

平成 29 年度  
自動車軽量化に資するものづくり  
基盤技術データベース構築事業

成果報告書

協力機関名

地方独立行政法人青森県産業技術センター  
秋田県産業技術センター  
宮城県産業技術総合センター  
山形県工業技術センター  
福島県ハイテクプラザ

東 北 経 済 産 業 局

委託先：地方独立行政法人 岩手県工業技術センター



## 1. 調査の目的、内容

自動車産業は、国内製品出荷額の約2割を占め、我が国の牽引産業の一つとなっており、東北地域においても自動車関連分野の集積が多く図られている。

一方、地域のサポーティングインダストリーを担う企業（以下、「地域サポイン企業」）の国際競争力強化には、提案力・開発力・技術力の向上が重要なファクターである。これらに迅速に対応するためには、基盤的データの蓄積と効率的な活用が課題となっている。

そこで、東北地域における地域サポイン企業の支援と国際競争力の強化を目的とし、東北6県公設試が連携し、次世代ものづくりにおいて必要とされる基盤技術や加工技術、新材料の特性等について先行的な技術調査、データ収集を行い、この調査結果を公開することで地域サポイン企業の開発力、技術力の早期向上だけでなく、自動車産業を始めとする地域産業の活性化と雇用の拡充が図られる。

本調査においては、自動車軽量化部材として需要が拡大しているアルミニウム合金及び鉄とアルミニウム合金の異種材接合に関する調査、ならびに軽量化の新材料として着目されているナノセルロース材料（以下NCという。）の特性や加工性について調査を進める。

## 2. 調査の概要

東北地域の6県公設試によるコンソーシアムを形成し、各地域において課題となる材料、技術についてテーマを掲げ調査を行う。調査にあたっては、6県による連携のほか、東北経済産業局とも連携し効率的に実施する。

特に、東北地域の自動車産業はコンパクトカーの生産が主軸となっており、素材から軽量化を推し進めることが必須であることから自動車軽量化材として需要が高いアルミニウム合金について調査を行う。また、今後、軽量化材への利用が注目されているNCについてその基礎特性や地域で応用可能な出口用途に係る加工性について調査する。

調査結果については、東北地域の企業へデータを開示するとともに各県公設試における技術相談、企業支援の一助とする。また、東北域内公設試間の連携を強め、各公設試の強みを活かすことで東北域内の企業支援を円滑に進める。

各県におけるテーマおよび調査内容、配置担当者は以下のとおりとする。

### 2-1. 自動車軽量化材に関する調査

#### <青森県>

□テーマ：「溶融接合界面の金属間化合物の構造に関する調査」

□調査の目的

鉄系材にアルミニウム材を組み合わせるマルチマテリアル化は自動車の軽量化技術として注目されている。一方、これらを溶融接合すると接合界面に金属間化合物（以下 IMC とする。）が生成する。多くの Fe-Al 系 IMC は脆いため、接合強度は生成された IMC 層の厚さと組成に大きく影響を受ける。そこで、異種金属接合部材の機能向上のため、界面 IMC 層の構造等を調査する。

□調査の内容

鉄とアルミニウム合金の接合用に近年開発された溶接ワイヤを用い、鉄系材料とアルミニウム接合継手の界面構造を明らかにするため、電子顕微鏡や X 線回折等による界面反応層厚さや IMC 等の組成、結晶構造等のデータを調査する。

□調査の方法

電子顕微鏡、X 線回折等による反応層の組成、結晶構造の分析・調査

□担当者

（地独）青森県産業技術センター 機械システム部 佐々木 正司、加藤 大樹

#### <岩手県>

□テーマ：「減圧凝固試験の試験条件に関する調査」

□調査の目的

減圧凝固試験は、アルミニウム合金の炉前水素量評価法として広く利用されている。しかし、その試験条件が評価に及ぼす影響に関する報告が少ない。このことから、減圧凝固

試験による水素量評価の精度向上を目的とし、減圧凝固試験の試験条件等試験方法について調査する。

□調査の内容

減圧凝固試験時における試験圧力を変化させ、その時のポロシティ（空孔）発生形態についてデータを採取し、最適な試験圧力を調査する。

□調査の方法

溶湯中の水素量、介在物量を変化させた溶湯を試験装置の真空チャンバ内で減圧し、その際の真空チャンバ内試験圧力、溶湯温度および凝固過程における冷却速度を測定する。これらの結果から最適な試験圧力を調査する。

□担当者

（地独）岩手県工業技術センター 素形材技術部 岩清水 康二、高川 貴仁

### <宮城県>

□テーマ：「アルミニウム合金の超音波探傷に関する調査」

□調査の目的

自動車の軽量化に重要な材料であるアルミニウム鋳造合金の欠陥を非破壊で検査する手法のひとつとして、超音波探傷が挙げられる。しかしながら、超音波の伝播は材料の組織状態により変化することから、各種合金や組織改良材の添加により探傷結果の解析に影響を及ぼす可能性がある。そこで、アルミニウム鋳造合金に超音波探傷を適用する際の基礎データの取得を行う。

□調査の内容

代表的な市販アルミニウム鋳造合金およびその改質材について音速、減衰率、金属組織等の超音波特性を取得する。

□調査の方法

アルミニウム合金鋳造品に疑似的な欠陥を発生させ、超音波探傷による欠陥解析を行う。

□担当者

宮城県産業技術総合センター 材料開発・分析技術部 内海 宏和、氏家 博輝

### <山形県>

□テーマ：「金型鋳造条件の違いがAC7Aの組織や機械的性質に与える影響に関する調査」

□調査の目的

自動車の軽量化に寄与する材料として鋳造用アルミニウム合金がある。その中でAC7A（Al-Mg系合金鋳物）は、耐食性や鋳放しでの機械的特性が優れるとされるが、鋳造性に劣り品質の安定化が大きな課題となる材料である。そこで、金型鋳造した場合の鋳造条件の違いがAC7Aの組織や機械的性質に与える影響について調査する。

□調査の内容

鑄造条件として、鑄込温度、脱ガス処理の有無、微細化剤添加の有無を変化させ、金属組織及び機械的性質（硬さ、引張強さ、伸び等）に与える影響について調査する。

□調査の方法

溶解により作成した試験片の組織観察や引張試験およびその解析を行う。

□担当者

山形県工業技術センター 精密機械金属技術部 齋藤 壱実

## <福島県>

□テーマ：「アルミ鑄造における微量成分が及ぼす組織変化と欠陥の関係に関する調査」

□調査の目的

アルミニウム合金は、鉄鋼に比べ組織観察に必要な研磨やエッチングの条件が多岐にわたる。このため、研磨条件および腐食液や腐食時間といったエッチング条件を整備し、各種製造条件で得られる金属組織の観察結果をデータベース化し、広く企業に利用してもらうことを目的に調査を行う。

□調査の内容

種々の JIS アルミニウム合金における組織形態の傾向を明らかにするとともに、本データベースを活用するため、画像処理などを用いた組織評価手法の確立を目指す。

□調査の方法

合金種の違いによる金属組織を観察や分析による調査

□担当者

福島県ハイテクプラザ 技術開発部 工業材料科 矢内 誠人、西村 将志

## 2-2. ナノセルローズ材料に関する調査

### 2-2-1. 各県共通テーマ

□テーマ「ナノセルローズの基礎物性に関する調査」

□調査の目的

現在、国内では数社のナノセルローズ（NC）メーカーから様々な種類の NC が市販されている。NC はプラスチック等の異種材料と複合させて用いられることが多いが、地域企業では適した NC 選定のための指標および知見が少ないために、NC の活用方法に困っているという声が多い。そこで、種類の異なる NC の基礎的特性をデータベース化し情報開示することにより、地域企業における NC 活用の一助とすることを目的に調査を行う。

□調査の内容

市販されている NC の中で、セルローズ繊維の処理方法、解繊度、繊維径、繊維長等の物性の異なる 4 種類以上の NC 材を用い、各 NC の種類による材料形態および水や有機溶媒への分散性の違い、既存技術を用いた NC 表面の疎水化について調査した結果を整理する。

□調査の方法

各種 NC の SEM 観察・粘度測定を実施する。

## 2-2-2. 各県個別テーマ

### <青森県>

□テーマ：「ナノセルロースの親水性複合材料としての応用に関する調査」

□調査の目的

地域企業における NC の親水性複合材料としての適用可能性を検討することを目的に調査を行う。

□調査の内容

各種 NC をハイドロゲル等の親水性素材へ添加した試験片を作製し、得られた親水性複合材料の機械的特性について評価を行い、既存材料と比較する。

□調査の方法

各種親水性複合材料試験片の作製および試験片の引張試験を行う。

□担当者

(地独) 青森県産業技術センター 工業総合研究所 新エネルギー技術部 葛西 裕

### <秋田県>

□テーマ：「ナノセルロースの複合材料の成形加工性、軽量化、力学特性に関する調査」

□調査の目的

地域企業における NC の超臨界発泡射出成形による熱可塑性樹脂との複合材料としての適用可能性を検討することを目的に調査を行う。

□調査の内容

各種 NC を混練した熱可塑性樹脂複合材料を用いた超臨界発泡射出成形による試験片を作製し、得られた成形試験片の機械的特性や NC の分散性について評価を行い、既存材料と比較する。

□調査の方法

超臨界発泡射出成形による各種試験片の作製および試験片の引張試験や X 線 CT 観察を行う。

□担当者

秋田県産業技術センター 素形材プロセス開発部 工藤 素、野辺 理恵

### <岩手県>

□テーマ：「ナノセルロースの水性塗料への応用に関する調査」

□調査の目的

地域企業における NC の水性塗料への適用可能性を検討することを目的に調査を行う。

□調査の内容

各種 NC を水性塗料へ配合した試験塗料を作製し、NC の種類や配合プロセスが塗料の液だれ性、塗膜の表面外観、機械的特性、NC の分散性等へ与える影響について評価を行い、既存材料と比較する。

□調査の方法

各種試験塗料・塗膜の作製および外観観察、塗膜の力学特性試験、SEM 観察等を行う。

□担当者

(地独) 岩手県工業技術センター 機能表面技術部 樋澤 健太、佐々木 麗

### <宮城県>

□テーマ：「ナノセルロースの複合材料の各種成形加工性に関する調査」

□調査の目的

地域企業における NC の各種成形加工法による熱可塑性樹脂との複合材料としての適用可能性を検討することを目的に調査を行う。

□調査の内容

各種 NC を混練した熱可塑性樹脂複合材料やゴムを用いた射出成形による試験片や、フィルムキャスト成形による試験片を作製し、得られた成形試験片の物理／化学特性評価、NC の分散性、力学特性等の特性について評価を行い、既存材料と比較する。

□調査の方法

各種成形方法による試験片の作製および試験片の引張試験や内部構造観察を行う。

□担当者

宮城県産業技術総合センター 材料開発・分析技術部 佐藤 勲征

これら各公設試からの調査結果をデータとして取りまとめ、自動車軽量化に取り組む地域サポイン企業へ開示することで東北地域における技術力向上を目指す。

また、自動車軽量化の新材料として期待が高いNCの基盤的データを地域サポイン企業に情報公開することで新材料および新技術への技術確立の迅速化に寄与できる。



## 2-3. 実施体制・役割分担

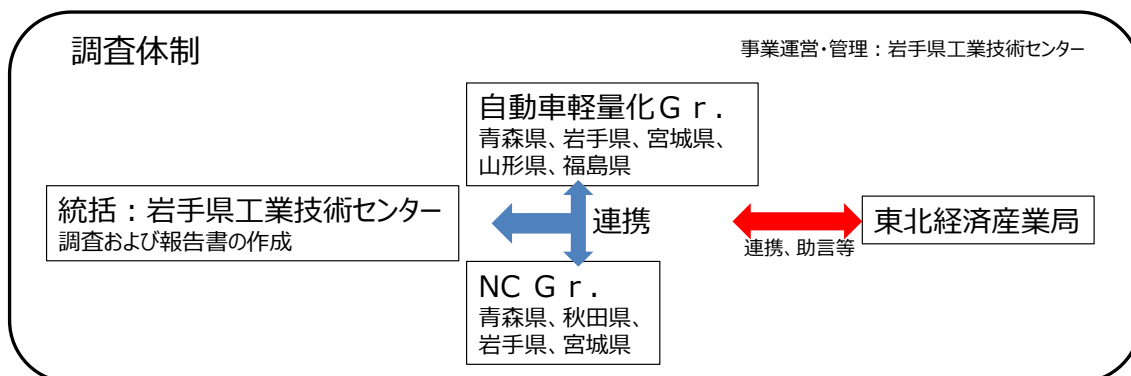
### ・役割分担

事業統括：本調査事業の全体の統括および経理に関する統括（岩手県工業技術センター）

調査員：本事業における調査項目についての調査とその報告書作成（岩手県工業技術センター）

専門家：調査項目の各テーマに対して調査と報告を行う（東北6県公設試担当者）

### ・事業体制スキーム



### 3. 調査結果

## 鉄とアルミニウム合金の溶融接合界面の 金属間化合物の構造に関する調査

(地独)青森県産業技術センター八戸地域研究所 加藤 大樹、佐々木 正司

### 1. 緒言

自動車業界では、CO<sub>2</sub> 排出量削減や燃費向上を目的として車体の軽量化が進められており、鉄系材料の一部をアルミニウム等の軽量材料で代替するマルチマテリアル化が注目されている。そのため、鉄系材料とアルミニウム等の異種金属接合技術の重要性が増している。

金属の接合方法は主に機械的接合と冶金学的接合に大別される。MIG 溶接等の溶融接合に代表される冶金学的接合は継手構造が単純であり、軽量化の観点では機械的接合より有利である。一方で、鉄

とアルミニウムの冶金学的接合では、接合界面に Fe-Al 系金属間化合物 (IMC) が生成する。Fe-Al 系 IMC には Fe<sub>3</sub>Al、FeAl、FeAl<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>、FeAl<sub>3</sub> 等の種類があり (図 1)<sup>1)</sup>、Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>、FeAl<sub>3</sub> は特に脆性的である<sup>2)</sup>。そのため、実用化に当たっては接合界面の状態を適切に評価する必要がある。

このことについて今回は、近年発売開始された IMC の生成を抑制できると謳われている新製品の MIG 溶接ワイヤに着目した。これまでデータが皆無であったステンレス (SUS304) とアルミニウム合金 (A5052) の組合せの MIG 溶接について、新製品ワイヤを使用して異種金属接合継手を作製し、接合界面における IMC の状態を調査した。

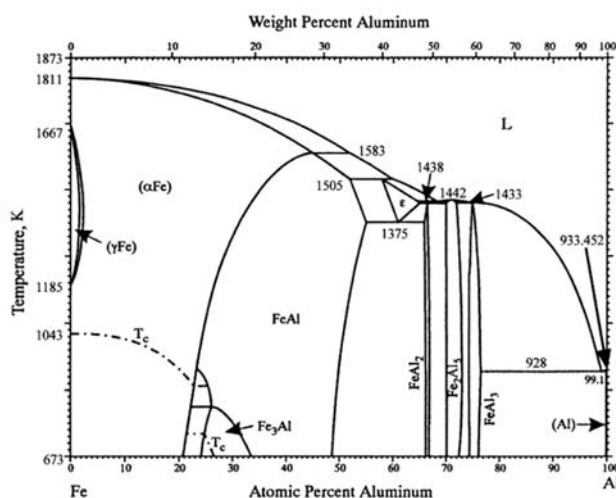


図 1 Fe-Al 二元系状態図<sup>1)</sup>

### 2. 実験方法

供試材は、鉄系材料として板厚 3 mm のオーステナイト系ステンレス ((SUS304、 Fe-18Cr-8Ni)、アルミニウムとして板厚 0.8 mm のアルミニウム合金 (A5052、Al-2.5Mg) を使用した。また、継手形状は図 2 に示すとおり、アルミニウムを上とする重ね継手とした。

溶接材料には Al を主成分とするフラックス入りワイヤ Alu

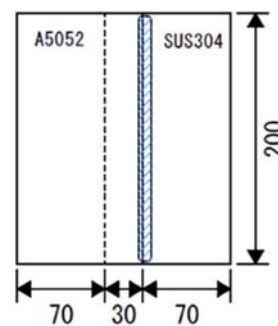


図 2 溶接継手形

S4M  $\phi$  1.2 mm (ナイス株) を使用した。この溶接ワイヤは 2014 年に発売開始されたもので、アルミニウムと鉄の異種金属溶接において、IMC の生成を抑制すると言われている。また、シールドガスとして Ar を使用し、交流パルス MIG 溶接機 DW-300+ (株ダイヘン) にて溶接電流 80A、溶接電圧 16V の条件でストリングアビードの 1 パス溶接を行った。このとき、IMC の生成を抑制するため、両母材を溶かし合わせるのではなく、アルミニウム母材のみを溶融させて接合している。その後、作製した継手を溶接ビードと垂直方向に切断、研磨した断面について走査型電子顕微鏡 (SEM) による観察、X 線回折装置 (XRD) による構造解析、および透過型電子顕微鏡 (TEM) とエネルギー分散型 X 線分析装置 (EDS) を使用した組成の定量分析を実施した。また、継手の引張試験を行い、機械強度の面からも考察を加えた。

### 3. 結果

#### 3-1. SEM 観察

図 3 に SEM による観察画像を示す。反応層の厚さは薄いところで約  $1\mu\text{m}$ 、厚いところでは  $4\mu\text{m}$  を超える箇所もあった。反応層とステンレスの界面は直線的である一方、反応層とアルミニウムの界面は凹凸が激しい。接合中は液相/固相の界面となっているため、液相のアルミニウム側に反応層が生成、成長したものと考えられる。

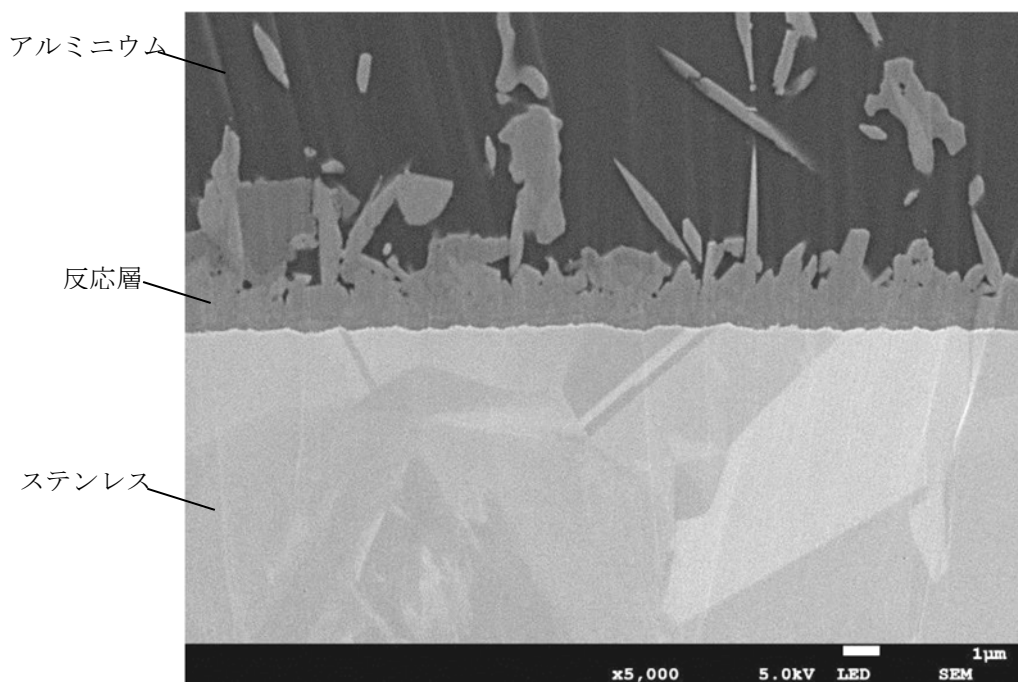


図 3 接合界面の SEM 観察画像

### 3-2. XRD 分析

次に、反応層の結晶構造を調査するため、XRD による分析を試みた。接合界面の X 線回折図を図 4 に示す。このとき、 $\phi 1$  mm のコリメータを使用しているため、X 線の照射範囲が反応層厚さを

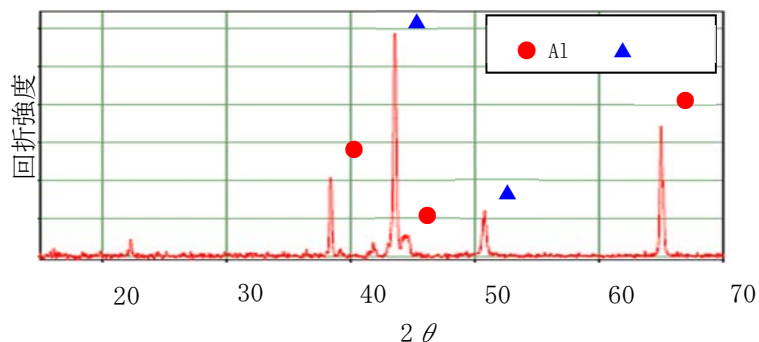


図 4 接合界面の X 線回折図形

大きく超えることから、反応層の周りの母材に由来するピークが強く現れ、IMC を示すピークは判別できなかった。

### 3-3. 定量分析

定量分析には(地独)神奈川県立産業技術総合研究所が保有する TEM (株トプコンテクノハウス製) および EDS (サーモフィッシャーサイエンティフィック製) を使用した。サンプルは熱応力および加工変質の影響を避けるため、イオンミリング装置および集束イオンビーム (FIB) 装置を使用して加工した (図 5)。TEM-EDS による分析を行う点は 3 箇所とし、ステンレス/反応層界面から離れた位置から順に Area 1、Area 2、Area 3 とした (図 6)。アルミニウムおよびステンレスの主な組成である Al、Fe、Cr、および Ni の 4 元素について定量分析を行った結果を表 1 に、両母材の主成分である Al および Fe のみの定量結果を表 2 にそれぞれ示す。表 1 を見ると、ステンレス母材に近いほど Al 量が少なく、Fe、Ni、Cr が多い組成になっている。Fe に対する Cr、Ni の反応層中の存在比はステンレス母材中と比較して小さい。なお、Al と Fe のみに注目すると、表 3 に示すように 3 測定点とも存在比はおおよそ 8 : 2 (原子数の比率) となることが分かる。この組成比のとき、Al-Fe 二元系平衡状態図では Al+FeAl<sub>3</sub> の二相混合組織となる (図 1)。

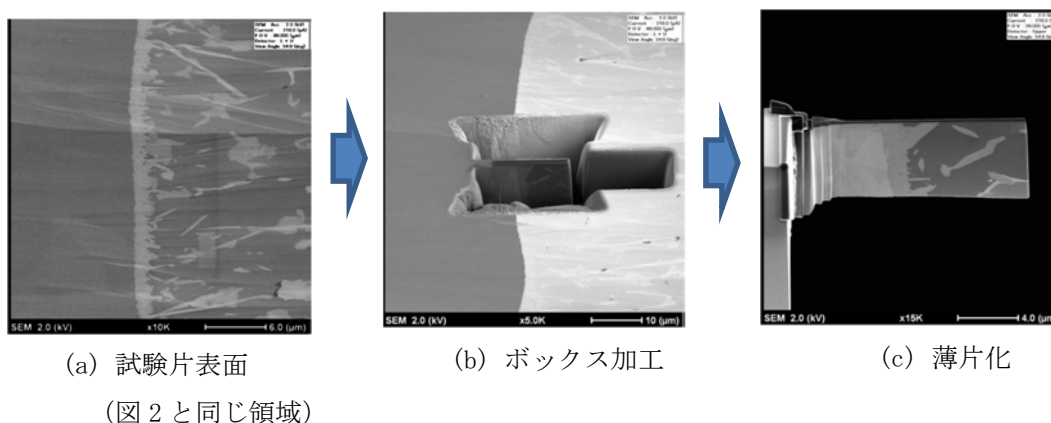


図 5 FIB による試験片作製

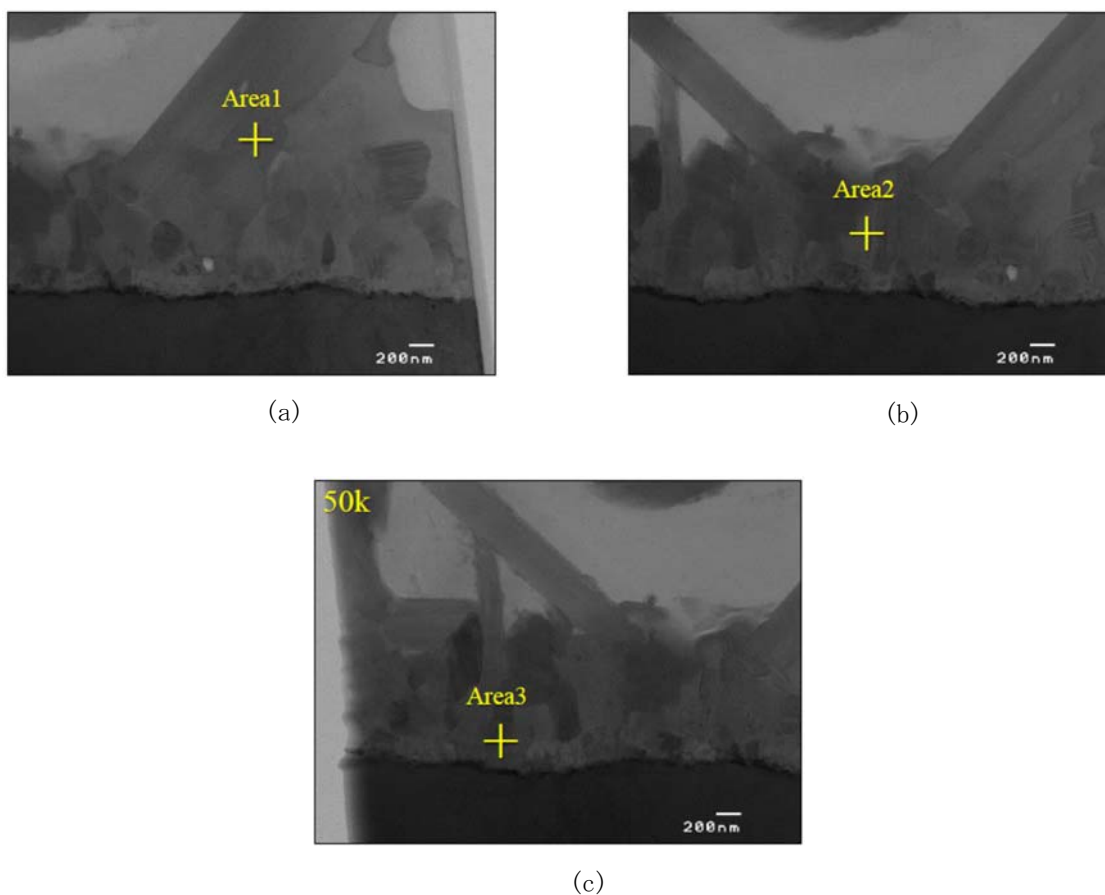


図6 接合界面のTEM観察画像

表1 反応層の組成比 [at%]  
(Al、Fe、Cr、Ni)

	Area 1	Area 2	Area 3
Al	78.9	77.1	74.8
Fe	18.5	17.6	19.2
Cr	1.8	4.1	4.2
Ni	0.8	1.2	1.8

表2 反応層の組成比 [at%]  
(Al、Fe)

	Area 1	Area 2	Area 3
Al	81	81	80
Fe	19	19	20

これにより、反応層は Al と  $\text{FeAl}_3$  の混合となっている可能性があるので、次に電子線回折により同定を試みた。

### 3-4. 電子線回折

図3に示す Area1、Area2、Area3 の3箇所の構造について、半径  $3 \times 10^{-4}$  mm の範囲で

電子線回折を行い、回折図形の解析を試みた。図7、図8、および図9に制限視野回折で得られた回折図形を示す。これらの回折図形から面間隔  $d$  を計算し、Al、SUS304、および想定される化合物の JCPDS カード情報との比較を行ったが、合致する物質は無かった。

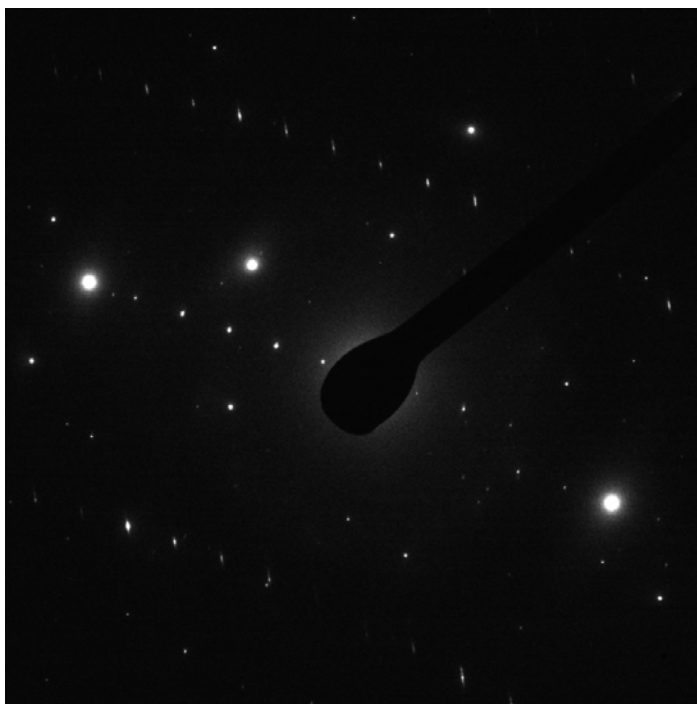


図7 反応層の回折図形 (Area 1)

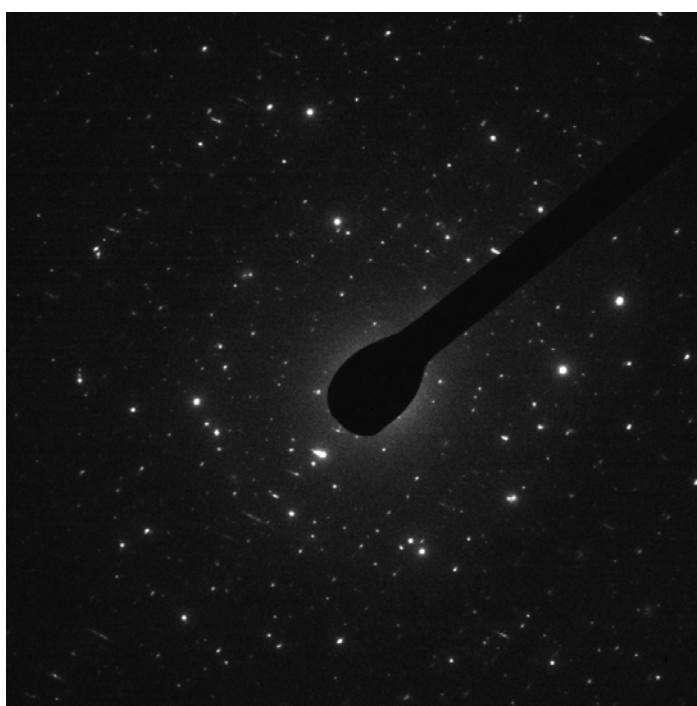


図8 反応層の回折図形 (Area 2)

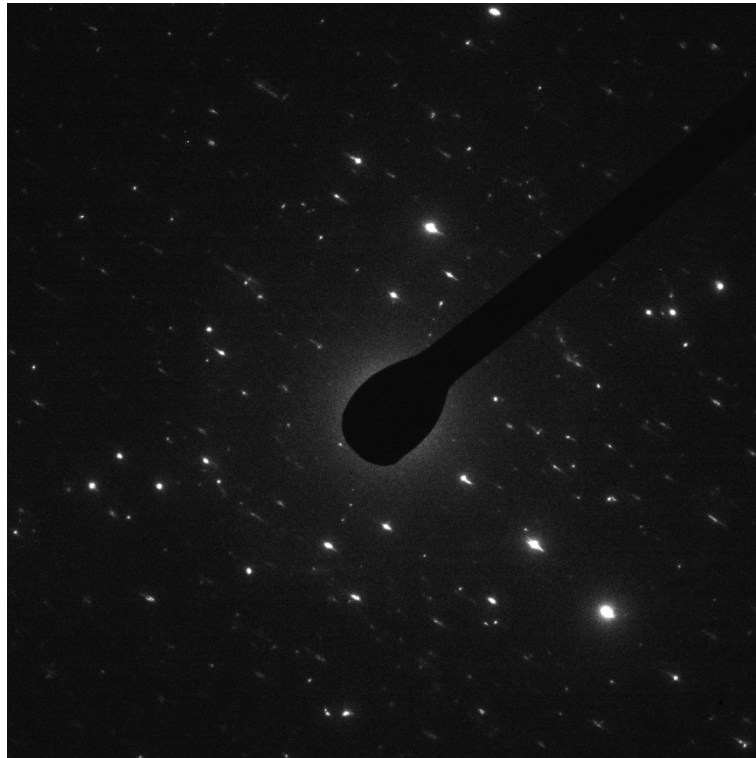


図9 反応層の回折図形 (Area 3)

さまざまな手法による鉄-アルミニウム異種金属接合では、 $\text{FeAl}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ 等の IMC が形成されることが報告されている<sup>3)</sup>が、今回の結果はそのいずれとも合致せず、定量分析で示唆された  $\text{Al} + \text{FeAl}_3$  の混合組織とも異なっていた。ラウエ斑点がリング状になっていないこともあり、完全な多結晶になっていないことから、撮影範囲内ではきれいな多結晶になっていなかった可能性がある。

### 3-5. 引張せん断試験

反応層の構造は同定できなかつたが、継手の引張試験をしたとき、接合界面を起点として破断した場合は反応層に過剰な IMC が生成されていると言える。そこで、作製した継手を幅 20 mm で切断し、引張せん断試験を行ったところ、継手の最大引張せん断荷重は 2.98 kN であった。これは、元のアルミニウム母材の最大引張荷重



図10 引張せん断試験における破断

4. 10 kN (205 MPa) の 73 %に相当する。図 10 に示すようにアルミニウム母材の熱影響部で破断が生じており、接合界面の反応層が破壊の起点にならないことを確認した。IMC に由来する破壊が発生しなかったため、今回使用した材料、ワイヤの組合せでは従来報告されているような脆い IMC の生成量は少ないと考えられる。

#### 4. 結言

SUS304 および A5052 の異種金属接合継手について、以下の結果が得られた。

- ① SEM による観察の結果、接合界面には厚さ約 4  $\mu\text{m}$  の界面反応層が形成されていた。
- ② TEM-EDS による定量分析によると、Fe と Al の原子比はおおよそ 2 : 8 であった。このとき、Fe-Al 二元系平衡状態図上では Al + FeAl<sub>3</sub> の構造をとる。
- ③ TEM による電子線回折および XRD 分析からは、反応層の構造を同定することはできなかった。
- ④ 継手の引張せん断試験を行ったところ、母材での破断となり接合界面での剥がれは生じなかった。

#### 5. 参考文献

- 1) H. Okamoto : phase Diagrams of Binary Iron Alloys、ASMInternational (1993)、p. 12-28
- 2) 泰山正則 他 : 溶接学会論文集、14(2) (1996)、p. 314-320
- 3) 安井利明 他 : 溶接学会論文集、25(3) (2007)、p. 426-430



# 減圧凝固試験の試験条件に関する調査

(地独) 岩手県工業技術センター

岩清水 康二、高川 貫仁、黒須 信吾、池 浩之

## 1. 諸言

鋳造におけるアルミニウム合金は、高靱性、高耐食の特徴から Al-Mg 系合金の需要が拡大している。Al-Mg 系合金は、一般的に広く使用されている Al-Si 系合金と比較し、溶解時、大気との接触により溶湯中に酸化物の生成や水素ガスを吸収しやすい。このことから、溶解後の脱ガス、脱滓処理と溶解後の溶湯評価による安定した溶湯管理が重要である。

一方でアルミニウム合金溶湯の炉前評価は、介在物測定法として K モールド試験<sup>1)</sup>、溶湯中の水素量評価法として減圧凝固試験<sup>2)</sup>が広く利用されている。

K モールド試験は、板状の試験片を作成後、ハンマ等で板状試験片を破断させ、破断面に発生している介在物を 10 倍ルーペで観察、介在物数を測定し、結果を K 値で表す。

減圧凝固試験は、溶湯を専用カップに採取し、真空チャンバ内にて減圧下で凝固させ、溶湯中のガスをポロシティとして発生させる。評価は、凝固後の試験片の膨らみ方や試験片を垂直方向に切断し、内部に発生したポロシティ量を目視で評価する。炉前で簡便に評価できることから鋳造現場で広く使用されている。これまでに、ポロシティ発生形態に及ぼす溶湯中の水素量や介在物量の影響についての報告<sup>3~6)</sup>はあるが、減圧凝固試験の試験圧力や溶湯温度などの影響については不明な点が多い。

そこで、本調査研究は、減圧凝固試験による溶湯評価の精度向上を目的とし、鋳造用 Al-Mg 系合金 AC7A の減圧凝固試験における試験条件について検討を行った。

## 2. 調査研究内容

減圧凝固試験は、前述のとおり、炉前で溶湯を簡便に評価する方法であるが、試験にあたり、溶湯温度や採取方法、装置および試験器具の取り扱いについては明確な報告はない。

そこで、本調査研究では、減圧凝固試験の最適な試験条件を検討するため、溶湯中の水素量、介在物量を変化させた溶湯について種々の条件で減圧凝固試験を行い、減圧凝固試験片のポロシティ発生形態に及ぼす溶湯採取方法、溶湯温度及び減圧凝固試験圧力の影響について調査した。

### 2-1. 実験方法

表 1 に示す JIS AC7A 材を #10 るつぼに約 2.5kg 充填し溶解した。溶解後、減圧凝固試験片、K モールド用試験鋳型、水素定量用のランズレー金型に溶湯を採取した。



と、(a)は結晶粒が大きく、(b)は、試験片外周より柱状晶が観察でき、結晶粒も(a)と比較して微細となっている。このことから(b)は、専用カップの影響を受け、凝固速度も速まったことが考えられる。

試験圧力5.3kPa

温度(°C)	650	700	750	800	850
減圧凝固試験片断面 (研磨のまま)					
減圧凝固試験片断面 (マクロエッチング)					
見掛密度 (g/cm <sup>3</sup> )	2.36	2.42	2.44	2.43	2.45
介在物量 (K)	-	6.18	5.90	7.18	8.72
水素量 (cc/100g-Al)	0.15	0.31	0.21	0.27	0.20

図3 溶湯温度を変化させた減圧凝固試験片断面、見掛密度、介在物量及び水素量

図3は、溶湯温度を変化させた減圧凝固試験片断面研磨のままとマクロエッチングした写真、見掛密度、介在物量及び水素量を示す。この溶湯は、インゴットのみを溶解し、脱ガス、脱滓処理を行っていない。研磨のままの写真より650°Cで採取した試験片内部のポロシティは、他の温度で採取した試験片と比較し、ポロシティ発生数が多い。溶湯温度が上昇するとポロシティ数は減少している。更に、エッチングすると750~850°Cの試験片は、650°C、700°Cと比較し結晶粒サイズが大きく、温度の違いによる結晶粒サイズの違いが見られない。これに対し、650°C、700°Cの試験片は、結晶粒が微細であり凝固が速いことが分る。また、650°Cで採取した試験片は、水素量が0.15cc/100g-Alと低い値を示しているが、見掛密度は、最も低い値を示している。そこで、本実験に使用した合金の液相線温度を測定したところ636°C付近であったことから、650°Cで採取した試験片は、試験開始時には、温度が低下し、半凝固の状態であったと考えられる。また、700°Cで採取した試験片も結晶粒が細かいことから試験にあたっては溶湯に十分な凝固時間を与える温度での試験が最適と考えられる。

## 2-2-2. 試験圧力の影響

図4は、溶湯中の水素量を変化させた溶湯における見掛密度の関係を示す。図中の(a)は溶解後に脱ガス処理を行った溶湯、(b)は、溶解直後である。これらは、試験圧力が変化しても、密度が大きく変化していない。これに対し、(c)は、溶解後にるつぼ表面に吸湿させたイソライトレンガで10min

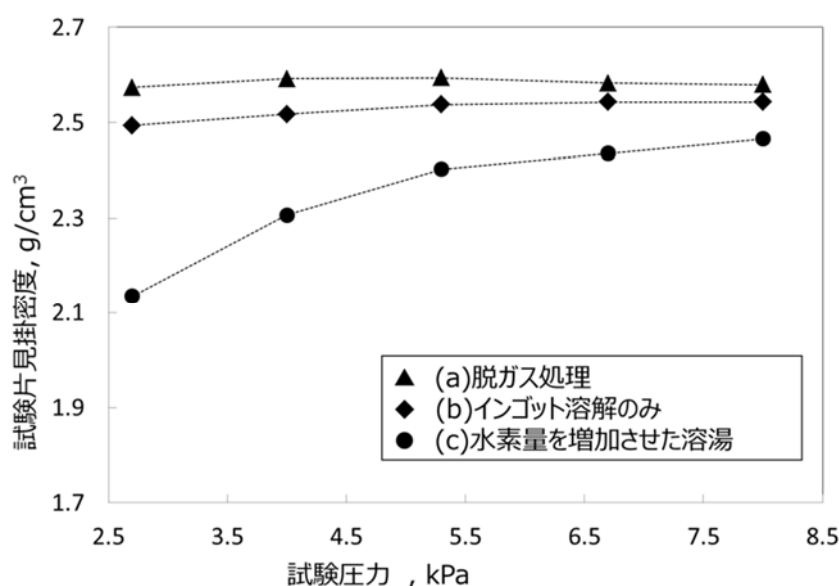


図4 溶湯中の水素量を変化させた時の試験圧力と見掛密度の関係

るつぼに蓋をし、水素量及び介在物を変化させた溶湯であるが、試験圧力が低下すると密度が低下する傾向にある。

図5は、溶湯中の水素量を変化させた溶湯を試験圧力2.7~8.0kPaで凝固させたときの試験片断面研磨のまま及びマクロエッチングした写真、水素量及び介在物量を示す。溶解後に脱ガス処理を行った試験片(a)は、試験圧力4.0~8.0kPaでの試験結果に大きな違いがない。試験圧力2.7kPaの試験片断面にポロシティがわずかに発生しているが、4.0~8.0kPaの試験結果と比較し、形状に大きな差が見られない。試験片(b)は、試験圧力が低下するとややポロシティの発生が確認できるが、試験片上部が大きく膨らまず、試験片内部のポロシティが増加している。このポロシティを観察すると、ポロシティ内部にデンドライトが確認できることから引けに近い形状があり、上部は、ガス欠陥に近い球状となっている。水素量が高い(c)は、試験圧力が低下すると、試験片上部が徐々に膨らみ、内部に発生するポロシティ径が粗大化する傾向にあり、溶湯中の水素量が増えると断面のポロシティ発生量は増加しポロシティ径は顕著に粗大化する。また、各試験圧力のポロシティ発生形態を比較すると、どの試験圧力においても溶湯中の水素量が増加するとポロシティ発生量は増加しポロシティ粒径が粗大化することが分る。

アルミニウム合金中の水素溶解量は、Sievertsの法則より溶解雰囲気中の水素分圧( $P_{H_2}$ )の平方根に比例し、固相と液相における溶解量は大きく異なることもよく知られている<sup>7)</sup>。このことから、溶湯の凝固とともに水素がガス化し、雰囲気へと放出される。減圧凝固試験は、装置の真空チャンバ内を減圧し、水素分圧を低下させることで溶湯中の水素放出を活性化させる。本調査研究において試験圧力が高くなるとポロシティ発生形態に大きな変化が現れにくいのは、チャンバ内の水素分圧が高いことで水素放出量が減少したためと考

えられる。また、試験圧力が低下すると溶湯中の水素放出が活性化され、ポロシティサイズや発生量が増加し、試験片表面が凝固することで内部ポロシティが粗大化すると考えられる。更に、腐食後の断面を観察すると K 値が高いと結晶粒が微細化される傾向がある。溶湯中の介在物が多いと凝固時に気泡の核生成サイトとなることが考えられる。このことから、介在物量、水素量の多い溶湯で試験圧力を低下させた減圧凝固試験では、ポロシティ発生量が多くなる傾向があると考えられる。

溶湯の種類	試験圧力(kPa)				
	2.7	4.0	5.3	6.7	8.0
(a)脱ガス処理					
水素量(cc/100g-Al)	0.11	0.12	0.07	0.09	0.07
介在物量(K)	1.63	0.11	0.10	2.36	4.72
(b)インゴット溶解のみ					
水素量(cc/100g-Al)	0.22	0.21	0.17	0.15	0.20
介在物量(K)	1.63	1.81	1.81	1.18	1.28
(c)ガス量を増加させた溶湯					
水素量(cc/100g-Al)	0.25	0.26	0.26	0.29	0.28
介在物量(K)	2.54	4.18	6.90	1.09	6.81

図5 試験圧力2.7~8.0kPaにおいて減圧凝固させた試験片断面、水素量及び介在物量

本調査研究では、試験圧力2.7kPaによる減圧凝固試験が最もポロシティ発生形態に影響を及ぼし、目視観察で水素量を容易に判断できると考えられる。

### 3. まとめ

本調査研究においてアルミニウム合金 AC7A による減圧凝固試験の試験条件を検討した結果、以下の結論が得られた。

- ・ 溶湯温度が低い場合、合金の凝固時間が短いため、雰囲気中への水素放出が妨げられ、水素量が低い溶湯であってもポロシティ発生量が多く、密度が低下する。
- ・ 溶湯中の水素量が少ない溶湯による減圧凝固試験結果は試験圧力の影響をほとんど受けない。
- ・ 減圧凝固試験における密度の低下は、水素量だけではなく介在物量の影響を受け、特に試験圧力 2.7kPa による試験結果では、ポロシティ発生が顕著にみられる。

### 4. 参考文献

- 1) 北岡山治：鑄造工学 75 (2003) 800
- 2) 西成基、品田与志栄、黒淵達史：軽金属 Vol.24 (1974) 95
- 3) 佐藤健二、山田健太郎、岩清水康二：日本鑄造工学会全国講演大会概要集 156 (2010) 60
- 4) 岩清水康二、池浩之、高川貫仁、佐藤健二、山田健太郎：日本鑄造工学会全国講演大会概要集 156 (2010) 61
- 5) 佐藤健二、岩清水康二、山田健太郎：2010 日本ダイカスト会議論文集 (2010) 171
- 6) 佐藤健二、岩清水康二：日本鑄造工学会全国講演大会概要集 159 (2011) 104
- 7) 例えば、カロス出版：アルミニウム鑄鍛造技術便覧 (1991) 97

# アルミ鋳造合金の超音波特性と組織に関する調査

宮城県産業技術総合センター 内海 宏和

## 1. 諸言

アルミニウム鋳造合金は自動車の軽量化にとって必要不可欠な材料であり、エンジン部品やホイール、足回り部品等の安全性を要求される機械構造部品に用いられている。これらの部品の信頼性を保障する手法として非破壊検査の適用が考えられる。アルミニウム鋳造品の非破壊検査には X 線 CT 装置を用いて内部の空洞を調べる方法があるが、装置が高価であること、検査に時間を要するなどの課題がある。これに対して超音波探傷は検査時間が短いことからインライン化が可能である。しかしながら、アルミニウム鋳造品は鋳造組織が複雑で、内部の空洞の発生形態が多岐にわたることから、超音波探傷により得られた結果の評価が難しい。近年、超音波探傷結果を画像化することで比較的簡便に評価が可能となっているが、アルミニウム鋳造品において、どの程度までの空洞が評価可能であるかについて検討した例は見当たらない。アルミニウム鋳造品の検出限界を知るためには、材料中における超音波の伝播特性を示す音速と減衰率の傾向を知ることが重要である。音速は位置の特定に必要であり、減衰率は検出限界深さや画像による欠陥評価の閾値に影響する。一方で、音速と減衰率は凝固組織および材料内部の空洞によって影響を受ける。鋳造品においては、内部の空洞（気孔、引け巣）は不可避であり、これによって音速や減衰率は変化し、信頼性を低下させる空洞の検出可否を左右する可能性がある。

そこで、市販のアルミニウム鋳造合金の音速と減衰率を測定し、これらの材料の凝固組織と内部の空洞との関係を調べた。調査対象は、Al-Si-Mg 系（AD12、AC4A、AC4CH）、Al-Si-Cu 系（AC2A）、Al-Mg 系（AC7A）とした。比較のため、純 Al（99.99%）においても同様の調査を実施した。また、Al-Si-Mg 系（AC4A）で共晶 Si 改良組織とした場合の超音波特性の変化を調べた。

## 2. 調査研究内容

### 2-1. 実験方法

本調査で対象とする合金は、Al-Si-Mg 系（AD12、AC4A、AC4CH）、Al-Si-Cu 系（AC2A）、Al-Mg 系（AC7A）、および Al（99.99%）とした。2 番黒鉛るつぼに各種合金のインゴットを装入し高周波溶解炉を用いて溶解した後、電気炉に移し過熱度約 85K に保持して Ar ガスで約 10 分バブリングし、所定の溶湯温度に達した時点で図 1 に示す金型に注湯した。結晶粒径の影響を調べるため、Al-Si-Mg 系、Al-Si-Cu 系、純 Al については、注湯温度を過熱度 65K、金型温度を室温および過熱度 115K、金型温度を 300~400℃とした 2 種類を作製した。Al-Mg 系については、微細化材（Al-5%Ti-1%B）を Ti 含有量が 0.15wt%となるよう添加したものも加え、過熱度 65K~150K に変化させて 8 種類を作製した。さらに、AC4A

合金において、共晶 Si 改良組織とするため Al-10%Sr 合金を Sr 含有量が 150ppm となるよう添加し、同様に注湯温度と金型温度を変化させた 2 種類を作製した。

得られたサンプルは図 1 に示すように直径 30mm の部分を切断し、それぞれ音速および減衰率測定、組成分析、凝固組織観察に供した。

音速および減衰率測定用サンプルは、切断後フライスにより厚さを整えた後、探触面および裏面を#270 研削仕上げとし、厚さ約 15mm、平行度 0.05mm 以内に調整した。音速および減衰率の測定は、超音波厚さ計 (OLYMPUS、38DL PLUS) を用いて一探触子垂直パルス法により行った。測定には周波数 2.25MHz (直径 0.5in)、5MHz (0.5in)、10MHz (0.25in) の縦波用探触子を用い、接触媒質としてグリセリンペースト (ソニコート BSL-400) を用いた。なお、直径 0.5in の探触子についてはおもりを乗せて接触圧を一定に保った。

音速及び減衰率の測定は、各周波数における減衰補正を一定として行った。減衰率 ( $\alpha$ ) は、第一底面反射波 (B1) と第二反射波 (B2) のエコー振幅比を測定し、以下の式に代入して求めた。

$$\alpha[\text{dB/m}] = \frac{20 \log(B1/B2)}{2T}$$

ここで、T は板厚である。測定場所はサンプルの中央部とし、すべてのサンプルと周波数において、N=3 として平均値を求めた。

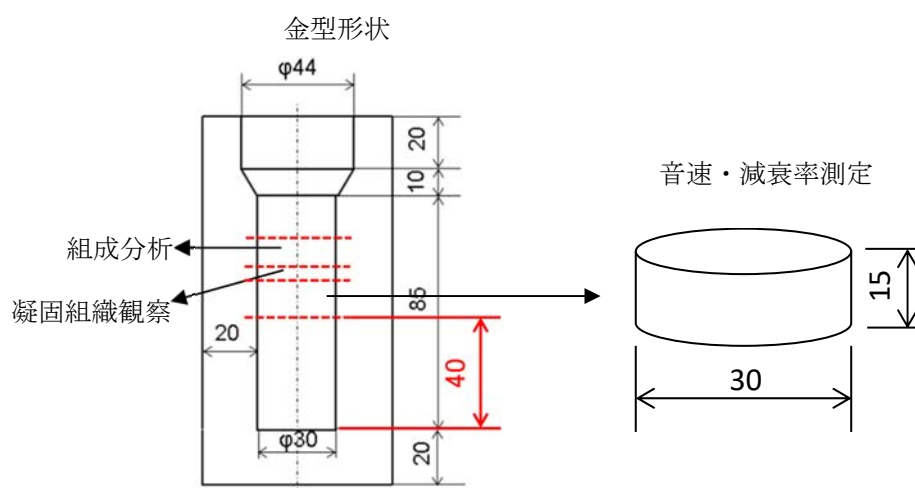


図 1 サンプルの形状および測定部位



組成分析は固体発光分析装置（アメテック、SPECTROMAXx）により実施した。表 1 に組成分析結果を示す。各種合金において得られたサンプルの代表値を示した。

表 1 化学成分（分析値）wt%

	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti	Sn	Sr
AD12	11.14	0.732	1.98	0.144	0.254	0.46	0.0367	0.0049	<.0001
AC4A	8.86	0.205	0.0307	0.35	0.465	0.0289	0.0314	<.001	<.0001
AC4A +Sr	9.64	0.223	0.0327	0.372	0.5	0.0298	0.0282	<.001	0.0129
AC4CH	7.56	0.0967	0.0198	0.0025	0.358	0.0016	0.101	-	<.0001
AC2A	5.03	0.397	3.76	0.206	0.155	0.0373	0.0443	0.0058	<.0001
AC7A	0.0918	0.139	0.0109	0.326	3.86	0.0013	0.0081	0.001	-
AC7A +Ti-B	0.0924	0.136	0.0099	0.316	3.67	0.0081	0.137	0.0013	-
pure Al	0.0573	0.0042	0.004	0.00056	0.0015	0.0054	0.0042	<.0003	<.0001

凝固組織観察は直径 30mm、厚さ 5mm としたサンプルの中心部 10mm×10mm について行った。樹脂埋め後、最終コロイダルシリカで仕上げたのち、エッチングせずに光学顕微鏡にて倍率 25 倍、100 倍で観察した。平均結晶粒径の測定は、走査型電子顕微鏡（日立ハイテクノロジーズ、SU5000）を用いて後方散乱電子線解析（EBSD）法により行った。用いた EBSD システムは TSL ソリューションズの OIM システムである。結晶粒の定義は Tolerance Angle を 5° とし、結晶粒径が 500 μm 程度までは倍率×50、step size を 15 μm、視野範囲を約 2mm×3mm とし、結晶粒径が 1mm 程度では倍率×30、step size を 30 μm、視野範囲を約 3mm×6mm とした。平均結晶粒径は Area Fraction 法により、各サンプル 2 視野の平均値を求めた。共晶 Si を含む Al-Si-Mg 系合金については、アルミニウムのみデータベースを用いて指数付けした場合、共晶 Si も方位付けされるため、算出される平均結晶粒径は実際よりも小さめになると考えられるものの、傾向を調べるのに大きな影響は与えないと考えた。図 2 に、結晶粒径分布を調べた結果の一部を示す。

空孔率は、面積率と体積率の両方を算出した。面積率は、光学顕微鏡の倍率×25 にて得られた画像を二値化した。体積率は、X 線 CT（コムスキャンテクノ製、ScanXmate-D225RSS270）にて解像度 40 μm で voxel データを取得し、検出する最低サイズを 27voxel として算出した。なお、超音波の伝播に影響が少ない端部に生じた大きな空孔は計算から除いた。

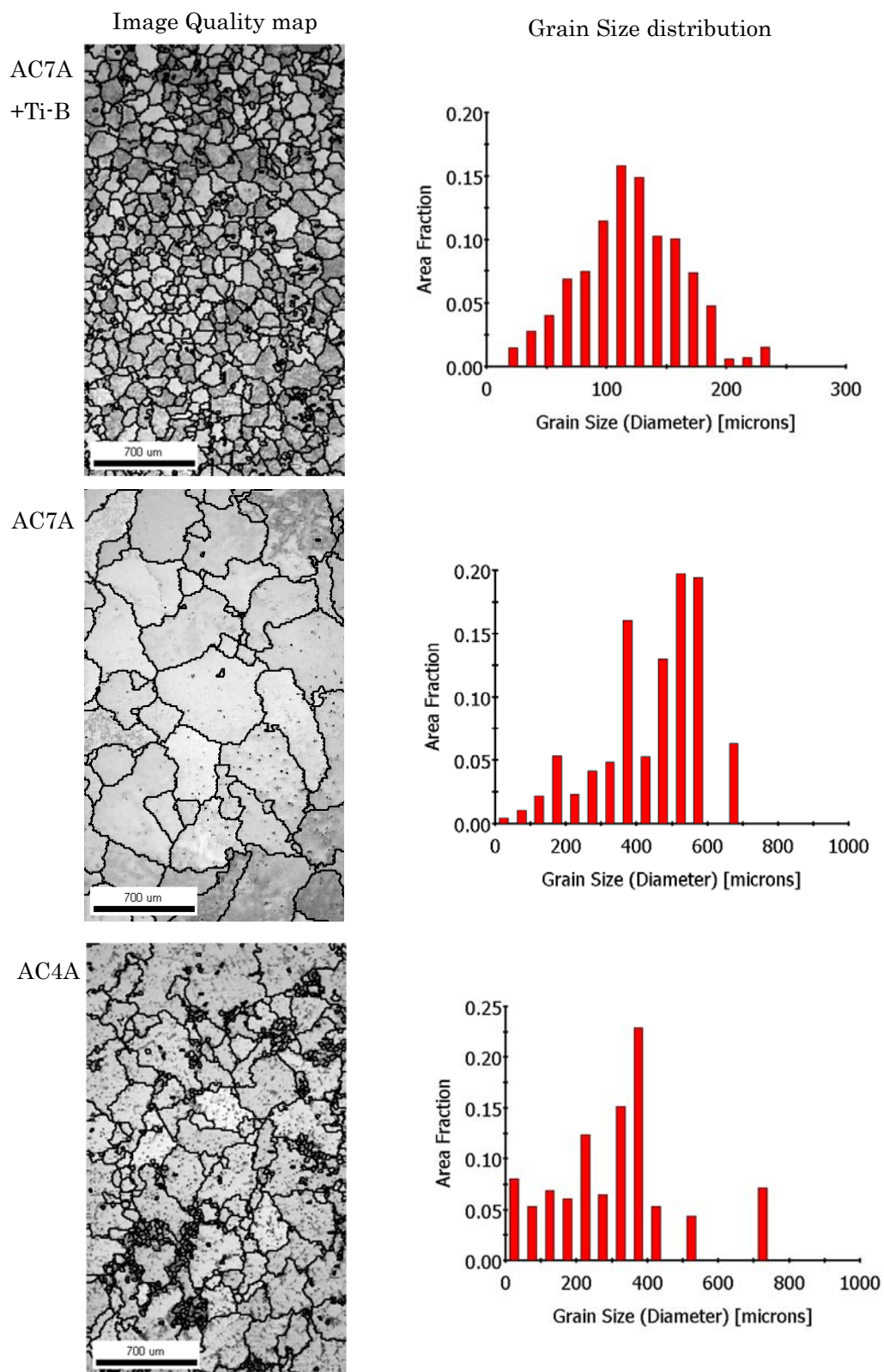


図2 EBSD法を用いた結晶粒径分布の算出例  
26

## 2-2. 実験結果

表 2 に各サンプルの平均結晶粒径、空孔率（面積、体積）と音速、減衰率を示す。

表 2 アルミ鋳造合金の平均結晶粒径、空孔率（面積、体積）と音速、減衰率

	Average Grain diameter (um)	Fraction of porosity area(%)	Fraction of porosity volume(%)	Ultrasonic Velocity (m/sec)			Ultrasonic Attenuation(dB/m)		
				10 MHz	5 MHz	2.25 MHz	10 MHz	5 MHz	2.25 MHz
AD12	362	0.61	0.0138	6577	6639	6616	615	615	442
	1309	4.54	0.0529	6644	6686	6639	851	578	464
AC4A	335	0.12	0.0094	6585	6615	6593	772	652	516
	957	0.04	0.0048	6617	6670	6658	680	773	469
AC4A +Sr	307	0.06	0.0048	6593	6620	6601	647	571	458
	1465	0.13	0.0159	6636	6647	6639	608	532	543
AC4C	338	0.04	0.0130	6552	6596	6578	850	642	492
H	741	0.23	0.0093	6573	6612	6602	772	631	388
AC2A	312	0.12	0.0048	6432	6444	6432	610	572	545
	1057	0.65	0.005	6396	6419	6411	701	550	465
	385	0.46	0.0045	6396	6411	6410	625	532	570
AC7A	479	1.36	0.0147	6384	6385	6367	672	646	505
	262	1.01	0.0374	6384	6413	6405	775	711	431
	485	1.16	0.0281	6367	6398	6353	842	728	444
	347	0.34	0.0035	6406	6429	6423	604	652	505
	441	0.30	0.0155	6396	6415	6373	647	674	441
AC7A +Ti-B	105	0.56	0.0059	6347	6365	6362	704	574	546
pure-Al	163	0.93	0.0027	6356	6375	6372	673	532	529
	2285	0.01	0.0008	6413	6436	6437	478	409	430
Al	2700	0.03	0.0005	6450	6450	6444	409	511	452

図 3 に、平均結晶粒径、空孔率（面積、体積）と音速、減衰率の関係を示す。平均結晶粒径と音速の関係は、ほぼ比例関係にあり、共晶 Si 領域が比較的広範囲に晶出する材質（Al-Si-Mg 系）と、固溶体が主で共晶領域が少ない材質（Pure、Al-Mg 系、Al-Si-Cu 系）との二つに分かれた。空孔率が音速に及ぼす影響は、固溶体が主の材質においては、空孔率が増加するに従い僅かに低下する傾向にあったが、共晶系においては本調査で調べた範囲では少なかった。減衰率は明確な傾向を示さなかった。

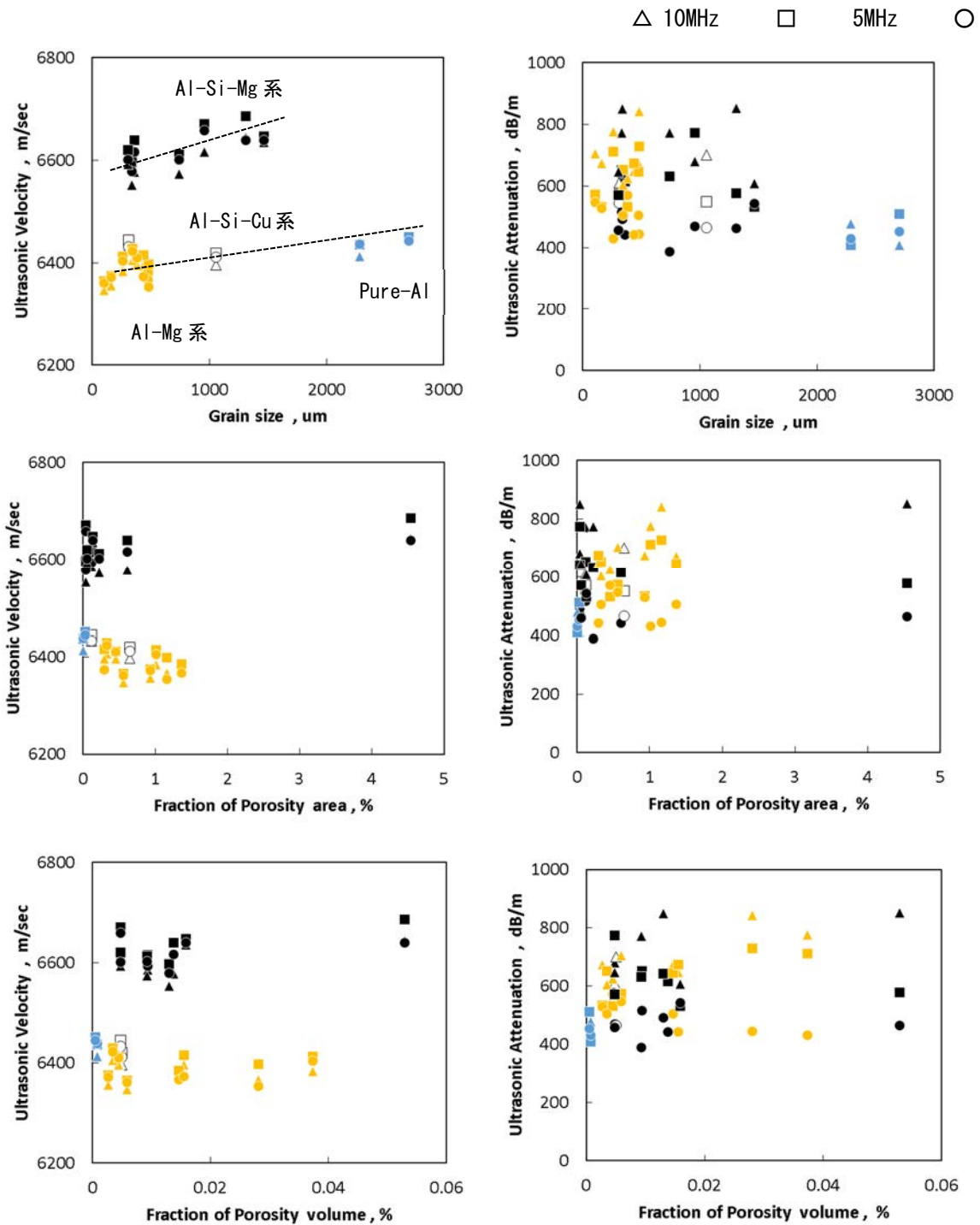


図3 平均結晶粒径、空孔率（面積、体積）と音速、減衰率の関係の関係

図4に、Si含有量と音速および減衰率の関係を示す。音速はSi含有量が増加するに従い、直線的に増加する傾向にあった。Al-Si-Cu系（AC2A）の結果がやや直線から外れるが、これはCuを多量に含むことが要因と考えられる。減衰率については、明確な傾向を示さなか

った。

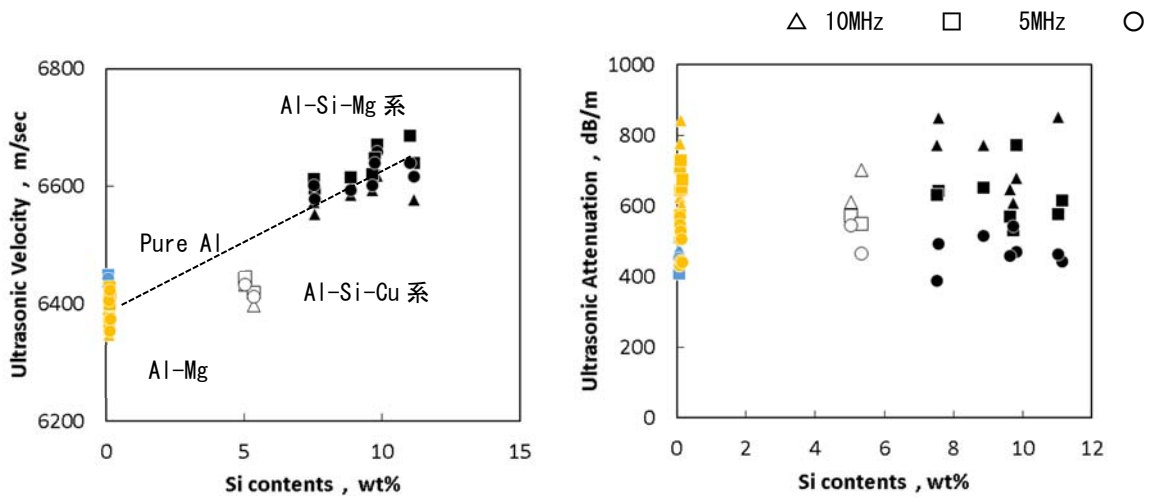


図4 Si含有量と音速、減衰率の関係

図5に、Al-Mg系における平均結晶粒径と音速の関係を示す。音速は平均結晶粒径が400  $\mu\text{m}$  で極値を示した。各サンプルの空孔体積率を調べたところ、大きく2つのグループに分かれた。図中白抜きで示すグループは空孔率0.0027~0.0059%に対して中実で示すグループは0.0147~0.0374%と一桁オーダーが異なっていた。空孔率が少ないグループは結晶粒径とともに音速が増加するのに対し、空孔率が相対的に多いグループはその傾向から外れた。X線CTではサンプル中央部に空孔が集中する傾向が認められたため、空孔が比較的少ない部位に測定位置をオフセットしたところ、図5中(2)に示すようにほぼ直線関係となった。

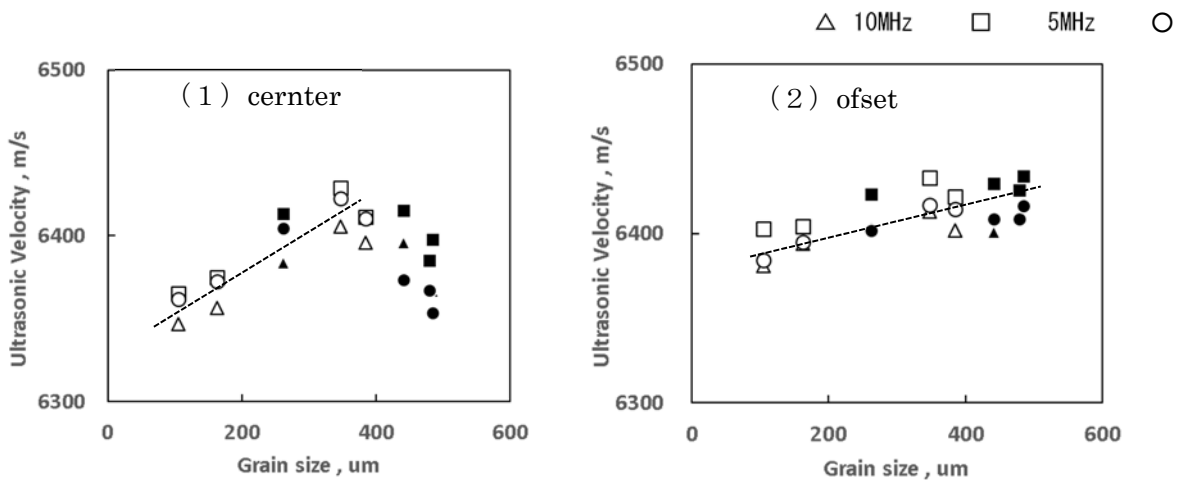


図5 Al-Mg系 (AC7A) 合金の平均結晶粒径と音速の関係

図6に、Al-Mg系における平均結晶粒径と減衰率の関係を示す。図5と同様に整理し

た。測定位置が中央部では明確な傾向を示さず、空孔率が大きいグループにおいては周波数により測定値が大きく変動した。これに対してオフセットした場合の測定値は、空孔率が大きいグループにおいても周波数による変動が相対的に少なく、また結晶粒径が増加すると減衰率が増加する傾向を示した。

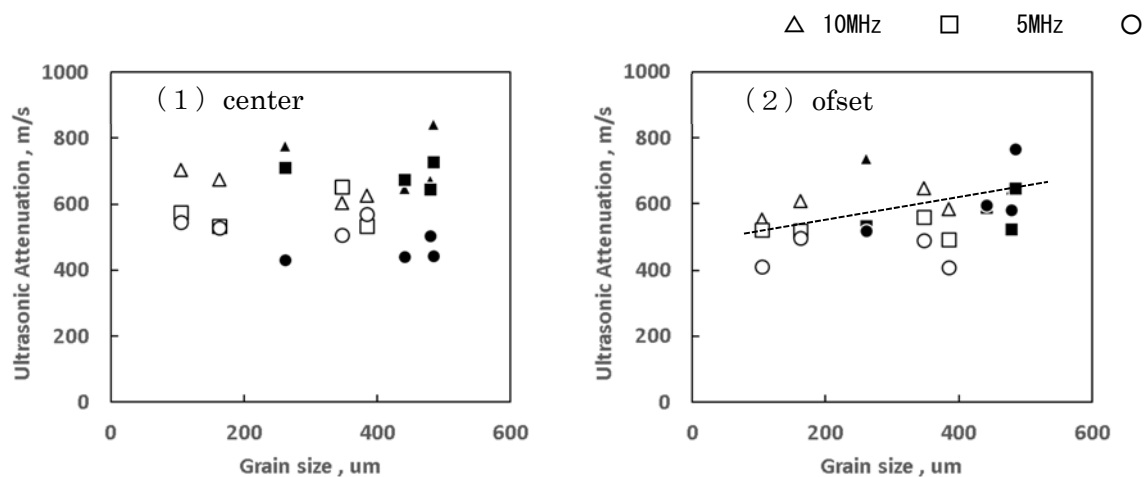


図6 Al-Mg系 (AC7A) 合金の平均結晶粒径と減衰率の関係

次に、Al-Si-Mg系のAC4A合金について、共晶Si改良組織とした場合の超音波特性に及ぼす影響について調べた結果を示す。図7に、Sr添加有無による組織の違いを示す。Sr添加により共晶Siの形状が針状から微細な球状に変化した。

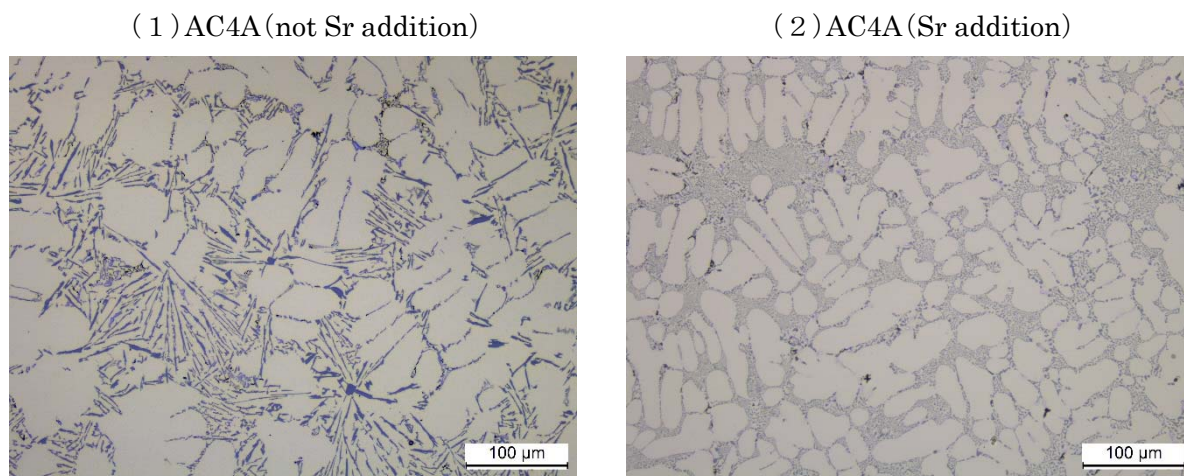


図7 AC4A合金のSr添加による組織の違い

図 8 に、Sr 添加が結晶粒径と音速および減衰率の関係に及ぼす影響を示す。音速は、Sr 添加により、周波数による音速の変化が少なくなった。結晶粒径による影響は若干緩やかとなるものの、傾向は変わらなかった。減衰率は、結晶粒径による影響は認められなかったものの、周波数による減衰率の差が少なくなった。

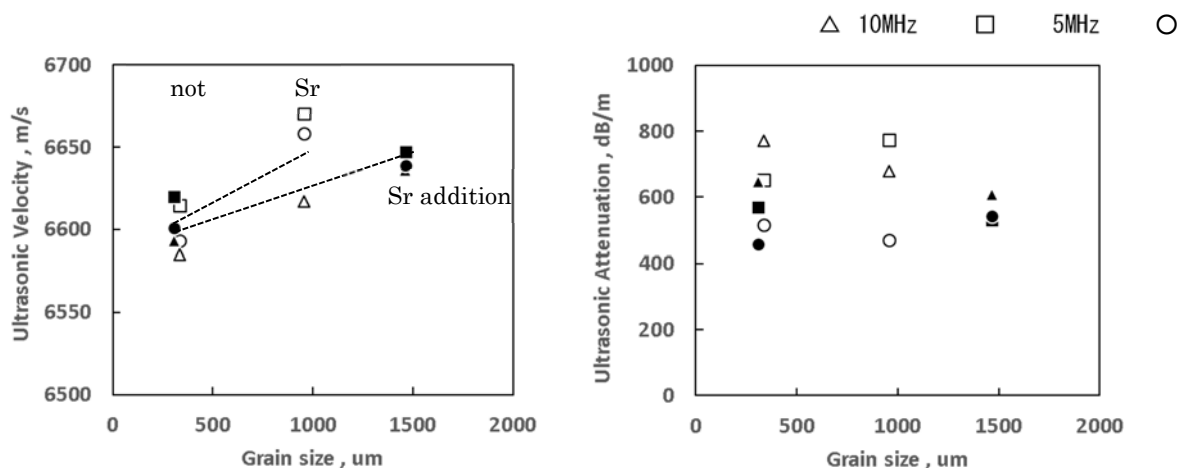


図 7 AC4C 合金における Sr 添加が結晶粒径と音速および減衰率の関係に及ぼす影響

### 2-3. 考察

音速は、伝播する材料の密度と弾性係数によって定まり、散乱が少なければ周波数により変化しない<sup>1)</sup>。図 3 および図 4 に示すように、Al-Si-Mg 系合金とそれ以外の合金における音速の違いは、Si 含有によって弾性係数が変化するためと考えられる。

結晶粒径が音速に及ぼす影響は、図 3 および図 5 に示す AC7A 合金での測定結果より、結晶粒径が大きくなるにつれて音速は直線的に増加した。周波数の違いによる音速の変化が認められたことから、共晶 Si や IMC などの様々な晶出物により、伝播する超音波が物質分散していると考えられる<sup>1)</sup>。結晶粒径が小さい場合、超音波の伝播経路に晶出物が存在する確率が高いことから、分散が大きくなり、音速を決定する第一底面波のピーク位置に影響するものと推測される。AC4A 合金において共晶 Si を微細化した場合、周波数による音速の違いが少なくなったことから、晶出物の量だけでなく形状も音速に影響を及ぼすと考えられる。

金属材料中の超音波の減衰は波長と結晶粒の大きさの関係で変化する<sup>2)</sup>。本調査で作製したサンプルの波長  $\lambda$  / 結晶粒径  $D$  は 0.2~26.9 の範囲であった。波長 / 結晶粒径が 0.3~10 程度では結晶粒径  $D \times$  (周波数  $f$ )<sup>2</sup> に減衰率は比例し、それ以上では  $D \times f^3$  に比例するとされている<sup>3)</sup>。図 8 に、Al-Si-Mg 系 (AD12, AC4A, AC4CH) と Al-Mg 系 (AC7A) について、 $D \times f^2$  と減衰率の関係を示す。いずれも、 $D \times f^2$  が大きくなると減衰率が増加する傾向を示した。固溶体である Al-Mg 系は  $D \times f^2$  と減衰率は、ほぼ直線で整理できるが、Al-Si-Mg 系は増加するものの、 $D \times f^2$  が 50 を超えると、明確な増加は示さなかった。共晶

Si の晶出量や形状の影響によるものと推測されるが、今後詳細な検討が必要である。

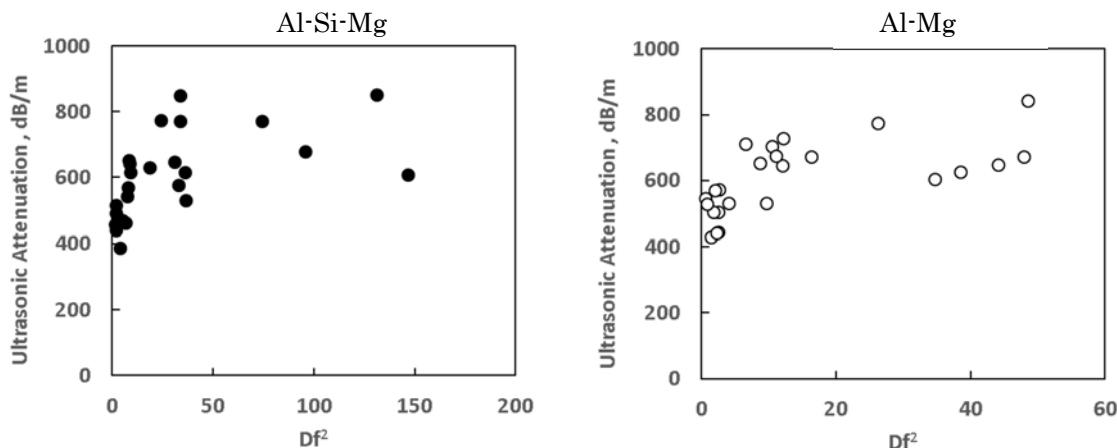


図8 アルミニウム鋳造合金における減衰率に及ぼす組織と周波数の関係

空孔率の影響について検討した結果、Al-Mg系においては、体積率が大きく異なると音速および減衰率と結晶粒径の傾向が変化することがわかった。Al-Mg-Si系においては、明確な傾向を示さなかった。この結果より、固溶体系では空孔率がほぼ同等であれば、音速と減衰率の傾向が一致すると考えられる。よって、過大な空孔が存在すれば超音波による検出が可能と考えられる。今後ほどの程度までのサイズであれば内部に存在する細かな空洞と弁別可能か検討する必要がある。Al-Si-Mg系においては、晶出物の影響により固溶体よりも検出が難しいと考えられる。しかしながら、共晶Si微細化により音速の周波数依存性が小さくなったことから、Sr添加は、超音波の散乱を低減する効果があり、超音波による欠陥検出特性を向上できる可能性が示唆された。

### 3. 結言

本調査研究により以下のことが明らかとなった。

- (1) 平均結晶粒径と音速の関係は、ほぼ比例関係にあった。結晶粒界やデンドライト間に存在する晶出物による超音波の散乱が大きいほど、音速測定値が低下すると考えられる。
- (2) アルミニウム鋳造合金の音速は、Si含有量が増加するに従い、ほぼ直線状に増加する傾向であった。Si含有量が増加するに従い弾性率が大きくなるためと考えられる。
- (3) Al-Mg系(AC7A)において、結晶粒径 $D \times$ (周波数 $f$ )<sup>2</sup>と減衰率は、ほぼ比例関係にあった。Al-Si-Mg系においては、増加傾向にあるものの固溶体のAl-Mg系とは異なる傾向を示した。共晶Siなどの晶出物による影響と考えられる。
- (4) 共晶Siの微細化により、音速の周波数依存性が低下したことから、Sr添加は、超音波の散乱を低減する効果があり、超音波による欠陥検出特性を向上できる可能性が示



唆された。

参考文献

- 1) 戸田裕己：溶接学会誌、62(1993)、7、419-424
- 2) 横野泰和、溶接学会誌、62(1993)、7、522-527
- 3) 磯野英二、鉄と鋼、55(1969)、10、916-931

# 金型鑄造した Al-Mg 系合金の機械的性質に及ぼす鑄造条件の影響

山形県工業技術センター 齋藤壱実 中野正博 松木俊朗 高橋俊祐

## 1. 諸言

鑄造用アルミニウム合金の中で AC7A (Al-Mg 系合金鑄物) は耐食性や鑄放しでの機械的性質が優れるとされるが、鑄造性が劣るため、ひけ等の鑄造欠陥が実体特性に及ぼす影響が大きい。一般的に、鑄造品の品質を改善するには溶湯処理による金属組織微細化が有効とされ、純アルミニウムや AC4C (Al-Si-Mg 系合金鑄物) においては、Ti-B 系微細化剤による結晶粒微細化の効果が報告されている<sup>1), 2)</sup>。

これまで当センターでは、Ti-B 系結晶粒微細化剤添加が AC7A の組織に与える影響について調査してきた。その結果、肉厚に関わらず組織を微細化及び均一化できること、繰り返し溶解及び長時間溶湯保持を行っても微細化の効果がほぼ維持できることを確認した<sup>3)</sup>。また結晶粒微細化剤添加の有無を含む鑄造条件の違いが機械的性質に及ぼす影響について、砂型を用いて確認した<sup>4)</sup>。

本研究では、金型鑄造した場合の結晶粒微細化剤の添加を含む鑄造条件の違いが、引張強さや伸び等の機械的性質に及ぼす影響を明らかにすることを目的とした。

## 2. 実験方法

### 2-1. 鑄塊及び鑄造条件

抵抗式電気炉及び#15 黒鉛るつぼを用いて表 1 に示す AC7A 鑄塊を溶解した。鑄造条件として、Ti-B 系結晶粒微細化剤の添加あり (目標 Ti 量: 0.1%)、添加なしの 2 水準、鑄込温度は 720℃と 750℃の 2 水準、脱ガス処理あり (N<sub>2</sub> ガスで 10min.)、処理なしの 2 水準にそれぞれ設定し、合計 2×2×2 = 8 水準での鑄造実験を行った。実験手順は図 1 に示す通り、鑄塊及び微細化剤を完全に溶解した後に溶湯処理としてフラックス添加による除滓処理を行い、N<sub>2</sub> ガスで脱ガス処理を行った後、所定の鑄込温度に達するまで溶湯を沈静させてからガスバーナーで 200℃に調整した金型に注湯した。鑄型は図 2 に示す金型試験片採取用供試材製造鑄型 (JIS H 5202) を用いた。また、各鑄造実験の除滓処理後または脱ガス処理後に図 3 に示す装置 (東京モーレックス坩堝(株)製、ピンテスター) を用いて減圧凝固試験を行った。減圧凝固試験はるつぼ内の溶湯から必要量をステンレス製カップで汲み取り、速やかに試験機のチャンバー内へ静置し、真空ポンプにて減圧させる試験である。カップ内の溶湯は減圧下の凝固過程で、内在するガス分が膨張することを利用して水素量を簡易的に評価できる。溶湯採取温度は鑄込温度と同じ 720℃または 750℃、溶湯採取量は 50cc、試験圧力は -96kPa とした。

表 1 溶解材料の化学組成, mass%

	Cu	Si	Mg	Zn	Fe	Mn	Ni	Ti	Pb	Sn	Cr	B	Al
AC7A 鑄塊	0.00	0.04	5.1	0.00	0.12	0.5	0.0 1	0.01	0.00	0.00	0.00	-	残部
Al-5%Ti-1%B	-	0.14	-	-	0.18	-	-	5.0	-	-	-	1.0	残部
JIS H5202 (参考) AC7A	0.1 以下	0.20 以 下	3.5~ 5.5	0.15 以下	0.30 以下	0.6 以下	0.0 5 以下	0.20 以下	0.05 以下	0.05 以下	0.15 以下	-	残部

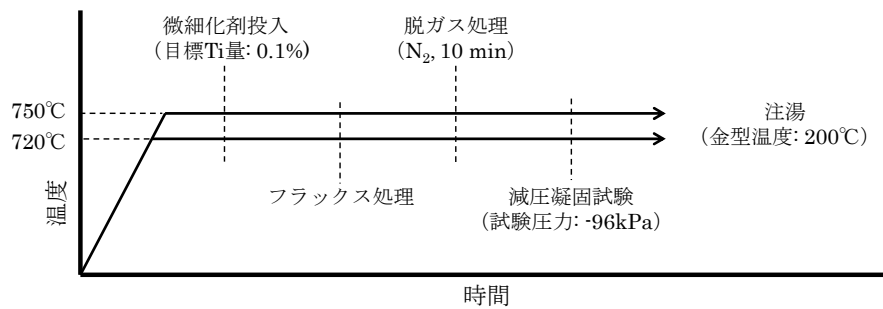


図1 鑄造実験の手順



図2 金型試験片採取用供試材製造鑄型 (JIS H 5202)



図3 減圧凝固試験機 (ピンテスター)

## 2-2. 評価方法

ステンレス製カップで採取した減圧凝固試験片を用いて、アルキメデス法による見掛密度測定を行った。その後試験片を切断し、切断面の研磨及びカーリング液によるエッチングを行い、断面状況の観察及びマクロ組織撮影を行った。一方、金型鑄造した供試材の端部より切り出した試験片について、研磨及び5%HF溶液によるエッチング後、光学顕微鏡でミクロ組織を観察した。結晶粒径は、組織写真上に直線を引きその直線と粒界とが交わる交点数から算出する切片法により求めた。また、組織観察試験片と同等の位置から採取した試験片を用いてブリネル硬さ試験 (HBW10/500) を行い、押し湯部分より採取した試験片を用いてICP発光分光分析を行った。同供試材の平行部直径14mm、平行部長さ53mmを有する引張試験片を用い、引張強さ、0.2%耐力及び伸びを測定した。引張試験後に破断面を走査型電子顕微鏡で観察した。

## 3 実験結果及び考察

### 3-1. 金属組織及び結晶粒径評価

表2に各条件で作製したY型供試材のICP発光分光分析結果を示す。いずれの条件で作製した試験片もJIS規格範囲内であり、微細化剤添加ありにおいては、Ti量の目標値である0.1%に概ね近い値で調整できた。図4に各条件で作製した金属組織を、図5に金属組織写

真より測定した結晶粒径を示す。鑄込温度及び脱ガス処理の有無が結晶粒径に与える影響はさほどみられず、微細化剤の添加により結晶粒径が小さくなった。また、微細化剤を添加した金属組織ではいずれも結晶粒中心付近に花卉状の組織が見られ、微細化剤が有効に作用したものと考えられる<sup>3)</sup>。

表 2 各試験片の化学組成, mass%

(溶湯処理は A: 脱ガス処理なし, 微細化剤添加なし, B: 脱ガス処理あり, 微細化剤添加なし, C: 脱ガス処理なし, 微細化剤添加あり, D: 脱ガス処理あり, 微細化剤添加ありの 4 水準をそれ

鑄込温度	溶湯処理	Cu	Si	Mg	Zn	Fe	Mn	Ni	Ti	Pb	Sn	Cr	B	Al
720℃	A	<0.01	0.034	4.65	<0.01	0.10	0.41	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.001	残部
	B	<0.01	0.033	4.36	<0.01	0.10	0.40	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.001	残部
	C	<0.01	0.036	4.51	<0.01	0.10	0.40	<0.01	0.09	<0.01	<0.01	<0.01	0.015	残部
	D	<0.01	0.038	4.39	<0.01	0.13	0.40	<0.01	0.09	<0.01	<0.01	<0.01	0.015	残部
750℃	A	<0.01	0.031	4.52	<0.01	0.10	0.39	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.001	残部
	B	<0.01	0.032	4.36	<0.01	0.10	0.40	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.001	残部
	C	<0.01	0.032	4.41	<0.01	0.10	0.38	<0.01	0.090	<0.01	<0.01	<0.01	0.015	残部
	D	<0.01	0.032	4.24	<0.01	0.10	0.39	<0.01	0.089	<0.01	<0.01	<0.01	0.015	残部

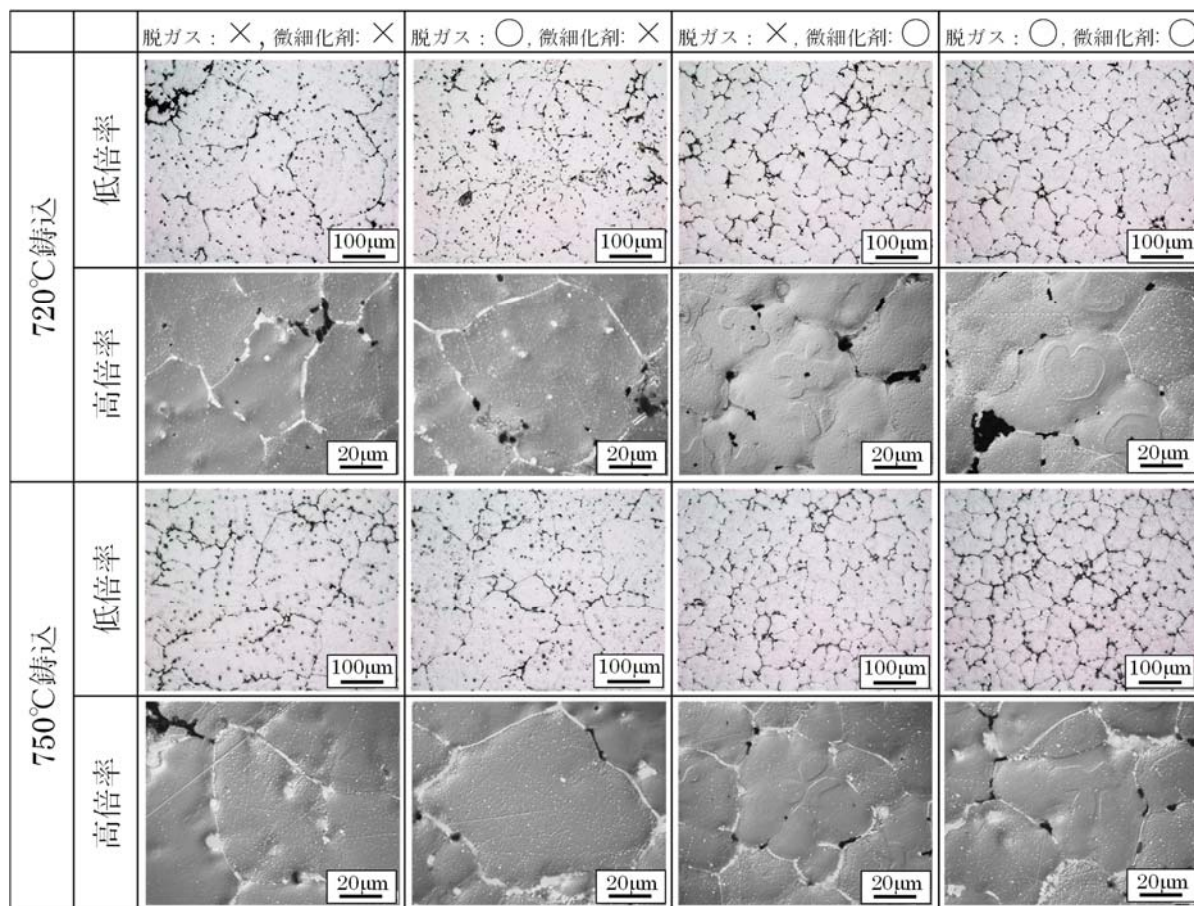


図 4 金属組織

(脱ガス及び微細化剤添加は, 処理を行ったものを○, 行っていないものを×で表示)

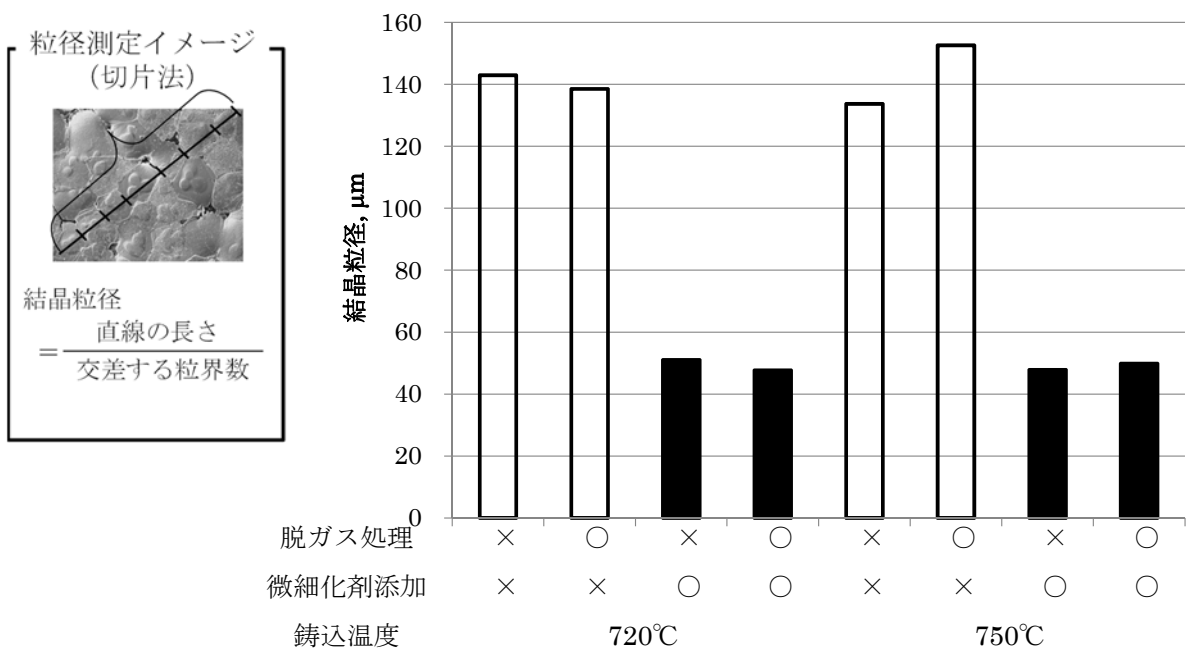


図5 結晶粒径

(脱ガス及び微細化剤添加は、処理を行ったものを○、行っていないものを×で表示)

### 3-2. 減圧凝固試験

		脱ガス: ×, 微細化剤: ×	脱ガス: ○, 微細化剤: ×	脱ガス: ×, 微細化剤: ○	脱ガス: ○, 微細化剤: ○
720°C	断面写真				
	見掛密度, g/cm <sup>3</sup>	2.046	2.077	1.884	2.099
750°C	断面写真				
	見掛密度, g/cm <sup>3</sup>	1.994	2.270	2.004	1.974

図6 減圧凝固試験片のマクロ組織及び見掛密度

(脱ガス及び微細化剤添加は、処理を行ったものを○、行っていないものを×で表示)

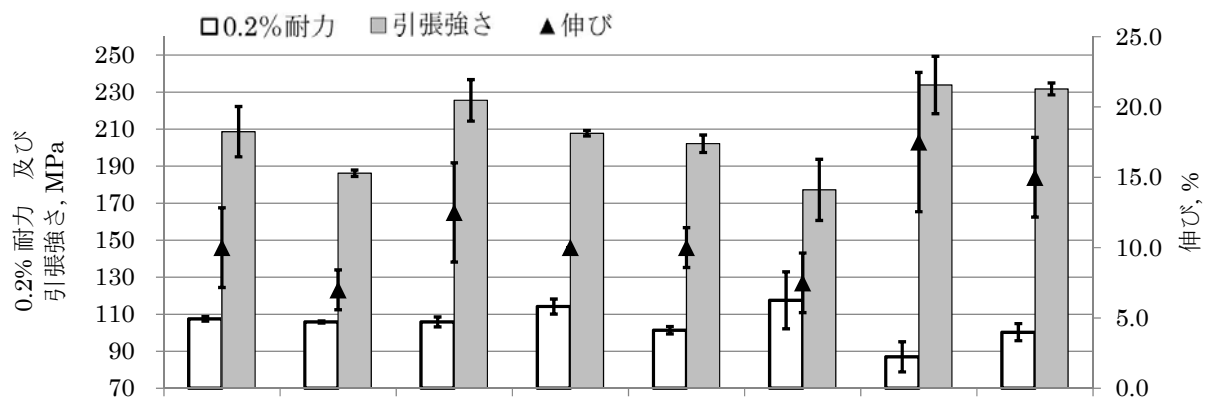
図 6 に減圧凝固試験片の断面のマクロ組織写真及び見掛密度を示す。マクロ組織では、いずれの試験片においても減圧によるガス膨張由来と考えられる気泡の出方に大きな差異はなく、全面的に分散する形態であった。また、鑄込温度及び脱ガス処理の有無によらず結晶粒が微細化しているようで、-96kPa においても微細化剤添加による効果が有効であることが示唆された。一方、見掛密度は全 8 水準において 1.884~2.270 g/cm<sup>3</sup> の間の値をとるが、その大小と鑄造条件との間に傾向がみられない。本実験において使用したアルミニウム合金鑄塊は新塊であり、脱ガス処理の有無に関わらず清浄度が同程度の状態であったことが気泡の出方や見掛密度に傾向がみられなかった要因と考えられるが、さらなる調査が必要である。

### 3-3. 機械的性質の評価

表 3 に各試験片におけるブリネル硬さ試験結果を示す。いずれの水準においても硬さ値に大きな違いはないことから、本実験においては鑄込温度、脱ガス処理及び微細化剤添加の有無が硬さに及ぼす影響は大きくないと考えられる。次に、図 7 の引張試験結果において、本実験で行った 8 水準間で比較すると 0.2%耐力ではいずれも大きな差はなく、引張強さ及び伸びでは差が見られた。鑄込温度によらず、脱ガス処理なし微細化剤添加ありで引張強さ及び伸びが最大となり、脱ガス処理あり、微細化剤添加なしで引張強さ及び伸びが最小となった。また、鑄込温度及び脱ガス処理に関して同一条件で比較した場合、微細化剤添加ありで高強度を示したが、これは結晶粒微細化効果によるものと考えられ、図 4 で示した組織観察結果と一致する。一方、脱ガス処理ありで強度が低下した要因を考察するため、Mg 量(図 7 中)に着目したところ、いずれも少ない結果であった。Mg は AC7A において固溶強化元素として寄与することから、Mg 量低下が強度低下につながったと考えられる。また、脱ガス処理に伴い溶解時間が長くなることから、本実験における溶解温度では Al よりも蒸気圧の高い Mg が優先的に蒸発したと思われ、これを防ぐには所定の量の Mg を適宜添加することが有効であると考えられる。

表 3 ブリネル硬さ, HBW10/500  
(脱ガス及び微細化剤添加は, 処理を行ったものを○, 行っていないものを×で表示)

鑄込温度	720℃				750℃			
	脱ガス処理	×	○	×	○	×	○	×
微細化剤添加	×	×	○	○	×	×	○	○
ブリネル硬さ, HBW10/500	57	58	58	57	56	57	61	63



鋳込温度	720°C				750°C			
脱ガス処理	×	○	×	○	×	○	×	○
微細化剤添加	×	×	○	○	×	×	○	○
Mg 量, %	4.65	4.36	4.51	4.39	4.52	4.36	4.41	4.24

図7 引張試験結果

(脱ガス及び微細化剤添加は、処理を行ったものを○、行っていないものを×で表示)

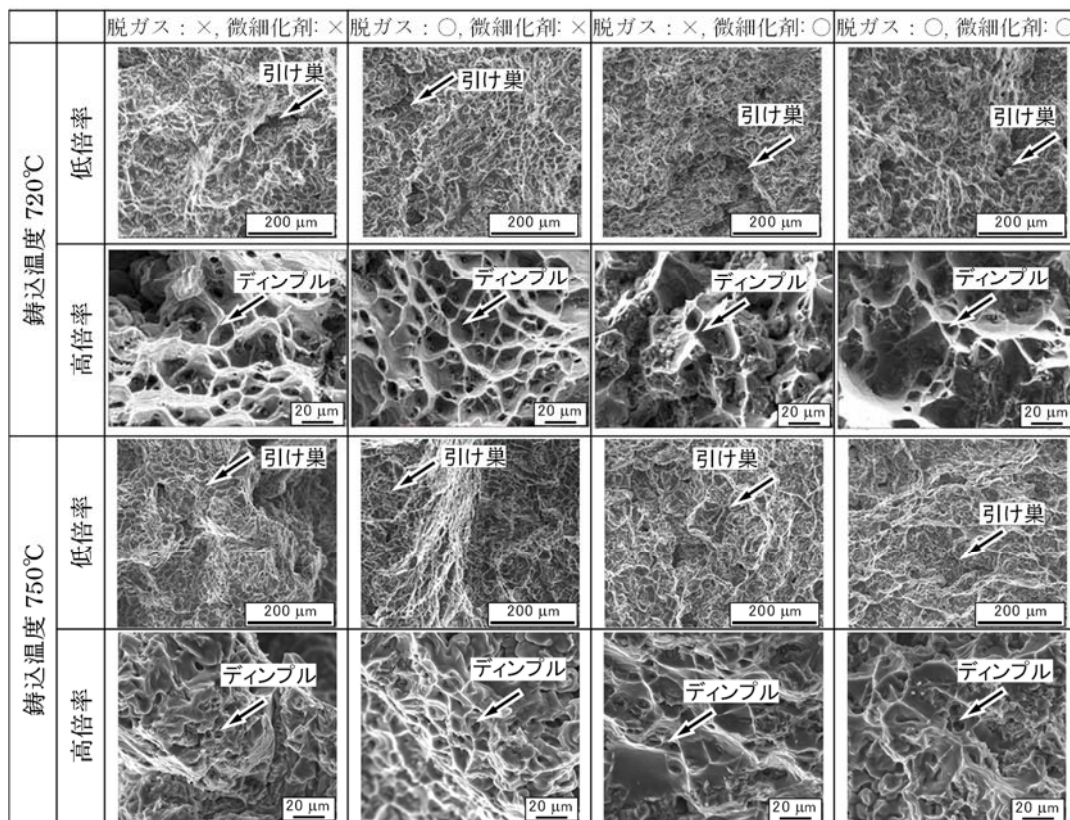


図8 引張試験後の破断面の二次電子像

(脱ガス及び微細化剤添加は、処理を行ったものを○、行っていないものを×で表示)

図 8 に引張試験後の破断面の二次電子像を示す。低倍率像ではいずれの条件でも矢印で示すデンドライト状の凝固収縮に伴う引け巣が観察される。引け巣は破面全域にわたって断続的に観察され、引け巣の占める割合が機械的性質に影響を及ぼしていると考えられるが、その巣の定量評価は破面観察では難しい。機械的性質との関係については今後検討が必要である。また、高倍率像よりディンプル破面が観察されることから、これらの試験片では延性破壊が支配的であると考えられる。

#### 4. 結 言

AC7A (Al-Mg 系合金鋳物) を種々の条件で鋳造し、金属組織、内部欠陥、及び機械的性質を評価し以下のことが分かった。

- 1) 微細化剤の添加により結晶粒が微細化する。
- 2) 鋳込温度、脱ガス処理が結晶粒径に与える影響は大きくない。
- 3) 新塊を用いた本実験では、減圧凝固試験において鋳造条件の違いによる傾向の違いはみられない。
- 4) いずれの鋳造条件においても硬さに大きな変化はみられない。
- 5) 鋳込温度によらず、脱ガス処理なし、微細化剤添加ありの条件で良好な引張強さ及び伸びを示す。
- 6) いずれの鋳造条件においても破断面上に多くの巣が存在する。

#### 文 献

- 1) 茂木徹一, 大野篤美: 軽金属, 31(6) (1980) 415.
- 2) 佃誠, 鈴木敏夫, 福井泉, 原田雅行: 軽金属, 29(10) 441.
- 3) 齋藤壱実, 藤野知樹, 松木俊朗: 山形県工業技術センター報告, No.47(2015) 43.
- 4) 藤野知樹, 齋藤壱実, 中野正博, 鈴木剛, 松木俊朗, 小川聖志, 村上周平, 高橋俊祐, 後藤仁: 山形県工業技術センター 第 80 回 研究・成果発表会 講演要旨集, (2017)11



# アルミ合金鋳物の合金組成と金属組織に関する データベースの構築

福島県ハイテクプラザ 技術開発部 工業材料科  
矢内誠人、夏井憲司、西村将志

## 1. 緒言

自動車におけるアルミニウムの使用率は年々増加しており、今後もこの傾向が続くと見られている。これは自動車の軽量化を目的とするもので、他にもマグネシウム合金、CFRP、GFRP など、比強度の高い素材が採用されている。自動車に使用されるアルミニウム部材は、コストの観点から鋳物を使用されることが多い。鋳物はその製法の特徴上、内部に欠陥が発生する。鋳物の欠陥は物性に影響を与えることがあるため、合金組成による調整や鋳型の変更、鋳造方法などにより、製品に影響が出ないよう欠陥を制御しているが、それでも不良となることがある。鋳造業者にとって合金組成による調整方法は非常に有効な手段であるが、組成が複雑なため容易ではない。鋳造業者は製品を保証するために合金の組成分析を常に行っており、この結果から鋳造欠陥を予測できれば、欠陥を制御する有効な手法となる。

このような背景から、「平成 27 年度 自動車軽量化に資するものづくり基盤技術データベース構築事業 加工データ集」<sup>(1)</sup>でアルミニウム合金鋳物の組成と金属組織の関係について調査した結果を報告した。鋳造業者が溶湯管理に使用しているカントバック試験（スパーク発光分光分析）の分析試験片を組織観察し、溶湯成分と金属組織の関係についてデータベース化したものである。カントバック試験片は製造業者によらず同じような形状をしており、製造方法も等しいため、データベースの試験片として最適である。

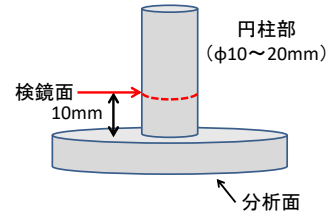
本報告は、前報告のデータベースを拡充するものである。アルミニウム合金鋳物の中には、金属組織が観察しにくい種類がある。この場合、エッチング処理により金属組織を現出させるが、合金の種類や現出させたい金属組織によって条件が異なる。この参考となる情報を提供する。また、現出した金属組織より、その特徴を示すデンドライト面積率、デンドライトアームスペーシング（DAS）を測定した。これには、無償で導入できる OpenCV を用いた画像処理による方法を検討した。さらに、溶湯成分の管理方法として、カントバック試験結果の多変量解析を検討した。

## 2. 対象試験片

福島県内のアルミニウム鋳造業者より、製造の際に使用したカントバック試験片と分析結果を提供してもらい、実験に使用した（図 2-1）。カントバック試験片の組織は、分析のために広く円盤状になっている部分の上端から 10mm 上の部分を検鏡面とし、観察した（図 2-2）。本報告で使用したアルミニウム合金を表 2-1 に示す。



【図 2-1 カントバック試験片 (左：円柱部、右：分析面)】



【図 2-2 検鏡面位置】

【表 2-1 本報告で使用したアルミニウム合金】

アルミニウム合金	主な元素組成の規定値 (質量%)				
	Cu	Si	Mg	その他	
砂型鑄造 金型鑄造 (JIS H5202)	AC2A	3.0~4.5	4.0~6.0	0.25 以下	
	AC2B	2.0~4.0	5.0~7.0	0.50 以下	
	AC4A	0.25 以下	8.0~10.0	0.30~0.6	Mn:0.30~ 0.6
	AC4CH (A356)	0.10 以下	6.5~7.5	0.25~0.45	
ダイカスト (JIS H5302)	AC7A	0.10 以下	0.20 以下	3.5~5.5	
	ADC5	0.2 以下	0.3 以下	4.0~8.5	
	ADC6	0.1 以下	1.0 以下	2.5~4.0	Mn:0.4~0.6
	ADC12	1.5~3.5	9.6~12.0	0.3 以下	

### 3. アルミニウム合金鑄物の研磨とエッチングの条件

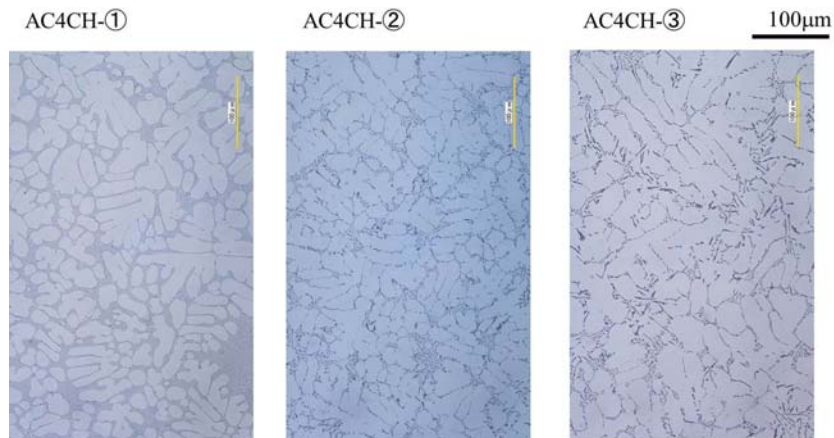
#### 3-1. 研磨条件

研磨は、自動研磨機 (エコメット 300/オートメット 300 : ITW ジャパン(株)製) を用いて行った。研磨の条件を表 3-1 に示す。

【表 3-1 アルミニウム合金鑄物の研磨条件】<sup>(2)</sup>

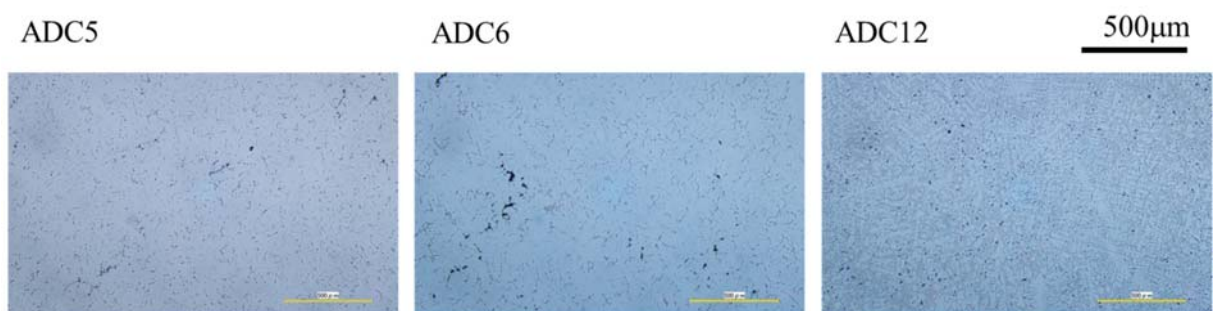
工程	研磨パフ	砥粒サイズ	伸展液	荷重 1 個当たり	回転数 ヘッド/ベース	回転 方向	研磨 時間
面出し	面出し	Grit320 (US 規格)	水道水	3 ポンド	60/180rpm	同方向	1~2 分
		トライデント (ITW ジャパン(株)製)	単結晶ダイヤモンド 9 μm	メタダイ液 (ITW ジャパン(株)製)	6 ポンド	60/150rpm	同方向
中間 研磨	ベルドテックス (ITW ジャパン(株)製)	単結晶ダイヤモンド 3 μm	メタダイ液 (ITW ジャパン(株)製)	6 ポンド	60/150rpm	同方向	4 分
		マスターテックス (ITW ジャパン社(株)製)	マスターメット (SiO <sub>2</sub> )	水道水	6 ポンド	60/150rpm	同方向

上記条件で研磨した試験片の中心部の光学顕微鏡観察結果を、付記（アルミ合金鋳物の金属組織データベース）に示す。そのうち、製造業者の異なる 3 つの AC4CH 合金の顕微鏡写真を図 3-1 に示す。いずれも JIS に規定されている濃度基準を満たし、ほぼ等しい冷却速度で凝固した組織であるが、その範囲内においてもマイクロ組織の性状が異なることが分かる。



【図 3-1 AC4CH のマイクロ組織】

また、図 3-2 に示すようにポロシティが確認される試験片もあった。検鏡面は冷却速度が比較的遅く、中心引け巣が発生しにくい箇所を選択しているため、ポロシティは溶湯中に溶け込んだガスが凝固過程で現れたガス欠陥であると推測される。このように溶湯の性状によって発生するポロシティは、溶湯成分のみからでは予想が難しい。溶湯成分と金属組織を関連づけて整理することは、製品欠陥を予測する上で非常に有用な情報になると考えられる。



【図 3-2 ポロシティが確認された試験片のマイクロ組織】

### 3-2. エッチング

研磨終了時の光学顕微鏡観察により、デンドライト組織が出現している場合は組織解析を行うことができるが、AC7A のようなデンドライト組織が確認しにくい合金系においては、

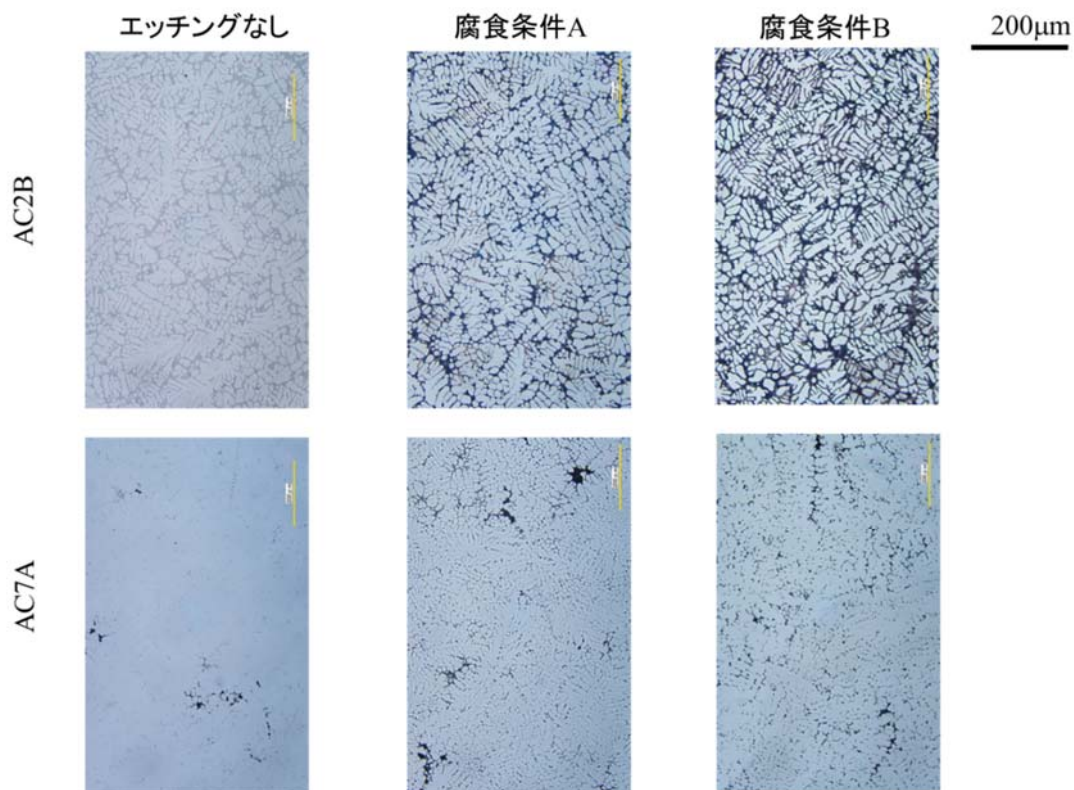
エッチングを行ってから組織解析を行うことが望ましい。

エッチングに用いる腐食液は、観察する対象によって様々な種類がある。また、腐食時間も合金の種類によって異なるため、エッチングの条件選択には技術的な蓄積が必要とされる。本報告で選択した腐食液<sup>(3)</sup>と腐食時間を表 3-2 に示す。

【表 3-2 本報告における腐食条件】

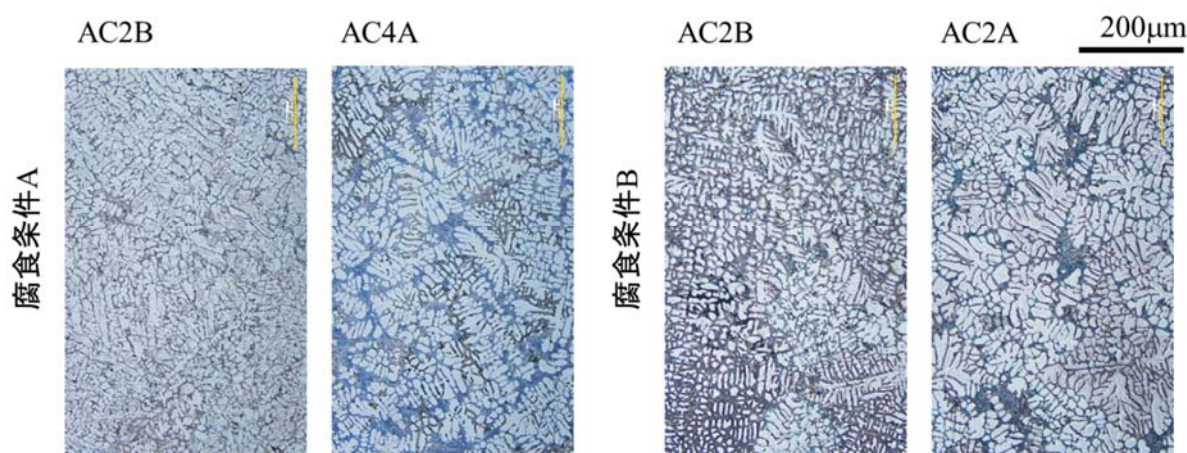
腐食条件	腐食条件 A	腐食条件 B (Tucker 氏液)	
腐食液組成	1% ふっ酸水溶液	濃塩酸 (35~37%)	45g
		ふっ酸 (50%)	15g
		濃硝酸 (60~61%)	15g
		水	25g
腐食時間	30 秒間 腐食液中に浸漬	10~15 秒間 腐食液をしみこませた脱脂綿で擦る	

上記条件でエッチングした試験片の中心部の光学顕微鏡観察結果を、付記に示す。そのうち、AC2B および AC7A 合金の顕微鏡写真を図 3-3 に示す。AC2B 合金においては、研磨終了時点ですでにデンドライト組織が出現した。一方、AC7A 合金においては、エッチングにより組織現出を行うことでデンドライト組織が確認しやすくなった。



【図 3-3 エッチング後のマイクロ組織】

なお、図 3-4 に示すように上記条件においてエッチング過剰となってしまう試験片も確認された。各合金系と腐食条件の関係についての知見が得られたので、その結果を付記に合わせて示す。



【図 3-4 エッチング過剰となった試験片のマイクロ組織】

## 4. 画像処理による組織解析

### 4-1. 画像処理の条件

前報告では、画像処理に有償のソフトウェア Winroof Ver. 5.7 を使用したが、本報告では無償で利用できるオープンソースの画像処理ライブラリである OpenCV を用いて、デンドライト面積率およびデンドライトアームスペーシング (DAS) の測定を行った。

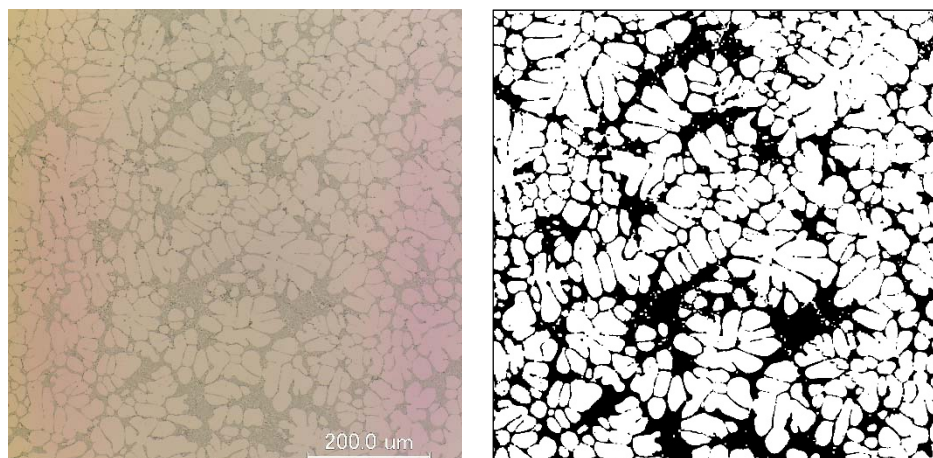
また、金属組織の観察には金属顕微鏡を用いることが一般的だが、本報告では画像処理の工程を考慮し、画面全体で輝度むらの少ない画像を撮影することができる、走査型レーザー顕微鏡 (OPTELCICS HYBRID L3: レーザーテック (株) 製) を用いた。

### 4-2. デンドライト面積率の算出

デンドライト面積率については、表 4-1 に示す手順で解析を行った。この手順で解析したデンドライト面積率を付記に示す。

【表 4-1 デンドライト面積率の算出手順】

手順	方法
①グレースケール化	カラー画像をモノクロ化する。
②トリミング	周縁部に輝度ムラが発生していると 2 値化の妨げとなるため、あらかじめ周縁部をトリミングしておく。
③2 値化	輝度値のヒストグラムから閾値を定めて、白と黒の 2 値画像に変換する。
④オープニング処理	オープニング処理を施して、共晶組織 (黒) 中の小さなノイズを取り除く。
⑤クロージング処理	クロージング処理を施して、デンドライト組織 (白) 中の小さな穴を塞ぐ。
⑥デンドライト面積率の算出	デンドライト組織 (白) のピクセル数を視野面積 (全ピクセル数) で除することで算出する。



原画像

クロージング処理後

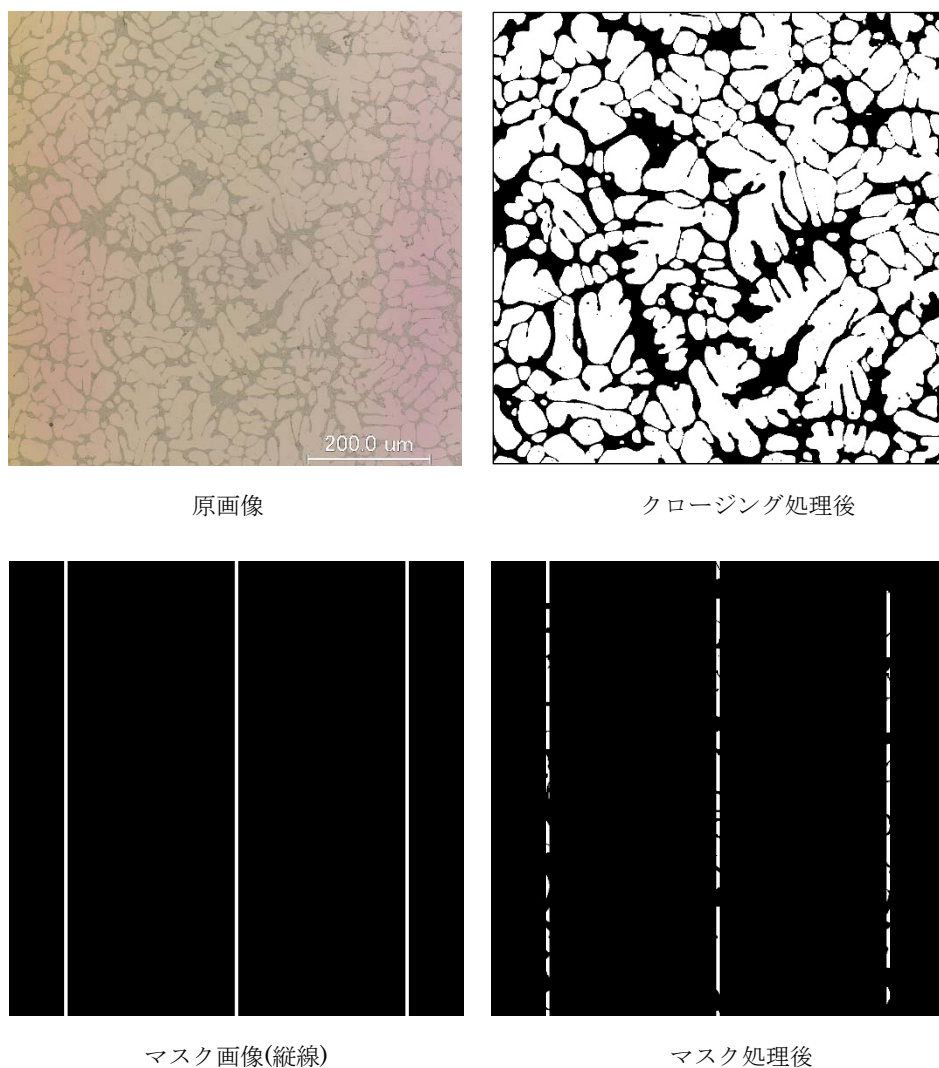
【図 4-1 デンドライト面積率を求めるための画像処理の例】

### 4-3. DAS の測定

DASの測定方法は、軽金属学会鑄造・凝固部会により2次枝法及び交線法が提案されている<sup>(4)</sup>。本報告では、このうち交線法による測定を、OpenCVを用いた画像処理によって行った。測定の手順を表4-2に、画像処理の例を図4-2に示す。なお、この手法で測定したDASを付記に示す。

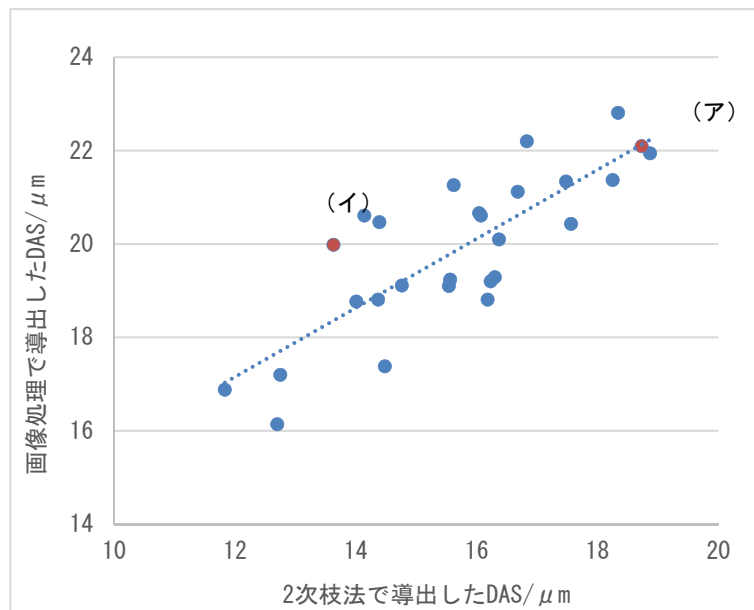
【表 4-2 DAS の測定手順】

手順	方法
	①～⑤は表 4-1 と同一
⑥マスク画像の作成	トリミングした画像と同じサイズの黒の背景に、白の直線を引いたマスク画像を作成する。今回は、縦線、横線、斜線（右上がり、右下がり）の4種類のマスクを作成する。
⑦マスク処理	クロージング処理を行った画像とマスク画像の論理積を計算する。
⑧ラベリング処理	マスク処理した画像内に存在する一連の繋がった要素ごとに番号をつけて識別する。
⑨DAS の計算	ラベリング処理した要素群ごとに幅と高さを求めて、DAS を計算する。なお、浮遊晶およびクロージング処理でも取り除くことのできなかつた共晶組織中のノイズの影響を低減するために、5～60 μm の範囲に含まれないものについては、計算結果から除外する。

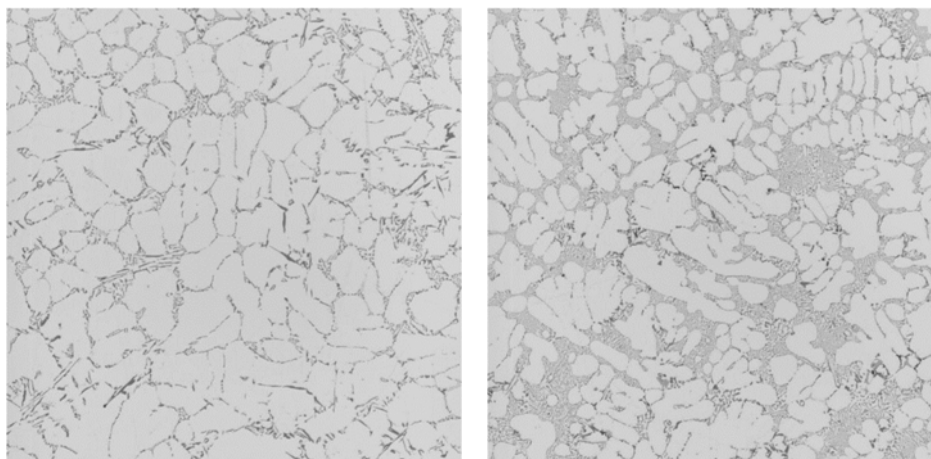


【図 4-2 DAS を求めるための画像処理の例】

画像処理により測定したDASと、2次枝法により測定したDASの相関を図4-3に示す。多少のばらつきがあるが、これらは比較的良い相関を示している。図4-3において、近似直線上の点(ア)と直線から離れた点(イ)の測定に使用した観察画像を図4-4に示す。点(ア)の画像は全体的に粒径がそろっているのに対し、点(イ)の画像は粒径の異なる結晶粒が混在している。2次枝法では、デンドライトの2次アームが発達し、アームが整列している箇所DASの測定を行う。これに対し、今回の画像処理では2次アームの発達に関わらず、画像全体が測定の対象となるため、粒径の異なる結晶粒の存在する点(イ)において、ばらつきが発生したものと考えられる。画像処理を用いてDASを測定する場合は、トリミングなどの手法により粒径が揃っている画像を対象とすると2次枝法と相関のよい値が得られる。



【図 4-3 画像処理と 2 次枝法による DAS 測定結果の相関】



【図 4-4 DAS 測定に使用した観察画像(左：点 (ア) 右：点 (イ) )】

## 5. 多変量解析による溶湯管理手法の提案

### 5-1. カントバック試験結果の主成分分析

アルミニウム合金鋳物は、JIS により元素ごとの化学成分（質量%）が規定されている。規定されている元素は 11 種で、製造業者ではそれ以外の元素も管理している。これらの元素の比率によって鋳物の特性が変化しているが、扱う変数が多く、複雑で管理しにくい。そこで、主成分分析により鋳造業者のカントバック試験結果を整理した。

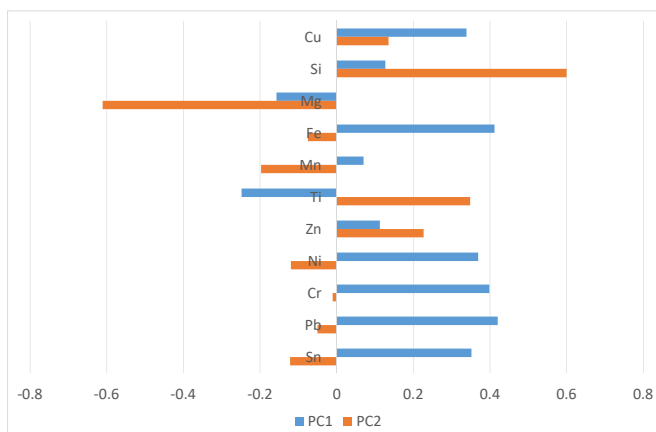
アルミニウム合金鋳物中の各元素の重量比は、元素によって数%から 0.1%未満と管理幅が異なる。そこで、分析結果の値 ( $x$ ) における平均値 ( $\bar{x}$ ) と標準偏差 ( $s_x$ ) を用いて規



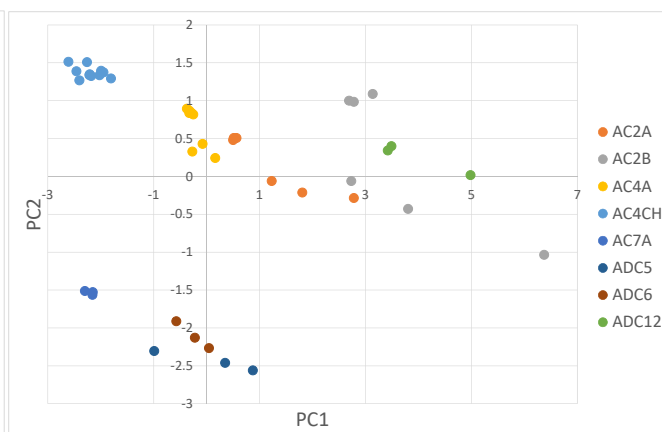
格化した値 (z) を用い、主成分分析を行った (式 5-1)。

$$z = \frac{x - \bar{x}}{s_x} \quad \dots \text{(式 5-1)}$$

主成分分析の結果において、寄与率の大きい第 1 主成分 (PC-1) と第 2 主成分 (PC-2) に着目した。得られた係数の関係を図 5-1 に示す。PC-1 は合金の組成比全体を示す変数であり、PC-2 はケイ素とマグネシウムの係数が高く、これらを強調した変数であるといえる。この PC-1 と PC-2 の値をそれぞれ x 軸、y 軸にとりプロットした、主成分得点プロットを図 5-2 に示した。合金の種類によってプロットが 1 か所に集中しているのが分かる。また、AC2A (●) や AC2B (●) のように、合金種によっては集中する箇所が 1 か所ではなく、分散しているものも見られる。試験片の中には、同じ合金種でも製造業者が異なるものがあり、これが主成分得点プロットに反映されている。すなわち、主成分得点プロットは、溶湯成分のわずかな違いを視覚的にとらえやすく表現している。製造現場においては、カントバック試験の結果がどのような組成にあるかを視覚的にとらえることができ、主成分得点プロットと製品の不良率が関係づけられれば、不良の未然防止につながるものと期待される。



【図 5-1 PC-1、PC-2 の係数】



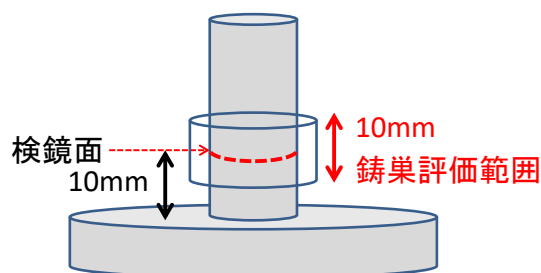
【図 5-2 PC-1、PC-2 の主成分得点プロット】

## 5-2. カントバック試験結果と鑄巣体積率の重回帰分析

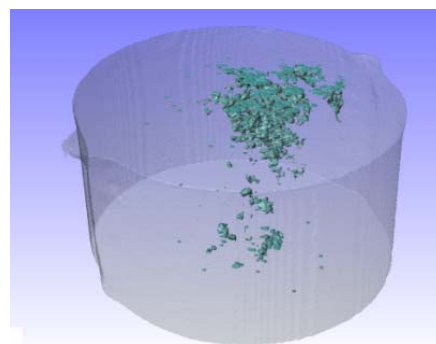
油圧や水圧がかかる部品においては、鑄巣が連続してしまうと、気密不良となってしまう。この不良は、鑄造後の検査で発見されることがあり、その発生率はロットに依存する。このことから、溶湯成分と鑄巣量に何らかの関係があるものと推測されるが、未だ明確な関係性は得られていない。

鑄巣の検査には X 線が用いられる。特に X 線 CT を用いると、鑄物内部の鑄巣を三次元的にとらえることができ、その体積を求めることができる。そこで、X 線 CT による鑄巣の観察と溶湯成分の関係について調査した。X 線 CT による観察は検鏡面を境に上下 5mm、合計 10mm の範囲を鑄巣の評価範囲とした (図 5-3)。得られた CT 画像から空気とアルミニウムの領域を指定し、それぞれの体積を算出した。それら比率を鑄巣体積率とした。X 線 CT に

よる観察結果から求めた鑄巣の様子を図 5-4 に示す。この鑄巣体積率とカントバック試験結果の関係性を重回帰分析により評価した。



【図 5-3 X線 CT による鑄巣の観察部位】



【図 5-4 鑄巣体積率の算出（水色が鑄巣）】

カントバック試験で分析している元素は多岐にわたるため、JIS で規定されている元素（11 種）、JIS で規定されていない元素（9 元素）に分けて解析した。重回帰分析には、前述と同様に規格化した値を用いた。重回帰分析の結果から、元素比と鑄巣体積率に相関が認められた元素がいくつか得られた。その係数の符号と影響度を整理し、以下の表にまとめた。

【表 5-1 重回帰分析による鑄巣体積率への影響度】

JIS 規定元素	欠陥率への影響	JIS 規定外元素	欠陥率への影響
Fe, Ti	+ +	Sb	- -
Si, Mg	+	B, Sr	-
		V, Bi	+

(+ : 鑄巣体積率が増加、- : 鑄巣体積率が減少、+と-の数は影響度を示す)

JIS で規定される元素では、鉄、チタンの含有率が上昇すると鑄巣体積率が増加する傾向が見られた。また JIS で規定されていない元素では、アンチモン、ホウ素、ストロンチウムが鑄巣体積率を減少させる効果が期待されることが分かった。ただし、鑄巣は溶湯中のガス成分、型の材質、冷却速度など様々な影響を受けるため、これらの影響も考慮しなければならない。

## 6. 結言

本報告では、前報告に引き続き、アルミニウム合金鋳物のデータベース構築を目的として実験を行った。このデータベースは、アルミニウム鋳造業者で一般的に使用されるカントバック試験片を対象としている。これは、鋳造条件が比較的共通しており、かつ溶湯成分の影響を受けやすいためであり、さらに鋳造業者間の情報を共有しやすい特徴がある。

初めに、アルミニウム合金の研磨、エッチング条件を整理した。また、エッチングによって現出する組織を例示することで、条件を選びやすくすることができた。エッチング条件は合金組成によって異なるため、このようなデータがあることが重要である。

次に、鋳物の特徴を示すデンドライト面積率と DAS の測定を画像処理によって行う手法を検討した。同一の組織内においても DAS はばらつきがあり、このばらつきを解消するために測定数を増やす必要があるが、解析者の負担になる。これに対し、本報告では画像処理を導入することで、DAS 解析に必要な測定数を十分に確保し、さらに主観によらない DAS を測定する手法を構築することができた。本報告で構築した手法を鋳造業者に提供し、製造現場で活用できるよう整備していく。

最後に、鋳造業者が製品管理に使用しているカントバック試験結果を、多変量解析により管理する手法を検討した。主成分分析は、溶湯のわずかな違いを視覚的に見やすくする手法であり、製造現場における不良率と合わせて整理することで、不良の未然防止につながる可能性が示唆された。また、X 線 CT による観察結果から求めた鋳巢体積率とカントバック試験結果の重回帰分析により、鋳巢体積率に影響を与える元素が示唆された。このようなデータ解析手法の活用により、アルミニウム鋳造製品の品質が向上することを期待する。

## 7. 参考文献

- (1) 光井啓ほか. 平成 27 年度 自動車軽量化に資するものづくり基盤技術データベース構築事業 加工データ集. 東北経済産業局. 2016, p48-59.
- (2) ITW ジャパン株式会社編. 2017 試験片作製のためのガイドブック. 2017, p92.
- (3) 軽金属学会編. アルミニウムの組織と性質. 1991, p572.
- (4) 軽金属学会 鋳造・凝固部会, “デンドライトライトアームスペーシングの測定手順”, 軽金属, Vol. 38(1), 1988, p. 54-60.

(付記)

アルミ合金鋳物の金属組織データベース

【注記】

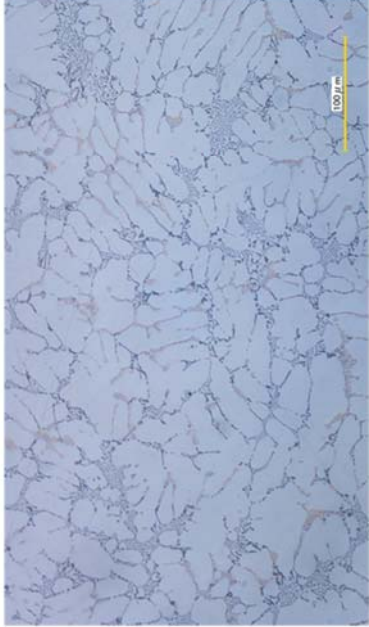
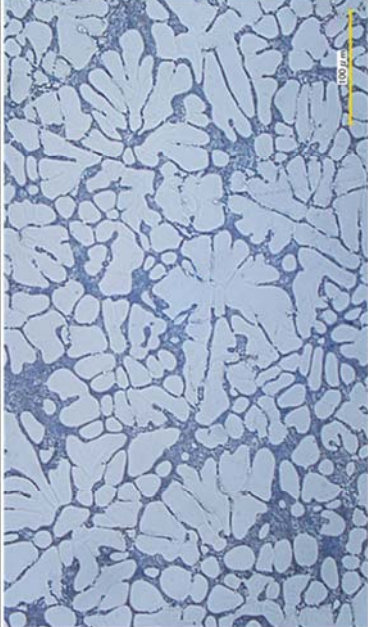
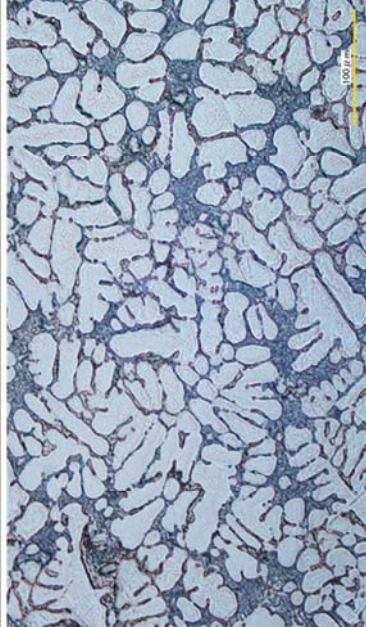
(1) 画像処理で DAS が測定できなかった試料については\*と記載する。これは、共晶量の影響でデンドライトアームの境界が不明瞭であったためと考えられる。


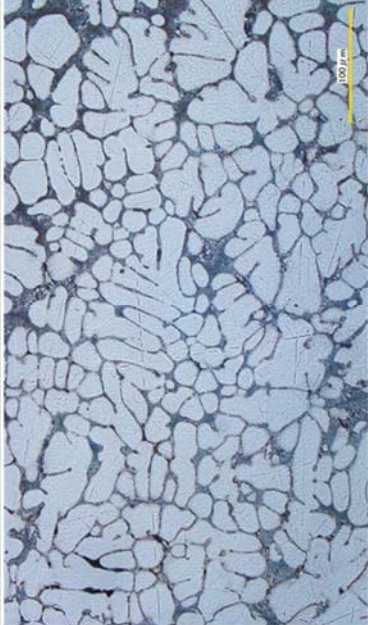
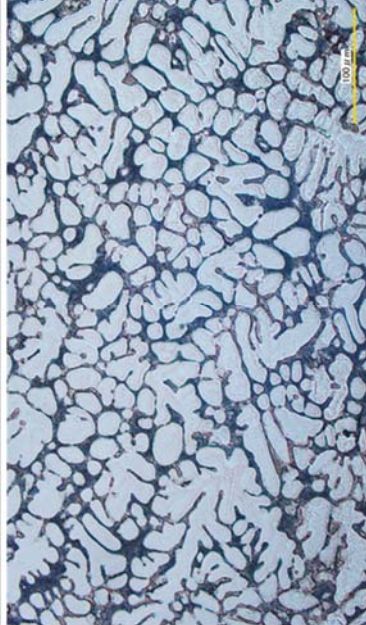
(2) 組織写真中のコメントについては、以下のとおり。


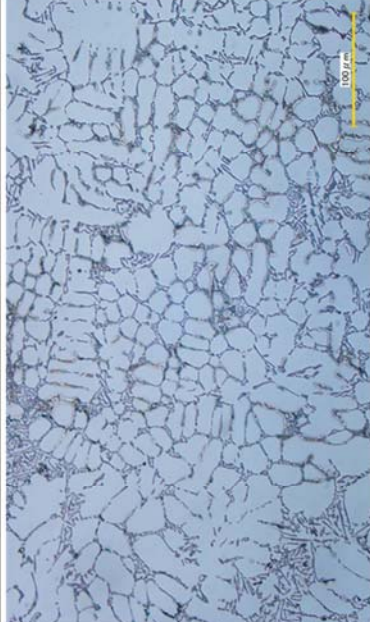
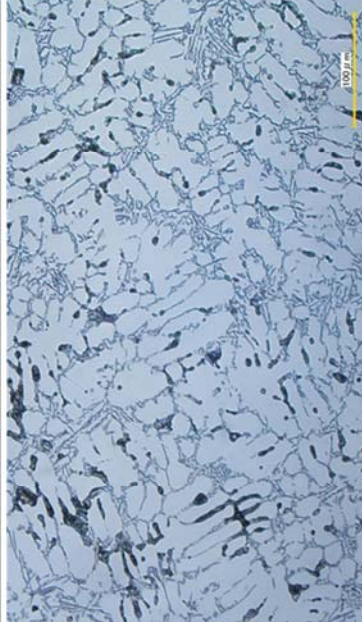
	エッチングなし	エッチングあり
○	組織が明瞭	組織現出効果あり
×	組織が不明瞭	エッチング過剰


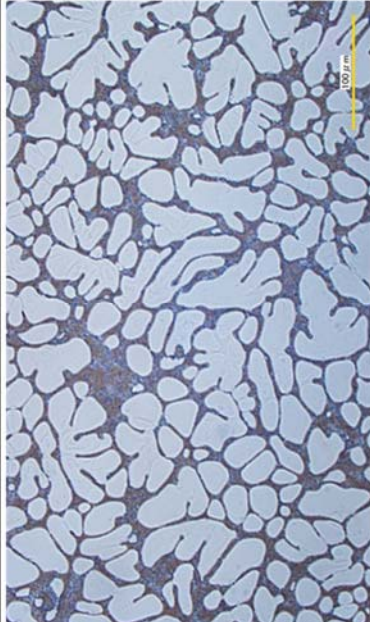
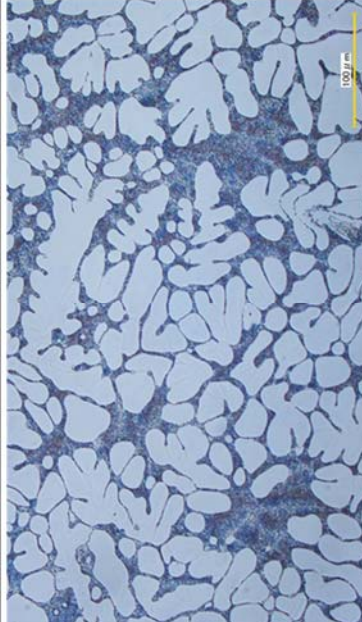
組織観察を行った試料のカントバック試験結果

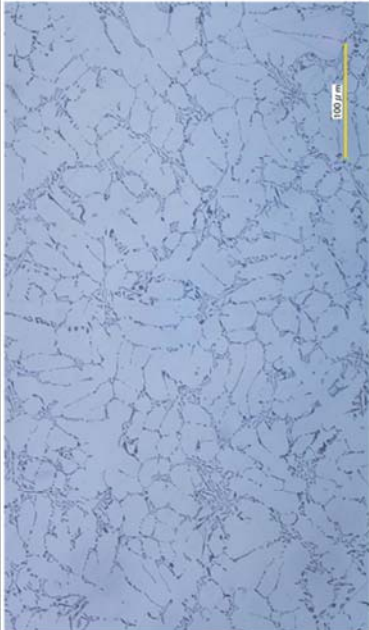
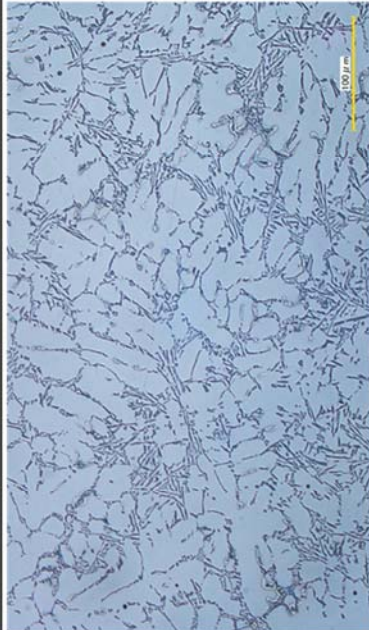
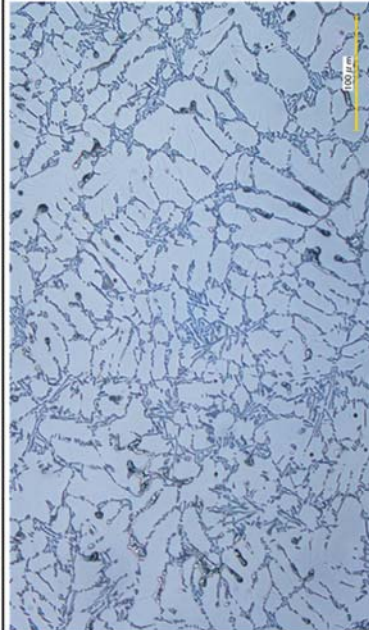
試料名	Cu	Si	Mg	Zn	Fe	Mn	Cr	Ni	Sn	Pb	Ti
AC2A	3.08	5.44	0.10	0.02	0.32	0.05	0.01	0.01	0.01	0.01	0.03
AC2B	3.39	6.47	0.33	0.12	0.43	0.10	0.04	0.03	0.01	0.02	0.03
AC4A	0.13	8.44	0.39	0.06	0.33	0.36	0.01	0.01	0.00	0.01	0.06
AC4CH-①	0.01	7.11	0.28	0.01	0.10	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.16
AC4CH-②	0.06	7.28	0.30	0.00	0.10	0.10	0.00	0.01	0.00	0.00	0.15
AC4CH-③	0.01	7.03	0.33	0.00	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.16
AC7A	0.00	0.09	4.42	0.00	0.15	0.47	0.01	0.00	0.00	0.00	0.11
ADC5	0.02	0.20	5.70	0.02	0.42	0.02	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00
ADC6	0.06	0.32	3.32	0.04	0.45	0.49	0.01	0.02	0.00	0.01	0.02
ADC12	1.92	10.62	0.10	0.37	0.73	0.18	0.03	0.06	0.01	0.02	0.03


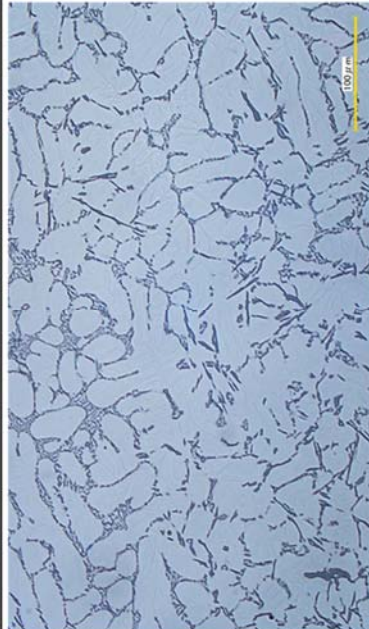
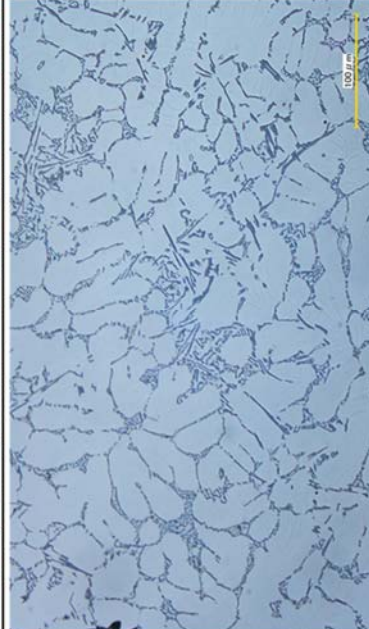
<p style="text-align: center;"><b>AC2A</b></p>	<p>デンドライト面積率 74.8% DAS 20.2 <math>\mu</math>m</p>	
<p>エッチングなし ○</p>	<p>腐食条件A ○</p>	<p>腐食条件B ×</p>
		

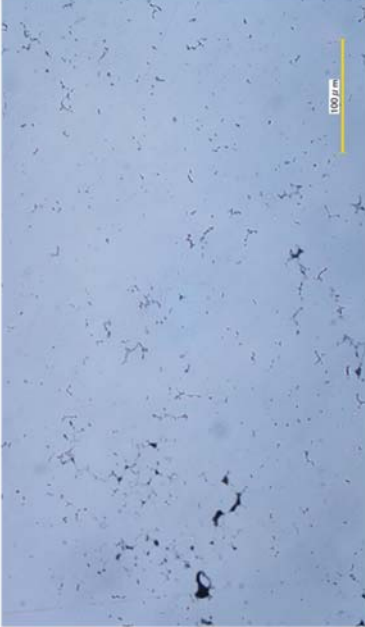
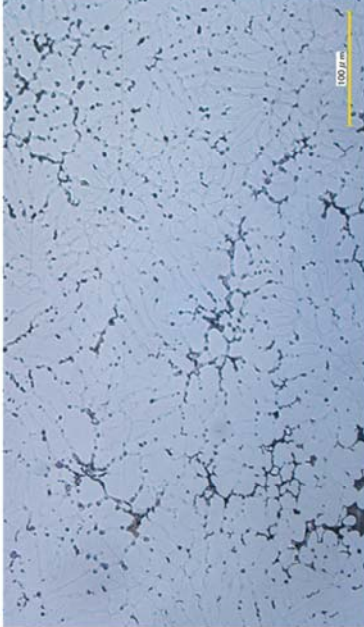
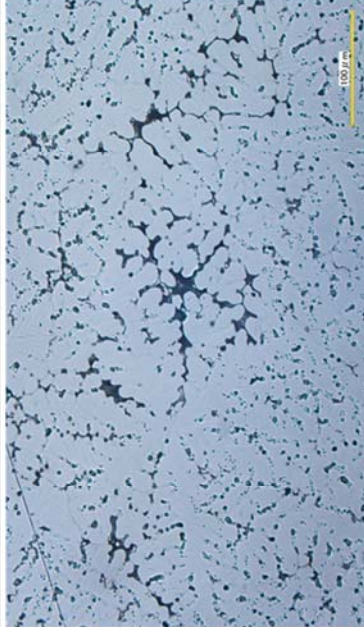
<p style="text-align: center;"><b>AC2B</b></p>	<p>デンドライト面積率 73.3% DAS 20.0 <math>\mu</math>m</p>	
<p>エッチングなし ○</p>	<p>腐食条件A ○</p>	<p>腐食条件B ×</p>
		

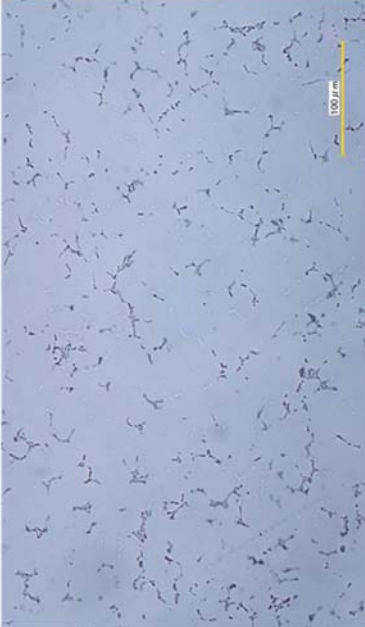
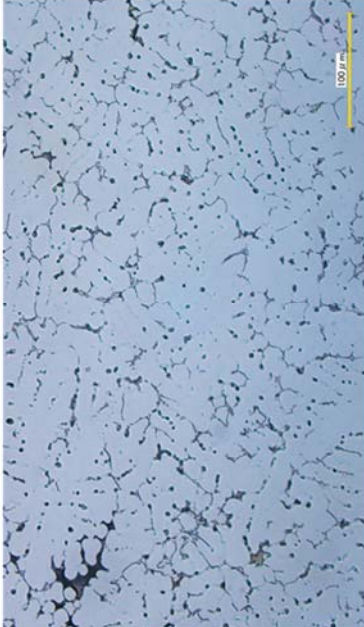
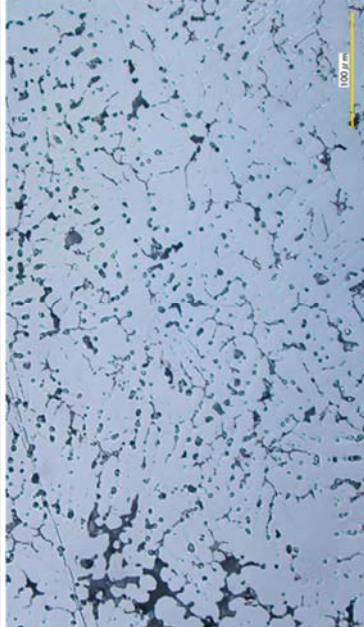
<p style="text-align: center;"><b>AC4A</b></p>	<p>デンドライト面積率 73.6% DAS 16.7 <math>\mu</math>m</p>	
<p>エッチングなし ○</p>	<p>腐食条件A ×</p>	<p>腐食条件B ×</p>
		

<p style="text-align: center;"><b>AC4CH-①</b></p>	<p>デンドライト面積率 72.9% DAS 21.6 <math>\mu</math>m</p>	
<p>エッチングなし ○</p>	<p>腐食条件A ○</p>	<p>腐食条件B ×</p>
		

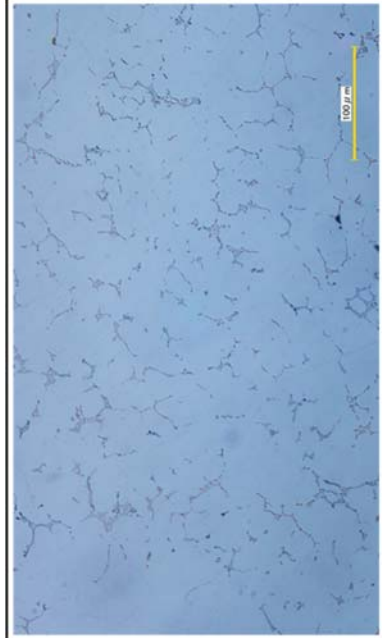
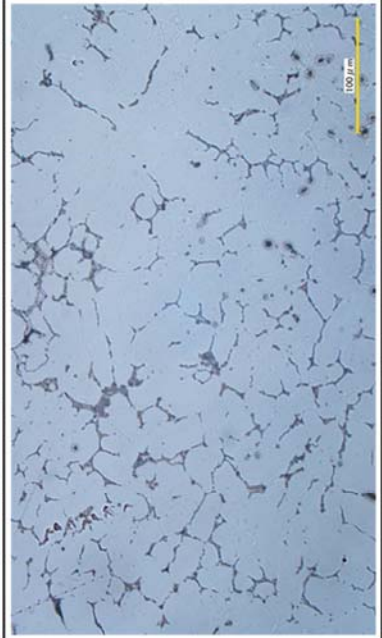

<b>AC4CH-②</b>			デンドライト面積率 75.7% DAS 19.6 μm
エッチングなし ○	腐食条件A ○	腐食条件B ×	
			



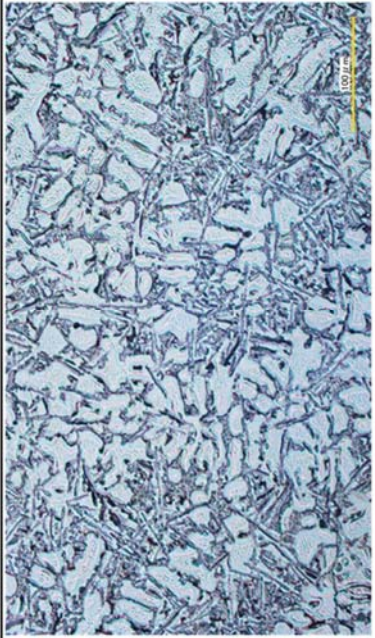
<b>AC4CH-③</b>			デンドライト面積率 81.2% DAS 21.8 μm
エッチングなし ○	腐食条件A ○	腐食条件B ○	
			

<b>AC7A</b>	デンドライト面積率 95.9% DAS *	
エッチングなし ×	腐食条件A ○	腐食条件B ○
		

<b>ADC5</b>	デンドライト面積率 93.2% DAS *	
エッチングなし ×	腐食条件A ○	腐食条件B ○
		



<p style="text-align: center;"><b>ADC6</b></p>	<p>デンドライト面積率 92.1% DAS *</p>	
<p>エッチングなし    ×</p>	<p>腐食条件A    ○</p>	<p>腐食条件B    ○</p>
		

<p style="text-align: center;"><b>ADC12</b></p>	<p>デンドライト面積率 63.6% DAS *</p>	
<p>エッチングなし    ○</p>	<p>腐食条件A    ○</p>	<p>腐食条件B    ×</p>
		

# ナノセルロースの基礎物性に関する調査

(地独) 青森県産業技術センター工業総合研究所

秋田県産業技術センター

(地独) 岩手県工業技術センター

宮城県産業技術総合センター

## 1. 緒言

ナノセルロース（以下NCまたはCNFと略す）は木材パルプ等を原料とし、化学的または機械的処理によりナノサイズまで細かく解きほぐした繊維である。NCは鉄の1/5の重量で強度は5倍、温度変化による変形が少ない、透明性が高い等の様々な特徴を有することから、自動車軽量化材や光学材料から医療材料まで多様な分野への応用が期待されている。

NCは近年では国内で10社以上のメーカーから市販またはサンプル提供されているが、これらのNCは製法の違いに由来し、特性が異なることが予想される。そのため、各用途に適したNCを選択する指標の一つとして、NCの種類の違いによる材料形態および溶媒分散状態での粘度特性等の基礎物性を把握することが重要と考えられる。





そこで本検討では、市販の4種類のNCについて、走査型電子顕微鏡（SEM）による形態観察、B型粘度計およびレオメーターによる粘度測定を行ったので報告する。

## 2. 実験

### 2-1. 原材料

処理方法や繊維径、疎水変性有無等の違いによる4種類の市販のNCを使用した。表1に各NCの特徴および試料外観を示す。疎水変性品のCNF N-04のみメタノール溶媒で、他3種のNCは水溶媒である。

表1 使用したNCの特徴および外観

製品名	製造メーカー	処理方法	固形分濃度	疎水変性	試料外観
セリッシュ PC110S	ダイセル ファインケム	機械 処理	35%	なし	
セリッシュ KY100G			10%		
レオクリスタ I-2SX	第一工業製薬	化学 処理	2.0%		
CNF N-04			2.5%	あり	

## 2-2. NCの形態観察

### 2-2-1. 機械処理した2種類のNCの形態観察

NCを水溶媒で固形分濃度0.1 wt%に希釈し、ホモジナイザーを用いて8,000 rpmで10 min攪拌を行った。その後、清浄化されたスライドガラス上に希釈液をスポイトで1滴垂らし、常温で2日間乾燥させた。得られた乾燥NCに対し、金による導電性コーティングを行い、観察試料とした。SEM観察には日本電子製JXA-8500Fを使用し、加速電圧を8 kV、観察倍率を1,000倍および5,000倍とした。

### 2-2-2. 化学処理した2種類のNCの形態観察

NCを水溶媒で固形分濃度0.05 wt%に希釈し、ホモジナイザーを用いて8,000 rpmで3 min攪拌を行った。その後、吸引ろ過により水分を若干含んだNCシートを作製し、エタノール、t-ブタノールの順に溶媒置換を行い、常温で1日間乾燥させ、乾燥NCシートを作製した。得られた乾燥NCシートに対し、白金による導電性コーティングを行い、観察試料とした。SEM観察には日本電子製JSM-7100Fを使用し、加速電圧を10 kV、観察倍率を10,000倍および50,000倍とした。

## 2-3. NCの粘度測定

### 2-3-1. B型粘度計による粘度測定

機械処理NC2種類について、B型粘度計（英弘精機株式会社, RV DV2T）による粘度測定を行った。B型粘度計の装置外観写真を図1に示す。各NCを純水で固形分濃度0.1~2.0 wt%となるようホモジナイザーを使用し10,000 rpmで1 min攪拌し、測定用試料とした。得られた試料に対し測定回転数を0.5~100 rpm、測定時間を1 min、測定温度を24~25°Cとし、粘度測定を行った。

### 2-3-2. レオメーターによる粘度測定

4種類のNCについて、レオメーター（アントンパール社, MCR302）による粘度測定を行った。レオメーターの装置外観写真を図2に示す。各NCを純水で固形分濃度0.01~1.0 wt%となるようホモジナイザーを使用し8,000 rpmで10 min攪拌し、測定用試料とした。得られた試料に対し、コーンプレート型（Φ50mm, 1°）のプレート種を用い、測定温度を20°Cとし、試料均一化のため試料に対してせん断速度を0.1から1000 S<sup>-1</sup>、1000から0.1 S<sup>-1</sup>の順にせん断をかけた後、せん断速度を0.1から1000 S<sup>-1</sup>まで変化させながら粘度測定を行った。



図1 B型粘度計の装置外観



図2 レオメーターの装置外観

### 3. 実験結果

#### 3-1. NCの形態観察結果

図3に2種の機械処理NC、図4に2種の化学処理NCのSEM写真をそれぞれ示す。機械処理により製造されるセリッシュPC110SおよびセリッシュKY100Gは、化学処理により製造されるレオクリスタI-2SXおよびCNF N-04と比べ、繊維径が全体的に大きく、繊維径の均一性が低いことが見てとれる。化学処理により製造されるレオクリスタI-2SXおよびCNF N-04は、製法に由来して表面の水酸基が選択的にカルボキシル基に変性されている<sup>(1)</sup>ため、繊維同士の静電反発により繊維が均一に解れ易いと考えられる。一方、機械処理により製造されるセリッシュPC110SおよびセリッシュKY100Gは高圧ホモジナイザーにより粗大繊維を引き裂きながら製造される<sup>(2)</sup>ため、解繊が不十分な繊維が残存し易いものと考えられる。また、セリッシュKY100GはセリッシュPC110Sと比べ解繊が進んでいる繊維が多く見られるものの、繊維径数 $\mu\text{m}$ 以上の解繊が不十分な繊維が残存していることが分かる。

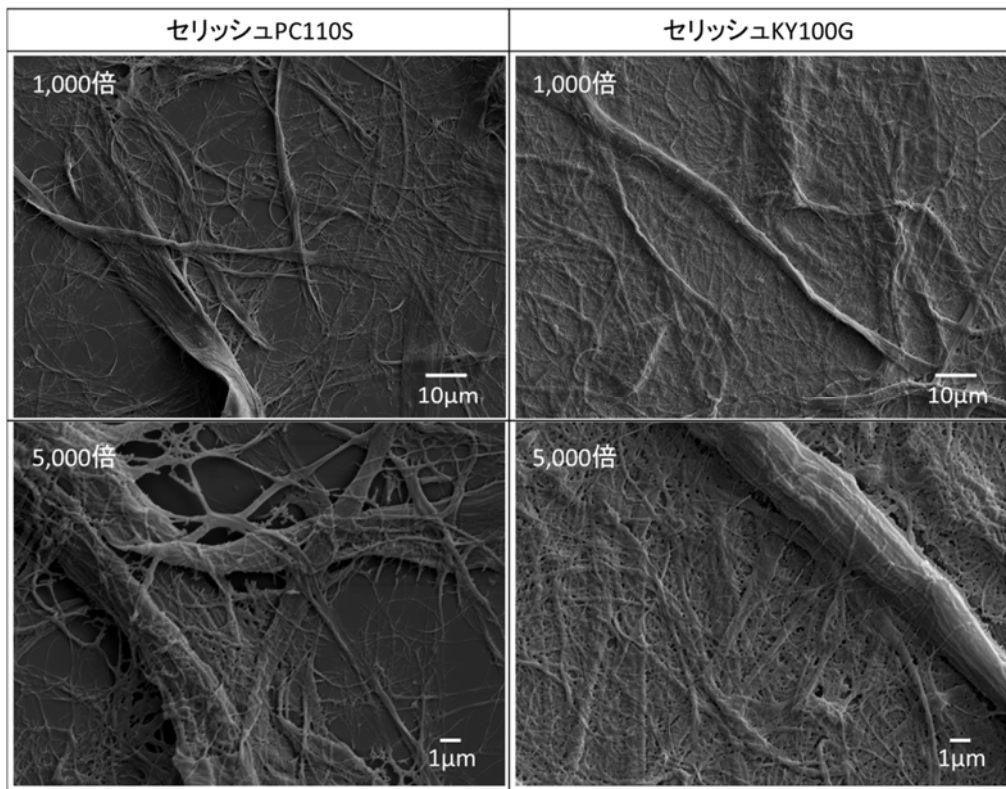


図3 セリッシュ PC110S およびセリッシュ KY100G の SEM 写真 (左上の数字は観察倍率)

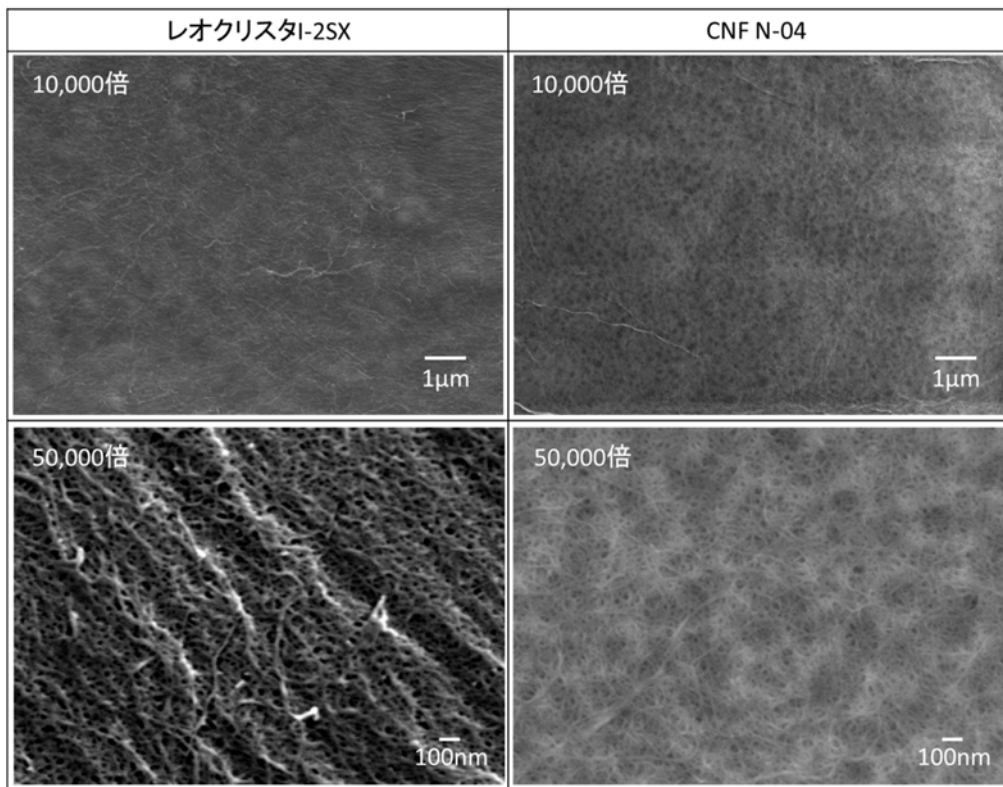


図4 レオクリスタ I-2SX および CNF N-04 の SEM 写真 (左上の数字は観察倍率)

### 3-2. NC の粘度測定結果

図5に機械処理 NC2 種の固形分濃度 0.5~2.0 wt%における B 型粘度計による粘度測定結果を示す。なお、セリッシュ PC110S の濃度 0.5 wt%の試料は粘度が装置の計測下限値以下であったため測定できなかった。いずれの NC も測定回転数の増加に伴い粘度が低下する擬塑性を示した。粒子分散系溶液の粘度測定では一般的にせん断の増加に伴い粒子の凝集構造が崩れることで擬塑性の挙動を示す<sup>(3)</sup>ことから、NC においても繊維同士の水素結合による網目構造が崩れることで、擬塑性を示すと考えられる。また、同じ固形分濃度でセリッシュ PC110S と KY100G を比較すると、KY100G の方が PC110S よりも高い粘度値を示した。KY100G は PC110S と比べ繊維の解繊の進行により繊維径および繊維長が小さいと想定されるが、粘度に対しては繊維径減少の影響の方が大きいと考えられる。

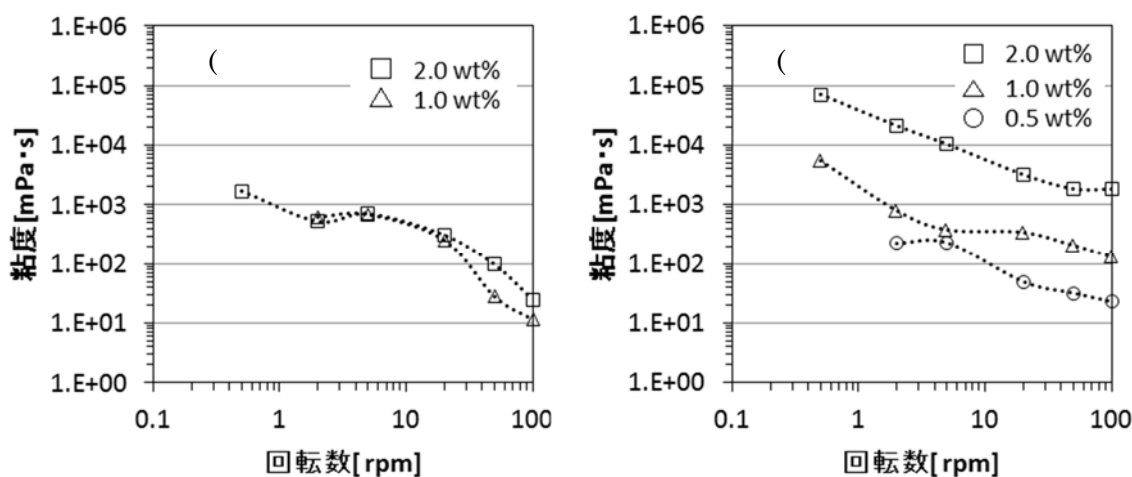


図5 B型粘度計による粘度測定結果 (a)セリッシュ PC110S、(b)セリッシュ KY100G

図6に4種類のNCの固形分濃度 0.01~1.0 wt%におけるレオメーターによるせん断速度依存性の粘度測定結果を示す。なお、セリッシュ PC110S および KY100G の濃度 1.0 wt%の試料は測定中のカスの発生により安定した数値が得られなかったため、データを割愛している。いずれの NC も擬塑性の挙動を示しており、0.01 wt%という低粘度においても低せん断速度領域で粘度の上昇傾向が強くなることから、低濃度の分散液でも繊維が分散媒中で網目構造を保っていることが示唆される<sup>(1)</sup>。

図6(e),(f)より、固形分濃度 0.1 wt%の場合はせん断速度  $1.0 \sim 1000 \text{ S}^{-1}$  の領域においてセリッシュ KY100G > セリッシュ PC110S > レオクリスタ I-2SX > CNF N-04 の順に粘度値が高い傾向となり、繊維径との相関は見られなかった。予めせん断をかけてから測定しているため、繊維同士の相互作用の緩和程度の影響も含んでいると考えられる。また、固形分濃度 0.01 wt%の場合の粘度値はせん断速度が  $10 \text{ S}^{-1}$  より遅い領域では CNF N-04, セリッシュ KY100G > セリッシュ PC110S > レオクリスタ I-2SX > の順に高く、せん断速度  $1000 \text{ S}^{-1}$  付近の領域では CNF N-04 の粘度が高く、他3種のNCは同等の粘度値を示す傾向が見られた。

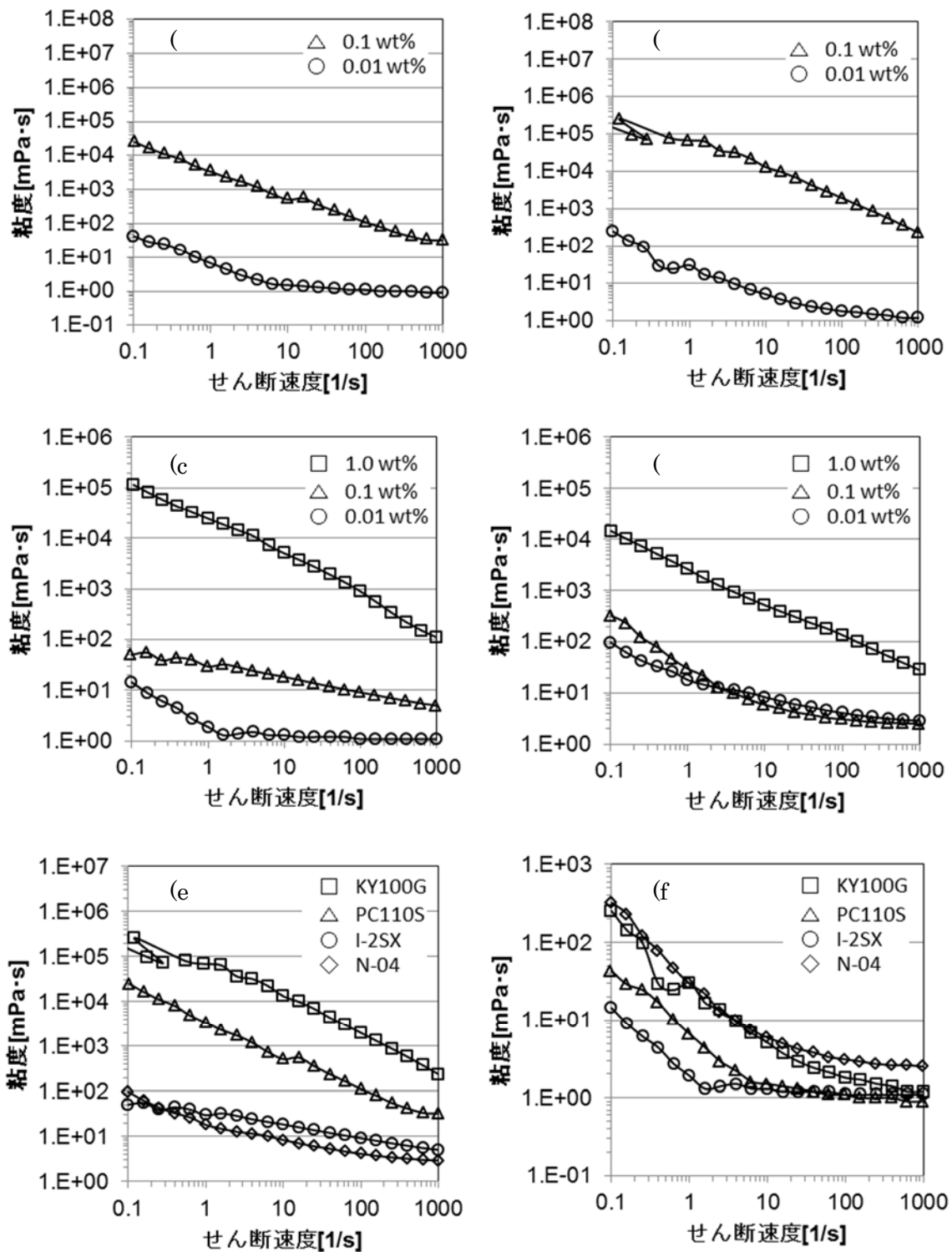


図6 レオメーターによる粘度測定結果 (a)セリッシュ PC110S、(b)セリッシュ KY100G、(c)レオクリスタ I-2SX、(d)CNF N-04、(e)固形分濃度 0.1 wt%、(f)固形分濃度 0.01 wt%

#### 4. 結言

本調査において、市販の4種類のNCについてSEMによる形態観察、B型粘度計およびレオメーターによる粘度測定を行った結果、以下のことが明らかになった。

- ・化学処理により製造されるレオクリスタ I-2SX および CNF N-04 は機械処理により製造されるセリッシュ PC110S および KY100G と比べ、繊維径が全体的に小さく、繊維径の均一性が高い。
- ・B型粘度計による測定において、セリッシュ PC110S と KY100G はいずれも擬塑性の挙動を示した。また、KY100Gの方が低い粘度値を示し、繊維径と相関が見られた。
- ・レオメーターによる粘度測定において、いずれのNCも擬塑性の挙動を示した。また、せん断速度  $1.0 \sim 1000 \text{ S}^{-1}$  の領域ではNCの種類による粘度値と繊維径との相関は見られず、NCの固形分濃度によって、NCの種類による粘度値の大小関係は異なった。

#### 参考文献

- (1) 渡邊政嘉ほか. セルロースナノファイバーの調整, 分散・複合化と製品応用. 技術情報協会. 2015. 535p.
- (2) 宮川滉. 微小フィブリル化セルロースの特徴とその用途. 繊維学会誌. 1992. Vol.48. No.10, p.566-569.
- (3) 小林敏勝. 粒子分散技術の基礎と実務. 情報機構. 2014. 167P.



# ナノセルロースの親水性複合材料としての応用に関する調査

(地独) 青森県産業技術センター工業総合研究所 葛西 裕

## 1. 緒言

ポリビニルアルコール (PVA) は水溶性、非毒性、生分解性、生体適合性などの特徴を有する合成高分子である。PVA 水溶液に対し凍結と融解を繰り返すことにより PVA の微結晶が生成し、これが物理架橋点となりハイドロゲルが形成されることが知られている。このような物理架橋ゲルは化学架橋のように残留した有害な架橋剤が溶出する危険性がなく、力学特性も調整可能である。そのため、生体組織の模倣材料やドラッグデリバリーシステム用材料などとして生体医療の分野への応用が期待されている<sup>(1)</sup>。

しかしながら、適用しようとする生体組織によっては PVA ハイドロゲルでは力学強度が十分ではないという課題があった。ナノセルロース (以下 NC または CNF と略す) は PVA と同様に親水性の高分子であり、一般的に水分散の状態を提供される。そのため、PVA ハイドロゲルの力学特性を向上させるための補強材として NC を用いる検討がなされている<sup>(2)</sup>。

近年、様々なメーカーから NC サンプルが提供され、NC を容易に入手できる環境が整いつつある。これらの NC はメーカーごとに製法や原料に差異があり、PVA ハイドロゲルの補強材として利用した場合に特性に違いが表れることが予想される。そこで本調査では、6 種の NC を用いて PVA とのハイドロゲルを様々な条件で作製し、それらの力学特性を系統的に調査した。

## 2. 調査研究内容

### 2-1. 実験

#### 2-1-1. 試薬

ポリビニルアルコールは、日本酢ビ・ポバール株式会社製ポバール JC-17KB (重合度 1700、けん化度 99 モル%) を用いた。NC は表 1 に示すようなメーカー・グレードのもの 6 種を用いた。セルロース繊維はシグマアルドリッチジャパン合同会社より購入したセルロース, fibers, (medium) を用いた。

#### 2-1-2. ハイドロゲルの作製

所定量の NC に純水を加えホモジナイザー (株式会社日本精機製作所製エクセルオートホモジナイザー DX-9) を用いて、10,000 rpm にて 1 min (レオクリスタは 5 min) ホモジナイズした。この NC 分散液を加熱しながらかくはんし、PVA を加え溶解させた。PVA、水および NC の比率は

PVA : 水 : NC = 10 : 90 : 0.5~3.0

となるように調整した。冷却後、溶液をプラスチック製容器 (内寸 70 mm×45 mm×12 mm)

に流し込み密閉した。次に恒温槽にて-15℃、-20℃、または-30℃にて8h凍結させた後、40℃にて融解させた。この凍結融解操作を2回、4回、または6回行うことにより、PVAとNCを複合したハイドロゲルを作製した。作製したハイドロゲルは純水中で保管し試験に供した。また、NCを含まないPVAのみのハイドロゲル、およびNCの代わりにセルロース繊維を用いたハイドロゲルも作製した。各ハイドロゲルの作製条件を表2に示す。

### 2-1-3. 特性評価

圧縮試験はハイドロゲルを約1cm角に切り出し、オートグラフ（株式会社島津製作所製EZ-L）を用いて圧縮速度2mm/minにて行った。測定は各5回ずつ行い、変形初期のひずみに対する応力の比（ヤング率）、および50%ひずみ時の応力（50%圧縮応力）を計測した。

ハイドロゲルの水分量はハイドロゲルを純水中で十分膨潤させた後の重量（ $W_1$ ）と、膨潤したハイドロゲルを80℃にて24h乾燥後、さらに80℃にて72h真空乾燥させた後の重量（ $W_0$ ）から次式にて求めた。

$$\text{水分量 (\%)} = (W_1 - W_0) / W_1 \times 100$$

## 2-2. 結果及び考察

### 2-2-1. 圧縮試験

作製したハイドロゲルの圧縮試験の結果を表3に示す。凍結温度がハイドロゲルの力学特性に与える影響を評価するために、ビンフィス（中）（濃度：1.0wt%）の凍結温度・回数に対するヤング率・50%圧縮応力の関係を図1に示す。凍結回数2回と4回では-20℃、凍

表1 使用したNCの一覧

メーカー	品名	グレード	固形分濃度(wt%)	本報告における呼称
(株) スギノマシン	BiNFi-s	BMa-10010 (長繊維)	10%	ビンフィス (長)
(株) スギノマシン	BiNFi-s	WMa-10010 (標準品)	10%	ビンフィス (中)
(株) スギノマシン	BiNFi-s	AMa-10010 (短繊維)	10%	ビンフィス (短)
ダイセルファイネケム (株)	セリッシュ ユ	KY100G	10%	セリッシュ
中越パルプ工業 (株)	16C14NC -1BBB		1.0%	竹 NC
第一工業製薬 (株)	レオクリ スタ	I-2SX	2.0%	レオクリスタ

表2 ハイドロゲルの作製条件

NC 種	凍結温度	凍結融解回数	NC 濃度: x* (wt%)
なし	-15 °C, -20 °C, -30 °C	2 回, 4 回, 6 回	—
ビンフィス (長)	-20 °C	2 回, 4 回, 6 回	0.5, 1.0, 2.0
ビンフィス (中)	-15 °C, -20 °C, -30 °C	2 回, 4 回, 6 回	0.5, 1.0, 2.0, 3.0
ビンフィス (短)	-20 °C	2 回, 4 回, 6 回	0.5, 1.0, 2.0, 3.0
セリッシュ	-20 °C	2 回, 4 回, 6 回	0.5, 1.0, 2.0
竹 NC	-20 °C	2 回, 4 回, 6 回	0.5, 1.0
レオクリスタ	-20 °C	2 回, 4 回, 6 回	0.5
セルロース繊維	-20 °C	2 回, 4 回, 6 回	0.5, 1.0, 2.0, 3.0

\* PVA : 水 : NC = 10 : 90 : x

表3 ハイドロゲルの圧縮試験および水分量測定結果

NC 種	凍結温度 (°C)	凍結融解回数 (回)	NC 濃度 x*(wt%)	ヤング率 (kPa)	50%圧縮応力 (kPa)	水分量 (%)
なし	-15	2	—	7	11	94.4
		4		22	43	92.8
		6		34	78	91.4
	-20	2		10	19	93.4
		4		27	57	91.8
		6		29	62	91.2
	-30	2		10	17	93.8
		4		25	48	92.1
		6		36	74	91.1
ビンフィス (長)	-20	2	0.5	15	36	93.5
			1.0	22	57	92.6
			2.0	34	114	92.0
		4	0.5	34	84	91.7
			1.0	41	110	91.9
			2.0	61	156	90.5
		6	0.5	41	99	91.4
			1.0	53	136	90.8
			2.0	79	211	89.1
ビンフィス (中)	-15	2	0.5	10	24	93.9
			1.0	13	39	93.5
			2.0	24	78	92.9
			3.0	37	127	92.0
		4	0.5	29	74	92.3
			1.0	32	101	91.7
			2.0	44	151	90.9
			3.0	60	174	91.7
		6	0.5	46	126	91.1
			1.0	59	164	90.2
			2.0	71	217	89.3
			3.0	93	236	89.0

\* PVA : 水 : NC = 10 : 90 : x

表3 ハイドロゲルの圧縮試験および水分量測定結果(続き)

NC 種	凍結温度 (°C)	凍結融 解回数 (回)	NC 濃 度 $x^*$ (wt%)	ヤング 率 (kPa)	50%圧 縮応力 (kPa)	水分量 (%)
ビンフィス (中)	-20	2	0.5	18	38	93.1
			1.0	21	56	93.0
			2.0	34	89	91.7
			3.0	62	203	90.1
		4	0.5	30	79	91.5
			1.0	41	114	91.1
			2.0	69	197	90.0
			3.0	99	247	87.2
		6	0.5	41	103	90.7
			1.0	46	127	90.7
			2.0	76	223	89.3
			3.0	115	299	87.9
ビンフィス (中)	-30	2	0.5	15	33	93.1
			1.0	19	49	92.5
			2.0	26	76	91.8
			3.0	59	166	88.6
		4	0.5	34	80	91.5
			1.0	41	103	90.9
			2.0	49	135	90.5
			3.0	66	176	87.6
		6	0.5	46	114	90.2
			1.0	53	136	90.5
			2.0	66	191	89.8
			3.0	78	204	89.0

\* PVA : 水 : NC = 10 : 90 : x

表3 ハイドロゲルの圧縮試験および水分量測定結果(続き)

NC 種	凍結温度 (°C)	凍結融解 回数 (回)	NC 濃度 $x^*$ (wt%)	ヤング 率 (kPa)	50%圧 縮応力 (kPa)	水分量 (%)
ビンフィス (短)	-20	2	0.5	17	27	92.9
			1.0	14	25	93.2
			2.0	16	30	92.6
			3.0	18	38	91.7
		4	0.5	34	64	91.2
			1.0	33	64	91.6
			2.0	32	68	91.1
			3.0	39	76	90.5
		6	0.5	45	86	90.2
			1.0	41	83	90.7
			2.0	47	93	90.0
			3.0	46	93	89.8
セリッシュ	-20	2	0.5	24	66	92.0
			1.0	36	119	90.4
			2.0	50	139	90.7
		4	0.5	43	134	90.4
			1.0	76	245	89.2
			2.0	85	263	89.4
		6	0.5	60	199	89.7
			1.0	84	281	88.4
			2.0	84	272	88.8
竹 NC	-20	2	0.5	24	64	92.7
			1.0	30	83	92.4
		4	0.5	44	109	91.0
			1.0	60	158	90.7
		6	0.5	63	158	90.0
			1.0	77	186	89.6
レオクリスタ	-20	2	0.5	22	59	94.5
		4	0.5	41	105	92.8
		6	0.5	57	141	92.0

\* PVA : 水 : NC = 10 : 90 : x

表 3 ハイドロゲルの圧縮試験および水分量測定結果(続き)

NC 種	凍結温度 (°C)	凍結融 解回数 (回)	NC 濃 度 $x^*$ (wt%)	ヤング 率 (kPa)	50%圧 縮応力 (kPa)	水分量 (%)
セルロース繊維	-30	2	0.5	15	25	93.2
			1.0	17	29	92.5
			2.0	16	27	91.6
			3.0	21	35	90.1
		4	0.5	34	66	91.1
			1.0	34	63	90.6
			2.0	38	66	89.7
			3.0	44	80	88.4
		6	0.5	45	82	90.2
			1.0	46	88	89.7
			2.0	51	94	88.5
			3.0	59	107	86.9

\* PVA : 水 : NC = 10 : 90 : x

凍結回数 6 回では-15°Cで凍結を行った場合が強度が高かった。一般的には急冷すると架橋点となる微結晶が多く形成され強度が向上するが、今回調べた温度範囲では明確な凍結温度依存性は見られなかった。

凍結融解回数と強度の関係は図 1 および表 3 から明らかのように、回数が増加するに従ってハイドロゲルの強度も増大した。凍結を繰り返すことにより架橋点が増大するためである。

ビンフィス (中) (凍結温度: -20°C、凍結融解回数: 4 回) の NC 濃度に対するヤング率・50%圧縮応力の関係を図 2 に示す。PVA と混合する NC の量が増えるに従い強度が増大し、NC により PVA ハイドロゲルが効果的に補強されていることがわかる。濃度 3.0 の場合のヤング率および 50%圧縮応力は NC を含まないハイドロゲルに比べ約 4 倍に向上した。

凍結融解回数が 2 回、4 回および 6 回の各 NC (凍結温度: -20°C、濃度: 0.5 wt%) のヤング率・50%圧縮応力をそれぞれ図 3~5 に示す。各 NC の補強効果はおおむね、セリッシュ>竹 NC>レオクリスタ>ビンフィス (長)、ビンフィス (中) >ビンフィス (短)、セルロース繊維の順であった。ビンフィス (短) はセルロース繊維と同等の補強効果しか示さず、ナノファイバーであっても繊維長が短いと補強効果が弱いものと思われる。

## 2-2-2. 水分量測定

作製したハイドロゲルの水分量の測定結果を表3に示す。NCの濃度が大きいほど水分量が低いほか、凍結融解回数が増えるに従い水分量が減少する。凍結を行うことにより架橋点が増加しハイドロゲルの膨潤が抑制されるためである。また、レオクリスタの水分量が他のNCに比べ高かった。TEMPO酸化によりNCに導入された親水性のカルボキシル基が影響していることが考えられる。

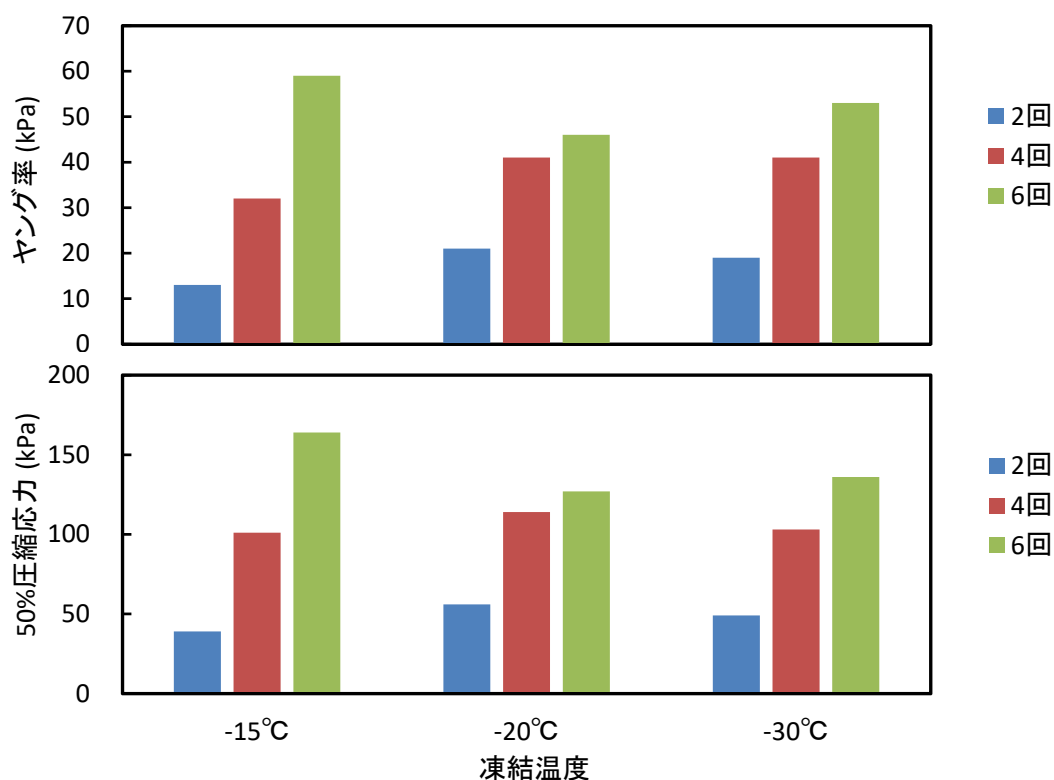


図1 ビンフィス（中）（濃度: 1.0 wt%）の凍結温度・回数に対するヤング率・50%圧縮応力の関係



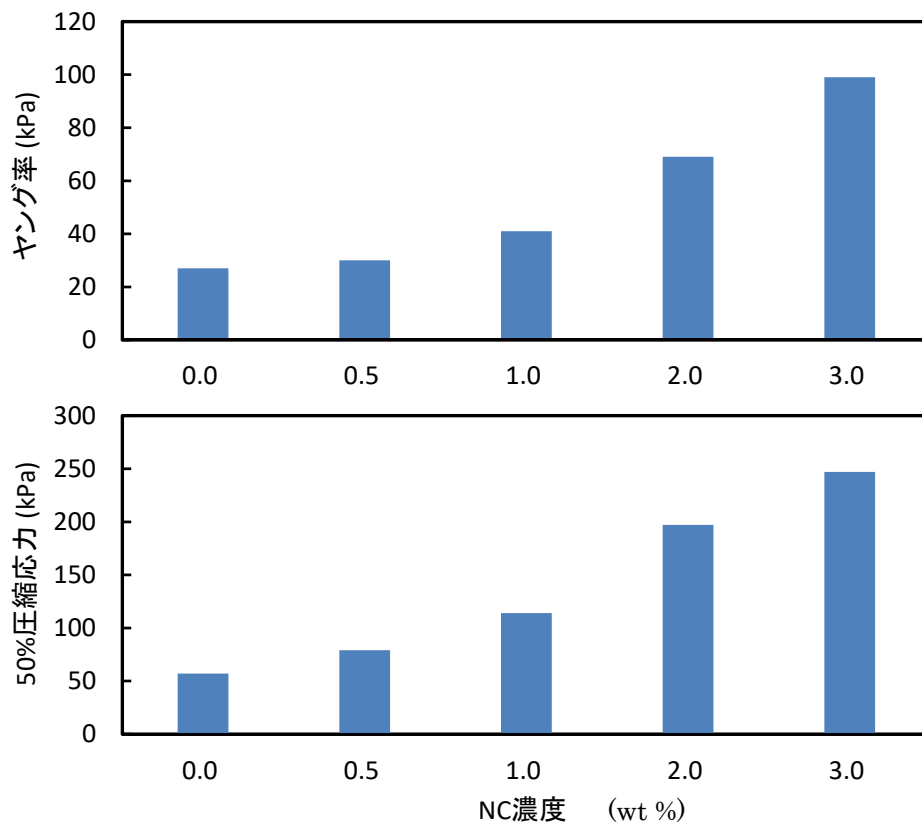


図2 ビンフィス (中) (凍結温度:  $-20^{\circ}\text{C}$ 、凍結融解回数: 4 回) の NC 濃度に対するヤング率・50%圧縮応力の関係

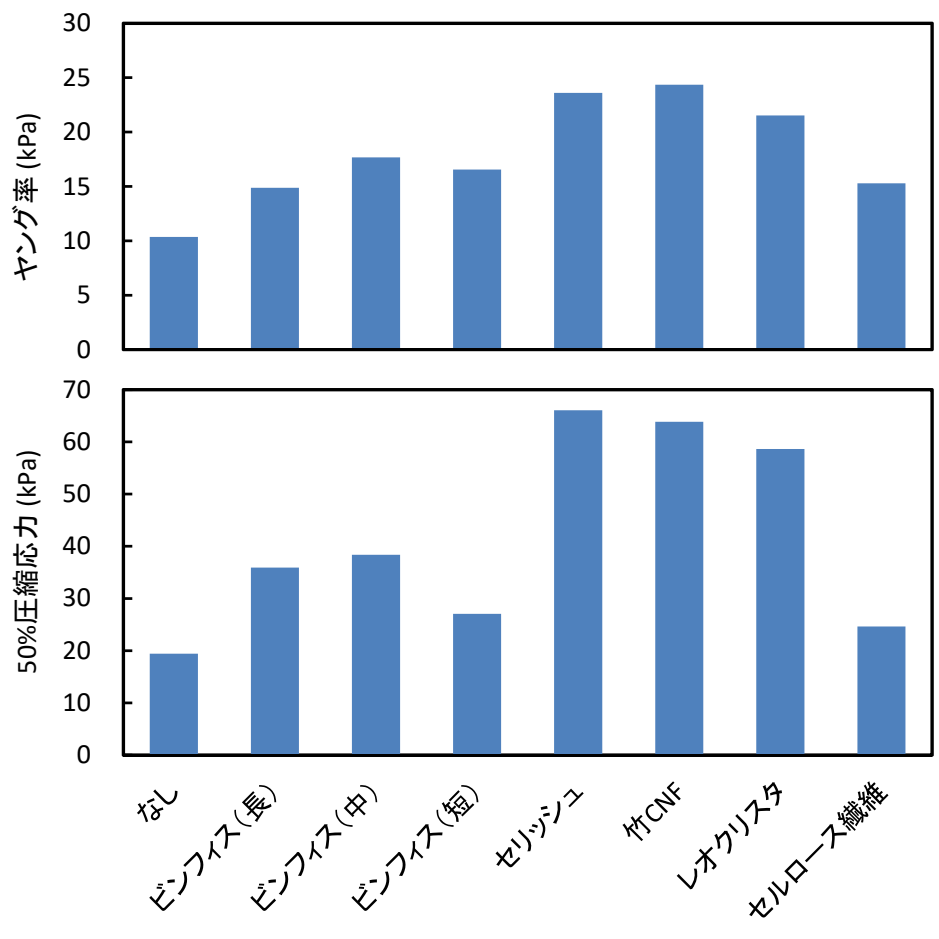


図3 各NC（凍結温度: -20°C、濃度: 0.5 wt%、凍結融解回数: 2回）のヤング率・50%圧縮応力の関係

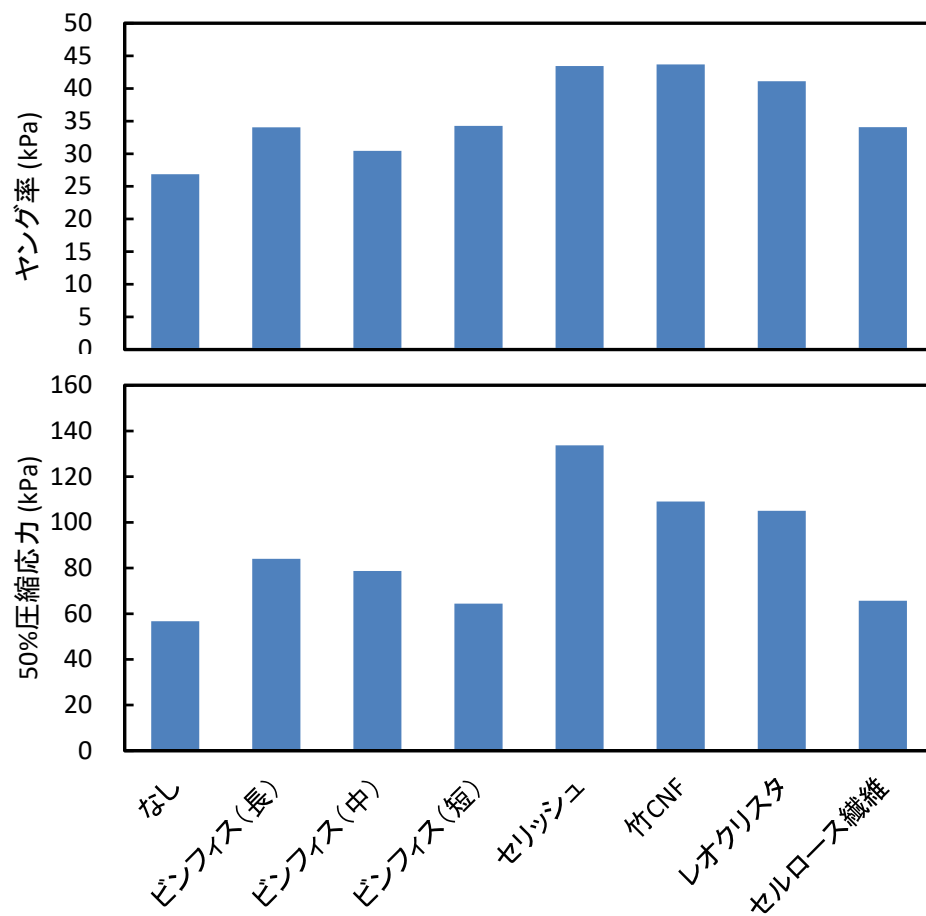


図4 各NC（凍結温度: -20°C、濃度: 0.5 wt%、凍結融解回数: 4回）のヤング率・50%圧縮応力の関係

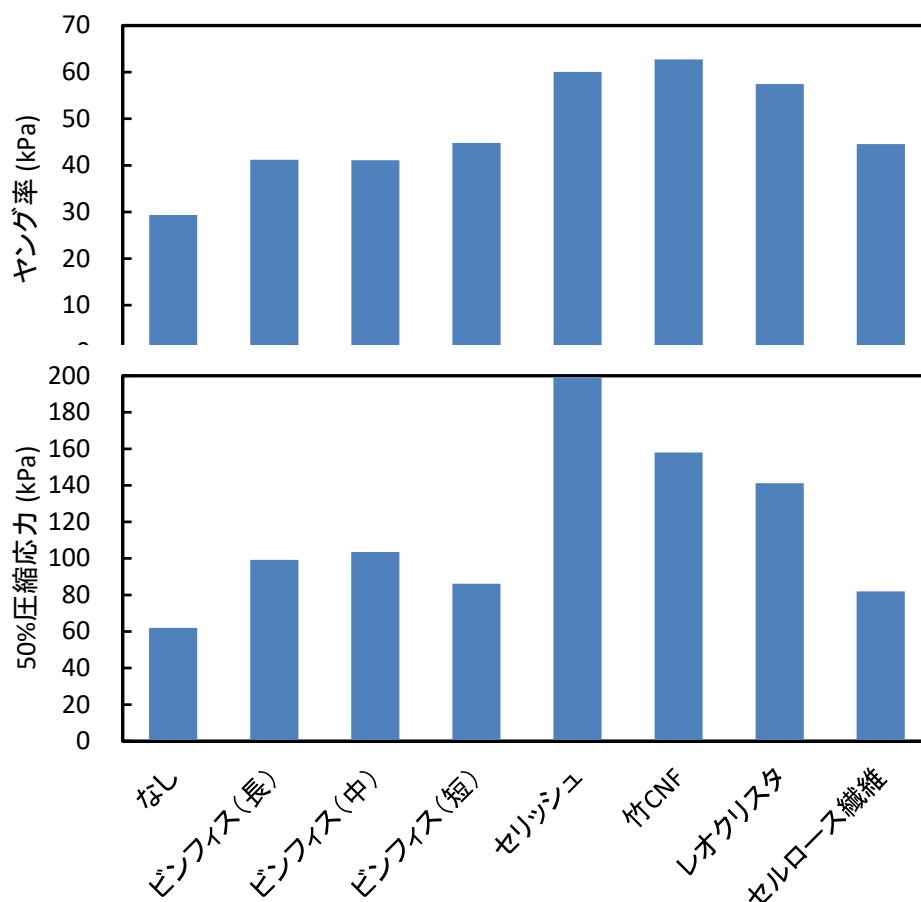


図5 各NC（凍結温度:  $-20^{\circ}\text{C}$ 、濃度: 0.5 wt%、凍結融解回数: 6回）のヤング率・50%圧縮応力の関係

### 3. 結言

NCを用いてPVAとのハイドロゲルを様々な条件で作製し、それらの力学特性を調査したところ、以下のことが明らかとなった。

- ・NCの濃度と凍結融解回数が増加するほどハイドロゲルの力学特性が向上した。
- ・調査したNCの補強効果はおおむね、セリッシュ>竹NC>レオクリスタ>ビンフィス(長)、ビンフィス(中)>ビンフィス(短)、セルローズ繊維の順であった。
- ・今回の作製条件である凍結温度が $-15\sim-30^{\circ}\text{C}$ の温度範囲では、ハイドロゲルの力学特性に明確な凍結温度依存性は見られなかった。

### 参考文献

- (1) Wan Wankei, Bannerman A.Dawn, Yang Lifang, Mak Helium, *Advances in Polymer Science*, **263**, 283-321 (2014)
- (2) Butylina Svetlana, Geng Shiyu, Oksman Kristiina, *European Polymer Journal*, **81**, 386-396 (2016)

# ナノセルロースの複合材料の成形加工性、軽量化、力学特性 に関する調査

秋田県産業技術センター 工藤 素, 野辺 理恵

## 1. 緒 言

ナノセルロース（以下NCまたはCNFと略す）は木材から得られるパルプ等を原料とし、化学的・機械的处理によりナノサイズまで細かく解きほぐした繊維である。NCのサイズは直径が5~20nm, 長さが5 $\mu$ m以上であり、鉄の1/5の重量で強度は5倍, 温度変化による変形が少ない（熱膨張率がガラスの1/50）といった優れた特性を持つ<sup>(1)</sup>。また、植物由来のため環境負荷が小さく、持続可能な資源であることから、その製造方法の研究および用途開発が盛んに行われている<sup>(2)</sup>。特に近年、NCの軽量かつ高強度な特性を活かした、熱可塑性樹脂の補強材としての検討が進められている<sup>(3)</sup>、<sup>(4)</sup>。

一方、自動車産業においては環境負荷低減のため、燃費向上による二酸化炭素排出量の削減が求められている<sup>(5)</sup>。自動車の燃費向上のため車体の軽量化技術の開発が進められおり、その一つに金属の樹脂化が挙げられる。樹脂を金属代替として適用するには、軽量性だけでなく、力学特性やリサイクル性の高さが要求される。NCは軽量、高強度、高リサイクル性であり、熱可塑性樹脂/NC複合材料は自動車部材の新規材料として期待されている。

本調査では、熱可塑性樹脂複合材料/NCを自動車部材に適用するため、その基礎的物性を評価することを目的とした。母材には自動車部材に広く適用されているポリプロピレン（PP）を使用し、PP/NC複合材料の射出成形品の物性評価を行った。また、さらなる軽量化としてPP/NC複合材料の超臨界発泡射出成形を行い、発泡成形品の物性も評価した。

## 2. 調査研究内容

### 2-1. 材 料

母材のPPはメタロセン系高溶融張力PP（日本ポリプロ(株), WAYMAX MFX3）を用いた。長鎖分岐構造により高い溶融張力とひずみ硬化性を有し、一般PPと比較して発泡成形性に優れる<sup>(6)</sup>。PP/NC複合材料は、PPに対してNCを10 wt.%添加して作製した（PP/NC10）。また、比較のためにPP単体およびNC添加量が5 wt.%となるように母材とPP/NC10をドライブレンドで希釈した材料（PP/NC5）も用いた。

### 2-2. 超臨界発泡射出成形

超臨界発泡成形は超臨界流体（SCF:Supercritical fluid）を発泡剤とした物理発泡である。SCFとは臨界温度、臨界圧力以上において気体と液体の両方の性質を有する流体である（図

1). 液体並みの高密度，気体並みの拡散性，低粘度であるといった性質により，樹脂への溶解量が多く，高分子への収着が早くなるなどの特徴があり，化学発泡と比較して微細な独立気泡を得ることができる<sup>(7)</sup>。

超臨界発泡射出成形機は，射出成形機と超臨界流体発生・制御システムで構成されている（図 2）。発泡剤である SCF は，窒素ガスおよび炭酸ガスの 2 種類の制御が可能である。超臨界発泡射出成形のプロセスを図 3 に示す。初めに，バレル内の溶融樹脂に SCF を注入する。樹脂と SCF の混合が 2 相混在，2 相混合と進み，完全な溶解状態である単一相溶解物になる。高圧下では単一相溶解物は維持されるが，樹脂が金型内に射出されることで急減圧され，発泡剤が過飽和となり気泡を生じる。樹脂を冷却固化させると気泡の生成は停止し，微細発泡体を得る<sup>(8)</sup>。

### 2-3. 実験方法

超臨界発泡射出成形機（日精樹脂工業(株)製 NEX180III-25E-MuCell 仕様，型締力 180t）を用いて試験片を作製した。発泡剤である SCF は窒素とし，SCF 注入量および軽量化率をパラメータとした。試験片形状はダンベル形引張試験片（JIS K 7139 タイプ A1），短冊形試験片（JIS K 7139 タイプ B1）である。成形条件を表 1 に示す。

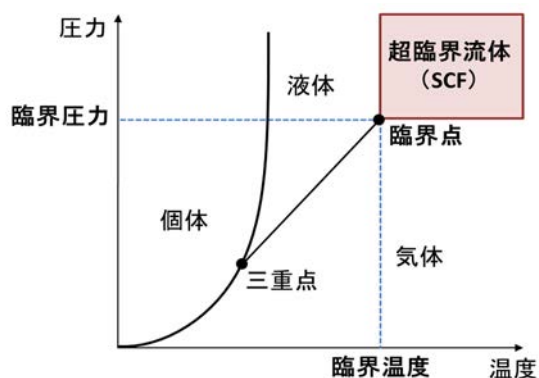


図 1 超臨界流体



図 2 超臨界発泡射出成形機

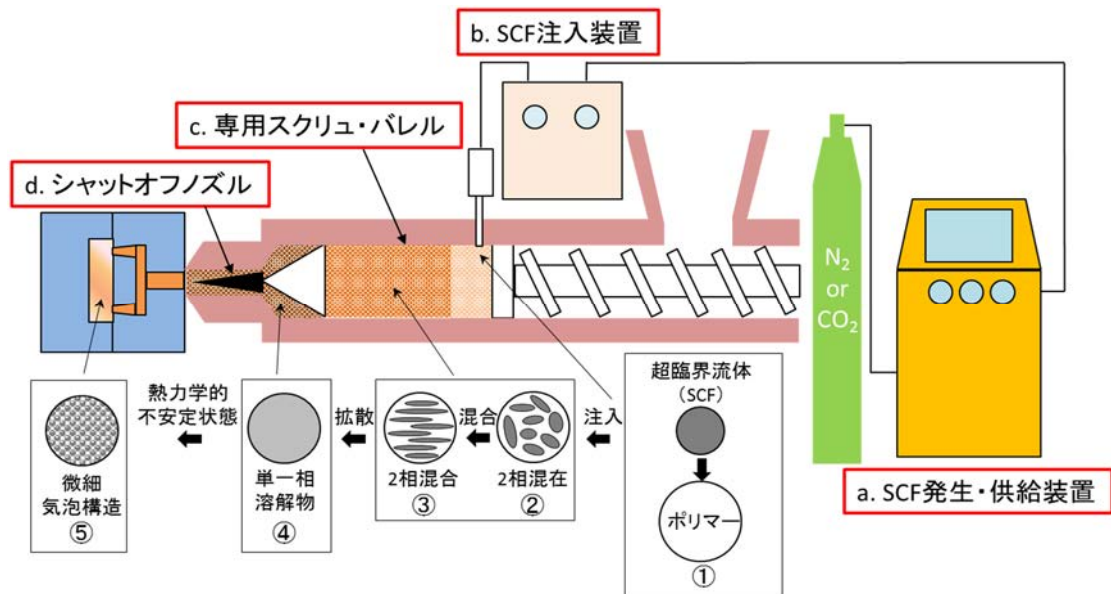


図3 成形プロセス

表1 成形条件

	PP	PP/CNF5	PP/CNF10
シリンダ温度 (N-H) [°C]	190-190-190-180-180-180		
金型温度 [°C]	40		
射出速度 [mm/s]	30		
SCF注入量 [wt.%]	0, 0.8	0, 0.8	0, 0.3, 0.5, 0.8

## 2-4. 評価方法

試験片は電子天秤（ザルトリウス社製 MSA524S-000-DU）を用いて重量測定を行い、各材料の未発泡体と比較した軽量化率を算出した。万能材料試験機（インストロン社製 5967型）を用いて引張試験および曲げ試験を行った。引張試験は引張速度 10 mm/min, 標点間距離 80 mm とした。曲げ試験は試験速度 2 mm/min, 支点間距離 64 mm とし, 3 点曲げ試験を実施した。衝撃特性の評価はシャルピー衝撃試験機 ((株)上島製作所製 U-F 型) を用いた。

## 3. 実験結果

### 3-1. NC 添加による補強効果

初めに, NC による補強効果を検証するため, 未発泡体 (SCF 注入量 0 wt.%) において NC 添加量を変化させた場合の力学特性を評価した。図 4 に NC 添加量と引張強さおよび引張弾性率の関係を示す。引張強さは NC との複合化によってわずかに向上する傾向があり, PP は 35 MPa に対し PP/NC10 では 37 MPa であった。引張弾性率は NC 添加量の増加に伴って向上し, PP は 1.3 GPa に対し, PP/NC10 では 1.6 GPa となった。図 5 に NC 添加量と曲げ

強さおよび曲げ弾性率の関係を示す。

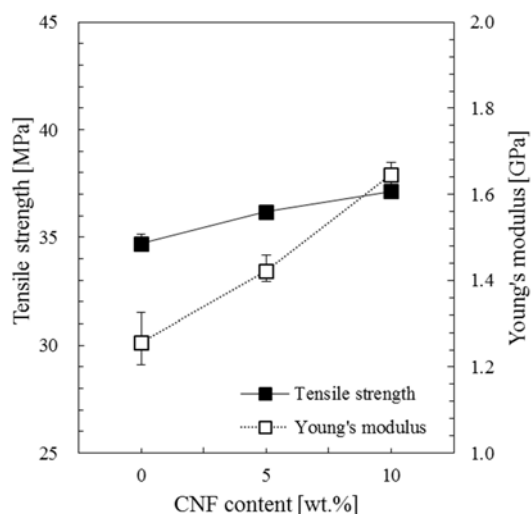


図 4 NC 添加量と引張強さおよび引張弾性率の関係

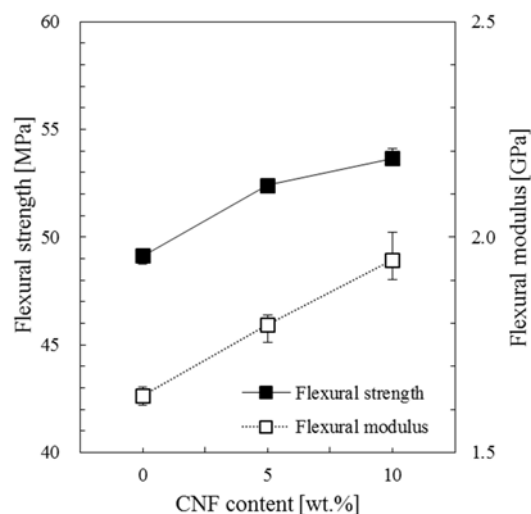


図 5 NC 添加量と曲げ強さおよび曲げ弾性率の関係

曲げ強さは NC 添加量の増加に伴って向上し、PP で 49 MPa に対し、PP/NC10 で 54 MPa となった。また、曲げ弾性率も同様に向上し、PP で 1.6 GPa に対し、PP/NC10 では 1.9 GPa となった。図 6 に NC 添加量とシャルピー衝撃強さの関係を示す。シャルピー衝撃強さも NC 添加量の増加に伴って向上し、PP で 2.5 kJ/m<sup>2</sup> に対し、PP/NC10 で 3.7 kJ/m<sup>2</sup> となった。以上の結果から、NC の添加は PP の力学特性向上に寄与していることが分かった。

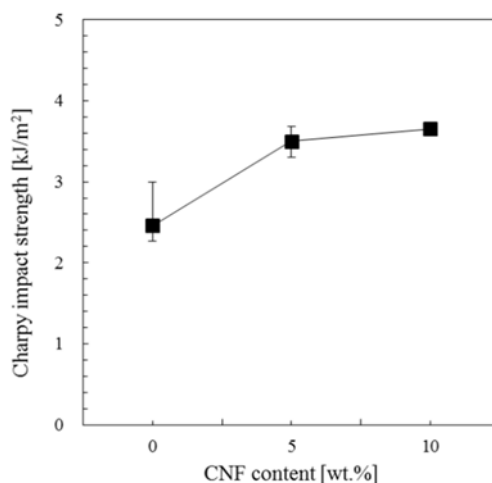


図 6 NC 添加量とシャルピー衝撃強さの関係

### 3-2. 超臨界発泡射出成形品の評価

#### 3-2-1. 引張特性

超臨界発泡射出成形による PP/NC の軽量化および力学特性を評価した。初めに、軽量化率と引張特性の関係を調査した。図 7 に軽量化率と引張強さの関係を示す。全条件において、未発泡品と比較すると発泡品の引張強さは低下し、軽量化率の増加に伴って引張強さは低下した。軽量化率が同程度の場合、PP と比較して PP/NC の引張強さが高くなり、NC 添加量が多い程、引張強さは高かった。図 8 に軽量化率と引張弾性率の関係を示す。引張弾性率は引張強さと同じく、全条件において未発泡品よりも発泡品の引張弾性率が低下した。PP の引張弾性率は軽量化率の増加に伴ってわずかに上昇した。一方 PP/NC の引張弾性



率は軽量化率の増加に伴って低下した。また、軽量化率が同程度の場合 NC 添加量が多いほど引張弾性率は高かった。

次に、発泡による密度低下と引張特性の関係を検討した。図 9 に密度と引張強さの関係を示す。比重の低下に伴って引張強さは低下した。同程度の比重の場合、PP 発泡体よりも PP/CNF 発泡体の引張強さが高く、NC による補強効果が示唆された。図 10 に密度と引張弾性率の関係を示す。PP 発泡体は密度低下により引張弾性率がわずかに向上していた。一方 PP/CNF 発泡体の引張弾性率は密度低下により低下した。密度が同程度の場合、PP/CNF 発泡体は PP 発泡体よりも高い引張弾性率を示した。

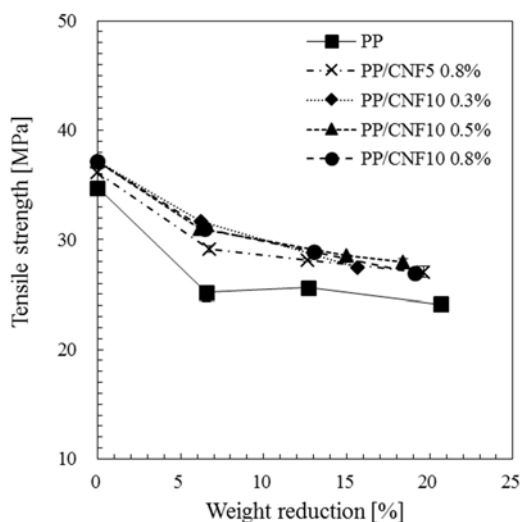


図 7 軽量化率と引張強さの関係

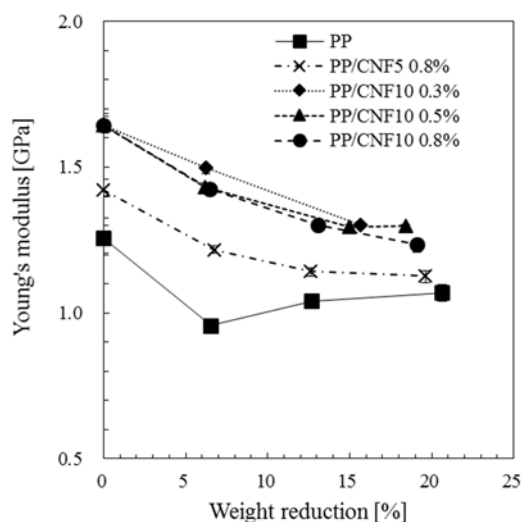


図 8 軽量化率と引張弾性率の関係

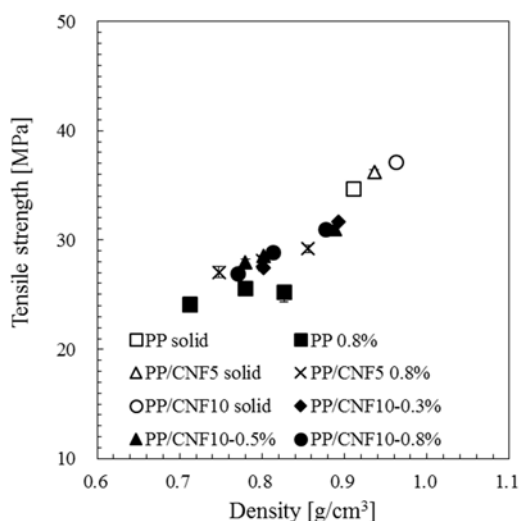


図 9 密度と引張強さの関係

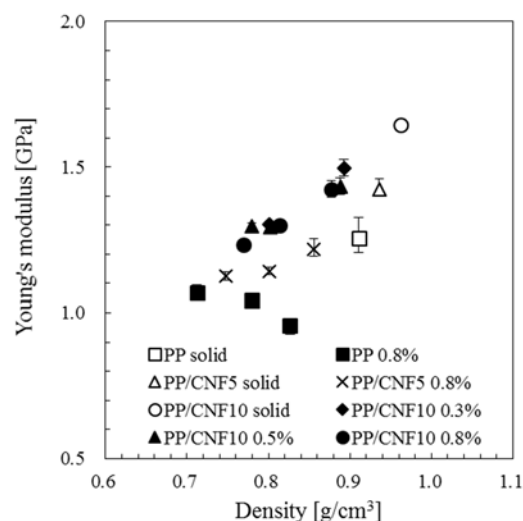


図 10 密度と引張弾性率の関係

### 3-2-2. 曲げ特性

PP/NC 発泡体の軽量化による曲げ特性への影響を調査した。図 11 に軽量化率と曲げ強さの関係を示す。PP の曲げ強さは発泡によって低下したが、軽量化率の増加に伴って向上する傾向があった。PP/NC5 では、軽量化率 10%までは未発泡体よりも高い曲げ強さを示した。PP/NC10 では、SCF 注入量によって傾向が異なっていた。SCF 注入量 0.3 wt.%および 0.8 wt.%では、曲げ強さは発泡によって低下し、軽量化に伴ってさらに低下した。一方、SCF 注入量 0.5 wt.%では、軽量化率 11%の場合に未発泡体と同等の曲げ強さを示した。

図 12 に軽量化率と曲げ弾性率の関係を示す。曲げ強さと同様に、PP の曲げ弾性率は発泡によって低下したが、軽量化率の増加に伴って向上した。PP/NC5 では、発泡体の曲げ弾性率は未発泡体よりも高く、軽量化率の増加に伴って低下した。PP/NC10 の曲げ弾性率は発泡によって向上する傾向があるが、軽量化率が増加すると未発泡体と同等の曲げ弾性率に低下した。

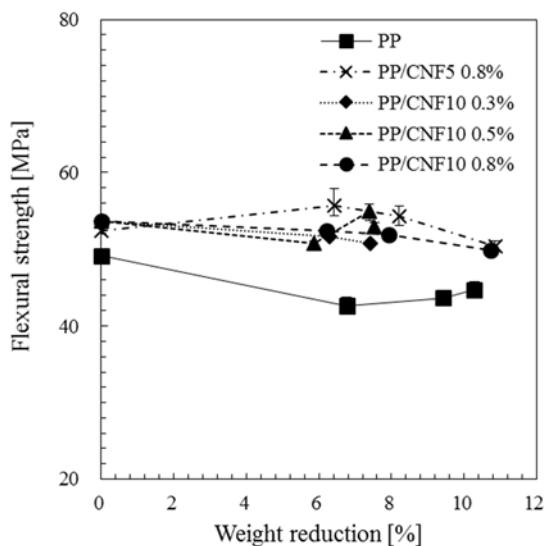


図 11 軽量化率と曲げ強さの関係

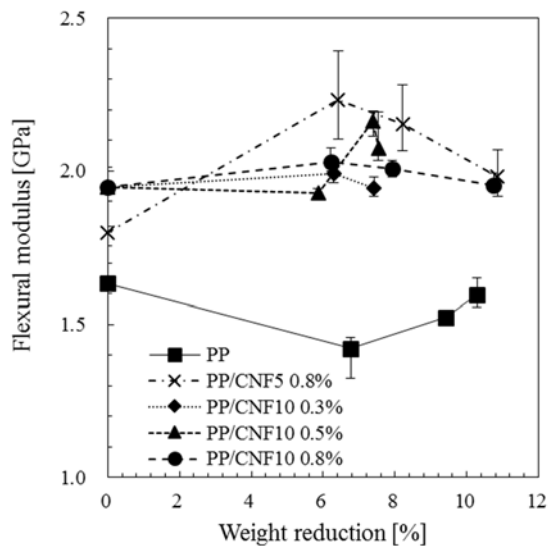


図 12 軽量化率と曲げ弾性率の関係

次に、密度が曲げ特性におよぼす影響を検討した。図 13 に密度と曲げ強さの関係を示す。密度の低下に伴って曲げ強さは低下する傾向だった。また、PP/NC 発泡体は PP 未発泡体よりも低密度で高い強度を得ていた。図 14 に密度と曲げ弾性率の関係を示す。PP 発泡体は密度低下によって曲げ弾性率が向上した。一方、PP/NC 発泡体は密度低下に伴って曲げ弾性率が低下する傾向だった。また、PP/NC 発泡体は PP 未発泡体より低密度で高い曲げ弾性率を有していた。

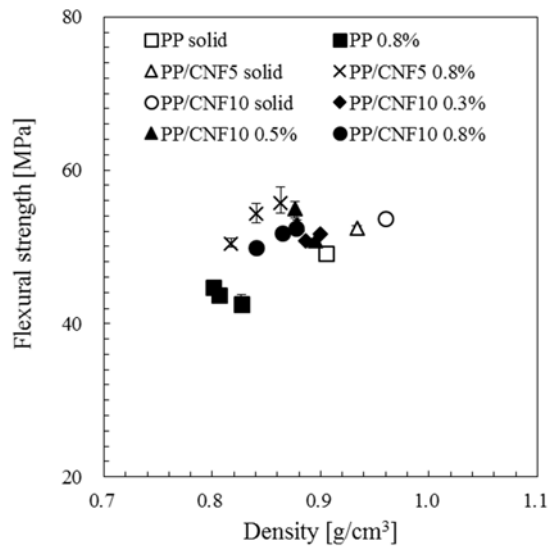


図 13 密度と曲げ強さの関係

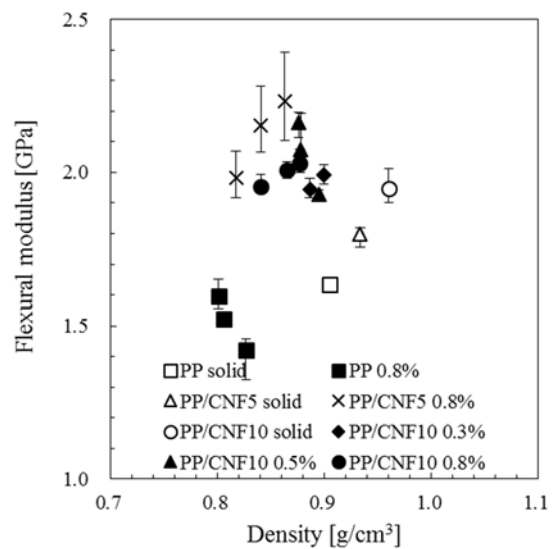


図 14 密度と曲げ弾性率の関係

### 3-2-3. シャルピー衝撃特性

最後に、PP/NC 発泡体のシャルピー衝撃特性を調査した。図 15 に軽量化率とシャルピー衝撃強さの関係を示す。PP は発泡によってシャルピー衝撃強さが向上し、軽量化率 10% のときに最も高い値を示した。一方、PP/NC は発泡によってシャルピー衝撃強さは低下する傾向が見られたが、差異は  $1 \text{ kJ/m}^2$  程度であり、発泡がシャルピー衝撃強さに与える影響はわずかであった。また、同程度の軽量化率の場合、PP と比較して PP/NC のシャルピー衝撃強さが高かった。図 16 に密度とシャルピー衝撃強さの関係を示す。PP/NC 発泡体は密度低下によってシャルピー衝撃強さが低下した。また、PP/NC 発泡体は未発泡 PP より低密度で高いシャルピー衝撃強さを示した。

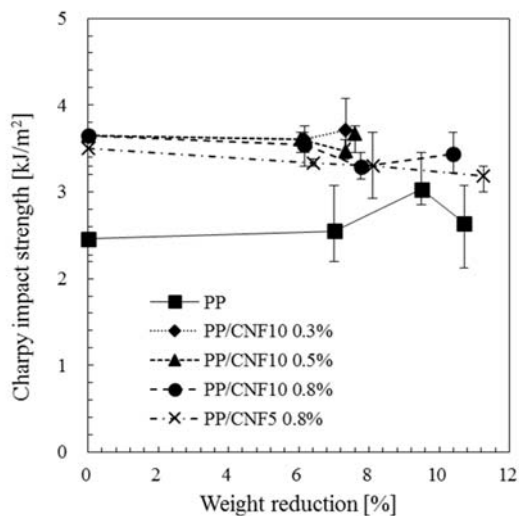


図 15 軽量化率とシャルピー衝撃強さの関係

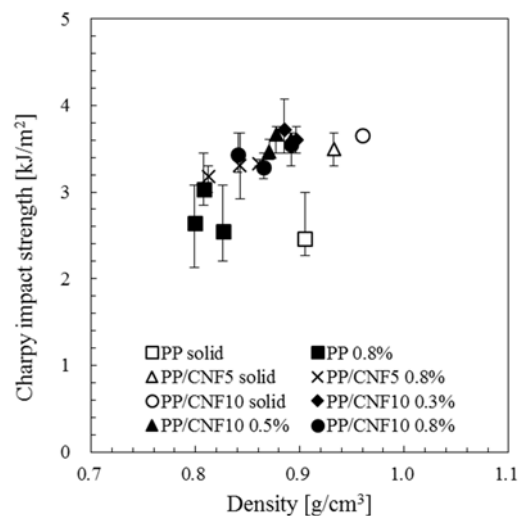


図 16 密度とシャルピー衝撃強さの関係

## 4. 結 言

本調査は NC を PP に添加した複合材料 (PP/NC) の基礎的物性を評価することを目的とし、以下のことが明らかになった。

- ・ NC の添加は PP の力学特性向上に寄与していることが分かった。また、NC 添加量の増加に伴って強度は向上した。
- ・ PP/NC 発泡体の引張特性は、PP 発泡体と比較して低密度で高い強度を示した。
- ・ PP/NC 発泡体の曲げ特性およびシャルピー衝撃特性は、未発泡 PP と比較して、低密度で高い強度を示した。

以上のことから、NC に PP を添加し、超臨界発泡成形を行うことで、PP よりも軽量かつ高強度な部材を得られる可能性が示唆された。

おわりに、本調査の実施にご協力頂いた、日本ポリプロ株式会社ならびに株式会社プロスパインに謝意を表します。

## 参考文献

- (1) 渡邊政嘉ほか. セルロースナノファイバーの調整, 分散・複合化と製品応用. 技術情報協会. 2015. 535p.
- (2) ナノセルロースフォーラム. 図解よくわかるナノセルロース. 日刊工業新聞社. 2015. 205p.
- (3) 北川和夫ほか. セルロースナノファイバーと熱可塑性樹脂との複合化及び微細発泡. 日本ゴム協会誌. 2013. Vol.86. No.2, p.35-40.
- (4) 伊藤彰浩ほか. 変性セルロースナノファイバー強化ナイロン樹脂の射出発泡成形. 京都市産業技術研究所研究報告. 2016. No.6. p.1-6.
- (5) 岩野昌夫. プラスチックの自動車部品への展開. 日本工業出版. 2011. 480p.
- (6) 飛鳥一雄ほか. 発泡用ポリプロピレンの特徴と適用事例. プラスチックス. 2018. No.2. p.24-28.
- (7) 津田文朗. 超臨界流体を利用した微細発泡成形. 塑性と加工. 2001. Vol.42. No.491. p.1180-1185.
- (8) 瀧健太郎ほか. 自動車部材への応用を中心とした樹脂発泡成形技術と適用事例. 技術情報協会. 2009. 363p.

# ナノセルロースの水性塗料への応用に関する調査

(地独) 岩手県工業技術センター 樋澤 健太、佐々木 麗

## 1. 緒言

近年、自動車塗装や建築塗装などの業界では、人体や環境に有害な揮発性有機化合物 (VOC) 低減のため、VOCが多く含まれる従来の溶剤塗料から水性塗料への移行が望まれている<sup>(1)</sup>。しかしながら、一般的に水性塗料は溶剤塗料と比べ溶媒の揮発速度が遅いことから、塗工後の液だれによる外観不良が起きやすく、塗装作業性に劣る課題がある。

一方、新素材として近年注目されているナノセルロース (以下NCまたはCNFと略す) は、流体に添加することでせん断速度の増加に伴い粘度が低下する流動特性 (疑塑性) の付与が可能なることから、化粧品や食品用の増粘剤としての応用が検討されている<sup>(2)</sup>。水性塗料にNCを添加することにより、液だれによる外観不良の改善が期待される。





近年では国内でも多くのメーカーからNCサンプルを提供しているが、これらのNCは製法に差異があり、水性塗料に適用した場合に特性に違いが表れることが予想される。そこで本検討では、市販の各種NCを水性塗料へ配合した試験塗料を作製し、NCの種類や配合プロセスが塗料の液だれ性、塗膜の表面外観およびNCの分散性、塗膜の表面硬度等へ与える影響について評価を行ったので報告する。

## 2. 実験

### 2-1. 原材料

塗料には1液水性ウレタン塗料 (日本ペイント(株),ファインウレタン U100) を用いた。NCには処理方法や繊維径、疎水変性有無の違いによる4種類の市販品を使用した。表1に各NCの特徴および試料外観を示す。

表1 使用したNCの特徴および外観

製品名	製造メーカー	処理方法	固形分濃度	疎水変性	試料外観
セリッシュ PC110S	ダイセル ファインケム	機械 処理	35%	なし	
セリッシュ KY100G			10%		
レオクリスタ I-2SX	第一工業製薬	化学 処理	2.0%	あり	
CNF N-04			2.5%		

## 2-2. NC と塗料の配合方法

NC は塗料と配合する前に家庭用ミキサーを用いて所定の固形分濃度となるよう蒸留水で希釈した。希釈した NC と蒸留水で 10%希釈した塗料を遊星式ミル（アズワン,オートミキサーAS100）を用いて混合・攪拌した。図 1 に遊星式ミルの装置外観写真を、表 2 に NC と塗料の標準的な攪拌条件を示す。



図 1 遊星式ミルの装置外観

表 2 NC と塗料の標準的な攪拌条件

要因	水準
NCの添加量（対 塗料）	0 ~ 0.5 %（固形分換算）
回転数（自転）	3000 rpm
回転数（公転）	750 rpm
攪拌時間	60 s

## 2-3. 塗膜試験片の作製方法

アセトンにより脱脂した厚さ 0.8mm の冷間圧延鋼板（新日鉄住金(株),SPCC-SD）の板材を基材とし、塗膜の作製は 2 種類の塗布方法により行った。後述する塗料の液だれ性および表面外観の評価に用いる試験片については図 2 に示すベーカー式アプリーケーター（テスター産業(株),SA-201）を用い、基材とのクリアランスが 1 mm となるよう塗布し、自然乾燥した。塗膜の表面硬度の評価に用いる試験片については刷毛塗りにより作製し、下塗り塗料として水性エポキシ樹脂塗料（日本ペイント(株),1 液水性デクロ）を用いた。表 3 に刷毛塗りによる塗膜試験片の作製条件を示す。



図 2 ベーカー式アプリーケーターの外観

表 3 刷毛塗りによる塗膜試験片の条件

要因	水準
下塗り回数	1回
下塗り乾燥条件	室温_1日
上塗り回数	2
上塗り乾燥条件	1回目:室温_1日 2回目:室温_1日+80℃_3時間

## 2-4. 塗料・塗膜の評価方法

塗装作業性に対する NC の添加効果として、塗料の液だれ性の評価を行った。アプリーケーターにより基材に塗料を塗布後、垂直にした状態で静置し 2 分経過した時の液だれの様子を目視観察した。

NC を添加した塗膜の評価として、デジタルカメラによる外観撮影を行った。塗膜表面の

凹凸を見易くするため、真上ではなく斜め上方向から撮影した。また、共焦点レーザー顕微鏡（レーザーテック(株), HYBRID L7) を用いた表面観察ならびに表面形状の測定を行った。図 3 に共焦点レーザー顕微鏡の装置外観を示す。表面形状の測定条件は、測定範囲を 1.5 mm、測定時間を 30 秒とした。

塗膜の表面硬度の評価として、鉛筆硬度試験を行った。試験方法を図 4 に示す。種々の硬度の鉛筆を用い、塗膜表面に対して 45° の角度で芯を当て前方に均一な速さで 7 mm 程度押し出し、塗膜表面の引っ掻き傷が付かない最も硬い硬度を採用した。



図 3 共焦点レーザー顕微鏡の装置外観

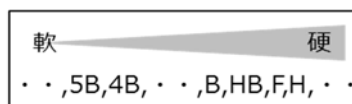
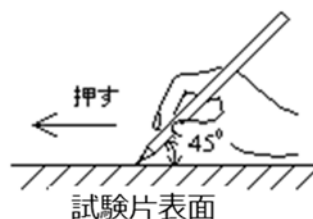


図 4 鉛筆硬度試験方法および硬さ表記

### 3. 実験結果

#### 3-1. NC の種類、添加量による塗料の液だれ性

図 5 に各種 NC を配合した塗料の液だれ性試験結果を示す。セリッシュ KY100G およびレオクリスタ I-2SX においては NC の添加量の増加とともに液だれが低減されていく傾向が見られたが、セリッシュ PC110S および CNF N-04 においては今回検討した NC 添加量範囲では液だれ抑制作用が見られなかった。4 種類の NC の中ではレオクリスタ I-2SX が最も高い液だれ抑制作用を示し、0.2 wt% の添加で液だれが抑制されることが確認された。

セリッシュ PC110S、セリッシュ KY100G、レオクリスタ I-2SX の 3 種類について比較すると、液だれ抑制作用はレオクリスタ I-2SX > セリッシュ KY100G > セリッシュ PC110S の順に高く、NC の繊維径と相関が見られる。NC は水溶媒中で繊維同士の水素結合によるネットワーク構造を形成し増粘することが知られている<sup>(3)</sup>。本事業で実施した NC の基礎物性に関する調査結果より、繊維径はレオクリスタ I-2SX < セリッシュ KY100G < セリッシュ PC110S の順に大きく、繊維径が小さいほどネットワーク形成による増粘作用が大きくなると考えられる。

NC の疎水変性の影響として、未変性品のレオクリスタ I-2SX と疎水変性品の CNF N-04 について比較すると、CNF N-04 はレオクリスタ I-2SX と比べ液だれ抑制作用が低いことが見てとれる。CNF N-04 はメタノール溶媒に分散しているため、メタノールよりも極性の高い水を溶媒とする水性塗料中では凝集し易く、増粘作用が低下すると考えられる。














NCの種類	塗料への添加量				
	0 wt%	0.1 wt%	0.2 wt%	0.3 wt%	0.5 wt%
セリッシュ PC110S			—		
セリッシュ KY100G	↑		—		
レオクリスタ I-2SX	↑				—
CNF N-04	↑				—

図5 各種 NC を添加した塗料の液だれ性試験結果

### 3-2. 塗膜の表面外観性

#### 3-2-1. NC の種類、添加量による塗膜の表面外観性

図6に各種 NC を水性塗料へ添加した塗膜試験片の外観撮影写真を示す。NC の種類によって塗膜の表面外観が異なり、セリッシュ PC110S、セリッシュ KY100G、CNF N-04 を添加した塗膜については、表面の凹凸が大きい様子が見られた。また、セリッシュ PC110S においては、0.5 wt% 添加した塗膜は成膜性が著しく劣っていた。

図7~11に各塗膜試験片の共焦点レーザー顕微鏡による塗膜表面の顕微鏡写真および表面形状測定結果を示す。顕微鏡写真上の青点線で示した領域に対して表面形状の測定を行っている。表面形状測定結果より、セリッシュ PC110S およびセリッシュ KY100G を添加した塗膜の場合は凸が多く、CNF N-04 を添加した塗膜の場合は凹が多いという違いがあること、およびいずれの場合も添加量の増加に従って凹凸が大きくなる傾向にあることが分かった。機械処理により製造されるセリッシュ PC110S およびセリッシュ KY100G の場合は、化学処理により製造されるレオクリスタ I-2SX と比べ繊維径が大きく、NC の凝集が凸として塗膜表面に顕著に表れたものと考えられる。

疎水変性品 CNF-04 の場合は、前項で述べたように水性塗料中における分散性が悪く、塗料との攪拌時に内包した気泡が乾燥時に破裂する際に、凹みが生じたものと推察される。



NCの種類	塗料への添加量				
	0 wt%	0.1 wt%	0.2 wt%	0.3 wt%	0.5 wt%
セリッシュ PC110S			—		
セリッシュ KY100G	↑		—		
レオクリスタ I-2SX	↑				—
CNF N-04	↑				—

図6 各種 NC を添加した塗膜の外観撮影写真

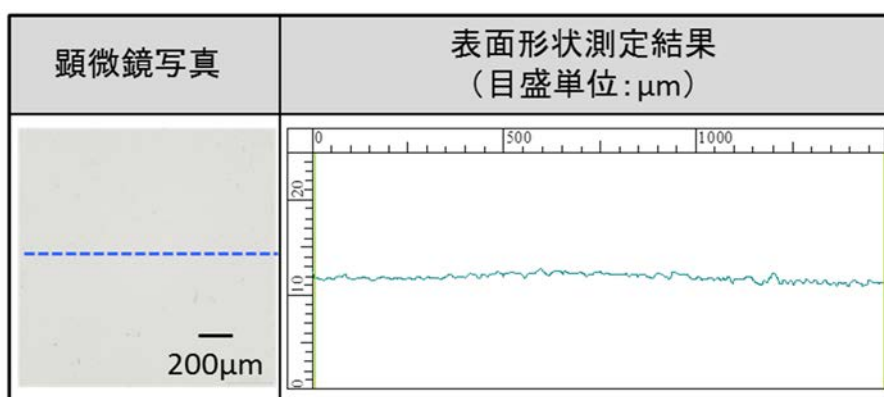


図7 共焦点レーザー顕微鏡による顕微鏡写真および表面形状測定結果 (NC 添加なし)

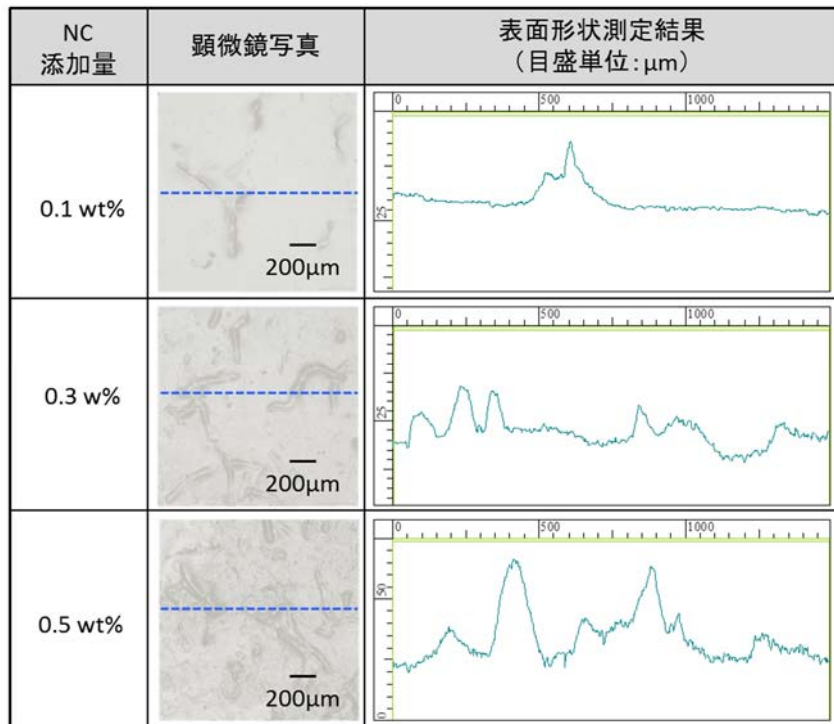


図 8 共焦点レーザー顕微鏡による顕微鏡写真および表面形状測定結果  
(NC:セリッシュ PC110S)

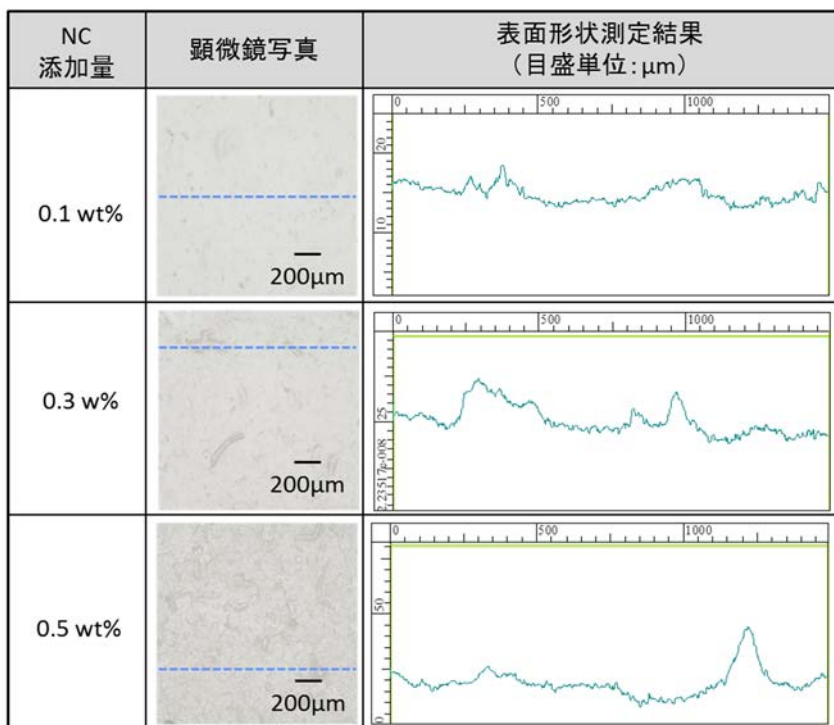


図 9 共焦点レーザー顕微鏡による顕微鏡写真および表面形状測定結果  
(NC:セリッシュ KY100G)

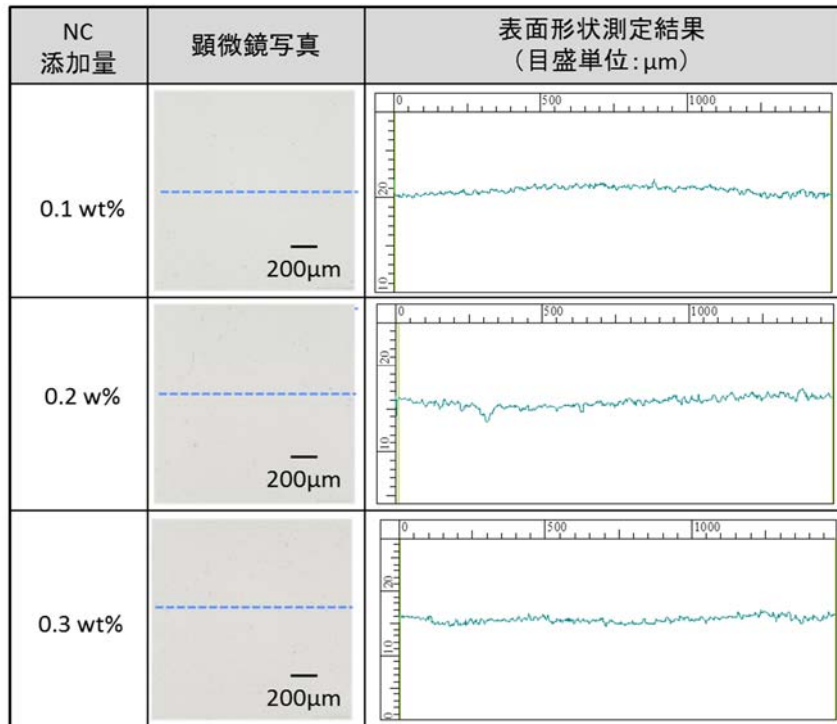


図 10 共焦点レーザー顕微鏡による顕微鏡写真および表面形状測定結果  
(NC : レオクリスタ I-2SX)

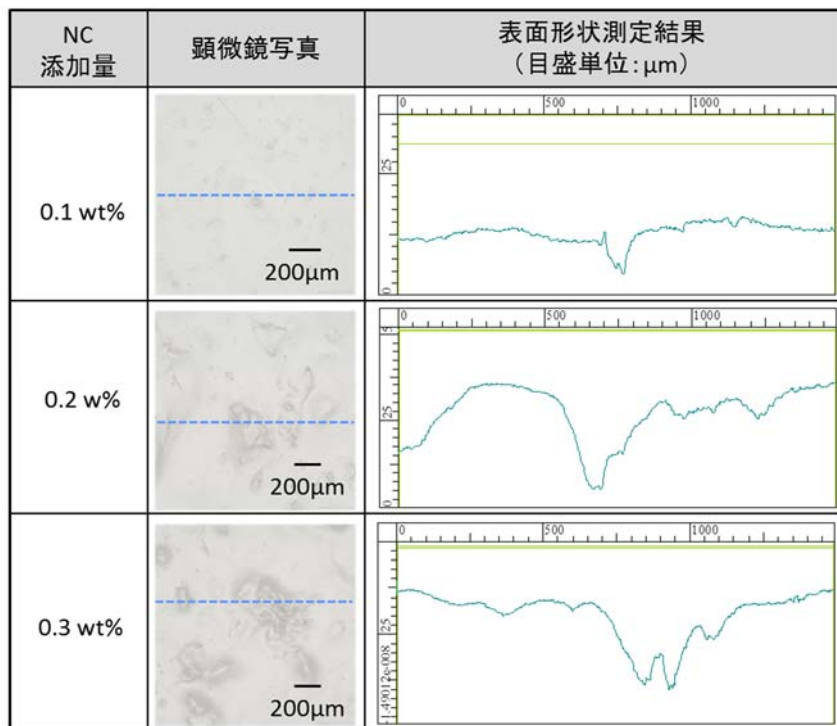


図 11 共焦点レーザー顕微鏡による顕微鏡写真および表面形状測定結果  
(NC : CNF N-04)

### 3-2-2. NCの塗料への投入固形分濃度による塗膜の表面外観性

塗膜の表面外観性が最も良好であったレオクリスタ I-2SX について、NC の希釈工程の簡略化を目的とし、塗料と配合する際の NC の固形分濃度が塗料の表面外観へ与える影響を調査した。今回、NC の投入固形分濃度を市販品のままの 2.0 wt% と、蒸留水で 1.0 wt% に希釈したものをそれぞれ用意し、塗料へ配合する際の攪拌条件は同一とした。

それぞれの NC 投入固形分濃度で作製した塗膜試験片の外観撮影写真および共焦点レーザー顕微鏡による塗膜表面の顕微鏡写真ならびに表面形状測定結果を図 12 に示す。固形分濃度を 2.0 wt% として添加した場合は、1.0 wt% に希釈した場合と比べ、塗膜表面に凹みが多数見られ、平滑性が悪いことが見て取れる。レオクリスタ I-2SX は固形分濃度 2.0 wt% では高粘度のゲル状であるため塗料との攪拌時に気泡を内包し易く、塗料乾燥時に内包した気泡が破裂する際に凹みが生じたものと推察される。良好な外観の塗膜を得るためには、NC の希釈工程の導入が必要であると考えられる。

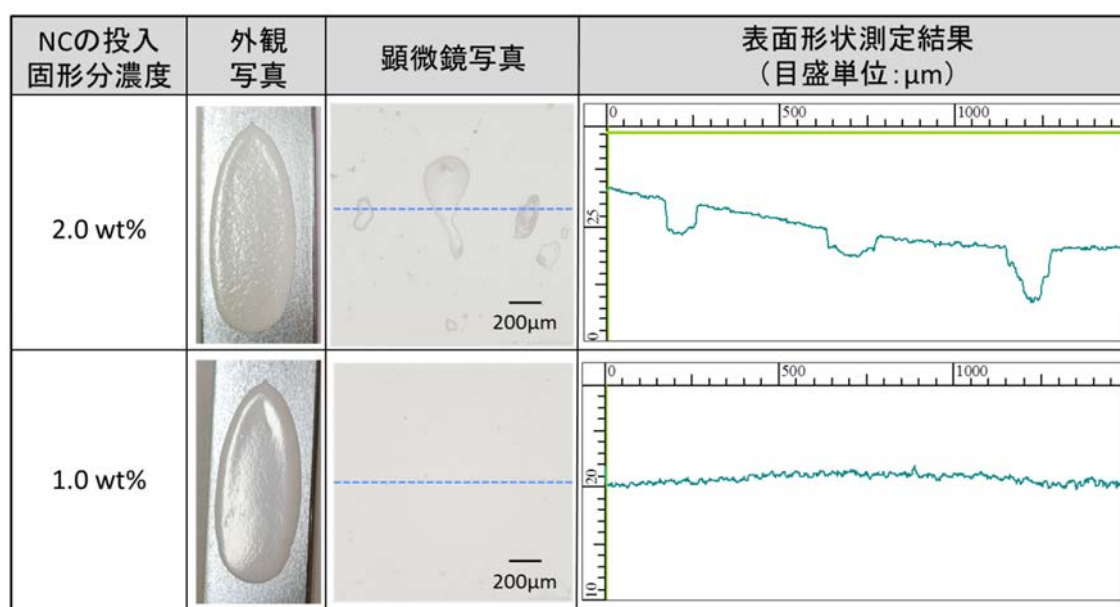


図 12 各 NC 投入固形分濃度で作製した塗膜試験片の外観写真および共焦点レーザー顕微鏡による顕微鏡写真ならびに表面形状測定結果

### 3-3. 塗膜の鉛筆硬度試験

表 4 に各種 NC を水性塗料に添加した塗膜の鉛筆硬度試験結果を、図 13 に試験後の塗膜表面の傷痕の SEM 写真をそれぞれ示す。いずれの NC においても、NC の添加によって表面硬度が向上することが分かった。レオクリスタ I-2SX の添加量を変化させた塗膜について、添加量の増加とともに硬度が向上する傾向が見られた。NC の添加量の増加に従い、塗膜中で形成される NC の 3 次元網目構造の作用により、塗膜の剛性が向上するためと考えられる。添加量 0.15 ~ 0.5wt% の領域で硬度が同等の結果となった要因は、硬度の差異が鉛筆硬度では見られていないこと、高添加量領域では NC の分散性が悪いこと等が考えられる。

また、NC の添加量 0.15 wt% で比較した場合は、NC の種類が塗膜の表面硬度に与える影響は少なかった。

表 4 各 NC を添加した塗膜の鉛筆硬度試験結果

NCの種類	未添加	レオクリスタI-2SX				セリッシュ PC110S	セリッシュ KY100G	CNF N-04
NCの添加量	0 wt%	0.1 wt%	0.15 wt%	0.3 wt%	0.5 wt%	0.15 wt%	0.15 wt%	0.15 wt%
鉛筆硬度	2B	B	HB	HB	HB	B	HB	B

試験片		各鉛筆硬度での試験後の塗膜表面のSEM写真			
NCの種類	NCの添加量	2B	B	HB	F
NC未添加	0 wt%				
レオクリスタI-2SX	0.1 wt%				
	0.15 wt%				
	0.3 wt%				
	0.5 wt%				
セリッシュ PC110S	0.15 wt%				
セリッシュ KY100G	0.15 wt%				
CNF N-04	0.15 wt%				

図 13 鉛筆硬度試験後の塗膜表面の傷痕の SEM 写真

— 100μm

#### 4. 結言

本調査研究において NC の種類や配合プロセスが水性塗料の液だれ性や塗膜性能へ与える影響について検討した結果を、以下のことが明らかになった。また、NC の種類による塗料・塗膜特性の結果について表 5 にまとめる。

- ・塗料の液だれ性については、4 種類の NC の中で化学処理により製造されるレオクリスタ I-2SX の液だれ抑制作用が最も高かった。また、疎水変性品の CNF N-04 は未変性品のレオクリスタ I-2SX と比べ液だれ抑制作用が低下した。
- ・塗膜の平滑性については、レオクリスタ I-2SX が最も良好であり、他の 3 種類の NC では塗膜表面の凹凸が顕著であった。また、塗料へ添加する際の NC の投入固形分濃度が低い方が、塗膜の平滑性が良好であった。
- ・NC の添加により塗膜の表面硬度が向上した。また、NC の添加量 0.15 wt% で比較した場合は、NC の種類が塗膜の硬度へ及ぼす影響は小さかった。

表 5 各種 NC の添加による塗料・塗膜特性の結果まとめ

	セリッシュ PC110S	セリッシュ KY100G	レオクリスタ I-2SX	CNF N-04
塗料の液だれ性	○	○	◎	○
塗膜の平滑性	△	△	○	△
塗膜の硬度	○	◎	◎	○

(◎:未添加と比べ著しく良い ○:未添加と同等又はやや良い △:未添加より劣る)

#### 参考文献

- (1) 一瀬佳史. VOC, CO<sub>2</sub> 削減の観点から見た塗料硬化反応. ネットワークポリマー. Vol. 30. No.6. 2009
- (2) 近藤兼司ほか. セルロースナノファイバー～実用化に向けた製造・複合化・評価技術. 情報機構. 2018. 266p.
- (3) 渡邊政嘉ほか. セルロースナノファイバーの調整, 分散・複合化と製品応用. 技術情報協会. 2015. 535p.

# ナノセルロースの複合材料の各種成形加工性に関する調査

宮城県産業技術総合センター 遠藤崇正、推野敦子、四戸大希、佐藤勲征

## 1. 緒言

木質材料の構成成分であるセルロースの主要骨格であるナノセルロース（以下 NC または CNF と略す）、非常に細く結晶化度も高いことから、鋼鉄の 1/5 の軽さで、その 5 倍以上の強度を有している。この特徴を利用し、樹脂やゴム、塗料などの次世代強化繊維としての活用が注目され、国内外で活発に研究されている<sup>(1)</sup>。

本調査では、入手可能な NC を用い、熱可塑性樹脂であるポリプロピレン（PP）と水性塗料の原料であるアクリルエマルジョンに添加、混合し、試験片を作製し、その機械的特性を調べたので報告する。また、PP との混合については、比較のため、粉末セルロースを用いた調査も実施した。

## 2. 調査研究内容

### 2-1. NC と PP の複合材料の機械的特性

#### 2-1-1. 実験

##### (1) 使用材料

NC としてダイセルファインケムのセリッシュ KY100G（水分散液）と KY100G を独自に疎水化した疎水変性ドライ NC、疎水化した NC が分散されたマスターバッチ（PP マトリックス）を用いた。なお、セリッシュ KY100G（水分散液）はイオン交換水で 1 wt% に希釈して用いた。希釈にはマイクロテック・ニチオンのホモジナイザー NS-57S を用い、8,000 rpm、10 分間の条件で行った。

粉末セルロースとして日本製紙の KC フロック W-400G を、セルロース繊維強化樹脂としてダイセルポリマーのセルブレン PBG150 を用いた。PP は、プライムポリマーのプライムポリプロ J-700GP（ホモポリマー）を用いた。

##### (2) 複合材料の作製

実験に用いた複合材料の配合を表 1 に示した。複合材料の混練には、HAAKE 社製 Rheomix600p（ニーダー）を用い、190℃・150 rpm の条件で行った。セリッシュ KY100G（1 wt%水分散液）は、熔融した PP に滴下することで混合した。混練した複合材料は粉碎し、新興セルビック C.Mobile-0813 を用い、樹脂温度 210℃ないし 220℃で、射出成形によりダンベル試験片と矩形試験片を作製した。

【表 1 複合材料の配合量】

No.	セルロース		PP	複合材料中セルロース濃度 [wt%]
	種類	配合割合	配合割合	
0	PP(J-700GP)	0	100	0
1	セリッシュ KY100G	100	99	1
2	疎水変性ドライ NC	1	99	1
3	NC マスターバッチ	2	98	1
4		10	90	5
5		20	80	10
6		40	60	20
7		100	0	50
8	KC フロック	10	90	10
9		20	80	20
10		50	50	50
11	セルブレン	2	98	1
12		10	90	5
13		20	80	10
14		40	60	20
15		100	0	50

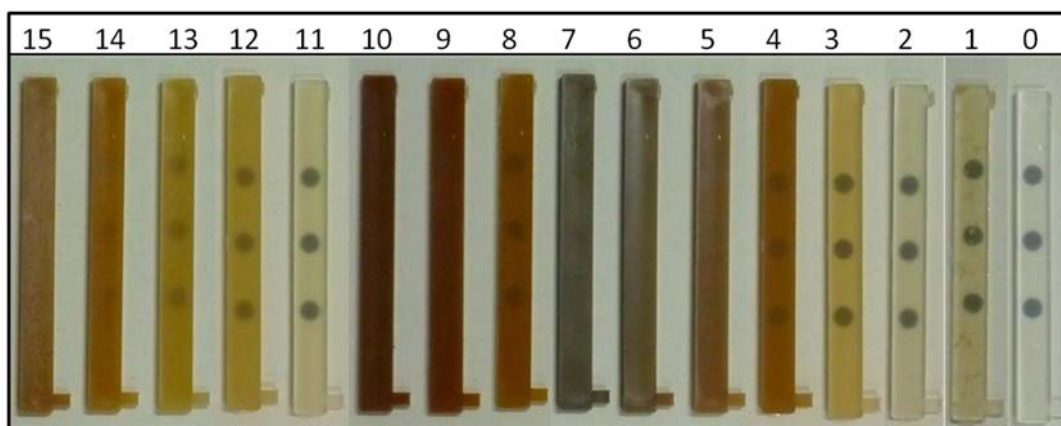
### (3) 機械的特性の評価

引張試験には島津製作所製精密万能試験機 AG-20 k NX Plus を用い、チャック間距離 25 mm、試験速度 5 mm/min で実施した。曲げ試験には東洋精機製作所製ストログラフ V10-C を用い、支点間距離 30 mm/min、試験速度 1 mm/min で実施した。アイゾット衝撃試験にはマイズ試験機製衝撃試験機を用い、ひょう量を 2.75 J で実施した。

### 2-1-2. 結果と考察

各配合の試験片外観を図 1 に示した。図 1 より、セリッシュ KY100G(1 wt%水分散液)を添加した PP では目視で確認できる大きさの NC の凝集物が確認される。一方、同じ KY100G を疎水変性したドライ NC を添加した PP では目視で確認できる凝集物は確認されなかった。NC および粉末セルロースを添加した PP は、添加量と共に茶色を呈していき、NC およびセルロースの焼けによる着色が強くなる。一方、市販のセルブレンはこれらに比較し、色の付き具合が抑えられている。





【図1 試験片(矩形)外観】

次に、機械的特性の評価結果を表2にまとめた。表2より、CNF、粉末セルロースの添加により曲げ弾性率は向上し、アイゾット衝撃値は少量添加ではPP単体の値を維持、添加量が増すと低下することがわかった。曲げ弾性率のみを向上させるのであれば、粉末セルロースも十分に使用できる。

【表2 複合材料の機械的特性の評価結果】

No.	引張強さ[MPa]	曲げ弾性率[GPa]	アイゾット衝撃値[kJ/m <sup>2</sup> ]
0	33.0	1.4	2.2
1	27.4	1.7	1.0
2	50.9	1.7	2.0
3	38.5	1.9	2.0
4	50.4	2.2	2.3
5	37.0	2.0	1.5
6	41.1	2.8	1.5
7	46.3	6.0	0.7
8	31.5	1.7	1.4
9	30.7	2.4	1.5
10	25.9	5.5	0.7
11	38.9	1.4	1.6
12	42.0	1.6	1.8
13	35.3	1.7	1.6
14	38.5	2.4	1.6
15	54.4	5.5	1.4

NC 濃度を 1~50 wt%とした NC が分散されたマスターバッチを使用した PP 複合材料を引張試験した応力-歪曲線を図 2 に示した。図 2 より、NC 添加により PP の降伏応力が向上しており、NC 20 wt%以上添加すると降伏後ただちに破断していることがわかる。NC 濃度 1~10 wt%では降伏後、ネッキングを経て、伸びていき、配向硬化により応力が増し、NC 濃度 5 wt%添加 PP 複合材料では降伏応力を上回る応力で破断する。今回の検討結果においては、NC 濃度 5 wt%添加が最も良い結果となっているが、その要因については今後、破断面観察などを行い考察していく予定である。

NC 又は粉末セルロースを 1 wt%添加した複合材料の引張試験結果を図 3 に示した。セリッシュ KY100G(1 wt%水分散液)を添加した PP 複合材料では目視で確認できる大きさの NC の凝集物があり、そこで応力集中が起こり破壊している。一方、同じ KY100G を疎水変性したドライ NC を添加した PP 複合材料では、PP 単体よりも降伏応力、伸び、引張（最大）強さ、いずれも上回る結果となった。図 3 より、疎水変性 CNF を添加した PP 複合材料では、降伏後の配向硬化により、引張強さが大きくなったと考察した。市販のセルロース繊維強化樹脂により NC 濃度 1 wt%になるように調整した PP 複合材料や NC が分散されたマスターバッチにより NC 濃度 1 wt%になるように調整した PP 複合材料でも、同様の傾向を示した。これらの要因については今後、破断面観察などを行い考察していく予定である。

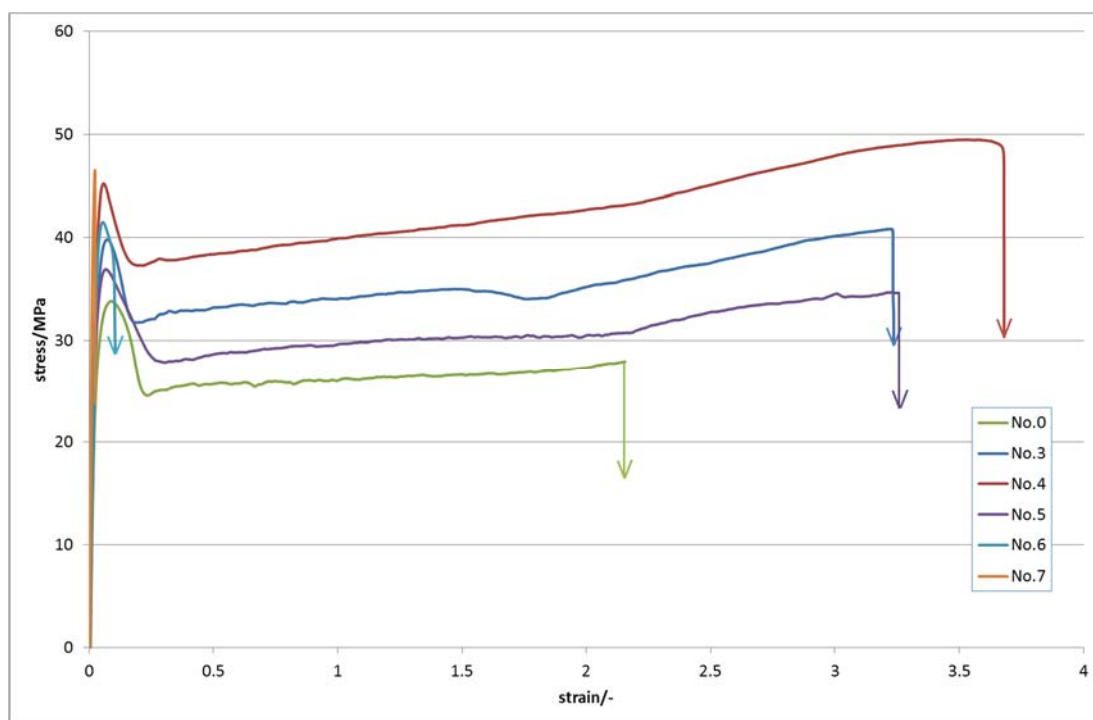


図 2 NC を 1~50 wt%添加した PP 複合材料の SS 曲線

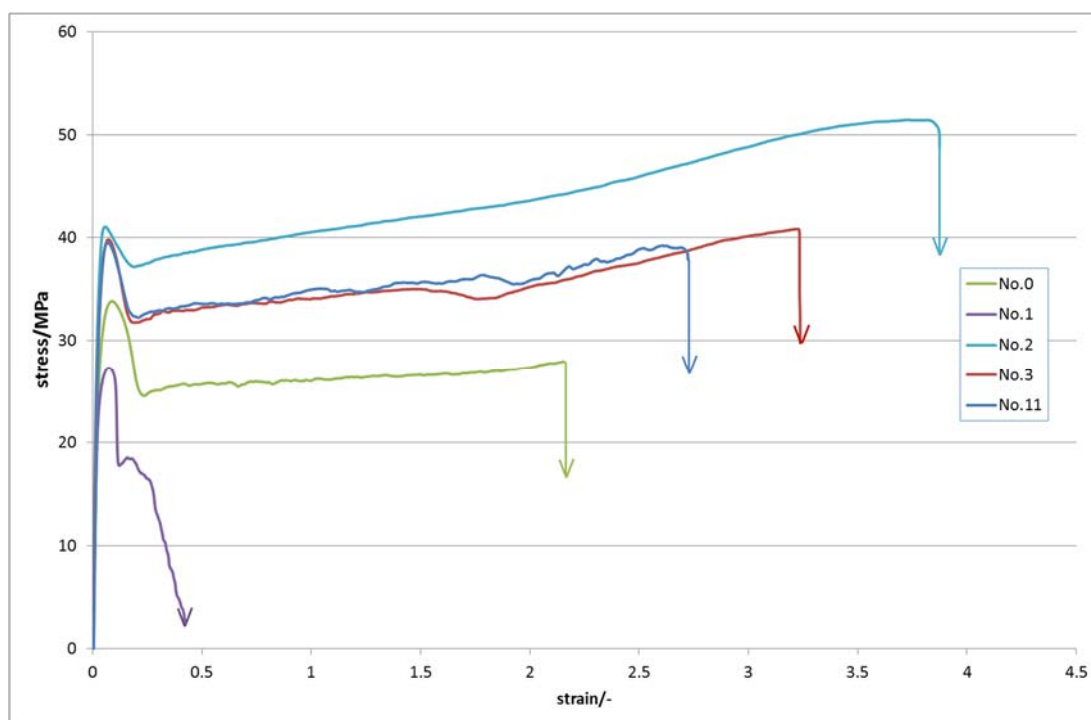


図3 NC又は粉末セルロースを1wt%添加したPP複合材料のSS曲線

## 2-2. NCとアクリルエマルジョンの複合材料の機械的特性

### 2-2-1. 実験

#### (1) 使用材料

水性アクリルエマルジョンとしてDIC製CF-6140 (NV:47~49%)を、TEMPO酸化CNFとして第一工業製薬製レオクリスタI-2AX 希釈品 (NV:1.1%)、機械解繊水分散体CNFとしてダイセルファインケム製セリッシュKY-100G 希釈品 (NV:1%)を用いた。また、造膜助剤としてテキサノールを、消泡剤としてBYK-028を用いた。

#### (2) 材料の作製

NCの添加量による機械的特性の効果を確認するための実験に用いた材料の配合を表3に示した。表3の材料には造膜助剤と消泡剤を配合した。この実験の材料の混合には、プライミクス製ホモディスパーModel2.5を用い、900~1400rpmで10分間実施した。NCの種類と混合方法による機械的特性を確認する実験に用いた材料の配合を表4に示した。表4の材料には造膜助剤と消泡剤を配合していない。この実験の混合には、シンキー製自転公転ミキサーARE-310とARV-310を用いた。ARE-310では大気圧環境で公転2,000rpm (自転800rpm)で5分間、ARV-310では減圧環境で公転2,000rpm (自転1000rpm)、10kPa (0.1気圧)で5分間攪拌した。

機械的特性評価用の試験片は、フィルムアプリケーターを用いて、乾燥膜厚約0.1mmのフィルムを作製し、そのフィルムをダンベル形状に打ち抜いて作製した。全ての試験片について、恒温槽を用いて50°C2時間、アニール処理を行った。

【表 3 材料配合表 (1)】

	CF-6140	NC	配合材料中 NC 濃度[wt%]	ドライ膜中 NC 濃度[wt%]
CNF 4%	20	40	0.74	4.38
CNF 2%	30	30	0.55	2.24
CNF 1%	40	20	0.37	1.13
Non- CNF	60	0	0	0

【表 4 材料配合表 (2)】

	CF-6140	NC	配合材料中 NC 濃度 [wt%]	ドライ膜中 NC 濃度 [wt%]	混合時 環境
TEMPOCNF -E	10	10	0.50	2.04	大気圧
TEMPOCNF -V					減圧
M-CNF-E					大気圧
M-CNF-V					減圧

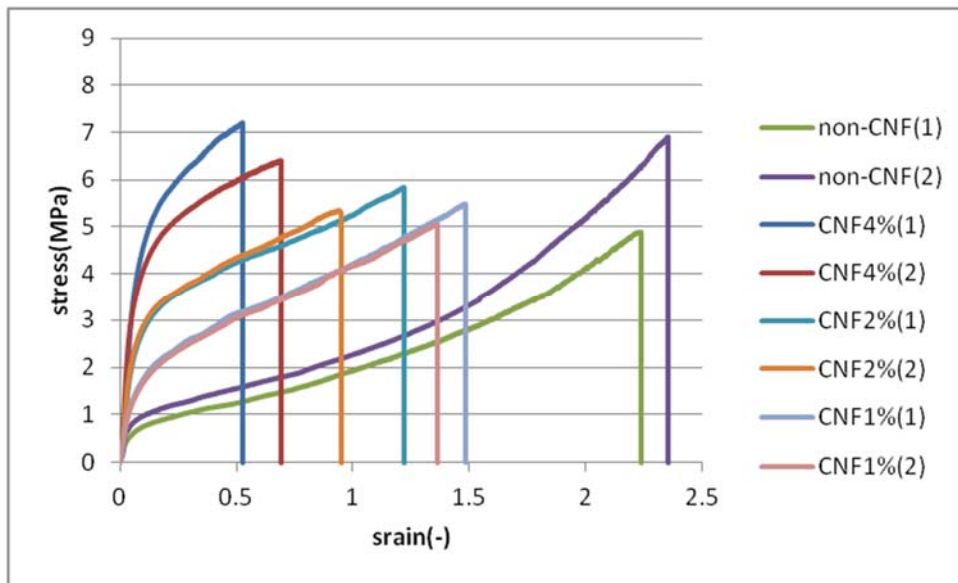
### (3) 機械的特性の評価

機械的特性評価として引張試験を行った。東洋精機製作所製ストログラフ V10-C を用い、チャック間距離 80 mm、試験速度 50 mm/min で実施した。試験 N 数は 2 とした。

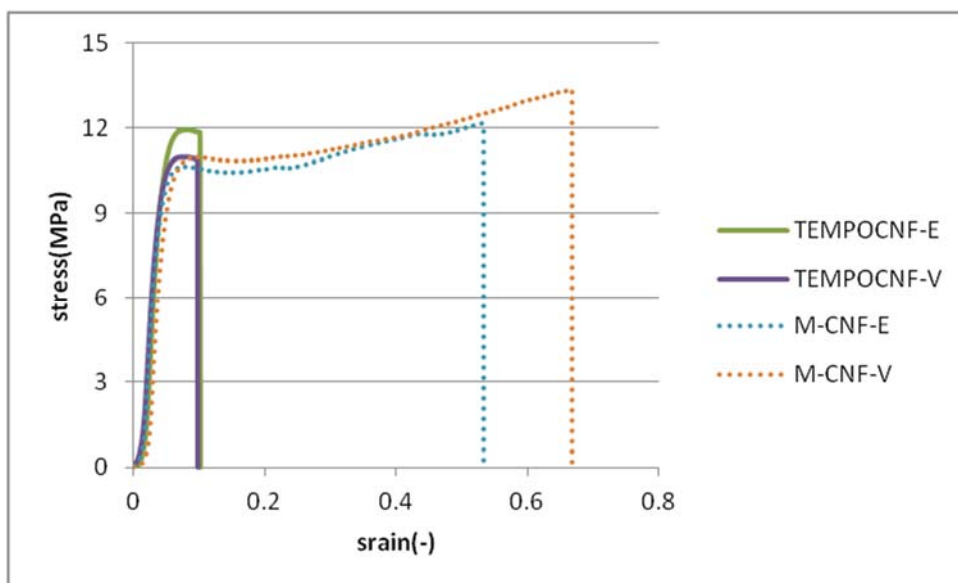
#### 2-2-2. 結果と考察

表 3 の材料配合の引張試験結果を図 4 に示した。図 4 より、NC 添加により降伏点相当の値が増え、破断伸びが低下する傾向を示すことがわかった。破断伸びの低下の原因として、NC の分散不足による凝集物の発生、NC 添加による攪拌時や製膜時の泡の巻き込みや NC 添加による増粘などが考えられる。これらの影響を今後検討していく予定である。

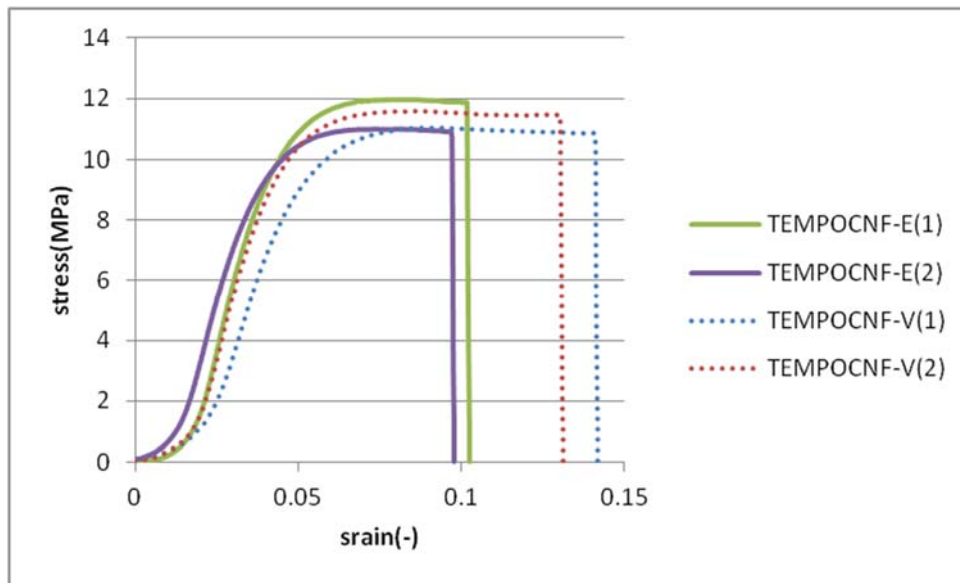
次に、表 4 の材料配合の引張試験結果を図 5 に示した。図 5 より、レオクリスタ、セリッシュの降伏値相当は同様であるが、機械解繊 CNF であるセリッシュの方が TEMPO 酸化 CNF であるレオクリスタより伸びが大きいことがわかった。表 4 の材料配合では造膜助剤を添加していないので、今後造膜助剤を添加した際の挙動を調査する予定である。次に、混合時の環境を大気圧と減圧で比較した引張試験結果を図 6、7 に示した。図 6 より、TEMPO 酸化 CNF の場合、わずかであるが減圧混合の方が大気圧混合より伸びが大きい傾向を示し、NC 添加により巻き込んだ空気が抜けたことによる影響と考察した。図 7 より、機械解繊 CNF では混合環境に影響は見られなかった。



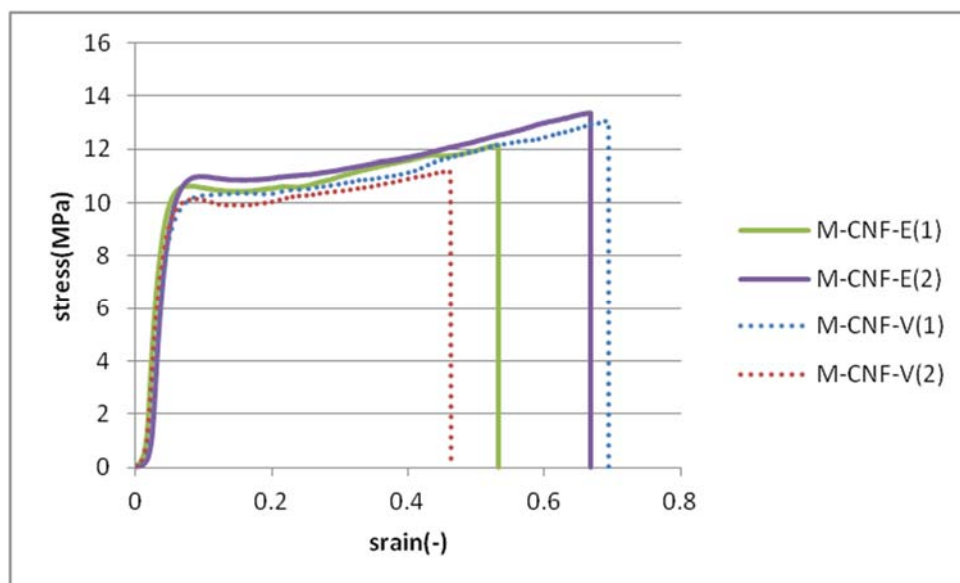
【図4 表3の材料配合の引張試験結果】



【図5 表4の材料配合の引張試験結果】



【図 6 TEMPOCNF の引張試験結果（混合環境毎）】



【図 7 M-CNF の引張試験結果（混合環境毎）】

### 3. 結言

本調査では、入手可能な NC を用い、熱可塑性樹脂であるポリプロピレン（PP）と水性塗料の原料であるアクリルエマルジョンに添加、混合し、試験片を作製し、その機械的特性を調べた結果、以下のことがわかった。

- ・セリッシュ KY100G(1 wt%水分散液)そのままでは PP に分散はできず、目視で確認できる大きさの NC の凝集物が確認され、機械的特性も低下する。一方、同じ KY100G でも

疎水変性することで分散性は向上し、機械的特性も向上する。NC および粉末セルロースの添加では、添加量と共に茶色を呈していき、曲げ弾性率は向上する。アイゾット衝撃値は、少量添加では PP 単体の値を維持し、添加量が増すと低下する。曲げ弾性率のみを向上させるのであれば、粉末セルロースでも十分な効果が得られる。

- NC 濃度を 1~50 wt%になるように分散したマスターバッチで作製した PP 複合材料の引張試験の結果から、NC 添加量が PP 複合材料の降伏応力を向上することがわかった。NC 濃度 1~10 wt%では降伏後、ネッキングを経て、伸びていき、配向硬化により応力が増しいく傾向が得られた。
- 疎水変性 NC を 1 wt%添加しただけで、PP 複合材料は降伏応力を向上させ、降伏後の配向硬化により、引張強さが大きくなった。市販のセルロース繊維強化樹脂や NC が分散されたマスターバッチでも同様の傾向を示した。
- 水性塗料の原料である水性アクリルエマルジョンに NC を添加することで、降伏点相当の値が増え、破断伸びが低下する傾向を示すことがわかった。TEMPO 酸化 CNF と機械解繊 CNF で降伏値相当の値は同様であるが、機械解繊 CNF には伸びがあることがわかった。混合時の環境を大気圧と減圧で比較した結果、TEMPO 酸化 CNF の場合、減圧混合すると伸びが大きい傾向があるが、機械解繊 CNF では混合環境に影響は見られなかった。

## 参考文献

- (1) 矢野浩之. セルロースナノファイバーとその利用. 日本ゴム協会誌. Vol.85.No.12(2012)

## 4. 総括

本調査は、東北の地域サポイン企業の開発力、技術力向上を目的に、自動車軽量化材として今後最も需要の拡大が見込まれるアルミニウム合金と NC の加工データについて調査を行った。

### 4-1. アルミニウム合金に関する調査結果

アルミニウム合金は、自動車軽量化部材として必要不可欠であり、エンジン部品を始め、ホイール、フレームなど構造部品として広く使われている。その加工工程や品質安定化および不良発生時の解析にかかる基礎的なデータは地域企業における生産において重要なファクターである。そこで本調査では、アルミニウム合金の加工技術に資する調査および品質管理方法と欠陥等の解析手法について調査を行った。

青森県では、異種材の接合界面を調べることを目的とし、鉄とアルミニウム合金の異種材接合時に発生する IMC について厚さや強度に関する調査を行った。接合は従来のワイヤと比較して IMC の生成を抑制するワイヤを使用した。その結果、IMC は、約 4  $\mu\text{m}$  の厚みが観察できた。また、強度試験の結果は、接合面での破壊ではなく母材における破断であり、接合面の強度が高い結果であった。

山形県では、金型鑄造の鑄造条件が合金へ及ぼす影響を検討することを目的に鑄造用アルミニウム合金 AC7A 材を種々の条件で鑄造し、金属組織、内部欠陥、及び機械的性質を評価した。その結果、鑄造時の微細化剤の添加により結晶粒が微細化し、鑄込温度や脱ガス処理は結晶粒径に及ぼす影響は大きくないことが分った。また、鑄込温度によらず、脱ガス処理なし、微細化剤添加ありの条件で良好な引張強さ及び伸びを示すことが分った。

岩手県では、鑄造現場における溶湯の炉前評価精度向上を目的に鑄造用アルミニウム合金炉前溶湯評価法の減圧凝固試験時の溶湯温度、試験圧力について調査した。その結果、清浄な溶湯は、試験圧力の影響を受けにくい、溶湯中の水素量、介在物量が多い溶湯は、試験圧力が低下するとポロシティ発生量が顕著に増加することが分った。また、試験時の溶湯温度が低いと凝固が速まることも分った。

宮城県では、アルミニウム合金鑄造品の非破壊検査方法の精度向上を目的に超音波探傷装置で鑄造用アルミニウム合金の音速と減衰率を測定し、これらの材料の凝固組織と内部の空洞との関係を調べた。その結果、アルミニウム合金中の平均結晶粒径と音速はほぼ比例することが分った。また、共晶 Si の微細化により、音速の周波数依存性が低下したことから、Sr 添加は、超音波の散乱を低減する効果があり、超音波による欠陥検出特性を向上できる可能性が示唆された。

福島県では、アルミニウム合金の成分分析からの欠陥制御や欠陥予測をすることを目的にカントバック試験（個体発光分光分析）の試験片組織観察と分析結果の相関や DAS 測定における前処理方法について調査を行った。この結果、試料観察のエッチング方法を検討することで合金種の違いによるエッチング条件を整理した。また、カントバック試験結果



を、多変量解析により管理する手法を検討した。主成分分析は、溶湯のわずかな違いを視覚的に見やすくする手法であり、製造現場における不良率と合わせて整理することで、不良の未然防止につながる可能性が示唆された。また、X線CTによる観察結果から求めた鋳巣体積率とカントバック試験結果の重回帰分析により、鋳巣体積率に影響を与える元素が示唆された。

#### 4-2. ナノセルロース材料に関する調査結果

本調査では、地域企業におけるナノセルロース材料（NC）の普及促進のため、NCの基礎物性および応用技術に関するデータ整理に取り組んだ。

各県共通課題では、地域企業における各用途に適したNC選定のための指標とするため、市販の4種類のNCについて、材料形態や粘度特性を評価した。その結果、NCの製法によって異なる材料形態（繊維径、解繊度等）および粘度特性が確認され、応用用途に対する適性の違いが示唆された。

青森県では、生体医療材料用のポリビニルアルコール（PVA）ハイドロゲルの補強材としての応用が期待されるNCについて、6種のNCを用いてPVAとのハイドロゲルを様々な条件で作製し、それらの力学特性を系統的に調査した。その結果、少量のNCの添加により純PVAと比べ高強度のハイドロゲルを得られること、NCの繊維径や繊維長の違いによって補強効果が異なることが明らかとなった。

秋田県では、自動車向けの軽量高強度部材として応用が期待される熱可塑性樹脂/NC複合材料について、PP/NC複合材料の射出成形および超臨界発泡射出成形を行い、成形品の力学物性を調査した。その結果、NCにPPを添加し、超臨界発泡成形を行うことで、PPよりも軽量かつ高強度な部材を得られる可能性が示唆された。

岩手県では、水性塗料向けの機能性添加剤としての応用が期待されるNCについて、4種類のNCを用いてNCの種類や配合プロセスが水性塗料の液だれ性や塗膜性能へ与える影響について検討した。その結果、少量のNCの添加により塗料の液だれが抑制され塗膜の表面硬度が向上すること、またNCの製法や繊維径によって液だれ抑制効果や塗膜の平滑性が異なることが明らかとなった。

宮城県では、PP/NCの射出成形や水性アクリルエマルション/NCのフィルムキャストによる複合材料試験片を作製し、その機械的特性を調査した。その結果、PP/NCについて疎水変性させたNCの添加により機械的特性が向上すること、NCの添加量が増すとアイゾット衝撃値が純PPと比べ低下すること、および曲げ弾性率の向上のみであれば、粉末セルロースでも十分な効果が得られることが分かった。また、水性アクリルエマルション/NCについてNCの添加により降伏点相当の値が増加する一方で破断伸びが低下する傾向を示すこと、機械解繊NCを添加した試験片はTEMPO酸化NCを添加した場合と比べ伸びが高いことが分かった。

### 4-3. 展望

本調査結果は、以下に挙げた課題解決の一助として活用できる。

自動車部品としてのアルミニウム合金鋳造品は、これまで Al-Si 系、Al-Cu-Si 系が多く使用されており、現在は、車体内構造部品として Al-Mg 系が注目されている。しかし、材種や鋳造法を問わず、鋳造品に発生する欠陥低減およびその解析は普遍的な課題の一つであると考えられる。本調査においては、通常行う分析や組織観察と併せ不良発生予測技術の調査と Al-Mg 系合金 AC7A 材の微量元素が諸特性へ及ぼす影響について取り組んだ。特に、昨今は、高品質化が求められ、この対応としては、アルミニウム合金鋳造品の微細化による組織改良や鋳造品の高品質化、併せて分析精度や非破壊検査制度の向上が求められている。更には、接合技術の開発や向上と接合メカニズムの解明と応用化が喫緊の課題である。

この結果を品質管理技術向上や新たな技術開発の基盤として活用できると考えられる。

近年多くのメーカーから様々な種類の NC を入手可能になってきているが、地域企業においては NC の取扱いに困っているという声が多い。地域企業が NC の自社製品への適用や新たな用途開発を検討する際に、適した NC の選定のための体系的な指標の一つとして、本調査結果である市販の NC の種類の違いによる材料形態や粘度特性等の基礎物性に関するデータが有効であると考えられる。また、NC を複合材料として各用途に応用するためには NC の種類や加工プロセスの違いによる複合材料特性の差異を把握することが重要であるが、本調査結果である応用技術のデータを活用することにより、検討のスピード化を図ることができる。例えば①医療材料用の親水性複合材料等へ応用する場合は本調査結果における NC の種類や PVA ハイドロゲルとの配合プロセスと複合材料の機械的特性との関係を、②自動車部材等の軽量高強度材料へ応用する場合は PP/NC 複合材料における NC の種類や疎水変性による機械的特性および射出成形や超臨界発泡射出成形の加工プロセスによる機械的特性ならびに軽量化効果との関係を、③水性塗料用の機能性添加剤として応用する場合は NC の種類や塗料との配合プロセスによる塗料の液だれ性、塗膜の平滑性および硬度ならびにフィルムの機械的特性力学物性との関係を、それぞれ検討の一環として利用できる。

また、併せて、本調査を行った各県の担当者への地域サポイン企業が技術相談等を行うことで、開発の早期化や技術力向上が期待できると考えられる。

この印刷物は、印刷用の紙へリサイクルできます。