

ISSN 1884-1813

平成 2 8 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. 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 …… 1

## 繊維・デザイン係

2. 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1報) …… 7
3. 天然繊維を用いた新素材の試作開発 …… 13
4. 高島ちぢみの快適性に関する研究 …… 17  
ー綿ちぢみ生地と市販肌着生地の物性比較ー
5. バーチャル仏壇アプリケーションの開発(第1報) …… 21

## 金属材料係・機械システム係

6. 鉛フリー銅合金の防食技術の開発(第2報) …… 25  
ーCAC411の流水中における耐食性ー
7. 銅合金中のリサイクル阻害物質(ビスマス)の現場簡易分析方法の開発 …… 30
8. 新規レアメタルフリー化合物太陽電池に関する研究(第3報) …… 34

# C O N T E N T S

## Organic Environment

1. Development of the Efficient Cleaning Method of Sampling Bags  
by Humidification Heating ..... 1

## Textile and Design

2. Study of Inhibiting Moisture and Water Absorbability of Cotton Fibers  
by Acetylation and Deforming the Cross-Sections (Part 1) ..... 7
3. Development of New Textiles Woven from the Ramie, and Silk ..... 1 3
4. Study on Comfort of Takashima Crepe Cloth ..... 1 7  
—Comparison of Physical Properties between Cloth of cotton crepe and  
Underwear on the Market—
5. Development of Virtual Butsudan (Part 1) ..... 2 1

## Metal Materials and Mechanical System

6. Development of Corrosion Control Technology of CAC411 (Part2) ..... 2 5  
—Evaluation on Resistance to Erosion • Corrosion of CAC411—
7. Development of Easy Analysis Method of  
Recycle Obstacle Substance (Bismuth) in Copper Alloys ..... 3 0
8. Fabrication of Rare Metal Free Solar Cell (Part 3) ..... 3 4

# 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

有機環境係 土田 裕也

## Development of the Efficient Cleaning Method of Sampling Bags by Humidification Heating

TSUCHIDA Yuya

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。一般的に広く使用されているサンプリングバックでは、潜在的に含有されるフェノールと *N,N*-ジメチルアセトアミドについて、現行法と比べて同等以上の洗浄効果が確認でき、それにかかる時間も大幅に短縮された。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

揮発性有機化合物（以下、VOC）は光化学オキシダントや浮遊粒子状物質の二次生成粒子の主たる原因物質となり、大気・水質など環境に影響を及ぼす可能性があるため、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 13 物質の室内濃度指針値を策定している<sup>1)</sup>。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<sup>2)</sup>。

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 放散試験が JASO M902:2011 として制定されている<sup>3)</sup>。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悪影響を与えるため、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<sup>4)</sup>。

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開発を行っている。前回の報告において、加湿ガスを洗浄に用いることにより、バッグ内に残る VOC をより低減化し、その洗浄時間を短縮出来る可能性があることを見出した<sup>5)</sup>。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、簡易に高い加湿度を実現できる手法を検討し、加湿度の違いによる洗浄効果を調べることを目的とした。また、洗浄シーケンスの影響検討も行った。

## 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、(株)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、バッグ内部のガスを一定量排出 (パージ) しながら、洗浄用ガスをバッグ内に導入することができる特徴を有している。バックは 10L テドラー®バック (近江オドエアークービス(株)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、バッグ内に残留する 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(株)) を備えたガスクロマトグラフ質量分析装置 (GCMS-QP2010 Ultra、(株)島津製作所) を用いた。捕集管は Tenax を充填して用い、十分に洗浄したあと用いた。

### 2. 2 加湿機構の検討

図 1 に示すモデルにおいて、バックを 80°C の恒温槽内に入れて行った。バック内に導入する加湿ガスの流量は、特に指定がない場合は 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 個もしくは 2 個を直列につないだものを用いた。また、バブラーの温度は任意の温度に保った。

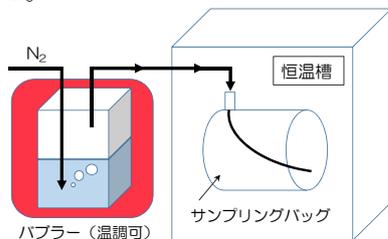


図 1 加湿法によるバッグの洗浄モデル

### 2. 3 バッグ洗浄試験

バックを 80°C の恒温槽内に入れ、加熱加湿洗浄装置を用いて行った。特に指定がない場合、バック

内に導入する乾燥・加湿両ガスの流量は共に 0.5L/min とした。バブラーは 2 本用い、加湿器温度は 80°C および 120°C とした。

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) および洗浄中の恒温槽内の様子 (右)

### 2. 4 放散試験

2. 3 により洗浄したバックに、4L の乾燥窒素ガスを充填し、65°C で 2 時間加熱後 (図 3)、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°C

Interface 温度: 280°C

<GC>

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°C (1 分間保持) - 20°C/min - 300°C (6 分間保持)

カラム: フロンティア・ラボ製 UA-5 (MS/HT, 30m, 0.25mm, 0.25μm)

<MS>

測定モード: FASST (Fast Automated Scan/SIM Mode)



図3 放散試験中の恒温槽内の様子

## 2. 5 バッグ再利用のための検討試験

新品のバッグに乾燥窒素を 4L 入れたあと、車室内 VOC 測定用標準混合溶液 (9 成分、各 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$  in Ethanol : GL サイエンス(株)製) を 10 $\mu\text{l}$  スパイクし、密栓をしたあと、80 $^{\circ}\text{C}$  で 30 分静置し、バック内ガス 100 mL を捕集管にサンプリングして GCMS によりバッグ内の初期含有量とした。その後、「2. 3. バッグ洗浄試験」に従い洗浄を行った。バブラーは 2 本とし、加湿温度は 120 $^{\circ}\text{C}$  とした。洗浄後、GCMS によりバッグ内の残留 VOC の定量を行った。

## 2. 6 洗浄シーケンス検討における経時サンプリング試験—排気工程の導入—

バッグに乾燥窒素を 4L 入れたあと、車室内 VOC 測定用標準混合溶液(9 成分、各 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$  in Ethanol : GL サイエンス(株)製)を 10 $\mu\text{l}$  スパイクし、密栓をしたあと、80 $^{\circ}\text{C}$  で 30 分静置し、バック内ガス 100 mL を捕集管にサンプリングして GCMS によりバッグ内の初期含有量とした。

洗浄試験はバックを 80 $^{\circ}\text{C}$  の恒温槽内に入れ、加湿ガスを用いない加熱パージ洗浄により行った。乾燥ガス流量は 0.5L/min とし、その後 180 分間、各 VOC について初期含有量を 100 とし、バッグ内の残存量を調べた。

従来どおり排気工程がない場合は、30 分ごとにバッグから 100mL サンプリングし、GCMS により残留 VOC の定量を行った。排気工程がある場合は、30 分ごとに排気機構によりバッグ内のガスを速やかに全て排気したあと、再度バッグに乾燥窒

素ガスを充満させた。また、排気工程の 3 分前にバッグから 100mL サンプリングし、GCMS により残留 VOC の定量を行った。

## 3 結果と考察

### 3. 1 加湿方法の検討試験

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) 場合、高い洗浄効果が期待され、湿度の上昇に伴い、その洗浄効果が大きくなると予想している。今回、加湿機構であるバブラーの本数と温度について、バッグ内の湿度との関係を検討した。その結果を図 4 に示す。バブラーの本数、温度に依存して洗浄ガスの湿度が大きく変化することがわかる。2 本、120 $^{\circ}\text{C}$  のときには湿度は約 90%RH となり、高湿度ガスでの洗浄が可能な環境となった。なお、一般的な加熱加湿洗浄法においては、バブラーは 25 $^{\circ}\text{C}$  程度で用いられており、その際の洗浄ガスの湿度は約 5%RH である。

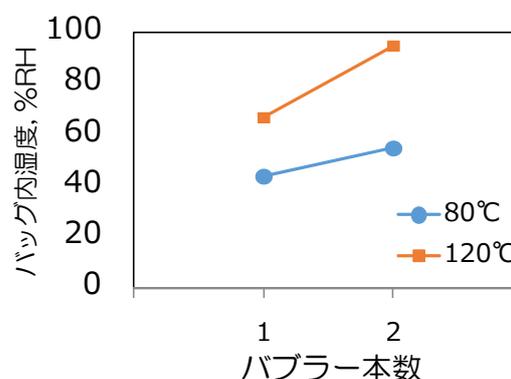


図4 バブラー本数、温度とバッグ内湿度の関係

### 3. 2 加湿洗浄時のバッグ内乾燥手法の検討

加湿ガスでパージ洗浄を行う際、続けて乾燥ガスをパージすることによりバッグ内部を乾燥する工程が必要であるが、高加湿条件 (バブラー2本、120 $^{\circ}\text{C}$ ) においては、2時間以上パージしても 1%RH を下回ることにはなかった (図 5)。よって、高加湿ガスによる洗浄を行う手法においては、より早く乾燥させる方法も検討する必要がある。

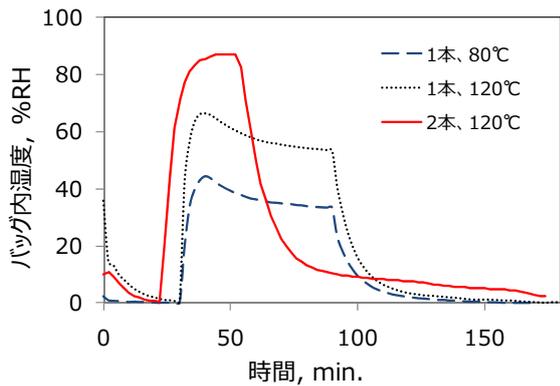


図5 バブラーの本数と加湿器温度の違いによるバッグ内湿度の経時変化

これまでの検討において、加湿ガス洗浄に続いて乾燥ガスをパージしているが、乾燥ガスパージの前に、バッグ内のガスを排気することを検討した。その結果を図6に示す。排気することにより、高湿度ガスを概ね排気できるので、乾燥時間を短縮することができる。ただし、この手法でも、乾燥ガスをパージしてからバッグ内の湿度が1%RH以下になるまでに80分必要であり、より工夫の余地があると考えている。また、高湿度ガス洗浄時には、ガス導入チューブ内での結露が起これ、その水がバッグに入ってしまう現象が見られ(図7)、乾燥に時間を要する一因であると思われる。発生させた加湿ガスをバッファー容器に経由するなどし、バッグへ水が入ることを防ぐことが重要である。

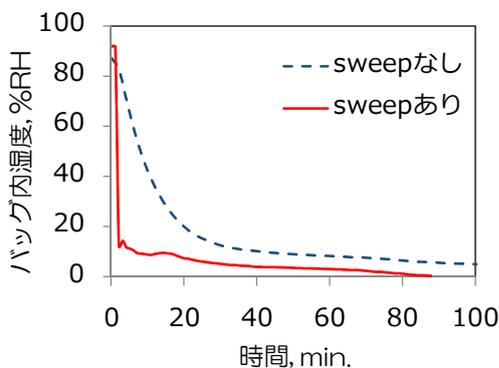


図6 排気工程の有無におけるバッグ内湿度の経時変化(横軸は乾燥ガスパージを開始してから経過時間)



図7 加熱加湿洗浄にバッグ内に生じる水滴の様子

なお、排気機構には金属アスピレーターを用いた。シンプルかつコンパクトなパーツで、自動洗浄装置への組み込みが容易であり、電力も必要としないため有効な方法であるといえる。

### 3.3 加湿度の違いによる洗浄効果への影響

前回の報告において、湿度が高いほど洗浄効果が高くなるとの結果を報告したが、加湿器温度を80°Cと95°Cの場合で比較したものであり、実際の湿度での把握を行っていなかった(今年度に確認したところ、湿度はそれぞれ45%RH、56%RHであった)。よって、洗浄に用いる加湿ガスの湿度を45%RHと90%RHとし、その洗浄効果を比較した。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)とフェノール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。その結果を図8に示す。その結果、90%RHの加湿ガスを用いた場合、45%RHの場合と比べて約1.5倍の洗浄効果を確認できた。加湿ガスによる洗浄効果を示す結果であり、今後、より詳細な検討を行う予定である。

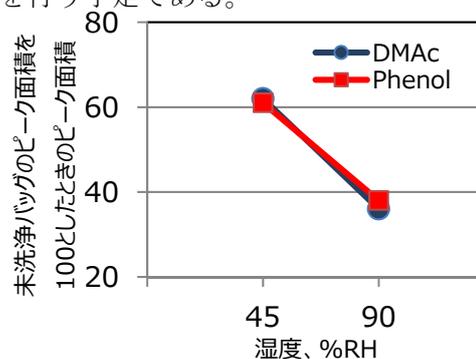


図8 加湿加熱洗浄における洗浄ガス湿度と洗浄度の関係

### 3. 4 バッグの再利用可能性検討

国際的な流れとしてバッグが大型化しており、その効率的な洗浄方法が求められると同時に、大型バッグが高価であるために、その再利用を求める声が出てくると予想している。そこで、車室内 VOC 測定用標準成分をバッグ内部にスパイクし、本加熱加湿洗浄法による洗浄効果を検討することで、バッグの再利用可能性の評価を行った。その結果を図9に示す。DMAc や Phenol などの初期汚染物質と低沸点化合物については、十分な洗浄がなされていることが確認できるが、フタル酸エステル類については、ほとんど洗浄効果が見られなかった。これら化合物は沸点が高く、80℃の加熱および加湿ガスでの洗浄は十分に出来ないことを示しており、加湿ガスの特異的な効果は確認できなかった。なお、加熱洗浄や他の加湿温度で行った加湿洗浄においても同様の傾向であった。

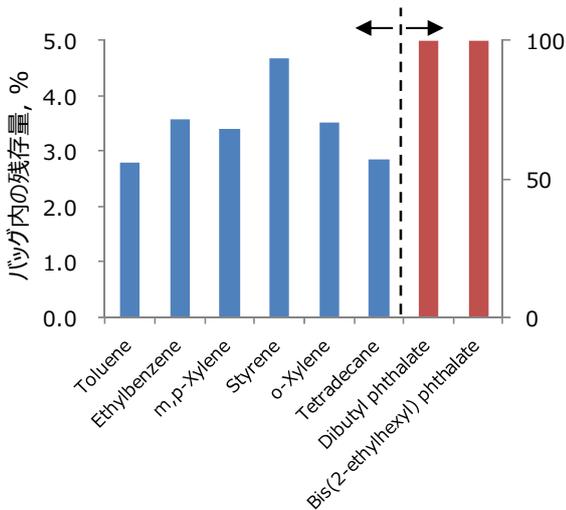


図9 バッグ内に導入した車室内 VOC 測定用標準成分に対する加熱加湿洗浄の効果検討  
※フタル酸エステル類の2化合物は第二軸

### 3. 5 洗浄シーケンスの検討

洗浄時間の短縮を目的とし、洗浄シーケンスの検討を行った。特異なコネクタを用いる本洗浄法は洗浄ガスをページしながら行うものであるが、ガス流量が小さい場合は換気効率が十分ではない。ガス流量を増やす選択もあるが、今回は洗浄工程に排気工程の導入を検討した。また、比較と

して排気工程がない場合についても検討した。その結果を図10,11に示す。排気工程が無い場合は、60分(排気回数2回)までにDMAcの濃度が初期の約4倍になっている。ページしながら洗浄しているので、経時的に初期濃度から減少するはずであるが、テドラー®フィルムからバッグ内に逐次的にDMAcが揮散していることを示している。Phenolについても同様の傾向であり、ページ洗浄にも関わらず、濃度はほぼ一定を保っている。一方、排気工程を導入することで、これら2化合物は経時的に濃度が減少していることがわかる。

揮発性の高いVOCは排気工程の有無に関わらず、60分で十分に洗浄(残存率1%以下)がなされるが、洗浄時間の短縮という面においては、DMAcやPhenol等、洗浄中にバッグ内に発生するVOCについては排気工程が有効であることを示している。このように、大きなハード面の変更を伴わずとも、洗浄シーケンスを改良することで、より効率的な洗浄メソッドを開発できる可能性が示された。なお、排気工程の有無に関わりなく、前項と同様にフタル酸エステル類については十分な洗浄は確認できなかった。

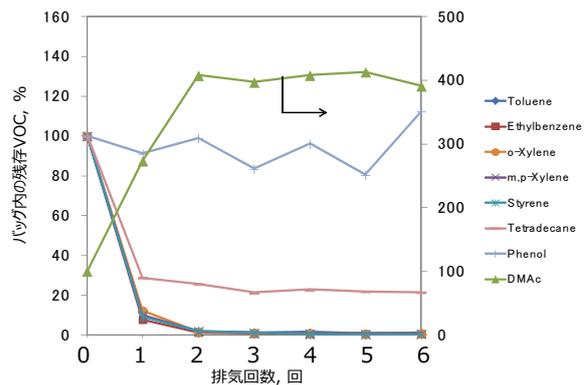


図10 加熱ページ洗浄におけるバッグ内の各VOC量の経時変化(排気工程なし)  
※DMAcのみ第二軸

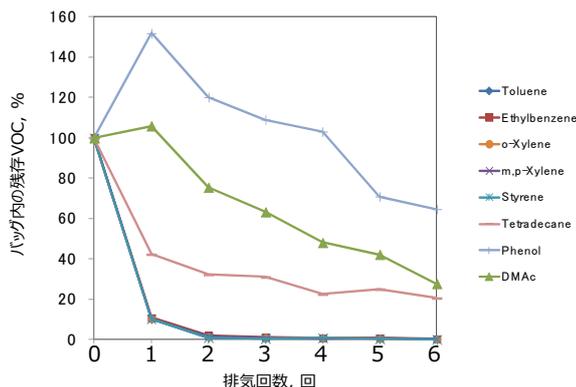


図 11 加熱パーズ洗浄におけるバッグ内の各 VOC 量の経時変化 (排気工程あり)

#### 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。

温水をバブリングして加湿したガスをサンプリングバッグに導入し、洗浄効果の確認を行った。その結果、120℃の温水でバブリングして発生させたガスの湿度は約 90%RH であり、この加湿ガスを連続的にバッグ内に導入することにより、内部に残存する VOC (今回の評価は DMAc と Phenol) を 99%以上除去できることを確認した。また、排気工程を導入するなど、洗浄シーケンスを工夫することにより、洗浄に要する時間を短縮できる可

能性が示唆された。

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。

#### 付記

本研究は H28 年度に実施した、株式会社テクロムおよび近江オドエアーサービス株式会社との共同研究による結果を含みます。

#### 文献

- 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>
- 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/>
- 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](http://www.bookpark.ne.jp/cm/jsae/particulars.asp?content_id=JSAE-m902-11-PDF)
- 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-m903-15-PDF](http://www.bookpark.ne.jp/cm/jsae/particulars.asp?content_id=JSAE-m903-15-PDF)
- 土田裕也：滋賀県工業技術総合センター研究報告，(2015) 85-88

# 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1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 (Part 1)

OKADA Michiko

綿繊維の水酸基をアセチル基に置換することで、吸湿性と吸水性を制御する方法について検討を行った。その結果、ごく短時間の処理で、吸湿性は未処理試料と同程度でありながら、毛細管現象によるすぐれた吸水性をもつ試料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、今年度はアセチル化による綿繊維の吸湿・吸水性の制御を行ったので報告する。

### 2. 実験

#### 2. 1 試料および試薬

綿糸は100sのコーマ糸約0.5gをカセ状にしたものを非イオン界面活性剤によって精練処理したものをを用いた。

試薬は全て市販の特級を用いた。

#### 2. 2 アセチル化方法

カセ状の試料を30℃に調温した氷酢酸(浴比1:20)で1min振とう処理した。処理後、触媒処理として、酢酸をもちいて所定濃度に希釈し、30℃に調温した硫酸、または過塩素酸溶液(浴比1:20)に試料を入れ、1min振とうした。触媒処理した試料を30℃に調温した無水酢酸および酢酸の40:60混合溶液(浴比1:20)に入れ、120min<sup>-1</sup>で所定時間振とう処理した。処理後試料を3minオーバーフロー水洗し、風乾した。

#### 2. 3 FT-IRによるアセチル化量の測定

綿繊維に導入されたアセチル基の検出を日本分光(株)社製の赤外分光光度計(FTIR)5400を使用し、繊維表面のATR測定によって行った。

#### 2. 4 吸湿性の測定

アセチル化した試料を(株)大西熱学社製の環境試験室内に設置し、温度20±0.5℃、湿度65±2.5%RH、および温度35±0.5℃、湿度80±2.5%RHの設定のもと24h吸湿させた。

吸湿後のそれぞれ試料の質量(g)、および絶乾質量(g)を測定し、次の式によって水分率(%)を求め、これを吸湿性として評価した。

$$H_r = \frac{W_1 - W_2}{W_2} \times 100$$

$H_r$ : 水分率 (%)

$W_1$ : 吸湿後の質量 (g)

$W_2$ : 絶乾質量 (g)

## 2. 5 吸水性の測定

アセチル化処理した試料から糸 30 本を取り出し束としたものを水平な棒に取り付け、下端 20mm を水に浸漬し 10min 放置した。放置後、毛細管現象によって水が上昇した高さを測定した。

## 2. 6 引張強伸度保持率の測定

アセチル化した試料に対し、インストロン ジャパン カンパニー リミテッド社製の万能材料試験機 5966 型をもちいて試験長 100mm、試験速度 100mm/min で引張強伸度を測定した。

## 2. 7 繊維断面の走査電子顕微鏡観察

アセチル化した試料について、(株)日立ハイテク ロジーズ社製の走査電子顕微鏡 SU3500 を用いて加速電圧 10kV で観察した。

## 3. 結果および考察

セルロース繊維を適当な条件下に無水酢酸で処理すると、水酸 (-OH) 基がアセチル (-COCH<sub>3</sub>) 基に置換され、図 1 に示すようにセルロースがアセチルセルロースになることが知られている<sup>1)</sup>。その際に、セルロースのアセチル化は触媒を使用しないと進行

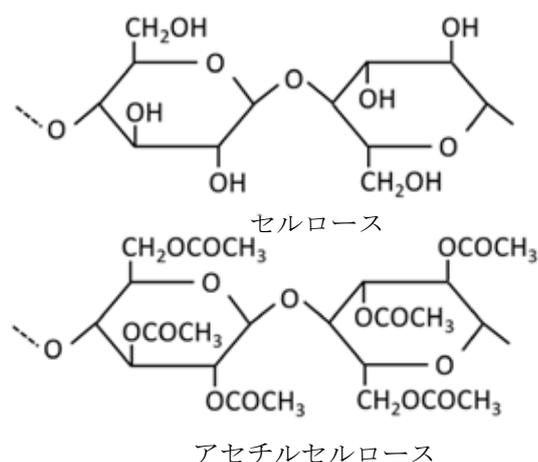


図 1 セルロースとアセチルセルロース

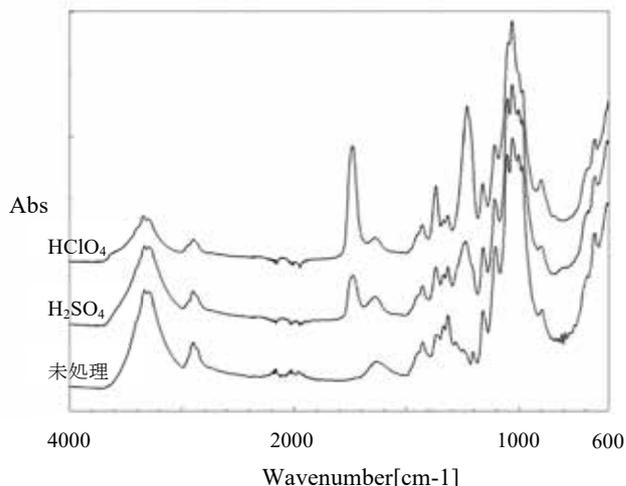


図 2 硫酸および過塩素酸を触媒としてアセチル化した綿試料の FTIR-ATR スペクトル

しにくく、また長時間反応させると生成物は崩壊を受けることから、酸や塩を触媒としてもちいるのが一般的である。そこで、硫酸および過塩素酸をもちいて処理を行い、アセチル化における触媒の影響を確かめた。

図 2 は 1% o.w.f の硫酸、および過塩素酸を触媒にもちい、30min 無水酢酸処理を行った試料の FTIR-ATR スペクトルである。未処理試料のスペクトルと比較すると、どちらの触媒をもちいた場合においても、スペクトルに変化が見られ、セルロース由来の 3300、および 999cm<sup>-1</sup> のピークが減少し、無水酢酸由来の 1750、1375、および 1235cm<sup>-1</sup> に新たなピークが出現した。しかし、硫酸を触媒としてアセチル化した試料は、過塩素酸を触媒とした場合に比べ、出現したピークの高さは低く、セルロース由来のピークの減少も小さい様子が見られた一方で、図 3 に示すように処理後の試料は、試料が過分解し、硬化している様子が見られたことから、今後は、過塩素酸



図 3 硫酸および過塩素酸を触媒としてアセチル化した綿試料

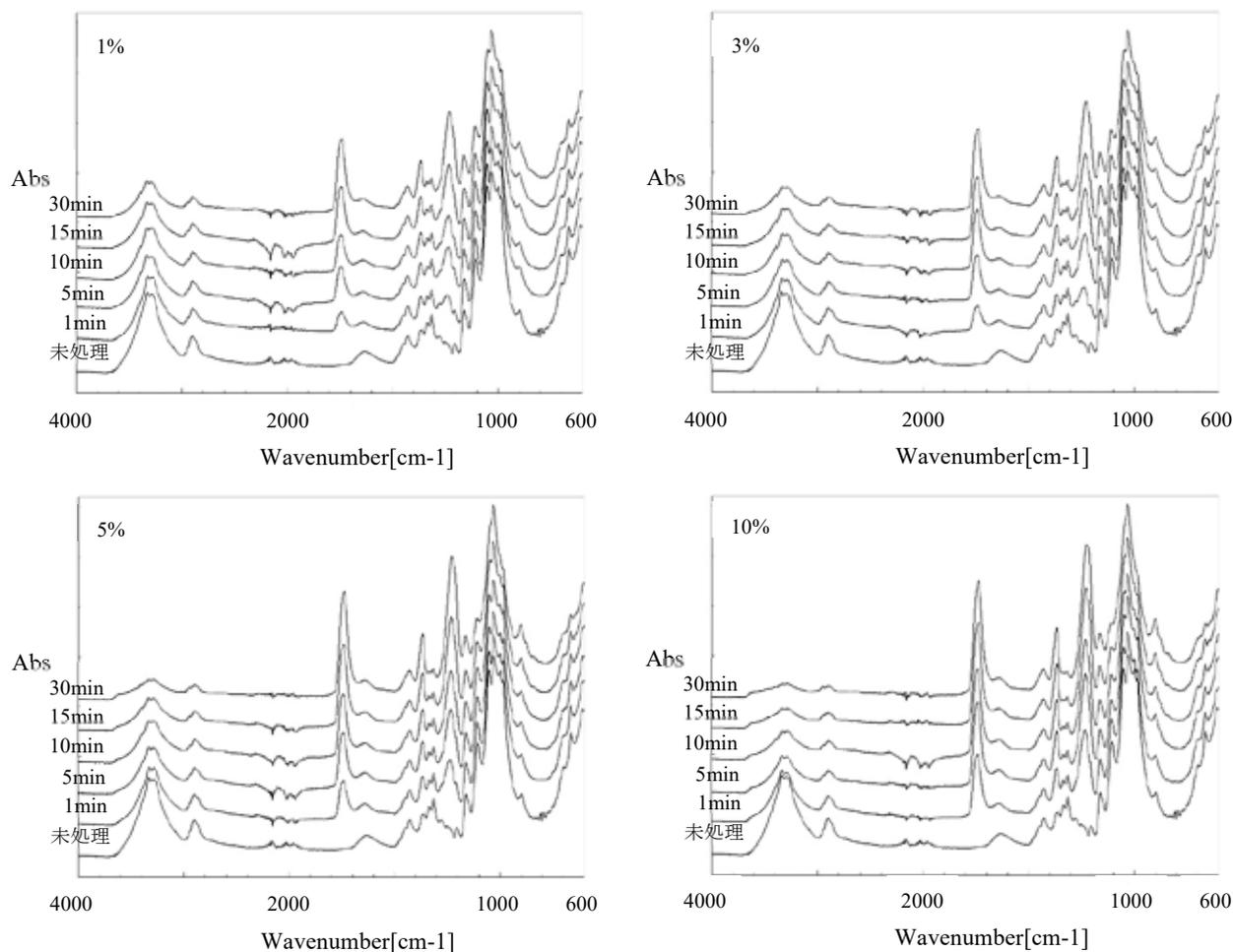


図4 過塩素酸を触媒としてアセチル化を行った綿試料の FTIR-ATR スペクトル

を触媒として処理を行うこととした。

セルロースをアセチル化すると、前述したように水酸基がアセチル基に置換され、水に対する親水性が低下する<sup>2)</sup>。そこで、アセチル化試料の吸湿性や吸水性などから適正なアセチル化条件を見出すために、触媒の量を1、3、5、10%o.w.fとし、その後の無水酢酸処理を1、5、10、15、30minで行った。図4は各条件で処理したアセチル化処理試料のFTIR-ATRスペクトルである。どの触媒量においても処理時間を長くするとアセチル化量は増える傾向が見られたが、触媒量10%o.w.f、処理時間30minの試料は糸が細くなっている様子が見られた。

次にこれらの試料について、吸湿性、および吸水性の評価を行なった。図5に標準状態である温度 $20 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 湿度 $65 \pm 2.5\%RH$ での試料の吸湿率を示す。標準状態における綿繊維の水分率が7%程度であるのに対し、水酸基のすべてがアセチル基で置換されているトリアセテートフィラメントの水分率は3-4

ているトリアセテートフィラメントの水分率は3-4%であるといわれている<sup>3)</sup>。しかしながら、未処理試料の吸湿率が6.76%であるのに対し、いずれの触媒量、およびアセチル化処理時間の場合においてもさほど吸湿性は低下せず、もっとも低下した過塩素酸10%、処理時間30minの試料においても26%程度しか低下せず、また、図6に示すように温度 $35 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 湿度 $80 \pm 2.5\%RH$ での吸湿性も同様の結果となった。これらのことは、本研究では試料のアセチル化度の測定は行っていないが、一連のアセチル化処理は非常に短時間で終わることから、セルロースの水酸基は完全にはアセチル基に置換されていないことを示唆している。その一方で、FTIR-ATR測定では、未処理試料には見られた-OH伸縮振動に基づく $3300\text{cm}^{-1}$ のピークが大きく減少し、アセチル化にともなって $1750\text{cm}^{-1}$ 等にピークが強く現れた。これらのことから、試料のアセチル化は、繊維の表面層でのみ起こっていることが推察される。

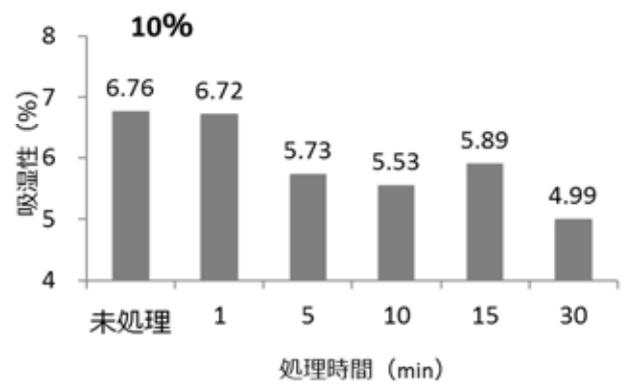
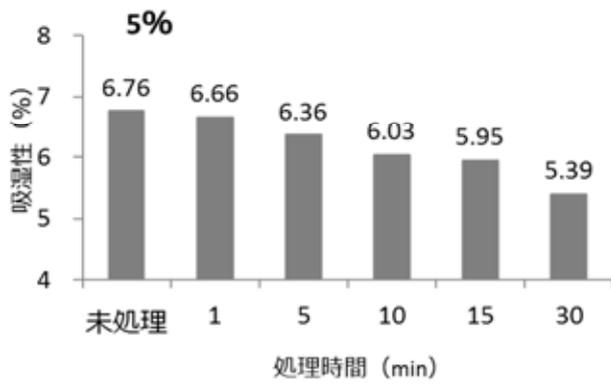
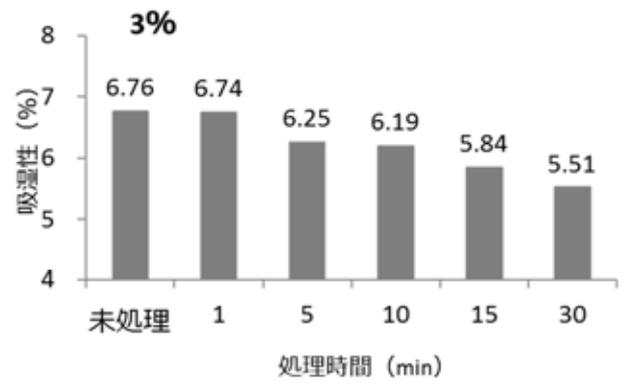
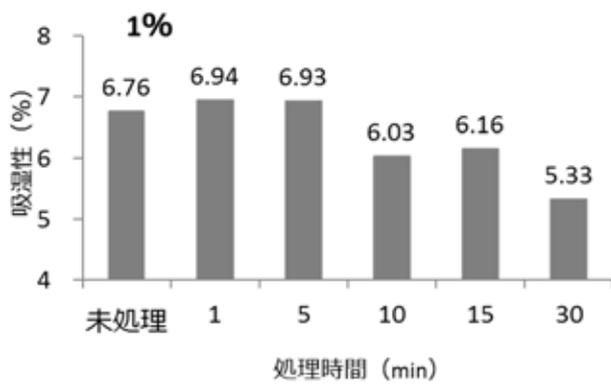


図5 過塩素酸を触媒としてアセチル化を行った綿試料温度 20°C、湿度 65%での吸湿性

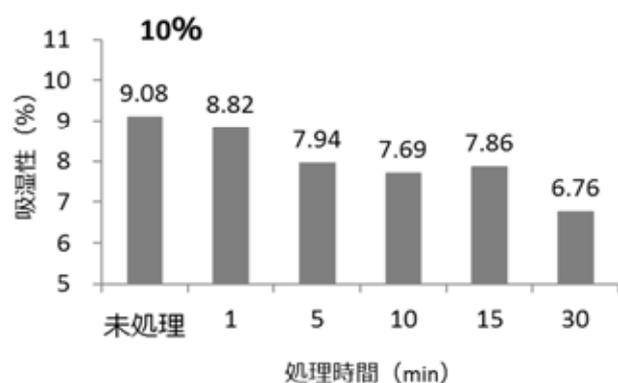
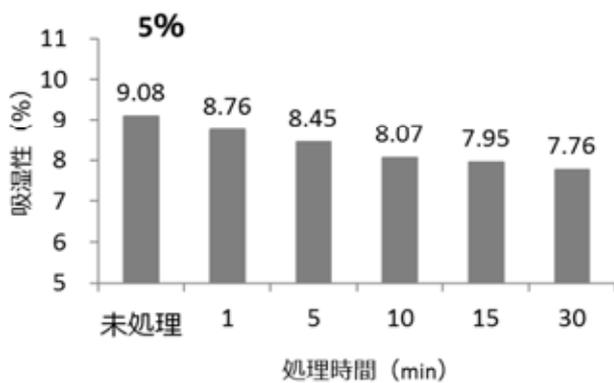
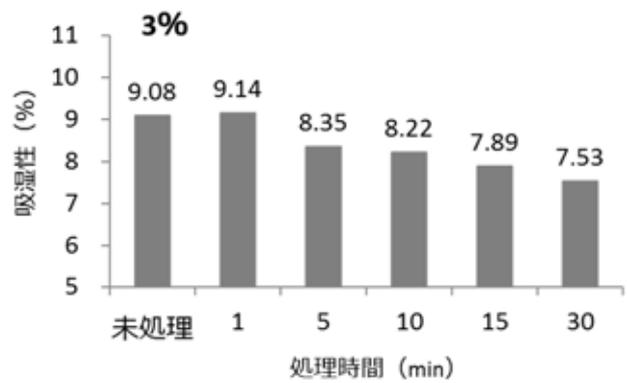
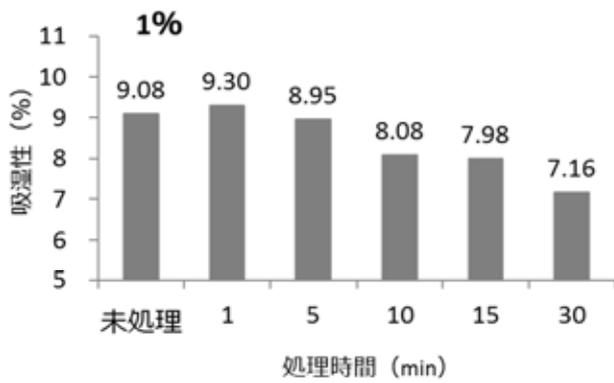


図6 過塩素酸を触媒としてアセチル化を行った綿試料の温度 35°C、湿度 80%での吸湿性

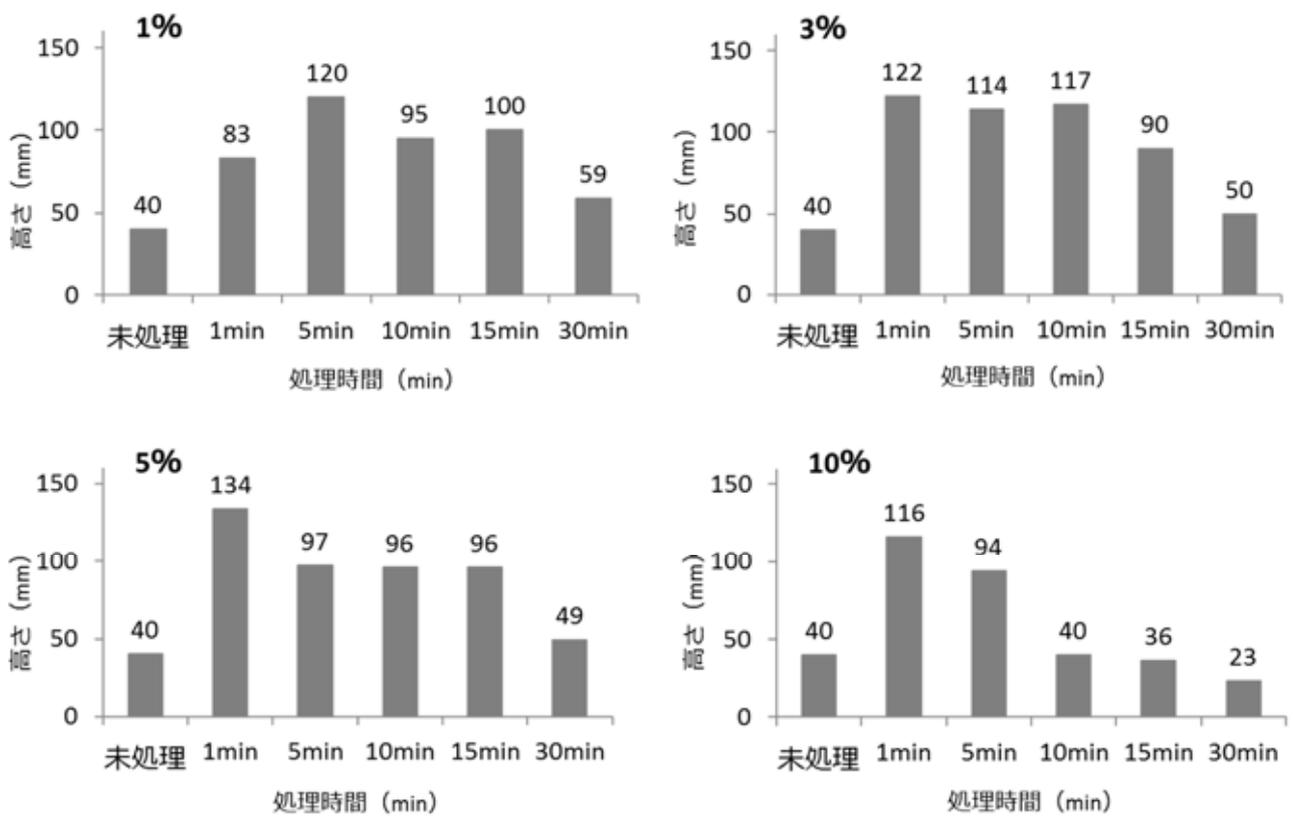


図7 過塩素酸を触媒としてアセチル化を行った綿試料の吸水高さ

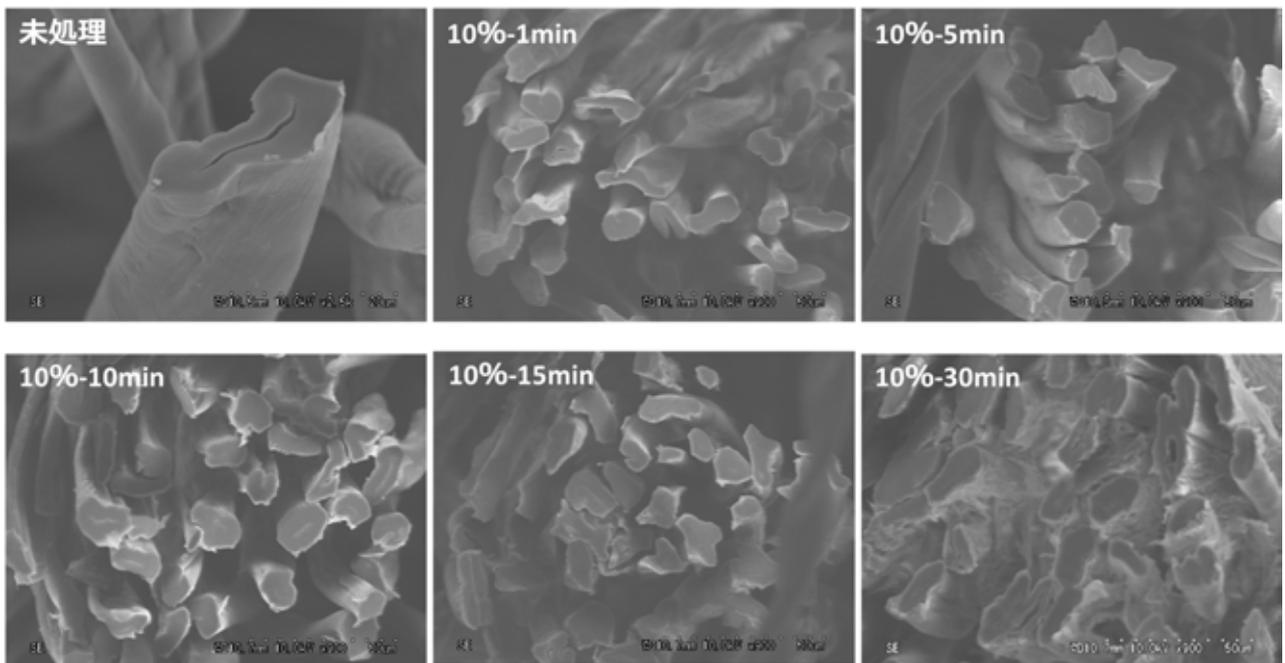


図8 10% o.w.f.の過塩素酸を触媒としてアセチル化を行った綿試料の繊維断面 SEM 写真

図7には、アセチル化試料の吸水性の結果を示す。未処理試料の給水高さは40mmであったが、いずれの触媒量、および無水酢酸処理時間の場合においても給水高さはいったん上がる傾向となった。これは、

前述したようにアセチル化試料は糸そのもののかさ高性が増していることから、繊維表面のアセチル化によって繊維表面が疎水化するとともに繊維間に隙間ができ、毛細管現象が発現したことが考えられる。

しかし、アセチル化が進むと吸水高さは下がる様子が見られた。そこで、これらの試料の繊維断面の形状について観察を行なった。図8は触媒量10%o.w.f、処理時間1-30minの試料の繊維断面SEM写真である。綿繊維の繊維断面は、通常ソラマメのような形状をしているが、アセチル化処理試料の繊維断面は、異形になっている様子が見られた。この傾向は、無水酢酸処理時間が長くなるにつれ顕著になっているが、処理時間が10min以上になると繊維表面にささくれのようなものが発生し、15min、および30minの試料では繊維同士が溶着している様子が見られた。これは、吸水性試験の結果似た傾向となっていることから、処理時間が長くなるとアセチル化は進む一方で、繊維表面の溶解が進み毛細管現象が発現しにくくなるものと推察される。

#### 4 結論

水酸基をアセチル基に置換することで、綿繊維の吸湿性、および吸水性の制御を行うことを目的、として、アセチル化処理における触媒の種類、量およびその後の無水酢酸処理時間について検討を行った。

触媒は、過塩素酸を用いることが適しており、触媒の量が増える、およびその後の無水酢酸処理時間が長くなるにつれアセチル化量は増える傾向となり、アセチル化は繊維表面層のみで起こっていることが示唆された。そのため、アセチル化試料は、吸湿量は未処理試料と同程度を維持する一方で、繊維表面の疎水化、および異形断面化によって速乾性につながる性能である毛細管現象が発現し、吸水速度が向上した。具体的には、過塩素酸量が1%o.w.fの場合はその後の無水酢酸処理時間が5min、3、5、10%o.w.fの場合は1minの試料において、未処理試料と変わらない吸湿性を維持しながら、すぐれた吸水性を付与することができた。

#### 文献

- 1) 藪本滋,日本海水学会誌 2, 115 (1973)
- 2) 辻和一郎, 染色工業 4, 651 (1956)
- 3) 城島栄一郎, 矢井田修, 中島照夫, 基礎からの被服材料学 pp273-274

# 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 Textiles Woven from the Ramie, and Silk

OKADA Michiko

ラミーの冬物素材への展開を目的に、平成 26 年度より取り組んでいた捲縮ラミーの織物について、製品展示を行い県内企業への技術移転を目指した。また、和装用生地である浜ちりめんの洋装用生地への展開を目的に、軽くて薄い浜ちりめんを開発した。

### 1. 目的

滋賀県には綿・絹・麻に関する織物産地が存在し、我々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。

湖東麻織物産地では、平成 22 年度以降の生産額はほぼ横ばい状態で推移しているものの、過去 10 年では約 30%減少している。そこで我々は、平成 26 年度より夏物素材であるラミー（苧麻）に対し、高濃度のアルカリでマーセル化処理を行うことにより冬物素材への展開を図り、麻織物の用途の拡大を目指している。今年度は昨年度に試織した生地の中から評価の高かったものについて、長尺で試織し、製品展示を行うことで県内企業への技術普及を目指した。

また、長浜絹織物産地ではこの 10 年で生産量が 70%減少している一方で、世界中における絹製品の需要は 20 年前の 2 倍あるとも言われている。このことから我々は、和装用の織物である浜ちりめんを洋装用の生地に展開することで浜ちりめんの多用途化による需要の拡大を図ることとしたので報告する。

### 2. 試作概要

#### 2. 1 捲縮ラミーを用いたかさ高性素材の開発

##### 2. 1. 1 捲縮糸の作成

100s のラミー6 本を 201T/m の回数で合撚した

後、それぞれ一周 140cm に捻上げした。

捻上げたラミーを 20°C の 20%NaOH 水溶液中に 90sec 浸漬しマーセル化処理をほどこした。その後捻を水洗し風乾させることによって捲縮ラミーを得た。

##### 2. 1. 2 カバーリング糸の作成

660tex の株式会社ニチビ製の水溶性ビニロン・ソルブロン®SF を芯糸とし、捲縮ラミーを 353T/m の回数カバーリングした。

##### 2. 1. 3 設計概要

たて糸 絹紡糸 72s/2 本

綜統への通し方 ... 順通し

箆 ... 60 羽/3.78cm 2 ツ入れ

よこ糸 ... ①捲縮糸

②カバーリング糸

組織 ... 表 $\frac{2}{2}$ 斜紋、裏トルコ縞子

たてよこ接結二重織り（図 1）

打込み ... 44.39 本/3.78cm

よこ糸配列 ... ①②②①

##### 2. 1. 4 製織・精練

製織は津田駒工業（株）製の広幅レピア織機 ER を用いて行い、製織した生地は精練処理により水溶性ビニロンを溶解し整理加工を行った。

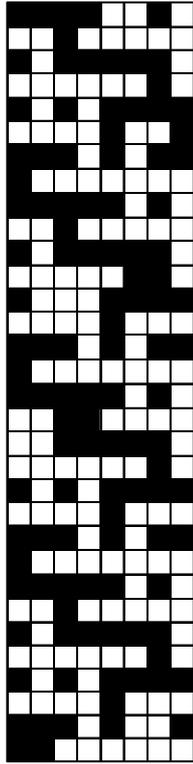


図 1. もちいた組織

## 2. 2 高いしぼと光沢を有する軽くて薄い浜ちりめんの開発

### 2. 2. 1 設計概要

たて糸 生糸 27d/2 本

綜統への通し方 ... 飛び通し

箆 ... 110羽/3.78cm 2ツ入れ

よこ糸 ... 表1の通り

組織 ... 平織

### 2. 2. 2 製織・精練

製織は津田駒工業（株）製の小幅シャトル織機 NS-5 を用いて行い、製織した生地は精練処理によりセリシンを溶解除去し、幅出し等の整理加工を行った。

## 3. 結果

### 3. 1 捲縮ラミーを用いたかさ高性素材

試織した生地は染色後、冬物のワンピースに縫

製し、平成 27 年度に試織した 4 種類の生地とともに平成 28 年浜ちりめん求評展示会において展示を行った（図 2）。来場者からの評価は上々であり、「夏物のイメージのある麻で冬物をという発想がよい」という意見や、「ツイードのような生地で非常に珍しい」といった意見を得られた。

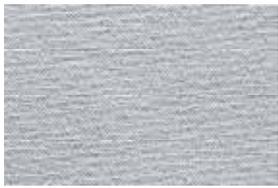
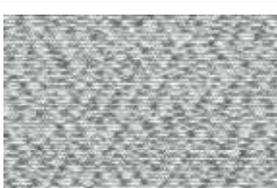


図 2. 浜ちりめん求評展示会での展示の様子

### 3. 2 高いしぼと光沢を有する軽くて薄い浜ちりめん

試織した 24 種類全てのちりめんにおいて、表 1 に示すように生地表面にしぼが現れ、よこ糸が八丁撚糸のみで構成されている本一越ちりめん、古代ちりめんの二種類の縮緬は、よこ糸が太くなるとしぼが大きくなる傾向となった。変り一越ちりめんは、よこ糸が太くなるとしぼが大きくなるだけでなく、形状も異なる様子が見られた。壁糸は合撚する八丁撚糸の太さに関わらず同じ太さのものを用いていることから、しぼの形状の違い

表 1. 試織したちりめんの生地写真

種類	試料名		撚り縮み率		
			1 (30%)	2 (35%)	3 (40%)
本 一越	よこ 糸 太 さ	a (81d)			
		b (135d)			
c (126d)					
d (210d)					
古代					
種類	試料名		撚り縮み率		
			1 (35%)	2 (40%)	3 (45%)
変り 一越	よこ 糸 太 さ	e (156d)			
		f (210d)			
g (156d, 平糸 168d)					
h (210d, 平糸 168d)					
変り 三越					

は、八丁撚糸に対する壁糸の太さの差がもたらしたものと考えられる。また、変り三越ちりめんは、他のちりめんとは異なり、よこ糸の太さとしぼの大きさに相関は見られず、これは、よこ糸一越ごとに織られた平糸の太さが影響しているものと考えられる。変り一越ちりめん、および変り三越ちりめんは、しぼの形状には壁糸の太さが影響していると考えられ、f、およびhのちりめんがより一般的な変り一越ちりめん、および変り三越ちりめんの特徴ももったしぼとなった。

一方で、同じ太さの八丁撚糸では、糸の太さに関係なく、撚り数が増えるにしたがってしぼの高さは高くなり、これは本一越ちりめんおよび古代ちりめんでも顕著であった。

また、本研究では、軽量化のためにたて糸を一般的なちりめんの半分の太さにしたことで生地  
の光沢性が低くなることが考えられた。しかし、たて糸密度を増やしたことと、しぼを有するといえ、よこ糸が細く生地そのものが一般的なちり

めんよりも薄いことが生地表面に十分な光沢をもたらした、特に古代ちりめんでは一般的なものよりも高い光沢が得られる結果となった。さらに、生地の目付けは、当初一般的なちりめんの20~30%減を目標としていたが、全ての生地でこれを達成することができた。特に本一越ちりめん、変り一越ちりめん、および変り三越ちりめんにおいては、最終目標としていた一般的なドレス地の目付け(90g/m<sup>2</sup>)程度にまで軽量化することができた。

#### 4. おわりに

平成26年度より取り組んできた捲縮ラミーを用いたかさ高性素材については、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。また、軽くて薄い浜ちりめんに関しては、目標を大きく上回る軽量化を達成し、現在は技術普及に向け広幅化を図っている。今後も最終的に県内産地に普及することを目標に試織開発を行う予定である。

# 高島ちぢみの快適性に関する研究

## －綿ちぢみ生地と市販肌着生地の物性比較－

繊維・デザイン係 三宅 肇、山田 恵、岡田 倫子

### Study on Comfort of Takashima Crepe Cloth

#### －Comparison of Physical Properties between Cloth of cotton crepe and Underwear on the Market－

MIYAKE Hajime, YAMADA Megumi, OKADA Michiko

本研究では、滋賀県の地場産品の一つである高島ちぢみについて、肌着素材として用いた場合の快適性能を科学的に検討した。

高島ちぢみを用いた肌着と市販の機能性肌着について、快適性に大きな影響を及ぼす水分特性、特に水分拡散性や乾燥性について比較を行った結果、高島ちぢみの水分特性は市販肌着生地を上回る結果が得られた。また、PET 繊維を混用することで速乾性の向上を目指したが、大きな効果は得られなかった。しかし、綿100% ちぢみ生地と同等の水分拡散性を有する一方で、高湿下における生地の含水量は減少することから、発汗時の生地のベタつき感は大きく低減され、これにより快適感覚は向上すると予想された。

#### 1. はじめに

滋賀県の地場産品の一つである高島ちぢみは、織物表面にシボと呼ばれる凹凸をもつことが特徴であり、吸湿性に優れ、サラッとした肌触り感を有するといわれることから、肌着やステテコ、寝装寝具など夏用衣料素材として用いられている。

近年の肌着市場は、様々な機能を付与した商品が開発され、市場競争は激化している。そのため、高島ちぢみも競合品との差別化を図り、より快適な生地を開発していくことが必要である。

しかし、高島ちぢみはその歴史が古いにもかかわらず、快適性能に関する科学的な根拠やデータを示した報告がほとんど見当たらない。こ

れは長い歴史の中で、着用者の経験などによる感覚的な性能であると思われる。そこで本研究では、高島ちぢみの快適性を科学的な見地から検討して、より快適なちぢみ製品を開発することを目的に、肌着の快適性に大きな影響を及ぼす水分特性、特に乾燥性能について検討を行った。

市販のニット肌着生地と高島ちぢみ生地の物性比較を行った結果、高島ちぢみ生地は大きな速乾性能を有する結果が得られたにもかかわらず、着用試験による主観評価では、市販の機能性肌着と同等もしくは下回る評価結果となった。この原因として、アウターウェア（Y シャツやポロシャツなど）の着用により、生地本来の速乾性能が発揮されていないことが推察された。そこで、生地の速乾性を増大させるために、

ポリエステルを用いた肌着生地の試作を行い、主に水分特性に関する評価を行った。

## 2. 実験

### 2.1 試料

市販のニット肌着 3 種類（試料 A,B,C,D）と綿ちぢみ織物 2 種類（試料 E,F）および経糸にポリエステル繊維を用いた綿/PET ちぢみ織物（試料 G）の計 7 種類の生地を準備して本研究に供した。各生地の組成を表 1 に示す。

表 1 各試料の組成

試料	組成	目付 (g/m <sup>2</sup> )	製品重量 (g)	織度	
A	一般肌着 (ニット)	綿100%	177	103	40 s
B	機能性肌着 (ニット)	Modal 65% PET35%	127	88	① 80 d ② 130 d
C	機能性肌着 (ニット)	PET86% PU14%	118	82	55 d
D	機能性肌着 (ニット)	綿 50% PET50%	161	128	—
E	綿ちぢみ (織物)	綿100%	100	81	40 s (緯糸)
F	細番手綿ちぢみ (織物)	綿100%	75	64	80 s (緯糸)
G	綿/PETちぢみ (織物)	綿 46% PET 54%	120	98	—

### 2.2 含水率

20cm 角の生地を準備して絶乾重量 (W1) を測定後、20℃で所定の相対湿度に設定した恒湿器内に 24 時間放置後の重量 (W2) を測定して、次式より求めた。

$$\text{含水率(\%)} = (W2 - W1) / W1 \times 100$$

### 2.3 吸水性能

JIS L 1907 7.1.2 法により、試料の下端を水に浸漬させて放置したときの、10 分後の水の上昇高さにより求めた。

### 2.4 水分拡散の様子

20℃ 65% R.H.の環境下において、試料表面に 0.1cc の水を滴下後、水分が拡散する様子を所定の時間毎に撮影した。

### 2.5 滴下水の乾燥時間

20℃ 65%R.H.の環境下において電子天秤上に設置した生地表面に 0.1cc の水を滴下後、蒸発による重量減少を 1 分間隔でプロットした。乾燥時間は 0.1g 減量した時点とした。

### 2.6 通気性能

通気性能は、カトーテック(株)製通気性試験機 KES F8 を用いて、1 秒間で単位面積あたりに透過する空気量から評価した。

## 3. 結果および考察

元来、肌着の性能として、生地の水分特性は重要な要素として認識されており、一般的に、吸湿性や吸水性、すなわち吸汗性が高い肌着がよいとされてきた。図 1 に、標準状態(65% R.H.)

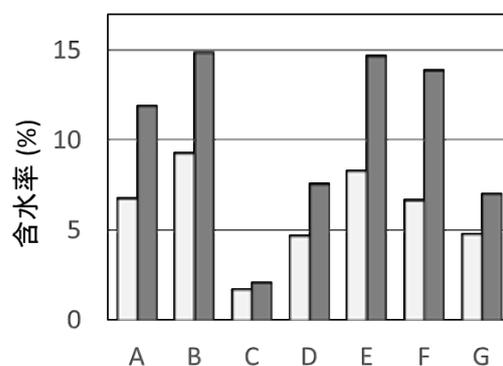


図 1 標準状態および高湿状態における含水率 (□ 65%R.H. ■ 95%R.H.)

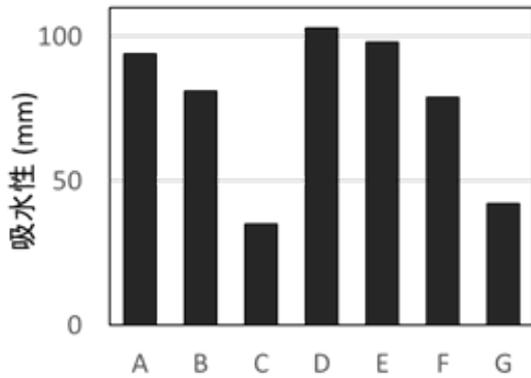


図 2 吸水性 (バイレグ法)

および高湿環境下(95% R.H.)における各試料の含水率を示す。含水率は、何らかの生地加工を施している場合を除き、組成繊維の吸湿性能に起因することから、各試料の吸湿性能は、親水性繊維である綿や Modal の混用率とほぼ一致している。すなわち、綿ちぢみ肌着 (試料 E、F) は市販肌着に比べて吸汗性が高い肌着であることがわかる。経糸に PET を用いた綿/PET ちぢみは (試料 G)、従来の綿 100% ちぢみ生地 (試料 E、F) に比べて含水率は半減する。

一方で、バイレグ法による生地の吸水性能をみると (図 2)、疎水性繊維である PET を含む試料 B や試料 D は、綿 100% 素材 (試料 A、E、F) とほぼ同等もしくはそれ以上である。また、綿 100% 素材であっても試料 E と試料 F の吸水性能は異なる。このことから、吸水性能は、組成繊維の親水性能の影響だけではないといえる。ここで、図 3 は、生地表面に 0.1cc の水滴を滴下後、60 秒後の水分拡散の様子を示したものである。綿ちぢみ生地 (試料 E、F) は、ニット

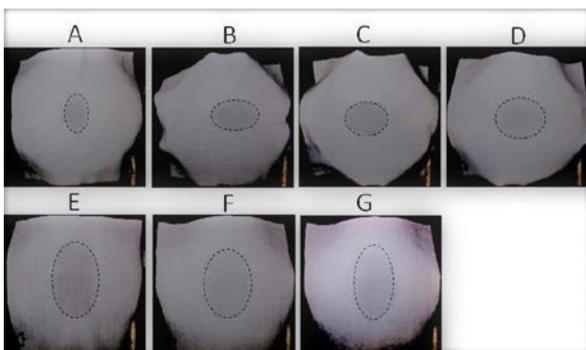


図 3 水分拡散の様子

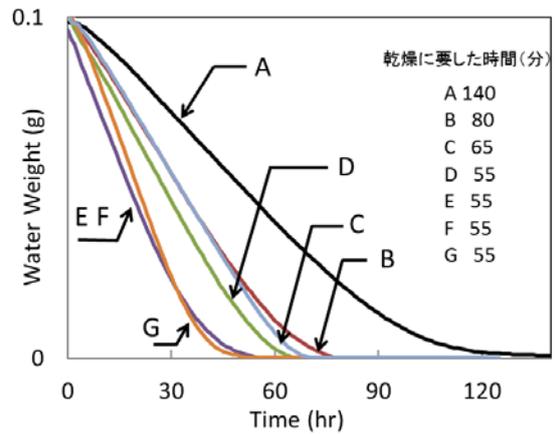


図 4 0.1cc 水の乾燥時間

ト生地である試料 A から D に比べて滴下直後からシボ方向である縦方向に楕円状に素早く拡散していることがわかる。試料 A と試料 E、F を比較すると、ともに綿 100% 組成であるにもかかわらず、生地拡散の様子は大きく異なっている。すなわち、水分拡散のしやすさとバイレグ法による吸水性能は一致しない。これは、バイレグ法は生地が水分を吸い上げる能力や早さを評価するのに対して、本実験は生地表面での水分の移動のしやすさを評価しており、水分拡散のしやすさは、生地表面の形状による影響が大きいと考察される。

前述のように、吸湿性や吸水性は肌着にとって重要な性能と認識されてきたが、近年の夏用肌着は、速乾性に代表されるように、吸湿または吸水した水分 (汗) が移動拡散により素早く乾燥することが重要な機能と考えられている。

図 4 は、0.1cc 滴下水の乾燥に要する時間を示す。縦軸は水分量、横軸は時間である。また、表内の数値は、乾燥に要した時間である。綿ちぢみ生地 (試料 E、F) は、ニット肌着生地 (試料 A から D) に比べて乾燥に要する時間が短いことから、速乾性に優れていることがわかる。これは、ちぢみ生地は構成糸が経緯方向に直線的に交錯する織物のため、隣り合った構成糸間にできる溝に沿って水分が移動拡散しやすいためであり、とくに、ちぢみ生地は一般的な織物に比べて凹凸が多く、水分を移動しやすい形状であり高い吸水性能を示すと考えられる。

ここで、綿 100%ちぢみ生地（試料 E,F）と経糸に PET を用いた綿/PET ちぢみ生地（試料 G）を比べると、乾燥に要する時間はほぼ同等であり、PET による速乾性の向上効果は見られない。これは、構成繊維の種類に関係なく、水分が凹凸形状により生地縦方向に拡散することで、綿ちぢみと同様の乾燥性を示したと考えられる。

通気性も、速乾性に大きな影響を及ぼす要因の一つであることから、各試料の通気性を測定した（図 5）。

綿ちぢみ生地（試料 E、F）はニット生地に比べて比較的高い通気性能を有している。これは、ちぢみ生地はニット生地に比べて織物密度（構成糸の間隔）が粗いこと、すなわち生地が持つ空隙の面積が大きいことによると思われる。ただし、ニット生地は伸縮性を有するため、着用

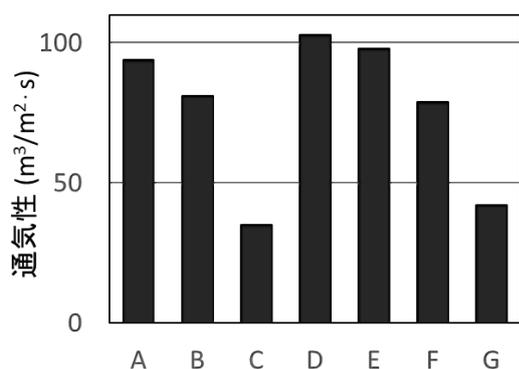


図 5 各試料の通気性

時の状態は生地が引きのばされる。これにより空隙面積が大きくなることから、通気性は向上すると考えられ、生地状態の測定結果だけでは一概に評価はできない。

#### 4. まとめ

本研究において、綿ちぢみ生地は水分拡散移動性や乾燥性に優れた素材であるが、実用時には Y シャツやポロシャツなどの外衣の影響により、速乾性が阻害されることが予想された。また、速乾性能向上を目的に PET 繊維を使用した綿/PET ちぢみ生地の試作を行い、生地物性の評価を行った結果、PET 繊維を用いた場合、市販の肌着生地と比較すると優れた速乾性を有するが、従来の綿 100% ちぢみ生地と比べて大きな速乾性向上効果は得られなかった。しかし、綿 100% ちぢみ生地と同等の水分拡散性を有する一方で、高湿下における生地の含水量は減少することから、発汗時の生地のベタつき感は大きく低減され、これにより快適感覚は向上すると予想される。

#### 謝辞

本研究の共同研究者である宮城教育大学の西川教授に多大な助言を頂いたことに深謝いたします。

# バーチャル仏壇アプリケーションの開発（第1報）

繊維・デザイン係 野上雅彦

## Development of Virtual Butsudan (Part 1)

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でいるところである。本研究ではPCやタブレットを活用した、IT社会に適応するまったく新しい形の仏壇である「バーチャル仏壇」アプリケーションを開発し提供することで、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、ついでには仏壇の売上につなげていくことを目的としている。本年度ではアプリケーションの設計開発に取り組み、基本機能を完成した。

### 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でいるところである。本研究ではPCやタブレットを活用した、IT社会に適応するまったく新しい形の仏壇であり、ナナプラス商品のカタログ機能をも併せ持つ「バーチャル仏壇」を開発し提供することで、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、ついでには仏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 10.11 (El Capitan)
  - Xcode 7.3.1
  - Objective-C
- 動作環境
  - iOS 6以降のiPadおよびiPhone

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5年前のバージョンであるiOS6までに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

アプリケーションは以下の三つの画面で構成している（図1）。

- Inori  
バーチャル仏壇アプリケーションのメイン画面で、仮想仏壇が表示され、ろうソクやお香に火をつけたり、おりんを鳴らすなど仮想的な仏壇体験ができる。
- Lineup  
ナナプラス商品を一覧表示し、ここで選択した商品が「inori」画面に表示される。
- Nanaplus  
ナナプラス商品や仏壇仏具に関する様々な情報を提供する画面。

これら三つの画面をタブバーを使用して切り替えることとした。

#### 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。

- ナナプラス商品写真  
仏具をセットした商品写真を撮影、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



Inori画面



Lineup画面



Information画面

図1 アプリケーションの画面構成

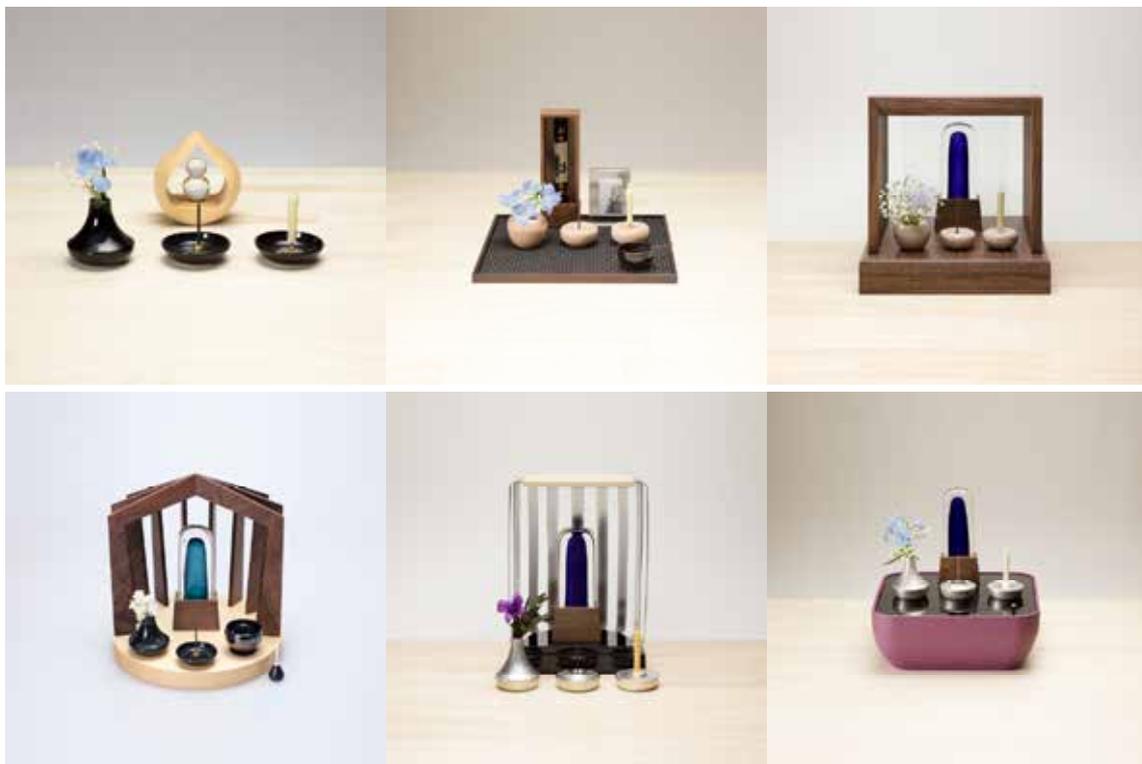


図2 ナナプラス商品写真例

エア型の画像へ加工して作成している (図2)。

- ロウソクの炎のアニメーション画像

実際のロウソクの炎の映像を加工し、背景が透明のPNG24画像を作成した。10コマ/秒のアニメーションを7秒分で70コマ分の画像を作成している (図3)。炎画像の切抜き加工は、Photoshopでバッ

チ処理することで効率化を図っている。

- 線香の煙のアニメーション画像

炎と同様に煙の映像を加工、約13秒ループの136コマ分の画像を作成した (図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



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

りんを鳴らすサウンドデータを作成した。

### 3. 3 プログラム開発

三つの画面の切り替えは、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、タップすることで線香とろうソクの着火や、おりんを鳴らすことが可能である。

すべての方向への画面回転と、AutoLayoutによるViewコンポーネントの配置を行うことで、iPadのマルチタスキングへの対応を行っている。

また、iPhone等狭い画面のデバイスで利用する場合、タブバーやタイトルバーの領域が仏壇画像を圧迫するため、タイマーまたは画面タップでタブバー及びタイトルバーをスライドアウト・インさせるようにしている。



図5 タブレット (iPad) で動作するアプリケーション画面

#### 4 まとめ

今年度で、基本的な機能の開発は完了した（図5）。彦根仏壇事業協同組合ナナプラスのメンバーにdeploygateを利用してアプリケーションのテストを行ってもらい、改良点を抽出を行っているところである。

残された課題は、遺影や戒名の入れ替え機能と、商品構成を自由にカスタマイズすることができる機能である。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利用の拡大が可能となる。

また、Information画面で提供する情報の充実については、ナナプラスのメンバーの協力をもらいながら進めていく予定である。

次年度にはアプリケーションの開発を完成させて、Appstoreでの配布を開始する予定である。

#### 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

# 鉛フリー銅合金の防食技術の開発（第2報）

## —CAC411の流水中における耐食性—

金属材料係 安田 吉伸  
機械システム係 水谷 直弘  
阿部 弘幸

### Development of Corrosion Control Technology of CAC411 (Part 2)

#### —Evaluation on Resistance to Erosion・Corrosion of CAC411—

YASUDA Yoshinobu, MIZUTANI Naohiro, ABE Hiroyuki

海水中で使用されるバルブで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。彦根バルブ産地において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 より同等以上であり、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、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を海水で用いるための腐食機構の解明および防食技術を開発することを目的に行った。今回は、銅合金において流水中で発生する腐食（エロージョン・コロージョン）について試験機を製作し CAC411 の耐エロージョン・コロージョン性について CAC406 と C3771（黄銅）と比較評価した。

#### 1. はじめに

銅合金は加工性や耐食性に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 JIS CAC406 は弁体や弁座、シール部材などバルブの主要部材に使われている。これは、鉛が銅合金鋳物の切削加工性や止水性向上に大きく寄与しているためである<sup>1)</sup>。また、バルブに組み込んだ後も、潤滑性があることから作動時の抵抗を低減したり、かじりを防止したりするなどの効果が期待できる。

しかし、強い腐食環境である海水においては耐食性が十分ではなく、比較的短期間で部材交換が必要である。そのため、耐久性が求められる部材では、より耐食性が優れているアルミ

ニウム青銅やステンレス鋼が用いられる。しかしながら、これらの材料は CAC406 に比べて高価である。

また、近年では、鉛は人体や環境への悪影響を及ぼすことからその使用に関して規制が強化されている。そのため、バルブ材料においてはビスマスやセレンなどの元素が添加された鉛フリー銅合金が開発されている<sup>2)4)</sup>。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他に例の無い硫化物を分散させた鉛フリー銅合金ビワライト（JIS:CAC411）を開発した<sup>1)5)6)</sup>。

これまでの CAC411 の腐食特性に関する研究において、CAC411 は CAC406 と同等以上の耐食性があることが明らかになっている<sup>7)10)</sup>。しかしな

がらこれまでの研究では静止した水溶液中の研究であり流水中の腐食挙動については十分に評価されていない。

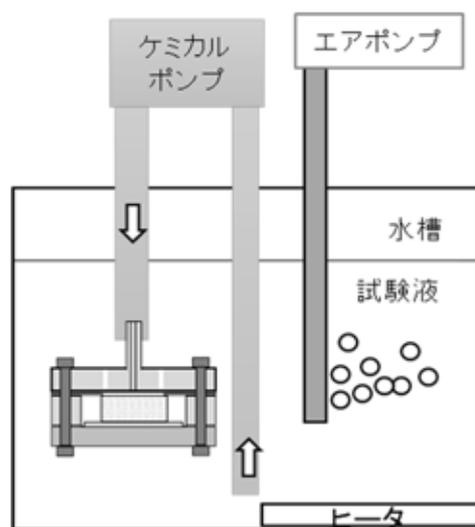
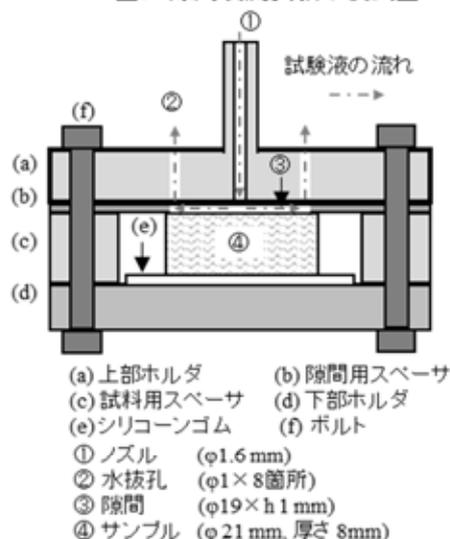
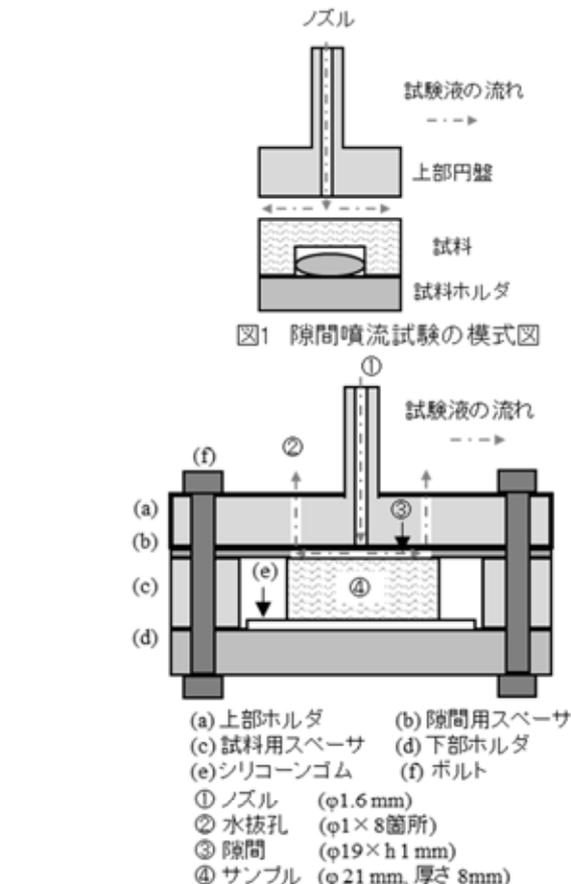
銅合金の耐エロージョン・コロージョン性を評価する手法として隙間噴流試験が実施されている<sup>3),11)-13)</sup>。そこで本研究ではまずこれまでの研究で実施されている隙間噴流試験を参考に試験装置を作製した。次にCAC411とCAC406およびエロージョン・コロージョンが発生しやすいC3771と作製した隙間噴流試験装置を用い比較評価した。

## 2. 実験方法

### 2.1 隙間噴流試験装置

従来から提案されている隙間噴流試験機<sup>3),11)-13)</sup>は、図1に示すとおり、上部円盤の底面と試料上面を平行に配置し隙間を形成し、円盤の中央に設置されたノズルから隙間内に試験液を吐出し、試料表面で乱流を起こすことでエロージョン・コロージョンを発生させる構造となっている。こ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るため、より単純な円盤状の試験片で試験ができるよう図2に示すような試料ホルダを作製した。

今回作製した試料ホルダは透明塩化ビニルおよびシリコーンゴムで製作された(a)~(e)の五つの部品をプラスチック製のボルト(f)で固定した構造をしている。上部ホルダ(図中(a))はホルダ中心にφ1.6mmのノズル(図中①)と水抜孔を同心円状に配置している。隙間用スペーサー(図中(b))は隙間および試験面積を調整するための部品である。穴径を変えることで試験面積を、板厚を変えることで隙間の高さを簡単に変更することができる。本実験では試験面をφ19mmの円状とし隙間の高さを1mmとした。試料はシリコーンゴム(図中(e))を間に挟んで下部試料ホルダの上に設置した。シリコーンゴムの枚数を変えることで試料上部の位置が試料用スペーサーよりわずかにでるようにした。試料ホルダをボルトで締め付けることでシリコーンゴムに反発力が発生し、試料と隙間用スペーサーとが密着するようにした。



ーサーとが密着するようにした。

図3に測定装置の概略図を示す。試料ホルダはホースを介してケミカルポンプと接続した後に、試験液が2L入った水槽の中に浸漬した。試験液は0.52~0.55 L/minの流量で水槽からケミカルポンプで汲み上げ試料ホルダの隙間を通過して水槽に

戻るように循環させて使用した。この時のノズル内の平均流速は約 4 m/s である。試験液はヒーターで 40 °C に保温しエアポンプで空気バブリングを行った 10 g/L CuCl<sub>2</sub> 水溶液を用いた。試験時間は 5 時間とした。

試料は鋳造により作製した CAC411、CAC406 および伸銅品である C3771 を使用した。表 1 に試料の化学組成を示す。試料の直径は φ21 mm であり、厚さ 8 mm とした。試験面は試験に供する直前に表面粗さ Ra が 2 μm 以下になるように仕上げた。試料の側面は絶縁テープにより保護した。

表1 銅合金試料の化学組成

試料	化学組成, (mass%)					
	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	-	-

エロージョン・コロージョンは試験前後の重量変化、最大浸食深さにより評価した。試験後の試料重量は超音波洗浄により腐食生成物を除去した後に測定した。最大浸食深さの測定には非接触式の 3 次元表面形状測定機 (KEYENCE 製 VR-3200) を使用した。

## 2. 2 隙間内の流体解析

本研究で作製した隙間噴流試験機の隙間内での試験液の動きを評価するため 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。解析はノズルの入口流量が 0.5 L/min となるように全圧を設定した。

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)

## 3. 結果および考察

### 3. 1 隙間噴流試験

図 4 に試験直後および腐食生成物除去後の試料表面を示す。試験直後の CAC411 および CAC406 には白緑色の腐食生成物に覆われていた。腐食生成物を除去した後の CAC411 および CAC406 はエ

ッチングされており、鋳造組織が観察された。一方 C3771 にはほとんど腐食生成物は見られず全面が赤色に変色し、脱亜鉛腐食をしていた。また、試料中心部に 2 重にリング状のくぼみが発生した。

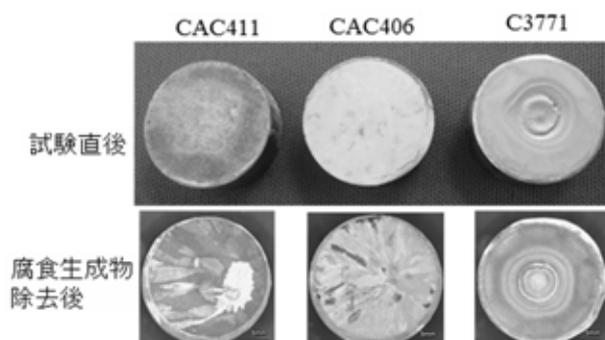


図4 隙間噴流試験後の試料表面

図 5 に CAC411 および CAC406 で形成された腐食生成物の X 線回折図を示す。いずれの腐食生成物も難溶性の CuCl および Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl が確認された。これらの難溶性腐食生成物がエロージョン・コロージョンの進行を抑制していると考えられる。

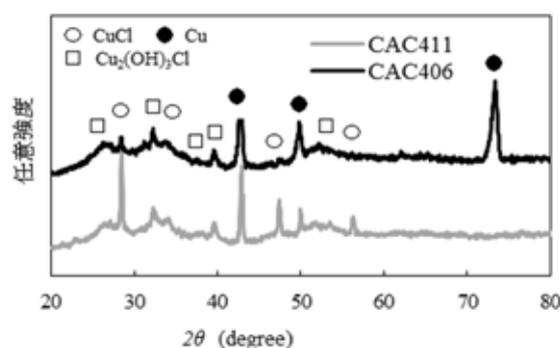


図5 CAC411およびCAC406に発生した腐食生成物のX線回折図

図 6 に腐食生成物除去後の断面形状を示す。CAC411 および CAC406 では、ほぼ平坦な形状であった。C3771 では中心から 1.0 および 3.0 mm の位置でくぼみが確認された。CAC411、CAC406 および C3771 の最大浸食深さはそれぞれ 96、71、865 μm であり、CAC411 と CAC406 ではほぼ同じ浸食深さであるのに対し C3771 は他の合金に比べて約 10 倍の浸食深さであった。また、CAC411、CAC406 および C3771 の重量減少量はそれぞれ

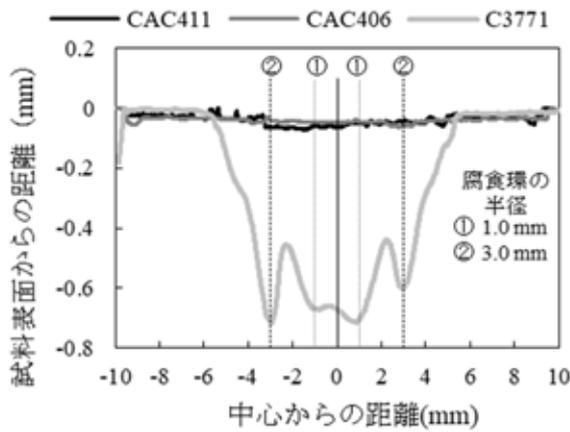


図6 隙間噴流試験後の試料の断面プロファイル

88、101、513 mg であり、CAC411 と CAC406 ではほぼ同じ腐食減量であるのに対し C3771 は他の合金に比べて約 5 倍であった。以上のことから C3771 では明確にエロージョン・コロージョンが発生しているが CAC411、CAC406 はほとんどエロージョン・コロージョンが発生していないと判断される。一般的にすずが添加された青銅合金ではエロージョン・コロージョンが発生しにくく、ほとんどすずを含んでいない黄銅合金ではエロージョン・コロージョンが発生しやすいと言われており、本研究でも同様の結果となった。

### 3. 2 隙間内の流体解析

図 7 に入口流量の時間変化を示す。0.02 s 以降の入口流量は十分安定しており、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考察する。

図 8 に 0.15 s までの解析結果を時間平均した流速分布を示す。断面方向(上図)に注目すると、流体

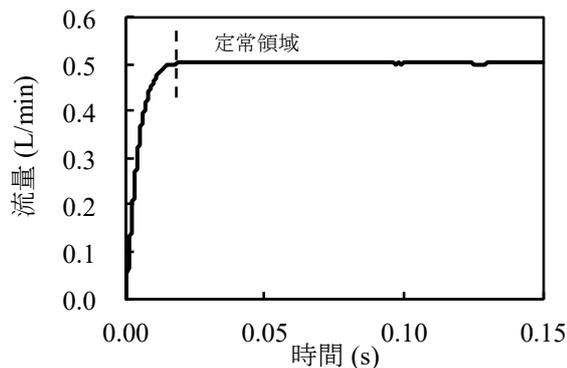


図7 入口流量の時間変化

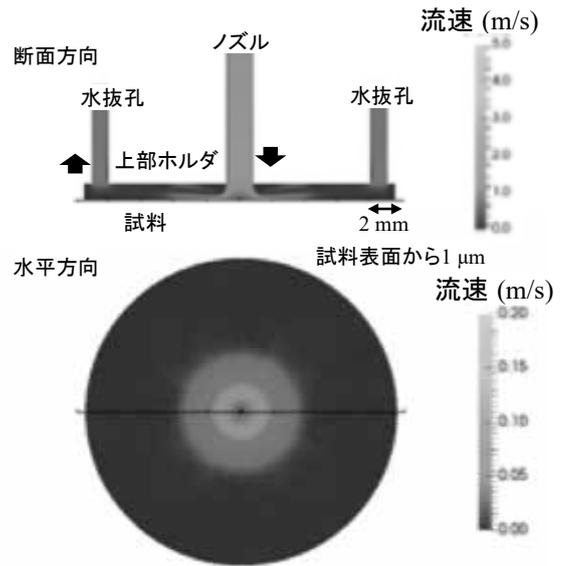


図8 隙間内における平均流速分布

はノズルから吐出されると放射状に広がり、ノズル中心から水平方向に約 1~3 mm の位置では比較的速い流速が維持されていた。ノズル中心からの距離が 3 mm 以上離れると流速は著しく減少した。水平方向(下図)に着目すると試験液の流速はリング状に分布していることがわかる。

エロージョン・コロージョンの発生は流れによるせん断的な力と乱流に起因す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<sup>11)~13)</sup>。そこで、試料表面に作用するせん断応力と、試料表面近傍の乱流エネルギーについて解析を行った。試験器内の試験液の流れは時間により大きく変動するため、時間平均値を用いて評価した。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 により算出した<sup>14)</sup>。

$$\tau = (\mu + \mu_t) \sqrt{\left( \sqrt{\frac{\partial U_x}{\partial z} + \frac{\partial U_z}{\partial x}} \right)^2 + \left( \sqrt{\frac{\partial U_y}{\partial z} + \frac{\partial U_z}{\partial y}} \right)^2} \quad (1)$$

$\tau$  : 試料表面に平行に作用するせん断応力

$\mu$  : 粘性係数

$\mu_t$  : 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

$U_x, U_y, U_z$  : 流速の各方向成分

図9に中心からの距離とせん断応力および乱流エネルギーとの関係を示す。せん断応力では中心から1.2mmにピークが発生しており、これは図6におけるC3771の中心から1番目のくぼみ発生位置(1.0mm)とほぼ同じ位置であった。したがって、中心から1番目のくぼみは、せん断応力の影響を受けていると考えられる。乱流エネルギーのピーク位置は中心から3.2mmの位置であり、これは図6のC3771における中心から2番目(3.0mm)の位置に発生するくぼみとほぼ同じであった。したがって中心から2番目の位置のくぼみは乱流エネルギーの影響を受けていると考えられる。松村らの研究<sup>11)</sup>において内側に発生するくぼみはせん断応力の外側に発生するくぼみは乱流の影響を受けていると言われており、本研究結果と合致した。

次年度以降は流速を速くし、乱流を大きくした時の影響を検討する予定である。

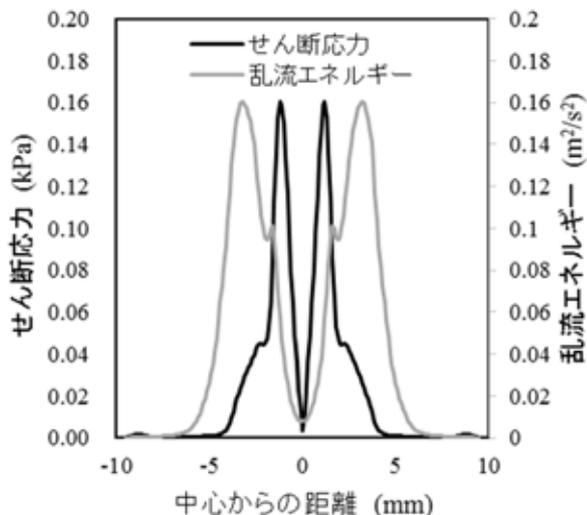


図9 試料直上における時間平均したせん断応力と乱流エネルギーの分布

#### 4. まとめ

CAC411の耐エロージョン・コロージョン性を評価するため、隙間噴流試験装置を作製し評価を実施した。その結果、エロージョン・コロージョンが発生しやすいといわれているC3771では明確なエロージョン・コロージョンが発生したが、CAC411ではCAC406と同様に明確なエロージョ

ン・コロージョンは発生しなかった。

#### 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)を活用して実施しました。

また、3次元表面形状測定については関西大学、春名匠教授、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: 鑄造工学 81, 2009, p650-660
- 2) 岡根利光: 鑄造工学 82, 2010, p740-750.
- 3) 山田浩士, 山本匡昭, 岡根利光, 上坂美治, 後藤佳行, 伊藤智樹: 鑄造工学, Vol.87,2015,p.830-835.
- 4) 日本工業規格 JIS H5120
- 5) 阿部弘幸, 丸山徹, 野洲拓也, 松林良蔵, 小林武: 鑄造工学 81, 2009, p661-666.
- 6) 丸山徹, 阿部弘幸, 松林正樹, 丸直樹, 明石隆史, 橋徹行, 小林武: 鑄造工学 81, 2009, p667-673.
- 7) 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.
- 8) 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.
- 9) 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.
- 10) 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.
- 11) 松村昌信, 岡良則, 横畑英明: Boshoku Gijutsu, 35, 1986, p706-711.
- 12) 村上盛紀, 矢吹彰広, 松村昌信: Zairyo-to-Kankyo, 52, 2003, p539-544.
- 13) 山田浩士, 山本匡昭: 銅と銅合金 54, 2015, p119-124.
- 14) F. Nozaki: OPENROAM の壁関数, <https://www.slideshare.net/fumiyanozaki96/openfoam-36426892>

# 銅合金中のリサイクル障害物質（ビスマス）の

## 現場簡易分析方法の開発

金属材料係 安田 吉伸、佐々木宗生

### Development of Easy Analysis Method of Recycle Obstacle Substance (Bismuth) in Copper Alloys

YASUDA Yoshinobu, SASAKI Muneo

銅合金において鉛は、有用な金属として多用されてきたが、鉛は有害性であることから近年その使用が規制されつつある。そのため、鉛の代わりにビスマスなどが添加された鉛フリー銅合金が複数開発されている。現在はまだ、鉛入りの銅合金と鉛フリー銅合金とが併用されている。そのため、ビスマスと鉛が混ざり銅合金スクラップの価値を低下させる恐れがある。本研究では、加工時や製品の廃棄時に銅合金中にビスマスが存在するかどうかを、高価な分析装置を使用せず簡易に測定する手法とし比色法を検討した。その結果、銅合金中のビスマスを検出する手法としてチオ尿素を用いた吸光度測定が有効であった。

#### 1. はじめに

銅合金において鉛は、鑄造欠陥の抑制、切削加工性の向上などに有効であることから、青銅や黄銅などの銅合金において多用されてきた。しかし、鉛は環境や人体に有害であることから近年その使用が規制されつつある。そのため、鉛の代わりにビスマスなどが添加された銅合金が複数開発されている<sup>1-3)</sup>。現在はまだ、鉛入り銅合金と鉛フリー銅合金とが併用されている。そのため、鑄造工程や切削工程、廃棄工程などの各工程で鉛とビスマスが混ざってしまう恐れがある。混ざってしまった鉛とビスマスは分離が困難であり、また鉛とビスマスが混ざった銅合金は脆化する<sup>3)</sup>などの悪影響が現れるため、銅合金の価値が低下する。したがって、鉛とビスマスの混合を防ぐことが必要である。鉛とビスマスの混合を防ぐためには加工前に材料を分離しておくことが有効である。しかし、ビスマス入り銅合金と鉛入り銅合金とを見分けるため

には蛍光 X 線分析装置などの高価な分析器が必要である。

そこで本研究では、銅合金中にビスマスがあるかどうかを高価な分析装置を使用せず簡易に測定する手法を開発し、ビスマス系銅合金の他銅合金への混入を防止し、銅合金のリサイクルを促進することを目的とする。

分析方法として、本研究では試薬を混ぜることで発色し、その色の濃さから対象物質の濃度を分析する比色法を試みた。ビスマスは酸性溶液中でチオ尿素と錯体を形成し、黄色に発色することが知られている<sup>4)</sup>。また、アルミニウム及びアルミニウム合金中のビスマスの分析においてチオ尿素を用いる手法が JIS H1364 として規定されている。そこで、本年度は銅合金中のビスマスについてチオ尿素による比色法が有効であるかを検討した。また、ビスマス系鉛フリー銅合金からビスマスを水溶液中に抽出する手法についても検討を行った。

## 2. 実験方法

### 2. 1 チオ尿素およびビスマス濃度と吸光度の関係

ビスマス水溶液は、硝酸ビスマスとビスマス濃度が 1000 ppm になるように濃度が約 10 mass% の硝酸水溶液を用いて溶解して作製した。種々の濃度のビスマス標準試料は、本ビスマス水溶液を希釈して作製した。チオ尿素水溶液は 0.1、1.0、5.0、10 mass% の 4 種類を作製した。ビスマス水溶液 5 mL に対しチオ尿素 1 mL になるように試験管内で混合した。吸光度は分光光度計を用いて波長 400 nm から 700 nm の範囲で測定を行なった。

銅合金中の主要成分として銅、すずおよび亜鉛がある。そこで、銅、すずおよび亜鉛と鉛がチオ尿素と反応して発色するかどうかを調べた。各元素は原子吸光分析用 1000 ppm 標準試料を希釈して銅、すずおよび鉛は 100 ppm、亜鉛は 80 ppm の水溶液を作製しビスマスと同様に分析を行った。

### 2. 2 酸・アルカリによる銅合金中のビスマス抽出法

試料はビスマス系鉛フリー青銅 CAC901 をボール盤で切粉状に加工して用いた。エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置を用いて FP 法で測定した CAC901 の化学成分を表 1 に示す。抽出液は表 2 の 5 種類を用いた。CAC901 の切粉 0.5 g を抽出液 50 mL に浸漬し、振とう機を用いて 30 min 室温で抽出した。抽出液は ICP 発光分光分析装置で銅、亜鉛、すずおよびビスマス进行分析した。また 2.1 と同様にチオ尿素を用いた吸光度分析を行った。

表 1 試料(CAC901)の化学成分

	Cu	Sn	Zn	Bi
化学成分 (%)	90	6.1	5.1	0.5

表 2 抽出CAC901中のビスマスの抽出に用いた酸・アルカリ

	pH	濃度 (%)	
硝酸	0.8		1
塩酸	0.6		1
硫酸	0.8		1
クエン酸三ナトリウム	8.3		1
硝酸+クエン酸三ナトリウム	0.9	硝酸	0.5
		クエン酸三ナトリウム	0.5

## 3. 結果および考察

### 3. 1 チオ尿素およびビスマス濃度と吸光度の関係

図 1 にビスマス濃度 100 および 1000 ppm の水溶液に種々の濃度のチオ尿素を加えた時の吸光度曲線を示す。ビスマス濃度 100 ppm および 1000 ppm の水溶液に 0.1 mass% のチオ尿素を加えた水溶液は無色であり、吸光は確認されなかった。1.0 mass% 以上の濃度のチオ尿素をビスマス水溶液に加えると黄色に呈色し短波長側に吸光が見られた。100 ppm のビスマス水溶液に 10 mass% のチオ尿素を加えた時に 462 nm で吸光度のピークが発現した。1000 ppm のビスマス水溶液では 5.0 mass% チオ尿素を加えた時には 462 nm、10 mass% のチオ尿素を加えた時は 489 nm に吸光度のピークが発生したが、吸光度が装置の測定上限の 4 に近い値であった。

図 2 にチオ尿素 10 mass% を 1 から 100 ppm までの種々の濃度のビスマス水溶液に加えた時の

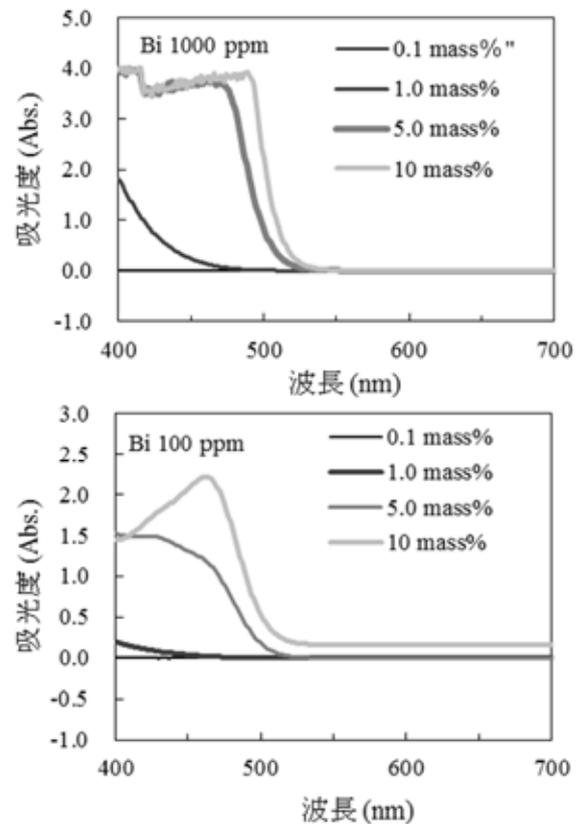


図1 チオ尿素濃度の違いによる吸光度曲線の変化

吸光度曲線を示す。いずれも 462 nm における吸光度のピークを示した。図3にビスマス濃度と 462 nm の吸光度との関係を示す。ビスマス濃度と吸光度とは直線性を有しており、相関関数  $R^2$  は 0.9997 であった。以上の結果から 10%チオ尿素を用いればビスマス濃度が 1 から 100 ppm の範囲では定量分析が可能であると考えられた。

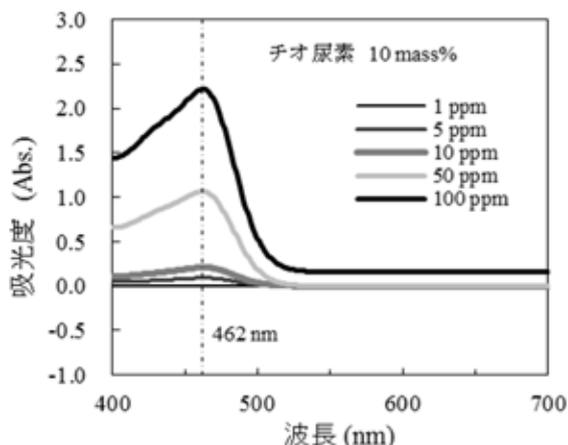


図2 ビスマス濃度の違いによる吸光度曲線の変化

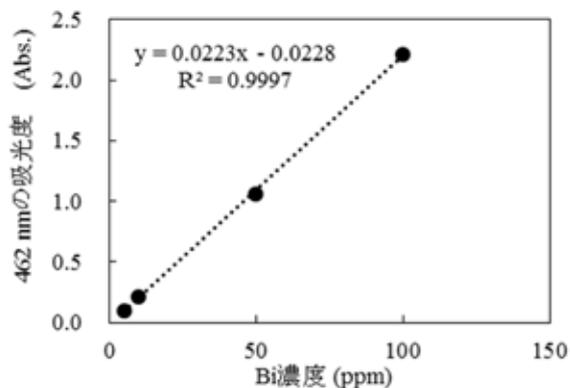


図3 ビスマス濃度と吸光度ピークの関係

図4に銅、すず、亜鉛、鉛およびビスマスの吸光度曲線を示す。銅、亜鉛および鉛はほとんど吸光度を示さなかった。すずは短波長側にビスマス濃度 1 ppm の場合に近い弱い吸光を示した。銅、すず、亜鉛、鉛が 80 または 100 ppm であるのに対して 5 ppm のビスマスの方が吸光度は大きかった。したがって、ビスマスの分析に対する銅、すず、亜鉛および鉛の妨害は大きくないと考えられた。

### 3. 2 酸・アルカリによる銅合金中のビスマス抽出法

図5にCAC901の金属組織写真を示す。銅合金中にビスマス粒子が晶出していることを確認した。

図6に種々の抽出液で抽出したCAC901の金属成分を示す。塩酸を除いていずれも銅よりビスマスの方が優先的に溶出していた。ビスマスは銅に

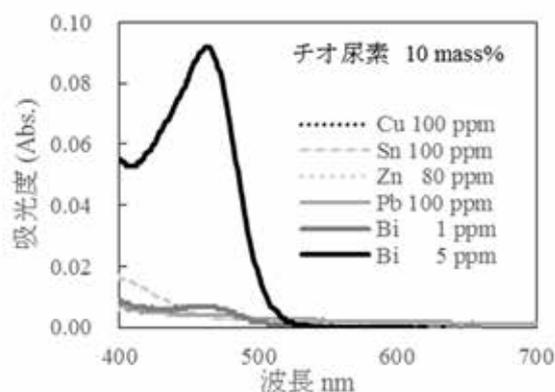


図4 銅合金成分の吸光度曲線

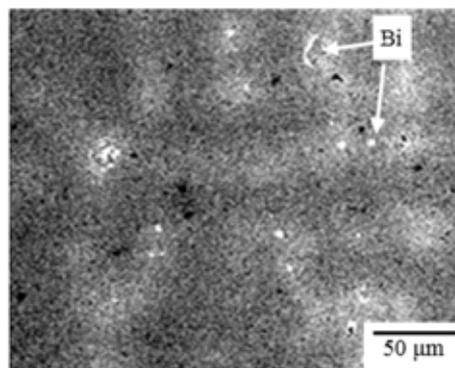


図5 CAC901の金属組織写真

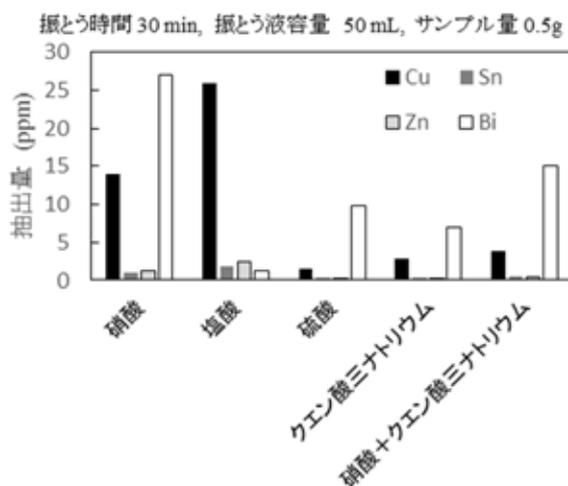


図6 CAC901の中の金属成分の抽出量

比べ卑な金属であり<sup>5)</sup>、また CAC901 表面に現れた銅合金のマトリックスに対してビスマス粒子の面積が著しく小さいため、銅マトリックスとビスマス粒子とが局部電池を形成し、ビスマスに大きな溶解電流が流れたため優先的にビスマスが溶解したと考えられる。一方、塩酸中では不溶性の BiOCl を形成し<sup>5)</sup>、溶液中への溶解が抑制されたと考えられる。ビスマスの抽出量は硝酸が一番多く、ついで硝酸+クエン酸三ナトリウム、硫酸、クエン酸三ナトリウムの順であった。

図7に各抽出液の吸光度曲線を示す。硝酸および硫酸の吸光度曲線は S/B 比が高く、硝酸+クエン酸三ナトリウム水溶液はバックグラウンドが高くなった。クエン酸三ナトリウムおよび塩酸ではピークが見られなかった。したがって、硝酸、あるいは硫酸が抽出に適していると考えられた。

図2で作製したビスマスの検量線を用いて硝酸で抽出したビスマスの濃度を計算するとビスマス濃度は 20 ppm であり、ICP 発光分光分析装置で測定したビスマスの値 27 ppm に比べて若干低い値

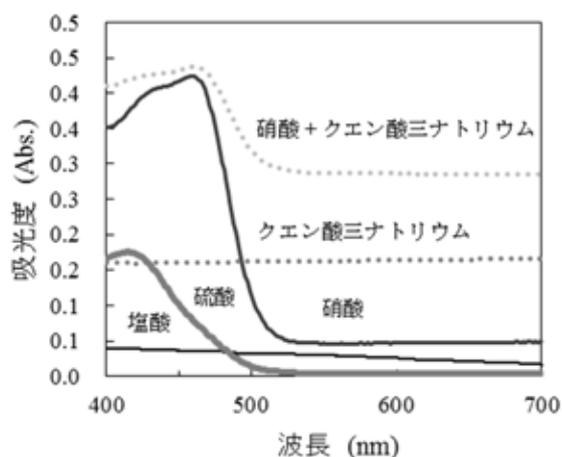


図7 CAC901からの抽出液の吸光度曲線

であった。図2で測定した水溶液では硝酸濃度が抽出液と比べて高かった。そのため、硝酸濃度も吸光度に寄与している可能性がある。

#### 4. まとめ

チオ尿素を用いた吸光度法によりビスマスの検出および濃度測定を検討した。その結果、下記のことことが明らかになった。

- ① チオ尿素とビスマスの水溶液を混合することで黄色に呈色することが確認された。
- ② チオ尿素 10 mass%を用いることで1~100 ppmの濃度範囲で462 nmに吸光度のピークが発生した。
- ③ 462 nmの吸光度ピークはビスマス濃度の増加にともない直線的に増加した。
- ④ チオ尿素による呈色の強さを比較すると銅、すず、亜鉛および鉛に対しビスマスは濃い色であった。
- ⑤ ビスマス系鉛フリー銅合金 CAC901中のビスマス濃度を抽出するためには硝酸あるいは硫酸が適していると考えられた。

#### 文献

- 1) 岡根利光, 鑄造工学, 2010, Vol. 82, p.740-745.
- 2) 奥村功, 村田秀明, 2009, Vol. 81, p.625-629.
- 3) 特許 PCT/JP2013/060652.
- 4) 林謙次郎, 佐々木義明, 田頭昭二, 生田尚子, 分析化学, 1980, Vol. 29,785-790.
- 5) 梅津良之, 鈴木信一郎, 日本鉱業会誌, 1961, Vol.77, p.1087-1093.

# 新規レアメタルフリー化合物太陽電池に関する研究（第3報）

金属材料係 佐々木 宗生  
安田 吉伸

## Fabrication of Rare Metal Free Solar Cell (Part 3)

SASAKI Muneco, YASUDA Yoshinobu

次世代化合物太陽電池として期待される  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  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。大面積化を見据えて、前駆体合金めっきのめっき浴安定性と表面状態制御について、最適な条件を見出した。導電層を表面に持つ基板上に Cu、Zn、Sn からなる合金層を形成し、電気化学的に硫化することにより S 導入量の向上を図った。

### 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<sup>1)</sup>。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。それらの取り組みの中でも、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、比較的安価な原料と製造装置で生産が可能なめっき技術を用いた光吸収層形成技術を開発する。原料としてCu、Zn、Sn、Sと比較的地球上に多く存在するものを用いることから省資源の点からも有意な方法となる。また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、大面積の樹脂フィルム上への太陽電池形成を見据えて、昨年度の研究成果をもとに、前駆体形成用の合金めっき浴の安定化と形成合金めっき層の表面状態の向上を図った。また電気化

学的硫化法により、硫黄導入量の向上を図った。

## 2. 実験

### 2. 1 Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> 化合物太陽電池

本研究では、次世代太陽電池として期待される Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> (CZTS) 光吸収層を対象とする。CZTS は図 1 に示すようにジンクブレンド構造、ケステライト構造、スタナイト構造を持つ半導体である。バンドギャップが 1.5eV の直接遷移型半導体であり、遷移型、バンドギャップともに太陽電池に適している。また Cu-In-Ga-Se (CIGS) 系化合物太陽電池と異なり、レアメタルを用いないことから次世代太陽電池の最有力候補として研究が進められている。

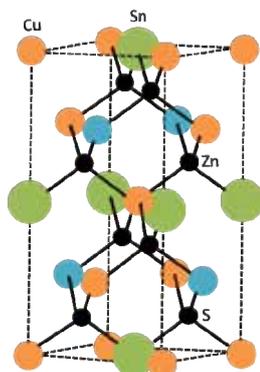


図 1 CZTS の結晶構造<sup>2)</sup> 図はケステライト構造、図中の Cu を Sn、Sn を Zn、Zn を Cu に替えたものがスタナイト構造を示す

CZTS は現在他の化合物太陽電池と同じく、真空を用いた蒸着法と高温硫化水素雰囲気下での硫化法の組み合わせにより作製されている<sup>2), 3)</sup>。気相法以外にも印刷法、塗布法、めっき技術などによる作製方法も検討されているが、硫化は上記と同じく高温の硫化水素雰囲気下で行われており、変換効率および基材選択性の面から CIGS 太陽電池に替わるものにはなりえていない<sup>4), 5), 6)</sup>。

本研究では、CZTS の高効率化と低製造コスト化を目指すとともに、CZTS および太陽電池の用途拡大をめざし、昨年度に引き続き、樹脂フィルム上へのめっき技術による形成技術を検討した。

### 2. 2 Cu-Zn-Sn (CZT) めっき

化合物太陽電池の大面積形成を見据え、CZTS 光吸収層の硫化前駆層となる CZT の合金めっき浴の安定化を検討した。基板には、フッ素ドーパ酸化スズ (FTO) / ガラスを用いた。昨年度の研究結果から、めっき浴の安定性に問題があり、時間の経過とともに白濁・沈殿が発生することがわかっている。大面積化には比較的長時間のめっき時間が必要であり、めっき途中で白濁・沈殿が発生すると均一な CZT 層の形成が困難になる。今年度は、大面積化を実施する全段階としてこれらめっき浴の不安定性の解決法を検討した。昨年度検討しためっき浴成分およびめっき条件を表 1、表 2 に示す。

表 1 CZT 前駆層のめっき浴調整条件

金属源	銅	ピロリン酸銅
	亜鉛	硫酸亜鉛
	錫	塩化スズ
錯化剤	ポリリン酸塩	
pH 値	7~8	
添加剤	1~6ml/L	

表 2 CZT 前駆層のめっき条件

作用極	FTO/ガラス
参照電極	Ag/AgCl ダブルジャンクション
対極	Pt
電位	-1.75V (VS Ag/AgCl)
温度	55°C
めっき時間	20 分

めっきにはポテンショ・ガルバノスタット (北斗電工株式会社 HZ-7000 およびブースター HZAP1230) を用いた。

めっき後、窒素中 350°C で 30 分の後熱処理を行った。

次に、めっき浴の安定化を目指し、表3に示すように表1の浴に有機物質を追加する方法を検討した。めっき条件およびその後の後熱処理等は昨年度条件と同じ条件で行った。

表3 CZT浴の安定化条件

金属源	銅	ピロリン酸銅
	亜鉛	硫酸亜鉛
	錫	塩化スズ
錯化剤	ポリリン酸塩	
pH値	7~8	
添加剤	1~6ml/L ポリエーテル、アルデヒド	

### 2. 3 Cu-Zn-Sn (CZT) 層の硫化

2. 2で形成した前駆層の硫化条件を表4に示す。硫化方法として昨年度と同様、めっき同様の方法を用いる電気化学的に導入する方法を用いた。

電気化学的硫化は電解液に浸漬後、めっきと同じくポテンショ・ガルバノスタット（北斗電工株式会社 HZ-7000 およびブースターHZAP1230）を用い一定電圧を印加することにより行った。

硫化処理ののち、自然乾燥後、窒素雰囲気中で550℃、60分の加熱処理を行った。

表4 CZTの硫化条件

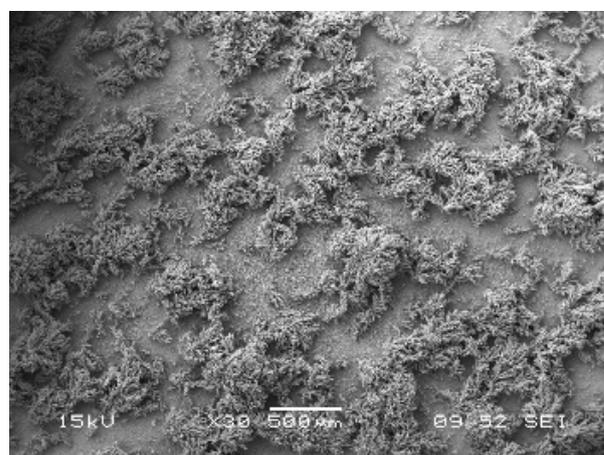
電解液濃度	硫化ナトリウム (Na <sub>2</sub> S・9H <sub>2</sub> O) 0.16 mol/l
pH	12
作用極	CZT/Cu/PET
参照極	Ag/AgCl
対極	Pt
電位	1.75 V (VS Ag/AgCl)
温度	25℃
硫化時間	10 min

### 2. 4 Cu-Zn-Sn-S (CZTS) 層の評価

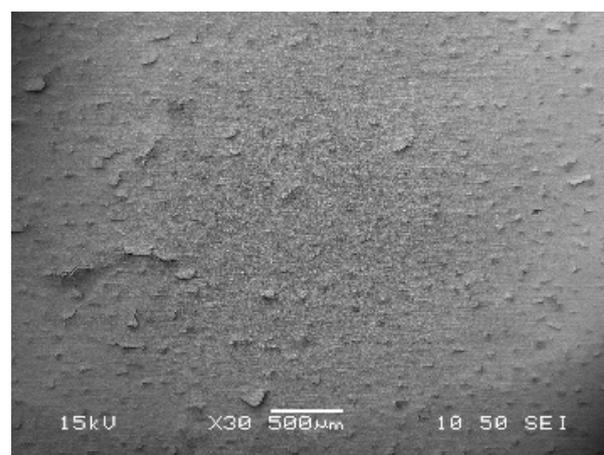
めっきおよび硫化後、エネルギー分散型の電子線マイクロアナライザー (EDAX、Genesis2000) および X線回折 (株式会社リガク、RINT-2200V/PC) による評価を実施した。

### 3. 結果および考察

表1に示すめっき浴を表3に示す浴に変更することにより、時間経過による白濁・沈殿の発生を抑制することが可能となった。まためっき回数も2~3倍に増加したため、昨年度と比較して、大面積化に適しためっき浴の作製が可能となった。



(a)



(b)

図2 (a)安定化前のめっき浴で形成しためっき表面膜 (b)安定化しためっき浴で形成しためっき表面 (a)では表面に羊歯状異物の析出が認められ、膜表面の均一性に問題があると考えられる。

まためっき浴の安定性に伴い、形成めっき層の

表面の安定性の向上も図った。図 2(a)及び(b)に表 1 および表 3 のめっき浴で作製した前駆層の電子顕微鏡写真をそれぞれ示す。図 2(a)ではめっき表面に羊歯状の異物が析出しており、めっき表面の安定性に問題がある。図 2(b)では、図 2(a)の表面と比較して、表面状態が平滑であり、安定な表面が形成されている。昨年度の結果では、表面状態が図 2(a)に示す状態であったため、基板との密着性および膜表面の割れに問題があり、安定な膜形成が困難であった。今年度開発しためっき浴により膜の剥離と割れが低減され、安定な膜形成が可能となった。めっき浴の安定性においては、銅供給源の錯体化が促進されたことが安定化につながったと考えられる。まためっき表面の平滑化では、添加剤として導入したポリエーテルおよびアルデヒドによりめっき時の異常成長が抑制されたためと考えられる。

図 3 に硫化後の X 線回折パターンを示す。図中の星印のピークが CZTS のピーク位置と一致する。これらのピークは ZnS や Cu<sub>2</sub>S などの異相とも重なるため、より詳細な解析が必要となる。また CZTS ピーク以外にも多くのピークが確認できる。硫化後の電子線マイクロアナライザーによる分析では、組成比がおおよそ Cu:Zn:Sn:S=2:1:1:2 であった。

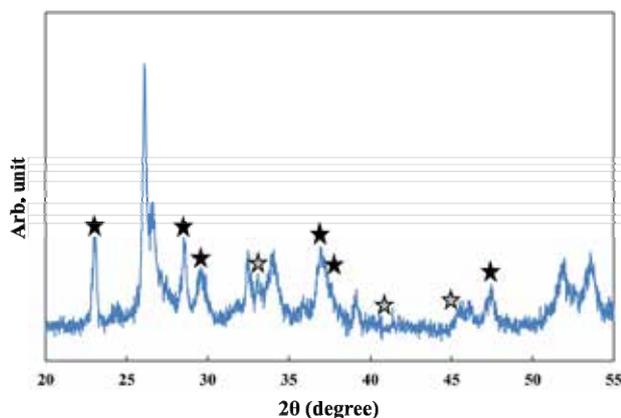


図 3 硫化後の X 線回折パターン ★は CZTS と一致するピークを示す

#### 4. まとめ

本年度の研究において、大面積化を見据えたためめっき浴の安定化と表面状態の平滑化を実施、大面積化に適しためっき浴の安定性を向上させることを可能とした。まためっき浴の安定化に伴い、膜表面の平滑を向上させ、膜の剥離や割れの低減を可能にする技術を開発した。

今年度は CZTS の低温形成に関しては検討していない。今年度の結果をもとに、CZTS の低温形成を促進させるとともに、硫黄導入量の向上、析出する異相の抑制を目指す。

#### 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) 市村正也. 太陽電池入門. オーム社, 2012, p121
- 3) 中田時夫. CIGS 太陽電池の基礎技術. 日刊工業新聞社, 2010, p101-112
- 4) E. M. Mkawi, et al.. Int. J. Electrochem. Sci.. 8, 2013, 359-368
- 5) Y. YEH, et al., Chalcogenide Letters Vol. 10. No.12, 2013, p565-571
- 6) A.Ennaoui, et al., Thin Solid Films 517, 2009, p2511-2514

# 平成28年度 研究報告書

発行日：平成30年(2018年)1月  
編集兼発行：滋賀県東北部工業技術センター  
印刷：モリワキ印刷(東近江市上南町313-1)

■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

