

ISSN 1884-1813

平成
二十五
年度

平成 2 5 年度

研究報告書

研
究
報
告
書



滋
賀
県
東
北
部
工
業
技
術
セ
ン
タ
ー

滋賀県東北部工業技術センター

目 次

<技術開発研究>

有機材料

1. 耐衝撃性／流動性を兼ね備えた新規ポリカーボネート系ポリマーの創製
(第3報) 1
2. 樹脂の新規多孔質化方法に関する研究 (第2報) 7
3. バイオマスからの電池用電極材料の開発 (第2報) 12

繊維

4. シルクを用いたクールビズ・ウォームビズ対応素材の開発 16
5. 天然繊維の表面活性化による改質 21
6. 感性価値デザインの検討および提案 (2) 26
－繊維産業感性価値開発支援事業－

機械

7. 超精密・微細切削加工技術の開発 (第2報) 30
－極小径エンドミル加工における各種切削条件の影響－
8. 流体解析によるウォータジェット加工の高度化に関する研究 (1) 36
－解析環境の構築と実証方法の検討－

金属

9. 工具や金型向け新超硬材料の開発 41
－超硬材料と異種金属との接合技術に関する検討－
10. 鉛フリー銅合金の耐食性評価 (第2報) 46

耐衝撃性／流動性を兼ね備えた 新規ポリカーボネート系ポリマーの創製（第3報）

環境調和技術担当 神澤 岳史

平成23年度に見出した、動的架橋リアクティブプロセッシング（RP）を用いて作製した新規ABS/PCブレンドのリサイクル特性について検討した。加えて、同作製技術の既存PC/ABS材料への適応を検討したところ、適切な材料混合処方により耐衝撃性が最大60%以上向上することを見出した。

1. はじめに

電気・電子部品、自動車用部材などプラスチック材料で構成される成形品の耐衝撃性の向上は、成形品の耐久性や衝突・破壊時の人的被害低減の観点からその要求が高いことは周知である。さらに、近年の環境に対する意識の向上から、成形時のエネルギーコストの低減、すなわち低温での成形加工の必要性も併せて高まっている。ポリカーボネート樹脂（PC）は、耐熱性・耐衝撃性に優れたエンジニアリングプラスチック（エンプラ）であることが知られているが、その低い流動特性のため、280℃を超える高い成形温度が必要となるのが一般的である。そのため、PCの成形加工性を高める観点から、アクリロニトリル/ブタジエン/スチレン共重合体（ABS）をブレンドする試みが古くからなされており、流動特性のみならず、樹脂全体のバランスの良さから成形品として広く用いられている。しかしながら、PCの有する耐衝撃性はABSとのブレンドにより低下してしまうことが一般的である。

本研究は、流動特性および耐衝撃性の高度な両立を目指し、当センターがすでにノウハウを有するリアクティブプロセッシング（RP：反応押出）法を駆使したPC系新規ポリマーブレンド材料を創製し、現在PCが適用されている製品のさらなる高性能化および新規用途への展開、ならびに成形時のエネルギーコスト低減を目指す内容である。なおRPとは、押出機内で化学反応を行い、樹脂に機能性を付加することので

きる高い生産性・低コスト性の両立が可能な技術であり、当センターの保有シーズである。

当センターでは、ABS/PCブレンドをポリエステル系相溶化剤とRP技術を駆使して作製すると通常のABS/PCブレンド比、流動特性と耐衝撃特性がいずれも大きく向上した材料が得られること^{1), 2)}を見出すと同時に、同材料の恒温恒湿条件下での特性低下の抑制方法や低コストでの作製方法³⁾などを検討してきた。本ブレンド系のポイントは、ポリエステル系相溶化剤が以下の(1)~(2)に示す特徴を有し、「PCの流動性、およびABSとの親和性の双方を向上可能な興味深い材料である」ことにある。

- (1)PCおよびABSのAS成分との親和性が極めて良好である。
- (2)RP技術により、ABSのB成分との親和性も併せて向上可能である。

しかしながら、これまでの検討はバージン原料の改質に留まっていたに過ぎないことから、開発材料および技術を実用プロセスに耐えうるものとするためには、本材料の受熱に対する影

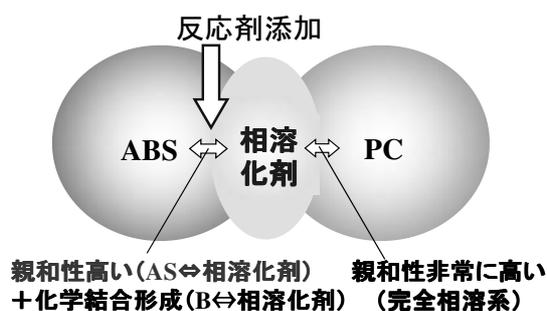


図1 新規PC系ポリマーブレンドのコンセプト

響だけでなく本技術の既存 ABS/PC 材料への適用可能性を明確にすることが必要であると考えられる。そこで本年度は、

- ①開発 ABS/PC ブレンド材料の受熱特性の明確化
 - ②既存 ABS/PC ブレンド材料に対する開発技術適応検討
- を行い、本材料の活用方法を見極めることとした。

2. 実験

2. 1 使用材料

用いた試料は以下の通りである。

- ①アクリロニトリル/ブタジエン/スチレン共重合樹脂 (ABS) : “SANTAC AT-08” (日本エイアンドエル(株)製) MVR=45 (cm³/10min at 220°C 10 kg) (カタログ値)。80°C の熱風乾燥機で 5 時間以上乾燥し、チャック付ポリ袋内で室温まで冷却後使用した。なお、MVR は熱可塑性樹脂の熔融流動性を表す数値であり、規定口径のダイスから 10 分間あたりに押し出される樹脂の容量 (cm³/10min) である。
- ②ポリエステル系相溶化剤 : MFR = 2.9 (g/10min at 200°C 2.16 kg)。80°C の熱風乾燥機で 5 時間以上乾燥し、チャック付ポリ袋内で室温まで冷却後使用した。なお、MFR は MVR と同様、熱可塑性樹脂の熔融流動性を表す数値であり、規定口径のダイスから 10 分間あたりに押し出される樹脂の重量 (g/10min) である。
- ③ポリカーボネート (PC) : “CALIBRE 301-30” (住化スタイロンポリカーボネート(株)製)、 $M_w=42.2 \times 10^3$ 、 $M_w/M_n=2.14$ (いずれもポリスチレン換算)、MFR=0.3 (g/10min at 200°C 2.16 kg)、MVR=30 (cm³/10min at 300°C 1.2kg) (カタログ値)。80°C の熱風乾燥機で 5 時間以上乾燥し、チャック付ポリ袋内で室温まで冷却後使用した。
- ④反応性添加剤 : 市販品をそのまま使用した。

2. 2 リアクティブプロセッシング条件

熔融ブレンド、および反応添加剤とのリアクティブプロセッシングは、スクリー回転数を 250rpm に設定した二軸押出機 (KZW15-45HG、L/D=45、φ=15、(株)テクノベル製) を用いて行い、ダイスからの融出ポリマーを水槽中で冷却後、ペレット化することで試料を作製した。本押出機は 6 つのシリンダー部 (C1~C6) とダイスから構成されている。その温度設定は、C1 部は 100°C で一定、C2~C6 部およびダイス部は 180°C を基本とし、PC とのブレンド時は C2~C6 部およびダイス部を 230°C とした。またスクリーは、フルフライト型からなる構成内に、4 箇所 of ニーディングゾーン (C1~C2 間、C2~C3 間、C4~C5 間、C5~C6 間) を有し、更に 2 箇所の逆送りセグメント (C2~C3 間、C4~C5 間のニーディングゾーン直後) を有するものを用いた。

2. 3 射出成形条件

80°C に設定した熱風オーブンにて 5 時間乾燥したペレットサンプルを 230°C に設定した射出成形機 (ES1000 型: 日精樹脂工業(株)製) に供し JIS K 7111 型ダンベル試験片 (80mm × 4mm × 10mm、ノッチ付) を作製した。なお、射出速度を 30mm/s、保圧を 30MPa、保圧時間を 20s ~ 60s の所定時間、金型温度を 30°C に設定した。

2. 4 測定

2. 4. 1 耐衝撃試験 (シャルピー)

2.3 項にて作製した試験片を用い、JIS K7111 に従い恒温槽付き耐衝撃試験機 ((株)安田精機製作所製 No.258-L-PC) にて 20°C で行った。ハンマー荷重は 4.0J を用いた。

3. 結果および考察

3. 1 ABS/PC 材料のリサイクル性確認

ABS/PC単純ブレンド (ABS/PC(50/50)(wt/wt)) のリサイクル性を把握するため、複数回 (1~3 回) の熱履歴を加えて作製した同ブレンドのシャルピー衝撃試験の測定結果を図2に示す。

受熱回数にかかわらず、シャルピー衝撃値は約 27kJ/m² とほぼ一定値を示し、3 回程度の熱履歴は ABS/PC 単純ブレンドの機械特性 (耐衝撃性) には大きな影響を与えないことが確認された。

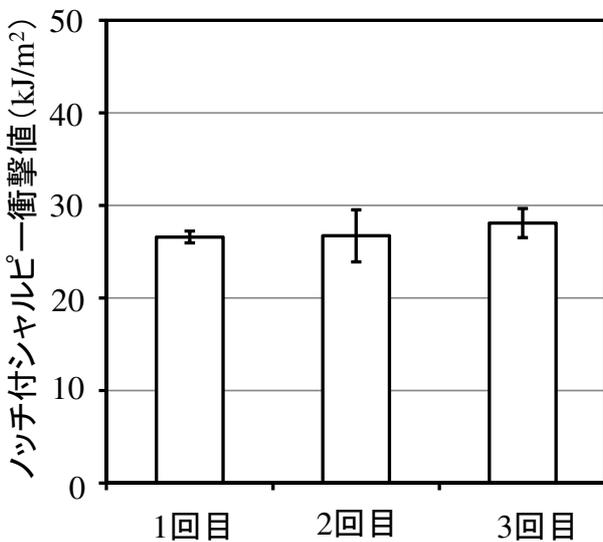


図2 ABS/PC (50/50) (wt/wt)の成形回数が耐衝撃性に与える影響測定結果

3. 2 開発ブレンドのリサイクル性確認

開発した3成分ブレンド (ABS/PC/相溶化剤) のリサイクル性を把握するためのサンプル作製を以下および図3のとおり行った。

<サンプル作製法① (従来法) >

開発サンプルの標準的な作製方法であり、作製手順は以下のとおりである。

①ABS と相溶化剤および場合によっては反応性添加剤を予め二軸押出機で混合してペレットを作製

②①のペレットと、所定量の PC とを射出成形機でさらに混合

<サンプル作製法② (疑似リサイクル) >

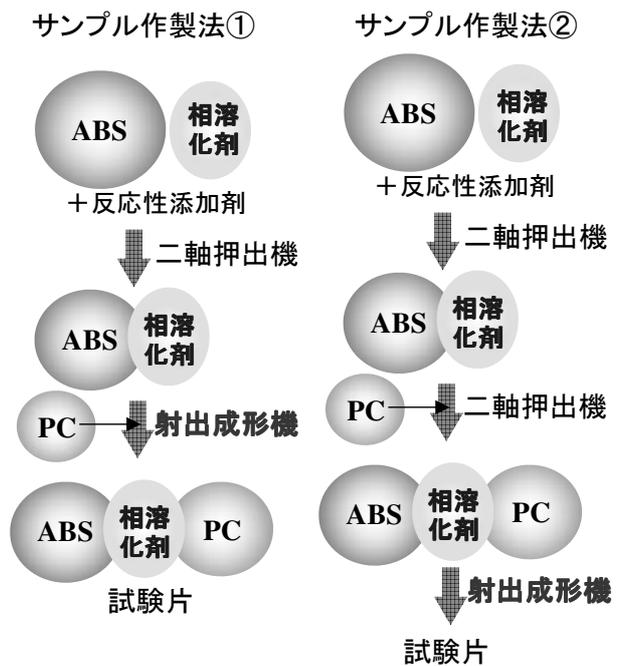


図3 リサイクル性確認のためのサンプル作製法

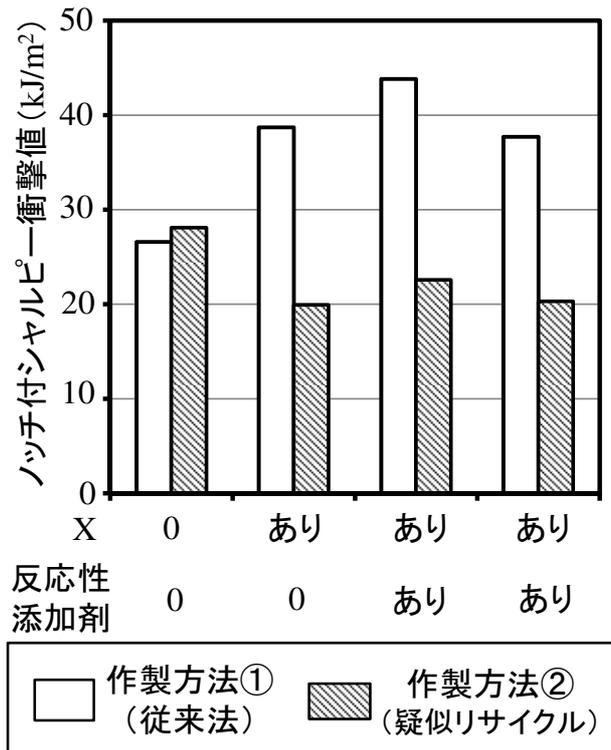


図4 ABS/PC/相溶化剤(50/50/X)(wt/wt/wt)の成形回数が衝撃特性に与える影響

サンプル作製法①よりも受熱回数が 1 回多い作製方法であり、疑似的なリサイクル実験に相当する。作製手順は以下のとおりである。

①ABS と相溶化剤および場合によっては反応性添加剤を予め二軸押出機で混合しペレットを

作製

②①のペレットと、所定量の PC とを二軸押出機でさらに混合

③②で作製したペレットを射出成形機で成形

それぞれの方法で作製したサンプルの耐衝撃試験測定結果を図 4 に示す。

作製方法①（従来法）は相溶化剤の添加により耐衝撃性に大きな向上が見られた一方、受熱回数が 1 回多い作製方法②（疑似リサイクル）においては作製方法①と同組成にもかかわらず耐衝撃性が大きく低下する傾向が認められた。この結果は、新規 3 成分ブレンドの機械特性は 1 回の熱履歴で大きく変わることを示すものである。

3. 3 開発ブレンド作製技術の既存 ABS/PC 材料への適応

ABS/PC 材料が、樹脂全体のバランスの良さから成形品として広く用いられていることは既に述べたとおりである。例えば、アジア市場における 2011 年の PC 系ブレンド材料の売上高は約 2700 億円とされており⁴⁾、今後も継続的な生産が見込まれる材料であると考えられる。そのため、使用済 ABS/PC 材料も継続的な排出が予想されることから、既存 ABS/PC 材料の機械特性を向上させることも極めて重要であると考えられる。そこで、既存 ABS/PC ブレンド材料に本研究で開発した技術を適応し特性向上を図ることとした。

サンプル作製手順は図 5 および以下のとおりである。

<サンプル作製法③（既存 ABS/PC への開発技術適応）>

①二軸押出機により ABS/PC(50/50)(wt/wt)ペレットを予め作製

②①のペレットと、所定量の相溶化剤とを射出成形機でさらに混合

それぞれの方法で作製したサンプルの耐衝撃試験測定結果を作製方法①（従来法）により作

製したサンプルの結果と併せて図 6 に示す。

サンプル作製法①（従来法）は ABS/PC 単純ブレンドの衝撃値を大きくすることが改めて確認されたものの、サンプル作製法③は相溶化剤の添加量の増減にかかわらず ABS/PC 単純ブレンドの衝撃値を下回る傾向となることが認められた。

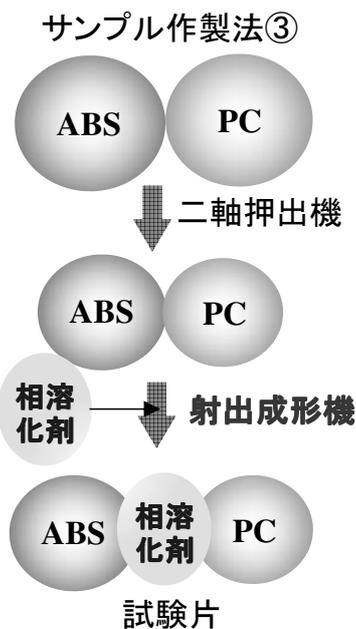


図 5 既存 ABS/PC への開発技術適応のためのサンプル作製法

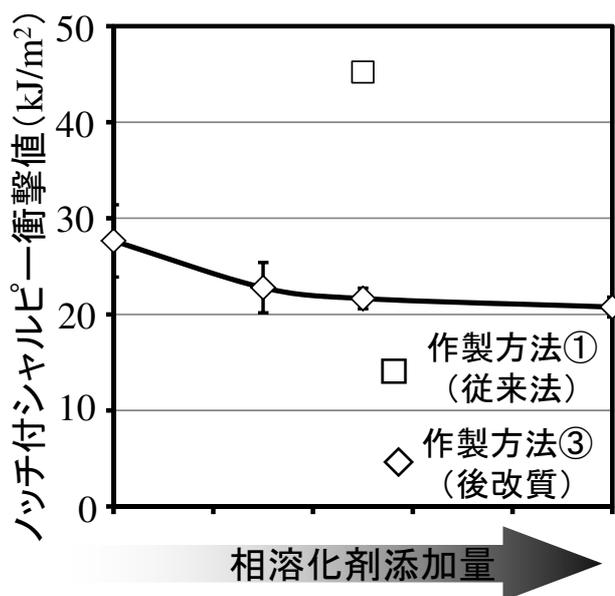


図 6 ABS/PC(50/50)(wt/wt)への相溶化剤添加が衝撃特性に与える影響

この結果は、既存 ABS/PC 材料への開発技術が容易には適応できないことを示すものである。

3. 4 既存 ABS/PC 材料への開発技術適応方法の改良検討

3.3 のとおり、既存 ABS/PC 材料への開発技術が容易には適応できないことがわかったため、当該方法の改良を試みることにした。

サンプル作製手順は図 7 および以下のとおりである。

＜サンプル作製法③改（既存 ABS/PC への開発技術適応改良法）＞

- ①二軸押出機により ABS/PC(50/50)(wt/wt)ペレットを予め作製
- ②①のペレットと、所定量の PC と相溶化剤とを射出成形機でさらに混合

作製したサンプルの耐衝撃試験測定結果を図 8 に示す。追加した PC あるいは相溶化剤がそれぞれ単独の場合は耐衝撃性の向上効果がほぼ見られない（図中○印）のに対し、双方を添加した場合は特異的に耐衝撃性が向上する傾向が認められた（図中□、△、◇印）。

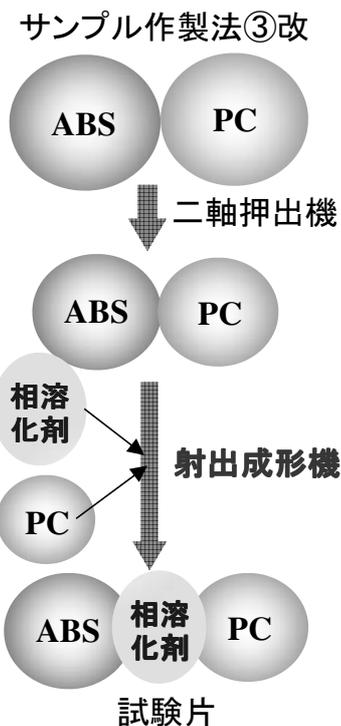
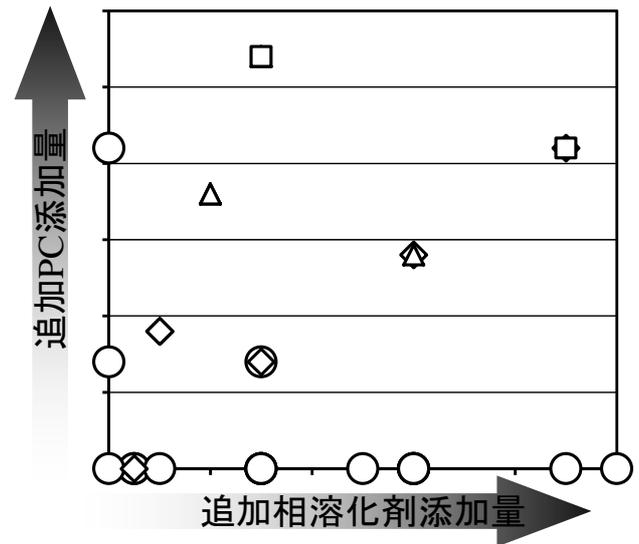


図 7 既存 ABS/PC への開発技術適応のためのサンプル作製改良法



ABS/PC対比物性向上効果
□:大 △:中 ◇:小 ○:なし

図 8 ABS/PC(50/50)(wt/wt)への PC および相溶化剤が耐衝撃性に及ぼす影響

さらに、その効果は PC 量と相溶化剤量が特定の割合以上になるとさらに大きくなることも併せて見出した（図中□、△印）。これらは、特定量の PC と相溶化剤を併用することで既存 ABS/PC の耐衝撃性を大きく改良可能であることを示す結果である。本処方考え方は開発した ABS/PC/相溶化剤系材料のリサイクルプロセス（3.2 参照）についても適応できる可能性があるため、さらなる検討を進めていく必要がある。

4. まとめ

- (1) 開発した ABS/PC ブレンドは、複数回の熱履歴を与えることで耐衝撃性が大きく低下した。
- (2) 既存 ABS/PC ブレンド材料への開発技術の適応を検討したところ、PC と相溶化剤を特定の割合で混合するという適切な材料混合処方を施すことにより耐衝撃性が大きく向上することを見出した。

付記

本研究の耐衝撃性評価には公益財団法人 JKA 平成 19 年度補助物件である恒温槽付き耐衝撃性試験機（19-85）を活用して実施しました。この場

を借りてお礼を申し上げます。

参考文献

1) 神澤岳史，特開 2013-189595

2) 神澤岳史：滋賀県東北部工業技術センター研究報告

書, 16(2012)

3) 神澤岳史：滋賀県東北部工業技術センター研究報告
書, 8(2013)

4) <http://www.enplanet.com/Ja/Market/Data/y05501.html>

樹脂の新規多孔質化方法に関する研究（第2報）

環境調和技術担当 中島 啓嗣

ポリメタクリル酸メチル（PMMA）が有機溶媒/アルカリ水混合溶媒中で膨潤し、脱溶媒することにより白化して多孔質体を形成する現象について、膨潤に及ぼす溶媒の混合比の影響を調べた。サンプルに形成される細孔体積の総量および貫通孔の比率は、1,4-ジオキサン比の増加に伴い増加した。また、アルカリの添加が膨潤を促進することがわかった。1,4-ジオキサン/水混合溶媒を用いて調製した PMMA 溶液は上限臨界溶液温度（UCST）型相分離挙動を示し、相分離温度 T_p は混合溶液の 1,4-ジオキサン比の増加により低温側にシフトした。低温で脱溶媒することにより孔径の微細化が可能であることもわかった。

1. はじめに

国内製造業は、外国製の低価格製品の台頭により厳しい価格競争下にある。そのため、樹脂および繊維製品においても、差別化を図るために高付加価値を有する高機能製品の開発が求められている。

一方、有機高分子多孔質体は、多くの分野で研究開発が行われ、独立孔を有する多孔質体は材料の軽量化等のメリットがある。また、貫通孔を有する多孔質体は、従来は分離膜や吸着剤、近年ではリチウム二次電池用セパレータや、血液透析膜等の医療材料、触媒担持部材などの新たな分野への応用も試みられており、注目の高い構造体である¹⁾。

当センターでは、ポリメタクリル酸メチル（PMMA）からなるアクリル板が熱アセトン/アルカリ水混合溶媒中で膨潤しその後水中で脱溶媒することにより白化すること、得られた白化物は元のアクリル板の形状を保持した状態で均一な径の細孔を有することを見出した（図1）。

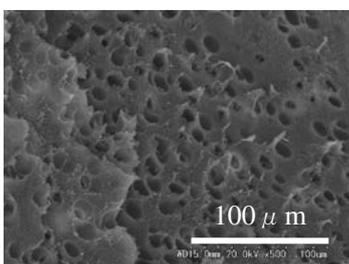


図1 アクリル白化物断面画像

この現象は新たな有機高分子多孔質化技術へ応用可能であると考えられる。本研究では、この多孔質化現象を明らかにし、技術シーズの確立を目的とする。

2. 実験

2.1 試薬

有機溶媒にはアセトン、1,4-ジオキサン（DX）を使用した。アルカリ塩には水酸化カリウム（KOH）を用いた。いずれも和光純薬工業（株）製・特級を精製せずそのまま用いた。水はイオン交換水を使用した。

2.2 サンプル

PMMA は和光純薬工業（株）製を用いた。シート状 PMMA は、180°C、40MPa で2分間プレス（卓上型ホットプレス G-12（テクノサプライ株））した後、急冷し 10mm×20mm に切断したものをサンプルとした。厚みは0.3～0.5mm である。

2.3 膨潤処理

水系および有機溶媒系試薬を 20mL ガスクロマトグラフィーヘッドスペース用バイアルに入れた。試薬量は合計 10mL とした。攪拌した後にサンプルを加え密栓し、任意の温度のウォーターバス中で保持した。一定時間経過後、サンプルを取

り出し、処理温度と同じ温度のイオン交換水に浸漬し脱溶媒処理を行った。

2. 4 評価

断面観察には走査型電子顕微鏡 (SEM) S-3000N (株) 日立製作所) を用いた。サンプルには金蒸着を施し、加速電圧 5kV で観察した。

濁度測定には温度可変式紫外可視分光光度計 (UV/VIS) V-550-DS (日本分光 (株)) を用いた。測定波長は 600nm、降温速度は 2°C/min. とした。測定中は石英セルのフタをテフロンテープおよびパラフィンフィルムで固定し、溶媒の揮発を防止した。

3. 結果及び考察

3. 1 膨潤度

60°Cで膨潤処理後のサンプルを取出し、ろ紙で表面に付着した液体を除去した後、重量を秤量した。膨潤サンプルを 60°Cのイオン交換水に 12 時間以上浸漬した後、30°Cで 24 時間真空乾燥した。初期の重量を W_0 、膨潤状態の重量を W_1 、真空乾燥後の重量を W_2 とし、膨潤度 Q_1 および Q_2 を次式で計算した²⁾。

$$Q_1 = W_1 / W_0 \times 100$$

$$Q_2 = W_2 / W_0 \times 100$$

サンプルの膨潤に及ぼす溶媒の混合比および処理時間の影響を調べた。結果を図 2 に示す。1,4-ジオキサン比 60vol%以上の混合溶媒ではサンプル

は数時間で溶解した。一方、1,4-ジオキサン比 50vol%以下の混合溶媒においては、膨潤度 Q_1 は増加した後、約 10 時間で平衡値に達した。ただし、50vol%で処理したサンプルは半溶解の状態であった。このことから、1,4-ジオキサン/水混合溶媒中 60°Cで処理した場合、本研究の狙いとする“サンプルの初期形状保持”は 1,4-ジオキサン比が 40vol%以下で達成することがわかった。

処理時間 24 時間の膨潤度 Q_1 および Q_2 を 1,4-ジオキサン比に対してプロットした (図 3)。 Q_1 、 Q_2 とともに 1,4-ジオキサン比の増加に伴い単調増加を示した。真空乾燥前の白化したサンプルの重量は W_1 とほぼ同じであったことから、膨潤過程においてサンプル内に拡散した溶媒は脱溶媒・冷却過程において形成される細孔内に留まっていると考えられる。このことから膨潤による重量増加分 ($Q_1 - 100$) は形成された全細孔内に含まれる溶媒によるものと見なすことができる。

また、真空乾燥後の膨潤度 Q_2 が 100%以上であることから、形成された孔の一部は非貫通孔であり、その内部に溶媒を有することが示唆された。一方、 Q_1 と Q_2 の差 ($Q_1 - Q_2$) は貫通孔に含まれる溶媒の揮発によると考えられることから、 $Q_1 - Q_2$ と $Q_2 - 100$ の比は処理後のサンプルに存在する貫通孔と非貫通孔の体積比としてとらえられる。以上のことから、サンプルに形成される細孔体積の総量 ($Q_1 - 100$) および貫通孔 ($Q_1 - Q_2$) の比率は 1,4-ジオキサン比の増加に伴い増加することが

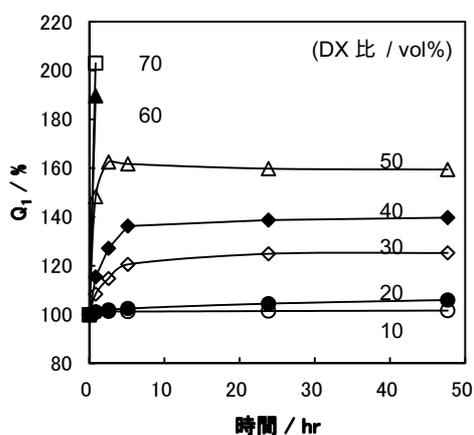


図 2 各混合比における膨潤度の時間変化

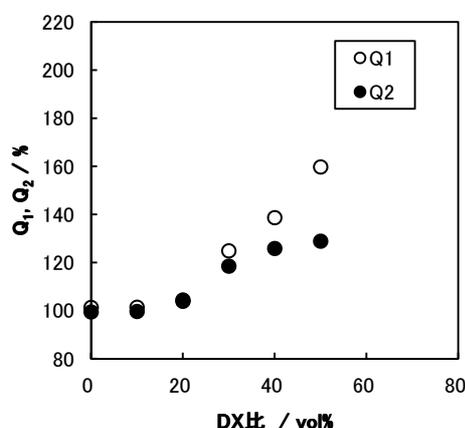


図 3 乾燥前後の膨潤度に及ぼす 1,4-ジオキサン比の影響 (膨潤条件: 60°C、24 時間)

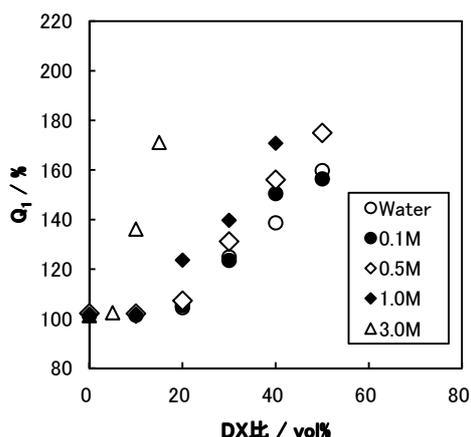


図4 膨潤度曲線に及ぼす添加 KOH aq.濃度の影響（膨潤条件：60℃、24時間）

わかった。

イオン交換水の代わりに KOH aq.を用い、サンプルの膨潤に及ぼすアルカリ添加の影響を調べた。その結果、KOH aq.濃度の増加に伴い少量の1,4-ジオキサン混合比で膨潤し、アルカリの添加が膨潤を促進することがわかった（図4）。先に述べたとおり、1,4-ジオキサン/水（アルカリ非添加）系において“サンプルの初期形状保持”が達成されたのは1,4-ジオキサン比が40vol%以下、つまり Q_1 が140%以下の場合であった。KOH aq.系においても、すべての KOH aq.濃度において Q_1 が140%以下で形状保持が達成されることから、アルカリ添加の有無に関わらず、サンプルの初期形状保持のための膨潤度 Q_1 の閾値は140%であることがわかった。

3. 2 濁度評価

混合溶媒存在下における PMMA 分子の挙動を希薄溶液を用いて検討した。20mg の PMMA を 10mL の混合溶媒に添加後、加熱・攪拌し溶液を得た。これを紫外可視分光光度計により降温測定を行った。その結果、すべての混合比溶液において、温度の低下に伴い吸光度が増加するいわゆる上限臨界溶液温度（UCST）型相分離挙動を示すことがわかった（図5）。1,4-ジオキサン比70%の溶液については、混合溶液中の1,4-ジオキサン比が低く試料調製の際に PMMA が十分溶解して

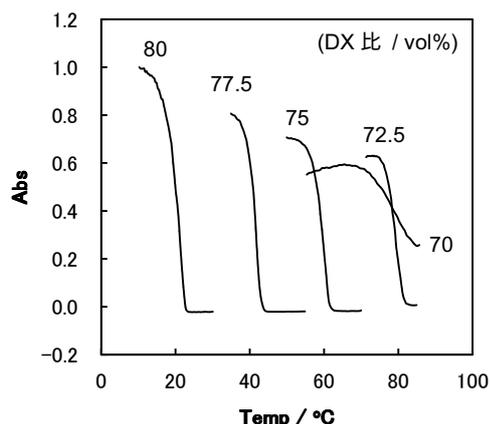


図5 各混合比における0.2wt% PMMA 溶液のUV/VIS測定結果

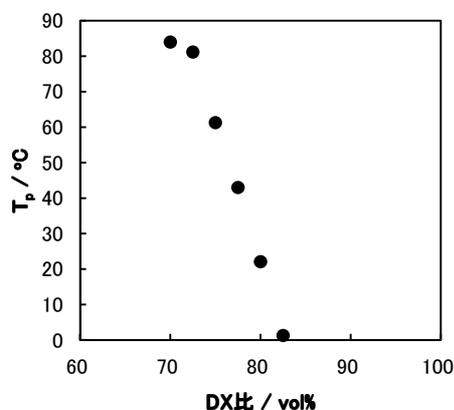


図6 0.2wt% PMMA 溶液の相分離温度 T_p (曇点) に及ぼす1,4-ジオキサン比の影響

いないために、高温域での吸光度値は高く、また相分離に伴う吸光度の上昇も比較的緩やかなものとなったと考えられる。

PMMA はエタノール/水混合溶液系においても UCST 型相分離挙動を示すことが報告されている³⁾。本実験におけるこの相分離挙動もエタノール/水混合溶液系と同様に、温度低下に伴い顕著となる PMMA 主鎖間の疎水性相互作用に起因する凝集によるものと考えられる。この相分離温度 T_p は混合溶液の1,4-ジオキサン比の増加により低温側にシフトし、 T_p と1,4-ジオキサン比には一次の相関が認められた（図6）。1,4-ジオキサンは PMMA の良溶媒であることから、1,4-ジオキサン比の低下により PMMA 主鎖への溶媒和の効果が低下し、凝集するものと考えられる。

1,4-ジオキサン/KOH aq.混合溶媒中のカリウム

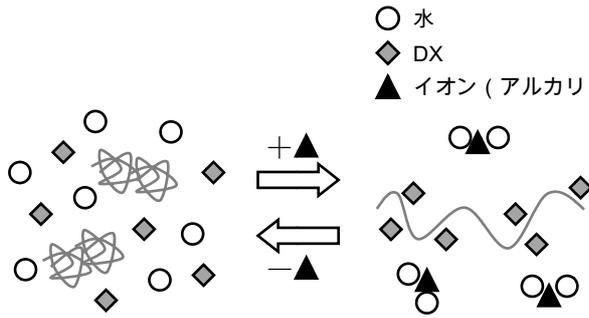


図7 アルカリ添加による相分離イメージ

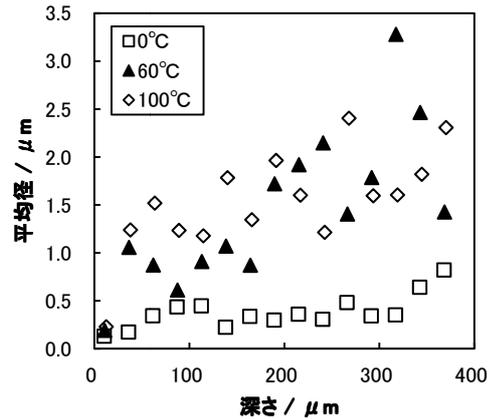


図8 孔径に及ぼす脱溶媒温度の影響

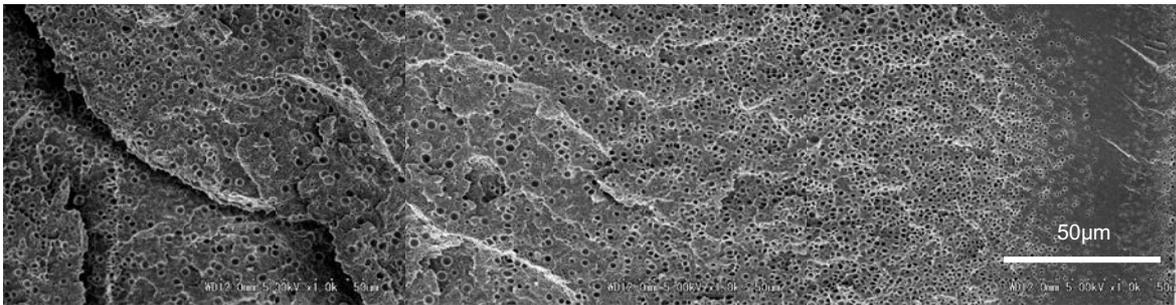


図9 PMMA 断面 SEM 画像 (右: 表面、左: 内部)

(膨潤条件: 3M KOH aq./アセトン混合溶媒 (アセトン比 10vol%) 60°C 24hr 冷却・脱溶媒条件: 0°C 1hr)

イオンおよび水酸化物イオンは、塩析効果により1,4-ジオキサンよりも水が優先的に溶媒和し、混合溶液中における1,4-ジオキサンと水の不均一を招くと考えられる。図4において混合溶媒中のKOHが膨潤を促進する結果を示したが、KOHの存在が混合溶媒の不均一を引き起こし、PMMAへの水・DXの溶媒和のバランスが変化したために、混合溶媒中のKOHが膨潤を促進したと推察する(図7)。

3.3 孔径制御

脱溶媒・冷却過程では、膨潤したPMMA内で起こる相分離により生じた液滴(細孔)の形成・凝集とPMMAの不溶化・析出が同時に起こっていると考えられる。低温で脱溶媒することにより、PMMAの凝固を早め、液滴の凝集が抑制されるとの仮定のもと、細孔径におよぼす脱溶媒過程における温度の影響を調べ、孔径の制御を試みた。

脱溶媒後の水を含んだサンプルを液体窒素にて

凍結切断した。断面をSEMにて観察し、細孔サイズを調べた。細孔サイズはSEM画像(2万倍)で観察された孔を真円近似して計測し、観察視野内の平均径を算出した。サンプル表面からの距離と細孔の平均径の関係、断面のSEM画像を図8および図9に示す。すべての脱溶媒温度においてサンプル表面から内部に進むに伴い、平均径は大きくなった。サンプル表面から深さ400μmの間での平均径は脱溶媒温度0°Cの場合は0.33μm、60°Cの場合は0.76μm、100°Cの場合は0.86μmであり、低温で脱溶媒することにより孔径の微細化が可能であることがわかった。先にも述べたとおり、溶液系では1,4-ジオキサン/水の混合比により相分離が誘因されることから、細孔は膨潤したPMMA内に含まれる溶媒が水に置換された際に形成すると考えられる。また、サンプル内部に進むに従い細孔径が大きくなる現象は、表面近傍に比べて溶媒置換が遅いサンプル内部は、PMMAの不溶化・析出が遅いため細孔が凝集し粗大化し

たためと推察される。

4 まとめ

PMMA が有機溶媒/アルカリ水混合溶媒中で膨潤し、脱溶媒することにより白化して多孔質体を形成する現象について、膨潤に及ぼす溶媒の混合比の影響を調べた。サンプルに形成される細孔体積の総量および貫通孔の比率は 1,4-ジオキサン比の増加に伴い増加した。また、アルカリの添加が膨潤を促進することがわかった。1,4-ジオキサン/水混合溶媒を用いて調製した PMMA 溶液は上限臨界溶液温度 (UCST) 型相分離挙動を示し、相分離温度 T_p は混合溶液の 1,4-ジオキサン比の増加により低温側にシフトした。低温で脱溶媒す

ることにより孔径の微細化が可能であることもわかった。

付記

本研究の SEM 観察には公益財団法人 JKA 補助 (競輪 11-161) である X 線マイクロアナライザー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) 谷岡ら, 平成 16 年度標準技術集 有機高分子多孔質体, 特許庁, 2005
- 2) 橋本ら, 織機誌, 1975, 28, T93-T99
- 3) R. Hoogenboom et al, Aust. J. Chem, 2010, 63, 1173-1178

バイオマスからの電池用電極材料の開発（第2報）

環境調和技術担当 脇坂 博之

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 100F/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)}。

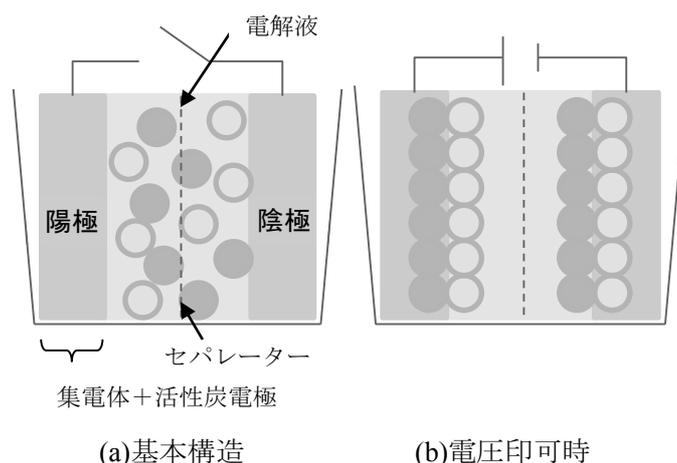


図1 EDLCの基本構造と蓄電原理

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

バイオマス試料を長さ約 1 cm、幅約 5 mm 程度の短冊状に裁断し、アドバンテック東洋(株)製ロータリーキルン (図 2) 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

昇温条件

R.T. - (10 °C/min) - 800 °C (20 min)



図 2 ロータリーキルン

炭素化物の収率は次式から求めた。

$$Y_c = (M/M_0) \times 100$$

ここで Y_c は、バイオマス炭素化物の収率 (%)、 M_0 はバイオマスの乾燥重量、 M は炭素化物の乾燥重量である。乾燥重量は、試料を 105 °C で 1 時間乾燥させた後、測定した。

2. 2 賦活処理

得られた炭素化物約 1 g 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。処理時における基本的な温度条件は次のとおり。

昇温速度 :

R.T. - (10 °C/min) - 400 °C - (5 °C/min) - 800 °C (60min)

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。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、銅箔上に塗工した。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。なかでも薬品賦活方法は、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⁵⁾。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。表の KOH1g は炭素化物に対し、水酸化カリウム 1g を添加したことを示す。表1に示すとおり、比表面積は水酸化ナトリウムの添加量に正の相関を示し、KOH5g の添加により、比表面積は 2200 m²/g を示した。

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)
KOH1g	1173	0.48	1.64
KOH3g	1828	0.84	1.85
KOH5g	2262	1.06	1.87

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、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比較として示す。この結果、バイオマスから製造した活性炭の EDLC 容量は 90 F/g を示し、ヤシガラ活性炭の約 2.5 倍の性能を有することが分かった。

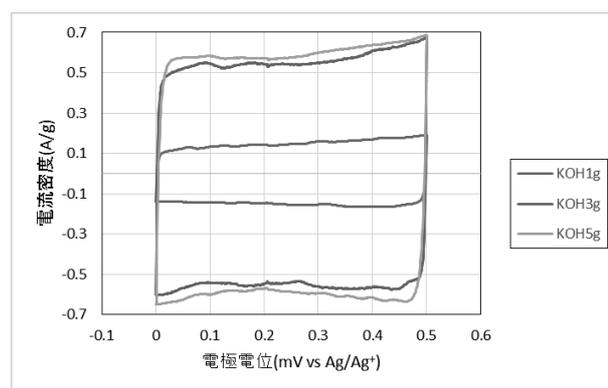


図3 各活性炭の CV 曲線

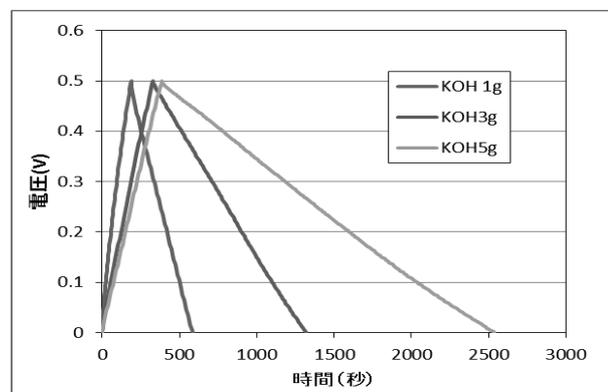


図4 各活性炭の充放電曲線

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	1228	0.51	1.78	38
KOH1g	1173	0.48	1.64	44
KOH3g	1828	0.84	1.85	78
KOH5g	2262	1.06	1.87	90

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

90 F/gを示し、市販活性炭の約2.5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十分に有することが分かった。今後、比表面積等をはじめとする活性炭物性とEDLC容量との相関や電極塗工条件等について追究したいと考えている。

参考文献

- 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.

シルクを用いたクールビズ・ウォームビズ対応素材の開発

繊維・高分子担当 岡田 倫子

たて糸に八丁撚糸を用いた新規素材の開発を行った。風通小市松ちりめんは、風通組織、およびたて糸の収縮差を用いることで効果的に市松模様のテクスチャの違いを表すことができた。また、インクジェットプリントによる染色性を確認し、前処理によって風合いが変化することなどを明らかにした。夏氷はからみ組織を用いる回数を調節することで、からみ織と地の張力差を減らし、シングルビームでの製織が可能であることを示した。

1. 目的

たて糸に八丁撚糸を用いて製織された生地は、清涼感が得られると言われている。そこで、八丁撚糸と駒糸をたてよこに用い、風通組織を活用することによって、収縮差を利用しテクスチャの異なる生地表面をもつ市松模様の「風通小市松ちりめん」、およびからみ織の技法をもちいて、スリッパしにくい目の粗い、薄め軽めの生地「夏氷」の開発を目指した。

2. 試作概要

2. 1 風通小市松ちりめん

2. 1. 1 設計概要

たて糸

- ①八丁撚糸：21d×4本...2000T/m,S
- ②駒糸：21d/2本/2本
- ③八丁撚糸：21d×4本...2000T/m,Z

たて配列

①②①②③②③② → A

綜統への通し方

Aを(綜統1~4×2回)×11回 → B

Aを(綜統5~8×2回)×11回 → C

(B-C)を繰り返す

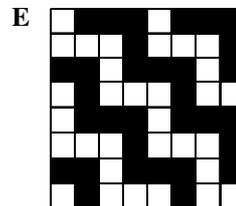
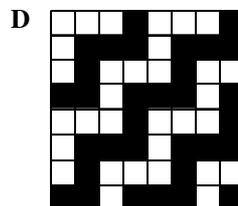
箆

85羽/3.78cm 4ツ入れ

よこ糸

表1に示す。

組織



Dをたて方向に5回、よこ方向に11回繰り返す
→ F(市松一マス)

Eをたて方向に5回、よこ方向に11回繰り返す
→ G(市松一マス)

完全組織

G	F
F	G

2. 2 夏氷

2. 2. 1 設計概要

たて糸

- ①八丁撚糸：21d×4本...2000T/m,S
- ②八丁撚糸：21d×4本...2000T/m,Z

たて配列

①②

綜統への通し方

(①②①②①②①②)を綜統1~4×2回

→ A

(①②)を綜統6、7(からみ綜統)×1回

→ B

(A×3回+B)を繰り返す

表2 夏氷のよこ糸

	よこ糸	配列
a	① 変り八丁撚糸 : 480T/m, S <ul style="list-style-type: none"> — 2260T/m, Z...27d×5本 — 1070T/m, S <ul style="list-style-type: none"> — 1700T/m, Z...27d×3本 — 27d×1本 	①
b	① aの①と同じ ② 平糸 : 343T/m, S <ul style="list-style-type: none"> — 456T/m, Z...42d×2本 — 456T/m, Z...42d×2本 	①①①①②②②②

図3は、表1aによって製織された生地である。市松を構成するたてよこの組み合わせが八丁撚糸同士、または駒糸同士であることから、八丁撚糸と駒糸の練縮み率の差が製織・精練後の市松のテクスチャの差となって表れた。すなわち、たてよこ両方の糸が等しく縮む八丁撚糸で構成された市松は、通常ならば現れるシボを打ち消し合い平らなマス目となった。一方、八丁撚糸同士で構成されたマス目の裏、または隣のマス目はたてよこ両方を駒糸で構成されているため精練後も収縮しない。よって市松を構成する糸が八丁撚糸同士のマス目よりも長くなり、ジョーゼットのようなふくらみをもつマス目となった。

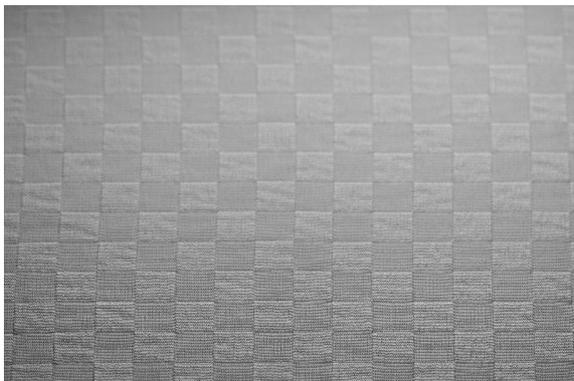


図3 表1aのよこ糸によって織られた生地

表1bによって製織された生地は、たてよこの組み合わせが撚糸と駒糸の場合、マス目によって縦じわ、もしくは横じわが発生した(図4)。先にも述べたように八丁撚糸と駒糸には練縮み

率が異なることによる見かけの糸長の差が生じることから、たて糸が八丁撚糸、よこ糸が駒糸で構成されているマス目の場合、よこ糸の糸長がたて糸の糸長よりも長くなる。一方、その裏のマス目はたて糸が駒糸、よこ糸が八丁撚糸で構成されていることから表とは逆にたて糸の糸長がよこ糸よりも長くなる。裏のマス目の八丁撚糸(よこ糸)の収縮によって表のマス目には八丁撚糸(たて糸)と平行に畝が生じ、たてじわができた。また、同様に裏のマス目にも表のマス目の八丁撚糸の収縮によるよこじわが生じた。市松のマス目を構成する糸は、表・裏で反転するだけでなく、隣り合うマス目でも反転する。このことからたてじわをもつ市松とよこじわをもつ市松が並ぶ生地ができた。

これらのことから、たて糸とよこ糸の組み合わせによって、様々なテクスチャをもつ市松模様の生地を織ることができることがわかった。



図4 表1bのよこ糸によって織られた生地

3. 1. 2 インクジェットプリントによる染色性の確認

シボのあるマス目/ないマス目を効果的に発現させるために、練縮みの少ない駒糸をたて糸に用いるマス目をシボを出すマス目とし、練縮みの多い八丁撚糸をたて糸に用いるマス目をシボを出さない平らなマス目として、それぞれの目的を満たすよこ糸について検討を行った。その結果、表 1c のよこ糸を用いた時に、変り三越調のシボのあるマス目とシボのない平らなマス目をもつ市松模様の生地を織ることができた(図 5)。

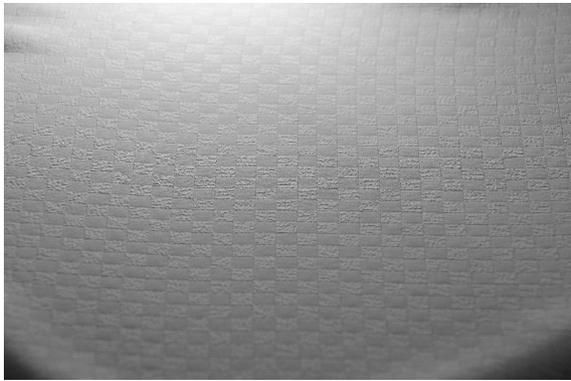
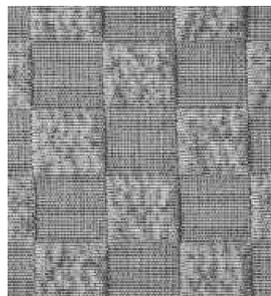


図 5 表 1c のよこ糸
によって織ら
れた生地



そこで、この生地のインクジェットプリントによる染色性の確認を行うこととした。インクジェットプリントでの染色では、一般的に片面にしか染色することができないので、裏表ができてしまうことが問題とされている。今回は二重織りである上に、風通組織であり幅約 10mm ごとにシボによる凹凸のあるマス目とないマス目が連続する生地に対する染まり方、および裏面への影響を検討した。

その結果、シボのある/ないにかかわらず均一に染色されたが、黒色は若干裏面ににじむ様子が見られた。また、インクジェットプリントそ

のものよりも、その際のアルカリを用いた前処理による生地への影響が大きいことがわかった。白生地では 350mm あった横幅がアルカリ処理によって 330mm に縮むことで生地は厚みを増し、また張りのある風合いとなった。

3. 2 夏水

3. 2. 1 からみ組織の頻度について

本研究では、生地に模様をつける以上にスリップを防ぐことがからみ織の目的であることから、なるべく多い頻度でからみ組織を用いる必要がある。しかし、からみ組織と地では、たて糸の消費量が異なるため、からませる頻度を多くすればたて糸に張力差が生じることとなる。この時のからみ織とそれ以外の地の糸の消費量は式 1、および 2 と考えることができる。

$$C_p = \sqrt{(D_a + D_e)^2 + S_e^2} \quad \dots \text{式 1}$$

$$C_t = \sqrt{S_a^2 + S_e^2 + (D_a + D_e)^2} \quad \dots \text{式 2}$$

C_p =平織たて糸消費量

C_t =からみ組織たて糸消費量

D_a =たて糸太さ

D_e =よこ糸太さ

S_e =打ち込み密度

S_a =たて密度

この式から糸を一回からませるためには、平織よりもたて密度の長さ分長く糸長が必要であることがわかる。本研究では、全てのたて糸をシングルビームで整経していたことから、からみ組織が増え張力差が大きくなれば糸切れを起こすことが考えられる。そこで、からみ組織の回数を一越ごと、二越、および四越に一度と変化させて、その都度からみ織のたて糸と地のたて糸の張力差を確認した。その結果、四越に一度であればたて糸に張力差が発生せずからみ組織を入れることができることがわかった。

この結果をもとに表 2a、および b の試織を行った(図 6)。

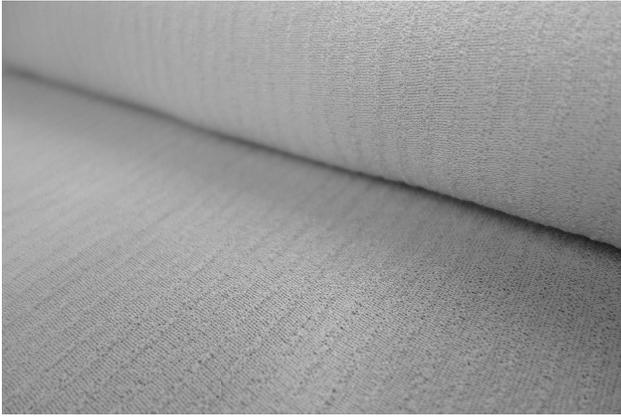


図6 表2aのよこ糸によって織られた生地



図7 表2bのよこ糸によって織られた生地

a のよこ糸は変りちりめん用の糸を通常より細くしたものであるが、八丁撚糸が用いられていることから精練後の触感は柔らかくふわふわとしているが、生地を押すとサクサクと音のなるものとなった。b は a と同じ糸と変り三越ちりめんを用いる平糸を細くしたものを四越ごと織ったものである。a に比べ触感はさらに柔らかく、また斜めから見るよこ方向に縞が見える生地となった。

4. おわりに

本研究は「長浜産地で用いられている織機を使って製織できる」をコンセプトとして行ってきた。和装生地としてのちりめんの新規開発は難しい状況ではあるが、新規素材としての特殊ちりめんを開発し、普及に努める予定である。

天然繊維の表面活性化による改質

繊維・高分子担当 岡田 倫子

繊維表面に撥水・撥油性等の機能を付与することを目的に、その前段階としてシルクの繊維表面にある水酸基を利用して、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。その結果、繊維表面は活性化され、さらに繊維表面に固定化された塩化シアヌルの活性塩素にステアリルアミンを反応させることによって、繊維表面に撥水性を付与することができた。

1. はじめに

シルクやウールといった天然繊維製品の消費は、減少の一途をたどっており、その理由の一つとして、これらの繊維製品は家庭洗濯が難しいことがあげられる。したがって、これらの繊維の洗濯性能を向上させることが、消費を伸ばすためには必要であると考えられる。繊維の洗濯性能を向上させるには、繊維内部を改質することで、弱アルカリ性洗剤を用いた洗濯機での洗濯を可能にする方法と、繊維表面を機能化し、撥水・撥油性などの防汚性を付与する方法とがあげられるが、最近注目されている機能性素材は繊維表面に機能が付与されているのが主流である¹⁾。

昨年度は「繊維表面の機能化」としての防汚加工に着目し、現在市販されている防汚加工シルク、およびウールの性能評価と、加工剤の把握、および加工がおよぼす繊維への影響を評価した。その結果、シルク、およびウールどちらの試料も加工によって撥水性・撥油性が付与されていた。しかし、シルクは加工により汚れが付きにくくなる一方で、一度付いた汚れは落ちにくくなることがわかった。このことから、シルクには、近年利用が進んでいる汚れが付きにくく、また、付いた汚れは落ちやすい「SGR (Soil Guard & Release) 加工」は用いられていないことが明らかとなった。ウールは加工剤の規制により、以前よりも多くの加工剤を用いていることがわかった。しかしながら、撥水性は以前と

同等の性能を有していた一方で、撥油性は劣っていること、また、加工によって繊維表面が酸化し、ダメージをおっていることが明らかとなった²⁾。

そこで、本年度は、繊維表面に撥水・撥油性等の機能を付与することを目的に、その前段階としてシルク、およびウールの繊維表面にある官能基を利用して、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研究を行った。

2. 実験

2. 1 試料および試薬

シルク布帛は、JIS で規定されている添付白布・絹を用いた。

試薬は市販の試薬特級を用いた。

2. 2 繊維表面活性化方法

シルク布帛 0.25g を 20℃ の 0.01、0.05、0.1、0.5、1.0、1.5、2.0、2.5M-水酸化ナトリウム水溶液 20ml に 5、10、20、30、60min 浸漬し、繊維表面をアニオン化した。処理後、脱液し、0.5M-塩化シアヌル/ベンゼン溶液 40ml に 30 分浸漬し、水洗、風乾した。

2. 3 塩化シアヌル反応量の測定

2. 3. 1 FT-IR 測定

絹布に反応した塩化シアヌルの検出を、FTIR を使用し、繊維表面の ATR 測定によって行った。

2. 3. 2 繊維表面の SEM 観察

塩化シアヌル処理前後の繊維表面の観察を走

査電子顕微鏡を用いて観察した。

2. 3. 3 重量変化

塩化シアヌル処理前後の重量変化を絶乾重量によって求めた。

2. 3. 4 KES-FB2 純曲げ測定

塩化シアヌル処理後の絹布の曲げ硬さについて、KES-FB2 純曲げ試験機を用いて求めた。

2. 4 塩化シアヌル絹布へのアミノ基含有化合物の反応

シルク活性化布を 0.05M-ステアリルアミン/ベンゼン溶液に入れ、30°C、30min 振とう処理した。処理後、エタノール、および蒸留水中に浸漬洗浄し、水洗、風乾する。乾いたステアリルアミン処理布にアイロンをあてた。

反応の有無は、処理絹布に5 μ l の水滴を作り、接触角測定によって評価した。

3. 結果および考察

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³⁻⁶⁾。したがってシルクと塩化シアヌルの反応は、繊維の約 15%をしめるセリン、トレオニン、チロシンといったアミノ酸側鎖の水酸基との反応になり、そのためには図 1 に示すように、繊維表面のアニオン化が不可欠である。

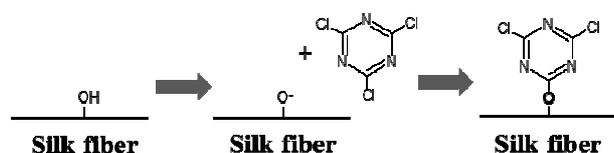


図 1 シルク繊維と塩化シアヌルの反応機構

そこで、アルカリの濃度による塩化シアヌルの反応量を確かめるために、未処理絹布、塩化シアヌル処理により活性化された処理絹布のアルカリ濃度ごとの FTIR-ATR スペクトルを測定し、その結果を図 2 に示した。

スペクトルの比較から、塩化シアヌル処理によって 820 cm^{-1} 、1296 cm^{-1} 、1365 cm^{-1} に新たな吸収ピークが検出された。820 cm^{-1} のピークは、塩化シアヌルの C-Cl 伸縮振動に基づくピークである

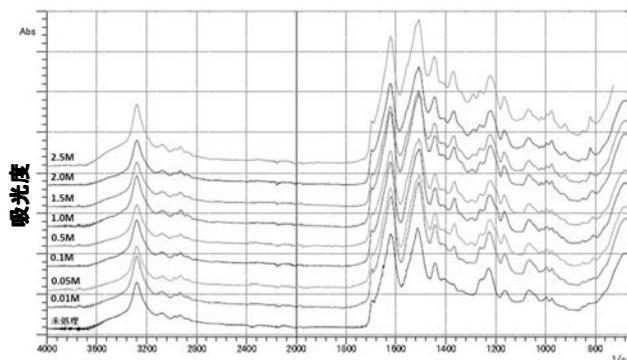


図 2 塩化シアヌル処理絹布の FTIR-ATR スペクトル

ことが明らかとなっており⁷⁾、また、1296 cm^{-1} 、1365 cm^{-1} の二つのピークは、おそらく C-O 伸縮振動、および -C-O-C- 逆伸縮振動によるものであると考えられる。そこで、820 cm^{-1} のピークと 3280 cm^{-1} に見られる N-NH 伸縮振動に基づくピークとの比率から塩化シアヌルの反応量を同定した。未処理布を 0 とした時のグラフを図 3 に示す。

0.01M ではほぼ反応せず、0.05M 以上の水酸化ナトリウム濃度で塩化シアヌルは反応し、その反

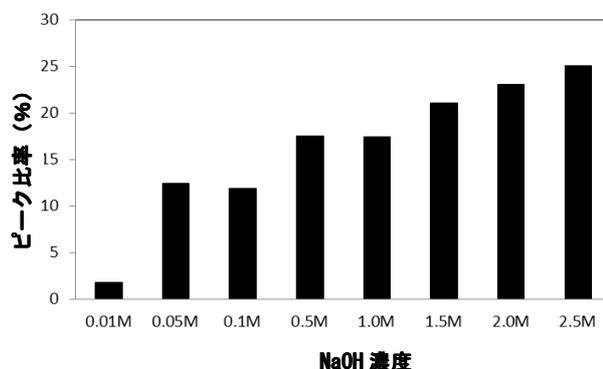


図 3 塩化シアヌル処理をほどこした絹布の FTIR-ATR スペクトルにおける 3420 cm^{-1} に対する 820 cm^{-1} のピーク比率

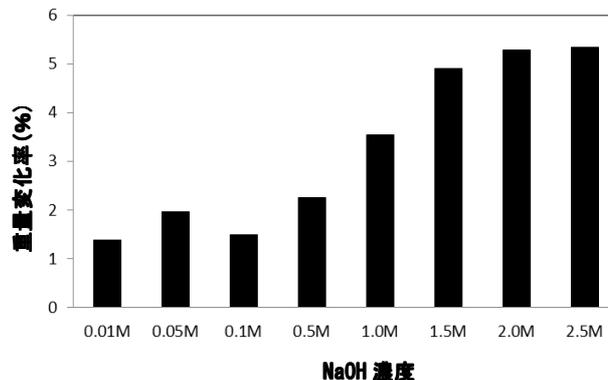


図 4 塩化シアヌル処理をほどこした絹布の重量変化

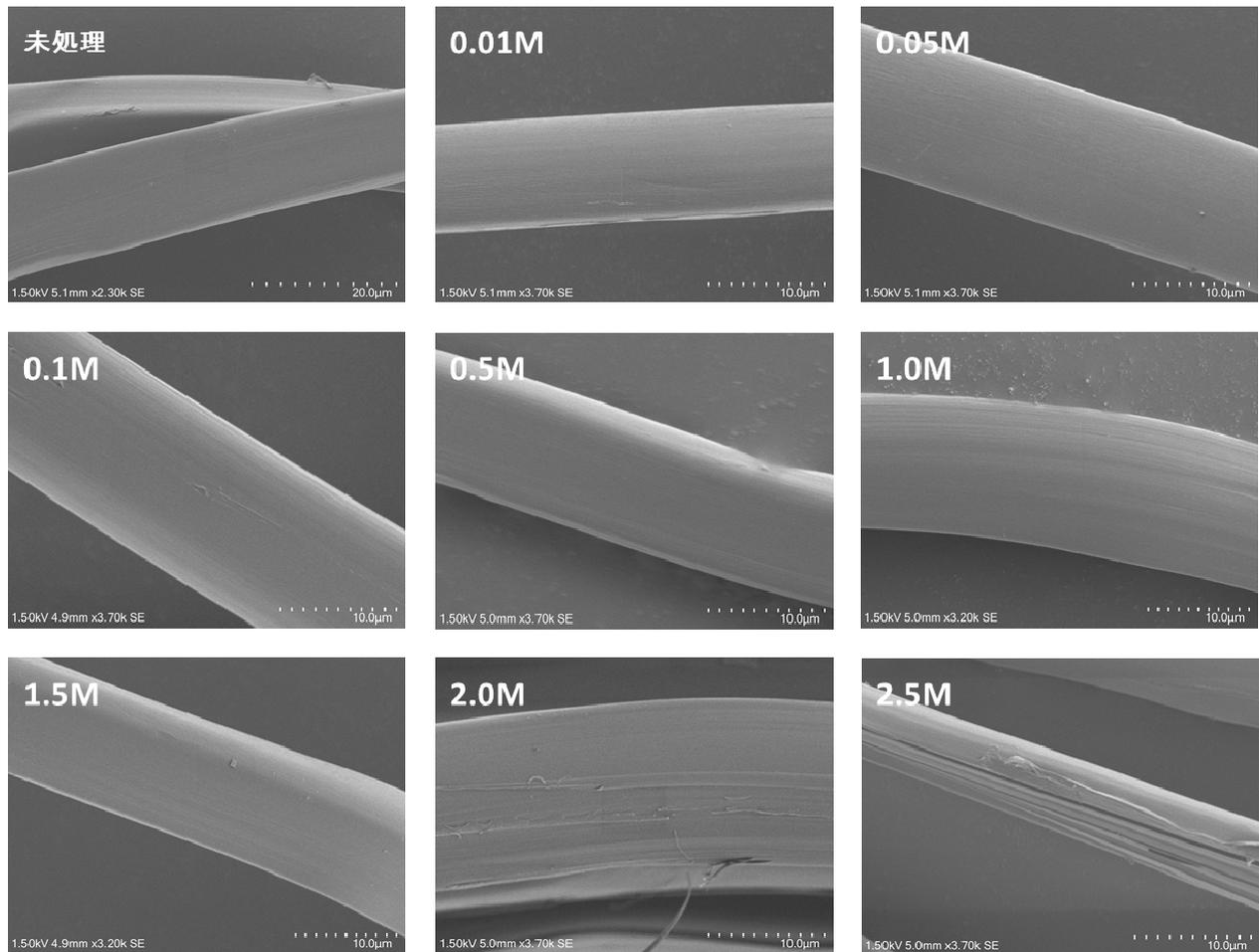


図5 塩化シアヌル処理をほどこした絹繊維の表面 SEM 写真

応量は濃度が高くなるにつれ増加する傾向が見られた。また、この時の重量変化を図4に示す。

FTIR-ATR スペクトルの結果と同様に水酸化ナトリウム濃度が高くなるにつれ重量は増えるが、その傾向は異なる様子が見られた。すなわち、1.5M までの濃度ではその濃度にしたがい反応塩化シアヌル量は増加傾向にあるが、2.0、および2.5M の濃度での反応量はほぼ1.5M のそれに等しい。これは、FTIR-ATR スペクトルの結果と一致しない。そこで、これらの塩化シアヌル処理絹布の繊維表面の観察を行った。その結果を図5に示す。1.5M までの濃度の水酸化ナトリウム水溶液で処理を行った塩化シアヌル処理繊維の繊維表面は、未処理繊維と同様の形態をなしていたが、2.0M、および2.5M の場合は繊維表面には縦筋やフィブリル化が生じ、アルカリによる加水分解を受けている様子が見られた。このことは、2.0M 以上の水酸化ナトリウム処理では、反応塩化シアヌル量は

増加しているが、アルカリ加水分解によって繊維重量が減少しているために、見かけの重量変化が小さいことを示唆している。したがって、塩化シアヌル処理におけるアニオン化処理の適正水酸化ナトリウム濃度は繊維にダメージをおよぼさない1.5M 以下であることがわかった。

次に、塩化シアヌル処理による絹布の風合いの

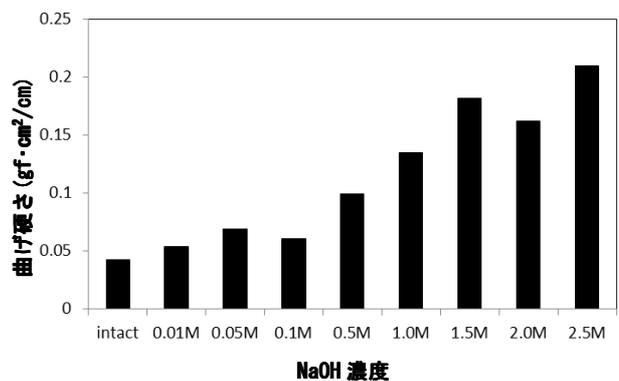


図6 塩化シアヌル処理をほどこした絹布の曲げ硬さ

表 1 塩化シアヌル-ステアリルアミン処理布の接触角測定結果

	接触角(°)	20.2秒後の液滴残存率(%)	残存液滴の接触角(°)
未処理	36.5	0	-
未処理+C ₁₈ H ₃₉ N	35.3	0	-
0.01M	116.8	33.3	36.7
0.05M	122.2	33.3	55.9
0.1M	114	0	-
0.5M	115.9	100	49.1
1.0M	123.1	66.7	52.9
1.5M	121.3	66.7	71.3
2.0M	125.4	50	55.4
2.5M	122.5	66.7	52.6

変化について KES-FB2 純曲げ試験を行い、曲げ硬さ B について評価を行った。その結果を図 6 に示す。

曲げ硬さについても FTIR スペクトルや重量変化と同様に、水酸化ナトリウム濃度が高くなるにつれ高い値になった。しかし、繊維表面に塩化シアヌルが導入されるにあたり、この値の変化は小さい方が望まれる。そこで、これらの活性化布にステアリルアミンによる撥水処理をほどこし、その撥水性によって、曲げ物性の変化が小さいながらも塩化シアヌルの導入の効果が十分に得られる条件について検討を行った。

前にも述べたように、塩化シアヌル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。そこで、固定化塩素と脂溶性アミノ基含有化合物であるステアリルアミンと活性化布を反応させ、その反応量を接触角測定により評価することとし、その結果を表 1 に示した。

表 1 より、ステアリルアミン処理をほどこすことによって、塩化シアヌル処理布には撥水性が付与されたことが明らかとなった。FTIR-ATR スペ

クトルでは、わずかな量しか反応していないと考えられていた 0.01M-水酸化ナトリウム処理であっても撥水性が付与された。液滴作製直後の接触角は水酸化ナトリウムの濃度に関わらずほぼ 120°を示したが、液滴を作製してから 20.2 秒後の液滴の残存率で違いが表れた。0.01~0.1M の水酸化ナトリウムで処理した塩化シアヌル-ステアリルアミン処理布は、20.2 秒後の液滴残存率が 0~33%であるが、0.5M 以上の水酸化ナトリウムで処理をした塩化シアヌル-ステアリルアミン処理布の残存率は 50~100%であった。また、20.2 秒後の残存液滴の接触角の結果も含め、0.5 以上の水酸化ナトリウム処理では、水酸化ナトリウムの濃度に関わらず、若干のばらつきはあるが、ほぼすべての試料の値が同程度となった。

4. 結論

シルクの繊維表面にある水酸基を利用して、塩化シアヌルを繊維表面に導入し繊維表面を活性化することを目的として、塩化シアヌル処理における繊維表面のアニオン化処理の水酸化ナトリウム濃度について検討を行った。その結果、塩化

シアヌルの反応量は多くなるが、2.0M 以上の水酸化ナトリウムでは繊維がアルカリ加水分解作用を受けることが明らかとなった。また、絹繊維表面に導入した塩化シアヌルにステアリルアミンを反応させた処理布の撥水性の評価から、液滴作製直後の撥水性は変わらないが、20.2 秒後の液滴残存率が 0.5M 以上の濃度の水酸化ナトリウム処理では向上し、ほぼ同じ値を示した。これと KES-FB2 による曲げ硬さの結果から、繊維物性の変化が最も小さく、繊維表面を活性化することのできる水酸化ナトリウムの濃度は、0.5M であるということが明らかとなった。

参考文献

- 1) 上甲恭平, 繊維機械学会誌 58, pp274-281 (2005)
- 2) 岡田倫子, 滋賀県東北部工業技術センター
平成 24 年度研究報告書 pp17-23
- 3) 皆川基, 絹の科学 pp140
- 4) 堀照夫, 笈田陽次, 平健次, 清水融, 繊維学会誌
32, T507-514 (1976)
- 5) P. E. Meier, and H. D. Weigmann. Textile Reaearch
Journal 43, 74-83 (1973)
- 6) 柴田佐和子, 上甲恭平, 繊維学会誌 69,
240-244(2013)
- 7) 祖父江寛, 斎藤吉民, 繊維学会誌 20, 23-27 (1960)

感性価値デザインの検討および提案（２）

－繊維産業感性価値開発支援事業－

繊維・高分子担当 山下誠児 岡田倫子

地場産業は、海外商品の流入、原材料の高騰などにより激しい価格競争にさらされている。地場産業の競争力強化には、機能や価格といった従来の価値に加え、新たな価値である「感性価値」の創造が有効である。ここでは、地場産業等地域の企業へのデザイン支援をとおして「感性価値」の創造について検討した。

1. はじめに

地場産業は、歴史、風土などを反映し、地域経済の基盤となってきた。バブル崩壊以降は長期間の景気低迷、低価格な海外商品の流入、生活様式の変化や原油、原材料の高騰により、厳しい状況が続いている。こうした中で、長年にわたり培ってきた技術や経験、信頼というものを活かし、新商品開発や新市場開拓に取り組む事業者が増えている。

経済産業省は、2007年にとりまとめた感性価値創造イニシアティブにおいて、日本の暮らしの向上と活力ある発展のためには、機能や価格といった従来のものづくりの価値に加え、新たな着眼点の価値の創造が必要であり、具体的に生活者の感性に働きかけ、感動や共感を得ることで顕在化する価値「感性価値」に着目することが有効であると述べている。

東北部工業技術センター（以下センター）では本事業において、浜縮緬工業協同組合が毎年開催している求評会への支援、繊維3産地が協力したファッションショーへの支援、彦根仏壇ナナプラスの新型仏壇開発へ支援し、これらの支援をとおして、「感性価値」の創造について検討したので報告する。

2. 浜縮緬工業協同組合の浜ちりめんストールの開発とPR

2. 1 経緯

浜縮緬工業協同組合は毎年京都で「浜ちりめん白生地求評展示会」を開催しており、そこでは白生地展示の他に、企画展示を行っている。

平成25年は融合をテーマに、浜ちりめんストールと後加工による新素材(反物)の提案を行った。

センターは、企画展示を実施する同組合青年部から要望を受け、青年部が開催する研究会への参加と、ちりめんストールの試作および後加工による新素材の開発について支援した。

2. 2 課題と対応

ちりめんは強撚の緯糸によるシボ（凸凹模様）がある白生地であり、目が詰まった重めの生地が高級といわれている。

ストールは一般的に柔らかく、透け感があり、目が粗く、軽い商品が多い。そのため、ちりめんのストールを試作するにあたり、いかに一般に好まれる要素を取り入れるかが課題となった。

最初に、これまで織ったちりめんの中でストールにできそうな素材を持ち寄り、市販のストールと比較検討の後、各社（7社）2点のストールを試作することに決定した。

センターでも2点の試作を行うとともに、企画展示におけるディスプレイ方法についてのアイデア提案を行った。

一方、後加工による新素材の開発については、湖東地域（彦根市や東近江市）の麻を加工している（株）大長の大橋氏から、セルロースの加工を応用したシルクの加工方法であるシルケット加工や擦れ防止加工、プリント、樹脂コーティング、箔転写、オパール加工などについて紹介された。

結果、青年部で7点を試作することになった。

2. 3 結果

このプロジェクトでは、主に数回の研究会参加と日常の相談による支援を行ってきた。

センター（繊維・高分子担当 岡田主任技師による）が試作したストールは、経糸に八丁撚糸を用い、二重織の技術を使った市松模様と、同じく経糸に八丁撚糸を用い、絡み織りの技術を使った、透け感とシャリ感のある織物に仕上がった。

また、展示方法については、平面の人型マネキンを提案し、図4のような企画展示が完成した。

求評展示会の来場者の反応を見ると、共感を得るところまで至っていないと感じたが、江戸時代から続く浜ちりめんの伝統技術と新アイテムを融合させた新製品の開発や、新しい加工技術と融合した新素材の提案は新規開拓の試みであり、今後も継続することで、共感を得られるようになると考えられた。



図1 研究会の様子



図2 大橋氏との勉強会



図3 センターが試作したストール（展示）



図4 企画展示の様子（ストール）



図5 展示のアイデアスケッチ



図6 企画転移の様子（後加工による新素材）

3. 繊維三産地の産産産プロジェクト

3. 1 経緯

滋賀県には、高島の綿織物産地、長浜の絹織物産地、湖東の麻織物産地があり、それぞれに高島織物工業協同組合、浜縮緬工業協同組合、湖東繊維工業協同組合の各産地組合がある。

この産産産プロジェクトは湖東繊維工業協同組合の呼びかけによって組織され、滋賀県の繊維力を3産地が協力してアピールし、アピール効果をたかめることが目的である。

平成25年10月に、中小企業団体中央会の全国大会が滋賀県で開催され、そこへ全国から3,000人の中小企業事業者が参加した。このプロジェクトでは、その全国大会で3産地合同のファッションショーを開催し、滋賀県の繊維力をアピールするとともに、3産地が協力して作成した商品を共同販売することとなった。

センターは、ファッションショーの舞台作成と、3産地が協力した商品開発についてのアドバイスを行った。

3. 2 課題と対応

ファッションショーの演出には、成安造形大学の田中秀彦助教にプロデュースを依頼した。

田中助教は、平成24年度に浜縮緬工業協同組合の開発した蛍光シルクのPRのためのパフォーマンスをプロデュースした際に受けた新聞各社

からの取材等において高く評価されている。

共同販売用の商品作りについては、スカーフやハンカチ、ポケットチーフ、風呂敷など、販売価格2,000円程度で、製造に手間がかからない商品を新規で制作し、商品バリエーションとして足りないところは、既存の商品で隙間を埋めることとした。

また、それら商品を販売するにあたり、3産地の連携を表現する共通マークを作成することとした。

3. 3 結果

田中助教のプロデュースにより20分のファッションショーのプログラムが完成した。構成は3部に分かれており、最初が湖東の麻織物産地、次に高島の綿織物産地、最後に長浜の絹織物産地が21名のモデルと衣装によって紹介された。舞台には3産地を代表する長さが10〜20mもある反物がいくつも天井からつり下げられ、その中心には200インチを超えるスクリーンを配置した。そのスクリーンには、各産地の特徴が紹介されたVTRが流れ、ショーのコンセプトを伝える役目を担った（ファッションショーに出演したモデルやVTR制作は、田中助教が持つネットワークにより集められた人材の協力を得た。衣装制作は成安造形大学の学生さんの協力によって制作）。

共同販売に使う共通マークは、琵琶湖を3産地が囲むようにデザインされ、また、ロゴを和風にすることで伝統のある産地を表現した。

準備した新商品はほぼ完売となったことから、ファッションショーと販売の組み合わせには、相乗効果があるとわかった。



図7 研究会の様子



図8 琵琶湖ホールの視察および設営



図9 つり下げた反物



図10 ファッションショー



図11 共通マーク

4. 彦根仏壇事業協同組合の柴+（ナナプラス）研究会への支援

4. 1 経緯

柴+（ナナプラス）は、生活様式にあった新しい仏壇について、仏壇のコンセプト形成、試作、展示会出展、販売をするために組織された研究会である。

平成25年度は、(財)伝統的工芸品産業振興協会の伝統的工芸品活用フォーラム事業の補助金支援、また、全国商工会連合会の地域力活用市場獲得等支援事業の補助金支援を活用して、新規商品開発と東京インターナショナルギフトショーへ出展した。

どちらの補助金もデザイナーと職人がペアになって商品を開発する事業であり、センターは商品開発のアドバイスと試作について支援をすることとなった。

4. 2 課題と対応

仏壇職人とデザイナーとの意思疎通がスムーズに進まないことが課題となり、成安造形大学の石川泰史准教授に全体の調整と統括をお願いした。

石川准教授は、この研究会が立ち上がった平成23年に学生による商品開発の指揮をとり、数点を商品にまで仕上げた経歴があり、彦根仏壇に詳しい方である。

商品開発の一部は、センターで図面の作成や、レーザー加工機による部品加工などの支援を行った。

また、本研究会には、工業技術総合センター(栗東市上砥山)も参加して支援してきた。具体的には、展示会で使用するパンフレット作成と、祈りの対象となる信楽焼の置物をデザインし、さらに、モダンな線香や和蠟燭を選定し、同時に展示することでを仏壇を引き立てる試みも行ったことを紹介しておく。

4. 3 結果

開発した商品を東京インターナショナルギフトショーおよび2k540へ出展を行い、少しずつではあるが、商談も実を結びはじめている。

しかし、デザイナーとの製品開発においては、中には、アイデアだしの段階で、意図しないデザインが提案され、計画通りに進まないなどで、試作を断念するなどの事例もあった。今後はデザイナー選択の時点からアドバイスや支援ができれば、このような事例は減少すると考えられた。



図 12 研究会の様子



図 13 3Dプリンタによる試作と商品



図 14 展示会の様子

5. まとめ

この3つの事例では、平成24年度と同様にデザイナーとして、時にはコーディネーターのように支援してきた。

地場産業の特徴や受け継がれてきた技術を感性価値として表現する試みだった。このような取り組みを重ねることで、感性価値の傾向が見えてくるのではと考えている。

感性価値によって地場産業の市場が大きくなって、活気であふれることを期待している。

謝辞

本事業に協力いただいた、成安造形大学の石川准教授、田中助教、浜縮緬工業協同組合、高島織物工業協同組合、彦根仏壇事業協同組合、産地企業および関係者の皆様方に感謝します。

参考文献

- 1) 山下誠児, 山田恵, 平成24年度滋賀県東北部工業技術センター研究報告書, p24-28
- 2) 滋賀県, 平成24年版滋賀県の商工業, p76-83
- 3) 経済産業省, 感性価値創造イニシアティブ 第四の価値軸の提案

超精密・微細切削加工技術の開発（第2報）

一 極小径エンドミル加工における各種切削条件の影響 一

機械・金属材料担当 今田 琢巳

滋賀県立大学 中川 平三郎

極小径エンドミルによる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。本年度においては、切削方向の違いによる側面切削現象への影響について検討した結果、ダウンカットに比べ、アップカット加工は、工具寿命が約1.3倍向上し、かつ、良好な平滑面を形成することが分かった。さらに、より実践的な切削手法である段切削における切削現象について検討した結果、底刃が切削初期段階で大きく損傷するため、加工面品質の悪化や工具寿命が短寿命化した。

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の進み、数100 μm 程度の微細金型が用いられている。将来的に微細金型は、3次元的な複雑形状化や、金型の長寿命化、低コスト化、短納期化などが求められている。

現状では、LIGAプロセス技術が応用されているが、大型装置で汎用性にかけるため、低コスト化など、将来ニーズへの対応が困難とされている。一方、切削加工は、複雑形状の加工が可能で、低コスト化や短納期化にも適しており、微細金型の製造技術として期待されている。しかし、直径1mm以下の極小径エンドミルが用いられるが、加工メカニズムが複雑であり、また、工具剛性が低く、工具たわみや切残しが発生し、寸法精度や形状精度が悪化する問題がある。そこで、我々は、極小径エンドミルの加工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。

これまでの研究で、逃げ面摩耗幅が約12 μm を超えると、切削現象が不安定となり、加工誤差が増大することを示した。また、前報では、ダウンカット加工において、切削速度の高速化により、工具寿命が向上し、加工誤差も減少することを示した。¹⁾²⁾³⁾⁴⁾

本報では、仕上げ面品質や工具寿命の更なる向

上を目的に、高切削速度の条件下において、切削方向の違いによる側面切削現象について検討する。また、より実践的な切削手法として、外周刃と底刃が切削に関与する段切削(肩切削とも称す)における切削現象についても検討を行う。

2. 実験内容

2.1 実験装置

実験では、超精密マシニングセンタ YMC325(安田工業社製)に、高速エアタービンスピンドル(大昭和精機社製)を取付け、切削工具には $\phi 0.5\text{mm}$ のTiSiNコーティング超硬スクエアエンドミル(2枚刃、ねじれ角 30°)を用いた。実験装置の概略図を図1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、摩耗用工作物はマシンテーブル上に固定した。⁴⁾

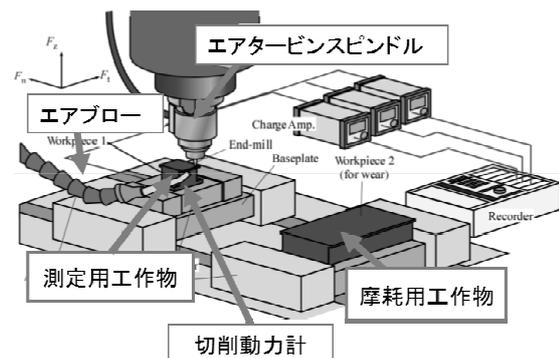
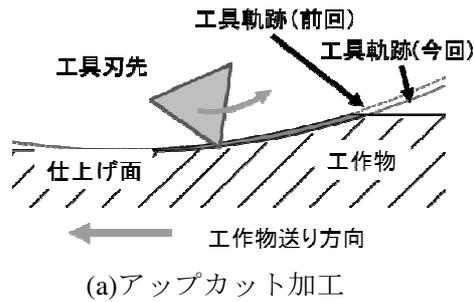
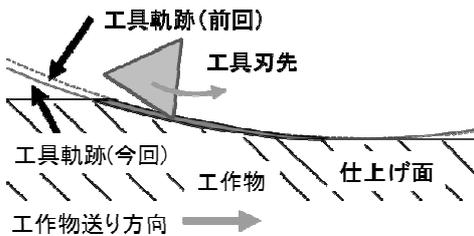


図1 実験装置の概略図

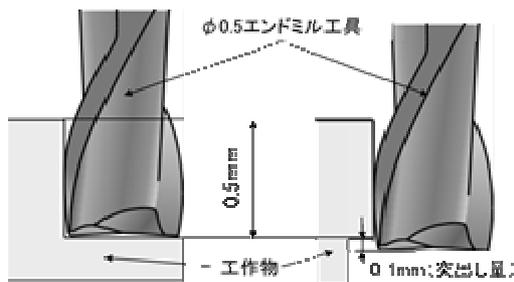


(a)アップカット加工



(b)ダウンカット加工

図2 各切削方向における加工形態



(a) 段切削モデル (b) 側面切削モデル

図3 工作物の形状と工具との干渉状態

2. 2 実験方法

2. 2. 1 実験方法（切削方向の影響）

切削方向による影響について検討を実施するため、アップカット加工及びダウンカット加工で実験を実施した。図2に各切削方向における加工形態を示す。図より、アップカット加工では、切削開始時は切りくず厚さが0から開始されるのに対し、ダウンカット加工では、切りくず厚さが厚い側から刃先が侵入している。表1に、実験で実施した加工条件を示す。また、被削材の形状は図3(b)に示すような、外周刃のみ切削に関与する側面切削モデルとした。実験では、摩耗用工作物を所定距離だけ切削し、工具を摩耗させた後、測定用工作物を切削し、定常切削時における切削抵抗の接線方向成分 F_t と法線方向成分 F_n を測定した。

表1 加工条件

主軸回転数 N_s min^{-1} (切削速度 m/min)	10,000 (15.7) 100,000 (157)
送り速度 $\mu\text{m/刃}$	5 (切削方向の比較) 15 (段切削の検討時)
半径方向切込み量 R_d μm	10
軸方向切込み量 A_d μm	500
切削方向	①アップカット ②ダウンカット
切削距離 L m	0~10
切削モデル	①側面切削 ②段切削
冷却方法	エアブロー
静的工具触れ量 μm	<2

2. 2. 2 実験方法（段切削の検討）

極小径エンドミルの加工現象は非常に複雑であるため、切削現象を単純化した側面切削モデルで検討を重ねてきたが、一般的な加工法とは異なっていた。そこで、図3(a)に示すような、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）における切削現象について検討を実施した。尚、送り速度を $15 \mu\text{m/刃}$ に変更した以外は、切削方向の影響の検討と同条件で実施した。

2. 3 各種測定方法

2. 3. 1 表面粗さ及び断面形状

定常加工面の表面粗さ及び断面形状の評価には、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、工具送り方向に測定した。工作物の断面形状は、工作物の上面を高さ方向の基準とし、工作物断面の輪郭線との交点を断面方向の基準値とした。また、加工表面の3D拡大表面像は、非接触3次元表面性状測定機タリサーフ CCI LITE（AMETEK 社製）を用いて評価した。

2. 3. 2 工具切れ刃の逃げ面摩耗幅

図4に工具切れ刃の逃げ面摩耗幅の測定方法を示す。工具摩耗量の測定は、Cs軸制御が可能な工作機械を用い、粗さ検出器を工具逃げ面に接触させながら、工具を一定角速度で回転し、刃先形状を測定した。刃先形状の測定は底刃より 0.1mm 毎に複数箇所測定し、平均逃げ面摩耗幅 $\overline{V_B}$ を求めた⁵⁾。

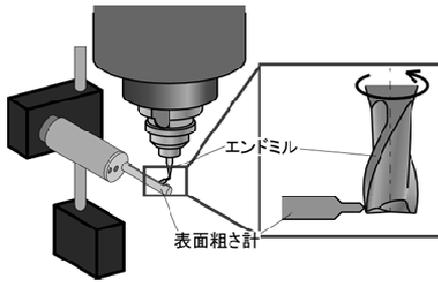


図4 工具切れ刃の逃げ面摩耗幅の測定

3. 実験結果および考察

3. 1 切削方向の違いによる影響

3. 1. 1 工具寿命への影響

切削距離 L と平均逃げ面摩耗幅 $\overline{V_B}$ との関係を図5に示す。なお、工具摩耗が進行し、加工が不安定になった領域は、破線で示している。図より、主軸回転数を $100,000\text{min}^{-1}$ に高速化することで、ダウンカットの場合と同様にアップカットでも、工具摩耗を大幅に抑制できており、速度効果を確認できた。また、 $\overline{V_B}$ が約 $12\mu\text{m}$ の時に工具寿命¹⁾と判断すると、主軸回転数が $100,000\text{min}^{-1}$ の場合、ダウンカットの工具寿命は約 6m 程度であるのに対し、アップカットの工具寿命は約 8m 程度と、工具寿命が約 1.3 倍に向上し、工具摩耗を抑制できることが分かる。

3. 1. 2 切削抵抗への影響

定常切削時の平均切削抵抗における法線方向成分 $\overline{F_n}$ と平均逃げ面摩耗幅 $\overline{V_B}$ との関係を、図6に示す。図より、法線方向成分 $\overline{F_n}$ は、ダウンカットに比べ、アップカットの方が低く推移している。また、逃げ面摩耗幅が約 $12\mu\text{m}$ 程度までは、緩やかに切削抵抗が上昇しているが、約 $12\mu\text{m}$ 以降は急激に切削抵抗が増大しており、加工が不安定となっていることが分かる。

3. 1. 3 仕上げ面品質への影響

図7に、主軸回転数 $100,000\text{min}^{-1}$ で切削距離 7m を切削後における加工面の SEM 写真を示す。また、図7には、3D 表面拡大像と切削送り方向の断面曲線を合わせて示す。図より、ダウンカット加工面では、約 $10\mu\text{m}$ の間隔(工具一回転分に相当)毎に、工具回転方向に材料が盛り上がった形状の

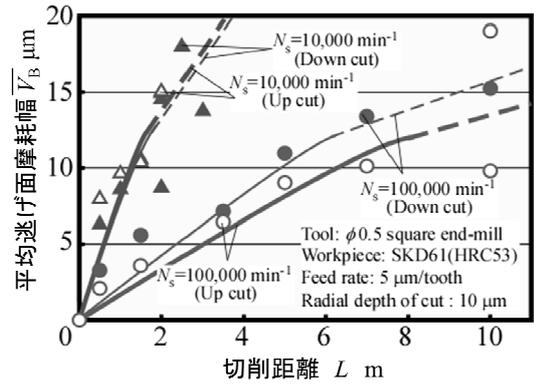


図5 工具摩耗時の逃げ面摩耗幅の推移

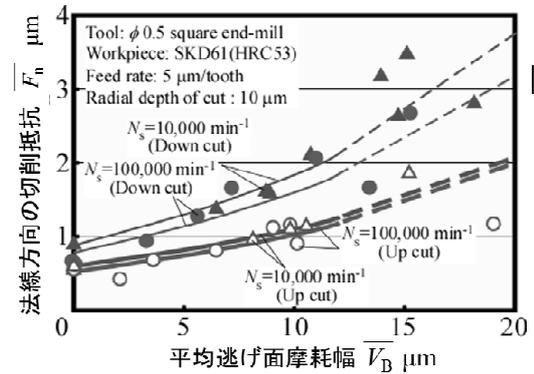
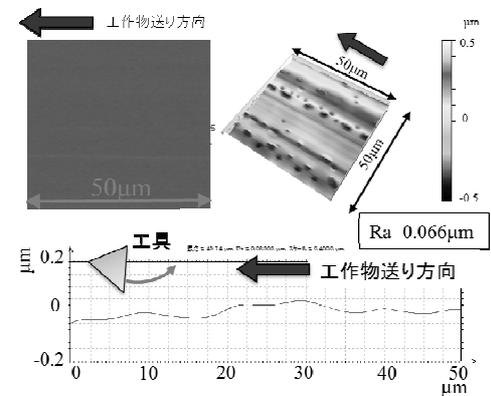
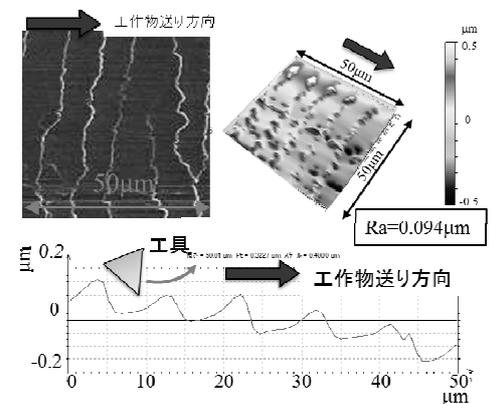


図6 切削抵抗の法線方向成分



(a)アップカット加工



(b)ダウンカット加工

図7 加工面のSEM写真及び断面プロファイル

切削痕が観察される。これは、工具刃先が工作物から離れる際に発生する加工バリが、加工面上に残存したものと考えられる。一方、アップカット加工面は、これらの切削痕は見られず、表面が平滑化していることがわかる。アップカットの場合、一回転前に創製された切削痕は次のときに削り取られる、あるいは押し潰されるため、平滑な仕上げ面を形成したと考えられる。ただし、アップカットは、工具送り方向のうねり成分が比較的大きい傾向が見られた。

3. 1. 4 切削方向の違いによる加工誤差

高速切削時において、切削方向の違いによる寸法誤差及び形状誤差を比較するため、摩耗用工作物($L=120\text{mm}$)を用いて、4パス加工した後の加工面が工作物上に残存させるように、4パス毎に切削距離を4mm短縮し、実験を行った。図8に、切削距離が0.1m、5.0m、9.0mの時に於ける、累積切残し量でオフセット後の工作物の断面形状を示す。尚、累積切残し量とは、理想的な加工位置(横軸がゼロの位置)と実際の加工面と加工誤差を測定した値である。図より、ダウンカットに比べ、アップカットの方が、寸法誤差が小さく、寸法精度が良好であることが分かった。これは、アップカットでは、仕上げ面を形成する時の切込み量が0であり、工具たわみが無い状態で切削が開始されるため、1パス毎の切残し量が少ないことや、工具刃先の摩耗量も比較的小さいためと考えられる。一方、ダウンカットは、法線方向の切削抵抗が大きく、工作物の弾性変形や工具たわみが増大し、切残しも増加するため、寸法誤差が悪化したと推察される²⁾。

3. 2 段切削モデルによる検討

3. 2. 1 外周刃の逃げ面摩耗の推移

図9に、段切削及び側面切削における外周刃の逃げ面摩耗幅の推移を示す。図より、段切削時における外周刃の逃げ面摩耗は、側面切削時と同程度で、側面切削時とほぼ同様に工具摩耗が進展することが分かる。

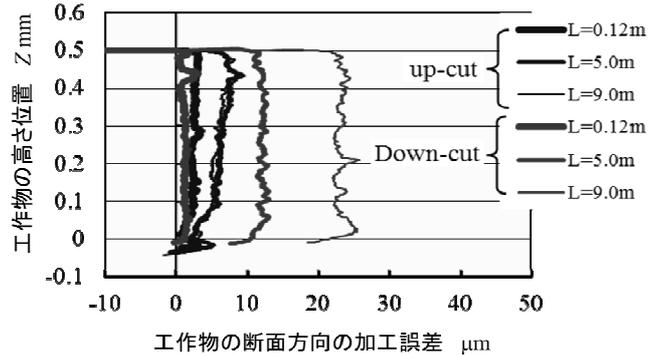


図8 寸法精度及び形状誤差

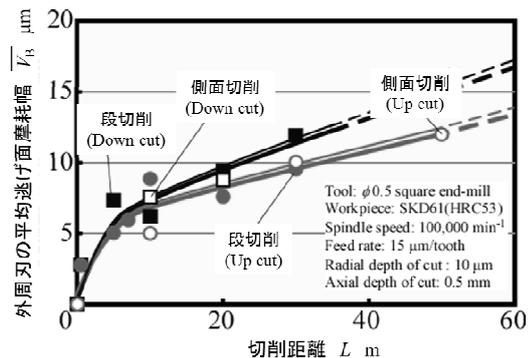
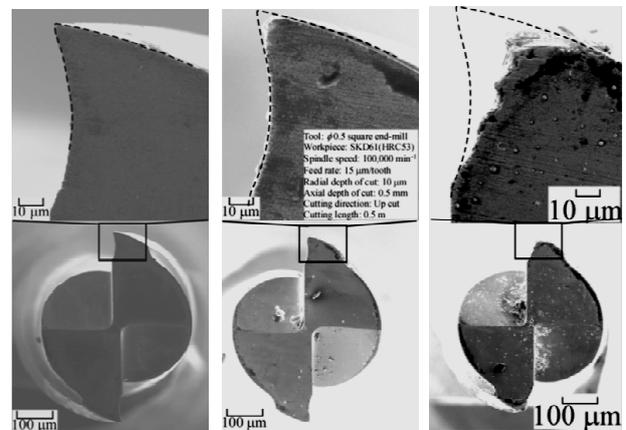


図9 段切削における外周刃の工具摩耗の推移



(a)新品時 (b) $L=0.5\text{m}$ (c) $L=5\text{m}$

図10 工具底刃のSEM写真

3. 2. 2 段切削時の工具底刃の損傷

図10に、段切削時における工具底刃のSEM写真を示す。図より、 $L=0.5\text{m}$ ($\overline{V_B}=2.8\mu\text{m}$)の時の底刃は、最大約 $6\mu\text{m}$ 程度、 $L=5\text{m}$ ($\overline{V_B}=5.1\mu\text{m}$)の時の底刃は、最大約 $55\mu\text{m}$ 程度、損傷しており、段切削では、切削初期段階から大きく損傷していることが分かる。工具底刃が損傷しやすい原因として、工具底刃は刃角が小さく刃先強度が低い事、

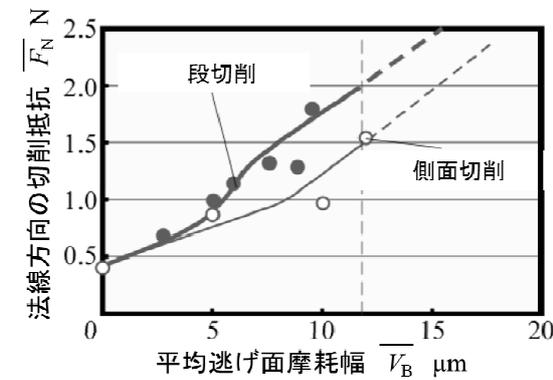
あるいは、工作物への切り込み時の衝撃を受けるためと考えられる。

3. 2. 3 切削抵抗の工具軸方向成分

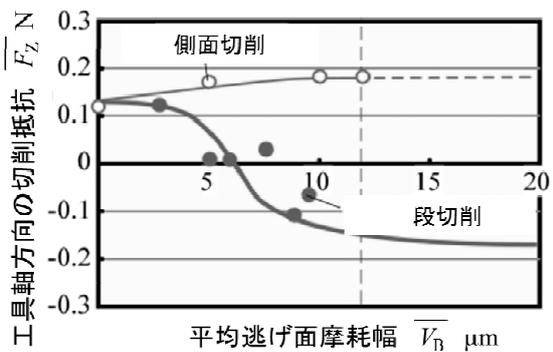
図 11 に、段切削時における切削抵抗の法線方向成分 $\overline{F_n}$ 及び工具軸方向成分 $\overline{F_z}$ を示す。図 11(a) より、切削抵抗の法線方向成分 $\overline{F_n}$ は、側面切削時に比べ、最大 30% 程度高くなった。また、図 11(b) より、段切削における $\overline{F_n}$ は、 $\overline{V_B}$ が約 $5\mu\text{m}$ を超えると、負の値（工具が工作物を押さえる向き）に変化した。段切削では、底刃の損傷が食いつきを悪化させ、ねじれ角を有する外周刃が工作物を押上げる力よりも、底刃が工作物を押付ける力が大きくなったと考えられる。

3. 2. 4 段切削時における加工面

図 12 に外周刃で形成した加工面の切削送り方向における表面粗さ R_z を示す。図より、段切削においては、 $\overline{V_B}$ が約 $5\mu\text{m}$ を超えると、表面粗さが急速に悪化している。これは、底刃の損傷の影響と一致し、底刃損傷の影響により、加工面の表面が悪化することが分かった。また、図 13 には、外周刃で形成した加工面の SEM 写真（反射電子像）



(a) 法線方向成分



(b) 工具軸方向成分

図 11 段切削時における切削抵抗

を示す。図より、段切削時において、切削初期では、工具軸方向に約 $30\mu\text{m}$ 間隔で切削痕が確認できるが、 $L=10\text{m}$ 時には、ツールマークが斜め方向に入っており、不安定な加工面が形成されている。これは、底刃損傷の影響により、動的な振動が加わり、加工面が悪化したと考えられる。

4. 結言

$\phi 0.5\text{mm}$ の極小径エンドミル加工において、各種切削条件について検討した結果、以下のことが明らかとなった。

(1) アップカット加工は、ダウンカット加工に比べ、工具寿命が約 1.3 倍と高寿命化し、かつ、平滑な仕上げ面が形成できる。

(2) 段切削においては、切削初期段階から底刃が大きく損傷する。その影響により、工具軸方向の切削抵抗が、工作物を押し付ける向きに変化し、加工面粗さの悪化や、工具が短寿命化した。

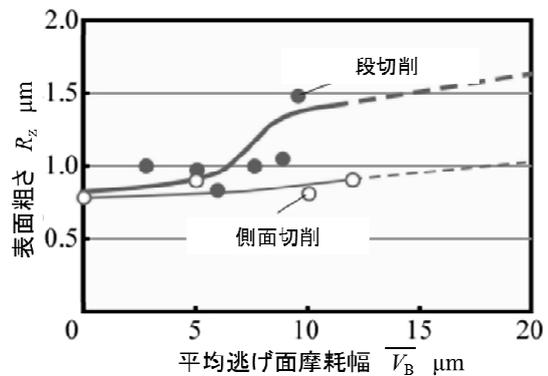
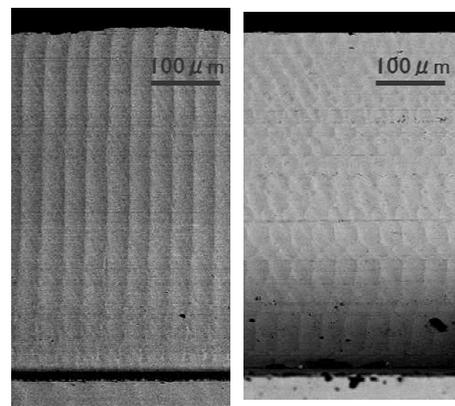


図 12 加工面の表面粗さ R_z



(a) 段切削 $L=0.5\text{m}$ (b) 段切削 $L=10\text{m}$

図 13 加工面の SEM 写真

謝辞

本研究に多大なるご指導・ご協力を賜りました滋賀県立大学の中川平三郎教授、小川圭二助教、滋賀県立大学大学院の児島ひとみ氏、日立ツール(株)木野晴喜氏に、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。

参考文献

- 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) 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

- 6)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

- 7)藤井義也ほか:切削中におけるエンドミルの挙動と加工精度との関係(第1報), 精密機械, 43 巻 7 号, (1977), P43-49

- 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

流体解析によるウォータジェット加工の高度化に関する研究（1）

－ 解析環境の構築と実証方法の検討 －

機械・金属材料担当 深尾 典久

近年、難加工材への対応や加工品質の要求向上の観点からウォータジェット（WJ）を用いた切断加工への関心が高まっている。WJ切断加工はノズルから高速で噴射する水流で対象物を切断する加工法で、難削材への適用が可能で加工品質が良いなどの利点がある。その反面、加工コストが高く加工の高速化が求められている。その観点に立ち本研究では、コンピュータ解析を利用しノズル形状を最適化することで加工速度の向上を目指す。初年度である本年度は、解析環境の構築と実証方法の検討を行った。

1. はじめに

最新の旅客機ボーイング 787 において重量比 50% 以上の構造部材に炭素繊維強化プラスチック（CFRP）が採用されたことからわかるように、近年、従来の機械加工では加工の難しい新規材料の工業応用が急速に進んでいる。それに伴い、切断加工法としてのウォータジェット（WJ）への関心が高まっている。

WJ切断加工はポンプで高圧に加圧した水をノズルから対象物に向けて噴射し切断する加工法で、「対象物への入熱が非常に少なく熱影響が軽微である」「チタン合金、セラミックスなど難削材についても適用が可能である」「FRP などの複合材料において層間剥離が発生しにくい、また有害な粉塵が発生しない」「加工品質が良い」などの長所があり航空機部材などの高付加価値製品の製造において広く用いられる。その反面さらなる用途拡大のためには、「設備が高価である」「切断速度が遅い」などの問題を克服する必要がある。

WJ切断装置製造コストの過半を占める高圧ポンプの価格は吐出圧力に依存する。したがって、吐出圧力あたりの加工能率を向上させることが有効であるが、そのためのパラメータ設定は経験に依存している。

そこで本研究では流体シミュレーションを行う事で、図1に示すWJノズルの内径や形状、ノズ

ルと対象物とのスタンドオフ距離や噴射角度などの加工パラメータが加工性能に与える影響を評価すると共に最適なパラメータを見いだす。また、高圧ポンプを用いた確認噴射実験により流体シミュレーションの有効性を確認する。

初年度である本年度は、解析環境を構築すると共にWJノズルのモデルを作成し、二次元（軸対称モデル）および三次元の流体解析を行うことで、ノズルの長さおよびWJ流速の水流に与える影響についての比較を行った。

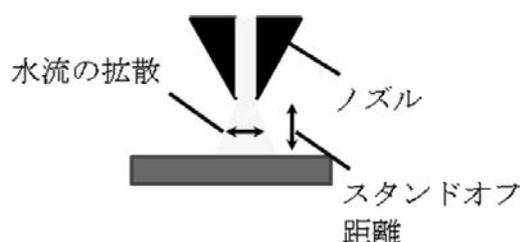


図1 WJノズル

2. 解析環境

本研究では、CAE ソフトウェアに DECXS2012 forOpenFOAM2.1x¹⁾を用いる。これは、Linux OS 上で動作する流体解析ツールボックス OpenFOAM²⁾、モデラ Blender、ビュー Paraview などからなるパッケージソフトウェアであり、いずれも GPL(GNU General Public License)などで提供

されるオープンソースのソフトウェアである。

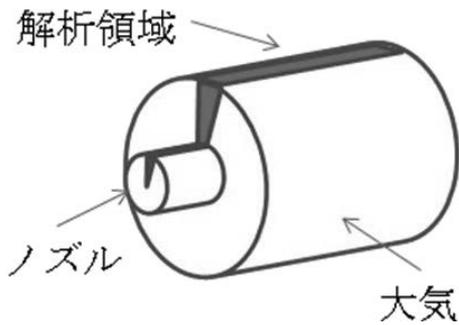


図2 解析モデル

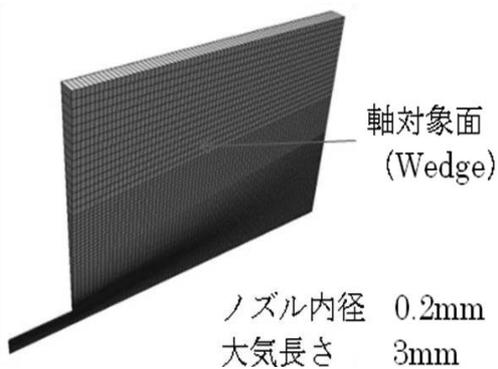


図3 解析領域

3. 二次元解析

本節では、円筒ノズルのWJ噴射について、図2のような円筒モデルを用いて解析を行う。図中小径の円筒がノズル、大径の円筒がWJの噴射される空間である。形状の各寸法は以下の通りである。

- ノズル内径 0.2mm
- ノズル長さ 0.2mm~2mm
- 噴射空間直径 3mm
- 噴射空間長さ 3mm

解析領域は色づけしたくさび形の空間であり解析領域の放射方向両端面は軸対称面として設定する。なお、WJ噴射方向をX軸、ノズル先端部を原点とした。解析領域のメッシュを図3に、OpenFOAMの解析設定を表1に示す。

表1 解析設定

Turbulence Model	LES (oneEqEddy)
Solver	interFoam
Max Courant Number	0.5

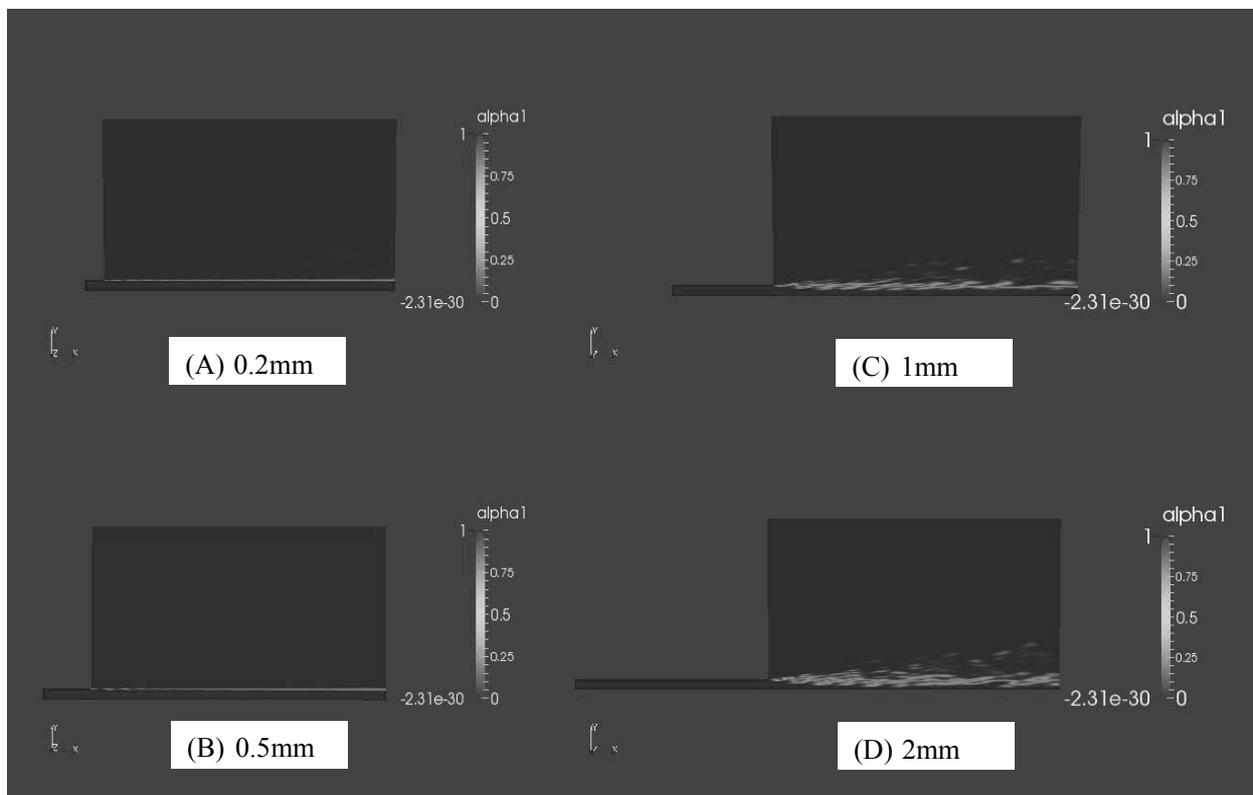


図4 ノズル長さの比較 (流速 1000m/sec)

3-1. ノズル長さの比較

流速を 1000m/sec、ノズル長さを(A) 0.2mm、(B)0.5mm、(C)1mm、(D)2mm とした場合の解析結果を図 4 に示す。図の濃淡は、水および空気の層を表す。この結果からは、ノズルの長さが短い(A)(B)の場合、W J 水流は拡散せずほぼ直線に噴射されるのに対し、(C)(D)では長さが増すに従い水流は拡散し水しぶきが発生することがわかる。

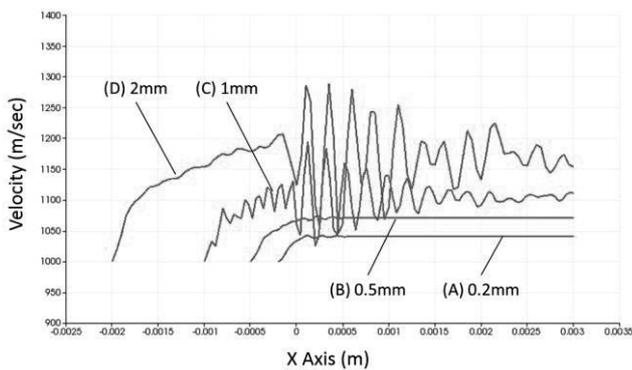


図 5 ノズル長さの違いによる中心速度
(流速 1000m/sec)

ノズル中心軸上のW J 噴射方向 (X 軸) に沿っ

た速度を図 5 に示す。なお、X 軸原点はノズル先端とした。いずれの条件においても、ノズル入り口で 1000m/sec の流速は、X=0m のノズル先端に向けて速度上昇を伴いながら移動し、大気中に噴射されることがわかる。これは、ノズル壁近傍での流速が遅いため中心軸上では流速が上昇することによるものである。ノズルでの速度上昇は、ノズルが長くなるほど大きくなった。また速度変化は、水流が拡散しない条件(A)(B)では一様であるのに対し、水流が拡散する条件(C)(D)では振動性となった。

3-2. 流速の比較

前節ではノズル長さが水流に与える影響を取り扱ったが、本節では、流速が水流に与える影響を取り扱う。ノズル長さを前節において最も長い条件(D)と同じ 2mm とし、流速 (a)10m/sec、(b)100m/sec、(c)1000m/sec、(d)10000m/sec の 4 ケースについての解析を行った。解析結果を図 6 に示す。

この結果、最も流速が遅い(a)10m/sec の場合に

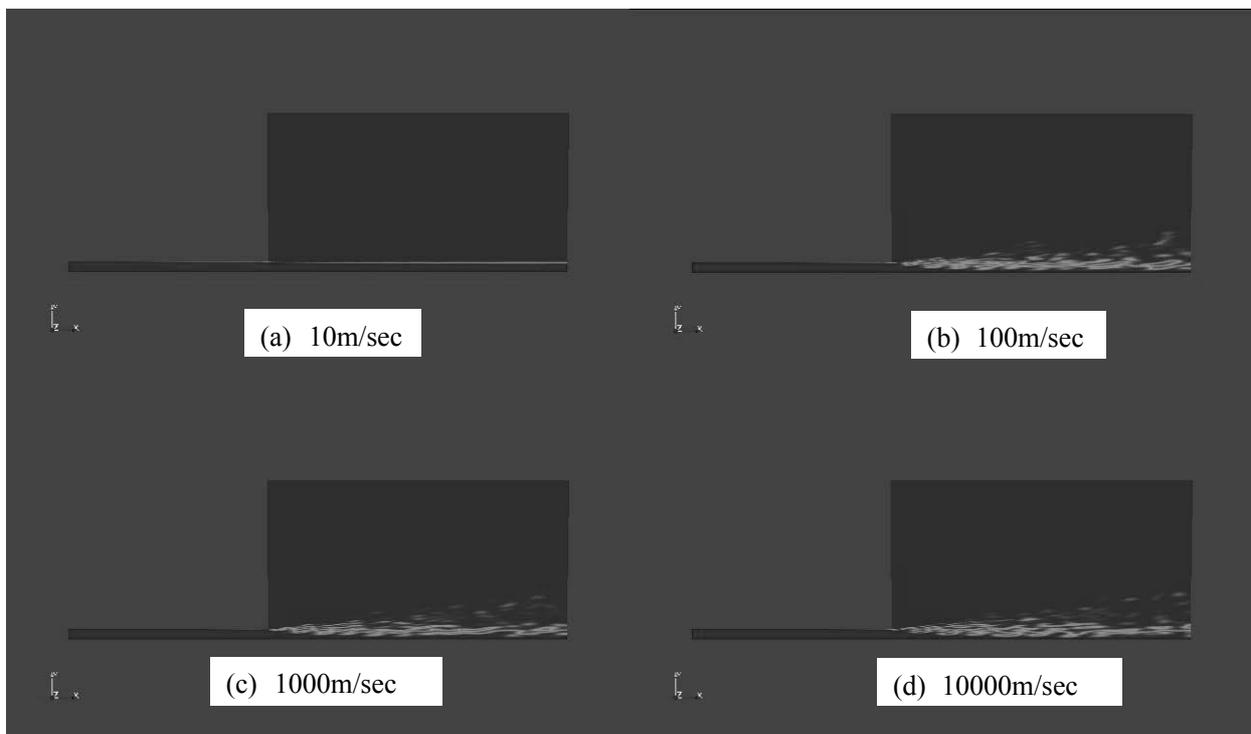


図 6 流速の比較 (ノズル長さ 2mm)

は水流が拡散せずほぼ直線に噴射されたのに対し、速度が高い(b)(c)(d)の場合には、前節(C)(D)と同様に水流が拡散した。特に(c)と(d)では速度が10倍異なるが水流の拡散に大きな違いはなかった。

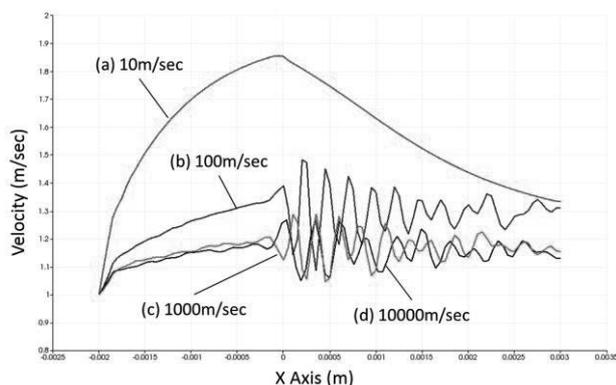


図7 流速の違いによる中心速度
(ノズル長さ 2mm)

前節と同様にノズル中心軸上のW J噴射方向(X軸)に沿った流速変化の比較を行う。ここでは、各条件のノズル入り口速度が10m/secから10000m/secと異なるため、速度の指標として速度をノズル入り口速度で除した相対速度を用いる。(a)から(d)の各条件の結果を図7に示す。

前節の結果と同様、ノズル内で中心軸上の速度は増加するが、増加の割合は、速度が遅いほど、すなわち水流が拡散しない条件であるほど大きか

った。また、図6においても差が見られなかった条件(c)と(d)では、速度増加の割合にも差が見られなかった。さらに、水流が拡散しない条件(a)では速度変化が一樣であるのに対して、拡散する条件(c)(d)(e)では振動性となった。

3-3. 考察

円筒管のレイノルズ数 Re は次式で与えられる。

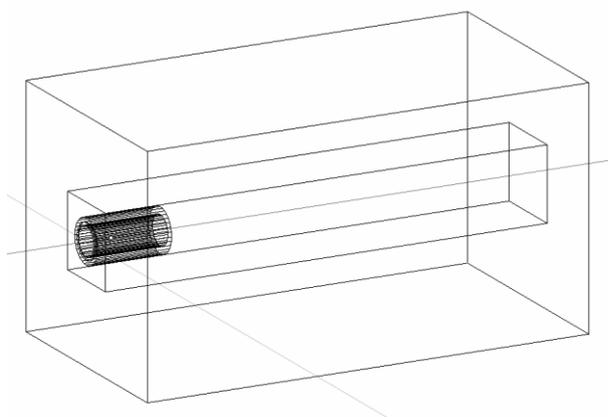
$$Re = U \cdot d / \nu$$

ここで、 U : 流速(m/sec), d : 管内径(m),
 ν : 動粘性係数(m²/sec)

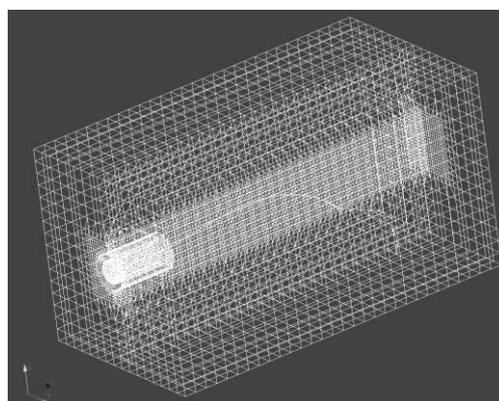
円筒管において、 $Re < 2300$ では水流は層流となるが 2300 以上では乱流が発生し始めることが知られている。水の場合 $\nu = 1.004 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{sec}$ であり、本解析モデルでは $d = 0.2 \times 10^{-3} \text{ m}$ であることから、 $Re = 2000$ となる流速 U は約 10 m/sec である。

前節 3-2 の流速比較における(a)流速 10m/sec で水流が拡散しなかったのは層流条件であったためであると考えられる。

一方 3-1 節ノズル長さ比較(流速 1000m/sec)においては、 $Re = 2 \times 10^5$ で乱流条件となるが、管路内で乱流が発生するには一定の長さが必要であることが知られる³⁾。本解析において(A)では拡散が発生しなかったのは、その長さに達しなかったためであると考えられる。

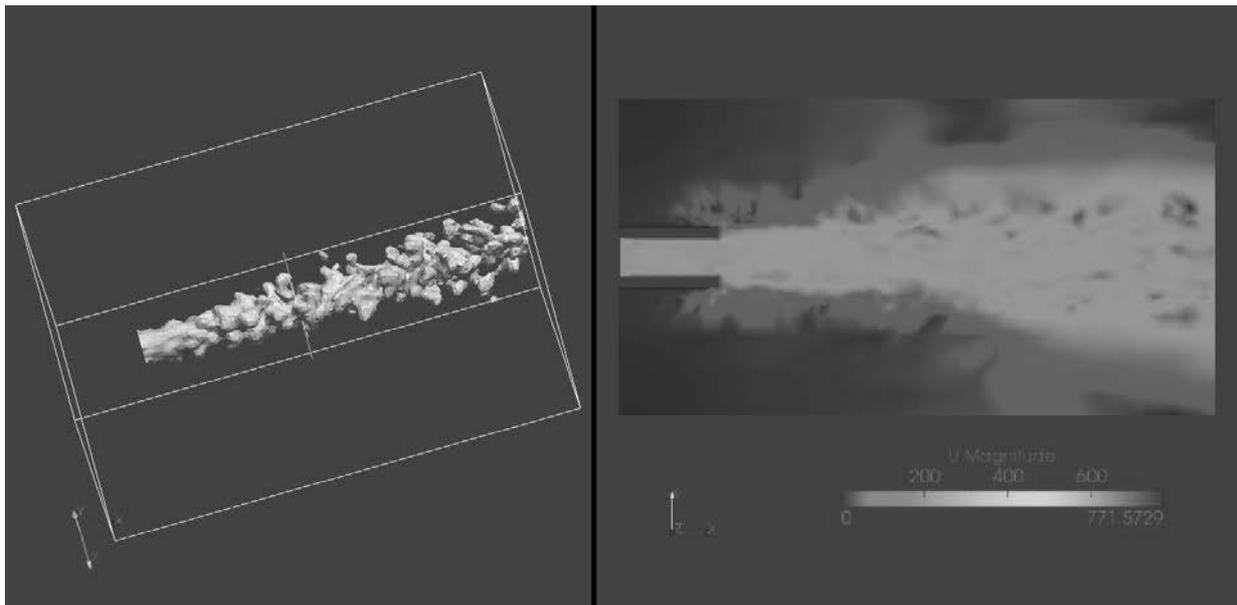


解析領域



解析メッシュ

図8 解析モデル



ウォータージェット水流

ウォータージェット流速

図9 三次元解析結果

4. 三次元解析

前節で行った軸対称モデルによる二次元解析は計算負荷が小さく簡便である反面、軸対称でない複雑な形状や軸方向以外の重力の影響を取り扱うことができない。そこで本節では三次元モデルに基づく解析を行った。

本解析での解析モデルを図8に示す。ノズル内径は前節と同じ 0.2mm としノズル長さは 0.5mm とした。解析空間は噴射方向 3mm、その他の方向 1.6mm×1.6mm の直方体とし、その中央部分 3mm×0.5mm×0.5mm を解析メッシュが細かい細分化領域とした。

流速 500m/sec での解析結果を図9に示す。図中左は空気/水境界面の3次元表示、右は噴射方向断面の流速表示である。この結果から、本条件においてWJ水流は拡散し噴射されていることが解る。

5. まとめ

本研究は、WJ加工における最適条件を流体シミュレーションにより見いだすことを目的とする。本年度は、円筒ノズルにおける流体解析を行うことで、ノズルの長さ、流速が水流の拡散に影響を与える結果を得た。

今後は、テーパやオリフィスなど円筒以外のノズルの形状を解析すると共に、実流試験による検証を行う予定である。

参考文献

- 1) <http://dexcs.gifu-nct.ac.jp/>
DEXCS Official Page
- 2) <http://www.openfoam.com/>
OpenFOAM The opensource CFD toolbox
- 3) 小林敏雄他：流れの可視化ハンドブック，朝倉書店（2003）

工具や金型向け新超硬材料の開発

—超硬材料と異種金属との接合技術に関する検討—

機械・金属材料担当 斧 督人

パンチングメタル加工において多用されるパンチにおいて、工具の長寿命化を図った高速度鋼 SKH 材や超硬合金は、耐摩耗性の向上が図られていて経済性に優れるが、高硬度であるためにパンチ形状の不自由さが高く、結果、合金工具鋼 SKD 材に置き換わるまでには至っていない。そのため、SKD 材の先端に超硬合金などの耐摩耗性に優れた材料を接合する手法が、主にろう付により実施されている。しかしながら、ろう付は安価である反面、接合部の強度や使用温度などに問題を残している。

そこで本課題では、短時間での接合が期待できる放電プラズマ焼結 (SPS) 手法を応用した拡散接合を用いて、合金工具鋼 SKD 材と超硬合金との直接接合やインサート金属挿入による拡散接合を試みた。このような短時間での拡散接合技術が実用に供されれば、高い形状自由度と長寿命化が図られた工具が実用可能となるため、国内加工業の競争力強化につながる。

1. はじめに

例えばステンレス製パンチングメタルの加工においては、つば付きパンチが用いられる。このようなパンチ用途の材料としては、SKD11 などの合金工具鋼、SKH51 などの高速度工具鋼、SKH40 などの粉末高速度工具鋼、そして V30 などの超硬合金が挙げられる。一般的には安価な合金工具鋼 SKD 材が多用されているが、耐摩耗性に劣るという問題を常に抱えている。一方、工具の長寿命化を図った高速度鋼 SKH 材や超硬合金は、耐摩耗性の向上が図られていて経済性 (寿命/コスト) に優れるが、高硬度であるためにパンチ形状加工の際の加工コストが高く、結果、合金工具鋼 SKD 材に置き換わるまでには至っていない。

このため、例えば、安価で加工しやすい SKD 材の先端に超硬合金などの耐摩耗性に優れた材料を接合する手法が、主にろう付により実施されている。しかしながら、ろう付は安価である反面、接合部の強度 (例えば鉄/超硬系で 150~180MPa 程度^①) や使用温度などに問題を残している。これに対して、近年各分野でさかんに利用されつつある拡散接合手法^②や、放電プラズマ焼結法を利

用した傾斜機能材料としての接合手法が検討されている。しかし、接合時間の長時間化や中間層粉末の配合検討など、簡易的接合手法としては課題が残る。

そこで本研究では、短時間での接合が期待できる放電プラズマ焼結 (SPS) 手法を応用した拡散接合を用いて、合金工具鋼 SKD 材と超硬合金との直接接合やインサート金属挿入による拡散接合を試みた。

2. 実験方法

2. 1 使用材料および形状

接合試料である超硬合金および工具鋼は、それぞれ規格品である V30 (φ20mm) および SKD11 (φ19mm) の丸棒試験片を用いた。V30 および SKD11 丸棒から、各々長さ 10mm および 25mm を切り出し、接合面は#1200 番で研磨鏡面出しを行った。

得られた試験片を直接もしくはインサート金属を挿入して接合した。インサート金属は、延性に富み固相拡散接合が期待できる純ニッケル箔 (ニラコ製 厚み 0.05mm、純度 99%) を用いた。

2. 2 焼結および評価方法

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に接合手法および接合装置の概略図を示す。丸棒試料を重ね合わせ、黒鉛ダイを使用せずφ20mm 黒鉛パンチのみを用いて接合を行った。接合温度は放射温度計を用いて SKD11 側で測定制御した。接合は、圧力 30MPa、昇温速度 50°C/min、温度保持時間 0~15min とし、温度 900~1000°C の範囲で真空中にて行った。なお、残留応力を緩和させるために、接合温度保持後は 15°C/min の速度で徐冷した。

接合強度は、接合試料を適切な治具を用いてチャックし、精密引張試験装置（島津製作所製 AG-250kN）を用いて測定した。

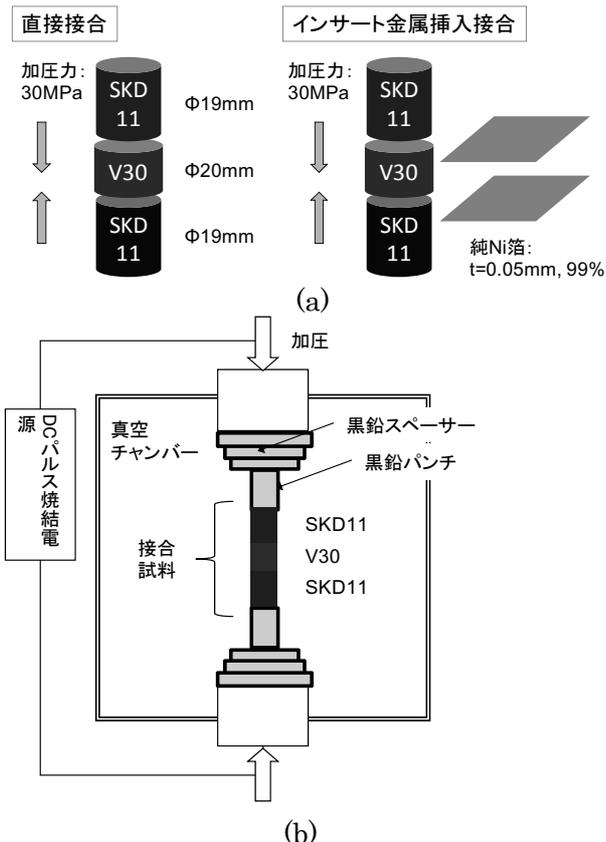


図1 接合手法概略 (a) 接合試料 (b) SPS 接合装置

図2にインサート金属を挿入しない直接接合の場合の、各温度における接合保持時間と引張強度の関係を示す。各温度ともに保持時間に関係なく、約 60MPa の引張強度を有していた。また、破断は全て V30 と SKD11 の界面から起こっていた。このように、直接接合の場合においてもある程度の接合強度を有するまで異種材料同士の接合はされていることが明らかとなったが、ろう付け接合強度と比較すると、明らかに強度不足であった。

そこで、接合破断後の超硬材料 V30 側の接合面を XRD 分析した。図3に解析結果を示す。

各温度共に、WCやCoのピークの他に、 W_2Co_4C や W_3Co_3C 等に代表されるタングステンの η 相が発現していることが明らかとなった。このため、この脆弱な η 相生成が接合強度の低下に繋がったと考えられる。

以上のように、超硬材料 V30 と工具鋼 SKD11 を直接接合した場合、接合可能ではあるが接合強度面で不安が残ることが明らかとなった。

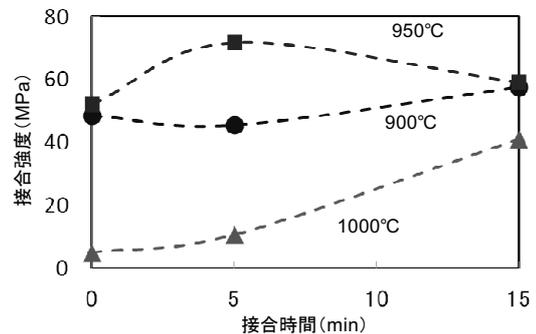


図2 直接接合における接合強度および接合温度と時間の影響

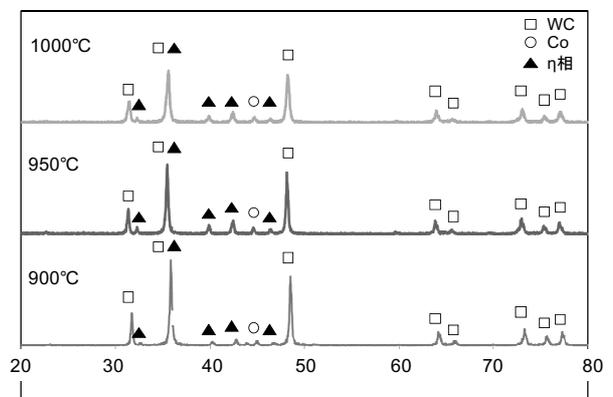


図3 直接接合における超硬合金/工具鋼界面の XRD 解析結果

3. 結果

3. 1 直接接合における接合強度と界面状態

3. 2 インサート金属挿入における接合強度におよぼす接合温度の影響と接合界面状態

図4にインサート金属としてNi箔を挿入した試料の接合強度におよぼす接合温度の影響を示す。併せて、前節で検討した直接接合手法での接合強度も示す。保持時間は全て5minとした試験結果である。図4で明らかなように、Ni箔を接合界面に挟み込むことで、接合強度は大幅に向上した。また、接合温度上昇と共に強度も向上した。接合破断は全て超硬合金V30とNi箔の界面であった。

図5に最大の接合強度約280MPaを有した試料(接合条件：接合温度1000℃、保持時間5min)の接合部のSEM/EPMAによる観察分析結果を示す。この図から、工具鋼SKD11とNi箔界面はFeとNiが相互に拡散された拡散接合状態であることが分かる。また、Ni箔と超硬合金V30はNiとCoが優先的に拡散されており、NiとWは殆ど相互拡散されていないことが分かった。このように、インサート金属Ni箔を挿入した場合、Niが各々の試料に相互拡散し、強固な接合に繋がったものと考えられる。

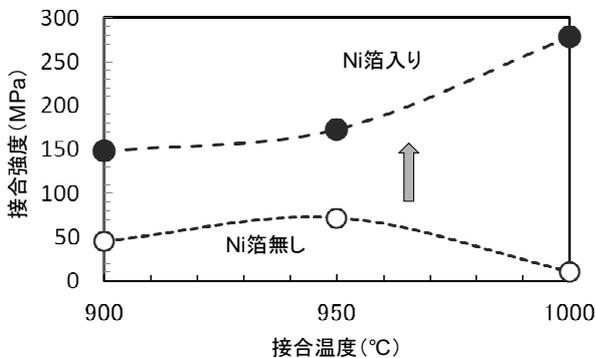


図4 接合強度におよぼすインサート金属Ni箔挿入の影響(温度依存性)

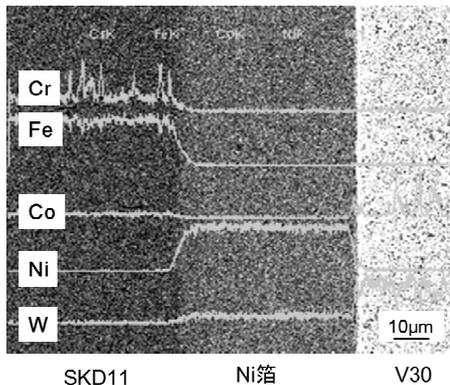


図5 工具鋼/Ni箔/超硬合金の接合界面状態

3. 3 インサート金属挿入における接合強度におよぼす接合時間の影響と接合界面状態

前項に記したように、インサート金属Ni箔を挿入した接合に関して、接合温度の上昇と共に接合強度は向上した。そこで、接合強度におよぼす接合時間の影響についても検討した。図6に、接合時間5minにおいて最大の接合強度280MPaを有していた接合温度1000℃における、接合強度におよぼす接合時間の影響について示す。接合時間0minおよび5minに着目すると、接合強度は時間依存の可能性が考えられるが、15minでは接合強度上昇に繋がらず5minと比較すると約40%強度が低下した。

図7に接合強度が低下した試料(接合条件：接合温度1000℃、接合時間15min)および最大の接合強度約280MPaを有した試料(接合条件：接合温度1000℃、保持時間5min)の接合破断部のSEM/EPMAによる観察分析結果を示す。これまでに述べたように、全ての破断は超硬合金V30とNi箔界面で起こった。前項に記したように、工具鋼SKD11とNi箔界面はFeとNiが相互に拡散された拡散接合状態であった。ただし、Ni箔の厚みに着目すると、SEM観察結果およびEPMA分析結果より、強度低下が起こった長時間接合試料(接合条件：接合温度1000℃、接合時間15min)のNi箔厚みは約100µmと接合前や他条件接合試料の約2倍であった。これは、SKD11中のFeがNi箔中に固相拡散したことによる膨張もさることながら、接合強度試験中にインサート金属であるNi箔が引っ張られたことによる伸びも考えられる。

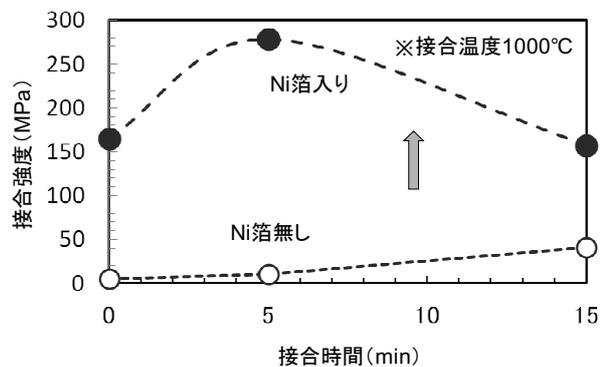


図6 接合強度におよぼすインサート金属Ni箔挿入の影響(時間依存性)

なお、図 7 (b) のように長時間保持された場合の界面においては、Ni 箔と超硬 V30 界面において顕著に凹凸した曲線状の痕跡が認められた。このような長時間接合の場合での Ni 箔と超合金界面の凹凸は別手法による拡散接合でも確認されており、本研究においては、強度低下の一因になった可能性も考えられる。

また、接合破断面である超合金と Ni 箔界面には、 η 相の析出は認められなかった。

3. 4 インサート金属の硬度におよぼす接合温度と接合時間の影響

接合界面近傍に生じる残留応力の軽減がインサート金属 Ni 箔を挿入することで期待される。そこで、図 8 に接合後のインサート金属 Ni 箔のビッカース硬度におよぼす接合温度および接合時間の影響について示す。

接合温度 900℃ と 950℃ における Ni 箔のビッカース硬度に着目すると、接合温度上昇により Ni 箔硬度は低下し、それに伴い接合強度も向上した。しかし、接合温度 1000℃ においては Ni 箔硬度が低下することなく、接合強度は大幅に向上した。これにより、接合温度 1000℃ においては、残留応力の緩和現象よりも拡散現象が接合強度の向上に大きく寄与していたことが分かる。

また、図 8 (b) に示すように、接合時に接合温度で保持を行った場合は、Ni 箔硬度が低下していることから残留応力の緩和現象が生じていることが分かる。しかし、長時間保持 (保持時間 15min) の場合は残留応力の緩和に関わらず接合強度低下を引き起こしており、それは前項で検討した通りである。

4. 結言

パンチ工具用途などで用いられている超合金と合金工具鋼のろう付接合よりも高い接合強度や耐熱性が期待される拡散接合を試みるために、短時間での接合が期待できる放電プラズマ焼結 (SPS) 手法を応用して、合金工具鋼 SKD 材と超合金との直接接合やインサート金属挿入による拡散接合を試みた。

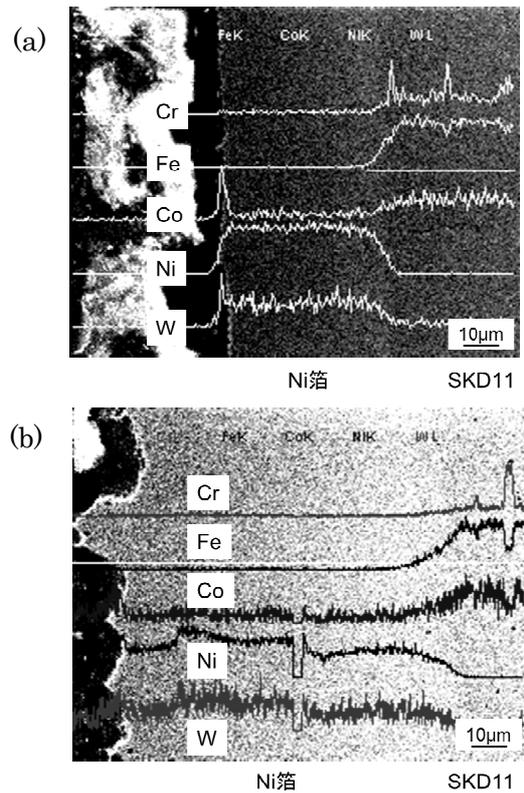


図 7 Ni 箔/工具鋼接合界面状態 (接合温度 1000℃) (a)保持時間 5min (b) 保持時間 15min

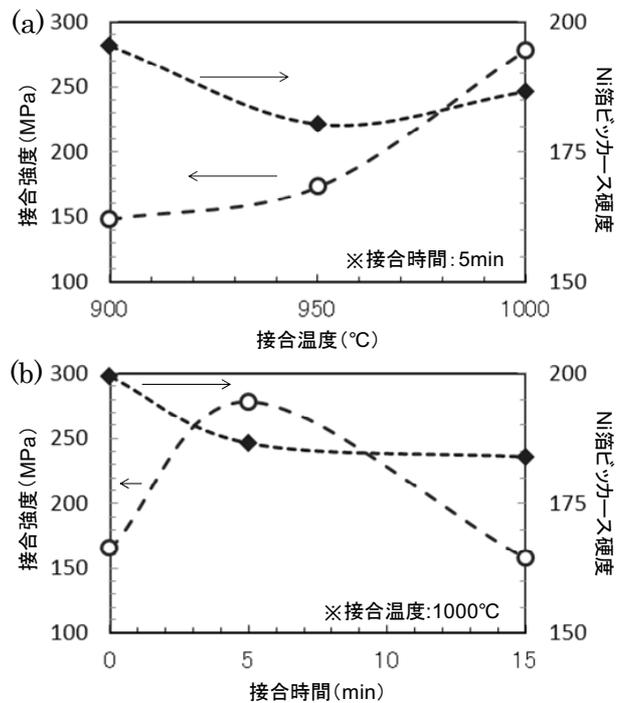


図 8 インサート金属 Ni 箔硬度および接合強度におよぼす(a)接合温度と(b)接合時間の影響

(1) 超硬合金と合金工具鋼の直接接合においては接合可能であったが、接合強度はろう付接合よりも低い値であった。これは、接合界面の XRD 解析より、超硬合金側の接合界面近傍に脆弱な η 相が生じたためであると考えられる。

(2) インサート金属として Ni 箔を挿入した場合、接合強度は接合温度や接合時間に関わらず大幅に向上した。これは、超硬合金/Ni 箔界面では Co と Ni、そして合金工具鋼/Ni 箔界面では Fe と Ni が相互拡散したためである。また、接合破断部は全て超硬合金と Ni 箔界面であった。

(3) 十分な接合強度約 280MPa (接合温度 1000°C、接合時間 5min) を有した温度条件において、拡散の時間依存性を調査したところ、長時間接合 (接合時間 15min) では強度が大きく低下した。これは、破断近傍 (超硬合金/Ni 箔界面) において凹凸が生じたことや Ni 箔自体の変形などが要因と考えられる。

(4) インサート金属を挿入することで接合界面近傍に生じる残留応力の軽減が期待されることか

ら Ni 箔のビッカース硬度を測定した。接合が低温短時間領域では硬度低下による緩和現象が考えられるが、高温長時間領域ではさらなる硬度低下は起きず、この領域では残留応力緩和現象よりも拡散現象で強固な接合に繋がったと考えられる。

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) 所敏夫, “平成 11 年度滋賀県東北部工業技術センター研究報告書”, p,48-53, 1999
- 2) 中島義行, 江崎宏樹, 飛岡正明, 時実正治, “超硬合金と炭素工具鋼の拡散接合”, 日本金属学会誌, Vol. 51-3, p.228-233, 1987

鉛フリー銅合金の耐食性評価（第2報）

機械・金属材料担当 安田 吉伸

青銅鋳物においては鋳造性や被削性が良いことから鉛が添加された CAC406 が多用されていた。しかしながら近年では鉛の有害性から鉛規制が進んでおり、鉛フリー化が必要となっている。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 JIS 化された。銅合金はバルブや船用部品など水環境化での使用が多いため耐食性の評価が必要であるが、ビワライトの耐食性に関するデータは少ない。

そこで塩化ナトリウム水溶液、人工海水、硫化ナトリウム水溶液中で分極測定を行い、ビワライトの耐食性を銅、CAC406、CAC901（ビスマス系鉛フリー銅合金）と比較しながら評価した。その結果、塩化ナトリウム水溶液、人工海水では、CAC411 は CAC901 と同等の耐食性を有し、CAC406 より耐食性が良いことが解った。また、硫化ナトリウム水溶液ではいずれの金属も腐食電位が大きく低下し、塩化ナトリウム水溶液より腐食しやすいことが解った。

1. はじめに

青銅鋳物合金においては鋳造性や後加工の容易さから鉛が 4～6%添加された CAC406 が使用されていた。しかしながら、近年の鉛の有害性から水質基準をはじめ各種規制が厳しくなっている。そのため鉛フリー化が必要となっている。日本国内においては平成 15 年 4 月 1 日より、水道水中の鉛の基準が 0.05mg/L から 0.01mg/L へ下げられる水質基準に関する省令の改正¹⁾が施行され、鉛の溶出対策がより一層求められることとなった。そのため、表面処理により表面に析出している鉛を除去する方法がとられている。アメリカにおいては給水機器に含有出来る鉛の含有量が現行の「製品重量の 8%以下」から「接水面の部材は 0.25%以下」と大幅な規制強化となる法案に大統領が署名し、2014 年 1 月 4 日から施行された²⁾。そのため、給水用部材に鉛を含む材料は使えなくなった。

また、ELV（End-of Life Vehicles Directive）や RoHS(Restriction of Hazardous Substances)といったヨーロッパで施行されている自動車、電子・電気機械に関する有害物質使用規制の対象物質

に鉛は該当している。RoHS の改正により、新たに医療機器や産業用監視・制御機器が対象となり、バルブも規制対象になったと考えられる。現在のところ 4%まで鉛を含んだ銅合金は除外規定の対象となっているが、今後の改訂により除外規定から外れる可能性もある³⁾。したがって、鉛フリー銅合金への転換は急務である。

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硫化物分散型鉛フリー銅合金ビワライトを開発し、平成 21 年 10 月 22 日付で JIS に CAC411 として登録された⁴⁾。

銅合金鋳物は水道用バルブや船用バルブなど水と接する腐食環境下での利用が多いため、耐食性の評価が不可欠である。しかしながら CAC411 について耐食性に関するデータは少ない。そこで、分極測定を行い CAC406、CAC901 と比較しながら耐食性の評価を行った。電解液は海水を模した塩化ナトリウム水溶液（以下 NaCl）、ダイゴ人工海水（和光純薬工業(株) 以下人工海水）、及び銅の腐食に大きく影響を及ぼす硫化ナトリウム水溶液(以下 Na₂S)を使用した。

2. 実験方法

試料には CAC406、CAC411、CAC901 の銅合金および純銅の 4 種類を使用した。表 1 に銅合金の主な組成を示す。銅合金はそれぞれ鋳物から湿式切断機により試験片を切り出し、前処理として研磨を行った。最終研磨は 3 μ m のダイヤモンド砥粒で行い、鏡面状態に仕上げた。純銅はハルセル試験用銅板を用いた。前処理として希硫酸中に浸漬し、表面の酸化皮膜の除去を行った。

表 1 銅合金の主な組成

	Cu	Sn	Pb	Zn
CAC406	83.0~87.0	4.0~6.0	4.0~6.0	4.0~6.0
CAC411	90.0~96.0	3.0~5.0	-	1.0~3.0
CAC901	86.0~90.6	4.0~6.0	-	4.0~8.0

	Bi	Ni	S
CAC406	-	-	-
CAC411	-	0.1~1.0	0.2~0.6
CAC901	0.4 を超え 1.0 以下	-	-

分極測定にはポテンシオガルバノスタットおよび関数発生器を用い動電位法で行った。測定条件は表 2 のとおりである。

電解液の脱気には窒素ガスを用い、1 時間以上バブリングを行った後に測定を行った。昨年度実施した分極測定ではカソード電流が 20~30 μ A/cm² と比較的高く⁵⁾溶存酸素の影響が残っていると考えられた。そのため、溶存酸素の還元反応による腐食電位を測定しており、材料そのもの

より高い電位を示している可能性がある⁶⁾。酸素が電解液に溶け込んだ原因は脱気後、大気中で電解槽に電解液を移したためと考えられる。今年度は溶存酸素の影響を除去するため図 1 に示す測定システムのとおり液体移送用ジャー及び、ガス洗浄管を用い、電解液脱気の前に試料及び配管を全て行い、密閉された状態で脱気および液移送を行えるよう変更を行った。

基準とした測定手順は以下のとおりである。最初に、サンプル及び配管類を電解槽に取り付け電解槽内を密閉した。次に液体移送ジャー内で電解

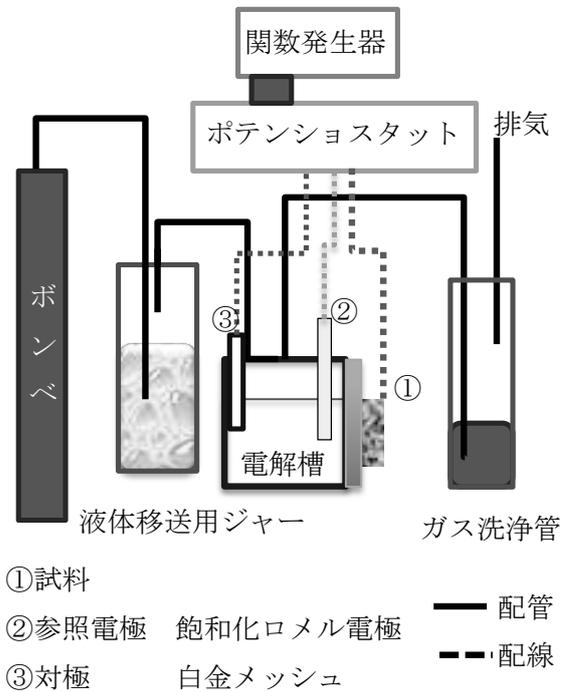


図 1 分極測定模式図

液の脱気処理を行った。次に脱気ガスの圧力を用いて、電解液を電解槽に移した。次に、脱気中に生成した酸化膜を除去するためカソード処理を行った。次に自然電位を 10 分間測定しその後に分極

表 2 分極測定条件

条件	電解質	濃度	脱気	カソード処理		自然電位 時間 min	スキャン速度	
				電位 V vs.SCE	時間 min		0.5V 以下 mV/min	0.5V 以上 mV/min
1	NaCl	3%	有り	-0.7	10	10	50	100
2	NaCl	3%	無し	-0.7	10	10	50	100
3	人工海水	-	有り	-0.7	10	10	50	100
4	Na ₂ S	32.5ppm	有り	-	-	10	50	50
5	Na ₂ S	325ppm	有り	-	-	10	50	50

測定を実施した。

標準電極は飽和カルメロ電極を、対極は白金を使用した。以下の電位は飽和カルメロ電極に対する電位で表記する。電解セルはフラットセル(容量:250mL、試験面積 1.0cm²)を使用し、加温はウオータージャケット部に温水 (30°C) を流すことで行った。

分極測定においては、電位はエネルギーを示し、電流は反応の速度を示す。腐食電位が低いと腐食反応は起こりやすく逆に高いと腐食反応は起こりにくい。また電流が高いと反応は早く進み、逆に低いと反応はゆっくりと進む。耐食性の評価には、腐食電位および腐食電流の測定、アノード分極曲線の形状から評価を行った。腐食電位、腐食電流はアノード分極曲線、カソード分極曲線それぞれの直線部から外挿線を引き、その交点の値から求めるターフェル外挿法を用いた。

3. 結果および考察

3.1 NaCl 水溶液

図2にNaCl水溶液(脱気)における分極測定結果を示す。また、図3に無脱気での分極測定結果を示す。表3に分極測定結果から求めた腐食電位、腐食電流を示す。

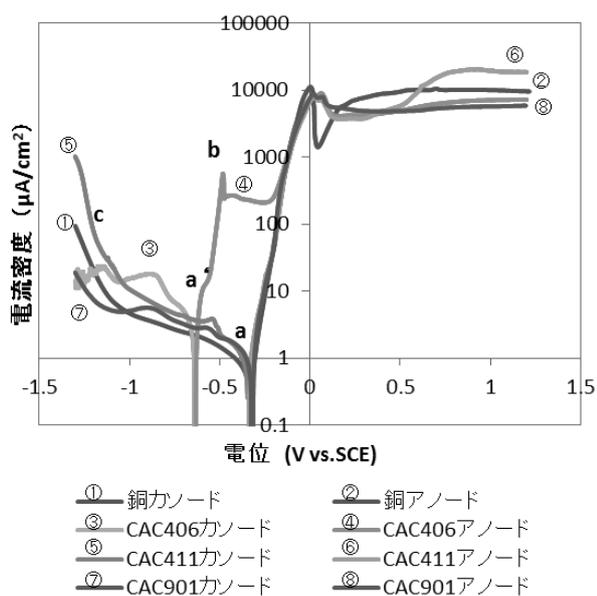


図2 NaCl水溶液(脱気)における分極測定結果

	脱気あり		脱気なし	
	腐食電位 V vs.SCE	腐食電流 μA/cm ²	腐食電位 V vs.SCE	腐食電流 μA/cm ²
銅	-0.32	0.7	-0.25	27
CAC406	-0.64	3.1	-0.29	33
CAC411	-0.34	1.0	-0.25	45
CAC901	-0.33	1.0	-0.25	46

脱気を行ったものでは、銅、CAC411、CAC901は-0.32~-0.34V とほぼ同じ腐食電位(図中 a)であったが、CAC406は-0.64V(図中 a')と低い値であった。またアノード分極において-0.5V 付近に酸化ピーク(図中 b)が見られた。無脱気では腐食電位はいずれの試料においても-0.25V~-0.29V と近い値(図中 a*)を示し、脱気を行ったものに対し高い値となった。また、腐食電流についても、脱気ありでは0.7~3.1μA/cm²であるのに対し、無脱気では27~46μA/cm²と10倍から40倍高い値を示した。CAC406の脱気ありで見られたピーク bは脱気無しではカソード分極において還元ピーク(b*)として現れた。

脱気を行ったものでCAC406が他の合金より腐食電位が低かった理由はCAC406が他の試料と違い母合金中に鉛が単独で析出しており、この鉛が塩素と反応したためであると考えられる。鉛の塩化物であるPbCl₂生成の標準電極電位が-0.268V

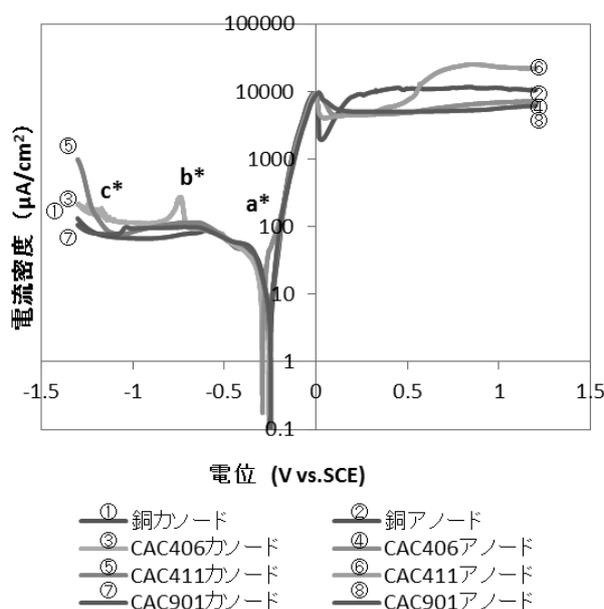


図3 NaCl水溶液(無脱気)における分極測定結果

vs.SHE (-0.509V vs.SCE)⁷⁾であることから、鉛の塩化物が生成していると考えられる。CAC406で、脱気の有無で酸化ピークが還元ピークに変化した理由も鉛の塩化反応によると考えられる。脱気を行ったものでは自然電位測定中に塩化反応が完全に終わっていなかったため酸化ピーク(b)であったが、無脱気では塩化反応が自然電位測定中に終了してしまったため還元ピーク(b*)に変化したと考えられる。図4にCAC406の自然電位の時間変化を示す。

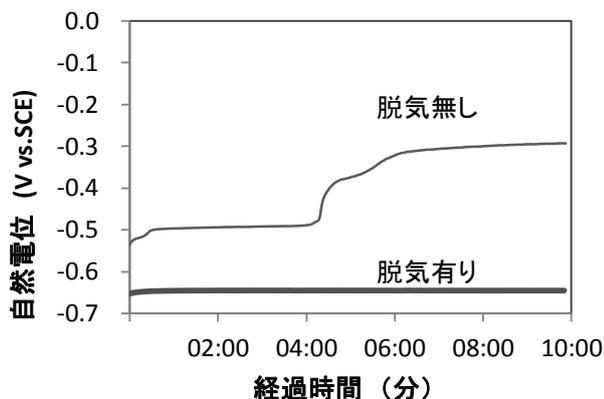


図4 NaCl水溶液中における自然電位の時間変化

脱気したものは自然電位に大きな変化は見られなかったが、無脱気では測定開始から4分後に-0.5Vから-0.3Vに急激に変化した。この変化は鉛の塩化反応が終了し、電位の高い母相のアノード反応に電位が移ったためであると考えられる。母相は他の合金と同じ合金相であることから、 $PbCl_2$ 生成後の腐食電位は他の合金と同程度の値になったと思われる。以上のことから、CAC406では表面の鉛が除去されることで、耐食性はCAC411、CAC901と同程度になると考えられる。

CAC411はカソード分極では電位が-1V (C,C^*)以下で、他の試料より電流が大きくなった。その原因は硫化物の還元によると考えられる。図5にカソード分極後(-1.3V)のCAC411の表面を示す。 Cu_2S はスポンジ状に変化しており、この部分をSEM-EDXにより分析を行うとSのピークは小さくなっていった。一方ZnSではSは検出されており、変化が見られなかった。 Cu_2S の標準電極電位は-0.898V vs.SHE(-1.139V vs.SCE)^{7),8)}である。以上

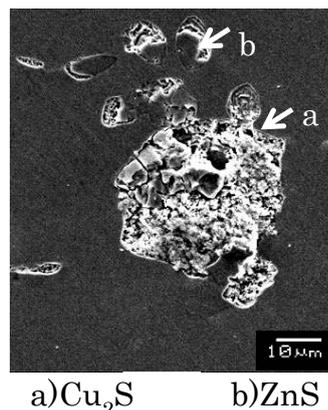
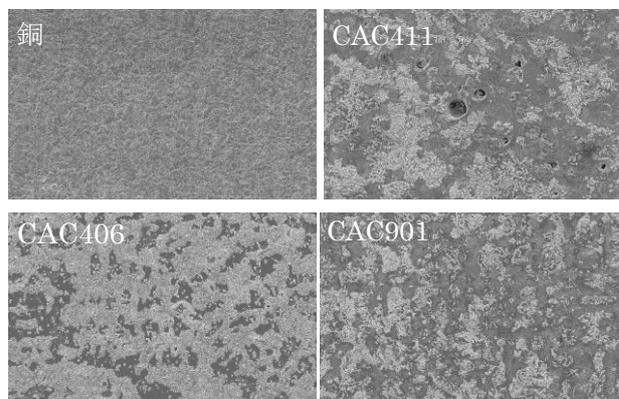


図5 カソード分極測定後の硫化物形状

のことからカソード分極において電流が大きくなった理由はCAC411の特徴である硫化物 Cu_2S の還元によるものと考えられた。

図6にアノード分極測定後の試料表面SEM像を示す。銅は酸化物や塩化物の生成は認められず、アノード溶解をしていると思われる。CAC406、CAC411、CAC901は腐食生成物として酸化物または塩化物の生成が見られた。CAC411中の硫化物は母相中に残留しているものと脱落しているものが見られた。腐食生成物の抵抗は金属より高いことが予測されるため、0.1V以上の高電位では銅に比べCAC406、CAC411、CAC901の電流が小さくなったと思われる。CAC411は、0.5V以上で電位が上昇した。その原因の一つとして硫化物の脱落が発生し表面積の増加に伴い電流が上昇したこ



	最終電位		V vs.SCE
銅	1.22	CAC411	1.22
CAC406	1.22	CAC901	1.26

図6 アノード分極測定後の表面形状

とが考えられる。しかし電位が 1.3V で比較を行うと、CAC406 が 7.2mA/cm²、CAC901 が 5.9mA/cm² に対し CAC411 は 19mA/cm² と他の合金に比べて 2.6~3 倍と大きいため、他の影響が大きいと考えられるが、その原因については検証できておらず今後の課題である。

3.2 人工海水

表 4 に人工海水成分表を示す。

塩素濃度は 1.7% である。3%NaCl 水溶液では塩素濃度は 1.8% であり近い値である。図 7 に人工海

表4 ダイゴ人工海水SP 成分表

組成・成分 (mg/L)		組成・成分 (mg/L)	
MgCl ₂ · 6H ₂ O	9,474	LiCl	1
CaCl ₂ · 2H ₂ O	1,326	KI	0.07
Na ₂ SO ₄	3,505	CoCl ₂ · 6H ₂ O	0.0002
KCl	597	AlCl ₃ · 6H ₂ O	0.008
NaHCO ₃	171	FeCl ₃ · 6H ₂ O	0.005
KBr	85	Na ₂ WO ₄ · 2H ₂ O	0.0002
Na ₂ B ₄ O ₇ · 10H ₂ O	34	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ · 4H ₂ O	0.02
SrCl ₂	12	MnCl ₂ · 4H ₂ O	0.0008
NaF	3	NaCl	20,747

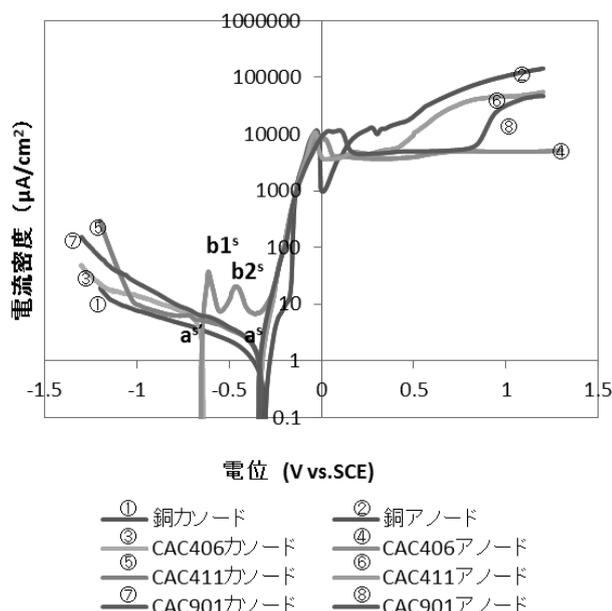


図 7 人工海水中における分極測定結果

表5 人工海水中における腐食電位・腐食電流

	腐食電位 V vs. SCE	腐食電流 μA/cm ²
銅	-0.31	0.8
CAC406	-0.65	5.6
CAC411	-0.33	2
CAC901	-0.33	1.9

水中における分極測定結果を示す。この時の求めた腐食電位、腐食電流は表 5 のとおりである。

NaCl 水溶液と比較して腐食電位(図中 a^s, a^s)は、顕著な差は見られず、分極曲線も同じ傾向を示していたが相違点としては次の点があった。腐食電流は若干高い値となった。また、銅、CAC411、CAC901 はアノード分極曲線で 0.1V 以上の高電位で電流の上昇が見られ、電位 1.2V では NaCl 水溶液に比べ高い電流値となった。CAC406 は NaCl 水溶液では一つであった酸化ピークが人工海水では b1^s、b2^s の 2 カ所に見られた。腐食電流やアノード電流が大きくなった原因は、電解液中のイオン総量が 3%NaCl 水溶液より増加したことで電気伝導度が上昇し、分極抵抗が低下したためと考えられる。CAC406 の酸化ピークが 2 つになった理由は人工海水では NaCl 以外に Na₂SO₄ が含まれていることから、PbSO₄ が発生したことが考えられる。PbSO₄ の標準電極電位は -0.3505V vs. SHE (-0.5945V vs. SCE)⁹⁾ であることから b1^s は PbSO₄、b2^s は PbCl₂ の標準電極電位であると考えられる。

3.3 Na₂S 水溶液

銅は硫化物イオン (S²⁻) により著しく腐食する。そのため、S²⁻ の単純塩である Na₂S で分極測定を実施した。S²⁻ イオンは嫌気性雰囲気中の硫酸還元細菌による硫酸イオン (SO₄²⁻) の還元により発生し、腐食が起こる微生物腐食が知られている⁹⁾。海水や淡水中には硫酸イオンが含まれており、溶存酸素が低い環境下では硫酸還元細菌における微生物腐食が起こる。

図 8 に Na₂S 水溶液中における分極測定結果を示す。表 6 に Na₂S 中の腐食電位、腐食電流を示す NaCl 水溶液や人工海水と比較し著しく分極曲線は異なっていた。NaCl 水溶液では約 -0.3V であった腐食電位は大きく低下し、いずれの試料も約 -1.0V (図中 A) であった。このことから銅および銅合金に対し S²⁻ は塩化物イオン (Cl⁻) に比べ腐食性が高いことが解った。Na₂S 濃度が 325ppm に比べ 32.5ppm では、流れる電流は小さくなっている

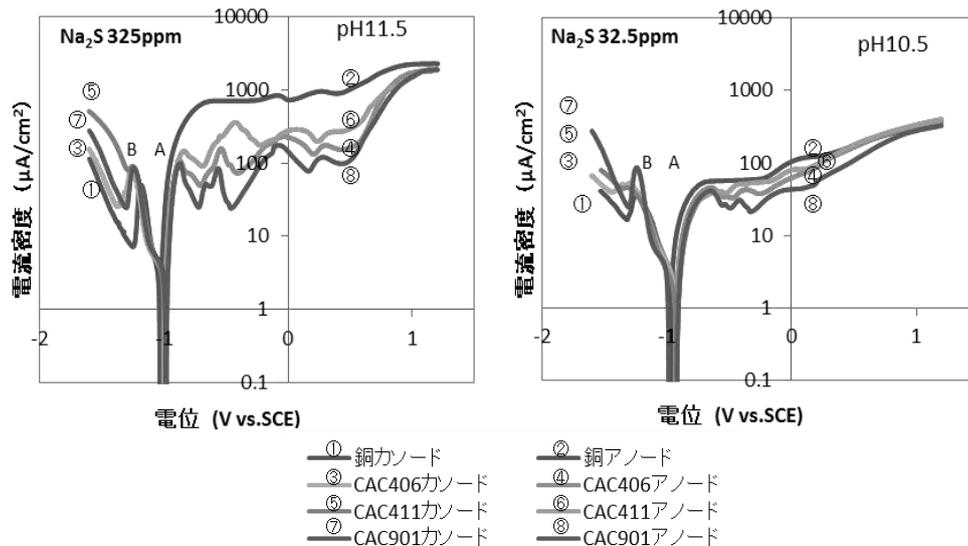


図8 Na₂S水溶液中における分極測定結果

が、同様の曲線となっている。

カソード分極ではいずれの試料も-1.2V付近に還元ピーク(B)が観察された。これは自然電位測定中に生成した母相のCu₂Sの還元反応によるピークと考えられる。CAC411はさらに電位を低下させると若干電流は低下するものの、すぐに電流は上昇した。CAC411では母相が還元した後も引き続き母相中に析出している硫化物が還元されるため、電流が上昇したと考えられる。

アノード分極では銅は腐食電位から電位を上昇させると電流は急上昇しすぐ飽和してしまうのに対し、CAC406、CAC411、CAC901はいくつかの酸化ピークを経た後に銅と同じように飽和した。

表6 Na₂S水溶液中における腐食電位・腐食電流

	325ppm		32.5ppm	
	腐食電位 V vs. SCE	腐食電流 μA/cm ²	腐食電位 V vs. SCE	腐食電流 μA/cm ²
銅	-1.03	2.3	-0.97	2.9
CAC406	-1.00	3.0	-0.93	2.4
CAC411	-1.00	2.9	-0.92	1.7
CAC901	-0.98	3.5	-0.95	2.9

銅のアノード電流がすぐに飽和したのは表面に発生した硫化物が内部へのSの拡散を阻害するSの拡散律速になっていると考えられる。一方CAC406、CAC411、CAC901は合金成分であるわずと亜鉛の影響により段階を経て硫化すると考えられる。硫化のメカニズムについては今後検討す

る必要がある。

4. まとめ

分極曲線を用いて耐食性を評価した結果をまとめると以下のとおりである。

- (1) NaCl水溶液、人工海水中での腐食電位、腐食電流は銅、CAC411、CAC901は同等の値を示しており、CAC406に比べ優れていた。
- (2) CAC406の耐食性が劣っていた原因として鉛とClおよびSO₄²⁻との反応が関係していることが考え、鉛の反応が終了すれば他の合金と同様の値を示した。
- (3) CAC411は、-1.1V vs. SCE以下の低電位で硫化物の還元が発生していた。
- (4) Na₂S水溶液では銅、CAC406、CAC411、CAC901のいずれも腐食電位は大きく低下しており、S²⁻存在下では腐食性が高いことが解った。
- (5) アノード電流が早期に飽和しており、高い電流値をしめした。一方CAC406、CAC411、CAC901はいくつかのピークを経て飽和した。その原因として合金元素である亜鉛とわずの影響が考えられる。

謝辞

本研究に使用した走査型電子顕微鏡は、公益財

団法人 JKA 平成 17 年度競輪補助物件（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。この場を借りてお礼申し上げます。

参考文献

- 1) 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
- 2) <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
- 3) http://www.meti.go.jp/policy/chemical_management/int/01RoHSsetsumei.pdf, RoHS指令・改正 RoHS指令の説明（経済産業省：改正RoHS関連工業会合同勉強会資料）

- 4) 滋賀県東北部工業技術センター
テクノニュース 2010/2 Vol.39
- 5) 安田吉伸, H24 研究報告書
- 6) 渡辺正, 中林誠一郎, 電子移動の化学, 朝倉書店 1996 年, p120～p121
- 7) 渡辺正, 中林誠一郎, 電子移動の化学, 朝倉書店 1996 年, p46～p47
- 8) 社団法人 日本材料学会 腐食防食部門委員会, 実験で学ぶ腐食防食の理論と応用, 晃洋書房 1999 年, p217
- 9) 中山茂吉, 梅本登紀子, 2012 年 1 月・SEI テクニカルレビュー・第 180 号, p5～p10
- 10) ダイゴ人工海水 SP 取扱説明書
- 11) 川辺允志, 配管技術 Vol.46, No.6 2004 年, p21～p28

平成25年度 研究報告書

発行日：平成26年(2014年)7月
編集兼発行：滋賀県東北部工業技術センター

■環境調和技術担当

■繊維・高分子担当

〒526-0024 長浜市三ツ矢元町27-39
TEL 0749-62-1492, FAX 0749-62-1450

■機械・金属材料担当

〒522-0037 彦根市岡町52
TEL 0749-22-2325, FAX 0749-26-1779