

ISSN 1884-1813

平成 2 7 年度

研究報告書



滋賀県東北部工業技術センター

目 次

環境調和技術担当

1. プラスチックの濡れ性に関する研究 1
ー無水マレイン酸変性によるポリプロピレンの濡れ性向上ー
2. 地域バイオマスからつくる蓄電池材料の開発 5

繊維高分子担当

3. 天然繊維の機能化に関する研究（第2報） 9
4. 高島ちぢみの快適性に関する研究 15
ー綿ちぢみ生地と市販肌着生地の物性比較ー
5. テキスタイルデータベースの開発（第2報） 19
6. 天然繊維を用いた新素材の試作開発 24

機械・金属材料担当

7. 超精密・微細切削加工技術の開発（第4報） 30
ー左ねじれ工具による仕上げ効果ー
8. 放電プラズマ焼結による機能性セラミック焼結技術の開発 36
ー各種機能性セラミックの材料組織におよぼすSPS焼結条件の影響ー
9. 鉛フリー銅合金の防食技術の開発 46
10. 新規レアメタルフリー化合物太陽電池に関する研究（第2報） 52

C O N T E N T S

Environment conscious technology

1. Improvement of Wettability of Polymer 1
—Improvement of Wettability of Polypropylene by Grafting Maleic Anhydride—
2. Development of Electrochemical Double Layer Capacitors from Biomass 5

Textile and Polymer

3. Reactivity of the Active Cyanuric Chloride immobilized on
Surface of Natural Protein Fiber (Part 2) 9
4. Study on Comfort of Takashima Crepe Cloth 1 0
—Comparison of Physical Properties between Cloth of Cotton Crepe and
Underwear on the Market—
5. Development of Textile Database (Part 2) 1 9
6. Development of New Fabrics Woven from the Ramie 2 4

Mechanics and Metal materials

7. Experimental Investigations on Micro-end-milling of
Hardened Die Steel (Part 4) 3 0
—Effects of Left Helix Tool for Finishing—
8. Development of Functional ceramics sintering techniques
by Spark Plasma Sintering 3 6
—Effect of Spark Plasma Sintering Condition on
Material Structure of Ceramics—
9. Development of Corrosion Control Technology of CAC411 4 6
- 1 0. Fabrication of Rare Metal Free Solar Cell (Part 2) 5 2

プラスチックの濡れ性に関する研究

－無水マレイン酸変性によるポリプロピレンの濡れ性向上－

環境調和技術担当 平尾 浩一

Improvement of Wettability of Polymer

－Improvement of Wettability of Polypropylene by Grafting Maleic Anhydride－

HIRAO Koichi

ポリプロピレンの濡れ性を上げるために無水マレイン酸変性及びその変性したポリマーの加水分解を行った。0.5~5.9wt%の無水マレイン酸により変性したポリプロピレンの接触角は約 85° ~88° と変性量を増しても濡れ性の向上は見られなかった。しかし、これを熱水で処理し、水中で保管することにより、無水マレイン酸の酸無水物が分解してカルボン酸が生じることにより、接触角が 60° 近くまで低下し濡れ性が大幅に向上することが分かった。また、二軸押出機で連続的に変性したもののについても濡れ性が向上していることから、工業生産可能な手法で濡れ性を向上させることが可能であることが分かった。

1. はじめに

熱可塑性樹脂は成形コストが安価であり、大量生産に適している。中でもポリプロピレンは耐熱性が 100℃を越え、化学的にも安定であり、安価な熱可塑性樹脂の 1 つであるため幅広い用途で大量に使われている。しかし、表面の濡れ性が低いことから塗装、印刷、接着などを行うことや、水用のフィルターなど親水性が求められる用途に適用するためには、表面処理や樹脂自体の改質が求められる。

これまでも、コロナ放電¹⁾、フレイム処理²⁾、化学処理³⁾、プライマー処理⁴⁾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。昨年度は、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について検討し濡れ性を上げることに成功した⁵⁾。しかし、表面処理の後処理の工程が多くなるとコストがかかることから、さらにコストを下げ

る方法が求められる。

一方、ポリプロピレンは、無水マレイン酸と過酸化化物と共に加熱混練することにより、無水マレイン酸で変性できることが知られている⁶⁾。無水マレイン酸変性ポリプロピレンは、極性の小さなポリプロピレンと他のポリマーをブレンドするときに相溶しやすくするために用いられており、ポリプロピレンより濡れ性が高い。しかし、その濡れ性について系統的には調べられていない。そこで、本研究では無水マレイン酸変性と簡単な後処理で濡れ性を向上させることについて検討した。その結果、無水マレイン酸変性したポリプロピレンを成形後、熱水で処理することにより、表面の無水マレイン酸を加水分解して濡れ性を上げ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）ノブレン

AY564、ジクルミルペルオキシドは日本油脂（株）製のパークミル[®]D、無水マレイン酸とエタノールは和光純薬工業（株）製特級を用いた。また、シリカ粉末は、日本アエロジル社製の親水性フュームドシリカであるアエロジル 300（BET 法による比表面積 $300 \pm 30 \text{ m}^2/\text{g}$ ）、東ソー（株）製の沈殿法によるシリカ VN3 は、各メーカーから評価用に無償でご提供いただいたものを用いた。水は蒸留水を用いた。

2. 2 装置・手順

無水マレイン酸によるポリプロピレンの変性

バッチ式

（株）東洋精機製作所製の加熱混練装置であるラボプラストミル（容量 100cc）を用いて行った。スクリー速度 60rpm、180℃でポリプロピレンを加熱攪拌し、無水マレイン酸、ジクルミルペルオキシドの順で添加したのち 10 分間加熱攪拌した。シリカ粉末を添加するものは、10 分間の攪拌の後にシリカ粉末を加えさらに 10 分間攪拌した。

連続式

（株）テクノベル製の二軸押出機（スクリー径 15φ、L/D=45）を用いて行った。サンプル投入口からダイまで 7 段階で温度調節が可能であり、反応を速めるために初めの 3 ブロックを 200℃、次の 2 ブロックを 190℃、あとの 2 ブロックを樹脂の粘度を上げるために 180℃とした。

バッチ式、連続式いずれの場合も得られたサンプルをシートとするために、テクノサプライ社製の小型プレス G-12 型を用いた。離型剤は使用せず、サンプルをポリイミドフィルムで挟み、さらにそのポリイミドフィルムをステンレス板で 0.5 mm のスペーサーとともに挟み油圧計が 40MPa とするまで 200℃でプレスした。

測定

赤外分光スペクトルは、日本分光社製の FT/IR 6600 を用いてゲルマニウム結晶による ATR 法により測定した。水接触角の測定は、協和界面科学（株）製の DropMaster DM500 を用いて行った。

液滴の大きさは $1 \mu\text{l}$ 、サンプルに滴下 1 分後の液滴を $\theta/2$ 法により解析して接触角を得た。

3. 結果および考察

3. 1 無水マレイン酸変性ポリプロピレン

無水マレイン酸/ジクルミルペルオキシドの比を 2 に固定して、無水マレイン酸の割合を 0.5wt% から 5.9wt% と変えたときの無水マレイン酸変性ポリプロピレンの接触角を表 1 に示した。表 1 より、変性に用いた無水マレイン酸の量によらず、接触角は 85° から 88° 程度であり、変性量による濡れ性に変化はほとんど見られなかった。

表 1 無水マレイン酸変性ポリプロピレンの接触角

無水マレイン酸 (wt%)	接触角 (°)
0.5	85
1.0	88
2.0	88
5.0	85
5.9	85

無水マレイン酸の酸無水物を加水分解すればカルボン酸が生じることで濡れ性の改善ができると考え、表 1 のすべてのサンプルについて、精製水に浸し 100℃で 1 時間加熱した後、そのまま徐冷し 1 日放置した。図 1 は、加水分解処理する前後のサンプル表面の赤外分光スペクトルである。加水分解する前は酸無水物の C=O の伸縮振動による 1854 cm^{-1} のピークや 1774 cm^{-1} のピークが観測されているが、加水分解処理後では酸無水物によるピークが観測されなくなり、カルボン酸による 1704 cm^{-1} のピークが強く観測されている。表 2 に加水分解したサンプルの接触角を示した。変性に用いた無水マレイン酸の量が増すことにより濡れ性が向上することが分かった。無水マレイン酸の量が 5.0wt% のサンプルに比べて 5.9wt% のサンプルの接触角が大きく観測されているが、これは、無水マレイン酸が 5.9wt% のサンプルでは、変性が不均一になっている影響であると考えられる。

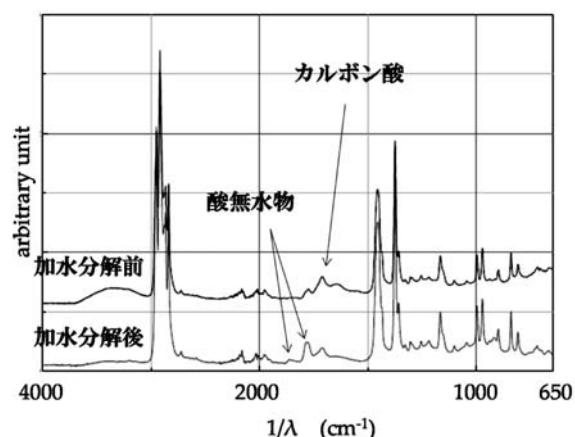


図1 無水マレイン酸変性ポリプロピレンの加水分解前後の赤外分光スペクトル

バッチ式のニーダーで無水マレイン酸をポリプロピレンに加えたとき、無水マレイン酸がポリプロピレンと反応するまで分離した状態で混ざり合わないことから、無水マレイン酸が大過剰にあると

表2 加水分解処理後の無水マレイン酸変性ポリプロピレンの接触角

無水マレイン酸 (wt%)	接触角 (°)
0.5	82
1.0	79
2.0	75
5.0	67
5.9	73

均一にできない可能性はある。また、5.0wt%の無水マレイン酸により変性したポリプロピレンを加水分解したサンプルでは5回の接触角測定の最大値と最小値は 67° と 66° であるのに対して 5.9wt%の無水マレイン酸で変性したポリプロピレンを加水分解したサンプルでは、接触角測定の最大値と最小値は 81° と 58° であり、大きなばらつきを示した。このことから、この方法で無水マレイン酸により均一に変性できるのは、約 5.0wt% までであると考えられる。

次に、5.0wt%の無水マレイン酸で変性したポリプロピレンを連続的に作成するために、二軸押出

機により作成を試みた。ストランドダイからでてきたサンプルをバッチ式のとくと同様にプレス機でシートとしてから加水分解した。サンプルの接触角は 66° とバッチ式で行ったときと同等の濡れ性が得られたが、ストランドに粘りがなくペレット状にすることができなかった。また、サンプルがダイからでてくるときに発泡も見られた。過酸化物が過剰であり、ポリプロピレンの分子量が低下したと考えられ過酸化物の量を減らす必要がある。

無水マレイン酸の量を 5wt%と固定して、過酸化物の量を減少させることによる影響を調べ、その結果を表3に示した。過酸化物を 40 分の1に減らしても接触角への影響は小さいことが分かった。また、この結果をもとに二軸押出機により、無水マレイン酸変性ポリプロピレンを作成した。過酸化物の量はフィーダーで安定的に供給できる量として無水マレイン酸/ジクルミルペルオキシドの割合を 7.5 とした。また、ダイから出てくるサンプルが発泡していたことから、6 か所のバレルのうち、5 番目のバレルの上部が真空ベント可能のように圧力がかからないスクリュデザインとなっていることから、この部分を大気開放して揮発物を除いた。その結果、サンプルをペレット状にできるとともにプレス機でフィルムとしたサンプルを加水分解することで接触角が 71° のフ

表3 過酸化物の添加量による 5wt%無水マレイン酸変性ポリプロピレンとその加水分解物の接触角の変化

無水マレイン酸/ ジクルミルペル オキシド	加水分解	接触角 (°)
2	—	85
8	—	90
80	—	83
2	○	67
8	○	78
80	○	69

フィルムが得られた。

3. 2 シリカ混合の無水マレイン酸変性ポリプロピレン

変性前のポリプロピレンに親水性のフェームドシリカであるアエロジル 300 を混合したときの接触角を表 4 に示した。表 4 より、親水性のシリカをブレンドしてもポリプロピレンは濡れ性が下がることが分かった。また、30%混合したものではプレス機によりフィルム化すると脆く、手にするだけでも碎けるほどであった。疎水的なポリプロ

表 4 親水性のシリカをブレンドしたポリプロピレンの接触角

シリカ (wt%)	接触角 (°)
0	100
10	108
20	105
30	120

ピレンへ親水性の粒子を添加しても十分に分散することができないためであると考えられる。

また、プラスチック強化用のシリカを加えたときの影響をみるために、沈殿法により得られるシリカを 5.0wt%無水マレイン酸変性ポリプロピレンにブレンドしたときの影響について表 5 に示した。表 5 よりシリカをブレンドすることにより、無水マレイン酸変性ポリプロピレンの濡れ性は下がり、また無水マレイン酸部分を加水分解するために水中で加熱しても濡れ性が十分に向上しないことが分かった。

4. まとめ

5.0wt%の無水マレイン酸により変性したポリプロピレンを加水分解することにより、濡れ性を上げることが可能となった。また、この変性量のポリプロピレンを二軸押出機で反応させながら連続して生産したものについても濡れ性が向上していることを確認した。ただし、無水マレイン

表 5 プラスチック強化用のシリカを無水マレイン酸変性のポリプロピレンに添加したサンプルとその加水分解物の接触角の変化

シリカ (wt%)	加水分解	接触角 (°)
0	—	83
1	—	91
5	—	92
10	—	101
0	○	69
1	○	76
5	○	95
10	○	94

酸変性のポリプロピレンにシリカを添加したものについては、加水分解しても濡れ性の向上が十分にみられなくなった。今後、強度と濡れ性の両方を併せ持つ材料とするために、添加するフィラーの種類や方法を検討する必要がある。

付記

本研究の接触角測定及び二軸押出には公益財団法人 JKA 補助(競輪 18-94)である接触角計を実施しました。

文献

- 1) 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
- 2) 国際公開番号 WO1998/011154, 日本国特許特表 2001-500552
- 3) 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
- 4) 特開昭 48-4534 号公報
- 5) 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
- 6) 特開昭 58-17156 号公報

地域バイオマスからつくる蓄電池材料の開発

環境調和技術担当 脇坂 博之

Development of Electrochemical Double Layer Capacitors from Biomass

WAKIZAKA Hiroyuki

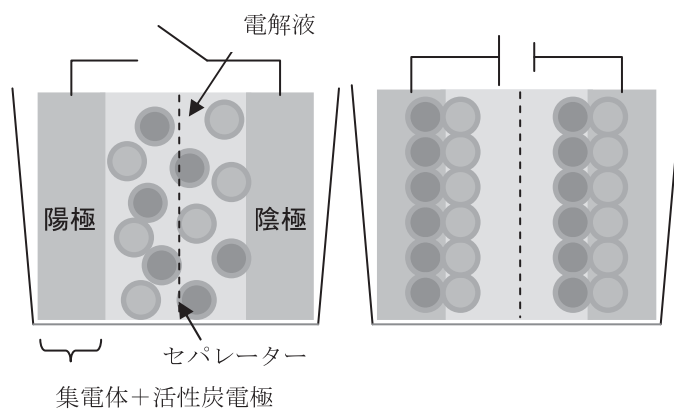
本研究では、社会的基礎資材としての利用が増大する活性炭について、新たな利用用途として注目される電気二重層キャパシタ（EDLC）の電極材料としての利用可能性を追究した。来るべき資源エネルギーのパラダイムシフトや持続可能な循環型社会の実現に際し、未利用バイオマスを用いて、活性炭の製造可能性を検討した。比表面積の向上を目的に、KOH を賦活触媒とした薬品賦活法による活性炭の製造可能性を追究した。その結果、 $2000 \text{ m}^2/\text{g}$ を超える活性炭の製造を可能とした。また、これらを活物質とした EDLC 容量は 170F/g を超え、良好な EDLC 材料としての可能性を得た。

1. はじめに

活性炭は nm サイズの微細孔を有し、その表面積は $500\text{m}^2/\text{g}$ を超える炭素材料である。この微細孔は炭素内部に網目状に形成され、その細孔内に様々な物質を吸着固定する。工業的な利用としては、その吸着能を活かした化成品の脱色や精製に利用され、近年ではダイオキシンなどの環境ホルモンやシックハウスの原因物質といわれる揮発性有機化合物（VOC）の吸着除去や上水、排水処理、製造工程時の溶剤回収など、工業用吸着剤としての利用から、環境負荷低減を目的とした需要が生まれ、その利用用途は増加している。

最近、活性炭の新しい用途として注目されているのは電気二重層キャパシタ（Electric Double-Layer capacitor:EDLC）である。キャパシタとは、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のことである。EDLCの基本構成を図1に示す。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 $100\sim 140\text{F/g}$ 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

活性炭の出発原料は大きく分けてヤシ殻などの植物（バイオマス）系と石炭やタール、ピッチなど化石資源を由来とした石炭系に分かれる。特にヤシ殻は最も需要の高い活性炭原料であるが、持

持続的な循環型社会の推進による資源エネルギーのパラダイムシフト、国内バイオマスの利活用の推進といった社会的要求のみならず、高比表面積化といった新たな機能性を有した活性炭の製造ニーズに対応するため、ヤシ殻に代わる新たなバイオマスからの活性炭の創製が求められている。

そこで、本研究ではEDLCの電極材料としての利用可能性を追究すべく、新たなバイオマス原料を用い、その活性炭化を試み、その製造条件や活性炭物性について検討した。これまでの研究成果において、薬品賦活法を用いることにより、比表面積が 2000 m²/g を超える活性炭の開発知見を得た。そこで、今年度はこれらの活性炭を活物質としてEDLC容量を求めることに取り組んだ。

2. 実験

2. 1 炭素化処理

バイオマス試料をロータリーキルン（図2 アドバンテック東洋(株)製）にて炭素化を行った。炭素化の条件は次のとおりである。

キルン回転速度：2 rpm

窒素流量：1.5 L/min

炭素化温度：800℃



図2 ロータリーキルン

2. 2 賦活処理

得られた炭素化物を約1gを磁製皿に秤量した。その後、賦活触媒である水酸化カリウム（KOH）を秤量後、炭素化物と混合し電气管状炉で、窒素雰囲気下にて賦活処理を行った。

冷却後、取り出した活性炭は水洗、中和処理を

行い、乾燥処理を行った。

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(m²/g)と全細孔容積 V(mL/g)から次式により算出した。

$$D = 4000V/S$$

2. 4 活性炭からの EDLC 容量測定

薬品賦活により得られた活性炭から電極を作製した。電極作製後、コインセルにし、活性炭と導電助剤としてカーボンブラックを N-メチルピロリドン（NMP）にて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。電極2枚をセパレーターを介して挟み込み、3極セルにて測定を行った。CV（cyclic voltammetry）、充放電測定は BioLogic 社製 sp-50 にて行った。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は活物質 1gあたりの容量（F/g）、Iは充電電流（A）、Vは充放電電位（V）、wは活物質重量（g）である。

3. 結果および考察

3. 1 薬品賦活によるバイオマスの活性炭化

活性炭の製造における賦活方法はガス賦活と薬品賦活の2つに大別される。なかでも薬品賦活法は、炭素化物あるいは熱分解過程に影響する物質を添加する事により、賦活反応を促進させるもの

であり、ガス賦活法と比べて、比較的比表面積が大きい活性炭を得ることが出来る賦活方法である。賦活の薬品としては、塩化亜鉛、リン酸、水酸化カリウムや水酸化ナトリウムなどが用いられる。本研究で、賦活薬品として水酸化カリウムを選択し、活性炭を調製した。表 1 に KOH 賦活により調製したバイオマス活性炭の活性炭物性を示す。表 1 に薬品賦活で調製したバイオマス活性炭を示す。市販のヤシ殻活性炭と比較し、比表面積は 2 倍を示し、高比表面積な活性炭の調製が可能であることが示唆された。

表 1 薬品賦活による活性炭物性

	BET比表面積 (m^2/g)	細孔容積 (ml/g)	平均細孔直径 (nm)
ヤシ殻活性炭	1228	0.51	1.78
開発活性炭	2409	1.18	1.96

3. 2 EDLC性能評価

表 1 に示した各活性炭を活物質として、電極塗工を行い、3 極セルにて CV 測定を行った。図 3 に各活性炭を電極として作製した電極の CV 曲線を示す。いずれの曲線においても概ねファラデー反応に起因するピークはなく、EDLC として機能していることがわかる。つまり、本バイオマス活性炭は、EDLC の電極材料として有効であることが示唆された。図 4 は各活性炭の充放電曲線を示す。この曲線の上り、つまり充電曲線から EDLC 容量を算出した。表 2 に各活性炭の物性値および EDLC 容量を示す。なお、比較として市販のヤシ殻活性炭から電極を同様に作製し、容量を算出したものを示す。この結果、バイオマスから製造した活性炭の EDLC 容量は最大値として 170 F/g を示し、ヤシ殻活性炭の約 3 倍の性能を有することが分かった。

4. まとめ

本研究では、社会的基礎資材としての利用が増大する活性炭について、新たな利用用途として注目される EDLC の電極材料としての利用可能性を

追究することを目的に実施した。また、資源エネルギーのパラダイムシフトや、持続的な循環型社会の推進、未利用バイオマスの利活用の推進を見据え、新たな未利用バイオマス原料を用いて活性炭の製造可能性を調べた。EDLC の電池性能向上に寄与すると思われる比表面積の向上を目的に、KOH を賦活触媒とした薬品賦活法による活性炭の製造を行い、得られた活性炭を活物質とした EDLC 容量測定を実施した。

その結果、バイオマス活性炭は CV 測定より、EDLC として機能することを確認した。その後、充放電測定により EDLC 容量を算出した。その結果、EDLC 容量は最大で 170 F/g を示し、市販活性炭の約 3 倍の EDLC 容量を示した。バイオマスからの活性炭は、EDLC 材料としてのポテンシャルを有することが分かった。

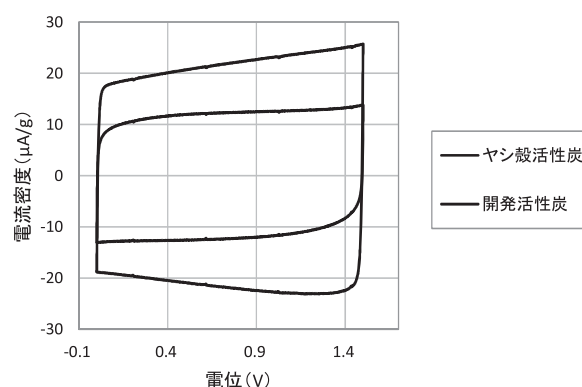


図 3 各活性炭の CV 曲線

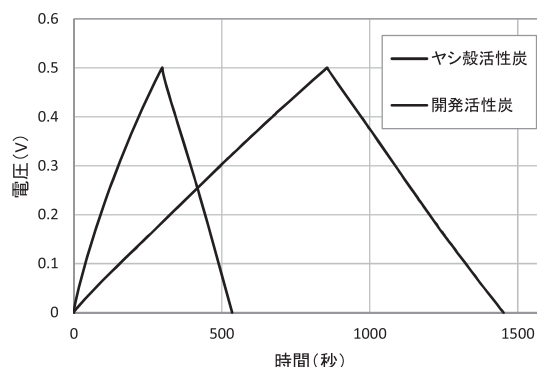


図 4 各活性炭の充放電曲線

表 2 バイオマス活性炭の諸物性と EDLC 容量

	BET比表面積 (m^2/g)	細孔容積 (ml/g)	平均細孔直径 (nm)	静電容量 (F/g)
ヤシ殻活性炭	1228	0.51	1.78	58
開発活性炭	2409	1.18	1.96	170

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.

天然繊維の機能化に関する研究(第2報)

繊維・高分子担当 岡田 倫子

Reactivity of the Active Cyanuric Chloride immobilized on Surface of Natural Protein Fiber (Part 2)

OKADA Michiko

ウールに水酸化ナトリウム水溶液による前処理を施すことで繊維表面に反応性の高い官能基をもつ塩化シアヌルを導入し、繊維表面を活性化する方法について検討を行った。また、活性化したウールとシルクの表面に固定化された塩化シアヌルに市販の機能化剤を反応させることで、繊維表面に撥水性および撥油性を付与することができ、この時蒸留水による接触角は120度以上、撥油性は6級という値を得ることができた。

1. はじめに

繊維は、消費者のニーズに対応して様々な機能が図られ、それにともない繊維に機能を付与するための方法も数多く開発されている。シルクやウールといった天然繊維も例外ではなく、古くから機能が図られており、近年は消費量の減少を食い止めるためにもこれらの繊維の欠点である洗濯性能の向上という機能の付与が求められている。

昨年度は、シルクのもつ官能基よりも反応性の高い官能基をもつ塩化シアヌルをシルク繊維表面に固定化する方法について検討を行った¹⁾。そこで今年度は、シルクと同じたんぱく質系の繊維であるウール繊維表面に塩化シアヌルを固定化し、繊維表面を活性化する方法について検討を行った。

さらに、表面を活性化したシルクおよびウールに、綿または綿/ポリエステル混紡製品用の市販撥水・撥油剤を導入し、これらの生地表面に撥水・撥油性を付与することができたので報告する。

2. 実験

2. 1 試料および試薬

シルクおよびウール布帛は、JISで規定されている添付白布・絹および毛を用いた。

試薬は市販の一级、または特級を、撥水・撥油性を付与するための機能化剤は旭硝子(株)のアサヒガードE-100を用いた。

2. 2 繊維表面活性化方法

2. 2. 1 ウール繊維表面活性化方法

熱湯を用いて膨潤させたウール布帛0.5gを蒸留水または飽和塩化ナトリウム水溶液40mlに5min浸漬した後軽く水気を切り、所定の濃度に調整した15℃の水酸化ナトリウム水溶液40mlに所定時間浸漬した。処理後脱液し、所定濃度の塩化シアヌル/ベンゼン溶液に所定時間浸漬し、処理後水洗し風乾した。

2. 2. 2 シルク繊維表面活性化方法

シルク布帛0.25gをpH=10に調整した15℃の炭酸緩衝液20mlに5min浸漬した。脱液後、0.3M-塩化シアヌル/ベンゼン溶液40mlに10min浸漬し

た。処理後水洗し風乾した。

2. 3 FT-IR による塩化シアヌル反応量の測定

繊維表面に反応した塩化シアヌルの検出を日本分光（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 SEM-EDS による塩化シアヌル反応量の測定

繊維表面に反応した塩化シアヌルの検出を日立ハイテクノロジー（株）社製の低加速型走査電子顕微鏡 SU3500 を用いて観察し、アメテック（株）社製のエネルギー分散型X線分析装置Prime EDS（EDAX）によって繊維表面の分析を行った。

2. 5 XPS による塩化シアヌル反応量の測定

繊維表面に反応した塩化シアヌルの検出をアルバック・ファイ（株）社製のX線光電子分光分析装置5400（XPS）を使用し、繊維表面の分析を行った。

2. 6 活性化布への撥水・撥油剤の導入

機能化剤を試料重量に対して所定の濃度（固形分）となるように量りとり、蒸留水または pH=5 リン酸緩衝液を用いて浴比 1:120 となるように調整した。35℃に調温した機能化剤溶液にシルク、またはウール活性化布を入れ、80min⁻¹で浸透しながら 10min 処理をした。処理後、布帛をマルセル石鹼を用いて洗浄した。これを処理 1 回とし、処理を 3 回繰り返した後、105℃で 20min 乾燥させた。

撥水性および撥油性の導入の有無は、布帛に 10μl の蒸留水液滴を作成した。また、撥油性については AATCC 試験法 118-1992 撥油性試験による 6 級判定を行った。

3. 結果および考察

3. 1 前処理および塩化シアヌル処理条件の検討

塩化シアヌルはクロロトリアジン系の反応染料

の反応基原料であり、その活性塩素はセルロース繊維やタンパク質繊維の水酸基やアミノ基と反応する²⁻⁵⁾。しかし、ウールは独特の階層構造をもっており、繊維表面はクチクルと呼ばれるうろこ状の3層からなる表皮細胞で覆われ、その最外層は18-メチルエイコサン酸と呼ばれる脂質が存在している⁶⁾。したがってウール繊維は、シルク繊維の活性化のように緩衝液に浸漬しただけで繊維表面のアミノ酸がイオン化するとは考え難い。そこで、加水分解により繊維表面に塩化シアヌルと反応する官能基を作ることとを目的として水酸化ナトリウム水溶液を用いてウール布帛を処理した。また一方で羊毛繊維はアルカリに対する耐性が低いことから、防縮加工の一部では繊維内部へのアルカリの侵入を防ぐために先に飽和の塩化ナトリウム水溶液にウール布帛を浸漬する手法がある。本研究においても水酸化ナトリウム水溶液処理は繊維表面のみを加水分解することを目的としているため、この処理に先立ってウール布帛を飽和の塩化ナトリウム水溶液に浸漬することとした。

図1は0.05、0.1、0.5、1.0、5.0%水酸化ナトリウム水溶液に10min浸漬した後、0.3M-塩化シアヌル/ベンゼン溶液に10min浸漬した活性化布と、比較として前処理なし塩化シアヌル処理のみ、蒸留水に浸漬後塩化シアヌル処理およびpH=10炭酸緩衝液に浸漬後、塩化シアヌル処理をほどこした活性化布のFTIR-ATRスペクトルである。

未処理ウールのスペクトルとの比較から、活性化されたウールには1525、1413、1342、1296、810cm⁻¹に塩化シアヌル由来のピークが出現したことがわかる。このピークは水酸化ナトリウムの濃度が高くなるにつれ高くなっており、繊維表面の塩化シアヌル反応量だけをみれば5.0%の水酸化ナトリウム水溶液処理をした時が最も高い。しかし、処理後の試料は黄変し、また繊維側面SEM観察からは繊維内部が溶解抽出されている様子が見られた。このことから5.0%水酸化ナトリウム水溶液処理は繊維にダメージを与えるため、前処理としては適していないことがわかった。

一方で、蒸留水、およびpH=10の炭酸緩衝液に浸漬した後、塩化シアヌル処理を行った試料のスペクトルにはわずかではあるが810cm⁻¹に塩化シ

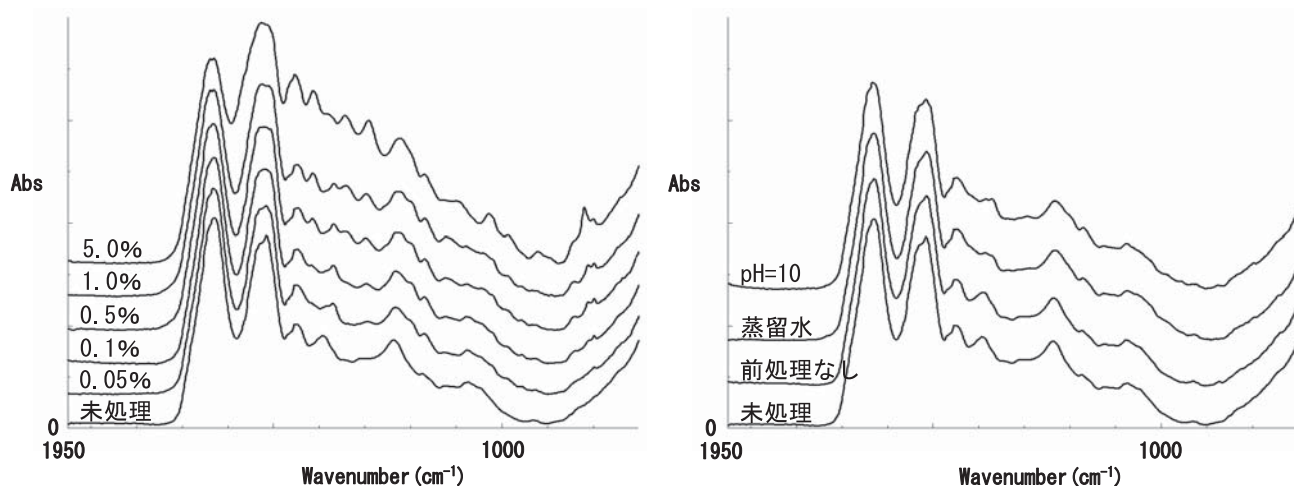


図1 水酸化ナトリウム水溶液、蒸留水、緩衝液で前処理を行った活性化ウールの FTIR-ATR スペクトル

アミル由来のピークが出現した。

そこで、より詳細な塩化シアミル反応量を測定するために、これらの活性化布について SEM-EDX を用いて繊維表面の元素分析を行った。

図2は、繊維表面で検出された塩素原子を重量%で示したものである。この結果は FTIR スペクトルと同様の結果を示し、前処理として緩衝液や蒸留水に浸漬するだけで繊維表面に塩化シアミルが反応することを示している。しかしながら、前述したようにウール繊維の表面は脂質層で覆われており、塩化シアミルの活性塩素と反応すると思われるアミノ基や水酸基は露出しているとは言いがたい。ウール表面を覆うクチクルのうち最内

層であるエンドクチクルは親水性であり、またクチクルとクチクル、またはクチクルと繊維内部のコルテックス細胞を接着する細胞膜複合体 (CMC) 中の親水層である δ -層は塩化シアミルと反応すると予想され、これらはわずかではあるが繊維表面に露出している。クチクルは厚さが $1\mu\text{m}$ と言われており、FTIR-ATR や SEM-EDX 測定の結果はエンドクチクルや δ -層の塩化シアミル反応までを反映していることが考えられる。そこで、試料表面数 nm の情報を検出できる XPS によって活性化試料の表面分析を元素比で行ったところ、表1の結果となった。

XPS 分析では繊維表面の塩化シアミル由来の塩素原子は、FTIR や SEM-EDX 分析では検出されていた蒸留水および pH=10 緩衝液での前処理を行った試料では検出されず、また 0.05% 水酸化ナトリウム水溶液処理の試料においても検出されなかった。そこで、0.1、0.5、1.0% の場合の塩素原子の量を FTIR-ATR スペクトルや SEM-EDX での分析結果と比較した所、XPS 分析の結果は FTIR-ATR スペクトルのアミド I に対する 1290cm^{-1} のピーク高さと相関関係にあることがわかった。そこで、前処理工程における水酸化ナトリウム濃度は 0.5% を適正濃度とし、これ以後は FTIR-ATR 分析により活性化布の塩化シアミル反応量を測定することとした。

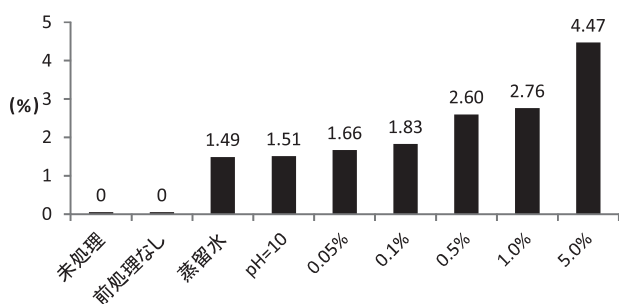


図2 水酸化ナトリウム水溶液、蒸留水、緩衝液で前処理を行った活性化ウール表面の SEM-EDX 分析による塩素原子量(重量%)

表 1 水酸化ナトリウム水溶液、蒸留水、緩衝液で前処理を行った活性化ウール表面の XPS 分析による塩素原子量(元素比)

	C1s	N1s	O1s	S2p	Cl2p
未処理	76.13	5.08	16.22	2.57	0
前処理なし	74.21	6.7	17.37	1.72	0
蒸留水	71.45	11.21	14.85	2.49	0
pH=10	77.03	6.98	13.81	2.18	0
0.05%	72	9.29	16.65	2.07	0
0.1%	73.69	8.54	15.94	1.5	0.33
0.5%	72.55	10.11	14.95	1.98	0.42
1.0%	71.4	10.91	15.84	1.41	0.43

図 3 に 0.5%水酸化ナトリウムで 1、5、10、15、30min 前処理を行った後に塩化シアヌル処理を行ったウール布帛の FTIR スペクトルを示す。IR スペクトルは時間によるピークの高さには差がない様子を示しており、このことから塩化シアヌルとウール表面との反応は瞬間的なものであり、処理時間は反応量にはさほど寄与しないことが示唆される。しかし、この一連の処理は連続加工を想定していることから、これ以後の処理時間を 10min とすることとした。

次にウール布帛を 0.5%水酸化ナトリウム水溶液に 10min 浸漬した後、0.1、0.2、0.3、0.4、0.5M-塩化シアヌル/ベンゼン溶液に 10min 浸漬し、最適な塩化シアヌル濃度について検討した。図 4 の活性化した試料の FTIR-ATR スペクトルでは、0.3M 以上の塩化シアヌル濃度ではほぼ同じピーク高さとなることが示された。このことから最適な塩化シアヌル濃度は 0.3M であることが明らかとなり、0.3M-塩化シアヌル/ベンゼン処理を行った際の処理時間についても 1、5、10、15、30min と検討を

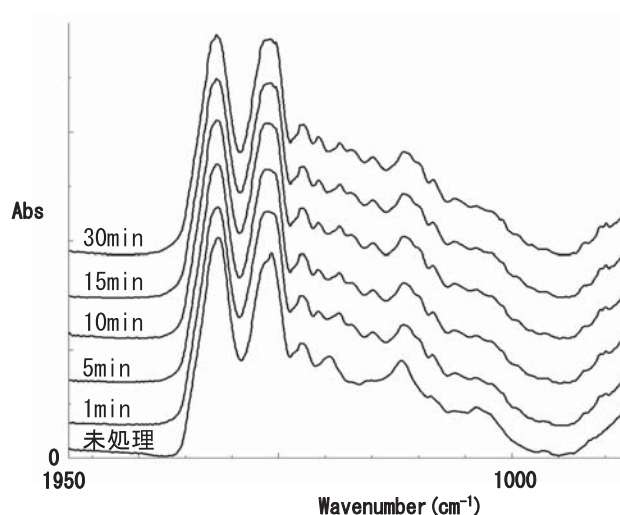


図 3 0.5%水酸化ナトリウム水溶液で 1～30min 前処理を行った活性化ウール表面の FTIR-ATR スペクトル

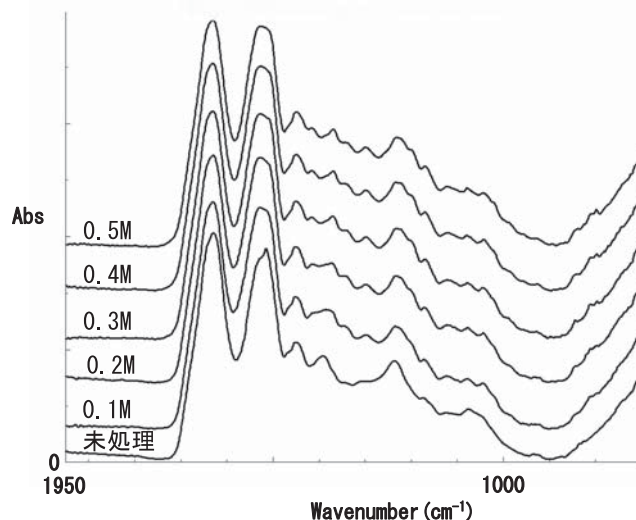


図 4 0.1～0.5M-塩化シアヌル/ベンゼン溶液で処理を行った活性化ウール表面の FTIR-ATR スペクトル

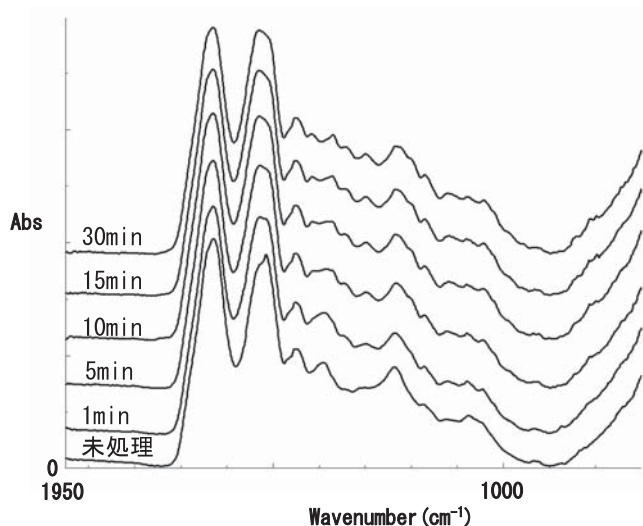


図 5 0.3M-塩化シアヌル/ベンゼン溶液で 1～30min 処理を行った活性化ウール表面の FTIR-ATR スペクトル

行ったところ、図 5 に示すようにこちらは 10min が最適条件となり、これらの塩化シアヌル処理濃度および時間はシルク布帛に処理を行う場合と全く同じ条件になった。

3. 2 活性化布への撥水・撥油剤の導入

活性化したシルクおよびウール布帛に市販の機能化剤を用いた撥水・撥油性の付与条件について検討を行った。用いた撥水・撥油剤はアミノ基を有しており、図 6 に示すようにこれが繊維表面

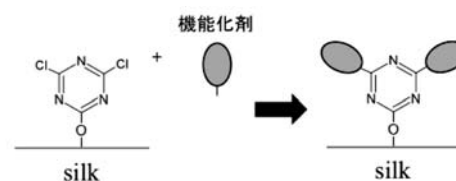


図 6 活性化布の機能化剤導入模式図

に固定化された塩化シアヌルの活性塩素と反応する。

事前に行った予備試験において、機能化処理を行った後に試料を水洗や非イオン界面活性剤で洗浄するだけでは、活性化処理をしていない試料であっても撥水性および撥油性が発現することがわかった。しかしこれはマルセル石鹼で試料をこすり洗いすることで未反応分の機能化剤を脱落させることができることが明らかとなっている。同様に機能化処理後の試料は風乾ではなく、乾燥機で熱を加えて乾燥することでより高い撥水・撥油性が発現することがわかっている。

表 2 は 1、5、10、15%の機能化剤によって処理をほどしたシルク活性化布の撥水性、撥油性および撥油性の 6 級判定を表にしたものである。この結果から、緩衝液よりも蒸留水を用いた方が撥油性が高くなることがわかった。蒸留水を用いた場合、5%の機能化剤の濃度以上で接触角 120 度以上、撥油性は 6 級を示しており、その中でも 15

表 2 シルク活性化布に機能化剤を導入した時の撥水性および撥油性

系	機能化剤の濃度	撥水性	撥油性
pH=5 リン酸 緩衝液	1%	○	×
	5%	○	×
	10%	○	○
	15%	○	○
蒸留水	1%	○	×
	5%	○	○
	10%	○	○
	15%	○	◎

%の濃度の時は7級には届かないものの最も優れた撥油性であった。

一方でウール活性化布の機能化は、撥油性の付与にはシルクの場合よりも高濃度の機能化剤で処理する必要があり、15%以上の濃度の場合であれば撥油性6級を示した。

4. 結論

ウール布帛を水酸化ナトリウムを用いて前処理することで塩化シアヌルを繊維表面に固定化し、活性化することができた。活性化は、熱湯を用いて膨潤させたウール布帛をあらかじめ飽和塩化ナトリウム水溶液に5min浸漬しておき、軽く脱液したあと0.5%水酸化ナトリウム水溶液40mlに10min浸漬処理する。処理後脱液し0.3M-塩化シアヌル/ベンゼン溶液40mlに10min浸漬することで得られた。

また、昨年度研究を行った活性化シルクとともに活性化ウール表面に市販の機能化剤を用いて撥水・撥油性を付与することができた。機能化は

活性化シルクの場合は蒸留水で5%owf以上に調整した機能化剤を浴比1:120で10分処理することを3回繰り返した後105℃の乾燥機内で20min乾燥させることで得られ、活性化ウールの場合は5%owf以上の濃度で得られた。またいずれの場合も蒸留水による接触角は120℃以上であり、撥油性も6級であった。

参考文献

- (1) 岡田倫子, 滋賀県東北部工業技術センター 平成26年度研究報告 pp17-20
- (2) 皆川基, 絹の科学 pp140
- (3) 堀照夫, 笈田陽次, 平健次, 清水融, 繊維学会誌 32, T507-514 (1976)
- (4) P. E. Meier, and H. D. Weigmann. Textile Research Journal 43, 74-83 (1973)
- (5) 柴田佐和子, 上甲恭平, 繊維学会誌 69, 240-244(2013)
- (6) 日本羊毛産業協会, 羊毛の構造と物性 pp16

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・高分子担当 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、肌着の快適性に大きく影響する水分特性、特に水分乾燥性について、綿ちぢみ生地と綿/PET ちぢみ生地および市販肌着生地の比較を行った。

その結果、綿/PET ちぢみ生地は、従来の綿 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が低減され、これにより快適感覚は向上する可能性が示唆された。

1. はじめに

滋賀県西部に位置する高島地域は、「高島ちぢみ」で知られる綿ちぢみ織物産地である。綿ちぢみ織物は、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、ステテコや肌着、パジャマなどの夏用衣料素材として用いられてきた。

しかし、近年、国内肌着メーカーなどから様々な機能を付与した肌着が開発され、市場における競争が激化している。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。

高島ちぢみ織物は、古い歴史を持つにもかかわらず、快適性の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とから、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く影響すると考えられる水分特性、特に乾燥性能について検討を行ってきた。

平成 26 年度に、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 Polo 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、本年度は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

従来の綿ちぢみ織物および経糸にポリエステル繊維を用いた綿/PET ちぢみ織物を準備した。また、比較のために市販のニット肌着 3 種類を加えた計 5 種類の肌着用生地を本実験に供した。各生地の組成を表 1 に示す。

2. 2 含水率

表 1 各試料の組成

試料	組成	目付 (g/m ²)	製品 重さ(g)	
A 一般肌着 (ニット)	綿100%	181	110	
B 機能性肌着 (ニット)	Modal 65% PET35%	132	96	
C 機能性肌着 (ニット)	綿 50% PET86%	161	129	
D 綿ちぢみ (織物)	綿100%	106	87	
E 綿/PETちぢみ (織物)	綿 46% PET 54%	120	92	経糸 PET 40 s スパン糸

20cm 角の生地を準備して絶乾重量 (W1) を測定後、所定の相対湿度に設定した 20℃の恒温恒湿器に 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 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. 5 水分拡散の様子

20℃ 65% R.H.の環境下において、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. 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

図 1 に、低湿 (35% R.H.) および高湿 (95% R.H.) 環境下における各試料の含水率を示す。経糸に疎水性繊維である PET を用いた場合 (試料 E)、従来の綿 100% ちぢみ生地 (試料 D) に比べて含水率はほぼ半減する。

図 2 は、バイレグ法により測定した生地の吸

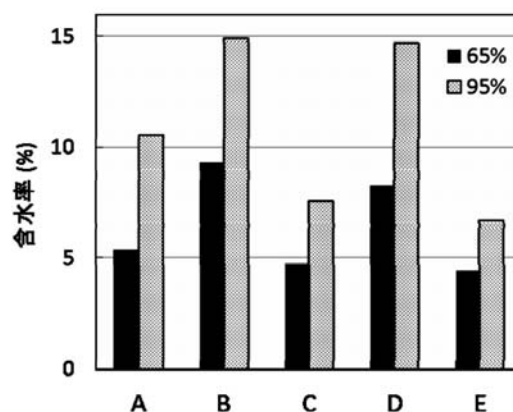


図 1 各環境下における含水率

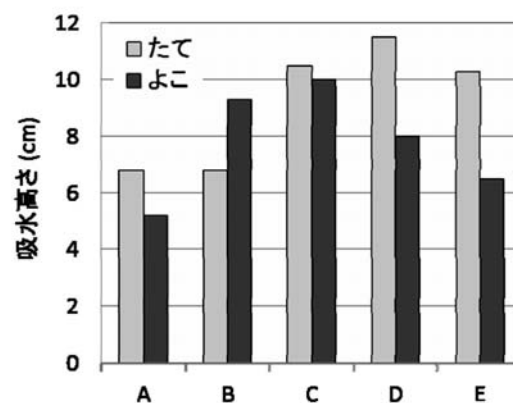


図 2 吸水性能 (バイレグ法)

水性能を示す。一般的に吸水性能は、生地を構成する繊維自身の親水性に影響すると考えられるが、疎水性繊維である PET を含む試料 C や試料 E の吸水性能は、綿 100% 素材（試料 A、試料 D）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 A と試料 D の吸水性能は大きく異なる。このことから、生地の吸水性能は組成繊維の親水性の差だけではないことがわかる。この結果について、我々は前報で生地表面の形状などにより水分の移動のしやすさが異なり、これが生地の吸水性能に影響することを考察している。すなわち、構成糸が経または緯方向に直線的に交錯する織物の場合には、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と思われる。ちぢみ生地はしばを有することから、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。

元来、吸湿性や吸水性は肌着にとって必要な性能と認識されてきたが、近年は、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、特に夏用肌着には重要な機能と考えられている。そこで、各試料の乾燥性能を比較した。

図 3 は、試料表面に 0.1cc の水を滴下して放置したときの、滴下水の乾燥による生地の重量減少の様子を示す。縦軸は水分量、横軸は時間である。

ちぢみ生地の試料 D、試料 E は、ニット肌着生

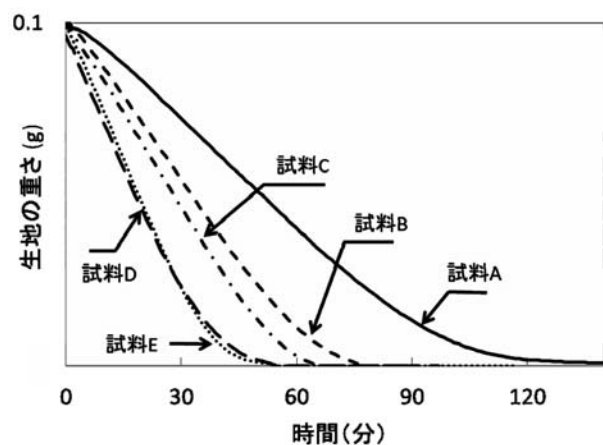


図 3 0.1cc 水の乾燥時間

地に比べて素早く乾燥することがわかる。これは、前述のとおり、ニット生地比べて水分拡散しやすいことによるものと考えられる。

ここで、試料 D と試料 E を比べると乾燥に要する時間はほぼ同等である。また、図 4 は、水を生地表面に滴下後、60 秒後の水分拡散の様子

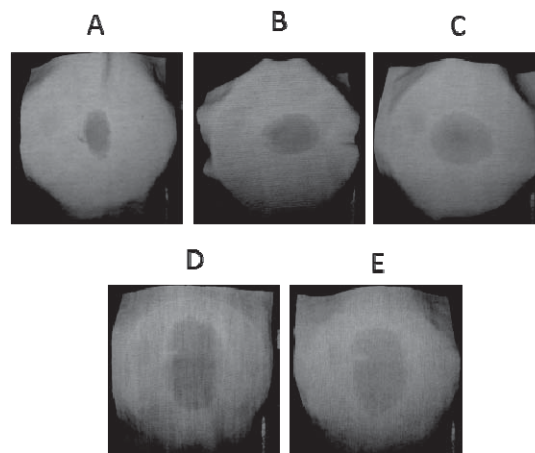


図 4 水分拡散の様子

表 2 各試料の通気性能

試料	通気量 (m3/m2・s)
A	78.3
B	115.0
C	60.2
D	166.7
E	198.7

を示したものである。ニット生地である試料 A, B, C に比べてちぢみ生地（試料 D, E）は、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することがわかる。試料 D と試料 E を比較すると、ほぼ同等の拡散性であることから、疎水性繊維である PET を用いても、水分拡散性、すなわち速乾性の効果が得られなかったといえる。

このことから、生地の乾燥性は、組成繊維の親水性の影響よりも、水分拡散性の影響が大きいことが予想される。

通気性は、特に実際の着用時における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（表 2）。

ちぢみ生地はニット生地に比べて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。試料Eは試料Dに比べて通気性は僅かに高い。ただし、ニット生地は伸縮性を有するため、着用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

前報において、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。そこで、本研

究では、速乾性能向上を目的にPET繊維を使用しちぢみ生地の試作を行い、生地物性の評価を行った。

その結果、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ものと予想される。

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。

テキスタイルデータベースの開発（第2報）

繊維・高分子担当 野上雅彦

Development of Textile Database (Part 2)

NOGAMI Masahiko

当センターには大正時代から試作された織物が数百点以上有り、貴重なサンプルとして保存されているが、十分活用できるように整理されていないのが実情である。そこで、試作織物サンプルの有効活用を図ることを目的に、試作織物の年度、品名、原料、経糸・緯糸使い、組織、配列、拡大画像などの織物設計データのデータベース化と検索システムの開発に取り組んでいる。今年度には様々な検索機能を備え、レスポンスデザインに対応したテキスタイルデータベースの改良とともに、当センターの試織サンプルの調査と写真撮影およびデータ入力を行った。

1. はじめに

当センターには大正時代から試作された織物が数百点以上有り、貴重なサンプルとして保存されているが、十分活用できるように整理されていないのが実情である。そこで、試作織物サンプルの有効活用を図ることを目的に、試作織物の年度、品名、原料、経糸・緯糸使い、組織、配列、拡大画像などの織物設計データ（以下テキスタイル素材データという）のデータベース化と検索システムの開発に取り組んでいる。

平成24、25年度の二年間にかけて、緊急雇用創出事業のなかでデータベースの構築に取り組み、データベースの設計開発とテキスタイル素材データの入力を行ってきた。平成25年度末にはテキスタイル素材データベースの旧バージョンとして一応の完成をみたが、検索および表示機能に不十分な点が見受けられることから、平成26年度から検索および表示機能の改良とあわせて、当センターの試織サンプルの調査と入力に取り組んだ。

2. 検索機能の改良

検索機能について、以下の項目の改良を行った。

- ・キーワード検索機能の改良
- ・収録書籍情報の整理統合
- ・糸の数値検索機能の効率化
- ・一覧表示と詳細表示の整理統合

2. 1 キーワード検索機能の改良

キーワードによる検索機能には、複数ワードのAND/OR検索に加えて、正規表現による検索条件の入力へ対応した。また、検索対象フィールドに複数項目の指定ができるように改良を行った。

2. 2 収録書籍情報の整理統合

データベースのテーブル構成は図1のとおりである。収録書籍情報は別テーブルで管理しているが、当センターの業務報告のように年度ごとに発行されている書籍については、年度ごとに別レコードとして入力されていた。dataテーブルとbooksテーブルの両方に、年度フィールドが重複して存在していることもあり、booksテーブルのデータ

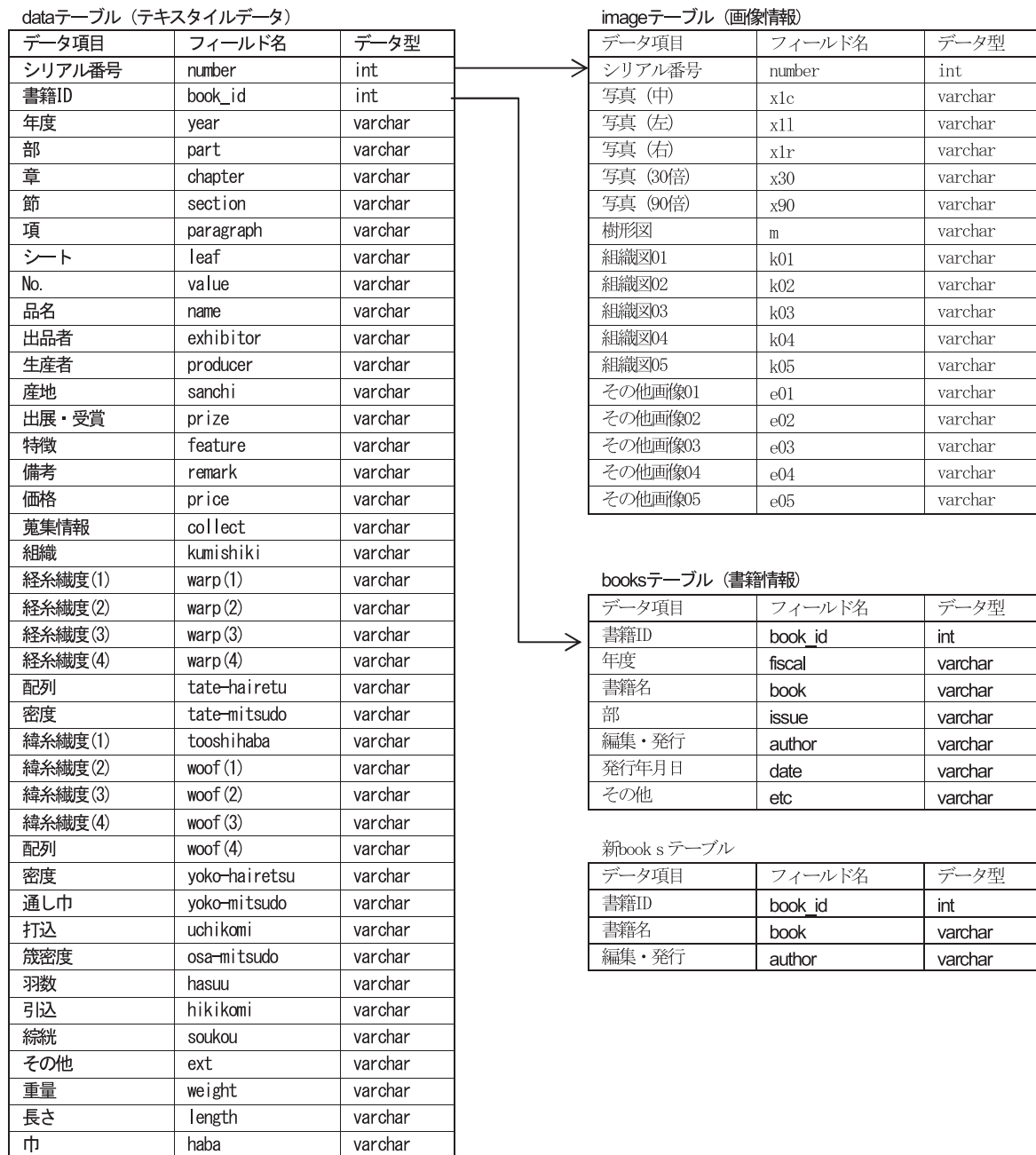


図1 テキスタイルデータベースのテーブル構成

項目の見直しを行い、新booksテーブルのとおりのフィールドの整理を行った。

2. 3 糸の数値検索機能の効率化

本データベースでは糸の撚り数や太さの数値を範囲指定で検索できる機能を備えている。しかし、その実現方法は範囲内のすべての整数についてLikeクエリをORで連結したものであり、千を超えるような大きな範囲を指定した場合に、クエ

リの長さがMySQLの最大値を超過し、SQLの問い合わせでエラーが発生していた。max_allowed_packetの設定値を16MB程度に設定することでエラーの発生は抑えられるが、検索に要する時間に数十秒かかるなどレスポンスが悪化することとなった。そこで、クエリの短縮化とレスポンスの向上を目的に、数値範囲の検索クエリの正規表現化に取り組んだ。

構 文	makeNumberRangeRegexp(start, end)
引 数	start: 数値範囲の開始値 end: 数値範囲の終了値
返り値	数値範囲を表す正規表現の文字列
使用例	makeNumberRangeRegexp(1, 1000) = "([1-9][1-9][0-9][1-9][0-9]{2}\\.([0-9]+)?) 1000" makeNumberRangeRegexp(12345, 56789) = "(1234[5-9] 123[5-9][0-9] 12[4-9][0-9]{2} 1[3-9][0-9]{3} [2-4][0-9]{4} 5[0-5][0-9]{3} 56[0-6][0-9]{2} 567[0-7][0-9] 5678[0-8]\\.([0-9]+)?) 56789"

図 2 数値範囲の正規表現化関数

数値範囲の正規表現化にはJavaScriptの関数を作成した（図 2）。本データベースには少数値を含む値も含まれるため、数値範囲内であれば少数値を含む値もヒットするように正規表現を生成している。

2. 4 一覧表示と詳細表示の整理統合

旧バージョンでは、キーワード検索、糸の数値検索、リスト表示検索の機能ごとに別画面に分かれていたことから、データの見通しと使い勝手が悪く感じられた。そこで、これらの検索機能を統合し、ひとつの検索条件入力画面ですべての機能を利用できるように改良した（図3）。

3. 表示機能の改良

表示機能について、以下の項目の改良を行った。

- レスポンシブ・デザイン化
- 空欄フィールドの非表示化
- サムネイル画像の解像度最適化

3. 1 レスポンシブ・デザイン化

PCの大型ディスプレイ、スマートフォンやタブレットなど、様々なサイズの画面をもつデバイスからのアクセスに対して、最適化された画面表示に対応するため、レスポンシブ・デザインを取り入れた。レスポンシブ・デザインとは、画面の表示幅のみをパラメータにして画面レイアウトを調整・最適化する手法であり、あらゆるデバイスに柔軟に対応することが可能となった。

図3 検索条件入力画面

3. 2 空欄フィールドの非表示化

様々な情報の入力に対応するため、データベースのフィールドには想定出来るだけの項目を50以上作成している。このため、データの入力されていないフィールドが半数近く存在しており、詳細表示画面のスペースを圧迫する原因となっていた。そこで、未入力のデータフィールドは非表示化することで、この問題を解決している。

3. 3 サムネイル画像の解像度最適化

リスト表示および詳細表示における画像は、レスポンス向上のため解像度を落としたサムネイル画像で表示している。旧バージョンでは幅128ピクセルのサムネイル画像であったため、解像度が低すぎて細かなシボの違いなど判別不能であった。このサムネイル画像の解像度を幅512ピクセルで再作成することで、表示の最適化を行った。

4. 試織サンプルの調査と入力

旧バージョンのデータベースには、以下の冊子よりテキスタイル素材データの入力を、計1831件分行っていた。

- ・滋賀県繊維工業指導所（滋賀県東北部工業技術センター）業務報告（昭和32～平成8年度）1007件
- ・全国繊維試験場試作品見本帳（昭和44年）129件
- ・浜縮緬工業協同組合白生地織物見本帳（昭和47,48,57,58,59年）193件
- ・丹織技術研究会蒐集見本帖（4冊分）437件
- ・その他 65件

このなかで当センターの業務報告分の1007件については、業務報告に記載されている数値データ等のみが入力された状態で、試織サンプルの調査による特定とサンプル写真の撮影および入力が未実施であった。そこで、大学（龍谷大学、滋賀県立大学）のインターンシップを活用し、試織サンプルの調査と写真撮影およびデータ入力、および特定したサンプルのファイリングを行った。



図4 書庫に保管されている試織サンプル

4. 1 試織サンプルの調査

当センターの試織サンプルは、図4に示すように書庫で保管されている。各サンプルに記載された織物設計データを照合し、データベースとの特定作業を行った。今回の調査では1007件中の359件を特定することが出来た。

4. 2 サンプル写真撮影

特定できたサンプルは写真撮影を行い、データベースへ登録を行った。一眼レフカメラで等倍画像を、顕微鏡で30・90倍の画像の撮影を行い、359件分1079枚の写真撮影とデータ登録を行った。

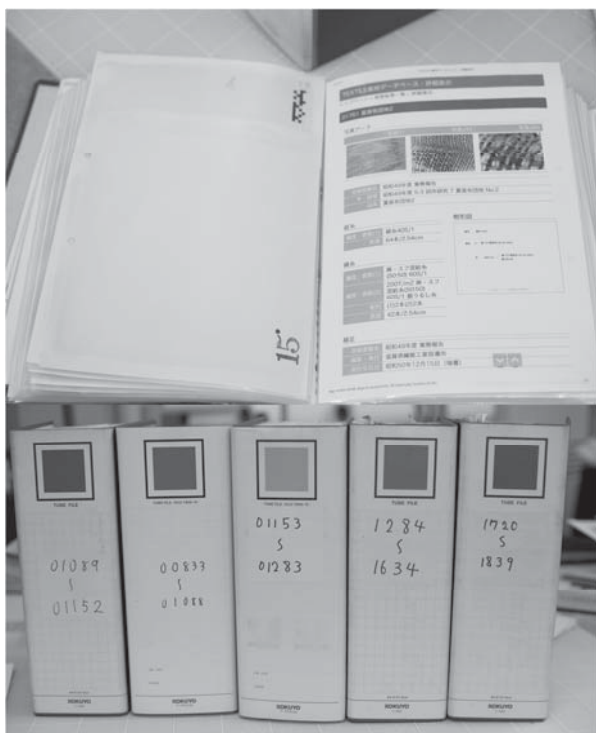


図5 ファイリングしたサンプル

4. 3 ファイリング

特定できたサンプルは、データベースの詳細画面のプリントアウトと合わせて、クリアファイルにファイリングを行った（図5）。

5. まとめ

様々な検索機能を備え、レスポンスデザインに対応したテキストデータベースの開発に取り組み、検索・表示機能の改良が完了した。また今年度、試織サンプルの調査とファイリングを実施したが、3分の1のデータしか特定することができなかった。本研究はこれで終了とするが、サンプルデータの調査と入力は引き続き継続し、データベースの活用を図っていきたい。

謝辞

インターンシップで試織サンプルの調査に協力いただいた、龍谷大学理工学部物質化学科の松田圭太郎氏と、滋賀県立大学工学部材料化学科の西澤克弥氏の両名に深謝いたします。

文献

- 1) 松本良央・加藤守・中村隆顕・郡光則. ログ検索向け正規表現検索条件の自動生成方式, 2009, 情報処理学会

天然繊維を用いた新素材の試作開発

繊維・高分子担当 岡田 倫子

Development of New Fabrics Woven from the Ramie

OKADA Michiko

ラミー（苧麻）は長い繊維長と光沢をもつ一方で、伸度が低く硬くてコシのある素材であり、染色性は綿に劣るといわれている。本試織では、昨年度に引き続きラミーの冬物素材への展開を目的に、マーセル化をほどこすことによって捲縮性を付与したラミーを水溶性ビニロンにカバーリングし、製織後に水溶性ビニロンを溶解させることで伸縮性とかさ高性をもつ厚手の生地を試作開発した。

1. 目的

昨年度より夏物素材であるラミーに対し、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っている。今年度は撚糸条件や糸構造、組織を検討することにより、糸の伸縮性とかさ高性を損なうことのない厚手の新規素材を開発することを目的とした。

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、裏トルコ繻子
たてよこ接結二重織り

2. 試作概要

2. 1 捲縮糸の作成

100s のラミー6 本を 92T/m,z および 201T/m,z の回数で撚糸した後、それぞれ一周 140cm に総上げた。

総上げたラミーを 20℃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。その後総を水洗し、105℃で乾燥させることによって捲縮ラミーを得た。

2. 2 カバーリング糸の作成

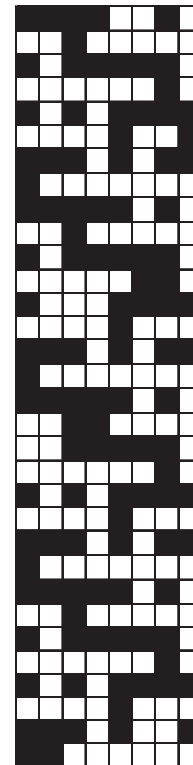
660tex の株式会社ニチビ製の水溶性ビニロン・ソルブロン®SF を芯糸とし、捲縮ラミーを 353、693、851、1028T/m,s の回数カバーリングした。

2. 3 設計概要

たて糸 絹紡糸 72/2

打込み ...44.39 本/3.78cm

よこ糸配列 ... ①②②①



2. 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。

3. 評価方法

3. 1 糸長の測定

カバーリング糸に対し三筋技研（株）の SM 型検撚機を用いて撚りを解撚し、カバーリングがすべて解撚された時の捲縮糸の長さを測定した。

3. 2 生地厚さの測定

精練後の生地を（株）大栄科学精器製作所製の厚さ試験機 FS-60DS を用いて測定した。

3. 3 生地目付の測定

精練後の生地の目付を JIS L 1096 8.3.2A 法によって測定した。

3. 4 生地風合いの評価

精練後の生地に対し、カトーテック（株）社製の KES-FB1 および KES-G5 を用い、圧縮特性および引張特性を測定した。

3. 5 生地保温性の評価

精練後の生地に対し、（株）大栄科学精器製作所製の保温性試験機(冷却法)CM-5T を用いて保温率を測定した。

4. 結果

4. 1 撚糸条件による糸の形態と糸量

無緊張下で綿糸をマーセル化加工すると、繊維が膨潤し収縮して捲縮した繊維となる。昨年度は 1 本のラミーをマーセル化によって捲縮させた後に 6 本合撚していたが、本試織ではラミーを 6 本合撚してからマーセル化を行った。これにより捲縮糸の総からボビンへの糸繰り時の糸切れや、糸

繰りおよび合撚時の糸の伸びなどがなくなった。

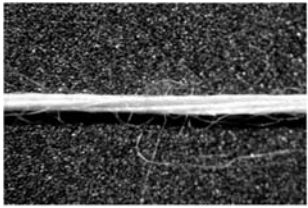
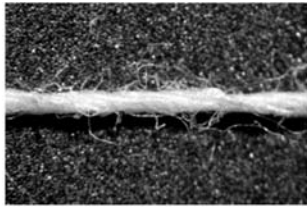
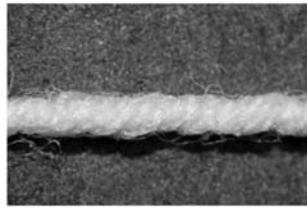
今年度の試織では、ラミーを合撚する下撚り回数を 1m あたり 92 回もしくは 201 回とし、下撚りの違いによる捲縮糸の形態と、捲縮糸を水溶性ビニロンにカバーリングしたカバーリング糸の形態と捲縮糸の糸量について比較した。

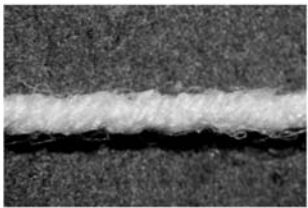
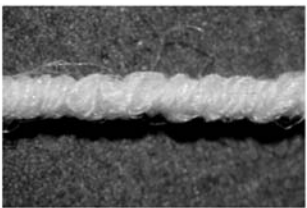
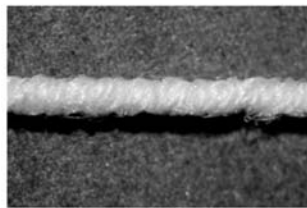
図 1 は下撚回数 92 回および 201 回のラミーの未捲縮、捲縮後、カバーリング後の写真である。下撚り回数 92 回の捲縮糸は 201 回に比べ 6 本合糸されている糸同士にゆとりがあるため、マーセル化処理をした際に繊維の一本一本が捲縮しかさの高い糸になっていた。それに対し、下撚り回数 201 回の糸は、マーセル化処理をほどこすと合糸した 6 本の糸が絡まりあって 1 本の糸のようにになっている様子が見られた。

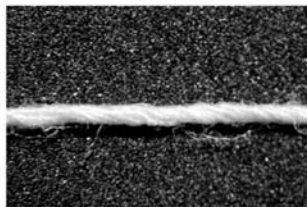
また、それぞれの糸を水溶性ビニロンにカバーリングすると、下撚りの違いによってカバーリング糸の形態は大きく異なっていた。下撚り 92 回の捲縮糸は、カバーリング回数が少なくてもマーセル化処理によって糸がかさ高くなっているために芯となっている水溶性ラミーが見えることはないが、下撚り 201 回の捲縮糸はカバーリング回数が 353 回、690 回の場合水溶性ビニロンに巻き付いている様子が見られ、このことから下撚りの回数によってマーセル化による糸のかさ高性が変わることがわかる。

表 1 解撚時の捲縮糸の長さ

下撚り (T/m, z)	カバーリング (T/m, s)	水溶性ビニロン 1m に対する解撚後の捲縮糸の長さ (m)
92	353	1. 21
	690	1. 70
	851	2. 00
	1026	2. 19
201	353	1. 09
	690	1. 22
	851	1. 93
	1026	2. 25

下撚り (T/m,z)	100		
マーセル化	×	○	
カバーリング(T/m,s)	×		353
糸写真			

下撚り (T/m,z)	100		
マーセル化	○		
カバーリング(T/m,s)	690	851	1026
糸写真			

下撚り (T/m,z)	200		
マーセル化	×	○	
カバーリング(T/m,s)	×		353
糸写真			

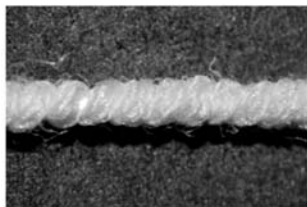
下撚り (T/m,z)	200		
マーセル化	○		
カバーリング(T/m,s)	690	851	1026
糸写真			

図1 試織に用いた糸写真

一方で、昨年度の試織開発では、製織時によこ糸にテンションがかかり、マーセル化で得られた捲縮性が失われてしまうことも課題となってい

た。本試織で行った捲縮糸の水溶性ビニロンへのカバーリングはこれを解消するために行ったものであり、カバーリングすることで製織時によこ

糸にテンションがかかったとしても、生地には織り込まれる捲縮糸の量を増やし、生地にかさ高性を付与することを目的としている。そこで検撚機を用いてカバーリング糸を解撚し、カバーリング回数による捲縮糸の糸長を計測したところ、表 1 に示す結果となった。下撚りが 92 回、201 回どちらの時もカバーリング回数が増えるにしたがって、捲縮糸の長さは長くなっているが、下撚り回数が 92 回のカバーリング糸の方がカバーリング回数 1026 回の時を除いて下撚り回数 201 回のものよりも長い様子が見られた。これは、前述したようにマーセル化をした際の捲縮糸の形態が下撚り回数 92 回ものは 201 回のものよりも捲縮していたためと考えられる。

4. 2 撚糸条件による精練後の生地形態

作成したカバーリング糸を表斜文、裏トルコ縞子のたてよこ接結二重織り組織を用いて製織した。この時、よこ糸の配列は表も裏もそれぞれ捲縮糸とカバーリング糸を交互に配列し、また表が捲縮糸の場合裏はカバーリング糸、逆に表がカバーリング糸の場合裏は捲縮糸となるように配列した。これらは精練後に生地を伸ばした際に伸びきって伸縮性が失われることを防ぐことを目的としている。

表 2 に精練後の生地の厚み、目付を測定した結果を示す。生地は、捲縮糸の長さの結果を反映し、下撚り回数が 100 回、200 回いずれの場合もカバーリング回数が増えるにしたがい、厚さ、目付ともに増える傾向が得られた。これらの生地の写真を図 2 に示す。写真が示すようにカバーリング回数が増えるにしたがってカバーリング糸は意匠糸のような形態となり、生地表面に丸い糸の塊が発生した。本試織では生地により多くの捲縮糸を織り込むためにカバーリング回数を増やした。しかし、増やした回数分多く織り込まれた糸は生地そのもののかさ高さには寄与せず、精練によって水溶性ビニロンが溶解したあとに捲縮糸に過剰な撚りが残存

表 2 精練後の生地の厚さ、目付

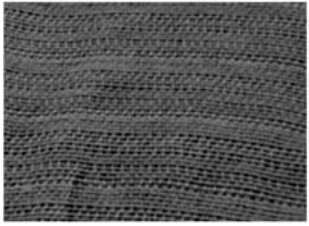
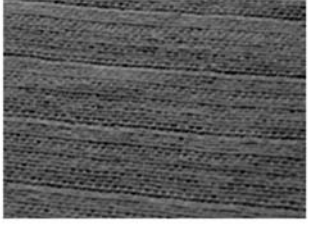
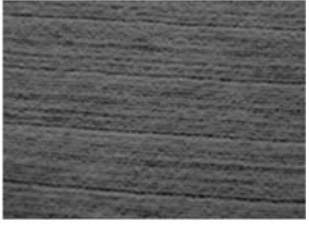
下撚り (T/m, z)	マーセ ル化	カバーリン グ (T/m, s)	厚さ (mm)	目付 (g/m ²)
100	×	×	1. 26	181. 5
	○		1. 87	242. 8
		353	1. 95	335. 3
		690	2. 32	359. 8
		851	2. 76	429. 8
	1026	3. 23	469. 0	
200	×	×	1. 31	183. 3
	○		1. 90	244. 8
		353	2. 13	367. 3
		690	2. 50	414. 5
		851	2. 87	458. 3
	1026	3. 32	484. 0	

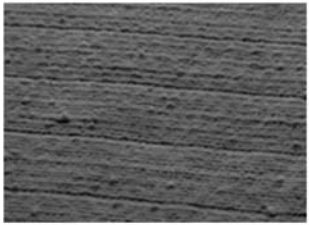
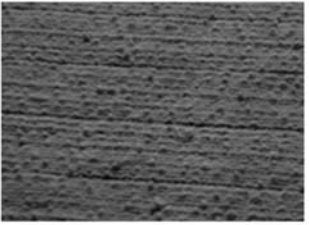
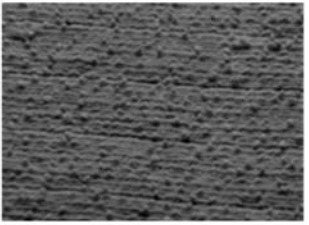
し、ビリとなったものと考えられる。

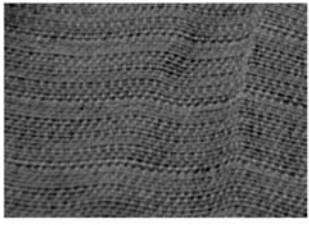
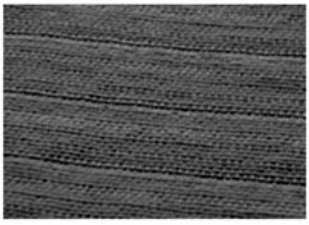
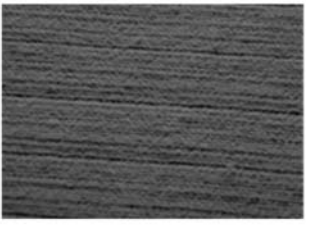
4. 3 撚糸条件による精練後の生地物性

精練後の生地について、引張特性および圧縮特性を測定し、伸縮性とかさ高性の評価を行った。表 3 にそれぞれの値を示す。WT(gf/cm/cm²)は引張仕事量を表し、数値が大きいほどよく伸び、EMT(%)は伸び率を表し、大きいほど伸びやすいことを意味している。また、WC(gf・cm/cm²)は圧縮仕事量を表し、値が大きいほど柔らかいことを表している。

下撚り回数が 92 回、201 回いずれの場合も捲縮糸を水溶性ビニロンにカバーリングすることで WT と EMT の値は大きくなり、生地の横方向の伸縮性が向上したことがわかる。しかし、下撚り回数が 92 回ではカバーリング回数が 851 回の時が、下撚り回数が 201 回の場合がカバーリング回数 353 回の時が最も伸縮性が高い結果となり、これまでの糸長、厚さおよび目付とは異なる傾向が得られた。一方で WC は下撚りの回数に関わらず、カバーリング回数が多いものほど値が大きくなり、柔らかくなるという結果

下撚り (T/m,z)	100		
マーセル化	×	○	
カバーリング(T/m,s)	×		353
生地写真			

下撚り (T/m,z)	100		
マーセル化	○		
カバーリング(T/m,s)	690	851	1026
生地写真			

下撚り (T/m,z)	200		
マーセル化	×	○	
カバーリング(T/m,s)	×		353
生地写真			

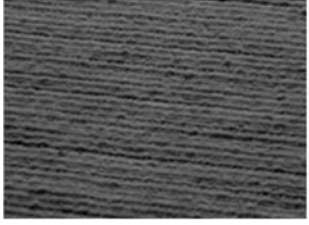
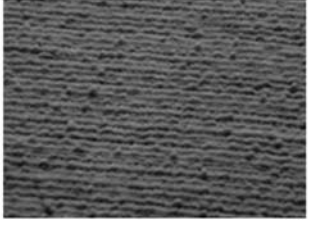
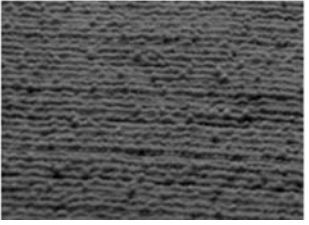
下撚り (T/m,z)	200		
マーセル化	○		
カバーリング(T/m,s)	690	851	1026
生地写真			

図2 精練後の生地写真

が得られた。しかしながらカバーリング回数が多い生地は生地表面にビリによる丸い塊が発生

しており、これはカバーリング回数が多いものほど量が増え、また大きさも大きくなっている

表3 精練後の生地の風合い特性

下撚り (T/m,z)	マーセル化	カバーリング (T/m,s)	引張特性		圧縮特性
			EMT (%)	WT (gf/cm/cm2)	WC (gf・cm/cm2)
100	×	×	2.4	5.0	3.5
	○		7.9	12.9	4.1
		353	29.8	46.2	3.1
		690	26.6	41.1	3.4
		851	33.2	53.3	4.3
		1026	31.9	51.7	5.2
200	×	×	1.6	2.7	3.8
	○		9.7	14.1	3.6
		353	32.8	53.9	3.2
		690	28.7	43.2	3.5
		851	31.5	47.5	4.4
		1026	31.6	40.6	5.1

ことから、これが圧縮特性に何らかの影響を及ぼしている可能性が高いと考えられる。

精練後の生地保温率の結果を表4に示す。保温性についても下撚りの回数に関わらずカバーリングの回数が増えると値が高くなる傾向が得られたが、伸縮性の評価と異なり、マーセル化やカバーリングの効果は低いように見える。しかし、本試織では糸の太さに関わらずよこ糸の密度を一定にしているため、カバーリングのしていない糸で織られた生地はよこ糸間に隙間があいており、したがって含気率が高い生地といえる。このことが保温率にも影響を及ぼしており、マーセル化およびカバーリングは保温性に十分寄与していると考えられる。

4. おわりに

本試織は昨年度より「夏物ではない麻」「麻に見えない麻」をコンセプトとして行ってきた。今年度は昨年度の試織結果を元に、より伸縮性やかさ高性をもつ生地を試作開発することがで

表4 精練後の生地保温率

下撚り (T/m,z)	マーセル化	カバーリン グ (T/m,s)	保温率 (%)
100	×	×	59.5
	○		63.1
		353	63.3
		690	65.5
		851	69.7
		1026	72.8
200	×	×	59.5
	○		61.4
		353	63.1
		690	65.6
		851	69.2
		1026	71.9

きた。次年次では最終製品への展開を念頭に本試織を発展させ、普及に努める予定である。

超精密・微細切削加工技術の開発（第4報）

－左ねじれ工具による仕上げ効果－

機械・金属材料担当 今田 琢巳

Experimental Investigations on Micro-end-milling of Hardened Die Steel (Part 4)

－Effects of Left Helix Tool for Finishing－

IMADA Takumi

直径 0.5mm 以下のマイクロエンドミルを用い、高精度な微細金型の切削加工技術を確立するべく基礎的な研究を進めている。底刃と外周刃が同時に切削に関与する段切削において、底刃の損傷に伴い加工が不安定化する現象が見られていた。また、微細金型の加工バリの問題について課題があった。そこで、本年度は、底刃強度の向上及びバリレス加工を狙いに、工具のねじれ方向を変更した左ねじれ工具を試作し検討した。その結果、左ねじれ工具は、切りくず排出性に課題があるものの、加工精度の向上効果やバリレス加工の実現など、仕上げ用ツールとしての有効性を示した。

1. はじめに

近年、医療分野や電子デバイス分野において、部材の集積化や微細化が進み、数 100 μm 程度の微細金型が求められている。現状では、高アスペクト比形状の微細金型を高精度に製造可能な LIGA プロセス技術が適用されているが、金型の長寿命化や低コスト化、短納期化など、将来的な金型ニーズへの対応が困難とされている。そのため将来ニーズに対応するため、切削加工法が微細金型の製造技術として期待されている。しかしながら、直径 1mm 以下の工具を用いたマイクロエンドミル加工では、工具たわみや切残しが発生し、加工誤差が大きいことが問題となっている。さらには、微細金型は数 μm 程度の極めて小さな加工バリの除去が必要で、バリレス加工も求められている。そこで、我々は、マイクロエンドミル加工のメカニズムを明らかにし、高精度かつ微細な金型を低コストで製造できる切削加工技術の開発を進めている^{1)~11)}。これまでの研究では、外周刃のみ切削に関与する側面切削モデルにおいて、切削速度の

高速化とアップカット加工の採用により、工具の長寿命化や仕上げ面品質が向上することを示した^{1)~4)}。さらに、より実践的な加工を想定し、外周刃と底刃の両方が切削に関与する段切削（肩切削とも称す）における検討を実施した結果、底刃損傷が加工を不安定化することが明らかになった。そこで工具底刃の損傷を抑制するため、MQL 加工の適用による潤滑効果により刃先損傷を抑制できる効果を明らかにした。^{5)、8)、10)、11)}。しかしながら、今までの研究では底刃強度が低い右ねじれ工具による検討を実施していた。

本報では、段切削において底刃の損傷をさらに抑制するため、また、加工誤差の低減やバリレス加工の可能性について検討するため、工具のねじれ方向を変更した左ねじれ工具を試作し、左ねじれ工具による効果について検討する。

2. 実験内容

2. 1 供試工具

標準工具として、 $\phi 0.5\text{mm}$ の TiSiN コーティング超硬合金製スクエアエンドミル（2 枚刃、ねじ

れ角 30、右ねじれ) を用いた (図 1(a))。標準工具は、微小切込み時の切れ味を重視した工具設計で、刃先がシャープ形状で鋭く、刃物角が小さいため、特に底刃先端の強度が低くなっている。そこで、標準工具のねじれ方向のみを左ねじれに変更した左ねじれ工具を試作した (図 1(b))。図に示す通り、左ねじれ工具の底刃は刃角が大きく底刃刃先の強度の向上効果が期待できる。尚、左ねじれ工具は、刃元側で切り込みを開始し、底刃に向かって切りくずを生成する。

2. 2 実験装置

実験では、高速エアタービンスピンドル RBX-12 (大昭和精機社製) を取付けた超精密マシニングセンタ YMC325 (安田工業社製) を用いた。実験装置の概略図を図 2 に示す。被削材は、金型焼入れ鋼 SKD61 (HRC53 相当) とし、測定用工作物は、切削動力計 9265C1 (キスラー社製) 上に固定した。また、図 3 に示すとおり、工具の外周刃と底刃の両方が切削に関与する段切削で加工した。ミスト潤滑装置には、マイクロジェット MKS-G100 (LINK 社製) を用いた。また、左ねじれ工具の切りくず排出性を観察するため、高速度カメラ FASTCAM mini AX200 (フォトロン社製) を用いて切りくず生成の観察を実施した。

2. 3 実験方法

切削加工条件を表 1 に示す。表に示した通り、左ねじれ工具の切削現象を明らかにするため、切削

速度 157m/min (100000min^{-1}) の高速切削条件下でアップカット加工により加工を行った。実験では、測定用工作物や摩耗用工作物を所定距離分だけ切削し、平均切削抵抗の接線方向成分 F_t と法線方向成分 F_n 、軸方向成分 F_z を測定した。

また、加工バリを比較評価するため、所定距離を切削した摩耗後の工具を用いて新加工面を 4 パス繰返し加工し、加工バリ評価用の加工面を得た。加工バリの測定には、レーザ顕微鏡 LEXT OLS4000 (オリンパス製) を用い、工作物上面を基準に、加工バリの高さを計 10 箇所測定した。切削加工面の表面粗さ R_z の測定には、表面性状測定機 SV3100C (ミットヨ社製) を用いた。なお、表面粗さは、工具送り方向に、加工面高さ $Z=0.25\text{mm}$ の位置を測定した。

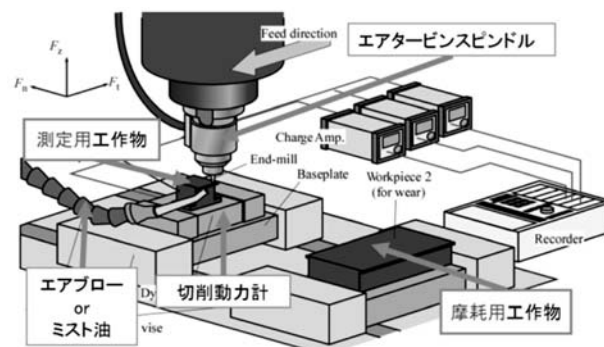
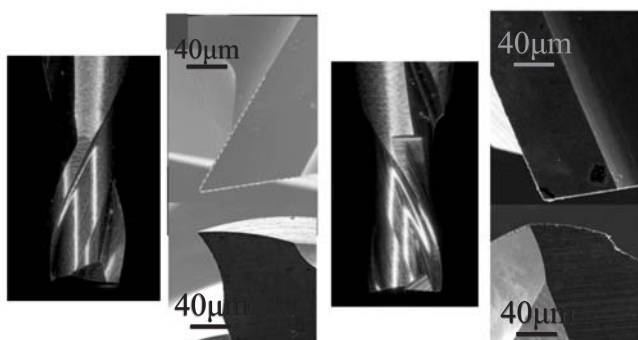


図 2 実験装置の概略図



(a)標準工具 (右ねじれ) (b)左ねじれ試作工具

図 1 供試工具

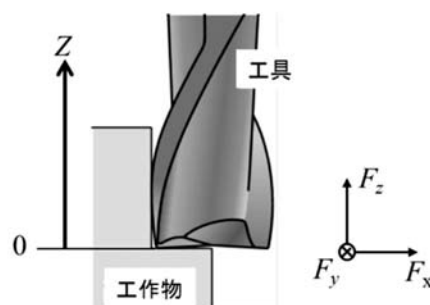


図 3 段切削モデル

表 1 切削加工条件

$\phi 0.5\text{mm}$ エンドミル工具	①標準工具（右ねじれ） ②左ねじれ試作工具
主軸回転数 $N_s \text{ min}^{-1}$ (切削速度 m/min)	100000 (157)
送り速度 $\mu\text{m/刃}$	15
半径方向切込み量 $R_d \mu\text{m}$	10
軸方向切込み量 $A_d \mu\text{m}$	500
切削方向	アップカット
切削距離 $L \text{ m}$	0~20
切削モデル	段切削
冷却方法	ミスト油
MQL 油	JX 日鉱日石エネルギー (株)製ユニカットジネン MQL 油
MQL 噴霧量 ml/h	5~10 (0.3MPa)
静的工具触れ量 μm	<1

3. 実験結果および考察

3. 1 左ねじれ工具の切削現象

3. 1. 1 切りくずの生成挙動

左ねじれ工具を用いて主軸回転数 100000min^{-1} の高速切削条件で加工した時の高速カメラ観察結果を図 4 に示す。図 4(a)より、切削初期($L=0.5\text{m}$)において、左ねじれ工具の場合、刃先強度が高い刃元側から工作物へ切込みを開始し、底刃の方向に向かって下向きに切りくずが生成している様子がわかる。また、生成した切りくずは工作物底面と接触した際の反動で、切りくず離れしていた。しかし、切削距離が 10m に達すると、図 4(b)より、生成した切りくずが底刃と固着し、工具底刃と共に連れ回る現象が見られた。その後、切りくずは、仕上げ面と接触した際の反動で切りくず離れが起るか、あるいは、そのまま次の切削時に再噛込みしている様子が見られた。

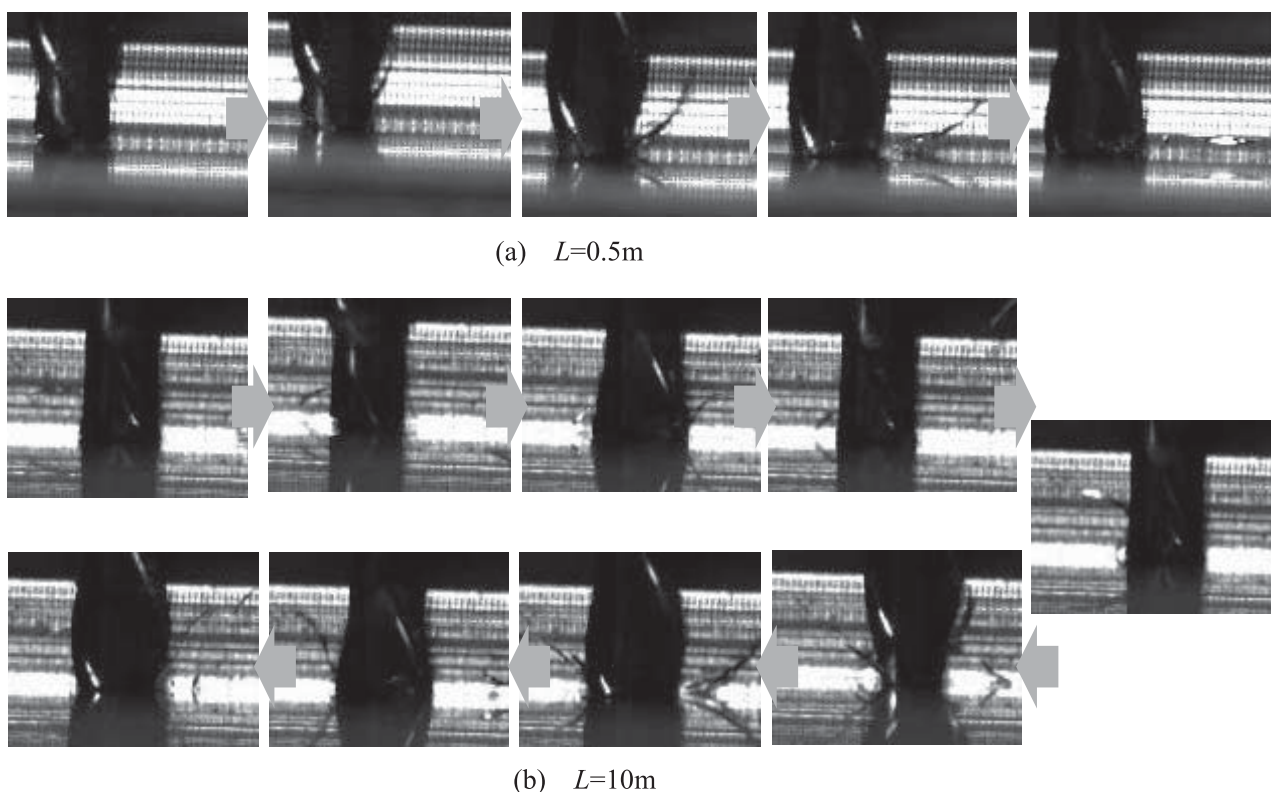


図 4 左ねじれ工具による切削挙動の高速カメラ観察

3. 1. 2 工具の底刃の損傷

図5には、右ねじれ工具あるいは左ねじれ工具の加工後における工具のSEM写真を示す。図5(2)より、切削初期及び10m切削後においても、工具底刃(Tooth1)の側面には、切りくずの再噛み込みによる欠損部が見られた。もう一方の工具底刃(Tooth2)は、擦過状の摩耗痕で確認でき、右ねじれ工具の底刃の損傷の状態に比べ、工具損傷が抑制できており、左ねじれによる効果が見られた。これより、左ねじれ工具の場合、切りくずは下向きに生成するため、工具底刃で切りくずの連れ回りが発生し、切りくずを再噛み込みした際の衝撃により工具が大きく欠損することが分かった。

3. 1. 3 切削抵抗

図6には、工具軸方向における平均切削抵抗 $\overline{F_z}$ を示す。右ねじれ工具の場合、切削初期は正の値で、工作物を引き上げる方向に力が働いているが、底刃が損傷すると、 $\overline{F_z}$ が負の値に変化し、工具が工作物を押し付ける向きに力が作用した⁶⁾。一方、左ねじれ工具の場合は、切削初期から負の値を示しており、切削初期から工作物を押し付ける方向に力が作用している。また、工作物を押し付ける力は、右ねじれ工具対比、2～3倍程度高く推移している。

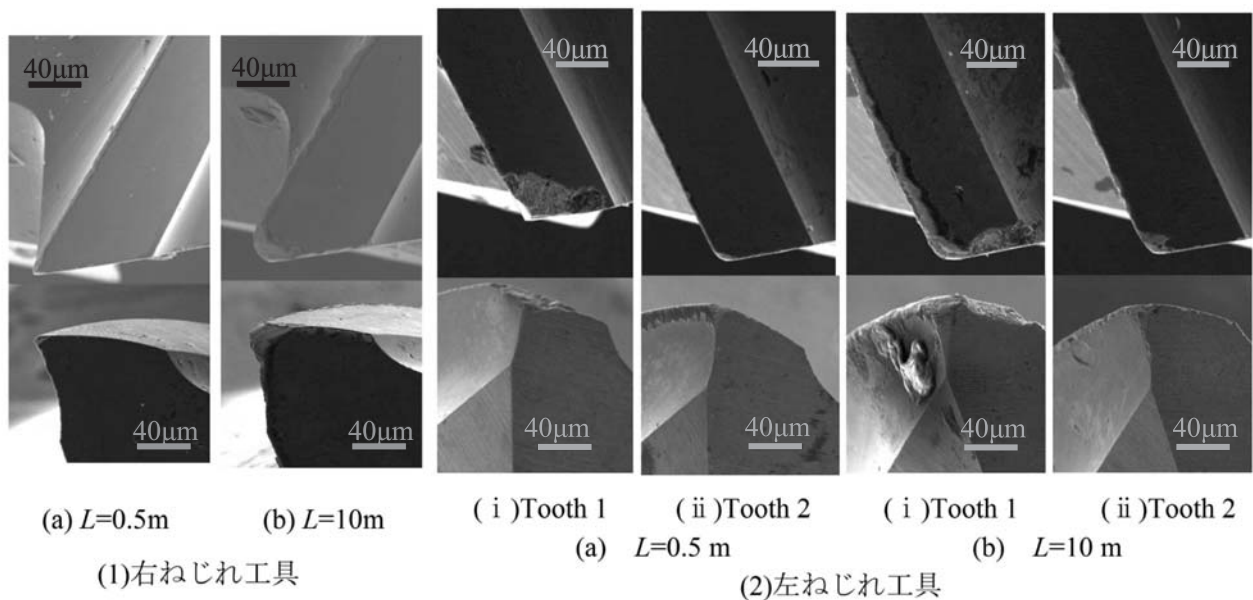


図5 アップカット加工時における工具底刃の損傷

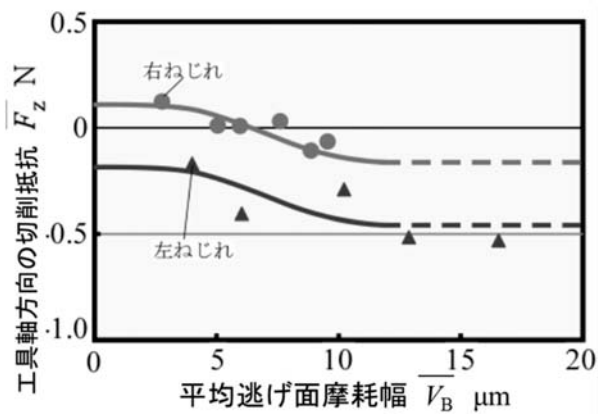


図6 工具軸方向成分における平均切削抵抗 F_z

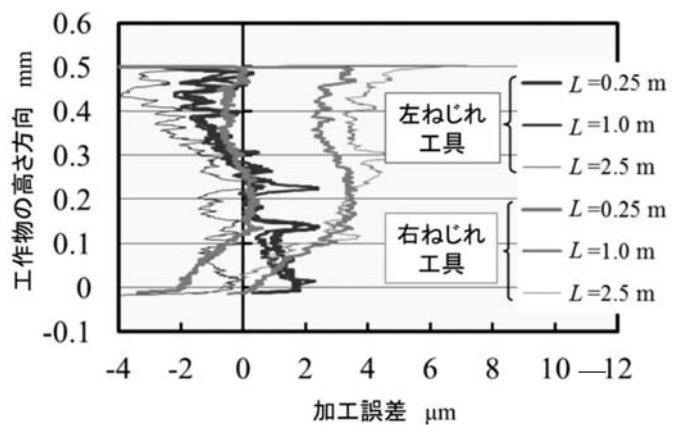


図7 左ねじれ工具による加工精度の向上効果

3. 2 左ねじれ工具による仕上げ効果

3. 2. 1 加工精度の向上効果

次に、工具のねじれ方向の違いによる寸法精度および形状精度への影響について調べた。なお、左ねじれ工具の切りくず排出不良に伴う工具損傷の影響を無視するため、底刃の影響を受けない側面切削にて実施した。左ねじれ工具あるいは右ねじれ工具を用いてアップカットで側面切削し、各加工パスの加工面が残るように加工した。図7に、各切削距離における加工面の断面形状を示す。尚、図は累積切残し量でオフセットし表示しており、理想的な加工断面は横軸がゼロの位置となる。図より、右ねじれ工具に比べ左ねじれ工具による加工面は寸法誤差が抑制できていることが分かる。これは、左ねじれ工具は工作物への切込み開始が

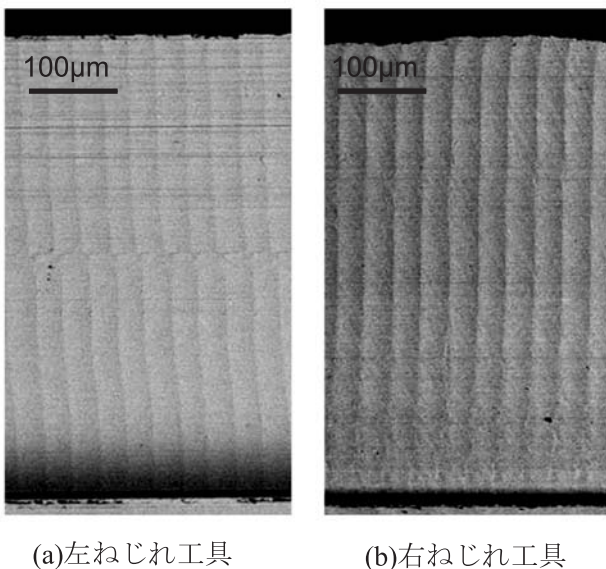


図8 加工面の SEM 写真($L=0.5m$)

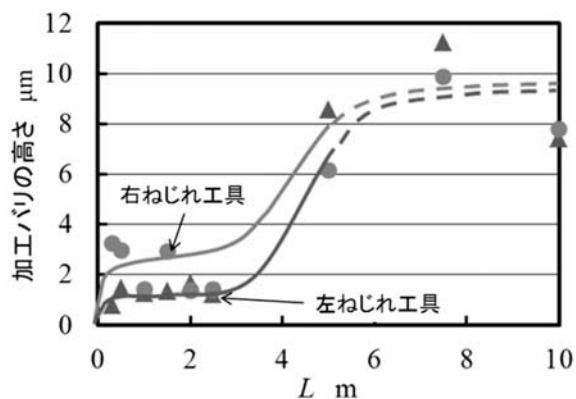


図9 左ねじれ工具による加工バリの抑制効果

剛性の高い工具刃元側で行われているため工具たわみが小さく、また、切込み量ゼロで切削を開始しているため、工作物の上部では切残しが少ないため、加工誤差を抑制できたと考えられる。

また、図8には、外周刃で形成した加工面のSEM写真を示す。図より、切削初期において、外周刃で切削した加工面は、右ねじれ工具に比べ、工具底刃付近まで均一に切削痕が見られている。

3. 2. 2 加工バリの抑制効果

図9には、加工バリの測定結果を示す。図より、左ねじれ工具を用いた場合、切削初期 ($L=3m$ 以下) において、加工バリの高さは約 $1\mu m$ 以下に抑制できている。これは、左ねじれ工具の加工時には下向きに力が付与されるためであると考えられる。したがって、左ねじれ工具は、右ねじれ工具に比べ、加工誤差や加工バ리를抑制でき、仕上げ切削に有効である可能性がある。

4. 結言

$\phi 0.5mm$ のマイクロエンドミル加工において、左ねじれ工具による仕上げ効果について検討した結果、以下のことが明らかとなった。

- (1) 左ねじれ工具は、切りくず排出性に課題があるものの、右ねじれ工具に比べ、寸法精度や形状精度が良好で、仕上げ用工具として有効である。
- (2) 左ねじれ工具は下向きに力が働くため、切削初期において加工バリの高さが $1\mu m$ 以下とバリレス加工への実現の可能性が得られた。

謝辞

本研究に多大なるご指導・ご協力を賜りました中川加工技術研究所 中川平三郎氏、龍谷大学 小川圭二講師、三菱日立ツール株式会社 木野晴喜氏、国立研究開発法人産業技術総合研究所 碓井雄一氏に、この場をお借りし感謝申し上げます。付記

本研究の切削加工面および工具の観察には、公益財団法人 JKA 補助 (競輪 17-104) である分析機

能付電子顕微鏡を活用して実施しました。

文献

- 1) 今田琢巳ほか. ”極小径エンドミル加工における側面切削現象”. 2012 年度精密工学会春季大会学術講演会講演論文集, 2012,p153
- 2) 今田琢巳ほか. ”極小径エンドミル加工における側面切削現象”. 2012 年度精密工学会秋季大会学術講演会講演論文集, 2012, p161
- 3) 今田琢巳ほか. 2013 年度精密工学会春季大会学術講演会講演論文集, 2013, p441
- 4) 今田琢巳. 滋賀県東北部工業技術センター研究報告書,2013, p29-33
- 5) 今田琢巳. 滋賀県東北部工業技術センター研究報告書,2014, p30-35
- 6) 西村智史ほか. ”極小径エンドミルの摩耗機構”. 2010 年度精密工学会春季大会学術講演会公演論文集, 2010, p235
- 7) H. Kino, K. Ogawa, H. Nakagawa, H. Kojima, and T. Imada. A Fundamental study of cutting phenomena in the micro end milling process: In case of the side milling operation, ICTMT, 2012, p187-190
- 8) 今田琢巳ほか. 日本機械学会関西支部第 89 期定時総会講演会講演論文集, 2014, p407
- 9) 今田琢巳ほか. ”極小径エンドミル加工の切削現象”. 2014 年度精密工学会秋季大会学術講演会公演論文集, 2014, p221
- 10) 今田琢巳ほか. ”極小径エンドミル加工の切削現象”. 2015 年度精密工学会秋季大会学術講演会公演論文集, 2015, p167
- 11) 今田琢巳. 滋賀県東北部工業技術センター研究報告書,2015, p35-39

放電プラズマ焼結による機能性セラミック焼結技術の開発

ー各種機能性セラミックの材料組織におよぼす SPS 焼結条件の影響ー

機械・金属材料担当 斧 督人

Development of Functional Ceramics Sintering Techniques by Spark Plasma Sintering

ーEffect of Spark Plasma Sintering Condition on Material Structure of Ceramicsー

ONO Masato

近年、例えば磁性材料、エネルギー材料である熱電材料や全固体電池材料などの研究開発において、放電プラズマ焼結（以下 SPS）法が大きな注目を浴びている。この SPS 法は、例えば HIP において一般的に採用されている一次焼結（仮焼結）と二次焼結（HIP）の二段階焼結を必要としない。また HIP や常圧焼結と比較して低温焼結および高速昇温が可能のため、粒成長による機械的特性低下の克服が期待される。上記したセラミックス系材料は難加工性であることが多く開発スピードの遅れに繋がるため、リング形状や小物/薄物など目的形状でのニアネットシェイプ加工焼結が企業側から求められる。

本課題では、代表的なセラミックス材料の一つであるアルミナ (Al_2O_3) および同じく圧電材料で今なお幅広く用いられている PZT（チタン酸ジルコン酸鉛）について SPS 法を用いて薄物形状の焼結を行い、一般的な焼結条件（焼結温度、昇温/降温速度、加圧/除荷）の他に、検討事例が少ない当該法の特徴であるパルス電流の ON : OFF パルス幅が、組織や特性におよぼす影響について明らかとする。

1. はじめに

近年、磁性材料、エネルギー材料である熱電材料や全固体電池材料などの研究開発において、放電プラズマ焼結法が大きな注目を浴びている。このようなセラミックス系材料は難加工性であることが多く、切り出しや研磨工程が開発スピードの遅れに繋がる。また、試験的に原材料粉末を合成により作製することも多く、その場合は少量の粉末で評価用サンプルを焼結することとなる。このような様々な制約のために、例えばリング形状や小物/薄物など目的に近い形状でのニアネットシェイプ加工焼結が企業側から求められる事例が増加している。

放電プラズマ焼結法を用いた材料焼結の場合、装置能力にもよるが、試験研究目的の場合は外径 $\phi 10\text{mm} \sim \phi 30\text{mm}$ 、厚み $5\text{mm} \sim 10\text{mm}$ 程度の円盤形状で焼結体を作製し、目的形状に加工および研磨等を行うことが一般的である。しかしながら、前述のような小物形状のニアネットシェイプ加工焼結では、標準的な円盤形状での焼結と同様な焼結条件を適用しても、組織の不均一性や残留ひずみの影響により焼結割れにつながる事例が多く、焼結条件を見直す必要も生じてくる。

そこで本課題では、材料開発から前進した評価・製品開発を見据えた例えばニアネットシェイプ加工焼結への迅速な移行を目的に、放電プラズ

マ焼結条件が材料組織におよぼす影響について検討する。具体的には、代表的なセラミックス材料の一つであるアルミナ (Al_2O_3) および同じく圧電材料で今なお幅広く用いられている PZT (チタン酸ジルコン酸鉛) について SPS 法を用いて薄物形状の焼結を行い、一般的な焼結条件(焼結温度、昇温/降温速度、加圧/除荷)の他に、検討事例が少ない当該法の特徴であるパルス電流の ON:OFF パルス幅が、組織や特性におよぼす影響について明らかとする。

2. 実験方法

2. 1 使用材料

原材料のアルミナは大明化学工業株式会社の α -アルミナ粉末 (タイミクロン) TM-DAR (平均粒子径)、PZT は A 社製の PZT 粉末を用いた。

2. 2 焼結方法および評価方法

試料の接合には、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。図 1 に装置の概略図を示す。原材料粉末を離型用カーボンシートとともに黒鉛ダイおよびパンチを用いて封入し、ON-OFF 直流パルス電流・電圧を印加する。

アルミナは、焼結温度 1000°C ~ 1200°C 、昇温速度 $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$ もしくは一部 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、焼結温度での保持時間 10min、冷却は $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ での降温制御とした。焼結圧力は初期加圧 30MPa ~

90MPa とし、取り出しまで圧力一定もしくは降温中での除荷とした。また、焼結は真空下で行った。

通電焼結の中でも放電プラズマ焼結法の特徴である ON-OFF パルス電流・電圧のパルス比 (ON 時間:OFF 時間) に関しては、一般的な ON:OFF = 12:2 (33.6ms : 5.6ms) の他に、72:2 (201.6ms : 5.6ms)、2:8 (5.6ms : 22.4ms) とした。

評価に関しては、焼結割れにより得られた破片もしくはポンチと金槌を用いて分割した試料を用いて、密度特性はアルキメデス法、組織観察は走査型電子顕微鏡 (日本電子製 JSM-6380LV) を用いた。また、アルミナ焼結体の透光性に関しては、自記分光光度計 (島津製作所製 UV-3150) の積分球を用いた全光線透過率により評価した。

3. 結果

3. 1 アルミナの放電プラズマ焼結

3. 1. 1 アルミナ焼結体の透光性発現

アルミナセラミックの焼結緻密化により期待される特性の一例として、透光性発現が挙げられる¹⁾²⁾。放電プラズマ焼結中は、様々な挙動 (温度、収縮膨張変位、加圧力、電流および電圧、真空度など) が時間ごとに得られる。放電プラズマ焼結法で標準的な圧力 30MPa 、標準パルス比 12:2 下で、特に昇温および保持中の収縮挙動に着目して、まずは 1000°C ~ 1400°C で焼結を行った。焼結体の割れは確認できず、焼結温度 1200°C 以上で透光性の発現が期待された。

そこで、焼結温度 1000°C ~ 1400°C について、標準のパルス比 12:2 の他に 72:2 および 2:8 の条件下で焼結を行った。図 2 に各焼結体の組織写真を示す。焼結温度 1100°C 以下では焼結体は白色を呈し透光性は殆ど発現しなかった。一方、焼結温度 1200°C 以上では外観上灰色を呈し、透光性を発現した。焼結体組織においては、 1300°C 以上で粒成長度合が大きくなり、 1400°C 焼結では約 $5\mu\text{m}$ にまで粗大化した。また、この粒成長度合に対するパルス比の影響は小さかった。外観の差異と組織観察より、パルス比は粒成長度合には影響を及

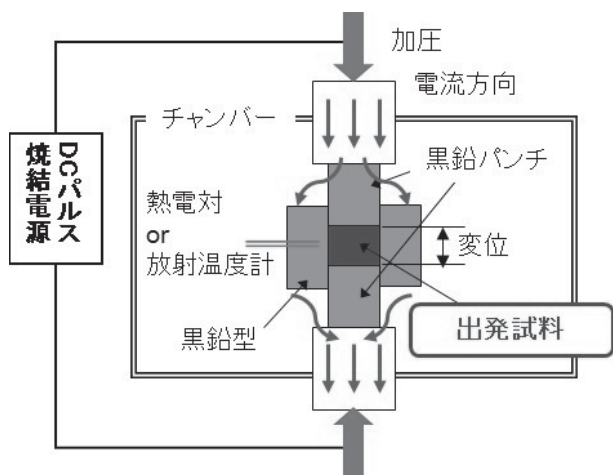


図 1 放電プラズマ焼結装置概略図

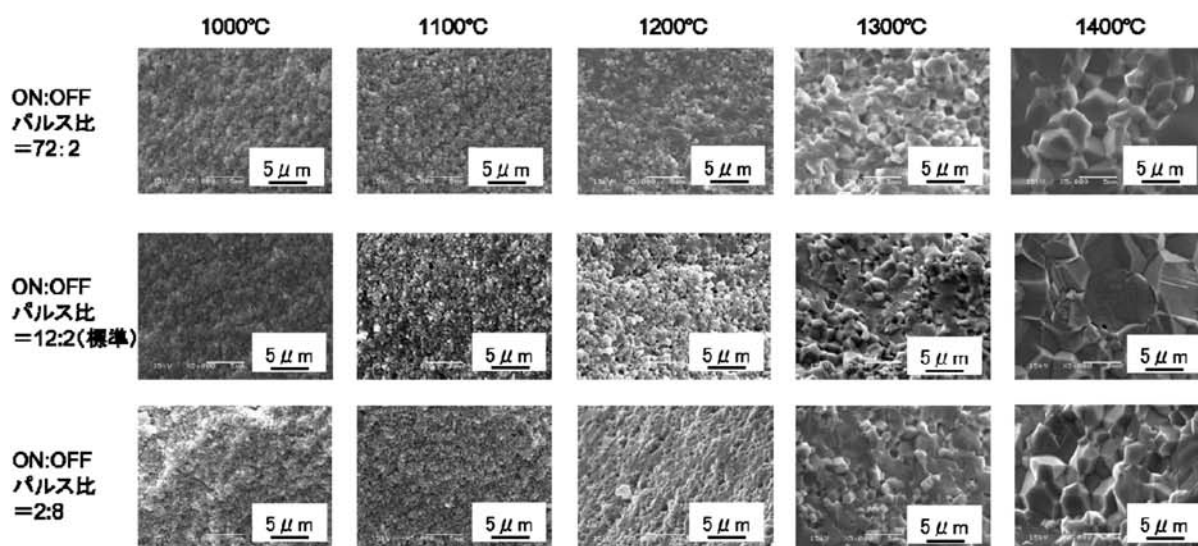


図2 各 ON:OFF パルス比および焼結温度で焼結されたサンプルの組織写真 (加圧力 30MPa、昇温速度 50°C/min)

ばしにくい、透光性に影響を及ぼす欠陥生成については少なからず影響を及ぼすことが伺える。

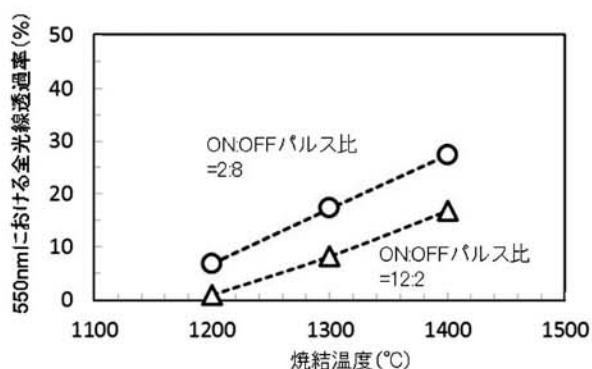


図3 550nm における全光線透過率 T_{550} におよぼす焼結温度およびパルス比の影響

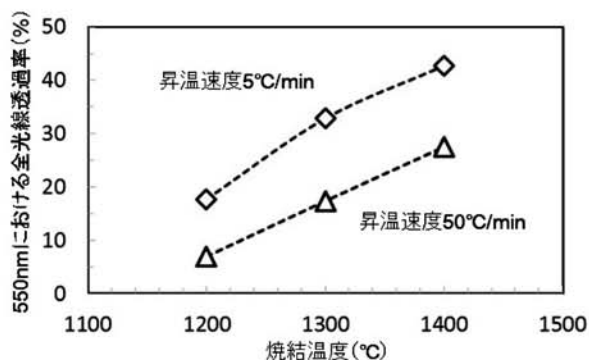


図4 550nm における全光線透過率 T_{550} におよぼす焼結温度および昇温速度の影響

3. 1. 2 ON:OFF パルス比の影響

図3に可視光領域 550nm における全光線透過率 (以下 T_{550}) におよぼすパルス比の影響について一例を示す。パルス比 2:8 は標準 12:2 と比較して各温度域において透光性に優れていることが明らかである。パルス比 2:8 については、他条件 (12:2 および 72:2) と比較して焼結中の電流および電圧が約半減していた。これらのことから、パルス比 2:8 においては他条件と比較して低電流・低電圧により欠陥生成が抑制されている可能性が考えられる。そこで、このパルス比 2:8 の条件下で、次に昇温速度を 50°C/min から 5°C/min に低速化して焼結を行った。

3. 1. 3 昇温速度の影響

図4に透光性におよぼす昇温速度の影響について示す。昇温速度の低速化は、本アルミナの焼結中の収縮挙動を参考に、焼結の中後期過程であろう 900°C 以降に関して適用した。検討している T_{550} の結果において、同じパルス比の下でも速度の低速化により、各温度域においてさらに約 2 倍程度透光性が増加した。昇温速度の低速化により、電流および電圧はさらに約 70% 程度と低い値を示した。これらのことから、前記したように低電流・低電圧による欠陥生成抑制、また緩やかな収縮率による粒界すべりに起因する生成欠陥の抑制が図られ、透光性上昇につながったと考えられる。

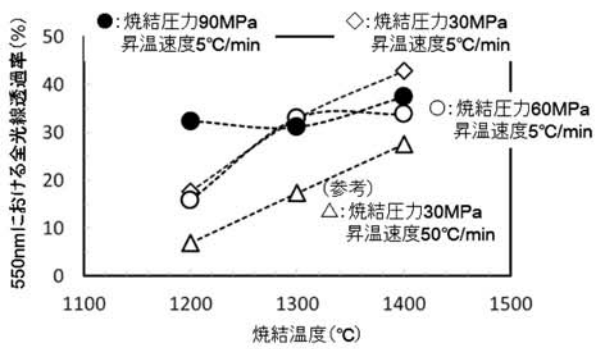


図5 550nmにおける全光線透過率 T_{550} におよぼす焼結温度および昇温速度の影響

3. 1. 4 加圧力の影響

これまで、パルス比 2:8 での ON 時間の短時間化 (OFF 時間の長期化) および焼結の中後期過程における昇温速度低速化による生成欠陥抑制が透光性向上に繋がることを示した。そこで、これら条件の下、焼結中の加圧力が透光性におよぼす影響について検討した。図5に各焼結温度における透光性におよぼす加圧力の影響について示す。1300°Cおよび1400°C焼結においては、検討した

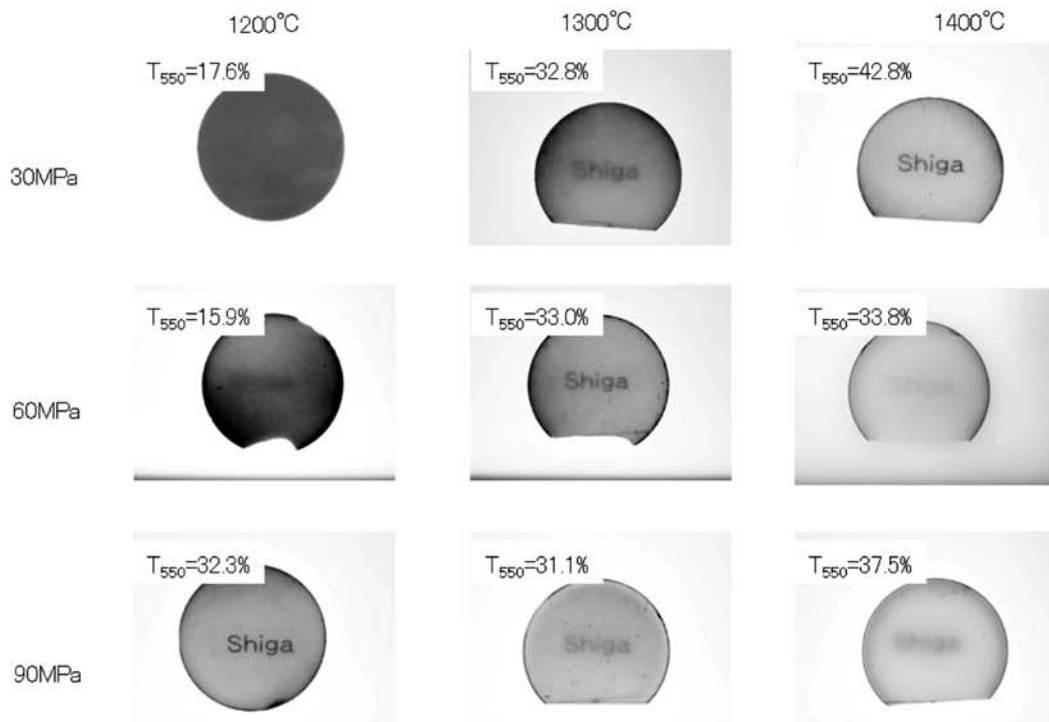


図6 焼結体の外観および透光性におよぼす焼結温度と加圧力の影響

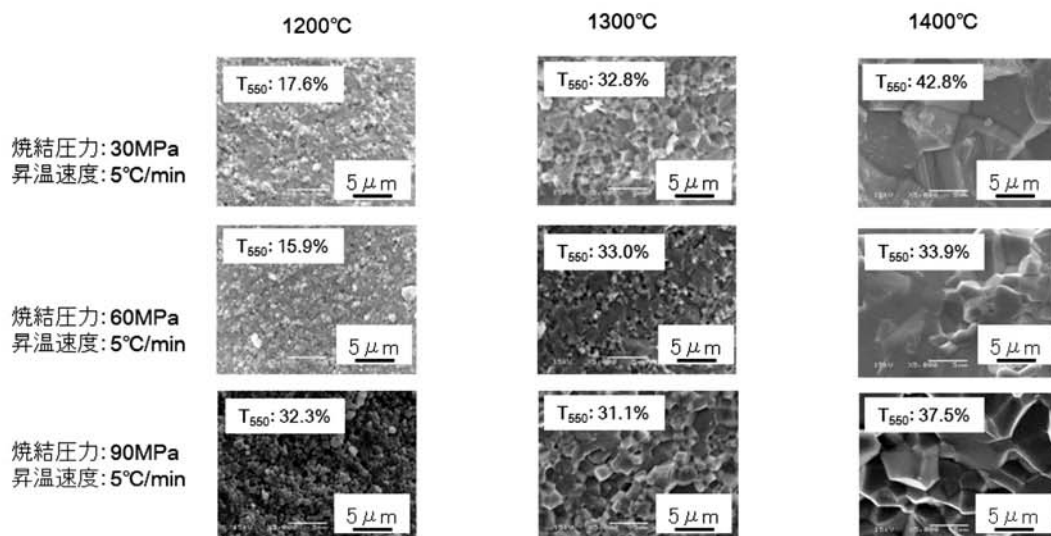


図7 焼結体組織におよぼす焼結温度と加圧力の影響

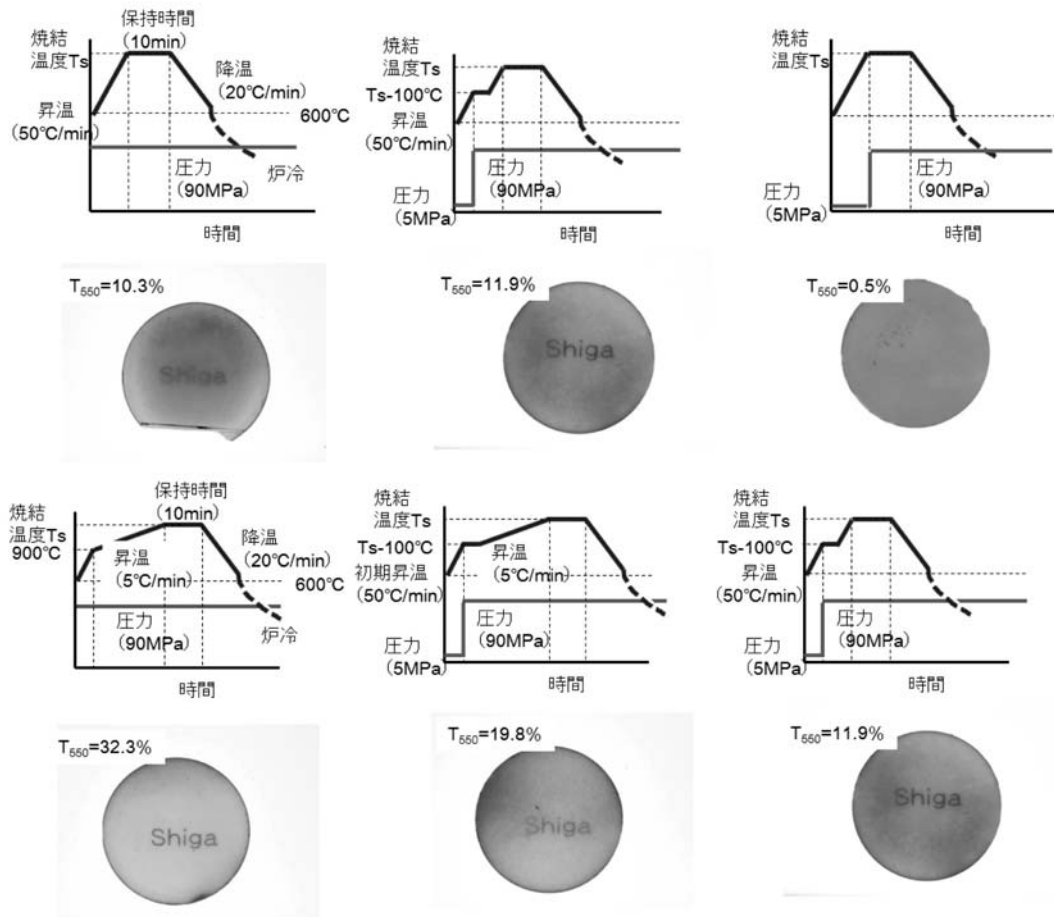


図 8 焼結体の外観におよぼす加圧負荷形態と昇温速度の影響

加圧力 30～90MPa で T_{550} に大きな差異は見受けられなかったが、低温焼結である 1200℃ に関しては 90MPa 焼結の下、透光性が大きく向上した。図 6 と図 7 に、それぞれ上記焼結体の外観写真および組織写真を示す。加圧力の増加とともに、低い焼結温度で高い視認性を示した。これは、全光線透過率は同等であるが直線透過率の増加を示唆している。図 7 に示したそれらの組織写真より、低温側である 1200℃ および高温側である 1400℃ 焼結においては、焼結圧力が粒粗大化におよぼす影響は比較的小さい。しかし、1300℃ 焼結においては、特に高い焼結圧力 90MPa 下では粒粗大化が進行していたことが分かる。これらのことより、焼結温度上昇および加圧力増加は、全光線透過率に大きな影響を及ぼさないが、粒成長に伴い新たに形成される内部欠陥の増加による直線透過率減少を引き起こしたものと考えられる。高い視認性を有するためには粒成長を抑制し欠陥数および欠

陥サイズの減少が必要と考えられることから、より低温で高い焼結圧力の下で焼結を行うことが適切であることが伺える。

3. 1. 5 酸素欠損による変色の抑制

これまで示してきたアルミナ焼結体の外観写真から明らかのように、SPS 焼結においては真空中で黒鉛型を利用しているために酸素欠損による変色（薄い茶褐色）が生じている。この変色や焼結ムラは透光性に影響をおよぼすことは明らかであるため、これらの抑制を試みた。図 8 に、それぞれ透光性におよぼす昇温速度と加圧負荷条件の影響について、焼結条件と併せて焼結体外観および全光線透過率 T_{550} を示す。焼結中の加圧負荷のタイミングは視認性に大きな影響をおよぼすことが分かる。焼結温度 1200℃ 到達直後まで僅かな圧力を保持した後に高圧を負荷した場合、気孔が多く白色を呈し、透光性が殆ど有しなかった。一方、

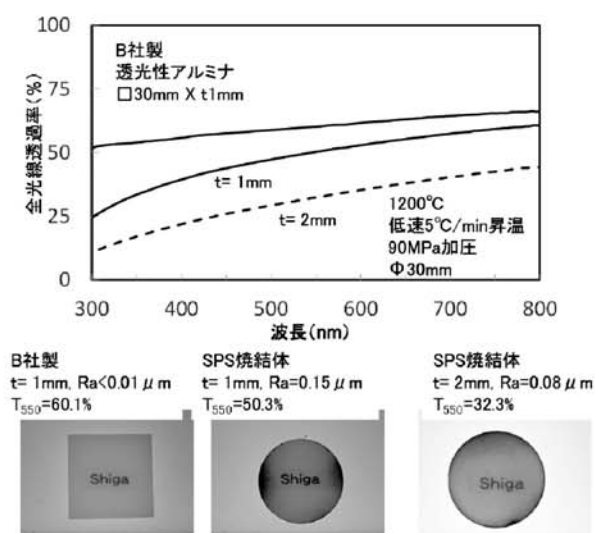


図 9 焼結体の外観におよぼす加圧負荷形態と昇温速度の影響

初期から高压を負荷した場合と焼結後期過程で負荷した場合を比較すると、全光線透過率に違いは小さいが、焼結途中の高温高压負荷は酸素欠損による着色を抑える方向にはたらくことが伺える。また、昇温速度の低速化は加圧負荷のタイミングに寄らず透光性を大幅に増加させることが明らかとなった。視認性も改善されているため、昇温速度低速化は直線透過率の増加(拡散透過率の減少)に効果があることが明らかである。以上のことより、焼結における酸素欠損の抑制に大きな効果をもたらすのは、透光性が大きく改善した昇温速度低速化であることが明らかとなった。

3. 1. 6 市販透光性アルミナとの比較

最後に、市販 A 社製の α -アルミナ透光性セラミックス焼結体との比較を行った。図 9 に A 社製 (□30mm X t1mm) と SPS 焼結体 (t2mm および市販と厚みを揃えた t1mm) の可視光領域の全光線透過率を示す。また、併せてサンプル外観写真と T550 の値も記す。SPS 焼結体においてサンプルの厚みが透光性に影響およぼすのは当然のことであり、t1mm に厚みを揃えた SPS 焼結体と市販品を比較すると T550 において約 10%の差異が生じた。これは、酸素欠損の抑制が不可能であった SPS 焼結体の着色ムラおよび表面反射に影響をおよぼす表面粗さの違いと考えられる。

3. 2 PZT 焼結

焼結の原料粉末は、B 社製の PZT 粉末を用いた。X 線回折の結果、PZT 相の他にパイロクロア相が検出された。この粉末について、まず初めに標準的な条件(初期圧力 30MPa、昇温速度 50°C/min、焼結温度 800~900°C、保持時間 10min、保持後除荷 10MPa、降温速度 20°C/min)において焼結した。焼結温度は、SPS のプロファイルから得られる変位収縮挙動を参考に決定した。

図 10 に各温度焼結体の組織写真と密度を示す。800°C焼結では空隙が散見され相対密度約 92%であったのに対し、850°C以上の焼結ではほぼ理論密度にまで緻密化可能であった。また、焼結温度の上昇に伴い、特に 900°C焼結においては他条件と比較して粒成長は促進されていた。また、図 10 に示すように、緻密化した試料(850°Cおよび 900°C焼結)については、焼結中の割れや研磨割

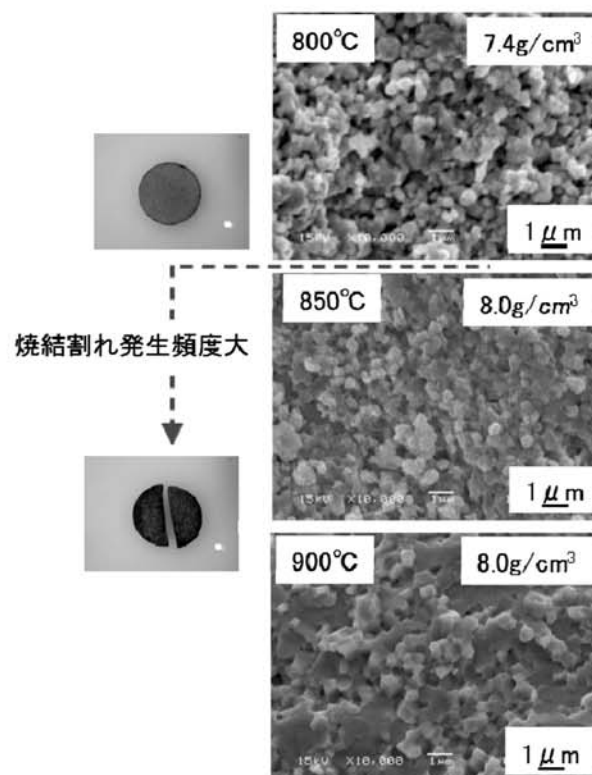


図 10 PZT 焼結体の組織と密度におよぼす焼結温度の影響 (昇温速度 50°C/min)

れが頻発した。緻密化試料の灰色への変色は酸化物である試料の真空中および黒鉛型使用での還元によるものであり、大気中熱処理で回復可能であると考えられる。このため、割れの抑制が緻密化焼結を実現させるために検討すべき課題である。

図 11 に原料粉末および各温度での焼結体の X 線回折パターンを示す。SPS 焼結の還元雰囲気により焼結体は灰色を示すが、その違いが XRD パターンに大きな影響はおよぼしていない。原料粉末で検出されたパイロクロア相は 800℃焼結では残存していたが、850℃焼結ではほぼ消滅した。ただし、900℃焼結では再び残存していた。C 検出については、SPS 焼結における離型用カーボンシート由来である。また、詳細は省くが、EDX 分析の結果、900℃焼結では Pb 揮発の可能性が確認された。

前記したように、SPS 焼結での理論密度に近い緻密化は焼結温度 850℃以上で実現する。しかし、焼結割れや研磨割れが頻出した。これを抑制するために、アルミナの透光性向上と同手段である昇温速度の低速化を図った。PZT の焼結プロファイルから、PZT の SPS 焼結における焼結の中後期過程を 700℃以上とし、その温度から焼結温度までの昇温速度を 1/10 の 5℃/min にした。800℃～900℃の各温度で焼結した結果、50℃/min で頻出していた割れは生じなかった。そこで、熱物性に着目すると、例えばアルミナに関しては熱伝導率約 32W/mK、熱膨張率約 7ppm/K であるのに対し、PZT は熱伝導率約 1.8 W/mK、熱膨張率約 8ppm/K と特に熱伝導率が非常に小さい。このように熱伝導率と熱膨張率の差が大きいため生じる熱応力の影響が、焼結過程での昇温速度の低速化で軽減されたためだと考えられる。

図 12 に焼結中後期過程で昇温速度の低速化を図った焼結体の組織写真を示す。密度ならびに粒粗大化は、標準昇温速度 50℃/min と同様であり、影響は殆ど無いことが明らかとなった。

以上、各温度での XRD 結果および割れ抑制が可能となった昇温速度低速化より、700℃以降の昇温速度 5℃/min、焼結温度 850℃の条件が、緻

密化と含有成分保持が図られるものと推測される。そこで、この条件において、パルス比が材料組織などにおよぼす影響について検討した。図 13 に各パルス比での焼結体の組織写真を示す。ON : OFF パルス比の違いが焼結体組織に大きな影響をおよぼすこともなく、また密度の違いや変色度合の差異、割れの誘発等もなかった。このことから、この PZT 材料の SPS 焼結に関してはパルス比の影響は殆どないことが明らかとなった。

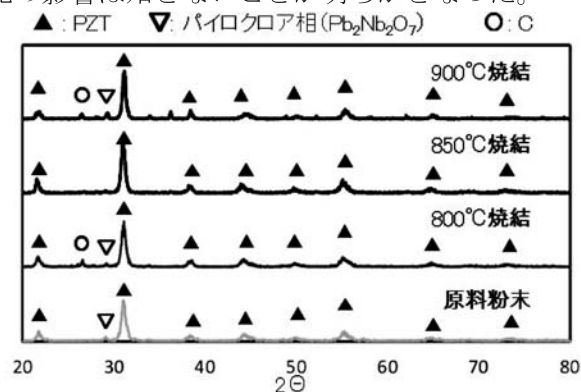


図 11 PZT 焼結体の XRD パターン

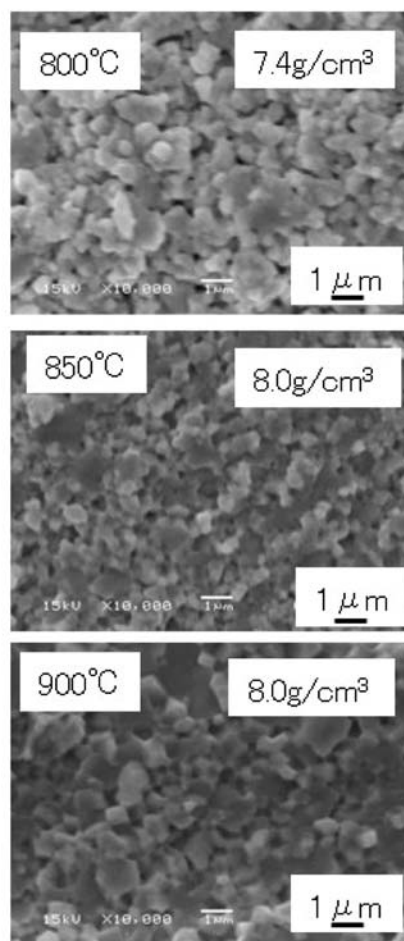


図 12 PZT 焼結体の組織と密度におよぼす焼結温度の影響（昇温速度 5℃/min）

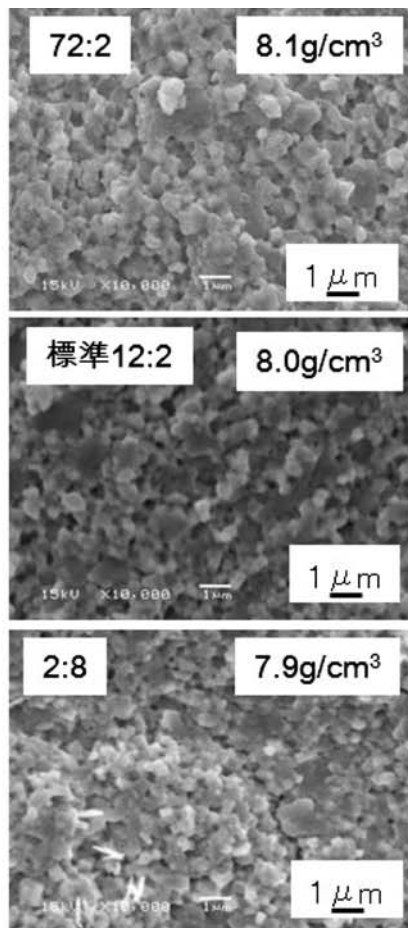


図 13 PZT 焼結体の組織と密度におよぼすパルス比の影響

前記したように、酸化物である PZT の SPS 焼結においては、還元雰囲気であるための酸素欠損により、焼結体は黒色に変色する。この問題を解決するために、SPS 焼結体を大気中での熱処理を試みた。図 14 に割れが生じなかった条件（700℃以降の昇温速度 5℃/min）で各温度焼結したサン

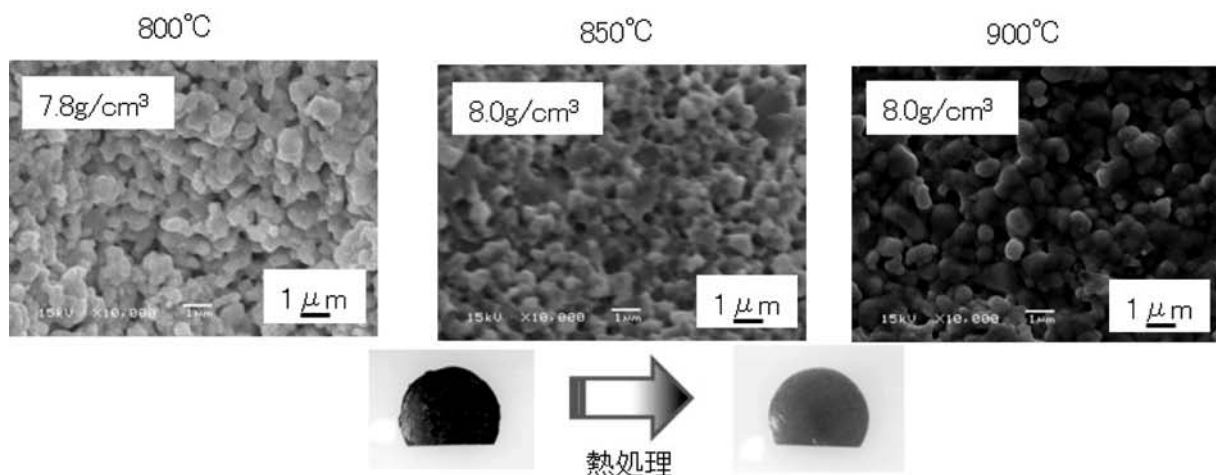


図 14 PZT 焼結体の熱処理後の組織写真および外観変化

プルを、大気中 800℃で 2h 熱処理を施した後の組織写真を示す。併せて、それぞれの密度および一部外観写真を示す。熱処理温度より高い温度（850℃および 900℃）で焼結したサンプルは、組織の様相や密度に特に変化はなかった。しかし、熱処理温度と焼結温度が同じ 800℃焼結サンプルにおいては、熱処理後は粒成長が進み、密度も向上し相対密度約 97%程度となった。色味については、焼結中の還元雰囲気による変色も回復し、原材料と同様となった。また、熱処理による割れなどは生じなかった。

最後に、図 15 に SPS 焼結体およびその熱処理サンプルの XRD 分析結果を示す。熱処理により、

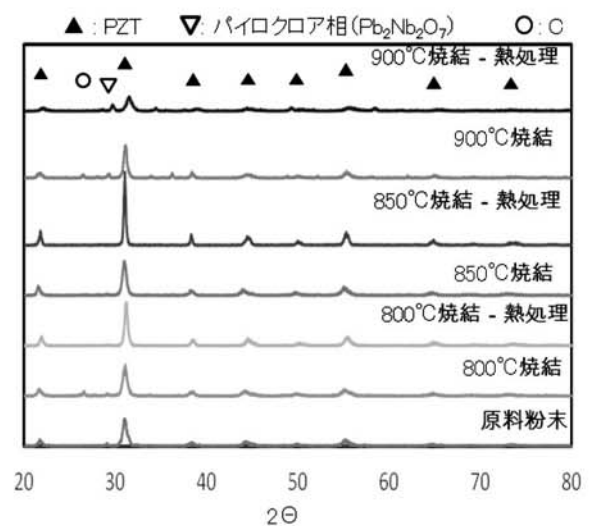


図 15 PZT 焼結体および熱処理後の XRD パターン

800℃焼結体で検出されたパイロクロア相は消滅しペロブスカイト相のみとなった。850℃焼結は熱処理前後で特に変化がなく、900℃焼結ではパイロクロア相は残存しており、熱処理後も残っていた。EDX 分析より、900℃での SPS 焼結体においても Pb 揮発が確認されている。これにより相対的に Nb 多過となりペロブスカイト構造を形成することが出来ずパイロクロア相が残存したものと考えられる。

4. 結言

放電プラズマ焼結法では、標準的な円盤形状での焼結と同様な焼結条件を小物/薄物などのニアネットシェイプ焼結加工に適用した場合においても、組織の不均一性や残留ひずみの影響により焼結割れにつながる事例が多く、焼結条件を見直す必要も生じてくる。

材料開発から前進した評価・製品開発を見据えた例えばニアネットシェイプ加工焼結への迅速な移行を目的に、放電プラズマ焼結条件が材料組織におよぼす影響について検討した。

具体的には、代表的セラミック材料の一つであるアルミナ (Al_2O_3) および PZT (チタン酸ジルコン酸鉛) に対して、放電プラズマ焼結では一般的に検討される焼結条件 (焼結温度、昇温速度、加圧/除荷) の他に、検討事例が少ない当該法の特徴であるパルス電流の ON : OFF パルス幅が、組織におよぼす影響について、アスペクト比の小さい薄物焼結を通じて検討した。

(1) アルミナ焼結では、放電プラズマ焼結 (SPS) 法の標準的な条件 (加圧: 30MPa, 昇温速度: 50℃/min, ON:OFF パルス比=12:2) の下、厚み 2mm の焼結体を作製したところ、1000~1400℃焼結において相対密度 98%以上の緻密体を得られた。また、特に 1200℃以上において透光性の発現が確認された。焼結温度が高いほど (特に 1300℃以上焼結) 粒は粗大化し、例えば 1400℃焼結においては約 5 μm にまで粒は成長した。焼結温度の上昇に伴い、可視光領域である例えば 550nm における全光線透過率も上昇する。

(2) アルミナ焼結において、ON : OFF パルス比の違いは粒成長に及ぼす影響は小さいが、ON : OFF パルス比=2 : 8 の場合は 12:2 や 72:2 と比較して約 2 倍程度全光線透過率が上昇した。パルス比 2:8 は他条件と比較して電流および電圧が約半減していることから、特に高電流による欠陥生成が抑制されたためだと考えられる。

(3) アルミナ焼結における中後期過程である 900℃以上の温度領域について、昇温速度を 1/10 に低速化 (昇温速度 5℃/min) したところ、1200℃~1400℃焼結において約 1.5~2 倍に全光線透過率 T_{550} が上昇した。これは、高速昇温の場合は高電流が必要であり、また収縮率も増加するため、欠陥生成が促進されたためであると考えられる。

(4) アルミナ焼結の低昇温速度 5℃/min において、加圧力を 30MPa から上昇させて焼結を行ったところ、60MPa 下では 1200℃及び 1300℃の透過率は同等であったが、1400℃焼結では約 20% 低下した。また、90MPa 下では 1200℃での透過率が約 80%上昇し、1300℃および 1400℃は同等であった。これは、結晶粒径と直線透過率、形成欠陥と拡散反射との相互関係によるものと思われる。また、低昇温速度 5℃/min において、低温側である 1200℃および高温側である 1400℃焼結においては、焼結圧力が粒粗大化におよぼす影響は小さい。1300℃では高い焼結圧力 90MPa の下、粒成長が既に進行気味であった。

(5) 市販の透光性アルミナと同等な厚みの焼結体の全光線透過率 T_{550} は 50.3%であり、市販品との相対比較で約 83%の透過率であった。より精密な研磨、焼結体外周の焼きムラおよび酸素欠損による着色の解消が課題である。

(6) PZT 焼結において、標準的な SPS 焼結条件 (焼結圧: 30MPa, 昇温 50℃/min)、保持後除荷 10MPa で焼結したところ、800℃焼結で相対密度約 93%であったが、850℃以上焼結の場合はほぼ理論密度にまで緻密化した。800℃焼結では割れは確認されなかったが、850℃および 900℃焼結の場合は、焼結割れや研磨割れが高頻度で発生した。

(7) PZT 焼結体外観色は焼結温度に影響され、緻密体である 850℃および 900℃焼結体は灰黒色を呈していた。これは、黒鉛型使用および真空中焼結による還元によるものである。しかし、焼結体外観色が XRD パターンに大きな影響を及ぼさない。ただし、原料粉末でも検出されたパイクロア相は 850℃では消滅したが、その他条件では検出された。これは、800℃焼結では低温のため完全にペロブスカイト単相を示さなかったこと、また 900℃焼結では Pb 揮発の影響だと思われる。EDX 分析結果より、900℃焼結体では焼結体表面の Pb 揮発が確認された。

(8) 標準的な SPS 焼結条件（焼結圧：30MPa, 昇温 50℃/min）下での高温焼結による緻密体の焼結割れおよび研磨割れは、焼結による収縮過程を含む焼結の中後期過程における昇温速度を低下させる（5℃/min）ことで克服可能であった。これは、PZT の熱伝導率が非常に小さく、熱膨張率と比較して相対的に小のため、生じた熱応力が原因だと思われる。また、割れ抑制のための昇温速度低下は、各温度共に材料組織に大きな影響を及ぼさなかった。

(9) 焼結中後期過程における昇温速度を低下させた場合、SPS の特徴であるパルス比の違いは、焼結体外観や密度、材料組織に大きな影響を及ぼさなかった。

(10) SPS 焼結時に付着しているカーボンシート除去および還元による変色を解消するために、大気中で 800℃, 2h 熱処理を行ったところ、カーボンは飛散し、還元による灰黒色変化は解消され原材料と同様にまで回復した。この 800℃熱処理により、低密度 93%の 800℃焼結体は粒成長とともに 98%に緻密化した。SPS 焼結温度よりも低い熱処理では、熱処理による粒粗大化の影響は小さく、密度も同等であった。

(11) PbO 雰囲気による熱処理ではなかったが、熱処理による新たな Pb 揮発は 800℃および 850℃では殆ど生じなかった。800℃焼結体で検出されたパイクロア相は消滅しペロブスカイト相のみとなった。850℃焼結は熱処理前後で特に変

化がなく、900℃焼結ではパイクロア相は残存しており、熱処理後も残っていた。EDX 分析より、900℃での SPS 焼結体においても Pb 揮発が確認されている。これにより相対的に Nb 多過となりペロブスカイト構造を形成することが出来ずパイクロア相が残存したものと考えられる。

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（競輪 11-161）を活用して実施しました。

文献

- 1) 森田浩治, “放電プラズマ焼結 (SPS) 装置を用いた透光性セラミックスの創製”, まてりあ, Vol. 53-1, p.3-10, 2014
- 2) 巻野勇喜雄, , 川原正和, 坂口雅, 貝山由樹, 赤松勝也, 安野拓也“SPS 法による高透光性ナノ構造アルミナの合成”, 粉体および粉末冶金, Vol. 59-9, p.532-537, 2012

鉛フリー銅合金の防食技術の開発

機械・金属材料担当 安田 吉伸

機械・金属材料担当 阿部 弘幸

Development of Corrosion Control Technology of CAC411

YASUDA Yoshinobu, 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防食技術を開発することを目的に行った。今年度は、CAC411 の耐食性を他の青銅合金と比較評価した。また、腐食因子である S^{2-} の影響についても評価を行った。

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 中の鉛は凝固温度が青銅マトリックスより低く、最終凝固部に融液を補給する作用があることから、鑄造欠陥の低減や止水性の向上に寄与している。また、鉛は固体潤滑性やチップブレーカーとしての効果があるため、CAC406 は切削抵抗が低く加工性に優れている¹⁾。さらに、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効果が期待できる。

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耐食性が十分ではなく、比較的短期間で腐食し部材の交換が必要である。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、鉛の人体や環境への悪影響を及ぼすことから鉛の使用に関する規制が強化されている。バルブ業界においても特に飲料水の分野では規制が強化されており、例えば、日本国内においては平成 15 年 4 月 1 日より、水道水中の鉛の溶出基準が 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 月から給水機器に含有出来る鉛の含有量が「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

むと予想されるため、バルブ材料においては Bi や Se 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⁵⁾。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フリー銅合金ビワライト (CAC411)を開発し^{1) 6) 7)}、2009 年に CAC411 として登録された⁵⁾。また、2010 年には CDA C83700 としてアメリカ合衆国規格に登録された。

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、加工性や鋳造欠陥の低減に寄与するなどの効果が明らかになっている^{1) 6) ~10)}。また近年では、腐食特性について評価を行っており、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^{11)~14)}。そのため、CAC411 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 CAC411 を海水中で使用するために必要となる防食技術を開発することを目的に研究を行った。

本年度は、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、まず NaCl 水溶液中での CAC411 の耐食性を明らかにするため他のすず青銅合金と比較しながら腐食特性の評価を行った。また代表的な腐食性物質である硫化物イオン(S²⁻)について評価を行った。

2. 実験方法

2.1 腐食特性の評価

CAC411 の腐食特性を評価するため、海水を模した 3 %NaCl 水溶液中で浸漬腐食実験を行った。試料は CAC411 および従来から用いられている青銅合金である CAC406、鉛フリー銅合金である CAC901、耐海水性が CAC406 より優れた CAC403、の 4 種類を使用した。表 1 に今回用いた銅合金の化学成分を示す。

試料はそれぞれ銅合金鋳物から湿式切断機によ

表 1 青銅合金試料の化学成分

試料名	Cu	Sn	Pb	Zn	Bi	Ni	S
CAC411	91.1	4.1	0.1	2.8	-	0.6	0.5
CAC406	84.7	4.5	5.2	4.3	-	0.2	-
CAC901	87.1	5.5	0.1	6.0	0.4	0.1	-
CAC403	89.0	9.7	0.1	2.0	-	-	-

り試験片を短冊状(15×10×0.6 mm)に切り出し作製した。切り出した試料はノギスを用いて 0.05 mm 単位で寸法を測定し表面積を求めた。前処理として湿式耐水研磨紙(～#1500)により研磨を行った後エタノールにより脱脂を行った。

3 %(30 g/L) NaCl 水溶液は NaCl (特級) 30 g を蒸留水で溶解しメスフラスコにて 1 L に希釈して作製した。腐食液への浸漬はポリプロピレン製試験管にて行った。腐食液の容量は 8 mL で行った。試験管は腐食液の蒸発を防ぐため蓋をした。腐食液は約 2 週間ごとに新しい腐食液に入れ替えた。腐食液は使用前に脱気を行っていない。試験管は 30 °C に加温したウォーターバスに浸漬して保温した。浸漬時間は 2 週間、4 週間、8 週間、12 週間、26 週間の 5 条件で行った。同一条件同一合金で 3 試料使用した。腐食減量は試験前後の重量差を電子てんびん (CPA225D,Sartorius 社製) 0.01 mg の単位で測定し、表面積で割って算出した。腐食後の重量は錆取剤であるシュンマ 250BC (大阪佐々木化学株式会社製) を用いて腐食生成物を除去した後に測定した。予備実験によりシュンマによる溶出量は最大で 10 分間で最大 0.02 mg/cm² であり、腐食生成物の除去量に対し、十分小さく影響は小さいことを確認している。腐食速度は一日あたりの腐食速度である腐食度 (mdd : mg/dm²・day) を用い、腐食減量を浸漬日数で割って算出した。また、平均的な浸食度についても算出した。浸出度は式 1 を用いて算出した。計算に用いた密度は電子密度計(ED-120T Mirage 社製)を用いて測定を行った¹³⁾。

$$M=0.0365 \cdot m/SG \quad (1)$$

m:腐食度 mdd

M:浸食度 mm/y

SG:密度 g/cm

12 週間浸漬した試料については、SEM(Scanning Electron Microscope, JSM-6380LV, 日本電子(株)製)および EDS(Energy Dispersive X-ray Spectrometry, Genesis2000, EDAX 社製) を用いて表面観察および元素分析を行った。

2.2 S²⁻の CAC411 に対する腐食への影響

硫化物イオンの影響では、3 % NaCl 水溶液中に種々の濃度になるように Na₂S・9H₂O を添加した液で分極曲線の測定を実施した。Na₂S および S²⁻濃度は Na₂S・9H₂O の原子比から算出し求めた。

試料は CAC411 をバフ研磨により鏡面に仕上げた。測定に供した面積は 1.0 cm² とした。

分極測定にはポテンショガルバノスタット (HA-301, HA-151B, HZ-7000, 北斗電工(株)製) を用いた。参照電極は飽和カロメル電極(以下 SCE)を使用した。対極には白金を使用した。電解槽は容量 250 mL、試験面積 1.0 cm² の電解槽 (Flat sells BioLogic 社製) を用いた。電解槽には脱気を行う密閉容器および脱気ガスの排気側にはガス洗浄管が配管されており、試料を電解槽に設置し脱気した後は、試料が外気と直接接触しない構造になっている。脱気後は脱気用のガスを用いて密閉容器から電解槽内へ電解液を輸送した。電解液の脱気には窒素ガス(純度: 99.99 %)で 1 時間以上バブリングを行った。また、分極測定は窒素ガスを電解槽の気層部に流したまま実施した。温度は電解槽の外周に 30 °C の温水を循環させることで保持した。分極曲線の測定は 10 分間腐食電位を測定した後、腐食電位から 1.0 V vs. Ag/AgCl まで、アノード分極を行った。掃引速度は 50 mV/min で行った。

3. 結果および考察

3.1 浸漬腐食実験

図 1 に本実験で使用した青銅合金の金属組織写真を示す。CAC411 は Cu₂S および ZnS の 2 種類の硫化物があたかも球状黒鉛鑄鉄の黒鉛のように青銅中の分散している。また、CAC406 では鉛が、

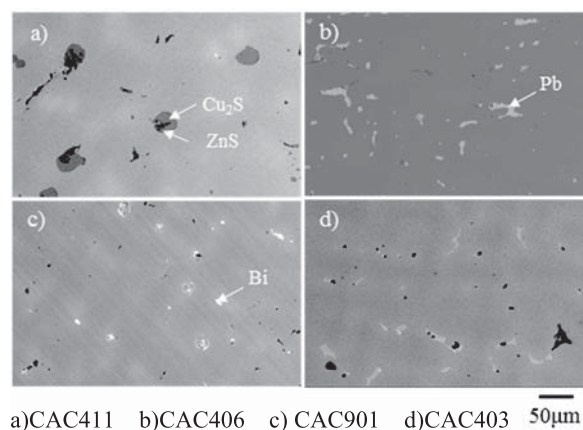


図 1 青銅合金の金属組織の SEM 写真

CAC901 では Bi が同様に分散している。CAC403 では青銅のデンドライト間に Sn 濃度が高い部分があった。

図 2 に浸漬腐食実験 26 週間後の試料表面を示す。いずれのサンプルも外観上は同じであり、表面は赤褐色の腐食生成物で覆われていた。そのため、表面には Cu₂O が生成していると考えられる。また、いずれのサンプルも部分的に緑青が発生し

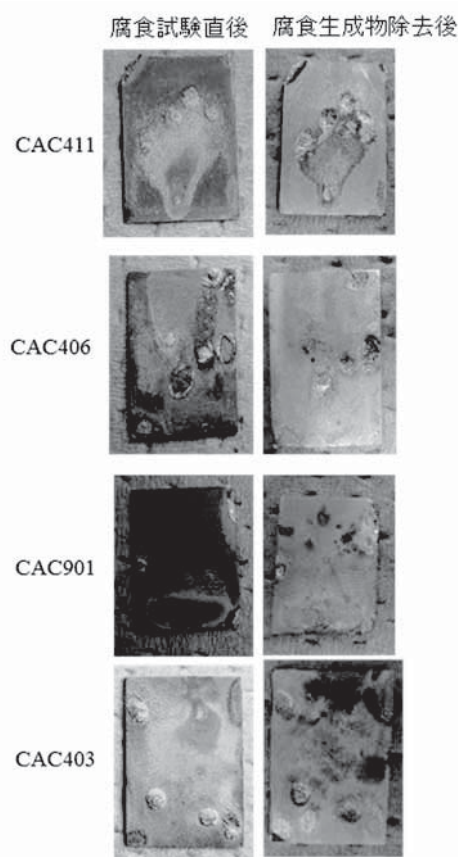


図 2 3 mass%NaCl 水溶液中に 26 週間浸漬後の試料表面

ており、またマウントが形成されていた。これらのさびを除去するとマウント直下では孔食が発生していた。

図3に浸漬腐食実験による腐食減量の時間変化を示す。CAC411, CAC901, CAC403は腐食減量がほぼ同じ値を示し、26週間後では約6 g/cm²であった。一方CAC406は他の青銅試料に比べ腐食減量が大きく、26週間後では8 mg/cm²と他の合金の1.3倍の値を示した。

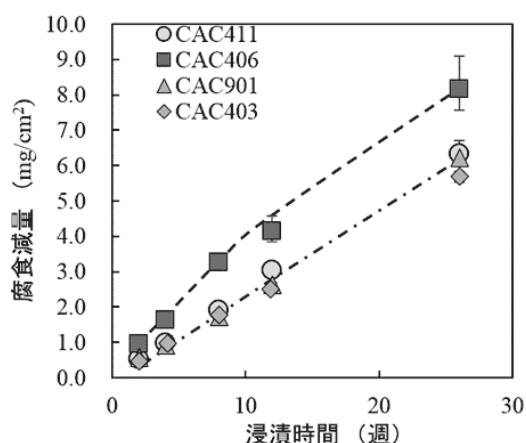


図3 3 mass% NaCl 水溶液中の腐食減量の時間変化

図4に浸漬実験による腐食度の時間変化を示す。CAC411、CAC901およびCAC403はいずれも3.2~3.6 mg/dm²・day とほぼ同じ値を示し、時間変化が見られなかった。一方CAC406は浸漬初期の2週間後では他の青銅合金の約2倍の6.8 mg/dm²

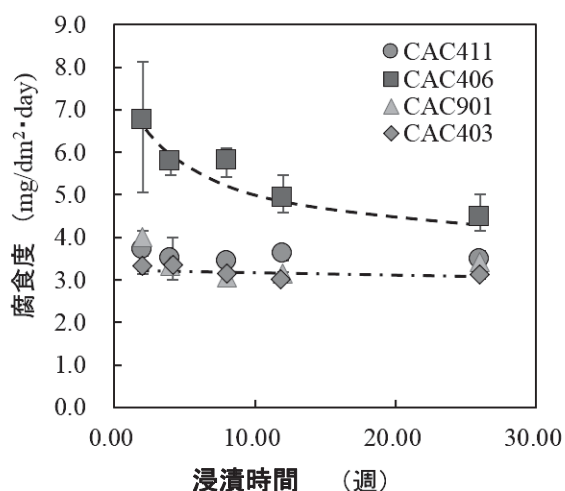


図4 3 %NaCl 水溶液中の腐食度の時間変化

・day であったが、時間の経過とともに腐食度は低くなり 26 週間後では 4.5 mg/dm²・day と他の合金の1.3 倍まで低下した。

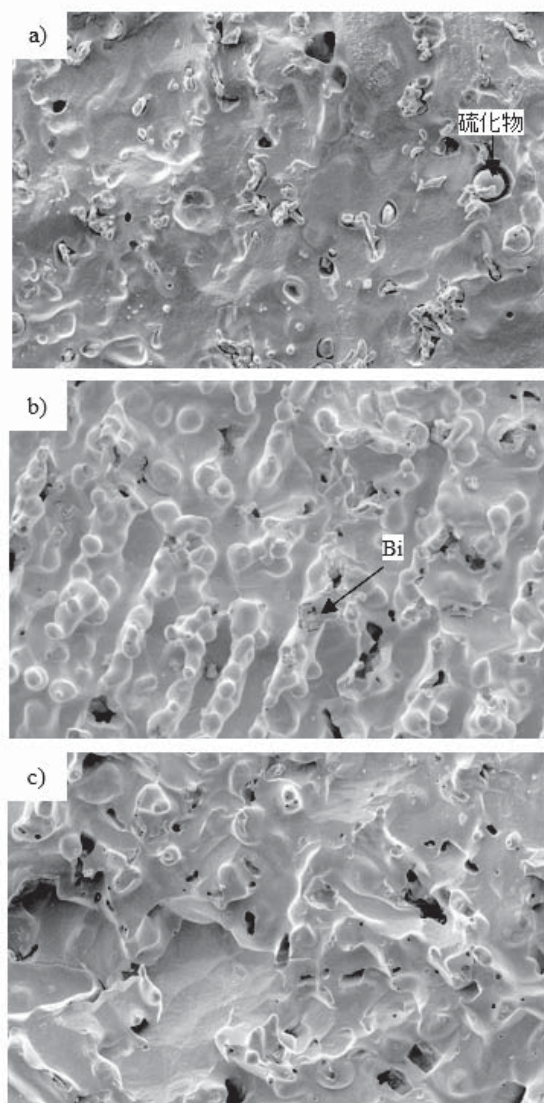
表2に青銅合金の密度と26週間後の腐食度および浸食度を示す。CAC411、CAC901、CAC403はほぼ同じ値で約15 μm/year であり、CAC406の19 μm/year の3/4の値となった。

表2 青銅合金の密度と3 mass%NaCl水溶液中に26週間浸漬後の腐食度及び浸食度

	密度 g/cm ³	腐食度 mg/cm ² ・day	浸食度 μm/cm ²
CAC411	8.7	3.5	15
CAC406	8.6	4.5	19
CAC901	8.4	3.4	15
CAC403	8.7	3.1	14

図5にCAC411、CAC901及びCAC406の3%NaCl水溶液中の浸漬腐食実験12週間後に発生した孔食内のSEM写真を示す。一般的に孔食内は、孔食の外部に比べ電位が高くなっており、より腐食環境が強いと考えられる。CAC411では硫化物が青銅マトリックスから露出しており、硫化物の腐食速度は青銅マトリックスに比べ非常に小さいと考えられる。孔食内の腐食環境下においても硫化物は安定であることが確認されたことから、CAC411中の硫化物の腐食への影響は小さいと考えられる。CAC901では、Biは青銅マトリックスとほぼ同じ高さになっており、Biは青銅母相と同程度の腐食速度であると考えられる。従ってBiもCAC901の腐食への影響は小さいと考えられる。CAC411およびCAC901は青銅マトリックス中のCuとSnが耐食性に寄与しており、晶出物である硫化物およびBiの腐食への影響は小さいことからCAC403と同様の腐食特性を有していると考えられる。

一方CAC406では、Pbは観察されず、鉛があった場所と考えられる空孔が多数発生していた。従って、CAC406ではPbの腐食速度は青銅マトリックスより早く腐食への影響は大きく、腐食初期ではPbが選択的に腐食すると考えられる。また、鉛



a) CAC411 b) CAC901 c) CAC406

図5 3%NaCl 水溶液中に 12 腐食生成物を除去した孔食内の SEM 写真

は青銅マトリックスより密度が高いことから浸漬腐食実験において腐食減量や腐食度が他の青銅合金に比べ大きくなったが、時間の経過とともに表面に露出した Pb が溶出してしまうため腐食度は小さくなり他の青銅合金に近づいたと考えられる。

以上のことから CAC411 の耐食性を評価した結果、CAC411 は CAC901 及び CAC403 とほぼ同等の耐食性を有していると考えられ、CAC406 より優れていると考えられた。

3.2. CAC411 の硫化物イオンによる影響

図6に3%NaCl水溶液中に Na_2S を添加することによるpHの変化を示す。 Na_2S が加わることでpHは高くなった。図7に3%NaCl水溶液中に Na_2S を添加することによるアノード分極曲線の変化を示す。また、図8に腐食電位の変化を示す。 Na_2S が0.33~3.3 mg/Lでは腐食電位の変化は少なかったが、10 mg/Lになると腐食電位は大きく低下した。この時-0.20 V vs. Ag/AgCl 以下のアノード電流密度も著しく増加した。 Na_2S 濃度10 mg/Lは S^{2-} に換算すると4.1 mg/Lである。従って、数 ppm の S^{2-} が環境に加わることで腐食性が高くなると考えられる。

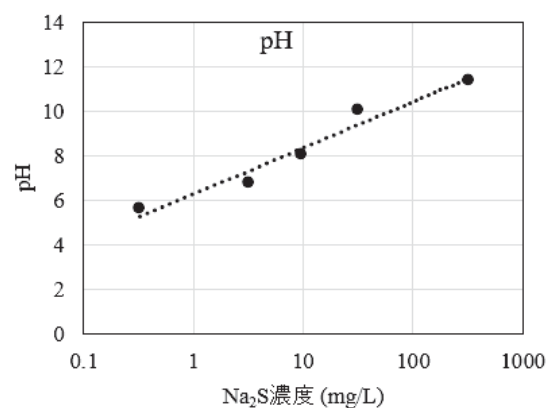


図6 3%NaCl 水溶液に Na_2S を添加することによるCAC411の分極曲線の変化

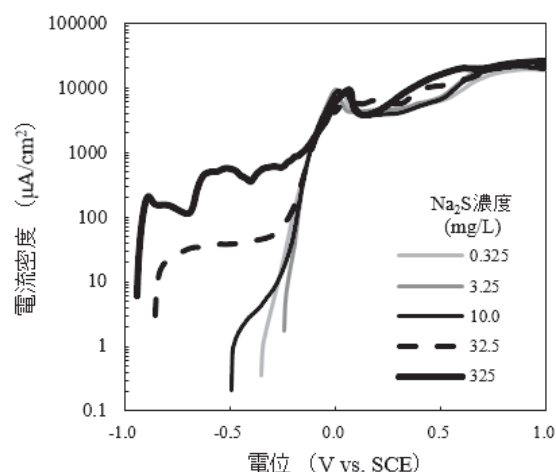


図7 3%NaCl 水溶液に Na_2S を添加することによるCAC411の腐食電位の変化

4. まとめ

本研究はCAC411を海水中で使用するための防

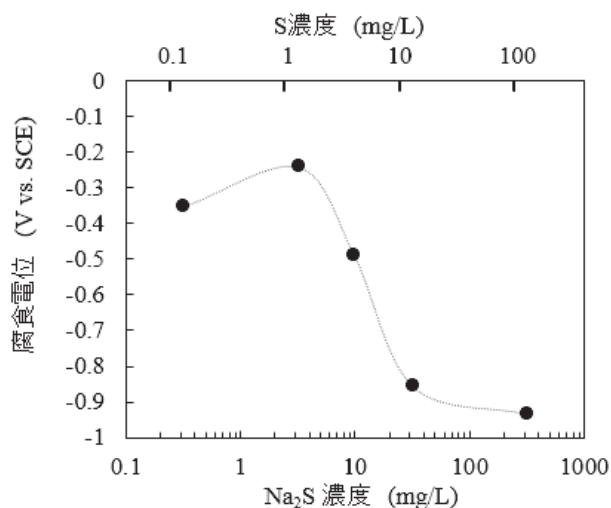


図 8 3 mass% NaCl 水溶液中に Na₂S を添加することによる腐食電位の変化

食技術の開発を目的とし、今年度は CAC411 の耐食性評価、S²⁻イオンの影響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 3%NaCl 水溶液中では CAC411 の耐食性は CAC406 より優れており、CAC403、CAC901 と同等であることが期待された。
- ② CAC406 中の鉛は耐食性に悪影響を及ぼすが、CAC411 中の硫化物及び CAC901 中の Bi が及ぼす耐食性への影響は小さいと考えられた。
- ③ S²⁻は数 ppm 添加されることで、著しく腐食電位が低下した。そのため、微量の S²⁻により CAC411 の耐食性は低下すると考えられた。

付記

本研究の電子顕微鏡観察には公益財団法人 JKA 補助（競輪 17-104）である分析機能付走査型電子顕微鏡を活用して実施しました。

参考文献

- 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) 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) JIS H5120
- 6) 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.
- 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: 鑄造工学 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, Ryoza 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: 鑄造工学.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, 阿部弘幸, 松林良蔵, 丸山徹, 春名匠: 銅と銅合金 54, 2015, p113-118

新規レアメタルフリー化合物太陽電池に関する研究（第2報）

機械・金属材料担当 佐々木 宗生
安田 吉伸

Fabrication of Rare Metal Free Solar Cell (Part 2)

SASAKI Muneo, 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形成技術について検討をおこなった。樹脂フィルムの劣化を最小限に抑え、低温で形成する技術として中性めっき浴による合金層形成と電気化学的硫化法を見出した。導電層を表面に持つ樹脂フィルム上に 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硫黄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、昨年度の研究成果をもとに、合金めっき技術および電気化学的硫化法を改良し、硫黄導入量の向上を図ることにより、 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 太陽電池作製技術を開発する。

2. 実験

2. 1 Cu₂ZnSnS₄ 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 Cu₂ZnSnS₄ (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。

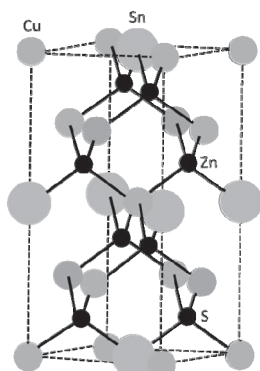


図 1 CZTS の結晶構造²⁾ 図はケステライト構造、図中の Cu を Sn、Sn を Zn、Zn を Cu に替えたものがスタナイト構造を示す

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^{2), 3)}。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っていない^{4), 5), 6)}。

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

CZTS 光吸収層の硫化前駆層として、CZT の合金めっきを検討した。基板には、Cu 箔 (厚さ 10 μm) /ポリエチレンテレフタレート (PET) (厚さ 25 μm) フィルムを用いた。めっき浴は表 1 の条件で調製した。めっきとしては、Cu、Sn、Zn を同時に合金として析出させる合金めっき法について検討した。基板として樹脂フィルムを用いるため、めっき浴は中性 (pH7~8) 付近となるように調整した。

表 1 で示すめっき浴を用いて、前駆層の析出を行った。めっき条件を表 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	Cu 箔 (10μm) /PET フィルム (25μm)
参照電極	Ag/AgCl ダブルジャンクション
対極	Pt メッシュ
電位	-1.9V (VS Ag/AgCl)
温度	55℃
めっき時間	10 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、循環式乾燥機にて大気中 150~200℃ で 1 時間の後熱処理を行った。

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 3 に示す。硫化方法としてめっきと同様の方法を用いる電気化学的に導入する方法について検討した。

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。

硫化処理後、循環式乾燥機にて大気中 150℃で 2 時間処理を行った。

表 3 CZT の硫化条件

電解液濃度	硫化ナトリウム ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 0.04mol/l
pH	12
作用極	CZT/Cu/PET
参照極	Ag/AgCl
対極	Pt
電位	0.8V (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、蛍光 X 線分析（日本電子株式会社 JSX-3202EV）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。太陽電池の光特性評価には、ソーラーシミュレーター（英弘精機株式会社 LP-156A）を用いた。

3. 結果および考察

硫化後の光吸収層の外観図を図 4 に示す。100mm 四方に均一に形成されていることがわかる。

図 5、図 6 にそれぞれお昨年度および今年度実施した電気化学的硫化法による CZTS 光吸収層の蛍光 X 線スペクトルを示す。

昨年度は硫化について浸漬硫化と電気化学的硫化の 2 種類を検討した。成分比から電気化学的硫

化法による硫化がより硫黄を導入できることを明らかにした。しかし CZTS の化学量論比となる $\text{Cu}:\text{Zn}:\text{Sn}:\text{S} = 2:1:1:4$ と比較して硫黄量が非常に少ないことが課題であった。

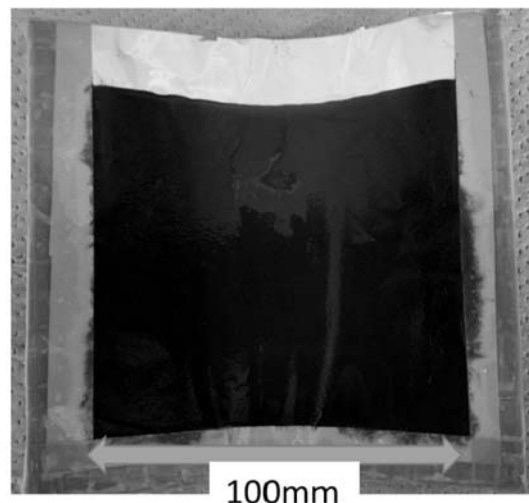


図 4 光吸収層の外観図 銅箔上 100mm 四方に均一に CZTS 光吸収層が形成されている

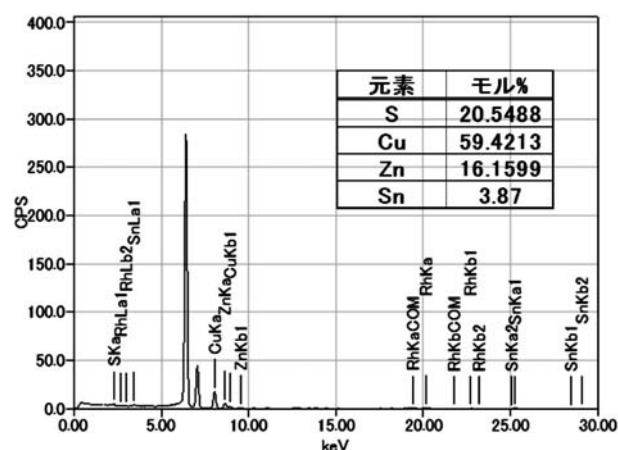


図 5 前年度の光吸収層の蛍光 X 線スペクトル
合金めっきおよび電気化学的硫化法により形成された光吸収層。硫黄導入量が化学量論比と比較して非常に少ない

今年度は硫化の電解液と電位および前駆体形成条件を検討した結果、図 6 に示すように硫黄導入量を向上させることに成功した。

図 6 から合金めっき法および電気化学的硫化法により $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) 光吸収層を形成する条件を見出した。従来 500℃程度で硫化水素中で熱

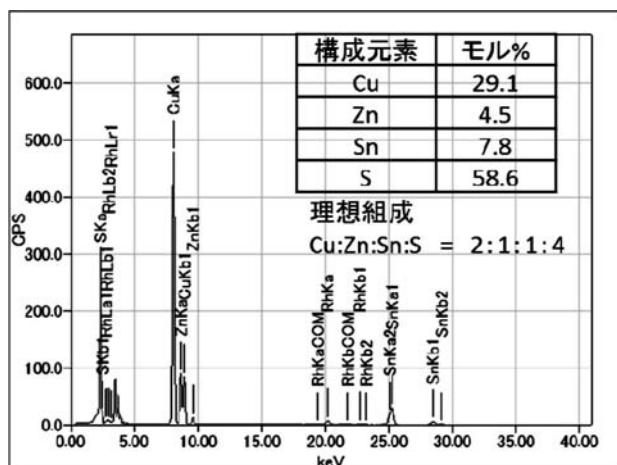


図 6 CZTS 光吸収層の蛍光 X 線スペクトル 図中の表は構成元素の組成比を示す。昨年度と比較して硫黄導入量が大幅に改善されている

処理が必要であった工程を電気化学的硫化法により約 200℃まで低下させることに成功し、フィルム上への化合物太陽電池の形成を可能にした。

次に上記光吸収層をもとに作製した化合物太陽電池の発電試験結果を図 7 および表 4 に示す。図 7 は屋外で直接太陽光を照射したときに発生した電圧を示している。表 4 はソーラーシミュレーターを用いた疑似太陽光照射試験の結果を示す。

図 7 より太陽光により非常に小さい電圧ではあるが起電力が発生していることがわかる。

表 4 に示す通り、変換効率が 0.03% と非常に低変換効率となった。今回評価に用いた電池の構造は Cu/ZnO/ZnS/CZTS/Cu とした。変換効率が低い原因として、光吸収層に CZTS 以外に未硫化相が含まれること、光吸収層の表面が非常に粗いため、その後の ZnS 層などが表面均一に形成されておらず、短絡している可能性があることがあげられる。今回は形成した光吸収層が発電するかどうかの確認を行った。今後効率の向上を目指し、光吸収層の硫化を促進し、バッファー層となる ZnS 層や n 形層となる ZnO など各電池構造を最適化する。

4. まとめ

本年度の研究において、従来と比較して低温での CZTS 光吸収層の形成には合金めっきおよび電気化学的硫化の組み合わせが適していることを見



図 7 屋外発電試験 太陽光照射により微小な起電力が発生している

表 4 ソーラーシミュレーターによる光特性評価

短絡電流	Isc	[mA]	0.124488
開放電圧	Voc	[mV]	173.975
最大出力	Pm	[mW]	0.01364
実行変換効率	η_t	[%]	0.03
日射強度	Er	[mW/cm ²]	105.9

出した。本研究により、樹脂フィルム上にレアメタルフリーである CZTS 光吸収層を低劣化で形成することを可能とした。

今年度の研究において、硫化時の電解液、電位条件および前駆体となる合金めっき層の形成条件を検討することにより、課題であったイオン導入量を向上されることができた。

発電試験試験により微小ではあるが起電力が発生していることから、今後は電池の電極構造等を最適化することにより変換効率の向上を目指す。

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 2 7 年度 研究報告書

発 行 日：平成 2 8 年(2 0 1 6 年) 8 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

