

ISSN 1884-1813

平成 2 6 年度

# 研究報告書



滋賀県東北部工業技術センター

# 目 次

## 環境調和技術担当

1. プラスチックの表面処理に関する研究（第1報）…………… 1
2. バイオマスからの電池用電極材料の開発（第3報）…………… 6
3. 蛍光超高感度測定法の応用による検査技術の開発 …… 10  
－FCS測定装置を用いた蛍光1分子測定法による分子サイズ評価－

## 繊維・高分子担当

4. 天然繊維の機能化に関する研究（第1報）…………… 15
5. 高島ちぢみの快適性に関する研究 …… 19  
－綿ちぢみ生地と市販肌着生地の物性比較－
6. テキスタイルデータベースの開発（第1報）…………… 23
7. ヨシ入り繊維製品の素材開発と性能評価（第3報）…………… 28  
－ヨシ糸と絹糸の染色差を活かした素材と  
からみ織を用いた服飾雑貨用生地の開発－
8. 天然繊維を用いた新触感素材の試作開発 …… 34  
－県内3産地の糸を用いた交織織物の試作－
9. 天然繊維を用いた新触感素材の試作開発 …… 38  
－捲縮ラミーを用いた新素材開発－

## 機械・金属材料担当

10. 超精密・微細切削加工技術の開発（第3報）…………… 41  
－段切削時における底刃損傷の抑制－
11. 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（2）…… 47  
－解析環境妥当性の検討－
12. 放電プラズマ焼結による機能性セラミック焼結技術の開発 …… 53  
－材料組織に及ぼすパルス比を含めたSPS焼結条件の影響－
13. 鉛フリー銅合金の耐食性評価（第3報）…………… 60
14. 新規レアメタルフリー化合物太陽電池に関する研究 …… 67

# プラスチックの表面処理に関する研究（第1報）

環境調和技術担当 平尾 浩一

ポリプロピレンに無機酸化物を担持させて濡れ性を向上させる方法について検討を行った。シリカ分散エタノールの塗布と熱圧着を試みたところ、親水性のフュームドシリカを約 15%分散させたエタノールを塗布したのち熱プレスしたもので接触角が約 50° とポリプロピレンの接触角 100° と比較して著しく濡れ性が向上した。また、フュームドシリカのポリプロピレン溶液をポリプロピレン試験片に塗布すると表面に凹凸が生じることにより撥水的となったが、ポリプロピレン溶液、フュームドシリカ分散エタノール、ポリプロピレン溶液を順にコートすることにより、ポリプロピレン表面に親水性のフュームドシリカを担持させることで、接触角が約 39° になるまで濡れ性をあげることにも成功した。

## 1. はじめに

ポリプロピレンは最も安価なプラスチックの1つであり、耐熱性も 100°C を超えることから日用品から車用部品など幅広い用途で用いられている。しかし、表面の濡れ性が低いことから塗装や印刷、接着などを行うためには表面処理が必要となる。

ポリプロピレンの表面処理には、コロナ放電<sup>1)</sup>、フレイム処理<sup>2)</sup>、化学処理<sup>3)</sup>、プライマー処理<sup>4)</sup>などが行われている。コロナ放電は印刷でよく用いられているが、表面改質をしてから数日のうちにその効果が失われてしまうため、印刷を行う直前に処理する必要があり、効率的なシステムではない。フレイム処理は、ガスの炎であぶることで表面の酸化や二重結合を導入し、濡れ性を得る方法である。チューブのような単純な形状では行われているが、複雑な形状では均一な処理ができないために制約が大きい。化学処理では、酸化剤による表面処理が行われるが、クロムのような重金属を用いることから望ましくない。また、発煙硝酸による表面処理も試みたが、ポリマー自体の劣化を制御することが難しく、工業的に用いることは困難であると判断した。これらのものと比較してプライマー処理は、塗布することにより接着性を格段に向上することができることから、塩素化

ポリプロピレンなどが多く用いられている。しかし、副作用として融点を下げ耐熱性を損なうという問題がある。

そこで、本研究では以上のような表面処理の欠点を補うべく、ポリプロピレンの表面に無機酸化物を担持させて濡れ性をあげることが検討した。その結果、親水性のフュームドシリカを表面に担持させることによりポリプロピレンの濡れ性をあげることができたので報告する。

## 2. 実験

### 2. 1 試薬

キシレンは片山化学工業社製試薬特級をそのまま用いた。無機酸化物粉末は日本アエロジル社製の親水性フュームドシリカであるアエロジル 50 (BET 法による比表面積 50±15)、アエロジル 300 (BET 法による比表面積 300±30)、疎水性フュームドシリカアエロジル R974 (BET 法による比表面積 170±20)、無水アルミナを日本アエロジル社から提供いただいた。ポリプロピレンは住友化学株式会社ノブレン AY564 を用いた。エタノール試薬特級、ポリビニルアルコール 500 完全けん化型は和光純薬株式会社から購入したものをそのまま用いた。水は精製水を用いた。

## 2. 2 装置

熱プレスは、テクノサプライ社製の小型プレス G-12 型を用いて行った。また、幅 10mm×長さ 40mm×厚さ 4mm の試験片は、プレス用の金型を上記プレス機に組み込んで作成、または、日精樹脂工業株式会社製の電気式射出成形機 ES1000 を用いて作成したダンベル試験片、シャルピー衝撃試験用試験片から切り出して作成した。

無機酸化物粒子の水溶液などへの分散は、株式会社エスエムテーのハイフレックスディスパーサーHG-32 を用いて行った。

水の接触角測定は、協和界面科学社製の DropMaster DM500 を用いて、1  $\mu$ l の水滴により測定を行った。

表面の形状観察は、公益財団法人 JKA 補助(競輪 11-161)である株式会社日立製作所製の走査型電子顕微鏡 S-3000N を用いて行った。

## 3. 結果及び考察

### 3. 1 無機酸化物粒子の試験片への熱圧着

無機酸化物粒子を表面に担持させたときの濡れ性を単純に比較するために、射出成形により作成した試験片に無機酸化物粒子を熱圧着させた。具体的には、アルミ箔に無機酸化物粒子を試験片の上下に敷き詰めたものを 110°C でプレスして熱圧着させたサンプルについて接触角測定を行った。その結果を表 1 に示した。表より、親水性の比表面積の小さい粒子を圧着させたサンプルの接触角が小さい、すなわち濡れ性が最も良いことが分かった。

表 1 種々の無機酸化物粒子をポリプロピレン表面に熱プレスにより担持させたときの接触角

無機粒子	接触角 (°)
アエロジル 300 (親水性 SiO <sub>2</sub> )	16
アエロジル 50 (親水性 SiO <sub>2</sub> )	69
アエロジル R974 (疎水性 SiO <sub>2</sub> )	61
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	53

次に複雑な形状でも無機酸化物粒子を試験片の表面に付着させて熱圧着させるために、プレス用金型で作成した試験片を無機酸化物粒子の分散液に浸し、サンプル全体の表面に付着させたのち、同じ金型に戻し、再度熱プレスして圧着させることを試みた。無機酸化物粒子としては、単純に熱圧着により濡れ性が最も良くなったアエロジル 300 を用いた。アエロジル 300 は水には分散しないため、ポリビニルアルコール(以降、PVA と略)水溶液、及びエタノールに分散させた。その結果を表 2 に示した。PVA 水溶液では、親水性の無機酸化物粒子を大量に添加すると粘度が著しく高くなり分散させることができなかったが、エタノールには 20wt%以上分散させることが可能であった。表 2 より、PVA 水溶液に無機酸化物粒子を分散させて無機酸化物を試験片表面に付着させたサンプルではエタノールに無機酸化物粒子を分散させたサンプルと比較して濡れ性が良くならなかった。無機酸化物粒子の分散濃度が低いこともあるが、ポリプロピレン表面の水に対する濡れ性が低いために、試験片を浸したのち、すぐに液を弾いてしまうことから無機酸化物粒子が全体に付着せず濡れ性の向上が全体に及ばなかったと考えられる。一方、無機酸化物を分散させたエタノールは試験片全体に液が広がり均一な濡れ性の改善がなされた。

表 2 無機酸化物粒子\*分散液をポリプロピレン表面にコートして熱プレスして担持させたときの接触角

溶媒	無機酸化物濃度(wt%)	接触角 (°)
1%PVA	5	90
0.1%PVA	10	83
エタノール	10	78
エタノール	15	60
エタノール	20	60

\*無機酸化物粒子としてアエロジル 300 を用いた

### 3. 2 無機酸化物粒子分散ポリプロピレン溶液の塗布

ポリプロピレンに無機酸化物を後処理なしに付着させるために、ポリプロピレン溶液に無機酸化物粒子を分散させて塗布することについて検討した。無機酸化物としては、先の実験で濡れ性が高いことが分かっているアエロジル 300 を用いた。バイアルにキシレン、ポリプロピレン、無機酸化物粒子を加えて密栓の後 180℃まで加熱して、ポリプロピレンを融解させてから冷却後開栓して、再度加熱攪拌して融解することにより、無機酸化物分散ポリプロピレンキシレン溶液を作成した。キシレン 10 g にポリプロピレン 0.5 g を含むとき無機酸化物を 0.5 g 以上添加すると粘度が高く均一に攪拌することができないことから、キシレン 10 g に対してポリプロピレン、無機酸化物ともに 0.5 g を上限として組成を変えた。上記溶液に試験片を 10 秒間浸してから 100℃で 1 日間乾燥させた後、表面に付着しているだけの無機酸化物を除くために、精製水にて洗浄を行った。そのサンプルについて接触角の測定を行った。結果を表 3 に示した。表 3 より、ポリプロピレン 0.5 g、無機酸化物が 0.05~0.25 g のサンプルでは疎水性が強くなり、接触角測定時にシリンジからサンプルへ水滴が移動しなかったことから接触角 140 以上の撥水性であるとした。その原因を調べるために、ポリプロピレン 0.5 g、無機酸化物 0.1 g のときのサンプル表面を電子顕微鏡により観察した (図 1)。これより、サンプル表面に細かい凹凸が生じており、凹凸により生じた空気層が超撥水であるために疎水性が強くなったと考えられる。一方、無機酸化物の量を 0.5 g に固定してポリプロピレンの量を減少させたときには、親水性が上がりポリプロピレンを 0.1g としたときに接触角は 79° まで濡れ性が向上した。

### 3. 3 ポリプロピレン溶液と無機酸化物分散液の連続塗布

ポリプロピレン溶液に親水性の無機酸化物を混合すると粘度が上昇するため、大量に混ぜること

表 3 無機酸化物粒子\*分散プロピレン溶液の組成とこれをコートして乾燥した試験片の接触角

キシレン (g)	ポリプロピレン (g)	無機酸化物 (g)	接触角 (°)
10	0.5	0.005	130
10	0.5	0.05	>140
10	0.5	0.1	>140
10	0.5	0.25	>140
10	0.5	0.5	108
10	0.25	0.5	102
10	0.1	0.5	79
10	0	0.5	93

\*無機酸化物粒子としてアエロジル 300 を用いた

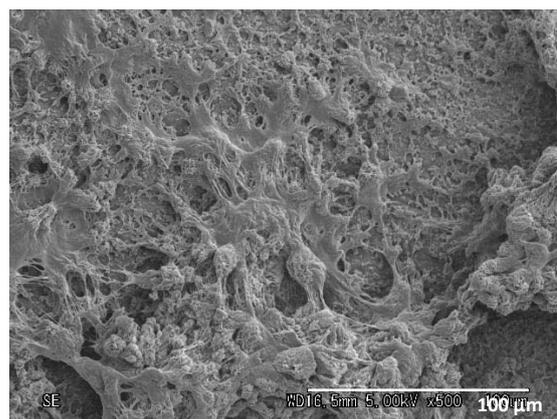


図 1 無機酸化物分散ポリプロピレン溶液 (キシレン/ポリプロピレン/アエロジル = 10g/0.5g/0.1g) をポリプロピレン試験片に塗布、乾燥、洗浄した試験片の表面状態

は困難であることから、ポリプロピレン溶液と無機酸化物分散液を別々にして、ポリプロピレン溶液、無機酸化物分散液、ポリプロピレン溶液の順番で塗布することにより無機酸化物をポリプロピレン表面にできるだけ多く付着させることについて検討した。

ポリプロピレンはキシレンをバイアルで 180℃まで昇温して溶解させて、温度を下げてから開栓した。その後、ポリプロピレンキシレン溶液は、開栓した状態で透明な溶液となるようにブロック

ヒーターで加熱して用いた。無機酸化物分散液としては、無機酸化物を親水性のフェームドシリカであるアエロジル 300 に固定した。アエロジル 300 は分散媒なしに水には分散が困難であるため、溶媒はトルエン、エタノールを検討したが、トルエンは数%程度の無機酸化物の添加で急激に粘度が上昇することから、高濃度の無機酸化物分散液の作成は困難であり、エタノールに無機酸化物を分散させた液で検討した。(スキーム 1)

1 回目のポリプロピレン熱キシレン溶液のポリプロピレンの濃度は、1wt%、2.5wt%、5wt%、10wt%、2 回目のポリプロピレン熱キシレン溶液は 1wt%、2.5wt%、5wt%とした。1 回目のディップコートを行わない場合はすぐにコートした層が剥がれ落ちるために 1 回目のディップコートは必ず行ったが、2 回目のディップコートは行わない場合についても検討した。

はじめに、アエロジル 300 分散エタノールのアエロジル含有量を 20wt%と固定して、ポリプロピレン熱キシレン溶液の濃度を変化させ、次の中で接触角が小さい値となったポリプロピレン溶液の濃度でアエロジル濃度を変化させた。その結果を表 4 に示した。

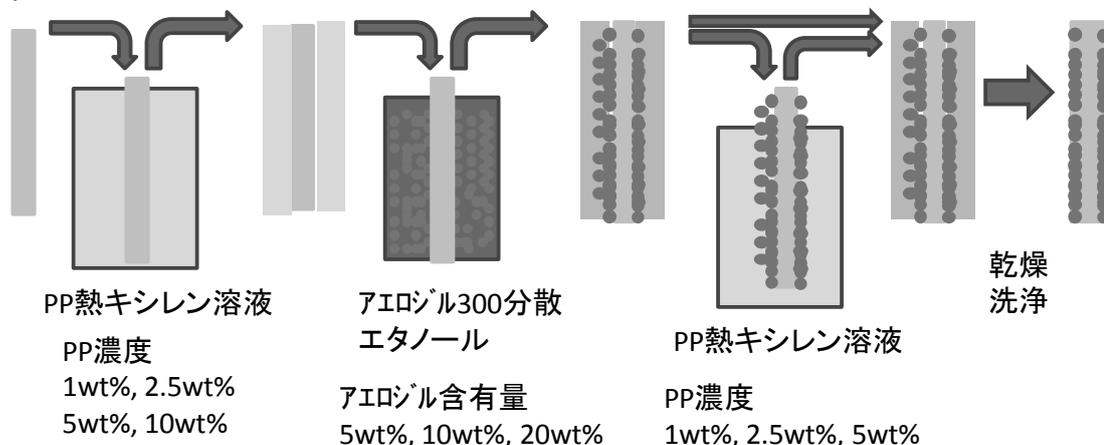
ポリプロピレン熱キシレン溶液の濃度がともに 2.5wt%、アエロジル分散エタノールのアエロジル

表 4 ポリプロピレン熱キシレン溶液の樹脂濃度による接触角への影響<sup>注)</sup>

1 回目 (wt%)	無機酸化物濃度 (wt%)	2 回目 (wt%)	接触角 (°)
1.0	20	1.0	99
1.0	20	2.5	46
1.0	20	5.0	46
2.5	20	-	97
2.5	20	1.0	59
2.5	20	2.5	40
2.5	20	5.0	88
5.0	20	-	61
5.0	20	1.0	78
5.0	20	2.5	100
5.0	20	5.0	97
10.0	20	-	119
1.0	10	2.5	68
1.0	10	5.0	98
2.5	10	2.5	72
1.0	5	2.5	69
1.0	5	5.0	131
2.5	5	2.5	71

注) スキーム 1 の手順で処理したとき

ポリプロピレン (PP) 試験片



スキーム 1 ポリプロピレン (PP) 試験片を PP 熱キシレン溶液、アエロジル 300 分散エタノール、PP 熱キシレン溶液の順にディップコート

含有量が20wt%のときに最も接触角が小さくなり濡れ性が良くなった。ポリプロピレン濃度が1回目、2回目ともに1.0wt%のときは、アエロジルが洗浄時にすべて流され十分に固定されなかった。また、1回目のポリプロピレン濃度を10wt%に上げたときには、目視でもわかるほど細かい凹凸がみられた。これより、ポリプロピレン濃度が低すぎる場所では、アエロジルが十分に固定されず、濃度が高すぎる場所では乾燥時にポリプロピレンが析出時に凹凸が多くなり疎水的になったと考えられる。

これより、無機酸化物を固定するために必要最小限の濃度でポリプロピレンをコートした後、高濃度の無機酸化物を塗布して固定することにより、試験片表面の濡れ性をあげることができると考えられる。

#### 4. まとめ

ポリプロピレンに無機酸化物粒子を担持させることによりポリプロピレンの濡れ性をあげる方法について検討した。ポリプロピレンに親水性の無機酸化物としてフェームドシリカであるアエロジル300をエタノールに分散させて塗布、熱圧着することにより濡れ性を容易にあげるこ

ができることが分かった。また、無機酸化物粒子をポリプロピレンの熱キシレン溶液に分散させた液を塗布、乾燥すると表面に凹凸が多く生じるために、配合比率によっては元のポリプロピレンより撥水性となる。一方、ポリプロピレンの熱キシレン溶液と無機酸化物分散のエタノールを順にコートすることによりポリプロピレンの表面の濡れ性をあげることが可能であることが分かった。

#### 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一付走査型電子顕微鏡を活用して実施しました。

#### 文献

- 1) 日本接着学会編．越智光一監修．表面解析・改質の化学．日刊工業新聞社，P106
- 2) ストロベル，マーク・エイら．国際公開番号WO1998/011154．日本国特許特表2001-500552
- 3) 日本接着学会編．越智光一監修．表面解析・改質の化学．日刊工業新聞社，P161
- 4) 特開昭48-4534号公報

# バイオマスからの電池用電極材料の開発（第3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 $170\text{F}/\text{g}$ 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  $\text{nm}$  サイズの微細孔を有し、その表面積は  $500\text{m}^2/\text{g}$  を超える炭素材料である。この微細孔は炭素内部に網目状に形成され、その細孔内に様々な物質を吸着固定する。工業的な利用としては、その吸着能を活かした化成品の脱色や精製に利用され、近年ではダイオキシンなどの環境ホルモンやシックハウスの原因物質といわれる揮発性有機化合物（VOC）の吸着除去や上水、排水処理、製造工程時の溶剤回収など、工業用吸着剤としての利用から、環境負荷低減を目的とした需要が生まれ、その利用用途は増加している。

最近、活性炭の新しい用途として注目されているのは電気二重層キャパシタ（Electric Double-Layer capacitor:EDLC）である。キャパシタとは、2枚の電極板の間にイオン性の電解液を入れ電気をイオン化して蓄えるための蓄電池のことである。EDLCの基本構成を図1に示す。セパレーターを介した2枚の電極と電解液に電圧を印加し、正・負に分極させると電解液中のイオンが電荷補償のため電極表面へ引き寄せられ、電気二重層が形成され充電される。放電はこの逆のプロセスが起こり、エネルギーの貯蔵、放出が行われる。この機構は基本的に物理的な吸脱着であることから、EDLCに蓄積される容

量を上げるには一般的に電子伝導性の向上があり、表面積が大きい活性炭が用いられ、電極重量あたり  $100\sim 140\text{F}/\text{g}$  程度の容量密度が達成されている<sup>1~4)</sup>。

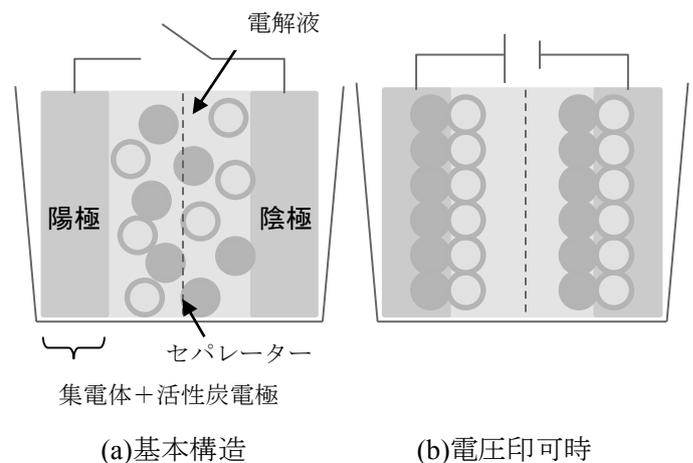


図1 EDLCの基本構成と蓄電原理

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 m<sup>2</sup>/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  $S$ (m<sup>2</sup>/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、アルミ箔上に塗工した。乾燥後、プレスを行い円形に打ち抜き、電極とした。電極 2 枚をセパレーターを介して挟み込み、3 極セルにて測定を行った。CV (cyclic voltammetry)、充放電測定は BioLogic 社製 sp-50 にて行った。EDLC 容量の算出は、充放電測定より次式により行った。

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

ここで、Cは活物質 1gあたりの容量 (F/g)、Iは充電電流 (A)、Vは充放電電位 (V)、wは活物質重量 (g) である。

### 3. 結果および考察

#### 3. 1 薬品賦活によるバイオマスの活性炭化

活性炭の製造における賦活方法はガス賦活と薬品賦活の2つに大別される。なかでも薬品賦活法は、炭素化物あるいは熱分解過程に影響する物質を添加する事により、賦活反応を促進させるものであり、ガス賦活法と比べて、比較的比表面積が大きい活性炭を得ることが出来る賦活方法である。賦活の薬品としては、塩化亜鉛、リン酸、水酸化カリウムや水酸化ナトリウムなどが用いられる。本研究で、賦活薬品として水酸化カリウムを選択し、活性炭を調製した。表1に KOH 賦活により調製したバイオマス活性炭の活性炭物性を示す。市販のヤシ殻活性炭と比較し、比表面積は2倍を示し、高比表面積な活性炭の調製が可能であることが示唆された。

表1 薬品賦活による活性炭物性

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

#### 3. 2 EDLC性能評価

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

を同様に作製し、容量を算出したものを示す。この結果、バイオマスから製造した活性炭のEDLC容量は最大値として170 F/gを示し、ヤシ殻活性炭の約3倍の性能を有することが分かった。

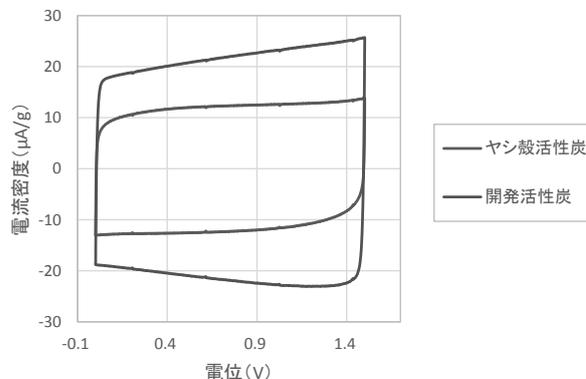


図3 各活性炭のCV曲線

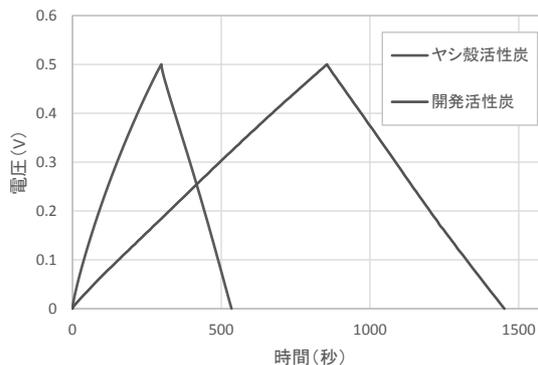


図4 各活性炭の充放電曲線

表2 バイオマス活性炭の諸物性とEDLC容量

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

### 4. まとめ

本研究では、社会的基礎資材としての利用が増大する活性炭について、新たな利用用途として注目されるEDLCの電極材料としての利用可能性を追究することを目的に実施した。また、資源エネルギーのパラダイムシフトや、持続的な循環型社会の推進、未利用バイオマスの利活用の推進を見据え、新たな未利用バイオマス原

料を用いて活性炭の製造可能性を調べた。EDLC の電池性能向上に寄与すると思われる比表面積の向上を目的に、KOH を賦活触媒とした薬品賦活法による活性炭の製造を行い、得られた活性炭を活物質とした EDLC 容量測定を実施した。

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

ンシャルを十分に有することが分かった。

#### 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.

# 蛍光超高感度測定法の応用による検査技術の開発

## —FCS 測定装置を用いた蛍光 1 分子測定法による分子サイズ評価—

環境調和技術担当 白井 伸明

微量に存在する生体中の特定成分を検出するには、これまで HPLC などのクロマト分析機器や質量分析計のような比較的高額の装置を利用するか、ELISA のような抗体を用いた手法により煩雑な操作を要する測定を行っていた。いずれも結果が出るまでに半日から 1 日程度が必要であった。この課題から、簡便な操作で短時間に分析する技術を開発することを最終目的として、蛍光分子が目的の生体成分などと結合することで分子サイズに変化があった場合に分子運動が遅くなることを小型の蛍光相関分光 (FCS) 測定装置を用いて調べた。超高感度で分子サイズを判定する技術開発を行うために必要な材料として DNA と結合した蛍光分子を調製し分子サイズ判定の基本検討を行った。

### 1. はじめに

分析技術の向上により食品や環境、あるいは生体サンプルの検査などの分野では、これまでは簡単に測定ができなかった成分を測定し安全性の評価や生体機能性分子の研究開発に活用されるようになってきている。例えば、HPLC のようにクロマト分析法を利用して目的成分を分離する前後で色素化合物を検出対象の成分にラベルし、吸光度や蛍光検出することで高感度化する方法により多くの成功例がある<sup>1)</sup>。また、近年では質量分析装置が長足の進歩を遂げており検出部として利用し超高感度での測定が可能な対象が増えている<sup>2),3)</sup>。

食品や環境、ライフサイエンス研究開発の分野では、クロマト分析法以外の高感度微量分析技術として、抗体を用いた免疫測定技術の一つ ELISA 法が一般的であり、検査対象成分に対しての抗体があれば比較的簡単に ELISA 法を開発を行うことが出来る。例えば、生体内でも低濃度しか存在しないサイトカインの検出など細胞生物学分野での基礎研究や食品分野での混入異物の特定、環境分野では環境ホルモンや界面活性剤の検出などの応用分野で多様に用いられ

ている。ELISA 法は特定成分に対して抗体が特異的に結合する性質を利用し、最終的な検出には抗体に結合した酵素（多くはフォスファターゼ；ALP かペルオキシダーゼ；HRP）との反応で生じる着色化合物の吸光度を測定する。よって、検出対象成分の存在がわずかでも酵素反応により増感反応を行っている。さらに、高感度化するために酵素反応で蛍光や化学発光を示す化合物となる基質が開発・販売されるようになり、基礎研究などで広く利用されている<sup>1~4)</sup>。多くの改良高感度化法があるが、いずれも一般的に 96 穴プレートを使用するため 0.1~0.2mL の少量のサンプルで多検体を同時に測定できるが、ここでの課題は約半日から 1 日程度の操作時間が必要で、しかも多くの手作業を経るため分析の精度に影響を与える。

この他にも微量成分の検出技術の高度化のニーズは多様であり、分光法、蛍光、pH、質量、屈折率、電気特性など光学・化学・物理的な様々な方法に着目した測定法が開発が行われており、測定対象の化合物、サンプル量、濃度、安定性などから、酵素法、光、電気など測定信号の変換や増幅方法を組み合わせて選択すること

が重要となっている。また最近では、質量分析計の高感度・高性能化、操作性向上が急速に実現されているが、分析装置が高額であることから簡便な分析法を求める流れとの対局に位置する。

ライフサイエンス系でも高感度分析技術が求められる場面は多いが、食品や環境の安全性管理などを行う現場では簡便な操作で微量のサンプルから目的物質の測定が出来る方法のニーズが高い。我々は最終的には、抗原抗体反応や DNA の対合、酵素-基質の結合を小型の蛍光相関分光 (FCS; Fluorescence correlation spectroscopy) 測定装置を利用した超高感度な分析技術を開発するために材料として高分子の DNA と結合した蛍光分子を調製し、評価の基礎検討を行った。

## 2. 実験・操作

### 2. 1 試料

実験に用いた蛍光化合物は Alexa Fluor<sup>®</sup>488 succinimidyl ester (Molecular Probes 社、米国 C A)、ATTO488-NHS ester (ATTO-Tec 社、独国 Siegen) を使用し、緩衝液の調製には NaCl(ナカライテスク(株), 京都)、Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>、NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>、Triton X-100 (和光純薬工業(株), 大阪)、Tween<sup>®</sup> 20 (東京化成工業(株), 東京) を使用した。

蛍光化合物は、Dimethyl sulfoxide あるいは Ethanol の分光分析用を用いて 1 mg/ml に溶解した後、蒸留水か PBS(phosphate buffered saline, Sigma-Aldrich, Co., 米国 Mo) に添加して吸光度を測定し各蛍光物質のモル吸光計数から濃度決定した。さらに 10<sup>-7</sup>M 以下の低濃度に希釈する際には容器、分注器具、測定用チャンバ壁面などへの吸着を防ぐため Tween 20 などの界面活性剤を 0.01~0.05% 添加し、低濃度蛍光化合物溶液として FCS 測定に供した。

### 2. 2 蛍光相関分光 (FCS) 測定装置と解析

蛍光相関分光 (FCS) 測定装置は、試料溶液中

の共焦点領域を蛍光化合物が平均 1 分子ずつ通過する際の蛍光強度の変化をマイクロ秒以下の時間分解で測定した。測定結果は、横軸に時間、縦軸に蛍光強度 (検出されたフォトン数) としたグラフに表すと図 1c となりピーク状のシグナルが蛍光分子の観察空間の通過を意味する「蛍光ゆらぎ」を得る。次に、この蛍光強度の時間変化を自己相関関数と呼ばれる解析法を行うことで、並進拡散時間 (DT; Diffusion Time) を求める。

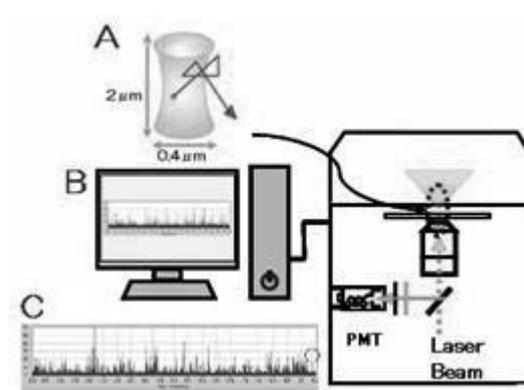


図 1 蛍光相関分光 (FCS) 測定系の構成と高感度な蛍光分子の検出 固体レーザー光源、ダイクロイックミラー、対物レンズ、光学フィルター、ピンホールと PMT (光電増倍管) から構成される共焦点光学系 (B) により、対物レンズ近くのサンプル中の共焦点領域 (A) を通過する 1 分子の蛍光発光を超高感度に測定する。

本研究では、小型 FCS 測定装置 (FCS-101, 東洋紡績(株)あるいは、FCS C9413, 浜松ホトニクス) を使用し、その共焦点光学系と高感度な蛍光検出システムを利用して「蛍光 1 分子検出」「蛍光分子と DNA 結合蛍光分子のサイズ判別」のための基礎条件検討を行った。まず、蛍光相関分光法 (FCS) 測定装置のシステムと原理を概説すると、図 1 のようにレーザー光が対物レンズを通して少量の溶液中に照射され、加えてダイクロイックミラーとカットオフフィルター、ピンホールから構成される共焦点光学系により極めて小さな空間 (図 1 A 共焦点領域) に存在する蛍光分子から発生するフォトンレベルの蛍

光を光電子増倍管 (PMT) により増幅し高感度でなおかつ、高い時間分解能で連続的に測定するものである。通常 FCS 測定では、得られた時系列の蛍光強度の変化が自己相関関数によって解析され、微小な時間差でシグナルがどれだけ変化するかを求め、その関数式から並進拡散時間 (DT) を求め、蛍光分子が共焦点領域を通過する平均時間、つまり分子の大きさを調べることになる<sup>4), 5), 6)</sup>。共焦点領域に注目した観察では、溶液中で分子はブラウン運動により高速で動き回り、微小時間で微小領域を観察した場合にのみ、この出入りを観察できる。

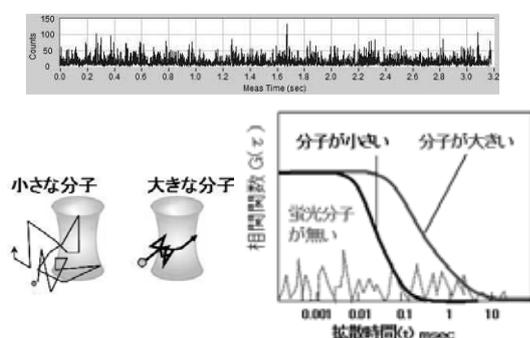


図2 小型FCS装置を用いて一定濃度の蛍光溶液をFCS測定した「蛍光ゆらぎ」を自己相関関数により解析を行うことで、蛍光分子が小さい場合、大きい場合、あるいは蛍光分子が存在しない場合が判別できる。また、自己相関関数から求められる並進拡散時間 (DT) は、共焦点観察領域を蛍光分子が通過する平均時間となる。

溶液中の共焦点領域の大きさは、レーザー光源からの共焦点光学系に対応して円柱状になる。今回のシステムでは、そのサイズは直径が  $0.4 \mu\text{m}$  程度、軸長が  $2 \mu\text{m}$  程度 (図1A)、したがって容積はフェムトリットル以下の大きさとなる。例えば、溶液に含まれる蛍光色素の濃度が  $10 \text{ nM}$ 、共焦点領域の測定体積を  $0.1$  フェムトリットルとすると平均  $0.6$  個が存在する計算となり<sup>7)</sup>、これより低濃度では分子1個が通過する状況となる。

具体的な測定手順は、まず対物レンズの上に蒸留水を  $20 \mu\text{L}$  を乗せた上に厚さ約  $0.15\text{mm}$  の

ガラス基板あるいは、同等の底面にもつ FCS 測定用マイクロウェルスライド (A10657-01 浜松ホトニクス) を設置し、測定対象の低濃度の蛍光化合物溶液を  $10\sim 20 \mu\text{L}$  滴下したのちに2分間程度静置した後、 $3 \text{ 秒} \times 10$  回あるいは  $30 \text{ 秒}$  の FCS 測定を1回の測定として、同じサンプルで数回の連続測定を行った。

## 2. 3 蛍光結合 DNA 分子の調製

分子サイズの異なる蛍光分子を用いた安定な低濃度溶液の調製と蛍光測定をおこなうために、DNA オリゴマーの末端に蛍光分子を結合した材料を作成した (図3)。各試料は、蒸留水に完全に溶解したのち  $10 \mu\text{g/ml}$  程度の溶液として吸光度 ( $495\text{nm}$ ) を測定し蛍光色素 (Alexa488) のモル吸光計数 ( $\epsilon=71000$ ) から溶液濃度を求めた。更に蛍光分子が DNA との結合や溶液環境から蛍光強度が大幅に変化することがないか確認するために、結合前の蛍光分子と同じ濃度に調製し、蛍光分光光度計 (日立 F-7000) により FCS 測定装置と同じ光源波長 ( $473\text{nm}$ ) で蛍光スペクトルの測定を行った。

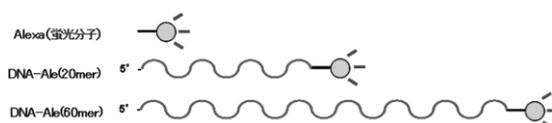


図3 蛍光化合物 (Alexa488) と DNA 結合型の蛍光物質 蛍光物質が 20mer、60mer のオリゴ DNA の 3' 側に結合する合成を行い、HPLC による精製の後に蒸留水での溶解したものをストック原液とし、 $10^{-8}\text{M}$  から  $10^{-9}\text{M}$  までの FCS 測定に適した濃度の水溶液とした。

## 3. 結果と考察

### 3. 1 蛍光検出に適した蛍光分子

蛍光化合物を  $10^{-8}\text{M}$  から  $10^{-9}\text{M}$  あるいはそれ以下の低濃度でも安定に検出するためには、量子効率が高く (蛍光発光が強く)、レーザー光源の強い励起光でも退色を起こしにくい化合物を用いる必要がある。また、最終的に食品や環

境、臨床検査、ライフサイエンス基礎研究などの分析技術として応用する為には、水溶液中で利用できることも重要な条件となる。現在、光学顕微鏡観察用の蛍光組織染色やフローサイトメトリー分析用の細胞ラベルなどのために多くの蛍光化合物が開発、販売されるようになってきている。本研究で使用する小型 FCS 測定装置のレーザー光源波長(473nm)に適した化合物の中から、水溶液と PBS 中での一定濃度の調製しやすさや、溶液中での安定性、蛍光強度・蛍光スペクトルを測定、比較した。その結果、FCS 測定装置が検出に利用できる蛍光強度(カットオフフィルターを通過する 500nm 以上の波長域)が最大である Alexa Fluor®488 を利用することとした。この Alexa 蛍光化合物は、アミノ基などを介して他の化合物に結合することが出来る誘導体として市販されている。次に蛍光物質が一定濃度で示す蛍光スペクトルを測定するために DMSO 溶液を  $10^{-8}\text{M}$ ~ $10^{-13}\text{M}$  となるように蒸留水に希釈し、蛍光分光光度計(日立 F-7000)により蛍光測定を行った。同じサンプルを用いて FCS 測定を行った。使用した FCS 装置は、対物レンズ水浸 40 倍 (NA=1.15)、レーザー光源(波長 473nm、出力 1mW)を持つ。測定時には、レーザー強度は ND フィルターを保持して  $35\mu\text{W}$ とし、蛍光化合物が平均 1 分子ずつに通過する際の蛍光強度の変化を 200nsec の時間分解で測定した。結果、 $10^{-8}\text{M}$  から  $10^{-9}\text{M}$  までの一定濃度での比較を行う事が安定に分子サイズの比較を行う条件となる事が確認できた。

### 3. 2 蛍光結合 DNA 分子の蛍光測定

蛍光物質からの発光は、低濃度での検出を可能とするが、しかし他の分子に結合するなど環境の変化により蛍光波長や強度に大きな影響を受けることがある。FCS 測定装置での測定条件が一定で測定できる事を確認するため、吸光度測定(島津 UV-2500PC)による原液となる水溶液の濃度を決定したところ、蛍光分子単独、DN

A 結合型のいずれも調製時に計量した重量からの濃度に一致した濃度となった。さらに  $10^{-7}\text{M}$  から  $10^{-11}\text{M}$  までの希釈列を作成し、分光蛍光光度計(日立 F-7000)により蛍光強度の測定を行った。結果、Alexa 蛍光単独と DNA 結合型(6mer と 20mer)の Alexa では 10%以内の差であり、60mer の DNA 結合型の Alexa では蛍光強度が約 60%となった。さらに FCS 測定では蛍光分子単独と同じ条件での測定が十分に可能であったことから、FCS 測定の為のモデル材料として適当であると確認された。

### 3. 3 DNA 分子内構造の FCS 測定による検討

蛍光分子が結合した DNA 分子を  $10^{-8}\text{M}$  に正確に希釈し小型 FCS 測定装置の共焦点領域を通過する際のシグナルを FCS 装置で検出、自己相関解析を行うことで、並進拡散時間(DT; 共焦点領域を通過する平均時間)を求めることができる。更に高感度に低濃度での測定を試みるために、これまでに行った光学系の工夫からシグナルに比べてのノイズが低減するフィルターを追加した。DNA はその構成配列により分子内構造を持つことで同じ分子サイズでも水溶液中で異なるサイズとしての挙動を示すことが予想される。これは、分子サイズ判定を行う際の重要な懸念となる。例えば、構成するヌクレオチドの数が同じ 20 残基となる DNA オリゴマーを用いても分子内構造を作らない場合には 1 本のランダムに動く高分子となり、分子内で相補的な結合を安定に作ると折りたたまれた構造をとる。

今回、配列が異なる 2 種類の 20mer の DNA オリゴマー(20mer\_Ver.1 と Ver.2)と TC 残基が繰り返し分子内の相補結合が形成しにくい DNA オリゴマー(20mer\_TC)を用いた比較測定を行った。結果、蛍光分子 Alexa488 のみでの測定結果に比べて、3 種類の 20mer の DNA オリゴマーは、いずれも溶液中での拡散速度が遅いことを示す結果が確認されたが、20mer 間にも

わずかな差が測定誤差に含まれるものか、優位差があるかを判断できなかった (図 4)。

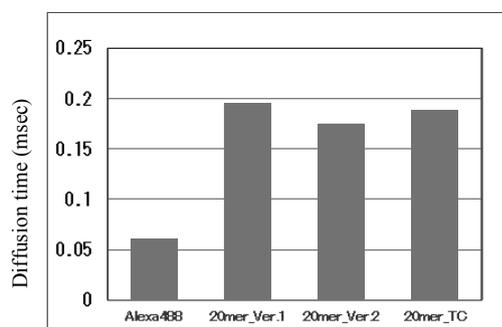


図 4 蛍光分子単独 Alexa488 および、分子内構造が異なるよう配列に違いを与えて作製した Ver.1 と Ver.2 の 20mer のオリゴ DNA と TC を繰り返した配列の 20mer オリゴ DNA に Alexa 蛍光分子を結合させ 3 種類を  $10^{-9}M$  に調製し、FCS 測定後に自己相関関数解析を行い、溶液中で共焦点空間を通過する平均時間 (拡散時間 DT; Diffusion Time) を求めた。グラフの縦軸は DT (単位 msec)。

#### 4. まとめ

これまで、小型 FCS (蛍光相関分光法) 測定装置を用いた超高感度、微量、迅速、簡便な「蛍光 1 分子検出技術」に関する研究を行い、光学系の工夫と測定条件の最適化により測定された時系列データからサンプル量がわずか  $10 \mu L$  でも  $10^{-12}M$  程度までの極めて低濃度の蛍光物質を定量検出することができた<sup>9)</sup>。最終的には分子サイズ判定を可能にする技術開発を目指し、今回は、その前段階の基礎検討として同じ 20mer の長さで異なる配列を持つ 3 種類の 20mer の DNA オリゴマーに蛍光分子を結合した材料を調製し、FCS 測定装置での蛍光強度の時間変化の測定と自己相関解析を行った。これら 3 種類の DNA オリゴマーは分子内の相補結合の有無が異なるデザインを行ったが、拡散時間 (DT) の差は大きくないことが分かった。今後、分子サイズが異なる DNA オリゴマーとの測定を複数行い、優位差があるかの検証が必要となる。

#### 謝辞

本研究の実施において、長浜バイオ大学長谷川慎先生には FCS 装置およびその解析技術情報について大変お世話になりました。また、日本自転車振興会 (現:公益財団法人 JKA) の補助を受けた分光蛍光光度計 (競輪 18-94)、文部科学省の地域イノベーション戦略支援プログラム (グローバル型) の支援による小型 FCS 測定装置を本研究開発に活用しました。

#### 文献

- 1) 日本分析化学会 関東支部 編. 高速液体クロマトグラフィーハンドブック. 改訂 2 版. 丸善出版事業部 (2000).
- 2) 小川茂. “GC/MS, LC/MS のための誘導体化”. *ぶんせき*, 7, 2008, p337.
- 3) 宮野博, 新保和高. *細胞工学*, 25, 2006, p1410.
- 4) Magde D, Elson EL, Webb WW. Fluorescence correlation spectroscopy. II. An experimental realization. *Bio polymers*. **13**(1), 1974, p29-61.
- 5) Ehrenberg M, Rigler R. Fluorescence correlation spectroscopy applied to rotational diffusion of macromolecules. *Quarterly reviews of biophysics*, **9**(1), 1976, p69-81.
- 6) Koppel DE, Axelrod D, Schlessinger. J, Elson EL, Webb WW. Dynamics of fluorescence marker concentration as a probe of mobility. *Biophys J*. **16**(11), 1976, p 1315-29.
- 7) 坂田啓司, 藤井文彦, 田村守, 金城政孝. “蛍光相関分光法 (FCS) を用いた抗原抗体反応解析および検体検出”. *BIO INDUSTRY*, **21**(4), 2004, p52-59.
- 8) Kai Zhang and Haw Yang. Photon-by-photon determination of emission bursts from diffusing single chromophores. *J. Phys. Chem. B*, **109**, 2005, p21930-21937
- 9) 白井伸明, 岡田俊樹, 川崎雅生. “微量分析技術のための超高感度蛍光測定技術の開発 (1)”. 滋賀県工業技術総合センター研究報告, 2008, p30-33.

# 天然繊維の機能化に関する研究(第1報)

繊維・高分子担当 岡田 倫子

シルク繊維表面に撥水・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もつ官能基よりもより反応性の高い官能基をもつ塩化シアヌルを導入し、繊維表面を活性化する方法について検討を行った。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ア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

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

本研究では、昨年度に引き続きシルク繊維表面に撥水・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もつ官能基よりもより反応性の高い官能基をもつ塩化シアヌルを導入し、繊維表面を活性化する方法について検討を行った。

## 2. 実験

### 2. 1 試料

シルク布帛は、JIS で規定されている添付白布・絹を用いた。

### 2. 2 繊維表面活性化方法

シルク布帛 0.25g を所定の pH に調整した 20℃ のリン酸、または炭酸緩衝液に所定時間浸漬した。脱液後、所定濃度の塩化シアヌル/ベンゼン溶液に所定時間浸漬した。処理後水洗し風乾した。

### 2. 3 塩化シアヌル反応量の測定

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. 4 繊維表面の活性化条件の検討

パラフィニレンジアミンとパラアミノオルトクレゾールを酸化重合して得た染料 2-アミノ-5-メチルインドアニリンを用いて 40℃ で染色処理し、最大吸収波長における K/S 値によって評価した。

### 2. 5 活性化布へのアミノ基含有化合物の反応

活性化布をステアリアルアミン/ベンゼン溶液を用いて 40℃ で処理した。

反応の有無は、処理絹布に 5 $\mu$ 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

### 3. 1 前処理条件の検討

塩化シアヌルはクロトリアジン系の反応染料の反応基原料であり、その活性塩素はセルロース繊維やタンパク質繊維の水酸基やアミノ基と反応する<sup>1-4)</sup>。したがってシルクと塩化シアヌルの反応は、シルクの等電点である pH=3.8-4.0 よりも酸性領域ではアルギニン、リシンがもつアミノ基、およびフィブリン分子の N 末端と、アルカリ領域ではセリン、トレオニン、チロシンのもつ水酸基との反応と考えられ、そのためには図 1 に示すように、繊維表面のカチオン化、またはア

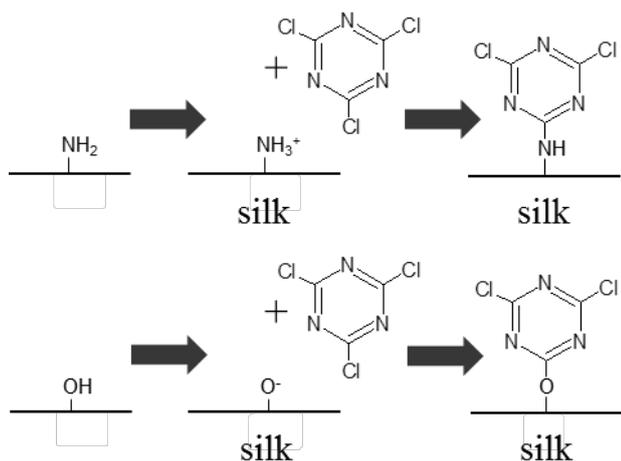


図1 塩化シアヌルとアミノ基、および水酸基との反応機構

ニオン化が不可欠である。

そこで、pH=2-12 に調整したリン酸、および炭酸緩衝液を用いて絹布に前処理をほどこした後、塩化シアヌル処理を行い、その反応量を FTIR-ATR 測定により評価した。その結果が図 2 である。

スペクトルの比較から、活性化処理を行った絹布には、 $1368\text{cm}^{-1}$  にトリアジン環の非対称伸縮振動、 $1261\text{cm}^{-1}$  にトリアジン環の骨格振動 (C-N 伸縮振動) といった塩化シアヌル由来のピークが検出され、また、アミド II はトリアジン環の骨格振動 (C=N 伸縮振動) のピークが重なることによってピークの幅、高さが大きくなっており、これらのピークは pH が高くなるにつれ大きくなっていく様子が見られた。

一方、染色処理をした活性化布の K/S 値のグラフを図 3 に示す。2-アミノ-5-メチルインドアニリンは図 4 に示すアミノ基を含む染料であり、塩化

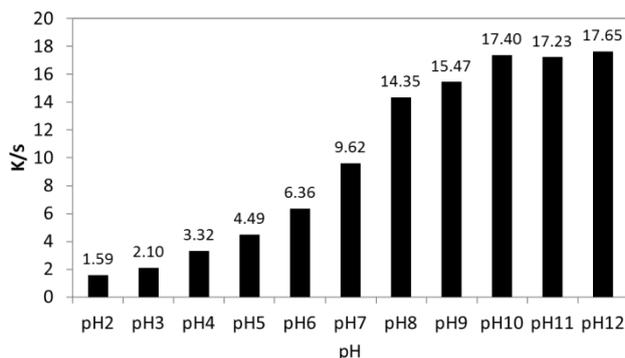


図3 2-アミノ-5-メチルインドアニリンを用いて染色した pH=2-12 で前処理を行った活性化布の K/S 値

シアヌルの活性塩素に対し反応する。したがって絹布の表面染色濃度は絹繊維表面に固定化した塩化シアヌルの見かけの反応量を示している。

図 3 から、pH=10 までは pH が高くなるにつれ K/S 値は高くなっており、FTIR-ATR スペクトルの結果と同様の傾向が見られた。その一方、pH=10 以上では FTIR-ATR スペクトルの結果とは異なり、K/S 値はほぼ同じ値を示していた。これは、2-アミノ-5-メチルインドアニリンが立体障害のために繊維表面に固定されている塩化シアヌル全てに反応しないためと考えられる。そこで本研究ではこの 2-アミノ-5-メチルインドアニリンの K/S 値を目安とすることとし、pH=10 を表面活性化処理における前処理の最適 pH とした。

次に前処理における緩衝液の濃度、および処理時間の検討を行った。図 5 は pH=10 に 0.1-0.5M の炭酸ナトリウムを用いて調整した緩衝液を用

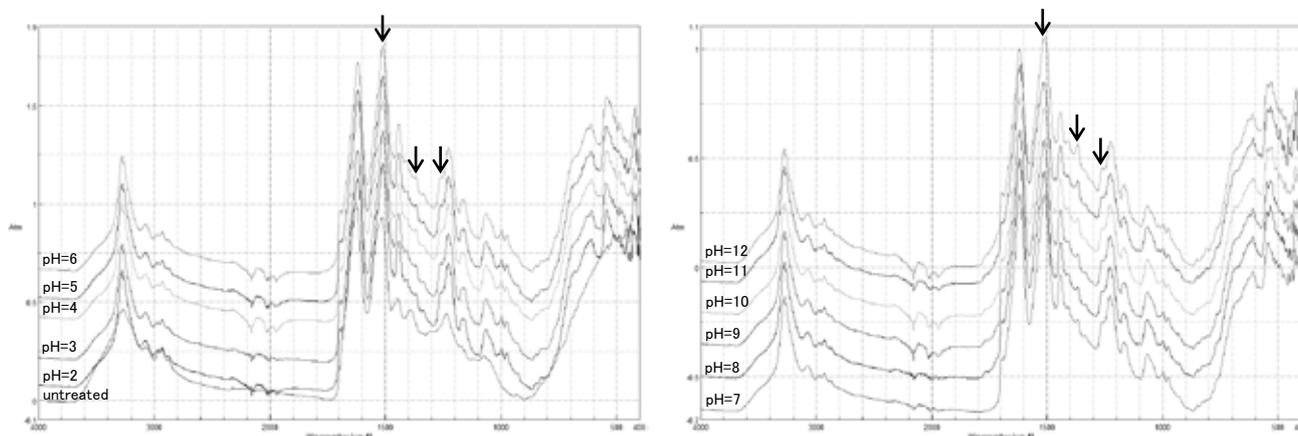


図2 pH=2-12 で前処理を行った活性化布の FTIR-ATR スペクトル

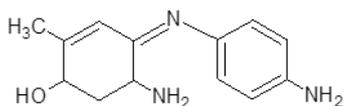


図4 2-アミノ 5-メチルインドアニリン

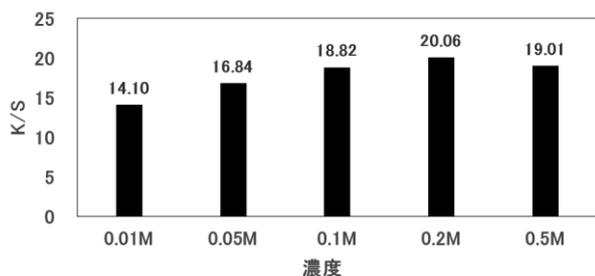


図5 2-アミノ-5-メチルインドアニリンを用いて染色した pH=10、0.1-0.5M の炭酸緩衝液で前処理を行った活性化布の K/S 値

いて前処理を行った活性化布を 2-アミノ-5-メチルインドアニリンによって染色した時の染色布の K/S 値のグラフである。緩衝液の濃度が 0.1M 以上になると K/S 値はほぼ一定の値となることから最適濃度を 0.2M とすることとした。

図6は 0.2M-pH=10 の炭酸緩衝液を用いて 1-60min 前処理を行った活性化布を 2-アミノ-5-メチルインドアニリンによって染色した時の染色布の K/S 値のグラフである。この図から繊維表面のアニオン化はごく短時間のうちに行われることがわかる。しかし、1min 処理絹布は若干の色むらが見られ、また将来的に前処理および活性化処理を連続的に行うことを見越し、最適時間を 5min とすることとした。

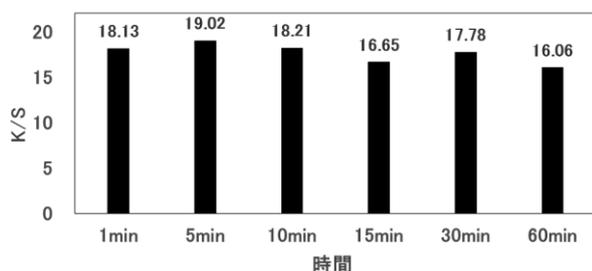


図6 2-アミノ-5-メチルインドアニリンを用いて染色した pH=10、0.25M の炭酸緩衝液で 1-60min 前処理を行った活性化布の K/S 値

以上の結果から、表面活性化処理における最適

前処理条件は pH=10 の 0.2M-炭酸緩衝液を用いて 5min であることがわかった。

### 3. 2 塩化シアヌル処理の検討

次に塩化シアヌル処理の濃度および処理時間の検討を行った。図7は pH=10 の 0.2M-炭酸緩衝液を用いて 5min 前処理を行った後に、0.01M-0.5M の塩化シアヌル/ベンゼン溶液を用いて塩化シアヌル処理を行った活性化布を 2-アミノ-5-メチルインドアニリンによって染色した時の染色布の K/S 値のグラフである。塩化シアヌル濃度は 0.3M 以上であれば K/S 値に差は見られないことから、最適濃度は 0.3M とみなすことができる。また、塩化シアヌル濃度が 0.1M であったとしても K/S 値が 15.34 と高いことから、溶液の繰り返し利用の可能性のあることを示唆している。

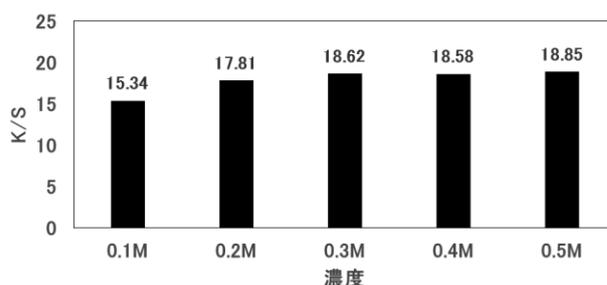


図7 2-アミノ 5-メチルインドアニリンを用いて染色した 0.1-0.3M 塩化シアヌル処理を行った活性化布の K/S 値

図8は pH=10 の 0.2M-炭酸緩衝液を用いて 5min 前処理を行った後に、0.3M の塩化シアヌル/ベンゼン溶液を用いて 1-30min 塩化シアヌル処理を行った活性化布を 2-アミノ-5-メチルインドアニリンによって染色した時の染色布の K/S 値のグラフである。時間が長くなるにつれ K/S 値が高くなり、塩化シアヌルの固定化が進んでいることがわかるが、10min 以上は変化はない。したがって最適時間は 10min であると言える。

以上の結果から、塩化シアヌル処理における塩化シアヌル濃度は 0.3M であり、処理時間は 10min が最適であることが明らかとなった。

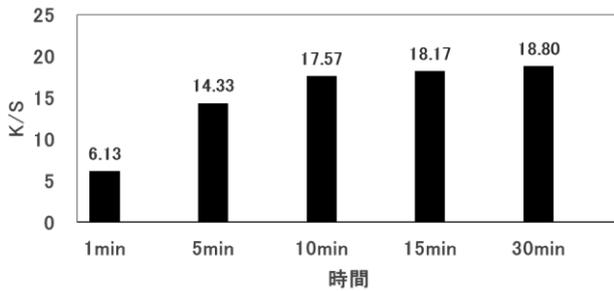


図8 2-アミノ-5-メチルインドアニリンを用いて染色した1-30min処理した0.3M塩化シアンル処理を行った活性布のK/S値

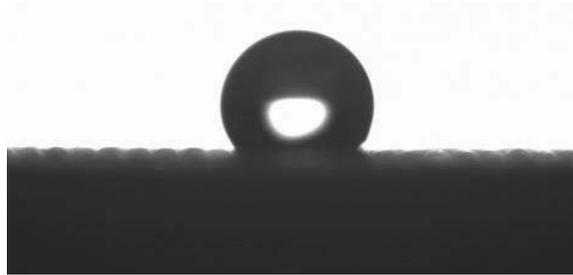


図9 ステアリルアミン処理をほどこした活性化布に作成した液滴の様子。

### 3. 3 塩化シアンル処理布の機能化

活性化された絹布に対し、実際に機能が付与されるかステアリルアミンを用いて検討を行った。ステアリルアミンは2-アミノ-5-メチルインドアニリンと同様にアミノ基を含有する炭化水素であることから塩化シアンルの活性塩素と共

有結合し、絹布に撥水性をもたらすことが示唆される。処理後、絹布に蒸留水を用いて液滴を作成しその接触角測定を行ったところ、図9に示すように絹布には撥水性が付与され、接触角は $120^\circ$ を2min以上保持することができた。

### 4. 結論

シルクの繊維表面にあるアミノ基、および水酸基を利用して、塩化シアンルを繊維表面に導入し繊維表面を活性化することができた。シルク繊維の表面活性化は、 $\text{pH}=10$ の0.2M-炭酸緩衝液を用いて $20^\circ\text{C}$ で5min前処理を行った後、脱液し0.3M-塩化シアンルベンゼン溶液を用いて $20^\circ\text{C}$ で10min処理することが最適な条件であることがわかった。活性化した絹布にステアリルアミン処理を施すことで撥水性を付与できることも明らかとなった。

### 文献

- 1) 皆川基. 絹の科学, p140
- 2) 堀照夫, 笈田陽次, 平健次, 清水融. 繊維学会誌, 32, 1976, T507-514
- 3) P. E. Meier, and H. D. Weigmann. Textile, Research Journal 43, 1973, p74-83
- 4) 柴田佐和子, 上甲恭平. 繊維学会誌, 69, 2013, p 240-244

# 高島ちぢみの快適性に関する研究

## －綿ちぢみ生地と市販肌着生地の物性比較－

繊維・高分子担当 三宅 肇、山田 恵、岡田 倫子

本研究では、肌着の快適性に大きく影響する水分特性、特に水分乾燥性について、綿ちぢみ生地と市販肌着生地の比較を行った。

その結果、綿ちぢみ生地は市販ニット肌着生地比べて同等の吸湿性であるにも係わらず、湿潤状態からの乾燥時間は非常に短く、乾燥性に優れた素材であることがわかった。この原因として、ちぢみ生地の特徴である生地表面の凹凸形状により水分の拡散移動が速いことがあげられる。

### 1. はじめに

滋賀県西部に位置する高島地域は、「高島ちぢみ」で知られる綿ちぢみ織物産地である。綿ちぢみ織物は、緯（よこ）糸に綿強撚糸を用いることで、整理加工時に解撚トルクによりシボと呼ばれる凹凸が織物表面に発生することが特徴である。

古くから、綿ちぢみ肌着は吸湿性に優れ、シボにより生地が肌に張りつかずサラッとした肌触り感を有することから、夏用衣料素材として適していると言われ、ステテコに代表されるように肌着素材として用いられてきた。

しかし、近年、クールビズ製品の普及が進むに従い、肌着の快適性が注目されるようになり、国内各社から様々な機能を付与した肌着が市場に台頭している。そのため、高島ちぢみも競合品との差別化を図り、より快適な生地を開発していくことが必要であるが、新商品開発の指標となる綿ちぢみ織物の快適性の科学的な根拠やデータを示した報告はほとんど見当たらない。

そこで、本研究では、高島ちぢみの快適性を科学的な見地から検討して、より快適なちぢみ製品を開発することを目的に、肌着の快適性に大きく影響する水分特性、特に乾燥性能について検討を行った。

### 2. 実験

#### 2. 1 試料

市販のニット肌着 3 種類（試料 A,B,C）と綿ちぢみ織物 2 種類（試料 D,E）の計 5 種類の肌着用生地を選定して本研究に供した。各生地の組成を表 1 に示す。

#### 2. 2 含水率

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

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

#### 2. 3 吸水性能

JIS L 1907 7.1.2 法により、試料の下端を水に 10 分間浸せきさせたときの水の上昇高さにより求めた。

#### 2. 4 滴下水の乾燥時間

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

表 1 各試料の組成

試料	組成	目付 (g/m <sup>2</sup> )	製品 重さ(g)	織度	撚り数 (回/m)	
A	一般肌着 (ニット)	綿100%	177	103	40 s	966
B	機能性肌着 (ニット)	Modal 65% PET35%	127	88	① 80 d ② 130 d	①— ② 897
C	機能性肌着 (ニット)	PET86% PU14%	118	82	55 d	—
D	綿ちぢみ (織物)	綿100%	100	81	40 s (緯糸)	2146 (緯糸)
E	綿ちぢみ (織物)	綿100%	75	64	80 s (緯糸)	3043 (緯糸)

## 2. 5 水分拡散の様子

20℃65% R.H.の環境下において、食品用色素(食紅)で着色した 0.1cc の水を滴下後、水分が拡散する様子を所定の時間毎に撮影した。

## 2. 6 湿潤状態からの乾燥時間

予め 20℃65% R.H.の重量を測定した 20cm 角の生地を 30℃の水に 2 分間浸せき後、家庭用洗濯機の脱水槽で 15 秒間脱水後、2.4 と同様の方法で重量変化を測定した。湿潤前の重量に達した時点を乾燥に要する時間とした。

## 2. 7 接触冷感

接触冷感は、カトーテック(株)製の精密迅速熱物性測定装置サーモラボⅡB を用いて測定した。標準状態の測定は、20℃65% R.H.の環境下に 24 時間放置した試料を、また湿潤状態の測定は、2.6 と同様の方法で調整した試料を実験に供した。

## 3. 結果および考察

図 1 に、低湿(35% R.H.)、標準(65% R.H.)、高

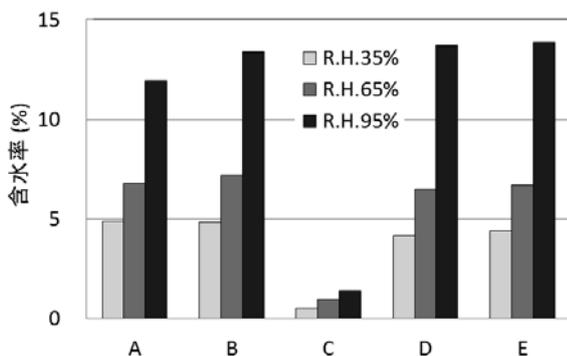


図 1 各環境下における含水率

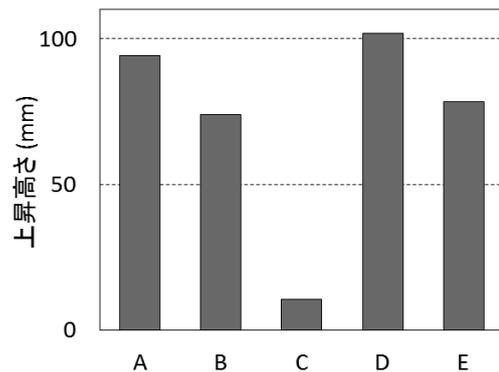


図 2 吸水性能 (バイレグ法)

湿(95% R.H.)の各環境下における含水率を示す。

試料 C を除く全ての試料は、ほぼ同程度の含水性能を示す。試料 C は疎水性繊維からなるため含水率は低い。試料 B は親水性繊維(modal)の混用率が 65%であるにもかかわらず、綿 100% 素材の試料 A および試料 D,E と同等の含水性能を示すことから、modal 繊維が高い吸湿性を有することがわかる。

図 2 は、バイレグ法により測定した吸水性能を示す。含水率と同様に、試料 C を除く各試料はほぼ同等の吸水性能を示す。

元来、吸湿性や吸水性は肌着にとって必要な性能と認識されてきたが、試料 C を除く各試料は本性能を有しているといえる。しかし、近年は、速乾性に代表されるように、吸湿または吸水した水分(汗)が移動拡散により素早く乾燥することが肌着に重要な機能とされている。そこで、各試料の乾燥性能を比較した。

図 3 は、試料表面に滴下した 0.1cc の水が乾

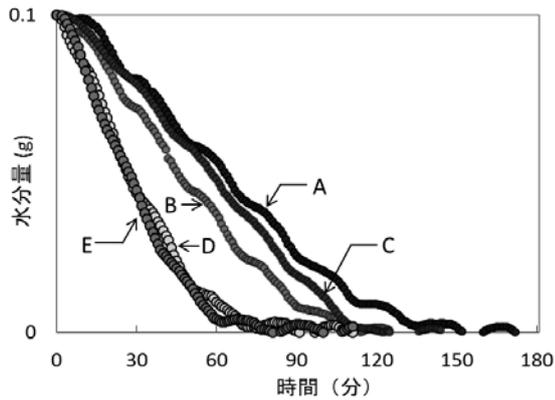


図3 微量水の乾燥時間

乾燥により減量する様子を示す。縦軸は水分量、横軸は時間である。

乾燥に要する時間は、試料 A が約 130 分で最も長い。また、試料 B,C が約 110 分であるのに対して、ちぢみ生地（試料 D,E）は 70 分程度で最も速い。

ここで、試料表面に滴下した水の拡散の様子を図 4 に示す。試料 A,B,C に比べてちぢみ生地 (D,E) は滴下直後から素早く拡散する。また、試料 B,C がほぼ円形に拡散するのに対して、試料 A とちぢみ生地 D,E は縦方向に長い楕円状に拡散していることがわかる。試料生地の表面写真 (図 5) からわかるように、試料 A は丸編み生地でありループ方向（経（たて）方向）に溝状

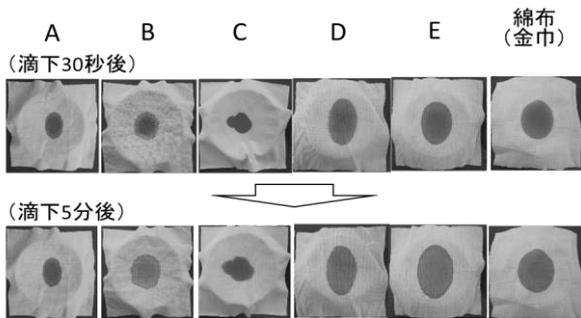


図4 水分拡散の様子(30秒後、5分後)

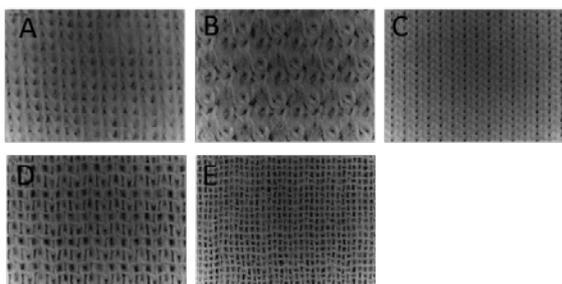


図5 試料表面写真 (×50)

の凹凸形状を持つ。また、試料 D,E は、ちぢみ生地の特徴である経方向に溝状の凹凸形状をもち、水分はこれに沿って移動拡散するためと考えられる。また、参考に一般の綿織物（金巾布）の拡散の様子も図 4 に示すが、試料 A に比べて大きく拡散していることから、水分拡散はニットよりも織物の方が大きいことが予想される。さらに、試料 D に比べて試料 E の拡散性が高い。これは、細番手糸を用いているため繊維表面積が大きいことから水分が素早く繊維に吸着され、これにより拡散性が大きくなると考えられる。ここで、試料 C も経方向の溝状凹凸を有するが拡散性は低く、また楕円状には拡散しない。これは、疎水性繊維は水分の繊維吸着がないため生地表面上には拡散せず、生地の表面から裏面に水分が移動していると考えられる。

図 6 は、湿潤状態からの乾燥に要する時間を示したグラフである。試料 A とちぢみ生地 (D,E) はともに綿 100% 素材であるが初期重量が異なるのは、生地目付および脱水直後の含水率が異なるためである (表 2)。

試料 A は、脱水直後の含水率が他の試料に比べて高く、乾燥しにくい生地であるといえる。一方、試料 C は疎水性繊維素材であることから、

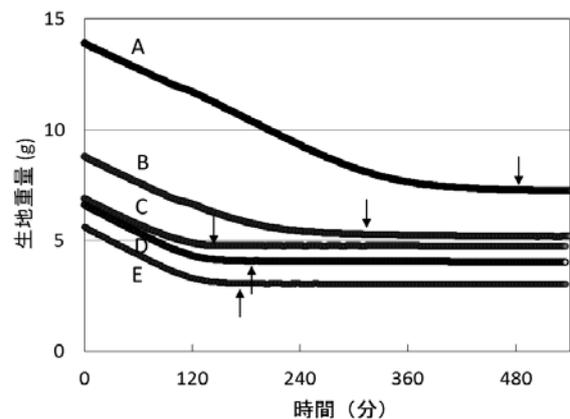


図6 湿潤状態からの乾燥時間

表2 脱水直後の含水率(%)

	A	B	C	D	E
脱水直後の含水率	94.5	67.3	41.7	65.6	70.1

生地表面に残存する水分のみと考えられ含水率は低い。試料 B およびちぢみ生地 (D,E) はほぼ同等の含水率である。

乾燥時間は、試料 A が最も長く(約 480 分)、次いで試料 B (約 300 分)、ちぢみ生地 D,E (約 180 分)で、試料 C (約 140 分)が最も速い。試料 C を除いて、湿潤状態からの乾燥性能は、図 3 の結果とほぼ一致する。

以上の結果から考察すると、試料 A は、吸湿性が高い綿 100%であるのに加えて、目付が重たく繊維量が多いことから多量の水分を吸着する。さらに、糸間隔が狭いことから水分の拡散移動がしにくく、乾燥性が低いと考えられる。

試料 B は、適度な水分拡散性を有するが、吸湿性が高い modal 糸の影響と、溝状の凹凸がないことにより、試料 C,D,E に比べて拡散性は低く乾燥性は劣ると考えられる。

試料 C は、疎水性繊維素材であるため水分吸着はなく、水分移動は主に生地表面から裏面への移動である。これにより少量の水分の乾燥性は劣るが、吸着水分がないため湿潤状態からの乾燥性は高い。また、本試料はストレッチ性生地であるため、実際の着用時は生地伸びによる目開きのため、生地表面から裏面への水分移動は大きくなり、乾燥速度はより高くなると考えられる。

ちぢみ生地 (試料 D,E) は、試料 A と同様に綿 100%ではあるが、目付が低いことから水分吸着量は少ない。これに加えて、生地表面の凹凸の影響により水分の拡散移動が速く、乾燥性に優れると考えられる。これは、細番手を用いることにより、さらに向上する。

図 7 に、各試料の標準状態および湿潤状態の接触冷感( $q_{max}$ )を示す。各試料を比べると、標準状態、湿潤状態ともに試料 C が高い。本試験は、銅板に蓄えられた熱が試料に移動する熱量のピーク値を測定する方法であるため、試料の

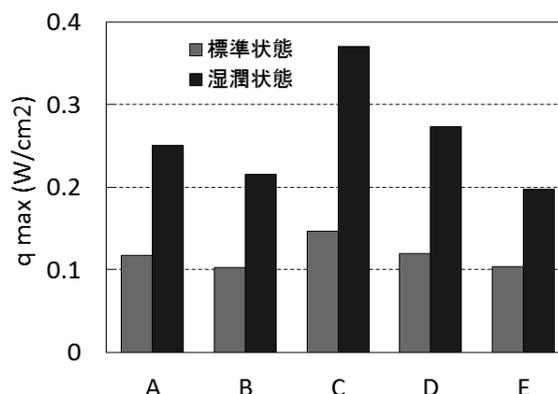


図 7 標準状態および湿潤状態の接触冷感

熱伝導性および接触面積が影響する。試料 C は他の試料素材に比べて熱伝導率が高いポリエステル素材であることや、生地表面が比較的平滑であるため銅板との接触面積が大きいことから、標準状態の接触冷感が高い。また、前述の表 2 に示すように、含水量が低いにもかかわらず湿潤時の接触冷感が増大するのは、他の試料と異なり、水分が繊維内部に吸着せず繊維表面に存在しているためと考えられる。

#### 4. まとめ

本研究では、肌着の快適性に大きく影響する水分特性、特に水分乾燥性について、綿ちぢみ生地と市販肌着生地の比較を行った。

その結果、綿ちぢみ生地は水分拡散移動性や乾燥性に優れた素材であることがわかった。

しかし、実用時には Y シャツやポロシャツなどを着用することから、これらの外衣が乾燥性能に大きく影響することが予想される。そこで、今後は肌着と外衣間の狭小空間での乾燥性能を詳細に検討する必要がある。

#### 謝辞

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

# テキスタイルデータベースの開発（第1報）

繊維・高分子担当 野上雅彦

当センターには大正時代から試作された織物が数百点以上有り、貴重なサンプルとして保存されているが、十分活用できるように整理されていないのが実情である。そこで、試作織物サンプルの有効活用を図ることを目的に、試作織物の年度、品名、原料、経糸・緯糸使い、組織、配列、拡大画像などの織物設計データ（以下テキスタイルデータという）のデータベース化と検索システムの開発に取り組んでいる。今年度には様々な検索機能を備え、レスポンスデザインに対応したテキスタイルデータベースの開発に取り組み、主な機能の開発を完了した。

## 1. はじめに

当センターには大正時代から試作された織物が数百点以上有り、貴重なサンプルとして保存されているが、十分活用できるように整理されていないのが実情である（図1）。そこで、試作織物サンプルの有効活用を図ることを目的に、試作織物の年度、品名、原料、経糸・緯糸使い、組織、配列、拡大画像などの織物設計データ（以下テキスタイルデータという）のデータベース化と検索システムの開発に取り組んでいる。

平成24、25年の二年間にかけて、緊急雇用創出事業のなかでデータベースの構築に取り組み、データベースの設計とテキスタイルデータの入力を行ってきた。しかし、データの検索や表示を行うユーザーインターフェイス部分の完成度が不十分であるため、今年度から2年間の予定で引き続き開発を継続しているものである。

## 2. 開発環境

将来的に一般公開することを視野に入れて、Webアプリケーションとして開発を進めている。



図1 試作織物のファイル（上）とサンプル（下）

### 2. 1 サーバ環境

サーバ環境は以下のとおりである。

OS	CentOS 6.6
httpd	Apache 2.2
db	MySql 5.1
言語	Php 5.3

サーバはVmwareESXi上のバーチャルマシンとして構築し、主にWebminを利用して管理設定を行っている。

## 2. 2 開発環境

開発環境は以下のとおりである。

OS	MacOSX 10.9
ftp	CyberDuck
エディタ	Jedit2
ブラウザ	Google Chrome

CyberDuckはFTPソフトであるが、エディタを登録することで、サーバ上のファイルをダウンロードやアップロードを意識することなく編集・保存できるため、効率的な開発が行える。

## 3. データベース

### 3. 1 データベース構造

テキストスタイルデータベースの構造を図2に示す。

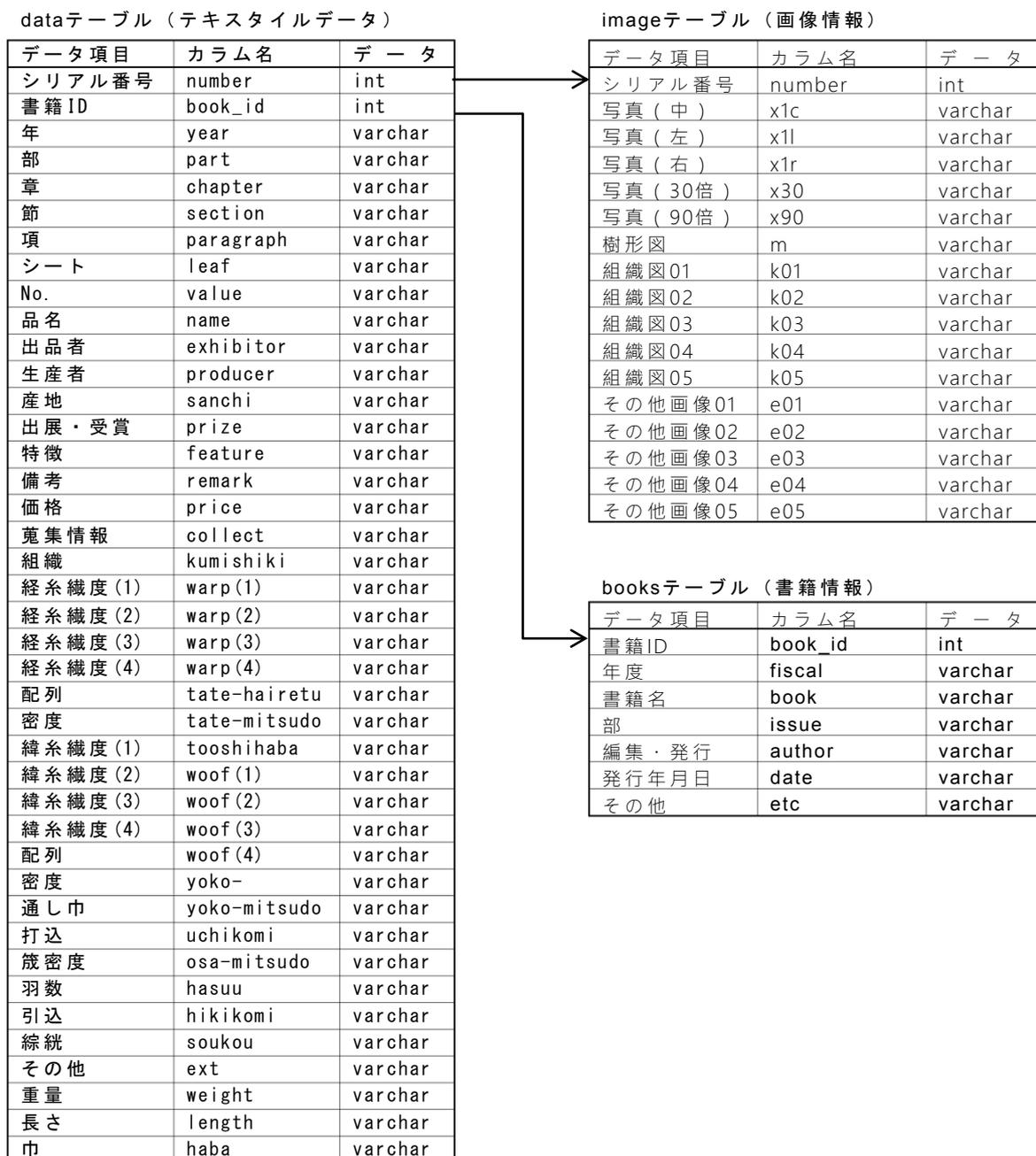


図2 テキスタイルデータベースの構造

メインのテキストイルデータテーブルに加えて、書籍情報テーブルと画像情報テーブルの3つのテーブルで構成している。

### 3. 2 データ入力

データベースには以下の冊子よりテキストイルデータの入力を、計1831件分を行った。

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

このうち、サンプル写真や組織図等の画像データを含むレコードは現在1396件である。

### 4. 検索機能

データベースの検索画面を図3に示す。キーワードによるAND、OR検索に加えて、検索項目の指定、収録書籍名の指定、糸の太さや撚り数の数値検索、画像データの有無による検索機能を備えている。

TEXTILE素材データベース

検索

検索ワード  @and or

検索項目  全て

収録書籍名  全て

糸の数値検索  (最大値10000) 単位

画像データの有無  画像有りのみ  画像無しのみ

表示件数  10件

検索する クリア

Copyright(C)2014 Northeastern Industrial Reserch Center of Shiga Prefecture ALL Rights Reserved.

図3 検索画面

検索結果は一覧表示し（図4）、タイトルをクリックすることで詳細表示を行う（図5）。

TEXTILE素材データベース・検索結果一覧

トップページ 検索結果一覧

検索

検索ワード  @and or

検索項目  全て

収録書籍名  全て

糸の数値検索  (最大値10000) 単位

画像データの有無  画像有りのみ  画像無しのみ

表示件数  10件

検索する クリア

検索結果 178 件中 1 - 10 件 < 前へ 18 ページ中 1 ページ 次へ >

00181 上代軸	収録	昭和47年度 白生地織物見本帳 昭和47年度優秀作品 50ページ
	品名	上代軸
	編集・発行	浜縮緬工業協同組合
00188 ツ・ルービー	収録	昭和44年度 全国繊維試験場試作品見本帳 フィラメント織物 No.5
	品名	ツ・ルービー
	編集・発行	全国繊維工業技術協会
00191 クレボストライプ	収録	昭和44年度 全国繊維試験場試作品見本帳 フィラメント織物 No.8
	品名	クレボストライプ
	編集・発行	全国繊維工業技術協会
00192 クレボン	収録	昭和44年度 全国繊維試験場試作品見本帳 フィラメント織物 No.9
	品名	クレボン
	編集・発行	全国繊維工業技術協会
00203 本網花柄紋生地	収録	昭和44年度 全国繊維試験場試作品見本帳 フィラメント織物 No.20
	品名	本網花柄紋生地
	編集・発行	全国繊維工業技術協会
00206 エステル軟朱子	収録	昭和44年度 全国繊維試験場試作品見本帳 フィラメント織物 No.23
	品名	エステル軟朱子
	編集・発行	全国繊維工業技術協会
00214 ふくれジョーゼット	収録	昭和44年度 全国繊維試験場試作品見本帳 フィラメント織物 No.31
	品名	ふくれジョーゼット
	編集・発行	全国繊維工業技術協会
00223 エラスプッチャー	収録	昭和44年度 全国繊維試験場試作品見本帳 フィラメント織物 No.40
	品名	エラスプッチャー
	編集・発行	全国繊維工業技術協会
00224 ムーンフェース	収録	昭和44年度 全国繊維試験場試作品見本帳 フィラメント織物 No.41
	品名	ムーンフェース
	編集・発行	全国繊維工業技術協会
00225 ストライプクレープ	収録	昭和44年度 全国繊維試験場試作品見本帳 フィラメント織物 No.42
	品名	ストライプクレープ
	編集・発行	全国繊維工業技術協会

Copyright(C)2014 Northeastern Industrial Reserch Center of Shiga Prefecture ALL Rights Reserved.

図4 一覧表示



図5 詳細表示

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

写真データには、等倍画像に加えて30倍と90倍の画像を登録しており、画像をクリックすることで拡大表示が可能である(図6)。

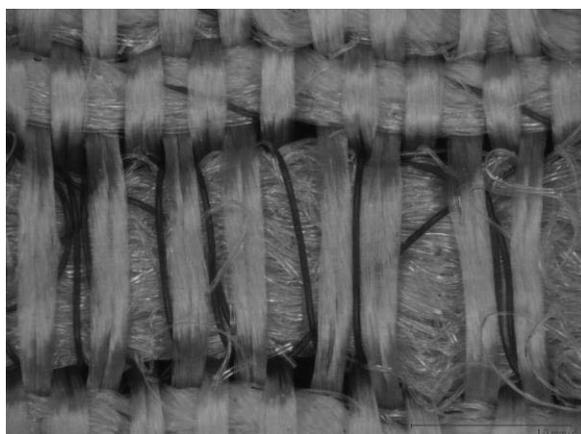


図6 画像の拡大表示

また、テキスタイルデータベース全体の画面設計において、スマートフォンやタブレット端末などの様々な表示サイズの端末に最適化した表示を実現するため、レスポンシブデザインを取り入れて設計・開発を行っている。スマートフォンのような表示画面幅の狭い端末の場合は、段組の構成を自動的に最適化することで、どんな表示幅の端末でも見やすい画面構成を実現している(図7)。

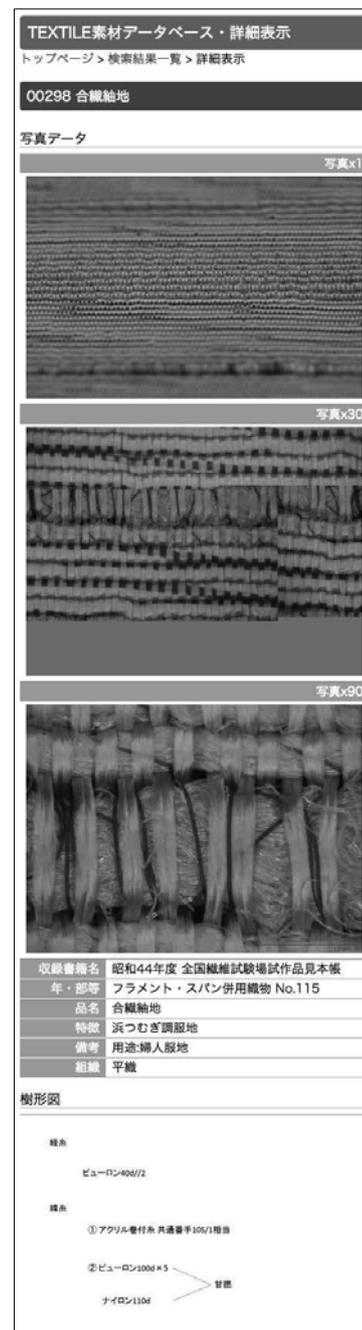


図7 スマートフォン用の表示画面

## 5. 残された課題

今回、テキストスタイルデータベースの開発にあたり、1831件のデータを入力しているが、サンプル画像のないデータが1019件ある。これは当センターの業務報告から入力したテキストスタイルデータ分が、サンプル画像データを持っていないためである。今後、テキストスタイルデータとセンターに残された試織サンプルを結びつけて、データベースへサンプル画像を追加するとともに、試織サンプルのファイリングを進めていく

必要がある。

## 6. まとめ

様々な検索機能を備え、レスポンスデザインに対応したテキストスタイルデータベースの開発に取り組み、主な機能の開発を完了した。来年度では、検索表示機能のブラッシュアップを行うとともに、テキストスタイルデータとセンターに残されている試織サンプルの調査とファイリングを実施し、テキストスタイルデータベースの完成を目指す。

# ヨシ入り繊維製品の素材開発と性能評価（第3報）

## －ヨシ糸と絹糸の染色差を活かした素材と

## からみ織を用いた服飾雑貨用生地の開発－

繊維・高分子担当 山田 恵

地域資源であるヨシ糸の活用方法として、ヨシ糸の染色特性と素材感に注目し、2種類の素材開発を行った。滋賀県で用いられている絹繊維と組み合わせて撚糸および試織を行った結果、撚り数及びヨシ糸と絹糸の織度比の違いにより異繊維による染色差を活かした杳状と濃淡に変化のある生地を作ることができた。また、ヨシ糸をからみ織を利用して織物にすることで、ヨシ糸の素材感を活かした服飾雑貨用の生地ができた。

### 1. はじめに

当センターでは、地域資源であるヨシ糸と滋賀県の地場産業である織物技術を用いて、滋賀県ならではの物作りを行っている<sup>1)~4)</sup>。その中で、ヨシ糸と絹糸を撚糸することで、異繊維による染色差を活かした杳状の織物を試作することができた<sup>3)</sup>。今後、さらに効果的に使用するためには、撚り係数を考慮した設計が重要であるといえる。そこで、撚り数、織度の組み合わせを変えたサンプルを試作することにより、ヨシ糸と絹糸の交撚糸を利用した染色効果の関係をさらに検討することにした。

また、ヨシ糸のざっくりとした素朴な素材感を活かす素材開発として、からみ織を用いた服飾雑貨用生地を試作することにした。

### 2. 内容

#### 2. 1 試作概要

試織1：ヨシ糸と絹糸の交撚糸帯地

たて糸にヨシ糸と絹糸の交撚糸を用いた帯地。撚り数やヨシ糸と絹糸の織度比を変化させた10種類のたて糸を用いて、異繊維使用による染色効果を検討する。

表1に、たて糸の設計概要を示す。撚り数の

条件は、からみの撚り数を100T/m、400T/m、700T/m（S撚り）の3条件、ヨシ糸と絹糸の織度比の条件は、からみ糸である絹糸の使用本数を変えることにより、5:1、5:3、1:1の3条件とし、これらの組み合わせにより9種類の糸を袋つむの機構があるイタリー撚糸機を用いて作成した。芯糸であるヨシ糸のみ（◎）の1種類を加え、10種類のたて糸を用いた。

製織後、主な染料として酸性染料（Acid Violet FBL）を用いた浸染を行った。これは、平成23年度に行った染色条件<sup>3)</sup>と同じである。

【染色条件 染料：Acid Violet FBL、Polar Red RLS、Irgalan Black BGL、染色助剤：モノゲン、染色温度：85℃、染色時間40分】

表1 たて糸交撚糸の設計概要

芯糸		ヨシ糸1/16.7(538.9D)		
からみ糸		絹糸27D/2駒糸		
		×2本 (108D)	×6本 (324D)	×10本 (540D)
撚り数 (T/m・s)	①100	①-(1)	①-(2)	①-(3)
	②400	②-(1)	②-(2)	②-(3)
	③700	③-(1)	③-(2)	③-(3)

原料 たて糸：ヨシ糸と絹糸の交撚糸 10 種

(表 1)

よこ糸：ヨシ糸：1/16.7

箆・引込 6.6羽/cm・2ッ入

打込 32.6本/3.78cm

密度 たて：14.3本/cm よこ：9.3本/cm

目付 248.6g/m<sup>2</sup>

組織 平織

配列 たて：耳①12本+地②50本+①-(1)50本+①-(2)50本+①-(3)50本+②-(1)50本+②-(2)50本+②-(3)50本+③-(1)50本+③-(2)50本+③-(3)50本+耳①12本

染色 浸染(酸性染料)

試織 2：ヨシ糸からみ織服飾雑貨用生地

ヨシ糸のざっくりとした素材感を活かし、目が粗い織物を試作する。

生成と紺色先染の2色の糸を用い、糸がずれないようにからみ織にした服飾雑貨用生地を提案する。

原料 たて糸：①ヨシ糸(紺色)：1/16.7//2本

②ヨシ糸(生成)：1/16.7//2本

よこ糸：①ヨシ糸(紺色)：1/16.7

②ヨシ糸(生成)：1/16.7

箆・引込 4.8羽/cm・2ッ入

打込 29本/3.78cm

密度 A:たて：10.6本/cm よこ：7.9本/cm

B:たて：10.4本/cm よこ：9.2本/cm

C:たて：9.7本/cm よこ：9.5本/cm

D:たて：10.0本/cm よこ：12.8本/cm

目付 A:216.4g/m<sup>2</sup>

B:213.3g/m<sup>2</sup>

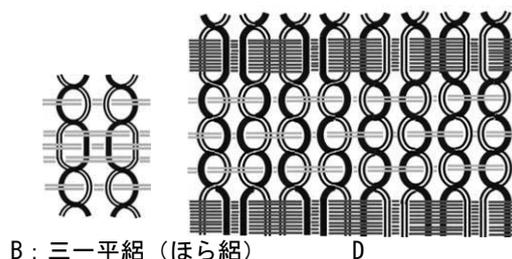
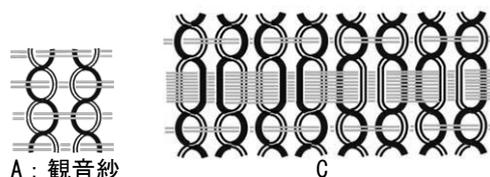
C:207.2g/m<sup>2</sup>

D:247.8g/m<sup>2</sup>

組織 A:平織、B:変化組織、

C:平織、D:平織

配列 たて ①1本②1本



よこ A:②、B:②、C:②10本、2本、  
D:①10本②2本、2本、2本

染色 先染

用いたヨシ糸は市販品で、ヨシ繊維(20%)と麻繊維(マニラ麻 80%)を混合して製紙を行い、細くカットし、撚りをかけて糸にしたもの(ペーパーヤーン：紙糸)である。

## 2. 2 色差の測定

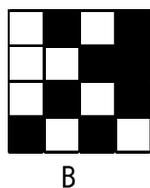
試織 1：ヨシ糸と絹糸の交撚糸帯地について、染色効果を検討するために、分光測色計 CM-3500d(ミノルタ株式会社)を用い、SCE(正反射光除去)で、明度 L\*、色相と彩度を示す色度 a\*、b\*を測定した。a\*、b\*は色の方向を示しており、a\*は赤方向、-a\*は緑方向、b\*は黄方向、-b\*は青方向を示す。

## 3. 結果および考察

### 3. 1 ヨシ糸と絹糸の交撚糸帯地の試作

#### 3. 1. 1 試織結果

図 1 に使用したたて糸(製織・染色後)、図 2 に試織生地、図 3 にたて糸別 10 種の試織生地写真を示す。酸性染料では、セルロース系繊維であるヨシ糸は淡色、タンパク系繊維である絹糸は濃色に染まり、染め分けすることができる。撚り数 100T/m では歪状柄、撚り数 700T/m では濃淡差が顕著な織物ができた。



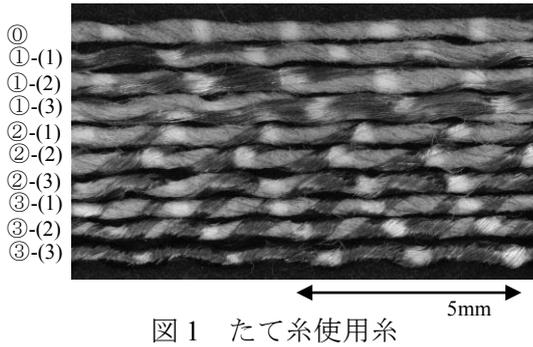


図1 たて糸使用糸

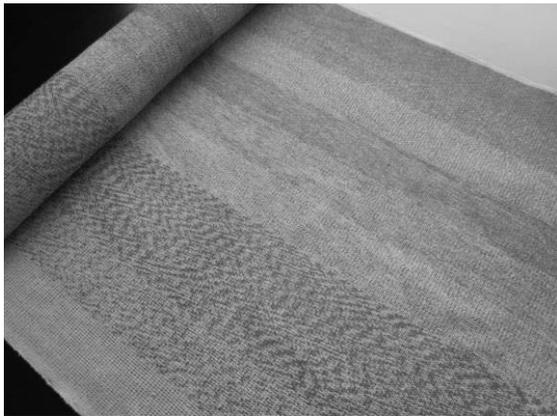


図2 試織生地【試織1】

### 3. 1. 2 染色効果

図4に測色結果を示す。ヨシ糸に対する絹糸の織度比が大きくなるほど（絹糸の使用量が増えるほど）、a\*値が大きく、b\*値及びL\*値が小さくなり、濃淡差ができた。撚り数100T/mでははっきりとした山谷状の歪状柄、撚り数700T/mでは織度比による濃淡差が明確に表れ、撚り数400T/mでは点状や線状のかすかな歪状と織度

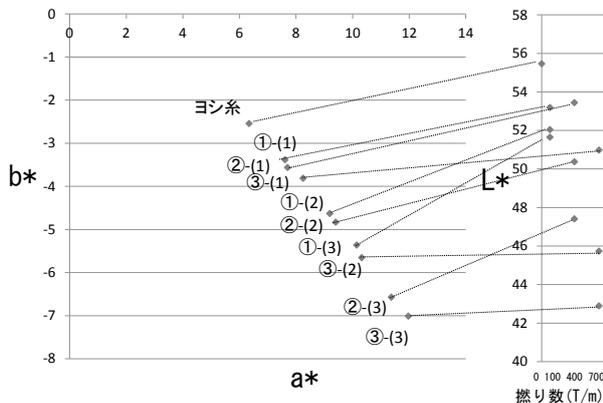


図4 測色結果

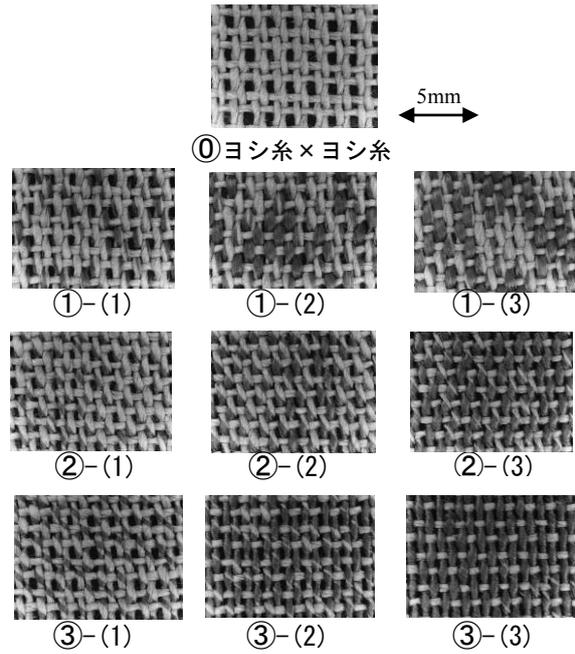


図3 たて糸別試織生地

比による濃淡差の両方が表れた。そこで、歪状柄が効果的に出る場合と全体的な濃淡差として表れる場合の違いを検討することにした。

表2に、撚り数と織度比の違いによる試織生地表面状態の見え方、撚り角度、絹糸のカバー量を示す。

ここで、撚り角度は、図1の交差糸を分度器で実測したものである。撚り係数（角度）の算出には一般的に以下の式1が用いられているが、本条件では、②-(3)、③-(1)～(3)では180°を超える結果となり、当てはまらなかった。これは、使用した糸が比較的太いため、この式に当てはまる撚り数の範囲が小さくなるためと考えられた。

$$t = \beta \sqrt{N} \quad \dots\dots \text{式1}^{5)}$$

t:撚り数, β:撚り係数(撚り角度), N:綿番手

また、絹糸のカバー量は、図3の拡大写真をもとに、たて糸の浮き組織について、絹糸がヨシ糸をカバーしている量がどの程度か目視し、その個数を計測して写真全体の浮き組織の個数(56個)から割合を求めたものである。

表 2 試織生地の表面状態

ヨシ糸:絹糸織度比			5:1 (1/16.7:108D)		5:3 (1/16.7:324D)		1:1 (1/16.7:540D)	
No.	撚り数(T/m・S)	撚り角度(°)	見え方	絹糸のカバー量	見え方	絹糸のカバー量	見え方	絹糸のカバー量
①	100	8	山谷状の杻	カバーなしの状態が11%, 1/3程度が36%, 2/3程度が5%	山谷状の杻	1/4以下が16%, 全体的な状態が38%	山谷状の杻	1/4以下が20%, 全体的な状態が50%
②	400	29	点状の杻 淡色	1/6~1/5程度が100%	線状の杻 中色	1/2程度が45%, 全体的な状態が16%	かすれた状態 のある濃色	1/5~全体的な状態が 100%
③	700	40	淡色	1/4程度が100%	中色	4/5程度が100%	濃色	全体的な状態が100%

撚り数 100T/m (撚り角度 8°) では、浮き組織の見え方に变化があるのに対し、700T/m (40°) では、絹糸でカバーされている状態が均一である。400T/m (29°) ではその中間で、カバー量にややばらつきがみられた。この浮き組織に見られるカバー量の均一さの程度により杻状の見え方が変わることが分かった。全体的に均一に絹糸がヨシ糸をカバーしている場合は、カバー量の程度にかかわらず柄としてではなく濃淡として認識され、カバー量に分布があると、杻状として認識されていると推察される。また、角度が小さい方が、浮き組織でのカバー量の見え方の変化が大きく、また、カバーが多い部分とカバーがほとんどみられない部分が連続して現れることにより、よりはっきりとした杻状に見えると思われる。この関係は、撚り数とよこ密度から計算することができる。すなわち、杻状効果を得るには、「単位長さ当たりの撚り数<単位長さ当たりの組織点の数」の関係であることを導くことができた。(本試織の場合、組織点の数が 4.7 個/cm であるから(平織のため、よこ密度の 1/2)、1cm 当たりの撚り数が 4.7 より小さくなる、470T/m 以下では杻状効果が得られやすいと考えられる。) 今後試作する上で、試織前の設計時点で、杻状柄の表現のでやすさについてある程度予測できると考えられる。

以上のことから、たて糸に異繊維の染色差を活かした織物設計の撚糸条件として、杻状効果を出したいときは、撚り角度が小さいほど(撚り数が少ないほど)杻状効果が期待でき、撚り

角度が大きいほど(撚り数が多いほど)濃淡効果が期待できる。また杻状効果が表れる目安として、単位長さ当たりの撚り数<単位長さ当たりの組織点の数であることを見出すことができた。

### 3. 2 ヨシ糸からみ織服飾雑貨用生地の試作

#### 3. 2. 1 試織結果

図 5 にからみ綜紵の糸通し部分、図 6 に試織生地の写真を示す。からみ織とは、たて糸を互いにからみ合わせながら、よこ糸を打ち込んだ織物(JIS 用語)のことである。本報で報告するものは、からみ綜紵への糸の通し方やよこ糸の配列などを変え、56 サンプル試織した中の 4 点である。

試作生地は、ヨシ糸そのもののナチュラルな質感を感じ、服飾雑貨用向きの新たな用途に用いることができる生地ができた。この生地を用いて、トートバッグ、ショルダーバッグ、クラッチバッグ、手帳カバーを試作した。(図 7)



図 5 からみ綜紵の糸通し部分(観音紗)

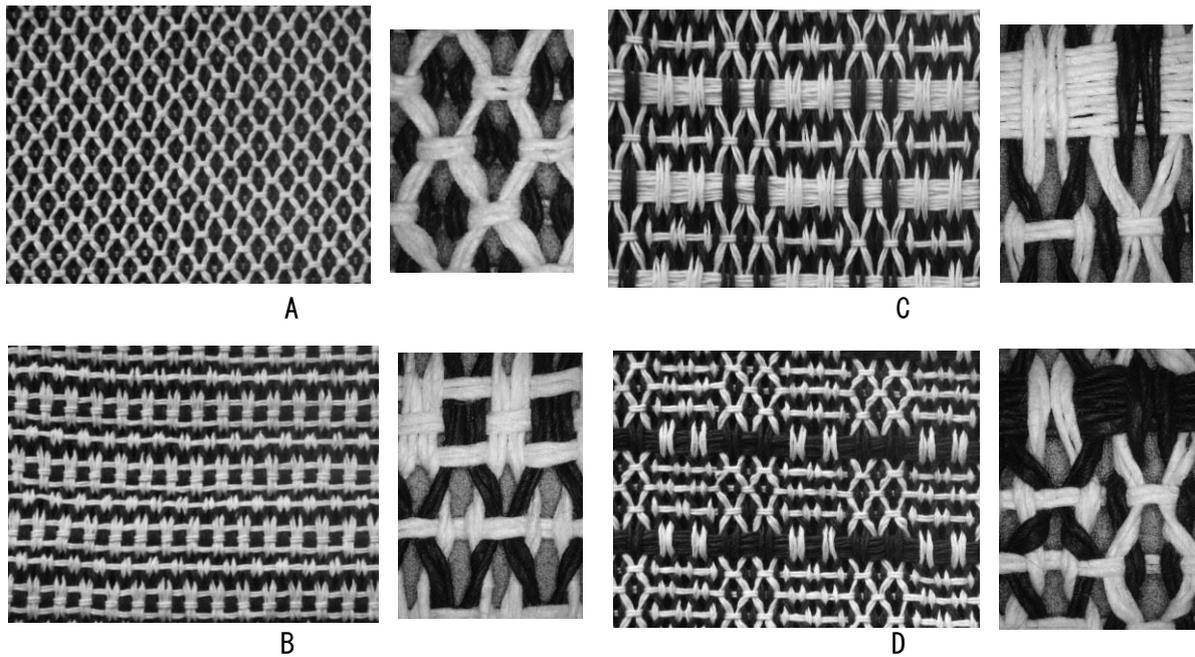


図6 試織生地【試織2】

#### 4. まとめ

ヨシ糸と絹糸を撚糸することで、異繊維による染色差を活かした杳状と濃淡に変化のある織物を試作することができ、杳状の効果的な設計条件を導くことができた。また、ヨシ糸とからみ織の技術を組み合わせることで、ヨシ糸の素材感を活かした生地ができた。今後、衣服用途だけでなく、雑貨用途への展開も広がることが期待される。

ヨシ糸は、滋賀県の実境・エコのイメージを持った地域資源である。産地の技術と組み合わせることで、付加価値の高い、滋賀ならではのものづくりがアピールできるものと思われる。

ヨシ糸と絹糸による撚糸を利用した試作帯地は、2014 浜ちりめん白生地求評会〔H26年10月2～3日（京都市）〕に展示した。からみ織を用いた服飾雑貨用生地で作したバッグや手帳カバーは、2012 浜ちりめん白生地求評会〔H24年10月4～5日（京都市）〕、全国繊維技術交流プラザ〔H24年10月25～26日（富山県南砺市）〕、びわ湖環境ビジネスメッセ〔H24年10月24～26日（長浜市）〕に展示した。また、NHKのテレビ番組【おうみ発610 クイズで知るびわ湖～ヨシ～〔H27年2月12日）〕の中で紹介された。



図7 試作品例（こもごもシリーズ）

#### 付記

本研究の測色には公益財団法人 JKA 補助（競輪 14-121）である分光測色計を活用して実施しました。

## 文献

- 1) 石坂 恵. “ヨシ糸を使った製品開発”. 滋賀県東北部工業技術センター テクノニュース Vol.37, 2009, p.3.
- 2) 山田 恵. “ヨシ入り繊維製品の素材開発と性能評価ーヨシ入り着物と帯地の試作ー”. 滋賀県東北部工業技術センター 平成 22 年度研究報告書, 2011, p.24-28.
- 3) 山田 恵. “ヨシ入り繊維製品の素材開発と性能評価 (第 2-1 報) ーヨシ糸と絹糸の染色差を活かした素材開発ー”. 滋賀県東北部工業技術センター 平成 23 年度研究報告書, 2012, p.28-33.
- 4) 岡田倫子. “ヨシ入り繊維製品の素材開発と性能評価 (第 2-2 報) ー組織を変化させたヨシ糸帯地の性能評価と色糸効果についてー”. 滋賀県東北部工業技術センター 平成 23 年度研究報告書, 2012, p.34-37.
- 5) 辻井康子、丹羽雅子. 被服学概論. 朝倉書店, 1987.

# 天然繊維を用いた新触感素材の試作開発

## 一県内3産地の糸を用いた交織織物の試作一

繊維・高分子担当 山田 恵

滋賀県には、絹、麻、綿の3つの天然繊維の織物産地があり、どの織物も表面にしぼがある特徴がある。これらの3産地の糸を組み合わせると一つの織物を作ることによって（交織）、表面の凹凸感や光沢感、色味などさらに多様性を持った、表面に表情のある生地を試作することができた。

### 1. はじめに

滋賀県は、浜ちりめんと呼ばれる絹織物の長浜産地、近江上布や近江ちぢみで知られる麻織物の湖東産地、高島ちぢみで知られる綿織物の高島産地の3つの天然繊維の織物産地がある。繊維産業は斜陽産業と言われて久しいが、低価格な輸入品の増加等により、10年前の生産量や生産額に比べて、長浜産地では約1/4、湖東産地では約1/2、高島産地では約2/3（軽布）に減っている現状である<sup>1)</sup>。ここ数年は、産地ショップや地域ブランドの取り組み等により、横ばいになっている産地もあるが、繊維の各産地は厳しい状況が続いており、高付加価値のある新製品開発が求められている。

一方で、同一県内に異なる天然繊維の織物産地が3つ存在していることは稀であり、どの産地の織物もしぼ（表面の凹凸）がある風合いをもつ特徴がある（主に、強撚糸使用によるしぼ（長浜産地・高島産地）、もみ作業によるしぼ（湖東産地））。そこで、この特徴を生かした滋賀県ならではの織物として、滋賀県の3産地の糸を組み合わせると一つの織物を作ることにより、新しい織物を試作することにした。

### 2. 内容

#### 2. 1 試作概要

試織1：チェックI

原料 たて糸：①絹：生糸 27d//4本

②綿：40S（先晒・糊付け糸）

③麻：ラミー80/1（麻番手）

（先晒・糊付け糸）

よこ糸：①絹：縮緬変わり糸（S,Z）400d

②綿：綿クレープよこ糸 40S

（追撚 1000T/m・Z）

③麻：ラミー80/1（麻番手）

（先晒・糊付け糸）

密度 たて：①絹：55.8本/cm②綿：26.6本/cm

③麻：25.4本/cm

よこ：①絹：19.8本/cm②綿：21.3本/cm

③麻：21.6本/cm

箆・引込 45羽/3.78cm

（①絹：4ッ入②綿：2ッ入③麻：2ッ入）

打込 71本/3.78cm

目付 129.7g/m<sup>2</sup>

組織 平織

配列 たて 耳①絹：36本+地（①絹144本

+②綿：72本+③麻：72本+②綿72本）×3

+①絹：144本+②綿：72本+耳①絹：36本

よこ ①絹：52本②綿：60本①絹：52

本③麻：60本

染色 浸染（酸性染料）

使用した糸は、それぞれの産地で一般的に用いられている設計（番手、撚り数）であるが、摩擦や薬品に弱い絹に合わせ、ちりめんに対するゆるやかな精練で対応できることと、製織性のしやすさを考慮し、綿と麻のたて糸は先晒・糊付け糸を用いた。また、よこ糸に対しても、



図1 織機の全体（小幅シャトル織機）

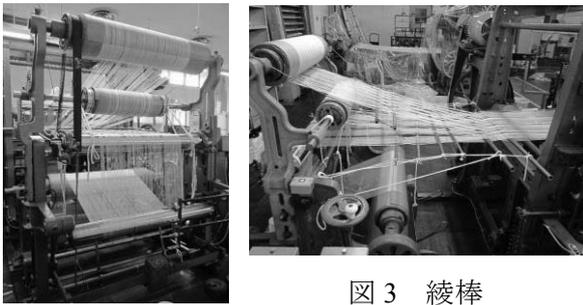


図2 3重ビーム（上：綿、中：麻、下：絹）

切れやすい麻糸は、たて糸と同じ糊付けをした糸を用いることにした。

また、絹、麻、綿は伸度に差があり、たて糸を同じビームに巻くと製織中に張力差が生じ、たて糸切れが起こると予測される。そこで、たて糸は糸種ごとに3本のビームに巻くことにした。織機は、既存のシングルビームの織機に3本のビームが設置できるように、革ベルトやスプリング、ひもを利用して、2本の消極送り出し機構をとりつける改造を行った（図1、2）。綾棒は3種類それぞれの糸ごとに使用し、織前に近い方で一対の綾棒でワープラインがそろるようにした（図3）。また、織り幅が狭くなりにくい絹糸を多く使うよこ糸配列にすることにした。

#### 試織2：チェックⅡ

よこ糸配列の変更（①絹②綿③麻②綿）、よこストライプ幅の変更を行った。

#### 試織3：ストライプ

よこ糸①絹のみの試織も行った。

製織後、ちりめんで行う精練をし、酸性染料を用いた浸染を行った。

【染色条件 染料：Lanaset blue5G,Lanaset yellow4G,Lanaset blue 2R、染色温度：90℃、染色時間 30分】

## 2. 2 光沢度の測定

光沢効果を検討するために、光沢計 GM-268（ミノルタ株式会社）を用い、白生地のため方向の光沢度を測定した。測定角度は 60° とした。これは、本計測器で測定可能角度である 20°、60°、85° の中で、最も光沢度の測定数値が大きかった角度である。

## 3. 結果

糸や織機の工夫を行うことにより、特徴の異なる3種類の糸を交織した織物を試作することができた。

図4に試織1の生地写真を示す。図5は試織生地の拡大写真である。よこ糸に絹糸、綿糸を用いた箇所にはしぼが発生し、たて糸が絹糸、麻糸、綿糸の種類によってしぼの形状が異なる様子がみられた。具体的には、よこ糸が絹糸の場合は、たて糸も同じく絹糸で織られた箇所は通常のちりめんのしぼであるが、綿糸の箇所では綿のたて方向のしぼと重なってよりはっきりとしたしぼ（しぼが立っている）に、麻糸の箇所ではなだらかなしぼになっていた。よこ糸が綿糸の場合は、高島ちぢみの自然しぼにみられる

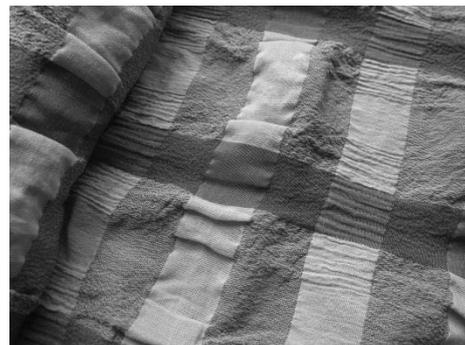


図4 試織生地【試織1：チェックⅠ】

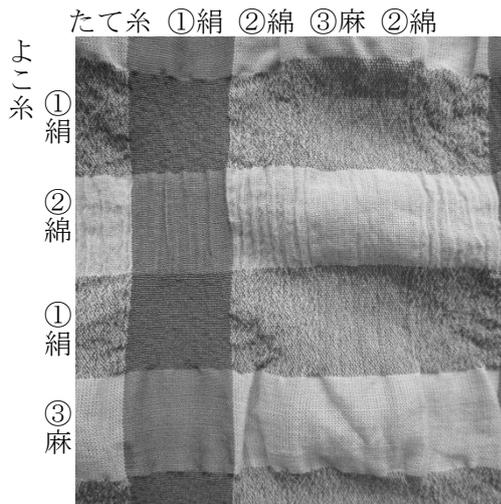


図5 試織生地 (拡大) 【試織1:チェックI】

たて方向のしぼをベースに、たて糸が絹糸の箇所でははっきりしたたて方向の直線的なしぼ、綿糸の箇所ではやや曲線のまじったしぼ、麻糸の箇所ではうっすらとしたしぼになった。よこ糸が麻糸の場合は、麻糸は強撚糸ではない糸を使用したためしぼが発生することはないが、絹糸と綿糸の収縮によって生地立体感が生まれ、この立体感もたて糸が絹の箇所では平面に近いゆるやかなはり感があり、たて糸が綿の箇所の立体感が大きいなど、たて糸の種類によって異なる様子がみられた。このしぼの違いは、よこ糸の織度や撚り数に関係していると考えられ、今後はこれらを検討していくことでより多様な表情をもった生地をつくることができると思う。

また、図6に、光沢度の測定結果を示す。どの箇所についても、たて糸が絹の場合の光沢度が大きい。素材の組み合わせの中で、最も光沢度が大きかったのは、たて糸が絹糸、よこ糸

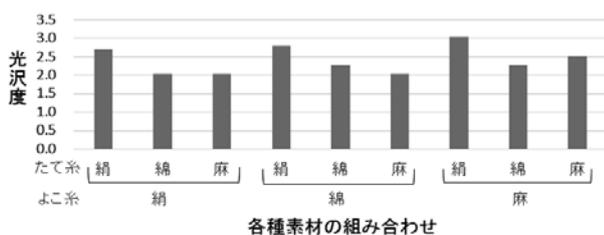


図6 光沢度の測定結果



図7 試織生地 【試織2:チェックII】

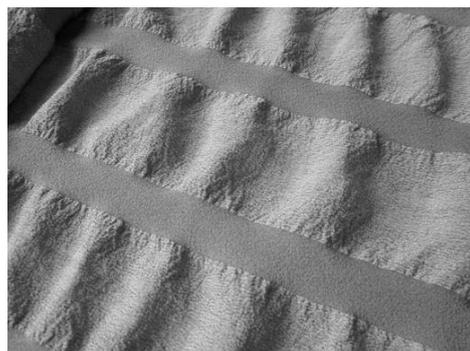


図8 試織生地 【試織3:ストライプ】

が麻糸に交織された箇所であり（光沢度3.0）、独特な光沢感がでた。麻の箇所は、しぼが少ない分、絹繊維が持つ光沢感が生かされたものと推察できる。

染色については、酸性染料を用いたことで、タンパク系繊維である絹は濃色に、セルロース系繊維である綿と麻は淡色に染まることから、浸染でも先染めのようなチェック柄に染め分けすることができた。今後、綿と麻の色の違いを出すことにより異繊維使いを強調すると、より価値が上がるのではないかとと思われる。

図7に試織2、図8に試織3の試織生地の写真を示す。

試織2は、表1に示すように、綿のたてしぼ形状によるよこ幅の収縮が大きいことを考慮し、よこ糸が綿糸の箇所におけるたて方向のマ

表1 試織生地1の仕上げ縮み率

たて糸×よこ糸	仕上げマス目寸法		仕上げ縮み率(%)		備考
	たて(cm)×よこ(cm)		たて	よこ	
絹×絹	2.5×2.6		16.7	13.3	
綿×綿	2.5×2.2		16.7	26.7	見掛
麻×麻	2.7×2.6		10.0	13.3	

※織上げマス目寸法 3.0cm×3.0cm

ス目寸法を織上幅で3cm、2cm、1.5cmに変えたものである。よこ糸が綿の箇所のため寸法を短くすると、よこ糸が綿の箇所のたてしぼがよこのラインとして強調されるデザインとなり、試織1と若干雰囲気異なる生地となった。

試織3はたて糸が絹とそれ以外の収縮差が協調され、たて糸が絹のストライプに挟まれたたて糸が綿および麻の箇所は、よこ方向に波上にゆるやかなふくらみのある生地感に仕上がった。たて糸が綿と麻の部分では、杓状の染色効果も出た。使用用途に合わせてストライプ幅を検討することで、よりこの生地の風合いが活かされられると思われる。

#### 4. おわりに

滋賀県の3産地の糸を交織することで、表面の凹凸感や光沢感、色味などに変化を持つ、1枚で様々な表情を楽しめる生地を試作することができた。今後、綿と麻の染色差を出す方法（生成の麻糸の利用等）や、産地への実用化がしやすくなる方法をさらに検討する必要があると思

われる。

試作生地はストールとして縫製し、2014 浜ちりめん白生地求評展示会〔H26年10月2日～3日（京都市）〕、繊維機械学会第21回秋季セミナー【繊維技術交流ポスター発表】〔H26年11月20日～21日（大阪市）〕、インテリアライフスタイルリビング展〔H26年11月26日～28日（東京都江東区）〕、平成26年度滋賀県試験研究機関研究発表会〔H26年12月20日～27年1月12日（琵琶湖博物館（滋賀県草津市））〕に展示した。また、繊維機械学会誌に掲載予定（技術紹介又は製品紹介）である。

#### 付記

本研究の光沢度測定には公益財団法人 JKA 補助（競輪 14-121）である光沢計を活用して実施しました。

#### 文献

1) 滋賀県商工政策課. 平成 25・26 年版滋賀県の商工業, 2014, p.80,84,87.

# 天然繊維を用いた新触感素材の試作開発

## - 捲縮ラミーを用いた新素材開発 -

繊維・高分子担当 岡田 倫子

ラミーは長い繊維長と光沢をもつ一方で、伸度が低く硬くてコシのある素材であり、染色性は綿に劣るといわれている。本試織では、綿になされることの多いマーセル化加工をほどこすことで、これまでラミーにはなかったかさ高性と染色性といった特性を付与し、表面にしぼのある冬雲(ふゆのくも)、および冬物衣料への展開を図った冬夜(ふゆのよる)の二点の試織開発を行った。

### 1. 目的

夏物衣料として代表的な素材であるラミーは長い繊維長と光沢をもつ一方で、伸度が低く硬くてコシのある素材であり、染色性は綿に劣るといわれている。そこで、かさ高性と染色性を付与したラミーを用いて新規素材を開発することを目的とした。

### 2. 試作概要

#### 2. 1 捲縮ラミーの作成

20℃の20%水酸化ナトリウム水溶液に100sラミーを90秒浸漬させることによって捲縮ラミーを作成した。

また、捲縮ラミーの作成は、ラボスケールで処理時間、温度を検討した後、合撚行程スケールで作成、最期に織行程スケールと段階を経て糸量を多くし、都度条件を検討し直し作成した。

#### 2. 2 冬雲

##### 設計概要

たて糸 絹紡糸 72/2

綜続への通し方 … 順通し

箆 … 60羽/3.78cm 2ツ入れ

よこ糸

504T/m, s  $\left\{ \begin{array}{l} \text{捲縮ラミー} \times 2 \quad \dots \quad 698\text{T/m, z} \\ 140\text{s 未加工ラミー} \end{array} \right.$

組織 … 平織り

打込み … 69.03本/3.78cm

### 2. 3 冬夜

##### 設計概要

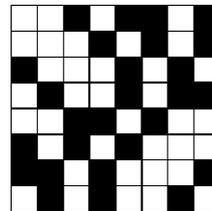
たて糸

冬雲のたて糸と同じ

よこ糸

捲縮ラミー×6 … 92T/m, z

組織



打込み … 46.35本/3.78cm

### 3. 結果

#### 3. 1 捲縮ラミー

マーセル化加工とは、綿繊維を緊張下で高濃度の水酸化ナトリウムで処理することで繊維の断面積を増加させ円形にする加工である。元々は無緊張下で綿繊維に高濃度水酸化ナトリウム水溶液処理を行った際に繊維が膨潤し収縮することが発見されたことに始まっている。本研究では、無緊張下でラミーをアルカリ処理しラミーに捲縮性を付与することとした。

ラボスケールでは、検尺機を用いて100周ラミ

一を巻き取りかせを作った。この時の最適処理時間は60secであった。また、水酸化ナトリウム水溶液の温度が高くなると、処理後かせを水洗すると糸の捲縮性が失われ伸びてしまうことから、20℃で処理を行うこととした。

次に合撚行程スケールでは、ラボスケールと同様に検尺機を用いてラミーを300周程度巻き取り処理を行ったところ、検尺機には綾振りの機能がなかったため、捲縮したラミーが絡み合い、かせからポビンに巻き取ることができなくなった。これに対し、かせに3カ所ひびろを付けた上で処理を行うことで、捲縮したラミーの絡み合いを防ぎ、ポビンへの巻き取りが可能となり、合撚条件を検討することができた。

織行程スケールでは、これまで同様検尺機を用いて500周程度巻き取り、ひびろを付けて処理を行ったが、ポビンに巻き取ることができなかった。そこで綾振り機能のあるかせあげ機を用いて10min ラミーを巻き取り、ひびろをつけて試織用の糸を作成した。

図1がマーセル化処理を行った捲縮ラミーである。この処理によってラミーは、図1に示すように本来の光沢のある生成りの糸から真っ白でマットな糸へ変化し、また捲縮して伸縮性、太細のあるかさ高の糸になった。



図1 捲縮ラミー

### 3. 2 冬雲

冬雲には、変りちりめん用いられている糸のような壁糸構造にした捲縮ラミーが使われてい

る。壁糸構造にすることで糸自体の形状が生地に凹凸を与えることとなり、うっすらと表面に雲のようなしぼをもつ生地となった。しかし、撚り返

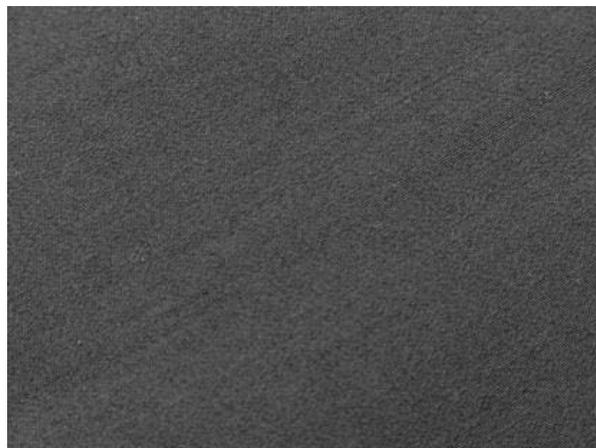


図2 冬雲の生地表面

してはいるが、テンションをかけながら一度698回もの撚りを糸にかけているため、捲縮ラミーのもつかさ高性や伸縮性は失われてしまい、糸の風合いが生地に現れないという結果となった。

### 3. 3 冬夜

冬夜は、夏物として代表的なラミーの冬物の展開を目指したことから、捲縮ラミーのもつ捲縮性や伸縮性をなるべく損なわないように糸を作成した。その結果、それら二つの特徴に加えかさ高性が付与された糸となった。

製織にはレピア織機を用いたが、たて糸はよこ

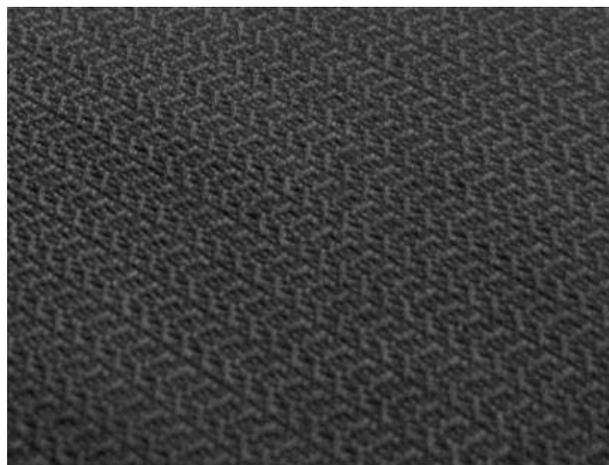


図3 冬夜の生地表面

糸に対し屈曲しすぎないように、またよこ糸は捲縮性と伸縮性を失わないように、織機の回転数を落とす上で、織機にのせるウエイトをなくして糸よこ糸ともになるべくテンションをかけずに製織するとともに、たて糸の送り出し量を増やす、箆打ちのタイミングを遅らせるといったことを行った。また、組織はよこ糸を多く見せる組織を用いて製織した。

図3に示す製織した生地はよこ糸のもつ風合いがよく現れ、適度な弾力感と握り感のあるものとなった。

また、冬雲、冬夜ともに反応染料を用いて黒く染色したところ、高い染色性をもつことが確認できた。

しかしながら、シャトル織機では容易なよこ

糸のテンション調整がレピア織機では難しく、結果として捲縮ラミーの捲縮性と伸縮性が生地に織り込まれた時点である程度失われてしまっていたことから、次年度は捲縮ラミーを水溶性ビニロンにカバーリングした糸を用いて生地に織り込まれるよこ糸量を増やすことや組織を多重織に変更するなどの検討を行い、よりかさ高性をもつ生地を開発したいと考えている。

#### 4. おわりに

本研究は「夏物ではない麻」「麻に見えない麻」をコンセプトとして行ってきた。次年度以降も捲縮ラミーを用いてさらなるかさ高性や伸縮性をもった素材を開発し、普及に努める予定である。

# 超精密・微細切削加工技術の開発（第3報）

## 一段切削時における底刃損傷の抑制一

機械・金属材料担当 今田 琢巳

直径 0.5mm 以下のマイクロエンドミルを用いた高精度な微細金型の切削加工技術を確立するべく、基礎的な研究を進めている。底刃と外周刃が同時に切削に関与する段切削において、切削初期に底刃が損傷し、加工面が悪化する問題が見られていた。そこで、本年度においては、切削初期における刃先損傷を抑制させるため、工具の底刃部にギャッシュを付与し、底刃の刃先強度を強化したギャッシュ工具による切削評価を実施した。さらに、工具刃先と工作物間に潤滑性を付与するため、MQL 加工を適用し、ミスト油を噴霧しながら加工実験を実施した。その結果、ミスト油による潤滑効果により、段切削における底刃の損傷を抑制可能で、加工面の表面粗さが格段に向上することが分かった。

### 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み、数 100 $\mu\text{m}$  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、切削加工では、複雑形状加工が可能で、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、微細加工では直径 1mm 以下のマイクロ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の悪化が問題となっている。そこで、我々は、マイクロ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<sup>1)~9)</sup>。これまでの研究で、外周刃のみ切削に関与する側面切削モデルにおいて、切削速度の高速化とアップカット加工の採用により、工具の長寿命化や仕上げ面品質が向上することを示した<sup>1)~4)</sup>。さらに、より実践的な切削手法として、外

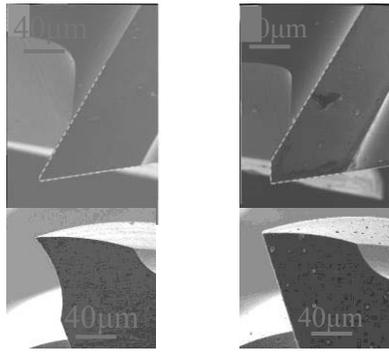
周刃と底刃の両方が切削に関与する段切削（肩切削とも称す）について検討した結果、工具底刃先端が早期に損傷し、加工面品質が悪化してしまうことが明らかになった<sup>5),8)</sup>。

そこで、本報では、段切削における底刃損傷の抑制を目的に、底刃の刃先強度を向上させたギャッシュ工具による検討を行う。さらに、極少量のミスト油を加工中に噴霧しながら切削加工を実施する MQL 加工（Minimum Quantity Lubrication）をマイクロエンドミル加工に適用することで、底刃の刃先損傷を抑制可能かどうか検討する。

### 2. 実験内容

#### 2. 1 供試工具

標準工具として、 $\phi 0.5\text{mm}$  の TiSiN コーティング超硬合金製スクエアエンドミル（2 枚刃、ねじれ角 30、右ねじれ）を用いた（図 1(a)）。標準工具の工具設計は、微小切込み時の切れ味を重視しており、刃先がシャープ形状で鋭く、刃物角が小さくなっているため、特に底刃先端の強度は低くなっている。そこで、底刃の刃先強度を向上させるため、標準工具の底刃先端部の約 20 $\mu\text{m}$  を直刃状にし、ギャッシュ付き工具を試作した（図 1(b)）。なお、一般的な大径工具ではギャッシュによる刃



(a)標準工具 (b)ギャッシュ工具  
図1 供試工具

先強化による効果は既に確認されている。

## 2. 2 実験装置

実験では、高速エアタービンスピンドル RBX-12 (大昭和精機社製) を取付けた超精密マシニングセンタ YMC325 (安田工業社製) を用いた。実験装置の概略図を図2に示す。被削材は、金型焼入れ鋼 SKD61 (HRC53 相当) とし、測定用工作物は、切削動力計 9265C1 (キスラー社製) 上に固定し、摩耗用工作物はマシンテーブル上に固定した。実験は、図3に示すとおり、工具の外周刃と底刃の両方が切削に関与する段切削 (肩切削とも称す) で実施した。ミスト潤滑装置には、マイクロジェット MKS-G100 (LINK 社製) を用いた。

## 2. 3 実験方法

切削加工条件を表1に示す。表に示したとおり、切削時の切れ味を重視するため、切削速度 157m/min (100,000min<sup>-1</sup>) の高速切削条件下でアップカット加工により実験を行った。実験では、測定用工作物や摩耗用工作物を所定距離分だけ切削し、平均切削抵抗の接線方向成分  $F_t$  と法線方向成分  $F_n$  を測定した。刃先強化を図ったギャッシュ工具の検討では、エアブローのみのドライ加工で実験を実施した。一方、ミスト油による潤滑効果の検討の際には、標準工具を用いてミスト油による効果について検討した。ミスト潤滑条件については、市販のエステル系 MQL 油を用い、噴霧圧力を 0.3MPa に設定し、噴霧量が 5~10ml/h となるように噴霧量を調整した。

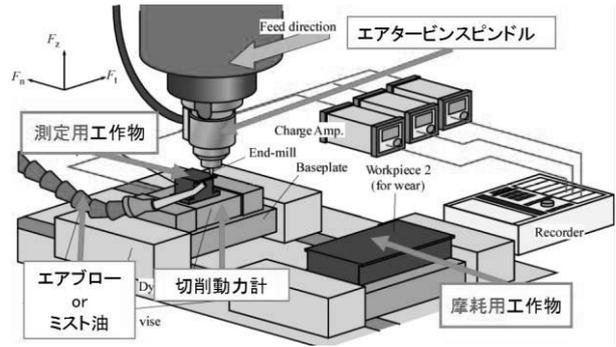


図2 実験装置の概略図

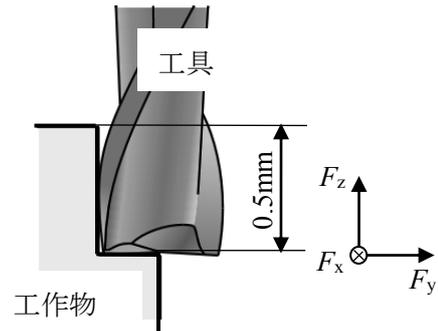


図3 段切削モデル

表1 切削加工条件

φ0.5mm エンドミル工具	①標準工具 ②ギャッシュ工具
主軸回転数 $N_s$ min <sup>-1</sup> (切削速度 m/min)	100,000 (157)
送り速度 µm/刃	15
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	アップカット
切削距離 $L$ m	0~20
切削モデル	段切削
冷却方法	①エアブロー ②ミスト油
MQL 油	JX 日鉱日石エネルギー (株)製ユニカットジネン MQL 油
MQL 噴霧量 ml/h	5~10 (0.3MPa)
静的工具触れ量 µm	<1

## 2. 4 各種評価方法

### 2. 4. 1 工具切れ刃の逃げ面摩耗幅の測定

工具摩耗量の測定は、粗さ検出器を装備した CNC 真円度・円筒度測定機 RA-2100AH (ミットヨ社製) を用い、先端球 2µm の表面粗さスタイラスを用いて、工具形状測定を行った。測定では、工具を回転テーブル上に固定し、シャンク部で心

出し軸出しを設定した後、粗さ触針の先端を工具逃げ面部に接触させ、回転テーブルをすくい面方向に向かって一定角速度 2rpm で回転させ、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  $\overline{VB}$  を求めた。尚、従来、Cs 軸制御が可能な工作機械を用いて逃げ面摩耗幅を評価していたが<sup>16)</sup>、本方法と同様の結果が得られることを確認している。

### 2. 4. 2 表面粗さの測定

切削加工面の表面粗さ  $R_z$  の測定には、表面性状測定機 SV3100C (ミットヨ社製) を用いた。なお、表面粗さは、工具送り方向に、加工面高さ  $Z=0.25\text{mm}$  の位置を測定した。

## 3. 実験結果および考察

### 3. 1 刃先ギャッシュ工具の効果

図 4 に、標準工具と刃先ギャッシュ工具のそれぞれについて、切削初期 ( $L=0.5\text{m}$ ) 及び工具摩耗後 ( $L=10\text{m}$ ) の工具底刃の SEM 写真を示す。図より、標準工具の底刃先端は、切削初期から損傷ははじめ、 $L=5\text{m}$  の時点で大きく欠損している。一方、ギャッシュ付き工具の場合は、標準工具に比べ、刃先の後退を抑制できるものの、 $L=5\text{m}$  以降は同様に底刃に大きな損傷が見られた。図 5 に、切削初期 ( $L=0.5\text{m}$ ) において、外周刃で切削した加工面の工具送り方向における表面粗さの断面曲線を示す。図より、ギャッシュ工具の加工面には、周期 0.3mm 程度のうねり成分が見られ、表面粗さが悪化している。これは、工具の底刃に直刃状のギャッシュを設けたことで、切込み時における食付きが悪化し、ギャッシュ付近での局所的な切削抵抗が大きくなるため、工具が振動した影響と考えられる。したがって、一般的な大径のエンドミル加工では絶対切込み量が大きいため、ギャッシュによって切れ味が悪化しても刃先強度が高くなることで工具損傷を抑制できるが、絶対切込み量が小さいマイクロエンドミル加工では、刃先強度を高めるよりも、切れ味を良くすることが有効であることを示唆している。

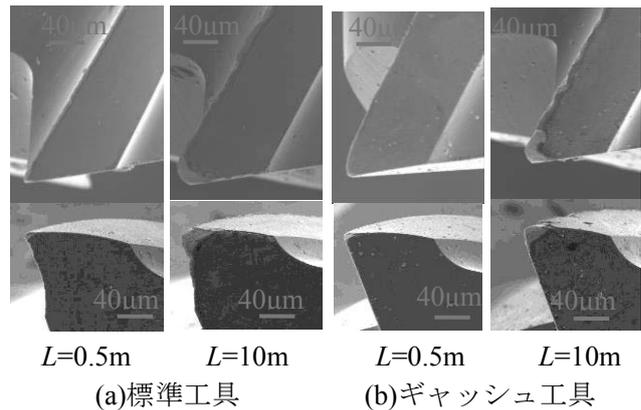


図 4 摩耗後工具の底刃 SEM 写真  
(上段：外周面 下段：底面)

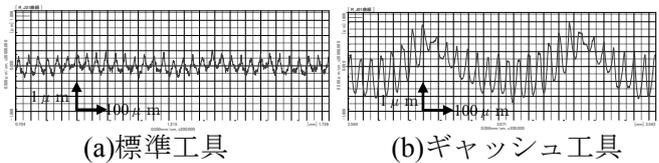


図 5 加工面の断面曲線 ( $L=0.5\text{m}$ )

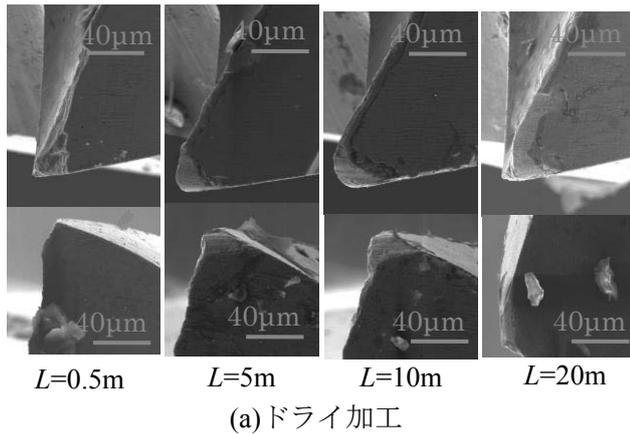
### 3. 2 ミスト油による潤滑効果

#### 3. 2. 1 底刃の損傷の抑制効果

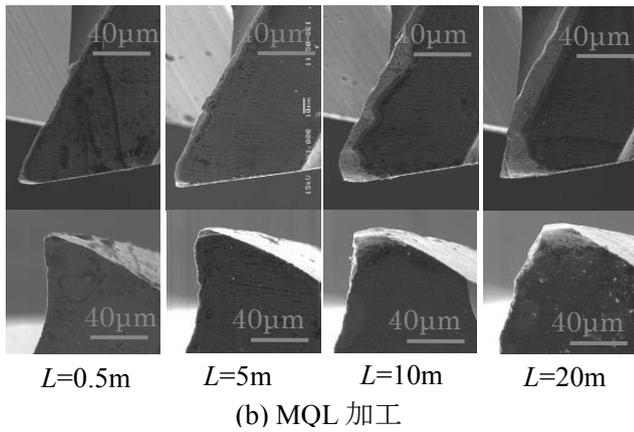
図 6 に、ドライ加工および MQL 加工を実施した際における工具底刃の損傷状態を示す。図よりドライ加工では、切削初期 ( $L=0.5\text{m}$ ) の時点で既に底刃が大きく損傷し、 $L=5\text{m}$  以降は著しく損傷しているのに対し、MQL 加工では、 $L=0.5\text{m}$  の時点では刃先の損傷はほとんど見られず、切削距離  $L=5\text{m}$  の時点で一部損傷が見られる程度であった。 $L=10\text{m}$  まで加工すると、ドライ加工と同様に、底刃の刃先形状が大きく損傷している。したがって、MQL 加工によりミスト油を噴霧し、工具と工作物間における潤滑性を高めることで、底刃の刃先損傷を抑制できる効果があることが分かった。

#### 3. 2. 2 切削抵抗への影響

ドライ加工時および MQL 加工時の平均切削抵抗における軸方向成分  $\overline{F_z}$  と切削距離  $L$  との関係を図 7 に示す。ドライ加工では、切削初期における  $\overline{F_z}$  は正の値で工具が工作物を引き上げる方向に力が作用しているが、底刃が大きく損傷した  $L=5\text{m}$  の時点で、 $\overline{F_z}$  が負の値に変化し、工具が工作物を押し付ける向きに力が作用した<sup>8)</sup>。一方、MQL 加工の場合、底刃の損傷が抑制されているた



(a) ドライ加工



(b) MQL 加工

図6 加工後の工具底刃 SEM 写真  
(上段：外周面 下段：底面)

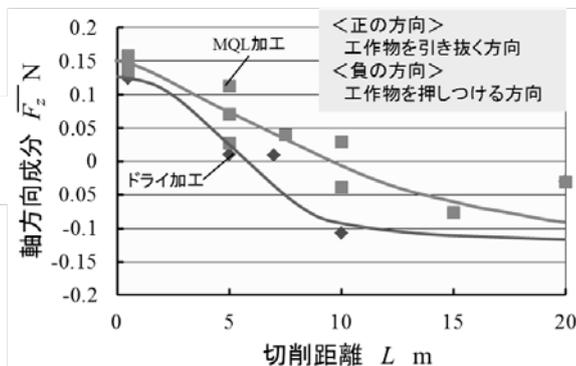
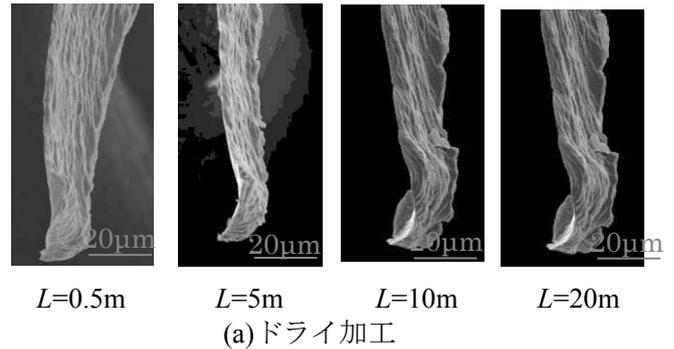


図7 切削抵抗の軸方向成分  $\overline{F_z}$  の推移

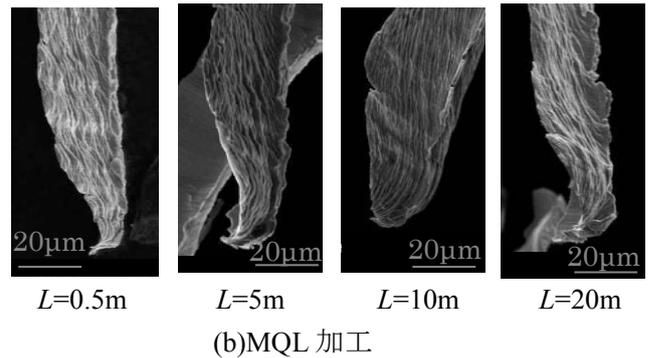
め、ドライ加工に比べ、 $\overline{F_z}$  が高い値を示し、工具が大きく損傷した約 10m 付近で負の値となっており、工具底刃の損傷の進行程度と一致している。

### 3. 2. 3 切りくず形状への影響

図8にドライ加工およびMQL加工における切りくず観察結果を示す。ドライ加工の場合、既に刃先が損傷している切削初期 ( $L=0.5m$ ) では、損傷した工具底刃から工作物への切込みを開始した



(a) ドライ加工



(b) MQL 加工

図8 底刃付近の切りくず SEM 写真

段階で、底刃損傷部の切り味が悪いため、損傷部で生成された切りくずの一部は塑性変形し、下向きにせん断が進んでいる様子が見取れる。底刃の損傷が著しくなる  $L=5m$  以降では、切りくず下部において、せん断が下向きに向いた範囲が拡大しており、切削抵抗の軸方向成分の結果と一致している。

一方、MQL加工の場合、切削初期 ( $L=0.5m$ ) においては底刃が損傷していないため、ほぼ外周刃に沿って、せん断により切りくず生成が行われている。また、切りくずの下端から約  $40\mu m$  上側の部分で、切りくずの幅が最大となっている。これは、MQL加工による潤滑効果により、刃先が工作物へ食付き時に滑りが生じ、底刃先端よりも約  $40\mu m$  上部から工作物に食付いている可能性も考えられ、そのため、工作物への切込み開始時に刃先にかかる衝撃力が緩和され、刃先の損傷を抑制できた可能性も考えられる。

### 3. 2. 4 表面粗さへの影響

図9および図10には、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の最大高さ  $R_z$  および粗さ曲線を示す。図9より、 $L=5m$  付近の

ドライ加工の最大高さ  $R_z$  が約  $1\mu\text{m}$  程度に対し、MQL 加工では約  $0.6\mu\text{m}$  程度と、大幅に表面粗さを向上できていることが分かる。また、図 10 より、ドライ加工時の表面粗さ曲線は、設定切込み量が  $15\mu\text{m}/\text{刃}$  であるのに対し、加工痕の間隔が約  $30\mu\text{m}$  となっており、加工面は切刃 2 刃のうち 1 刃で形成された加工面のみで加工面を形成していることを表している。また、ドライ加工時の粗さ曲線には、高周波成分も含まれており、切り込んだ際には

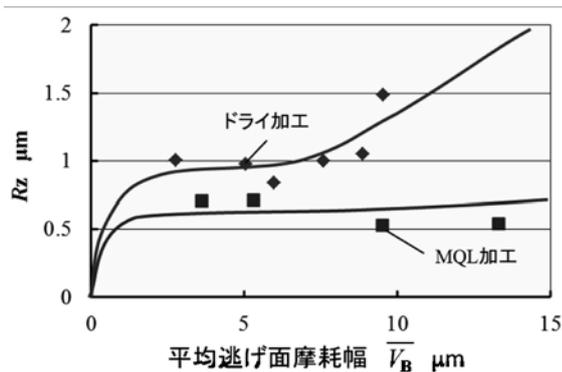
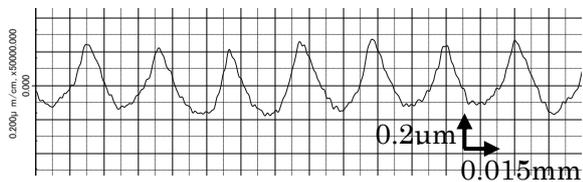
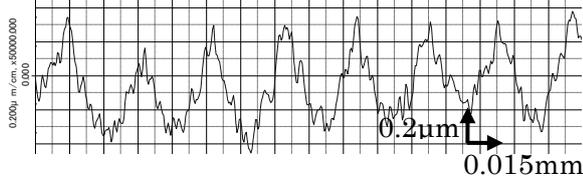


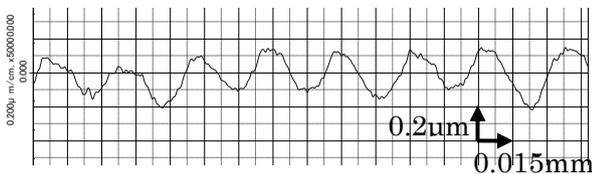
図 9 表面粗さ  $R_z$  への影響



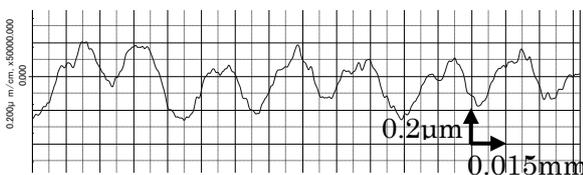
(a)-1 ドライ加工 ( $L=0.5\text{m}$ )



(a)-2 ドライ加工 ( $L=10\text{m}$ )



(b)-1 MQL 加工 ( $L=0.5\text{m}$ )



(b)-2 MQL 加工 ( $L=10\text{m}$ )

図 10 表面粗さ曲線

発生する衝撃により、工具に動的な振動が発生し、加工面が悪化している可能性もある。一方、MQL 加工した加工面の粗さ曲線は、加工痕の間隔が 1 刃当たりの送り量に相当する約  $15\mu\text{m}$  となっており、2 刃で加工面を形成していることが分かる。また、ドライ加工で見られた高周波成分は見られず、良好な加工面を形成している。

#### 4. 結言

$\phi 0.5\text{mm}$  の極小径エンドミル加工において、段切削時における底刃損傷の抑制について検討した結果、以下のことが明らかとなった。

(1) 絶対切込み量が小さいマイクロエンドミル加工では、刃先強度を高めるよりも、切れ味を良くすることが有効である。

(2) 段切削において、MQL 加工により、刃先への潤滑効果を付与することで、刃先損傷の抑制効果が得られた。

(3) また、MQL 加工による加工面は、ドライ加工に比べ、表面粗さが格段に向上することが分かった。

#### 謝辞

本研究に多大なるご指導・ご協力を賜りました中川加工技術研究所中川平三郎氏、龍谷大学小川圭二講師、日立ツール(株)木野晴喜氏、大昭和精機(株)児島ひとみ氏に、この場をお借りし感謝申し上げます。

#### 付記

本研究の切削加工面および工具の観察には、公益財団法人 JKA 補助 (競輪 17-104) である分析機能付電子顕微鏡を活用して実施しました。

#### 文献

- 1) 今田琢巳ほか、 $\square$ 極小径エンドミル加工における側面切削現象 $\square$  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、 $\square$ 極小径エンドミル加工における側面切

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

# 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（２）

## － 解析環境妥当性の検討 －

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。本年度は、異なるメッシュサイズでの解析結果を比較するとともに、実流実験を行うことで流体解析の妥当性を確認するとともに、ノズル形状がウォータジェット水流に与える影響について検討を行う。

### 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解析を行う事で、WJノズル形状が水流に与える影響について評価を行う。また、異なるメッシュサイズでの解析を行うとともに、高圧ポンプを用いた実流実験を行うことで流体解析結果の妥当性について確認を行う。

### 2. 解析ソフトウェア

本研究では、CAEソフトウェアに DECXS2012 forOpenFOAM2.1x<sup>1)</sup>を用いた。これは、Linux OS上で動作する流体解析ツールボックス OpenFOAM<sup>2)</sup>、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)などのライセンス携帯で提供されるオープンソースのソフトウェアである。本報告では OpenFOAM において

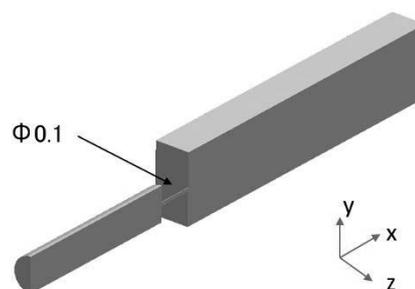


図 1 φ0.1mm L1mm ノズル  
(XY 断面 1/2 カットモデル)

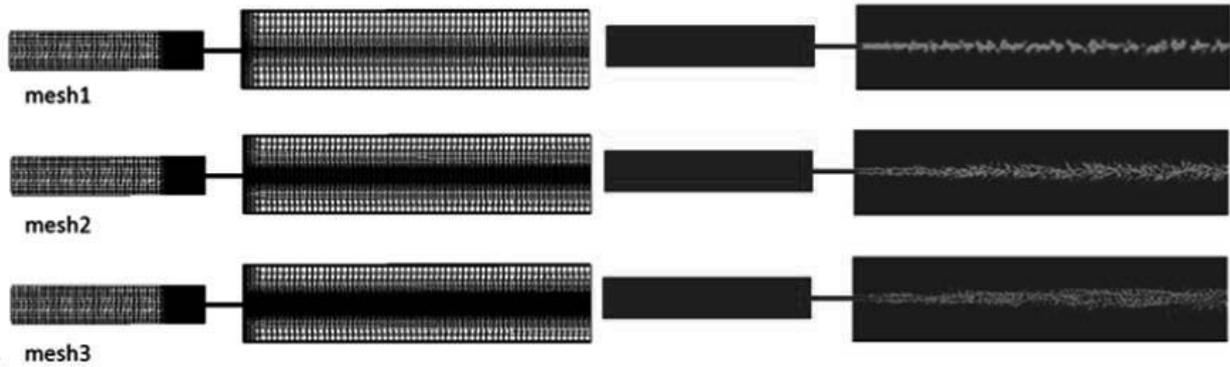


図 2 メッシュおよび水流

主に interFoam ソルバを用い、LES (oneEqEddy) モデルにより解析を行った。

表 1 メッシュ数および平均流速

	メッシュ数	平均流速(m/sec)
mesh1	99288	192
mesh2	202080	193
mesh3	818564	192

### 3. 流体解析の確認

#### 3. 1 メッシュサイズの影響

本節では、図 1 に示す内径 0.1mm、長さ 1mm のノズルについて三種類のメッシュでの解析を行い、メッシュサイズが結果に与える影響を比較した。ノズル中心軸断面でのメッシュおよび水流を図 2 に、その際のメッシュ数及び解析における平均流速を表 1 に示す。

図 2 の水流を比較すると、最も粗い約 10 万メッシュの mesh1 からメッシュ数が約 10 倍の mesh3 となるに従い、ウォータージェットの飛沫が詳細に再現できていることがわかる。これに対し、表 1 に示す平均流速についてはほぼ違いはない。このことから、局主的な水流の観察を行う場合にはメッシュサイズを小さくする必要があるが、傾向や流量・流速を評価する場合には、本解析条件の範囲においてメッシュサイズが結果に与える影響は小さいことがわかる。

#### 3. 2 実流実験による平均流速の確認

内径 0.8mm、長さ 5mm のノズルについて、解析を行うとともに実流実験を行い比較することで、

流体解析の妥当性を確認する。

実験には図 3 に示す装置を用いた。本装置では、最大圧力 35MPa の高圧ポンプを用いてノズル先端に取り付けたプレートに向けて水を噴射することで、プレートに取り付けた力センサによりウォータージェットの水圧（動圧）を計測する。プレートは XY テーブルによりノズル先端付近で移動することができる。

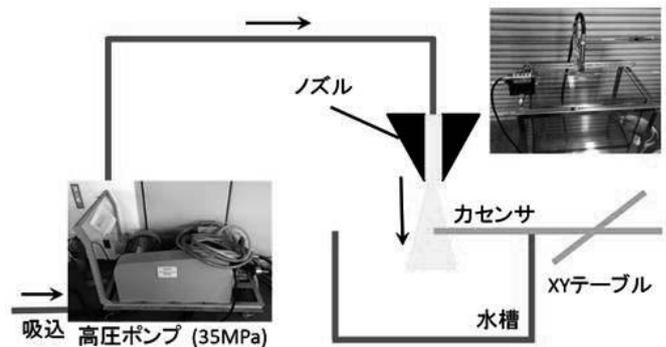


図 3 実流実験装置

#### 3. 2. 1 流速の比較

本節では、実流実験と解析結果の流量を比較する。実験での流量の計測は、高圧ポンプの吸込流量および、力センサによる動圧からの計算値を用いる。流速の 2 乗と圧力の関係を図 4 に示す。ここで、 $U_s$ 、 $U_p$ 、 $U_s$  はそれぞれ、解析、吸込流量、力センサにおける平均流速である。

ダルシー・ワイスバッハの式

$$\Delta P = \frac{\rho f L}{2D} U^2$$

( $\Delta P$ : 差圧、 $\rho$ : 流体密度、 $f$ : 摩擦損失係数、 $L$ : ノズル長さ、 $D$ : ノズル内径、 $U$ : 流速)

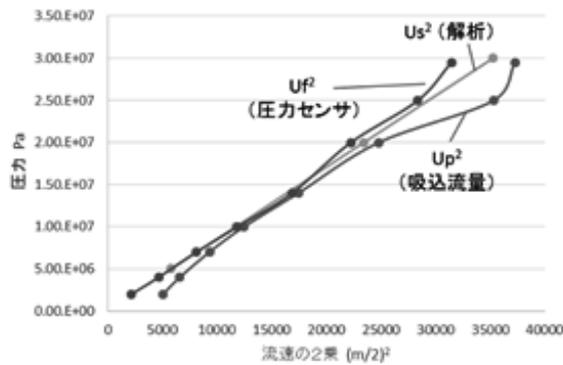


図 4 圧力と平均流速

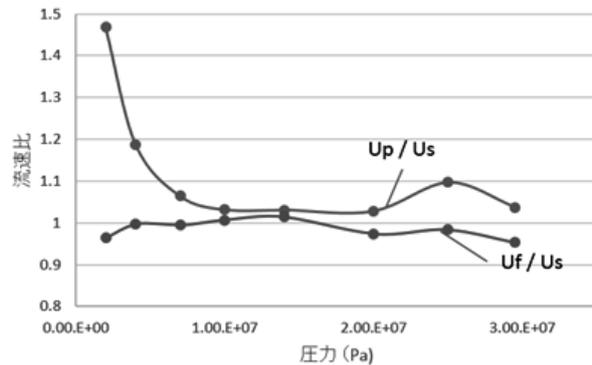


図 5 平均流速の比

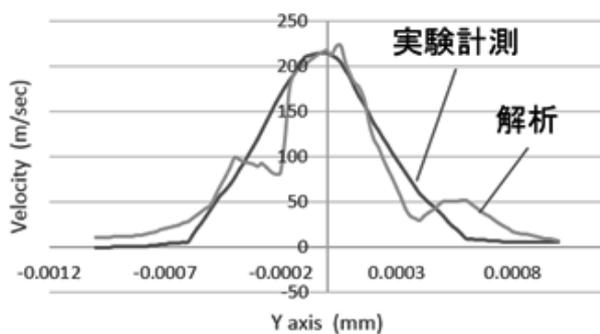


図 6 ノズル軸心からの距離と流速

より、差圧 $\Delta P$ と流速の2乗 $U^2$ は比例する。図4においても実験値、解析値ともに平均流速の2乗と圧力は比例していることがわかる。解析結果と吸込流量および力センサから求めた実験結果との平均流速の比を図5に示す。圧力が低い領域以外は、比は概ね 10%以内となっており、解析の妥当性は示せた。なお、圧力が低い領域においてポンプ吸込流量から求めた平均流速において誤差が大きくなったのは、この圧力で高压ポンプのリーク弁が開く実験装置の問題のためであると考えられる。

### 3. 3 流速分布

前節と同じ条件で実験を行い、XY テーブルにより圧力センサを動かしノズル軸心からの距離と動圧の関係から流速を推定した。解析と比較した結果を図6に示す。

これによると前節の平均流速と同じく、流速分布についても実験と解析の結果でよく一致することがわかる。

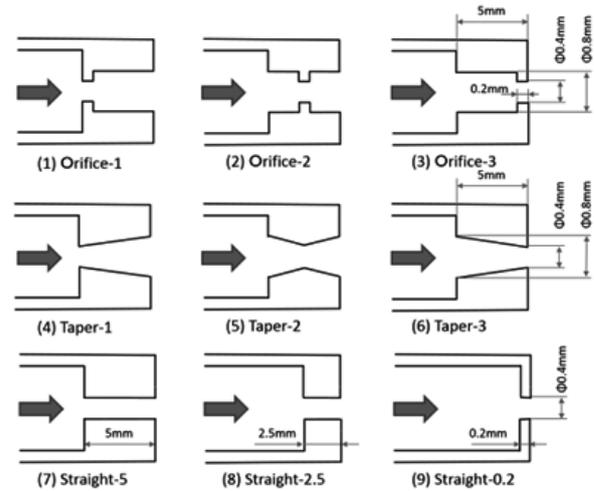


図 7 解析に用いたノズル形状

### 4. ノズル形状および長さが水流に与える影響

ノズル内面形状および長さが水流に与える影響を調べるため、図7の9種類の形状について比較を行った。(1)から(3)はオリフィス(仕切り)、(4)から(6)はテーパ(円錐)形状としたノズルで、それぞれ入側、中央、出側が最小内径となっている。(7)から(9)は、オリフィスおよびテーパの最小内径と同じ内径 0.4mm の円筒ノズルであり、その長さは、(1)から(6)と同じ 5mm、その半分の 2.5mm および(1)から(3)のオリフィス厚さと同じで最も短い 0.2mm である。なお、それぞれの図は、見比べ易くするため長手方向に比べて半径方向の倍率を大きくしてある。(2)Orifice-2 についての比率を等しくしたCADモデルは図8の通りである。解析においては、ノズル上流側に内径 4mm、長さ 15mm のシリンダーを、ノズル下流方向に一辺 8mm、長さ 30mm の下流空間を設け、差圧 35MPa を与えた。解析に用いたメッシュサイズは約 60 万である。

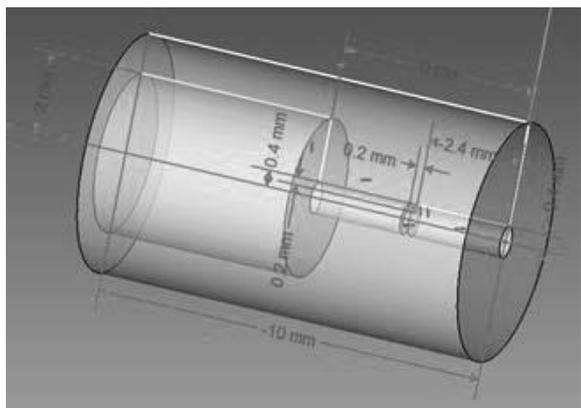


図 8 Orifice-2 の CAD モデル

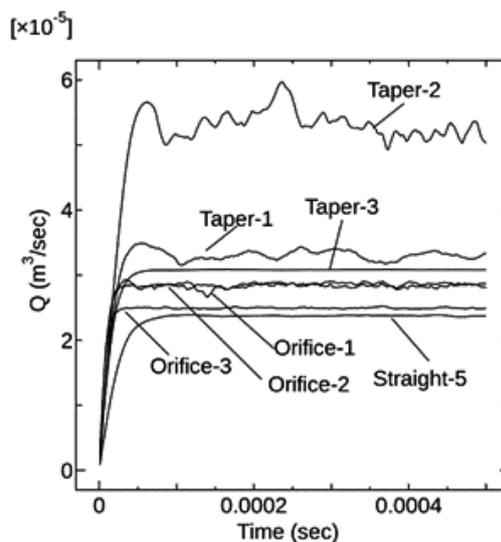


図 9 流量の時間履歴  
(ノズル内面形状の比較)

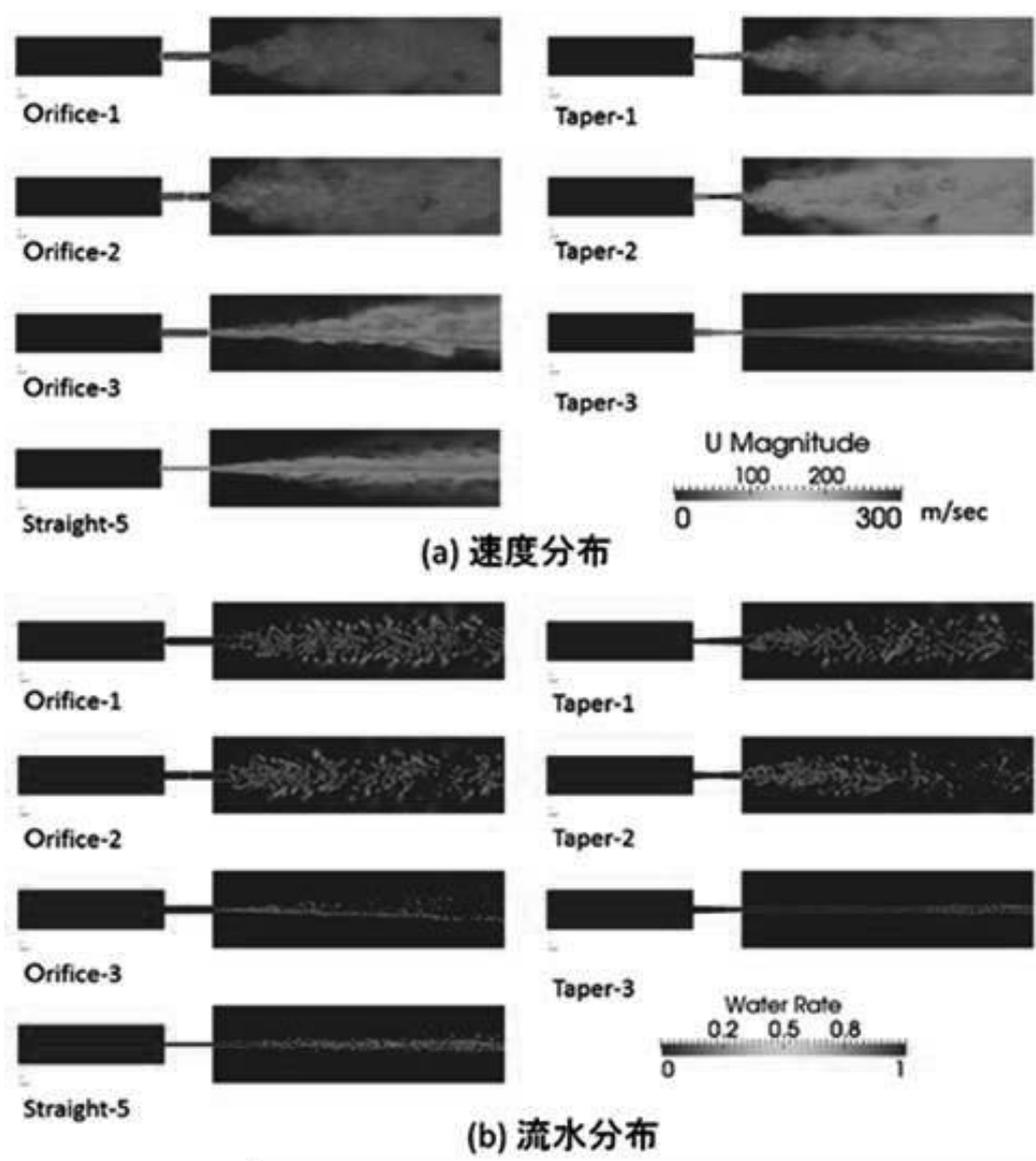


図 10 ノズル軸断面の速度分布と流水分布

#### 4. 1 ノズル内面形状

モデル(1)から(7)の流量の時間履歴を図9に示す。なお、前節までは平均流速を用いたが、本節では、ノズル断面積が位置により変化するためそれに代えて流量を用いる。なお、断面積Aのノズルの平均流速Uは、流量Qを用いて、 $U = Q/A$ で得られる。

(1)から(6)のオリフィスおよびテーパノズルはいずれも、内径がそれらの最小内径と等しい円筒ノズル(7)と比べて流量が大きい。また、(1)から(3)のオリフィスノズルでは(4)から(6)のテーパノズルに比べて流量が小さい。テーパノズルの流量については、中央が最小内径となる(5)が最も大きく、先端が最小内径となる(6)が最も小さかった。一方、流量の時間変動については、(6)が最も小さかった。

それぞれのノズル軸断面の速度分布および流水分布を図10に示す。これを見ると、オリフィスノズル(1)から(3)およびテーパノズル(4)、(5)では水流が広く拡散しているのに対し、先端が最小内径のテーパノズル(6)および円筒ノズル(7)、とりわけテーパノズル(6)では拡散が非常に少なかった。

すなわち、先端が細いテーパ形状のノズルは、

流量は大きくないが非常に拡散の少ない水流が得られることがわかる。

#### 4. 2 ノズル長さ

ノズル長さの影響を見るため、(7)から(9)のストレートノズルについて、流量の時間履歴を図11、速度分布および流水分布を図12に示す。

これによると、ノズルが最も長い5mmの(7)では、流量が最も小さかった。また、ノズルが最も

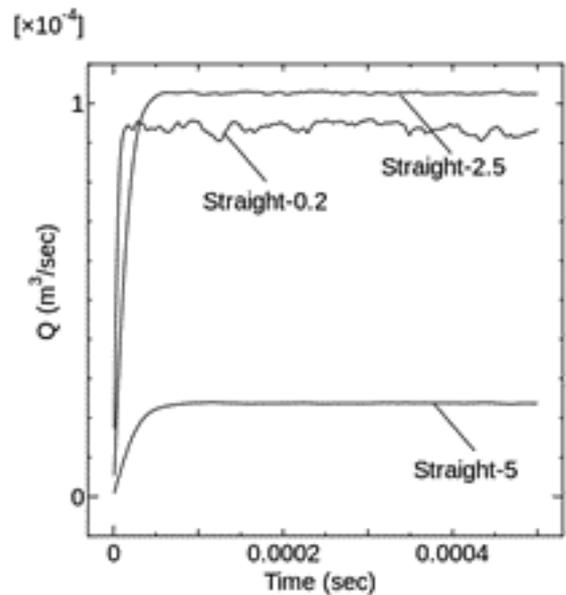


図 11 流量の時間履歴  
(ノズル長さの比較)

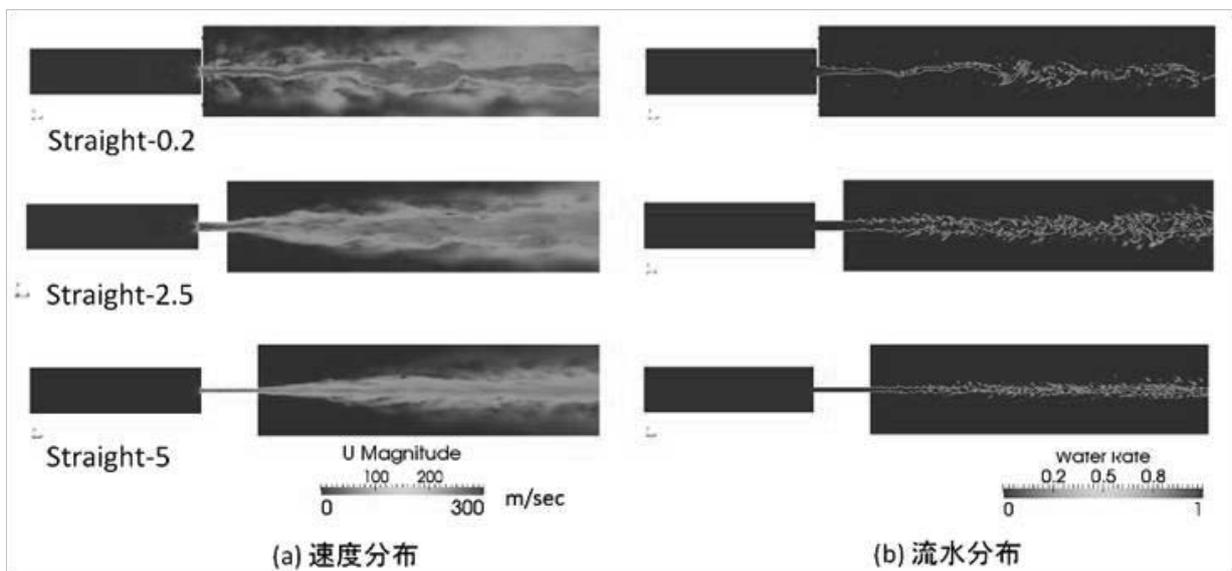


図 12 ノズル軸断面の速度分布と流水分布

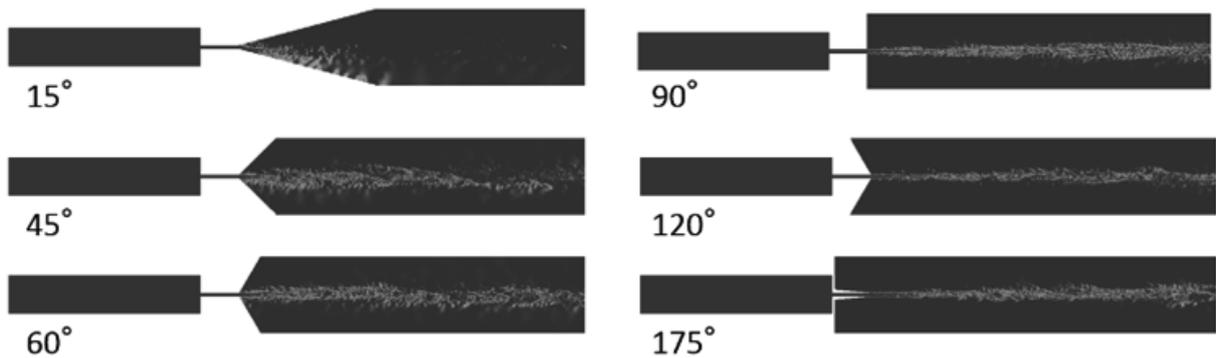


図 13 ノズル開口角と流水分布

短い 0.2mm である (9) は、ノズルが 2.5mm の (8) と比較して、やや流量が小さかった。このことから流量は、ノズルが長いと小さくなるが、逆に非常に短い場合にも小さくなることがわかる。また、図 12 の速度分布および流水分布からは、ノズルが長くなるほど拡散が少なくなることがわかる。

### 5. ノズル外側形状（開口角）

本節では、ノズル出口の外側形状の影響を評価するため、内径 0.1mm、長さ 1mm のノズルの外側に 15° から 175° の 6 種類の開口角のテーパ形状を設け、差圧 35MPa を加えて、平均流速および水流の拡散を比較した。開口角 15°、45°、60°、90°、120°、175° の 6 種類についての流水分布を図 13、平均流速を図 14 に示す。

平均流速については、直角の切り落とし形状である開口角 90° において最も小さく、開口角を 90° から減少もしくは増大させた場合には、そのいずれにおいても平均流速は増加した。それに対して流水の拡散では、開口角 15° で最も大きく、開口角が増加するに従い拡散は少なくなった。

これより、水流の拡散を少なくするためには、開口角を大きく、すなわちノズル外側形状を鋭角のテーパ型にすることが望ましいと考えられる。

### 6. まとめ

WJ 加工における最適条件を流体解析により見いだすことを目的として、解析の妥当性を評価するとともに、ノズル形状がウォータージェット水流

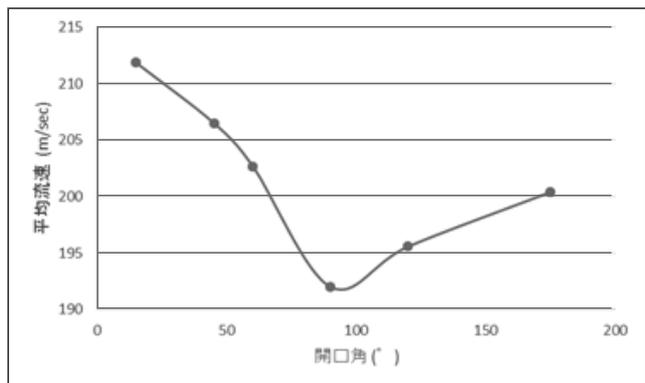


図 14 ノズル開口角と平均流速

に与える影響について検討を行った。

解析の妥当性に関して、本解析の範囲においては、メッシュサイズを粗くしても流速への影響は小さかった。また、実流実験との比較の結果、流速、流速分布とも実験と解析はよく一致した。

ノズル形状については、オリフィス型、テーパ型、円筒型の比較を行った結果、先細りとなるテーパ型において、もっとも拡散の少ない水流が得られることが分かった。ノズル外側形状（開口角）については、鋭角であるほど流量が大きくなることがわかった。

この結果、今後さらにノズル形状を工夫し WJ 加工の効率化を図る場合に、流体解析を活用する基盤が得られた。

### 文献

- 1) <http://dexcs.gifu-nct.ac.jp/>  
DEXCS Official Page
- 2) <http://www.openfoam.com/>  
OpenFOAM The opensource CFD toolbox

# 放電プラズマ焼結による機能性セラミック焼結技術の開発

## —材料組織に及ぼすパルス比を含めた SPS 焼結条件の影響—

機械・金属材料担当 斧 督人

近年、例えば磁性材料、エネルギー材料である熱電材料や全固体電池材料などの研究開発において、放電プラズマ焼結法が大きな注目を浴びている。このようなセラミックス系材料は難加工性であることが多く、切り出しや研磨工程が開発スピードの遅れに繋がる。このため、リング形状や小物/薄物など目的に近い形状でのニアネットシェイプ加工焼結が企業側から求められる事例が増加している。

上記のような小物形状のニアネットシェイプ加工焼結では、標準的な円盤形状での焼結と同様な焼結条件を適用しても、組織の不均一性や残留ひずみの影響により焼結割れにつながる事例が多い。

そこで本課題では、代表的な磁性材料の一つであるイットリウム・鉄・ガーネット (YIG:  $\text{Fe}_5\text{Y}_3\text{O}_{12}$ ) に対して、放電プラズマ焼結では一般的に検討される焼結条件 (焼結温度、冷却速度、加圧/除荷) の他に、検討事例が少ない当該法の特徴であるパルス電流の ON : OFF パルス幅が、組織に及ぼす影響について明らかにする。

### 1. はじめに

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

放電プラズマ焼結法を用いた材料焼結の場合、装置能力にもよるが、試験研究目的の場合は外径  $\phi 10\text{mm} \sim \phi 30\text{mm}$ 、厚み  $5\text{mm} \sim 10\text{mm}$  程度の円盤形状で焼結体を作製し、目的形状に加工及び研磨等を行うことが一般的である。しかしながら、前述のような小物形状のニアネットシェイプ加工焼

結では、標準的な円盤形状での焼結と同様な焼結条件を適用しても、組織の不均一性や残留ひずみの影響により焼結割れにつながる事例が多く、焼結条件を見直す必要も生じてくる。

そこで本課題では、材料開発から前進した評価・製品開発を見据えた例えばニアネットシェイプ加工焼結への迅速な移行を目的に、放電プラズマ焼結条件が材料組織に及ぼす影響について検討する。具体的には、代表的な磁性材料の一つであるイットリウム・鉄・ガーネット (YIG:  $\text{Fe}_5\text{Y}_3\text{O}_{12}$ ) に対して、放電プラズマ焼結では一般的に検討される焼結条件 (焼結温度、冷却速度、加圧/除荷) の他に、検討事例が少ない当該法の特徴であるパルス電流の ON : OFF パルス幅が、組織に及ぼす影響について明らかにする。

### 2. 実験方法

#### 2. 1 使用材料

原材料粉末は、株式会社高純度化学製のイット

リウム・フェライト・ガーネット（純度 99.9%）を用いた。密度は約 4.94g/cm<sup>3</sup>である<sup>1)</sup>。また、粉末サイズは約 1 $\mu$ m 程度である。

## 2. 2 焼結方法及び評価方法

試料の接合には、放電プラズマ焼結装置（住友石炭鉱業製 Dr.SINTER SPS-1030）を用いた。図 1 に装置の概略図を示す。原材料粉末を離型用カーボンシートとともに黒鉛ダイ及びパンチを用いて封入し、ON-OFF 直流パルス電流・電圧を印加する。

焼結条件は、焼結温度 800℃~1200℃、昇温速度 50℃/min、焼結温度での保持時間 10min、冷却は炉冷または 15℃/min での降温制御とした。焼結圧力は、初期加圧 10MPa~90MPa とし、取り出しまで圧力一定もしくは降温中での除荷とした。また、焼結は真空下で行った。

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

評価に関しては、焼結割れにより得られた破片もしくはパンチと金槌を用いて分割した試料を用いて、密度特性はアルキメデス法、組織観察は走査型電子顕微鏡（日本電子製 JSM-6380LV）を用いた。

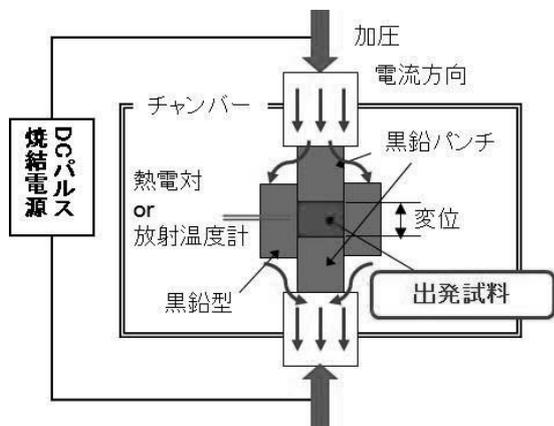


図 1 放電プラズマ焼結装置概略図

## 3. 結果

### 3. 1 焼結割れの発生及びその対策

放電プラズマ焼結中は、様々な挙動（温度、収縮膨張変位、加圧力、電流及び電圧、真空度など）が時間ごとに得られる。放電プラズマ焼結法で標準的な圧力 30MPa、標準パルス比 12:2 下で、昇温及び保持中の収縮挙動に着目して、まずは 1000℃~1200℃で焼結を行った。

図 2 に焼結条件の模式図を示す。初期加圧 30MPa の場合、降温制御や保持後の除荷を行っても、各温度域で焼結割れが生じた。ここで、降温中に 600℃以下で完全除荷を行った条件において、初期加圧を 10MPa にしたところ、各温度域で焼結割れは生じなかった。これは、図 3 に示すように、本材料は昇温初期から約 1000℃までの間に大きな膨張挙動が見られる。この膨張挙動とその後の急激な収縮挙動により発生するひずみが生じる。低加圧である 10MPa 下では同様な膨張挙動は見受けられるものの、30MPa 下よりもひずみは緩和され、焼結割れが発生しにくい結果につながったものと考えられる。

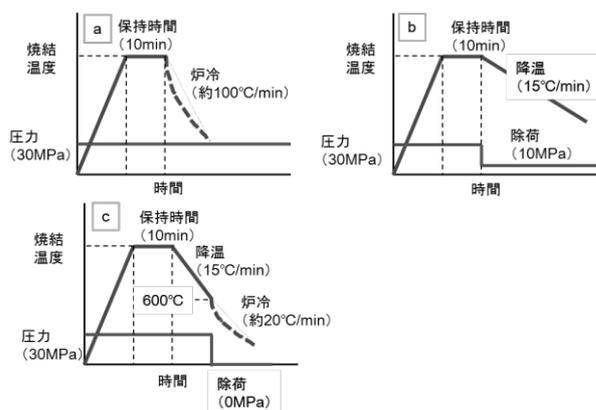


図 2 放電プラズマ焼結条件概略図

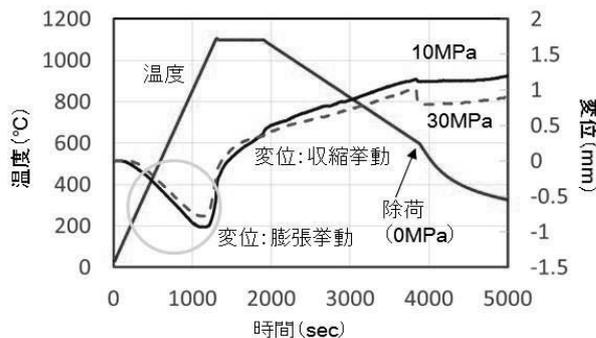


図 3 1100℃焼結における放電プラズマ焼結挙動

### 3. 2 焼結体組成に及ぼす焼結温度の影響

図4に、1000℃～1200℃の各焼結温度での初期加圧 10MPa 焼結体の XRD 結果を示す。この温度域の焼結体は、上下表層で色味が異なったため、各々表裏ともに組成の同定を行った。図1に示す電流が流れ込む側が上表面、下側を下表面とする。1000℃焼結上表面では出発原料である YIG ( $\text{Fe}_5\text{Y}_3\text{O}_{12}$ ) が残存しているが、反対側の下表面は異相  $\text{YFeO}_3$  が出現した。同様に 1100℃以上の領域では  $\text{YFeO}_3$  と  $\text{Y}_2\text{O}_3$  及び  $\text{Fe}$  の組み合わせであった。より高温である 1200℃では上下面ともに  $\text{Y}_2\text{O}_3$  及び  $\text{Fe}$  に分解していた。これは真空中焼結による酸素欠損によるものである。このため、本研究試料である YIG について、出発組成を維持した状態で焼結するためには、少なくとも 1000℃以下での焼結が必要であることが明らかとなった。

### 3. 3 密度特性に及ぼす焼結圧力の影響

図5に、1000℃～1200℃の各焼結温度において、初期加圧 30MPa 及び 10MPa 下で焼結した焼結体の密度を示す。初期加圧 30MPa では焼結割れが生じたため破片を用いて測定し、10MPa においては  $\phi 20\text{mm}$  の焼結体を用いて測定した。

前項で記したように、各温度域で焼結体組成が異なるため密度特性に及ぼす焼結温度の影響を議論することは難しい。しかし、各温度において焼結圧力が密度特性に及ぼす影響に着目すると、焼結割れが生じなかった低加圧 10MPa 下でも緻密化は可能であることが明らかである。

### 3. 4 焼結体組織に及ぼす焼結温度の影響

図6に初期加圧 30MPa、焼結温度 1000℃～1200℃の条件で焼結した焼結体の破断面 SEM 観察写真を示す。前述のとおり、これら焼結体は割れが生じたため、観察には破片を用いた。

焼結温度 1000℃の場合、3.2 項に記したように YIG が残存しており、粒成長も抑制されている。しかし、1100℃以上では前述の酸素欠損による異相発現にともない粒の粗大化も進行している。本研究材料である YIG に限ることではないが、焼結

温度は粒成長に大きく影響を及ぼすことが明らかとなった。

### 3. 5 焼結体組織に及ぼす圧力の影響

3.2 項に示したように、YIG に関して、出発組成を維持した状態で焼結するには少なくとも 1000℃以下で焼結する必要がある。そこで、図7に、焼結温度 1000℃において初期圧力 10MPa

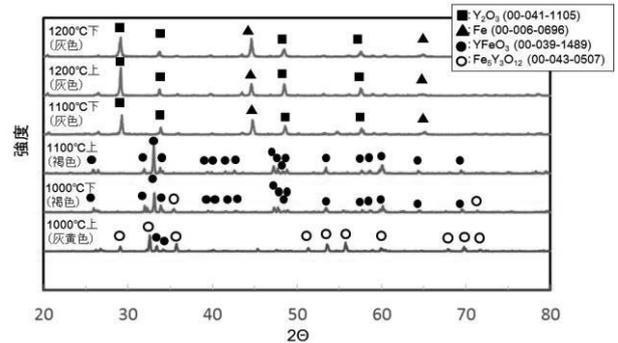


図4 XRD 回折結果 (1000℃～1200℃ 焼結)

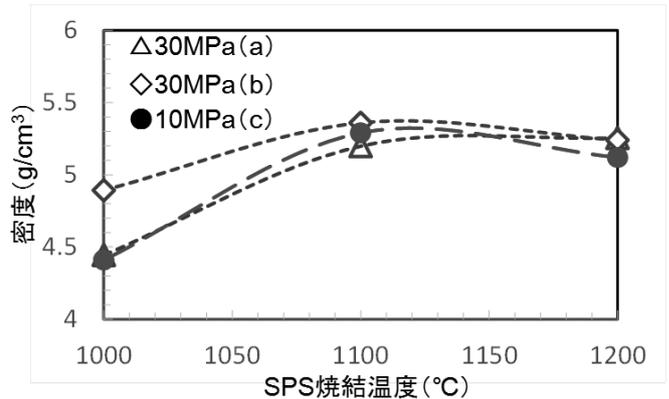


図5 密度特性に及ぼす焼結温度及び初期焼結圧力の影響

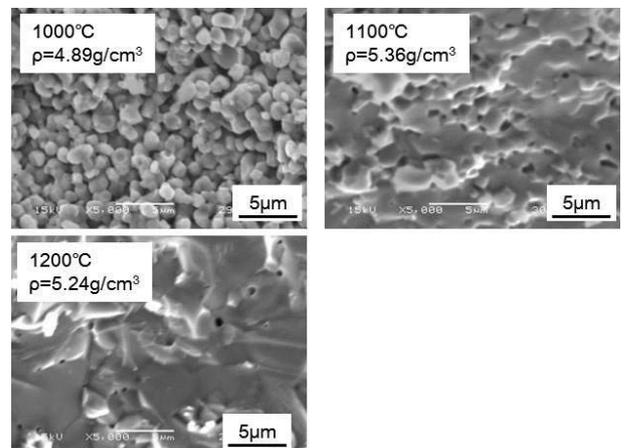


図6 組織に及ぼす焼結温度の影響

～90MPa 下で焼結して得られた焼結体の破断面 SEM 写真を示す。なお、前述のとおり、初期圧力 10MPa 以外の焼結体は全て焼結割れが生じた試料である。

初期加圧 10MPa 及び 30MPa の場合は粒成長が抑制されているが、60MPa 及び 90MPa の場合では粒成長に伴うネッキングや過度な粒粗大化が観察された。さらに、90MPa の高加圧下では、粒子が一部粉砕された箇所も散見された。

対象とした YIG は条件次第では異相が出現する材料ではあるが、上記のように高い焼結圧力の下では、粒成長が促進され、焼結としては進行することが明らかとなった。

### 3. 6 焼結体組織に及ぼすパルス比の影響

前項までに、本材料では焼結圧力を低下させることで割れの発生が抑制されること、また、焼結温度及び加圧力上昇は粒成長を促し焼結を進行させるが、本材料の場合は酸素欠損による異相が出現することが明らかとなった。この異相の出現を抑制するためには少なくとも 1000℃ 以下の焼結が必要であることが明らかである。そこで、本項では初期加圧力 10MPa、焼結温度 800℃～1000℃ を条件として、放電プラズマ焼結時の電流・電圧パルス比の影響については検討した。

まず、図 8 に 800℃ 及び 900℃ 焼結での結果を加えた各温度域での焼結体の XRD 解析結果を示す。800℃ 及び 900℃ 焼結の場合は、各温度ともに出発原料である YIG を維持することが明らかとなった。

そこで、これら焼結温度 800℃～1000℃ について、一般的なパルス比=12:2 の他にいくつかのパルス比の下で焼結を行った。図 9 にそれぞれ設定したパルス矩形波の模式図を示す。一般的な ON : OFF=12:2 (33.6ms:5.6ms) の他に、ON/OFF 時間ともに短い 2:2 (5.6ms:5.6ms)、ON 時間が OFF 時間と比較して極端に長い 72:2 (201.6ms:5.6ms)、OFF 時間が ON 時間と比較して長い 2:8 (5.6ms:22.4ms) を検討した。

図 10 に各々の条件下で 1000℃ 焼結を行った焼

結体の SEM 組織写真を示す。全ての条件で焼結割れは発生せず、色味は前述のとおり、灰色、褐色、灰黄色と様々であり、異相が出現していることが明らかであった。また、密度特性的には標準パルス比 12:2 よりも他条件は高密度であり、焼結としては進行する傾向であることが明らかとなった。

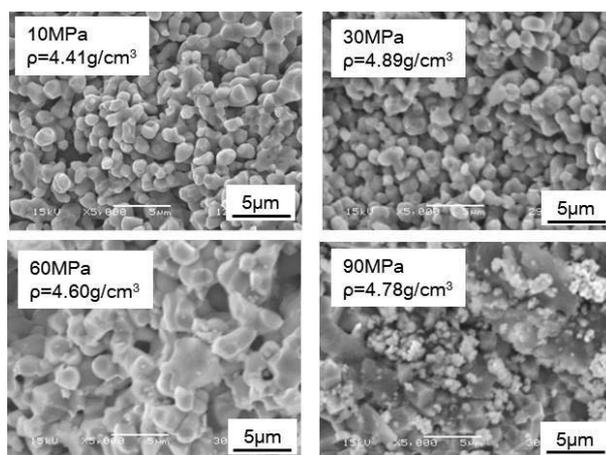


図 7 組織に及ぼす焼結圧力の影響

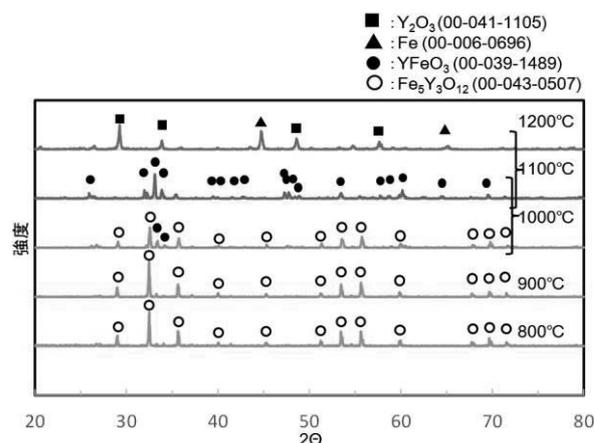


図 8 XRD 解析結果 (800℃～1200℃ 焼結)

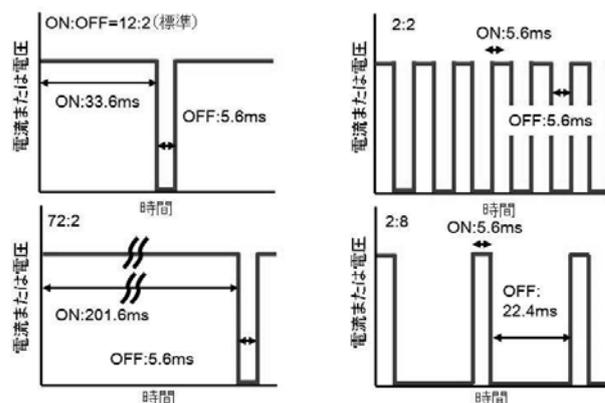


図 9 各パルス矩形波の模式図

ここで、パルス比 2:2 の場合は、粒成長の抑制が確認されるが、ON:OFF 間隔が短いことに起因する黒鉛ダイ及びパンチの温度ムラのためか、上下表層が中央部よりも焼結が進行しており、マクロ的には不均一な組織となった。

一方、パルス比 72:2 の場合は長時間にわたる ON 時間が長いため、全体的に粒成長をとめないマクロ的にも均一であった。また、パルス比 2:8 の場合は ON 時間よりも OFF 時間が短いことにより十分な熱拡散をとめたためか、粒成長も抑えられかつマクロ的にも均一な組織となった。

ここで、パルス比 2:8 の場合、標準パルス比 12:2 で通常見られる 1025°C 付近からの焼結開始収縮挙動が、約 100°C 低い温度から見られた。また、焼結中の電流及び電圧は、ともに他条件よりも明らかに低い値で推移した。これは、粒成長抑制やマクロ的に均一な組織が形成された理由と同じく、OFF 時間が ON 時間よりも長いために熱拡散が十分であり、結果、他条件よりも低い電流と電圧で十分所定の温度プログラムを制御可能であったためだと推測される。

図 11 (a) 及び(b)に、同様にパルス比を変更して焼結を行った(a)焼結温度 900°C 及び(b)焼結温度 800°C の焼結体組織 SEM 写真を示す。全ての条件で焼結割れは発生せず、色味は XRD 解析結果どおり灰黄色であり、出発原料である YIG を維持して焼結されていることが明らかである。また、各温度各パルス比条件ともに、マクロ的には均一な焼結体であり、両焼結温度ともに各パルス比条件下全てで、昇温中は膨張挙動を示し、保持中及び降温中のみ収縮挙動を示した。

図 11(a)900°C 焼結においては、パルス比 72:2 焼結体は、長時間のパルス ON 時間によるわずかな粒成長が見られ、それに起因して他条件よりも低密度であった。しかし、その他条件では、密度特性的には高密度焼結体が得られた。一方、図 11(b)800°C 焼結体では、マクロ/ミクロともに組織は均一であったが、見た目的に粉末を圧粉したのみの未焼結体であり硬さは手で割れるほどであり、密度も 900°C 焼結と比較して低密度であった。

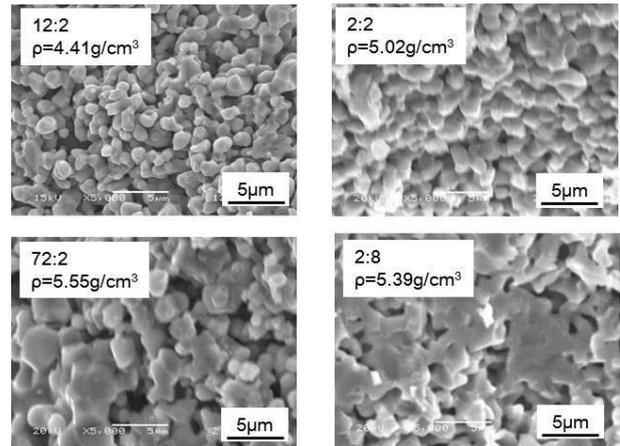
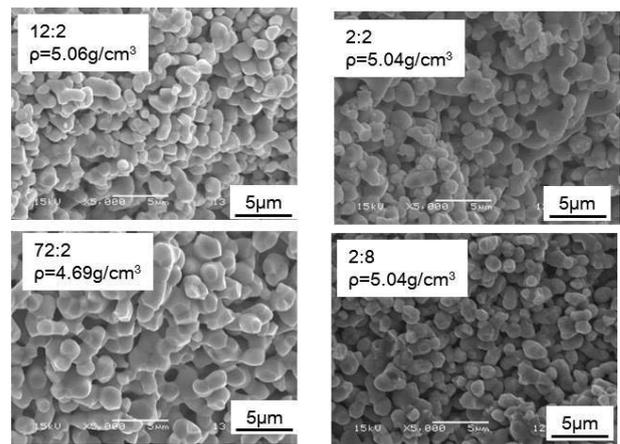
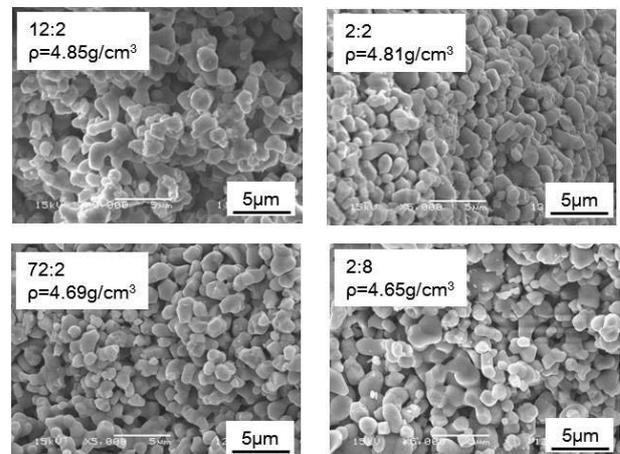


図 10 組織に及ぼすパルス比の影響 (1000°C)



(a)



(b)

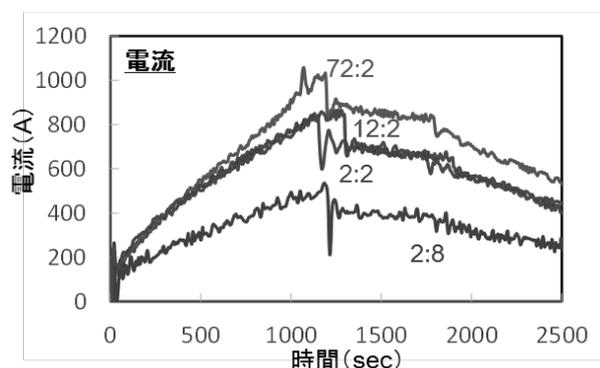
図 11 組織に及ぼすパルス比の影響 (a)900°C, (b)800°C 焼結

以上のことから、出発原料である YIG の組成を維持した状態で高密度焼結を実現するためには、900℃での焼結が適しており、特にマクロ的に均一な組織を実現するためには十分な熱拡散時間が担保される OFF 時間が ON 時間よりも長いパルス比 2:8 が好ましいことが明らかとなった。

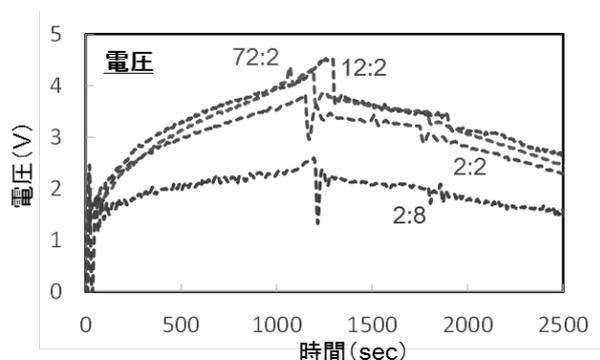
最後に、焼結中の電流及び電圧に及ぼすパルス比の影響について、図 12 に焼結温度 1000℃条件下で各パルス比 (ON:OFF=12:2、2:2、72:2、2:8) における電流(a)及び電圧挙動(b)を示す。

標準パルス比 ON : OFF=12:2 と比較して、パルス比 2:2 の場合は電流電圧ともに同様な挙動を示したが、72:2 の場合は電流値は総じて高く、また 2:8 の場合は電流電圧値ともに他条件よりも明らかに低い挙動を示した。これは、通電トータルでの ON 時間 (OFF 時間) も計算的には同様である。

組織観察での本節でのこれまでの考察どおり、ON 時間が長いパルス比 72:2 は電流値が高いため



(a)



(b)

図 12 焼結中の電流及び電圧プロファイル (1000℃焼結)  
(a)電流, (b)電圧

焼結が進行しやすく、OFF 時間が長いパルス比 2:8 は黒鉛型全体での熱拡散時間が十分であるために使用する電流電圧値も低く組織的にも均一な焼結体が得られたものと考えられる。

#### 4. 結言

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

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

具体的には、代表的な磁性材料の一つであるイットリウム・鉄・ガーネット (YIG:  $\text{Fe}_5\text{Y}_3\text{O}_{12}$ ) に対して、放電プラズマ焼結では一般的に検討される焼結条件 (焼結温度、冷却速度、加圧/除荷) の他に、検討事例が少ない当該法の特徴であるパルス電流の ON : OFF パルス幅が、組織に及ぼす影響について、アスペクト比の小さい薄物焼結を通じて検討した。

(1) 標準的な焼結初期圧力 30MPa、標準パルス比 12:2 下で、特に昇温及び保持中の収縮挙動に着目して、まずは 1000℃~1200℃で焼結を行った。降温制御や保持後の除荷を行っても、各温度域で焼結割れが生じた。ここで、降温中に 600℃以下で完全除荷を行った条件において、初期加圧を 10MPa にしたところ、各温度域で焼結割れは生じなかった。本材料は圧力に関係なく昇温中に大きな膨張挙動が続くが、低加圧である 10MPa 下では 30MPa 下よりもひずみは緩和され、焼結割れが発生しにくい結果につながったものと考えられる。

(2) 1000℃~1200℃焼結において、低加圧 10MPa 焼結では焼結割れは発生しなかったが、焼結体の色味は様々 (灰黄色、褐色、灰色) であった。これは、1000℃焼結では一部出発原料である YIG ( $\text{Fe}_5\text{Y}_3\text{O}_{12}$ ) が残存しているが、真空焼結に起因す

る酸素欠損により、焼結温度上昇とともに  $YFeO_3$  (褐色)、 $Y_2O_3$  及び Fe への分解 (灰色) と異相が出現した。このため、本研究試料である YIG について、出発組成を維持した状態で焼結するためには、少なくとも  $1000^\circ\text{C}$  以下での焼結が必要であることが明らかとなった。

(3)  $1000^\circ\text{C}\sim 1200^\circ\text{C}$  各温度域で焼結体組成が異なるため密度特性に及ぼす焼結温度の影響を議論することは難しい。しかし、各温度において焼結圧力が密度特性に及ぼす影響に着目すると、焼結割れが生じなかった低加圧  $10\text{MPa}$  下でも加圧力  $30\text{MPa}$  同様に緻密化は可能であった。

(4) 焼結温度  $1000^\circ\text{C}$  の場合、YIG が残存しており組織的にも粒成長は抑制されている。しかし、特に  $1100^\circ\text{C}$  以上では前述の酸素欠損による異相発現にともない粒の粗大化も進行している。本研究材料である YIG に限ることではないが、焼結温度は粒成長に大きく影響を及ぼすことが明らかとなった。

(5) 初期加圧  $10\text{MPa}$  及び  $30\text{MPa}$  の場合は粒成長が抑制されているが、高圧下である  $60\text{MPa}$  及び  $90\text{MPa}$  の場合では粒成長に伴うネッキングや過度な粒粗大化が観察された。さらに、 $90\text{MPa}$  の高加圧下では、粒子が一部粉碎された箇所も散見された。対象とした YIG は条件次第では異相が出現する材料ではあるが、上記のように高い焼結圧力の下では、粒成長が促進され、焼結としては進行することが明らかとなった。

(6)  $800^\circ\text{C}$  及び  $900^\circ\text{C}$  焼結の場合は、各温度ともに出発原料である YIG を維持することが明らかとなった。

(7) 焼結過程において収縮挙動が開始する焼結温度  $1000^\circ\text{C}$  において、パルス比 2:2 の場合は、標準パルス比 12:2 と比較して粒成長の抑制が確認されるが、ON:OFF 間隔が短いことに起因する黒鉛ダイ及びパンチの温度ムラのためか、上下表層

が中央部よりも焼結が進行しており、マクロ的には不均一な組織となった。一方、パルス比 72:2 の場合は長時間にわたる ON 時間が長いため、全体的に粒成長をとめないマクロ的にも均一であった。また、パルス比 2:8 の場合は ON 時間よりも OFF 時間が短いことにより十分な熱拡散をとめたためか、粒成長も抑えられかつマクロ的にも均一な組織となった。

(8)  $800^\circ\text{C}$  及び  $900^\circ\text{C}$  焼結の場合は、組織に及ぼすパルス比の影響よりも焼結温度の方が大きな影響を及ぼすが、各パルス比が組織に及ぼす影響については、 $1000^\circ\text{C}$  焼結の場合とおおむね同様であった。

(9) 標準パルス比 ON : OFF = 12:2 と比較して、パルス比 2:2 の場合は電流電圧ともに同様な挙動を示したが、72:2 の場合の電流値は総じて高く、また 2:8 の場合は電流電圧値ともに他条件よりも明らかに低い挙動を示した。これを踏まえて、ON 時間が長いパルス比 72:2 は電流値が高いため焼結が進行しやすく、OFF 時間が長いパルス比 2:8 は黒鉛型全体での熱拡散時間が十分であるために使用する電流電圧値も低く組織的にも均一な焼結体が得られたものと考えられ、組織観察結果と良い一致を示した。

#### 付記

本研究の遂行にあたり、公益財団法人 JKA 補助 (競輪 11-161) である放電プラズマ焼結を活用して実施しました。

#### 文献

1) 山本節夫. “放電プラズマ焼結法で作製した極薄セラミックス焼結体を活用した非可逆転送デバイスの開発”. 高温学会誌 Vol. 31-4, 2005, p.180-185

# 鉛フリー銅合金の耐食性評価（第3報）

機械・金属材料担当 安田 吉伸

近年、鉛の有害性から規制が進んでおり、鉛フリー技術が必要となっている。彦根バルブ産地では鉛快削青銅 JIS CAC406 に変わる鉛フリー銅合金である硫化物分散型鉛フリー銅合金ビワライト (CAC411) を産学官共同研究により開発した。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、CAC411 の耐食性に関するデータは少ない。そこで、腐食速度（腐食度）、異種金属接触腐食の2つの項目についてCAC411の耐食性を評価した。その結果、塩化ナトリウム水溶液や水道水では、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わかった。したがって耐食性の観点からはCAC406と同様の使用が可能であると考えられた。

## 1. はじめに

青銅バルブでは鋳造性や機械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、鉛の有害性から水質基準や製品への使用規制が厳しくなっており、バルブ業界においても鉛フリー化が必要となっている。例えば、日本国内においては平成15年4月1日より、水道水中の鉛の基準が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<sup>1)</sup>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、現在は水道関係部材に用いられるCAC406は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。またアメリカでは、2014年1月から給水機器に含有出来る鉛の含有量が「製品重量の8%以下」から「接水面の部材は0.25%以下」と大幅に規制が強化された<sup>2)</sup>。この規制では、表面の鉛を除去する手法は認められず、給水用部材に鉛を含む材料は使えない。

水道以外にも、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

御機器が対象となった。これらの製品にはバルブも使われていることから、バルブも規制に対応する必要があると考えられる。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<sup>3)</sup>。しかし、CAC406は4%以上の鉛を含んでおり、規制対象となる。さらに、一部の企業においては意図しない鉛の混入のリスクを防ぐため工場内の鉛フリー化を進めている。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鉛の代わりに硫化物を分散させた鉛フリー銅合金ビワライト (CAC411) 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<sup>4)</sup>。

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。そのため、耐食性の評価が不可欠である。しかしながらCAC411は新しい材料であり、耐食性に関するデータは少ない<sup>5)</sup>。そこで、腐食速度（腐食度）、異種金属接触腐食の2つの項目についてビワライトの耐食性を評価した。

## 2. 実験方法

### 2.1 腐食速度の評価

試料は CAC411、CAC901 および CAC406 の 3 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短冊状(15×10×0.6mm)に切り出した。切り出した試料はノギスを用いて 0.05mm 単位で寸法を測定し表面積を求めた。前処理には湿式耐水研磨紙により研磨を行った後アセトンにより脱脂を行った。腐食液は 3%NaCl 水溶液 (以下 NaCl 水) および彦根市の水道水 (以下水道水) を用いた。NaCl 水は NaCl (特級) 30g を蒸留水で溶解しメスフラスコにて 1L に調製した。水道水は 5 分以上流し、配管中の滞留物を除去した後に採取した。表 2 に腐食液の主な成分を示す。水道水は ICP 発光分析装置を用いて成分分析を行った。腐食液への浸漬はポリプロピレン製試験管にて行い、腐食液の容量は 8mL で行った。試験管は腐食液の蒸発を防ぐため蓋をした。腐食液は約 2 週間ごとに新しい腐食液に入れ替えた。腐食液は脱気を行っていない。試験管は 30℃に加熱したウォーターバスに浸漬して保温した。浸漬時間は 2 週間、4 週間、8 週

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	-	-								

表 2 腐食液の主な成分

	Na	Mg	Si	Ca	Cl	
水道水	15.7	2.35	0.746	0.407	<<50	ppm
NaCl水	1.18	-	-	-	1.82	%

間、12 週間の 4 条件で行った。同一条件で 3 試料を使用した。腐食減量は試験前後の重量差を 0.01mg の単位で測定し、表面積で割って算出した。腐食後の重量測定は錆取剤であるシュンマ 250BC (大阪佐々木化学株式会社製) を用いて腐食生成物を除去した後に測定した。予備実験によりシュンマによる溶出量は 10 分間で最大 0.02mg/cm<sup>2</sup> であり、腐食生成物の除去量に対し、十分小さく影響は小さいことを確認している。腐食速度は一定期間の腐食速度である腐食度 (mdd: mg/dm<sup>2</sup>・day) を用い、腐食減量を浸漬日数で割って算出した。

### 2.2 異種金属接触腐食の評価

銅合金をバルブなどの製品に組み込んだ場合、鋳鉄やステンレス鋼等の異種金属材料と接触する。一般的に耐食性の高い (腐食電位の高い) 金属と低い (腐食電位の低い) 金属とを接触させると、接触前に比べて耐食性の高い金属は腐食が抑制され、低い金属は促進される異種金属接触腐食が発生する。本研究ではバルブの代表的な材料である FC200 (片状黒鉛鋳鉄)、S45C (炭素鋼)、SUS304 (ステンレス鋼) の 3 種類の鉄系材料と青銅合金である CAC406、CAC411 との接触腐食を評価した。

試料は面積が 1cm<sup>2</sup> となるようにエポキシ樹脂に埋め込み、表面を SiC 耐水研磨紙による粗研磨およびダイヤモンド砥粒による精密研磨を行って作製した。NaCl 水を電解液とし大気開放下で使用した。電解槽は 50mL ガラス製容器を使用し、電解液の容量は 40mL で行った。温度はウォーターバスにて 30℃に保持した。測定時間は 24 時間とした。腐食の促進または抑制状態を評価するため鉄系材料と銅合金間の電流を測定した。

## 3. 結果および考察

### 3.1 腐食速度の評価

図 1 に水道水および NaCl 水に浸漬腐食実験後の試料の表面状態を示す。水道水では浸漬初期では部分的に変色が見られるが比較的金属光沢があ

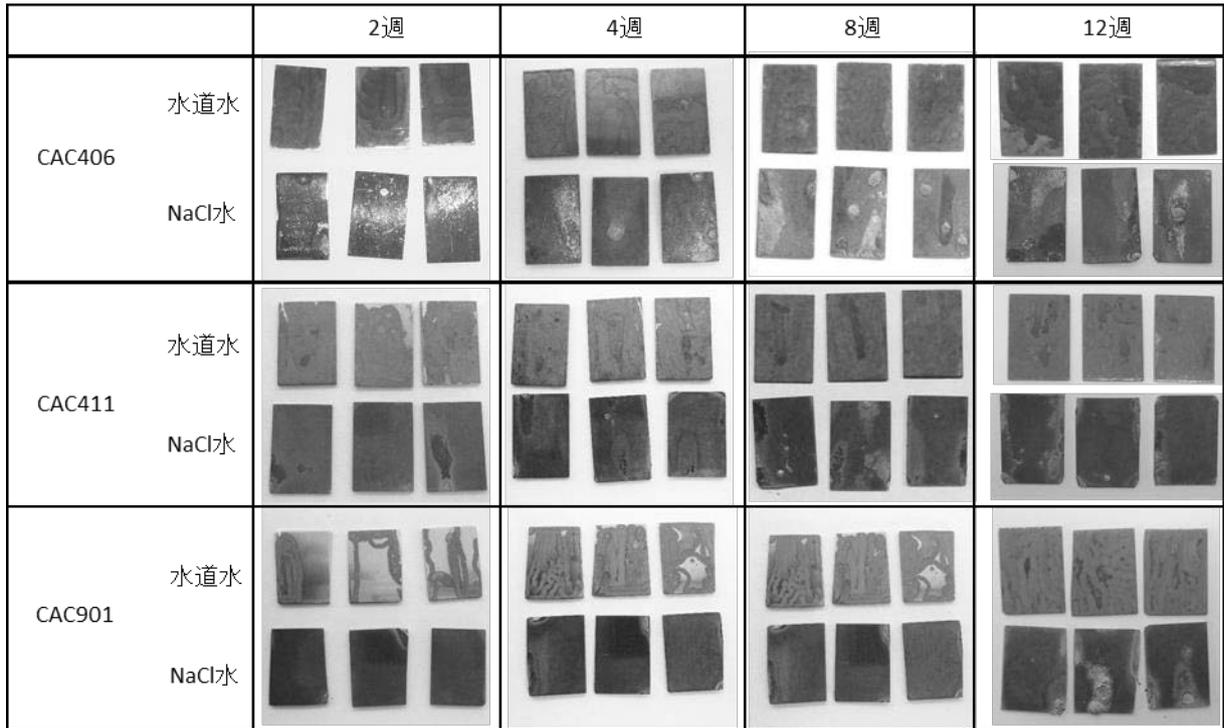


図1 浸漬腐食試験後の銅合金の表面写真

った。浸漬時間が増加するに対して変色した領域は増加する傾向が見られた。NaCl水では2週目から著しく変色していた。また、浸漬時間が4週目以降と長くなるといずれの銅合金においてもマウントと呼ばれる腐食生成物の塊が見られた。図2にCAC406の腐食生成物除去後の試料表面を示す。マウントがあった場所には局部腐食である孔食が発生していた。

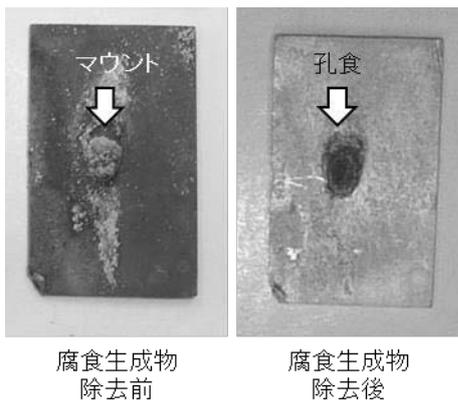


図2 CAC406をNaCl水に12週間浸漬することで発生した腐食生成物除去前後の表面写真

図3に水道水および3%NaCl水溶液中での腐食減量を示す。水道水中ではNaCl水に比べ浸漬時間に伴う腐食減量の顕著な増加は見られず、すべ

ての期間で $0.2\text{mg}/\text{cm}^2$ 以下であった。また、銅合金間で差は見られなかった。NaCl水では浸漬時間の経過に伴い腐食減量は増加した。CAC406に比べ、CAC411やCAC901の腐食減量は少なく約60%程度であった。この原因の一つとして鉛の影響が考えられる。CAC406は素地中に鉛が分散しており、この鉛が素地に比べ腐食しやすい<sup>6)</sup>。また、素地の青銅の密度が約 $8.8\text{g}/\text{cm}^3$ であるのに対し、鉛は11.3と1.3倍大きい。素地より鉛の腐食速度が早く、また鉛の密度が素地より大きいため

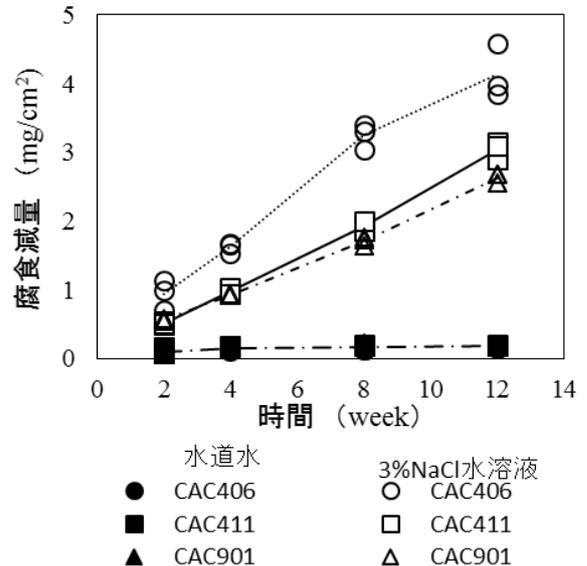


図3 腐食減量の時間変化

CAC406の腐食減量がCAC411やCAC901より大きくなったと考えられる。

図4に水道水中の腐食度の時間変化を示す。いずれの銅合金も浸漬時間に伴い腐食度は低下する傾向を示し、12週間では約0.2mddとなった。腐食度が減少する原因として生成した腐食生成物が安定化しているためと考えられる。

図5にNaCl水中の腐食度の時間変化を示す。いずれの銅合金も水道水に比べ4~27倍と高い腐食度を示した。水道水では腐食度は時間と共に減少する傾向を示した。しかし、NaCl水では水道水に比べ腐食度の低下の割合は小さくCAC406、CAC901では若干低下する傾向を示したが、CAC411の腐食度は変化が見られなかった。これはNaCl水中では銅合金の腐食生成物が安定化しにくいということが考えられる。表3に銅および

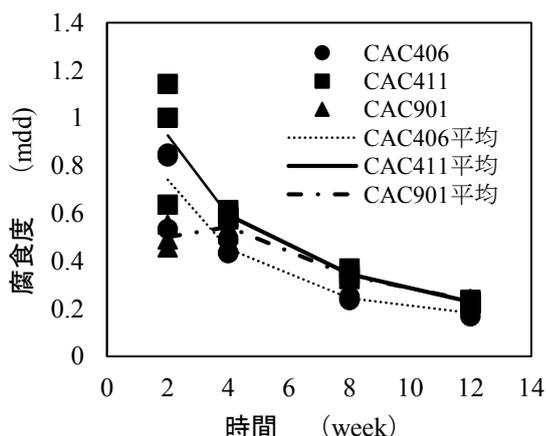


図4 水道水中における腐食度の時間変化

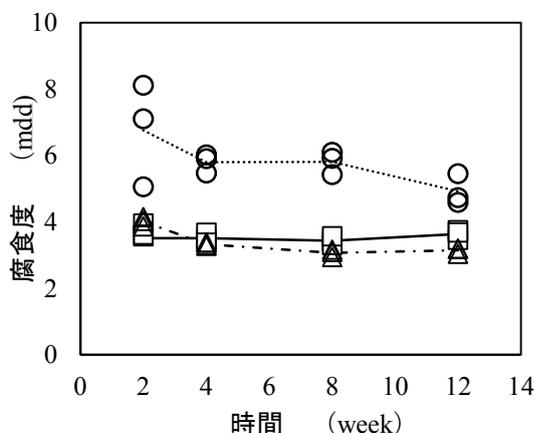


図5 NaCl水中における腐食度の時間変化

すずの酸化物および塩化物の溶解度を示す。銅およびすずの酸化物は難溶性であるのに対し、塩化物は溶解する。従って、NaCl水中で生成した塩化物系の腐食生成物が溶解することが腐食生成物の不安定化の原因になっていると考えられる。

表3 銅およびすずの酸化物および塩化物の溶解度<sup>7)</sup>

	溶解度	単位	温度(°C)
CuCl	0.11	g/L	25
CuCl <sub>2</sub>	75.5	g/100g	25
SnCl <sub>2</sub>	55.4	g/100g	18
Sn(OH)Cl	沈殿	-	-
Cu <sub>2</sub> O	不溶	-	-
CuO	不溶	-	-
SnO	不溶	-	-
SnO <sub>2</sub>	不溶	-	-

式(1)に腐食度 mdd から浸食度 mm/y への変換式を示す<sup>8)</sup>。

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

M:浸食度 mm/y

m:腐食度 mdd

SG:密度 g/cm<sup>3</sup>

mm/y は一年間に減少する厚さを示す単位である。青銅の一般的な密度 8.8g/cm<sup>3</sup> を用いて 12 週間後の平均浸食度を求めると表4に示すとおりとなる。表5に耐食性の目安を示す<sup>9)</sup>。今回得られた水道水およびNaCl水の浸食度から銅合金の耐食性を判断すると水道水、NaCl水では十分に耐食性があると判断される。しかし、NaCl水では孔食が発生したので、局部腐食による問題に注意が必要である。

表4 青銅合金の腐食度および浸食度(12週間浸漬)

	NaCl水		水道水	
	mdd	mm/y	mdd	mm/y
CAC406	4.9	0.020	0.18	0.00076
CAC411	3.6	0.015	0.23	0.00095
CAC901	3.1	0.013	0.23	0.00097

表5 一般的な浸食度の目安

浸食度	耐食性の評価	実用の可否
1 < 0.05	完全な耐食性	適
2 < 0.5	耐食性大	使用可能
3 0.5~1.5	耐食性小	特殊な場合のみ使用可能
4 > 1.5	耐食性なし	不適

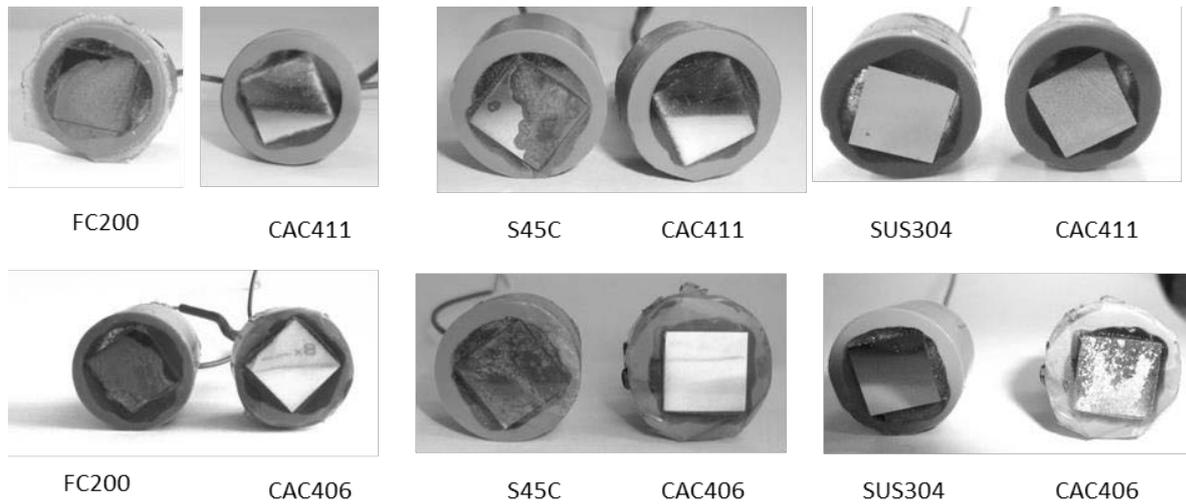


図6 異種金属接触腐食試験後の試料表面の写真

### 3. 2 異種金属接触腐食

図6に異種金属接触腐食試験後の試料表面を示す。FC200 および S45C との接触では鉄系材料の腐食が進んでいるのに対し、CAC406 および CAC411 は外周部の一部が腐食しているものの内部は金属光沢が残っており腐食は抑制されていると考えられる。一方 SUS304 と CAC406、CAC411 との接触では SUS304 が金属光沢を有しているのに対し、銅合金は金属光沢が弱くなっていた。CAC406 では部分的に白い腐食生成物が見られた。したがって、SUS304 との接触では銅合金が腐食を促進され、SUS304 が腐食を抑制されていると考えられる。

図7にCAC406およびCAC411とFC200との間に流れた電流の時間変化を示す。電流密度が正の時、FC200の腐食が促進され、その値が大きいほど腐食速度が速いことを示す。CAC406、CAC411とも接触させた直後が高い電流値を示したが、約10時間後には $40\sim 50\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ で一定となった。

図8にCAC406およびCAC411とS45Cとの間に流れた電流の時間変化を示す。FC200と同様に浸漬直後は高い電流密度を示したが2時間後には約 $50\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ となり、その後は緩やかに低下し1日後には約 $40\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ となった。

大気開放下の溶存酸素による無かくはん状態での理論的な腐食電流密度は約 $20\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ である<sup>10)</sup>。従って、今回の結果から鋳鉄および炭素鋼と

銅合金が接触することで約2~2.5倍に腐食速度が上昇したと言える。この結果は異種金属接触腐食の腐食速度を示す、式(2)の結果とあう<sup>11)</sup>。

$$p = p_0(1 + A_1/A_2) \quad (2)$$

p: 接触後の腐食速度

p<sub>0</sub>: 接触前の腐食速度 約 $20\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$

A<sub>1</sub>: 腐食を促進する金属の面積  $1\text{cm}^2$

A<sub>2</sub>: 腐食を促進される金属の面積  $1\text{cm}^2$

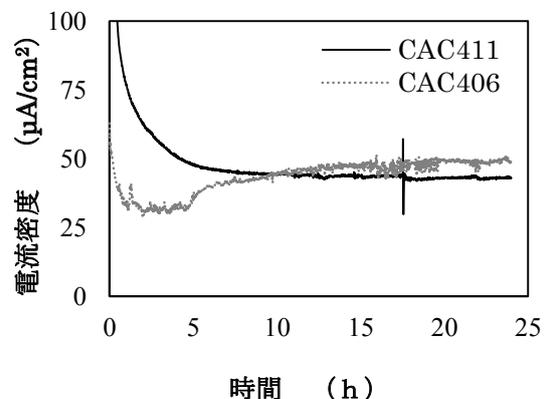


図7 FC200と銅合金間の電流密度の時間変化

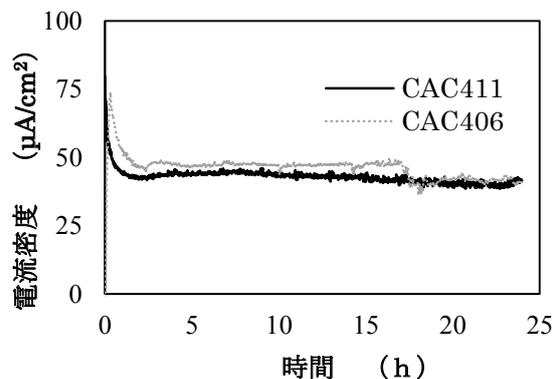


図8 S45Cと銅合金間の電流密度の時間変化

図9にCAC406およびCAC411とSUS304との間に流れた電流の時間変化を示す。CAC406およびCAC411はともに負の値を示しており、銅合金側が腐食を促進されていると考えられる。浸漬初期は10~20 $\mu$ A/cm<sup>2</sup>の電流が流れたがCAC406で1時間、CAC411で4時間後には0.1 $\mu$ A/cm<sup>2</sup>以下となった。この値はFC200やS45Cの電流密度約50 $\mu$ A/cm<sup>2</sup>に比べ1/500と非常に小さい。また、大気開放下の鉄の腐食電流密度である20 $\mu$ A/cm<sup>2</sup>に対しても1/200でありSUS304の銅合金への腐食促進作用は数時間で十分に小さくなると考えられる。一般的に銅合金とステンレス鋼の間では腐食電位に大きな差は無く異種金属接触腐食は起こりにくいと言われており<sup>12)</sup>、今回の結果はそのことと同じ結果となった。しかしながら、ステンレス鋼の面積が銅合金に対し大きくなることで異種金属接触腐食の影響は検知できるレベルに大きくなると考えられるため、注意が必要である。

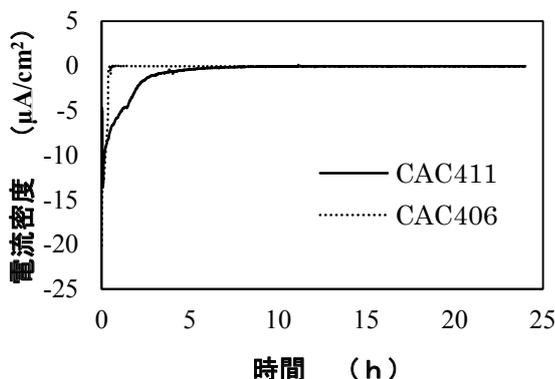


図9 SUS304と銅合金間の電流密度の時間変化

以上結果をまとめると表6のとおりとなる。鋳鉄または炭素鋼をCAC411またはCAC406と接触させると鋳鉄や炭素鋼の腐食を促進させる。その倍率は2.1~2.4倍であった。鋳鉄および炭素鋼の腐食促進を低減するためには鉄系材料の面積を銅合金の面積より十分に大きくすることが必要である。一方ステンレス鋼とCAC411またはCAC406とを接触させると銅の腐食が促進されるがその効果は非常に小さい。ステンレス鋼の面積が銅合金より著しく大きくならなければ使用は可能であると考えられる。

表6 鉄系材料と青銅合金との異種金属接触腐食

		FC200	S45C	SUS304
CAC411	鉄-銅合金間の電流密度 ( $\mu$ A/cm <sup>2</sup> ) <sup>※1</sup>	43.1	41.5	-0.05
	鉄の腐食速度との比較値 <sup>※2</sup>	2.2	2.1	-0.003
CAC406	鉄-銅合金間の電流密度 ( $\mu$ A/cm <sup>2</sup> ) <sup>※1</sup>	48.9	41.2	-0.1
	鉄の腐食速度との比較値 <sup>※2</sup>	2.4	2.1	-0.005

※1.電流密度は同一面積の鉄系材料と銅合金を接触させ腐食液に浸漬後24時間後の電極間の電流密度  
+の場合：鉄の腐食を促進 -の場合：銅の腐食を促進

※2.鉄の無かくはんの溶存酸素による腐食速度 (20 $\mu$ A/cm<sup>2</sup>) と比較  
S:比較値  
S=a1/a2  
a1:鉄-銅合金間の電流密度  
a2:鉄の理論腐食電流密度 (20 $\mu$ A/cm<sup>2</sup>)

#### 4. まとめ

浸漬腐食試験、異種金属接触腐食試験によりCAC411とCAC406の耐食性の違いを評価した結果、以下の結果が得られた。

- ① 水道水中ではCAC406、CAC411、CAC901との間に耐食性の差は見られず、完全な耐食を有すると判断された。
- ② NaCl 水中では水道水中より腐食減量が4~27倍と大きな値を示したが、完全な耐食性を有すると判断できるレベルであった。しかし、孔食が発生しており、対策が必要である。
- ③ CAC411、CAC901のNaCl水中での腐食度はCAC406に比べ小さかった。
- ④ 鉄系材料との異種金属接触腐食では一日後にはCAC411とCAC406はほぼ同じ腐食電流密度を示し、大きな差は見られなかった。
- ⑤ 同一面積での鋳鉄および炭素鋼との接触腐食では、銅合金が鉄を2倍に腐食促進させた。
- ⑥ ステンレス鋼では銅合金が腐食を促進させる傾向を示したが、その影響は非常に小さかった。

以上のことから、CAC411はCAC406と同等以上の耐食性を有していると考えられ、CAC406と同様の環境で使用が可能であると判断できる。

#### 付記

本研究における観察や分析には、公益財団法人JKA補助(競輪17-104)である分析機能付電子顕微鏡を活用して実施しました。

## 文献

- 1) 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](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) JIS H5120：H2009
- 5) 春名匠，織田大輝，丸山徹，小林武．日本銅学会第53回講演大会講演概要集，2013，p45-46
- 6) 安田吉伸．滋賀県東北部工業技術センター平成25年度研究報告書，2014，p46-52
- 7) 玉虫文一，富山小太郎，小谷正雄，安藤鋭郎，高橋秀俊，久保亮五，長倉三郎，井上敏．岩波理化学辞典 第3版増補版，1981，p165-168，p513-516
- 8) 腐食防食協会編．腐食防食ハンドブック，2000，表紙裏
- 9) 一般社団法人日本防錆協会編．防錆技術学校教科書基礎過程，2014年4月，p63
- 10) 一般社団法人日本防錆協会編．防錆技術学校教科書基礎過程，2014年4月，p142～143
- 11) 一般社団法人日本防錆協会編．防錆技術学校教科書基礎過程，2014年4月，p67～72
- 12) 腐食防食協会編．腐食防食ハンドブック，2000，p69～p74

# 新規レアメタルフリー化合物太陽電池に関する研究

機械・金属材料担当 佐々木 宗生  
安田 吉伸

次世代化合物太陽電池として期待される  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  太陽電池の樹脂フィルム上への光吸収層形成技術について検討をおこなった。樹脂フィルムの劣化を最小限に抑え、低温で形成する技術として中性めっき浴による合金層形成と電気化学的硫化法を見出した。樹脂フィルム上および酸化物導電膜に  $\text{Cu-Zn-Sn-S}$  合金層を形成する方法を見出し、次世代化合物太陽電池の新規形成方法を見出した。

## 1. はじめに

太陽光発電は、有効な自然エネルギーとして最も研究開発・普及が進んでいるエネルギー源である。安定な電源供給源の確保の筆頭として改めて注目されており、メガソーラーの設置など滋賀県内でも新しい取り組みが実施されている。

本研究で扱う太陽電池は、国のロードマップで2030年には発電コスト7円/kWhを目指すことが示されている<sup>1)</sup>。しかし現在主流のSi系太陽電池は原料の高騰、高い製造費のため大幅なコストダウンは不可能であり、発電効率も理論限界に近づいており、高コストに見合う性能を発揮することはできない。次世代太陽電池として期待されている  $\text{Cu-In-Ga-Se}$  (CIGS) 系化合物太陽電池も希少金属や有害元素を含んでおり、省資源・低環境負荷の点から問題が多い。

琵琶湖の南部から東北部にかけて多くの太陽電池関連企業が集積している。琵琶湖を有する滋賀県では、環境問題に熱心に取り組んでいる県として、「滋賀県再生可能エネルギー振興戦略プラン」、「びわ湖環境ビジネスメッセ」、「電池産業支援拠点形成事業」など産業分野での環境関連産業の支援誘致・育成に取り組んでいる。とくに「地産地消型」エネルギー社会の創造（地産地消型スマートグリッドシステムの研究開発の推進）には重点的に取り組んでいる。この取り組みにおいても

太陽光発電の普及は重要な課題となっている。またロードマップを達成するためには設置場所など用途拡大が必須である。

本研究では、比較的安価な原料と製造装置で生産が可能なめっき技術を用いた光吸収層形成技術を開発する。原料として  $\text{Cu}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Sn}$ 、 $\text{S}$  と比較的地球上に多く存在するものを用いることから省資源の点からも有意な方法となる。また本研究が着目するフィルム化技術は太陽電池を建築材料や自動車部材に拡大することが可能であり、国のロードマップの達成に寄与することができる。また樹脂フィルムの新規用途を模索している滋賀県内のフィルム関連企業の新規事業開拓と活性化に寄与することが可能となる。

本年度は、化合物太陽電池  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  のめっき技術の開発および硫化技術について検討をおこなった。

## 2. 実験

### 2. 1 $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 化合物太陽電池

本研究では、次世代太陽電池として期待される  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) 光吸収層を対象とする。CZTSは図1に示すようにジंकブレンド構造、ケステライト構造、スタナイト構造を持つ半導体である。バンドギャップが1.5eVの直接遷移型半導体であり、遷移型、バンドギャップともに太陽電池に適

している。また Cu-In-Ga-Se (CIGS) 系化合物太陽電池と異なり、レアメタルを用いないことから次世代太陽電池の最有力候補として研究が進められている。

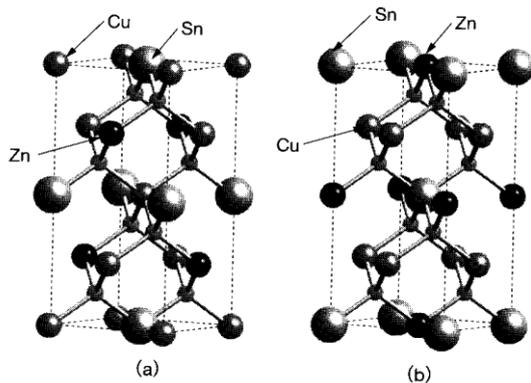


図1 CZTS の結晶構造<sup>2)</sup>

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

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

## 2. 2 Cu-Zn-Sn (CZT) めっき

CZTS 光吸収層の前駆層として、CZT のめっきを検討した。基板には、インジウムスズ酸化物薄膜 (ITO) /ポリエチレンテレフタレート (PET) フィルムとステンレス (SUS304) フィルムを用いた。めっき浴は表 1 の条件で調製した。めっきとしては、Cu、Sn、Zn を積層に析出させる積層法と合金として析出させる合金層について検討した。基板として樹脂フィルムを用いるため、めっき浴は中性 (pH7~8) 付近となるように調整した。

表 1 で示すめっき浴を用いて、前駆層の析出を行った。めっき条件を表 2 に示す。

表 1 CZT 前駆層のめっき浴調整条件

金属源	銅	ピロリン酸銅 または 硫酸銅
	亜鉛	硫酸亜鉛
	錫	塩化スズ
	Cu:Zn:Sn	2:1~2:1~10
錯化剤	ポリリン酸塩	
pH 値	7~8	
添加剤	1~3ml/l	

表 2 CZT 前駆層のめっき条件

作用極	SUS304 フィルム ITO/PET フィルム
参照電極	Ag/AgCl ダブルジャンクション
対極	Pt
電位	-0.8~-1.9V (VS Ag/AgCl)
温度	25°C
めっき時間	30~60 分

積層及び合金析出させる前に、それぞれの金属単体での分極測定を行うことにより各金属の析出電位を決定した。

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

めっき後、循環式乾燥機にて大気中 150~200°C で 1 時間の後熱処理を行った。

## 2. 3 Cu-Zn-Sn (CZT) 層の硫化

2. 2 で析出しためっきの硫化条件を表 3 に示す。硫化方法として浸漬のみと電気化学的に導入する 2 種類の方法について検討した。

浸漬硫化は、表 3 の電解液に浸漬のみ、電気化学的硫化は電解液に浸漬後、めっきと同じくポテンショ・ガルバナスタット (北斗電工株式会社 HZ-7000 およびブースター HZAP1230) を用い

定電圧を印加することにより行った。

硫化処理後、循環式乾燥機にて大気中 150°C で 2 時間処理を行った。

表 3 CZT の硫化条件

電解液濃度	硫化ナトリウム (Na <sub>2</sub> S · 9H <sub>2</sub> O) 0.04mol/l
pH	12
作用極	CZT/PET、CZT/SUS
参照極	Ag/AgCl
対極	Pt
電位	-2.0V (VS Ag/AgCl)
温度	25°C
硫化時間	浸漬硫化 3 週間 電気化学 15min

## 2. 4 Cu-Zn-Sn-S (CZTS) 層の評価

めっきおよび硫化後、蛍光 X 線分析 (日本電子株式会社 JSX-3202EV) および X 線回折 (株式会社リガク、RINT-2200V/PC) による評価を実施した。

## 3. 結果および考察

合金めっきおよび積層めっきを実施するに際し、事前に分極測定から Cu、Sn、Zn の析出電位を求めた。その結果、銅の析出電位を -0.95V、Sn、Zn の析出電位をそれぞれ -1.2V、-1.6V とした。積層めっきの場合は Cu、Sn、Zn それぞれの電位を上記電位、合金めっきの場合、Zn が十分析出するように電位を -1.6V 以上とした。

積層めっきした CZT 前駆層の外観図を図 2 に示す。このときのめっき浴は Cu 0.02M (ピロリン酸銅)、Sn 0.01M (塩化スズ)、Zn 0.01M (硫酸亜鉛)、錯化剤 0.18M であった。めっき時間はそれぞれ 30 分とした。図 2 より均一にめっきされていることがわかる。この時の蛍光 X 線分析結果を図 3 に示す。Cu、Zn、Sn の各元素が十分存在することがわかる。



図 2 CZT 前駆層の積層めっき外観図

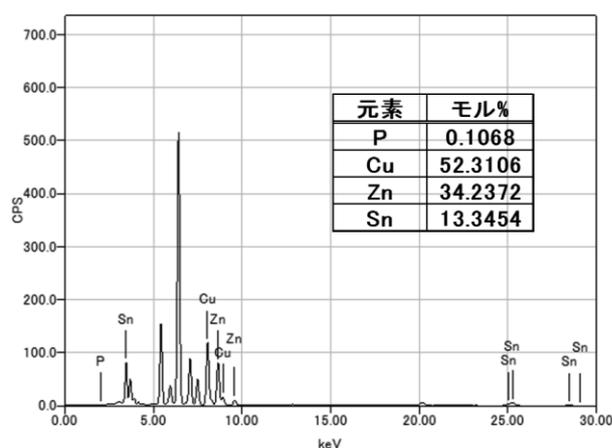


図 3 CZT 積層前駆層の蛍光 X 線スペクトル

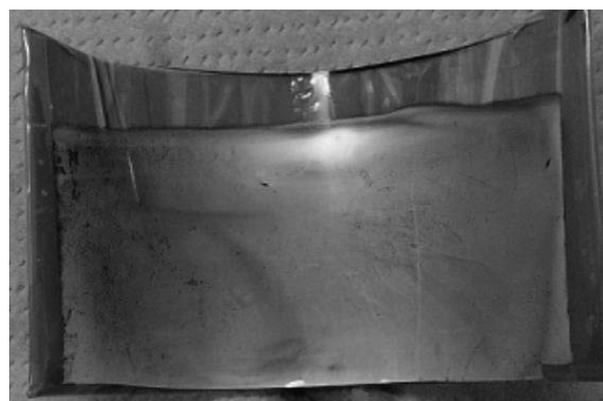


図 4 CZT 合金前駆層の外観図

次に、CZT 前駆層の合金めっき時の外観図を図 4 に示す。この時のめっき浴は、Cu 0.02M (ピロリン酸銅)、Sn 0.01M (塩化スズ)、Zn 0.02M (硫酸亜鉛)、錯化剤 0.18M であった。めっき時間は 30 分とした。合金めっきにおいても均一にめっきされていることがわかる。

上記 CZT 合金めっき前駆層の蛍光 X 線分析結果を図 5 に示す。

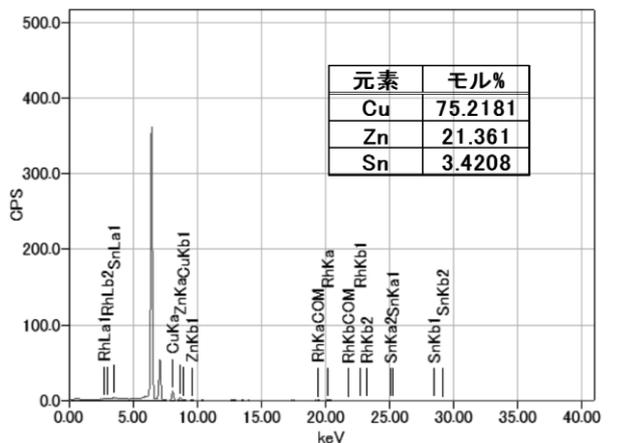


図 5 CZT 合金前駆層の蛍光 X 線スペクトル

図 5 より、Cu、Zn は十分な析出量を得られたが、Sn に関しては CZTS 化合物太陽電池に必要な析出量を得ることができなかった。浴中の Sn 濃度が低いため、他の元素と比較して析出量が少なくなってしまうこと、錯化剤により錯体化され、析出電位が高くなり本実験で用いた析出電位 -1.6V では十分に析出するに至らなかったことが

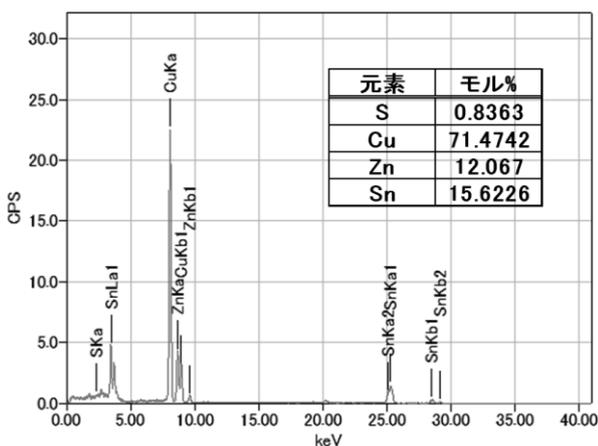


図 6 合金前駆体層の浸漬硫化試料の蛍光 X 線スペクトル

原因と考えられる。これらを解決するために、Sn 濃度の増加と析出電位の増加が必要となる。本実験では電源の容量が小さかったため、-1.6V までしか電位を変えることができないため、次年度以

降電位を増加させて試験を行う必要がある。

次に CZT 積層前駆体および CZT 合金前駆体の浸漬硫化と電気化学的硫化の蛍光 X 線分析結果を示す。図 6 に合金前駆体の浸漬硫化、図 7 に積層前駆体の電気化学的硫化、図 8 に合金前駆体の電気化学的硫化の結果を示す。

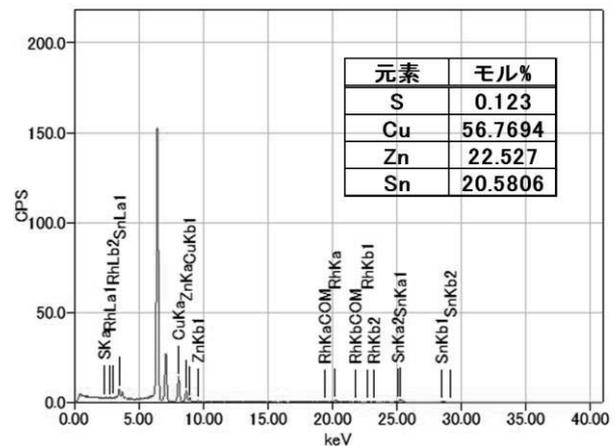


図 7 積層前駆体の電気化学的硫化試料の蛍光 X 線スペクトル

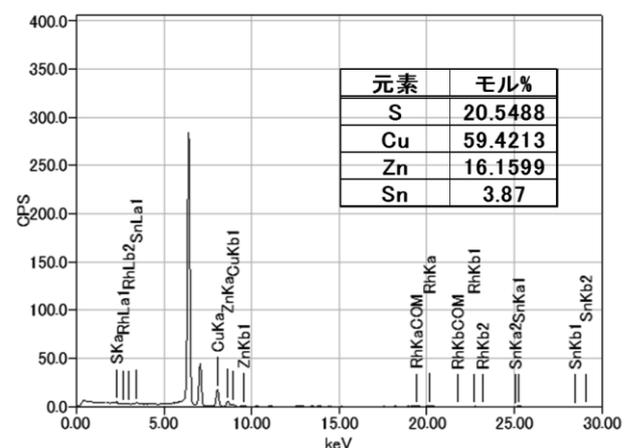


図 8 合金前駆体の電気化学的硫化試料の蛍光 X 線スペクトル

図 6 に示す通り、浸漬硫化では前駆層の硫化が進まないことがわかる。また図 7 および 8 に示す通り、電気化学的硫化では合金前駆体で硫黄の導入量が積層前駆体の導入量の約 200 倍であった。浸漬硫化では電解液中の硫黄が前駆層表面では十分に前駆層内に拡散できないこと、積層前駆体では析出電位の関係で Zn が最表面に存在し、表面

酸化のために硫黄イオンが導入しづらいことが導入量の差異につながったと考えられる。

このことから、室温付近での CZTS 光吸収層の作製には合金めっきと電気化学的硫化の組み合わせが適していることがわかった。

#### 4. まとめ

本年度の研究において、従来と比較して低温での CZTS 光吸収層の形成には合金めっきおよび電気化学的硫化の組み合わせが適していることを見出した。本研究により、樹脂フィルム上にレアメタルフリーである CZTS 光吸収層を低劣化で形成することを可能とした。

本研究において合金めっきでの Sn の量が化学両論的な量まで形成できていない。Sn の濃度および析出電位の設定を変更することによりこの問題は解決できると考えられる。また硫化に関しても化学両論比の半分の導入量となっている。硫化時間を延ばすことにより導入量が増えることが判明しているため、今後硫化時間と導入量の関係を明確にする必要がある。

#### 謝辞

本研究は、平成 26 年度 JST 研究成果展開事業（スーパークラスタープログラム）滋賀サテライトにより実施した。感謝いたします。

#### 付記

本研究の蛍光 X 線分析には公益財団法人 JKA 補助（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た。

#### 文献

- 1) 国立研究開発法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構. 太陽光発電開発戦略 (NEDO PV Challenges), 2014
- 2) 市村正也. 太陽電池入門. オーム社, 2012, p121
- 3) 中田時夫. CIGS 太陽電池の基礎技術. 日刊工業新聞社, 2010, p101-112
- 4) E. M. Mkawi, et al.. Int. J. Electrochem. Sci.. 8, 2013, 359-368
- 5) Y. YEH, et al., Chalcogenide Letters Vol. 10. No.12, 2013, p565-571
- 6) A.Ennaoui, et al., Thin Solid Films 517, 2009, p2511-2514

# 平成26年度 研究報告書

発行日：平成27年(2015年)7月  
編集兼発行：滋賀県東北部工業技術センター  
印刷：(株)ヒコハン

■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