

ISSN 1884-1813

平成 3 0 年度

研究報告書



**Mother
Lake**

滋賀県東北部工業技術センター

目 次

有機環境係

- 1. 高耐久撥水表面処理方法の確立（第2報） 1
- 2. 加熱加湿法によるサンプリングバッグの高効率洗浄法の開発（第3報） ... 5
- 3. ポリマーアロイによる樹脂の高機能化 9
- 4. 単一素材で作製可能な導電助剤フリーEDLC電極の開発 16

繊維・デザイン係

- 5. ブランドの創生を目指した繊維地場産品の開発と発信（第2報） 20
- 6. 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3報） ... 25
- 7. 滋賀県素材を使用した軽量打掛の開発 30
- 8. アプリを活用した新スタイル彦根仏壇のブランド化支援 32

機械システム係

- 9. 水素用バルブの長寿命化に向けた機能性膜の評価に関する研究 36
- 10. 流体解析を用いたバルブ性能評価手法の高精度化に関する研究 40

金属材料係

- 11. 鉛フリー銅合金の精密鋳造技術の開発 44

高耐久撥水表面処理方法の確立（第2報）

有機環境係 上田中 隆志

Study on a High Durable Water Repellant Surface (2)

Kamitanaka Takashi

超撥水表面は、水滴付着防止およびセルフクリーニング機能などの観点から、注目されている。しかし、固体表面に微細な凹凸構造などを形成する必要がある、その耐久性の不足から実用化が困難である。本研究では、耐久性があり、安価な材料で超撥水表面を作成することを目的に、樹脂板表面の撥水化について検討を行った。本年度は、撥水性の高いフッ素樹脂微粒子を樹脂表面に埋め込み、容易に剥がれ落ちない手法について検討を行った。

1. はじめに

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

本研究では、耐久性が高く、安価な材料を用いて、超撥水表面の形成を実現することを目的として検討を行っている。昨年度までに、親水

表面であるアクリル樹脂の表面に PTFE 微粒子塗布することで、超撥水表面の作成を実現した。しかし、PTFE 微粒子がアクリル樹脂表面に乗っているだけなので、容易にはがれ落ちてしまう。このため、実用化するためには不向きであり、安定性の向上が必要である。

本年度は、容易に剥がれ落ちない固定法の探索を行った。

2. 実験

2. 1 材料および装置

材料は、すべて入手可能な市販品を用いた。超臨界二酸化炭素処理装置は、当センター保有の装置（日本分光（株）製、特注品）を用いた。接触角の評価には、DropMaster DM500（協和界面科学（株））、表面の微細構造の観察には走査型電子顕微鏡（（株）日立ハイテクノロジー製、SU3500）を用いた。

2. 2 樹脂への二酸化炭素の含浸量の測定

樹脂板（PTFE、PS、PMMA、PC および ABS）は、切断して 10×20 mm のサイズに調整した。この板をそれぞれ高圧容器（SUS316 製）に入

れ、超臨界二酸化炭素装置に取り付けた。容器を付属のオーブンにて加温し設定温度に達した後、二酸化炭素で所定の圧力まで加圧した。所定時間後、容器を冷却し、室温付近になった後圧力を開放し、樹脂板を取り出した。取り出した樹脂板の重量を秤量し、初期重量との差から二酸化炭素の含浸量を算出した。

3. 結果および考察

3. 1 樹脂の選定

樹脂の可塑性を利用して表面を改質するためには、二酸化炭素が樹脂に十分に含浸する必要がある。十分に含浸する樹脂の選定を行うため、超臨界二酸化炭素雰囲気における各種樹脂板の二酸化炭素含浸量について検討した。

樹脂に二酸化炭素が含浸すると樹脂の重量が増加するため、処理前後の重量を比較した。結果を表 1 に示す。

表 1 圧力開放後の CO₂ 含浸量(重量%)

CO ₂ 開放後 の経過時間 (分)	樹脂の種類				
	PTFE	PS	PMMA	PC	ABS
0	1.9	12.7	18.7	8.4	13.0
30	0.9	9.6	14.0	6.5	8.6
60	0.5	7.9	12.0	5.4	7.0

処理条件: 温度 40 °C, CO₂ 圧力 10MPa, 3 時間

含浸量の計算: $[\text{含浸量}] = (b-a)/a \times 100$

a: 樹脂片の重量, b: 含浸後の樹脂片の重量

容器から取り出した直後 (0 分) の二酸化炭素含浸量を比較したところ、PMMA を処理した場合に、含浸量が 18.7% と最も多かった。今回試験した樹脂のうち PTFE を除いて一定量の二酸化炭素を含浸できることから、どの樹脂を用いた場合でも表面改質の可能性が示唆される。

次に、処理後の樹脂の形状変化を観察した。図 1 に、高圧容器から取り出した直後の様子を示す。PMMA および ABS は大きく変形したこ

とがわかる。また、PS は変形は大きくないものの、樹脂内部で発泡し白化した。PC のみ変形や発泡は見られなかった。これらの結果から、本研究では PC を材料に表面の改質を試みた。

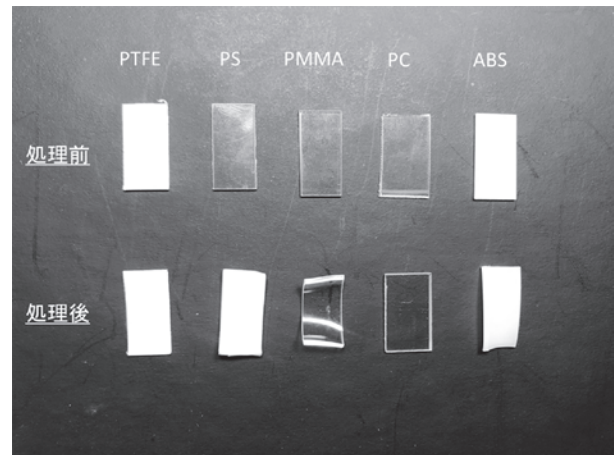


図 1 超臨界二酸化炭素による樹脂の形状変化

3. 2 表面撥水化

表面を撥水化するために、撥水性の高い薬剤を含浸させる方法が考えられる。しかし、薬剤を含浸させるだけでは、高い撥水性を得ることは困難である。このため、一般に撥水性を高めるためには撥水表面に凹凸形状を作成する。本研究では、微粒子を樹脂表面に付与することで凹凸形状の形成を実現しようとしており、これまでに、PTFE 微粒子入りグリースを塗布し、グリース成分を超臨界二酸化炭素で除去することで、樹脂表面への微粒子の形成を試みた。しかし、表面に微粒子が凝集するのみで、摩擦により容易に脱落してしまった²⁾。そこで、本年度は微粒子を埋め込むことを検討した。

圧力容器に PETF 微粒子を入れ、その微粒子に PC 板を埋没した。この容器内を密閉した後超臨界二酸化炭素で加圧し、所定条件にて所定時間保持した。

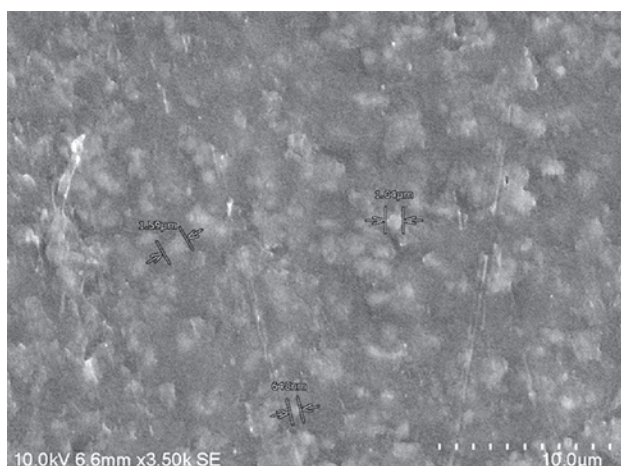


図2 微粒子埋め込み後のSEM画像
(処理条件 温度100℃,圧力20MPa,3時間)

図2に、PTFE微粒子をPC表面に含浸した表面の電子顕微鏡（SEM）像を示す。多数の白色に見える箇所が確認できる。この像から、超臨界二酸化炭素によってPC樹脂が可塑化され、接触しているPTFE微粒子が埋め込まれたことがわかる。

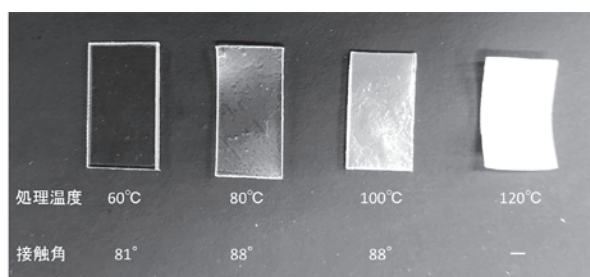


図3 微粒子埋め込みにおける温度の影響

60、80、100および120℃と処理温度を変えたところ、処理後の試料の外観は図3のようになった。60℃で処理した場合には色の変化が見られなかった。このため、表面は可塑化されず、周囲のPTFE微粒子が埋め込まれなかったことが分かる。処理温度が80℃、100℃、120℃の場合には、PC板表面が白くなり、PTFE微粒子が埋め込まれたことがわかる。しかし、処理温度を上昇させたところ、PC板の変形が生じ、120℃では変形は顕著であった。PCのガラス転移温度は約100℃であり、大気中1気圧においては、その温度までは大きな変形は生じない。しかし、今回は二酸化炭素の含浸により樹脂の可塑化が

起こり、ガラス転移温度未満でも変形が起こったと考えられる。

これらの表面の接触角を測定した結果を表2に示す。

表2 PC表面接触角の変化^a

温度(℃)	60	80	100	120
接触角(°)	81.3 ±2.2	88.0 ±5.9	87.6 ±8.3	— ^b

a 未処理のPC表面接触角 78.2±1.9°

処理条件 二酸化炭素圧力20MPa, 処理時間3時間

b 試料が大きく変形したため測定不可

未処理のPCの接触角（78.2°）に比べると、処理したPC板すべてで、若干の向上が確認できた。しかし、撥水性表面とはならなかった。

超撥水表面を実現するには、表面に微細な凹凸形状が欠かせないため、本手法において超撥水表面を実現するためには、PTFE微粒子が高密度で、表面に微粒子形状として表れる必要がある^{3,4)}。しかし、本処理により超撥水表面が得られなかったのは、PTFE微粒子の埋め込みは起こったものの、柔軟になったPC樹脂がPTFE微粒子を取り込み、最表面にPTFE微粒子が表面に出ていなかったため、接触角が十分に向上しなかったと考える。

4. まとめ

超撥水表面の作成について検討を行った。超臨界二酸化炭素により、樹脂表面を可塑化して、表面に撥水性樹脂であるPTFEの微粒子を埋め込むことについて検討を行った。撥水化する樹脂の条件として、二酸化炭素を十分に含浸するが含浸工程で変形が少ないことを条件として、選定を行った結果、ポリカーボネートが最適であることがわかり、本研究において検討する樹脂とした。超臨界二酸化炭素表面を可塑化し、PTFE微粒子の埋め込みを試みたところ、80℃を超える温度でPTFE微粒子の埋め込みができ

た。しかし、超撥水表面は実現できなかった。
これは、可塑化された PC 表面が柔軟になりすぎて PTFE 微粒子が深く埋め込まれたため、PTFE が最表面に現れなかったため、十分な撥水性が得られなかったと考える。100℃を超える温度で処理を行うと、樹脂の変形が生じた。

付記

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

文献

- 1) 辻井薫監修, “撥水・撥油の技術と材料<<普及版>>”, シーエムシー出版, 2014.
- 2) 上田中, 滋賀県東北部工業技術センター平成 29 年度研究報告書, pp.1-3 (2018)
- 3) T. Onda, T. Shibuichi, N. Sato, K. Tsujii, *Langmuir*, 12, 2125(1996).
- 4) N. Nishikawa, A. Uyama, T. Kamitanaka, H. Mayama, Y. Kojima, S. Yokojima, S. Nakamura, K. Tsujii, K. Uchida, *Chem. Asian. J.*, 6, 2400 (2011).

加熱加湿法によるサンプリングバッグの高効率洗浄法の開発 (第3報)

東北部工業技術センター 有機環境係 土田 裕也

株式会社テクロム 代表取締役 服部 良平

Development of the New Cleaning Method of Sampling Bags by Humidification Heating (3)

Tsuchida Yuya, Hattori Ryohei

自動車室内の揮発性有機化合物（VOC）の放散試験に用いるサンプリングバッグの加熱加湿洗浄法TMによる検討を行った。本試験で一般的に多く使用されている10Lのテドラー®バッグにおいて、加湿ガスの洗浄効果を検討し、大型バッグ洗浄を検討する際の問題点を確認した。また、特定の化合物を含む加湿ガスを用いることで、洗浄効果が向上することを見出した。この結果を基に、サンプリングバッグ全自動洗浄装置の高機能化に繋げる予定である。

1. はじめに

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

また、車室内VOCを管理するためには、材料や部品に含まれるVOCの低減が重要であり、日本自動車技術会規格（以下「JASO」と称する）では、自動車部品・内装材からのVOC放散試験をJASO M902:2011³⁾として制定しており、対応規格としてISO12219-2:2012⁴⁾において定められている。本法では樹脂フィルム製10Lサンプリングバッグ

（以下「バッグ」と称する）を用いて自動車室内部材から気相へ放散するVOC等を測定する方法について規定されており、ガスクロマトグラフにより定量測定を行う。この際、バッグ内部には、樹脂フィルム原料由来のVOCが存在しており分析に影響を与えるため、使用前に洗浄する必要があるが、現行法（窒素ガスもしくは空気を充填後、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やISO12219-9:2018^{4,5)}で制定されるように、バッグの大型化が進む中、この課題解決は急務である⁵⁾。

我々は平成28年度からの2年間、加湿窒素をパージしながら洗浄する加熱加湿洗浄法TMにより、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」の開発を行っている。前回までの報告において、加湿洗浄では70%RHのガスを用いることで最も効率よく洗浄を行うことが出来ることなどを見出している^{6,7)}。

今年度は、これまでと異なるバッグサイズの洗浄を検討するにあたっての留意点を確認するとともに、より効率的な洗浄が可能となる新しい要素開発を行った。

2. 試験方法

2. 1 機器・器具

洗浄試験はサンプリングバッグ全自動加湿洗浄装置 (SHC-3、㈱テクロム製) を用いた。本装置は独自のガス導入アタッチメント (特許第 6443629 号) を備えており、洗浄ガスによりバッグ内部のガスをパージすることができる特徴を有している。バッグは 10L および 20L のテドラー®バッグ (近江オドエアーサービス㈱製) をそのまま用いた。バッグ内に導入するガスは高純度窒素をそのまま用いた。

洗浄はバッグを恒温器 (INC-820、ヤマト科学㈱製) 庫内に水平方向に広げる形で静置して行った。バッグ内の湿度は、温湿度ロガー (おんどとり TR-72wf、株式会社ティアンドデイ) を用いて測定した。また、バッグ内の VOC ガスの定量はパイロライザー (PY-3030D : マイクロ熱脱着サンプラー使用、フロンティア・ラボ㈱) を備えたガスクロマトグラフ質量分析装置 (GCMS-QP2010 Ultra、㈱島津製作所) を用いた。捕集管は Tenax を充填し、十分に洗浄して用いた。

2. 2 バッグ洗浄試験

図 1 に示す装置のモデルにおいて、バッグを 80℃ の恒温槽内に入れて行った。バッグ内に導入する乾燥・加湿両ガスの流量は特に指定がない場合、共に 0.5L/min とした。加湿機構であるバブラーは純水を 40mL 入れたものを 2 本用い、ヒーターを用いてバブラー温度を調整することで任意の湿度の洗浄ガスを発生させた。また、特に指定がない場合、加湿窒素を 90 分間導入したあと、続けて乾燥窒素を 30 分間導入し、計 2 時間の洗浄を行った。

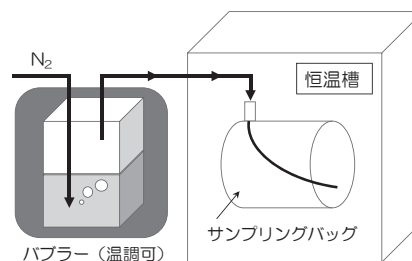


図 1 加湿法によるバッグの洗浄モデル

2. 3 放散試験

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

分析条件は以下のとおりである。

<パイロライザー>

Furnace 温度 : 280℃

Interface 温度 : 280℃

<GC>

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

カラム流量 : 1.0ml/min (He ガス ; 線速度制御)

スプリット比 : 30

昇温条件 : 40℃ (1 分間保持) - 20℃/min - 300℃ (6 分間保持)

<MS>

イオン源温度 : 200℃

測定モード : Scan/SIM 同時分析

質量範囲 : m/z = 33-500

SIM 条件 : m/z = 87, 94, 98

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

2. 4 加湿ガスの改良

バブラーについて、各種有機化合物を含む純水を用いて、バッグ洗浄を行った。バブラーは1本とし、恒温槽の外に置いて30℃に温調した。なお、純水に添加する各種有機化合物濃度は特に指定がない限り10vol%とした。

3 結果と考察

3. 1 供給ガス流量と洗浄ガス湿度の関係について

これまでの検討により、加熱加湿洗浄法TMによる洗浄において、湿度が70%RHのガスを用いることが最適であることを見出しているが、これまでの洗浄検討は10Lバッグにおけるものであり、他のサイズのバッグ洗浄においても、70%RHの洗浄ガスを得る条件を検討する必要がある。一回り大きい20Lのバッグにおいて、これまで検討してきた条件と同じガス流速(0.5mL/min)では、容易に70%RHのガスを得られたが、流速が1.0mL/min以上においては十分な湿度の洗浄ガスを得ることは困難であることがわかった(図2)。バッグが大型化した際には、効率的に洗浄するために洗浄ガス流速を大きくすることが必要であり、改良の余地があることが確認された。

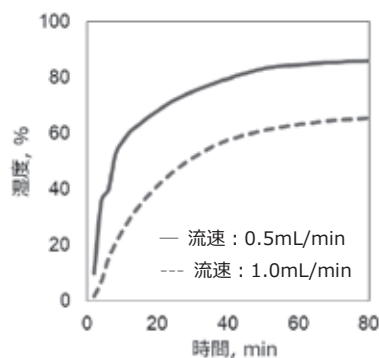


図2 洗浄ガス流量とバッグ内湿度の推移

3. 2 大型バッグ洗浄における注意点

上記のとおり大型バッグを洗浄する際、10Lバッグを洗浄するときのガス流量では、長時間を要するため、より大きな流量で洗浄する必要がある。

しかし、加湿ガスによる効果を得るには高い湿度のガス(70%RH)が必要であるために改良の必要があるが、それと同時に、バッグ内容積が大きいために、内部温度の低下に注意する必要がある。一例として、20Lバッグにおいて流速1.0mL/minで洗浄を行った際のバッグ内温度を図3に示す。恒温槽内が80℃であるにもかかわらず洗浄開始後30分後においてもバッグ内温度は72℃であり、十分な洗浄効果が得られない原因となることに気をつけなければいけない。

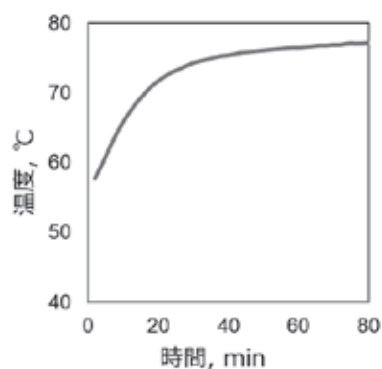


図3 洗浄ガス流量とバッグ内湿度の推移

3. 3 加熱加湿洗浄法TMにおいて洗浄効果を向上させるための要素開発

これまでの開発を進める中で、一般的な洗浄法と比較して、より早く、よりキレイに洗浄できる手法を開発したが、さらなる洗浄効果の向上を目的とし、洗浄機能の要素検討を行った。

加湿ガスを発生させるバブラー内の純水に化合物を添加し、その化合物を含む加湿ガスを用いることが洗浄効果に与える影響を検討したところ、添加しない場合(純水のみ)と比較して、洗浄効果を向上させることができる特定の化合物を見出した(図4)。この効果がある化合物は数種類確認しており、その中には、添加する量に従って洗浄効果が向上する化合物があることも確認できた(図5)。安全性を考慮してバブラーは30℃に温調したが、より高加湿度かつ添加化合物を高濃度で含む洗浄ガスを用いることで、より洗浄効果が高いバッグ洗浄法の開発につなげることが出来ると考えている。

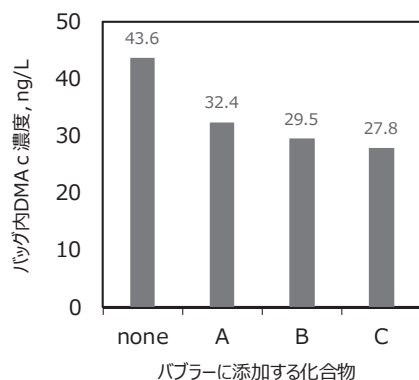


図 4 バブラー中の純水に添加した化合物と洗浄後のバッグ内に残存する DMAc 濃度との関係

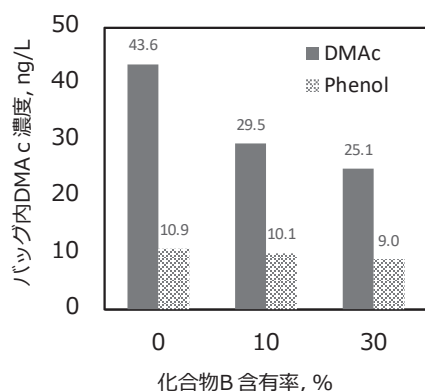


図 5 バブラーの純水に含まれる化合物 B の含有率と洗浄後のバッグ内に残存する代表的な VOC 濃度との関係

4. まとめ

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

加熱加湿洗浄法TMは加熱洗浄法と比較し、優れた洗浄効果を示すが、洗浄ガスの流速が大きくなると、最も洗浄効果が高くなる 70%RH の加湿ガスを得ることが困難であった。十分な湿度を得ながらも、大きな流速でバッグ内にガスの導入ができる工夫が必要となる。

また、バブラー中に特定の化合物を添加するこ

とで、この化合物を含む加湿ガスが得られ、これによりさらに高い洗浄効果（洗浄後のバッグ内 VOC の低減化）が得られることを見出した。また、添加する化合物によってはバブラーへの添加量に応じて、洗浄効果が向上することもわかった。

この 3 年間の成果として、「10L のサンプリングバッグを 1/3 の時間で要求される状態に洗浄できる手法を開発し、全自動装置を開発・製品化した。

次年度からは、自動車部品の VOC 放散測定における大型バッグについて、「より簡便に、より短時間で、よりクリーンに」洗浄できる手法の開発を行う予定である。

文献

1) 厚生労働省：シックハウス（室内空気汚染）問題に関する検討会

<http://www.mhlw.go.jp/stf/shingi/other-iyaku.html?tid=128714>

2) 一般社団法人自動車工業会：車室内 VOC（揮発性有機化合物）低減に対する自主取り組み

<http://www.jama.or.jp/eco/voc/>

3) JSAE オンデマンドライブラリー

http://www.bookpark.ne.jp/cm/jsae/particulars.asp?content_id=JSAE-m902-11-PDF

4) JSAE 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

5) 車室内空気環境に関する標準メソッドの開発および標準の方法

https://www.chem-agilent.com/appnote/pdf/low_5994-0198JAJ.pdf

6) 土田裕也．滋賀県東北部工業技術センター研究報告書，2016, p.1-6.

7) 土田裕也．滋賀県東北部工業技術センター研究報告書，2017, p.4-9.

ポリマーアロイによる樹脂の高機能化

東北部工業技術センター 有機環境係 平尾 浩一、脇坂 博之、上田中 隆志

工業技術総合センター 有機材料係 神澤 岳史

株式会社ガラステクノシナジー 代表取締役社長 國領 一人

マスダ商事株式会社 代表取締役社長 増田 幸次

Polymer Alloy as a Surface Modification Technique to Improve the Wettability and Impact Resistance

Hirao Koichi, Wakizaka Hiroyuki, Kamitanaka Takashi,

Kanzawa Takeshi, Kokuryo Kazuto, Masuda Koji

ポリオレフィン樹脂の濡れ性を上げるために、ポリビニルアセタール樹脂をポリオレフィンにブレンドすることを試みた。ポリオレフィンに分子量が 10 万以下のポリビニルブチラールおよび/またはポリビニルアセトアセタールをブレンドすることでポリマーの表面にポリビニルアセタールが表面に多く観測され、表面の濡れ性が高まることが分かった。さらに、ポリビニルブチラールとポリビニルアセトアセタールの両方をポリプロピレンにブレンドした組成では、ポリプロピレンの濡れ性が上がるだけでなく、室温および低温における耐衝撃性も向上することが分かった。

1. はじめに

ポリオレフィン は安価であり、車の部品や包装材料など様々な用途で用いられているが、濡れ性が低く印刷、塗装に適しておらず、これまでに濡れ性の改良に関する様々な試みがなされている。表面のプラズマ処理では、表面を酸化させることにより親水基を生じさせて濡れ性を上げるが、時間とともに親水基が内部に潜り込み濡れ性が低下する¹⁾。他にも、コロナ放電²⁾、フレーム処理³⁾、化学処理⁴⁾、プライマー処理⁵⁾などが行われているが、複雑な形状に対応できないことや耐熱性が下がること、用いる薬液が環境に良くないことなどの欠点があった。我々は、これらの問題を解決するために、ポリプロピレンにポリビニルアセタールをブレンドすることを試みた。その結果、ポリプロピレンに一定の条件を満たすようにポリビニルアセタールを混練することにより、ポリビニルアセタールが内側よりも表面に多く観測され、表

面の濡れ性が向上することを見出した⁶⁾。

本年度は、さらに多様な種類のポリオレフィンについても同様にポリビニルアセタールをブレンドすることにより、表面の濡れ性を改善できると、室温および低温における耐衝撃性を向上できることが明らかとなったので報告する。

2. 実験

2. 1 試薬

ポリプロピレン (PP) は、アイソタクティックポリプロピレンホモポリマー、エチレンが共重合された耐衝撃性のポリプロピレン、高分子量タイプの押出グレードのポリプロピレンとして、それぞれ住友化学工業株式会社製ノーブレン® Y501N、AY564、日本ポリプロ株式会社製ノバテック® EA9 を用いた。ポリエチレン (PE) として、直鎖上低密度ポリエチレン (LLDPE)、低密度ポリエチレン (LDPE) は、それぞれ、日本ポリエチレン株式会社製スミカセン-L® FR152、日本ポリエチレン

株式会社製 ノバテック® LC525 を用いた。エチレンプロピレンジエンゴム (EPDM) は、住友化学工業社製 ESPRENE® を用いた。分子量が 1.5×10^4 、 1.9×10^4 、 2.8×10^4 、 4.0×10^4 、 5.3×10^4 、 1.1×10^5 のポリビニルブチラール(PVB)はそれぞれ積水化学工業社製のエスレック® BL-10、BL-1、BL-2H、BM-1、BM-5、および BH-3 を、分子量が 1.7×10^4 、 1.08×10^5 積水化学工業株式会社製のポリビニルアセトアセタール(PVAcA)はそれぞれエスレック® KS-10、KS-6Z を用いた。

2. 2 装置・手順

樹脂の混練は、株式会社東洋精機製作所製ラボプラストミル、及び株式会社テクノベル社製の二軸押出機を用いて 180°C で行った。試験片の成形は、日精樹脂工業株式会社製電気式射出成形機 ES1000 を用いて行った。赤外分光スペクトルの測定は、日本分光株式会社製 FT/IR 6600 を用いて、ダイヤモンド結晶による ATR 測定によりサンプル表面、および切り出した断面を測定した。アイゾット衝撃試験は、株式会社安田精機製作所製の No.189PNA ノッチ加工機を用いて 2mm のノッチを入れたのち、No.258-L-PC 低温槽付衝撃試験機を用いて 23°C および -40°C で測定を行った。粘弾性測定は、TA Instruments 社製の DMA2980 を用いて行った。周波数は 1Hz として、室温から -90°C まで $2^\circ\text{C}/\text{min}$ で温度を変化させながら測定を行った。

3. 結果および考察

3. 1 濡れ性の向上について

ポリプロピレン/ポリビニルアセタールを 75/25 で混練して作成した試験片表面の赤外分光スペクトルを図 1 に示した。ポリプロピレンはアイソタクティックポリプロピレンホモポリマーを用いた。ポリビニルアセタールとして、a) PVB (分子量 1.9×10^4)、b) PVB (分子量 1.1×10^5) c) PVAcA (分子量 1.7×10^4)、d) PVAcA (分子量 1.08×10^5) を用いた。赤外分光スペクトルの 2800cm^{-1} から

3000cm^{-1} 付近に観測されるピークは CH 結合の伸縮振動、 3200cm^{-1} から 3600cm^{-1} に観測されるブロードなピークは OH 結合の伸縮振動による吸収である。図 1 より、a)、c)では OH 結合によるピーク

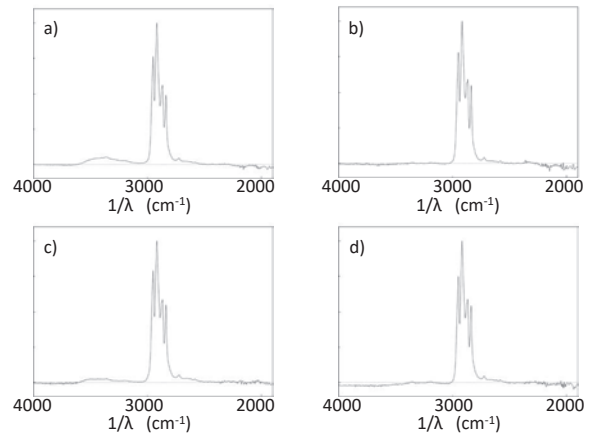


図 1 ポリプロピレン/ポリビニルアセタールのブレンド=75/25 として混練・作成した試験片表面の赤外分光スペクトル ポリビニルアセタールとして、a) PVB (分子量 1.9×10^4)、b) PVB (分子量 1.1×10^5) c) PVAcA (分子量 1.7×10^4)、d) PVAcA (分子量 1.08×10^5) を用いた。

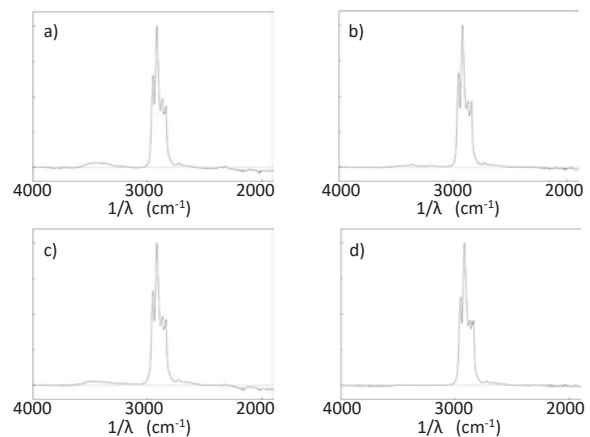


図 2 ポリプロピレン/ポリビニルアセタール/EPDM のブレンド=50/25/25 として混練・作成した試験片表面の赤外分光スペクトル ポリビニルアセタールとして、a) PVB (分子量 1.9×10^4)、b) PVB (分子量 1.1×10^5) c) PVAcA (分子量 1.7×10^4)、d) PVAcA (分子量 1.08×10^5) を用いた。

が b)、d) に比べて大きく観測されている。a)、c) は、それぞれ低分子量の PVB、PVAcA、b)、d) は、それぞれ高分子量の PVB、PVAcA をポリプロピレンと混合して作成した試験片である。この結果より、いずれにおいても低分子量ポリビニルアセタールを用いることにより、表面に OH 基が観測されていることが分かった。同様に、耐衝撃性を持たせるために、PP の一部を EPDM に変更して PP/ポリビニルアセタール/EPDM=50/25/25 とした組成についても同様に試験片を作成した。ポリビニルアセタールについては、図 1 の説明と同じものを用いた。それらのスペクトルを図 2 とした。これらより、EPDM のようなエラストマー成分を加えても低分子量のポリビニルアセタールを用いたときには、OH 基、すなわちポリビニルアセタールが表面に存在することが分かった。

次に混練するときのポリビニルアセタールの割合が表面の OH 基、すなわちポリビニルアセタールの存在に与える影響を調べるために、PP を 50 % と固定して、EPDM と PVB の比率を変化させて試験片を作成した。試験片表面と試験片断面の赤外分光スペクトルについて、CH の伸縮振動に帰属されるピーク (2920cm^{-1} 付近) に対する OH の伸縮振動に帰属されるピーク (3400cm^{-1} 付近) の相対強度、および、このときの試験片表面の水による接触角を測定し図 3 に示した。PVB としては、低分子量体、高分子量体として、それぞれ分子量が 1.9×10^4 と 1.1×10^5 の PVB を用いた。

図 3 より、低分子量の PVB を用いたときには、試験片断面と比較して、試験片表面に OH 基が強く観測されており、PVB が試験片表面に存在することにより濡れ性が向上し、接触角も小さくなっていることが分かった。一方、高分子量の PVB を用いたときには、試験片表面より試験片断面で OH 基が強く観測されており、PVB が試験片内部に存在することにより、濡れ性もポリプロピレンと比較してあまり改善されないことが分かった。また、1%しか PVB を用いてなくても接触角は小さくなっており、OH 基が表面で十分に観測され

ていることから、少量であっても低分子量の PVB を添加すれば表面に PVB が存在する、すなわち OH 基が表面に露出し、濡れ性へ寄与することが示唆された。

次に、分子量の影響を調べるために、分子量を変化させたときの濡れ性の変化について調べた。組成を PP/PVB/EPDM = 50/25/25 に固定し PVB の分子量を変化させたときの水による接触角の変化を図 4 に示した。分子量が 10 万以下の PVB を用

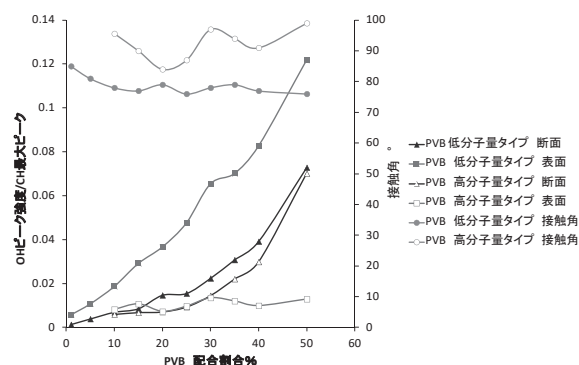


図 3 ポリビニルアセタールの配合割合による試験片表面と断面の赤外分光スペクトルによる (OH 伸縮振動によるピーク強度) / (CH 伸縮振動によるピーク強度) 低分子量 PVB(分子量 1.9×10^4) と高分子量 PVB(分子量 1.1×10^5) を用いた。PP の割合を 50% と固定して、ポリビニルアセタールと EPDM の割合を変化させた。

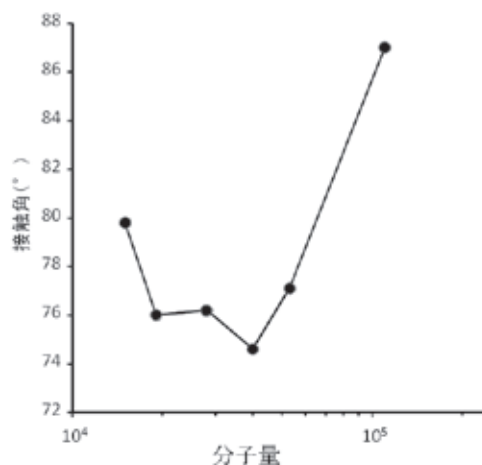


図 4 ポリビニルブチラルの分子量による試験片表面の水による接触角の変化

いたときには、いずれも接触角が 80° 以下となり濡れ性の改善が大きく見られた。用いた PVB 自体の接触角が約 70° であることから分子量が 10 万以下の PVB を用いたときには、PVB が表面にでており濡れ性の向上に大きな役割を果たしていることが分かった。

さらに、複数の種類のポリビニルアセタールを組み合わせたときの影響について検討を行った。図 5 は、低分子量の PVB（分子量 1.9×10^4 ）と PVAcA（分子量 1.7×10^4 ）を組み合わせる組成 a) PP/PVB/PVAcA = 50/25/25、b) PP/PVB/PVAcA/EPDM = 50/12.5/12.5/25 としたとき、c) 低分子量の PVB（分子量 1.9×10^4 ）と高分子量の PVB（分子量 1.1×10^5 ）を 50/50 で混ぜ合わせて PP/PVB/EPDM = 50/25/25 としたとき、d) 高分子量の PVB（分子量 1.1×10^5 ）と PVAcA（分子量 1.08×10^5 ）を組み合わせる組成 PP/PVB/PVAcA/EPDM = 50/12.5/12.5/25 としたときである。図 5a)、b) より、複数の低分子量のポリビニルアセタールを混合して用いても表面に OH 基が大きく観測されること、c) より、高分子量のポリビニルアセタールが存在しても低分子量のポリビニルアセタールを混合すれば同様に表面に OH 基が観測できることが分かった。また、図の 5d) より、高分子量のポリビニルアセタールは複数混合して用いても単独で用いたときと同様に試験片表面にほとんど OH 基を観測することができないことが分かった。以上より、低分子量のポリビニルアセタールを用いればそれが複数の組み合わせであっても、さらに高分子量のポリビニルアセタールを組み合わせても成形体の試験片表面にポリビニルアセタールを存在させることができることが分かった。

次に、母材であるポリオレフィンを他のポリプロピレンやポリエチレンとして低分子量の PVB と混練した場合について検討した。オレフィン成分/PVB/EPDM=50/25/25 となるように混練して作成した試験片表面の赤外分光スペクトルを図 6 に示した。a) 耐衝撃性を高めるためにエチレン成分を共重合したポリプロピレン、b) 高分子量の押出グレードのポリプロピレン、c) 直鎖状の低密度ポリエチレン、d) 低密度ポリエチレン

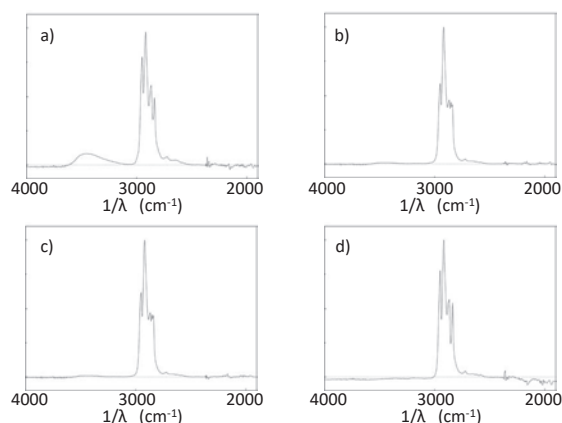


図 5 複数の種類のポリビニルアセタールをポリプロピレンと混練したときの試験片表面の赤外分光スペクトル a) PP/PVB（分子量 1.9×10^4 ）/PVAcA（分子量 1.7×10^4 ）= 50/25/25、b) PP/PVB（分子量 1.9×10^4 ）/PVAcA（分子量 1.7×10^4 ）/EPDM = 50/12.5/12.5/25、c) PP/PVB（分子量 1.9×10^4 ）/PVB（分子量 1.1×10^5 ）/EPDM = 50/12.5/12.5/25、d) PP/PVB（分子量 1.1×10^5 ）/PVAcA（分子量 1.08×10^5 ）= 50/25/25

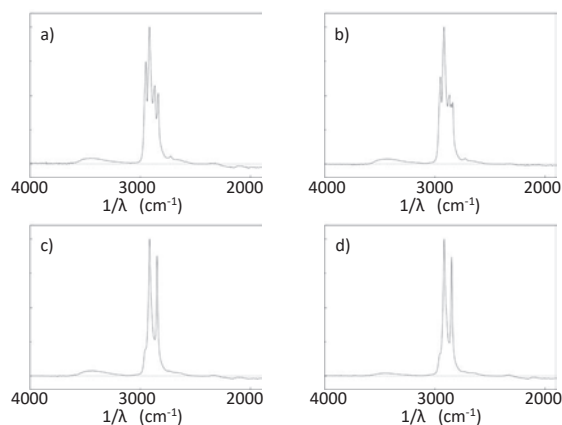


図 6 様々なオレフィンにポリビニルアセタールを混練したときの試験片表面の赤外分光スペクトル a) 耐衝撃性を高めるためにエチレン成分を共重合したポリプロピレン、b) 高分子量の押出グレードのポリプロピレン、c) 直鎖状の低密度ポリエチレン、d) 低密度ポリエチレン

グレードのポリプロピレン、c) 直鎖状の低密度ポリエチレン、d) 低密度ポリエチレンを用いたときの結果である。ポリオレフィンの種類によらず、低分子量 PVB を用いれば表面に OH 基を観測することができることから、ポリオレフィンの種類の影響は見られなかった。

3. 2 耐衝撃性の向上について

PP は疎水的であり、ポリビニルアセタールは OH 基をもち親水的であることから考えれば、この2つの成分を混練すると試験片の中で分離し、欠陥が生じることにより、衝撃性の低下が懸念される。

そこで、アイソタクティックホモポリプロピレンポリマー (PP) と PVB、PVAcA、EPDM を混練して作成した試験片のアイゾット衝撃試験測定を行った。結果を図 7 に示した。

図 7 より、PP と PVB の 2 成分系について、低分子量の PVB (分子量 1.9×10^4) を用いたときには、PVB の量を変えても室温においては、PP とアイゾット衝撃値に大きな違いは見られなかったが、 -40°C の低温では、PP に比べて脆くなった。PP は低温で脆くなることが欠点であり、さらに脆くなるのは低温での実用性という意味では問題がある。EPDM を添加することにより、耐衝撃性が PP の室温状態よりも改善されており、EPDM などのエラストマー成分を添加することで実用化の可能性があることが示された。一方、低分子量の PVAcA (分子量 1.7×10^4) については、PP/PVAcA=75/25 で混練したときには、耐衝撃値に低下が見られたが、PVAcA をさらに加え PP/PVAcA=50/50 としたときには PP を上回る耐衝撃性が得られた。低温においても PP の室温状態を上回る耐衝撃性が得られており、一定量以上の低分子量の PVAcA を添加することにより、耐衝撃性を改善する効果があることが示された。一方、高分子量の PVB (分子量 1.1×10^5) および PVAcA (分子量 1.08×10^5) を用いたときには添加量にかかわらず耐衝撃性が PP より低下することが分か

った。さらに低温状態では EPDM を 25% 添加しているにもかかわらず、室温状態の PP よりも耐衝撃性が低く耐衝撃性の改善が難しいことも分かった。

耐衝撃性について、ポリビニルアセタールの分子量の影響を調べるために、PP/PVB/EPDM=50/25/25 および 50/35/15 の 3 成分系についてアイゾット衝撃試験値の PVB の分子量依存性を図 8

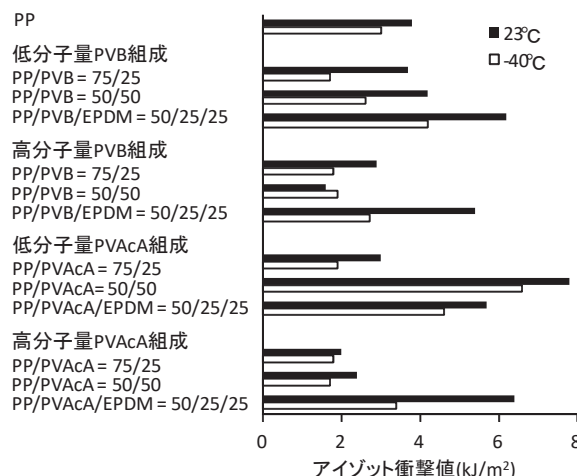


図 7 PP、ポリビニルアセタール、EPDM を混練して得られた試験片のアイゾット衝撃値

ポリビニルアセタールとして、低分子量 PVB (分子量 1.9×10^4)、高分子量 PVB (分子量 1.1×10^5)、低分子量 PVAcA (分子量 1.7×10^4)、高分子量 PVAcA (分子量 1.08×10^5) を用いた。

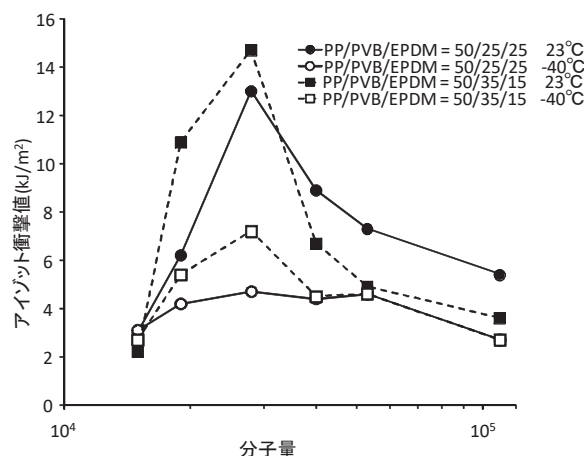


図 8 PP、ポリビニルアセタール、EPDM を混練して得られた試験片のアイゾット衝撃値の分子量依存性

に示した。いずれの場合も、PVB の分子量が低い領域において、耐衝撃性が高くなっていることが分かった。

さらに、図 9 に低分子量の PVB と PVAcA を組み合わせた組成についても耐衝撃性を示した。低分子量の PVB と低分子量の PVAcA を組み合わせることにより、EPDM を用いなくてもさらに耐衝撃性を上げることが可能であり、EPDM を用いた組成よりも低温における耐衝撃性も高いことが分かった。また、高分子量のポリビニルアセタールを用いると複数のポリビニルアセタールを組み合わせても耐衝撃性は低下することも分かった。

低分子量の PVB（分子量 1.9×10^4 ）と低分子量の PVAcA（分子量 1.7×10^4 ）を用いた組成、a) PP/PVB/PVAcA = 50/25/25、b) PP/PVB/PVAcA/EPDM = 50/12.5/12.5/25 について、動的粘弾性測定を行った結果を図 10 に示した。-40℃以下において、EPDM を成分として持つ試験片は-60℃付近に EPDM によるガラス転移が観測される。一方、EPDM を含まない組成においては、-40℃以下にはガラス転移などはいられないことから、-40℃から-90℃の間で大きな物性変化はな

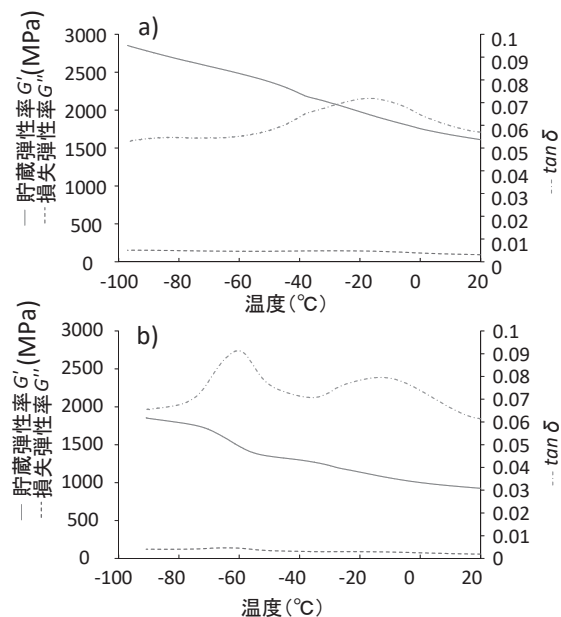


図 10 粘弾性の温度依存性

a) PP/PVB/PVAcA = 50/25/25、b) PP/PVB/PVAcA/EPDM = 50/12.5/12.5/25
いずれも PVB は分子量 1.9×10^4 、PVAcA は分子量 1.7×10^4 を用いた。

いと考えられ、大きく耐衝撃性が損なわれるとは考えられないことから、-90℃付近まで耐衝撃性も高いと考えられる。

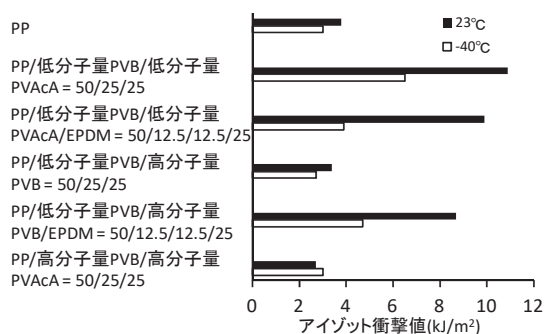


図 9 PP、複数の種類のポリビニルアセタール、EPDM を混練して得られた試験片のアイゾット衝撃値

ポリビニルアセタールとして、低分子量 PVB（分子量 1.9×10^4 ）、高分子量 PVB（分子量 1.1×10^5 ）、低分子量 PVAcA（分子量 1.7×10^4 ）、高分子量 PVAcA（分子量 1.08×10^5 ）を用いた。

4. まとめ

ポリプロピレンに低分子量のポリビニルアセタールを混練することにより濡れ性を向上できることを見出した。また、低分子量のポリビニルアセタールはポリプロピレンに混練しても組成により耐衝撃性は損なわれない、または、耐衝撃性を高めることが分かった。さらに、-90℃までの低温でも耐衝撃性は高いことも推測された。

付記

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

文献

- 1) 高分子論文集. 多留 康矩ら, 1986, P361
- 2) 日本接着学会編. 越智光一監修. 表面解析・改質の化学.
日刊工業新聞社, 2003, P106
- 3) 国際公開番号 WO1998/011154, 日本国特許特表 2001-
500552
- 4) 日本接着学会編. 越智光一監修. 表面解析・改質の化学.
日刊工業新聞社, 2003, P161
- 5) 特開昭 48-4534 号公報
- 6) 平尾 浩一. 平成 29 年度東北部工業技術センター研
究報告, 2018, p10

単一素材で作製可能な導電助剤フリーEDLC 電極の開発

有機環境係 脇坂 博之

Development of EDLC Consisting of Cellulose Nanofiber

Wakizaka Hiroyuki

本研究では、蓄電池として注目されている電気二重層キャパシタ (EDLC) の電極について、従来の石油系に代わるバイオマスからの開発を目的にシーズ技術の確立を行った。つまり、電極材料について、次世代材料として注目を集めるセルロースナノファイバー (CNF) を用い、活性炭化することによる電極材料としての利用可能性を追究した。CNF から調製した活性炭の比表面積は $1200 \text{ m}^2/\text{g}$ を示し、この CNF 活性炭を電極として調製した EDLC の静電容量は 13F/g を示した。CNF 活性炭を用いて EDLC 電極の作製を可能とする知見を得られた。

1. はじめに

電気二重層キャパシタ (Electric Double-Layer Capacitor: EDLC) は、蓄電池の一つである。化学反応で蓄電するリチウムイオン電池に対し、静電気で蓄電する EDLC は、瞬間的な充放電を特徴としており、電圧の平準化やパワーアシスト、エネルギーの回生システムなどの分野で利用が進んでいる。EDLC の基本構成を図 1 に示す。キャパシタは、2 枚の電極板の間にイオン性の電解液を入れ電気をイオン化して蓄えるための蓄電池である。セパレーターを介した 2 枚の電極と電解液に電圧を印加し、正・負に分極させると電解液中のイオンが電荷補償のため電極表面へ引き寄せられ、電気二重層が形成され充電される。放電はこの逆のプロセスが起こり、エネルギーの貯蔵、放出が行われる。この機構は基本的に物理的な吸脱着であることから、EDLC に蓄積される容量を上げるには一般的に電子伝導性の向上があり、表面積が大きい活性炭が用いられ、電極重量あたり $100 \sim 140\text{F/g}$ 程度の容量密度が達成されている^{1~3)}。

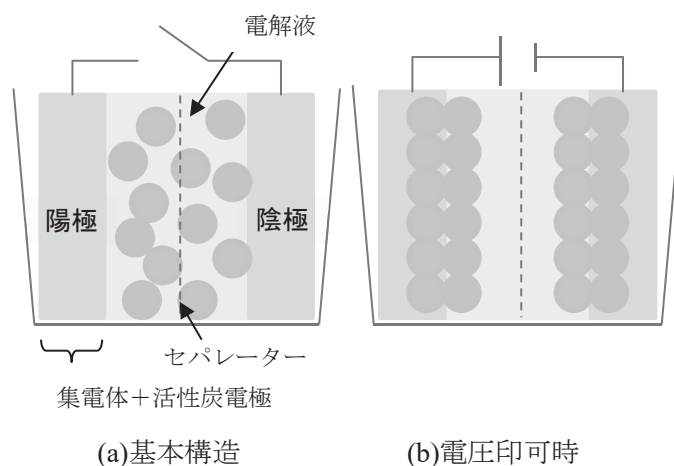


図1 EDLCの基本構造と蓄電原理



図2 EDLC電極の構造

図2に一般的なEDLC電極の構造を示す。アルミ箔、または銅箔といった集電体の上にスラリー塗工、またはシート貼り付けにより電極を形成する。電極は、主剤である活物質のほか、粒子間の隙間を埋め、導電性を担保するための導電助剤が

用いられている。活物質には主に活性炭が用いられており、その原料はバイオマス、樹脂由来である。また、導電助剤には、石油系原料を出発物質としたアセチレンブラックやケッチェンブラックが一般的には用いられている。その一方、持続的な循環型社会の形成に向けては、バイオマスの利活用が求められており、活物質や導電助剤についてもバイオマスからの製造技術シーズを確立することは、社会的背景上必要不可欠な事項であるといえる。そこで、本研究ではセルロースナノファイバー（CNF）から活性炭を作製し、電極材料としての利用可能性を追究するための技術シーズの確立に取り組んだ。CNFは木質組織を化学的、機械的に処理し、ナノサイズまで細かく解きほぐした極細繊維状物質である。昨年度までの研究において、CNFを炭化・活性炭化することにより、導電助剤としての利用可能性を検討したところ、従来の導電助剤に対し、EDLCの高容量化、低抵抗をもたらす高性能導電助剤の可能性知見を得た（図3）。そのため、本系をさらに追究することで、活物質としての利用可能性を見出すことができるのではないかと考えた。つまり、CNF活性炭が活物質、導電助剤両方の機能を具備することにより、従来、単一素材から電極を形成できるのではないかと考えた（図4）。

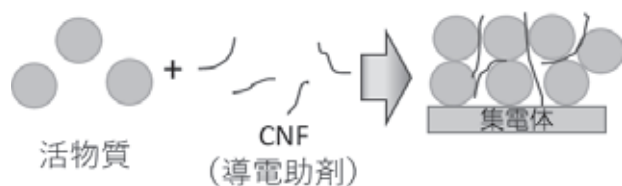


図3 CNF導電助剤の開発イメージ



図4 CNF活性炭単体による電極材料開発

先にも触れたように、一般的な電極の構成は活物質と導電助剤からなる。そのため、CNF活性炭を活物質、および導電助剤の両方に用い、電極構成を単一化できれば、CNF活性炭による電極の性能向上のみならず、電極作製工程の簡略化による低コスト化も期待できる。そこで、本研究ではCNFを炭化、活性炭化することにより、EDLCの電極材料としての利用可能性を追究する。

2. 実験

2.1 炭素化処理

CNFは凍結乾燥により乾燥後、電気管状炉（株）アサヒ理化製作所製）、またはロータリーキルン（アドバンテック東洋(株)製）にて炭素化を行った。炭素化条件の一例は次のとおりである。

窒素流量：0.5 L/min

炭素化温度：R.T.- (10℃/min) -800℃ (20min)

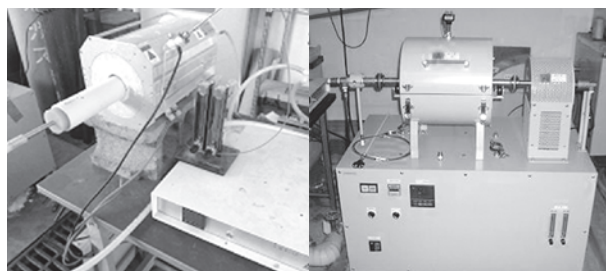


図4 管状炉、およびロータリーキルン

2.2 賦活処理

CNFの活性炭化には、賦活ガスとして炭酸ガスを用いた。炭素化処理によって得られたCNF炭化物を約0.1gを磁製皿に秤量し、その後、窒素雰囲気下にて賦活温度に到達後、賦活処理を行った。賦活の条件の一例を下記に示す。

窒素流量：0.5L/min

炭酸ガス流量：0.2L/min

賦活温度：900℃

2. 3 活性炭の物性評価

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

$$D = 4000V/S$$

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

2. 4 EDLC 性能評価

得られた CNF 活性炭を用いて、電極を作製した。N-メチルピロリドン（NMP）を適量添加しスラリーを作製した。スラリーにバインダーを添加し、アルミ箔上に塗工した。乾燥後、プレスを行い円形に打ち抜き、電極とした。2 枚の電極の間にセパレーターを挟み、コインセルを作製した。作製したコインセルにより 0～2.5V の範囲で充放電測定を行った。充放電測定には BioLogic 社製 sp-50 を用いた。EDLC 容量の算出は、充放電測定より次式により行った。

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

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

3. 結果および考察

3. 1 CNF 活性炭物性について

調製した CNF 活性炭の物性を表 1 に示す。その

結果、CNF から調製した活性炭は、比表面積 1200 m^2/g を示し、賦活処理により細孔が形成され、比表面積が増大したと推測される。

表 1 CNF 活性炭の物性

	BET比表面積 (m^2/g)	全細孔容積 (mL/g)	平均細孔直径 (nm)
CNF 活性炭A	1258	0.78	2.49
CNF 活性炭B	1185	1.03	3.48

3. 2 EDLC 性能評価

賦活処理により調製した CNF 活性炭を用い、電極を作製した。その後、充放電測定により静電容量を測定した。表 2 に CNF 活性炭により調製した EDLC 電極の静電容量を示す。比較として、市販の活物質と導電助剤により調製した電極についても併せて示す。その結果、CNF 活性炭のみで調製した EDLC の静電容量は 13F/g を示し、EDLC としての容量発現は得られていると考えられた。しかし、一般的な電極の静電容量と比較すると、重量当たり、体積当たりとも低い。これは、EDLC の容量発現は、電荷の吸着サイト、つまり活性炭の比表面積が要因の一つであるためと考えられる。実際、市販の活物質として用いた活性炭の比表面積は 1400 m^2/g と CNF 活性炭の比表面積よりも大きい。また、体積当たりの容量も低く、CNF 活性炭の形状が粒子状ではなく、繊維状で電極密度を下げることで低下の要因として考えられた。従って、今後、CNF 活性炭の比表面積の向上による容量向上に取り組んでいくことが課題となる。

表 2 CNF 活性炭から調製した電極の EDLC 評価

	静電容量	
	(F/g)	(F/cc)
市販活物質 + 導電助剤	18.8	12.2
CNFのみ	13.4	5.4

4. まとめ

本研究では、電気二重層キャパシタの電極材料として、持続的な循環型社会の実現に際し、石油系に代わるバイオマス由来の電極材料の開発可能性について、そのシーズ技術の確立を目的に取り組んだ。電極の材料として、次世代バイオマスとして注目を集めている CNF を炭化、活性炭化することにより用いることを試みた。従来電極材料は、活物質と導電助剤の 2 つの材料から構成されているが、今回 CNF 活性炭を用いることにより、その両方を当該 CNF 活性炭での実現可能性を検討した。つまり、CNF 活性炭の単一素材による EDLC 電極の作製可能性知見を得ることを目的に取り組んだ。その結果、CNF 活性炭の比表面積は、1200 m^2/g を示し、容量発現に資する細孔形成を図ることができた。また CNF 活性炭により電極を作製し、EDLC 容量評価を行った結果、13F/g の静電容量を発現した。

従って、CNF 活性炭は EDLC の電極材料として利用可能であることを見出した。しかし、一般的

な電極と比較するとその容量は小さく、今後、容量向上に資する比表面積の増大化手法のほか、内部抵抗等その他の EDLC 物性評価を進めていく必要があるものの、本研究から、新たなバイオマス由来の電池材料としての利用可能性知見を得るに至った。

謝辞

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

文献

- 1) K. Naoi et al., *Interface*, 2008, 18(1).
- 2) 直井,西野,森本監訳. 電気化学キャパシタ基礎・材料・応用. エヌ・ティー・エス, 2001.
- 3) 田村監修. 大容量電気二重層キャパシタの最前線. エヌ・ティー・エス, 2002. 4) キャパシタ便覧編集委員会編. キャパシタ便覧. 丸善, 2009.

ブランドの創生を目指した繊維地場産品の開発と発信 (第2報)

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

Development and Information of Local Industrial Products Aiming at Creation of the Brand (2)

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

県内繊維地場産品の魅力発信と普及を目的に、絹（浜ちりめん）、麻（近江ちぢみ・近江の麻）、綿（高島ちぢみ・高島帆布）について、昨年度試織した中から生地を選び製織した。また浴衣柄のコンペを実施し、次年度に役所や銀行窓口で着用する浴衣生地の準備を行った。また各産地の素材を用いた浴衣姿のミニチュアマネキンを展示し、さらに滋賀県のアンテナショップ「ここ滋賀」のスタッフユニフォームを作成することで、産地素材の情報発信を行った。

1. はじめに

滋賀県の繊維地場産品（浜ちりめん・近江の麻・高島ちぢみ・彦根縫製）は、海外廉価品の台頭や知名度不足などにより需要は大きく低迷しており、需要拡大に向けた取り組みが急務となっている。

しかし、小規模事業者から構成される地場産地では、設備面など企業単独で取組むには障壁となる課題が多い。

そこで県内外の消費者に対して繊維地場産品の魅力や価値を PR するために、今年度は、繊維地場産品を使ったミニチュアマネキンの作成と展示、次年度に実施する「浴衣姿での窓口業務」に用いるための浴衣生地の作成、および浴衣柄の公募を行ったので報告する。また、昨年度開発した高島ちぢみの生地を改良し、「ここ滋賀」のスタッフユニフォームとして提供したのでそれも併せて報告する。

2. 内容

2. 1 繊維地場産品の周知活動

2. 1. 1 繊維地場産品を使ったミニチュアマネキンの作成と展示

県内外の消費者に繊維地場産品の魅力や価値を PR するために繊維産地各市役所、滋賀銀行の協力を得て、7月2日から1ヶ月間、現在市販されている浜ちりめん、近江ちぢみ・近江の麻、高島ちぢみ、高島帆布をミニサイズの浴衣と帯にし、さらにそれぞれの生地の特徴を PR するパネルとともに展示を行った（図1、2）。

また、これらの浴衣に用いた柄は昨年度に創作した「琵琶湖八珍柄」4柄と滋賀県立大学との協働で作成された2柄を用い、テキスタイルプリンター（(株)ミマキエンジニアリング製 TX300P-1900）でプリントした（表1）。



図1 ミニチュアマネキン



図2 ミニチュアマネキンの展示の様子

当初展示場所は、長浜市役所、東近江市役所、高島市役所・滋賀銀行（本店、長浜支店、能登川支店、新旭支店、東京支店）、県庁（知事室・副知事室、東館 2F モノづくり振興課ショーウィンドウ）であったが、展示を行った結果、ロコミ等により長浜夏祭り、高島市イベント、台湾・台南市などでも展示の依頼があり、展示を行った。

2. 1. 2 「浴衣姿での窓口業務」にむけての取り組み

県内外の消費者に繊維地場産品の魅力や価値を PR するために、繊維地場産地の市役所、町役場、および滋賀銀行の協力を得て、次年度夏に上記機関の窓口で職員約 100 名が浴衣姿で業務を行うこととなった。

2. 1. 2. 1 浴衣用生地で作成

「浴衣姿での窓口業務」を実施するにあたり、昨年度に試作した浜ちりめん、近江ちぢみ、およ

び高島ちぢみの生地をさらに改良し、産地企業で撚糸、および製織を行った。以下にそれぞれの生地の設計概要を示す。

綿浴衣地

たて糸：綿コーマ 30/1s
よこ糸：綿コーマ 30/1s 705 t /m 追撚
(八丁撚糸機を用いて水撚り)
箆・引込 60 羽 / inch ・ 2 ツ入
打込 60 本 / inch
組織 平織
加工 晒、楊柳型押し

麻浴衣地

原料
たて糸：ラミー 80/1s
よこ糸：ラミー 80/1s 750 /m 追撚
(リング撚糸機を用いて水撚り)
箆・引込 56 羽 / inch ・ 2 ツ入
打込 60 本 / inch
組織 平織
加工 シボとり（手もみ）

絹浴衣地

原料
たて糸：27d × 3 本八丁撚糸
よこ糸：八丁撚糸 × 絹紡糸
箆・引込 200 本 / inch ・ 2 ツ入
打込 70 本 / inch
組織 平織
加工 精練

表1 ミニチュア浴衣に使用した柄

タイトル	琵琶湖八珍柄				梅花藻	ponpon-ume
	えびます	ごりあゆ	ふなもろこ	はすいさぎ		
柄						

2. 1. 2. 2 浴衣柄コンペの開催

「浴衣姿での窓口業務」を実施するにあたり、滋賀県らしさを表現したオリジナルの浴衣柄を募集する「滋賀感性オリジナルゆかた柄デザインコンペ」を実施した。これは、本事業が滋賀県・県内企業・県内大学・県民との協同を事業の目的の一つにあげていることもあり、また、コンペを通じて本事業、ならびに繊維地場産品を県民にPRする目的もあった。

コンペの結果、県内外から25件の応募があり、その中から表2に示す4柄が選ばれた。

2. 2 「ここ滋賀」スタッフユニフォームの開発

昨年、平成29年10月に東京・日本橋に滋賀県情報発信拠点「ここ滋賀」がオープンし、繊維産地からはスタッフのユニフォーム等に滋賀の繊維素材を使用してほしいという要望が出ていた。

2. 2. 1 ユニフォームの作成

昨年度センターで開発した新しい高島ちぢみの生地をさらにシャツ向きに設計変更を行い、「ここ滋賀」のスタッフユニフォーム用の生地を作成した（スラブ糸を使った高島ちぢみの織物¹⁾を基に、糸遣い（糸の種類およびたてよこ配列）を変更した）。設計概要を以下に示す。

原料

たて糸：①綿30s

②綿スラブ糸20s(50sカバーリング)

③ポリエステル双糸20s/2

配列①196本③2本①196本②82本③2本②82本

よこ糸：①綿30s

②綿スラブ糸20s

③ポリエステル双糸20s/2

配列①150本③2本①150本②62本③2本②62本
箆・引込 32羽/inch・2ツ入

打込 53本/inch

組織 平織

加工 晒、ジョーゼット型押し

生地はセンターで設計したものを高島ちぢみの産地内で織り上げた。染色・仕上げ加工は高島晒協業組合、色・形のデザインは着用者となる「ここ滋賀」を運営するUDS株式会社が担当した。パターン作成および縫製も滋賀県内で行った。

2. 2. 2 ユニフォーム用生地の特徴

製織した生地を図3に示す。また、一般的な高島ちぢみとしてステテコに使用されている「ピケ」との物性比較を表3に示す。

素材の特徴は、①高い意匠性、②適度な厚み感、③取り扱いのしやすさの3点である。

高い意匠性として、スラブ糸（太細のある糸）とポリエステル糸を使用することにより、表面のしぼ形状の変化と染色効果を出した。表面のしぼ形状としては、高島ちぢみの型押しである「ジョーゼット加工」とスラブ糸を組み合わせたビッグチェックを表現し、高島ちぢみで使用する強撚糸とスラブ糸の2種の糸の収縮率の違いにより大きな凹凸感を出すことで、布表面に変化を持たせた。また、ポリエステル糸を使うことにより浸染でも2色使いのチェック柄ラインを出すこと

表2 浴衣柄コンペの採用柄

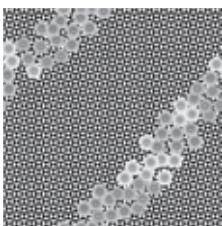
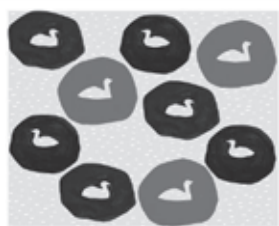
タイトル	華鳥	シャクナゲレトロ	かいつぶりドット	近江モダン
柄				



図3 「ここ滋賀」スタッフユニフォーム生地

を可能にした（今回は綿・ポリエステルともに紺色に染色）。

厚みについては、一般的な高島ちぢみは通常40sの糸が用いられるが、それよりも太い30sの糸をもちいることで、適度な厚みを出した。

また、洗濯後の型崩れが少なくなるよう、仕上げ加工時のテンション管理を工夫した。一般的な高島ちぢみは、伸縮性がある分、洗濯等における寸法の安定性が低い。ステテコでよく用いられるピケは、肌着としての寸法変化率の基準（下着用表地（織物） $\pm 5\%$ ）は満たしているものの、外衣類および中衣類用表地の寸法変化の基準とされる $\pm 3\%$ 以内ではなかったが、今回、新たに作成した生地では、上着としての寸法変化基準を満たすことができた。（JISL4107:2000 6.1.2）



図4 ユニフォーム着用写真
（「ここ滋賀」店頭）

以上により、肌着で使われることの多い高島ちぢみを改良し、アウター向き素材として提案することができた。

完成したスタッフユニフォームは、今年度は9月20日から11月4日まで、「ここ滋賀」で着用された（図4）。着用者からは、軽くて着心地がよいと好評であり、来年度も春～秋用のユニフォームとして着用予定である。

「ここ滋賀」スタッフユニフォームは、昨年度作成した高島ちぢみ浴衣とともに、2月に大阪で高島織物工業共同組合の主催で開催された「ビワタカシマ春夏素材展」に出展した。

表3 開發生地と一般的な高島ちぢみ（ピケ）との比較

項目		ここ滋賀 ユニフォーム生地	高島ちぢみ ピケ	試験方法
厚み	(mm)	0.5	0.34	JISL1096:2010 8.4
目付	(g/m ²)	192	114	JISL1096:2010 8.3.2
洗濯による 寸法変化率	たて	-0.4	-4.5	JISL1930:2014 C4M
	よこ	-0.6	4.5	JISL1096:2010 8.39 G 法

4. まとめ

今年度は、「ミニチュアマネキン」の作成・展示、「浴衣柄コンペ」の開催、「ここ滋賀」スタッフユニフォームの作成により、県内外に向け、滋賀県の織物を PR することができた。

現在、次年度夏に、銀行・市役所で着用していただく浴衣の準備も進めており、さらに PR を推し進めていく予定である。

また、ここ滋賀スタッフユニフォームの取り組みの波及効果として、高島市内の宿泊施設や娯楽施設からのユニフォーム作成依頼につながり、現在、当センターが高島晒協業組合と共同研究を行いながら製品開発を進めているところである。

謝辞

本取り組みにあたり、各産地企業・組合、市役所や(株)滋賀銀行などの多くの皆様に御協力いただき、大変感謝をしております。この場を借りお礼申し上げます。

文献

1) 滋賀県東北部工業技術センター 平成 29 年度研究報告書. 2018, p21

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3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 (3)

Okada Michiko

アセチル化、およびマーセル化を組み合わせることにより綿繊維の吸湿・吸水性の制御と異形断面化を行い、綿 100%の速乾性夏物素材を開発した。その結果、吸湿性は向上する一方で、繊維自体の吸水性は抑制しつつも毛細管現象による繊維束の吸水性と速乾性をもつ綿素材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、今年度は初年度に行ったアセチル化と昨年度に行ったマーセル化を組み合わせることにより、綿繊維の吸湿・吸水性の制御と、異形断面化による毛細管現象の付与を試みたので報告する。

2. 実験

2. 1 試料および試薬

試料は 100s のコマ糸を一周 1.125m のカセ状に 0.5g 分巻きとり、それを直径 8.9cm のカセ状に

2 回折り返したものを 1.5%-水酸化ナトリウム、および非イオン界面活性剤によって精練処理したものをを用いた。

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、酢酸を用いて 1、3、5、10%に希釈し、30℃に調温した過塩素酸溶液（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、触媒 1%の試料は 5min、3、5、10%の試料は 1min、120min⁻¹ の速度で振とう処理した。処理後、試料を 3min オーバーフロー水洗し、風乾した。

2. 3 マーセル化方法

カセ状の試料を 20℃に調温した 15%-水酸化ナトリウム水溶液（浴比 1 : 100）に 1min 浸漬処理をした。処理後脱液した後、3sec 水洗し、水気を拭き取り、ハンドドリルを用いてねじり処理を行った。その後、延伸機に試料を取り付け延伸し、5min 放置した。処理後オーバーフロー水洗を 1min

行った後に再度延伸し、4min オーバフロー水洗を行うことで脱アルカリを行い、風乾した。この時、ねじり回数は10回、伸張長さ（全長）は11cmとし、水洗中の伸張長さは11.5cmとした。

2. 4 アセチル化、およびマーセル化処理の順序の検討

吸湿・吸水性の制御と、異形断面化の両方を綿繊維に付与するために、アセチル化、およびマーセル化処理の順序の検討を行った。表1に試料の一覧を示す。

表1 試料一覧

試料	処理方法	
u	未処理	
a-1	アセチル化のみ	触媒 1% アセチル化 5min
a-3		触媒 3% アセチル化 1min
a-5		触媒 5% アセチル化 1min
a-10		触媒 10% アセチル化 1min
m	マーセル化のみ	
am-1	アセチル化ののちマーセル化	触媒 1% アセチル化 5min
am-3		触媒 3% アセチル化 1min
am-5		触媒 5% アセチル化 1min
am-10		触媒 10% アセチル化 1min
ma-1	マーセル化ののちアセチル化	触媒 1% アセチル化 5min
ma-3		触媒 3% アセチル化 1min
ma-5		触媒 5% アセチル化 1min
ma-10		触媒 10% アセチル化 1min

2. 5 FTIR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）製の赤外分光光度計（FT/IR-5400）を使用し、繊維表面のATR測定によって行った。

2. 6 繊維断面の走査電子顕微鏡観察

処理後の試料について、（株）日立ハイテクノロジー製の走査電子顕微鏡 SU3500 を用いて観察した。

2. 7 吸湿性の測定

処理後の試料を（株）大西熱学製の環境試験室内に設置し、温度 $20 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 湿度 $65 \pm 2.5\% \text{RH}$ 、および温度 $30 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 湿度 $85 \pm 2.5\% \text{RH}$ 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. 8 吸水速乾性の測定

温度 30°C 湿度 30%の（株）大西熱学製の環境試験室内において、折り返しをほどいたカセの先端に10gの錘を取り付けた処理後の試料を水平な棒に設置し、下端2mmを水に浸漬し30sec 給水させた。給水後から平衡状態になるまで1minごとにカセの重さを測定し、給水量と速乾性を測定した。また、毛細管現象による給水高さも測定した。

3. 結果および考察

図1に未処理、アセチル化ののちにマーセル化、およびマーセル化ののちにアセチル化を行った綿糸のFTIR-ATRスペクトルを示す。アセチル化を行うと、セルロースの水酸基がアセチル基に置換されることから、セルロースの水酸基由来の 3300 、およびピラノース環由来の 999cm^{-1} のピークが減少し、アセチル基由来の 1750 、 1375 、および 1235cm^{-1} に新たなピークが出現することがこれまでにわかっている。

アセチル化ののちにマーセル化を行った場合、 1750 、 1375 、および 1235cm^{-1} のピークは出現しているものの、未処理の綿糸にアセチル化を行った綿糸に比べるとそのピークは小さかった。これは、導入されたアセチル基がマーセル化に用いら

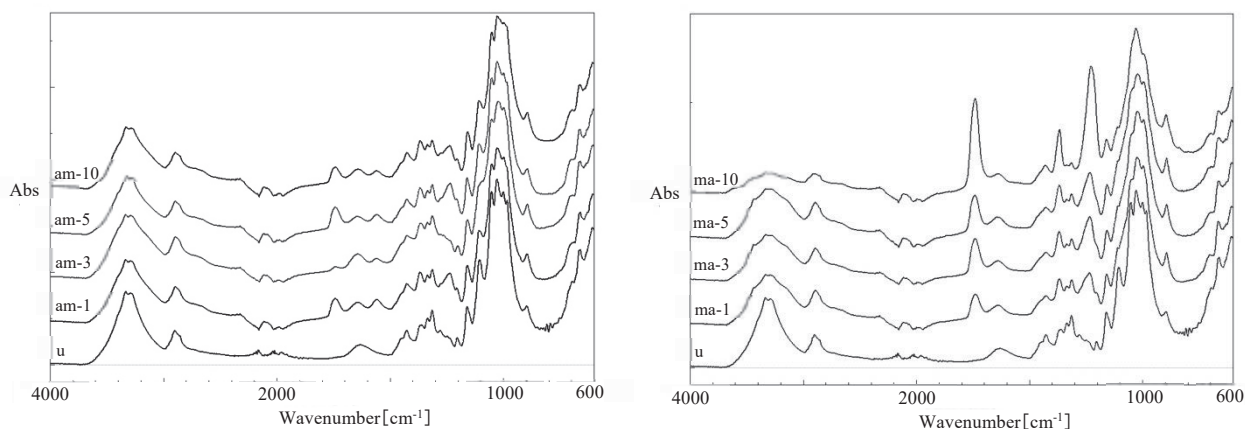


図1 アセチル化、およびマーセル化処理綿糸の FTIR-ATR スペクトル

れる水酸化ナトリウムによって還元されたことに由来するものと考えられる。一方で、マーセル化ののちにアセチル化を行った場合は、触媒の濃度が高くなるにつれ 3300、および 999cm^{-1} のピークの減少と 1750、1375、および 1235cm^{-1} のピークの増大は大きくになっている様子が見られた。

図2 に未処理、マーセル化のみ、アセチル化ののちにマーセル化、およびマーセル化ののちにア

セチル化を行った綿糸の繊維断面 SEM 写真を示す。マーセル化処理におけるねじり、および伸長工程によって綿繊維は角のある異形断面の形状となる。しかしながらアセチル化ののちにマーセル化を行った場合、繊維断面に角はほとんどできなかった。これはアセチル基の還元によりマーセル化に必要な水酸化ナトリウムを消費したことに加え、アセチル化によって疎水化した綿繊維に水酸

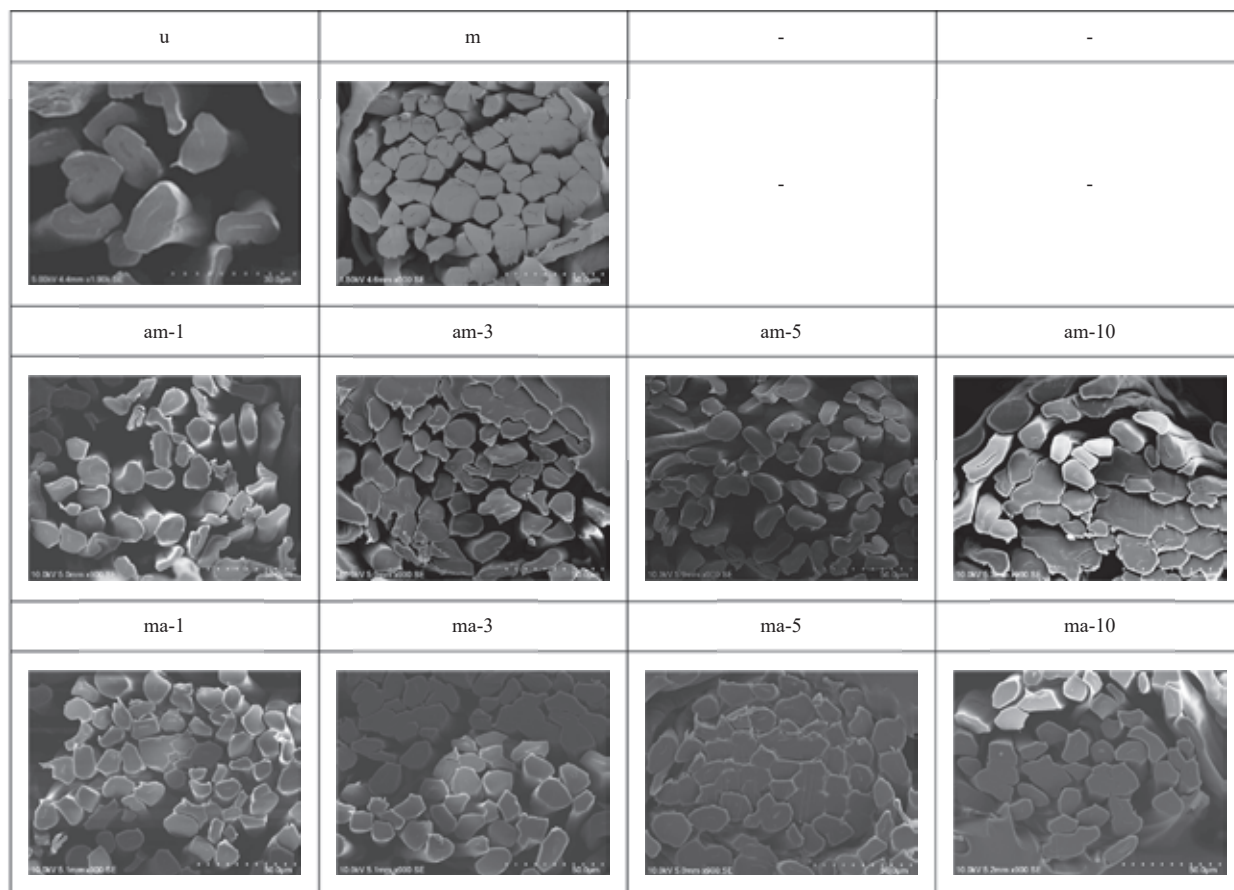


図2 未処理、マーセル化のみ、アセチル化、およびマーセル化処理綿糸の繊維断面 SEM

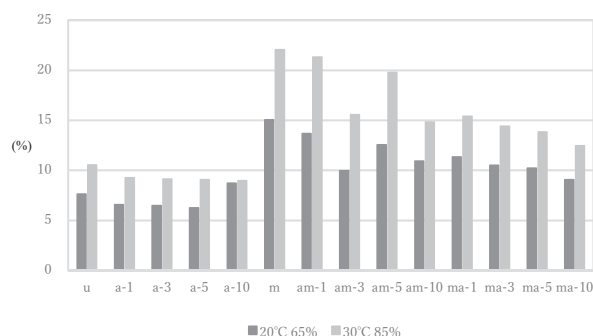


図 3 温度 20℃湿度 65%RH 、および温度 30℃湿度 85%RH における未処理、マーセル化のみ、アセチル化、およびマーセル化処理綿糸の吸湿性

化ナトリウム水溶液が膨潤しづらかったことが原因であると考えられる。一方で、マーセル化ののちにアセチル化を行った場合、どの触媒濃度の時も繊維断面は異形となる様子が見られた。

図 3 に未処理、アセチル化のみ、マーセル化のみ、アセチル化ののちにマーセル化、およびマーセル化ののちにアセチル化を行った綿糸の温度 20℃湿度 65%RH 、および温度 30℃湿度 85%RH での吸湿性を示す。どちらの温湿度の場合も、アセチル化を行った場合は未処理綿糸とほとんど変わらない値となったが、マーセル化をすると未処理綿糸よりも吸湿性が上がる様子が見られた。

アセチル化ののちにマーセル化を行った綿糸では、未処理綿糸よりも吸湿性は向上したが、触媒濃度によるばらつきが大きかった。これは前述した水酸化ナトリウムによる綿糸の膨潤しにくさによるアセチル化のばらつきであると考えられる。一方で、マーセル化ののちにアセチル化を行った綿糸では、吸湿性はアセチル化ののちにマーセル化を行った綿糸よりは劣るものの、未処理、およびアセチル化綿糸よりも高い値が得られた。これは前報で報告したようにアセチル化は繊維全体をアセチル化せずに、表面層のみをアセチル化していることを示している。

図 4 には温度 30℃湿度 30%RH における未処理、アセチル化のみ、マーセル化のみ、アセチル化ののちにマーセル化、およびマーセル化ののち

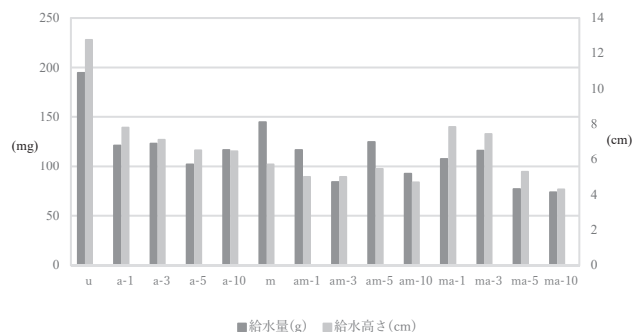


図 4 温度 30℃湿度 30%RH における未処理、マーセル化のみ、アセチル化、およびマーセル化処理綿糸の吸水量、および吸水高さ

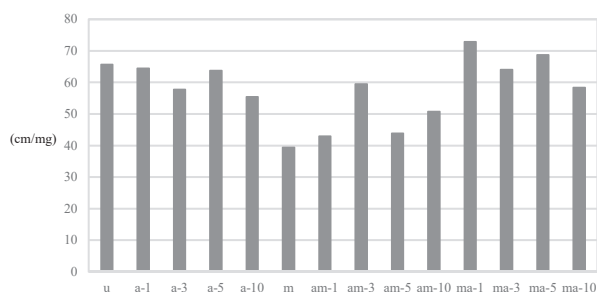


図 5 温度 30℃湿度 30%RH における未処理、マーセル化のみ、アセチル化、およびマーセル化処理綿糸の吸水量に対する吸水高さ（高さ／量）

にアセチル化を行った綿糸の吸水量、および吸水高さを示す。吸水量、および吸水高さは未処理綿糸が最も高く、アセチル化のみ、マーセル化のみ、およびその 2 つの処理を行った綿糸は全て吸水量、吸水高さともに未処理綿糸よりも低い値を示したが、この 2 つの値の関係は各処理ごとに異なる様子が見られた。そこで吸水量に対する吸水高さ（高さ／量）を毛細管現象による吸水性の指標とすることとし、その結果を図 5 に示す。

どの処理においても値にばらつきはあるが一定の傾向が得られ、アセチル化のみ行った綿糸は毛細管現象による吸水性は未処理とほぼ同等か、やや低くなる傾向となった。しかしながらマーセル化のみ行った綿糸は非常に低い値となり、これはマーセル化による非晶領域の増大にともなっ

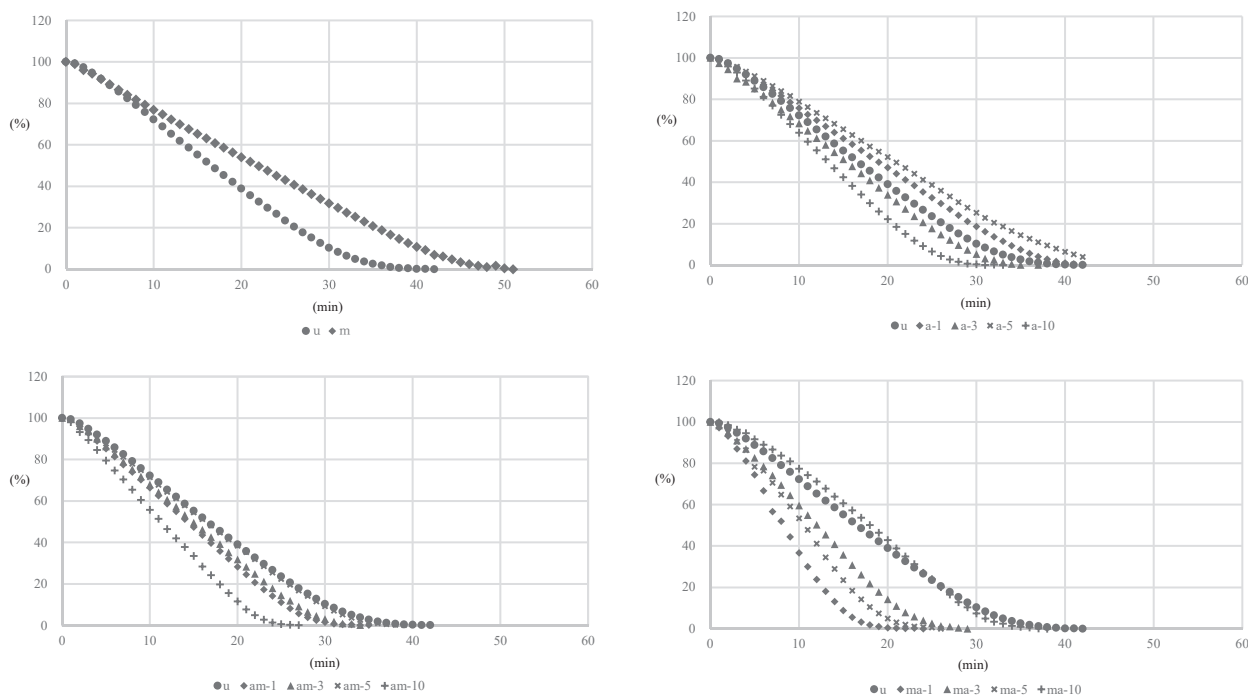


図6 温度 30℃湿度 30%RH における未処理、アセチル化のみ、マーセル化のみ、アセチル化およびマーセル化処理綿糸の速乾性

て繊維そのものの吸水性が高まったことを示唆している。また、アセチル化ののちにマーセル化を行った綿糸は触媒濃度 3%の場合を除きマーセル化のみの場合と同様に未処理綿糸よりもかなり低い値を示す傾向が得られた。マーセル化ののちにアセチル化を行った綿糸では、触媒濃度 1、および 5%の綿糸において未処理綿糸よりも高い値を示し、吸水量は未処理綿糸よりも低いものの、毛細管現象による吸水性が発現したことが示唆された。

最後に温度 30℃湿度 30%RH において未処理、アセチル化、マーセル化、アセチル化ののちにマーセル化、およびマーセル化ののちにアセチル化を行った綿糸に吸水させた水が乾燥するまでの経過（速乾性）を図 6 に示す。図 6 からマーセル化のみ、およびアセチル化のみを行った綿糸は、触媒濃度 3、および 10%のものを除き、給水量は未処理よりも少ないにも関わらず乾燥に時間がかかる結果となった。しかし、アセチル化、およびマーセル化の両方を行った綿糸は、アセチル化ののちにマーセル化を行った触媒 5%の場合が同

等であった以外は、いずれの場合も未処理綿糸よりも速く乾燥する結果となった。特にマーセル化ののちにアセチル化を行った場合は、触媒濃度 10%以外は非常に良好な結果を示した。これは、繊維自体が吸水することなく、水は疎水性かつ異形となった繊維間を毛細管現象によって吸い上げられ、素早く蒸散したためと考えられる。

4 結論

速乾性の綿素材を開発することを目的に、綿糸をアセチル化、およびマーセル化することで吸湿・吸水性の制御と、異形断面化による毛細管現象の付与を試みた。その結果、マーセル化を行ったのちにアセチル化することで、マーセル化によって得られた異形断面を保持しながらもアセチル化によって繊維表面が疎水化し、その結果未処理綿糸よりも高い吸湿性を持ちながら繊維自身は吸水することなく、繊維間の毛細管現象による吸水速乾性の綿繊維を開発することができた。

滋賀県素材を使用した軽量打掛の開発

繊維・デザイン係 小谷 麻理

Development of Lightweight Uchikake Using Fiber Materials of Shiga

Kotani Mari

県内の繊維・織物の関連する中小規模の企業は高い技術力と創造性を保有している。しかし、市場にはモノがあふれ、従来のプロダクトアウトの方法では新たな顧客獲得や販路開拓に繋がりにくい状況にある。今回、繊維関連業界以外の市場情報を取り入れた新しい発想での素材開発を行うために、ブライダル業界との情報交換により滋賀県ならではの打掛素材の開発を行った。

1. はじめに

県内の繊維に関連する中小規模企業は技術力だけでなく、工夫、改良、改善に対し素早く対応し、確実にカタチにしていける特徴を持っている。その反面、川下の生産形態が長かったため、販路開拓やPR、ユーザーニーズを捉えたマーケットインを課題としている。

そこで、本研究では異業種でもあるブライダル業界との情報交換により従来とは異なるマーケット情報、製品活用の視点から滋賀オリジナル素材の開発、検討を行なった。

2. 内容

2. 1 異業種による開発、連携チーム

当初、より多くの分野の情報を収集、共有するために、糸（織物）、染色、ブライダル企画、サービス業（ホテル）、縫製・刺繍（和装）の5企業を1チームと捉えた開発グループを立ち上げようとした。しかし、それぞれ異なったマーケットで活動する企業間ではそのニーズ、製品に求める価値観に違いがあり、取りまとめに時間と労力を費やす状況にあった。そこで、当センターが各チームの連携、調整役となり、テーマ、課題に併せたチーム分けにより開発検討の進捗を図った。

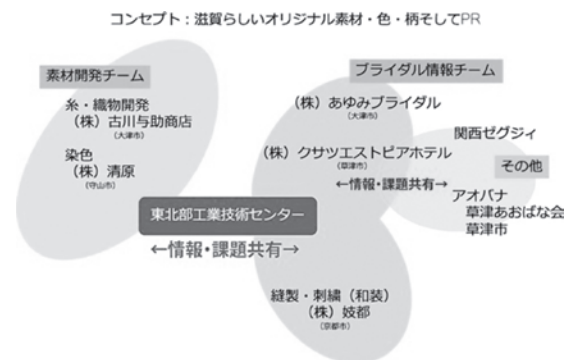


図1 各チームと当センターの役割

2. 2 オリジナル素材と滋賀ならではの色

昨年度の基礎調査から流行や有名デザイナーのブランド力の影響を受けにくい打掛を作成する事は決定していた。そこで、打掛が好まれない理由の中から下記の課題を、滋賀素材（技術）を活用した改良を行う事にした。

＜ユーザが打掛を好まない理由＞

①重い ②色、柄が古臭い ③似たようなモノが多い

2. 2-1 滋賀の素材、技術を使用した開発 ペーパーヤーンちりめん（仮称）

素材に高級感を持たせ、織物表面に滋賀県の織物の特徴でもある凹凸がある素材を検討し、タテ糸に浜ちりめん用絹糸、ヨコ糸にペーパーヤーンを使用した素材を作成した。

当初、ヨコ糸に使用するペーパーヤーンは不規則な凹凸感を出すために撚り回数を減らした糸の使用を計画していたが、製織の段階での糸切れ等の問題から、最終的には綿番手で 24 から 26 番、撚り回数約 750T/m から 800T/m のペーパーヤーンを使用した。びわ湖のさざ波をイメージさせる凹凸があり、従来の凹凸のある絹 100% の打掛用素材（和装縫製企業による他産地素材との比較）の約半分程度の重さの素材が完成した。（図 2）



図 2 完成した打掛用素材とその織物表面
（作成：（株）古川与助商店）

2. 2-2 滋賀県ならではの色

滋賀県の草津市では江戸時代から「あおばな」（学術名：大帽子花）が生産され、水に溶けやすい色素の性質を利用し、友禅染や絞染の下絵描きの絵の具として、「青花紙」が生産されていた。現在はその需要も少なくなりましたが、食品への活用など新たな活用研究が進められている。

滋賀県ならではの色として、今回この「あおばな」の色を活用し、花びらの色そのままの色で染色する技術を持った県外企業に依頼し「あおばな」の色を決定した。

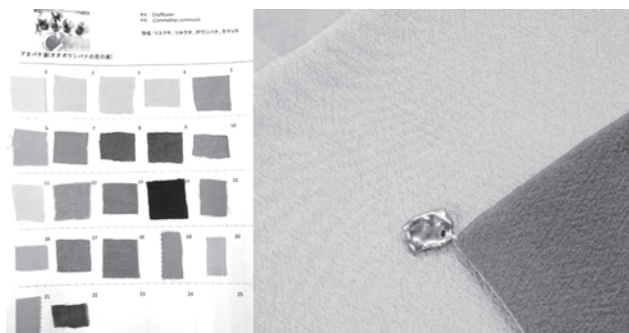


図 3 染色見本と決定した「あおばな」色

2. 2-3 滋賀県ならではのテキスタイルデザイン

経常研究にて滋賀県内の企業支援のためのデザインアイデアとして、滋賀県に関連した風景やモノ、動植物をモチーフに使用したテキスタイルデザインを作成している。

今回はこのアイデアを活用して、機械刺繍による打掛用デザイン柄を約 30 種作成、提案した。（図 4）

基本となる色の違いによる見え方（印象）の比較検討を行うために、協力企業が製品化している、守山市で生産されたバラの花びらから抽出されたピンクを使用したデザインも作成した。また、テキスタイルデザインシステムを使用し、色見本生地から測定した実際の色を用いて配色検討を行なった。

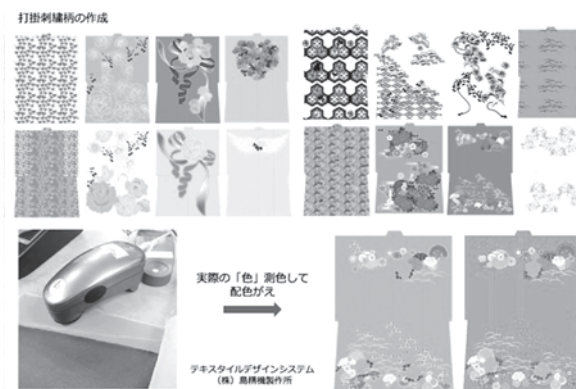


図 4 テキスタイルデザインの一例と配色変え

3. 今後の予定とまとめ

中小規模の企業ならではの特徴が活かされ、課題解決のための創意工夫と素早い試作開発により、2 年間で行う予定であった素材開発や基本柄の作成を 1 年で完了することができた。

異業種連携による開発研究は、価値観の共有、経費や権利などの課題はあるが、センターではデザインや技術支援を行うだけでなく、目標別に分け、チームの円滑な連携支援も大きな役割を果たしたと考える。

今回の素材は打掛に仕上げられ、連携メンバーであるサービス業にて、大掛かりなお披露目、PR が計画されている。

アプリを活用した新スタイル彦根仏壇のブランド化支援

繊維・デザイン係 野上 雅彦

Support for Branding of New Style Hikone Butsudan Using app

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。本研究では、このブランド化への取り組みを様々な販売促進ツールを開発することで支援し、販路の開拓に繋げていくことを目的としている。本年度では柒+の商品である自由壇のブランド化に取り組み、アプリを始めとする販売促進ツールを開発し、特約店の拡大に取り組んだ。

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、販売が低迷する従来型の大型仏壇に代わって、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）」商品の開発とブランド化、および販路開拓に取り組んでいる。本研究では、このブランド化への取り組みを様々な販売促進ツールを開発することで支援し、販路の開拓に繋げていくことを目的としている。

2. 柒+商品のブランド化とツール開発

今回、「柒+」の新スタイル仏壇に「自由壇（フリーダン）」と名付けた。これは、ユーザーが自分ルールの作法やタイミングで自由な形で祈ってほしいとの思いを表した新しいブランドネームである。この新ブランド構築と販路開拓にあたり、以下のツールの開発と活用を行った。

- ロゴマーク
- コンセプトブック
- カタログ・ちらし
- ホームページ
- 商品展示台およびパネル
- スマートフォン・タブレットアプリ

2.1 ロゴマーク

図1に柒+のロゴマークを示す。

彦根仏壇の産地では、「工部七職」と呼ばれる7つの技術の分業制で作られている。「柒+」のブランド名は、工部七職を表す漢数字「七」の大字の旧字体に、次のステップに一步踏み出すという意味の「+（プラス）」を加えたもので、伝統技術が生み出す新しいスタイルの祈りを皆様へ提供するブランドとして名付けている。



図1 柒+ロゴマーク



図2 自由壇ロゴマーク

本年度の取り組みである「自由壇」のブランド構築に当たり、図2のロゴマークを作成した。このマークは祈りのイメージを灯明の炎で表現したものである。今回、このロゴマークを使用した様々なツールの開発に取り組んだ。

2.2 コンセプトブック

コンセプトブックは、自由壇の世界観、製作者の思いや顔、ユーザーの声などを紹介するものである。コンセプトブックの内容を図3に示す。

2.3 カタログ

製品カタログやホームページにも自由壇のロゴを使用して更新を行った。(図4)。



図4 カタログ（左）とホームページ（右）

2.4 展示台およびパネル

販路開拓のため、特約店の募集を進めているなかで、特約店に特典として無償貸与する展示台の作成を行った。白木の集成材による組み立て式の展示台で、テーブル下は梱包箱等の収納スペースになっている。また、店舗の販売スペース用に自由壇のイメージパネルを作成、特約店に提供している（図5）。

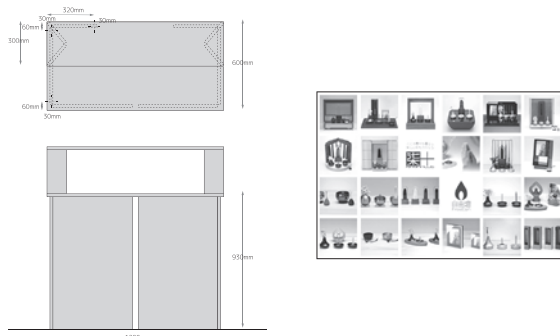


図5 特約店用展示台の図面とイメージパネル



図3 コンセプトブック

3 自由壇アプリの開発と配信

「自由壇」というブランドと商品の知名度の向上を目的に、スマートフォンおよびタブレットアプリの配信を8月から開始した。このアプリは、自由壇のカタログ機能を持ち、商品を仮想的に体験できる



もので、灯明や線香に着火したり、おりんを鳴らしたりすることができる。平成28～29年度に研究テーマ「バーチャル仏壇アプリケーションの開発」のなかで開発し、29年度末には完成しており、配信開始にむけてブラッシュアップとアップロード作業等を行った。動作環境は、アップル社のiOSで動作するiPhoneおよびiPadであり、アプリ名を「バーチャル自由壇」と名付けてAppleのAppStoreで配信を開始した(図6)。



図6 AppStoreでのアプリ配信画面

8月2日のアプリ配信開始に合わせて、「アプリ配信開始、自由壇ブランド化、8月のエンディング産業展への出展」の内容でプレスリリースを実施し、新聞6紙に掲載された。

配信開始以来、3月末までで約600ダウンロードがされた。10～20ダウンロード/週のペースで現在も順調に推移している。

3.1 アプリのアップデート

配信を開始して以降、バグフィクスおよび機能拡張のため、以下のアップデートを実施した。

- メモリ使用量の改善

低メモリのデバイスでクラッシュが発生していたため調査したところ、未使用の画像キャッシュメモリが開放されていないことが判明した。UIImageの生成をimageNamedメソッドからinitWithContentsOfFileへ変更することで解決した。

- ログイン機能の実装

本アプリでは、写真や戒名がカスタマイズできるが、カスタマイズ情報は保存せず、起動のたびにリセットするようにしている。リアルな自由壇の購入者にはログインIDを発行して、カスタマイズ情報を保存するように拡張した。ログインを処理するアプリのバックエンドサーバーには、GoogleのFirebaseを利用している。

- 新商品の追加

小さな遺品や骨壺と共にお祀りできる写真立てである「ほとり」と名付けた新商品をアプリに追加した。

- 戒名・名前の変形機能の追加

前述の新商品の追加にあたって、「ほとり」を斜め前から撮影した写真を使用したため、戒名・名前を変形させる必要が発生し、写真と同様に戒名も自由変形させる機能をOpenCV2のライブラリを使用して追加した(図7)。



図7 新商品「ほとり」での戒名の変形

3.2 残された課題

バーチャル自由壇アプリの開発において、残された課題は以下のとおりである。

- 商品情報のアップデート機能

商品情報を静的にアプリに組み込んでいるため、新商品の追加や写真の変更のたびにアプリをアップデートする必要がある。商品情報の更新を自動アップデートできるようにクラウド対応していきたい。

- ユーザー登録とプッシュ通知の活用

現在ログインIDの発行はリアルな自由壇の購入者に限っているが、購入者でなくともユーザー登録を可能にし、自由壇に興味を持ってくれたユーザーに対してプッシュ通知等を活用した情報発信を進めていきたい。

- 商品の組み合わせ機能

自由壇と三具足などを自由に組み合わせで表示する機能があれば、販売促進ツールとしての活用が広がると考えられる。

4 展示会への出展と特約店の拡大

今年度、柴+は「エンディング産業展（8/22-24、東京ビッグサイト）」と「ギフトショー（2/12-15、東京ビッグサイト）」へ出展し、特約店の募集に取り組んだ（図8）。



図8 ギフトショーでの出展ブース

自由壇のブランド化と様々な販売促進ツールを開発、特約店募集のちらしも作成して出展したところ多くの反応があり、年度内に県外5店舗の拡大が実現した。

これまで、自由壇を手にとって見ていただける県外の店舗はほとんどなかったため、この特約店の拡大は大きな収穫である。

5 まとめ

今年度、柴+の商品である自由壇のブランド化に取り組み、アプリをはじめとする様々な販売促進ツールの開発に取り組んだ。アプリの配信後、ダウンロード数は順調に伸びており、知名度の向上に大きく貢献できていると考えられる。また、特約店の数も順調に増えてきていることから、売上高の拡大も見込まれる。

今後、ブランド力を高めていくために、ファンを獲得していく必要があり、プッシュ通知等を活用した情報発信力の強化が課題である。

文献

- 1) OpenCV2プログラミングブック制作チーム. OpenCV2プログラミングブック, 2011, 株式会社マイナビ
- 2) 野上雅彦. 滋賀県東北部工業技術センター研究報告書, 2017, 45-49

水素用バルブの長寿命化に向けた機能性膜の評価に関する研究

機械システム係 藤井 利徳

An Evaluation of a Functional Coating Aiming for Life Lengthening of High-Pressure Valves for Hydrogen Gas

Fujii Toshinori

将来の水素エネルギー社会実現に向けて、水素ステーションをはじめ、多くの利用が見込まれる高圧水素ガス用バルブへの機能性薄膜の適用を目的とし、母材への水素ガスバリア性を有する新規炭素系薄膜の開発を行った。今年度はシリコンウエハ上の炭素系薄膜の摩擦摩耗試験を行った。その結果、炭素系薄膜の成膜したサンプルで摩擦力および摩耗量の低減が確認された。

1. はじめに

水素はクリーンなエネルギー源の一つとして今後の利用拡大が見込まれている。平成 29 年に決定された「水素基本戦略」¹⁾によれば、2025 年度には全国で 320 カ所の水素ステーション整備、燃料電池自動車 (FCV) 20 万台の普及が目標とされている。その後策定された「水素・燃料電池戦略ロードマップ」²⁾では、基本戦略の目標実現に向けて必要な要素技術のスペックおよびコスト内訳を明確化するとともに、取り組むべき具体的な行動が明確化された。

また、滋賀県では、エネルギーを巡る新たな状況変化に的確に対応しながら、「原発に依存しない新しいエネルギー社会」の構築に向けた長期的、総合的かつ計画的なエネルギー政策を推進するための指針として、平成 28 年 3 月、「しがエネルギービジョン」を策定した。ビジョンの基本方針として、「エネルギーを『減らす』」、「エネルギーを『創る』」、「エネルギーを『賢く使う』」、「それらの 3 つの取組を『支える』」を掲げ、それらの推進に向けた各種事業を展開している。この中の「エネルギーを『賢く使う』」については、

水素エネルギー社会実現に向けて、エネファームや FCV の普及促進支援、情報提供や共同研究プロジェクト構築支援等に取り組んでいるところである。

さらに、滋賀県彦根市は全国的にも珍しい「バルブ」メーカーが多く集積する地域であり、水道用途をはじめ、産業・船舶用途のバルブ設計・製造に関する多くのノウハウが蓄積された地域である。

上述のように今後の水素ステーションや FCV の急激な増加が予想される中、それらを構成する部品の需要も大きく増加することが見込まれている。なかでも、水素用バルブは流量調整に必須の部品であり、例えば水素ステーション 1 基につき約 300 個のバルブが用いられ、建設費の 7~8% を占めるといわれている。

その一方で、水素雰囲気中の金属材料は水素脆化という問題が生じる。水素脆化は金属や合金が水素や水蒸気を含んだ環境に長時間曝されることで材料内に水素が侵入し、疲労破壊等を促進する現象である。水素の濃度が極微量でもその効果が顕著に現れるとともに、材料に働く外力にも極

めて敏感で遅れ破壊や応力腐食割れの原因にもなる。これらの課題を解決する手段の一つとして水素ガスバリア性を有する材料を製品上に成膜することが考えられている。

本研究では、炭素系および窒化炭素系薄膜をターゲットに薄膜の耐摩耗性の評価に関する研究を行っており、本報告ではアモルファス-カーボン (α -C) 薄膜の摩擦摩耗試験の結果について報告する。

2. 実験

2. 1 成膜方法

本研究では、電子サイクロトロン共鳴 (ECR) スパッタリング法を用いて成膜を行った。本研究に用いた ECR スパッタリング装置は、ステンレス製のプラズマ室と成膜室に分かれており、プラズマ室で電子サイクロトロン共鳴によりプラズマを発生させる。発生したプラズマは、成膜室内に運ばれ、基板表面に照射されるとともに、スパッタイオンとしても用いられ、ターゲットをスパッタし、粒子を基板に堆積することで薄膜を作製する。今回は、基板に Si (100) ウエハを用い、成膜時間を 2 時間とした。

2. 2 摩擦摩耗試験方法および評価

薄膜の機械特性評価のために摩擦摩耗試験を行った。試験に用いた装置は、エー・アンド・デイ製 EFM-3 シリーズであり、3 ピンオンディスク方式で行った。ピンには SUS316 製のものを用いた。試験条件は、試験荷重 1.94N、ディスク回転数 60rpm、試験時間 600 秒である。

2. 3 アルミ基板の作製

今回は基板にシリコンウエハを用いているが、今後は金属材料を基板に用いる。ただし、成膜およびその後の摩擦摩耗試験に利用するためには基板表面の粗さをできるだけ小さくしておく必要がある。基板に用いるアルミニウム合金の表面粗さの改善を目的に、焼結ダイヤモンドチップに

よる切削実験を行った。加工には NC 旋盤を用い、タンガロイ製焼結ダイヤモンドチップ DX140 でアルミニウム合金 A2017 を切削し、加工面の形状評価を行った。

3. 結果および考察

図 1 (a)、(b)に、シリコンウエハおよび α -C を成膜したウエハの摩擦摩耗試験結果を示す。(a)シリコンウエハでは、試験時間全域にわたり、約 1.1N の摩擦力が発生した。一方の (b) α -C を成膜したサンプルでは、試験開始後 250 秒までは約 0.4N の摩擦力で推移し、その後、約 0.6N まで上昇した。(a)と比較して(b)は、摩擦力が低下しており、 α -C 薄膜が摩擦力の低減に寄与していると考えられる。

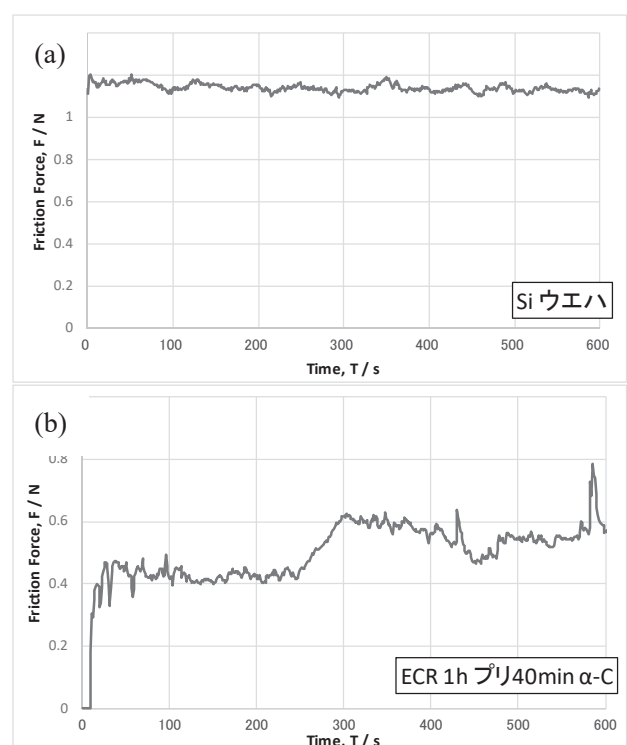


図 1 (a) シリコンウエハ、(b) α -C を成膜したサンプルの摩擦摩耗試験結果

図 2 (a)、(b)に、上記摩擦摩耗試験後サンプルの写真を示す。(a)シリコンウエハには、激しい摩耗痕が確認され、茶色に変色しているが、(b) α -C を成膜したサンプルには、若干の色の変化が確認されただけで目立った摩耗痕は数条ある程度であ

った。

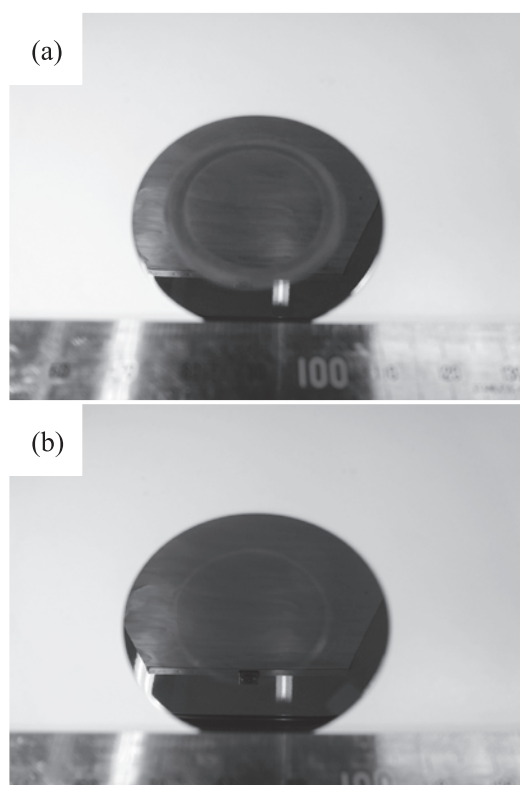


図 2 摩擦摩耗試験後の(a) シリコンウエハ、
(b) α -C を成膜したサンプル

表 1 (a) シリコンウエハ、(b) α -C を成膜した
サンプルの摩擦痕の蛍光 X 線分析結果

(a) シリコンウエハ

元素	質量%
Si	78.15
Cr	0.16
Mn	3.05
Fe	18.31
Ni	0.13

(b) α -C を成膜したサンプル

元素	質量%
Si	99.91

表 1 (a)、(b)に摩耗痕付近の蛍光 X 線分析結果を示す。(a)シリコンウエハでは、基板であるシリコンだけでなく、鉄、マンガン、クロム、ニッケルのピンに含まれる元素が確認された。いっぽうの、(b) α -C を成膜したサンプルでは、ほぼシリコンのみが確認された。シリコンウエハの摩擦摩

耗試験では、試験中にウエハとピンの間で激しい摩擦が発生し、双方が研磨された。 α -C を成膜したサンプルでは若干の摩耗が確認されるのみで、ピンの摩耗も発生しなかった。

図 3 に、焼結ダイヤモンドチップで切削したアルミニウム合金基板の写真を示す。基板表面は文字が映る程度の良好な表面となった。表面粗さ測定は、平均粗さ (Ra) が $0.098 \mu\text{m}$ 、最大粗さ (Rz) が $0.731 \mu\text{m}$ となった。今後はこの基板上に成膜し、摩擦摩耗試験を行う予定である。



図 3 焼結ダイヤモンドチップで切削したアルミニウム合金基板

4. まとめ

シリコンウエハ上への α -C 薄膜の機械特性評価を行い、以下の結果を得た。

- 1) α -C 薄膜の形成によって摩擦摩耗試験中の摩擦力が低減した。
- 2) 摩擦摩耗試験後のサンプルの蛍光 X 線分析により、ピンの摩耗がほとんどないことが確認できた。
- 3) 焼結ダイヤモンドチップによる切削加工で表面粗さが良好なアルミニウム合金基板が作製できた。

付記

本研究の摩擦摩耗試験には、公益財団法人 JKA 補助で導入した摩擦摩耗試験機 (競輪 28-46) を利用した。

文献

1) 経済産業省：2017 年 12 月 26 日ニュースリリース
<https://www.meti.go.jp/press/2017/12/20171226002/20171226002.html>

2) 経済産業省：2019 年 3 月 12 日ニュースリリース
<https://www.meti.go.jp/press/2018/03/20190312001/20190312001.html>

流体解析を用いたバルブ性能評価手法の高精度化に関する研究

機械システム係 水谷 直弘

Investigation of Improving the Accuracy of the Valve Performance Evaluation Method

Mizutani Naohiro

当センターでは、これまで振動測定によりバルブのキャビテーション性能を評価してきたが、昔から用いられてきた聴感(騒音)による評価に比べて精度が悪い場合があるなど課題も多い。そこで、従来手法の簡便さを損なうことなくより高精度にキャビテーション性能が評価できる手法を、実験結果と流体解析結果を用いて検討した。その結果、評価パラメータや振動測定位置を変更することにより、従来手法に比べて精度が改善する可能性があることがわかった。

1. はじめに

当センターは、全国の公設試で唯一バルブ性能評価設備を有しており、設備使用や共同研究などを通じて地場産業であるバルブ産業を支援してきた。最近では、低キャビテーションバルブなどの高性能流体機器の開発において高精度な性能評価が不可欠となっており、性能評価面でセンターが果たすべき役割はこれまで以上に重要になっている。

バルブ性能の中でも重要なキャビテーション性能の評価手法については様々なものが提案されている¹⁾²⁾³⁾。当センターでは配管の振動を測定する手法⁴⁾⁵⁾により評価してきたが、従来の振動測定方法では測定精度が不足している場合があるなど課題も多い。

そこで本研究では、これまでの実験の簡便さを損なうことなく、より高精度にキャビテーション性能が評価できる手法を検討する。特に、実験で測定した振動加速度波形から算出する評価パラメータ、および、加速度ピックアップの取付位置、の2点を修正することにより測定精度の改善ができないか検討する。

2. 従来評価方法と課題

2. 1 配管の振動測定(実験)

当センターにおけるこれまでの振動測定は、バルブ後流2D(D: 配管内径)の配管上部(図1)に取り付けた加速度ピックアップ(RION PV-90B)とアンプ(RION VM-83)を用いて、アンプに表示される加速度(表示値)を記録してきた。

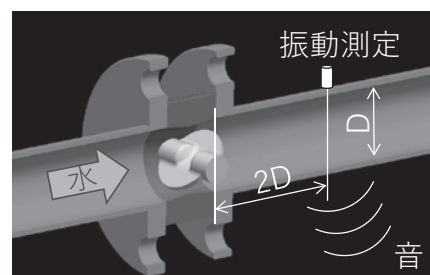


図1 振動測定位置

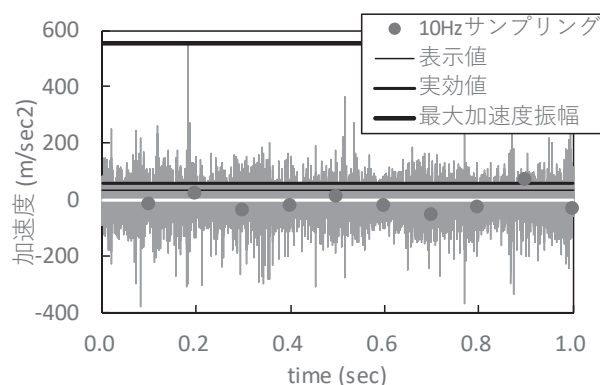


図2 振動測定パラメータ

しかし、アンプの表示値は 10Hz でサンプリングした加速度の絶対値を 20 点平均したものであり、瞬間的なピークを取りこぼしている。そのため、キャビテーションを測定する場合は、瞬間的なピーク値の影響を含む加速度実効値や最大加速度振幅などといったパラメータで評価する必要があると考えられる(図 2)。

2. 2 初生キャビテーション発生点の算出

図 3 は、キャビテーション係数に対する騒音および振動加速度のグラフである。プロットが立ち上がり始めるときのキャビテーション係数を初生キャビテーション発生点としているが、一般にそれを判定するための閾値は存在しない。そこで当センターでは、グラフ接線の交点により発生点を判定する手法を採用してきた。

この手法を用いると、閾値がなくても判定できる反面、評価に用いるパラメータによって値が変わるため、適切なパラメータを選定する必要がある。例えば、昔から判定に用いられてきた聴感(騒音)による判定を正とすると、騒音と同等の判定が可能な評価パラメータを選定しなければならない。

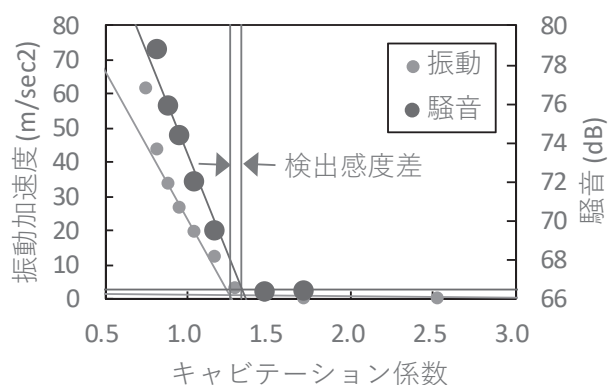


図 3 初生キャビテーション発生点

3. 新評価方法の検討

3. 1 振動測定の評価パラメータ

図 4 に、表 1 の実験条件で得られた振動加速度波形をもとに算出した、表示値、実効値、最大加速度振幅の 3 種類の評価パラメータとキャビテーション係数の関係を示す。

表 1 実験条件

供試バルブ	KITS XJ-10BJUE-50A
バルブ開度	30 (deg)
差圧	40, 60, 80, 100, 120 (kPa)
振動測定位置	バルブ下流2D 配管上部
振動測定条件	10000Hz 10sec間
配管種類	塩ビ 透明配管(1m)

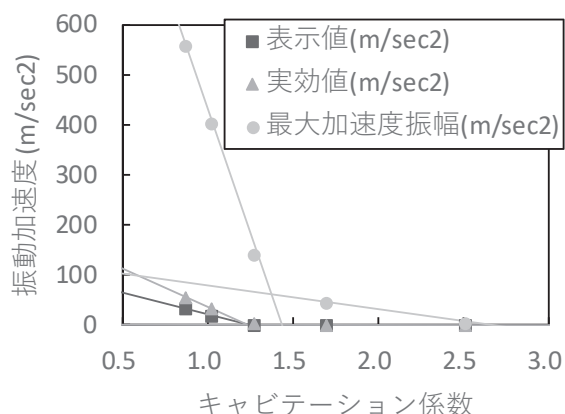


図 4 各評価パラメータと
キャビテーション係数の関係

このプロットから接線の交点を計算し、初生キャビテーション発生点を算出した。これより、騒音と同等の精度で初生キャビテーション発生点を検出できるのは最大加速度振幅であり、瞬間的なピーク値を考慮することで高精度化できる可能性があることがわかる(図 5)。

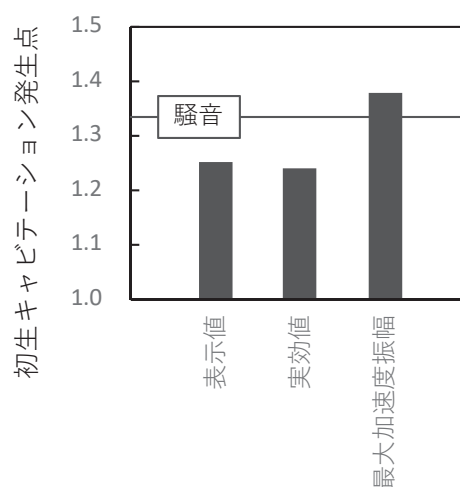


図 5 各評価パラメータによる初生
キャビテーション発生点の比較

3. 2 加速度ピックアップの取付位置

次に、実験における加速度ピックアップ取付位置について検討する。配管内表面における圧力変動がその位置での配管振動の加振力であるとする、特徴的な圧力変動が発生する位置に取付ける必要がある。ただし、実験において任意の位置で圧力測定を行うことは容易ではないため、流体解析により得られた圧力波形を用いて取付位置の検討を行う。

3. 2. 1 流体解析条件

測定位置検討のため、固定位置における圧力(以下 probe 圧力)を流体解析により計算した。そのときの解析条件を表 2 に、probe 位置を図 6 にそれぞれ示す。なお、定常解析は非定常解析の結果に比べて大きく精度が不足していたため、ここでは非定常解析の結果からパラメータを算出した。

表 2 解析条件

解析ソフト	OpenFOAM v1806 (DEXCS2018) ^(6) 7) 8) 9) 10) 11)
解析ソルバ	pimpleFoam (非定常・非圧縮・乱流)
乱流モデル	LES (WALE)
物性値	水 at 300 K ¹²⁾
バルブ開度	30 (deg)
差圧	20, 40, 60, 80, 100, 120 (kPa)
解析ステップ	1×10^{-5} (sec)
解析期間	1 (sec)

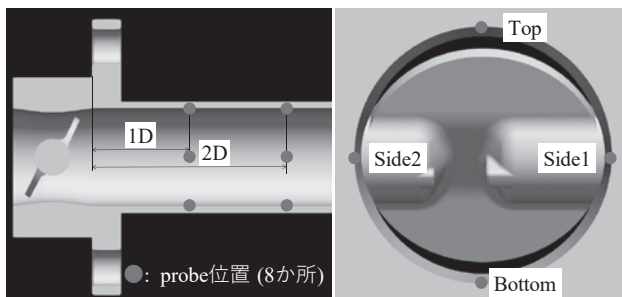


図 6 probe 圧力測定位置

振動測定の評価パラメータと同様に、瞬間的なピーク値を考慮した評価パラメータが精度よく初生キャビテーション発生点を検出できると考えると、最大圧力振幅により評価するのが良いの

ではないかと推測される。そこで、最大圧力振幅を用いて評価する場合、8 か所の probe 位置の中でどの位置が最も高精度に検出できる可能性があるか検討する。

3. 2. 2 初生キャビテーション発生点

図 6 の各位置における probe 圧力の最大振幅と時間平均値を用いて、初生キャビテーション発生点を算出した(図 7)。なお、最大振幅と時間平均値は、停止状態から流れが安定するまでの 0.1sec 間を除き 0.9sec 間(0.1-1.0sec)のデータから求めた。

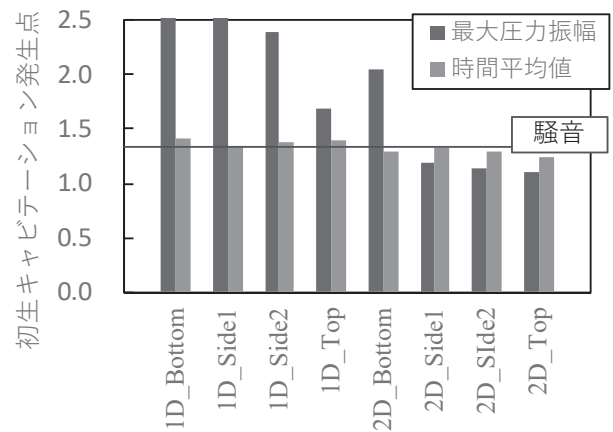


図 7 各 probe 圧力測定位置における初生キャビテーション発生点の比較

最大圧力振幅から求めた初生キャビテーション発生点は、1D の 4 か所と 2D_Bottom では騒音から大きく外れており、評価には使えない。つまり、流れの変動が激しい弁体付近よりも一定距離離れたところの方が精度よく評価できることがわかる。また、流体解析のみで初生キャビテーション発生点を事前に予測する場合、最大圧力振幅よりもバラツキ少なく安定した評価ができる時間平均圧力を評価パラメータに用いる方が良いといえる。

以上より、バルブ開度 30deg のとき、今回 probe を置いた 8 点の中から従来の 2D_Top よりも高精度な測定ができる可能性が高いのは、2D_Side1、2D_Side2 の 2 か所である。この結果をもとに、表 3 の実験条件で初生キャビテーション発生点の検

出精度が改善されるかどうか検証していく予定である。

なお、バルブサイズやバルブ開度が変化すると適切な測定位置は変化する可能性があるが、測定の簡便さを損なわないために、若干精度は犠牲にしてもサイズや開度に関係なく共通で適用できる測定位置を探っていく必要がある。

表 3 検証実験の実験条件

	従来実験	検証実験
評価パラメータ	加速度表示値	最大加速度振幅
振動測定ch	1ch	3ch
振動測定位置	2D_TOP	2D_TOP (従来比検証用) 2D_Side1 2D_Side2
振動測定条件	10000Hz 10sec	←

4. まとめ

振動加速度波形から算出される評価パラメータ、および加速度ピックアップの取付位置を変更することにより、従来手法の簡便さを損なうことなく初生キャビテーション発生点の検出精度を改善できないか検討した。その結果、以下のことがわかった。

実験において振動測定を行う場合、

- (1) 最大加速度振幅を用いて評価すると精度が改善される可能性がある。
- (2) 2D_Side1、2D_Side2 に加速度ピックアップを取り付けると従来測定位置の 2D_Top よりも精度が改善される可能性がある。

この結果をもとに従来手法を修正し、測定精度が改善するか実験により検証していく予定である。

文献

- 1) 水山成郎, 村瀬道雄. “配管外部に取り付けた加速度センサーによるキャビテーション評価法の検討”. INSS JOURNAL Vol.10. 2003, p. 116-124.
- 2) 水山成郎, 村瀬道雄, 八木良憲. “配管外部に取り付けた加速度センサーおよび AE センサーによるキャビテーション検知手法の検討”. INSS JOURNAL Vol.11. 2004, p. 129-136.
- 3) 水山成郎, 村瀬道雄, 藤井有蔵, 八木良憲. “配管外部に取り付けた加速度センサによるキャビテーション検知”. 日本機械学会論文集(C 編)74 巻 743 号(2008-7). 2008, p. 1681-1687.
- 4) 酒井一昭. “キャビテーション現象の簡易的測定法の研究開発”. 平成 21 年度 滋賀県東北部工業技術センター研究報告書. 滋賀県東北部工業技術センター, 2010, p. 42-43.
- 5) 酒井一昭. “キャビテーション現象の簡易的測定法の研究開発(第 2 報)”. 平成 22 年度 滋賀県東北部工業技術センター 研究報告書. 滋賀県東北部工業技術センター, 2011, p. 44-45.
- 6) 一般社団法人オープン CAE 学会. <http://www.opencae.or.jp/>
- 7) The OpenFOAM Foundation. <https://openfoam.org/>
- 8) OpenFOAM. <https://www.openfoam.com/>
- 9) 一般社団法人 オープン CAE 学会編. OpenFOAM による熱移動と流れの数値解析. 第一版, 森北出版, 2016, 227p.
- 10) 柳瀬眞一郎訳. OpenFOAM プログラミング. 第一版, 森北出版, 2017, 380p.
- 11) DEXCS Official Wiki. <http://dexcs.gifu-nct.ac.jp/pukiwiki/index.php>
- 12) 日本熱物性学会編. 新編熱物性ハンドブック. 第一版, 養賢堂, 2008, 776p.

鉛フリー銅合金の精密鑄造技術の開発

金属材料係 安田 吉伸 三浦 拓巳 酒井 一昭 松本 正
機械システム係 間瀬 慧 水谷 直弘 藤井 利徳 井上 栄一

Development of Precision Casting Technology for Lead-Free Copper Alloys

Yasuda Yoshinobu, Mase Satoshi, Miura Takumi, Mizutani Naohiro, Sakai Kazuaki, Fujii Toshinori,
Inoue Eiichi, Matsumoto Tadashi

鑄造技術はものづくりの基本的な工程であり、様々な製品で活用されている優れた加工法である。しかしながら、鑄造技術は機械化が難しく、多くの工程において未だに職人の経験と勘、いわゆる「暗黙知」の部分が多い技術でもある。そのため、若手技術者への技能伝承が難しく、多くの鑄造企業において課題となっている。この「暗黙知」をデータ化し「形式知」とすることができれば技能伝承に大きく貢献できる。そこで、本研究では近年進歩が目覚ましいコンピュータシミュレーション技術やセンシング技術を用いて職人の技能の見える化を行い、技能伝承の支援を行うと共に、精密鑄造等付加価値の高い鑄物開発や生産性向上に寄与できる技術を確立することを目的とした。

1. はじめに

鑄造技術はものづくりの基本的な工程であり、また、滋賀県の地場産業であるバルブのように中空形状や、複雑形状を有した形状を作製することができる優れた加工方法である。一方で鑄造技術は機械化が難しく、多くの工程において職人の経験と勘、いわゆる「暗黙知」の部分が多い技術である。本研究では近年進歩が目覚ましいコンピュータシミュレーション技術やセンシング技術を用いて「暗黙知」をデータ化し「形式知」とすることで職人の技能の見える化を行うことを目的とした。

バルブ産業に着目すると、現在のところ Pb が添加された青銅鑄物合金である JIS CAC406 が、被削性、鑄造性、止水性が良好であることから広く採用されている¹⁾。これらの特性はマトリックス中に分散晶出した Pb に由来する。しかしながら、Pb は人体や環境へ悪影響を及ぼ

すことから、近年その使用に関する諸規制が国内外で強化されている²⁻⁴⁾。そのため、CAC406 に代わる Pb フリーCu 合金への転換が必要となっている。

そこで、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硫化物を活用した Cu 合金「ビワライト」を開発した^{1,5-6)}。ビワライトは平成 21 年に JIS に CAC411 として⁷⁾、平成 22 年に ASTM に C83470 として登録された。CAC411 は、Cu 合金のデンドライト間に Cu₂S と ZnS で構成される硫化物粒子が分散した組織を有している。CAC411 の引張強度および伸びは CAC406 とほぼ同等であり⁶⁾、耐圧性、被削性、リサイクル性も良好である。

一方、凝固形態に着目すると CAC406 ではかゆ状凝固であるのに対し、CAC411 では表皮形成型凝固と異なる^{1,5)}。そのため、CAC411 は押

湯設計を最適化することで欠陥の少ない高品質な鋳物を製造できる可能性がある。しかしながら CAC411 は新しい Cu 合金であるため、本合金に対応したシミュレーション技術が無い。そこで本研究では、CAC411 のシミュレーション技術確立することも目的とした。

本年度は経済産業省平成 29 年度地域新成長産業創出促進事業費補助金を活用し、鋳造シミュレーションシステム、簡易鋳造システム、固体発光分析装置を導入し、既存設備と組み合わせることでコンピュータ上での鋳造前検討、試作鋳造、鋳造品の評価等の一連の工程が実施できる環境を構築した。これらの設備を用いて CAC411 および CAC406 の熱物性値の取得、CAC411 の鋳造実験、および鋳造シミュレーションを行った。

2. 実験

2. 1 CAC411 の熱物性値の取得

鋳造シミュレーションを実施するためには、凝固開始温度や凝固温度範囲等の様々な熱物性値を使用する必要がある。本研究で用いた鋳造シミュレーションソフト JSCAST(クオリカ(株))は、鋳鉄、Cu 合金、Al 合金等の多くの合金の熱物性値を有している。しかしながら CAC411 は新しい材料であるため、CAC411 の熱物性値が JSCAST には登録されていない。そのため、CAC411 の熱物性値が必要である。そこで、本研究では材料物性値計算ソフトウェア・データベース JMatPro(Sente Software)⁸⁾を用いて CAC411 の熱物性値を算出した。比較のため、CAC406 についても同様に計算を行った。用いた Cu 合金の組成を表 1 に示す。

表1 熱物性値計算に用いたCu合金の成分

Cu合金	化学成分 M(wt%)				
	Cu	Sn	Zn	Pb	P
CAC411	93.45	4.0	2.5	0	0.05
CAC406	84.97	5.0	5.0	5.0	0.03

CAC411 では S が重要な成分となっているが JMatPro では Cu 合金中の S については計算することができない。そのため、S を除いた組成で計算を行った。次に JMatPro で求めたそれぞれの Cu 合金の凝固開始温度および α -Cu の凝固終了温度の妥当性を評価するため実際に CAC411 および CAC406 の冷却曲線を測定した。CAC411 および CAC406 を図 1 で示す鋳造用電気炉(IMC-ASH203、アイメックス)を用いて黒鉛るつぼ内で溶解した。溶湯の被覆材として木炭粉を使用した。この溶湯を K 熱電対を事前に挿入した別の黒鉛るつぼ内に注湯し、溶湯の温度変化を測定した。測定間隔は 1 s とした。表 2 に用いた Cu 合金の化学成分を示す。Cu 合金の成分は ICP 発光分析装置および炭素硫黄分析装置あるいは固体発光分析装置を用いて分析した。注湯量は約 1.4 kg とした。



図1 鋳造用電気炉

表2 冷却曲線の測定に用いたCu合金の成分

Cu合金	化学成分 M(wt%)					
	Cu	Sn	Zn	Pb	Ni	P
CAC411	93.5	3.2	2.5	<0.1	0.44	0.055
CAC406	86.0	4.0	5.2	4.4	<0.1	0.074

2. 2 鋳造実験

鋳造工程の「見える化」のため、鋳造工程でのセンシングを次年度以降検討する。そのため、本年度は鋳造工程の基本的な動作の確認を行うため、鋳造実験を行った。本鋳造実験では溶湯の雰囲気および脱酸条件を変化させて鋳物の品質に与える影響についても検証した。

鋳造材料には CAC411 を用いた。型には、図 2 に示す「かいつぶりの文鎮」を 4 個取りできるフラン自硬性砂型を採用した。この砂型は実

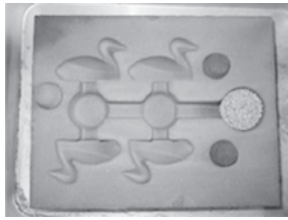


図2 かいつぶり砂型(下型)

際の製造にも用いられている。砂型の表面を鑄造実験直前にガスバーナで加熱し、砂型表面近傍の水分を除去した。

鑄物材料には CAC411 のインゴットおよび、再生材を用いた。再生材は鑄造実験で発生した溶湯の残りや製品の残部を再溶解しインゴット作製の金型で凝固させて作製された。鑄物材料の溶解には鑄造用電気炉を用いた。本実験では表 3 に示す 6 条件で溶解を行った。溶湯の被覆材には木炭を用いた。インゴットあるいは再生材約 4 kg を黒鉛るつぼ内で加熱し、全てのインゴットが溶解した後、溶湯温度を約 1100℃まで上昇させて、Zn を鑄物材料の質量に対し 0.5 %、さらに脱酸材として 15%P-Cu を添加して溶湯の脱酸を行った。15%P-Cu の添加量は鑄物材料に対する P 量として算出した。

表3 溶解条件

No.	鑄物材料	溶解量	添加リン濃度	被覆材量
1	インゴット	4.3kg	0.05%	0 g
2	インゴット	4.1kg	0.10%	0 g
3	インゴット	4.6kg	0.10%	4 g
4	インゴット	4.2kg	0.10%	30 g
5	再生材	4.1kg	0.10%	4 g
6	再生材	3.7kg	0.03%	0 g

鑄型への注湯には黒鉛るつぼと断熱ウールを用いて作製した取鍋を用いた。あらかじめガスバーナで赤熱するまで加熱した取鍋に、鑄造用電気炉で約 1260～1300℃まで加熱した溶湯を出湯した。

鑄造品の成分は金型急冷して作製した鑄塊に対して ICP 発光分析装置(ICPS-8100, (株)島津製作所)、炭素硫黄同時分析装置(EMIA-920V2 Type SG, (株)堀場製作所)、および固体発光分析装置(PDA-7000, 島津製作所)を用いて分析された。

出来上がった鑄造品をブラスト装置で鑄物砂

を除去し、外観観察を行った。外観観察では図 3 に示すように湯口部分のしわ、押湯の外びけ、製品表面の状態を定性的に観察した。また、内部欠陥量の指標として密度を簡易的に測定した。密度測定は、鑄造品からかいつぶりの文鎮を 1 個切り出し研磨した後に、電子天秤 Scout Pro SP402FJP (オーハウス製)を用いてアルキメデス法にて測定した。さらに、湯道部分を用いて、金属組織試験を行った。

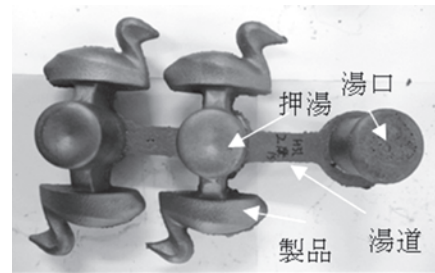


図3 鑄造品の外観写真

2. 3 鑄造シミュレーション

鑄造試作に用いた鑄型に対して、鑄造シミュレーションを実施した。鑄造品を用いて、製品以外の部分は定規またはノギスを、製品部分は 3D デジタイザ(COMET L3D-8M, スタインベクター)を用いて寸法測定を行なった。3D モデルは 3D-CAD(KeyCreator, クボテック(株))を用いて作製した。鑄物材料には CAC411 および CAC406 を用いた。これらの Cu 合金の熱物性値は 2.1 で JMatPro を用いて算出した CAC411 および CAC406 の値を用いた。鑄造実験時に撮影した動画を解析した結果、注湯に要した時間が約 10 s であったことから、約 10 s で鑄型内を溶湯で満たせる速度条件を用いて計算を行った。

3. 結果および考察

3. 1 CAC411 の熱物性値の取得

図 4 および図 5 に JMatPro を用いて算出した CAC411 および CAC406 の平衡状態図をそれぞれ示す。また図 6 に JMatPro を用いて算出した冷却曲線を示す。CAC406 に比べ CAC411 の方が凝固開始温度で約 40℃、 α -Cu の凝固終了温度で約 80℃高い。そのため凝固温度範囲が CAC406 の 180℃であるのに対し、CAC411 は

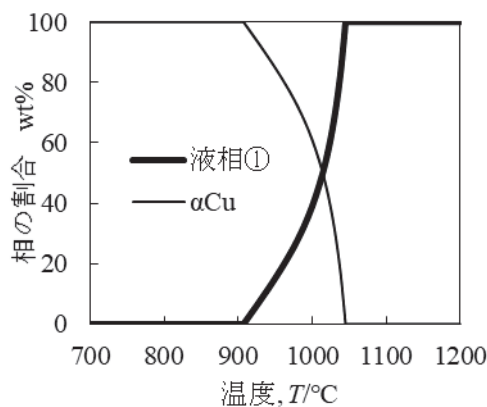


図4 JMatProで算出した
CAC411の平衡状態図

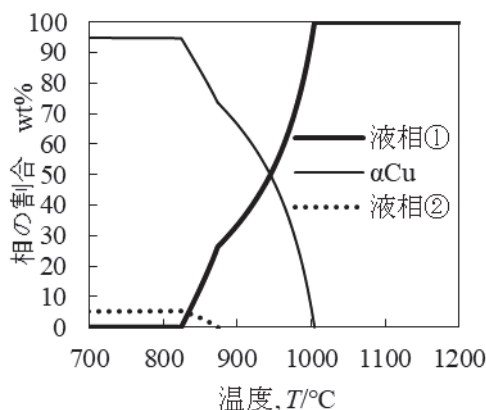


図5 JMatProで算出した
CAC406の平衡状態図

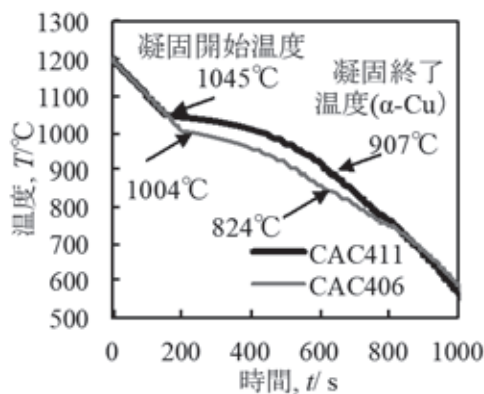


図6 JMatProで算出した
Cu合金の冷却曲線

138℃と狭いことがわかる。

次に黒鉛るつぼ内で測定した CAC411 および CAC406 の冷却曲線をそれぞれ図 7 および図 8 に示す。本測定では冷却速度が速く明確な α -Cu の凝固終了温度が見出せなかったため、 α -Cu の凝固終了温度は冷却曲線を時間微分した曲線 (dT/dt) の極小値をとった温度とした。CAC411 に着目すると凝固開始温度は JMatPro での計算

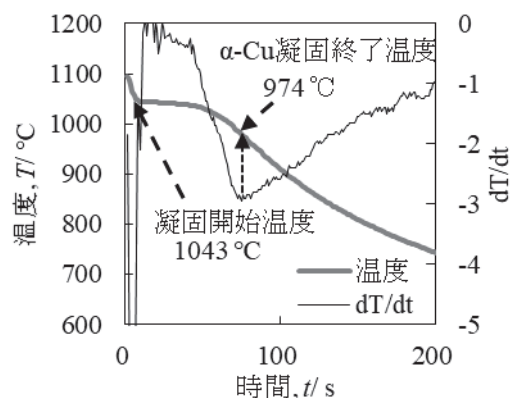


図7 CAC411の冷却曲線

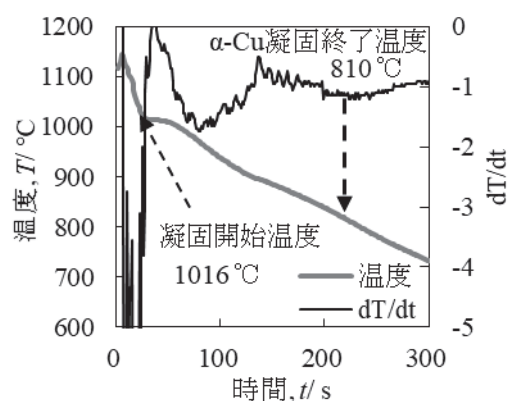


図8 CAC406の冷却曲線

値(以下、計算値)とほぼ同じ値であったのに対し、凝固終了温度は計算値よりさらに約 70℃高かった。CAC406 に着目すると計算値と実測値は近い値を示した。

文献(1)で報告されている硫化物分散型 Pb フリーCu 合金および CAC406 の凝固温度範囲は実測値に近い値であった。CAC411 の実測値と計算値が異なった原因の一つに JMatPro の計算で考慮できなかった S の影響が考えられる。CAC411 のマトリックには S がほとんど固溶しておらず、CAC411 の初晶は Cu-Sn-Zn で構成されている。また凝固開始温度近傍では液相の中の S 量も低いため、S が α -Cu の凝固開始温度にほとんど影響を及ぼさないと推定される。一方凝固が進むと、液相中に S が濃縮される。そのため、凝固が進むと S の影響が現れやすくなったと考えられる。

今後は測定値を考慮した熱物性値の算出方法について検討を行う。

3. 2 鑄造実験

3. 2. 1 脱酸効果

Cu 合金の鑄造欠陥の原因の一つに溶湯中に O および H が溶解することがあげられる。O は凝固時に酸化物に変化し Cu 合金の特性に悪影響を与える。また溶湯中の H と結合し H_2O として気泡を形成する^{9,10)}。一方 H は、Cu 合金への溶解度が液相に比べ固相で顕著に低下するため、凝固時に H_2 ガスとなり気泡の原因となる。したがって、溶湯作製時には脱ガス処理が必要となる。ガス吸収元は溶湯の接する大気や炉内雰囲気 gas がほとんどを占めており⁹⁾、その他、鑄物材料中の酸素や砂型中の樹脂成分が考えられる。環境からのガス吸収を抑制するためには、木炭が用いられる。木炭から発生する燃焼ガスにより大気と溶湯を遮断し O_2 の吸収を抑えられることが出来る。

Cu 合金溶湯の脱ガス処理には P または Zn が用いられる。P は溶湯中の O_2 と反応して、 P_2O_5 あるいは $Cu_2O \cdot P_2O_5$ となる。 P_2O_5 は $350^\circ C$ で昇華し、 $Cu_2O \cdot P_2O_5$ は浮上してスラグ中に入る¹⁰⁾。Zn の蒸発温度は Cu 合金の溶解温度に比べて低く、Cu 合金の溶解中に Zn は蒸発し消耗する。そのため、Zn 片を添加し、溶湯中の Zn 濃度を高める必要がある。Zn を添加すると、添加した Zn の一部は突沸しガス化する。このときの Zn ガスに吸着されて溶湯中の O や H の一部は除去される。

表 3 で示した今回の溶解実験の条件では鑄物材料に着目すると再生材作成時にガス吸収したため、再生材(No.5、6)はインゴット(No.1~4)に比べてガス吸収量が多いと考えられる。次に添加 P に着目すると No.6、No.1、No.2~5 の順で増加しており、この順で脱酸効果が高くなると考えられる。被覆材に着目すると No.1、2、6 は添加しておらず、No.3 および 5 は 4 g、No.4 は 30 g となっており、この順で溶解と大気との遮断効果が高くなると考えられる。以上をまとめると、No.4 が最も脱酸効果が高く、No.4、3、2、1 の順で脱酸効果は低下し、No.6 は最も

脱酸効果が低い条件であると考えられる。

3. 2. 2 鑄造品の評価

鑄造品の評価項目としては湯口のしわ、押湯の外引け、製品(かいつぶりの文鎮)表面の 3 つで行った。湯口のしわは、溶湯の粘度と関係が深いと考えられ、脱酸が十分でないと溶湯の粘度が高くなり、湯流れ性が低下し、しわが大きくなると考えられる。そのため、脱酸効果が高い条件ほど湯口でのしわが小さくなると推定した。押湯部分は製品部分や湯道より凝固が遅いと推定され、湯道が凝固してしまうと溶湯が押湯に補給されず、凝固に伴う体積収縮により引けが発生すると考えられる。脱ガスが十分に行われていないと押湯内部に気泡が多く発生し、外びけがほとんど発生しないと推定した。製品の外観は溶湯の粘性と関係があると考えられ、粘性が低いと表面は滑らかになると推定した。

表 4 に鑄造品の外観検査の結果を示す。

表4 鑄造品の外観検査の結果

No.	湯口しわ	押し湯引け	製品表面
1	大	小	ざらざら
2	中	大	滑らか
3	小	大	滑らか
4	大	中	滑らか
5	大	中	滑らか
6	大	小	ざらざら

脱酸材の量が少なく、また溶湯の被覆材も添加していない No.1 および No.6 では、湯口のしわが大きく、押湯の外びけが小さく、製品表面にざらつきが大きかった。一方脱酸材を比較的多く添加した No.2 から 6 においては製品表面が滑らかであり、押湯の外びけは大であった。しかしながら湯口のしわに着目すると脱酸材および被覆材が多い No.4 および No.5 においても大きくなっており、予想と一致しなかった。

図 9 に製品部分の密度を示す。いずれの製品

部分においても密度は $8.6 \sim 8.8 \text{ g/cm}^3$ の間であった。松田らの報告によると CAC411 の密度は、欠陥の出にくい金型鑄造において約 8.7 g/cm^3 であり¹¹⁾、本研究結果と近い値であった。したがって、製品部分には欠陥が少ないと推定される。

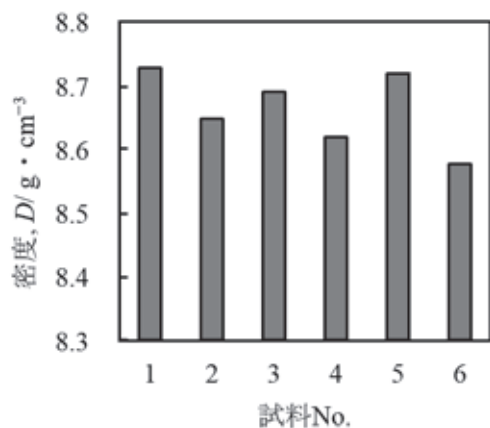


図9 製品部分の密度

図 11 に湯道部分の断面写真を示す。脱酸効果が弱い条件で鑄造した No. 1 では中心部分に巣が、No. 6 では表面近傍に気泡が発生していた。一方、脱酸効果が強い条件で鑄造した No. 2 ~5 については中心付近に内びけが発生した。

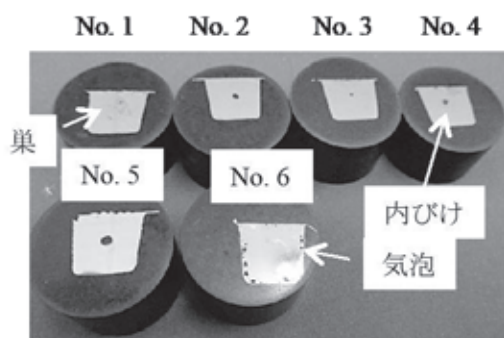


図10 湯道部の断面写真

図 12 に図 11 で示した湯道中心部分の金属組織写真を示す。いずれの試料においても球状、あるいは片状の硫化物が晶出していることが確認された。しかしながら球状硫化物と片状硫化物の存在割合は試料によって異なった。球状硫化物は準安定反応である偏晶反応により晶出し、片状硫化物は安定反応である共晶反応で

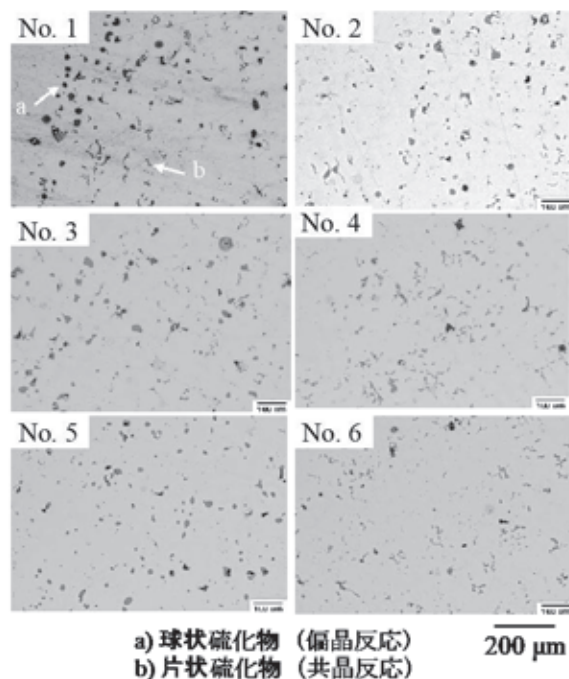


図11 湯道部分の金属組織写真

晶出すると言われている^{1,11,12)}。冷却速度が遅いほど、溶湯中の O 量が多いほど、あるいは共晶反応の核となる物質、例えば ZnO や SnO 等の金属酸化物が多いほど、共晶反応が発生しやすい^{11,12)}。本研究では、同じ形状の砂型を用いたため、冷却速度はそれほど大きく変わらないと考えられる。一方、脱酸条件を変化させて鑄造したことから溶湯中の O 量や酸化物量は異なっていると考えられる。脱酸効果が弱い条件で鑄造した No. 1、および No. 6 では片状硫化物が多く、脱酸効果が強い条件で鑄造した No. 2、3、5 では球状の硫化物が比較的多く、硫化物形状と脱酸効果との関係が確認された。しかしながら最も脱酸効果が高いと考えられた No. 4 においても片状硫化物が多かった。No. 4 については、木炭を多く投入したため、木炭灰から共晶反応の核となる物質が混入した可能性が考えられる。

表 5 に金型鑄造した試料の成分を示す。P および Zn の消耗量はインゴットの濃度および添加量の合計値から分析値を差し引いて求めた。Cu、Sn、S はインゴットと比較して大きな変化はなく、溶解によりほとんど消耗しないことが確認された。一方 P は溶解により 0.05%、Zn は

表4 鑄造品の成分分析の結果

No.	Cu(残部)	Sn	Zn	S	P	P		Zn	
インゴット	93.27	3.34	2.56	0.45	0.02	添加量	揮発量	添加量	揮発量
1	93.47	3.28	2.50	0.45	0.02	0.05	0.05	0.5	0.58
2	93.13	3.30	2.77	0.45	0.07	0.1	0.05	0.5	0.30
3	93.45	3.20	2.59	0.45	0.05	0.1	0.07	0.5	0.52
4	93.52	3.17	2.52	0.45	0.06	0.1	0.06	0.5	0.56
平均						0.05		0.49	

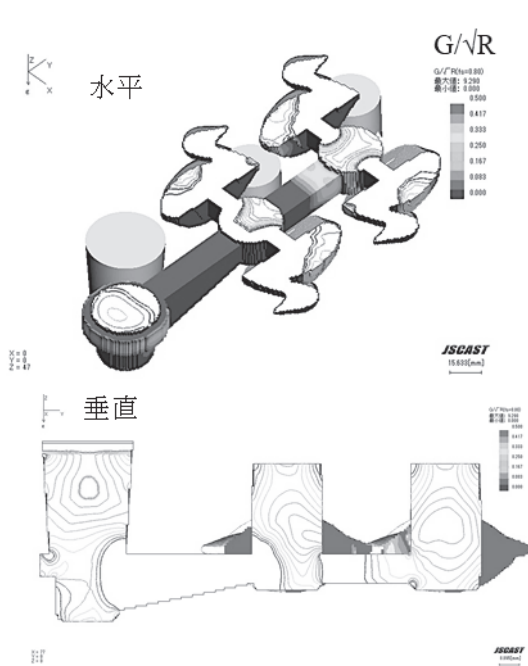


図12 CAC411の熱物性値を用いた凝固シミュレーション(G/√R法)

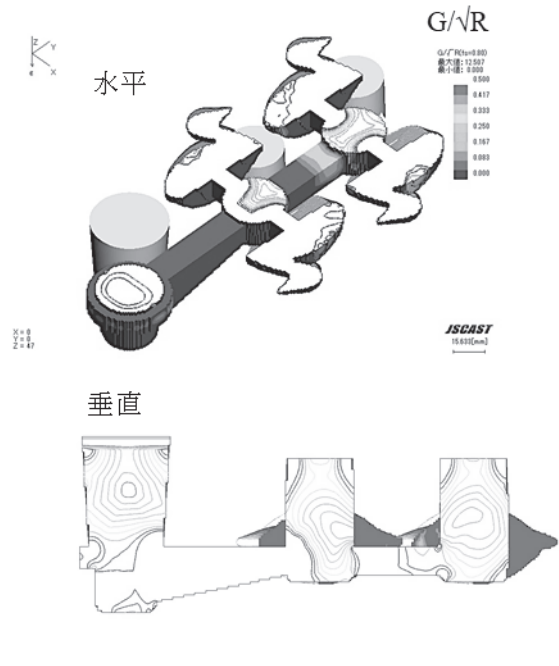


図13 CAC406の熱物性値を用いた凝固シミュレーション(G/√R法)

0.5%消耗した。

3. 3 鑄造シミュレーション

JMatPro を用いて算出した熱物性値を用いて算出した CAC411 および CAC406 の凝固シミュレーションの結果をそれぞれ、図 12 および図 13 に示す。これらの図には鑄造欠陥位置の目安に用いられる $G/\sqrt{R}$ 値を等高線で示している。 G は温度勾配、 R は冷却曲線を示しており、 $G/\sqrt{R}$ が小さく、鑄物内部で閉ループを形成している箇所に鑄造欠陥が発生しやすいと言われている¹³⁾。CAC411 および CAC406 のシミュレーション結果を比較すると似た等高線の形状

をしており、湯口部分、押湯部分に閉ループが発生し、製品部分には閉ループは発生していなかった。したがって、本鑄造品では押湯が機能していると推定される。本年度のシミュレーションでは CAC411 の熱物性値を十分に反映することができていない。また、実際の鑄物での欠陥位置との比較もできていない。これらの課題については今後検討を行う。

4. まとめ

本年度は、銅合金鑄物の熱物性値の計算、CAC411 の鑄造実験、および鑄造シミュレーションを行った。

その結果、以下のとおりである。

①熱物性値の計算では、鑄造シミュレーションに必要となる熱物性値について算出をおこなった。CAC411 の凝固開始温度は、実測に近い値が算出されたが、 α -Cu の凝固終了温度では実測値より低い温度が算出された。この原因として熱物性値の算出に組み込めなかった S の影響が考えられた。

②鑄造実験では、脱酸処理が鑄造品へ及ぼす影響について比較検討を行った。脱酸効果が高いと考えられる条件で鑄造を行ったものは、鑄肌が滑らかであり、押湯部に外びけがあり、硫化物の形状が球状となる傾向があった。しかし、脱酸効果が高いと考えられた条件においても上記と該当しないものがあった。

③鑄造シミュレーションでは熱物性値の計算で求めた値を用いて CAC411 および CAC406 の鑄造シミュレーションを実施し鑄造欠陥の発生位置を $G/\sqrt{R}$ を用いて評価した。その結果、CAC411 と CAC406 は似た $G/\sqrt{R}$ の等高線であった。今後は実際の鑄物との比較やシミュレーションのパラメータの最適化を行い、シミュレーション精度の向上を行う。

謝辞

また、鑄造実験やその解析については、関西大学 丸山徹教授、株式会社マツバヤシ 松林良蔵様、松林正樹様のご協力を得て実施しました。ここに記して謝意を申し上げます。

付記

本研究に用いた、鑄造シミュレーションシス

テム、簡易鑄造システム、固体発光分析装置は経済産業省平成 29 年度地域新成長産業創出促進事業費補助金により導入した装置です。

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) 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) 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, 橘徹行, 小林武: 鑄造工学 81, 2009, p667-673.
- 7) 日本工業規格 JIS H5120.
- 8) 木村秀弥: 鑄造工学 86, 2014, p951-956.
- 9) 上野晴信: 鑄造工学 73, 2001, p469-474.
- 10) 財団法人 素形材センター, 銅合金鑄物の生産技術, 初版, 財団法人 素形材センター, 1997, p116-117.
- 11) 松田亮, 吉田亮子, 丸山徹, 小林武, 松林良蔵, 寺村正和, 阿部弘幸: 日本鑄造工学会第 157 回全国講演大会講演概要集, 2010, p58.
- 12) 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, Vol. 86, 2014, p26-30.
- 13) 安斎浩一, 新山英輔, 内田敏夫, 細金晶子: 鉄と鋼, Vol. 71, 1985, p1319-1326

平成30年度 研究報告書

発行日：令和2年(2020年)2月

編集兼発行：滋賀県東北部工業技術センター

印刷：株式会社ヒコハン

■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

