ISSN 1349-2608
No. 12 (2015)

栃木県元気ニコニコ室長
とちまるくん

平成２６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）

- Co-Cr 合金用切削工具の開発(航空宇宙・医療機器分野)・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 1
- 植物育成用バルクハイドロゲルの開発※(環境分野)・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 7
- 可視光応答型光触媒装置の開発(自動車・光・環境分野)・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 10
- 付加価値の高い県産ビールの開発※（フードバレーとちぎ）・・・・・・・・・・・・・・・・・ 15

Ⅱ　共同研究（実施：１８テーマ　※：一部非公開）

- 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２報）・・・・・・・・・・・ 19
- 希土類酸化物含有ゼオライトを用いた排ガス浄化触媒の開発・・・・・・・・・・・・・・・・・ 24
- 高耐摩耗鋳鉄の開発※・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 29
- 加工適性を改善した大麦粉による食品の開発・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 33
- ショウガ搾汁残渣の有効利用・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 36
- トーションレース編成要素の解析・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 39
- 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２報）・・・・・・・・・・・・・・・ 43
- 結城紬染色生地見本帳の作成と新製品開発※・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 49
- 栃木県の鉱物資源を利用した機能性壁材の開発（第２報）・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 53
- 光学部品成形用金型の鏡面加工砥石の開発・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 56

非公開：８テーマ

Ⅲ　受託研究（実施：４テーマ）

- 新規酒造好適米による清酒の品質評価・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 61

非公開：３テーマ

Ⅳ　重点研究（実施：４テーマ　※：一部非公開）

- 光計測技術を応用したひずみ計測システムの開発（第１報）・・・・・・・・・・・・・・・・・ 65
- 水熱処理による重金属フリー無機顔料の合成(第２報)※・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 70
- 米味噌の抗酸化能を高める製造方法に関する研究・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 72
- プレス加工における面内引張応力援用による小径穴抜き加工に関する研究（第１報）・・・・・ 77

Ⅴ　経常研究（実施：１０テーマ）

- ELID 研削法による反り抑制技術の開発・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 81
- EMI 自動測定の高機能化を実現するソフトウェアの開発・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 84
- 結晶生成－イオン架橋による複合ハイドロゲルの開発・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 87
- 凍結鋳型における球状黒鉛鋳鉄の流動性に関する研究・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 91
- レーザ溶接ビードマップの開発・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 95
- 銘仙柄を活用した繊維製品試作開発・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 99
- 不等ピッチエンドミルの工具寿命に関する研究・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・104
- 金属材料の破壊形態の定量化に関する研究・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・108
- 結城紬のフォーマル化（第２報）・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・112
- 益子焼技術映像マニュアルの作成・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・115

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、御了承ください。

Contents

Ⅰ Selected Cooperative Research

- Development of Milling Tool for Co-Cr Alloys ・・・・・・・・・・・・・・・・ 1
- Fabrication of Bulk Hydrogels for Plant Cultivation・・・・・・・・・・・・・ 7
- Development of the Visible Light Photocatalyst Air Purifier・・・・・・・ 10
- Development of Microbrewed Beer in Tochigi of High Product Value・・・・・ 15

Ⅱ Cooperative Research

- Precision Finish of Hard Plating on Aluminium Alloys by ELID Grinding (2nd Report)・・・・・・・・・・ 19
- Preparation of Zeolites included Rare-earth oxides as a catalyst for carbon oxidation・・・・・・・ 24
- Development of High Abrasion Resistance Cast Iron・・・・・・・・・・ 29
- Development of Food with Two-rowed Barley Improved in Processing Adequacy・・・・・・・・・ 33
- Effective Utilization of Residue of Squeezed Ginger・・・・・・・・・・・・ 36
- Analysis of the Torchon Lace Formation Element・・・・・・・・・・・・・・ 39
- Study on Concrete Using Sulfated Slag Cement (2nd Report)・・・・・・・・・ 43
- Making Sample Books of Yuki-tsumugi Fabrics with Various Colors, and New Product Development・・・・・・・・・・・ 49
- Development of Advanced Plaster using Mineral Resources in Tochigi Prefecture (2nd Report)・・・・・・・・ 53
- Development of Grinding Wheel for Mirror Finish of Optical Component Mold・・・・・・・・・・・・ 56

Ⅲ Contract Research

- Quality Evaluation of Sake using New Rice for Sake Brewing・・・・・・・・・ 61

Ⅳ Selected Research

- Development of a Strain Measuring System applying Optical Method (1st Report)・・・・・・ 65
- Synthesis of Heavy-metal-free Inorganic Pigment by Hydrothermal Treatment (2nd Report)・・・・・・ 70
- Study on Manufacturing Technology of Rice Miso for Increase of Antioxidant Capacities・・・・・・ 72
- High Aspect Ratio Punching Under In-plane Tension (1st Report)・・・・・・ 77

V Ordinary Research

- Prevention of Warping by ELID Grinding Method・・・・・・・・・・・・・・・・・ 81
- Development of High Function Software for the EMI Automatic Measurement・・ 84
- Development of Starch-Carboxymethylcellulose (CMC) Composite Hydrogel・・ 87
- Study on Fluidity of Spheroidal Graphite Cast Iron in Frozen Mold・・・・ 91
- To Provide a Bead-Map for Laser Welding・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ 95
- Prototype Development Fiber Products Using the Meisen Pattern・・・・・・・ 99
- Tool Life of Right Angle Shoulder Cutting with Irregular Pitch End Mills・・・・・・・・・104
- Study on the Quantification of Fracture Modes of Metallic Materials・・・108
- Study on the Development of Yukitsumugi which is Worn in Place of Formal Dress (2nd Report)・・・・・・112
- Development of MASHIKOYAKI Technical Manual with Videos・・・・・・・・・115

Ⅰ　重点共同研究

Selected Cooperative Research

重点共同研究（航空宇宙・医療機器分野）

Co-Cr 合金用切削工具の開発

江面　篤志*　　田村　昌一*　　瀬川　軍市**

Development of Milling Tool for Co-Cr Alloys

Atsushi EZURA, Shoichi TAMURA and Gunichi SEGAWA

加工事例の少ない Co-Cr 合金切削に適したエンドミルの開発を行った。軸方向すくい角は，チッピングを起こす切削抵抗の変動に影響を与え，45°とすることで変動を抑制することができた。また，半径方向すくい角を 10°とすることで，最大切削抵抗を低減することができた。工具に施す薄膜コーティングは，加工溝のバリ高さに影響を及ぼし，DLC コーティングを施した工具を用いて加工した溝はバリ高さを 17 μm まで低減できた。これらの結果に基づき試作した最適工具を用いて加工を行った結果，市販工具と比較して最大切削抵抗を 10%以上低減させ,仕上げ面の粗さも 1/5 まで向上させることができた。

Key words:　Co-Cr 合金，エンドミル，　人工股関節，切削抵抗，コーティング

1　はじめに

近年，高齢社会の進行とともに人工股関節置換手術の症例数は増加している。歩行の際，股関節には体重の 3 倍程度の荷重がかかる[1]とされており,人工股関節には，高強度な材料を用いなければならない。また，人工股関節の摺動面は長期間，体液中での摺動運動にさらされるため，高い耐摩耗性が要求される。そのため，耐摩耗性に優れた生体材料として Co-Cr 合金が使用されるケースが多い。

人工股関節等のインプラント部品は，一般的に削り出しで製作されているが，Co-Cr 合金は，生体材料として従来から用いられている Ti-6Al-4V 合金や SUS304 の硬度と比べて 1.5～3 倍程硬いことから[2]，高精度，かつ高能率に加工することが難しい。また，Co-Cr 合金は比較的新しい生体材料であるため，加工事例が少なく，専用工具が工具メーカなどでも市販されていない。

そこで，本研究では，Co-Cr 合金のエンドミル切削に対して，切削抵抗に着目し，基礎的な切削特性の把握を行い，Co-Cr 合金切削に適した工具設計指針を示す。また，人工股関節の高能率加工をターゲットとしてカーブジェネレータ用 T 型エンドミルを試作する。

2　研究の方法

2．1　切削抵抗を最小化する最適エンドミル

複雑形状の加工に用いられるエンドミルは様々な形状パラメータが存在している。本研究では，その中でも切削抵抗低減効果が期待できる半径方向すくい角及び軸方向すくい角，薄膜コーティングに着目した。半径方向すくい角及び軸方向すくい角を大きくすることで切削抵抗の低減が見込めるが，同時に刃先強度が低下してしまうため，チッピングが懸念される。本研究では，軸方向すくい角を 30°，40°，45°，半径方向すくい角を 0°，5°，10°としたエンドミルを作製し，切削特性に及ぼす影響を検討した。また，工具材種についても，平均粒径 10 μm 及び 1 μm の WC 粉末を焼結した超硬合金の 2 種について検討した。

また，薄膜コーティングについては，摩擦特性に優れた DLC 被膜や耐熱温度の高い TiSiN 被膜などを用いることで切削特性の改善が期待される。過去の研究において，仁平ら[3]は CFRP 切削時に DLC コーティングを施した工具を用いることで切削抵抗の低減が図れることを明らかにした。一方，橋倉ら[4]は，薄膜コーティングの濡れ性が切削抵抗と相関を持つことを明らかにしている。本研究では，TiAlN，TiCN，TiSiN，DLC の薄膜コーティングを施した 4 種のエンドミルを用いて切削実験を行い，Co-Cr 合金切削に適した薄膜コーティングについて検討を行った。

切削抵抗の低減は工具の長寿命化や加工面性状の高品位化，工具チッピングの防止など，多くの利点があるため，本研究では，切削抵抗が 10%低減可能な切削工具の開発を目的とする。

2．2　加工実験方法

試作エンドミルによる加工は図 1 のように，マシニングセンタ（YBM640Vver.3 YASDA）の定盤上に固定された

*　栃木県産業技術センター　機械電子技術部
**　株式会社ツール工房

圧電式三成分動力計（9272 Kistler）の上にφ30 mm，t20 mmの円柱状のCo-Cr合金被削材を取り付け，表１に示す切削条件で溝加工を行った。このとき，切削加工に伴い生じる力は，圧電式三成分動力計により測定した。また，加工面粗さを触針式表面粗さ測定機（FORM TALYSURF S6 Taylor Hobson）を用いて測定した。また，加工後のエンドミルの表面を観察するために，デジタル顕微鏡（VHX-100 Keyence）を用いた。

また，コーティング工具の剥離比較実験においては，迅速試験として，より早い切削速度で行った。その切削条件を表２に示す。

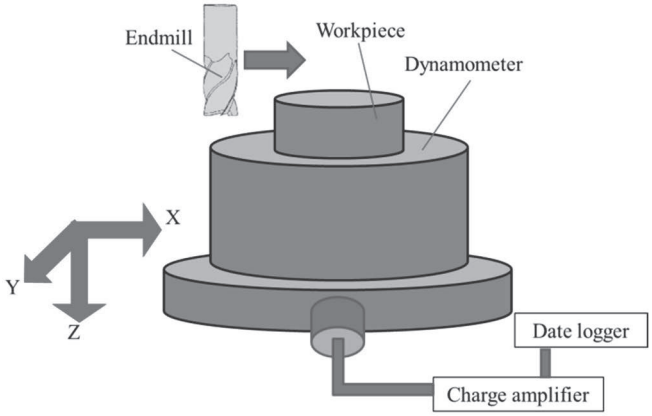


図１　加工実験の模式図

表１　エンドミル切削実験条件

切削速度	60 m/min
送り量	0.04 mm/tooth
軸方向切込量	3 mm
クーラント	水溶性ソリュブル

表２　コーティング工具比較実験条件

切削速度	100 m/min
送り量	0.04 mm/tooth
軸方向切込量	1 mm
クーラント	ドライ

２．３　アプリケーションでの検討

Co-Cr合金は生体に埋め込まれるインプラント部品の材料として使用されているが，その中でも最も加工除去量が多く高精度形状も求められるインプラントの一つに人工股関節ライナーが挙げられる。人工股関節ライナーは図２に示すように深い凹球面を有しており，凸球面を持つ骨頭と対になっている。体内に埋め込まれてからは，歩行運動によって摺動するため，高い耐摩耗性が求められる[5)]。骨頭とライナーの両方をCo-Cr合金で構成するMetal on Metal方式で運用する場合，摺動面には高精度形状と鏡面が求められるため，高度な加工技術が必要となる。本研究では，人工股関節ライナーの粗加工を想定した加工実験を行う。ライナーは深い凹球面であるため被削材との干渉を避ける必要があり，エンドミルの首部を逃がした形状を有するT型工具を用いることとする。

加工実験には，ワークスピンドルを備え，工具スピンドル軸を自由に設定できる超精密加工機（LINIMAX TKC）を用いた。加工時の外観を図３に加工条件を表３に示す。

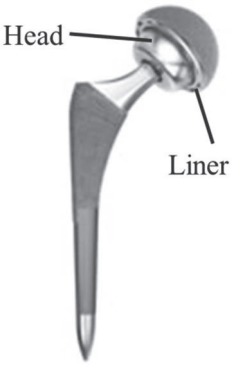


図２　人工股関節外観

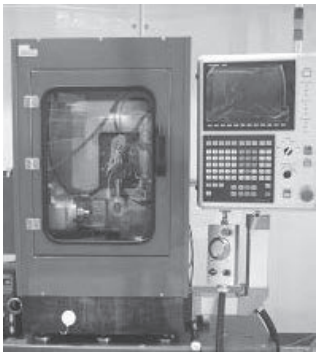


図３　超精密加工機外観

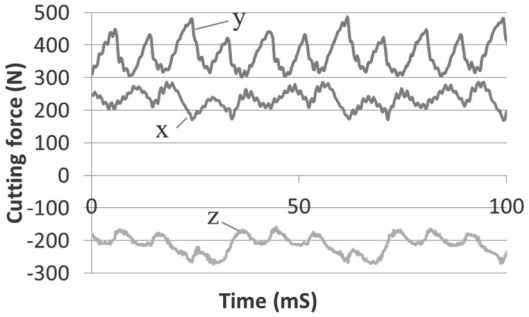
表３　凹球面切削条件

工具回転数	1000 rpm
ワーク回転数	50 rpm
工具斜軸角度	45°
クーラント	水溶性ソリュブル

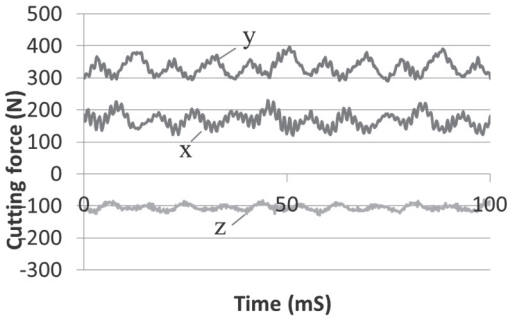
３　結果及び考察

３．１　市販工具を用いた切削加工

45°と37°の軸方向すくい角をもつ不等ピッチの4枚刃を有する直径6 mmの市販工具を用いてCo-Cr合金及びS45C鋼の切削実験を行った。その時の切削抵抗の推移を図４に示す。同図より，切削加工中の最大切削抵抗値は，工具切れ刃が最大切込を行う際にY分力に表れている。Co-Cr合金を切削した場合，その最大切削抵抗はY方向分力に表れ，S45C鋼と比較して10%程度上昇している。これは，Co-Cr合金の機械的強度がS45C鋼よりも勝っているためであると考えられる。また，切削抵抗の変動も大きく，図５のようにチッピングが生じる。これらは，Co-Cr合金の難削性を示している。以後，最大切削抵抗はY分力に表れる最大値を指すこととする。



（a）Co-Cr 合金



（b）S45C 鋼

図４　市販工具を用いた切削時の切削抵抗の変動

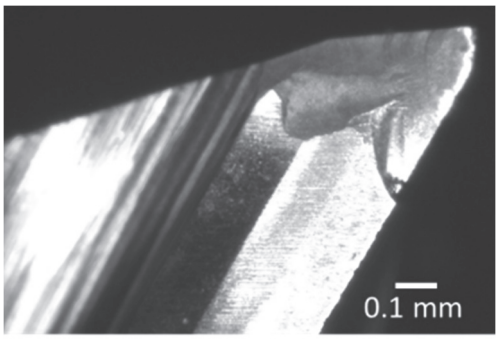


図５　工具刃先のチッピング

３．２　軸方向すくい角が最大切削抵抗に及ぼす影響

軸方向すくい角が 30°，40°，45°の工具（直径 6mm，半径方向すくい角：5°，ノンコート）を作製し，表１に示す切削条件を用いて切削実験を行った。その際の最大切削抵抗を図６に，切削抵抗の変動を図７に示す。図６より最大切削抵抗が最小となるのは軸方向すくい角が 30°の工具を用いた加工であることがわかる。しかし，図７から，軸方向すくい角が 30°の工具を用いて切削加工を行った際に切削抵抗の変動が最も大きくなっていることがわかる。このことから，軸方向すくい角 30°の工具はチッピングが生じやすいと考えられる。一方，切削抵抗の変動が最も小さかったのは軸方向すくい角が 45°の工具であったため，この工具は最もチッピングが起きにくい工具と言える。

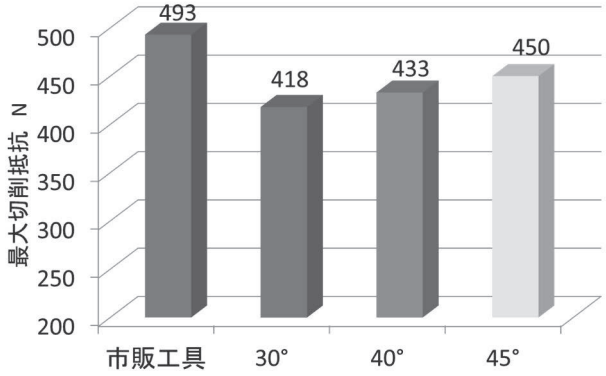
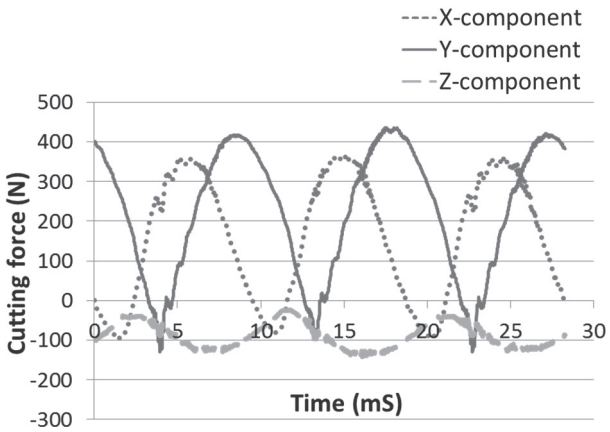
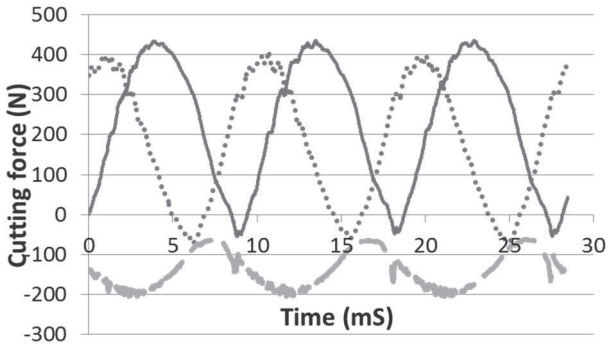


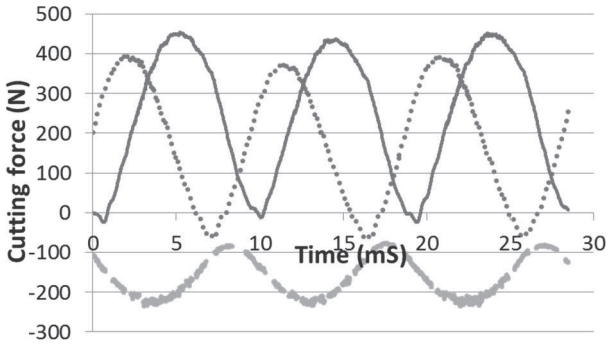
図６　軸方向すくい角が及ぼす最大切削力への影響



（a）軸方向すくい角 30°



（b）軸方向すくい角 40°



（c）軸方向すくい角 45°

図７　切削抵抗の変動

３．３　半径方向すくい角が切削抵抗に及ぼす影響

図９に半径方向すくい角が 0°，5°，10°の工具（軸方向すくい角：45°，ノンコート）を作製し，表１の切削条件の下，加工実験を実施した。その時の切削抵抗の最大値を図８に示す。同図より半径方向すくい角が大きくなるにつれて最大切削抵抗値が小さくなり，10°の工具を用いた加工で最小となった。これは，すくい角を大きくすることでせん断角が大きくなるためであると考えられる。

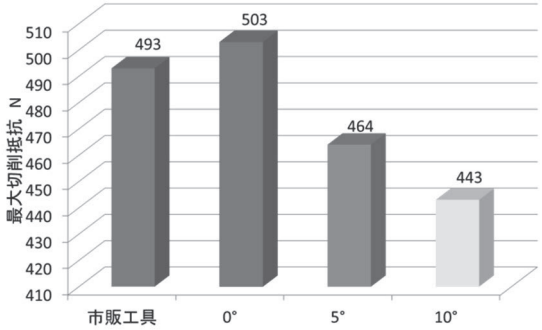


図８　半径方向すくい角が最大切削抵抗に及ぼす影響

３．４　各種薄膜コーティングを用いた切削加工

TiAlN，TiCN，TiSiN，DLC の 4 種の薄膜コーティングを施したエンドミル（軸方向すくい角：30°，半径方向すくい角：5°）を作製し，表２の切削条件にて切削実験を行った。加工時の最大切削抵抗を図９に示す。同表より TiSiN コーティング及び DLC コーティング工具を用いた加工時に最大切削抵抗値の低減が見られた。また，加工後のバリ高さを測定した結果を表４に示す。同図より，DLC コーティング工具による溝のバリが最小となることがわかる。エンドミルの溝切削では，切れ刃が被削材に侵入と離脱する時にバリが生成される。一般的に DLC の摩擦係数は他の Ti 系コーティングや超硬母材に比べて小さく，すくい面上の摩擦力が小さくなる。エンドミル切削では，この摩擦力が小さくなると，工具半径方向分力が小さくなる。その結果，バリが抑制されたものと考えられる。近年注目を集めている光造形複合加工では，Co-Cr 合金の成形が可能であるが，トリミング加工におけるバリ生成が問題となっている。本項の実験条件は，当該手法のトリミング加工と同様にクーラントを使用しない加工であることから，DLC コーティング工具が同手法においても有用であることが言える。

表４　コーティングがバリ高さに及ぼす影響

工具	TiAlN	TiCN	TiSiN	DLC
バリ高さ	474 μm	162 μm	57 μm	17 μm

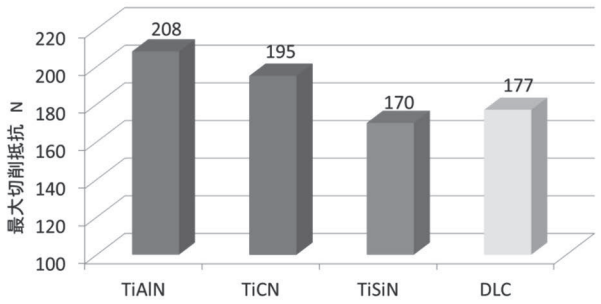


図９　コーティング材種が最大切削抵抗に及ぼす影響

３．４　工具材種が切削特性に及ぼす影響

超硬合金は WC 粉末と Co 粉末を混ぜ合わせて焼結して作製される。このとき，高硬度な WC 粒子の性能が機械的物性を左右する。本項では，平均粒径 10 μm 及び 1 μm の WC 粉末を焼結した超硬合金を用いて作製した 2 種のエンドミルを用いて，工具材種が最大切削抵抗値に及ぼす影響について検討した。それぞれの工具は，軸方向すくい角 45°，半径方向すくい角 5°，コーティングなし，直径 6 mm の 2 枚刃エンドミルである。図１０に，それぞれの工具を用い，表１の切削条件に従って切削実験を行った際の最大切削抵抗値を示す。同図より，工具材種が最大切削抵抗に及ぼす影響はほとんどないことがわかる。

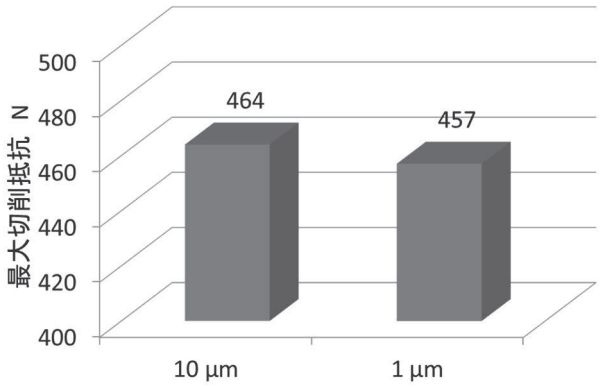


図１０　工具材種が最大切削抵抗に及ぼす影響

３．５　最適工具の提案

これまでに，Co-Cr 合金切削に適した軸方向すくい角，半径方向すくい角，薄膜コーティングについて検討してきた。その結果，軸方向すくい角を 45°にすることで切削抵抗の変動が抑制され，半径方向すくい角を 10°にすることで最大切削抵抗を低減させることができた。また，工具に DLC コーティングを施すことで，加工溝のバリの生成を抑制できることがわかった。本項ではこれらの結果を受け，最適工具として，図１１のようなエンドミルを提案する。最適工具の緒元を表５に示す。当該最適工具と３．１項で用いた市販工具による切削実験を行

った。それぞれの最大切削抵抗値を図１２に示す。同図より，最適工具を用いて切削を行った際の最大切削抵抗値は，市販工具と比較して 10%以上低減したことがわかった。さらに加工面の表面粗さを測定した結果を図１３に示す。同図より，最適工具を用いた加工では，市販工具の加工と比較して算術平均粗さ *Ra* が 1/5 程度まで低減しており，非常に良好な仕上げ面が得られていることがわかった。これは，最大切削抵抗が低減したことに加え，加工面と工具逃げ面の摩擦特性が DLC コーティングを施すことにより改善したためであると考えられる。

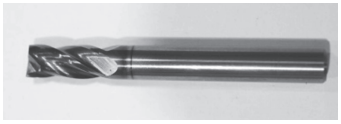


図１１　最適工具の外観

表５　最適工具の緒元

直径	6 mm
刃数	2 枚刃
軸方向すくい角	45°
半径方向すくい角	10°
コーティング	DLC
工具材種	K10（平均粒径 10 μm）

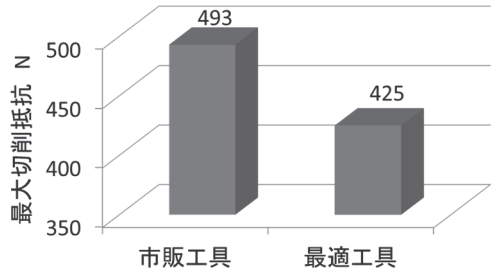
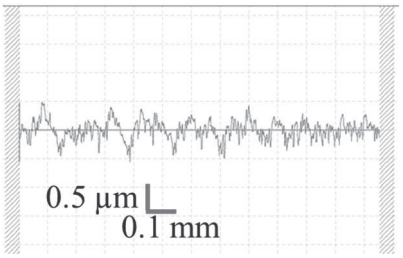
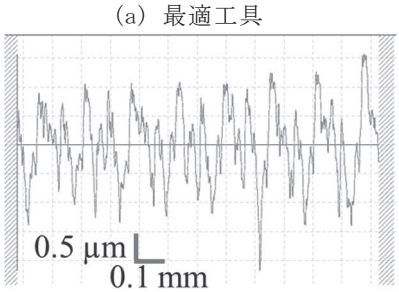


図１２　市販工具と最適工具の最大切削抵抗の比較



(a) 最適工具



(b) 市販工具

図１３　市販工具と最適工具の表面粗さ測定結果

３．６　T 型工具による凹球面形状切削加工

前項で提案した最適工具を基に，T 型工具を作製し，カーブジェネレータ方式に取り込み，凹球面形状加工を行った。ただし，試作した工具はコーティングを施していない。加工条件は表３に示すとおりである。加工後の被削材外観を図１４に示す。同図より凹球面の加工が行われたことがわかる。また，加工後の表面粗さを測定した結果を表６に示す。比較として，旋削により加工した凹球面の表面粗さを示した。同表より，T 型工具による凹球面は，旋削による加工面よりも表面粗さが悪化してしまっている。これは，工具と被削材の接触領域が大きくなることにより，工具側の振動も大きくなってしまったためであると考えられる。

筆者らは，これまでに人工股関節ライナーに対し，ELID 研削法とカーブジェネレータ方式を組み合わせた高精度鏡面仕上げ加工技術の開発を行ってきた[6)]。しかし，当該手法は，全面加工までの時間が長く実用化に至っていない。これは，旋削で粗加工したライナーの最下点と砥石接触点を合致させることができないためであり，仕上げ加工行う加工機上で，除去スピードの速い粗加工を行うことが可能となれば解決できる。本研究で実施した球面形状加工は，一気通貫で仕上げ加工につなげることが可能であり，高効率な加工プロセスの構築に寄与できるものである。旋削と比較して，表面粗さが悪化したが，その後の研削加工工程で十分カバーできる範囲のものであると考えられることから，開発した T 型工具を用いた球面加工は有用であると言える。

図１４　T 型工具を用いて加工した球面形状

表６　加工球面の表面粗さ測定結果

	T 型工具	旋削
Ra	0.510 μm	0.127 μm

４　おわりに

本研究では，エンドミルの軸方向すくい角及び半径方向すくい角，薄膜コーティング，工具材種が Co-Cr 合金の切削特性に及ぼす影響について検討し，最適な工具を提案した。また，最適工具を基に T 型工具を作製し，凹球面形状加工を行い，以下の結論を得た。

(1) 軸方向すくい角を 45° とすると工具チッピングを引き起こす切削抵抗の変動が小さくなることがわかった。
(2) 半径方向すくい角を 10° とすると，最大切削抵抗を低減できることがわかった。
(3) DLC コーティングと TiSiN コーティングを施した工具を用いた切削加工では他のコーティングによる加工よりも最大切削抵抗が低くなった。
(4) 軸方向すくい角を 45° ，半径方向すくい角を 10° とした DLC コーティングエンドミルを本研究の提案工具とした。当該工具と市販工具を切削実験を行い比較したところ，10%以上の差異だ切削抵抗の低減が見られた。
(5) 提案工具を基に作製した T 型工具をカーブジェネレータ方式において凹球面加工を行うことができた。

謝　辞

本研究を遂行するにあたり，株式会社オンワード技研　川畠氏，枝氏には薄膜コーティングについてアドバイスいただいた。ここに記して謝意を表する。また，本事業で用いた測定機の一部は公益社団法人 JKA 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) 村上輝夫: ″人工関節用セラミックスの現在・未来 人工関節の摩耗特性″, セラミックス, Vol.46, No.4, 277-281(2011)
2) ㈱エイワ HP http://www.eiwa-heartmake.com/
3) 仁平宣弘他：″ドリルの耐久性に及ぼすダイヤモンド状カーボン膜の効果 ″,東京都立工業技術センター報告, 33-36 (1990)
4) 橋倉弘樹： ″濡れ性を用いた切削加工用薄膜の切削抵抗評価″, 精密工学会誌, Vol79, No.6, 547-551 (2013)
5) H.Ohmori ： ″ Surface Generating Process of Artificial Hip Joints with Hyper-Hemispherical Shape Having Higher Smoothness and Biocompatibility″, CIRP Annals - Manufacturing Technology Vol.62, Issue.1, 579-582(2013)
6) 江面篤志他： ″カーブジェネレータ方式による Co-Cr 合金凹球面の ELID 鏡面研削″, 2013 年度精密工学会秋季大会学術講演会講演論文集, 735-736 (2013)

KEIRIN

本研究は，公益社団法人 JKA 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）

植物育成用バルクハイドロゲルの開発

仁平　淳史*　　太田　英佑*　　小林　愛雲*　　湯澤　祥**　　湯澤　真人**

Fabrication of Bulk Hydrogels for Plant Cultivation

Atsushi NIHEI, Eisuke OTA, Azumi KOBAYASHI, Takashi YUZAWA and Masato YUZAWA

HECとEGDEを用いて多孔性のHECゲルを合成した。合成した多孔性のゲルを用いて白菜の育苗試験を行ったところ，気孔形成のないゲルよりも根の伸長が大きくなる結果が得られた。またゲル中の気孔形成量を増加させるに従い，根腐れが抑制される傾向が得られ，長期の育苗が可能であることが分かった。

Key Words : ハイドロゲル，ヒドロキシエチルセルロース，多孔性，育苗

１　はじめに

環境省によればヒートアイランド現象の緩和策として需要が拡大している都市緑化市場は，2020年には15,910億円に成長すると試算されている[1)]。加えて国や地方自治体では公共事業の際に緑化を義務づける姿勢が強まっており[2)]，緑化市場は今後も堅調な伸びが予測されている。

一方で，緑化手段の一つである壁面緑化技術では更なる散水量の低減化と植物の根の効率的な養水分吸収が課題となっている。現状では培地の保水性を向上させるために，親水性のポリマーが３次元的に架橋され，水分を吸収すると自重の数百倍にまで膨潤してハイドロゲルを形成する吸水性ポリマーが利用されている。しかしながら植物の根との親和性が低いために，ハイドロゲルに根が進入せず，効率的な養水分の吸収には至っていない。

これまでに我々はカルボキシメチルセルロース（CMC）を原料としてハイドロゲルを合成し，－20℃で凍結させることで，植物の育成が可能な多孔性のCMCハイドロゲルを合成した[3)]。本研究ではより安価に簡便にゲルを合成し，ゲルのみでの植物支持を可能とするために2-ヒドロキシエチルセルロース（HEC）を用いて直径100mm，高さ50mm程度の円柱状のバルクゲルを合成し，水の流動を可能とする多孔構造をゲル内部に形成させた。さらに合成した多孔性ゲルを用いて白菜の育苗試験を行い，多孔性ゲルの植物育成に対する有用性を検討したので報告する。

＊　栃木県産業技術センター　材料技術部
＊＊ 株式会社イングス

２　研究の方法

２．１　HECゲル及び多孔性HECゲルの合成

HEC(ALDRICH average Mw～250,000)を水に溶解し，3,5,7wt%のHEC溶液をそれぞれ調製した。調製したHEC溶液に所定量のエチレングリコールジグリシジルエーテル（EGDE）（東京化成)と5mol/L水酸化カリウム水溶液を加え，pH=12.8の粘ちょうなプレゲル溶液を調製した。このプレゲル溶液を60℃の恒温器中に静置し，24時間反応させHECゲルを合成した。反応後ゲルを水中にて膨潤させた後，50wt%イソプロピルアルコール（IPA）水溶液に再浸漬し，未反応のEGDEを除去した。さらに多量の水を用いて一週間繰返し浸漬洗浄を行い，HECゲルを得た。多孔性のHECゲルはプレゲル溶液を調製後，所定の方法により処理することで合成した。

２．２　ゲルの物性評価

合成したHECゲルの強度は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。合成したバルクサイズのゲルから10mm角のゲルを切り出し試験体とした。またゲルの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

２．３　育苗試験

合成した各種の多孔性HEC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の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

ようにゲルを充填した。その後最上部のゲルに窪みを作り，そこに種を蒔きバーミキュライトを用いて覆土した。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。非多孔性ゲル及び多孔性ゲルにおける生育性や根の伸長を観察し，比較検討を行った。

3　結果及び考察

3．1　HECゲルの膨潤特性と強度

図１に合成した非多孔性のHECゲルの含水率を，図２にその膨潤度を示す。含水率と膨潤度は架橋剤であるEGDE量が増加するに従い,またHECポリマー濃度が増加するに従い低下した。これはEGDE量が増加するにつれ,ポリマー間の架橋形成が増加し架橋密度が大きくなるために,ポリマーネットワークの水和による拡散が抑制されたためと推察した。一方で同じ架橋剤量においてポリマー濃度が増加する場合にも,ポリマー密度が大きい状態で架橋されるために,ポリマーネットワークの水和による拡散が抑制されるために,含水率と膨潤度がともに低下すると推察した。合成したすべてのHECゲルは94%以上の含水率を示し,膨潤度はポリマー濃度と架橋剤量により20～110程度の範囲でコントロール可能であることが分かった。

次に合成したHECゲルの強度を調べるために，10mm角にカットしたゲルを用いて，その圧縮強度を測定した。図３に5wt%HECゲル及び7wt%HECゲルの圧縮強度値を示す。架橋剤であるEGDE量が増加するに従い強度も増大し,5wt%HECゲルでは200kPa程度まで,7wt%HECゲルでは300kPa程度まで強度が増大した。これはEGDE量の増加につれて架橋密度が大きくなることと,ポリマー濃度が増えるとポリマー密度が大きい状態で架橋されることに起因しているためと考えられる。なお，3wt%HECゲルについてはゲル自体が柔らかく，規定サイズへの切断が困難であったため測定を行わなかった。

3．2　多孔性HECゲルを用いた育苗試験

図４に合成した多孔性HECゲル（5wt%HEC/5wt%EGDEゲル及び7wt%HEC/5wt%EGDEゲル）を用いた，白菜の育苗試験結果を示す。ゲル内の気孔形成量を2，5，10wt%と変化させたところ，気孔形成量が0wt%の条件と比べ生育が安定する傾向が得られた。さらに根の状態を観察してみると（図５），気孔の形成があるものでは根の伸長が大きいことが分かった。気孔形成がない条件と比べても根の伸長に有意差が確認されることから，多孔構造により水の流動や空気の流動が可能となり，溶存酸素や気体酸素が供給され，根の伸長が大きくなったものと推察する。一方で根の伸長が大きくても，気孔形成量が2wt%や5wt%の条件では長期の育苗により茶色く根腐れが確認され，10wt%以上の気孔形成量が

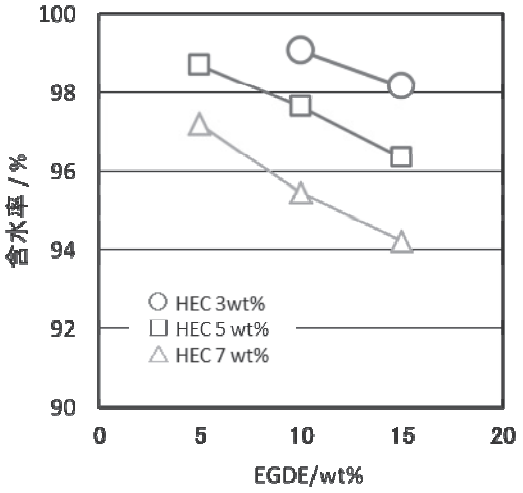


図１　合成した HEC ゲルの含水率

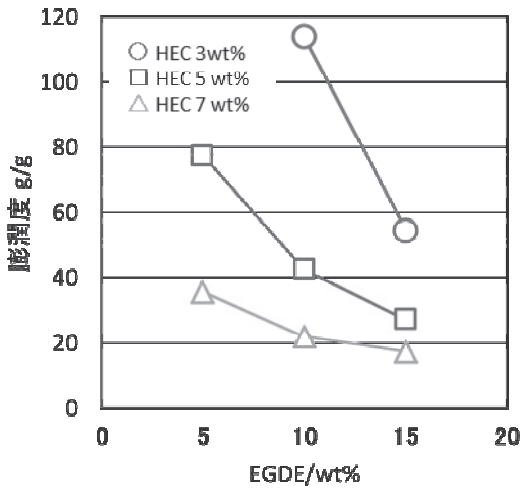


図２　合成した HEC ゲルの膨潤度

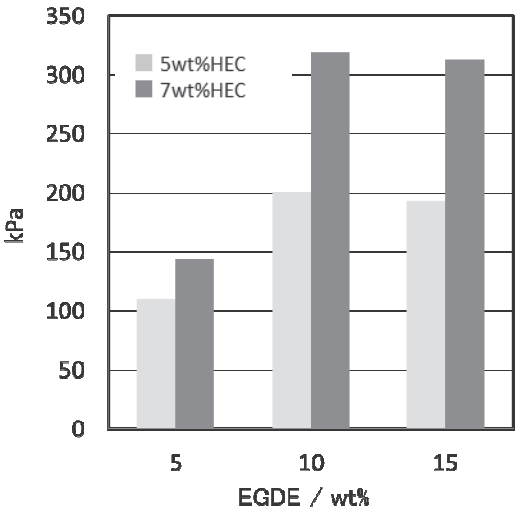


図３　HECゲル強度のポリマー濃度及び架橋剤量による影響

必要であることが示唆された。今後は気孔形成量をより高めた多孔性ゲルを合成し，試験を行う予定である。

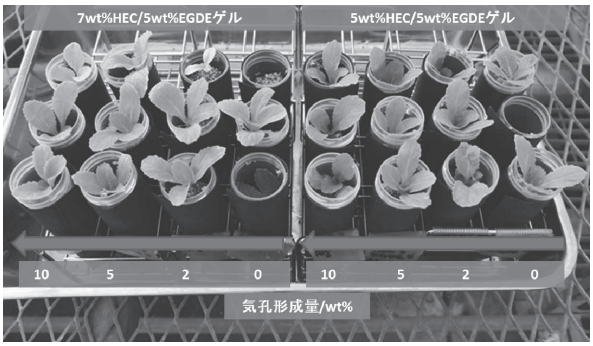


図４　多孔性HECゲルを用いた白菜の育苗試験結果

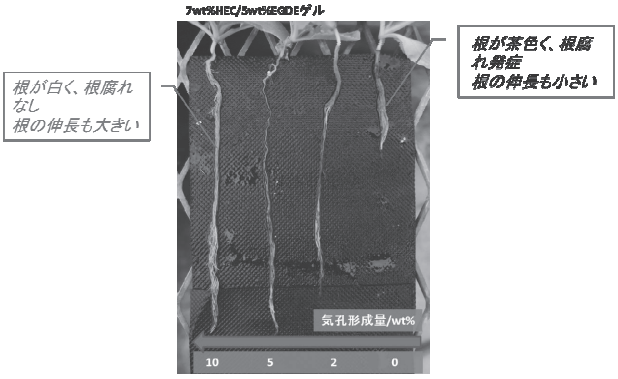


図５　育苗試験後の根の伸長の様子

４　おわりに

HECをEGDEを用いて架橋させ，非多孔性のHECゲルと多孔性のHECゲルをそれぞれ合成した。合成したゲルの物性測定ならびに白菜を用いた育苗試験を行い，次の結果を得た。

（1）HECとEGDEを用いて各種ハイドロゲルを合成した。HEC濃度を3，5，7wt%,EGDE濃度を5，10，15wt%と変化させゲルを合成したところ,含水率はすべての条件で94%以上であった。また，膨潤度はHEC濃度とEGDE量との関係により，20～110程度の範囲で制御が可能であった。

（2）5wt%HEC及び7wt%HECと5,10,15wt%のEGDEを反応させゲルを合成した。合成したゲルの圧縮強度はEGDE量の添加量に従い増大し，5wt%HECでは200kPa程度，7wt%HECでは300kPa程度の強度値を示した。

（3）合成した多孔性のゲルを用いて白菜の育苗試験を行ったところ,気孔形成量が増加するにつれて生育が安定する傾向が得られた。さらに根の様子を確認したところ,無気孔のゲルよりも気孔を形成させた条件の方が，根の伸長が大きくなることが分かった。一方で根が十分に伸長していても気孔形成量が2wt%や5wt%の条件では根腐れが確認され，10wt%以上の気孔形成量が必要であることが示唆された。

謝　辞

本研究を実施するにあたり多大なるご指導ご協力をいただいた宇都宮大学大学院工学研究科学際先端システム学専攻　教授　加藤紀弘氏に深く感謝いたします。

参考文献

1）環境省：わが国の環境ビジネスの市場規模及び雇用規模の現状と将来予測についての推計 http://www.env.go.jp/press/press.php?serial=4132

2）日本経済新聞：目に見える緑を増やせ　自治体、緑視率を指標に http://www.nikkei.com/article/DGXNASDZ1001G_Q4A410C1000000/

3）仁平淳史，小林愛雲，湯澤祥，湯澤真人：栃木県産業技術センター研究報告，11，4-6(2014)

重点共同研究（自動車・光・環境分野）

可視光応答型光触媒装置の開発

井田 恵司*　竹澤　信隆**　吉川 貴之***　林　一石****　松本 太輝*****

Development of the Visible Light Photocatalyst Air Purifier

Keiji IDA, Nobutaka TAKEZAWA, Takayuki YOSHIKAWA,
Kazuishi HAYASHI and Taki MATSUMOTO

窒素ドープ酸化チタンを用いたVOC等処理用光触媒装置を開発した。具体的には，窒素ドープ酸化チタンを担持させたフィルターの光触媒性能向上，光触媒装置の試作，光触媒装置における最適分解条件の検討及び装置の実証試験を行った。

その結果，微粒子化を施した窒素ドープ酸化チタンを担持させたフィルターのアセトアルデヒド除去性能は，0.72μmol/hと高い性能を持つことがわかった。このフィルターと青色LED光源を組み合わせた光触媒装置は，高いアセトアルデヒド除去性能を有することを示した。実用化に向けては耐久性が未検討である等の課題を残すが，光触媒の性能向上や性能評価方法に関する知見が得られ，今後の光触媒関連製品の開発への応用が期待できる。

Key words:　光触媒，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)]。

近年，シックハウス症候群等の室内環境問題の解決に対して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。

このような背景の中，我々は平成25年度から，使用場所を屋内・車室内に絞り込み，用途を室内空間の脱臭・清浄化に特化した空気清浄機の開発に取り組んでいる。平成25年度は，低コスト・低環境負荷の面で有利とされるゾルーゲル法により，高い触媒活性を有する窒素ドープ酸化チタンパウダーを開発し，当該パウダーを担持したフィルターを開発したところである[5)]。

今回，前年度の研究成果である光触媒フィルターの性能を向上させると共に，屋内用小型空気清浄機を想定した光触媒装置の試作，最適光触媒反応条件の検討及び実証試験に取り組んだので報告する。

*　栃木県産業技術センター　繊維技術支援センター
**　栃木県産業技術センター　材料技術部
***　丸昌産業株式会社
****　松井電器産業株式会社
*****宇都宮大学

2　研究の方法

2．1　窒素ドープ酸化チタンの合成

窒素ドープ酸化チタンは，松本らの報告[6)]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。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。

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とバインダーを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：78×100×５mm）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時間乾燥させる工程を４回繰り返した。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。

フィルターの通気性測定は，防虫ネットの通気性評価に用いられる手法[7]を参考にした。具体的には，内径4.5cm長さ50cmのガラス管を小風洞とし,その入口付近に送風機を，出口付近にフィルターを設置して，風速７m/sの通風処理を行った。風速測定は風上側をフィルターの風上地点，風下側をフィルターの風下地点で計測した。測定器は，tenmars社製TM-412を使用した。また，通気性は風下風速／風上風速×100（%）で算出した。

２．３　評価

酸化チタン及び酸化チタンを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-5310LV）にて表面観察を行った。

フィルターの光触媒性能は，アセトアルデヒドの除去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。

一方，光触媒装置の性能評価は，密閉系におけるアセトアルデヒド濃度減少を調べた。具体的には，約100Lのグローブバッグ内を規定濃度のアセトアルデヒドで満たした後，光触媒装置を運転し，一定時間ごとにグローブバック内のアセトアルデヒド濃度変化を検知管（㈱ガステック気体検知管No.92M)で測定する方法により評価した。

３　結果及び考察

３．１　窒素ドープ酸化チタンの微粒子化

昨年度報告[5]したとおり，窒素ドープ酸化チタン（以下，窒素ドープ）の二次粒子サイズは概ね１～10μm程度とサイズにばらつきがあると共に，比較的大きい粒子も散見されたことから，さらなる微粒子化を試みた。

ボールミルによる約２ヶ月間の処理により得られた窒素ドープのSEM画像を図１に示す。

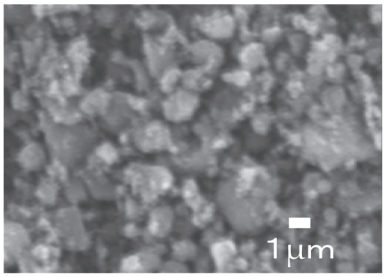


図１　微粒子化した窒素ドープ酸化チタンのSEM写真

図１から確認できるとおり，窒素ドープの粒子サイズは１～５μm程度であり，５μmを超える粒子は確認できなかったことから，本手法により窒素ドープ酸化チタンは微粒子化できることが分かった。

３．２　光触媒フィルターの試作

３．１で得られた窒素ドープを担持したフィルターの外観写真を図２に示す。

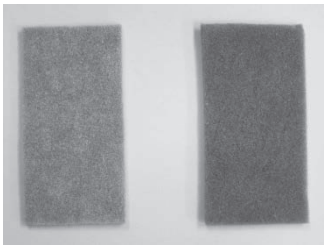


図２　光触媒フィルターの外観写真
左：今回試作品，右：昨年度試作品

今回試作品は，窒素ドープの担持量を増加させるため，フィルターへの担持工程を４回繰り返している。その結果，図２からも確認できるとおりフィルターが白色を帯びている。これは，窒素ドープ酸化チタンが多く担持されているためである。担持量を測定すると，昨年度試作品の2.9倍にまで増加した。

図３に今回試作品のSEM画像を示す。

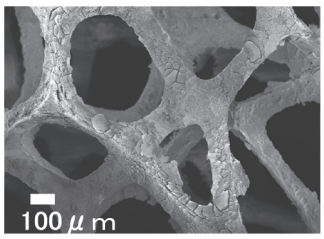


図３　光触媒フィルターのSEM写真

図３の写真を見ると，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。今回試作品の通気性を測定したところ54%の通気性が得られた。これは，光触媒を全く処理していないフィルター測定結果である55%とほぼ

同レベルであり，光触媒加工はフィルターの通気性に影響を及ぼさないことが分かった。

３．３　光触媒装置の試作

３．３．１　青色 LED 光源による光触媒性能評価

可視光応答型光触媒の性能評価を実施する際，JIS 規格では蛍光灯を使用した評価が採用されている。これに従い昨年度の報告[5]では蛍光灯を光源とした。本研究では，可視光応答形光触媒装置の試作を考慮して，長寿命で見た目が良く，可視光の中では紫外光に波長が近い青色 LED 光源を用いた性能評価を行うこととした。

６個の青色 LED 電球を３cm おきに配列した光源ユニットを４つ作製した。図４に点灯した青色 LED 光源の写真を示す。

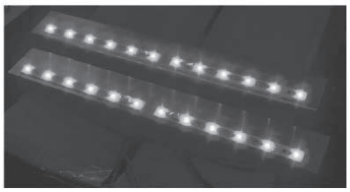


図４　青色 LED 光源

４ユニットすべてを点灯させると，JIS 規格で規定されている6,000lx以上の照度で照射することが可能である。

アセトアルデヒド濃度，ガス流量等は既報[5]と同条件とし，青色 LED 光源による光触媒性能評価結果を表１に示す。

表１　青色 LED 光源による光触媒性能評価結果

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)
窒素ドープ	21.51	0.72
比較品	16.89	0.57

比較品は，ブルッカイト型可視光応答型光触媒 NTB-200（昭和電工㈱）を使用し，フィルターへの担持は窒素ドープと同処法とした。昨年と同様，本研究においてもガスクロマトグラフにより，アセトアルデヒドの完全分解物である二酸化炭素が発生していることを確認したことから，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予想できる。除去されたアセトアルデヒド量を比較すると，窒素ドープが比較品を上回る光触媒性能を有している結果が得られた。

これにより，青色 LED を使用した条件下では，窒素ドープは比較品と同等以上の光触媒性能を有していることが明らかになった。

３．３．２　光触媒装置用性能評価方法の検討

３．３．１では，フィルターの光触媒性能評価を実施した。しかし，室内や自動車内で用いられる光触媒装置は，一定の空間内に存在する有害物質を速やかに除去する性能が求められる。そのため，上市されている空気清浄機では，官能検査による有害物質除去性能評価が広く行われている。官能検査による評価は経験と適切な評価環境が必要であり，本研究での実施が困難であることから，密閉系での光触媒性能評価方法を検討した。

今回採用する評価方法は，70～90ppm 程度のアセトアルデヒドで満たした約 100L のグローブバック内において，光触媒装置を運転し，アセトアルデヒド濃度の経時変化を計測するものである。アセトアルデヒド濃度は検知管による測定を行い，運転開始から 120 分間のアセトアルデヒド濃度の推移を計測することとした。

本評価方法は，ガス検知管の測定範囲内であることが必須となるが，トルエン，ホルムアルデヒド，メチルメルカプタン等，種々のガスにおける除去性能評価に応用することも可能であると考えられる。

３．３．３　光触媒装置の試作と実証試験

送風ファン，フィルター及び光源部分を組み合わせた光触媒装置を試作した。送風ファンには，ebm-papst 社製ＤＣ軸流ジェットファン（24V 95mA）を１基使用した。

フィルターは，無機系吸着剤を加えた光触媒加工液を用いた以外は，所定の方法で作製したものを２枚装着した。無機系吸着剤は，吸着剤がフィルター内部に有害物質を吸着し，窒素ドープ酸化チタンの近隣に有害物質が存在する状況にすることにより，光触媒反応がより効率的に進行しやすくなる目的で添加した。

また，光源は青色 LED 光源２ユニットを使用した。光源とフィルターの間隔は 1.5cm とした。24V で点灯した際の照度は約 2,500～3,000lx である。

試作した光触媒装置の全体図を図５に示す。

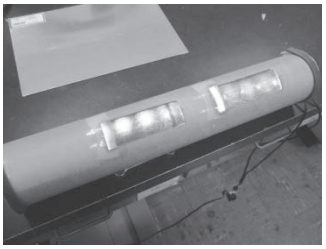


図５　光触媒装置全体図

図５に示す筒内の左下に送風ファンが固定してあり，筒の右端の開口部は塞がれている。このため，ファンから送られた風は，２つのフィルター開口部（フィルター及び点灯している青色 LED が見える部分）から出てくる構造である。

３．３．２の方法で光触媒装置の性能を評価した結果

を図６に示す。

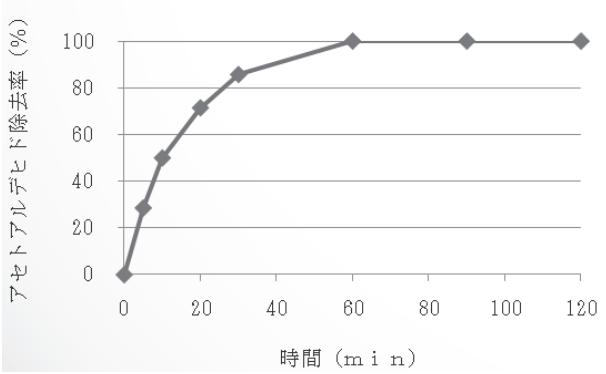


図６　光触媒装置のアセトアルデヒド除去性能

図６から，光触媒装置は，運転直後から環境中のアセトアルデヒドを除去し，約 60 分で環境中のアセトアルデヒドをほぼすべて除去できることがわかる。

本結果は，環境中のアセトアルデヒドのみを測定していることから，フィルターにアセトアルデヒドが吸着された状態なのか，アセトアルデヒドが二酸化炭素にまで分解されているのかを明確にすることはできない。この点を明確にするためには，ガスクロマトグラフ等を用いた二酸化炭素濃度の測定が必要になると考えられる。

しかし，一定の空間内に存在する有害物質を速やかに除去するという性能を求められる空気清浄機の用途を考慮すると，試作した光触媒装置は十分な性能を有していると判断することができる。

３．３．４　光触媒装置の小型化

３．３．３で試作した光触媒装置は，放熱性を向上するため，LED 光源を 5×37cm のアルミ製放熱板に固定している。そのため，図５に示す装置は直径８cm×長さ 45cm とやや大型である。本研究では，ベビーベットの脇に置いたり，自動車に備え付けのカップホルダーに納まるような携帯性に優れる光触媒装置の試作を目指していることから，小型化に向けた検討を行った。

小型化の鍵となるのが光源部である。光源部は，発熱を抑制することにより，放熱板の小型化が可能である。そのため，電圧や電流を下げ，照度は低下するものの，放熱の抑制を図った。検討の結果，小型光触媒装置は 18V で運転することが望ましいことがわかった。この場合，光源から約 1.5ｃｍ離れた照度は 1,500～2,000lx 程度となる。さらに，小型化を実現するため，光源を一列に並べるのではなく並列に配置した。２つの光源ユニットは，アルミ角材に固定し，この角材が放熱板の役割を兼ねることとした。試作した小型光触媒装置の光源部を図７に示す。また，フィルター部は光源を取り巻くよう設置することとし，フィルターサイズは 10×13ｃｍとした。光源部とフィルター部を組み合わせ，青色 LED を点灯させた様子を図８に示す。

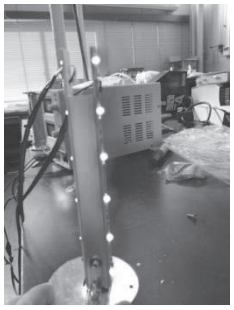


図７　光源部

図８　光源部+フィルター部

図８で赤茶色に見えるメッシュの内側にフィルターを装着している。メッシュ中を流れた空気は，フィルターを通過する際，吸着及び光触媒反応を受け空気浄化された後メッシュの外へ流れる機構となっている。

送風部で使用するファンは，３．３．３試作した光触媒装置と同じものを使用している。フィルター部分に到達する時点の風速は，1.5m/ｓである。同装置を 24Ｖで作動した際の風速は，2.2m/ｓであることから，送風部における低電圧化の影響は，約 30%の風速減となっている。

これらを組み合わせた小型光触媒装置の全体図を図９に示す。

３．３．２に示した方法で，小型光触媒装置の性能を評価した結果を図 10 に示す。

図９　小型光触媒装置

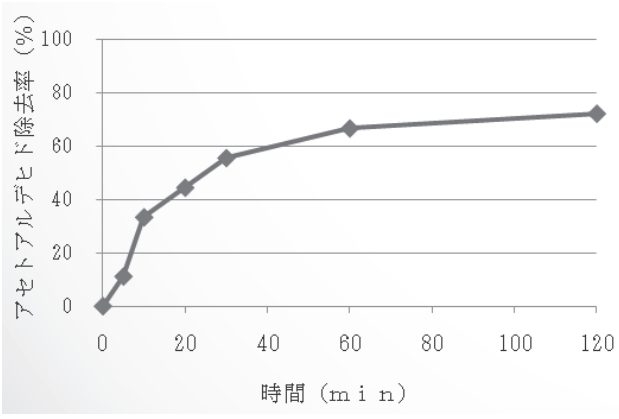


図 10　小型光触媒装置のアセトアルデヒド除去性能

図 10 から，小型光触媒装置は運転直後から環境中のアセトアルデヒドを除去していることが確認できる。その後，約 60 分で実験当初のアセトアルデヒドを 65%減少させ，約 120 分で 70%減少させることがわかる。しかし，図 5 に示した光触媒ユニットと異なり，ほぼすべてのアセトアルデヒドを除去するまでには至らなかった。

これは，電圧を落として動作させていることによる性能低下によるものであると考えられる。この対策としては，さらに高性能な送風ファンの導入による送風量の増加や光源部の電球数や配列方法を見直し等により，青色 LED の光をさらに効率的にフィルターに照射させることが必要である。

図 10 で示したアセトアルデヒド分解性能は，有害物質の除去性能という空気清浄機の用途から見ると，必要な性能は満たしていると考えられる。

今後は，吸着したアセトアルデヒドの完全分解に必要な時間の検討やアセトアルデヒドの吸着と分解を繰り返した耐久性試験等の必要があると考えられる。

最後に，図 9 に示す小型光触媒装置を作動する際は，装置が入る程度のケースに入れることが必要である。このケースに関しては，カップホルダーに入る程度のサイズであること以外は，特に制約が無くデザイン性を優先させることも可能である。

図 11 に金属製ケースに使用例，図 12 に樹脂製ケースの使用例を示す。

図 12 に示すように，透明なケースを選択すると青色 LED の光を強調した装置を作製することも可能である。

図 11　金属製ケース例

図 12　樹脂製ケース例

4　おわりに

窒素ドープ酸化チタンを用いた VOC 等処理用光触媒装置を開発した。具体的には，窒素ドープ酸化チタンを担持させたフィルターの光触媒性能向上，光触媒装置における最適分解条件の検討及び光触媒装置の試作と実証試験を行った。

その結果，ボールミルによる約２ヶ月間の微粒子化を施した窒素ドープ酸化チタンを担持させたフィルターのアセトアルデヒド除去性能は，0.72μmol/h と高い性能を持つことがわかった。

また，この微粒子化した窒素ドープ酸化チタンを担持したフィルターと青色 LED 光源を組み合わせた光触媒装置は，今回の検討条件において，アセトアルデヒドを１時間で 65%除去する性能を有することがわかった。

実用化に向けては，耐久性が未検討である等の課題を残すが，光触媒の性能向上や性能評価方法に関する知見が得られ，今後の光触媒関連製品の開発への応用が期待できる。

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）井田恵司，山ノ井翼，小野章夫，金田治彦，吉川貴之，松本太輝：栃木県産業技術センター研究報告，7-11，(2014)
6）Taki　Matsumoto et al.：TopCatal，52，1584（2009）
7）森山友幸ほか：福岡県農業総合試験場研究報告，99-103，(2008)

重点共同研究（フードバレーとちぎ）

付加価値の高い県産ビールの開発

松本　健一*　　福嶋　瞬*　　小坂　忠之*
山下　創**　　横須賀　貞夫**　　菊地　明**　　齋藤 高弘***

Development of Microbrewed Beer in Tochigi of High Product Value

Kenichi MATSUMOTO, Shun FUKUSHIMA, Tadayuki KOSAKA
Hajime YAMASHITA, Sadao YOKOSUKA, Akira KIKUCHI and Takahiro SAITO

自然界からの新規酵母の取得，NaClO 発光法によるビール品質の評価，蛍光分光法によるビール醸造用酵母の評価，GABA 富化技術のビール醸造への利用，ビール醸造工程におけるポリアミン含量について評価を実施し，以下の結論を得た。

(1) 栃木県産のいちご，梨より菌を分離し，共にマルトース発酵性を有する。
(2) ビールは保存期間の増加（劣化）に伴い，NaClO 発光強度が低下する傾向が見られる。
(3) 蛍光分光法でビール醸造用酵母を評価すると，屈曲度と酵母の生細胞率とで相関が見られる。
(4) 実地レベルで GABA 麦芽の作製，GABA ビールの醸造が可能である。
(5) ビールには，putrescine，spermidine が含有する。

Key Words:ビール，酵母，化学発光法，γアミノ酪酸（GABA），ポリアミン

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，現在県内のクラフトブルワリーから，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24年には県内ブルワリー4社にて，栃木クラフトビール推進協議会（以下，協議会）が設立され，新商品開発の取り組みが活発化している。

本研究では，オールとちぎビール醸造のために必須な栃木オリジナルビール酵母の取得，清酒の熟度，劣化度評価法として検討した[1)]NaClO 発光法のビール品質評価への適用，醸造安定性のため酵母の状態を捕捉する新規手法としての蛍光分光法の検討，抗ストレス作用，血圧降下作用が報告されるγアミノ酪酸（GABA）[2) 3)]を含有させた GABA ビールの開発，マウスでの老化抑制効果等が報告されるポリアミン[4) 5)]のビール醸造工程における含量を確認した。

2　研究の方法

2．1　栃木オリジナルビール酵母の取得

自然界からの新規酵母の取得を目的とし，マルトース資化性を有する菌の分離を試みた。液体培地として，YPM6 培地若しくは麦汁培地を用いた。YPM6 培地は，Bacto™ Yeast Extract（Becton, Dickinson and Company）1%，Bacto™ Pepton（Becton, Dickinson and Company）2%，D（+）-マルトース一水和物試薬特級（和光純薬工業㈱）6%を蒸留水に添加，121℃，10min 加熱殺菌して調製し，平板培養では，YPM6 培地に寒天試薬特級（和光純薬工業㈱）2%を添加して使用した。麦汁培地は，既報[6)]の方法と同様に調製した。また，両培地とも液体培地として用いる場合，クロラムフェニコール生化学用（和光純薬工業㈱）100ppm，エタノール試薬特級（和光純薬工業㈱）を EtOH 濃度 1%若しくは 5%になるよう添加した。県内の果実，花等を菌分離源とし，20℃，3-7 日間液体培地にて培養を実施し，Brix 値の減少が確認された培養液を採取し，同様の条件で最大 5 回繰り返し培養行った後，平板培養により菌を分離した。

2．2　NaClO 発光法によるビール品質の評価

ビール保存試験を行い，NaClO 発光法により評価した。保存条件は 5℃，8 週間及び 30℃，7 週間で実施した。一定期間保存したビールを開封して試料とした。試料 250µl に 0.44M 次亜塩素酸ナトリウム水溶液 10µl を添加，測定時間 10 秒で実施した。

2．3　蛍光分光法によるビール醸造用酵母の評価

醸造での安定した発酵を目的として，酵母の状態を捕捉する新規手法として蛍光分光法の利用を検討した。酵

*　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

母は,県内ブルワリーで使用経験がある3種(S-04,WY-1,W-34）を用いた。また，メチレンブルー染色法により，酵母の生細胞率を評価し，本方法と相関があるかを確認した。

２．４　ビール製造工程における GABA 濃度

GABA 富化技術のビール醸造への利用を目的として,実地レベルでの GABA 麦芽の試作，試験醸造を行い，各工程での GABA を測定した。GABA 麦芽は，既報[7)]の製造方法を参考にして大麦仕込み量 3，125，200kg で実施し，得られた GABA 麦芽を用いて協議会会員ブルワリーにて醸造した。

２．５　ビール醸造工程におけるポリアミン濃度

協議会会員ブルワリーにて醸造を実施し，原材料，麦汁製造工程，発酵工程でのポリアミン（putrescine，spermidine，spermine）濃度を測定した。

２．６　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（㈱アタゴ;DBX-55），顕微鏡観察を生物顕微鏡（オリンパス;BX-53),NaClO 発光法を微弱発光計数装置(浜松ホトニクス㈱;C9692-12），蛍光分光法を蛍光マイクロプレートリーダー（TECAN;Infinity M200 Pro），GABA をアミノ酸分析計（日本電子㈱;JLC-500V），ポリアミンを高速液体クロマトグラフ（日本分光㈱;LC2000），官能評価を行った。

３　結果及び考察

３．１　自然界からの新規酵母の取得

県内より採取した分離源を図 1 に示す。本研究で用いた液体培地では，培養期間 3-7 日間であれば，カビの発生は，ほぼ確認されず培養が可能であった。Brix 値が減少し，糖資化が進行したと考えられた試料について平板培養を実施した（図 2)。試料の多くは，好ましくない香気を発するもの，(a）のように外観が溶菌したようであったが，(b）のように酵母様のコロニーを形成するものも確認された。外観観察で，酵母の特徴を有したコロニーを釣菌し，液体培養，平板培養を繰り返し実施することで菌を単離した。最終的に，いちご，梨から菌を分離した（図３)。なお，分離菌を培養し，遠心集菌したものを YPM6 培地，麦汁培地に添加したところ，両菌とも YPM6 培地，麦汁培地において，アルコールを産出することを確認した。

受粉用ミツバチ関連物、ブラックベリー、キュウイ、花桃、柿
ザクロ、リンゴ、銀杏、大麦畑土壌

図１　菌分離源

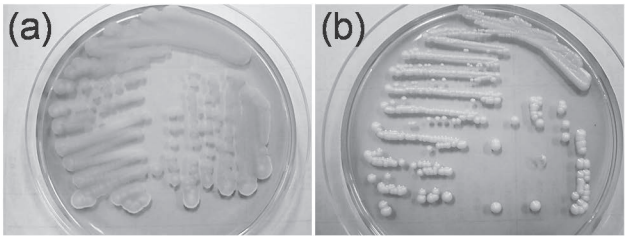


図２　平板培養の様子

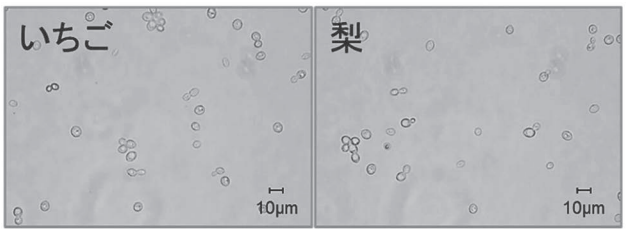


図３　分離菌の顕微鏡観察

３．２　NaClO 発光法によるビール品質の評価

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[8)]と報告されており，光検出法によりビール品質を捕捉できるか検討した。保存試験に用いたビールを表 1，保存試験の結果を図 4 に示す。5℃保存試験では,8 週間経ても最大発光強度にも大きな差は確認されず，官能的に大きな欠点も見られなかった。30℃保存試験では，保存期間の増加に伴い，最大発光強度が減少する傾向が確認された。また，30℃，2 週間の保存で明らかに香味が変化しており,NaClO 発光法がビールの品質変化を捕捉している可能性が高いと考えられた。

表１　保存試験ビール

sample	備考
ビール 1	淡色ビール
ビール 2	淡色ビール
ビール 3	黒色ビール

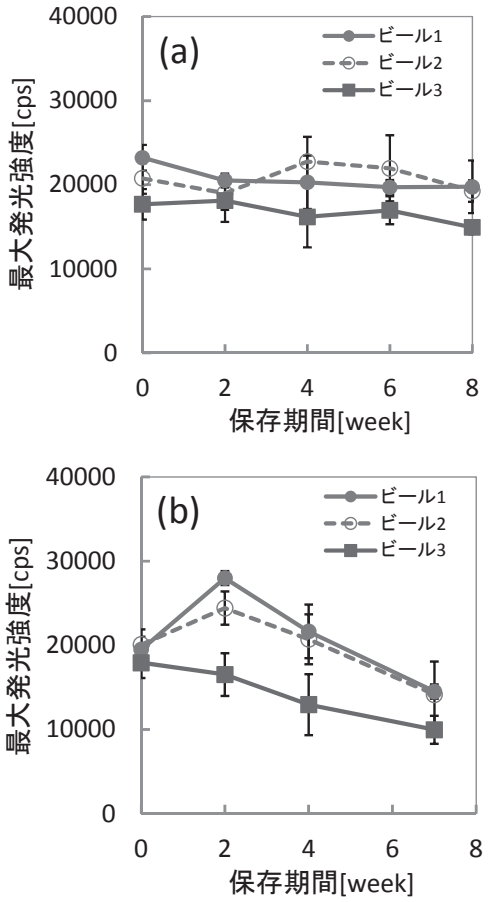


図 4　ビール保存試験(保存温度（a）5℃，（b）30℃)

３．３　蛍光分光法によるビール醸造用酵母の評価

菌種が異なる 3 種の酵母（WY-1，S-04，W-34）の培養液を蛍光分光法で評価した結果を図 5 に示す。検出波長 635，690nm で酵母由来と思われるピークが確認され，ピーク強度が高い 635nm が適すると考えられた。測定試料の組成によりバックグラウンドが高低するため，ビール酵母の評価には，次式(１)の屈曲度を用いた。

屈曲度=検出波長 635nm の蛍光強度/検出波長 615nm 付近の最低蛍光強度・・・(１)

次に，WY-1 に紫外線照射することで，酵母を部分的に死滅させ，本方法が酵母の状態を捉えるかを検討した結果を図 6 に示す。試料としては，麦汁添加前のもろみの状態の酵母を用いた。生細胞率の増加に伴い，屈曲度も増加することが確認でき，蛍光分光法がビール酵母の状態を捕捉する可能性があると考えられた。

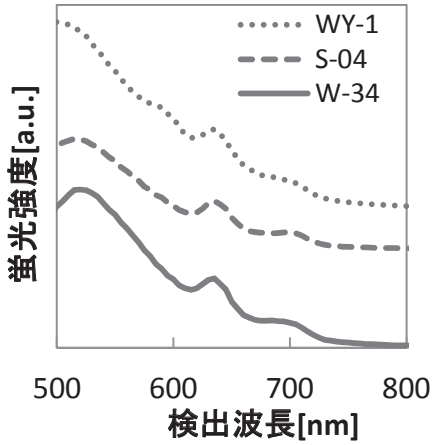


図 5　励起波長 425nm における各酵母の蛍光強度

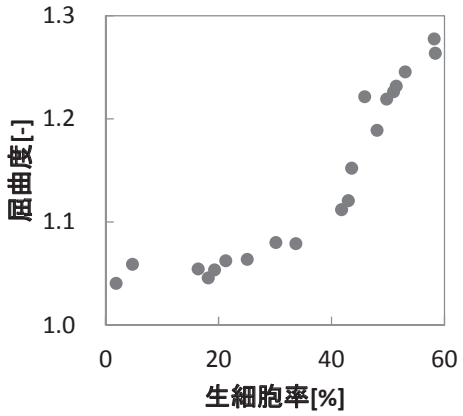


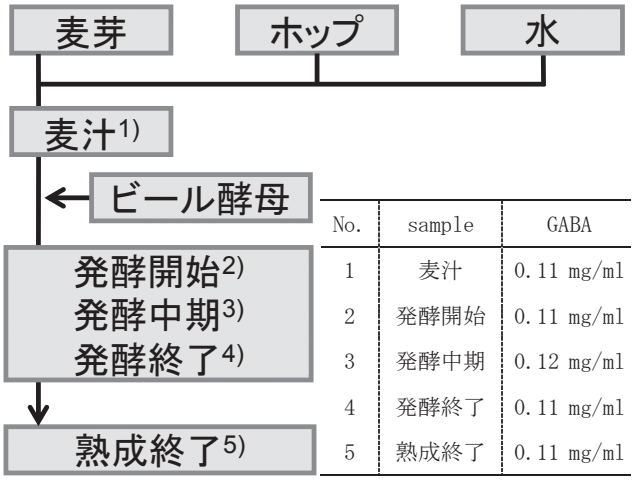
図 6　生細胞率と屈曲度の関係(WY-1)

３．４　ビール製造工程における GABA 濃度

GABA 麦芽製造試験結果を表 2 に示す。大麦仕込み量の増加に伴い，GABA 濃度が減少する傾向が確認できる。本研究では，歩留まりが最も良く，GABA 濃度が十分であると判断した 125kg 仕込みを最適とし，本スケールで得られた麦芽を用いてビール醸造を行った。各工程における GABA 濃度を測定した結果を図 7 に示す。なお，熟成は，発酵が完了してから約 1 ヵ月行った。麦汁は，温水により麦芽中の水可溶性物質を浸出し，酵素作用により不溶性物質を可溶化，浸出して調製される。試作 GABA 麦芽には，GABA が 0.42mg/g 含有するが，麦汁調製時に発生する麦芽粕の GABA 濃度は 0.02mg/dry-g であり，麦芽に含有される GABA のほとんどが麦汁に移行することが分かる。さらに，発酵，熟成を経ても GABA 濃度に大きな推移は見られず,GABA が熟成完了(ビール)まで移行することが確認された。官能評価の結果，味良い，味わいメリハリに乏しい，旨味あるが雑味ととられそう，白濁が目立つ，といったコメントが挙げられた。

表 2　麦芽の試作

大麦[kg]	麦芽[kg]	歩留まり[%]	GABA[mg/g]
3	2.4	80.0	0.53
125	107.0	85.6	0.42
250	212.6	85.0	0.28



No.	sample	GABA
1	麦汁	0.11 mg/ml
2	発酵開始	0.11 mg/ml
3	発酵中期	0.12 mg/ml
4	発酵終了	0.11 mg/ml
5	熟成終了	0.11 mg/ml

図 7　GABA ビール醸造工程における GABA 濃度

３．５　ビール醸造工程におけるポリアミン濃度

ビール醸造工程におけるポリアミン濃度を測定した結果を表 3 に示す。醸造の流れは図 7 と同様である。なお，原材料の麦芽，ホップには putrescine，spermidine，spermine が含有されていた。麦汁では，putrescine，spermidine のみ検出され，spermine が移行しないことが分かる。発酵前後では，spermidine は減少，putrescine の変化は小さく，ビールには，putrescine，spermidine が含有される。既存の報告[9]でも，ビールには putrescine，spermidine，spermine3 成分では，putrescine，spermidine のみ含有しており，今回の結果と一致している。本研究により，ビール醸造工程におけるポリアミンの移行について明らかにできた。

表 3　ビール醸造工程におけるポリアミン含量

sample	putrescine	spermidine	spermine
麦汁	18μmol/l	3.0μmol/l	N.D.
発酵開始	18μmol/l	4.0μmol/l	N.D.
発酵終了	18μmol/l	0.9μmol/l	N.D.

４　おわりに

自然界からの新規酵母の取得，NaClO 発光法によるビール品質の評価，蛍光分光法によるビール醸造用酵母の評価，GABA 富化技術のビール醸造への利用，ビール醸造工程におけるポリアミン含量について評価について研究を実施し，以下の結論を得た。

(1) 県内より採取したいちご，梨よりマルトース資化性の菌を分離した。

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

(3) 蛍光分光法でビール醸造用酵母を評価したところ，屈曲度と酵母の生細胞率とで相関が見られた。

(4) 実地レベルで GABA 麦芽の作製，GABA ビール醸造が可能であることが確認された。

(5) ビール醸造工程におけるポリアミンを評価し，ビールには，putrescine，spermidine が含有することが確認された。

参考文献

1) 岡本竹己，佐々木隆浩：栃木県産業技術センター研究報告，7，67-69，(2010)

2) 吉田慎一，原本正文，福田朋彦，水野英則，田中藍子，西村三恵，西平順：日本食品科学工学会誌，62（2），95-103，(2015)

3) 原田陽，永井武，山本美保：日本食品科学工学会誌，58（9），446-450，(2011)

4) 早田邦康：New Food Industry，62（2），95-103，(2015)

5) 栗原新：生物工学会誌，89（9），555，(2011)

6) 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：栃木県産業技術センター研究報告，10，11-14，(2011)

7) 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)

8) 蘰原昌司：日本食品科学工学会誌，59(12)，595-603，(2012)

9) Nishimura，K.，Shiina，R.，Kashiwagi，K.，and Igarashi，K.：J. Biochem. 139，81-90，(2006)

II 共同研究

Cooperative Research

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２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 (2nd Report)

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

硬質めっきは，アルミニウム合金に適用することで表面硬度の改善による耐摩耗性向上を実現できることから，金型等幅広い用途への利用に大きな期待が寄せられている。しかし，めっき層が薄いために，要求される鏡面仕上げと高精度形状加工が要求されているが，薄いめっき層を剥離させることなく機械加工することは困難を極める。本研究では，アルミ合金上に硬質めっきを施した球面試験片に対し，鏡面加工と高精度加工が両立可能な ELID 研削法を用いて，鏡面加工と高精度形状仕上げを両立させる加工を試みた。球面形状の頂点付近における特有の形状誤差に対しては，新たな補正加工手法を提案することにより，算術平均粗さ 10 nm 以下，形状精度 5 μm 以下を実現し，高精度金型に要求される鏡面仕上げと高精度形状加工の両立を達成した。

Key words: アルミニウム合金金型，硬質めっき，鏡面仕上げ，ELID 研削法，補正加工

1　はじめに

現行のプラスチック射出成形用金型には，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。一方，鋼材に比べて熱伝導率が高いアルミニウム合金を金型に用いることで,プラスチック射出成形時の冷却時間を短縮できることから，コスト削減が可能であるとともに，冷却時間の短縮に起因する成形後の製品のそりの低減が可能とされている[1)]。しかし，アルミニウム合金は鋼材と比較し，硬度が不足しているため，金型として用いるに当たっては耐摩耗性改善のための表面改質処理が必要となる。

耐摩耗性については，硬質アルマイト処理[2)]，無電解ニッケルめっき等の様々な表面処理により改善がなされており[(3)]，硬質鉄めっき（以下，硬質めっき）もその一つである。この硬質めっきは鉄と同等の鏡面仕上げが可能であることから,鏡面仕上げが必要になる金型においては，手研磨による鏡面仕上げ加工がおこなわれる。しかし，電気めっきである硬質めっきの特性上，端部において膜厚が厚くなるため，その膜厚差が手研磨後のうねりになりやすい等の課題がある。これにより，機械加工による高精度鏡面仕上げが望まれているが，薄膜である硬質めっきに対し，母材が露出することなく，高精度形状かつ鏡面仕上げを満足する機械加工は困難を極める。

一方，先に述べた無電解ニッケルめっきにおいては，厚付けした無電解ニッケルめっきに対し，単結晶ダイヤモンドバイトを用いて超精密切削加工を行い，最後に微細な切削痕をポリッシングにて除去することで鏡面の高精度形状を得る手法が知られている。しかし，鉄系材料の切削では,Fe と反応しダイヤモンドがグラファイト化するため，ダイヤモンドバイトの摩耗が急激に進行してしまう[4)]。したがって，Fe を主成分とする硬質めっきに対してダイヤモンドバイトを用いた精密加工は不可能であると推測される。そこで，切込みが小さく，多くの砥粒が次々と入れ替わり加工を行う研削であれば，ダイヤモンドバイトを用いた切削に比べて摩耗の影響を軽減できると推察し，研削加工を用いることとした。加えて，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研削法の適用を提案した。ELID研削法は，メタルボンドの砥石に対して電気分解を用いることで，加工を中断することなく効果的かつ自動的にドレッシングを行うことが可能な加工法でり，通常では目詰まりしてしまう#4000以上の微細砥粒の砥石を用いた高精度鏡面加工を実現できることから[5)]，本研究課題に対し有用であると考えられる。

*　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

以上より，本研究では高精度形状かつ鏡面仕上げ加工を実現できるELID 研削法を提案し，高精度金型に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を試みた。なお，本研究で採用した軸対称の加工においては，中心部にて特有の形状誤差を生じることが知られており，より形状精度を向上させるために薄膜である硬質めっきを考慮した補正方法を提案して加工を行った。

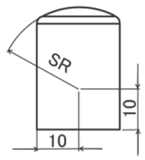
2　研究の方法

2．1　試験片の製作

前報[6]では平面形状の加工を行ったが，電気めっきである硬質めっきの特性上，端部における電流密度が高くなり，めっきの膜厚が厚くなったため[7]，これを除去し目標を達成することが困難であった。球面においては，より加工が困難であると推察されたため，試験片の端面にフィレットを設け，図１(a)に示す形状とした。同図(b)にめっき処理前の試験片の外観を，同図(c)にめっき処理後の試験片外観を示す。

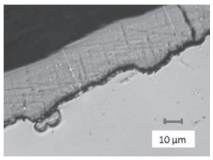
作製した試験片において，図２に示す顕微鏡による断面観察から，膜厚は頭頂部で 22 μm，外周部では 28 μm 程度であり，ほぼ均一に 20 μm 以上のめっき厚を有していることを確認した。

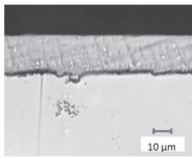
次に，表面粗さ測定機（TaylarHobson フォームタリサーフ S6）による形状測定を行ったところ，めっき表面は最大断面高さが 10 μm ほどで，図３(a)に示すような高さが 4～7 μm の周期的な凸凹形状を有していることが分かった。ここで，めっき処理前の母材に対しても形状測定を行い，同図(b)に示すように高さが 4～6 μm の凸凹形状であることを確認し，図４に示す顕微鏡観察により，母材加工時の旋削痕が見られたことから，この旋削痕が試験片のめっき表面へ影響を及ぼしていることが分かった。しかし，このことを考慮しても図５に示すめっき膜の加工代は 10 μm 以上有していると判断した。

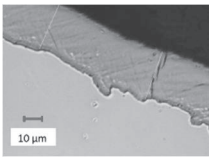


(a)試験片図面　　(b)めっき処理前　(c)めっき処理後

図１　試験片形状及び外観

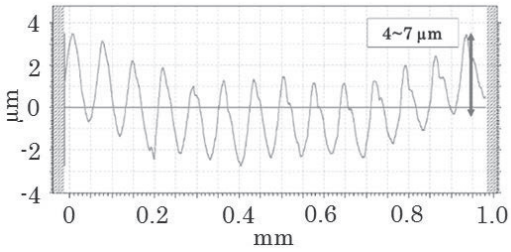




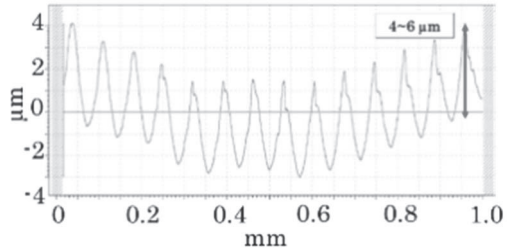


(a)左側外周部　　(b)中心部　　(c)右側外周部

図２　顕微鏡によるめっき膜厚測定

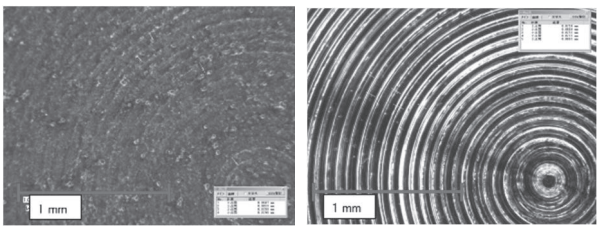


(a) めっき後の試験片形状



(b) 母材形状

図３　形状測定結果及び顕微鏡写真



(a) めっき表面　　(b)　母材表面

図４　顕微鏡写真

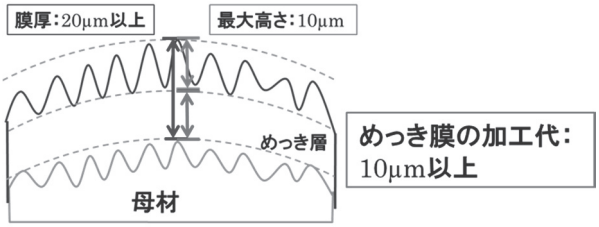


図５　めっき膜の加工代

2．2　加工実験

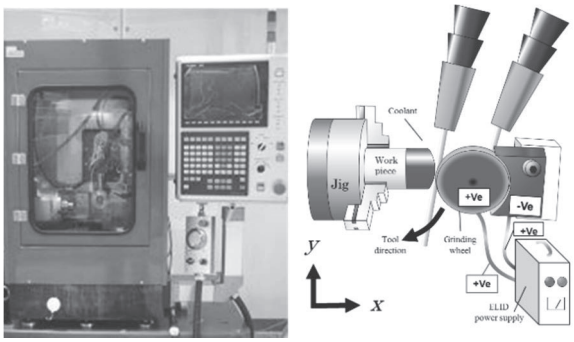
本研究は，図６に示す超精密加工機（東洋工学 リニマックス）を用い，同図(b)に示す通り砥石軸に陽極の電極，また砥石の近くに陰極の電極を設置し，その間に導電性の研削液を流すことで ELID 研削を適用した。回転する試験片に対して中心から砥石を接触させ，XY 平面上で砥石を円弧軌道で動かすことで球面加工を行った。また，砥石の円弧部分の軌道は，次式(1)により算出した。

$$x = \frac{\left\{1/(r+SR)\right\}y^2}{1+\sqrt{1-y^2\left\{1/(r+SR)^2\right\}}} \qquad \cdots(1)$$

ここで，r はマイクロメータで測定した砥石半径値，SR は三次元測定機を用いて測定した試験片の球形状半径値，y は y 軸座標値である。

算出した砥石軌道のもと，#4000 及び#8000 の砥石を用い，表１の加工条件にて加工を行った。

加工後の表面形状の測定には，三次元座標測定機（ミツトヨ LEGEX9106）を用い，数 nm レベルの粗さ測定については，白色干渉計（ZYGO NewView5032）を用いた。また，膜厚の測定には蛍光 X 線分析装置（日立ハイテクサイエンス EA6000VX）を用いた。



(a)超精密加工機外観　　(b)ELID 研削ユニット

図６　加工機外観と ELID 研削適用図

表１　加工条件

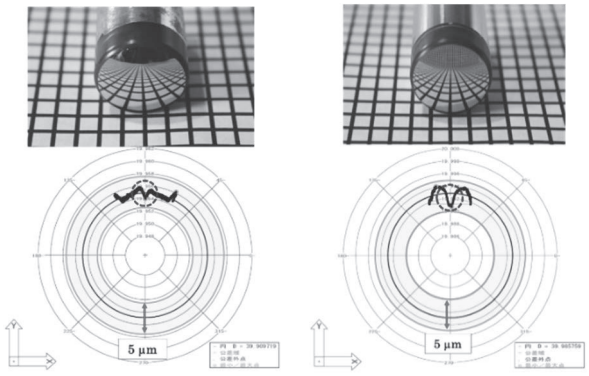
砥石	#4000,#8000 メタルレジンボンド
主軸回転数 [rpm]	10000
試験片回転数 [rpm]	500
送り [mm/rev]	0.01
切込み [μm]	0.5,　0.3

３　結果及び考察

３．１　加工結果

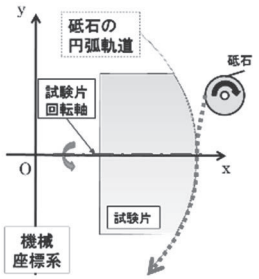
図７に示すように，それぞれの加工において，目標値である表面粗さ Ra 10 nm，形状精度 5 μm を達成した。しかし，同図中の点線内に示す頂点付近に軸対称加工に特有の形状誤差が現れた。成形したレンズの中心部にこの様な凹凸が存在すると光の散乱が引き起こされ，性能に悪影響が懸念されるため，形状誤差を生じない加工が求められる。この形状誤差は，図８に示すように，試験片の回転軸と機械座標系の x 軸とがずれていることに起因しており，このずれを補正することにより高精度形状を達成できる。

通常，この補正はワークを取り外すことなく，機上で高精度に形状測定できるユニットを用いて，全面加工が完了した加工物の形状を測定して行う[8]。しかし，本試験片においては加工可能なめっき厚が極端に薄いため，従来の手法が適用できない。そこで本研究では，新たな補正加工法を提案し加工を行うこととした。

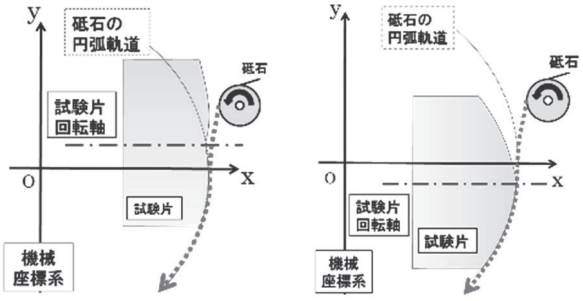


（a）＃4000 砥石　　（b）＃8000 砥石

図７　加工後外観及び形状測定結果



（a）形状誤差なし



(b)凹型　　(c)凸型

図８　機械座標と試験片回転軸との位置関係による形状誤差の発生

３．２　補正加工

表２に示す加工条件を用いて，＃4000 砥石により，めっき面の一部分の加工を行った後，試験片の回転軸と機械座標系の x 軸の補正を行った。まず，砥石と試験片の多数の接触点を検出して，加工済みの部分球の中心を求めた。具体的な手順は次のとおりである。図９に示す y_1 ，y_2 …y_i の座標において砥石を x 軸方向へ送り，1 μm の精度で接触を感知できる接触音検出器を用いて，砥石と試験片との接触点を測定し，y_1 ，y_2 …y_i の座標値に対応する x_1 ，x_2 …x_i を求めた。測定した多点の（x, y）座標値から最小二乗法により近似的に円を求め，その中心座標を算出し，加工した部分球の中心とした。図９における(a, b)の座標値が近似円の中心位置であり，b の値が試験片の回転軸と機械座標系 x 軸のずれに相当する。理論上は，このずれを補正して加工することで，形状誤差をキャンセルすることができる。

機械座標系 x 軸を y 方向に b だけオフセットした後，全面が鏡面となるまで補正加工を行った。補正加工後の試験片外観を図１０に示す。これまでの加工と同様に高品質な鏡面が得られていることが分かる。また，白色干渉計を用いて加工表面粗さを測定した結果を図１１に示す。同図より，加工面が Ra 2.6 nm を達成していることが分かる。次に三次元座標測定機による形状測定結果を図１２に示す。同図より，補正を行わずに加工した試験片と比較して，形状精度が向上し，0.8 μm を達成できたことが分かる。

以上より，補正加工を行うことで形状精度 1 μm 以下という超高精度加工が可能であることを確認した。

表２　加工条件

砥石	#4000
主軸回転数 [rpm]	10000
試験片回転数 [rpm]	500
送り [mm/rev]	0.01
切込み [μm]	0.3

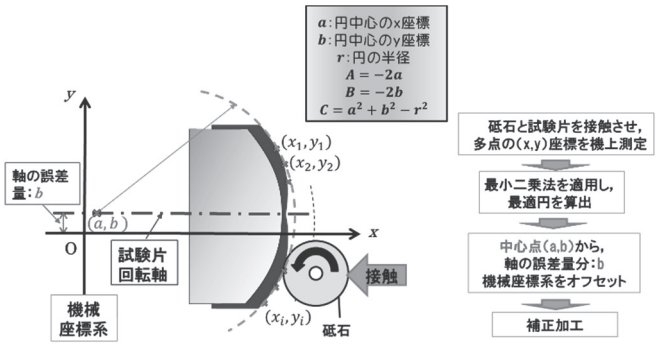


図９　補正加工の模式図

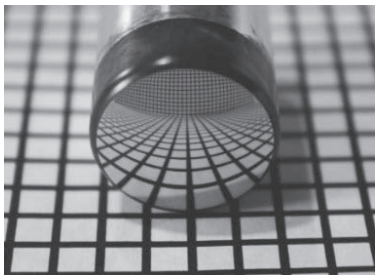


図１０　補正加工後の試験片外観

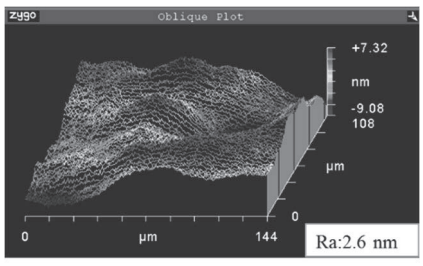


図１１　白色干渉計による加工面の表面粗さ測定結果

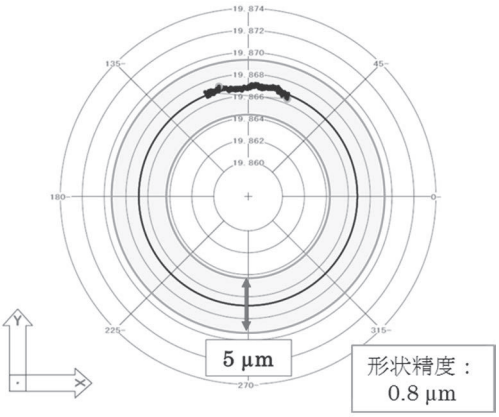


図１２　形状測定結果

３．３　加工後の残存膜厚

加工後のめっき膜厚の測定は，めっきの機能を担保する上で大変重要である。昨年度までは，加工後の試験片を切断し，断面観察を行うことで膜厚を測定したが，実製品においては切断することなく膜厚を測定する必要がある。以上を踏まえ，蛍光 X 線分析装置を用いた非破壊による膜厚測定手法の確立を行った。

蛍光 X 線分析装置による測定値と断面観察による実測値を比較したところ，値の差異は 13.5%±3.5%ほどであったことから，測定値は十分に妥当な値であると判断し，測定値を膜厚評価に用いることとした。

加工後の試験片を測定したところ，表３に示すように，どの試験片においても残存膜厚は 8 μm 以上であり，十分な膜厚を有していることを確認した。

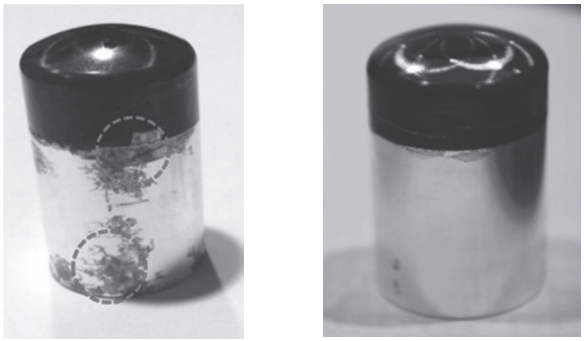
補正加工におけるめっき膜厚は，他と比較して均一に残存していることから，めっき膜加工における本補正加工の優位性を示すものと考えられる。

表３　残存膜厚

	中心部 [μm]	外周部 [μm]
#4000	8.3	15.1
#8000	13.5	19.1
補正加工	15.1	14.2

３．４　ELID 研削特有の電解による試験片への影響

加工後の試験片において，図１３に示すように硬質めっきと母材との界面付近及び試験片固定用のチャックとの接触部分においてアルミニウム合金の変質が見られた。これは，異種金属が電解質溶液を介して電気回路ができたために，両者の腐食電位の違いのため，アルミニウム合金の腐食が促進されたものと推察される。したがって，電解質溶液である研削液とアルミニウム部分を接触させないようにポリエチレンフィルムを被覆した。その結果，母材の変質を低減することができた。



(a)フィルム被覆処置前　(b)フィルム被覆処置後

図１３　試験片外観

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合金製球面試験片の仕上げ加工において，ELID 研削法を適用するとともに，加工機の試験片回転軸と砥石軌道の誤差を補正する加工を行うことにより，以下の結論を得た。

(1) 硬質めっきの特性を踏まえた試験片形状を提案することで，安定してめっき膜厚を 20μm 以上有する試験片を実現した。

(2) めっきの成膜状態と膜厚の断面観察により，本試験片におけるめっき膜厚の加工代を 10 μm と推定して加工を行うことで，目標とする表面粗さ Ra：10 nm 以下，形状精度：5 μm 以下を実現した。

(3) 薄膜である硬質めっきに対する補正加工手法を確立し，表面粗さ Ra：2.6 nm，形状精度：0.8 μm の高精度加工を実現した。

ELID 研削特有の電解による試験片への影響に対し，加工中の試験片にポリエチレンフィルムを被せ，試験片と研削液との接触を防ぐことで，母材の変質を低減できることを確認した。

今後は本技術を用いて，硬質めっきを施したアルミニウム合金金型の各種高精度金型への応用を検討していきたい。

謝　辞

本研究を実施するにあたり，御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する。また，本事業で用いた測定機の一部は公益社団法人 JKA 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) 山縣裕，高井信次，新川真人，及川渉：″塑性と加工″，Vol.53（NO.613），pp.125-129（2012）

2) 臼井克夫:″表面技術″,Vol.41(No.6),pp.637-645,（1990）

3) 恒川芳樹:″まてりあ″,Vol. 34(No.6),pp. 730-735（1995）

4) 平井健一：″精密工学会誌″，Vol. 52（No.12），pp.2028-2038（1986）

5) 大森整:″精密工学会誌″,Vol. 75(No.7),pp.830-833（2009）

6) 稲澤勝史，江面篤志，大和弘之，石川祥久，片桐章雄，宅見章：″栃木県産業技術センター研究報告″，No.11，pp.17-21（2014）

7) 電気鍍金研究会：″現代めっき教本″，日刊工業新聞社，p.3（2011）

8) 森田晋也，鈴木亨，劉慶，林偉民，渡邉裕，上原嘉宏，大森整：″砥粒加工学会誌″，Vol. 49（No. 1），pp.44-45　(2005)

KEIRIN

本研究は，公益社団法人 JKA 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

希土類酸化物含有ゼオライトを用いた排ガス浄化触媒の開発

加藤　栄*　　金田　健*　　鶴永　賢**　　岡村　達也**　　小林　範浩**　　松本　泰治*

Preparation of Zeolites included Rare-earth oxides as a catalyst for carbon oxidation

Sakae KATO, Takeshi KANEDA, Ken TSURUNAGA,
Tatsuya OKAMURA, Norihiro KOBAYASHI and Taiji MATSUMOTO

酸化セリウムナノ粒子分散板状ゼオライトは，カーボン燃焼に触媒活性を示す酸化セリウムを含有するため，PM酸化触媒としての応用展開が期待できる。しかしながら，酸化セリウムナノ粒子分散板状ゼオライトの酸化セリウムナノ粒子は，板状粒子の内部に存在することから，このままでは触媒活性を示さない。この酸化セリウムナノ粒子分散板状ゼオライトの酸化触媒特性について，酸処理及びアルカリ処理による活性化を検討した。その結果，水酸化カリウム溶液を用いたアルカリ処理によって，酸化セリウムナノ粒子の表面を覆う非晶質層の溶解と，酸化セリウムナノ粒子分散板状ゼオライトのカーボン燃焼触媒特性の発現を確認することができた。

Key words:　ゼオライト，酸化セリウム，ナノ粒子，カーボン燃焼，PM酸化触媒

1　はじめに

ディーゼルエンジンは希薄燃焼エンジンであり，エネルギー効率（燃費）に優れ，少ない燃料で運転されるので，CO_2発生量が少なく地球温暖化の抑制に効果的とされている。しかしながら，排出ガスに含まれる人体に有害な窒素酸化物（NO_x）や粒子状物質（パティキュレートマター：PM）の放出量が多い。近年，NO_xやPMの発生量はかなり低減されているものの，排ガスに対する規制は年次的に厳しく設定されており，排ガス処理の新しい技術の導入が期待されている。

PMの主成分であるすすは，フィルタによりろ過するシステム（ディーゼルパティキュレートフィルタ：DPF）で処理されているが，PMをろ過し続けると，フィルタが目詰まりを起こしてしまう。このため，堆積したPMを酸化除去（燃焼）する必要があるが，PMを熱だけで燃焼するためには600℃以上の高温が必要となる。PMを燃焼する触媒として，現在，用いられているPt触媒は，NO_2の酸化力を利用してPMを燃焼させているが，厳しいNO_x排出量規制に対応するための技術進歩により，排ガス中のNO_x濃度は大幅に低減されると考えられている。また，今後の燃費規制の実施に伴い，エンジンの燃焼効率の向上が図られると排ガス温度が低下する。そのため，NO_xが存在しない条件下でかつ低温でPMを酸化除去する触媒の開発が求められている。

*　産業技術センター　材料技術部
**　吉澤石灰工業㈱

酸化セリウムは優れたPM酸化特性を有し，熱安定性にも優れていることからDPF用の酸化触媒として有望視されている。PM酸化は活性点が炭素との接点に限定されることから，酸化セリウムの微粒子化と分散状態の維持が重要となっている。

筆者らは，六角板状形態を有するリンデQゼオライト（以下，リンデQ）に[1]，イオン交換法でセリウムイオン（以下，Ce^{3+}）を導入し，加熱した試料の構造内に，10数nmの酸化セリウム結晶粒子が生成することを見出した[2]。この酸化セリウムナノ粒子分散板状ゼオライトの酸化セリウムは，粒径の揃ったナノ粒子であり，粒子内に分散して存在することから，高い触媒活性を有すると考えられる。しかしながら，酸化セリウムナノ粒子分散板状ゼオライトでは，酸化セリウムナノ粒子が母結晶であるゼオライト粒子の内部に存在することから，このままでは触媒活性を示さない[3]。効率的な触媒活性の発現には，酸化セリウムナノ粒子を表面に露出させる必要がある。

本研究では，この酸化セリウムナノ粒子分散板状ゼオライトの酸化触媒特性について，酸処理及びアルカリ処理による活性化を検討し，PM燃焼に対する評価を行ったので報告する。

2　研究の方法

2．1　試料

K型リンデQ（$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot xH_2O$）は平均粒径が

0.88μm，厚さが約 100nm の試料を合成した。

２．２　酸化セリウムナノ粒子分散板状ゼオライトの調製

Ce 含有量の多いゼオライトを調製するため，イオン交換処理を繰り返して行った。テフロン密閉容器に K 型リンデ Q100g を量り取り，0.1 mol･dm^{-3} の Ce(NO)$_3$ 溶液を 750ml 加え，90℃の恒温槽中にて 24 時間イオン交換処理を行った。さらに，この試料 60g に 0.1 mol･dm^{-3} の Ce(NO)$_3$ 溶液 450ml を加え，90℃の恒温槽中にて 24 時間，繰り返してイオン交換処理を行った。イオン交換試料はろ過，洗浄後，40℃で乾燥した。

イオン交換試料を，大気中，850℃で一時間加熱し，加熱試料を得た。

２．３　酸化セリウムナノ粒子分散板状ゼオライトの活性化処理

テフロン容器に，加熱試料 1g と所定濃度（0.5，1.0 または 2.0mol･dm^{-3}）の HNO_3 溶液 50ml を加え，40℃，24 時間，酸処理を行った（以下，酸処理試料）。

また，テフロン容器に，加熱試料 0.5g と所定濃度（1.0，2.0 または 3.0mol･dm^{-3}）の KOH 溶液 25ml を加え，90℃，24 時間，アルカリ処理を行った（以下，アルカリ処理試料）。

酸処理試料及びアルカリ処理試料はろ過，洗浄後，40℃で乾燥した。

２．４　評価

イオン交換試料を酸分解し，誘導結合プラズマ発光分析装置（島津製作所 ICPS-8100CL）で Ce 及び K を定量し，イオン交換率を求めた。

試料の結晶相の同定を粉末 X 線回折（XRD，理学電機 RINT2550），形態観察を透過型電子顕微鏡（TEM，日本電子 JEM-2010）及び電界放射型走査型電子顕微鏡（FE-SEM，日本電子 JSM-7400F）で調べた。

また、カーボンブラックと加熱試料，酸処理試料あるいはアルカリ処理試料を混合し，示差熱-熱重量同時測定（TG-DTA，マック・サイエンス　TG-DTA2000S）を行い，カーボンブラックの燃焼温度を調べ，試料の酸化触媒活性を評価した。

３　結果及び考察

３．１　キャラクタリゼーション

３．１．１　加熱試料

表１にイオン交換試料の定量分析結果を示す。イオン交換試料の Ce^{3+} イオン交換率は 79.4%であり，リンデ Q 内に多量の Ce^{3+} を取り込むことができた。

表１　イオン交換試料の定量分析結果

Ce (wt%)	K (wt%)	Ce^{3+}-ex.ratio (%)
17.1	3.7	79.4

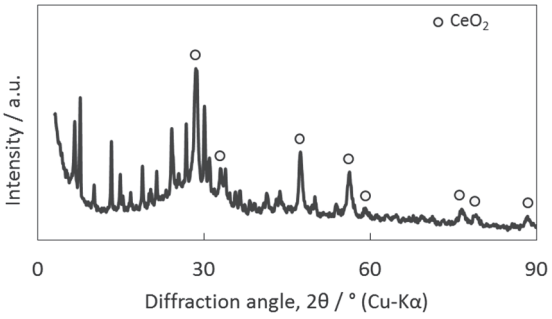


図１　加熱試料の X 線回折図

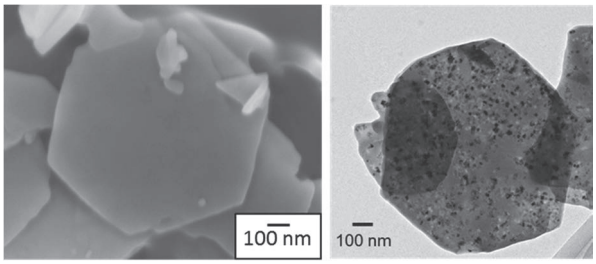


図２　加熱試料の FE-SEM 写真及び TEM 写真

図１に加熱試料の X 線回折図を示す。加熱試料から，28.4°，47.4°，56.2° 等の酸化セリウム結晶構造に帰属されるピークがみられ，かつ，それらのピークの半値幅が広いことから，酸化セリウムはナノ粒子であることが示唆された。また，28° 付近にハローがみられることから，母材は非晶質化が進行しているが，ゼオライト構造を維持することが分かった。

図２に加熱試料の FE-SEM 写真及び TEM 写真を示す。TEM 写真から，六角板状粒子であるリンデ Q 内部に，酸化セリウムナノ粒子が分散して存在していることを確認した。また，酸化セリウムナノ粒子の粒径は，10nm 以下であることが分かった。FE-SEM 写真では試料の表面は平滑であり，これまでの結果と同様に，酸化セリウムナノ粒子分散板状ゼオライトの酸化セリウムナノ粒子は，板状粒子の内部に存在する[3]ことを確認した。

３．１．２　酸処理試料

図３に酸処理試料（0.5M HNO_3，1.0M HNO_3 及び 2.0M HNO_3）及び加熱試料（CeO_2-Q）の X 線回折図を示す。酸処理試料からは，酸化セリウムのピークと 23° 付近のハローが見られ，ゼオライトのピークは消失している。これは，HNO_3 溶液を用いた酸処理によって，酸化セリウムは溶解されることはなく維持されるが，ゼオライト構造

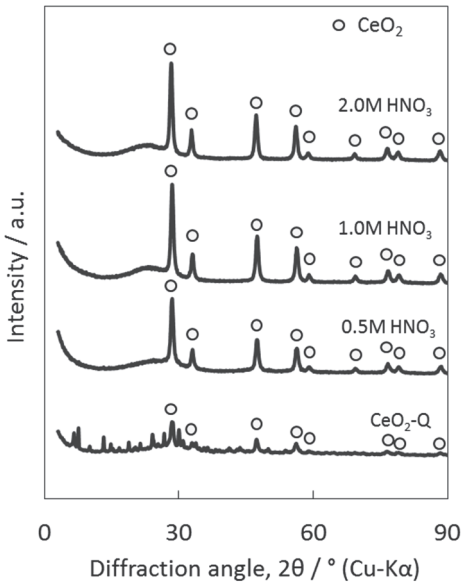


図３　酸処理試料及び加熱試料の X 線回折図

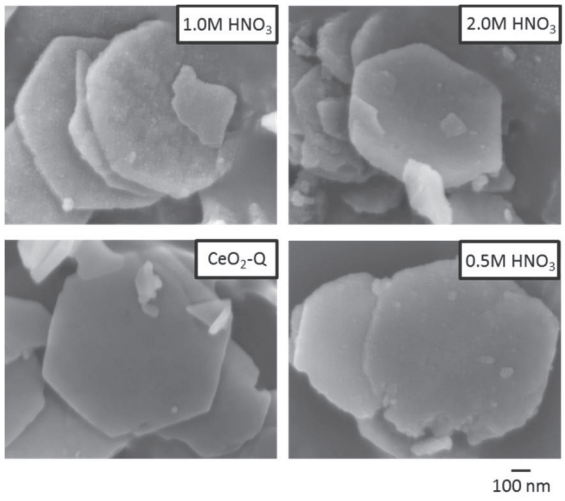


図４　酸処理試料及び加熱試料の FE-SEM 写真

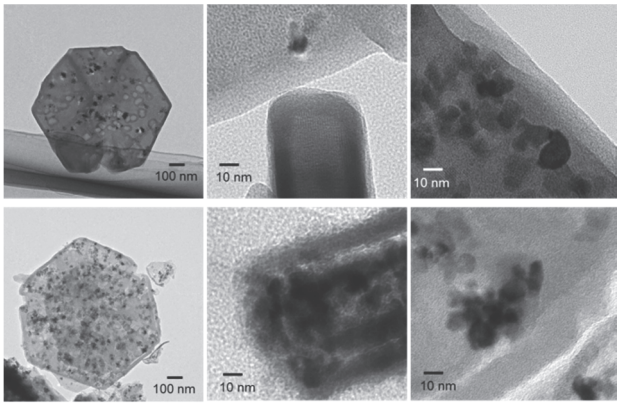


図５　酸処理試料（2.0M HNO_3）及び
加熱試料の TEM 写真

は溶解し，母材は非晶質部分のみが残ることを示している。また，HNO_3 溶液の濃度が高くなるほど，酸化セリウムのピーク強度が増大していることから，より母材の溶解が進行し，酸化セリウムの含有量が相対的に増大していると思われる。

図４に酸処理試料（0.5M HNO_3，1.0M HNO_3 及び 2.0M HNO_3）及び加熱試料（CeO_2-Q）の FE-SEM 写真を示す。加熱試料の粒子表面は平滑であるが，酸処理試料の表面は平滑ではなく，凹凸がある部分が確認された。また，粒子の六角板状形態は維持しているものの，縁が崩れている箇所や，粒子が薄くなって湾曲している様子が観察された。

次に，図５に酸処理試料（2.0M HNO_3）及び加熱試料（CeO_2-Q）の TEM 写真を示す。加熱試料は，粒子の表面が非晶質であり，また，内部に島状の非晶質部分が認められる。ゼオライト層及び酸化セリウムナノ粒子は内部に存在することが分かった。酸処理試料は，ゼオライト層が溶解し，粒子表面などの非晶質部分のみが残存して中空になっている様子が観察された。また，酸化セリウムナノ粒子は，酸処理後も粒子の内部に存在していることが分かった。HNO_3 による酸処理では，酸化セリウムを覆う非晶質である表面層を溶解できないことが分かった。したがって，酸処理試料の表面層は非晶質であると思われる。

３．１．３　アルカリ処理試料

図６にアルカリ処理試料（1.0M KOH，2.0M KOH 及び 3.0M KOH）及び加熱試料（CeO_2-Q）の X 線回折図を示す。加熱試料と比較して，アルカリ処理試料は XRD パターンに大きな相違はなく，KOH 溶液を用いたアルカリ処理によって，酸化セリウム及びゼオライト構造が溶解しないことが分かった。酸化セリウムのピークがわずかに大きくなっている。このことから，母材の非晶質層の一部が溶解し，酸化セリウムの含有量が相対的に増大したと推察される。

図７にアルカリ処理試料（1.0M KOH，2.0M KOH 及び 3.0M KOH）及び加熱試料（CeO_2-Q）の FE-SEM 写真を示す。アルカリ処理試料には，表面にナノサイズの粒子が付着したような凹凸が観察された。このことから，アルカリ処理によって非晶質部分が溶解し，酸化セリウムナノ粒子の一部が新たに表面に露出したと推察される。特に，2.0mol･dm^{-3} 及び 3.0mol･dm^{-3}KOH 溶液で処理した試料は，1.0mol･dm^{-3} より凸部分が大きく，粒子の六角形態が崩れかけており，KOH 溶液濃度が高いほど，非晶質部分の溶解が進行することが分かった。

図８にアルカリ処理試料（3.0M KOH）の TEM 写真を示す。アルカリ処理試料の表面には，新たな生成物が存在することが分かった。これは，アルカリによって溶解した非晶質部分の成分と，KOH 溶液中の K^+が反応し，K 型ゼオライトが生成したものであると推察される。生成物

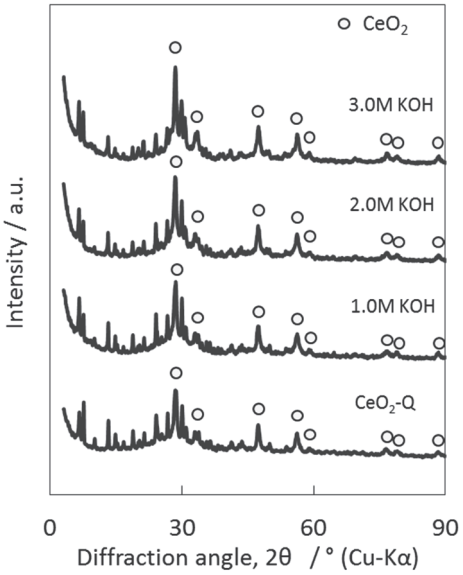


図６　アルカリ処理試料及び加熱試料の X 線回折図

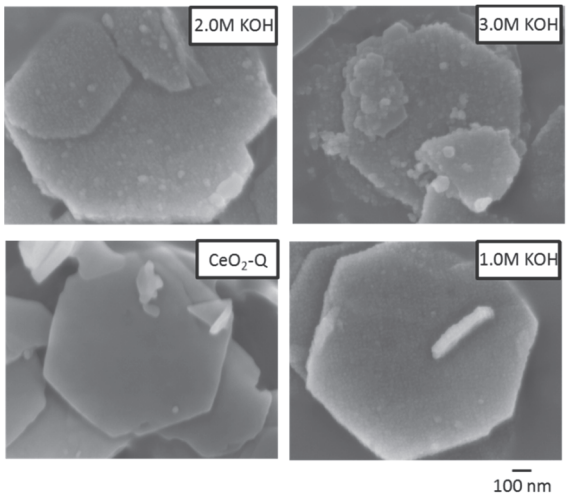


図７　アルカリ処理試料及び加熱試料の FE-SEM 写真

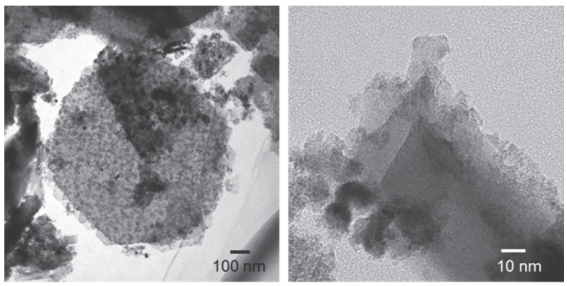


図８　アルカリ処理試料（3.0M KOH）の TEM 写真

の一部は，微小な六角板状形態となっており，新たな生成物には K 型リンデ Q が含まれると思われる。また，一部の酸化セリウムナノ粒子が表面に露出している様子が観察された。したがって，アルカリ処理試料の表面には，微小な K 型ゼオライト結晶粒子と酸化セリウムナノ粒子が存在すると考えられる。

３．２　酸化触媒活性の評価

表２に，カーボンブラックと各試料との混合物におけるカーボン燃焼開始温度を示す。酸化セリウム試薬，K 型リンデ Q 及び K 型リンデ Q の加熱試料は，カーボン燃焼に触媒活性を示し，燃焼開始温度の低下が確認された。K 型リンデ Q 及び K 型リンデ Q の加熱試料には酸化セリウムが含まれないことから，触媒活性は試料に含まれる K によるものと考えられる。したがって，酸化セリウムナノ粒子分散板状ゼオライトの触媒活性は，酸化セリウムと K との相乗効果が期待できる。しかしながら，加熱試料（CeO_2-Q）のカーボン燃焼開始温度は，ブランクと比較するとわずかに低減したのみである。加熱試料（CeO_2-Q）は，酸化セリウムが粒子の内部に存在するため，酸化セリウムの触媒活性は示さない。また，粒子の表面層には触媒活性を示す K が存在するため，ブランクよりも低温でカーボンを燃焼するが，Ce イオン交換率が高い試料であるため，K 型リンデ Q の加熱試料よりも K の存在量が小さく，K 型リンデ Q の加熱試料ほどの活性は示さなかったと推察される。

次に，酸処理による触媒活性の変化について検討した。加熱試料（CeO_2-Q）と比較すると，酸処理に用いた HNO_3 溶液の濃度が高くなるほど，カーボン燃焼開始温度は高くなり，触媒活性を示さないことが分かった。このことは，図５の TEM 写真が示すとおり，酸化セリウムの表面に存在する非晶質層は HNO_3 では溶解できないため，酸化セリウムが露出できていないうえに，酸処理によりゼオライト構造が溶解し，ゼオライトに含まれる K の触媒活性も消失したことによると思われる。

また，KOH を用いたアルカリ処理による触媒活性の変化について検討した。アルカリ処理試料は，加熱試料（CeO_2-Q）よりもカーボン燃焼開始温度を低下させることを確認した。さらに，アルカリ処理に用いた KOH 溶液の濃度が高くなるほど，高い触媒活性を示すことが分かった。これは，アルカリ処理により，非晶質部分が溶解し，表面に露出した酸化セリウムナノ粒子と，表面に生成した K 型ゼオライトの相乗効果によると思われる。しかしながら，本試料のカーボン燃焼開始温度は，酸化セリウム試薬ほど低下していない。このことは，本試料の表面に露出した酸化セリウムの存在量が少なく，酸化セリウムが有する触媒活性を十分に発揮していないためと考えられる。酸化セリウムナノ粒子分散板状ゼオライトの触媒活性の向上には，酸化セリウムの生成量を増加させることと，多量の酸化セリウムを最表面に露出させる方法について検討する必要がある。

表２　カーボン燃焼開始温度

		T(ig) / ℃
blank		556.9
CeO_2 reagent		317.4
K-Linde Q		419.4
K-Linde Q heated at 850 ℃		401.9
CeO_2-Q		519.4
acid-etching CeO_2-Q	HNO_3 solution / M	
	0.5	541.3
	1	551.4
	2	572.7
alkali-etching CeO_2-Q	KOH solution / M	
	1	448.9
	2	432.8
	3	401.9

4　おわりに

六角板状形態を有するリンデ Q を母結晶とし，イオン交換法で Ce^{3+}を導入し，加熱することにより，構造内に酸化セリウムナノ粒子が分散する板状粒子を調製した。この酸化セリウムナノ粒子分散板状ゼオライトは，カーボン燃焼に触媒活性を示す酸化セリウムと K を含有するため，PM 酸化触媒としての応用展開が期待できる。しかしながら，酸化セリウムナノ粒子分散板状ゼオライトの酸化セリウムナノ粒子は，母材の内部に存在することから，このままでは触媒活性を示さない。本研究では，この酸化セリウムナノ粒子分散板状ゼオライトの酸化触媒特性について，酸処理及びアルカリ処理による活性化を検討した。

本研究において，明らかとなった主な知見は次のとおりである。

(1) イオン交換処理を繰り返し行うことで，Ce^{3+}イオン交換率の高いイオン交換試料を得ることができた。

(2) HNO_3 を用いた酸処理では，酸化セリウムナノ粒子分散板状ゼオライトのゼオライト層を溶解するが，酸化セリウムナノ粒子の表面を覆う非晶質層を溶解することはできなかった。したがって，酸処理で酸化セリウムナノ粒子の表面露出することは困難であり，酸化触媒特性の活性化処理としては不適切であることが分かった。

(3) KOH を用いたアルカリ処理では，酸化セリウムナノ粒子分散板状ゼオライトの非晶質層を溶解することが分かった。アルカリ処理により，酸化セリウムナノ粒子の表面を覆う層の溶解することができると思われる。

(4) KOH を用いたアルカリ処理により，酸化セリウムナノ粒子分散板状ゼオライトの表面に，新たな K 型ゼオライトが生成することが分かった。

(5) アルカリ処理試料において，カーボン燃焼開始温度の低下を確認した。KOH を用いたアルカリ処理により，酸化セリウムナノ粒子分散板状ゼオライトのカーボン酸化触媒特性の活性化に成功した。

しかしながら，本研究で検討した試料では，酸化セリウムナノ粒子の生成量が少なく，表面露出が完全でないため，酸化セリウムナノ粒子の効率的な触媒活性を発揮することができなかった。今後は，酸化セリウムナノ粒子の生成量の増大を図り，酸化セリウムナノ粒子を最表面に露出するアルカリ処理の最適条件を探索することで，優れたカーボン酸化触媒特性を有する酸化セリウムナノ粒子分散板状ゼオライトの作製を目指す。

参考文献

1) J.D.Sherman：Molecular Sieves-Ⅱ，Am.Chem.Soc.，30-42,(1977)

2) 加藤栄，松本泰治，松本健一，川島健，岡村達也，中茎貴仁，後藤義昭：セラミックス協会 2012 年年会講演予稿集，113，(2012)

3) 加藤栄，松本泰治，松本健一，川島健，岡村達也，中茎貴仁：未発表

共同研究

高耐摩耗鋳鉄の開発

相馬　宏之*　　石川　信幸*　　樋山　里美*　　村上　哲也**

Development of High Abrasion Resistance Cast Iron

Hiroyuki SOMA, Nobuyuki ISHIKAWA, Satomi HIYAMA and Tetsuya Murakami

長石やガラスを粉砕する粉砕機械の部品として高クロム鋳鉄がよく使われている。しかし，ねずみ鋳鉄や球状黒鉛鋳鉄など様々な鋳鉄製品を低周波溶解炉で製造している事業所では，低周波溶解炉が残湯を利用する方式であるため，他の鋳鉄と成分が大きく異なる高クロム鋳鉄は製造しにくい。そのため，高クロム鋳鉄に匹敵するような耐摩耗性と硬さを持ちながらも添加元素の少ない鋳鉄の開発が求められている。

そこで，白鋳鉄をベースとして，微量の銅添加により高クロム鋳鉄に匹敵する耐摩耗性や硬さをもつ鋳鉄の開発を高周波溶解炉で行った。

その結果，高周波溶解炉で鋳造した試験片は，銅の添加量が 1.3～2.5wt%の範囲で大きく向上し，鋳放しの高クロム鋳鉄と同等以上の値を示した。

Key words:　白鋳鉄，銅，耐摩耗性

1　はじめに

白鋳鉄は硬さや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，さらに硬さが高く靭性にも優れた高クロム鋳鉄が開発され，白鋳鉄の代わりに用いられるようになった。

しかし，ねずみ鋳鉄や球状黒鉛鋳鉄など様々な鋳鉄製品を低周波溶解炉で製造している事業所では，低周波溶解炉が溶湯の一部を次回の溶解に使用する方式であるため，他の鋳鉄と成分が大きく異なる高クロム鋳鉄は製造しにくい。このため，白鋳鉄を元に合金元素の添加量が少なく高クロム鋳鉄に匹敵するような鋳鉄の開発が求められている。

昨年度の研究 [1]により高周波溶解炉では白鋳鉄の配合に銅を添加することにより，高クロム鋳鉄と同等の耐摩耗性と硬さを有する鋳鉄が得られたので，産業技術センターの高周波溶解炉で鋳造し，その効果の詳細を調べ，銅添加による高耐摩耗性鋳鉄の開発を試みた。

2　研究の方法

2．1　試験片と試験方法

産業技術センターの高周波溶解炉による鋳造では，試料の化学成分を 3.5wt%C，0.7wt% Si，0.3wt% Mn，1.8wt% クロム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 0.5～1.9wt%の間で 0.2wt%刻みで変化させて化学成分を調整した。また，それぞれの試料名は表 1 のとおりとした。

その溶湯から，化学成分分析用のメダル状の試験片とφ30×200mm の丸棒試験片を鋳造した。丸棒試験片から試験片を切り出し，硬さ試験，金属組織試験，摩耗試験に用いた。さらに，肉厚による影響を見るために，銅の添加量が 1.0 wt%，1.5 wt%，2.0wt%の配合で，肉厚が 5mm，10mm，20mm，40mm の階段状試験片を鋳造した。

表1　高周波溶解炉で鋳造した試験片の配合表(wt%)

試料名	C	Si	Mn	Cu	Cr
高クロム鋳鉄	3.5	0.7	0.3		20
白鋳鉄	3.5	0.7	0.3		1.8
白鋳鉄+0.5 Cu	3.5	0.7	0.3	0.5	1.8
白鋳鉄+0.7 Cu	3.5	0.7	0.3	0.7	1.8
白鋳鉄+0.9 Cu	3.5	0.7	0.3	0.9	1.8
白鋳鉄+1.1 Cu	3.5	0.7	0.3	1.1	1.8
白鋳鉄+1.3 Cu	3.5	0.7	0.3	1.3	1.8
白鋳鉄+1.5 Cu	3.5	0.7	0.3	1.5	1.8
白鋳鉄+1.7 Cu	3.5	0.7	0.3	1.7	1.8
白鋳鉄+1.9 Cu	3.5	0.7	0.3	1.9	1.8

*　栃木県産業技術センター　材料技術部
**　(有)村上鋳造所

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機(アカシ製 ABK-1)を使用した。

また，金属組織試験を行うために樹脂埋め装置(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(ストルアス製 テグラミン-25)で鏡面研磨したのち，ナイタルで腐食した。その試料の中心付近を光学顕微鏡(OLYMPUS 製 GX71)で組織を観察し，金属組織試験を行った。

さらに,金属組織試験に用いた試料を SEM(日本電子製 JSM-5600LV)で写真撮影を行い，パーライト組織を調べた。

一方,摩耗試験は，エンドレスエメリー試験 [2]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，その重量減少量を測定した。

3　結果及び考察

3．1　化学成分

表２に化学成分の分析結果を示す。高周波溶解炉で鋳造した試験片は，ケイ素とマンガンが一部低くなったことを除き，概ね目標値に近い値となっている。

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。高周波溶解炉で鋳造した試験片は銅の添加量に関わらず白鋳鉄の金属組織が得られた。

3．3　銅添加量とブリネル硬さ

図２に各試験片のブリネル硬さを示す。図３では本年度に実施したデータに昨年度実施した研究データ [1]も加えて示してある。高周波溶解炉で鋳造した試験片では，銅の添加量が 1.3～3.0wt%の範囲で高クロム鋳鉄のブリネル硬さである目標値 520 を超える硬さが得られた。

表2　高周波溶解炉で鋳造した試験片の
化学成分の分析結果(wt%)

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Cu
高クロム鋳鉄	3.18	0.49	0.28	0.030	0.014	18.8	0.015
白鋳鉄	3.30	0.82	0.25	0.015	0.016	1.80	0.003
白鋳鉄+0.5 Cu	3.53	0.61	0.24	0.024	0.024	1.64	0.47
白鋳鉄+0.7 Cu	3.55	0.66	0.06	0.024	0.018	1,63	0.67
白鋳鉄+0.9 Cu	3.44	0.44	0.34	0.020	0.003	1.82	0.91
白鋳鉄+1.1 Cu	3.29	0.55	0.33	0.019	0.003	2.04	1.17
白鋳鉄+1.3 Cu	3.63	0.52	0.23	0.019	0.011	2.00	1.38
白鋳鉄+1.5 Cu	3.37	0.74	0.32	0.028	0.028	1.65	1.45
白鋳鉄+1.7 Cu	3.53	0.57	0.23	0.018	0.014	1.98	1.75
白鋳鉄+1.9 Cu	3.65	0.53	0.21	0.027	0.017	1.93	1.99

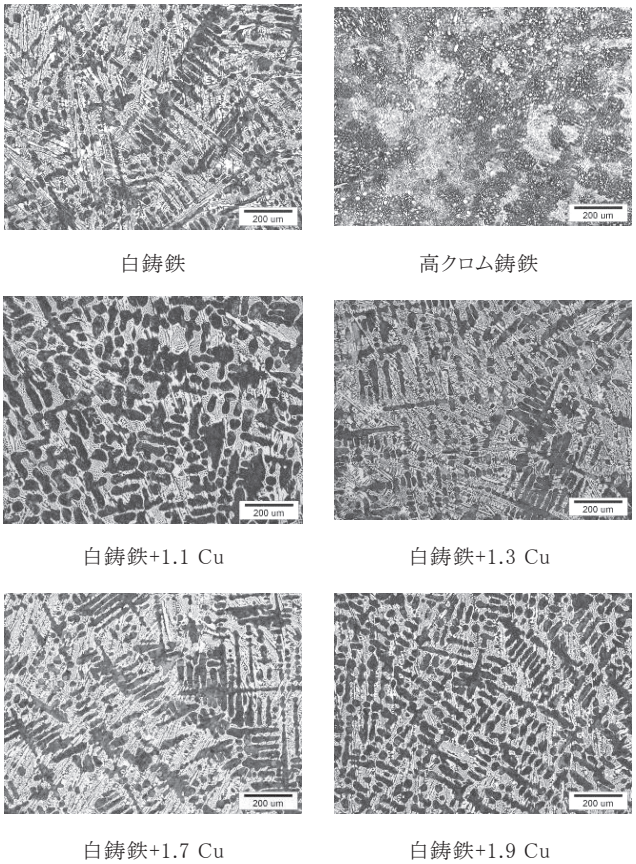
3．4　銅添加量と引張強度

図３に各試験片の引張試験の結果を示す。

高周波溶解炉で鋳造した試験片は，いずれも高クロム鋳鉄に比べて引張強さは低かった。一般的には硬さが向上すれば引張強さも向上するが,その傾向は見られなかった。白鋳鉄は伸びの少ない脆性材料であるから，内部欠陥や表面の傷により破断しやすいためと考えられる。

3．5　銅添加量と摩耗試験

図４に各試験片の摩耗試験の結果を示す。図４では本年度に実施したデータに昨年度実施した研究データ [1]も加えて示してある。高周波溶解炉で鋳造した試験片は,銅の添加量が 0.9～2.5wt%の範囲で高クロム鋳鉄に匹敵する耐摩耗性を持つものが得られた。



白鋳鉄　高クロム鋳鉄
白鋳鉄+1.1 Cu　白鋳鉄+1.3 Cu
白鋳鉄+1.7 Cu　白鋳鉄+1.9 Cu

図1　高周波溶解炉で鋳造した試験片の金属組織試験

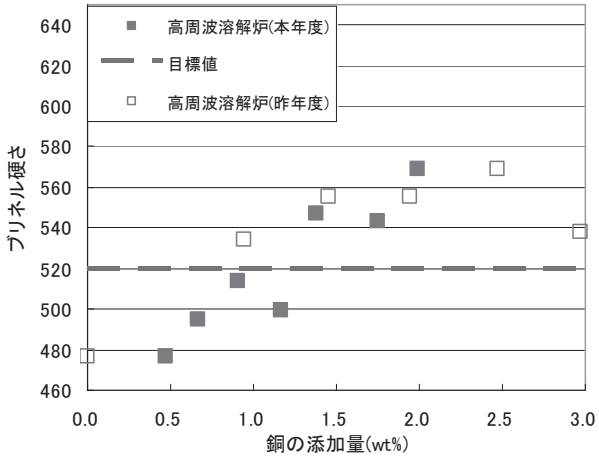


図２　銅の添加量とブリネル硬さ

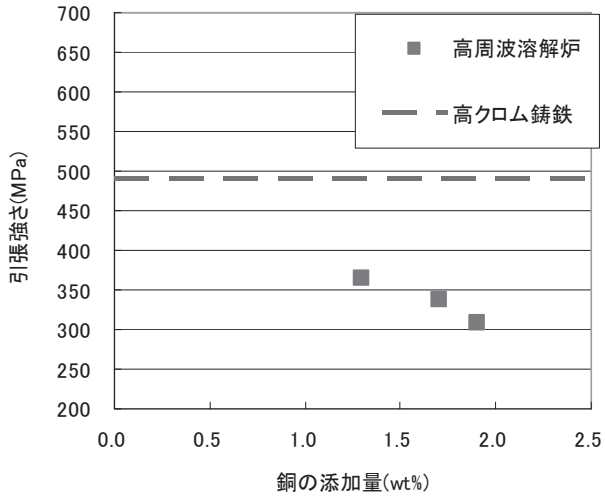


図３　銅の添加量と引張強さ

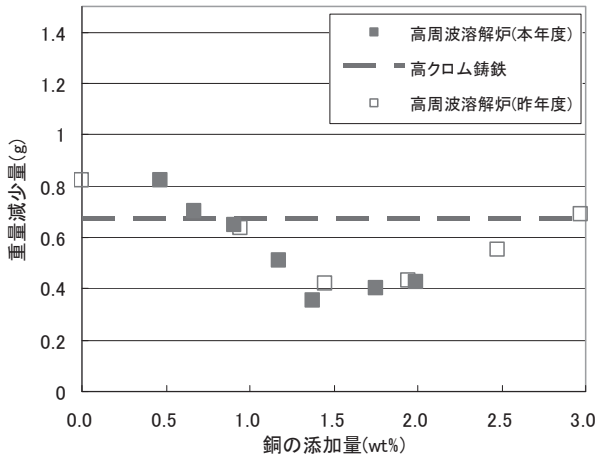


図４　銅の添加量と耐摩耗試験による重量減少量

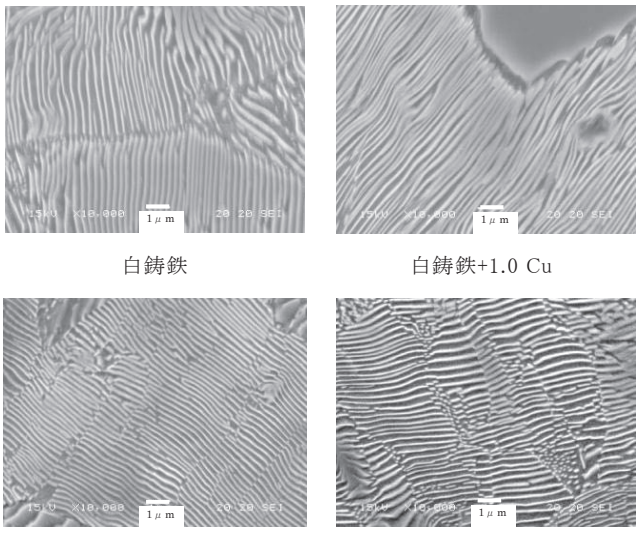


図5　白鋳鉄のパーライト組織の SEM 像

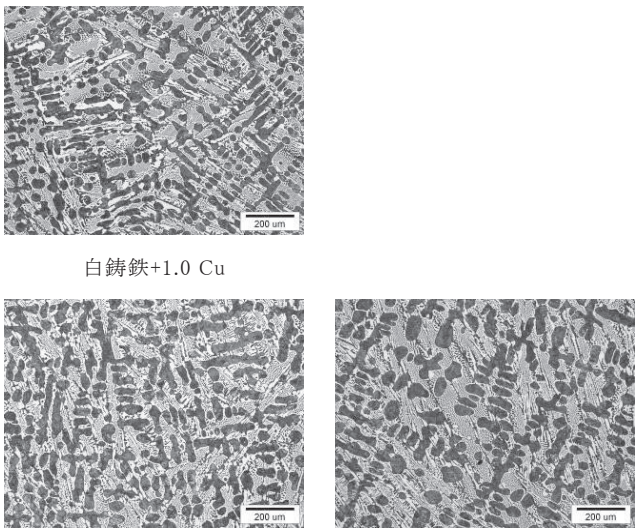


図6　肉厚 40mm の白鋳鉄の金属組織

３．６　SEM によるパーライト間隔の測定

晴山らによると，球状黒鉛鋳鉄では銅を添加することによりパーライトの層状組織の間隔が緻密になり，硬さが上昇する [4]。そこで白鋳鉄に銅を添加した場合でも同様の事が起きるかを確認した。

図5に「白鋳鉄」，「白鋳鉄+1.0Cu」，「白鋳鉄+1.5Cu」そして「白鋳鉄+2.0Cu」の SEM 像写真を示す。それぞれの写真より１μｍの幅に含まれるパーライト間隔を測定したところ，最も細かいところは銅の添加量にかかわらず 7～8 本/μｍであり，銅の添加量による差異は白鋳鉄では認められなかった。

３．７　肉厚による金属組織の影響

図6は「白鋳鉄+1.0Cu」，「白鋳鉄+1.5Cu」そして「白鋳鉄+2.0Cu」の階段状試験片から，冷却速度の遅くな

る肉厚 40㎜の中心部を選び，金属組織を観察したものである。それぞれ全面チル組織となっており，最も肉厚の厚い階段の中心部でも白鋳鉄になるだけの十分な冷却速度は得られている。

4　おわりに

白鋳鉄の配合に銅を添加することにより以下の知見が得られた。

（1）高周波溶解炉で鋳造した試験片は銅の添加量が1.3～3.0wt%の範囲で目標値を超える硬さが得られた。

（2）高周波溶解炉で鋳造した試験片は，銅の添加量が0.9～2.5wt%の範囲で目標値とする耐摩耗性を持つものが得られた。

（3）銅の添加によるパーライト間隔の緻密化の傾向は確認できなかった。

（4）階段状試験片の金属組織観察から，肉厚 40㎜ 程度までは全面チル組織を得るのに十分な冷却速度が得られることが分かった。

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）相馬宏之ほか:栃木県産業技術センター研究報告，No.11 ，p122(2014)

2）篠原政広:フジコー技報，Vol.1，p29(1993)

3）菅野利猛ほか:鋳造工学，第 70 巻 7 号，p468(1998)

4）晴山巧ほか:鋳造工学，第 76 巻 11 号，p891(2004)

共同研究

加工適性を改善した大麦粉による食品の開発

渡邊　恒夫*　　福嶋　瞬*　　上武　裕**

Development of Food with Two-rowed Barley Improved in Processing Adequacy

Tsuneo WATANABE, Shun FUKUSHIMA and Yutaka UETAKE

大麦粉はグルテンを含まず粘りが出にくいことから，小麦粉と比べて製パン時に生地が膨らみにくい、製麺時に生地が繋がりにくいといった加工適性に課題があった。当センターではこれまで非晶化粉砕法を用いてデンプンの非晶化（α化）を進行させることで大麦粉の加工適性の改善を試み，大麦粉の生地の粘度が高まり加工適性が改善できることが分かった。今年度はエクストルーダーによる加熱，せん断処理を行うことで非晶化を進行させ大麦粉の加工適性の改善を検討した。その結果，エクストルーダーにて処理した大麦粉では処理前に比べて非晶化が進行し，生地粘度が高くなることが分かり，従来の大麦粉に比べて加工に適した性質を持つことが分かった。

Key words:　大麦粉，非晶化，エクストルーダー，Ｘ線回折，糊化特性

１　はじめに

内臓脂肪型脂肪に高血糖，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・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。

しかし，大麦粉は小麦粉とは異なりグルテンが含まれないため生地に粘りが出ないといった加工適性に課題があり，食品加工・利用への障害となっている。

当センターではこれまでの研究[1)]で非晶化を進行させることで大麦粉の加工適性が改善できることが分かったため，本研究では大麦粉をエクストルーダーによる加熱，せん断処理を行うことで非晶化を進行させ加工適性の改善を検討し，エクストルーダーにて非晶化させた大麦粉（以下α化大麦粉）を用いた食品の試作品開発を行うことを目的とした。

２　研究の方法

２．１　試料大麦粉

（株）大麦工房ロアより、平成 26 年度栃木県産二条大麦粉を提供いただいた。

２．２　非晶化(α化)方法

二軸エクストルーダー((株)幸和工業，KEI45-25，同方向回転）にて大麦粉を加熱，せん断処理した。

せん断力の強い正のニーディングディスク(R)を主として，組込み数・部位など数種のスクリューパターンで，加熱・加水条件を変えて，以下の条件を選定した。

スクリューは先端部に逆のニーディングディスク(L)1 つ，その後ろに正のニーディングディスク(R) 6 つ，他は全てフォワードスクリューを組込み，開放で処理を行った。出口温度は 160～170℃，スクリュー回転速度は 100rpm，フィーダー回転速度 20rpm とし，加水はしなかった。

二軸エクストルーダー処理大麦粉は，一部ペレット状になったため（図 1），超遠心粉砕装置（(株)レッチェ，ZM100）にてローター回転速度 18,000rpm とし，0.5mm スクリーンメッシュを用いて粉砕し，α化大麦粉を調製した。

２．３　澱粉構造の評価

α化大麦粉と未処理の大麦粉について，澱粉の結晶構造を X 線回折法（XRD）(RIGAKU 社，RINT2510H)にて

*　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　事務局

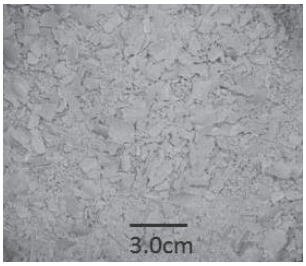


図１　二軸エクストルーダー処理後の大麦粉

評価し，澱粉粒の形状を卓上型電子顕微鏡（SEM）（日立ハイテクノロジーズ(株)，TM-1000)にて観察した。

２．４　糊化特性

ビスコグラフ（ブラベンダー社，PT-100）を用いてα化大麦粉の糊化特性の評価を行った。溶媒を水とし，試料濃度が 8%になるように試料溶液を調製し，室温から 1.5℃/min で温度を上昇させ，95℃で 10 分間保持した。

２．５　損傷澱粉含量測定

損傷澱粉測定キット（Megazyme 社）を用いてα化大麦粉と未処理の大麦粉の損傷澱粉含有量を測定し，澱粉の損傷度を評価した。

２．６　製品試作

エクストルーダー処理大麦粉を使用した菓子，20 %添加した大麦やきそば，80 %使用した大麦パンを試作した。試作は，(株)大麦工房ロア，政木屋食品(株)，(株)波里に依頼した。

３　結果及び考察

３．１　エクストルーダー処理による非晶化（α化）条件の検討および澱粉結晶構造の評価

出口温度 160℃未満では，回折ピークの減少が小さく，170℃以上では運転中に香気の変化が認められる場合があった。また，加水した場合，ペレットの形成が多くなり，粉砕処理に手間がかかった。また，出口にダイを取り付けた場合，目詰まり等により安定的な運転が困難となったり，加水した場合，膨化して粉体を得ることが困難となるため，開放の条件が適していると思われた。また，正のスクリューだけでは，せん断力が不十分であったため，先端部に逆のニーディングディスク(L)1 つ組込むことにより，滞留時間を長くし，せん断効果を高くすることとした（データは示していない）。

X 線回折法による分析を行った結果を図 2 に示す。α化大麦粉では未処理の大麦粉と比べて 2 つの澱粉結晶構造由来の回折ピークが小さくなっていることが確認された。この結果からエクストルーダー処理により澱粉の結晶構造が変化したことが確認され，非晶化が進行していることが示唆された。

また，α化大麦粉と未処理の大麦粉の電子顕微鏡観察の結果を図 3 に示す。未処理の大麦粉では大部分の澱粉粒の構造は球状のままであったが，α化大麦粉では，構造が崩れている澱粉粒が未処理の大麦粉より多く観察された。

３．２　糊化特性

α化大麦粉の糊化特性を評価するためビスコグラフによる解析を行った結果を図 4 に示す。

未処理の大麦粉では最高粘度が 290B.U.であったが，α化大麦粉では 460B.U.と高くなり，糊化温度も低下し，エクストルーダー処理により大麦粉の糊化が進みやすくなることが確認された。この結果はα化大麦粉において非晶化が進行したためと考えられた。

したがってα化大麦粉を用いた生地では高い粘性を示すことが予想され，製パン時には生地が気泡を蓄えやすくなり，製麺時には生地の結着が通常の大麦粉を使った麺より強くなることが期待できることが分かった。

３．３　損傷澱粉含量測定

α化大麦粉の損傷澱粉含量測定結果を表 1 に示す。

大麦粉をエクストルーダーで処理したことで開裂した澱粉粒の含量が処理前と比べて増加し澱粉の損傷が進行していることが確認された。

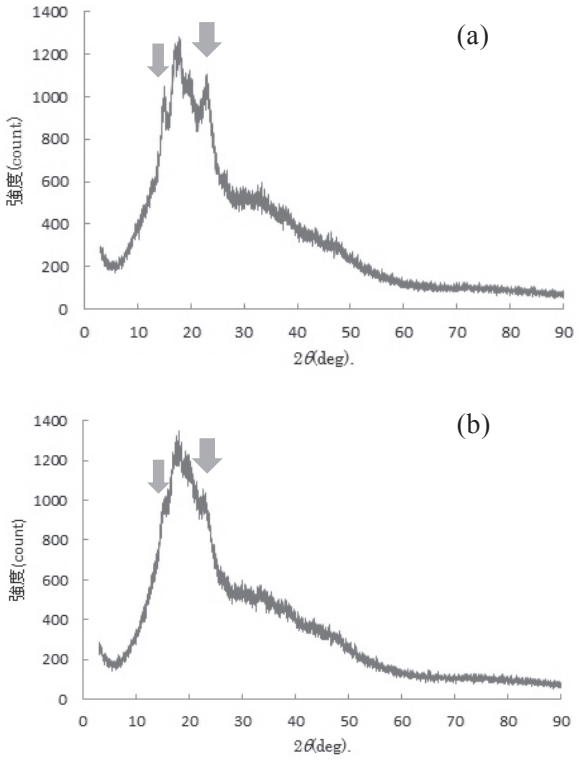
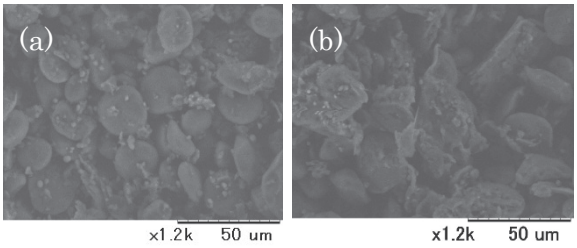


図２　X 線回折

(a)α化大麦粉，(b)未処理の大麦粉



(a)未処理の大麦粉　　(b) α 化大麦粉

図３　電子顕微鏡観察

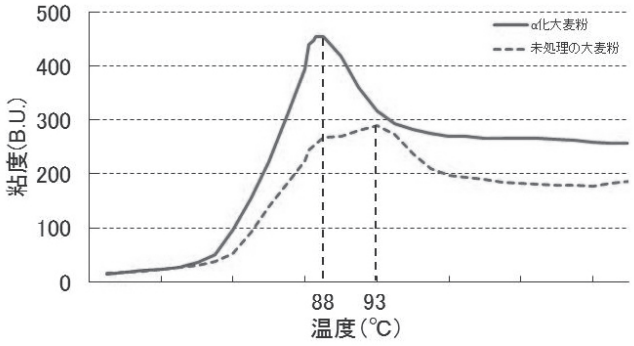


図４　ビスコグラフによる糊化特性分析

表１　損傷澱粉含量

検体	未処理の大麦粉	α 化大麦粉
損傷澱粉含量[%]	5.72	21.3

３．４　製品試作

α 化大麦粉を用い，菓子，大麦焼きそば，大麦パンを試作した（図５）。

大麦焼きそばについては，製麺性に大きな影響はなかったが，若干，黒褐色の変色がみられた。損傷澱粉含量の影響があるものと，推察された。パンについては，膨らみが少なく締まったものとなった。また，菓子については，非晶化の効果が小さかった。

エクストルーダー処理により，非晶化の進行がみられ，最高粘度が高く糊化温度も低くなり，糊化しやすくなったが，X線回折ピークも完全に消失しておらず，糊化が不十分であったため，製品品質への効果が低かったものと思われる。

次年度以降は，別の手法により大麦の物性改変を行い，製品開発を検討していく予定である。

菓子　　大麦焼きそば　　大麦パン

図５　エクストルーダー処理大麦粉を使用した試作品

４　おわりに

α 化大麦粉について，澱粉粒，糊化特性の評価，損傷澱粉含量の測定を行った結果，以下のことが確認された。

（1）α 化大麦粉では，澱粉粒の結晶構造に由来する 2 つの回折ピークが未処理の大麦粉より小さくなっていることが確認され，非晶化の進行が示唆された。

（2）電子顕微鏡にて α 化大麦粉の澱粉粒の形状を観察し，未処理の大麦粉と比べて澱粉粒の構造が崩れ，α 化が進行していることが確認された。

（3）大麦粉をエクストルーダーで処理することで，最高粘度が高くなり、糊化温度も低くなることが確認された。

（4）大麦粉をエクストルーダーで処理することで損傷澱粉含量が増加し澱粉の損傷が進行していることが確認された。

（5）製品試作では，期待した効果が得られなかった。

以上のことから，非晶化が進行したことで糊化が進みやすくなり，α 化大麦粉を用いた生地では粘性が高くなりことが予想された。また，エクストルーダーは 1 時間当たり数十 kg の処理能力を有することから，生産レベルでの α 化大麦粉の生産が可能であるが，製品試作では，十分な効果が得られなかったため，次年度は別の手法により，物性改変を行い，大麦の食品素材としての利用を検討する予定である。

参考文献

1）筒井達也，渡邊恒夫，上武裕，野中英夫：″栃木県産業技術センター研究報告″，11，41-43（2014）

共同研究

ショウガ搾汁残渣の有効利用

伊藤　和子*　　福嶋　瞬*　　亀山　大輔**

Effective Utilization of Residue of Squeezed Ginger

Kazuko ITOH, Shun FUKUSHIMA and Daisuke KAMEYAMA

生姜漬物加工時に生じる規格外品は，ほぼ50%が水分であるため，搾汁後廃棄されている。しかし，この搾汁残渣には，ショウガ特有の香気成分や辛味成分が残存していることが考えられることから，その有効活用が望まれている。そのため，搾汁残渣を常圧乾燥・真空凍結乾燥・減圧乾燥にて粉末化し，9メッシュ及び30メッシュのふるいで篩別し２画分に分け，それぞれの香気成分及び辛味成分を分析した。常圧乾燥における乾燥粉末が香気及び辛味ともに優れており，製品化に適するものと考えられた。

Key Words : 生姜，搾汁残渣，香気成分，辛味成分

１　はじめに

ショウガは，特徴的な香りと刺激性を有し，世界中で使用される香辛料・香辛野菜である。ショウガには，血行を良くして身体を温める効能があることが知られており，日本では寿司の薬味や料理の下味の食材として用いられている。また，海外では医薬品の一種としても用いられている。

(株)シオダ食品において，生姜漬物の加工工程で生じる規格外品は，約50%の水分を除くために搾汁した後，利用されずに大量に廃棄されているのが現状である。そこで，これら未利用資源の有効活用を目指し，搾汁残渣の乾燥方法の違いによる香気成分・辛味成分の比較を行った。

２　研究の方法

２．１　原料

ショウガ搾汁残渣は(株)シオダ食品の生姜加工工程から生じる規格外品を搾汁したものを用いた。

２．２　乾燥方法の検討

○常圧乾燥法

(株)シオダ食品の通風乾燥機を用い，80℃20時間常圧乾燥後粉砕し，9,30メッシュのふるいを用いて篩別し，9～30メッシュ画分と30メッシュ通過画分とに分けた。

○真空凍結乾燥法

真空凍結乾燥機（RLEⅡ-103:共和真空製）を用い，棚温度40℃にて凍結乾燥後粉砕し，常圧乾燥法と同様に２画分に分けた。

○減圧乾燥法

減圧乾燥機（CVK-12PS:ISUZU製作所製）を用い，70℃にて7時間及び9時間減圧乾燥後粉砕し，それぞれ常圧乾燥法と同様に２画分に分けた。

２．３　香気成分分析

香気成分は，head space sorptive extraction(HSSE)法により行った。HSSE法による抽出は，EG-Silicone Twister（Gerstel社製）を用い，試料0.2gに内部標準としてイソプロパノールを添加し，40℃30min吸着させた。その後，加熱脱着装置（Gerstel社製）つきガスクロマトグラフ質量分析計(GC/MS)（GC6890N,MS5973:Agilent Technologies社製）を用いて測定を行った。

加熱脱着装置の温度条件は,TDS:20℃(1min)-60℃/min昇温-210℃(4min)とし，CIS:-150℃(0.01min)-12℃/sec昇温-210℃(5min)とした。GC/MS条件は，カラム：Inertcap pure WAX(30m,0.25mm,0.25μm:GL Sciences製)，オーブン温度：40℃(3min)-5℃/min昇温-150℃-10℃/min昇温-250℃(5min)，キャリアガス：ヘリウム1ml/min，トランスファーライン温度：250℃，イオン源温度：230℃，イオン化モード：EI，イオン化電圧：70eVで測定を行った。

分析成分は，ショウガの香りに大きく寄与すると考えられるEucalyptolとβ-Phellandrene，(株)シオダ食品において原料として使用している早堀りショウガの特徴的な成分であるLimonene，Linalool，Neral及びNerolを対象成分とした。

＊　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

２．４　辛味成分分析

辛味成分は，6-Gingerol，Shogaol，Zingerone について飯島らの方法[1)]に準じ定量を行った。

すなわち，試料 0.2g にメタノール 10ml を加え，氷冷しながら超音波装置にて 20min 抽出した。超高速遠心機で 12,000rpm 10min 遠心し，上清を採取した。沈殿物にメタノール 10ml を加え,同様の操作を繰り返して上清を採取して合わせ，25ml に定容した。

HPLC 条件は，装置：Prominence（島津製作所製），検出器:フォトダイオードアレイ検出器,検出波長:280nm,カラム：Develosil ODS（4.6×150mm:野村化学製），カラム温度：35℃，溶離液Ａ：超純水（0.1%ギ酸含有），溶離液Ｂ：アセトニトリル（0.1%ギ酸含有），グラジエント条件：Ａ 70% → 10%(20min),10%(10min)10% → 70%,70%(10min)，流速：1ml/min とした。

３　結果及び考察

３．１　香気成分の比較

常圧乾燥，真空凍結乾燥及び減圧乾燥にて作製した乾燥粉末の，香気成分分析結果を図１に示す。また，検討した香気成分の香りの特徴を表１に示す。真空凍結乾燥及び減圧乾燥では香気成分の減少がみられ，常圧乾燥が適していると考えられた。

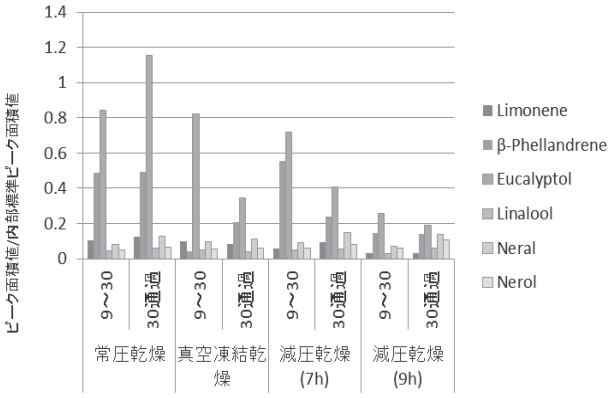


図１　乾燥条件による香気成分の比較

表１　香気成分と香気の特徴

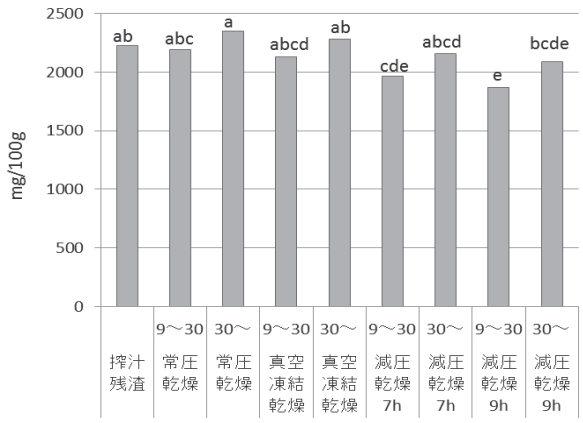
香気成分名	香気の特徴
Limonene	柑橘系の芳香
β-Phellandrene	生姜の香り
Eucalyptol	清涼感のある香り
Linalool	スズラン様芳香
Neral	甘いレモンの香り
Nerol	バラ様の甘い香り

３．２　辛味成分の比較

常圧乾燥，真空凍結乾燥及び減圧乾燥にて作製した乾燥粉末の，辛味成分分析結果を図２，３に示す。なお，Zingerone は今回検出されなかった。

分析の結果，6-Gingerol では，常圧乾燥及び真空凍結乾燥条件による粉末の濃度が高かった。また，すべての乾燥条件において，9～30 メッシュより 30 メッシュ通過画分の濃度が高い傾向がみられた。Shogaol では，常圧乾燥において増加が認められた。

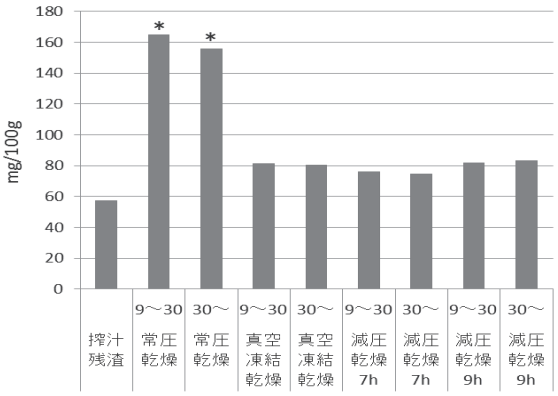
以上の結果から，常圧乾燥条件が最も優れていると考えられた。



Tukey-Kramer の HSD 検定

異なる記号間は 5%水準で有意

図２　乾燥条件による 6-Gingerol の比較



Tukey-Kramer の HSD 検定

＊：1%水準で有意

図３　乾燥条件による Shogaol の比較

４　おわりに

生姜搾汁残渣を用い，常圧乾燥，真空凍結乾燥及び減圧乾燥により粉末を作製し,それぞれの香気成分及び辛味成分を比較検討した。その結果，常圧乾燥条件が香気・辛味ともに優れていることがわかった。

今後は,常圧乾燥粉末を用いた商品開発を検討していく予定である。

参考文献

1）食品機能性の科学，（株）産業技術サービスセンター，
1086−1089，（2008）

共同研究

トーションレース編成要素の解析

堀江　昭次*　　荒山　薫*　　二渡　友四郎**

Analysis of the Torchon Lace Formation Element

Shouji HORIE, Tomohide IINUMA and Tomoshirou FUTAWATARI

昨年度は、トーションレースの中の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に対して与える影響について比較検討を行った。今年度は、柄を入れた組織や組合せ柄等の応用レースについて条件を変えて編成し，１リピート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のデータ収集及び比較検討を行った。組合せレースでは，基本柄の配置方法の違いによりレースの限界巻取速度に差が出ること，組織が密なレースでは巻取速度が遅くなるとレース幅が広くなること等がわかった。また，昨年度及び今年度収集したデータをエクセルを使ってまとめ，利用しやすいようにすることができた。

Key Words : トーションレース，編成要素，編成データ

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，技術継承を目的に昨年度に引き続き研究を行った。

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

昨年度は14種類ある基本柄を研究対象とし，基本柄レースの編成を行ったが，今年度は，応用柄として基本柄を２種類組合せたレースや柄の入ったについて編成を編成条件として，巻取速度を数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の検討項目として，１リピート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及びレース幅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

２．３　データのまとめ

昨年度及び今年度のデータについて，今後使用することを考慮して，エクセルを使ってレース種別及び各項目別にまとめた。

３　結果及び考察

今年度は，表１に示す組合せ柄及び柄の入った応用柄の編成を行った。この中から，組合せレース（フレンチ＋トーション）と花柄レースについて考察する。

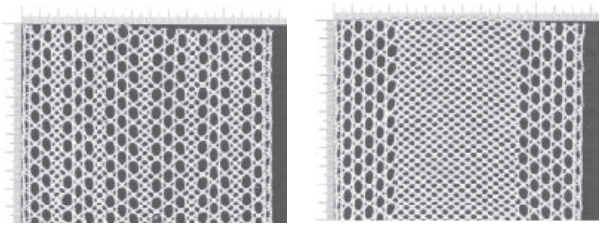
表１　応用柄

○組合せレース
フレンチ＋トーション交互（組合せＡ）
両脇フレンチ+中央トーション（組合せＢ）
○柄の入ったレース
花柄レース　県章レース　円模様レース
とちまるくんレース

３．１　組合せレース

組合せＡ及び組合せＢの２種類のレースを写真１に示す。組合せＡでは，フレンチグラウンドとトーショングラウンドが交互に配置された組織になっており，組合せＢでは，中央がトーショングラウンドで両端がフレンチグラウンドという組織になっている。フレンチグラウンドとトーショングラウンドの組合せは、それぞれの１リピートの枚数が８枚と４枚であり，最小公倍数の関係から組織的にも組み合わせやすいので，実際のレースにも用いられることの多い組合せである。しかし,昨年度の研究結果から，フレンチグラウンドが

巻取速度0.4㎜/revまで編成可能なのに対してトーショングラウンドでは1.1㎜/rev以上の巻取速度でなければ編成できない。組合せ方法と特性の違いが，レースに



組合せA　　組合せB

写真１　組合せレース（フレンチ＋トーション）

及ぼす影響について検証を行った。

それぞれの編成結果のうち，フレンチグラウンド部分の１リピートに要する長さ（㎜/rep）とプログラム１枚当たり長さ（㎜/枚）を表２に示す。組合せAでは，

表２　　１リピート及び１枚当たり長さ

組合せA		組合せB	
巻取速度(㎜/rev)	㎜/rep(㎜/枚)	巻取速度(㎜/rev)	㎜/rep(㎜/枚)
０．８	－	０．８	6.14(3.09)
０．９	－	０．９	6.80(0.85)
１．０	－	１．０	7.51(0.94)
１．１	8.21(1.03)	１．１	8.37(1.05)
１．２	9.12(1.14)	１．２	9.01(1.13)
１．３	9.66(1.21)	１．３	9.81(1.32)
１．４	10.68(1.34)	１．４	10.58(1.32)

1.0㎜/rev以下の巻取速度では，中央のトーショングラウンド箇所に編み下がりが生じて編成が不可となってしまう。これに対して組合せBでは，フレンチグラウンド箇所に引っ張られる形で0.8㎜/revまでの巻取速度で編成が可能となった（写真２）。このように同じ組織の組合せでも配置の方法により編成可能範囲が違う結果となった。トーションレースをデザインする際に参考にするべきデータであると考える。

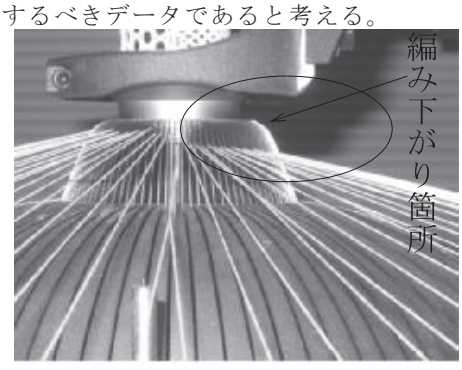


写真２　編み下がり現象

３．２　花柄レース

花柄レースを写真３に示す。このレースは１リピートに２８３枚を要する組織で，主にテーブルクロスや椅子カバーとして用いられている。

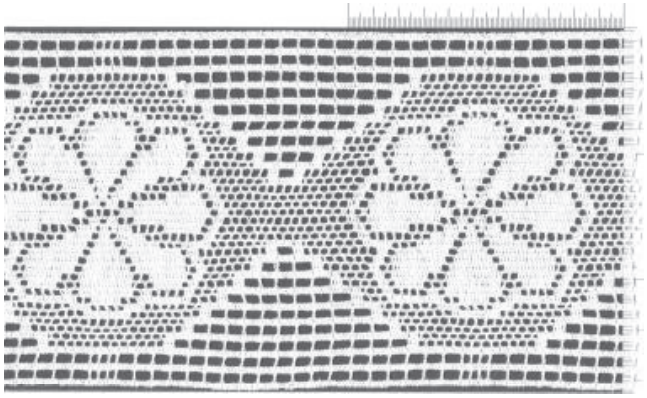


写真３　花柄レース

このレースでは，0.4㎜/revから1.0㎜/revで編成を行った。これ以上の巻取速度になると，花柄が広がりすぎてしまい，模様として適当でないと考えられる。

写真４に巻取速度毎の編成状態を示す。この写真は，レースを設計する際に参考になると考えられる。なお，写真上の数値は巻取速度を示し，写真下の数値は１リピートに要する長さを示す。

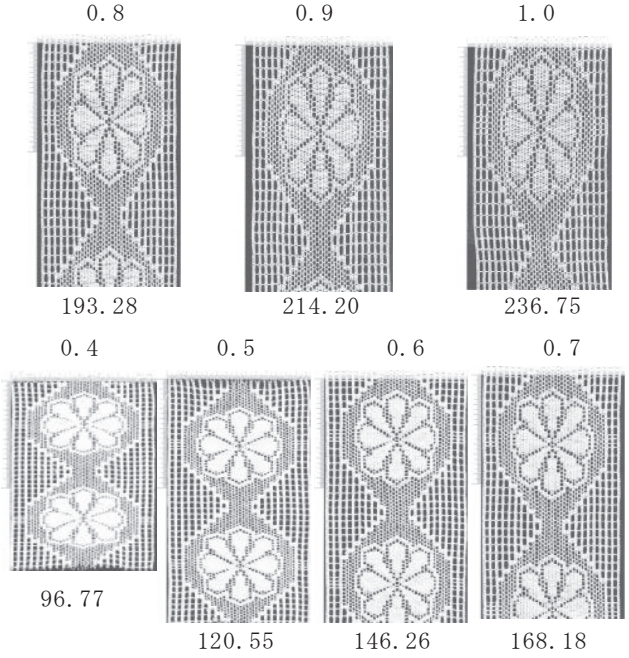


写真４　巻取速度別編成状況

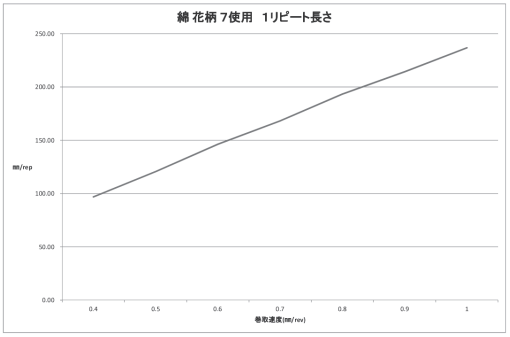


図１　花柄レース１リピート長さ

図１に花柄レースの１リピート長さと巻取速度の関

係のを示す。このグラフからは，ほぼ正の相関関係にあると考えられる。プログラム１枚当たりの長さは，巻取速度が0.1㎜/rev早くなると0.95㎜長くなる。この数値をレース設計の目安とし，柄の最適な形を設計することができると思われる。

図２にレース幅の変化を示す。巻取速度とは負の相

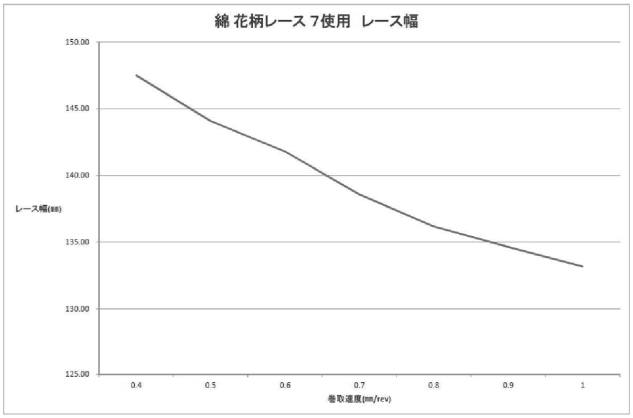


図２　花柄レース　レース幅の推移

関関係があることがわかるが，他のレース組織でもこの傾向が見られる。レース設計の時に考慮する必要があると考えられる。

３．３　データの整理

本研究により得られたデータについて，企業での今後の利用等を考慮して，エクセルのデータベース機能を利用して整理することにした。

３．３．１　データ項目について

本研究で収集したデータの項目を表３に示す。基本柄レース及び応用柄レースで同じ項目であり，編成した巻取速度及び編成に使用したガイドバーNo.，さらに使用した素材別に記録している。

表３　データ項目

①１リピート当たりの長さ(㎜/rev)
②プログラム１枚当たり長さ(㎜/枚)
③レース重量(g/㎡)
④糸量(m/㎡)
⑤バイアス角度(°)
⑥レース幅(㎜)

この項目では，①，②，⑤，⑥はレースの外観に影響を与える項目で，編成するレースの目的により選定する必要がある。③及び④は，レース編成に用意しなければならない糸の量を予測するのに効果があると考えている。

３．３．２　エクセルを使っての整理

エクセルのデータベース機能を使って表３の項目についてのデータ整理を行った。図３にその外観（トップシート）を示す。昨年度収集した基本柄14種類のデータと今年度収集した応用柄６種類のデータをシート別に整理した。

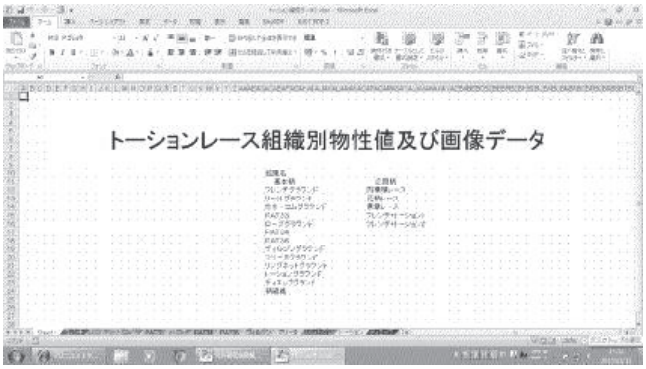


図３　トップページ

フレンチグラウンドレースの例を図４に示す。編成

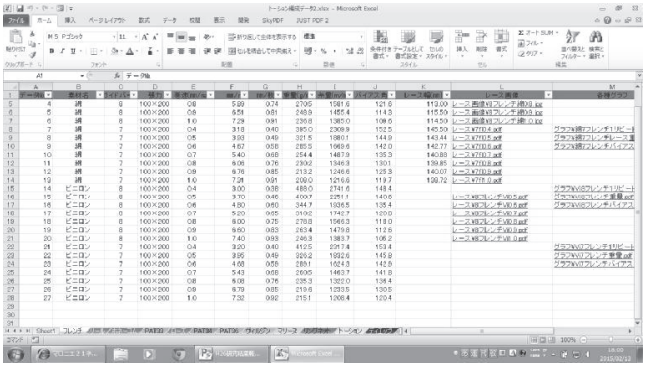


図４　フレンチグラウンドデータ

に使用した素材とガイドバーNo.及び糸張力は共通のものとして記録している。素材とガイドバーNo.が一致するものは，一連のデータである。図５に示すように各項目にはフィルターが設定されており，目的のデータを検索できるようになっている。また，数値だけではイメージが掴みにくいので，それぞれの条件で巻取速度毎のレース画像が表示できるように画像データとリンクさせており（図６），視覚的にイメージしやすくなっている。さらに，条件別に１リピート当たりの長

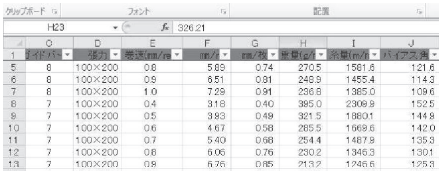


図５　項目毎のフィルター

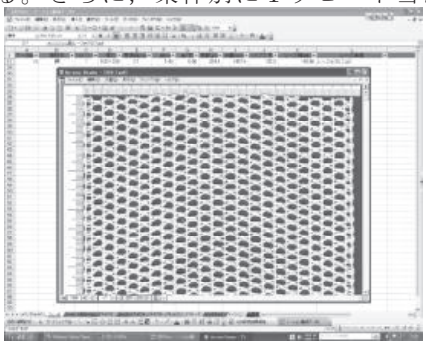


図６　画像表示

さ，レース重量，バイアス角度，レース幅のグラフをリンクして表示できるようにした（図７）。このこと

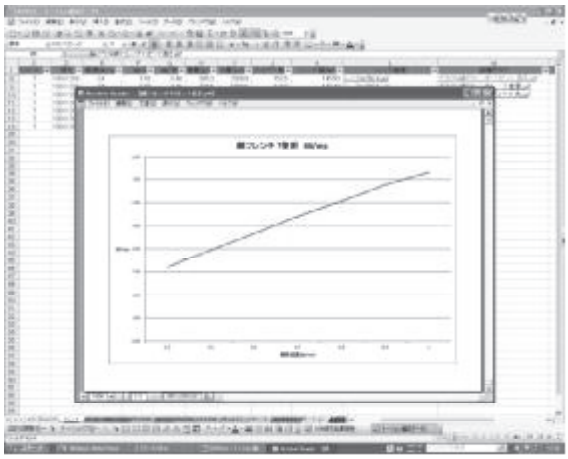


図７　グラフ表示

により，よりレースの仕上がりがイメージしやすくなっていると考えられる。加えて，レース組織毎にレースの組織図をリンクして表示できるようにした（図８）。

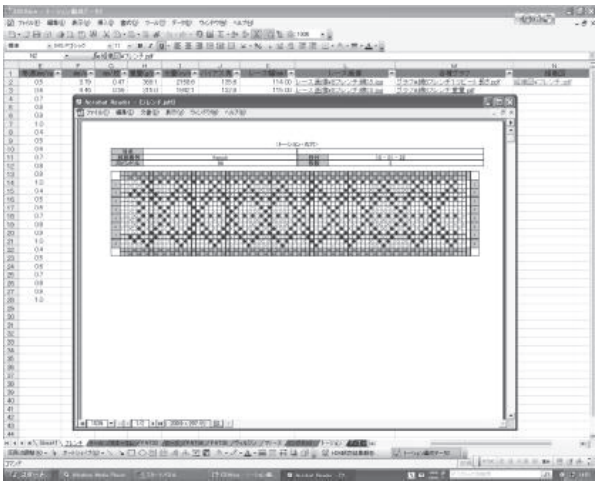


図８　組織図の表示

４　おわりに

今年度は，昨年度の１４種類の基本柄レースに引き続き,応用柄６種類の編成作業，物性値測定を行い，それぞれの特徴を把握した。その中で，基本柄の組合せでは，同じ基本柄を組み合わせても，組合せ方でレースの仕上がりや編成可能範囲に差が出ることがわかった。また，昨年度と今年度の結果を合わせて編成データとして整理を行った。今後の利活用を考慮して使いやすいようにエクセルを使って整理した。今後，このデータを使用していく課程で，新規の柄や基本柄の新しい組合せ柄ができた場合にそれらのデータを新たに加えて編成データを成長させていくことが可能である。

後継者問題が顕著である繊維業界の中で，トーションレース企業においては，後継者が入っている企業が数社見られている。後継者への技術継承に本研究の成果を役立て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）

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２報）

金子　優*　　山畑　雅之*　　長　英昭*　　横室　隆**　　宮澤　祐介**　　磯　文夫**

Study on Concrete Using Sulfated Slag Cement (2nd Report)

Masaru KANEKO, 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し，圧縮強度試験，化学分析等を行い，普通ポルトランドセメントと比較することにより，高硫酸塩スラグセメントの耐薬品性，初期強度向上，中性化速度の抑制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，耐薬品性

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[1)-3)]。

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[1),3)]。高炉スラグは微粉砕することで強い潜在水硬性を有し，2009 年度生産量は 2,170 万ｔに達している[1)]。そのうち，765 万ｔが高炉セメントの原料として利用されている[1),4)]。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[2),3),5),7)]。高硫酸塩スラグセメントは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[1),5)-8)]。

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，圧縮強度や中性化深さ等物性の測定，走査型電子顕微鏡（SEM）や粉末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

昨年度は，せっこうの配合量と圧縮強度の関係及び反応生成物について検討し，高硫酸塩スラグセメントにせっこうを添加することにより,1 週間程度でエトリンガイトが生成され，せっこう量を増すことにより無混入の普通ポルトランドセメントよりも高い圧縮強度が得られた[9),10)]。

さらに，エトリンガイト（$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$）結晶の生成が高硫酸塩スラグセメントの長期間強度発現に寄与している可能性が示唆された[9),11)]。

本年度は引き続き，配合割合や養生期間等の異なる高硫酸塩スラグセメントについて粉末Ｘ線回折，SEM 観察や蛍光Ｘ線分析を行った。そして，強度，耐薬品性等との関連性を考察し，物性の向上に繋がる配合・養生条件を求め，高硫酸塩スラグセメントの利用拡大を目標とした初期強度向上，中性化速度の抑制についての知見を得ることを目指した。

２　研究の方法

２．１　実験シリーズ構成

本研究では前報[9)]のとおり６種類の実験シリーズで構成されている。

今年度は次の実験シリーズについて実験を行った。

・シリーズⅢ：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
・シリーズⅤ：調合の違いによる適合性について，水中と土中養生した場合の比較
・シリーズⅥ：長期養生試料の養生条件の違いによる

中性化速度について検討

２．２　使用材料

（１）普通ポルトランドセメント（密度 3.15g/cm^3, 比面積 3,390cm^2/g）

（２）高炉スラグ微粉末（BF）：BF8000（比表面積 8,180cm^2/g）

（３）せっこう（$CaSO_4$）：無水せっこう（密度 2.92g/cm^3），二水せっこう（密度 2.31g/cm^3）

（４）細骨材：標準砂（密度 2.64g/cm^3）

（５）水：上水道水

また，高炉スラグの代表的な化学成分[1)]を表１に示す。

表１　高炉スラグ及び普通ポルトランドセメントの化学成分(%)

	CaO	SiO_2	Fe_2O_3	MgO	Al_2O_3	SO_3	MnO
高炉スラグ	41.7	33.8	0.4	7.4	13.4	0.8	0.3
普通ポルトランドセメント	64.2	22.0	3.0	1.5	5.5	2.0	

２．３　セメント試料の作製

前報[9)]及び宮澤らが報告した作製方法[6),10),11)]と同様に，コンクリートの練り混ぜ，モルタル（セメント硬化体：以降，セメント硬化体と表記する）を作製し，圧縮試験等の供試体とした。

なお，セメント硬化体の調合割合は，前報[9),10)]と同じく，セメント結合材：細骨材：水＝1：3：0.5 であり，セメント結合材の混合割合は，セメント：高炉スラグ微粉末(BF)：せっこう＝5：80：15 である。

２．４　圧縮強度

圧縮強度試験は，既報[9),10)]と同様に JIS A 1108（コンクリートの圧縮強度試験方法により，養生期間７日，28 日，91 日，（6 ヵ月，12 ヵ月）のもので試験を行った。

２．５　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，前報[9)]と同様の手順で試料の前処理を行い，SEM 観察，粉末Ｘ線回折測定，蛍光Ｘ線分析を行った。

２．５．１　化学分析装置

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（生成物の化学組成確認）

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）

測定モード：FP 法

２）SEM 観察（生成物の形状観察）

使用機器：日本電子㈱製　JSM-6510LA

３）粉末Ｘ線回折測定（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

２．５．２　耐薬品性試験

比較対照と共に作製した硬化体を，水中，芒硝(Na_2SO_4)溶液，硫酸溶液及び人工海水溶液に１～12 ヶ月浸漬させたものを試料とした。そして，(財）建材試験センター規格である「溶液浸せきによるコンクリートの耐薬品性試験方法（JSTM C 7401）[12)]により，圧縮強度等を調査した。さらに，耐薬品性の化学的性質を調査するため，蛍光 X 線分析による化学分析及び粉末Ｘ線回折による生成物の組成の同定を行った。

２．５．３　中性化深さ

中性化深さの試験は，JIS A 1152:2011（コンクリートの中性化深さの測定方法）に準拠し，普通ポルトランドセメント(N)と高硫酸塩スラグセメント(S)のそれぞれについて，10×10×40cm の試験体を用い，中心に 10φの磨き鉄筋を配筋し，屋外自然暴露した養生期間 1 年，3 年，5 年及び 10 年の中性化深さについて試験を行った[11)]。

なお，中性化深さの測定は，長さ方向に 10cm 厚に切断し，その断面にフェノールフタレインアルコール溶液(1%)を噴霧し，両側面計 20 ヶ所をノギスを用いて測定し，平均中性化深さを求めた[11)]。

３　結果及び考察

３．１　シリーズⅢ（水中養生温度の効果）

シリーズⅢは，高硫酸塩スラグセメントの水中養生温度の効果を調べる系である[9)]。シリーズⅢに用いたセメント硬化体のセメント結合材の構成は表 2 のとおりであり，№1 が普通ポルトランドセメントのみを用いた比較対照，No2 は高炉スラグ微粉末を用いた高硫酸塩スラグセメントによるもので，水中養生温度は，10℃，20℃，30℃の 3 とおりとした。

また，シリーズⅢの圧縮強度と水中養生温度・養生期間との関係を図 1 に示した。

高硫酸塩スラグセメント(No2)では，養生期間 7 日で水中養生温度が 20℃と 30℃の圧縮強度は，それぞれ 40.3N/mm^2 と 44.6N/mm^2 でいずれも普通ポルトランドセメントと同等の 40N/mm^2 以上であり，養生温度 10℃の圧縮強度(34.8N/mm^2)を上回っていることがわかった。そして，養生期間が長いほど圧縮強度が増進する傾向を示した。

表２　シリーズⅢ　試料条件

※○印は，SEM 観察の対象とした試料

No	高炉スラグ微粉末(BF)	せっこう	養生温度	浸漬期間(日)		
				7日	21日	91日
1	無混入	－	20℃水中			
2	BF8000	無水せっこう	10℃水中	○	○	○
			20℃水中	○	○	○
			30℃水中	○	○	○

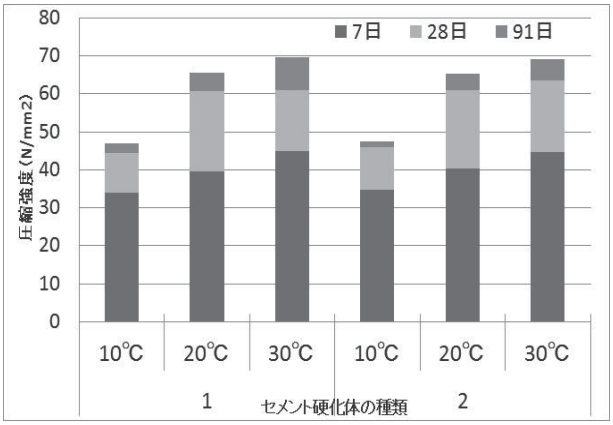


図１　シリーズⅢ　圧縮強度と水中養生温度

以上のことから，高硫酸塩スラグセメントは，水中養生温度範囲を 20℃～30℃にすることで，普通ポルトランドセメントと同程度の初期強度を確保できることがわかった。

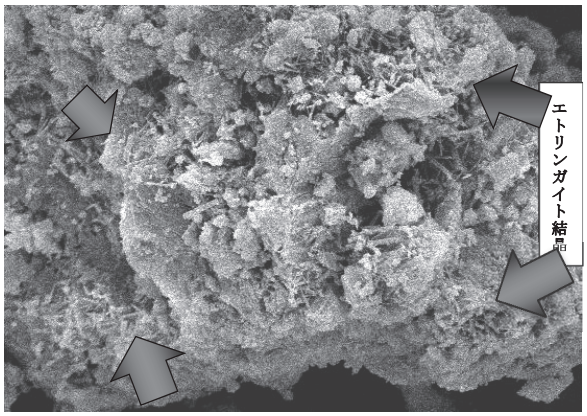


図２　No3 30℃ 7 日養生の SEM 画像(1000 倍)

さらに，シリーズⅢで高い圧縮強度を示した水中養生温度 30℃の高硫酸塩スラグセメント(No3)の SEM 観察を行った(図 2)ところ，養生 7 日の段階で小さいながらもエトリンガイトの針状結晶が観察された。

養生 28 日，91 日でも同様であった。

ここでエトリンガイトはセメント水和物の一つで，セメントが水和する時，セメント中のアルミネート相($3CaO \cdot Al_2O_3$)とせっこう($CaSO_4$)との反応で水和初期に針状結晶として析出することが知られている[8),16)]。エトリンガイト結晶は，それ自体で強度を現し[16)]，高硫酸塩スラグセメントでは初期強度の発現はエトリンガイトの寄与が大きいことがわかっている[8),16)]。

また，養生 7 日の SEM で観察されたエトリンガイトの存在は圧縮強度の増進に寄与している可能性が示唆された。これらのことから，高硫酸塩スラグセメントの最適な水中養生温度は，20℃～30℃の温度範囲であると考えられる。

３．２　シリーズⅣ（耐薬品性）

高硫酸塩スラグセメントの耐薬品性を調査した。セメント硬化体の試料の種類は表 3 のとおりである。

表３　耐薬品性の試料

No	高炉スラグ微粉末(BF)	せっこう	浸漬溶液	浸漬期間			
				1ヶ月	3ヶ月	6ヶ月	12ヶ月
1	無混入	－	20℃水中	○	○	○	○
			5%硫酸	○	○		
			10%芒硝	○	○	○	○
			人工海水	○	○	○	○
2	8000	二水せっこう	20℃水中	○	○		
			5%硫酸	○	○		
3	8000	無水せっこう	20℃水中	○	○	○	○
			5%硫酸	○	○		
			10%芒硝	○	○	○	○
			人工海水	○	○	○	○

そして，各溶液に浸漬した試料の圧縮強度を測定した結果を図 3 に示す。

20℃水中で養生すると普通ポルトランドセメント(No1)と無水せっこうを添加した高硫酸塩スラグセメ

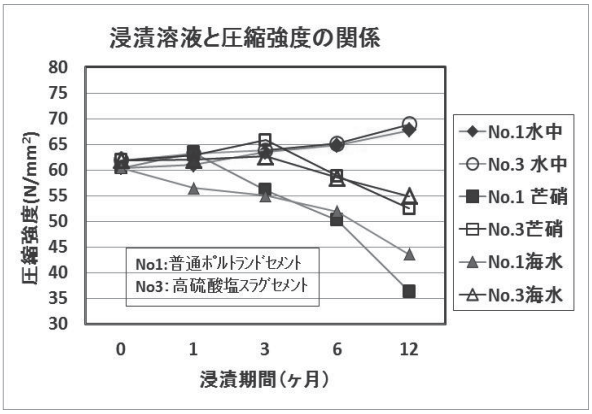


図３　各溶液における圧縮強度と養生期間の関係

ント（No3）は養生1ヶ月でいずれも60N/mm²以上となり長期間にわたり緩やかに増進していった。

芒硝（Na_2SO_4）に浸漬したNo1の圧縮強度は，浸漬1か月の63.4N/mm²から浸漬12か月で約0.57倍の36.3N/mm²に低下したが，No3は，圧縮強度は12か月浸漬後も48.4 N/mm²以上であり，No1より化学抵抗性が大きいことがわかった。

人工海水に浸漬したNo1の圧縮強度は，浸漬1ヶ月の56.5N/mm²から12ヶ月の43.6 N/mm²まで約23 %低下しているのに対して，無水せっこうを添加したNo3では62.0 N/mm²から54.9N/mm²と約11%低下に留まっており，人工海水に対し化学抵抗性があることが示唆された。

ここで，エトリンガイトは結晶の析出により，セメント硬化体を膨張させる性質があり，アルミネート相の多いセメントが硫酸塩による影響で劣化する原因になっている[8),16),17)]。吉田[18)]や山路ら[19)]によると，普通ポルトランドセメントにおける硫酸塩，海水による化学的劣化機構としては，硫酸がコンクリート内部に侵入したり，海水中のマグネシウムイオンや硫酸イオンがコンクリート水和反応生成物の一つである水酸化カルシウム等と反応し，エトリンガイトや二水せっこう（$CaSO_4・2H_2O$）を生成し，膨張破壊が生じると考えられている。また，高炉セメントの硫酸塩による劣化について，坂井[20)]や斎藤[21)]らは無水せっこうを配合すると耐硫酸性が向上することを報告している。そして，山下[22)]らは，硫酸塩浸漬前の初期段階においてエトリンガイト量を生成させることで耐硫酸塩抵抗性が向上することを報告している。また，硫酸溶液に浸漬した圧縮強度の結果の初期強度に対する比を図4に示す。

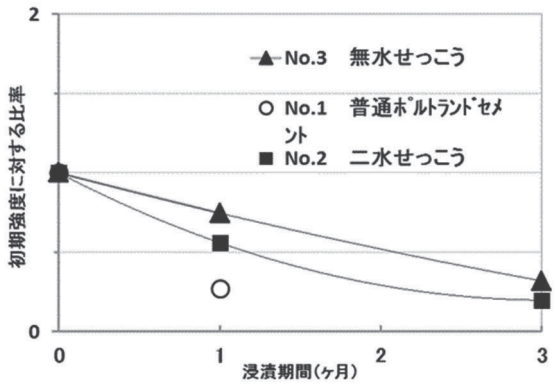


図4　硫酸溶液における圧縮強度比

硫酸溶液中では，No1の劣化が著しく，浸漬3か月で試験体は完全に崩壊していた。そして，No2とNo3は浸漬後の圧縮強度は同程度の低下傾向を示した。

また，5%硫酸溶液に浸漬した試料のX線回折結果を図5に示す。

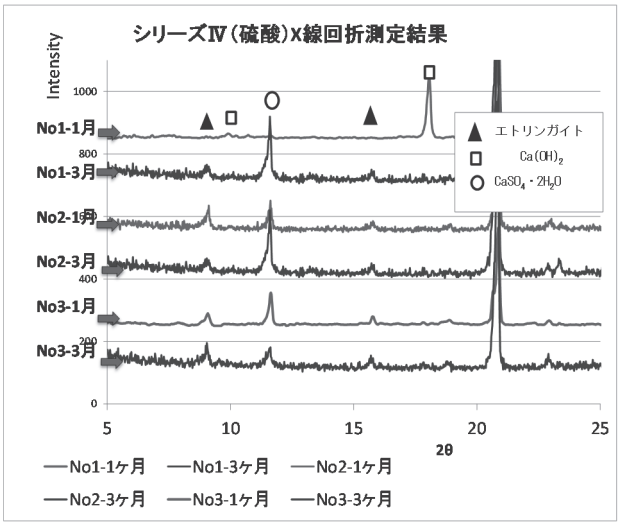


図5　硫酸溶液に浸漬後のXRD

硫酸溶液中では，普通ポルトランドセメントに浸漬1か月で存在していた水酸化カルシウム（$Ca(OH)_2$）水和物が3か月後に消失し，芒硝溶液浸漬12か月に確認されたように，浸漬3か月の回折ピークにエトリンガイトの生成が見られることから，水酸化カルシウム水和物が硫酸イオンと反応して一部がエトリンガイトとして析出し試料の劣化の一因となっている可能性がある。さらに，普通ポストランドセメントを3か月浸漬したものと高硫酸塩スラグセメントの全試料に，二水せっこう（$CaSO_4・2H_2O$）の大きな回折ピーク（2θ=12付近）が確認できる。これは，硫酸塩によるコンクリートの膨張崩壊が主として二水せっこうの生成によるものである可能性が示唆された。

なお，二水せっこう，無水せっこうを添加した高硫酸塩スラグセメントはいずれもエトリンガイトの回折ピークが確認されたが，エトリンガイトの生成量に差は認められなかった。

３．３　シリーズⅤ（土中と水中養生の比較）

表4　シリーズⅤの試料調合割合

No	セメント	高炉スラグ微粉末	（無水）せっこう	（二水）せっこう
1	100	―	―	―
2	5	80	15	―
3	5	80	―	15
4	15	70	15	―
5	15	70	―	15

高炉スラグ微粉末の調合，せっこうの種類（無水／二水），養生環境（水中／土中）を変化させた場合の影

響を調査した。また,圧縮強度試験を行った結果を図 6, 図 7 に示す。

土中養生中では，初期値で No2 が No1 とほぼ同等の圧縮強度 62.2 N/mm^2 を示した。No3 では 46.9 N/mm^2, No4 と No5 ではそれぞれ，44.8 N/mm^2，41.4 N/mm^2 となり，No1 と No2 の 80%未満の圧縮強度となった。

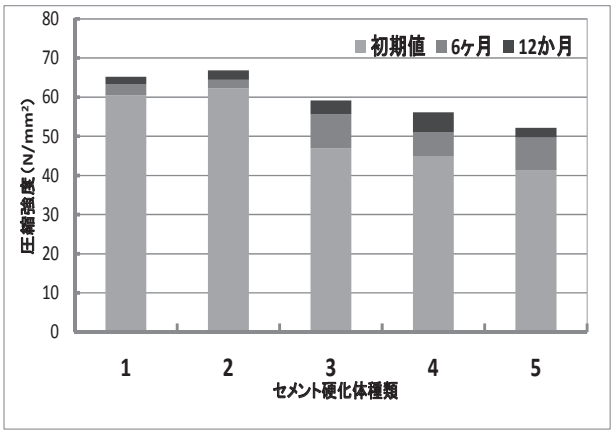


図 6　シリーズⅤ　土中養生した圧縮強度

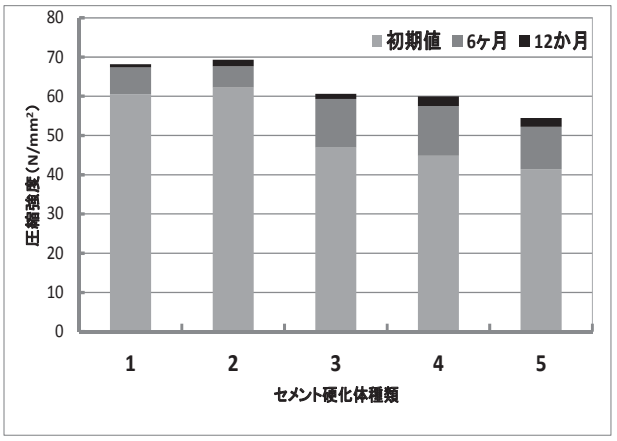


図 7　シリーズⅤ　水中養生した圧縮強度

これらのセメントを 12 ヶ月養生すると圧縮強度は，No3 から No5 がそれぞれ 59.2 N/mm^2，56.1 N/mm^2，52.2 N/mm^2 に増進しており，普通ポルトランドセメントの圧縮強度（65.2N/mm^2）の 80～90%程度を示した。

また，水中養生の場合も土中養生とほぼ同じような傾向を示したことから，無水せっこうを添加した高硫酸塩スラグセメント(No2)が最も長期強度が大きくなることがわかった。すなわち，同じ試料間では水中養生と土中養生で圧縮強度に差は認められない。さらに，蛍光 X 線分析及び SEM 観察においても，水中養生と土中養生で化学組成に差は認められなかった。

３．４　シリーズⅥ（長期養生した高硫酸塩スラグセメントの中性化深さ）

前報では，1 年～10 年までの長期養生条件の異なる硬化体の化学組成について報告している[10),11)]が，今回は土中養生における平均中性化深さについて検討を行ったのでその結果を図 8 に示す。

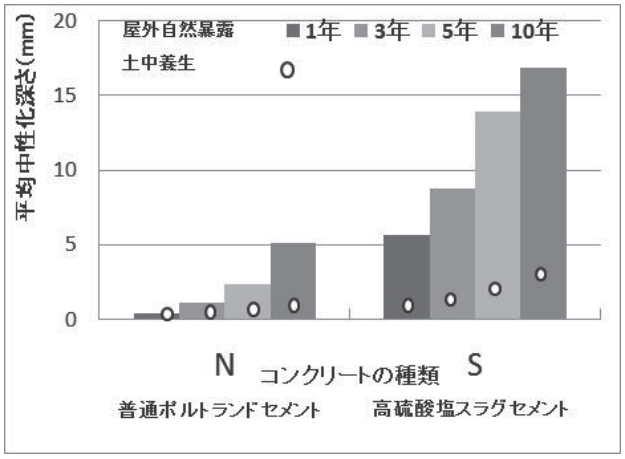


図８　シリーズⅥ　コンクリートの中性化深さ

コンクリートはセメントの水和生成物である水酸化カルシウムにより強アルカリ性を示すが，空気中の二酸化炭素がコンクリート表面から内部へ浸透することによって，コンクリートのアルカリ性が低下する中性化が起こる[5),15)]。一般的に，高炉スラグ微粉末を多量に含有したコンクリートの中性化速度は，普通ポルトランドセメントと比較して速いことが知られている。これは，セメントを高炉スラグ微粉末で置換することによりアルカリ成分が少なくなること，及び水酸化カルシウムが高炉スラグ微粉末と反応することでアルカリ成分が少なくなるためである[1),4),15)]。屋外自然暴露した硬化体の平均中性化深さは,N は 5.1mm,S は 16.8mm である。昨年度報告した蛍光 X 線分析の結果[9),11)]から，カルシウム量は N よりも S の方が小さい値となっており，水和反応により生成する水酸化カルシウム量も N より S の方が少ないと考えられる。また，S の硬化体にはエトリンガイトが確認されており，硬化体中の水酸化カルシウム濃度の低下が示唆される。

以上のことから,S では硬化体中の水酸化カルシウム濃度が低下し，コンクリートのアルカリ性が低下した結果，空気中の二酸化炭素による中性化が進行しやすくなり，平均中性化深さが大きくなったと考えられる。

一方，土中養生した硬化体の平均中性化深さは，N は 0.4mm，S は 2.5mm である。屋外自然暴露の結果と比較すると N と S の差は小さくなっている。これは，土中養生の方が二酸化炭素の影響を受けにくいことを示唆している。

4　まとめ

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Ⅲ

高硫酸塩スラグセメントの水中養生温度を変えて作製したセメント硬化体は，養生期間が長くなるほど圧縮強度が増進する傾向を示し，養生温度 10℃よりも 20℃及び 30℃のほうが圧縮強度が高かった。

（2）シリーズⅣ

圧縮強度及び蛍光 X 線分析結果から，高硫酸塩スラグセメントは，普通ポルトランドセメントと比べて，芒硝，海水における圧縮強度及び化学組成の安定性に優れており，耐薬品性が大きいことがわかった。

そして，X線回折により耐薬品性の検討を行ったところ,芒硝溶液に浸漬した試料のX線回折ピークから，芒硝溶液に浸漬した普通ポルトランドセメントでは 6 か月と 12 か月浸漬したものにエトリンガイト(2θ=9 付近)の生成が認められたが，高硫酸塩スラグセメントに比べると小さい。それに対して，水酸化カルシウム水和物の回折ピーク（2θ=18 付近）は，1～6 か月浸漬時したものと比べて12か月浸漬したものは小さくなっている。芒硝中の硫酸イオン及びマグネシウムイオンとセメント内部の水酸化カルシウム水和物が反応して,一部がエトリンガイトとして析出した可能性が示唆された。

（3）シリーズⅤ

無水せっこうを 15%添加した高硫酸塩スラグセメント（高炉スラグ微粉末 80%配合）は，長期養生において水中養生及び土中養生のいずれにおいても普通ポルトランドセメントと同等以上の圧縮強度を示すことがわかった。

（4）シリーズⅥ（中性化深さ）

土中養生した普通ポルトランドセメントと高硫酸塩スラグセメントの平均中性化深さは，二酸化炭素の影響を受けにくいことから，屋外自然暴露の結果と比較すると 1/5 以下と小さくなっている。高硫酸塩スラグセメントは，地上への露出が少ない構造物等に利用することで中性化を抑制できること考えられる。

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,セメントジャーナル社(2011)

2）(株)デイ・シイ，(株)竹中工務店：水硬性セメント組成物,特許第 5547911 号,特許公報(2014)

3）依田彰彦，横室隆，壇康宏ら；高炉スラグ微粉末を使用するコンクリートの調合設計・施工指針・同解説，日本建築学会（2001）

4）セメント協会編著：セメントの常識，セメント協会(2013)

5）山内俊吉:（総説）高硫酸塩スラグセメント,石膏と石灰,18,93-99(1955)

6）横室隆，宮澤祐介：高硫酸塩スラグセメントモルタルの基礎的性状について，硫酸と工業，Vol.64,No.10,pp1-6(2011)

7）東京工業大学，(株)デイ・シイ，(株)竹中工務店：水硬性セメント組成物,特開 2010-285302,公開特許公報(2010)

8）セメント・セッコウ・石灰ハンドブック，無機マテリアル学会編,(1995)

9）吉葉光雄，山畑雅之，長英昭，横室隆，宮澤祐介，磯文夫：栃木県産業技術センター研究報告，No.11,67-71(2014)

10）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)

11）宮澤祐介，横室隆，吉葉光雄，山畑雅之：”高硫酸塩ｽﾗｸﾞｾﾒﾝﾄﾓﾙﾀﾙの物性と化学的性質について”，345-346,日本建築学会大会予稿集(2014)

12）溶液浸せきによるコンクリートの耐薬品性試験方法（JSTM C 7401）

13）高橋晴香，山田一夫，細川佳史，神田麻衣子：コンクリート工学年次論文集，Vol.31,No.1(2009)

14）吉兼亨：コンクリートのおはなし改訂版,pp13-29,日本規格協会(2002)

15）永嶋正久，飛内佳之：セメント・コンクリート化学とその応用，pp40-52，社団法人セメント協会(1987)

16）藤田晃太郎ら：コンクリート総覧,pp58-70,技術書院(1998)

17）玉滝浩二，大和功一郎，大西利勝：コンクリート工学会年次論文集，p51-56,Vol.30，No1(2008)

18）吉田夏樹：コンクリート構造物における硫酸塩劣化の現状，GBRC,No.114,pp32-38(2003)

19）山路徹,Tarek Uddin Muhammed,濱田秀則；港湾空港技術研究所，No1150,(2003)

20）坂井悦郎，井元晴丈，大門正機：コンクリート工学年次論文集，pp135-140，Vol.26,No1(2004)

21）斎藤豪，張正菊ほか：Cement Science and ConcreteTechnology,pp168-175,Mo.65(2011)

22）山下弘樹ほか：コンクリート工学年次論文集，Vol.29,No.1,pp.213-218(2007)

共同研究

結城紬染色生地見本帳の作成と新製品開発

吉葉　光雄*　　小嶋　一夫*　　太田　仁美*　　渡辺　智文**

Making Sample Books of Yuki-tsumugi Fabrics with Various Colors, and New Product Development

Mitsuo YOSHIBA, Kazuo KOJIMA, Hitomi OTA and Toshinori WATANABE

結城紬の色に対する需要動向に応えるため，代表的な色彩について色無地の染色生地見本帳を作成し，見本帳を活用した新製品開発を目標とした。今年度は染色，製織条件の検討とシミュレーション，基本的な色での製織準備までを実施した。

Key words:　結城紬，見本帳，染色，流行色，シミュレーション

１　はじめに

結城紬は栃木県，茨城県で生産され，地域の伝統的な産業として現在も地機で製織が行われている（図 1）。結城紬産地では，産地問屋が柄と色を指定して製織業者に発注を行い，製織業者が染色業者に染色を依頼するのがものづくりの基本的な流れである。染色業者は，手紬糸を染色して糸ベースの色見本帳を整備して，問屋や製織業者等の顧客と相談しながら，熟練した技術により色合わせを行ってきた。しかしながら，自分の色彩イメージに強いこだわりを持つ消費者が増える傾向があり，流通・小売筋や消費者等のニーズに対応するため，結城紬生地の色見本の整備をする必要性が増してきている。

本研究では顧客の需要動向に的確に対応するため，代表的な色彩について色無地の生地見本帳を作成することによって，色彩のニーズを確実にとらえ，ひいては結城紬産地の需要の拡大につなげることを目的とした。

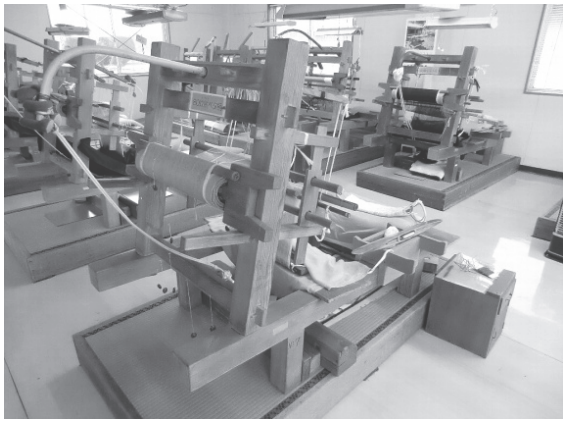


図１　地機

２　研究の方法

２．１　糸と製織条件の検討

本研究の目的は結城紬の染色生地見本帳の作成にあるため，まず糸に関しては，結城紬の製織に用いられる手つむぎ糸を使用し，地機により製織することで，実際の結城紬の生地で作成することとした。

流行色や人気の色，主要な色などを幅広く網羅するため，生地見本帳作製にあたっては，可能な限り色数を増やすことが要求事項の一つとして重要である。よこ糸については容易に色を変更することが可能であるが，たて糸は整経の必要があり途中で色を変更することは不可能であり，色数を増やすのは容易ではない。

製織については１色あたりのたて糸の幅を６cm程度とし，筬は通常より広幅の１尺２寸のものを使用することで，たて糸の長さを通常の反物の半分，色数を７色で製織することとした（図２，図３）。

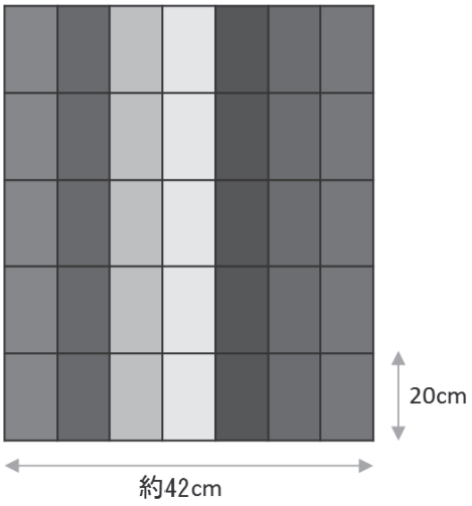


図２　製織幅の検討

＊　栃木県産業技術センター　紬織物技術支援センター
＊＊ 渡辺染色店

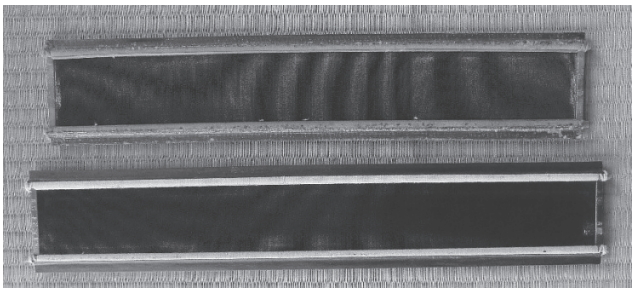


図３　通常の筬（上）と幅広の筬

２．２　色の選定と製織シミュレーション

たて糸の色は変更が難しく，また今年度は製織による色の傾向を確認することも目的としていることから，赤系，黄系，青系の原色を入れ，残り４色を検討対象とした。よこ糸については 20 色程度が選択可能であることから，うち９色については彩度，明度が与える影響を検討することとし，残りは色相環を一周するイメージで選定することを試みた。

なお，実際の染色に先立ち，トヨシマビジネスシステム社製 4DBOX PLANS を使用し製織シミュレーションを行った。また，シミュレーションの結果のプリントアウトは EPSON PM-G4500 を，測色はミノルタ製分光測色計 CM-1000 を使用した。

２．３　染色方法の検討

２．２の配色イメージを基に，たて糸，よこ糸の染色を行う為の染料には，色のバリエーションが比較的多く，色調が鮮明であり，堅ろう度が良いことを特徴としている絹用の含金染料を使用した。

染料の濃度や染色条件を決定するにあたり，手つむぎ糸では高価であり，試染に用いるのは現実的ではない。試染には素材，形状が手つむぎ糸に類似しており，比較的安価に入手できる絹手紡糸を使用した。染色条件は前述した絹用染料の一般的な染色方法を参考として，浴比約 1:50 とし，図４の条件で染色を実施した。

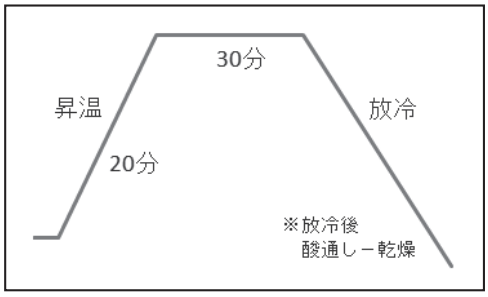


図４　染色条件（概略図）

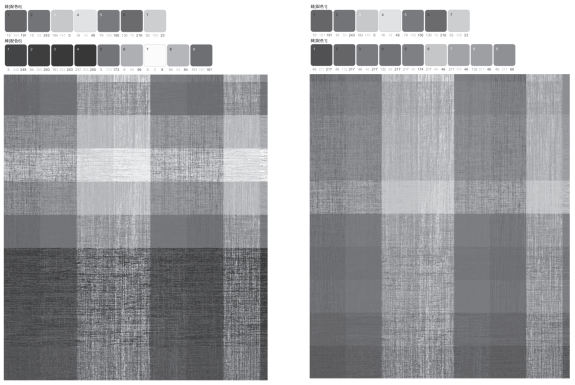
３　結果及び考察

３．１　製織シミュレーション

実際の染色前に色を予想するため，トヨシマビジネスシステム社製 4DBOX PLANS を用い製織生地のシミュレーションを行った結果を図５に示す。シミュレーションでのたて糸は赤系，黄系，青系の原色に加え，白，茶，緑，紫を加えた７色とした。よこ糸はシミュレーション①：赤を基本に彩度と明度のバリエーションと，シミュレーション②：彩度を高めで色相環をほぼ一周する９色の２組で評価を行った。

製織シミュレーション①を印刷し，測色機でたて糸が赤系，黄系，青系，白の部分を測定した結果を図６に示した。赤と交織したシミュレーションでは狭い範囲にプロットが集中しているのに対し，他の色では a の値が幅広く分布している。このことから，赤以外のたて糸によこ糸に用いた赤の彩度が低くなると，製織した際に測色結果がリニアに反映することがシミュレーションからうかがえる。また，赤及び白と交織したものは右肩上がりの傾向がみられ，シミュレーションに用いた赤が「黄色みがかっている」ことを示唆する結果となった。

今後実際に染色した糸を用いて製織した生地で測色を行うことを検討しており，シミュレーションと同様の傾向が確認できれば，製織前にどのような色が出現するか試算できるようになることが，この結果から期待される。

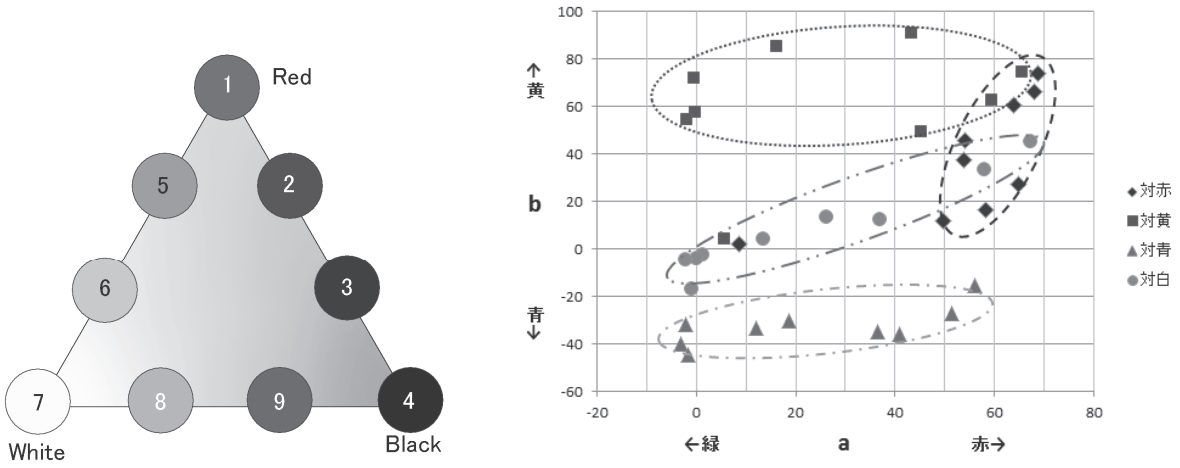


①赤グラデーション　　②マルチカラー

図５　製織シミュレーション

３．２　絹手紡糸を用いた試染

染料の濃度を決定するため，絹手紡糸を使用して試染を行った。なお，染色に際しては，当初シミュレーションを行った色よりも彩度，濃度を抑え，実際の使用を念頭に置いたものとした。染色は図４の染色条件で行った後，水洗，酸通し，水洗を経て乾燥した。たて糸は赤系，黄系，青系を含む７色で試染を行い，染色具合を確認した結果から，本番である手つむぎ糸の染色はいずれも染料の濃度を糸に対して 0.5%とすることとした。よこ糸は，製織シミュレーション①で行った赤－白－黒のグラデーションについて，たて糸の試染結果を参考に，染料の組み合わせや濃度を検討し，たて糸同様に試染を行った（図７）。その結果を基に，よこ糸の染料濃度条件を決定した（表１，表２）。



a）よこ糸の色彩シミュレーション　　b）赤－黒－白のグラデーションとの測色結果（Ｌａｂ表色系）

図６　製織シミュレーション（赤－黒－白）と測色結果

図７　試染の様子（左）と染色した絹手紡糸

表１　たて糸の染色

色№	染料カラー名称	染色した糸の色彩
A01	赤	ピンク
A02	黄	黄色
A03	青	青（明るめ）
A04	淡黄	淡い黄
A05	茶褐色	茶褐色
A06	緑	緑
A07	紫	紫

表２　よこ糸の染料の比率調整（赤－黒）

※シミュレーション①，赤のグラデーションについて，
RT01（赤）の染料濃度を 100 とした場合の染料濃度

色№	色	染料：赤	染料:黒
RT01	赤	100	0
RT02	やや暗い赤	80	20
RT03	暗い赤	50	50
RT04	黒	0	100
RT05	やや淡い赤	50	0
RT06	淡い赤	16	0
RT07	白	0	0
RT08	うすい灰	0	16
RT09	濃い灰	0	50

３．３　手つむぎ糸の染色

試染の結果を基に，たて糸，よこ糸の染色を決定し，製織に使用する糸の染色を行った。よこ糸で白を用いることから，たて糸のうち当初白でシミュレーションを行った箇所を薄い黄色としたほかは，試染と同様の方法（図４）で染色を実施した。よこ糸については色数が多く，また１色あたりの糸の量が７ｇ前後であり，ラボレベルで対応可能なことから，染色容器に１Ｌビーカーを用い，ウォーターバス（Ｙａｍａｔｏ製ＭＯＤＥＬＢＳ－６９）を使用して染色を行った後，試染と同様に水洗，酸通し，水洗を経て乾燥した（図８）。

図８　染色したよこ糸

３．４　織物生地の製織

染色したたて糸は，通常の機織りと同様に糊付け等の下拵えを行い，機巻きを行った（図９）。シミュレーション①に対応する染色を行ったよこ糸を用い，通常の結城紬と同じ方法で生地の製織を行った（図１０）。製織した生地は，見本帳として使用するほか，測色や堅ろう度試験等の実施を予定している。

ａ）糊付け　　ｂ）乾燥

図９　たて糸の製織準備

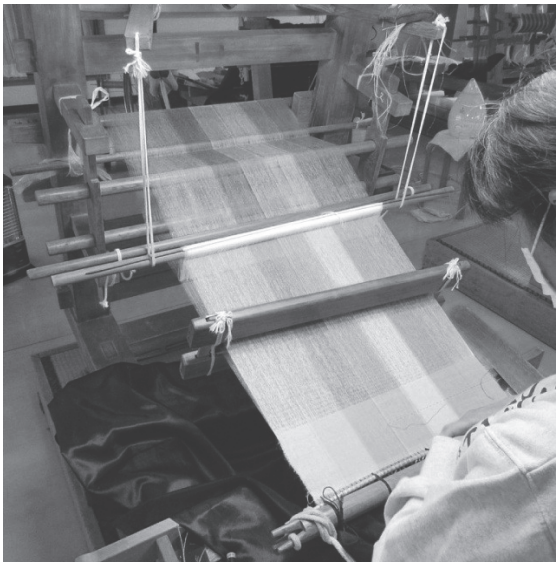


図１０　見本生地の製織

４　おわりに

結城紬生地見本帳作成を目的として種々の検討を行い，本年度基本となる部分について検討と試作を以下のとおり実施した。

（1）製織条件については，幅広の筬を使用し，たて糸の色数を７色まで増やすことで，多彩な色を効率的に製織することが可能となった。

（2）色の選定に当たっては，製織を行った結果の傾向を確認するため，三原色や基本的な色を選択した。また，よこ糸については，赤を基点に彩度，明度を変え，たて糸との組み合わせで発現する混色の傾向を確認することとした。製織シミュレーションでの結果を測色した結果から，明度，彩度と製織により現れる色との相関が強い。今後実際の生地と比較して，再現性について評価を行うこととしたい。

（3）染料は従来産地で用いられている色系統の染料にこだわらず，絹用の染料で幅広い色彩の染色を実施した。よこ糸は１色当たりの糸量が少ないことから，手順や器具等の活用により，効率化が期待できる。

今回は基本的な色を中心に製織を進めたが，書籍等で流行色等の情報を収集しており，来年度以降はこれまで用いられていた中でも人気の高い色と併せて，見本生地の色の充実を行う予定である。

参考文献

1）足立達雄ほか：″色染化学２″

2）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報告″，７，63-65,(2010)

3）MdN 編集部：″キーカラーで探せる配色見本ハンドブック″，エムディエヌコーポレーション，(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（第２報）

山ノ井　翼*　　佐伯　和彦**　　伏木　徹***
後藤　優一****　　渋谷　良二****　　渋谷　利信****　　岩井　満****

Development of Advanced Plaster using Mineral Resources in Tochigi Prefecture (2nd Report)

Tsubasa YAMANOI, Kazuhiko SAEKI, Toru FUSEGI
Yuichi GOTO, Ryoji SHIBUYA, Toshinobu SHIBUYA and Mitsuru IWAI

従来より，マグネシア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り普及が進んでいない。本研究では，既報[1]に引き続き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の利用について検討した。この結果，ドロマイトを用いたマグネシアセメントについて最適な配合条件を確立し，さらに大谷石添加によっても良好な施工性を確認した。これらの施工品は優れたホルムアルデヒド吸着固定化性能および調湿性能を示した。また，酸化チタンを用いて光触媒特性を付与することができた。

Key words:　マグネシアセメント，ドロマイト，大谷石，ホルムアルデヒド，光触媒

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じ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[2]。しかし，特に屋外での利用においてセメントから塩化物が溶出しやすく，また，価格が高い等の要因により利用される範囲が限られている。[3),4)]。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（$MgCl_2$）から生成されており，マグネシアの原料には主に海水由来の水酸化マグネシウムが用いられるが，この水酸化マグネシウムの価格が高いことが，前述の要因の一つとなっている。

そこで本研究では，海水由来の水酸化マグネシウムの代替として，県内産の安価なドロマイトの利用について検討した。既報[1]の結果をふまえ，マグネシアセメントの最適配合条件を検討し，さらに大谷石等の骨材を添加した際の施工性を確認した。また，これらの施工品についてホルムアルデヒド吸着固定化性能，調湿性能を評価し，壁材としての利用を検討した。加えて壁材の高付加価値化として光触媒特性の付与を検討した。

*　　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 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
****　株式会社 CRD

２　研究の方法

２．１　マグネシアセメントの調製

既報[1]より原料の海水マグネシア，焼成ドロマイト，塩化マグネシウム，亀裂抑制の充填剤としてのワラストナイトを必要量秤量し（MgO＋ドロマイト＋$MgCl_2$＝100%，ワラストナイト：外割），ステンレスボウル内で水と混練してマグネシアセメントとした。さらに，大谷石を配合した骨材添加マグネシアセメントも調製した。なお，セメントの調製に用いたワラストナイトの形状は走査型電子顕微鏡（SEM；日本電子㈱製 JSM-6510LA）により観察した。

上記のセメントについて，100mm 角のベニヤ板に塗ったサンプルを「施工品」，50×120×5mm の型で固化させたサンプルを「固化体」とした。また，固化体の表面に酸化チタンのスラリー（丸昌産業㈱製 MV-6）をスプレー塗布したものを光触媒特性評価用サンプルとした。

２．２　ホルムアルデヒド吸着固定化試験

２．１で調製した施工品をデシケータ内に静置し大気吸引した後，図１に示す標準ガス発生装置を用いて 40ppm に調製したホルムアルデヒドを 0.2L/min で導入し，デシケータ内にガスを充満させた。この時をブランクとして 24h 後のホルムアルデヒド濃度を測定し，吸着性能を評価した。その後，デシケータごと 50℃・24h で加熱処理して同様に測定し，固定化性能を評価した。濃度測定には，ホルムアルデヒド検知管（㈱ガステック製

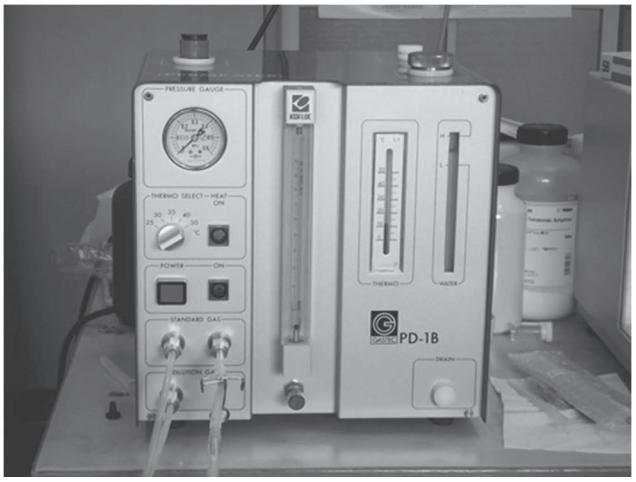


図１　標準ガス発生装置

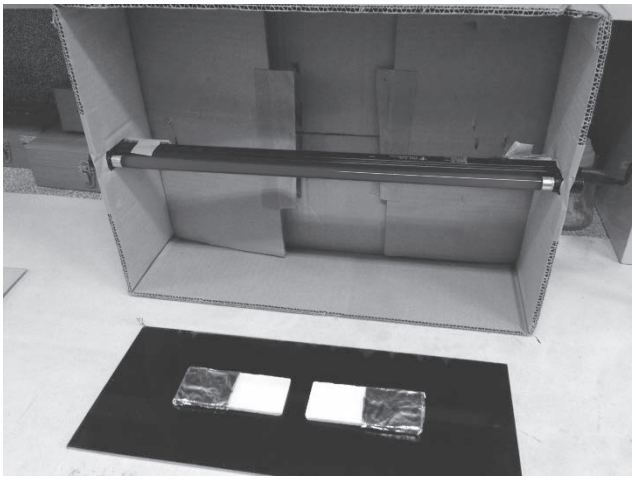


図２　紫外線照射方法

No.91L）を用いた。また，比較実験として活性炭素（関東化学㈱製 粒状）についても同様の評価を行った。

２．３　調湿性能試験

２．１で調製した固化体を恒温恒湿器（ヤマト科学㈱製 IG420）に静置し，吸放湿試験を行った。試験条件はJIS A 6909 を参考に，温度 25℃（一定），湿度 50%（調湿）→75%（吸湿）→50%（放湿），各サイクル 24h 保持とした。各サイクル後に固化体を秤量し，表面積当たりの吸放湿量を求めた。

２．４　光触媒特性の評価

２．１で調製した評価用サンプルにメチレンブルー指示薬（関東化学㈱製）をディップし，紫外線照射による光触媒特性の評価を行った。サンプル自体の吸収による退色も考えられるため，サンプルの半分をアルミホイルで覆い紫外線照射による退色と区別した。また，外光の影響を受けないよう，図２のようにダンボールで簡易的に外光を遮断して行った。

３　結果及び考察

３．１　最適なセメント配合条件の確立

マグネシアセメントを調製するにあたり，既報[1)]の結果をふまえ最適な配合条件を検討した。セメント調製結果を表１に示す。ベニヤ板に施工した際の硬さ，ひび，反り，結露の具合から，MgO：ドロマイト＝20：80，$MgCl_2$ 18%，ワラストナイト 20%（外割）が最適な配合条件と判断した。この条件で調製したサンプルを図３に示す。なお，ワラストナイトは既報[1)]では中国産を用いたが，施工性を考慮して本報ではメキシコ産に変更した。図４のSEM 写真に見られるように両者の形状に大きな違いが見られ，この差が施工性に影響していると考えられる。また，上記の最適な配合条件に大谷石を外割で 20%添加したところ，施工性，見た目ともに問題はみられなかった。

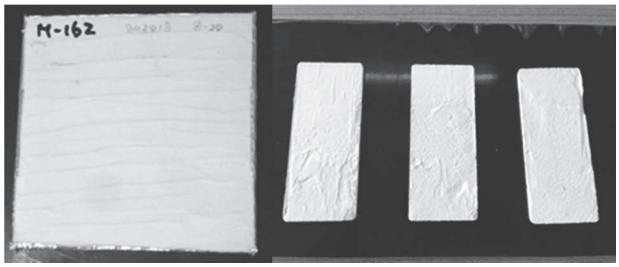
３．２　ホルムアルデヒド吸着固定化性能

３．１で最適配合条件とした施工品について，ホルムアルデヒドの吸着固定化試験を行った結果を図５に示す。吸着開始から 24h 後のホルムアルデヒド濃度がブランクの 1/10 未満となり，50℃・24h の加熱処理後の濃度も同程度でガスの再放出はみられなかった。また，大谷

表１　マグネシアセメント調製結果

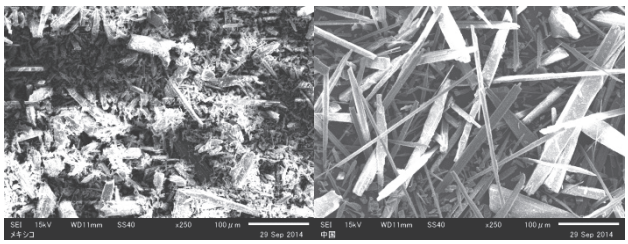
MgO：ドロマイト ＼ $MgCl_2$[%]	16	18	20
10:90	反×	反×	反×
20:80	反×	○（最適）	反×
25:75	反、ひ×	反×	反、ひ×

※反：反り，ひ：ひび



(a)施工品　　(b)固化体

図３　マグネシアセメントサンプル



(a)メキシコ産　　(b)中国産

図４　ワラストナイト（SEM 像）

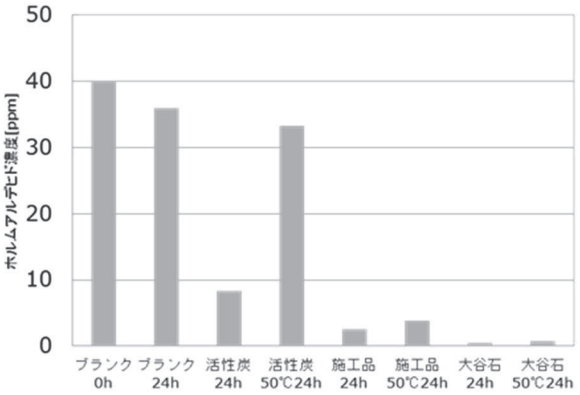


図５　ホルムアルデヒド吸着固定化試験結果

石配合の施工品は未配合の施工品と比較してさらに 1/5 程度まで濃度が減少し，加熱処理後のガス再放出もほぼ無いと言える結果となった。

このことより，調製したマグネシアセメントは壁材として優れたホルムアルデヒド吸着固定化性能を有することが分かった。なお，比較対象として多孔質で吸着性能を有する活性炭素（1g）で同様の評価を行ったが，ある程度の吸着性能が見られたのみで固定化性能は示されず，調製したマグネシアセメントの優位性が確認された。

３．３　調湿性能

３．２の施工品と同配合の固化体（標準品）について，吸放湿試験を行った結果を図６に示す。吸放湿量は吸湿時に 130g/m^2 となり，JIS 規格の合格値 70g/m^2 のおよそ 2 倍の値を示した。一方，放湿時には 30g/m^2 まで値が減少し，吸湿性能，放湿性能の両方を有することが確認された。また，大谷石配合の固化体の吸放湿量は吸湿時に 150g/m^2 を示し，未配合の固化体と比較して 15%程度性能の向上が見られた。このことより，調製したマグネシアセメントは壁材として実用的な調湿性能を有することが分かった。

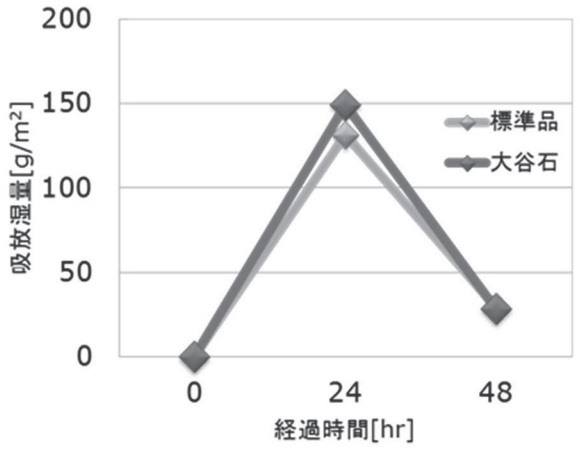


図６　吸放湿試験結果

３．４　光触媒特性

調製したマグネシアセメントついて，酸化チタンを用いた光触媒特性の評価を行った結果を図７に示す。固化体サンプル自体の吸収の影響でマスキング部分もだいぶ退色したが，紫外線照射部分は 48h 程度でメチレンブルー指示薬の青色がほぼ消え，マグネシアセメントにおける光触媒特性が確認された。また，マグネシアセメント，酸化チタンのスラリーは共に白色系であることから，塗布時の見た目等を考慮せずに壁材への利用が可能と考えられる。

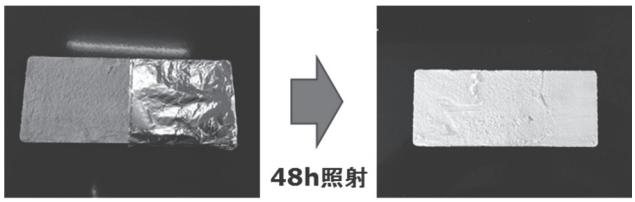


図７　紫外線照射結果

４　おわりに

マグネシアセメントについて，海水マグネシアの代替として県内産ドロマイトが利用可能か検討し，以下の結論が得られた。

（1）壁材の調製に最適なマグネシアセメント配合条件を確立した。

（2）施工品はホルムアルデヒドに対して吸着固定化性能を示し，大谷石を添加することによりさらに性能が向上した。

（3）壁材として実用的な調湿性能を示し，大谷石を添加することによりさらに性能が向上した。

（4）マグネシアセメントに酸化チタンを保持させることにより，光触媒特性を示した。

参考文献

1）佐伯和彦ら：〃栃木県産業技術センター研究報告 No,11〃，58-61，(2014)

2）石膏石灰学会：〃石膏石灰ハンドブック〃,356-357,（1972）

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

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

共同研究

光学部品成形用金型の鏡面加工砥石の開発

江面　篤志*　　稲澤　勝史*　　古屋　英明**

Development of Grinding Wheel for Mirror Finish of Optical Component Mold

Atsushi EZURA, Katsufumi INAZAWA and Hideaki FURUYA

光学部品成形用金型に用いられる超硬合金に対し，鏡面仕上げ及び高精度加工を可能とする砥石の開発を行った。高精度形状加工を行うためには砥石の耐摩耗性が必要であるため，ボンド材組成を変え，砥石の表面硬度を増した開発砥石を用いて加工実験を行った結果，市販されている砥石よりも2倍の耐摩耗性を担保できることがわかった。また，砥粒の集中度を100から200に上げることでも研削比を増加させることができた。

Key words:　研削加工，ダイヤモンド砥石，超硬合金，光学部品，鏡面仕上げ

1　はじめに

近年，スマートフォンやタブレット端末，モバイルPCの多くはカメラ機能を具備しており，レンズなどの光学部品の搭載数が増えてきている。また，高価であった一眼レフカメラも，小型かつ安価なミラーレス一眼の登場により，気軽に高品質な写真を撮影することが可能となり，ユーザのすそ野を広げている。また，自動車分野では，自動ブレーキシステム，運転アシストが実用化され，数多くの光学センサが搭載されるようになった。カメラなどの高性能光学機器には，非球面レンズやフレネルレンズなどの複雑形状を有するガラス製部品が必要となる。これらのガラス製部品は，超硬合金製金型による転写成形により製造されており，基となる金型には，非常に高いレベルの形状精度と鏡面仕上げが要求されている。この金型は研削加工による粗・中仕上げの後，遊離砥粒による研磨加工により最終仕上げが施されている。しかし，遊離砥粒による研磨加工は，加工レートが遅く加工時間が増大してしまうことと，熟練者によるものでなければ形状精度を悪化させてしまうことが欠点である。

そこで，これらの欠点を補うために，研削加工による中仕上げまでの工程におけるガラス研削面の形状精度向上及び表面粗さの低減を図ることによる仕上げ研磨時間の短縮が図られている。これまで，研削加工では，平均粒度が数十μm程度の粒度を含有した#2000程度の砥石が用らいれてきたが，研磨仕上げで得られる表面粗さに漸近させるため，平均粒度2～3μmの#12000以上の高番手の砥石を用いた加工が試みられている[1)]。しかし，形状精度と鏡面仕上げを両立させることは困難を極める。

本研究では，超硬合金に対し，高精度形状加工と鏡面仕上げが両立できる高性能な砥石の開発を行ったことを報告する。

＊　栃木県産業技術センター　機械電子技術部
＊＊　アルファーダイヤモンド工業株式会社

2　研究の方法

2．1　砥石の開発

高硬度な超硬合金に対し，高精度研削加工を施すためには，砥石にも高い硬度が必要である。そのため，メタルボンドやガラス質のビトリファイドボンドが多く用いられる。鏡面仕上げが求められる光学部品成形用金型では，平均粒径が数μm程度の微細な砥粒を含む砥石を用いる[2)]が，微粒砥石は目詰まりが生じやすく取扱いが難しい。特にメタルボンド砥石はドレッシングに時間がかかるため，鏡面仕上げが必要な金型の加工ではビトリファイド砥石が用いられることが多い。このことから，本研究ではビトリファイドボンド砥石に着目し砥石の開発を行う。開発した砥石は表1に示す2種の性状の砥石で，それぞれボンド材の組成が異なるために，表面硬度が異なっている。比較として，市販されている#12000の粒度のダイヤモンド砥粒を含有したビトリファイドボンド砥石を用いた。

2．2　研削加工実験

光学レンズ金型の研削加工は，図1に示すようなそろばん玉の形状にツルーイングされた砥石の鋭利なエッジ部を用いて加工を行っている[1)]。本研究では，同等の

加工条件とするため,図２のように砥石回転軸を 45° 傾斜させて加工を行った。使用した加工機は，超精密加工機（㈱東洋工学 LINIMAX）である。加工実験は，表２に示す加工条件によって平面研削加工を行った。被加工物は，φ20 mm の円柱形状を有するバインダレス超硬（富士ダイス㈱　J05）で，#180 のメタルボンドダイヤモンド砥石を用いて，平面研削したものを準備した。加工面は鏡面仕上げが求められるため，表面粗さ測定機（アメテック㈱テーラーホブソン　フォームタリサーフ S6)及び，白色光干渉計（Zygo　New View5032）を用いて算術平均粗さ及び最大高さ粗さの測定を行った。

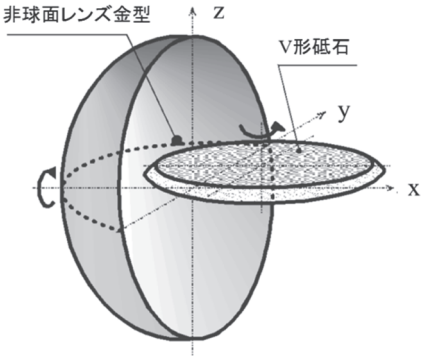


図１　非球面レンズ金型の加工 [1)]

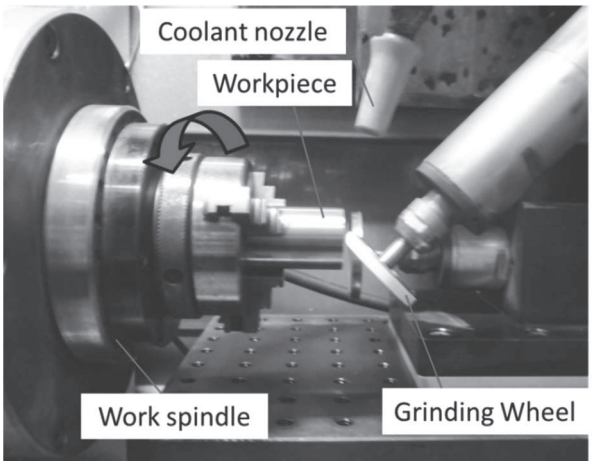


図２　超精密加工機による加工時の外観

表１　使用砥石

砥石	市販砥石	開発砥石１	開発砥石２
粒度	#12000	#12000	#12000
直径	30 mm	30 mm	30 mm
集中度	100	100	100
表面硬度 HR15T	67	52	83

表２　加工条件

砥石回転数	10000 rpm
ワーク回転数	500 rpm
加工方向	クロス研削
砥石送り速度	5 mm/min
切込量	0.3 μm/pass

２．３　砥石の研削能力評価方法

通常，研削砥石の研削能力は，研削量と砥石損耗量の比である研削比で評価される [3),4)]。研削比は，砥粒種，ボンド材質，結合度，集中度などの砥石のパラメータに大きな影響を受ける。研削比が大きく，砥石の摩耗を抑えて多くの被削材を加工できる砥石は，コスト低減につながるだけでなく，高い形状精度を達成することができる。レンズ金型の研削加工は，図１に示すように，被削材を回転させ，所望の形状に沿うように砥石をトレースさせて加工する。この際，砥石の摩耗が進むと，砥石径が小さくなり，トレースする軌道も変化してしまう。このため，砥石の摩耗が少なく，研削比の大きい砥石が必要となる。実際には，被加工物の加工量は，加工前後の寸法変化について三次元座標測定機（㈱ミツトヨ LEGEX9106）を用いて測定することにより求めた。一方，砥石の摩耗量を求めるため，同じく三次元座標測定機を用いて，加工後の砥石エッジ部の形状測定を行い，図３中の摩耗量dを求めた。砥石の摩耗体積は，図３の y 軸を回転軸とした網掛け部分の回転体の体積を計算することで求められるため，次式(1)により摩耗体積 V を算出した。

$$V = 2\pi \int_{r-\sqrt{2}d}^{r} xf(x)dx = 2\pi \int_{r-\sqrt{2}d}^{r} x\left(x - r + \sqrt{2}d\right)dx$$
$$= 2\pi d^2 \left(r - \frac{\sqrt{2}}{3}d\right) \quad (1)$$

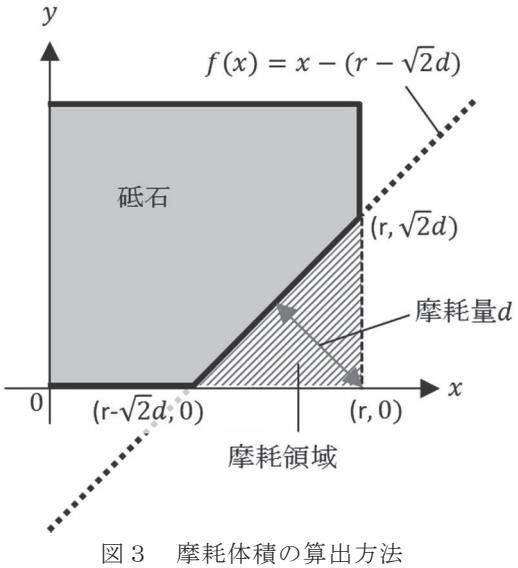


図３　摩耗体積の算出方法

３　結果及び考察

３．１　市販砥石との研削比比較

本研究で開発した砥石の研削性能について市販砥石と比較するため，前項で示した表２の加工条件を用いて加工実験を行った。加工後の加工面の表面粗さ測定結果

を表３に示す。同表より市販砥石と２種の開発砥石との間に大きな差は無く，どの砥石を使用しても算術平均粗さ５ nm 以下の高品位な鏡面を得られることがわかる。

次に加工後の砥石の摩耗量の測定を行った。図４に市販砥石の加工後の砥石エッジ部の形状測定結果を示す。同図より，摩耗量は 110 μm であることがわかった。ここで求めた摩耗量を前出の式１に代入すると，摩耗体積は 1.136 mm^3 と算出できる。同様に開発砥石についても摩耗体積を求めた。その結果を表４に示す。同表より，最も摩耗量が少ないのは，開発砥石２であり，最も摩耗量が多いのは，市販砥石であることがわかる。

次に，被加工物の除去体積を測定し，砥石の研削比を求めた。その結果を表４に示す。同表より，最も加工量が多かったのは開発砥石２であり，最も加工量が少なかったのは開発砥石１であることがわかる。研削比については，開発砥石１が最も小さく，開発砥石２が最も大きいことがわかった。特に開発砥石２では，市販砥石と比較して，２倍以上の研削比が得られており，形状変化しにくいことがわかる。

このことについて検討するため，表面硬度と研削比との相関を取り，図５にまとめた。同図より砥石表面硬度が高くなると研削比も増加する傾向にあることがわかる。このことより，さらに研削比の高い砥石を開発するためには，開発砥石２よりも高硬度な砥石を作製する必要があることがわかる。

表３　表面粗さ測定結果

砥石	市販砥石	開発砥石１	開発砥石２
Ra	2.9 nm	2.5 nm	2.8 nm
Rz	14.3 nm	12.0 nm	13.2 nm

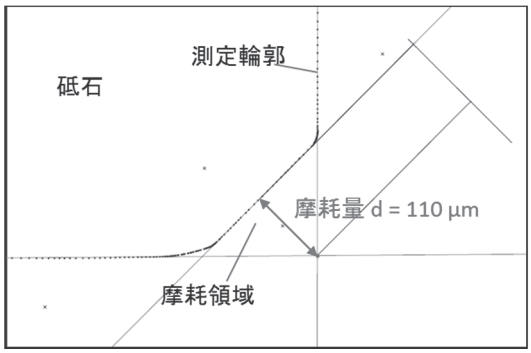


図４　加工後の砥石の形状測定結果

表４　研削比算出結果

砥石	市販砥石	開発砥石１	開発砥石２
砥石摩耗量 (mm)	0.110	0.097	0.085
砥石摩耗体積 (mm^3)	1.136	0.884	0.679
加工除去体積 (mm^3)	7.222	3.140	9.734
研削比	6.355	3.552	14.333

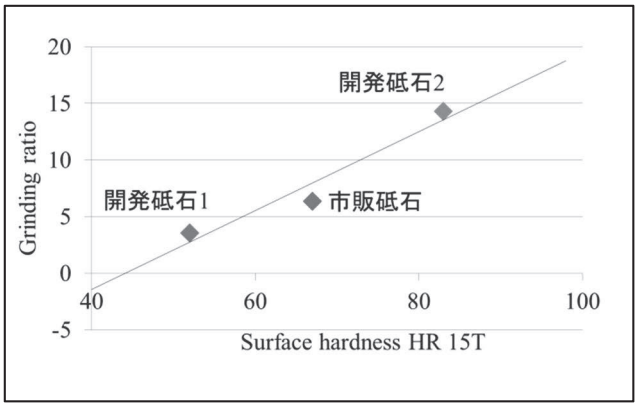


図５　研削比と砥石表面硬さの相関

３．２　高硬度砥石の開発

ビトリファイドボンド砥石はガラス質のボンド材で焼結されており，その組成・焼成条件を変化させることで表面硬度を高めることができる。本項では，開発砥石１と開発砥石２に対し，製造時の焼結法を変えることで高硬度化を図った。具体的には，高温焼結時にも圧力をかけ続けるプレス焼結法を用いた。プレス焼結法を用いて成形した開発砥石を開発砥石１改，開発砥石２改と呼称する。プレス焼結法では使用する金型の関係で直径 20 mm の砥石を作製した。それぞれの砥石の緒元について表５に示す。プレス焼結法により作製した砥石の表面硬度は通常焼結法で作製した砥石よりも高硬度であった。

表５　プレス焼結法により作製した砥石

砥石	開発砥石１改	開発砥石２改
粒度	#12000	#12000
直径	20 mm	20 mm
集中度	100	100
表面硬度 HR15T	88	98

開発砥石１改及び開発砥石２改を用いて超硬合金を研削した加工面の表面粗さ測定結果を表６に示す。同表より，開発砥石１改及び開発砥石２改を用いた加工では

表３に示した他の砥石での加工表面と比較して *Ra*，*Rz* ともに悪化しているが，5 nm 以下の高品位な鏡面が得られていることがわかった。加工後の砥石形状から求められる摩耗体積及び加工除去体積，さらにそれらから算出される研削比について表７に示す。同表より，開発砥石１改は開発砥石２よりも研削比が大きく，研削性能が高いことがわかった。しかし，開発砥石２改は表面硬度が最も高く，砥石摩耗体積が最も少なかったが，加工除去体積が少なくなったため，研削比については開発砥石１改及び開発砥石２よりも劣っている。このことは，砥石の表面硬度が高すぎると加工能力が落ちてしまうことを示しており，研削比を最大にする表面硬度の最適値が存在することを示唆している。また，砥石表面硬度と研削比の相関について図６に示す。これまでの加工結果と同様に表面硬度と研削比の間には相関があることがわかる。

表６　表面粗さ測定結果

砥石	開発砥石１改	開発砥石２改
Ra	3.4 nm	4.1 nm
Rz	20.2 nm	25.3 nm

表７　研削比算出結果

砥石	開発砥石１改	開発砥石２改
砥石摩耗量（mm）	0.095	0.085
砥石摩耗体積（mm^3）	0.564	0.452
加工除去体積（mm^3）	8.792	6.280
研削比	15.574	13.889

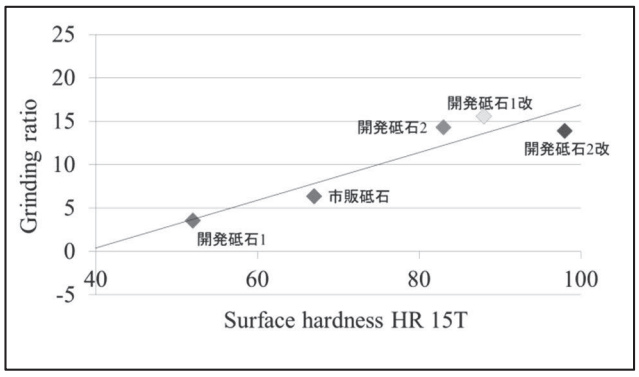


図６　研削比と砥石表面硬さの相関

３．３　砥粒集中度が研削比に及ぼす影響

砥粒集中度は研削比に影響を及ぼすことが知られている。集中度を高くすると砥粒１個当たりにかかる力が低減されて砥粒の脱落が少なくなり，結果的に砥石の摩耗を抑制できる[5]。しかし，集中度を高くし，砥粒の密度を大きくすると，砥石の結合度が下がり，砥石表面硬度の低下が懸念される。本項では，開発した砥石の集中度が研削比に及ぼす影響を調べた。実験に用いた砥石は集中度 100 である開発砥石２改と開発砥石２改を集中度 200 とした開発砥石２改 200 である。それぞれの砥石の緒元を表８に示す。同表より，集中度を高くすることにより，砥石表面硬度が低下したことがわかる。研削実験において，加工条件は表２で示したものを用いた。

試作した砥石を用いて加工した加工面粗さの測定結果を表９に示す。同表より，集中度は加工面粗さに大きな影響は与えていない。また，それぞれの砥石の摩耗量及び加工除去体積，研削比について表１０に示す。同表より，開発砥石２改 200 では，集中度を 200 とし，表面硬度が低下したことで砥石摩耗量が増加してしまったことがわかる。しかし，加工除去体積が向上したことにより，開発砥石２改よりも研削比は大きくなった。このことからも，大きい研削比を得るためには，表面硬度と加工除去能力のバランスがとれていることが肝要であることが示された。

表８　集中度を変えた砥石

砥石	開発砥石２改	開発砥石２改 200
粒度	#12000	#12000
直径	20 mm	20 mm
集中度	100	200
表面硬度 HR15T	98	82

表９　表面粗さ測定結果

砥石	開発砥石２改	開発砥石２改 200
Ra	4.1 nm	3.8 nm
Rz	25.3 nm	23.8 nm

表１０　研削比算出結果

砥石	開発砥石２改	開発砥石２改 200
砥石摩耗量（mm）	0.085	0.100
砥石摩耗体積（mm^3）	0.452	0.651
加工除去体積（mm^3）	6.280	9.420
研削比	13.889	14.480

4　おわりに

本研究では，表面硬度の異なる砥石を試作して加工実験を行うことにより，それぞれの砥石の研削比や表面粗さなどの研削特性を明らかにし，以下の結論を得た。

（1）本研究で開発した砥石は市販の砥石と比較して研削比が 2 倍以上になるものがあり，高精度加工を実現できることがわかった。

（2））砥石の表面硬度と研削比は相関が見られ，表面硬度が高くなると研削比は大きくなる傾向であった。しかし，表面硬度を大きくし過ぎると，加工能力が低下し，研削比はかえって小さくなってしまうことがわかった。

（3）本研究で開発した砥石を用いた加工により光学部品成形用金型に適用できる高品位な加工面粗さが得られることがわかった。

謝　辞

本研究を遂行するにあたり，独立行政法人理化学研究所 大森素形材工学研究室の設備を利用させていただいた。ここに記して謝意を表する。また，本事業で用いた測定機の一部は公益社団法人 JKA 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）厨川常元他：″光学ガラスレンズの設計・成形加工ノウハウ集″，技術情報協会，77-86（2007）

2）大森整他：″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.4，278-286（2013）

3）中島利勝：″研削砥石の切れ味に関する研究（第一報）－切れ味の定量的表現－″，精密機械，Vol42，No.8，784-789（1976）

4）傘裕倫：″ビトリファイド超砥粒ホイールの性能″，2010 年度精密工学会秋季大会シンポジウム資料集，18-19（2010）

5）植松哲太郎他：″セラミックスの高能率・高精度研削加工技術″，精密工学会誌，Vol.55，No.6，994-997（1989）

KEIRIN

本研究は，公益社団法人 JKA により整備した機器を活用して実施しました。

Ⅲ 受託研究

Contract Research

受託研究

新規酒造好適米による清酒の品質評価

星　佳宏*　　松本　健一*　　小坂　忠之*

Quality Evaluation of Sake using New Rice for Sake Brewing

Yoshihiro HOSHI, Kenichi MATSUMOTO and Tadayuki KOSAKA

農業試験場で育成した栃木酒 24 号，栃木酒 25 号，栃木酒 27 号，栃木酒 28 号の新規酒造好適米 4 系統の試験醸造酒について，成分分析と官能評価により保存中に経時的に品質評価を行った。その結果，新規酒造好適米 4 系統の試験醸造酒は着色度，3-DG は熟成とともに増加したが，吟醸香成分等の香気成分はほぼ変わらなかった。官能評価については，熟成試験開始直後，常温保存区 3 カ月後の評価は栃木酒 28 号による試験醸造酒のみ評価が低かった。常温保存区 7 カ月後の官能評価については，酒質・熟度とも栃木酒 27 号，栃木酒 28 号による試験醸造酒の評価が栃木酒 24 号，栃木酒 25 号の試験醸造酒と比べ低かった。

Key Words:新規酒造好適米，3-DG，熟成，官能評価

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。そのような状況の中，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 は栽培性を重視して育種・選抜されたため，現状の県内酒造企業の大吟醸酒の原料米は主に県外産品種に依存している。

平成 25 年度に栃木県酒造組合と産業技術センターとで実施した重点共同研究『新規酒造好適米による大吟醸酒の開発』において，これまでに農業試験場にて育成試験した新規酒造好適米候補 4 系統（栃木酒 24 号，栃木酒 25 号，栃木酒 27 号，栃木酒 28 号)についての精米特性・醸造特性を評価した[1)]。

そこで，本研究では，最終的な新規好適米の系統選定に必要な市場流通時の品質担保のために重要な熟成等に関するデータを得るために，新規酒造好適米候補 4 系統の試験醸造酒の品質評価を行った。

2　研究の方法

2．1　試料清酒

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，栃木酒 25 号，栃木酒 27 号,栃木酒 28 号を県内酒造企業にて実地試験醸造した精米歩合 50%の純米大吟醸酒 4 種を用いた。以下，栃木酒 24 号による試験醸造酒を A 酒，栃木酒 25 号による試験醸造酒を B 酒,栃木酒 27 号による試験醸造酒を C 酒，栃木酒 28 号による試験醸造酒を D 酒とする。

表 1 に試料清酒の一般成分を示す。

表 1　試料清酒の一般成分

	A 酒（栃木酒 24 号）	B 酒（栃木酒 25 号）	C 酒（栃木酒 27 号）	D 酒（栃木酒 28 号）
酸度	1.8	1.8	1.8	1.7
アミノ酸度	0.8	0.9	1.3	1.3
アルコール（%）	17.2	17.3	17.1	17.3
日本酒度	−1.4	−1.8	−2.8	−4.8
酢酸エチル（ppm）	1.5	1.6	1.7	1.7
カプロン酸エチル（ppm）	2.7	2.7	3.1	3.2

2．2　熟成試験

試料清酒を冷蔵保存区（5℃）と常温保存区（室温）に分け，暗所にて 2014 年 5 月から 12 月まで 7 カ月間熟成保存し，経時的に成分分析，官能評価を行った。

2．3　成分分析

常温保存区の試験酒に対して，着色度[2)]，3-DG[3)-5)]，

＊　栃木県産業技術センター　食品技術部

香気成分を測定した。分析は国税庁所定分析法に準じた。

２．４　官能評価

５月（熟成試験開始直後），８月（保存３カ月後，初呑切・交流会），９月（保存４カ月後，栃木県清酒鑑評会），12 月（保存７カ月後）に県内酒造技術者・国税庁酒類鑑定官・当センター職員等により試料清酒について，きき酒により官能評価を行った。

５月（熟成試験開始直後），８月（保存３カ月後，初呑切・交流会）の官能評価では，順位法により官能評価を行った。常温保存区の試料清酒について，５月は 28 人，８月は 60 人の県内酒造技術者・国税庁酒類鑑定官・当センター職員等により酒質を総合的に官能評価（1 位 4 点，2 位 3 点，3 位 2 点，4 位 1 点）し合計点で評価した。

平成 25 酒造年度県清酒鑑評会（保存４ヶ月後）の官能評価では，純米吟醸酒が多く出品されている純米酒の部に出品酒中に暗番法にて出品し，13 人の審査員により他の出品酒と同様に３点法(優れるが 1,劣るが 3)により合計点で評価した。

冷蔵保存区と常温保存区の比較については，15 人の県内酒造技術者と当センター職員により，酒質と熟度の２項目について５点法の平均点（酒質：優れるが 1，劣るが 5，熟度：若いが 1，過熟が 5）で評価した。

３　結果及び考察

３．１　新規酒造好適米候補による醸造試験酒の品質評価

常温保存区の新規酒造好適米候補４系統の醸造試験酒について，経時的に着色度，3-DG，香気分析を行った。

図１に着色度，図２に 3-DG，図３にカプロン酸エチル,図４に酢酸イソアミルの分析結果を示す。

その結果，新規酒造好適米４系統の醸造試験酒とも着色度，３-DG は熟成とともに増加したが,吟醸香成分等の香気成分はほぼ変わらなかった。

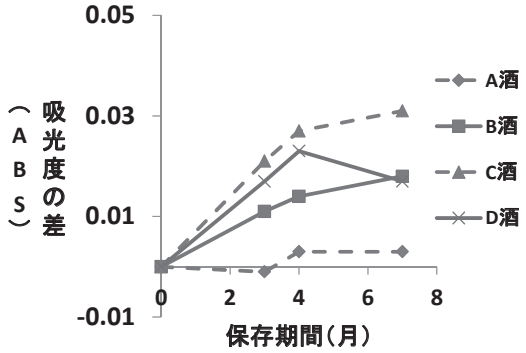


図１　各清酒の着色度増加量

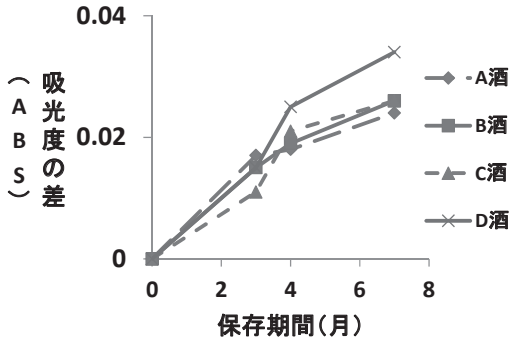


図２　各清酒の 3-DG 増加量

図３,図４に香気成分分析結果を示す。

吟醸香の成分（カプロン酸エチル，酢酸イソアミル）等の香気成分は保存中ほとんど変わらなかった。

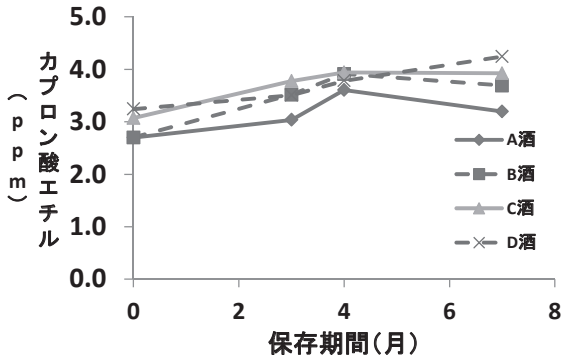


図３　カプロン酸エチルの経時変化

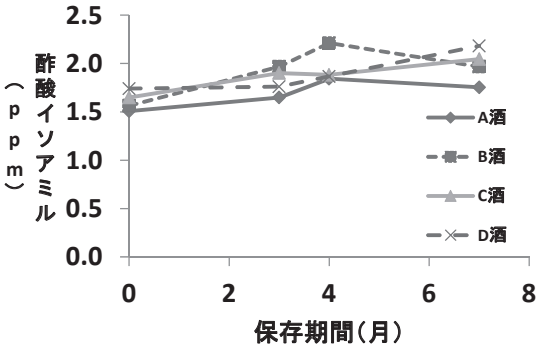


図４　酢酸イソアミルの経時変化

３．２ きき酒による官能評価

３．２．１　５月（熟成試験開始直後），８月（保存３カ月後，初呑切・交流会時）における官能評価

表２に官能評価官能評価結果を示す。

その結果，熟成試験開始直後の評価も保存３カ月後の評価も D 酒のみ低い評価となった。

表２　５月，８月（初呑切・交流会）における官能評価結果

試料名	５月	８月 （初呑切・交流会）
A 酒	77	177
B 酒	87	164
C 酒	77	138
D 酒	40	121

３．２．２ 平成２５酒造年度県清酒鑑評会（熟成４カ月後）における官能評価

表３に平成 25 酒造年度県清酒鑑評会における官能評価を示す。この結果，純米酒の部では D 酒が最も劣る評価であった。

また，短評では官能評価では甘みやダレに関する指摘が多かった。これは常温保存区のサンプルであったため，冷蔵保存していると考えられる他の出品酒と比べて，酒質が熟していたためと考えられる。

表3 平成 25 酒造年度県清酒鑑評会における官能評価（純米酒の部）

試料清酒名	点数（3 点法）	短評
A 酒	２６	甘，バランス良い，旨み，カプダレ，カプ老，ダレ，苦，甘重
B 酒	２５	甘み，旨み，ハリ，キレイ，カプダレ，甘ダレ
C 酒	２４	甘，ソフト，味良し，バランス良し，甘ダレ，カプ老，重
D 酒	２９	キレイ，甘ダレ，重，カプ老，粕臭

３．２．３ 冷蔵保存区と常温保存区の比較

表 4，表 5 に保存試験７カ月後に行った冷蔵保存区と常温保存区の比較による官能評価結果を示す。

これらの官能評価の結果，酒質については冷蔵保存区では D 酒の評価のみ低く，常温保存区では，C 酒，D 酒の評価が A 酒，B 酒と比べ低かった。

熟度については冷蔵保存区，常温保存区共に C 酒，D 酒の評価が A 酒，B 酒と比べ悪かった。

その結果，A 酒は酒質の変化が小さいこと，C 酒と D 酒は 4 系統の中では熟成が進みやすい可能性が示唆された。

表４　官能評価（酒質）結果

試料清酒名	冷蔵保存	常温保存
A 酒	２．１	２．２
B 酒	２．２	２．５
C 酒	２．４	３．１
D 酒	２．７	３．２

表５　官能評価（熟度）結果

試料清酒名	冷蔵保存	常温保存
A 酒	２．０	２．８
B 酒	２．２	２．９
C 酒	２．７	３．４
D 酒	３．０	３．１

４　おわりに

農業試験場で育成した栃木酒 24 号，栃木酒 25 号，栃木酒 27 号，栃木酒 28 号の新規酒造好適米 4 系統による醸造試験酒について，成分分析と官能評価により保存中に経時的に品質評価を行った。

成分分析については，常温保存の新規酒造好適米候補 4 系統の醸造試験酒について，着色度，3-DG，香気分析を行った。

今後は本結果を参考とし，栃木県酒造組合において品種選抜を行うことになる。

参考文献

1）星ら：平成 25 年度栃木県産業技術センター研究報告，11，12-14(2014)
2）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,p28(1993)
3）岩野ら：日本醸造協会誌,65 巻(1),p.59-62
4）岩野ら：日本醸造協会誌,65 巻(1),p.63-65
5）岩野ら：日本醸造協会誌,74 巻(2),p.141-145 (2003)

Ⅳ 重点研究

Selected Research

重点研究

光計測技術を応用したひずみ計測システムの開発（第１報）

清水　暁*　　植竹　大輔*

Development of a Strain Measuring System applying Optical Method (1st Report)

Akira SHIMIZU and Daisuke UETAKE

FBGセンサを用いたひずみ計測システムの開発に向け，レーザー光源の試作ならびに検出系の検討を行った。中心波長1030nm，帯域15nmの光源を試作し，FBGセンサからの出力を確認した。

Key Words ： FBG，ファイバーレーザー，ANDiレーザー，動ひずみ計測

１　はじめに

近年，トンネル，橋梁，プラント等の安全性を確保するため，その構造体のひずみ（静）を監視する手法が用いられている。その設置環境から電気抵抗式ひずみゲージの使用は難しいため，静ひずみの監視用センサとして，耐熱性，耐久性，耐電磁ノイズ性，信号線の長距離性に優れる光ファイバセンサの一つであるFBG（Fiber Bragg Grating）センサが利用されている。

FBGセンサは，レーザー光のブラッグ反射を利用して，光ファイバー中に周期的に屈折率の異なる回折格子を形成した構造であるため，容易に構造体に埋め込むことができる。この利点に着目し，航空宇宙分野等において，CFRP構造体の中にFBGセンサを埋め込み,航空機やロケット等のひずみ(動ひずみ)をリアルタイムに計測し，その構造体に作用する振動・衝撃等を計測することが検討されている[1)]。

動ひずみの計測のためには，ひずみの変化を高速に検出することが必要とされるが，従来の静ひずみ計測は，レーザー光の強度変化を光スペクトラムアナライザ等で計測する手法であり，高速な振動現象を計測することが困難であった。

本研究では，FBGセンサの出力をフォトダイオード等で検出することで，動ひずみを計測するためのシステム開発を行うことを目標とし，レーザー光源の試作ならびに検出系の検討を行ったので報告する。

１．１ FBGセンサ

FBGとは，図１に示すように，光ファイバーのコア内に周期的なグレーティングを形成したファイバー型のデバイスであり，グレーティングの周期によるブラッグ反射条件を満たす光を反射させることができる。FBGへのひずみが変化すると，ブラッグ波長が変化するため，FBGに広帯域光を入射した場合，ブラッグ波長を含む狭帯域光が反射される。この性質をセンサとして利用することで，FBGに加わるひずみや振動を検出することができる。

レーザー光は，サーキュレータを介して，FBGセンサへ入射される。サーキュレータは図２に示すように３ポートを有しており，サーキュレータのポート１に入射した光はポート２へ出射し，ポート２に入射した光はポート３に出射する。ポート２にFBGを接続することで，FBGからの反射光をポート３から取り出すことができる。

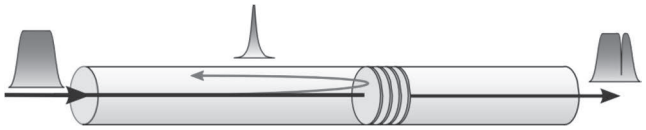


図１　FBGセンサ

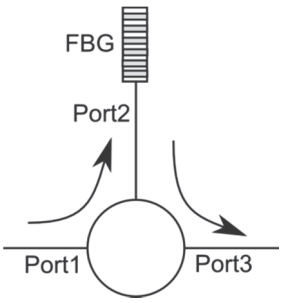


図２　サーキュレータ

１．２ ファイバーレーザー

ファイバーレーザーは小型軽量,高効率,高安定,長距離伝送可能等の特徴があり，加工分野を中心に

＊栃木県産業技術センター　機械電子技術部

普及し始めている。それに伴い，光学部品やレーザー光源の低価格化が進んでいるため，ファイバーレーザーを光源として用いることで，ひずみ計測システムのコストを抑えることができる。しかしながら，一般的なファイバーレーザーでは，帯域が狭いため，センサの光源として使用することができない。そのため本研究では，FBGセンサ用の光源として，レーザーを短パルス化することで，レーザー光源の広帯域化が可能な，正常分散モード同期レーザー(All Nomal Dispersion Laser:ANDi レーザー)について検討した。

モード同期法は，短パルスを発生させるために用いられる手法である。利得媒質を含む共振器の長さをL，光速をCとした時，共振器の中で多くの縦モードで発振しているとすると，隣り合う縦モード角周波数Δωは，

$$\Delta\omega = \pi c/L \quad (1)$$

と表すことができる。N本の縦モードで発振している場合の電界は以下の式で表すことができる。

$$E(t)=\Sigma E_n \exp(j(\omega_0+n\Delta\omega)t + \phi_n) \quad (2)$$

全ての位相が揃う場合($\phi n=0$)を考えると，モードロック時のレーザー強度は，

$$I(t) = I_0 \sin^2\{N\Delta\omega t/2\}/\sin^2\{\Delta\omega t/2\} \quad (3)$$

と表すことができる。この式は，時間$T = 2\pi/\Delta\omega$毎に最大値をとるパルス列を表している。

パルスを維持するためには，位相を揃える必要があるが，ファイバー中をパルスが伝播する間に，波長毎に位相がずれ，パルスの幅は広がっていく。これを補償するために共振器内にチャープミラー，回折格子,プリズム対等が用いられる[2)]が,これらは，小型化が難しい，損失が大きい，外乱に弱い等の問題がある。ANDi レーザーは，偏向子とスペクトルフィルタ等で構成できるため，小型化，安定性の面で優れている。

本研究で試作したANDi レーザーは,パルス幅を補償するために，光ファイバーの非線形効果を利用している。ファイバー中を強度の強い光が伝搬すると自己位相変調と相互位相変調によりパルス強度に依存して位相が変化し,偏波が回転(非線形偏波回転)する。この効果により，レーザーがファイバー中を伝播する間に偏光は強度に依存して回転するため，パルス中心における偏光の回転はパルス両端に比べて大きくなる。偏向子とPBSを用い，強度の強いパルス中心の偏光のみを通過させることで，パルス整形を行うことが可能となる。

2　研究の方法

2．1 光源の開発

ANDi レーザー光源によるひずみ計測システムの概要を図3に示す。図3のPBS(Polarizing Beam Splitter)より左側がANDi レーザー光源，右側がFBGセンサ部である。

中心波長976nmのレーザーダイオード(LD)からの光がYbファイバーを通過する際に，1030nmの光が生成される。Ybファイバーで生成した1030nmの光を増幅するためにWDM とアイソレータにより単方向のリングキャビティを構成した。

戻り光によるLDの損傷を防ぐために，LDはポンププロテクタを介してWDMに接続した。Ybファイバーを通過したレーザー光は，ファイバー型コリメーターで平行光にし，空間に放出する。1/4 波長板，1/2 波長板，PBS，バンドパスフィルタ，アイソレータ，1/4 波長板の順番で通過させ，再びコリメーターによりファイバー中に結合する。ここで，バンドパスフィルタは自己位相変調により広がるスペクトルをカットし，振幅変調を起こす役割を果たしている。また，1/4 波長板(QWP)と1/2 波長板(HWP)により，パルスの高強度部分のみがPBSを通過できるように設定した。これにより，ファイバー中で広がったパルスをPBSにおいて再び圧縮することができる。

光学系を調整するために,1/2波長板,1/4波長板,バンドパスフィルタを設置しない状態でリングキャビティの調整を行い,共振を確認した後,1/2波長板,1/4波長板，バンドパスフィルタを設置し，波長板の調整を行うことで,レーザーをモード同期状態にし,短パルスの発生を試みた。

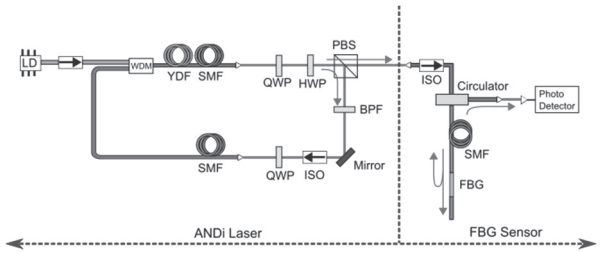


図3　ひずみ計測システム 概要図

2．2 検出回路

FBGセンサからの反射光は，サーキュレータを通過後，検出系へ入射する。振動によるFBGセンサのブラッグ波長の変化をとらえるために,本研究では,図4に示すように，ブラッグ波長の変化を光学フィルタにより光強度の変化に変換した後に，フォトダイオードで検出する。フォトダイオードの出力を

I-V 変換回路により電圧に変換し，増幅回路により電圧増幅を行う。本年度は，FBG からの反射光を測定するため，フォトダイオードと I-V 変換回路について検討を行った。

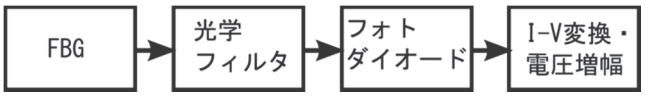


図４　検出系概要図

３　結果および考察

３．１　レーザー光源の試作およびその特性

図5に試作したファイバーレーザー光源の外観を示す。

また、図6にLD単体の出力特性を，図7に試作したANDiレーザーの出力特性を示す。出力特性は，レーザーダイオードの電流を変化させたときのレーザーの出力をパワーメータで測定した。図6のLD単体の出力特性は，WDMに融着する前のパワーを測定し，図7のファイバーレーザーの出力特性は，QWP，HWPを調整しモード同期状態になることを確認した後，レーザーダイオードの電流値を0mAから500mAまで変化させ，PBSを透過したレーザー光のパワーを測定した。

LD単体の場合の発振しきい値は，直線近似から37.3mA，スロープ効率は0.58W/Aであった。ファイバーレーザーの場合LD電流が280mAまではレーザー出力は単調に増加するが300mAで不連続な変化を示す。

次に高速ディテクタを用い，オシロスコープでPBSのからの透過光の波形を観測した。LD電流が300mAの時のパルス波形を図8に示す。LD電流を0mAから500mAまで変化させながら，透過光の波形を観測したところ，280mAから300mAで，不安定なパルスの生成が始まり，300mA以上の領域でモードロックによる安定したパルスが生成され，480mAを超えるとパルス生成が不安定になることがわかった。安定したパルスが得られる最大出力は87.4mWとなった。パルス周期は30.3nsであり，33MHzで動作していることがわかる。

ファイバーレーザーのスペクトルを図9に示す。スペクトルは，1030nmを中心に15nm程度の帯域を持つ。LD電流が480mAの時，レーザーの出力は87.4mWであることから1パルスあたりのエネルギーは最大で2.6nJと見積もることができる。

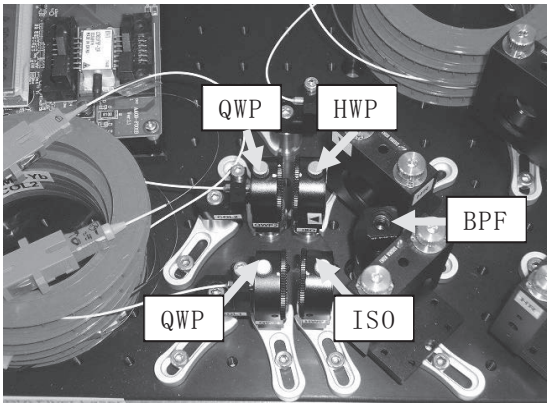


図５　試作したファイバーレーザー光源

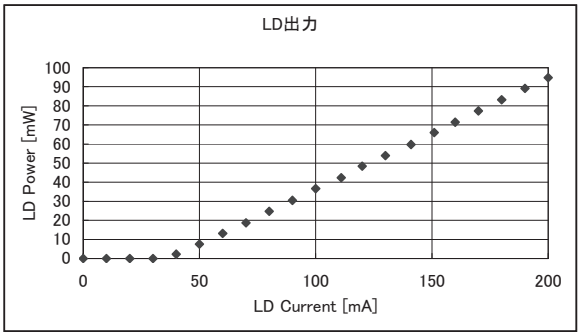


図６　レーザーダイオード出力特性

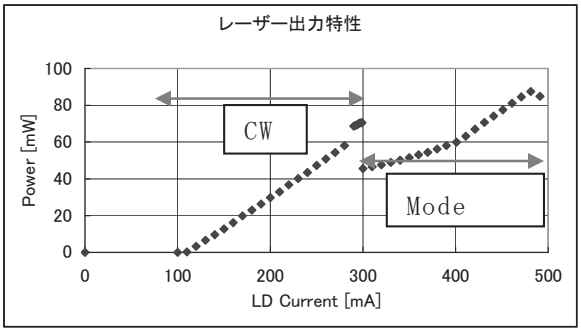


図７　ファイバーレーザー出力特性

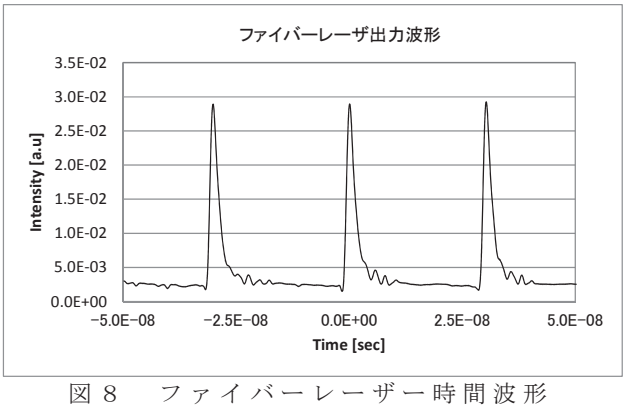


図８　ファイバーレーザー時間波形

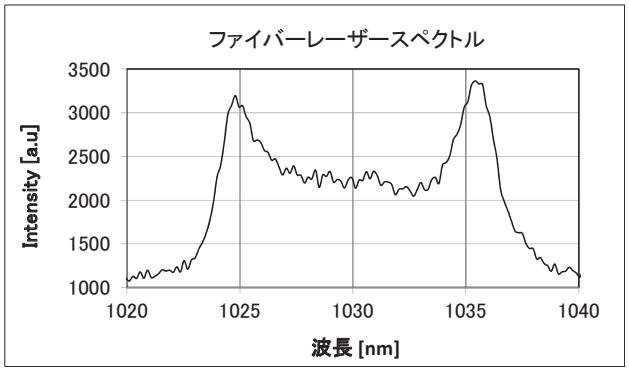


図９　ファイバーレーザースペクトル

３．２ FBGセンサ出力

試作したレーザー光源にサーキュレータとFBGを接続し,FBGからの反射光の計測を行った。図2のポート1からの戻り光により，レーザー光源のパルスが乱れる現象が確認されたため，サーキュレータの前段にアイソレータを挿入した。

図10にFBGセンサからの反射光のスペクトルを示す。反射光の波長は1034.97nm，半値幅は0.61nmであった。

また，レーザー光源からのパワーを50mWに設定した場合，コリメータレンズを介して，サーキュレータに入射するレーザーのパワーは23mWであり，FBGに入射されるレーザーのパワーは7.0mW,サーキュレータから出力されるレーザーのパワーは，2.4mWであった。

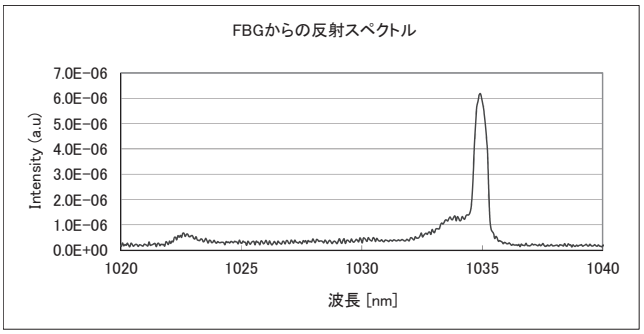


図１０　FBGセンサスペクトル

図10からわかるように,FBGからの反射スペクトルには,1034.97nmのピーク以外に1020nmまでの波長のスペクトルが含まれている。この部分をバックグラウンドとして除去すると，ピーク部分のパワーは，およそ0.6mWとなる。

次にFBGセンサからの出力を検出するための回路について検討を行った。FBGセンサからの出力をInGaAsフォトダイオードで受信し，フォトダイオードからの電流を電圧に変換するための回路を試作した。電圧に変換した後，反転増幅回路により10倍に電圧増幅した。

FBGセンサからの出力(2.4mW)を検出回路に入力したところ，50mVの電圧出力が得られることがわかった。ピーク部分(0.6mW)に換算すると，12.5mV程度の出力が得られることになる。このことから,後段の増幅は少なくとも100倍程度に設定する必要があることがわかった。

今回使用したフォトダイオードKPDE086S(京セミ㈱)は,1030nmで受光感度が0.6A/W程度であるため，フォトダイオードに入射するレーザーのパワーが2.4mWの場合,およそ1.44mAの電流が流れる。回路シミュレータにより，出力電圧を計算したところ150mVの出力が得られるはずであるが,実際には1/3程度の出力しか得られなかった。これは，レーザー光源の繰り返し周波数が33MHzであるのに対し,フォトダイオードの帯域が30MHzであることが原因と考えられる。今後は，さらに広帯域のフォトダイオードを使用するとともに，検出回路の素子定数の最適化を行う必要がある。

４　おわりに

FBGセンサを用いたひずみ・振動計測システムを構築するため，レーザー光源ならびに検出回路を試作し，FBGセンサからの出力を確認した。レーザー光源は,中心波長 1030nm,帯域 15nm,繰り返し周波数 33MHz,最大出力 87.4mW の性能であった。また，FBGセンサからの出力は，中心波長 1034.97nm,半値幅 0.61nm であり,2.4mW の出力に対して IV 変換回路で検出したところ 50mV 程度の出力が得られることがわかった。

今後は,検出回路の最適化等を行うとともに,本研究で作製したシステムを振動測定に適用し,複数個所の振動を同時に測定するシステムを開発する。

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宇都宮大学工学研究科学際先端システム学専攻 東口 武史准教授に深く感謝申し上げます。

参考文献

1) 中島富男，荒川敬弘：”FBG センサによる高速動ひずみ計測技術について”,IIC Review,No.38,pp.37-44(2007)

2）J.R.Buckley, F.W.Wise “Femtosecond fiber lasers with pulse energies above 10nJ”, OPTICS LETTERS, Vol.30, No.14, pp1888-1890, (2005)

重点研究

水熱処理による重金属フリー無機顔料の合成(第２報)

金田　健*　　加藤　栄*

Synthesis of Heavy-metal-free Inorganic Pigment by Hydrothermal Treatment (2nd Report)

Takeshi KANEDA and Sakae KATO

水熱処理による環境負荷の小さな無機顔料の作製法の実現を目指し，ウルトラマリンと同様の硫黄含有アルミノケイ酸塩系顔料の多色化について検討を行った。種々のハロゲン元素を添加しての水熱合成・加熱処理を行い色の変化を観察した。ヨウ化ナトリウムを加えた系から橙黄色を持つ顔料が得られ，その色調を分光測色結果からL*a*b*表色系におけるb*の値で評価した。ヨウ化ナトリウム量，加熱温度を検討した結果，L*:86.4，a*:1.89，b*:15.4を持つ試料が得られた。

Key words:　無機顔料，ウルトラマリン，ゼオライト，水熱合成

１　はじめに

無機顔料は，有機顔料に比べ耐候性，耐熱性に優れることから耐久性が必要な屋外用の塗料・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のほか有害重金属を含んでいるにもかかわらず，良質な代替品がないことから現在も利用されているものも多い。青色の無機顔料である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)に入った硫黄化合物が発色団となっている[1)]。ウルトラマリンは他の顔料に比べ有害金属を含まない点で優れているものの合成ウルトラマリンはカオリナイトなどの粘土鉱物に硫黄，炭酸ナトリウムなどを混合し，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)]。合成ウルトラマリンは，さらに塩化アンモニウムを添加して約 250℃に加熱することでウルトラマリン・バイオレット，塩化アンモニウム,硝酸アンモニウムを加えて約200℃で数時間加熱することで，ウルトラマリン・レッドを作製することができる[3)]。ウルトラマリンは青色ウルトラマリンの発色団はS_3^-，紫色，赤色のウルトラマリンはS_3^-のほかに赤色のS_4分子が存在していること，黄色のS_2^-を含むことで緑色になることが知られている[4)]。ウルトラマリンにはこのようにソーダライトケージの中に含む硫黄化合物の酸化数を変化させることで多色化を実現している。前報[5)]では，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ゼオライトAなどから，ウルトラマリンに類似した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作製できることを示した。水熱合成は，硫黄以外の元素を均一に導入することが可能で，ソーダライト格子中の硫黄原子と添加元素の相互作用が期待できる。本研究では前報に続き，水熱法による硫黄含有アルミノケイ酸塩系顔料作製法を検討し，ハロゲン元素の添加による青以外の色調を持つ無機顔料の作製を目的とする。

２　研究の方法

原料のゼオライトAは東ソー株式会社「ゼオラム A-4」を用いた。製造に用いた過剰の水酸化ナトリウムが付着している可能性があり,蒸留水１Lに10gのゼオライトAを加え,吸引ろ過を行うことで洗浄した。ろ過後，40℃の乾燥機で乾燥させ用いた。

所定量の硫化ナトリウム九水和物をフッ素樹脂製容器にはかりとり，少量の蒸留水を加え加温溶解後，さらに蒸留水を加え，50ml の硫化ナトリウム水溶液を調製した。1.0g のゼオライト A，必要量のハロゲン化ナトリウムをフッ素製密閉容器に入れ，そこに硫化ナトリウム水溶液を 10ml 加え，軽くかくはんし，所定温度で所定時間水熱合成を行った。ハロゲン化ナトリウムについては,ゼオライトA($Na_{12}[Al_{12}Si_{12}O_{48}]$)からソーダライト($Na_8[Al_6Si_6O_{24}]Cl_2$)を合成するのに要するハロゲンの理論等量を1.0として，量論比 0～1.0 について合成を行った。

水熱合成で得られた前駆体約0.1gを電気炉で加熱した。加熱の条件は10℃/min で所定温度まで加熱し，10分間保持した。

＊　栃木県産業技術センター　材料技術部

試料の結晶構造は粉末 X 線回折法(XRD)（理学電機, RINT-2550H)により調べた。生成物の色は積分球ユニットを設置した分光光度計(日本分光株式会社, V-670)を用い，試料を微量粉末セルに詰めて反射光を測定した。発色の程度をL*a*b*表色系でのb*の値で評価した。+b*は黄色方向，-b*は青色方向を表し，絶対値が大きいほど色鮮やかであることを表す。

3　結果及び考察

図１に得られた前駆体試料の XRD パターンを示す。どの試料もソーダライト構造を示しており，ハロゲン元素を添加して合成してもソーダライト構造に変化することがわかる。前駆体の色はどの試料も白色であったが，900℃に加熱した試料から，青色に変化した試料と黄色に変化した試料が得られた。生成物の b*を図２に示した。フッ化ナトリウムを添加した試料はその添加量によらず青色で，b*もほぼ横ばいであり，フッ素イオンがソーダライトに取り込まれていないことがうかがえる。塩化ナトリウム，臭化ナトリウムの場合，添加量が増えると b*は 0，つまり白色に近づいた。ソーダライトケージ中に塩化物イオン，臭化物イオンの占める割合が増加し，青色の発色団である S_3^-が生成しにくくなったと考えられる。一方，ヨウ化ナトリウム加えた系では，添加量が増えるとともに b*が増加し白色に近づいたものの，量論比 1.0 添加した試料は b*が 10 と黄みを帯びていた。そこで，ヨウ化ナトリウムの添加量，加熱温度について更に検討を行った。ヨウ化ナトリウム添加量を量論比 0～2.0，加熱温度を 700～1100℃として実験を行った結果を図３に示す。試料が黄色(b*が正の値)を示すには量論比 1.0 以上では 900℃以上，量論比 1.0 未満では 1000℃の加熱が必要であり，いずれの試料もそれより低い温度では青色を示す傾向が見られた。加熱温度 1000℃において b*は量論比 0.5 前後で最大になり，適切なヨウ素/硫黄比があることを示唆している。b*は量論比 0.6，1000℃で加熱した試料で最大になり，このとき L*:86.4，a*:1.89，b*:15.4 であった。

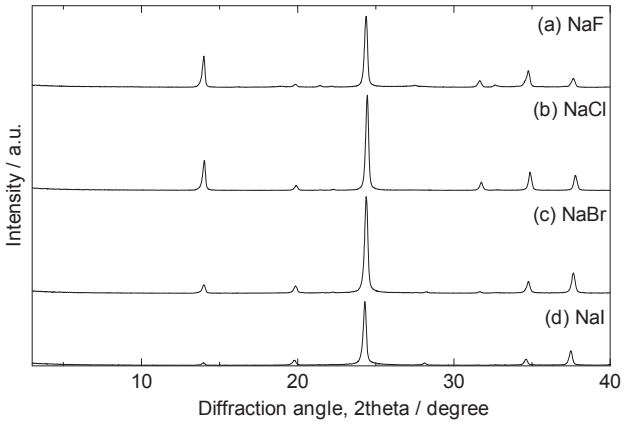


図１　ハロゲン元素を添加し合成した試料の XRD パターン(量論比：1.0) (a)NaF, (b)NaCl, (c)NaBr, (d)NaI

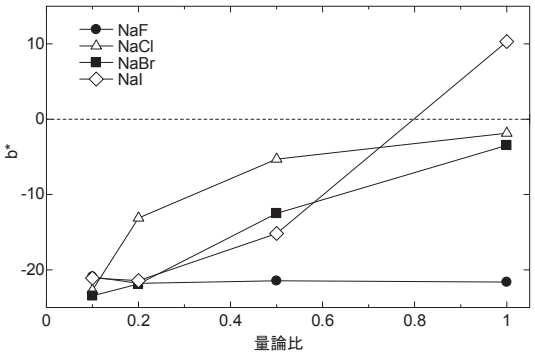


図２　各ハロゲン元素の量論比と b*の関係
(加熱温度：900℃)

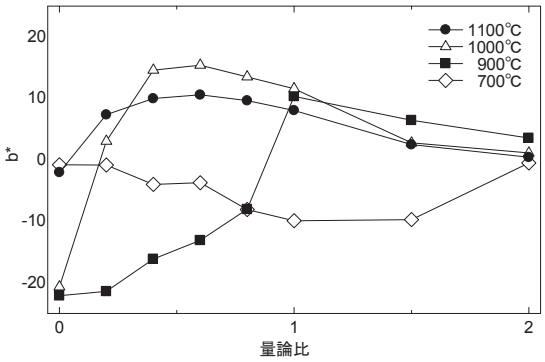


図３　各加熱温度におけるヨウ化ナトリウムの量論比と b*の関係

4　おわりに

青以外の色調を持つ硫黄含有アルミノケイ酸塩系顔料の作製に取り組み，ヨウ化ナトリウムを添加した系から橙黄色を持つ顔料を得ることに成功した。市販品のような顔料としての色調には足りないものの，新規顔料作製法としての可能性を見いだすことができた。

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) 石田ら，窯業協会誌，92，10（1984）
4) A. Sidike et al., Phys. Chem. Minerals, 34 477 (2007)
5) 金田ら，栃木県産業技術センター研究報告，No.11 (2014)

重点研究

米味噌の抗酸化能を高める製造方法に関する研究

桐原　広成*　　古口　久美子*　　松本　健一*

Study on Manufacturing Technology of Rice Miso for Increase of Antioxidant Capacities

Hironari KIRIHARA , Kumiko KOGUCHI and Kenichi MATSUMOTO

味噌製造工程について，ORAC 法により抗酸化能評価を行った。その結果，大豆散麹の添加，長期熟成及び耐塩性乳酸菌の添加が高抗酸化能の要因であることを見出した，ﾎﾟﾘﾌｪﾉｰﾙ含量が高い大豆散麹を添加することにより抗酸化能が増加した。米麹，大豆散麹及び食塩のみを原料とした味噌小仕込み試験は，耐塩性乳酸菌のみを添加した熟成 2 ヶ月の味噌が最も抗酸化能が高かった。

Key Words : ORAC 法，味噌，抗酸化性，機能性評価

1　はじめに

味噌は古くから健康に良いことが知られており，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，抗酸化物質が挙げられており，これまで我々は味噌の抗酸化能に関する研究[1)]を行い，大豆散麹を添加した製造方法により，それぞれ抗酸化能を高めることを見出した。

しかし､試作味噌の抗酸化能は ORAC 法による測定の結果，約 270μmolTE/g であったが，中村ら報告[2)]によると 豆味噌の抗酸化能は 300～400μmolTE/g であり豆味噌の抗酸化能には及んでいない。さらに，発酵菌(耐塩性酵母及び耐塩性乳酸菌)による味噌の抗酸化能への影響は不明であった。

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と更なる抗酸化能の増加を目的として研究を行い，米みその機能性向上を目指した。

2　研究の方法

2．1　抗酸化能測定

ORAC 法による測定は渡辺ら[3)]の方法を参照し，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。

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。

2．2　蒸大豆と大豆散麹

大豆散麹の製麹条件や蒸大豆の抗酸化能は，大豆を洗浄，２時間浸漬，２時間水切後、高圧釜により 0.7Mpa，45 分間蒸熟し測定に供した。大豆散麹は蒸大豆 100 に対して,ﾋﾞｰﾝﾌﾗﾜｰ 10,種麹 1 の割合で混合し，ガラスシャーレに入れて恒温恒湿庫で製麹し分析試料とした。

2．3　発酵菌の抗酸化能

米味噌は仕込み時に,発酵菌(耐塩性酵母または耐塩性乳酸菌)を添加することがあり,培養液上清を抗酸化能測定の試料とした。耐塩性酵母は，培養液としてｸﾞﾙｺｰｽ,生揚醤油,食塩,酵母ｴｷｽ及びﾘﾝ酸 2 ｶﾘｳﾑ(pH5.3)を使用し振とう培養した。耐塩性乳酸菌は，培養液としてｸﾞﾙｺｰｽ，生揚醤油，食塩，酵母ｴｷｽ，ﾘﾝ酸 2 ｶﾘｳﾑ，炭酸ｶﾙｼｳﾑ(pH7.0)を使用し静置培養した。いずれも無菌的に培養液を採取し遠心分離(8,000rpm)後，抗酸化能測定試料とした。

2．4　味噌仕込と熟成

８歩麹の米味噌とし，対水食塩濃度 21%とした昨年度[1)]の仕込味噌の熟成期間を延長してサンプルを採取した。

また，米麹，大豆麹，食塩を原料とし，２種類の大豆麹，かつ，耐塩性酵母のみの添加，耐塩性乳酸菌のみの添加及び無添加とした合計６試験区を設定し，原料混合時,熟成 30℃１ヶ月及び熟成 30℃２ヶ月でサンプルを採取した。

＊ 栃木県産業技術センター　食品技術部

２．５　味噌分析方法

総ﾎﾟ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。ｲｿﾌﾗﾎﾞﾝは，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ﾁｨｯｸ HPLC 法で定量分析した。ｲｿﾌﾗﾎﾞﾝ以外の抗酸化成分は，HIROTA[9]らの方法に準じ前処理し，ｲｿｸﾗﾁｨｯｸ HPLC 法で定量分析した。βｸﾞﾙｺｼﾀﾞｰｾﾞは池田[10]らの方法により測定した。

２．６　小仕込み味噌の過酸化物価に対する効果

山崎[11]らの報告を参考に，生サンマ魚肉をミンチにしてガーゼで包み，ガーゼの外側を生サンマ魚肉と等量の小仕込み味噌で覆い，30℃または-20℃下で保存した。

使用した味噌は，熟成期間 48 週間の味噌のうち，大豆散麹を 20%添加した味噌と添加しない味噌を使用した。

対照区には味噌を用いずに，使用する小仕込み味噌の食塩量を生サンマ魚肉に添加した。生サンマ魚肉からｼﾞｴﾁﾙｴｰﾃﾙにより油脂を抽出し，以下，食品衛生検査指針[12]の過酸化物価(ｸﾛﾛﾎﾙﾑ法)により測定した。

２．７　統計分析

結果は，Tukey の方法に基づく多重比較により行い，危険率 5%未満の場合を有意差ありとした。

３　結果及び考察

３．１　大豆散麹の製麹条件検討

大豆散麹製麹における抗酸化能を高める条件を探すため，種麹の種類と温湿度条件を検討した。抗酸化能測定は DPPH 法とし，種麹には市販種麹３種類(米みそ用，豆みそ用及び清酒酛立用)を使用した。種麹の検討は温度 35℃，湿度 90～95%とした。

３日麹(図１)では，米味噌と豆味噌用の間に有意差がある一方，５日麹(図２)では，いずれの間においても有意差はなかった。また，温度(30℃及び 40℃)条件(図３)では，２日麹のみに有意差があり，３日麹では有意差がなかった。湿度(85～90，90～95%)条件(図４)では，有意差がなかった。

条件の違いによる有意差が僅かにあっても，製麹時間の経過により有意差がなくなるため，抗酸化能は製麹時間を長くすることにより高まると考えられるが，麹の品質を考慮した適切な製麹時間を設定する必要がある。

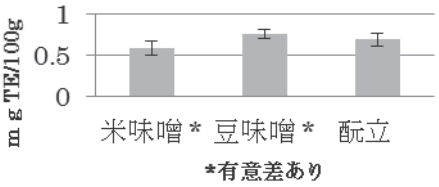


図１　種麹の違いによる大豆散麹(３日麹)の抗酸化能

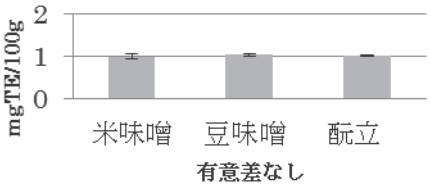


図２　種麹の違いによる大豆散麹(５日麹)の抗酸化能

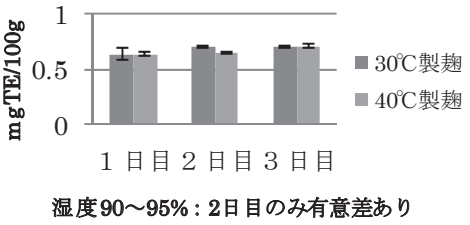


図３　温度の違いによる大豆散麹の抗酸化能

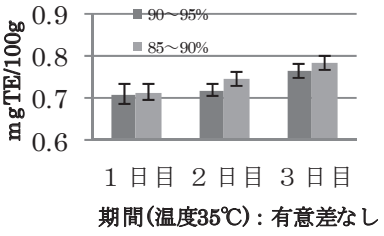


図４　湿度の違いによる大豆散麹の抗酸化能

３．２　発酵菌の抗酸化能

図５及び図６は DPPH 法，図７及び図８は ORAC 法による測定結果を示し，耐塩性乳酸菌は発酵経過とともに抗酸化能が減少した。

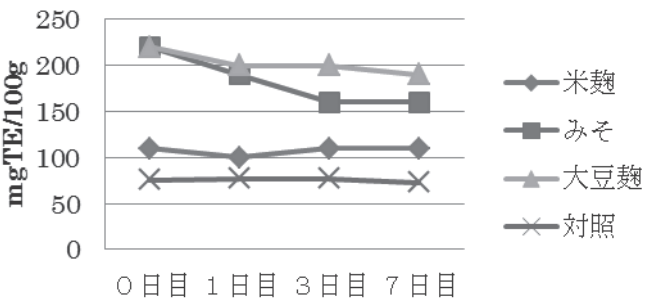


図５　耐塩性酵母の抗酸化能(DPPH)

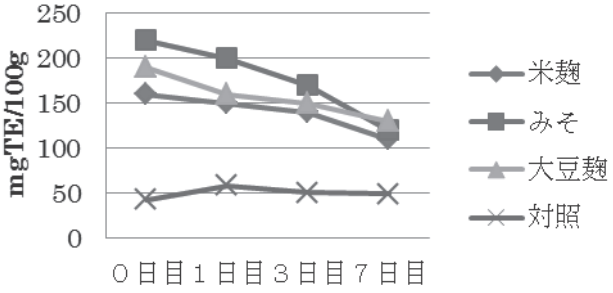


図６　耐塩性乳酸菌の抗酸化能

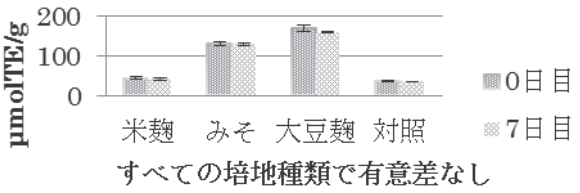


図７　耐塩性乳酸菌の抗酸化能(ORAC)

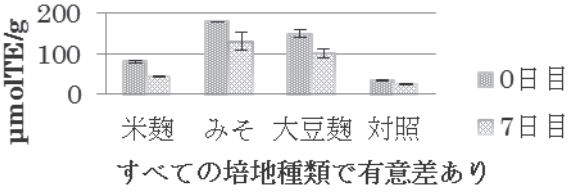


図８　耐塩性乳酸菌の抗酸化能(ORAC)

３．３　大豆９品種の蒸大豆及び大豆麹の抗酸化能とﾎﾟﾘﾌｪﾉｰﾙ

大豆９品種の蒸大豆と大豆麹を製麹し，ORAC 法による抗酸化能と総ﾎﾟﾘﾌｪﾉｰﾙ量を測定したが、相関は得られなかった(R^2=0.071，0.017)。

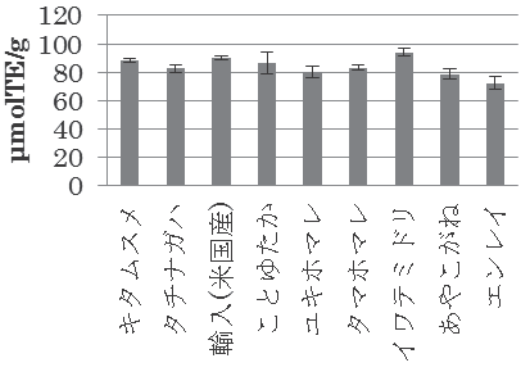


図９　蒸大豆の抗酸化能(ORAC)

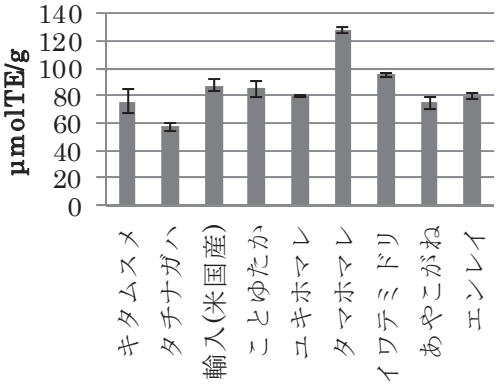


図 10　大豆散麹の抗酸化能(ORAC)

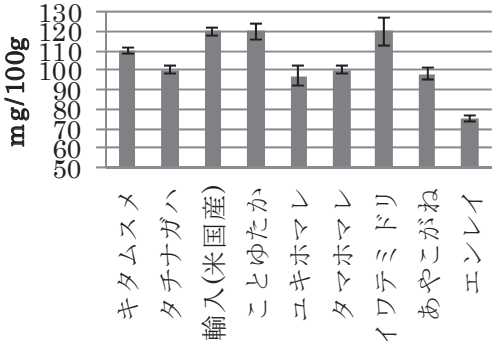


図 11　蒸大豆の総ﾎﾟﾘﾌｪﾉｰﾙ量

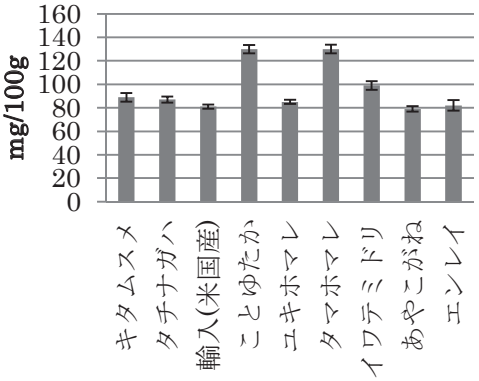


図 12　大豆散麹の総ﾎﾟﾘﾌｪﾉｰﾙ量

３．４　小仕込み味噌の抗酸化能

２種類(Ａ，Ｂ)の大豆散麹を用いて，米麹，食塩と混ぜた味噌(蒸大豆はなし)を小仕込みした。Ａは有意にＢより抗酸化能(ORAC)が高く，一方，ＢはＡよりβｸﾞﾙｺｼﾀﾞｰｾﾞ活性が高かった(図 13)。 Ｂは一般的な大豆散麹として対照とした。

その結果，水溶性抗酸化能(H-ORAC)は、大豆散麹Ｂを使用した試験区で有意に高く，脂溶性抗酸化能(L-ORAC)は，大豆散麹Ａを使用した試験区で有意に高い結果であった。

このことは，水溶性抗酸化能の一因としてβｸﾞﾙｺｼｰ

ｾﾞ活性が考えられ，中村らの報告と一致する。一方，脂溶性抗酸化能の大豆散麹Ａの添加味噌の有意な差は，本試験ではﾎﾟﾘﾌｪﾉｰﾙとも考えられるが，他にﾄｺﾄﾘｴﾉｰﾙやﾚｼﾁﾝの可能性もあり 結論には至っていない。

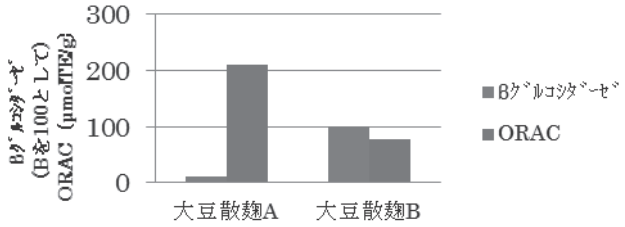


図 13　２種類の大豆散麹の性質

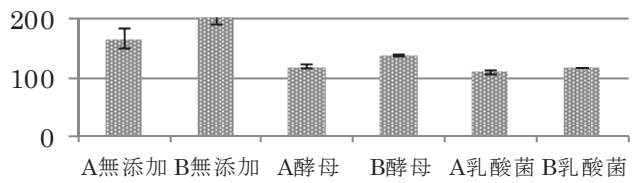


図 14　小仕込み味噌の水溶性抗酸化能

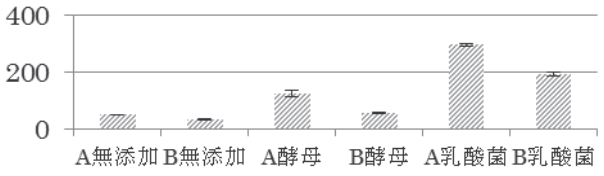


図 15　小仕込み味噌の脂溶性抗酸化能

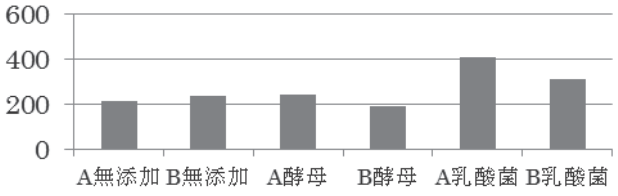


図 16　小仕込み味噌の抗酸化能(水溶性と脂溶性の合算)

図 16 は小仕込み味噌の合算した抗酸化能であり，大豆散麹 A を添加し，かつ，耐塩性乳酸菌を添加した味噌で約 400μmolTE/g であった。これにより，中村ら[2)]の報告では豆味噌（約 300～400μmolTE/g）に匹敵する抗酸化能を得ることができた。

３．５　小仕込味噌の過酸化物価に対する効果

図 17 は 30℃下５日間，図 18 は 30℃下 10 日間（抽出油を一晩室温下保存：劣化加速）保存した生サンマ魚肉の抽出油の過酸化物価を測定した結果を示す。両者の味噌とも対照区とは過酸化物価を有意に抑えるが，２つの味噌試験区では有意差がなかったことから，大豆散麹を添加した場合の明確な過酸化物価の抑制効果は認められなかった。

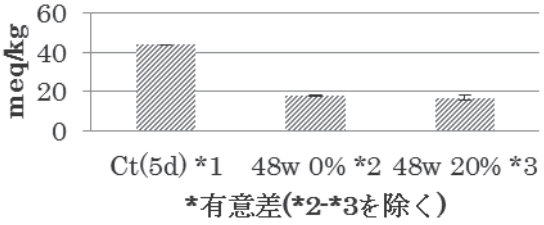


図 17　小仕込み味噌による過酸化物価への効果(５日間保存)

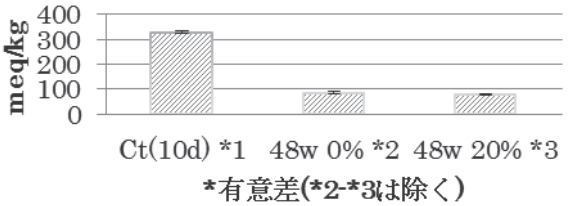


図 18　小仕込み味噌による過酸化物価への効果(10 日間保存)

４　おわりに

味噌製造中における抗酸化能を向上させる製造工程を ORAC 法により評価し，大豆散麹の添加，長い熟成期間び耐塩性乳酸菌の添加により，抗酸化能が向上することを見出した。

小仕込み味噌の抗酸化能は，最大で約 400μmolTE/g となり，豆味噌に匹敵する抗酸化能を有する味噌を製造することができた。

謝　辞

本研究は，一般社団法人中央味噌研究所平成 26 年度研究助成を受け実施しました。ここに記して感謝します。

参考文献

1）桐原広成，古口久美子，松本健一：栃木県産業技術センター研究報告，No.11，91-95，（2014）
2）中村好志，江崎秀男：日本醸造協会誌，108，(1)，16-23，（2013）
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）Akira HIROTA 他：
Biosci.Biotechnol.Biochem.，64(5)，1038-1040，
(2000)
10）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)
11）山崎歌織，阿村フジ子：日本調理科学会誌，30，(2)，(1997)
12）社団法人日本食品衛生協会：食品衛生検査指針理化学編 2005，630-637

重点研究

プレス加工における面内引張応力援用による小径穴抜き加工に関する研究（第１報）

阿部　雅*　　柳田　治美*　　大橋　利仙**

High Aspect Ratio Punching Under In-plane Tension (1st Report)

Masashi ABE, Hiromi YANAGITA and Toshinori OHASHI

プレス加工によるアスペクト比が１を超えるような小径穴抜き加工は，摩擦力や剛性の問題から，早期にパンチが折損する可能性が高い。そこで本研究では，プレス加工機の上下運動を利用して被加工材の穴加工位置周囲に面内引張応力を負荷し，加工時の摩擦力を低減させた状態で穴抜き加工を行うことによってパンチの長寿命化を図る。本報では板厚 0.8㎜の被加工材を想定し，応力状態をシミュレートしたところ，ダイ直径 5㎜の場合は約 0.40㎜まで，ダイ直径 10㎜の場合は約 0.50㎜まで，クッションプレートを沈み込ませることにより，被加工材の弾性域内で面内引張応力の負荷が可能であることがわかった。

Key words:　**プレス加工，小径穴抜き加工，面内引張応力，応力シミュレーション**

１　はじめに

プレス加工において，製品の小型化・軽量化のニーズに対しては微細な形状の金型による精密加工技術が求められている。例えば最近の電子機器用筐体の場合，電子基板用干渉防止カバーの取り付け穴の加工等において，被加工材の板厚をパンチ（穴抜き用雄型）直径で除した値（アスペクト比）が１を超え，直径が 0.5㎜以下となるような小径穴抜き加工のニーズがある。しかし，小径穴抜き加工においては主に①板厚に対して穴の直径が小さいことで，加工初期がせん断ではなく押込みとなり，パンチ側面と被加工材との間の摩擦力が増加するため，せん断時やパンチ引き抜き時の抵抗も増加し，パンチが座屈・摩耗しやすいこと，②摩擦力の増加に加え，小径なパンチは剛性が低く，ダイ（穴抜き用雌型）とのクリアランス・同軸度の狂い等も発生しやすいため，早期にパンチが折損する可能性が高いことの２つが課題となり，十分な対応技術が開発されていないのが実情である。

そこで本研究では，被加工材の穴加工位置周囲に穴を広げるような応力（以下，面内引張応力という。）を負荷させた状態で穴抜き加工を行うことで，加工時の摩擦力を低減させ，パンチの長寿命化を図る。本報では，被加工材の応力状態をシミュレートし，面内引張応力を負荷する条件について検討した。

＊　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

２　研究の方法

２．１　面内引張応力負荷の方法

プレス加工機の上下運動を利用して，以下の動作を達成する金型を開発し，面内引張応力を負荷した状態での小径穴抜き加工を行う。

まず，図１に示すように上側押さえを下降させ，上側押さえとクッションプレートで被加工材端部を挟み，被加工材を平らな状態で把持する。さらに上側押さえを下降させると，図２に示すようにクッションプレートが沈み込んだ分，穴加工位置が凸状にたわみ，被加工材は表側も裏側も伸ばされて引張応力が負荷された状態になる。この状態で穴抜き加工を行い，パンチ引き抜き後に上側押さえを上昇させて被加工材端部を解放した際，被加工材は元の平らな状態に戻る。なお，加工後に被加工材が元の平らな状態に戻るためには，上述の動作の影響で被加工材が弾性域を超えてはならない。

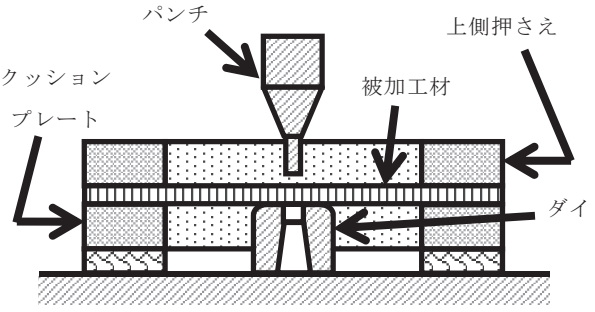


図１　被加工材の把持

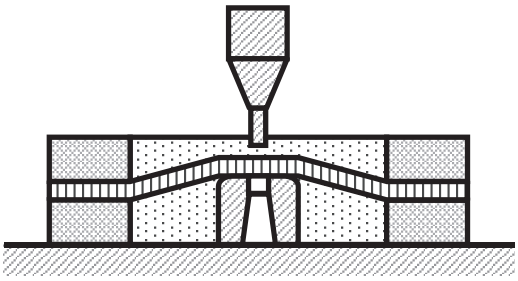


図２　たわみの付与

２．２　応力シミュレーション

応力状態のシミュレーションには SolidWorks2008 を用いた。

図３に示す上側押さえと，それと同寸のクッションプレートで厚さ 0.8mm の被加工材端部を把持し，中央に穴抜き加工を行う場合を想定した。そこで，表１に示す物性値（炭素鋼相当）の板状モデルの全周を固定端として，モデル中央が凹状にたわむよう，ダイの直径の範囲に荷重を掛けた場合の応力分布と変位をシミュレートした。シミュレートしたダイの直径と荷重の大きさの組み合わせを表２に示す。

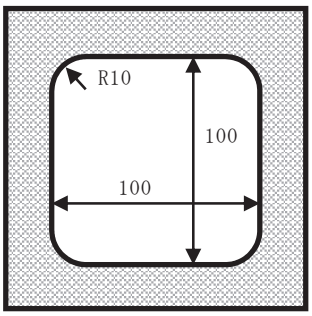


図３　上側押さえ（網掛：把持部）

表１　モデルの物性値

物性	値
弾性係数　GPa	210
ポアソン比	0.28
質量密度　kg/m^3	7,800
降伏応力　MPa	220.59

表２　ダイの直径と荷重の大きさ

	ダイの直径　mm	荷重　N
条件１	5.00	100
条件２	5.00	80
条件３	10.00	100

２．３　シミュレーション精度の検証実験

シミュレーション精度の確認のため，厚さ 0.8mm で表１と同等の板材を，図３と同寸の鉄枠２枚で把持し，万能材料試験機（㈱島津製作所 AG-M1）のロードセル先端に取り付けた直径 5mm の円柱圧子で，試験力 100N の負荷を中央にかけ，シミュレーション条件１に相当する圧縮試験を行った。その際の被加工材のたわみ量をダイヤルゲージによって測定し，シミュレーションによって算出された変位と比較した。圧縮試験の概略図を図４，段取り時の写真を図５に示す。

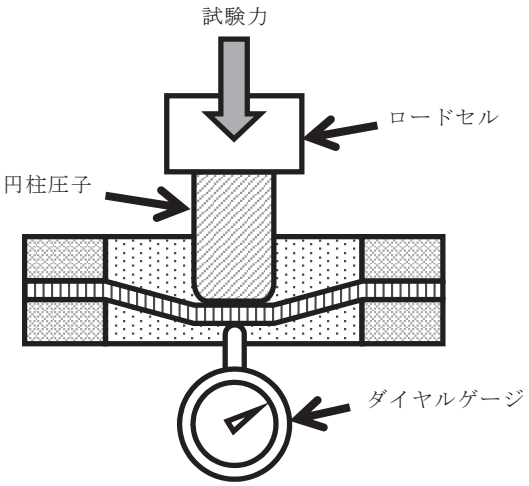


図４　圧縮試験概略図

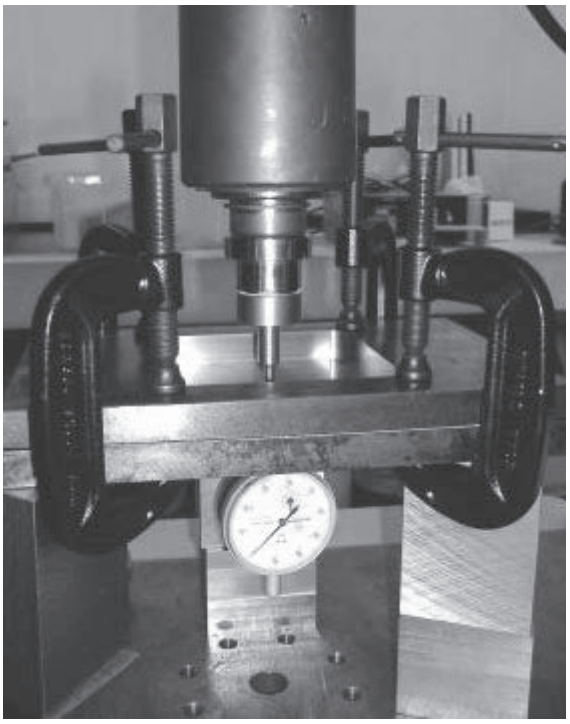


図５　圧縮試験の段取り

3　結果及び考察

図６は条件１でシミュレートした結果の応力分布を可視化した図であり，モデル中央において最も応力と変位が大きくなることが確認された。条件２，条件３でシミュレートした場合も条件１同様，モデル中央において最も応力と変位が大きくなった。表３にその値を示す。いずれの条件においても最大応力が降伏応力を超えている。被加工材にかかる最大応力を降伏応力未満の弾性域内にするためには，直径 5mm のダイの場合変位は約 0.40mm，直径 10mm のダイの場合変位は約 0.50mm が上限であると推測される。

また，シミュレーション精度の検証実験の結果，試験力 100N 時のたわみ量は約 0.56mm であった。表３条件１の最大変位とほぼ一致したことから，シミュレーション精度は良好であり，本シミュレーション結果の信頼性は高いと考えられる。

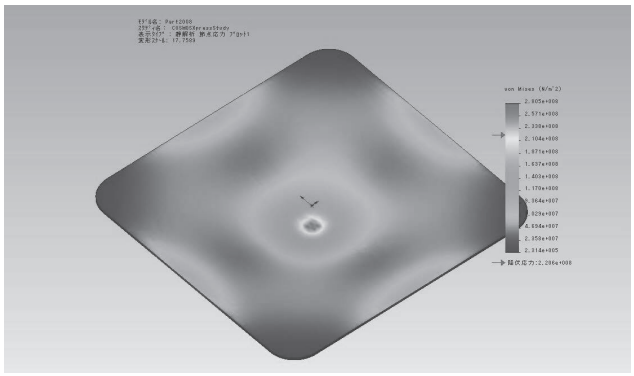


図６　条件１の応力分布

表３　シミュレーション中の最大応力と最大変位

	最大応力　MPa	最大変位　mm
条件１	280	0.563
条件２	224	0.451
条件３	222	0.557

4　おわりに

板厚 0.8mm の被加工材に対して面内引張応力を負荷した状態での小径穴抜き加工を想定し，面内引張応力を負荷する条件についてシミュレーションにより検討した結果，直径 5mm のダイを用いる場合約 0.40mm まで，直径 10mm のダイの場合約 0.50mm までクッションプレートを沈ませ穴加工位置をたわませられることがわかった。

引き続いて，面内引張応力負荷機構の模擬体を作製し，ひずみゲージ等による応力測定を行い，本シミュレーション結果と照らしながら，弾性域内で面内引張応力を被加工材に負荷する機構を有したプレス金型の開発を進めていく。

本研究は，公益財団法人天田財団平成 26 年度一般研究開発助成事業により実施しました。

V 経常研究

Ordinary Research

経常研究

ELID 研削法による反り抑制技術の開発

渡部　篤彦*　　江面　篤志*

Prevention of Warping by ELID Grinding Method

Atsuhiko WATANABE and Atsushi EZURA

平面研削盤による薄肉品の加工では，反りや変形が問題となることが多い。これらは主に研削抵抗，研削熱，被削材の固定方法などが影響しているとされる。本研究では，ブロンズボンドダイヤモンド砥石を使用した ELID 研削法を一般的な未熱処理鉄系被削材に適用し，ELID を加えない通常研削との比較から反り変形に対する効果を，研削抵抗及び残留応力から検証した。その結果，研削抵抗及び残留応力と反りとの明確な関連性は明らかにならなかったが，ELID 研削は砥石周速，テーブル移動速度の変化に対して平面度に影響を受けづらいこと，また被削材表面の残留応力が小さくなる加工条件があることがわかり，加工条件を選定することで反りを抑制した加工が可能であると推察された。

Key words:　ELID 研削法，平面研削，反り変形，残留応力

1　はじめに

薄肉品の平面研削において，反りや変形を抑えて加工することは困難で，作業者の経験とノウハウによって対処されている場合が多い。あらかじめ被削材の反り具合を確認し，被削材を天地反転しながら浮いている箇所を研削していく反転法と呼ばれる手法が一般的である。

ELID（ELectrolytic In-process Dressing）研削は，メタルボンド砥石（陽極）と砥石周上に配置した金属電極（陰極）との間にパルス電圧を加え，砥石ボンド材に電気分解を発生させることで ELID サイクルと呼ばれる持続的な砥粒突出作用を得る研削方法である。一般的に ELID 研削は，微細超砥粒砥石（#4000 以上）を使用した高硬度材や硬脆材料の鏡面研削，微細加工などに用いられている。これらの認識により ELID 研削法は，一般的な研削加工に用いられることは希で，利用範囲が広がらない現実もある。

本研究では，鉄系薄肉品の研削加工に ELID 研削を適用することで反りを抑制できるかを検証した。また，ELID 研削法の利用範囲を一般加工へ広げていくことも目的の一つである。

2　研究の方法

2．1　反り量，研削抵抗，残留応力の測定

使用する研削盤は図 1 のとおりで，平面研削盤（岡本工作機械製作所 PSG-63DXNC）に陰極となる銅電極，給電配線及び防護ケースを追加した ELID 研削に対応できる仕様である。砥石は#325 のブロンズボンドダイヤモンドを用い，電解ドレッシングの有無，砥石周速及びテーブル移動速度を変え，各条件で研削加工した被削材について評価する。以下，電解ドレッシングを行わない場合を「通常研削」，行う場合を「ELID 研削」と呼ぶ。

評価項目は平面度，研削抵抗及び残留応力とした。実験条件は表 1 のとおりである。

加工後の被削材の評価は，以下のとおり行った。

平面度は三次元座標測定機（ミツトヨ　LEGEX9106）を使用し，長さ・幅方向の中央 2 断面を 500μm ピッチで倣い測定し，平面度として評価した。

研削抵抗は砥石より幅の少ない W9×L100×H 約 5mm の凸部を成形した被削材を切削動力計（日本キスラー 9265B）にボルト締め固定し，1 パスのダウンカットで研削抵抗を測定した。

残留応力の測定には微小部 X 線残留応力測定装置（リガク　AutoMATE）を使用した。管球・Cr，管電圧／電流・40kV／30mA，コリメータ径・φ2mm，並傾法φ0 一定法で測定を実施した。評価は被削材の幅中心線上，両端から 20mm の 2 点及び中央の 1 点，計 3 点で行った。

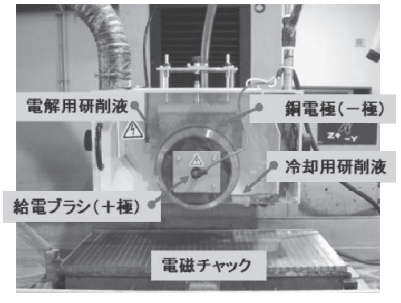


図 1　平面研削盤（ELID 共用仕様）

＊　栃木県産業技術センター　機械電子技術部

２．２　選定した加工条件による研削実験

各評価項目の結果から，通常研削及び ELID 研削について最適加工条件を仮定し研削実験を行った。被削材はより変形に鋭敏と考えられる板厚 5mm に変更し，被削面の平面度で評価することとした。平面度は縁部を含めた長さ方向 3 断面，幅方向 3 断面の計 6 断面による平面度として評価した。

表１　加工条件

砥　石	#325 ブロンズボンドダイヤモンド φ200mm，幅 10.5mm
電解条件	60V，10A，2μｓパルス
被削材	SS400（W50×L150×t10mm）
砥石周速	8.6，17.2m/sec
テーブル移動速度	1，2，5，10m/min
切り込み	3μm/pass（合計 30μm）
その他	マグネットチャック使用

３　結果及び考察

３．１　加工条件と平面度との関係

被削材は凹面側を研削面とした。加工前の平面度は 10μm～20μm でばらついていた。通常研削での実験結果を図２に示す。凸側の反りを平面度プラス側，凹をマイナス側としてプロットした。通常研削は砥石周速及びテーブル移動速度に影響され，加工条件により凹側，凸側に変形した。そこでグラフ上，平面度 0μm 付近となるテーブル移動速度で加工を行い，その平面度を測定し図２に追加している。砥石周速・17.2m/sec，テーブル移動速度・6.5m/min では平面度・2.5μm となりグラフ変化に一致した。２つのグラフはほぼ同様の変化を示しており，単位時間当たりの研削長により平面度が変化しているものと考えられる。

次に ELID 研削での結果を図３に示す。ELID 研削の初期ドレッシングは，加工を行いながら電解電流をモニターし，電解電流値が概ね 1A 以下に安定化した状態を完了状態とした。

通常研削とは傾向が変わり，加工条件に因らずほぼ 10μm 以下の平面度となった。すべての条件で凸側の反りで安定していた。ELID 研削では砥石表面に生成される不導体被膜が被削材と接触すること，砥粒保持力が変化する可能性などが考えられ，通常研削と特性が異なったと推察される。ただし，これが有効な特性であるかは判断できなかった。

３．２　研削抵抗及び累積研削での研削抵抗の変化

図４，５に研削抵抗の測定結果を示す。砥石周速による差違はなく，ほぼ同様の結果を示した。測定結果からは，研削抵抗と反りとの関連性は明らかにならなかった。一般的に ELID 研削は通常研削に較べ低い研削抵抗を示すとされるが，ドレッシング直後に通常研削の実験を行ったため差が現れなかったと推測される。

そこで累積研削量に対する法線方向研削抵抗の推移を確認することとした（図６）。

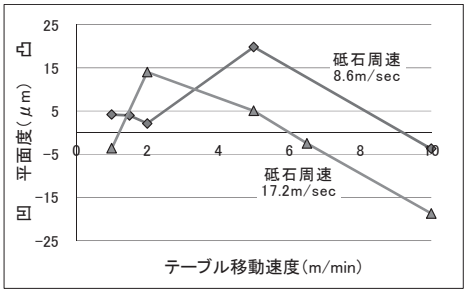


図２　通常研削での平面度の変化

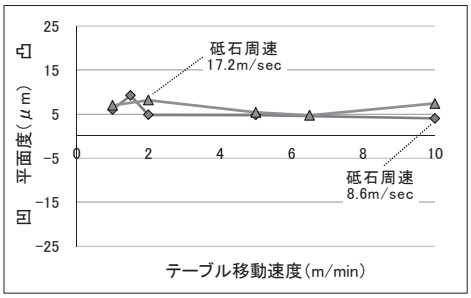


図３　ELID 研削での平面度の変化

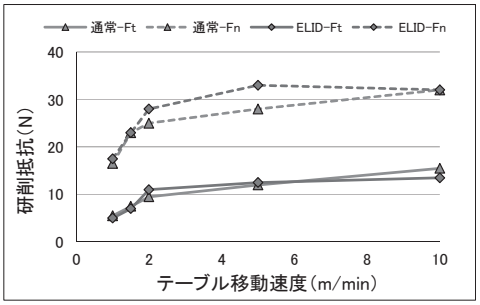


図４　砥石周速・8.6m/sec の研削抵抗

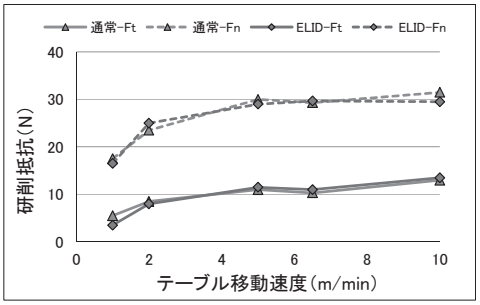


図５　砥石周速・17.2m/sec の研削抵抗

ELID 研削は通常研削に較べ抵抗値の上昇が遅く，研削量が多い場合有利である。高硬度材などに対する ELID

研削の特徴が，未熱処理鋼材においても同様であることが確認された[1)]。ただし 3000mm³ を超えた後に抵抗値が上昇した。砥石表面を観察したところ，砥石エッジ部の酸化皮膜部が剥がれ落ちボンド材が露出しており，ELID サイクルが不完全であったことが原因と思われる。

この実験を通して，ブロンズボンドダイヤモンド砥石に異常損耗はなく，安定した加工を持続できたことから，使用砥石が鉄系被削材の粗・中仕上げ加工に対して適用可能であることを確認できた。

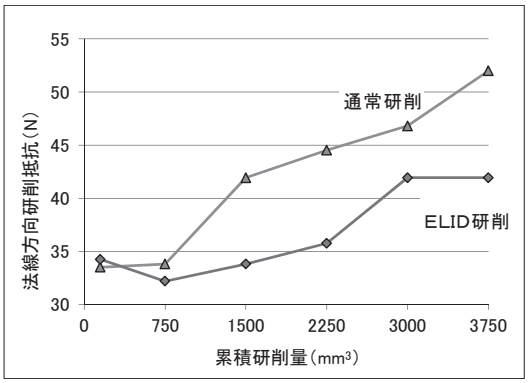


図６　累積研削量と研削抵抗

切込み：3μm，砥石周速：17.2m/s，ﾃｰﾌﾞﾙ移動速度：5m/min

３．３　残留応力の比較

反り変形の主な原因は被削材に残る残留応力と考えられている。今回の実験で測定した残留応力は，加工前に被削材に存在する残留応力やマグネットチャックから開放して復元した応力を含む残留応力となっている。その結果を図７に示す。

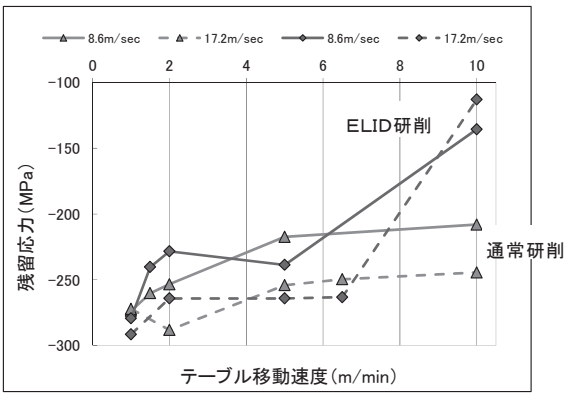


図７　加工条件と残留応力の変化

残留応力はすべての加工条件で圧縮応力（マイナス値）となった。ELID 研削のテーブル移動速度・10m/min 以外は，通常研削と ELID 研削で大きな違いはなく，砥石周速が小さい方が残留応力も小さくなる。ELID 研削は砥石周速・17.2m/sec のときテーブル移動速度 2m/min から 6.5m/min の範囲で残留応力の変化が少なく，ほぼ一定の残留応力値となった。また 10m/min では通常研削の半分程度の値を示した。しかし，ここでも反りとの明確な関連性は確認できなかった。

３．４　板厚 5mm プレートの研削加工

厚さ 10mm の SS400 プレートを両面フライス加工により厚さ 5mm まで加工し被削材とした。平面度は 20 から 25μm 程度となり，凹面側を研削面とした。

ここまでの実験で研削抵抗及び残留応力からは反りを抑制する明確なパラメータを設定できない。そこで通常研削は平面度の小さくなった条件，ELID 研削は残留応力の小さくなった条件を最適条件として仮定し，加工後の平面度を確認することとした。加工条件を表２に，平面度の測定結果を図８に示す。

厚さ 10mm プレートの加工に比べ，通常研削では 3 倍程度に平面度が増加した。一方，ELID 研削では大きな変化はなく，加工前の平面度に対しても 1/3 以下の平面度を得ることができた。

表２　仮定した最適加工条件

研削方式	砥石周速	ﾃｰﾌﾞﾙ移動速度	切り込み
ELID 研削	17.2m/sec	10m/min	3μm/pass
通常研削		6.5m/min	(計 30μm)

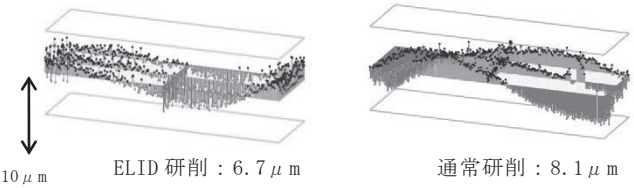


図８　平面度の測定結果

４　おわりに

ブロンズボンドダイヤモンド砥石による未熱処理 SS400 プレートの研削加工に ELID 研削法を適用した結果，反りを抑制し加工できる条件があることを確認した。しかし，研削抵抗や残留応力と平面度との関連性を特定するには至らず，他の要因，特に研削熱を考慮する必要性も示唆された。

一方，未熱処理鋼材をダイヤモンド砥石で加工することで懸念された異常な砥石損耗は認められなかった。ELID 研削法の高能率研削という特徴を活かすことで，多数個加工や加工状態の安定化など生産性，品質向上に寄与できるものと考えられる。

参考文献

1）大森整：″ELID 研削加工技術″，工業調査会，156-162，(2000)

経常研究

EMI 自動測定の高機能化を実現するソフトウェアの開発

植竹　大輔*　　清水　暁*　　八木澤　秀人*

Development of High Function Software for the EMI Automatic Measurement

Daisuke UETAKE, Akira SHIMIZU and Hideto YAGISAWA

コンピュータの高機能化，小型化が進み，EMI 測定とその対策はますます重要になってきている。栃木県産業技術センターの電波暗室では，内製された自動測定ソフトウェアによる機器開放を利用者向けに提供しており，対策用途向けに高速な測定を実現している。しかしながら，従来ソフトウェアを開発し動作させてきた OS や開発環境のバージョンアップ，サポート切れなど，動作環境が実情に合わないケースが増加し，ソフトウェアの新しい実行環境に対応する必要がある。そこで，OS や開発環境に依存せず，高機能化を実現するソフトウェアを開発した。QP 測定すべき周波数の推定機能を始め，ユーザから要望のあった様々な新しい機能を追加した。

Key words:　EMI, 自動測定

1　はじめに

コンピュータの高機能化や小型化，インターネットや移動体通信の普及が急速に進み，様々な状況で電磁波が利用される局面が増え，複数の電子機器が同一環境下で利用されることが増えてきている。そのような電磁波環境下で電子機器を誤動作しない，誤動作させないために EMC 対策はますます重要となってきている。

産業技術センターにおいては，平成 15 年に大型電波暗室が整備され，以降数多くの企業から利用頂いている状況ではある。特に EMI 自動測定ソフトウェアはセンター職員が開発したものであり，対策用測定に特化した形で非常に高速な測定を実現している。特に基礎的な測定には充分な機能を備えているものの，レシーバとの連動などの電磁波対策の手助けとなる機能や，各種出力機能など，暗室利用者からの要求は大きいが実装されていない機能も多い。

そこで，本研究においては，既存の EMI 自動測定ソフトウェアを，測定速度を損なわず OS や開発環境に依存しないよう再実装し，更に機能を追加した新規ソフトウェアを開発する。

2　研究の方法

2．1　研究実施方法

当センターの電波暗室で動作するソフトウェアを開発する。

EMI の自動測定では，アンテナ昇降機とターンテーブルを動作させ，スペクトラムアナライザとレシーバをコントロールして測定し，データを取得，グラフとして表示する。

図 1 に EMI 自動測定の構成を示す。

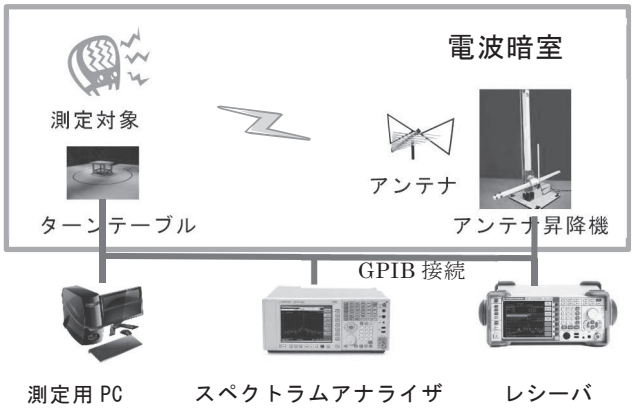


図 1　EMI 自動測定の構成

2．2　測定するべきノイズの推定

EMI 測定は，まず，スペクトラムアナライザによって広帯域を掃引し，ピークホールドでノイズのピークを測定する。その波形から高いノイズを見出し，単波長を測定するレシーバで QP 測定するといった手順を踏んでいる。各 EMC 規格での規制値は QP 測定による値で設定されているので，QP 測定は必須である。

現在のソフトウェアでは，スペクトラムアナライザによる測定を実施した後は，アンテナ高とターンテーブル角度を考慮せずオペレータが直接指示した周波数に，ソフトウェアからレシーバの周波数のみを設定する実装

＊　栃木県産業技術センター　機械電子技術部

となっている。

そこで,QP 測定するべき周波数をソフトウェア側で推定し，アンテナ高さとターンテーブル位置を合わせてオペレータに提示する機能を実装する。

測定すべきピークノイズを列挙するためには，測定数値の高低だけで判定するのではなく，発生しているノイズの最も高い周波数を判定する必要がある。ノイズには様々な種類があり，一箇所だけ跳ね上がっているものもあれば，幅のある帯域で山なりになっているものもあり，もっとも高い一点を判定しなくてはならない。

そこで，測定データを各点で微分することによって波を認識する。変化量をスレッショルドで判定して，上りと下りを判定することにより一連の波として認識し，その波の間で最も高い周波数を測定すべきピークとして判定する。

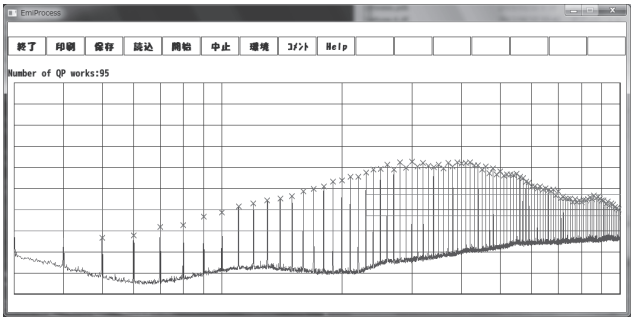


図２　ピークノイズの列挙

従来ソフトウェアでの内部のデータ形式は，周波数，電界強度であったところに，アンテナ高さとターンテーブル位置を保持するようにし，同一周波数で最も高い電界強度を示したアンテナ高さとターンテーブル位置を判定し表示する。

EmiProcess

QP works list

Freq.	POL	dB	Angle	Height
369.9	V	56.39	0	100
279.9	V	55.72	0	100
320.0	V	55.71	0	100
300.0	V	55.68	0	100
399.9	V	55.64	0	100
410.0	V	55.54	0	100
390.0	V	54.96	0	100
339.9	V	54.96	0	100
350.0	V	54.96	0	100
440.0	V	54.57	0	100
330.0	V	54.45	0	100
210.0	V	54.35	0	100
230.0	V	54.34	0	100
309.9	V	54.13	0	100
420.0	V	54.10	0	100
459.9	V	54.09	0	100
240.0	V	54	0	100
480.0	V	53.89	0	100
429.9	V	53.85	0	100
260.0	V	53.72	0	100
290.0	V	53.63	0	100

図３　アンテナ高とターンテーブル位置を示したピークノイズの列挙例

２．３　ＯＳに依存しないライブラリによる開発

従前のソフトウェアは，旧来の開発環境で開発されていたため，Windows Vista 以降のバージョンでは動作が想定されていない。そのため，今後 OS や開発環境のバージョンアップに対するソフトウェアの対応を容易にするため，複数の OS に対応するフリーの画面描画ライブラリ SDL を用いて作成した。これは,Windows,MacOSX,Linux，Android，などに対応しており，ソースコードは共通のまま，コンパイルし直すことで複数の OS で動作させることができる。

ソフトウェアの内部構造を図４に示す。

図４　ソフトウェアの内部構造

画面表示とユーザーインターフェイスは SDL を用い OS に非依存となったが，GPIB 制御に関する部分はハードウェアの取り扱いが OS ごとに異なるため，OS ごとに作成する必要がある。

３　結果及び考察

大型電波暗室を対象に，EMI 自動測定ソフトウェアの実装を行った。Windows で動作する Microsoft Visual Studio 2008 を開発環境とし，C++によって記述した。ただし，前述のとおり OS 依存を避けるため，Windows のコンポーネントは用いず LibSDL を用いて GUI はボタンやグラフを自前で描画している。そのため GUI や内部処理については OSX や Linux 上でもコンパイル可能であり，かつ動作させることができる。また,GPIB 接続には Ratoc 社製 REX-USB220 を用いた。

３．１　従来ソフトウェアとの比較

作成したソフトウェアと従来使用してきたソフトウェアの動作上の比較を行った。

同等の対策用としての高速測定では，同じ測定器構成，同じ暗室であれば同等の速度（１測定３分）で測定できた。これは，従来のソフトウェアのノウハウを活かすため，データ取得や動作のタイミングを同一としているためであり，今後の当センター電波暗室利用者向けのサービスとしては備えておくべき性能である。

また，ピーク測定の際に，QP 測定する際の材料にするためにアンテナの高さとテーブル回転角度を保持しながら測定し，測定すべき候補を列挙する機能を新規に実装した。これは，従来，周波数のみからアンテナとターンテーブルを回し最大値を見つけていた QP 測定を実施する際の情報となるものであり，より簡単に測定を可能としている。しかしながら，テーブル角度を 60 度刻みで測定して候補を列挙しない従来測定法よりも大幅に長い 15 分強の測定時間が掛かっているので，更にチューニングを進め，高速化を進めてゆく必要がある。

３．２　測定結果の出力

試験結果の出力については，従来ソフトウェアでは画面出力，プリンタでの印刷，CSV フォーマットの生データの三通りであったが，今回作成したソフトウェアではこれらに加えて画像(png)出力と PDF 出力を実現した。これには libpng と libharu を用いている。図５に PDF 出力の例を示す。

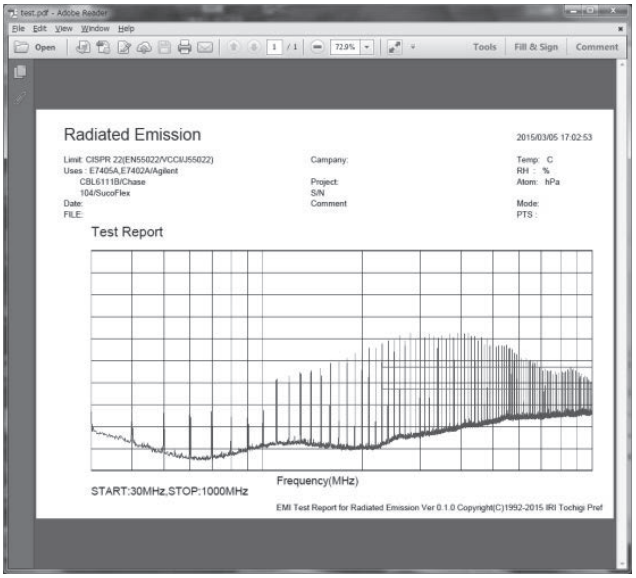


図５　試験結果の出力例

３．３　その他追加機能

利用企業より要望の多かった各種機能を追加した。従来ソフトウェアでは対応できなかった計測機をプロファイルとして持つことで測定器を交換してもテキストファイルの書き換えで対応を容易にする機能，グラフの複数重ねあわせ機能などを実装した。

４　おわりに

本研究においては，従来使用してきた内製ソフトウェアの高機能化を実現するため新規のソフトウェアを作成し，様々な機能を盛り込むことができた。しかし，EMI 自動測定ソフトウェアは当センター電波暗室の利用に際して使うものであり，今回の開発で終わりではなく，今回の開発内容を基点に継続して改良を続けることにより，更に施設機器利用の利便性の向上を図ってゆく。具体的には，雑音端子電圧測定など他の測定にも対応を進め用途を広げてゆく予定である。今後更に手を加え，県内企業の EMC 測定に資するべく改良や新機能を盛り込んでいきたい。

参考文献

1）黒内利明他：″ＥＭＩ測定電波暗室の伝搬特性測定手法の確立″，平成２２年度栃木県産業技術センター研究報告，No.8,17-19，(2011)
2）長嶋一晋他：″次世代電気自動車のＥＭＩ高速計測システムの開発″，平成２３年度栃木県産業技術センター研究報告，No.9,3-6，(2012)

経常研究

結晶生成－イオン架橋による複合ハイドロゲルの開発

小林　愛雲*　　太田　英佑*　　大和　弘之*

Development of Starch-Carboxymethylcellulose (CMC) Composite Hydrogel

Azumi KOBAYASHI, Eisuke OTA and Hiroyuki YAMATO

結晶生成とイオン架橋を用いることで，デンプン／カルボキシメチルセルロース（CMC）複合ハイドロゲルの調製を行った。ポリマーの種類や濃度，加熱温度等を検討することにより，ゲルの調製条件を明らかにすることができた。CMC 濃度が高いほど，得られるゲルの膨潤度は増加した。CMC 濃度が低いほど，またゲル調製時の加熱温度が高いほど，ゲルの水中安定性は高いことが確認された。加熱温度 90℃で調製した 23 wt%サツマイモデンプン／2 wt% CMC ゲル及び 23 wt%バレイショデンプン／2 wt% CMC ゲルは，生理食塩水中においても安定であり，また生理食塩水を吸収可能であることが明らかとなった。

Key words:　複合ゲル，デンプン，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

高分子網目構造の中に水を保持しているハイドロゲルは，紙おむつ用吸収体やソフトコンタクトレンズ，植物用保水材等として，身近な所で利用されている。ハイドロゲルは生体に近い構造を有するため医療材料に適しており，更なる利用が期待されている。

医療用ハイドロゲルとして実用化されている例としては，傷口から滲み出る液（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ハイドロゲル型創傷被覆材がある。ハイドロゲル型創傷被覆材として用いられているゲルの例としては，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。この電子線照射架橋は，細胞毒性を有する架橋剤を使用せずに，安定なゲルを調製できる方法として注目されている。しかし，この架橋に必要な電子線照射設備は高額であり，またその取り扱いには資格が必要である。そのため，電子線照射架橋ゲルは他の架橋法で調製されたゲルよりも高額であり，それほど実用化されていない。ハイドロゲル型創傷被覆材についても，その価格が高いことが，治癒に時間がかかる褥創等の治療への利用を困難にしている [1)]。

電子線照射架橋以外に，架橋剤を使用せず安定なゲルを調製する方法しては，デンプンや PVA 水溶液等を加熱－冷却することで，ポリマー鎖間に架橋点となる結晶を生成させる方法がある。この結晶生成による架橋には，特別な製造設備が不要であり，取り扱いが容易という特徴がある。しかし，この架橋法で調製したゲルは，一般的に含水率（膨潤度）が低く，単独では医療材料，特に創傷被覆材等の吸水性が要求される材料としては適さない。

そこで，膨潤度を向上させる方法として，このゲルに高膨潤度ゲルを複合化することを検討した。高膨潤度ゲルの例としては，食品や医薬品として利用されており，生体への安全性が高いカルボキシメチルセルロース（CMC）を金属イオンで架橋したイオン架橋ハイドロゲルがある。一般的に CMC イオン架橋ハイドロゲルは水中における安定性が低く，単独での使用は困難であるが，水中安定性の高いデンプンゲル等と複合化させることで，デンプンゲルの膨潤度を向上させることができると期待される。本研究では，デンプンと CMC から結晶生成とイオン架橋により，創傷被覆材としての利用を志向した複合ハイドロゲルの調製を行ったので報告する。

＊　栃木県産業技術センター　材料技術部

2　研究の方法

2．1　ハイドロゲルの調製

2．1．1　デンプンゲルの調製

試料瓶にデンプン 1.0 g，蒸留水 3.0 g を量り採り，攪拌することで 25 wt%デンプン水溶液を調製した。この水溶液を塗料皿に流し込み，所定温度（80，90℃）の湯浴で 1.5 分間加熱した後，直ちに 4℃の水浴に移し 30 分間冷却した。ここに蒸留水 2 mL を添加し，室温で 24 時間静置した。調製したゲルは型から取り出した後，直ちに 10 × 10 mm にカッターで切断した。これを蒸留水に浸漬することで洗浄し，未反応物及びゾル成分を除去した。なお，用いたデンプンはコムギデンプン（和光純

薬工業(株)製，和光一級），サツマイモデンプン（和光純薬工業(株)製，化学用），バレイショデンプン（和光純薬工業(株)製，和光一級），とうもろこしデンプン（和光純薬工業(株)製，試薬特級）である。

２．１．２　デンプン／CMC ゲルの調製

総ポリマー濃度 25 wt%となるように，所定量のデンプン及び 2，4，6 wt% CMC（ナトリウム塩：Acros Organics 製，Mw = 250,000　DS = 0.9）を蒸留水に分散させ，加熱－冷却した後，塩化カルシウム（$CaCl_2$：関東化学(株)製，特級）水溶液を添加することで，デンプン／CMC ゲルを得た。具体的な方法を次に示す。

総ポリマー重量 1.0 g となるように，試料瓶に所定量のデンプン（0.92，0.84，0.76 g），CMC（0.08，0.16，0.24 g），蒸留水 3.0 g を量り採り，攪拌した。この水溶液を塗料皿に流し込み，所定温度（80，90℃）の湯浴で 1.5 分間加熱した後，直ちに 4℃の水浴に移し 30 分間冷却した。ここに 20 wt% $CaCl_2$ 水溶液 2 mL を添加し，室温で 24 時間反応させた。調製したゲルは型から取り出した後，直ちに 10 × 10 mm にカッターで切断した。これを蒸留水に浸漬することで洗浄し，未反応物及びゾル成分を除去した。また，同様の手法により，添加する $CaCl_2$ 水溶液濃度を 0，10 wt% としたときのサツマイモデンプン，バレイショデンプン／2 wt% CMC ゲルを調製した。

２．２　膨潤度測定

蒸留水（室温）に 24 時間浸漬したゲル（10×10 mm）の表面の水滴をふき取り，電子天秤で重量（湿重量：W_{wet}）を測定した。そのゲルを 60℃の送風定温乾燥器中で予備加熱した後，105℃の送風定温乾燥器中で 24 時間程度加熱乾燥した。乾燥重量（W_{dry}）を求め，次式で定義されるゲルの膨潤度 Q を算出した。

$$Q = W_{wet} / W_{dry}$$

２．３　生理食塩水の吸水率測定

生理食塩水（0.9 w/v 塩化ナトリウム（和光純薬工業(株)製，試薬特級）水溶液）に室温で 24 時間浸漬したゲル（10×10 mm）の表面の水滴をふき取り，電子天秤で重量（湿重量：W'_{wet}）を測定した。そのゲルを 60℃の送風定温乾燥器で予備加熱した後，105℃の送風定温乾燥器中で 24 時間程度加熱乾燥した。乾燥重量（W'_{dry}）を求め，生理食塩水の吸水率 S を次式により算出した。

$$S = W'_{wet} / W'_{dry}$$

２．４　水中・生理食塩水中における安定性評価

調製したゲル（10×10 mm）1 枚を蒸留水または生理食塩水 50 mL に室温で 1 週間浸漬した。浸漬前後のゲルの形状変化を目視により観察した。なお，浸漬期間は市販のハイドロゲル型創傷被覆材の連続使用期間が約 1 週間であることから，1 週間とした。

３　結果及び考察

３．１　デンプンゲル・デンプン／CMC ゲルの調製

加熱温度 80℃または 90℃で調製したデンプンゲル及びデンプン／CMC ゲルの形成可否をそれぞれ表 1,2 に示す。また，得られたゲルの例を図 1 に示す。得られたゲルは白色または半透明であった。今回検討したすべての条件において，ゲル形成が認められた。コムギデンプン／0 wt% CMC においては，加熱温度 80℃ではゾルとゲルの混合物が得られたが，90℃ではゲルのみが得られ，ゾルは認められなかった。これは，デンプンの糊化温度が影響していると推察される。デンプン粒子は，アミロースとアミロペクチンからなり，水の存在下で加熱すると次第に膨潤，崩壊して内部のアミロースとアミロペクチン（デンプン鎖）が溶出する（糊化）。この糊化デンプンのペースト（糊液）は，冷却すると溶出したデンプン鎖同士が架橋点を形成し，ゲル化する[2,3]。したがって，糊化開始温度はゲル化開始温度といえる。6 wt%デンプン水溶液の糊化開始温度は，コムギ（76.7℃），とうも

表１　デンプン／CMCゲルの形成可否（加熱温度80℃）

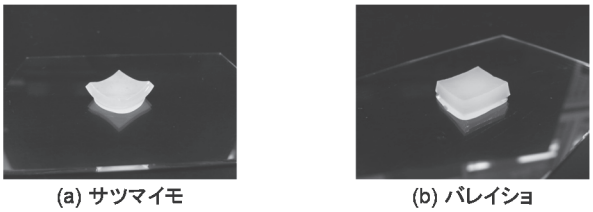
	CMC濃度 / wt%			
	0	2	4	6
コムギ	▲	○	△	△
サツマイモ	○	○	△	△
バレイショ	○	○	△	△
とうもろこし	○	○	△	△

※)○：ゲル化　△：ゲル化(強度　弱）　▲：一部ゲル化

表２　デンプン／CMCゲルの形成可否（加熱温度90℃）

	CMC濃度 / wt%			
	0	2	4	6
コムギ	○	○	△	△
サツマイモ	○	○	△	△
バレイショ	○	○	△	△
とうもろこし	○	○	△	△

※)○：ゲル化　△：ゲル化(強度　弱）



(a) サツマイモ　　(b) バレイショ

図１　デンプン／2 wt% CMCゲル

ろこし（73.5℃），サツマイモ（68.0℃），バレイショ（63.5℃）の順に高い[4]。このことから，今回の実験において，サツマイモ，バレイショ，とうもろこしデンプン水溶液は加熱温度 80℃でゲル形成可能な温度に達したが，コムギデンプン水溶液は達せず，90℃にすることでゲル化に必要な温度に達したと推察される。

加熱温度 80℃または 90℃調製したデンプンゲル及びデンプン／CMC ゲルの膨潤度測定結果を図 2，3 に示す。今回の実験で調製したすべてのゲルにおいて，CMC 濃度の増加に伴い，膨潤度の増加が認められた。

本実験で調製したゲルの水中における安定性を評価するため，ゲルを蒸留水に 1 週間浸漬し，浸漬前後の形状を観察した結果を表 3，4 に示す。加熱温度 80℃で調製したデンプンゲルにおいては，蒸留水浸漬前後で明らかな形状変化は認められず，高い安定性を示した。加熱温度 90℃で調製した場合は，デンプンゲルの他，サツマイモデンプン／2 wt% CMC ゲル及びバレイショデンプン／2 wt% CMC ゲルも高い安定性を示し，加熱温度の上昇によりゲルの安定性が向上することが認められた。これは，加熱温度の上昇により，ゲルの大部分を占めるデンプンの糊化が進み，溶出するデンプン鎖が増えたためと推察される。このデンプン鎖は急冷されることで隣接するデンプン鎖と結晶を形成し架橋されるため，加熱温度が高いほどゲルは架橋され，安定化したと考えられる。また，いずれの加熱温度においても，CMC 濃度の増加に伴い，得られるゲルの安定性は低下した。これは，デンプンゲルの形成に必要なデンプン鎖間の結晶化が CMC により阻害されたためと推察される。

３．２　デンプン／CMC ゲルにおけるイオン架橋の効果

高い水中安定性を有することが確認されたサツマイモデンプン／2 wt% CMC ゲル及びバレイショデンプン／2 wt% CMC ゲル（加熱温度 90℃）について，$CaCl_2$ 水溶液濃度を 0，10，20 wt%としたときのゲルの形成可否を調査した。その結果，すべての条件においてゲル形成が認められた。得られたゲルを蒸留水に 1 週間浸漬した際の形状変化を観察したところ，いずれのゲルにおいても明らかな形状変化は認められず，高い安定性を有していることが確認された。

これらのゲルの膨潤度の測定結果を図 4 に示す。$CaCl_2$ 水溶液濃度の増加に伴い，膨潤度は増加した。このことから，$CaCl_2$ 水溶液濃度の増加に伴いゲルのポリマー鎖に含まれる CMC 量が増大することが推察される。このことは，カルシウムイオン（Ca^{2+}）により，CMC が架橋されていることを示しており，デンプン／CMC 複合ハイドロゲルが調製できたことを示唆している。

３．３　生理食塩水中におけるゲルの安定性

高い水中安定性を有することが確認されたサツマイモデンプン／2 wt% CMC ゲル及びバレイショデンプン／2 wt% CMC ゲル（加熱温度 90℃）について，擬似体液として生理食塩水を用い，その吸水率の測定と生理食塩水中における安定性を評価した。

生理食塩水吸水率の測定結果を図 5 に示す。いずれの

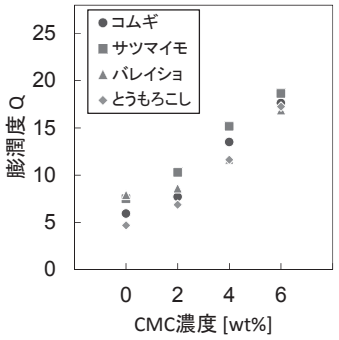


図２　デンプン／CMCゲルの膨潤度
（加熱温度80℃）

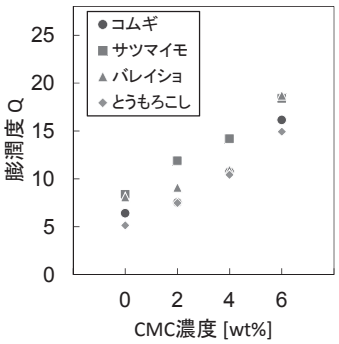


図３　デンプン／CMCゲルの膨潤度
（加熱温度90℃）

表３　デンプン／CMCゲルの水中安定性（加熱温度80℃）

	CMC濃度 / wt%			
	0	2	4	6
コムギ	◎	△	×	×
サツマイモ	◎	○	△	×
バレイショ	◎	○	×	×
とうもろこし	◎	△	×	×

※)◎：変化なし　○：一部崩壊　△：一部形状保持　×：崩壊

表４　デンプン／CMCゲルの水中安定性（加熱温度90℃）

	CMC濃度 / wt%			
	0	2	4	6
コムギ	◎	○	×	×
サツマイモ	◎	◎	△	△
バレイショ	◎	◎	△	×
とうもろこし	◎	○	△	×

※)◎：変化なし　○：一部崩壊　△：一部形状保持　×：崩壊

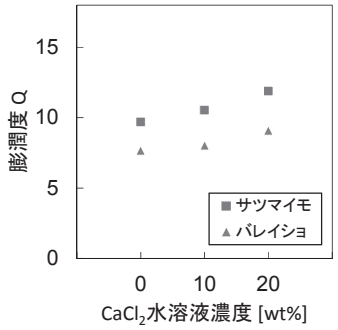


図４　デンプン／2 wt% CMCゲルの膨潤度
（加熱温度90℃）

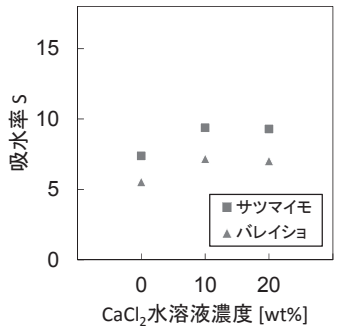


図５　デンプン／2 wt% CMCゲルの生理食塩水吸水率
（加熱温度90℃）

ゲルも吸水率 5.5 以上であり，生理食塩水を吸収することが確認された。また，これらのゲルを生理食塩水に 1 週間浸漬した際の形状変化を観察したところ，いずれのゲルにおいても明らかな形状変化は認められず，高い安定性を有していることが確認された。

4　おわりに

結晶生成とイオン架橋を用いることで，デンプン／カルボキシメチルセルロース（CMC）複合ハイドロゲルの調製を行った。その結果，以下の知見を得た。

（1）デンプン（コムギ，サツマイモ，バレイショ，とうもろこし）／0～6 wt% CMC（総ポリマー濃度 25 wt%）水溶液を 80℃または 90℃で加熱後 4℃に急冷することで，デンプンゲル及びデンプン／CMC ゲルを調製できた。

（2）今回調製したゲルにおいて，CMC 濃度の増加に伴い，膨潤度は増加した。

（3）CMC 濃度が低いほど，またゲル調製時の加熱温度が高いほどゲルの水中安定性は高くなった。

（4）サツマイモデンプン／2 wt% CMC ゲル，バレイショデンプン／2 wt% CMC ゲル（加熱温度 90℃）において，$CaCl_2$ 水溶液濃度の増加に伴い，膨潤度は増加した。

（5）サツマイモデンプン／2 wt% CMC ゲル，バレイショデンプン／2 wt% CMC ゲル（加熱温度 90℃）は，生理食塩水中においても安定であり，また生理食塩水を吸収可能であることが明らかとなった。

本研究で検討した調製法により，デンプン／CMC 複合ハイドロゲルを調製できた。今後は，創傷被覆材をはじめとする様々な医療材料としての実用化に向けて，今回調製したゲルへの抗菌性付与等について検討する予定である。

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 学際先端システム学専攻　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)
2）平島円，高橋亮，西成勝好：日本調理科学会誌，40（4），249-256（2007）
3）佐藤清隆，上野聡，三浦靖：応用物理，62（4），368-376（1993）
4）青木三恵子　編：″調理学″，化学同人，(2006)

経常研究

凍結鋳型における球状黒鉛鋳鉄の流動性に関する研究

石川　信幸*　　相馬　宏之*　　樋山　里美*

Study on Fluidity of Spheroidal Graphite Cast Iron in Frozen Mold

Nobuyuki ISHIKAWA, Hiroyuki SOMA and Satomi HIYAMA

凍結鋳型は従来の鋳型より流動性が優れることが知られている。これまで，凍結鋳型の鋳型温度と水分量が流動性に及ぼす影響について定量的に評価した事例は少ない。そこで，本研究では，鋳型温度と水分量の異なる凍結鋳型を用いて球状黒鉛鋳鉄の流動性試験を行い，鋳型温度および水分量と流動性の関係を明らかにした。

Key Words：球状黒鉛鋳鉄，凍結鋳型，流動性，鋳型温度，水分量

1　はじめに

自動車部品等の軽量化・モジュール化に対応するため，使用される鋳造品には薄肉・複雑形状が要求されている。薄肉・複雑形状を実現するためには，流動性に優れる鋳造技術の開発が不可欠である。

凍結鋳型は，砂と水を混練し凍結させることによって製造する鋳型である。凍結鋳型を用いた鋳造法は，従来の有機系粘結剤を用いた鋳型等に比べ，鋳型内での溶湯の流動性が優れることが知られている。これは，凍結鋳型が従来の鋳型に比べて通気度に優れることや，鋳型が低温のため鋳造時に鋳型から発生する水蒸気の圧力が上昇する前に溶湯が鋳型内を流動するためと考えられる。そのため，凍結鋳型での溶湯の流動性は鋳型の温度や水分量に依存すると推測される。

そこで本研究では，鋳型温度および鋳型中の水分量の異なる凍結鋳型を用いて球状黒鉛鋳鉄の流動性試験を行い，凍結鋳型における流動性に及ぼす鋳型温度および鋳型中の水分量の影響について調べた。

2　研究の方法

2．1　流動性試験

市販の珪砂６号に混練後の水分量が 5%，10%になるように水を添加し混練機で室温にて３分混練した。混練した砂を，図１に示す流動性試験用の蛇行した形状（高さ 2mm 幅 10mm　全長 233mm）の型に充填し造型した。造型した鋳型は乾燥を防ぐためにビニール袋に包み，-30℃に設定した恒温槽（エスペック㈱ＰＳＬ－４Ｊ）で 12h 以上保持し凍結させた。鋳型温度-30℃の流動性試験鋳型は，凍結後抜型し流動性試験に供した。鋳型温度-10℃，-70℃の鋳型は，-30℃で凍結後，抜型し再びビニールに包み所定の温度で 12h 以上保持した後流動性試験に供した。流動性試験に用いた凍結鋳型の水分量と鋳型温度を表１に示す。比較のため流動性試験型から CO_2 鋳型も造型し流動性試験に供した。

造型した流動性試験鋳型への注湯は次のとおり行った。底部にφ20mm の穴を有する注湯用の CO_2 鋳型をブロックの上に置き，作製した流動性試験鋳型は注湯用 CO_2 鋳型の穴の直下に鋳型の注湯口が来るように配置した。（図 2）　球状黒鉛鋳鉄は，表 2 に示す目標成分になるよう配合を調整した。溶解は高周波溶解炉で行い，電気炉で 1000℃に加熱したるつぼに 1550℃で出湯後るつぼ内で球状化処理を行った。溶湯温度が 1280℃に下がるまでるつぼで保持した後に注湯用 CO_2 鋳型に注湯し底部の穴に挿入してある黒鉛棒のストッパを引抜き注湯を行った。合わせて流動性試験と同一の溶湯から成分分析用の試験片を鋳造し化学成分を分析した。炭素と硫黄は炭素硫黄同時分析装置（LECO CSLS-600），その他の元素は固体発光分光分析装置（スペクトロ　SPECTRO-LAB）をそれぞれ用いて分析を行った。化学成分から炭素当量(CE)を C%+1/3(Si%+P%)の計算式により算出した。

2．2　組織試験

各段の厚さが 2,4,6,10mm の階段状試験片の型（図 3）を用い，流動性試験と同様の方法で鋳型温度-30℃，水分量 5%，10%の凍結鋳型を造型した。比較のため階段状試験片型から CO_2 鋳型も造型した。表 2 に示す目標成分になるよう配合を調整し高周波溶解炉で溶解し 1550℃で出湯し，球状化処理を行った後，前述の 3

＊　栃木県産業技術センター　材料技術部

種の鋳型に同一の溶湯を注湯した。

鋳込んだ階段状試験片の各段より試料を切出し，光学顕微鏡（オリンパス　GX71）で撮影し画像処理ソフトを使い試料表面近傍の黒鉛粒数の測定を行った。また。試料表面近傍のチル組織（急冷組織）の観察も行った。

化学成分は，流動性試験と同様の方法で分析を行った。

表１　凍結鋳型の水分量と鋳型温度

水分量(%)	鋳型温度(℃)
5	−10
	−30
	−70
10	−10
	−30
	−70

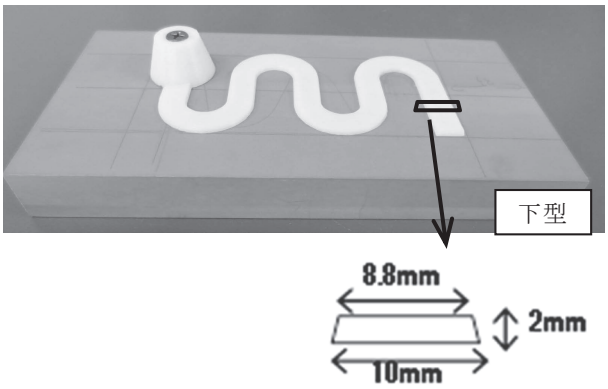


図1　流動性試験型

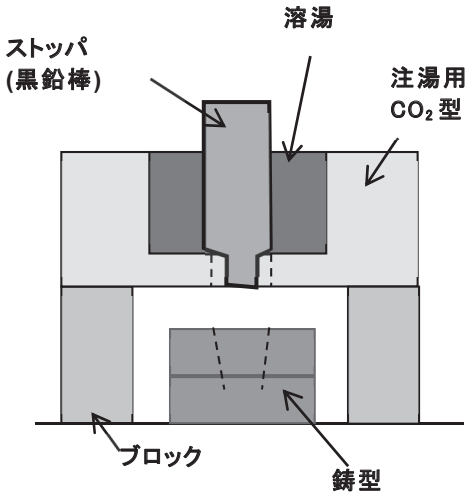
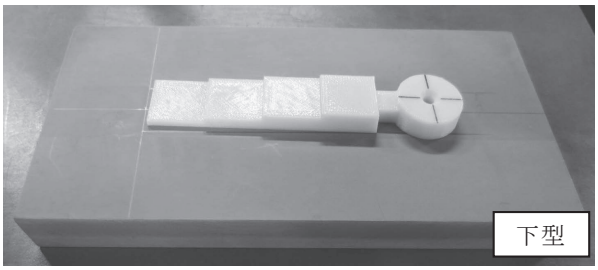


図２　流動性試験鋳型配置

表２　目標成分(%)

C	Si	Mn	P	S	Mg
3.5	2.7	0.1	0.017	0.012	0.030



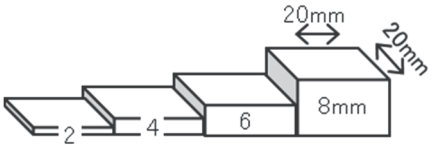


図３　階段状試験片型

３　結果及び考察

３．１　流動性試験

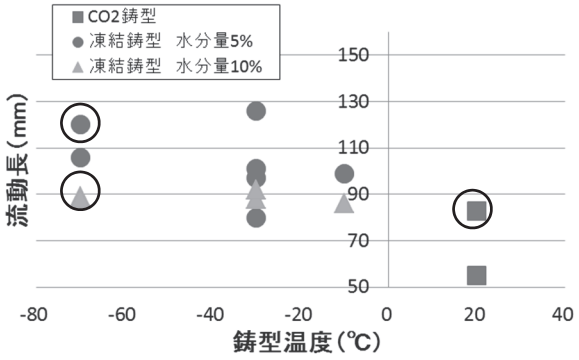
表３に鋳込んだ流動性試験片の化学成分および炭素当量(CE)を示す。

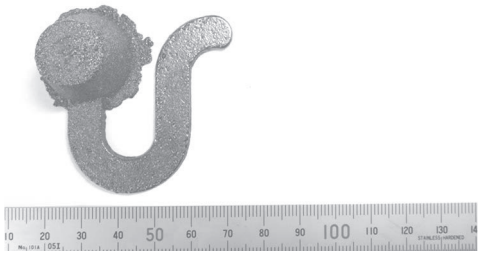
表３　流動性試験片の化学成分(%)

試料名	CE	C	Si	Mn	P	S	Mg
CO_2鋳型	4.47	3.56	2.71	0.09	0.018	0.014	0.032
	4.28	3.37	2.72	0.11	0.017	0.010	0.032
鋳型温度−10℃ 水分量5%	4.42	3.48	2.80	0.08	0.016	0.014	0.029
鋳型温度−30℃ 水分量5%	4.44	3.50	2.82	0.08	0.013	0.015	0.029
	4.37	3.45	2.76	0.09	0.014	0.015	0.033
	4.37	3.52	2.54	0.08	0.013	0.015	0.029
	4.38	3.54	2.51	0.10	0.018	0.013	0.028
鋳型温度−70℃ 水分量5%	4.46	3.55	2.71	0.07	0.022	0.019	0.030
	4.44	3.52	2.74	0.10	0.017	0.010	0.029
鋳型温度−10℃ 水分量10%	4.46	3.49	2.90	0.09	0.013	0.014	0.032
鋳型温度−30℃ 水分量10%	4.41	3.51	2.69	0.10	0.014	0.018	0.029
	4.34	3.45	2.66	0.10	0.018	0.013	0.032
鋳型温度−70℃ 水分量10%	4.41	3.52	2.65	0.10	0.021	0.008	0.031
	4.43	3.53	2.67	0.10	0.022	0.014	0.031

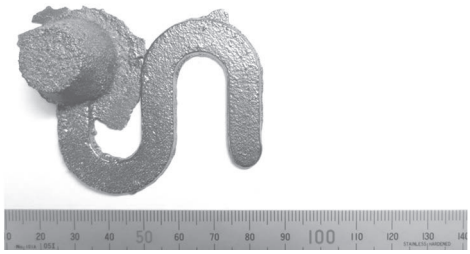
図４に各鋳型条件にて鋳造した流動性試験片の鋳型温度と流動長の関係を散布図で示し，合わせて図において丸印を付けた試験片の写真を示す。水分量 5%の凍結鋳型の流動長は，鋳型温度を低下させると長くなる傾向を示した。CO_2 鋳型の流動長の最大値は，83mm であったのに対し，水分量 5%の凍結鋳型は鋳型温度−70

℃は 120mm となり CO_2 鋳型に比べ 1.4 倍長くなった。水分量 10%の凍結鋳型における流動長は，鋳型温度と相関は見られず一定の値を示した。

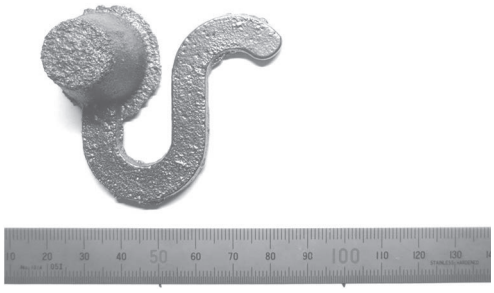




CO_2 鋳型



鋳型温度-70℃　水分量 5%



鋳型温度-70℃　水分量 5%

図 4　鋳型温度と流動長

図 5 に炭素当量(CE)と流動長の関係を示す。CO_2 鋳型および水分量 5%の凍結鋳型は，炭素当量が増加すると流動長が長くなる傾向を示した。同一の炭素当量で比較すると水分量 5%の凍結鋳型の流動性が優れることが確認された。水分量 10%の凍結鋳型は炭素当量と相関は見られず一定の値を示した。

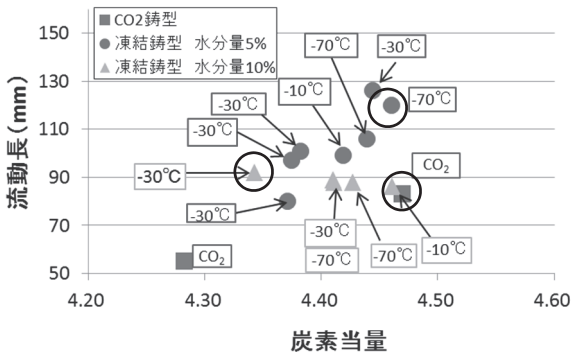


図 5 炭素当量と流動長

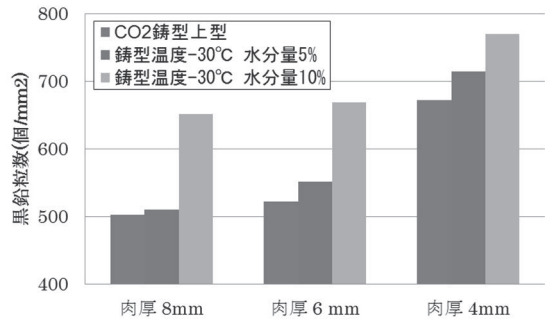
３．２　組織試験

表 4 に鋳込んだ階段状試験片の化学成分を示す。図 6 に階段状試験片の試料表面近傍の黒鉛粒数測定結果を示す。下型表面の肉厚 4～8mm のほぼ全ての肉厚において水分量 5%の凍結鋳型の黒鉛粒数が CO_2 鋳型の粒数を下回った。水分量 5%の凍結鋳型の下型表面の冷却速度は，CO_2 鋳型と同等もしくは僅かに遅いと推測される。上型表面は，凍結鋳型が CO_2 鋳型の黒鉛粒数を全て上回ることが確認された。上型表面は，凍結鋳型が CO_2 鋳型に比べ冷却速度が速く，水分量が増加すると溶湯の冷却も早くなると思われる。

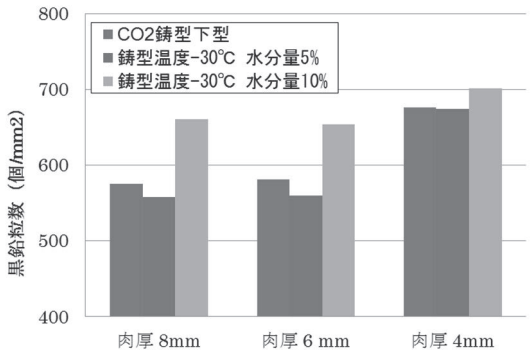
表 5 に階段状試験片表面近傍のチル組織(急冷組織)の観察結果を示す(チル組織が観察された箇所は×，観察されなかった箇所は○)。図 7 に各階段試験片の肉厚 6mm の上型表面近傍の組織写真を示す。CO_2 鋳型と水分量 5%の凍結鋳型は，4mm の上下型のみチル組織が観察され金属組織も同様であった。水分量 5%の凍結鋳型の冷却速度は，CO_2 鋳型と同等と考えられる。水分量 10%の試料表面近傍は，全ての肉厚でチル組織が観察されパーライトの占める面積も他の 2 種に比べ増加していることから冷却速度が速いと推測される。

表 4　階段状試験片の化学成分(%)

C	Si	Mn	P	S	Mg
3.42	2.71	0.09	0.015	0.012	0.035



(a) 上型表面黒鉛留数

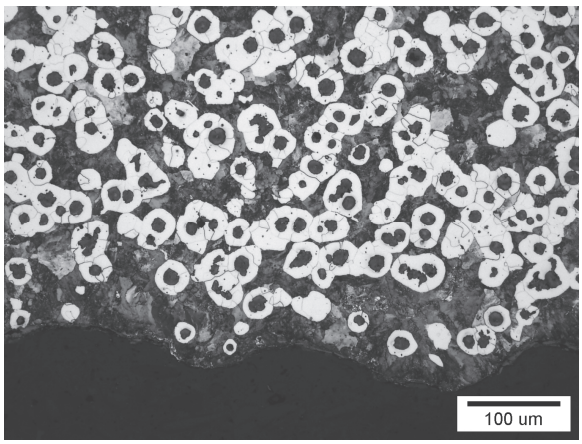


(b) 下型表面黒鉛粒数

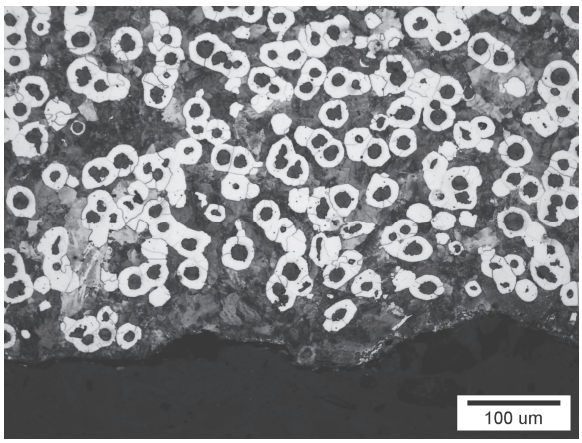
図 6　試料表面近傍の黒鉛粒数

表 5 試料表面近傍のチル組織

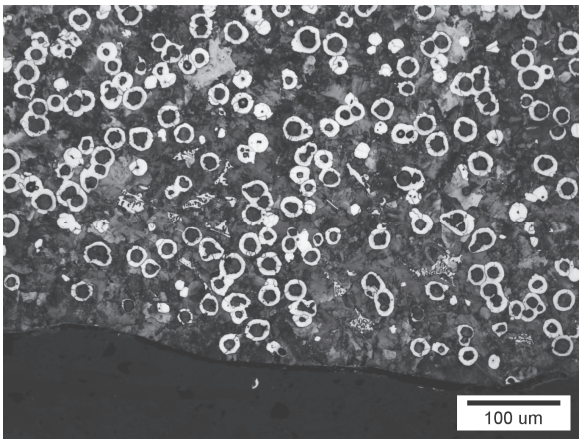
鋳型	鋳型温度（℃）	水分量（%）		肉厚(mm)		
				8	6	4
CO_2	−	−	下型	○	○	×
			上型	○	○	×
凍結	−30	5	下型	○	○	×
			上型	○	○	×
		10	下型	×	×	×
			上型	×	×	×



CO_2 鋳型　6mm 上型表面近傍



鋳型温度-30℃　水分量 5%　6mm　上型表面近傍



鋳型温度-30℃　水分量 10%　6mm　上型表面近傍

図 7　階段状試験片 6mm 上型表面近傍の組織

4　おわりに

鋳型温度と水分量の異なる凍結鋳型を用いて鋳造実験を行い以下の結果を得た。

(1) 水分量 5%の凍結鋳型流動長は，CO_2 鋳型を上回り，凍結鋳型の流動性が優れることが確認できた。水分量 5%の凍結鋳型での鋳型温度と流動長の関係は，鋳型温度を下げると流動長が長くなる傾向を示したが，炭素当量の影響も考慮する必要がある。水分量 10%の凍結鋳型は，CO_2 鋳型とほぼ同等の流動長で鋳型温度との相関は確認できなかった。

(2) CO_2 鋳型および水分量 5%の凍結鋳型は，炭素当量が増加すると流動長が長くなる傾向が認められた。水分量 10%の凍結鋳型は，炭素当量との相関は確認できなかった。

(3) 水分量 5%の凍結鋳型の冷却速度は CO_2 鋳型と同等で，水分量が 10%に増加すると冷却速度が速くなることが示唆された。

(4) 薄肉鋳物製造の実用化へ向けて，凍結鋳型の鋳型温度および水分量の最適値の目安が得られた。

謝　辞

本研究を実施するにあたって，岩手大学工学部附属鋳造技術研究センター　堀江皓客員教授，(独)産業技術総合研究所　サステナブルマテリアル研究部門　凝固プロセス研究グループ　多田周二氏，尾村直紀氏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。

KEIRIN

本研究は，公益社団法人 JKA により整備した機器を活用して実施しました。

経常研究

レーザ溶接ビードマップの開発

赤羽　輝夫*　　関口　康弘*

To Provide a Bead-Map for Laser Welding

Teruo AKABA and Yasuhiro SEKIGUCHI

平成24年度から25年度に実施した研究「CO_2レーザによる異種金属溶接における特性評価」において，溶接条件と溶接結果の関係が把握できるレーザ溶接ビードマップを開発した。[1) 2)] この活用により鋼とステンレス等の異種材料溶接における最適溶接条件の選定に効果が認められた。しかし，異種材料の溶接にレーザ溶接ビードマップを活用するためには，最適条件の平均値をアレンジするなどの工夫が必要であった。

本年度は，実際に同種・異種材料の試験片を溶接してレーザ溶接ビードマップの開発を行った。その結果，同種・異種材料の溶接条件と溶接結果の「見える化」が実現でき，最適条件，良好条件の範囲，欠陥の発生する条件等が把握できるようになった。

Key Words : **レーザ溶接，レーザ溶接ビードマップ，異種材料，溶接条件，最適化**

1　はじめに

省資源･省エネルギー化が進展する中,自動車業界では車体の軽量化を推進している。車体の軽量化方法として，テーラードブランク工法（TB工法：異種金属や板厚の異なる材料をレーザ溶接等で溶接してからプレス成形する方法で，軽量化や高強度化に有効。）が広がりを見せている。

県内の中小企業が今後TB工法を実施するには，レーザ溶接技術の高度化や溶接条件の最適化法を図ることが必要となる。

本研究では，これまでの研究で開発したレーザ溶接ビードマップ（LBM：レーザ出力及び加工速度等を複数の水準で変化させ，ビード・オン・プレートによる溶接ビードを2次元に配置し，傾向を「見える化」したもの。）について，実際の試験片溶接によるパターン展開を行う。それらの特性を把握し，溶接条件の最適化をルーチン化させて活用を図る。

2　研究の方法

2．1　ＬＢＭ規格

表１に示す組合せで3種類のLBMを作製することとした。①は鋼板（材質：SPCC，板厚：3.2mm）の同種であり，②は鋼板（材質：SPCC，板厚：2.0mm）と鋼板（材質：SPCC，板厚：3.2mm）の異種であり，③は鋼板（材質：SPCC，板厚：2.0mm）とステンレス板（材質：SUS304，板厚：2.0mm）の異種である。

レーザ出力と加工速度はそれぞれ5水準とし,水準値は平成24年度から25年度に実施した研究「CO_2レーザによる異種金属溶接における特性評価」で得られた最適条件を基とし，さらに予備実験を加えて選定した。

溶接後に試験片の両端部を切断しサイズを25mm×25mmとした。LBMは3種類とも縦横200mmのアクリル板に試験片サイズの穴を合計25個開けて試験片をはめ込み，ビードの裏面も観察できるようにした。

表１　試験材料

種別	試験片A（板厚mm）	試験片B（板厚mm）	ﾚｰｻﾞ出力（kW）	加工速度（mm/min）
①	SPCC 3.2	SPCC 3.2	2.0～4.0	1.0～3.0
②	SPCC 2.0	SPCC 3.2	2.2～3.8	0.8～4.0
③	SPCC 2.0	SUS304 2.0	2.4～4.0	1.9～3.1

2．2　レーザ溶接方法

各試験片は，初めにレーザ切断により45mm×25mmに切断し，レーザ溶接面の変質を避けるために湿式切断機により45mm×12.5mmに精度良く分割し，アセトンによる脱脂を行った。

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

＊　栃木県産業技術センター　材料技術部

正確に位置決めするための治具を使用した。

溶接継ぎ手はI型突合せとした。

①の溶接には軟鋼製のφ9mmフィラーを使用し,②はフィラーを使用せず,③はステンレス製のφ9mmフィラーを使用した。フィラー送り速度は200mm/minに統一した。

レーザ溶接時のビームの焦点位置を試験片の表面に合わせ，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。

溶接条件のうち，デューティ（レーザを照射している時間の割合）100%，狙い位置（突合せ面から溶接線のオフセット量）0mm，アルゴンのシールドガス流量を20L/min，パルス溶接時の周波数を2kHzに統一した。

２．３　ＬＢＭ評価試験

外観検査を行い，溶接部の溶込不良，融合不良，熱影響部，アンダーフィル等について観察した。なお，良好な溶接とは，余盛が溶接ビードの表面と裏面に連続する状態とした。

溶接試験片を切断，樹脂埋め，研磨，エッチング処理した溶接部断面を金属顕微鏡（オリンパス㈱GX71）によりマクロ組織を観察した。3種類のLBMの25試験片から中央条件，その高低出力条件，その高低速度条件の5試験片を対象とした。エッチング処理は，SPCCはナイタル液を使用した。SPCCとSUS304の試験片は，SPCC側をマスキングした状態でシュウ酸液による電解エッチングによりSUS304を行った後に，ナイタル液でSPCC側をエッチングした。

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，各材料の溶接部近傍の硬さ分布を測定した。3種類のLBMの25試験片から中央条件，その高低速度条件の3試験片を対象とした。

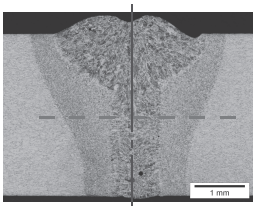


図１　測定部

押印加重を50gf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。

３　結果及び考察

３．１　ＬＢＭ及び外観検査

図２，４，６は実際に作製したLBM①，②，③の写真であり，図３，５，７は①，②，③の外観検査結果を図示したものである。縦軸にレーザ出力の5水準を，横軸に加工速度の5水準を対応させた。

①の外観検査の結果,最適条件はレーザ出力3.5kW下近傍，加工速度2.5mm/min下近傍にあり，良好条件は図３のマーキングした5条件であった。また，レーザ出力の低下に伴い溶込不良とフィラー融合不良が発生し，加工速度の低下に伴い熱影響部が拡大した。

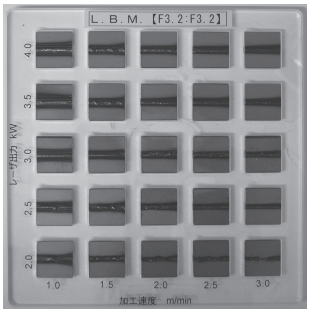


図２　作製したLBM①

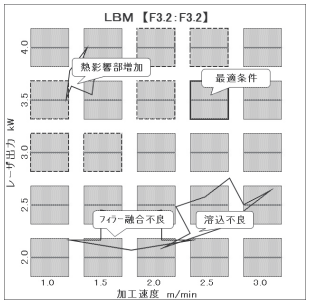


図３　外観検査図①

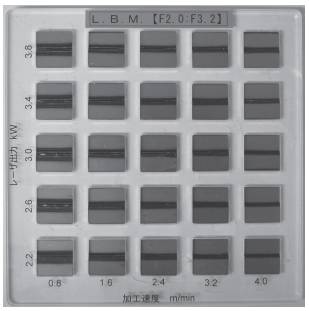


図４　作製したLBM②

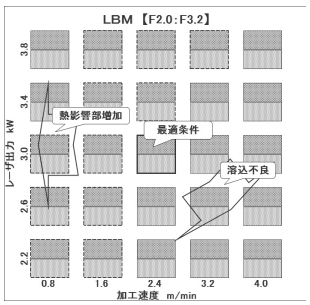


図５　外観検査図②

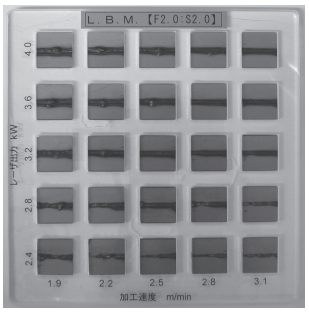


図６　作製したLBM③

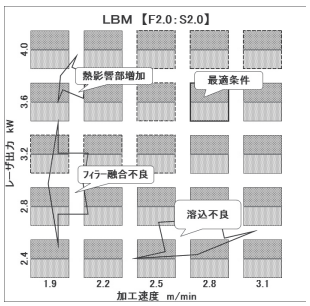


図７　外観検査図③

②の外観検査の結果,最適条件はレーザ出力3.0kW付近，加工速度2.4mm/min下近傍にあり，良好条件は図５のマーキングした11条件であった。また，レーザ出力の低下と加工速度の拡大に伴い溶込不良が発生し，加工速度の低下に伴い熱影響部が拡大した。

③の外観検査の結果,最適条件はレーザ出力3.6kW下近傍，加工速度2.8mm/min下近傍にあり，良好条件は図７のマーキングした7条件であった。また，レーザ出力の低下に伴い溶込不良とアンダーフィルが発生し，加工速度の低下に伴い熱影響部が拡大と融合不良が発生した。

３．２　ＬＢＭのマクロ試験

図８，９，１０に①，②，③のマクロ試験結果をLBMの配置と関連づけて示す。

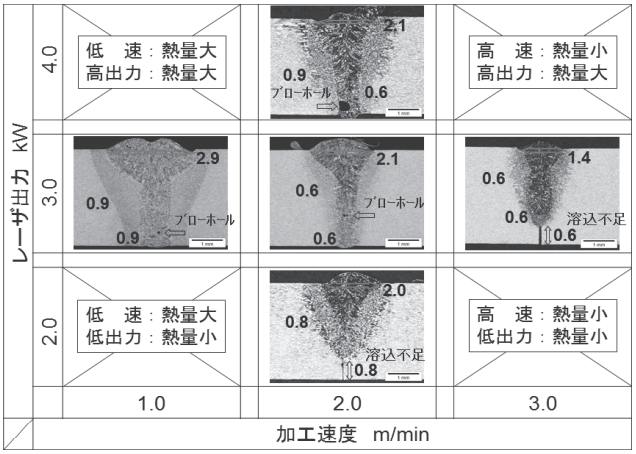


図８　マクロ試験結果①

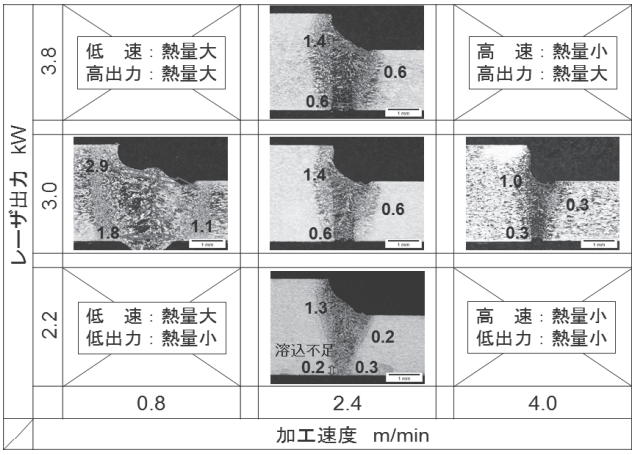


図９　マクロ試験結果②

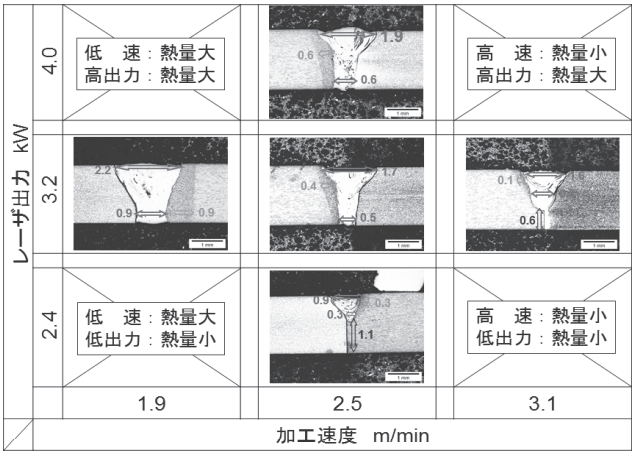


図１０　マクロ試験結果③

①のマクロ試験結果，LBM中央条件では良好な溶接状態であった。また，高出力条件と低速条件では，入熱量が多く，溶接部と熱影響部が拡大した。低出力条件と高速条件では，入熱量が少なく溶込不足であった。板厚3.2mmは溶融部が深いため発生したガスが閉じこめられやすく，ブローホールが発生した。

②のマクロ試験結果，中速条件では出力が変化しても良好な溶接状態であった。また，低速条件では，入熱量が多く，溶接部と熱影響部が拡大した。薄板の効果により，溶接部にブローホールは見られなかった。

③のマクロ試験結果，中央条件と高出力条件では良好な溶接状態であった。また，低速条件では，入熱量が多く，溶接部と熱影響部が拡大した。低出力条件と高速条件では，溶込不良であった。溶接部内部の融合状態はマーブル状であった。

３．３　ＬＢＭの硬さ分布試験

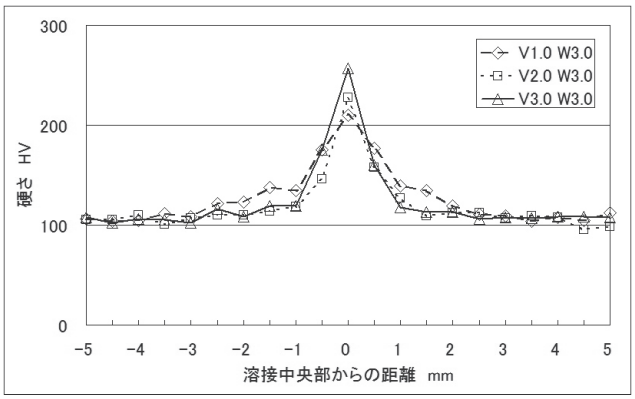


図１１　硬さ分布試験結果①

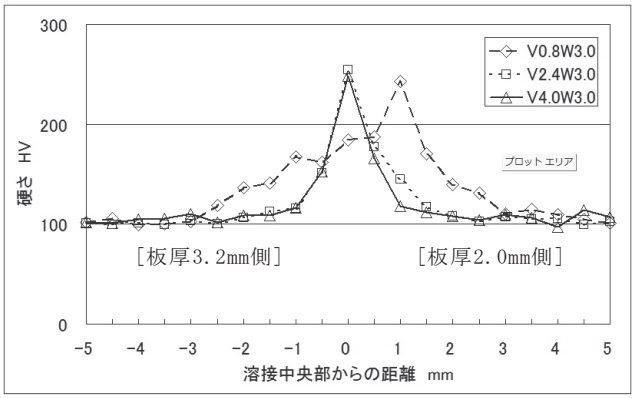


図１２　硬さ分布試験結果②

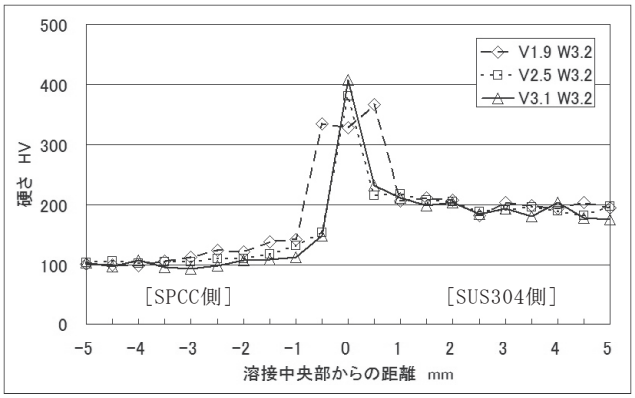


図１３　硬さ分布試験結果③

図１１，１２，１３に①，②，③の硬さ分布試験結果をLBMの水準に関連づけて示す。

①の硬さ分布試験結果，母材の硬さが100HV程度に対

し，溶接中央部では200HV以上であった。また，低速条件より高速条件の場合に溶接部中央が硬くなり，高速条件より低速条件の場合に熱影響部が広がった。これは，溶接による入熱量が高速条件では少ないため母材に吸収されやすく急冷されたことにより最も硬くなり，低速条件では母材が高温となるため徐冷されたことにより硬さが抑えられたと考える。

②の硬さ分布試験結果，低速度条件では過剰な入熱により熱影響部が広範囲であり，さらに薄板側が高温となりやすくまた冷却も早まったことにより硬さのピークが薄板側にシフトしたと考える。

③の硬さ分布試験結果，鋼板の硬さが100HV程度でステンレス板が200HV程度に対し，溶接中央部では350～400HV程度であった。低速度条件では，過剰な入熱により溶接部及び熱影響部が広範囲となるが，徐冷効果により硬さのピークは高速度条件よりも低下した。なお，ピークが3箇所に現れた原因は，測定部分の溶接部の幅が1mmを超えたためである。

３．４　ＬＢＭの活用と効果

LBMの活用事例として次の4つのケースが想定できる。

(1) 溶接材料・条件が同一の場合は，そのままLBMの最適条件が活用できる。

(2) 溶接材料・条件の相異が小さい場合は，最適条件の推定に類似のLBMが活用できる。

(3) 溶接材料・条件の相異が大きい場合は，テスト溶接の欠陥状況とLBMの欠陥規則を参考に最適溶接条件の推定に活用できる。

(4) 全く新規の溶接材料・条件の場合は，LBMの作成方法を参考に新規作製が有効である。

一般的に最適溶接条件を求めるには，推定条件から始まり試行錯誤を繰り返していたが，LBMの活用により最適溶接条件の効率化及びルーチン化を実現できると考える。特に(1)のケースでは効率化の度合いが最も高く，作業者の労力，溶接材料のコスト，リードタイムの削減に高い効果が期待できる。

４　おわりに

本研究により次の成果を得ることができた。

(1) SPCC 3.2mmの同種材料，SPCC 2.0mmとSPCC 3.2mmの異種材料，及びSPCC 2.0mmとSUS304 2.0mmの異種材料について完成度の高いLBMを開発し，それらの特性を把握した。

(2) 溶接条件と溶接結果を体系的に「見える化」し，最適溶接条件設定について効率化を実現した。

(3) LBMの作成方法と利用方法を確立し，企業の溶接現場でも活用可能なものとした。

参考文献

1) 赤羽輝夫他：″CO_2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) 赤羽輝夫他：″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）″栃木県産業技術センター研究報告，118-121，(2014)

KEIRIN

本研究は，公益社団法人JKA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

銘仙柄を活用した繊維製品試作開発

田中　武*　　井田　恵司*

Prototype Development Fiber Products Using the Meisen Pattern

Takeshi TANAKA and Keiji IDA

銘仙の特徴である柄の輪郭部分のズレ，絣調を表現することを目標とし，今後の幅広い商品展開を考え，今回はニット機器の横編機を利用し，銘仙柄の特徴を表現できるか取り組んだ。その結果，編成方法等を工夫することにより，柄模様が微妙にズレるなど銘仙の特徴的な味わい深い表現がニット生地においても可能であることが判明した。

key words :銘仙柄，ニット，横編機，捺染

1　はじめに

繊維産業は国際的な産地間競争の激化により，経常的に多品種小ロット化，高付加価値化ならびに低コスト化が厳しく求められている。こうした中で，各企業・各産地においては独自製品のブランド化に対する取り組みがなされており，県内繊維産地でも地域ブランドの取り組みとして，足利銘仙やこれに使用された柄を活用した製品の開発も行われているようである。

銘仙とは大正から昭和にかけての女性の普段着としてまた，おしゃれ着として全国に普及した平織りの絹織物のことをいうが，そこに表現される柄は各産地によって様々な特徴がある。例えば秩父銘仙は玉虫色に光る質感と縞模様，伊勢崎銘仙は大きな草花模様，絣柄が得意，足利銘仙は鮮明度の高い質感が特徴であるといわれている[1)]。銘仙には様々な柄があり，これが銘仙柄であると断定するのは難しいということも事実である。

また，銘仙の織り方のひとつとして解し織りというものがある。この手法は経糸に捺染するために，経糸がばらばらにならない程度に緯糸を粗く織っておき（仮織り），これに模様を捺染し，再び織機にかけ仮織りした緯糸を抜きながら本織（解し織）をする。このような技法のため，銘仙に使用される柄の輪郭部分は微妙な柄のズレが生じる。これが銘仙特有の特徴である。足利銘仙はこの解し織りが特徴であると言われている。

このことから足利地域における銘仙とは解し織り技法を用いて製作した製品を「銘仙」と称しても過言ではないと思われる。

＊　栃木県産業技術センター　繊維技術支援センター

当支援センターには，昭和初期を中心とする図案などが多数保蔵されている。さらにデザイン関連機器や製布装置（織機，編機），及びフルカラーゴブラン織物など独自の製織技術を有することから，これらを活用した新しい感性の繊維製品を試作開発し，繊維関連中小企業にこれを示し，製品開発の一助としたい。

2　研究の方法

ニット生地で柄を表現する手法は２方法ある。ひとつは捺染する方法，もう一つは編成時に色糸を使用し柄表現をするジャカード編みである。しかしながら，どちらの方法においても銘仙の特徴のひとつである柄の輪郭部分のズレや絣調の表現は出来ない。

そこで，銘仙の特徴である柄の輪郭部分のズレ，絣調を表現するということを目標とし今後の幅広い商品展開を考え，編成方法に工夫をし解し織り調ニット生地開発の可能性に取り組んだ。

2．1　ニットによる解し織り調の柄表現

ニット生地に捺染を施した場合，解し織りのたて糸捺染のように捺染面の裏側まで染料が行き渡ることがなく，編成した編地を解き再編成した場合，糸が反転し，染色されていない部分が表面に出ることがある。この編成時の糸の動きが絣調の雰囲気をかもし出すものと考えた。　図１は編地編成，捺染，編地解舒，再編成したときの柄再現の流れ図である。（以下，編地編成，捺染，編地解舒，再編成によって得る編地の編成手法を解し編みという）

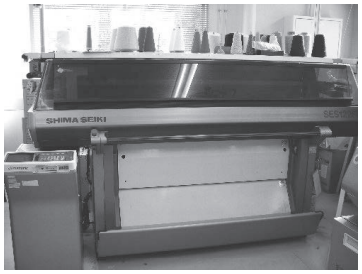


写真１　編地編成（工程１）

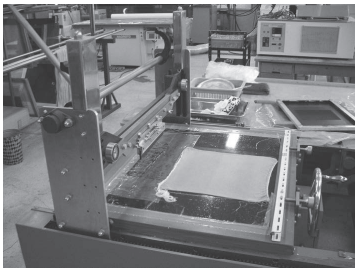


写真２　捺染（工程２）

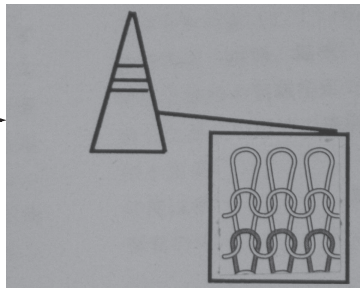


写真３　編地解舒（工程３）

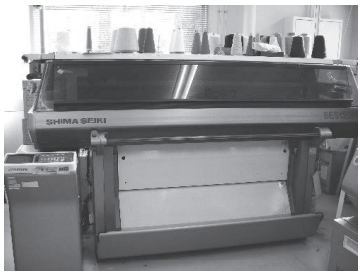


写真４　編地再編成（工程４）

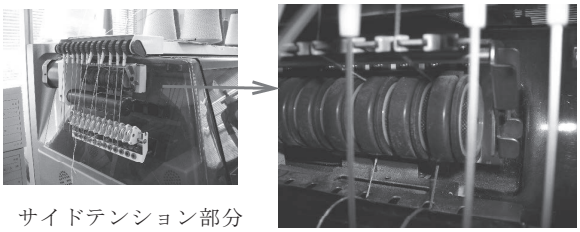
図１　解し編みの流れ

２．１．１　編地編成（工程１）

解し編みはジャカード柄でもなく，ただ単に捺染するのでもなく，捺染した編地を解し，再編成することにより，元柄にどの程度近づいた柄再現が可能であるか試みるものであるが，理論上は同一編目長で編成することにより再現可能であるはずである。

これを行うために，横編機の機能デジタルステッチコントロールシステム（以下，ＤＳＣＳという）を利用した。写真５は横編機のＤＳＣＳ装置である。このＤＳＣＳ装置の機能はひとつの編目長（ステッチ）を設定することにより，常にその設定値に近い状態で編地を編成するという機能である。これは編地１コースの編込糸量を基本として，次のコースの編込糸量を微調整するという機構である。今回の例でいえば編地の柄サイズは152ウエール×498コース，編目長は9.50mmと設定しているので，1コースの編込糸量は次のようになるはずである。

1コースの編込糸量＝9.50mm×152目



サイドテンション部分　　エンコーダー（糸量測定装置）

写真５　横編機のＤＳＣＳ装置

（編成条件）

1)柄サイズ：152W×498C
2)編目長　：9.50ｍｍ（設定値：前後同一））
3)糸使い　：綿糸20/2ｓ　２本引きそろえ
4)組織　　：袋編
5)編機　　：SES-122FF　8ゲージ(ｼﾏｾｲｷ)

２．１．２　捺染（工程２）

捺染柄については銘仙柄の活用ということであるが，今回は銘仙の特徴的な柄の表現がニット生地で表現出来るかどうかを確認するため幾何柄として正方形(10cm×10cm）を選択，捺染して再編成を行った。

なお，編地への捺染は編地編成してから24時間以上放置後，捺染処理をした。

（捺染条件）

・反応染料（カヤシオン　グリーンA4G）3% o.w.p
・尿素　　10%
・10%アルギン酸ナトリウムのり　30%
・還元防止剤 ポリミンＬニュー　1%
・炭酸水素ナトリウム　3%
・試験用スクリーン捺染機　：＃ST-800E
　(有)シンワキカイ製
・スチーミング(15分）→水洗→ソーピング

２．１．３　編地解舒（工程３）

様々ある糸の中のひとつに編機で一度編んだ編地の

糸を解舒し，編成する前の糸の状態に戻し，織物用糸に使用したり，再度ニット用糸として使用するニット・デ・ニット糸というものがある（写真６）。この糸の本来の目的はこの糸で編成したニット生地に熱セットを施し，解舒した糸にクリンプ形状を固定化させ，その特性を活かし，表面変化のある生地，あるいはかさ高性を付与した生地を得ることである。

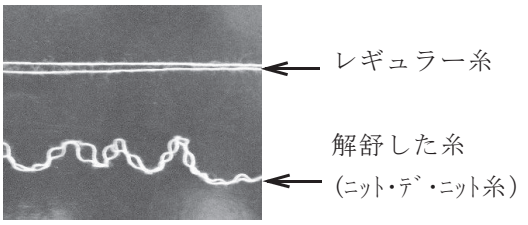


写真６　ニット・デ・ニット糸

言い換えればニット・デ・ニット糸を用いて，編地編成した場合，元の生地と同じような生地を得ることは難しいということである。綿などの天然繊維のように熱セット性のない素材を使用すればこのことは回避できる。

今回は本来のニット・デ・ニット糸の特性であるかさ高性等の機能の付与ではなく，熱セット性のない天然繊維（綿糸）を用い，編成したニット生地に捺染を施し，その後，編地を解し再編成することにより柄が多少ずれ解し織り風の編地を得ることが可能ではないかと考えた。

２．１．４　編地再編成（工程４）

解し編みにおいて最も重要なことは編組織を袋編みにすると言うことである。横編機の左右の往復運動で編成する平編みでは糸を解した後，再編成時のスタート位置が重要になってくる。スタート位置がずれた場合，まったく元柄の再現は得られない。それに比べ，前ニードルベッド・後ニードルベッドを使った袋編み組織を使用することにより，編込糸量が同じであればスタート位置にかかわらず,はじめと同じ位置での柄再現は難しいがどこかに柄の再現が可能になると考えた。

しかしながら，今回の主目的は柄の絣調や柄のズレを表現することにあるため，再編成時における糸の反転など，元編地と同一条件で編成しても完全に再現することはかなり難しいことであるということが，非常に好都合な状況であるということとも言える。

（編成条件）

1)柄サイズ：152W×498C

2)編目長　：9.00ｍｍ～（測定値：前後同一）

3)糸使い　：綿糸20/2ｓ　２本引きそろえ

4)組織　　：袋編

5)編機　　:SES-122FF　8ゲージ(ｼﾏｾｲｷ)

３　結果及び考察

３．１　柄再現について

３．１．１　横編機の編込糸量について

今回の編成プログラムは図２（横編機の編成方向）にあるように右行きは後ベッドで編成し，左行きは前ベッドで編成している。

丸編機のように多給糸口であるが常に右回転あるいは左回転の一方向で編成している機器は編成時の糸張力は安定している。それに比べ，横編機では左右の往復運動であるため，右行きから左行きに換わるとき，あるいは左行きから右行きに換わるときに給糸張力が瞬間的に無くなる。

そこで捺染処理後の編地についてＤＳＣＳの設定値9.5ｍｍにおける右行き時と左行き時の編込糸量に差があるのか測定した。その結果は図３（編み方向の違いによる編込糸量）である。たて軸は編目数40における編込糸量を示したものである。後ニードルベッドで編成したほうが編込糸量が安定していることが見て取れる。右行き時の平均編込糸量は36.83cm，左行き時の平均編込糸量は36.89cmであった。設定値の編込糸量38.00cmに比較し，右行き時96.92%，左行き時97.08%でありともに約3%少なかった。

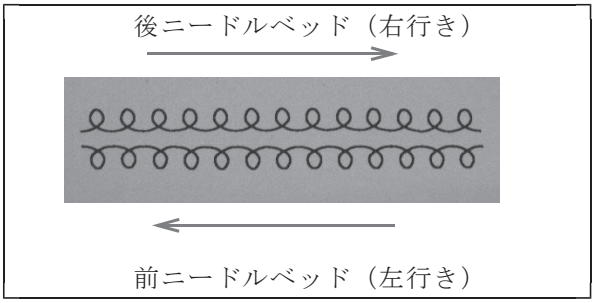


図２　横編機の編成方向（組織：袋編）

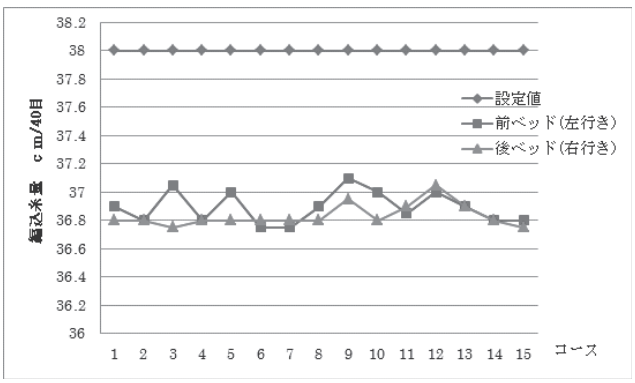


図３　編み方向の違いによる編込糸量

３．１．２　捺染処理前後の編成糸の繊度変化

再編成するにあたって,編成糸の繊度変化は重要である。捺染処理前後の編成糸の繊度を測定したところ，捺染処理前の繊度は10.32番手(514.8d)，捺染処理後の繊度は10.02番手(530.1d)となっており捺染処理後の方が編成糸の繊度が2.97%増加していた。
つまり糸長が97.08%に減少したということである。

このことから図３において編込糸量がそれぞれ約3%減少していたことが説明できる。

３．１．３　再編成による柄再現

写真７～写真１１はＤＳＣＳ装置を利用し，編成及び再編成した編地である。写真７はレギュラー糸を用いて編成し捺染した試験布である。設定した編目長は9.50㎜である。

写真８は編地を解したニット・デ・ニット糸を用いて編目長9.50㎜で同一条件で再編成した編地である。同一条件で再編成した編地は右側に傾いていることが見て取れる。柄のずれは横方向に61針に対し縦方向50針分傾いている。このことから編地１コース分（１回転）柄のずれている糸量（編目数）は61目/50目である。

ＤＳＣＳは糸量をコントロールしているものの，キャリッジのスタート位置は左側スタートなのでキャリッジの進行方向が右方向と左方向では若干のテンションの違いが生じてしまう。そのためすべての編目長が設定値とはなっていない。これは再編成した編地（図８）を見ると確認できる。各コースの編込糸量が同じならば，元絵と同じ正方形かあるいは菱形になるはずである。しかしながら，再編成した正方形の柄は直線的ではなく曲線になっている。これはＤＳＣＳによる微調整により各コースでの編込糸量が異なるため，コース方向の編目が凹凸になっていることを示している。すべてのループ長が理論値どおりなら解した後の再編成で柄位置が異なっても同じ柄が出来るはずである。

図２に見られたように横編機編成はキャリッジが右行きの時に後天竺を編み，左行きの時に前天竺を編成している。したがって再編成した柄が右に傾斜していると言うことはひとつひとつの編目長が大きすぎると言うことを意味している。逆に柄が左に傾斜していると言うことは編目長が少なすぎると言うことを意味している。

今回のように袋編み1コース(152編目×2コース）で61/50目分柄がずれていると言うことは，この柄の変形を修正するためには次のように１ステッチの糸量を減らして編成することで解決が可能であると考えられる。

$$１編目長の減少量＝9.50㎜\times\frac{61}{50}\times\frac{1}{304}$$

$$＝0.038125㎜$$

上記の1編目長の減少量に従い再編成した生地が写真９である。写真９ではループ長設定値が9.47㎜ではまだ右傾しており，写真10のループ長設定値9.43㎜でほぼ垂直的な傾向が見られた。理論上の値とは0.03㎜程度，編目長を小さく設定しなければならなかった。
さらに形状は元の正方形とはほど遠い感じであった。
原因としては(1)天然繊維の綿糸を使用しているのでセット性はないもののニット・デ・ニット糸のため，ループ形状がまったく残存していないとは言い切れない。あるいは，(2)綿糸を２本引きそろえで編成しているので，編地を解じょしたときに微妙に２本の糸のズレが生じた。などが考えられる。
写真１２は糸の反転による絣調の柄表現したものである。絣調についてはある程度表現出来たものと考える。

捺染編地（元柄）
ループ長（設定値）前･後-9.50

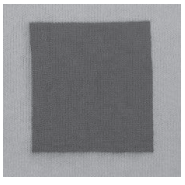


写真７

再編成編地１
ループ長（設定値）前･後-9.50

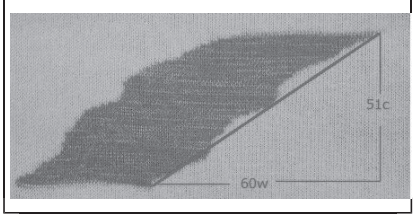


写真８

再編成編地２
ループ長（設定値）前･後-9.47

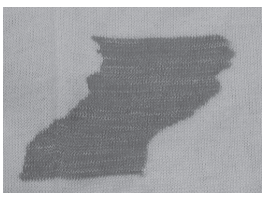


写真９

再編成編地３
ループ長（設定値）前･後-9.43

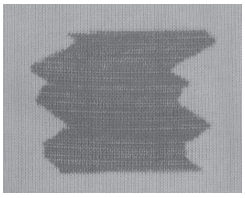


写真１０

再編成編地４
ループ長（設定値）前･後-9.40

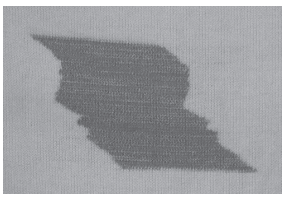


写真１１

糸の反転による絣調の柄表現

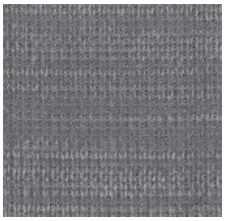


写真１２

３．２　編物による銘仙柄を活用した繊維製品開発の可能性について

基本的には編込糸量をコントロールすることにより解し織りの特徴的な雰囲気を持った編地を得ることが可能であると思われる。また，柄の忠実な再現と言うことも重要であるが意図的に編目長を変えることにより，元柄を崩した柄を得ることも可能である。これは織物では出来ないことである。そういう意味では計算上では考えにくい意外性のある柄を得ることもあり，製品開発の可能性はあるものと思われる。

ただ，織物とは違い編物にはゲージ（1インチ間の針本数）というものがり，ゲージにより柄の緻密さが十分でない場合もあり得ることも考慮しなくてはならない。それに加え柄再現にはデータの蓄積等が必要である。

４　おわりに

編物においては，織物の解し織りのような柄を得ることは難しいものの，織物では表現出来ない柄も可能であることがわかった。これにより新たな商品展開も可能になるものと思われる。

参考文献

1）足利商工会議所Webサイト：足利道楽ホーム
2）佐瀬文彦　ら：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－，栃木県産業技術センター研究報告　No.11　(2014)
3）藤井健三：別冊太陽，銘仙　大正昭和のおしゃれ着物　平凡社(2004)
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,69-79(2007)
5）栗原幸一　ら：横編みの編成技術の高度化に関する研究(第３報),栃木県工業試験研究機関研究集録,90-101(1993)

経常研究

不等ピッチエンドミルの工具寿命に関する研究

阿部　雅*　　柳田　治美*

Tool Life of Right Angle Shoulder Cutting with Irregular Pitch End Mills

Masashi ABE and Hiromi YANAGITA

びびり振動抑制の手法の一つとして，不等ピッチエンドミルの採用がある。本研究では，炭素鋼の直角肩削りを対象とし，不等ピッチエンドミルの工具寿命と加工条件の関係性について，実験計画法を用いて等ピッチエンドミルと比較・検討した。その結果，主軸回転数，１刃送り，軸方向切込のうち，主軸回転数はいずれのエンドミルでも工具寿命に与える影響が大きく，主軸回転数を変更した場合の工具寿命への影響は，不等ピッチエンドミルの方が小さい。また，軸方向切込は等ピッチエンドミルにおいて主軸回転数と同程度工具寿命に影響を及ぼすが，不等ピッチエンドミルにおいてはほぼ影響しないことがわかった。

Key words:　**不等ピッチエンドミル，逃げ面摩耗，工具摩耗進行図，工具寿命**

１　はじめに

金型の切削加工では，多様化と併せて高品質・低価格・短納期化が求められており，加工面品位の向上，工具寿命の延長，加工の効率化が重要である。

加工面品位の悪化や工具が早期に欠損する原因の一つに，加工中に生じる大きな振動が挙げられる。この大きな振動は，工具や被削物の剛性が低い場合などに発生しやすく，強制振動と自励振動に大別できるが，加工現場においては，一般に総じてびびり振動と呼ばれている。びびり振動の抑制方法の一つとして，不等分割の外周刃を有したエンドミル（以下，不等ピッチエンドミル）の採用が知られており，その振動抑制の原理や最適条件について研究が進められている[1)]。

一方，加工機の無人運転の長時間化は，コスト削減につながるため，工具寿命と加工条件の関係性を把握することが重要である。等分割の外周刃を有した一般的なエンドミル（以下，等ピッチエンドミル）の工具寿命と加工条件の関係性については，古くから検討されているが，不等ピッチエンドミルを対象として検討した例は見受けられない。

そこで本研究では，主軸回転数（≒切削速度），１刃送り，軸方向切込の３つを因子とした実験計画法を用い，工具摩耗進行図を作成し，その傾きを評価することで不等ピッチエンドミルの工具寿命と加工条件の関係性について，等ピッチエンドミルと比較・検討を行った。

＊　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　加工機

牧野フライス製作所製のマシニングセンタ（V55）を用いた。

２．２　被削材と切削工具

被削材は炭素鋼 S55C を用い，等ピッチエンドミル及び不等ピッチエンドミルは，４枚刃，ねじれ角 43°，直径 6mm の超硬に CrSiN 系コーティングを施したスクエアエンドミルを使用した。

２．３　実験計画法による加工条件

２．３．１　直交表への割付け

加工条件のうち，主軸回転数，１刃送り，軸方向切込の３因子を，表１に示す実験計画法の２水準型 L_8 直交表の列１，列２，列４に割付けた。

表内のＡ及びＢは，水準Ａ及び水準Ｂにそれぞれ対応している。

表１　L_8 直交表

加工条件	列 1	列 2	列 3	列 4	列 5	列 6	列 7
1	A	A	A	A	A	A	A
2	A	A	A	B	B	B	B
3	A	B	B	A	A	B	B
4	A	B	B	B	B	A	A
5	B	A	B	A	B	A	B
6	B	A	B	B	A	B	A
7	B	B	A	A	B	B	A
8	B	B	A	B	A	A	B

２．３．２　水準の設定

表２に各因子の水準Ａ及び水準Ｂを示す。主軸回転数及び１刃送りは切削工具の汎用条件及び高速条件を参考に設定した。また，刃数Ｎ，ねじれ角θ，直径Ｄの等ピッチエンドミルにおいて，軸方向切込A_dが式(1)の変数ｉ＝ｎ（ｎ：整数）となる場合切削抵抗の変動が小さくｉ＝ｎ＋0.5となる場合切削抵抗の変動が最も大きくなり，ｉ＝ｎの方が長寿命となるとの報告[2)]がされており，同様の条件で不等ピッチエンドミルを用いた場合と比較するため，水準Ａはｉ＝1，水準Ｂはｉ＝1.5となるよう軸方向切込を設定した。

表２　各因子の水準

因子　＼　水準	Ａ	Ｂ
主軸回転数 min^{-1}	4500	6400
（切削速度　m/min）	(85)	(121)
１刃送り　mm/tooth	0.05	0.07
軸方向切込　mm	5.05	7.58

$$A_d = \frac{\pi D}{N tan\theta} \times i \qquad (1)$$

２．３．３　共通の加工条件

上述以外の加工条件は，工具突出し30mm，ドライ加工，径方向切込0.2mm，ダウンカットの直角肩削りである。

２．４　工具寿命と工具摩耗進行図の傾き

エンドミルの工具寿命は一般的に逃げ面摩耗V_Bの大きさで評価され，寿命と判断される大きさは，工具や被削材の種類，荒加工・仕上げ加工等によって任意に定める必要がある。加工後に測定した逃げ面摩耗と切削時間を折れ線グラフに描画した工具摩耗進行図は，その傾き等から工具寿命の設定・推定に活用される。

本研究では，切削長 50ｍに達するまで 10ｍ毎に，被削材と接触する部位の中で最も摩耗しやすい[3)]刃先の逃げ面摩耗を測定し，４枚刃の平均値から各加工条件の工具摩耗進行図を作成した。また，工具摩耗進行図において，線形に摩耗が進行する定常摩耗域の単回帰直線（ｙ＝ａｘ＋ｂ）の傾きａを，各加工条件が工具寿命に及ぼす影響の大きさと見なし，実験計画法における特性値とした。

２．５　各因子が工具寿命に及ぼす影響の推定

２．５．１　重回帰式における推定係数

各因子と特性値の関係を式(2)のように重回帰式で表すと，ａ～ｃは各因子の推定係数であり，推定係数の絶対値が相対的に大きいほど，工具寿命に大きく影響を与える因子であると推定できる。

なお，定数項であるｄは，各因子の変動に影響されない値である。

（特性値）＝ａ×（主軸回転数）＋ｂ×（１刃送り）
＋ｃ×（軸方向切込）＋ｄ　(2)

２．５．２　水準の主効果と推定係数の算出

表１の列１に割付けた主軸回転数に着目した場合，加工条件１～４の特性値の平均と加工条件１～８の特性値の総平均の差が，主軸回転数の水準Ａの主効果である。同様に加工条件５～８の特性値の平均と加工条件１～８の特性値の総平均の差から水準Ｂの主効果が求められ，水準Ａと水準Ｂの主効果から主軸回転数の推定係数を求めた。１刃送り及び軸方向切込の推定係数も同様に求めた。

３　結果及び考察

３．１　工具摩耗進行図と単回帰直線

図１，２はそれぞれ等ピッチエンドミル，不等ピッチエンドミルを用い，加工条件１～８（加工順はランダム）で実験し作成した工具摩耗進行図である。表３は図１，２から求めた単回帰直線の傾きを示す。

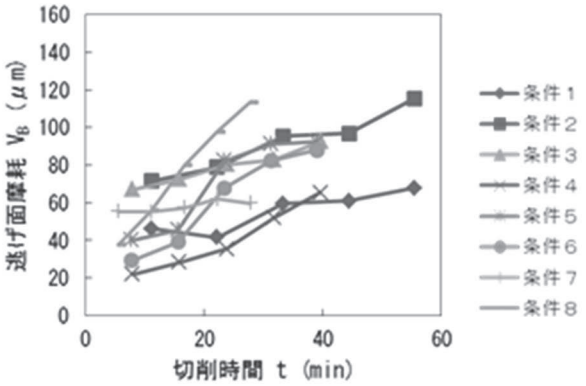


図１　等ピッチエンドミルの工具摩耗進行図

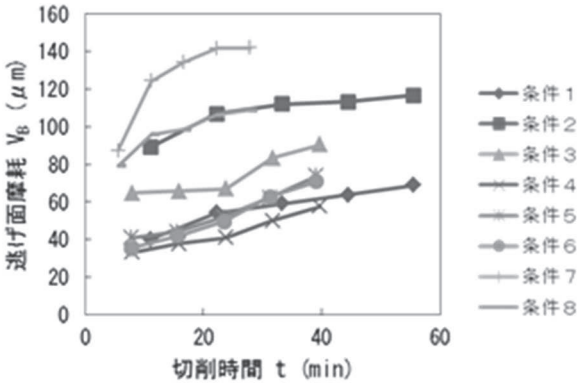


図２　不等ピッチエンドミルの工具摩耗進行図

表３　各加工条件の単回帰直線の傾き(特性値)

加工条件	等ピッチエンドミル	不等ピッチエンドミル
1	0.565	0.6001
2	0.9547	0.5506
3	0.7746	0.8722
4	1.3951	0.7733
5	1.9242	1.0678
6	2.0525	1.177
7	0.2854	1.0783
8	3.4769	1.2508

３．２　各因子が工具寿命に及ぼす影響

３．２．１　等ピッチエンドミル

表４は等ピッチエンドミルについて，表３から求めた各水準の平均と主効果である。表４の主効果を折れ線グラフに描画したものが図３であり，図中の傾きは各因子の推定係数と等しく，傾きの大きい因子が工具寿命に大きく影響を与えることを示唆している。また傾きが正の場合水準Ａの方が得られる特性値が低い，即ち逃げ面摩耗の進行が遅い。

従って等ピッチエンドミルにおいては，主軸回転数と軸方向切込が同程度に工具寿命へ大きく影響を及ぼし，１刃送りは主軸回転数に比べ影響がかなり小さいと言える。

表４　各水準の平均と主効果（等ピッチエンドミル）

	主軸回転数	１刃送り	軸方向切込
水準Ａの平均	0.92235	1.3741	0.8873
水準Ｂの平均	1.93475	1.483	1.9698
水準Ａ主効果	−0.5062	−0.05445	−0.54125
水準Ｂ主効果	0.5062	0.05445	0.54125

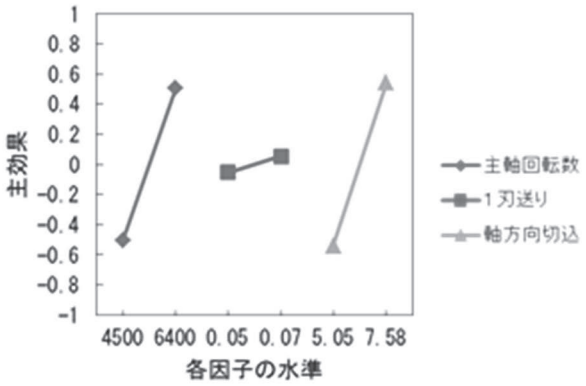


図３ 因子の特性値への影響（等ピッチエンドミル）

３．２．２　不等ピッチエンドミル

表５は不等ピッチエンドミルについて，表３から求めた各水準の平均と主効果である。表５の主効果を折れ線グラフに描画したものが図４である。

図４の傾きを比較すると，主軸回転数が最も工具寿命へ及ぼす影響が大きく，軸方向切込による影響はほぼ無いことがわかる。また，図３，４を比較すると，主軸回転数においては，不等ピッチエンドミルの方の傾きが小さいことから，主軸回転数の工具寿命への影響は，不等ピッチエンドミルの方が小さく，１刃送りによる影響は，いずれのエンドミルも同程度であると推測される。

表５　各水準の平均と主効果（不等ピッチエンドミル）

	主軸回転数	１刃送り	軸方向切込
水準Ａの平均	0.69905	0.848875	0.9046
水準Ｂの平均	1.143475	0.99365	0.937925
水準Ａ主効果	−0.2222125	−0.0723875	−0.0166625
水準Ｂ主効果	0.2222125	0.0723875	0.0166625

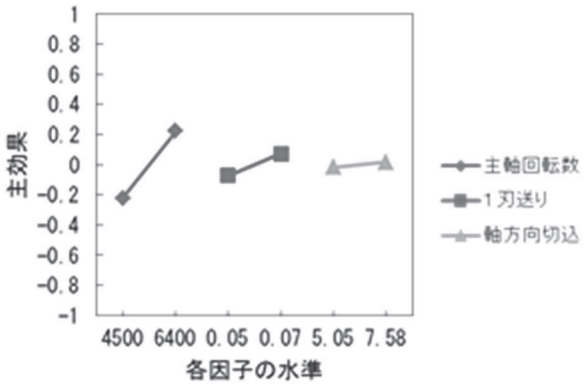


図４ 因子の特性値への影響（不等ピッチエンドミル）

4　おわりに

不等ピッチエンドミルの工具寿命と加工条件の関係性について,等ピッチエンドミルと比較･検討した結果,以下の結論を得た。

(1) 等ピッチエンドミルにおいては，主軸回転数と軸方向切込が同程度に工具寿命へ大きく影響を及ぼす。

(2) 不等ピッチエンドミルにおいては，主軸回転数が最も工具寿命へ及ぼす影響が大きく，軸方向切込による影響はほぼ無い。

(3) 等ピッチエンドミルと不等ピッチエンドミルを比較すると，主軸回転数の工具寿命への影響は不等ピッチエンドミルの方が小さく，１刃送りによる影響は同程度に小さい。

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) 中川平三郎，松芳隆之，大西宏明，廣垣俊樹：″エンドミル加工における軸方向切込量が工具寿命に及ぼす影響″，精密工学会誌，Vol.71,No.2(2005)，273-277.

3) 財団法人機械振興協会技術研究所：″加工技術データファイル 基礎編 切削加工編″.

経常研究

金属材料の破壊形態の定量化に関する研究

小池　宏侑*　　大根田　明由*

Study on the Quantification of Fracture Modes of Metallic Materials

Hiroyuki KOIKE and Akiyoshi ONETA

目視に依存しない金属材料の破壊形態の分類のために，フラクタル次元を用いて脆性及び延性破面の定量化を行った。構造用炭素鋼 S55C の脆性及び延性破面に対し，３次元形状を測定し，球拡張法を用いてフラクタル次元を算出したところ，脆性及び延性破面のフラクタル次元の値に明瞭な差が現れた。このことから，球拡張法により脆性及び延性破面の定量化が可能であることが分かった。

Key Words : 破断面解析，フラクタル次元，脆性破面，延性破面

１　はじめに

海外製品との激しい競争にさらされている県内金属製品製造企業にとって高品質な製品製造技術は極めて重要である。製品の高品質化の実現のためには，金属製品等の破壊事故の際に原因究明と再発防止の観点から行われる破面解析が大きく貢献している[1)]。従来の破面解析はルーペ，実体顕微鏡，走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）等を用いて，その破面形状から目視によって定性的に判断するのが一般的であるが，より詳細で確実な解析のためには破面解析の定量化が必要と考えられている。その手法として破面のフラクタル解析が注目されている。

フラクタル解析とは，複雑な形状を呈する破面にフラクタルの概念を適用させた解析手法である。フラクタルを定量的に表す量としてフラクタル次元[2)]があり，金属材料の破壊形態の分類に有効であることが示されている。破面のフラクタル解析については，２次元形状及び３次元形状の両方に着目した研究[3) 4)]が行われているが，２次元形状での解析は破面の全体的特徴を網羅しているとはいえない。そのため，３次元形状でのフラクタル解析が望ましいと考えられており，その有効性も示されているが，フラクタル次元の算出にはボックスカウンティング法を用いた解析しか行われていない。一方で，金属破面はフラクタル性を持っていると言われているが，厳密にはフラクタルではないため，他の算出方法を用いても同一の値をとるとは考えにくく，より適切な算出方法の模索も必要である。球拡張法は３次元形状のフラクタル次元の算出方法の１つであり，ボックスカウンティング法に比べ，破面の複雑性の違いをより明瞭に表現できる可能性があるが，破面のフラクタル解析に使われた例はない。

本研究では，金属材料の代表的な破壊形態である脆性破壊及び延性破壊の破面形状を球拡張法を用いて算出したフラクタル次元により定量化を行い，ボックスカウンティング法を用いた場合との比較を行った。その結果，球拡張法を用いて目視に依存しない破壊形態の分類が可能であることが示唆されたので報告する。

２　研究の方法

２．１　同一金属材料による脆性及び延性破面の作製

平滑試験片及び環状切欠付き試験片を万能材料試験機（㈱東京衡機 RUG500-TK21）を用いて引張試験を行うことで，脆性及び延性破面を作製した。試験片形状を図１，図２に示す。

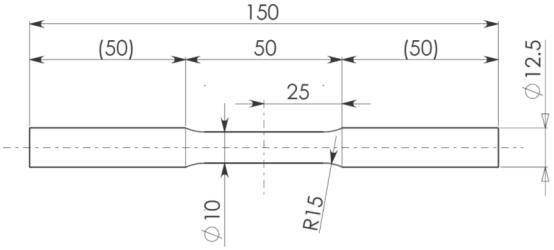


図１　平滑試験片

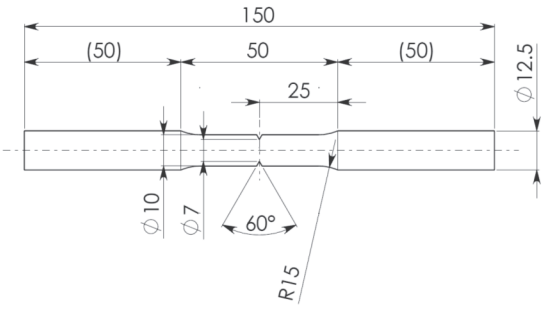


図２　環状切欠付き試験片

＊　栃木県産業技術センター　県南技術支援センター

試験片は構造用炭素鋼（S55C）の丸棒から製作し，加工前に完全焼きなまし，加工後には応力除去焼きなましの熱処理を行った。引張試験の際，クロスヘッド移動速度は0.5mm/minとした[4)]。引張試験の結果，環状切欠付き試験片の破面には図３に示すようにリバーパターンが観察され，典型的な脆性破面の様相を呈した。一方，平滑試験片の破面には図４に示すように無数のディンプルが観察され，典型的な延性破面の様相を呈した。

引張試験を平滑試験片及び環状切欠付き試験片5本ずつ行うことで，脆性破面及び延性破面の試料をそれぞれ5試料ずつ作製した。

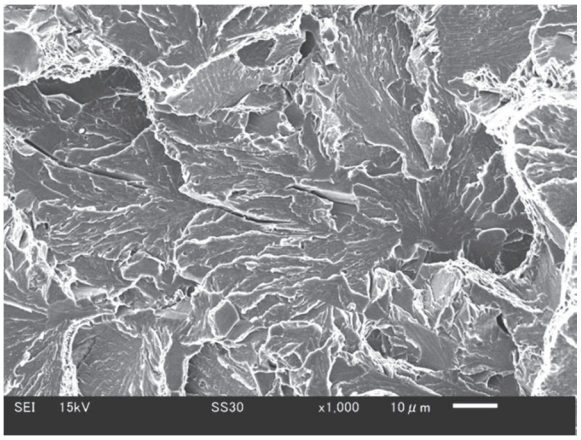


図３　環状切欠付き試験片の破断面のＳＥＭ像

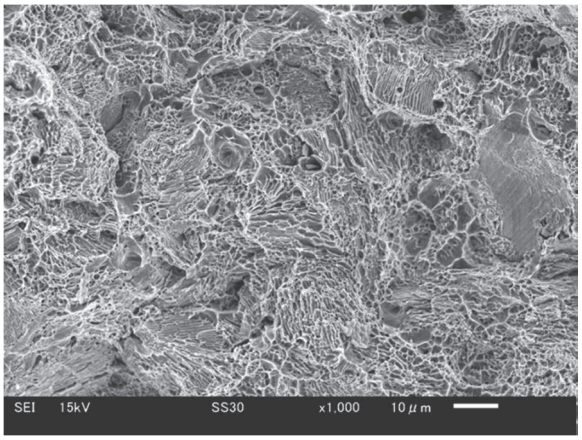


図４　平滑試験片の破断面のＳＥＭ像

２．２　３次元形状の測定

脆性及び延性破面の３次元形状をＳＥＭ（日本電子㈱JSM-6510LA）と万能投影機（㈱ミツトヨ QVH250-PRO）のレーザプローブを用いて測定した。

ＳＥＭを用いた測定では，撮影した二次電子像の濃淡情報を３次元形状データとした。二次電子像をビットマップ形式で出力し，ピクセルごとの濃淡情報を数値に変換することで，1280 行 960 列の数値データ（0, 1, 2, …, 255）が得られる。本研究では，i行j列目の数値データをZ_{ij}として，離散的な３次の状態量（i, j, Z_{ij}）を３次元形状データとした。また，二次電子像はコントラストの違いが結果に及ぼす影響を避けるため，オートコントラストの機能を使用して撮影した。ＳＥＭによる３次元形状の測定条件を表１に示す。

レーザプローブによる測定では，破断面に対し，図５に示すような走査経路で測定を行い，得られたn個の離散的な３次元座標データ（x_i, y_i, z_i）（i = 1, 2, …, n）を３次元形状データとした。レーザプローブによる３次元形状の測定条件を表２に示す。条件 L1，L2，L3 の測定範囲（幅，長さ）は，条件 S1，S2，S3 の撮影視野とそれぞれ同等の範囲を設定した。

測定箇所は破面から無作為に抽出した。脆性及び延性破面それぞれ 5 試料から 5 視野ずつの計 25 箇所における３次元形状を測定した。

表１　ＳＥＭによる３次元形状の測定条件

	条件 S1	条件 S2	条件 S3
撮影倍率	×100	×500	×1000

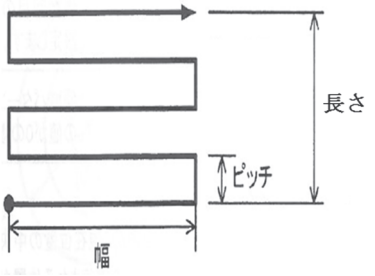


図５　レーザプローブによる測定の走査経路

表２　レーザプローブによる３次元形状の測定条件

	条件 L1	条件 L2	条件 L3
幅(mm)	1.300	0.260	0.130
長さ(mm)	1.000	0.200	0.100
ピッチ(mm)	0.070	0.008	0.002
データ数（n）	約 4000	約 10000	約 10000

２．３　フラクタル次元解析プログラムの構築

２．３．１　球拡張法

球拡張法によるフラクタル次元の算出方法を示す。すべての点群を含む３次元空間において，ある点を中心に半径rの球を考える。球の中に含まれる点の総数をM(r)として，

$$M(r) \propto r^{D_s} \cdots\cdots (1)$$

の関係を満たすとき，D_sが球拡張法におけるフラクタル次元となる。本研究では測定した３次元形状データに対し，半径r_k（k = 1, 2, …, K）の球の中に含まれるデータの総数$M(r_k)$を計算し，フラクタル次元D_sを累乗近似より求めるプログラムを作成した。r_kは式(1)が成り立つ範囲で任意に設定する。

球の中心(G_x, G_y, G_z)は３次元形状データの重心位置と

した。そのため，レーザプローブを用いて測定した３次元形状データに対しては，

$$G_x = \frac{\sum_{i=0}^{n} x_i}{n},\ G_y = \frac{\sum_{i=0}^{n} y_i}{n},\ G_z = \frac{\sum_{i=0}^{n} z_i}{n} \quad \cdots\cdots (2)$$

とした。また，ＳＥＭを用いて測定した３次元形状データに対しては，

$$G_x = 640,\ G_y = 480,\ G_z = \frac{\sum_{i=0}^{n}\sum_{j=0}^{m} z_{ij}}{nm} \quad \cdots\cdots (3)$$

とした。

２．３．２　ボックスカウンティング法

ボックスカウンティング法によるフラクタル次元の算出方法を示す。すべての点群を含む３次元空間を一辺 L の立方体が並ぶ３次元のメッシュに分ける。そして，空間上において少なくとも１つの点を含むような立方体の個数をM(L)としたとき，

$$M(L) \propto L^{-D_b} \cdots\cdots (4)$$

の関係を満たすとき，D_b がボックスカウンティング法におけるフラクタル次元となる。本研究では測定した３次元形状データに対し，立方体の一辺の長さをL_k（k = 1,2,…,K）とした場合に，データを１点以上含む立方体の個数$M(L_k)$を計算し，フラクタル次元D_bを累乗近似より求めるプログラムを作成した。L_k は式(4)が成り立つ範囲で任意に設定する。

２．４　構築したプログラムによる破断面の定量化

構築したプログラムを用いて，脆性及び延性破面の３次元形状データからフラクタル次元を算出し，破断面の定量化の検討を行った。25 視野それぞれについてフラクタル次元を算出し，平均値と数値のばらつきを見るために標準偏差を求めることで破面の定量化の検討を行った。

３　結果及び考察

３．１　球拡張法

脆性及び延性破面それぞれ 25 視野に対し，測定条件ごとに表３に示す計算条件を設定し，球拡張法を用いてフラクタル次元を算出した。その結果，条件 L1 でフラクタル次元の値に差が現れた。図６に条件 L1 における各破面とフラクタル次元の関係を示す。脆性破面のフラクタル次元は平均値 2.02(標準偏差 0.03)，延性破面は平均値 2.18(標準偏差 0.08)となり，標準偏差を考慮しても両者の値に差が現れた。しかし，条件 L1 以外では各破面のフラクタル次元の値に違いは現れなかった。

このことから，適切な測定条件を選択する必要があるが，球拡張法を用いて算出したフラクタル次元から，S55C の脆性及び延性破面を定量化できることが分かった。

表３　計算条件（球拡張法）

条件	r_k	K
条件 S1	$10 \cdot 2^{k-1}$	7
条件 S2	$10 \cdot 2^{k-1}$	7
条件 S3	$10 \cdot 2^{k-1}$	7
条件 L1	$0.30 + 0.05(k-1)$	7
条件 L2	$0.02 + 0.01(k-1)$	9
条件 L3	$0.02 + 0.01(k-1)$	9

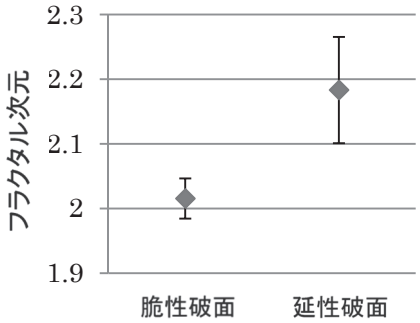


図６　各破面と球拡張法により算出した
フラクタル次元の関係（測定条件 L1）

３．２　ボックスカウンティング法

脆性及び延性破面それぞれ 25 視野に対し，測定条件ごとに表４に示す計算条件を設定し，ボックスカウンティング法を用いてフラクタル次元を算出した。その結果，条件 S2，S3 において各破面のフラクタル次元の値に差が現れた。図７，８に条件 S2，S3 における各破面とフラクタル次元の関係を示す。

表４　計算条件（ボックスカウンティング法）

条件	r_k	K
条件 S1	$10 + 10(k-1)$	15
条件 S2	$10 + 10(k-1)$	15
条件 S3	$10 + 10(k-1)$	15
条件 L1	$0.1 \cdot 2^{k-1}$	4
条件 L2	$0.04 \cdot 2^{k-1}$	3
条件 L3	$0.02 \cdot 2^{k-1}$	3

条件 S2 において，脆性破面のフラクタル次元は平均値 2.38(標準偏差 0.02)，延性破面は平均値 2.45(標準偏差 0.02)となり，標準偏差を考慮しても両者のフラクタル次元に差が現れた。また，条件 S3 においても，脆性破面のフラクタル次元は平均値 2.34(標準偏差 0.02)，延性破面は平均値 2.44(標準偏差 0.02)となり，両者のフラクタル次元に差が現れた。しかし，条件 S2，S3 以外では各破面のフラクタル次元の値に違いは現れなかった。

このことから，球拡張法と同様に適切な測定条件を選択する必要があるが，ボックスカウンティング法を用い

て算出したフラクタル次元から,S55C の脆性及び延性破面を定量化できることが分かった。

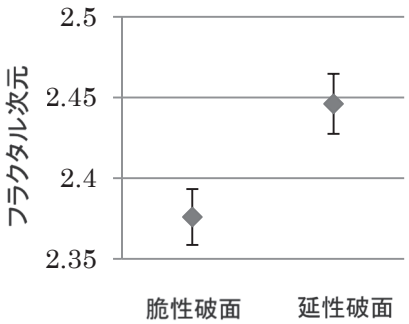


図７　各破面とボックスカウンティング法により算出したフラクタル次元の関係(測定条件 S2)

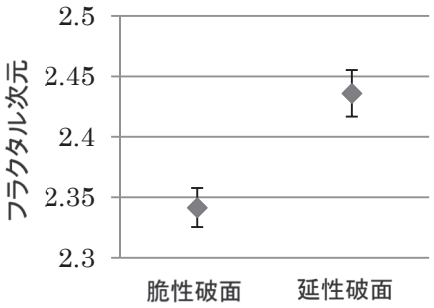


図８　各破面とボックスカウンティング法により算出したフラクタル次元の関係（測定条件 S3)

３．３　球拡張法とボックスカウンティング法の比較

各破面のフラクタル次元の値に差が現れた条件が球拡張法ではレーザプローブによる測定データのみであり，ボックスカウンティング法ではＳＥＭによる測定データのみであった。しかし，ボックスカウンティング法では各破面のフラクタル次元の平均値の差が 0.07，0.1 程度だったのに対し，球拡張法では 0.16 と比較的大きな値を示し，破面の違いを明瞭に表すことができた。

これらのことから，レーザプローブを用いて破面の形状を測定し，球拡張法によりフラクタル次元を算出することで,S55C の脆性及び延性破壊の定量的な分類が可能ではないかと考えられる。

４　おわりに

金属材料（S55C）の脆性及び延性破面を定量化する手法を提案し，以下の結論を得た。

（1）ＳＥＭと万能投影機のレーザプローブを用いて測定した脆性及び延性破面の３次元形状データから，球拡張法及びボックスカウンティング法を使ってフラクタル次元を算出した。その結果，適切な測定条件を選択する必要があるが，フラクタル次元の値から各破面の定量化が可能であることが分かった。

（2）ボックスカウンティング法に比べ，球拡張法の方が脆性破面と延性破面のフラクタル次元の値に大きな差が現れた。このことから，球拡張法はボックスカウンティング法に比べて，２つの破壊形態を明瞭に分類できる可能性があることが分かった。

謝　辞

本事業で用いた測定機の一部は公益社団法人 JKA 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）高梨正祐 他：″圧力技術″,Vol.44(No.1),pp.3-11,（2006）
2）高安秀樹：″フラクタル″,朝倉書店,pp.7-25,(1986)
3）M.TANAKA 他：″ISIJ International″,Vol.44(No.7),pp.1250-1257,（2004）
4）池庄司敏孝 他：″日本機械学会論文集（Ａ編）″,64 巻（623 号），pp.232-238，（1998）

KEIRIN

本研究は，公益社団法人 JKA の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２報）

小嶋　一夫*　　吉葉　光雄*　　太田　仁美*

Study on the Development of Yukitsumugi which is Worn in Place of Formal Dress (2nd Report)

Kazuo KOJIMA, Mitsuo YOSHIBA 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，晴着などに比べて販売機会が減少している。

こうしたことから，これまで着用されることが少なかったフォーマルの場においても着用できる結城紬の着物製品を開発することにより，結城紬の需要拡大を図ることを目的として研究を行った。

本年度は，結城紬の地機により製織した白生地に後染加工を施すことにより，和服における礼装のひとつである色留袖の着物を製作した。

Key words:　結城紬，留袖，後染

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,購入をためらう原因となっている。

本研究は，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製作し，産地業界の活性化を図ることを目的として行った。

昨年度は略礼装の場で着用できる付下げ着物[2)]を製作したが，本年度はフォーマル着として黒留袖に次ぐとされる色留袖を紬織物の後染加工により試作し，フォーマル着としての可能性について検討した。

２　研究の方法

２．１　使用糸

色留袖用の白生地に使用した糸は次のとおりである。

・使用糸

たて糸　真綿からの手紬糸　平均 127ﾃﾞﾆｰﾙ

よこ糸　真綿からの手紬糸　平均 118ﾃﾞﾆｰﾙ

結城紬産地において無地・縞生地に使われる手紬糸の太さ（繊度）は，たて糸 150 デニール，よこ糸 120 デニール程度であるが，今回は生地製織後に染色加工を行うことから，通常より細い 100 亀甲柄に使用される糸とした。

また，糸の白度を高めるために次の条件により漂白を行った。

・洗浄　界面活性剤　エマール 40　2%o.w.f.　15 分

・漂白　ハイドロサルファイト　10%o.w.f.　5 分

・水洗

２．２　製織条件

色留袖用白生地の製織条件は次のとおりである。

・織機　　地機

・筬密度　平 17 算(63 羽/3.8 ㎝)

・通し幅　11.2 寸(42.4cm)

・筬羽数　693 羽（1 羽引込　2 本）

・整経長　49 尺(18.6m)

色留袖等の裾模様が多くを占める着物では，仕立てる際に柄合わせが必要になることから,通常の着尺地より幅広，長尺での製織条件とした。

２．３　後染加工

織物の後染加工には，生地染め，型染め，手描きなどの技法があるが，今回はフォーマル着としての留袖とすることから手描友禅による柄付けとした。

なお、国内における友禅の代表的な産地としては，京都，石川，東京が挙げられるが，結城紬産地から最も近く，伝統的工芸品に指定されている東京手描友禅での後染加工を行った。

今回製作する色留袖の柄配置の例を図１に示す。

＊　栃木県産業技術センター　紬織物技術支援センター

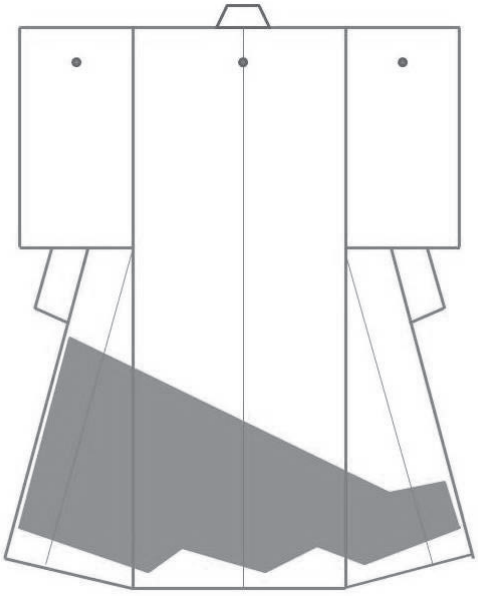


図１　色留袖の柄配置（例）

２．４　白色度測定

使用した手紬糸と製織した白生地の白さの度合いを示す白色度を調べるため，JIS L1916（繊維製品の白色度測定方法）に準拠し，コニカミノルタ製分光測色計 CM-1000 で測定した測色値から白色度を求めた。

３　結果及び考察

３．１　製織した紬織物（白生地）

色留袖用に製織した結城紬白生地の概要は次のとおりである。

・長さ　　45.6 尺※)（17.2m）
・幅　　1 尺　（38cm）
・重さ　　743g
・打込数　　145 本/3.8 ㎝　　（※ 尺は鯨尺）

今回の色留袖の製作に当たり設けた織上り条件は，長さ 45 尺（17m）以上，幅 10 寸（38 ㎝）以上であったがいずれも所定値をクリアすることができた。

また，白生地の製織に際しては，他の製織中の反物の毛羽飛び込みやよごれなどに十分注意する必要があることから，次のような作業要領を作成し，これに基づき製織を行った。その結果，色糸毛羽の飛び込みなどがほとんど見られない白生地とすることができた。

【白生地製織の作業要領】

①製織環境
・他の機織機と同室とせず，別室で製織する。
・石油ストーブ等の暖房器具は使用しない。

②製織準備
・部屋，織機の清掃は作業前・後に毎日行う。
・筬や杼などの機用具は製織前に清掃する。
・よこ糸を巻く小管は全て新しいものとする。
・たて糸の機巻きに使用する機草には，白糸への色移りを防ぐためのカバー（ラップ）をする。

③製織
・製織者は白衣などを着用して作業する。
・手指のよごれやケガ等による糸への血液付着，顔などからの汗の滴下に注意する。

白生地の製織に使った機草を写真１，製織中の作業者を写真２に示す。

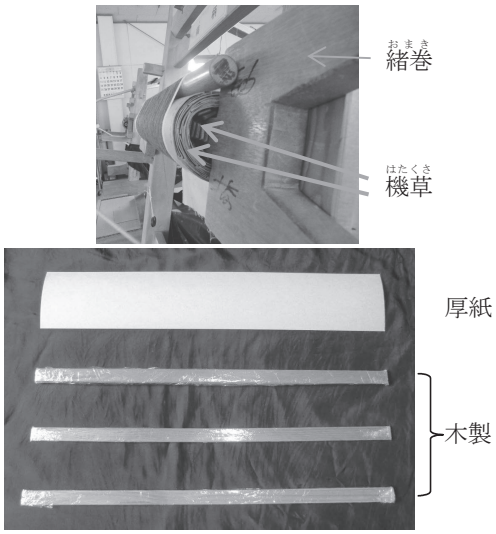


写真１　ラップした機草（木製と厚紙製）

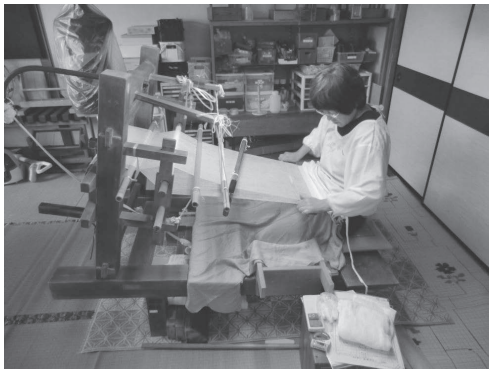


写真２　白衣（割烹着）を着た製織者

３．２　手紬糸と白生地の白色度

使用した手紬糸と織上げた白生地の白色度を表１に示す。

表１　使用糸・白生地の白色度（WL）

	漂白前	漂白後	白生地
たて糸	５６．７	６４．５	６２．０
よこ糸	５９．４	７２．５	

※　黒:０＜白色度＜白:100

手紬糸の漂白処理は，染色工程での染料の染着性への影響等を考慮して，高濃度で長時間できないとされている。表１をみると漂白処理を行った糸の白色度は，漂白前に比べたて糸，よこ糸とも高くなっており，今回のような短時

間での漂白処理条件でも糸の白さの向上に有効であることが分かる。

白生地の白色度が製織前の漂白した糸に比べて低下しているが，これは製織準備作業における糸の取扱いや織物生地としてのたて糸・よこ糸の交差等によるものと思われる。

また，参考に手紬糸の原材料である袋真綿の白色度を測定したが，その値は 61.3 で漂白前の糸より高くなっており，糸つむぎにより白色度が低下している。

３．３　後染加工と色留袖の製作

製織した白生地の後染加工中の柄の一部を写真３，製作した色留袖の着物を写真４に示す。

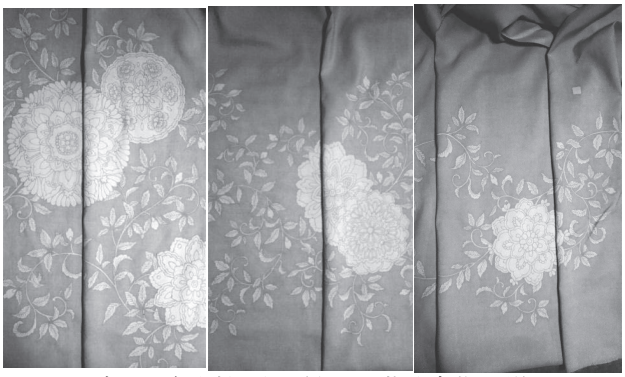


写真３　色留袖の柄（白緑地華紋唐草文様）

写真４　製作した色留袖

色留袖は友人の結婚式やパーティーなどで着用できる着物とされ，比較的幅広い年代層に着用されることから，今回の試作では 20～40 歳代向きの地色とするとともに多くの場面に対応できる古典柄による手描友禅[3]とした。

また，手紬糸を使った結城紬の白生地では細い線状が表しにくいため，こうした表現の比較的少ない柄を選定した。

なお，今回の後染加工に採用した東京手描友禅の主な加工工程を次に示す。

【手描友禅の主な工程】

図　案
↓
下　絵　　図案に基づいて白生地に下絵を描く。
↓
糸目糊置き　　下絵に沿って糊を付ける。
↓
地入れ　　糊を生地に定着させる。
↓
引き染め　　大きい刷毛で地染めをする。
↓
友禅挿し　　筆や刷毛で色を挿す。
↓
蒸し・水元　　染料を定着させ、糊を落とす。
↓
仕上げ　　模様の補正、金銀箔加工等

４　おわりに

結城紬の軽くて柔らかく着やすいという生地の特徴を生かしながら，従来の糸染めに代わって手描友禅による後染加工を行うことにより，フォーマル着のひとつである色留袖を製作することができた。

今後はこの手法の紬織物関連企業への普及を図るとともに，結城紬の新たな製品開発支援にこうした技術を活用していきたい。

参考文献

1）本場結城紬検査協同組合：検査実績報告書（2014）
2）嶋田ら：平成 25 年度栃木県産業技術センター研究報告，№11，150，（2014）
3）窪田ら：東京都立産業技術研究所研究報告，№4，1，（2001）

経常研究

益子焼技術映像マニュアルの作成

興野　雄亮*　　山ノ井　翼*

Development of MASHIKOYAKI Technical Manual with Videos

Yusuke KYOUNO and Tsubasa YAMANOI

益子焼のロクロ成形技術・施釉技術等は修得に特に時間のかかる伝統技術のひとつであり，同時に陶芸の魅力をアピールできる技術でもある。しかしながら，益子焼特有のロクロ技術・施釉技術等は口伝に頼るのが現状であり，他産地交流も盛んになったため本来の姿が失われる恐れがある。

そこで，技術継承／保存／普及に資するため，パソコンのほかタブレット端末，スマートフォンでも再生できる映像マニュアルを開発した。同時に開発のための知見も得た。

Key words:　陶芸，伝統工芸，伝統技術，マニュアル

1　はじめに

益子焼のロクロ成形技術・施釉技術等は修得に特に時間のかかる伝統技術のひとつであり，同時に陶芸の魅力をアピールできる技術でもある。しかしながら，益子焼特有のロクロ技術・施釉技術等は口伝に頼るのが現状であり，他産地交流も盛んになったため本来の姿が失われる恐れがある。

そこで，益子焼技術映像マニュアルを開発し技術継承・保存・普及に資するとともに，開発のための知見を得た。

2　研究の方法

2．1　撮影する工程と対象

撮影する工程は工芸品検査基準[1)]や益子焼技術に関する書籍[2)]を参考に，主に窯業技術支援センターの人材育成事業・平成 26 年度伝習生養成課程の中から抽出した。

撮影する工程は土揉み技術，ロクロ成形技術，泥掛け・施釉技術を対象とし，各工程に応じて適切な情報となるよう動画形式，静止画（イラスト）形式，文章形式の３種に分類した。

2．2　情報の編集・作成

映像の撮影は紬織物技術支援センターの事例[3)-6)]を参考に，一般的なコンパクトカメラ３台（Sony DSC-W550，Sony DSC-W610，Sony DSC-W730）及び三脚を用いて行った。

動画情報および静止画情報は Adobe Premier Elements 10 を用いて撮影した映像から切り出して作成した。

イラスト情報は窯業技術支援センターの人材育成事業・平成 26 年度伝習生養成課程で指導に用いている説明図を基に Microsoft Word 2010 を用いて作図した。

文章情報は窯業技術支援センターの人材育成事業・平成 26 年度伝習生養成課程で説明に用いている文言を編集し作文した。

2．3　マニュアルの再生

映像マニュアルの再生は，ウェブブラウザを介することによりパソコンのほかタブレット端末，スマートフォンでも再生できる（図１）よう各種仕様を設定した。

図１　タブレット端末・スマートフォンでの
映像マニュアルの再生

具体的には HTML 文書に再生できるタブレット端末等で再生できる形式の動画情報，静止画（イラスト）情報，文章情報を埋め込んだ。

なお，HTML 文書は HTML 4.01 transitional に，CSS 文書は CSS3 に準じた形式で記述した。動画情報は H.264 形式による mpeg4 ファイルとして，静止画（イラスト）情報は主に jpeg ファイルとして作成した。文章情報は HTML ファイルに直接記述した。

＊　栃木県産業技術センター　窯業技術支援センター

3　結果及び考察

3．1　土揉み技術

土揉みについては，連続した３つの工程からなっている（図２）。これを踏まえ，揉みはじめ・揉みおわり・一連の作業の３種類を動画情報として編集し，その補助に静止画情報，イラスト情報，文章情報をまとめた。

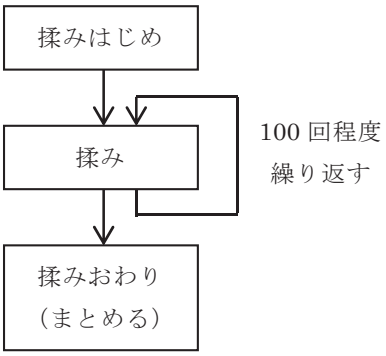


図２　揉みの工程

3．2　ロクロ成形技術

ロクロ成形技術については連続した複数の工程からなっている（図３）。また，製品の形状に応じて工程が変化する。これを踏まえ，各工程を切り分けたもの・一連の作業の数種類を動画情報として編集し，その補助に静止画情報，イラスト情報，文章情報をまとめた。

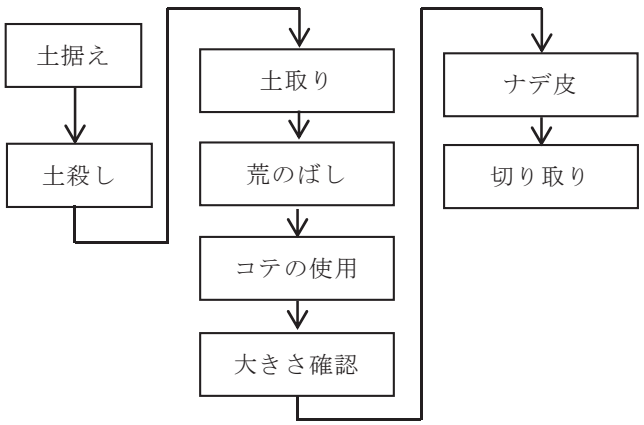


図３　小皿ロクロ成形の工程

ただし，ロクロ成形は成形品が異なる場合も類似の作業が多いため，各工程を切り分けたものは原則として小皿成形の例のみとした。

3．3　泥掛け・施釉技術

泥掛け・施釉については，単一の工程からなっている。これを踏まえ，一連の作業を単一の動画情報として編集し，その補助に文章情報をまとめた。

4　おわりに

本研究により，技術継承・保存・普及に資する「益子焼技術映像マニュアル」が完成した。窯業技術支援センターの人材育成事業で用いる教材として活用する予定である。

また，本研究で作成した HTML ファイルは他の映像マニュアル作成へ応用することができるので，今後活用方法を探りたい。

なお，本研究で得られた映像情報等は益子焼業界のニーズを把握しつつ更なる活用方法を探っていきたい。

謝　辞

映像の撮影にあたって，協力いただいた窯業技術支援センター伝習生・研究生の皆様に，感謝の意を表します。

参考文献

1）″伝統的工芸品「益子焼」検査基準″（1979）
2）塚田泰三：″益子の窯と佐久間藤太郎″，東峰書房（1965）
3）嶋田和正，金子優，永田順子：″栃木県産業技術センター研究報告″，1，126-128（2004）
4）嶋田和正，金子優，永田順子：″栃木県産業技術センター研究報告″，7，130-132（2010）
5）嶋田和正，金子優，永田順子：″栃木県産業技術センター研究報告″，8，111-113（2011）
6）嶋田和正，金子優，永田順子：″栃木県産業技術センター研究報告″，9，134-136（2012）

平成２６年度

栃木県産業技術センター研究報告

第１２号

Reports of Industrial Technology Center of Tochigi Prefecture

No.12 (2015)

発　行　　平成 27 年 8 月 12 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