ISSN 1349-2608
No. 11 (2014)



栃木県元気ニコニコ室長
とちまるくん

平成２５年度

研　究　報　告

Reports of Industrial Technology Center of Tochigi Prefecture

― 発信します　明日を拓く　確かな技術 ―

栃木県産業技術センター

目　次

Ⅰ　重点共同研究（実施：４テーマ　※：一部非公開）

- 炭素繊維強化プラスチックのドリル加工における
  層間剥離抑制技術の開発（自動車・航空宇宙分野）・・・・・・・・・・・・ 1
- 高酸素透過性を有する吸水性ゲルシートの開発※（環境分野）・・・・・・・・・・・・・・・・・ 4
- VOC 処理装置用酸化チタン光触媒フィルターの開発（光・環境分野）・・・・・・・・・・・・・ 7
- 新規酒造好適米による大吟醸酒の開発（フードバレーとちぎ）・・・・・・・・・・・・・・・・ 12

Ⅱ　共同研究（実施：１７テーマ　※：一部非公開）

- バリを発生させない「バリフリー」切削加工技術の開発※・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 15
- 硬質めっきの ELID 研削法による高品位仕上げ加工技術の開発（第１報）・・・・・・・・・・・ 17
- 農産物の損傷判定技術の確立（第２報）・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 22
- 静電容量式角度計の開発※・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 26
- 小型人工衛星“TeikyoSat-3”の開発（第２報）・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 32
- 単結晶ダイヤモンド微粒子焼結材の開発（第２報）※・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 38
- 県産大麦の特性を活かした小麦代替技術の開発・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 41
- 県産地ビールの高付加価値化に関する研究・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 44
- ユウガオ果実の食感を活かしたシロップ漬の開発とヨーグルトへの応用・・・・・・・・・・・・ 48
- 結城紬の機能性評価と用途開発（第２報）・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 52
- 栃木県の鉱物資源を利用した機能性壁材の開発・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 58
- トーションレース編成要素の解析・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 62
- 高硫酸塩スラグセメントを用いたコンクリートの研究（第１報）・・・・・・・・・・・・・・・ 67

非公開：４テーマ

Ⅲ　受託研究（実施：１０テーマ　※：一部非公開）

- 優良清酒酵母の選抜、酒造適性評価（第２報）・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 72
- 県内優良乳酸菌の分離および特性評価・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 74
- 未利用資源を活用したエッセンシャルオイルの開発・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 76
- 納豆のポリアミン測定に関する研究・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 79
- 複合めっき膜中の分散微粒子の評価※・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 82
- コールドチャックの評価試験・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 88

非公開：４テーマ

Ⅳ　重点研究（実施：５テーマ　※：一部非公開）

- 抗酸化能測定による発酵食品の機能性評価に関する研究（第２報）・・・・・・・・・・・・・・・ 91
- 水熱処理による重金属フリー無機顔料の合成※・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 96
- 自己組織化単分子膜を用いたプラスチック保護膜の開発（第２報）・・・・・・・・・・・・・・ 97
- 直交三軸加工機による Co-Cr 合金製人工股関節の高精度 ELID 研削加工・・・・・・・・・・・・103
- 段付きドリルによる CFRP/チタン合金重積材の穴あけ加工における工具摩耗予測・・・・・・・107

Ⅴ　経常研究（実施：１３テーマ）

- 産業用Ｘ線ＣＴにおけるビームハードニング補正方法の提案・・・・・・・・・・・・・・・・・112
- 創傷被覆材への利用を目的としたイオン架橋ハイドロゲルの開発・・・・・・・・・・・・・・・115
- CO_2 レーザによる異種金属溶接における特性評価（第２報）・・・・・・・・・・・・・・・・・118
- 白鋳鉄の耐摩耗性向上に関する研究・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・122
- 銘仙柄を活用した繊維製品試作開発・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・126
- 天然素材を利用した染色加工・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・131
- 編成技術を利用した編物電池の開発・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・134
- 大谷石の褐変防止剤の開発に関する研究・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・138
- マシニングセンタの消費電力予測に関する研究・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・142
- 振動解析による切削効率向上に関する研究・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・146
- 結城紬のフォーマル化（第１報）・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・150
- 釉設計支援システムの開発（第２報）・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・153
- 漬物加工用原料に求められる規格・品質に応じた野菜生産技術の確立・・・・・・・・・・・・165

本研究報告における研究区分については、次により分類したものとなっております。

Ⅰ　重点共同研究：県の重点振興産業分野(自動車、航空宇宙、医療機器、光、環境産業)及びフードバレーとちぎプロジェクトの食品産業分野において、企業、大学などと課題を分担して重点的に行うもの。

Ⅱ　共同研究：企業、大学などと課題を分担して行うもの。

Ⅲ　受託研究：企業や団体などからの委託を受けて行うもの。

Ⅳ　重点研究：県内産業の振興のため県が単独で特に重点的に行うもの。

Ⅴ　経常研究：上記以外にて実施したもの。

また、知的財産権の保護等の観点から、非公開、一部非公開となっている研究テーマがございますので、ご了承ください。

Contents

Ⅰ Selected Cooperative Research

- Reduction Techniques of Delamination in Drilling of Carbon Fiber Reinforced Plastics・・・・・・・・ 1
- Development of Water Absorbing Gel Sheet with High Oxygen Permeability・・・ 4
- Development of the Titanium Oxide Photocatalyst Filter for VOC Treatment Equipment・・・・・・・ 7
- Development of Daiginjo-syu using New Rice for Sake Brewing in Tochigi・・・・・・・ 12

Ⅱ Cooperative Research

- Development of Burr Less Cutting Technology which Burr is not Generated・・・・・ 15
- Precision Finish of Hard Plating on Aluminium Alloys by ELID Grinding (1st Report) ・・・・・ 17
- Establishment of Inspection of Damaged Agricultural Products(2nd Report)・・・・・ 22
- Development of an Electrostatic Capacitive Protractor・・・・・・・・・ 26
- Development of a Small Satellite “TeikyoSat-3” (2nd Report)・・・・・・ 32
- Preparation of Diamond Fine Particles as Sintering Materials (2nd Report) ・・・・・・・・・ 38
- Development of Wheat Alternative Technologies that Take Advantage・・・・ 41
- Study on Advancement of the Product Value of Microbrew in Tochigi・・・・ 44
- Development of Candied Bottle Gourd Fruits with a Characteristic Texture and Application to Yogurt・・・・・・・ 48
- Functionality Evaluation of the Yuki-Tsumugi Incorporating Different Weave and Development of Uses (2nd Report)・ 52
- Development of Advanced Plaster using Mineral Resources in Tochigi Prefecture・・・・・・・・ 58
- Analysis of the Torchon Lace Formation Element・・・・・・・・・・・・・ 62
- Study on Concrete Using Sulfated Slag Cement (1st Report)・・・・・・・・ 67

Ⅲ Contract Research

- Screening of Superior Sake Yeasts and Evaluation of Aptitude for Sake Brewing (2nd Report)・・・・・・・ 72
- Screening and Characteristic Evaluation of Superior Lactic acid Bacteria in Tochigi Prefecture・・・・・ 74
- Development of Essential Oils Utilizing Unused Resources・・・・・・・・・ 76
- Study on Polyamines by Manufacturing Conditions of Fermented-Soybeans・・ 79

- Characterization of Particles in Composite Plating Films・・・・・・・・・ 82
- Evaluation of Cold Chuck System by Cutting Tests・・・・・・・・・・・・・ 88

Ⅳ Selected Research

- Study on Evaluation of Functions of Fermented Food
  by Determination of Antioxidant Capacities (2nd Report)・・ 91
- Synthesis of Heavy-metal-free Inorganic Pigment
  by Hydrothermal Treatment・・・・・・・・ 96
- Development of Protective Film for Plastics
  with Self-Assembled Monolayer (2nd Report)・・・・・・ 97
- High Precision ELID Grinding
  for the Artificial Hip Joint Replacements
  Made of Co-Cr Alloys by Triaxial Processing Machine・・・・103
- Prediction of Tool Wear in Drilling
  of CFRP / Ti Alloy Stack with Step Drills・・・・・・107

Ⅴ Ordinary Research

- Study of Beam Hardening Correction method in industrial X-ray CT・・・・・112
- Preparation of Carboxymethylcellulose (CMC) Hydrogel
  by Ion Cross-Linking・・・・・・115
- Characteristic Evaluation in the Different Kind Metal Welding
  with the CO_2 Laser (2nd Report) ・・・・118
- Research of Improvement of Wear and Abrasion Resistance
  about White Cast Iron・・・・・・122
- Prototype Development Fiber Products of Using the Meisen Pattern・・・・126
- Dyeing by using a Natural Material・・・・・・・・・・・・・・・・・・・131
- Fabrication and Characterization as Cell of Knit Fabric
  using Metallic-fiber・・・・・・134
- Study of Development of Chemical which Prevent Ooya Stone Browning・・・138
- Study on Power-consuming Prediction of Machining Centres・・・・・・・・142
- Improve Cutting Efficiency by Vibration Analysis・・・・・・・・・・・・146
- Study on the Development of Yukitsumugi which is Worn
  in Place of Formal Dress (1st Report)・・・・・150
- Development of Computer Aided Glaze Design System (2nd Report)・・・・・153
- Study of Vegetable Cultivation Technique
  for Satisfying the Standard and Quality Demanded
  as Ingredients for Pickles Processing・・・・・165

Ⅰ　重点共同研究

Selected Cooperative Research

重点共同研究（自動車・航空宇宙分野）

炭素繊維強化プラスチックのドリル加工における層間剥離抑制技術の開発

田村　昌一*　　近藤　弘康*　　中野　佑一*　　新関　守**　　鈴木　盛仁**　　谷崎　秀規**
鉢村　高史***　　澁谷　昭彦***　　三瓶　洋輔***

Reduction Techniques of Delamination in Drilling of Carbon Fiber Reinforced Plastics

Shoichi TAMURA, Hiroyasu KONDO, Yuichi NAKANO, Mamoru NIIZEKI,
Morihito SUZUKI, Hideki TANIZAKI, Takashi HACHIMURA, Akihiko SHIBUYA and Yosuke MIKAME

炭素繊維強化プラスチックの穴あけ加工は，穴出口の剥離抑制技術の確立が求められている。本研究では，材料の機械的物性値と少ない切削実験によって，剥離の少ない工具送り速度の決定方法を検討した。まず Ho-Cheng, Dharan らの手法を用いて，被削材のエネルギ開放率を測定し，ドリル侵入からチゼル部貫通時の過程層間剥離を抑制する工具送り速度を決定した。次にドリルリップの貫通過程を田村，松村の結果を用いて，工具送り速度を決定した。2 つの工具送り速度を用いて工具送り速度を二段階変速し穴あけを実施した。その結果，穴出口の剥離を抑制することが可能となった。

Key words:　二段階変速加工，ドリル，切削，CFRP，剥離抑制

1　はじめに

近年，航空機や自動車ボディの軽量化による燃費向上の要求に対して，炭素繊維強化プラスチック及びその複合材（総じて CFRP）を適用する事例が増加している。現在，ボーイング 787 は主要構造部の質量比の約 50%を CFRP が占めている。また CFRP は樹脂とそれを強化する炭素繊維の複合材で，それぞれの材質は設計に応じて変更可能である。さらに今後新しい繊維や樹脂が開発されることが予想される。そのため，CFRP の穴あけ加工などの二次加工において，繊維と樹脂の組み合わせにより切削特性や層間剥離の発生限界が異なるため，大量の穴を高精度・低コストに加工するためには，1 条件で全種類の CFRP を加工することは困難である。そのため現場では多くの時間を費やして切削実験を行い，切削条件を検討するか，加工テストができない場合は安全マージンを大きく取って，効率を下げて加工する必要がある。これまで切削条件の導出については，多くの研究が進められてきた。Ho-Cheng, Dharan らは，ドリル加工の穴の残り切削厚さから，層間剥離の発生するスラストを決定するモデルを提案している [1]。また田村，松村らはバリを抑制するための送り速度を決定する方法を提案している [2]。しかし，これらを現場の加工条件に適用した事例は少ない。

そこで本研究では，ドリルの侵入からドリル先端のチゼル部が CFRP 板を貫通するまでを Ho-Cheng, Dharan らのモデルを適用し，チゼル貫通後のドリルリップ部の貫通過程において，田村，松村のモデルを適用し，2 段階の工具送り速度を設定し，高強度繊維グレードの CFRP をドリル加工した時の剥離発生を抑制する技術を示す。また共同研究者の加工現場において，その加工手法を適用し 2 段階変速加工の優位性について示す。

＊　栃木県産業技術センター　機械電子技術部
＊＊　エーシーエム栃木株式会社
＊＊＊ 株式会社テツカクリエート

2　研究の方法

2．1　材料特性データを用いた切削条件指針

まず，ドリルチゼル部が貫通するまでの過程における，工具送り速度を決定する。Ho-Cheng, Dharan らのモデル式では，図 1 に示すドリル切削過程において，ドリル先端が CFRP 板出口までの切残し高さ h にある場合の剥離が発生しないスラストの許容限界の値 F_A の関係は次式となる [1]。

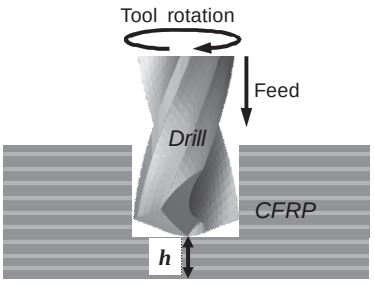


図 1 ドリル切削過程

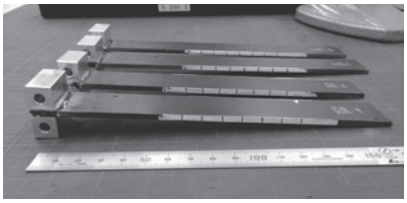


図 2 DCB 試験片

表 1 CFRP 物性値

エネルギ開放率 G_{IC}	0.643 kJ/m^2
ヤング率　E	110 GPa
ポアソン比　ν	0.3

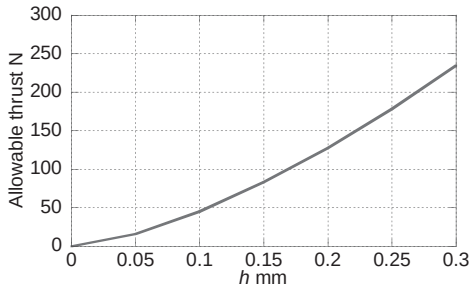


図 3　許容スラスト

$$F_A = \pi\left[\frac{8G_{IC}Eh^3}{3(1-\nu^2)}\right]^{1/2} \quad (1)$$

ここで，G_{IC}は複合材のエネルギ開放率，Eはヤング率，νはポアソン比である。

通常，航空機構造部材の CFRP は，CFRP の表層部に電蝕防止の目的でガラス繊維強化プラスチック（GFRP）を 1 層程度積層し，構造部材を形成している。そこで本研究では，CFRP の表層に GFRP が積層された板（以下 CFRP^G と記す）を対象とした。そのため，本 CFRP^G にドリル加工を実施すると，CFRP と GFRP の層間に剥離が発生しやくなる。そこで，CFRP と GFRP の界面におけるスラストの許容限界値 F_A を推定する。CFRP と GFRP の複合材のエネルギ開放率は，図 2 に示すモード I 層間破壊靭性試験（DCB 試験）用試験片（JIS K 7086）を作成し，剥離評価試験から算出した。表 1 に CFRP^G の物性値を示し，図 3 に切残し高さと剥離が発生しない許容限界値（許容スラスト）の関係を算出した。

積層構造材をドリル加工する場合，ドリル貫通側の最終一層目と二層目の間に層間剥離が発生する可能性が高い。使用した被削材の最終層の厚さは 0.24㎜ であり，図 3 で推定した許容スラストは 170N 程度である。研究では，直径 6㎜ で先端角 100°，ねじれ角 30° の超硬 2 枚刃ツイストドリルを用いた。基礎実験として送り速度 0.025㎜/rev で 100 穴加工すると工具摩耗によってドリル貫通直前のスラストが 110N 程度に上昇することを確認した。これは許容スラスト以下のため，ドリルチゼル部貫通までの送り速度を 0.025㎜/rev に決定した。



図 4 ドリル

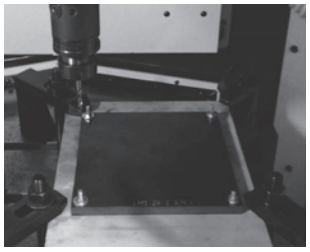


図 5 切削実験

表 2　工作機械仕様

インデックス	A	B	C
型式	YBM640Ver3 安田工業	Inmotion Center Type-4 武田機械	V-K Ⅱ 碌々産業
最高主軸回転数	24,000rpm	10,000rpm	6,000rpm
最大送り	5,000mm/min	5,000mm/min	6,000mm/min
送り分解能	0.1μm	1μm	1μm

2．2　ドリル貫通時の剥離抑制指針

ドリルリップ部の穴貫通時の剥離を抑制するために，ドリル切れ刃にかかる切削力による工具送り速度決定法[2)]を適用する。ただし詳細は参考文献 2 に譲り，切れ刃の切削力と工具送り速度の関係は次式を用いる。

$$F_{lip} = C_1(f \times E) + C_2 \quad (2)$$

ここで，F_{lip} はドリル切れ刃の半径方向単位長さ当たりのスラスト，f は一切れ刃あたりの送り速度，E は刃数，C_i(i=0, 1)は工具と被削材の組合せによって決まる定数であり，本実験では C_1=8.73，C_2=2.93 を適用した。F_{lip}が負の場合，穴出口側のバリ・剥離の抑制が見込めるため，一切れ刃あたりの送り速度は 0.168㎜/flute，すなわち工具一回転あたり 0.336㎜/rev 以上でその効果が期待できる。

しかし，穴加工すると，徐々に工具摩耗によって刃先形状が鈍化するため，工具送り速度を 0.336㎜/rev より更に大きな値に設定する必要がある。そこで本実験では，0.5㎜/rev に決定した。

2．3　ドリル切削試験

前述の工具送り速度に基づき，ドリルの侵入からチゼル貫通までは低い工具送り速度を用い，チゼル貫通後は高速の工具送り速度に加速する二段階変速加工を行うことで，チゼルにおけるスラストが層間剥離に及ぼす影響を低減でき，かつリップのみの切削過程において負のスラストが得られるため，バリや剥離の抑制が可能になると考える。そこで，本手法の妥当性を調査するため，3 つの NC 工作機械（安田工業 YBM640Ver3，武田機械 Inmotion Center Type-4，碌々産業 V-KⅡ）に図 4 に示す直径 6 ㎜，先端角 100°，ねじれ角 30° の超硬 2 枚刃ツイストドリルを取り付け，図 5 のようにドリ

ル切削試験を行った。被削材は，表層部の一層に GFRP が積層された板厚 5.8 mm の CFRP[G]（繊維グレード：T-800）を用いた。切削条件は，工具回転数を 2653 rpm とし，工具送り速度は 0.025mm/rev から 0.5mm/rev に加速させる二段階変速加工を行った。なお，変速位置はドリル先端が板を貫通してから 0.5 mm 送られたところに設定した。

3　結果及び考察

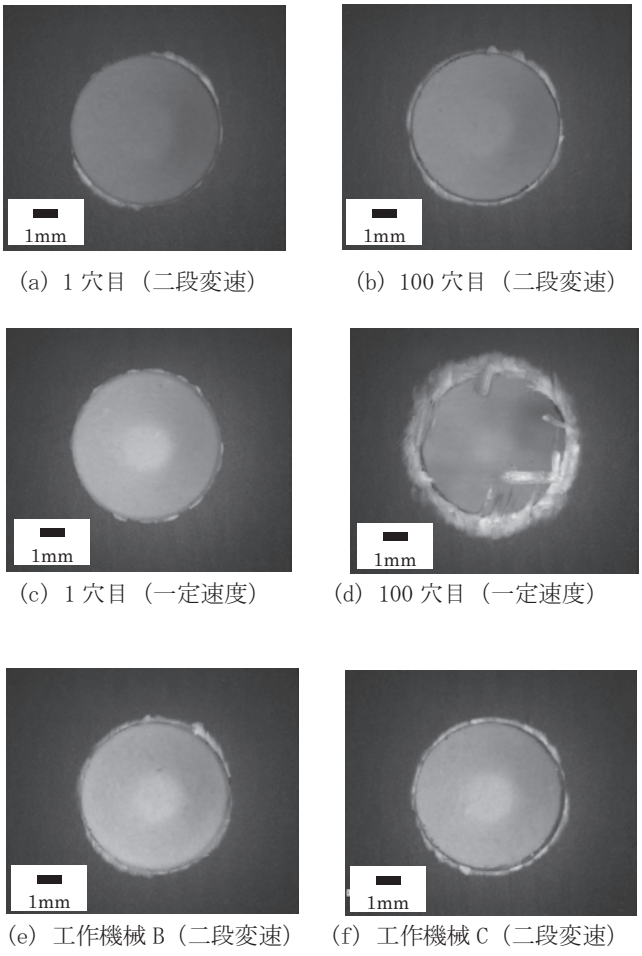
図 6(a)，(b)にマシニングセンタ（安田工業 YBM640Ver3）を用いたときの 1 穴目と 100 穴目加工後の穴出口部の仕上げを示す。また比較として同図(c)，(d)に工具送り速度 0.025 mm/rev 一定でドリル加工したときの仕上げを示す。二段階変速加工では，工具摩耗が増加する 100 穴目の加工においても，1 穴目と同様に剥離が抑制される。すなわちドリルリップ部による被削材の引き上げ効果が持続しているためと考えられる。また，工具送り速度が大きいと，穴の内面の損傷が懸念されるため，一定の工具送り速度の加工と二段階変速加工のそれぞれの穴内面粗さについて，表面粗さ測定機（テーラーホブソン フォームタリサーフ S6）を用いて測定を行った。その結果，1，10，50，100 穴目の 4 穴において，一定工具送り速度の加工は Ra3.3～6.1μm，二段階変速加工は Ra1.9～7.4μm となったため，工具送り速度が大きくなっても，穴内面の損傷に大きな違いはないことがわかった。次に，他二つのマシニングセンタ（武田機械 Inmotion Center Type-4，碌々産業 V-KⅡ）を用いて 100 穴加工後の出口部の仕上げを同図(e)，(f)に示す。安田工業 YBM640Ver3 の結果と同様に一定速度の加工に対して二段階変速加工は剥離が抑制され，工作機械に依存せず，二段階変速加工の優位性が確認できる。

4　おわりに

DCB 試験から得た材料特性データを用いて，層間剥離が発生しない工具送り速度を選定することができる。また，CFRP のドリル加工における工具送り速度を，ドリルチゼル貫通前は低速，チゼル貫通後は高速に加速する二段階変速加工を提案し，T800 グレードの CFRP[G]に，複数の工作機械で 100 穴まで剥離を抑制した加工が可能である。

謝　辞

本事業で用いた測定機の一部は自転車振興会の補助事業によるものであり，競輪マークを記して謝意を表する。



(a) 1 穴目（二段変速）　(b) 100 穴目（二段変速）

(c) 1 穴目（一定速度）　(d) 100 穴目（一定速度）

(e) 工作機械 B（二段変速）　(f) 工作機械 C（二段変速）

図 6 穴仕上げ

参考文献

1) H.Ho-Cheng, C. K. H. Dharan：″Delamination During Drilling in Composite Laminates″ Transactions of the ASME, Journal of Engineering for Industry 112(3), 236-239, (1990)

2) 田村昌一，松村隆：″炭素繊維強化プラスチックの穴あけ加工－バリ抑制に関する一考察－″栃木県産業技術センター研究報告，1-5，(2010)

KEIRIN

本研究は，競輪補助事業により整備した機器を活用して実施しました。

重点共同研究（環境分野）

高酸素透過性を有する吸水性ゲルシートの開発

仁平　淳史*　　小林　愛雲*　　湯澤　祥**　　湯澤　真人**

Development of Water Absorbing Gel Sheet with High Oxygen Permeability

Atsushi NIHEI, Azumi KOBAYASHI, Takashi YUZAWA and Masato YUZAWA

凍結法を用いて多孔構造を有するCMC-Naゲルシートを合成した。合成したCMC-Naゲルシートを凍結乾燥し，その酸素透過性を評価した結果，多孔構造に起因した非常に大きな酸素透過係数を有することが分かった。合成したゲルシートを用いて白菜の育苗試験を行ったところ，根がゲルに進入し，かつ根の生長を阻害しないゲルシートの合成条件が明らかとなった。

Key Words : ゲル，カルボキシメチルセルロースナトリウム，凍結法

1　はじめに

高吸水性ポリマー(Super Absorbent Polymer : SAP)は吸水するとハイドロゲルを形成し，圧力をかけても離水しにくい特徴を有することから，紙オムツや保冷剤，農業用保水材等に応用されている。SAPは自重の数十倍から数百倍まで水を吸収できることから土壌の乾燥抑制には非常に有効な材料である。SAPの種類としては，アニオン性，カチオン性，両性，ノニオン性のものが知られているが，価格の点でアニオン性のポリアクリル酸塩が主流となっている[1)]。しかしながらポリアクリル酸塩は保水力が強いために離水がうまく行われず，土壌の一部が乾燥してしまう事例が見受けられる。また根がポリマーに進入できず，根が効率的に水を吸収できていない事例も見受けられる。

ハイドロゲル自身に根が進入しやすくなれば，植物の効率的な吸水と散水量の低減化が期待できる。そこで本研究では凍結法を用いてゲルに多孔構造を付与し，水の流動性と酸素透過性を確保することで，根がゲルに進入し水分を効率的に吸収できるようなハイドロゲルの合成を試みた。なおカーボンニュートラルの観点から，ポリマーには土壌中における生分解速度が比較的緩やかなセルロース誘導体のカルボキシメチルセルロースナトリウム（CMC-Na）を選択し検討を行った。

2　研究の方法

2．1　CMC-Naゲルの合成

25ml軟膏容器（PE製）に所定量のCMC-Na(ACROS ORGANICS MW:250,000 DS:0.9)と蒸留水を加え，脱泡混練機（シンキーAR-100）を用いて混練した。その後，架橋剤であるエチレングリコールジグリシジルエーテル(EGDE)を所定量添加し再混練した。次に水酸化ナトリウム水溶液を加え，pHを12.8に調製し再度混練した後，反応溶液を2枚のガラスプレートとシリコーンゴム製シート（厚さ5mm）からなる型に流し込み，60℃の恒温器中で24h反応させた。反応後，型からゲルを取り出し，多量の40wt%IPA水溶液に浸漬し未反応のEGDEを除去し，さらに多量の蒸留水を用いて3日間洗浄しゲルを得た。

2．2　凍結法を用いた多孔性CMC-Naゲルの合成

上記で合成したCMC-Naゲルを-20℃で24h凍結した。凍結後常温の蒸留水に24h浸漬し，多孔性のゲルを得た。

2．3　ゲルの評価

合成したCMC-Naゲルについて形態観察を電子顕微鏡（日立ハイテクMiniscope TM-1000），酸素透過性をガス透過率測定機(日本分光Gasperm-100)，ゲルの圧縮強度をテクスチャーアナライザー（英弘精機TA.XT Plus）を用いて調べた。また膨潤度ならびに吸水率は次式により算出した。

吸水率=$(M_{hydrated}-M_{dry})/M_{hydrated}\times 100$

膨潤度= $M_{hydrated}/ M_{dry}$

$M_{hydrated}$:吸水時のポリマー重量(25℃)

M_{dry}:105℃，24h乾燥時のポリマー重量

2．4　育苗試験

合成したゲルを用いて白菜の育苗試験を行った。50mlプラスチック遠沈管の底部先端をカットし，ゲルの流出を防止するためコットンワイパーを充填し，その上部にできるだけ気泡が入らないようにシート状ゲルを充填した。その後最上部のゲルに窪みを作り，そ

＊　栃木県産業技術センター　材料技術部
＊＊ 株式会社イングス

こに種を蒔き覆土した。遠沈管全体を遮光シートで覆い，恒温恒湿器中で25℃，80%RHの雰囲気で発芽させた後，20℃のハウス内で育苗を行った。

3　結果及び考察

3．1　ゲルの多孔構造

図１に-20℃にて凍結処理を行った7wt%CMC-Na/10wt%EGDEゲルの凍結前後のSEM像を示す。-20℃の凍結処理により，ゲル内部に500～1000μmサイズの気孔を形成できることが分かった。

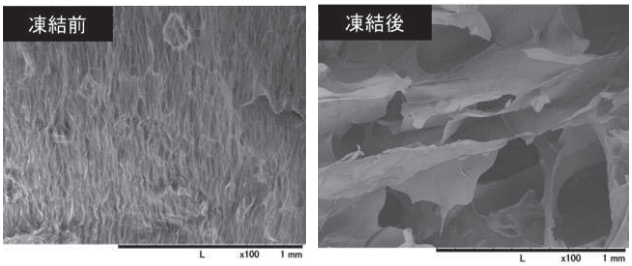


図１　凍結処理前後のゲル断面SEM像

3．2　ゲルの吸水・膨潤特性

図２，３に合成したCMC-Naゲルの吸水率と膨潤度を示す。図３よりCMC-Naゲルはポリマー濃度が増加するに従い，膨潤度が低下している。これはポリマー密度が大きくなることと，架橋によってポリマー鎖間の自由度が抑制されるため，吸水時のアニオン性基によるイオン反発によるネットワークの広がりも抑制されるためと推察される。図４，５に凍結法により合成した7wt%CMC-Naゲルの吸水率と膨潤度を示す。EGDEが20wt%以上の条件では，凍結前後においてゲルの膨潤度に差はほとんどない。

一方でEGDEが15wt%以下の条件では凍結により膨潤度が低下している。これは凍結による氷の結晶成長に合わせてポリマーネットワークが押し広げられ，その状態が維持されているためと考えられる。図２，４よりEGDE量の増加に従いゲルの吸水量も減少する傾向が見られるものの，合成したすべての条件において，吸水率は97%以上を保持していた。

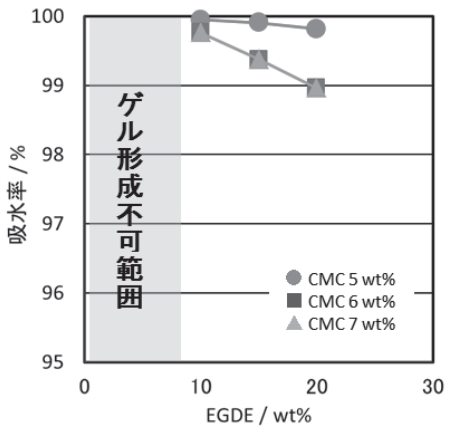


図２　EGDE を用いた CMC-Na ゲルの吸水率

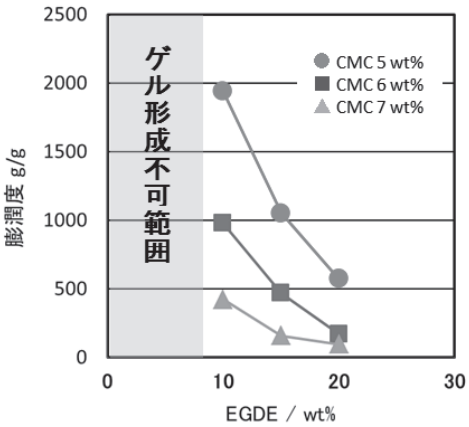


図３　EGDE を用いた CMC-Na ゲルの膨潤度

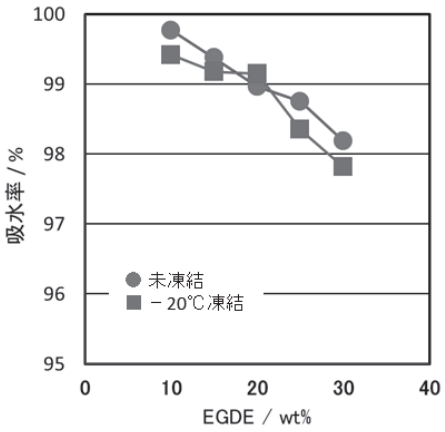


図４　凍結処理前後の 7wt%CMC-Na ゲルの吸水率変化

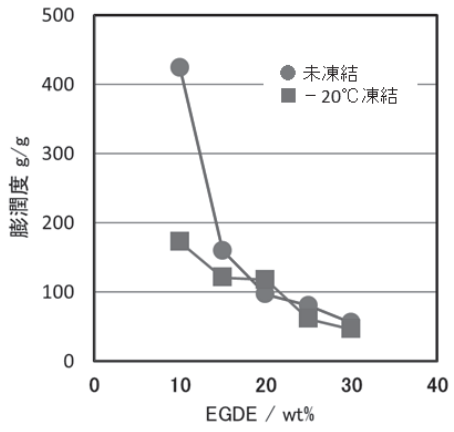


図５　凍結処理前後の 7wt%CMC-Na ゲルの膨潤度変化

３．３　ゲルの酸素透過性

表１に凍結処理前後のCMC-Na7wt%/EGDE20wt%ゲルの酸素透過性試験結果を示す。測定の結果，凍結の有無に関わらず測定上限値以上（10^{-4} cm^3・cm/cm^2・sec・cmHg）の酸素透過性を有することが示唆された。つまりCMC-NaとEGDEから合成されるゲルシートにおいて，酸素ガスを十分に通過させることのできる空隙が存在することを示していると考えられる。

表１　凍結処理前後の7wt%CMC-Na/20wt%EGDEゲルの酸素透過性

試料名	酸素透過係数（cm^3・cm/cm^2・sec・cmHg）
7wt%CMC-Na / 20wt%EGDEゲル（未凍結乾燥品）	$>10^{-4}$ 測定上限値以上
7wt%CMC-Na / 20wt%EGDEゲル（−20℃凍結乾燥品）	$>10^{-4}$ 測定上限値以上
【参考】水	9.13×10^{-9}

３．４　ゲルの植物親和性

図６に凍結法で合成した7wt%CMC-Naゲルの育苗試験結果を示す。試験の結果よりEGDE濃度が増加するにつれ生長が阻害されており，30wt%の条件では発芽後生長できないものがほとんどであった。これはEGDE量が増加するに従いゲル強度が大きくなり，根が進入しにくくなっているためと考えられる。また生育が良好であった10wt%EGDEの条件では，凍結により多孔構造を導入した方が根の進入度合が大きく，生長に優位性が確認された。

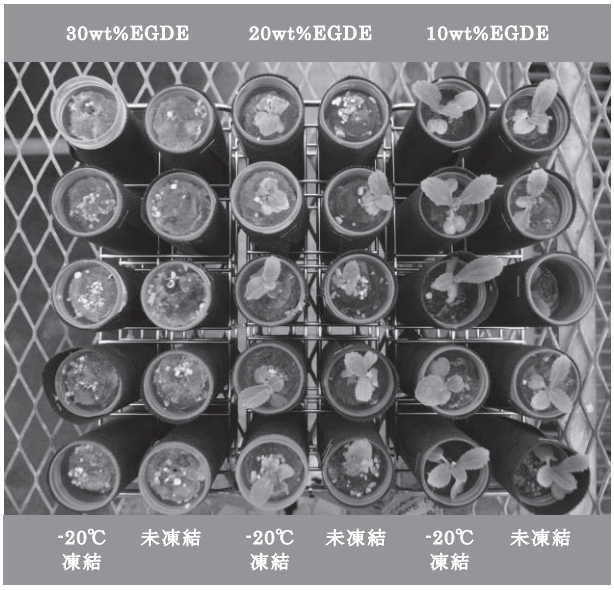


図６　凍結法により合成した CMC-Na ゲルの育苗結果

４　おわりに

凍結法を用いて多孔構造を有するCMC-Naゲルシートを合成し，次の結果を得た。

（１）EGDEを架橋剤に用いて，様々な膨潤度のゲルを合成できた。最大膨潤度は1900程度であり，広範な膨潤度を制御可能であった。また吸水率はすべての条件において98%以上であった。

（２）-20℃の凍結処理によりゲルに多孔構造を導入した。形成された気孔径は500～1000μm程度であった。

（３）凍結処理ゲルの膨潤度は、EGDEが20wt%以上の条件では，未凍結ゲルとほぼ同等であった。EGDEが15wt%以下の条件では，未凍結ゲルよりも膨潤度が小さくなった。吸水率にはほとんど差は見られず，両者ともすべての条件において97%以上を保持していた。

（４）CMC-Na/EGDEゲルシートの乾燥品は凍結処理の有無に関係なく，水の酸素透過係数をはるかに上回る酸素透過性を有することが確認された。

（５）凍結法にて合成した7wt%CMC-Naゲルを用いた育苗試験の結果，CMC-Naゲルに根が進入することが確認された。EGDE濃度が30wt%以上の条件では，生育不良となることが分かった。凍結処理を行った方が未処理に比べ根の進入度合が大きく，生長に優位性が確認された。

謝　辞

本研究を実施するにあたり茨城県工業技術センター地場食品部門長　中川力夫様　にはガス透過率測定において多大なるご指導ご協力をいただき，深く感謝いたします。

参考文献

1)　梶尾ら：高分子ゲルの動向-つくる・つかう・みる-，シーエムシー出版(2009)

重点共同研究（光・環境分野）

VOC処理装置用酸化チタン光触媒フィルターの開発

井田　恵司*　　山ノ井　翼*　　小野　章夫*　　金田　治彦**
吉川　貴之***　　松本　太輝****

Development of the Titanium Oxide Photocatalyst Filter for VOC Treatment Equipment

Keiji IDA, Tsubasa YAMANOI, Akio ONO, Haruhiko KANEDA,
Takayuki YOSHIKAWA and Taki MATSUMOTO

窒素ドープ酸化チタンを担持したVOC処理装置用酸化チタン光触媒フィルターを開発した。窒素ドープ酸化チタンの合成と得られた酸化チタンの表面状態解析，触媒性能評価を行った。その結果，合成した窒素ドープ酸化チタンの一次粒子サイズは５～10nmであることを明らかにした。また，アセトアルデヒドの分解による触媒性能評価では，可視光応答型光触媒として上市されている酸化チタンと同等以上のアセトアルデヒド分解性能を有していた。
さらに，試作した窒素ドープ酸化チタン担持フィルターも，アセトアルデヒド分解性能を有していることを示した。本研究で開発したフィルターは空気清浄機等のVOC処理装置に組み込む光触媒フィルターとしての活用が期待される。

Key Words：光触媒，酸化チタン，窒素ドープ酸化チタン，可視光応答性，触媒活性

１　はじめに

環境にやさしい循環型社会を形成するため，化石燃料の使用を抑制し，クリーンで無尽蔵な太陽エネルギーをはじめとした自然エネルギーの活用に向けた取組が加速している。太陽エネルギーを利用する低環境負荷型プロセスとして利用が期待されている例としては，光触媒反応がある。この光触媒能を有する化合物として，最も一般的なものは酸化チタンである。酸化チタンは，すでに環境浄化用途・防汚・防曇・殺菌・消臭の分野において実用化がすすめられており，タイル，コート剤，空気清浄機等，様々な製品が上市されている。[1),2)]

これまでに，光触媒として実用化されている酸化チタンの多くが紫外領域の光照射により励起し，光触媒性能を発現している。そのため，太陽光中のわずか５％程度しか含まれない紫外線のみを利用することになり，屋外で使用する場合でも高い光触媒効率を得るには限界がある。まして屋内で使用する場合には，紫外線ランプを照射することにより光触媒性能を得る等の対策が必要である。

近年，シックハウス症候群といった室内環境問題の解決にも光触媒活用の期待が高まっていることから，屋内や車室内において，十分な光触媒性能を有する酸化チタン触媒の開発が強く求められている。[3)]

そこで，太陽光や蛍光灯をはじめとした可視光で光触媒性能を発現する酸化チタンとして，窒素をドープした酸化チタンが開発されている。[4)]窒素ドープ酸化チタンは，酸化チタンの酸素原子の一部を窒素原子に置換することにより，酸化チタンのバンドギャップを狭くした化合物である。そのため，紫外光に加え波長の長い可視光によっても励起し，光触媒能を発現することができる。しかし，窒素ドープ酸化チタンの合成には，500℃以上の高温焼成プロセスを必要とし，エネルギー負荷の増大はもちろん，触媒性能の低下，窒素ドープ量の減少といった課題があり，需要に応えた可視光応答型酸化チタン触媒は得られていない。

本研究では，家庭用あるいは車載用に特化した室内空間の脱臭・清浄化に寄与するVOC処理装置（空気清浄機）に供するため，新規な窒素ドープ酸化チタンを担持させたVOC処理装置用酸化チタン光触媒フィルターを開発した。今回，窒素ドープ酸化チタンの合成とその性能評価，窒素ドープ酸化チタン担持フィルターの試作等に取り組んだので報告する。

２　研究の方法

２．１　窒素ドープ酸化チタン及び比較品

窒素ドープ酸化チタンは，松本らの報告[5)]により合成した。松本らは窒素ドープ酸化チタンを合成する際，光触媒性能を低下させるとする高温加熱処理過程を行わず，これまでよりも温和な条件で窒素がドープされた酸化チタンの合成方法を報告している。

比較品としては，アナターゼ型可視光応答型光触媒TP-S201（住友化学㈱）及びブルッカイト型可視光応答型光触媒NTB-200（昭

＊　栃木県産業技術センター　材料技術部
＊＊　栃木県産業技術センター　県南技術支援センター
＊＊＊　丸昌産業㈱
＊＊＊＊ 宇都宮大学　地域共生研究開発センター

和電工㈱）を選定した。また，一般的なアナターゼ型酸化チタンの例として，パウダー状の試薬二酸化チタンアナターゼ型（和光純薬工業㈱）を選定した。

２．２　光触媒フィルターの試作

２．１で作製した窒素ドープ酸化チタン及び比較品（NTB-200）を，それぞれバインダーと混合したものを水で希釈し光触媒加工液とした。この光触媒加工液にフィルター（ポリウレタン製，サイズ：78 ㎜×100㎜×５㎜）を５分間浸漬した後，マングルにて絞り率 200%で脱水した。脱水後 40℃の温風で予備乾燥した後，50℃で２時間乾燥させた。

乾燥後の重量を測定し，加工前のフィルターからの重量増加分を酸化チタン担持量とした。

２．３　評価

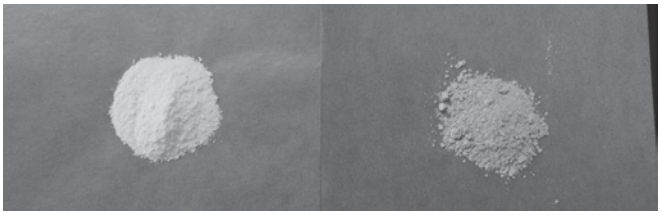
種々酸化チタン及び酸化チタン担持したフィルターは，走査型電子顕微鏡（以下，SEM）（日本電子　JSM-5410LV），電界放射型走査型電子顕微鏡（以下，FE-SEM）（日本電子　JSM-7400F）及び透過型電子顕微鏡（以下，TEM）（日本電子　JEM-2010）にて表面観察を行った。窒素ドープ酸化チタン及び比較品の結晶子サイズ測定には，X線回折装置（リガク　RINT2550）を使用した。

光触媒性能は，アセトアルデヒドの分解性能を評価することとし，JIS R1751-2　ファインセラミックスー可視光応答形光触媒材料の空気浄化性能試験方法ー第２部：アセトアルデヒドの除去性能に規定される光照射容器を使用した流通式試験方法で実施した。

３　結果及び考察

３．１　窒素ドープ酸化チタンパウダーの作製

ゾルーゲル法によりチタンアルコキシドから得られた酸化チタン／有機化合物複合体を，アンモニア水処理し薄黄色の窒素ドープ酸化チタン原料を得た。当該原料を窒素気流下，所定の温度で熱処理を行うことにより，淡黄色の窒素ドープ酸化チタンを合成した。得られた窒素ドープ酸化チタンの外観を図１に示す。



(a)窒素ドープ酸化チタン原料　　(b) 窒素ドープ酸化チタン

図１　窒素ドープ酸化チタンパウダーの外観

熱処理前における窒素ドープ量（仕込量）は，これまでの検討の結果，光触媒反応効率が高いとされている値（窒素濃度／チタン濃度＝0.085）を採用した。

３．２　酸化チタンパウダーの評価

３．２．１　窒素ドープ酸化チタンパウダーの局所状態解析

図２に窒素ドープ酸化チタンパウダーの FE-SEM 画像を示す。

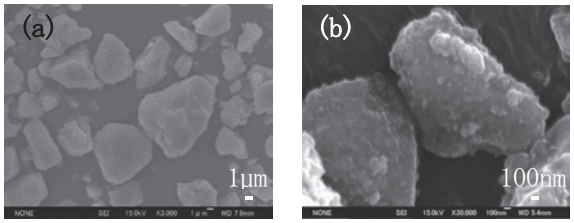


図２　窒素ドープ酸化チタンの FE-SEM 写真

比較として市販品の酸化チタン光触媒 TP-S201，NTB-200 及び酸化チタンアナターゼ型試薬の FE-SEM 画像をそれぞれ図３～５に示す。

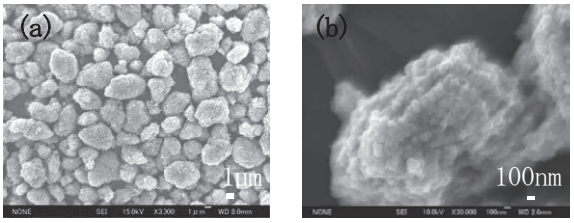


図３　TP-S201 の FE-SEM 写真

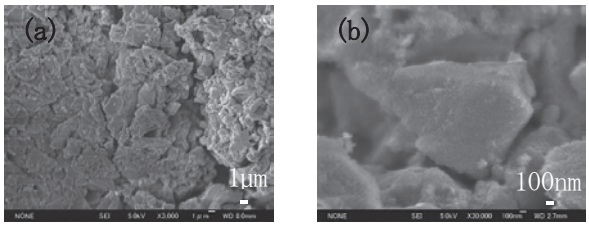


図４　NTB-200 の FE-SEM 写真

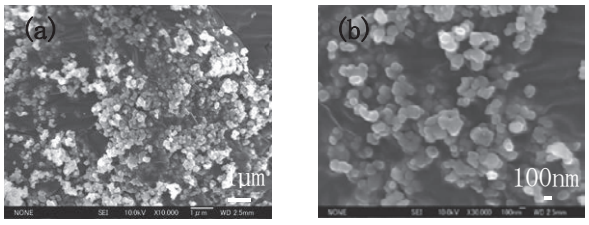


図５　酸化チタンアナターゼ型試薬の FE-SEM 写真

図２～図５の(a)を比較すると，各種酸化チタンの二次粒子サイズを確認することができる。窒素ドープ酸化チタン及び NTB-200 の二次粒子サイズは概ね１～10μm程度である。

これに対し，図３の(a)で確認できるように，TP-S201 の二次粒子サイズは４～５μmであり，精密な粒子サイズ制御がおこなわれていることがわかる。

一方，図２～５の(b)の画像からは，さらに微細な一次粒子を確認することができた。そこで，各種酸化チタンの一次粒子サイズを計測するため，TEM による粒子観察を行った。

窒素ドープ酸化チタンパウダー，TP-S201，NTB-200 及び酸化チタンアナターゼ型試薬の TEM 画像を図６～９に示す。

図６～９に示す通り，各種酸化チタンの一次粒子を比較する

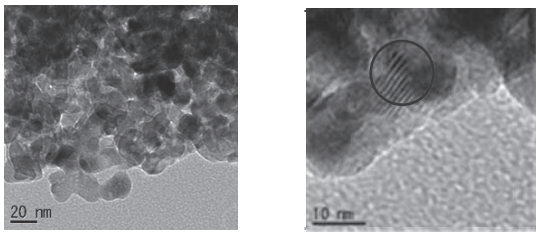


図６　窒素ドープ酸化チタンの TEM 写真

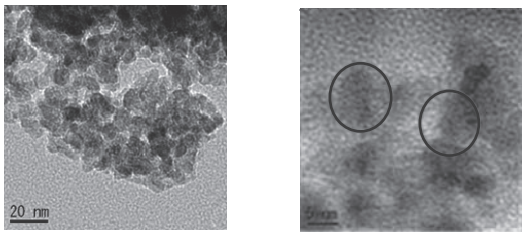


図７　TP-S201 の TEM 写真

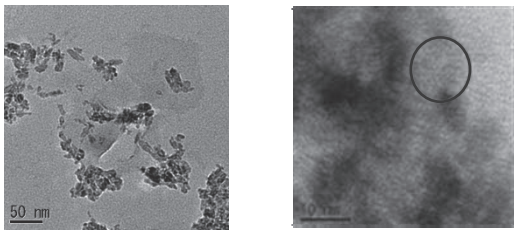


図８　NTB-200 の TEM 写真

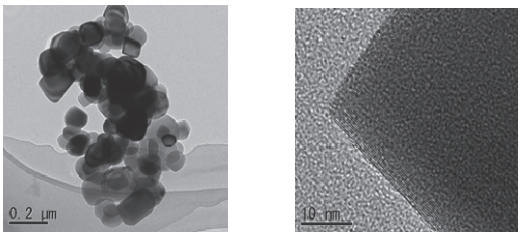


図９　酸化チタンアナターゼ型試薬の TEM 写真

ことができた。その結果，窒素ドープ酸化チタンパウダー，TP-S201，NTB-200 の一次粒子サイズは，概ね５～15nm 程度であることが観察できた。

表１に各種酸化チタンの一次粒子サイズ及び二次粒子サイズの測定結果を示す。

表１　　各種酸化チタンの粒子サイズ

試料名	１次粒子サイズ (nm)	２次粒子サイズ (μm)	結晶子サイズ (nm)
窒素ドープ	5～10	1～10	9.2
TP-S201	5～15	4～5	14.4
NTB-200	5～10	1～10	13
試薬	50～250	なし	41

表１に示したとおり，窒素ドープ酸化チタン，TP-S201，NTB-200 に関しては，二次粒子サイズには差が見られたが，一次粒子サイズについてはほぼ同じであることがわかった。

一方，酸化チタンアナターゼ型試薬は，他の三種の酸化チタンとは大きく異なる結果が得られた。つまり，１次粒子サイズが他の酸化チタンの５倍以上と大きいが，それらの凝集体である二次粒子は確認することができなかった。

また，表１には，X線回折装置を使用したシェラー法による結晶子サイズ測定結果を示してある。それによると，各酸化チタンの結晶子サイズと，顕微鏡観察で得られた一次粒子サイズは比較的近い値が得られている。

光触媒反応は，触媒粒子サイズをできる限り微細化し，表面積の向上を図ることが重要であるとされている。今回作成した窒素ドープ酸化チタンパウダーの一次粒子サイズは，顕微鏡観察の結果，上市品とほぼ同等サイズに微細化されていることが明らかになった。

３．２．２　触媒性能評価

窒素ドープ酸化チタン及び比較品（NTB-200）について，アセトアルデヒドの分解性能評価を行った。方法は「JIS R1751-2　ファインセラミックス－可視光応答形光触媒材料の空気浄化性能試験方法－第２部：アセトアルデヒドの除去性能」の規定を参考にした。

窒素ドープ酸化チタンはパウダー状であるため，そのままの状態では流通式の試験が実施できない。そこで，当該パウダーを蒸留水に分散させ，試験片サイズ（50 ㎜×100㎜）のガラス板状に塗布・乾燥させたものを試験片とした。一方，比較品はエマルジョン状なので，そのまま試験片サイズのガラス板状に塗布・乾燥させたものを試験片とした。それぞれの試料塗布量は，窒素ドープ酸化チタンが 1.08ｇ，NTB-200 が 0.94ｇである。

両試験片の外観を図 10 に示す。

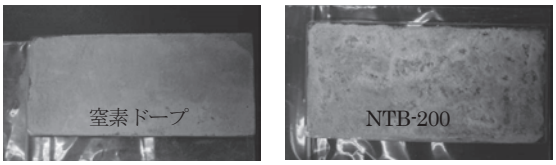


図 10　酸化チタン触媒性能評価試料

図 10 に示した試料を光照射容器に入れ，触媒性能評価を行った。試験条件としては，アセトアルデヒド供給濃度は 80ppm，混合ガス流量は 250ml/min とした。また，光源は市販されている蛍光灯を使用し，光照射容器での光量は 5,600～6,600lx に調節した。

アセトアルデヒドは光触媒反応による完全分解を受けると，以下のスキームに示すとおり２倍モル量の二酸化炭素が生成することが知られている。

$CH_3CHO+5/2O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O$

本研究では，アセトアルデヒドの完全分解生成物である二酸化炭素量をガスクロマトグラフにより測定し，完全に分解されたアセトアルデヒド量を算出した。

窒素ドープ酸化チタン及び比較品の光触媒性能評価結果を表２に示す。

表２　光触媒パウダーの性能評価結果

試料名	除去されたアセトアルデヒドのCO_2転化率(%)	除去されたアセトアルデヒド量（μmol/h）	（参考）塗布量（g）
窒素ドープ	13.23	0.44	1.08
比較品	9.98	0.33	0.94

ガスクロマトグラフにより，二酸化炭素が発生していることが確認できたことから，両試料ともアセトアルデヒドを二酸化炭素まで完全分解していることが明らかになった。

除去されたアセトアルデヒド量を比較すると，窒素ドープ酸化チタンが比較品を上回る結果が得られた。

ただし，光触媒反応は光照射面積が触媒活性に大きな影響を及ぼすことが知られている。図 10 で確認できるように，本試験に用いた評価試料は塗布状態に不均一な部分が存在する。より正確な性能評価を行うためには，評価試料の再調製をはじめとして、酸化チタンの塗布量や塗布状態等の詳細な検討が必要であるものの，窒素ドープ酸化チタンは比較品と同等以上の光触媒性能を有していることを示した結果であると考えることができる。

３．３　酸化チタン光触媒フィルターの試作

触媒活性が認められた窒素ドープ酸化チタン及び比較品（NTB-200）を、フィルターに担持させた「酸化チタン光触媒フィルター」を試作した。フィルター素材は，ポリウレタン製とした。バインダーに関しては，種々のバインダーから，窒素ドープ酸化チタンと混合しても凝集や沈殿が起こりにくいシリカ系バインダーを選定した。図 11 に未加工品，窒素ドープ酸化チタン担持フィルター及び NTB-200 担持フィルターの外観写真を示す。

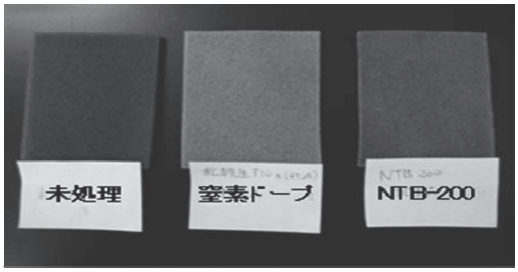


図 11　光触媒担持フィルター

図 11 から，未処理フィルターと比べ，酸化チタンを担持したフィルターは白色化していることがわかる。

表３に酸化チタン光触媒担持量を示す。

表３から窒素ドープ酸化チタンと比較品の酸化チタン担持量に違いが認められることがわかった。これは，浸漬した光触媒加工液における酸化チタンの分散状態や二次粒子サイズの違いにより、担持されやすさに違いがあったことに由来すると考えられる。

表３　試作フィルターにおける酸化チタン光触媒担持量

試料名	酸化チタン担持量（g）
窒素ドープ	0.17～0.20
比較品	0.27～0.44

※酸化チタン担持量には，バインダー等も含まれる

３．４　光触媒フィルターの評価

３．４．１　窒素ドープ酸化チタンパウダー担持フィルターの局所状態解析

３．３で試作した未処理フィルター，窒素ドープ酸化チタンパウダー担持フィルター及び比較品（NTB-200）担持フィルターの SEM 及び FE-SEM 画像を図 12～14 に示す。

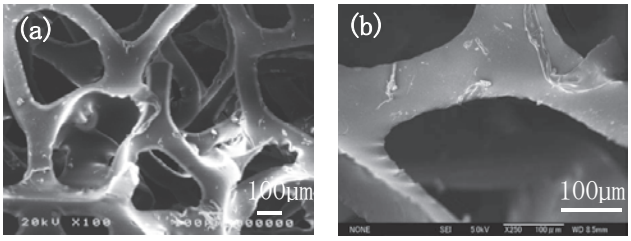


図 12　未処理フィルターの SEM，FE-SEM 画像

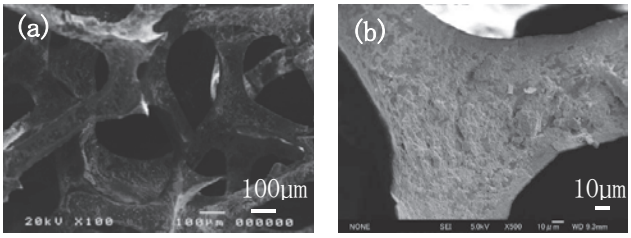


図 13　窒素ドープ酸化チタン担持フィルターの SEM，FE-SEM 画像

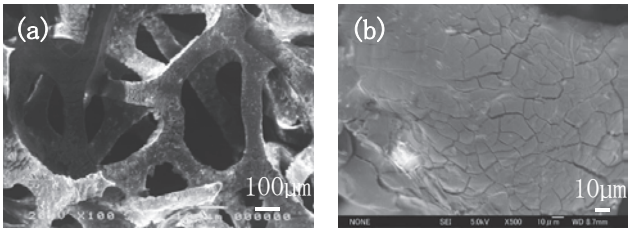


図 14　比較品担持フィルターの SEM，FE-SEM 画像

図 12 の(b)の画像から，未処理のフィルター基材は，網目を構成するポリウレタンの表面に凹凸がほとんど見られない。これに対し，図 13 及び図 14 の(b)の画像からは，表面に凹凸が形成されていることがわかる。この凹凸を形成している粒子が酸化チタンであると考えられる。

また，図 12～14 の(a)の写真から，フィルターの網目部分（気体が通り抜ける部分）を光触媒やバインダーが塞いでいる状況は確認されず，今回の試作条件でフィルターを試作す

ると，ガス流通時にも目詰まり等が発生する可能性が低く，良好な担持状態が得られていることがわかった。

３．４．２　光触媒フィルターの触媒性能評価

３．３で試作した窒素ドープ酸化チタン及び比較品を担持したフィルターの触媒性能評価を行った。

図11に示したフィルターを規定のサイズに切断した後，光照射容器に入れ触媒性能評価を行った。試験条件は，３．２．２と同じである。

窒素ドープ酸化チタン及び比較品を担持したフィルターの触媒性能評価結果を表４に示す。

表４　光触媒フィルター性能評価結果

試料名	除去されたアセトアルデヒドのCO_2転化率(%)	除去されたアセトアルデヒド量（μmol/h)	担持量（g）
窒素ドープ	5.46	0.18	0.11
比較品	8.62	0.29	0.17

ガスクロマトグラフにより，二酸化炭素が発生していることが確認できたことから，両試料ともアセトアルデヒドを二酸化炭素まで完全分解していることが明らかになった。

本研究では，比較品を担持したフィルターが，窒素ドープ酸化チタンを担持したフィルターよりも触媒性能が高い結果が得られた。

そこで，表２及び表４に示した「除去されたアセトアルデヒドのCO_2転化率(%)」について注目する。比較品については，パウダー時とフィルター時の値が，それぞれ9.98と8.62と比較的近い値を示している。これに対し，窒素ドープ酸化チタンは，パウダー時とフィルター時の値が，それぞれ13.23と5.46であり，フィルター時のCO_2転化率が激減している。

光触媒をフィルターに担持させる場合，光が十分に供給される場所にどれだけの光触媒が担持されているかが触媒性能発現の大きな鍵になる。図13からは，フィルター内に光触媒の偏在化やポリウレタン基材部分の露出等の欠陥は確認されず，フィルターの表面及び内面が良好な担持状態であることが確認されている。このことから，光触媒性能の減少は，酸化チタン担持量が影響している可能性が高くなると思われる。実際，３．２．２で評価した試料と比べると，酸化チタン担持量は約１／10程度であることから，窒素ドープ酸化チタンの担持量が少ないことがアセトアルデヒドの分解量の低下の主要因であると考えられる。

この原因の究明には，窒素ドープ酸化チタンの担持量を制御した評価を実施する必要があり、今後検討を行う予定である。

４　おわりに

窒素ドープ酸化チタンを担持したVOC処理装置用酸化チタン光触媒フィルターを開発した。具体的には，窒素ドープ酸化チタンの合成と得られた酸化チタンの表面状態解析，触媒性能評価及び窒素ドープ酸化チタンを担持したフィルターの開発と評価を行った。その結果，次のような結果が得られた。

1）窒素ドープ酸化チタン光触媒の局所状態解析を行った。その結果，窒素ドープ酸化チタン光触媒の一次粒子サイズは５～10nmであり，既存の光触媒とほぼ同等のサイズに微細化されていることがわかった。

また，一次粒子が凝集した二次粒子サイズについては１～10μmと粒子サイズの幅が大きいことがわかった。

2）窒素ドープ光触媒及び比較品のアセトアルデヒド分解性能試験による光触媒活性評価を実施した。

その結果，窒素ドープ酸化チタンは上市されている比較品と同等以上の光触媒活性を示した。

3)窒素ドープ光触媒をポリウレタンフィルターに担持させ，光触媒フィルターを試作した。その結果，一定のアセトアルデヒド分解性能を確認することができた。

参考文献

1)経済産業省産業技術環境局技術調査室:技術調査レポート「酸化チタン光触媒に関する産業の現状と課題」（2002）

2)橋本和仁，藤嶋昭監修：図解　光触媒のすべて,工業調査会(2003)

3)松田良太郎ほか：東芝レビュー，59(9),(2004)

4)大脇健史ほか：表面化学，24(1)，25,(2003)

5)Taki　Matsumoto et al.：Top　Catal,52,1584（2009）

重点共同研究（フードバレーとちぎ）

新規酒造好適米による大吟醸酒の開発

星　佳宏*　　松本　健一*　　岡本　竹己*　　渡邊　護**　　齋藤　綾子**

Development of Daiginjo-syu using New Rice for Sake Brewing in Tochigi

Yoshihiro HOSHI, Kenichi MATSUMOTO, Takemi OKAMOTO, Mamoru WATANABE and Ayako SAITO

農業試験場で育成した栃木酒 24 号（T 酒 30），栃木酒 25 号（T 酒 31），T 酒 36，T 酒 37 の新規酒造好適米４系統について原料米分析，製麹試験，小規模発酵試験，実地醸造試験を行い，醸造適性と大吟醸酒の製造方法を検討した。製麹試験では五百万石と比べ４系統ともＧ／Ａ比が高く，良好な麹であった。その中でT酒 30 が最も高いＧ／Ａ比であった。小規模発酵試験では順調な発酵経過をたどり，T 酒 31 はアルコール収得量が最も高かったが，T 酒 36 は粕歩合が高く，アルコール収得量は最も低かった。また，実地醸造試験を行い，４系統の醸造適性に問題がないことを確認した。

Key Words:新規酒造好適米，製麹試験，実地醸造試験

１　はじめに

近年，地産地消の流れから県産米を用いた酒造りが増加しており，栃木県オリジナル酒造好適米に対する酒造企業の期待も年々高まっている。そのような状況のなか，平成 17 年に「とちぎ酒 14」が奨励（認定）品種に指定され，県内各地で栽培されるようになった。しかしながら，とちぎ酒 14 は純米酒や普通酒を中心に使用される酒米として育種・選抜されたため，県内の大吟醸酒の原料米は主に県外産品種に依存している。

そこで，本研究では酒造メーカーが待ち望んでいる高精白が可能な新規酒造好適米による大吟醸酒の開発を目的とし，栃木酒 24 号（T 酒 30），栃木酒 25 号（T 酒 31），T 酒 36，T 酒 37 の新規酒造好適米４系統について原料米分析，製麹試験，小規模発酵試験，実地醸造試験を行い，醸造適性と大吟醸酒の製造方法について検討を行った。

２　研究の方法

２．１　原料米

原料米分析及び実地醸造試験では，農業試験場の圃場で栽培された平成 25 年産新品種候補４系統の栃木酒 24 号（T 酒 30），栃木酒 25 号（T 酒 31），T 酒 36，T 酒 37 を使用した。

また，製麹試験及び小規模発酵試験では，いずれも農業試験場の圃場で栽培された平成 24 年産のものを使用した。

２．２　原料米分析

酒造用原料米全国統一分析法[1]に準じて玄米および白米の分析を行った。対照米として農業試験場の圃場で栽培された山田錦を用いた。

２．３　製麹試験

製麹試験は佐々木らの方法[2),3)]と同様に当センターの麹室で箱麹法により総米 2kg にて最適と思える種麹，製造条件下で製麹試験を実施した。原料米は精米歩合 55%のものを使用し，対照米に五百万石を用いた。麹の評価は各酵素活性の測定により行った。測定はα－アミラーゼ測定キット，糖化力分別定量キット（いずれもキッコーマンバイオケミファ㈱）を使用し，グルコアミラーゼ活性，α－アミラーゼ活性，α－グルコシターゼ活性を測定した。

２．４　小規模発酵試験

原料米は精米歩合 55%のものを使用し，前報[2)]と同様の方法により総米 5kg の小規模発酵試験を行った。仕込み配合を表１に示す。一般成分は国税庁所定分析法[4)]，香気成分はヘッドスペースガスクロマトグラフ法により分析を行った。

表１　仕込み配合

	添	仲	留	計
総米（g）	980	1600	2420	5000
掛米（g）	700	1300	2000	4000
麹米（g）	280	300	420	1000
汲水（ml）	1500	1800	3700	7000

＊　栃木県産業技術センター　食品技術部
＊＊ 栃木県酒造組合

２．５　実地醸造試験

県内酒造企業にて栃木酒 24 号（T 酒 30），栃木酒 25 号（T 酒 31），T 酒 36，T 酒 37 の４系統について，総米約 300kg，精米歩合 50%の純米大吟醸酒を製造した。対照米に五百万石を用いた。酵母は自社酵母を用い速醸酒母を育成し，添仕込み，踊りは 14℃程度，仲仕込みは 8℃程度，留仕込みは 6℃程度で行った。

３　結果及び考察

３．１　原料米分析

表２，表３に原料米の分析結果を示す。

・無効精米歩合

対照米に比べて４系統とも高かった。４系統の中では T 酒 30 が最も高く，劣っていた。

・砕米率

対照米に比べると４系統とも低かった。４系統の中では T 酒 31 が最も低く，優れていた。

・消化性

４系統に大きな違いはなかった。Brix は４系統とも対照米（山田錦）よりやや高く，ホルモール窒素は T 酒 30 のみ対照米よりやや低かった。

・吸水率

４系統とも吸水時間 20 分，120 分の吸水率は，対照米より低かった。

表２　無効精米歩合及び砕米率

系統名	無効精米歩合（%）	砕米率（%）
T 酒 30	3.3	4.5
T 酒 31	2.4	1.3
T 酒 36	1.9	4.6
T 酒 37	1.9	6.6
山田錦	1.5	7.9

表３　消化性（Brix・ホルモール窒素）及び吸水率

系統名	消化性 Brix（%）	消化性 ﾎﾙﾓｰﾙ窒素（mL）	吸水率 20 分（%）	吸水率 120 分（%）
T 酒 30	9.7	0.6	28.2	28.1
T 酒 31	9.9	0.7	27.4	28.0
T 酒 36	9.6	0.8	27.9	28.3
T 酒 37	9.6	0.7	26.3	28.1
山田錦	9.1	0.7	28.3	29.5

３．２　製麹試験

表４に製麹試験により得られた麹の評価結果を示す。糖化酵素の活性，すなわち麹の糖化力を表すグルコアミラーゼ活性（G），菌体量に比例するデンプンから糖に分解するα-アミラーゼ活性（A），及びこれらの比であるG／A比により麹の評価を行った。

吟醸麹は菌体量が少なく（突き破精：Aが低い），糖化力が高い（Gが高い）麹が良好であるとされる。つまりG／A比が高い麹が良好な吟醸麹と言われている。

４系統とも対照米（五百万石）よりG／A比が高く，良好な麹であった。その中でも T 酒 30 が最も高いG／A比であった。

表４　麹の評価（各酵素活性）

系統名	グルコアミラーゼ活性（u/g）	α-アミラーゼ活性（u/g）	G/A 比
T 酒 30	118	440	0.27
T 酒 31	117	658	0.18
T 酒 36	97	505	0.19
T 酒 37	114	589	0.19
五百万石	92	729	0.13

３．３　小規模発酵試験

小規模発酵試験の一般成分の結果を表５に示す。それぞれの数値は県酵母４種による試験酒の平均値であり，順調な発酵経過をたどった。

T 酒 31 はアルコール収得量が最も高かった。T 酒 36 は粕歩合が高く，アルコール収得量は最も低かった。

表５　小規模発酵試験の一般成分

	T 酒 30	T 酒 31	T 酒 36	T 酒 37
酸度(ml)	3.3	3.5	3.6	3.5
日本酒度	＋9.0	＋8.1	＋4.9	＋6.9
アルコール分(%)	14.6	15.4	13.2	14.3
アルコール収得量（L／白米 100kg）	22.1	24.2	20.2	22.1
粕歩合（%）	30.2	26.0	30.4	28.4

３．４　実地醸造試験

実地醸造試験の結果（精米・蒸米）を表６に示す。精米は県内酒造企業にて自家精米を行い，精米歩合を 50%とした。吸水は限定吸水にて行った。

T 酒 37 は４系統の中で砕米率が最も高く，また，白米

千粒重は最も少なく，蒸米吸水率も低かった。杜氏のコメントでは，心白に偏りがあり割れが多いといった指摘があった。

実地醸造試験の結果（一般成分・香気成分）を表７に示す。もろみ経過は順調な発酵経過をたどり，４系統の一般成分・香気成分に大きな差はなかった。

表６　実地醸造試験（精米・蒸米）

	T 酒 30	T 酒 31	T 酒 36	T 酒 37
精米時間	18ｈ36m	21ｈ2m	20ｈ36m	20ｈ17m
白米千粒重（g）	14.09	12.70	13.82	13.85
無効精米歩合（%）	6.3	2.8	3.0	3.3
砕米率（%）	6.5	4.4	5.9	22.9
蒸米吸水率(%)	43.6	48.3	48.1	44.5
杜氏コメント	無効精米歩合高い	固く，心白少し	心白真ん中寄りで粒大き目	心白偏り割れ多い吸水悪い

表７　実地醸造試験（一般成分・香気成分）

	T 酒 30	T 酒 31	T 酒 36	T 酒 37	五百万石
酸度	1.8	1.8	1.8	1.7	2.1
アミノ酸度	0.8	0.9	1.3	1.3	1.0
アルコール（%）	17.2	17.3	17.1	17.3	18.2
日本酒度	−1.4	−1.8	−2.8	−4.8	+3.3
純アルコール（L/t）	381	396	375	384	380
粕歩合（%）	28.4	26.3	31.5	28.4	33.4
もろみ日数（日）	28	29	29	30	27
最高ボーメ	8.4	7.8	7.5	7.3	7.1
酢酸ｲｿｱﾐﾙ（ppm）	1.5	1.6	1.7	1.7	3.4
カプロン酸エチル（ppm）	2.7	2.7	3.1	3.2	3.0

４　おわりに

農業試験場で育成中の栃木酒 24 号（T 酒 30），栃木酒 25 号（T 酒 31），T 酒 36，T 酒 37 の新規酒造好適米４系統について酒米分析，製麹試験，小規模発酵試験を行い，醸造適性と大吟醸酒の製造方法を検討した。

酒米分析の結果より，対照米（山田錦）に比べ４系統は全て砕米率・吸水率は低く，無効精米歩合と Brix は高かった。

製麹試験では，４系統とも対照米（五百万石）よりＧ／Ａ比が高く，良好な麹ができることが示唆された。

小規模発酵試験では順調な発酵経過をたどり，T 酒 31 はアルコール収得量が最も高く，経済性は高いと考えられた。T 酒 36 は粕歩合が高く，アルコール収得量は最も低かった。

実地醸造試験の精米及び蒸米データ，もろみ経過から新規酒造好適米４系統は醸造に大きな問題がないことが分かった。

これらの結果を踏まえ新規酒造好適米 4 系統の大吟醸酒の製造方法については次のとおりである。

・T 酒 30

無効精米歩合が高くなる傾向があり，精米は丁寧に行う。吸水ムラ防止のため吸水後の枯らし時間を十分に取る。

・T 酒 31

他の３系統と比較し硬質米のため，吸水率を高めに，蒸し時間を長めにする。

・T 酒 36

麹の酵素力価が低くなる傾向があるため，増殖時の菌体量を多めに誘導し製麹時間を長くする。米の溶解を促進するため，発酵時の温度を高めにする。

・T 酒 37

砕米率が極めて高いため，精米は時間をかけ丁寧に行う必要がある。吸水時の割れやムラ防止のため，吸水後の枯らし時間をしっかりとる。製麹時の菌体ムラ防止のため種麹を均一に接種する。

来年度以降も栃木県酒造組合と協力して候補米の選抜を進めていく予定である。

参考文献

1)酒米研究会:酒造用原料米全国統一分析法（1996）

2)佐々木ら：平成２３年度栃木県産業技術センター研究報告，9，148-152(2012)

3)佐々木ら：平成２１年度栃木県産業技術センター研究報告，7，89-90(2010)

4）注解編集委員会編：“第四回改正国税庁所定分析法注解”財団法人　日本醸造協会(1993)

II 共同研究
Cooperative Research

バリを発生させない「バリフリー」切削加工技術の開発

契約期間 平成２３年度～平成２５年度

分　野 切削加工

川下の抱える課題及びニーズ

⊙電機機器に関する事項

面粗さ・精度の再現性向上

高度化目標

高効率化

研究開発の背景及び経緯

近年、我が国における電力源として太陽光発電システムが注目されるようになってきた。空いている土地や工場の屋根、山間部の斜面など、あらゆるところに設置が可能であり、自然エネルギーを利用した発電の中でも需要は増大の一途を辿り大幅な普及が見込まれている。それに伴い、発電システムをコントロールするコンディショナーの需要も増大した。システムのコンディショナーは高い発電変換効率の維持、誤動作のないシステムの制御部品を保持する極めて重要な部品である。また、環境の厳しい室外で設置される場合があるので、制御基板や部品の信頼性向上のために、装置内に有害な水分やガス等の漏入防止と電磁波防止が必須で、我が国の主要な産業の一つである。

当社は、我が国の占有率がトップである太陽光発電システムメーカの、コンディショナーの研究、設計、生産を行っている企業と設計段階から共同開発に携わり、プレス曲げ加工及びスポット溶接品から、量産効果のある絞り加工工程のVE提案を行って製品に採用されている。更に、昨今のエネルギー供給の逼迫で、個別住宅、集合住宅を問わず、太陽光発電を主軸として燃料電池やガス発電機等のエネルギー活用のベストミックスが期待されているので、一層コンディショナーの需要は高い。それ故に、コンディショナーカバーの要求品質は高い精度、商品の優位性を保つデザイン、量産効果による高い生産性、短期納入の加工技術、低コストが得られる設計構造と生産工程の確立が要求される。これらを満たすコンディショナーカバー類は、絞り加工を採用することがベストである。

当社で生産しているコンディショナーは、電気メッキ鋼板をプレス金型で絞り、全周カットで縁切りのトリミング加工を行っている。しかしながら、カバー端面のトリミング加工部の面精度及びバリの発生により、高い品質を保つために、多大な工数を掛けて手仕上げにより商品価値の維持を行っている。金型の縁切り加工は、精度の良い金型でもわずかな工程毎の段差によるエッジ部やバリの発生を防止する事が困難を極め、人的労力により品質を確保しなくてはならないが、コスト削減に寄与しないとともに生産性向上を阻害している要因にもなっている。

バリ取りは付加価値が無く、煩わしく、余分で仕方が無い二次加工であるという考えから脱皮し、商品設計、金型設計、絞り加工品のトリミング加工等の加工技術と部品機能と付加価値を上げると言う考えを想起すべきと考えている。人件費の低い地域に進出するのでなく、高い品質、高い生産性と合理的なコスト、即座に納入可能なトリレンマの課題を国内生産で解決するビジネスモデルを構築しなければならない。

太陽光発電システムのコンディショナーの生産を起点にして、本技術を構築することで新たな多くの自動車部品や電気機器製品に応用展開をする。

研究開発の概要及び成果

切削工具・治具の開発及び精度の向上

新工法でフランジ部をトリミングする為、円盤型のカットツールと製品を支持する固定治具の開発をおこなった。刃先にすくい角を設ける事でバリの発生を抑制し、切断面の面粗度を向上させることが出来た。

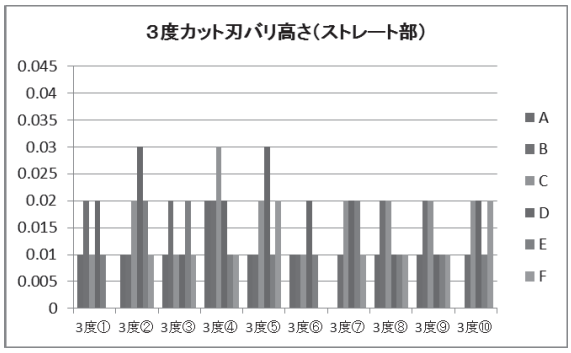


図１ すくい角とバリ高さのグラフ

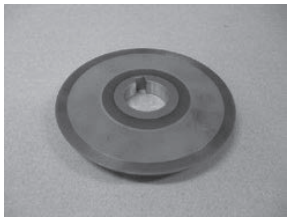


写真１　カットツール



写真２　カット治具

23年度採択
［一般枠］

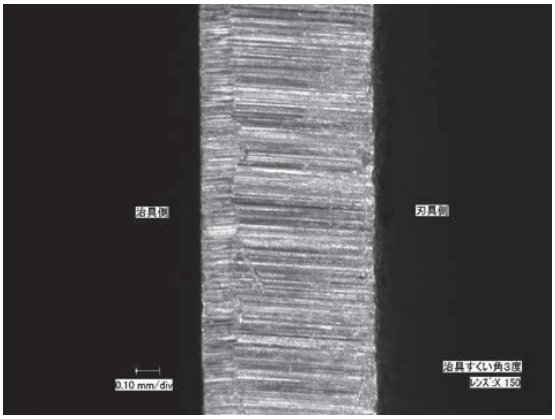


写真３　切断面の拡大写真

最適切削条件の算出と実証

写真１、２のツールを使用して加工する際の送り速度・回転数・刃の直径等による最適条件を計算し導き出した。計算では『Φ100のカットツールを使用した時、一分間あたりの送りが15m、回転が50回転する』という条件を最適条件とし、実際に加工条件を変えて切削を行い、理論値と実測値を比較した。

その結果計算上の理論値が加工でも最も良い結果となり、計算式の正当性を証明することが出来た。

表1　切削加工条件とバリ高さの関係

回転数40rpm

	送り速度						
	13500	14000	14500	15000	15500	15700	16000
3度①	0.03	0.03	0.02	0.04	0.04	0.05	0.04
3度②	0.03	0.04	0.04	0.03	0.03	0.04	0.05
3度③	0.02	0.02	0.04	0.04	0.03	0.04	0.06
平均	0.03	0.03	0.03	0.04	0.03	0.04	0.05
4度①	0.03	0.03	0.04	0.03	0.05	0.06	0.05
4度②	0.02	0.03	0.03	0.05	0.05	0.06	0.06
4度③	0.03	0.03	0.03	0.04	0.06	0.06	0.05
平均	0.03	0.03	0.03	0.04	0.05	0.06	0.05
5度①	0.04	0.04	0.05	0.06	0.06	0.06	0.06
5度②	0.04	0.05	0.05	0.05	0.06	0.07	0.06
5度③	0.03	0.04	0.04	0.05	0.06	0.06	0.08
平均	0.04	0.04	0.05	0.05	0.06	0.06	0.07

回転数45rpm

	送り速度						
	13500	14000	14500	15000	15500	15700	16000
3度①	0.04	0.03	0.02	0.02	0.03	0.03	0.04
3度②	0.04	0.03	0.03	0.02	0.02	0.03	0.03
3度③	0.03	0.04	0.02	0.02	0.02	0.03	0.04
平均	0.04	0.03	0.02	0.02	0.02	0.03	0.04
4度①	0.05	0.04	0.02	0.02	0.02	0.03	0.05
4度②	0.03	0.03	0.02	0.01	0.03	0.04	0.05
4度③	0.04	0.04	0.03	0.02	0.02	0.04	0.04
平均	0.04	0.04	0.02	0.02	0.02	0.04	0.05
5度①	0.06	0.03	0.03	0.02	0.03	0.03	0.04
5度②	0.03	0.05	0.03	0.02	0.02	0.03	0.05
5度③	0.04	0.04	0.02	0.03	0.03	0.04	0.05
平均	0.04	0.04	0.03	0.02	0.03	0.03	0.05

回転数50rpm

	送り速度						
	13500	14000	14500	15000	15500	15700	16000
3度①	0.03	0.04	0.03	0.03	0.02	0.02	0.03
3度②	0.05	0.03	0.02	0.03	0.01	0.01	0.03
3度③	0.04	0.03	0.03	0.02	0.02	0.01	0.02
平均	0.04	0.03	0.03	0.03	0.02	0.01	0.03
4度①	0.04	0.04	0.03	0.02	0.02	0.02	0.03
4度②	0.05	0.05	0.03	0.04	0.02	0.02	0.04
4度③	0.05	0.04	0.04	0.04	0.02	0.01	0.02
平均	0.05	0.04	0.03	0.03	0.02	0.02	0.03
5度①	0.05	0.05	0.04	0.04	0.03	0.02	0.04
5度②	0.04	0.04	0.04	0.03	0.02	0.02	0.04
5度③	0.05	0.04	0.04	0.03	0.03	0.02	0.03
平均	0.05	0.04	0.04	0.03	0.03	0.02	0.04

回転数55rpm

	送り速度						
	13500	14000	14500	15000	15500	15700	16000
3度①	0.05	0.04	0.05	0.04	0.03	0.03	0.03
3度②	0.06	0.04	0.05	0.03	0.03	0.03	0.02
3度③	0.06	0.05	0.04	0.04	0.03	0.03	0.02
平均	0.06	0.04	0.05	0.04	0.03	0.03	0.02
4度①	0.07	0.05	0.05	0.05	0.03	0.03	0.03
4度②	0.06	0.06	0.05	0.04	0.03	0.03	0.03
4度③	0.06	0.05	0.06	0.04	0.04	0.02	0.03
平均	0.06	0.05	0.05	0.04	0.03	0.03	0.03
5度①	0.07	0.07	0.06	0.05	0.05	0.04	0.03
5度②	0.07	0.07	0.07	0.06	0.04	0.04	0.04
5度③	0.07	0.06	0.05	0.05	0.04	0.03	0.03
平均	0.07	0.07	0.06	0.05	0.04	0.04	0.03

製品納品リードタイムの削減

製品納品リードタイムも従来工法の金型が３ヶ月半～４ヶ月に対し、新工法では２ヶ月に短縮することが可能となり、トリミング加工からバリ仕上げに掛かるコストを約５９％削減することが出来る。従来の金型作製よりも新工法の治具では使用する鋼材が削減され、加工にかかる日数も減る為、治具製作費用も従来の金型を作製する１/４程度に削減することが可能であり、比較的改造の容易な構造を採用したので、注文部品の一部変更や追加・削除等、お客様のニーズに合わせて素早い改造を行う事が出来るようになった。

開発された製品・技術のスペック

開発した工法と工具を使用することでバリの発生を3/100㎜に抑え、切断面の面粗度1.0Raを満たした加工が可能となり、その工具の耐久度は2,200㎞を保障できる（※板厚0.8㎜の電気メッキ合板を最適切削条件で加工した際）。

表2　加工数と刃の消耗の関係

3度カット刃の耐久性について

切断個数	0	50	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
直径	φ100.02	φ100.02	φ100.02	φ100.01	φ100.01	φ100.01	φ100.01	φ100.02	φ100.01	φ100.02	φ100.02	φ100.02
バリ高さ（本体）	0.02	0.01	0.03	0.01	0.02	0.03	0.02	0.02	0.03	0.01	0.02	0.03
バリ高さ（スクラップ）	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01

4度カット刃の耐久性について

切断個数	0	50	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
直径	φ100.02	φ100.02	φ100.02	φ100.02	φ100.02	φ100.02	φ100.02	φ100.02	φ100.02	φ100.02	φ100.02	φ100.02
バリ高さ（本体）	0.03	0.03	0.02	0.01	0.03	0.04	0.03	0.04	0.03	0.03	0.04	0.03
バリ高さ（スクラップ）	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02

5度カット刃の耐久性について

切断個数	0	50	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
直径	φ100.01	φ100.02	φ100.02	φ100.01	φ100.01	φ100.01	φ100.01	φ100.01	φ100.01	φ100.01	φ100.01	φ100.01
バリ高さ（本体）	0.04	0.05	0.04	0.01	0.04	0.05	0.04	0.04	0.03	0.05	0.04	0.05
バリ高さ（スクラップ）	0.02	0.01	0.02	0.02	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.02	0.02	0.01

また、本研究による加工方法は様々な材料、形状へと応用が可能であり、アルミ、ステンレス、高張力合板などの転用も可能であると考えられる。その際は材料毎に最適切削条件を計算しなければならないが、バリ発生を限りなく抑えることで、バリ取りコストを削減し、安定した品質を生産することが可能となる。

この研究へのお問い合わせ

事業管理機関名　**オグラ金属株式会社**

◎所在地：〒326-0013　栃木県足利市川崎町1310
◎担当者：須永　利明
◎TEL：0284-91-4118　◎FAX：0284-91-4127　◎E-mail：sunaga-toshiaki@ogura-gr.co.jp
◎プロジェクト参画研究機関（大学、公設試等）：国立大学法人群馬大学、栃木県産業技術センター
◎プロジェクト参画研究機関（企業）：保泉工業株式会社
◎主たる研究実施場所：オグラ金属株式会社

共同研究

硬質めっきのELID研削法による高品位仕上げ加工技術の開発（第１報）

稲澤　勝史*　　江面　篤志*　　大和　弘之**
石川　祥久***　　片桐　章雄***　　宅見　章***

Precision Finish of Hard Plating on Aluminium Alloys by ELID Grinding (1st Report)

Katsufumi INAZAWA, Atsushi EZURA, Hiroyuki YAMATO,
Yoshihisa ISHIKAWA, Akio KATAGIRI and Akira TAKUMI

日本プレーテック株式会社で開発した，硬質めっきを施したアルミニウム金型は，現行の高硬度鋼製金型と同等の耐久性を実現している。しかし，高精度金型では鏡面仕上げと高精度形状加工が要求されているが，本めっき層は薄いため，それらの加工は困難を極める。本研究では，アルミニウム合金上に硬質めっきを施した平面試験片に対し，鏡面加工と高精度加工が両立可能なELID研削法を用いて，加工条件の確立を試みた。その結果，#4000の砥石を用い，砥石回転数，砥石送り速度を最適化することで，要求される算術平均粗さ10 nm以下，形状精度5 μm以下である鏡面仕上げと高精度形状加工を達成した。

Key Words : アルミニウム金型，硬質めっき，鏡面仕上げ，ELID研削法，算術平均粗さ，形状精度

１　はじめに

射出成形加工は大量生産に特化した技術であることから，製品単価の下落が著しく，極めて厳しいコスト削減を余儀なくされており，低コストかつ長寿命な金型が求められている。

現行の金型は，STAVAXやNAK材といった耐摩耗性に優れたプラスチック金型用鋼が用いられている。近年，アルミニウム合金を金型材として使用することにより，生産コストの削減が期待されている。これは，アルミニウム合金は熱伝導性に優れているため，短時間での加熱冷却が可能であり，成形サイクルタイムを短縮することが可能なためである。しかし，従来のアルミニウム合金では表面硬さが低いため，試作型の領域を出ず，量産用に用いられたとしても，使用できる部位が限定的であるという問題がある。

日本プレーテック㈱では，アルミニウム合金に鉄を主成分とする硬質めっきを付与する技術を開発し[1)]，アルミニウム合金を母材としたプラスチック射出成形金型の実用化を進めている。この硬質めっきは従来の金型鋼と同等の耐久性を有していることも示されており，大きな期待が寄せられている。

＊　栃木県産業技術センター　機械電子技術部
＊＊　栃木県産業技術センター　材料技術部
＊＊＊ 日本プレーテック株式会社

しかし，レンズ金型などではキャビティ部において鏡面仕上げと高精度形状加工が要求されるが，硬質めっきの膜厚は処理コストおよび熱伝導性の観点から数μm～十数μmと薄いため，母材が露出することなく要求仕上げを満足する加工を行うことは困難を極める。

そこで要求精度達成を目指すため，鏡面加工と高精度加工が両立可能なELID研削法の適用を検討した。ELID研削法は，X線ミラーや高精度光学レンズ加工，サファイアなどの難削材の加工に用いられており，本研究課題に対し有用であると考えられる[2)]。また，当センターではELID研削法を用いて高精度加工を行った実績もある[3)]。

本研究では，平面形状を有し，硬質めっきを施したアルミニウム金型材に対して，ELID研削法を適用し，要求される算術平均粗さRaが10 nm以下，形状精度5 μm以下である鏡面仕上げと高精度形状加工を両立する加工条件の確立を試みた。

２　研究の方法

２．１　ELID研削法の概要

通常の研削法では，砥石を使用していると目詰まりが発生し切れ味が低下する。このため，砥石の作業面を調整して切れ味を取り戻すためのドレッシングと呼ばれる作業を行う必要がある[4)]。

一方，ELID 研削法では，電気分解を利用したドレッシングを行う。具体的には，鋳鉄などの電解物質をボンド材とした専用砥石を使用し，図１のように砥石を陽極，電極を陰極にそれぞれ接続し，砥石を電気分解する。電気分解と同時に砥石表面には不動態である酸化皮膜が生成され，一定の厚さまで成長すると，砥石と電極間の電流が遮断される。この状態の砥石は砥粒が突出した状態となっており，通常研削におけるドレッシング完了状態と同等の状態になっている。図２にELID 研削法のメカニズムの概略図を示す。

電解ドレッシング後に研削加工を開始すると，突出した砥粒が加工を行うが，砥粒が摩耗するにつれ，酸化皮膜も同時に剥離していく。これにより酸化皮膜が薄くなると（図２④），砥石面の電気伝導が増加し，電解が促進され，酸化皮膜がある程度再生される。加工に応じて電解が進行するため，砥粒突出は常時維持される。これが，ELID 研削法のメカニズムであり，常に砥石がドレッシングされた状態で加工が行えるため，高精度・高能率加工が可能となる。

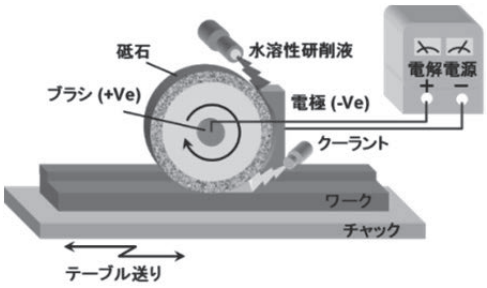


図１　ELID 研削法の構成図

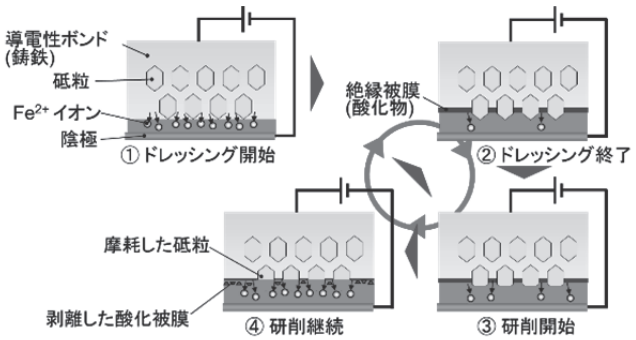
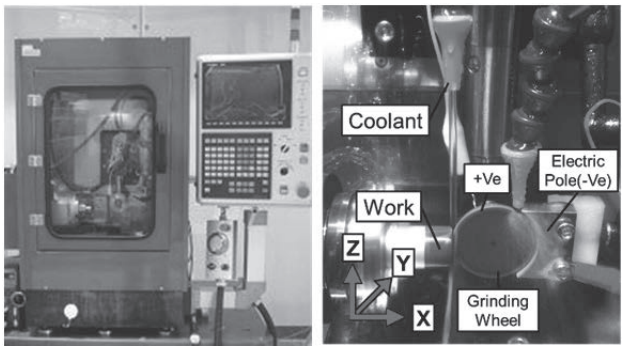


図２　ELID 研削法のメカニズム概略図

２．２　ELID 研削法を適用した加工方法

本研究は，図３に示す当センター所有の超精密加工機を用い，同図(b)に示す通り砥石軸に陽極の電極，また砥石の近くに陰極の電極を設置し，その間に導電性の研削液を流すことでELID研削法による加工を行った。また，加工後の研削面の表面粗さ，及び表面形状の測定には，表面粗さ測定機（テーラーホブソン/フォームタリサーフ S6）を用いた。

試験片には,膜厚が数 μm～数十 μm である硬質めっきを施した円柱状のアルミニウム片を用いた。硬質めっき後の試験片の形状測定を行ったところ，図４に示すような形状をしていることが判った。硬質めっきの性質上，試験片の外周部に行くにつれ厚くなっており，それぞれの試験片の形状精度は 18～56 μm のばらつきがあった。めっきの剥離なく高い形状精度を達成するには，高精度な研削加工技術が必要であると言える。以上を踏まえ，加工条件が表面粗さ・形状精度に及ぼす影響を検討するため，砥石軌道，砥石送り速度，砥石回転数，砥石番手を変更して実験を行った。本研究における加工条件は，表１のとおりである。



(a)超精密加工機外観　　(b)加工時の外観

図３　加工機と ELID 研削法適用実験

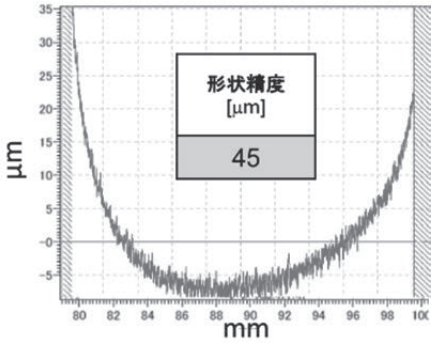


図４　めっき後の試験片形状

表１　加工条件

砥石	#4000, #8000 外形 φ40 mm, 幅 6 mm
砥石回転数	2000, 3000, 4000, 10000 rpm
ワーク回転数	500 rpm
切り込み量	0.3 μm/pass
砥石送り速度	0.01, 0.05, 0.11 mm/rev
電解条件	E_0:10 V, I_p:5 A
研削法	パラレル研削法, クロス研削法

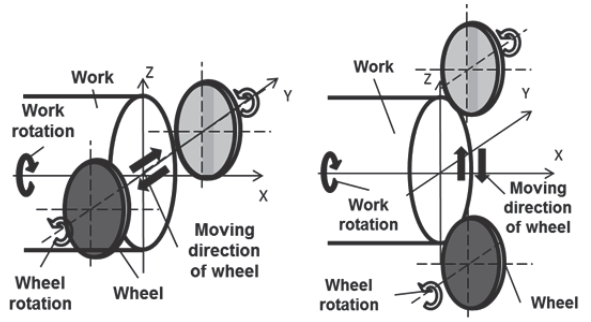
３　結果及び考察

３．１　砥石軌道の検討

薄膜の硬質めっきに対し，鏡面仕上げと高精度形

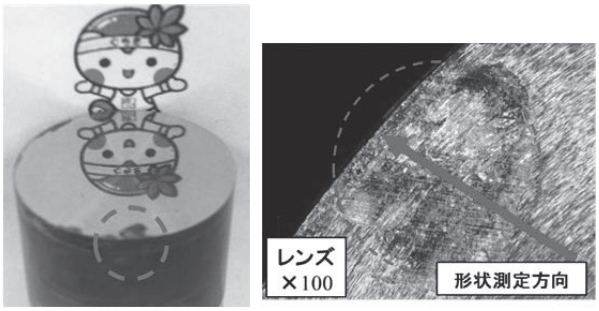
状加工を行うためには砥石軌道が重要である。本研究では，図５(a)に示すパラレル研削法と，同図(b)に示すようなクロス研削法を適用し加工を行った。

図６にパラレル研削法を適用した結果を示す。図６(a)中の点線内の加工面端部においてめっき剥離の様な状態が確認できた。さらに，同図(b)に示す点線部（測定箇所）を表面粗さ測定機にて形状測定した結果，同図(c)に示すとおり 20 μm 程度の段差を確認できた。これらのことから，図６(a)点線内でめっきの剥離が起きたことが推察される。一方，図７に示すようにクロス研削法では加工面端部でのめっきの剥離を抑制できた。これは加工開始点にて，パラレル研削法では砥石が直角部から試験片に当たるのに対し，クロス研削法では砥石が円弧部から試験片に当たるため，クロス研削法の方がパラレル研削法に比べて，加工開始時の衝撃を緩和できたためだと推測できる。このことより，以後の加工実験はクロス研削法を適用することとした。

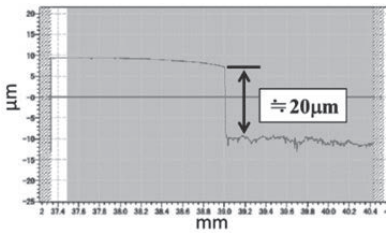


(a) パラレル研削法　　(b) クロス研削法

図５　検討した研削法の模式図



(a)加工後の試験片写真　(b)めっき剥離部拡大写真



(c) 形状測定機を用いた段差の測定結果

図６　パラレル研削法を適用した加工



図７　クロス研削法を適用した試験片写真

３．２　加工条件が表面粗さに及ぼす影響

砥石送り速度を 0.01 mm/rev から 0.11 mm/rev まで変えて加工を行った。表２にその結果を示す。表２より，砥石送り速度を遅くすることで，表面粗さの改善が見られ，送り速度 0.01 mm/rev にて加工することで，Ra が 7 nm となる鏡面仕上げ加工を行うことができた。

次に，砥石回転数を 2000 rpm から 4000 rpm まで変更して加工を行った。その結果を表３に示す。同表より砥石の回転数を速くすることで，表面粗さの向上が見られ，結果的には砥石回転数が 4000 rpm にて加工することで，Ra が 6 nm となった。

以上より加工条件は，送り速度を遅く，また砥石回転数を速く設定することで，表面粗さが向上することが判った。

表２　砥石送り速度を変えた加工結果

送り [mm/rev]	算術平均粗さ *Ra* [nm]	最大高さ粗さ *Rz* [nm]
0.11	44	317
0.05	10	61
0.01	7	41

表３　砥石回転数を変えた加工結果

回転数 [rpm]	算術平均粗さ *Ra* [nm]	最大高さ粗さ *Rz* [nm]
2000	7	42
3000	7	41
4000	6	33

３．３　試験片加工面の形状

前項において表面粗さが最も低減した条件（砥石送り速度：0.01 mm/rev，砥石回転数：4000 rpm）における形状精度は，図８に示すとおり 17 μm であった。

加工時の試験片は回転により外周部と中心とで周速差が生まれるため，砥石との接触時間が変化する。

これにより，試験片の中心は周速が 0 となり砥石と試験片との接触時間が増加するため削れやすく，外周部は砥石が当たる時間が少ないため除去量が少なくなる。また図４に示したとおり，試験片は加工前から凹形状をしている。図８で得られた加工形状は，これら２つの要因によるものであると考えられる。よって，試験片外周部での除去量の増加を図り，形状精度の向上を試みた。

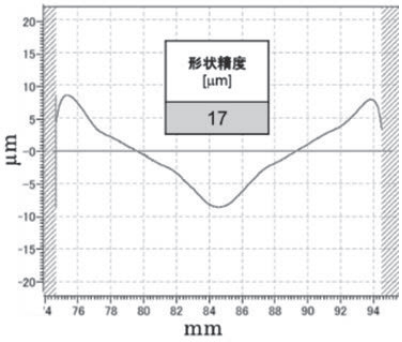


図８　試験片の加工面における形状測定結果

３．４　加工条件が形状精度に及ぼす影響

本項では，外周部における除去量の増加を図るため，砥石回転数を 4000 rpm から 10000 rpm に増加させて加工を行った。その結果，図９に示すとおり形状精度は 12 μm となり形状精度の向上はみられたが，要求精度には達しなかった。

さらなる除去量の増加を図るため，これまで使用してきた#8000 の砥石よりも除去能力に優れた#4000 の砥石を用いた加工を試みた。その結果を図１０に示す。同図(a)より，形状精度 4 μm，また同図(b)より Ra5 nm の加工を実現したことが判る。これにより，要求されている Ra10 nm 以下，形状精度 5 μm 以下の加工を実現した。しかしながら，図１１(a)に示すとおり#8000 の砥石で加工した試験片にはツールマークが見られなかったのに対し，同図(b)に示すとおり#4000 の砥石で加工した試験片には大きいツールマークが残っていた。よって，ツールマークを取り除くために，#4000 の砥石で加工後，#8000 の砥石を用いた仕上げ加工を試みた。図１２(a)に提案手法にて加工した後の形状を，同図(b)に外観写真を示す。この手法により，#4000 の砥石での加工における形状精度を保ちつつ，#8000 の砥石での加工における表面粗さを実現し，さらにはツールマークのない試験片の加工が実現した。また，高精度な測定を行うため非接触表面形状測定機にて表面粗さを測定したところ，図１３に示すとおり Ra が 1.2 nm という結果が得られた。

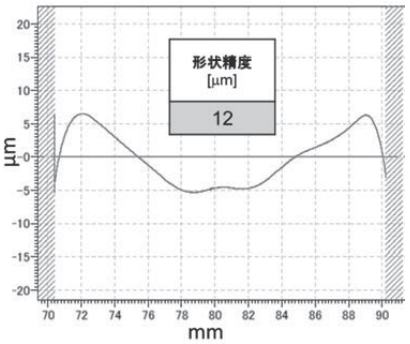
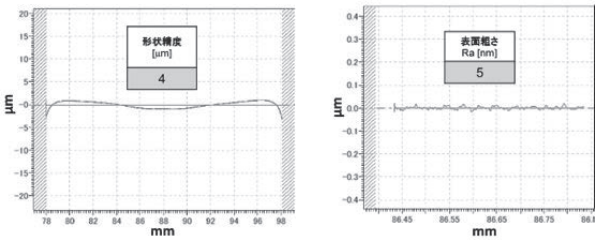
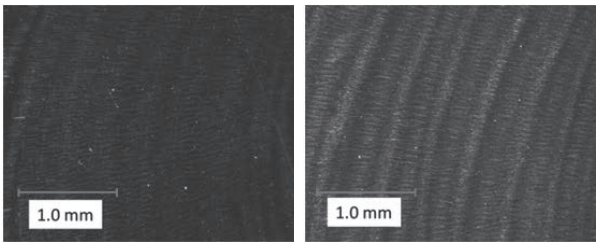


図９　砥石回転数 10000 rpm での加工後の形状精度



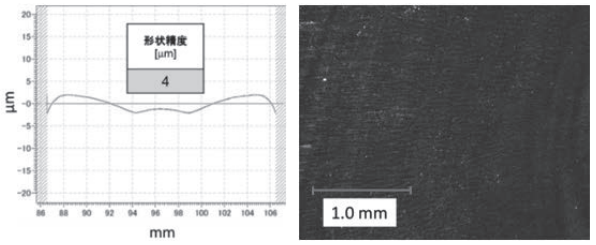
(a)形状測定結果　　(b)表面粗さ測定結果

図１０ #4000 の砥石で加工後の形状精度と表面粗さ



(a)#8000 による加工後　(b)#4000 による加工後

図１１　砥石を変更した加工後の加工面写真



(a) 形状測定結果　　(b)加工後の試験片

図１２　仕上げ加工後の形状測定結果および写真

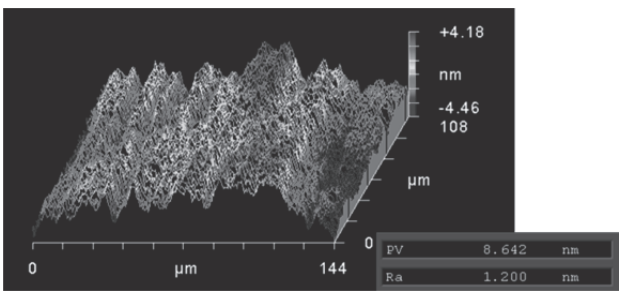
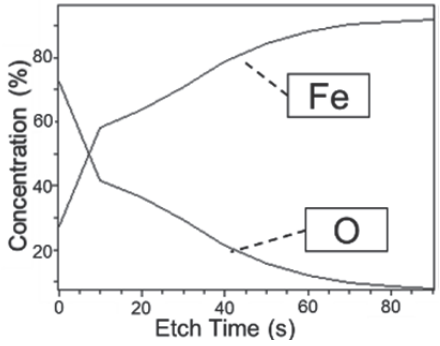


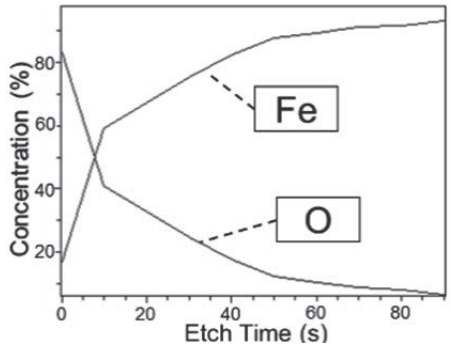
図１３　非接触表面形状測定機による測定結果

３．５　加工表面における電解ドレッシングの影響調査

ELID 研削法による加工の際，電解ドレッシングの影響により，通常の加工に比べ加工面の酸化皮膜が厚くなるなどの表面状態の変化が起こることが知られている [5),6)]。今回の加工実験における電解の影響を調べるため，液体ダイヤモンドを用いてバフ研磨した試験片と ELID 研削法を適用した試験片に対し，XPS（Shimadzu/Kratos AXIS- ULTRA）による分析を行った。その結果，図１４(a)，(b)に示すとおり，液体ダイヤモンドにてバフ研磨した試験片と ELID 研削法を適用した試験片において酸化皮膜厚さに有意差は見られなかった。



(a) 液体ダイヤモンド



(b) ELID 研削法

図１４　XPS による表面分析結果
（X 線源:単色化 Al Kα(150W)，
エッチングレート:4mm/min SiO_2 換算）

４　おわりに

本研究では，硬質めっきを施したアルミニウム金型材に対し，ELID 研削法を適用し，加工面の表面粗さと形状測定を行った。

以下に得られた結論をまとめる。

（１）ELID 研削法を用いてクロス研削法を適用することで，めっきの剥離なく加工することができた。

（２）砥石送り速度を遅く，さらに砥石回転数を上げることで表面粗さは向上することが判った。

（３）#4000 の砥石を用いることで，要求精度 5μm を満足することができた。さらに，#4000 で加工した後，#8000 の砥石で仕上げ加工することで，ツールマークのない加工を行うことができた。

（４）ELID 研削法を適用したものとバフ研磨した試験片では，加工面の酸化皮膜厚さに有意差は見られなかった。

謝　辞

本研究を実施するにあたり，ご助言をいただきました独立行政法人理化学研究所 大森素形材工学研究室 大森整氏 上原嘉宏氏に深く感謝いたします。

参考文献

1) 及川渉，竹内条一，宅見章，善林智範，石川祥久，小室文稔，椛沢均：“アルミニウム合金の耐摩耗性改善を目的とした表面改質処理”，塑性と加工，Vol.57 No.9，pp.643-649（2006）

2) 大森整，春日博，上原嘉宏，加藤照子，水谷正義,伊藤伸英，江面篤志，国村伸佑，亀山隆高：“ELID 法による鏡面研削効果と特性―材料,砥石による表面性状と粗さ―”，精密工学会誌，Vol.79，No.4，pp.278-786（2013）

3) 江面篤志，水谷正義，上原嘉宏，大森整：“CAD/CAM システムを援用した人工股関節骨頭の高精度 ELID 研削加工”，2012 年度砥粒加工学会学術講演会講演論文集，pp.341-342（2012）

4) 海野邦昭：“絵とき研削加工基礎のきそ”，日刊工業新聞社（2006）

5) M.Mizutani，N.Hisamori，T.Mizuno，A.Ezura，I.Ohuchi，H.Ohmori，K.Fujiwara，K.Doi，and K.kuramoto：“Corrosion Wear Characteristics of ELID-grind Co-Cr Alloy with Applying Abrasion by Ultra High Molecular Weight Polyethylene(UHMWPE)”，Advanced Materials Research Vol.325，pp.201-207（2011）

6) 片平和俊，秋濃裕香子，小茂鳥潤，水谷正義，大森整：“人工骨頭用材料 Co-Cr 合金の高品位加工および細胞毒性評価”，砥粒加工学会誌，Vol.51，No.3，pp.177-181（2007）

KEIRIN　本研究は，競輪補助事業により整備した機器を活用して実施しました。

共同研究

農産物の損傷判定技術の確立（第２報）

植竹　大輔*　　清水　暁*　　八木澤　秀人*　　柏嵜　勝**

Establishment of Inspection of Damaged Agricultural Products (2nd Report)

Daisuke UETAKE, Akira SHIMIZU,Hideto YAGISAWA and Masaru KASHIWAZAKI

栃木県の特産であるいちごは軟弱果実であり，輸送時などに損傷する可能性があり，そこから劣化が広がってしまう。そのため，高単価のブランドとして確立するためには，品質確認が必要であり，早期の損傷検査が強く求められている。いちご果実の損傷判定は手法が明らかにされつつあり，近赤外光を用いて人間には目視しにくい損傷を確認出来るようになってきた。しかしながら，そのシステムは高価なカメラを必要とし，選果場や農家で用いることを想定した場合，システムが高価になり，普及の妨げになっている。

そこで，本研究では，従来使用しているInGaAsカメラに代え，非常に安価で入手性も高いCMOSイメージセンサーを代替として，安価なシステムとして損傷判定が実現出来るかの検討を行った。CMOSイメージセンサーの感度領域と損傷判定の確認により，1050nmの波長域で損傷判定が可能であることを確認し，単独で動作する光源を含む試作機の開発を行い，損傷部位を強調する画像処理を行い，安価なシステムで損傷判定が可能であることを確認した。

Key Words : イチゴ，CMOSイメージセンサー，損傷判定

１　はじめに

栃木県の「いちご」は生産量，販売金額において全国首位であり，その知名度も高く，本県の重要な特産品となっている。本県が「とちおとめ」の後継として開発した「スカイベリー」は極めて大果で食味に優れ，今後本格出荷が予定されており，将来の主力品種として大いに期待されている。

従来いちごは非常に軟弱で品質低下が速く，長距離輸送や海外輸出には適さないと考えられてきた。しかしながら，日本産いちごは産地の努力などにより，単価の極めて高い高級品として海外富裕層に人気を博し年々輸出量は増加してきている。しかしながら，生産地から消費者までの輸送･流通過程において，様々な物理損傷は発生する。今後，流通が始まるスカイベリーなどの大果系完熟いちごにおいては，更に単価も高く自重も大きくなるため，物理損傷についての検査がより重要となってくると考えられている。高単価を実現するブランド化を推し進めるには，生産者から消費者まで，品質を保ったまま流通させるシステムの確率が急務である。

現状の損傷判定システムは，赤外光領域に広く感度を持つ InGaAs カメラを用いて行われている。従来の知見によれば1300nmの領域で損傷部位と無損傷部位のコントラスト比を最も大きく取れるとされている。これは非常に良く損傷が目視できるが，非常に高価で，いちご果実の物理損傷について選果場や農家などの現場で利用するにはシステムとしての低廉化が必須と言える。

そこで，本研究ではあらゆる安価なデバイスで非常に広く利用されており安価で入手性の高いCMOSイメージセンサーに着目した。CMOSイメージセンサーの感度領域は可視光領域を超え近赤外領域に及んでおり，損傷判定が出来ないかを検討し，1050nmの領域においてはInGaASカメラと同等のコントラスト比を得られることを前年度に確認した。

今年度は，損傷判定を行うシステムを試作し，画像処理により損傷部位の強調を行い，果実表面の損傷を安価に判定できる技術の確立を行い，廉価で構成できるいちご果実の損傷判定システムの提案を目指すものである。

２　研究の方法

２．１　マイコンによる端末開発

いちごの損傷判定を実施する端末を試作した。

端末は，カメラと光源を具備した光源ユニットと，カメラ画像の表示と簡単な画像処理を実現する本体部に分かれており，本システムによりいちご果実の損傷判定を実現できる。

＊　栃木県産業技術センター　機械電子技術部
** 宇都宮大学

（１）本体部

損傷判定を行う端末に求められる要件は，リアルタイムで撮影画像に画像処理を行えるだけの充分な演算能力を具備していることである。

そこで，BeagleBoard-xm(Texas Instruments/Digi key製)を用いることとした。CPUはCortex-A8 で 1GHzで動作し，メモリは 512MB実装されており，リアルタイムで画像処理を実現できる性能がある。また，OSについては，当初AndroidとUbuntu Linuxで検討を行ったが，動作速度の点で後者を選択することとした。

表示モニタは７inchワイドLCDで800x480の解像度を持つ。また，現場で活用することを想定し，LCDと同サイズの感圧式タッチパネルを備え，スマートフォンやタブレットに近い操作感覚で操作することが出来る。

以上を組み合わせ，損傷判定装置の本体とした（図１）。

カメラからの画像を取得し，画面に表示し，必要に応じて画像処理を施せるソフトウェアをLinux上で開発した。

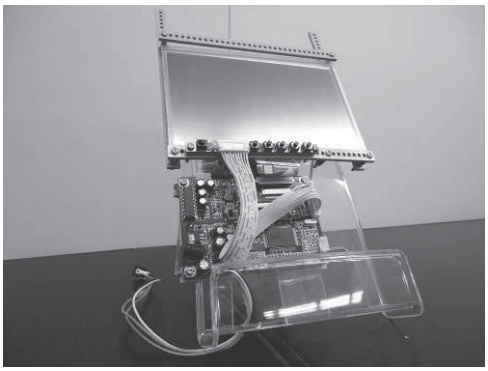


図１　本体部

（２）光源ユニット

本体とは別に，近赤外光を投光する光源が必要である。その反射光を捉え，損傷判定を実施する。

光源として，近赤外LEDを選択した。LED1050E(Thorlabs, inc.)は中心周波数1050nmで光強度は2.5mWである。これを12本用い，なるべく被測定物へ均一に光を照射するため円周型に配置し，中心に前年度に損傷を確認することの出来たUSBカメラを置き，かつ可視光フィルタ（富士フィルム製）を適用した。

近赤外LEDは非常に強い直進性を持ち，非測定物へ影を作りやすかったため，光を拡散させるキャップを適用することにより，到達距離は短くなったものの光を広く照射できるようになり，影を低減することができた。

以上により，光源ユニットを作成した（図２）。

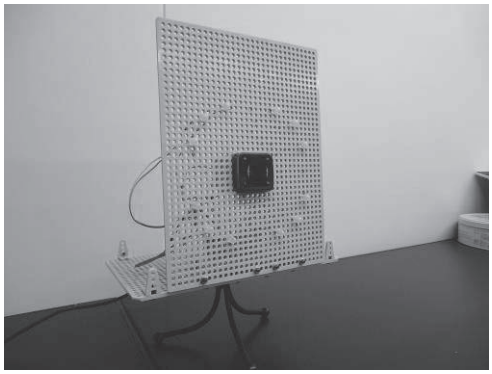


図２　光源ユニット

２．２　従来システムと今回提案するシステムとの比較

従来の損傷判定を行うためのシステムは広帯域近赤外InGaAsカメラを用いて構成されている。このシステムでは1300nmの光源を用いた際に損傷部位と無損傷部位のコントラスト比を最も大きく取れることが明らかにされている。

一方でCMOSイメージセンサーの感度特性は可視光域を超え赤外領域にも及んでいるが，1000nmを超えたあたりで急速に落ち，1100nmあたりで感度を失う。そのため，本システムでは前年度実験を行い，損傷判定を行うことができる感度を保つ限界である1050nm領域で損傷判定を行うこととしている。

今年度の課題として，前年度PCと可視光フィルタを適用したUSBカメラに対して実施した内容と同じく，InGaASカメラでは本システムと同じく1050nmの帯域と，一番よく見える1300nmの帯域で撮影を行い，今年度試作した損傷判定システムの画像と比較を行った。

対象とするいちご果実は８mmの円柱のフランジャーを用いてヒットカウンターにより100gfから400gfまでの強さで理想的な物理損傷を与えた。

３　結果及び考察

３．１　提案システムによる損傷判定

一定の理想的損傷を与えたいちごについて，InGaAsシステムと本研究で試作した装置でそれぞれ撮影を行った。

（１）　従来システムとの比較

損傷部と無損傷部位のコントラスト比（導出式（１））は，1050nmにおけるInGaAsカメラ撮影とCMOSイメージセンサー撮影では近いレベルが確保でき，1300nmでは大きな差がありCMOSはInGaAsに比べ，視認性で劣ることが確認出来た。

$$Cont[\%] = \frac{L_{果実} - L_{損傷}}{L_{果実} + L_{損傷}} \times 100 \quad \cdots （1）$$

また，LED光源を拡散させたため，画像のテカリや光の当たり方による影は低減できた。

画像からの損傷の度合いの判定については，損傷が見える最弱の力から，果皮に陥没するまで損傷を与える力が増してもコントラスト比では大きく変化しない。そのため，損傷の有無の判定はできても，度合いの判定は難しいと考えられる。

（2）　画像処理による損傷の強調

1050nm領域の光源による損傷画像は，1300nmのInGaASカメラで得られる損傷より視認性が悪くなる。そのため，判定者にとっては見逃しやすくなるため，損傷を強調することで傷を見逃さないようにする画像処理を施すプログラムを作成した。

損傷部位と無損傷部位のコントラスト比は，それぞれの輝度の差によるので，閾値を与えてその差を大きくする画像処理を行った。

このプログラムはグレイスケール化と閾値による輝度変更を撮影画像の全画面に適用してもリアルタイムで動作する。

しかしながら，得られるいちご果実の輝度は，光源からの距離で変化するので，一定距離に固定して撮影しない限り閾値を一定とすることが出来ない。そのため，リアルタイムで閾値を変えられるようにしてある。実行画面を図３に示す。

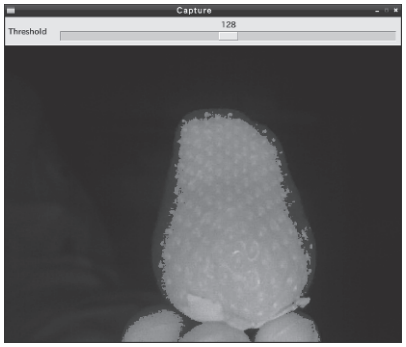


図３ ソフトウェアの実行画面

画像処理適用後の画像では，影になる正面から見て縁にあたる部分も暗くなってしまうが，光を充分浴びている正面部分に関しては，損傷があれば強調して見えるようになった。（図４）

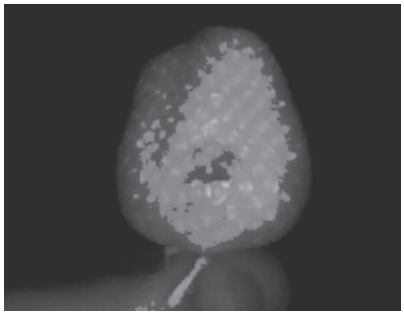


図４　画像処理適用後の損傷画像

ただし，本手法では正面の領域でしか取れないが，いちご果実の品質管理に適用する場合は，いちご全体の果皮について確認を行う必要がある。更に実用的なシステムとするため，一定の閾値を取るために光源から一定距離での測定とすること，いちご全体の果皮について損傷判定を行うことは，実用化に向けた今後の課題である。

３．２　考察

今回開発したシステムにより，いちご果実の損傷判定が低コストで可能になると考えている。従来システムでは高価であったInGaAsカメラをCMOSイメージセンサーに置き換えることにより，非常に安価でシステムを構成出来た。また，PCを使わない構成であるので，現場の導入も比較的しやすく，タッチパネルによる操作であるので，操作も容易である。

InGaAsカメラの 1300nm領域における画像に対しては，コントラスト比で劣るが，画像処理により損傷がリアルタイムで強調されて視認できるため，目視で画像を確認する場合は充分な能力を備えていると考えられる。

また，今回のシステムには，画像処理のための計算能力にはまだ余裕があるため，損傷の自動認識などに向けて，機能の高度化を行う余地も充分残っているので今後検討していきたい。

４　おわりに

栃木県の特産品であるいちごは，従来のパック詰めで販売されるだけではなく，贈答品などに用いられる高級品の需要が高まっている。栃木県の新品種である「スカイベリー」の市場への本格導入を間近に控え，更に市場の拡大が見込める。しかしながら，高級品をブランドとして確立して高い単価で市場に出すためには，生産現場から消費者の食卓まで高いレベルの流通システムと品質担保技術が必要不可欠である。本研究は，その一端を担

うものとして，視認しにくい物理損傷を判定するシステムの更なる低廉化を推し進めるものである。それにより，流通に際し損傷判定を行い，傷（物理的損傷）のないことを確認することにより，高品質を担保することを最終目標としている。

実用化に向けてはまだ様々な課題を残すものの，現場での活用にむけ，更なるブラッシュアップを進めてゆきたいと考えている。

参考文献

1)　辻内ら：最新光学技術ハンドブック(2002)

共同研究

静電容量式角度計の開発

清水　暁*　　植竹　大輔*　　八木澤　秀人*
高橋　邦彦**　　高橋　隆一**

Development of an Electrostatic Capacitive Protractor

Akira SHIMIZU, Daisuke UETAKE, Hideto YAGISAWA, Kunihiko TAKAHASHI and Ryuichi TAKAHASHI

静電誘導給電方式による静電容量式アブソリュート型角度計の開発を行った。理論解析ならびにセンサ,検出回路を試作し,性能評価を行ったところ,角度誤差は,±0.04°以下であることがわかった。

Key Words ： 静電誘導方式,アブソリュート型,静電容量式,角度計,エンコーダ

1　はじめに

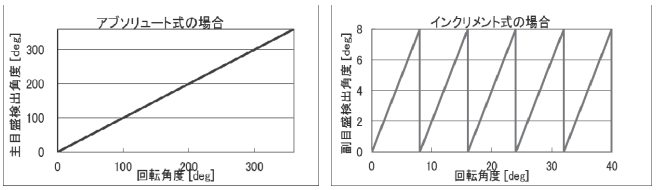
角度計は,ものづくりにおける基本となる計測器のひとつであり,様々な分野で利用されている。本研究の共同研究者である,丸井計器㈱は,トップメーカーのひとつであり,角度計の開発,製造を行っている。

丸井計器㈱の主力製品のひとつである,デジタルプロトラクタは,全周測定可能,器差±2',本体重量約270gと軽量かつ高精度な製品である。しかしながら,この製品は,インクリメント型の角度計であるため,丸井計器㈱では,次世代製品としてアブソリュート型の製品開発を考えている。

アブソリュート型とインクリメント型の違いを図1に示した。0～360°まで角度を変えた場合,インクリメント型の場合,センサからの出力は一定周期で繰り返される。それに対してアブソリュート型では,絶対角度として出力される。インクリメント型の場合は,回転角を検出するために,周期が繰り返される回数をカウントし保持しておく必要がある。そのため,高速に回転した場合のカウント誤差の発生や,電源を切った場合に角度の保持ができないといった短所がある。アブソリュート型では,そのような短所はないが,実現するためには,センサや検出回路等でインクリメント型より高度な技術が要求されるため,角度計としては実用化されていない。

一方で,フィルム電極をセンサとして用いたエンコーダが提案されている[1)]。このセンサは,静電誘導給電方式により,移動子側への配線が不要であることや,180°位相の異なる2相の交流信号のみでセンサを駆動することができる等の利点がある。この方式を角度計に応用することで,アブソリュート型の角度計を実用化できる可能性がある。

本研究では,静電誘導給電方式を応用したアブソリュート型角度計を開発することを目的に,センサならびに検出回路を試作したので報告する。



(a)アブソリュート型の出力　　(b)インクリメント型の出力

図１　アブソリュート型とインクリメント型

2　研究の方法

2．1　静電誘導給電方式の原理

図2に静電誘導給電方式の原理を示す。本方式では,固定子と移動子を対向配置し,相対位置の変化に伴う電極間の静電容量の変化を検出することで相対移動量を算出する。固定子と移動子には,それぞれ2個ずつの誘導電極が配置されている。また固定子の誘導電極間には4つの信号電極が配置されている。固定子の誘導電極に180°位相の異なる2相の電圧を印加すると,電極間の静電結合により,固定子の信号電極に移動量に応じた電圧が誘起される。この電圧を検出することで,固定子と移動子の相対位置を検出することができる。

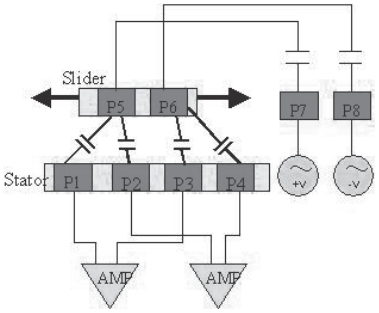


図２　静電誘導方式の原理

＊　栃木県産業技術センター　機械電子技術部

＊＊ 丸井計器株式会社

２．２　静電容量式アブソリュート型角度計の基本構成

図3に静電誘導給電方式を応用した静電容量式アブソリュート型角度計の基本構成を示す。

アブソリュート型角度計は,2枚の対向するセンサ基板(ステータとロータ)の角度から成り,ステータとロータのそれぞれは,0°～360°の角度を示す主目盛部と8°周期で角度を示す副目盛部で構成されている。主目盛部は,4個の扇形電極(図3:電極No.1～4)から構成されている。また,副目盛部は,2°ピッチで配置された4個の信号電極(図3:電極No.5～8)が1つのセグメントを構成しており,セグメントは円周上に計45個配置されている。

主目盛部の角度から現在位置のセグメント番号を割り出し,副目盛部の位相角を合成することで,高精度に絶対角度を算出することができる。

本研究では,誤差±0.04°以下の精度で角度を算出することを目標とした。

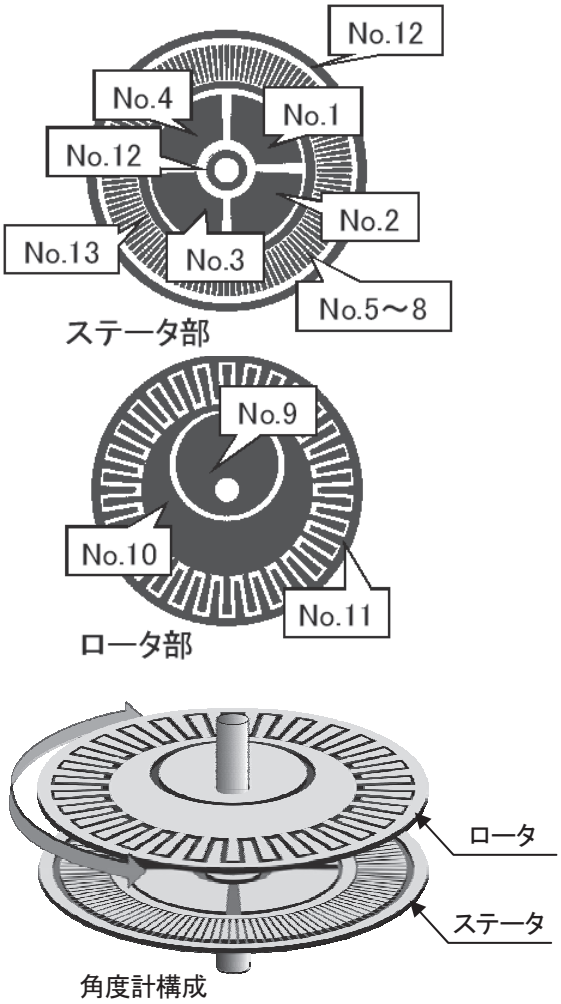


図３　静電容量式アブソリュート型角度計の基本構成

２．３　静電容量式アブソリュート型角度計の原理

ステータには,信号電極を誘起するための誘導電極(図3：電極No.12,13)を配置し,この電極に180°位相の異なる2相の電圧を印加する。

誘導電極に印加した電圧は,ロータを介してステータの信号電極(図3:電極No.1～4,電極No.5～8)を誘起する。このとき,4個の信号電極を適切に設計することで,各々の電極に90°位相の異なる電圧を発生させることができる。信号電極の電圧振幅は,ステータとロータの角度に応じ変化するため,これらの電圧を検出し,角度を算出する。

以上のことから,角度計は,主目盛部の信号電極４個(図3:電極No.1～No.4),副目盛部の信号電極4個(図3:電極No.5～No.8),ロータ電極3個(図3:電極No.9～No.11),ステータ誘導電極2個(図3:電極No.12～13)の計13個の電極で構成される。

なお,通常であればロータならびにステータの誘導電極は,主目盛部と副目盛部で2個ずつ必要であるため計4個の電極が必要であるが,主目盛部と副目盛部の誘導電極を共用することで,センサの小型化を図った。

２．４　信号解析

2.3節で述べたとおり,角度計は,13個の電極から構成される。このときステータ・ロータの関係は角度変化θに関する次式の13次の静電容量行列$\mathbf{C_0}$で表すことができる。

$$\mathbf{C_0}=\begin{pmatrix} \mathbf{C_1} & \mathbf{C_2} & \mathbf{C_3} & \mathbf{C_4} \\ {}^t\mathbf{C_2} & \mathbf{C_5} & \mathbf{C_6} & \mathbf{C_7} \\ {}^t\mathbf{C_3} & {}^t\mathbf{C_6} & \mathbf{C_8} & \mathbf{C_9} \\ {}^t\mathbf{C_4} & {}^t\mathbf{C_7} & {}^t\mathbf{C_9} & \mathbf{C_{10}} \end{pmatrix} \quad (1)$$

$$\mathbf{C_1}=\begin{pmatrix} C_{stc} & C_{tac} & C_{tbc} & C_{tac} \\ C_{tac} & C_{stc} & C_{tac} & C_{tbc} \\ C_{tbc} & C_{tac} & C_{stc} & C_{tac} \\ C_{tac} & C_{tbc} & C_{tac} & C_{stc} \end{pmatrix} \quad (2)$$

$$\mathbf{C_3}=\begin{pmatrix} CaC+ & CaC- & 0 \\ CaS+ & CaS- & 0 \\ CaC- & CaC+ & 0 \\ CaS- & CaS+ & 0 \end{pmatrix} \quad (3)$$

$$\mathbf{C_5}=\begin{pmatrix} C_{stf} & C_{taf} & C_{tbf} & C_{taf} \\ C_{taf} & C_{stf} & C_{taf} & C_{tbf} \\ C_{tbf} & C_{taf} & C_{stf} & C_{taf} \\ C_{taf} & C_{tbf} & C_{taf} & C_{stf} \end{pmatrix} \quad (4)$$

$$\mathbf{C_6}=\begin{pmatrix} 0 & CbC+ & CbC- \\ 0 & CbS+ & CbS- \\ 0 & CbC- & CbC+ \\ 0 & CbS- & CbS+ \end{pmatrix} \quad (5)$$

$$\mathbf{C_8}=\begin{pmatrix} C_{ra}+C_{ia} & -C_{ga} & 0 \\ -C_{ga} & C_{rb}+C_{ib} & -C_{gb} \\ 0 & -C_{gb} & C_{rc}+C_{ic} \end{pmatrix} \quad (6)$$

$$\mathbf{C_9}=\begin{pmatrix} -C_{ia} & 0 \\ 0 & -C_{ib} \\ -C_{ic} & 0 \end{pmatrix} \quad (7)$$

$$\mathbf{C_{10}}=\begin{pmatrix} C_{da} & 0 \\ 0 & C_{db} \end{pmatrix} \quad (8)$$

$$\mathbf{C_2 = C_4 = C_7 = 0} \quad (9)$$

$\mathbf{C_1}$：主目盛部信号電極容量ならびに信号電極間容量
$\mathbf{C_3}$：主目盛部信号電極とロータ誘導電極間容量
$\mathbf{C_5}$：副目盛部信号電極容量ならびに信号電極間容量
$\mathbf{C_6}$：副目盛部信号電極とロータ誘導電極間容量
$\mathbf{C_8}$：ロータ誘導電極容量ならびに誘導電極間容量
$\mathbf{C_9}$：ステータ誘導電極とロータ誘導電極間容量
$\mathbf{C_{10}}$：ステータ誘導電極容量ならびに誘導電極間容量

$\mathbf{C_3}$, $\mathbf{C_6}$の要素$CaC\pm$, $CaS\pm$, $CbC\pm$, $CbS\pm$は回転角の関数となり，それぞれ次式に従うとする。

$$C_aC\pm = -(C_{a0}\pm C_{a1}\cos(k_c\,\theta)) \quad (10)$$

$$C_aS\pm = -(C_{a0}\pm C_{a1}\sin(k_c\,\theta)) \quad (11)$$

$$C_bC\pm = -(C_{b0}\pm C_{b1}\cos(k_f\,\theta)) \quad (12)$$

$$C_bS\pm = -(C_{b0}\pm C_{b1}\sin(k_f\,\theta)) \quad (13)$$

$k_c=\pi/180$　$k_f=\pi/4$

また，それ以外の行列要素は，回転角によらず，定数とおく。

13個の電極の電圧ベクトル$\mathbf{V}$および各端子の電荷ベクトル$\mathbf{Q}$を次のように定義する。

$$\mathbf{V} = {}^t[{}^t\mathbf{V_1}, {}^t\mathbf{V_2}, {}^t\mathbf{V_3}, {}^t\mathbf{V_4}] \quad (14)$$

$$\mathbf{V_1} = {}^t[V_1,V_2,V_3,V_4] \quad (15)$$

$$\mathbf{V_2} = {}^t[V_5,V_6,V_7,V_8] \quad (16)$$

$$\mathbf{V_3} = {}^t[V_9,V_{10},V_{11}] \quad (17)$$

$$\mathbf{V_4} = {}^t[V\sin\omega t,-V\sin\omega t] \quad (18)$$

$$\mathbf{Q} = {}^t[0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,q_{12},q_{13}] \quad (19)$$

ただし，V_1～V_4は主目盛部信号電圧を，V_5～V_8は副目盛部信号電圧を，V_9～V_{11}はローター部誘導電圧を表している。電極12, 13は，角周波数ωの交流信号を印加することとした。また，電極1～11までは，フローティングノードとし，電荷は0とする。

角度センサ全体の電荷，静電容量，電圧の関係は次式のようになる。

$$\mathbf{Q} = \mathbf{C_0}\cdot\mathbf{V} \quad (20)$$

式(20)に式(1)～式(19)までを代入して解くと次式の電圧解が得られる。

$$\begin{cases} V_1 - V_3 = K_{c1}V\cos(k_c\,\theta)\sin(\omega t) & (21) \\ V_2 - V_4 = K_{c1}V\sin(k_c\,\theta)\sin(\omega t) & (22) \\ V_5 - V_7 = K_{c2}V\cos(k_f\,\theta)\sin(\omega t) & (23) \\ V_6 - V_8 = K_{c2}V\sin(k_f\,\theta)\sin(\omega t) & (24) \end{cases}$$

$$K_{c1} = 2(C_{ia}(y_{11}-y_{12})-C_{ib}(y_{12}-y_{22})+C_{ic}(y_{13}-y_{23})) \cdot (C_{a1}\lambda_{2c}^{-1}) /(\det\mathbf{Y}) \quad (25)$$

$$K_{c2} = 2(C_{ia}(y_{11}-y_{12})-C_{ib}(y_{12}-y_{22})+C_{ic}(y_{13}-y_{23})) \cdot (C_{b1}\lambda_{2f}^{-1}) /(\det\mathbf{Y}) \quad (26)$$

$$\mathbf{Y} = -{}^t\mathbf{C_3}\cdot\mathbf{C_1}^{-1}\cdot\mathbf{C_3} - {}^t\mathbf{C_6}\cdot\mathbf{C_5}^{-1}\cdot\mathbf{C_6} + \mathbf{C_8} = \begin{pmatrix} \alpha^+ + C_{ra}+C_{ia} & \alpha^- - C_{ga} & 0 \\ \alpha^- - C_{ga} & \alpha^+ + \beta^+ + C_{rb}+C_{ib} & \beta^- - C_{gb} \\ 0 & \beta^- - C_{gb} & \beta^+ + C_{rc}+C_{ic} \end{pmatrix} \quad (27)$$

$$y_{11} = \{(\alpha^+ + \beta^+ + C_{rb}+C_{ib})(\beta^+ + C_{rc}+C_{ic}) - (\beta^- - C_{gb})^2\} \quad (28)$$

$$y_{12} = -(\alpha^- - C_{ga})(\beta^+ + C_{rc}+C_{ic}) \quad (29)$$

$$y_{13} = -(\alpha^- - C_{ga})(\beta^- - C_{gb}) \quad (30)$$

$$y_{22} = (\alpha^+ + C_{ra}+C_{ia})(\beta^+ + C_{rc}+C_{ic}) \quad (31)$$

$$y_{23} = -(\alpha^+ + C_{ra}+C_{ia})(\beta^- - C_{ga}) \quad (32)$$

$$y_{33} = (\alpha^+ + C_{ra}+C_{ia})(\alpha^+ + \beta^+ + C_{rb}+C_{ib}) - (\alpha^- - C_{ga})^2 \quad (33)$$

$$\lambda^{\pm}_{1c} = C_{stc}\pm 2C_{tac}+C_{tbc} \qquad \lambda_{2c} = C_{stc}-C_{tbc} \quad (34)$$

$$\lambda^{\pm}_{1f} = C_{stf}\pm 2C_{taf}+C_{tbf} \qquad \lambda_{2f} = C_{stf}-C_{tbf} \quad (35)$$

$$\alpha^{\pm} = 2C_{a0}^2(L^+_{1\alpha}+L^-_{1\alpha}) \pm C_{a1}^2L_{2\alpha} \quad (36)$$

$$\beta^{\pm} = 2C_{b0}^2(L^+_{1\beta}+L^-_{1\beta}) \pm C_{b1}^2L_{2\beta} \quad (37)$$

$$L^+_{1\alpha} = 1/\lambda^+_{1c} + 1/\lambda^-_{1c} \quad (38)$$

$$L^-_{1\alpha} = 1/\lambda^+_{1c} - 1/\lambda^-_{1c} \quad (39)$$

$$L_{2\alpha} = 2/\lambda_{2c} \quad (40)$$

$$L^+_{1\beta} = 1/\lambda^+_{1f} + 1/\lambda^-_{1f} \quad (41)$$

$$L^-_{1\beta} = 1/\lambda^+_{1f} - 1/\lambda^-_{1f} \quad (42)$$

$$L_{2\beta} = 2/\lambda_{2f} \quad (43)$$

２．５　信号処理

式(21)～式(24)で導かれた解は差動解の形式となっている。実際の角度計では，独立に出力される信号の電圧V_1～V_8を差動増幅器によって増幅する。差動増幅器の増幅率をK_0とすると、増幅された電圧から主目盛部の位相角θ_cと副目盛部の位相角θ_fは以下の通り算出される。

$$\theta_c = \arctan(K_0(V_2-V_4)/K_0(V_1-V_3)) \quad (44)$$

$$\theta_f = \arctan(K_0(V_6-V_8)/K_0(V_5-V_7)) \quad (45)$$

２．６　角度算出

2.2節で述べたとおり，主目盛部の角度θ_cは，現在位置の副目盛セグメント番号を識別するために用いる。副目盛部の1セグメントの周期が8°であるため，主目盛部の

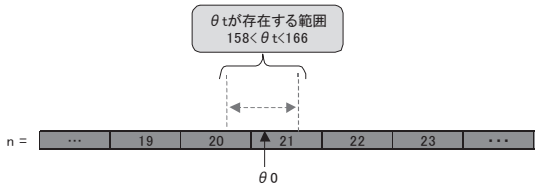
誤差は，セグメント周期の半分である±4°以下にする必要がある。この条件が満たされたとき，絶対角度θ_tは式(46)で表される。そのため，θ_tを求めるためには，nの値を知る必要がある。

$$\theta_t = n\times 8 + \theta_f \qquad (n\text{:セグメント番号}) \tag{46}$$

θ_cを8で除した商をn'とするとnは$n'\pm 1, n'$のいずれかの値をとる。一方で，θ_tは$\theta_c\pm 4°$以内に存在することとなるため，式(47)の条件を満たすmがnの値となる。

$$\theta_c - 4 < \theta_t' = m\times 8 + \theta_f < \theta_c + 4 \quad (m = n'\pm 1, n') \tag{47}$$

図4に［θ_c=162°　θ_f=3.5°　］の場合と［θ_c=162°　θ_f=7.0　］の場合を例示した。ここで示したように，主目盛部からの出力が同じ場合（θc=162°）でも副目盛の出力により，θtが属する副目盛部のセグメント番号が異なる場合があることがわかる。



	n=19	n=20	n=21
θ0=162=20×8+2 θ1=3.5の場合	θt'=19×8+3.5 =155.5	θt'=20×8+3.5 =163.5	θt'=21×8+3.5 =171.5
θ0=162=20×8+2 θ1=7.0の場合	θt'=19×8+7.0 =159.0	θt'=20×8+7.0 =167.0	θt'=21×8+7.0 =175.0

図４　絶対角度の算出方法

２．７　誤差解析

式(2)～式(9)の小行列$\mathbf{C_i}$(i=1～10)の各々に$\mathbf{\Delta C_i}$の容量誤差が発生した場合に，出力電圧ベクトルの変化$\mathbf{\Delta V}$は以下の式に従う。

$$\mathbf{Q+\Delta Q=(C_0+\Delta C_0)\cdot(V+\Delta V)} \tag{48}$$

（$\mathbf{\Delta C_0}$は$\mathbf{\Delta C_i}$を$\mathbf{C_i}$と同様に配列した行列）

ここで，$\mathbf{\Delta C_0\cdot\Delta V}$を微小量として無視すると，$\mathbf{\Delta V}$は以下の式で表すことができる。

$$\mathbf{\Delta V_1 = C_1^{-1}\,[-C_3\cdot\Delta V_3-\Delta C_1\cdot V_1-\Delta C_2\cdot V_2 - \Delta C_3\cdot V_3-\Delta C_4\cdot V_4]} \tag{49}$$

$$\mathbf{\Delta V_2 = C_5^{-1}\,[-C_6\cdot\Delta V_3-\Delta C_2\cdot V_1-\Delta C_5\cdot V_2 - \Delta C_6\cdot V_3-\Delta C_7\cdot V_4]} \tag{50}$$

$$\begin{aligned}\mathbf{\Delta V_3} &= \mathbf{Y[(C_3\cdot C_1^{-1}\cdot\Delta C_1 + {}^tC_6\cdot C_5^{-1}\cdot\Delta C_2-\Delta C_3)\cdot V_1}\\ &+ \mathbf{(C_3\cdot C_1^{-1}\cdot\Delta C_2 + {}^tC_6\cdot C_5^{-1}\cdot\Delta C_5-\Delta C_6)\cdot V_2}\\ &+ \mathbf{(C_3\cdot C_1^{-1}\cdot\Delta C_3 + {}^tC_6\cdot C_5^{-1}\cdot\Delta C_6-\Delta C_8)\cdot V_3}\\ &+ \mathbf{(C_3\cdot C_1^{-1}\cdot\Delta C_4 + {}^tC_6\cdot C_5^{-1}\cdot\Delta C_7-\Delta C_9)\cdot V_4\ ]}\end{aligned} \tag{51}$$

これらをまとめると，差動増幅後の出力は次式のように表される。

$$\left.\begin{aligned}\mathbf{V_{oc}} &= \mathbf{A_{c0}} + \sum_{k=1}\mathbf{A_{ck}\cdot P_c}(k\theta_c)\\ \mathbf{V_{of}} &= \mathbf{A_{f0}} + \sum_{k=1}\mathbf{A_{fk}\cdot P_f}(k\theta_f)\end{aligned}\right\} \tag{52}$$

なお，式中の係数の意味は以下のとおりである。

$\mathbf{V_{oc}} = {}^t(V_{ocx},\ V_{ocy})$　：主目盛部出力ベクトル

$\mathbf{V_{of}} = {}^t(V_{ofx},\ V_{ofy})$　：副目盛部出力ベクトル

$\mathbf{A_{c0}} = {}^t(V_{c0x},\ V_{c0y})$　：主目盛部原点ベクトル

$\mathbf{A_{f0}} = {}^t(V_{f0x},\ V_{f0y})$　：副目盛部原点ベクトル

$\mathbf{A_{ck}}$　：主目盛部k次ひずみ係数ベクトル

$\mathbf{A_{fk}}$　：副目盛部k次ひずみ係数ベクトル

$\mathbf{P_c}(k\theta_c) = {}^t(\cos(k\theta_c),\ \sin(k\theta_c))$

$\mathbf{P_f}(k\theta_f) = {}^t(\cos(k\theta_f),\ \sin(k\theta_f))$

式(49)～(51)から，容量誤差が存在する場合，主目盛，副目盛の出力は，相互に影響をおよぼし合うことがわかる。

３　結果及び考察

３．１　主目盛部設計

主目盛部の出力は，0°～360°で1周期となるように設計する必要がある。以下，設計の概要について述べる。図5に示す様に，半径rの円と式(53)に従う閉曲線にはさまれた領域の面積をS_1，閉曲線内部の面積をS_2とした場合，S_1ならびにS_2が内角90°（ϕ−45°～ϕ+45°）の扇形と重なり合う面積は式(54)，(55)に従う。

$$\rho = (a + b\cos(k_c\theta))^{1/2} \tag{53}$$

$$S_1 = (\pi/4)a + (b/\sqrt{2})\cos(k_c\phi) \tag{54}$$

$$S_2 = (\pi/4)(r^2-a) - (b/\sqrt{2})\cos(k_c\phi) \tag{55}$$

ここでϕは，式(53)の曲線と扇形の相対角度変位を表している。このことから，4つの扇形（f_1～f_4）を90°ずつずらして配置した場合，f_1～f_4とS1，S2が重なる領域の面積は以下の式に従う。

$$S_{1_f1} = (\pi/4)a + (b/\sqrt{2})\cos(k_c\phi) \tag{56}$$

$$S_{1_f2} = (\pi/4)a + (b/\sqrt{2})\sin(k_c\phi) \tag{57}$$

$$S_{1_f3} = (\pi/4)a - (b/\sqrt{2})\cos(k_c\phi) \tag{58}$$

$$S_{1_f4} = (\pi/4)a - (b/\sqrt{2})\sin(k_c\phi) \tag{59}$$

$$S_{2_f1} = (\pi/4)(r^2-a) - (b/\sqrt{2})\cos(k_c\phi) \tag{60}$$

$$S_{2_f2} = (\pi/4)(r^2-a) - (b/\sqrt{2})\sin(k_c\phi) \tag{61}$$

$$S_{2_f3} = (\pi/4)(r^2-a) + (b/\sqrt{2})\cos(k_c\phi) \tag{62}$$

$$S_{2_f4} = (\pi/4)(r^2-a) + (b/\sqrt{2})\sin(k_c\phi) \tag{63}$$

$$r = (2a)^{1/2} \tag{64}$$

主目盛部の信号電極の大きさは，ロータとステータ間のギャップより十分大きいため，静電容量は，電極の重なり面積に比例すると考えられる。そのため，主目盛部の静電容量を式(10)～(13)のとおり設計することができる。

なお，今回試作した角度センサは，中心に回転軸を通す

ためのφ5mm貫通孔がある。またS1,S2間のスリット幅が0.5mmであるため,これらのパラメータを考慮し,設計した。

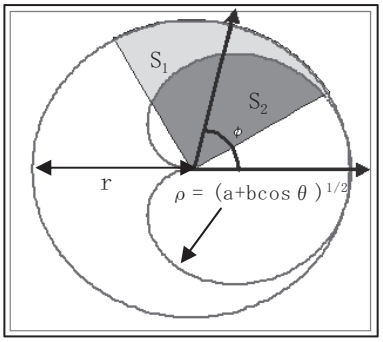


図５　主目盛部の設計

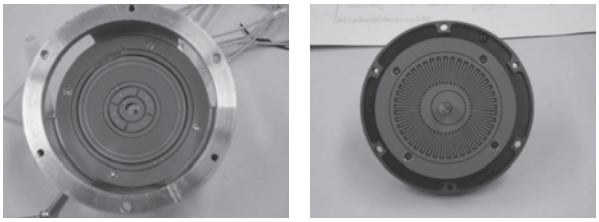
３．２　副目盛部設計

副目盛部は,4個の信号電極が1セグメントを形成する。高精度の角度センサを作るためには,1セグメントの占める角度を小さくする必要があるため,プリント基板上に微細なパターンを形成する必要がある。本研究では信号電極と裏面引き出し配線間のビア（貫通孔）のデザインルールの制約から,セグメント1周期を8°（信号電極ピッチを2°）とし,信号電極間のスペースを0.1mmとした。また,ロータ側の電極ピッチは,信号電極ピッチの2倍の4°とした。

３．３　角度計および治具の試作

図6のとおりセンサ基板を試作した。厚さ1.2mm,外径φ65mmのFRP基板上にロータとステータ電極を形成した。センサ部の大きさは,φ47mmであり,角度センサ裏面には,信号を取り出すための電極を設けた。また,差動アンプとセンサ間はシールドケーブルにより接続した。なお,シールドケーブルのシールドと信号電極,誘導電極の結合によるひずみが発生しないように,センサ基板の下にシールド用のグラウンド層を設けている。

角度測定実験のため,図7に示す治具を作製した。治具上部には,市販のデジタル角度計（丸井計器㈱製　MODEL DP-621）を,下部には試作したセンサを配置した。2つのセンサは同一の回転軸に結合しており,試作センサの回転を上部のデジタル角度計で測定した。



(a)ステータ　　(b)ロータ

図６　試作したセンサ

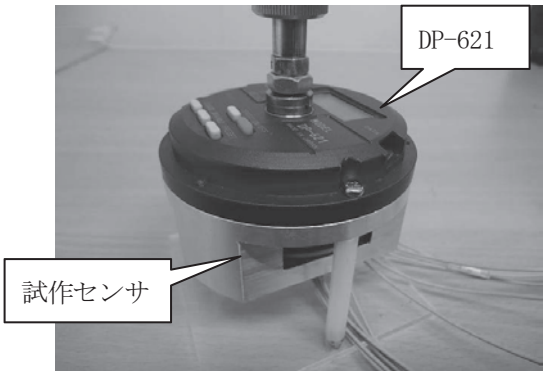


図７　実験用治具

３．４　回路試作

図8に示すシステムを試作した。システムは,①センサを駆動する信号発生ブロック　②角度センサ　③電圧増幅ブロック　④AD変換ブロック　⑤角度算出ブロック　⑥角度表示用PCから構成されている。

信号発生ブロックでは,誘導電極に印加する電圧を発生する。式(21)～(24)の結果から,センサへの入力信号は,正弦波以外に矩形波や三角波等の場合でも,出力振幅はcos θ,sin θ に比例することがわかる。このことから,本研究では,信号発生ブロックを簡素にするため,マイコンから5kHz矩形波を発生させ,センサの入力信号とした。

AD変換ブロックでは,センサから出力されるアナログ信号のサンプリングを行いデジタル信号に変換している。本システムではモーター制御用マイコンであるdspic30Fシリーズに搭載されている4ch同時サンプリング機能を活用し,入力信号をトリガとして一定時間後に4chのアナログ信号を同時にサンプリングした。また,ノイズを除去するため,400回サンプリングした合計を出力とした。

角度算出ブロックでは,式(52)に基づき,式(65),(66)に示す補正を行う。式(52)中の,行列$\mathbf{A_{c1}}$,$\mathbf{A_{c45}}$,$\mathbf{A_{f1}}$,$\mathbf{A_{f45}}$の係数を得るため,あらかじめ16ポイントの角度データを取得し,そのデータから補正値を算出した。

$$\mathbf{V_c'} = \mathbf{A_{c1}}^{-1}(\mathbf{V_c} - \mathbf{A_{c0}}) \quad (65)$$

$$\mathbf{V_f'} = \mathbf{A_{f45}}^{-1}(\mathbf{V_f} - \mathbf{A_{f0}}) \quad (66)$$

なお,式中の係数の意味は以下のとおりである。

$\mathbf{V_c} = {}^t(V_{cx}, V_{cy})$　：主目盛部の測定値

$\mathbf{V_f} = {}^t(V_{fx}, V_{fy})$　：副目盛部の測定値

$\mathbf{V'_c} = {}^t(V'_{cx}, V'_{cy})$　：主目盛部の補正後の値

$\mathbf{V'_f} = {}^t(V'_{fx}, V'_{fy})$　：副目盛部の補正後の値

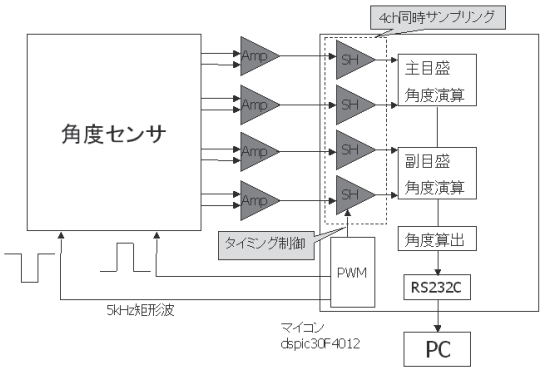


図８　システムブロック図

３．５　角度誤差測定

図9に主目盛部と副目盛部のAD変換後の出力を示す。主目盛部,副目盛部ともにほぼ円形であり,式(21)～(24)で導出された信号が得られていることがわかる。

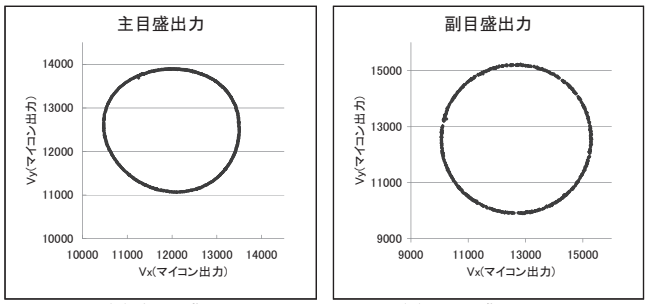
この出力に式(65),(66)の補正を行った結果を図10に示す。この結果から,試作したセンサの精度は,±0.04°程度であることがわかる。

また,角度誤差が0°～360°において正弦波状に変化していることから,副目盛部の角度誤差が,主目盛部の影響を受けている可能性があることがわかる。

そこで,副目盛部の出力に関して,式(52)における係数行列を算出すると,k=45以外に,k=44,46で比較的大きい成分を持つことがわかった。

このことから,副目盛部の出力には,$\cos(k_c\theta)$,$\sin(k_c\theta)$と$\cos(k_f\theta)$,$\sin(k_f\theta)$の積の成分が誤差に含まれていることがわかる。式(49)～(51)から,この誤差は$\mathbf{\Delta V_3}$に含まれる$\mathbf{\Delta C_3}$,$\mathbf{\Delta C_4}$が原因の可能性があることがわかった。

今回の設計では,ロータの誘導電極を主目盛部,副目盛部で共用しているため,主目盛部の信号電極と誘導電極間の容量誤差がロータ電位のずれを生じさせ,それが副目盛部の誤差の要因になったと考えられる。ただし,式(49)～(51)の誤差解析には,機構起因,電子回路・システム起因のものは考慮されていないため,センサの精度を高めていくためには,様々な観点から原因を追究していく必要がある。



(a)主目盛　　(b)副目盛

図９　角度計の出力

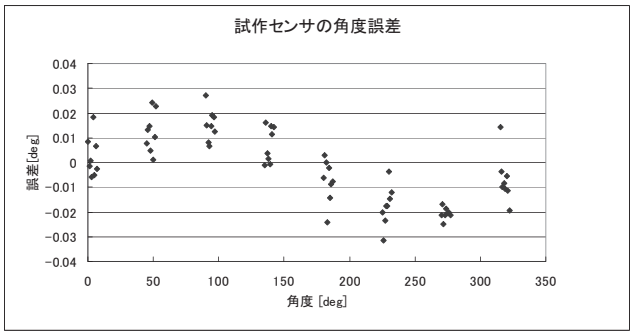


図１０　角度誤差

４　おわりに

静電容量式アブソリュート型角度計を試作し,動作確認を行った。その結果,試作したセンサは,±0.04°程度の誤差を持つことがわかった。

また,主目盛部の誤差がロータ電極を経由し,副目盛部に影響している可能性があることがわかった。

謝　辞

本研究を実施するにあたって，貴重なアドバイスをいただいた東京大学　先端メカトロニクス研究室　樋口　俊郎教授に深く感謝申し上げます。

参考文献

1）木村　文陽,権藤　雅彦,山本　晃生,樋口　俊郎,”静電フィルムエンコーダの開発”,第20回「電磁力関連のダイナミクス」シンポジウム,Vol.1,p277-2(2008)

共同研究

小型人工衛星“TeikyoSat-3”の開発（第２報）

上野　貴明*　　荒山　薫*　　長嶋　一晋*　　清水　暁*
久保田　弘敏**　　河村 政昭**　　木村　順一**
熊澤　弘之**　　笹尾　泰洋**

Development of a Small Satellite “TeikyoSat-3” (2nd Report)

Takaaki UENO, Kaoru ARAYAMA, Kazuyuki NAGASHIMA, Akira SHIMIZU,
Hirotoshi KUBOTA, Masaaki KAWAMURA, Junichi KIMURA, Hiroyuki KUMAZAWA and Yasuhiro SASAO

2013 年度打ち上げとなる H-IIA ロケットの相乗り小型衛星の一つとして，帝京大学の「微生物観察衛星 TeikyoSat-3」が選ばれた。相乗りにはさまざまな事前性能評価試験が必要となる。第 1 報で報告した STM（ストラクチュアルアンドサーマルモデル）に修正を加えた EM（エンジニアリングモデル）の構体，及び EM を経て製作した FM（フライトモデル）の構体に対して行った振動試験，アンテナ特性評価試験について報告する。
Key Words ： 振動試験，電波暗室，小型人工衛星

１　はじめに

帝京大学（宇都宮キャンパス）の工学クラブ「宇宙システム研究会」が製作する「微生物観察衛星 TeikyoSat-3」は，理工学部バイオサイエンス学科との協力によりキイロタマホコリカビという細胞性粘菌と観察装置を載せ，微小重力，高放射線量環境下における挙動の観察をミッションとしており，栃木県初の小型人工衛星として 2013（平成 25）年度打ち上げ予定の H-IIA ロケットに相乗りする。工学系ミッションが多い小型人工衛星であるが，理学系ミッションを行うことで低コスト，短期，かつ無人で生物実験が可能となり，将来的には人間が滞在不可能な高放射線量の環境下における実験も実現できる。

第 1 報 1)の試験結果より構体設計を修正し，新たに EM が製作された。EM に対する振動試験，アンテナ特性評価試験，評価・検討をとおして小型人工衛星の打ち上げ用モデルとなる FM を新たに製作する。また，製作した FM に対しても振動試験，アンテナ特性評価試験を実施し，打ち上げに向けて完成を目指す。

２　研究の方法

本研究は，小型人工衛星の事前性能評価として必要な試験・計測を目的とし，当センター保有設備で対応可能な振動試験，アンテナ特性評価試験を行う。本試験は構体設計を修正したEM，及びEMへの試験結果をフィードバックさせ新たに製作したFMに対して実施する。

＊　栃木県産業技術センター　機械電子技術部
＊＊ 帝京大学　理工学部

２．１　EMに対する振動試験

振動試験では衛星構体の X, Y, Z 方向（図 1）に対し，ランダム振動試験，正弦波振動試験，準静的加速度試験及びモーダルサーベイ試験の各試験を表 1 の順序で行った。準静的加速度試験及びモーダルサーベイ試験の条件は第 1 報と同様である。

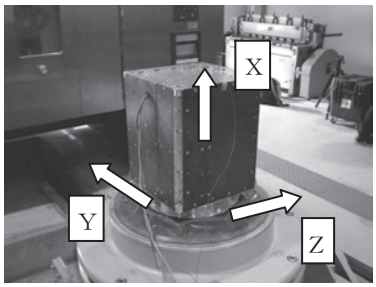


図 1　衛星構体における方向の定義

表 1　EM における振動試験の順序

試験番号	試験名
①	モーダルサーベイ試験
②	ランダム振動試験（AT）
③	モーダルサーベイ試験
④	正弦波振動試験（AT）
⑤	モーダルサーベイ試験
⑥	ランダム振動試験（QT）
⑦	モーダルサーベイ試験
⑧	正弦波振動試験（QT）
⑨	モーダルサーベイ試験
⑩	準静的加速度試験
⑪	モーダルサーベイ試験

⑥の QT（Qualification Test）は，第 1 報のランダム振動試験と同様の条件であるが，⑧の QT では第 1 報の正弦波振動試験（ノッチングなし）から試験時間が修正されている。

②，④の AT（Acceptance Test）は新たに加えられた項目であり，それぞれ⑥，⑧を基に加速度レベル及び加振時間を下げている。

構体 X 方向及び Y 方向の加振試験における取り付け状態と，計測用に取り付けた加速度ピックアップの場所を図 2，3，4 に示す。構体 Z 方向は Y 方向の取り付け状態から 90° 回転させて取り付けた。

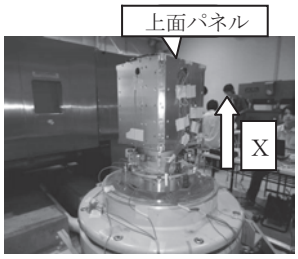


図 2　X 方向 EM 構体取り付け

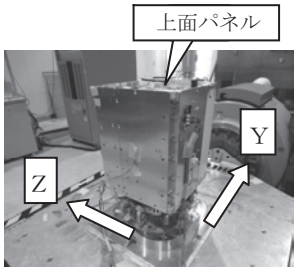


図 3 Y 方向 EM 構体取り付け

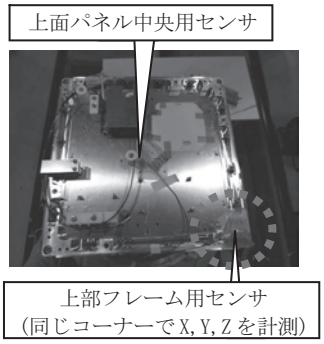


図 4 EM 構体上面パネル

図 5 は構体内部の様子である。モジュール容器と電子部品搭載パネル及び支柱から構成されており，容器上部と支柱上部の 2 箇所に 3 軸加速度ピックアップを取り付けた。

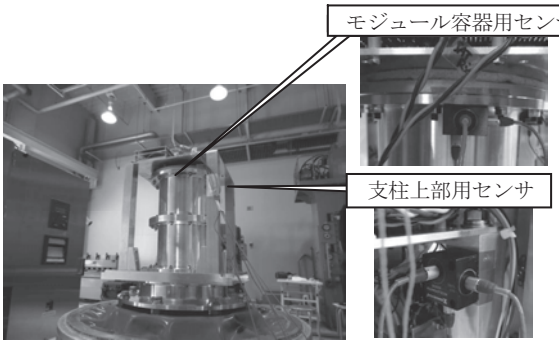


図 5　構体内部（3 軸加速度ピックアップ取り付け）

２．１．１　ランダム振動試験

EM 構体の X，Y，Z 方向に与える AT レベルランダム振動の PSD 条件を表 2 に，QT レベルの PSD 条件を表 3 に示す。AT の加速度実効値は QT に比べて 30%減少，加振時間は 50%減少となる。

表 2　ランダム振動試験の PSD 条件（AT）

周波数(Hz)	レベル($(m/s^2)^2$/Hz)	傾き(dB/oct)
20～200	—	+3
200	3.077452	—
200～2000	—	0
2000	3.077452	—

※加速度実効値：76.459$(m/s^2)_{rms}$，加振時間：60(sec)

表 3　ランダム振動試験の PSD 条件（QT）

周波数(Hz)	レベル($(m/s^2)^2$/Hz)	傾き(dB/oct)
20～200	—	+3
200	6.154905	—
200～2000	—	0
2000	6.154905	—

※加速度実効値：108.130 $(m/s^2)_{rms}$，加振時間：120（sec）

２．１．２　正弦波振動試験

EM 構体に与える AT レベル正弦波の加振条件を表 4 に，QT レベルの加振条件を表 5 に示す。

AT の加速度は QT に比べて 20%減少，加振時間は 50%減少となる。

表 4　正弦波振動試験の加振条件(AT)

加振方向	周波数 (Hz)	加速度 (m/s^2)	掃引時間 (oct/min)	加振時間 (sec)※
X 方向	5～100	24.52	4	130
Y，Z 方向	5～100	19.62	4	130

※掃引 1 往復

表 5　正弦波振動試験の加振条件(QT)

加振方向	周波数 (Hz)	変位 (mm_{p-p})	加速度 (m/s^2)	掃引時間 (oct/min)	加振時間 (sec)※
X 方向	5～6.3	39.16	—	2	259
	6.3～100	—	30.65		
Y，Z 方向	5～100	—	24.52	2	259

※掃引 1 往復

２．２　FMに対する振動試験

打ち上げ用の FM 構体は，振動試験による疲労の蓄積を極力軽減する必要がある。また FM 構体は，EM 構体の設計をフィードバックしているため，十分な耐久性を有していると判断され，AT レベルのランダム振動試験で評価する。

FM構体のX，Y，Z方向に対し，表6の順序でモーダルサーベイ試験及びATレベルのランダム振動試験を行った。試験条件は2．1と同様である。

構体X方向及びY方向の加振試験における取り付け状態と，計測用に取り付けた加速度ピックアップの場所を図6，7，8に示す。

表６　FMにおける振動試験の順序

試験番号	試験名
①	モーダルサーベイ試験
②	ランダム振動試験（AT）
③	モーダルサーベイ試験

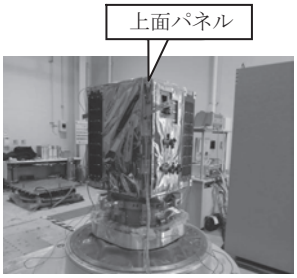


図６　X方向FM構体取り付け

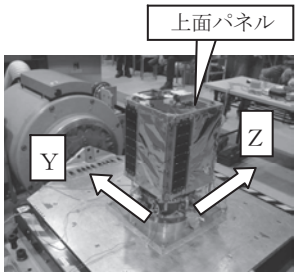


図７ Y方向FM構体取り付け

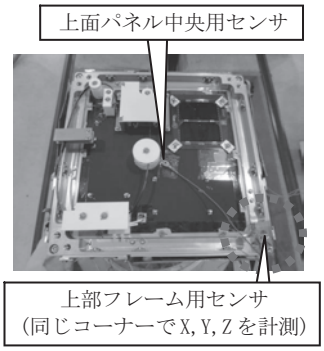


図８ FM構体上面パネル

２．３　アンテナ特性評価試験

通信系のミッションとして，衛星内の温度，電圧などのデータ（ハウス・キーピングデータ）と粘菌の画像データを地上局に転送することにある。地上局から高度約400kmにある衛星局と確実に通信を行うために，小型人工衛星の通信用アンテナとして実績のあるモノポールアンテナ（受信用）とダイポールアンテナ（送信用）を用いることとした。周波数は，アマチュアバンドの144MHz帯と430MHzを使用する。

２．３．１　SWR測定

前年度，SWR値を良くするためエレメントの長さを調整した結果，モノポールアンテナが 1.6，ダイポールアンテナが1.8という結果であった。送受信効率を考え，目標値は1.5以下とした。

アンテナの取り付けは，図9に示すように，供試体の上面に配置した。アンテナエレメントはコンベックスメジャーからリボン綱に変更し，エレメントを切断し長さを調整する。SWR値が改善しない場合は，整合回路を付加する必要がある。SWR測定には，アンテナ・アナライザAA-600(Rig Expert製）を使用した。

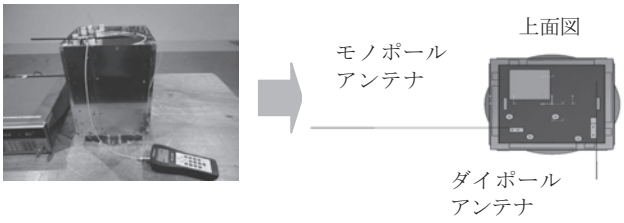


図9　SWRの測定

２．３．２　アンテナ指向性評価試験

アンテナ指向性評価は，当センターの大型電波暗室を用いた。図10に示すように，供試体側(TeikyoSat-3)を送信系，受信アンテナ側を受信系とした。受信アンテナは，供試体のアンテナの高さに合わせて1.27mとし10mの距離に設置した。床面の反射をなくすため，供試体と受信アンテナ間に電波吸収体を置いた。

供試体に設置したアンテナへ外部の標準信号発生器から0dBmの信号を入力し1回転させ，受信アンテナで電界強度を測定した。

供試体の向きの違いを比較するため，図11に示すように，供試体の向きを３軸の面を地面と対面させた状態を「供試体の角度0°」とする。

受信アンテナには，ダイポールアンテナ UHAP（SCHWARZBECK製），標準発信器は8657A（Agilent Technologies製）を用いた。

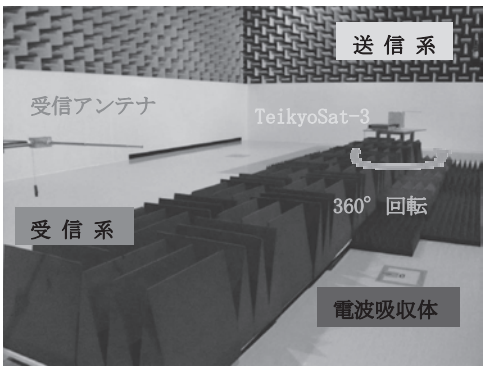


図10　アンテナ指向性評価試験状況


図11 供試体の配置(左図:X軸，中央図:Y軸，右図:Z軸)

3　結果及び考察

3．1　EMに対する振動試験結果

EM構体に対し，ランダム振動試験(AT及びQT)，正弦波振動試験(AT及びQT)，準静的加速度試験及びモーダルサーベイ試験の各試験を表1の順序で行った結果を検討した。

X方向で100Hz以下，Y，Z方向で50Hz以下に共振がないこと，及びEM構体にネジの緩みや電装系の不具合など破損がないことが目標となる。

正弦波振動試験(AT及びQT)，準静的加速度試験の終了後，EM構体に対する破損は見られなかった。

3．1．1　ランダム振動試験

EM構体のX，Y，Z方向に対し，AT及びQTレベルのランダム振動試験を実施した。加速度ピックアップを取り付けた各測定箇所において，最も低い共振周波数を表7，表8に示す。

表7　ランダム振動試験(AT)の共振周波数(単位:Hz)

加振方向	上部フレーム	上面パネル中央	支柱上部	モジュール容器
X方向	288.28	136.72	281.25	346.88
Y方向	81.25	81.25	81.25	81.25
Z方向	81.25	81.25	81.25	81.25

表8　ランダム振動試験(QT)の共振周波数(単位:Hz)

加振方向	上部フレーム	上面パネル中央	支柱上部	モジュール容器
X方向	288.28	132.03	288.28	353.91
Y方向	74.22	74.22	74.22	74.22
Z方向	77.34	77.34	77.34	77.34

本試験のAT及びQTレベルにおいて，EM構体に対する破損は見られなかった。また表7，表8より，X方向で100Hz以下，Y，Z方向で50Hz以下に共振周波数がないことから目標の条件を満たしている。

3．1．2　モーダルサーベイ試験

本試験は全試験項目の中で最も小さい加振レベルであり，各試験の前後に行うことで，構体の共振周波数に変動が無いかを確認する試験である。

モーダルサーベイ試験X，Y，Z方向の結果より，各方向の最初に行った試験結果と最後に行った試験結果を比較した。

加速度ピックアップを取り付けた各測定箇所において，最も低い共振周波数を表9，表10，表11に示す。

表9　モーダルサーベイ試験(X方向)の共振周波数(単位:Hz)

試験順番	上部フレーム	上面パネル中央	支柱上部	モジュール容器
開始時	283.59	123.43	282.03	364.06
終了時	284.37	117.97	284.37	353.13

表10　モーダルサーベイ試験(Y方向)の共振周波数(単位:Hz)

試験順番	上部フレーム	上面パネル中央	支柱上部	モジュール容器
開始時	79.69	79.69	79.69	79.69
終了時	73.44	73.44	73.44	73.44

表11　モーダルサーベイ試験(Z方向)の共振周波数(単位:Hz)

試験順番	上部フレーム	上面パネル中央	支柱上部	モジュール容器
開始時	77.34	77.34	77.34	77.34
終了時	82.81	82.81	82.81	82.81

振動試験開始時及び試験終了時のモーダルサーベイ試験結果より，共振周波数の最大変動幅は，X方向10.93Hz，Y方向6.25Hz，Z方向5.47Hzであった。

EM構体の各方向に対し表1の試験項目を実施した結果，X方向100Hz以下，Y，Z方向50Hz以下に共振がないこと，及び試験後に構体に対する破損が見られなかったことから，目標の条件を満たしている。よって本EM構体のデータをフィードバックし，FM構体を製作した。

3．2　FMに対する振動試験結果

FM構体に対し，表6の順序で試験を実施した結果について検討した。

EM構体同様，X方向で100Hz以下，Y，Z方向で50Hz以下に共振周波数がないこと，及びFM構体にネジの緩みや電装系の不具合など破損がないことが目標となる。

3．2．1　ランダム振動試験

FM構体のX，Y，Z方向に対し，ATレベルのランダム振動試験を実施した。加速度ピックアップを取り付けた各測定箇所において，最も低い共振周波数を表12に示す。

表12　ランダム振動試験(AT)の共振周波数(単位:Hz)

加振方向	上部フレーム	上面パネル中央
X方向	303.13	178.13
Y方向	75.78	75.78
Z方向	76.56	76.56

本試験において，FM構体に対する破損は見られなかった。また，X方向で100Hz以下，Y，Z方向で50Hz以下に共振周波数がないことから，目標の条件を満たしている。

３．２．２　モーダルサーベイ試験

モーダルサーベイ試験 X，Y，Z 方向の結果より，各方向のランダム振動試験（AT）前後における試験結果を比較した。

加速度ピックアップを取り付けた各測定箇所において，最も低い共振周波数を表 13，表 14，表 15 に示す。

表13　モーダルサーベイ試験(X方向)の共振周波数(単位:Hz)

試験順番	上部フレーム	上面パネル中央
開始時	311.72	183.59
終了時	301.56	176.56

表14　モーダルサーベイ試験(Y方向)の共振周波数(単位:Hz)

試験順番	上部フレーム	上面パネル中央
開始時	78.91	78.91
終了時	77.34	77.34

表15　モーダルサーベイ試験(Z方向)の共振周波数(単位:Hz)

試験順番	上部フレーム	上面パネル中央
開始時	80.47	80.47
終了時	78.12	78.12

ランダム振動試験（AT）開始時及び試験終了時のモーダルサーベイ試験結果より，共振周波数の最大変動幅は，X 方向 10.16Hz，Y 方向 1.57Hz，Z 方向 2.34Hz であった。

FM構体の各方向に対し表6の試験項目を実施した結果，X方向100Hz以下，Y，Z方向50Hz以下に共振周波数がないこと，及び試験後に構体に対する破損が見られなかったことから，目標の条件を満たしている。

３．３　アンテナ特性評価試験結果

３．３．１　SWR測定結果

EMのモノポールアンテナは，SWR=1.3であった。ダイポールアンテナは構体等の影響により，エレメントの長さ調整のみではSWR=2.8であった。

そこで，当センターより整合回路として，スタブ・マッチング処理を提案した。図12に示すように，給電点に並列にスタブをつけて，共振周波数とインピーダンスを合わせたところ，SWR=1.18まで改善することができた。

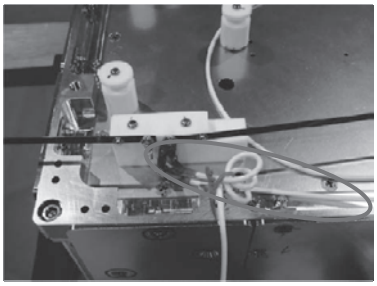


図 12　構体上面拡大図スタブ・マッチング処理

FMのアンテナエレメント長の調整を行い，同様に試験を行った結果を表16に示す。ダイポールアンテナはスタブ・マッチング処理を行っている。

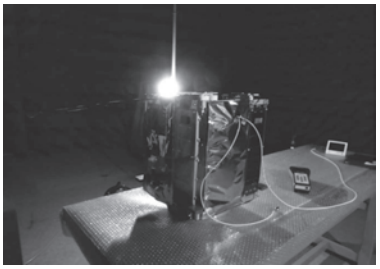


図 13　FM の SWR 測定（帝京大学電波暗室）

表 16　EM，FM の SWR 測定結果

	調整項目	EM モデル	FM モデル
モノポールアンテナ	SWR 値	1.3	1.08
	エレメント長(mm)	520	548
ダイポールアンテナ	SWR 値	1.18	1.16
	エレメント長(mm)	340	340.2
	スタブ長(mm)	約 700	約 75

３．３．２　アンテナ指向性評価試験

次に，供試体の向きや受信アンテナの偏波面を変えて，モノポールアンテナの指向性を測定した結果は，図14のとおりである。また，最大・最小電界強度は表17に示すとおりである。

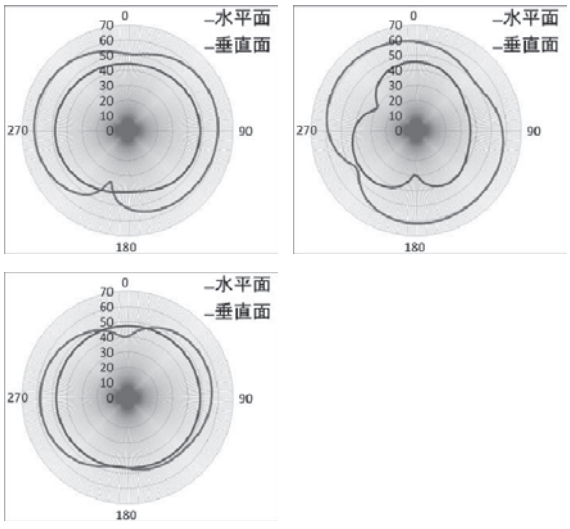


図14　モノポールアンテナの指向性
（上左図：X軸，上右図：Y軸，下左図：Z軸）

表17　モノポールアンテナの最大・最小電界強度

供試体向き	受信ｱﾝﾃﾅ偏波面	最大電界強度(dBuV)	角度(deg)	最小電界強度(dBuV)	角度(deg)
X軸	水平	62.00	281	35.76	198
	垂直	48.15	94	40.86	175
Y軸	水平	61.89	309	40.90	237
	垂直	45.48	357	29.29	182
Z軸	水平	57.97	264	40.08	358
	垂直	48.22	117	46.48	186

ダイポールアンテナについても，モノポールアンテナと同様に試験を行った結果を図15，表18に示す。モノポールアンテナと比べると電界強度が回転角度で大きく変動することがわかる。エレメントの一方が，構体上面にあることによる影響と考えられる。

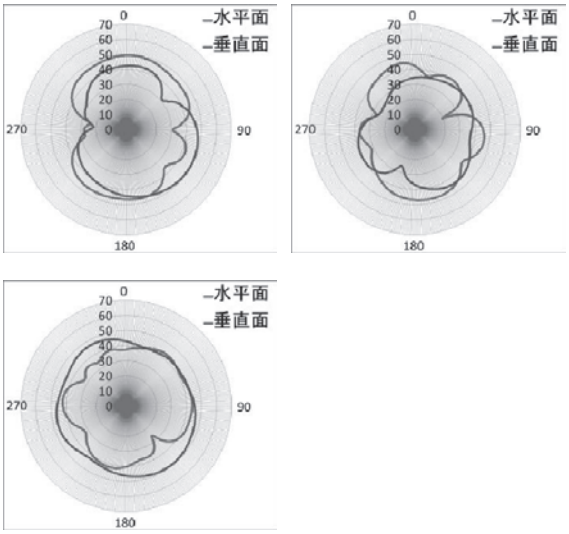


図15　ダイポールアンテナの指向性
（上左図：X軸，上右図：Y軸，下左図：Z軸）

表18　ダイポールアンテナの最大・最小電界強度

供試体向き	受信ｱﾝﾃﾅ偏波面	最大電界強度(dBuV)	角度(deg)	最小電界強度(dBuV)	角度(deg)
X軸	水平	49.44	4	24.66	280
	垂直	49.29	122	21.64	274
Y軸	水平	47.43	166	19.45	68
	垂直	44.40	141	25.02	299
Z軸	水平	44.03	88	26.18	139
	垂直	49.33	141	40.35	18

4　おわりに

小型人工衛星“TeikyoSat-3”のEM及びFMに対し振動試験，アンテナ特性評価試験を行った結果について以下にまとめる。

- EM及びFM構体のX，Y，Z方向に対し各振動試験項目を行い評価した結果，X方向で100Hz以下，Y，Z方向で50Hz以下に共振周波数がなく，構体への破損がないことが確認されたことから目標の条件を満たした。
- 送信及び受信アンテナのエレメント調整及びマッチングを行った結果，SWRを1.5以下に改善することができた。また，アンテナの指向性試験を行い評価した。

本試験で評価した“TeikyoSat-3”のFMは，相乗り小型衛星としてH-ⅡAロケットに搭載された。

2014年2月28日午前3時37分，H-ⅡAロケットの打ち上げが成功し，打ち上げ計画どおり“TeikyoSat-3”の分離が確認された。

宇宙に飛び立った“TeikyoSat-3”からはコールサインが発信されており，帝京大学理工学部に設置した地上局でコールサインを受信している。

参考文献

1）平成24年度栃木県産業技術センター研究報告書：22-27（2013）
2）日本規格協会：環境試験方法-電気・電子-第3-8部　振動試験方法の選択の指針　JIS C 60068-3-8（2006）

共同研究

単結晶ダイヤモンド微粒子焼結材の開発（第２報）

井田　恵司*　　山ノ井　翼*　　山室　勝司**　　山中　博**森野　志津香**
粂川　勝美**　　大崎　雅則**　　惣福　靖之**　　藤野　聡**

Preparation of Diamond Fine Particles as Sintering Materials (2nd Report)

Keiji IDA, Tsubasa YAMANOI, Katsuji YAMAMURO, Hiroshi YAMANAKA,
Shizuka MORINO, Katsumi KUMEKAWA, Masanori OOSAKI,
Yasuyuki SOUFUKU and Satoshi FUJINO

焼結に適した１ミクロンレベルの単結晶微細ダイヤモンドを開発した。微細なダイヤモンドと焼結助剤である金属コバルトを均一混合するため，ダイヤモンド表面への金属コバルト担持を試みた。表面処理方法として，新規な手法によるダイヤモンド表面へのコバルト化合物の被覆と，それに続く還元処理を行った。得られたダイヤモンド粒子を所定の条件で焼結したところ，割れ等を発生することなく，ダイヤモンド焼結体を得ることができた。

Key Words：**ダイヤモンド，コバルトナノ粒子，均一沈殿法，表面処理，焼結体**

１　はじめに

ダイヤモンドはその優れた性質（物質最高硬度，高熱伝導性）から，工具や研磨剤，熱特性改善剤等，様々な分野に用いられている。特に近年，自動車産業をはじめとする製造業では，トータルコスト削減や性能向上の要求が高まっており，これを実現するためには，加工の高能率化・高精度化が不可欠である。この課題の解決方法の一つとして，耐摩耗性，耐欠損性，高精度加工を可能とする微細ダイヤモンドからなる焼結体工具の利用が考えられる。[1)]

しかしながら現在，焼結体原料として使用可能なダイヤモンド微粉のサイズには限りがある。これは，微細なダイヤモンド粉は凝集力が強く，焼結助剤である金属との均一混合が困難であり，焼結することができないためである。

したがって，微細ダイヤモンドの焼結体工具に対する業界の要望に対応するためには，焼結体原料となるダイヤモンド粒子の微細化のみならず焼結助剤となる金属コバルトとの均一混合法等の技術開発が急務となっている。

そこで本研究では，微細なダイヤモンドからなる焼結体工具用素材を開発するため，ダイヤモンド微粉表面のコバルト被覆方法及び当該微粉の焼結方法について検討を行った。

２　研究の方法

２．１　試料

静的超高圧法(5GPa，1300℃)により合成した単結晶質ダイヤモンド(公称粒度２-６μm：トーメイダイヤ製 IRM 級単結晶質ダイヤモンド粉)を出発原料とし，既報[2)]の独自技術により粉砕，洗浄，親水化処理，分級処理を行い，得られた平均粒径１μm のダイヤモンド粒子（IRMO-2）を原料とした。

２．２　評価

表面処理したダイヤモンドは，電界放射型走査型電子顕微鏡（以下，FE-SEM）（日本電子　JSM-7400F）及び透過型電子顕微鏡（以下，TEM）（日本電子　JEM-2010）にて，形態観察を行った。さらに，還元後コバルト量は，表面処理したダイヤモンドを酸分解し，誘導結合プラズマ発光分析装置（島津製作所 ICPS-8000）にて定量した。この数値を反応前のコバルト塩中のコバルト質量で除したものを定着率とした。

２．３　焼結試験

焼結試験は，トーメイダイヤ㈱で保有する設備にて同社で定める条件にて実施した。

３　結果及び考察

３．１　コバルト沈殿物担持手法の検討（反応時間の検討）

既報[3)4)5)]のとおりダイヤモンド表面に微細なコバルト沈殿物を均一に担持させるため，新規な手法によりコバルト沈殿物を析出させることに成功している。

今年度は，当該手法における反応時間を変化させることにより，コバルトの担持量及びコバルトの凝集がどの程度変化するかについて検討を行った。

反応時間を変化させて得られたコバルト沈殿物担持ダイヤモンドを還元し，金属コバルト担持ダイヤモンド（以下，還元後ダイヤモンド）を得た。

反応時間は，反応条件Ａ（反応時間を既報の 1/3 に設定），

＊　栃木県産業技術センター　材料技術部
＊＊ トーメイダイヤ㈱

反応条件B（反応時間を既報の1/2に設定），反応条件C（反応時間を既報の2/3に設定），反応条件D（既報の反応時間）の四種類について検討した。

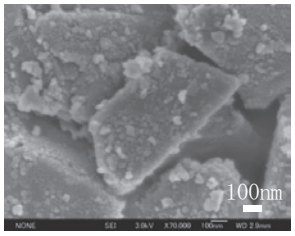
各反応条件における，コバルト担持量及び定着率を表１に示す。

表１　短時間反応における還元後ダイヤモンドのコバルト担持量

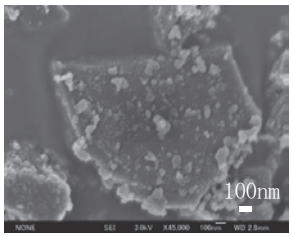
反応条件	Co仕込量 (mass%)	還元後Co量 (mass%)	定着率 (%)
A	8.2	5.56	67.8
B	10.5	6.80	64.8
C	10.1	7.73	76.5
D	10.3	8.83	85.7

表１から，反応時間をコントロールすることで，コバルトの担持量をある程度制御することが可能であることが推察できる。

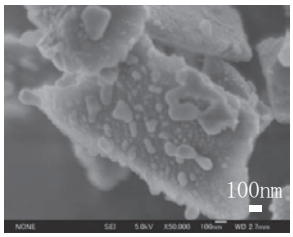
次に，各反応時間で得られた還元後ダイヤモンドの FE-SEM 画像を図１に示す。



(a) 反応条件B



(b) 反応条件C



(c) 反応条件D

図１　種々反応条件における還元後ダイヤモンドの FE-SEM 画像

図１を見ると，(a) 反応条件B及び (b) 反応条件Cと比べて，(c) 反応条件Dのダイヤモンド表面に担持されているコバルトのサイズが大きくなっている様子を確認できる。これは，反応時間が長くなることで，ダイヤモンド表面に担持されたコバルト沈殿物の上に，新たなコバルト沈殿物が担持された結果である。この状態で還元を行った結果，金属コバルト粒子の凝集を引き起こし，金属コバルトのサイズが大きくなったと推測できる。

以上のことから，担持量の制御及び担持した金属コバルトの凝集対策には，反応時間の短縮化が効果的であることが明らかになった。

３．２　コバルト被覆ダイヤモンド微粉の焼結

図２に既報[5]で得られた還元後ダイヤモンドを所定の条件で焼結した焼結品の画像を示す。

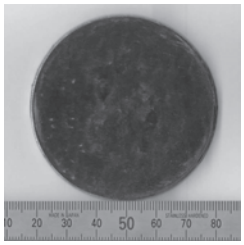


図２　ミクロンダイヤ焼結品

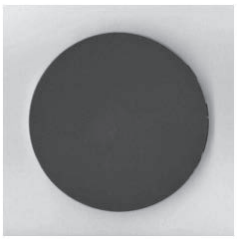


図３　評価用試料

焼結時に割れ等のトラブルは発生することなく，ミクロンダイヤモンド焼結品を得ることができた。

本焼結品を放電加工及び鏡面仕上げを行い，評価用試料とした。評価用試料の画像を図３に示す。

次に，この評価用試料の FE-SEM 画像を図４に示す。

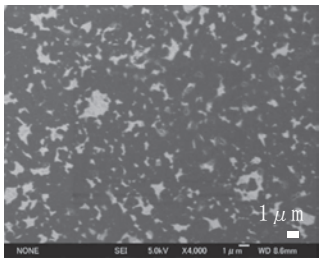


図４　評価用試料の FE-SEM 画像

図４から，評価用試料表面は，白色部分と黒色部分から構成されており，一部白色部分が集まっているところも観察することができることがわかる。

この色の違いを調査するため，SEM-EDS（エネルギー分散型蛍光X線分析装置（日本電子㈱ EX-23000BU））による分析を行った。その結果，SEM 画像で白く見える部分は，コバルトであることが明らかになった。

SEM 及び SEM-EDS の結果から，今回の評価用試料には，緻密に焼結が進んでいることを確認できる部分とともに，コバルトが集まっている部分が共存していることがわかった。

このコバルトの凝集に関しては，焼結体の強度低下や品質の不均一性をもたらすことが容易に予測できる。

そこで，均一に焼結を進めるためには，担持するコバルト量を低減することが有効であると考えられる。

３．３　スケールアップ試験

３．２の結果から，コバルト量を低減したコバルト被覆ダイヤモンド微粉を焼結することで，均一なダイヤモンド焼結体を得ることができると考えられる。そこで，担持するコバルト量を低減したダイヤモンド微粉を得るためのスケールアップ手法を検討した。

今年度もダイヤモンドやコバルト塩の仕込み量は５倍，溶媒

は４倍量としたスケールまでの検討を行った。

前報までの検討の結果[6]，５倍スケールの場合，数時間の反応条件では十分に反応が進行しないことがわかっているため，100℃，15 時間の反応とした。

その結果，還元後ダイヤモンドを得ることができたが，コバルトが凝集しやすいことがわかった。

先述のとおり，コバルトの凝集は焼結品質の低下を引き起こす可能性があることから，３．１の結果に基づき，反応条件Ｃを最適反応条件と定めた。

当該条件の場合，２倍スケールまでは，担持量等に影響を及ぼさないことを確認したので，２倍にまでスケールアップした。

図５に本手法により得られた還元後ダイヤモンドのFE-SEM及びTEM 画像を示す。

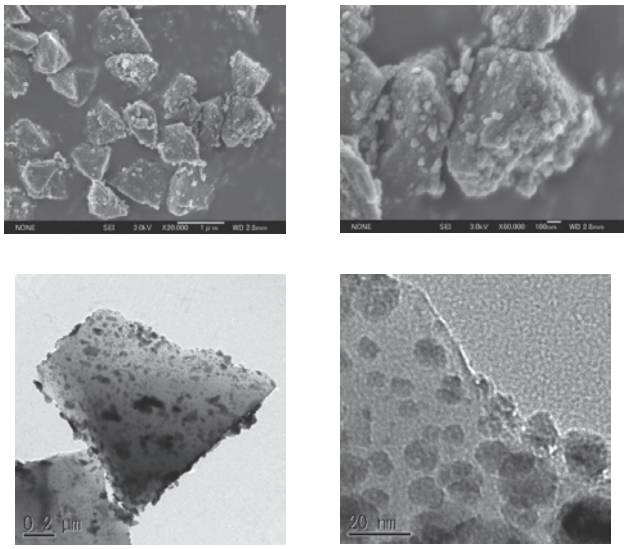


図５　コバルト担持量を低減した還元後ダイヤモンドの FE-SEM 画像

図５から，ダイヤモンド表面に５～10㎚程度の微細なコバルト粒子が担持されていることがわかった。今回の還元後ダイヤモンドのコバルト量を測定すると，３．２で報告した焼結試験に使用したコバルト被覆ダイヤモンドにおけるコバルト担持量の約 85%に低減することができた。

現在，当該試料について共同研究者であるトーメイダイヤ㈱において所定の条件で焼結試験を実施中である。

４　おわりに

ダイヤモンド焼結体の原材料とするため，ミクロンレベルの単結晶微細ダイヤモンドの表面処理技術を開発した。具体的には，単結晶ダイヤモンド粒子表面へのコバルト担持を試み，担持したコバルトの状態やダイヤモンド表面構造について評価した。

その結果，平均粒径１㎛のダイヤモンド粒子表面に，新規な手法によりコバルト沈殿物を担持させた後，還元処理を行うことにより，金属コバルト粒子を分散担持させることができた。

当該ダイヤモンドの焼結試験を行った結果，焼結時に割れ等が発生することなく，ダイヤモンド焼結体を得ることができた。

本研究におけるコバルトを分散担持したダイヤモンド粒子は，ダイヤモンド焼結体原料として利用することができる。

本研究は，とちぎコンソーシアム事業（平成 18 年度～19 年度）「単結晶ナノサイズダイヤモンド超微粉の創製及び分散・分級技術の開発」にかかるフォローアップとした共同研究である。

謝　辞

本研究を実施するにあたり多大なるご指導とご助言をいただきました東京工業大学大学院総合理工学研究科 吉本 護教授に深く感謝いたします。

参考文献

1)原田高志, 角谷均：セラミックス, 43, 664（2008）
2)細見暁，山中博：高圧力の科学と技術, 13, 1, 31-35(2003)
3)井田恵司, 山ノ井翼, 松本泰治, 山室勝司, 山中博ら：栃木県産業技術センター研究報告(2012)：未発表
4)松本泰治ほか, 特開 2013-10991
5)井田恵司, 山ノ井翼, 松本泰治, 山室勝司, 山中博ら：栃木県産業技術センター研究報告(2013)：未発表

共同研究

県産大麦の特性を活かした小麦代替技術の開発

筒井　達也*　　渡邊　恒夫*　　上武　裕**　　野中　英夫**

Development of Wheat Alternative Technologies that Take Advantage of the Characteristics of the Tochigi Barley

Tatsuya TSUTSUI, Tsuneo WATANABE, Yutaka UETAKE and Hideo NONAKA

栃木県が全国一の生産量を誇る二条大麦は従来ビールや焼酎など醸造用途が主であったが，近年大麦の健康効果が科学的に実証され食用化が進められている。その一方で，大麦粉は製パン時に生地が膨らまない，製麺時に繋がらないといった課題があり，小麦粉とは加工適性が異なることが知られている。そこで本研究では，大麦粉の加工適性を改善するため，石臼粉砕，気流式粉砕，非晶化粉砕の３種類の製粉方法を用いて粉の粒度や生地粘度の検討を行った。その結果，非晶化粉砕を行うことで粉の粒度が細かく，さらに生地粘度が高まり従来の粉とは異なる性質を持つことが分かった。

Key Words : 二条大麦，石臼粉砕，気流式粉砕，非晶化粉砕，粒度分布，糊化特性

１　はじめに

内臓脂肪型肥満に高血糖，高血圧等が合併したメタボリックシンドロームの該当者は，厚生労働省「平成 19 年国民健康・栄養調査」によると，「40～74 歳において約 1,070 万人，予備群者数は約 940 万人，併せて約 2,010 万人と推定されており，平成 16 年からの推計でも増加傾向がみられる。

二条大麦は，水溶性及び不溶性食物繊維をバランスよく含み，含有量は少ないが血圧上昇抑制作用をもつ GABA（γ-アミノ酪酸）も 100g あたり 10～15mg 含んでいる。これらには，血糖値やコレステロールを下げる働きがあり，メタボリックシンドローム抑止に有効と考えられる。平成 18 年 5 月には米国にて大麦のヘルスクレーム(健康強調表示)が認められ，大麦の食用化がますます進むと考えられる。

大麦粉は小麦粉と比べて吸水性が高い，グルテンが含まれないといった違いがあり，小麦の代替品としての利用には様々な問題を抱えている。

そこで本研究では，製粉方法の違いによる粉の特性を評価し，大麦粉の加工適性把握を行い，用途に適した粉を利用し食品等の製品開発を行うことを目的とする。

２　研究の方法

２．１　製粉方式

製粉方式では石臼粉砕，気流式粉砕，非晶化粉砕の３種類の製粉方法を試みた。

２．２　粒度分布

粉砕した大麦粉は粒度分布測定装置（レーザー回折式 LA-920）を用いて評価した。分散媒は水とし，相対屈折率を 1.2 として測定した。

２．３　糊化特性

粉砕した大麦粉の糊化特性はビスコグラフ（ブラベンダー　PT-100）を用いて評価した。溶媒は水で溶液濃度が８ %になるように調整し，1.5℃/min で温度を上昇させ，95 ℃で 10 分間保持した。

２．４　結晶構造の評価

得られた大麦粉について，結晶構造を X 線回折法(XRD)（RIGAKU, RINT2510H），形態観察を走査型電子顕微鏡(SEM)（TOPCON）により評価した。

３　結果及び考察

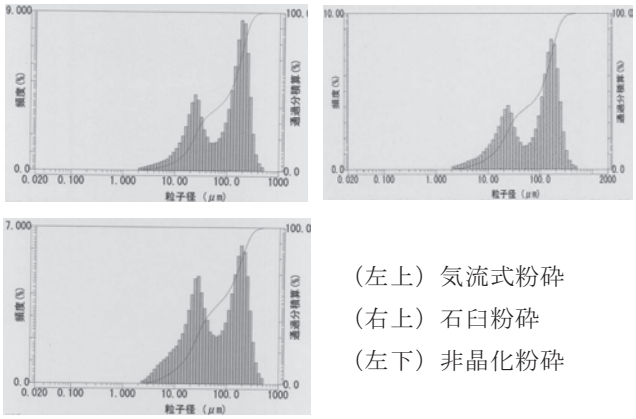
３．１　粒度分布

気流式，石臼，非晶化粉砕した３種類の大麦の粒度分布測定結果を図１に示す。大麦の粒径の特徴として小粒デンプンと大粒デンプンに由来する２つのピークトップが見られる。非晶化粉砕したものが小粒デンプンの頻度が高くなり，平均粒径は気流式が 126 μm，石臼は 108 μm，非晶化は 102 μm となり，非晶化粉砕が最も細かくなった。

３．２　糊化特性

気流式，石臼，非晶化粉砕した３種類の麦の最高粘度を評価した。それぞれの最高粘度は気流式と石臼が 140

＊　栃木県産業技術センター　食品技術部
＊＊　栃木の大麦食品を広める会



（左上）気流式粉砕
（右上）石臼粉砕
（左下）非晶化粉砕

図１　粒度分布

B.U.，非晶化は 640 B.U. となり最も高い結果となり，非晶化粉砕した大麦粉の糊化が進みやすい傾向があることが分かった。糊化処理をした米粉がグルテンなどの品質改良材を加えなくても従来のパンより膨張性が良く，柔らかい食感を持つパンを調整することが可能であることが確認されており[2)]，この結果は大麦粉においても期待できる結果となった。

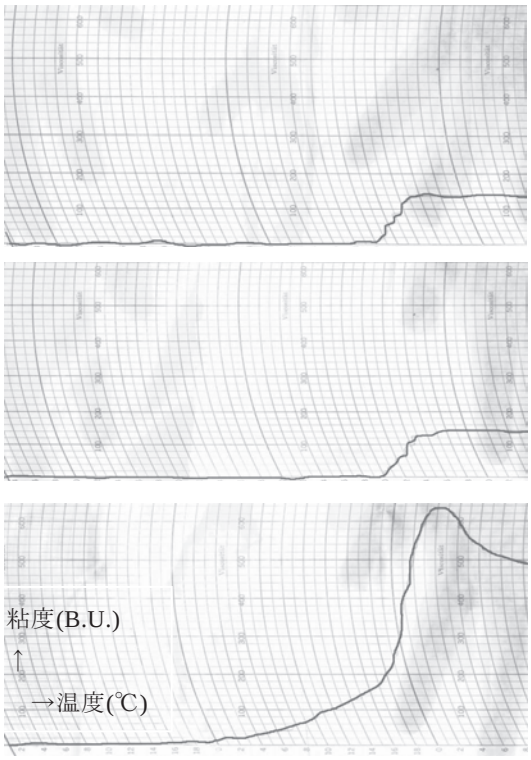


図２　糊化特性（上から気流式，石臼，非晶化）

３．３　結晶ピークと電子顕微鏡観察

気流式，石臼，非晶化粉砕した粉の X 線回折ピークを確認したところ，非晶化粉砕した粉ではデンプン結晶構造由来の回折ピークが減少することが分かった（図３）。

また非晶化粉砕と石臼粉砕を電子顕微鏡撮影した結果を図４に示す。比べてみると石臼粉砕した粉ではデンプン粒の構造がそのまま観察されるのに対して，非晶化粉砕した粉ではデンプン粒の溶けが進み糊化が進んでいることが観察された。

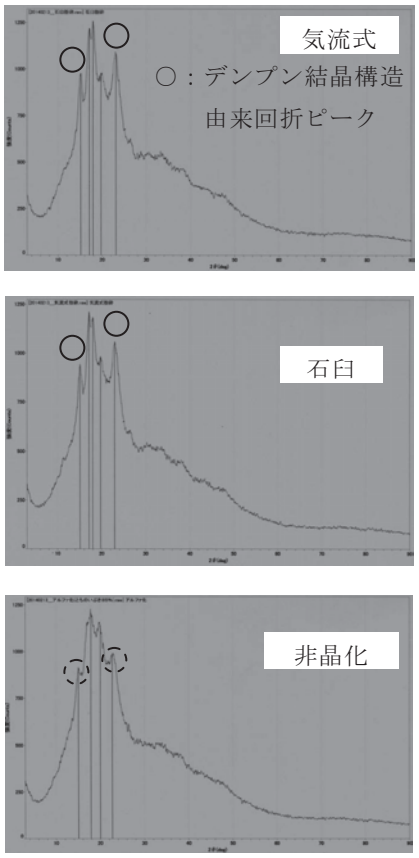
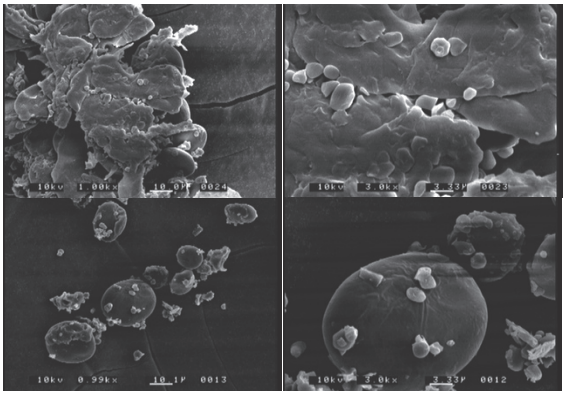


図３　X 線回折（上から気流式，石臼，非晶化粉砕）



１０００倍　　３０００倍

図４　電子顕微鏡撮影（上は非晶化粉砕，下は石臼粉砕）

４　おわりに

気流式粉砕，石臼粉砕，非晶化粉砕した大麦粉について，粉の粒度分布と糊化特性等を評価した結果以下のことが分かった。

（１）平均粒度は非晶化粉砕した大麦粉が最も細かくなった。

（２）最高粘度は非晶化粉砕した大麦粉が最も高い結果となった。

（３）X 線回折の結果非晶化粉砕した粉はデンプンの結晶構造由来のピークが小さくなった。

（４）電子顕微鏡で粉を観察したところ，非晶化した粉の糊化が進んでいることが分かった。

以上のことから,非晶化により澱粉が糊化することで粘性の高い生地が形成され，その粘着性により，ミキシング中に伸張，組織化しグルテン結合のように製パン時に気泡を蓄える構造や製麺時に必要な結着を形成することが期待できることが分かった。

謝　辞

本研究を行うにあたり，非晶化粉砕についてご協力を賜った山形大学 西岡昭博 教授に感謝の意を表します。

参考文献

1）（財）栃木県産業振興センター：「二条大麦を活用した抗メタボリック食品素材とその利用技術の開発」：平成 19 年度地域資源活用型研究開発事業成果報告書

2）（独）農研機構，東京大学：「粥状に糊化処理した米を添加したパンの粘弾性および気泡構造」：日本食品科学工学会誌,Vol.58, No.5, 196～201(2011)

共同研究

県産地ビールの高付加価値化に関する研究

松本　健一*　　筒井　達也*　　岡本　竹己*
山下　創**　　横須賀　貞夫**　　菊地　明**　　齋藤　高弘***

Study on Advancement of the Product Value of Microbrew in Tochigi

Kenichi MATSUMOTO, Tatsuya TSUTSUI, Takemi OKAMOTO
Hajime YAMASHITA, Sadao YOKOSUKA, Akira KIKUCHI and Takahiro SAITO

県清酒酵母のビール醸造への利用，化学発光法によるビール系飲料の熟度，劣化度評価，GABA ビール製造を目的とした GABA の製造工程における移行率について検討した。麦汁に酵素（α-グルコシダーゼ）を添加することにより，県清酒酵母による発酵が順調に進行した。ビールの発酵過程において GABA は酵母により資化されず，保持されることが確認された。また，ビール系飲料の保存試験において，化学発光法によりビール品質変化を捕捉する可能性が高いことが確認された。

Key Words: 地ビール，清酒酵母，化学発光法，GABA

1　はじめに

栃木県は全国有数のビール用大麦（二条大麦）生産県であり，現在県内の地ビールメーカーから，地域の特産品を生かした個性的なビールが販売されている。平成 23 年にはフードバレーとちぎの成果として「県庁ビール」，「いちごビール」が商品化され，平成 24 年には県内地ビールメーカー4 社（栃木マイクロブルワリー，株式会社ファーマーズフォレスト，株式会社ホンダ産業 プレストンエールブルワリー，那須高原ビール株式会社）にて，栃木クラフトビール推進協議会が設立された。従来の生産地消費に限らず，首都圏市場での販売を検討しており，新商品開発による販促に向けた動きが活発化している。特に，原料に全て県産品を用いたオール栃木ビールの商品化のため，栃木県由来のビール酵母取得への要望が強い。

本研究では，県産地ビールの付加価値，発信力の強化と，首都圏を中心とした広範囲への流通，販売における品質担保を目的として，県清酒酵母のビール醸造への適性確認，熟度・劣化度評価法の開発，高付加価値化を目的とした GABA 富化機能性ビールの開発に取り組む。

2　研究の方法

2．1　県清酒酵母のビール醸造適性評価

県清酒酵母のビール醸造への利用を目的として，麦汁発酵能を評価した。県清酒酵母培養液（菌数 10^7 オーダー）50μl を麦汁培地 10ml に添加後，20℃，4 日間発酵させたものを試料とした。試料は Brix 値，EtOH 濃度により評価した。酵母は当センター保存株を対象とした。麦汁培地として，麦汁濃縮液（シービーシー株式会社;Unhopped Extract Pilsner），ホップ（アドバンストブルーイング;ザーツ）を蒸留水に添加，30min 煮沸したものを 121℃，10min 加熱殺菌後，濾過をして Brix 値を 12%に調整したものを用いた。

2．2　酵素添加による麦汁への影響

県清酒酵母による麦汁における発酵促進を目的として，酵素添加を行い，その影響を検討した。酵素はα-グルコシダーゼ（天野エンザイム株式会社:α-グルコシダーゼ「アマノ」SD）を用い，麦汁培地にα-グルコシダーゼ量 100，500mg/l 添加後，県清酒酵母により 20℃，4 日間発酵させたものを試料とした。試料は，Brix 値，EtOH 濃度，糖分析，香気成分により評価した。

2．3　熟度・劣化度評価法の開発

ビール系飲料の熟度・劣化度を化学発光法により評価することを目指し，測定条件の検討，保存試験を行った。保存条件は 30℃，1 週間及び 5℃，6 週間で実施した。

2．4　ビール製造工程における GABA 移行率

GABA 富化麦芽，協議会会員使用酵母を用いて，GABA の発酵過程における移行率を評価した。既報 [1] の製造方法に従い，次のとおり GABA 富化麦芽を調製した。原料には，ビール用二条大麦（GABA 含有量=5.6×10^{-2}mg/g，以下大麦）を用い，洗浄後，15℃，24h 水に浸漬した。浸漬終了後余分な水分を除去，大麦が完全に乾燥しないよう加湿条件下で 15℃，96h 発芽させた。なお，発芽工程終期に L(+)-グルタミン酸水素ナトリウム一水和物（和光純薬工業株式会社）より調製した 1%グルタミン酸水溶液に大麦を浸漬させた。その後，[55℃，10h]→[65℃，10h]→[85℃，3h]

＊　栃木県産業技術センター　食品技術部
＊＊　栃木クラフトビール推進協議会
＊＊＊ 宇都宮大学

の条件で培燥を行い，培燥終了後除根して，GABA 富化麦芽（GABA 含有量=0.53mg/g）を得た。GABA 富化麦芽を粉砕後，蒸留水に添加して 60℃で糖化させた。糖化終了後ホップを添加して 20min 煮沸したものを濾過，Brix 値を 12%に調整して，GABA 麦汁を得た。GABA 麦汁にビール醸造用酵母を所定量添加し，所定温度，所定時間発酵させて試料とした。試料は Brix 値，EtOH 濃度，GABA 濃度により評価した

２．５　評価方法

得られた試料について，Brix 値をデジタル屈折糖度計（株式会社アタゴ;DBX-55），EtOH 濃度をガスクロマトグラフ（株式会社島津製作所;GC-2010 plus），糖分析を高速液体クロマトグラフ（アジレント・テクノロジー株式会社; Agilent 1100 シリーズ），香気成分をヘッドスペース型ガスクロマトグラフ（株式会社島津製作所;GC-14B），化学発光を微弱発光計数装置（浜松ホトニクス株式会社;C9692-12），GABA 濃度をアミノ酸分析計（日本電子株式会社;JLC-500V）により評価した。

３　結果及び考察

３．１　県清酒酵母による麦汁発酵

県清酒酵母による麦汁培地発酵試験結果を表１に示す。なお，対照として用いたビール醸造用酵母では Brix 値は 6.9-8.5%まで減少している。T-ND-1 株は糖を資化して，アルコール発酵が進んでいることが分かるが，他株では発酵が進行しにくいことが確認できる。多くの場合，県清酒用酵母の麦汁発酵能がビール用酵母より劣っていることを示唆している。

表１　県清酒酵母発酵試験(20℃, 4day)

sample	Brix[%]	EtOH[%]
T-1-1	10.7	0.7
T-S(H8)	11.2	0.6
T-D(H8)	10.6	1.0
T-F-1	10.6	1.1
T-ND-1	7.5	2.9
寒梢	11.0	0.7

３．２　酵素添加による麦汁への影響

麦汁培地に酵素添加を行い，発酵試験を実施した結果を表２に示す。α-グルコシダーゼが添加されたことにより発酵後の Brix 値は 4-8%程度に減少，EtOH 濃度は増加しており，発酵が順調に行われたことが分かる。これは既往の研究[2-4]の知見とよく一致している。発酵前の麦汁，酵母単独で発酵させた試料，酵母+α-グルコシダーゼで発酵させた試料の HPLC による糖分析の結果を図１に示す。麦汁では，グルコース，マルトース，マルトトリオースのピークが確認された。酵母単独では，グルコースのピークは完全に消失，マルトース，マルトトリオースが残存することが確認された。この 2 糖が資化されていないことを示している。酵母+α-グルコシダーゼでは，わずかにマルトース，マルトリオースのピークが確認され，グルコースのピークが強く出ていることが分かる。清酒酵母による発酵が順調であったのは，α-グルコシダーゼによりグルコースへの変換が促されたためであることを示唆している。

表２　酵素添加発酵試験(20℃, 4day)

sample	aグルコシダーゼ [mg/l]	Brix [%]	EtOH [%]
T-1-1	0	10.7	0.7
	100	8.3	2.7
	500	8.2	2.7
T-S(H8)	0	11.2	0.6
	100	8.7	2.3
	500	8.8	2.1
T-D(H8)	0	10.6	1.0
	100	7.5	2.8
	500	7.4	3.4
T-F-1	0	10.6	1.1
	100	6.3	4.1
	500	5.1	5.2
T-ND-1	0	7.5	2.9
	100	5.0	4.5
	500	4.3	5.5
寒梢	0	11.0	0.7
	100	7.0	3.4
	500	5.6	4.9

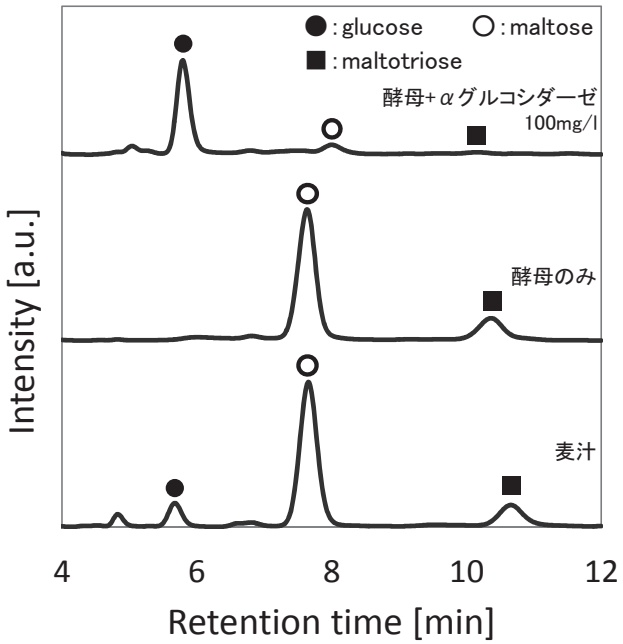


図１　HPLC による糖分析(T-1-1, 20℃, 4day)

また，香気成分を測定した結果を図２に示す。酵素添加をすることにより，EtOAc（酢酸エチル），EtOCap（カプロン酸エチル）が増加しており，発酵が改善されたことにより香気成分が高くなっていることが分かる。

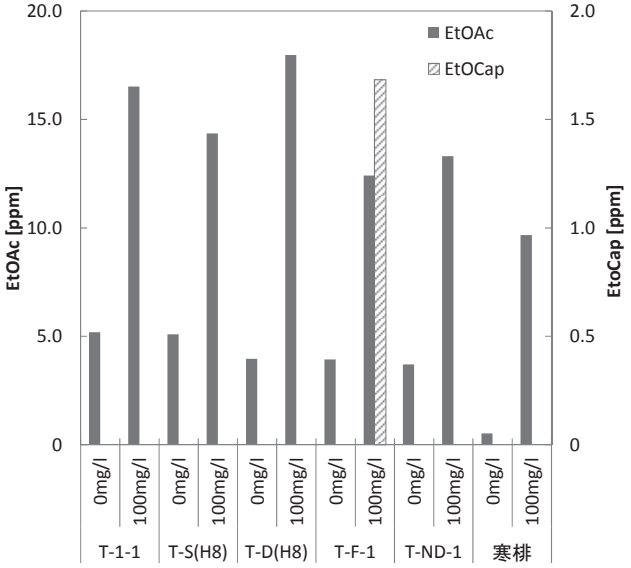


図２　香気成分(酵素添加発酵試験，20℃，4day)

３．３　化学発光法によるビール系飲料の評価

食品からは自発的に発生する微弱発光が放出されており，微弱発光を捕捉することで食品の品質変化を簡単に推定できる[5]ことが報告されている。ビール系飲料を開封，ガス抜き後，5℃で0，3，7日間保存したものを試料とし，C9692-12にて測定した結果を図３に示す。保存０日目の試料では，発光強度は測定開始直後に急激に増加，緩やかな減少を経て，約70min後に安定していることが分かる。保存3，7日間の試料では，発光強度は緩やかな増加後，保存０日目の試料と同様に約70min後に安定することが確認できており，試料から発生する微弱発光の安定までに時間が必要であることが示唆された。また，ビール系飲料からの発光強度と試料温度の関係を図４に示す。試料温度の安定に70min程度必要としており，これは，発光強度が安定するために要する時間とほぼ同じであることが確認された。

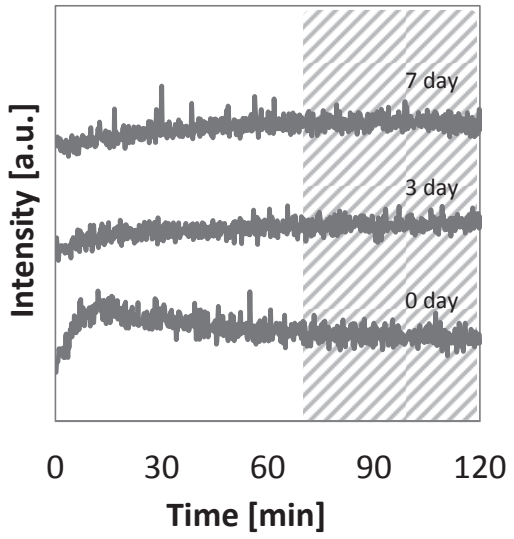


図３　発光強度の経時変化(保存試験5℃，0，3，7, day)

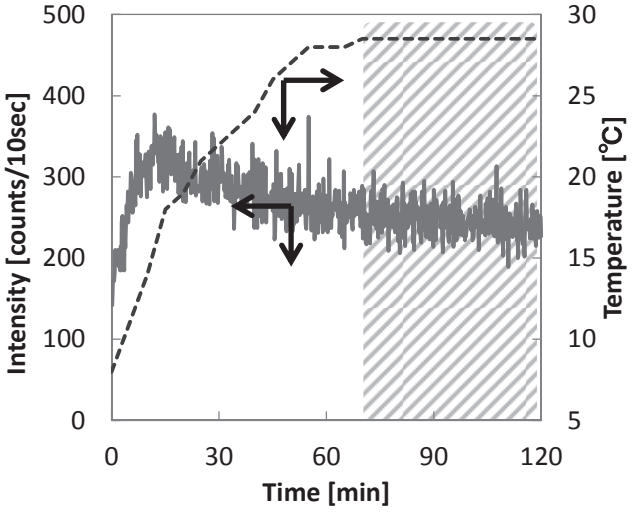


図４　発光強度と試料温度(保存試験5℃，0day)

３．４　ビール系飲料の保存試験

保存試験に用いたビール系飲料を表３，保存試験の結果を図５に示す。ここで，横軸は保存期間，縦軸は試料からの発光強度を示す。発光強度のバラつきはあるものの，保存期間の増加（劣化）に伴い，試料からの発光量が低下する傾向が確認できた。このことにより，試料からの微弱発光を測定することにより，ビール系飲料の品質変化を捕捉している可能性が高いと考えている。

表３　保存試験試料

①30℃, 7day		②5℃, 6week	
sample	備考	sample	備考
大手ビール1	ビール 淡色	大手ビール1	ビール 淡色
大手ビール2	ビール 淡色	大手ビール2	ビール 淡色
大手ビール3	ビール 濃黒色	大手ビール3	ビール 濃黒色
大手発泡酒	発泡酒 淡色	大手発泡酒	発泡酒 淡色
地ビール(梨)	発泡酒 淡色	地ビール(温泉)	発泡酒 淡色
地ビール(淡色)	発泡酒 淡色	地ビール(山椒)	発泡酒 淡色
地ビール(濃色)	発泡酒 濃黒色	地ビール(淡色)	発泡酒 淡色
―	―	地ビール(ゆず)	発泡酒 淡色

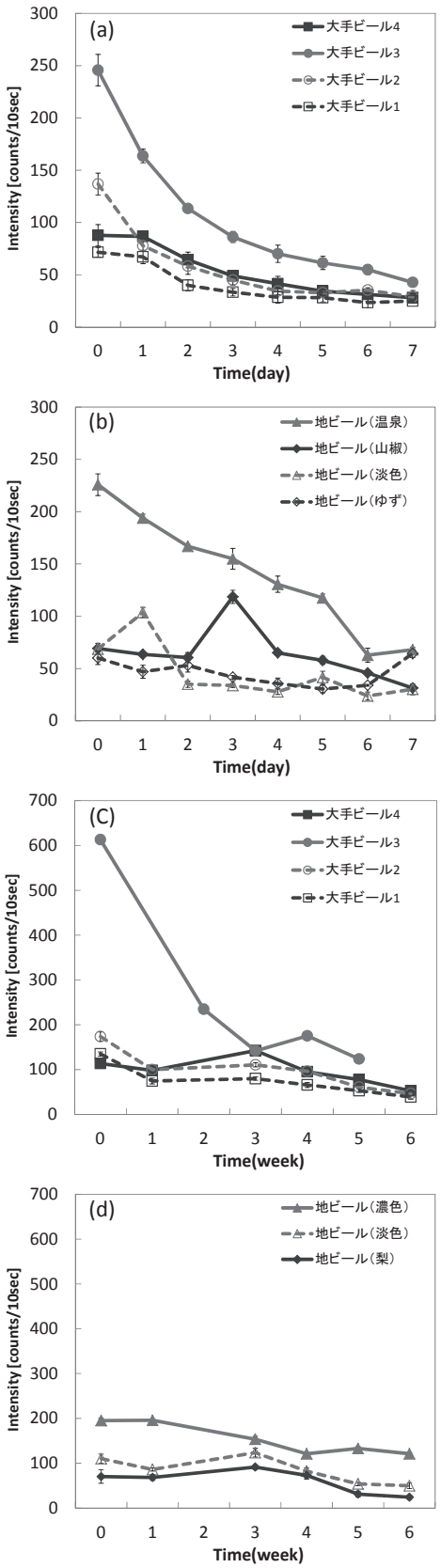


図５　保存試験結果

((a)30℃，大手製品，(b)30℃，地ビール，(c)5℃，大手製品，(d)5℃，地ビール)

３．５　ビール製造工程における GABA 移行率

表４に GABA ビール発酵試験条件，表５に発酵後の Brix 値，EtOH 濃度，GABA 濃度を示す。なお，協議会会員使用酵母６種類のうち，No. 34 株はラガー系酵母，他株はエール系酵母である。Brix 値は全ての酵母で減少，EtOH 濃度も 4%程度出ており，GABA 麦芽を使用したことによる発酵阻害が生じていないことが確認できた。また，GABA 濃度も発酵により減少しておらず，本試験条件において，酵母による GABA 資化が行われないことが示された。

表４　GABA 発酵試験条件

sample	酵母添加量 [wt%]	発酵温度[℃]	発酵期間[day]
No.34	0.6	10	9
C-S	0.6	20	4
C-W	0.6	20	4
P-A	0.3	20	4
Y	0.6	20	4
Pu	0.6	20	4

表５　GABA 発酵試験結果

sample	Brix[%]	EtOH[%]	GABA[mg/100ml]
No.34	5.2	4.3	17.7
C-S	5.2	4.1	16.9
C-W	5.0	3.9	15.7
P-A	4.6	3.9	17.8
Y	5.1	3.9	16.2
Pu	5.4	3.8	16.0

発酵前：Brix=12 %，GABA=13.0 mg/100ml

４　おわりに

県清酒酵母，GABA 麦芽を使用した発酵試験を実施するとともに，化学発光法によりビール系飲料の保存による変化を評価し，以下の結論を得た。

（1）県清酒酵母の麦汁発酵能はビール用酵母より劣るが，酵素（α-グルコシダーゼ）の添加により，正常に発酵することが確認された。

（2）ビール系飲料は保存期間の増加に伴い，発光強度が低下する傾向が確認できた。

（3）協議会会員使用酵母では，発酵過程において GABA が資化されず，保持されることが明らかとなった。

参考文献

1）筒井達也，前野優哉，岡本竹己，渡邊恒夫，白相淑久，上武裕：栃木県産業技術センター研究報告，10，11-14（2013）
2）水野昭博，天野仁，向井伸彦，佐藤和夫，高橋利郎：日本醸造協会誌，98（5），376-385（2003）
3）水野昭博，天野仁，向井伸彦，佐藤和夫，高橋利郎：日本醸造協会誌，98（9），639-648（2003）
4）水野昭博，篠田 典子，野村 佳司：日本醸造協会誌，99（11），809-815（2004）
5）蒔原 昌司：日本食品科学工学会誌，59(12) ，595-603（2012）

共同研究

ユウガオ果実の食感を活かしたシロップ漬の開発とヨーグルトへの応用

阿久津　智美*　　筒井　達也*　　古口　久美子*　　篠原　　実**　　松倉　敬士**
吉田　隆彦***　　松本　茂夫***　　吉田　茂隆***

Development of Candied Bottle Gourd Fruits with a Characteristic Texture and Application to Yogurt

Satomi AKUTSU, Tatsuya TSUTSUI, Kumiko KOGUCHI, Minoru SHINOHARA, Takashi MATSUKURA, Takahiko YOSHIDA, Shigeo MATSUMOTO and Shigetaka YOSHIDA

ユウガオ果実の食感を活かしたシロップ漬とするため，塩蔵脱塩後シロップ漬を行う製造方法を検討した。この方法で製造したユウガオ果実シロップ漬は，既存のシロップ漬と比べ最大応力が大きく，硬くしっかりとした食感となった。また，原料である塩蔵品の長期保存が可能であるため，１年中シロップ漬が供給できる。これを用いヨーグルトの試作を行ったところ，糖濃度20％，3mmカットシロップ漬を用いたヨーグルトが官能的に優れていた。

Key Words ：ユウガオ果実，シロップ漬，ヨーグルト，物性，食感

１　はじめに

かんぴょうは，栃木県が全国生産量の98%[1)]を占める栃木県を代表する特産品の一つである。かんぴょうの原料である生のユウガオ果実は，産地では味噌汁の具や煮物などとして食されることがあるものの，ユウガオ果実としての流通はほとんど見られず，一般的には食する機会がない。

しかし，ユウガオ果実は食物繊維が豊富で，その粉末はビフィドバクテリウム属細菌等の増殖作用もあり[2)]，プレバイオティクスとして腸内細菌の増加効果が期待できる。また，収穫時期が限られるなど原料確保の問題はあるが，加工条件によってはナタデココやアロエのように独特の食感が得られることから，地域特産野菜を利用した新たな商品展開が期待できる。

このユウガオ果実を利用した商品開発については，すでに総菜等に加工され商品化されているものもあるが，さらに甘味があり，独特の食感を持つユウガオ果実シロップ漬（以下シロップ漬）を開発すればスイーツ等の材料としてその利用の幅が広がると考えられる。

一方，栃木県は生乳の生産量が北海道に次いで全国２位であり，県産乳製品の高付加価値化も望まれている。そこで，ユウガオ果実の食感を活かしたシロップ漬の開発とその一つの応用として生乳を用いたヨーグルトを試作したので報告する。

＊　栃木県産業技術センター　食品技術部
＊＊　栃木乳業株式会社
＊＊＊ 久保田食品有限会社

２　研究の方法

２．１　試料

生のユウガオ果実の物性測定及び製造方法の比較試験には，平成25年7月30日宇都宮市の農業試験場圃場より採取したユウガオを用いた。試作加工には，佐野市の圃場で栽培されたユウガオを供した。

２．２　塩蔵（塩漬）脱塩後シロップ漬製造方法によるシロップ漬と一般的なシロップ漬との比較試験

一般的なシロップ漬は，ユウガオをスライスし茹でた（18分）後，糖液に浸し加熱処理（10分）し作製した。塩蔵脱塩後シロップ漬製造方法によるものは，塩漬1.5ヶ月後脱塩し，加熱時間による物性の影響を除くため一般的なシロップ漬と同様茹でた（18分）後，糖液に浸し加熱処理（10分）した。これらは，冷蔵保存し，一週間後物性試験を行った。

２．３　シロップ漬の試作

シロップ漬は，ユウガオを塩蔵後脱塩，カットし，糖液につけ包装後加熱殺菌（90度70分）した。この方法で糖の終濃度10%，15%，20%，カットサイズ10mm角，５mm角，３mm角シロップ漬の試作を行った。

２．４　ヨーグルトの試作

試作したシロップ漬を用い，前発酵タイプのヨーグルトを作った。

２．５　物性測定

堀江ら[3)]の方法を参考に，テクスチャーアナライザーTA.XT. plus（Stable Maicro Systems 社製）を用い，３mmシリンダー，スピード2.5mm/secで，サンプル高さの90%貫入試験を行った。

２．６　官能評価

専門パネル５名で実施した。

３　結果及び考察

３．１　生ユウガオ果実の物性

ユウガオの部位や大きさによる硬さの違いが想定されたため，はじめに原料である生のユウガオについて物性を測定することとした。

ユウガオは重さの異なる大（平均6.2Kg）・中(平均5.0Kg)・小(平均2.7Kg)について，部位は図１のように果肉部分A（外側）B（内側）部分とワタ部分C（中心部）D（種がある部分）とに分けて測定した。

図２にユウガオの大きさ，部位と物性を示す。果肉とワタでは果肉部分で，果肉ＡとＢでは外側の果肉Ａで最大応力が大きく，部位による違いがみられた。しかし，ユウガオのサイズ（重さ）による違いはあまりなかった。

ワタ部分は種もあり，破断（最初のピーク）に至るまでの時間(距離）も長く食感も異なるため，シロップ漬の加工には，皮とワタを除き果肉部分を用いることとした。果肉をシロップ漬とした場合，皮部分に近い果肉か，ワタに近い果肉かにより硬さに幅があり，ばらつきがあるものと考えられる。ユウガオのサイズについては，カット，塩蔵の際の作業性等から，中サイズ，大サイズを用いることとした。

３．２　塩蔵脱塩後シロップ漬製造方法によるシロップ漬と一般的なシロップ漬との比較

ユウガオ果実の食感を活かしたシロップ漬とするため，生からシロップ漬に加工する既存の一般的な方法ではなく，ユウガオを一旦塩蔵し脱塩した後，シロ



図１　ユウガオ果実断面と物性測定部位
（A，B：果肉、C，D：ワタ）

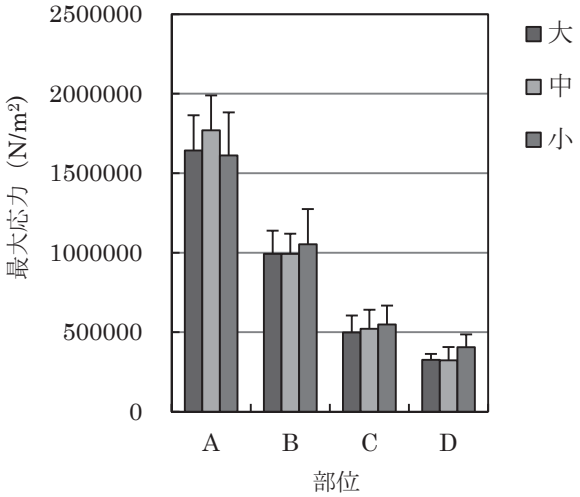


図２　生ユウガオ果実の大きさ・部位と物性
（平均値±標準偏差, n=38,試料厚み10mm）

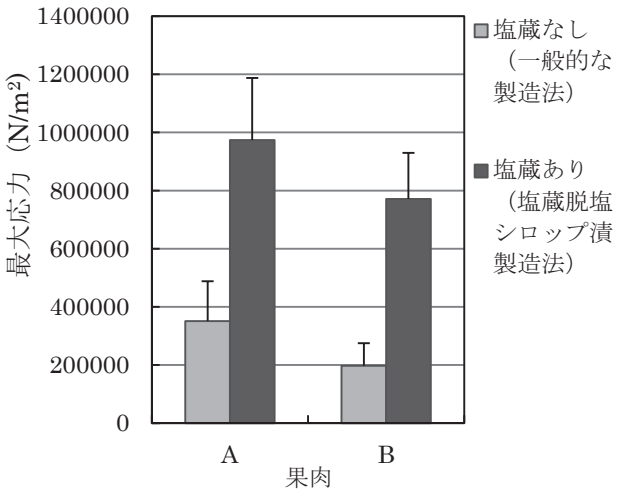


図３　塩蔵脱塩の有無とシロップ漬の物性
（平均値±標準偏差,n=38,試料の厚み10mm）

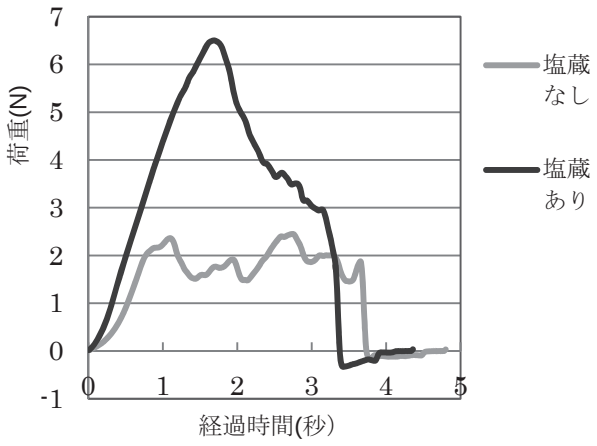


図４　シロップ漬の物性測定波形

ップ漬とすることとした。塩蔵脱塩によりシロップ漬の物性がどのように変わるか，図３に塩蔵脱塩の有無とシロップ漬（果肉部分）の物性を示す。塩蔵脱塩後シロップ漬にしたもの（Brix%:27.0%）は，塩蔵なしの一般的なシロップ漬（Brix%:26.9%）と比べ，果肉A,Bいずれの部位においても最大応力が大きく，硬くなっていた。

また，果肉部分についてその時得られた典型的な物性測定波形を図４に示す。塩蔵なしの一般的なシロップ漬は，破断に至るまでの時間(距離）が短く，脆くくずれやすい波形であったが，塩蔵脱塩したシロップ漬は，破断に至るまでに時間を要し，崩れにくくしっかりとしていた。なお，一般的なシロップ漬はさらに長く加熱すると煮崩れてしまい物性測定が困難であったが，塩蔵脱塩したシロップ漬は硬く，形状を保っていた。

野菜の塩漬時の物性変化は，食塩の浸透圧による組織構造変化及び食塩との化学反応に依存するペクチンの化学的・物理的性状の変化と考えられている[4)]。今回，塩蔵脱塩後シロップ漬製造方法で試作したシロップ漬の最大応力が増した理由としては，塩漬の際に生じた物性変化がシロップ漬とした際も保持されていたためと考えられる。

塩蔵脱塩後シロップ漬製造方法のメリットとしては，物性を変えるのみでなく，原料である塩蔵品の長期保存が可能であるため，１年中シロップ漬を供給できるというメリットもある。これまでは，原料確保の問題で季節限定としていた商品についても，周年活用が可能である。

３．３　試作シロップ漬の評価

塩蔵脱塩シロップ漬製造法を用い，10ｍｍカット（写真１），糖濃度10%，15%，20%のシロップ漬（糖濃度±１%以内）を試作した。この試作品について物性測定を行った結果（図５），糖濃度の違いによる最大応力の明らかな違いは見られなかった。

また，塩蔵原料の保存期間によりシロップ漬の物性に違いがみられるかを調べるため，塩蔵約1年の平成24年産原料と塩蔵約１カ月の平成25年産原料を用いシロップ漬を試作し物性測定を行った（図６）。その結果，1年塩蔵した原料を使ったシロップ漬は，最大応力が小さくなっており，漬物の塩蔵と同様，長期間の貯蔵により塩蔵ユウガオの軟化が進み[5)]結果としてシロップ漬も軟らかくなったと考えられる。

３．４　ヨーグルトの試作

糖濃度10%・15%・20% ，5mm・10mmカットのシロップ漬について，評点法により官能評価を行ったところ，糖度が高いほうがおいしさの評価が高い傾向であった。ヨーグルトに添加した場合は，糖度の違いによる官能的な差は見られなかったが，シロップ漬で評価が良かった20%シロップ漬をヨーグルトに用いることとした。

サイズについては，より小さいサイズが好ましいという意見があったため，20%糖濃度で3mmカットと5mm

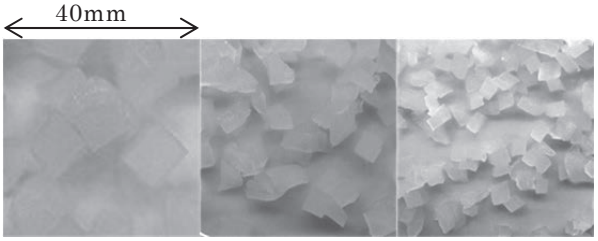


写真１　ユウガオ果実シロップ漬

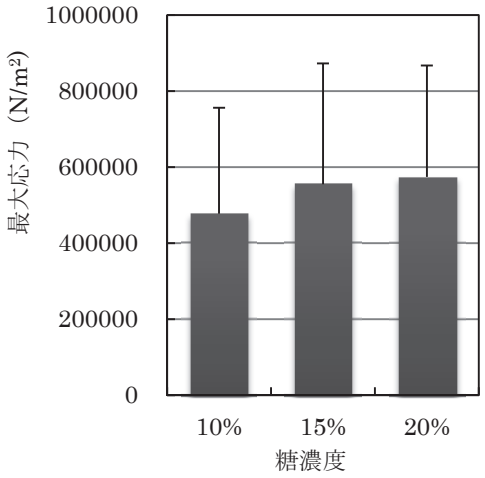


図５　シロップ漬の糖濃度と物性

（10㎜カット，平均値±標準偏差，n=40）

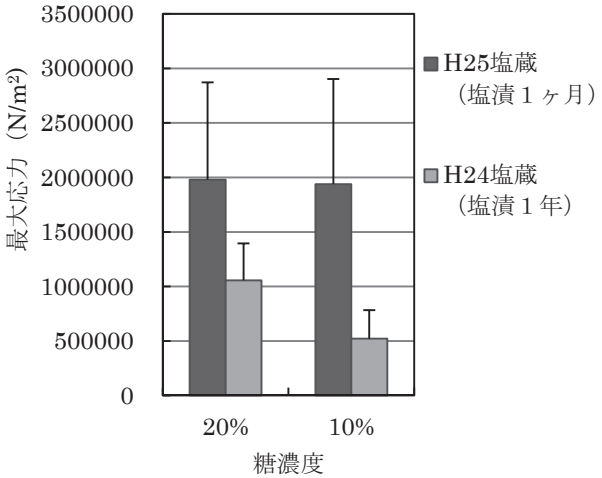


図６　塩蔵原料生産年度とシロップ漬の物性

（5㎜カット，平均値±標準偏差，n=40）

カットを比較したところ，パネル５名中３名が３㎜カットが良い，２名がどちらでもよいという評価であったため，３㎜カットを選択することとした。好ましい理由としては，ばらつきが少ないことと硬さがあげられた。ヨーグルト１カップに入れる重量は決まっているため，10㎜カット５㎜カットシロップ漬は１カップ中に入る個数も少なく１つ１つの厚みもあるため，３㎜カットより１個１個のばらつきがより強く感じられたものと考えられる。

これら糖濃度20%，３㎜カットのシロップ漬を用い，ユウガオ果実入りヨーグルトのイメージに合った配合も検討したところ，良好なものが得られた。

ところで，年間を通してユウガオシロップ漬をヨーグルト等の製品に使用する場合，原料年度の切り替え時に物性の違いが生じることが予想される。これの解決策としては，加熱処理をすると最大応力が小さくなるため（例えば，最大応力1.06×10^{6} N/m^{2}が85℃20分加熱で4.42×10^{5} N/m^{2}），加熱処理時間の調整により物性の調製が可能と考えられる。また，３㎜カットについては，硬さの異なる原料の混合によっても硬さの調製ができると思われる。

４　おわりに

塩蔵脱塩後シロップ漬製造法により作ったユウガオ果実シロップ漬は，最大応力が大きく，硬くしっかりとした食感で，１年中利用が可能である。今回，ヨーグルトへの応用を検討したが，これは「夕顔の実ヨーグルト」として２０１４年５月に栃木乳業株式会社が販売を開始した。ユウガオ果実シロップ漬は，ヨーグルトのほかにも，様々なスイーツ製品等への応用・発展性が期待できる。

参考文献

1）農林水産省:平成22年地域特産野菜の生産状況（野菜生産状況表式調査結果）(2013)
2）見目明継：食品と容器,31(12),709-713（1990）
3）堀江 秀樹ら：園芸学研究,3(4),425-428（2004）
4）金子憲太郎,前田安彦：日本食品工業学会誌,31(10),677-682(1984)
5）小川敏男：漬物製造学,p38,光琳(1989)

共同研究

結城紬の機能性評価と用途開発（第２報）

金子　優*　　嶋田　和正*　　太田　仁美*　　佐々木　和也**

Functionality Evaluation of the Yuki-Tsumugi Incorporating Different Weave and Development of Uses (2nd Report)

Masaru KANEKO, Kazumasa SHIMADA, Hitomi OTA and Kazuya SASAKI

幅広生地に対応出来るように改良を行った地機で製織した洋装結城紬を用いて，紳士服ジャケットを試作した。55cmの幅広生地では，1反分の長さである12.8mあれば，2着ジャケットが製作出来る可能性があることがわかった。この洋装結城紬は，結城紬の保温性と他産地の絹織物が持つ通気性の良さを併せ持っていることもわかった。

地機織りの本場結城紬生地，洋装結城紬生地，茨城県に産地があるいしげ結城紬生地，他産地の絹織物生地（大島紬，丹後縮緬，銘仙，越後紬）の計11種類の絹織物について，産地技術者及び大学生それぞれを対象に，視覚を遮断して触覚のみによる官能評価を実施した。その結果，産地技術者と大学生ともに，結城紬を「温かく，ふっくらしており，弾力がある」と圧縮性を評価し，越後紬を除く他産地の絹織物を「なめらかですべりやすく，しなやかでさらっとしている」と表面のなめらかさを評価する傾向があった。

また，物性評価において，本場結城紬は保温率が13.9%～28.3%を示し，今回収集した越後紬を除く他産地の絹織物の保温率10.8%～13.5%よりも優れていることがわかった。その一方で，他産地の絹織物は通気度が本場結城紬よりも3倍以上大きい値を示した。本場結城紬は「あたたかさ」など保温性に優れていることが，官能評価と物性評価の結果が同じ傾向を示すことによって裏付けられた。

Key Words：結城紬，官能評価，風合い，洋装化

1　はじめに

結城紬は平成22年11月にユネスコの世界無形文化遺産の代表一覧表に記載となり，その文化的・技術的価値が世界的に認められ大きな注目を集めている[1)]。しかし，結城紬産地では，後継者不足等に伴い生産量の減少が続いている[2)]。

結城紬は，和装業界では最高級の普段着とされており，着用場面が限定される慣習が根強い中で，需要・用途拡大を図っていくためには，消費者の求める特性に適した織物や商品を提案していくことが必要である。さらに，結城紬は，他の絹織物に比して風合いが優れていると言われているが，結城紬生地が持つ生地特性を明確に把握し，結城紬の感覚的評価データを蓄積していくとともに，こうした結城紬の特徴を感性価値として消費者に伝えていくことが肝要である[3)]。

また，結城紬産地では，紳士服や洋装向けの商品開発に向けた試みが検討されている[4)]が，幅広の結城紬の製織技術が確立していないため，用途の拡大が難しい現状にある。こうしたことから，前報[5)]では織道具の一部を改良することで結城紬の地機織りを生かしながら幅広素材に対応しうる製織技術の開発を行った。

今回は，需要が見込める紳士服背広を試作するとともに，さらなる用途の拡大の可能性を探るため洋装生地の性能評価を併せて行うこととした。

さらに，前報[5)]でも一部報告しているが，織り組織が異なる紬織物の触覚官能評価と力学特性，基本物性との関係について検討したところ，結城紬は保温性に優れると共に，曲げ及びせん断方向の戻り性がよく，表面粗さが小さいためふっくらしていることが明らかとなっている[3)]。

そこで，本報では，大島紬等の他産地の絹織物や試作した幅広の結城紬生地等も対象に加えて触覚による官能評価と，保温性等の物性測定やKES風合い試験機による力学特性の測定を行うこととした。

＊　栃木県産業技術センター紬織物技術支援センター
＊＊ 宇都宮大学　教育学部

２　研究の方法

２．１ 幅広結城紬によるジャケットの試作

２．１．１　地機で製織した幅広結城紬の糊抜き

前報[5]で製織した幅広結城紬生地の織り上がり寸法は幅が 55cm，長さが 16m，重量が 1,282g であり，織上り幅が大きいため，結城紬産地の整理業者では対応可能な伸子がない。そこで，整理業者で糊抜きをしたあと，茨城県工業技術センター繊維工業指導所の協力を得て，テンターで整理仕上げを行った。

２．１．２　紳士服ジャケットの試作

糊抜きをした幅広生地を，本場結城紬の洋装仕立てに定評がある市内のテーラーに依頼して，紳士服ジャケットを試作した。

２．２　紬織物と他産地の絹織物の官能評価

２．２．１　試料

本研究では，手つむぎ糸を原料として，地機で製織された平織りの本場結城紬生地を４種類（厚地 A1 及び A2，薄地 A3 及び A4），２．１で使用した洋装結城紬 A5，茨城県常総市を産地とする機械織りのいしげ結城紬２種類（厚地 A6，薄地 A7），他産地の絹織物として４種類（大島紬 A8，丹後縮緬 A9，銘仙 A10，越後紬 A11）の合計 11 種類を試料生地として選定した。試験に供した試料を図 1 から図 11 に示す。

２．２．２　官能評価

触覚による官能評価を行うにあたり，織物の接触感を着物の温かさで評価するため，冷温感を表す「温かい－冷たい」を選定した。また，織物生地表面の接触感を摩擦と滑脱感覚で評価するため，「なめらかな－ざらざらした」「すべりやすい－すべりにくい」「さらっとした－しっとりした」を採用した。さらに，結城紬の原料である手つむぎ糸のふくらみ感を評価するため，「ふっくらしている－ふっくらしていない」を採用した。それから，織物生地に触れたときの弾力性ややわらかさを評価するため，「弾力のある－弾力のない」「やわらかい－かたい」を選定した。さらに，織物生地の曲げ柔らかくなめらかな手触り感覚を評価するため，「しやかな－ごわごわ」を用いることとした。

また，風合いの主観的な価値に関する形容詞として，「好き－嫌い」を採用した。

これら９種類の評価用語を表 1 に示す。生地の大きさはいずれも約 30cm×30cm とした。また，評価者は，評価対象である結城紬の扱いに熟達している産地技術者 20 名と，宇都宮大学教育学部の大学生 20 名である。



図 1 A1：本場結城紬(厚地)



図 2 A2：本場結城紬(厚地)



図 3 A3 本場結城紬(薄地)



図 4 A4 本場結城紬(薄地)

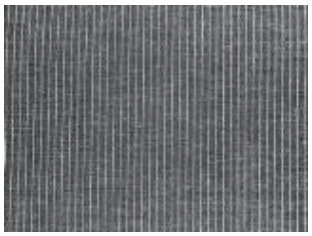


図 5 A5：洋装結城紬



図 6 A7：いしげ結城紬(厚地)



図 7 A7:いしげ結城紬(薄地)

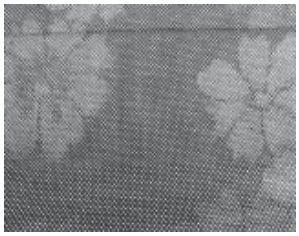


図 8 A8：大島紬



図 9　A9：丹後縮緬



図 10 A10:銘仙

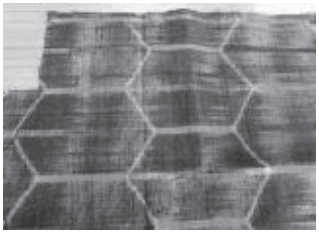


図 11 A11:越後紬

なお，実験は５段階評価によるSD法により実施することとし，試料生地を提示する順番は，試料番号を付したA1～A11のくじを引くことによって，ランダムになるようにした。

表１　触覚に関する風合い評価用語

触覚に関する風合い評価用語	
温かい	冷たい
なめらかな	ざらざらした
すべりやすい	すべりにくい
弾力のある	弾力のない
ふっくらしている	ふっくらしていない
しなやか	ごわごわ
やわらかい	かたい
さらっとした	しっとりした
好き	嫌い

２．２．３　実験装置，環境及び手順

まず，ブラックボックスを用意し，被験者には見えないようにして，実験者は２．２．２のくじで決めた順番にボックスに試料を入れる。そして，被験者には，次の３つの手順を踏んで試料を評価するように指示する。

（１）両手の掌で試料に触れる（受けとる）。

（２）両手の掌を下向きにして，生地の上で円を描くように触れる。

（３）両手で試料をつかむ。

なお，（１）～（３）を行って回答が困難な場合は，触る・掴む等の方法を併用することとした。

２．３　因子分析

上記の実験結果について，産地技術者，大学生それぞれについて評価データを集計して，生地の違いによる評価傾向に差がみられるかどうか調べるために，因子分析を行った。

２．４　絹織物の物性評価

２．２．１で使用した11種類の絹織物生地を用いて，次の基本物性を測定した[3),5)]。

(1)厚さ JIS L 1096 8.4

(2)密度 JIS L 1096 8.6.1

(3)織縮み率 JIS L 1096 8.7 b）B法

(4)見掛け繊度 JIS L 1096 8.8.1

(5)保温率 JIS L 1096 8.27 準拠

(6)KES FB1 引張・せん断試験

(7)KES FB2　純曲げ試験

(8)KES FB3　圧縮試験

(9)KES FB4　表面試験

３　結果及び考察

３．１　紳士服ジャケットの試作

前報[5)]で製織した幅広の結城紬生地を使用して紳士服ジャケットを試作した。

実際に試作した紳士服ジャケットを図12と図13に示す。なお，仕上がり寸法は肩幅が50cm，中胴上寸が52cm，上着丈が80cm，袖口丈が60cm，重量は700gであった。



図12 紳士服ジャケット（側面～前面）



図13 紳士服ジャケット（後背面）

通常の織幅約40cmの生地で長さが８m必要であるが，今回の幅広の55cm幅では使用した生地の長さが６mであった。結城紬１反分の長さが12.8mであることを考慮すると，幅広生地を１反分製織すれば紳士服ジャケットを2着製作することが可能である。

３．２　官能評価

３．２．１　産地技術者による官能評価結果

産地技術者が11種類の絹織物生地を，９種類の評価用語で触覚のみによりSD法で評価し，因子分析を行ったところ，因子負荷量は表２のようになった。

因子負荷量の第１因子は「さらっとした－しっとりした」「すべりやすい－すべりにくい」など生地の表面の摩擦感覚に関する評価用語と「弾力のある－弾力のない」などの圧縮特性に関する評価用語が多いこと

表２　産地技術者による官能評価の因子負荷量

	因子1	因子2	因子3
さらっとしている	0.963	−0.124	0.200
すべりやすい	0.958	0.117	0.212
なめらかな	0.912	0.369	0.154
しなやか	0.848	0.519	−0.027
弾力のある	−0.709	0.079	0.545
ふっくらしている	−0.955	0.263	0.120
あたたかい	−0.967	0.132	−0.008
やわらかい	−0.001	0.886	−0.172
好き	−0.435	0.769	0.047
寄与率	66%	21%	5%

から，「表面－圧縮特性」因子と名付けた。また，第2因子は，「やわらかいーかたい」という柔和性と「好き－嫌い」という好みを表す評価用語があることから，第２因子を「柔和－志向性」因子と名付けた。

次に，因子負荷量の第1因子を横軸に，第2因子をたて軸にとって，評価用語の分類を行った結果を図14に示す。さらに，たて軸に第１因子，よこ軸に第2因子をとって，因子得点をグラフにしたものを図15に示す。さらに，評価用語間の相関係数を表3に示す。

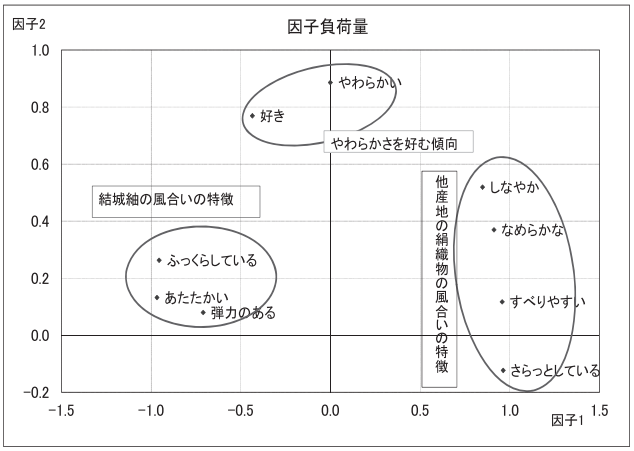


図14　産地技術者による官能評価の因子負荷量

図14及び図15より，産地技術者は，本場結城紬を，「温かく，弾力があり，ふっくらしている」というように圧縮特性に関する評価が大きい傾向があった。

その一方で，越後紬A11を除く他産地の絹織物である大島紬A8，丹後縮緬A9，銘仙A10は，今回収集した生地については，「なめらかで，すべりやすく，しなやかで，さらっとしている」と表面のなめらかさや通気性のよさについての評価が大きい傾向があった。

また，他産地の絹織物のうち，越後紬は，本場結城紬と同様に，「温かく，ふっくらしていて，弾力がある」と評価される傾向があった。さらに，因子寄与率を考えると，産地技術者は，やわらかさを好む第２因子が約21%と第１因子(約65%)の約1/3あることから，

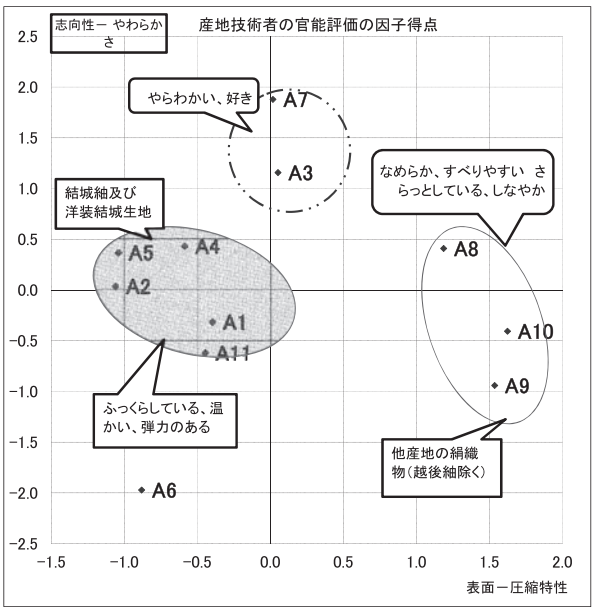


図15　産地技術者による官能評価の因子得点

結城紬のやわらかさを評価軸の一つしていると考えられる。

これらの結果から，視覚を遮断した触覚のみによる評価でも，産地技術者は本場結城紬の特徴を検出できていると考えられる。

３．２．２　大学生による官能評価結果

２．３．３の（１）～（３）の触覚条件の統制を行った上で，大学生に対してもSD法による同様の官能評価を行い，因子分析を行った結果を，図15の産地技術者の因子分析結果と併せて表示すると図16のようになった。

大学生についても，越後紬を除く他産地の絹織物である大島紬A8，丹後縮緬A9と銘仙A10を「なめらかで，しなやかであり，すべりやすい」と表面摩擦のなめらかさを評価する傾向が大きい。また，本場結城紬であるA1,A3，A4を「あたたかく，ふっくらしている」と評価する傾向があった。すなわち，結城紬に触れたことがほとんどないと考えられる大学生でも，触覚操作の

表３　評価用語の相関係数

	あたたかい	なめらかな	すべりやすい	弾力のある	ふっくらしている	しなやか	やわらかい	さらっとしている	好き
あたたかい	1	−0.833	−0.914	0.704	0.960	−0.733	0.133	−0.961	0.485
なめらかな	−0.833	1	0.954	−0.524	−0.767	0.969	0.311	0.870	−0.110
すべりやすい	−0.914	0.954	1	−0.544	−0.862	0.881	0.071	0.952	−0.329
弾力のある	0.704	−0.524	−0.544	1	0.781	−0.574	−0.058	−0.580	0.423
ふっくらしている	0.960	−0.767	−0.862	0.781	1	−0.679	0.227	−0.931	0.623
しなやか	−0.733	0.969	0.881	−0.574	−0.679	1	0.490	0.752	0.004
やわらかい	0.133	0.311	0.071	−0.058	0.227	0.490	1	−0.152	0.735
さらっとしている	−0.961	0.870	0.952	−0.580	−0.931	0.752	−0.152	1	−0.504
好き	0.485	−0.110	−0.329	0.423	0.623	0.004	0.735	−0.504	1

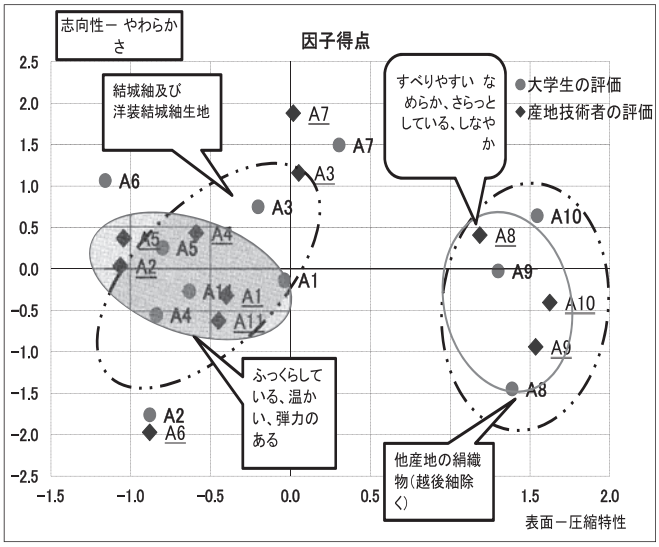


図16 大学生による官能評価の因子得点

条件を統制すれば，触覚のみによる結城紬の特性を判別することが可能であることを示唆している。

３．３　官能評価と物性評価

３．３．１　物性評価

２．４で測定した試料生地の基本物性のうち，保温率，通気度，厚さ，目付を，力学特性のうち，圧縮特性の一つであるWCと，表面特性の一つである摩擦係数SMDを表5に記す。なお，生地の単位重量当たりの重量を比較して生地の「ふっくら性」を把握するために，<目付/厚さ>を併せて表４に示す。

表４　試料生地の基本物性と力学特性

	力学特性		生地の物性				
特性	圧縮特性	摩擦係数	保温率	通気度	厚さ	ふっくら	目付
特性値記号	WC	SMD		$\times 10^{-2}$	T	W/T	W
単位	N･cm/cm	μm	%	(m^3/m^2/sec)	mm		g/m2
A1. 本場結城紬厚地	0.139	7.84	23.7	9.3	0.3	36.77	110
A2. 本場結城紬厚地	0.206	9.01	28.3	7.4	0.37	36.14	134
A3. 本場結城紬薄地	0.188	7.98	15.1	9.9	0.25	41.31	103
A4. 本場結城紬薄地	0.244	7.77	13.9	8.7	0.27	38.13	103
A5. 結城紬幅広洋装	0.309	10.64	16.3	31.3	0.42	30.30	127
A6. いしげ結城紬厚地	0.340	11.20	18.9	20.4	0.38	32.63	124
A7. いしげ結城紬薄地	0.156	6.88	16	25.9	0.27	39.68	107
A8. 本場大島紬	0.081	6.33	13.5	12.3	0.18	56.29	101
A9. 丹後縮緬	0.133	7.10	10.8	17.6	0.28	49.44	138
A10. 銘仙	0.054	5.85	12.3	40.6	0.15	47.27	71
A11. 越後紬	0.310	7.19	24.7	11.4	0.29	40.85	118

本場結城紬(A1～A4)は，保温率が13.9～28.3%であり，通気度(単位は$\times 10^2 m^3/m^2$/sec)は，7.4～9.9でいずれも10未満であった。そして，今回収集した生地については，越後紬A11を除く他産地の絹織物（大島紬A8，丹後縮緬A9，銘仙A10）は，保温率が10.8～13.5%であり，結城紬よりも小さく，通気度は12.4～40.6であり，結城紬より大きい値を示した。

すなわち，本場結城紬が保温性に優れ，越後紬を除く他産地の絹織物は通気性に優れているということがわかった。

また，力学特性の圧縮仕事量WCは大きいほど柔らかいことを示し，本場結城紬では(0.139～0.244)であり，越後紬を除く他産地の絹織物（A8～A10）の0.054～0.133よりも大きい傾向がある。すなわち，本場結城紬が他産地の絹織物（大島紬，丹後縮緬，銘仙）よりも柔らかいという特徴を有することを示している。

また，摩擦係数SMDは大きいほど凹凸が激しいことを示し，本場結城紬(A1～A4)は7.77～9.01を示しており，いずれも他産地の絹織物のそれ(5.85～7.19)よりも大きい。すなわち，他産地の絹織物が本場結城紬よりもなめらかであるという特徴を持つことがわかった。

３．３．２　物性評価と官能評価からみた特徴

物性評価と官能評価の結果と併せて考えると，本場結城紬は他産地の絹織物と比べて保温性とふっくら感にすぐれているため，「温かく，ふっくらしている」という特徴を有すると考えられる。

また，越後紬を除く他産地の絹織物（大島紬，丹後縮緬，銘仙）は接触摩擦感覚が小さいために，「なめらかで，すべりやすく，しなやかで，さらっとしている」という特徴を有していると考えられる。

さらに，越後紬については，「温かく，ふっくらしている」という特徴を持ち，本場結城紬と似た傾向を有することがわかった。

ところで，せん断剛性や曲げ剛性については，他産地の絹織物の間で全く異なる傾向を示しており，相対比較で本場結城紬城紬と他産地の絹織物の傾向の差を見いだすのは容易ではない。今後は，個別に他産地の絹織物と本場結城紬との個別の関係性を明らかにしていく必要がある。

３．３．３　洋装結城紬の性能評価

紳士服ジャケットに使用した洋装結城紬A5は，よこ織密度が64本/寸であり，他の試料(76～138本/寸)と比べても最も小さかった。さらに，通気度は，31.3であり，本場結城紬(7.4～9.9)の３倍以上大きく，他産地の絹織物と比べても銘仙の40.6に次ぐ通気性の高さがあることがわかった。

４　おわりに

本研究で紳士服ジャケットを試作した結果，55cm幅広生地での必要長さは６m であり，１反で２着のジャケットが製作可能である。洋装結城紬は，結城紬の保温性と他産地の絹織物が持つ通気性の良さを併せ持つ可能性があることがわかった。

官能評価の結果から，産地技術者は地機織りの本場結城紬及び洋装結城紬を「温かく,ふっくらしていて，弾力がある」というように，圧縮特性に関して大きく評価するとともに，他産地の絹織物の表面のなめらかさに関して大きく評価する傾向があった。その一方で，結城紬のやわらかさに一定の評価軸を置いている可能性があることもわかった。

さらに，物性評価の結果，本場結城紬が保温性に優れ，他産地の絹織物は通気性に優れているということがわかった。これは，官能評価の結果と概ね同じ傾向である。

今後は，他産地の絹織物の力学特性や官能評価の傾向を個別に解析し，特徴を明らかにしていくことによって,結城紬の強みと弱みについて検討していきたい。

謝　辞

本研究を進めるにあたって，官能評価に御協力いただいた栃木県本場結城紬織物協同組合をはじめ産地の生産者の皆様，そして大学生を対象にした官能評価実験を担当していただいた宇都宮大学教育学部の永井さんに深く感謝いたします。

また，紬織物のKES風合い試験及び基本物性測定に御協力いただいた茨城県工業技術センター繊維工業指導所紬技術部門の本庄恵美氏に感謝いたします。

参考文献

1）ユネスコWebサイト：ユネスコ無形文化遺産代表一覧表 http://www.unesco.org/culture/ich/index.php?lg=en&pg=00011 （平成26年2月15日現在）

2） 小山市工業振興課編：本場結城紬ユネスコ無形文化遺産登録1周年記念誌,(2011)

3）金子優，佐々木和也，清水裕子：日本感性工学会論文誌，Vol.13,No.1,pp.1-7(2014)

4）望月政夫，関和己：茨城県工業技術センター研究報告，25,pp68-71(1997)

5）金子優,嶋田和正,永田順子,佐々木和也,清水裕子,栃木県産業技術センター研究報告，No.10,57-64(2013)

共同研究

栃木県の鉱物資源を利用した機能性壁材の開発

佐伯　和彦*　　吉葉　光雄**　　金田　治彦**　　後藤　優一***　　岩井　満***

Development of Advanced Plaster using Mineral Resources in Tochigi Prefecture

Kazuhiko SAEKI, Mitsuo YOSHIBA, Haruhiko KANEDA, Yuiti GOTO and Mitsuru IWAI

従来マグネシウムセメントの原料には，海水由来の水酸化マグネシウムが主として用いられている。しかし，原料費が高いことが課題となっていることから，普及が進んでいない。

本研究では，この対策のために海水由来の水酸化マグネシウムの代替として，安価な県内産ドロマイトを利用について検討した。この結果，ドロマイトを使用したマグネシウムセメントは，強度等の特性は実用性を満たし，壁材として利用可能であることを示した。また，この壁材はシックハウス症候群物質のホルムアルデヒドに対して，吸着機能性を有することを示した。

Key Word: マグネシアセメント，ドロマイト，シックハウス症候群，ホルムアルデヒド

1　はじめに

マグネシアセメントは，ポルトランドセメントと同様な分野で利用されている。その特徴は，ポルトランドセメントに近く，加えて，早期強度の発現，付着強度が高いなどの利点を有する。従来，床，内壁及び外壁等の建築内外装材に主に用いられてきた[1)]。しかし，特に屋外での利用において，セメントからの塩化物の溶出がおき易い。また，価格が高い等の要因により利用される範囲が狭い[2), 3)]。

マグネシアセメントはマグネシア（MgO）と塩化マグネシウム（$MgCl_2$）を反応させて得られる。マグネシアの原料には主に海水から得た水酸化マグネシウムを原料としている。この海水由来水酸化マグネシウムの価格が高いことから，マグネシアセメントの利用範囲が制限される要因の一つとなっている。

そこで本研究では，海水由来マグネシアの代替として，県内産の安価なドロマイトの利用について検討した。ドロマイトは炭酸カルシウム（$CaCO_3$）と炭酸マグネシウム（$MgCO_3$）の復塩である。このドロマイト中の炭酸マグネシウム成分をマグネシアセメントの原料成分とした。ドロマイトからマグネシア成分を使用するためには，焼成して炭酸マグネシウムをマグネシア（MgO）にする必要がある。この焼成の最適な焼成条件について熱分析及びX線回折測定により検討した。また，各種配合条件を変え，セメントの強度試験等の基礎的特性を調べ壁材への利用について検討した。

また，近年室内における建築材料から放出される揮発性有機化合物（VOC）によるシックハウス症候群への対応が望まれている。本研究では，シックハウス症候群の一つのホルムアルデヒドに対するマグネシアセメントの吸着特性について検討した。

＊　栃木県産業技術センター　窯業技術支援センター
＊＊　栃木県産業技術センター　県南技術支援センター
＊＊＊ 株式会社CRD

2　研究の方法

2．1　使用原料

ドロマイトは栃木県佐野市葛生地区から産出されたドロマイト使用した。その化学組成を表1に示す。マグネシア（MgO）とカルシア（CaO）のモル比がおおよそ1：2であり，葛生地区で代表的に産出される組成である。アグネシアセメントの原料となる$MgCl_2$には，試薬特級の塩化マグネシウム六水和物（$MgCl_2 \cdot 6H_2O$）を用いた。

表1　ドロマイトの化学組成

試料	Components(wt%)			
	CaO	MgO	Ig.Loss	Others
ドロマイト	35.6	19.3	46.4	0.3

2．2　セメントの作製と評価

ドロマイトの成分$MgCO_3$をMgOとするために，ドロマイトを焼成する必要がある。そこで，ドロマイトの熱特性を調べるために熱分析を行った。熱分析には㈱ブルカーエイエックス製熱分析装置TG-DTA2000を用いてTG-DTA測定を行った。

また，原料ドロマイトの焼成後の変化を調べるために，焼成後の試料について粉末X線回折測定（XRD）を行った。測定はリガク製粉末X線回折測定装置RINT-2100を用いた。

マグネシアセメントは，MgO-$MgCl_2$-H_2O系の3成分で生成し，それぞれの配合率により生成相が変化する。この3成分系で，マグネシアセメントシムとして，$5Mg(OH)_2 \cdot MgCl_2 \cdot 8H_2O$（PHASE 5），及び$3Mg(OH)_2 \cdot MgCl_2 \cdot 8H_2O$（PHASE 3）が生成する。このうちセメントとして使用されているのはPHASE 5であり，本

研究でもこのPHASE 5のセメントを作製した。

セメントの配合は，PHASE 5のモル比$MgO:MgCl_2:H_2O=5:1:8$となる配合条件とした。表２に示すとおり，焼成ドロマイトを使用せず海水マグネシア単独使用（試験体 A）から，海水マグネシアを使用せず焼成ドロマイト単独使用（試験体 D）の範囲の配合でセメントを作製した。

試験体は必要量の重量を量り取り，ステンレス製ボールの中でよく混練した。次にペースト状のセメントをポリプロピレン製の円筒容器（φ24mm×H22.5mm）の型に詰めた後，室温で保存した。すべての試験体において，24時間後には固化し脱型が可能となった。

圧縮試験には，上記の脱型した試験体を用いた。測定には，島津製作所製オートグラフ AG-M1 を用いた。圧縮速度は 1mm/分とした。

圧縮後の試験体を乳鉢で細かくした試料を用いて，粉末X線回折測定用試料とし，マグネシアセメントの結晶相の同定を行った。

マグネシアセメントの結晶生成状態を観察するために，走査型電子顕微観察（SEM）を行った。観察には日本電子製走査型電子顕微鏡 JSM-6510LA を用いた。

２．３　ホルムアルデヒドの吸着特性評価

ホルムアルデヒドガスは，標準ガス発生装置を用いて乾燥空気の流量を 0.5L/分として，40ppm の濃度に調整した。試験体は，縦 100mm，横 100mm の大きさにマグネシアセメントを塗布した試験片とした。試験体をガラス製デシケーターの中に静置し，大気を吸引した後，調整したガスを導入した。ガスの濃度測定には，ガステック製ホルムアルデヒド検知管（No.91L）を用いた。

３　結果及び考察

３．１　マグネシアセメントの作製と評価

原料ドロマイトの TG-DTA 測定結果を図１に示す。重量減少は２段階に分かれており，これはドロマイトが炭酸マグネシウム及び炭酸カルシウムの復塩であり，前者が低温側，後者が高温側に加熱分解することによる。したがって，図１により加熱分解によりマグネシアが得られ，炭酸カルシウムの加熱分解が発生しない 700℃付近の焼成が適していることが分かる。この温度周辺の焼成により得られた試料を XRD 測定により検討した結果，図２に示すように 750℃での焼成が最適であった。また図２より，焼成ドロマイトは炭酸マグネシウム成分がほぼマグネシアに分解され，炭酸カルシウム成分は分解されないことが確認できた。したがって，マグネシアセメントの作製には 750℃で焼成した焼成ドロマイトを使用した。

マグネシアセメントの作製において，表１の配合条件で作製した試験体は，１日後には硬化し脱型が可能であった。その外観を図３に示す。外観はいずれの試験体も白色であった。試験体A，B，Cは，海水マグネシアの粒子が小さいことから，滑らかな表面であった。焼成ドロマイトを 100wt%使用した試験体Dは，原料ドロマイトの粒子が粗いことから，他の試験体より粗い表面であった。

表２　海水マグネシア及び焼成ドロマイトの配合割合

試験体	配合割合(wt%)	
	海水マグネシア	焼成ドロマイト
A	100	0
B	50	50
C	25	75
D	0	100

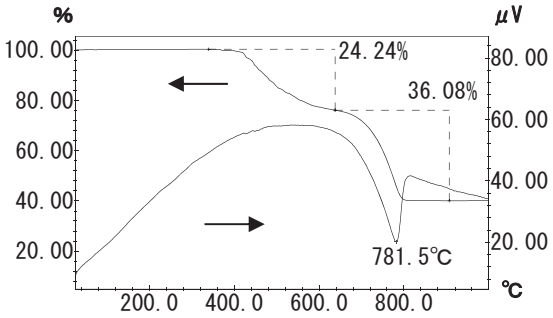


図１　ドロマイトの TG-DTA 測定結果

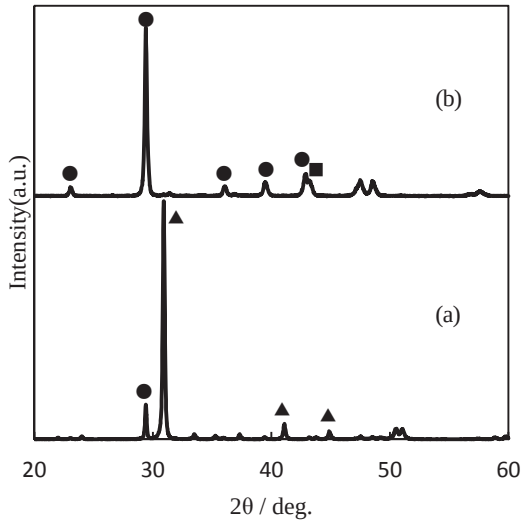


図２　原料ドロマイト及び焼成ドロマイトの XRD 図
(a)原料ドロマイト，(b)750℃焼成ドロマイト
▲:ドロマイト，■:カルサイト，●:マグネシア



図３　マグネシアセメント外観

表３　マグネシアセメントの圧縮強度

試験体	圧縮強度(MPa)
A	79.7
B	66.0
C	66.2
D	11.8

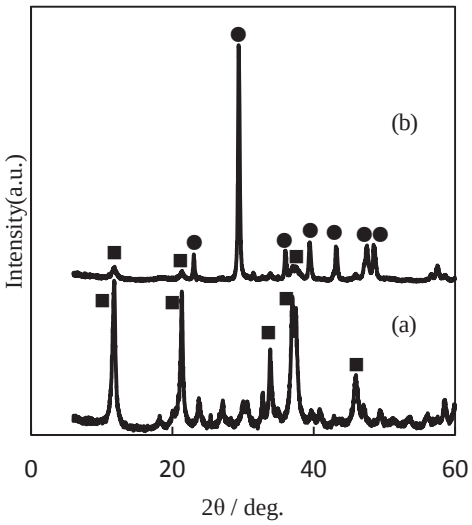


図４　マグネシアセメントの XRD 図
a)試験体 A，b)試験体 B
■:PHASE5，●：カルサイト

表３にマグネシアセメントの圧縮強度試験の結果を示した。焼成ドロマイトを 75%まで置換した試験体は，海水マグネシア単独の試験体（A）の強度とそれほど変化なかった。焼成ドロマイト 100%使用した試験体（D）は強度が約 1/7 に低下した。しかし，壁材への利用においては十分強度を有していた。

図４に圧縮試験後の試験体 A 及び B の XRD 測定結果を示す。海水マグネシア単独使用の試験体は，マグネシアセメント相の PHASE 5 相が認められる。ドロマイト単独使用の試験体 D においても同様に PHASE 5 相の生成を確認できる。その他に，ドロマイトの構成成分の炭酸カルシウムが認められる。図示していないが，他２種の試験体 B 及び C においても PHASE 5 相が生成した。この PHASE 5 相が生成したことにより，試験体の圧縮強度試験において高い強度が得られたと考えられる。

図５及び６に海水マグネシアを 100%使用した試験体，及び焼成ドロマイトを 100%使用した試験体の走査型電子顕微鏡写真を示した。両方の試験体において針状の結晶が観察されるが，マグネシアセメント（PHASE5）の結晶と考えられる。この針状結晶の生成によって，マグネシアセメントが高い圧縮強度を有する要因の一つと考えられる。

マグネシアセメントを壁材として使用するために，実際の工程に近い使用方法を想定して，ベニヤ板にセメントを塗って仕上がりを確認した。

この結果，全ての配合条件において，評価用試験体では認められなかった細かい亀裂が発生した。この対策として，充填剤を添加して亀裂抑制を試みた。充填剤にはワラストナイト（硅灰石）及び珪藻土を用いた。珪藻土では亀裂抑制効果がそれほど認められなかったが，ワラストナイトでは海水マグネシアと焼成ドロマイトが１：１の配合割合で，20%配合した場合に亀裂抑制した壁材となった。この外観を図７に示す。

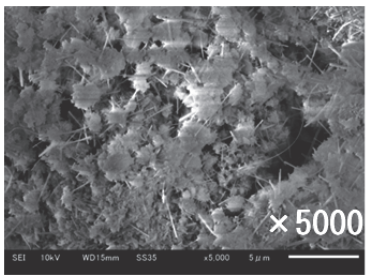


図５　海水マグネシア 100%セメント（SEM 像）

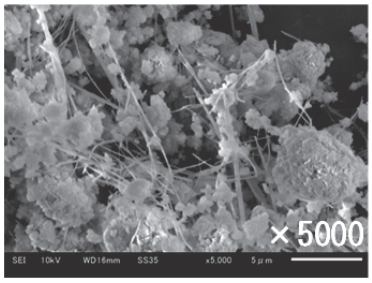


図６　焼成ドロマイト 100%セメント（SEM 像）

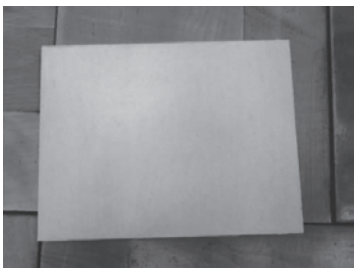


図７　マグネシアセメント試作品の外観

３．２　マグネシアセメントの作製と評価

上記のマグネシアセメント試作品のホルムアルデヒド吸着特性の試験結果を図８に示した。吸着試験開始から 24 時間後のマグネシアセメントの減量の割合は，ブランクの値より大きく減少していることから，マグネシアセメントがホルムアルデヒドの吸着特性を有していることが確認できた。

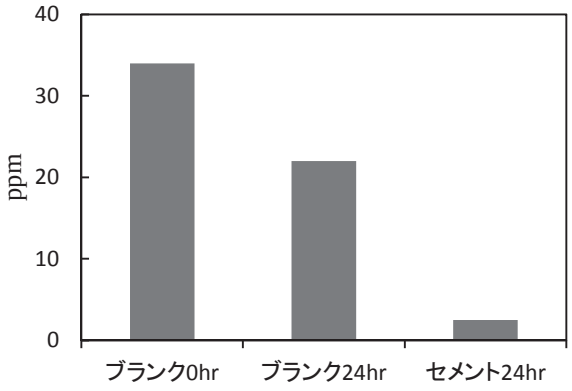


図８　ホルムアルデヒド吸着試験の結果

４　おわりに

マグネシアセメントの作製において，従来主に用いられてきた海水マグネシアの代替としてドロマイトが利用可能か検討した結果，以下のことが明らかとなった。

1)最適な焼成ドロマイト得ることができる最適な焼成条件は750℃であった。この条件で，構成成分の炭酸マグネシウムがほぼマグネシア（MgO）に分解された。炭酸カルシウムの分解は抑制された。

2)焼成ドロマイトの代替割合が75%までのセメントは，海水マグネシア単独セメントと同等の強度を有している。100%代替したセメントは海水マグネシア単独と比較して1/7に強度が低下したが，壁材等への利用においては十分な強度であった。

3)マグネシアセメントはホルムアルデヒドの吸着除去能を有している。

4)壁への実際の施工では，クラック防止のため繊維状ワラストナイトの充填剤を加えるのが有効である。

参考文献

1) 石膏石灰学会，”石膏石灰ハンドブック”，p356-357，技報堂出版，(1972).

2) CHARLES A. SORRELL and CHARLES R. ARMSTRONG, *J. Am. Ceram. Soc.*, 59, 51-54 (1976).

3) BORIS MATKOVIC, STANKO POPOVIC, VINKO ROGIC and TONCI ZUNIC, *J. Am. Ceram. Soc.*, 60, 504-507 (1977).

共同研究

トーションレース編成要素の解析

堀江　昭次*　　飯沼　友英*　　二渡　友四郎**

Analysis of the Torchon Lace Formation Element

Shouji HORIE, Tomohide IINUMA and Tomoshirou FUTAWATARI

トーションレースの14種類ある基本柄[1)]について，編成要素，特に巻取速度の違いがレースの仕上がりに与える影響について比較検討を行った。比較項目としては１完全組織の形成に必要な長さ，レース重量，バイアス糸の構成する角度等である。この中で，１完全組織に要するレース長さでは，芯糸とバイアス糸の組合せで構成されているレースでは巻取速度とほぼ比例関係であるのに対し，バイアス糸のみで構成されているレースでは必ずしも比例関係にはならないことが解った。また，巻取速度が編み下がり限界に近づくと重量の増加量が大きくなる，バイアス角度がレース中央部分が両端部分よりも大きな角度になる，といった特徴があることが解った。

Key Words : トーションレース，編成要素，基本柄

１　はじめに

トーションレースは足利市の地場産業であり，日本国内のトップシェアを誇っている。しかしながら，近年の中国製品の攻勢により，現在の生産量は中国が大きく上回っている。地元企業では，中国にはない高い技術力を誇っているが，ベテラン作業員の経験によるところが大きい。そこで，技術を数値化等の方法でわかりやすく理解できることが今後必要になってくると思われる。それらのことを踏まえ，技術継承を目的に今回の研究を行った。

２　研究の方法

編成要素がレースに与える影響について比較・検討するために次の方法で研究を行った。

２．１　レースの編成

今年度は14種類ある基本柄を研究対象とするため，基本柄レースの編成を行った。一種類のレース毎に編成条件，特に巻取速度を５段階（レースによっては６段階）変化させて編成を行った。

２．２　物性値測定および検討

編成した基本柄レースについて，実際の生産現場で巻取速度を決定する場合に検討する項目として，１完全組織に要するレース長さ，レース重量，バイアス糸が構成する角度について測定を行った。

*　　栃木県産業技術センター繊維技術支援センター
**　　二渡レース株式会社

３　結果及び考察

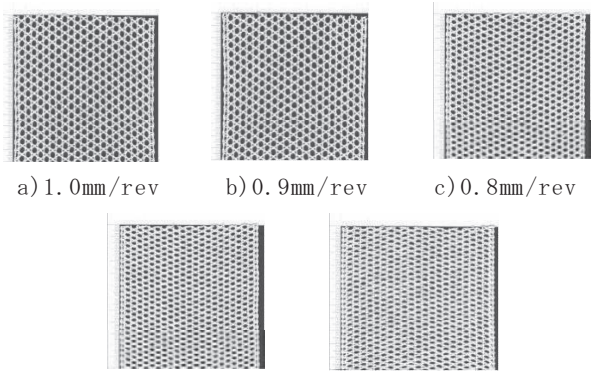
基本柄14種類の名称を表１に示す。これらの中からフレンチグラウンド，ＰＡＴ33，リールグランドについて，物性値測定結果および検討結果を紹介する。

表１　１４種類の基本柄

①トーショングラウンド	②ディエップグラウンド
③マリーヌグラウンド	④リールグランド
⑤リングネットグラウンド	⑥ローズグラウンド
⑦ヴィルジングラウンド	⑧ＰＡＴ３３
⑨ＰＡＴ３４	⑩フレンチグラウンド
⑪ＰＡＴ３６	⑫ホネーコムグラウンド
⑬ＰＡＴ３８	⑭ＰＡＴ３９

３．１　フレンチグラウンドレース

巻取速度毎の編成状況を図１に示す。巻取速度が遅くなるとレース全体が密になっている状況が解る。



a)1.0㎜/rev　b)0.9㎜/rev　c)0.8㎜/rev

d)0.7㎜/rev　e)0.6㎜/rev

図１　巻取速度毎のレース（綿糸：10/3[S]）

フレンチグラウンドは，芯糸４本バイアス糸４本（それぞれ２本が対となる）で構成されている組織である。

３．１．１　完全組織に要する長さ

基本柄レースは，同じ柄の繰り返しで構成されており，この柄を完全組織という。完全組織に要する長さが基本柄レースの見た目に大きく影響する。

巻取速度毎の完全組織長さを表２に示す。また，図２にグラフを示す。これらの結果から，完全組織長さ

表２　完全組織に要する長さ

巻取速度(㎜/rev)	完全組織長さ(㎜)
０．５	３．７９
０．６	４．４６
０．７	５．１９
０．８	５．８９
０．９	６．５１
１．０	７．２９

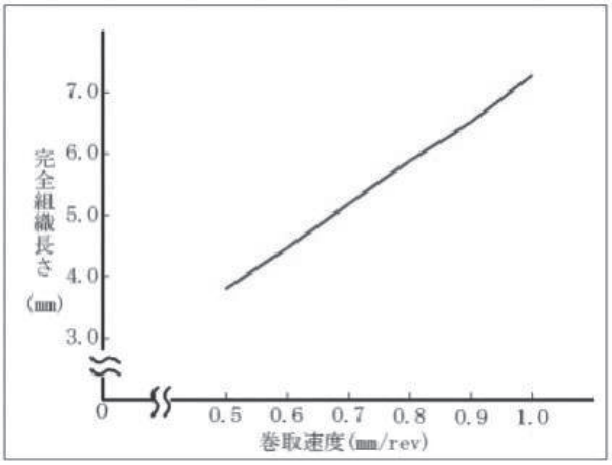


図２　巻取速度による変化

については，巻取速度とほぼ比例関係にあることがわかる。

３．１．２　プログラム１枚当たりの編成量

完全組織長さを完全組織の要するプログラム枚数で除することによりプラグラム１枚で編成される長さを算出することができる。その結果を表３に示す。

表３　プログラム１枚の編成量

巻取速度(㎜/rev)	１枚の編成量(㎜)
０．５	０．４７
０．６	０．５６
０．７	０．６５
０．８	０．７４
０．９	０．８１
１．０	０．９１

巻取速度の設定値はプログラム１枚当たりの長さであるが，実際の編成量と比較すると設定値よりも少し内輪に推移する傾向があるといえる。

３．１．３　レース重量

レース重量の測定結果を表４および図３に示す。

表４　レース重量

巻取速度(㎜/rev)	重量(g/㎡)
０．５	３６９．１２
０．６	３１５．０
０．７	２８２．１１
０．８	２７０．４５
０．９	２４８．８７
１．０	２３６．８４

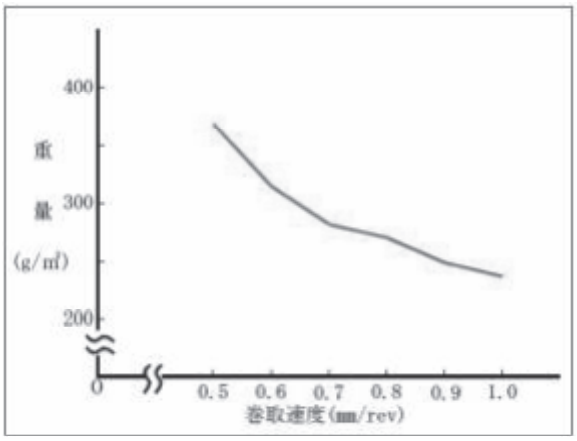


図３　重量推移

巻取速度が遅くなるとレース密度が上がるので重量が大きくなるが，巻取速度０．７位からやや重量の上がり方が大きくなる傾向が見られる。重量の急激な増加は後述する編み下がり限界と関係があると思われる。

３．１．４　糸量

レース重量を糸の重量(g/m)で除することによりレース編成に必要な糸量を算出することができる。その結果を表５に示す。

表５　糸量

巻取速度(㎜/rev)	糸量(m/㎡)
０．５	２１４０．０２
０．６	１８２５．８９
０．７	１６３５．２３
０．８	１５６７．６２
０．９	１４４２．５９
１．０	１３７２．８５

必要糸量の予測は，レース編成の準備段階で重要なファクターとなるので，多くのデータを収集していくことが求められる。

３．１．５　バイアス糸が構成する角度

レースのバイアス糸が構成する角度の定義を図４に示す。巻取速度毎の角度を表６に示す。巻取速度が遅くなるとバイアス角度は大きくなり，その変化は巻取速度とほぼ直線関係にあることが解る。

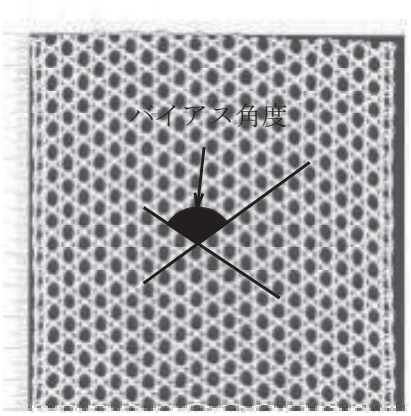


図４　バイアス角度の定義

表６　バイアス角度

巻取速度(㎜/rev)	バイアス角度（°）
０．５	１３５．６
０．６	１３２．８
０．７	１２６．７
０．８	１２１．６
０．９	１１４．３
１．０	１０９．６

３．２　ＰＡＴ３３

ＰＡＴ３３レースは，フレンチグラウンドのように芯糸とバイアス糸が明確に分かれていないレースである。巻取速度毎の編成状況を図５に示す。

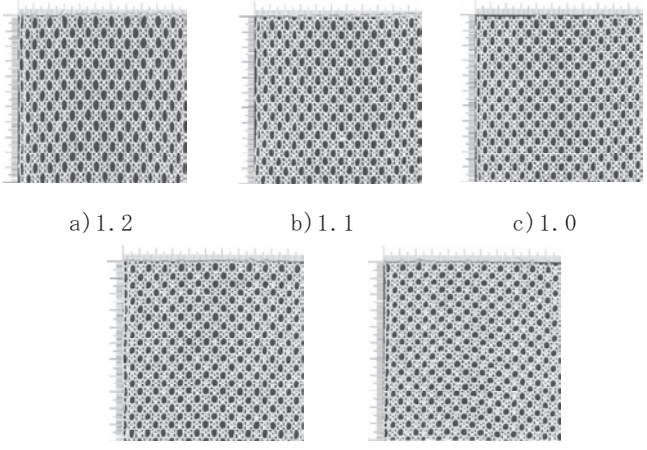


図５　巻取速度毎のレース（綿糸：10/3^{s}）

３．２．１　完全組織に要する長さ

試験結果を表７に，そのグラフを図６に示す。

表７　完全組織に要する長さ

巻取速度(㎜/rev)	完全組織長さ(㎜)
０．８	９．１６
０．９	１０．１０
１．０	１１．０６
１．１	１２．７９
１．２	１３．６４

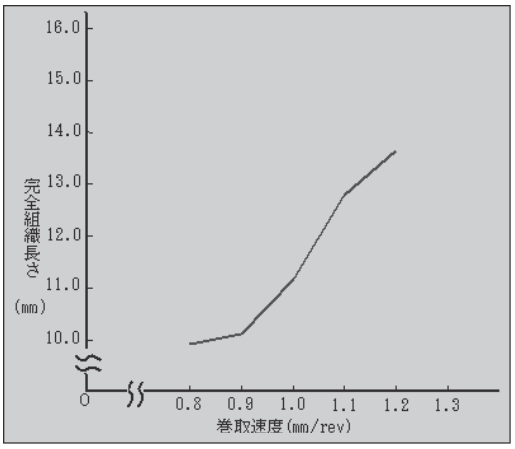


図６　巻取速度による変化

ＰＡＴ３３レースは，特定の芯糸が無い組織であるので，フレンチグランドレースと比較するとやや複雑な変化をしていると考えられる。

３．２．２　プログラム１枚当たりの編成量

計算結果を表８に示す。ＰＡＴ３３レースでもフレンチグラウンドレースの場合と同様に設定値よりも内輪に推移する傾向がある。

表８　プログラム１枚の編成量

巻取速度(㎜/rev)	１枚の編成量(㎜)
０．８	０．７６
０．９	０．８４
１．０	０．９２
１．１	１．０７
１．２	１．１４

３．２．３　レース重量

レース重量の測定結果を表９及び図７に示す。この

表９　レース重量

巻取速度(㎜/rev)	重量(g/㎡)
０．８	２５４．３８
０．９	２４２．２８
１．０	２２９．８１
１．１	２２０．５８
１．２	２０６．１８

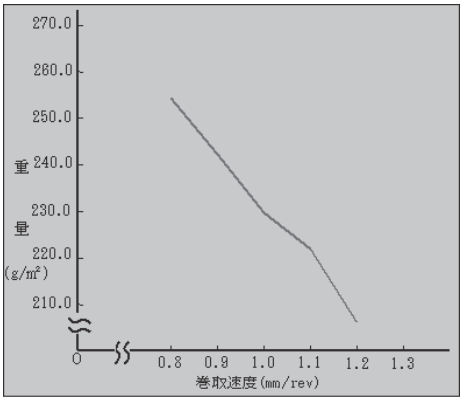


図７　重量推移

結果からは，巻取速度とほぼ比例関係にあると考えられる。

３．２．４　糸量

糸量の計算結果を表１０に示す。基本柄レースそれぞれに糸量の値があると思われるので，測定結果をデータベース化することが必要となってくる。

表１０　糸量

巻取速度(㎜/rev)	糸量(m/㎡)
０．８	１５４８．７９
０．９	１４４５．０４
１．０	１３５７．０４
１．１	１３１１．２７
１．２	１２６０．０３

３．２．５　バイアス角

ＰＡＴ３３レースは，特定の糸がバイアス糸になるのではなく，全ての糸が芯糸とバイアス糸の要素を持っている。その中で，バイアス角を図８のように定義することとする。

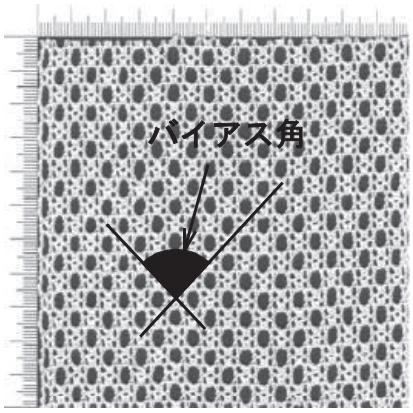


図８　バイアス角定義

測定結果を表１１に示す。この結果からは，巻取速度との関係性はほぼ比例関係になると考えられる。

表１１　バイアス角度

巻取速度(㎜/rev)	バイアス角度（°）
０．８	９４．３
０．９	８８．０
１．０	８３．３
１．１	８１．８
１．２	７４．０

３．３　ドレープ係数（剛軟度）の測定

レースの巻取速度毎の剛軟度測定をリールグランドレースを使用してドレープ係数法で行った。ドレープ係数の測定はドレープテスターにより行われる。その測定原理を図９[2)]に示す。ドレープ係数の測定に用いる試料は直径２５７㎜の円形試験片であるが，トーションレースは，レース巾が約１１０㎜であるので，３枚のレースを縫製して試料を作成した。直径２５７㎜の円形試験片を直径１２７㎜の試料台に乗せる。このときに試験片が垂れたときの上から見た形状が示す面積と直径２５７㎜の円の面積の比がドレープ係数として表され，値が小さいほど柔らかい試料となる。

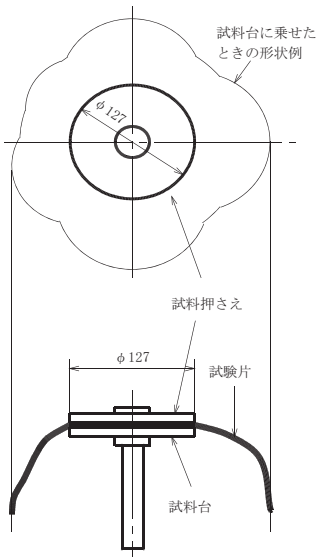


図９　ドレープ係数測定原理

試験結果を表１２及び図１０に示す。レース密度の高くなる遅い巻取速度の場合はレースは硬くなり，密度の低くなる巻取速度が早いレースは柔らかくなる結果となった。巻取速度に対してほぼ直線関係の変化をしていると考えられる。

表１２　ドレープ係数

巻取速度(㎜/rev)	ドレープ係数
０．５	０．７８９
０．６	０．７３０
０．７	０．６８５
０．８	０．６６４
０．９	０．６４０
１．０	０．６６０

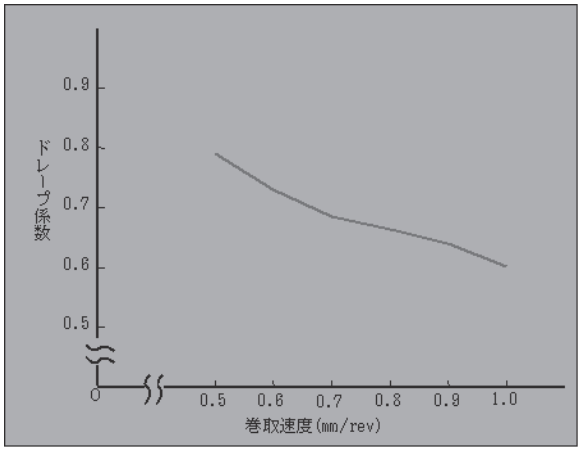


図１０　ドレープ係数推移

３．４　編み下がりについて

トーションレースの編成では，巻取速度を遅くしていくとある巻取速度以下ではレースの編み下がりとい

う現象が生じて，レースの編成ができなくなる。編み下がり易さはレースの組織で違いがあるが，芯糸とバイアス糸の組み合わせで構成されているレースよりもバイアス糸だけで構成されているレースの方が編み下がり易い傾向があると考えられる。フレンチグラウンドレースよりもＰＡＴ３３レースの方が編み下がり限界が高いため，より高い巻取速度でのデータ収集となった。また，バイアス角度の変化を見ると，編み下がり限界が近づくほどレース中央部の角度が両端部の角度よりも大きくなる傾向が現れる（表１３）。レース編成においての編み下がり限界を判断する上で指標になると思われる。

表１３　バイアス角推移

巻取速度(㎜/rev)	両端バイアス角度（°）	中央バイアス角度（°）
１．０	１０９．６	１０９．８
０．９	１１４．３	１１４．２
０．８	１２１．６	１２１．２
０．７	１２６．７	１２４．４
０．６	１３２．８	１３３．０
０．５	１３５．６	１３８．６

（フレンンチグラウンドレース）

４　おわりに

今年度は，１４種類の基本柄レースについての編成作業，物性値測定を行い，それぞれの特徴を把握することができ，データベース化を行うことができた。実際に編成されているレースについては，数種類の基本柄の組み合わせや基本柄に柄組織を組み合わせて各種模様を表現するレースがほとんどである。来年度の研究において，これらのレースのデータベース化を進めて行く予定であり，トーションレース技術継承に役立つ事のできる成果を得られるようにしていきたいと考えている。

参考文献

1)　松島四郎：トーションレース工業Ⅱ（1982）
2)　日本規格協会：JISハンドブック2012 31繊維（2012）

共同研究

高硫酸塩スラグセメントを用いたコンクリートの研究（第１報）

吉葉　光雄*　　山畑　雅之*　　長　英昭*　　横室　隆**　　宮澤　祐介**　　磯　文夫**

Study on Concrete Using Sulfated Slag Cement (1st Report)

Mitsuo YOSHIBA, Masayuki YAMAHATA, Hideaki CHO, Takashi YOKOMURO, Yusuke MIYAZAWA and Fumio ISO

高硫酸塩スラグセメントを用いたコンクリートは，硫酸塩や海水への化学抵抗性に優れ，海岸でのコンクリート構造物の長寿命化が期待される。本報告は，高硫酸塩スラグセメントについて，配合・養生条件を変えた硬化体試料を作製，分析等を行い，化学的な面から初期強度の発現に関する知見を得た。

Key Words：高硫酸塩スラグセメント，コンクリート，せっこう，エトリンガイト

１　はじめに

セメントは建物や橋脚など建築現場には欠かせない素材であるが，1t 製造するに当たり，約 0.8t の CO_2 を排出するため,環境への負荷が懸念されている。そこで近年，製鉄所の高炉（溶鉱炉）で銑鉄を作る際に副生し，銑鉄 1tあたり 290kg生成する高炉スラグの有効利用が着目されている。高炉スラグは微粉砕することで強い潜在水硬性を有し，高炉セメントの原料として利用されており，2009 年度生産量は 2,170 万tに達している。中でも，高硫酸塩スラグセメントは，水砕スラグを 80%以上含み，刺激剤としてせっこうをSO_3として 3%以上，さらにポルトランドクリンカや水酸化カルシウムのようなアルカリ性を与える物質を 4%以下として，きわめて微細に粉砕して造られている。硫酸塩や海水に対する化学抵抗性に優れ，コンクリート硬化時の水和熱が低い，長期強度が高い等の特長を有しているが，初期強度が小さい，中性化速度が速い等の問題点が指摘されている。

そこで本研究では，各種条件の下で作製した高硫酸塩スラグセメントを用いて作成した硬化体について，走査型電子顕微鏡（SEM）やＸ線回折等，分析機器類を用いた観察や測定を行うことにより，強度と生成物等の関係について解明し，高硫酸塩スラグセメントの性能向上と利用拡大を図ることを目的とした。

＊　栃木県産業技術センター県南技術支援センター
＊＊ 足利工業大学

２　研究の方法

２．１　実験シリーズ構成

本研究では高硫酸塩スラグセメントの性能向上に向けた調査分析を目的としていることから，大きく次の６つの実験シリーズで構成している。

・シリーズⅠ：無水せっこうを用い配合量の違いが与える影響を検討
・シリーズⅡ：二水せっこうを用い配合量の違いが与える影響を検討
・シリーズⅢ：高炉スラグ微粉末の比表面積と水中養生温度の効果を検討
・シリーズⅣ：高硫酸塩スラグセメントの耐薬品性について検討
・シリーズⅤ：調合の違いによる適合性について，土中養生した場合の検討
・シリーズⅥ：長期養生試料を分析し，養生条件の違いによる影響を検討

本年度は，試料作製済みのシリーズⅥ長期養生系と，早期に得られたシリーズⅠ，Ⅱを主体に測定を実施した。

２．２　硬化体試料の作製（足利工業大学）

コンクリートの練り混ぜは，一軸強制ミキサに細骨材，粗骨材，結合材としてのセメント，高炉スラグ微粉末，せっこうの順に投入し，空練り後に水と AE 減水剤標準形を加えて練り混ぜを行った後，各試験の目的により，コア強度試験用として 80×80×80cm および 60×60×60cm の供試体，圧縮強度用として 10φ×20cm，長さ変化用として 10×10×40cm の各供試体を作製した。

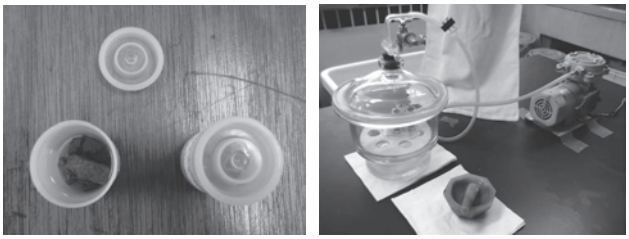
２．３　化学分析

生成物の組成，生成物の確認と，微細構造を確認するため，以下の手順で試料の前処理を行い，SEM観察，Ｘ線回折，蛍光Ｘ線分析を行った。

２．３．１　試料の前処理

サンプリング直後アセトンに浸漬して反応を停止した試料を，以下の手順で処理して使用した。その様子の一部を図１に示す。

１）試料の一部を液から取り出し，ペンチやメノウ鉢等を用いて２mm以下の大きさに粉砕
２）デシケータ中に入れ，真空ポンプを接続し１時間以上吸引（アセトンを揮発処理）
３）ガラス製サンプル瓶に密閉保存
※必要に応じて測定時更に微粉砕を実施



ａ）アセトン浸漬試料　　ｂ）真空吸引処理

図１　化学分析用試料の前処理

２．３．２　化学分析

組成の確認や，水和による反応生成物の状態を確認するため，以下の３機種で行った。

１）蛍光Ｘ線分析（生成物の組成確認）
使用機器：日本電子㈱製　JSX-3100RⅡ
測定条件：管電圧 50ｋＶ，コリメータ 7mm，測定時間（ライブタイム）120 秒，雰囲気：VAC（真空）
２）SEM観察（生成物の形状観察）
使用機器：日本電子㈱製　JSM-6510LA
３）Ｘ線回折（エトリンガイト等生成物の確認）
使用機器　㈱マックサイエンス製　MXP-3

３　結果及び考察

３．１　シリーズⅠ，Ⅱ（せっこう比較系）

表１　シリーズⅠ／Ⅱ結合材の調合割合

No.	セメント（C）	高炉スラグ微粉末（BF）	せっこう（Gy）
1	100	—	—
②	5	80	15
4	15	80	5
5	5	70	25
7	15	70	15

※シリーズⅠ：無水せっこう，Ⅱ：二水せっこう　単位％

シリーズⅠ，Ⅱはいずれも結合材としてのセメント，高炉スラグ微粉末の比率を変えて硬化体を作製する系であり，シリーズⅠでは無水せっこう，シリーズⅡでは二水せっこうを使用している。硬化体は結合材：細骨材：水＝1：3：0.5 の割合で調合，作製している。なお，結合材の調合割合は表１のとおりであり，№１がセメントのみを用いた比較対照，№２は各シリーズで標準的な試料として○印をつけてある。

３．１．１　蛍光Ｘ線分析

シリーズⅠ，Ⅱの蛍光Ｘ線分析結果は，それぞれ図２，図３のとおりとなった。測定結果は調合割合を反映したものとなっており，いずれもセメント部にせっこうを 25％使用した№５が，最もSO_3が多くなっている。また，図２と図３を比較すると，シリーズⅠはⅡに比較してSO_3の割合が若干高くなっており，これは使用したせっこうの無水物（分子量 136.14）と二水物（同 172.17）の違いに由来するものと思われる。

３．１．２　SEM観察

SEMによる試料の観察結果を図４，５に示す。シリーズⅠ，Ⅱいずれの系でも，せっこうを添加した試料では材齢７日の時点で針状の結晶が観察されており，同２８日，９１日でも同様に観察された。また，シリーズⅠとⅡについて，SEMで観察した範囲では，両シリーズ間にほとんど差異は見られなかった。

３．１．３　Ｘ線回折

Ｘ線回折分析結果の結果を図６，７に示す。この結果から，せっこうが多い系ではエトリンガイトの位置にピークが認められる。エトリンガイトのピークは材齢７日でほぼ発現し，以降ピークの高さは緩やかに推移している。シリーズⅠとⅡのエトリンガイトのピークの高さを比較すると，全体的にⅡの方が若干高い傾向を示している。このことから，エトリンガイト生成については無水せっこうより二水せっこうの方が有利である可能性が考えられ，今後さらに検証を予定している。

３．２　シリーズⅥ（長期養生系）

実験シリーズⅥでは，高硫酸塩スラグセメントを長期間使用した場合を想定し，表２に示すように比較対照のセメントを用いた系（Ｎ）と，高炉スラグ微粉末，せっこうを用いた系（Ｓ）の２種類の硬化体を作製した。この硬化体を１０年間水中または土中で養生を行った後，表面近傍のサンプルを採取して評価を行った。土中養生については，大きさ 60cm

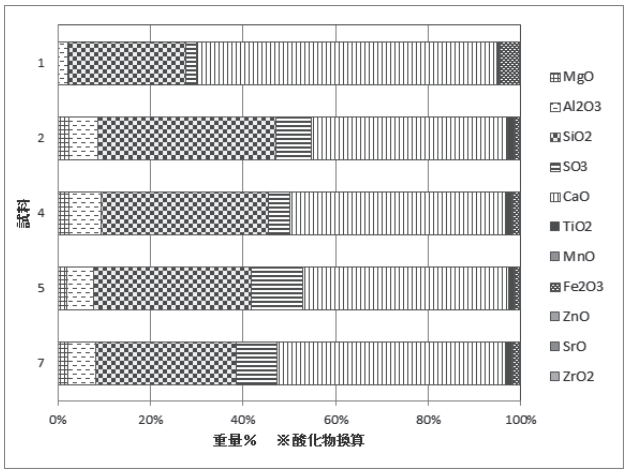


図２　シリーズⅠ　蛍光Ｘ線分析結果

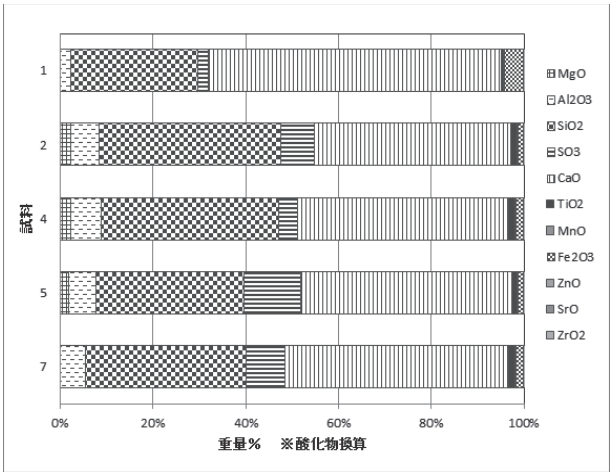
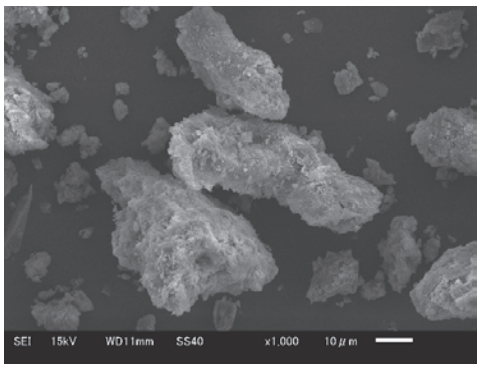
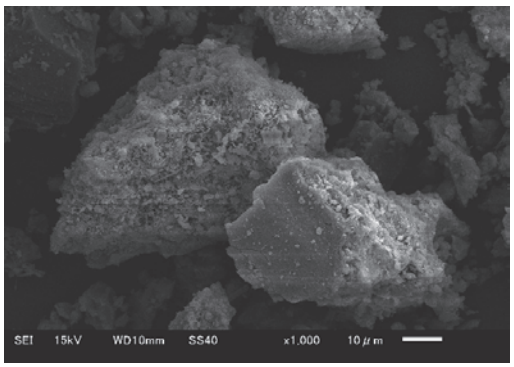


図３　シリーズⅡ　蛍光Ｘ線分析結果

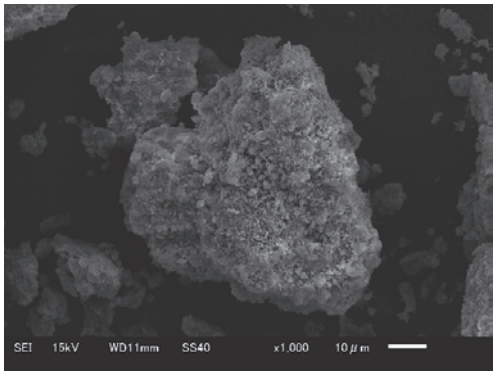


ａ）No.２　材齢７日

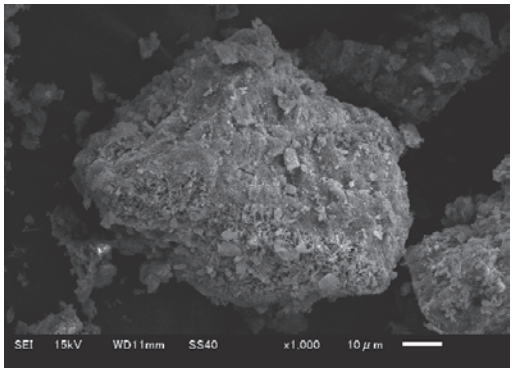


ｂ）No.２　材齢９１日

図４　シリーズⅠ　SEM画像

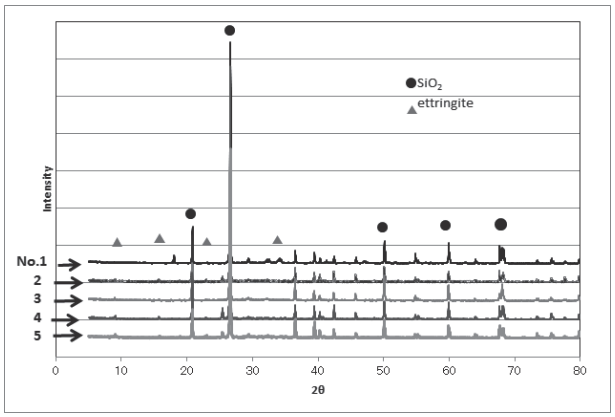


ａ）No.２　材齢７日

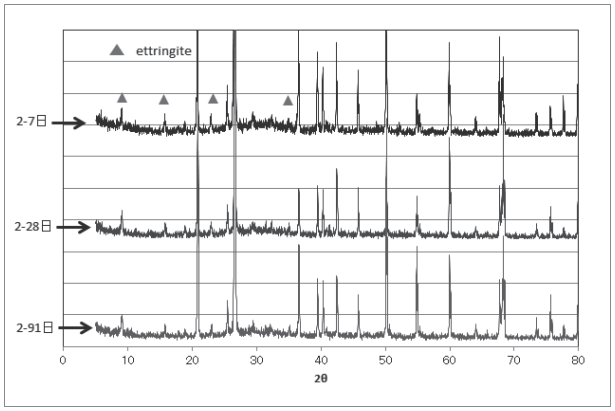


ｂ）No.２　材齢９１日

図５　シリーズⅡ　SEM 画像

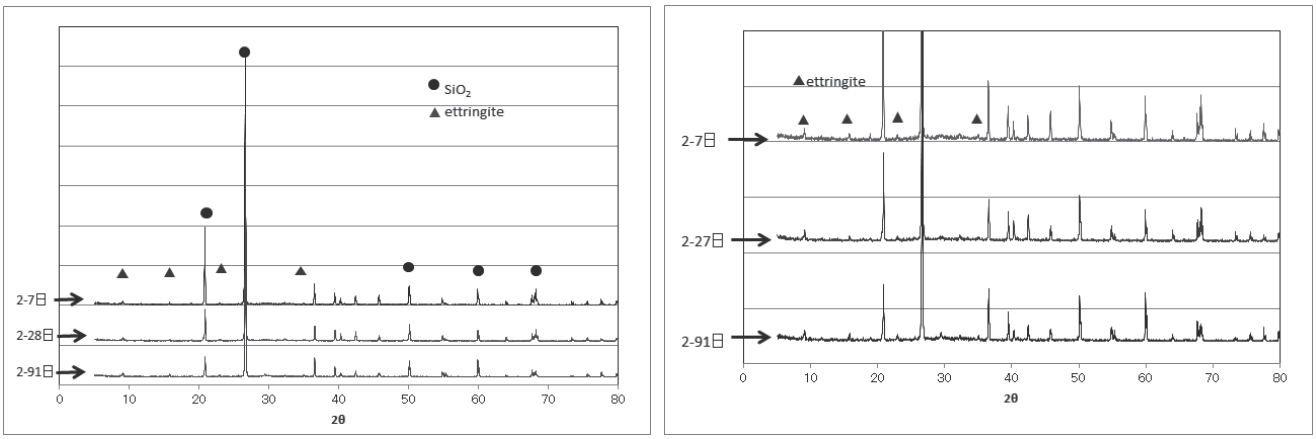


ａ）材齢７日



ｂ）No.２　材齢７，２８，９１日での比較（拡大）

図６　シリーズⅠ　Ｘ線回折測定結果



a）材齢７日　　b）№２　材齢７，２８，９１日での比較（拡大）

図７　シリーズⅡ　Ｘ線回折測定結果

表２　シリーズⅥの調合割合

記号	水結合材比 W/(C+BF) (%)	細骨材率 (%)	単位水量 (kg/m³)	質量(kg/m³)				
				結合材			細骨材 S	粗骨材 G
				C	BF	Gy		
N-50	50.0	37.3	162	324.0	—	—	668	1138
S-50		33.3	162	16.2	259.2	48.6	591	1195

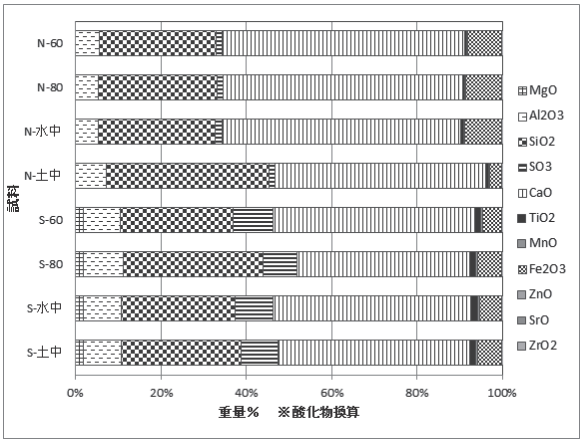


図８　シリーズⅥ　蛍光Ｘ線分析結果

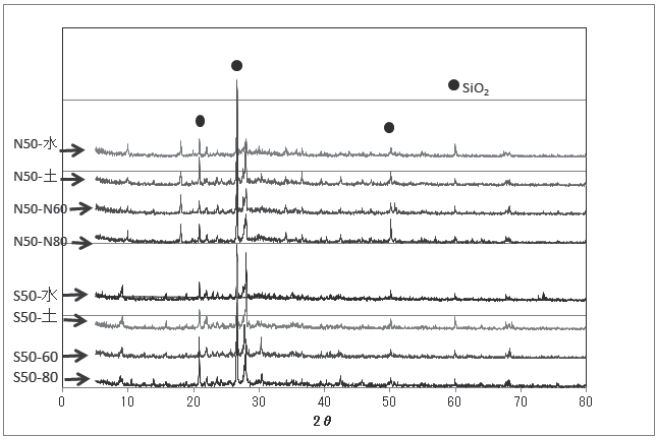


図１０　シリーズⅥ　Ｘ線回折測定結果

と 80cmのボックスコアについても養生を行っており，長期養生時の強度,化学分析の対象とした。

３．２．１　蛍光Ｘ線分析

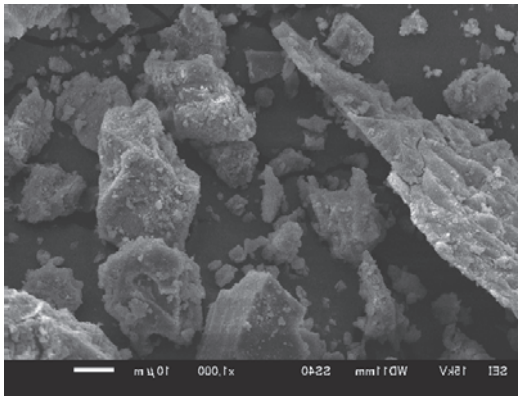
蛍光Ｘ線による分析結果を図８に示す。分析結果は結合材の調合を反映し，高硫酸塩の系（Ｓ）でSO_3が高い値を示す。また，水中養生と土中養生でSO_3の量に大きな差は見られず，水中養生による硫酸塩の溶出は認められなかった。

３．２．２　SEM観察

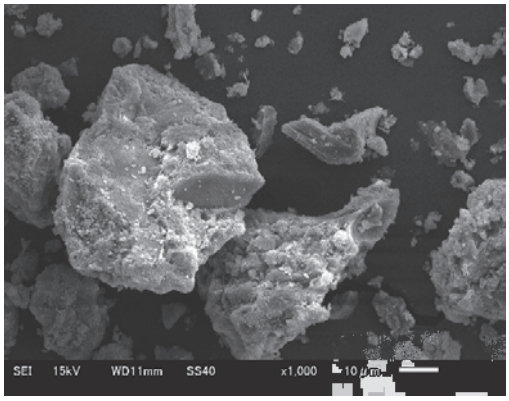
SEMでの観察結果は図９のようになった。比較対照の系（N）では，特定の構造は見られないが，高硫酸塩の系（S）では，水中，土中，ボックスコアいずれについても，針状の生成物が確認された。生成物の大きさは 1～3μm,長さ 10～20μmあるいはそれ以上であり，また局所的ではなく一様に分布している様子が観察された。

３．２．３　Ｘ線回折

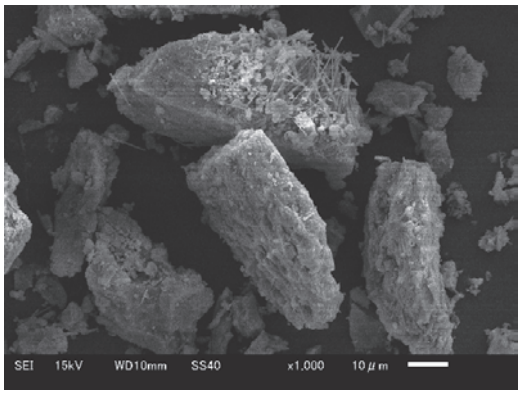
Ｘ線回折では，高硫酸塩の系（Ｓ）のみエトリンガイトのピークを検出した(図 10)。このことから，SEMで観察された針状結晶はエトリンガイトであり，



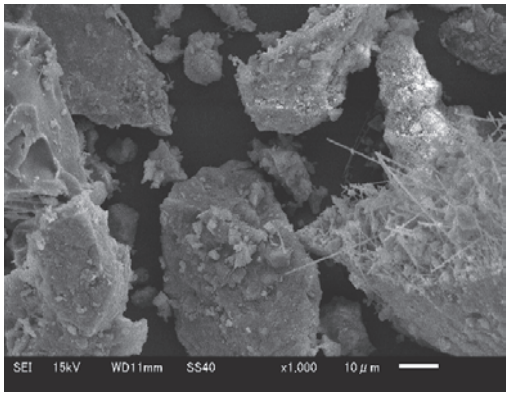
a）N-50　水中養生



b）N-50　土中養生



c）S-50　水中養生



d）S-50　土中養生

図９　シリーズⅥ　SEM 画像

長期養生後も硬化体内に存在することが示唆された。長期間にわたり使用する構造物についても，高硫酸塩スラグセメントは応用できる可能性が高いと考えられる。

４　おわりに

足利工業大学で作製,養生を行った高硫酸塩スラグセメント試料について分析を行った結果は，次の通りであった。

１）シリーズⅠ／Ⅱ

無水せっこう，二水せっこうの調合割合を変えて作製した硬化体は，材齢７日の段階でエトリンガイトが生成しており，初期強度の発現に効果を与えている可能性があることが考えられるが，化学的な分析からは，無水せっこうの代替に二水せっこうを使用しても大きな差異は見られなかった。このことから，安価な二水せっこうで無水せっこうと同様もしくはそれ以上の効果が得られれば，コスト削減にもつながるものとして期待され，さらに検討を加えたい。

２）シリーズⅥ

長期養生を行ったサンプルでは，水中，土中，ボックスコアいずれも大きな差異はなく，SO3 の溶出も見られなかった。また，高硫酸塩系サンプルは，長期養生後も内部にエトリンガイトが存在していた。これらのことから，長期間にわたり使用する構造物についても，高硫酸塩スラグセメントは応用できる可能性が高いと考えられ,用途の拡大が期待できる。

以上今年度は部分的に評価を行ったところであるが,残りのシリーズについても次年度引き続き測定，比較を行い，足利工業大学による強度等の物性試験結果と相関性について試験を行うことで，高硫酸塩スラグセメントの用途拡大につなげるものとしたい。

参考文献

1）横室隆，宮澤伸吾，川上勝弥：コンクリート用高炉スラグ活用ハンドブック(2011)

2）宮澤祐介，横室隆，吉葉光雄：″高硫酸塩スラグセメントコンクリートの長期性状について″,コンクリート工学年次論文集(2014)

Ⅲ 受託研究
Contract Research

受託研究

優良清酒酵母の選抜、酒造適性評価（第２報）

松本　健一*　　星　佳宏*　　岡本　竹己*

Screening of Superior Sake Yeasts and Evaluation of Aptitude for Sake Brewing(2nd Report)

Kenichi MATSUMOTO, Yoshiro HOSHI and Takemi OKAMOTO

複数系統にて保存、継代培養してきた県酵母のストックの中から優良な形質を保持する株の選抜を行い、T-S、T-F 種において各々１株を選抜した。

Key Words : 酵母，小仕込試験，選抜

１　はじめに

栃木県（前食品工業指導所酒類部）で開発した４種類の清酒用優良酵母は、栃木県酒造組合に技術移転され現在でも県内酒造メーカーの多くで高級酒を中心に使用され県産酒の品質向上、競争力強化に貢献している。これらの酵母は年２回の新規培地への継代培養が行われているが、開発から 20 年以上経過しており、使用メーカー（酒造組合員）から形質の経年変化による製品品質への影響が心配であるとの声が年々大きくなってきていた。そこで形質の経年変化に対する酒造メーカーの不安に対応するため H21～23 に酒造組合からの受託研究にてこれらの酵母の確認試験（検診）を実施した。その結果、長年の継代培養により一部の株に形質変化が起きていることが明らかとなったものの、形質変化が生じていないと思われる系統があることも確認できた。

本受託研究では別系統にて保存、継代培養してきたこれらの県酵母のストックの中から優良な形質を保持しているものを選抜することを目的とした。

２　研究の方法

２．１　酵母

平成５年度までに産業技術センター（前食品工業指導所）において育種 [1),2),3)] され、現在県内酒造メーカーで使用されている４種類を用いた。

今回の受託研究期間中（H24～H26 の３年を予定）に選抜、評価対象とする株は①　T－デルタ　38 系統（斜面 27 系統、L-乾燥保存 11 系統）、②　T－１　25 系統（斜面 19 系統、L-乾燥保存６系統）、③　T－S　18 系統（斜面 10 系統、L-乾燥保存８系統）、④　T－F　28 系統（斜面 19 系統、L-乾燥保存９系統）である（４種 113 系統）。

なお、斜面は YPD 寒天斜面培地にて６ヶ月毎に新規培地に植え替え５℃にて保存を行っているものであり、L-乾燥保存株は平成８年から平成 14 年度にかけてアンプル内に真空封印し [4)]5℃にて保存しておいたものである。

２．２　小仕込試験

精米歩合６０％のα米、乾燥麹を用い、総米 150g の３段仕込みで３回実施した。全て酵母仕込みとし麹エキスにより前培養を行い、遠心分離により集菌後、生理食塩水で洗浄し、添の汲水に 2×10^5/ml になるよう添加した。発酵温度は 15℃一定とし重量減量が 45ｇに達した時点で遠心分離（8000rpm×15min）による上清を上槽酒とした。

２．３　成分分析等

一般成分分析は国税庁所定分析法により、香気成分の分析はヘッドスペースガスクロマトグラフ法により行った。

３　結果及び考察

昨年度（H24）L-乾燥保存より復元した系統、および YPD 寒天斜面培地で継代培養により植え継いできた系統、全４種類 77 株について小仕込試験を３回実施し、成分分析、発酵経過、遠心上清酒のきき酒結果を総合的に判断し順次優れていると思われる株を絞り込んだ。

図１、図２に T-S 株の最終選抜株６系統の小仕込酒の酢酸ｲｿｱﾐﾙ、酸度の分析結果を H24 系統（現在の使用株）をコントロールとした相対値の平均値を示す。なお小仕込試験は３回とも２連で実施したので n=６の平均値である。また表１，表２にその標準偏差を示した。なお、標準偏差は仕込環境の違いによる生成酒のばらつきの指標と考えている。

＊ 栃木県産業技術センター　食品技術部

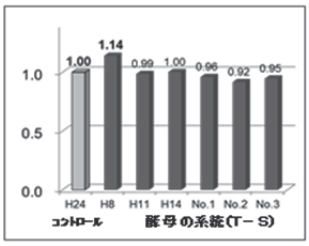


図1 酢酸イソアミルの相対値比較結果
（小仕込3回の平均値 n=6）

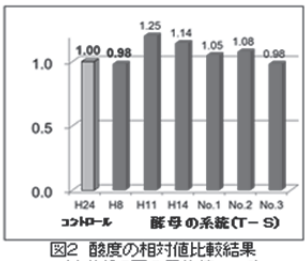


図2 酸度の相対値比較結果
（小仕込3回の平均値 n=6）

表1 酢酸イソアミル標準偏差

酵母系統	H24	H8	H11	H14	No.1	No.2	No.3
STDEV (n=6)	0	0.1	0.17	0.18	0.1	0.35	0.27

表2 カプロン酸エチル標準偏差

酵母系統	H24	H8	H11	H14	No.1	No.2	No.3
STDEV (n=6)	0	0.01	0.15	0.08	0.03	0.04	0.01

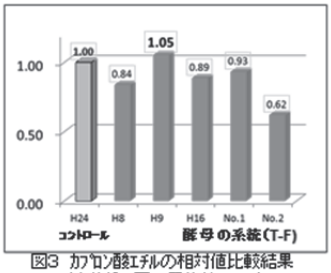


図3 カプロン酸エチルの相対値比較結果
（小仕込3回の平均値 n=6）

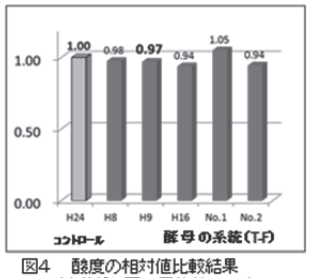


図4 酸度の相対値比較結果
（小仕込3回の平均値 n=6）

表3 カプロン酸エチル標準偏差

酵母系統	H24	H8	H9	H16	No.1	No.2
STDEV (n=6)	0	0.1	0.14	0.21	0.18	0.07

表4 酸度標準偏差

酵母系統	H24	H8	H9	H16	No.1	No.2
STDEV (n=6)	0	0.08	0.14	0.09	0.18	0.08

本分析結果を重視し、かつ発酵中の香り、上槽酒のき き酒結果を加味し最終的にH8系統が優良株であると判断した。

図３、図４にT-F株の最終選抜株５系統の小仕込酒のｶﾌﾟﾛﾝ酸ｴﾁﾙ､酸度の分析結果をT-S株と同様H24系統(現在の使用株）をコントロールとした相対値の平均値，表４に標準偏差を示した。

本分析結果にT-S株同様に他の主観的な要因も加味し最終的にH9系統を優良株と判断した。

４　おわりに

今年度の検討の結果、Ｔ－Ｓより H8 系統、Ｔ－Ｆより H9 系統を優良株として選抜した。H24 年度（昨年度）の検討により、Ｔ－デルタから ND-42 系統がすでに選抜されており[5]、本県酵母４種中の３種より現在使用中の株より優良であると思われる株が選抜されたことになる。今後は、本研究により得られた株のデータを、技術交流会や企業訪問により詳細にメーカーに説明した上で、次年度より使用希望製造場に頒布していく予定である。

参考文献

1）岡本ら：栃食指研究報告，5，1(1991)
2）岡本ら：栃食指研究報告，6，1(1992)
3）岡本ら：栃食指研究報告，7，1(1993)
4）池澤ら：栃食指研究報告，10，4(1996)
5）岡本ら：栃産技セ研究報告，10，65(2013)

受託研究

県内優良乳酸菌の分離および特性評価

星　佳宏*　　松本　健一*　　岡本　竹己*

Screening and Characteristic Evaluation of Superior Lactic acid Bacteria in Tochigi Prefecture

Yoshihiro HOSHI, Kenichi MATSUMOTO and Takemi OKAMOTO

発酵食品の高付加価値化を図るため，県内酒造企業の生酛系酒母から乳酸菌の分離を試み，計93株を分離し，生理試験により33株（球菌7株，桿菌26株）にグルーピングした。グルーピングの中から特徴のある桿菌乳酸菌4株に対して小仕込み試験を行い，酛づくりで生育可能なことを確認した。また，産生する乳酸の分析を行い，乳酸菌の特性を評価した。麹を利用した乳酸菌培地を検討したところ，乳酸菌の生育が良くなることが明らかになった。

Key Words :乳酸菌，分離，生酛

1　はじめに

生酛は伝統的な酒母育成方法であり，現在主流の速醸酛に比べ時間や労力を要する酒母である。速醸酛は製造初期に乳酸を添加し製造するが，生酛は乳酸を添加せず乳酸菌を誘導することで酸度の上昇をはかり酒母の製造を行う。生酛で醸造された清酒は独特な香りや厚みのある味，キレの良さに特徴があるため，現在県内酒造企業の約半数の製造場にて生酛系清酒を製造しており，これは全国でもトップクラスである。

これまで生酛系清酒の主役である乳酸菌については菌の種類や特性の検討がなされておらず，菌の特性を活かした生酛造りが望まれている。

そこで，本研究では県内酒造企業より乳酸菌を分離し，小仕込み試験により酸度や風味の確認を行い乳酸菌の特性評価を行った。

2　研究の方法

2．1　乳酸菌の分離及びグルーピング

県内酒造企業より収集した生酛系酒母から乳酸菌を分離し，生理試験（pH）によりグルーピングを行った。

分離した乳酸菌の液体培養は，MRSブロス（Difco）またはGYP培地を用いた[1),2)]。

GYP培地は，グルコース 1g，酵母エキス 1g，ペプトン 0.5g，酢酸ナトリウム 0.2g，塩類溶液（1ml当たり硫酸マグネシウム 40mg，硫酸マンガン 2mg，硫酸鉄 2mg，食塩2mgを含む）0.5ml及びツイーン 80 溶液（50mg／ml水溶液）1mlを蒸留水 100mlに溶解し調製した。

2．2　小仕込み試験による乳酸菌の特性評価

グルーピングにより選抜した特徴のある桿菌乳酸菌4株について，総米50gの高温糖化後の酛に対して乳酸菌を約10^6オーダーで添加し，小仕込み試験を行った。

また，桿菌乳酸菌4株の特性を把握するため，酢酸ナトリウム添加培地で培養し，産生する乳酸を分析した。発酵乳酸の異性体の判別は，大塚ら[3)]の方法に従いHPLC分析により行った。

2．3　麹を利用した乳酸菌培地の検討

桿菌は麹エキスのみで培養をすると生育が悪いが酛に添加すると生育できることから，桿菌の生育を良くするために麹エキスに麹を加えた培養を検討した。

麹添加の麹エキス培地は，60％麹エキスBe14.3をBe10に調製し，この麹エキス5mlに対して冷凍麹（精米歩合50％）0.5gを添加した後，オートクレーブ処理を行い作製した。

乳酸菌数はMRS培地による混釈培養法により30℃，48時間培養後，発生したコロニーを乳酸菌として測定した。

酸度は国税庁所定分析法[4)]により測定した。

＊　栃木県産業技術センター　食品技術部

3　結果及び考察

3．1　乳酸菌の分離及びグルーピング

生酛系酒母を分離源として乳酸菌の分離を試みた結果，乳酸菌 93 株を分離した。

また，生理試験により乳酸菌を 33 株（球菌 7 株，桿菌 26 株）にグルーピングした。

3．2　小仕込み試験による乳酸菌の特性評価

4 株の乳酸菌を用いた小仕込み試験の結果，酸度が上昇するともに生酛特有の香りが発生することを確認し，これらの乳酸菌が酛づくりで生育可能なことを確認した。

また，表 1 に桿菌乳酸菌 4 株の産生する乳酸の HPLC の分析結果を示す。この結果より 2 株が L-乳酸を多く産生することが分かった。

表 1　桿菌乳酸菌 4 株の産生乳酸の HPLC 分析結果

乳酸菌 No.	L-乳酸量 (mg/ml)	D-乳酸量 (mg/ml)	L-乳酸の割合 (%)
1	4.85	0.00	100
2	0.01	0.08	11
3	3.67	3.36	52
4	2.88	0.30	91
L.sakei	3.53	0.00	100

乳酸は光学異性体として D 型と L 型があり，天然には L-乳酸が多く存在する。微生物は，D-乳酸を主に産生する D 型菌種，L-乳酸を主に産生する L 型菌種，及び D-乳酸と L-乳酸のいずれも同時に産生する DL 型菌種があり，同定上の重要な性質となっている。

例えば，L.sakei は通常の培地では DL 型であるが，酢酸塩が存在する場合は L 乳酸を生成する [1)]。

3．3　麹を利用した乳酸菌培地の検討

麹エキスのみの乳酸菌の培養結果を表 2，麹添加の麹エキス培地による培養結果を表 3 に示す。

麹添加により菌数の増加傾向が認められ，生育が良好となった。このことから，固体麹由来の成分は乳酸菌の生育に影響を与えることが示唆された。

表 2　　麹エキスのみの培養結果

乳酸菌 No.	pH	酸度	菌数 ($\times 10^6$/ml)
A	3.87	1.8	1
B	4.03	1.3	10
C	3.57	3.0	138
D	3.95	1.5	7
ブランク	5.14	0.5	

表 3　麹添加の麹エキス培地による培養結果

乳酸菌 No.	pH	酸度	菌数 ($\times 10^6$/ml)
A	3.58	3.0	47
B	3.69	2.5	32
C	3.63	2.8	100
D	3.59	3.0	21
ブランク	5.08	0.8	

4　おわりに

県内酒造企業から収集した乳酸菌の分離と小仕込み試験による特性評価を行った結果，次のことが明らかになった。

(1) 県内酒造企業の生酛系酒母を分離源として，乳酸菌 93 株を分離した。また，生理試験（pH）の結果，33 株（球菌 7 株，桿菌 26 株）にグルーピングされた。

(2) グルーピングにより選抜した特徴のある桿菌乳酸菌 4 株の特性を把握するため，酢酸ナトリウム添加培地で培養し，産生する乳酸を HPLC で分析したところ，2 株が L-乳酸を多く産生することが分かった。

(3) 麹添加の麹エキス培地は，桿菌乳酸菌の生育に良い影響を与えることが分かった。

参考文献

1) 橋本俊郎：漬物用乳酸菌スターターの開発，茨城県工業技術センター研究報告，30，34-38（2002）

2) 小崎道雄監修，内村泰，岡田早苗著：「乳酸菌実験マニュアル」，初版（朝倉書店，東京），pp36-59（1992）

3) 大塚正盛・岡田早苗・内村泰・駒形和男：生物工学会誌，72，81（1994）

4) 注解編集委員会編：“第四回改正国税庁所定分析法注解”財団法人　日本醸造協会（1993）

受託研究

未利用資源を活用したエッセンシャルオイルの開発

筒井　達也*　　伊藤　和子*　　加藤　貴子**

Development of Essential Oils Utilizing Unused Resources

Tatsuya TSUTSUI, Kazuko ITOH, and Takako KATO

生姜漬物加工時に生じる端材生姜を用いたエッセンシャルオイル（精油）の開発に成功した。香気成分を効率的に抽出するため、水蒸気蒸留法、ソックスレー抽出法、超臨界抽出法にて精油作成条件を検討した結果、水蒸気蒸留法を用いて端材生姜原料７ｋｇ，水６．５Ｌ，３時間抽出を行うことで最も香気成分濃度の高い精油が得られた。生原料生姜でも同様の条件で精油を作成し端材生姜精油との比較をしたところ、香気成分のバランスが異なることが分かった。また、試作した端材生姜精油と市販のジンジャーオイルとの官能評価を行った結果、端材ショウガから作られた精油の方が好まれる傾向があった。

Key Words：**エッセンシャルオイル，生姜，水蒸気蒸留，ソックスレー抽出，超臨界抽出**

１　はじめに

エッセンシャルオイル（以下、精油）とは、植物の花、葉、根、種子などから抽出した天然素材のことで、揮発性の芳香物質である。その抽出方法は、柑橘類であれば圧搾法、その他の植物では一般的に水蒸気蒸留法を用いている。前者の圧搾法とは、果皮を圧搾することによって精油を得る方法である。後者の水蒸気蒸留法は、原料を高温で熱することによって気化した精油成分を冷却層によって冷却し、液体化した精油を回収するという方法である。

精油は近年アロマテラピー等に用いられ、生体に様々な作用があるといわれているだけでなく、殺菌、抗菌作用等もあるといわれている。例えば生姜の根茎の精油は抗菌活性があるという報告がある。また、精油には多くの成分が含まれているが、その主要な成分はテルペンと呼ばれるものである。

申請企業において生姜漬物の加工工程で生じる生姜破砕品（端材生姜）は、利用されずに大量に廃棄されているのが現状である。これら未利用資源の有効活用のひとつとして、生姜の香りを活かせる精油に着目した。

一般に生姜の精油として販売されているものは生の生姜または乾燥生姜から抽出した精油である。本研究において使用する生姜破砕品は、生姜を下漬け後、カットしたものであり、その過程において、生の生姜や乾燥生姜から抽出した生姜精油に含まれる成分と異なってくる可能性がある。

そこで本研究では、生姜破砕品を原料とし、水蒸気蒸留法をはじめとした精油を抽出する条件の検討、ならびに得られた精油の香気成分分析を行い、原料の違い、抽出方法の違いによる含有成分の比較を行った。さらに、官能評価により市販のジンジャーオイルとの比較を行い、生姜破砕品の有効活用のひとつとして精油を提案することを目的とした。

２　研究の方法

２．１　原料

ショウガ破砕品は受託先の生姜加工工程から生じる破砕品を用い、国産生姜は和歌山産の生姜を生のままスライスして用いた。また、市販の生姜精油として㈱健草医学舎のプラナロムケモタイプ精油ジンジャーを用いた。

２．２　精油および香気成分の抽出

○水蒸気蒸留法

沸騰水 6.5 Ｌが入った蒸留窯に生姜破砕品またはスライスした国産生姜 7 Kg を入れ、水蒸気蒸留装置（図１）によって抽出した。



図１　水蒸気蒸留装置

＊　栃木県産業技術センター　食品技術部
＊＊ 株式会社シオダ食品

○ソックスレー抽出

原料には生姜破砕品 10 g を用いた。生姜破砕品をミキサーで細かくした後、円筒ろ紙に入れ、ジエチルエーテル 150 mL を回収溶媒として 6 時間、ソックスレー抽出装置（図２）により抽出を行った。抽出後、回収溶媒はエバポレーターにて除去し、エタノール 10 ml 加えて試料とした。

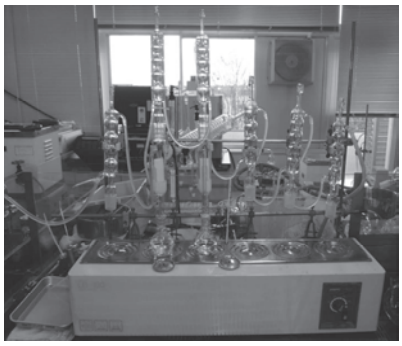


図２　ソックスレー抽出装置

○超臨界抽出

原料には生姜破砕品 10 g を用い、回収溶媒はエタノールとした。流量は CO_2 を 1.5 mL/min. EtOH を 0.075 mL/min とし、温度 313 K（40 ℃）、圧力 20 MPa のもと超臨界抽出装置(図３)により抽出を行った。



図３　超臨界抽出装置

２．３　香気成分分析

香気成分の定量にはガスクロマトグラフィー(GC-2010 plus 島津）を用いた。分析条件は表１の通りで成分は文献[1)]を参考に計２１種類（α-ピネン、カンフェン、フェランドレン、1.8-シネオール、リナロール、イソボルネオール、ボルネオール、テルピネン-4-オール、シトロネロール、シトラール、ゲラニオール、トランス-2-デセナール、ゲラニルアセテート、トランス-2-ドデセナール、デカナール、β-ピネン、リモネン、β-カリオフィレン、テルピノレン、α-フムレン、カンファー）を対象成分とした。

表１　GC 分析条件

カラム	DB-5(30 m×0.53 mm)
キャリアガス	15.0 cm/sec
カラム温度	40 ℃－4 ℃/min – 240 ℃(5 min)
合計時間	55 min
注入方法	Split(1:20), 250 ℃
検出	FID 260 ℃

２．４　官能評価

(株)シオダ食品社員を対象に、試作品と市販品について、製品名を伏せてどちらの香りを好むか調査を行った。

３　結果及び考察

３．１　水蒸気蒸留法による香気成分

端材生姜７ｋｇを原料とした水蒸気蒸留（１ｈ，３ｈ，６ｈ）による精油収量および香気成分結果をそれぞれ表２，図４に示す。抽出時間が長いと抽出できる精油量は増えるが対象とした精油中の香気成分濃度の総量は３時間抽出が最も高い結果となった。

表２　抽出時間と収率

抽出時間(h)	精油量（g）	収率（%）
1	1	0.01%
3	2.7	0.04%
6	3.5	0.05%

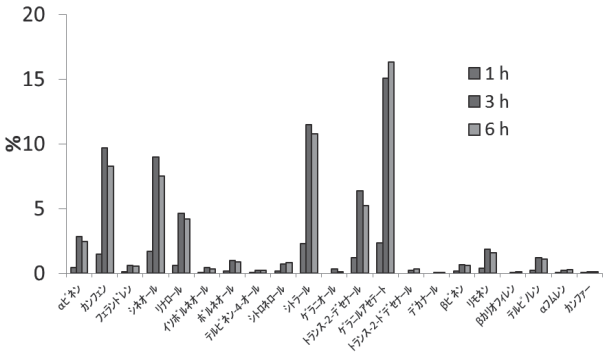


図４　抽出時間の違いに伴う香気成分の定量

また破砕品と生スライス原料を比較した結果が図５となる。それぞれ抽出時間は３時間とした。

結果を見ると生原料と破砕品由来の精油では含有する香気成分のバランスが異なることが分かった。カンフェンやシネオールは生原料に多く、シトラールやゲラニル

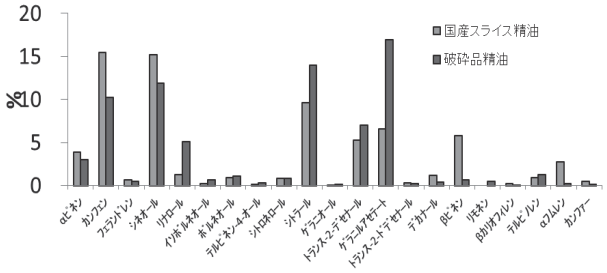


図５　破砕品と生原料（国産スライス）との比較

アセテートは破砕品に多く含まれており、香りのバランスは異なるものの破砕品でも精油に利用できることが分かった。

３．２　ソックスレー抽出による香気成分

ソックスレー抽出による結果を図６に示す。シトラールやゲラニルアセテートといった成分が見られたが、全体的に水蒸気蒸留法と比べると濃度が低い結果となった。

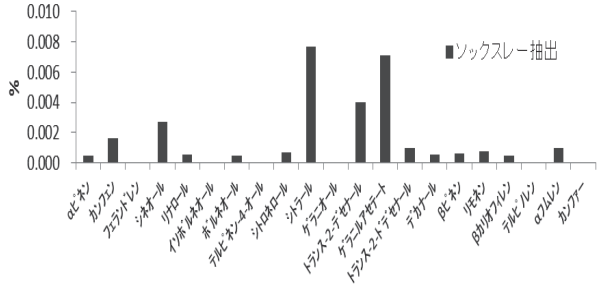


図６　ソックスレー抽出による香気成分

３．３　超臨界抽出による香気成分

超臨界抽出による結果を図７に示す。超臨界抽出では最初の３０分（０－３０分）と後半の６０分（３０－９０分）に分けて香気成分の特性を評価した。結果を見ると、最初の３０分よりも後半の６０分の方が全体的に濃度が高いことが分かったものの、いずれも水蒸気蒸留と比べると濃度が低い結果となった。

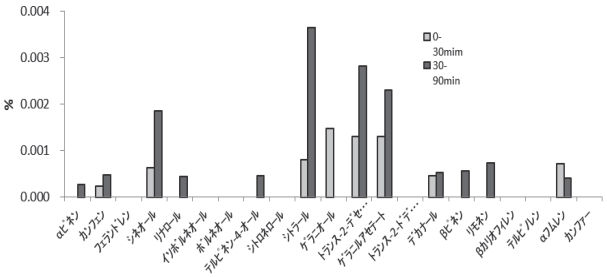


図７　超臨界抽出による結果

３．４　官能評価結果

（株）シオダ食品社員 46 名（男性 24 名・女性 22 名）を対象に官能評価を行った結果、44 名が試作品の香りを好むと回答した。

４　おわりに

本研究で水蒸気蒸留法，ソックスレー抽出法，超臨界抽出法による生姜破砕品を用いたエッセンシャルオイル製造条件の検討を行った結果、以下のことが分かった。

（１）水蒸気蒸留法によって得られる精油が最も香気成分含有量が高い結果となった。さらに３時間の条件が最も濃度の高い結果となった。

（２）破砕品と生スライス原料で比較した結果、香気成分のバランスが異なることが分かった。

（３）生姜の香りを活かすことができる水蒸気蒸留法による精油製造は、未利用資源である生姜破砕品の有効活用法のひとつであると考えられた。

謝　　辞

本研究を行うにあたり、超臨界抽出装置について、ご協力を賜った宇都宮大学　葭田 真昭 准教授に感謝の意を表します

参考文献

1）香りの百科事典，日本香料協会，267-270，（2006）

受託研究

納豆のポリアミン測定に関する研究
－納豆のポリアミン含量と遊離アミノ酸組成－

古口　久美子*　　松本　健一*

Study on Polyamines by Manufacturing Conditions of Fermented-Soybeans

Kumiko KOGUCHI and Kenichi MATSUMOTO

納豆に含まれるポリアミン（主にプトレシン，スペルミジン，スペルミン）はマウスにおいて老化抑制の効果が確認されており，有効成分として注目されている。そこで本研究では，ポリアミンの多い納豆の特徴を把握するため，納豆中のポリアミン量と遊離アミノ酸との関係について調査研究を行った。その結果，納豆中の遊離アミノ酸の中で，ポリアミン含有量と有意に相関があったのは，シトルリン,ヒスチジン,リジン)の３種類であった。ポリアミン,リジン,ホルモール窒素の相関関係から，発酵によるタンパク分解により旨みが多い納豆でポリアミンが多い傾向があることが示唆された。

Key Words :納豆，ポリアミン，遊離アミノ酸

１　はじめに

納豆に含まれるポリアミン（主にプトレシン，スペルミジン，スペルミン）はマウスにおいて老化抑制の効果が確認されており，有効成分として注目されている。中でもスペルミジンは納豆の発酵によって増加する事が確認されているが，ポリアミン増加に最も効果的な製造条件については報告されていない。

全国納豆協同組合連合会は，ポリアミンを効果的に摂取するために納豆を毎日食べることを提案している。そこで，「納豆のポリアミン含有量の増強」をテーマに，多角的にデータを収集することを目的とし，全国納豆協同組合連合会が，茨城県（茨城県工業技術センター），新潟県（新潟県農業総合研究所食品研究センター），及び本県の３県にそれぞれ課題を分けて研究を委託した。

当センターにおいては，ポリアミンの多い納豆の特徴を把握するため，納豆中のポリアミン量と遊離アミノ酸との関係について調査研究を行った。

また，ポリアミンの測定方法ついて共通サンプルでの比較・検討をおこなった。

２　研究の方法

２．１　試験サンプル

分析に供した納豆は,市販納豆及び試験用試作納豆を用い,凍結乾燥後,粉砕して分析用試料とした。試料 1g を 50 ml 遠心チューブに秤量し，５％トリクロロ酢酸５ml を添加,ボルテックスミキサーにて 30 秒間撹拌抽出後，10℃にて 8,000 rpm で 10 分間遠心分離を行い，上清を回収した。この操作を３回繰り返し 25ml に定容したものをポリアミン分析に供した。遊離アミノ酸の分析には,ポリアミン分析用抽出液を適宜希釈して用いた。

２．２　分析方法

ポリアミン分析は，五十嵐らの方法[1)]に準じ，HPLC は日本分光 LC-2000 シリーズ,カラムは TSKgel　ポリアミンパック 4.6×50mm（東ソー製），*o*-フタルアルデヒドによるポストカラム反応,蛍光検出法により,プトレシン,スペルミジン,スペルミンの測定を行った。

納豆の遊離アミノ酸は,(株)日本電子製の高速アミノ酸分析計 JEOL-500/V にて測定した。

３　結果及び考察

３．１　納豆中のポリアミンと遊離アミノ酸の関係について

ポリアミン量の多い納豆の特徴を把握するため，納豆中のポリアミン（プトレシン(Put),スペルミジン(Spd),スペルミン(Spm)）及び遊離アミノ酸を測定した。遊離アミノ酸は，たんぱく質構成アミノ酸 15 種類（アスパラギン酸(Asp),グルタミン酸(Glu),グリシン(Gly)，アラニン(Ala),セリン(Ser)，スレオニン(Thr),バリン(Val),ロイシン(Leu),イソロイシン

＊ 栃木県産業技術センター　食品技術部

(Ile),メチオニン(Met),フェニルアラニン(Phe),チロシン（Tyr）,ヒスチジン(His),リジン(Lys),アルギニン(Arg))に,オルニチン(Orn),シトルリン(Cit)を加えた１７種類を分析した。

図１，２に測定した納豆のポリアミンと遊離アミノ酸組成を示す。今回測定した納豆のポリアミンは，平均で Put が 0.34mg/100g 乾物重,Spd が 9.9mg/100g 乾物重,Spm2.2mg/100g 乾物重であった。

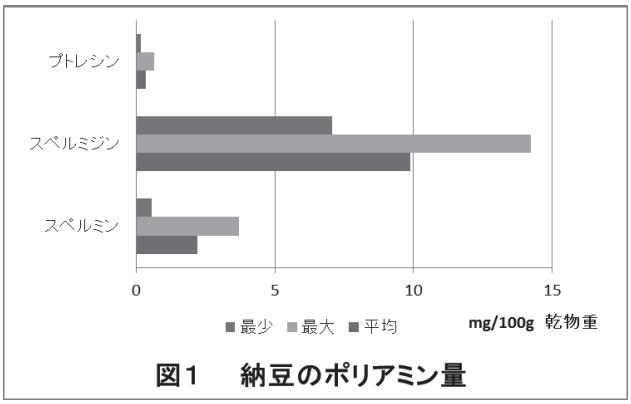


図１　納豆のポリアミン量

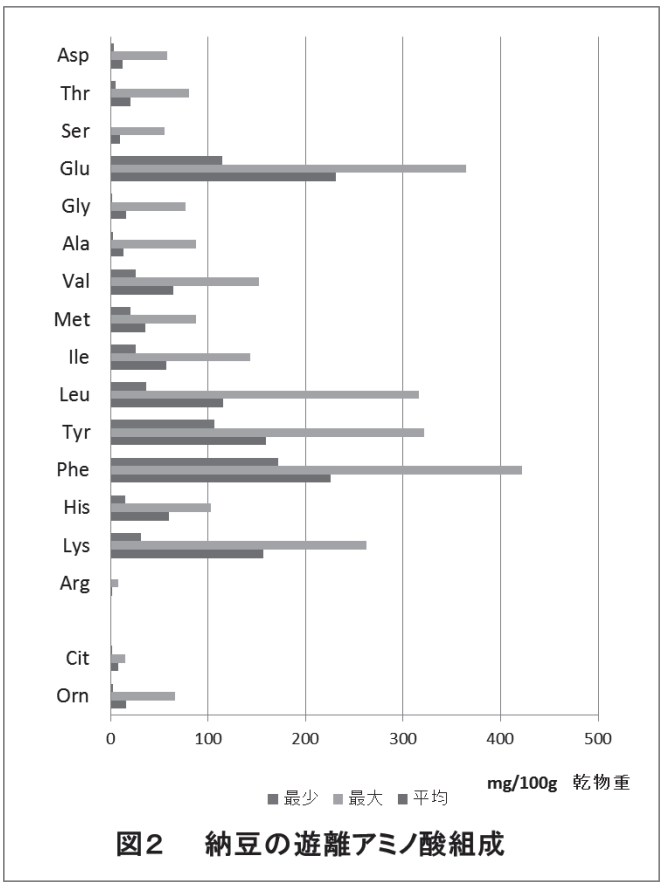


図２　納豆の遊離アミノ酸組成

納豆中の遊離アミノ酸納豆中の遊離アミノ酸としての Arg は,他の遊離アミノ酸と比較して非常に少なく,平均で 1.3mg/100g 乾物重であった。全アミノ酸でみた場合,日本食品標準成分表準拠アミノ酸成分表２０１０[2)]によると,大豆（全粒）の可食部 100g あたりの mg で Arg は 2500～2700 である。全アミノ酸が 2300～2400 である Lys の納豆中の遊離アミノ酸量が平均 156mg/100g 乾物重であることから,大豆たんぱく質の分解比率が同じと仮定すると,納豆中の遊離 Lys と同等以上の量の Arg が納豆の発酵中に納豆菌により消費されていることが示唆された。

また,たんぱく質構成アミノ酸ではなく,納豆菌の代謝により生成するアミノ酸で,Put の前駆体でもある Orn は,平均 16mg/100g 乾物重,同じく尿素回路の一員である Cit は平均 8.2mg/100g 乾物重が納豆中に含まれていた。Arg は尿素回路の構成アミノ酸で,Orn の前駆体であることから,Arg 減少の一部は Orn に変換されていると推察された。

ポリアミンと遊離アミノ酸の各成分ごとの相関について検討した結果,Piason の両側検定で相関のみられた遊離アミノ酸及びポリアミン合成経路と関連の深い Orn,Met,Arg の相関について表１から３に示す。

納豆中の遊離アミノ酸の中で，ポリアミン含有量と有意に相関があったのは，Cit,His,Lys の３種類であった。Cit は Put 及び Spd の含有量が多い場合には量が少なくなる負の相関関係があり,His は Put 及び Spd と，Lys は Put,Spd,Spm と有意に正の相関があった。

一方,Put の前駆体である Orn,尿素回路で Orn のひとつ手前である Arg,及び Spd,Spm を作る際に関連する S-アデノシルメチオニンの合成に必要な Met では,ポリアミン量と有意な相関は見られなかった。

表1　納豆中のプトレシン(Put)と遊離アミノ酸の相関

変数	vs_ 変数	相関	度数	有意確率	
Put	Cit	−0.6813	18	0.002	＊＊
Put	Lys	0.6972	18	0.001	＊＊
Put	His	0.5976	18	0.009	＊＊
Put	Arg	−0.2910	18	0.241	
Put	Orn	−0.1512	18	0.549	
			＜0.01で有意	＊＊	

表2　納豆中のスペルミジン(Spd)と遊離アミノ酸の相関

変数	vs_ 変数	相関	度数	有意確率	
Spd	Cit	−0.6409	19	0.003	＊＊
Spd	Lys	0.6148	19	0.005	＊＊
Spd	His	0.5134	19	0.025	＊＊
Spd	Arg	−0.3759	19	0.113	
Spd	Orn	−0.0791	19	0.748	
Spd	Met	0.0423	19	0.863	
			＜0.01で有意	＊＊	

表3　納豆中のスペルミン(Spm)と遊離アミノ酸の相関

変数	vs_ 変数	相関	度数	有意確率	
Spm	Lys	0.5045	19	0.028	＊
Spm	Orn	−0.3356	19	0.160	
Spm	Arg	−0.2487	19	0.304	
Spm	Met	−0.1224	19	0.618	
			＜0.05で有意	＊	

表 4 に,納豆中の遊離アミノ酸とホルモール窒素の相関について示す（栃木県納豆品質検討会での納豆分

析値より計算（未発表））。ホルモール窒素は，低分子ペプチド及び遊離アミノ酸量を窒素量で表したもので，味噌・醤油・納豆の旨みの指標として使われている。今回測定したポリアミン(Put,Spd,Spm)すべてと正の相関があったLysは，ホルモール窒素との相関係数が0.9以上の強い正の相関があるアミノ酸である。そのため,ポリアミン,Lys,ホルモール窒素の相関関係から，ポリアミンの多い納豆は，納豆菌の発酵により，たんぱく質の分解が進んだ旨みの多い納豆であることが示唆された。

表4　納豆の遊離アミノ酸とホルモール窒素の相関

変数	vs_変数	相関	度数	有意確率	
Leu	ホルモール窒素	0.9415	38	<0.0001	＊＊＊
Val	ホルモール窒素	0.9239	38	<0.0001	＊＊＊
Phe	ホルモール窒素	0.9232	38	<0.0001	＊＊＊
Ile	ホルモール窒素	0.9171	38	<0.0001	＊＊＊
Lys	ホルモール窒素	0.9088	38	<0.0001	＊＊＊
Gly	ホルモール窒素	0.8833	38	<0.0001	＊＊＊
Glu	ホルモール窒素	0.8799	38	<0.0001	＊＊＊
Asp	ホルモール窒素	0.8704	38	<0.0001	＊＊＊
Thr	ホルモール窒素	0.855	38	<0.0001	＊＊＊
NH3	ホルモール窒素	0.8515	38	<0.0001	＊＊＊
Tyr	ホルモール窒素	0.8502	38	<0.0001	＊＊＊
Ser	ホルモール窒素	0.8472	38	<0.0001	＊＊＊
Ala	ホルモール窒素	0.736	38	<0.0001	＊＊＊
Met	ホルモール窒素	0.7215	38	<0.0001	＊＊＊
His	ホルモール窒素	0.7102	38	<0.0001	＊＊＊
Arg	ホルモール窒素	−0.0626	38	0.7087	
			<0.0001で有意		＊＊＊

3．2　ポリアミンの測定方法ついて共通サンプルでの比較・検討

筆者らとは異なる分析方法でポリアミン分析をおこなっており,全国納豆協同組合連合会から同様に研究を受託している茨城県工業技術センター及び新潟県農業総合研究所食品研究センターのご協力により,ポリアミン分析済みのサンプル(6 点,納豆及び培養液)の提供を受け,確認の意味でポリアミンの分析を行った。

数値が最も大きいスペルミジンの分析結果について,図3，4に示す。分析の結果，同じ蛍光検出での値とは近い数値であったが,UV検出での値はOPAポストカラム発色,蛍光検出の値より高かった。

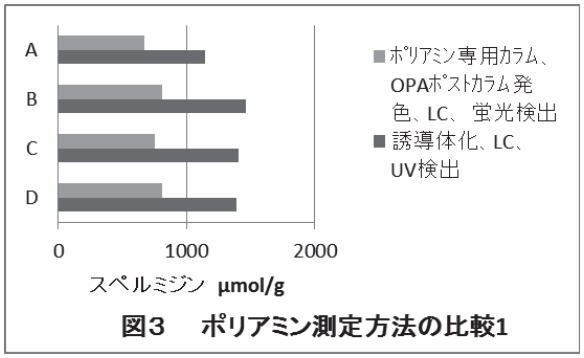


図3　ポリアミン測定方法の比較1

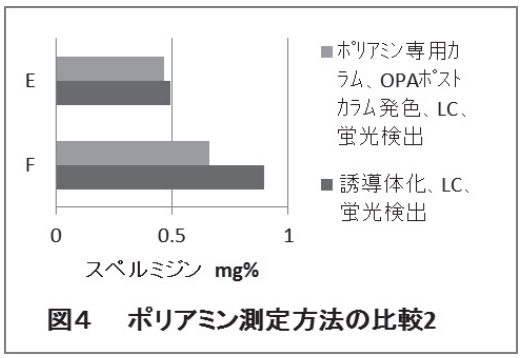


図4　ポリアミン測定方法の比較2

差が出た要因としては，検出方法により夾雑物の影響の出方が違う等が考えられるが,同一分析法でみたサンプル間の数値の傾向は,いずれの分析方法でもほぼ同様であったので,製造方法の評価や遊離アミノ酸などの他成分との関連性を評価する場合には影響はないものと考えている。

4　おわりに

ポリアミン量の多い納豆の特徴を把握するため,納豆中のポリアミン（プトレシン(Put),スペルミジン（Spd),スペルミン(Spm)）及び遊離アミノ酸を測定した。

納豆中の遊離アミノ酸の中で,ポリアミン含有量と有意に相関があったのは,シトルリン(Cit),ヒスチジン(His),リジン(Lys)の3種類であった。Citは Put,Spdと負の相関関係があり,HisはPut,Spdと,LysはPut,Spd,Spmと有意に正の相関があった。

今回測定したポリアミン(Put,Spd,Spm)すべてと正の相関があったLysは，ホルモール窒素との相関係数が 0.9 以上の強い正の相関があるアミノ酸であり,ポリアミン,Lys,ホルモール窒素の相関関係から,ポリアミンの多い納豆は,納豆菌の発酵により,たんぱく質分解が進んだ旨みの多い納豆であることが示唆された。

ポリアミンの測定方法ついて共通サンプルでの比較・検討のため,分析済みサンプルの提供を受け,ポリアミン測定を行った。同じ蛍光検出での値とは近い数値であったが，UV検出での値はOPAポストカラム発色,蛍光検出の値より高かった。差が出た要因としては,検出方法により夾雑物の影響の出方が違う等が考えられる。

参考文献

1）Nishimura, K., Shiina, R., Kashiwagi, K., and Igarashi, K.J. Biochem. 139, 81-90 (2006)
2）文部科学省科学技術・学術審議会資源調査分科会報告：「日本食品標準成分表準拠　アミノ酸成分表2010」

受託研究

複合めっき膜中の分散微粒子の評価

伊藤　繁則*　　大和　弘之*　　加藤　栄*　　山ノ井　翼*
柳田　治美*　　樋山　里美*

Characterization of Particles in Composite Plating Films

Shigenori ITO, Hiroyuki YAMATO, Sakae KATO, Tsubasa YAMANOI,
Hiromi YANAGITA and Satomi HIYAMA

PTFEとシリコーンの２種類及びh-BNとMoS_2の２種類の微粒子をそれぞれ共析した無電解Ni-P複合めっきについて，各微粒子の性状を把握するとともにめっき膜中における微粒子の共析量や分散状態の評価を行った。PTFEとシリコーンはともに球形またはそれに近い形状で，ゼータ電位から通常のめっき液中での分散性は良好であるが，界面活性剤濃度が低いと高pH域で凝集が起こりやすいことが示唆された。また，めっき皮膜中には合計4.9wt%が共析し，共析割合は重量比で85：15であった。皮膜中で両微粒子はほぼ一次粒子として均一に共析していた。h-BNとMoS_2は扁平な板状であり，ゼータ電位からめっき液中での分散性は良好であることが示唆された。また，めっき皮膜中には合計4.2wt%が共析し，共析割合は重量比で95：5であった。皮膜中で多くは二次粒子として共析していると推察された。

Key Words ： 複合めっき，無電解Ni-P，共析量，分散状態

１　はじめに

特性の異なる二種類の微粒子を共析した低摩耗・高耐久性，無電解複合めっき膜の開発に当たり，目的に合った特性を持つ皮膜を効率的に開発するため，めっき皮膜中における微粒子の共析量や分散状態の評価を行った。

２　研究方法

２．１　供試材料

めっき皮膜への分散微粒子を表１に示す。原料の微粒子またはそれらを適宜共析した無電解 Ni-P めっき皮膜を各評価分析・試験に供した。なお，複合めっき皮膜は桑名商事㈱においてSPCC上に形成されたものとSUS上に形成した後剥離して皮膜のみの状態にしたものとを供給され，評価項目に応じて適宜選択して使用した。

２．２　めっき皮膜中に共析させる微粒子の粒度分布，分散性の評価

２．２．１　粒度分布測定

めっき皮膜に分散する４種類の微粒子について，レーザー回折式粒度分布測定装置（(株)堀場製作所製LA-920）により，蒸留水または特級エタノールを分散媒として粒度分布を測定した。

２．２．２　ゼータ電位測定

桑名商事㈱提供の無電解Ni-Pめっき液を基本とし，微粒子の種類ごとに表２の試験液を調整し，電気泳動光散乱法（大塚電子㈱製ELS-Z1）により，ゼータ電位を測定した。

２．３　無電解ニッケル複合めっき膜の断面観察による微粒子の分散性の評価

２．３．１　断面試料の作製

SPCC上に形成した複合めっき皮膜から，走査型イオン顕微鏡（FIB；セイコーインスツルメンツ㈱製SMI2050）を用い，Gaイオンビームにより，幅30μm，深さ12μm，傾斜角：30°の皮膜断面試料を作製した。皮膜表面は予めカーボン膜で保護した。

２．３．２　表面及び断面観察

複合めっき皮膜の表面及び断面は，走査型電子顕微鏡（SEM；日本電子㈱製 JSM-5410LV），電界放射型走査型電子顕微鏡（FE-SEM；日本電子㈱製 JSM-7400F）により観察し，粒子の分散状態を観察した。また，Ｘ線マイクロアナライザー（EPMA;日本電子㈱製 JSA-8100）による元素マッピングにより，２種類の微粒子の分布状態を確認した。

＊ 栃木県産業技術センター　材料技術部

表１　複合めっきに用いた微粒子

微　粒　子　材　質	略　　称
ポリ四フッ化エチレン	PTFE
ポリオルガノシルセスキオキサン	シリコーン
六方晶窒化ケイ素	h-BN
二硫化モリブデン	MoS_2

表２　ゼータ電位測定に供した試験液の性状

微粒子種類	PTFE	シリコーン	h-BN	MoS_2
微粒子濃度(g/L)	2.7	2.3	12.5	0.5
界面活性剤種類	A		B	
界面活性剤濃度(mg/L)	400,　800,　1600		250,　500,　1000	
ｐH	4.3,　4.8,　5.8（硫酸 or　アンモニア水）			
基本組成	無電解 Ni-P めっき液（桑名商事㈱提供）			

２．４　無電解ニッケルめっき皮膜中に共析した二種類の微粒子の共析割合の分析

２．４．１　ポリ四フッ化エチレン(PTFE)及びシリコーン微粒子共析皮膜

剥離した複合めっき皮膜に硝酸（1+1）を加え，加熱分解した。予め秤量しておいた PTFE メンブランフィルターでろ過し，105℃1 時間乾燥後のフィルターの重量のろ過前との差を 2 種類の微粒子の全共析量とした。(酸分解-重量法)

これとは別に,熱分解-ガスクロマトグラフ質量分析法（Py-GCMS；㈱フロンティアラボ製 PY-2020D&㈱島津製作所製 QP-2010）による PTFE 共析量の定量を試みた。

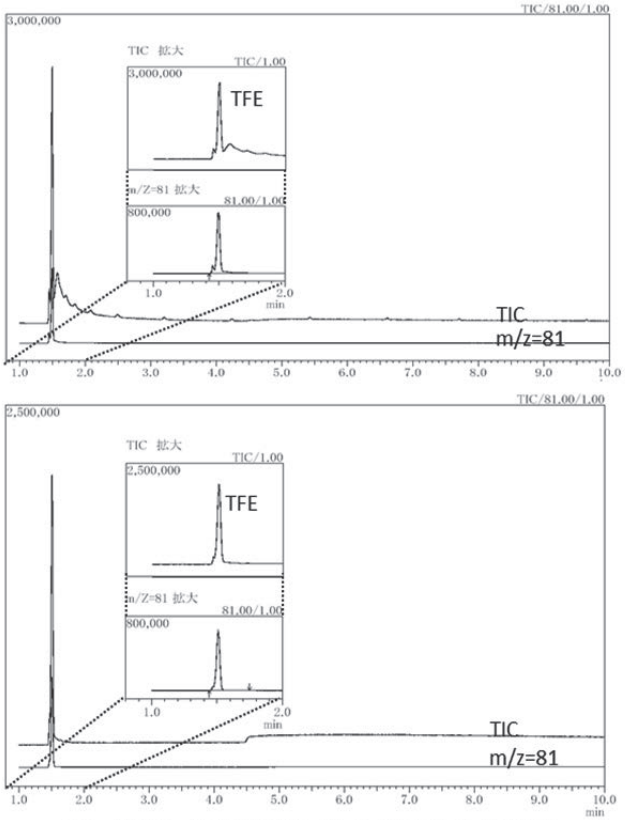


図1　複合めっき皮膜のパイログラム（TIC）とm/z=81のマスクロマトグラム
上：PTFE･シリコーン複合めっき皮膜
下：標準として使用したPTFEのみ複合めっき皮膜

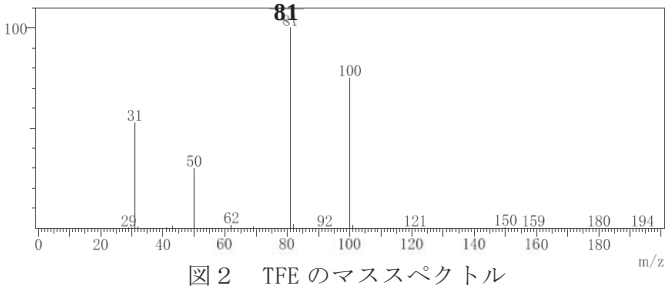


図２　TFE のマススペクトル

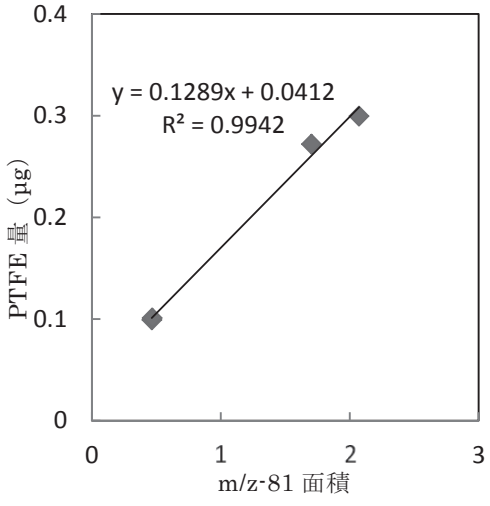


図３　m/z-81 面積-PTFE 量検量線

剥離した複合めっき皮膜の 650℃におけるパイログラム（熱分解ガスクロマトグラム）を図１に示す。熱分解により，PTFE の殆どはモノマーであるテトラフルオロエチレン（TFE）に分解し，RT1.5min に大きなピークが出現する。一方，PTFE のみを共析させた標準試料においても，TFE 以外に大きなピークが認められないことから，TFE の生成量から，共析した PTFE 量を求めることが可能と考えた。

図２に示した TFE のマススペクトルをみると，m/z=81 にベースピーク（最も強度が大きいフラグメントイオン）があることがわかる。トータルイオンを反映するパイログラムでは，TFE 近傍に CO_2 や酸素，窒素などの大気成分のピークが出現するのに対し，図 1 中に示した m/z＝81 のマスクロマトグラムでは TFE 近傍のベースラインが平坦であり，ピーク面積を計算する上で高い再現性が期待できるため，m/z=81 のピーク面積をもとに検量線を作成することとした。

PTFE のみを共析させた標準試料を 3 種類用意し，酸分解-重量法により予め共析量を求めた。これらについて，未知試料と同一条件で GCMS 分析を行い，PTFE 量に対する TFEm/z=81 ピーク面積の検量線を作成した。

これにより作成した検量線を図３に示す。測定した範囲において良好な直線性が認められたため，この検量線により，PTFE とシリコーンが共析した皮膜中の PTFE 量を定量した。

上記の方法で求めた全共析量と **PTFE** 共析量の差をシリコーン樹脂共析量とした。

２．４．２　六方晶窒化ホウ素(h-BN)及び二硫化モリブデン(MoS_2)共析皮膜

剥離しためっき皮膜に混酸（硝酸：塩酸＝1：３；王水）を加え，加熱分解した。予め秤量しておいた PTFE メンブランフィルターでろ過し，105℃1 時間乾燥後のフィルターの重量とろ過前との差を h-BN の共析量とした。（酸分解-重量法）

また，このときのろ液中のモリブデン濃度をプラズマ発光分析法により定量し，次式により MoS_2 共析量を算出した。

MoS_2 共析量(mg)=Mo 濃度(mg/L)＊ろ液容量(L)＊160/96

３　結果及び考察

３．１　複合微粒子の特性

３．１．１　粒度分布測定結果

表３に，各微粒子のメジアン径及び 10%，90%積算径を示す。参考に，微粒子のメーカーから出されている公称値と，微粒子の SEM 像も示した。

PTFE，シリコーン及び MoS_2 は，測定したメジアン径と公称値が近い値となったが，h-BN は公称値の約 4 倍となり，凝集して 2 次粒子となっていると考えられる。

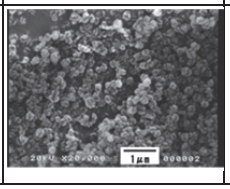
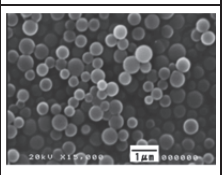
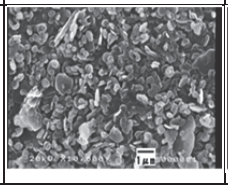
なお，PTFE とシリコーンは球形またはそれに近い形状であるのに対し，h-BN と MoS_2 は扁平な板状であり，粒度測定値は誤差を多く含むと考えられる。

３．１．２　分散微粒子のめっき液中におけるゼータ電位

複合めっき皮膜に共析させた 4 種類の微粒子について，めっき液中での分散性を評価するためゼータ電位を測定した。pH 及び界面活性剤濃度を変化させた時の各微粒子のゼータ電位を図４に示す。PTFE 及びシリコーンのゼータ電位は正，h-BN 及び MoS_2 のゼータ電位は負の値を示した。これは，分散剤として用いた界面活性剤の特性を反映したものである。通常の無電解 Ni-P めっきプロセスにおける pH 制御範囲において，今回測定した界面活性剤濃度域ではゼータ電位の絶対値が充分大きく，めっき液中で安定に分散できるものと考えられる。

ただし，PTFE については，界面活性剤濃度が低い場合，高 pH 域でゼータ電位の絶対値が低くなった。このことは，めっきプロセスの進行にともなう pH 変動が，微粒子の分散性を損なう原因になる恐れがあるため，注意が必要である。

表３　複合めっきに用いた微粒子の粒度分布

粒子種類	PTFE	シリコーン	h-BN	MoS_2
粒径公称値（μm）	0.3	0.8(0.2～0.5)	0.9	1.4
メジアン径（μm）	0.17	0.51	3.89	0.92
10%積算径（μm）	0.12	0.29	2.06	0.52
90%積算径（μm）	0.26	1.11	6.41	1.49
SEM 像				

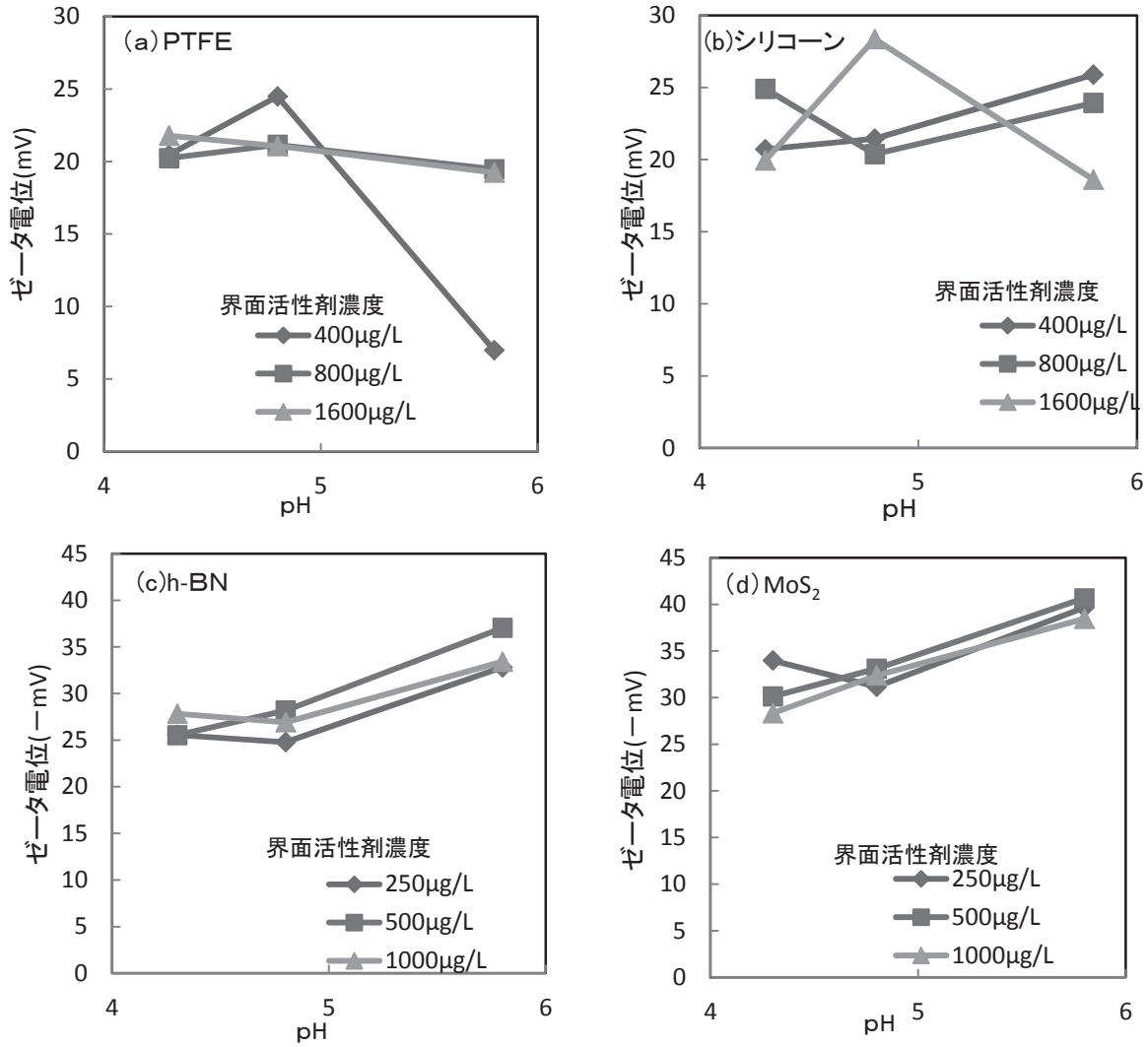


図４　複合めっき皮膜に共析させた４種類の微粒子のめっき液中におけるゼータ電位

３．２　PTFE 及びシリコーン共析皮膜中の微粒子分散状態

３．２．１　微粒子の共析量

表４に分析に供した複合めっき皮膜の PTFE 及びシリコーンの共析量測定結果を示す。シリコーンと PTFE 共析量には大きな差が認められた。

これとは別に，酸分解-重量法により全共析量を求めた後のろ別された微粒子混合物を波長分散型蛍光Ｘ線により分析し，F と Si の重量比を FP 法で求めた結果，F:Si=81.4:18.6 であった。これを，PTFE の基本単位（CF_2）及びシリコーンをメチルシルセスキオキサンと仮定した時の基本単位（CH_3-$SiO_{2/3}$）の比に換算すると，70.6:29.4 となる。蛍光Ｘ線では，定量値の信頼性は低いが，シリコーンに比べ PTFE の共析量が圧倒的に多いという点で同様の傾向を示し，熱分解 GCMS 法による定量結果には一定の信頼性があると考えられる。

表４　PTFE 及びシリコーン共析皮膜中の微粒子共析量

微粒子種類	PTFE	シリコーン	合計
共析量（wt%）	4.16	0.75	4.91
共析割合	0.85	0.15	1.00

３．２．２　微粒子の分散状態

複合めっき皮膜表面の SEM 像を図５に，EPMA による面分析結果を図６に示す。各像から，大きさの違う２種類の粒子が確認でき，大きい粒子に比べ，小さい粒子の数が圧倒的に多いことがわかる。また，大きい粒子は球形に近い形であるのに対し，小さい粒子はやや不規則な形状であるが，いずれの粒子も一次粒子として皮膜中に共析していると思われる。面分析から，小さい方の粒子は１個ごとの元素情報は得られていないが，粒子共析の濃淡に合わせて，PTFE の主成分である F の分布が確認された。一方，大きい方の粒子は，１個ごとに，シリコーンの主成分である Si，O が高濃度に検出された。以上のこ

とから，図５中“F”と示した粒子はPTFE，“S”と示した粒子はシリコーンと推定される。

次にFIBにより作製した皮膜断面のSEM像を図７に，EPMAによる面分析結果を図８に示す。FIB加工部全体像より，鉄基板，約５μｍの下地Ni-Pめっき層及びその上の複合めっき層が鮮明に区別できる。複合めっき層には，深さ方向にもほぼ均一に粒子が分布しており，面分析の結果から，PTFEとシリコーンの分布状態は表面から観察したときと同様の傾向であった。

これらの結果は，複合めっきに用いたPTFEとシリコーンの粒度分布の差や，３．２．１で求めた２種類の粒子の共析割合とよく一致している。

２種類の粒子は微視的な領域における濃淡はあるものの，全体的にはほぼ均一に分布していることが確認された。

３．３　h-BN及びMoS_2共析皮膜中の微粒子分散状態

３．３．１　微粒子の共析量

表５に分析に供した複合めっき皮膜のh-BN及びMoS_2の共析量測定結果を示す。h-BN及びMoS_2共析量にも，PTFEとシリコーンとの差に比べ，更に大きな差が認められた。

表５　h-BN及びMoS_2共析皮膜中の微粒子共析量

微粒子種類	h-BN	MoS_2	合計
共析量（wt%）	3.97	0.21	4.18
共析割合	0.95	0.05	1.00

なお，h-BN分析後のメンブランフィルターをエネルギー分散型蛍光X線法により分析した結果，Moは検出されず，ほぼ全量がろ液中に移行していることが示唆された。

３．３．２　微粒子の分散状態

複合めっき皮膜表面のSEM像を図９に，EPMAによる面分析結果を図１０に示す。微粒子は，いずれも扁平な形状をしている上，多くはいくつかの粒子が凝集した２次粒子として共析しているのが観察される。面分析により，Moの分布からMoS_2粒子は区別できるが，BやNの分布はSEMによる粒子像の分布と一致せず，面分析ではBN粒子は区別できなかった。しかし，反射電子像では暗く映る粒子が確認でき，これが軽元素主体であるh-BN粒子であると推察される。MoS_2と思われる粒子領域とh-BNと思われる粒子領域は完全に分かれておらず，一部は両者が複合的に凝集している可能性がある。

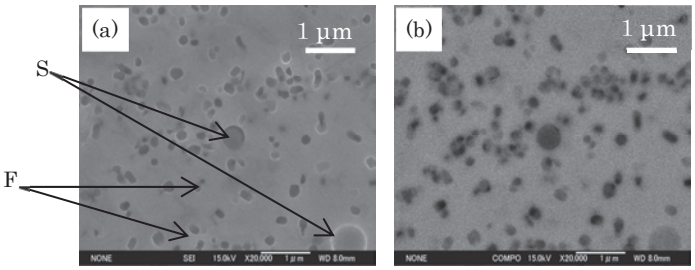


図５　PTFE・シリコーン共析無電解Ni-P複合めっき皮膜の表面SEM像
(a)：二次電子像，(b)：反射電子像
F：PTFE粒子と推定　S：シリコーン粒子と推定

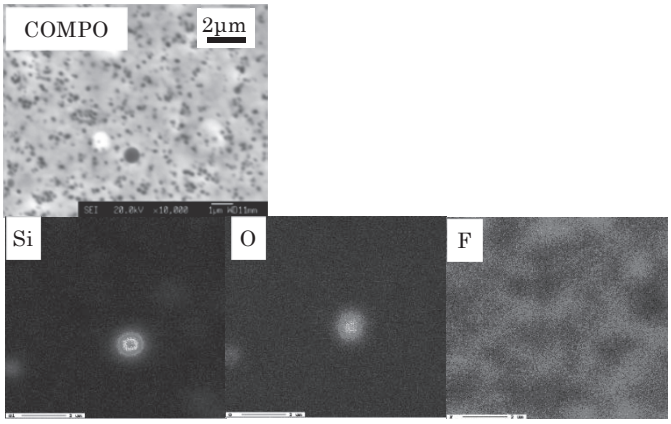


図６　PTFE・シリコーン共析無電解Ni-P複合めっき皮膜表面のEPMAによるマッピング像

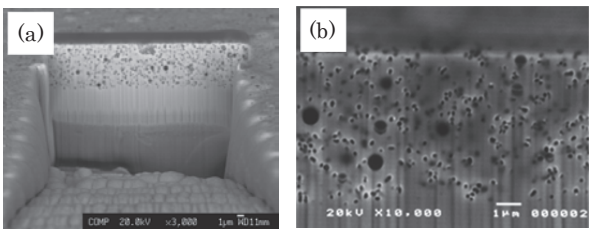


図７　FIBにより作製した断面試料のSEM像
(a)：FIB加工全景　(b)：複合皮膜拡大

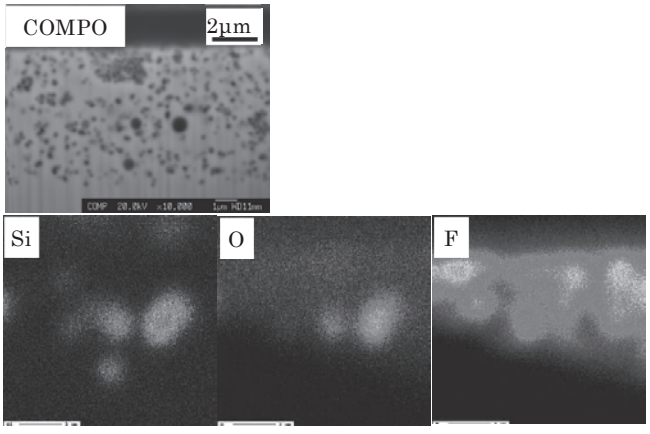


図８　PTFE・シリコーン共析無電解Ni-P複合めっき皮膜断面のEPMAによるマッピング像

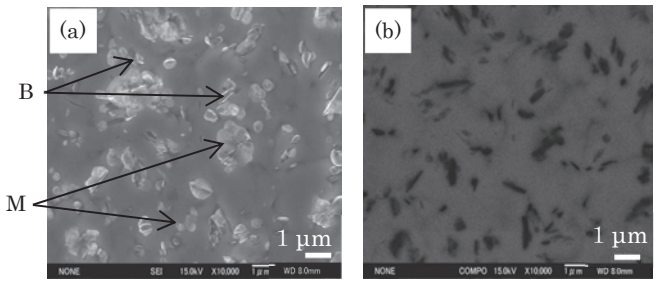


図９　h-BN・MoS_2 共析無電解 Ni-P 複合めっき皮膜の表面 SEM 像
(a)；二次電子像，(b)；反射電子像
B：h-BN 粒子と推定　M：MoS_2 粒子と推定

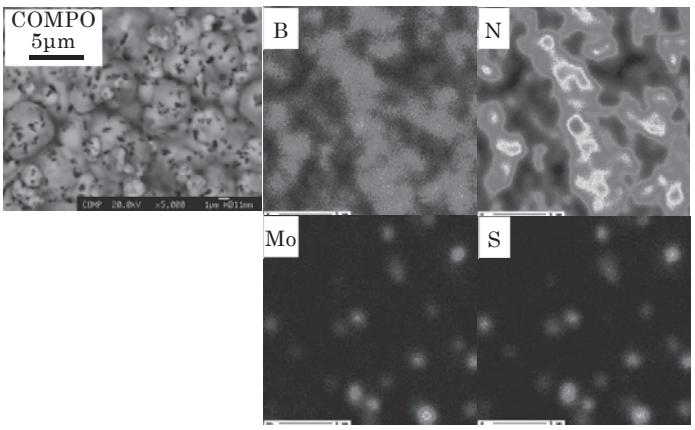


図１０　h-BN・MoS_2 共析無電解 Ni-P 複合めっき皮膜表面の EPMA によるマッピング像

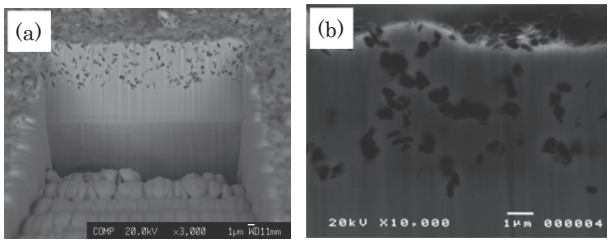


図１１　FIB により作製した断面試料の SEM 像
(a)：FIB 加工全景　(b)：複合皮膜拡大

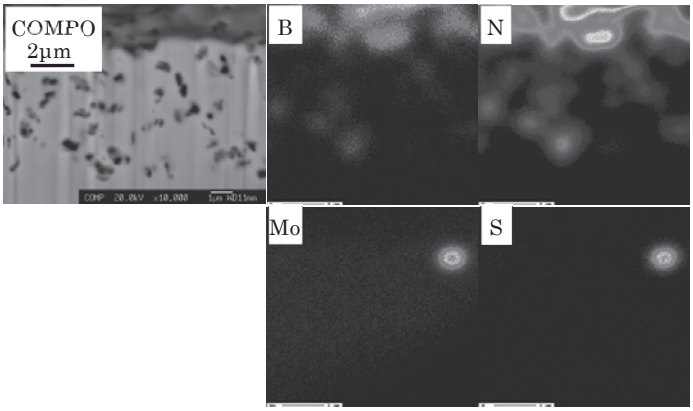


図１２　h-BN・MoS_2 共析無電解 Ni-P 複合めっき皮膜断面の EPMA によるマッピング像

次に FIB により作成した皮膜断面の SEM 像を図１１に，EPMA による面分析結果を図１２に示す。FIB 加工部全体像より，鉄基板，下地 Ni-P めっき層及びその上の複合めっき層が鮮明に区別できる。扁平な共析微粒子はめっき皮膜内でランダムに配向しており，表面に対して垂直に立っているものも見受けられる。これらの配向状態は，摩擦摩耗特性に影響を及ぼすものと考えられる。

いずれの観察からも，h-BN 粒子は MoS_2 粒子に比べて圧倒的多数が確認でき，これらの結果は，複合めっきに用いた h-BN と MoS_2 の粒度分布の差や，３．３．１で求めた２種類の粒子の共析割合とよく一致している。

皮膜中での粒子の分布は PTFE とシリコーンに比べ，濃淡のばらつきが大きい傾向が認められた。

４　おわりに

PTFE とシリコーンの２種類及び h-BN と MoS_2 の２種類の微粒子をそれぞれ共析した無電解 Ni-P 複合めっきについて，各微粒子の性状を把握するとともにめっき膜中における微粒子の共析量や分散状態の評価を行った。

PTFE とシリコーンはともに球形またはそれに近い形状で，めっき液中でのゼータ電位から通常のめっき液中での分散性は良好であるが，界面活性剤濃度が低いと高 pH 域で凝集が起こりやすいことが示唆された。また，めっき皮膜中には合計 4.9wt％が共析し，共析割合は重量比で 85：15 であった。皮膜中で両微粒子はほぼ一次粒子として均一に共析していた。

h-BN と MoS_2 は扁平な板状であり，めっき液中でのゼータ電位からめっき液中での分散性は良好であることが示唆された。また，めっき皮膜中には合計 4.2wt％が共析し，共析割合は重量比で 95：5 であった。皮膜中で多くは二次粒子として共析していると推察された。

受託研究

コールドチャックの評価試験

中野　佑一*　　田村　昌一*

Evaluation of Cold Chuck System by Cutting Tests

Yuichi NAKANO and Shoichi TAMURA

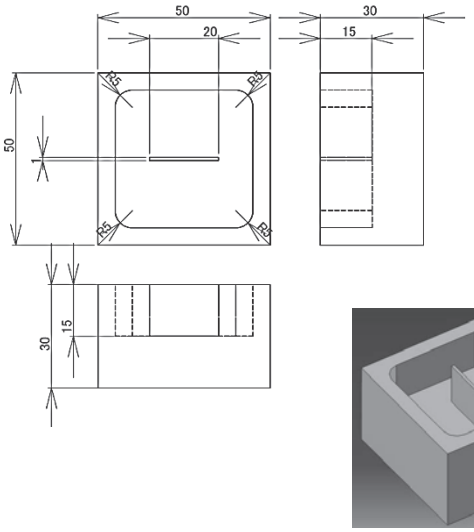
剛性の低い薄肉製品を切削加工する場合，固定方法が難しく，さらに切削力によって変形が生じ，加工が困難である。そのため研究委託者の株式会社エイディーディーが超低温のチラーを利用し常温で液体のものを短時間で凍結させて薄肉材を容易に固定するコールドチャック装置を開発した。本研究では，エンドミルの側面切削でアルミニウム合金の薄肉加工を行い，当該装置の適用性を確認した。その結果，当該装置を用いることで高さ15mmで板厚0.5mm以下のリブ形状に加工できた。

Key Words ：コールドチャック，凍結固化，薄肉加工，切削，アルミニウム合金

1　はじめに

近年，電子機器のヒートシンクやリチウムイオン電池のケース等の板薄物は，押し出し加工やプレス加工により量産化が進んでいる。しかし，1 点物の開発段階の試作品においては切削加工によって加工されることが多い。切削による薄肉加工の場合，被削材の固定が難しく，さらに薄いリブ形状を削り出すため，切削力により変形が生じる。これまで空冷式のチャッキング装置や特殊な液体を用いたチャッキング装置による加工方法の検討が行われてきた[1)2)]。しかし生産現場に普及させるまでは至っていない。そこで，平成 24 年度ものづくり中小企業･小規模事業者試作開発等支援補助金事業を活用し，研究委託者の株式会社エイディーディーが超低温のチラー技術を応用したコールドチャック装置を開発した。当該装置は液体内に被削材を浸漬し，チラーの約-120℃の極低温の空気を用い，液体を凍結させることで被削材の固定を行う装置である。液体が加工対象物の形状に合わせて凍結固化するため，薄肉形状や複雑形状であっても固定が容易に可能となる。また，液体を被削材とともに凍らせる事により，薄肉加工した際の剛性低下を防ぐ事ができる。

そこで本研究では，当該装置の薄肉形状加工への適用性を評価するために，エンドミルによるアルミニウム合金の薄肉加工を対象とし，コールドチャック装置を用いた切削加工を行った。本報では，コールドチャックの評価をするために，まずアルミニウム合金を恒温槽を用いて凍結固化させて切削する基礎実験により，凍結固定法の優位性について評価した。次に，コールドチャックによる凍結固定方法を用いた切削試験を行い，加工仕上げ品質・精度の点について評価した。



(単位 mm)

図１　基礎実験用被削材形状

2　研究の方法

2．1　基礎実験

はじめに，液体の凍結固化による被削材の剛性向上効果について検証を行うために，図１に示すように容器内に高さ15mm×幅20mm×厚さ1mmのリブを立てた形状を準備し，薄肉加工を行い，凍結固化によるサポートがある場合とない場合の比較を行った。加工実験はマシニングセンタ(YBM640VerⅢ　安田工業)を使用し，アルミニウム合金(JIS A6063-T5)に対し，直径 10mm，ねじれ角30° の超硬ノンコートスクエアエンドミルで側面加工した。アルミニウム合金の加工の場合，一般的に強ねじれの工具を使用するが，ねじれ角が大きく

＊　栃木県産業技術センター　機械電子技術部

なると被削材を引き上げる力が大きくなるため，被削材のちぎれやコールドチャック使用時の被削材の外れに配慮し，ねじれ角 30° の一般的な工具とした。加工方法は半径方向切り込みを 0.5mm とし，ダウンカットによる 1 パス加工にて板厚 1mm から 0.5mm に薄肉化する。加工条件は切削速度 100m/min，1 刃あたりの送り 0.1mm にて行った。

凍結固化させる液体は，加工機へのさびの影響を考慮し，本マシニングセンタで用いている希釈した水溶性切削液を用いた。図 1 の加工槽に切削液を注入後，恒温槽（MC711-T espec）を使用し-50℃で 1 時間以上凍結固化させた。基礎実験概略を図 2 に示す。手前の右の槽がサポート無し，左の槽がサポート有りである。

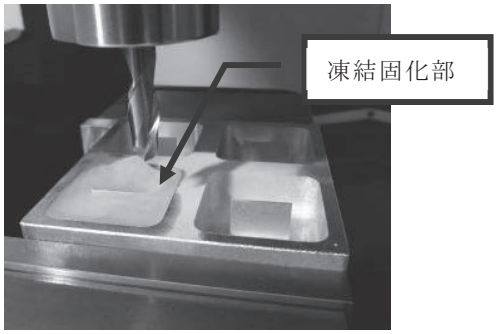


図 2　基礎実験概略

2．2　開発装置を用いた加工実験

ここでは図 3 に示す株式会社エイディーディーが開発したコールドチャック装置の評価を行う。200V の電源とコンプレッサーによる圧縮空気を供給することで，チラーによって-100℃程度の低温の空気を発生させ，低温の空気をチャック部に循環させることでチャック内部の液体の温度を下げ，凍結固化させる。また，チャック部を通過した冷却空気を工具冷却用に使用する。図 4 に示すように，コールドチャック装置のチャッキング槽をマシニングセンタのテーブル上に固定し，槽内に通された冷気循環パイプに干渉しないように被削材を配置する。切削液を注入し被削材とともに凍結固化させる。液体は 1 時間ほどで完全に固化する。なお，基礎実験同様，水溶性切削液を固定溶液として使用した。

被削材の形状は幅 50mm×高さ 25mm×厚さ 10mm を用い，被削材の正確な位置決めが出来ないため，図 5 に示したように被削材を固定後，片方の側面と上面の面出し及び座標の設定を行い，加工時の穴に再度液体を注入し凍結固化後薄肉加工を行った。切削時に空いた穴に液体を追加すると 10 分ほどで再度固体化した。半径方向切り込みを 0.5mm ずつ追い込んでいき，設定値

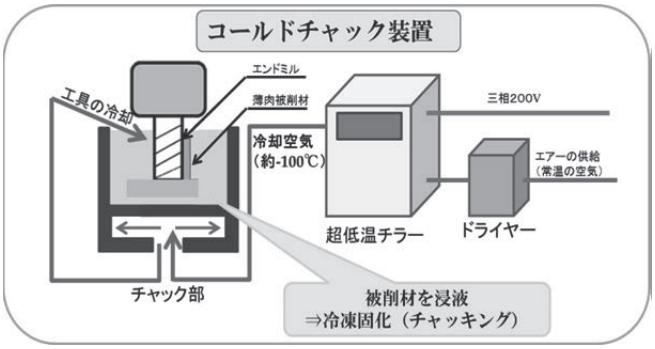


図 3　コールドチャック装置概略

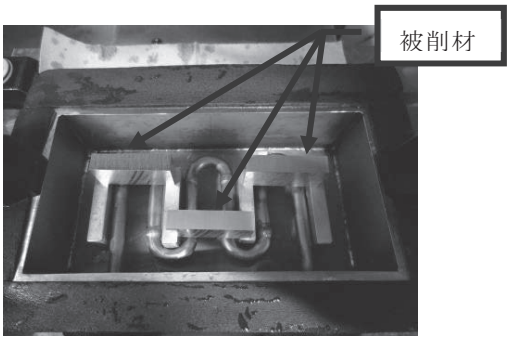


図 4　チャッキング槽への被削材の配置

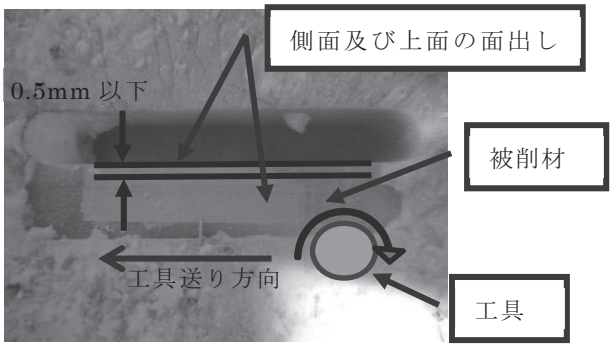


図 5　加工方法

0.3mm で高さ 15mm の薄肉リブ立てを行った。

3　結果及び考察

3．1　基礎実験

3．1．1　加工面の観察

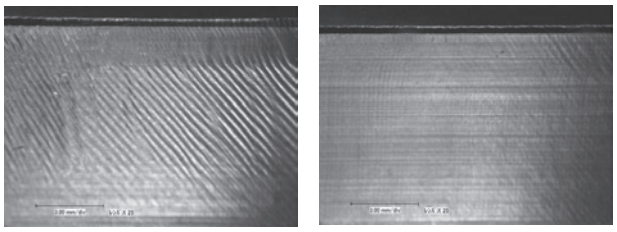
図 6 に実験後の加工面を示す。同図(a)は凍結固化によるサポートがない場合であり，同図(b)はサポートがある場合の加工面である。サポートがない場合，被削材の剛性が低いために被削材に振動が発生し，表面が波打ったような状態となる。また，加工時に被削材のびびり音が確認された。対してサポートがある場合，図のように良好な加工面が得られ，加工中の音においても安定した切削が行われているように見受けられた。

3．1．2　板厚の評価

図 7 に三次元測定機にて加工面の中心付近の倣い測

定を行い比較した結果を示す。サポートがない場合，リブ先端に向けて板厚が増加していた。最大で約0.8㎜の厚さとなっている。これは加工時の被削材のたわみにより，剛性の低いリブ先端部が逃げてしまい，目的の切り込み量の加工ができなかったことが原因であると考える。ただし，リブの上から2㎜程度の精度が向上している点の理由についての検討は今後の課題としたい。

これらの結果から,液体を凍結させることによって，液体による被削材の倒れを抑制し，剛性を向上させる効果があることを確認した。また，被削材のサポート



（ａ）凍結固化サポートあり （ｂ）サポートなし
図６　加工面観察写真

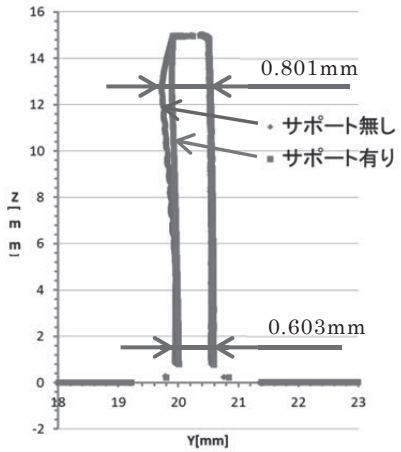


図７　基礎実験加工後の倣い測定結果

効果によって加工能率を下げる方向に条件を変えることなく通常の切削条件にて加工を行える。

３．２　開発装置を用いた加工実験

３．２．１　加工面の観察

基礎実験同様，被削材の剛性をサポートする効果が得られ，安定した状態での切削が行えた。加工後のサンプルの外観写真及び表面の様子を図８に示す。図のように良好な加工面が得られた。また巨視的には，今回の加工中に固化させた切削液が液体に戻ることは無いため，加工中に被削材が外れることなく加工を行うことができた。

３．２．２　板厚の評価

図９に加工実験後の板厚を示す。加工機上では0.3㎜

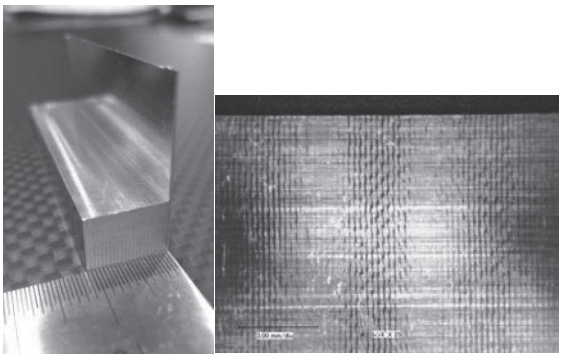


図８　概観及び加工面

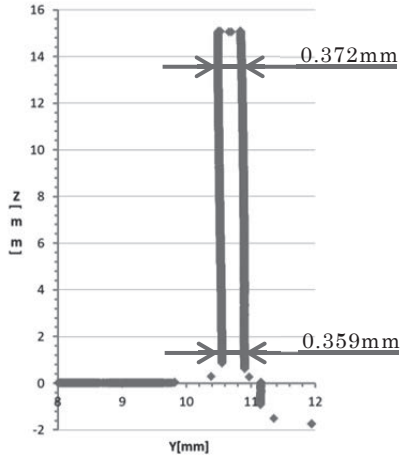


図９　開発装置を用いた加工後の倣い測定結果

の肉厚を残す加工であるが,先端付近で約0.37㎜の厚さとなっている。これは，切削熱によって，固化させた切削液が微視的に液体に戻り，切削力によって被削材にたわみが生じたものと考えられる。

４　おわりに

コールドチャック装置を用いた加工実験によって以下の結論を得た。

(1) 本装置は加工に充分な把持力があることを確認し，本装置を用いることによって被削材の剛性を補助することができ，被削材のびびりを低減させることができた。

(2) 良好な加工面にて高さ15㎜，厚さ0.5㎜以下のアルミニウム合金薄肉加工を実現した。

参考文献

1) 樫村幸辰:空冷式冷凍チャックシステムに関する研究，精密工学会誌，vol73，No3，373-376，(2007)
2) 垂水禧享:冷凍チャック装置,エミネントサプライ，(1993)

KEIRIN　本研究は，競輪補助事業により整備した機器を活用して実施しました。

Ⅳ 重点研究
Selected Research

重点研究

抗酸化能測定による発酵食品の機能性評価に関する研究（第２報）

桐原　広成*　　古口　久美子*　　松本　健一*

Study on Evaluation of Functions of Fermented Food by Determination of Antioxidant Capacities (2nd Report)

Hironari KIRIHARA , Kumiko KOGUCHI and Kenichi MATSUMOTO

味噌製造工程について，ORAC 法を基に抗酸化能評価を行った。味噌原料のうち，蒸煮大豆及び大豆麹の抗酸化能が高いことが判明し，大豆麹はその製造後期で抗酸化能が増加した。味噌仕込試験は，耐塩性酵母及び耐塩性乳酸菌を併用し大豆麹が最も多く熟成期間(30℃下)2ヶ月の条件が最も抗酸化能の高い試作品となり，その ORAC 値 270μmolTE/g は，豆みその抗酸化能 300～400μmolTE/g に迫る結果が得られた。また，抗酸化能の原因は，既報どおり総ポリフェノール量であることを再確認した。

また，昨年度の知見を基に清酒を試作した。速醸づくりの赤米使用酒，生酛づくりの低精白米使用酒，にごり(オリ)を加えた貴醸酒の抗酸化能は 7.8～10.4μmolTE/g であり，目標値である 10μmolTE/g に迫る結果が得られた。

Key Words : ORAC 法，味噌，清酒，抗酸化性，機能性評価

１　はじめに

清酒,味噌は古くから健康に良いことが知られており，日本では健康に良い食品として日常的に食されている。その健康効果の理由の１つとして，発酵食品中の抗酸化物質が挙げられており，これまで，その抗酸化性の評価は主に DPPH 法により行われてきた。近年，DPPH 法は着色試料を正しく分析できない，生体内に存在するラジカルを用いていないため生体内活性酸素種に対する抗酸化能を適切に評価していないという問題点が指摘されている。

一方,近年アメリカで開発された ORAC(Oxygen Radical Absorbance Capacity) 法は生体内での抗酸化能評価に適合する方法であり，また日本国内でも食品の抗酸化能測定標準法とするための検討が始まっている[1)]。　また，ORAC 値という形で数値として他の食品の抗酸化能と共通の指標で比較可能であり，優れた抗酸化能測定法である。

清酒については生もとが他の製法の清酒に比べ抗酸化能が高いことが報告されており[2)]，発酵食品製造過程で生成する抗酸化物質による機能性付与の可能性が考えられる。

そこで，本研究では ORAC 法を指標として，味噌の製造工程における抗酸化能の変化の把握及び製造方法の確立，清酒の試作とその抗酸化能評価を行い，発酵食品の機能性向上を目指した。

＊ 栃木県産業技術センター　食品技術部

２　研究の方法

２．１　ORAC 法

測定は渡辺ら[3)]を参照し，蛍光プレートリーダー(InfiniteF200，TECAN 社製)を用いた。H-ORAC(水溶性)の成分抽出には AWA 溶液(アセトン：70，超純水：29.5，酢酸：0.5 の混合液)，L-ORAC(脂溶性)にはアセトンおよび RM 溶液(アセトン：50，超純水：43，メチル-β シクロデキストリン：7 の混合液)を用いた。

２．２　味噌原料

味噌原料は米（県産こしひかり），大豆（県産タチナガハ）を使用し常法により製麹あるいは蒸煮した。米麹と蒸煮大豆は完成後，大豆麹は製麹過程でそれぞれ採取した。凍結乾燥，粉末処理を行い分析試料とした。

２．３　味噌仕込と熟成

味噌仕込の原材料配合は米麹，塩を一定とし，蒸煮大豆及び大豆麹，水の量を変化させるとともに耐塩性酵母及び耐塩性乳酸菌を味噌 1g あたり 10^5 及び 10^6 以上を目標に，試験区 No1～4 は併用区，試験区 No5～8 は酵母単独使用区及び試験区 No9～12 は無添加区とし，それぞれ大豆麹の添加割合を 0，3，10 及び 20%とした。すべての試験区は，8 歩麹の米味噌とし，対水食塩濃度 21%とした。味噌の熟成は温醸(30℃)とし，3 ヶ月間まで１ヶ月毎にサンプルを採取した。

２．４　味噌分析方法

測色，pH，アルコール濃度及びホルモール窒素は常法により測定した。DPPH 法の抽出は松尾[4]らの方法を基に80%エタノールにより抽出し，須田[5]の測定法に準じた。総ポリフェノール量は同様に抽出し，沖[6]の方法により測定した。イソフラボンは，菊地[7]ら方法により前処理し江崎[8]らに従い，内標準を添加しイソクラティック HPLC 法で定量分析した。また，官能試験は全国味噌鑑評会に従い，４点評価法(点数が低いものがより評価が高い)によりパネリスト 10 名で実施した。

２．５　清酒のチロソール分析

清酒中のチロソールは，深谷[9]らの報告を基に内標準を添加しイソクラティック HPLC 法で定量分析した。

３　結果及び考察

３．１　各種麹の抗酸化能

表１に各種麹の ORAC 値を示した。同種麹では麹原料のうち大豆麹が最も高く，種麹を変えると大豆麹の違いが大きいことが判明した。

表１　各麹の抗酸化能(ORAC 法)

種麹	米麹	大豆麹	玄米麹	麦麹
HA	11±0.3	190±20		28±1.9
BE	30±0.9		18±0.5	54±1.1
BD	18±0.9			
BC				42±0.8
HB	17±0.9	100±6.2		
				unit:μmolTE/g

３．２　味噌原料の抗酸化能

表２に味噌原料の ORAC 値を示した。米麹の抗酸化能は昨年度の知見同様に低く，特に，粉砕した大豆麹が高かった。このことは，味噌の品質を損なわない程度に，大豆麹を添加することが味噌の抗酸化能に繋がることを示唆した。

表２　味噌原料の抗酸化能(ORAC 法)

	米麹	蒸煮大豆	粉砕大豆麹	生大豆
H-ORAC	9.8±0.3	74±4.2	150±5.1	71±2.3
L-ORAC	1.9±0.2	4.5±0.3	51±3.0	3.4±0.3
				unit:μmolTE/g

３．３　大豆麹製造工程の抗酸化能変化

図１に大豆麹の抗酸化能(ORAC 法，DPPH 法)を示した。H-ORAC と DPPH は相関係数が 0.92 であり類似していること及び製麹後半に高いことが判明した。

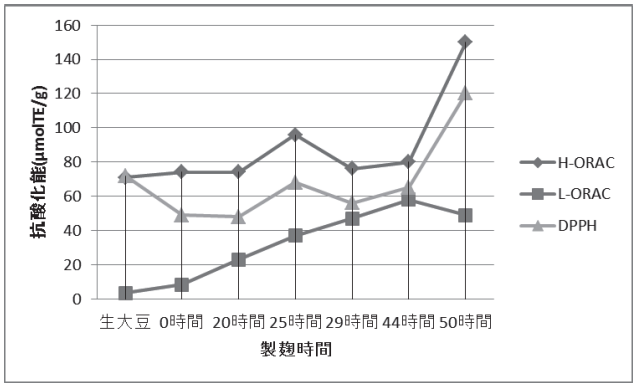


図１　大豆麹の抗酸化能

３．４　味噌仕込試験の抗酸化能

図２に味噌の仕込試験区ごとの熟成期間別の ORAC 値を示した。すべての試験区の熟成期間において 8 週間目最も高く，12 週間目では減少した。図３には DPPH 法による測定値を示したが，すべての試験区の熟成期間において 12 週間目が高かった。このことは，ORAC 法と DPPH 法では抗酸化能として捉えている成分が異なることを示唆するものであった。

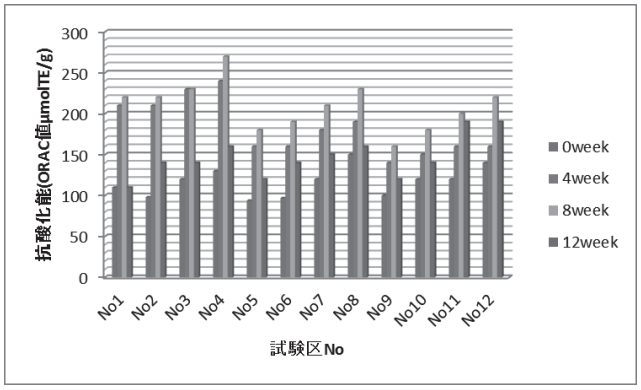


図２　試験区の抗酸化能(ORAC 法)

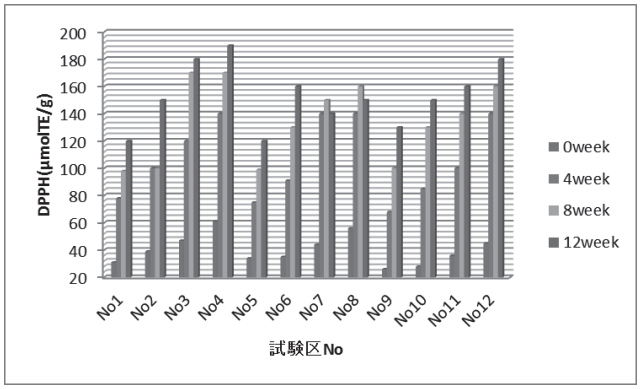


図３　試験区の抗酸化能(DPPH 法)

３．５　味噌の総ポリフェノール量

図４に味噌の仕込試験区ごとの熟成期間別の総ポリフェノール量を示した。すべての試験区の熟成期間において 8 週間目最も高く，12 週間目では減少した。このこと

は，味噌仕込試験の抗酸化能(ORAC 値)と傾向が一致し，ORAC 値と総ポリフェノール量との関連を示唆し，これは中村[10]ら及び伊藤ら[11]の報告と一致するものであった。耐塩性酵母及び耐塩性乳酸菌の両者無添加区である No9～12 では，ORAC 値(0～12 週間目)と総ポリフェノール量の相関係数は 0.74～0.99 であった。8 週間目において併用区あるいは酵母単独使用区 No1～8 の相関係数は 0.37～0.79 であり，醸造用微生物により何らかの影響を受けている可能性があるものの，併用区，単独区及び無添加区ごとの ORAC 値の有意差は，8 週間目では併用区及び単独区(何らかの醸造用微生物の添加区)と無添加区との間に，大豆麹 10%及び 20%添加した場合のみ有意差があり，これ以外では有意差がなく明確な結果は得られなかった。

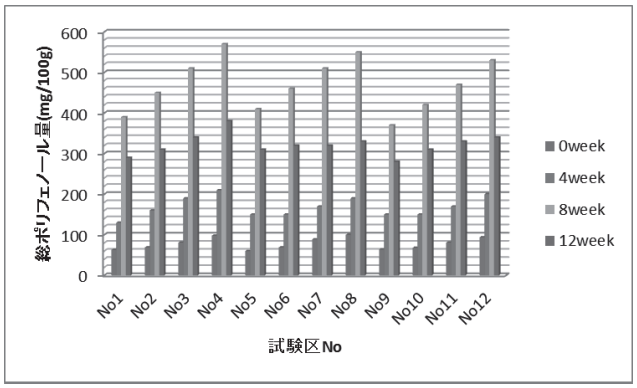


図４　試験区の総ポリフェノール量

３．６　味噌のホルモール窒素及びＹ値(明度)

図５にホルモール窒素，図６に測色のうちＹ値(明度)を示した。ホルモール窒素は 12 週目(No9 を除く)で最も高く，Ｙ値は 12 週目で最も低く(暗い) 両者とも ORAC 値との関与を示唆するものではなかった。山口[12]らの報告ではみそのリノール酸抗酸化能と金属には関連があり，梶本[13]らもタンパク質と金属の複合体の油脂抗酸化を報告しており，Ｙ値はメラノイジンと関連があり竹内[14]ら，山口[15]ら，亀形[16]ら及び HAYASE ら[17]の報告により抗酸化能との関連が報告されているが，これら報告とは異なる結果であった。

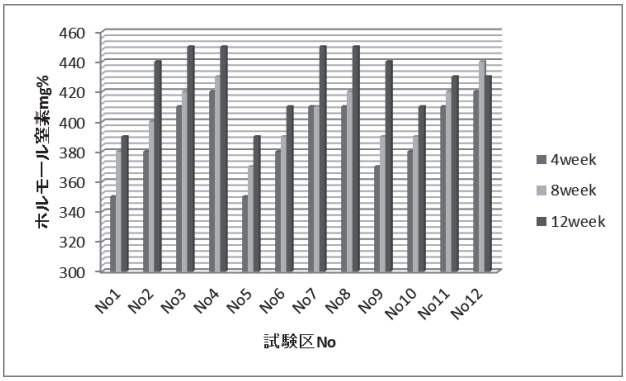


図５　試験区のホルモール窒素

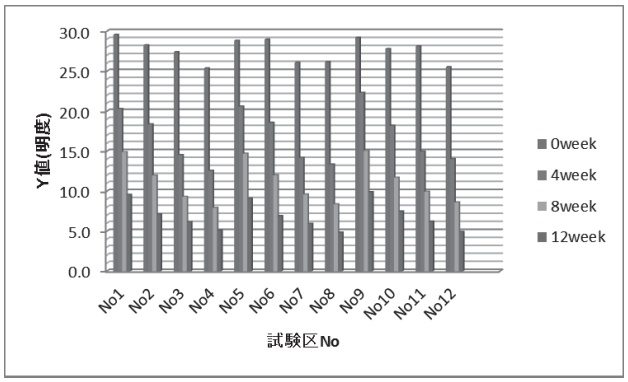


図６　試験区の Y 値(明度)

３．７　味噌中のイソフラボン濃度

表３に 12 試験区のうち，抗酸化能(ORAC 値)が最も高い試験区 No4 と抗酸化能(ORAC 値)が最も低い試験区 No9 のイソフラボン濃度を示した。醸造用微生物の併用区である試験区 No4 は，12 週目においてアグリコンであるダイゼイン，グリシテイン及びゲニステイン濃度が最も高く，図２の ORAC 値の傾向である 8 週間目が最大である傾向とは一致しない。試験区 No9 は，4 週目から 12 週目までアグリコン濃度は大きく変化していない。池田[18]らの報告では豆味噌のβ-グルコシダーゼ活性によるイソフラボン配糖体の加水分解によりアグリコンが増加し，豆味噌自身の抗酸化能はアグリコン増加のみではないと報告しており，今回の結果もそれを支持するものであった。

表３　試験区 No4 と No9 のイソフラボン濃度

		ダイジン	グリシチン	ゲニスチン	ダイゼイン	グリシテイン	ゲニステイン
試験区4	4weeks	16	<5	45	37	6.7	69
	8weeks	12	<5	33	41	7.5	71
	12weeks	5.3	<5	31	49	11	91
試験区9	4weeks	21	6.5	53	14	5.9	28
	8weeks	26	6.5	57	17	5.9	33
	12weeks	34	11	83	22	<5	38
							unit:μg/g

３．８　味噌の官能試験

栃木県味噌工業協同組合主催の平成 25 年度栃木県味噌鑑評会に参考出展した。出展数 50 のうち，12 試験区(熟成期間 8 週間目)の結果は，試験区４が 15 位，試験区５が 38 位であった。格付けは秀，優，良及び可のうち，すべて優に該当し，中位置の品質であり試験用としては問題ないことを確認した。また，pH5.0～5.2(平均 pH5.0)，アルコール濃度 0.06～0.74%(平均 0.41%)であった。

さらに，パネリストに外部の醸造者を加えた自己官能評価を行い，熟成期間 8 週目の他に 4 週目と 12 週目を加えた。図７～９にその結果を示した。耐塩性酵母及び耐塩性乳酸菌を添加した併用区において，試験区 No3 及び No4(大豆麹 10 と 20%)は８週目の評価が高く，一方，試験区 No1 及び No2(大豆麹 0 と 3%)は 12 週目の評価が高かった。無添加区は，熟成期間及び大豆麹の割合の違いによる官能試験の評価にほとんど差は見られなかった。

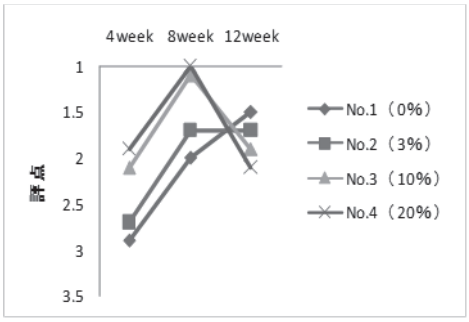


図７　試験区の熟成期間，大豆麹添加の割合別の官能試験結果(併用区)

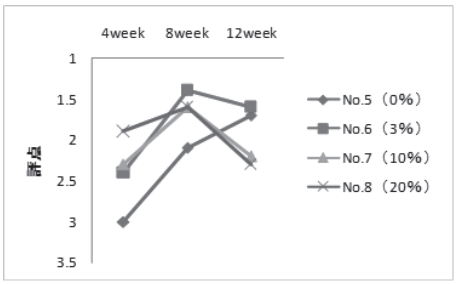


図８　試験区の熟成期間，大豆麹添加の割合別の官能試験結果(酵母単独区)



図９　試験区の熟成期間，大豆麹添加の割合別の官能試験結果(無添加区)

図５ホルモール窒素によると，大豆麹 10 及び 20%の試験区 は８週間目で 410～440mg%，12 週目で 430～450mg%，一方，大豆麹 0 及び 3%の試験区は 8 週間目で 370～400mg%，12 週目で 390～440mg%であった。このことから，大豆タンパク質の分解物は大豆麹の割合が高い試験区の 8 週間目は大豆麹の割合が低い試験区の 12 週間目が同程度であった。

従って，官能試験及びホルモール窒素から，大豆麹の高い割合の添加は，熟成期間の短縮化に繋がるものと思料する。

３．９　清酒の抗酸化能とチロソール濃度

太田[19]らによると清酒中の抗酸化性物質はフェルラ酸とチロソールであり濃度は，3mg/L，120mg/L である。清酒(普通酒)の ORAC 値は 5μmolTE/g 程度であり，試薬を 15%エタノールに溶解し抗酸化能(ORAC 法)を測定したところ，それぞれ 0.4μmolTE/g，2μmolTE/g でありチロソールの寄与の可能性があった。表４に試作清酒の ORAC 値とチロソール濃度を示した。抗酸化能(ORAC 値)とチロソール濃度には関連はなかった。

表４　試作清酒の抗酸化能(ORAC 値)及びチロソール濃度

	赤米使用	貴醸酒	99%生酛	88%生酛	にごり赤米	普通酒	参考品(富山)
ORAC	10.4±1.6	8.7±1.3	8.3±0.4	7.8±0.9	9.0±1.1	4.6±0.7	15±2.0
チロソール	41	53	20	10	87	90	60

unit上部：μmolTE/g、下部：mg/L

清酒の試作において，同一酵母を使用し精白歩合が同じであるが品種の異なる酒米を用いた試作品４点及び同一酒米を使用し酵母株を変えた試作品４点について，ともに ORAC 値の産はなかった。

従って，清酒の抗酸化能を高める方法は，昨年度の知見どおり生酛づくり，低精白米や赤米の原料使用及びにごり(オリ)の利用が有効であることを再確認することができた。

４　おわりに

味噌製造工程について，ORAC 法を基に抗酸化能評価を行った。その結果，味噌製造において抗酸化性を増加させる主な工程は大豆麹添加と温醸下(30℃下)で 8 週間の熟成期間であった。熟成期間中の抗酸化能(ORAC 法)は DPPH 法と異なる傾向となり，総ポリフェノール量とも傾向は類似していた。醸造用微生物の影響が示唆されるものの，明確な知見は得られなかった。

清酒を試作したところ抗酸化能(ORAC 法)とチロソール濃度との関連は見られなかった。

本研究では平成 24～25 年度において，発酵食品の機能性付与を目的とした高抗酸化能製造法の確立を目指し，清酒は原料選択，生酛づくり及びにごりの添加により抗酸化能(ORAC 法)の目標値である 10μmolTE/g(赤ワインと同等)に迫る試作品となった。一方，味噌は，試験区 No4 の抗酸化能(ORAC 法)は 270μmolTE/g であり，中村らの報告による豆味噌の 300～400μmolTE/g に迫る試作品となった。これらの成果を県内醸造業者に技術移転することにより，一般消費者への発酵食品の理解と優位性が PR できることから，発酵食品の販路拡大に繋がるものと思料する。

参考文献

1)　渡辺純，沖智之，竹林純，山崎光司，津志田藤二郎：日本食品科学工学会誌，57，(12)，525-531，(2010)
2)　岡本竹己，渡邉英憲，齋藤高弘：醸協，106，(8)，506-513，(2011)
3)　渡辺純，沖智之，竹林純，山崎光司，津志田藤二郎：化学と生物，47，(4)，237-243，(2009)
4)　松尾眞砂子，人見英里：日本食品科学工学会誌，54，(11)，503-508，(2007)

5） 須田郁夫：食品の機能性評価マニュアル集，16-18
6） 沖智之：食品機能性評価マニュアル集第Ⅲ集，1-7
7） 菊地洋子，島村保洋，広門雅子，安田和男，西島基弘：食品衛生学雑誌，40，(6)，444-454，(1999)
8） 江崎秀男，川岸舜朗，井上昴，大澤俊彦：日本食品科学工学会誌，48，(1)，51-57，(2001)
9） 深谷伊和男，井上洋子，山下かなへ：愛知県食品工業技術センター年報，42，6-12，(2001)
10）中村好志，江崎秀男：日本醸造協会誌，108，(1)，16-23，(2013)
11）伊藤満敏，大原絵里，小林篤，山﨑彬他：日本食品工業学会誌，26，(2)，20-24，(1979)
12）山口直彦，横尾良夫，藤巻正生：日本食品工業学会誌，26，(2)，20-24，(1979)
13）梶本五郎，吉田弘美：油化学，23，(2)，83-90，(1974)
14）竹内徳男，稲荷妙子，森本仁美，毛利光之：岐阜女子大学紀要，33，115-122，(2004)
15）山口直彦：日本醸造協会誌，87，(10)，721-725，(1992)
16）亀形恵美，中津川研一：昭和女子大学紀要，830，27-29，(2009)
17）Fumitaka HAYASE,他:Agric.Biol.Chem.,53,(12)，3383-3385，(1989)
18）池田稜子，太田直一，渡辺忠雄：日本食品科学工学会誌，42，(5)，322-327，(1995)
19）太田剛雄，高下秀春，轟木泰市，岩野君夫，大場俊輝:日本醸造協会誌,87,(12),922-926,(1992)

重点研究

水熱処理による重金属フリー無機顔料の合成
－水熱合成によるウルトラマリンブルーの合成－

金田　健*　　加藤　栄*

Synthesis of Heavy-metal-free Inorganic Pigment by Hydrothermal Treatment
－Hydrothermal Synthesis of Ultramarine Analogs－

Takeshi KANEDA and Sakae KATO

三種類の原料(関白カオリン，ゼオライト A，低シリカゼオライト X)を原料とし，排出ガスのない水熱合成によってウルトラマリン前駆体をそれぞれ合成した。得られた試料を加熱することで青色に発色した顔料を得ることに成功した。発色の濃さは水熱合成条件，加熱時間によって異なり，適切な条件の検討を行った。

Key Words : 無機顔料，ウルトラマリン，メタカオリン，ゼオライト，水熱合成

1　はじめに

無機顔料は，耐候性，耐熱性に優れることから塗料・インクなどの色材として広く利用されている。しかし，カドミウムを含むカドミウムイエロー，水銀を含むバーミリオンなど有害重金属を含んでいる顔料が，いまだ良質な代替品がないことから現在も多数利用されている。重金属フリーな無機顔料として鮮やかな青色を示すウルトラマリンは，古くから半貴石のラピスラズリを粉砕して用いられており，合成ウルトラマリンが開発されるまで高価な貴重品であった。ウルトラマリンの一般組成は $Na_6Al_6Si_6O_{24}$・Na_2S_x(5>x>1)で表され，ソーダライト構造のβケージ(ソーダライトケージ)に入った硫化物が発色団となっている[1)]。青色ウルトラマリンの発色団は S_3^- であることが知られ，青，緑，赤色のウルトラマリンは S_3^-のほかに S_2^-,S_4分子が存在していることが示されている。合成ウルトラマリンはカオリナイト等の粘土鉱物に硫黄，炭酸ナトリウム等を混合し，焼成する固体加熱反応により得られ，高温と長時間をかけて工業的に合成されている[2)]。しかし，この方法では硫黄酸化物を排出し，これは健康を害する恐れや酸性雨の原因となる。

一方，ソーダライトは温和な条件下でカオリンを原料に合成できることが知られている[3)]。また，ゼオライト A,ゼオライト X は，ソーダライトと同様にソーダライトケージを構成単位として持つことが知られている。そこで本研究では，これらを出発原料としてウルトラマリンに代表されるイオウ含有アルミノケイ酸塩系顔料を，排出ガスのない水熱法を用いることで環境負荷を低減した無機顔料の作製方法を実現することを目的とする。

2　研究の概要

三種類の原料(関白カオリン，ゼオライト A，低シリカゼオライト X)を水熱合成処理により，それぞれウルトラマリンと同様のソーダライト構造を持つ前駆体を合成し，さらに加熱することで青色に発色した顔料を得ることができた。発色の濃さは水熱合成条件，加熱時間によって異なり，分光測色結果から L*a*b*表色系における-b*の値で評価した。特にゼオライト A を出発原料とした試料から，市販のウルトラマリンの約 85%程度の-b*を持つ試料を得ることができた。

3　おわりに

ウルトラマリンは青を基本として青，緑，赤色などの多色化も工業的に行われている。引き続いて，青以外の色調を持つ硫黄含有アルミノケイ酸塩系顔料について取り組んでいく。

参考文献

1) ″ゼオライトの科学と工学″ 小野嘉夫，八嶋建明 編，講談社サイエンティフィク，(2000)
2) 石田ら，窯業協会誌，90，234 (1982)
3) R.M. Barrer, J.F. Cole, H. Sticer, J. Chem. Soc., A, 2475 (1968)

＊　栃木県産業技術センター　材料技術部

重点研究

自己組織化単分子膜を用いたプラスチック保護膜の開発（第２報）

大森　和宏*　　吉葉　光雄*

Development of Protective Film for Plastics with Self-Assembled Monolayer (2nd Report)

Kazuhiro OMORI and Mitsuo YOSHIBA

ポリ乳酸にテトラエチルオルソシリケート/メタクリロイルプロピルトリエトキシシラン/ドデシルトリエトキシシラン混合ゾル-ゲル膜，オクタデシルトリエトキシシラン積層膜，紫外線吸収膜およびそれらの複合膜を成膜し，浸水試験，紫外線照射試験，紫外線照射・水噴霧試験を行った。40 ℃で 12 週間浸水試験を実施した結果，オクタデシルトリエトキシシラン積層膜を成膜したポリ乳酸は，未処理のものと比較して強度低下が 1/2 程度となった。306 MJ/m^2 の紫外線照射試験において，1 μm 以上の膜厚の紫外線吸収膜を成膜した PLA は 10 %程度の強度低下になった。キセノンウェザーメーターによる紫外線照射・水噴霧試験において，紫外線吸収膜を成膜した PLA は，未処理の PLA と比較して強度低下が 1/2～1/5 となった。

Key Words : 自己組織化，ゾル-ゲル膜，紫外線吸収膜，耐候性試験

１　はじめに

ポリ乳酸（以下，PLA）はカーボンニュートラルな低環境負荷材料として注目を集めており，自動車内装品や食器類，パソコンの筐体など室内向け製品に利用されている。PLA の利用分野を長期間屋外で使用する部品にまで拡大するためには，使用中の劣化を抑えるため十分な耐候性を付与させる必要があり，なおかつ廃棄時に速やかに分解されることが望ましい。プラスチックの耐候性の付与には紫外線吸収剤などを添加することが一般的であるが，添加剤が廃棄時の分解を阻害することが考えられる。そこで，紫外線や水分といった外的劣化要因から PLA を保護する手段として，耐候性を有する膜を作製することを考えた。保護膜により耐候性を付与させた PLA は，廃棄時に粉砕などにより表面を露出させれば，本来の分解速度になることが考えられる。

平成 24 年度では，シラン化合物を用いて，ゾルゲル膜および自己組織化膜の PLA に対する成膜条件の検討を実施した [1)]。その結果，テトラエチルオルソシリケート（以下，TEOS）にメタクリロイルプロピルトリエトキシシラン（以下，MPTES）を 7：3 で混合することで，PLA に対してクラックの発生がないゾルゲル膜を生成可能であることが明らかになった。また，オクタデシルトリエトキシシラン（以下，ODTES）を用いて，接触角 111 ° の，アルキル鎖が組織化した膜を生成した。これらの膜は水バリア膜として期待されるが，TEOS/MPTES ゾルゲル膜に関しては，分子構造上，水分子を透過する可能性があると考えられるため，疎水化を検討する必要がある。ODTES 積層膜については，成膜時の冷却条件について未検討であった。また，これらの膜を成膜した PLA に対する耐紫外線，耐加水分解効果について調査する必要がある。本年度は，TEOS/MPTES ゾルゲル膜の疎水化，ODTES 積層膜の冷却条件の検討，および種々の膜による耐候性の効果の検証を行った。

* 栃木県産業技術センター　県南技術支援センター

２　研究の方法

２．１　PLA 試験片

PLA 試験片の成形および結晶化は，既報に従い実施した [1)]。試験片は，短冊形試験片（80 mm × 10 mm × 4 mm）を採用した。

２．２　合成

２．２．１　TEOS/MPTES/ドデシルトリエトキシシラン（DTES）ゾルゲル膜の合成

エタノール，水，DTES，塩酸を混合し，30 分間撹拌し，別容器で作製した TEOS/MPTES 混合液（濃度比 7：3）を加え，さらに 30 分間撹拌した。混合比はエタノール：水：（TEOS/MPTES）：塩酸 = 9：0.5：1：0.01 となるように調製した。DTES 添加量は，

TEOS/MPTES 混合溶液に対し，2 ： 1，1 ： 1，1 ： 2 となるように調製した。撹拌後，溶液を一昼夜 60℃で加熱した。

２．２．２　ODTES 積層膜および紫外線吸収膜

ODTES 積層膜，紫外線吸収膜の作製は，既報に従い実施した [1)]。紫外線吸収膜には，ベンゾトリアゾール系分子膜を採用した。

２．２．３　成膜方法

ゾルゲル膜，ODTES 積層膜の成膜は，特に記述がない限り，既報に従った [1)]。紫外線吸収膜の成膜も，これらと同様に実施した。

２．３　浸水試験

純水を満たしたプラスチック製容器（容量 100 ml）に試験片 1 本を導入し，40 ℃で 4，8，12 週間放置した。サンプルは取り出し後，表面に付着した水を拭き取り，一昼夜以上デシケータ内で乾燥させた。

２．４　キセノンウェザーメーターによる試験

キセノンウェザーメーターによる試験は，JIS K 7350-2 に従って実施した。紫外線照射試験は，放射照度 180 W/m^2，相対湿度 50 %，ブラックパネル温度 63 ℃で試験を実施し，紫外線照射量が 153 および 306 MJ/m^2 に達した時点でサンプルを取り出した。

紫外線照射・水噴霧試験は，①紫外線照射時：放射照度 180 W/m^2，相対湿度 50 %，ブラックパネル温度 63℃，②紫外線照射・水噴霧時：放射照度 180 W/m^2，相対湿度 95 %，槽内温度約 38 ℃で，①を 1 時間 42 分，②を 18 分間の計 2 時間を 1 サイクルとして繰り返し紫外線照射を行った。紫外線照射量が 153，306，459，および 612 MJ/m^2 に達した時点でサンプルを取り出した。

２．５　PLA の劣化評価

PLA の劣化は，曲げ試験結果から曲げ強度保持率を算出することで評価した。曲げ強度保持率は，((最大応力（MPa）/試験前の最大応力（MPa)) ×100（%)) で求めた。曲げ試験は，JIS K 7171 に準拠した。

２．６　装置

キセノンウェザーメーターによる試験は，スガ試験機(株)製 SX75 を用いて行った。走査型電子顕微鏡（SEM）観察は日本電子(株)製 JSM-6510LA により行った。全てのサンプルは金蒸着後に観察した。原子間力顕微鏡（AFM）観察は，セイコーインスツルメンツ(株)製 SPI-3800 を用いて，タッピングモードにより行った。

３　結果及び考察

３．１　TEOS/MPTES/DTES ゾルゲル膜

TEOS/MPTES ゾルゲル膜はランダムな分子構造を形成していると考えられ，水分子は膜を透過できることが懸念される。そこで，TEOS/MPTES ゾルゲル膜に対して DTES を添加することにより疎水化を図った。DTES のドデシル基の組織化により水バリア性が向上するのではないかと考え，溶液調製の際には，まず DTES のみでゾルゲル溶液を作製し，そこに TEOS/MPTES 混合溶液を添加した。

図 1 a に，DTES ： TEOS/MPTES = 2 ： 1 溶液から成膜したゾルゲル膜の SEM 像を示す。TEOS/MPTES のみで作製した膜では見られなかった凹凸が観察された。これは，凝集した DTES に由来するものと思われる。DTES：TEOS/MPTES = 1：1 の場合でも同様であった（図 1b)。一方，DTES：TEOS/MPTES = 1：2 の場合は，TEOS/MPTES ゾルゲル膜と同様に平滑な形状が観察された（図 1c)。以上の結果より，DTES と TEOS/MPTES の混合比は 1：2 とすることにした（以下，この膜を T/M/D 膜と記載する)。

３．２　ODTES積層膜のAFM観察

ODTES 積層膜の AFM 観察像を図 2a～c に示す。結晶粒界と思われるラインが存在し，ドメインを形成していることが明らかになった（図 2a）。また，ドメインの表面は欠陥が存在していた（図 2b）。さらに，表面にステップが観察されたため表面付近では積層構造になっていることがわかるが，その高さは 1.7 nm～2.1 nm と，ODTES 単分子膜の高さ（文献値）2.3 nm に比べ低い値であった（図 2c）。平成 24 年度で行った接触角測定でも明らかになっていたとおり，表面の組織化は不十分であることがわかった。

そこで，成膜時の温度条件の変更によりドメインサイズの拡大を試みた。徐冷した ODTES 積層膜の AFM 観

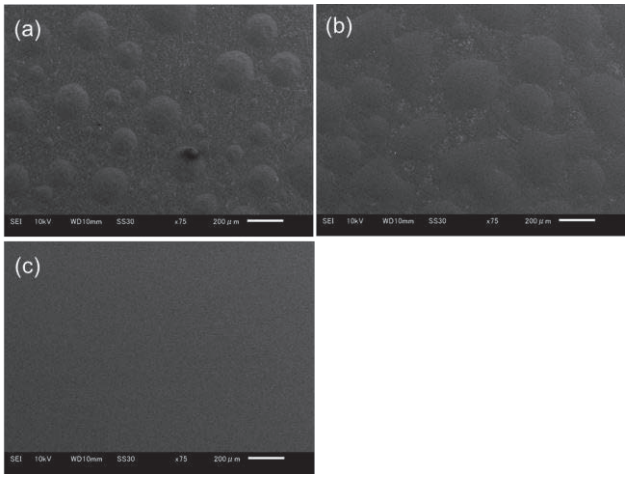


図 1　TEOS/MPTES/DTES ゾルゲル膜の SEM 像
混合比（TEOS/MPTES ： DTES）(a) 1 ： 2，(b) 1 ： 1，(c) 2 ： 1

察結果を図 2d～e に示す。急冷の場合と同様に欠陥は生じたものの，結晶粒界と思われるラインはなくなった。徐冷することにより結晶成長が促され，ドメインサイズが大きくなることにより結晶粒界が減少したと思われる。

３．３　耐加水分解性試験

ODTES 積層膜（徐冷），T/M/D 膜の水バリア性を調査するため,それぞれの膜を成膜した PLA 試験片を 40 ℃で浸水後，曲げ試験を実施し，最大応力から曲げ強度保持率を求めた。結果を図 3 に示す。未処理の PLA と T/M/D 膜で保護した PLA は，ほぼ同様に強度が低下した。一方，ODTES 積層膜で保護した PLA は，未処理の PLA と比較し強度保持率は高く，浸水期間 12 週での強度低下は未処理の PLA の 1/2 程度となった。

膜の水分子の透過は，表面への吸着と膜内部への拡散を経て起こる[2)]。つまり，良好な水バリア性を得るためには，水分子の表面吸着および膜内拡散を抑えることが必要である。水分子の膜表面への吸着は，水の接触角から考えると，T/M/D 膜と比べ ODTES 積層膜の方が抑えられると考えられる。しかし，本試験においては，膜表面と水は常に接触している状態にある。試験中の膜と水の界面状態は調査できていないため，ODTES 積層膜表面にはミクロレベルで空気層が生成している可能性も否定できないが，水の表面吸着に関する条件はどの試験片に対してもほぼ同等であったと思われる。一方，膜の内部構造を考えると，ODTES 積層膜は欠陥が存在するものの，組織化することにより緻密な膜を形成していると思われる。一方，T/M/D 膜は，組織化している可能性があるのは DTES のみであり，自由体積が存在すると考えられる。そのため，ODTES 積層膜の方が，水分子の内部拡散を抑えられ，水バリア性が高いと考えられる。このため，ODTES 積層膜を成膜した PLA の方が，T/M/D 膜を成膜した PLA より高い強度保持率を示したのだと思われる。

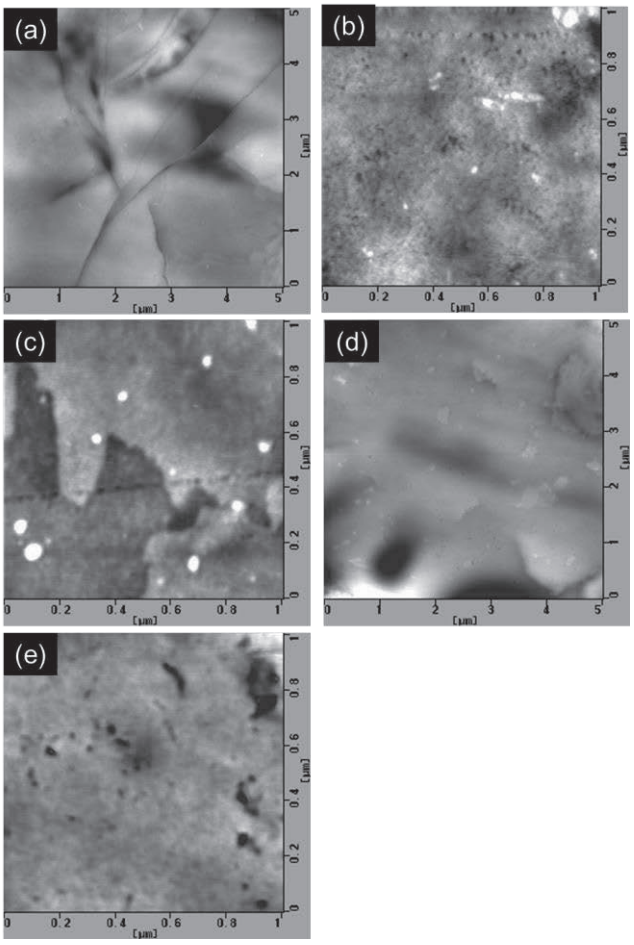


図 2　ODTES 積層膜の AFM 像
（a）～（c）急冷サンプル，（d）～（e）徐冷サンプル

３．４　耐紫外線吸収試験

紫外線吸収膜を種々の濃度の溶液（1，2.5，5％）から成膜し，膜厚の違いが耐紫外線効果に与える影響を調査した。膜厚は試験片断面を SEM 観察することにより求めた結果，それぞれ 1～2，2～4，2.5～6 μm 程度であった。

紫外線照射による強度保持率の変化を図 4 に示す。未処理の PLA と比較し，どの濃度の溶液を用いた場合でも高い強度保持率を示し，膜厚の違いによる明確な差は見られなかった。この結果，本研究で開発した紫外線吸収膜は 1 μm 程度の膜厚があれば，306 MJ/m^2 の紫外線照射に耐えうることが明らかになった。なお，306 MJ/m^2 はおよそ一年間分の太陽光からの紫外線照射量である。

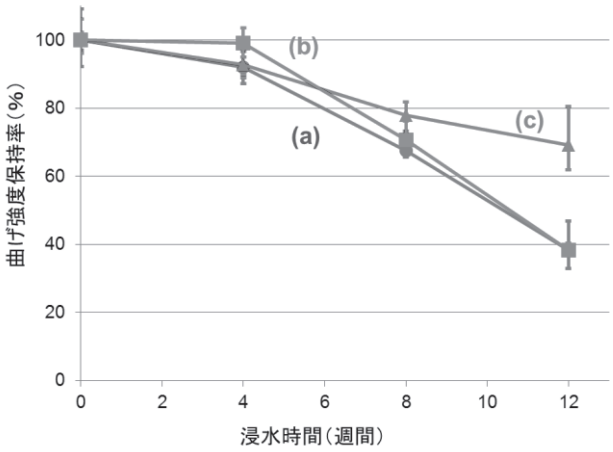


図 3　40 ℃浸水試験による強度保持率の変化
（a）未処理 PLA,（b）T/M/D 膜を成膜した PLA,
（c）ODTES 積層膜を成膜した PLA

３．５　耐紫外線吸収・耐加水分解試験

ODTES 積層膜，T/M/D 膜，紫外線吸収膜およびこれらの複合膜（ODTES－紫外線吸収膜，T/M/D－紫外線吸収膜）を PLA に成膜したものについて紫外線照射・水噴霧試験を実施し，サンプル取り出し後曲げ試験を行った。

水噴霧の影響を検討するため，未処理の PLA に対する紫外線照射試験および紫外線照射・水噴霧試験の結果を図 5 に示す。それぞれの試験方法で大きな差は見られなかった。すなわち，本試験方法では水による劣化の影響が小さいと言える。この原因としては，試験温度が低いこと（噴霧した水の温度 ：20 ℃），および PLA と水の接触時間が短いことが考えられる。従って，本試験方法では加水分解による影響はほぼなく，主に紫外線による光分解により強度低下が起こっていると考えられる。

図 6 に，ODTES－紫外線吸収膜，T/M/D－紫外線吸収膜および紫外線吸収膜のみを成膜した PLA の紫外線照射・水噴霧試験結果を示す。紫外線照射量が 612 MJ/m^2 の時点で，未処理の PLA は 50 %程度の強度保持率であったのに対し，保護膜を成膜した種々のサンプルは 75～90 %程度の強度保持率となった。特に T/M/D－紫外線吸収膜の耐候性が良好であり，強度保持率は 89 %であった。一方，ODTES－紫外線吸収膜の強度保持率は 75 %と低い結果になった。先述のとおり，本試験では水の影響をあまり受けていないことから，紫外線吸収膜の状態により結果が影響されていることが考えられる。ODTES 積層膜が極性を有する分子をはじくこと，また紫外線吸収膜成膜における加熱により ODTES が融点を迎えることから，紫外線吸収膜が均一に成膜出来ていない可能性がある。これを明らかにするため，膜の断面を SEM により観察したが，ODTES 積層膜と紫外線吸収膜の界面が不鮮明であったため，解明には至ら

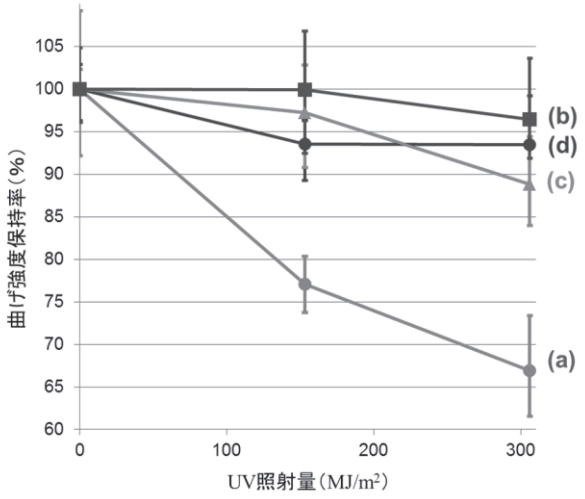


図 4　紫外線照射試験による強度保持率の変化
（a）未処理 PLA，（b）～（d）異なる濃度の溶液から成膜した紫外線吸収膜により保護した PLA （（b）1 %溶液，（c）2.5 %溶液，（d）5 %溶液）

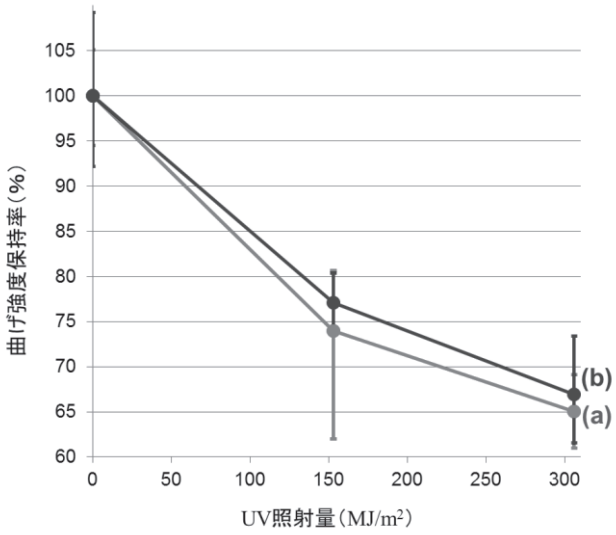


図 5　未処理 PLA の紫外線照射試験および紫外線照射・水噴霧試験による強度保持率の変化
（a）紫外線照射・水噴霧試験，（b）紫外線照射試験

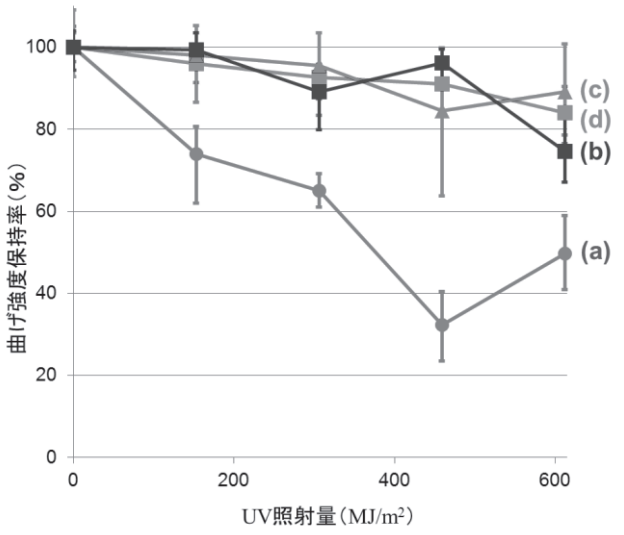


図 6　紫外線照射・水噴霧試験による強度保持率の変化
（a）未処理 PLA，（b）ODTES－紫外線吸収膜を成膜した PLA，（c）T/M/D 膜－紫外線吸収膜を成膜した PLA，（d）紫外線吸収膜を成膜した PLA

なかった。

ODTES 積層膜，T/M/D 膜のみ成膜した（紫外線吸収膜を成膜しなかった）PLA の強度保持率の低下は，未処理の PLA と変わらなかった（図 7）。これらの膜では紫外線に対して保護出来ないため，妥当な結果だと思われる。

ここで，PLA の屋外暴露を実施した研究により，破断強度の低下に対する降水量および日照の影響は 2：3 となることが報告されている [3]。そこで，加水分解の影響を本試験結果に導入する目的で，グラフの補正を試みた。紫外線照射・水噴霧試験における強度保持率の低下に対して，水の影響が全くなく，全てが紫外線による劣化であったと仮定し，未処理の PLA の紫外線照射による強度低下率の 2/3 倍の値を算出し，水による劣化としてそれぞれの結果に加えた。３．３の結果を踏まえ，T/M/D 膜を成膜した場合の水による劣化は未処理の PLA と同等，ODTES 積層膜を成膜した場合は未処理の PLA の 1/2 とした。結果を図 8 に示す。未処理の PLA の場合，612 MJ/m^2 の紫外線照射時の強度保持率は 16 %程度となった。既報の屋外暴露試験結果では，2 年間の暴露での結晶化 PLA の強度保持率は約 30 %程度であり [4]，それと比較すると劣化が早い結果であった。一方，保護膜を成膜した PLA は，50～60 %程度の強度保持率となった。PLA は紫外線劣化により Norrish II 型分解し，カルボキシル基を生成することが知られている [5]。この分子内カルボキシル基は，自己触媒として加水分解を促進させる [6]。本結果では，紫外線照射によるカルボキシル基の生成およびそれによる加水分解の促進は考慮しておらず，耐光性の向上

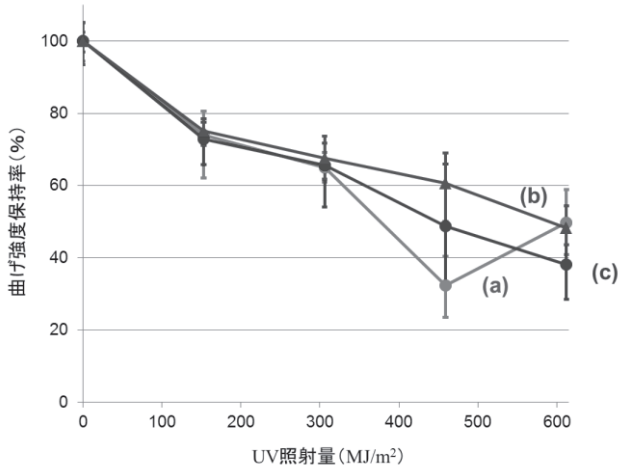


図 7　紫外線照射・水噴霧試験による強度保持率の変化
(a) 未処理 PLA，(b) ODTES 積層膜を成膜した PLA，(c) T/M/D 膜を成膜した PLA

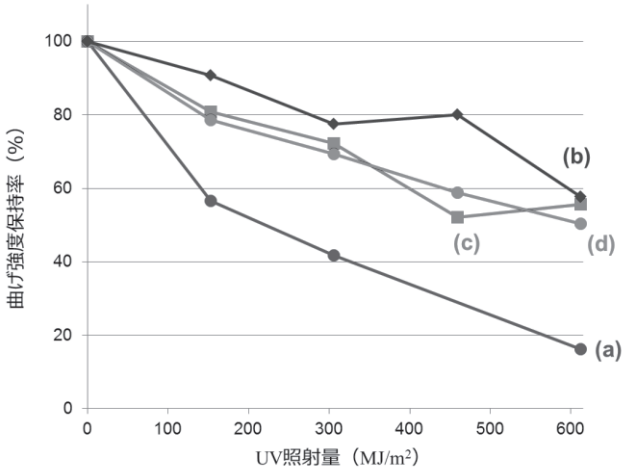


図 8　紫外線照射・水噴霧試験による強度保持率の変化（補正後）
(a) 未処理 PLA，(b) ODTES－紫外線吸収膜を成膜した PLA，(c) T/M/D 膜－紫外線吸収膜を成膜した PLA，(d) 紫外線吸収膜を成膜した PLA

により加水分解がある程度抑制されることが考えられる。また，試験中噴霧された水による紫外線の散乱の可能性についても考慮していない。このため，この補正した結果が 2 年間分の屋外暴露試験を行った場合と一致するかどうかは不明だが，PLA を十分に保護するためには膜の水バリア性を向上させる必要があると思われる。

4　おわりに

ODTES 積層膜，T/M/D 膜，紫外線吸収膜およびこれらの複合膜を PLA に成膜し，紫外線，加水分解およびそれらの複合的影響に対する保護効果を調査した。本研究により，以下の事が明らかになった。

1) TEOS/MPTES ゾルゲル膜に DTES を 1：2 または 1：1 で加えると，DTES の凝集体と思われる凹凸が膜表面に現れた。混合比 2 ： 1 では平坦な膜になった。
2) ODTES 積層膜の成膜時において，加熱後急冷すると結晶粒界と思われるラインが生成した。加熱後徐冷することで，このラインは消失した。
3) 40 ℃で浸水試験を 12 週間実施した結果，ODTES 積層膜を成膜した PLA は未処理の PLA と比較し，強度低下は 1/2 程度になった。T/M/D 膜を成膜した PLA は，未処理の PLA と同等であった。
4) 306 MJ/m^2 の紫外線照射試験を実施した結果，1 μm 以上の膜厚を有すれば，耐紫外線効果に影響がないことが分かった。

5）612 MJ/m^{2}の紫外線照射・水噴霧試験を実施した結果，未処理のPLAの強度保持率は50 %であったのに対し，T/M/D－紫外線吸収膜を成膜したPLAは89 %，ODTES－紫外線吸収膜を成膜したPLAは75 %，紫外線吸収膜のみを成膜したPLAは84 %であった。

6）紫外線照射・水噴霧試験結果を，加水分解による劣化の影響を紫外線のそれの2/3として補正した場合，未処理のPLAの強度保持率は16 %となった。また，T/M/D－紫外線吸収膜，ODTES－紫外線吸収膜，紫外線吸収膜のみを成膜したPLAはおよそ50～60 %となった。

以上より，本研究で開発した保護膜は，紫外線に対して良好な耐候性を示した。一方，水バリア性能に関しては不十分であり，今後更なる研究が必要であると思われる。

参考文献

1）大森和宏，金田健 ： 栃木県産業技術センター報告書，10，83-87（2013）

2）K. Teshima, H. Sugimura, Y. Inoue, O. Takai : Langmuir, 19, 8331-8334（2003）

3）大澤敏，城殿威生，小川俊夫，附木貴行 ： マテリアルライフ学会誌，13，73-78（2001）

4）佐伯和彦，金田健，小野章夫，星佳宏 ： 栃木県産業技術センター報告書，7，95-98（2010）

5）筏英之，竹内志彦，芦田道夫 ： 高分子論文集，49，527-533（1992）

6）東藤貢，篠原信之，新川和夫，辻秀人 ： 高分子論文集，60，644-651（2003）

重点研究

直交三軸加工機によるCo-Cr合金製人工股関節の高精度ELID研削加工

江面　篤志*　　稲澤　勝史*

High Precision ELID Grinding for the Artificial Hip Joint Replacements Made of Co-Cr Alloys by Triaxial Processing Machine

Atsushi EZURA and Katsufumi INAZAWA

人工股関節の長寿命化のためにはシュウ動面の表面粗さだけではなく，高い形状精度が必要であり，高品位な加工が要求されている。しかし，人工股関節を構成している骨頭は半球を超える超半球形状を有しているため，高精度に加工することが非常に困難である。本研究では，送り速度を制御することにより，形状精度5 μm，表面粗さ10 nmを達成した。また，高能率加工の実現のため，切削加工による粗加工について試行した。

Key words : ELID研削法，Co-Cr合金，人工股関節，CAD/CAMシステム

1　はじめに

医療技術の発達により，リウマチや変形性関節症などによる歩行困難者への治療として，人工関節置換手術を施す症例が増加している。しかし，人工股関節の寿命は15年前後であり，再置換手術を受ける必要性が生じており，患者への大きな負担となっている。

人工股関節は凸球面を有する骨頭と凹球面を有するソケットで構成されている。現在では，骨頭にCo-Cr合金，ソケットに超高分子量ポリエチレン(以下，UHMWPE)を用いたMetal on polyethylene（MOP）と呼ばれる組み合わせが主流となっている。骨頭とソケットは常にシュウ動しているため，UHMWPEの細かい摩耗粉が発生し周囲の骨を溶解させ緩みを生じさせてしまい，再置換手術が必要となる。長寿命化のためには，骨頭とソケットの隙間が一定の体液で満たされ，摩耗が進行しにくい流体潤滑モードと呼ばれる状態で使用されることが望ましいとされている[1)2)]。流体潤滑モードの実現には，骨頭とソケットのクリアランスが一定でなければならない。それゆえに鏡面仕上げ加工とともに，それぞれの直径及び真球度が理想値と一致していることが求められている。

以上より，人工股関節シュウ動面は，高い形状精度で加工可能であり，なおかつ，耐摩耗性に優れた素材で構成されている必要がある。ゆえに，骨頭，ソケットともにCo-Cr合金で構成されるMetal on metal（MOM）と呼ばれる組み合わせが注目されている。現在，Co-Cr合金は鏡面を得るために研削加工の後に研磨による最終仕上げを行っている。しかし，研磨による仕上げ加工は，形状精度の悪化を招く可能性もある。また，金属同士のシュウ動は，有害な金属イオンの溶出も懸念されている。

一方，本研究で注目するELID(Electrolytic in-process dressing)研削法は，様々な難加工材に対して，高精度加工が可能であり[3)]，同時に表面改質も行える[4)]。これはCo-Cr合金に対しても有用であり，金属イオンの溶出対策にもつながることが分かっている[5)]。

人工股関節骨頭の仕上げ形状に関するこれらの問題を解決するためには，ELID研削法と同時に，任意の形状を創製することができるNC制御可能な機械加工で最終仕上げまで行う必要がある。しかし，骨頭は半球を超える超半球形状を有しているため，高い形状精度を実現することが困難である。これまでの研究で砥石軌道パスが仕上げ形状精度に与える影響を検討してきた[6)]。本研究では，直交3軸加工機を用いて，送り速度を適切に制御することにより，形状精度5 μm，算術平均粗さ10 nm以下の高品位仕上げ加工技術の確立を目指した。

* 栃木県産業技術センター　機械電子技術部

２　研究の方法

２．１　ELID研削法の概要

図１に示すように，直交３軸とワーク回転軸の制御可能な加工機による加工を行う。使用した加工機はリニアモータ駆動方式の超精密加工機(LINIMAX)である。

加工条件を表１に示す。使用した砥石は，＃325の鋳鉄ボンドダイヤモンド砥石，及び#8000のメタルレジンボンドダイヤモンド砥石である。使用したELID電源は，ED-920（東洋工学㈱）を用いた。被加工物はあらかじめ旋盤による粗加工が施されており，三次元座標測定機(㈱ミツトヨ製 LEGEX9106)を用いて測定した結果，直径が37.945 mm，真円度が31.3 μmとなっていた。



図１　超精密加工機の外観

表１　加工条件

使用砥石	#325 鋳鉄ボンドダイヤモンド砥石 #8000 メタルレジンボンドダイヤモンド砥石
砥石周速度	4.71 m/s
ワーク回転数	1000 rpm
砥石送り速度	50 mm/min
電解条件	30V, 6A

２．２　球面加工のための砥石軌道

これまでの研究[6)]では，砥石が被削材の赤道を通過する際に生じる運動方向の象限切替による形状誤差が問題となっていた。そこで，図２に示すような砥石軌道を 3D CAD/CAM システム（Cimatron 社　CimatronE）を用いて作成し，同図の工具軌道１から６の順で加工を行った。本軌道は，赤道を境にして上部と下部の砥石の進行方向を反転させて加工するものであり，赤道上での機械的な象限切替による加工誤差の発生を防止可能となった。超半球形状の頂点を通る円弧を測定した結果を図３に示す。この時の真円度は 6.5μm であった。

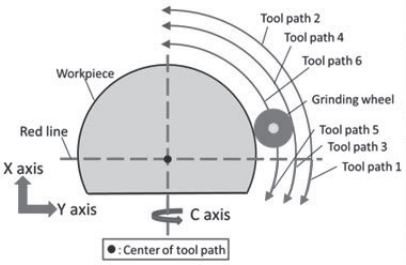


図２　砥石軌道の模式図

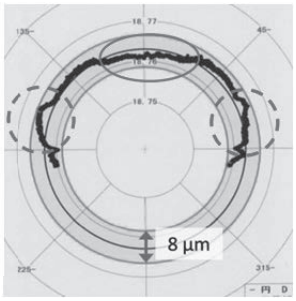


図３　象限切替の影響を無くした加工結果

２．３　周速に合わせた送り速度制御

前項で得られた図３のような円弧形状は，赤道付近で形状が広がる傾向があり，頭頂部付近では潰れてしまう傾向があることが分かる。実際の加工は，図２で示すように回転テーブルにより骨頭を回転させ，頭頂部を通る円弧上に砥石を動かして加工する。この時，骨頭の周速は赤道上で最も大きくなり，頭頂部においてゼロになるため，砥石と接している時間に違いがある。このため，図３のような円弧形状が得られたものと推察できる。そこで，骨頭の周速に合わせ，砥石接触時間が一定となるように送り速度Ｆを次式(1)のように制御した加工を試みる。

$$F = aV_0/V \quad (mm/min) \qquad (1)$$

ここで，Ｆは砥石送り速度，ａは赤道上での最小の送り速度，Ｖは周速，V_0は赤道上での周速である。

一方，これまでの研究で加工表面粗さは赤道上と頭頂部で大きく異なることがわかっている。これも前述の周速の違いによるものと考えられる。つまり，本加工法は表面粗さの均一化にも有効である可能性がある。また，算術平均粗さ 10 nm 以下に鏡面仕上げされた表面の評価は従来の接触式表面粗さ測定機（分解能 13 nm）では難しいため，白色干渉計による高精度測定を行った。

２．４　切削加工による粗加工を同機上で行う高効率加工

現在の骨頭の製造法は，Co-Cr 合金を鋳造法にて成形し，旋盤による粗加工，さらに研削加工による中仕上げの後，研磨により仕上げ加工が施されている。このように，加工工程のそれぞれにおいて異なる装置を用いていることから，加工精度と加工能率の低下が問題となっている。

そこで本研究では，鋳造されて以後のすべての工程を１台の加工機により完結できる加工プロセスの提案を行う。

ここで提案する加工法は，汎用の直交三軸制御加工機を用いて，切削加工と ELID 研削法を同一加工機で行う。このことにより，段取り替えを行うことなく粗加工から仕上げ加工までを行うことができるため，高精度と高能率の両立が可能となる。本研究では，切削加工が行える㈱ナカニシ製 高出力ブラシレスモータ BMS-4020RA を導入し，より実用化に近づけた実験を行い加工能率が向上するような加工を検討した。

３　結果および考察

３．１　周速に合わせた送り速度制御による加工結果

骨頭の頭頂部と赤道部での除去量を等しくするため前述の式(1)を導入した加工を行った。式(1)中の各パラメータは，表２に示す値を条件１として設定した。

送り速度を条件１に設定した際の加工結果を図４に示す。この時の形状精度は，7.8 μm であった。図４より，頭頂部と赤道部がくぼんでおり，これらの箇所での除去量が多くなっていることが分かる。そこで，表３に示す頭頂部と赤道部で送り速度をより速く設定した条件で加工を行ったところ，形状精度が 4.8 μm となり，当初の目標値であった５μm を達成することができた。また，加工形状は図５のとおりとなった。図５より，赤道部，頭頂部での形状精度が向上したことが分かる。即ち，赤道部と頭頂部での送り速度を適切に設定することにより，球面全体での除去量の均一化が図れ，加工精度向上につながることが分かった。

また，もう一つの目標値である算術平均粗さ 10 nm を達成するため，#8000 メタルレジンボンドダイヤモンド砥石を用いた仕上げ加工を行った。砥石送り速度と仕上げ面粗さはトレードオフの関係にあるため，予備実験として，砥石送り速度が仕上げ面粗さに与える影響を調べた。その結果を図６に示す。この結果により，送り速度を 5 mm/min 以下に設定して加工することで，目標である算術平均粗さ 10 nm を達成できることが示唆された。これを受けて表４に示す加工条件で仕上げ加工を行った。加工後の仕上げ面粗さを，白色干渉計(Zygo NewView7300)を用いて測定した結果を図７に示す。この時，算術平均粗さは８ nm となり，目標値であった 10 nm を達成できた。

表２　パラメータ条件１

a	1 mm/min
V_0	2 m/s
ワーク回転数	1000 rpm
最大送り速度	200 mm/min

表３　パラメータ条件２

a	2 mm/min
V_0	2 m/s
ワーク回転数	1000 rpm
最大送り速度	1000 mm/min

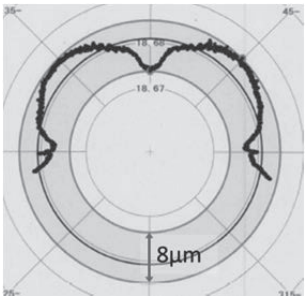


図４　条件１による加工結果

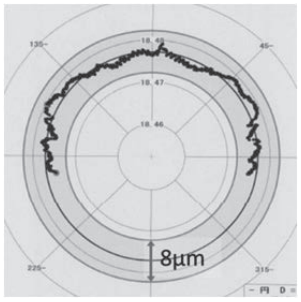


図５　条件２による加工結果

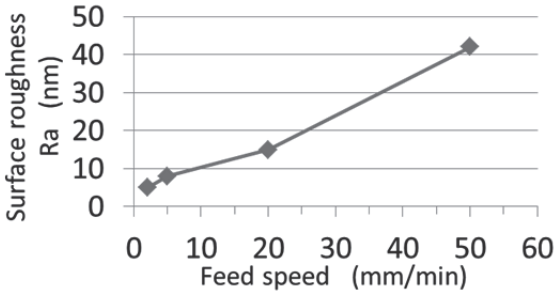


図６　砥石送り速度が仕上げ面粗さに及ぼす影響

表4　仕上げ加工条件

砥石	#8000 メタルレジンボンドダイヤモンド砥石
砥石周速	6.30 m/s
ワーク回転数	1000 rpm
砥石送り速度	5 mm/min
ELID 電解条件	30 V, 6 A

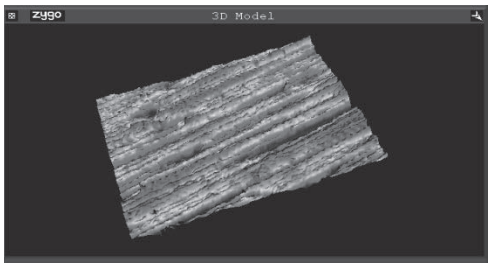


図７　仕上げ面粗さ測定結果

３．２　切削加工による粗加工を同機上で行う高効率加工

仕上げ加工までを行う直交三軸を有する超精密加工機上で切削加工による粗加工を行った。また，図８に加工時の外観を示す。加工を行った結果，加工時間は２分57秒であった。さらにこの後，#325 鋳鉄ボンドダイヤモンド砥石を用いた加工を行ったところ，全面加工まで51分20秒の加工時間を要した。これまでの加工実験では，旋盤にて粗加工されていた骨頭を超精密加工機へ取り付け，粗加工用#325 鋳鉄ボンドダイヤモンド砥石を用いた加工を行っており，全面加工までおよそ３時間を要していたため，本実験ではおよそ３分の１の加工時間に短縮することができた。これは，骨頭を取り付けた段階で，ワーク回転軸と骨頭の軸，さらに骨頭の球中心と砥石軌道パスの中心がずれているため，全面加工までの加工量が多くなってしまうことが原因であった。本研究で切込量を多く設定できる切削加工による粗加工を導入することで，ワーク回転軸と骨頭の軸，さらに骨頭の球中心と砥石軌道パスの中心を一致させるまでの加工時間が短くなり，粗加工砥石による全面加工までの加工時間も53分17秒となり大幅な加工時間の短縮が実現できた。しかし，#8000 メタルレジンボンド砥石を用いて算術平均粗さ 10 nm を達成するためには送り速度を５mm/min 以下に設定する必要があり，最低30分以上の加工時間が必要となってしまう。これは，切削加工したときの骨頭の形状精度は32.3 μm であり，#325 の砥石を用いて全面加工を行うためには，40 μm 以上の加工量が必要となり，加工時間の増大につながっているためである。今後は，切削条件の最適化により切削加工による粗加工時の形状精度の向上を目指し，さらなる加工時間の短縮を目指したい。

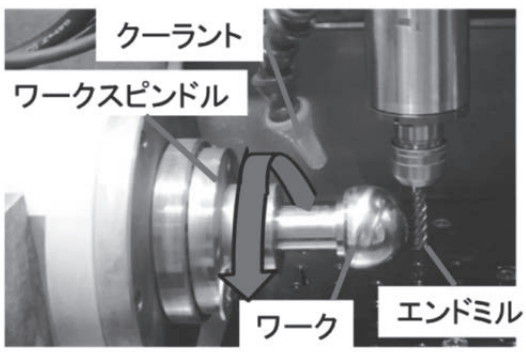


図８　切削加工時の外観

４　おわりに

本研究では，ワーク周速に合わせて送り速度を制御することにより超半球形状の高精度加工を実現した。

以下に，得られた結論をまとめる。

1) 超半球形状に対し，ワーク周速に関係なく送り速度を一定にして加工を行うと，赤道部と頭頂部で加工除去量が異なり，形状精度に影響を及ぼした。
2) 加工部のワーク周速に合わせて砥石送り速度を変化させることにより，加工除去量を一定にすることで，加工精度向上につながることが分かった。
3) 同機上で切削加工による粗加工を行うことで，従来法よりも加工時間の短縮を実現できた。さらに加工時間の短縮を図るためには，加工精度の向上が必要である。

謝　辞

本研究は(独)科学技術振興機構 研究成果展開事業 研究成果最適展開支援プログラム A-STEP フィージビリティスタディステージ 探索タイプの支援を受けて行ったものです。ここに記して感謝いたします。

参考文献

1) Z.M.Jin, D.Dowson, J.Fisher : Analysis of Fluid Film Lubrication in Artificial Hip Joint Replacements with Surfaces of High Elastic Modulus, Proc. ImechE, PartH:J.Engineering in Medicine, 211, 247(1997)
2) 村上輝夫: 人工股関節の摩擦特性,セラミックス, 46, 277-281 (2011)
3) 大森整: ELID 研削加工技術―基礎開発から実用ノウハウまでー, 工業調査会, 1 (2000)
4) M.MIZUTANI, K.KATAHIRA, J.KOMOTORI, and H.OHMORI:Control of surface modified layer on metallic biomaterials by an advanced ELID grinding system (EG-X),International Journal of Modern Physics B, 20, 25-27, 3605 (2006)
5) M.MIZUTANI, N.HISAMORI, T.MIZUNO, A.EZURA, I.OHUCHI, H.OHMORI, K.FUJIWARA, K.TSUCHII, K.KURAMOTO: Corrosion Wear Characteristics of Applying Abrasion by Ultra High Molecular Weight Polyethylene, Adv. Materials Research, 325, 201 (2011)
6) 江面篤志, 水谷正義, 上原嘉宏, 大森整:CAD/CAM システムを援用した Co-Cr 合金製人工股関節骨頭の高精度 ELID 研削加工, 2012 年度砥粒加工学会学術講演会講演論文集, 341 (2012)

重点研究

段付きドリルによるCFRP/チタン合金重積材の穴あけ加工における工具摩耗予測

田村　昌一*　　近藤　弘康*

Prediction of Tool Wear in Drilling of CFRP / Ti Alloy Stack with Step Drills

Shoichi TAMURA and Hiroyasu KONDO

炭素繊維強化プラスチック（CFRP）とチタン合金の重積材の同時穴あけ加工はチタン合金の切りくずがCFRPの仕上げ面と擦過して穴内面の品質が悪化するため，これまで下穴加工と仕上げ加工を同時に行う段付ドリルを適用し品質の向上を行ってきた。ドリル加工穴の品質はドリル切れ刃外周部の工具摩耗の影響を受けやすいため，本研究では段付ドリルの仕上げ用切れ刃外周部の工具摩耗を解析的に予測し，その重積材の穴あけにおける摩耗特性について調べた。さらに段付ドリルの工具寿命を予測するために，工具送り速度とドリル外周の切削速度が工具寿命に及ぼす影響を調べ，段付ドリルの工具寿命予測マップを整備した。

Key words: CFRP，チタン合金，重積材，段付ドリル，切削シミュレーション

1　はじめに

航空機部品に用いられているチタン合金とCFRPの複合重積材の同時穿孔では，CFRPの穿孔後に生成されるチタン合金の切りくずがCFRP層の穴内面を擦過し，仕上げ面を劣化・損傷することが問題となっている[1)]。そのため，現在のところ，ドリルの送りと引き上げを繰り返すステップ加工が行われており，加工能率が低いことが問題となっている。そこで，チタン合金とCFRPの重積材のドリル加工に対し，小径の下穴と指定直径の穴を同時に加工する段付ドリルを適用し，加工時間の短縮と高品位化を図った[2)]。しかし航空機部品のCFRPとチタン合金の重積部の各々の板厚は場所によって異なるため，工具摩耗の進行が様々である。そのため重積材を高能率・高精度・低コストに穴あけするためには，各々の部品加工に対する工具摩耗や工具寿命の予測が重要となる。

そこで本研究では，仕上げ面精度や工具寿命に最も影響の大きい，段付きドリルの仕上げ用切れ刃の最外周部における工具摩耗を予測することを目的とする。本報では，まずドリル切削力解析方法，切れ刃最外周部の切削温度予測方法，工具摩耗特性式[3)]に基づく工具摩耗予測方法を示す。次に切削シミュレーションの妥当性を確認するため，段付ドリルによる重積材の切削試験と比較する。また解析結果から段付きドリルの切削特性について論ずる。最後に段付きドリルの工具摩耗予測マップを示す。

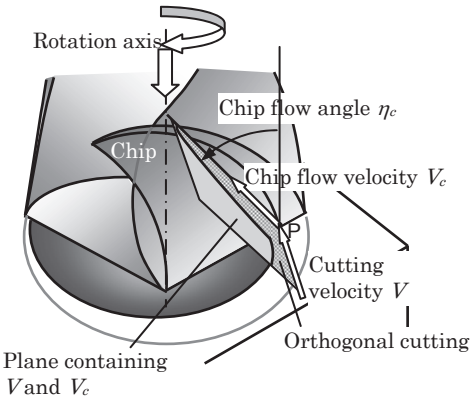


図１　ドリル切削の切りくず生成モデル

2　研究の方法

2．1　切削力解析

図1はドリルの切削過程における切りくず生成モデルである[4)]。シミュレーションでは，切れ刃を微小部分に分割し，同図の三次元の切りくず生成過程を切削速度Vと切りくず流出速度Vcを含む面での二次元切削モデルの集積として考える。全切削エネルギは，切削モデルにおけるせん断面の塑性仕事と工具すくい面の摩擦仕事に消費され，切りくず流出方向は切削エネルギが最小となる方向で決定される。二次元切削モデルは，二次元切削試験で得られる次式の切削速度V，切削厚さt_1，工具のすくい角αに対するせん断角ϕ，せん断面せん断応力τ_s，摩擦角β，切りくず接触長さlcの関係で与えられる。

＊栃木県産業技術センター　機械電子技術部

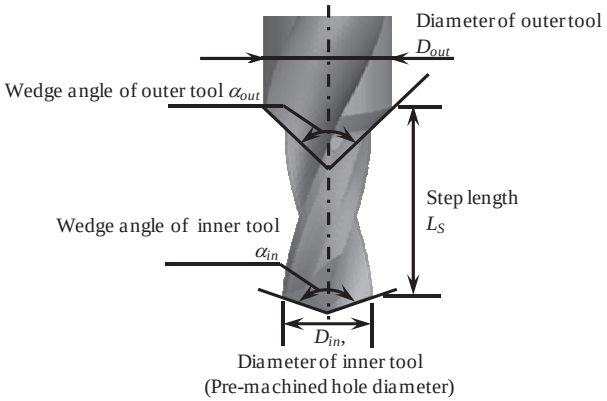


図２　段付ドリル

表１　段付ドリル形状

Number of flute	2
Diameter of inner tool, D_{in}	4 mm
Diameter of outer tool, D_{out}	6 mm
Step length, L_s	10 mm
Helix angle	20°
Wedge angle of inner tool, α_{in}	118°
Wedge angle of outer tool, α_{out}	180°
Thinning	X type
Material	Carbide
Coating	TiAlN

$$\left.\begin{aligned}\phi &= f(V,t_1,\alpha)\\ \tau_s &= g(V,t_1,\alpha)\\ \beta &= h(V,t_1,\alpha)\\ l_C &= i(V,t_1,\alpha)\end{aligned}\right\} \quad (1)$$

本研究で用いる切削モデルは，図２および表１に示す段付ドリルの素材となっている TiAlN コーティング超硬材料と，被削材である CFRP およびチタン合金との組み合わせについて，切削速度 V[m/s]，切削厚さ t_1[m]，工具のすくい角α[rad]に対するせん断角ϕ[rad]，せん断面せん断応力τ_s[Pa]，摩擦角β[rad]，切りくず接触長さ l_C[m]の関係で与えられる次式の二次元切削データを用いた。

CFRP:

$$\left.\begin{aligned}\phi &= \exp(0.0366V + 33967t_1 + 0.0489\alpha - 3.180)\\ \tau_S &= \exp(-0.0004V + 8597t_1 + -2.756\alpha + 18.31)\\ \beta &= \exp(-0.0229V - 1441t_1 + 1.642\alpha - 0.5668)\\ l_c &= t_1\exp(-0.0311V - 13968t_1 + 1.036\alpha + 2.347)\end{aligned}\right\} \quad (2)$$

Ti-6Al-4V:

$$\left.\begin{aligned}\phi &= \exp(0.3194V + 579.7t_1 + 0.6552\alpha - 1.948)\\ \tau_S &= \exp(-0.3204V - 145.3t_1 - 1.016\alpha + 20.37)\\ \beta &= \exp(0.0583V - 2159t_1 + 0.1824\alpha - 0.2340)\\ l_c &= t_1\exp(0.2178V - 3682t_1 - 0.8747\alpha + 1.167)\end{aligned}\right\} \quad (3)$$

また，切削力シミュレーションの妥当性を確認するために，図３に示すマシニングセンタ（YBM640 Ver.3 YASDA）の主軸に圧電型回転式切削動力計（9123C Kistler）を取り付け，動力計に取り付けた段付ドリルによって，CFRP と Ti-6Al-4V の重積材に穴あけしたときのスラストとトルクを測定した。

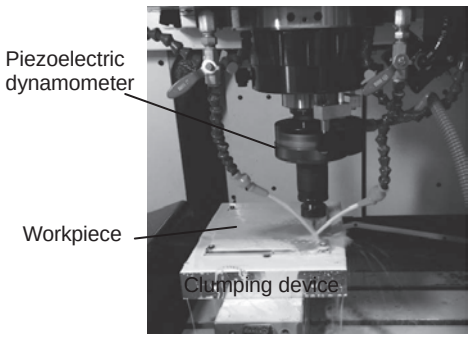


図３　切削試験における切削力測定

２．２　切削温度解析

穴内面の仕上げや精度に影響するドリルの切れ刃外周部の切削温度分布を解析する。温度解析においては，切削力解析で得られた切りくず生成モデルに基づき，切削速度と切りくず流出速度を含む二次元化断面内で応力分布を設定し，熱源強さを推定する。なお，ここでは図２の仕上げ加工用上部切れ刃全体が材料を除去する定常切削過程について解析する。せん断面のせん断応力分布は一様分布とし，すくい面の垂直応力分布は指数分布，摩擦応力分布は三角形または台形分布を仮定し，前項の解析で得られた切削力に基づいて二次元化断面内の応力を決定する。また，逃げ面摩耗痕上の応力は，次項の摩耗特性式に基づいて，摩耗痕上の全領域における摩耗速度が一定となるように反復解法により決定する。

熱源は，せん断面，工具すくい面の切りくずと接触している領域，逃げ面と仕上げ面が接触している領域であり，それらの強さは，せん断面のせん断応力分布とすくい面および逃げ面の摩擦応力分布に基づいて計算される。

定常切削過程の二次元化断面内の温度分布を解析するために，工具，切りくず，被削材を，図４のように微小要素に分割し，各要素の温度θに関して次式を解く。

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(k\frac{\partial\theta}{\partial x}\right)+\frac{\partial}{\partial y}\left(k\frac{\partial\theta}{\partial y}\right)-\frac{\partial(\rho c v_x\theta)}{\partial x}-\frac{\partial(\rho c v_y\theta)}{\partial x}+S=0 \quad (4)$$

ただし，ρ，c，k は比重，比熱，熱伝導率であり，解析で使用した熱物性値を表２に示す。v_xおよびv_yは物質の速度ベクトルの X，Y 成分であり，S は発熱強さを示す。式(4)の左辺は熱拡散，熱移流，発熱による温度変化を示し

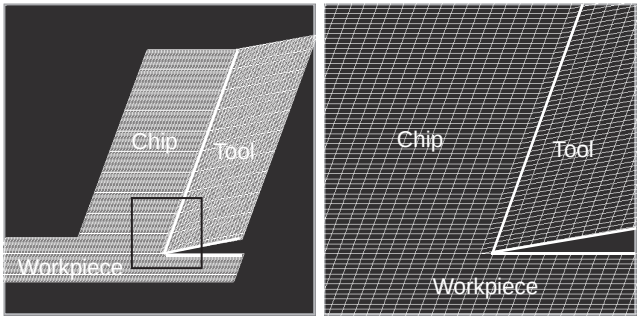


図４　FDM 解析モデル

ているが，定常状態を解析するために右辺を 0 としている。数値解析では，式(4)を離散化し，全要素の離散化方程式を満たす温度を SOR 法に基づいて得る。なお，熱移流項は風上法に基づいて離散化する。解析では，工具内部は熱拡散のみを考慮し，切りくずと被削材内部は熱拡散と熱移流を考える。また，すくい面と切りくずとの接触部と，逃げ面摩耗痕と仕上げ面との接触部は異媒質境界であり，分割した要素内の熱物性値が異なる。

２．３　工具摩耗解析

ここでは，通常のドリル作業において寿命判定で参照される逃げ面摩耗を対象とし，次式の摩耗特性式[3)]によって工具摩耗速度 dW/dL を得る。

$$\frac{dW}{dL} = C\sigma_f \exp\left(-\frac{\lambda}{\theta_f}\right) \tag{5}$$

ただし σ_f と θ_f は摩耗痕上の応力と温度である。また，表 3 に，工具と被削材の組合せによって与えられる摩耗特性定数 C と λ を示す。逃げ面摩耗痕上の応力分布と温度分布は，逃げ面摩耗痕上の摩耗速度が一定であるように決定される。すなわち，逃げ面摩耗痕上の各位置における垂直応力 σ_f と摩擦応力 τ_f を仮定し，前項の温度解析により，その点での温度 θ_f を計算する。ただし，摩耗痕上の摩擦係数 = 1 としている。式(5)によって逃げ面摩耗速度を解析し，摩耗痕上で摩耗速度が等しくなるまで，応力分布を修正する。最終的には，応力分布と温度分布ともに，摩耗速度が決定され，Δt 後の摩耗量を予測する。摩耗の進行とともに逃げ面摩耗痕上の摩擦熱が変化するため，摩耗速度の計算は，時間増分 Δt ごとに繰り返す。

３　結果及び考察

３．１　CFRP/Ti-6Al-4V 重積材の切削力

図 5 に，段付ドリルを用いて，主軸回転数 1326rpm（工具最外周の切削速度 25m/min），工具送り速度 0.05mm/rev で，それぞれの板厚が 4mm の CFRP と Ti-6Al-4V の重積材を穴あけしたときの切削力の予測と測定値を示す。切削力は次の過程で変化する。

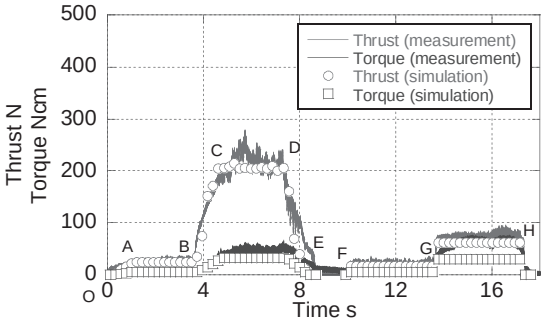


図５　段付ドリルによる CFRP/Ti6Al4V 重積材穴あけ切削力

(1) O-A：下穴加工用の下部切れ刃が徐々に CFRP に食いつき，切削領域の増加に伴って切削力が増加する。

(2) A-B：下部切れ刃の全体が CFRP 層を切削し，切削力が一定になる。

(3) B-C：下部切れ刃の先端がチタン合金層に侵入する。チタン合金層における切削領域とともに切削力が増加する。

(4) C-D：下部切れ刃の全体がチタン合金層を切削し，切削力が一定となる。

(5) D-E：下部切れ刃がチタン合金層を貫通し，切削領域とともに切削力が減少する。

(6) E-F：重積材の板厚が 8 mm であり，段付きドリルのステップ長さが 10 mm であるため，下部切れ刃は重積材を貫通しているが，上部切れ刃の切削まで空転し切削力はゼロとなる。

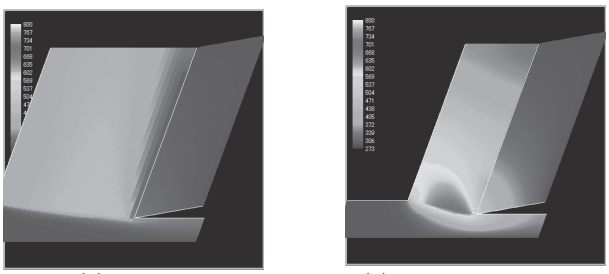
(7) F-G：仕上げ加工用の上部切れ刃が CFRP に食いつく。ステップ部の先端角が 180° であるため，切れ刃が材料に食いつくと同時に切れ刃全体で切削し，切削力

表２　熱物性値

Material	CFRP	Ti-6Al-4V	Carbide
Density ρ ($\times 10^3$kg/m^3)	1.52	4.42	14.8
Specific heat c (J/kg/K)	1253.0	520.0	210.0
Thermal conductivity k (W/m/K)	0.77	7.30	80.0

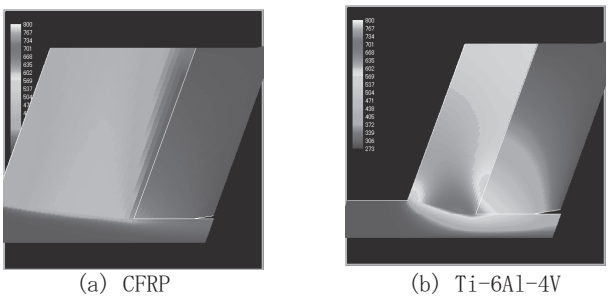
表３　摩耗特性定数

Material	CFRP	Ti-6Al-4V
C (m^2/N)	2.446077×10^{-15}	1.338540×10^{-17}
λ (K)	0.5	4.980281×10^{2}



(a) CFRP　(b) Ti-6Al-4V

図６　温度分布



(a) CFRP　(b) Ti-6Al-4V

図７　温度分布（逃げ面摩耗幅:0.1mm）

が一定となる。

(8) G-H: 上部切れ刃が CFRP 層を貫通しチタン合金層を切削し，切削力が増加する。H で切れ刃全体が貫通し切削力がゼロとなる。

切削力の予測と測定値がよく一致しており，切削力シミュレーションの妥当性が確認できる。

３．２　重積材の切削温度解析

ここでは，穴内面の仕上げや精度に影響する段付きドリルの切れ刃外周部の切削温度分布の予測を示す。図 6 は，有限体積法によって得られた温度分布の一例であり，切削速度 25m/min，送り 0.05mm/rev における CFRP 及び Ti-6Al-4V を切削した時の温度分布である。CFRP の切削では工具すくい面が 348℃となっているのに対し，チタン合金を切削すると 554℃まで温度が上昇する結果となっている。

３．３　工具摩耗解析

図 7 に，逃げ面摩耗が 0.1mm に達した時の温度分布の解析結果を示す。摩耗幅の増加に伴い，摩擦による発熱強度が大きくなり，逃げ面の最高温度が上昇することがわかる。図 8 に，段付ドリルの仕上げ用切れ刃の最外周部における逃げ面摩耗経過曲線の予測を示す。同図(a)は，CFRP を切削した場合の逃げ面摩耗経過予測であり，同図(b)はチタン合金の摩耗経過予測となっている。特徴として CFRP の摩耗経過がチタン合金のそれに対して，非常に大きく，CFRP を切削したときの工具摩耗が支配的となる。同図(c)に CFRP と Ti-6Al-4V のそれぞれの板厚が 4mm の重積材を段付ドリルで主軸回転数 1326rpm，工具送り速度 0.05mm/rev で穴あけしたときの逃げ面摩耗の予測と測定値を示す。1 条件であるが，定常摩耗過程の測定値とその変化に対し，予測値がよく一致しており，シミュレーション結果は妥当であると判断される。次に，段付ドリルの工具寿命予測を行い，図 9 に示す段付ドリルの切れ刃外周部の切削速度と工具送り速度に対する，工具寿命予測マップを作成した。ここでは例として，段付ドリルの仕上げ用切れ刃の逃げ面摩耗幅が 0.1mm に達したときを工具寿命

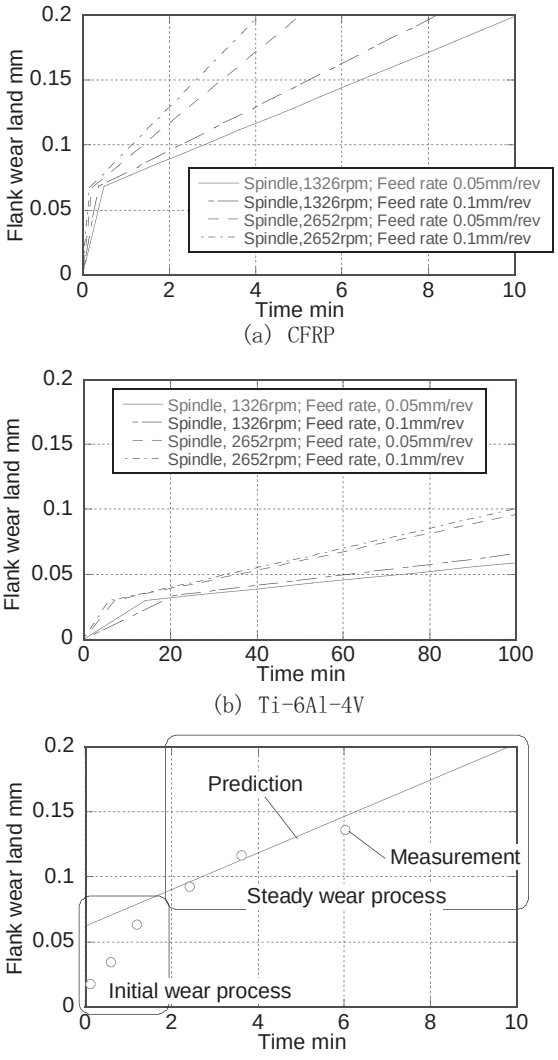


図８　ドリル外周部の逃げ面摩耗幅

と定義し，工具寿命に達するまでの加工可能時間を示す。同図(a)は CFRP の板厚が 6mm で Ti-6Al-4V が 2mm の場合であり，同図(b)は CFRP，Ti-6Al-4V ともに板厚が 4mm の場合，同図(c)は CFRP の板厚が 2mm で Ti-6Al-4V が 6mm の場合である。前述のとおり，CFRP の切削による工具摩耗が支配的であるため，CFRP の板厚が増加すると，工具摩耗が顕著になり，加工可能時間が低下することが予測できる。

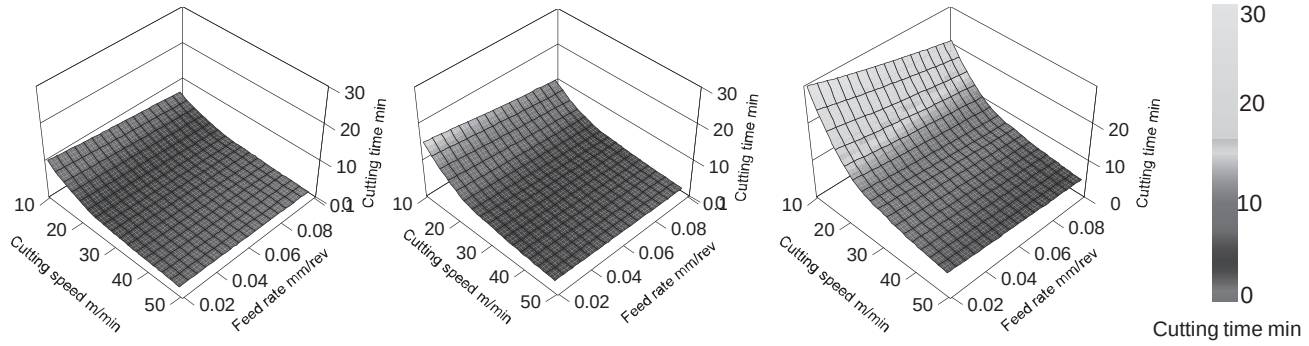


図９　段付ドリルの工具寿命予測(逃げ面摩耗幅:0.1mm)

4　おわりに

段付ドリルを用いた CFRP とチタン合金の重積材の穴あけにおける工具寿命を予測し，以下の結論を得た。

(1) ドリル切削過程における切りくず流出モデルを二次元切削の重ね合わせとしてモデル化し，切削エネルギが最小になる方向に切りくずが流れるとするエネルギ解析法を用いて，段付ドリルの切削力を予測することができた。

(2) 段付ドリルの仕上げ用切れ刃外周部の温度分布は，応力分布を設定して熱源強さを計算し，有限体積法により解析した。

(3) 切れ刃の逃げ面摩耗は，摩耗痕上の応力と温度分布に基づいた摩耗特性式で摩耗速度を計算し，摩耗推移を予測した。

(4) 段付ドリルの工具摩耗はチタン合金の摩耗特性に比べて，CFRP の切削加工時のアブレッシブ摩耗が支配的となる。

謝　辞

本研究は平成 24 年度マザック財団研究助成事業の支援を受けて研究開発を実施した。記して深く謝意を表する。

また本研究の遂行にあたり，東京電機大学工学部機械工学科教授松村隆氏に切削理論並びに切削シミュレーションについてご指導いただいた。記して感謝の意を表する。

本事業で用いた機器の一部は自転車振興会の補助事業によるものであり，競輪マークを記して謝意を表する。

参考文献

1) Brinksmeier E, Janssen R: “Drilling of Multi-layer Composite Materials Consisting of Carbon Fiber Reinforced Plastics (CFRP), Titanium and Aluminum Alloys”, CIRP Annals-Manufacturing Technology, 51, 1, 87-90, (2002)

2) 田村昌一， 近藤弘康， 松村隆：“CFRP/Ti-6Al-4V 重積材の穴あけに対する段付ドリルの適用”日本機械学会論文集 C 編，79，808，4553-4563，(2013)

3) E. Usui, S. Shirakashi and T. Kitagawa: “Analytical Prediction of Tool Wear” Wear, 100, 129-151, (1984)

4) Matsumura, T, Leopold J: “Simulation of Drilling Process for Control of Burr Formation” Journal of Advanced Mechanical Design, Systems, and Manufacturing, 4, 5 966-975, (2010)

KEIRIN

本研究は，競輪補助事業により整備した機器を活用して実施しました。

V 経常研究
Ordinary Research

経常研究

産業用Ｘ線ＣＴにおけるビームハードニング補正方法の提案

近藤　弘康*　　中野　佑一*

Study of Beam Hardening Correction method in industrial X-ray CT

Hiroyasu KONDO and Yuichi NAKANO

産業用Ｘ線ＣＴ装置を用いて得られる断面画像では，撮影条件や対象の材質により，物体の内部で輝度が低下するビームハードニングアーチファクトが発生する。本研究では，アルミ・ステンレスの２種のステップシリンダに対してＸ線管電圧と金属フィルタ条件を変更した撮影を行い，各条件によるビームハードニングの影響を把握できた。また，ビームハードニングアーチファクトが発生した条件において，ソフトウェア処理による補正を行うことで，アーチファクトを低減した結果が得られた。

Key words:　産業用Ｘ線ＣＴ，アーチファクト，ビームハードニング，Ｘ線管電圧，金属フィルタ

１　はじめに

近年，産業用Ｘ線ＣＴ装置は，精細かつ鮮明な断面画像を非破壊で得られるため，製品の不良解析や内部構造の観察用途として広く産業界で普及が進んでいる。さらに，内部形状を含んだ三次元情報を一度の測定で得られるため，接触式の三次元測定機や，光学式の非接触三次元測定機では成し得ない，物体内部の測定を行える新たな測定機として注目が集まっている。しかし，ＣＴ装置を用いて得られる画像は，装置に用いるＸ線やＸ線を電気信号に変換する検出器の性質により，様々なノイズが発生することが知られている[1)]。そのノイズの一つであるビームハードニングアーチファクトは，同じ材質を撮影しても物体の内部に進むにつれて輝度が低下する結果を生み出すため，輝度により材質を分類するＣＴ断面像において，形状の観察および解析を行う際の大きな障害となっている[2)]。一方，各ＣＴ装置メーカーにより，このビームハードニングアーチファクトを低減するため，ハード面では金属フィルタ，ソフト面では補正ソフトウェアを装置に搭載しているが，それぞれがセンター保有のＣＴ装置においてビームハードニング低減にどのように寄与するかデータ蓄積を行えていない現状がある。

そこで本研究では，アルミ(A5056)・ステンレス(SUS304)の２種の材質を対象とし，撮影条件（Ｘ線管電圧・金属フィルタ）によるビームハードニングの影響の調査と補正ソフトウェアの適用を行い，ハード面・ソフト面におけるビームハードニング低減方法の検討を行ったため，その内容を報告する。

＊ 栃木県産業技術センター　機械電子技術部



図１　産業用Ｘ線ＣＴ装置

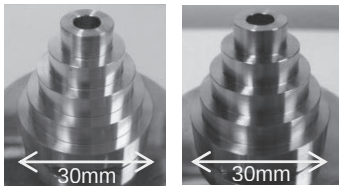


図２　ステップシリンダ
（左：アルミ，右：ステンレス）

表１　ＣＴ撮影条件

管電流	140μA
ビュー数	1200
平均回数	10
画像解像度	512×512
ボクセルサイズ	0.078(Al), 0.035(SUS) mm/voxel

２　研究の方法

２．１　ＣＴ撮影方法

当研究に用いた産業用Ｘ線ＣＴ装置（図１：㈱島津製作所製 SMX-225CT/SV）は多色Ｘ線を利用しているため，撮影条件を変えると，受光部に届くＸ線の波長分布も変わり，ビームハードニングの影響は変化する。加えて測定物の材質が異なるとＸ線の線吸収係数は変わるため，ビームハードニングの影響は変化する。そこで，図２に示すアルミ・ステンレスのステップシリンダ（内径：5㎜，外径：10，15，20，25，30㎜の五段）に対して，Ｘ線管電圧は 100～220kV の範囲で 20kV 刻みの７条件，金属フィルタはアルミ：1，2㎜，銅：0.5，1，1.5，2㎜，フィルタなしの７条件を設定し撮影を行った。また，他の条件を表１に示す。

２．２　ソフトウェア処理方法

ステンレスを撮像する場合，そのＸ線吸収係数は大きいため，金属フィルタを用いてもビームハードニングの影響は残

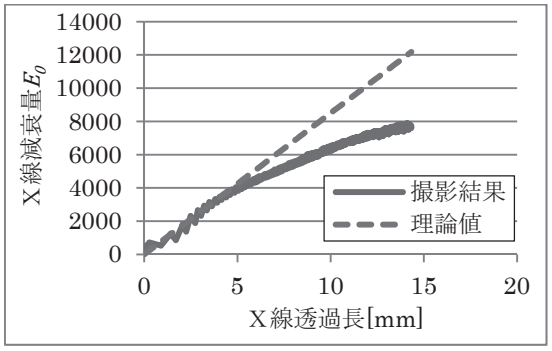


図３　X線減衰量とX線透過長の関係

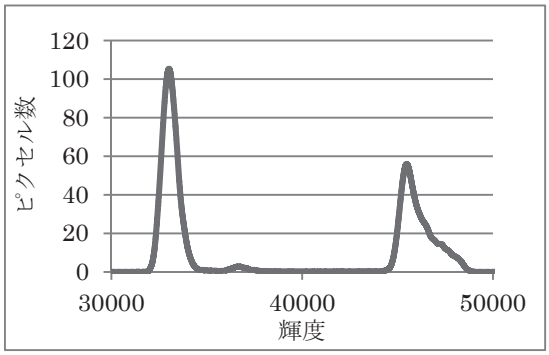


図４　輝度ヒストグラム

る。そのため，ソフトウェア処理によるビームハードニングの補正を試みた。X線ＣＴ装置はＣＴ断面画像を出力するため，撮影対象を 360 度方向からX線を当て撮影した透過像を得て，再構成処理を行うことで断面像を算出している。この透過像から透過線量の自然対数を取ることで得られるX線減衰量 E_0 を，断面像から透過像の方向に対応するX線透過長をそれぞれ算出することで，X線減衰量とX線透過長の関係を得た（図 3）。このX線減衰量とX線透過長が線形の関係になればビームハードニングを補正できる。そこで，材質・X線管電圧に応じた線減弱係数を与え，X線減衰量を線減弱係数の値に近似する変換式(式(1))を導出した。

$$E = A_0{E_0}^3 + A_1{E_0}^2 + A_2E_0 + A_3 \quad (1)$$

E ：補正後X線減衰量

Ai：定数　(i=0~3)

この変換式を透過像に適用し，再構成処理を行うことで，ビームハードニングアーチファクトを低減した断面像が得られる。

２．３　評価方法

対象の厚みが増すとビームハードニングの影響は大きくなるため，各ステップシリンダにおいてX線が透過する最大の径を評価対象とした（アルミ：30㎜，ステンレス：20㎜）。また，ビームハードニングの影響を定量的に評価するため，断面像の輝度ヒストグラムを算出し，物体のヒストグラム幅を全体のヒストグラム幅で除すことで得られる物体の輝度割合を求めた（図 4）。この輝度割合を用いることで，X線管電圧が異なる条件でも線減弱係数の変化に影響せずに比較が可能になる。

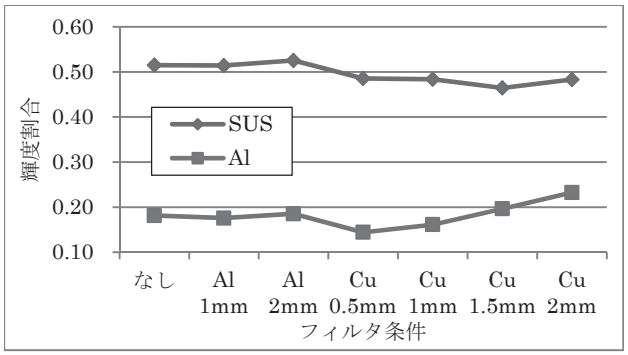


図５　フィルタ条件による輝度割合の比較（160kV）

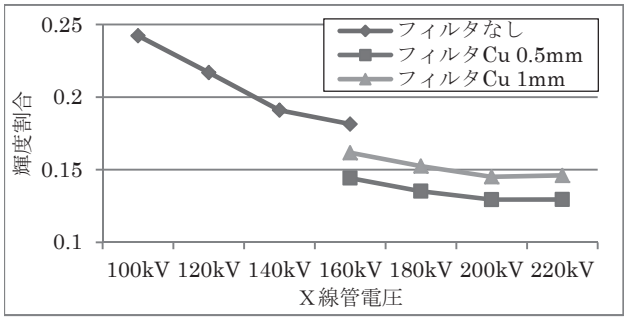


図６　管電圧条件による輝度割合の比較（アルミ）

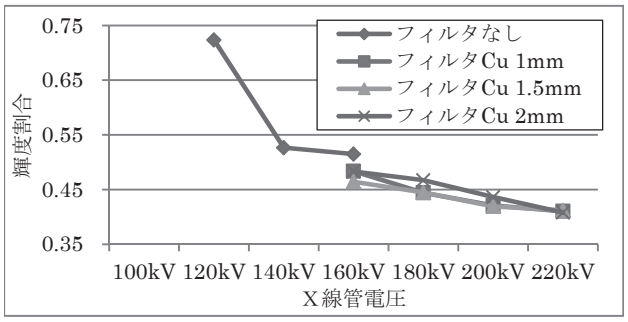


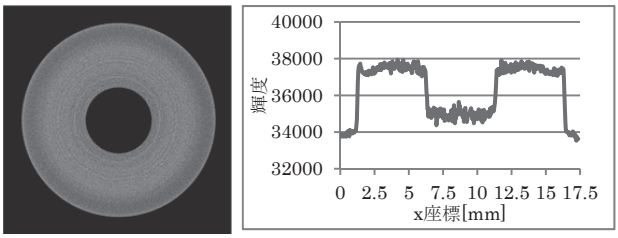
図７　管電圧条件による輝度割合の比較（ステンレス）

３　結果及び考察

３．１　金属フィルタによるビームハードニングの影響

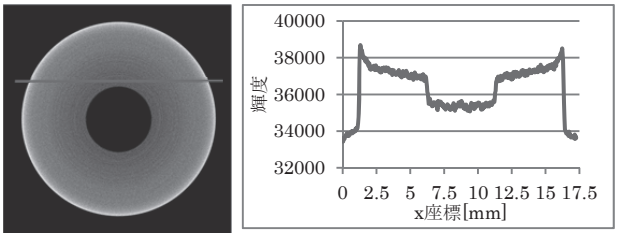
160kV の管電圧におけるフィルタ条件を比較すると，アルミは銅 0.5㎜，ステンレスは銅 1.5㎜ が最もノイズの少ない結果が得られた（図 5）。これは，銅フィルタを入れることで，減衰率の大きい多色X線の低エネルギ部をカットし高エネルギ部のみを残存させることができ，その結果ビームハードニングの影響を抑えることができたと考える。なお，高エネルギ部を残すことのみを目的とするならば，銅フィルタの厚みを更に増やせばよいが，フィルタが厚くなるほど波長域全体のX線量は少なくなり，X線量低下に起因するノイズが増加するため，画像のノイズは増加し，結果として輝度割合は上昇する。

また，撮影対象がアルミの場合，180～220kV の高電圧領域においても銅 0.5㎜ は銅 1㎜ に比べてノイズの少ない結果が得られたため（図 6），当該装置において，アルミのビームハードニング低減には銅 0.5㎜ フィルタの利用が推奨条件であることが認められる。



(a) 断面画像　　(b) ラインプロファイル

図８　管電圧 220kV，フィルタ Cu 1mm（補正後）



(a) 断面画像　　(b) ラインプロファイル

図９　管電圧 220kV，フィルタ Cu 1mm（未補正）

３．２　管電圧によるビームハードニングの影響

100～220kV の範囲における管電圧条件を比較すると，アルミでは 200kV，ステンレスでは 220kV で最も輝度割合が少ない結果が得られた（図 6，7）。これは管電圧を上げることで，多色Ｘ線のエネルギ分布が高エネルギ寄りに変位し，ビームハードニングの影響を抑えられたためと考える。なお，アルミで 220kV が 200kV よりも輝度割合が大きくなった理由は，管電圧上昇によるビームハードニングの影響の低減に対して，管電圧上昇による他のノイズ要因（Ｘ線の安定性の低下，Ｘ線スポットサイズの拡大など）が増えたためと考えられる。

３．３　ソフトウェア処理によるビームハードニング補正

変換式(1)を管電圧 220kV140μA，銅 1mm フィルタの条件の撮影透過像に適用し，計算処理を行って得た断面画像とラインプロファイルを図８に示す。その結果，ソフトウェア未補正の画像（図 9）と比較してビームハードニングの影響を低減した結果が得られた。

４　おわりに

アルミ・ステンレスの２種のステップシリンダに対して，X 線管電圧と金属フィルタ条件を変更した撮影を行うことで，各条件によるビームハードニングの影響を把握できた。また，ビームハードニングアーチファクトが発生した条件において，ソフトウェア処理によるビームハードニング補正を行い，アーチファクトを低減した結果が得られた。

謝　辞

本事業で用いた産業用Ｘ線ＣＴ装置は自転車振興会の補助事業によるものであり，競輪マークを記して謝意を表する。

参考文献

1) J.P.Kruth，M.Bartscher，S.Carmignato，R.Schmitt，L.Chiffre，A.Weckenmann：″Computed tomography for dimensional metrology″，CIRP Annals－Manufacturing Technology，60(2)，821-842(2011)

2) 中島伸一郎，長谷川大貴，安原英明，岸田潔：″マイクロフォーカスＸ線 CT による花崗岩の亀裂形状および開口幅の評価″，岩盤力学に関するシンポジウム講演集，39，276-281(2010)

KEIRIN

本研究は、競輪補助事業により整備した機器を活用して実施しました。

経常研究

創傷被覆材への利用を目的としたイオン架橋ハイドロゲルの開発

小林　愛雲*　　仁平　淳史*

Preparation of Carboxymethylcellulose (CMC) Hydrogel by Ion Cross-Linking

Azumi KOBAYASHI and Atsushi NIHEI

傷の治癒を促進する創傷被覆材の中でも，ハイドロゲル型創傷被覆材は滲出液量に依らず使用できることから注目されている。しかし，ハイドロゲル型創傷被覆材は高価なため，褥瘡治療等で治療期間が長期に及ぶことも多い介護現場等では，利用されないことも多い。本研究では，既存のハイドロゲル型創傷被覆材の製造法（電子線照射架橋）よりも安価で取扱いの容易なイオン架橋を用いることで，創傷被覆材として利用可能なハイドロゲルの調製を試みた。カルボキシメチルセルロース（CMC）と金属塩（塩化カルシウム，酢酸カルシウム，乳酸カルシウム）からイオン架橋によるゲル形成を検討した結果，塩化カルシウム，酢酸カルシウムでゲル形成がみられ，その形成条件を明らかにすることができた。得られたゲルの含水率は 90 %以上であった。また，CMC 濃度や金属塩濃度を調整することで膨潤度（含水率）をコントロールすることが可能であった。

Key Words : ゲル，カルボキシメチルセルロース，イオン架橋，創傷被覆材

1　はじめに

近年，傷口からにじみ出る液（滲出液）を保持し，傷口を湿潤状態にすることで治癒を促進する創傷被覆材の利用が広まってきている。創傷被覆材にはフォーム型やアルギン酸塩型，ハイドロコロイド型など様々な種類があるが，その中でもハイドロゲル型創傷被覆材は滲出液量に依らず使用できることから注目されている。市販されているハイドロゲル型創傷被覆材の代表的な例としては，ポリビニルアルコール（PVA）を電子線照射により架橋することで製造したPVAハイドロゲルが挙げられる。

電子線照射架橋では毒性を有する架橋剤を使用しないことから，安全性の高いゲル材料が得られるという特徴がある。しかしながら，この製造設備は高額であり，またその取扱いには資格や装置の設置許可が必要であることから，電子線照射架橋により製造したゲル材料は価格が高いという問題がある。このため，褥瘡治療など治療期間が長期に及ぶ場合には，費用の面から既存のハイドロゲル型創傷被覆材の利用は困難であり，介護現場等からは，より安価な材料が求められている[1)]。

そこで，本研究では，特別な設備を必要とせず安価にゲルを調製可能なイオン架橋を用いることで，創傷被覆材としての利用を最終目的としたハイドロゲルの調製を試みたので報告する。

2　研究の方法

2．1　CMC ゲルの調製

ハイドロゲル素材には，天然由来素材で食品や医薬品等に利用されているカルボキシメチルセルロース（CMC）を用いた。CMC ナトリウム塩水溶液を厚さ 1.5 mm の型に流し入れた後，これを金属塩（塩化カルシウム：$CaCl_2$，酢酸カルシウム：$(CH_3COO)_2Ca$ または乳酸カルシウム）水溶液に浸漬することでイオン架橋によるゲル形成を試みた。

2．2　ゲルの含水率（膨潤度）評価

創傷被覆材は傷口からの滲出液を吸収，保持するためのものであることから，調製したハイドロゲルの含水率測定を次の手順にて行った。

ゲルを蒸留水に24時間浸漬した。ゲル表面の水分を取り除き，重量（W_{wet}）を測定した。このゲルを 60℃で 24 時間乾燥させた後，再度重量（W_{dry}）を測定した。含水率（膨潤度）は次式により算出した。

$$含水率\ (\%) = ((W_{wet} - W_{dry}) / W_{wet}) \times 100$$

$$膨潤度 = W_{wet} / W_{dry}$$

3　結果及び考察

3．1　CMC ゲルの調製

主な条件（CMC 濃度，金属塩の種類及び濃度）におけるハイドロゲル形成の可否を表 1 に示す。また得られたハイドロゲルの例を図 1 に示す。塩化カルシウムによる架橋では，CMC 濃度 4～8 wt%，塩化カルシウム濃度 5～20 wt%でゲル形成がみられた（表 1 (a)）。酢酸カルシウムによる架橋では，CMC 濃度 2～8 wt%，酢酸カルシウム濃度1～20 wt%でゲル形成がみられた(表1 (b))。なお，乳酸カルシウムを用いた場合には，明らかなゲル形成は

＊ 栃木県産業技術センター　材料技術部

表1（a）　塩化カルシウムによるCMCゲルの形成可否

塩化カルシウム濃度 / wt%	CMC濃度 / wt% 2	4	6	8	10	15
1	×	×	×	×	×	×
5	△	○	○	○	×	×
10	△	○	○	○	×	×
15	△	○	○	○	×	×
20	△	○	○	○	×	×

※）○:ゲル化　△:ゲル化（強度　弱）　×:ゲル化せず

表1（b）　酢酸カルシウムによるCMCゲルの形成可否

酢酸カルシウム濃度 / wt%	CMC濃度 / wt% 2	4	6	8	10	15
1	○	○	○	○	×	×
5	○	○	○	○	×	×
10	○	○	○	○	△	×
15	○	○	○	○	△	×
20	○	○	○	○	△	×

※）○:ゲル化　△:ゲル化（強度　弱）　×:ゲル化せず

表1（c）　乳酸カルシウムによるCMCゲルの形成可否

乳酸カルシウム濃度 / wt%	CMC濃度 / wt% 2	4	6	8	10	15
1	×	×	×	×	×	×
5	×	×	×	×	×	×
10	×	△	△	△	×	×
15	—	—	—	—	—	—
20	—	—	—	—	—	—

※）○:ゲル化　△:ゲル化（強度　弱）　×:ゲル化せず　—:未調査 *)
*）乳酸カルシウム析出（溶解度：9.7 g / 水100 g（25℃））

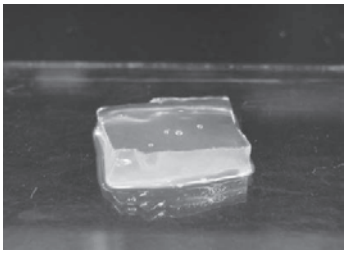


図1　CMCイオン架橋ハイドロゲル
（8 wt% CMC / 20 wt% $CaCl_2$）

みられなかった（表1（c））。

一般的に，ポリマー濃度が高いほどゲル形成は起こりやすい。しかし，今回調製を試みたゲルでは，CMC濃度が高い（10，15 wt%）とゲル形成はみられなかった。これは，高濃度CMC水溶液の粘度が非常に高く，ポリマーが均一に分散しないことが原因と考えられる。すなわち，カルシウムイオンによる架橋が，CMC鎖同士よりも1つのCMC鎖内で起こりやすくなり，ゲル形成に必要な三次元網目構造が十分にできなかったことが推察される。

3．2　ゲルの含水率（膨潤度）評価

表1（a）のゲル形成が認められた条件で調製した CMC / $CaCl_2$ ゲルの含水率を図2に示す。測定したすべてのゲルについて，含水率は90 %以上であった。

また，6 wt% CMCと所定濃度の塩化カルシウムまたは酢酸カルシウムから調製したゲルの含水率を比較したところ，僅かではあるが差が見られた（図3）。このことから，金属塩由来のアニオンがゲルの含水率に影響を与えていることが推測される。

CMC / $CaCl_2$ ゲルの含水率から膨潤度を算出したものを図4に示す。CMC濃度及び塩化カルシウムの濃度を調整することにより，ゲルの膨潤度を約40〜200にコントロール可能であることが明らかとなった。同様に，CMC / $(CH_3COO)_2Ca$ ゲルにおいても，

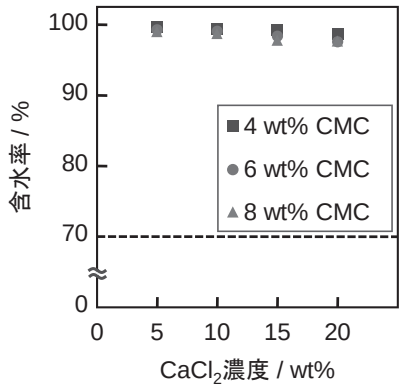


図2　CMC / $CaCl_2$ ゲルの含水率

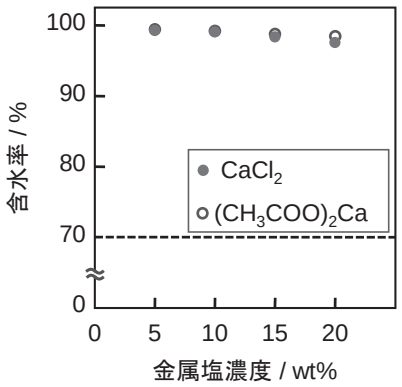


図3　6 wt% CMCゲルの含水率

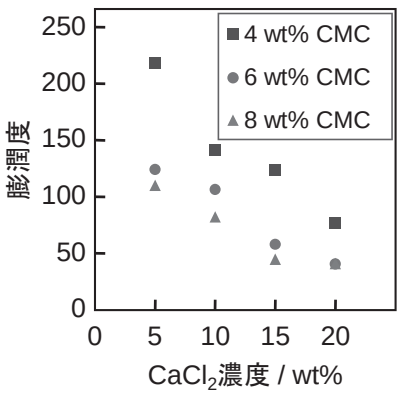


図4　CMC / $CaCl_2$ ゲルの膨潤度

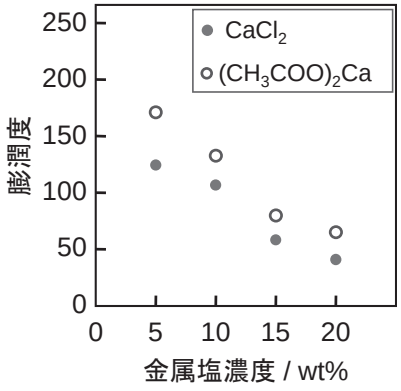


図5　6 wt% CMCゲルの膨潤度

酢酸カルシウム濃度を調整することにより，ゲルの膨潤度をコントロール可能であることが明らかとなった（図5）。本手法を用いることで，用途に応じた膨潤度を有するゲルを調製可能であることが示唆される。

4　おわりに

カルボキシメチルセルロース（CMC）をカルシウムイオンで架橋することで，ハイドロゲルの調製を試みた。その結果，以下の知見を得た。

1）今回検討した金属塩のうち，塩化カルシウム：$CaCl_2$，酢酸カルシウム：$(CH_3COO)_2Ca$ ではイオン架橋によるゲル形成が認められた。しかし，乳酸カルシウムではゲル形成がみられなかった。

2）ゲル形成が認められた条件は，4～8 wt% CMC / 5～20 wt% $CaCl_2$，2～8 wt% CMC / 1～20 wt% $(CH_3COO)_2Ca$ であった。

3）今回含水率を測定したすべてのゲルにおいて，含水率は90％以上であった。

4）今回調製したハイドロゲルについて，CMC濃度及び金属塩濃度を調整することにより，ゲルの膨潤度をコントロール可能であることが明らかとなった。

今後は創傷被覆材としての実用化に向けて，今回開発したゲルの水中における安定性の向上に取り組む予定である。

謝　辞

本研究を実施するにあたり多大なる支援をいただいた宇都宮大学大学院工学研究科加藤紀弘教授に，心より感謝いたします。

参考文献

1）中條俊夫：ケアマネジメント，19（8），38-39（2008）

経常研究

CO_2レーザによる異種金属溶接における特性評価（第２報）

赤羽　輝夫*　　柳田　治美*　　石川　信幸*

Characteristic Evaluation in the Different Kind Metal Welding with the CO_2 Laser (2nd Report)

Teruo AKABA, Hiromi YANAGITA and Nobuyuki ISHIKAWA

当センターのCO_2レーザ溶接装置を使用し，テーラードブランク工法に利用されている異種金属のレーザ溶接について検討した。本年度は，軽量化対応材料として鋼（SPHC），ステンレス（SUS304），アルミニウム合金（A5083），チタン（TP340），板厚は各4mmを組合せて突合せ溶接を行い，外観試験，金属面分析，硬さ試験，引張試験，残留応力測定による評価を行い，それぞれの最適溶接条件を検討した。

その結果，異種金属の溶接では欠陥を生じる組合せが多かったが，鋼とステンレスの組合せは良好に接合し，また一部は溶接狙い位置のオフセット法やインサート材の使用等により改善できた。

また，溶接条件の最適化に利用するレーザ溶接ビードマップを開発し，高い有効性を確認した。

Key Words : **レーザ溶接，異種材料，最適化，レーザ溶接ビードマップ**

１　はじめに

省資源･省エネルギー化が進展する中，自動車メーカーでは有効な対策として車体の軽量化を推進している。車体の軽量化に際しては，部品を軽量素材に転換する方法（マルチマテリアル化）や異種金属の溶接による効率的な方法（テーラードブランク工法）が用いられている。テーラードブランク工法（ＴＢ工法）は，欧州で普及し，国内に広がりを見せている。(ＴＢ工法は，異種金属をレーザ溶接等を行ってからプレス成形する方法で，材料の特性を有効に活用できる。)

県内自動車産業では，レーザ溶接の費用対効果が不明なことや異種金属の溶接に関する技術情報が少ないことから，ＴＢ工法を実施できる環境が熟していない。

本研究では，レーザ溶接による異種金属溶接技術を取得し，県内自動車産業等における活用を目的とし，当センター既存設備のCO_2レーザ溶接機による異種金属溶接の特性評価，溶接条件の最適化，及びデータの蓄積を図ることとした。

２　研究の方法

２．１　試験材料

今後軽量化素材として利用が見込める，鋼（SPHC），ステンレス（SUS304），チタン（TP340），アルミニウム合金（A5083）を対象とし，同種及び異種金属で，接合困難な組合せも含めて検討する。

表１のとおり，各材料とも板厚4mmの平板を湿式切断機で試験目的に応じて切断した。

表１　試験材料

ﾀｲﾌﾟ	寸 法	試 験 目 的
1	100×25	外観，面分析，硬さ
2	50×30	残留応力，引張強さ

２．２　レーザ溶接方法

レーザ溶接には三次元レーザ加工機（㈱日平トヤマ TLM-408C-40F）を使用した。試験材料の突合せ面を正確に位置決めする治具を使用した。

試験片は，湿式切断機により切断面を精度よく加工し，酸化膜を除去するために溶接の直前にサンダーによる表面の研磨及びアセトンによる脱脂を行った。

溶接継ぎ手はI型突合せとした。溶接にフィラーを使用せず，突合せ面の表面から裏面にまで融合することを良好な基準とした。

レーザ溶接時のビームの焦点位置を試験片表面とし，2枚の試験片の突合せ面（接合線）上をレーザビームの中心が通過する状態を基準とした。

溶接条件は，レーザ出力W，加工速度mm/min，デューティ（レーザを照射している時間の割合）%，狙い位置（突合せ面から溶接線のオフセット量）mmを変動させ，アルゴンのシールドガス流量を25L/min，パルス溶接時

＊　栃木県産業技術センター　材料技術部

の周波数を2000Hzに統一した。

２．３　レーザ溶接ビードマップの作製

レーザ溶接条件を最適化する目的で，材質が鋼（SPHC）：F，ステンレス（SUS304）：S，チタン（TP340）：T，アルミ合金（A5083）：A，板厚が4mmの条件でビード・オン・プレートによるレーザ溶接ビードマップ（ＬＢＭ）を作製した。横軸は加工速度を７水準とし，縦軸はレーザ出力を７水準とした。

２．４　溶接評価試験

目視及び実体顕微鏡により溶接部の外観検査を行い，溶接部の融合，割れ，アンダカット，溶込み不足等を確認した。

Ｘ線マイクロアナライザー（日本電子㈱JXA-8100）により，異種金属の溶接部近傍を面分析した。

マイクロビッカース試験機（㈱フューチュアテックFM-ARS10K）により，溶接部近傍の硬さ分布を測定した。押印加重を1kgfとし，図１に示す溶接部の中央から5mmの範囲を0.5mm間隔で測定した。

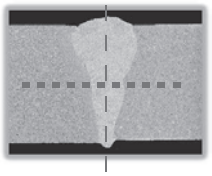


図１　測定部

溶接した材料をフライス加工により図２の形状に調整し，万能材料試験器（㈱島津製作所AG50KNI M2）による引張試験を行い，各材料の最大点応力を測定した。



図２　引張試験片

微小部Ｘ線応力測定装置（リガクAutoMATE）により，各材料の溶接部周辺表面の残留応力分布を，図３に示すとおり溶接部の中央から9mmの範囲を溶接線と直角方向に測定した。

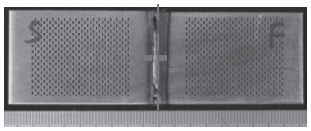


図３　測定部

３　結果及び考察

３．１　ＬＢＭの作製

図４に作成例としてＬＢＭ（TP340）の写真を示し，図５にその最適条件，外観試験結果等をまとめた状態図を示す。SPHC，SUS304，TP340については，外観試験から最適条件及び欠損，アンダカット，溶込み不足等の欠陥発生条件を容易に確認することが可能となった。A5083については，表面及び裏面の融合が不安定で最適条件の特定が困難であった。

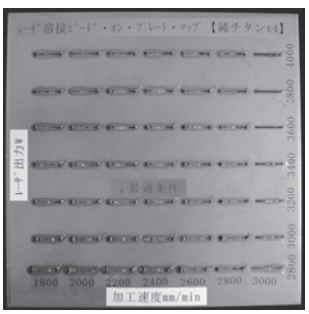


図４　LBM(TP340)写真

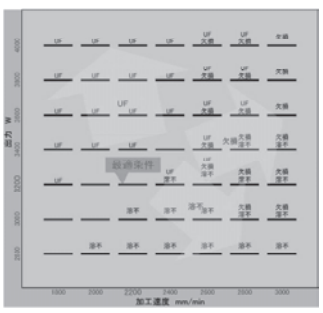


図５　LBM(TP340)状態図

ＬＢＭによる各材料の最適条件は表２のとおりであった。

表２　ＬＢＭによる各材料の最適条件

材料	ﾚｰｻﾞ出力	加工速度	ﾃﾞｭｰﾃｨ
鋼（SPHC）	3200W	1250mm/min	100%
ｽﾃﾝﾚｽ（SUS304）	3100W	1200mm/min	100%
ﾁﾀﾝ（TP340）	3200W	2100mm/min	100%

３．２　レーザ溶接及び外観試験

SPHC，SUS304，TP340，A5083について，同種及び異種の組合せで溶接し，良好または改善が見られたものについて評価対象とした結果，表３に示す６通りであった。これら以外の組合せは，接合不十分又は大きな割れを生じた。

表３　溶接評価対象

組合せ	加工速度 mm/min	出力 W	周波数 Hz	デューティ%	インサート材	狙い位置	外観試験
F:F	1250	3200	2000	100	－	0	良好
S:S	1200	3100	2000	100	－	0	良好
T:T	2100	3200	2000	100	－	0	良好
F:S	1225	3150	2000	100	－	0	良好
F:T	2100	4000	2000	90	Cu0.3	T←0.125	中央部接合
A:T	2000	3700	2000	80	－	T←0.25	部分接合

３．３　金属面分析

ＬＢＭにより最適化したSPHCとSUS304の溶接部の面分析結果を図６に示す。

溶接部の融合が表面から裏面まで良好であり，またFe，Cr，Ni，Mnの分布が比較的均質であることが分かった。SPHCもSUS304も主成分が同じFeであるため比較的融合し易かったと考える。

ＬＢＭにより最適化したSPHCとTP340は溶込み不足や縦割れを生じたため，融合を促進するために板厚

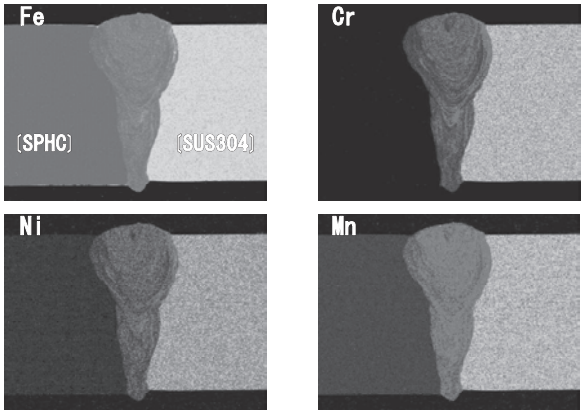


図６　SPHC：SUS304の面分析

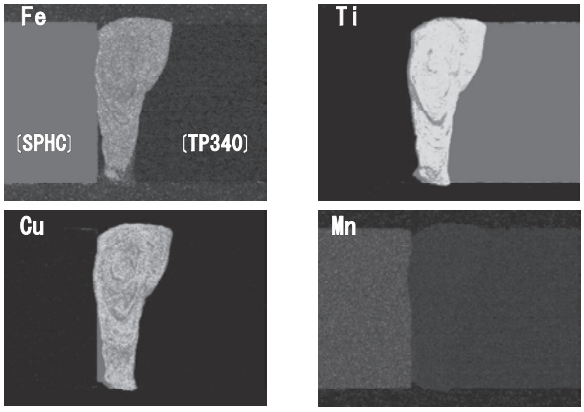


図７　SPHC：TP340の面分析

0.3mmの銅箔をインサートし，さらに溶接線をTP340側に0.125mmオフセットすることで改善できた。この面分析結果を図７に示す。Cuの分布状況は，TP340側との融合は良いが，SPHC側とは上半分程度の融合となった。熱伝導率，融点，レーザ吸収率等の相異から溶融し易さに差が生じたためと考える。また，中央付近にマーブル状の偏析が生じた。

ＬＢＭを基にし，昨年度の板厚2mmの改善条件を考慮し，溶接線をTP340側に0.25mmオフセットしたTP340とA5083の面分析結果を図８に示す。TP340の裏面の溶込みが不十分であり，TP340側をさらに溶融させる対策を要することが分かった。原因を熱伝導率，融点，レーザ吸収率の差と考える。また，アルミ合金に特有のブローホールの発生，TP340側に合金層のマーブル状の偏析，A5083側に溶融はしたがTP340側と融合しない層を確認した。

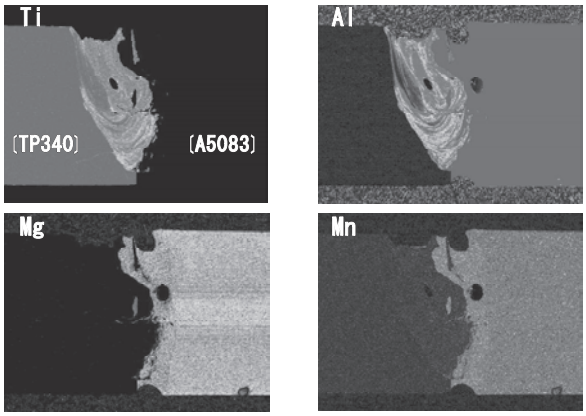


図８　TP340：A5083の面分析

３．４　硬さ試験

図９に硬さ分布を比較したグラフを示す。なお，溶接部の中央位置を溶接部断面形状から判断しているため誤差を含む可能性がある。

SPHCを含む組合せと異種材料の組合せは溶接部の硬さが大きく増加した。SUS304は若干低下し，TP340は若干増加した。

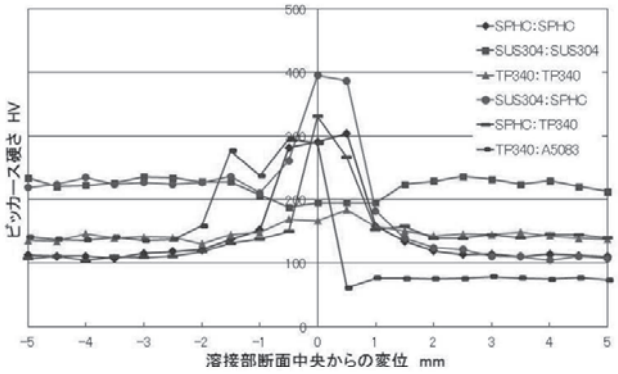


図９　硬さ分布

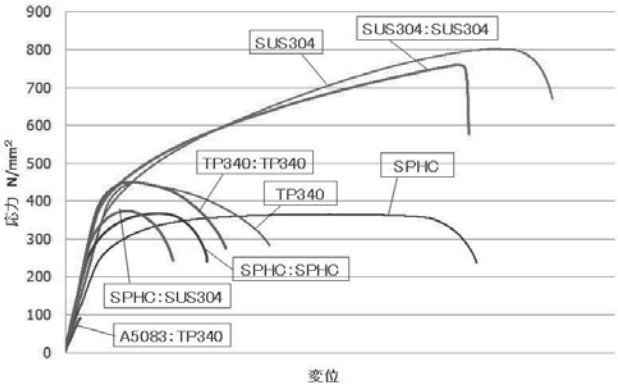


図１０　応力－変位

表４　最大点応力

SPHC基材 366N/mm²	SUS304基材 804N/mm²
TP340基材 449N/mm²	SPHC同種 368N/mm²
SUS304同種 762N/mm²	TP340同種 451N/mm²
SPHC：SUS304 375N/mm²	A5083：TP340 91N/mm²
A5083基材 290N/mm²（文献値より）[2]	

図１０に十分な接合強度が得られた組合せ及び基材の応力－変位の比較を示し，表４に各材料の最大点応力を示す。SPHC，SUS304，TP340の同種溶接では，引張強さの低下はなかった。SPHCとSUS304は，引張強さがSPHCから低下せず接合力に優れることが分かった。A5083とTP340は，多数のブローホールや脆い金属間化合物が生成され，A5083の強度に達する前に破断したと考える。

３．５　残留応力測定

TP340はＸ線回折強度が得られないことにより残留応力測定ができなかったため，TP340を除いた結果を図１１に示す。なお，予備実験で基材にはサンダーによる圧縮応力が加わる傾向を確認した。

SPHC同種は，接合部中心の±1mm程度が引張応力で，±1～3mm程度が圧縮応力となり，その外側（試験材料の拘束力が作用）に引張応力が分布した。

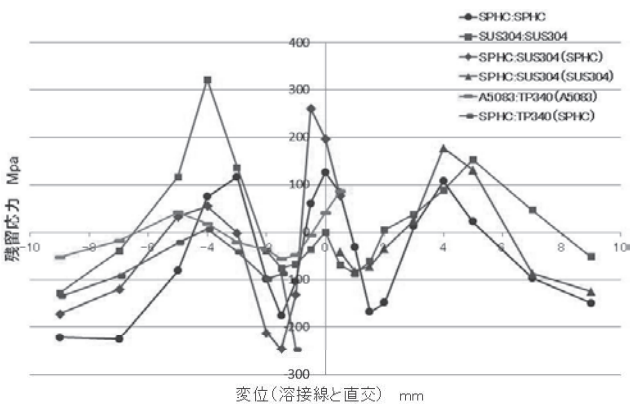


図１１　残留応力分布

SUS304同種は，接合部中心の残留応力が少なく，±0.5～2mm程度が圧縮応力となり，その外側に引張応力が分布した。

SPHCとSUS304は，Ｘ線回折角度が異なるため，分割して測定した。応力値に違いはあるが，SPHC側もSUS304側も同種の応力分布と似た傾向を示した。

SPHCとTP340は，TP340のＸ線回折強度が得られず測定できなかった。溶接部は0.3mmの銅箔をインサートしたため，または割れによる応力開放のため不自然な応力変化を示した。

TP340とA5083は，A5083側の応力変化が比較的少なかった。

３．６　力学的現象について

SPHCを含む組合せは溶接部の硬さが大きく増加することが分かった。SPHCの溶接部にはマルテンサイト等の硬い組織が形成されたと考える。SPHCとSUS304についても同様に溶接部の硬化が生じたと考える。ただし，これらに引張強さの低下や割れはなかった。

SUS304同種及びTP340同種は，硬さの変化が少なく，引張強さも基材と変わらないことから大変良好な結果であった。

SPHCとTP340，TP340とA5083は，溶接部の硬さが大きく増加したが，硬く脆い金属間化合物が生成されたと考えられ，強度を必要とする材料への適用は困難と考える。

レーザ溶接による残留応力は，どの材料でも溶接部には熱膨張収縮の結果引張応力が，熱影響部には圧縮応力が発生し，クランプ部付近には拘束の影響により引張応力が発生することを確認した。

鋼を組合せた場合は，引張から圧縮の応力差が大きいことから経時変化による割れ発生の可能性があり，適切な対応が必要である。

３．７　レーザ溶接条件の最適化

ＬＢＭ活用によるSPHCとSUS304の溶接条件の最適化効果について，従来の推定による方法と比較した結果を表５に示す。初めに，昨年度の板厚2mmの最適値データ（方法１，２）を基に4mmの条件を決めて（方法３，４）溶接したところ溶込み不足であった。次に，本年度作成した板厚4mmのＬＢＭの最適値（方法５，６）で溶接したところ大変良好な外観となった。これらの最適値の中間値で実施した方法７では大変良好な外観となり，ＬＢＭが最適化に有効であることが確認できた。

表５　ＬＢＭ活用の効果

方法	材料	内　容	速度 mm/min	出　力 W	外観
1	F:F, 2mm	最適値(昨年度データ)	2700	2600	良好
2	S:S, 2mm	最適値(昨年度データ)	2700	2600	良好
3	F:F, 4mm	方法1からの推定値	1700	3500	溶込不足
4	S:S, 4mm	方法2からの推定値	1700	3500	溶込不足
5	F:F, 4mm	LBM(F)による最適値	1250	3200	良好
6	S:S, 4mm	LBM(S)による最適値	1200	3100	良好
7	F:S, 4mm	方法5, 6の中間値	1250	3150	良好

ＬＢＭの活用により，最適条件，許容条件範囲，様々な欠陥条件範囲が明確となり，試行錯誤により繰り返す手間が省けるようになった。ＬＢＭは材料の組合せや溶接条件の組合せが変更可能であり，他の溶接条件パラメータの最適化も可能である。製造現場の環境に合わせてＬＢＭを活用することで溶接条件の最適化についてルーチン化できると考える。

４　おわりに

CO_2レーザ溶接による異種金属溶接，その特性評価，及び溶接条件の最適化について次の結果を得た。

１　SPHC同種及びSPHCとSUS304のレーザ溶接では，引張強さは特性が良好で割れも生じないが，硬さ及び残留応力が高い値となった。

２　SUS304同種及びTP340同種のレーザ溶接では，硬さ及び引張強さ特性が良好であるが，残留応力が高い値となった。

３　通常では溶接困難なSPHCとTP340の溶接は，銅箔をインサートすることにより，またTP340とA5083の溶接は，溶接線のオフセット法により改善できた。

４　ビード・オン・プレートによるレーザ溶接ビードマップの開発により，最適条件や各種溶接欠陥等の見える化を実現し，溶接条件の最適化をルーチン化した。

参考文献

1）赤羽輝夫他：〝CO2レーザによる異種金属溶接における特性評価（第１報）〟栃木県産業技術センター研究報告，102-106，(2013)

2）日本ｱﾙﾐﾆｳﾑ協会：〝ｱﾙﾐﾆｳﾑﾊﾝﾄﾞﾌﾞｯｸ第6版〟33，(2001)

経常研究

白鋳鉄の耐摩耗性向上に関する研究

相馬　宏之*　　石川　信幸*

Research of Improvement of Wear and Abrasion Resistance about White Cast Iron

Hiroyuki, SOMA and Nobuyuki, ISHIKAWA

耐摩耗性が要求される粉砕機部品のローラ等には高 Cr 鋳鉄がよく使われているが，低周波溶解炉の様な残湯を利用する設備では製造しにくい。そこで低周波溶解炉でも製造しやすい高 Cr 鋳鉄と同程度の耐摩耗性を有する低合金鋳鉄の開発が要望されている。そこで白鋳鉄に銅を添加することにより鋳放しの高 Cr 鋳鉄と同程度の硬度や耐摩耗性を得られるか検討した。

その結果，ブリネル硬度や耐摩耗性は銅の添加量が1.5～2.5wt%の範囲で大きく向上し，鋳放しの高 Cr 鋳鉄と同等以上の値を示した。金属組織や面分析を行ったところ，銅の添加量が増えるにつれて銅の析出物が増えていくことが確認され，これがブリネル硬度や耐摩耗性に悪影響を与えたと考えられる。以上のことから，白鋳鉄に 1.0～2.5wt%Cu 添加することにより，鋳放しの高 Cr 鋳鉄よりも耐摩耗性の高い白鋳鉄を鋳造することに成功した。

Key words:白鋳鉄，銅，耐摩耗性

1　はじめに

白鋳鉄は高硬度で耐摩耗性に優れることから，耐摩耗性が要求される粉砕機部品のローラ等に使用されていた。これにクロムを 25wt%ほど添加することにより，さらに硬度が高く靭性にも優れた高 Cr 鋳鉄が開発され，白鋳鉄の代わりに用いられるようになった。

しかし，高 Cr 鋳鉄のような合金成分の多い鋳鉄は，溶湯の一部を次回の溶解に使用する低周波溶解炉では次回の鋳造に影響を与えるため，不都合が生じる場合がある。このため，白鋳鉄を元に合金元素の添加量が少なくても高 Cr 鋳鉄に匹敵するような鋳鉄の開発が求められている。

そこで本研究では，白鋳鉄を元に銅の添加による基地組織の強化により，高 Cr 鋳鉄と同等の耐摩耗性を有する低合金鋳鉄の開発を目指す。

2　研究の方法

2．1　試験片と試験方法

試料は 3.5wt%C，0.7wt% Si，0.3wt% Mn，1.8wt% Cr の白鋳鉄を基本として，表 1 の配合表に従い銅の添加量を 1.0～3.0wt%と 0.5wt%毎に変化させて成分を調整した。また、それぞれの試料名も表１のとおりである。その溶湯で溶解を行い，成分分析用のメダル状の試験片とφ30×200㎜の丸棒試験片を鋳造した。丸棒試験片から硬さ試験，金属組織試験，摩耗試験等の試験片を切り出した。

表1　配合表(wt%)

試料名	C	Si	Mn	Cu	Cr
高 Cr 鋳鉄	3.5	0.7	0.3		20
白鋳鉄	3.5	0.7	0.3		1.8
白鋳鉄+1.0 Cu	3.5	0.7	0.3	1.0	1.8
白鋳鉄+1.5 Cu	3.5	0.7	0.3	1.5	1.8
白鋳鉄+2.0 Cu	3.5	0.7	0.3	2.0	1.8
白鋳鉄+2.5 Cu	3.5	0.7	0.3	2.5	1.8
白鋳鉄+3.0 Cu	3.5	0.7	0.3	3.0	1.8

成分分析試験には固体発光分析装置(スペクトロ社製 SPECTRO-LAB)を，硬さ試験にはブリネル試験器(アカシ製 ABK-1)を使用した。

また，金属組織試験では樹脂埋め装置(ビューラー製 SIMPLIMET2000)で試験片を樹脂に埋め込み，それを自動研磨装置(テグラミン-25，ストルアス製)で鏡面研磨したのち，ナイタルで腐食をかけた。

さらに金属組織試験後に，その試料を EPMA(日本電子製 JXA8100)で SEM 写真撮影と面分析を行った。

一方摩耗試験では，エンドレスエメリー試験 [1)]を参考にベルトグラインダー(昭和電機製 BK-CX7)に#80 の研磨ベルトを用いて，試験片の上に 1kg の重りを乗せた状態で 5 分間研磨を行い，その重量減少量を比較した。

＊ 栃木県産業技術センター　材料技術部

3　結果及び考察

3．1　成分

表２に成分分析結果を示す。概ね目標値に近い値となっているが，炭素が全体的に低くなり，「高 Cr 鋳鉄」と「白鋳鉄+3.0Cu」ではシリコンが低くなり，「白鋳鉄+1.5Cu」ではマンガンが高めの傾向があった。

3．2　銅添加量と金属組織試験

図１に金属組織試験の結果を示す。白鋳鉄は銅の添加量に関わらず同様の組織を示した。また，図２は腐食前の「白鋳鉄+2.0Cu」の金属組織写真である。拡大部の矢印付近に銅の析出と思われる小さな析出物が確認できた。1,114.3K での銅の鉄中への固溶限は 1.79%[2]で温度が下がる毎に固溶限は低下しているので，固溶限を越えた分の銅が析出したと考えられる。

3．3　銅添加量とブリネル硬さ

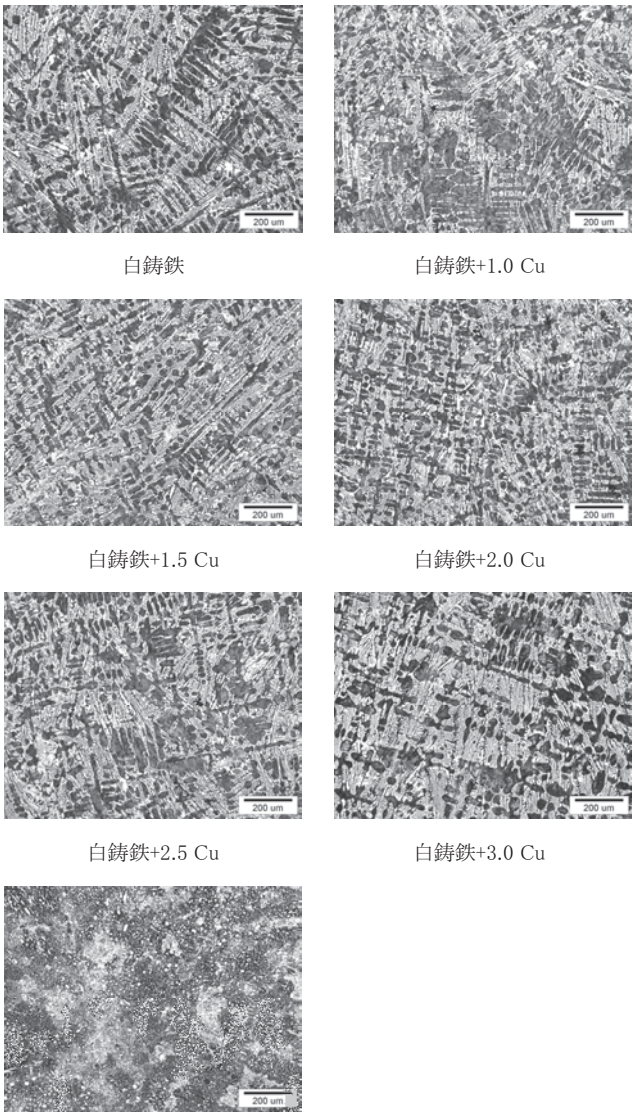
図１に各試験片のブリネル硬さを示す。「白鋳鉄+1.5Cu」～「白鋳鉄+3.0Cu」の試料では「高 Cr 鋳鉄」よりも高いブリネル硬度を示した。また，銅添加量に従いブリネル硬度は増加傾向であったが，「白鋳鉄+3.0Cu」では逆に減少した。この原因は，銅濃度の増加に伴い母材よりも柔らかい析出した銅が増えた事により，ブリネル硬度が下がったと考えられる。

表2　成分分析結果(wt%)

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Cu
高 Cr 鋳鉄	3.182	0.486	0.275	0.03	0.014	18.793	0.015
白鋳鉄	3.296	0.821	0.250	0.015	0.017	1.608	0.003
白鋳鉄+1.0 Cu	3.256	0.719	0.216	0.020	0.017	1.608	0.948
白鋳鉄+1.5 Cu	3.373	0.738	0.321	0.028	0.028	1.654	1.454
白鋳鉄+2.0 Cu	3.284	0.778	0.250	0.019	0.019	1.662	1.946
白鋳鉄+2.5 Cu	3.283	0.722	0.335	0.017	0.017	1.644	2.475
白鋳鉄+3.0 Cu	3.247	0.546	0.222	0.018	0.01	1.576	2.976

3．4　銅添加量と摩耗試験

図３に各試験片の摩耗試験の結果を示す。ほぼブリネル硬さに比例して重量減少量が少ない傾向が得られた。しかし，「白鋳鉄+2.5Cu」では硬度が向上しているにも関わらず耐摩耗性が低下していた。これは，母材の硬度向上による耐摩耗性の向上以上に，前述の銅の析出による耐摩耗性低下の影響が大きかったと考えられる。



白鋳鉄　白鋳鉄+1.0 Cu
白鋳鉄+1.5 Cu　白鋳鉄+2.0 Cu
白鋳鉄+2.5 Cu　白鋳鉄+3.0 Cu
高 Cr 鋳鉄

図1　金属組織試験

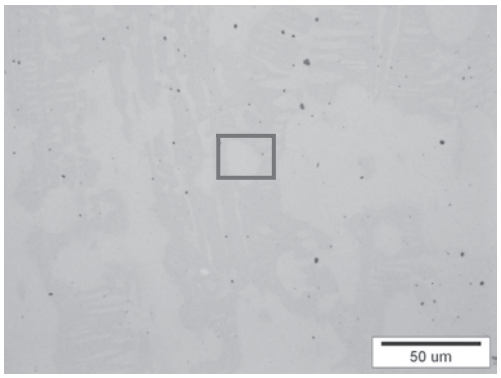
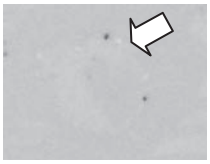


図2　腐食前の「白鋳鉄+2.0Cu」の金属組織写真



□部拡大図

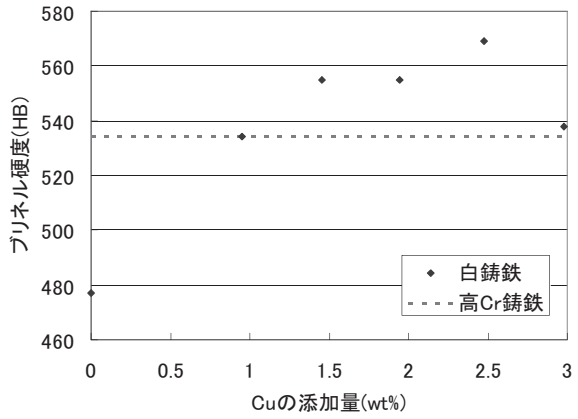


図3　ブリネル硬さ

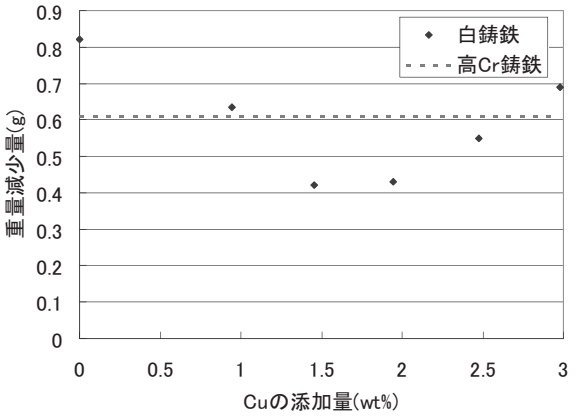
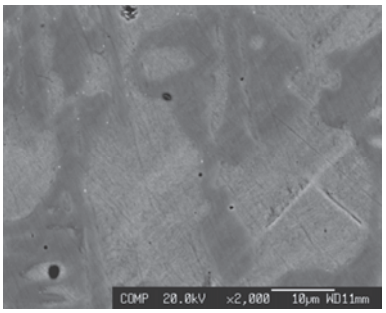


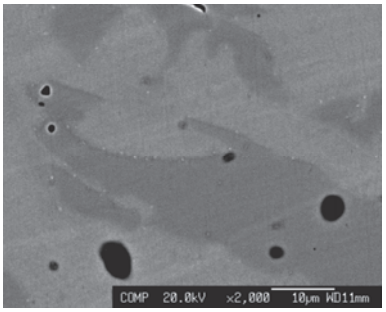
図4　耐摩耗試験による重量減少量

３．５　EPMA による分析

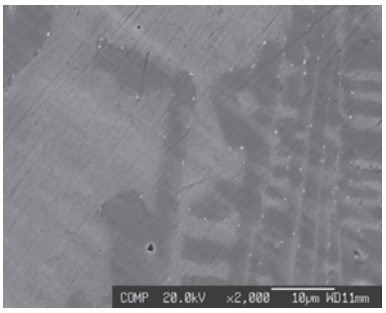
図５は「白鋳鉄+1.0Cu」～「白鋳鉄+3.0Cu」の EPMA による COMP 像写真を示す。さらに「白鋳鉄+3.0Cu」の面分析した結果を図６に示す。面分析の結果から，図６の COMP 像で確認できる白い点は銅の析出物であることや、銅は鉄中には分布しているもののクロム中には分布していないことが分かった。さらに，銅添加量が増えるにつれて銅の析出物が増えていくのが確認できた。銅の添加量が少ないうちは析出物も少ないため，固溶強化による硬度や耐摩耗性の向上作用が大きいが，銅の添加量が 2.0wt%を越えると析出物による悪影響が出始め，3.0wt%では固溶強化の影響を相殺している。



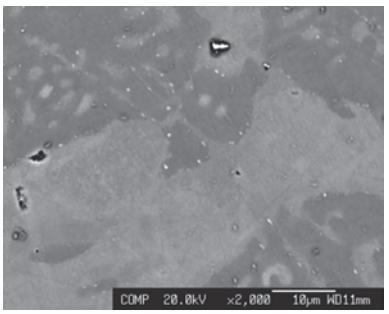
白鋳鉄+1.0 Cu



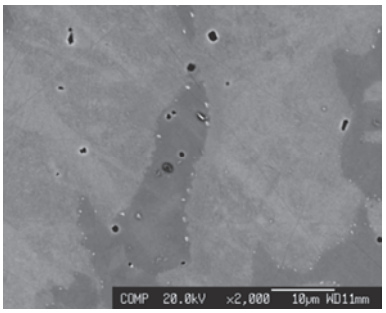
白鋳鉄+1.5 Cu



白鋳鉄+2.0 Cu



白鋳鉄+2.5 Cu



白鋳鉄+3.0 Cu

図5　白鋳鉄の COMP 像

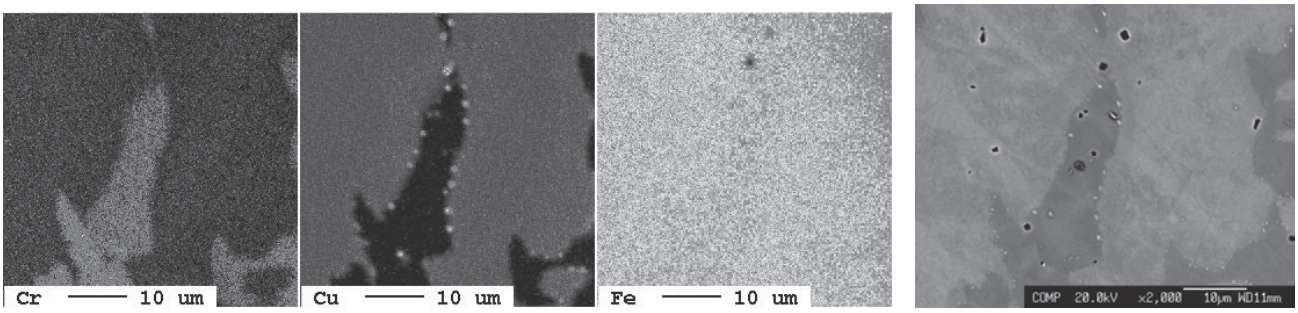


図6　白鋳鉄+3.0Cu の面分析結果

4　おわりに

白鋳鉄に銅を添加することにより以下の知見が得られた。

(1) 白鋳鉄に銅を添加することにより，添加量が 2.5wt%をピークとしてブリネル硬度は向上した。3.0wt%まで添加するとむしろブリネル硬度は低下した。

(2) 白鋳鉄に銅を 1.5wt%以上添加すると銅色の析出物が確認できた。EPMA で分析したところ銅の析出物であることが分かった。

(3) 白鋳鉄に銅を添加することにより，鋳放しの高 Cr 鋳鉄と同等以上の耐摩耗性が得られた。耐摩耗性はブリネル硬さにほぼ比例しているが，良好な結果は銅添加量が 1.5～2.0wt%の範囲であった。

(4) 白鋳鉄に銅を 1.5～2.5wt%添加することにより，鋳放しの高 Cr 鋳鉄と同等以上の耐摩耗性を示した。この時ブリネル硬度も高い値を示すため，今回の条件ではこの量が耐摩耗性向上に最適と考えられる。これ以上の濃度では銅の析出物が増加することにより硬度や耐摩耗性が低下すると考えられる。

謝　辞

本研究を実施するにあたって，岩手大学工学部堀江客員教授には多大なる支援を受けたので，ここに感謝の意を表する。

参考文献

1)　篠原政広:フジコー技報，Vol.1，p29(1993)

2)　長崎誠三:実用二元合金状態図集，アグネ，p131(1992)

経常研究

銘仙柄を活用した繊維製品試作開発
－柄活用支援システムの開発－

佐瀬　文彦*　　田中　武*　　鎌田　博行*

Prototype Development Fiber Products of Using the Meisen Pattern
-Development of Pattern Use Support System-

Fumihiko SASE, Takeshi TANAKA and Hiroyuki KAMATA

繊維技術支援センターに保管されている昭和初期を中心とした足利銘仙等に関係したと思われる図案や生地資料について調査及び整理を行いこれを電子化した。得られたデータを活用した繊維製品試作開発のための，図案検索システム並びに図案調整方法について検討を行い，柄活用支援システムの構築を行った。その結果，多くの柄情報から複数の検索方法により短時間で目的の柄情報を検索し，これをそれぞれの工程に合った条件で新しい柄を調整することで，試作開発に利用可能であることが判明した。

Key Words ：図案調整，銘仙，検索，資料

1　はじめに

足利地域では，明治から昭和にかけて織物業が盛んな時期があった。当時栃木県立足利工業高校初代校長である近藤徳太郎は国内外で得た織物に関する技術や知識を広めた事，海外から持ち帰った資料等を基に，企業に対して図案の調整を行った[1), 2)]とされている。また，栃木県は，近藤らの申請により，明治３９年に栃木県図案調整所を同校に附設し，近藤を初代所長としている。さらに大正１３年には栃木県工業試験場設立の際にはこれを併合し，継続的に図案調整業務を行い，染織のみならず県下一般の工芸製作品の図案も取り扱った[1－3)]とされる。図１に示すように当センターはこの栃木県工業試験場が前身であり，当時からの資料が保管されている（図２）。

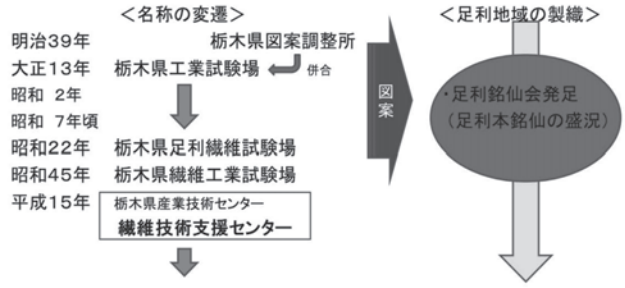


図１　歴史的背景



図２　保管されていた資料の一部

これについては島岡（2007年）が，足利銘仙に関連する研究の中で，その一部について調査を行い，他機関の資料や関係者へのインタビューなどを踏まえ，足利銘仙に関する歴史と意匠[4)]について述べている。このため，資料の存在やその概要については明らかとなっていた。

一方繊維関連産業においては，多品種小ロット化や短納期化，コストダウンなどと並び，高機能化及び高付加価値化など，差別化された製品が常に求められている。その中で柄は，審美性など消費者の感性に訴えかける繊維製品を構成する重要な要素である。「今後の・繊維ファッション産業のありかた」（2010年経済産業省）によれば，今後の取り組みの方向性の１つとして，感性を活かした高付加価値や日本の感性・文化歴史を一体的にブランド化する事が挙げられている。

＊　栃木県産業技術センター　繊維技術支援センター

特にファッションにおいては流行の繰り返しや，近年の個性的で多様化した消費者の嗜好などの特徴を持つことから，ユニークで多彩な柄があったとされる足利銘仙に関連する柄などのデータは，今後利活用できる可能性は高い。

そこで，保管されている資料を試作開発の際のアイデア源となる柄として電子化するとともに，これを整理分類し，その利活用について検討を行った。

2　研究の方法

2．1　資料の調査と電子化

まず，資料の保管状態や含まれているデータの傾向などを調査し，繊維製品の試作用の柄として利活用が見込めるものについて電子化を行った。

電子化の手段は，次の理由から，デジタルカメラによる複写によることとした。

①大小様々な資料サイズ，特にＡ３を超えるサイズの資料があること。

②資料の破損をできるだけ避ける必要がある。

③特に生地の場合，表面を自然な状態で記録出来ること。

また，調査段階でデータの傾向を把握し，データの大まかな分類を行うため，表１のとおり独自の項目を設定した。柄については古くから固有の名称が多数あるが，特段の知識を要さずに後の検索を可能にするため，おおまかな柄の様子を捉えた言葉とした。

表１　項目の説明

縞　柄	縦または横方向に直線が並ぶ柄（織物製造で経または緯縞となるもの）
小　紋	全体的に細かい模様で構成されるもの
幾何柄	円，三角形，菱形など多角形で構成されるもの（格子柄は幾何柄とした）
具象柄	自然物（動植物等）などを元にしたはっきりした形のもの
抽象柄	はっきりしない形，具象柄をデフォルメしたものなど（曲線は抽象柄とした）
古典柄	上記の柄に分類される物のうちで，名称が比較的一般的で，検索にはその名称の方が適すると思われるもの（例：矢羽根など）
複合柄	上記が複合したもの

2．2　データの整理と検索方法の検討

取得した電子データは，画像処理ソフト（Adobe社製PhotoshopElements11®以下Photoshop®）を使用して体裁を整えた後，柄データとして適切なファイル名を付して整理した。また，調査結果を踏まえて，検索を容易にするための柄の特徴を表す適切なインデックスの付与，及び検索方法について検討した。

検索方法については，専用ソフトを開発する事が考えられたが，機能特化出来る反面，使用に際してユーザーが学習を要することや，継続的なバグ対応やＯＳ等使用環境の保証，バージョンアップなど，永続的な利用を目指す今回の取り組みには不向きであると判断し，あらゆる場面での利用の自由度に配慮して，ユーザーの想定環境に応じた以下の４つのタイプに対応することとした。

①パソコン等（以下ＰＣ）の環境が無い

②ＰＣはあるが，アプリケーションソフトが無い

③事務的なソフト（Microsoft社製Excel®以下Excel®）を使用出来る

④画像処理ソフト（Photoshop®）を使用出来る

2．3　図案調整方法の検討

取得した柄データについては，修正の必要性やオリジナル性の付与という意味から，利用に際して調整を行う必要があることからその方法について検討した。これは，データ元が，手書きの図案や生地を写したものであることや，柄が完全でないもの，色が固定されていることなどから，調整によって初めて使用する各工程や趣旨に合ったデータになるためでもある。

これについては，Photoshop®及び(株)ﾄﾖｼﾏﾋﾞｼﾞﾈｽｼｽﾃﾑ社製4D-boxPLANS®を使用した。

3　結果及び考察

3．1　資料の調査と電子化

調査及び電子化の結果，今回取得したデータ数は表２のとおりとなった。また分類した各データの例を図３に示す。なお，柄は千差万別なため，今回の整理分

表２　電子化したデータ数

種別	分類		点数
生地	縞柄		737
	小紋		451
	幾何柄		1,570
	具象柄		318
	抽象柄	具象的	699
		具象以外	340
	複合柄	具象的	244
		具象以外	189
	古典柄		150
	分類保留		663
	小計(a)		5,361

種別	分類		点数
図案	縞柄		1,151
	小紋		62
	幾何柄		1,219
	具象柄		600
	抽象柄	具象的	978
		具象以外	1,158
	複合柄	具象的	731
		具象以外	252
	古典柄		237
	分類保留		322
	小計(b)		6,710
合計[(a)+(b)]			12,071

類にあたっては，各分類間に厳密な閾値を決定できなかった。このため，類似の柄が別の分類となっているものもある。

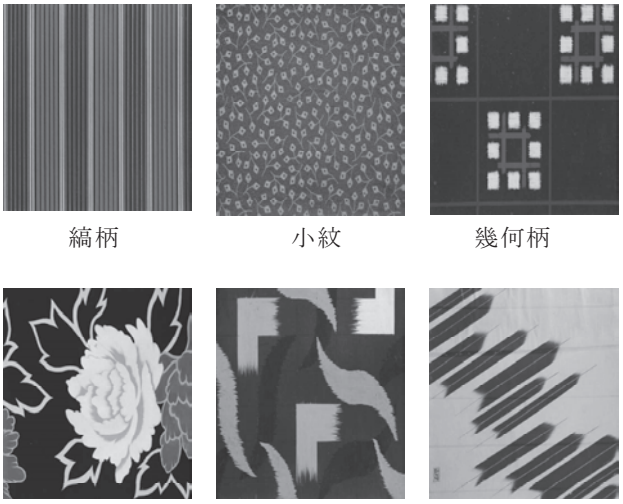


図３　データ例

データの中でもっとも特徴的なのは，元の資料冊子の表紙に大絣のタイトルが付いた，大柄の具象柄や抽象柄，幾何柄で，ある時期の足利銘仙にも多く使用されている。また縞柄は単調ではあるが，組み合わせは非常に多く，銘仙としては初期に多用された柄とされている。その他銘仙ではない生地，或いは銘仙に使用される想定かどうか判らない図案も見受けられたが，今回はデザインの参考データとしての観点から主に色柄による生地及び図案については広くデータを取得した。

３．２　データの整理と検索方法の検討

写真撮影した電子データは１つづつ，元の図案や生地と比較しながら，必要に応じて以下の手順で体裁を整えた。

①画像の回転：たて・よこ方向のずれを修正
②トリミング：柄以外の部分，余白を削除
③色調の調整：見やすさ向上を目的とした主に明度，彩度の調整

また，データと元の資料との関連性を保つためにファイル名を以下のとおり設定した。

ＯＯＯｅＯＯｓＯＯＯ.jpg
①　②　③　④　⑤

①簿冊群番号：複数で組をなす簿冊は１組で１簿冊群とした
②区分：図案（ｅ）と生地（ｋ）で区分
③簿冊補助番号：①が組をなす場合の補助番号
④区切記号：全てｓで統一
⑤資料番号：簿冊毎にページ順に１資料毎に付した序数

加工したデータは，表２の区分によるフォルダにまとめ，これを電子データ管理の基本単位とした。その結果，Windows®のエクスプローラーでは図４のようなサムネイル表示として一覧可能となった。

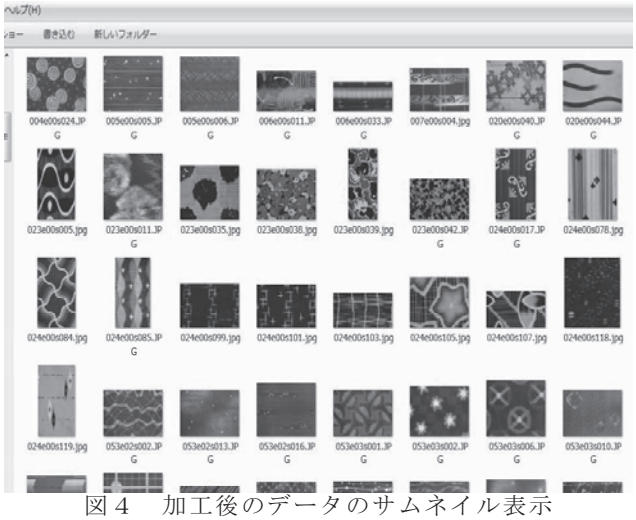


図４　加工後のデータのサムネイル表示

次に検索方法については，設定した想定環境に応じて以下のとおりとした。

①ＰＣ環境が無い

図５のような全データを分類別にファイル名付きで一覧印刷したサンプル帳を作成した。シンプルだが仮にＰＣ環境がある場合でもＰＣは膨大なデータの検索には便利な反面，画面の制約などから広く見渡すような検索や長時間の検索には向かない場合もあるため，ＰＣ環境が無い場合は勿論ある場合もこれと併用する



図５　サンプル帳（シート）

形の検索形態が考えられる。

②ＰＣはあるが，アプリケーションソフトが無い

この想定は，近年ＰＣはほとんどの企業や家庭にあるものの，場合によっては業務専用ソフトのみの使用

やインターネット，メールが主でその他のソフトが無いあるいは馴染みがない場合もある。その場合は，電子データを納めたDVD等により，例えばエクスプローラーやフリーの画像ビューアなどを使用する形で検索が可能となる。

③事務的なソフト（Excel®）が使用出来る

①，②の環境より少ないと思われるものの，事務処理用汎用ソフトとして普及しているため比較的多くのユーザーがこの環境が整い，使用方法を理解していると想定した。あらかじめデータ整理と電子化の段階で，各データ毎に調査した表３に示す項目がデータとして記録された図６に示すExcel®のワークシートを作成した。これを使用すれば同ソフトのフィルター機能，並べ替え機能，検索機能，マクロ機能など各ユーザーのスキルに応じて使用する事によってデータの検索や絞り込みができる。またワークシートに大量の画像ファイルを貼り付け事は動作上好ましくないため，このシートの資料№欄は，各データの画像ファイルにリンク設定を行った。このため，検索したファイルの画像はこれをクリックするのみで瞬時に確認出来る。

表３　項目一覧

資料 NO.：図３に示したファイル名
著作：作者，所有者等
年代：年号，具体的年
季節：春・夏・秋・冬等
形態①，②，その他：表題，表２に示した分類，モチーフ，特徴など
※判明，区別出来ない情報は空欄



図６　Ｅｘｃｅｌシートでの検索

④画像処理ソフト（Photoshop®）を使用出来る

デジタルカメラの普及と共に，個人で撮影画像の管理や処理を行うユーザーが増えているため，これについても対応した。比較的新しいヴァージョンのPhotoshop®にはオーガナイザー機能が搭載されている。これを利用して画像を確認しながら検索や絞り込みが行えるように，各ファイルにタグ情報を付与する作業を行った。タグ情報は表３の項目の形態等を使用した。これにより同ソフトの環境下では，図７のように画面を見ながらタグ情報で絞り込みながらの検索を可能としている。

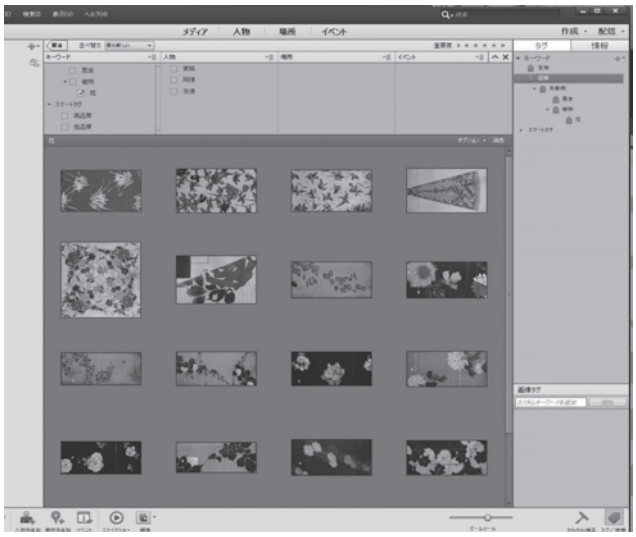


図７　Photoshop®での検索

以上，今回得られた莫大な数のデータに対し，４つのタイプで想定したユーザーが持つ環境やスキルに応じて特段の学習や準備を要しないような検索方法を確立した。

３．３　図案調整方法の検討

図案の調整方法は多岐に渡る。特に画像処理系のソフトを使用した場合，複雑な処理とこれの組み合わせによって相当の手段や手順が考えられる。

そこで今回は，基本的な調整方法についての検討にとどめ，高度な画像処理に関連する部分についてはユーザーのスキルにより実現する範囲とした。

まず，幾何学柄や縞柄のように正確に寸法をとる必要がある物は再作図を要する。また，その他の柄についても，整形等の修正や調整は必要となる。これが終了した後には，必要に応じて製造上のデータとしての独自の設定が必要となる。

①色まとめ

データはフルカラーの色情報を持つが，編織や染色（捺染）工程においては，減色が必要となる。例えば赤羽ら(1998 年)が開発したフルカラーゴブラン織物[5)]では２５６色，丸編機や横編機では２～８色程度，捺染では２～１０数色程度となる。4D-boxPLANS®には色まとめの機能があるが，実務的に最適な減色のためにはそれぞれの工程に応じた経験を要する。またノイズも修正も同時に行う。

さらに，例えば編織装置を使用する場合は，織物で

は紋口，編物では総針数とリピート数などから決定される柄サイズの決定とこれに応じた画像の拡縮も行う必要がある。

②柄展開・リピートの調整

例えば図８左のような柄をリピートする場合そのままでは上下左右が接続しない。また柄の一部分をヒントに異なる柄を作る場合もある。このような場合には特定の部分を指定してリピートを行う柄展開と，リピートの調整（ずらしながらリピートする，方向を回転させるなど）を行う。



図８　元柄（左）と展開・リピート例

③色展開

元柄の色に対して，異なるバリエーションの色の組み合わせを試行する事は一般的に行われるが，具象柄などでは柄の持つイメージなどから組み合わせが制限されやすい。この場合はPhotoshop®等で１色ずつ微調整を行う方法も考えられるが，縞柄や幾何学柄などは比較的配色の自由度が高いため，配色については図９に示したような4D-boxPLANS®のカラーバリエーションのランダム指定を行うなど

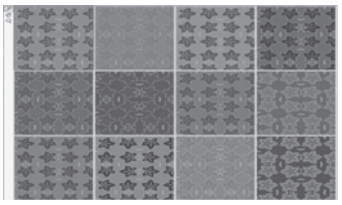


図９　１２色展開例

した効率的な調整方法が考えられる。同じ柄でも色の変更によって印象が全く異なる場合も多く，最終的な色の決定についても色に関する知識や経験を要するため，一連の手順の検討に留めた。

４　おわりに

銘仙をはじめとする生地や図案は，今なおデザインのアイデア源としての潜在的能力があると考えられる。特にファッションにおいては，流行の繰り返しや，昔のデザインが当時を知らない現代の若者に好まれる事例も見受けられる。こうした中で，永いもので１世紀近くの時を経て保管されてきたデータは，貴重な財産として利活用可能なポテンシャルを持ちうるものと考えられる。

今回電子化したデータが，繊維関連産業における製品開発の一助となれば幸いである。また，今後はこのデータを活用した繊維製品の試作につなげていく予定である。

参考文献

1)日下部高明：京都，リヨン，そして足利近代絹織物と近藤徳太郎，随想舎(2001)
2)前澤輝政：近藤徳太郎，中央公論事業出版(2005)
3)田島純一：６０周年記念誌，栃木県繊維工業試験場(1985)
4)島岡順：足利銘仙の歴史と意匠，文星芸術大学大学院研究科論集第2号(2007)69-79
5)赤羽輝夫，鶴谷勝正，永田正之：栃木県工業試験研究機関研究集録，(1998)

経常研究

天然素材を利用した染色加工

飯沼　友英*　　堀江　昭次*

Dyeing by using a Natural Material

Tomohide IINUMA and Shouji HORIE

産地において特色ある製品開発のために，県産天然素材を利用した染色加工法の確立に向けて，県産天然素材である鹿沼土の媒染剤としての利用について検討した。媒染効果を確認するために，染料に五倍子とインド茜を使い，綿素材を中心に染色を行った結果，色調の変化としての効果を確認する事ができ，媒染剤としての利用の可能性があることが分かった。

Key Words:天然素材，鹿沼土，媒染，染色

1　はじめに

消費者の自然志向などを背景に，天然素材の利用が商品の付加価値を高める方法の一つとして注目されている。天然素材を利用した染色加工として植物による染色は，長い歴史があり，化学染料にはない素朴で独特の色調があるため，現代においても多くの人に親しまれている。

本研究では，産地において特色ある製品開発に寄与するために，県産天然素材を利用した染色加工法の確立を目的としている。そこで，県産天然素材である鹿沼土の媒染剤としての利用について，染料に五倍子とインド茜を使い，綿素材を中心に媒染効果について染色性を中心に加工条件を検討した。

2　研究の方法

2．1　供試材料

試験布は，多繊交織布(JIS-L-0803　交織 1 号)と綿布(JIS-L-0803　3-1 号)を，染料は，五倍子とインド茜（共に㈱田中直染料店製の液体染料ゴバイシ液 20，インド茜液 22）を，綿布の前処理剤としては，一方社油脂工業㈱製カチオノンＫＣＮを使用した。鹿沼土は市販品を使用し，化学組成は表１のとおりである。

表１　化学組成　　(mass%)

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	Na_2O	K_2O	LOI
48.4	30.3	3.0	2.4	2.4	0.7	12.8

2．2　加工条件

媒染は，鹿沼土を乳鉢で粉砕したものを試料に対して 100%o.w.f，浴比 1:50，温度は 25℃及び 80℃で 30 分行った。

染色は，㈱テクサム技研製回転ポット染色試験機を用いて，液体染料を 100%o.w.f，浴比 1:40，温度は 90℃で 60 分行った。染色後は水洗し乾燥機で 45℃で乾燥した。また，綿のカチオン化処理は，カチオノンＫＣＮ100ｇ/ｌ，ＮａＯＨを 15ｇ/ｌの濃度で 60℃で 60 分行い，水洗と中和を行い乾燥した。

2．3　評価方法

染色性については，測色機（コニカミノルタ㈱製 CM-3700ｄ）による測色及び目視による観察を行った。測色は，Ｌ*ａ*ｂ*表色系を使い，色差をΔＥ*ａｂで求めた。染色堅ろう度試験は，耐光試験（JIS-L0842）を行った。

3　結果及び考察

3．1　各種繊維素材への染色性

鹿沼土による媒染剤としての可能性を探るために，多繊交織布に対して，染料に五倍子を使い染色試験をした結果を図１に示す。媒染温度は，25℃で行った。

染色により発色したものは，ナイロン，毛，絹であり，媒染後に染色（先媒染）したものと染色後に媒染（後媒染）したものを目視で比べると，後媒染のものは染色のみのものと色調が変

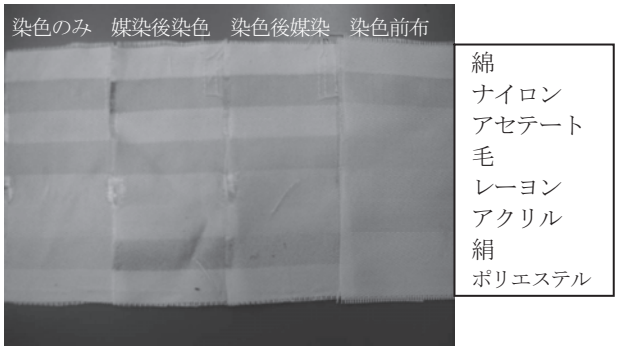


図１　多繊交織布への染色写真

＊ 栃木県産業技術センター　繊維技術支援センター

わりなく，先媒染のものがナイロンと絹でやや黒味となり色調変化が僅かにあった。発色については，天然色素との親和力の差による発色の差と考えられ，先媒染と後媒染の差は，媒染剤の吸尽が染色前の方が良いためと思われる。また，毛がナイロンと絹より媒染による色調変化が少なかったのは，温度が25℃のため毛の表面のスケールの膨潤が少なく，親水性が阻害され媒染効果がナイロンや絹に比べて現れ難かったものと思われる。以上の事から，五倍子で発色したもののうち，ナイロンと絹において僅かであるが先媒染で効果があったことがわかった。

３．２　綿への染色性

３．２．１　五倍子による染色試験

染料として五倍子を使い，綿布へ染色試験をした試料の測色結果を表２に，カチオン化処理をした綿布へ染色試験をした試料の測色結果を表３に示す。媒染温度80℃の試験は，25℃で効果のあった先媒染で行った。媒染試料の色差は，染色のみの試験布に対しての値を示す。

表２の結果より，綿布に対しての五倍子の染着は，図１の交織布の結果と同様に，何れの試料も殆ど無く，ｂ*がやや＋方向（黄色方向）になった程度であったが，その中でも80℃媒染がＬ*（明度）が－方向になった事により僅かであるが色差が最も大きい結果となった。

次に，表３の結果より，カチオン化した綿布は，染着性が増し，色差を比較すると後媒染より先媒染の方が，媒染温度は25℃よりも80℃の方が更にＬ*が－方向になり色差が大きかった。

これらの結果は，染料の吸尽前の方が媒染剤の吸尽が良く，温度は高い方が繊維の膨潤による吸尽が良かった事によるものと思われる。

表２　綿布による染色試験後の測色値

試　料	L*	a*	b*	ΔE*ab
染色前	93.19	−0.01	1.48	
染色のみ	91.69	0.10	4.91	※3.75
先媒染(25℃)	90.52	0.15	4.87	1.17
後媒染(25℃)	91.24	0.14	4.82	0.46
先媒染(80℃)	88.72	0.12	5.61	3.05

（※：染色前に対しての値）

表３　カチオン化綿布による染色試験後の測色値

試　料	L*	a*	b*	ΔE*ab
染色前(カチオン化)	93.67	−0.17	1.54	
染色のみ	83.64	2.68	11.59	※14.48
先媒染(25℃)	80.08	2.81	10.55	3.71
後媒染(25℃)	82.11	2.59	12.58	1.82
先媒染(80℃)	75.89	2.57	10.01	7.91

３．２．２　インド茜による染色試験

五倍子による染色は，全体的に発色が少なかったため，一般的に綿に染着が良好で，鹿沼土の主成分であるアルミニウム媒染が赤色系の染色に対して有効なインド茜を使用し[1)]，五倍子と同様の試験を実施した。表４に綿布に対しての測色結果，表５にカチオン化処理をした綿布に対しての測色結果を示す。

表４の結果より，染着はどの試料もａ*，ｂ*が＋方向に発色し，色調はピンク系になった。染色のみと比較して，先媒染によりＬ*がー方向にａ*が＋方向になり，やや濃色になった。後媒染では，その逆の傾向となり薄くなった。それは，先媒染では，染着量増加への効果，後媒染では，色素への影響があったと思われる。先媒染における温度の影響について25℃と80℃を比較すると，色差では殆ど差がなかったが，80℃の方が目視において，やや濃色であることを確認した。この事から温度が高くなると染着量が増加する効果があると思われる。

次に，表５の結果より，カチオン化した綿布は，染着性が増し，色調の傾向はカチオン化なしの試験とほぼ同様で，先媒染によりＬ*がー方向，ａ*が＋方向になり，やや濃色になった。後媒染では，染色のみのものと比べ，変化が少なかったが，Ｌ*がやや＋方向になり，カチオン化なしの時と同様の傾向があったものと思われる。先媒染の25℃と80℃は，色差では殆ど差がなく，80℃の方が目視では，やや濃色であることを確認したが，僅かであり，有益な差ではなかった。

また，目視で染色後の試料を観察したところ，媒染を行ったものは，全体的に染色斑があり，均染性の点では検討が必要である。

表４　綿布による染色試験後の測色値

試　料	L*	a*	b*	ΔE*ab
染色前	93.19	−0.01	1.48	
染色のみ	81.85	12.56	11.48	※19.66
先媒染(25℃)	77.47	15.57	10.84	5.35
後媒染(25℃)	84.19	8.61	10.17	4.77
先媒染(80℃)	77.76	15.48	8.19	6.01

表５　カチオン化綿布による染色試験後の測色値

試　料	L*	a*	b*	ΔE*ab
染色前(カチオン化)	93.67	−0.17	1.54	
染色のみ	49.71	25.40	16.21	※52.93
先媒染(25℃)	47.62	32.34	16.31	7.25
後媒染(25℃)	51.16	26.01	16.97	1.75
先媒染(80℃)	47.67	32.15	16.60	7.06

３．３　耐光堅ろう度試験

ある程度染着の得られたカチオン化処理綿布について耐光試験を実施した。なお，媒染有は25℃で先媒染を行ったものである。その結果を表６に示す。

判定は，媒染の有無に関わらず五倍子は３級未満，インド茜

は，３級であったが，何れも媒染の有無に差がなかったため，媒染効果の確認に至らなかった。

表６　耐光試験結果

染料	媒染の有無	判定
五倍子	無し	３級未満
	有り	３級未満
インド茜	無し	３級
	有り	３級

４　おわりに

本年度は，天然素材の利用として鹿沼土による媒染効果について，染料に五倍子とインド茜を使い検討した。その結果，色調の変化としての効果を確認する事ができ，媒染剤としての利用の可能性があることが分かった。今後は，実用性の面からも均染性も踏まえた，より効果的な加工条件の検討が必要と思われる。

参考文献

1)箕輪直子：“草木染め大全”，誠文堂新光社（2011）
2)木村光雄，道明美保子：“自然を染める”木魂社（2007）

経常研究

編成技術を利用した編物電池の開発

関口　康弘*　　田中　武*　　松本　泰治*

Fabrication and Characterization as Cell of Knit Fabric using Metallic-fiber

Yasuhiro SEKIGUCHI, Takeshi TANAKA and Taiji MATSUMOTO

芯糸の綿糸に対して，銅線あるいはアルミニウム線をカバーリングして，横編機で編成可能な糸を作製し，これらの糸を用いて，インターシア編みで布を編成した。銅とアルミニウムの２種類の金属を編成することで，編物と電池の特性を兼ね備えた新規性のある高機能な布を開発した。金属線の巻き数が少なければ，剛軟性など布としての評価は高くなるが，一方でウェール方向の導電性は低下する。電極として利用可能で，かつ編物の柔軟性を維持するためには，606回の巻き数の糸を用いた布が，最適であることがわかった。

Key Words : 金属繊維，カバーリング糸，よこ編生地，電極

１　はじめに

繊維製品において布の形成方法は，織物，編物，不織布等があるが，織物と不織布では，高機能繊維を用いて，布の持つ柔軟性などの特徴を活かして産業用用途への展開が進んでいる。これに対して編物は，伸縮性が大きいという特徴から，産業用資材としての用途展開が遅れているものの，この特徴を活かした新用途の発展が期待されている。足利産地でも，ニット生地製造業の殆どは衣料用であり，ファッション性の高い高級生地を製造しているものの，安価で良質な海外商品が大量に出回り，大変苦しい状況にある。そのため，編物の高機能化による用途拡大が強く望まれている。

一方，産業資材を構成する高機能繊維は，国内外の化学繊維メーカーにより開発されている。しかしながら，県内の中小企業の競争力，ブランド化を高めるためには，繊維材料による高機能化ではなく，既存の繊維を使った編成技術の高度化による編物の高機能・用途拡大を目指すことが重要であると考える。編物は，１本の糸をループ状に編成した布であり，伸縮性が大きな特徴である。言い換えると，非常にシンプルな構造で，容易に布を形成することができる。このことから，例えば，１本の導電性のある糸を編成することで，表面積が大きく，シンプルでフレキシブルな電子デバイスとして利用できる可能性が考えられる。

これに関するものとしては，電極に金属繊維織物を用いたシート状の海水電池の研究が行われている[1)]。これは，フレキシブルで高性能なテキスタイルとして，ライフジャケットの表面に装着可能な海水電池を開発するものであるが，電圧や電池の容量が低く，実用化されていない。また，力学的性質や実用的性質などの布の特徴を維持しつつ電池機能を持たせることには成功していない。

そこで本研究では，編物の高機能化として，発電する布の開発を目的とし，金属繊維を用いた編成可能な糸を作製し，その編成条件について検討することで，通常は布として使用し，非常時には緊急電源として使用可能な編物電池を開発する。

２　研究の方法

２．１　電極となる糸

金属繊維は，抗菌性や電磁波シールド等に用いられている銅線と，イオン化傾向の高いアルミニウム線を選定した。線径は，編物の特性（柔軟性伸縮性）を維持するために，極細線が好ましいことから，30μｍを用いた。用いた金属繊維の機械的特性を表１に示す。

表１　機械的特性

金属繊維	直径(μｍ)	破断荷重(mN)	伸び率(%)	質量(mg/200mm)
銅 線	30	137	14	1.25
アルミニウム線	30	181	3	0.38

しかしながら，この金属繊維単独では，細すぎるため，横編機で編成することができない。実験で使用する横編機は，８ゲージの横編機（SES122F㈱島精機製作所製）であり，ゲージと使用糸番手の関係[2)]から，8～20番手の糸を使用すると，バランスのとれた編地とな

＊　栃木県産業技術センター　繊維技術支援センター

る。また，糸を電解液に浸すため，比較的高吸水性のものが好ましいことから，綿糸と金属繊維の組み合わせによる１本の糸を作製することとした。糸の作製方法は様々であるが，上下ループの交点で金属繊維が接触すること，編針の下降運動により金属繊維が断線しないこと等を考慮し，金属繊維を綿糸にダブルカバーリングした糸を作製することとした。ダブルカバーリングマシン（PFD-D-230片岡機械工業㈱製）を使用し，20番手双糸の綿糸に30μｍの銅線及びアルミニウム線を用い，１ｍ間に450～1007回の間で巻き数を変えてダブルカバーリングした糸を作製した。得られた銅線ダブルカバーリング糸について，力学的特性を評価した。

２．２　編み組織

20番手双糸の綿糸３本引き揃え，銅線ダブルカバーリング糸３本引き揃え，アルミニウム線ダブルカバーリング糸３本引き揃えを用いて，横編機でインターシア編みを編成した。

２．３　布としての評価

20番手双糸の綿糸に30μｍの銅線を用い，１ｍ間に450～1007回の間で巻き数を変えてダブルカバーリングした糸を３本引き揃えにし，横編機で平編組織を編成後，布の物性値，力学的特性，導電性を評価した。

２．４　電池としての評価

インターシア編みで電極部分を編成した布を電解液に浸漬，あるいは湿らせた状態で，電気を発生させ，デジタルマルチメータ（AD-5536㈱エー・アンド・デー製）で測定した。綿糸の編地に銅線とアルミニウム線で作製したダブルカバーリング糸を用いて，電解液は，飽和塩化ナトリウム溶液に，過炭酸ナトリウムを約1g/l溶解したものを用いた。

３　結果及び考察

３．１　ダブルカバーリング糸の力学的特性

銅線の巻き数を変えて，綿糸にダブルカバーリングした糸の質量を測定した。結果を図１に示す。１ｍ間に450～1007回の間で巻き数を変えると，綿糸の質量に対する銅線の質量は20～25％であり，巻き数による大きな違いは見られなかった。また，2050T/mになると，1007T/mと比べて，約２倍の銅線の質量となった。図２に糸の状態を示すが，巻き数が倍になると，綿糸が銅線に締め付けられ，糸の直径が細くなっている。このことから，1007T/mまでは，銅線の締め付け作用により，巻き数の増加に対して綿糸直径は減少するため，銅線の質量に変化は見られないが，1007T/m付近を越えると，綿糸直径が変わらなくなるため，銅線の質量は巻き数の増加に伴い，増加すると考えられる。

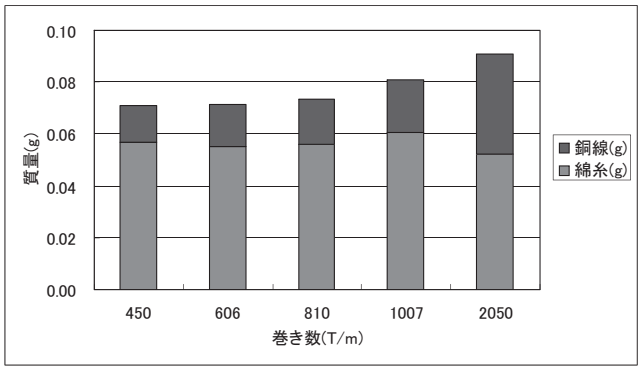


図１　銅線カバーリング糸の質量比率（糸長10cm）

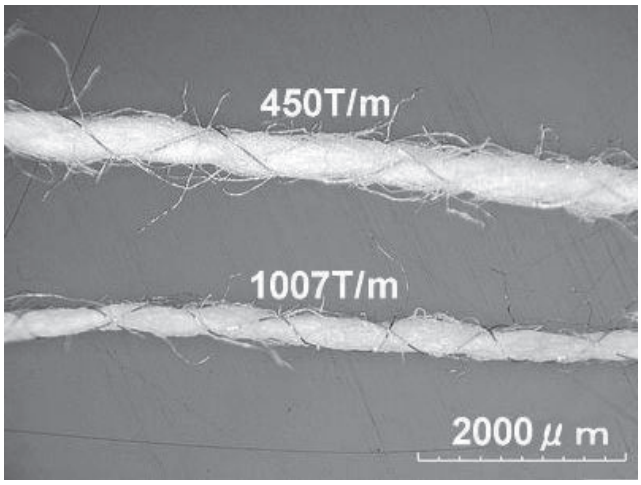


図２　巻き数を変えた糸の状態

糸の力学的特性のなかで，強度と伸度は最も重要な性質であるため，引張試験を行った。測定結果を図３に示す。綿糸が破断するまでの荷重と伸びをみると，最大荷重に銅線の巻き数による違いは見られなかったが，銅線の巻き数が多くなるほど伸び率は小さくなった。伸長曲線を見ると，巻き数の増加に対して伸び率は減少し，1007T/m以上は，曲線が重なり，ほぼ近似曲線となっている。これは，巻き数の増加に対する綿糸直径と同じ傾向を示す。このことから，伸びに対して，綿糸の直径が影響するものと考えられる。糸に引張荷重を加えたとき，伸長していくにつれて糸の持つ空隙率は減少し，ある一定の空隙率において切断される[3)]。カバーリング糸の場合，銅線の締め付けで綿糸が細く

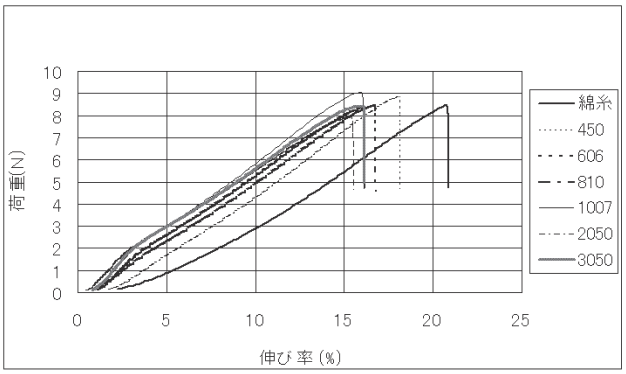


図３　銅線カバーリング糸の引張特性

なり，初期の空隙率が少ない状態で引張りが始まったため，伸び率が小さくなったと考えられる。

３．２　編み組織

20番手双糸の綿糸３本引き揃え，銅線ダブルカバーリング糸３本引き揃え，アルミニウム線ダブルカバーリング糸３本引き揃えを用いて，横編機でインターシア編みを編成したが，特に問題なく布を作製できた。

３．３　布としての評価

綿糸及び銅線カバーリング糸を用いて，編成した布としての特性を評価した質量，厚さ，密度の測定結果を表２に示す。銅線ダブルカバーリング糸を用いると，綿糸のみと比べて，巻き数に関わらず，質量は約20%程度重くなり，厚さは約10%薄くなるが，密度は変わらないことがわかった。巻き数の増加に対して綿糸直径は減少するが，布の厚さへの影響は少ないと考えられる。

表２　布の物性値

糸の種類	質量(g)	厚さ(mm)	密度(目数／インチ)	
	50×50mm		ウェール方向	コース方向
綿糸	0.952	2.02	10.5	13.0
450T/m	1.144	1.88	10.5	13.0
606T/m	1.123	1.91	10.0	13.0
810T/m	1.154	1.88	10.0	13.0
1007T/m	1.154	1.84	10.0	12.5

布の剛軟性測定結果を図４に示す。巻き数が増えることにより，屈曲しにくくなる傾向が見られた。

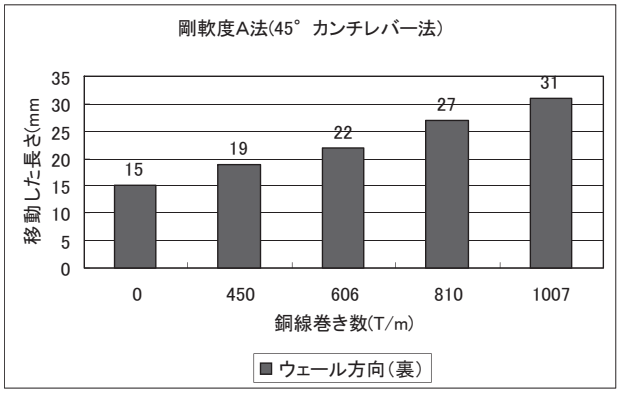


図４　布の剛軟性

布の引張試験の結果を図５に示す。布が破断するまでの荷重と伸びは，糸と同様の傾向が見られ，最大荷重に大きな違いは見られず，銅線の巻き数が多くなるほど伸び率は小さくなった。伸び率は，810T/mで綿糸のみの約70%となった。伸長曲線を見ると，巻き数が多くなると，曲線の傾きが大きくなっていることから，布は硬くなっていることがわかる。

布の導電性を調べるため，80×150mmの大きさに裁断し，ウェール方向，コース方向の抵抗値を測定した。測定方法を図６に示す。布の表面は凹凸があるため，

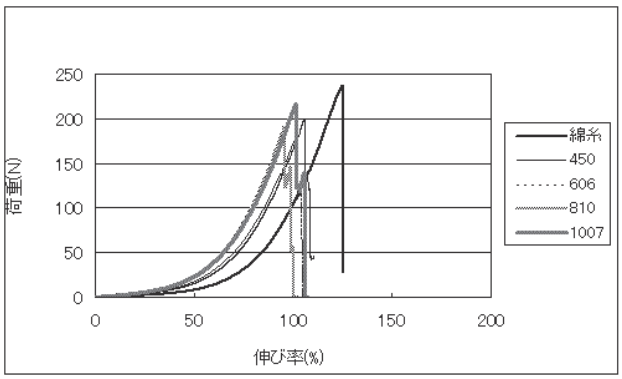


図５　布の引張特性（ウェール方向）

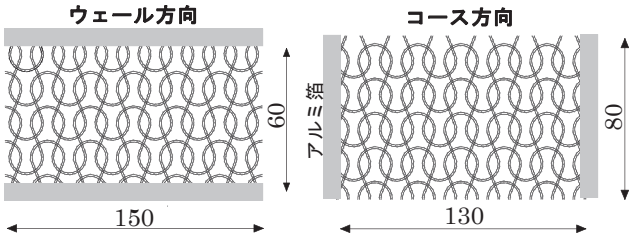


図６　導電性測定方法

アルミ箔で両端を包み，その上から大型クリップで挟んだ。一方の大型クリップを持ち上げ，もう片方のクリップの自重（約75g）により，布に一定の張力を与え，デジタルマルチメータ（AD-5536㈱エー・アンド・デイ製）を使用して測定した。コース方向は，よこに並んだループの列であり，ループを形成する糸の両端を掴んでいるため，導通が得られることがわかる。一方，ウェール方向は，たてに連続したループの列であり，導電性を得るためには，上下ループの接触が重要となる。測定結果を表３に示す。コース方向は，巻き数に関わらず，２Ω以下の値を示した。なお，実験に使用した銅線１ｍの抵抗は，実測値で約25Ωだった。このことから，布の表面の銅線とアルミ箔が密着し，確かな測定が行われていることがわかる。ウェール方向は，

表３　導電性測定結果

糸の種類	測定方向（Ω）	
	ウェール	コース
450T/m	―――	1.57
606T/m	14.30	1.14
810T/m	5.58	1.40
1007T/m	46.02	1.23

606回以上の巻き数で導電性が発現した。導電性の発現については，上下ループの接触点が，密接に関係する。上下ループの接触点を図７に示す。上のループは，下の糸のループに引っかけることによって作られる。したがって，下の糸と上の糸には，A,B,C,Dと４つの接触点が存在し，良好な導電性を得るためには，銅線の巻

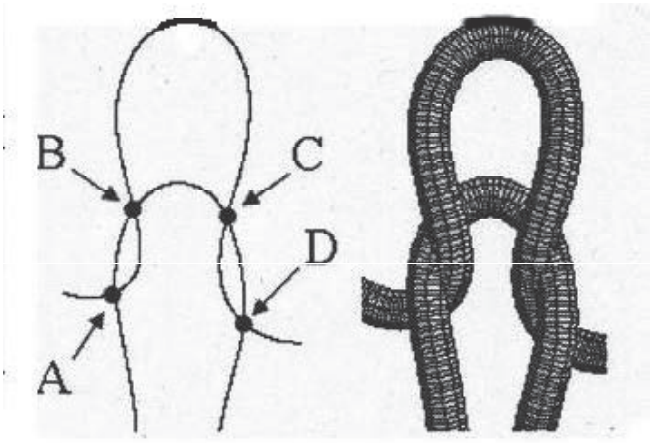


図７　上下ループの接触点

き数や太さ，ループ形状，編成張力など様々な因子が重要となることがわかる。本研究において，ウェール方向の導電性発現に関する定量的条件は得られなかったが，ある一定の巻き数以上で導電性が発現することがわかった。

３．４　電池としての評価

インターシア編みで編成した布を，電解液に湿らせると，デジタルマルチメータでの電圧値0.6V/10cm^2，電流値1.5mA/10cm^{2}を発生した。なお，電極部の銅線，アルミ線の長さは，各約12mであり，表面積は，約8.2mm^{2}であった。作製した布を図８に示す。



図８　インターシア編み

４　おわりに

芯糸に綿糸を用いて，銅線，アルミニウム線をダブルカバーリングして横編機で編成可能な糸を作製した。具体的には，芯糸に20番手双子の綿糸を用い，30μmの金属線をダブルカバーリングする際，606回以上の巻き数でウェール方向の接触点が得られることがわかった。そのため，編成した布が，途中で断線しても導電性があるため，電極として利用できることがわかった。これらの糸を用いて，インターシア編みで編成することで，編物と電池の特性を兼ね備えた新規性のある高機能な布を開発した。

謝　辞

本研究を実施するにあたり，銅線をご提供下さいました寒澤撚糸工場の寒澤様，導電性測定方法についてご指導いただいた佐瀬特別研究員に深く感謝いたします。

参考文献

1)安田篤司，三浦健史:愛知県産業技術研究所研究報告（2009）

2）第３版　繊維便覧 社団法人繊維学会 編，丸善株式会社，346，(2004)

3）我妻直夫:繊維の物性と紡績理論，工業技術院繊維工業試験所，196-197，(1960)

経常研究

大谷石の褐変防止剤の開発に関する研究

金田　治彦*　　長　英昭*　　吉葉　光雄*

Study of Development of Chemical which Prevent Ooya Stone Browning

Haruhiko KANEDA, Hideaki CHO and Mitsuo YOSHIBA

褐変した大谷石の色調を速やかに淡緑色に戻し，褐変防止期間が炭酸飲料と同等で，より安価で，安全なものを作製した。褐変防止の要因としてアスコルビン酸と糖類が関係していることが分かった。

Key Words : 大谷石，褐変防止，アスコルビン酸，ブドウ糖，果糖

1　はじめに

大谷石は，採掘後の時間の経過とともに淡緑色から白色，淡褐色へと色調を変える性質があるが，人によっては褐色への変化を好まないため，大谷石の色調を淡緑色に戻し，さらに，褐色になりにくくする表面処理をすることがある。しかし,既存の褐変防止剤[1)]は，褐色を防ぐ期間は非常に長いものの，高価であり，化学薬品を使うことへの不安から，使用を避けられるという問題があった。また，特定の炭酸飲料も褐変防止剤として経験的に用いられているが，再び褐色になるのを防ぐ期間が短いという問題があった。そこで，大谷石の色調を，速やかに炭酸飲料と同程度まで淡緑色に戻し，炭酸飲料に比べ，褐変防止期間がより長く，より安価で,安全な褐変防止剤の作製を試みた。また，褐変防止作用の要因について検討した。

2　研究の方法

2．1　試料

大谷石を採掘後，5cm×5cm×1cmの板状に切り出し，出荷までに乾燥工程があることを考慮し，約10日間，屋内で乾燥したものと，出荷後十分に乾燥した状態を想定した約1ヶ月間,屋内で乾燥したものを用意した。それぞれを表1の褐変防止剤に，番号ごと3枚ずつ，3秒間浸漬し，屋外暴露（3ヶ月）を行った。また屋内暴露（9ヶ月）についても同様に行った。なお，大谷石の表面が不均一であることを考慮し，測色システム（コニカミノルタCM-3700d）を用いて，予め，平均からかけ離れた色調の試料を除去し，残った試料をランダムに並べ替えることで，試料間のばらつきが少なくなるようにした。

* 栃木県産業技術センター　県南技術支援センター

2．2　試料の評価

試料の色調は,目視及び測色システム(L*a*b*表色系,試料の中央部φ=25.4mmを測定,3枚の平均値）で評価した。また，一部の試料については，走査型電子顕微鏡（日本電子(株),JSM-6510LA）による観察も行った。さらに，一部の試料を粉砕し，蒸留水50mlで糖類を超音波抽出し，フェノール硫酸法[2)]で，果糖（本法で検出される還元糖をすべて果糖と仮定)を,Willstätter-Schudel法[2)]でブドウ糖（本法で検出されるアルドースをすべてブドウ糖と仮定）を定量した。

表1　褐変防止剤の濃度設定と分析項目

番号	ｱｽｺﾙﾋﾞﾝ酸	果糖	ﾌﾞﾄﾞｳ糖	分析項目		
1	0	0	0	測色	SEM	糖類定量
2	0	25	0			
3	0	100	0		SEM	糖類定量
4	0.29	0	0			
5	0.29	25	0			
6	0.29	100	0			
7	1.5	0	0			
8	1.5	25	0			
9	1.5	100	0			
10	2.9	0	0			
11	2.9	25	0			
12	2.9	100	0			
13	0	0	25			
14	0	0	100		SEM	糖類定量
15	0.29	0	25			
16	0.29	0	100			
17	1.5	0	25			
18	1.5	0	100			
19	2.9	0	25			
20	2.9	0	100			
21	無処理					
22	炭酸飲料				SEM	糖類定量
23	ｱｽｺﾙﾋﾞﾝ酸0.29、果糖3、ﾌﾞﾄﾞｳ糖3、ショ糖3					

*数値は，蒸留水100mlに添加した量(g)である。ブドウ糖100g添加時は，溶液を熱して溶解し，水冷した。アスコルビン酸は水冷後に添加した。

3　結果及び考察

3．1　外観及び測色結果

試料を浸漬後,試料表面が乾く頃には,1～3番,13,

14 番，21 番以外すべてが淡緑色に戻った。これらにはアスコルビン酸が含まれていることから，アスコルビン酸が褐変した試料を速やかに元に戻す効果があると考えられた。なお，クエン酸も同様の効果があるが，アスコルビン酸より 5 倍程度高濃度にする必要があり，価格面で不利になるほか，屋外暴露すると数日で著しい褐変が生じたことから，クエン酸を用いる場合は注意が必要である。2 番，3 番，13 番は 1 週間程度で淡緑色に戻り，14 番は試料表面がなかなか乾かないため，深緑色のシミが 2 週間程度見られた後に淡緑色に戻った。これらにはアスコルビン酸が含まれていないものの，果糖あるいはブドウ糖が含まれているため，ゆっくりではあるが，褐変した試料を淡緑色に戻す効果があると考えられた。屋外 3 ヶ月暴露後の測色結果を図１，２に示す。a^*は大きいほど赤色に近く，小さいほど緑色に近いことを表す。外観では，22 番（炭酸飲料）を含めた大部分の試料が褐変した。今回，外観で褐変を認識したのは，目安としてa^*が−2 以上になった時であった。図１の４番(アスコルビン酸 0.29g 添加のみ)，図２の 13 番（ブドウ糖 25g 添加のみ）は，a^*が比較的小さいが，外観では 1 番（蒸留水），21 番（無処理）と同程度であり，褐変防止効果はなかった。

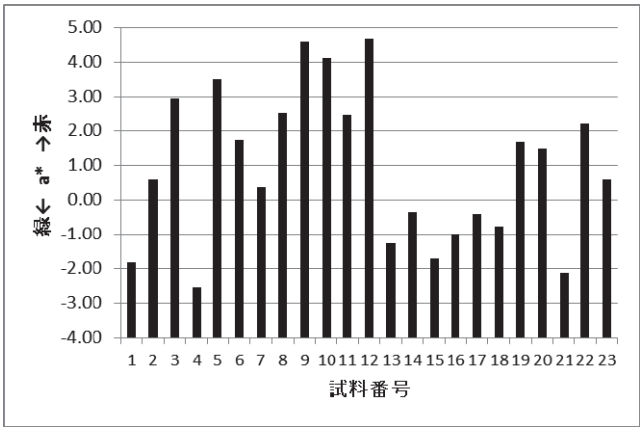


図１　屋外暴露後の測色結果（約 10 日乾燥試料）

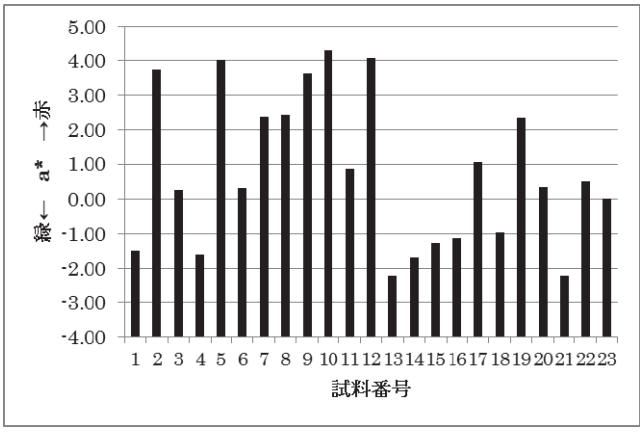


図２　屋外暴露後の測色結果（約 1 ヶ月乾燥試料）

また，1 番（蒸留水），5 番（アスコルビン酸 0.29g，果糖 25g 添加），15 番（アスコルビン酸 0.29g，ブドウ糖 25g 添加），22 番（炭酸飲料）の経時変化について図３に示す。1 番は，1 ヶ月後に褐変が確認されたが，3 ヶ月後には褐変が抑えられていた。5 番，15 番，22 番は，1 ヶ月後では褐変防止効果があるが，3 ヶ月後では逆効果または効果がなかった。なお，採掘から約 1 ヶ月乾燥したものについても同様の結果となった。b^*（数値が大きいほど黄色に近く，数値が小さいほど青色に近いことを表す）の経時変化も同様の結果であった。

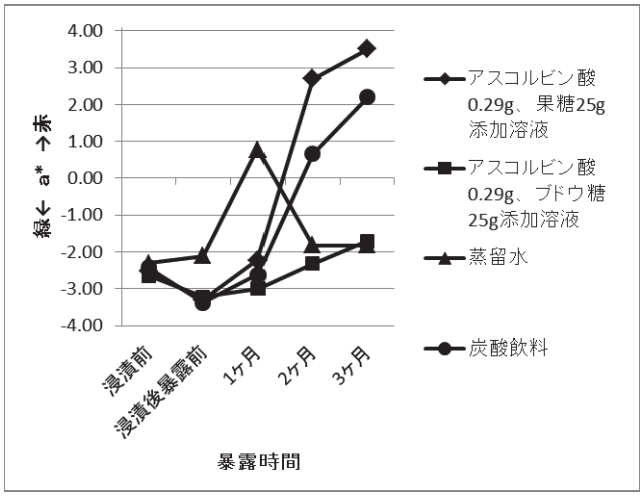


図３　屋外暴露時の色調変化（約 10 日乾燥試料）

屋内 9 ヶ月暴露後の測色結果を図４，図５に示す。屋内暴露では，大部分の試料が褐変していなかったが，10 日乾燥したものと 1 ヶ月乾燥したものの 4，7，10 番は，いずれも暴露前は淡緑色であったが，暴露後に外観で褐変が確認された。特に，図５ではa^*も大きい傾向であった。これらの試料は，いずれも糖類が添加されていないため，糖類は，褐変防止期間を長くする効果があると考えられた。また，20 番が外観で最も淡緑色に近く，a^*が最も低かった。

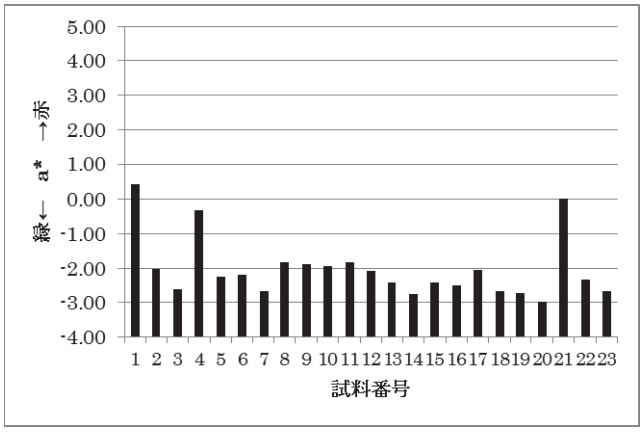


図４　屋内暴露後の測色結果（約 10 日乾燥試料）

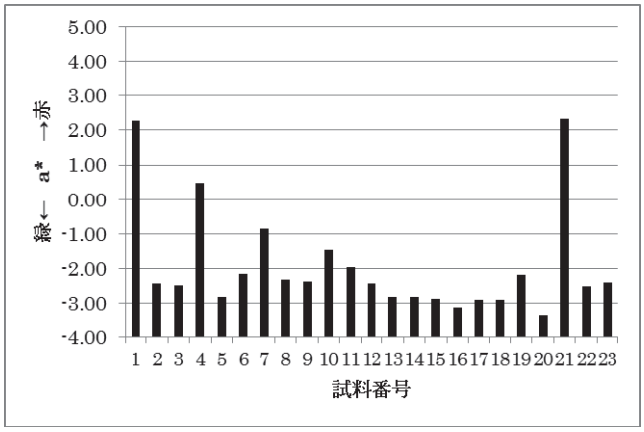


図５　屋内暴露後の測色結果（約１ヶ月乾燥試料）

また，1 番（蒸留水），5 番（アスコルビン酸 0.29g，果糖 25g 添加），15 番（アスコルビン酸 0.29g，ブドウ糖 25g 添加），22 番（炭酸飲料），に加え 20 番（アスコルビン酸 2.9g，ブドウ糖 100g 添加）の経時変化について図６に示す。5 番，15 番は，浸漬後速やかに炭酸飲料と同程度まで淡緑色に戻ることが目視で確認できた。9 ヶ月暴露では，炭酸飲料が褐変するに至らなかったので，褐変防止期間が炭酸飲料より長くなるかどうかは確認できなかったが，a*で評価すると少なくとも炭酸飲料と同等の効果が得られた。また，採掘から約 1 ヶ月乾燥したものについては，b*の経時変化も同様の結果であった。20 番は a*の経時変化が 3 ヶ月暴露～9 ヶ月暴露の 6 ヶ月間で 0.12 増加するだけであったことから，9 ヶ月経過以降も相当期間の褐変防止効果があると推測された。ただし，原料コストは炭酸飲料の 2 倍程度になること，加熱調製する手間がかかること，浸漬後 2 週間程度は深緑色のシミが残ることに留意する必要がある。

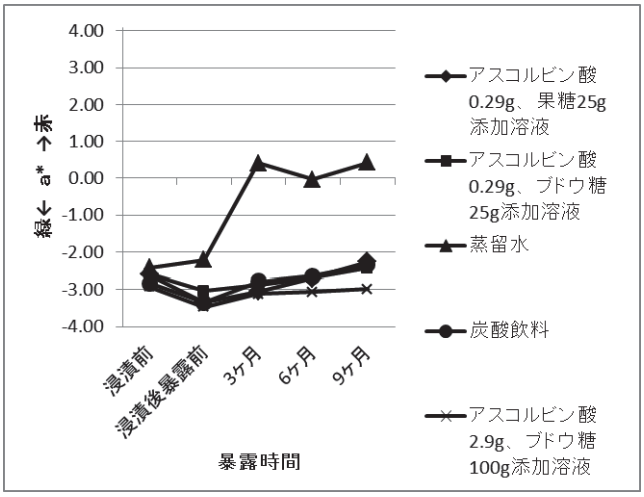
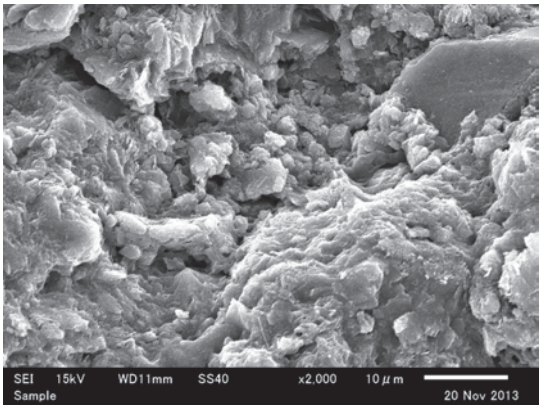


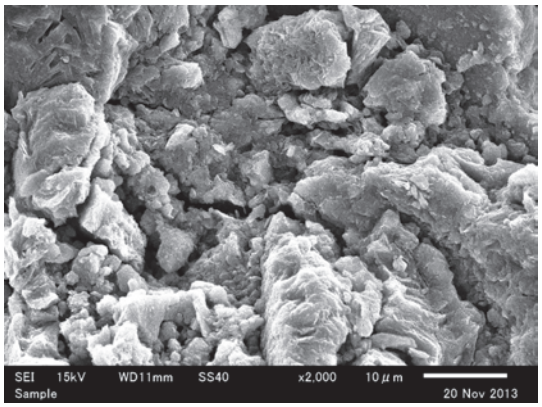
図６　屋内暴露時の色調変化（約 10 日乾燥試料）

３．２　試料表面の電子顕微鏡観察

3 番（果糖 100g 添加），14 番（ブドウ糖 100g 添加）の試料を 110℃で 1 時間乾燥させ，走査型電子顕微鏡観察（2000 倍）を行ったが，浸漬前の大谷石と比べて表面にコーティングされているような形状は確認できなかった。1 番（蒸留水），3 番（果糖 100g 添加）の屋外暴露後の走査型電子顕微鏡写真を図７に示す。1 番に比べ，3 番はひび割れがやや多く見受けられ，これが逆に褐変を促進する要因になると思われた。14 番（ブドウ糖 100g 添加），22 番（炭酸飲料）も同様の傾向が見受けられた。屋内暴露した試料は，ひび割れが屋外暴露ほど多くはなく，試料が風雨にさらされないためと考えられた。



蒸留水



果糖 100g 添加

図７　屋外暴露後の電子顕微鏡写真

３．３　糖類含有試験

1 番，3 番，14 番について，大谷石に 1 枚に含まれる果糖とブドウ糖を定量した。それらの結果を表２に示す。屋外暴露後では，ブドウ糖はわずかに残留したものの，果糖はブドウ糖より水に溶けやすく，雨でほとんどが流されたため，ブドウ糖より褐変が著しい要因になったと考えられた。屋内では，ブドウ糖，果糖が残留しており，これらが褐変防止に寄与したものと考えられた。

表２　大谷石１枚に含まれる糖類の含有量変化

果糖（還元糖）

試料			暴露前 含有量/mg	屋外暴露後 含有量/mg	屋内暴露後 含有量/mg
10日 乾燥	1	蒸留水	<25	<25	<25
	3	果糖100g添加溶液	760	<25	620
1ヶ月 乾燥	1	蒸留水	<25	<25	<25
	3	果糖100g添加溶液	600	<25	670

ブドウ糖（アルドース）

試料			暴露前 含有量/mg	屋外暴露後 含有量/mg	屋内暴露後 含有量/mg
10日 乾燥	1	蒸留水	<25	<25	<25
	14	ﾌﾞﾄﾞｳ糖100g添加溶液	1000	56	880
1ヶ月 乾燥	1	蒸留水	<25	<25	<25
	14	ﾌﾞﾄﾞｳ糖100g添加溶液	1100	36	940

4　おわりに

大谷石の屋内用褐変防止剤として，蒸留水 100ml にアスコルビン酸 0.29g とブドウ糖 25g 添加とすることで，速やかに炭酸飲料と同程度まで淡緑色に戻し，褐変防止期間が炭酸飲料と同等で，より安価で，安全なものを作製することができた。

また，アスコルビン酸，クエン酸には，褐変した試料を速やかに元に戻す効果があり，果糖やブドウ糖のような糖類にも，比較的ゆっくりではあるが，同様の効果があることが分かった。これらは還元性を持つ物質であることから,大谷石中の鉄分を還元することで，色調を淡褐色から淡緑色に変化させると推測した。

さらに糖類には，褐変防止期間を長くする効果があることが分かった。褐変を防ぐ要因は，果糖，ブドウ糖の継続的な還元作用によるものと推測されたが，還元性を持たないショ糖を用いても褐変防止期間が長くなったことから，糖類のコーティングにより水分や酸素を遮断することで褐変を防いでいる可能性についても検討を要する。

一方，炭酸飲料を含め，試作した多くの褐変防止剤は，屋外で使用すると，長期的には効果がないか逆効果となるため注意が必要である。屋外暴露で褐変したのは，雨により果糖，ブドウ糖の他，低濃度で含まれるアスコルビン酸が流失してしまったこと，アスコルビン酸あるいは糖類や水分により大谷石表面の劣化が促進され，大谷石に含まれる鉄分が酸化しやすい環境になったことが原因と推測された。

採掘後，出荷までの貯蔵期間の違いによる影響は，屋外暴露後の測色結果は同様の傾向であり，屋内暴露後は約 10 日間乾燥試料より約１ヶ月乾燥試料の方が，褐変の目安である a^*=-2 を下回る試料が少し多く見られた。これは十分に乾燥した大谷石では，褐変防止剤がよく浸透したことによるもの考えられた。屋外暴露試料は雨により褐変防止剤が流失したために，差がなかったと考えられる。

今後の課題としては，ブドウ糖や果糖の他にショ糖を用いるか，ブドウ糖や果糖の添加濃度を下げることで，炭酸飲料と同程度の効果を保ちつつコスト削減を図れるか検討することや，鉄イオンを吸着する添加剤（アルギン酸[3]など）を加えることで，褐変防止期間を長くできるかについて検討することが考えられた。

謝　辞

本研究を実施するにあたり，試料の提供や多大なるご指導とご助言をいただきました（有)KANEHON の皆さまに深く感謝いたします。

参考文献

1）大谷石材共同組合：オオヤラブ
2）福井作蔵:還元糖の定量方法Ⅱ,化学と生物 vol.3, No. 9
3）化学大事典編集委員会：化学大辞典１,p391-392

経常研究

マシニングセンタの消費電力予測に関する研究

大橋　利仙*　　小池　宏侑*

Study on Power-consuming Prediction of Machining Centres

Toshinori OHASHI and Hiroyuki KOIKE

消費電力のピークシフトによるデマンド値の低減に役立てるために，マシニングセンタの消費電力の変化を予測する手法を提案した。高精度な予測を実現するため，電力消費の要因別に実験的に求めた電力値をデータベース化した。加工用NCデータのブロックごとに，要因別の電力値データベースを参照して総和を求め，予測値とした。この方法で，検証用工作物の加工実験を行った結果，消費電力の時間変化の予測値と実測値は概ね一致することが確認できた。

Key Words : 節電，マシニングセンタ，消費電力，デマンド，切屑排出量

1　はじめに

最近の電力需給状況は依然として厳しく，原子力発電所の安全審査に時間を要して再稼動が遅れており，今後，より一層の電気料金の値上げが懸念されている。特に，電力を大量に消費するマシニングセンタなどの工作機械により，機械部品を製造している切削関連企業にとっては，深刻な問題となっている。このような状況から，省エネ型の工作機械の開発も急がれているが[1)-4)]，県内中小企業にとって，最新の設備導入は容易なことではなく，既設の工作機械における節電対策の必要性も高まっている。そこで，複数台の機械の電力消費を計画的にピークシフトし，電気料金のデマンド値低減による節電対策に役立てるために，マシニングセンタの消費電力の時間変化を予測する技術を確立することを目的とした。

マシニングセンタで同一形状の製品を繰り返し生産する場合は，消費電力を測定し記録しておくことにより，次回の消費電力の予測が可能になる。しかし，試作品等の単品生産においては，予測は困難である。本研究では，加工用NCデータから加工条件を読取るとともに切屑排出量を算出して，消費電力を予測する手法を提案した。これにより，予測困難な単品生産においても消費電力の時間変化を予測できるようにした。検証用工作物による加工実験を行なった結果，予測した電力値と加工時に実測した電力値は概ね一致し，本手法の妥当性が確認できたので，報告する。

＊ 栃木県産業技術センター　県南技術支援センター

2　研究の方法

2．1　電力消費の要因分類と測定

電力消費の要因（切削，主軸回転，クーラント，送り軸移動，待機電力）ごとに消費電力を測定した。図１のとおり，マシニングセンタ（㈱牧野フライス製作所 V55）の電源ケーブルに，クランプ電力計（横河M&C㈱ CW240）を取り付けて，瞬時電力を１秒間隔で測定し記録した。被削材は，金型用プリハードン鋼（大同特殊鋼㈱ PX-5）を使用した。

主軸回転に起因する消費電力については，空転時の電力を測定し，回転数と消費電力の関係を求めた。切削に起因する消費電力については，表１の４種類の工具について切削試験を行い，切屑排出量と消費電力の関係を求めた。こ

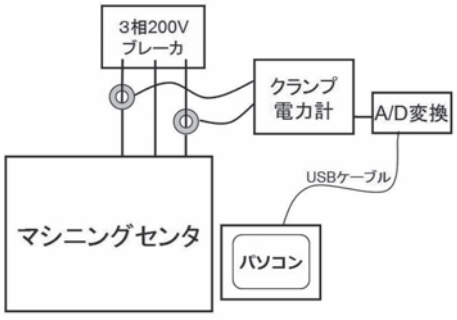


図１　マシニングセンタの消費電力測定方法

表１　使用した工具と加工条件

工　具	加工条件
①正面フライスφ50	主軸 1273rpm，送り 1528mm/min
②超硬チップエンドミルφ32	主軸 1200rpm，送り 240mm/min
③ハイスドリルφ10	主軸 1000rpm，送り 200mm/min
④超硬ソリッドエンドミルφ8	主軸 6000rpm，送り 1800mm/min

れらの要因別に求めた電力値をデータベース化して，予測のために利用した。

２．２　消費電力シミュレータの開発と見える化

クランプ電力計で測定した電力値をリアルタイムでアナログ出力し，A/D 変換器を介してパソコン上で表示・記録できるようにした。また，単品生産においても消費電力の時間変化を予測するために，３次元 CAD（SolidWorks）のマクロ機能を使用して，加工の進行とともに変化する切屑排出量と，上記データベースを参照して消費電力を算出するシミュレータを開発した。事前にシミュレータで予測した消費電力の時間変化とリアルタイムの消費電力を同じ画面上に表示し見える化して，比較できるようにした。

２．３　検証実験

検証用工作物による加工実験を行った。100×50×50㎜のブロック状素材から，図２に示す形状を削り出した。４種類の工具（表１－①～④）による平面加工・輪郭荒加工・穴加工・輪郭仕上加工の４工程の NC データを作成し，開発したシミュレータで消費電力の予測を行い，加工時の実測値と比較した。図中に，工具②による輪郭荒加工の工具経路を示す。工具③ドリルφ10 による加工時は，クーラントを使用した。

３　結果及び考察

３．１　電力消費の要因分類と測定

測定した消費電力の時間変化の例を図３に示す。電源を投入し，待機電力（P_{base}=4.7kW）で安定させた後に，その電力を基準として，クーラント（P_{cool}=0.81kW）や主軸回転などの要因ごとに消費する電力を測定した。この手法で，送り軸移動に起因する消費電力を測定したところ，X 軸及び Y 軸方向の移動では，消費電力の変化が観測できなかった。定速移動時の電力消費は小さいためと考えられる。しかし，Z 軸正方向（上方向）に高速移動する場合は，電力消費（P_{z+}=0.01kW）が観測できた。

主軸回転数による消費電力の変化を測定した結果を図４に示す。本研究に用いたマシニングセンタの主軸は，回転数4000rpm以下とそれ以上でモータ巻線を切り換えている。そのため，消費電力と主軸回転数の関係も 4000rpm を境に異なる。それぞれの範囲で，消費電力（P_{rev}）は主軸回転数（N）に比例して増加することがわかる。図より，それぞれ次式で近似して，予測することとした。

$$P_{rev} = 0.000135 \times N - 0.0362 \quad (N \text{ =4000 以下}) \cdots (1)$$

$$P_{rev} = 0.000360 \times N - 0.750 \quad (N \text{ =4001 以上}) \cdots (2)$$

工具①正面フライスφ50 を使用して，切削に起因する消

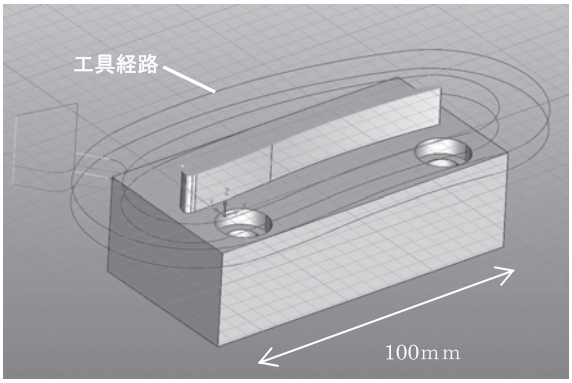


図２　検証用工作物と工具②による輪郭荒加工経路

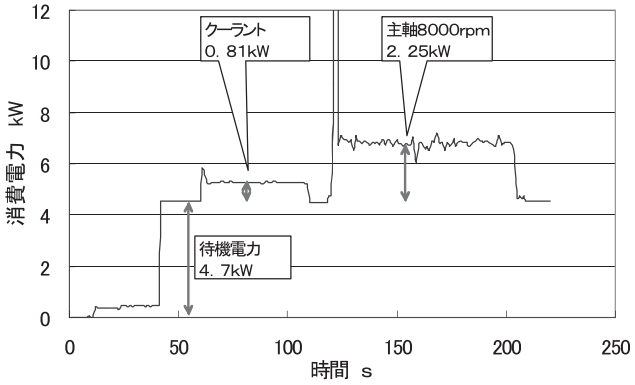


図３　消費電力の時間変化の例

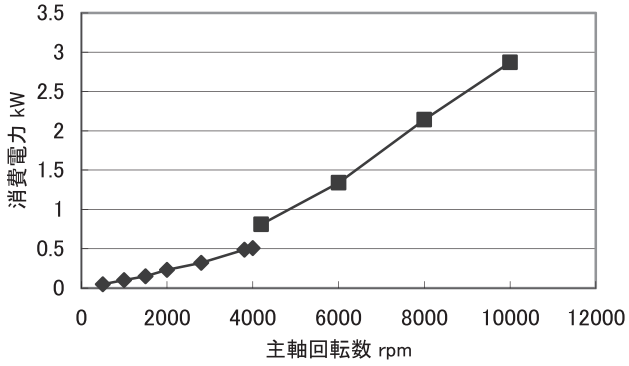


図４　主軸回転数と消費電力の関係

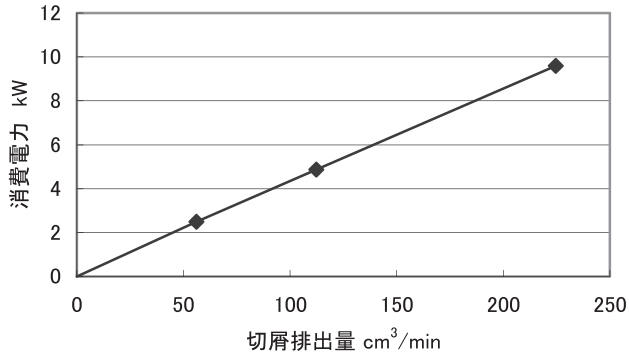


図５　切屑排出量と消費電力の関係
（工具①正面フライスφ50）

費電力を測定した結果を図５に示す。切屑排出量を一定の状態（軸方向切込量と切削幅を一定）にして切削を行い，電力を測定した。切削時の電力からエアカット（主軸空転のまま送り軸を移動する）時の電力を差し引いて求めた。図より，消費電力（P_{cut}）は切屑排出量（Q）に比例（定数T_n）して増加することがわかる。また，他の工具でも同様に比例の関係となることが確認できた。したがって，次式により予測することとした。

$$P_{cut} = T_n \times Q \quad （工具①の時，T_①=0.053kW）\cdots(3)$$

この実験では，切屑排出量３条件について測定したが，予測のためのデータベースを作成する際は，１条件の切削試験のみでも，式(3)から，このグラフを求めることができる。したがって、通常の加工作業の中で，切込量・送り速度から切屑排出量を算出し，その時の消費電力を測定しておくことにより，データベースが構築されていくものと考えられる。

３．２　消費電力シミュレータの開発と見える化

図６に，開発したシミュレータで素材形状と工具経路形状から切削により除去されることとなる共通領域を３次元的に求めた例を示す。NC データの１ブロックごとにソリッドモデリングし，共通領域を求め，その体積から加工時の切屑排出量を算出し，消費電力（P_{cut}）に換算した。ただし，１ブロックに長時間を要する場合は，２秒以内となるように経路を等分割して，それぞれの消費電力を求めた。その後に，素材形状から共通領域を差し引いた形状を求め，次ブロックの素材形状とした。これを，NC データの全ブロックで繰り返すことにより，切削に起因する消費電力の時間変化を予測できるようにした。その他の要因の消費電力も次式により積算してブロックごとの消費電力（P）の予測値とした。

$$P = P_{base} + P_{rev} + P_{cut} + P_{cool} + P_{z+} \cdots\cdots(4)$$

素材や製品の形状が複雑で，軸方向や半径方向の切込量が一定でない場合も想定される。この場合でも，最長２秒間の工具移動ブロックにより削り取られる形状の体積を移動時間で割算し，平均的な切屑排出量を求めて，ブロックごとの電力に換算した。結果は，NC データの先頭から１秒ごとに消費電力を算出し,CSV 形式ファイルの予測曲線として保存できるようにした。

図７に，事前にシミュレータで予測した消費電力の時間変化を表示した例を示す。同じ画面上に，リアルタイムの消費電力の実測を重ね合わせて表示・比較することにより，予測の信頼性が直感的に判断できるようになった。また，同一形状で複数個の工作物を加工する場合は，最初の１個目を加工する時に，１秒ごとに測定した消費電力をファイル保存して，２個目以降の加工の予測曲線として，呼び出して使用できる機能を付与した。これらの消費電力の見える化は，加工条件や工具経路の変更による省電力にも役立つものと考えられる。

３．３　検証実験

図８及び図９に，消費電力の予測と実測を比較した結果

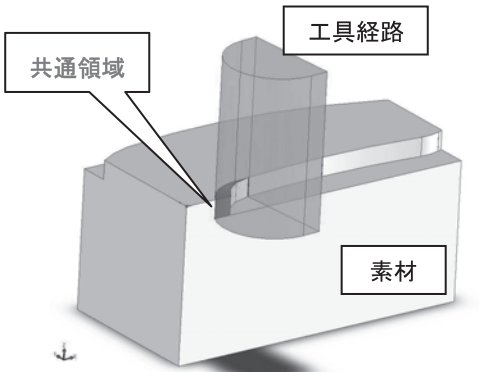


図６　素材と工具経路の共通領域から切屑排出量を算出

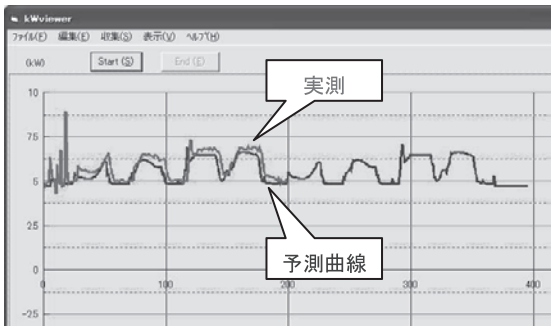


図７　消費電力の予測曲線とリアルタイム表示

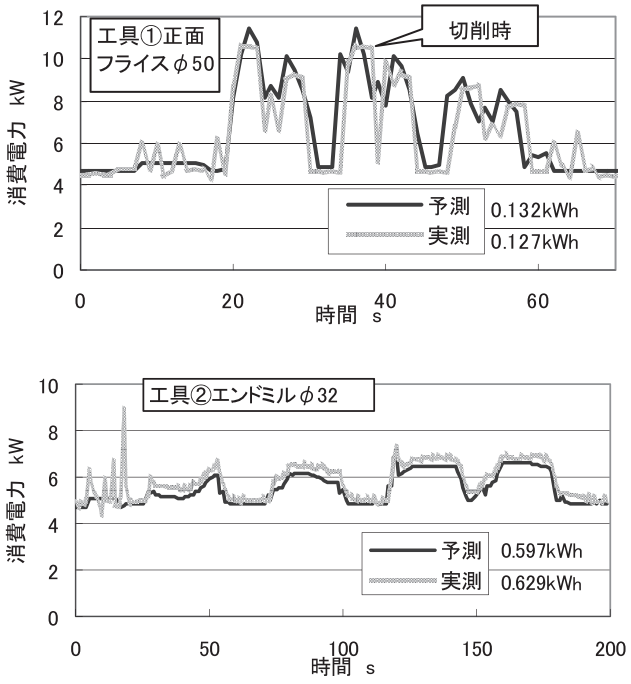


図８　消費電力予測精度の検証（工具①②）

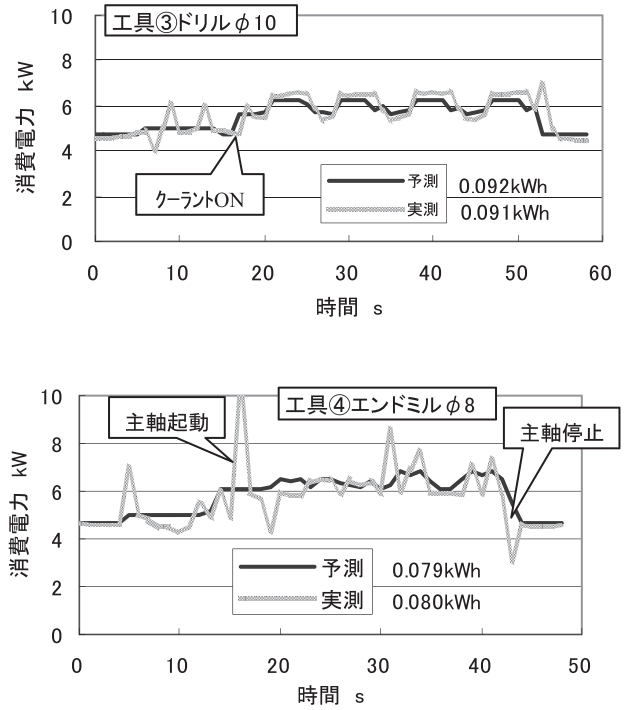


図９　消費電力予測精度の検証（工具③④）

を示す。両者は，概ね一致していることがわかる。工具①～④全ての工程初期の約 18 秒間では，工具交換を行っており，実測値の変動が大きくなっていることがわかる。これらは，ATC の割出やシャッター開閉に起因する電力である。シミュレーションでは,ATC 時の平均値として一定の値で積算したため，グラフ上では実測と予測が乖離しているが，消費電力量の差は小さいと考えられる。その後の特に高いピークは，主軸起動時の瞬間的な消費電力である。実測のサンプリングレート（１秒間隔）が遅いため，いずれも，正確なピークを測定できていない可能性が高いと考えられる。また，短時間であることから消費電力量に及ぼす影響は小さいと考え，予測値には積算していない。

工具①正面フライスφ50 では，切削時の消費電力のピークが顕著に現れた。切屑排出量が多く，切削に起因する電力の影響が大きくなるためと考えられる。工具②エンドミルφ32 では，輪郭荒加工を行っており，最も長時間を要しているため，消費電力量は最大となる。また，全体的に実測が高い値を示している。待機電力が高めに推移したことが原因と考えられ，電力量の予測（0.597kWh）と実測（0.629kWh）の差（-0.032kWh,予測誤差-5.1%）も大きくなった。工具③ドリルφ10 の工程では，クーラントを使用しているため，加工中のみでなくその前後のアプローチやリトラクト時でも，消費電力が高くなる。工具④エンドミルφ8 の工程では，主軸高回転（6000rpm）のため，主軸起動時電力のピークが顕著に現れた後，エアカットでも 6kW 程度の電力を消費し続ける。したがって，小径工具で主軸高回転の場合は，回転数に起因する消費電力の割合が大きくなると考えられる。

工具①～④の消費電力量の予測誤差は，-5.1%～3.9%となり，マシニングセンタの機種や工具・被削材の種類を限定すれば,高精度な予測が可能であることが確認できた。

本手法を，工場全体の工作機械や設備機器等の消費電力を監視するシステム等と組み合わせて使用すれば，契約電力のデマンド値を低減させるための計画的な節電対策に有効と考えられる。

４　おわりに

マシニングセンタの消費電力の変化を予測する手法を提案し，予測精度の検証を行い，以下の結論を得た。

1)　電力消費の要因分類を行い，実験的にそれぞれの電力値を求めた。それらの要因別の電力値から，NC データのブロックごとの消費電力を求めることにより，消費電力の時間変化が予測可能となった。

2)　検証実験により，消費電力の予測誤差は，-5.1%～3.9%となり，高精度な予測が可能であることが確認できた。

参考文献

1) 藤嶋誠 他:精密工学会誌,Vol.78 No.9 P752-756 (2012)
2) 齋藤義夫: 機械設計,Vol.56 No.12 P14-18 (2012)
3) 植竹伸二:JTEKT Eng J, No.1010 P9-12 (2012)
4) 小尾孝宏:機械と工具,Vol.44 No.7 P32-38 (2000)

経常研究

振動解析による切削効率向上に関する研究

阿部　雅*　　中野　佑一**　　稲澤　勝史**

Improve Cutting Efficiency by Vibration Analysis

Masashi ABE, Yuichi NAKANO and Katsufumi INAZAWA

再生びびり振動抑制のための振動解析手法の一つとして，安定ポケット理論と言われる主軸工具の固有振動数から再生びびり振動が発生しない加工条件を求める方法論がある。本研究では，金型用鋼の溝及び斜面のエンドミル加工において安定ポケット理論が適用できるか検討した。その結果，工具推奨条件から切削効率を50%向上させた加工条件においても,安定ポケット理論に基づき主軸回転数を設定することにより，再生びびり振動を発生させず表面粗さRa0.8μm以下の高品位な加工面が得られた。また，斜面切削における安定ポケットの位置は，上り下りの加工方向によって変化しないことがわかった。

Key Words ：再生びびり振動，振動解析，安定ポケット理論，切削効率

1　はじめに

金型加工では，加工箇所が深い位置にあるポケット加工や曲面加工においてロングシャンクエンドミル等の突出しの長い工具を使用する。突出しの長い工具は剛性が低いため，加工中に再生びびり振動と呼ばれる自励振動が発生しやすく，加工精度の低下や工具の早期欠損等を引き起こす場合がある。多くの場合，切削速度を下げる，送り量を減らす等，切削効率を落とすことで対応している[1)]。一方，安定ポケット理論と言われる主軸工具の固有振動数から再生びびり振動が発生しない加工条件を求める方法論があり，昨年度の報告[2)]では鋼の側面のエンドミル加工における当該理論の実用性を検討した。本研究では，複雑形状金型の高能率加工を想定し，金型用鋼の溝及び斜面のエンドミル加工において当該理論の実用性を検討した。

2　研究の方法

2．1　安定ポケット理論

主軸回転数に対して再生びびり振動が発生する切込量の境界である安定限界を示した安定限界線図(図１)において，主軸回転数を上げていくに従い再生びびり振動が発生しない安定領域と再生びびり振動が発生する不安定領域が交互に現れることが知られている[3)]。この安定限界が部分的に高くなる領域を安定ポケットと呼び，最も高回転側に現れる安定ポケットが１次の安定ポケットであり，低回転側へいくに従い高次の安定ポケットとなる。

n次安定ポケットの主軸回転数は次式(1)で求められるが，5 次以降の安定ポケットは安定領域が狭いため，効果が薄いと言われている[4)]。

（n次安定ポケットの主軸回転数 rpm）
＝（主軸工具の固有振動数 Hz）×60÷（刃数）÷n …(1)

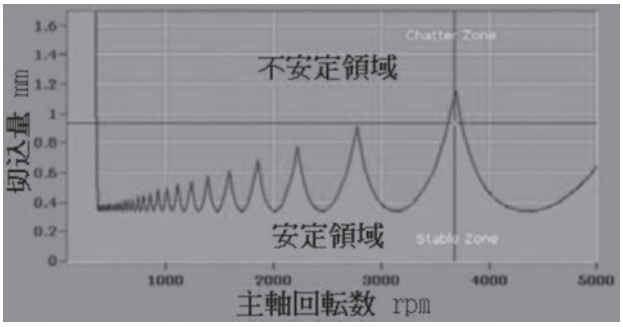


図１　安定限界線図の一例

2．2　使用した工作機

溝切削は栃木県産業技術センターのマシニングセンタ（安田工業 YBM-640V3）を用い，斜面切削は県南技術支援センターのマシニングセンタ（牧野フライス製作所 V55）を用いた。

2．3　タップテスト

工作機の主軸に工具を取り付けた状態で，工具先端に加速度ピックアップを貼付し，加速度ピックアップと反対側からインパクトハンマーで工具に衝撃力を加えた（図２）。インパクトハンマーからの力の入力と加速度ピックアップの振動変位の出力を振動解析用ソフ

＊　栃木県産業技術センター　県南技術支援センター
＊＊ 栃木県産業技術センター　機械電子技術部

トウェア（CutPRO MAL Inc.）で伝達関数へ変換し，主軸工具の固有振動数を求めた。

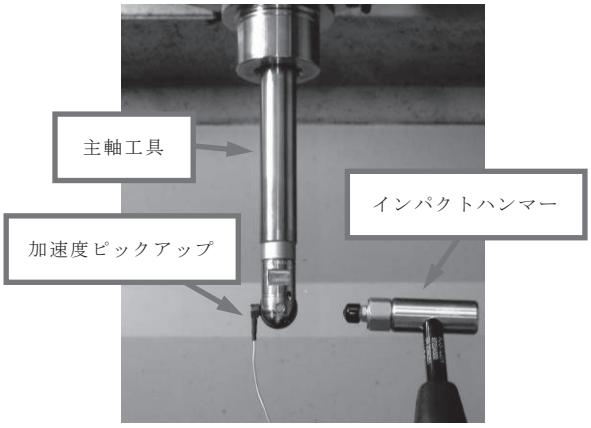


図２　タップテスト

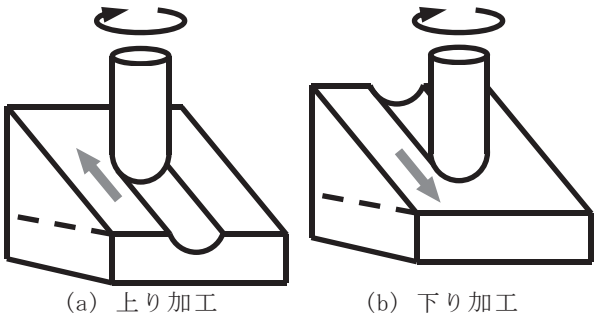
２．４　切削条件

主軸工具の固有振動数から，式(1)を用いて１次～5次の安定ポケットの主軸回転数を求め，工具の推奨切削速度近くで最も低次な安定ポケットを推定し，その安定領域と考えられる範囲で，主軸回転数と切込量を変化させ加工を行った。また，1 刃送りは推奨値の 1.5 倍とし，切削効率を 50%向上させた。その他の切削条件を併せて表１に示す。

斜面切削は走査線加工を想定し，図３のように水平面から 45° 傾斜した面を工具が上昇あるいは下降しながら溝切削する場合（以下，それぞれ上り，下り加工と呼ぶ）と，傾斜 0° の平面を溝切削する場合（以下，水平加工と呼ぶ）を取り扱った。

表１　切削条件

	溝切削	斜面切削
被削材	S55C	S55C
工具形状	ｼｮﾙﾀﾞｶｯﾀ	ﾎﾞｰﾙｴﾝﾄﾞﾐﾙ
突出し量（mm）	120	140
工具径（mm）	φ20	φ20
刃数（枚）	3	2
コーティング	(Al,Ti)N	(Al,Ti)N
推奨切削速度（m/min）	110～160	80～300
1 刃送り（mm/tooth）	0.15	0.3



(a) 上り加工　　(b) 下り加工

図３　斜面切削

２．５　加工時の振動解析と再生びびり振動の判定

主軸ヘッドに貼付した加速度ピックアップで，加工時に発生した振動の時間波形を CutPRO に取込み，時間波形を FFT 解析し振動の周波数ピークを求めた。

再生びびり振動の周波数は，刃が被削材に接触した際に発生する切削断続周波数の整数倍と一致することはない[4)]。従って，加工時に発生した振動の周波数ピークの中で，切削断続周波数の整数倍の周波数が顕著であれば安定，整数倍以外の周波数が顕著であれば不安定，整数倍と整数倍以外の周波数が同程度に混在していれば安定と不安定の境界域として判定した。

３　結果及び考察

３．１　実加工における安定ポケット

３．１．１　主軸工具の振動特性

溝切削・斜面切削それぞれについて，タップテストで求めた主軸工具の固有振動数，推定した安定ポケットの次数とその主軸回転数は，表２のとおりとなった。

表２　固有振動数と安定ポケット

	溝切削	斜面切削
固有振動数（Hz）	720	675
安定ポケットの次数	4 次	3 次
主軸回転数（rpm）	3600	6750

３．１．２　溝切削

溝切削を行った結果を図４に示す。主軸回転数 3600rpm 付近が安定ポケットと考えられ，固有振動数から求めた安定ポケットの位置とほぼ一致した。

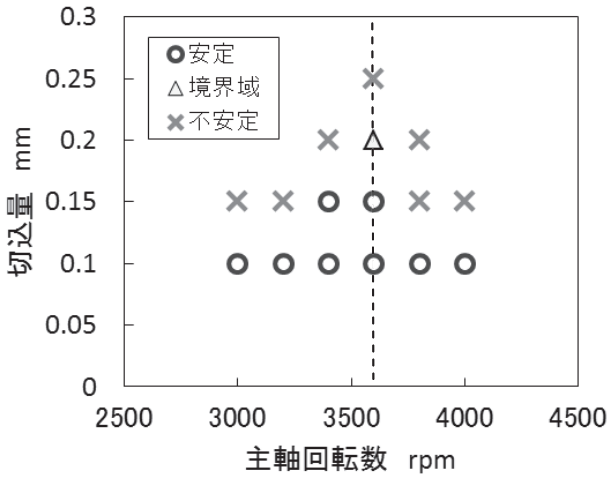


図４　溝切削の実験結果

３．１．３　斜面切削

上り加工の結果を図５に，下り加工の結果を図６に，水平加工の結果を図７に示す。上り・下り・水平いずれの場合も主軸回転数 6600rpm 付近が安定ポケットと考えられ，固有振動数から求めた安定ポケットの位置とほぼ一致した。安定ポケットの位置は上り・下り等の加工方向に依存しないと考えられる。

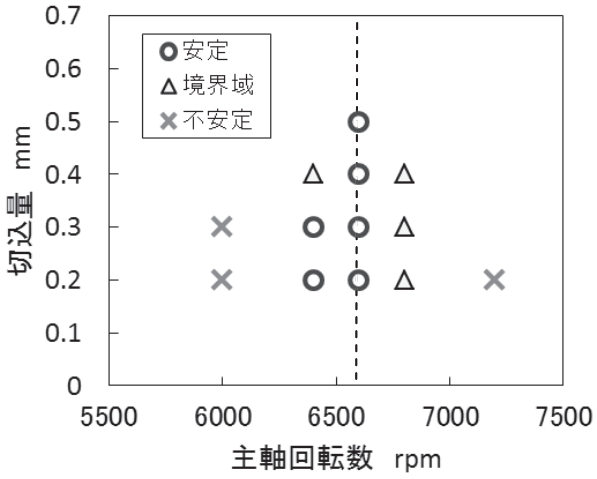


図５　上り加工

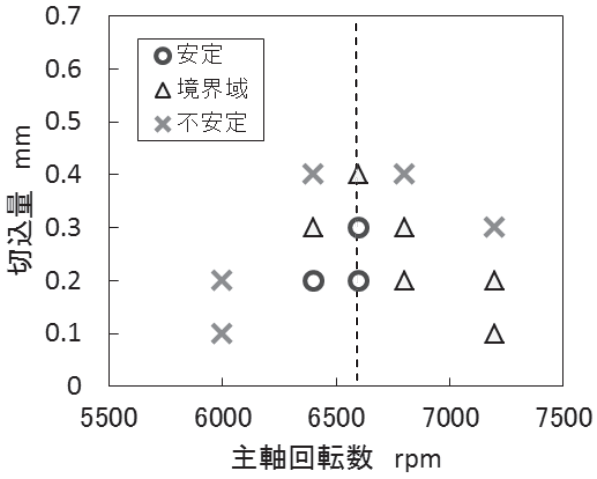


図６　下り加工

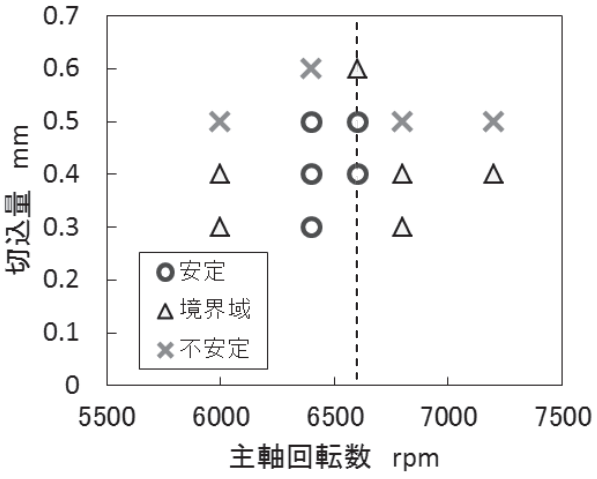


図７　水平加工

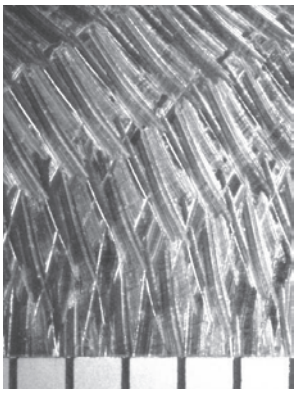
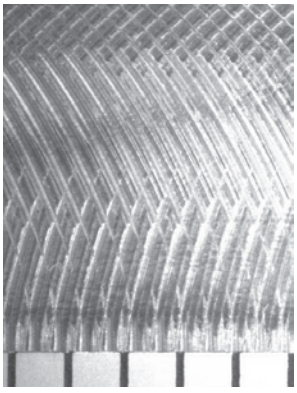
また，下り加工は上り加工・水平加工と比較すると安定領域が狭いことがわかる。よって，自由曲面の走査線加工など，ツールパス中で上り・下り・水平加工が混在している場合は，下り加工で安定ポケットを推定し加工条件を求めれば，その加工条件で全行程を安定して加工できると考えられる。

３．２　再生びびり振動の有無と表面粗さ

３．２．１　溝切削の加工面品位

表３に溝切削の加工面写真を示す。いずれも写真に向かって右から左へ切削した。(a)は主軸回転数 3200rpm，切込量 0.15mm で溝切削を行い，再生びびり振動が生じた。(b)は(a)と切込量は同じで，主軸回転数を 3600rpm に上昇させたが再生びびり振動が生じることなく加工が行えた。表面粗さを測定したところ，(a)は Ra0.9μm，(b)は Ra0.4μm となり，安定ポケットを活用することで，推奨条件から切削効率を 50%向上させても，フライス削りで精密な加工面と言われる[5]表面粗さ Ra0.8μm 以下の加工面を得ることができた。

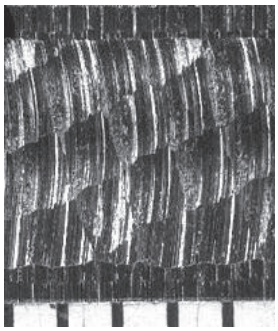
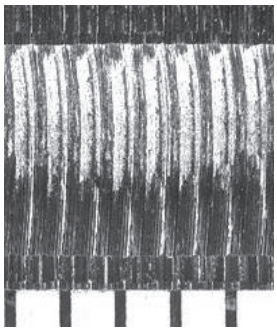
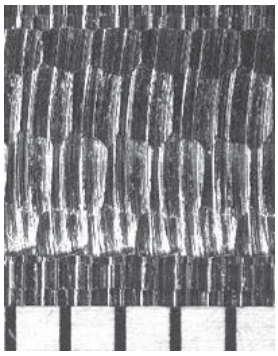
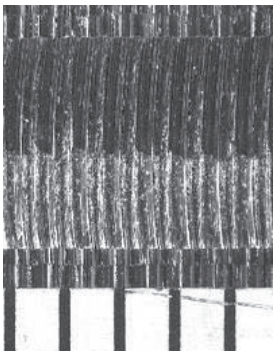
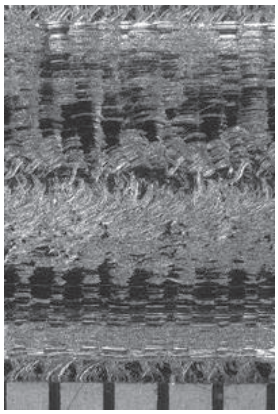
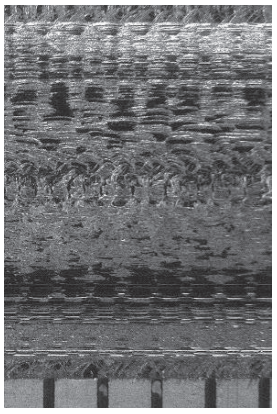
表３　溝切削の加工面

主軸回転数 3200rpm	主軸回転数 3600rpm
	
(a) Ra0.9μm	(b) Ra0.4μm

３．２．２　斜面切削の加工面品位

表４に斜面切削の加工面写真を示す。いずれも写真に向かって左から右へ切削し，(a)(b)は切込量 0.2mm の上り加工，(c)(d)は切込量 0.2mm の下り加工，(e)(f)は切込量 0.5mm の水平加工の加工面である。(a)(c)(e)は主軸回転数 6000rpm で再生びびり振動が生じ，(b)(d)(f)は主軸回転速度を 6600rpm に上昇させたが再生びびり振動が生じることなく加工が行えた。表面粗さを比較したところ，主軸回転数 6000rpm(a)(c)(e)よりも主軸回転数 6600rpm(b)(d)(f)が高品位となり，斜面切削においても安定ポケットを活用することで，推奨条件から切削効率を 50%向上させても Ra0.8μm 以下の加工面を得ることができた。

表４　斜面切削の加工面

	主軸回転数 6000rpm	主軸回転数 6600rpm
上り加工		
	(a) Ra1.4μm	(b) Ra0.8μm
下り加工		
	(c) Ra1.5μm	(d) Ra0.7μm
水平加工		
	(e) Ra0.9μm	(f) Ra0.8μm

4　おわりに

金型用鋼の溝及び斜面のエンドミル加工において，安定ポケット理論の実用性を検討した結果，以下の結論を得た。

(1) 斜面切削での安定ポケットの位置は，上り下りの加工方向によって変化せず，主軸工具の固有振動数から求められる。

(2) 溝切削・斜面切削いずれの場合も，工具推奨条件から切削効率を 50%向上させた条件においても，再生びびり振動を発生させること無く，表面粗さ Ra0.8μm 以下の高品位な加工面が得られ，安定ポケット理論の実用性が確認できた。

謝　辞

本研究を実施するにあたって，星技術研究所所長星鐵太郎様には多大なる支援を受けたので，ここに感謝の意を表する。

参考文献

1) 倉田祐輔：“切削加工における自励びびり振動の解析とその応用”.

2) 稲澤勝史，田村昌一：“鋼のエンドミル加工における振動解析の適用”栃木県産業技術センター研究報告，No.10(2013)，pp.91-93.

3) 星鐵太郎：“切削加工における再生びびり抑制の新技術　安定ポケット理論の実用”.

4) 星鐵太郎：“ここまでできる金型加工の能率向上　安定ポケットの理解と実用”.

5)株式会社ミスミ：各種加工法による粗さの範囲，http://jp.misumi-ec.com/maker/misumi/press/tech/22.html

KEIRIN　本研究は，競輪補助事業により整備した機器を活用して実施しました。

経常研究

結城紬のフォーマル化（第１報）

嶋田　和正*　　金子　優*　　太田　仁美*

Study on the Development of Yukitsumugi which is Worn in Place of Formal Dress (1st Report)

Kazumasa SHIMADA, Masaru KANEKO and Hitomi OTA

結城紬は高級着尺ではあるが街着という認識が一般的で，フォーマルの場で着用されることが少なく，厳しい経済状況の中で販売機会が減少している。

これまで着用されることが少なかったフォーマルの場等においても着用できるような結城紬の着物製品を開発することで，結城紬産地業界の活性化を図ることを目的として行った。

本年度は，略礼装の場でも着用できる結城紬を開発するため，地機織に縫取織りを取り入れた紬着尺を製織し，付下げ着物を製作した。

Key Words : 結城紬,地機織り，手紬糸，縫取織り，付下げ着物

１　はじめに

結城紬はユネスコの無形文化遺産の代表一覧表に記載されるなど，現在世間の耳目を集めているが，着物離れや厳しい経済状況の中で，着物素材としての需要が減少している。[1)]

結城紬は高価な着物ではあるが，街着でありフォーマル着として用いられていないため，着ていく場所が限られるなど着用機会が少なく，厳しい経済状況の中で購入をためらう原因となっている。

本研究では，結城紬の需要を増すためにフォーマルな場またはそれに準じるような場で着用可能な結城紬を開発し，産地業界の活性化を図ることを目的として行った。

本年度は，フォーマル化の前段として略礼装の場でも着用できる結城紬を開発するため，産地で使われている地機織に縫取織りを取り入れた結城紬着尺を製織し，付下げ着物を製作した。

２　研究の方法

２．１　縫取織りを用いた付下げ用着尺の製織

付下げ着物は模様がすべて上向きになるように付けられた着物で，結婚披露宴（叔母や従兄弟，知人等）やパーティー，観劇，同窓会といった準フォーマルな場での着用ができる。

一般的に紬織物は先染め織物のため街着であり，礼装用の着物ではないとされている。

また，結城紬の特徴の一つである絣柄は，一定の柄の繰り返しが着尺全面にあるため，特定の場所に柄の求められる付下げ用の着物素材には向いていない。

そこで，地機織りでも任意の場所に柄を織り出せる縫取織りを用いて付下げ用の着尺を製織した。

縫取織りは図1のように製織時に模様を出したい部分に別の色糸（縫取糸）をよこ糸に合わせて織り込むことで，着尺に模様を描くことができる。

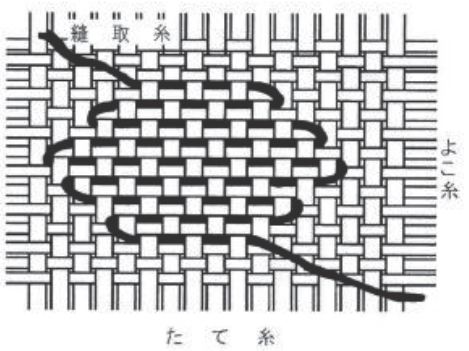


図1　縫取織り

縫取織りそのものはすでに確立された製織技術であるが，柄に絣織りを用いる結城紬の産地では用いられていない。この製織法を用いることで直接製織工程で着尺の任意の場所に文様を織り込むことができる。

また，付下げは，反物の状態ですでに模様がすべて上を向くように織り上げる必要があり，製織段階から

＊　栃木県産業技術センター　紬織物技術支援センター

着物仕立て後の柄の配置を決めておく必要がある。

付下げ用の製織に使用した糸及び製織条件は次のとおりである。

使用糸

地糸	たて糸	手紬糸174d,
	よこ糸	手紬糸112d,
縫取糸	ｸﾞﾘｰﾝ系	手紬糸
	金ラメ糸	金糸(ﾎﾟﾘｴｽﾃﾙ35%／ﾅｲﾛﾝ65%)
筬	平17算	通幅10.8尺(40.9cm)
羽数	680羽	1羽引込　2本（モロ1本）

２．２　付下げ着物の製作及びその評価

製織した結城紬着尺を用いて付下げ着物を製作し，その着物が略礼装の場での着用に向いているかについて評価を行った。

製作した付下げ着物の評価に関しては，着物について知識があり，着物購入などの動機を持つ着物愛好家が望ましいため，小山市内の清水学園福田和裁着付け教室の先生及び生徒の１０名にアンケートを実施することで評価を行った。

３　結果及び考察

３．１　製織した紬織物

付下げ着尺用に製織した結城紬着尺の概要は次のとおりである。

長さ	34尺※)	12.9m
幅	1尺	38cm
重さ		619g
打込	144本／寸※)	（※　尺･寸は鯨尺）

地機で縫取織りを行う場合,図2のように図案をたて糸の下に当てながら,小さな杼を使い柄を織り出した。



図2　縫取織りによる柄出し

縫取織りは，細工絣のように細かな絣柄を表現することは難しいため，表現できる柄の大きさについて検討を行った。表現できる柄の大きさの判断材料として今回はワープロソフトWord（A4出力時）のひらがな文字用いた。結城紬の地機で縫取織りを使い，サイズを変えたひらがなを着尺の中に織り出すことで，文字として認識できるかで判断を行った。

まず，360ポイントの大きさの文字から始め，その後徐々に小さなポイントの文字を織り出した。

その結果,図3に示すように48ポイントのひらがな文字までは表現でき，この大きさの図形を組み合わせることで，縫取織りである程度複雑な柄でも地機により織り出すことができることが分かった。



図3　縫取織りのワープロ文字の大きさ

今回付下げ着物用に製織した着尺の柄の一部を図4に示す。



図4　縫取織りで柄を出した結城紬

現在結城紬で表現されている柄は絣柄のみであるため，地色によって目色（絣の色）の色や色数がある程度限定されている。

縫取織りでは色目や色数にかかわらず必要な色糸を織り込むことができ，絣柄とは違ったカラフルな模様の創出が可能となった。

また，縫取り技法を結城紬の地機織に取り入れたことで，付下げのように柄の配置が決まっている着物についても，適切な場所に柄を織り出すことができた。

３．２　付下げ着物の製作及び評価

製織した結城紬着尺を用いて製作した付下げ着物を図5に示す。



図5　製作した付下げ着物

製作した付下げ着物の結城紬について，準フォーマルの着物として評価するために行ったアンケート調査結果を表1に示す。

表1　アンケート結果

結城紬に柄等を工夫して付下げ着物にすると準フォーマルの場で着てもよい

そう思う	6
どちらかというとそう思う	2
思わない	2
	10

この着物は付下げ着物と言える

そう思う	8
どちらかというとそう思う	1
思わない	1
計	10

この着物なら準フォーマルの場で着られる

そう思う	6
どちらかというとそう思う	1
思わない	2
無回答	1
計	10

アンケート調査した人数は10名で，その内訳は60歳代以上の方が7名，50歳代が3名である。結城紬の産地の着物愛好家ということもあり8名の方が結城紬を保有している。

結城紬の着用シーンとして，全員が結城紬は先染め織物の着物で一般的には街着として着られていることを認識していた。

アンケート調査の結果では，結城紬でも柄等を工夫して付下げ着物にすると準フォーマルの場で着てもよいという設問では，そう思うとどちらかというとそう思うを併せてると8名が準フォーマルの場での着用を認めてている。これは，調査の対象者が結城紬産地の着物愛好家ということもあり，できれば結城紬を晴れの場においても着用したいという思いがあると言える。

製作した着物について，付下げ着物と言えるかという設問では，そう思うとどちらかというとそう思うを併せて9名が付下げ着物であると認めている。

この着物なら準フォーマルの場で着られるという設問について，そう思うとどちらかというとそう思うを併せてると7名となった。着用について肯定的な人数が減った理由として，製作した着物の地色がピンクで華やかすぎて合わないというものであった。

４　おわりに

本場結城紬の産地で行われている地機織りの特徴を生かしながら，縫取織りによる付下げ着物を製作したことにより結城紬の着用の場が広がった。

また，絣織りの代わりに縫取織りを用いることで直接製織工程おいて柄を着尺の随意の場所に表現でき，今までにない結城紬の生産が可能となった。

謝　辞

本研究を行うにあたって，製作した付下げ着物の評価に協力していただいた清水学園・福田和裁着付け教室の福田悟子先生及び生徒の皆様に感謝の意を表します。

参考文献

1)嶋田ら：平成24年度栃木県産業技術センター研究報告，10,124（2013）

経常研究

釉設計支援システムの開発（第２報）

興野　雄亮*　　佐伯　和彦*

Development of Computer Aided Glaze Design System (2nd Report)

Yusuke KYOUNO and Kazuhiko SAEKI

CADのようにコンピュータの支援を得ながら釉（特に陶芸的な性格の強いもの）を設計するためのプログラム「釉設計支援システム」を開発した。昨年度は釉設計概念を整理，数理モデルの構築，コード化することにより開発途上版を作成した。本年度は開発途上版を用いたシステムの効果検証，数理モデルやコーディング，ユーザーインターフェイスのブラッシュアップを行った。さらに，付属するデータベースも拡充した。

Key Words :陶芸，伝統工芸，釉薬，調合，設計支援

１　はじめに

近年の消費者ニーズの多様化など，オリジナル性の高い製品を求める傾向が強い[1)]。それに応えるため初心者から熟練者まで，手軽に本格的な釉の設計ができる「釉設計支援システム」を開発した。

前年度は釉設計概念を整理，数理モデルの構築，コード化することにより開発途上版を作成した。

本年度は開発途上版を用いて支援システムの効果検証，検証実施等のフィードバックによるブラッシュアップを行った。あわせて，付属データベースの拡充を行った。

２　研究の方法

２．１　研究に用いた開発途上版の詳細

本研究を行うにあたり，前年度の研究成果[1)]である開発途上版を用いた。釉設計支援システム開発途上版の概要を図１に示す。

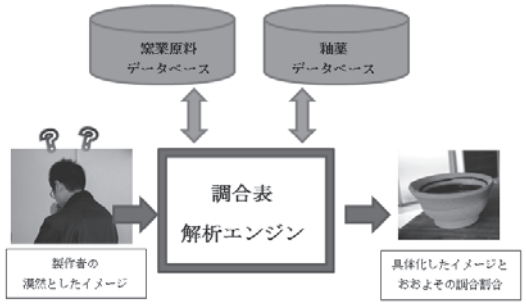


図１　釉設計支援システム開発概念図

釉設計支援システムは２種類のデータベース「窯業原料データベース」(図２)「釉薬データベース」(図３）と解析処理機構「調合表解析エンジン」（図４）から構成される。システムを利用することで，釉開発者は



図２　窯業原料データベース



図３　釉データベース

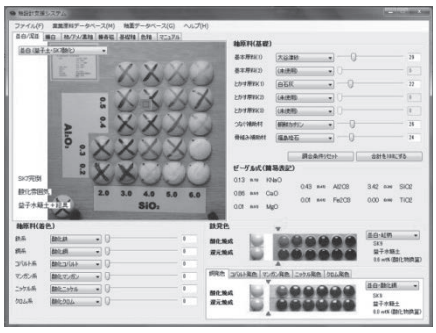


図４　調合表解析エンジン（システムメイン画面）

＊ 栃木県産業技術センター　窯業技術支援センター

漠然としたイメージを具体化し，同時におおよその調合割合を即座に得ることができる。

これまでの釉設計は一般に

１．文献などからゼーゲル表，または釉見本を参照し作りたい釉のゼーゲル式を決定する。

２．化学分析値を文献などから探し，調合計算によりおおよその調合割合を算出する。

という２段階を独立して行ってきたため，手順間でのすり合わせが困難であった。これらの２工程を統合することで，ユーザーがゼーゲル式の理解・算出・読解のスキルを修得する必要をなくし，釉設計の手順を高速化し，同時に効率化・高度化をはかることを主な開発意図としている。

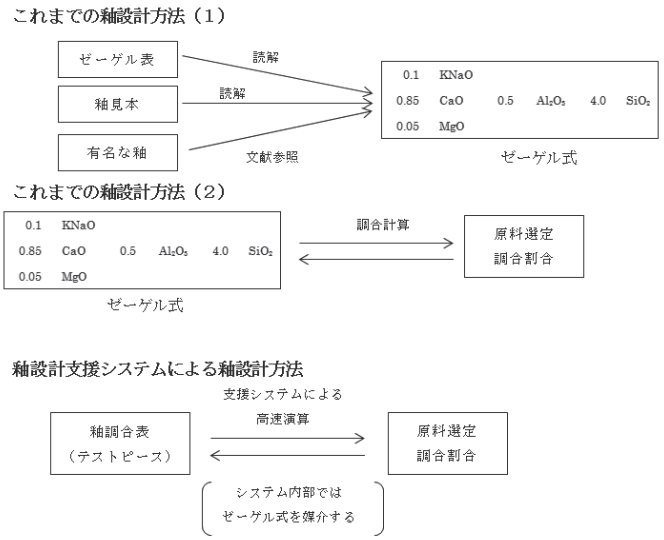


図５　釉設計支援システム開発意図

２．２　研究担当者による効果検証の方法

研究担当者がシステムを試用し，実際に釉開発を行うことでその効果を評価・検証した。対象とした釉は長石と石灰を用いる透明光沢釉，マット釉，乳濁釉の３種類とした。検証内容を表６に示す。

２．３　研究協力者による効果検証方法

研究協力者（窯業技術支援センター研究生）によるシステム試用，作陶イメージに基づく釉開発の実施によりその効果を検証した。検証手順を表７に，開発コンセプトを表８に示す。

表７　研究協力者による検証手順

手順	検証内容
1	システムの画像を見ながら釉のイメージを固める
2	少量(10g)調合によるテスト焼成
3	中量(100g)調合によるテスト焼成
4	調整
5	試作品製作

表８　研究協力者の釉開発コンセプト

釉開発のコンセプト
●銅釉である ●暗く深い緑色である ●長石釉である

表６　研究担当者による効果検証の内容

釉	支援システムによる解析結果（画像データ）	支援システムが返した調合割合とゼーゲル式
透明光沢釉		福島長石 30　朝鮮カオリン 25 白石灰 20　福島珪石 25 0.21 KNaO 0.79 CaO　0.49 Al_2O_3　3.47 SiO_2
マット釉		福島長石 20　朝鮮カオリン 45 白石灰 30　福島珪石 10 0.13 KNaO 0.87 CaO　0.47 Al_2O_3　2.00 SiO_2
乳濁釉		福島長石 20　朝鮮カオリン 10 白石灰 30　福島珪石 40 0.11 KNaO 0.89 CaO　0.21 Al_2O_3　2.90 SiO_2

２．４　ブラッシュアップの方法

２．２項および２．３項の検証で得た知見を基に問題点を洗い出した。あわせて，研究協力者（公的試験研究機関の研究者など）にシステムの試用とアンケートへの回答を求めることでも問題点を洗い出した。洗い出された問題点を表９に示す。

これらの問題点を解決するためにシステムのブラッシュアップを行った。

表９　洗い出された問題点

数理モデルに関すること	
	リンやチタンを添加する調合ができない
	不純物として鉄を多く含む原料を用いた調合表を登録できない
	調合表以外のテストピースが登録できない
コーディングに関すること	
	プログラムソースのメンテナンスが難しい
	調合表の解析精度が低い
画面構成に関すること	
	テストピースの画像拡大機能が欲しい
	画面にコントロールが多くてわかりにくい
	ゼーゲル式は詳細表記が望ましい
	基礎釉設計と色釉設計に関する内容が区別されていない
	目標とする釉とユーザー指定の調合結果を比較したとき、元素の過不足に関する情報が示されない
	鉄分混入による着色情報が示されないため赤土など鉄分を多く含む釉原料を用いるときに不便がある

３　結果および考察

３．１　研究担当者による効果検証結果および考察

研究担当者が透明光沢釉，マット釉，乳濁釉をそれぞれ実際に調合した。検証結果を表１０に示す。

釉設計支援システムによる，ゼーゲル式を用いた調合計算と少～中量調合による基礎試験の実施に相当する支援効果が認められた。

３．２　研究協力者による効果検証結果および考察

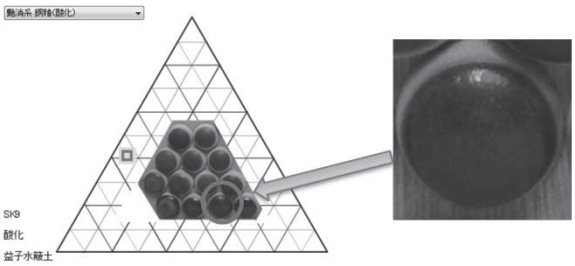
窯業技術支援センター研究生の協力により，表７に示される内容で意匠に基づく釉開発を行った。

検証手順２で研究協力者が選んだ釉データの詳細を図１１に示す。画像を参照することにより，イメージを決める作業をスムーズに進めることができたと思われる。

表１０　研究担当者による効果検証結果

釉	テスト焼成結果	検証結果
透明光沢釉		電気炉による SK9 焼成。自動乳鉢による 100g 調合テストまで実施した。絵具ににじみが見られるが，調整により良好な結果を得られると思われる。
マット釉		電気炉による SK8 焼成。自動乳鉢による 100g 調合テストまで実施した。調合割合と焼成温度を調整することで良好な結果を得た。
乳濁釉		電気炉による SK9 焼成。ポットミルによる 5kg 調合テストまで実施した。厚めに施釉することで良好な結果を得た。

研究協力者が選んだ釉データ



支援システムが返した調合割合とゼーゲル式

調合割合：　朝鮮カオリン 20
　　合成土灰　　30
　　釜戸長石　　50
　　酸化銅　　3.5

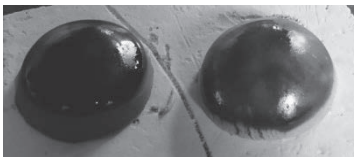
ゼーゲル式：

0.16 KNaO
0.80 CaO　　0.34 Al2O3　　2.19 SiO2
0.04 MgO

焼成条件：　ＳＫ９酸化焼成
素地：　　益子水簸土

図１１　データベースの釉データの詳細

検証手順２でのテスト焼成結果を図１２に示す。ほぼイメージ通りの釉を調合することができた。



1280℃30 分焼成（酸化雰囲気）
写真左）益子赤土素地ピース
写真右）益子水簸土素地ピース

図１２　テスト焼成結果

検証手順３でのテスト焼成結果を図１３に示す。ほぼイメージ通りの釉を調合することができた。



図１３　開発中の釉単味の焼成結果

なお，益子焼の伝統的な釉掛け技法のひとつである重ね掛けのテストをあわせて行った。重ね掛けに使用した釉は表６に示す乳濁釉である。

テスト焼成結果を図１４に示す。研究協力者がこの結果を「おもしろい」と判断したため，作りたい釉の発色コンセプトを明るい緑色の釉と変更した。



図１４　開発中の釉と乳濁釉の重ね掛け焼成

検証手順５では，開発中の釉と表６に示す乳濁釉をいくつかの割合で混合することで調整した。混合は益子焼の伝統的な釉調合方法「ひしゃく合わせ」によった。結果を図１５に示す。



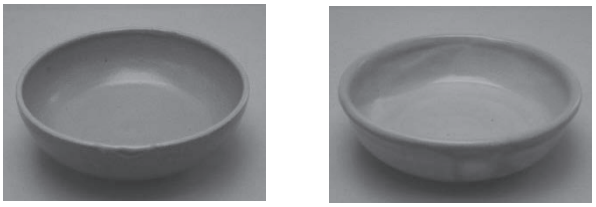
４：６　　４：９　　４：２０

（開発中の釉と乳濁釉の比）

図１５　「ひしゃく合わせ」による発色調整結果

開発中の釉：乳濁釉＝４：２０で合わせた釉が最もイメージに近かった。

この混合釉を用い，白泥化粧を施した素地に施釉することで発色を調整した結果，図１６に示すほぼイメージどおりの発色が得られた。



白泥化粧なし　　白泥化粧あり

図１６　素地の白泥化粧による発色調整結果

「思いがけず良いものができる」ことは陶芸の魅力のひとつである。研究協力者による検証を通じ，釉設計支援システムを用いた場合でもそれに準じる現象が起こりうることが示され，またシステムの活用方法の一例が示された。

３．３　ブラッシュアップ結果

まず，釉設計支援システム開発途上版を開発するために構築した数理モデル等について述べる。その後ブラッシュアップ内容を述べたい。

３．３．１．開発途上版の数理モデル

３．３．１．１　基礎とした既存の釉設計概念

釉開発（特に作陶活動の一環として行うもの）は，おおよそ図１７のような流れになる。釉の焼きあがりには焼きかたや釉の掛けかた（二重掛けなど）などの様々な因子が大きく影響するため，最終的に望む釉を得るためには最終段階での各条件のすり合わせ作業「調整」が重要になる。

調整より手前の段階（以下，設計段階と記す）には様々な手法概念が知られているが,そのうち(1)基礎釉と色釉の概念(2)ゼーゲル式の概念(3)調合表の概念の3概念を基礎として数理モデルを組み立てた。

基礎釉と色釉の概念とは，本研究ではまず「基礎釉（無色透明の釉とすることが多い)」を開発し,それを発色材（鉄・銅・コバルトなど）で発色させて「色釉」とする二段階の釉設計手法を指す。基礎釉設計には後述のゼーゲル式の概念を用いることが一般的である。

ゼーゲル式の概念とは,本研究では一つの塩基組成に対して一つのAl_2O_3-SiO_2性状図が対応すると仮定し，代表的な多数の縁基成組についての

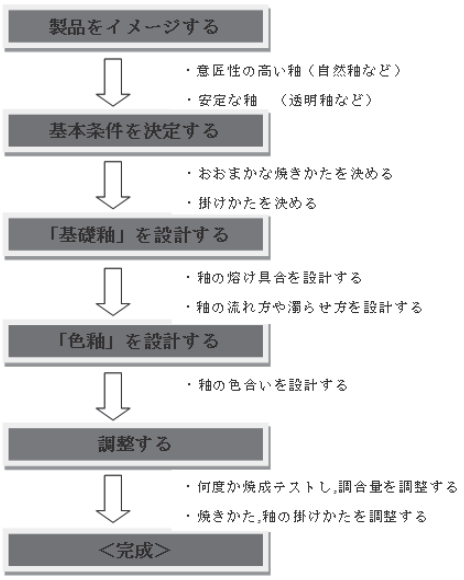


図１７　釉開発のおおよその流れ

Al_2O_3-SiO_2性状図を作ることによって，ゼーゲル式から釉を理解するための手引きを得て行う釉設計手法[2)]を指す。この概念を用いることで釉の焼き上がりをかなり正確に予想することができるが，(1)釉の発色を予想できない(2)作陶活動に限れば,釉調合以外には使用しない化学の専門知識が必要となる(3)大量の計算作業が必要となる(4)窯業原料の化学組成分析,又は類似の窯業原料の化学組成分析結果が必要となる等の課題がある。なお課題(3)は近年Microsoft Excel等を利用した様々な調合計算プログラムが開発・市販され，課題(4)もデータベース化が進められており[1)]，解決方法が提示されている。

調合表の概念とは，本研究では釉調合表を活用して行う釉設計手法を指す。釉調合表とは,一定の法則に従って調合割合を変化させた複数（５～６６）種の釉をテストピースに掛け焼成し,ベニヤ板などに貼り付け一覧表としてまとめたものである。釉調合表はその調合法則から(1)２成分調合表(2)３成分調合表（三角座標調合表）(3)ゼーゲル調合表(4)発色調合表（外率添加調合表）等に大別できる[1)]。この概念を用いることで釉の焼き上がりをかなり正確に予想することができるが，(1)調合表の読解に一定の経験を必要とする(2)窯業原料を調合表と異なるものに変更する場合,換算に手間が必要となる(3)データベースの蓄積と検索の手間が必要となる等の課題がある。なお課題(3)はこれまでにデータベース化の研究が盛んに行われており[1)],解決方法が提示されている。

３．３．１．２　数理モデル詳細

前節で取り上げた３概念を基礎に，新規に釉の焼き上がりを決定する数理モデルを組み立てた。因子は最終的に釉調合実験を行ううえで、独立したコントロールが可能なレベルまで分解し連続する値をとるものと不連続の値をとると近似するものに分類した。

経験則にならい，釉調を示す関数Glazeを以下の式で定義する。

$$\mathrm{Glaze} = f(\mathrm{glaze}, \mathrm{glazing}, \mathrm{n1}) \quad \cdots (18)$$

ただし
glaze：着目する釉そのものに起因する因子
glazing：釉の掛け方や意匠等,着目する釉以外に起因する因子
n1：外乱因子

経験則にならい，変数glazingを以下の式で分解できるものと定義する。

$$\mathrm{glazing} = f(\mathrm{thickness}, \mathrm{surface}, \mathrm{design}, \mathrm{base}, \mathrm{n2}) \quad \cdots (19)$$

ただし
thickness:釉掛けの厚みに起因する因子
surface：下地（化粧泥や重ね掛けにおける下地釉）及び下地処理に起因する因子
design:意匠（線彫りや絵付け,複雑形状等）に起因する因子
base：素地による影響（貫入や溶け込み等）を司る因子
n2：外乱因子

基礎釉と色釉の概念にならい,変数glazeを以下の式で分解できるものと定義する。変数melt は「基礎釉」に相当する。

$$\mathrm{glaze} = f(\mathrm{melt}, \mathrm{color}, \mathrm{n3}) \quad \cdots (20)$$

ただし
melt：釉の熔け具合を司る因子
color：釉の発色を司る因子
n3：外乱因子

ゼーゲル式の概念にならい，変数meltを以下の式で表せるものと定義する。

$$\mathrm{melt} = f(\mathrm{composition}, \mathrm{material}, \mathrm{equation}, \mathrm{firing}, \mathrm{n4}) \quad \cdots (21)$$

ただし
composition：釉の化学組成
material：釉原料の粒度分布や結晶度による影響を司る因子
equation:採掘場所･時期の違い等で発生する釉原料の品質ばらつきによる影響を司る因子
firing：焼成条件に起因する因子
n4：外乱因子

基礎釉と色釉の概念にならい，変数colorを以下の式で定義する。色釉を作るための発色材にはFe,Cu,Coなどがある。発色を司る因子として，発色材の種類と量，意図せず混入する鉄元素による影響，釉の化学組成，焼成条件などが考えられる。

$$\mathrm{color} = f(\mathrm{Fe, Cu, Co, \ldots, iron, composition, firing, n5}) \quad \cdots (22)$$

ただし
Fe：釉中に添加する鉄元素量（wt%又はmol%）
Cu：釉中に添加する銅元素量（wt%又はmol%）
Co：釉中に添加するコバルト元素量（wt%又はmol%）
iron：意図せず混入する鉄元素量（wt%又はmol%）
composition：釉の化学組成
firing：焼成条件に起因する因子
n5：外乱因子

焼成の記録方法にならい，変数firingは以下の式で分解できるものと定義する。焼成曲線，焼成雰囲気は時間の関数であり，縦軸を窯内温度又は炉圧，横軸を時間とした座標上の自由曲線として表すことができる。

$$\mathrm{firing} = f(\mathrm{FiringCurve(t), Atmosphere(t), n6}) \quad \cdots (23)$$

ただし
FiringCurve(t)：焼成曲線（時間tの関数）
Atmosphere(t)：焼成雰囲気（時間tの関数）
n6：外乱因子

続けて演算処理を可能とするため，「釉のおおよその性状を予想する[2)]」ことを前提とし，数理モデルの近似を行った。近似の内容は(1)テストピースの外見で釉の焼き上がりが完全に示せる(2)テストピース作成時の釉かけ厚さは常に一定とする(3)釉原料の粒度分布や結晶度による影響は無視できる(4)採掘場所・時期の違い等で発生する釉原料品質のばらつきによる影響による影響は無視できる(5)発色材として使える元素はFe,Cu,Co,Mn,Ni,Crのみである(6)変数FiringCurveと変数Atmosphereは互いに独立である(7)外乱は無視できる，とした。これらの近似内容を式２４に示す。

$$\begin{aligned}
&\mathrm{Glaze} \fallingdotseq \text{テストピースの外見}\\
&\mathrm{thickness} \fallingdotseq \mathrm{Const}\\
&\mathrm{material} \fallingdotseq 0\\
&\mathrm{equation} \fallingdotseq 0\\
&\mathrm{color} \fallingdotseq f(\mathrm{Fe, Cu, Co, Mn, Ni, Cr, iron, composition, firing})\\
&\mathrm{firing} \fallingdotseq f(\mathrm{FiringCurve, Atmosphere, n6})\\
&\mathrm{n1, n2, n3, n4.\ n5.\ n6} \fallingdotseq 0
\end{aligned} \quad \cdots (24)$$

さらに，ゼーゲル式の概念にならい変数meltを表記する場合に限り変数compositionはゼーゲル式のみに依存すると近似する。

$$\mathrm{composition} \fallingdotseq f(\mathrm{SegerFormula}) \quad \cdots (25)$$

ただし
SegerFormula：ゼーゲル式

以上の近似より式１８から式２３の内容は式２７～式２９のように記すことができる。

３．３．１．３　調合表解析方法との関連付け

調合表解析方法を定義し，式２７～式２９を解析方法にあわせて書き直すことで調合表解析方法と関連付けた。

経験則にならい，釉設計支援システムにおける３成分調合表，ゼーゲル調合表，発色調合表[1)]の解析目的と解析方法を表３０，表３１のとおり定義した。

解析方法と式２７～式２９を関連付けるとき，変数の一部はドロップダウンリストで選択するため，不連続な値をとる変数として近似する必要がある。要求される変数の形式を表３２に，近似方法を表３３に示す。

式２７～式２９を方法ごとに表記しなおすと，方法Ａ，Ｂのとき式３４が，方法Ｃ、Ｅのとき式３５が，方法Ｄのとき式３６が得られる。

$$\text{Glaze} \fallingdotseq \text{テストピースの外見} \fallingdotseq f(\text{melt, color, surface, design, base}) \quad \cdots(27)$$

$$\text{melt} \fallingdotseq f(\text{SegerFormula, FiringCurve , Atmosphere}) \quad \cdots(28)$$

$$\text{color} \fallingdotseq f(\text{Fe, Cu, Co, Mn, Ni, Cr, iron, composition, FiringCurve , Atmosphere}) \quad \cdots(29)$$

ただし
surface：下地及び下地処理に起因する因子
design:意匠に起因する因子
base：素地に起因する因子
SegerFormula：ゼーゲル式
FiringCurve：焼成曲線
Atmosphere：焼成雰囲気
Fe：釉中に添加する鉄元素量（wt%又はmol%）
Cu：釉中に添加する銅元素量（wt%又はmol%）
Co：釉中に添加するコバルト元素量（wt%又はmol%）
Mn：釉中に添加するマンガン元素量（wt%又はmol%）
Ni：釉中に添加するニッケル元素量（wt%又はmol%）
Cr：釉中に添加するクロム元素量（wt%又はmol%）
iron：意図せず混入する鉄元素量（wt%又はmol%）
composition：釉の化学組成

表３０　調合表の解析目的

調合表	解析目的	解析方法
３成分調合表	釉の熔け具合を解析する	方法Ａ，方法Ｂ，方法Ｃ
ゼーゲル調合表		
発色調合表	釉の発色と発色濃度を解析する	方法Ｄ，方法Ｅ

表３１　解析方法の概要

方法名	支援システムを利用しない場合の方法詳細	支援システムを利用する場合の方法詳細
方法Ａ	調合表上の任意の１点を指定し，その点における調合割合等を考える	調合表上のポインタをドラッグして位置情報を入力
方法Ｂ	ゼーゲル式（調合割合）を指定し，それが調合表上のどの場所に相当するか考える	トラックバーまたはテキストボックスで調合割合を入力
方法Ｃ	目的にあわせて調合表を使い分ける	ドロップダウンリストで登録されている調合表を一覧から選択
方法Ｄ	各種発色材の添加量を指定し，それが調合表上のどの場所に相当するか考える	トラックバーまたはテキストボックスで調合割合を入力
方法Ｅ	目的にあわせて調合表を使い分ける	ドロップダウンリストで登録されている調合表を一覧から選択

表３２　変数の分類

<table>
<tr><th></th><th>方法Ａ・Ｂでの
変数の扱い</th><th>方法Ｃでの
変数の扱い</th><th>方法Ｄでの
変数の扱い</th><th>方法Ｅでの
変数の扱い</th></tr>
<tr><td>surface</td><td rowspan="3">定数</td><td rowspan="3">調合表の種類に
従属する
連続しない変数</td><td rowspan="5">定数</td><td rowspan="3">調合表の種類に
従属する
連続しない変数</td></tr>
<tr><td>design</td></tr>
<tr><td>base</td></tr>
<tr><td>SegerFormula</td><td>連続する変数群</td><td>任意の定数群</td><td>任意の定数群</td></tr>
<tr><td>FiringCurve</td><td rowspan="3">定数</td><td rowspan="2">調合表の種類に
従属する
連続しない変数</td><td rowspan="2">調合表の種類に
従属する
連続しない変数</td></tr>
<tr><td>Atmosphere</td></tr>
<tr><td>Fe,Cu,Co,Mn,Ni,Cr</td><td>任意の定数群</td><td>連続する変数群</td><td>任意の定数群</td></tr>
<tr><td>iron</td><td rowspan="2">釉の熔け具合を解析するため,発色の変化は考慮しない</td><td rowspan="2">釉の熔け具合を解析するため,発色の変化は考慮しない</td><td>composition の値によって定まる定数</td><td>調合表の種類に従属する連続しない変数</td></tr>
<tr><td>composition</td><td>調合表の種類に従属する連続しない変数</td><td>調合表の種類に従属する連続しない変数</td></tr>
</table>

表３３　変数の近似方法

surface	下地処理・化粧等による影響は，化粧の有無と化粧泥の種類のみで決まる
design	意匠による影響は，絵付けの有無と絵具の種類のみで決まる
base	素地による影響は，素地の種類のみで決まる
FiringCurve	焼成曲線による影響は，焼度のみで表せ，ＳＫ表記による不連続な値をとる
Atmosphere	焼成雰囲気はＯＦ（酸化雰囲気）とＲＦ（還元雰囲気）の２値のみをとる
iron	方法Ａ～Ｃでは考慮しない 方法ＤＥでは，compositionの値によって決まる
composition	方法Ａ～Ｃでは考慮しない 方法ＤＥでは，釉の化学組成による発色への影響は，その透明光沢釉か乳濁釉かマット釉かの違いで決まる

$$\text{テストピースの外見} \fallingdotseq f(\text{SegerFormula}) \quad \cdots(34)$$

ただし
SegerFormula：ゼーゲル式

$$\text{テストピースの外見} \fallingdotseq f(g) \quad \cdots(35)$$

ただし
g：調合表の種類に依存する変数

$$\text{テストピースの外見} \fallingdotseq f(\text{Fe, Cu, Co, Mn, Ni, Cr}) \quad \cdots(36)$$

ただし
Fe：釉中に添加する鉄元素量（wt%又はmol%）
Cu：釉中に添加する銅元素量（wt%又はmol%）
Co：釉中に添加するコバルト元素量（wt%又はmol%）
Mn：釉中に添加するマンガン元素量（wt%又はmol%）
Ni：釉中に添加するニッケル元素量（wt%又はmol%）
Cr：釉中に添加するクロム元素量（wt%又はmol%）

式３４～式３６により数理モデルと調合表解析方法と関連付けた。

３．３．２　数理モデルのブラッシュアップ

開発途上版ではリンやチタン，ジルコン等の発色材が扱えず，不純物として鉄を多く含む原料を用いた調合表も扱えなかった。２２式を３４式のとおり，２５式を３５式のとおり再定義し数理モデルを拡張することによりこの問題を解決した。

$$\mathrm{color} = f(\mathrm{composition}, \mathrm{firing}, \mathrm{n5}) \quad \cdots (34)$$

$$\mathrm{composition} \fallingdotseq \begin{cases} f(\mathrm{SegerFormula}, \mathrm{Fe}, \mathrm{Cu}, \mathrm{Co}, \mathrm{Mn}, \mathrm{Ni}, \mathrm{Cr}, \mathrm{P}, \mathrm{Ti}, \mathrm{Zr}, \mathrm{Sn}, \mathrm{iron},) \\ \qquad （方法Ａ，Ｂ，Ｃのとき） \\ \{透明釉, 乳濁釉, マット釉, \ldots\} \\ \qquad （方法Ｄ，Ｅのとき） \end{cases} \quad \cdots (35)$$

なお，２７式～２９式は３６式の形で再導出され，より単純な式となった。

$$\mathrm{Glaze} \fallingdotseq f(\mathrm{composition}, \mathrm{FiringCurve}, \mathrm{Atmosphere}, \mathrm{surface}, \mathrm{design}, \mathrm{base}) \quad \cdots (36)$$

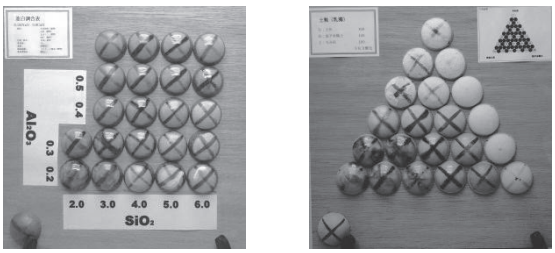
変数 surface，design，base，FiringCurve，Atmosphere は表３３に示す定義から文字列で表記できるもの全てに定義を拡張した。

調合表として作成されたテストピース以外にも、単一のテストピース等を文献データ等と複合させて解析できるよう，図３５のとおり釉薬データベースの解釈を拡張した。

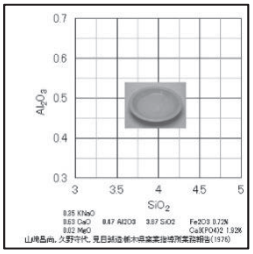
また，表３６に示した調合表の解析目的を表３６のように拡張した。これらのブラッシュアップにより，データベースに登録できるテストピースの種類を増やした。

表３６　調合表の解析目的

調合表	解析目的
３成分調合表	釉の発色濃度変化以外の全てを解析する
ゼーゲル調合表	
発色調合表	釉の発色と発色濃度を解析する



開発途上版における釉薬データベースの解釈（例）



釉薬データベースの拡大解釈（例）

図３５　釉薬データベースの解釈

３．３．３　コーディングのブラッシュアップ

開発途上版では解析方法Ａ～Ｅでそれぞれ独立したメソッドを使用しており，煩雑なコードとなっていた。これらの処理を統一しメンテナンスが簡易に行えるよう図３６のとおり改良し問題を解決した。

「調合値(20, 23)」は３５式における composition に相当する一連の情報を格納する変数で，表３７に示す構造を持つ。

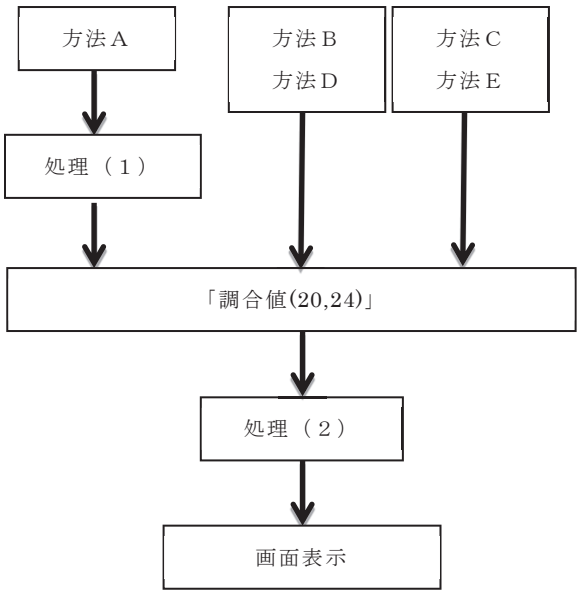


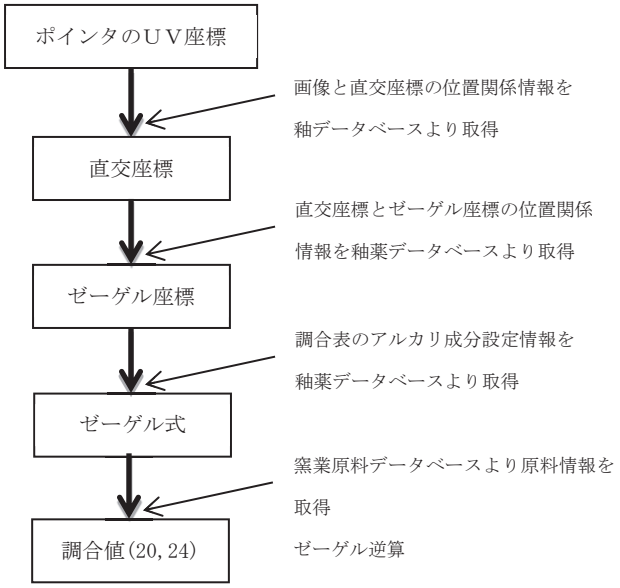
図３６　システムのフローチャート

表３７　改良された「調合値(20,24)」の構造

		0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
		空欄	空欄	SiO_2	Ti_2O	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	MnO	P_2O_5	Ig.loss	ZnO	BaO	Li_2O	SrO	PbO	Cu	Co	Ni	Cr	Zr	Sn	調合割合
0	空欄																									各釉原料の添加量を格納(/g)
1	釉原料１	原料ＩＤを格納	（各種釉原料の化学組成(/wt%)を格納）																							
2	釉原料２																									
3	釉原料３																									
4	釉原料４																									
5	釉原料５																									
6	Al系釉原料																									
7	Si系釉原料																									
8	空欄																									
9	空欄																									
10	空欄		（どの元素をどの原料から確保するか、の釉設計意図情報を格納）																							
11	Fe発色材+混入鉄分	原料ＩＤを格納	（発色剤の化学組成(/wt%)を格納）																							
12	Cu発色材																									
13	Co発色材																									
14	Mn発色材																									
15	Ni発色材																									
16	Cr発色材																									
17	P発色材																									
18	Ti発色材																									
19	Zr発色材																									
20	Sn発色材																									

なお処理（１）の処理内容を図３７に示す。

＜ゼーゲル調合表の場合＞



＜３成分調合表の場合＞

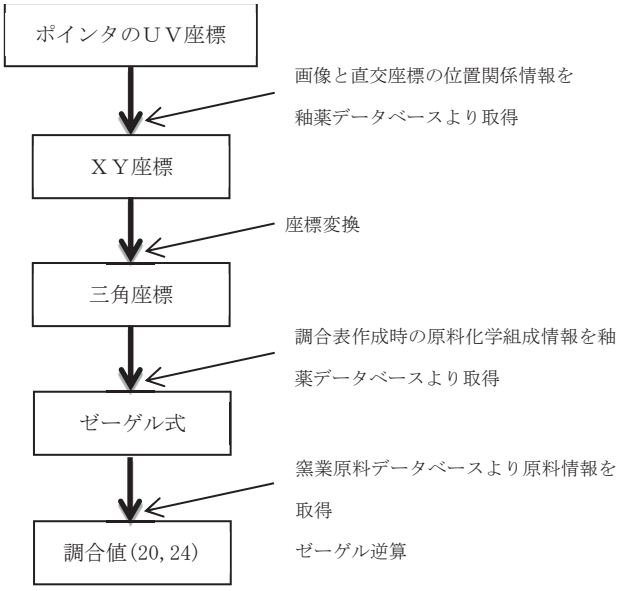


図３７　図３６中の解析処理（１）の概要

開発途上版ではゼーゲル式から調合割合を求める計算方法（以下ゼーゲル逆算としるす）を，カオリンや珪石にはアルカリ金属元素等を含まないと近似する慣例にしたがいコーディングしていた。これを蒲地の手法 3)に従いマトリクス演算による逆算に変更し，計算精度を引き上げた。なおマトリクス演算方法はガウス消去法によった。

３．３．４　ユーザーインターフェイスのブラッシュアップ

テストピースの拡大画像が見たいというニーズに応えるため、ルーペ機能をメイン画面に従属させ，拡大部分がポインタ位置に対応するように修正した。また，実用に耐えられるよう演算量の削減を図った。

ルーペウインドウは図３８に示すとおり，Windows の機能により任意の大きさに拡大することができる仕様とした。



図３８　調合表ルーペ

開発途上版では基礎釉設計内容と着色設計内容に関する内容の区別が十分に行われておらず、結果としてコントロールが多くなり分かりづらいという問題があった。図３９に示すように Windows のマルチウインドウ機能を活用し情報を用途ごとに整理，各ウインドウに分割格納することでこの問題を解決した。

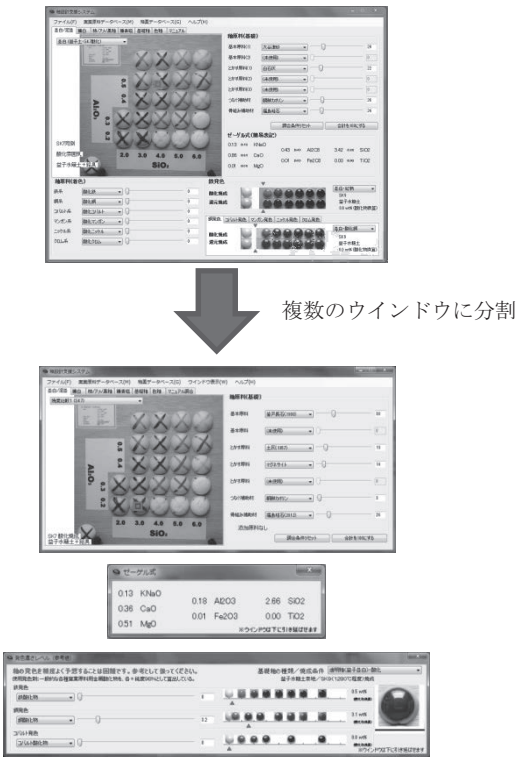


図３９　マルチウインドウ機能の活用による
情報の整理・分割

また，ユーザーが必要に応じてサブウインドウを呼び出す形式に変えることで，ユーザーの混乱を避けるため表示を見送るべきと判断した詳細なパラメータ（ゼーゲル式の K_2O,

Na_2O の値や，目標とする釉とユーザー指定の調合結果を比較したときに生ずる元素の過不足に関する情報など）も画面表示できるようにした（図４０，図４１）。



図４０　ゼーゲル式の詳細表記の例

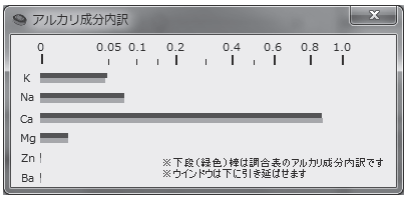


図４１　詳細なパラメータ情報表記の例
（目標とする釉とユーザー指定の調合結果を比較したときに生ずる元素の過不足に関する情報）

４　おわりに

本研究により，手軽に本格的な釉の設計ができる「釉設計支援システム」が完成し，その効果が検証されたことにより実用化の目途がついた。

今後，業界のニーズを把握しながら支援システムのバージョンアップを図っていきたい。

参考文献

1）栃木県産業技術センター研究報告，10（2013）131-132
2）加藤悦三：“釉調合の基本”窯技社（1970）
3）セラミックス，48（2013）879-884

経常研究

漬物加工用原料に求められる規格・品質に応じた野菜生産技術の確立
－ユウガオ果実の大きさおよび収穫時期が収量および品質に及ぼす影響－

佐藤　隆二*　　大島　一則*　　筒井　達也**　　渡邊　恒夫**

Study of Vegetable Cultivation Technique for Satisfying the Standard and Quality Demanded as Ingredients for Pickles Processing

Ryuji SATO, Kazunori OSHIMA, Tatsuya TSUTSUI and Tsuneo WATANABE

ユウガオ原料について，収穫時期に伴う収量調査および，玉の大きさや部位による物性や苦み成分の評価を行った。大玉や中玉では実の外側が硬く内側が軟らかい傾向が見られたが，小玉では実の内外において物性に差が見られない結果となった。また全期間を通していずれの時期や大きさにおいても苦み成分（ククルビタシンE）は検出されなかった。漬物加工品の官能試験については，「香味」および「肉質」は，収穫時期や果実の大きさによる違いが認められなかったが，「外見」は褐色に変色したため，小玉果で劣る傾向がみられた。

Key Words ：ユウガオ，ククルビタシンE，漬物，機能性成分，テクスチャー

１　はじめに

栃木県内には漬物製造業が多く，野菜漬物製造出荷額は約222億円[1)]で全国有数である。また，品目別に見ると，ショウガ，ラッキョウの出荷額が全国屈指であり，前年度まではこれら野菜原料の生産技術の開発・機能性成分分析・物性評価を行ってきた。

今年度は栃木県が全国一の生産量を誇るユウガオについて，ふくべ（ユウガオの実）の一般家庭向け消費を狙い，果重1 kg程度のふくべの生産・流通を検討し，果実の成熟に伴う苦み成分の消長及び加工時の物性を調査する。

そこで，本県産の漬物原料野菜を活用した高品質漬物と原料の生産技術の開発・分析・評価を行い，オールとちぎブランド漬物の生産拡大を目指すことを目的に，前報に引き続き本研究を行ったので報告する。

２　研究の方法

２．１　試料

２．１．１　栽培条件

平成25年3月28日にユウガオ品種「ゆう太」を，4号ポリポットには種した。4月30日に本葉３～４枚程度の苗を，畝間8 m，株間2 m（60本／10 a）で農業試験場露地ほ場に１区当たり５株定植した。本ぽの施肥はa当たり窒素2.5 kg(S444)を全面全層施用し，黒マルチを展張した。また，保温のため5月21日までトンネル被覆を行った。仕立て方は「長蔓」仕立てとし，人工交配は行わず誘花昆虫による自然交配とした。

２．１．２　処理区

ユウガオ果実については7月1日～9日（7月上旬），7月22日～29日（7月下旬）および8月10日～16日（8月中旬）に収穫したものを用いた。さらに，それぞれの収穫時期において，大玉（6～7kg），中玉（4～5kg）および小玉（1～2kg）に分けて収穫した。大玉は大玉区で，中玉および小玉は中玉・小玉区で収穫した。

２．２　分析方法

２．２．１　試料

ククルビタシンE分析用に，大玉・中玉・小玉についてそれぞれ部位を皮，実，綿に分け試験試料とした。ただし小玉については綿の発生が見られなかったことから分析対象を皮と実とした。

テクスチャー測定用には大玉と中玉については綿を取り除いた後，実の外側，内側を，小玉については実も小さいため，内外の区別を付けずに試験試料とした。

２．２．２　水分

大玉，中玉，小玉についてそれぞれ皮，実，綿の部位に分け135 °Cで3時間乾燥法により求めた。なお，小玉については綿の発生は見られなかったため綿を測定対象から外した。

＊　栃木県農業試験場 研究開発部
＊＊ 栃木県産業技術センター　食品技術部

２．２．３　苦み成分分析

苦み成分については，ウリ果の中毒成分としても知られるククルビタシンEを分析対象とした。原料の前処理として，凍結乾燥後ホモジナイズした試料を1g採取し，メタノール10 mL加え10 分間超音波抽出した。3,000 rpmで30 分間遠心分離後，上清を0.45 μmフィルターでろ過したものを高速液体クロマトグラフィー（HPLC）用試料とした。分析条件についてはKAYAらの方法[2]に準じて定量を行った。

分析条件は，表１に示したとおりである。また，定量は標準品による絶対検量線法で行った。

表１　HPLC 分析条件

装置	島津製作所社製 Prominence シリーズ
カラム	L-Column2 ODS (4.6×250 mm)
移動相	A:アセトニトリル B:水
グラジエント	0 min(20 %A)→35 min(60 %A) →40 min(20 %A)→45 min(20 %A)
流速	1.0 mL/min
カラム温度	25 °C
注入量	10 μL
PDA 検出波長	230 nm

２．２．４　テクスチャー（破断応力）

野菜漬物のテクスチャー特性は，テクスチャーアナライザー（Stable Micro Systems 社製 TA. XT plus）により測定し，破断応力（MPa）で評価した。

測定条件は，ユウガオ漬物を縦10 mm，横10 mm，厚さ10 mmに切断し，テクスチャー用試料とした。直径3 mmのステンレスプローブを用い，速度1mm/secで90 %まで等速圧縮した。

２．２．５　ユウガオ原料の抗酸化性

抗酸化性の評価には，沖らの方法[3]を用いた。ユウガオ原料は，凍結乾燥後ミキサーを用いて粉砕した。試料の抽出は，既報（1）を参考にして行った。すなわち，凍結乾燥粉末 0.1g とヘキサン：ジクロロメタン（1：1）を混合し遠心分離をかけ，上清は溶媒を蒸発・乾固後アセトンを加えて脂溶性抗酸化能(L-ORAC)測定試料に，沈殿物は一晩ドラフト内に置き溶媒を揮散させた後，メタノール：水：酢酸（90：9.5：0.5，以下 MWA とする）による抽出を行い，遠心分離をかけ上清を水溶性抗酸化能(H-ORAC)測定試料とした。

２．３　官能試験

官能試験は，塩蔵したユウガオを水で戻したものを用いて，10 人の被験者から評価を受けた。外見，香味，肉質の３項目を５点満点で評価した。７月下旬収穫については調査を行わなかった。

３　結果及び考察

３．１　収量

それぞれの大きさの果実収量を表２に示した。大玉区は株当たり54個，中・小玉区は合計111個の果実が得られた。

表２　収量

区名	収穫目安	収穫果数（個/株）	収量（個/10a）
大玉区	6～7kg	54.2	3252
中玉・小玉区	4～5kg	16.0	960
	1～2kg	94.6	5676

３．２　分析結果

３．２．１　水分

ユウガオの水分値は部位別にみると内部ほど水分が高い傾向が見られたが，玉の大きさや収穫時期による差は見られなかった。結果を図１に示す。

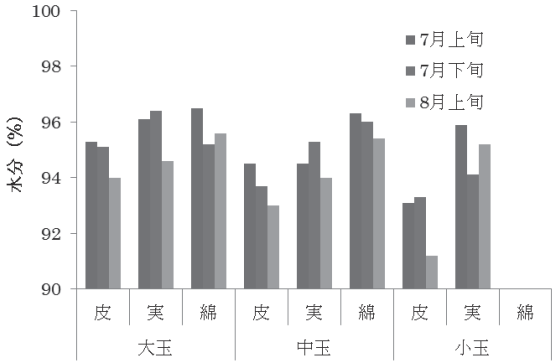


図１　ユウガオの大きさと部位による水分

３．２．２　苦み成分

ククルビタシンEについては全ての収穫時期，部位においても検出されなかった。

３．２．３　テクスチャー（破断応力）

ユウガオ漬物の試験結果を図２に示す。破断応力については，大玉，中玉は外側が硬いのに対して，小玉は内外で物性の差は無かった。収穫時期の違いによる物性の差は見られなかった。

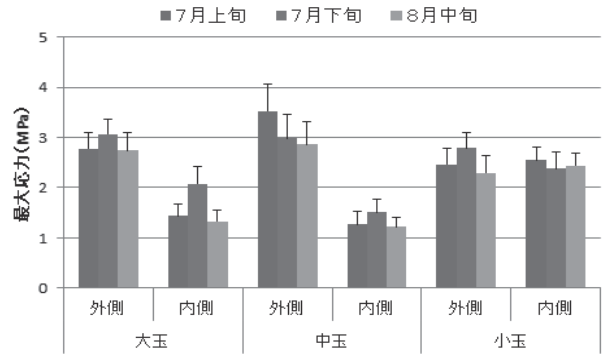


図２　ユウガオの大きさと部位ごとのテクスチャー

３．３　ユウガオ部位別の抗酸化性

収穫時期及び部位別の抗酸化性を評価した結果を図３に示す。分析時はL-ORAC（脂溶性）とH-ORAC（水溶性）に分けて測定したが，ユウガオ中のORAC値はほとんどがH-ORACが占めており，図では総量で表示してある。抗酸化能（ORAC値）は小玉が高い結果となった。

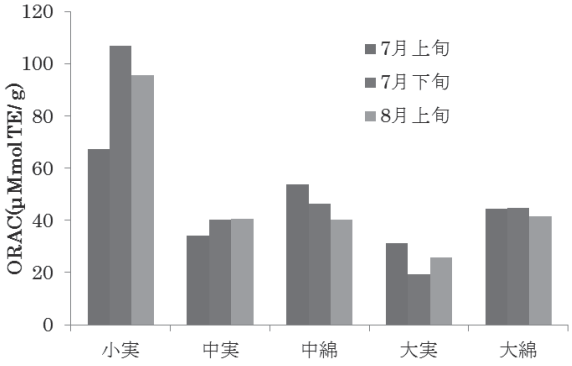


図３　ユウガオ原料のORAC値

３．４　官能試験

官能試験については，「香味」および「肉質」は，収穫時期や果実の大きさによる違いが認められなかったが，「外見」は褐色に変色したため，小玉果で劣る傾向がみられた。結果を図４に示す。

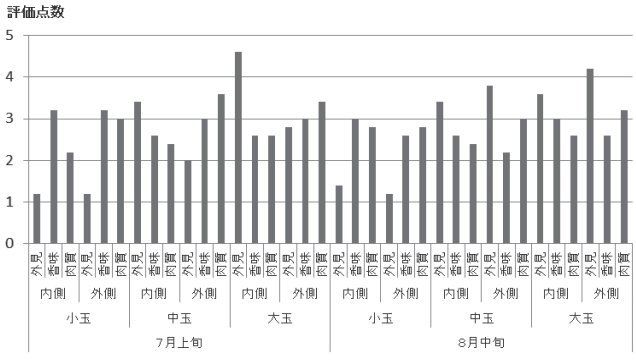


図４　外見，香味および肉質評価

４　おわりに

本研究では，ユウガオの部位と収穫時期の違いがテクスチャーや機能性に与える影響を中心に検討を行った結果以下のことが分かった。

（１）収量は株当たり大玉で約54個，小玉および中玉で合計約111個の果実が得られた。

（２）全期間を通して苦み成分（ククルビタシンE）は検出されなかった。

（３）加工品（塩蔵品）を用いて応力の測定をした結果，中玉および大玉では外側より内側で低い傾向がみられたが，小玉では内側と外側の差がなかった。

（４）抗酸化性（ORAC値）については大玉や中玉よりも小玉の方が抗酸化性が高い結果となった。

（５）試作漬物加工品の官能評価については小玉が褐変したため，「外観」で劣る結果となった。

今後は本研究で得られた以上の成果をユウガオ小玉果の用途拡大の有益なデータとして示していく。

謝　辞

本研究を行うにあたって，ユウガオを下付け加工していただき，ご協力を賜った（有）久保田食品様に感謝の意を表します。

参考文献

1）経済産業省経済産業政策局調査統計部：工業統計調査，平成22年確報品目編

2）G.I.KAYA ら「Quantitative determination of cucurbitacin E and cucurbitacin I in homoeopathic mother tincture of Gratiola officinails L. by HPLC」，Pharmazie 63(2008)12

3）食品機能性評価支援センター　技術普及資料等検討委員会編：“食品機能性評価マニュアル集　第Ⅱ集”，（社）日本食品科学工学会，79-86，（2008）

平成２５年度

栃木県産業技術センター研究報告

第１１号

Reports of Industrial Technology Center of Tochigi Prefecture

No.11 (2014)

発　行　　平成 26 年 8 月 4 日

発行所　　栃木県産業技術センター

〒321-3226　　栃木県宇都宮市ゆいの杜 1-5-20

ＴＥＬ（028）670-3391

ＦＡＸ（028）667-9430

R100
古紙パルプ配合率100％再生紙を使用