイメージ

２．実験

２．１　炭素化処理

CNF は凍結乾燥により乾燥後、電気管状炉（（株）アサヒ理化製作所製）、またはロータリーキルン（アドバンテック東洋（株）製）にて炭素化を行った。炭素化条件は次のとおりである。

窒素流量：0.5 L/min
炭素化温度：R.T.-（10℃/min）-800℃（20min）

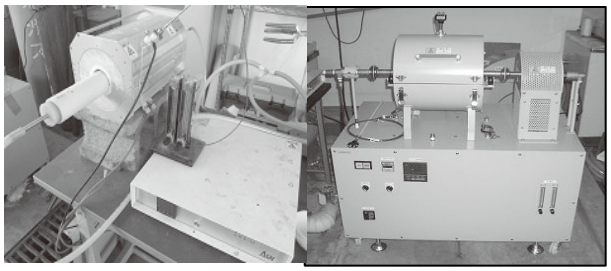


図 4 管状炉、およびロータリーキルン

２．２　賦活処理

CNF の活性炭化には、賦活ガスとして炭酸ガスを用いた。炭素化処理によって得られた CNF 炭化物を約 0.1 g を磁製皿に秤量し、その後、窒素雰囲気下にて賦活温度に到達後、賦活処理を行った。賦活の条件は以下のとおりである。

窒素流量：0.5 L/min
炭酸ガス流量：0.2 L/min
賦活温度：900 ℃

２．３　活性炭の物性評価

液体窒素温度における窒素ガスの吸着等温線は、自動比表面積測定装置（(株)島津製作所製、Tristar3000）を用いて測定した。比表面積は、直線性が成立する 0.01～0.1 の相対圧範囲における BET プロットから求めた。全細孔容積は相対圧 0.98 における窒素吸着量から算出した。平均細孔直径 D(nm)は細孔構造が円筒型であると仮定して、比表面積 S(m^2/g)と全細孔容積 V(mL/g)から次式により算出した。

$$D = 4000V/S$$

また、CNF の形態観察には走査型電子顕微鏡（SEM:(株)日立ハイテクノロジーズ製:SU3500）を用いた。

２．４　導電助剤としての性能評価

得られた CNF 活性炭を導電助剤として、電極を作製した。活物質には、市販の EDLC 向けの活性炭を用いた。また市販のケッチェンブラックを導電助剤の比較対象として用いた。活性炭と導電助剤を混合したのち、N-メチルピロリドン（NMP）を適量添加しスラリーを作製した。スラリーにバインダーを添加し、アルミ箔上に塗工した。乾燥後、プレスを行い円形に打ち抜き、電極とした。2 枚の電極の間にセパレーターを挟み、コインセルを作製した。作成したコインセルにより 0〜2.5V の範囲で充放電測定を行った。充放電測定には BioLogic 社製 sp-50 を用いた。EDLC 容量の算出は、充放電測定より次式により行った。

$$C = I \times t \div V \div w$$

ここで、C は体積あたりの静電容量（F/cc）、I は充電電流（A）、V は充放電電位（V）、w は電極の面積、および厚みから算出される電極の体積（cc）である。

また、CNF 炭化物の体積低効率の測定は、低抵抗率計（MCP-T600：三菱化学（株））を用いて行った。CNF 炭化物、および市販導電助剤をそれぞれ、円筒形の試料台に充填し、銅板で挟み込んだ。上部より 50cN の荷重をかけ、その時の厚み、および充填容器の直径から体積を算出し、1cm^3 当たりの体積抵抗率として算出した。

また、コインセルの内部抵抗測定のため、交流インピーダンス測定を行った。測定は、ソーラートロン社製 1287 型を用い、周波数 20kHz〜0.1Hz、振幅 10mV にて測定を行い、得られる Cole-Cole-Plot により内部抵抗の傾向を比較した。



図 5　低抵抗率計

３．結果および考察

３．１　ＣＮＦの調整方法と炭化物への影響

CNF は通常 10%前後の水溶液として取り扱われている。そのため、熱風乾燥機で乾燥すると、解繊されていた繊維が再び凝縮し、CNF の特徴であるナノサイズの繊維形状を保持できない。そこで、凍結乾燥による乾燥手法を試みた。溶媒による乾燥 CNF 形態の変化をみるため、水、および 90%t-ブタノール（*t*-BuOH）を溶媒とし、凍結乾燥を行った。CNF 水溶液を水、または *t*-BuOH を添加し、ホモジナイザーで攪拌、その後、ナスフラスコに移して凍結乾燥を行った。図 6 に水、および 90%t-BuOH で凍結乾燥を行った CNF 乾燥物を示す。両者を比較すると、*t*-BuOH を溶媒として凍結乾燥した CNF は乾燥時のかさ密度が小さくなった。各溶媒から調製した CNF、および CNF 炭化物の電子顕微鏡写真を図 7 に示す。上段の写真の比較から、繊維の凝集の程度は、かさ密度を反映していることがうかがえる。また、下段の CNF 炭化物写真から、炭化後においても CNF の繊維形状は保持されていることが分かる。

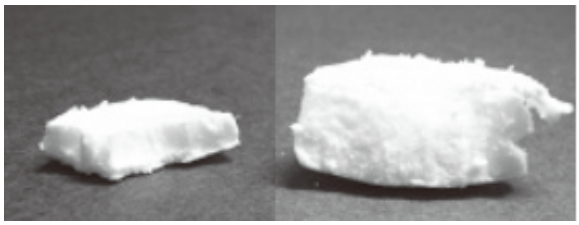


図 6　凍結乾燥時の溶媒の違い
（左：水、右：*t*-BuOH）

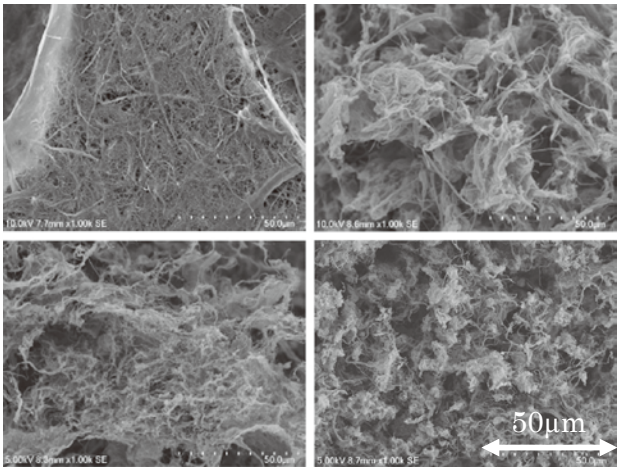


図 7　凍結乾燥調製後の CNF、および CNF 炭化物の SEM 写真
（左上：水調製品　　右上：*t*-BuOH 調製品
左下 : 水調製後炭化、右下 : *t*-BuOH 調製後炭化）

表 1 に凍結乾燥条件の違い、および異なる炭化炉で調製した CNF 炭化物の物性について示す。凍結乾燥時のかさ密度を反映して、*t*-BuOH で調製した CNF からの炭化物はすでに市販導電助剤と同等の比表面積を有することが分かった。かさ密度の小さい CNF は、繊維間の絡まりが少なく、炭化時の細孔形成が速やかに行われ、比表面積が増大したものと思われる。しかし、同じ *t*-BuOH からの調製品でも炭化方法が比表面積に影響することが分かった。つまり、キルンを用いた炭化では構造上 CNF を押し込んで充填するため、本来のかさ高さが失われ、比表面積の低下を招いたのではないかと思われる。従って、CNF の形態は炭化後の物性に影響を与えるということが分かった。

表 1　調製方法の異なる CNF 炭化物の諸物性

	BET比表面積（㎡/g）	全細孔容積（ml/g）	平均細孔直径（nm）
凍結乾燥_水　CNF炭化物	402	0.29	2.85
凍結乾燥_t-BuOH　CNF炭化物（管状炉）	746	0.60	3.23
凍結乾燥_t-BuOH　CNF炭化物（キルン）	368	0.29	3.20
市販導電助剤	723	0.99	5.47

３．２　ＣＮＦ活性炭の作製

得られた CNF 炭化物を、炭酸ガスを用いた賦活処理により活性炭の調製を試みた。図 8 に水を用いた凍結乾燥を経て調整した CNF 炭化物の賦活挙動を示す。また、図 9 には *t*-BuOH からの CNF 炭化物の賦活挙動を示す。炭化物からの活性炭収率を横軸に、縦軸に比表面積を示す。

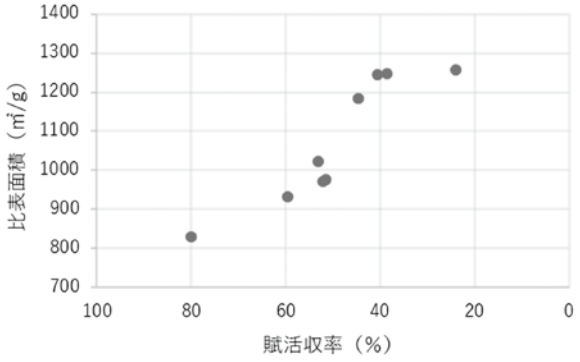


図 8　CNF 活性炭の比表面積と収率の関係
（凍結乾燥溶媒：水）

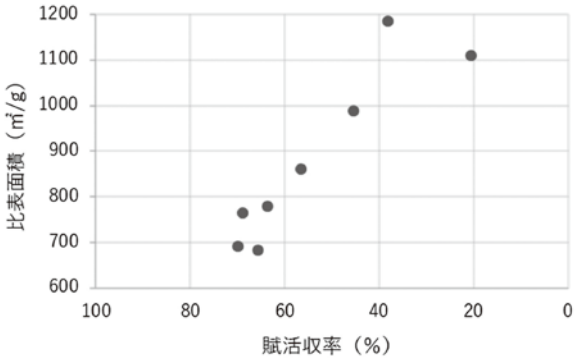


図 9　CNF 活性炭の比表面積と収率の関係
（凍結乾燥溶媒：t-BuOH）

賦活ガスは試料表面の炭素と反応し、ガス化、細孔を形成するため、一般に賦活反応では収率の減少は細孔の形成が進むことを示し、その結果比表面積は増大する。本研究の賦活反応でも、収率の減少とともに比表面積は増大することが伺え、両溶媒とも収率 40%程度で比表面積は 1200 ㎡/g 程度の活性炭になることが分かった。これは、市販導電助剤の比表面積 700 ㎡/g を大きく上回り、CNF 活性炭は電極の主剤である活物質（活性炭）と同等の比表面積を発現していることから、EDLC 容量の発現に寄与しうると思われる。

３．３　ＣＮＦ活性炭を導電助剤としたＥＤＬＣ性能評価

調製した CNF 活性炭を導電助剤として、コインセルを作製し、充放電測定による静電容量を求めた。表 2 に導電助剤として用いた CNF 活性炭の諸物性を示す。図 10 にそれぞれの導電助剤を用いた EDLC 容量を示す。

表 2　導電助剤に用いた CNF 活性炭の諸物性

	比表面積（㎡/g）	全細孔容積（ml/g）	平均細孔直径（nm）
水調製品（CNF_w）	830	0.44	2.11
	977	0.56	2.29
	1246	0.81	2.59
90% t-BuOH調整品（CNF_Bu）	860	0.71	3.30
	989	0.82	3.31
	1185	1.03	3.48

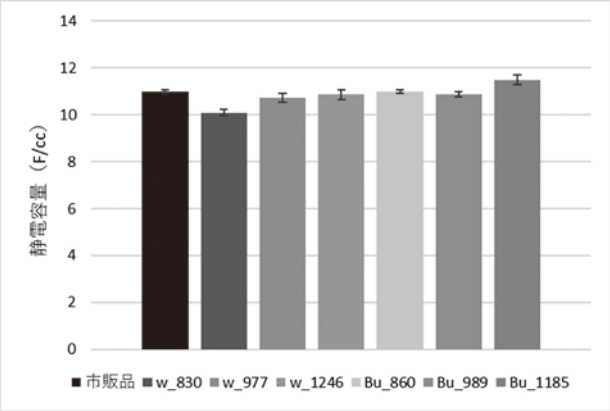


図 10　CNF 活性炭を導電助剤とした EDLC 容量

図から CNF 活性炭の比表面積と静電容量は正の相関を示した。つまり、CNF 活性炭の比表面積を増大させることにより、静電容量を向上できることが示された。CNF 活性炭を導電助剤として用いた場合、市販品に対し約 5%の容量の向上が可能であることが分かった。また表 3 に CNF 炭化物の体積抵抗率を示す。CNF 炭化物は概ね、市販導電助剤の抵抗値と同等であった。t-BuOH で凍結乾燥により調製した CNF 炭化物は、他の試料よりも抵抗値が高い。これは試料がかさ高いため、測定容器に試料を充填する際、ち密な充填ができていなかったため、測定値が高く出ていると思われる。また、抵抗測定には試料量が 1g 程度必要なことから、測定量が確保できない CNF 活性炭の体積抵抗率測定は行っていないが、活性炭を調製する賦活温度は炭化温度の 800℃より高温な 900℃であるため、抵抗値は下がるものと予想される。

表 3　CNF 炭化物の体積抵抗率

	体積抵抗率（Ω･cm）
市販導電助剤	0.41
CNF_w	0.53
CNF_Bu	1.12

また、図 11 に交流インピーダンス測定により得られた Cole-Cole-plot を示す。市販の EDLC 用活性炭を活物質として用い、導電助剤として CNF 活性炭を用い、比較として市販導電助剤を用い、測定を行った。一般的に Cole-Cole-plot で示される半円の部分がコインセル内部抵抗に起因するとされる。測定の結果より、CNF 活性炭を用いたコインセルの半円が小さく、内部抵抗が小さいことがうかがえた。

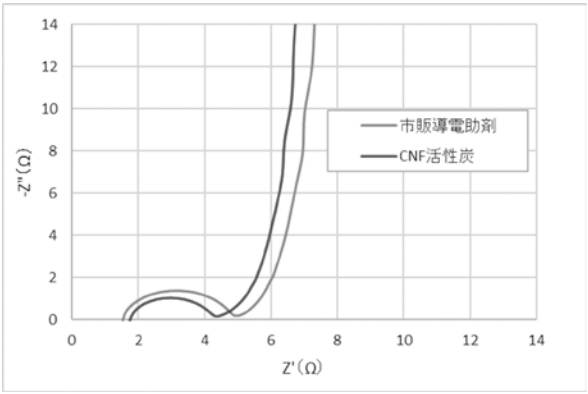


図 11　Cole-Cole-plot による市販導電助剤と CNF 活性炭導電助剤の比較

４．まとめ

本研究では、電気二重層キャパシタの導電助剤について、持続的な循環型社会の実現に際し、石油系に代わるバイオマス由来の導電助剤の開発可能性についてシーズ技術の確立を目的に取り組んだ。導電助剤の原料として、次世代バイオマスと

して注目を集めている CNF を炭化､活性炭化することにより、その製造条件の最適化と、EDLC 性能評価を行った。その結果、CNF の凍結乾燥工程において､溶媒の違いにより乾燥時の CNF のかさ密度に違いがあった。かさ密度の違いは、炭化後の表面積に影響を与えた。CNF を活性炭に調製したところ、比表面積は、従来の導電助剤を上回る 1200 ㎡/g の活性炭を得られることが分かった。CNF 活性炭を導電助剤として EDLC 性能評価を行ったところ、静電容量は比表面積と正の相関を示し、従来の導電助剤に対し約 5%の容量増加が認められた。また、体積抵抗率は市販導電助剤と同等であった。さらに、交流インピーダンス測定による内部抵抗評価により、CNF 活性炭を導電助剤として用いた場合、従来品に対し小さな内部抵抗を与えることが分かった。

以上のことより、CNF を活性炭化し、導電助剤として用いた場合、当初の仮説を裏付ける静電容量の向上のみならず、内部抵抗の低減につながる知見を得た。従って、従来の石油系導電助剤に代わる高機能なバイオマス由来の導電助剤としての利用可能性知見を得るに至った。

謝辞

本研究の実施に際し、コインセルの作製、および充放電測定評価に際し、滋賀県工業技術総合センター田中喜樹氏にご助力を賜りました。この場を借りまして御礼申し上げます。

文献

1) K. Naoi et al.,*Interface,* 2008，18(1).

2) 直井,西野,森本監訳．電気化学キャパシタ基礎・材料・応用．エヌ・ティー・エス, 2001.

3) 田村監修．大容量電気二重層キャパシタの最前線． エヌ・ティー・エス, 2002.

4) キャパシタ便覧編集委員会編．キャパシタ便覧．丸善, 2009.

ブランドの創生を目指した繊維地場産品の開発と発信

繊維・デザイン係　三宅　肇、谷村　泰宏、野上　雅彦
小谷　麻理、山田　恵、岡田　倫子

Development and Information of Local industrial Products Aiming at Creation of the brand

Miyake Hajime, Tanimura Yasuhiro, Nogami Masahiko, Kotani Mari, Yamada Megumi, Okada Michiko

県内繊維地場産品の魅力発信と普及を目的に、絹縮緬、麻ちぢみ、綿ちぢみについて、古来技法やスラブ糸などを用いた新たな織物を設計、試作した。また、試作した生地を用いて、滋賀県らしさを表現する柄をプリントした浴衣を試作して、県内外の展示会において魅力発信および普及活動を実施した。

１．はじめに

滋賀県の繊維地場産品（浜縮緬・近江の麻・高島ちぢみ・彦根縫製）は、海外廉価品の台頭や知名度不足などにより需要は大きく低迷しており、需要拡大に向けた取り組みが急務となっている。しかし、小規模事業者から構成される地場産地では、設備面など企業単独で取組むには障壁となる課題が多いことから、東北部工業技術センター（以下、センター）の設備やコーディネート力を活かした事業が必要である。

そこで、県内外の消費者に対して、繊維地場産品の魅力や価値を PR することを目的に、センターに導入した設備や県内大学とのデザイン連携などにより、3 つの地場産品素材を対象に、古来技法などを活用した特徴的な生地を開発し、浴衣の試作を行った。

２．内容

２．１　新地場産品の開発

２．１．１　高島ちぢみ（綿）

「高島ちぢみ」は、浴衣用の生地として、「紅梅（こうばい）」（地 40s 単糸に 20s 双糸を格子状に入れたもの）、「葵」（地 40s 単糸に 20s 双糸をたて縞にしたもの）と呼ばれる浴衣用生地の生産を行っている。しかし、高島ちぢみ（強撚糸使用）は、生地が薄いなどのため浴衣用途としてはほとんど使われていない。そこで、主にステテコ、寝装、パジャマなどに用いられ、インナーのイメージが強い高島ちぢみを、通常の高島ちぢみで使われる 40s より太い 30s の糸をたて・よこに用いることで、適度な厚みを持つ浴衣用の高島ちぢみを作ることにした。

[1] 1,2 よこ糸に 30s 強撚糸を用いて打ち込み検討した生地
[2] 3～21 よこ糸にスラブ糸を入れ、変化を出した生地
[3] 22 よこ糸に双糸を入れ、変化を出した生地
[4] 23,24 高島ちぢみのしぼと組織柄を格子状に組み合わせた生地

２．１．２　浜ちりめん（絹）

「浜ちりめん」は、夏用の着物地（単衣の着物）は生産しているが、一般的に浴衣用としては用いられていない。近年、薄手の生地を浴衣用の肌着に合わせて着る方法が提案販売されていることから、あえて透けるぐらいの薄手の着物を作ることにした。たて糸に八丁撚糸を使用することで、夏向きのさらっとした透け感のあ

る生地とし、通常の着尺地に比べ、糸量を減らすことで、夏向きの軽さ・涼しさとコスト削減をねらった。

[1] 1〜5 変りちりめん用よこ糸の太さを検討した生地

[2] 6〜13 よこ糸に絹紡糸を入れ、変化を出した生地（6〜8 平糸がわりに絹紡、9,10 絹紡水撚り、11,12 絹紡太細光沢差、13 絹紡変り糸）

[3] 14〜16 模紗組織の格子縞の生地

２．１．３　麻ちぢみ（麻）

「近江の麻」は、先染織物を中心に、浴衣用の生地が各社活発に織られている。よこ糸で生地に変化をつける方法として、スラブ糸や綿双糸を活用した浴衣用生地と撚糸を工夫して表面にしぼを出した浴衣用生地を作ることにした。

[1] 1〜5 スラブ交織 よこ糸にスラブ糸を入れ、変化を出した生地

[2] 6〜9 ランダムストライプ ランダムに異なる糸を入れた生地

[3] 10 麻壁織　よこ糸に水撚り糸と水溶性ビニロンを入れ、撚糸により表面変化を出した生地

２．２　古来技法の復活

２．２．１　高島綿縮（綿）

高島産地では、明治 20 年に八丁撚糸機が導入されて以来、近年まで水撚りの糸を使ってちぢみが作られていた。水撚りで撚られた糸は他産地のものよりも強撚であり、その糸で織られたちぢみは伸縮性と通気性に富んでいたと言われている。また、シャリ感も優れ、涼味感あふれる夏の衣料の最適品であったことから高島産地のちぢみは高く評価されていた。昭和 36 年の時点では、まだほとんどのちぢみが八丁撚糸機を改良した長谷式撚糸機によって撚られた糸が使われていたが、徐々にリング式撚糸機による水撚り糸に置きかわり、現在の高島ちぢみには水を使わない乾式で撚られた糸が用いられている。

そこで、本研究では当センター保有の八丁撚糸機をもちいて綿糸を撚糸し、これでかつてのちぢみを再現することとした。

２．２．２　西勝縮緬（絹）

明治から大正時代にかけて長浜産地では、西勝縮緬と呼ばれる現代のものよりも広幅で薄地のちりめんが織られていた。現在の長浜産地は訪問着や喪服といった儀式用の着物生地を主に生産しているが、西勝縮緬は幔幕、帛紗、兵児帯、寝装具といった様々な用途に使われており、当時は様々な用途の生地を生産していたことがわかる。長浜産地・および滋賀県東北部工業技術センターでは浜ちりめんの洋装化、および多用途化を目指していることから、明治 29 年改正の近江縮緬業組合及取締所規約[1]、明治 32 年滋賀縣實業要覧[2]、および大正 2 年滋賀縣産業要覧[3]等の過去の文献をもとに西勝縮緬の兵児帯の復元に取り組んだ。

２．２．３　麻縮（麻）

中世より近江上布が生産されていた湖東産地では、明治 44 年に県立能登川工業試験場が設置され、柄や図案、染料薬品の開発に取り組み、同時に産地企業も柄模様や色目、糸使いについて開発に取り組んだ結果、昭和初期には様々な新製品が誕生することになった。

そこで、本研究では大正 14 年度、および昭和 4 年度の滋賀縣能登川工業試験場業務報告[4),5)]にて報告されていた麻クレープ、および麻両撚縮について糸の太さを 100 番から 80 番に変更し、再現することとした。

２．３　設計概要

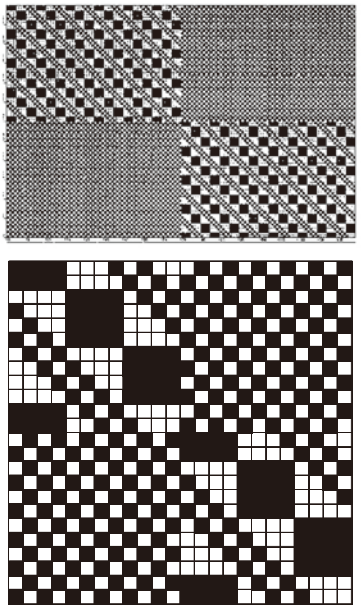
２．３．１　綿

原料　　たて糸：綿 30s
　　よこ糸：表 1
筬・引込　30 羽／inch・2 ツ入
打込　　40,50,60 本／inch
組織　　平織と変わり組織
加工　　晒、自然しぼと楊柳型押し

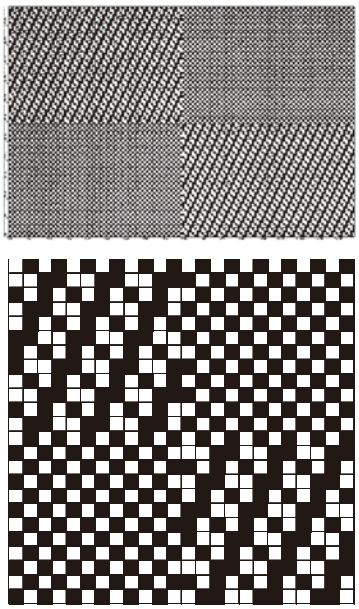
表 1　綿浴衣用生地設計概要

	分類	名称	通し番号	よこ糸						打ち込み（本／inch）	組織
新地場産品の開発	〔1〕	打ち込み検討	1	A：綿強撚糸30s/1追撚900T/m					A	30,40,60	平織
			2	Ⓐ：綿麻混紡強撚糸30s/1追撚900T/m					Ⓐ	40	
	〔2〕	スラブ糸の活用	3	A：綿強撚糸30s/1追撚900T/m B：スラブ糸30s/1（追撚なし）					A：47本 B：1本		
			4						A：15本 B：1本		
			5						A：15本 B：5本		
			6						A：47本 B：5本		
			7						AAB		
			8						AB		
			9	A：綿強撚糸30s/1追撚900T/m C：スラブ糸20s/1（追撚なし）					AAC		
			10						AC		
			11						AACC		
			12	A：綿強撚糸30s/1追撚900T/m D：スラブ糸30s/1（追撚504T/m）					AAD		
			13						AD		
			14						A：15本 D：1本		
			15						D		
			16	A：綿強撚糸30s/1追撚900T/m E：スラブ糸20s/1（追撚504T/m）					A：15本 E：1本		
			17						AAE		
			18						AE		
			19						AAEE		
			20						E		
			21	A：綿強撚糸30s/1追撚900T/m Ⓓ：スラブ糸30s/1（追撚824T/m）					AⒹ		
	〔3〕	双糸使用	22	A：綿強撚糸30s/1追撚900T/m F：綿双糸20/2s					A：7本,F：1本, A：7本,F：1本, A：7本,F：2本		
	〔4〕	組織柄格子	23	A：綿強撚糸30s/1追撚900T/m					A		平織 ×変わり組織 （24枚綜絖）
			24	A：綿強撚糸30s/1追撚900T/m					A		平織 ×変わり組織 （8枚綜絖）
	〔5〕	水撚り	25	G：	綿10s/1	水撚追撚（リング撚糸機）	551	T/m・Z	G	40	平織
古来技法の復活	〔6〕	水撚り	26	H：	綿30s/1	水撚追撚（八丁撚糸機）	1988	T/m・Z	H	40,50,60	平織
			27	I：			1450		I	40	
			28	J：			910		J		
			29	K：			640		K	40,60	
			30	L：			1988		L		
			31	M：		乾式撚糸	906		M		

G～K：かせ糊付け、L：一本糊付け



23 組織図
上：全体　下：一部



24 組織図
上：全体　下：一部

２．３．２　絹

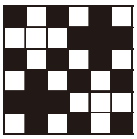
２．３．２．１　浜ちりめん（絹）

原料　　たて糸：絹　八丁撚糸
　　2200T/m・Z…21d×4 本
　　よこ糸：表 2

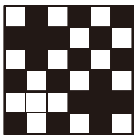
筬・引込　101.1 羽／3.78cm・2 ツ入
打込　　40,45,50,55,120 本／inch
組織　　平織と変わり組織
加工　　精練

表２　絹生地設計概要

	分類	名称	通し番号	よこ糸			打ち込み（本/inch）	組織
新地場産品の開発	〔1〕	変り縮緬用よこ糸太さ検討	1	A：太　①450T/m・S ＜ 2280T/m・Z　・・・27d×7本 1090T/m・Z ＜ 1890T/m・S・・・27d×4本 ・・・27d×1本 ②①の逆	A	①②	45,50,55	平織
			2	B：中　①590T/m・S ＜ 2330T/m・Z　・・・27d×5本 900T/m・Z ＜ 2300T/m・S・・・27d×3本 ・・・27d×1本 ②①の逆	B		45	
			3	C：細1 ①500T/m・S ＜ 4400T/m・Z　・・・27d×5本 1000T/m・Z ＜ 2000T/m・S・・・27d×2本 ・・・21d×1本 ②①の逆	C			
			4	D：細2 ①500T/m・S ＜ 4400T/m・Z　・・・27d×3本 1000T/m・Z ＜ 2000T/m・S・・・27d×2本 ・・・21d×1本 ②①の逆	D			
			5	A：太　①S③Z F：カベ糸 ②2500T/m・Z ＜ 1900T/m・S　・・・27d×3本 ・・・27d×1本	AFAF	①②③②	40,45	
	〔2〕	絹紡の活用　平糸の変わりに絹紡	6	A：太　①S③Z G：絹紡　②17S	AGAG		45	
			7	A：太　①S③Z H：絹紡　②20S	AHAH			
			8	C：細1　①S③Z G：絹紡　②17S	CGCG			
		絹紡水撚	9	J：絹紡　水撚り ①320T/m・S・・・120s/2（八丁撚糸機） ②①の逆	J	①②		
			10	K：絹紡　水撚り ①2,000T/m・・・120s/2（八丁撚糸機） ②①の逆	K			
		絹紡太細光沢差	11	H：絹紡 ①20S I：絹紡 ②120S/2	H：10本 I：10本	①10本 ②10本	40,45,50	
			12	G：絹紡 ①17S I：絹紡 ②120S/2	H：10本 I：10本	①10本 ②10本	40	
		絹紡変り糸	13	M：絹紡変り糸　①340T/m・S ＜ 3400T/m・Z　・・・27d×5本 ・・・絹紡120/2×1本 ③①の逆 N：平糸　②340T/m・S ＜ 450T/m・Z　・・・42d×2本 ・・・42d×2本	MNMN	①②③②	45	
	〔3〕	模紗組織	14	D：細2　①S②Z	D	①②		組織Ⅰ 6×6
			15	D：細2　①S②Z	D			組織Ⅱ 6×6
			16	E：八丁撚糸　①2200T/m・Z・・・21中×4本	E	①	120	
古来技法の復活	〔4〕	西勝縮緬	17	O：八丁撚糸　4186T/m・S・・・27中×5本 P：八丁撚糸　4186T/m・Z・・・27中×5本	OOPP		120	平織
			18	O：八丁撚糸　4186T/m・S・・・27中×5本 Q：八丁撚糸　3346T/m・Z・・・27中×5本	OOQQ		120	平織



組織Ⅰ



組織Ⅱ

表 3　麻浴衣用生地設計概要

	分類	名称	通し番号	よこ糸	配列
新地場産品の開発	〔1〕	スラブ糸交織	1	A：ラミー80S B：リネンスラブ糸1/36S	AB
			2	A：ラミー80S C：リネンスラブ糸1/24S	AC
			3	A：ラミー80S C：リネンスラブ糸1/24S	A：100本 C：100本
			4	A：ラミー80S D：綿双糸20/2S C：リネンスラブ糸1/24S	A：50本, D： 2本, A：50本, C：50本, A： 2本, C：50本
			5	A：ラミー80S C：リネンスラブ糸1/24S	A： 8本 C： 5本
	〔2〕	ランダムストライプ	6	A：ラミー80S D：綿双糸20/2S C：リネンスラブ糸1/24S	A： 1本, D：1本, A： 5本, D：1本, A： 3本, D：1本, A： 8本, D：1本, A： 2本, D：1本, A：10本, D：1本, A： 3本, D：1本, A： 8本, D：1本
			7	A：ラミー80S D：綿双糸20/2S	A： 1本, D：1本, A： 5本, D：2本, A： 3本, D：1本, A： 8本, D：2本, A： 2本, D：1本, A：10本, D：2本, A： 3本, D：2本, A： 8本, D：1本
			8	A：ラミー80S E：ラミー80S//2本	A： 1本, E：1本, A： 5本, E：1本, A： 3本, E：1本, A： 8本, E：1本, A： 2本, E：1本, A：10本, E：1本, A： 3本, E：1本, A： 8本, E：1本
			9	C：リネンスラブ糸1/24S F：ラミー80S 追撚980T/m・Z（八丁撚糸機） A：ラミー80S G：絹 変り縮緬糸　表 2 -D H：絹 八丁撚糸　21D×4本・・・2200T/m・Z I：絹 27D	CFAGHI
	〔3〕	麻壁織	10	J：560T/m・S ＼ K （合撚機） ／ 120Sラミー/水溶性ビニロン交撚糸	J
古来技法の復活	〔4〕	麻クレープ	11	K：ラミー80S 追撚800T/m・Z　（八丁撚糸機）	K
		麻両撚縮	12	L：ラミー80S 追撚980T/m・S F：ラミー80S 追撚980T/m・Z　（八丁撚糸機）	LF

※ラミー80S：NeL（麻番手）

２．３．２．２　西勝縮緬

原料　　たて糸：27d//3 本
　　よこ糸：表 2
筬・引込　87 羽／3.78cm・2 ツ入
打込　　120 本／3.78cm
組織　　平織
加工　　精練

２．３．３　麻

原料　　たて糸：ラミー80s（麻番手）
　　よこ糸：表 3
筬・引込　28 羽／inch・2 ツ入
打込　　60 本／inch
組織　　平織
加工　　シボとり（手もみ）、糊抜き

３．結果および考察

３．１　綿

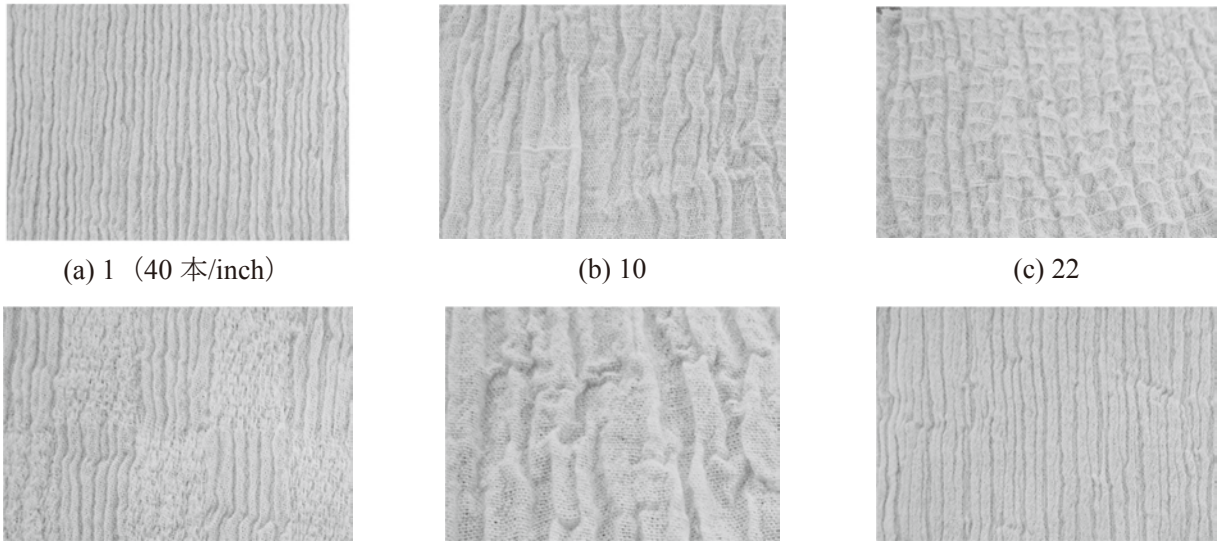
試織した生地の一例を図 1(a)～(f)に示す。自然しぼで晒後の状態を確認したところ、全体的に高島ちぢみの特徴であるしぼがよく出た生地ができている。

[1] 1～2:厚みは、打ち込み 30 本/inch で 0.53mm、打ち込み 40 本/inch で 0.76mm、60 本/inch で 0.46mm であり、定番の高島ちぢみ生地（たてよこ 40s 使用）0.3mm 程度に比べて厚み感があり、アウター（浴衣）向きの生地ができたと思われる。

[2] 3～21：スラブ糸は、よこ糸のみで変化をつける方法として効果的であり、紬風の生地ができた。スラブ糸の追撚りの有無については、スラブ糸を 1 本（一越）で使う場合は、追撚りの有無でほとんど縮みに影響はなく、縮みの程度は強撚糸の並び本数の影響が大きいことが分かった。スラブ糸は表面に変化を与えるだけでなく、縮みすぎず、寸法安定性の効果を与えるうえでも効果的なのではないかと思われる。

[3] 22 : 通常の浴衣生地（紅梅や葵）で用いられている 20s 双糸をよこ糸に使用したところ、しぼはよく出ていた。今後、紅梅や葵のたて糸設計によこ糸を強撚糸に変えたものも試してみたいと思う結果になった。

[4] 23,24：高島ちぢみのたてしぼと変化組織柄が格子状に配置され、表面にしぼ形状の変化をもつ特徴ある生地ができた。今回、導入したサンプル織機（株式会社トヨシマビジネス製織華）の機能を最大限活用することを目的に、24 枚綜絖を使用した組織を試した。24 枚綜絖が使えると、組織の自由度が広がり、より違いが際立った新規性のある生地となった。格子の大きさは、



(a) 1（40 本/inch）　(b) 10　(c) 22

(d) 23　(e) 25　(f) 26

図 1　綿浴衣用生地の試織一例

トレンドを取り入れたサイズ(ビッグチェック)を考えていくことや産地企業により綜絖枚数に制限があること、また、順通しではたて糸のテンション差が発生し、24 枚綜絖では織り前がそろわない現象が顕著であったため、通し順をかえることで、テンション差を緩和するなど、流行や産地状況（織機）に合った対応を考える必要があり、今後の課題が残った。

[5]、[6] 25～30：水撚りは、毛羽が抑えられた仕上がりになった。一般的に麻でもちいられ、かつては高島産地でも使われていたリング撚糸機による水撚りも行うこととし、これは 10s の綿糸を撚糸中に水にくぐらせながら追撚した糸を用いて肉厚なちぢみを作った（25）。水撚りでは､より強い撚りを加えることが可能なため、一般的なちぢみの倍以上の強さの撚りを加えた糸でも生地を作り（26, 27, 30）、伸縮性が高く、反発力（こし）のある生地ができた。

展示会でも、水撚りは注目を集め、「水撚りとは」と“語れる生地”であり、名前の涼しさも伴い、風合いや機能性以外にも浴衣用・夏用として適した特徴を持っているように感じた。また、開発中に、自然しぼから型押しに替えたところ、生地がさけやすいという現象が起こった。高島ちぢみの加工を担っている高島晒協業組合によると、糸に伸度がないときに型押しをするとこの現象が発生することがあるそうである。水撚りでは、乾式よりも撚り数を多く入れることが可能であるが、伸度を考慮しながら、撚り数に合わせた前処理（事前に水で濡らしてから型押し加工をする）が必要であることが分かった。

試作した 31 点の中から、10、19（糸の配列を変更）、25、28、30 の 5 点を選び、高島産地内で広幅で製織し、スラブ糸が最も効果的と思われた 10 と古来技法である水撚りを再現した 28 を浴衣用の生地とした（図 2、3）。

３．２　絹

試織した生地の一例を図 4(a)～(f)に示す。たて糸に八丁撚糸を使うことで、さらっとした生地ができた。



図 2　綿浴衣生地 10（スラブ糸遣い）



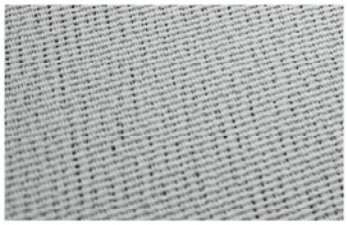
図 3　綿浴衣生地 27（水撚り）

一般的な変りちりめんの質量 [6]150g/m^2 と比べ、試織生地は、絹紡を活用した生地 6 で 120g/m^2、生地 13 は 97g/m^2 となり、20～35%の軽量化になった。

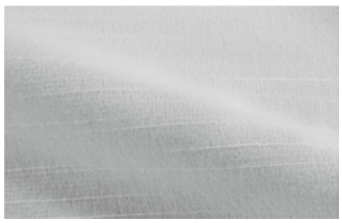
[1] 1～5：よこ糸が細くなるほど、繊細なしぼ。かなり薄地の仕上がりとなり、スリップしやすかった。5：スリップ防止のため、かべ糸を合わせてみたが、若干の改善にとどまり、さらなる工夫が必要である。

[2] 6～8：上品なしぼに絹紡糸の節部分のアクセントのある生地。9：光沢感のある生地。スリップが起こりやすかった。10：しぼのある生地。シャリ感のあるかための仕上がりになった。また、絹紡糸の強撚は、糸が弱くなり、切れやすく、織りにくいという欠点があった。9 と 10 では、同じ番手の絹紡糸であるが、撚り数の違いにより、全く風合いの異なるものになった。

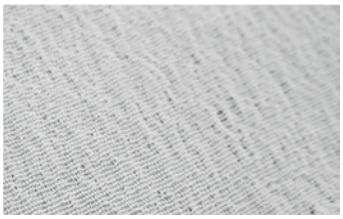
11,12：よこ糸は強撚糸を用いていないため、一



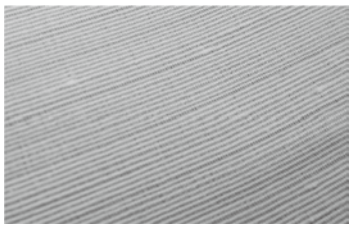
(a) 1（45 本/inch）



(b) 6



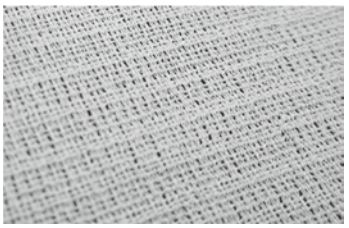
(c) 10



(d) 11（40 本/inch）



(e) 13（45 本/inch）



(f) 15

図 4　絹浴衣用生地の試織一例

般的なちりめん地ではないが、絹紡糸の太い糸と細い糸の光沢差でしま柄ができた。染色後の光沢感の違いも楽しめるのではないかと思う。

13：たてしぼで楊柳風のしぼが発生した。薄い生地でもしぼの存在感のある生地ができた。

[3] 14〜16:夏の着物として用いられることがある紗の着物を参考に、模紗組織の織物を試織したが、糸の寄りが明確にはならず、想定していた格子縞にはならなかった。これは、ちりめんの生地はたての密度が高いため、糸が寄ってもすきまができにくいため、模紗は効果的には表れなかったのではないかと推察した。

以上の 16 種の中から､絹紡糸の節が最も効果的と思われた 6 としぼが特徴的であった 13（撚り数を一部修正）を浴衣用の生地として選んだ（図 5、6）。

[4] 17,18：文献にはよこ糸に関する情報がなかったことから、織上げ幅と仕上がり幅から撚数を推測して試織した。その結果、想定していたよりも硬めにはなったが、しぼがしっかりと立ち、またハリ感のある生地になった（図 7）。

３．３　麻

麻は、伸度が小さいため、糸切れが多発することが心配されたが、加湿器を用いて湿度を上げることで強度の向上をねらったり、綾棒を開口部に近いところに設置して、開口をより大きくして、毛羽によるからみを防止するなどの工夫をすることで、麻専用の織機や製織環境が整っていないなかでもたて糸切れをほぼ防止して製織することができた。（ただし、試織の取組みの中で、100s の糸は整経時の糸切れが多かった。最近購入した糸は、数年前に購入した糸よりも糸の引張り強伸度の低い箇所が目立ち、近年の糸（特に細番手）は取扱いが難しくなっていると思われた。）



図 5　絹浴衣生地 6（絹紡遣い）



図 6　綿浴衣生地 13（絹紡三越）



図 7　西勝縮緬



(a) 4



(b) 9



(c) 10



(d) 11



(e) 12



(f) 参考：よこ糸ラミー80S

図 8 麻浴衣用生地の試織一例

試織した生地の一例を図 8(a)〜(e)、よこ糸撚糸の有無による生地比較をするため、地撚りのみのラミー80S をよこ糸に使用したものを(f)に示す。製織後、手もみ、糊抜き、巾出しの加工を行ったところ、全体的には薄手の夏向きの生地になり、撚糸の有無やスラブ糸等の使用方法の違いにより、しぼの出方の異なる生地ができた。

[1] 1〜5：ラミー80s（麻番手）とスラブ糸の組み合わせでは、スラブ糸を交互に入れた場合、スラブ糸 1/24S (2)よりもスラブ糸 1/36S (1)の方が、バランスの良い生地になった。綿の場合は、地よりも太い番手のものが効果的であったが（30S の綿糸と 20S のスラブ糸の組み合わせ）、地（ラミー80S（1/29S））に対して、太い糸（1/24S）との組み合わせはスラブ部分が協調されるようであり、今回の場合は、細い糸（1/36S）との組み合わせの方が自然な仕上がりになった。これは、麻糸の場合は、もともと繊度にバラツキがあり、表示番手よりも細い部分があることが影響しているのではないかと推察した。

[2] 6〜9：9 通常、あまり用いられない絹の細い糸（27d）との組み合わせで、同じ密度でも、目が粗く夏向きの生地ができた。

[3] 10：張りのある生地。合撚により、撚り角度のついた糸が、右あがりに斜めに凸形状に見える状態になり、梨地織風のしぼ形状と麻織物のたてしぼをもつ生地になった。

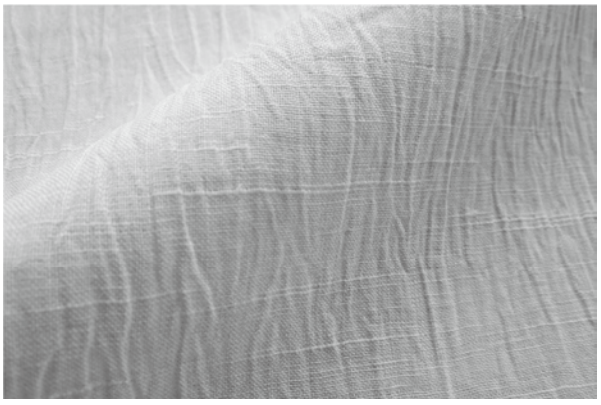


図 9　麻浴衣用生地 1（スラブ糸遣い）

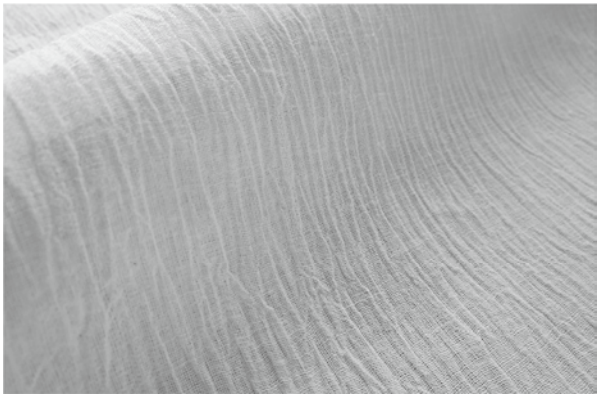


図 10　麻浴衣用生地 11（麻クレープ）

[4] 11、12 : 地撚りのみ（図 8(f)）と比較すると、強撚糸使用生地は、手もみをせずに温水につけるだけで縮み、細かいしぼ（小しぼ）がよく入っていた。地撚りのみ（近年、産地で使用）（図 8(f)）、強撚 SZ 遣い(12)、強撚（片撚り）(11) の順にしぼのたった織物になることが確認できた。

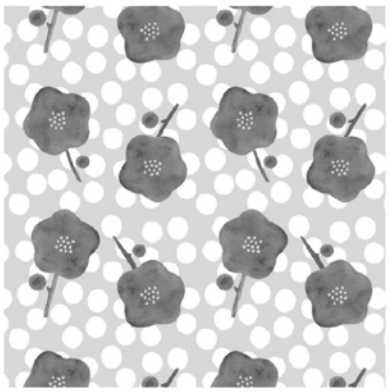
以上の 12 種の中から、スラブ糸が最も効果的と思われた 1 と古来技法である水撚りを再現した 11 を浴衣用の生地として選んだ。（図 9、10）

４．滋賀感性デザインの創作

今回試作した生地を産地のアピールに活用するため、浴衣に仕立てて展示等を行うこととし、



「梅重ね」



「ponpon ume」



「梅花藻」



「えびマス」



「ゴリあゆ」

図 11　作成したオリジナル柄





図 12　試作した浜ちりめん（左）と高島ちぢみ（右）の浴衣

地場産業の地域や滋賀県らしさを表現する柄の作成に取り組んだ。

４．１ オリジナル柄の作成

女物の浴衣柄については、滋賀県立大学人間文化学部生活デザイン学科に依頼をして柄の開発を行った。浜ちりめん用の柄は、長浜市の花であり盆梅展が有名な「梅」をモチーフにした「梅重ね」と「ponpon ume」の２つの柄を、高島ちぢみの柄には高島地域の清流で小さな花を咲かせる「梅花藻」をモチーフとした柄を作成していただいた。

男物の浴衣柄については、センターのデザイン担当職員により、「琵琶湖八珍」をモチーフにした柄を開発した。琵琶湖八珍とは、琵琶湖の特徴的な魚介類の中から、ビワマス、ニゴロブナ、ホンモロコ、イサザ、ゴリ、コアユ、スジエビ、ハスの 8 種で構成されている。浜ちりめん用の柄には北湖で採れるスジエビとビワマスをモチーフとした「エビマス」を、高島ちぢみ用の柄には高島の清流で育つ鮎とゴリをモチーフにした「ゴリアユ」を作成した。

作成した柄を図 11 に示す。

４．２ 浴衣の試作と展示

本年度導入したテキスタイルプリンタで作成した柄のプリントを行った。伸縮性のある生地へのプリントは困難なため、浜ちりめんはロール紙に貼り付けてから、高島ちぢみは生機にプリントすることで対応した。

プリントした生地を浴衣に仕立てたものを図 12 に示す。浜ちりめん浴衣には復元した西勝縮緬の兵児帯を合わせ、高島ちぢみ浴衣には、高島産地で織られた厚地の刺子織を帯にして合わせている。

浜ちりめん浴衣は、京都で 10 月に浜縮緬工業協同組合の主催で開催された「白生地求評会」に、高島ちぢみ浴衣は、大阪と東京で１月と 2 月に高島織物工業協同組合の主催で開催された「ビワタカシマ春夏素材展」にそれぞれ出展した。

４．まとめ

綿、絹、麻の浴衣用の生地を試織し、3 産地の織物をアピールする生地を作成することができた。今後、3 産地の浴衣を揃え、県内外に向け PR を行っていく予定である。

また、現在、高島ちぢみの織物 19（糸配列修正版）をもとに、シャツ用生地を開発中であり、滋賀県情報発信拠点［ここ滋賀］（東京都中央区日本橋）でのユニフォームとしての着用を目指して取り組んでいる。

文献

1) 近江縮緬業組合及取締所規約. 1896, pp16
2) 滋賀縣實業要覧. 1899, pp4, 12, 18
3) 滋賀縣産業要覧. 1913, pp177, 186
4) 大正 14 年度滋賀縣能登川工業試験場業務報告. 1925, pp8
5) 昭和 4 年度滋賀縣能登川工業試験場業務報告. 1929, pp14
6) 浜縮緬工業協同組合暁会．浜ちりめん．1998,p.40

謝辞

本取り組みにあたり、デザイン作成にご協力を頂いた滋賀県立大学非常勤助手中川涼子氏、森下研究室山本紗也氏、人間文化学部森下あおい教授に感謝を申し上げます。

天然繊維を用いた新素材の試作開発

繊維・デザイン係　岡田　倫子

Development of New Cotton Canvas for Apparel

Okada Michiko

資材織物である帆布をアパレル用に再開発するために、よこ糸に水撚り糸や無撚糸、ポリウレタン/綿糸、および絹紡糸をもちい、また生地に後加工をほどこすことで着心地、および意匠性を付与した帆布を開発した。また、これらの製品展示を行うことで県内企業への技術移転を目指した。

１．目的

滋賀県には綿・絹・麻に関する織物産地が存在し、滋賀県東北部工業技術センターでは古くからそれらの繊維を用いた新しい素材を開発、提案している。

高島綿織物産地では、高島ちぢみ以外にもタイヤコードや資材織物等が生産されている。帆布を含む資材織物の生産額は、平成 2 年をピークに減少し、平成 22 年以降は横ばい状態で推移しているものの、過去 10 年では約 20%減少しているといった状況になっている。

帆布は、タイヤの芯の綿芯地として明治 4 年より高島産地で生産が開始された。その後時代とともに船舶や車輌の幌、テントや産業資材へと用途が変化・拡大し、平成 25 年 6 月には「高島帆布」として一般商標登録され、現在では鞄地などの雑貨類にも用いられるようになっている。

綿帆布には、かつて JIS による 0～11 号の織物規格が存在し、組織、糸の撚り合わせ本数、密度、目付、引張強度、伸度が定められていた（JIS L 3102 1997 年廃止）。高島ではこの旧 JIS 規格に則ったものを高島帆布としているのが特徴である。

本研究では、綿帆布の中で最も薄い 11 号帆布をアパレル用に再開発することで、高島帆布に新たな用途を提案することを試みた。資材用途である帆布は、伸びが小さく硬い生地であるのが特徴であるが、これをアパレル用とするため柔軟性、伸縮性、および肌触りの向上による着心地と、しぼや起毛、および糸の太細による意匠性を付与した帆布を開発したので報告する。

２．試作概要

２．１　種類と目的

水撚り帆布：リング撚糸機による水撚り糸（追い撚り回数 350T/m,z、500T/m,z）をもちいた清涼感と柔軟性をもつ帆布

無撚糸帆布：綿糸/水溶性ビニロンによる無撚糸をもちいたふんわり感をもつ帆布

PU 帆布：綿/ポリウレタンによるコアヤーンをもちいた伸縮性のある帆布

絹紡帆布：絹紡スラブ糸をもちいた生地に凹凸のある帆布

さらに、水撚り帆布にはワッシャー加工、無撚糸帆布にはピーチスキン加工をほどこし、さらに柔軟性と意匠性を付与した。また、比較のため、通常の 11 号帆布にもこれらの加工をほどこした。

２．２　設計概要

たて糸　　綿糸　10/2

よこ糸　　綿糸、または絹紡糸　10/1

無撚糸のみ　20/1

表 2 試織生地一覧

	加工なし	ピーチスキン加工	ワッシャー 加工
水撚り帆布-1 (350t/m)		-	
水撚り帆布-2 (500t/m)		-	
無撚糸帆布			-
PU 帆布		-	-
絹紡帆布		-	-
11 号帆布			

組織　　平織
たて密度　43 本/2.54cm
よこ密度　39 本/2.54cm
以上は、全て旧 JIS の 11 号帆布の織規格通りである。

２．３　製織・整理加工

製織は帆布用の広幅レピア織機を用いて幅 119.4cm で行い、製織した生地は晒し等の整理加工の後、ワッシャー加工、もしくはピーチスキン加工を行った。

３．結果

試織した生地の写真を表 2 に示す。通常の 11 号帆布に比べて、試織した生地には機能性や意匠性が付与され、当初の目的に加えて新たな特徴がみられた。水撚り帆布は、清涼感と柔軟性だけでなく、追い撚りによって生地表面にしぼが発生し、意匠性が付与され、これにワッシャー加工をほどこした帆布では、さらに柔軟性と洗いざらし感による意匠性が付与された様子がみられた。また、追い撚りの回数によってしぼの形状が異なっていた。無撚糸帆布は、ふんわり感に加えて滑らかさと柔軟性が得られ、これにピーチスキン加工をほどこした帆布ではぬめり感も加わった。PU 帆布は伸縮性だけでなく、よこ糸が縮むことによって生地にワッシャー加工をほどこしたようなしわが発生し、意匠性も付与された様子がみられた。絹紡帆布はスラブ糸によって生地に意匠性と、さらに柔軟性も付与された。

これらの生地を平成 29 年 10 月 19-20 日に京都市で開催された 2017 浜ちりめん白生地求評展示会にて展示を行なった（図 1）。また、この時の来場者等の反応をもとに平成 30 年 1 月 25-26 日、および 2 月 5-16 日に開催された第 32 回ビワタカシマ 2019 春夏素材展では、白生地の展示だけでなく、染生地生地、およびジャケットを展示することによって、アパレル用途としてより具体的な製品提案を行うことにした（図 2）。

展示会では、来場者に対し生地の提案を行う際には生地の特徴だけでなく、高島産地で綿織物が織られてきた歴史や使われてきた撚糸機、また「なぜ水撚り糸をもちいたのか」などといった開発の経緯、提案する生地の用途について写真を見せながら説明することで、生地と産地の魅力からなる「高島帆布」を発信することができたのではないかと思う。



図 1　2017 浜ちりめん白生地求評展示会の様子



図 2　第 32 回ビワタカシマ 2019 春夏素材展の様子

４．おわりに

本研究では、着心地、および意匠性を付与することで帆布の新たな用途を提案した。白生地、および最終製品での展示を行った結果、目標としていた県内企業への技術普及を行うことができた。

来年度は、たて糸に水撚り糸や無撚糸を使った帆布や、乾式、湿式（リング撚糸機、八丁撚糸機）といった異なる方法で追い撚りをかけたよこ糸を使った帆布など、今年度の試織を発展させ、よりアパレルに適した帆布の開発を行いたいと考えている。

異形断面化と吸湿・吸水性の制御による速乾性綿繊維の開発（第２報）

繊維・デザイン係　岡田　倫子

Study of Inhibiting Moisture and Water Absorbability of Cotton Fibers by Acetylation and Deforming the Cross-Sections (2)

Okada Michiko

繊維束に毛細管現象を発現させることを目的に、マーセル化、およびねじり・伸張処理により、綿繊維を異形断面化する方法について検討を行った。その結果、水酸化ナトリウム水溶液で膨潤させた綿糸をねじり・伸張し、それを保持したまま水洗することで異形断面繊維を得ることができた。

１．はじめに

近年繊維市場は消費者ニーズに応えるかたちで機能性素材が開発されている。夏物インナーの分野においてはクールビズの影響もあり、吸水速乾性や冷涼感といった機能性が求められており、それらの素材は異形断面を用いた合成繊維が主流となっている。その一方で、綿素材のインナーは、綿繊維のもつ化学構造や繊維の形態から、着用時にべたつくとして消費者に嫌厭される傾向にあるのが現状である。しかし、ごく最近ではあるが、接触冷温感等を付与した高機能化綿によるインナーが市場に現れ始めている。

そこで、本研究では、綿繊維の異形断面化と、吸湿・吸水性の制御による速乾性の綿 100％夏物インナー素材の開発を目指すこととし、今年度は繊維束に毛細管現象を発現させることを目的に、綿繊維にマーセル化と同時にねじり、および伸張処理を行うことによって異形断面化することを試みたので報告する。

２．実験

２．１　試料および試薬

試料は 100s のコーマ糸を一周 1.125m のカセ状に 0.5g 分巻きとり、それを直径 8.9cm のカセ状に 2 回折り返したものを 1.5%-水酸化ナトリウム、および非イオン界面活性剤によって精練処理したものを用いた。

試薬は全て市販の特級を用いた。

２．２　マーセル化方法

カセ状の試料を 20℃に調温した 15%-水酸化ナトリウム水溶液（浴比 1：100）に 1min 浸漬処理をした。処理後オーバーフロー水洗を行い、脱アルカリを行い風乾した。この時、ねじり、伸張、および解放の各工程を上記の処理に組み込んだ。処理工程の一覧を表 1 に示す。

また、ねじり回数は 10 回、伸張長さ（全長）は 11cm とし、水洗中に伸張する場合の伸張長さは 11.5cm とした。なお、水酸化ナトリウムで膨潤のみ（無緊張マーセル化）の処理も行なった。

２．３　繊維断面の走査電子顕微鏡観察

異形断面化した試料について、（株）日立ハイテクノロジーズ社製の走査電子顕微鏡 SU3500 をもちいて観察した。

３．結果および考察

綿繊維は図 1 に示すように扁平でリボン状の形

表 1 マーセル化処理工程

	1	2	3	4	5	6	7
A-1	NaOH	ねじり	伸張	解放して水洗	-	-	-
A-2				保持したまま水洗	解放	-	-
A-3					伸張	水洗	解放
B-1	ねじり	NaOH	伸張	解放して水洗	-	-	-
B-2				保持したまま水洗	解放	-	-
B-3					伸張	水洗	解放

状をしており、中心部にはルーメンと呼ばれる穴が空いている中空構造をしている。マーセル化とは、1844 年にイギリスの Jhon Mercer によって発見された綿繊維を水酸化ナトリウム水溶液に浸漬すると膨潤して内部歪が緩和し、繊維が収縮するととみに断面が円形に近くなる現象である [(1)]。また、2012 年に山本 [(2)] がマーセル化と同時に綿繊維を加圧することで異形断面化させる研究を行なっている。この報告では、染色性や光沢性が向上すると言われているが、処理後の繊維断面形状については言及されていない。その一方で、CSIRO は羊毛繊維をねじりながら還元・酸化処理することで繊維断面を異形断面化する延伸ウール Optim^{TM} を 1992 年に開発している [(3)]。これらのことから、綿繊維においても物理的な力を加えながら化学的処理によって分子構造を変化させることで繊維の異形断面化が行えることが期待される。

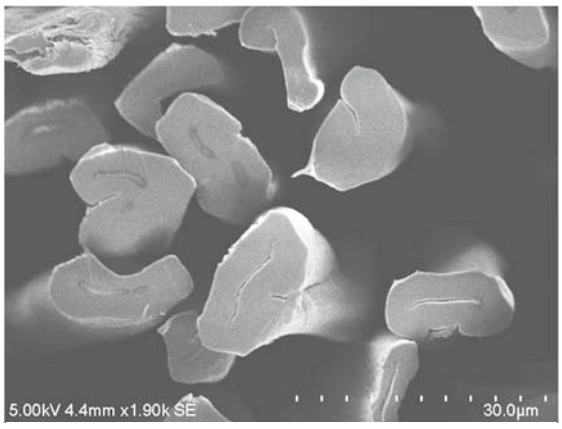
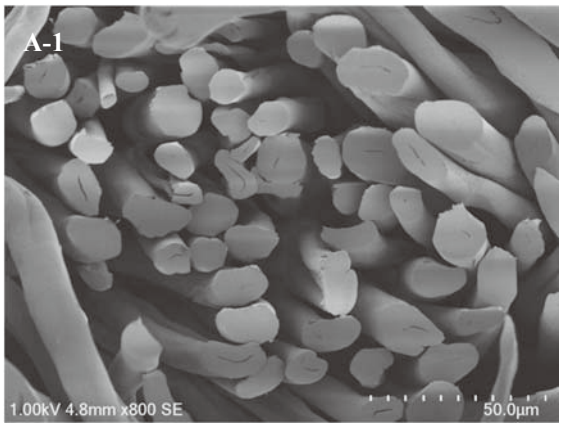


図 1 未処理綿繊維断面

そこで本研究では最初に、無緊張の試料を水酸化ナトリウム水溶液で膨潤させてからねじり・伸張する A 法と、ねじった状態の試料をアルカリで膨潤させてから伸張する B 法の比較を行なうこととした。また、セルロースのマーセル化では、その結晶構造が I 型から II 型に変化することが知られており、これはセルロースに吸着したアルカリが水洗により脱アルカリする際に起こるといわれている [(4)]。これらのことから、ねじり・伸張した試料を解放してから水洗する 1 法と水洗中もねじり・解放を保持する 2 法の比較も同時に行った。

図 2 から、A-1 法、B-1 法いずれの場合も水洗を解放して行った試料の繊維断面は、図 3 に示す無緊張マーセル化の試料の繊維断面ほどではないが、円形に近い様子がみられた。このことから、繊維の異形断面化は脱アルカリと同時に起こり、この時に加圧されている必要があることがわかる。また、図 4 はねじり・伸張を保持したまま水洗した試料の SEM 写真であるが、B-2 法による処理繊維は一部の異形断面化が起こっているものの A-2 法による処理繊維の断面の方がより異形断面化が進んでいる様子が見られた。

次に、マーセル化の工業的な応用例として無緊張下でアルカリに膨潤・収縮させ、水洗中に引き伸ばす方法 [(5)] があることから、水洗は試料を解放せず行うこととし、A-2 法、および B-2 法と、水洗中に再度伸張処理を行う A-3 法、および B-3 法を比較することとした。A 法の場合、図 5 の A-



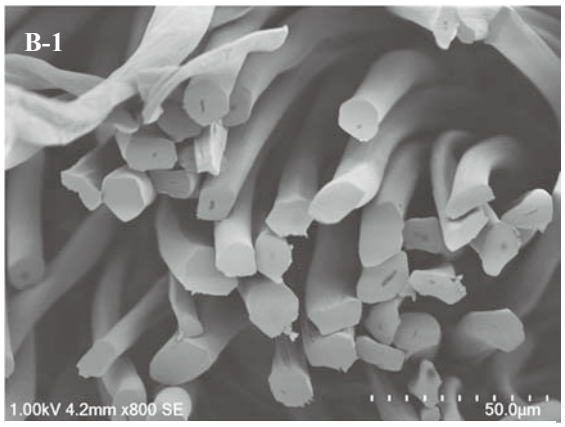


図 2　A-1、および B-1 法により処理した繊維断面

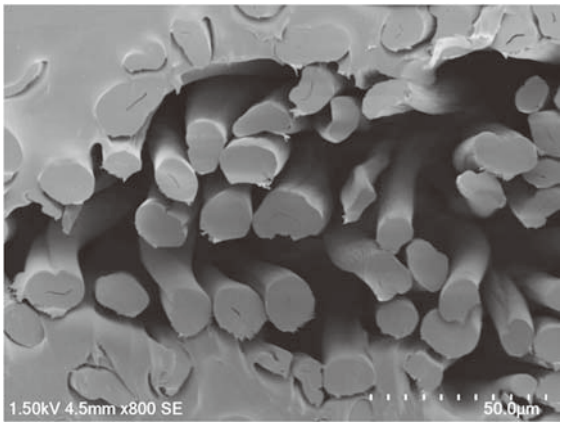
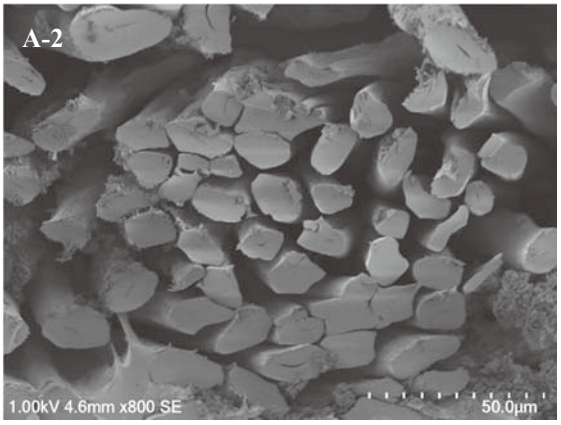


図 3　無緊張マーセル化試料の繊維断面

3 法による繊維断面の形状はより異形断面化が進んでおり、水洗時の伸張処理は効果的であることが明らかとなった。しかし、B 法の場合、水洗時に伸張することが繊維を折りたたむ効果をもたらす様子が見られた。これは、異形断面化により繊維束での毛細管現象を発生させる本研究の目的に対し逆効果である。

したがって、繊維の異形断面化には無緊張の試



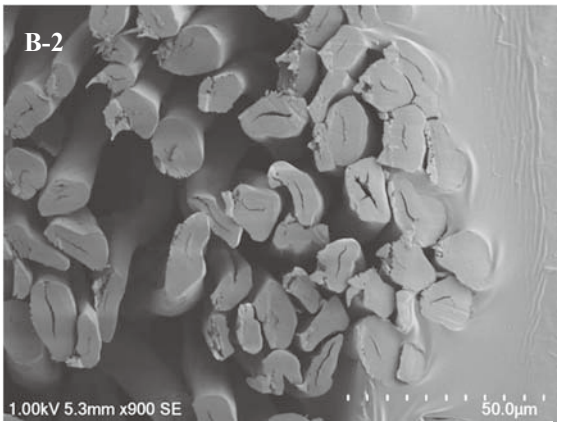
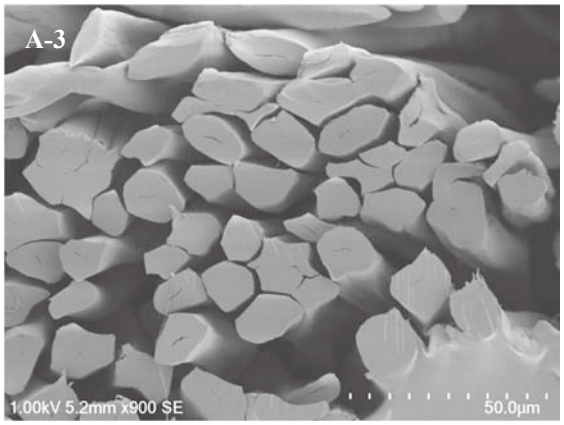


図 4　A-2、および B-2 法により処理した繊維断面



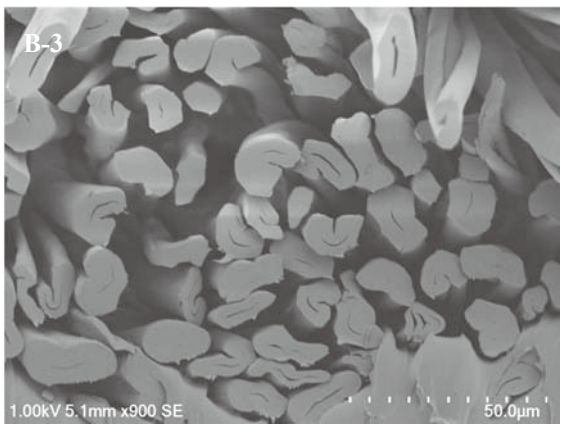


図 5　A-3、および B-3 法により処理した繊維断面

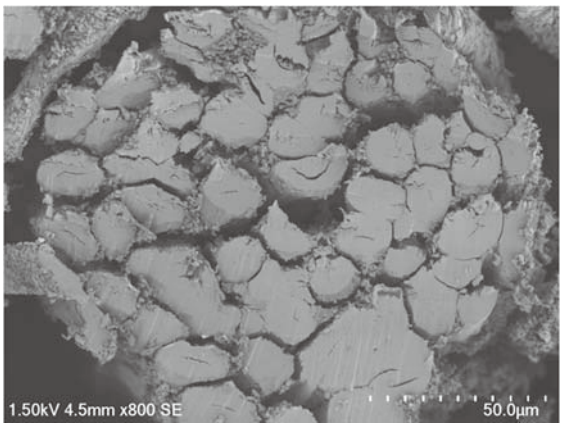


図 6 水洗せずに乾燥させた A-3 法試料の繊維断面

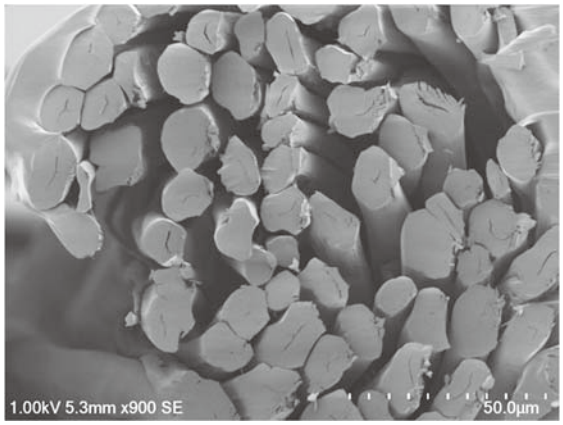


図 8 水洗中に試料を弛緩させた A-3 法試料の繊維断面

料を十分に水酸化ナトリウム水溶液で膨潤させてからねじり・伸張処理を行い、それを保持したまま水洗し、水洗中に再度伸張する A-3 法が効果的であることが明らかとなった。

また、図 6 は、A-3 法において、水洗せずに乾燥させた試料の繊維断面の SEM 写真であるが、繊維断面の形状は丸みをおびており、このことからも異形断面化には水洗工程が重要であることがわかる。

しかし、A-3 法におけるねじり・伸張を保持したままの水洗は、水洗不良を引き起こし、処理後の試料はぬるつき、また図 7 に示すようにアルカリ残渣が繊維側面に付着する様子が見られたことから、これを除去する、または付着しない方法について検討することとした。そこで残渣の除去方法として、「水洗中、ねじりは保持したまま伸張した試料を弛緩させる」、「試料の水洗を湯で行う」、および「試料の水洗を界面活性剤入りの水で行う」の 3 つの方法で検討を行うこととし、試料に残渣が発生しない方法として、「試料の精練方法を変更する」、「水酸化ナトリウム水溶液に浸漬後、試料を脱水してからねじり処理を行う」、および「水酸化ナトリウム水溶液に浸漬後、試料を水洗してからねじり処理を行う」の 3 つの方法で検討を行うこととした。

最初に残渣の除去方法を検討した場合についてであるが、図 8 は A-3 法の水洗中に伸張した試料を弛緩させた綿繊維の断面 SEM 写真である。この試料ではアルカリ残渣は除去されている一方で、洗浄中に繊維間に隙間ができることから断面形状はやや丸みを帯びている様子が観察された。また、図 9 の試料を 80℃の湯で洗浄した試料

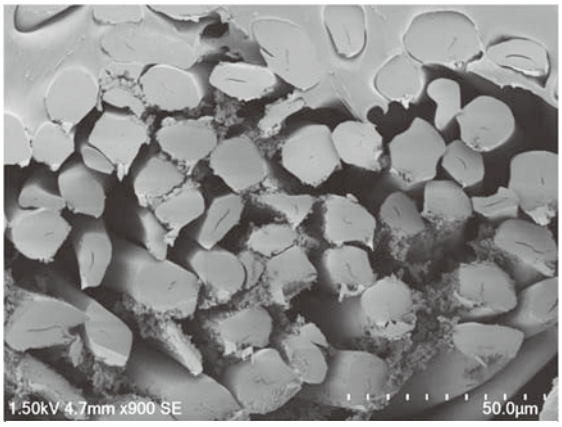


図 7 A-3 法により処理した繊維断面

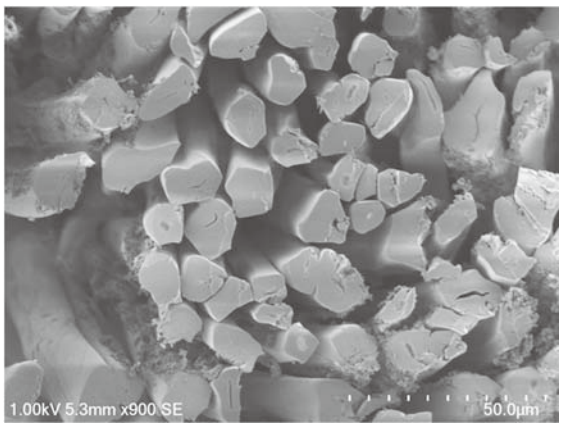
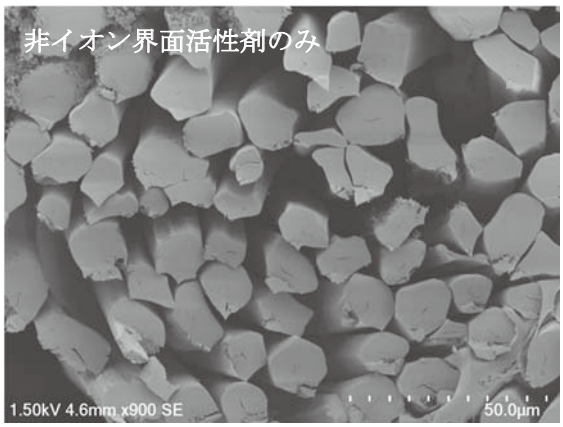


図 9 湯で水洗した A-3 法試料の繊維断面



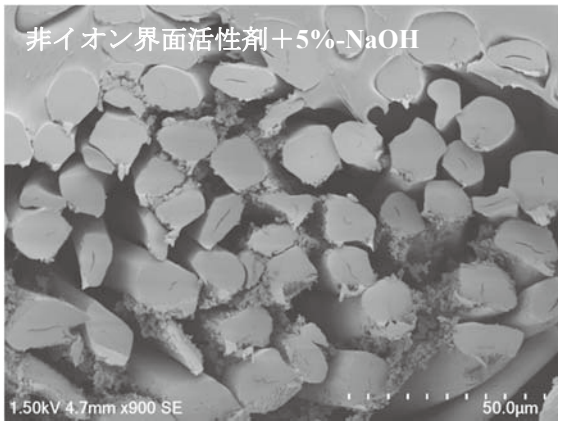


図 10 精練方法を変更した A-3 法試料の繊維断面

では、いくらアルカリ溶解度の高い湯であっても、繊維間に浸透しないために残渣を溶解除去することはできない様子が見られた。また、非イオン界面活性剤入りの水で洗浄した試料は、界面活性剤濃度を 10%にまでしても試料はぬるついていたことから、これも効果がないことがわかった。

一方で、残渣が発生しない方法についてであるが、図 10 は非イオン界面活性剤のみで精練した試料、および非イオン界面活性剤と 5%-水酸化ナトリウムで精練した試料を A-3 法で処理した繊維断面 SEM 写真である。非イオン界面活性剤のみで精練した場合、水酸化ナトリウムに浸漬した際に試料が膨潤しにくく、その結果、繊維側面に付着しているアルカリ残渣は少ないものの、異形断面化にむらがある様子が見られた。また、非イオン界面活性剤と 5%-水酸化ナトリウムで精練した場合では、異形断面化はしている一方で、繊維側面にはアルカリ残渣が付着している様子が見ら

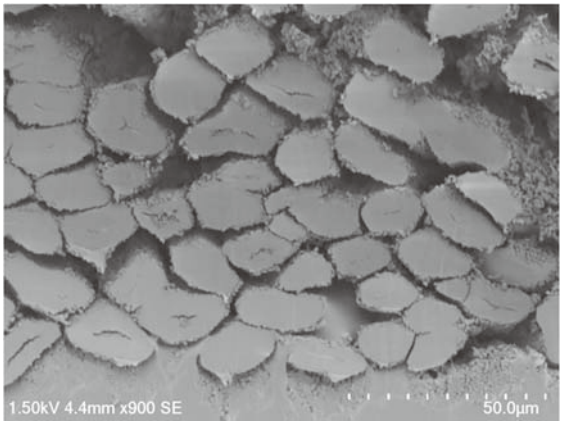
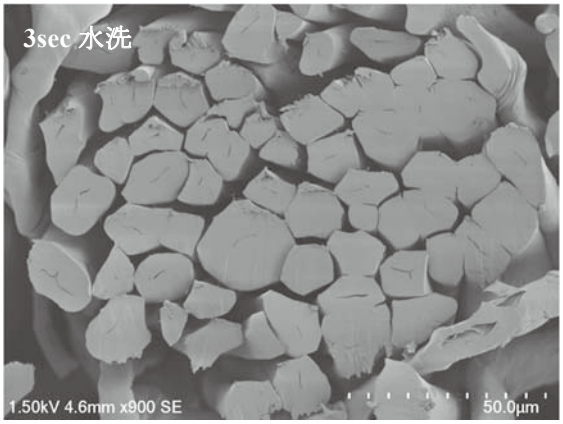


図 11 水酸化ナトリウム水溶液に浸漬後、脱水してからねじり処理を行った A-3 法試料の繊維断面



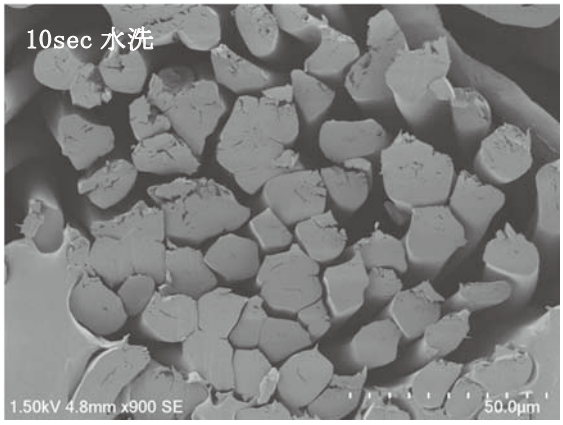


図 12 水酸化ナトリウム水溶液に浸漬後、水洗してからねじり処理を行った A-3 法試料の繊維断面

れた。また、図 11 に示すように水酸化ナトリウム水溶液に浸漬後、脱水してからねじり処理を行った試料でも同様の傾向が得られた。

最後に水酸化ナトリウム水溶液に浸漬後、水洗してからねじり処理を行う方法について検討を

行った。図 12 は蒸留水中で 3 秒間、および 10 秒間水洗を行ってからねじり・伸張処理を行った試料の繊維断面 SEM 写真である。3 秒間水洗した試料はアルカリ残渣がなく、また繊維断面の形状も異形断面化してた一方で、10 秒間洗浄した試料は、残渣はないものの繊維断面が丸みを帯びている様子が見られた。これは水洗時間が長くなるとその間に脱アルカリが進み、その後に加圧しても形状が固定されないことを示唆している。

以上のことから、A-3 法に水洗処理を加えた処理工程、すなわち「無緊張の試料を水酸化ナトリウム水溶液で膨潤後、3 秒間水洗してからねじり・伸張。その後ねじり・伸張を保持したままオーバーフロー水洗し、水洗中に再度伸張を行い、試料を解放して風乾かす」という A-4 法が綿繊維の異形断面化にはもっとも適していることが明らかとなった。

4　結論

繊維束に毛細管現象を発現させることを目的に、マーセル化と同時にねじり・伸張処理を行うことで、綿繊維の断面を異形化することができた。また水洗後、試料に残留するアルカリ残渣は、水酸化ナトリウム水溶液に膨潤後、試料を水洗してからねじり・延伸することで解消することができた。すなわち、綿繊維の異形断面化は、「無緊張の試料を水酸化ナトリウム水溶液で膨潤後、3 秒間水洗してからねじり・伸張。その後ねじり・伸張を保持したままオーバーフロー水洗し、水洗中に再度伸張を行い、試料を解放して風乾かす」という工程で行えることが明らかとなった。

付記

本研究の顕微鏡観察には、公益財団法人 JKA 補助である低真空走査電子顕微鏡（競輪 25-31）を活用して実施した。

文献

1) J. Mercer, Brit. Pat., 13296 (1944)

2) 山本周治, あいち産業科学技術総合センター研究報告，98 (2012)

3) 長澤則夫，繊維機会学会誌，52 (8), p350 (1999)

4) 桜田一郎，セルロース繊維の液相法繊維状酢化　第 11 報　天然セルロース繊維の酢化速度におよぼすアルカリ前処理の影響（I），繊維学会誌 14 (11), 810 (1958)

5) 厚木勝基，紡織繊維学各論　pp53

近江扇子の開発、提案（第１報）

～レーザー加工機を使用した扇面デザイン～

繊維・デザイン係　小谷　麻理

Development and suggestion of Ohmi Sensu（1）

~ Fan design using laser processing machine ~

Kotani Mari

国内で生産されている扇骨（親骨、仲骨）の多くが滋賀県高島市周辺で生産されている。しかし、それら扇骨はその殆どが県外に出荷され、扇面に紙や布が貼られ扇子となり販売されている。本研究では高島市周辺で受け継がれている伝統的な扇骨の作成技術と、共同研究者が新たに導入したレーザー加工機を使用し、滋賀県ならではのオリジナルデザインの近江扇子の開発をおこなった。また、その扇子を実際に使用してもらう体験を通し、近江扇子の啓発と新たな製品開発のための情報収集をおこなった。

１．はじめに

高島市安曇川周辺での扇骨の生産は江戸時代中期とされている。市内の中心を流れ、たびたび氾濫する安曇川の堤防補強を目的に農民に竹を植えることを勧めたのがきっかけとなり、その竹材を利用した冬の農閑期の副業として扇骨作りが始められたと伝えられている。

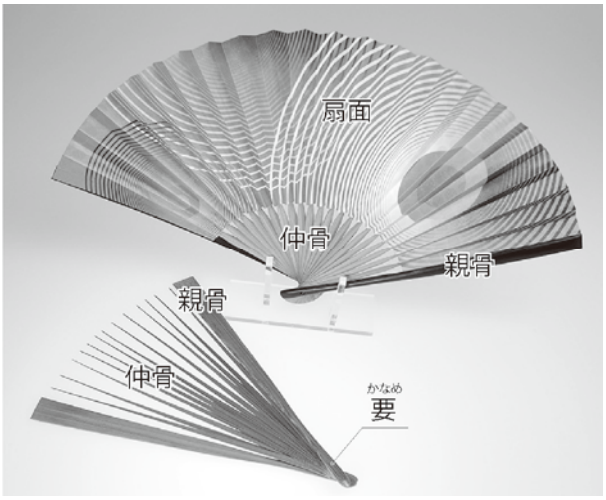


図１　扇子の部位の名称

扇骨とは扇子の紙や布以外の部分のことをさし、外側の竹材が厚く、扇子を開閉する際に手を添える部分を親骨。内側の薄い部分は仲骨と呼ばれている。用途や使用者の性別によりサイズや仲骨の本数は変わるが、約 30 以上ある工程は、地域内の分業体制にて殆どが手作業で生産されている。

かつては、安曇川周辺の竹材が使用されていたが、現在は県外もしくは国外の竹材が使用されている。これらの扇骨は、県外へ出荷され、紙や布が貼られ、殆どが京扇子として販売されている。

生活様式や需要の変化により国内で扇骨を製造する業者は減り、現在国内で生産されている扇骨（親骨、仲骨）の多くが滋賀県高島市周辺で生産されている。

本研究では、扇骨の生産をおこなっている村茂（代表：村田　高弘）との共同研究にて、共同研究者が得意とする伝統的な技術と新たに導入したレーザ加工機を使用し、滋賀県ならではのデザインによるオリジナル扇子の開発。さら

に、完成した扇子をユーザーに使用してもらう体験を通して、近江扇子（高島扇骨）の啓発をおこない、需要拡大や新製品の開発による販路開拓につなげることを目的としている。

２．内容

２．１　扇面デザインの作成と宿泊施設での使用テスト

・扇面デザイン

製品開発の参考にするために撮影、収集している琵琶湖の画像の中からから、扇子を使用する初夏をイメージし、さざ波をデザインソースにして約 20 柄を作成した。



図２　デザインソースびわ湖のさざ波画像

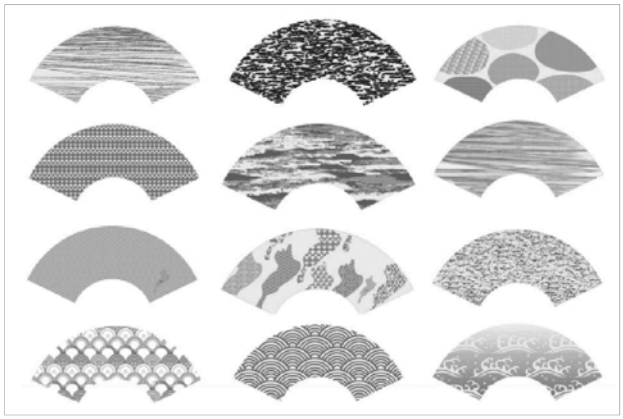


図３　扇面用デザインの一例

古典的な扇面柄に馴染みの薄い 20 代、30 代の意見や、生活様式、洋服などを考慮しながら４柄に絞り込み、両面柄違い ２ パターンの扇子を作成した。それぞれの柄の中には県の鳥カイツブリや鮎、作成年度を隠し柄として忍ばせ、扇子を使用しながら隠し柄探しを楽しめる工夫がしてある。

・扇面へのヨシ入り紙の使用

株式会社コクヨ工業滋賀（滋賀県愛知郡愛荘町）ではびわ湖・淀川水系のヨシを使用し、環境に配慮したヨシ入り紙を生産している。今回、滋賀県らしい製品とするために滋賀県＝環境＝びわ湖＝ヨシというすでに滋賀県が持つ地域イメージを製品に取入れ、オリジナル性を高めるためにヨシ入り紙を使用した。



図４　今回作成した近江扇子とびわ湖
撮影：セトレマリーナびわ湖

・扇子の使用体験（モニターテスト）

宿泊施設は県外の利用者が多く、近江扇子（高島扇骨）に馴染みのない利用者も多いと考えられる。そこで、来県者に近江扇子（高島扇骨）を知ってもらう目的で、期間限定でびわ湖岸にある宿泊施設セトレマリーナびわ湖（滋賀県守山市）にて、今回作成した近江扇子の貸し出しをおこなった。



図５ 扇子、ヨシ入り紙の勉強会

貸し出しを行うにあたり利用者にホテルスタッフが近江扇子（高島扇骨）やヨシ入り紙の説明が明確に伝えられなければ意味がない。そこで生産者が講師になりスタッフを対象にした扇子、ヨシ入り紙の勉強会を実施した。また、貸し出し期間終了後スタッフのアンケート調査をおこなった。結果は扇子の痛み具合の分析と合わせて次年度の製品開発の参考にする。

２．２　コーポレートイメージの提案

今まで、材料部材であった扇骨は PR 用の資料があまり作成されていない。今回、新デザインの近江扇子（高島扇骨）を生産、販売するにあたり村茂のコーポレートイメージの検討をおこなっている。資料作成のために、年間を通しておこなわれる作業画像やその他関連情報を取集している。今年度は、名刺のデザイン案や勉強会向けの説明資料を作成した。

２．３　レーザー加工機による扇骨・扇面デザイン

親骨・仲骨の形状および、レーザー加工機による扇面、扇骨加工用のデザイン案を作成した。また、国産の紙扇子の特徴でもある仲骨を紙と紙の間に差し込む仕上げ加工の参考とするために、ヨシ入り紙や美濃和紙にてサンプルを作成した。

３．結果および考察

滋賀県ならではのデザインとヨシ入り紙を使用したオリジナル近江扇子２種が完成した。

県外では近江扇子（高島扇骨）は殆ど知られていない。今回、完成した扇子を使用してもらい、サービススタッフによる説明により興味を持ってもらう、PR をする良い機会となり、販売先、製造先の問い合わせにつながった。

近江扇子を実際に使用してもらう、知ってもらう体験「びわ湖の風を感じる」体験は次シーズンも実施される。

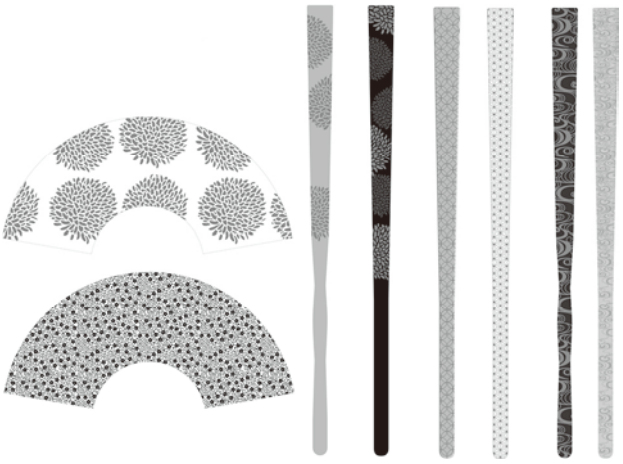


図６　レーザー加工機用デザインの一例

オリジナル製品を作成、販売する場合、やはり従来の販売先、販売ルートの反応も気になるところである。今年度の研究では滋賀ならではの柄や素材を強調し、さらに製品を滋賀から発信、PR することにより従来の販路との差異をはかっている。作成する工程で改良した技術や情報は従来の販路に活用している。

コーポレートイメージの検討や勉強会用資料の作成は、県内の生産者の中でもバラバラであった滋賀県産の扇子の呼称を「近江扇子」と統一するきっかけとなった。

４．まとめ

レーザー加工機を十分に活用した研究とはならなかった。複雑な形状や時間のかかる加工は近江扇子の価格を上げる結果になってしまう。生産性とコストのバランス、販売方法を検討しつつ、他にはない近江扇子としてのオリジナル性を見つけなければならない。今年度はデザインの作成数も不十分であり、上記の課題の解した再考をおこない次年度に継続させる。

文献

１）広報たかしま８月号．歴史散歩 No.80“自然とともに生きる”，2011, 36

バーチャル仏壇アプリケーションの開発（第２報）

繊維・デザイン係　野上雅彦

Development of Virtual Butsudan（2）

Nogami Masahiko

彦根仏壇事業協同組合では、コンパクトでモダンな新スタイル仏壇ブランドである「柒＋（ナナプラス）」商品の開発と販路開拓に取り組んいる。本研究ではスマートフォンやタブレット上で動作する「バーチャル仏壇」アプリケーションを開発し、「柒＋」商品の販売促進ツールとして配布・提供することで、現代の人々に心静かに手を合わせる習慣を体験してもらい、ついては仏壇の売上につなげていくことを目的としている。本年度では写真と戒名のカスタマイズ機能等を追加し、バージョン1.0のアプリケーションとして完成し、配布の準備を進めている。

１．はじめに

仏壇を置く家庭が減少する中、故人を偲び、こころ静かに手を合わせる習慣もまた薄れてきている。彦根仏壇事業協同組合では、仏壇が提供してきた機能や役割を今一度見直し、コンパクトでモダンな新スタイル仏壇ブランドである「柒＋（ナナプラス）」商品の開発と販路開拓に取り組んいる。「柒＋」の新スタイル仏壇は、自分ルールの作法やタイミングで自由な形で祈ってただきたいと「自由壇（フリーダン）」と名付けられた。本研究ではスマートフォンやタブレット上で動作し、IT社会に適応するまったく新しい形の仏壇であり、自由壇のカタログ機能や体験機能を持つ「バーチャル仏壇アプリケーション」を開発し、販売促進ツールとして配布・提供することで、現代の人々に心静かに手を合わせる習慣を体験してもらい、ついては自由壇の売上につなげていくことを目的とする。

２．開発および動作環境

開発および動作環境を以下に示す。

- 開発環境
  - MacOSX 10.12（Sierra）
  - Xcode 9.2、Objective-C、OpenCV2
- 動作環境
  - iOS 8以降のiPadおよびiPhone

開発環境は、2017年11月に発売されたiPhoneXに対応させるために、Xcode 9.2を使用して開発している。また、写真画像の自由変形のためにコンピュータビジョンライブラリのOpenCV2を活用している。

動作環境については、古いタブレット端末の有効活用という観点から、約4年前のバージョンであるiOS 8まで対応することとした。

３．アプリケーションの設計と開発

３．１　画面構成と遷移

アプリケーションの画面構成と遷移の設計を図1に示す。

- 起動画面（スプラッシュスクリーン）

  アプリケーション起動時に表示される画面で、「柒＋」のブランドロゴマークと、「自由壇」の商品ロゴマークを順次表示している。そのバックグラウンドでInori画面のプリロード処理を行っている。

- Inori画面

  アプリケーションのメイン画面で、自由壇が画面全体に表示され、ロウソクや線香に着火したり、おりんを鳴らすなど仮想的に祈り体験ができる。



起動画面（スプラッシュスクリーン）



Inori画面　Lineup画面　Nanaplus画面



Close画面　商品情報画面　設定画面

図1 バーチャル仏壇アプリケーションの画面遷移

• Lineup画面

自由壇のラインアップを一覧表示し、ここで選択した商品がInori画面に表示される。

• Nanaplus画面

自由壇や仏壇仏具に関する様々な情報を提供する画面で、Webブラウザ機能を利用して「柒＋」ホームページを表示している。

• Close画面

蓋を開け閉め出来る自由壇の場合には、Inori画面の蓋部分をタップすることで、蓋を開閉することができる。

• 商品情報画面

Inori画面のナビゲーションバー上のインフォメーションボタンを押すことで、自由壇の仕様や価格等の商品情報が表示される。この画面はWebブラウザで「柒＋」のホームページ内の商品ページを表示し、ヘッダ・フッタ・サイドメニューの要素をJavascriptで非表示にし、商品情報のみをシンプルに表示している。

• 設定画面

Inori画面のナビゲーションバー上の設定ボタンを押すことで、Inori画面のカスタマイズ画面が表示される。写真の選択、スライドショーの速度設定、戒名のカスタム表示設定が行える。

３．２　コンテンツの作成

アプリケーションを構成するコンテンツとして、以下のデータを作成した。

• 自由壇商品写真

仏具をセットした商品写真を撮影し、タブレット等の画面回転に対応するため、背景を拡張してスクエア型の画像へ加工している（図２）。また、必要に応じて戒名を消した画像を作成し、カスタム戒名の表示時には画像を差し替えている。

• ロウソクの炎、線香の煙のアニメーション画像

炎と煙の実写映像を加工し、背景が透明のPNG24画像を作成した。1秒あたり10コマのフレームレートで、炎で70コマ、煙で136コマの画像を作成している（図３、４）。

• おりんを鳴らす音のサウンドデータ

実際の商品を鳴らした音を録音、編集して、おりんのサウンドデータを作成した。

• フォトフレームのオーバーレイ画像

写真をカスタム表示するときに、画像内に違和感なく収まるよう、ハイライトのオーバーレイ画像を作成した。



図2　自由壇商品写真の例



図３　炎のアニメーション画像の例

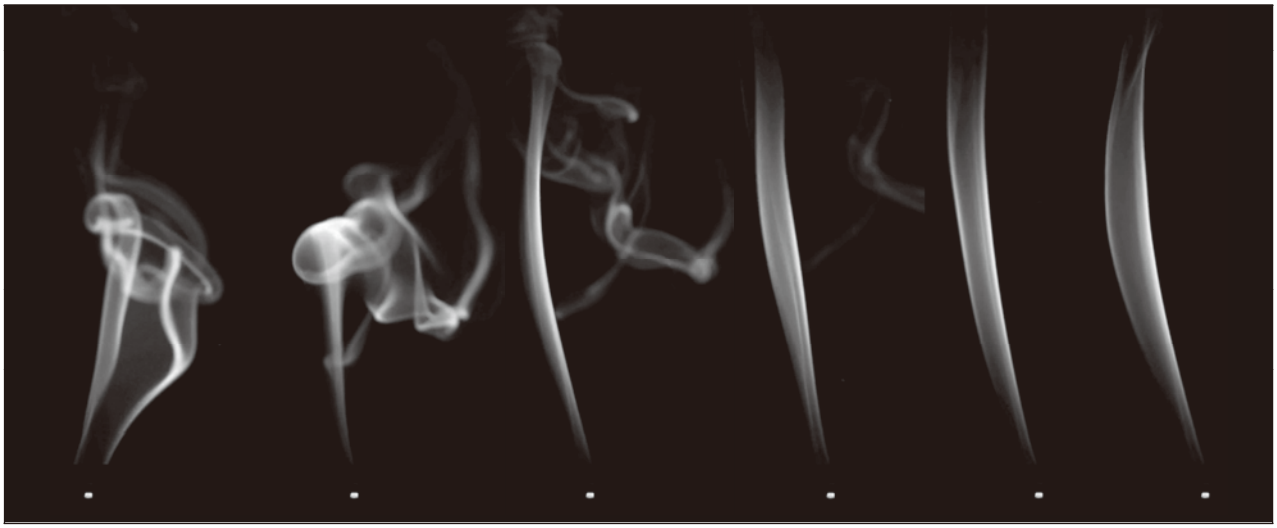


図４　煙のアニメーション画像の例



図５　写真と戒名のカスタム表示例



図６　タブレット（iPad）とスマートフォン（iPhone）で動作するアプリケーション

３．３　プログラム開発

三つのメイン画面の切り替えは、標準ライブラリのタブバーを利用し、タブバーのタップまたは画面のスワイプで切り替えられるようにしている。Inori画面では、透明のボタンをそれぞれのアイテム上に設置し、タップにより線香とロウソクの着火やおりんを鳴らすことに対応している。また、設定画面で写真と戒名を設定することで、Inori画面での遺影と戒名をカスタム表示できるが、写真を自由変形させて配置した上に、透明のハイライト画像を重ねることで、自然に画像内に収まるようにしている（図５）。

Inori画面で表示する自由壇のアイテムについては、ButsudanItemという独自クラスを作り、商品名や商品説明のテキストデータ、商品写真やサウンドデータのファイル名、炎や煙および写真の配置座標を管理している。

画面の表示制御においては、すべての方向への画面回転を可能に設定し、AutoLayoutで各Viewコンポーネントの配置を制御することで、スマートフォンやタブレットを縦横表示した時の各種画面サイズへの自動レイアウトに対応している。

また、スマートフォンの狭い画面のデバイスで利用する場合、タブバーやナビゲーションバーの領域が画面を圧迫するため、自動的または画面タップやドラッグでタブバー及びナビゲーションバーをスライドアウト・インさせるようにしている。

４　まとめ

今年度で、基本的な機能の開発は完了し、Version1.0としてアプリケーションの完成をみた（図6）。現在、このVersion1.0をAppleのAppStoreで配布する準備を進めているところであるが、商品構成を自由にカスタマイズすることができる機能が未完成であり、残された課題である。このカスタマイズ機能が実装できれば、販売促進ツールとしての用途の拡大が可能となるため、引き続き開発を継続していきたいと考えている。

文献

1）坂本一樹. エキスパートObjective-Cプログラミング, 2011, インプレスジャパン

2) OpenCV2プログラミングブック制作チーム. OpenCV2プログラミングブック, 2011, 株式会社マイナビ

硬質粒子分散型摺動部材の開発に関する研究

機械システム係　　斧　督人

Development and Frictional Wear Characteristics of Hard particle Dispersed Sliding Materials

ONO Masato

多くの工業分野で必要不可欠な機械摺動要素に関わる課題の一つに、硬質な粒子や摩耗粉の噛み込みによる摺動面の摩耗や剥離などの損傷が挙げられる。めっきや蒸着により摺動表面を改質し、摩擦摩耗特性を改善する表面改質法が克服方法として挙げられるが、基材との剥離や材料選択の自由度が低いという問題を抱えている。

そこで、本研究では、低摩擦性能の発現と耐摩耗性に優れる硬質な摺動部材の実現を目的に、無機系硬質粒子分散型摺動部材を材料選択において高い自由度を有する粉末焼結法により開発し、摩擦摩耗特性を評価した。その結果、摺動面である表面を適切に加工した場合、低摩擦係数かつ耐摩耗性に優れることが明らかとなった。

１．はじめに

物体と物体が擦り合う摺動要素に用いられる部品は、身近な日常生活だけではなく、それらを支える多岐に渡る工業分野において欠かせないものである。ここで、数多くの摺動要素のうち、例えば機械摺動要素に関わる課題の一つに、硬質な珪砂などの噛み込みによる摺動面の損傷（摩耗や剥離）が挙げられる。この問題を克服する手段として、大別すると表面改質技術および材料転換が挙げられる。表面改質技術は、めっきや溶射などに代表されるコーティング法、焼き入れや浸炭などの熱処理法、そしてテクスチャリング法に細分される。これら表面改質技術は既に多くの分野で用いられている。しかし、めっきや DLC 蒸着、溶射などにおいては、基材との熱膨張の違いによる剥離、材料選択の自由度が低いという課題を抱えている。また、金属材料から耐摩耗性に優れるセラミックスに材料転換を行った場合は、脆性であるがために難加工性であり、大型部品への展開やコスト増は否定できない。

そこで本研究では、表面改質手法の一つであるテクスチャリングおよび材料転換に着目し、無機系硬質粒子分散型摺動部材を材料選択において高い自由度を有する粉末焼結法により開発し、その摩擦摩耗特性を明らかにする。これにより、低摩擦性能の発現と耐摩耗性に優れる硬質な摺動部材の実現を目指す。

２．実験方法

２．１　材料設計概念

図 1 に開発材料の設計概念図を示す。開発摺動材料は硬質粒子と母材（接合層）から形成され、硬質粒子が分散および突き出した構造を有する。この突き出した硬質粒子が実質的に相手材料との摺動を担う構造である。

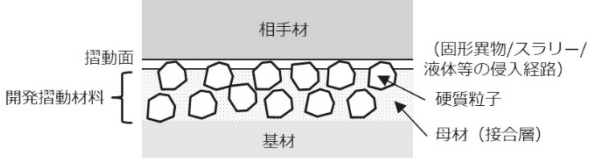


図１　開発材料の設計概念図

２．２　原料粉末

分散させる硬質粒子はトーメイダイヤ株式会社製の高硬度メタルダイヤモンド TMS-E、接合層である金属材料は福田金属箔工業株式会社製ニッケルろう用合金粉 FP-605Ti を用いた。両材料共に平均粒径は約 70μm であり、ニッケルろう用合金粉には主成分であるニッケルの他、Cr、Si、Ti が含有されている。硬質粒子であるダイヤモンドは、含有率が 37.5 Vol.%となるよう調整した。

２．３　焼結方法

焼結には ON/OFF パルス通電が特徴である放電プラズマ焼結装置（住友石炭鉱業製　Dr. Sinter SPS-1030）を用いた。その際、後の摩擦摩耗試験が可能なϕ5mm x H10mm の焼結体が得られる黒鉛製ダイおよびパンチを用いた。黒鉛型と材料間は離型用の BN スプレーを塗布した。

温度は黒鉛ダイ表面での計測とし、加圧 30MPa、昇温速度 50℃/min、焼結温度 900℃、保持時間 10min の条件で放電プラズマ焼結を行った。なお、雰囲気は真空とし、保持後は炉冷とした。

２．４　摩擦摩耗試験

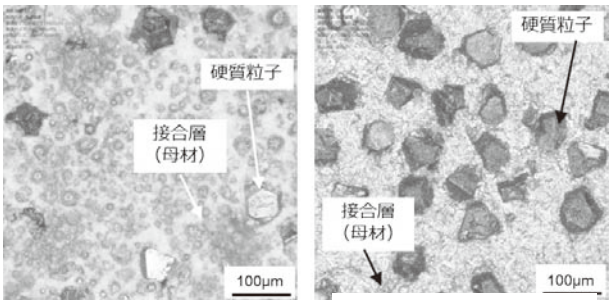
摩擦摩耗試験には回転型摩擦摩耗試験機（株式会社エー・アンド・デイ製　EFM-3-H）を用いた。摺動方式はピンオンディスク方式を採用した。摺動条件は周速 0.5～3m/s、面圧 5～25kg/cm^2、摺動時間 10min とし、乾燥中（大気中）において試験を行った。なお、後述するが、摺動試験においては、焼結を行っただけの未加工材および硬質粒子の突き出し/面出し加工を施した後加工材の 2 種サンプルを検討した。

３．結果

３．１　材料組織

図 2 に焼結直後および接合層を削り押し下げる突き出し加工を行ったサンプルの表面観察写真を示す。焼結直後は添加した硬質粒子（ダイヤモンド粒子）の多くが表面に顔を出していない状態だが、接合層を研削し押し下げる突き出し加工を施すと、摺動面を担うダイヤモンド粒子が適切に分散していることが分かる。ただし、図 2(b)の組織は、硬質粒子が突き出した構造のみであり、分散ダイヤモンド粒子の角が取れていないことが明らかである。

図 3 に分散したダイヤモンド粒子界面付近の EDS 分析結果を示す。接合層であるニッケルろう用合金に添加されている Cr、Si、Ti に着目すると、特に Cr がダイヤモンド粒子界面に高濃度で存在する。一般的に低温で緻密な焼結が可能であることが特徴の放電プラズマ焼結法を本研究では用いていること、そしてその焼結温度が 900℃であることから、本野らの研究 [1]より、ダイヤモンド粒子界面において Cr_3C_2、Cr_7C_3、$Cr_{23}C_6$ のクロム炭化物が合成していると考えられる。焼結過程において、炭素（ダイヤモンド）との付着活性が比較的高い Cr がクロム炭化物としてダイヤモンド粒子/接合層界面に生成しているとすれば、硬質粒子として添加したダイヤモンド粒子が比較的強固に接合層と密着接合していると考えられる [2]。



(a)　　(b)

図 2　焼結体表面観察写真　(a)焼結直後、(b)接合層を押し下げた突き出し加工後

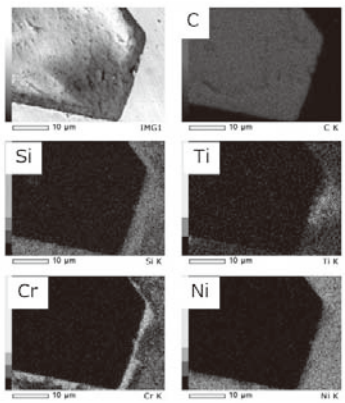


図 3　硬質粒子（ダイヤモンド粒子）と接合層界面の EDS 分析

３．２　未加工材の摩擦摩耗特性

図 4 に、焼結体そのままの未加工材（As-sintered 材）の、大気中における摩擦係数におよぼす面圧および周速の影響をそれぞれ示す。摩擦係数が急激な上昇を示した超高速条件（3m/s）を除けば、面圧および周速に寄らず摩擦係数は約 0.1 前後であり、無機材料間の摺動であることを考慮すると優れた低摩擦性能を発現することが明らかとなった。図 5 と図 6 に、同じく未加工材の大気中における開発材および相手材セラミックスの比摩耗量におよぼす面圧および周速の影響をそれぞれ示す。比摩耗量は面圧および周速に関わらず、約 10^{-4}～10^{-6}(mm^3/N·m)の範囲であった。ここで、比摩耗量の傾向がつかみやすい図 5 に示す面圧の影響について記す。面圧の上昇と共に開発材（◇）の比摩耗量が緩やかな減少傾向を示すのは、未加工材であるがために摺動面の多くを接合層（母材）が担っており、そのため初期に相手材セラミックスよりも軟質な接合層が全面的に摩耗するためである。複合しているダイヤモンド粒子が全面的に現れかつ突き出し構造を取り始めると、摺動面はダイヤモンド粒子がその多くを担うようになり、摩耗対象である母材の摩耗量が減少するためだと考えられる。一方、●印のセラミックス（相手材）については、5～15kg/cm^2 において摺動面が馴染むことによる摩耗量の減少傾向が見受けられるが、15～25kg/cm^2 については摺動面の馴染み以上に高面圧に影響される摩耗量増加による影響を受けていると考えられる。

ここで、開発材および相手材であるセラミックス共に比摩耗量が摺動条件に寄らず 10^{-4}～10^{-6}(mm^3/N·m)を占めていることは、耐摩耗性に優れる材料とは言い難い [3]。未加工材であるため、摺動面を担う硬質粒子（ダイヤモンド）突き出しおよび面出し調整も施されていないことが比摩耗量の全体的な増大に繋がっていると考えると、それら後加工を施すことが特に摩耗特性改善に大きく影響をおよぼすと考えられ、検討する必要がある。

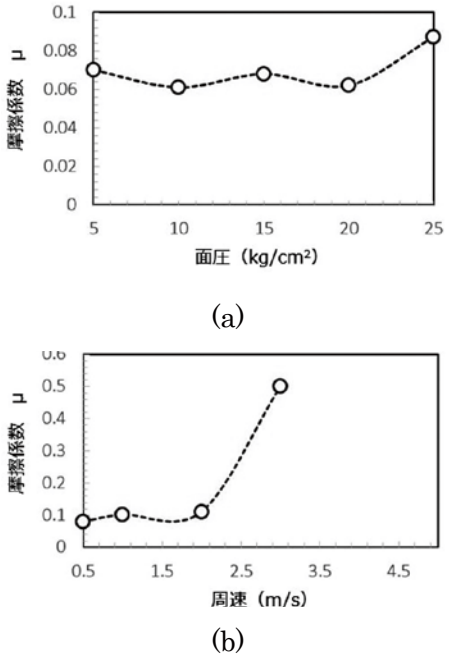


図 4　未加工材の摩擦係数におよぼす(a)面圧および(b)周速の影響

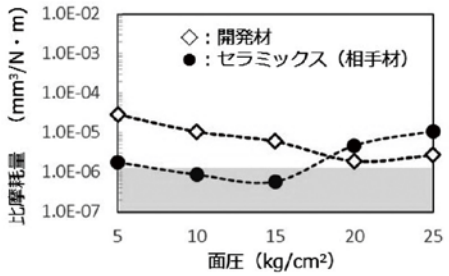


図 5　未加工材摺動における比摩耗量におよぼす面圧の影響

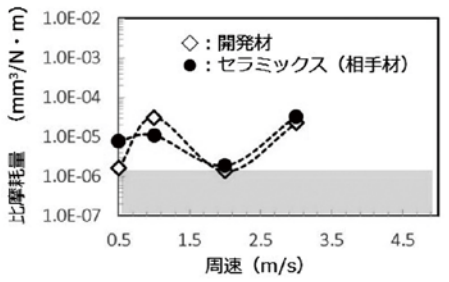


図 6　未加工材摺動における比摩耗量におよぼす周速の影響

３．３　後加工材の摩擦摩耗特性

前節を踏まえ、後加工法を検討した。図 7 にその後加工の手順模式図を示す。焼結直後の未加工材の母材（接合層）を削り押し下げることで突き出し加工構造を得た後、硬質粒子（ダイヤモンド粒子）の角を落とす面出し加工を行う。実際の後加工は、はじめにアルミナ砥粒を用いて突き出し加工を行った後、メタルボンドダイヤモンド研磨盤により硬質粒子の面出し加工を行った。図 8 に後加工後の表面観察写真を示す。

図 2 に示した突き出し加工のみをおこなった表面観察写真と比較すると、ダイヤモンド粒子である硬質粒子の角が削れ、比較的平らな形状に面出し加工されていることが明らかとなった。上記の後加工を施した結果、約 5□m 程度の突き出しを有する面出し加工が施されたダイヤモンド粒子分散型焼結体が得られた。

これら後加工を施した試験片について、同様な摩擦摩耗試験を行った。図 9 に後加工材の摩擦係数におよぼす面圧および周速の影響をそれぞれ示す。摩擦係数は未加工材と同様に面圧および周速に寄らず約 0.1 前後であり、優れた低摩擦性能を発現していることが明らかとなった。

一方、図 10 に後加工材および相手材セラミックスの比摩耗量におよぼす面圧の影響を示す。一部、比摩耗量が 10^{-6}(mm^3/N·m)以上を示す条件が見受けられるが、殆どの条件で 10^{-6}(mm^3/N·m)未満を示した。また、図 11 に示す後加工材の比摩耗量におよぼす周速の影響についても同様な結果が得られた。

以上の結果より、検討したほとんどの摺動条件において、後加工材およびその相手材セラミックスの比摩耗量が 10^{-8}～10^{-6}(mm^3/N·m)に見られるように、後加工（突き出しおよび面出し加工）により比摩耗量が大きく減少したのは、後加工により相手材であるセラミックスと接触摺動するのは角が削られたダイヤモンドの平面がその多くを占めるようになったためであると考えられる。

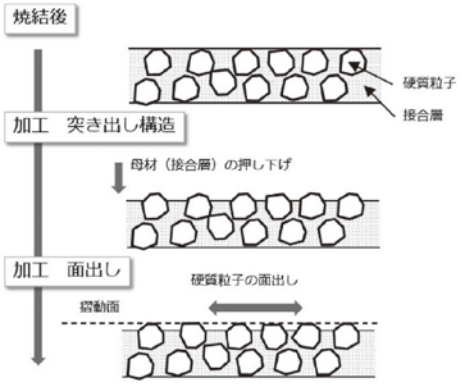


図 7　後加工の手順模式図

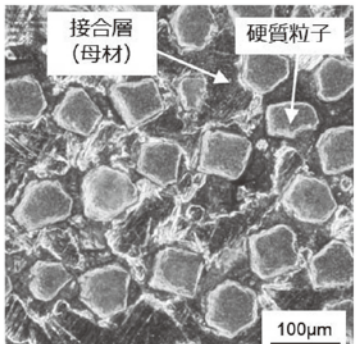
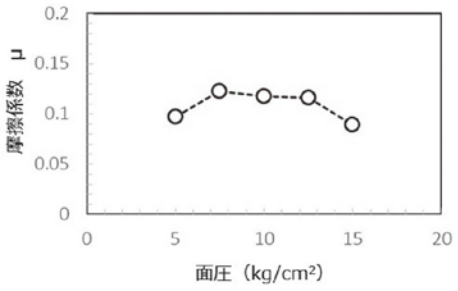
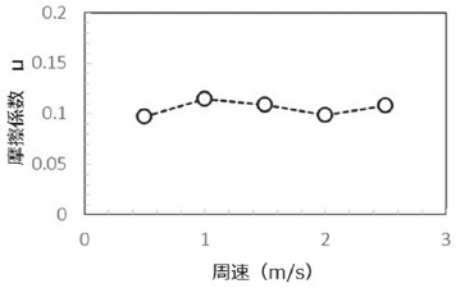


図 8　後加工（突き出しおよび面出し加工）後のサンプル表面写真



(a)



(b)

図 9　後加工材摺動における摩擦係数におよぼす(a)面圧および(b)周速の影響

ところで、本研究における開発摺動材料の特徴は、突き出し硬質粒子が分散し、それらが相手材と摺動する点である。図 12 において、ダイヤモンド粒子が突き出し分散した開発材および硬質粒子を添加していない接合層である Ni 系複合材料のみの摩擦係数（面圧 10kg/cm^2、周速 0.5m/s）を比較した。硬質ダイヤモンド粒子の突き出し分散構造により、摩擦係数が約 0.5 から 0.1 に大きく低減した。図 12 に母材金属単体のみの摺動試験後のセラミックス表面の写真を示す。摺動面が黒く着色したような様相を示しており、開発材母材の Ni 系複合材料が移着したものと考えられ、これが高い摩擦係数につながったと思われる。

以上のことより、硬質ダイヤモンド粒子の突き出し面出し構造を有する開発材の摺動面はダイヤモンド粒子であり、この弾性接触摺動が低い摩擦係数の発現に寄与したものと思われる。

３．４　長時間の摩擦摩耗挙動

これまでの摩擦摩耗試験の試験時間は、各条件共に 10min である。それぞれ比摩耗量で摩耗特性評価を行ったが、長時間にわたる摩擦摩耗特性評価も検討する必要がある。そこで、特に摩擦係数が高く発熱の恐れが生まれる乾燥中において、面圧 10kg/cm^2、周速 2m/s という高圧/高速の比較的厳しい条件下で後加工材の摩擦摩耗試験を行った。図 13 に試験時間経過ごとの各プロファイルを示す。試験開始後 60min 経過した頃からわずかに摩擦係数が上昇したものの、その後は摩擦係数約 0.1 前後で推移し 10h の摩擦摩耗試験を終了した。

図 14 に試験後の摩耗断面プロファイルを示す。摩耗痕は最大深さ約 20μm の半月状であり、これは、開発材摺動面がダイヤモンド粒子分散による不均一な凹凸形状を有しているためだと考えられる。また、比摩耗量は開発材が 2.8 x10^{-7}(mm^3/N·m)、相手材セラミックスが 1.7x10^{-7}(mm^3/N·m)であった。乾燥中において 10h 長時間摺動を行っても、比摩耗量は 10^{-6}(mm^3/N·m)未満であり、開発材料は耐摩耗性に優れかつ相手材への損傷が小さいことが明らかとなった。

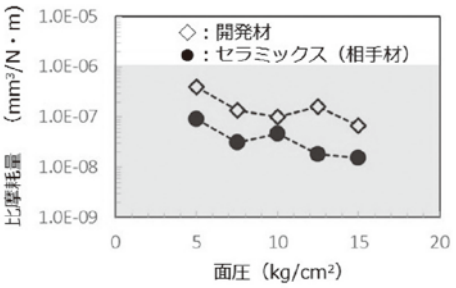


図 10　後加工材摺動における比摩耗量におよぼす面圧の影響

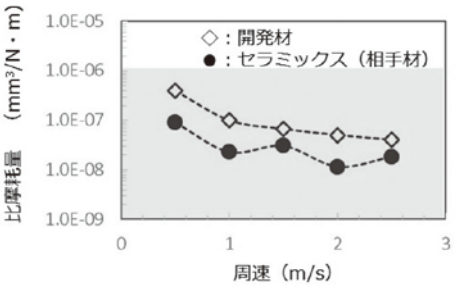


図 11　後加工材摺動における比摩耗量におよぼす周速の影響

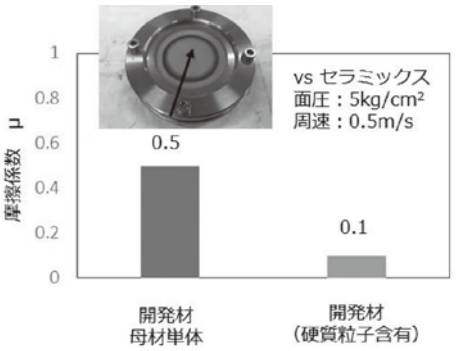


図 12　摩擦係数におよぼす硬質粒子（ダイヤモンド粒子）の影響

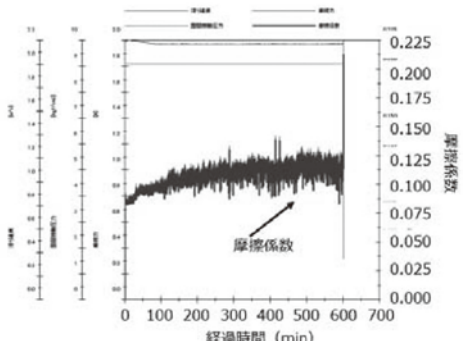


図 13　摩擦摩耗試験（10h、乾燥中）挙動

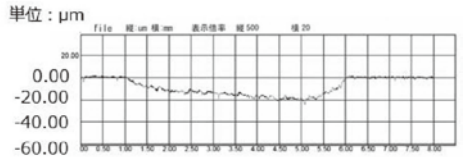


図 14　摩擦摩耗試験（10h、乾燥中）後の断面プロファイル

５．結言

機械摺動要素に関わる課題の一つに挙げられる、硬質な粒子や摩耗粉の噛み込みによる摺動面に施されためっきやコーティング等の摩耗や剥離などの損傷を克服する手段として、材料選択の高い自由度や接合界面の化学的結合が期待される粉末焼結技術を用いて、低摩擦性能の発現と優れた耐摩耗性を有する無機系硬質粒子分散型摺動部材の開発とその摩擦摩耗挙動の評価を行った。

（1）放電プラズマ焼結法により、硬質粒子（ダイヤモンド粒子）と接合用のニッケルろう用合金粉の混合粉を 900℃下において焼結したところ、ダイヤモンド粒子界面にろう用合金粉に添加した Cr の凝集が見られた。焼結温度を考慮すると Cr 炭化物が生成していると考えられ、ダイヤモンド粒子の脱粒を抑制する強固な接合が実現されていると思われる。

（2）焼結を行っただけの摺動面未加工材において、相手材であるセラミックスとの摩擦係数は乾燥中（大気中）において約 0.1 未満と低い摩擦性能を発現した。しかしながら、摩耗量を比摩耗量として評価したところ、開発材の未加工材および相手材セラミックス共に $10^{-6}(mm^3/N\cdot m)$以上と大きく、耐摩耗性に優れ相手材への損傷が小さいとは言い難い。

（3）摩耗特性の改善を目的に、焼結体に分散しているダイヤモンド粒子の後加工（突き出しおよび面出し加工）を行った。その結果、摩擦係数は大気中で約 0.1 であり、未加工材と同等の優れた低摩擦性能を発現した。また、比摩耗量においては、一部 $10^{-6}(mm^3/N\cdot m)$以上であった条件が存在するものの、検討した殆どの条件下で $10^{-6}(mm^3/N\cdot m)$を下回った。これにより、摺動面の後加工が開発材料の耐摩耗性と相手材への損傷低減に大きく寄与することが明らかとなった。

（4）硬質粒子（ダイヤモンド粒子）を含まないニッケルろう用合金粉のみを同条件で焼結を行い、その摩擦係数を測定したところ約 0.5 であり、相手材セラミックスに移着と思われる黒色の摺動痕が見られた。これにより、セラミックスと摺動する面がダイヤモンド粒子である開発材の弾性接触摺動が、低い摩擦係数の発現に寄与したものと思われる。

（5）摩擦により発熱の恐れがある大気中において、10h にわたる長時間の摩擦摩耗試験を行ったところ、摩擦係数は約 0.1 で推移し、開発材および相手材ともに比摩耗量は $10^{-6}(mm^3/N\cdot m)$未満であった。分散ダイヤモンド粒子が突き出しおよび面出し構造である開発材料は、耐摩耗性に優れかつ相手材への損傷が小さいことが明らかとなった。

付記

本研究の遂行にあたり、公益財団法人 JKA 補助物件である放電プラズマ焼結機（競輪 11-161）および摩擦摩耗試験機（JKA28-46）を活用して実施しました。

文献

1) 本野裕幸，芳仲捷、廣田健、山口修 “放電プラズマ焼結法を用いた炭化クロム（Cr_7C_3）粉末の合成と同時焼結”，粉体および粉末冶金, Vol. 50-5, 2003, p.372-376

2) Yu. V. ナイジチ、V. P. ウマンスキー、I. A. ラフリネンコ共著、藤田英一 監訳、細見暁、足立芳寛 共訳 “ダイヤモンドの接着技術”, オーム社, 1992

3) （社）日本トライボロジー学会セラミックスのトライボロジー研究会編 “セラミックスのトライボロジー”, 2003

CAE を用いたバルブ性能評価に関する研究

機械システム係　水谷　直弘

Simulation of Valve Flows Using OpenFOAM

Mizutani Naohiro

近年、バルブをはじめとする流体機器の評価には CAE(流体解析)が不可欠となりつつあり、当センターでも実験・解析の両面から支援していくことが求められている。そこで、オープン CAE である OpenFOAM を用いて流量特性の解析を行い、有償の CAE ソフトである ANSYS Fluent と比較・検証した。その結果、メッシュや解析条件を合わせて解析すると、OpenFOAM でも ANSYS Fluent と同等の流量特性が得られることがわかった。

１．はじめに

当センターは、全国の公設試で唯一バルブ性能評価設備を有しており、これまで設備使用や共同研究などを通じて地場産業であるバルブ産業を支援してきた [1) 2)]。最近では、低キャビテーションバルブなどの高性能流体機器の開発において高精度な性能評価が不可欠となっており、性能評価面でセンターが果たすべき役割はこれまで以上に重要になっている。特に、実験では測定困難な現象も詳細に把握できる CAE(Computer Aided Engineering)は高精度な評価には欠かせないツールとなりつつあり、センターでも実験・解析の両面から技術支援していくことが求められている。

また近年、無償で利用できるオープン CAE [3) 4) 5) 6) 7)]がさまざまな分野で利用されつつある。コストなどの要因により CAE の導入が遅れている中小企業にとって、オープン CAE の利用は現実的な選択肢の一つである。

そこで本研究では、まず、流体解析用のオープン CAE である OpenFOAM [8) 9) 10) 11)]と有償 CAE である ANSYS Fluent の解析結果を比較し、OpenFOAM でも ANSYS Fluent と同等の結果が得られるか検証する。これにより、OpenFOAM が十分に実用に耐えるツールであること示すことが目的である。

２．解析

２．１　解析モデル

供試バルブは市販のバタフライバルブ(KITS 製 XJ-10BJUE-50A)とし、3D デジタイザ(スタインベクラー社 COMET L3D-8M)を用いて形状測定を行った。また、測定結果をもとにアルモニコス社製 spScan2016 を用いて 3D モデルを作成した(図 1)。

作成した弁体を回転させ、バルブ開度 30deg 相当および 45deg 相当で解析を行った(図 2)。

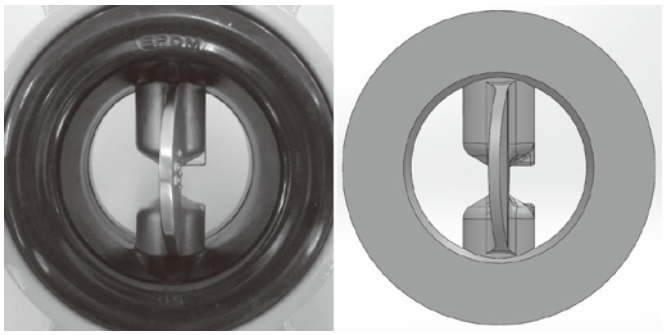


図 1　供試バルブ(50A)と 3D モデル

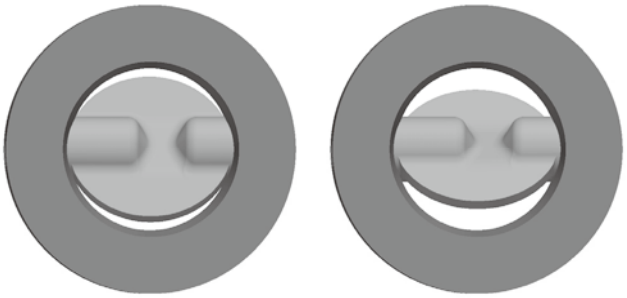


図 2　解析モデル(左:30deg 右:45deg)

２．２　解析メッシュ

工業プロセス用調節弁の規格である JIS B 2005-2-3 の試験区間にならい、バルブ上流 2D(D は管直径)、下流 6D の範囲を解析対象としてメッシュを作成した(図 3)。なお、メッシュは OpenFOAM の snappyHexMesh で作成し、ANSYS Fluent でも同じメッシュ (foamMeshToFluent により変換した.msh ファイル) を用いた。

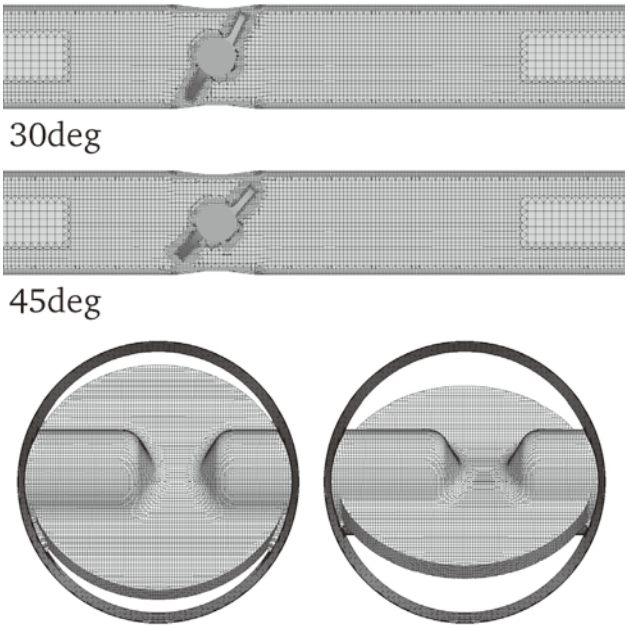


図 3　解析メッシュ(左:30deg 右:45deg)

２．３　解析条件

OpenFOAM と ANSYS Fluent の 2 つのソフトを用いて、流量特性(流入-流出パッチ間に差圧を与えた時の水の流量)を解析した。OpenFOAM は、virtualBox により DEXCS2017-OpenFOAM [12) 13) 14) 15) 16)]を Windows PC 上で動作させて解析した。定常・非定常の解析条件をそれぞれ表 1 および表 2 に示す。

表 1　解析条件 (定常解析)

解析ソフト	OpenFOAM v1706 (DEXCS2017-OpenFOAM)	ANSYS Fluent 18.0
ソルバ	simpleFoam	steady
乱流モデル	RAS realizableKE	RANS realizableKE
iterations	5000	5000

表 2　解析条件 (非定常解析)

解析ソフト	OpenFOAM v1706 (DEXCS2017-OpenFOAM)	ANSYS Fluent 18.0
ソルバ	pimpleFoam	transient
乱流モデル	LES WALE	LES WALE
時間刻み幅	1×10^{-5} sec	1×10^{-5} sec
計算期間	1 sec	1 sec

３．解析結果

３．１　定常解析

図 4 および図 5 にバルブ開度 30deg、45deg それぞれの流速分布の解析結果を示す。定常解析における OpenFOAM と ANSYS Fluent の流速分布は、わずかに差があるものの概ね一致している。

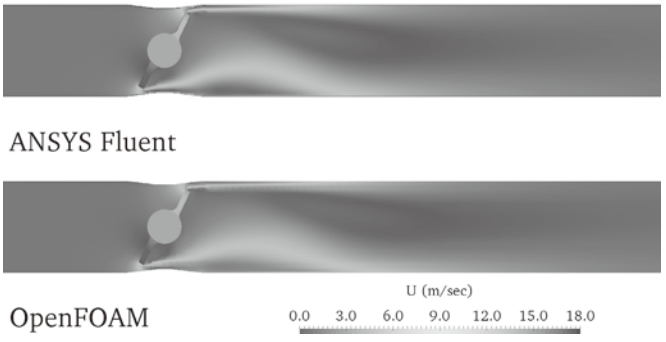


図 4　流速分布(30deg Δp=120kPa)

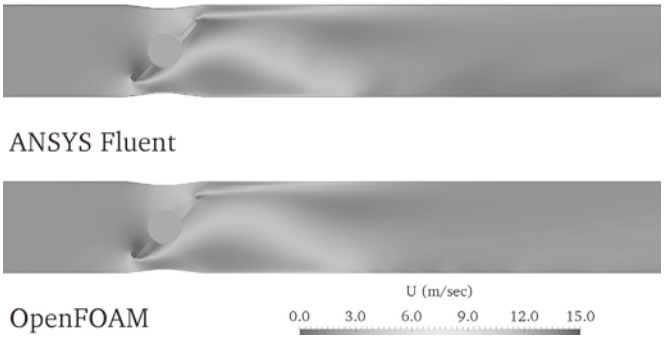


図 5　流速分布(45deg Δp=60kPa)

また、図 6 に流量特性の解析結果を示す。各バルブ開度における流量特性はよく一致しており、OpenFOAM でも ANSYS Fluent と同等の解析結果が得られるといえる。

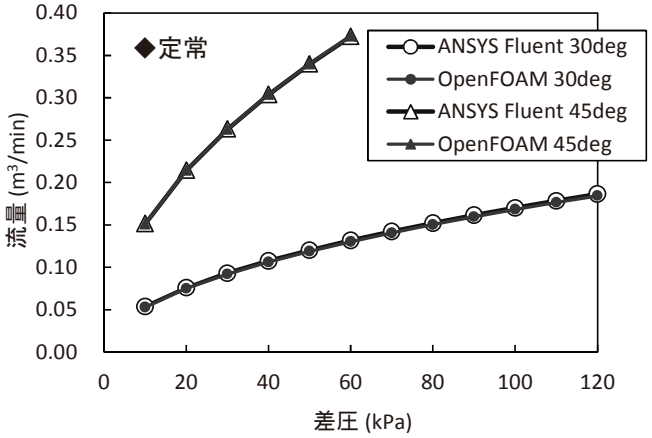


図 6　流量特性(定常解析)

３．２　非定常解析

次に、図 7 および図 8 にバルブ開度 30deg、45deg それぞれの流速分布(時刻 1.00sec 時点)の解析結果を示す。定常解析とは異なり、時間変動により同時刻であっても流速分布は一致しないが、定常解析よりも詳細な流速分布が得られることがわかる。

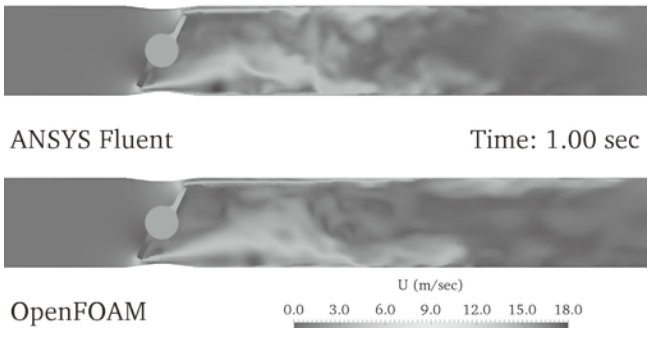


図 7　流速分布(30deg　Δp=120kPa)

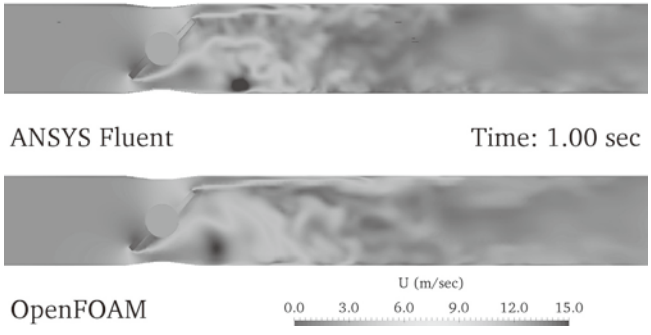


図 8　流速分布(45deg　Δp=60kPa)

また非定常解析でも、OpenFOAM と ANSYS Fluent の解析結果はよく一致する(図 9)。

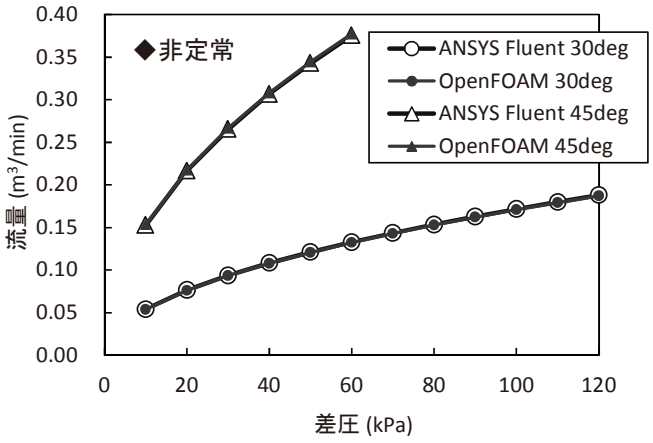


図 9　流量特性(非定常解析)

図 6 および図 9 より、OpenFOAM の定常解析と非定常解析の流量差は最大でも 1.6%となっており、流量特性の評価であれば定常解析で十分であるといえる。ただし、流速や圧力の時間変動が知りたい場合には非定常解析を行う必要があり、欲しいデータと解析時間を考慮した定常解析・非定常解析の使い分けが求められる。

４．まとめ

OpenFOAM を用いてバルブの流量特性を解析し ANSYS Fluent の結果と比較したところ、以下のことがわかった。

(1) 共通の解析メッシュを用いた場合、定常・非定常ともに OpenFOAM と ANSYS Fluent の流量特性はよく一致する

(2) OpenFOAM の定常解析と非定常解析の流量差は小さく、流量特性のみを解析する場合には定常解析で十分である

なお、今回得られた解析結果の妥当性を確認するため、今後バルブ性能試験の実験結果と比較・検証していく予定である。

文献

1) 酒井一昭．“キャビテーション現象の簡易的測定法の研究開発”．平成 21 年度 滋賀県東北部工業技術センター 研究報告書．滋賀県東北部工業技術センター，2010, p. 42-43.

2) 酒井一昭．“キャビテーション現象の簡易的測定法の研究開発(第 2 報)”．平成 22 年度 滋賀県東北部工業技術センター 研究報告書．滋賀県東北部工業技術センター，2011, p. 44-45.

3) 一般社団法人オープン CAE 学会. http://www.opencae.or.jp/

4) code_aster．https://www.code-aster.org/

5) CODE SATURNE．https://www.code-saturne.org/

6) FrontISTR 研究会. http://www.multi.k.u-tokyo.ac.jp/FrontISTR/

7) RSS21 革新的シミュレーションソフトウェアの研究開発．http://www.ciss.iis.u-tokyo.ac.jp/rss21/index.html

8) The OpenFOAM Foundation．https://openfoam.org/

9) Open▽FOAM．https://www.openfoam.com/

10) 一般社団法人 オープン CAE 学会編．OpenFOAM による熱移動と流れの数値解析．第一版，森北出版，2016，227p.

11) 柳瀬眞一郎訳．OpenFOAM プログラミング．第一版，森北出版，2017，380p.

12) DEXCS Official Wiki．http://dexcs.gifu-nct.ac.jp/pukiwiki/index.php

13) 柴田良一．「Salome-Meca」ではじめる構造解析．初版，工学社，2014，183p.

14) 柴田良一．「Salome-Meca」構造解析[「固有値」「熱伝導」解析編]．初版，工学社，2014，207p.

15) 柴田良一．「Salome-Meca」構造解析[「弾塑性」「接触」解析編]．初版，工学社，2016，255p.

16) 柴田良一．オープン CAE で学ぶ構造解析入門 DEXCS-WinXistr の活用．初版，朝倉書店，2017，183p.

太陽電池の新規形成法に関する研究

金属材料係　佐々木　宗生
安田　　吉伸

New Fabrication Method of Solar Cell

Sasaki Muneo, Yasuda Yoshinobu

高効率太陽電池として実用化が期待されるペロブスカイト太陽電池の樹脂フィルム上へのめっき法による形成技術について検討をおこなった。フィルム上への形成を見据えて、唯一の高温工程となる電子輸送層のめっき浴およびめっき条件について検討を行った。前駆体となる酸化チタン形成温度の低温化を図った。

１．はじめに

太陽光発電は、有効な自然エネルギーとして最も研究開発・普及が進んでいるエネルギー源である。安定な電源供給源の確保の筆頭として改めて注目されており、メガソーラーの設置など滋賀県内でも新しい取り組みが実施されている。

本研究で扱う太陽電池は、国のロードマップで2030 年には発電コスト 7 円/kWh を目指すことが示されている [1]。しかし現在主流の Si 系太陽電池は原料の高騰、高い製造費のため大幅なコストダウンは不可能であり、発電効率も理論限界に近づいており、高コストに見合う性能を発揮することはできない。次世代太陽電池として期待されている Cu-In-Ga-Se（CIGS）系化合物太陽電池も希少金属や有害元素を含んでおり、省資源・低環境負荷の点から問題が多い。

琵琶湖の南部から東北部にかけて多くの太陽電池関連企業が集積している。琵琶湖を有する滋賀県では、環境問題に熱心に取り組んでいる県として、これまで「滋賀県再生可能エネルギー振興戦略プラン」、「びわ湖環境ビジネスメッセ」、「電池産業支援拠点形成事業」、「再生可能エネルギー技術革新事業」など産業分野での環境関連産業の支援誘致・育成に取り組んできた。それらの取組みの中でも、特に「地産地消型」エネルギー社会の創造（地産地消型スマートグリッドシステムの研究開発の推進）には重点的に取り組んでいる。この取り組みにおいても太陽光発電の普及は重要な課題となっている。また国のロードマップを達成するためには設置場所など用途拡大が必須である。

本研究では、高効率が実現でき、実用化が期待されているペロブスカイト型太陽電池の用途拡大を目指し、電気化学的手法を用いたフィルム上への形成技術を開発する。特にペロブスカイト型太陽電池の唯一の高温工程である電子輸送層の形成温度の低温を図る。本研究が着目するフィルム化技術は太陽電池を建築材料や自動車部材に拡大することが可能であるとともに、比較的耐久性を求めない用途にも太陽電池を拡大することが可能である。この研究により、国のロードマップの達成に寄与することができる。また樹脂フィルムの新規用途を模索している滋賀県内のフィルム関連企業の新規事業開拓と活性化に寄与することが可能となる。

本年度は、昨年度までに開発した電気化学的手法による化合物太陽電池の形成技術に関する研究成果 [2),3),4)]をもとに、ペロブスカイト型太陽電池の

電子輸送層である酸化チタン層の電気化学的手法による形成技術の開発を行い、形成温度の低温化を図った。

２．実験

２．１　ペロブスカイト型太陽電池

本研究では、次世代太陽電池として期待されるペロブスカイト型太陽電池の電子輸送層を対象とする。ペロブスカイト型太陽電池の概略図を図 1 に示す。電子輸送層となる c-TiO_2 層とメソポーラスな TiO_2 層はペロブスカイト型太陽電池の形成工程の中で唯一の高温工程であり、これらの層の形成温度を低温化することにより、ペロブスカイト型太陽電池の用途拡大に結び付く。

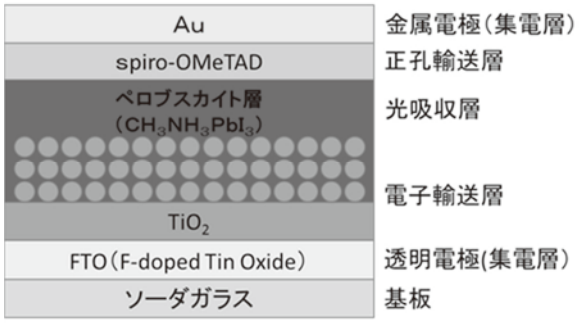


図 1　ペロブスカイト型太陽電池の概略図

特に、ペロブスカイト型太陽電池をフィルム化し軽量化するためには、樹脂フィルム上に形成する必要がある。樹脂フィルム上に形成するためには、耐熱温度の高いポリイミドフィルム上に形成する場合でも形成温度を 500℃以下にする必要がある。

本研究では、耐熱性の高い樹脂フィルム上にペロブスカイト型太陽電池を形成することを念頭に、電気化学的手法による電子輸送層の低温化を検討した。

２．２　電子輸送層の形成

図 2 に従来のペロブスカイト型太陽電池の電子輸送層形成法を示す。チタン化合物（Titanium isopropoxide や Titanium diisopropoxide bis (acetylacetonate)など）をスプレー法やスピンコート法により FTO 基板上に形成し、500℃から 550℃で加熱することを複数回繰り返すことにより形成している。形成温度に 500℃以上必要であり、樹脂フィルム上への形成は不可能である。

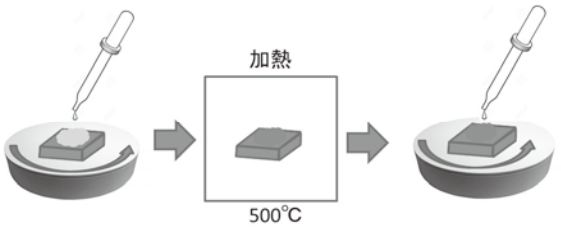


図 2　ペロブスカイト型太陽電池電子輸送層の従来形成法　FTO ガラス基板に 500℃以上の温度で形成する

本研究では、チタン塩化物を用いた電気化学的手法を用いて、酸化チタンの形成を試みた。図 3 に本研究で用いた電気化学的手法の概略を示す。電気化学的手法により基板上にチタン水酸化物を形成することにより比較的低温でのポストアニールで酸化チタンを形成することが可能となる。

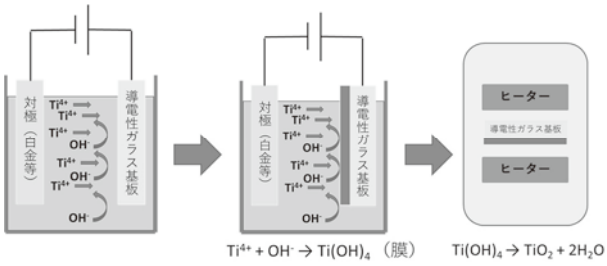


図 3　電気化学的手法による酸化チタン法の概略

電気化学的手法による TiO_2 の水溶液調整条件を表 1 に示す。チタン供給源には $TiCl_4$ 水溶液を用いた。窒素雰囲気をフローさせたグローブボックス中で蒸留水に硝酸塩を加えた後 $TiCl_4$ 水溶液を加えて希釈し、pH 調整を行った。表 1 で調整した水溶液を表 2 で示す条件で電気化学的手法により基板上に TiO_2 を形成した。基板には、FTO ガラスと ITO/PET を用いた。形成された被膜の分析に

は、蛍光 X 線分析（EDX）、電子顕微鏡による元素分析（SEM-EDS）および X 線回折（XRD）を用いた。

表 1 TiO2 形成用水溶液の調整条件

Ti 源	$TiCl_4$	① 0.02M
		② 0.01M
添加剤	硝酸塩	① 1.0M
		② 0.2M
pH 調整	酸	① 2～3
		② 沈殿が発生しない量

表 2 電気化学的手法による TiO_2 形成条件

基板（作用極）	FTO/ガラス ITO/PET
参照電極	Ag/AgCl
対極	Pt
電位 (VS Ag/AgCl)	① 0V→-1.4V
	② 0V→-1.5V
温度	① 25℃
	② 40℃
めっき時間	上記電位を 30 回反復
ポストアニール条件	① 500℃ 30 分
	② 400℃ 2 時間

３．結果および考察

表 1 および表 2 の条件①で形成した層を蛍光 X 線分析で分析した結果、FTO ガラス基板上に Ti の存在が認められた。しかし ITO/PET 基板上には Ti が検出されず、また In の強度が処理前後で減少していることから、水溶液の酸性が強いため、ITO/PET 基板の ITO が溶解し、膜形成には至らなかったと考えられる。本研究では樹脂フィルム上への形成を目的としており、その代表的な基盤である ITO/PET への形成が困難であることから、表 1 および表 2 で示す条件②で再度 FTO ガラスおよび ITO/PET 基板に電気化学的手法による TiO_2 形成を試みた。

図 4 に条件②で形成した被膜の EDX の結果を示す。わずかではあるが Ti のピークを確認できる。このことから基板上に Ti 系化合物の被膜が形成されていることがわかる。

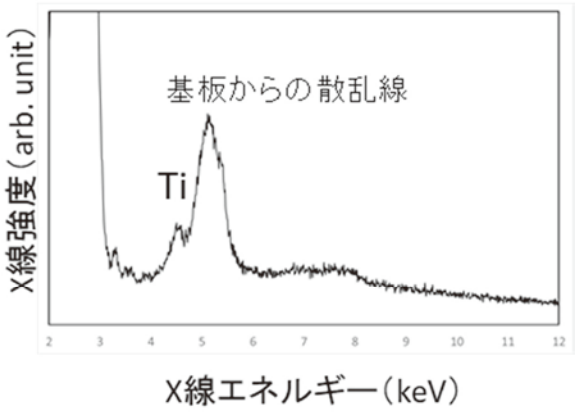


図 4 電気化学的手法により形成された TiO_2 被膜の EDX スペクトル　条件②で形成された被膜に Ti が含まれていることを示す

図 5 に表 1 および表 2 の条件②で形成された被膜の SEM 像を示す。図 3 より基板表面に均一に被膜が形成されているとともに、ポーラスな被膜になっていることがわかる。

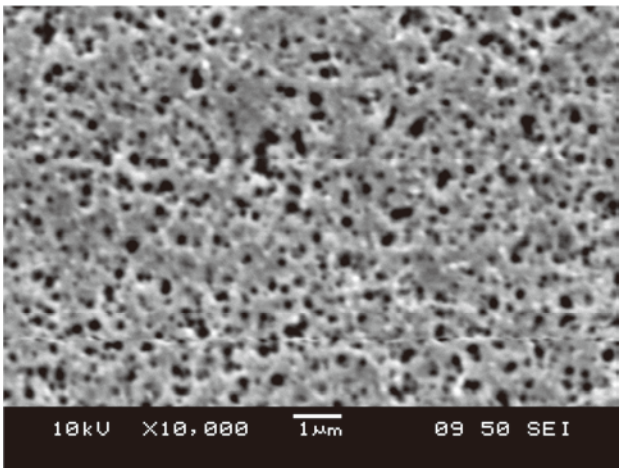


図 5 電気化学的手法により形成された TiO_2 被膜の SEM 像　基板上に均一に被膜が形成されているとともにポーラスな被膜になっていることがわかる。

条件②で形成された TiO_2 被膜上にペロブスカイト層、正孔輸送層および金属電極を形成し、ソーラーシミュレーターにより、太陽電池の発電試験を行った。図 6 に発電試験による電池特性を示す。ペロブスカイト層には $CH_3NH_3PbI_3$ をスピンコート法で塗布後、100℃で加熱することにより形成した。正孔輸送層は spiro-OMeTAD をスピンコート法で塗布後、60℃で加熱することにより形成した。また真空蒸着法により、Au を金属電極として形成した。

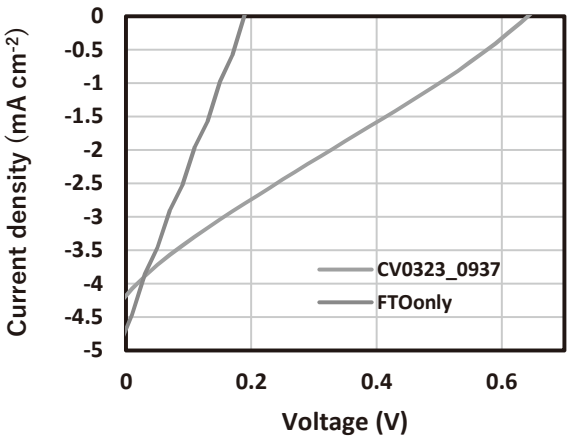


図6 ソーラーシミュレーターによるJV特性　勾配の小さいデータが開発品、急勾配のデータが基板のみの特性を示す

図6の測定結果から、0.6%の変換効率を示した。図 5 で示す SEM 像から今回の測定に使用した試料はポーラスな被膜であり、ち密な $c\text{-}TiO_2$ 被膜がないために基板電極との間にリークが発生し効率を下げていると考えられる。

４．まとめ

昨年度までのめっき法による太陽電池形成技術の成果をもとに、電気化学的手法によりペロブスカイト型太陽電池電子輸送層の形成方法の開発を行った。電気化学的手法により基板上に均一に Ti 酸化物系化合物を形成することが可能となった。開発した被膜上にペロブスカイト型太陽電池を形成し、ソーラーシミュレーターによる発電試験を行った結果、変換効率が小さいが発電することを確認した。形成温度が低温であるため、本年度は X 線回折の結果から、TiO_2 が形成されていることを確認することはできなかった。今後本手法で発電効率を向上させるためには、結晶性を向上させるとともに、膜のち密性を向上させることが必要である。

また、樹脂フィルム上に太陽電池を形成するためには、さらに形成温度を低温化する必要がある。水溶液の調製条件および添加剤の追加による液の安定化等、形成条件を検討する必要がある。

謝辞

本研究は、平成 25 年度 JST 研究成果展開事業（スーパークラスタープログラム）滋賀サテライトにより実施した。感謝いたします。

付記

本研究の蛍光 X 線分析には公益財団法人 JKA 補助である蛍光 X 線分析装置（分析機能付電子顕微鏡）（競輪 17-104）および多機能 X 線回折装置（競輪 12-138）を活用して実施した。

文献

1) 国立研究開発法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構.　太陽光発電開発戦略（NEDO PV Challenges）, 2014

2) 佐々木宗生, 滋賀県東北部工業技術センター平成 26 年度研究報告, 2015, p67-71

3) 佐々木宗生, 滋賀県東北部工業技術センター平成 27 年度研究報告, 2016, p52-56

4) 佐々木宗生, 滋賀県東北部工業技術センター平成 28 年度研究報告, 2017, p34-37

鉛フリー銅合金の防食技術の開発（第３報）

金属材料係　　安田　吉伸
機械システム係　水谷　直弘
所長　　阿部　弘幸

Development of the corrosion control technologies of CAC411（3）

Yasuda Yoshinobu, Mizutani Naohiro, Abe Hiroyuki

海水中で使用されるバルブには、従来から鉛が添加された青銅合金鋳物CAC406が多用されている。しかしながら、CAC406は海水中での耐食性が不十分である。彦根バルブ産地では産学官の共同で硫化物分散型鉛フリー銅合金ビワライト（CAC411）を開発した。この合金の耐食性はCAC406と比べて同等以上であり、この合金を海水中に適用できれば、バルブ材料の低コスト化および鉛フリー化が実現できる。しかしながら、海水中は腐食性が高い環境であるため、腐食メカニズムの解明および防食技術が必要である。そこで、本研究では鉛フリー銅合金の腐食挙動を明らかにするとともに海水で用いるための防食技術を開発することを目的とした。

１．はじめに

銅合金は加工性や耐食性が優れているためバルブの主要な材料として広く使用されている。中でも鉛が添加された青銅鋳物合金であるJIS CAC406は現在においても弁体や弁座、シール部材などバルブの主要材料に使われている。CAC406中の鉛は、マトリックスにほとんど固溶せず晶出し、この鉛が、CAC406の切削加工性の向上、鋳造欠陥の低減や止水性の向上、被削性の向上に寄与している[1)]。

このようにCAC406はバルブ材料として優れた材料であるが、強い腐食環境である海水においては鉛の耐食性が十分ではなく、比較的短期間に交換が必要である。また、鉛は人体や環境へ悪影響を及ぼすことから、近年鉛の使用に関する規制が強化されている。飲料水の分野では、例えば、日本国内においては平成15年4月1日より、水道水中の鉛の基準が0.05 mg/Lから0.01 mg/Lへ下げられる水質基準に関する省令が施行された[2)]。また、アメリカ合衆国では、2014年1月から給水機器部材中の鉛の含有量が「製品重量の8 %以下」から「接水面の部材は0.25 %以下」と大幅に規制が強化された[3)]。船舶分野においてもシップリサイクル条約「2009年の船舶の安全かつ環境上適正な再生利用のための香港国際条約」において鉛が対象物質の一つになっている[4)]。このように鉛フリー化の動きは今後も進むと予想される。そのため、ビスマスやセレンなどが鉛の替りに添加された鉛フリー銅合金が開発されている[5)]。一方、彦根バルブ産地では、滋賀バルブ協同組合、関西大学、東北部工業技術センターの産学官共同研究により鉛の代わりに硫化物を分散させた鉛フリー銅合金ビワライトを開発した[1, 6, 7)]。ビワライトは2009年にCAC411として日本工業規格（JIS）に登録され[5)]、2010年にはCDA C83700として、更に2014年に

アメリカ合衆国試験材料協会(ASTM)に登録された。

これまでCAC411については、強度や鋳造性について研究されており、CAC411中に分散された硫化物が、止水性および加工性の向上、鋳造欠陥の低減に寄与することが明らかになっている[1,6~10]。当センターでは、CAC411の腐食挙動について評価を行っている。その結果、CAC411はCAC406と同等以上の耐食性があることが明らかにした[11)~17)]。そのため、CAC411を海水に適用できれば、バルブ材料の低コスト化および、鉛フリー化が実現できる。しかしながら、海水中は腐食性が高い環境であるため、CAC411に適した防食処理が必要である。そこで、本研究では海水中でCAC411を使用するために必要となる防食技術の開発を目的とした。本研究における防食技術では①腐食挙動の解明、②表面処理による防食、③犠牲防食の3つの観点から検討を行った。

腐食挙動の解明では、使用可能な海水かどうかを適正に判断し防食を行うことを目的とした。これまでの研究により、CAC406では腐食初期に鉛の溶出が原因となる大きな腐食が観察されたのに対し、CAC411中の硫化物には鉛のような優先溶解が発生しないことを明らかにした[17)]。また、流水下の腐食で問題となるエロージョン・コロージョンに対する耐久性についても試験機（隙間噴流試験機）を作製しCAC411はCAC406と同等であることを明らかにした[15,18)]。今年度は昨年度作製した試験機を改良し、より厳しい環境下で腐食試験を実行できるようにした。

表面処理による防食では、CAC411中の硫化物がめっきに悪影響を及ぼすことが懸念されることから、CAC411に対してニッケルめっき、銅めっき、クロムめっきの3種の代表的なめっきについて試作を行い、CAC411中の硫化物がめっきへ及ぼす影響について調査した[19)]。

犠牲防食による防食では、一般的な犠牲防食の材料であるアルミニウムをCAC411の犠牲電極として用い、その有効性を検証した。

2．実験方法

2.1エロージョン・コロージョン試験 (隙間噴流試験法)

従来から提案されている隙間噴流試験法[20~23)]では、図1に示すとおり、上部試料ホルダの底面と試料上面を平行に配置して隙間を形成させ、円盤の中央に設置されたノズルから隙間内に試験液を噴出させる構造となっている。試料表面では試験溶液によるせん断応力や乱流による力学的な作用により、試料表面に形成された保護的な腐食生成物皮膜が破壊される。またノズル直下と外周と

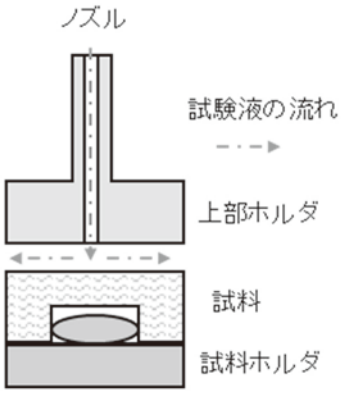


図1 従来の隙間噴流試験機の試験部の模式図

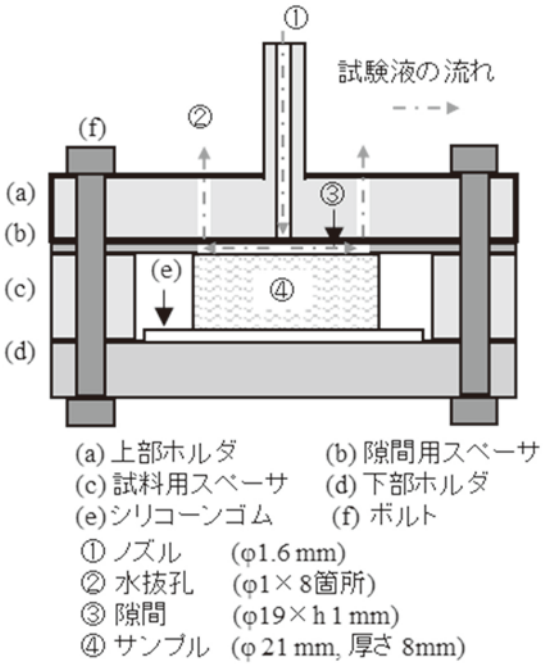


図2 開発した隙間噴流試験機の試験部の模式図

の間には試験溶液の流速が大きく異なる。これらの影響によりエロージョン・コロージョンが発生する。従来の試験装置の試料片は試料ホルダに接続する構造が必要であり、また隙間を調整する機構が必要であった。そこでより単純な円板状の試験片で試験ができるよう試験溶液の排出流路を変更した図 2 に示す試料ホルダを作製した[15,18]。上部ホルダ(図中(a))の中心にφ1.6 mm のノズル(図中①)を、上部試料ホルダの中心から 9 mm の位置にφ1 mm の水抜孔を同心円状に 8 か所配置した。隙間用スペーサ(図中(b))を用いて試験面を φ19 mm の円状、隙間の高さを 1 mm とした。

図 3 に隙間噴流試験装置の概略図を示す。本年度は前報で用いた最高揚程が 2.1 m のケミカルポンプから 13.5 m のケミカルポンプに変更した。その結果、試験溶液の流量を 0.5 L/min から 1.4 L/min まで増加させることができた。また流量を制御するため、コントローラおよびインバータを隙間噴流試験機に組み、試験流量を 0.4～1.4 L/min の範囲で設定できるようにした。試験実施中は試料ホルダを試験溶液が 2 L 入った水槽の中に浸漬

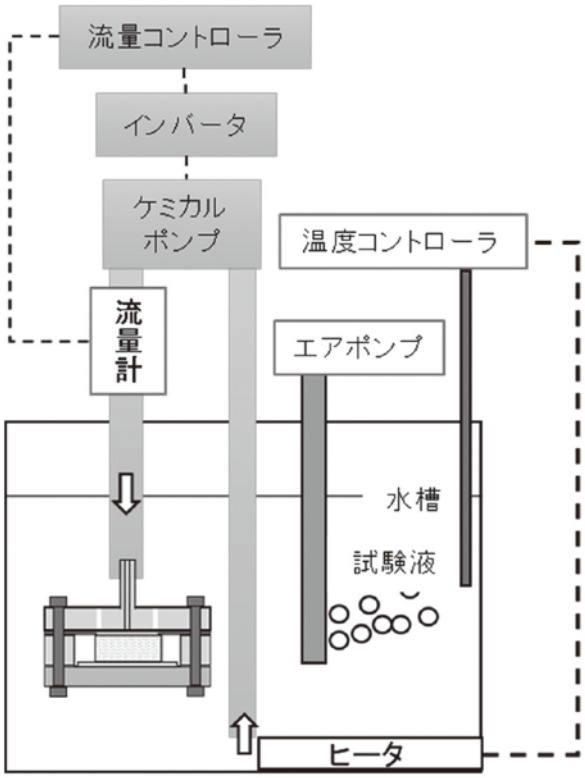


図 3 開発した隙間噴流試験機の模式図

した。試験溶液には 40℃に加温しエアポンプで空気バブリングを行った 10 g/L $CuCl_2$ 水溶液を用いた。試験時間は 5 時間とした。

試料には CAC411、CAC406 およびエロージョン・コロージョンが発生しやすい C3771 を使用した。表 1 に試料の化学組成を示す。試料の直径がφ21 mm、厚さが 8 mm となるように試料を切り出した。試験面は試験に供する直前に表面粗さ Ra が 2 μm 以下になるように切削加工で仕上げられた。試料の側面は絶縁テープにより保護された。

表1 銅合金試料の化学組成

	化学組成，(mass%)					
試料	Cu	Sn	Pb	Zn	Ni	S
CAC411	92.5	3.4	0.1	2.9	0.1	0.5
CAC406	85.4	4.1	4.4	5.5	0.2	-
C3771	59.2	0.3	1.7	37.5	-	-

試料と上部ホルダとの間に形成される隙間中の流体の流れやせん断応力、乱流運動エネルギーの分布を評価するために、CAE (Computer Aided Engineering)による解析を実施した。表 2 に解析に用いた条件を示す。解析はノズル入口流量が 0.5、1.0、1.5 L/min となるように全圧を設定した。ノズル入口流量は 0.5 L/ min の場合では 0.02 s 以降で十分に安定したため、流体が停止した状態から 0.15 s までの解析結果を用いて計算を行った[15-18]。

表2 CAE解析の条件

解析ソフト	OpenFOAM 4.0
解析ソルバ	pimpleFoam(非定常非圧縮性)

隙間噴流試験後の試料は流水あるいは除錆剤(シュンマ)を用いて腐食生成物層を除去した後に、試験前後の重量差から重量減少量を計測した。最大浸食深さ非接触式 3 次元表面形状測定機（KEYENCE 製 VR-3200）を用いて試料の表面形状を測定した。隙間用スペーサと密着していた試料上面を基準面として高低差を計測して浸食深さとし、最大高低差を最大侵食深さとして評価した。

2.2 CAC411 中の硫化物によるめっきへの影響

銅めっき液には添加剤を添加した硫酸銅めっき

液を、ニッケルめっき液には光沢ニッケルめっき浴を、クロムめっき液にはサージェント浴を使用して、めっきの試作および分極曲線の測定を行った。銅めっき液は蒸留水に特級試薬を溶解して作製された。ニッケルめっき液およびクロムめっき液にはめっき工場内のめっき浴槽より採取したものを用いた。主なめっき液の成分およびその濃度は表 3 のとおりである。試験温度は銅めっきが 25 ℃、ニッケルめっきおよびクロムめっきは 55℃とした。

表3 めっき液の浴組成

銅めっき

名称	化学式	濃度
硫酸銅・5水和物	$Cu(SO_4)\cdot 5H_2O$	220 g/L
硫酸	H_2SO_4	60g /L
塩化ナトリウム	NaCl	100 mg/L
光沢剤		適量

ニッケルめっき

名称	化学式	濃度
硫酸ニッケル・6水和物	$NiSO_4\cdot 6H_2O$	200 g/L
塩化ニッケル・6水和物	$NiCl_2\cdot 6H_2O$	40 g/L
ホウ酸	H_3BO_4	40 g/L
光沢剤		適量

クロムめっき

名称	化学式	濃度
無水クロム酸	CrO_3	220 g/L
硫酸	H_2SO_4	2 g/L

２.２.１ めっき試作試験

試作試験の基材には、φ31 mm、厚さ約 3.5 mm の円板上切り出した CAC411 鋳造品を用いた。試料の評価面は SiC 耐水研磨紙を用いた湿式研磨(~♯1,200）およびダイヤモンド砥粒によるバフ研磨（~1 μm）を行い鏡面に仕上げられた。めっき直前に脱脂剤(エースクリーン)を用いて試料の脱脂を行い、次に 5 %H_2SO_4 水溶液に試料を浸漬し試料表面を活性化した。

銅めっき、ニッケルめっきでは 0.03 A/cm^2 の電流密度を 15 分間、クロムめっきでは 0.10 A/cm^2 の電流密度を 60 分間、0.40～0.50 A/cm^2 の電流密度を 15 分間印加しめっきを行った。銅めっきおよびニッケルめっきでは空気バブリングによる撹拌を、クロムめっきでは撹拌をせずに行った。めっき後の試料表面および断面は SEM を用いて観察および表面分析を行われた。

２.２.２.めっき液中での分極曲線の測定

作用極は表面積が 0.25 cm^2 になるように、CAC411 をエポキシ系樹脂に埋め込み、めっき試作実験用の基板と同様に研磨を行い作製された。分極曲線の測定直前に試料をエタノールで脱脂した。対極には白金線、参照極には飽和銀/塩化銀電極を使用した。電解槽には 50 mL のガラス容器を用い、試験溶液の容量には 30 mL 用いた。自然電位を 10 分間測定した後に、分極曲線を自然電位から銅めっき液では−0.30 V vs. Ag/AgCl まで、ニッケルめっき液では−1.40 V vs. Ag/AgCl まで、クロムめっき液では−1.50 V vs. Ag/AgCl まで測定した。電位掃引速度は 50 mV/min とした。ニッケルめっき液の場合にはスターラー撹拌を行いながら、クロムめっき液の場合には撹拌をせずに分極曲線を測定した。

２.３ CAC411 に対するアルミニウム犠牲電極の効果

２.３.１.ガルバニック電流の測定

CAC411 に対してアルミニウムが犠牲電極として効果があることを検証するため、CAC411 とアルミニウムとの間に CAC411 からアルミニウムに流れる電流が正となるように無抵抗電流計を接続し、その間に流れるガルバニック電流の測定を行なった。アルミニウムには工業用純アルミニウムを用いた。CAC411 およびアルミニウムの評価面積はそれぞれ 1 cm^2 とし、評価面以外はエポキシ系樹脂および絶縁テープでそれぞれ保護した。試験溶液には 30 ℃の 3% NaCl 水溶液を 40 mL 用いた。試験時間は 24 時間とした。

２.３.２　CAC411 に対するアルミニウム犠牲電極の効果

海水を用いて CAC411 に対してアルミニウムが犠牲電極として効果があるかを検証した。CAC411 には評価面積が 1.5 cm^2 である薄板を、アルミニウムには CAC411 とほぼ同じ表面積に切り出した工業用純アルミニウム板を用いた。CAC411 とアルミニウム板は銅線で接続され、評価面以外は塗装して保護された。比較のため、CAC411 単独の試料も試験に供した。試験溶液には海水(福井県の海岸で採取)を用い、30 ℃のウォーターバス内で保温した。試験期間は 28 日間とした。

試験後の試料表面を目視で観察し、また試験前後の重量差から腐食量を評価した。

３．結果および考察

３.１.エロージョン・コロージョン試験（隙間噴流試験）

３.１.１　銅合金試料

図 4 に本実験で使用した銅合金の金属組織写真を示す。CAC411 では Cu_2S および ZnS で構成される硫化物が、CAC406 では鉛がマトリックス中に分散し晶出している。また、C3771 ではαおよびβ相に分離しており鉛が晶出している。

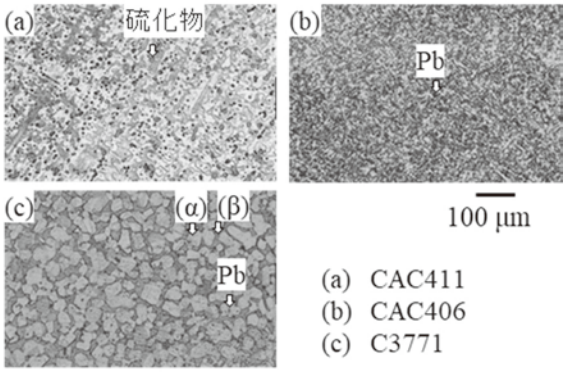


図 4 隙間噴流試験に用いた銅合金試料の金属組織写真

３.１.２　隙間内の流体解析

エロージョン・コロージョンは流れによるせん断応力と乱流による機械的な力が表面の保護皮膜を取り去ることにより発生すると言われている[21-23]。そこで、昨年度と同様に試料表面に作用するせん断応力と、試料表面近傍の乱流運動エネルギーについて CAE 解析を行った[15, 18]。隙間内の試験溶液の流れは時間によりに大きく変動したため、解析結果を時間平均して評価した。なお流体が試料表面に平行な方向におよぼすせん断応力は式 1 により算出された[24]。

$$\tau=(\mu+\mu_t)\sqrt{\left(\sqrt{\frac{\partial Ux}{\partial z}+\frac{\partial Uz}{\partial x}}\right)^2+\left(\sqrt{\frac{\partial Uy}{\partial z}+\frac{\partial Uz}{\partial y}}\right)^2} \quad (1)$$

τ：試料表面に平行に作用するせん断応力

μ：粘性係数

μ_t：乱流粘性係数

x, y：試料表面に平行な方向の座標

z：試料表面に垂直な方向の座標

Ux，Uy，Uz：流速の各方向成分

図 5 に流量 0.5 L/min の場合における試料表面にかかるせん断応力および乱流運動エネルギーの分布を示す。また図 6 に流量 0.5 L/min で隙間噴流試験を 5 時間行った後の C3771 の試料表面形状を示す。C3771 には 2 重のくぼみが発生しており、内側のくぼみはせん断応力のピークの位置(ノズル中心から約 1 mm)に、外側のくぼみは乱流運動エネルギーのピークの位置(ノズル中心から約 3 mm)に対応していた。この結果は、これまでの隙間噴流試験に関する報告と同じである[21]。

本年度はさらに、試験溶液の流量が 1.0 および 1.5 L/min の場合における最大せん断応力ならびに最大乱流運動エネルギーについて解析を行った。図 7 に流量にともなう最大せん断応力の変化を示す。流量に対してせん断応力は直線的に増加する傾向を示した。図 8 に流量にともなう乱流運動エネルギーの変化を示す。乱流運動エネルギーは流量に対して放物線状に増加する傾向を示した。そのため、流量を増加させると乱流運動エネルギーの増加の影響が顕著に表れると推定される。

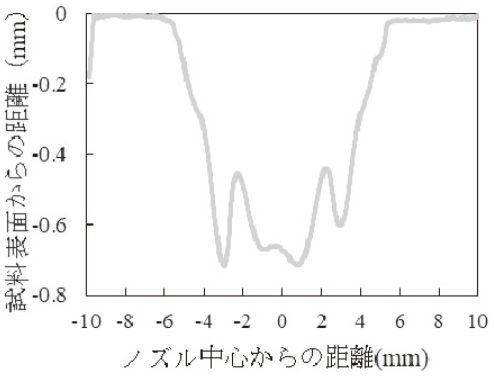


図 5 隙間噴流試験後の C3771 の表面形状

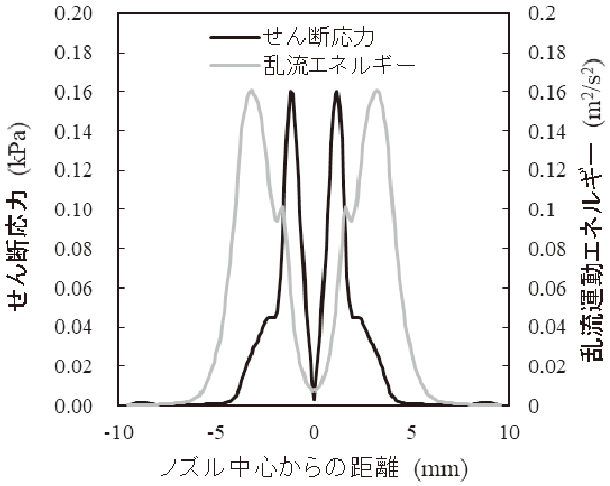


図 6　試料直上におけるせん断応力および乱流運動エネルギーの分布

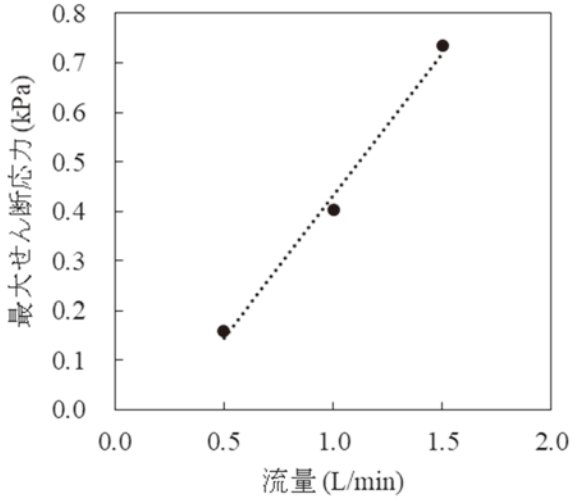
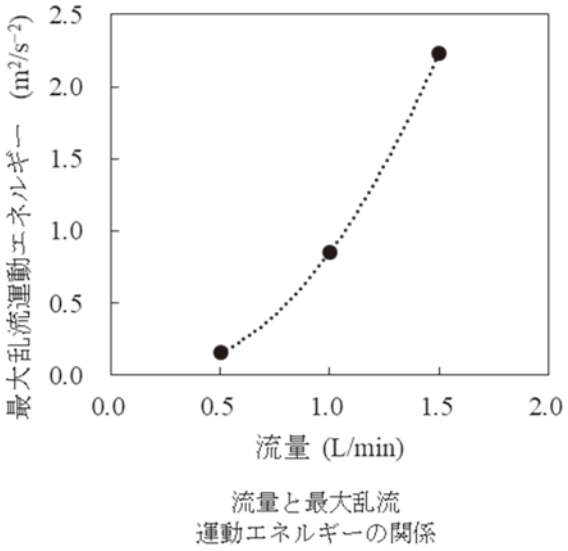


図 7　隙間噴流試験における流量と試料に加わる最大せん断応力の関係



流量と最大乱流
運動エネルギーの関係

図 8　隙間噴流試験における流量と試料に加わる最大乱流運動エネルギーの関係

3.1.3　隙間噴流試験

図 9 に隙間噴流試験における試験溶液の流量との重量減少量の関係を示す。C3771 では流量に対して直線的に重量減少量は増加した。一方、CAC411 および CAC406 では試験溶液の流量が 0.0 L/min の場合に比べて 0.4 L/min では重量減少量は増加したが、0.4～1.4 L/min の場合では流量の増加に対してそれほど腐食減少量は増加しなかった。

図 10 に隙間噴流試験における試験溶液の流量と最大浸食深さの関係を示す。C3771 では流量に対し最大浸食深さは急激に増加した。一方、CAC411 および CAC406 では試験溶液の流量が 0.5 および 0.9 L/min の場合では最大浸食約 80 μm であり、それほど大きく変わらなかったが、1.4 L/min では約 150 μm と大きくなり、エロージョン・コロージョンの発生が示唆された。しかしながら、図 11 に試験溶液の流量が 1.4 L/min の場合での隙間噴流試験後の CAC411 および CAC406 の試料表面を示すが、いずれの試料においても明確なくぼみの発生は確認できず、エロージョン・コロージョンの発生はわずかであると推定される。したがって、CAC411 および CAC406 は良好な耐エロージョン・コロージョン性を有していると考えられる。

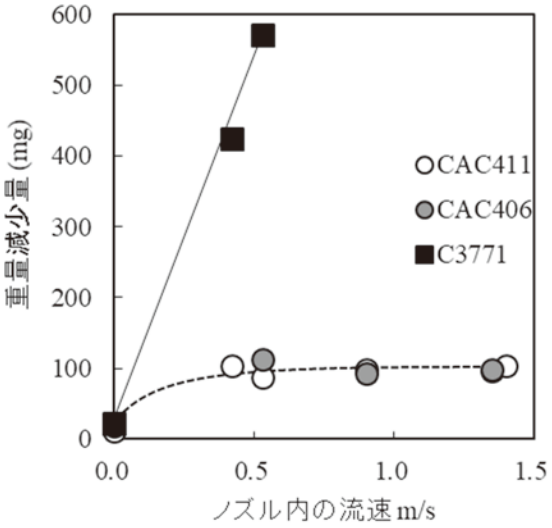


図 9　隙間噴流試験における流量と重量減少量の関係

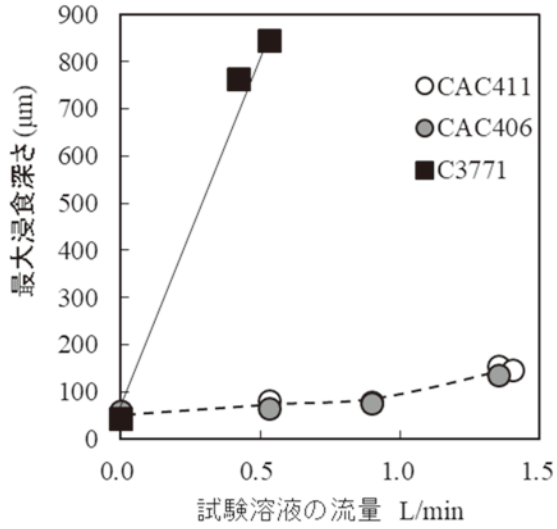


図 10　隙間噴流試験における流量と最大浸食深さの関係

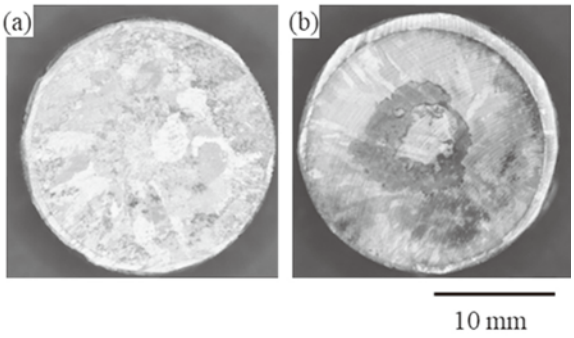
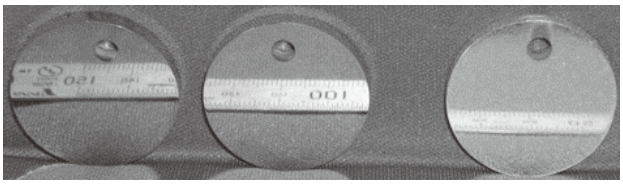


図 11　流量 1.4L/min で隙間噴流試験を行った後の CAC411 および CAC406 の外観写真

3．2. CAC411 中の硫化物によるめっきへの影響

図 12 に銅めっき、ニッケルめっき、クロムめっきの試作品の外観写真を示す。



銅めっき　　ニッケルめっき　クロムめっき

図 12　CAC411 上のめっきの外観写真

銅めっき、ニッケルめっきは光沢のある外観が得られた。一方クロムめっきでは曇った外観となった。クロムめっきでは 0.10~0.40 A/cm^2 の電流密度が一般的なめっき条件となっている [25]。そのため電流密度の影響を評価するため最も低い電流密度である 0.10 A/cm^2 と、より電流密度が高い 0.50 A/cm^2 の条件でもめっきを行った。しかしながら、電流密度が 0.10 A/cm^2 の場合では乳白色な外観に、0.50 A/cm^2 の場合で曇った外観となった。図 13 に CAC411 上のクロムめっきの電流密度による表面形状の変化を示す。電流密度が 0.10 A/cm^2 の場合では部分的にくぼみが発生していた。また、いずれの試料でも粒子状の析出物が析出していた。この粒子状の析出物がクロムめっきのくもりの原因となっていると考えられる。

図 14 に電流密度 0.50 A/cm^2 でめっきを行ったクロムめっきの断面写真を示す。粒子状の析出物の直下には硫化物が観察された。クロムめっきと硫化物の界面にはポーラス層が存在しており、この部分を EDS により分析を行うと Cr と Cu および S が検出された。従って、ポーラス層は Cu_2S が変化した層であると考えられる。

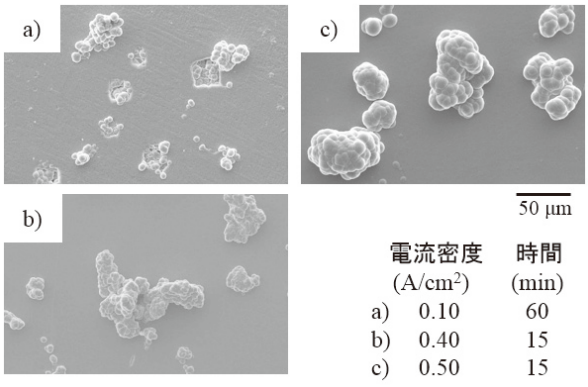
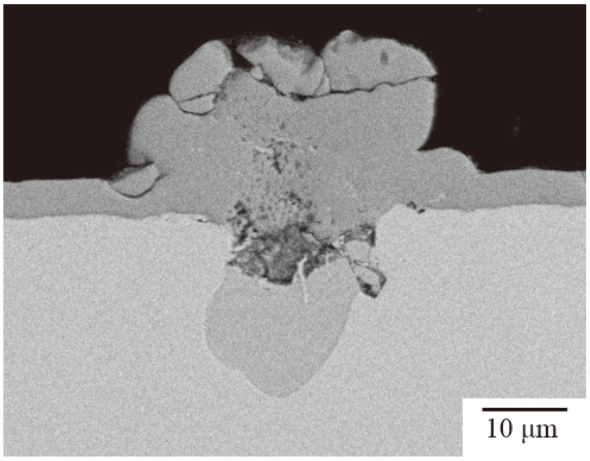
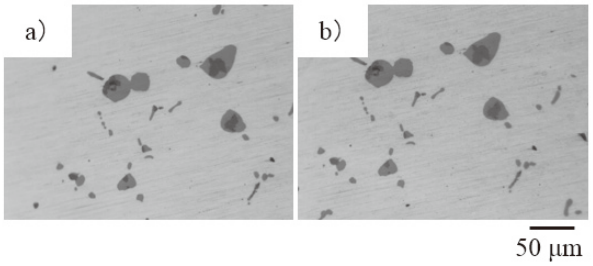


図 13 CAC411 上のクロムめっきの電流密度による表面形状の変化



（電流密度:0.50 A/cm^2 めっき時間:15 min）

図 14 CAC411 上のクロムめっきの断面 SEM 像



a) 浸漬前　　b)浸漬後

図 15　CAC411 をクロムめっき液に浸漬することによる硫化物の変化

図 15 にクロムめっき液に 15 分間浸漬した CAC411 の光学顕微鏡写真を示す。クロムめっきへの浸漬前後では硫化物には変化が見られず溶解はしていなかった。従って、めっき中に Cu_2S が溶出したと考えられる。既報において CAC411 中の硫化物の 1 種である Cu_2S は、カソードに大きく分極すると(2)式により Cu_2S が還元分解し Cu がポーラス状に変化することを報告した。

$$Cu_2S + 2e^- = 2Cu + S^{2-}$$
$$E = -1.10 \text{ V vs. Ag/AgCl} \qquad (2)$$

図 16 に 3 種類のめっき液中での CAC411 のカソード分極曲線を示す。クロムめっきはクロム酸イオンの強い酸化作用により、浸漬電位は 0.51 V

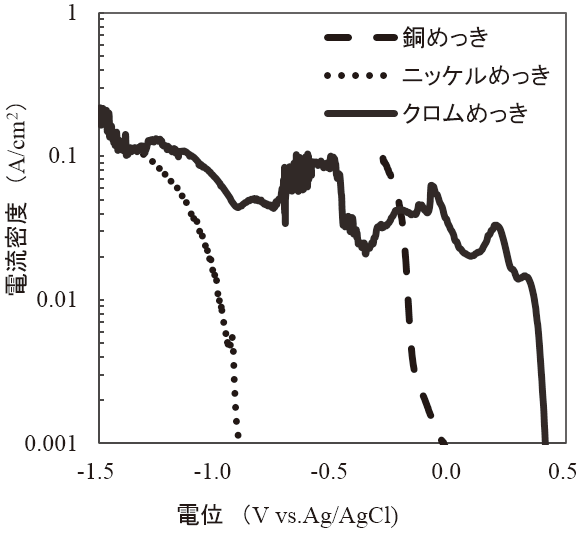


図 16 めっき液中の CAC411 の分極曲線

表 4　一般的なめっきの電流密度条件に対応する分極曲線から読み取った電位範囲

めっき種	制御電流密度 A/cm^2	電位 V vs.Ag/AgCl
銅めっき	0.01～0.06	-0.18～-0.23
ニッケルめっき	0.02～0.10	-1.05～-1.37
クロムめっき	0.1～0.4	-1.10～

vs. Ag/AgCl と高い電位となっている。クロムめっきでは、電極表面の還元反応やめっき液中の Cr^{6+} の Cr^{3+}への還元反応、H^+の還元反応等の副反応が金属クロムへの還元反応と同時に発生すると言われている[26-32]。クロムめっきの分極曲線では、それらの反応に伴ういくつかのピークが見られた。銅めっき、ニッケルめっきではクロムめっきと異なり浸漬電位から単調に電流密度は増加した。表 4 に一般的なめっき制御電流密度範囲[25]および分極曲線から読み取った電位範囲を示す。クロムめっきでは−1.10 V vs. Ag/AgCl 以下となった。この電位では(2)の反応の平衡電位以下の電位である。ニッケルめっきでは−1.05～−1.35 V vs. Ag/AgCl であり銅めっきでは−0.18 ～−0.23 V vs. Ag/AgCl であった。したがって、クロムめっきおよびニッケルめっきの高電流密度の場合では(2)による Cu_2S の還元分解反応が発生し、この反応がめっきの外観に影響を及ぼしていると考えられる。しかしながら、Cu_2S の還元分解反応が形状に影響するので

あれば硫化物上に凹みが発生すると考えられる。図 13 に示すように電流密度が 0.10 A/cm^2 の場合のクロムめっきの表面には粒子状の析出物が発生した位置にくぼみが確認されたが、それより高い電流密度でクロムめっきを行った場合ではくぼみは確認されなかった。また、粒子状析出物は盛り上がって析出していた。そのため、クロムめっきにおいて表面が曇った原因は Cu_2S が溶出したがことだけが原因ではなく、溶出した S^{2-}がクロムめっきの析出を促進しているためと考えられる。

CrO_3 のみの水溶液ではめっきを行っても金属クロムは析出しないため、クロムめっき液(サージェント浴)には還元触媒として SO_4^{2-}が CrO_3 の 1/100 程度添加されている[25~32]。そこで、CrO_3 により S^{2-}が HSO_4^-へ酸化されることを検証した。S^{2-}源には Na_2S を用いて S^{2-}-$Ba(OH)_2$ 混合水溶液を作成し、この水溶液に CrO_3 水溶液を添加することで、$BaSO_4$ による濁りが発生するかを評価した。評価方法としては、5 g/L Na_2S 水溶液を 3 mL、10 g/L $Ba(OH)_2$ 水溶液を 1 mL、約 18 mass% HCl 水溶液を 1 mL 混合した水溶液（溶液 1, pH<2）に蒸留水を 5 mL、2.5 g/L CrO_3 水溶液を 1 mL 添加し、目視で溶液の色の変化を観察した。その結果を図 17 に示す。溶液 1 に CrO_3 水溶液を添加すると初期の溶液の色は黄色であったが、すぐに黄緑色に変化し濁りが生じた(溶液 2)。溶液の色の変化は Cr^{6+} が還元し Cr^{3+}が発生したためと考えられる。次に溶液 1 に含まれる Na_2S の代わりに蒸留水を添加した液に CrO_3 水溶液を添加したが、溶液の色は黄色のままでは濁らなかった(溶液 3)。いずれの水溶液も pH は 2 以下であり，濁りの原因は Cr の水酸化物ではない。Ba^{2+}と S^{2-}が存在する酸性水溶液に CrO_3 を添加した場合のみ濁りが生じたので、S^{2-}が CrO_3 により SO_4^{2-}へ酸化され，Ba^{2+}と反応して $BaSO_4$ の沈殿が生じたと考えられる。

したがって CAC411 にクロムめっきを行った場合、CAC411 中の Cu_2S が還元分解し発生した S^{2-}が CrO_3 により酸化され SO_4^{2-}が発生し、この SO_4^{2-}がクロムの還元を促進したため粒子状に盛り上がった析出物が発生したと考えられる。

CAC411 上のクロムめっきに発生する粒子状析出物を抑制するためには、クロムめっき液中へ S^{2-}が溶解することを防止する必要がある。そのため、クロムめっき液と Cu_2S を接触しないように、クロムめっきの前に銅または、ニッケルめっきを下地めっきとして CAC411 に施すことが有効であると考えられる。多くの鋳造品にめっきを行う場合には、前処理として下地めっきが行われているが、近年コスト削減の観点から省略される場合もある。図 18 に下地めっきとして銅めっきおよびニッケルめっきを行った CAC411 上のクロムめっきの外観写真を示す。いずれも良好な外観が得られた。一般的に硬質クロムめっき膜にはクラックが多数に入るため耐食性は低いと言われている。そこで、下地めっきの効果を調べるため下地めっき

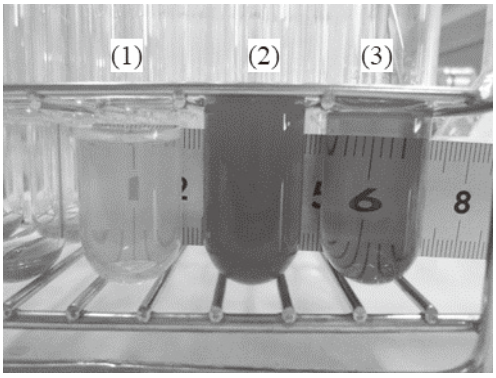
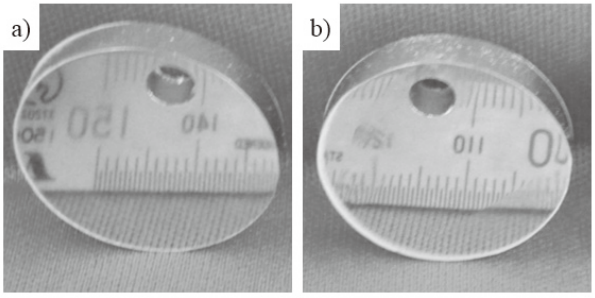


図 17　CrO_3 による S^{2-}の SO_4^{2-} への酸化の確認実験
(1) S^{2-}-$Ba(OH)_2$ 混合水溶液
(2) (1)液に CrO_3 を添加
(3) $Ba(OH)_2$ 水溶液に CrO_3 を添加



a) Cu下地めっき　0.03A/cm^2　10分
　 Crめっき　　0.40A/cm^2　15分
b) Ni下地めっき　0.03A/cm^2　10分
　 Crめっき　　0.40A/cm^2　15分

図 18　下地めっきを行った CAC411 へのクロムめっきの外観

にニッケルめっきを行ったCAC411上のクロムめっきに対して中性塩水噴霧試験を実施した。比較のためCAC406にも同様のめっきを行い、中性塩水噴霧試を行った。図19に中性塩水噴霧試験196時間後の写真を示す。いずれの試料においても腐食等の発生は見られず、光沢を維持していた。ニッケルめっきを下地めっきとすることで、クロムめっきのみの場合に比べて耐食性の向上に効果があると考えられる。

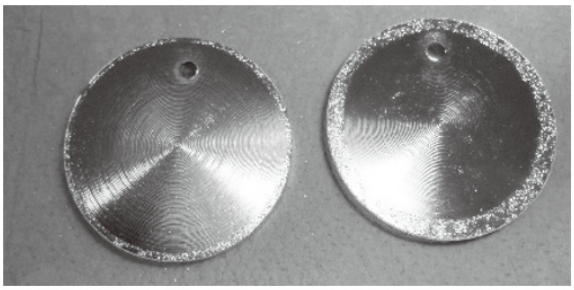


図19　CAC411およびCAC406にニッケルめっきを下地めっきしたクロムめっきの中性塩水噴霧試験196時間後の外観写真

３.３.２　CAC411に対するアルミニウム犠牲電極の効果

図20にCAC411とアルミニウムを接続した場合に流れるガルバニック電流の時間変化を示す。CAC411からアルミニウムに流れる電流を正としている。この図から、アルミニウムがアノードとして溶解し、CAC411がカソードになっていると考えられる。したがって、CAC411に対してアルミニウムが犠牲電極として効果を有すると考えられる。

図21にアルミニウムを犠牲電極として接続したCAC411を海水中に28日間浸漬した後の試料外観を示す。比較のためにCAC411のみを浸漬した場合もしめす。CAC411のみの場合では、表面は赤褐色に変色しておりCu_2Oが生成されていると推定される。また、その時の重量変化は4.6 mg/cm^{2}であった。密度計を用いて測定したCAC411の密度が8.7 g/cm^{3}であったことから平均腐食速度は0.046 mm/yの腐食速度であると推定

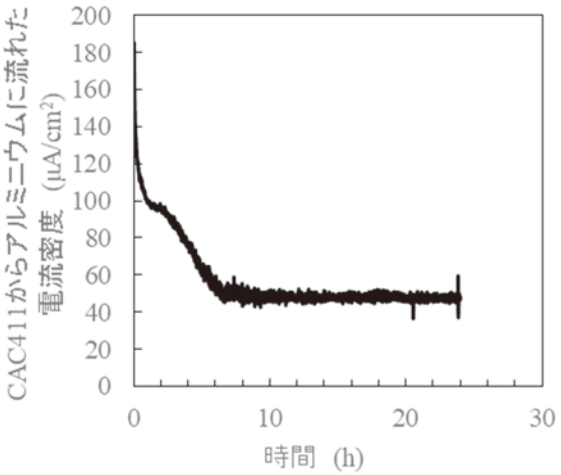


図20　CAC411とアルミニウム間に流れたガルバニック電流の時間変化

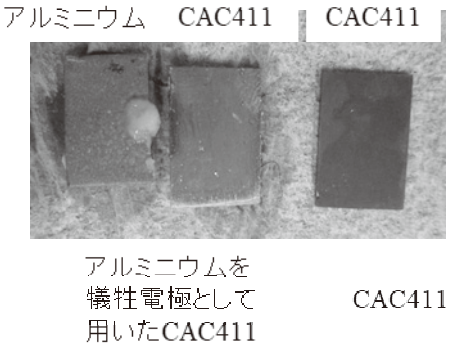


図21　アルミニウムを犠牲電極として海水中に28日浸漬したCAC411の表面

される。一方アルミニウムと接続したCAC411は光沢を維持して、重量もほとんど変化していなかったため、腐食はほとんど起こっていないと考えられる。以上のことからCAC411に対してアルミニウムが犠牲電極として効果があることが確認された。

４．まとめ

本研究ではCAC411を海水中で使用するための防食技術の開発を目的とし、今年度はCAC411の流体中での耐食性評価、めっきの試作、アルミニウムを用いた犠牲電極について評価を行った。その結果、以下の知見を得ることができた。

① CAC411の耐エロージョン･コロージョン性はCAC406と同等であり、良好であった。

② CAC411にニッケルめっきおよびクロムめっきを行った場合、光沢のあるめっきが得られ

たが、クロムめっきを行った場合では表面が曇った外観となった。

③ クロムめっきの外観不良は、クロムめっきを行う前に下地めっきとして銅めっき、ニッケルめっきを行うことで改善された。

④ CAC411 に対してアルミニウムは犠牲電極として効果があり、アルミニウムと接続した CAC411 は 30℃の海水中でほとんど腐食しなかった。

謝辞

本研究では使用した銅合金の成分分析には財団法人 JKA 平成 15 年度競輪補助物件（競輪 15-109）である高周波プラズマ発光分析装置（ICP 発光分光分析装置）を試料の観察には走査型電子顕微鏡(競輪 17-104)等を活用して実施しました。また、めっきの試作について株式会社光徳メッキ工業所小寺様、宮部鉄工株式会社　吉居様、株式会社マツバヤシ　松林様にご協力いただきました。さらに本研究の実施にあたっては、関西大学、春名匠教授、丸山徹教授、廣畑洋平助教にご支援いただきました。この場を借りてお礼申し上げます。

文献

1) 小林武, 明石巖, 丸山徹, 阿部弘幸, 杉山崇,若井寛明: 鋳造工学 81, 2009, p650-660

2) 水質基準に関する省令の一部改正について（通知）,健水発第０３２７００３号,平成１４年３月２７日

3) http://www.j-valve.or.jp/valve-faucet/env-info/w110218.html 社団法人日本バルブ工業会, 米国における給水機器に含有する鉛に規制強化の動き

4) 貴島高啓,日本船舶海洋工学会誌 KANRIN 26, 2009, p39-42.

5) 日本工業規格　JIS　H5120

6) 阿部弘幸, 丸山徹, 野洲拓也, 松林良蔵, 小林武 : 鋳造工学 81, 2009, p661-666.

7) 丸山徹, 阿部弘幸, 松林正樹, 丸直樹, 明石隆史, 橘徹行, 小林武 : 鋳造工学 81, 2009, p667-673.

8) T. Maruyama, H. Wakai, T. Kobayashi and H. Abe: American Foundry Society Transactions 2008, 2008, p299-307.

9) Toru Maruyama, Hiroyuki Abe, Kazuteru Hirose, Ryozo Matsubayashi and Takeshi Kobayashi: Materials Transactions 53, 2012, p380-384

10) 吉田亮子,丸山徹,阿部弘幸, 松林良蔵, 寺村正和, 小林武, 竹中俊英：鋳造工学.86, 2014, p26-30.

11) 安田吉伸:滋賀県東北部工業技術センター平成 24 年度研究報告書, 2013, p44-48

12) 安田吉伸:滋賀県東北部工業技術センター平成 25 年度研究報告書, 2014, p46-52

13) 安田吉伸:滋賀県東北部工業技術センター平成 26 年度研究報告書, 2015, p60-66

14) 安田吉伸:滋賀県東北部工業技術センター平成 27 年度研究報告書, 2016, p46-51

15) 安田吉伸:滋賀県東北部工業技術センター平成 28 年度研究報告書, 2018, p25-39

16) 安田吉伸，阿部弘幸，松林良蔵，丸山徹，春名匠：銅と銅合金 54, 2015, p113-118

17) Y. Yasuda, H. Abe, R. Matsubayashi T. Maruyama, T. Haruna: MATERIALS TRANSACTIONS 58, 2017, p1679-1686

18) 安田吉伸, 阿部弘幸, 松林良蔵, 丸山徹, 春名匠: 防錆管理 62, 2018, p79-88

19) 安田吉伸, 阿部弘幸, 吉居久光, 小寺善人, 松林良蔵 丸山徹　春名匠: 表面技術 68, 2017, p201-207

20) 山田浩士，山本匡昭，岡根利光，上坂美治，後藤佳行，伊藤智樹：鋳造工学 87, 2015, p.830-835

21) 松村昌信，岡良則，横畑英明 : Boshoku Gijutsu 35, 1986, p706-711.

22) 村上盛紀, 矢吹彰広, 松村昌信: Zairyo-to-Kankyo 52, 2003, p539-544.

23) 山田浩士，山本匡昭: 銅と銅合金 54, 2015, p119-124.

24) F. Nozaki: OPENROAM の壁関数, https://www.slideshare.net/fumiyanozaki96/openfoam-36426892

25) 川崎元雄 : めっき教本, 日刊工業新聞社, p63-105

26) 眞保良吉 : 表面技術 65, 2014, p123-128

27) 小西三郎, 加藤進, 由良隆英 : 金属表面技術 28, 1977, p151-155

28) 乾恒夫, 清水信義, 藤本輝則 : 金属表面技術 32 , 1981, p562-567
29) 西村一実, 福島久哲, 秋山徹也, 東敬 : 金属表面技術 37, 1986, p249-254
30) 渡辺和夫 : :表面技術 50, 1999, p149-154
31) 森河務 : 表面技術 56, 2005, p306-314
32) 中村幾一 : 表面技術 56, 2005, p315-319

平成２９年度　研究報告書

発　行　日：平成３０年(２０１８年)６月
編集兼発行：滋賀県東北部工業技術センター
印　　刷：有限会社田中印刷所

■有機環境係
■繊維・デザイン係
〒526-0024　長浜市三ツ矢元町27-39
TEL 0749-62-1492, FAX 0749-62-1450
■機械システム係
■金属材料係
〒522-0037　彦根市岡町52
TEL 0749-22-2325, FAX 0749-26-1779

この印刷物はグリーン購入法適合用紙を使用しています