

平成二十四年度

ISSN 1884-1813

平成24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

R100

古紙パルプ配合率100%再生紙を使用（本文）

目 次

有機材料

1. セルローズナノファイバー充填樹脂材料の開発（第1報） 1
2. 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2報） 8
3. バイオマスからの電池用電極材料の開発 13

繊維

4. 市販ウォッシュブル天然繊維製品における性能評価と課題 17
5. 感性価値デザインの検討および提案 24
ー繊維産業感性価値開発支援事業ー

機械

6. 超精密・微細切削加工技術の開発 29
ー切削速度の高速化による効果ー

金属

7. ホウ化物を分散した硬質・耐摩耗性・耐熱材料の開発（第3報） 34
ー焼結条件の検討および機械的特性の評価ー
8. 工具や金型向け新超硬材料の開発 39
ー金属結合相形成による超硬材料の焼結性に関する検討ー
9. 鉛フリー銅合金の耐食性評価 44

セルロースナノファイバー充填樹脂材料の開発（第1報）

環境調和技術担当 大山 雅寿

セルロース繊維をマイクロフィブリル状まで解繊することで得られるセルロースナノファイバー（CNF）は、環境調和型の新規材料、とりわけ樹脂への充填材料として期待が高まっている。本研究では、CNF とプラスチックの相容性改善を目標に、表面処理を施した CNF とポリ乳酸（PLA）の複合材料を作製し、その物性評価をおこなった。その結果、アセチル化を施した CNF について、未処理 CNF と比較して大幅に力学特性を改善することに成功した。

1. はじめに

セルロースナノファイバー（以下、CNF と称す）は、幅数十マイクロメートルのセルロース繊維をナノメートルサイズまで解きほぐす（解繊すること）で作製される。CNF は、植物由来の材料であるにもかかわらず、金属材料を上回る比強度や比弾性率、ガラス以下の熱膨張率、大きな比表面積、などの優れた性質を持っている¹⁾ことから、環境に調和する工業材料として実用化が期待されている。

CNF の実用化は、ガラス繊維や他の無機フィラーに代わるプラスチック補強材としての期待が大きい。これは、プラスチック部材の軽量高強度化が期待できるという面以外にも、多量の CNF の利用が見込めるため、CNF の製造コストが一気に下がり、その結果、CNF の利用に弾みがつくという面も大きい。しかし、プラスチックと CNF を複合化するにあたって、改善すべき課題がある。基本的にプラスチックは疎水性であるため、表面に親水基を有する CNF とは互いに反発しあう。その結果、プラスチック中に入れた CNF が凝集してしまい、CNF の特徴が失われてしまう。したがって、プラスチックと CNF の複合材料を作製するためには、CNF の表面を修飾し、プラスチックとのなじみ（相容性）を良くすることが重要である。

本研究では、CNF の表面を化学修飾し、プラス

チックとの相容性を向上させることで、複合材料の物性に与える影響を調べた。プラスチックとしては、CNF と同じくバイオマス材料に分類されるポリ乳酸（以下、PLA と称す）を用いた。また、化学修飾手法としては、①CNF のアセチル化および②CNF 表面への PLA グラフト重合の 2 種類について試みた。

2. 実験

2. 1 試薬

CNF は、微小繊維状セルロース（ダイセルファインケム(株) KY100G）を用いた。N,N-ジメチルホルムアミド（DMF）、無水酢酸、ピリジン、ジクロロメタン（DCM）、トルエン、アセトン、エタノール、ベンジルアルコールはいずれも和光純薬工業(株)特級試薬を用いた。また、PLA のグラフト重合には、L-lactide（東京化成工業(株) 98+%）、2-エチルヘキサン酸すず（Ⅱ）（和光純薬工業(株)）を用いた。

2. 2 CNF のアセチル化

まず、10 wt% CNF 水溶液 30 g（CNF : 3 g）を 1000 ml ビーカー中に入れ、これに DMF を加えて一晩攪拌した。攪拌液を遠心分離機（(株)久保田製作所 テーブルトップ多本架遠心機 8420）にかけ、沈降物を DMF 中で 3 hr 攪拌した。この操作を再度繰り返した後、沈降物を 500 ml 三角フラスコに移し、DMF 120 g、無水酢酸 113.3 g を加えて

室温中で一晩撹拌した。その後、115℃に設定したホットスターラー上に容器を設置し、撹拌後、ピリジン 4.38 g を加えて反応を開始した。反応後、遠心分離によりアセチル化 CNF（以下、AcCNF と称す）を回収し、トルエン/アセトン/エタノール = 3 vol / 1 vol / 1 vol に調整した混合溶液中で撹拌することで洗浄を行い、遠心分離機により AcCNF を回収する操作を 3 回行った。その後、DCM 中での洗浄および遠心分離を 3 回行い、AcCNF / DCM 溶液を得た。

2. 3 PLA / AcCNF 複合材料の作製

2. 2 で得られた AcCNF / DCM 溶液に PLA(MRF = 2.34 g / 10min at 210℃, 2.16 kg)および DCM を加えて撹拌した。AcCNF / DCM 溶液は、AcCNF の量が PLA に対して所定の濃度になるように計量し、また、追加する DCM の量は、PLA の濃度が 5 wt% となるように調整した。これをポリエチレン容器にキャストし、一晩乾燥することでキャストフィルムを得た。得られたフィルムを熱風オーブン中 105℃で 6 時間乾燥後、裁断し、200℃に設定した卓上プレス機（テクノサプライ(株) 小型プレス G-12 型）にてプレスすることで、PLA / AcCNF 複合化フィルム（厚み 500 μm）を得た。プレス成形条件は、予熱 2 min、成形 1 min とした。

2. 4 PLA の CNF 表面へのグラフト重合

まず、10 wt% CNF 水溶液 40 g（CNF : 4 g）にアセトンを加えて撹拌した後、遠心分離機にかけた。沈降物にトルエンを加えて再度撹拌し、遠心分離する操作を 3 回繰り返すことで、CNF / トルエン溶液を得た。

次に、フラスコ内に L-lactide 2.81 g (24.6 mmol)、2-エチルヘキサン酸すず(Ⅱ) 2.81 mg (6.94×10^{-2} mmol)、ベンジルアルコール 2.63 mg (2.43×10^{-1} mmol)、トルエン 20 g を加え、撹拌しながら 15 分間 N₂ バブリングを行った。その後、オイルバスを 75℃に昇温し、N₂ 雰囲気下のままで重合を行った。重合時間は、8、24、48 hr とした。所定の時間経過後、容器を急冷し、重合を終了した。内容物は遠心分離した後、DCM、エタノールで洗浄し、熱風オーブン中 105℃で一晩乾燥すること

で、ポリ乳酸グラフト重合 CNF（以下、PLA-g-CNF と称す）を得た。

2. 5 PLA / PLA-g-CNF 複合材料の作製

2. 4 で得られた PLA-g-CNF について、PLA の含有量に対して 10 wt% となるように分量し、DCM 中に PLA とともに加えて一晩撹拌した。これをポリエチレン容器にキャストし、一晩乾燥することでキャストフィルムを得た。その後、2. 3 の操作と同様にし、PLA / PLA-g-CNF 複合材料を得た。

2. 6 評価

2. 6. 1 AcCNF のアセチル化度の測定

アセチル化度の測定は、FT-IR ((株)島津製作所 FTIR-8300) を用いて行った。測定は ATR 1 回反射法にて行い、分解能 4cm⁻¹、積算回数 30 回で行った。1730-1750 cm⁻¹ のカルボニル基のピーク面積と 3000-3500 cm⁻¹ の水酸基のピーク面積の比を求め、マスターカーブ²⁾より、反応時間に対するアセチル化度を求めた。

2. 6. 2 AcCNF 及び PLA-g-CNF の熱重量減少 (TG-DTA) 測定

2. 2 および 2. 4 で得られた各表面修飾 CNF について、熱分析装置 ((株)リガク ThermoPlus TG8120 : 財団法人 JKA 平成 14 年度補助物件) を用いて TG-DTA 測定を行った。昇温速度は 10℃/min とした。表面修飾 CNF に含まれる水分の影響を考慮し、重量減少は 115℃におけるサンプル重量を基準値とした。

2. 6. 3 電子顕微鏡 (SEM) 観察

2. 2 および 2. 4 で得られた各表面修飾 CNF について、熱風オーブン中 105℃で 3 hr 乾燥した。その後、スパッタ装置 ((株)日立ハイテクノロジース 日立イオンスパッタ E-1010) を用い、電流値 15 mA、時間 1 min の条件で金をコーティングした。その後、X 線マイクロアナライザー付走査型電子顕微鏡 ((株)日立ハイテクノロジース S-3000N : 財団法人 JKA 平成 11 年度補助物件) を用い、高真空モードで撮影を行った。

2. 6. 4 PLA / AcCNF 複合材料のヘイズ測定

2. 3 で作製した PLA / AcCNF 複合材料につい

て、ヘイズメータ（スガ試験機(株) HGM-2B）を用いて、ヘイズ値および全光線透過率の測定を実施した。測定条件は JIS K7361 に準拠して行った。

2. 6. 5 複合材料の力学強度測定

2. 3 および 2. 5 で作製したフィルムから試験片を切り出し、引張試験機（インストロンジャパンカンパニイリミテッド 5966:財団法人 JKA 平成 23 年度補助物件）を用いて測定を行った。引張速度は 5 mm / min とした。

2. 6. 6 複合材料の DSC 測定

2. 3 および 2. 5 で作製したフィルムから試験片を切り出し、熱分析装置（(株)リガク ThermoPlus D-DSC8230L : 財団法人 JKA 平成 14 年度補助物件）を用いて DSC 測定を行った。昇温速度は 10℃/ min とした。各測定サンプルは、DSC 測定前に 105℃で 6 hr 処理し、乾燥させた状態でを行った。

3. 結果および考察

3. 1 PLA / AcCNF 複合材料

3. 1. 1 CNF のアセチル化について

CNF アセチル化反応において、反応時間に対するアセチル化度をプロットしたグラフを図 1 に示す。図 1 より、反応初期にアセチル化が 10 % 程度まで進行後、概ね 16 % 程度で頭打ちになることがわかる。

また、反応時間が 10、360、1440 min における AcCNF および CNF（反応時間 0 min）の SEM 像を図 2 に示す。AcCNF は各繊維が独立しているのに対し、CNF では繊維同士が凝集しており、独立した繊維が観察されなかった。これは、CNF については表面の水酸基の影響により乾燥時に繊維同士が凝集したのに対し、AcCNF については、表面にあるアセチル基同士の静電相互反発作用によって繊維同士の凝集が防がれたものと考えられる。これより、CNF のアセチル化により、ナノメートルサイズの繊維径を保持したまま、水酸基に由来する CNF の凝集を防ぐことが可能であることがわかった。

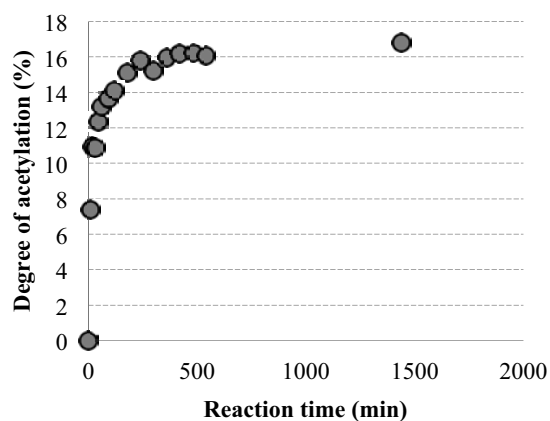


図 1 アセチル化反応時間に対するアセチル化度のプロット

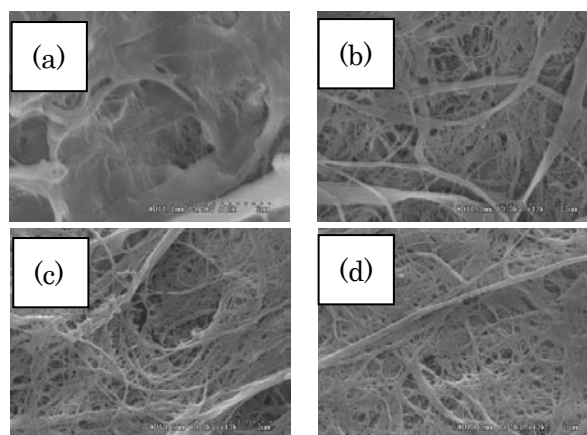


図 2 AcCNF の SEM 像（×12000 観察）
(a)0 min (CNF) (b)10 min (c)360 min
(d)1440 min

3. 1. 2 AcCNF の熱重量減少測定結果

AcCNF のアセチル化度に対する 5 % 重量減少温度をプロットしたグラフを図 3 に示す。図には、参考に市販セルロースの 5 % 重量減少温度も示している。CNF は市販セルロースと比較して熱重量減少温度が低いことがわかる。これは、CNF の表面積が大きいためと考えられる。また、アセチル化を行うと、5 % 重量減少温度は概ね増加する傾向にあるが、ばらつきが大きく、また、市販セルロースよりも 5 % 重量減少温度が低い結果となった。これより、AcCNF は CNF と比べて耐熱分解性の向上は見られるものの、通常のセルロースと比べて熱に弱くなるということがわかった。

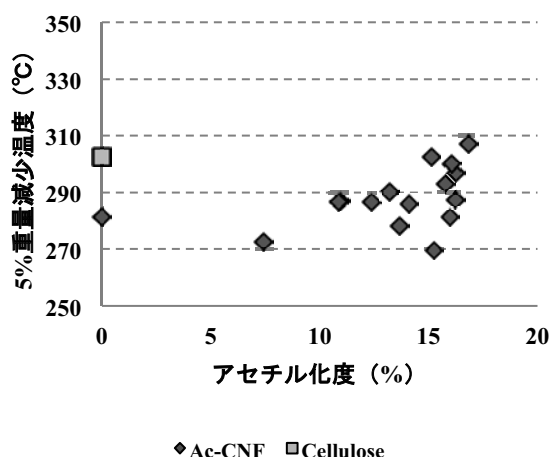


図 3 AcCNF の熱重量減少温度 (5 wt%) 測定結果

3. 1. 3 PLA / AcCNF 複合材料のヘイズ測定結果

図 4 に PLA / CNF、PLA / AcCNF のヘイズおよび全光線透過率測定結果を示す。図 4(a)より、ヘイズ値はアセチル化の有無、および CNF・AcCNF の含有量に関わらず 90%程度まで増加した。一方で、全光線透過率 (図 4(b)) については、CNF の含有量が増加するにつれて全光線透過率は減少するのに対し、AcCNF は CNF と比べて全光線透過率の低下の程度が低く、15 wt%含有の場合でも 80 %以上の全光線透過率を保っていた。サンプルの外観を確認したところ、CNF は PLA で大きな凝集体を形成しているのに対し、AcCNF はそのような凝集が見られなかった。これより、CNF は PLA 中で凝集し、その結果、光の透過が阻害されているのに対し、AcCNF は PLA 中で均一に分散しており、光は透過するものの、光の拡散が大きいということが考えられる。PLA / CNF (5 wt%) の全光線透過率が大きい理由としては、CNF 濃度が低いいため、凝集した CNF 同士の間の PLA のみの部分から光が透過したためと考えられる。また、PLA / AcCNF の光拡散が大きい理由としては、PLA と AcCNF の屈折率差や、PLA 結晶による光の反射・散乱の影響が考えられる。

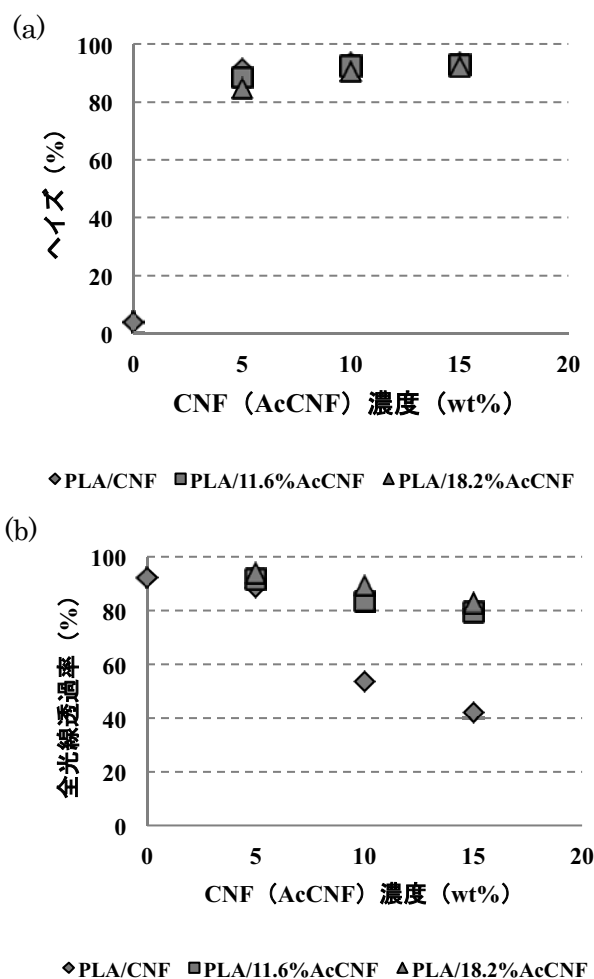


図 4 PLA / AcCNF の(a)ヘイズ および(b)全光線透過率の測定結果

3. 1. 4 PLA / AcCNF 複合材料の力学強度測定結果

PLA / AcCNF 複合材料の引張試験測定結果を図 5 に示す。PLA / CNF は CNF 濃度の増加に伴い最大応力が減少し、弾性率も大幅な向上が見られない。一方で、AcCNF は、AcCNF 濃度の増加に伴って最大応力および弾性率が増加した。これは、PLA 中での分散性が改善されたことや、PLA と AcCNF 界面との接着性が良いことに起因すると考えられる。また、アセチル化度による物性値の差は見られなかった。これより、11 %程度のアセチル化でも十分な改善効果が見込まれることがわかった。

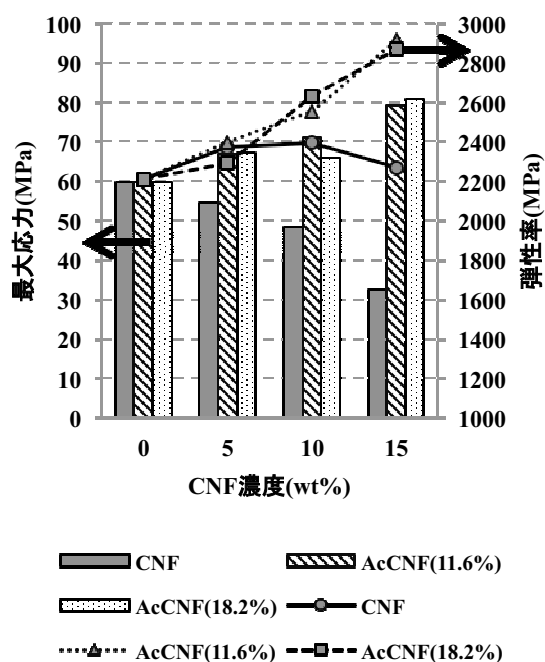


図5 PLA/AcCNFの引張試験測定結果

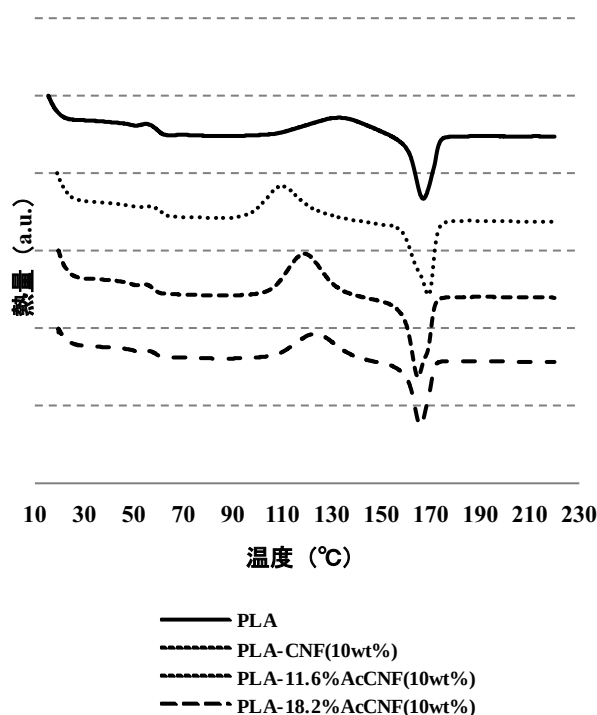


図6 PLA/AcCNFのDSC測定結果

3. 1. 5 PLA / AcCNF 複合材料の DSC 測定結果

CNFおよびAcCNFの濃度が10 wt%の複合材料におけるDSC測定結果を図6に示す。アセチル化度が増加するにしたがって、再結晶化温度が高温側へシフトしている。これは、アセチル化度の増加に伴い結晶化速度が低下していることを示唆する。また、PLAの融点では、CNF・AcCNFの添加によりピークに肩が生じ、ダブルピークの様相を示した。さらに、アセチル化度の増加に伴い、低温側のピークが大きくなっていることがわかった。PLAの融解再結晶化現象を考えると、これは、アセチル化度の増加に伴ってPLA結晶サイズが小さくなっていると考えられる。以上の結果より、アセチル化度の増加と共に、PLAの結晶化が阻害されているということが考えられる。

3. 2 PLA / PLA-g-CNF 複合材料

3. 2. 1 PLA-g-CNF 複合材料の SEM 観察結果

図7に、PLA-g-CNFのSEM像を示す。8、24 hr重合したPLAは各繊維が独立していたのに対し、48 hr重合したものは、繊維が凝集していた。これは、PLA鎖が長くなり、PLAの凝集が起こったためと考えられる。これより、乾燥後もナノファイ

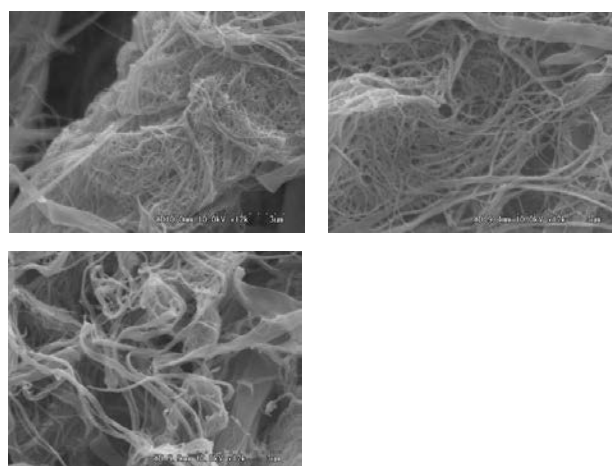


図7 PLA-g-CNFのSEM像(×12000観察)

バー形状を保つためにはPLAの重合度に最適値が存在することがわかった。

3. 2. 2 PLA / PLA-g-CNF の熱重量減少測定結果

図8にPLA/PLA-g-CNFの熱重量減少測定の結果を示す。PLAの重合時間が増加するにつれてPLA-g-CNFの重量減少温度は増加したが、PLAやCNFと比較し、重量減少の開始温度は低くなり、また、重量減少カーブも急峻なものとなった。

これより、PLA をグラフトすることにより熱に弱くなることがわかった。

3. 2. 3 PLA / PLA-g-CNF 複合材料の力学強度測定結果

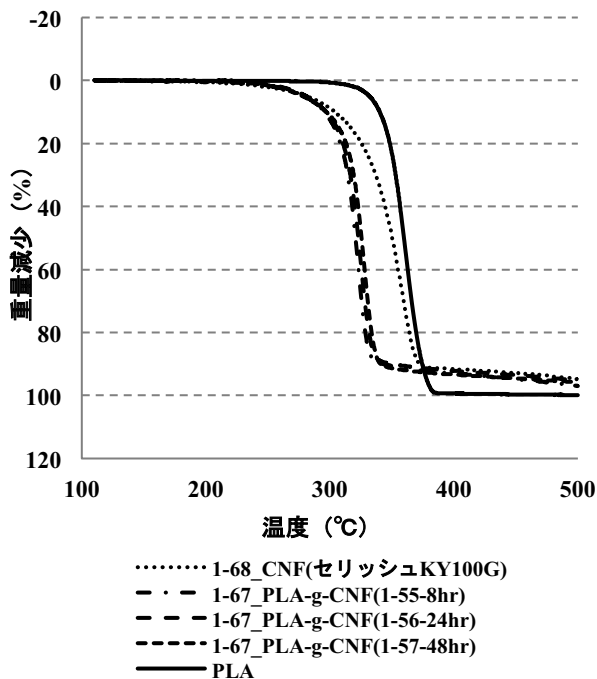


図 8 PLA-g-CNF の TGDTA 測定結果

図 9 に PLA / PLA-g-CNF 複合材料の引張試験測定結果を示す。PLA / CNF と比較すると、最大応力は重合時間が増すにしたがって増加したが、弾性率に関してはいずれも低下することがわかった。また、いずれの値についても、PLA 単体の物性値より低下する結果となった。複合材料の外観を確認すると、いずれも PLA 中で PLA-g-CNF が凝集していた。PLA-g-CNF は一度絶乾しているので、この際、CNF 表面に残存する水酸基同士で水素結合による凝集が起これ、その結果、複合化したときに PLA 中に均一分散せず、力学特性が低下したものと考えられる。

3. 2. 4 PLA / PLA-g-CNF 複合材料の DSC 測定結果

PLA / PLA-g-CNF 複合材料の DSC 測定結果を図 10 に示す。PLA の重合時間が増加するにしたがい、再結晶化温度は低温側へシフトした。これ

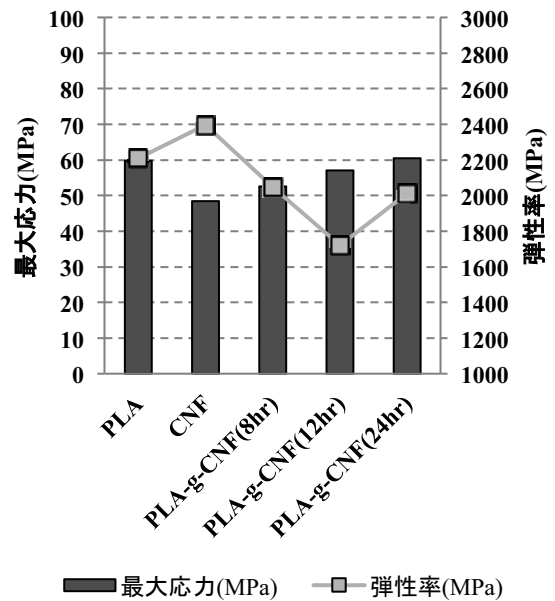


図 9 PLA / PLA-g-CNF の引張試験結果

は、PLA 鎖が長くなるにつれて、PLA の結晶化速度が増加していることを示す。また、融点のピークについては、PLA-g-CNF の添加にともなってダブルピークとなり、また、重合時間が増すにしたがって高温側のピークが増加している。これは、重合時間の増加にともなって、PLA の結晶サイズ

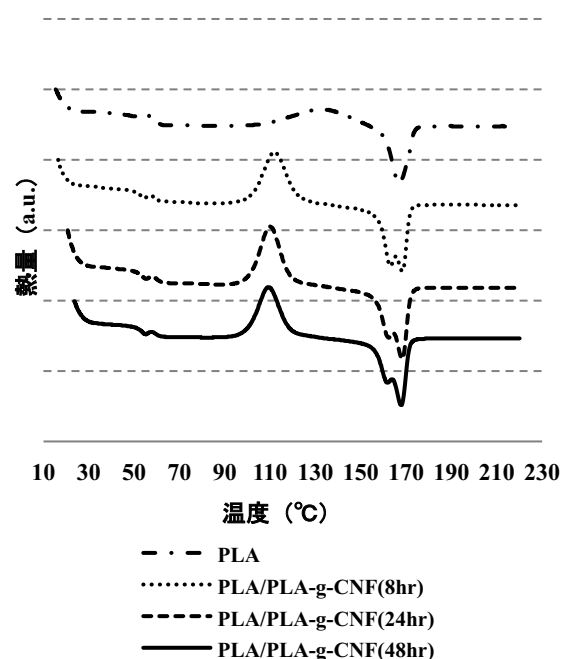


図 10 PLA / PLA-g-CNF の DSC 測定結果

が増加していると考えられる。以上の結果より、PLA/PLA-g-CNF 複合材料について、グラフトされた PLA 鎖が長くなるに連れて PLA の結晶化が促進されていることがわかった。

4. まとめ

CNF をアセチル化することにより、PLA 中に CNF が均一に分散した複合材料の作製に成功した。得られた複合材料は、アセチル化をしない場合と比較して最大応力、弾性率を大幅に向上することができた。DSC 測定の結果、AcCNF は PLA の結晶化を阻害する方向に働くことが示唆された。また、熱重量減少もセルロースと比較して悪化していることから、プラスチックとの複合化にあたっては、できるだけ熱を加えない成形プロセスを採用するとともに、結晶核剤などの併用が必要であることがわかった。

また、CNF に PLA をグラフト重合したところ、熱重量測定が低下することがわかった。PLA と複合化した材料は、最大応力、弾性率ともに低下することがわかった。これは、PLA-g-CNF を一度絶乾したため、PLA 中で凝集したままであったためと考えられる。DSC 測定の結果、PLA-g-CNF は PLA の結晶化を促進する方向に働くことが示

唆された。

謝辞

本研究は、平成 24 年度滋賀県試験研究機関職員大学派遣研修により、龍谷大学理工学部物質化学科の林久夫教授、石井大輔助教のご指導の下で行いました。この場を借りてお礼申し上げます。

付記

本研究の電子顕微鏡観察には財団法人 JKA 平成 11 年度補助物件である X 線マイクロアナライザ付走査型電子顕微鏡 (11-161)、熱重量減少測定および DSC 測定には財団法人 JKA 平成 14 年度補助物件であるダイナミック熱分析システム (14-121)、力学強度測定には財団法人 JKA 平成 23 年度補助物件である万能材料試験機 10kN (23-40) を活用して実施しました。

参考文献

- 1) セルロース利用技術の最先端 (シーエムシー出版)
- 2) P.Abbott, J.Bell, S.Handa and B.Stoddart, *Green Chem.*, 2005, 7, 705-707

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2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）を用いた新規PC/ABSブレンドを耐久消費材に展開するにあたっての必須条件となる、恒温恒湿条件下での耐久性を向上させることを目的に添加剤を検討したところ、特定組成および作製方法において低下率を低減可能となることを見出した（低下率：30%（改良前）→16%（改良後））。また、作製プロセスの低コスト化についても併せて検討した。

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を既に見出している^{1), 2)}。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、当該材料の展開用途と想定している耐久消費材用途に使用するには、使用時

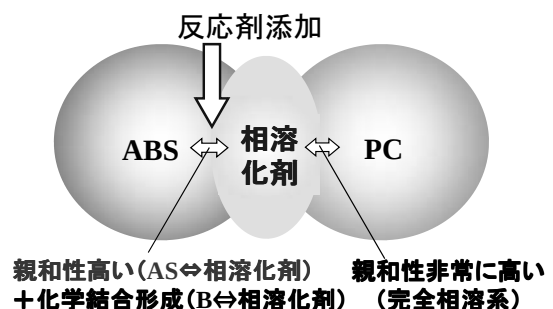


図1 新規PC系ポリマーブレンドのコンセプト

の耐久性や作製コストの低減が必須であることから、本年度は、

①恒温恒湿条件下での耐久性評価とその対策

②ブレンド作製プロセスの検討

を行い、本ブレンド系の改良を試みることにした。

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。

⑤酸末端封鎖剤 : 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、 $\phi=15$ 、(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 耐衝撃試験 (シャルピー)

2.3 法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 : 財団法人 JKA 平成 19 年度補助物件) 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 開発ブレンドの現状把握

開発した3成分ブレンド (ABS/PC/相溶化剤) の耐久性を把握するため、まずは同ブレンドの恒温恒湿試験を行った。試験前のシャルピー衝撃値の測定結果を図2に、60°C 90%RH 240h 放置後の同結果および放置後の物性保持率を図3に

それぞれ示す。

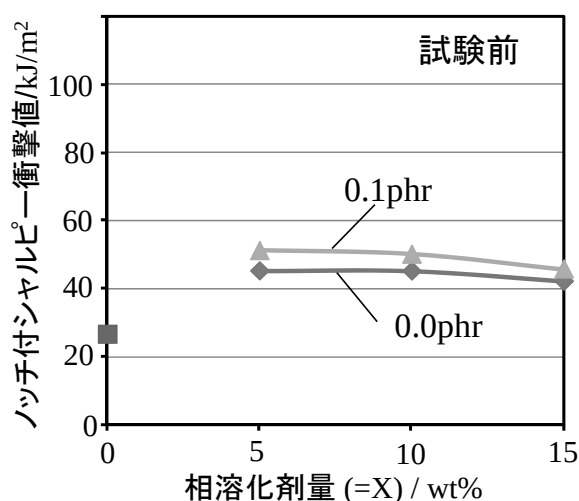


図 2 恒温恒湿試験前の ABS/PC/相溶化剤 ((50-X)/50/X) (wt/wt/wt) の耐衝撃性測定結果

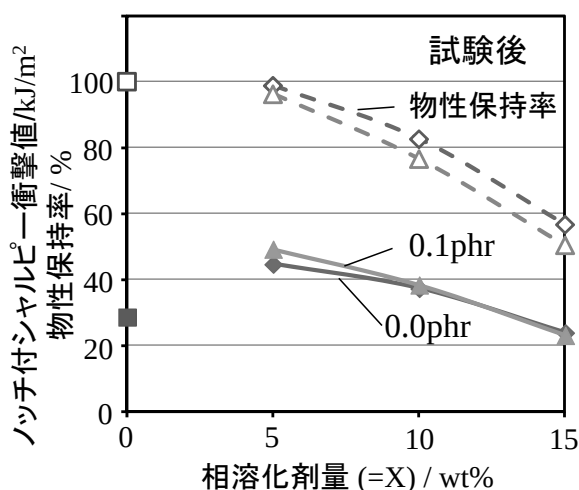


図 3 恒温恒湿試験後の ABS/PC/相溶化剤 ((50-X)/50/X) (wt/wt/wt) の耐衝撃性測定結果および物性保持率

いずれの組成においても放置後の物性は低下することが確認された。また、相溶化剤であるポリエステル樹脂の添加量が増えるにしたがってその傾向は顕著となった。ABS/PC のみからなる 2 成分ブレンドには物性変化が生じなかったことを考慮すると、この現象は恒温恒湿条件下でポリエステル系材料である相溶化剤に物性変化が発生したことが要因であると考えられる。

3. 2 開発ブレンドの耐久性向上検討

ポリエステル系相溶化剤を 5wt% 添加した際の物性低下は限定的であったことから、同 10wt% における物性低下の抑制を検討することとした。検討にはポリエステル系樹脂の加水分解の主要因となるカルボン酸末端を封鎖するための酸末端封鎖剤を用いた。

酸末端封鎖剤の添加方法は、以下の 2 方法を検討した。

A. 二軸混練時添加

添加剤を二軸押出機内での熔融ブレンドあるいはリアクティブプロセッシング時に添加する方法（前添加法）

B. 射出成形時添加

射出成形機による成形時に添加する方法（後添加法）

それぞれの方法で作製したサンプル（ABS/PC/相溶化剤 (40/50/10) (wt/wt/wt)、反応添加剤 0.1phr）の恒温恒湿試験前後のシャルピー耐衝撃性試験結果を図 4 および 5 にそれぞれ示す。

前添加法で作製したサンプルの物性保持率は、添加有無、添加量によらずほとんど変化が認められなかった（低下率：概ね 30%）。使用した末端封鎖剤の主鎖は反応添加剤と反応可能な構造を有する。このことを考慮すると、前添加法では、末端封鎖剤主鎖と反応添加剤との反応が優先的に進行し、当初意図したポリエステル系樹脂のカルボン酸末端と末端封鎖剤との反応が進まなかったことが要因であると考えられる。

一方、後添加法で作製したサンプルのそれは、添加剤量の増加に従い増加し、改善する傾向が認められた（低下率：概ね 16%）。これは、前添加法で生じた副反応が抑制され、ポリエステル系相溶化剤のカルボン酸末端が封鎖されることで耐久性が向上したことを示す結果である。

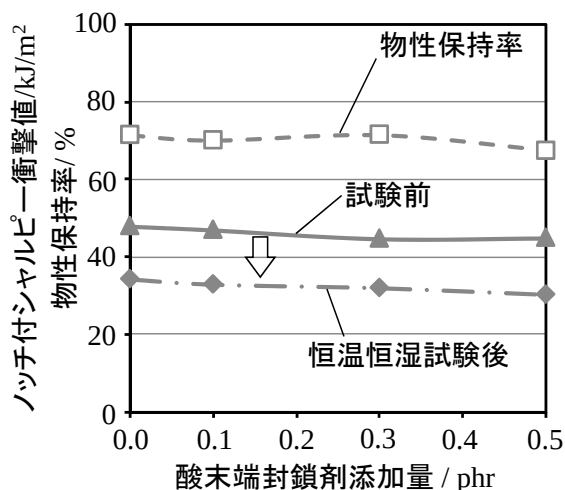


図 4 恒温恒湿試験前後の耐衝撃性測定結果（前添加法）

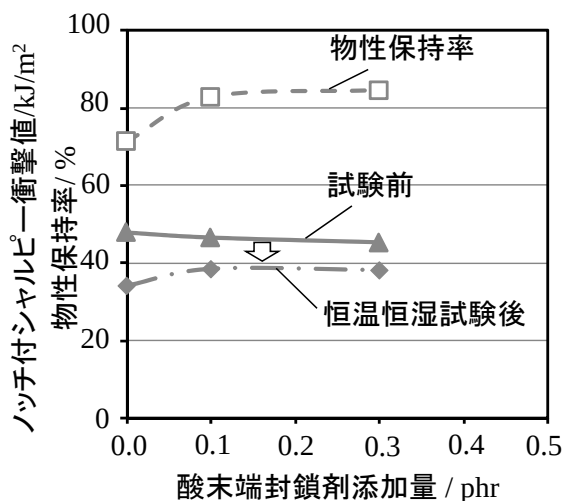


図 5 恒温恒湿試験前後の耐衝撃性測定結果（後添加法）

3. 3 開発ブレンド作製プロセスの低コスト化検討

本研究で見出した 3 成分ブレンドは、①二軸押出機によるリアクティブブレンド、②射出成形機による試験片作製の 2 段階を経て作製している。しかしながら本方法は、二軸押出プロセスを必須としていること、2 段階プロセスであることなどの理由から、最終的な目標である企業への技術移転の際には高コストプロセスとなり得ることが懸念点である。

そこで、作製プロセスの低コスト化を検討す

ることとした。具体的な検討プロセスは、二軸押出機によるリアクティブブレンドプロセスを省き、各ポリマーおよび添加剤を射出成形機に一度に投入し、1 段階でポリマーブレンドおよび成形品を作製するプロセスである（図 6）。本プロセスの想定メリットと懸念点は表 1 に示すとおりである。

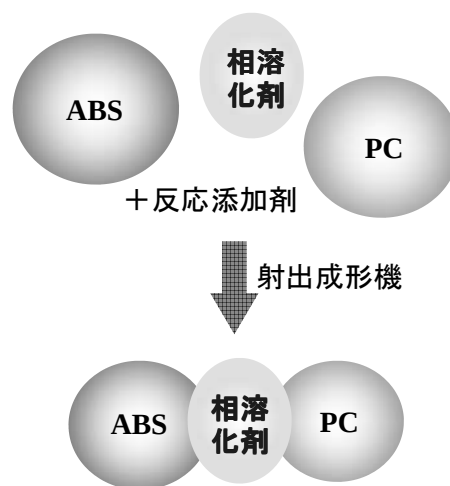


図 6 検討する低コストプロセス概念図

表 1 低コストプロセスの想定メリットと懸念点

メリット	○1 段階プロセスによる低コスト化
	○樹脂の受熱が少なく、熱劣化を抑制
懸念点	○二軸押出機を保有していない成形加工メーカーでも実施可能であり、想定技術移転可能企業が増加
	○反応が充分には進まない可能性がある (射出成形は可塑化（反応時間）が極めて短い) ○2 段階法と同等の物性を再現しない可能性がある

従来法および低コスト法の 2 種プロセスにより作製した各サンプル（ABS/PC/相溶化剤 (50-X)/50/X) (wt/wt/wt)、X=5、10、15) のシャルピー耐衝撃性試験結果を図 7 に示す。

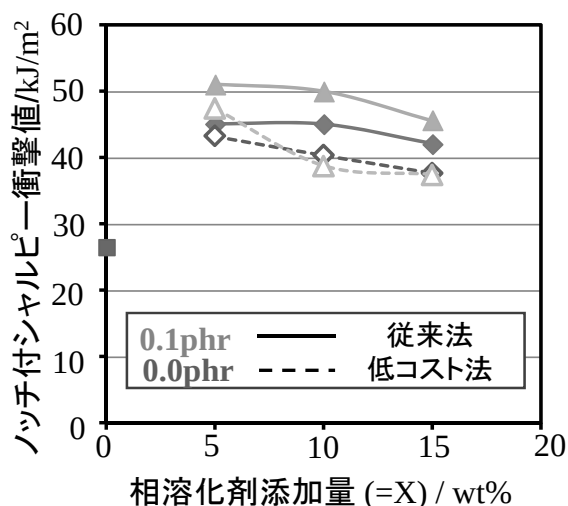


図7 作製方法が耐衝撃性に及ぼす影響
; ABS/PC/相溶化剤((50-X)/50/X) (wt/wt/wt)

いずれのサンプルにおいても、従来法の特徴は低コスト法のそれより低い衝撃性を示した。また、その低下量は相溶化剤添加量が増えるに従い大きくなるとともに、再現性も悪化する傾向が認められた。しかしながら、相溶化剤量が低添加域（5wt%）では、低下度合いは限定的であり、また、再現性も比較的良好であった。

以上の結果、すなわち良好な特性が発現する点、恒温恒湿試験後の耐久性が良好な点（3.2参照）、および作製方法が容易である点などを考慮し、本方法は、相溶化剤量が少量（5wt%程度）においては充分実施可能なプロセスである

と考えられる。

4. まとめ

- (1) 開発した ABS/PC ブレンドは、恒温恒湿条件下で特性が低下した。これは、ポリエステル系相溶化剤の加水分解が主要因であると考察した。
- (2) 恒温恒湿条件下での特性低下を抑制するため、ポリエステル系相溶化剤の酸末端封鎖剤およびその添加方法を検討したところ、射出成形時に酸末端封鎖剤を添加する後添加法が効果的であることを見出した。
- (3) 作製プロセスの低コスト化を目的に、ポリマーブレンドの1段階作製プロセスを検討したところ、ポリエステル系相溶化剤量が少量（5wt%程度）においては従来プロセスに近い特性を再現でき、本プロセスが実施可能であることを見出した。

付記

本研究の耐衝撃性評価には財団法人 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。

参考文献

- 1) 神澤岳史, 特願 2012-55147
- 2) 神澤岳史: 滋賀県東北部工業技術センター研究報告, 16(2012)

バイオマスからの電池用電極材料の開発

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、KOH 添加量、賦活温度、賦活時間を制御することにより、2700 m²/g の活性炭を得ることを見出した。

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 500m²/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れ、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 100～140F/g 程度の容量密度が達成されている^{1~4)}。

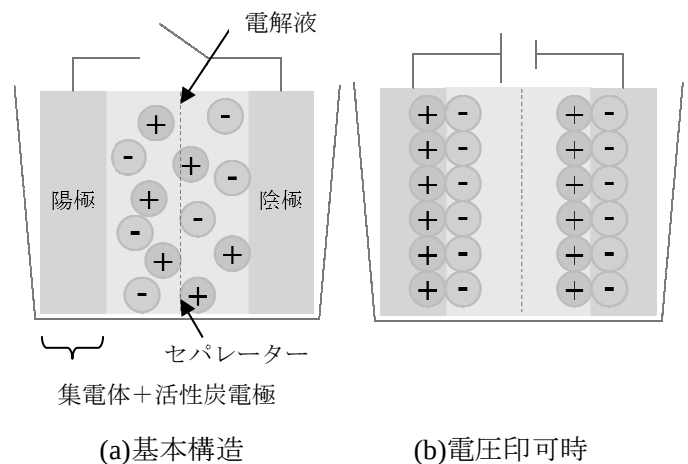


図 1 EDLC の基本構造と蓄電原理

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、賦活ガスに二酸化炭素を用いたガス賦活法により、比表面積が 1000 m²/g を超える活性炭の開発知見を得た。そこで、今年度は電池の容量に最も寄与すると思われる比表面積の増大可能性について、薬品賦活法による活性炭の製造条件を検討することに重点的に取り組むこととした。

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を秤量後、炭素化物と混合し電気管状炉で、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、昇温速度 5~10 °C/min で賦活温度まで昇温、一定時間保持させた後冷却させた。

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。

$$D = 4000V/S$$

3. 結果および考察

3. 1 薬品賦活によるバイオマスの活性炭化

活性炭の製造における賦活方法はガス賦活と薬品賦活の 2 つに大別される。なかでも薬品賦活法は、炭素化物あるいは熱分解過程に影響する物質を添加する事により、賦活反応を促進させるものであり、ガス賦活法と比べて、比較的比表面積が大きい活性炭を得ることが出来る賦活方法である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。

3. 2 炭素化物の粉碎および薬品添加量の活性炭物性への影響

表 1 に炭素化物の粉碎の有無、および賦活触媒となる KOH の添加量による活性炭物性への影響について、比表面積、細孔容積、平均細孔直径の諸物性を示す。賦活温度は 900℃、賦活時間 60 分で行った。粉碎処理は小型粉碎機により行った (25000rpm、10 秒×2 回処理)。比表面積は粉碎処理により、また薬品添加量に比例し増加の傾向を示し、粉碎処理を行った KOH 添加量 3g で賦活処理を行った比表面積は 2000 m²/g を超える活性炭が得られることが分かった。これは、前年度のガス賦活処理で得られる活性炭の比表面積のほぼ 2 倍の比表面積である。従って、薬品賦活法は比表面積の増大に効果的な手法であることが確認できた。従って、以降の賦活処理においては全て粉碎処理を行った炭素化物を使用し、活性炭を作製、評価を行うものとする。

表 1 活性炭物性への粉碎処理、および KOH 添加量の影響 (900℃、賦活 60 分)

KOH添加量 (g)	粉碎処理	比表面積 (m ² /g)	全細孔容積 (ml/g)	平均細孔直径 (nm)
1.0	無	1268	0.56	1.77
	有	1299	0.62	1.92
2.0	無	1506	0.64	1.69
	有	1701	0.90	2.11
3.0	無	1960	0.92	1.87
	有	2196	1.22	2.21

3. 3 賦活温度の活性炭物性への影響

薬品賦活における賦活温度の活性炭物性への影響について検討した。炭素化物 1g に対し、KOH 3g を添加し、各温度において賦活処理を行った。なお、賦活時間は各温度到達後 60 分とした。表 2 に各温度における活性炭の諸物性を示す。比表面積は賦活温度の上昇に伴い増大し、特に 600℃以上での増加が著しい。このことから、薬品賦活法における活性炭の比表面積は温度に対して正の相関をとる事が分かった。

表 2 活性炭物性への賦活温度の影響

賦活温度 (℃)	比表面積 (m ² /g)	全細孔容積 (ml/g)	平均細孔直径 (nm)
500	592	0.27	1.84
600	1503	0.61	1.61
700	1880	0.76	1.61
800	1990	0.80	1.61
900	2385	1.22	2.04

先に触れたとおり、今回の研究では、電池容量の向上に寄与すると思われる活性炭の比表面積の向上に関する知見を得ることが最大の目的となる。これまでの実験から、2000 m²/g を超える活性炭の調製には、賦活温度は 800℃、あるいは 900℃が望ましいと考えられる。900℃における KOH 添加量と比表面積の関係については表 1 のとおりである。そこで、賦活温度 800℃における KOH 添加量と比表面積の関係についても調べ、表 3 にその結果を示す。賦活温度 800℃においても、900℃の時と同様、比表面積は KOH 添加量と正の相関を示すことが伺えた。800℃および 900℃における KOH 添加量と比表面積の関係を図 3 に示す。KOH 添加量と比表面積の正の相関については前述のとおりであるが、800℃のプロットを見ると、添加 5g 付近で添加量に対する比表面積の増加が鈍くなっている。このことから、比表面積の増大には薬品の添加量が多い方が良いものの、コスト等の兼ね合いから実用上は最適な薬品の添加量があるといえる。今回の実験において、賦活温度 800℃、KOH 添加量 7g において、比表面積が 2700 m²/g を超える活性炭が得られる事が分かった。

表 3 賦活温度 800℃における活性炭諸物性への KOH 添加量の影響 (賦活 60 分)

KOH 添加量(g)	比表面積 (m ² /g)	全細孔容積 (ml/g)	平均細孔直径 (nm)
2.0	1434	0.57	1.60
3.0	1942	0.81	1.66
4.0	2235	1.02	1.83
5.0	2499	1.13	1.81
7.0	2704	1.28	1.90

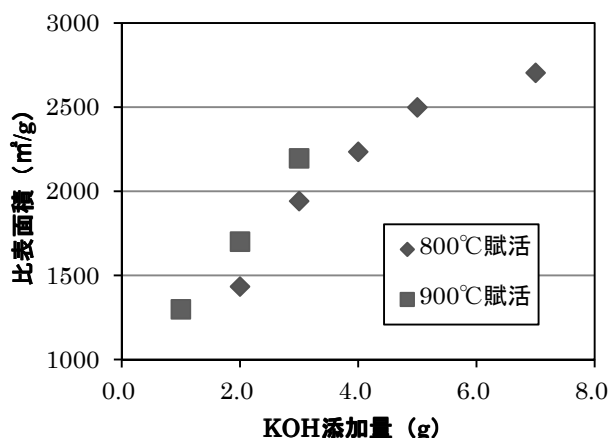


図3 KOH 添加量と比表面積の関係

3. 4 賦活時間と活性炭物性への影響

賦活時間による活性炭物性への影響について検討した。図は賦活温度 800℃および 900℃における各処理時間における活性炭の比表面積を示す。このとき、KOH 添加量は 800℃では 5g、900℃では 3 g を選択し実施した。いずれの賦活温度においても比表面積は賦活時間 60～90 分の間で極大を迎えた。このとき、800℃では 90 分の時、2600 m²/g、900℃では 60 分の時、2300 m²/g の活性炭を得ることが出来た。

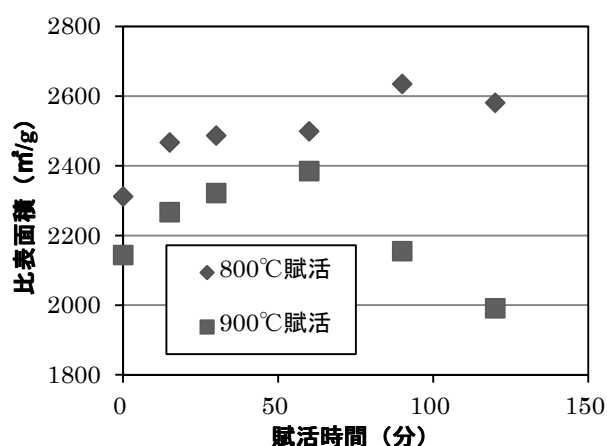


図4 賦活時間と比表面積の関係

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可能性を追究した。その結果、KOH 添加量、賦活温度、賦活時間を制御することにより、表 4 に示す物性を有した活性炭を調製可能であり、また条件の最適化により、2700 m²/g の活性炭を得ることを見出した。今後、さらなる活性炭調製方法を検討し、電極の作製による電気化学測定を行い、EDLC 電極としてのポテンシャル追究を試みたいと考えている。

表 4 KOH 賦活により得られたバイオマス活性炭の諸物性

比表面積 (m ² /g)	細孔容積 (ml/g)	平均細孔直径 (nm)
592 ～ 2704	0.27 ～ 1.28	1.60 ～ 2.22

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.
- 5) 真田,鈴木,藤本. 新版活性炭基礎と応用. 講談社,2003

市販ウォッシュブル天然繊維製品における性能評価と課題

繊維・高分子担当 岡田 倫子

新規撥水、撥油、防汚加工法の開発をするにあたって、現在市販されている撥水・撥油、防汚加工シルク、およびウールの性能評価を行った。その結果、加工法、および加工剤にもちいられているパーフルオロアルキル(Rf)基の炭素の数によって性能が異なることが明らかとなった。また、加工剤、および加工がおよぼす繊維への影響を検討し、ウールでは、炭素数が 6 の加工剤をもちいた試料では繊維の表面酸化が起こっていること、および、炭素数が 8 の試料に比べ、含まれるフッ素の量が多いことが明らかとなった。

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取扱い、つまり洗濯が難しいことがあげられる。

これらの繊維製品の洗濯は、通常ドライクリーニングや中性洗剤で行うのが主であるが、有機溶剤を用いるドライクリーニングは環境への影響から問題視されており、また、弱アルカリ性洗剤に比べると洗浄力の劣る中性洗剤では消費者の衛生志向にそぐわない傾向にある。いずれの方法にしても、他の洗濯物と同時に弱アルカリ性洗剤を用いた洗濯機での洗濯ができない。我々は、これらの繊維の洗濯性能を上げることが、製品の消費を伸ばすことにつながるのではないかとの考えのもと、防汚加工と呼ばれる加工法に着目した。

防汚加工とは、着用時に汚れが付着することを防ぐ SG(Soil Guard)加工、洗濯時に汚れ除去性を高める SR(Soil Release)加工、およびその両方の性能をそなえる SGR(Soil Guard & Release)加工に大別される繊維表面の機能化の一種である。

繊維表面の機能化は、繊維本来の特性や風合いを損なわずに新たな機能を付与する方法として注目を集めており、近年天然繊維に対する機能化に関する研究開発が積極的に行われてきて

いる¹⁻⁵⁾。

本研究では、「繊維表面の機能化」としての防汚加工に着目し、新規加工法を開発するにあたって、現在市販されている撥水・撥油、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。

2. 実験

2. 1 試料

シルク試料は、N 社製の古代、および変り一越ちりめんに対し、撥水、撥油、および防汚加工をほどこしたものをを用い、ウール試料は N 社、および S 社製の未加工羊毛布、および撥水、撥油加工をほどこしたものをを用いた。これらの詳細は表 1、および表 2 に示す。

2. 2 撥水性の評価

シルク、およびウール試料表面の撥水性について、協和界面科学製の DropMaster DM500 型接触角測定装置をもちいて純水に対する接触角、および転落角により評価した。

接触角(θ)は、2ml の液滴を試料表面に滴下した際の接触角、また、転落角(α)は試料表面に作成した 24ml の液滴が滑落した時の試料の転落角として測定した。

2. 3 撥油性の評価

撥油性は、AATCC Test Method 118-1997 に

表 1 シルク、およびウール試料

試料	種類	加工	機能
silk-K1	古代ちりめん	未加工	
silk-K2	古代ちりめん	P 加工	超撥水・防汚
silk-K3	古代ちりめん	G 加工	撥水・撥油
silk-H1	変り一越ちりめん	未加工	
silk-H2	変り一越ちりめん	P 加工	超撥水・防汚
silk-H3	変り一越ちりめん	G 加工	撥水・撥油
wool-N1	布帛	未加工	
wool-N2	布帛	S 加工	撥水・撥油
wool-S1	布帛	N(C6)加工	超撥水・撥油・制電
wool-S2	布帛	N(C8)加工	超撥水・撥油・制電
wool-S3	布帛	H(C8)加工	超撥水・撥油
wool-S4	布帛	H(C8)加工	超撥水・撥油
wool-S5	布帛	N(C 不明)加工	超撥水・撥油・制電

※C6、C8：使用されている加工剤の Rf 基の炭素数の数

準じて行い、撥油性不良なものから良好なレベルまで Fail、および 1～8 の 9 段階で評価した。

2. 4 防汚性の評価

防汚性は JIS L1919 にもとづいて、A-I、A-II、B、および C 法によって、汚れの付きにくさ(SG 性)、および汚れの落ちやすさ(SR 性)について 1、1-2、2、2-3、3、3-4、4、4-5、および 5 級の 9 段階で評価を行った。

2. 5 FT-IR による繊維表面の評価

シルク、およびウール試料に対し、島津製作所製の FTIR 8300 をもちいて 4000 cm^{-1} ～ 650 cm^{-1} の範囲で FTIR-ATR 測定を行った。

2. 6 蛍光 X 線分析による評価

シルク、およびウール試料に対し、島津製作所製の XRF-1700WS をもちいて Si、および F について分析を行った。

3. 結果および考察

3. 1 市販製品の性能評価

市販されている撥水、撥油、防汚加工シルク、およびウールの撥水性、撥油性、および防汚性について接触角測定、転落角測定、撥油性試験、お

よび防汚性試験を行い、評価した。

表 2 に接触角、および転落角の測定結果を示す未加工試料である silk-K1、および silk-H1 は、試料表面に液滴が着滴した瞬間にしみこみ、測定できなかったが、それ以外は、全て試料において接触角が 130 度以上の値となり、未加工、撥水加工、超撥水加工の差が見られなかった。このことから、接触角測定では、織組織がもたらす試料の表面積の増大や繊維の毛羽によるピン止め効果が影響し、正確な測定が困難であることがわかった。

そこで、転落角を測定することによって正確な撥水性の評価を試みた。転落角測定により、試料、および加工による撥水性の差が見られ、加工を施すことによって撥水性が付与されたことが明らかとなった。しかし、シルクでは、P 加工を施した silk-K2、および silk-H2 では試料の表面形状、もしくは加工むらによって転落角が 28.4° 、および 42.6° とばらつく値となり、加工による撥水性の正確な評価は困難であった。一方、G 加工を施した silk-K3、および silk-H3 ではともに 33.6° という値となった。

ウールは、元来撥水性を備えているため、未加

表 2 シルク、およびウール試料の

接触角、および転落角		
試料	接触角(θ)	転落角 (α)
silk-K1	測定不可	測定不可
silk-K2	133.7	28.4
silk-K3	136.4	33.6
silk-H1	測定不可	測定不可
silk-H2	135.9	42.6
silk-H3	139.4	33.6
wool-N1	139.3	43.4
wool-N2	142.8	27.2
wool-S1	132.2	34.2
wool-S2	136.5	33.8
wool-S3	140.6	22.2
wool-S4	141.3	25.6
wool-S5	140.4	31.4

の wool-N1 工においても転落角が 43.4°と撥水性が見られたが、加工をすることによって全ての試料の転落角が N1 よりも小さい値となり、さらなる撥水性が付与されたことがわかった。しかしながら、超撥水加工がほどこされている wool-S1～S5 と撥水加工がほどこされている wool-N2 では明確な撥水性の差を見ることはできなかった。一方、wool-S1～S5 においては加工法によって差が見られ、H 加工がほどこされている wool-S3 の転落角は 22.2°、S4 は 25.6°であったが、N 加工がほどこされている wool-S1 は 34.2°、wool-S2 は 33.8°、wool-S5 は 31.4°を示し、H 加工は N 加工よりもすぐれた撥水性を付与することがわかった。また、フッ素系撥水撥油剤は、パーフルオロアルキル(Rf)(メタ)アクリレートと他のモノマーによる共重合ポリマーがもちいられており、H、および N 加工は、Rf 基の炭素数が異なることがわかっている。一般的には Rf 基の炭素数が小さくなると撥水性は下がるといわれているが、それによる撥水性の差は見られなかった。

次に、AATTC による撥油性の結果を表 3 に示す。シルク、ウールどちらの試料も未加工では撥油性がない Fail という結果になったが、加工によ

表 3 シルク、およびウール試料の撥油性

試料	撥油性 (級)
silk-K1	Fail
silk-K2	6
silk-K3	5
silk-H1	Fail
silk-H2	6
silk-H3	2
wool-N1	Fail
wool-N2	6
wool-S1	6
wool-S2	8
wool-S3	8
wool-S4	8
wool-S5	7

って全ての試料に撥油性が付与されたことがわかった。しかしながら、その程度は試料によって異なっており、シルクでは、撥水性の評価においては、P 加工をほどこした試料の値にばらつきが見られた。撥油性では、G 加工をほどこした試料の値がばらつくという傾向になり、P 加工をほどこした silk-K2、および H2 では撥油性が 6 級という値が得られた一方で、G 加工をほどこした silk-K3、および H3 の撥油性は、それぞれ 5 級、および 2 級という異なる値となった。

ウール試料においては、wool-S1～S5 の加工法による撥油の差は見られなかったが、加工剤に用いられている Rf 基の炭素数によって撥油性に差が表れ、これも撥水性の場合とは異なる傾向となった。すなわち、炭素数が 8 である加工剤を用いている wool-S2、wool-S3、および S4 では、wool-S2、および S3 が N 加工、wool-S4 が H 加工と加工法が異なっているにも関わらず撥油性は最高値の 8 級を有していたが、同じ N 加工と比較すると、炭素数が 6 である wool-S1 は炭素数が 8 である wool-S2 とは異なり、撥油性が 6 級という結果となった。また、wool-S5 は撥油性が 7 級となり、この結果から炭素数の特定は困難であった。

表 4 シルク試料の防汚性

試料	A-I 法(泥)		A-II 法(粉じん)		B 法(親水性)		C 法(親油性)	
	SG 性	SR 性	SG 性	SR 性	SG 性	SR 性	SG 性	SR 性
silk-K1	1-2	2-3	2-3	3-4	1	3-4	3-4	5
silk-K2	1-2	2	2-3	2-3	4-5	4	4	5
silk-K3	1-2	2	2-3	2-3	4-5	5	4-5	4-5
silk-H1	1	3	3	4-5	1	4	5	5
silk-H2	1-2	2-3	3	3	4-5	4-5	4-5	5
silk-H3	1-2	2-3	3	3	4	5	2-3	4

表 4 にシルク試料に対する、泥汚れ、粉じん汚れ、親水性汚れ、および親油性汚れを想定した汚染物質の汚れの着きにくさ(SG 性)、および汚れの落ちやすさ(SR 性)を評価した結果を示す。

糸や繊維間隙に粒子がからまることで付着する泥汚れに対して、P 加工、および G 加工の加工による防汚性の結果に差は表れず、試料の表面形状によって SG 性に若干差が見られ、凹凸の少ない H 試料の方が高い値となった。しかし、加工による SG 性の向上は見られず SR 性は未加工である silk-K1、および silk-H1 よりも低い値となった。つまり、加工をほどこしても汚れの付きにくさはさほど変わらず、付いた汚れは未加工のものよりも落ちにくくなることがわかった。

静電気やファンデルワールス力によって繊維表面に付着する粉じん汚れに対しては、加工の違いによる防汚性の差は見られなかった。泥汚れと同様に、加工によって SG 性は向上せず、SR 性は未加工よりも低く、また、SG 性と SR 性の値が同じとなり、一度付着した汚れは落ちないという結果となった。

撥水性が直接関与する親水性汚れに対する防汚性は、加工の差、および試料の表面形状の差がともに SR 性で影響することがわかった。加工をほどこすことによって SG 性は向上し、SR 性もそれぞれの未加工値よりも高くはなった。しかしながら、P 加工をほどこした silk-K2、および silk-H2 を比較すると、silk-K2 では、SR 性が SG 性よりも低く、洗濯中に再汚染されることが、silk-H2 では、SG 性と SR 性が同じ値となり、一

度付着した汚れは落ちないことがわかった。一方、G 加工をほどこした K3、および H3 の場合は、SR 性に優れ、付着した汚れは全て落ちることが明らかとなった。

親油性の汚れに対する防汚性も試料の表面形状、および加工法によって異なる結果となった。特に試料の表面形状の影響は大きく、未加工の試料における SG 性に差が表れ、凹凸の少ない silk-H1 は全く汚れが付かない結果となった。silk-K1 は SR 性に優れ、付着した汚れは全て落ちるということがわかった。一方、加工をほどこすことによって K 試料では SG 性の向上が見られたが、H 試料では逆に低下し、特に G 加工をほどこした H3 においてそれが顕著であった。また、SR 性は、P 加工をほどこした silk-K2、および silk-H2 では、未加工と同様の値となった一方で、G 加工をほどこした silk-K3 は SG 性と SR 性の値が同じとなり、付いた汚れは落ちず、silk-H3 では汚れは落ちるものの、未加工に比べると低い SR 性となった。

次にウール試料に対する防汚性の評価を表 5 に示す。加工をほどこしても泥汚れに対する SG 性は、未加工試料である wool-N1 と同程度であったが、SR 性は N2 を除き向上し、ほぼ全ての汚れが落ちるという結果となった。

粉じんに対しては全ての試料で SG 性が向上したが、試料によって SR 性に差が表れた。しかしながらそれは加工法による差ではなく、糸の太さ、および繊維組織による試料表面の形状差に基づくものと考えられる。また、粉じん汚れの付きに

表 5 ウール試料の防汚性

試料	A-1 法(泥)		A-2 法(粉じん)		B 法(親水性)		C 法(親油性)	
	SG 性	SR 性	SG 性	SR 性	SG 性	SR 性	SG 性	SR 性
wool-N1	1	3	1-2	4-5	3-4	5	3	4-5
wool-N2	1	3	2	4-5	5	5	4	5
wool-S1	1	4-5	3-4	4-5	5	5	3	5
wool-S2	1-2	4-5	3-4	4-5	5	5	4-5	5
wool-S3	1	4-5	3-4	4-5	5	5	3-4	5
wool-S4	1-2	4-5	3	4-5	5	5	3-4	5
wool-S5	1-2	4-5	2	4-5	5	5	3	5

くさには、静電気が関与するが、wool-S1、S2、および S5 の SG 性にほどこされている制電加工の効果は見られなかった。SR 性は、未加工を含め、全ての試料で同じ値となり、加工による効果を確認することはできなかったが、ほぼすべての汚れが落ちるという結果となった。

親水性汚れに対する SG 性は、全ての試料で向上し、加工によって汚れが全く付かなくなることが確認された。

親油性汚れに対する SG 性は、粉じん汚れの結果と同様に試料によって差が表れ、未加工と S1、および S5 は同じ値となり、その他の試料では向上した。一方、SR 性は全ての試料で向上し、全ての汚れが落ちるという結果となった。

しかしながら、ウールの防汚性試験では、加工剤の炭素数の差や加工法による性能差は明確にはならなかった。

3. 2 加工剤の把握、および加工がおよぼす繊維への影響

市販されているシルク、およびウール試料にもちいられている加工剤や加工がおよぼす繊維への影響について、FTIR-ATR 測定、および蛍光 X 線分析によって評価した。図 1 に silk-H1～H3、図 2(a)に wool-N1、N2、および図 2(b)に wool-S1～S5 の FTIR-ATR チャートを示す。シルクでは、未加工試料である H1 のスペクトルと比較して、silk-H2、および H3 の加工による構造変化や、加工剤由来のピークを見出すことはできなかった。同様に、ウールの場合も S 加工をほどこした wool-N2 のスペクトルは、未加工である wool-N1 のものとまったく同じであり、加工の影響を見ることはできなかった。一方、wool-S1～S5 においては、スペクトルに違いが表れた。wool-S1、および S5 のスペクトルには、 1041cm^{-1} にジスルフィド結合の開裂により生じるシステイン酸に基

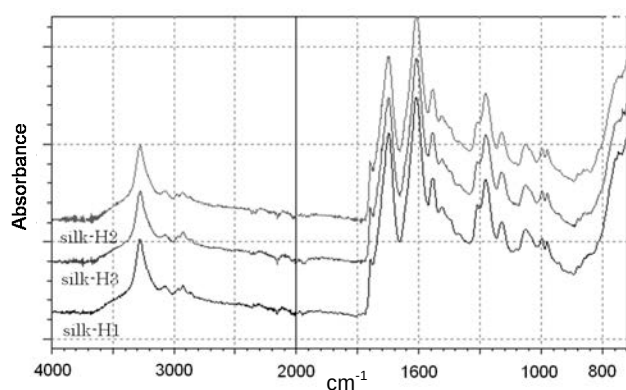


図 1 シルク試料の FTIR-ATR チャート

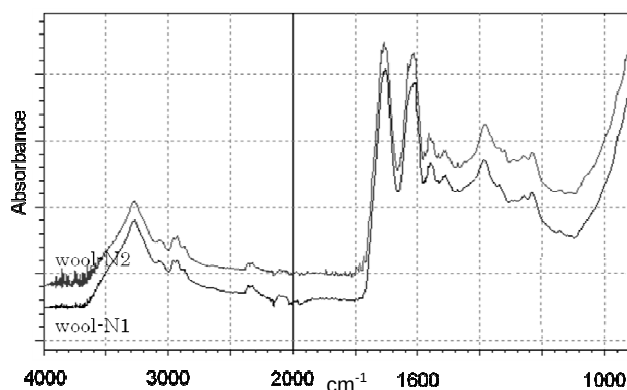


図 2(a) ウール試料の FTIR-ATR チャート

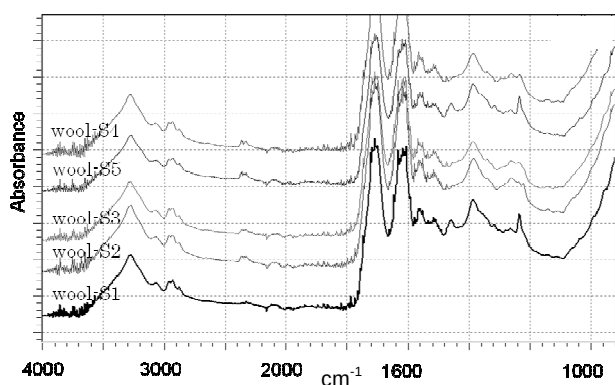


図 2(b) ウール試料の FTIR-ATR チャート

づくピークが見られ、このことから、これらの試料は繊維表面が酸化していることが明らかとなった。wool-S5 も撥水性、および撥油性の試験結果から炭素数 6 の加工剤をもちいている可能性が高い。このことから、炭素数 6 の加工剤をもちいて加工する場合には、加工剤を反応させるために、あらかじめ繊維表面を酸化させる、もしくは加工にともなって繊維表面が酸化することが示唆される。次に silk-H1～H3、wool-N1、N2、および wool-S1～S3 の蛍光 X 線分析の結果を表 6 に示す。wool-N2 を除くすべての加工試料で Si、および F の両方が検出された。このことから本研究で評価している試料の加工剤には、フッ素だけでなく、ケイ素ももちいられていることがわかった。また、一般的に多く使用されている撥水撥油剤には、フッ素が含有しているものが多いが、近年、フッ素の量を測定機器の検出限界値未満にま

表 6 シルク、およびウール試料の蛍光 X 線強度

試料	Si	F
silk-H1	0.535	
silk-H2	3.552	0.075
silk-H3	1.945	0.035
wool-N1	0.581	
wool-N2	0.819	
wool-S1	0.995	0.141
wool-S2	0.697	0.109
wool-S3	1.539	0.079

単位 : kcps

で少なくした加工剤も開発されており⁶⁻⁸⁾、このことから、wool-N2 に用いられている加工剤は、蛍光 X 線では検出できないほど微量のフッ素が含有された加工剤であることが考えられる。

シルク試料では、silk-H2、および H3 の F に対する Si の量がウールに比べ高い。これが防汚性試験におけるシルクの SR 性の低下につながっている可能性があると考えられる。wool-S1～S3 では、3 試料の中で、最も撥油性の低かった wool-S1 の F の量が、同じ加工法で炭素数の異なる wool-S2 や加工法、および炭素数の異なる wool-S3 よりも多かった。このことから、Rf 基の炭素数が 8 の加工剤の使用が中止となり、2012 年に炭素数 6 のものへと移行し、より多くのフッ素をもちいることで撥水性、および防汚性は炭素数 8 のものと同等の性能が得られるようになったものと考えられる。

4. 結論

市販されている撥水、撥油、および防汚加工シルク、およびウールの性能を評価したところ、シルク、ウールすべての試料において、加工によって撥水性、および撥油性の両方が向上していることが確認された。また、防汚性試験の結果、親水性の汚れに対しては、シルク、ウールどちらの試料においても加工によって SG 性、および SR 性が付与されていることがわかった。しかしながら、シルクは、どちらの加工法であっても、泥汚れ、粉じん汚れに対する SR 性が低下し、親油性汚れについては G 加工の SR 性が低下した。これらのことから、今回もちいたシルクの加工剤は、近年開発が進んでいる SGR 型のフッ素系ポリマーをもちいた加工ではない可能性が示唆された。

ウールは全ての試料において、SG 性、SR 性が未加工と同等、もしくは未加工よりも向上したが、加工剤に用いられている Rf 基の炭素数のちがによって、性能に差が表れ、C6 のものの性能は C8 よりも若干低いことがわかった。

また、シルク、ウール試料にもちいられた加工剤、および加工による繊維への影響を検討したところ、FTIR-ATR スペクトルから、加工剤にもとづくピークは検出できなかったが、wool-S1、お

よび S5 において、ジスルフィド結合の酸化、切断によるシステイン酸のピークが見られ、C6 の Rf 基を有するフッ素系ポリマーによる加工では、繊維表面に加工剤を結合させるために繊維表面をあらかじめ酸化させる、もしくは、加工にともなって繊維表面が酸化することが示唆された。また、蛍光 X 線をもちいた分析により、シルク、ウールともに wool-N2 を除いて Si、および F に基づくピークが見られた。このことから、これらの加工にはケイ素、およびフッ素の両方が用いられていることがわかった。

シルクでは、ウールに比べ、加工剤にフッ素に対するケイ素が多く、これが SR 性の低下をもたらしているのではないかと考えられる。また、ウールでは、現在もちいられている炭素数 6 の Rf 基を有するフッ素系ポリマーによる加工では、従

来のものよりも多くのフッ素を用いることで炭素数 8 の試料とほぼ同等の撥水性、および防汚性を得ていることがわかった。

参考文献

- (1) 杉山稔 繊維機械学会誌, 65, 189 (2012)
- (2) 辻本裕 繊維機械学会, 61, 694 (2008)
- (3) 傍島光郎 加工技術, 42, 628 (2007)
- (4) 上垣良信, 渡辺誠 山梨県富士工業技術センター研究報告, 1 (2007)
- (5) 繊維研新聞 4/5, 4/20, 5/22, 6/26, 6/27, 7/5, 7/10, 8/17, 9/6, 9/14, 11/30, 12/3, 12/5 (2012)
- (6) 加工技術, 47, 36 (2012)
- (7) 加工技術, 48, 37 (2013)
- (8) 加工技術, 48, 53 (2013)

感性価値デザインの検討および提案

ー繊維産業感性価値開発支援事業ー

繊維・高分子担当 山下 誠児 山田 恵

繊維産業は、質や性能が高くなった海外商品の流入により激しい価格競争にさらされるなど様々な課題をかかえている。繊維産業の競争力強化と発展のためには、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」の創造が不可欠である。ここでは、地域の企業へのデザイン支援をととして「感性価値」創造について検討した。

1. はじめに

繊維産業は、長年にわたり培ってきた技術や経験、信頼に支えられ発展し、今日まで営みを継続してきた。近年は、質や性能が高くなった海外商品の流入により激しい価格競争にさらされている。さらに不安定な経済状況は、新たなチャレンジの企画提案、開発、生産、またそれらに関わる人材の育成の妨げとなり、このままでは繊維産業の競争力は弱化し、発展は望めないものと考えられる。

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、日本の暮らしぶり

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、具体的には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。

平成 24 年度、東北部工業技術センターでは繊維産業感性価値開発支援事業において、浜縮緬工業協同組合が毎年開催している求評会※¹ や長浜市慶雲館で開催される盆梅展※² に向けたデザインの支援、高島織物工業協同組合が取り組んだび



図1 平成24年度、支援の全体像

わ湖声楽アンサンブル用ドレスの制作などデザインの支援を行った。また、技術相談支援や依頼試験分析（デザイン開発支援）においてもお教本カバーのデザイン、ロゴマークのデザイン、タペストリーの制作など多くの企業を支援した。平成24年度の主な支援について図1に示した。

これらの支援をとおして、「感性価値」創造について検討したので報告する。

※1 浜ちりめん白生地求評展示会

毎年10月に京都で開催され、白生地の反物を展示する商談会。同時に浜ちりめンをPRする企画展も開催している。

※2 長浜盆梅展

毎年1月～3月に長浜市慶雲館で開催される鉢植えの梅の展示会。浜縮緬工業協同組合は平成23年度からちりめんの企画展示を行っている。

2. ケース1：蛍光シルクのPR

2. 1 経緯

浜縮緬工業協同組合は、平成23年度に蛍光シルクを使ってちりめンを試織、製反した。その反物を求評会※1の企画展に展示したところ、新聞に取り上げられるなど注目を集めた。

蛍光シルクは、独立行政法人農業生物資源研究所が遺伝子組換えカイコを開発し、それが吐糸した絹糸である。ある波長の光を照射すると黄色や緑色、赤色に蛍光し、黄色や赤色のフィルターを透かしてみるとより鮮やかな色に見える。

平成24年度は、この蛍光シルクの舞台衣装を制作し、求評会で披露するため、同組合より相談があった。

2. 2 課題と対応

月に1回程度開催された企画会議では、舞台衣装のデザインをどのようにするかが第1の課題であった。そこで、これを解決するため、成安造形大学の田中秀彦助教に協力いただいた。

田中助教は大学でテキスタイルやファッションの教鞭をとる一方で舞台演出や服飾芸術などの専門家として活動しており、企画会議を重ねる



写真 2-3 企画会議の様子



写真 4 古田敦子さんによるパフォーマンス

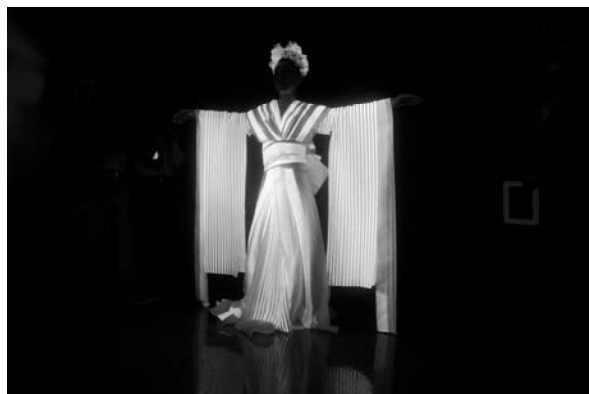


写真 5 緑色に蛍光した様子



写真 6-7 蛍光した様子（左は緑色、右はピンク色）

中で、どこで縫製するのか、どのような方法でPRするのか等の課題も出てきて、これらについても協力いただけることになった。

具体的には、求評会会場に竹取物語の舞台を整え、かぐや姫が十二単を思わせる衣装を着用し、パフォーマンス（演舞）するという内容に決まった。パフォーマンスは、フランスの無言劇を学ばれた古田敦子さんが行った。

2. 3 結果

世界に類のない蛍光シルクの反物を作り、舞台衣装へ展開することで、長浜の技術力とシルクの新たな一面を感性価値としてうまく表現できた。また、フィルターを透して見るのがデメリットであったが、儀式ととらえることでメリットに変換できた。これも成功の一因と考えられる。

この舞台衣装は、長浜市慶雲館の盆梅展開催期間中も展示され、早春の集い（2月14日）には、求評会と同様のパフォーマンスを披露することができた。

この取り組みは新聞4紙に取り上げられるなど昨年同様に注目された。組合では、蛍光シルクを使った小物の商品開発を考えるようになるなど、PR効果の他に組合員の士気を高める効果もあったと考えられる。

3. ケース2：びわ湖ホール声楽アンサンブル用ドレスの制作支援

3. 1 経緯

びわ湖ホール声楽アンサンブルはびわ湖ホールが開館した1998年3月に設立され、各方面から注目を集めている日本初の公共ホール専属声楽家集団である。

声楽アンサンブル用ドレスの制作プロジェクトは今回が3回目で、平成21年度には、長浜市の浜縮緬工業協同組合によって“浜ちりめん”ドレスが制作され、青のグラデーションに染まった絹のドレスはびわ湖の湖面を思わせる美しい仕上がりとなった。また平成23年度には、湖東地域の“近江の麻”により、びわ湖に昇り輝く朝日をイメージしたドレスを制作した。そして平成24年



写真8-9 浜ちりめん (左) と近江の麻ドレス (右)



写真10 完成した新作ドレス、右からびわ湖の春夏秋冬を表現 (早川名誉教授 (右)、高島織物工業協同組合 川島理事長 (前列左) と駒田常務理事 (前列右) と声楽家の皆さん (後列4名))



写真11 知事へ披露 (びわ湖ホール主催)



写真12 公演の様子 (びわ湖ホール提供)

度は、高島織物工業協同組合の協力による「高島ちぢみ」（クレープ）のドレス制作に取り組むことになり、東北部工業技術センターはこれまで同様にコーディネート役として参加・協力することになった。

デザインは、成安造形大学の早川名誉教授に協力いただいた。

なお、本プロジェクトは、びわ湖ホールが財団法人地域創造の支援を受け、「地域大連携によるオペラ創造プロジェクト」の枠組みで行った。

3. 2 課題と対応

高島綿織物産地は、インナーや室内着に使われる高島ちぢみという軽やかな素材と工業資材などの硬い素材の2つがあり、その両方を使うことを基本コンセプトとした。

まず、早川名誉教授がびわ湖の春夏秋冬をイメージした基本のデザインを描き、そのデザインにあった素材を開発していった。

ドレス本体に使われている高島ちぢみは、緯糸に金糸を織り込み、綿織物という素材自体の高級感を高めた。金糸の色や太さ、金糸を織り込む密度をランダムな間隔で何度も試織した結果、まるで湖面に反射するキラキラとした太陽の輝きのような表情となった※³。

ベルトには、柔道着やバッグに使われる刺し子を使用し、綿糸に金糸を巻き付けた金色の太い糸を作り、緯糸に織り込んだ。太い金糸を織り込んだことにより、波型などの形状を保持できる硬さが確保できた※⁴。

※3 高島ちぢみは、高島織物工業協同組合の川島理事長が試織。

※4 金糸入り刺し子は、高島織物工業協同組合の駒田常務理事が試織。

3. 3 結果

軽やかな素材と重厚な素材を使ったドレスは、高島織物産地の特徴を表し、びわ湖の春夏秋冬を表現した4種類のデザインによって、新たな価値が創造されたといえる。

滋賀県には、絹・麻・綿という天然繊維の産業がそれぞれ集積しており、今回のプロジェクトは

3つの素材が揃う集大成としての取り組みでもあった。繊維三素材のドレスが揃ったことにより、今後のPRに相乗的効果が期待できる。

4. ケース3：彦根仏壇若手集団柒+（ナナプラス）への支援

4. 1 経緯

柒+（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24年度は、滋賀県産業支援プラザのしが新事業応援ファンドの補助金に採択され、これを活用するにあたり、仏壇のコンセプト形成、試作開発等について相談があった。

4. 2 課題と対応

この研究会は、平成24年10月17日～19日に東京ビックサイトで開催されるリビングライフスタ



写真13 nana+研究会

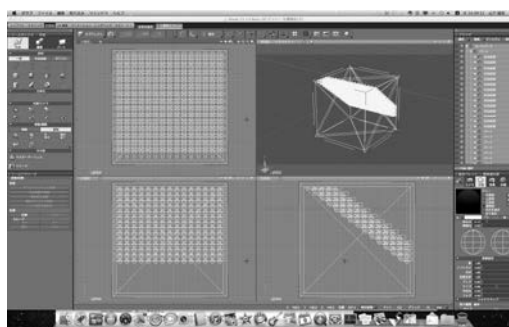


写真14 CGによる検討

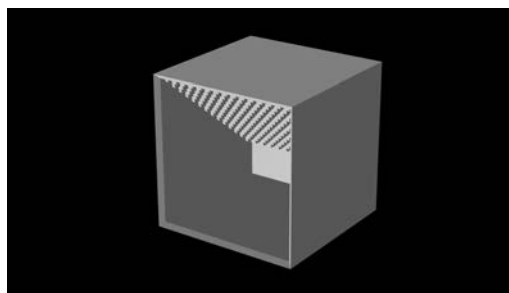


写真15 CGによる検討2

イル展へ出展することが一つの目標であり、このためには、商品の点数を増やすことと、完成度を高めることが課題であった。

現在の商品点数が6点なので、グループ員5名が1〜2点の商品を新規に開発する目標を立てた。平成24年になって新規に加わったメンバー1名の商品開発を重点的に支援することになった。

具体的には、新メンバーは仏壇の宮殿師であったので、仏壇の屋根の部品を活用したデザインを提案した。

その他では、ガラスの位牌に戒名を加工する方法についてアドバイスし、実際にレーザー加工機を使用して戒名を彫り込んだ。さらに土台とガラスを勘合させるためのデザインも提案した。

4. 3 結果

柒+すべての商品がテーブルの上に乗るほどコンパクトにデザインされている。コンパクトな仏壇の中に「心静かに手を合わせ、心をリセットし、新たな活力を得る。」このような思いが込められている。また、仏壇七職という伝統的工芸の技術力も表現できた商品になった。

5. まとめ

この3つのケースでは、デザイナーとして、時にはコーディネーターとして立場を変化させながら支援を行った。それぞれ想定していた目標を達成でき、満足できる支援であった。

世界に類のないこと、繊維産地の特徴、受け継がれた技術を感じ性価値に表現することを試みた。このような取り組み重ねることで、その価値を数値化できる何らかの傾向が見えてくるのではと考えている。

今後、感性価値の表現によって少しずつ市場が大きくなって、それぞれの産地が活気であふれることを期待する。

謝辞

本事業に協力いただいた、成安造形大学の早川名誉教授、田中助教、公益財団法人びわ湖ホール、

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、産地の企業の皆様方に感謝します。

※報告書のカラー画像は東北部工業技術センターのホームページからご覧ください。

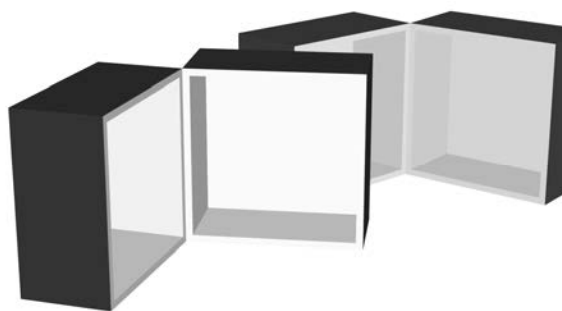


写真16 CGによる検討3



写真17 完成した仏壇「gemini」



写真18 戒名のレーザー加工とガラスと土台の加工について提案

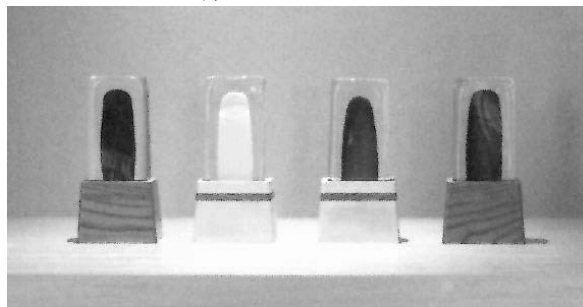


写真19 完成したガラスの位牌

超精密・微細切削加工技術の開発

ー 切削速度の高速化による効果 ー

機械・金属材料担当 今田 琢巳

滋賀県立大学 中川 平三郎

近年、医療分野や電子デバイス分野などで用いられる微細金型は、超精密化や微細化の要望だけでなく、金型の高硬度化や短納期化、低コスト化が求められている。そこで、これらの微細金型に対するニーズに対応するため、極小径エンドミル工具を用い、金型焼入れ鋼の超精密・微細加工技術の基礎的研究を進めている。

本研究では、直径 0.5mm の極小径エンドミルを用いて、金型焼入れ鋼の完全側面切削を実施し、切削速度の高速化による効果について検討した。その結果、切削速度を $100,000\text{min}^{-1}$ (157m/min) まで高速化することで、工具寿命が $10,000\text{min}^{-1}$ 時に比べ 4 倍程、長寿命化でき、寸法精度や形状精度も良好となることが分かった。

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展が目覚ましく、数 μm から数 $100\mu\text{m}$ 程度の形状の微細金型が用いられている。また、微細金型は、将来的には、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、これらの微細金型の製造は、高アスペクト比形状で、高精度な加工品質が求められることから、X 線リソグラフィと電鍍技術を応用した LIGA プロセス技術が利用されている。しかしながら、LIGA プロセス技術は、大型装置で汎用性にかけるため、低コスト化や高硬度材の適用が困難であり、将来的な金型ニーズへの対応が困難とされている。一方、切削加工技術は、複雑形状化や金型の直彫り加工が可能で、低コスト化や短納期化にも適していることから、微細金型の製造技術として期待されている。しかしながら、微細切削加工では、直径 1mm 以下の極小径エンドミル工具を用いるが、工具剛性が低く、工具たわみの影響や切残しの発生により、寸法精度や形状精度が悪い問題がある。また、極小径エンドミル工具の加工が複雑であり、加工メカニズムに不明な点も多いとされている。

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、金型焼入れ鋼の高精度かつ微細な切削加工技術の開発に取り組んでいる。

本研究では、極小径エンドミル加工において、金型焼入れ鋼の完全側面切削モデルによる切削実験を実施し、高速エアタービンスピンドルを用いて、切削速度の高速化による効果について検討を行った。

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)を用い、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。工作物は金型焼入れ鋼 SKD61(HRC53 相当)とし、図 1 に示すように、測定用工作物は、切削動力計 9265C1(キスラー社製)上に、摩耗用工作物はマシンテーブル上に固定した。主軸回転数が $100,000\text{min}^{-1}$ の高速切削実験では、高速エアタービンスピンドル(転がり軸受)を用いた。 $10,000\text{min}^{-1}$ 及び $30,000\text{min}^{-1}$ の実験は、マシニングセンタ主軸を用いた。なお、加工中は、切りくず除去のため、エアブローをかけながら実施した。

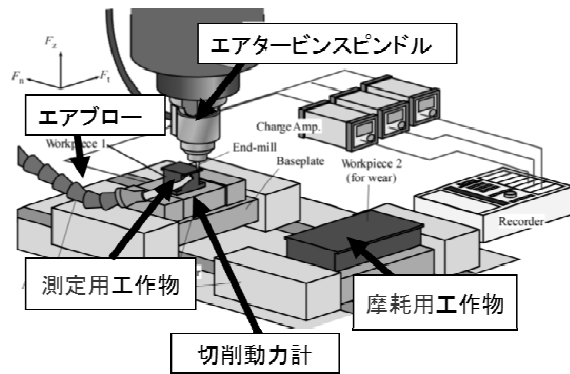


図1 実験装置

2. 2 実験方法

2. 2. 1 実験条件

図2に完全側面切削モデルにおける工作物形状と工具位置を示す。本研究では、切削現象の解析を単純化させるため、工具の底刃が切削に関与しない完全側面切削となるように実験を行った。

表1に実験条件を示す。切削速度の速度効果を明らかにするため、 $10,000 \text{ min}^{-1}$ (15.7m/min)、 $30,000 \text{ min}^{-1}$ (47.1m/min)、 $100,000 \text{ min}^{-1}$ (157m/min)に設定した。送り速度は $5 \mu\text{m}/\text{刃}$ に固定しているため、 $10,000 \text{ min}^{-1}$ に比べ、 $100,000 \text{ min}^{-1}$ は10倍高速で加工している。

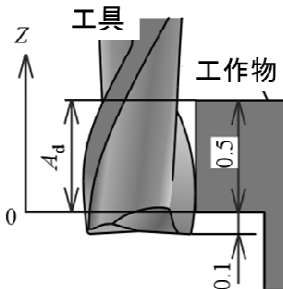


図2 完全側面切削モデル

表1 実験条件

被削材	SKD61 53HRC 相当
主軸回転数 $N_s \text{ min}^{-1}$ (切削速度 m/min)	10,000(15.7) *1 30,000(47.1) *1 100,000(157) *2
送り速度 $\mu\text{m}/\text{刃}$	5
半径方向切込み量 $R_d \mu\text{m}$	10
軸方向切込み量 $A_d \mu\text{m}$	500
切削方向	ダウンカット
切削距離 L	0~10m
冷却方法	エアブロー
静的工具触れ量 μm	<2

*1 マシニングセンタ主軸 *2 エアーピンスピンドル

2. 2. 2 基礎実験1

定常切削面及びゼロカット面における基礎的な側面切削現象を明らかにするため、まず、摩耗用工作物を所定距離分だけ切削し、工具を摩耗させた後、測定用工作物に基準面①を作成した。次に、基準面①を定常切削状態になるまで繰返し加工し、定常切削面②を得た。なお、1パス毎に電気マイクロメータで実切削量を測定し、その値がほぼ一定となった時を定常切削面とした。ここで、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 を求めた。さらに、定常切削面②を切込み量ゼロで繰返し加工し、ゼロカット面③を得た。なお、切削抵抗がほぼ一定となった時をゼロカット面とした。また、ゼロカット面③において、工作物の弾性変形と工具倒れの影響を調べるため、工具を定常ゼロカット面③に対し垂直方向から $0.1 \mu\text{m}$ 単位で近づけ、その接触位置と定常ゼロカット面③における工具位置との座標差を、限界切残し量として求めた。なお、工具と定常ゼロカット面③との接触判断は切削動力計を用いた。

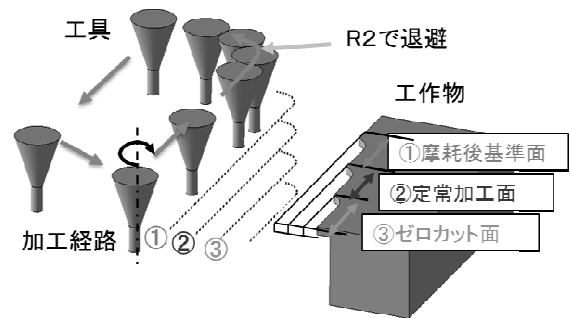


図3 加工経路及び加工後の測定用工作物

2. 2. 3 基礎実験2

切削速度による形状精度や寸法精度への影響について検討するため、摩耗用工作物を用いて、1パス毎の加工面の一部を残しながら、計39パス分 ($L \approx 2.5 \text{ m}$) を加工した。1パス目の加工面を基準面とし、加工面の各段差を、表面粗さ測定機を用いて測定し、累積切残し量を求めた。さらに、 $100,000 \text{ min}^{-1}$ の切削条件においては、4パス毎に加工面の一部を残すことで、 $L \approx 9 \text{ m}$ 分まで実験を

行った。なお、累積切残し量は、実際の加工面と理想的な加工面との差であり、1 パス毎の切残し量や工具摩耗を含んだ加工誤差を意味している。

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。

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て工具を一定角速度で回転させながら、粗さ検出器により刃先形状を 5 ヶ所測定し、平均逃げ面摩耗幅 $\overline{V_B}$ を求めた¹²⁾。

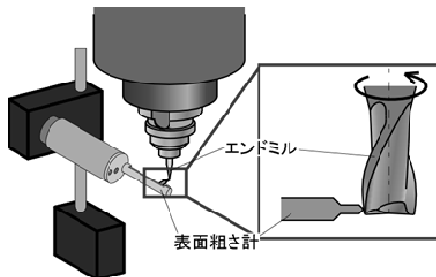


図 4 工具切れ刃の逃げ面摩耗幅の測定

3. 実験結果および考察

3. 1 切削速度の高速化による側面切削現象への影響

3. 1. 1 工具寿命

各切削速度で一定距離を切削した時の、平均逃げ面摩耗幅 $\overline{V_B}$ の推移を図 5 に示す。平均逃げ面摩耗幅 $\overline{V_B}$ が約 $12\mu\text{m}$ の時、仕上げ加工時の工具寿命であると判断しているが、この時の切削距離 L を、各回転数で比較すると、 $10,000\text{min}^{-1}$ 、 $30,000\text{min}^{-1}$ 、 $100,000\text{min}^{-1}$ 時は、それぞれ約 1.5m、約 2.5m、約 6.0m であった。したがって、 $100,000\text{min}^{-1}$ (157m/min) まで切削速度を高速化することで、 $10,000\text{min}^{-1}$ 時の約 4 倍程度、工具の長寿命化効果

が得られている。また、 $100,000\text{min}^{-1}$ では、工具寿命後においても、比較的、緩やかに逃げ面摩耗幅が上昇しており、荒加工時など高速化による効果がさらに期待できる。

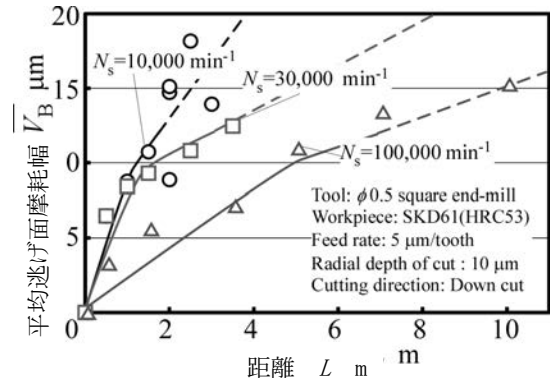


図 5 工具摩耗時の逃げ面摩耗幅の推移

3. 1. 2 実切削量

図 6 に $L=2.5\text{m}$ までの 1 パス毎（計 39 パス分）の実切削量を示す。 $10,000\text{min}^{-1}$ の場合、平均逃げ面摩耗幅 $\overline{V_B}$ が約 $12\mu\text{m}$ に達するまで、平均実切削量が約 $9.5\mu\text{m}$ （標準偏差 $\sigma: 0.33$ ）であった。一方、 $100,000\text{min}^{-1}$ では約 $9.8\mu\text{m}$ （標準偏差 $\sigma: 0.10$ ）と、ほぼ設定切込み量通りに、かつ、安定的に加工できており、定常切削時における 1 パス毎の切残し量が小さくなっていることがわかる。

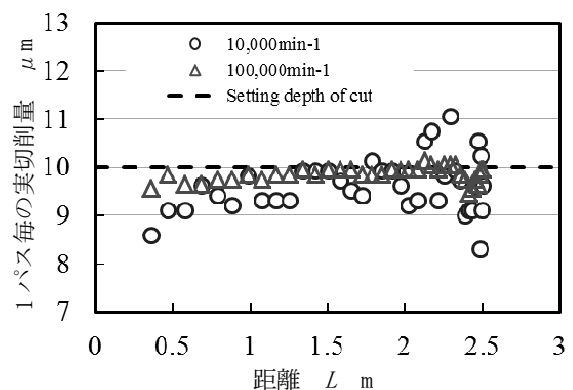


図 6 1 パス毎の実切削量

3. 1. 3 切削抵抗

図 7 に、平均逃げ面摩耗幅 $\overline{V_B}$ に対する、定常切削時およびゼロカット時の、切削抵抗における法線方向成分 $\overline{F_n}$ 、 $(\overline{F_n})_e$ を示す。図より、定常切削時の平均切削抵抗 $\overline{F_n}$ は、切削速度に大きな影響を受けず、平均逃げ面摩耗幅により決定されており、

いずれの回転数においても、平均逃げ面摩耗幅 $\overline{V_B}$ が約 $12\mu\text{m}$ で切削抵抗の急激な上昇が確認される。一方、ゼロカット時の切削抵抗 $(F_n)_{el}$ は、切削速度が高速化する程、低く推移しており、例えば、平均逃げ面摩耗幅 $\overline{V_B}$ が約 $10\mu\text{m}$ の時、 $10,000\text{min}^{-1}$ および $100,000\text{min}^{-1}$ では、それぞれ約 1.0N および約 0.3N であった。

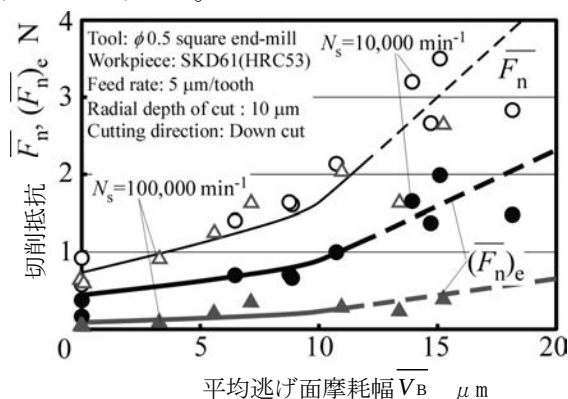


図7 定常切削面及びゼロカット面の切削抵抗

3. 1. 4 限界切残し量

図8に限界切残し量 d_e と平均逃げ面摩耗幅 $\overline{V_B}$ との関係を示す。図より、 $10,000\text{min}^{-1}$ と $30,000\text{min}^{-1}$ では、ほぼ同様の傾向を示し、平均逃げ面摩耗幅 $\overline{V_B}$ が約 $12\mu\text{m}$ の場合、限界切残し量 d_e はそれぞれ、約 $5.5\mu\text{m}$ 、約 $4.5\mu\text{m}$ となっている。一方、 $100,000\text{min}^{-1}$ では、約 $2\mu\text{m}$ 程度と、速度効果により限界切残し量が小さくなっている。したがって、 $100,000\text{min}^{-1}$ (157m/min) まで切削速度を高速化することにより、定常切削時およびゼロカット時において、切残し量が減少していることから、工具の切れ味が向上し、工作物の弾性変形や工具たわみが減少したと考えられる。

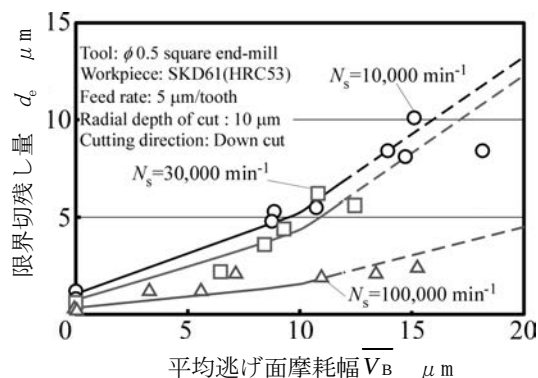


図8 限界切残し量

3. 2 切削速度の高速化による加工面性状への影響

図9に、工具送り方向における加工面中央部の表面粗さ R_a を示す。平均逃げ面摩耗幅 $\overline{V_B}$ が約 $12\mu\text{m}$ に達するまでは、切削速度が高速化する程、表面粗さが小さくなり、速度効果を確認できる。また、 $\overline{V_B}$ が約 $12\mu\text{m}$ 以上になると、いずれの回転数でも、急激に表面粗さが悪化している。図10に、平均逃げ面摩耗幅 $\overline{V_B}$ が約 $10\mu\text{m}$ に達した時の、各切削速度の加工面 SEM 観察結果を示す。 $10,000\text{min}^{-1}$ および $30,000\text{min}^{-1}$ の場合、加工面の中央から下部において切残しが発生し、加工痕が不均一で、加工面が押し潰された状態になっている。一方、 $100,000\text{min}^{-1}$ の場合、加工面全体に渡り、加工痕の間隔がほぼ等ピッチで、工具摩耗が寿命に達しても、良好な加工面が得られている。

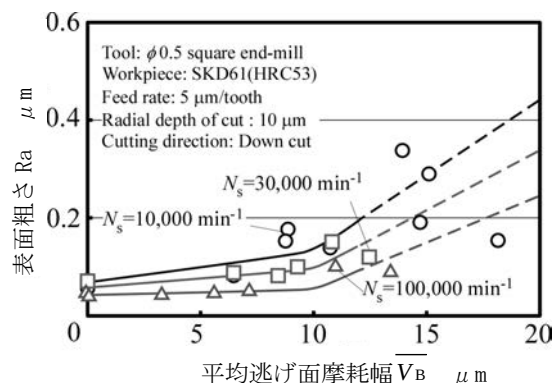
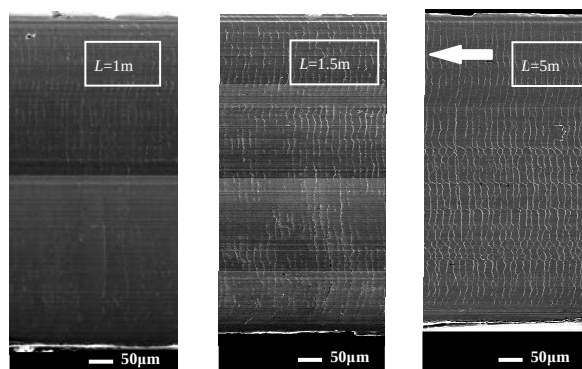


図9 定常加工面の表面粗さ



(a) $10,000\text{min}^{-1}$ (b) $30,000\text{min}^{-1}$ (c) $100,000\text{min}^{-1}$

図10 定常加工面の SEM 観察

3. 3 切削速度の高速化による寸法精度および形状誤差

図11に、累積切残し量(工具摩耗分を含む)で

オフセット後の加工面の断面形状を示す。同じ加工パス数 ($L=1.5\text{m}$) において、累積切残し量を比較すると、 $10,000\text{min}^{-1}$ が約 $7.2\mu\text{m}$ 、 $100,000\text{min}^{-1}$ が約 $2.6\mu\text{m}$ と、切削速度の高速化により、寸法精度が向上している。また、同程度の平均逃げ面摩耗幅 ($\overline{V_B}$: 約 $5\sim 7\mu\text{m}$) で断面形状を比較すると、 $10,000\text{min}^{-1}$ ($L=0.25\text{m}$) の加工断面は、工具摩耗の偏りや工具たわみ、切残しの影響により、傾斜しているが、 $100,000\text{min}^{-1}$ ($L=2.5\text{m}$) では、工具の切れ味が良く、切残しも小さいことから、加工断面の形状誤差が小さい。また、 $100,000\text{min}^{-1}$ の高速切削条件で、切削距離 9m まで切削した時の断面形状を図 12 に示す。図より、工具寿命後 ($L=9\text{m}$) においても、断面形状は傾斜することなく、良好な断面形状になっていることが分かる。

一方、低速切削条件である $10,000\text{min}^{-1}$ の場合において、工具寿命が短かった原因として、工具の切れ味が悪く、切残し量が大きいため、設定切込み量に累積切残し量を加えた位置に工具刃先が侵

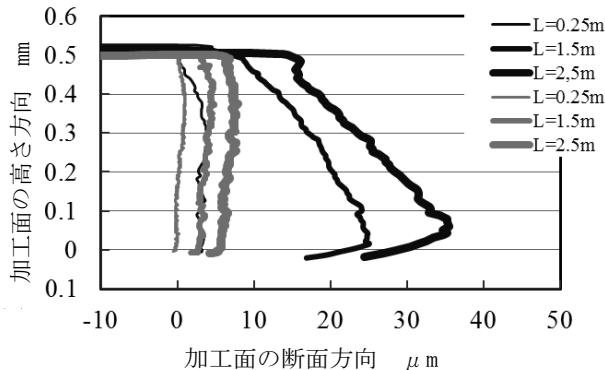


図 11 定常加工面の断面形状 ($L=0\sim 2.5\text{m}$)

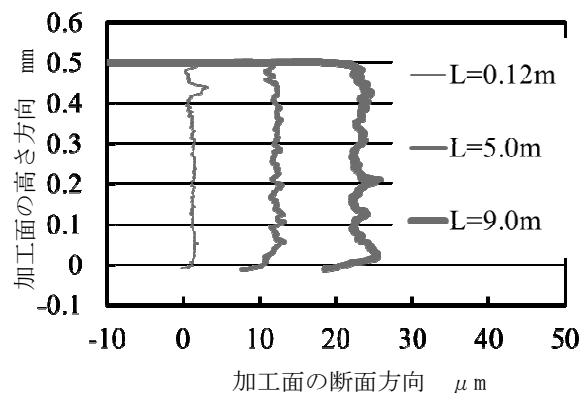


図 12 定常加工面の断面形状
($N_s=100,000\text{min}^{-1}$ 、 $L=0\sim 9\text{m}$)

入する必要がある、実質的に工具接触長や工具への負荷が増大し、工具寿命が短くなったと考えられる。

4. 結言

$\phi 0.5\text{mm}$ の極小径エンドミルを用いた側面切削において、切削速度の高速化の効果について検討した結果、切削速度を $100,000\text{min}^{-1}$ (157m/min) まで高速化することで、 $10,000\text{min}^{-1}$ 時に比べ約 4 倍程度長寿命化でき、寸法精度や形状誤差が良好となることが明らかになった。

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

本研究の加工面の観察には、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) 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)235
- 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 年度精密工学会春季大会学術講演会講演論文集、(2012)153
- 3) 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)161
- 4) 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), pp187-190
- 5) 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)、PP43-49

ホウ化物を分散した硬質・耐摩耗性・耐熱材料の開発（第3報） —焼結条件の検討および機械的特性の評価—

機械・金属材料担当 所 敏夫 斧 督人

様々な過酷な条件下で使用可能な耐摩耗性材料が求められ、高硬度材料であるホウ化物系のサーメットの適用が考えられ、焼結法を活用してコバルト基ホウ化物サーメットを開発する。

本報では、機械的粉末微細混合法（MA 法）で作製した Co-B 二元系の Co_2B 組成、耐酸化元素 Mo を添加した Co-B-Mo 三元系の CoMo_2B_2 および MoCoB 組成の各粉末を on-off パルス通電焼結して固化成形条件を検討した。その結果、いずれの組成においても焼結温度 1000°C で密度が一番高く高硬度であった。また、靱性向上のため各組成の MA 粉末に Co 粉末を乳鉢混合して焼結を行い硬さや抗折力を評価した。その結果、 CoMo_2B_2 組成が他よりも硬く、Co 添加量の増加とともに抗折力が増加した。

1. はじめに

機械設備等の寿命の大半は摩耗に起因すると言われ、様々な過酷な条件下で使用可能な耐摩耗材料が求められる。代表的な硬質材料として酸化物、炭化物、窒化物およびホウ化物などのセラミックスがあるが、金属に比べ靱性や加工性が劣る。セラミックスと金属を複合させ、硬さと靱性の両方の特性を有する材料であるサーメットが求められる。

サーメットには酸化物、炭化物、窒化物およびホウ化物などがあるが、ホウ化物は高硬度・高融点・化学的安定性など優れた性能があるものの、難焼結性で結合金属との濡れ性が悪いなど実用化は一部にとどまっている¹⁾。実用化されているホウ化物サーメットとして代表的なものは、基底を Fe としたものである。しかし、基底が Fe であるため耐熱性が劣ると考えられる。そのため金属の中で高い耐熱性を有する Co²⁾ に注目し、Co 基のホウ化物サーメットについて粉末焼結法を用い検討した。

昨年度までに Co 基ホウ化物サーメットの開発の可能性を見極める予備実験³⁾として、乳鉢混合した粉末を用いて普通焼結法と on-off パル

ス通電焼結法との比較について検討した。また、焼結工程におけるホウ化物反応の促進および生成したホウ化物の微細分散のため粉末の機械的混合法であるメカニカルアロイング(以下 MA と略す)を行い、粉末の構造変化や熱処理によるホウ化反応性を調べた⁴⁾。その結果、粉末組成として Co_2B 、 CoMo_2B_2 、 MoCoB を選定した。

本報では、選定した粉末を用い on-off パルス通電焼結を行い⁵⁾、焼結条件を検討し焼結体の機械的特性を調査した。

2. 実験方法

2. 1 粉末およびMA方法

供試粉末は、三津和化学薬品(株)製のホウ素粉末（純度 98% 粒径- $38\mu\text{m}$ ）および(株)高純度化学研究所製のコバルト粉末（純度 99%up 粒径 $5\mu\text{m}$ ）およびモリブデン粉末（純度 99.9%up 粒径 $3\mu\text{m}$ ）である。これらの粉末を、 Co_2B 、 CoMo_2B_2 、 MoCoB 組成に配合した。

MA は(株)伊藤製作所製 型式 LP-4MA を用い、Ar 雰囲気グローブボックス内で Cr 鋼容器 (500ml)の中に粉末 50g と Cr 鋼ボール($\phi 10\text{mm}$)を重量比で 1/8 で装入し、回転数 240rpm で 20 時間

処理した。なお、粉末の分散剤として容器毎にエタノールを 10ml 添加した。

2. 2 焼結方法

焼結は、粉末を黒鉛型に装入して図 1 に示す on-off パルス通電焼結を用いた。焼結温度を検討するため、表 1 に示すように加圧力 30MPa、平均昇温速度 100℃/min および焼結保持時間 5～10min を一定として、焼結（型）温度を 600～1300℃に変化させた。特性評価としては、密度、硬さ（HRA、HV）、X 線回折および組織観察を行った。

また、靱性を向上させるに Co 粉末の添加が有効と予想されるため、最適焼結温度において、MA 粉末に対して重量比で 0～15%Co を乳鉢混合で添加して同様に焼結した。評価としては、3 点曲げにより抗折試験を行い、(1)式により抗折力を求めた。

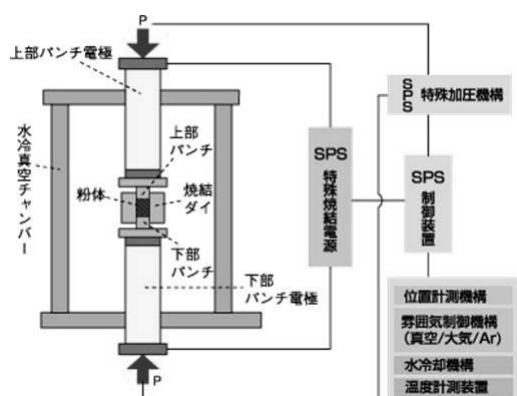


図 1 on-off パルス通電焼結法の概要

表 1 焼結条件

焼結（型）温度	600～1300℃
加圧力	30MPa
平均昇温速度	100℃/min
焼結保持時間	5～10min

$$\text{抗折力} = \frac{3 p l}{2 b t^2} \quad \cdots (1)$$

ここで、 p ：破断荷重(N)、 l ：支点間距離(mm)、 b ：試験片の幅(mm)、 t ：試験片の厚さ(mm)

3. 結果および考察

3. 1 各組成の MA 粉末の焼結特性

図 2 に Co_2B 、 CoMo_2B_2 および MoCoB 組成の MA 粉末を各温度で焼結した場合の密度を示す。各組成とも低温では密度が低い、ある程度の高温（1000℃）まで密度が上昇し、更に高温になると密度が低下した。いずれの組成でも焼結温度 1000℃で一番密度が高くなった。

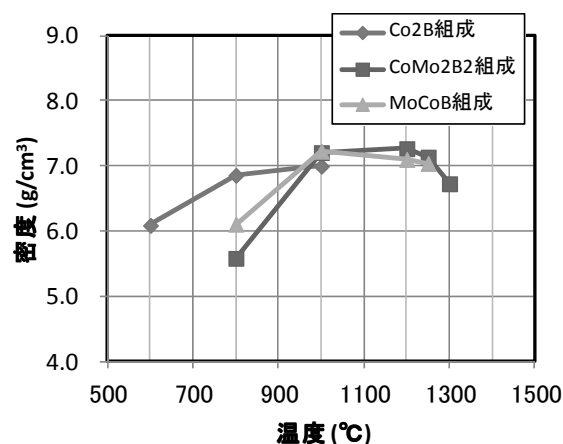
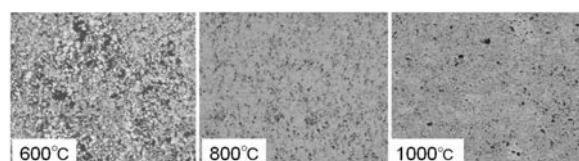
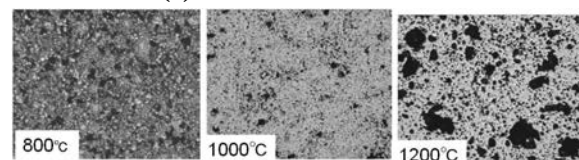


図 2 焼結温度による密度

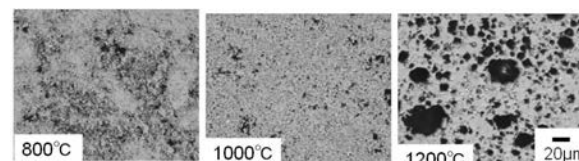
図 3 に各組成の焼結体組織を焼結温度ごとに示す。 Co_2B 組成では高温ほど緻密なり、1000℃ではほぼ気孔はなくなる。 CoMo_2B_2 および MoCoB 組成は 1000℃が一番緻密化しており、それ以上高温になると粗大な気孔が発生した。これらの組織変化は密度の相関と同様である。



(a) Co_2B 組成の焼結体



(b) CoMo_2B_2 組成の焼結体



(c) MoCoB 組成の焼結体

図 3 各組成の焼結体組織

図 4、5 に各組成の MA 粉末を各温度で焼結した場合のビッカース硬さおよびロックウェル硬さを示す。各組成とも低温では硬さは低い、ある程度の高温(1000℃)までは硬さが増し、更に高温になると硬さが低下した。いずれの組成でも焼結温度 1000℃で一番硬さが高くなった。硬さの変化も密度の変化と同様な相関があった。

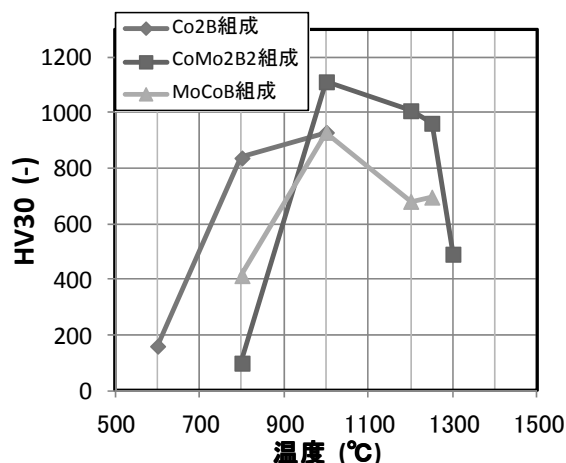


図 4 焼結温度が焼結体ビッカース硬さに及ぼす影響

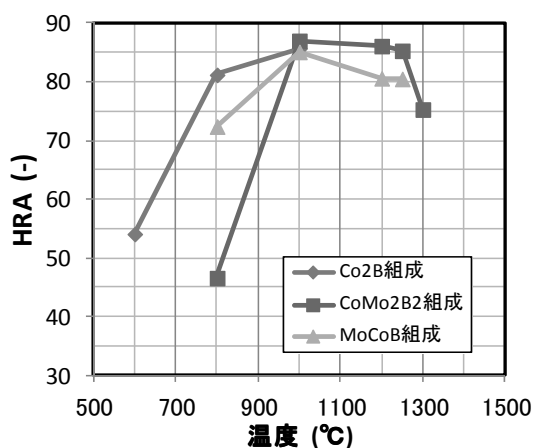
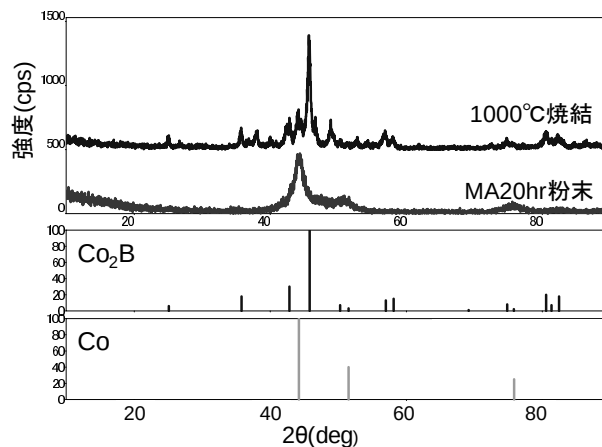


図 5 焼結温度が焼結体ロックウェル硬さに及ぼす影響

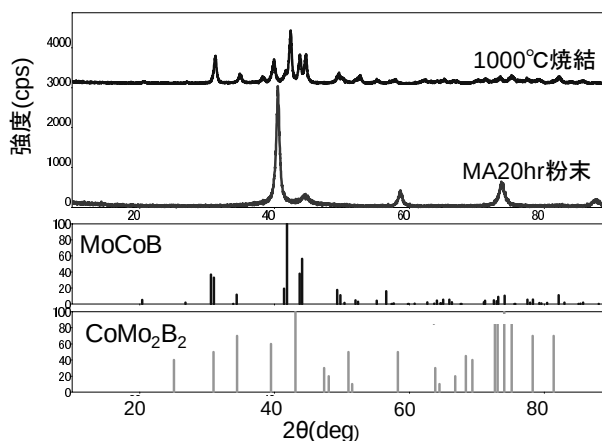
以上の密度および硬さの結果から、高密度で、高硬度が得られた焼結温度 1000℃を最適焼結温度とした。

最適焼結温度 1000℃における反応生成物を X

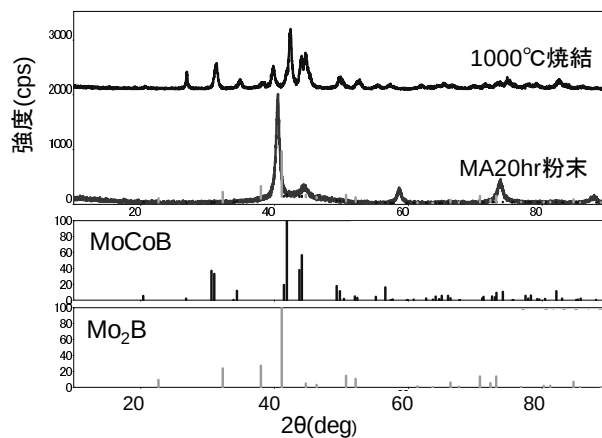
線回折により調査した結果を焼結前の MA 粉末とともに図 7 に示す。(a)の Co₂B 組成では Co₂B が、(b)の CoMo₂B₂ 組成では MoCoB と CoMo₂B₂ が、(c)の MoCoB 組成では MoCoB と Mo₂B がそれぞれ生成していた。Co₂B 組成はほとんどが目的の Co₂B が生成されていた。CoMo₂B₂ 組成および MoCoB



(a) Co₂B 組成



(b) CoMo₂B₂ 組成



(c) MoCoB 組成

図 7 各組成の 1000℃焼結における反応生成物

組成は、目的の CoMo_2B_2 や MoCoB が生成されているが、他の化合物との混合組織となっていた。

3. 2 Co 添加した焼結体の特性

生成された反応生成物（図 7 参照）は高硬度であるが、靱性が劣ることが予想される。そのため、反応生成物粒子間に金属相である Co を分散すれば硬度は低下するが靱性が向上することが予想される。

図 8、9 に各組成の MA 粉末に Co 粉末を乳鉢混合し最適温度の 1000°C で焼結したときのビッカース硬さおよびロックウェル硬さを示す。

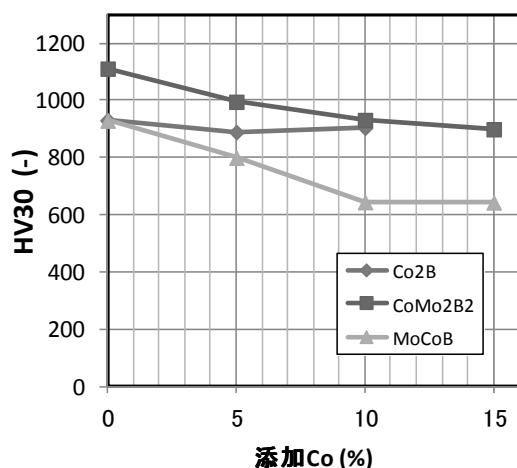


図 8 Co 添加量が焼結体ビッカース硬さに及ぼす影響 (1000°C)

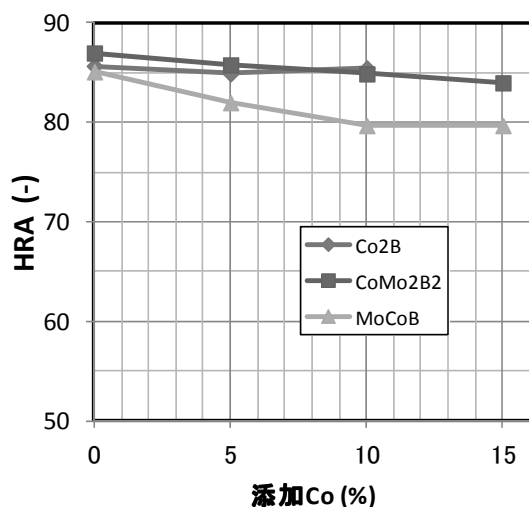


図 9 Co 添加量が焼結体ロックウェル硬さに及ぼす影響 (1000°C)

Co_2B 組成は添加 Co 量に関わらず硬さの変化はなく、ほぼ一定であった。 CoMo_2B_2 および MoCoB 組成は、添加 Co 量の増加により硬さが低下した。

図 10 に各組成の MA 粉末に Co を添加した焼結体の抗折力を示す。 Co_2B 組成は添加 Co 量が増加しても抗折力は増加しなく、10%Co により抗折力は減少する。 CoMo_2B_2 および MoCoB 組成は、程度差はあるが Co 無添加に比べ Co を添加すると抗折力が増加した。

図 8～10 より Co_2B 組成では Co を添加しても硬度の低下や抗折力の上昇はない。これは、金属 Co が粒界に存在しているのではなく、添加した Co が B と化合物を生成しているためと示唆される。

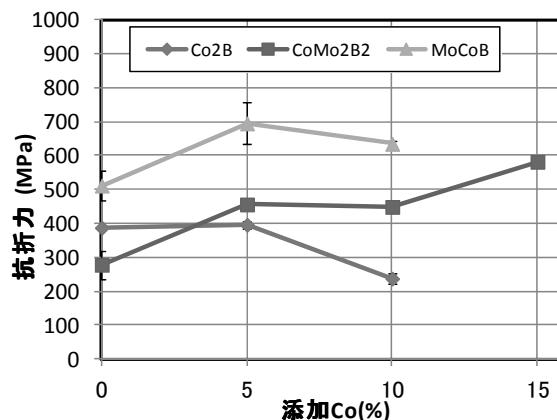


図 10 Co 添加量が焼結体抗折力に及ぼす影響 (1000°C)

4. まとめ

Co_2B 組成、 CoMo_2B_2 組成および MoCoB 組成の MA 粉末の固化成形のための焼結条件を検討し最適焼結条件を選定した。また、靱性向上のため各組成 MA 粉末に Co を添加して焼結を行い、機械的特性（硬さ・抗折力）を評価した。

(1) いずれの組成の粉末においても、焼結体の密度および硬さは、 1000°C までは上昇するが、それ以上になると低下したことから、最適焼結温度は 1000°C とした。

(2) CoMo_2B_2 および MoCoB 系では、添加 Co 量の増加により硬さは低下し、 Co_2B 系は添加 Co 量に関わらず硬さはほぼ一定であった。

(3) CoMo_2B_2 および MoCoB 系では、 Co を添加することにより抗折力が向上したが、 Co_2B 系は Co を添加しても抗折力が上昇しなかった。

付記

本研究の粉末の焼結には、財団法人 JKA 補助（競輪 11-161）である放電プラズマ焼結機を、生成物の同定には、同補助（競輪 12-138）である多機能 X 線回折装置をそれぞれ活用して実施しました。

参考文献

- 1) 高木研一:鉄と鋼,78,1992,1422
- 2) 講座 現代の金属学 材料編 4 鉄鋼材料 ,1985,202 日本金属学会
- 3) 所敏夫、斧督人:平成 22 年度滋賀県東北部工業技術センター研究報告,2011,p.40
- 4) 所敏夫、斧督人:平成 23 年度滋賀県東北部工業技術センター研究報告,2012,p51
- 5) 鵜田正雄:粉体工学会誌,30,1993,26

工具や金型向け新超硬材料の開発

金属結合相形成による超硬材料の焼結性 に関する検討

機械・金属材料担当 斧 督人

工具や金型などに広く用いられる材料に、炭化タングステン/コバルト（以下、WC/Co）系超硬合金の耐熱性改善などを目的として、結合相としての Co の使用を抑えたバインダレス超硬合金の研究開発が活発に行われている。本課題においても、カーボンナノチューブを複合した超硬材料を検討した。脆さの改善には至ったが硬度低下を克服する必要性があった。

そこで本課題では、脆さの改善に寄与することが明らかとなっているカーボンナノチューブにクロム粉末および結合相としての微量コバルト粉末を加えることで、焼結過程に硬質炭化クロムを同時合成し、上記課題の克服を目指す。このような長寿命超硬材料が実用に供されれば、低コストかつ短納期で付加価値の高い超精密加工が可能となるため、国内加工業の競争力強化につながる。

1. はじめに

近年、工具分野では加工材料の耐熱性や耐腐食性向上による難削性問題やさらなる高加工能率の追求、金型分野ではモールド成形時の高温化などが問題になっている。一般的に、工具や金型などに広く用いられる材料として炭化タングステン/コバルト（以下、WC/Co）系超硬合金が挙げられるが、Co 凝着や耐腐食性などの問題から、結合相としての Co の使用を抑えたバインダレス超硬合金の研究開発が活発に行われている。しかし、Co の添加量を抑えることで硬さは向上するが、脆いという課題を常に抱えている。

上記の課題を克服するために、昨年度、放電プラズマ焼結（以下、SPS）を用いることによりカーボンナノチューブ（以下、CNT）を添加した WC/CNT 系バインダレス超硬を焼結し、その材料特性について報告した¹⁾。その結果、複合した CNT のき裂進展抑制効果により脆さは克服（破壊靱性値の向上）したが、CNT の含有率向上に伴い硬さが低下した。

ここで、この WC/CNT 複合材の硬度低下を克服する手段として、WC および CNT に Cr を添加することで硬質の炭化クロムを焼結中に合成する手法が考えられる。SPS を用いた炭化クロム化合物の合成では、例えば Cr 粉末とグラファイト粉末から Cr₇C₃ の合成および焼結が報告²⁾されているが、CNT を用いた合成や WC 粉末との同時合成および焼結により超硬材料を開発した例は見受けられない。

そこで本課題では、SPS を用いて焼結中に同時合成した硬質炭化クロム Cr₇C₃ を有する WC/炭化クロム複合材料に関する焼結条件や材料特性（密度、ビッカース硬度、破壊靱性値）などを報告する。

2. 実験方法

2. 1 使用材料および混合条件

WC 粉末は、日本新金属株式会社製の WC-F（平均粒径：0.56 μm）を用いた。また、同時に添加する CNT および Cr 粉末は、昭和電工株式会社製

VGCF（気相法炭素繊維 平均径：φ150nm 長さ：約10μm～20μm）および株式会社高純度化学社製のCr粉末（平均粒径：10μm）を用いた。結合相として微量添加したコバルト（以下、Co）粉末はOMG社製の微粉末（平均粒径：0.9μm）を用いた。

試料はメノウ製乳鉢を用いて乾式混合した。Cr粉末とCNTは、Cr/C=7:3のモル比に秤量した後、WC粉末と混合した。検討した炭化クロム含有率は、0～5wt%である。

2. 2 焼結および評価方法

原料混合粉末の焼結には、放電プラズマ焼結装置（住友炭鉱業製 Dr.SINTER SPS-1030）を用いた。

焼結時の圧力は50MPa、昇温速度60℃/min、温度保持時間5minとし、焼結温度1400～1700℃の範囲で焼結状態を検討した。焼結にはφ20mmの焼結体が焼結可能な寸胴型の黒鉛型および黒鉛パンチを用い、焼結温度は放射温度計を用いて測定した。

得られた焼結体の表面を研磨し、電子比重計を用いたアルキメデス法により、密度を測定した。硬さおよび破壊靱性値は、樹脂埋込および鏡面研磨を施した焼結体を用いてビッカース硬度計により測定評価を行った。破壊靱性値は、JIS R1607³⁾に準拠したビッカース圧痕およびき裂長さより求めるIF法に従い、下記の式(1)を用いて算出した。ここで、 $K_C(\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2})$ は破壊靱性値、 $E(\text{Pa})$ は弾性率、 $F(\text{N})$ はビッカース圧子の押し込み荷重、 $\alpha(\text{m})$ はき裂長さの平均の半分、 $a(\text{m})$ は圧痕の対角線長さの平均の半分、 $HV(\text{Pa})$ はビッカース硬度である。

$$K_C = 0.018 \left(\frac{E}{HV} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{P}{C^{\frac{3}{2}}} \right) = 0.026 \frac{E^{\frac{1}{2}} P^{\frac{1}{2}} a}{C^{\frac{3}{2}}} \quad (1)$$

3. 結果

3. 1 炭化クロムの合成温度条件

図1にCr粉末とCNTをモル比Cr/C=7:3となるよう秤量した混合試料のみを1500℃焼結した試料のX線回折結果を示す。図1(a)は焼結体試料

のパターンであり、図1(b)はICDDデータベースのCr₇C₃のパターン⁴⁾である。1500℃において、想定していた炭化クロムCr₇C₃が合成されることが明らかとなった。

図2にCr粉末とCNTをモル比Cr/C=7:3となるよう秤量した混合試料のみを焼結した密度に及ぼす焼結温度の影響を示す。ICDDのデータベースよりCr₇C₃の理論密度を6.877g/cm³とすると、1300℃焼結体は低い密度を示したが、1400℃および1500℃焼結体は相対密度98%以上と高い値を示した。ただし焼結温度が1600℃以上の場合、膨張の挙動が激しく内容物が黒鉛型からもれ出した。原因として、炭化クロムの高温環境下における異常粒成長が考えられる。このため、1600℃以上の温度域での合成は避ける必要があることが分かった。

以上のことから、X線回折による同定および密度測定の結果より、焼結温度1400℃ないし1500℃において高密度炭化クロムCr₇C₃の合成が可能であることが分かった。

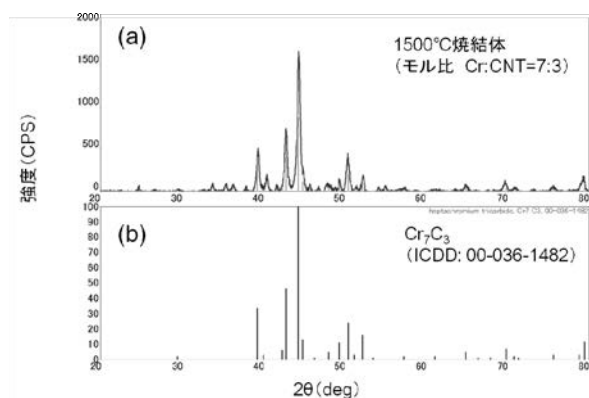


図1 X線回折パターン (a)1500℃焼結体, (b)Cr₇C₃ (ICDD)

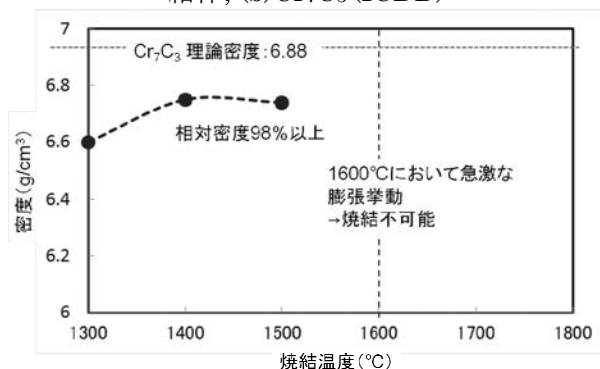


図2 Cr₇C₃の密度におよぼす焼結温度の影響

3. 2 WC/Cr/CNT ($\text{WC/Cr}_7\text{C}_3$) 複合材料の焼結温度条件

前節に記したように、焼結温度が 1600°C 以上の場合、炭化クロム Cr_7C_3 の合成および焼結が困難であることが明らかとなった。ここで、本研究において使用した WC 粉末を結合剤を用いずにバインダレス超硬材料として高密度焼結を行うには、 1800°C の焼結温度を必要とすることが明らかとなっている。そのため、WC 粉末と Cr 粉末および CNT の混合試料を出発原料として、 Cr_7C_3 の合成過程を経た後に WC/ Cr_7C_3 複合材料を焼結するためには、焼結温度を高密度炭化クロムの合成温度域 ($1400^\circ\text{C} \sim 1500^\circ\text{C}$) にまで下げる必要がある。そこで、一般的な超硬材料において結合相として用いられる Co を微量添加することにより、焼結温度の低下を図った。

図 3 に WC 粉末単体および WC に Co 粉末を 1wt% 添加した WC/Co 複合材料の、それぞれ 1800°C 焼結と 1500°C 焼結の挙動を示す。焼結による原料の収縮挙動が収まった変位が一定になる温度に着目すると、WC 粉末では約 1750°C であったのに対し、Co 粉末を 1wt% 添加することで約 1450°C にまで焼結温度が低下したことが分かる。

この温度は、前節で明らかとなった高密度な炭化クロム Cr_7C_3 の合成温度域内である。そこで、WC 粉末に 1wt% の Co 粉末添加を必須とし、さらに 0~5wt% の含有率で Cr_7C_3 原料粉末 (Cr/C=モル比 7:3) を添加した混合試料を、温度 1500°C で放電プラズマ焼結した試料を評価対象とした。

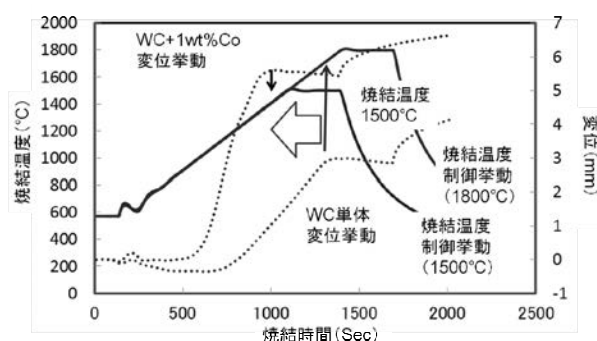


図 3 WC 単体および WC/1wt%Co 複合材料の焼結挙動

3. 3 炭化タングステン/コバルト/炭化クロム複合材の焼結温度と密度の関係

前節の結果を踏まえ、WC/Co と炭化クロム原料 (Cr および CNT) の混合粉末を 1500°C で焼結した焼結体の Cr_7C_3 含有率が密度に及ぼす影響について検討した。

図 4 に、焼結体の密度に及ぼす CNT 含有率の影響を示す。実線は複合則より求めた WC/CNT 複合材の理論密度である。WC の理論密度を 15.6g/cm^3 、Co の理論密度を 8.9g/cm^3 、炭化クロム Cr_7C_3 の理論密度を 6.877g/cm^3 として計算した。

各 CNT 含有率における焼結体の密度は理論密度と同等であり、WC/Co/ Cr_7C_3 複合材は 1500°C で焼結可能であることが分かった。

3. 4 炭化タングステン/コバルト/炭化クロム複合材の硬さ

図 5 に焼結体の硬さに及ぼす Cr_7C_3 含有率の影響について示す。 Cr_7C_3 含有率の増加に伴う硬度の低下は見られず、各含有率において WC/Co 複合材 (Cr_7C_3 含有率=0wt%) と同等の強度を有していた。 Cr_7C_3 の含有率が増加しても硬度低下を示さなかったのは、今後の検討課題の一つではあるが、硬質の炭化クロムであることに加え、焼結体のばらつき誤差などが考えられる。

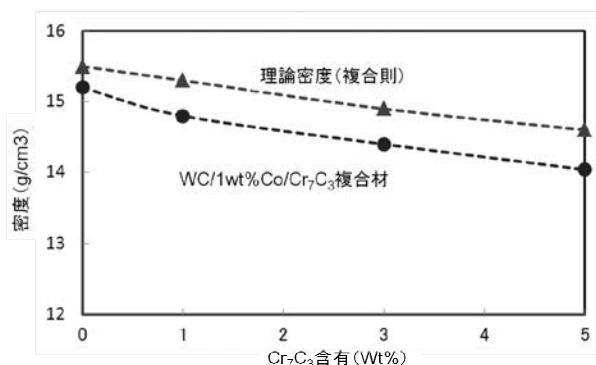


図 4 密度におよぼす Cr_7C_3 含有率の影響

前報で明らかとなった、WC/CNT 複合材料における CNT 含有率増加に伴う大幅な硬度低下の挙動は、本研究における WC/Co/ Cr₇C₃ 複合材では見られなかった。そのため、硬質の炭化クロム Cr₇C₃ の複合は硬度低下の克服に大きく寄与することが分かった。

3. 5 炭化タングステン/コバルト/炭化クロム複合材の破壊靱性値

図 6 に焼結体の破壊靱性値に Cr₇C₃ 含有率の影響について示す。破壊靱性値は JIS R1607 に準拠した IF 法を用いて算出した。算出に必要な焼結体の弾性率は、一般的な WC 焼結体の弾性率 550GPa を一律に用いた。

炭化クロム Cr₇C₃ 添加により、破壊靱性値が大幅に低下し、含有率の増加にともないさらに緩やかに低下する傾向が見られた。前節で触れたように、硬度の大幅低下は見られないことから、ビッカース圧痕の縦横長さは増大していない。この破壊靱性値の大幅な低下は、導入されたき裂長さの増大が大きく影響している。

図 7 に炭化クロム原料 (Cr 粉末および CNT) を 0wt% および 3wt% 複合させた 1500℃ 焼結体のビッカース圧痕およびき裂の写真を示す。圧痕の長さは同等であるが、き裂長さは炭化クロム 0wt% 複合焼結体の場合約 92 μm であったのに対して、3wt% 複合材では約 76 μm であった。これにより、Cr 粉末および CNT から焼結と同時に合成した炭化クロム Cr₇C₃ は、き裂進展を抑制する効果が無いことが分かった。

3. 6 炭化クロム生成原料の影響 (CNT および黒鉛粉末)

今回検討した炭化クロム生成原料の一つに CNT (平均径: φ150nm 長さ: 約 10 μm ~ 20 μm) を用いた。この CNT のアスペクト比の高さが、前節で明らかになった破壊靱性値の低下に大きく影響がある可能性がある。そこで、同じ Cr 粉末と別途黒鉛粉末 (平均粒径: 5.9 μm) を用いて、同様に WC/Co/ Cr₇C₃ 複合材料を同一条件で焼結した。

図 8 にビッカース硬度および破壊靱性値におよ

ぼす炭化クロム Cr₇C₃ の影響について示す。アスペクト比の大きい CNT の代替に黒鉛粉末を使用した場合においても、硬度の低下は見られず、破壊靱性値は大幅に低下する傾向であった。

前節および本節より、CNT や黒鉛粉末に関わらず、炭化クロム Cr₇C₃ 添加は硬度低下の克服には寄与するが、き裂進展 (破壊靱性値の低下) の抑制には寄与しないことが明らかとなった。

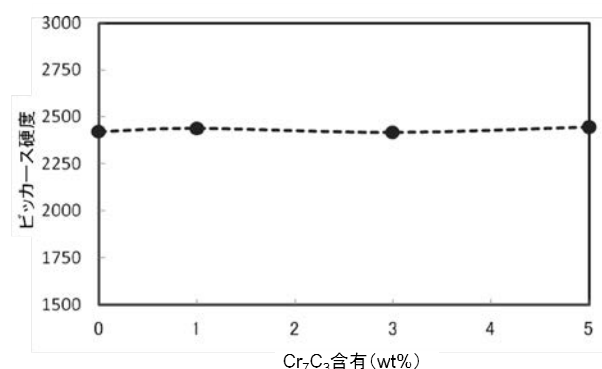


図 5 硬度におよぼす Cr₇C₃ 含有率の影響

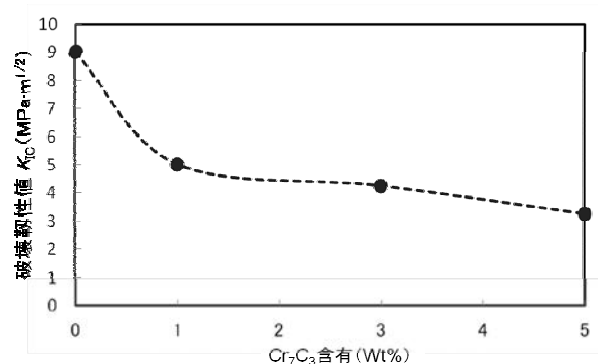


図 6 破壊靱性値におよぼす Cr₇C₃ 含有率の影響

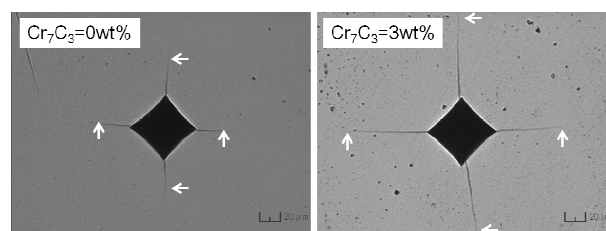


図 7 WC/Co/Cr₇C₃ 複合材のビッカースき裂導入写真

4. まとめ

一般的に、工具や金型などに広く用いられる材料として炭化タングステン/コバルト（以下、WC/Co）系超硬合金の耐熱性向上や高硬度化などを目的にバインダレス超硬合金が開発されているが、高硬度である反面、脆いという弱点を抱えている。

前報において検討した WC/CNT 複合材においては、添加した CNT がき裂進展抑制に寄与したために破壊靱性値は向上したが、硬度は大きく低下した。

そこで本課題では、上記弱点を克服する手段として、き裂進展抑制に寄与する CNT の他に Cr 粉末を混合することにより、焼結過程において硬質の炭化クロム Cr_7C_3 を同時に生成することで上記弱点の克服を図った。

（1）焼結温度を $1400\sim 1500^\circ\text{C}$ の領域において、XRD の同定結果および密度測定より、高密度な炭化クロム Cr_7C_3 を合成・焼結することが可能であった。

（2）WC 粉末単体から高密度焼結体を得るためには、焼結温度 1800°C を必要とするため、高密度炭化クロム Cr_7C_3 を焼結過程において同時合成するためには焼結温度を下げる必要があることが分かった。そこで、新たに微細 Co 粉末を 1wt% 添加することで、焼結温度を Cr_7C_3 合成温度に適した領域まで下げることに成功した。

（3）CNT を出発原料の一つとする WC/Co/ Cr_7C_3 複合材の密度は、各含有率において理論密度の約 96% 以上と高い値を示した。

（4）CNT を出発原料の一つとする WC/Co/ Cr_7C_3 複合材のビッカース硬さは、 Cr_7C_3 の含有率に関わらず約 2450MPa であり、硬質炭化クロムは硬度低下の克服に寄与することが分かった。

（6）CNT を出発原料の一つとする WC/Co/

Cr_7C_3 複合材の破壊靱性値は、 Cr_7C_3 が含有されることで大きく低下し、含有率増加とともにさらに緩やかに低下した。ビッカース硬度計により導入されたき裂の観察より、複合した Cr_7C_3 はき裂進展の抑制に寄与せず、逆に進展を促進させることが分かった。

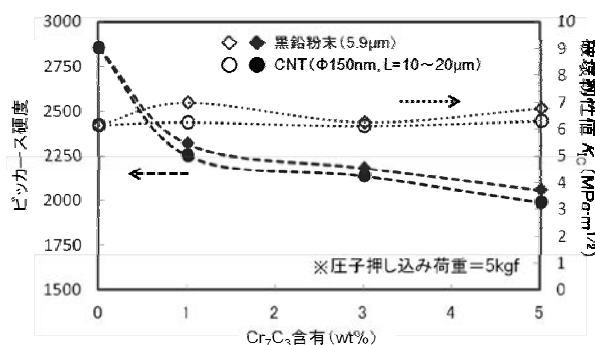


図 8 炭化クロム生成原料の影響
(CNT および黒鉛粉末)

付記

本研究の放電プラズマ焼結には財団法人 JKA 補助（競輪 11-161）である放電プラズマ焼結装置を活用して実施しました。

文献

- 1) 斧督人, “平成 23 年度滋賀県東北部工業技術センター研究報告”, p.59-62, 2012
- 2) 水野裕幸, 芳仲捷, 廣田健, 山口修, “放電プラズマ焼結法を用いた炭化クロム(Cr_7C_3)粉末の合成と同時焼結”, 粉体および粉末冶金, Vol. 50, No. 5, p.372-376, 2003
- 3) JIS R1607 “ファインセラミックスの破壊じん（靱）性試験方法”
- 4) Powder Diffraction File Card No.36-1482, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore, PA, (1990), (Now International Centre for data (ICDD), Newtown Square, PA)

鉛フリー銅合金の耐食性評価

機械・金属材料担当 安田 吉伸

近年、鉛の有害性から鉛規制が進んでいる。青銅鋳物合金においては従来鉛が添加された CAC406 が多用されていたが、ビスマス系等の鉛フリー銅合金への転換の動きが進んでいる。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)を開発した。銅合金は水道や海水等腐食環境下での使用が多いため耐食性の評価が必要であるが、現状ではデータが少ない。そこでビワライトの耐食性を CAC406 と比較しながら評価した。その結果、3%塩化ナトリウム水溶液においては、ビワライトはビスマス系鉛フリー銅合金と同等の耐食性を有し、CAC406 より耐食性が良いことがわかった。

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の改正など規制が厳しくなっており、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、ビスマス系鉛フリー銅合金への転換や、表面にある鉛を薬液処理により除去する表面処理の活用など対応を行っている。アメリカにおいては 2011 年 1 月 4 日に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 日から施行されることとなった²⁾。そのため、鉛フリー銅合金の利用が不可欠となる。

彦根バルブ産地では、鉛フリー化に対応するため、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黄を添加した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³⁾。銅合金鋳物は水道用バルブや舶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。しかしながら耐食性に関するデータは少ない。そこで、CAC406、CAC901 と比較しながら耐食性の評価を行った。

2. 実験方法

耐食性評価には浸漬実験および分極測定を行った。試験片には CAC406、CAC411、CAC901 の 3 種類を使用した。表 1 に主な組成を示す。

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	—	—

試験液は 3.0%(w/v)塩化ナトリウム水溶液を使用した。窒素ガスを用いてバブリングし脱酸素処理を行った後に試験に供した。

浸漬実験には試験前後の重量差から腐食量を求める手法で行った。試験片を 1.0×1.0×0.1cm に切り出した試験片を用いた。表面は 600 番の紙ヤ

スリで研磨を行った後に試験を行った。ポリプロピレン製の試験管の中に試料と試験液を入れ、密閉し 40℃に加熱したウォーターバスの中で保持した。浸漬後、試験片は蒸留水およびエタノールで洗浄した後に重量を測定した。

試験前後の試料表面を、走査型電子顕微鏡を用いて観察した。

分極測定にはポテンシオガルバノスタッドを使用し、LabVIEW8.5を用いて作成したプログラムにより測定を行った。15 分間自然電位を測定した後、アノード、カソードそれぞれ 0.2V の範囲で分極測定を行った。分極は 2.5mV 間隔で行い、電位を変化させた後 10 秒間保持した後に電位を測定した。標準電極は飽和カロメル電極を使用した。測定温度は 25℃で行った。試料は直径 1.0cm (面積 0.785mm²) の円で試験液と接する用に配置した。試験片は前処理としてダイヤモンド砥粒を用いて表面を鏡面に研磨した。

3. 結果および考察

図 1 に CAC406、CAC411、CAC901 の金属組織の反射電子像を示す。

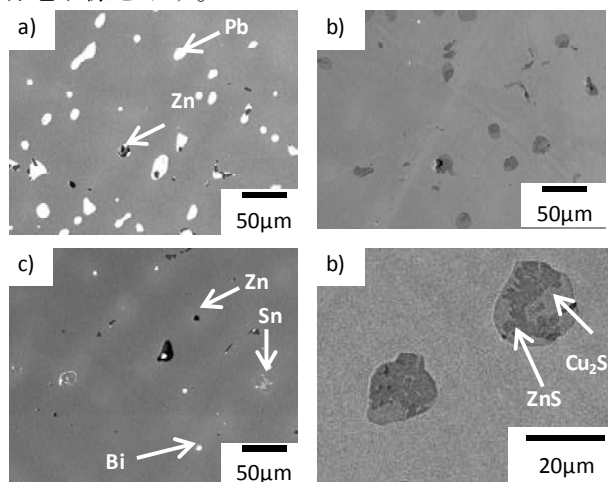


図 1 CAC406、CAC411、CAC901 の金属組織写真

a)CAC406 b)CAC411 c)CAC901

CAC406 中の鉛は、融点が低くまた銅-スズ-亜鉛の母相金相に固溶しないため、最終凝固部に析出していた。亜鉛は銅-スズ-亜鉛合金相に固溶してい

るだけでなく鉛の中に析出しているものもあった。

CAC411 は、母相が銅-スズ-亜鉛相であった。硫化銅および硫化亜鉛が球状に析出または片状に析出した組織が特徴的な銅合金であり、この硫化物が鉛の変わりに快削性を付与している。

CAC901 も母相が銅-スズ-亜鉛相が母相であった。ビスマス、スズ、亜鉛は単独に析出したところもあった。

図 2 に浸漬実験による腐食減量の結果を示す。

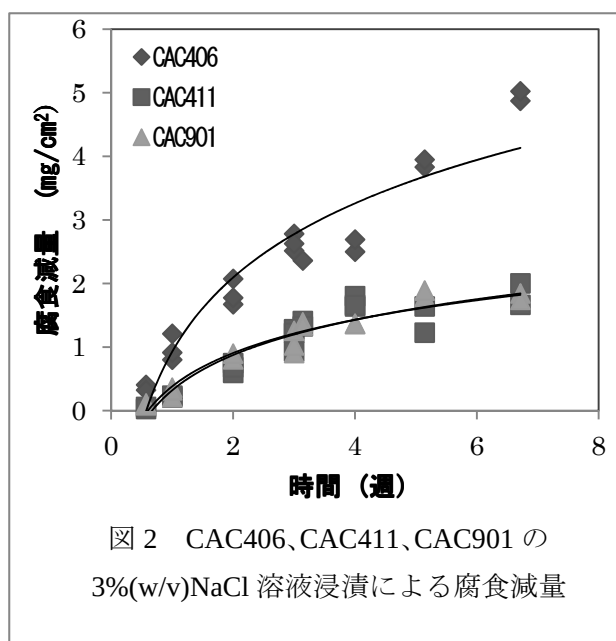


図 2 CAC406、CAC411、CAC901 の 3%(w/v)NaCl 溶液浸漬による腐食減量

CAC411 および CAC901 は CAC406 に比べ腐食減量が半分以上と耐食性に優れていることがわかった。また、時間が経過するにともない腐食減量は飽和する傾向を示した。

図 3 に浸漬実験後の試験片の外観写真を示す。浸漬後 3 週間までは赤色の酸化皮膜を形成しているのに対し、CAC406、CAC411 は 4 週間以降で黒色の酸化皮膜に CAC411 では 5 週間以降に黒色に変化した。赤色の酸化皮膜は Cu₂O が主体であり、黒色の酸化皮膜は CuO が主体であると考えられ、浸漬時間が長時間化することで酸化が進行したと考えられる。図 4 に CAC406 の図 5 に CAC411 の、図 6 に CAC901 の、それぞれ浸漬後 4 週間目の表面状態の SEM 像を示す。

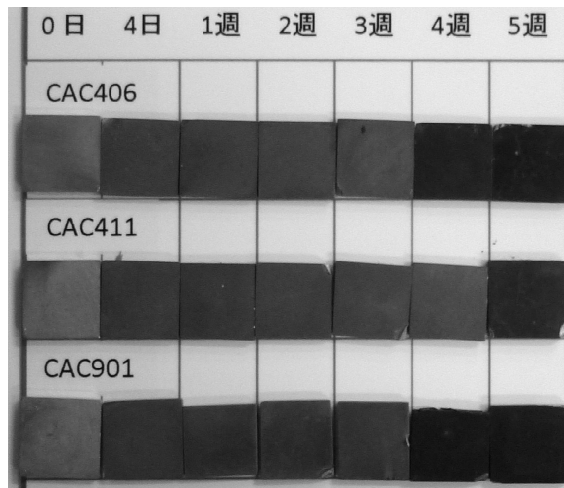


図3 CAC406、CAC411、CAC901 における 3%(w/v)NaCl 溶液浸漬後の外観写真

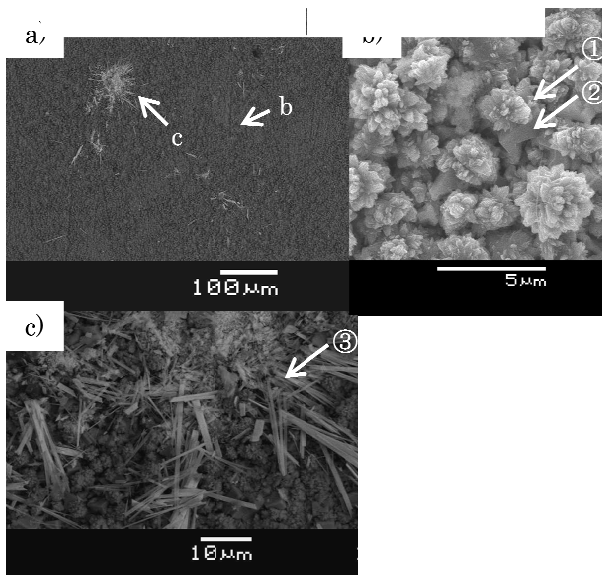


図4 CAC406 の 3%(w/v)NaCl 溶液浸漬実験後の SEM 写真

- | | |
|----------|--------------|
| a) 低倍像 | ①銅の酸化物 |
| b) 高倍像 | ②銅、スズの酸化物 |
| c) 針状析出物 | ③鉛の酸化物または塩化物 |

CAC406 は鉛が針状の析出を形成していた。これを EDX により分析を行うと塩素および酸素が検出され、鉛の塩化物または酸化物が形成されていることが考えられた。母相には直径 $2\sim 3\mu\text{m}$ の球状の析出物、角形の析出物を形成しており、これらを EDX により分析を行うと、球状の析出物は銅が主体の酸化物、角形の析出物が銅とスズが主体の酸化物であることがわかった。

CAC411 は全体的に平滑な表面であった。球状の

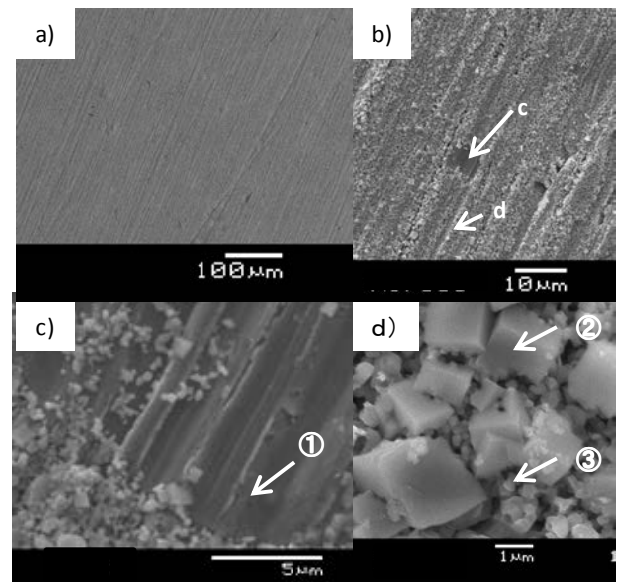


図5 CAC411 の 3%(w/v)NaCl 溶液浸漬後の SEM 写真

- | | |
|----------|-----------|
| a) 低倍像 | ①球状硫化物 |
| b) 高倍像 | ②銅、スズの酸化物 |
| c) 硫化物拡大 | ③銅の酸化物 |
| d) 酸化物拡大 | |

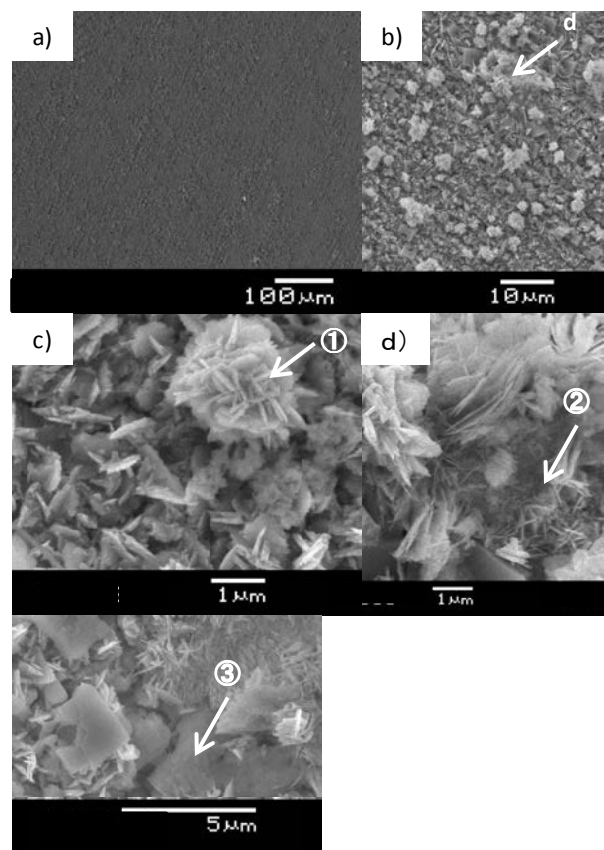


図6 CAC901 の 3%(w/v)NaCl 溶液浸漬後の SEM 写真

- | | |
|--------------|-----------|
| a) 低倍像 | ①銅の酸化物 |
| b) 高倍像 | ②ビスマスの酸化物 |
| c) ビスマス酸化物拡大 | ③銅、スズの酸化物 |
| d) 銅、スズ酸化物拡大 | |
| e) ビスマス酸化物 | |

硫化物は変化が見られなかった。母相は、銅主体の球状の酸化物と角形の銅とスズが主体の酸化物が見られた。球状の析出物が $1\mu\text{m}$ 以下であり、CAC406 に比べ微小であった。

CAC901 も全体的に平滑な表面であった。ビスマスは針状の酸化物が形成されていた。銅主体の酸化物は $2\sim 3\mu\text{m}$ の大きさでありまばらに析出していたものと、それ以下の微小な酸化物と 2 種類が見られた。銅とスズが主体の酸化物は CAC406、CAC411 と同様に析出していた。

いずれの合金においても、浸漬試験後の試験管内に黒色の沈殿物が沈殿していた。そのため、酸化物の密着性はあまり高くないと考えられる。

図 7 に CAC406、CAC411、CAC901 および銅の分極曲線を示す。CAC406 は自然電位から 0.2V アノード側に分極すると電流値が大幅に低下する現象が見られたため、自然電位から 0.5V 分極を行った。表 2 に自然電位およびターフェルの関係⁴⁾から得られた腐食電位、腐食電流を示す。

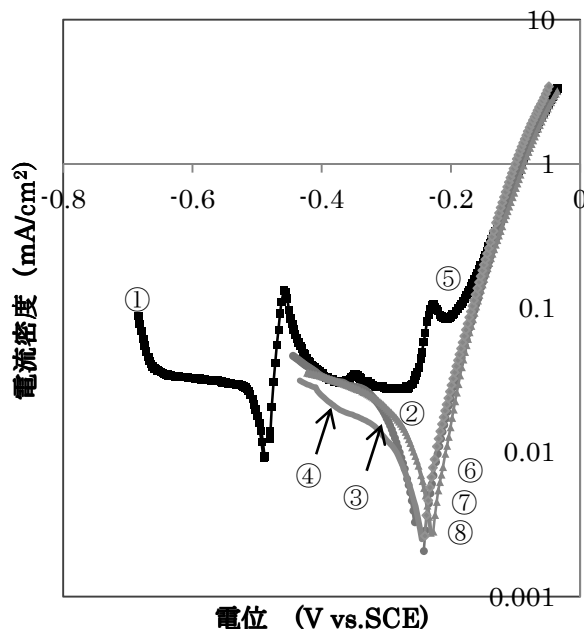


図 7 CAC406、CAC411、CAC901 の 3%(w/v)NaCl 溶液中における分極曲線

- ① — CAC406カソード ⑤ — CAC406アノード
- ② — CAC411カソード ⑥ — CAC411アノード
- ③ — CAC901カソード ⑦ — CAC901アノード
- ④ — 銅板カソード ⑧ — 銅板アノード

表 2 分極曲線から求めた自然電位、腐食電位および腐食電流

	自然電位 V vs. SCE	腐食電流 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
CAC406	-0.49	28
CAC411	-0.25	21
CAC901	-0.23	19
銅	-0.24	10

CAC411、CAC901 の自然電位、腐食電位は $-0.20\sim -0.25\text{V vs. SCE}$ と銅に近い値であった。また、アノード分極曲線も銅と CAC411、CAC901 は同じ形状であった。一方 CAC406 は $-0.47\sim -0.49\text{V vs. SCE}$ と他の合金に比べ低い値であった。また、腐食電流も CAC411、CAC901 の約 $20\mu\text{A}/\text{cm}^2$ に比べ若干高く CAC406 は $28\mu\text{A}/\text{cm}^2$ であった。これは浸漬実験において CAC411 と CAC901 がほぼ同じような腐食減量であったのに対し、CAC406 が多いということと同じ傾向であった。また、CAC406 はアノード分極曲線においては 3 つのピークが見られた。

図 8 に自然電位から 0.2V 分極したと時の表面の SEM 像を示す。

CAC406 では母相に変化は見られなかったが、鉛は針状の析出物を形成していた。CAC411 では母相が溶解していたが、硫化物に変化は見られなかった。CAC901 は母相と亜鉛が溶解しており、ビスマスは変化していなかった。

CAC406 の針状析出物を EDX による分析を行ったところ、鉛と塩素と酸素が検出された。CAC406 においては自然電位から 0.2V アノード側に分極を行っても -0.28V vs. SCE であり、銅板、CAC411、CAC901 においてはカソード領域であるため母相での変化が見られなかったと考えられる。一方鉛は式 1 のとおり塩化物形成の電極電位が -0.512V vs. SCE ⁵⁾ であるため、この反応が起こることで自然電位が他の試料に比べ低下したと考えられる。また、分極測定中に電流が低下したのは表面の鉛が塩化物に反応してしまい、反応が停止してしまったため

と考えられる。

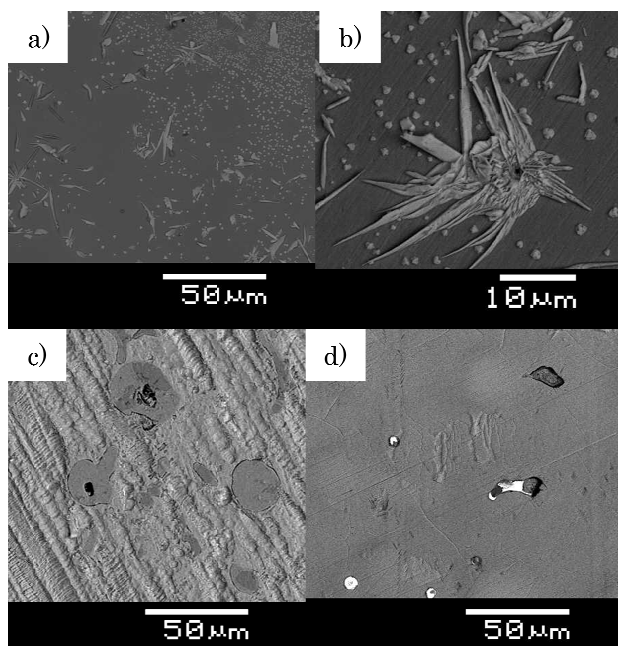


図 8 CAC406、CAC411、CAC901 の 0.2V
アノード分極後の表面の SEM 像

- a) CAC406 b) CAC406 高倍率
c) CAC411 d) CAC901

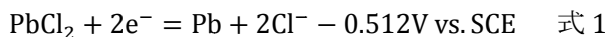


図 9 に CAC406 の 0.5V アノード分極後の表面 SEM 像を示す。

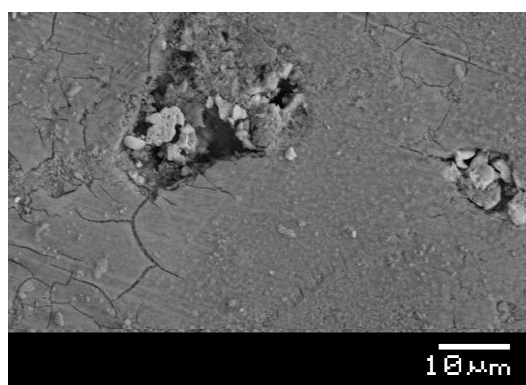


図 9 CAC406 の 0.5V アノード分極後の
表面の SEM 像

針状の鉛の析出物は溶解しており見られなかった。このことから CAC406 のアノード分極曲線でピークが見られた原因として鉛が塩化物や酸化物などいくつかの形態を経て溶解しており、それにもなう電流が流れたためと考えられる。

4. まとめ

3%(w/v) 塩化ナトリウム水溶液を用いた銅合金の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. CAC411、CAC901 は同等の耐食性を有しており、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塩素の反応が関係していることが考えられた。

謝辞

本研究に、使用した走査型電子顕微鏡は財団法人 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/wl10218.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) 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
- 4) 渡辺正、中林誠一郎、電子移動の化学、朝倉書店 1996 年、p120～p121
- 5) 渡辺正、中林誠一郎、電子移動の化学、朝倉書店 1996 年、p46～p47

平成 2 4 年度 研究報告書

発 行 日：平成 2 5 年（2 0 1 3 年）6 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