



栃木県元気ニコニコ部長  
とちまるくん

ISSN 1349-2608  
No. 21 (2024)

令和5（2023）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：3テーマ)

- チタン合金のエンドミル加工における MQL 供給システムの開発(航空宇宙分野) . . . . . 1
- 酸化セリウムナノ粒子分散ゼオライトを用いた透明樹脂用紫外線遮蔽材の開発  
(環境・新素材) . . . . . 8
- 原料改質による米粉製品の老化抑制技術の開発(フードバレーとちぎ) . . . . . 14

## II 共同研究 (実施：7テーマ)

- 目視検査のエビデンス取得に関する研究 . . . . . 19
- 超小型衛星の評価試験に関する研究 . . . . . 25
- 未利用バイオマス資源を活用した防錆フィルムの研究開発 (第1報) . . . . . 31
- 未利用バイオマス資源を活用した防錆フィルムの研究開発 (第2報) . . . . . 35

非公開：4テーマ

## III 受託研究 (実施：15テーマ)

- シイタケの味・香り・食感の分析方法の確立とおいしさの見える化 . . . . . 41
- 高濃度セルロース繊維複合樹脂の配合及び射出成形条件が成形時のフィラー凝集や  
物性に及ぼす影響 . . . . . 47

非公開：13テーマ

## IV 重点研究 (実施：1テーマ)

- 高圧水素用ステンレス鋼のドリル加工におけるバリ抑制手法の開発 . . . . . 55

## V 経常研究（実施：11 テーマ）

● 立壁切削加工における AE センサを用いた工具欠損状態監視	60
● AE センサを用いた研削加工状態の推定	66
● 切削加工音による工具摩耗状態の推定に関する研究	71
● 樹脂 3D プリント造形物の表面仕上げ技術の開発	76
● 三次元測定機の測定方向による測定値の変動について	82
● 栃木県産日本酒の酒質に関する研究	86
● ポリ乳酸繊維の捺染条件に関する研究	89
● プラスチックへの銀導電膜作製に関する研究	96
● リサイクル樹脂を用いた抗菌性樹脂の開発	99
● 引き揃え糸による緯緋地の開発	103
● 県内産原料を用いた耐熱土及び耐熱釉薬の試作開発（第 2 報）	107

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います。

- I 重点共同研究：戦略 3 産業（自動車、航空宇宙、医療福祉機器産業）、未来 3 技術（AI・IoT・ロボット、光学、環境・新素材技術）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 Minimum Quantity Lubrication Supply System in End Milling of Titanium Alloys . . . . . 1
- Preparation of Zeolites Dispersed Ceria Nanoparticles as a UV-shielding Material for Transparent Resins . . . . . 8
- Development of Technique for Inhibit Starch Retrogradation in Rice Flour Products by Modifying Materials . . . . . 14

## II Cooperative Research

- Evidence Acquisition in Visual Inspection . . . . . 19
- Research on Test Method of Nanosatellite Evaluation . . . . . 25
- Development of Anti-rust Film utilizing Unused Biomass
- Resources (1st report) . . . . . 31
- Development of Anti-rust Film utilizing Unused Biomass Resources (2nd report) . . . . . 35

## III Contract Research

- Establishment of Methods for Analyzing the Taste, Aroma, and Texture of Shiitake Mushrooms and Visualization of Their Deliciousness . . . . . 41
- Influence of Compatibilizer and Injection Molding Conditions on Appearance and Mechanical Properties of Cellulose Fiber/Polypropylene Composites . . . . . 47

## IV Selected Research

- Development of Method for Burr Suppression in Drilling of Stainless Steel for High-pressure Hydrogen . . . . . 55

## V Ordinary Research

● Monitoring of Tool Failure by Acoustic Emission Sensor in Vertical Wall Cutting . . . . .	60
● Estimation of Stability of Grinding Process by Acoustic Emission Sensor . . . . .	66
● Estimation of Tool Wear State by Cutting Sound . . . . .	71
● Development of Surface Finishing Technique for Resin 3D Printed Objects . . . . .	76
● Research on Measured Values Fluctuation Depending on Measuring Direction of Coordinate Measuring Machine . . . . .	82
● Research on the Quality of Japanese Sake Brewed in Tochigi Prefecture . .	86
● Research on Printing Under Heating Treatment Conditions for Polylactic Acid Fibers . . . . .	89
● Preparation of Silver Conductive Films on Plastic Substrate . . . . .	96
● Development of Antibacterial Resin using Recycled Polypropylene . . . . .	99
● Development of Kasuri-weft Fabric using Paralleled Yarn . . . . .	103
● Development of Clay and Glaze for Heat-resistant Pottery using Raw Materials from Tochigi Prefecture (2nd Report) . . . . .	107

# I 重点共同研究

Selected Cooperative Research





## 重点共同研究（航空宇宙分野）

## チタン合金のエンドミル加工における MQL 供給システムの開発

近藤 弘康\* 棚原 貴登\* 石原島 弘明\*  
小嶋 広光\*\* 小松 弘樹\*\* 関戸 誉道\*\* 藤野 聡\*\* 有住 真吾\*\*

## Development of Minimum Quantity Lubrication Supply System in End Milling of Titanium Alloys

KONDO Hiroyasu, TANAHARA Takato, ISHIHARAJIMA Hiroaki

KOJIMA Hiromitsu, KOMATSU Hiroki, SEKIDO Takamichi, FUJINO Satoshi and ARIZUMI Shingo

本研究では、チタン合金のエンドミル側面切削における工具の長寿命化のため、MQL のエア－圧力や流量、ノズル形状変更時のエア－打力を測定し、選定した条件で工具摩耗試験を行い、オイルミスト効果を評価することで、大型部品等に適用可能な MQL 供給システムの開発を行った。航空機部品を模擬した加工モデルに対して開発システムを用いた結果、ノズル距離 120mm、ノズル角度 45° の条件で中仕上げ加工条件・荒加工条件ともに摩耗の進行が抑制され、荒加工条件では従来用いられている高压クーラントに比べて 3 倍以上の工具寿命が得られた。

Key words: MQL, エンドミル加工, チタン合金, エア－打力, 供給システム

## 1 はじめに

ボーイング 787、エアバス 350 等の新型航空機では、機体の軽量化等を目的とした CFRP の利用増に伴い、熱膨張率や電蝕の問題から CFRP と接する金属部材にチタン合金が多用されている。

チタン合金は熱伝導率が小さく、刃先温度が高温になる等の要因のため工具寿命が著しく短く、部品製造コストにおける工具費の割合が高くなっており、工具の長寿命化によるコスト低減が求められている。

航空機部品サプライヤがチタン合金の切削加工を行う際、切りくず排出や冷却を目的として主に高压クーラントを用いた加工が行われているが、更なる工具寿命の長寿命化のため、微量の切削油剤を圧縮空気とともにオイルミストとして供給する MQL (Minimal Quantity Lubrication) 加工が注目されている。

令和 3 年度の研究において、MQL におけるエンドミルとノズルの距離（以下、ノズル距離）や切削方向に対するノズルの方向（以下、ノズル方向）が工具寿命に与える影響を明らかにし、航空機部品を模擬したモデルに MQL を適用したところ、加工機の差異に関係なく、従来用いられている高压クーラントに比べて 10 倍以上の工具寿命が得られた<sup>1)</sup>。

一方、このときのオイルミストの効果が得られるノズ

ル距離は 50mm であったため、適用できる対象が限られており、ノズルの干渉が懸念される大型部品・立壁加工部品等に適用対象を広げるため、オイルミスト効果が得られるノズル距離の延長が求められている。

そこで本研究では、MQL のエア－圧力や流量、ノズル形状変更時のエア－打力の測定結果から条件を選定し、選定した条件で工具摩耗試験を行い、オイルミスト効果を評価することで、チタン合金のエンドミル側面切削における大型部品等に適用可能な MQL 供給システムの開発を目指す。

## 2 研究の方法

## 2. 1 エア－圧力・流量変更時のエア－打力評価

様々なオイルミストブロー条件（エア－圧力・流量・ノズル形状等）を評価する場合、工具摩耗試験でオイルミストの効果の有無を確認するには、多くの工具・被削材及び実験時間を要するため、代替手段で効果を確認できることが望ましい。

令和 3 年度の研究結果から、刃先に発生する凝着物の除去の有無によってオイルミストの効果が決定されている可能性が高い<sup>1)</sup>ため、エア－打力（吹き飛ばし力）を定量化する手法を検討し、オイルミスト効果の評価を試みた。

エア－打力の測定については、はかりを用いたエアブロー力の評価を行った手法<sup>2)</sup>を参考とし、一定面積にお

\* 栃木県産業技術センター 機械電子技術部

\*\* 東都工業株式会社

ける打力を評価可能にするため、φ6mm 超硬軸を精密はかり（エー・アンド・デイ製 EJ-1500）に立て、φ6.3mm の穴を空けた防風カバーを設置することで、超硬軸の先端をカバーの外に出し、φ6mm の面に当たるエアの打力のみ測定可能な装置を製作し、評価に用いた（図1）。

試験方法は、5 軸マシニングセンタ（DMG 森精機 DMF180）の主軸にオイルミストノズルを取り付け、下向きにエアブローが吐出されるよう段取りを行い（図2）、表1のとおりエア入力圧・流量を設定し、ノズル距離を10mm から150mm まで10mm 刻みで変更し、エアブローを吐出した際の精密はかりの表示荷重を記録した。

なお、オイルミスト装置はフジBC技研製Bluebe Model FK を用い、ノズルは当装置付属の標準ノズル（LOC-LINE® 1/4inch システム 1/8inch ラウンドノズル）を用いた。



図1 エア打力評価装置

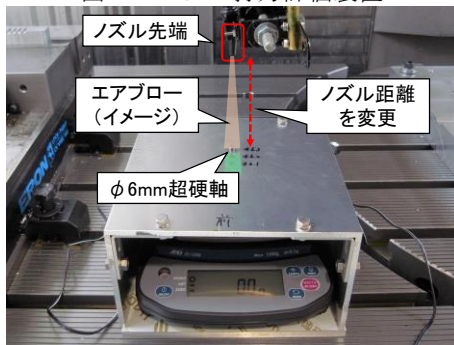


図2 エア打力評価試験段取り

表1 エア入力圧・流量条件

条件	入力圧	流量
①	0.6MPa	100L/min
②	0.7MPa※1	100L/min
③	0.6MPa	145L/min※2
④	0.7MPa※1	145L/min※2

※1 装置最大入力圧

※2 装置最大流量

## 2. 2 ノズル変更時のエア打力評価

2. 1におけるエア入力圧・流量の比較によって、装置付属の標準ノズルを用いてオイルミスト効果を延長できる可能性が得られた。そこで、更に有効なノズル距離を伸ばすため、ノズル変更時のノズル距離とエア打力の関係性を評価した。

標準ノズルの口径は1/8inch (=3.175mm) であるため、吐出エアを絞ることを目的とし、評価ノズルは口径が3mm 以下のいけうち製の直進エアノズル4種（表2、図3）を用い、2. 1と同様の段取りでノズル距離を10mm から150mm まで10mm 刻みで変更した際の精密はかりの表示荷重を記録した。

なお、エア入力圧は0.7MPa、エア流量は装置最大流量とした。

表2 評価ノズル一覧

	型番	口径
①	1/8M CCP φ 1.0A S303	φ 1.0mm
②	1/8M CCP φ 1.5A S303	φ 1.5mm
③	1/8M CCP φ 2.0A S303	φ 2.0mm
④	1/8M CCP φ 2.5A S303	φ 2.5mm

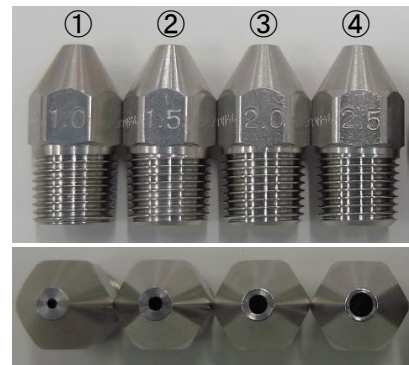


図3 評価ノズル外観  
（上：側面，下：正面）

## 2. 3 選定ノズルを用いた摩耗試験

2. 2で選定したノズルを用いて、オイルミスト効果が得られるか確認を行うため、表3の工具・切削条件で5 軸マシニングセンタ（DMG 森精機 DMF180）を用いて、64 チタン圧延材（AMS4911）の摩耗試験を実施した。試験段取りを図4に示す。

なお、ノズル距離は120mm とし、ノズル方向は図5のとおり、エンドミルの進行方向に対して前方からオイルミストを当てる方向（0°）に固定し、ノズル角度は図6のとおり30° と45° の2つの角度で試験を行った。摩耗幅はマシニングセンタ内に固定したカメラを用いて各切削距離の刃先の定点観察像から測定した。切削力は切削抵抗測定装置（日本キスラー 9257B）を用いて測定し主分力のピーク平均を使用した。

表3 工具・切削条件

工具	直径	10mm
	形状	ラジアスエンドミル
	コーティング	TiAlN
	母材	超硬
	刃数	2枚刃
切削条件	切削速度	100m/min
	1刃送り	0.1mm/tooth
	軸方向切込み	3.0mm
	半径方向切込み	1.0mm

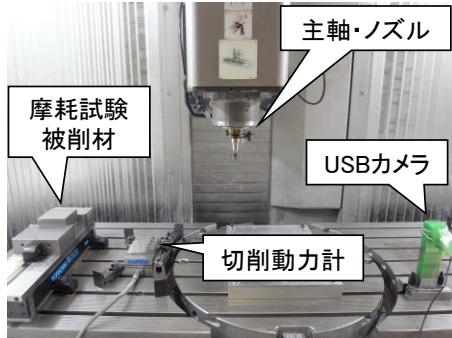


図4 摩耗試験段取り

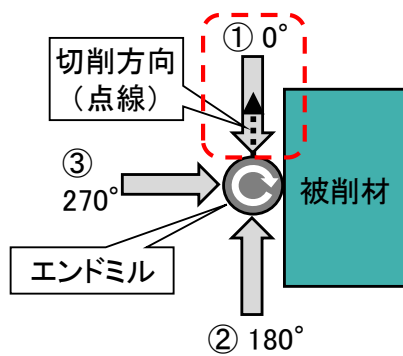


図5 ノズル方向

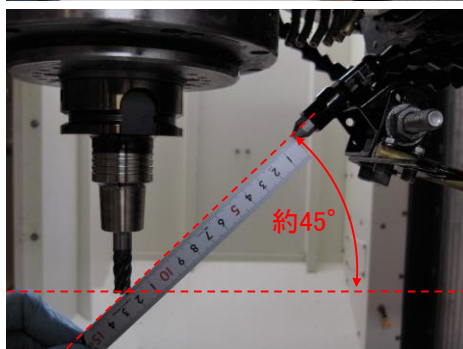
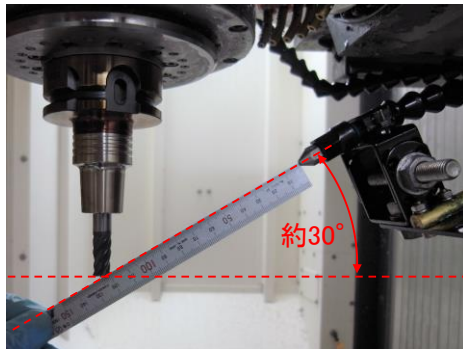


図6 ノズル角度 (上: 30°, 下: 45°)

## 2. 4 MQL 供給システムの開発

2. 1～2. 3の結果からオイルミストブロー条件を選定するとともに、MQL使用時の段取りを容易にするため、使用工具に応じたノズル位置の調整が可能な機構を考案し、MQL供給システムの開発を行った。

## 2. 5 実証試験

開発したMQL供給システムの実証のため、側面切削の中仕上げ加工条件及び荒加工条件で航空機部品を模擬した加工モデルを複数個切削し、MQLと高圧クーラントにおける工具摩耗状態の比較を行った。

### 2. 5. 1 中仕上げ加工実証試験

5軸マシニングセンタ(DMG森精機DMF180)を用いて、図7の加工モデルを複数個切削し、摩耗幅と切削力の測定を行う実証試験を行った。

加工パスについては、図8のとおり、輪郭加工のオフセットを20回行うとともに、軸方向切込み3mmを6段行うことで、側面切削の中仕上げ加工を繰り返す加工パスを用いた。なお、切削長については、加工モデル1個につき20.2mmの長さとなる。また、被削材は64チタン圧延材(AMS4911)、工具・切削条件は表3のとおりとし、ノズル距離は120mm、ノズル角度は45°、ノズル方向は270°とした。ここで、摩耗幅と切削力の測定については2. 3と同様の手法を用いた。

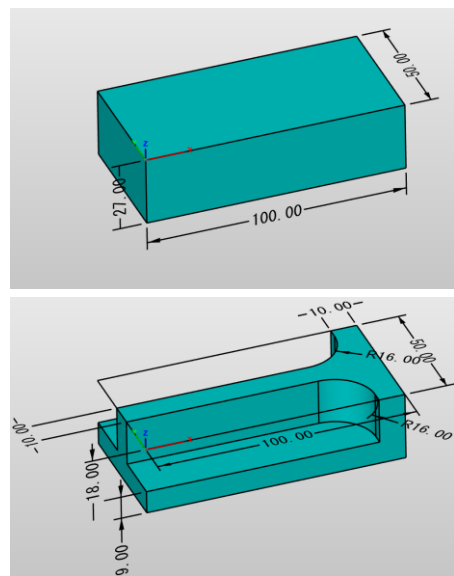


図7 中仕上げ加工実証試験の加工モデル (上: 被削材, 下: 加工モデル)

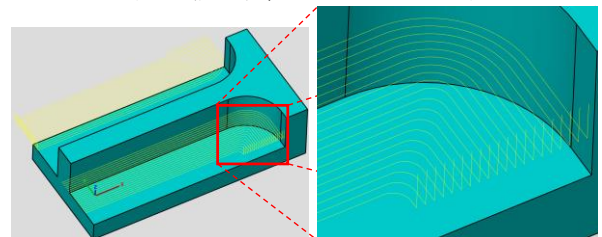


図8 加工パス (輪郭加工20回オフセット, 1段目のみ表示)

## 2. 5. 2 荒加工実証試験

5軸マシニングセンタ（牧野フライス a61nx）を用いて、航空機部品を模擬した加工モデルを複数個切削し、チップ摩耗状態の評価を行う実証試験を行った。

なお、工具はチップ交換式ラジラスエンドミルを用い、切削条件は荒加工条件とし、チップ摩耗状態はデジタル顕微鏡（ハイロックス KH-8700）を用いて観察を行った。

## 3 結果及び考察

### 3. 1 エアー圧力・流量変更時のエアー打力評価

エアー入力圧・流量変更時のエアー打力評価結果を図9に示す。各条件ともにノズル距離が遠くなるにつれてエアー打力が小さくなり、入力圧・流量を大きくすると、どちらもエアー打力は増加することが分かる。

過去の研究<sup>1)</sup>において、条件①のエアー入力圧・流量条件にて、ノズル距離 50mm までオイルミスト効果が有効であることを確かめられたため、条件①のノズル距離 50mm におけるエアー打力 8g を基準とする場合、条件④ではノズル距離 100mm においてオイルミスト効果が得られると期待される。

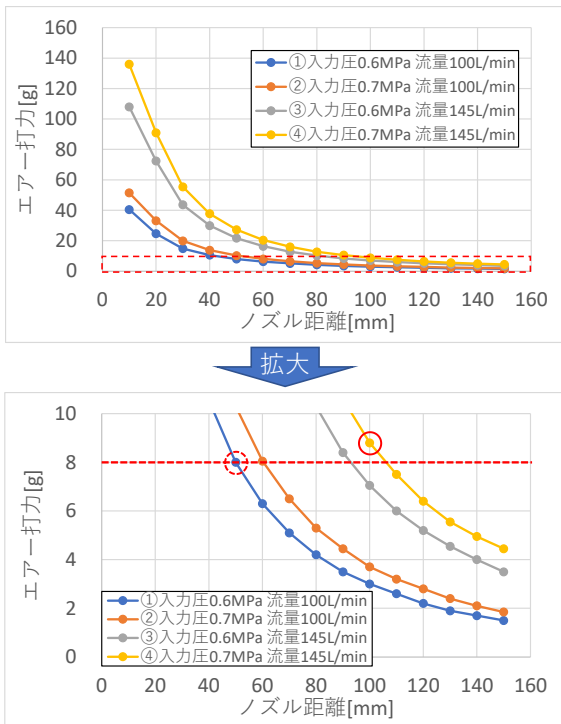


図9 ノズル距離とエアー打力の関係 (エアー入力圧・流量変更)

### 3. 2 ノズル変更時のエアー打力評価

ノズル変更時及び標準ノズルのエアー打力評価結果を図10に示し、各条件のエアー出口圧、エアー流量の測定結果を表4に示す。ノズル口径φ2.0mm、φ2.5mmは標準ノズルよりも強いエアー打力を示し、エアー打力8g

を基準とする場合、ノズル距離 120mm においてどちらもオイルミスト効果が得られると期待される。

一方、ノズル口径φ1.5mmは標準ノズルと同程度のエアー打力を示し、ノズル口径φ1.0mmは標準ノズルよりも弱いエアー打力を示した。これはノズル口径を絞ることでエアー出口圧は大きく出来るものの、ノズルの出口面積が小さくなるため、エアー流量が低下し、結果としてエアー打力が弱まったものと考えられる。

また、ノズル口径φ2.0mmとφ2.5mmについて比較すると、φ2.0mmはφ2.5mmに比べ、エアー流量が小さいため、エアーを供給するコンプレッサーの負荷を考慮すると、エネルギーコストの面からφ2.0mmの方が望ましいと言える。

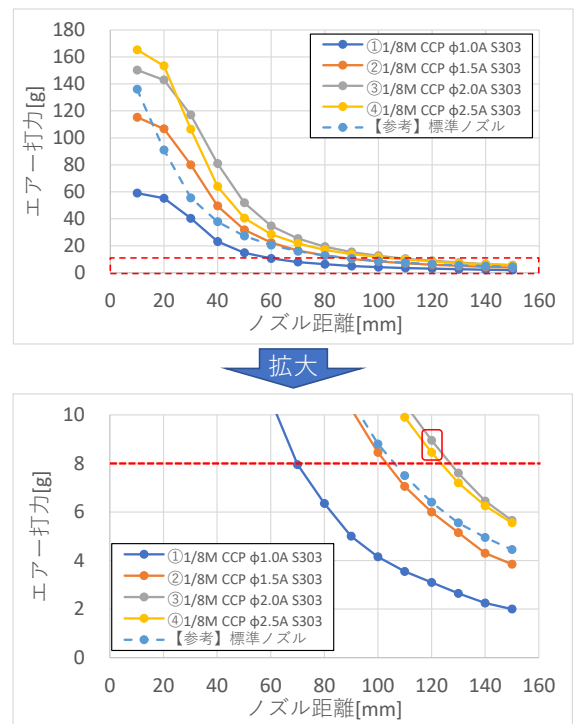


図10 ノズル距離とエアー打力の関係 (ノズル変更)

表4 ノズル変更時のエアー出口圧・エアー流量

条件	エアー出口圧	エアー流量
①	0.62MPa	30L/min
②	0.50MPa	55L/min
③	0.36MPa	85L/min
④	0.25MPa	120L/min

### 3. 3 選定ノズルを用いた摩耗試験

3.2で選定したノズル「1/8M CCP φ2.0A S303」及び高圧クーラント、標準ノズル（ノズル距離 50mm、ノズル角度 30°）を用いた結果を図11に示す。

ノズル角度 30°、45°ともに切削長 10m以降、摩耗の進行が抑制され、高圧クーラントに比べて長寿命の結果

が得られた。なお、標準ノズルの結果と比較したところ、  
 摩耗幅・切削力ともに同様の推移を示すため、選定ノズルを用いた本試験の条件はオイルミスト効果を有する  
 と言える。また、3. 1、3. 2で用いたエア打力を指標とした評価方法はオイルミスト効果の有無の評価  
 に活用可能と考えられる。

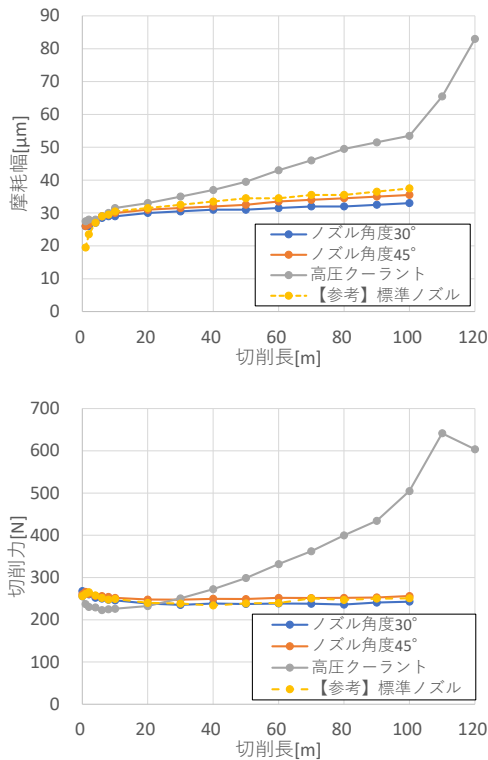


図 1 1 摩耗試験結果 (上：摩耗幅，下：切削力)

### 3. 4 MQL 供給システムの開発

3. 1～3. 3の結果を基に、エア入力圧「0.7MPa」、  
 エア流量「85L/min」、ノズル「1/8M CCP φ2.0A S303」  
 を採用し、開発した MQL 供給システムを図 1 2、1 3に  
 示す。

当システムは主軸固定治具、ステージ固定治具、1 軸  
 ステージ、スライダ治具から構成され、スライダ治具に  
 ノズル「1/8M CCP φ2.0A S303」を固定することで、図  
 1 3のとおりノズル距離 120mm、ノズル角度 45° で MQL  
 を供給することが可能である。

なお、1 軸ステージを用いてノズル位置を工具軸方向  
 に調整可能であり、ステージ固定治具と 1 軸ステージの  
 間にスペーサーを入れることでノズル位置を工具半径  
 方向に調整可能であるため、様々な工具に対応できる。

加えて、サブノズル治具を設置することで、2 本のノ  
 ズルで深い軸方向切込みにも対応可能である (図 1 3)。

また、加工機の主軸の構造に応じて、主軸固定治具と  
 ステージ固定治具を製作することで、他の加工機にも設  
 置が可能である。

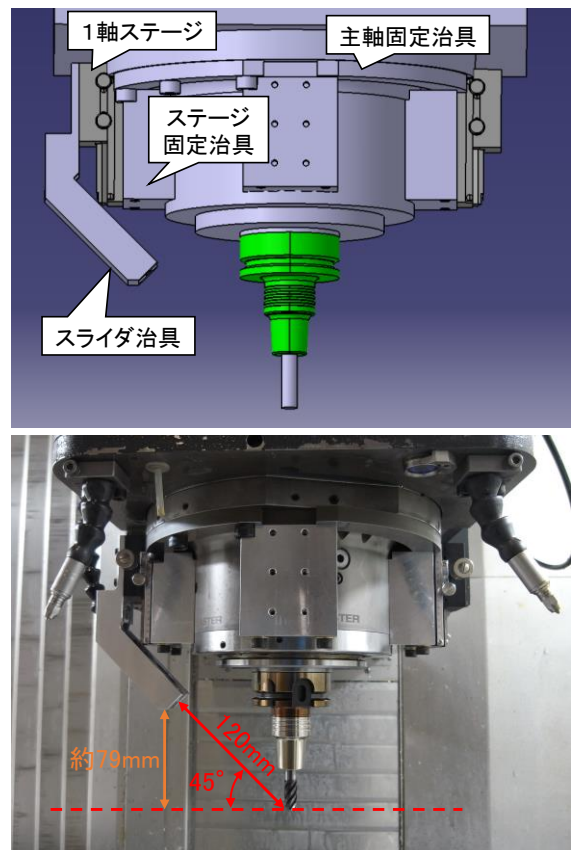


図 1 2 MQL 供給システム  
 【DMG 森精機 DMF180 用】  
 (上：3DCAD モデル，下：装置取付時外観)

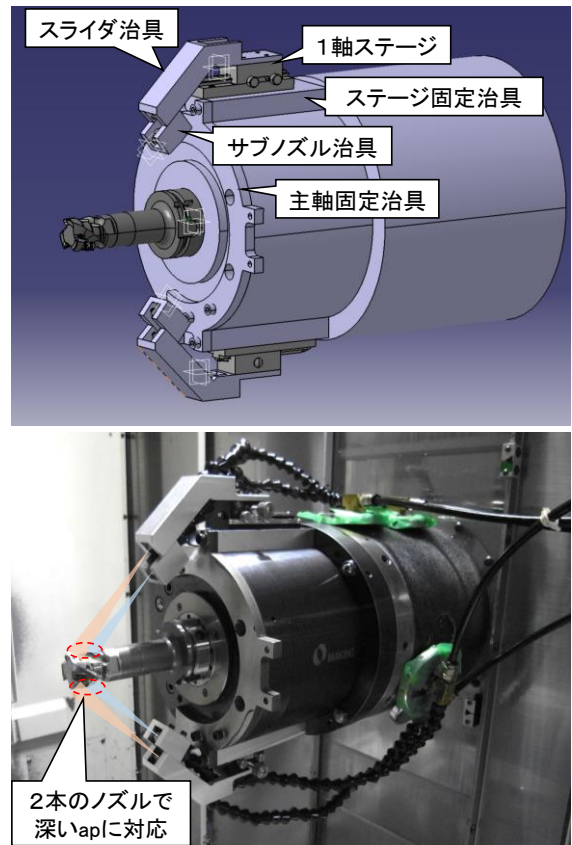


図 1 3 MQL 供給システム  
 【牧野フライス a61nx 用】  
 (上：3DCAD モデル，下：装置取付時外観)

### 3.5 実証試験

#### 3.5.1 中仕上げ加工実証試験

開発システム及び高圧クーラント、標準ノズル（ノズル距離 50mm, ノズル角度 30°）を用いた結果を図 1 4 に示す。

摩耗幅に着目すると、開発システムは摩耗の進行が抑制され、高圧クーラントに比べて長寿命の結果が得られた。標準ノズルの結果と比較したところ、初期摩耗の違いから、開発システムはやや大きい値を示しているが、摩耗の進行は同様の推移を示すことが伺える。

また、切削力についても同様の推移を示すことから、開発システムは図 7 の加工モデルにおいてもオイルミスト効果を有すると言える。

開発システムを用いることで、工具先端からノズル治具まで約 79mm のクリアランスが得られる（図 1 3）ことから、厚み 79mm 以下の大型部品等への MQL の適用が期待できる。

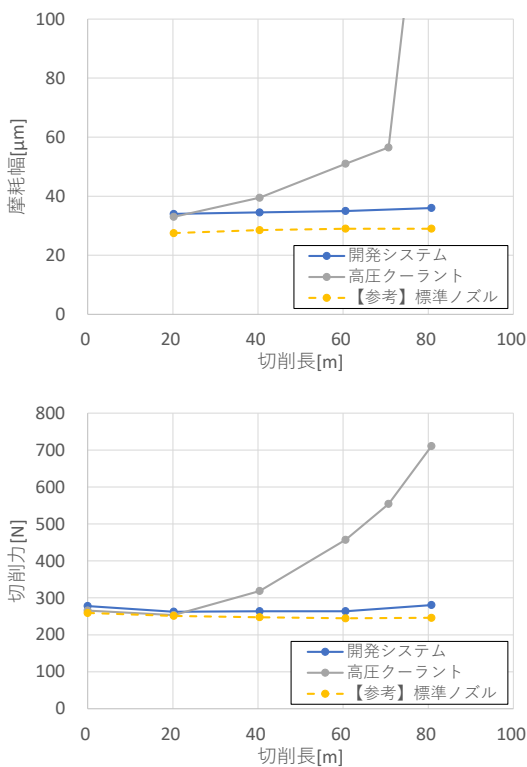


図 1 4 中仕上げ加工実証試験結果  
(上：摩耗幅，下：切削力)

#### 3.5.2 荒加工実証試験

開発システム及び高圧クーラントを用いた試験におけるチップの観察結果を図 1 5 に示す。

高圧クーラントを用いた場合、被削材 1 個目加工後にチップに欠けが発生し、2 個目の途中で加工機のロードメータの値がリミット値に近づいたため、試験を中止した。一方、開発システムを用いた場合、被削材 3 個加工後もチップに大きな欠けは見られなかった。

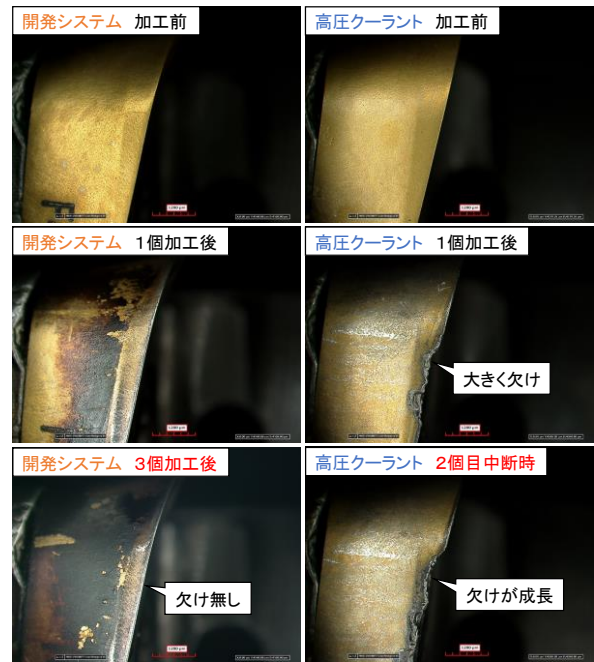


図 1 5 荒加工実証試験におけるチップ観察結果

そのため、荒加工条件においても、開発システムはオイルミスト効果を有し、従来用いられている高圧クーラントに比べて、3 倍以上の工具寿命が得られた。

#### 4 おわりに

本研究では、MQL のエア圧力や流量、ノズル形状変更時のエア打力の測定結果から条件を選定し、選定した条件で工具摩耗試験を行い、オイルミスト効果を評価することで、チタン合金のエンドミル側面切削における大型部品等に適用可能な MQL 供給システムの開発を行い、以下の知見を得た。

- (1) エア打力評価方法を考案し、エア圧力や流量、ノズル形状を変更した際のエア打力を評価した結果、ノズル距離 120mm でオイルミスト効果を有する条件が得られた。
- (2) 得られたオイルミストブロー条件を採用するとともに、使用工具に応じたノズル位置の調整が可能な機構を考案することで、MQL 供給システムの開発を行った。
- (3) 中仕上げ加工条件の切削試験を行い、開発システムはノズル距離 120mm, ノズル角度 45° でオイルミスト効果を有することを実証した。
- (4) 荒加工条件の切削試験を行い、従来用いられている高圧クーラントに比べて、開発システムは 3 倍以上の工具寿命が得られた。

#### 謝 辞

本事業で用いた測定機の一部は公益財団法人 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) 近藤 弘康ほか: “栃木県産業技術センター研究報告”, 19, 1-5, (2022)
- 2) 寶山 靖浩ほか: “品質工学”, 17(3), 65-72, (2009)



本研究は、公益財団法人 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。

重点共同研究 (環境・新素材)

## 酸化セリウムナノ粒子分散ゼオライトを用いた

### 透明樹脂用紫外線遮蔽材の開発

飯塚 一智\* 石田 莉菜\* 加藤 栄\* 清水 智弥\*\* 石川 剛\*\*

Preparation of Zeolites Dispersed Ceria Nanoparticles  
as a UV-shielding Material for Transparent Resins

IIZUKA Kazutomo, ISHIDA Rina, KATO Sakae, SHIMIZU Tomoya and ISHIKAWA Tsuyoshi

酸化セリウムナノ粒子分散ゼオライトの透明樹脂用紫外線遮蔽材としての応用展開を図るため、ビーズミルによって、粒子内部に存在する酸化セリウムを露出させずに微粒子化するマイルド粉砕を検討した。その結果、酸化セリウムナノ粒子分散ゼオライトの約 200nm の微粒子化に成功し、その微粒子は粉砕前の結晶構造を維持し、粉砕前と同等の紫外線吸収性を示した。さらに、粉砕による酸化セリウムナノ粒子の脱離は見られず、酸化セリウムナノ粒子分散ゼオライト微粒子は酸化セリウムが有する酸化触媒活性を低減していることが分かった。酸化セリウムナノ粒子分散ゼオライト微粒子をシリカ系のコーティング液に分散させて成膜したコーティング膜には紫外線遮蔽性があり、可視光透過性に優れる紫外線遮蔽材としての活用が期待できることが分かった。

Key words: 酸化セリウムナノ粒子分散ゼオライト, ビーズミル, 紫外線遮蔽材, ポリカーボネート

#### 1 はじめに

プラスチックなどの樹脂 (高分子材料) は、太陽光などに含まれる紫外線の照射によって劣化し、その結果、材料強度の低下や色調の黄変曇化などが起こる<sup>1)</sup>。この対策として、樹脂に紫外線吸収材等が添加されている。主な紫外線吸収材として、ベンゾトリアゾール系などの有機系材料や、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化セリウムなどの無機系材料が用いられている<sup>2),3)</sup>。有機系材料は、樹脂との相溶性が良く、分散が容易であるが、耐久性が低く、また、その脱離により効果が低下する。一方、無機系材料は、耐久性は高いが、可視光透過率が低下するため透明性の高い樹脂には適用できない、触媒活性を有し樹脂を分解するなどの課題がある。

栃木県産業技術センターは、板状ゼオライト中にナノサイズの酸化セリウム粒子が均一に分散した新規材料を開発している<sup>4)</sup>。この酸化セリウムナノ粒子分散ゼオライトは、酸化セリウムがナノサイズであり、かつ酸化セリウムがゼオライト内部に均一分散していることから、紫外線を効率良く吸収し、また、酸化セリウムがゼオライト粒子内に存在するため、樹脂に対する酸化触媒活性を示さない優位性もある。大森らは、酸化セリウム

ナノ粒子分散ゼオライトのポリカーボネート樹脂への混合を検討し、その紫外線吸収性について評価したところ、酸化セリウムナノ粒子分散ゼオライト混合ポリカーボネートは良好な紫外線吸収性を示すことを明らかにしている<sup>5)</sup>。さらに、酸化セリウムナノ粒子分散ゼオライトの配合量が増加すると、紫外線吸収性は向上するが、可視光透過性が低下することが分かった。この問題については、酸化セリウムナノ粒子分散ゼオライトを 200nm 以下に微粒子化し、高分散性の混合試料を調製することで可視光透過性を向上させ、解決できると考えられる。

本研究では、当センターのシーズである酸化セリウムナノ粒子分散ゼオライトを用いて、酸化セリウムを表層部に露出させることなく、試料を微粒子化する粉砕方法を検討し、紫外線吸収性、可視光透過性を有し、酸化触媒活性が発現しない透明樹脂用紫外線遮蔽材の開発を目指す。

#### 2 研究の方法

##### 2.1 試料

K 型リンデ Q ( $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot xH_2O$ ) は粒子径約 1 $\mu$ m、厚さが約 100nm の試料を合成した。

ポリプロピレン容器に K 型リンデ Q を 200g 量り取り、

\* 栃木県産業技術センター 材料技術部

\*\* アシザワ・ファインテック株式会社



0.15, 0.20 mol・dm<sup>-3</sup> Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>水溶液を 1.5L 加え、90℃の恒温槽中にて 24 時間イオン交換処理を行った。イオン交換試料は濾過、洗浄後、40℃で乾燥した。

イオン交換によって得られたイオン交換試料を、大気中、850～950℃で、1～3 時間加熱し、加熱試料（酸化セリウムナノ粒子分散ゼオライト）を得た。

## 2. 2 試料の粉碎

加熱試料（酸化セリウムナノ粒子分散ゼオライト）の粉碎には、マイルドな粉碎処理が可能なビーズミル装置（アシザワ・ファインテック DMS65）を使用した。粉碎試料の粒子径は、レーザ回折・散乱式粒子径分布測定装置（マイクロトラック・ベル MT3300 (LOW-WET)）により測定した。

## 2. 3 コーティング試料の調製

試料濃度が 2mass%となるよう加熱試料及び粉碎試料をゾルゲル液に混合してシリカ系のコーティング液を作製した。使用したゾルゲル液は、既往の研究を参考として<sup>6)</sup>、4.7ml のメチルトリメトキシシラン、0.54ml のトリメトキシボロン、0.095ml の酢酸、2ml の水を混合し、50℃で加熱しながら 5g まで濃縮した液とした。

成膜方法は、既往の研究を参考として<sup>7)</sup>、上記コーティング液を回転速度 500rpm としたスピコート装置（サンユー電子 SS-1）で石英ガラス板上に塗布し、乾燥機内で 120℃の加熱乾燥を 2 時間行い、コーティング試料とした。

## 2. 4 評価

### 2. 4. 1 キャラクターゼーション

イオン交換試料を塩酸で酸分解し、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、Ce イオン交換率を求めた。

加熱試料及び粉碎試料は、粉末 X 線回折 (XRD)（理学電機 RINT2550H）で結晶相を同定し、酸化セリウムのピーク強度比から試料間における酸化セリウム生成量を評価し、Scherrer 法から酸化セリウムの結晶子サイズを算出した。走査型電子顕微鏡 (SEM)（日本電子 JSM-7400F）により形態、透過型電子顕微鏡 (TEM)（日本電子 JEM-2010）により透過像を観察した。

### 2. 4. 2 酸化触媒活性評価

加熱試料及び粉碎試料を CeO<sub>2</sub>含有量が 30mg になるよう、ひまし油に分散し、乾燥空気 300ml/min でバブリングしながら 120℃に加熱して酸化促進試験を行った。発生するひまし油の酸化生成物を蒸留水に捕集し、その導電率を測定することにより、酸化触媒活性を評価した（ランシマット法）。

### 2. 4. 3 紫外線遮蔽特性評価

加熱試料及び粉碎試料を粉末セルに充填し、自記分

光光度計（日本分光 V-670）で積分球を用いて拡散反射スペクトルを測定した。

コーティング試料については、自記分光光度計（日本分光 V-670）で積分球を用いて拡散透過スペクトルを測定した。

さらに、このコーティング試料で覆ったポリカーボネート板 (PC 板) に、275nm 以下カットフィルターを付けたキセノンテスター（岩崎電気 XER-W83-T02）で疑似太陽光を照射し、PC 板の劣化評価からコーティング試料の紫外線遮蔽効果を確認した。この照射試験では放射照度を 180W/m<sup>2</sup>として約 337 時間の照射を行い、試料への露光量を 218MJ/m<sup>2</sup>とした。PC 板の劣化は、自記分光光度計（日本分光 V-670）で積分球を用いて拡散透過スペクトルを測定することにより、PC 板の黄変について評価した。

## 3 結果及び考察

### 3. 1 酸化セリウムナノ粒子分散ゼオライトの調製

イオン交換に使用した Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>溶液の濃度は、既往の研究<sup>4)</sup>を参考に 2 種類とし、Ce イオン交換率の違いによる酸化セリウム生成量、及び加熱したときの構造安定性（焼結性）への影響の違いを調べた。イオン交換溶液濃度とイオン交換試料の化学分析結果を表 1 に示す。

表 1 イオン交換溶液濃度とイオン交換試料の化学分析結果

試料名 (Ce-Q)	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> 溶液 mol・dm <sup>-3</sup>	Ce 含有量 mass%	K 含有量 mass%	Ce イオン交換率%
A	0.20	16.7	3.9	78.2
B	0.15	14.3	5.9	66.7
C		13.7	6.5	63.9

次に、イオン交換試料 (Ce-Q:A, B, C) を、表 2 に示す条件で加熱し、それぞれの加熱試料 (CeO<sub>2</sub>-Q : A 加熱, B 加熱, C 加熱) を得た。それぞれ加熱処理は、加熱試料の母材の構造がビーズミル粉碎に及ぼす影響を調べるため、既往の研究<sup>4)</sup>を参考に、A, B は母材を非晶質とする条件、C は母材にゼオライト構造を維持する条件で行った。

図 1 に、加熱試料の XRD パターンを示す。母材は、A 加熱, B 加熱がほぼ完全な非晶質構造、C 加熱はゼオライト構造が残る構造となった。

すべての加熱試料から、28.4°、47.4°、56.2°等に加熱前のイオン交換試料ではみられない回折ピークが出現し、酸化セリウムナノ粒子の生成を示した。表 2 に、酸化セリウムのピーク強度について、A 加熱を 1 としたときの強度比と、Scherrer 法により算出した結晶子サイズ

ズを示す。

酸化セリウムのピークの積分強度を比較すると、A加熱、B加熱がC加熱よりも大きく、A加熱、B加熱が酸化セリウムの生成量が多いことを示唆している。酸化セリウム粒子の結晶子サイズは約14~19nmであると算出され、試料間に大きな差は見られなかった。

表2 加熱処理条件と加熱試料の構造

試料名 (CeO <sub>2</sub> -Q)	加熱処理 条件	母材	酸化セリウム	
			XRD ピーク強度比 ※ A 加熱を 1 と したとき	結晶子 サイズ nm
A 加熱	900℃ 3h	非晶質	1	17
B 加熱	950℃ 1h	非晶質	0.97	19
C 加熱	850℃ 3h	ゼオライト	0.36	14

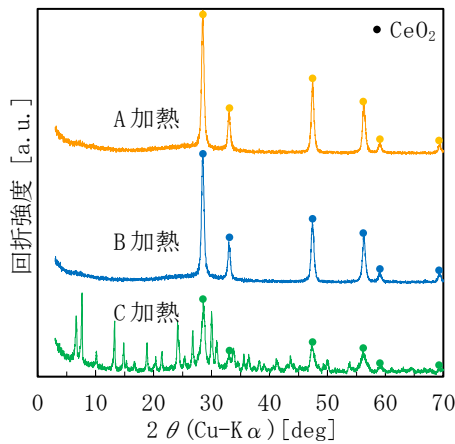
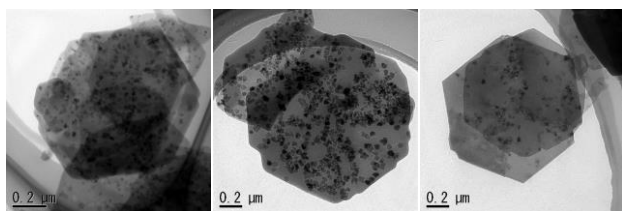


図1 加熱試料のXRDパターン

また、図2に加熱試料のTEM像を示す。全ての加熱試料で六角板状粒子内に酸化セリウムナノ粒子が分散して存在することが観察された。



(a) A 加熱 (b) B 加熱 (c) C 加熱

図2 加熱試料のTEM像

### 3.2 酸化セリウムナノ粒子分散ゼオライトのビーズミルによる粉砕

表3に、ビーズミルを用いた粉砕実験条件を示す。Ceイオン交換率の高いA加熱の一部に焼結がみられたことから、A加熱の粉砕には前処理としてメノウ乳鉢で粗粉砕し、ビーズミル処理も、B加熱、C加熱より大きな粒子径のビーズを使用する等、強いエネルギー条件で処理した。

図3に、粉砕前の加熱試料(A加熱、B加熱、C加熱)と粉砕試料(nanoCeO<sub>2</sub>-Q:A粉砕、B粉砕、C粉砕)の粒

子径分布測定結果を示す。ビーズミル粉砕により、酸化セリウムナノ粒子分散ゼオライトが微粒子化することが確認された。

粉砕試料について、粒子径分布測定により算出された粒子径のd50(中央値)はA粉砕:265nm、B粉砕:266nm、C粉砕:246nmであった。

レーザ回折・散乱式粒子径分布測定装置では粒子を球形として粒子径を算出するため、試料形状によって誤差が生じる可能性があることから、粒子径の詳細な評価はSEM観察によって行った。図4に粉砕試料のSEM像を示す。粉砕試料に凝集が見られたが、ほとんどの粒子が約200nmの微粒子であることが確認できた。

表3 ビーズミル粉砕実験条件

試料名 (nano CeO <sub>2</sub> -Q)	ビーズ	スラリー	スラリ ー供給 L/min	周速 m/s	処理 時間 min
A 粉砕	ZrO <sub>2</sub> (Φ 0.3 mm)	20 %水溶液	0.1	12	150
B 粉砕	ZrO <sub>2</sub> (Φ 0.1 mm)	17 %エタノール溶液	0.05	8	180
C 粉砕	ZrO <sub>2</sub> (Φ 0.1 mm)	20 %エタノール溶液	0.05	8	150

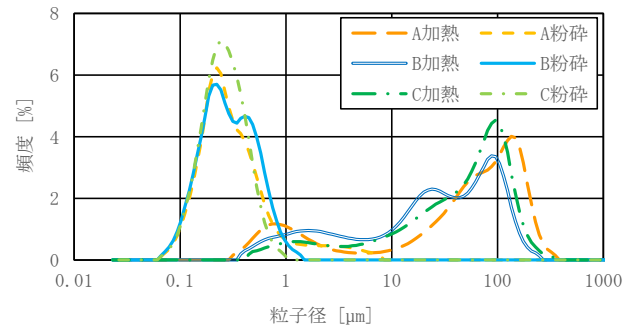
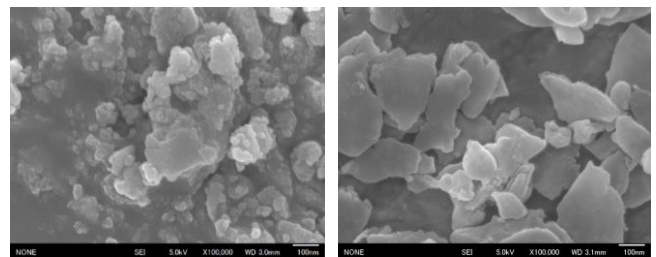
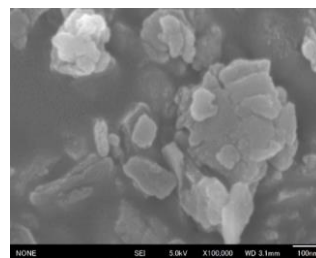


図3 ビーズミル粉砕前後の粒子径分布



(a) A 粉砕

(b) B 粉砕



(c) C 粉砕

図4 粉砕試料のSEM像

ビーズミル粉砕により、約 200nm まで酸化セリウムナノ粒子分散ゼオライトを微粒化できることが分かった。

### 3.3 酸化セリウムナノ粒子分散ゼオライト微粒子の評価

#### 3.3.1 キャラクターゼーション

図 5 に、粉砕試料の XRD パターンを示す。全ての粉砕試料から酸化セリウムを示すピークがみられ、C 粉砕からはゼオライト構造を示すピークがみられた。このことから、表 3 に示した粉砕条件では、ビーズミル処理後も粉砕前の結晶構造を維持することが分かった。

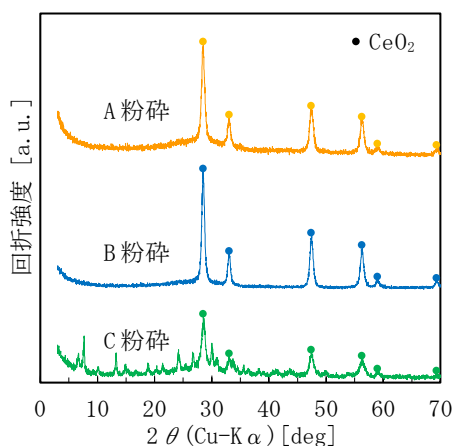


図 5 粉砕試料の XRD パターン

図 6 に、加熱試料及び粉砕試料の拡散反射スペクトルを示す。比較として、酸化セリウム試薬 (CeO<sub>2</sub>) のデータを合わせて示す。すべての試料が紫外線吸収性を示した。そのなかでも、A 加熱、A 粉砕、B 加熱、B 粉砕は C 加熱、C 粉砕よりも紫外領域の吸収が大きく、酸化セリウムの生成量が多い試料の紫外線吸収性が高い結果を示した。粉砕前後の反射率に大きな差はなく、酸化セリウムナノ粒子分散ゼオライト微粒子は、粉砕前と同等の紫外線吸収性を示した。

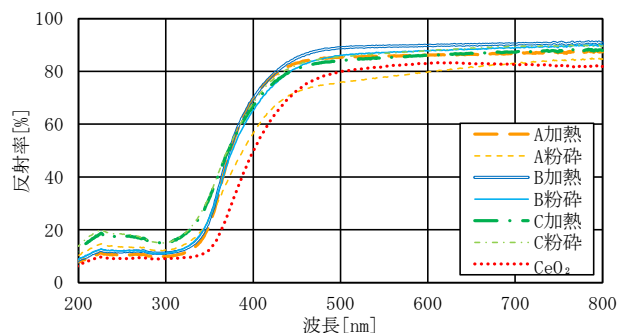


図 6 加熱試料及び粉砕試料の拡散反射スペクトル

#### 3.3.2 酸化触媒活性

ランシマット法により、加熱試料及び粉砕試料の酸化触媒活性を評価した。ひまし油に添加する試料が酸化触

媒活性を有すると、ひまし油の劣化が促進され、発生する酸化物質を吸収した水の導電率が急激に上昇するまでの経過時間 (誘導時間) が短くなる。図 7 に、吸収液の導電率変化を示す。本実験条件におけるひまし油 (ブランク) の誘導時間は約 40h であった。一方、酸化セリウム試薬を添加した系 (CeO<sub>2</sub>) では、酸化セリウムの酸化触媒活性発現により、誘導時間は約 13h と短くなった。

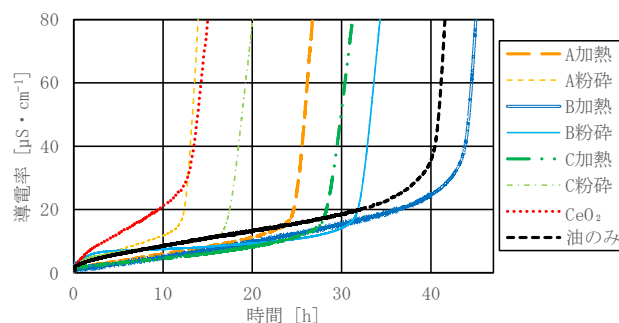


図 7 加熱試料及び粉砕試料の酸化触媒活性評価

A 粉砕の誘導時間は約 12h となり、酸化セリウム試薬と同程度の誘導時間の短縮があった。図 8 に、粉砕試料の TEM 像を示す。A 粉砕では、図 8 (a) のとおり、酸化セリウムナノ粒子が表層部に露出している様子が観察された。このことにより、酸化触媒活性が発現したと考えられる。A 粉砕における酸化セリウムナノ粒子の露出は、前処理としてメノウ乳鉢で粗粉砕し、さらに、B 粉砕、C 粉砕よりも強いエネルギーでビーズミル処理を行ったことが一因と考えられる。

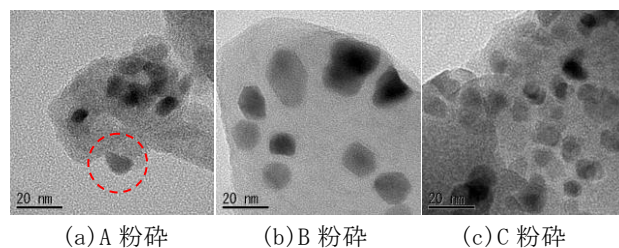


図 8 粉砕試料の TEM 像

A 粉砕を除いた試料の誘導時間は約 17~31h で、酸化セリウム試薬よりも長く、酸化セリウムが有する酸化触媒活性の低減が認められた。ゼオライト構造を有する C 粉砕よりも、母材が非晶質である B 粉砕の方が長い誘導時間を示し (約 31h)、ブランク (ひまし油のみ) と比較しても大きな差がなかった。なお、B 粉砕及び C 粉砕の TEM 像からは、明確な酸化セリウムナノ粒子の露出は確認されなかった (図 8)。これまでの研究から、母材の結晶構造は、加熱温度、加熱時間、イオン交換率で制御できることが分かっている。母材を非晶質に調製した酸化セリウムナノ粒子分散ゼオライトをビーズミルで

マイルドな条件を選択して粉碎することで、酸化触媒活性を低減できることが分かった。

### 3. 4 酸化セリウムナノ粒子分散ゼオライト含有コーティング試料の作製と評価

#### 3. 4. 1 コーティング試料の作製

酸化触媒活性の低減が認められた B 加熱, C 加熱, B 粉碎及び C 粉碎を用いて, 試料を分散させたシリカ系のコーティング液を作製した。また, 酸化セリウム試薬を粉碎試料の酸化セリウム量と同等量を加えたコーティング液を比較試料 (CeO<sub>2</sub>) とした。

C 加熱, C 粉碎のコーティング試料の外観を図 9 に示す。B 加熱, C 加熱のコーティング試料は, 目視で粒子の凝集が見られ, 均一に粒子が分散したコーティング膜は作製できなかった。C 粉碎のコーティング試料の外観は無色透明, B 粉碎は薄い白色であり, 両試料とも目視で粒子の凝集は確認できなかった。微粒子化により, 酸化セリウムナノ粒子分散ゼオライト含有コーティング試料の可視光透過性の向上が確認できたが, 透明性の高い試料調製には, コーティング試料の調製と粒子の分散が課題と考えられた。



図 9 コーティング試料の外観

#### 3. 4. 2 コーティング試料の評価

B 粉碎, C 粉碎及び比較試料 (CeO<sub>2</sub>) のコーティング試料について, 自記分光光度計で積分球を用いて拡散透過スペクトルを測定し, その紫外線吸収性を評価した。

それぞれの拡散透過スペクトルを図 10 に示す。なお, 図 10 には, 試料を加えずにゾルゲル液とエタノールから作製したコーティング試料 (ブランク) も併せて示した。粉碎試料を加えたコーティング試料には紫外線領域に吸収があり, 紫外線吸収性が認められた。

コーティング試料の酸化セリウムナノ粒子分散ゼオライト微粒子の含有量を多くすることで, より紫外線吸収性を高くできると考えられるが, コーティング試料の紫外線吸収性と可視光透過性はトレードオフの関係があるため, 目的に合わせた試料を調製する必要があると考えられる。

B 粉碎, C 粉碎のコーティング試料で PC 板を覆い, 275nm 以下カットフィルターを付けたキセノンテスターで疑似太陽光にさらしてコーティング試料の紫外線遮蔽特性を確認した。照射試験前後の PC 板について, 自記分光光度計で積分球を用いて測定した拡散透過スペクトルを図 11 に示す。すべての照射試験後の PC 板で, 照射試験前より 400~500nm 付近の可視光吸収が見られた。これは照射試験による PC 板の黄変を示している。B 粉碎, C 粉碎のコーティング試料の可視光吸収は, ブランク試料よりも小さく, コーティング試料の紫外線遮蔽効果が確認できた。

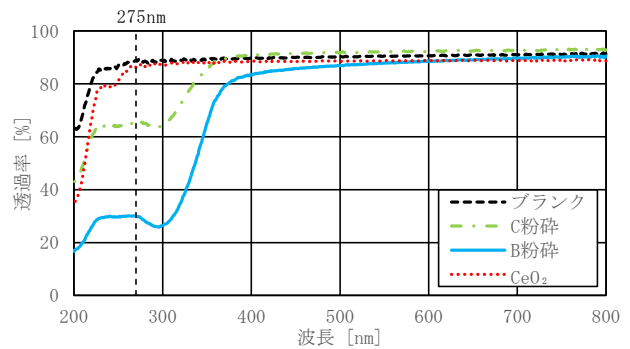


図 10 コーティング試料の拡散透過スペクトル

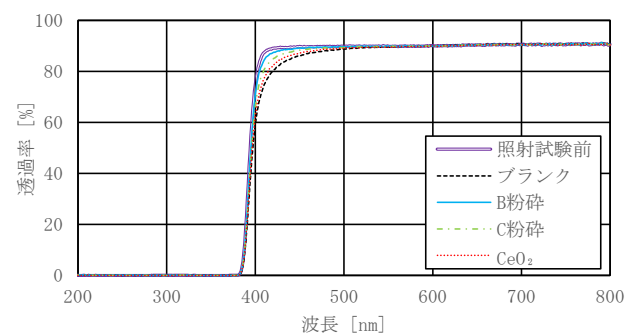


図 11 照射試験後の PC 板の拡散透過スペクトル

## 4 おわりに

ビーズミルを用いた粉碎により, 酸化セリウムナノ粒子分散ゼオライトを約 200nm に微粒子化した。酸化セリウムナノ粒子分散ゼオライト微粒子は, 粉碎前の結晶構造を維持し, 粉碎前と同等の紫外線吸収性を示した。さらに, 酸化セリウムナノ粒子分散ゼオライト微粒子では酸化セリウムナノ粒子の表面露出が確認されず, 酸化セリウムが有する酸化触媒活性の低減を示した。

酸化セリウムナノ粒子分散ゼオライトの微粒子は, コーティング液等に良好に分散させることで, 可視光透過性に優れた紫外線遮蔽材料としての活用が期待できる。

## 参考文献

- 1) 村上小枝子ら: "KISTEC 研究報告", 60-62, (2019)

- 2) 佐藤次雄ら：“セラミックス”, No. 1, 39-44, (2011)
- 3) 増井敏行ら：“セラミックス”, No. 11, 851-855, (2007)
- 4) 加藤栄, 松本泰治：特許 5750662, (2015)
- 5) 大森和宏, 山畑雅之, 松本泰治, 加藤栄：“栃木県産業技術センター研究報告書”, No. 13, 61-64, (2016)
- 6) 小島洋治ら：“広島県立総合技術研究所西部工業技術センター研究報告”, No. 59, 13-16, (2016)
- 7) 小島洋治ら：“広島県立総合技術研究所西部工業技術センター研究報告”, No. 55, 21-24, (2012)

## 重点共同研究（フードバレーとちぎ）

# 原料改質による米粉製品の老化抑制技術の開発

金井 悠輔\* 阿久津 知宏\* 岡本 竹己\* 神田 哲也\*\* 都木 健太郎\*\*

## Development of Technique for Inhibit Starch Retrogradation in Rice Flour Products by Modifying Materials

KANAI Yusuke, AKUTSU Tomohiro, OKAMOTO Takemi, KANDA Tetsuya and TAKAGI Kentaro

米を二軸エクストルーダーで処理することで澱粉を低分子化した試料を作製し、これを米粉製品の原料に配合することで澱粉の老化に伴う品質低下を抑制する手法を検討した。うるち米及びもち米を二軸エクストルーダーにより処理することで澱粉の低分子化が認められたが、処理条件による低分子化の程度に大きな差は見られなかった。水溶性糖量はエクストルーダー処理により大幅に上昇し、特にもち米では約8割が水溶性を示した。もち米の処理試料を10%(w/w)以上配合した米粉生地では、冷蔵保存による生地の硬化が抑制された。X線回折測定の結果、もち米処理試料の配合割合に応じて澱粉の老化進行の指標となる回折線の面積値が低下したことから、もち米処理試料の添加が澱粉の老化抑制に効果があることが示唆された。

Key words: 米粉, 二軸エクストルーダー, 澱粉, 分子量分布, 物性

### 1 はじめに

栃木県は、米の収穫量及び作付面積が全国8位(令和5年)であり<sup>1)</sup>、全国有数の米どころである。また、新規需要米のうち米粉用米の出荷数量は8,035tで全国2位(令和4年)であり<sup>2)</sup>、県内にはこれを使用した米粉を製造する製粉事業者が所在している。従来、米粉の用途は和菓子や米菓など限定的であったが、近年は洋菓子やパンなど用途が拡大しており、米粉の需要量・生産量ともに増加傾向となっている。

一方、米粉を原料とする食品は、保存中に澱粉が老化し、食感や消化性の悪化などの品質低下が生じる。この対策として、糖や糖アルコール、加工澱粉、乳化剤などの老化防止機能を持つ資材を添加する手法が用いられるが、製品に不必要な甘味を付与してしまうことや、添加物は消費者から嫌厭されるといった課題がある。このため、食品製造業者からは、添加物を使用せず、製品の食味に影響を及ぼさない新たな老化抑制技術へのニーズが寄せられている。

本研究では、米を二軸エクストルーダーにより処理し、米に含まれる澱粉を改質(低分子化)することで老化抑制機能が期待される水溶性成分を含む米資材を作製し、これを米粉原料に配合することにより米粉製品の老化を抑制する手法の開発を目的として実施した。

### 2 研究の方法

#### 2.1 原料

二軸エクストルーダー処理の原料は、令和4年産栃木県産うるち米(品種:あさひの夢)及び令和4年産北海道産もち米(品種:風の子もち)を使用した。米粉生地の原料は、うるち米粉(日の本穀粉株 上新粉)を使用した。

#### 2.2 二軸エクストルーダーによる低分子化処理

うるち米及びもち米を二軸エクストルーダー(株幸和工業製 KEI45-25型)により処理した。本装置の概略を図1、スクリーパターンを図2に示す。標準の処理条件は、スクリー回転数:200rpm、スクリーパターン:2、対原料加水率:3%、バレル加熱温度(区分1~5に分けて温度設定可能)区分1:60℃、区分2:80℃、区分3:100℃、区分4~5:120℃とし、各パラメータを3水準に変化させて試験を実施した(表1)。原料供給量は20kg/hとし、押出物を吐出するダイはφ5mmの1穴を使用した。ダイの吐出部にペレタイザーを設置し、2枚刃を20Hzで回転させて吐出物を切断した。処理後、ミルで粉砕したものをエクストルーダー処理試料とした。

#### 2.3 低分子化試料の品質評価

##### 2.3.1 分子量分布の測定

試験管にエクストルーダー処理試料50mgを精秤し、ジメチルスルホキシド(GPC用)10mLを加えて軽く攪拌し、120℃に設定した恒温槽で12時間加熱することで試料に含まれる澱粉を溶解させた。未処理の米試料は、澱

\* 栃木県産業技術センター 食品技術部

\*\* 日の本穀粉株式会社

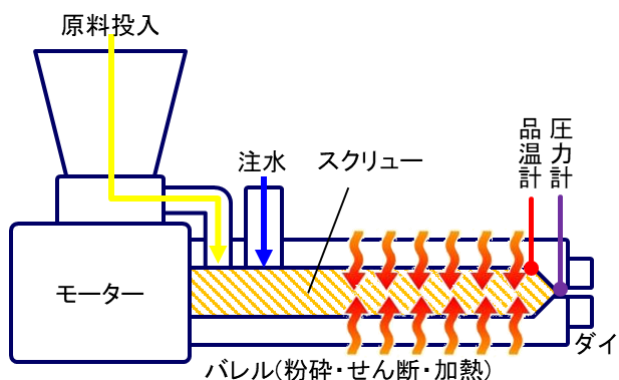


図1 二軸エクストルーダー概要

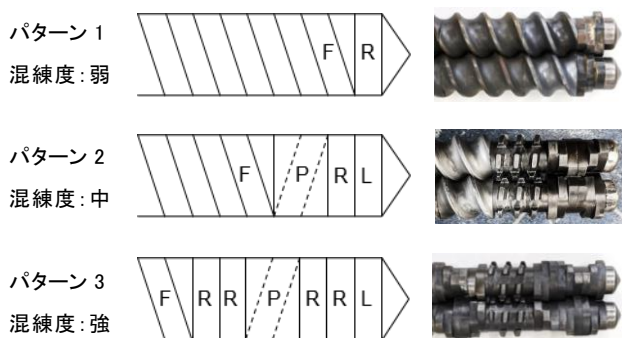


図2 スクリューパターン

F: フォワードスクリュー, P: パイナップルスクリュー,  
R・L: ニーディングディスク正方向(R)・逆方向(L)

表1 エクストルーダー処理条件

パラメータ	水準 1	水準 2	水準 3
対原料加水率	0%	3%	6%
加熱温度(※)	120°C	150°C	180°C
スクリュー回転数	140rpm	200rpm	280rpm
スクリュー混練度	弱	中	強

※区分4,5の設定温度。区分1,2,3はそれぞれ60°C, 80°C, 100°C。

粉の溶媒への溶解性を高めるため、前処理として試料の2倍量の超純水を加え室温で2時間吸水させることで澱粉を膨潤させ、その後真空凍結乾燥させたものを分析に供し、同様に溶解させた。この溶液をメンブレンフィルターでろ過し、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)測定を行った。測定にはHPLC(日本分光(株)製 LC-2000)を使用し、カラム: 0Hpak SB-806M HQ(株)レゾナック製), カラム温度: 40°C, 移動相: ジメチルスルホキシド/ジメチルホルムアミド(75/25 v/v) (5mM 臭化リチウム添加), 流速: 0.25mL/min, 注入量: 200 μL, 検出器: RIとした。分子量標準試料は(株)レゾナック製 STANDARD P-82(プルラン)を使用した。得られたGPCクロマトグラムから、最も多く含まれる澱粉分子量として最大ピーク位置の分子量を算出し、またセクションごとのピーク面積値から、オーダーごとの分子量分布を評価した。

### 2. 3. 2 水溶性糖量

試料 0.5g に超純水 50mL を加え 30 分間振とうし、遠心分離 (15,000rpm, 15 分間) により得られた上清に含まれる全糖量をフェノール硫酸法で測定し、その値を水溶性糖量とした。

### 2. 3. 3 色調

各試料の色調を分光測色計(コニカミノルタ(株)製 CM-5)により測定し、色度を表す  $a^*$  及び  $b^*$  を評価した。

## 2. 4 老化抑制効果の検証

### 2. 4. 1 米粉生地調整及び保存試験

うるち米粉にエクストルーダー処理試料を 1~20%(w/w) 配合し、粉体原料 500g に超純水 375g (加水率 75%) を加え、ミキサーで 20 分間混練することで生地を調製した。この生地を容量 6mL の蓋付きプラスチック製容器に隙間なく充填し、蓋を閉めて沸騰水中で 15 分間加熱した。室温で 15 分間放冷した後、5°C に設定した恒温恒湿装置(エスベック(株)製 PR-3J)での冷蔵保存試験を行った<sup>3)</sup>。もち米については、エクストルーダー処理の効果を検証するため、比較として未処理のもち米粉を配合した生地も調整した。また、老化抑制効果が知られているマルトースを 5% 配合した生地も併せて調整した。

### 2. 4. 2 硬さ試験

任意の保存時間を経た米粉生地を恒温恒湿装置から取り出し、容器の蓋を取り外し、生地の上面から圧縮試験を行った。測定はテクスチャーアナライザー(Stable Micro Systems 社製 TA.XT plus100c)により行い、圧縮治具はφ1/2インチ円柱プローブを用い、圧縮距離 7mm (米粉生地厚みの約 50%) まで速度 1mm/s で圧縮した際の最大荷重を硬さの指標とした。

### 2. 4. 3 結晶性測定

物性測定後の米粉生地を真空凍結乾燥させ、ミルで粉碎したものを結晶性評価試料とした。試料に同量の超純水を加えて混練し、X線回折装置(理学電機(株)製 RINT2550H)により測定した。X線は Cu-Kα 線を用い、測定条件は、管電圧 40kV, 管電流 100mA, スキャンスピード 1° /min で行った<sup>4) 5)</sup>。

## 3 結果及び考察

### 3. 1 二軸エクストルーダーによる低分子化処理

既報により、米澱粉を二軸エクストルーダーにより処理することで澱粉が低分子化することが知られている<sup>6)</sup>。そこで、エクストルーダーの運転パラメータが澱粉の低分子化や水溶性などの品質に及ぼす影響を調査すべく、各条件でのエクストルーダー処理試験を行った。処理時のバレル出口付近の品温と圧力値を計測した結果を図3に示す。うるち米ともち米どちらにおいても

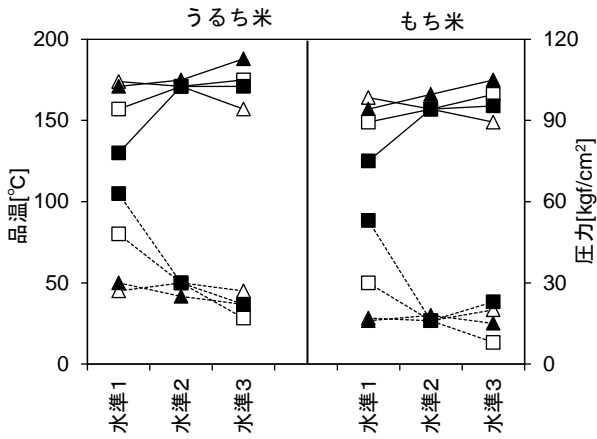


図3 エクストルーダー処理条件と品温・圧力の関係  
 △：対原料加水率 ▲：加熱温度 □：スクリュー回転数  
 ■：スクリュー混練度 ——：品温 - - - -：圧力  
 各水準の条件は表1のとおり

対原料加水率：低，加熱温度：高，スクリュー回転数：高，スクリュー混練度：強の条件で品温が上昇する一方，出口付近の圧力は低下する傾向が見られ，特にスクリューの条件による影響が大きいことが分かった。エクストルーダーは，パレル内のスクリューにより材料を物理的に混練・圧縮・せん断しながら加工することから，過酷なスクリュー条件では原料がより強力に混練され，そのエネルギーにより発熱し品温が上昇するものと考えられた。この品温の上昇に加え，強力な物理的処理によりパレル内の生地粘度が低下し，ダイから吐出しやすくなったことが圧力低下の原因と考えられた。

### 3. 2 低分子化試料の品質評価

#### 3. 2. 1 分子量分布

GPC 測定から求めた最大ピーク分子量の結果を表2，分子量オーダーごとの分布評価結果を図4に示す。うるち米では，未処理品の最大ピーク分子量が約500万であったのに対し，エクストルーダー処理試料はいずれも100万前後であり，約1/5に低分子化したことが分かった。処理条件の中では対原料加水率及び加熱温度の影響が比較的大きいものの，条件による大きな変化は見られなかった。分子量分布では，エクストルーダー処理により分子量1,000万超の区分が減少し，10万～1,000万の区分が増加した。しかし，10万未満の区分は増加が見られなかった。もち米では，未処理品の最大ピーク分子量が約150万とうるち米よりも低く，エクストルーダー処理による明確な低下は見られなかったが，分子量分布はうるち米と同様の傾向を示した。このことから，エクストルーダー処理により一定の低分子化が生じているものの，その程度は限定的であり，オリゴ糖などの低分子糖類はほぼ生じないものと考えられた。

表2 エクストルーダー処理条件と最大ピーク分子量

処理条件	最大ピーク分子量(×10 <sup>6</sup> )	
	うるち米	もち米
未処理	5.61	1.49
対原料加水率	0%	1.15
	3%	0.99
	6%	1.52
加熱温度	120℃	0.99
	150℃	1.31
	180℃	1.34
スクリュー回転数	140rpm	1.25
	200rpm	0.99
	280rpm	1.08
スクリュー	弱	1.28
混練度	中	0.99
	強	1.28

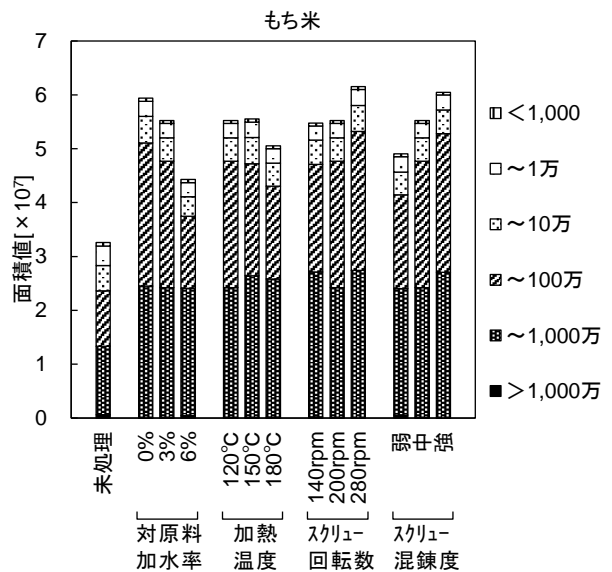
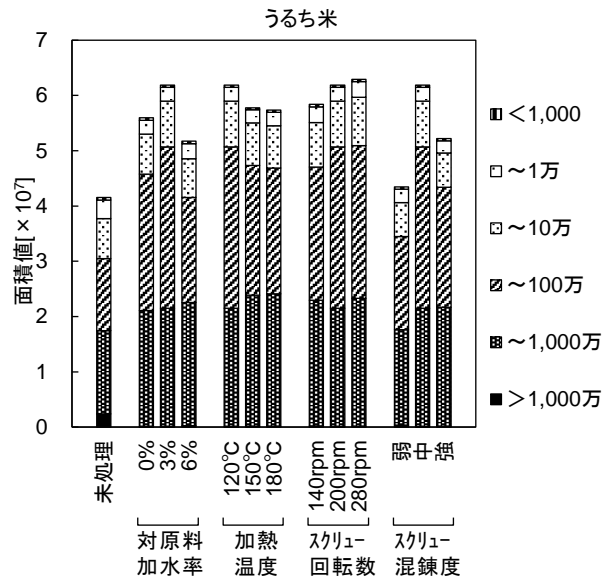


図4 エクストルーダー処理条件と分子量分布



### 3. 2. 2 水溶性等量

エクストルーダー処理試料の保水性に関連する指標として水溶性糖量を測定した。結果を図5に示す。うるち米・もち米ともにエクストルーダー処理により水溶性が大幅に向上し、特にもち米では全体の8割程度が水溶性を示した。処理条件のうち対原料加水率：高、スクリュ混練度：弱の条件では水溶性が低い結果となった。低分子化に加え、処理条件によって澱粉の糊化の程度に差が生じているものと考えられた。

### 3. 2. 3 色調

エクストルーダー処理は短時間であるものの、原料を100℃以上の高温下で混練処理を行うため、メイラード反応により処理品の褐変が生じる。褐変は製品の外観に影響を及ぼすため、処理条件と色調との関連を調査した(図6)。うるち米ともち米どちらにおいても処理品の色度が増加したが、その程度はうるち米の方が顕著であった。処理条件の中ではスクリュ回転数：低、スクリュ混練度：弱、対原料加水率：多の条件では色度の増加が抑制された。これらの処理条件はいずれも処理中の

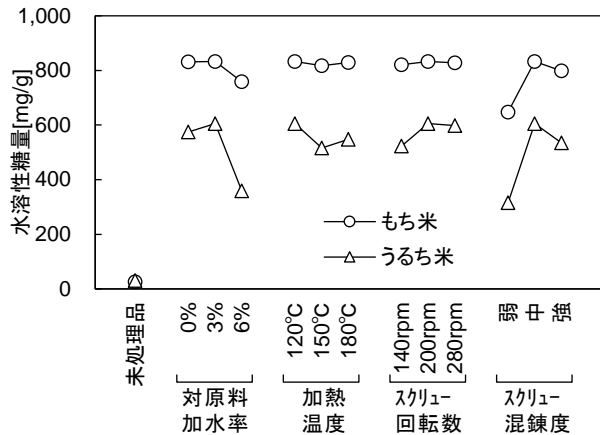


図5 エクストルーダー処理試料の水溶性糖量

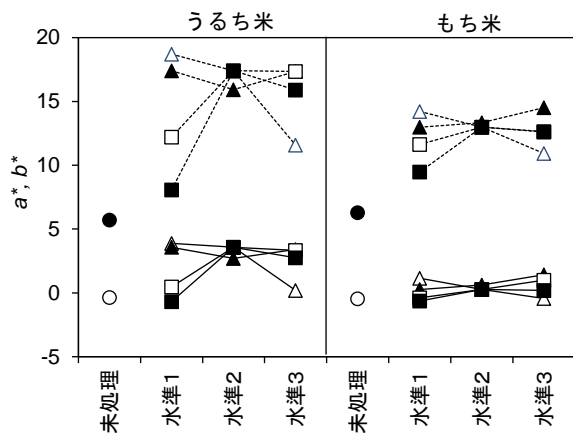


図6 エクストルーダー処理試料の色調

○：未処理品 a\* ●：未処理品 b\* △：対原料加水率  
▲：加熱温度 □：スクリュ回転数 ■：スクリュ混練度  
——：a\* - - - - -：b\* 各水準の条件は表1のとおり

品温が160℃以下であったことから(図3), 処理品の褐変を抑制するには処理中の品温を160℃以下に抑えることが有効であると考えられた。

### 3. 3 老化抑制効果の検証

#### 3. 3. 1 硬さ試験

澱粉系食品は、保存中の澱粉の老化に伴い、食感の悪化や消化性の低下、白濁など様々な品質低下が生じる。中でも食感への影響は、食品の美味しさを著しく損なうことから重要な課題であり、食感保持へのニーズは高い。そこで、エクストルーダー処理試料の添加による米粉生地硬化への影響を調べた。低分子化試料の品質評価の結果から、老化抑制効果が期待できる試料として、うるち米では標準条件で処理した試料、もち米では対原料加水率0%で処理した試料を選定した。各試料を配合して調製した生地の保存0時間及び24時間時点における最大荷重値から、保存中の最大荷重上昇速度を算出した(表3)。うるち米のエクストルーダー処理試料を添加した試験では、添加割合が1~5%では無添加区と同等の約10N/hであり、10%添加生地において8.0N/hに低下したものの、20%添加生地では再び10.3N/hに上昇し、明確な添加効果が見られなかった。一方、もち米のエクストルーダー処理試料を添加した場合、添加割合の増加に応じて最大荷重上昇速度が低下する傾向が見られ、10%添加するとマルトース5%添加と同程度の7.6N/hにまで低下した。未処理のもち米粉を等量添加した結果と比較しても低値を示したことから、もち米をエクストルーダーで処理することで、添加した生地の硬化を抑制する機能が得られたものと考えられた。

表3 保存による米粉生地の最大荷重変化

試験区	添加割合 (%)	最大荷重 保存 0h (N)	最大荷重 保存 24h (N)	最大荷重 上昇速度 (N/h)
無添加区	-	42	276	9.8
うるち米 エクストルーダー 処理試料 添加区	1	56	284	9.5
	3	62	285	9.3
	5	54	296	10.1
	10	50	242	8.0
	20	39	285	10.3
もち米 エクストルーダー 処理試料 添加区	1	48	290	10.1
	3	52	288	9.8
	5	44	272	9.5
	10	37	220	7.6
	20	19	161	5.9
もち米粉 添加区	1	45	273	9.5
	3	41	289	10.4
	5	43	289	10.3
	10	35	247	8.8
マルトース 添加区	5	46	225	7.5

### 3. 3. 2 結晶性

もち米のエクストルーダー処理試料による米粉生地の硬化抑制と澱粉の老化反応の関係性を調べるため、X線回折装置による結晶性評価を行った。はじめに無添加の米粉生地を測定したところ、保存時間の経過とともに17°付近の回折線が増大することが確認できたことから、この回折線の面積値を澱粉の老化進行の指標とした(図7)。そこで、もち米処理試料を添加した生地の24時間保存後の回折線面積値を比較すると、添加割合の増加に伴い、回折線面積値が低下する傾向が見られたことから、試料添加により澱粉の老化が抑制されていることが示唆された(図8)。しかし、いずれの添加割合においてもマルトースを5%添加したものと比較すると面積値が大きいことから、澱粉の老化抑制は限定的であると考えられた。以上の結果を踏まえると、今回確認された生地の硬化抑制は、澱粉の老化抑制のみによる効果ではなく、澱粉の低分子化に伴う生地強度の低下など、その他の要因も関与している可能性が考えられた。

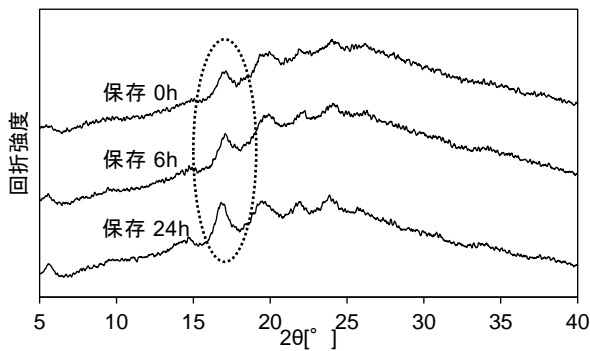


図7 米粉生地(無添加)のX線回折

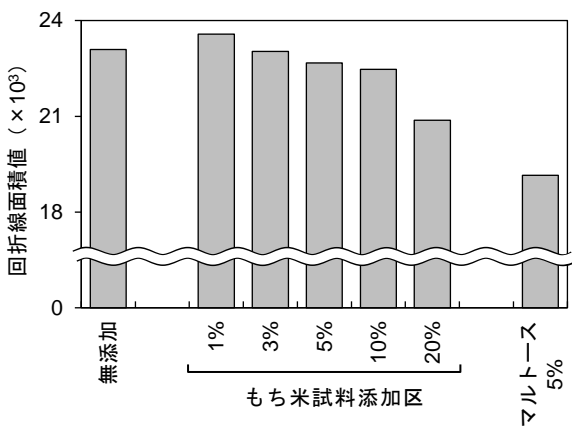


図8 試料添加による回折線面積値変化(24h保存後)

### 4 おわりに

米を二軸エクストルーダーで処理することで澱粉を低分子化した試料を作製し、これを原料に配合することで米粉製品の老化に伴う品質低下を抑制する手法について検討し、以下の知見を得た。

- (1) うるち米及びもち米を二軸エクストルーダーにより処理することで澱粉の低分子化が認められたが、その程度は限定的であり、オリゴ糖などの低分子糖類はほぼ生じないものと考えられた。また、処理条件による低分子化の程度に大きな差は見られなかった。
- (2) 水溶性糖量はエクストルーダー処理により大幅に上昇し、特にもち米では約8割が水溶性を示した。また、いずれの処理品も褐変が生じたが、その程度はうるち米のほうが顕著であった。エクストルーダー処理中の品温を160℃以下とすることで褐変の程度を抑えられるものと考えられた。
- (3) うるち米のエクストルーダー処理試料を配合した生地では、保存中の生地の硬化は抑制されなかった。一方で、もち米のエクストルーダー処理試料を10%以上配合した生地では最大荷重上昇速度が低減し、保存による生地の硬化が抑制された。
- (4) 結晶性評価の結果、もち米処理試料の添加割合の増加に伴い、澱粉の老化進行の指標となる回折線の面積値が低下し、老化抑制に効果があることが示唆された。しかし硬さ試験の結果を踏まえると結晶性低下の程度は低く、生地の硬化抑制には他の要因も関与している可能性が考えられた。

本研究で検討した手法は、製品の主原料である米粉の一部を物理的に改質することで老化抑制効果を得るものであり、食味への影響が少なく、原材料表示も「米粉」の表示のみであることから、消費者に受け入れやすい利点がある。今後さらなるメカニズムの解明や実際の米粉製品への応用など、実用化に向けた検討を進めたい。

### 参考文献

- 1) 農林水産省大臣官房統計部生産流通消費統計課. "令和5年産水陸稲の収穫量". 農林水産省. 2024-02-29. [https://www.maff.go.jp/j/tokei/kouhyou/sakumotu/sakkyou\\_kome/index.html](https://www.maff.go.jp/j/tokei/kouhyou/sakumotu/sakkyou_kome/index.html), (参照 2024-03-04)
- 2) 農林水産省農産局企画課. "令和4年産新規需要米の生産量". 農林水産省. 2023-10-31. <https://www.maff.go.jp/j/seisan/jyukyu/komeseisaku/index.html>, (参照 2024-03-04)
- 3) 勝田啓子ら: "日本家政学会誌", 44 (4), 255-261, (1993)
- 4) 辻昭二郎: "家政学雑誌", 34 (4), 200-205, (1983)
- 5) 中村道徳ら: "澱粉・関連糖質実驗法", (株)学会出版センター, 72-77, (1986)
- 6) 菅野友美ら: "日本家政学会誌", 65 (8), 397-404, (2014)

## II 共同研究

Cooperative Research



## 共同研究

## 目視検査のエビデンス取得に関する研究

松本 健司\* 八木澤 秀人\* 中村 喜英\*\*

Evidence Acquisition in Visual Inspection  
MATSUMOTO Kenji, YAGISAWA Hideto and NAKAMURA Yoshihide

製品の外観検査において、供給された検査対象に対し検査員が一つずつ目視検査を実施してチェックリスト等に記録する作業を対象に、目視検査の信頼性向上を目的としたデジタル化に取り組んだ。本研究ではベルトコンベア上を流れる検査対象から検査用データを取得し、ソフトウェア上で目視検査を実施できるシステムを開発した。検査対象の撮影及び検査員の視線推定にはディープラーニング技術を用いた。推定された検査員の視線時系列データは検査結果のエビデンスとして活用できるよう各種データと紐づけてデータベースに保存される。

Key words: 目視検査, DX, ソフトウェア開発, ディープラーニング

## 1 はじめに

検査工程における目視検査（外観検査）は品質を担保する重要な工程である。製品に不具合が発生した際の原因追及のため、トレーサビリティが求められ、検査及び記録が正しく機能していなければならない。現状、多くの目視検査工程記録は検査員の人的報告のみで成り立っており、結果の信頼性及び検査品質について各検査員に依存している点が問題である。

画像処理や通信などのデジタル技術は、近年、目覚ましい発展を遂げており、対象認識（オブジェクトディテクション）などの高度な処理が可能となる AI 技術利活用も容易となった。そのため、目視検査は自動化にシフトしつつあるが、現状、完全自動化は技術的にまだ難しい状況である。

本研究では、目視検査の信頼性や作業性の向上を実現するデジタル技術活用手法を立案し、システムを試作する。

## 2 研究の方法

## 2.1 開発方針

## 2.1.1 想定作業と課題

検査員が供給された検査対象に対し、一つずつ目視検査を実施し、チェックリスト等に記録する作業を想定する。

検査結果の信頼性は記録によってのみ保証され、その記録が検査員の主観によるものとなっていることが問

題である。

また、目視検査は長時間の繰り返し作業であることが多く、検査対象によっては拡大鏡を使用するなど作業性も悪いことから、検査員への身体的負担が大きい。更に作業の性質上、就労場所が限定されており、突発的な欠員時などの柔軟な対応が難しい。

## 2.1.2 システム概要

目指すシステム概要を以下に示す。

- (1) 供給された検査対象を撮影し、検査データを保存できること
  - (2) パソコン上で検査データを表示し、検査データ（画像）に対して拡大・移動及び不良箇所のマーキング操作ができること
  - (3) 検査員が検査作業を実施している間、検査員の視線データ（座標、滞留時間）を記録できること
  - (4) 検査データ、作業結果及び検査員の視線データは紐づけされレポートとして閲覧が可能であること
- 検査結果について、不良の場合は不良箇所のマーキングデータが残ることで、良好の場合は視線データにより作業状況の詳細が確認できることで信頼性が向上する。

パソコン上の作業となることで身体的負担は軽減する。将来的に本システムをグローバルネットワークに接続することで柔軟に就労環境（場所・時間）の制限に依存しないシステム化が可能である。

\* 栃木県産業技術センター 機械電子技術部

\*\* 株式会社アール・ティー・シー

### 2. 1. 3 開発項目

本研究で開発に取り組む項目を以下に示す。

- (1) 検査データ撮影処理の開発
- (2) サーバ（データベース，閲覧機能など）構築
- (3) 目視検査用ソフトウェア開発
- (4) 視線推定及び記録処理の開発

ネットワークを活用した分散平行処理や扱うデータのセキュリティ及びバックアップ等の非機能要件に関する内容は本研究では取り扱わない。

### 2. 2 システム構成

開発項目ごとに Windows 上でそれぞれ独立したシステムで構成し，サーバを介して機能の連携を実現する。

### 2. 3 本研究における検査対象

本研究では弁当（食品）を対象とする。システム試作が目的であることから，検査データ解像度が肉眼程度で十分であり，データ取得が容易である対象物として選定した（図1）。



図1 研究で用いたサンプル例

## 3 結果及び考察

### 3. 1 開発システム全体概要

試作したシステム全体概要を図2に示す。

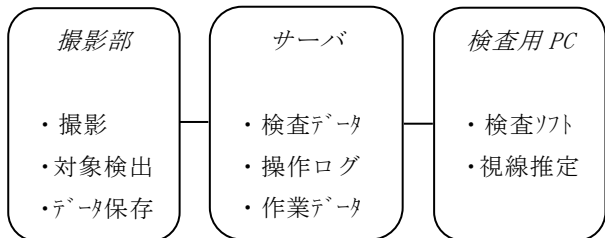


図2 システム概要

システムは，3つの要素からなる。

初めに検査対象品を撮影する。撮影データを基にした検査データはサーバ上のデータベースに登録される。

検査員は，パソコン上から検査用ソフトウェアを利用し目視検査を実施する。検査結果について，判定結果（良好・不良），不良がある場合は不良情報，検査時の視線情報などがデータベースに保存される。

### 3. 2 検査データ撮影処理の開発

撮影部の自動化を見据え，ベルトコンベア上を流れる検査対象から検査データを取得することとした（図3）。



図3 検査対象の撮影

流れる検査対象から検査データを取得するために考えられる要件を以下に示す。

- (1) 検査対象がカメラ画角中央付近に到達したことを認識し撮影
- (2) 撮影されたデータから検査対象を抽出
- (3) 抽出データの傾きを補正
- (4) 補正されたデータを保存

検査対象の認識には，YOLOv8<sup>1)</sup>を利用した。対象位置認識に応用できる AI 処理はオブジェクトディテクションとセグメンテーションの2種類ある。

オブジェクトディテクション手法を用いた対象抽出を試みたが，その後の処理において対象の傾きや位置を補正するのが困難であった。

セグメンテーション手法を用いた対象抽出では，比較的精度良く対象データを抽出できた（図4）。また，処理結果から傾きの補正が可能であったことから，本研究ではセグメンテーション手法による処理を採用した。



図4 検査データ撮影処理例

左：対象認識時の撮影データ 右：処理後の検査データ

### 3. 3 データベース構築

検査に係るデータを想定し，データベースを設計構築した。データベース概要を表1に示す。

表1 データベース概要

項目	内容
日時	データ取得日時
検査データ	処理後の検査データ
不良情報	不良があった場合の詳細
操作ログ	検査作業中操作ログ
視線データ	作業中の視線推測結果

### 3. 4 目視検査用ソフトウェア開発

ソフトウェアの要件を以下に示す。

- (1) 検査データをデータベースから取得できること
- (2) 検査データの閲覧操作ができること
- (3) 検査データ上で発見された不良情報を記録できること
- (4) 不良情報は不良の分類、位置、範囲を含むこと
- (5) 検査結果を含めた作業に関する情報をデータベース上に保存できること
- (6) 視線推定機能と連動できること

試作したソフトウェア動作の概要について記述する。

ソフトウェアは初めに検査データのリストをデータベースから取得する(図5)。検査員は検査対象を選択し、検査作業を開始する。

No.	画像番号	日時	元画像	検査画像	検査担当	
41	57	2024/01/01...			未検査	検査
42	58	2024/01/01...			未検査	検査
43	59	2024/01/01...			未検査	検査
44	60	2024/01/01...			未検査	検査
45	61	2024/01/01...			未検査	検査
46	62	2024/01/01...			未検査	検査
47	63	2024/01/01...			未検査	検査
48	64	2024/01/01...			未検査	検査

図5 検査データのリスト表示

検査を開始すると、検査用UIがフルスクリーンで呼び出される。不良箇所が発見された場合、簡易なマウス操作で個所を指定後、分類を選択し不良情報を登録する。検査終了時には検査員へ確認を促し、一連の作業が終了となる(図6)。

検査作業中は、検査開始や作業中断を通知することで、後述する視線推定機能と連動した動作を行う。



図6 検査画面例

- 上段左：検査開始画面      上段右：不良箇所指定  
 下段左：不良分類選択      下段右：結果確認画面

### 3. 5 視線推定及び記録処理の開発

#### 3. 5. 1 処理の概要

視線推定機能を有する機器は一般に高額であることから、可視光カメラを用いて検査員の視線を推定することとした。しかし、可視光カメラから得られる画像を基に視線を推定する手法は現在も研究開発が進められている状況であり、安価な構成で実現することは困難であった。また、本研究においてはディスプレイ上の注視点を記録するため、視線データを基にしたカメラとディスプレイの位置関係を用いた処理も必要であった。これらのことから顔画像を基に注視点を直接推定する手法を開発することとした。

視線推定処理の概要を以下に示す。

- (1) カメラから検査員の顔画像取得
- (2) 顔画像から特徴量を取得
- (3) 特徴量を基にディープラーニングモデル(以下、推定モデル)を用いて注視点を推定
- (4) 推定結果の保存

なお、本研究においては、顔画像の取得にはカメラ付ノートパソコンのインカメラを使用した。

#### 3. 5. 2 視線推定機能開発

Nachiappan Valliappanらは、追加のハードウェアを必要としないスマートフォンにおける高精度なアイトラッキング手法を実証している<sup>2)</sup>。スマートフォンにおける推定手法はパソコンのディスプレイにも応用可能と考え開発に取り組んだ。

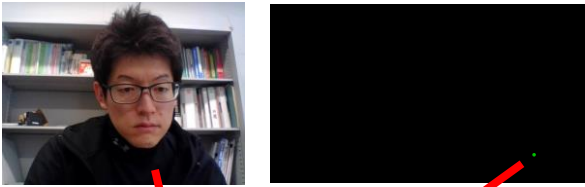
推定機能開発の概要を以下に示す。このうち、(3)、(4)、(5)において、Nachiappan Valliappanらの取組を参考にしている。

- (1) 開発用データの収集
- (2) 特徴量エンジニアリング
- (3) 推定モデル構造の設計
- (4) 推定モデル構築(モデルトレーニング)
- (5) 精度検証及び後処理の検討

##### 3. 5. 2. 1 開発用データ収集

データ収集のためディスプレイ上にランダムターゲットを繰り返し表示するプログラムを作成した。データ収集参加者(以下、協力者)は画面上に表示されたターゲットをマウス操作でクリックする。クリック時にはターゲットを注視していると考えられるため、クリック時のターゲット座標と協力者の顔画像を紐づけて保存し、開発用データとした(図7)。

開発用データは協力者25名から11,364サンプルを収集した。



Filename	X	Y
100650_389229.jpg	117	214
100652_100859.jpg	492	782
100654_829721.jpg	1649	465
100656_542807.jpg	1498	754
100658_168905.jpg	1512	619
100659_694457.jpg	1543	176

図7 データ収集概要

### 3. 5. 2. 2 特徴量エンジニアリング

推定精度を向上させるために、顔画像から特徴量を抽出する必要がある。抽出の前処理には MediaPipe<sup>3)</sup> を使用した。MediaPipe は Google が開発したフレームワークであり、顔の部位（ランドマーク）座標を推定できる（図8）。



図8 ランドマーク推定

左：元画像 右：推定結果の描画

本研究では、ランドマーク座標を基に切り出した左右の目元画像と、得られたランドマーク座標から算出する数値パラメータを併せたマルチモーダルな特徴量を使用することとした（表2）。

表2 使用する特徴量

項目	内容
顔の角度	ピッチ・ロール・ヨーの3軸
距離	カメラと両目中央の距離推定値
左目座標	目画像の切り出し中心座標 (x, y)
右目座標	
左目画像	解像度 128×128
右目画像	

角度の推定には、OpenCV<sup>4)</sup> を使用した。OpenCV はインテルが開発したコンピュータビジョン向けライブラリである。ランドマークのうち15点（両眉頭、両眉尻、両目頭、両目尻、鼻先、両鼻翼、両口角、下唇中央、顎先）の座標を用いて PnP 問題を解くことで角度を推定している（図9）。その際、参照する3D顔モデルは推定結果が妥当な値となるよう自作した。

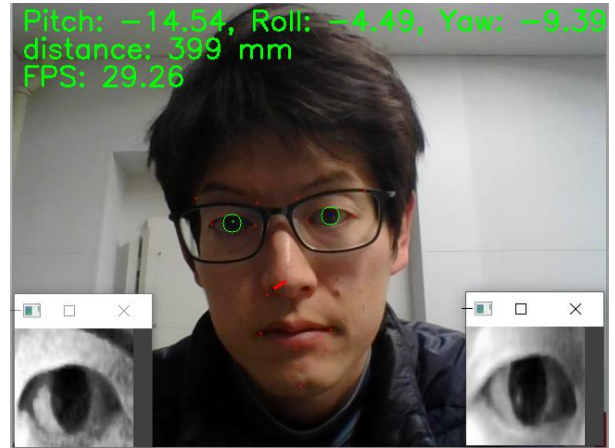


図9 特徴量抽出処理の可視化

推定した角度情報を基に鼻先にベクトルを描画

### 3. 5. 2. 3 推定モデル構築（モデルトレーニング）

収集した開発用データのうち 9994 サンプルを学習用データセット、1370 サンプルを検証用データセットとして 10000 エポックの学習を実施した。

学習用データセットについて、目元画像に対して輝度のランダム変更 (max\_delta=0.15)、位置のランダムシフト (x, y 共に最大 16 ピクセル) のデータ拡張処理を行った。学習用データセットは学習エポックのたびに全数シャッフルし、バッチサイズは 64 に設定した。

学習時の最適化について、損失関数には推測座標とターゲット座標のユークリッド距離を使用し、最適化アルゴリズムには Adam を使用した。学習率は 0.01 から始まり、8000 ステップ毎に 0.64 の減衰率で離散的に減衰するようスケジューリング設定した。

### 3. 5. 2. 4 精度検証及び後処理の検討

検証データ 1370 サンプルに対する構築したモデルの推論誤差を図10に示す。ディスプレイの解像度及びサイズを用いて、ピクセル単位から cm 単位へ変換すると誤差平均は約 2.82cm であった。

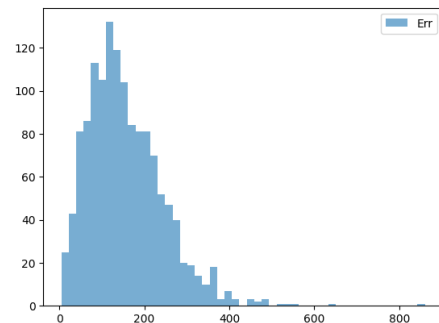


図10 検証データ推論誤差【単位：ピクセル】

平均：156.78 標準偏差：89.83

学習時と実際の推論時では、画像内人物、周辺環境、表示用ディスプレイ、撮影用カメラなど多くの要素変更が考えられる。これらの変更に対応するため、推論モデルに変更を加えずに推定値を補正する機能を設けた。



視線推定の精度を検証するため、ディスプレイ上の4点間を移動するマーカーを目で追いかけて続けたときのデータで推論を行った。結果を図11及び図12に示す。なお、データ取得は研究担当者松本が実施した。

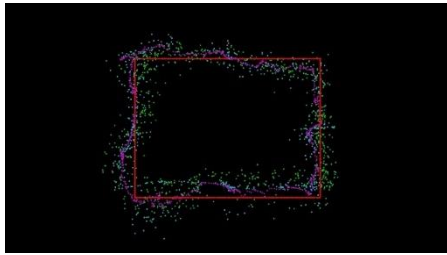


図11 推論結果比較イメージ

赤：移動マーカー軌跡 緑：推論モデル出力  
青：補正後 紫：最終出力

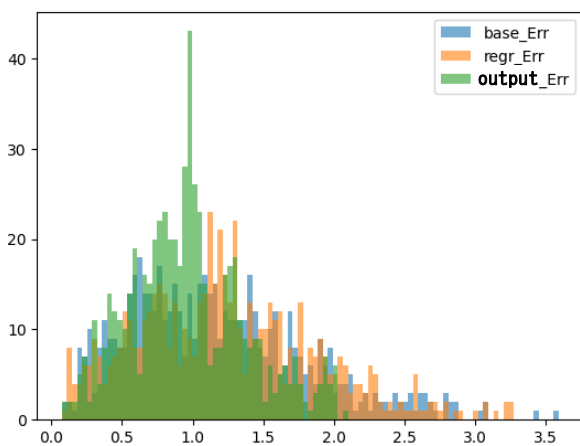


図12 推論結果比較【単位：cm】

最終出力における誤差 平均：0.97cm 標準偏差：0.41cm

### 3.5.3 推定機能のシステム連携

視線推定機能による推論は、本研究においては目視検査ソフトウェアが実行されているパソコンで実行することとした(図13)。視線推定結果と目視検査ソフトウェアの操作ログは時刻合わせを実施している。

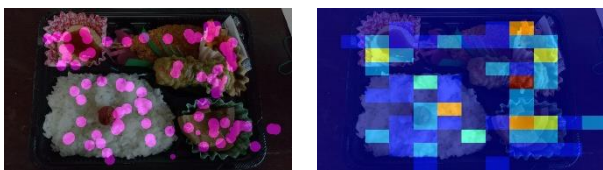


図13 視線推定結果の描画例

左：視線軌跡 右：視線滞留ヒートマップ

### 3.6 検査結果閲覧

検査結果はWEBサーバを介し、閲覧できるシステムを構築した。

サーバにて出力する品質レポート(エビデンス)は、検査対象の情報、検査作業に関する統計情報、検査結果に関する情報(良好・不良判定等)、検査員の視線情報等の必要な情報を基に生成される。レポート例を図14に示す。

## 検査レポート 検査工程：RTC TEST

検査データ	検査工程	RTC TEST																			
	ワーク番号	1																			
	検査担当	テストユーザ																			
	作業期間	2024/02/02 11:38:01 ~ 2024/02/02 11:39:49																			
検査作業期間	作業時間計	00:01:48																			
	作業レポート																				
<table border="1"> <thead> <tr> <th>項目</th> <th>時間</th> <th>回数</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>作業</td> <td>00:01:48</td> <td>1</td> </tr> <tr> <td>検査中断</td> <td>00:00:00</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td>実検査</td> <td>00:00:59</td> <td>1</td> </tr> <tr> <td>無効検査</td> <td>00:00:00</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td>稼働率</td> <td colspan="2">54.63%</td> </tr> </tbody> </table>				項目	時間	回数	作業	00:01:48	1	検査中断	00:00:00	0	実検査	00:00:59	1	無効検査	00:00:00	0	稼働率	54.63%	
項目	時間	回数																			
作業	00:01:48	1																			
検査中断	00:00:00	0																			
実検査	00:00:59	1																			
無効検査	00:00:00	0																			
稼働率	54.63%																				
ワーク判定	結果判定	NG																			
	不良判定件数	2件																			
不良判定内容	判定																				
	判定内容	備考																			
	軽微欠陥	汚れ																			
	軽微欠陥	位置異常																			

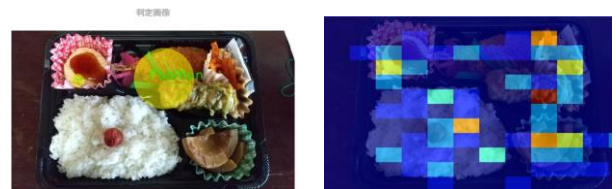


図14 検査レポート例

## 4 おわりに

目視検査の信頼性及び作業性向上を目的とし、システム開発に取り組んだ。

- (1) システムは、検査対象撮影部、サーバ(WEBサーバ・データベース)部、目視検査用パソコンからなる。
- (2) 検査対象撮影部では検査品撮影及び検査用データ生成を行う。本研究においては、ベルトコンベア上を流れる検査対象から検査データを取得した。
- (3) サーバ部は、検査に関する情報をすべて紐づけし管理できるよう構築した。
- (4) 目視検査ソフトウェア及び視線推定機能を開発し、目視検査用パソコンに実装した。目視検査ソフトウェアは、検査データの閲覧及び検査機能を有する。視線推定機能は、検査作業中の検査員の視線情報を記録する。
- (5) システムによる目視検査結果はWEBサーバ経由でレポート出力され閲覧が可能となる。

本システムを利用することで、検査結果が不良と判断された製品について、不良の分類・箇所が保存されることにより、不良原因への対応が容易になる。また、流出不良が発生した際には、検査員視線データが記録されていることでトレースバックと原因特定が容易になる。

参考文献

- 1) YOLOv8 :  
"https://github.com/ultralytics/ultralytics"
- 2) Valliappan N., Dai N., Steinberg E. et al. :  
Accelerating eye movement research via accurate  
and affordable smartphone eye tracking,  
"Nat Commun", vol.11, 4553, (2020)
- 3) MediaPipe:  
"https://github.com/google/mediapipe"
- 4) OpenCV:  
" https://github.com/opencv/opencv-python "

共同研究

# 超小型衛星の評価試験に関する研究

岡 英雄\* 上野 貴明\* 岡本 篤\*\* 末永 将善\*\* 柴田 克哉\*\*

Research on Test Method of Nanosatellite Evaluation

OKA Hideo, UENO Takaaki, OKAMOTO Atsushi, SUENAGA Masayoshi and SHIBATA Katsuya

日本の宇宙産業市場は、幅広いデータ活用事業が創出されるとして市場の拡大が想定されている。本研究では、国立研究開発法人宇宙航空研究開発機構（JAXA）の革新的衛星技術実証4号機の実証テーマに選定された超小型衛星（3U キューブサット）の評価試験に関して、栃木県産業技術センター保有設備での試験手法について検討を行った。その結果、打上げロケットの機械的環境条件を模擬した振動環境試験では、試験周波数範囲内に試験装置の固有振動数が現れる問題はあったが、試験方法や評価方法を工夫することで要求レベルでの試験が実施でき、供試体の剛性及び振動体制を評価することができた。また、超小型衛星に搭載するアンテナの電波特性試験では、放射パターンや軸比の測定用具、計測用ソフトウェアを開発することで特性評価の効率化・半自動化を可能とした。

Key words: 超小型衛星, 3U キューブサット, 振動試験, 電波特性試験

## 1 はじめに

世界の宇宙産業の市場規模は、2007年からの10年で約2倍に拡大し、我が国の市場規模は、ほぼ横ばい状態が続いている。今後の市場予測としては、宇宙利用が一般的になり、幅広い分野でデータ活用事業が創出されると想定され、日本の宇宙産業市場は約59兆円（2050年）まで拡大することが見込まれている<sup>1)</sup>。

栃木県産業技術センターでは、2013-14年度に帝京大学と小型人工衛星に関する共同研究を実施した<sup>2)</sup>。その後、帝京大学は、県内中小企業と産学連携で開発した多目的宇宙環境利用実験衛星 TeikyoSat-4（愛称：おおるり）を打ち上げる<sup>3)</sup>など、栃木県内においても宇宙関連産業への新規参入、市場拡大が想定される。

本研究は、帝京大学の TeikyoSat-4 に搭載する電源システムの一部を共同開発した株式会社大日光・エンジニアリングが、JAXA 革新的衛星技術実証プログラムに選定された超小型衛星<sup>4)</sup>の評価試験に関するものであり、企業単独では実施が難しい超小型衛星（キューブサットなど）の評価試験（機械的・熱的環境試験、電磁波・アンテナ特性評価）について、センターが保有している試験機器や設備を用いて、打上げロケットの環境条件や搭載機器又は衛星の運用条件に基づいた試験を行うための方法や環境の整備について検討した。

## 2 研究の方法

### 2.1 試験条件等

超小型衛星の評価試験条件は、打上げロケットや衛星ミッション、衛星運用計画などによって異なり、通常は衛星ごとのインターフェース管理文書（ICD）によって規定される。本研究では、JAXA が公開するイプシロンロケットユーザーズマニュアル（2018年7月A改訂版）<sup>5)</sup>などをベースに試験条件を設定した。図1に評価対象とする超小型衛星（3U キューブサット）の外観図を示す。

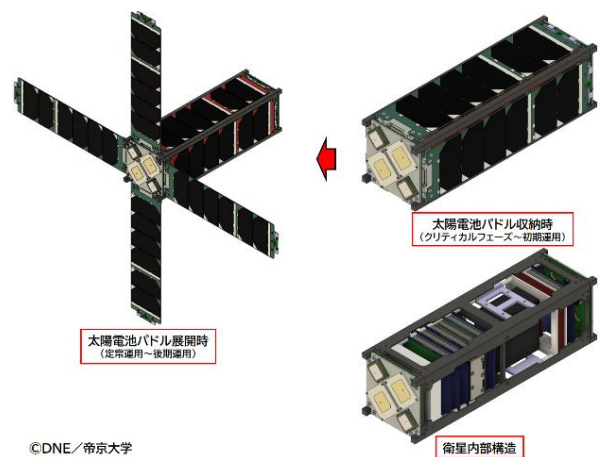


図1 超小型衛星の外観図  
(3U キューブサット：10×10×30cm<sup>3</sup>)

\* 栃木県産業技術センター 機械電子技術部

\*\* 株式会社大日光・エンジニアリング

イプシロンロケットユーザーズマニュアルには、キューブサットに対する機械的インターフェース要求や剛性要求に加えて準静的加速度、正弦波振動、ランダム振動の振動試験のAT (Acceptance Test) レベルが示されている。参考として、表1に剛性要求、表2に正弦波振動試験条件を記載する。

表1 剛性要求

衛星	固有周波数
1U~3U サイズ CubeSat	三軸共通 113[Hz]以上

表2 正弦波振動試験条件 (受入試験レベル)

衛星	三軸共通	
	周波数 [Hz]	正弦波振動 [ (m/s <sup>2</sup> ) 0-p]
CubeSat	43-53	9.8
	53-57	4.9
	スイートプレート:0.2[oct/min]	

AT レベルは、打ち上げ中に作用が予想される最大荷重での試験であり、この試験において有害な変形を生じないことが要求される。また、AT レベルに安全係数(例えば、1.25あるいは1.5)を乗算した荷重において設計の妥当性を確認する試験条件「認定試験 (QT) レベル」があり、この荷重において壊れないことが要求されている。一般的には、試作機はQT レベル試験を実施し、フライトモデルはAT レベル試験を行うことが多いとされている<sup>6)</sup>。

2.2 試験環境

今回の評価試験において、振動試験で使用した複合環境試験装置 (IMV (株) i250/SA5M)、電波特性試験で使用した3m法電波暗室 (株) トーキン EMC エンジニアリング製) の写真を図2に示す。

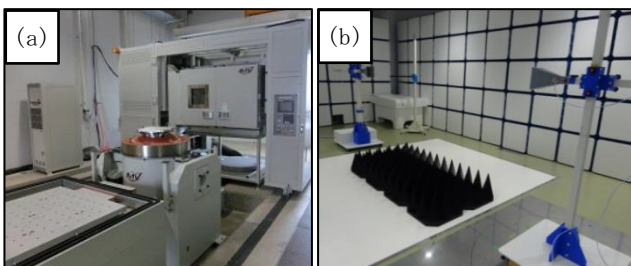


図2 (a)複合環境試験装置, (b)3m法電波暗室

2.3 試験項目

本研究では、図3に示したような超小型衛星 (キューブサット) の開発フェーズイメージ<sup>7)</sup>に合わせ、衛星構造の剛性評価やロケットの打上げ時に生じる振動への耐性を評価するための各種振動試験、搭載機器のワークマンシップの確認を目的とした機械的・熱的環境試験、衛星搭載アンテナの特性評価 (電磁波・アンテナ特性評価) について、ブレッドボードモデル (BBM) から熱構造モデル (STM) を対象として評価試験を実施した。

2.3.1 機械的・熱的環境試験

本衛星は、相乗りでの打ち上げとなることから、ロケット本体や他の衛星に悪影響を及ぼさないことを確認するため、打上げ時の振動環境への耐性や、実機の剛性評価が必須となる。主な振動試験<sup>8)</sup>について、表3にまとめる。

表3 振動試験項目

サインバースト試験	打上げ時の準静的加速度環境に対する宇宙機の耐性確認 (静荷重試験の代替手法)
正弦波振動試験 (5~100[Hz])	打上げ時の正弦波振動環境 (過渡的な振動環境により生じる負荷を模擬) に対する耐性確認
ランダム振動試験 (20~2000[Hz])	打上げ時の音響環境により励起されるランダム振動に対する耐性確認

本研究において大日光・エンジニアリングは、衛星本体をモジュールサーベイ試験することで、実機の剛性 (固有振動数) 評価を行った。また、搭載コンポーネントの振動耐性や高温・低温環境下での動作を確認するため、最小ワークマンシップレベルのランダム振動試験や恒温槽での温度試験を実施して評価を行った。

2.3.2 電磁波・アンテナ特性評価

衛星が想定ミッションを成功させるには、衛星に搭載されたアンテナによって確実に通信できるようにしなければならない。本衛星 (3Uキューブサット) では、側面が太陽電池パドルとなることから、アンテナが搭載できるのは上下面の各10cm×10cmの面積に限られている。その中に、地上局との通信に用いるSバンド (2~4GHz) とイリジウムシステム人工衛星局との通信及びGNSS受信に用いるLバンド (1~2GHz) のアンテナを合計7個搭載する予定である。表4に搭載予定のアンテナ

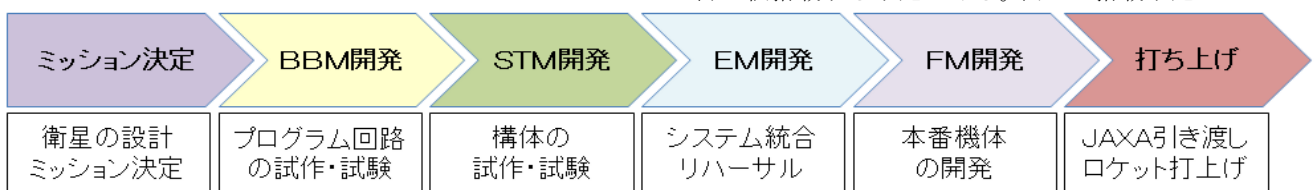
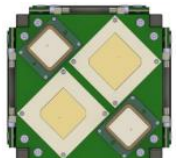
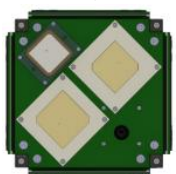


図3 超小型衛星の開発フェーズイメージ

配置と、図4に本衛星の宇宙空間での通信イメージ図を示す。上下面に同じアンテナを配置するのは、姿勢が乱れた時にも通信できるようにするためである。本衛星の回線設計を成立させる上で、できるだけ性能の良いアンテナを搭載する必要があり、各種アンテナの特性やグラウンドプレーンサイズの影響を把握するため試作を繰り返し、それぞれの放射パターン、軸比、VSWRの測定を行って比較した。

表4 搭載予定のアンテナ (イメージ)

衛星上面 (+Zsc 面) 	<b>【アンテナ 4 個】</b>  Lバンド 受信 Lバンド 送受信兼用 Sバンド 送信・受信
衛星下面 (-Zsc 面) 	<b>【アンテナ 3 個】</b>  Lバンド 送受信兼用 Sバンド 送信・受信

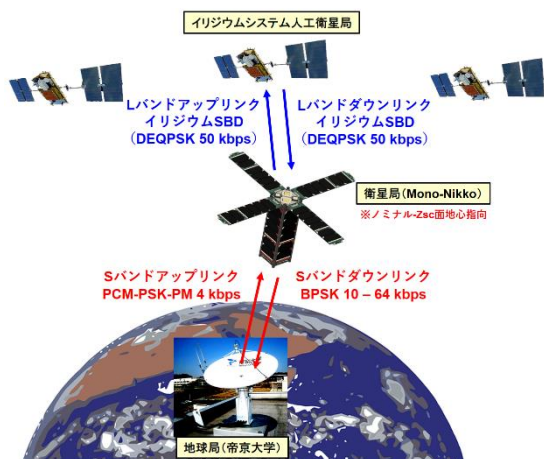


図4 宇宙空間での通信イメージ

### 3 結果及び考察

#### 3.1 機械的・熱的環境試験

##### 3.1.1 モーダルサーベイ試験

STM衛星構造の剛性(最低次固有振動数)を評価するために評価用の治具を作製し、複合環境試験装置で、モーダルサーベイ試験(試験条件:周波数5~2000Hz,加速度レベル0.5Grms,試験時間60s)を実施した。試験中の様子を図5に、試験結果を図6に示す。試験結果のPSD応答波形から、衛星構造(一次構造)の最低次固有振動数が表1の剛性要求(113Hz以上)を満たしていることが確認できた。

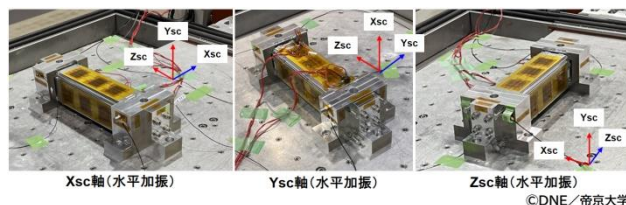


図5 衛星単体での剛性評価の様子

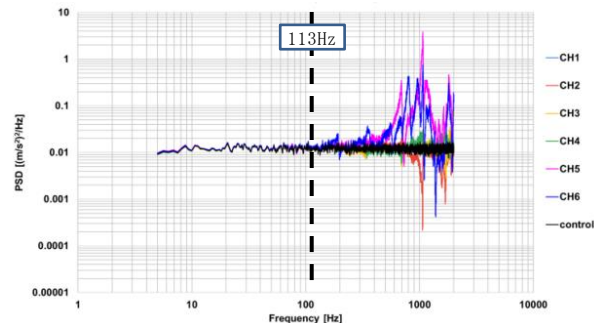


図6 モーダルサーベイ試験結果(Ysc軸)

#### 3.1.2 QTレベル振動試験

表3に記載の各振動試験について、STM衛星構造を打上げ状態に模擬するケースに収納し、QTレベルで実施した。各試験結果より、制御加速度は規定した試験公差の範囲内に収まっていることを確認し、当センターの装置で試験を実施できていることを確認した。試験中の様子を図7に示す。



図7 認定試験(QT)レベル振動試験の様子

各振動試験を実施した後、STM衛星構造の破損やファスナの緩みがないか、目視ができない位置の加速度センサが離脱していないか等を確認する必要があるため各試験の前後でモーダルサーベイ試験を実施する手法を採用した。表5に試験フローを図8に各モーダルサーベイ試験のPSD応答波形(重ね合わせ)を示す。PSD応答波形に大きな差が無いことから、STM衛星構造に異常が無いことを確認できた。

表5 試験フロー

1	モーダルサーベイ試験①
2	準静的加速度試験
3	モーダルサーベイ試験②
4	正弦波振動試験①
5	モーダルサーベイ試験③
6	正弦波振動試験②
7	モーダルサーベイ試験④
8	ランダム振動試験
9	モーダルサーベイ試験⑤

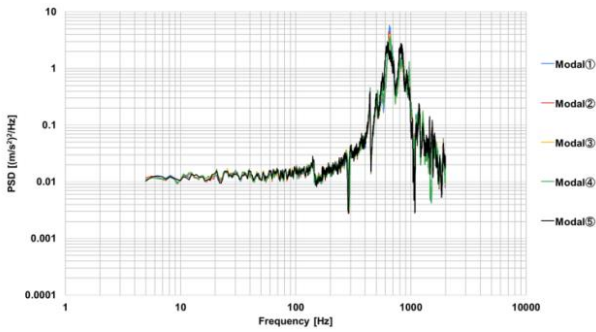


図8 各モードサーベイ PSD 応答波形 (Zsc 軸)

3. 1. 3 試験用治具

供試体を加振機に取り付けるための治具については、加振周波数範囲内において固有振動数を有しないことが重要であり、事前にモーダル解析等で検討を行ったのち製作する必要がある。本研究では、モーダル解析結果と機械的インターフェース要求に基づいて複合環境試験装置に衛星を取り付けるための治具を製作した。図9にモーダル解析結果と製作治具の外観写真を示す。

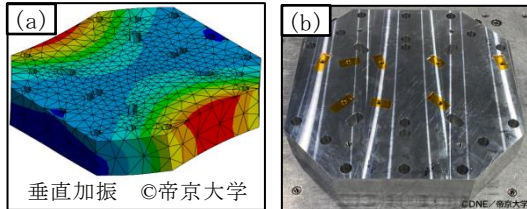


図9 振動試験ケース加振治具

(a) モーダル解析結果, (b) 外観写真

3. 1. 4 熱的環境試験

本研究では、衛星に搭載する電源 BBM ユニットに対して、ワークマンシップの確認を目的とした恒温槽での温度試験を実施した。図10に電源ユニット (BBM 品) の外観写真とバッテリーの温度計測点、表6に評価結果 (抜粋) を示す。今後さらなる検証は必要ではあるが、今回設定した評価項目に対して正常動作を確認した。

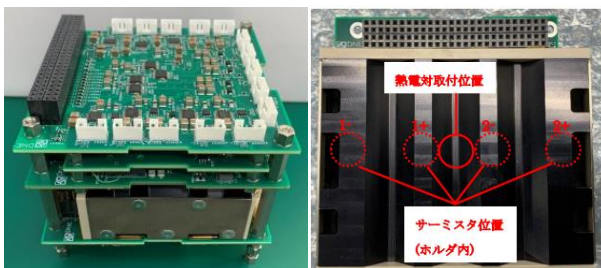


図10 電源ユニット BBM

表6 電源ユニット動作確認

試験条件	確認項目	判定
低温	バッテリーが規定温度を下回った場合、温度補償用ヒータが ON 動作するか？	○
低温	温度補償用ヒータが ON 動作時かつバッテリーが規定温度を上回った場合、温度補償用ヒータが OFF 動作するか？	○
低温	バッテリー充電が規定温度未満で停止、規定温度以上で実行されるか？	○
高温/ 低温	設計負荷電流を出力した際の電圧変動が規定範囲に収まっているか？	○

3. 2 電磁波・アンテナ特性評価

3. 2. 1 放射パターン測定

3m 法電波暗室を使用して、搭載予定の L バンド, S バンドアンテナの放射パターン測定を行った。アンテナ間距離 3m, 高さ 1.5m, ターンテーブル側に搭載予定の被測定アンテナ (送信) を固定し、測定の標準アンテナ (受信) にはホーンアンテナ (Schwarzbeck BBHA9120B) を使用した。測定には試作ソフトウェアを開発し、ターンテーブル回転 5° 刻みで、3 回の測定データ平均値を記録することを可能とした。この結果、放射パターン形状の把握と半値幅の推定を効率化することができた。図11に試作ソフトウェア画面と測定結果例を示す。

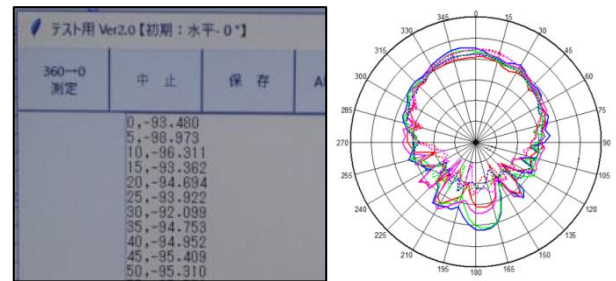


図11 ソフトウェア画面, 放射パターン比較結果例

3. 2. 2 アンテナ軸比測定

前項の放射パターン測定と同じ環境を使用して、アンテナの軸比測定を行った。軸比の測定に対応するため、ステッピングモーターと分度器を 3D プリンタで作製した治具でアンテナマストに固定できるようにした。測定ソフトウェアは、任意の角度ごとに電動あるいは手で回転させて記録する方式で開発した。測定コンフィグレーションを図12に、測定ソフトウェアと比較結果例を図13に示す。

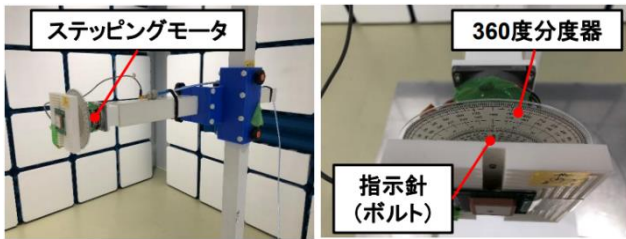


図 12 軸比測定コンフィグレーション

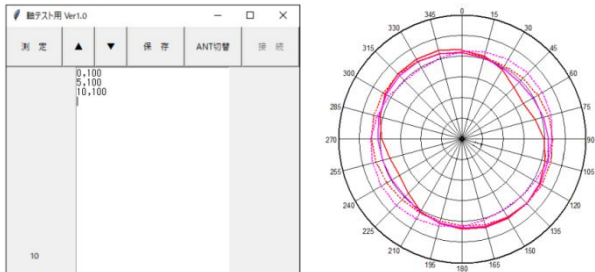


図 13 軸比測定ソフトウェア，軸比較結果例

放射パターン測定と軸比の測定については，Sバンドのアンテナ数個を測定したグラフを掲載した。この測定結果から，本ソフトウェアによる測定データからアンテナの特性把握と比較ができることを確認した。

### 3. 2. 3 VSWR 測定

アンテナと同軸ケーブルのインピーダンス整合の評価や利得算出のため，ネットワークアナライザ (Agilent Technologies E5070B) を使用して電圧定在波比：VSWR測定を行った。図 14 に測定コンフィグレーションと測定結果例を示す。本衛星では，原則中心周波数で VSWR 値が送信アンテナで 1.5 以下，受信アンテナで 1.2 以下を設計要求とした。

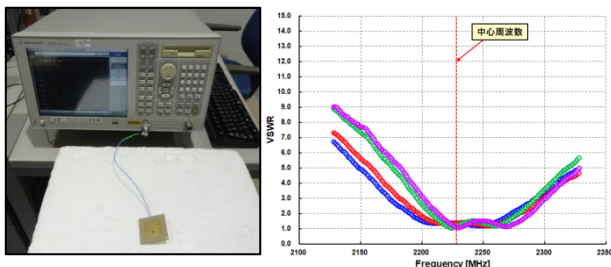


図 14 VSWR 測定コンフィグレーションと測定結果例

## 4 おわりに

本研究では，超小型衛星 (3U キューブサット) に対して，機械的・熱的環境試験，電磁波・アンテナ特性評価の試験をセンター保有の試験機器・設備を用いて実施できるかを検証した。結果について以下にまとめる。

- (1) センターの試験設備 (3m 法電波暗室，複合環境試験装置) において，超小型衛星 (3U キューブサット) の評価試験が実施可能と確認できた。
- (2) 剛性評価では，衛星単体のモーダルサーベイ試験を実施することで，STM 衛星構造 (一次構造) の固有

振動数が打上げロケットの剛性要求を満足することを確認した。また，QT レベルの振動試験では，STM 衛星構造に破損やファスナの緩み等が発生していないことを確認した。衛星構造の健全性確認手法として，3U キューブサットの場合でもモーダルサーベイ試験による評価が有効であると確認できた。

- (3) 電波特性試験では，必要な機能を有するソフトウェアを開発し測定環境を構築することで，特性評価の効率化・半自動化を実現した。その測定結果から，アンテナの特性把握と比較が可能であることを確認し，測定の妥当性を確認した。

## 謝 辞

本研究を実施するにあたり超小型衛星の試験手法・評価手法に関するご指導並びに技術支援をいただいた帝京大学理工学部航空宇宙工学科 准教授 河村 政昭氏に深く感謝申し上げます。

また，本事業で用いた測定機の一部は公益財団法人 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) 総務省宇宙通信政策課．“「宙を拓くタスクフォース」の取りまとめについて”．総務省．2019-5．  
<https://www8.cao.go.jp/space/committee/27-kiban/kiban-dai47/pdf/siryoku4.pdf>，(参照 2023-4)
- 2) 上野貴明ら：“栃木県産業技術センター研究報告”，pp22-27，(2013)：pp32-37，(2014)
- 3) 河村政昭ら：“多目的宇宙環境利用実験衛星「TeikyoSat-4」の運用状況と今後の開発計画”，第 67 回宇宙科学技術連合講演会講演集，日本航空宇宙学会，2023．
- 4) 柴田克哉ら：“バッテリー異常検知システム実証衛星 Mono-Nikko の開発状況”，第 67 回宇宙科学技術連合講演会講演集，日本航空宇宙学会，2023．
- 5) JAXA．“イプシロンロケットユーザーズマニュアル 2018 年 7 月 A 改訂版”．JAXA．2018-7．  
<https://www.jaxa.jp/projects/rockets/epsilon/pdf/EpsilonUsersManual.pdf>，(参照 2023-4)
- 6) JAXA ISAS 竹内伸介著：“日本航空宇宙学会誌 (p63) 「ええろすぺーす ABC 衛星の機械環境」”，59 巻 (2011) 685 号”．J-Stage．2019-4．  
[https://www.jstage.jst.go.jp/article/kjsass/59/685/59\\_63/\\_pdf/-char/ja](https://www.jstage.jst.go.jp/article/kjsass/59/685/59_63/_pdf/-char/ja)，(参照 2023-8)
- 7) 九州工業大学．“衛星開発プロジェクト 九工大か

ら宇宙へ！超小型人工衛星「ふたば」!!”。九州工業大学. 2020-2. [https://www.kyutech.ac.jp/archives/001/202002/siryo2-1\\_20200130.pdf](https://www.kyutech.ac.jp/archives/001/202002/siryo2-1_20200130.pdf), (参照 2023-8)

- 8) JAXA 安全・信頼性推進部. “振動試験ハンドブック 2022年3月29日C改訂”. JAXA. 2022-3. <https://sma.jaxa.jp/TechDoc/Docs/JAXA-JERG-2-130-HB003C.pdf>, (参照 2023-4)



本研究は、公益財団法人 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

## 未利用バイオマス資源を活用した防錆フィルムの研究開発（第1報）

大森 和宏\* 男澤 嶺\* 大江 正孝\*\* 佐藤 剛史\*\*\*

Development of Anti-rust Film Utilizing Unused Biomass Resources (1st Report)  
OMORI Kazuhiro, OTOKOZAWA Ryo, OOE Masataka and SATO Takafumi

未利用バイオマス資源を用いて人体や環境への負荷の少ない防錆フィルムを開発することを目的に、イチゴの葉から抽出した成分及び植物油を、ガスクロマトグラフ質量分析計及びフーリエ変換赤外分光光度計を用いて分析した。イチゴの葉から80℃の水で抽出した成分は、ポリフェノール、香気成分（アルデヒド類、フラン類等）、糖類、アミン類、長鎖炭化水素と推定された。植物油は、脂肪酸をグリセリンエステル又はエチルエステルとして含有しており、これをオートクレーブにより加水分解することで遊離の脂肪酸が得られた。また、ヤシ油は飽和中鎖脂肪酸、こめ油・ブドウ種子油・ベニバナ油・アマニ油は高級不飽和脂肪酸を含んでいることが明らかになった。

Key words: 防錆フィルム, 未利用バイオマス資源, イチゴの葉

## 1 はじめに

自動車や医療機器等に用いられる金属部品は、輸送や保管中に腐食することを防ぐ目的で、防錆油の塗布など防錆加工が施されるが、組み立てや加工前に防錆油を除去するための洗浄工程が必要となる。そこで、取扱いが容易で洗浄が不要な防錆フィルムが注目され、利用が進んでいる。防錆フィルムは、ポリエチレンフィルムに気化性防錆剤などの防錆成分を練り込んだフィルムであり、内包した金属部品を防錆成分が保護することにより錆の発生を防ぐものであるが、気化性防錆剤にはアミン化合物や亜硝酸塩など<sup>1),2)</sup>人体に有害なものが使用されているのに加え、プラスチック製品の環境問題への対応要求から、より人体や環境への負荷を低減した防錆フィルムが必要とされている。現状、国産のバイオマス資源を防錆剤に用いた防錆フィルム材料はなく、国内の非可食性バイオマスを利用した防錆フィルムの開発が求められている。

人体や環境への負荷がないバイオマス由来の防錆成分として、ポリフェノールなどの抗酸化成分や、金属表面に膜を作り表面を保護する脂肪酸類が挙げられる。栃木県の特産物であるイチゴにもアントシアニンなどのポリフェノールや飽和・不飽和脂肪酸が含まれていることが知られており、防錆成分が抽出できることが期待されるが、イチゴは農作物として流通していることから防

錆剤としての利用は困難である。一方、イチゴの実を採取する際に廃棄物として捨てられていたイチゴの葉にもポリフェノールが含まれることが知られており<sup>3)</sup>、高い抗酸化成分が抽出できることがわかってきた。

本研究では、イチゴの葉抽出物を主体とするバイオマス由来の防錆剤を調製し、ポリエチレンフィルムに練り込んだ、人体や環境への負荷のない防錆フィルムを開発する。令和4年度は、イチゴ葉抽出物並びに気化性防錆効果が期待できる脂肪酸を含む植物油の分析を実施したので報告する。

## 2 研究の方法

## 2.1 材料

イチゴ葉抽出物は、イチゴの枯葉を80℃の熱水中で4時間抽出し、乾燥させて得た。

植物油は、富士フィルム和光純薬㈱のヤシ油、ブドウ種子油、ホホバ油、アマニ油、ベニバナ油及び市販のこめ油を用いた。植物油の加水分解は、テフロン容器に植物油3.6gと蒸留水4mlを加え、ステンレス容器で密閉し、200℃で1時間加熱し行った。

## 2.2 分析方法

## 2.2.1 ガスクロマトグラフ質量分析計による分析

ガスクロマトグラフ質量分析計（以下、GC-MS）は、試料導入部にパイロライザー（フロンティア・ラボ㈱ EGA/PY-3030D）を付属した、㈱島津製作所 GC/MS-QP2010 Ultra を用いた。パイロライザーは、熱脱着法では、50℃

\* 栃木県産業技術センター 材料技術部

\*\* サンプラスチック株式会社

\*\*\* 宇都宮大学

から 20°C/分の昇温速度で昇温し、到達温度に達した後、5 分間保持する温度プログラムとし、この間クライオトラップを用いた。熱分解法では、温度を 600°C とした。カラムは、フロンティア・ラボ(株)製 Ultra ALLOY<sup>+</sup>-5 を用いた。

### 2. 2. 2 フーリエ変換赤外分光光度計による分析

フーリエ変換赤外分光光度計 (以下, FT-IR) は、日本分光(株)FT/IR-4600 を用い、KBr 法により測定した。

### 2. 2. 3 示差熱天秤による分析

示差熱天秤 (以下, TG-DTA) は、(株)日立ハイテクサイエンス TG/DTA7200 を用いた。リファレンスは、アルミナを用いた。

## 3 結果及び考察

### 3. 1 イチゴ葉抽出物の成分分析

GC-MS を用いて、熱脱着法 (200°C 及び 300°C) 及び熱分解法 (600°C) でイチゴ葉抽出物の分析を行った。結果を図 1 に示す。熱脱着法で分析した結果、アルデヒド類やアルコール類、フラン類等香り成分と思われる化合物 (図 1 (a) 2, 3, (b) 8) 及び糖類 (図 1 (a) 4, (b) 11), 長鎖炭化水素 (図 1 (b) 12) が検出された。また、熱脱着、熱分解の各分析法で、チロソールやフェノール、カテコールやベンゼントリオール等、ポリフェノール由来と考えられる化合物が検出された (図 1 (a) 5, (b) 10, (c) 13, 14)。

また、FT-IR でイチゴ葉抽出物を分析した結果、OH 基 (3367  $\text{cm}^{-1}$ ), CH 基 (2920  $\text{cm}^{-1}$ , 1385  $\text{cm}^{-1}$ ), フェニル基 (1611  $\text{cm}^{-1}$ ), エステル基 (1078  $\text{cm}^{-1}$ ) 由来と思われる吸収が確認されている。

以上の結果より、イチゴ葉抽出物の成分は、ポリフェノール、香り成分 (アルデヒド類、フラン類等)、糖類、アミン類、長鎖炭化水素等であると推定した。イチゴの葉にはポリフェノールが含まれていることは既報により報告されており<sup>3)</sup>、防錆成分として有効であると思われる。一方、これらの分析からは、気化性防錆剤としての効果が報告されている脂肪酸類<sup>2)</sup>は検出されなかった。

### 3. 2 植物油及びその加水分解物の成分分析

イチゴ葉抽出物からは、気化性防錆効果が報告されている脂肪酸類が検出されなかったため、防錆フィルム製造時には脂肪酸等の気化性を有する化合物の添加が必要となる可能性が考えられる。そこで、バイオマス由来の脂肪酸として、植物油を用いることを考えた。

各植物油が含有する遊離の脂肪酸を分析するため、熱分解法による GC-MS 分析を行った。ヤシ油、こめ油、ブドウ種子油の GC-MS 分析結果を図 2 に示す。ヤシ油から

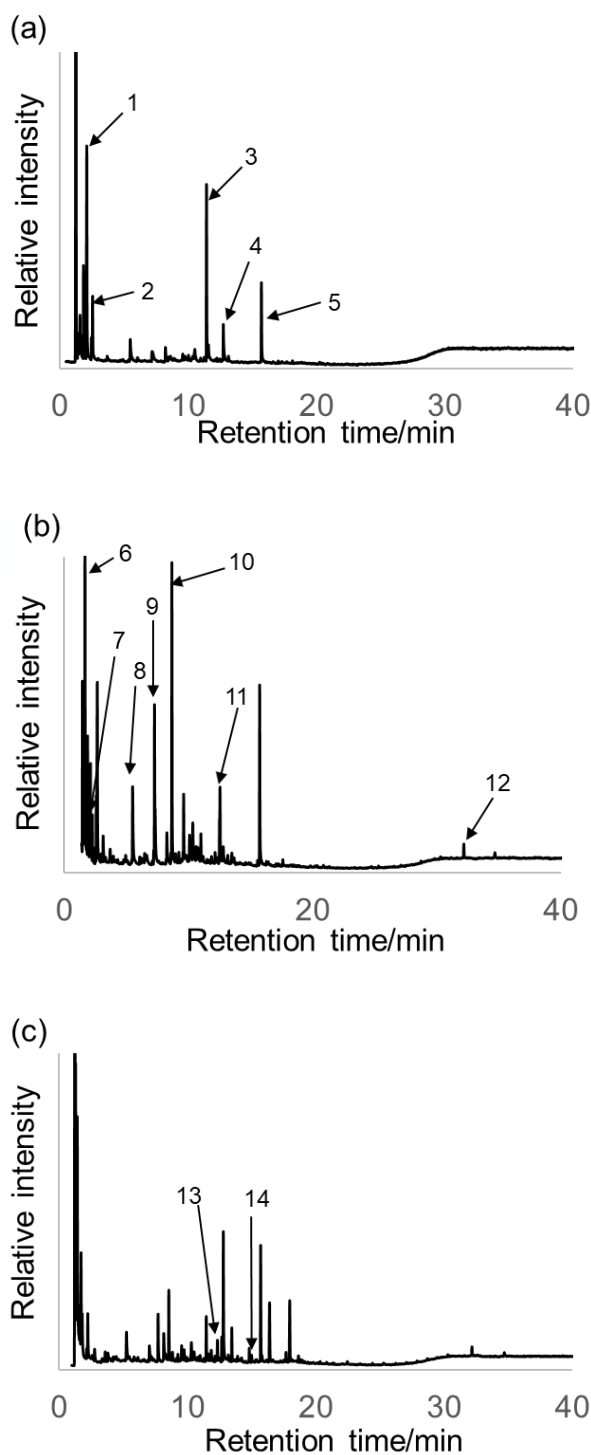


図 1 イチゴ葉抽出物の GC-MS 分析結果;  
(a)熱脱着法 (200°C) , (b)熱脱着法 (300°C) ,  
(c)熱分解法 (600°C) .

1. Acetic acid
2. 2-Methyl butanal
3. 2, 3-Dihydro-3, 5-dihydroxy-6-methyl-4(H)-pyran-4-one
4. 5-Hydroxymethylfurfural
5. Tyrosol
6. Acetone

7. Trimethylamine
8. Furfural
9. Butyrolactone
10. Phenol
11. 1,4:3,6-dianhydro-D-glucitol
12. Carbon hydride
13. Catechol
14. 1,2,3-Benzenetriol

1. Octanoic acid
2. Decanoic acid
3. Dodecanoic acid
4. Tetradecanoic acid
5. Hexadecanoic acid
- 6,7. 9-Octadecenoic acid
8. 9,12-Octadecadienoic acid

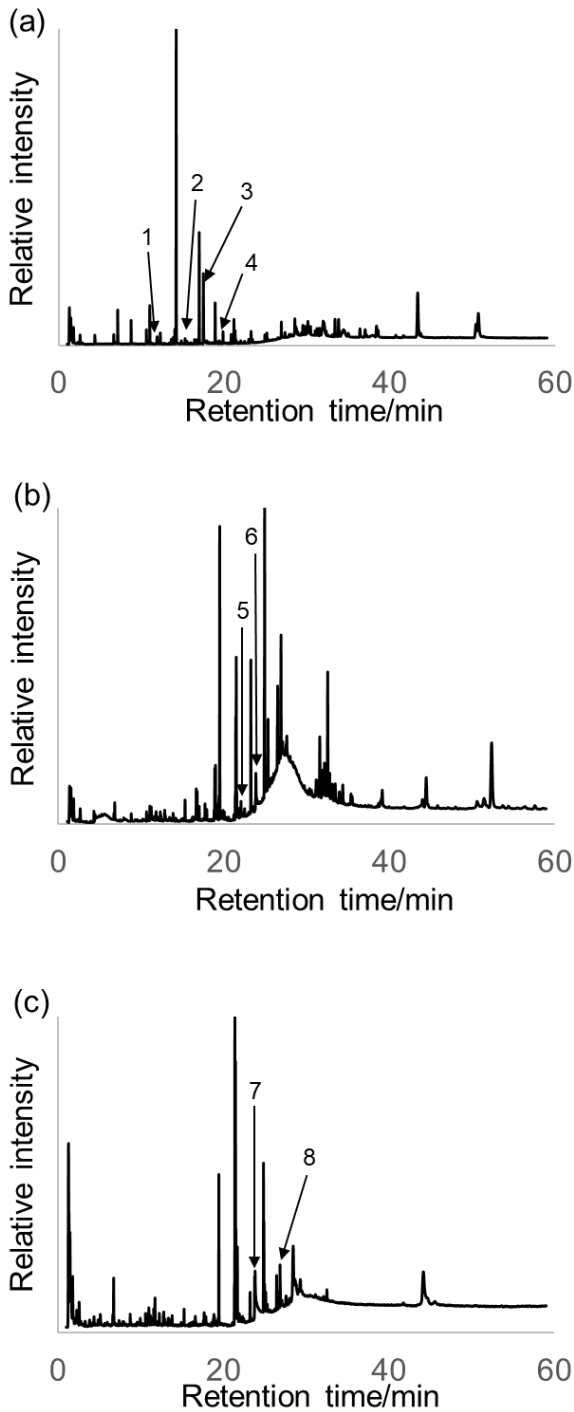


図2 植物油の熱分解 GC-MS 分析結果；  
(a)ヤシ油，(b)こめ油，(c)ブドウ種子油。

は炭素数 8~14 の飽和脂肪酸が検出された (図 2 (a)) のに対し、こめ油 (図 2 (b))、ブドウ種子油 (図 2 (c)) からはこれらの中鎖飽和脂肪酸は検出されず、主に炭素数 18 の不飽和脂肪酸が検出された。アマニ油、ベニバナ油からは、こめ油、ブドウ種子油と同様に、主に炭素数 18 の不飽和脂肪酸が検出された。しかし、これらの植物油の分析で検出された脂肪酸のピークは小さく、遊離の脂肪酸の存在量は微量であることが伺える。ホホバ油では、脂肪酸は検出されなかった。一方、全ての植物油から、グリセリン脂肪酸エステル由来と思われる物質が検出された。

また、TG-DTA 測定結果から、全ての植物油は約 200℃ 以上で重量減少が起こることが分かった。そこで、各植物油を GC-MS (熱脱着法 (200℃)) により、200℃ までで気化する成分の分析を行ったところ、ブドウ種子油及びアマニ油で炭素数 18 の高級脂肪酸エチルエステルが検出された。また、ヤシ油では飽和脂肪酸が微量検出された。

以上の結果より、植物油に含まれる遊離脂肪酸は少なく、主にグリセリンエステル又はエチルエステルとして存在していることが明らかになった。従って、植物油から遊離の脂肪酸を得るには、加水分解することが必要になる。そこで、オートクレーブにより油脂を加水分解し、GC-MS 分析を行った。図 3 に、加水分解前後のブドウ種子油の GC-MS 分析結果を示す。加水分解前ではグリセリ

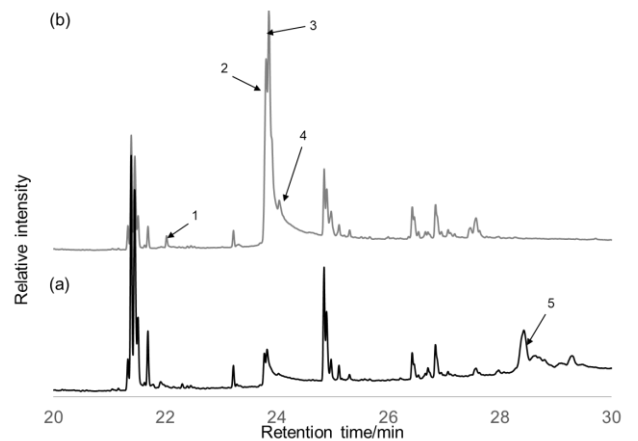


図3 ブドウ種子油の熱分解 GC-MS 分析結果；  
(a)加水分解前，(b)加水分解後。

ン脂肪酸エステルピーク(図3(a)5)が確認できるが、加水分解後ではこのピークは消失し、遊離の脂肪酸のピーク(図3(b)1, 2, 3, 4)が増加する結果となった。

以上より、植物油から遊離脂肪酸を得るには、加水分解が有効であることが明らかになった。

#### 4 おわりに

イチゴ葉抽出物及び植物油を防錆フィルムの防錆剤として利用することを目的に、成分分析を行い、以下の知見を得た。

- 1) イチゴ葉抽出物の成分は、ポリフェノール、香気成分(アルデヒド類、フラン類等)、糖類、アミン類、長鎖炭化水素と推定された。また、脂肪酸類は検出されなかった。
- 2) 各植物油に含まれる遊離の脂肪酸は少なく、グリセリンエステル又はエチルエステルとして存在していることが明らかになった。また、ヤシ油には飽和中鎖脂肪酸、こめ油・ブドウ種子油・ペニバナ油・アマニ油には高級不飽和脂肪酸が含まれ

ていることが明らかになった。

- 3) オートクレーブによる植物油の加水分解により、遊離脂肪酸を生成することができた。

今後は、イチゴ葉抽出物及び植物油から得た脂肪酸を用い、酸化性及び防錆効果を評価し、これらを用いた防錆フィルムの開発を行っていく予定である。

#### 謝 辞

本研究は、那須塩原市産業連携サポート補助金事業の支援を受けて実施しました。ここに記し深謝いたします。

#### 参考文献

- 1) 藤田敏雄：“材料と環境”，43，511-519，(1994)
- 2) 浅原照三，妹尾学，李範性：“防食技術”，23，231-237，(1974)
- 3) 山田修平，元森美奈雄，中島寿亀，國武久登，森欣也，中村典義，辻聡宏，田中政信，石丸幹二：“日本食品化学学会誌”，5(2)，201-205，(1998)

## 共同研究

## 未利用バイオマス資源を活用した防錆フィルムの研究開発（第2報）

大森 和宏\* 男澤 嶺\* 大江 正孝\*\* 佐藤 剛史\*\*\*

Development of Anti-rust Film Utilizing Unused Biomass Resources (2nd report)

OMORI Kazuhiro, OTOKOZAWA Ryo, OOE Masataka and SATO Takafumi

未利用バイオマス資源であるイチゴの葉の抽出成分及び植物油から得られる脂肪酸を防錆剤として有効活用した防錆フィルムの開発を目的に、各成分の分析及びポリエチレン（PE）との混練・フィルムの作製を行った。イチゴの葉を各温度条件下において熱水抽出し、抽出物の GC-MS 分析及び抽出液の全有機体炭素（TOC）及び酸化還元電位（ORP）測定を行ったところ、抽出温度 80℃～140℃では、TOC 測定結果は抽出温度による差が見られなかったが、抽出温度が高いほどフェノール誘導体の生成は増加し、ORP 値が低下した。また、植物油由来の脂肪酸では、ヤシ油の加水分解で得られるカプリル酸は 50℃で気化性があることが明らかになった。これらのイチゴ葉抽出物及び脂肪酸を PE に混練し、防錆フィルムを成形することに成功した。袋状に加工した防錆フィルム内に冷間圧延鋼板を入れ、恒湿下 50℃で 16 時間保持後、5℃で 8 時間保持を 25 サイクル繰り返しても腐食は発生しなかった。

Key words: 防錆フィルム, 未利用バイオマス資源, イチゴの葉, 脂肪酸

## 1 はじめに

自動車や医療機器等に用いられる金属部品の防錆対策として、取扱いが容易で洗浄が不要な防錆フィルムによる保護が注目され、利用が進んでいる。防錆フィルムは、ポリエチレンに気化性防錆剤などの防錆成分を練り込んだフィルムであるが、気化性防錆剤にはアミン化合物や亜硝酸塩など<sup>1),2)</sup>人体に有害なものが使用されているのに加え、プラスチック製品の環境問題への対応要求から、より人体や環境への負荷を低減した防錆フィルムが必要とされている。そこで、バイオマス由来の防錆成分として、イチゴの実を採取する際に廃棄物として捨てられていたイチゴの葉から抽出した抗酸化性成分及び植物油を加水分解することで得られる脂肪酸を主体とした防錆剤を作製し、これらを添加した防錆フィルムを開発することを目的に研究を進めてきた。

令和 4 年度は、第 1 報で報告したとおり、防錆剤としての効果が期待できるイチゴ葉抽出物の分析を実施した。80℃の水で抽出したイチゴ葉抽出物の成分は、ガスクロマトグラフ質量分析計（GC-MS）等による分析の結果、ポリフェノール、香気成分（アルデヒド類、フラン類等）、糖類、アミン類、長鎖炭化水素と推定された。また、植物油の GC-MS 分析により、植物油に含まれる遊

離の脂肪酸は少なく、グリセリン脂肪酸エステル又は脂肪酸エステルとして存在しており、加水分解により遊離の脂肪酸が得られることが明らかになった。

令和 5 年度は、抽出条件を変えたイチゴ葉抽出物及び植物油加水分解物の気化性成分の分析を行い、防錆剤成分の選定を行った。また、これらの防錆剤のポリエチレンに対する分散条件を検討し、バイオマスポリエチレンに練り込んだマスターバッチから防錆フィルムを成形し、その防錆効果について検証を行ったので報告する。

## 2 研究の方法

## 2. 1 イチゴ葉抽出液の作製

イチゴの枯葉を以下の条件で抽出を行い、イチゴ葉抽出液を得た。

- ① 80℃水抽出（4h, 水:葉=300g:20g）
- ② 100℃, 120℃, 140℃抽出（1.5L 反応容器中, 60 min, 水:葉=600g:60g）
- ③ 250℃, 300℃抽出（6ml オートクレーブ中, 30 min, 水:葉=600g:60g）

イチゴ葉抽出物は、得られた各抽出液を 80℃の乾燥器中で乾燥させて採取した。また、①, ②の条件で得た抽出液については、そのまま全有機体炭素（TOC）測定及び酸化還元電位（ORP）測定に供した。

## 2. 2 植物油の加水分解

植物油は、富士フィルム和光純薬㈱製のヤシ油、ブドウ種子油及び市販のこめ油を用いた。これらの植物油

\* 栃木県産業技術センター 材料技術部

\*\* サンプラスチック株式会社

\*\*\* 国立大学法人宇都宮大学

は、内容積 6ml のステンレス製反応容器に植物油 1g と蒸留水 3g を加え、250℃で 60 分間加熱することで加水分解物とした。

### 2.3 イチゴ葉マスターバッチの作製及びフィルムの成形

ポリエチレンペレット (Braskem 社製 SBF0323HC) 9.76kg に対し、イチゴ葉抽出液 875g(抽出物として 10g) とカプリル酸 125g を添加し、亜臨界水中で混練することで、イチゴ葉マスターバッチ (MB) を作製した。イチゴ葉抽出液は、80℃で抽出したものをを用いた。

作製したイチゴ葉MBと直鎖状低密度ポリエチレン (LLDPE) (株プライムポリマー製 SP2520) を混合し、少量の耐電防止剤MB (大日精化工業(株)製 エレコンPE-RM 970381 N, 以下PE-RM) を加え、シリンダ温度185℃、スクリー回転速度500rpm、ブロー比2.0でインフレーション成形し、フィルムを成形した。各フィルムの配合比は表1のとおりである。また、比較サンプルとして、防錆剤未添加のポリエチレンフィルム及び市販の防錆フィルムを用意した。各フィルムは、ヒートシールにより袋状とした。以下、イチゴ葉MBから成形したフィルムを防錆フィルムS、防錆剤未添加のポリエチレンフィルムをPEフィルム、市販の防錆フィルムを防錆フィルムAと記す。

### 2.4 腐食促進試験

腐食促進試験は、JIS Z1535:1994 を参考に行った。約 70mm×50mm×厚さ 1mm の冷間圧延鋼板 (SPCC) 板を、P240 の研磨布を用いて長辺方向に研磨した後、アセトンで超音波洗浄した。この SPCC 板 1 枚を約 150mm×100mm にカットした各フィルム (袋) に挿入し、ヒートシールし、腐食促進試験用サンプルとした。

約 1L の 23%グリセリン水溶液を入れたデシケータを 2 つ用意し、それぞれ 50℃、5℃の恒温槽内で加温した。腐食促進試験は、サンプルを 50℃恒温槽内に設置したデシケータ内で 16 時間保持した後、5℃恒温槽内に設置したデシケータ内に入れて 8 時間保持し、これを 1 サイクルとして 25 サイクル繰り返した。腐食の有無は、目視観察により確認した。

表1 防錆フィルム S の配合比

イチゴ葉 MB 濃度 (wt%)	イチゴ葉 MB	LLDPE	PE-RM
33	2	4	0.18
50	3	3	0.18
100	3.5	0	0.1

### 2.5 分析

TOC 測定には、(株)島津製作所製 TOC-V CSN を用いた。ORP 測定には、(株)堀場製作所製 D-220PC を用いた。

ガスクロマトグラフ質量分析計 (以下、GC-MS) は、試料導入部にパイロライザー (フロンティア・ラボ(株) EGA/PY-3030D) を付属した、(株)島津製作所 GC/MS-QP2010Ultra を用いた。パイロライザーは、熱脱着法では、50℃で 30 分間保持する温度プログラムとし、保持の間はクライオトラップを用いた。熱分解法では、パイロライザーの温度を 600℃とした。カラムは、フロンティア・ラボ(株)製 Ultra ALLOY+-5 を用いた。

## 3 結果及び考察

### 3.1 各条件で抽出したイチゴ葉抽出物の成分分析

GC-MS を用いて、熱分解法でイチゴ葉抽出物の分析を行った。結果を図 1 に示す。80℃抽出物からは、チロソールやフェノール、カテコール、アルデヒド類、フラン類等が検出された (図 1 (a))。100℃抽出物は、80℃抽出物で見られた化合物に加え、フラン系化合物、フェノール誘導体などの環状化合物、糖類 (グルコピラノシド等) が多く検出された (図 1 (b))。120℃、140℃抽出物の GC-MS 分析結果は、100℃抽出物と同様であった。250℃抽出物では、100℃抽出物の成分に加え、ピリジノールをはじめとする含窒素複素環式化合物やアミド化合物など、窒素を含む化合物が多く検出された (図 1 (c))。300℃抽出物の成分は、250℃抽出物と同様であった。

80℃~140℃抽出液の TOC、ORP 測定結果を表 2 に示す。TOC は、全ての抽出条件で約 2,300~2,500mg/l であり、抽出温度による差は確認できなかったのに対し、ORP は抽出温度が高いほど低い値となった。特に 80℃と 100℃~140℃で ORP 値が大きく異なっており、GC-MS 分析結果の傾向から、抽出物成分による影響があることが伺える。

TOC 測定の結果より、抽出条件に関わらず、抽出物は水に対し飽和状態となっていることが推定される。一方、抽出温度が 100℃以上では、80℃と比較し高温・加圧下で抽出されるため、イチゴ葉成分の分解が進んだのではないかと考える。その結果、抽出温度が 100℃以上でフェノール誘導体等の抗酸化成分が増加し、ORP 値が低くなったと推察する。さらに高温で抽出した 250℃、300℃抽出物の場合は、高温の抽出工程におけるメイラード反応により、含窒素複素環式化合物が生成したのではないかと考えている<sup>3)</sup>。

以上より、本研究における抽出条件では、140℃抽出物がフェノール誘導体を多く含む、還元性が高い防錆剤となることが示唆された。

表 2 イチゴ葉抽出液の TOC 及び ORP 測定結果

抽出温度 (°C)	TOC (mg/l)	ORP (mV)
80	2,456	219
100	2,329	150
120	2,357	150
140	2,435	142

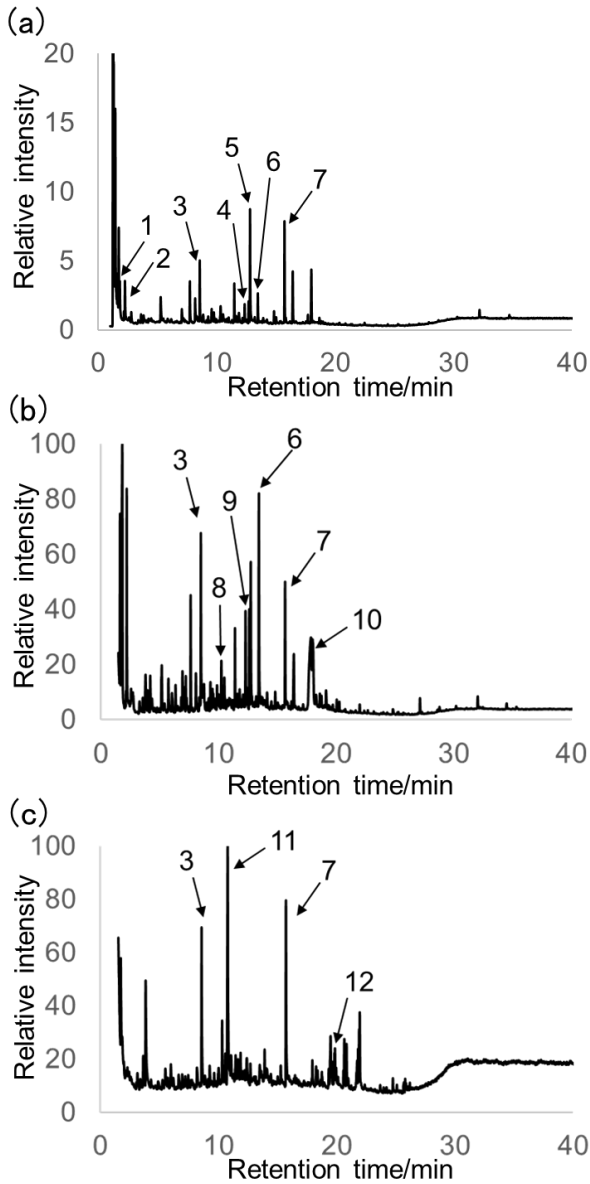


図 1 各条件で抽出したイチゴ葉抽出物の熱分解 GC-MS 分析結果 ; (a) 80°C, (b) 100°C, (c) 250°C.

1. 2-Methylfuran
2. 2-Methylbutanal
3. Phenol
4. Catechol
5. 5-Hydroxymethylfurfural
6. Hydroquinone
7. Tyrosol
8. Cresol
9. 2,3-Dihydrobenzofuran
10. Methyl-D-Glucopyranoside
11. 3-Pyridinol
12. 3-Isopropyl-6-Methyl-2,5-Piperazinedion

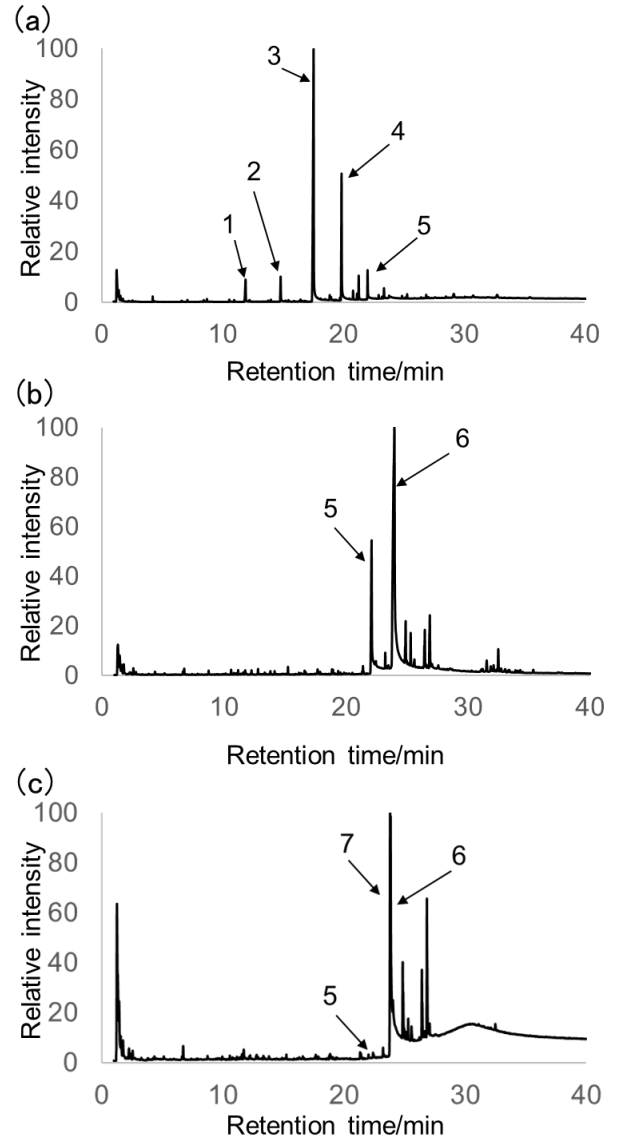


図 2 植物油加水分解物の熱分解 GC-MS 分析結果 ; (a) ヤシ油, (b) こめ油, (c) ブドウ種子油.

1. Caprylic acid
2. Capric acid
3. Lauric acid
4. Myristic acid
5. Palmitic acid
6. Vaccenic acid
7. Linoleic acid

### 3. 2 植物油加水分解物の成分分析

イチゴ葉抽出物の GC-MS 分析の結果、気化性防錆効果が報告されている脂肪酸等の成分は検出されなかったため、植物油由来の脂肪酸を気化性防錆剤として添加することを考えた。令和 4 年度の結果より、植物油を加水分解することにより、遊離の脂肪酸が得られることが明らかになっている。そこで、各植物油の加水分解物の成分及び気化性の検討を、GC-MS 分析により行った。ヤシ油、こめ油、ブドウ種子油加水分解物の熱分解 GC-MS 分析結果を図 2 に示す。ヤシ油加水分解物は、ラウリン酸を主成分とし、炭素数 8~16 の飽和脂肪酸が検出された

(図 2 (a)) のに対し、こめ油及びブドウ種子油加水分解物は、それぞれ不飽和脂肪酸であるパルミチン酸 (図 2 (b)) 及びリノレン酸 (図 2 (c)) が主成分であることがわかった。これら脂肪酸の気化性を調べるため、各植物油加水分解物を 50℃での熱脱着 GC-MS 分析により評価した。結果を図 3 に示す。ヤシ油加水分解物では、炭素数 6~10 の飽和脂肪酸が検出された (図 3 (a))。熱分解 GC-MS では、ラウリン酸 (炭素数 12) が主成分として検出されていたが、50℃では炭素数 12 以上の脂肪酸は検出されず、カプリン酸 (炭素数 10) は微小なピークとして検出され、熱分解 GC-MS 分析では微小なピークであったカプリル酸 (炭素数 8) が熱脱着 GC-MS 分析では主成分として検出され、熱分解では未検出であったカプロン酸 (炭素数 6) も検出された。ヤシ油の加水分解物としては、ラウリン酸が主成分であるが、炭素数が大きいと気化性に乏しく、熱脱着では比較的炭素数が小さく含有量が多いカプリル酸が主成分として検出されたのではないかと考えられる。一方、こめ油 (図 3 (b)) 及びブドウ種子油加水分解物 (図 3 (c)) では脂肪酸が検出されなかった。それぞれの主成分であるパルミチン酸及びリノレン酸は炭素数が 18 と大きい低温での気化性が乏しく、また炭素数の少ない脂肪酸を含まないことが明らかになった。

以上の結果より、植物油の加水分解物では、ヤシ油のカプリル酸が、含有率が高く気化性も高いことがわかり、今後の実験では脂肪酸にカプリル酸を用いることとした。

### 3. 3 イチゴ葉抽出物・脂肪酸の樹脂内均一分散

防錆フィルムの製造のためには、防錆成分をポリエチレン (PE) に均一分散する必要がある。そこで、PE の代替として化学構造が同一のパラフィン (PF) を用い、イチゴ葉抽出物及び脂肪酸の PF 内均一分散条件を検討した。

まずは、イチゴ葉抽出物と脂肪酸を混合した「イチゴ葉防錆剤」の作製を試みた。イチゴ葉抽出物は、カプリ

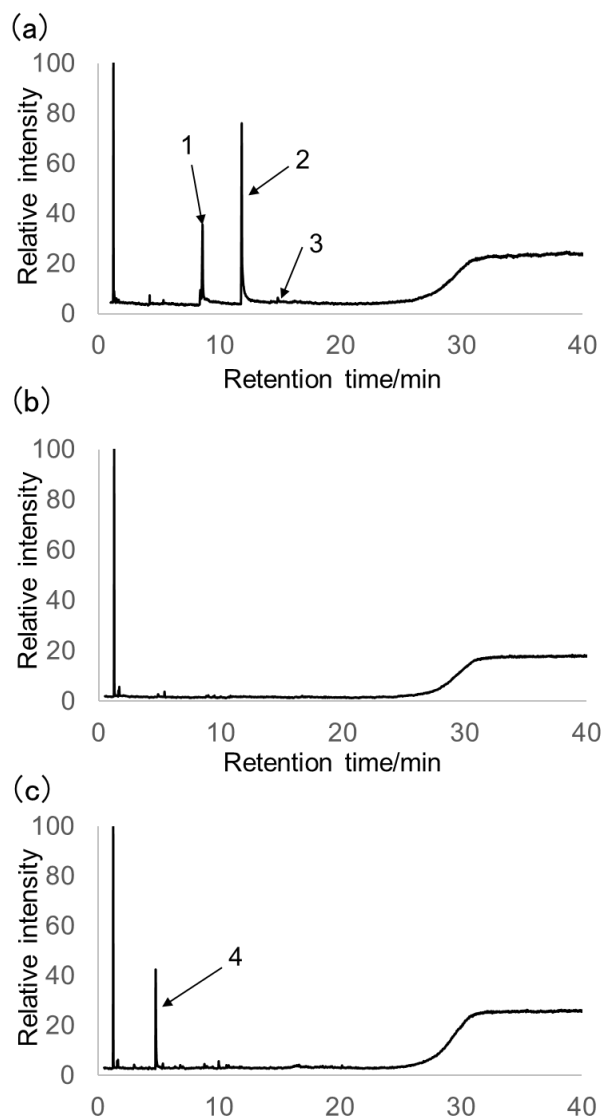


図 3 植物油加水分解物の熱脱着 GC-MS 分析結果；  
(a)ヤシ油, (b)こめ油, (c)ブドウ種子油。

1. Caproic acid
2. Caprylic acid
3. Capric acid
4. Hexanal

ル酸に不溶であり、エチレングリコール (EG) に可溶であったため、EG に溶解した後、カプリル酸と混合した。イチゴ葉抽出物 1mg を 20, 50, 100  $\mu$ l の EG に溶解し、カプリル酸を 100  $\mu$ l 添加すると、EG20  $\mu$ l では不溶物が析出し (図 4 (a), 図中矢印は不溶物を示す), EG50  $\mu$ l 以上では不溶物の析出は見られなかった (図 4 (b), (c))。イチゴ葉抽出物 1mg を 50  $\mu$ l の EG に溶解し、カプリル酸を 50, 100, 200  $\mu$ l 添加した場合、不溶物の析出はなかった (図 4 (d), (e))。以上より、イチゴ葉防錆剤は、イチゴ葉抽出物 1mg に対し、EG 量を 50  $\mu$ l 以上とすることとした。



次いで、イチゴ葉防錆剤の PF への分散を試みた。PF200mg へイチゴ葉防錆剤を添加し、PF を熱溶解させた後、振とうしながら急冷すると、EG:カプリル酸が 1:2 以上で均一分散できることが明らかになった(図 5)。なお、図では示していないが、イチゴ葉防錆剤

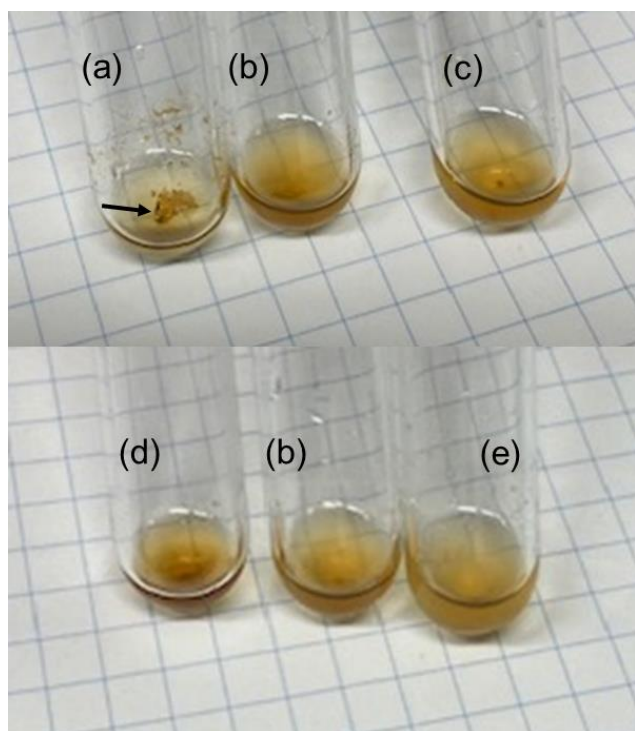


図 4 イチゴ葉抽出物/EG/カプリル酸混合実験結果；

- (a)EG20  $\mu$  l, カプリル酸 100  $\mu$  l,
- (b)EG50  $\mu$  l, カプリル酸 100  $\mu$  l,
- (c)EG100  $\mu$  l, カプリル酸 100  $\mu$  l,
- (d)EG50  $\mu$  l, カプリル酸 50  $\mu$  l,
- (e)EG50  $\mu$  l, カプリル酸 200  $\mu$  l.

図中の矢印は不溶物を示す。

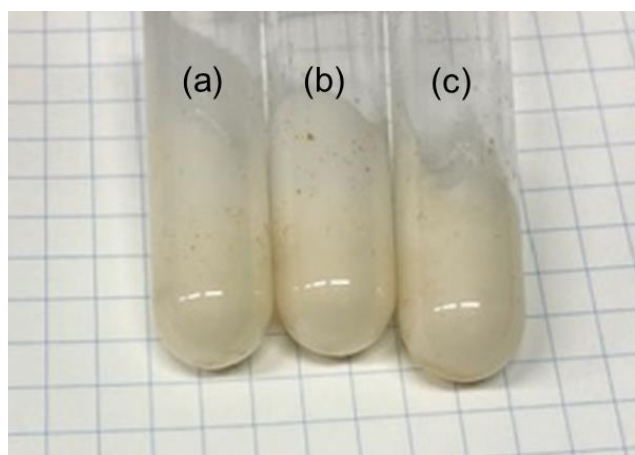


図 5 PF/イチゴ葉防錆剤の混合実験結果；

- (a)EG50  $\mu$  l, カプリル酸 100  $\mu$  l,
- (b)EG50  $\mu$  l, カプリル酸 200  $\mu$  l,
- (c)EG100  $\mu$  l, カプリル酸 300  $\mu$  l.

の EG を 50  $\mu$  l, カプリル酸を 50  $\mu$  l とすると、イチゴ葉防錆剤と PF の分離が見られた。PF は飽和炭化水素であり、極性基を持たず疎水性であるのに対し、EG は水酸基を分子内に二つ有し親水性で水に可溶である。カプリル酸は、炭化水素基とカルボキシル基を有することから両親媒性であるため、PF 及び EG の界面活性剤として機能することが予想される。EG に対し、2 倍以上のカプリル酸を混合することで PF/EG 界面に十分な量のカプリル酸が存在でき、均一分散できたと考えられる。

以上の結果より、EG1 に対しカプリル酸 2 以上で、ポリエチレンに均一分散できることが明らかになった。

### 3. 4 防錆フィルムの成形及び防錆効果の検証

防錆フィルムの作製のため、イチゴ葉防錆剤を PE に混合した MB の作製を行った。当初、一般的な二軸混練により MB を作製する予定であったが、EG の炭化が課題となったことから、イチゴ葉抽出液及びカプリル酸を直接 PE に添加し、亜臨界水環境下での混練(亜臨界水コンパウンド)を行った。イチゴ葉抽出物とカプリル酸の混合比は、カプリル酸の混練時の気化によるロスを考慮し、10g:125g とした。イチゴ葉抽出物は、100~140℃抽出液は液量が不足したため、大量調製が可能であった 80℃抽出物を用いた。作製した MB の外観は図 6 のとおりである。MB の色調は若干黒みがかかった透明であり、イチゴ葉抽出物の色の影響を受けていると思われる。この MB について、防錆剤成分含有の確認を GC-MS 分析により行ったところ、カプリル酸及びフェノール等を検出した。このことから、イチゴ葉抽出物及びカプリル酸が分散した MB を作製できたことが明らかになった。



図 6 MB の外観

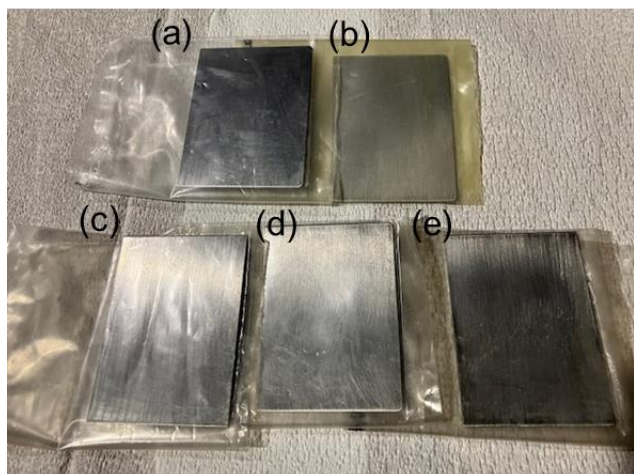


図7 腐食促進試験結果(25サイクル後) ;

- (a)PE フィルム, (b)防錆フィルム A,  
(c)防錆フィルム S-33%, (d)防錆フィルム S-50%,  
(e)防錆フィルム S-100%.

この MB を用いて、インフレーション成形により防錆フィルム S を成形したところ、各 MB 濃度で、厚さ 70  $\mu\text{m}$  のフィルムを成形することができた。この防錆フィルム S 及び防錆フィルム A, PE フィルムを用い、腐食促進試験を行った。図 7 に結果を示す。防錆フィルム S, 防錆フィルム A, PE 全てで腐食の発生は見られていない。PE フィルムにおいても腐食が発生していないことから、試験サイクル数が不足していることが伺える。今後、試験サイクルを増やし、評価する予定である。

#### 4 おわりに

各条件で抽出したイチゴ葉抽出物及び植物油加水分解物を分析し、PE に対する分散条件を検討し、MB 及びフィルムの成形及び評価を行った。これらの結果より、以下の知見を得た。

- 1) 80°Cで抽出したイチゴ葉抽出物の成分は、チロールやフェノール、カテコール、アルデヒド類、フラン類等であった。100°C~140°Cで抽出したイチゴ葉抽出物の成分は、80°C抽出物の成分に加え、フラン系化合物・フェノール誘導体などの環状化合物・糖類(グルコピラノース、グルコピラノシド)が多く検出された。250°C及び300°C抽出物では、100~140°C抽出物に加え、複素環式化合物等が検出された。
- 2) 80°C~140°Cで抽出したイチゴ葉抽出液の TOC 測定結果は全て約 2,300~2,500mg/l であり、抽出温度による傾向は見られなかったのに対し、ORP は、抽出温度が高いほど低い値となった。
- 3) ヤシ油、こめ油、ブドウ種子油加水分解物の脂肪酸の気化性は、ヤシ油が含んでいるカプリル酸等が高いことが明らかになった。
- 4) イチゴ葉抽出物及びカプリル酸を分散させた MB を作製し、その MB を用いて防錆フィルム S の試作に成功した。

#### 謝 辞

本研究は、那須塩原市産業連携サポート補助金事業の支援を受けて実施しました。ここに記し深謝いたします。

#### 参考文献

- 1) 藤田敏雄：“材料と環境”，43，511-519，(1994)
- 2) 浅原照三，妹尾学，李範性：“防食技術”，23，231-237，(1974)
- 3) 大畑素子，横山壺成，有原圭三：“化学と生物”，57，722-727，(2019)

# Ⅲ 受託研究

Contract Research



## 受託研究

## シイタケの味・香り・食感の分析方法の確立とおいしさの見える化

伊藤 和子\* 金井 悠輔\*

Establishment of Methods for Analyzing the Taste, Aroma, and Texture of  
Shiitake Mushrooms and Visualization of Their Deliciousness  
ITOH Kazuko and KANAI Yusuke

シイタケのおいしさの見える化を目的に、調理加工方法、味・香り・食感の分析方法を検討した。調理加工方法としては、加熱時のバラつきや個体差を軽減するために、シイタケの傘の部分を1cm幅にスライスして軽く真空包装後、95℃10分加熱し氷水中で冷却する方法を採用した。旨味評価方法としては、サンプル調製液を80倍に希釈する方法が最適であった。また、香りの吸着方法としては、TX（ミドル/ベースノート）が多くの香氣成分を評価できることがわかった。食感測定方法としては、なるべく軸の部分と傘の表面に近い部分を選び、2mm径のシリンダー型プランジャーを用いて突き刺す方法を採用した。確立した方法を用いて(株)北研の生鮮シイタケ8品種及び乾シイタケ3品種を評価し、特徴をマッピングした。

Key Words : シイタケ, 味覚センサー, 香氣分析, 食感測定, マッピング

## 1 はじめに

本研究の委託企業である(株)北研は1961年創業以来、きのこの品種開発及び栽培技術確立に取り組んできた、きのこ種菌製造企業である。現在では、(株)北研の品種が日本国内の生シイタケのシェア50%を占めるとともに、国内トップメーカーとして1991年に科学技術庁長官賞を受賞するなど、業界をリードする企業である。

(株)北研が有する生鮮及び乾シイタケの市場流通品には様々な品種が存在しているがこれまでは栽培者の側からの評価を多く取り入れており、一般消費者や加工業者等利用者側に立った評価や情報が不足していた。特に、品種毎の味や香りの特徴差についての科学的な根拠が乏しく、それらの特徴を把握できていない。そこで、生鮮シイタケ及び乾シイタケの水戻しや加熱調理におけるおいしさを評価するための、味・香り・食感の分析条件を確立すべく検討を行った。さらに、確立した方法により、(株)北研の生鮮シイタケ8品種及び乾シイタケ3品種について味・香り・食感の特徴づけを行ない、消費者等利用者の多様なニーズに対応するために、おいしさの見える化するマッピングを試みたので報告する。

## 2 研究の方法

## 2.1 生鮮シイタケと乾シイタケ

生鮮シイタケ8品種(600, 607, 705, 715, 901, 902, 905,

911)及び乾シイタケ3品種(715, 902, 905)は、(株)北研にて栽培・収穫及び加工されたものを供した。

## 2.2 調理加工方法の検討

味・香り・食感の評価には、実際に食事に供する状態での測定が必要になるため、調理加工方法について80℃10分間加熱と95℃10分間加熱する方法で検討を行った。

## 2.3 味の測定

## 2.3.1 測定方法の検討

調理加熱したシイタケ磨砕物50gに200gの蒸留水を加えて、フードプロセッサーで1分間攪拌した。フィルターでろ過し測定サンプルとした。旨味先味の検討は、1/3に希釈した味覚センサー用基準液により測定サンプルを2~512倍まで倍々希釈した液について旨味センサーで測定を行った。

## 2.3.2 機器測定

2.3.1で調製した測定用サンプル調製液を用い、味覚センサー(株)インテリジェントセンサーテクノロジー製TS-5000Z)で酸味・苦味雑味・渋味刺激・塩味・苦味(後味)・渋味(後味)・旨味コク(後味)を測定した。なお、旨味先味については、希釈したものを用いて別途測定した。

## 2.4 香りの測定

香氣成分測定は、調理加工後のシイタケ磨砕物4gを測定試料とし(N=3)、DHS-GC/MS法により行い、吸着材はCarbotrap B, CarbopackX, ShincarbonX及びTenax TA

\* 栃木県産業技術センター 食品技術部

を用いた。試験前処理として、各測定試料を N<sub>2</sub> パージして香気成分の各吸着管への吸着を行い、さらにその吸着管を 30℃ 下で 50mL/分の流速で所定時間ドライパージを行い、加熱脱着装置 (Gerstel 製 TDU2) 付 DHS-GC/MS (Agilent Technologies 製 5977B) に供した。

加熱脱着装置の温度条件は、TDU: 初期温度 30℃ (0.3min 保持)-昇温速度 720℃/min-到達温度 300℃ (3min) とし、CIS:-50℃ (0.5min)-720℃/min 昇温-210℃ (20min 保持) とした。測定装置条件は、カラム: DB-WAX (30m, 0.25mm, 0.25um), オープン温度: 40℃ (5min 保持)-昇温速度 10℃/min-到達温度 240℃ (10min 保持), キャリアガス: He 1.6768mL/min, トランスファーライン温度: 240℃, 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。得られたガスクロマトグラムのピークから, Aroma Office 2D (Gerstel 製) によりおいを有する化合物のみを抽出してピーク面積値の平均値を算出した。その値を香りのキャラクターごとに積算して比較した。

### 2. 5 食感の測定

調理加工したシイタケについて、テクスチャーアナライザー (Stable Micro Systems TA.XT Plus100C) による圧縮試験を行った。圧縮プローブはステンレス製の φ 2mm 円柱プローブを用い、圧縮速度 1mm/sec, 圧縮範囲は生鮮シイタケでサンプル高さの 99%, 乾シイタケでは 100% とした。

## 3 結果及び考察

### 3. 1 生鮮シイタケ及び乾シイタケ調理加工品の

#### 味・香り・食感の分析条件の確立

##### 3. 1. 1 調理加工方法の検討

シイタケをそのままポリ袋に入れ、80℃ 10 分間加熱と 95℃ 10 分間加熱し比較した。その結果、シイタケの大きさにより加熱ムラが生じ、80℃ では加熱不十分であった。そこで、シイタケの軸を取って、傘部分を 1cm 幅に切断するとともに、軸が太い場合は半分に切断した。ポリ袋に重ならないように並べて入れ、軽く真空包装して 95℃ 10 分間加熱後、氷中で冷却する方法で行った。調理加工後のシイタケで食感を評価後、軸部分を合わせてフードプロセッサーで磨砕・均一化して味・香りの評価に供した。

乾シイタケの水戻しは、乾シイタケ重量の 4 倍量の 5℃ 蒸留水を加え、5℃ で 16 時間吸水させる方法で行った。

##### 3. 1. 2 味測定方法の検討

1/3 に希釈した味覚センサー用基準液により測定サンプルを 2~512 倍まで倍々希釈した液について旨味セン

サーで測定を行った結果を図 1 に示す。

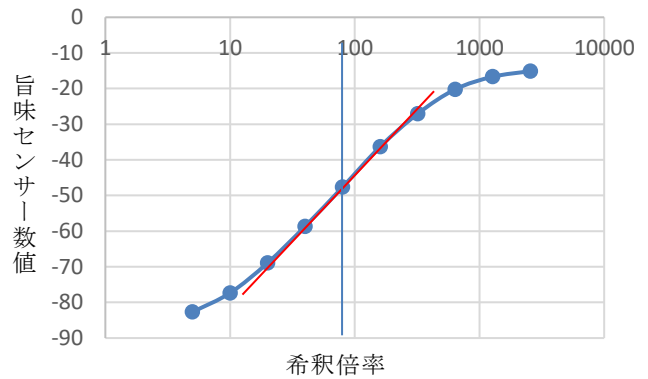


図 1 旨味希釈倍率検討結果

直線性が認められる部分の中央値として、80 倍希釈が最適と考えられた。607 と 715 の調理加工後生鮮シイタケを用いて味を比較した結果、607 の素材感があり旨味・旨味コクが強いという特徴及び 715 のあっさりスッカリしている特徴の差が明確に認められたため、この方法を採用することとした。

##### 3. 1. 3 香り測定方法の検討

調理加工後の 607 と 715 のシイタケ磨砕物を用いて BXX2 (トップ/ミドルノート) と TX (ミドル/ベースノート) の香気成分を比較した (図 2)。その結果、TX の方が評価できる香気成分が多かったため、こちらを採用することとした。

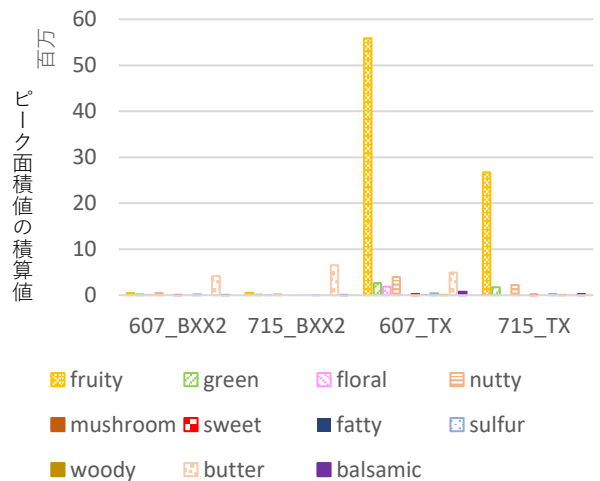
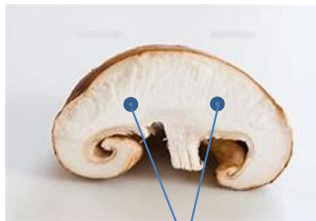


図 2 香気分析方法検討結果

##### 3. 1. 4 食感測定方法の検討

調理加工後のシイタケを用いて圧縮試験を行った。軸近辺と傘の表面付近は他と構造が異なる<sup>1)</sup>とともにバラつきも大きいと考えられるため、それを避けた部位を測定部位とした (図 3)。607 と 715 を評価した結果、607

の最初柔らかいが噛み切りにくく一気に切れる（ピークの高低差が大きい）という特徴及び715の最初硬めだが噛み切りやすい（ピークが早く出現する）という品種の違いを評価することができたため、この方法を採用することとした。



測定部位

図3 食感測定部位

### 3. 2 味の測定と見える化

#### 3. 2. 1 生鮮シイタケ8品種の評価

比較対照を607として測定を行った。味があると判定されたのは、苦味雑味、旨味、苦味、旨味コクであった。違いをグラフ化し、図4、図5に示す。

苦味雑味は607が最も高く、911が最も低かった。苦味は911が最も高く、905が最も低かった。旨味は607が最も高く、911が最も低かった。旨味コクは705が最も高く、902が最も低い結果であった。

#### 3. 2. 2 乾シイタケ3品種の評価

比較対照を902として測定を行った。味があると判定されたのは、苦味雑味、渋味刺激、塩味、旨味、旨味コクであった。苦味、渋味についても検出されたが、その違いはわずかであったため、今回の評価からは割愛した。違いをグラフ化し、図6、図7に示す。

苦味雑味は905が最も高く、715が最も低かった。渋味刺激は902が最も高く、905が最も低かった。塩味は905が最も高く、902が最も低い結果であった。旨味は715が最も高く、902が最も低かった。旨味コクは715が最も高く、902が最も低い結果であった。

#### 3. 2. 3 生鮮シイタケと乾シイタケの比較

上記で比較検討を行った生鮮シイタケ8品種及び乾シイタケ3品種について、比較対照を607として測定を行い、違いをグラフ化し図8、図9に示す。

生鮮シイタケと比較して、乾シイタケは苦味雑味、苦味、旨味、旨味コクともに高い値であることがわかった。

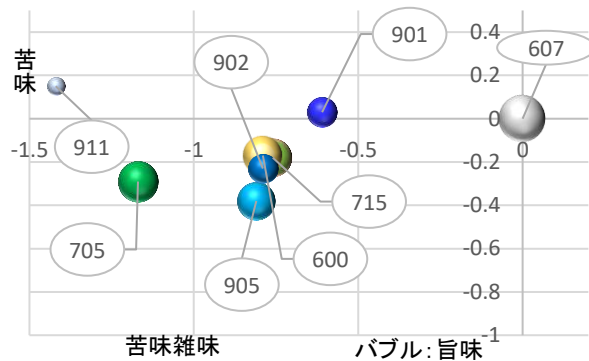


図4 生鮮シイタケ8品種の味評価 (苦味雑味, 苦味, 旨味)

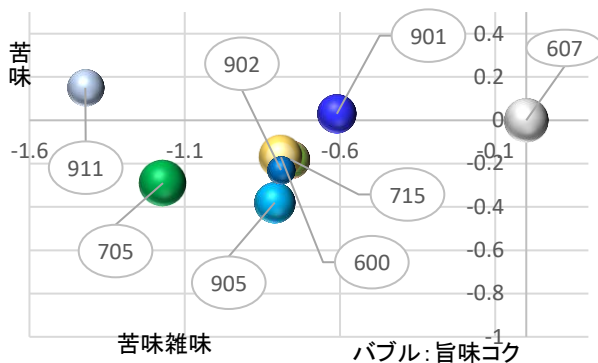


図5 生鮮シイタケ8品種の味評価 (苦味雑味, 苦味, 旨味コク)

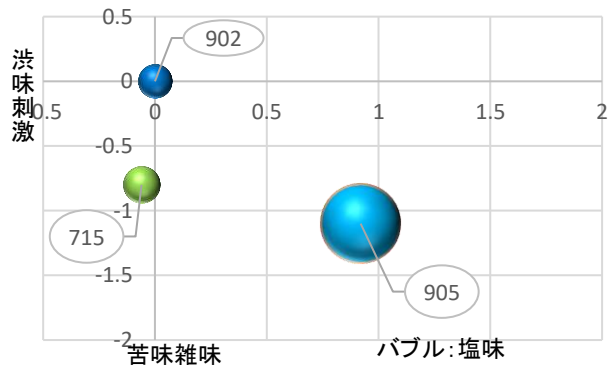


図6 乾シイタケ3品種の味評価 (苦味雑味, 渋味刺激, 塩味)

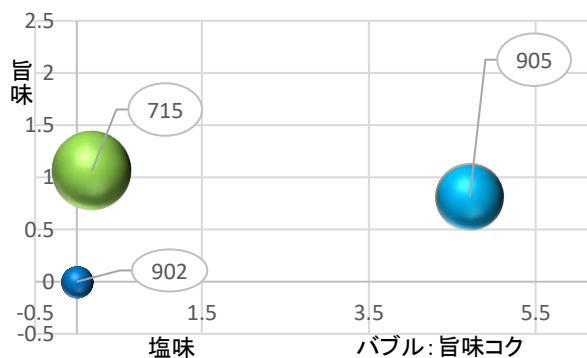


図7 乾シイタケ3品種の味評価 (塩味, 旨味, 旨味コク)

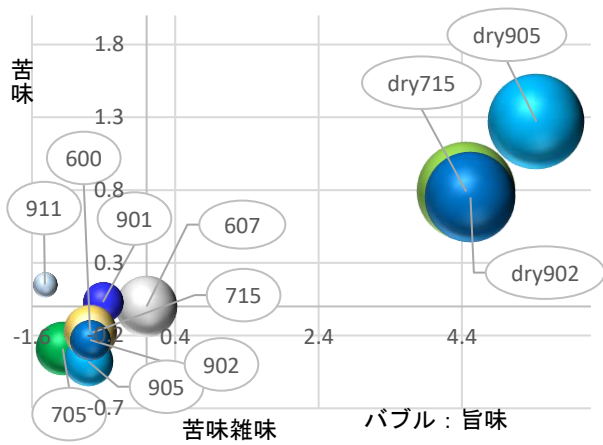


図8 生鮮シイタケと乾シイタケの比較  
(苦味雑味, 苦味, 旨味)

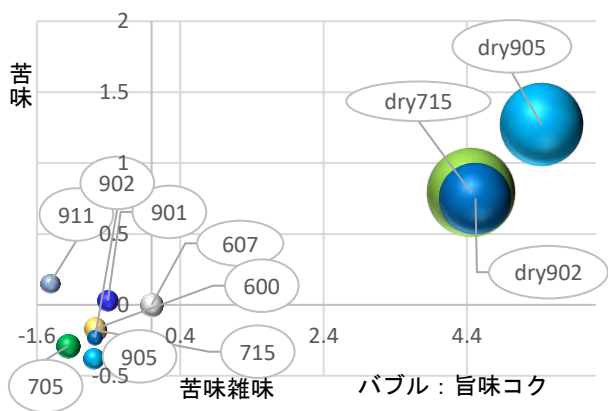


図9 生鮮シイタケと乾シイタケの比較  
(苦味雑味, 苦味, 旨味ココ)

### 3. 3 香りの測定と見える化 (生鮮シイタケ 8 品種及び乾シイタケ 3 品種の評価と比較)

生鮮シイタケ 8 品種と乾シイタケ 3 品種の香気成分を測定して違いをグラフ化した結果を図 10 に示す。

生鮮シイタケについては、607 は果実のさわやかな香りが多かった。705 はナッツやバターなどの香りが多かった。715 は 607 に次いで果実の香りが多かった。901 以降は香気成分のピーク面積値総量としては上記 3 品種と比較すると半分以下になっていた。901 はきのこの香りや硫黄の香りが多かった。902 は脂質系とグリーン系の香りが多かった。905 はグリーン・甘い香りが多かった。911 は樹木やグリーン、花の香りが多かった。600 は甘い香りやきのこの香りが多かった。

乾シイタケについては、生鮮シイタケと比較して、香気成分のピーク面積値の総積算値が 3~19 倍高くなった。特に硫黄の香りや花の香りが多くなり、果実の香りは減少した。品種による違いでは、715 にきのこの香りが多くみられた。

### 3. 4 食感の測定と見える化

#### 3. 4. 1 測定波形の評価項目検討

シイタケの測定波形の代表的なものを図 11 に示す。この波形から、表面 0.5mm を圧縮した時の傾きを柔軟性とし、ピークトップからピークボトム間の高さを歯切れ感、ピーク数をザクザク感と表現した。

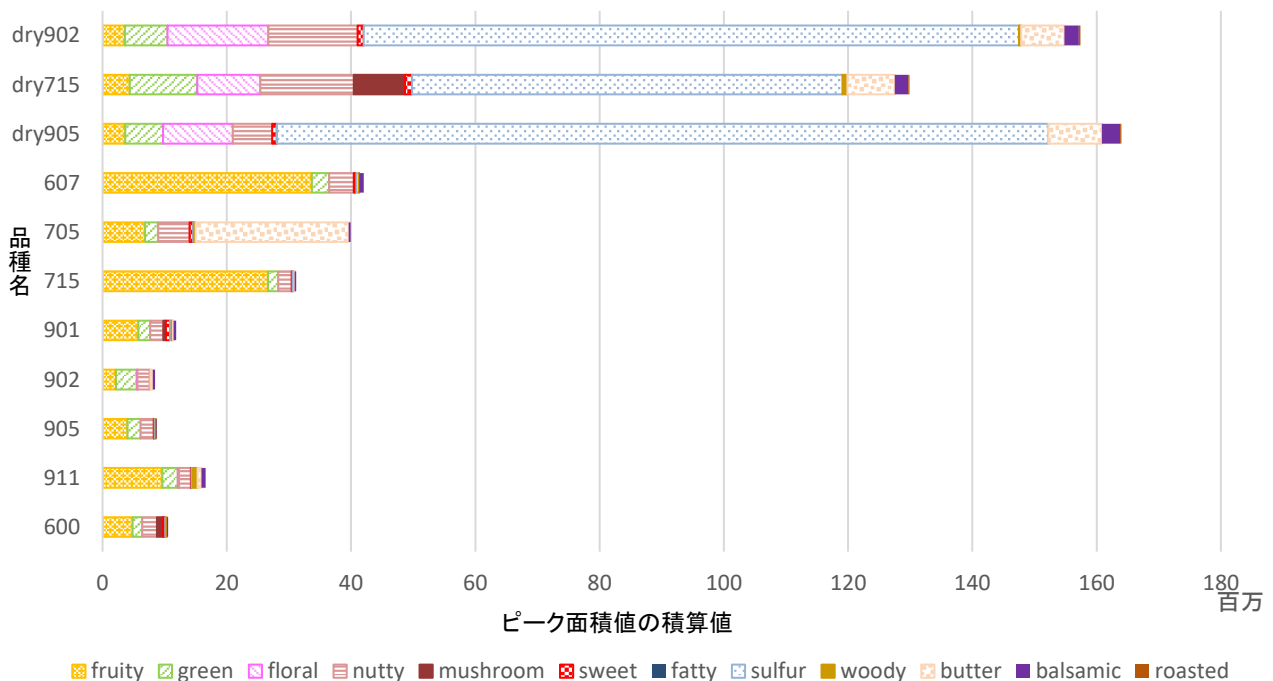


図 10 生鮮シイタケと乾シイタケの香気成分の比較



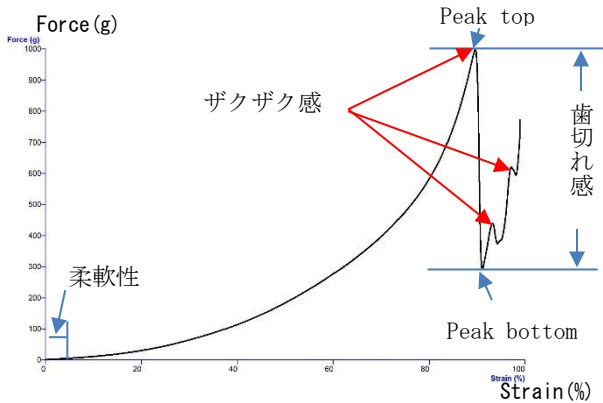


図 1 1 測定波形の評価項目

### 3. 4. 2 生鮮シイタケ 8 品種と乾シイタケ 3 品種の評価と比較

生鮮シイタケ 8 品種と乾シイタケ 3 品種の食感を測定し、上記 3. 4. 1 の評価項目を用いて違いをグラフ化したものを図 1 2 に示す。

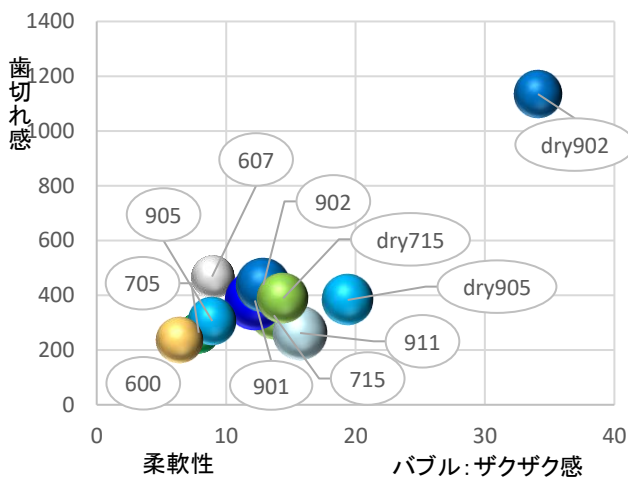


図 1 2 生鮮シイタケと乾シイタケの食感の比較

生鮮シイタケ 8 品種間の比較では、柔軟性は 911 が最も高く、600 が最も低かった。歯切れ感は 607 が最も高く、600 が最も低かった。ザクザク感は 901 が最も高く、705 が最も低い結果であった。

乾シイタケ 3 品種間の比較では、柔軟性は 902 が最も高く、715 が最も低かった。歯切れ感は 902 が最も高く、905 が最も低かった。ザクザク感は 905 が最も高く、902 が最も低い結果であった。

乾シイタケと生鮮シイタケの比較では、乾シイタケ 902 が柔軟性・歯切れ感において突出して高かった。他の 2 品種は、生鮮シイタケと大きく変わらなかった。

### 3. 5 生鮮シイタケと乾シイタケのおいしさの見える化

消費者への訴求力が高いと考えられる評価軸を用いて、生鮮シイタケ・乾シイタケそれぞれのおいしさをマッピングし

た図を作成した (図 1 3, 1 4)。

X 軸は味覚のひとつである旨味、Y 軸は食感の評価項目のひとつである歯切れ感を使用した。また、バブルは生鮮シイタケでは果実の香り、乾シイタケではナッツの香りを使用した。

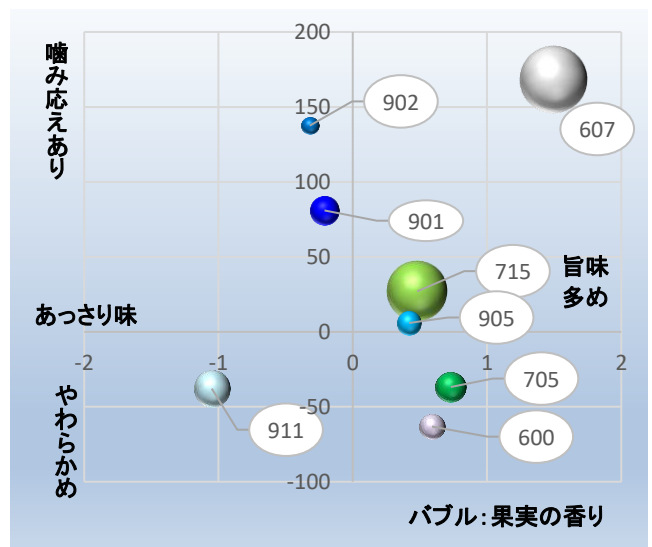


図 1 3 生鮮シイタケ 8 品種のおいしさの特徴

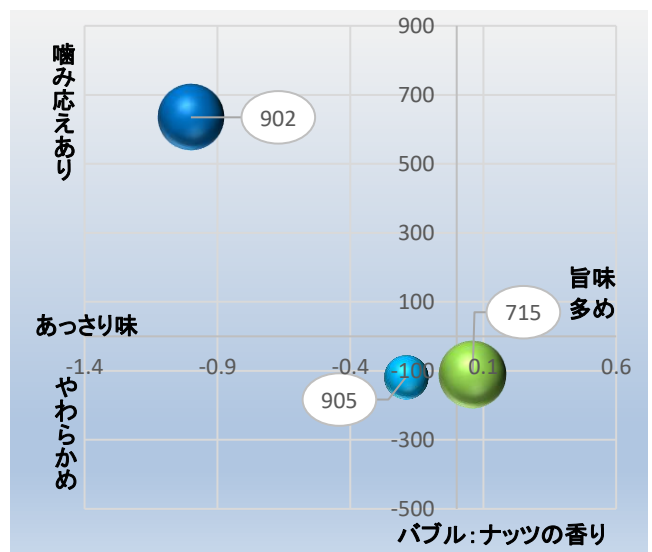


図 1 4 乾シイタケ 3 品種のおいしさの特徴

## 4 おわりに

シイタケの味・香り・食感分析方法を確立するとともに、生鮮シイタケ 8 品種及び乾シイタケ 3 品種の特徴を把握して下記のことが明らかになった。

- (1) シイタケのおいしさを評価するための調理加工方法としては、軸を取り傘部分を 1cm 幅に切断後、軽く真空包装して 95℃10 分間加熱し、冷却する方法が適していた。
- (2) 味覚センサーによるシイタケの旨味測定には、80 倍希釈が最適と考えられた。

- (3) シイタケの香り分析には、TX (ミドル/ベースノート) の評価が適していた。
- (4) シイタケの食感評価には、軸近辺と傘の表面付近を避けた部位を測定部位とし、ステンレス製のφ2mm 円柱プローブを用いて圧縮速度 1mm/sec, 圧縮範囲は生鮮シイタケでサンプル高さの 99%, 乾シイタケでは 100%が最適と考えられた。
- (5) 生鮮シイタケでは苦味雑味, 旨味, 苦味, 旨味コクが検出され, 乾シイタケではそれに加えて渋味刺激, 塩味も検出された。乾シイタケは生鮮シイタケと比較して苦味雑味, 旨味, 苦味, 旨味コクともに高い値であった。
- (6) 生鮮シイタケでは果実の香り, 脂質系の香りが多くみられた。乾シイタケでは生鮮シイタケと比較して香気成分の総量が 3~19 倍高くなった。特に硫黄の香りや花の香りが高くなり, 果実の香りは減少した。
- (7) 食感は柔軟性・歯切れ感・ザクザク感として評価した。乾シイタケ 902 が柔軟性・歯切れ感において突出して高かった。
- (8) 生鮮シイタケ及び乾シイタケそれぞれの品種の特徴を用いておいしさのマッピングを作成した。評価軸を変えることで, 消費者や飲食店からの要望に応じたマッピングを作成することも可能である。

#### 参考文献

- 1) 春日敦子ら：“日本調理科学会誌”，34, 348-355, (2001)

## 受託研究

# 高濃度セルロース繊維複合樹脂の配合及び射出成形条件が 成形時のフィラー凝集や物性に及ぼす影響

小林 愛雲\* 八丁 佳功\*

## Influence of Compatibilizer and Injection Molding Conditions on Appearance and Mechanical Properties of Cellulose Fiber/Polypropylene Composites

KOBAYASHI Azumi and HATCHO Yoshinaru

委託者である日本コークス工業(株)が作製した 50 wt% セルロース繊維 (CeF) /ポリプロピレン (PP) /無水マレイン酸変性 PP (MAPP) ペレット (PP:PP4; MAPP:MAPP1, MAPP2, MAPP3) (以下 CeF/PP4/MAPP ペレット) を、射出成形した。CeF/PP4/MAPP 成形品は全体的に黄変しており、シリンダー温度が高いと黄褐色化した。また、CeF/PP4/MAPP 成形品には CeF 凝集物とみられる白色部が点在しており、この白色部は射出速度が速いほど少なかった。CeF/PP4/MAPP 成形品の引張、曲げ強さは、成形時の射出速度が速いと高い傾向があった。CeF/PP4/MAPP1 成形品は、CeF/PP4/MAPP2 及び CeF/PP4/MAPP3 成形品よりも引張強さが高い傾向があり、また CeF 凝集物が少ない傾向がみられた。

Key words: セルロース, 複合樹脂, 射出成形, 物性, 分散

### 1 はじめに

プラスチック関連企業では、近年 SDGs を背景に環境に配慮したフィラーの配合等によるプラスチック使用量の削減が求められており、高濃度のフィラーを配合したペレットが注目されている。委託者である日本コークス工業(株)では、植物由来のセルロース繊維 (CeF) を高濃度に樹脂に混練したいという問い合わせが増えていくことから、二軸オープンロール機「ニーデックス」(以下ロール機)を用いて、CeF を 50 wt%以上配合したポリプロピレン (PP) ペレット (以下 CeF/PP ペレット) を作製した。令和 4 (2023) 年度の研究において、作製した 50 wt% CeF/PP ペレットを射出成形したところ、成形品には CeF 凝集物とみられる白色部が点在していた。CeF 凝集物は、成形品の外観不良だけでなく、物性低下につながる可能性がある。そこで本研究では、CeF の分散性を改善することを目的として、委託者が相溶化剤である無水マレイン酸変性 PP (MAPP) の配合を検討し作製した高濃度 CeF 複合樹脂ペレットについて、射出成形条件と、成形品の外観、物性の関係を明らかにする。

### 2 研究の方法

#### 2.1 高濃度 CeF 複合樹脂ペレットの流れ試験

令和 4 (2023) 年度の研究の結果、50 wt% CeF/PP4/MAPP

\* 栃木県産業技術センター 県南技術支援センター

ペレット (以下 CeF/PP4/MAPP ペレット) (PP4: 射出成形耐衝撃グレード PP) が最も高い物性を示した<sup>1)</sup>。なお、このペレットに配合されていた MAPP は MAPP1 (酸価 26, 分子量 (Mw) 45,000) である。そこで、委託者が相溶化剤の種類を検討して作製した CeF/PP4/MAPP2, CeF/PP4/MAPP3 ペレットと、昨年度作製した CeF/PP4/MAPP1 ペレットについて、以降の試験を行った (MAPP2: 酸価 52, Mw=30,000; MAPP3: 酸価 11, Mw=70,000)。CeF/PP4/MAPP ペレットのメルトマスフローレイト (MFR) は、メルトインデクサ (宝工業(株)製 L-207) を用いて、試験温度 190℃, 公称荷重 2.16 kg で測定した (JIS K7210:1999 A 法参考)。

CeF/PP4/MAPP ペレットのスパイラルフロー長さは、射出成形機 (日精樹脂工業(株)製 NEX 80IV-9EG) を用いて、シリンダー温度 180℃, 射出速度 (v) 3, 10, 100 mm/s, 金型温度 48℃ (固定側ミラープレートの熱電対により計測し調整) で成形し、測定した (金型キャビティ寸法: 長さ 1,150×幅 5×厚さ 3 mm)。

#### 2.2 高濃度 CeF 複合樹脂ペレットの射出成形

CeF/PP4/MAPP ペレットを箱形乾燥機 ((株)松井製作所製 P0-50SH-J) で 80℃, 6 h 予備乾燥した後、射出成形機 (日精樹脂工業(株)製 NEX 80IV-9EG) を用いて、表 1 の条件で成形した。RAMP Pp1 [s] は、保圧切替後、設定保圧 Pp1 に到達するまでの時間 (保圧への変圧時間) で

あり、大きい値を設定すると、ゆっくり保圧 Pp1 に到達する。また、CeF を含まない PP4 (以下ニート PP4) ペレットについても同様に射出成形した。なお、物性評価用試験片 (v=10, 100 mm/s) 成形時の保圧 (Pp1) は、v=10 mm/s における射出ピーク圧の 6 割とした。

### 2. 3 成形品の外観評価

成形品の成形不良の有無を目視により確認した。また CeF/PP4/MAPP 成形品の分光反射率は、分光測色計 (コニカミノルタセンシング(株)製 CM-2600d) を用いて光源 D65, 視野 10°, 測定径 8 mm, 正反射光除去 (SCE) 方式で測定した。

### 2. 4 成形品の物性評価

射出成形により得られた成形品をゲートカットして JIS K7139:2009 のダンベル形引張試験片タイプ A1 を作製した。またダンベル形引張試験片の一部を樹脂試験片ノッチ加工機 ((株)安田精機製作所製 No.189-PNCA) を用いて加工し、短冊形試験片を作製した。

作製したダンベル形引張試験片の引張強さ、弾性率は、JIS K 7161-1:2014 により万能材料試験機 (50 kN) ((株)島津製作所製 AG-50kN-XV (特型)) を用いて、試験速度 v<sub>1</sub>=0.5 mm/min, v<sub>2</sub>=5 mm/min (速度切替位置: ひずみ 0.3%) で測定した。引張弾性率の測定には接触式伸び計 ((株)島津製作所製 SSG50-10SH, 標線間距離 50 mm) を用いた。短冊形試験片の曲げ強さ、弾性率は JIS K 7171:2016 により万能材料試験機 (50 kN) を用いて、支点間距離 64 mm, 試験速度 2 mm/min で測定した。曲げ弾性率の測定にはたわみ測定装置 ((株)島津製作所製 3 点曲げ試験用たわみ測定装置) を用いた。

### 2. 5 成形品の X 線 CT 観察

CeF/PP4/MAPP 成形品を X 線 CT ((株)島津製作所製 Xseeker 8000) を用いて X 線管電圧 160 kV, X 線管電流 1.2 mA, ビュー数 2400, アベレージ数 2 で撮影した。撮影したデータは、VGSTUDIO MAX (Volume Graphics Co., Ltd.) の欠陥/介在物解析モジュールを用いて解析し、CeF 凝集物のサイズと分布を評価した。

## 3 結果及び考察

### 3. 1 高濃度 CeF 複合樹脂ペレットの流れ試験

ニート PP4, CeF/PP4/MAPP ペレットの MFR, スパイラルフロー長さを表 2 に示す。昨年度の研究において、CeF/PP4/MAPP1 は射出成形できることを確認している<sup>1)</sup>。CeF/PP4/MAPP2 と CeF/PP4/MAPP3 は、CeF/PP4/MAPP1 と同等の流動性を示すことから、CeF/PP4/MAPP1, CeF/PP4/MAPP2, CeF/PP4/MAPP3 とニート PP4 ペレットについて、射出成形を行った。

### 3. 2 高濃度 CeF 複合樹脂成形品の外観評価

ニート PP4 ペレットと CeF/PP4/MAPP ペレットをそれぞれシリンダー温度, 射出速度 (v [mm/s]), 保圧への変圧時間 (RAMP Pp1 [s]), 金型温度を変えて射出成形し、ペレットの成形可否と成形品の外観を評価した。

各ペレットの成形条件と成形可否を表 3 に示す。ニート PP4 は、低射出速度でボイドやシワ等の外観不良が見られたが、今回検討したすべての条件において成形可能であった。一方、CeF/PP4/MAPP ペレットは、射出速度が遅いとショートショットとなり成形できなかった。また CeF/PP4/MAPP1, CeF/PP4/MAPP2 においては、条件 (d) 金型温度 68°C の時は v=3 mm/s で成形できたが、条件 (a) 金型温度 48°C の時は成形できなかった。これは、金型温度が低いと熔融樹脂の冷却が速く、流動性が低下しやすいためと考えられる。

なお、図は示していないが、検討したすべての条件において、ニート PP4 成形品はペレット同様白色であるのに対し、CeF/PP4/MAPP 成形品は黄変した。ただし CeF/PP4/MAPP 成形品は一律に黄変せず、一部 CeF 凝集物とみられる白色部が点在しており、この白色部は射出速度が速いほど少ない傾向があった。さらに、v=100 mm/s の成形品において、白色部は、流動末端に見られる傾向があった (図 1)。この流動末端付近の白色部は、

表 1 射出成形条件

条件	シリンダー温度 [°C]	保圧への 変圧時間: RAMP Pp1 [s]	金型温度 [°C]	射出速度: v [mm/s]
(a)	180	0.1	48	1, 2, 3, 5, 10, 100
(b)	195			
(c)	180	0.5		
(d)		0.1	68	

表 2 ニート PP4, CeF/PP4/MAPP ペレットの MFR (試験温度 190°C, 公称荷重 2.16 kg) とスパイラルフロー長さ (シリンダー温度 180°C, 射出時間 3 s, 金型温度 48°C)

名称	MFR [g/10min]	スパイラルフロー長さ [mm]		
		v=3	v=10	v=100
ニートPP4	49.4 <sup>1)</sup>	470~480	490~500	510~520
CeF/PP4/MAPP1	0.6 <sup>1)</sup>	—	310~320	350~360
CeF/PP4/MAPP2	1.0	270~280	310~320	360~370
CeF/PP4/MAPP3	0.7	270~280	310~320	350~360

表 3 ニート PP4, CeF/PP4/MAPP ペレットの成形条件と成形可否

	条件	シリンダー温度 [°C]	RAMP Pp1 [s]	金型温度 [°C]	射出速度: v [mm/s]					
					1	2	3	5	10	100
ニートPP4	(a)	180	0.1	48	—	—	シワ	○	○	○
	(b)	195			シワ	—	○	○	○	○
	(c)	180	0.5	68	シワ	—	○	○	○	○
	(d)		0.1		—	○	○	○	○	○
CeF/PP4/MAPP1	(a)	180	0.1	48	—	—	×	○	○	○
	(b)	195			×	—	○	○	○	○
	(c)	180	0.5	68	—	—	×	○	○	○
	(d)		0.1		—	×	○	○	○	○
CeF/PP4/MAPP2	(a)	180	0.1	48	—	×	×	○	○	○
	(b)	195			—	×	○	○	○	○
	(c)	180	0.5	68	—	×	×	○	○	○
	(d)		0.1		—	×	○	○	○	○
CeF/PP4/MAPP3	(a)	180	0.1	48	—	×	×	○	○	○
	(b)	195			—	×	○	○	○	○
	(c)	180	0.5	—	×	×	○	○	○	

○:成形不良なし ×:成形不可(ショートショット) —:未実施

図 1 (a)と比較して、シリンダー温度が高い(図 1 (b))、保圧への変圧時間が長い(図 1 (c))、あるいは金型温度が高い(図 1 (d))と、観察されにくい傾向があった。ここで、保圧への変圧時間に注目すると、RAMP Pp1=0.1 sより RAMP Pp1=0.5 sの方が、保圧切換後、ゆっくり設定保圧 Pp1 に到達する。そのため、流動末端付近における保圧切換後から Pp1 に到達するまでの樹脂の流速は、RAMP Pp1=0.1 sより RAMP Pp1=0.5 sの方が緩やかに低下すると考えられる。したがって、シリンダー温度や金型温度が高い、あるいは保圧への変圧時間が長いと、流動末端付近の白色部が低減されるのは、熔融樹脂が良く流れ、表面の CeF 凝集物を覆うためと推察される。な

お MAPP の違いによる白色部の明らかな差は見られなかった。

図 2 に、表 1 の条件(a)~(d) (v=10, 100 mm/s)で射出成形して得られた CeF/PP4/MAPP 成形品の分光反射率(SCE)を示す。シリンダー温度が高いと、 $a^*$ 値(値が正に大きいほど赤色が強い)及び $b^*$ 値(値が正に大きいほど黄色が強い)は大きい傾向があり、成形品がより黄褐色化していることが分かった。また射出速度が速いと明暗を示す $L^*$ 値が低下する傾向があり、暗色化していることが分かった。また MAPP の違いによる明らかな差は見られなかった。昨年度の研究結果から、この CeF/PP4/MAPP 成形品の黄変は、熱による CeF の変色が

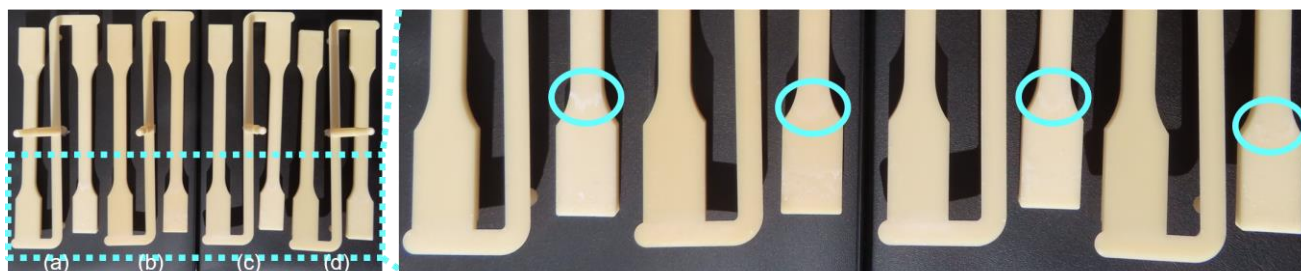


図 1 CeF/PP4/MAPP2 成形品 (v=100 mm/s) の外観

(a)シリンダー180°C, RAMP Pp1 0.1 s, 金型 48°C ; (b)シリンダー195°C, RAMP Pp1 0.1 s, 金型 48°C ; (c)シリンダー180°C, RAMP Pp1 0.5 s, 金型 48°C ; (d)シリンダー180°C, RAMP Pp1 0.1 s, 金型 68°C

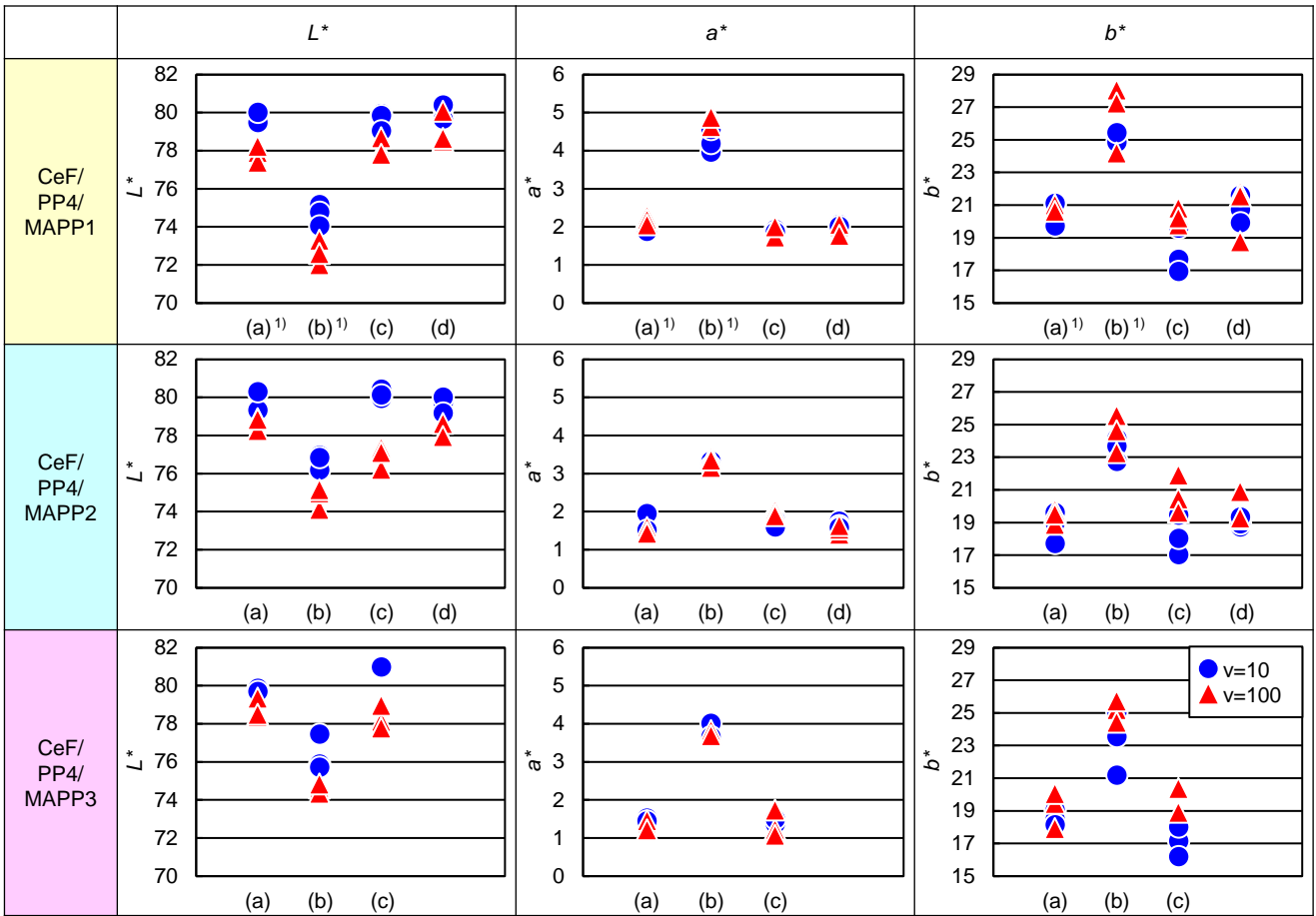


図2 CeF/PP4/MAPP 成形品の分光反射率 (SCE)

原因と考えられる<sup>1)</sup>。

### 3. 3 高濃度 CeF 複合樹脂成形品の物性評価

ニート PP4 ペレットと CeF/PP4/MAPP ペレットをそれぞれ表 1 の条件(a)~(d) (v=10, 100 mm/s) で射出成形

して得られた成形品の引張強さ, 引張弾性率, 曲げ強さ, 曲げ弾性率を測定した。

#### 3. 3. 1 ニート PP4 成形品の物性評価

ニート PP4 成形品の引張試験と曲げ試験の結果を図 3

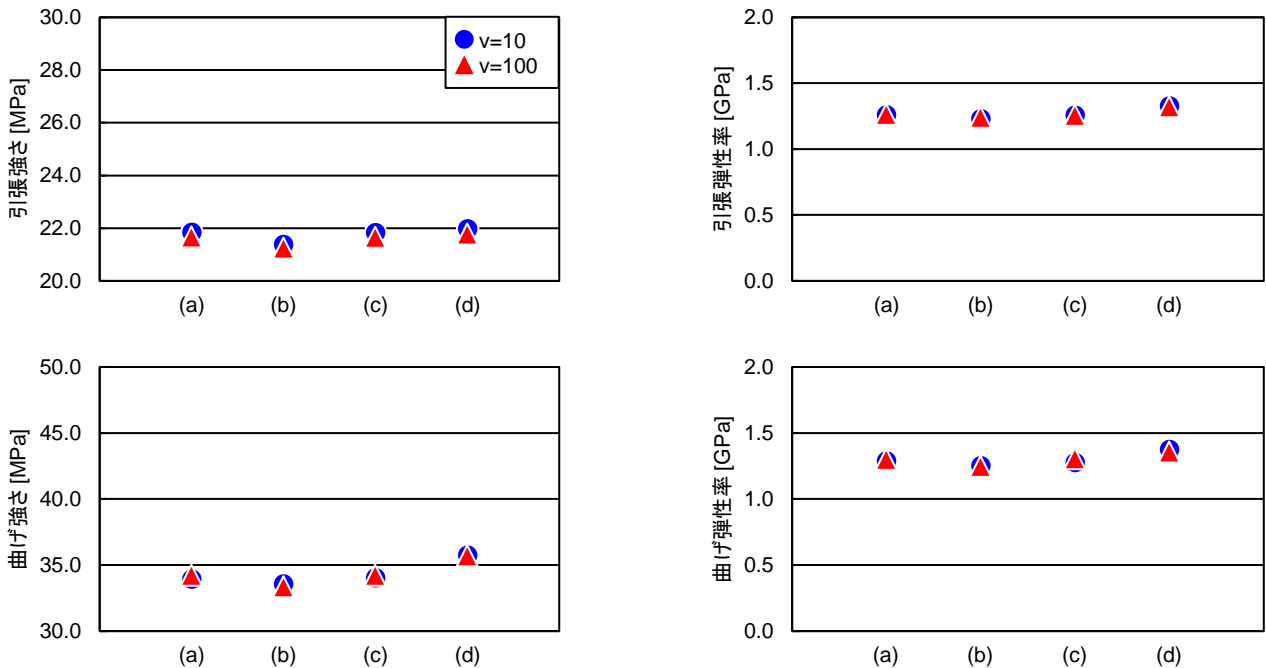


図3 ニート PP4 成形品の引張強さ, 引張弾性率, 曲げ強さ, 曲げ弾性率

に示す。成形条件の違いによるニート PP4 の引張強さ、引張弾性率、曲げ強さ、曲げ弾性率の差はわずかで、ばらつきも小さかった。

### 3. 3. 2 CeF/PP4/MAPP1 成形品の物性評価

CeF/PP4/MAPP1 成形品の引張試験と曲げ試験の結果を図 4 に示す。v=100 mm/s で成形した CeF/PP4/MAPP1 の引張強さは、v=10 mm/s で成形したものよりも高い傾向があった。これは、v=100 mm/s は、v=10 mm/s と比較して、CeF が配向しやすいためと考えられる。なお、CeF/PP4/MAPP1 の引張強さは、シリンダー温度、保圧への変圧時間、金型温度を変えても変わらなかった。

v=100 mm/s で成形した CeF/PP4/MAPP1 の曲げ強さは、v=10 mm/s で成形したものよりも高かった。このことから、v=100 mm/s で成形した CeF/PP4/MAPP1 は、v=10 mm/s と比較して、表面の CeF が配向していると考えられる。また、表 2 より、v=100 mm/s は v=10 mm/s よりスパイラルフロー長さが長い、すなわち流動性が高いため、熔融樹脂が CeF 間に入りやすく、成形品の欠陥（樹脂の充填不足）が低減されていると考えられる。保圧への変圧時間 0.5 s で成形した CeF/PP4/MAPP1 の曲げ強さは、0.1 s で成形したものよりも高い傾向があった。また、CeF/PP4/MAPP1 の曲げ強さは、シリンダー温度、金型温度を変えても変わらなかった。

なお、今回検討したすべての条件において、CeF/PP4/MAPP1 の引張強さ、引張弾性率、曲げ強さ、曲げ弾性率はニート PP4 より高くなった。

### 3. 3. 3 CeF/PP4/MAPP2 成形品の物性評価

CeF/PP4/MAPP2 成形品の引張試験と曲げ試験の結果を

図 5 に示す。CeF/PP4/MAPP1 と同様、v=100 mm/s で成形した CeF/PP4/MAPP2 の引張強さは、v=10 mm/s で成形したものよりも高い傾向があった。また、CeF/PP4/MAPP2 の引張強さは、シリンダー温度、保圧への変圧時間、金型温度を変えても変わらなかった。

v=100 mm/s で成形した CeF/PP4/MAPP2 の曲げ強さは、v=10 mm/s で成形したものよりも高い傾向があった。また、金型温度 68℃で成形した CeF/PP4/MAPP2 の曲げ強さは、48℃で成形したものよりも高い傾向があった。これは、金型温度が高いと熔融樹脂の冷却が遅く、粘度が低く、流動性が高いため、熔融樹脂が CeF 間に入りやすく、成形品表面の欠陥（樹脂の充填不足）が低減されるためと考えられる。CeF/PP4/MAPP2 の曲げ強さは、シリンダー温度、保圧への変圧時間を変えても変わらなかった。

なお、CeF/PP4/MAPP1 と同様、今回検討したすべての条件において、CeF/PP4/MAPP2 の引張強さ、引張弾性率、曲げ強さ、曲げ弾性率はニート PP4 より高くなった。

### 3. 3. 4 CeF/PP4/MAPP3 成形品の物性評価

CeF/PP4/MAPP3 成形品の引張試験と曲げ試験の結果を図 6 に示す。CeF/PP4/MAPP1, CeF/PP4/MAPP2 と同様、v=100 mm/s で成形した CeF/PP4/MAPP3 の引張強さは、v=10 mm/s で成形したものよりも高い傾向があった。また、シリンダー温度 180℃で成形した CeF/PP4/MAPP3 の引張強さは、195℃で成形したものよりも高い傾向があった。さらに、保圧への変圧時間 0.1 s で成形した CeF/PP4/MAPP3 の引張強さは、0.5 s で成形したものよりも高い傾向があった。

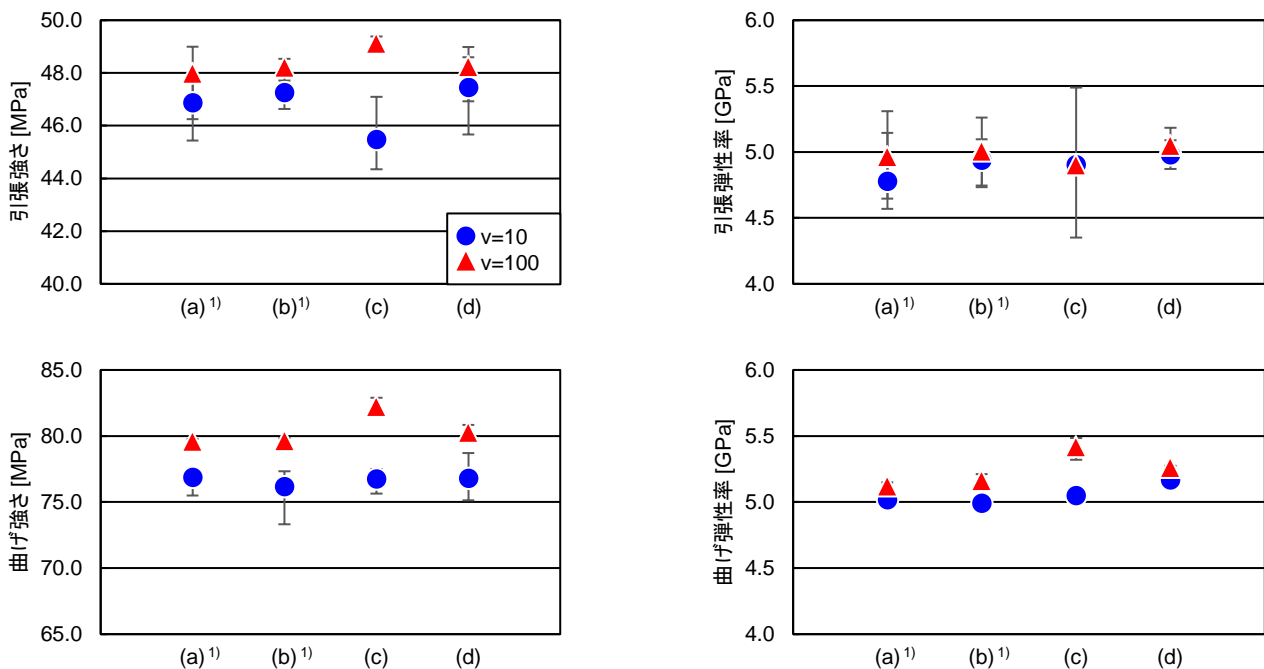


図 4 CeF/PP4/MAPP1 成形品の引張強さ、引張弾性率、曲げ強さ、曲げ弾性率

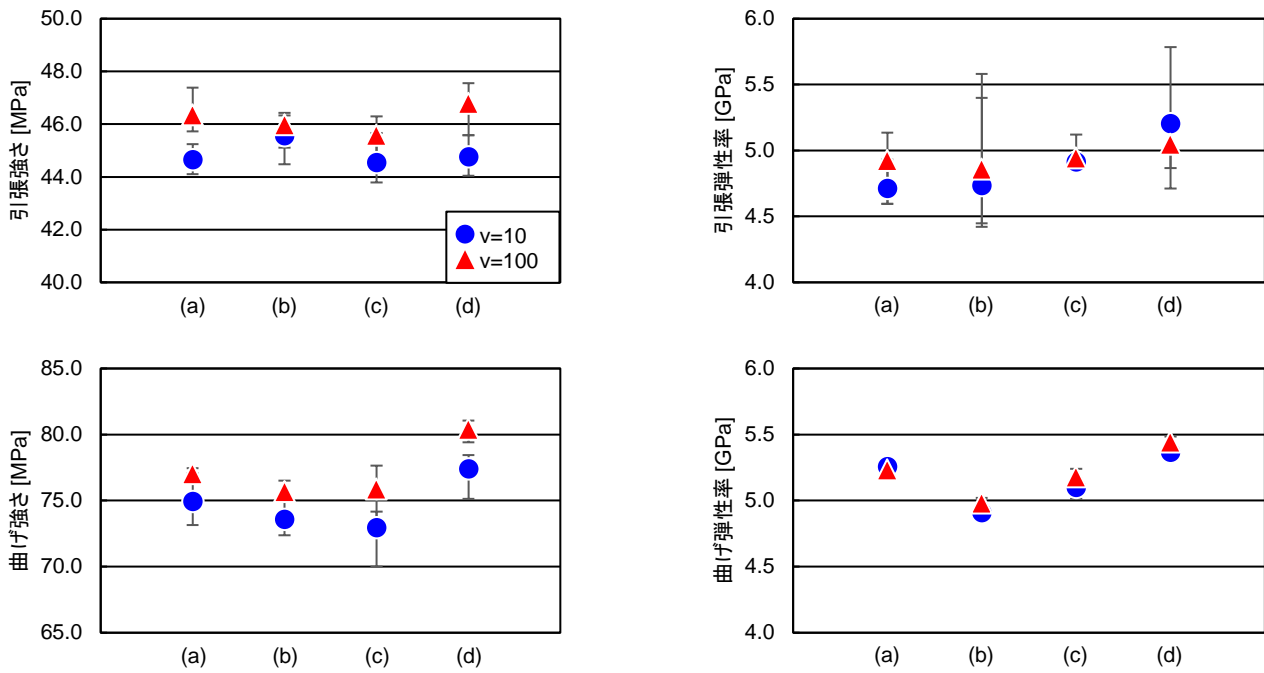


図5 CeF/PP4/MAPP2 成形品の引張強さ、引張弾性率、曲げ強さ、曲げ弾性率

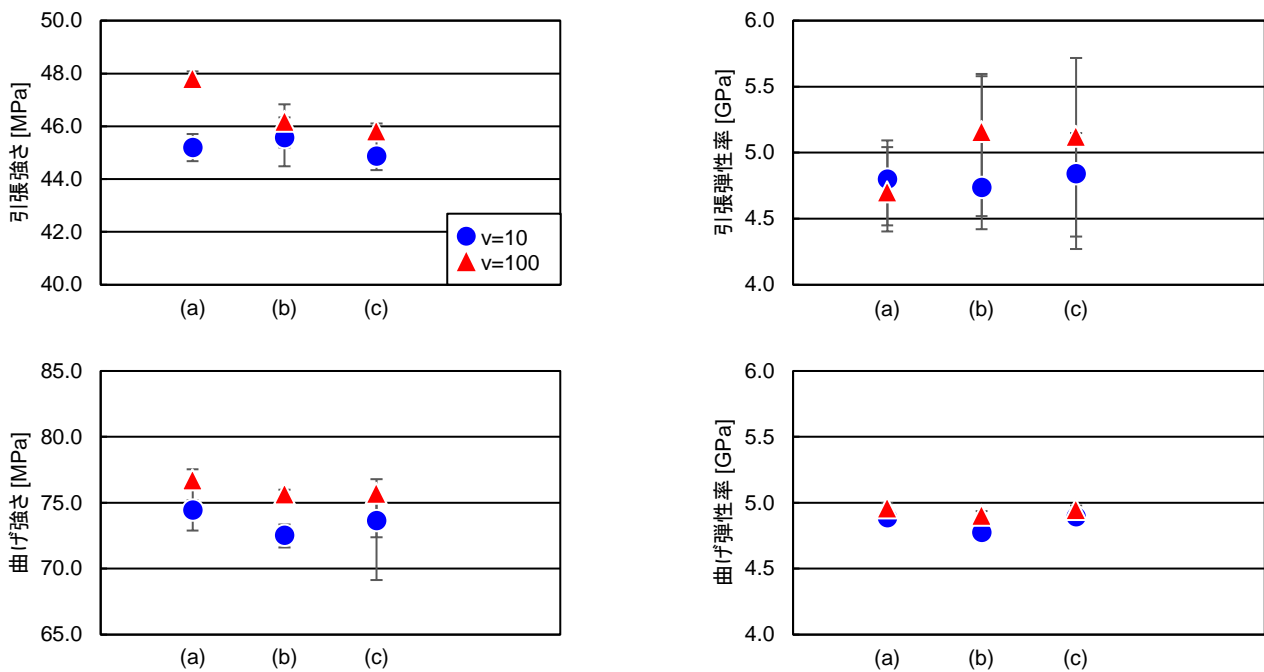


図6 CeF/PP4/MAPP3 成形品の引張強さ、引張弾性率、曲げ強さ、曲げ弾性率

v=100 mm/s で成形した CeF/PP4/MAPP3 の曲げ強さは、v=10 mm/s で成形したものよりも高い傾向があった。また、CeF/PP4/MAPP3 の曲げ強さは、シリンダー温度、保圧への変圧時間を変えても変わらなかった。

なお、CeF/PP4/MAPP1、CeF/PP4/MAPP2 と同様、今回検討したすべての条件において、CeF/PP4/MAPP3 の引張強さ、引張弾性率、曲げ強さ、曲げ弾性率はニート PP4 より高くなった。

以上のことから、MAPP1、MAPP2、MAPP3 のいずれにお

いても、射出速度が速いと、CeF/PP4/MAPP 成形品の引張、曲げ強さは高くなる傾向があるといえる。また、CeF/PP4/MAPP1 成形品の引張強さは、CeF/PP4/MAPP2 成形品や CeF/PP4/MAPP3 成形品よりも高い傾向があった。

ここで、表 1 の条件(a) (v=10, 100 mm/s) で成形した CeF/PP4/MAPP 成形品の CeF 分散性を比較するため、X 線 CT 撮影を行った。CeF 凝集物の分布を図 7 に示す。なお、検出された CeF 凝集物は、各分布図の左側のカラーバーのとおり、サイズによって色分けされている。図



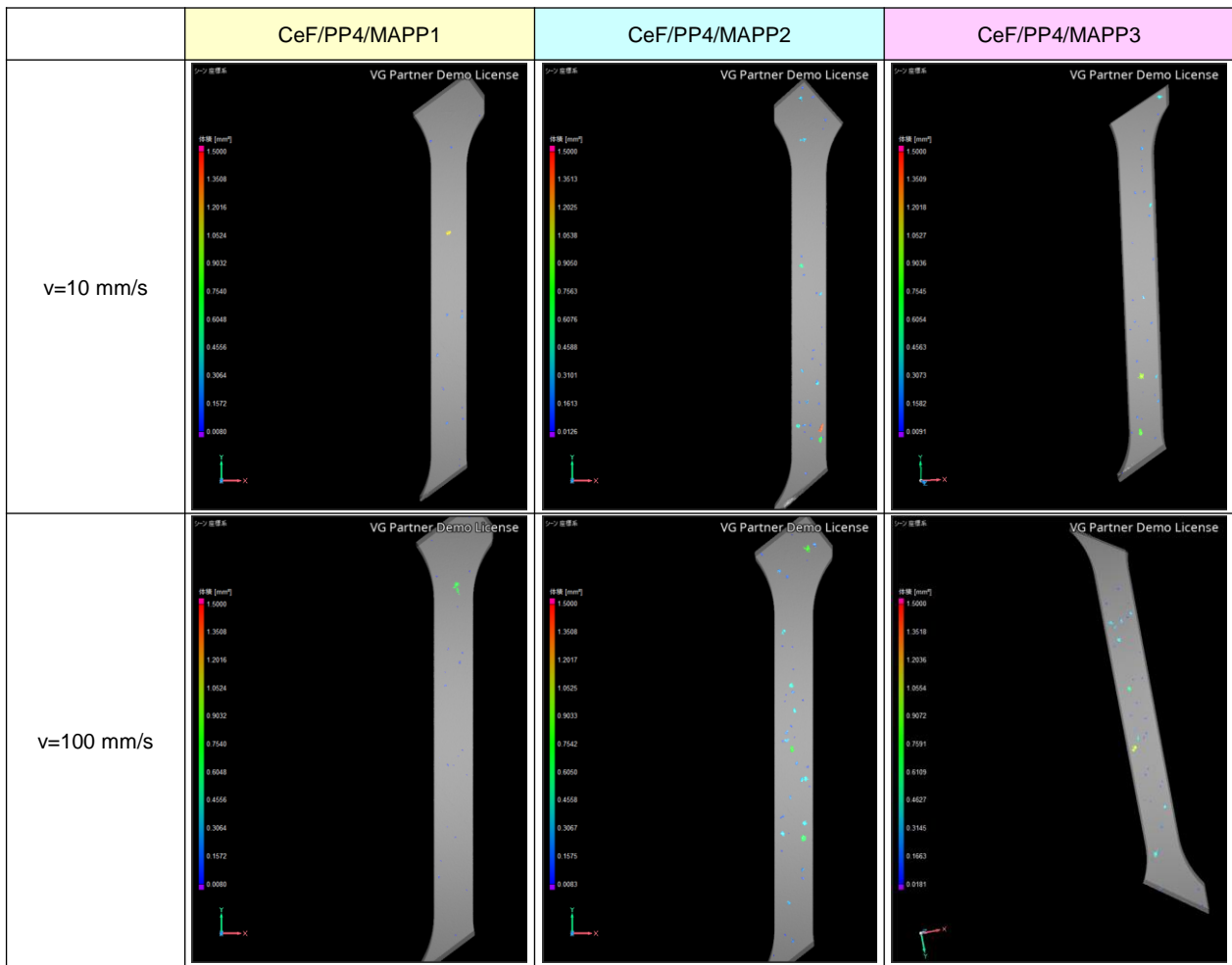


図7 CeF/PP4/MAPP 成形品（成形条件(a)）のCeF凝集物分布

7より、CeF/PP4/MAPP1 成形品は、CeF/PP4/MAPP2 成形品やCeF/PP4/MAPP3 成形品よりも、CeF凝集物が少ないことが分かる。このことが、CeF/PP4/MAPP1 成形品の引張強さが、他の成形品よりも高い傾向にある理由の一つと推測される。

また、図は示していないが、表1の条件(a) (v=100 mm/s) で成形したCeF/PP4/MAPP 成形品の引張破断面を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察すると、抜けたCeFの一部にPPが付着している様子が見られ、特にCeF/PP4/MAPP1 成形品で多く見られた。

MAPPは、MAグラフト量が多いほど、CeF等のフィラーと多くの化学結合を形成できる。また、分子量が大きいと、MAPPはマトリックスのPP分子鎖と絡み合いやすくなる。この化学結合形成と分子鎖の絡み合いが、フィラーの分散性向上、複合樹脂の物性向上に寄与することが知られている<sup>2)</sup>。ここで、MAPP1, MAPP2, MAPP3を比較すると、MA量と相関がある酸価はMAPP3(酸価11) < MAPP1(26) < MAPP2(52)、分子量(Mw)はMAPP2(Mw=30,000) < MAPP1(45,000) < MAPP3(70,000)である。したがって、MAPP2は酸価が高いためCeFと結合しやすいが、分子量が低いためPP4との絡み合いが少ないのに対し、

MAPP3は分子量が高いためPP4との絡み合いが多いが、酸価が低いためCeFと結合しにくいと考えられる。以上のことから、本研究で使用したCeFとPP4に対して、MAPP1は適度の酸価と分子量を有しており、MAPP2やMAPP3よりもCeF-PP4界面の密着性を向上できるため、高いCeF分散性、引張強さが得られたと推測される。

#### 4 おわりに

委託者である日本コークス工業(株)がロール機を用いて作製した3種類の50 wt% CeF/PP4/MAPPペレット(以下CeF/PP4/MAPPペレット)(MAPP1, MAPP2, MAPP3)とニートPP4ペレットについて射出成形を行い、外観、物性を評価し、次の知見を得た。

- (1) CeF/PP4/MAPP成形品は全体的に黄変しており、シリンダー温度が高いと黄褐色化した。また、CeF/PP4/MAPP成形品にはCeF凝集物とみられる白色部が点在しており、この白色部は射出速度が速いほど少なかった。さらに、流動末端付近の白色部は、シリンダー温度が高い、保圧への変圧時間が長い、あるいは金型温度が高いと、観察されにくい傾向があった。

(2) CeF/PP4/MAPP 成形品の引張、曲げ強さは、成形時の射出速度が速い ( $v=100$  mm/s) 方が、高い傾向があった。

(3) CeF/PP4/MAPP1 成形品の引張強さは、CeF/PP4/MAPP2 成形品や CeF/PP4/MAPP3 成形品よりも高い傾向があり、また、CeF 凝集物は少ない傾向がみられた。

#### 参考文献

- 1) 小林愛雲, 渡辺克人: “栃木県産業技術センター研究報告”, 20, 29-36, (2023)
- 2) 青木憲治: “日本接着学会誌”, 57(2), 22-27, (2021)

# IV 重点研究

Selected Research



## 重点研究

## 高圧水素用ステンレス鋼のドリル加工におけるバリ抑制手法の開発

岡村 弘太\* 植竹 大輔\* 曾田 将来\*

Development of Method for Burr Suppression  
in Drilling of Stainless Steel for High-pressure Hydrogen  
OKAMURA Kota, UETAKE Daisuke and SOTA Masaki

高圧水素用ステンレス鋼 SUS316L のドリル加工におけるバリ抑制を目的に、ドリル加工条件及び被削材への加工硬化の影響について検討した。出口面のばりの高さは1刃送りの影響が大きく、送りを小さくすることでばりの高さを抑制できた。また、被削材に加工硬化を発生させた場合もばりの高さを抑制できることが分かった。この結果を踏まえてドリル加工出口面表層に加工硬化を発生させることを目的に2ステップ加工を試行したところ、ばりの高さを0.13mmに抑制するドリル加工が可能となった。

Key Words: ドリル, ばり, 切削加工, ビッカース硬さ

## 1 はじめに

水素ステーションや燃料電池車に使用される高圧水素用ステンレス鋼は、利用拡大が見込まれており、金属加工業においてはその加工への対応・検討が急務となっている。しかし、これらの材料は加工実績が少なく、その加工特性について未知な部分が多い。そのため、材料の特性等の把握及び加工方法の確立が必要である。

金属の部品加工では、ほとんどの場合穴あけ加工が行われ、その手法はドリル加工が大きな割合を占めている。ドリル加工では、被削材から切り粉として分断せずに残った残留部が塑性変形することで、穴の出口にばりが発生する。ばりは、部品の機能や品質の悪化につながるため、製造現場ではばりの除去作業工程が必要となり、その工程が加工時間や加工コストの増大を招き、加工の高効率化が阻害されている。そのため、ばりの抑制は企業の長年の課題となっており、製造現場で対応できる、加工時におけるバリ抑制の手法が求められている。SUS316Lなどの高圧水素用ステンレス鋼は、他のオーステナイト系ステンレス鋼(SUS304など)と比較してNiが多く延性が高いため、加工硬化が小さいとされ<sup>1)</sup>、ドリル加工において、塑性変形しやすく、ばりが大きくなることが予想される。我々は昨年度の研究により、SUS304のドリル加工において、材料内部を意図的に加工硬化させてからドリル加工を行うこと

によってばりを抑制できる可能性を見いだした<sup>2)</sup>。

既往研究として鉄鋼材や非鉄、SUS304を対象としたドリル加工でのばりの抑制に関する報告<sup>3), 4)</sup>や超音波スピンドルを使用したばりの抑制に関する報告<sup>5)</sup>があるものの、一般的なドリルやスピンドルを使用した高圧水素用ステンレス鋼のドリル加工におけるばりに着目した報告例は見当たらない。

そこで、本研究では、SUS316Lのドリル加工における穴の出口ばりを抑制するため、ドリル加工条件並びに被削材への加工硬化の影響について検討した。

## 2 研究の方法

## 2.1 ドリル加工

加工機はマシニングセンタ(オークマ(株)製 MB-56VA)を用い、工具は直径4mm 2刃刃超硬ドリル((株)不二越製 AQDEXS0400)を使用した。ドリルの先端角は135°である。被削材はSUS316L(縦140mm, 横20mm, 厚さ5mm)、試験片の加工は湿式で行い、水溶性切削液を使用した。実験の様子を図1に、加工条件を表1に示す。切削速度と1刃送りの2因子を2水準に振って組み合わせた4条件を設定し、1条件に対して2穴ずつ加工を行った。

また、回転式切削動力計(日本キスラー(株)製 9123B)を用いて、加工時のスラストを測定した。

\* 栃木県産業技術センター 県南技術支援センター

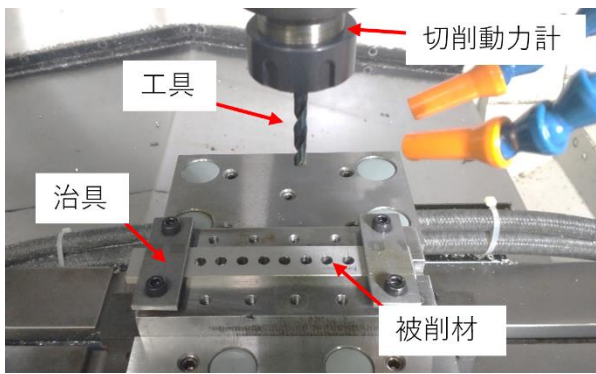


図1 実験の様子

表1 加工条件

加工条件	切削速度 [m/min]	1刃送り [mm/刃]
①	20	0.02
②	40	0.02
③	20	0.04
④	40	0.04

## 2.2 ばりの高さの測定

ドリル加工であけた穴を精密切断機で半分に切断し、穴の断面が観察できるよう樹脂埋め、鏡面研磨を行った。ばりの高さの評価には、金属顕微鏡(オリンパス(株)製 GX71)を用い、加工の出口面とばりの先端の距離をばりの高さとした。なお、1穴に対して2つのばりの高さを測定した。撮影したばりを図2に示す。



図2 金属顕微鏡で撮影したばり

## 2.3 加工硬化誘起材の貫通穴加工

昨年度の研究結果から、材料内部の硬化がばりの高さに影響する可能性があるため、本研究においても材料内部を硬化させる手法をとった。次の2つの方法で意図的に加工硬化を発生させた被削材を作製し実験を行った。

1つ目は引張試験機を用いて加工硬化を発生させる手法である。油圧万能試験機((株)東京衡機試験機製 YU500S5)により最大点通過直後まで被削材に引張荷重を印加した。荷重最大点は51kNである。引張荷重印加

後の被削材(以下、引張材)を図3に示す。引張荷重で発生したネッキングの中央部においてドリル加工を行った。

2つ目はフライス加工である。ドリル加工の出口側の面に対してフェイスミルを用いてフライス加工を行った。フライス加工後の被削材(以下、フライス材)を図4に示す。切削条件は切削速度160m/min, 1刃送り0.15mm/刃, 切込0.1mmで、表面を1回切削した。



図3 引張材



図4 フライス材

## 2.4 ばりの硬さの測定

ドリル加工後の加工硬化を見るためにばりの断面の硬さを測定した。硬さの評価には、ワイドレンジビッカース硬さ試験機((株)フューチャアテック製 FLV-10ARS-F)を用いて測定を行った。試験荷重は0.9807Nで、1つのばりに対して根元、中間の2か所のビッカース硬さの測定を行った。なお、使用したSUS316Lの母材硬さはHV180程度であった。

## 3 結果及び考察

### 3.1 ばりの高さ

発生したばりの高さとの加工条件の関係を図5に示す。なお、ばりの高さは条件ごとの平均値で表している。

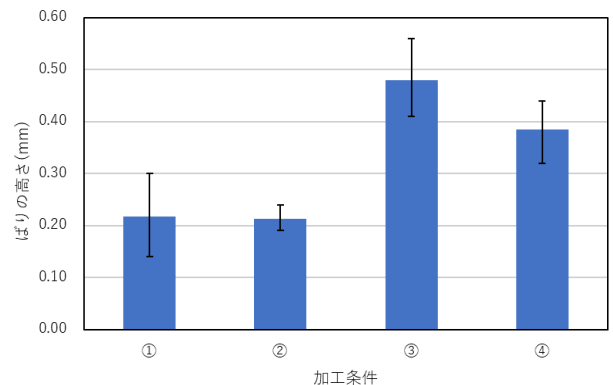


図5 ばりの高さとの加工条件の関係

1刃送りが大きくなるとばりの高さも大きくなった。切削速度によるばりの高さは1刃送りほど変化しなかった。このことから、ばりの高さは1刃送りの影響が大きいと言える。

### 3. 2 スラスト挙動

加工条件②で加工したときのスラストとトルクのグラフを図6に示す。

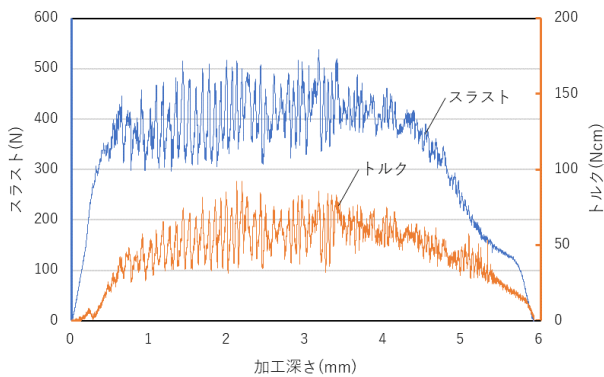


図6 ドリル加工におけるスラストとトルク

スラストの挙動として、ドリル先端が被削材に達し(加工深さ 0mm)、加工が始まると同時にスラストが増加し、ドリルが肩まで被削材に侵入するとその後スラストは一定となり、ドリル先端が出口面に達するとドリル底面下残留部の変形が始まり、その進行に伴いスラストが低下していると考えられる。

ばりの生成に関しては、貫通直前の挙動の影響が大きいと考えられるため、加工条件ごとの貫通直前のスラストを図7に示す。

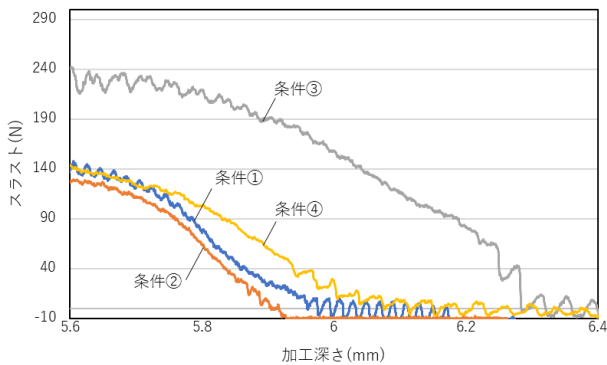


図7 貫通時のスラストの挙動の比較

加工深さが約 5.6mm の地点でドリル肩が出口面に達し、その後スラストが大きく減少していく。加工条件ごとのスラストの傾きを比較すると、条件②が最も傾きが急で、次いで条件①、条件④、そして条件③が最も傾きが緩やかであった。このことから、図5の結果と併せて見ると、ばりが小さいほど貫通直前のスラストの傾きが急である。これは、ばりが大きい場合はドリル肩が出口面に達してからの残留部の変形が大きく、一方でばりが小さい場合は比較して変形が小さい状態で貫通していると考えられる。

### 3. 3 加工硬化誘起材の貫通穴加工

引張材とフライス材に対して、材料内部の硬さをビッカース硬さ試験機を用いて測定した。2. 1 で使用した、未処理の被削材(以下、市販材)と比較した結果を図8に示す。

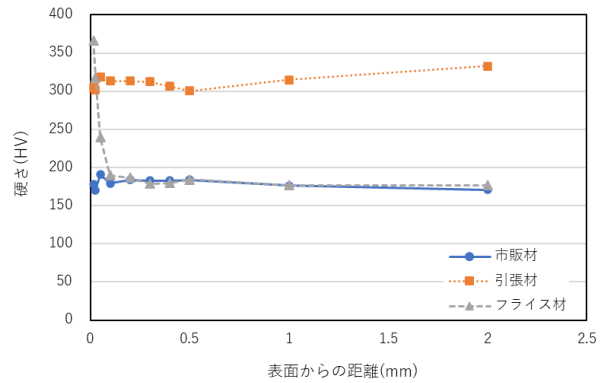


図8 各被削材の内部の硬さ

まず、市販材は材料内部全体が HV180 前後であるのに対して、引張材は材料内部全体が HV320 前後となり、市販材と比較して約 1.5 倍硬化していた。フライス材は、表面から 0.1mm 以上の深さの領域では母材硬さと変わらないが、表面から 0.1mm までの深さの領域で急激な硬化が見られた。つまり、引張荷重印加により材料内部全体の均一な硬化、フライス加工により材料表面層のみの硬化が確認された。

引張材とフライス材に対して、2. 1 と同じくドリル加工を行った。ばりの高さや加工条件の関係を図9に示す。なお、1 条件に対して 2 穴ずつ加工を行った。

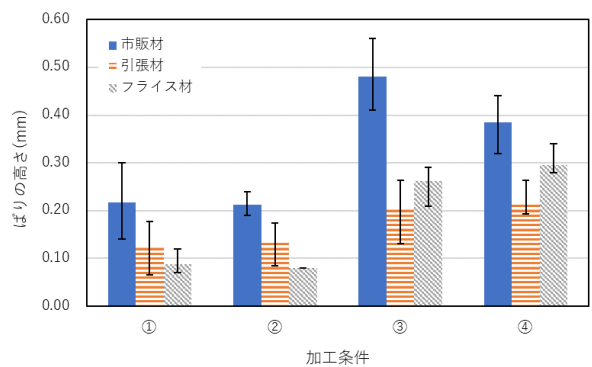


図9 各被削材のばりの高さや加工条件の関係

引張材とフライス材のばりの高さは、市販材と同様に 1 刃送りが小さいとばりの高さが減少し、切削速度はばりの高さにあまり影響が見られなかった。また、市販材と比較すると、全加工条件において引張材、フライス材ともにばりの高さが小さくなった。この結果により、材料内部の硬化によってばりの発生を抑制で

きることが分かった。特に、材料内部全体の硬化でなくとも、出口面表層のみの硬化でもばりの抑制に十分な効果が確認された。

### 3. 4 ばりの硬さ

市販材、引張材及びフライス材のドリル加工において発生したばりの硬さと加工条件の関係を図10に示す。なお、ばりの硬さは条件ごとの平均値で表している。

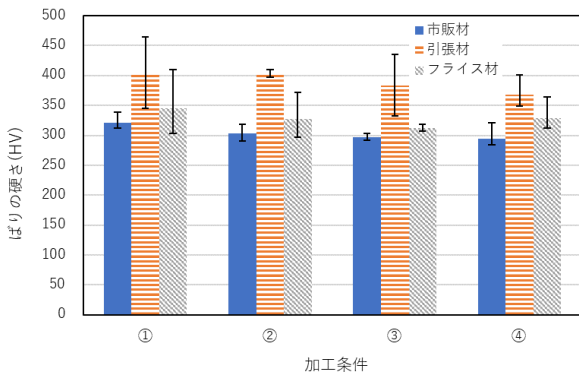


図10 前処理被削材のばりの硬さと加工条件の関係

すべての被削材と加工条件において、ばりは母材よりも硬化していた。1刃送りが大きくなるとばり硬さが少し小さくなる傾向があるが、条件ごとにそれほど大きな差はなかった。引張材及びフライス材について、市販材よりもばりの硬さが大きい、条件ごとの違いはあまりなかった。また、引張材とフライス材を比較すると、図9のばりの高さの大小関係がばりの硬さには反映されなかった。このことから、SUS316Lにおいてばりの高さとはばりの硬さは必ずしも関係性があるとは言えない。

### 3. 5 加工条件の検討

出口面表層の硬化がばりの発生に影響を及ぼすことから、現場での利用を想定して工数をなるべく増やさず、ドリルのみで意図的に出口面表層に硬化を発生させる方法を検討した。

ドリル加工において貫通直前にドリルの進行を止め、その場でドウェルさせることで、ドリル底面に接する面及び切り残し部を硬化させ、その後貫通させる2ステップ加工で実験を行った。出口面からドリル肩までの距離を切り残し量として、この量を変化させ、ばりとの関係を見た。なお、1ステップ目は加工条件④、2ステップ目は図2においてばりが小さかった加工条件②、ドウェルの秒数は1秒で実験を行った。

まず、切り残し量による材料内部の硬さを測定するため、ドウェル後2ステップ目に移行せずドリルを上げて止め穴加工を行い、穴の断面が観察できるサンプル

を作製した(図11)。なお、切り残し量は、ノギスで測定した板厚とドリル先端部長さから計算される穴深さにより調整した。このサンプルで行った硬さ試験の結果を図12に示す。

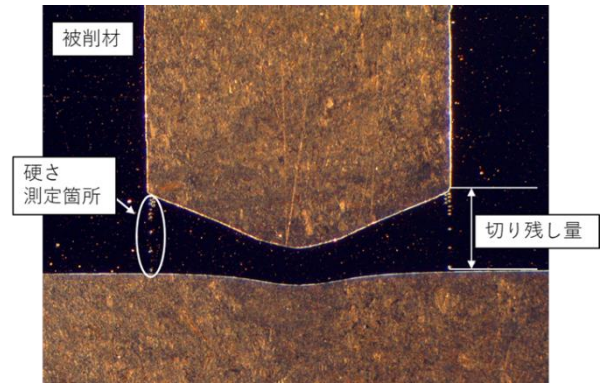


図11 硬さ測定用サンプル

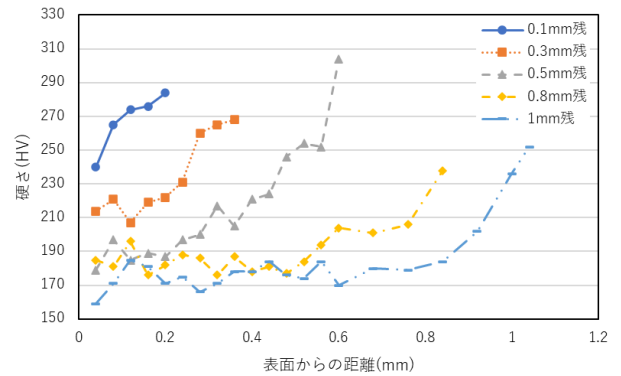


図12 切り残し量による材料内部の硬さ

切り残し量が小さいほど表層が硬化していた。これは、切り残し量が小さいほどドリル底面で発生した加工硬化の影響が表層まで及ぶためである。また、切り残し量が小さくなるほど表層がドリルに押されて塑性変形するため、その変形による加工硬化の影響もあると考えられる。

以上の結果を踏まえて2ステップ加工を行い、ばりの高さを測定した。その結果を図13に示す。なお、1条件に対して2穴ずつ加工を行った。

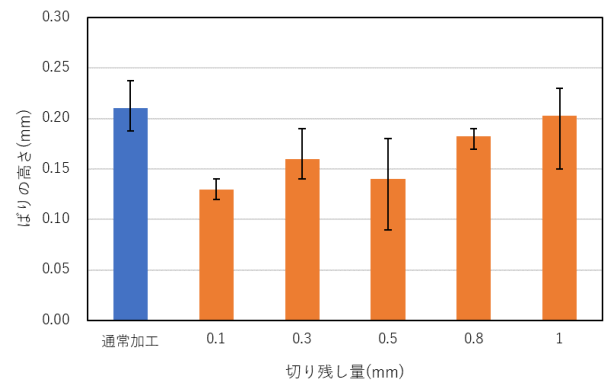


図13 切り残し量によるばりの高さ



1 ステップ目での切り残し量を小さくすることで、出口面表層の加工硬化を大きくし、破断させることでばりの高さが小さくなった。通常加工と 0.8mm と 1mm の場合のばりの高さが同程度なのは、出口面表層に加工硬化が及ばないためと考えられる。これらの結果は 2. 3 で行った実験との整合性が取れており、ドリル加工の出口面表層の硬化によってばりを抑制できることが分かった。

#### 4 おわりに

SUS316L のドリル加工において、加工条件による加工硬化とばりの関係及び、ばりを抑制する加工条件について検討した結果、以下の知見を得た。

- (1) ばりの高さは 1 刃送りの影響が大きく、1 刃送りを小さくすることでばりが小さくなった。
- (2) ばりが小さいほど貫通直前のスラストの傾きが急であった。
- (3) ドリル加工前の被削材に対して引張試験やフライス加工を行うことで、材料内部及びドリル加工の出口面表層に加工硬化が発生し、ばりの高さが抑制された。

- (4) ドリル加工中に送りを変化させる 2 ステップ加工を行うことで、ドリル加工の出口面表層に加工硬化が発生し、ばりの高さが抑制された。

#### 謝 辞

本研究を実施するにあたり多大なるご指導をいただいた東京電機大学工学部機械工学科 田村 昌一 教授に深く感謝申し上げます。

#### 参考文献

- 1) ステンレス協会編：“ステンレス鋼便覧—第 3 版—”，日刊工業新聞社，568，(1995)
- 2) 岡村 弘太，西宮 紹：“栃木県産業技術センター研究報告”，No. 20，83-86，(2023)
- 3) 安木 誠一，藤原 久一：“大阪府立産業技術総合研究所報告”，No. 28，27-31，(2014)
- 4) 和田 浩明，吉田 薫：“精密工学会誌”，66(7)，1109-1114 (2000)
- 5) 田口恭輔，吉原信人，原圭祐，水野雅裕：“Journal of the Japan Society for Abrasive Technology”，63(12)，624-629 (2019)

# V 經常研究

Ordinary Research



経常研究

# 立壁切削加工における AE センサを用いた工具欠損状態監視

棚原 貴登\* 近藤 弘康\* 西宮 紹\* 松本 健司\*

Monitoring of Tool Failure by Acoustic Emission Sensor in Vertical Wall Cutting  
TANAHARA Takato, KONDO Hiroyasu, NISHIMIYA Sho and MATSUMOTO Kenji

立壁切削の仕上げ加工等に見られる工具軸方向切込みが大きく同時切削刃数が複数となる加工において、金属等の材料が破壊される際に発生する弾性波を検出可能な AE センサを用いて、工具欠損状態が AE に及ぼす影響を調査することで、工具欠損検知手法の開発を行った。その結果、欠損の大きさによって AE 波形が変化することや、加工面に影響が現れる前の僅かな欠損を検知できることが分かった。また、開発した工具欠損検知手法において、しきい値判定を用いることで自動での工具欠損検知に成功した。

Key words: 工具状態監視, 工具欠損検知, AE センサ, 立壁切削加工, 同時切削刃数

## 1 はじめに

近年、航空業界では部品価格の低下に伴う部品製造コストの削減が大きな課題となっている。特に難削材の加工においては、製造コスト全体の中でも工具コストの占める割合が大きく、工具コストの削減が重要視されている。また、製品不具合が発生した場合、再製作にかかるコストが余分に発生してしまうため、不具合リスクの低減も加工現場では常に意識されている。

製品不具合の 1 つとして、仕上げ工程において微細な欠損が生じたことに気づかず、加工を継続することで欠損が大きくなり、結果として製品仕上げ面にスジが残ってしまい、後工程にて手作業による磨きが必要となるケースがある。

そのため、令和 4 年度の研究において、エンドミル側面切削中の AE センサから得られる情報を用いて、エンドミル側面刃における 30 μm 以上の欠損を検知する手法を開発した<sup>1)</sup>。

このときは、欠損検知を可能としたのは、エンドミル側面刃の同時切削刃数が 1 枚の場合に限られたが、航空機部品では立壁形状が多く、当手法の適用対象を軸方向切込みが深く、同時切削刃数が複数となることが多い立壁切削加工等に応えるためには、エンドミル側面刃の同時切削刃数が複数となる場合においても工具欠損状態を推定する手法が必要である。

そこで本研究では、同時切削刃数が複数の加工において、工具欠損が AE に及ぼす影響を調査し、その結果から、工具欠損検知手法を開発したので報告する。

## 2 研究の方法

### 2. 1 同時切削刃数及び欠損状態が AE 波形に及ぼす影響

試験工具は、新品の φ 6mm スクエアエンドミル (MOLDINO HESM4060) を 6 本用意し、その内 5 本の工具にワイヤ放電加工機 (ソディック VL600Q) を用いて、欠損を模した傷を付けた (4 枚刃の内 1 枚のみ)。各工具の傷の位置と大きさを表 1 に、刃先の顕微鏡写真を図 1 に示す。

加工機は 3 軸マシニングセンタ (安田工業 YBM640ver III) を用いて、テーブル上に 64 チタン被削材 (ASTM B348 Gr. 5) を固定した治具を取り付け、被削材に広帯域型 AE センサ (エヌエフ回路設計ブロック AE-900S-WB) を設置した。

なお、AE センサは防水対策のためシリコーンゴム (信越化学工業 KE-45-W) を表面に塗布した (図 2)。また、AE 取得のサンプリングレートは 1MHz とした。

表 1 試験工具の傷の位置と大きさ

工具No	刃先先端からの位置 [mm]	傷の深さ [mm]	傷の幅 [mm]
1	なし	なし	なし
2	1.88~2.13	0.1	0.25
3	1.7~2.2	0.1	0.5
4	1.2~2.2	0.1	1.0
5	1.7~2.2	0.2	0.5
6	1.2~2.2	0.2	1.0

\* 栃木県産業技術センター 機械電子技術部

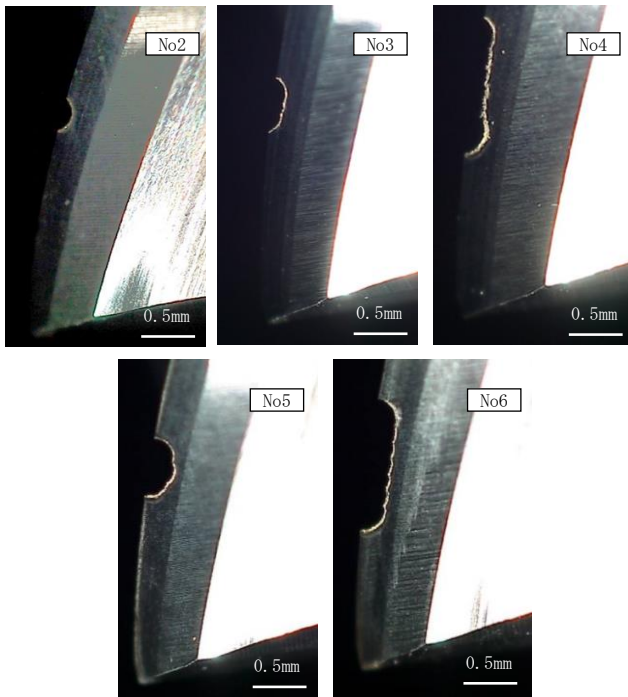


図1 試験工具刃先の顕微鏡写真

切削条件は、切削速度  $V_c=15\text{m/min}$ 、1刃送り  $f_z=0.025\text{mm/tooth}$ 、径方向切込み  $a_e=0.1\text{mm}$  とし、軸方向切込みについては  $a_p=12\text{mm}$ 、 $16.316\text{mm}$  の2パターンで試験を実施した。軸方向切込みについては、工具ねじれ角から計算した刃のピッチから、 $a_p=12\text{mm}$  は同時切削刃数が1~2枚で変動する条件、 $a_p=16.316\text{mm}$  は常に同時切削刃数が2枚になる条件である。

## 2.2 工具欠損状態推定手法の開発

2.1の結果を踏まえ、工具欠損状態を推定可能なデータ処理プロセスを検討するとともに、AEセンサから取得したデータから工具欠損有無を自動判定するシステムの開発を行った。

## 2.3 実証試験

開発したシステムの実証のため、新品工具を用いて欠損検知判定が得られるまで加工を継続する切削試験を行った。

試験段取りは図3のとおりとし、試験方法は、USBカメラによる刃先撮影、データ取得切削及び工具を消耗させるための切削を繰り返し行った。

なお、加工機、被削材材質、工具、データ取得切削の条件は2.1と同様とし、軸方向切込みについては、同時切削刃数が変動することでより複雑な加工となる  $a_p=12\text{mm}$  とした。また、工具を消耗させるための切削条件は、消耗の効率を考慮し、切削速度  $V_c=50\text{m/min}$ 、1刃送り  $f_z=0.1\text{mm/tooth}$  としたが、この切削条件では刃先の摩耗が進行するだけで、欠損が見られなかったため、徐々に切削速度を上げていき、最終的に切削長  $119\text{m}$  以

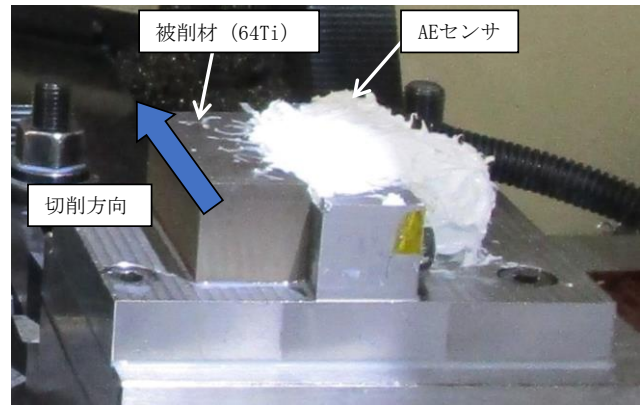


図2 切削試験段取り

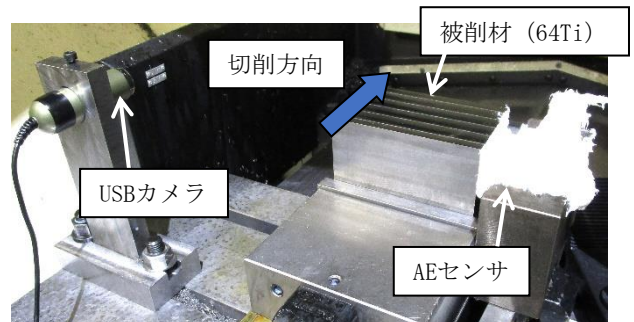


図3 実証試験段取り

降は  $V_c=150\text{m/min}$ 、1刃送り  $f_z=0.1\text{mm/tooth}$  で加工を行った。

## 3 結果及び考察

### 3.1 同時切削刃数及び欠損状態が AE 波形に及ぼす影響

$a_p=12\text{mm}$  の試験において、約 53 秒間の試験切削の中心付近から工具 1 回転分 (約 0.075 秒) の AE 波形を抽出し、RMS の移動平均処理を行った波形を図4に示す。

欠損が大きい工具に関しては赤丸で示したとおり、特徴的なピークが見えるが、工具の傷による影響を判断するため、傷の大きさ (幅) から切削加工中の傷の接触時間を計算したところ、AE 波形のピークが立つ時間と工具傷の理論上の接触時間が一致した (図5)。

これより、No5、No6 で見られる AE 波形のピークは工具傷による影響であると考えられる。

次に、AE 波形は欠損有無に関係なく工具個体差や摩耗状態などによって全体のレベルが変動し、また工具傷による AE 波形は急峻なピークであることが多いことに着目すると、RMS 移動平均の最大値から平均値を引いた値 (以下、最大平均差) を比較することで欠損検知が可能になると考えられる。一方、工具 1 回転毎の波形で見た場合、欠損がない工具においても、切りくずが刃先に対して付着と剥がれを繰り返すなかで突発的にピークが発生することや、欠損がある工具においても、一時的に

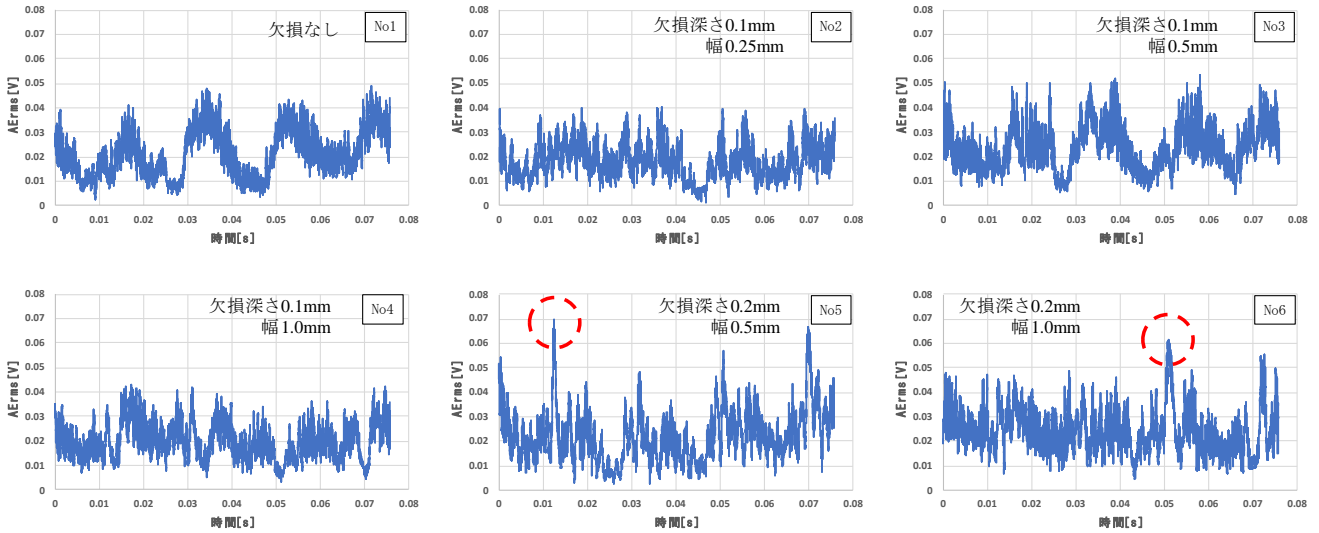


図4 AE波形のRMS処理結果 (ap=12mm)

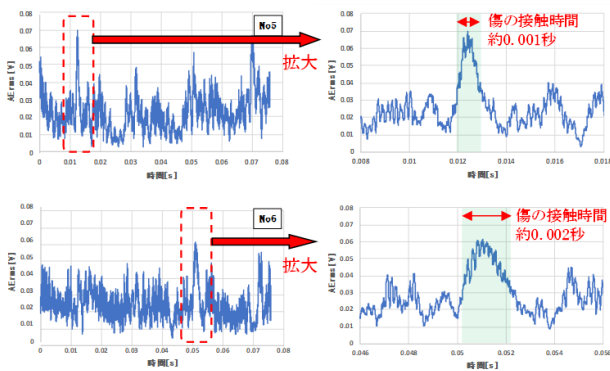


図5 工具傷接触時間とAE波形の関係  
(上: No5, 下: No6)

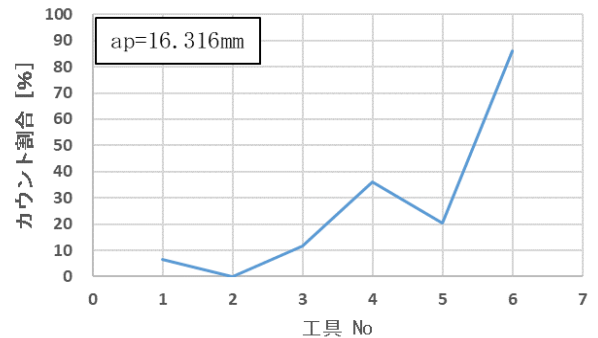
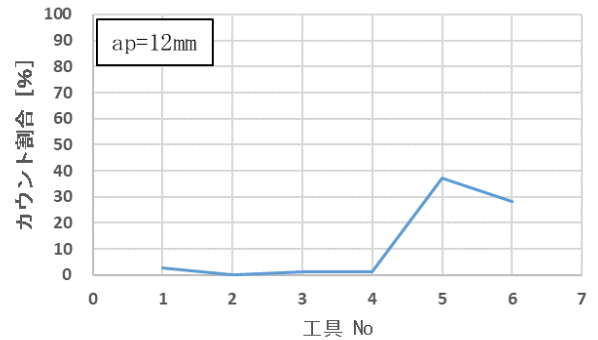


図6 各工具のカウント割合  
(上: ap=12mm, 下: ap=16.316mm)

溶着物が欠損を埋めてしまいピークが発生しないこともあるため、誤検知が発生する可能性がある。

そこで、工具1回転分の波形ではなく、複数回転分の波形を見ることで検知精度を上げられると考えられる。

それらを踏まえた上で、ap=12及び16.316mmの試験において、約53秒間の試験切削の中心6秒間(工具78回転分)のAE波形を抽出し、工具1回転毎に78波形に分割してそれぞれにRMSの移動平均処理を行った。

加えて、得られた全波形の最大平均差を計算し、任意のしきい値を最大平均差を超えた割合(以下、カウント割合)を算出した。各工具とカウント割合の関係を図6に示す。

なお、しきい値については、工具No1を基準として、突発的に最大平均差が大きくでている部分以外をカウントしない値を切削条件ごとに定めた。

図6より、ap=12mmの場合は工具No1~4まではカウ

ント割合は5%以下であり、工具No5から25%以上に上昇していることが分かる。また、ap=16.316mmの場合も右肩上がりでも上昇していることが分かる。

なお、ap=12mmではNo1~4の工具でカウント割合が変わらなかった。ap=16.316mmではNo4~6でカウント割合が増える結果となった。これは、ap=16.316mmは同時切削刃数が常に2枚となる安定切削<sup>2)</sup>であることから、傷によるAE波形ピークが検出しやすかったことが原因と考えられる。

以上の結果から、欠損サイズが一定の大きさを越えた場合において、加工条件に合ったしきい値を定めることで工具欠損を検知できる可能性が示唆された。

ここで、工具欠損による影響を確認するため、 $a_p=12$  及び 16.316mm の両試験でカウント割合が大きくなった工具 No5 の切削加工面を、非接触輪郭形状測定機（三鷹光器 MLP-3SP）を用いて観察した。

測定方法は、切削試験後の被削材を図7のように測定機上に段取りして、削り始め、中心付近、抜け際の3所の工具傷による加工面のスジの有無を観察した。

測定結果から、中心付近の工具の傷接触位置を表示したものを図8に示す。その結果、工具 No5 では傷による加工面への影響は見られなかった。今回用いた工具が4枚刃であり、そのうちの1枚のみ傷を付けていたため、加工面に傷に伴う削り残りが発生したとしても、他の3枚の刃によって加工されるため、加工面に影響は出なかったものと考えられる。

なお、削り始め、抜け際についても同様の結果となった。

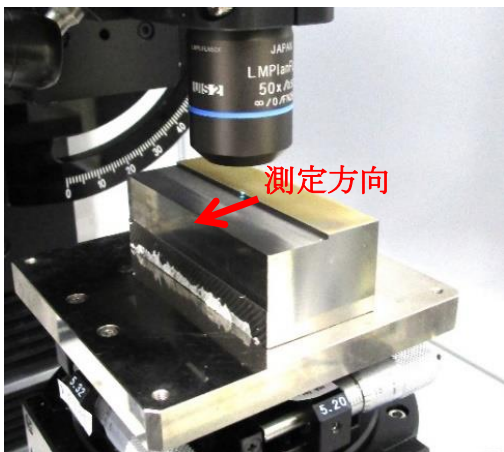


図7 工具 No5 切削加工面測定段取り

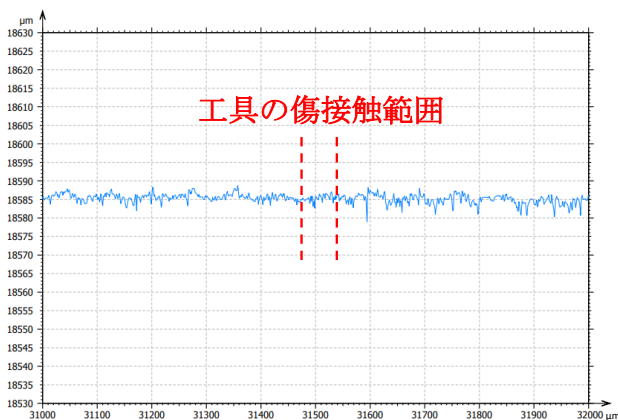


図8 加工面測定結果（中心付近）

### 3. 2 工具欠損状態推定手法の開発

3. 1の切削試験結果から、カウント割合による工具欠損の自動判定プログラムを作成した。データロガーで取得したデータが、特定のフォルダに保存された際に自動でプログラムが作動し、工具欠損の判定を行うものとした。なお、3. 1の結果よりカウント割合が20%を超えたときに欠損検知判定とした。

### 3. 3 実証試験

切削長 0m から 224m まで、定期的に欠損判定を行った結果、切削長 173m で欠損検知判定を示した（図9）。欠損検知判定前後の先端刃先写真を図10に示す。

切削長 165m 時点では2刃は溶着により欠損が発生しているか確認できなかったが、3刃及び4刃では0.06mm以上の欠損は発生していなかった。しかし、切削長 173m は全ての刃で0.06mm以上の欠損が発生しており、本システムでNGの判定となった。

このことから、本システムを用いることで4刃すべてに0.06mm以上の欠損が発生したときに欠損の検知ができると言える。

次に、図9で示した今回の欠損検知判定について、信頼性を評価するため、試験開始から終了までの全切削長における切削長とカウント割合の関係を図11に示す。

切削長 15m 以下の初期摩耗域は値がばらつく傾向が見られるが、切削長 165m まではカウント割合が5%以下に収まっている。それに対して、切削長 173m 以降はカウント割合が50%を超えていることが確認でき、信頼性があると考えられる。

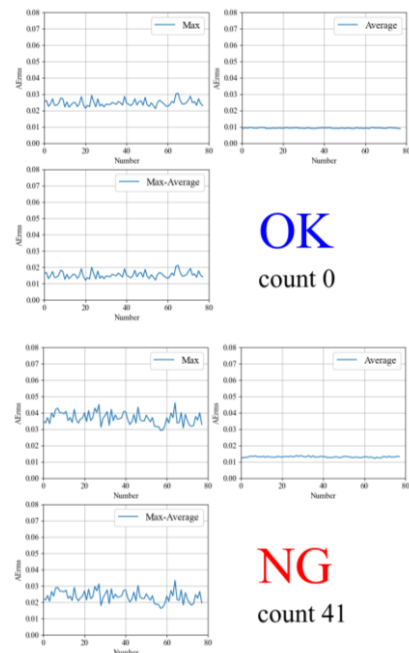


図9 欠損検知判定画面  
(切削長：上 165m, 下 173m)

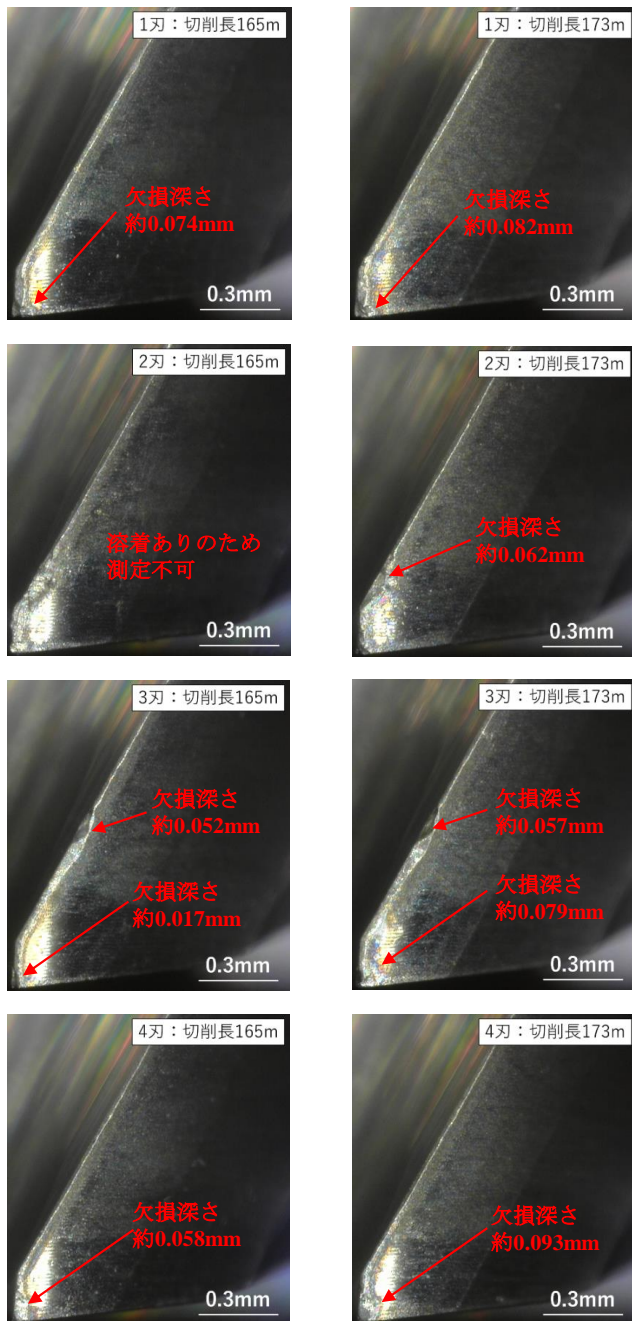


図 10 実証試験 先端刃先写真

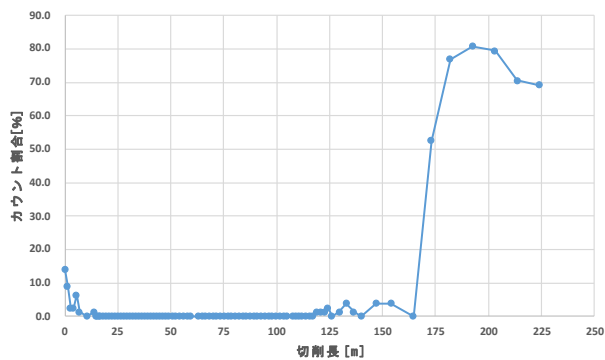


図 11 切削長とカウント割合の関係

最後に、試験終了時の切削長 224m の加工面について、非接触輪郭形状測定機を用いて、切り始め、中心付近、抜け際の 3 か所測定した。中心付近の測定の中で、工具欠損が発生した刃先先端から 1mm までの範囲を図 12 に示す。この部分における面の凹凸は最大最小差で  $7.7 \mu\text{m}$  であった。

また、欠損のない工具において、同条件で加工した際の刃先先端から 1mm までの範囲の加工面を図 13 に示す。この部分における面の凹凸は最大最小差で  $10 \mu\text{m}$  であった。

なお、それぞれの測定で、削り始め、抜け際についても同様の結果となった。

このことから、図 12、13 で見られる加工面の凹凸は、欠損の有無によらず常に発生していた凹凸であると考えられるため、試験終了時の加工面について工具欠損の影響は確認されなかった。

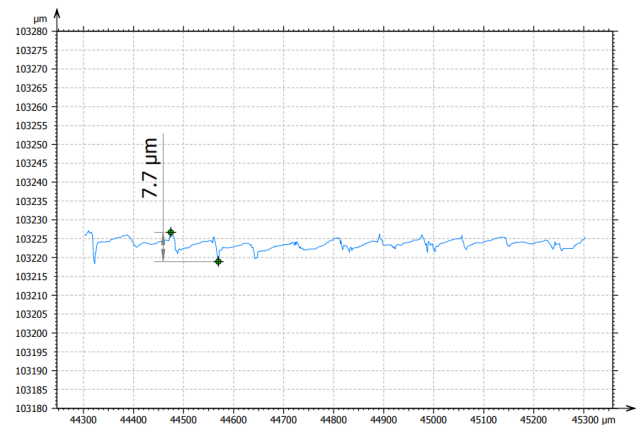


図 12 加工面測定結果 (実証試験終了時)

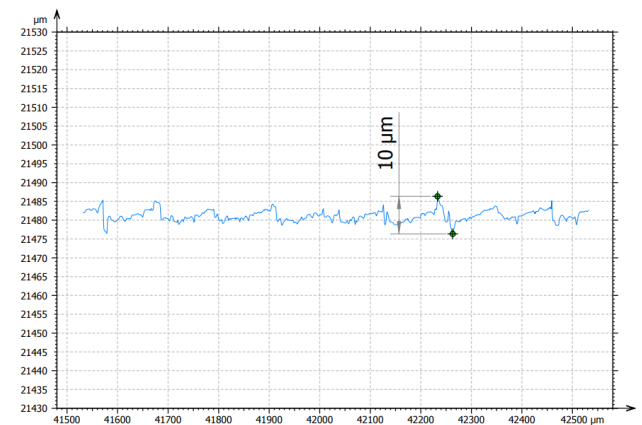


図 13 加工面測定結果 (欠損なし工具)



#### 4 おわりに

本研究では、AE センサを用いた工具欠損検知を目的として、同時切削刃数が複数の場合において工具欠損が AE に及ぼす影響を調査し、工具欠損状態推定手法を検討することで、以下の結果を得た。

- (1) 同時切削刃数が複数の場合において、工具欠損状態によって AE 波形が変化する。
- (2) AE 波形の最大平均差から算出したカウント割合を用いて、しきい値判定を行うことで、同時切削刃数が複数の場合においても工具欠損状態が推定できる。
- (3) 開発した工具欠損有無の自動判定システムの実証のため、新品工具を用いて欠損検知判定が得られるまで加工を継続する切削試験を行ったところ、4 刃すべてで欠損深さが 0.06mm 以上になった際に工具欠損を検知できた。

#### 参考文献

- 1) 棚原貴登ほか：“栃木県産業技術センター研究報告”，20, 45-53, (2023),
- 2) 榎本康司ほか：“公開特許公報”，特開平 8-19912, エンドミルによる切削加工法

## 経常研究

# AE センサを用いた研削加工状態の推定

山下 健介\* 近藤 弘康\* 小池 宏侑\*

Estimation of Stability of Grinding Process by Acoustic Emission Sensor  
YAMASHITA Kensuke, KONDO Hiroyasu and KOIKE Hiroyuki

研削加工において目立てのタイミングや加工条件は作業者の熟練度によるところが大きく、技能レス化や不良品低減のため、安価なセンサを用いた研削加工状態の見える化が求められている。本研究では、びびりなどを推定するためアコースティック・エミッション(AE)波を用いて研削加工状態の推定を行った。その結果、びびりなどの不安定加工状態やスパークアウト加工時の加工負荷の推定が可能であることが分かった。

Key words: AE センサ, 平面研削, 電流, 加工負荷, びびり

## 1 はじめに

研削加工では加工中に切りくずなどが砥石表面に凝着・堆積し切れ味が低下する目づまりや砥粒先端が摩滅する目つぶれなどが起こる。そのため砥石の表面を削り、切れ味を回復させる目立て作業を行う必要がある。

目立てのタイミングや加工条件が不適切な場合、加工時に砥石の目づまりやびびりなどが生じて加工負荷が増加又は変動する。これにより研削面の形状精度や粗さの低下、研削焼けなどが起こり、製品不良に繋がる。一方で、目立てのタイミングや加工条件の設定は作業者の熟練度によるところが大きく、熟練度によるばらつきの発生や判断が定量的ではないことから OJT による技術伝承の課題になっている。そのため技能レス化や不良品低減を目的とした研削加工状態の見える化が求められている。なお加工状態は動力計を用いれば一定の水準で推定可能であるが、動力計は高価なため、より低コストな見える化手法が求められている。

令和 4 年度の研究において、砥石主軸電流から研削抵抗や目づまり状態の推定が可能であることを明らかにした<sup>1)</sup>。

しかし、電源周波数を超えるような高い周波数を有するびびりやスパークアウトのような切込みが小さい加工を電流で捉えることは難しい。

そこで本研究では、研削加工状態によるアコースティック・エミッション(AE)への影響を明らかにし、不安定加工における AE の変化を検出することにより、研削加工状態の推定を目指した。

## 2 研究の方法

### 2. 1 不安定加工状態と AE の関係

#### 2. 1. 1 びびり状態と AE の関係

平面研削盤（榊岡本工作機械 PSG-63DXNC）を用い、表 1 の条件で、びびりが発生するまで加工を行い、加工負荷と被削材に設置した AE センサの出力を評価した。

実験の段取りについては、図 1 に示すとおり被削材 SUS304（W15×L75×H29mm）を切削動力計（日本キスラー(合) 9257B）の上に固定治具ごと固定し、被削材に AE センサ（榊エヌエフ回路設計ブロック AE-905S）を設置した。

図 2 に示すとおりテーブル上にも AE センサを設置し、加工機配電盤の主軸モータ配線の三相交流ブレーカーに電流クランププローブ（横河計測機 720931）を取り付け加工した。

切削動力計、被削材に設置した AE センサ及び電流の測定はデータロガー（横河計測機 DL950）で測定し、テーブル上に設置した AE センサはディスクリミネータ（榊エヌエフ回路設計ブロック AE9922）で 500kHz の LPF を使用し 60dB 増幅してから測定した。

なお、データロガーのサンプリングレートは、AE センサは 5MS/s、それ以外は 5kS/s で測定し、研削砥石は #220 の平型砥石（榊ノリタケカンパニーリミテド WA220K7V35R）、研削液は水道水にて 50 倍希釈した弱導電性研削液（佐藤特殊製油機 ヴァニソール）を用いた。

加工負荷及び電流の評価方法は、加工時間中心の 6 割を評価領域とした。加工負荷は接線抵抗 Ft、法線抵抗 Fn の各平平均値を算出し、電流値は空転時の電流をゼロとし

\* 栃木県産業技術センター 機械電子技術部

て補正後、R相、S相、T相の合計平均値を算出した。

砥石の目づまり割合を定量化するため、加工後の砥石表面を高速度ビデオカメラ（株式会社フォトロン FASTCAM SA3 model160K）で撮影し、画像を抽出し二値化後に黒色部を目づまりとし、画像全体の画素数から黒色部画素数の割合を算出した。

なお、加工中にびびりが発生すると被削材表面にびびりマークと呼ばれるうねり模様が見られるため、加工後の被削材表面を、非接触輪郭形状測定機（三鷹光器株式会社 MLP-3SP）を用い、幅方向 2.5mm、7.5mm、12.5mm の位置を測定し表面形状を FFT 処理し平均値を算出した。

2. 1. 2 目づまり状態（加工負荷）と AE の関係

超精密加工機（東洋工学株式会社 LINIMAX）を用い、表 2 の条件で加工を行い、加工負荷と被削材に設置した AE センサの出力を評価した。

実験の段取りについては、図 1 に示すとおり被削材 SUS304（W15×L75×H29mm）を切削動力計に固定し、図 3 に示すとおり設置した。AE センサはディスクリミネータで 500kHz の LPF を使用し 60dB 増幅してから切削動力計と同様にデータロガーで測定した。

なお、データロガーのサンプリングレート、研削液、加工負荷の評価方法及び目づまり割合の算出は 2. 1. 1 と同様であり、研削砥石は #220 の軸付き砥石（株式会社ノリタケカンパニーリミテド WA220K7V35R）を用いた。

また、再現性を確認するため平面研削盤を用い 2. 1. 1 の加工条件を 7 パス目まで加工し、繰り返し N 数として 8 回行い、加工負荷、被削材に設置した AE センサ、テーブル上に設置した AE センサ及び電流値の出力を評価した。

2. 2 微小切込み加工における加工負荷と AE の関係

研削加工では寸法精度向上のためにスパークアウト加工を行うことがあるため、超精密加工機を用い 2. 1. 2 と同様の段取りで、一定切込み後、切削動力計の検出下限程度までスパークアウト加工を表 3 の条件で行い、加工負荷と被削材に設置した AE センサの出力を評価した。

2. 3 研削加工状態の推定手法の開発

令和 4 年度研究、2. 1 及び 2. 2 を踏まえ、電流と AE 波を用いた研削加工状態の推定手法を開発した。

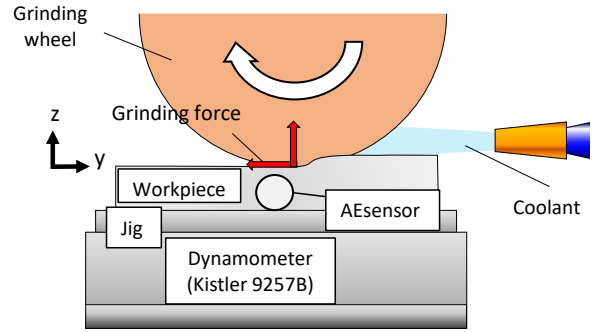


図 1 実験段取り（概略図）

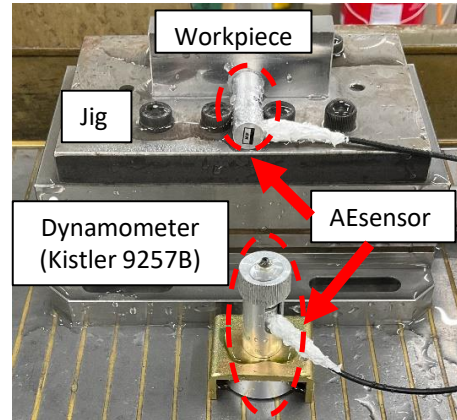


図 2 実験段取り（平面研削盤）

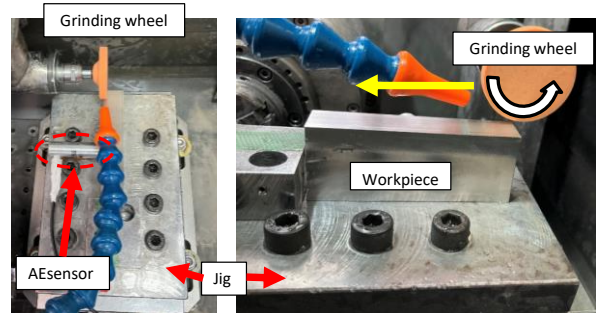


図 3 実験段取り（超精密加工機）

表 1 平面研削盤研削条件

砥石周速度 [m/s]	25.8
切込み [μm]	5
テーブル送り速度 [m/min]	10
研削幅 [mm]	15

表 2 超精密加工機研削条件

砥石周速度 [m/s]	2.32, 5.97
切込み [μm]	5
合計切込み量 [μm]	100
テーブル送り速度 [m/min]	0.9
研削幅 [mm]	3

表 3 スパークアウト加工条件

加工条件番号	①	②	③	④
砥石周速度 [m/s]	2.32	5.97		
切込み [μm]	1		5	
合計切込み量 [μm]	10		100	
スパークアウト回数	10	4	4	3
テーブル送り速度 [m/min]	0.9			

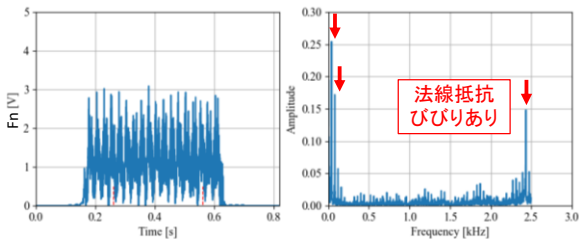


図4 法線抵抗 Fn の FFT 結果 (びびりあり)  
(左: FFT 処理前、右: FFT 処理後)

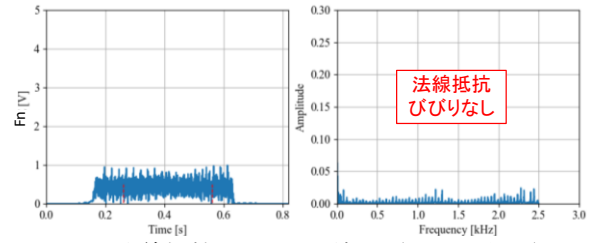


図6 法線抵抗 Fn の FFT 結果 (びびりなし)  
(左: FFT 処理前、右: FFT 処理後)

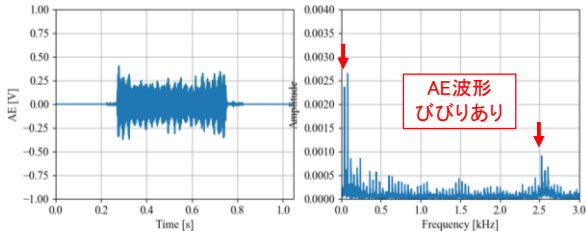


図5 被削材設置センサの AE 波の FFT 結果  
(びびりあり)  
(左: FFT 処理前、右: FFT 処理後)

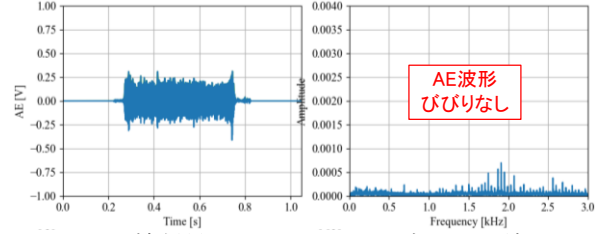


図7 被削材設置センサの AE 波の FFT 結果  
(びびりなし)  
(左: FFT 処理前、右: FFT 処理後)

### 3 結果及び考察

#### 3.1 不安定加工状態と AE の関係

##### 3.1.1 びびり状態と AE の関係

加工中にびびりが発生したときの法線抵抗 Fn と AE 波の FFT 結果を図4, 5に, びびりがないときの FFT 結果を図6, 7に示す。なお, AE 波に関しては1/10間引き処理後に FFT 処理を行った。

その結果, びびりが発生すると法線抵抗 Fn, AE 波ともに約40Hzの整数倍のピークが目立ち100Hz以下と2.5kHz付近に大きいピークが見られる(図4, 5)。

次に被削材表面のうねり模様を測定した結果, ピーク波長の平均は4151 $\mu$ mであり, 図8の砥石表面画像の目づまり割合を見ると偏りがあることが分かる。砥石回転数は2400rpm(40Hz), テーブル送り速度は10m/minであり, 砥石一回転当たりの研削距離は4166 $\mu$ mとなることから, うねりの波長とほぼ同じため今回のびびりは目づまり等によるバランス変化の偏心によるものと推測される。

平面研削では砥石の偏心によるびびりが起こりやすいため, AE 波の FFT 結果から砥石回転数に応じた周波数のピークに着目することで, びびりの検出が可能と思われる。

##### 3.1.2 目づまり状態(加工負荷)と AE の関係

超精密加工機の AE 波を FFT 処理した結果を図9に示す。加工パスが増えるにつれて振幅スペクトルが増大していることが分かる。そこで特に変動量の大きい100k~350kHzのパワースペクトル平均値(面積)を算出し, 加工負荷 F (接線抵抗 Ft と法線抵抗 Fn の合力) と目づまり割合と比較を行った(図10, 1

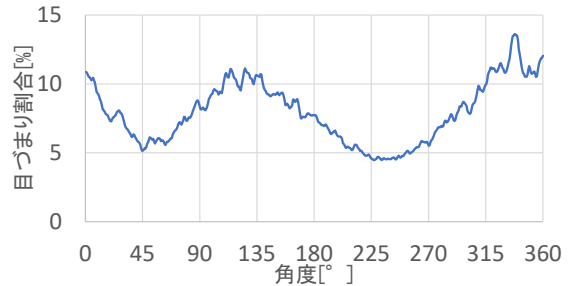


図8 砥石表面目づまり割合

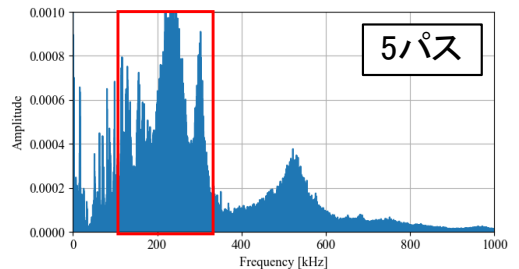
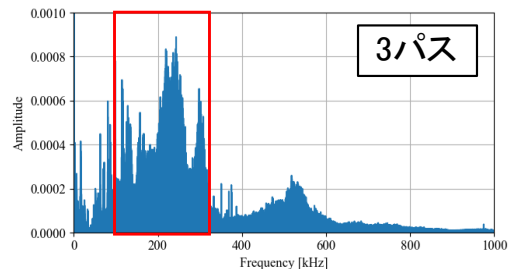
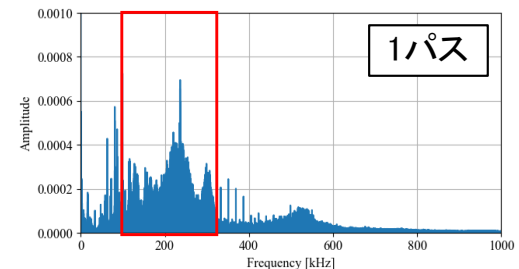


図9 AE 波の FFT 結果 (砥石周速度: 2.32m/s)

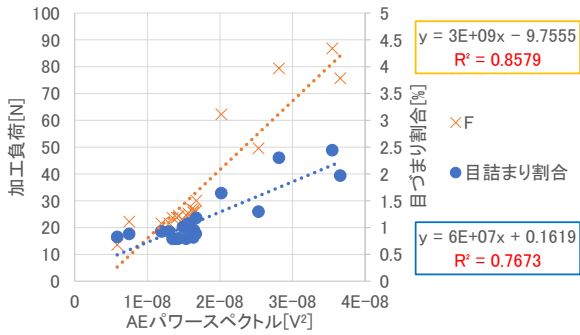


図 1 0 AE パワースペクトルと加工負荷、目づまり割合の関係 (砥石周速度：2.32m/s)

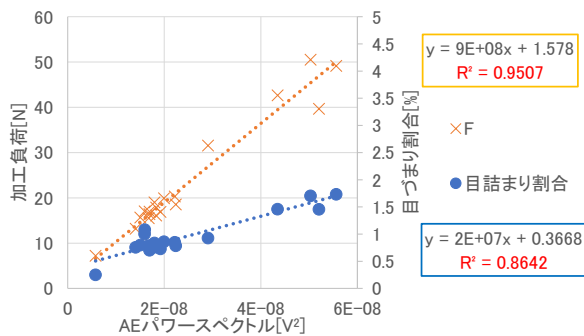


図 1 1 AE パワースペクトルと加工負荷、目づまり割合の関係 (砥石周速度：5.97m/s)

1)。

その結果、加工負荷及び目づまり割合の増加に伴い、AE のパワースペクトル平均値も増加しており、一定程度の線形性が見られることから、AE 波から加工負荷と目づまり割合を推定できる可能性があることが分かった。

次に平面研削盤を用いた加工における AE 波の再現性を確認するため、N=8 の実験毎に AE 波と加工負荷の線形近似式を求め、傾き、切片及び R<sup>2</sup> 値の平均値と標準誤差を評価した結果を表 4～6 に示す。なお、1 パス目の AE 波は当たり取りの影響で大きく出るため 2～7 パス目までを評価し、電流値は空転時をゼロに補正しているため切片はゼロである。

その結果、超精密加工機と同様に線形性が見られることが分かった。標準誤差を比較すると、被削材設置センサの標準誤差が最も大きく、電流値が最も小さい結果となった。AE センサは高感度であり、AE 波は設置時のグリスマ量や押し付け圧力、設置面状態の影響を受けやすい。本実験はくり返し数ごとに AE センサを設置したため、くり返し数ごとに検出される AE 波にばらつきが生じたと考えられる。

以上から、AE 波は主軸電流値と同様に加工負荷との線形性は良いが、設置毎にばらつきが大きくなることが分

かった。

### 3. 2 微小切込み加工における加工負荷と AE の関係

超精密加工機を用いて表 3 に示す条件でスパークアウト加工を行った結果を図 12 に示す。

その結果、すべての加工条件で一定程度の線形性が見られたことから、AE センサを用いスパークアウト加工時の加工負荷の推定が可能であることが分かった。

なお、線形性が悪い加工条件②に関しては、法線抵抗 F<sub>n</sub> の S/N 比が悪くノイズを含んでおり、接線抵抗 F<sub>t</sub> が小さくなると合力である加工負荷 F に対し法線抵抗 F<sub>n</sub> が支配的になることが影響したと考えられる。

表 4 平面研削盤 N=8 の線形近似平均 (被削材設置 AE センサ)

被削材設置	平均	標準誤差
傾き	2.602.E+10	0.5052.E+10
切片	-16.55	3.23
R <sup>2</sup> 値	0.9906	

表 5 平面研削盤 N=8 の線形近似平均 (テーブル設置 AE センサ)

テーブル設置	平均	標準誤差
傾き	1.647.E+10	0.0623.E+10
切片	-22.88	3.95
R <sup>2</sup> 値	0.9903	

表 6 平面研削盤 N=8 の線形近似平均 (主軸電流値被削材設置)

主軸電流値	平均	標準誤差
傾き	15.93	0.154
R <sup>2</sup> 値	0.9902	

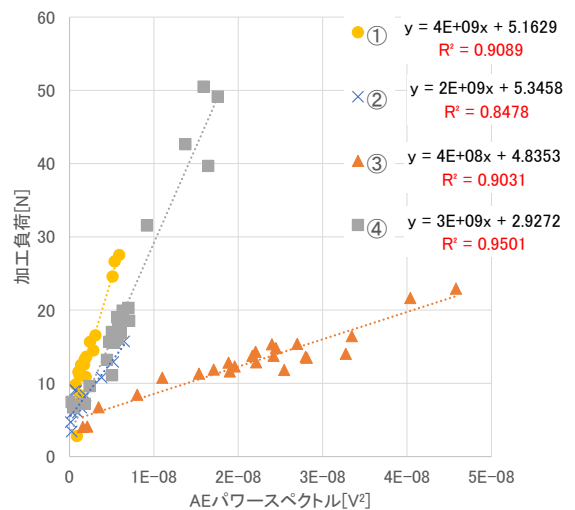


図 1 2 AE パワースペクトルと加工負荷の関係 (スパークアウト加工)

### 3. 3 研削加工状態の推定手法の開発

令和4年度研究と本研究結果から、閾値を決めることにより主軸電流から研削焼け等が推定でき、AE波によりびびりやスパークアウト加工時の加工負荷が推定できることが分かった。

そこで、電流とAE波を用いて研削加工状態を推定するプログラムを構築した。そのデータ処理フローを図13に示す。

AEデータの処理としては、間引き処理、エンベロープ処理を行い、元のAEデータを含めた3つのデータをFFT処理する。

なお、びびり判定のピーク検出処理において100Hz以下のピーク検出がし易い事からAE波のエンベロープ処理を採用することとした。

間引きとエンベロープのFFT処理データはピーク検出処理を行い、閾値によりびびり判定を行い結果出力する。

AEデータのFFT処理データはバンドパス処理により100k~350kHzのパワースペクトル平均値を算出し、後述の電流値で補正する。AEセンサは設置がシビアであり加工現場への適用を考えると設置毎の誤差を主軸電流値から求めた加工負荷を元として補正する方法を採用した。

電流データは空転時のゼロ補正とRMS処理を行った後、予め測定した換算係数から加工負荷へ変換し、AEの加工負荷を補正する。また、研削焼けの判定を閾値により行い、AE及び電流から求めた加工負荷と一緒に結果出力を行う。

以上から、既存手法では困難であった「高周波のびびり」と「スパークアウト加工時の加工負荷」を推定できる可能性がある。

### 4 おわりに

本研究では、AEセンサを用いた研削加工における加工状態の推定を目的として、不安定加工状態がAEに及ぼす影響を調査し、研削加工状態推定手法を検討することで、以下の知見が得られた。

- (1) AEセンサを用いてびびりなどの不安定加工状態の推定が可能であることが分かった。
- (2) AEセンサを用いてスパークアウト加工時の加工負荷の推定が可能であることが分かった。
- (3) 電流及びAE波を用いた研削加工状態推定手法を開発することで、びびりとスパークアウト加工時の加工負荷を推定できる可能性がある。

### 参考文献

- 1) 山下健介ほか: “栃木県産業技術センター研究報告”, 20, 54-57, (2023)

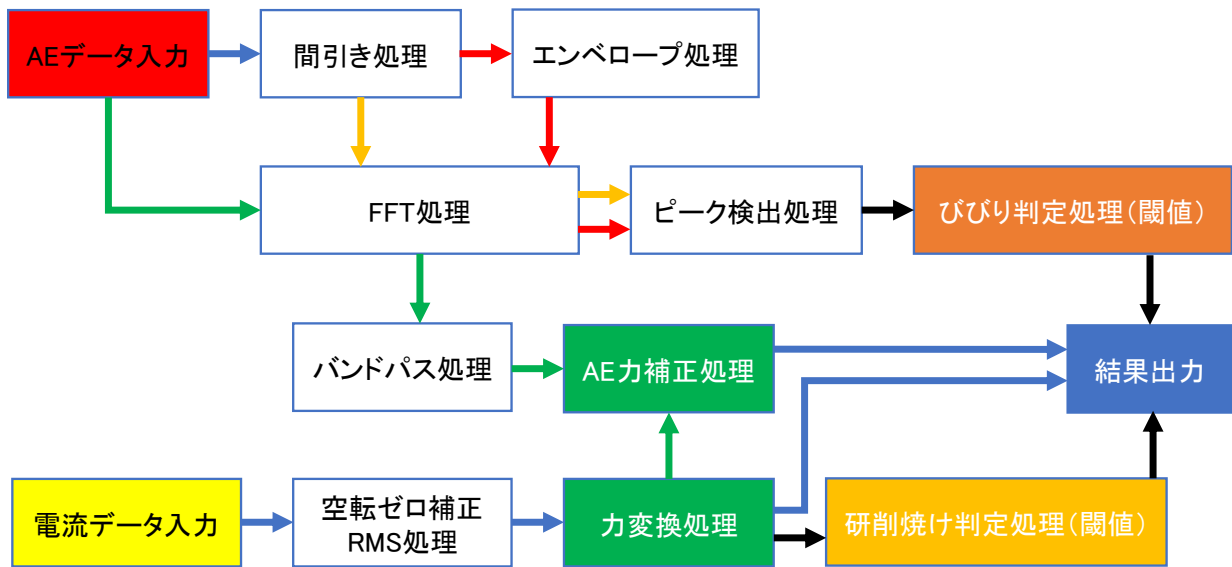


図13 データ処理フロー

## 経常研究

# 切削加工音による工具摩耗状態の推定に関する研究

小池 宏侑\* 近藤 弘康\* 石原島 弘明\*

Estimation of Tool Wear State by Cutting Sound  
KOIKE Hiroyuki, KONDO Hiroyasu and ISHIHARAJIMA Hiroaki

1 枚刃の正面フライスを用いた切削試験において、計測用及び汎用マイクロホンを用いて加工中の音を収集し、加工状態（工具摩耗）と切削加工音の関係を調査した。その結果、集音データにバンドパスフィルタ処理と強制振動の整数倍成分のみを抽出することで、切削条件、マイクロホンの種類、被削材保持状況によらず、加工音により工具摩耗を推定できる可能性が示唆された。

Key words: 加工音, マイクロホン, 正面フライス, 工具摩耗, 切削力

## 1 はじめに

近年、金属加工業界では部品価格の低下に伴う部品製造コストの削減が大きな課題となっている。また、製品不具合が発生した場合、再製作にかかるコストが余分に発生してしまうため、不具合リスクの低減も加工現場では常に意識されている。

切削加工現場では、切削面の加工キズの有無などの品質で工具を管理し、工具交換が行われている現状がある。不良製品が出るまで工具を使用するため、不良製品数の増加や時間ロスによる生産性の低下が発生する。加えて、不良製品の確認漏れが発生した場合、後工程にて手作業による磨きが必要となるケースがある。このため、切削加工現場では生産性の向上、不良の確認漏れ防止を目的として、工具の摩耗を監視する手法が求められている。

工具の摩耗を監視する手法として振動、アコースティック・エミッション (AE)、音等を用いた研究<sup>1) 2)</sup>が行われているが、本研究では、安価なマイクロホン等をセンサとして使用可能な加工音に着目し、正面フライスを用いた切削試験を行うことにより工具摩耗状態と切削加工音の関係を調査した。

## 2 研究の方法

### 2.1 工具摩耗試験

正面フライス加工における工具摩耗試験を行い、工具摩耗状態と加工音との関係性を調査した。

摩耗試験の段取りを図 1 に示す。加工機は 3 軸マシニングセンタ (安田工業 YBM640ver III) を用いて、被削材は 64 チタン (ASTM B348 Gr. 5)、加工工具はホルダ (三

菱マテリアル ASX445-050A03R) に新品のインサート (三菱マテリアル SEMT13T3AGSN-JM VP15TF) を 1 枚のみ取り付けて使用し、表 1 に示す切削条件で工具摩耗試験を行った。摩耗試験用被削材を一定距離切削するごとに、切削動力計 (日本キスラー 9265B) に固定した被削材 (切削力測定用被削材; 64 チタン (ASTM B348 Gr. 5)) を切削し、切削動力を測定した。

なお、切削力は主分力のピーク平均を用いた。

表 1 切削条件

呼称	Vc75	Vc100	Vc125
切削速度 Vc [m/min]	75	100	125
1 刃送り fz [mm/tooth]	0.3		
軸方向切込み ap [mm]	0.5		
半径方向切込み ae [mm]	5.0		
切削液	無		

### 2.2 マイクロホン

加工音については、入力感度等のマイクロホン性能が影響することが考えられることから、計測用マイクロホン (小野測器 MI-1234) 及び汎用マイクロホン (エレコム HS-MC05UBK) を用いることとし、加工機の主軸上部に取り付け (図 1, 図 2)、切削力測定用被削材及び摩耗試験用被削材加工時のマシニングセンタ内部の音を収集した。

## 3 結果及び考察

### 3.1 加工条件に応じた切削加工音の解析

工具摩耗状態と加工音との関係性を調査するにあたり、切削条件が加工音に及ぼす影響を明らかにするため、各切削条件における被削材加工時と非加工時 (主軸空転時) の集音データをフーリエ変換し、周波数解析を

\* 栃木県産業技術センター 機械電子技術部

行った。Vc100の条件において一定程度摩耗が進行した際の集音データの解析結果を図3に示す。

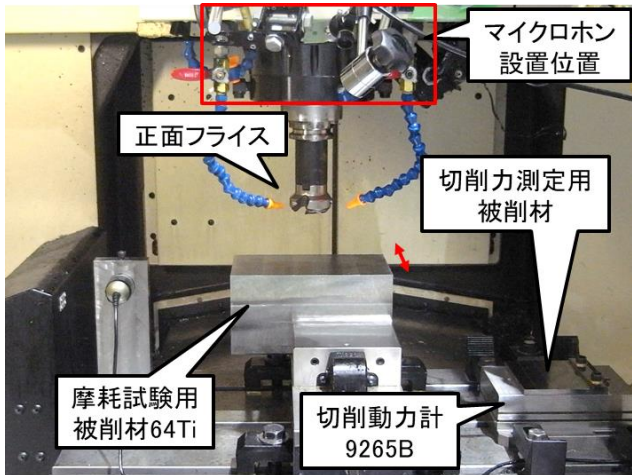


図1 摩耗試験段取り

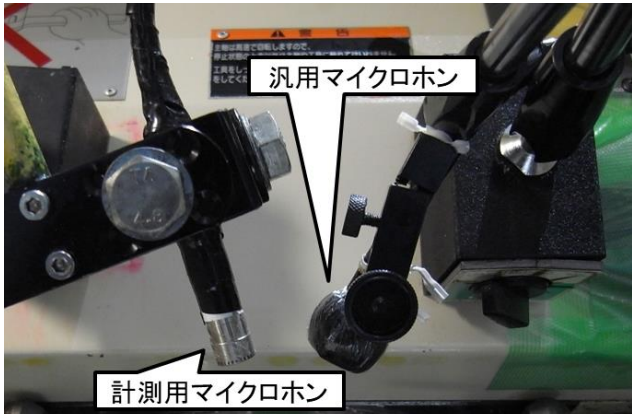


図2 マイクロホン設置方法（加工機主軸上部）

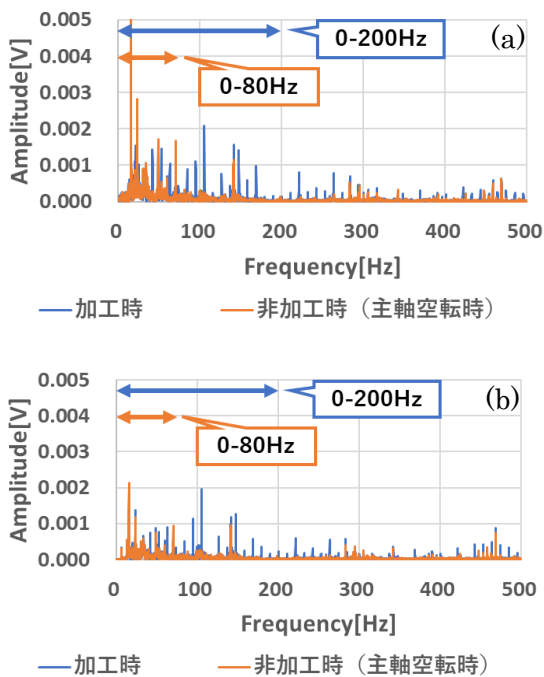


図3 周波数解析結果

(Vc100, 切削力測定用被削材加工時)

(a) 計測用マイクロホン, (b) 汎用マイクロホン

図3から、計測用マイクロホンでは加工時は200Hz以下、非加工時は80Hz以下の範囲にそれぞれピークが集中していることが分かる。また、汎用マイクロホンにおいても、非加工時のピークの大きさに差があるものの、計測用マイクロホンと同様の傾向を示している。この結果を踏まえ、加工中の音を抽出するため、Vc100の条件で切削力測定用被削材を加工した際に、計測用マイクロホンで取得した集音データ(図4)をフーリエ変換し、200Hz以下のローパスフィルタ処理を施した後、逆フーリエ変換を実施した(図5)。

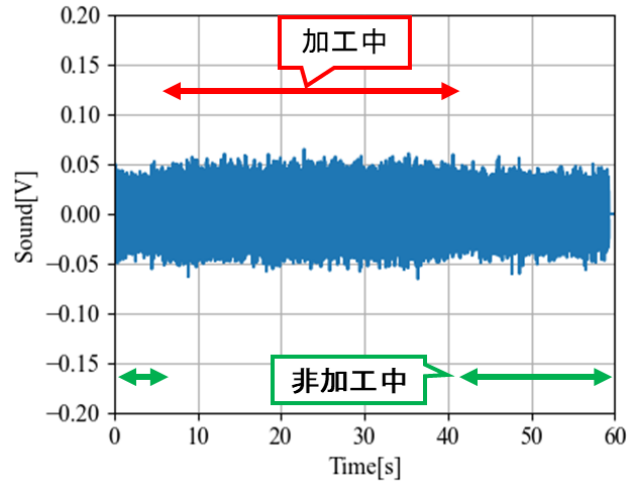


図4 集音データの波形

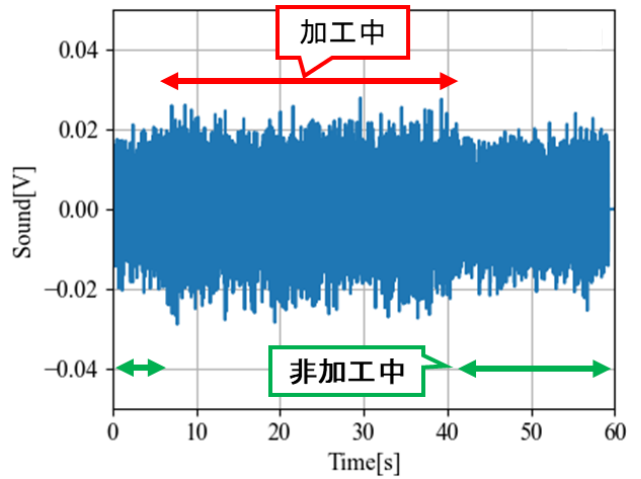


図5 逆フーリエ変換後の波形  
(200Hz以下のローパスフィルタ処理)

図4及び図5から、集音データに対し、逆フーリエ変換後の波形の方が加工中と非加工中の区別ができるものの、ノイズが多く見られる結果となった。これは、200Hz以下の周波数範囲に、加工音だけでなく非加工時に発生する環境音が含まれていたことによるものと推察される。

切削加工において、主軸回転に合わせて刃先が断続的に被削材と接触する際に発生する振動(以下、強制振動



という。)の周波数及びその整数倍の高調波周波数の振動が生じることが知られており<sup>3)</sup>、令和3年度研究においても主軸に加速度センサを取り付け、切削加工中に取得した加速度を周波数解析したところ、強制振動の整数倍にピークが確認されている<sup>4)</sup>。物体の振動(加速度)が空気を伝播したものが音であることから、強制振動の整数倍に対応する周波数のみに着目することで、切削に伴う加工音を抽出できる可能性がある。

そこで、Vc100で切削力測定被削材及び摩耗試験用被削材を加工した際の集音データをフーリエ変換し、強制振動(Vc100の場合10.6Hz)の整数倍の周波数のデータのみを抽出した結果を図6、7に示す。

なお、実加工において周波数(主軸回転数)が変動することを考慮し、強制振動の整数倍に対し、±1Hzの範囲で抽出を行った。

図6及び図7から、計測用マイクロホン及び汎用マイクロホンのどちらの集音データについても、加工時のピークの範囲は150Hz以下、非加工時のピークの範囲は35Hz以下に狭まることが分かった。また、Vc75、125の各被削材における集音データについても同様の傾向を示した。

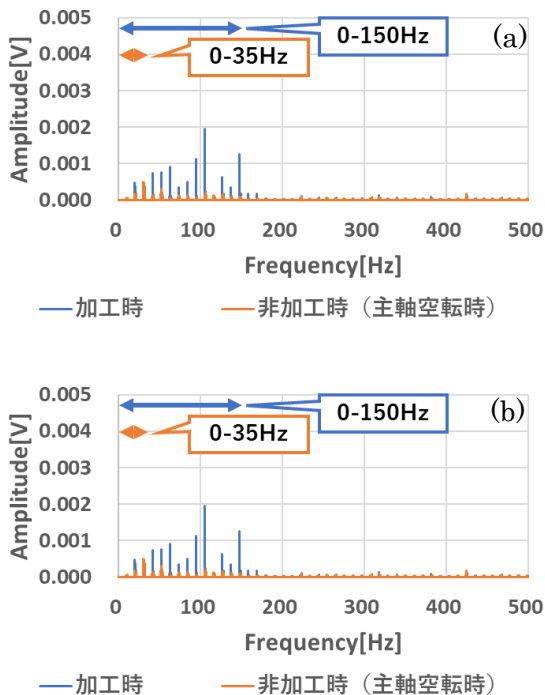


図6 強制振動成分のみ抽出した周波数解析結果 (Vc100, 切削力測定用被削材加工時)  
(a)計測用マイクロホン, (b)汎用マイクロホン

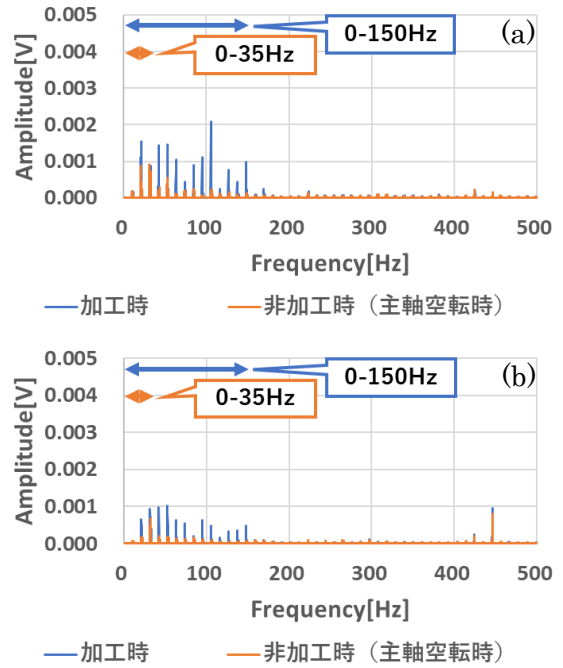


図7 強制振動成分のみ抽出した周波数解析結果 (Vc100, 摩耗試験用被削材加工時)  
(a)計測用マイクロホン, (b)汎用マイクロホン

強制振動成分のみに着目した結果を踏まえて、図4の集音データをフーリエ変換し、35~150Hzのバンドパスフィルタ処理及び強制振動の整数倍±1Hzの範囲の成分のみを抽出する処理を施した後、逆フーリエ変換を実施した(図8)。

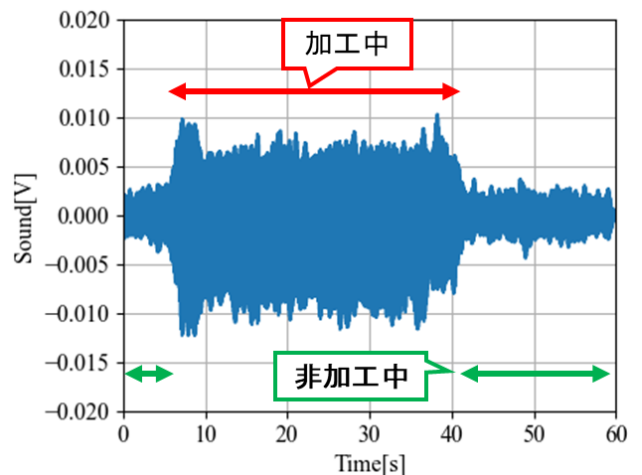


図8 逆フーリエ変換後の波形 (35~150Hz, 強制振動の整数倍±1Hzのみ)

図8から、ローパスフィルタ処理のみの場合(図5)に比べ、加工中と非加工中の差が明確になり、判別しやすいことが分かる。

以上のことから、加工中に発生する音のうち、35~150Hzかつ強制振動の整数倍の範囲の周波数が切削に伴

う加工音に関係すると推察される。

### 3. 2 切削加工音による工具摩耗状態の推定

3. 1の結果から、加工中に発生する音のうち切削に伴う音を抽出できる可能性が示唆された。工具摩耗の進展に伴って切削力が上昇することは一般的に知られているため、切削力と抽出した音（加工音）に相関関係が見られれば、加工音から工具摩耗を推定できる。

そこで、加工中の集音データをフーリエ変換後、35～150Hzのバンドパスフィルタ処理及び強制振動の整数倍±1Hzの成分のみを抽出し、逆フーリエ変換を実施することで得られた波形のうち切削時間の中央一定区間の最大値ピーク平均を算出する処理を行い、切削力との比較を行った。一定区間は、Vc75の条件においては14秒、Vc100の条件においては15秒、Vc125の条件においては20秒とした。

Vc100の条件で、切削力測定用被削材を加工した際の、加工音と切削力の関係を図9に示す。

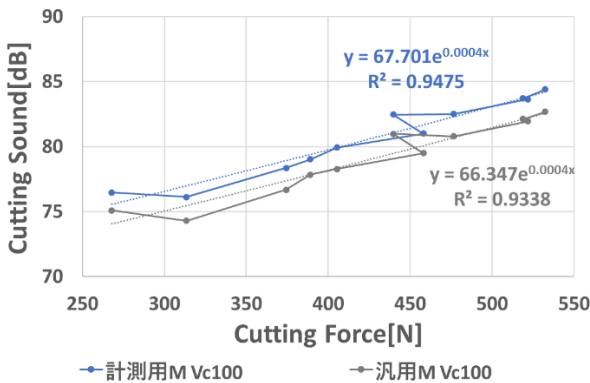


図9 加工音と切削力の関係  
(Vc100, 切削力測定用被削材加工時)

図9から、計測用マイクロホン及び汎用マイクロホンともに処理後の加工音は切削力の上昇とともに増加しており、決定係数0.9以上の高い線形性を示した。このことから、Vc100の条件において本処理方法を用いることで、工具摩耗を推定できる可能性が示唆された。

続いて、Vc75及びVc125の条件で切削力測定用被削材を加工した際の加工音と切削力の関係を図10、11に示す。

図10及び図11から、マイクロホンの種類によらず、加工音と切削力に線形性が見られた。実際の加工現場では、被削材の種類や加工品形状に合わせて切削条件を変更するため、本処理方法を用いることで切削条件（主軸回転数）によらず加工音から工具摩耗状態を推定できる可能性が示唆された。

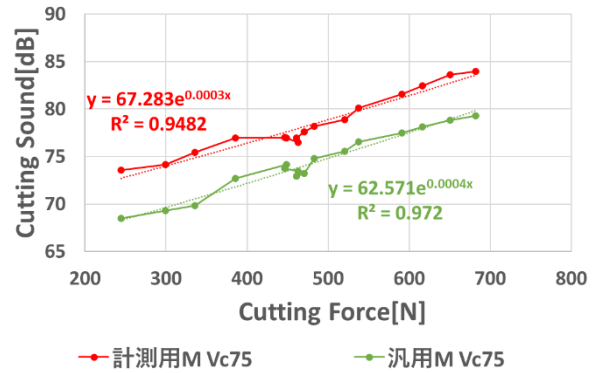


図10 加工音と切削力の関係  
(Vc75, 切削力測定用被削材加工時)

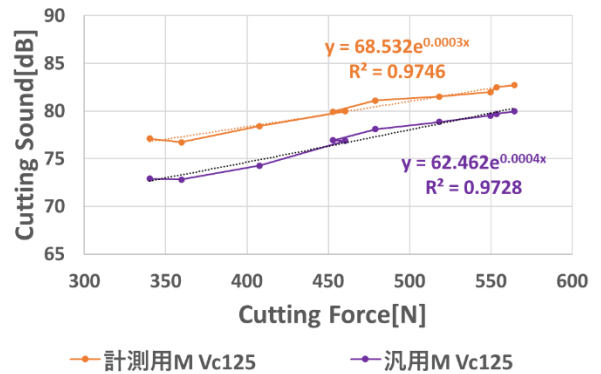


図11 加工音と切削力の関係  
(Vc125, 切削力測定用被削材加工時)

また、被削材保持状況が変わった場合における本手法の有効性を検証するため、摩耗試験用被削材加工時の集音データに対して同様の処理を行った。結果を図12～14に示す。

なお、摩耗試験用被削材加工時の切削力は測定していないことから、直前の切削力測定用被削材加工時の切削力との比較を行った。

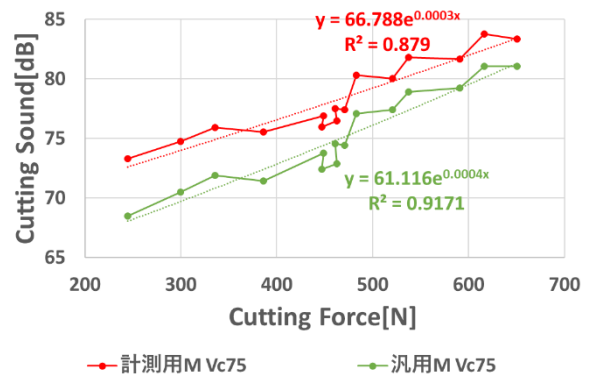


図12 加工音と切削力の関係  
(Vc75, 摩耗試験用被削材加工時)

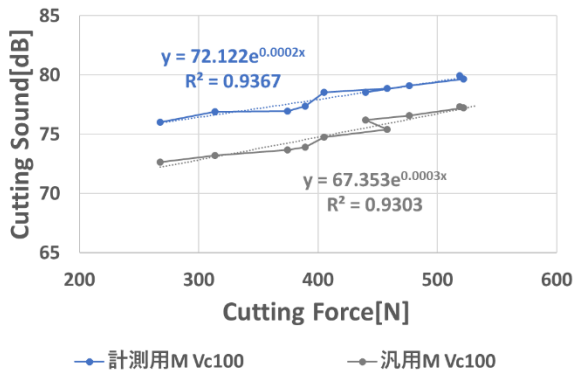


図 1 3 加工音と切削力の関係  
(Vc100, 摩耗試験用被削材加工時)

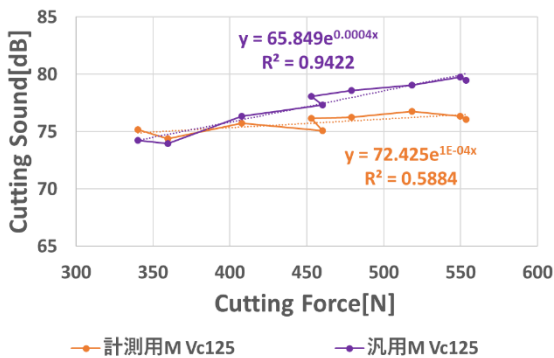


図 1 4 加工音と切削力の関係  
(Vc125, 摩耗試験用被削材加工時)

図 1 2, 図 1 3 及び図 1 4 から, Vc75 及び Vc100 の条件で摩耗試験用被削材を加工した場合, マイクロホンの種類によらず加工音と切削力に線形性が見られた。一方, 図 1 4 から, Vc125 の条件では汎用マイクロホンの場合は高い線形性が見られたが, 計測用マイクロホンでは線形性が低い結果となった。

本処理方法において, 実際の主軸回転数に変動することを考慮し, 強制振動の抽出範囲 ( $\pm 1\text{Hz}$ ) を設けているが, 抽出範囲にノイズが含まれていた場合, 切削に伴う加工音を適切に抽出できなくなる可能性が考えられる。そこで, 強制振動の抽出範囲を  $\pm 0.5\text{Hz}$  に狭めて, 再度処理を行った (図 1 5)。

図 1 5 から, 強制振動の抽出範囲を  $\pm 0.5\text{Hz}$  に狭めることで, 加工音と切削力に高い線形性が見られた。

計測用マイクロホンで線形性が崩れた要因としては, マイクロホンの設置状況 (向き及び位置) が影響していると考えられる。本実験において, 加工条件ごとにマイクロホンを固定しなおしており, マイクロホンについては, 目分量で調整し設置している。そのため, Vc125 の条件において, マイクロホンの向き等が他の条件に比べ

ずれていたため, 切削に伴わない音 (環境音などのノイズ) まで集音された可能性が考えられる。一方で, 強制振動の抽出範囲を適切に設定することで, ノイズの影響を軽減できる可能性が示唆された。

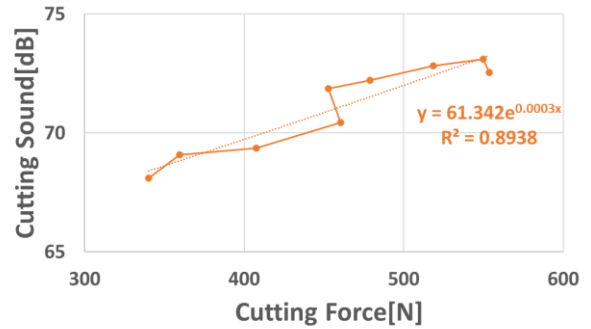


図 1 5 加工音と切削力の関係  
(Vc125, 汎用マイクロホン, 摩耗試験用被削材)

以上の結果から, 1 枚刃の正面フライス加工において, 切削条件 (主軸回転数), マイクロホンの種類, 被削材保持状況によらず, 加工音を評価することで工具摩耗を推定できる可能性が示唆された。

#### 4 おわりに

1 枚刃の正面フライス加工における加工音を計測マイクロホン及び汎用マイクロホンで集音し, 切削力 (工具摩耗) との関係性を評価し, 以下の知見を得た。

- (1) 集音データを周波数解析したところ, 加工中に発生する音のうち, 35~150Hz かつ強制振動の整数倍の範囲の周波数が切削に伴う加工音に関係することが分かった。
- (2) 集音データをバンドパスフィルタ処理と強制振動の整数倍成分のみを抽出する処理を施すことで, 切削条件, マイクロホンの種類, 被削材設置状況によらず, 工具摩耗を推定できる可能性が示唆された。

#### 参考文献

- 1) 稲澤勝史ら: “栃木県産業技術センター研究報告”, 18, 1-5, (2021)
- 2) 竹山秀彦ら: “精密機械”, 42 (11), 63-66, (1976)
- 3) 竹山秀彦ら: “加工技術データファイル基礎編切削加工編”, 機械振興協会, 54, (2001)
- 4) 阿部雅ら: “栃木県産業技術センター研究報告”, 19, 39-44, (2022)

経常研究

# 樹脂 3D プリント造形物の表面仕上げ技術の開発

高岩 徳寿\* 内藤 恭平\*

Development of Surface Finishing Technique for Resin 3D Printed Objects  
TAKAIWA Norihisa and NAITO Kyohei

本研究では、熱溶解積層と光造形の2種類の樹脂3Dプリンタ造形物について、造形姿勢や形状による表面粗さの違いを確認するとともに、複数の後加工による表面粗さの改善効果を調査した。その結果、それぞれの3Dプリンタ造形物の板形状及び球形状での表面性状の特徴や、造形姿勢による表面粗さの傾向が分かった。また、板形状の試験片に後加工を実施し、それぞれの加工法での表面粗さの改善効果について把握することができた。

Key words: 3D プリント, 積層造形, 表面粗さ, 後加工, 研磨

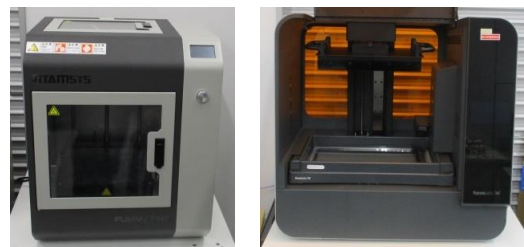
## 1 はじめに

近年、樹脂3Dプリンタは、幅広い産業分野において試作開発サイクルの短縮やコスト削減のために盛んに活用されている。樹脂3Dプリンタ造形物は、造形原理に由来する積層痕が存在し、造形物の表面性状や外観が悪化する要因となっている。また、ブリッジ形状やオーバーハング形状など、3Dプリンタが造形を苦手とする形状ではサポートを付与して造形する必要があり、サポートが付与される面も表面性状や外観が悪化する。表面性状や外観を改善する方法として、造形物の表面の研磨や薬液を用いて溶解する等の後加工をすることが提案されている<sup>1), 2)</sup>。樹脂3Dプリンタ造形物を効果的に活用するためには、造形物の表面性状を的確に把握し、目的に応じて加工することで品位を向上させることが必要となる。そこで本研究は、栃木県産業技術センターに導入した樹脂3Dプリンタ(図1)について、造形物の姿勢や形状による表面性状の違いを確認し、複数の後加工による表面粗さの改善効果を調査することで、それぞれの方式や材料での表面仕上げ方法の特徴を調査した。

## 2 研究の方法

### 2.1 造形姿勢, 形状による表面性状の違い

図1に研究に用いた熱溶解積層(Intamsys Funmat HT Enhanced)と光造形(Formlabs Form 3L)の樹脂3Dプリンタを示す。使用した材料は、熱溶解積層はPolymaker社のPolyLite ABS、光造形はFormlabs社のClearレジンを使用した。造形条件はそれぞれの材料に対応した、3Dプリンタメーカーの標準条件を使用した。



(a) 熱溶解積層 (b) 光造形

図1 樹脂3Dプリンタ

表1に造形した試験片のサイズと造形姿勢を示す。熱溶解積層と光造形で同様の形状の試験片を作製したが、図2に示すようにラフト及び斜め姿勢でのサポートについては、装置毎にスライスソフトで自動生成し造形した。熱溶解積層の試験片はインフィル率を20%に設定して造形した。また、積層方向の上向きの面を表面と定義した。

板形状の試験片は図3に示すとおり3姿勢を造形した。この時、斜め方向はプラットフォームから45°の角度となるように造形した。球形状の試験片は、表面粗さの測定をしやすくするために、図4に示すように円筒形状の先端に球形状を作製し、図に示す方向を積層方向とした。

それぞれの形状、姿勢ごとに12個ずつ試験片を作製し、表面粗さ測定器(テラーホブソンPGI840)を用いて表面性状を評価した。板形状の試験片については、JIS B 0632に準拠し、粗さ曲線の算術平均粗さ(Ra)及び最大高さ粗さ(Rz)を評価した。球形状の試験片については、粗さ測定器の測定レンジの制約により頂点を中心とした20mmの範囲を測定したが、表面粗さを評価するには評価長さが不足するため、断面曲線の算

\*栃木県産業技術センター 機械電子技術部

術平均高さ (Pa) 及び最大高さ (Pz) を算出し表面性状を評価した。

表1 作製した試験片

形状	サイズ	姿勢
板状	100mmx20mmx5mm	水平, 斜め, 垂直
球状	Φ 30, 50, 70mm	図4に示す1姿勢

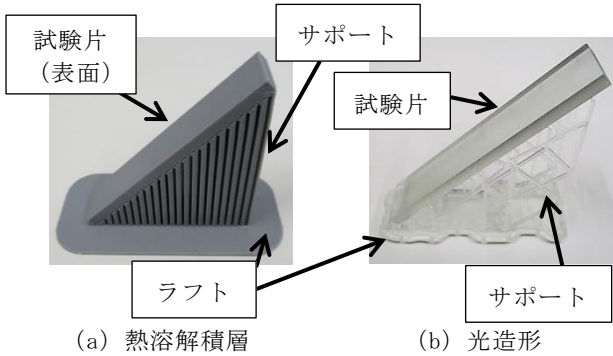


図2 斜め方向の試験片

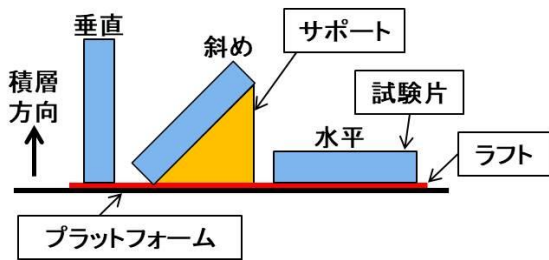


図3 板形状試験片の造形姿勢

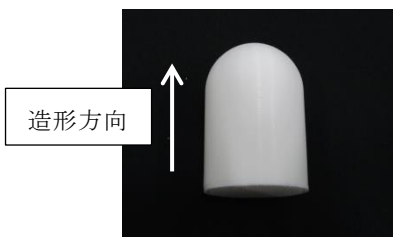


図4 球形状の試験片

2. 2 後加工による表面粗さの改善効果の検証

2. 1 で作製した, 斜め方向の試験片について, 後加工の違いによる表面粗さの改善効果を調査した。後加工は, 耐水研磨紙を用いた手研磨, スプレーを用いた有機溶剤の噴霧, ガラスビーズを用いたブラスト処理の3種類を実施した。各々の方法で試験片を3個ずつ加工し, 斜め方向の表面及び裏面について表面粗さ測定器を用いて, 1つの試験片につき3か所測定した。

手研磨で使用した耐水研磨紙は, 120番手から1200番手の物を使用し, 目詰まりを防止するために試験片と研磨紙を水で濡らしながら研磨した。研磨時間は1

つの番手について1分とした。

スプレーによる有機溶剤の噴霧は, 有機溶剤用スプレー(フルプラ エクセレント500)を用いて, アセトンとIPAを噴霧した。試験片とスプレーの距離は50mm程度離し, 全体に有機溶剤が噴霧されるようにスプレーした。

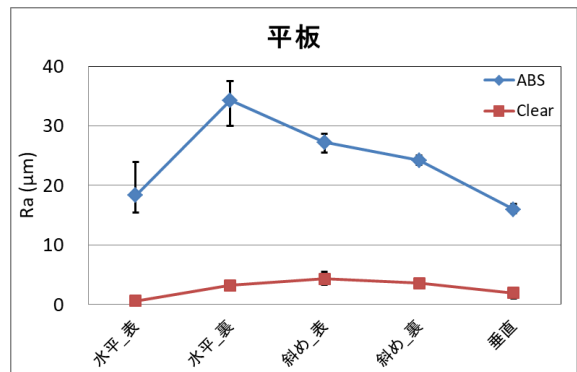
ブラスト処理は, ブラスト装置(河島勇商店 WET-007)で, 120番手のガラスビーズを用いて乾式で実施した。試験片とノズルの距離は50mm程度離し, 揺動させながら1つの面につき1分間ブラスト処理した。

最後に, 表面粗さの改善した加工法の試験片について, 加工による寸法変化を評価するために, 板厚(表面と裏面間の厚み)を, 1つの試験片につき3か所, マイクロメータで測定した。

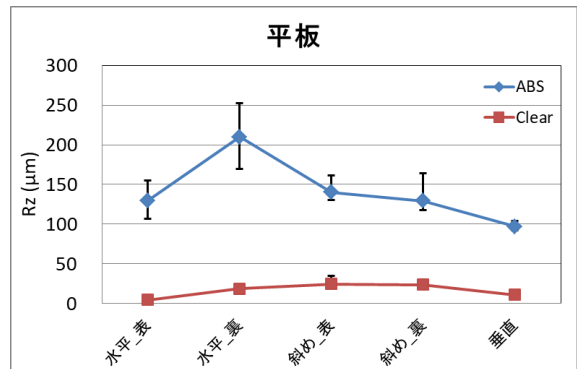
3 結果及び考察

3. 1 造形姿勢, 形状による表面性状の違い

図5に平板形状の試験片の造形姿勢ごとの表面粗さの測定結果を示す。ABSでは水平方向裏面が最も表面粗さが悪く, ばらつきも大きくなっている。ABSの造形ではラフトと造形物の密着性が良いため, ラフトが造形物からきれいに剥がれず, 表面粗さを悪化させていると考えられる。Clearでは, 造形姿勢による表面粗さの差はそれほど無いが, 斜め方向が若干悪くなっている。



(a) Ra



(b) Rz

図5 平板形状の造形姿勢ごとの表面粗さの測定結果

図6に球形状の試験片の断面曲線の測定結果を示す。造形方式によらずに、球径が大きくなると表面性状が悪化している。球形が大きくなると頂点付近で緩斜面となる領域が多くなるため、積層の段差が目立ちやすくなり表面性状が悪化していると考えられる。

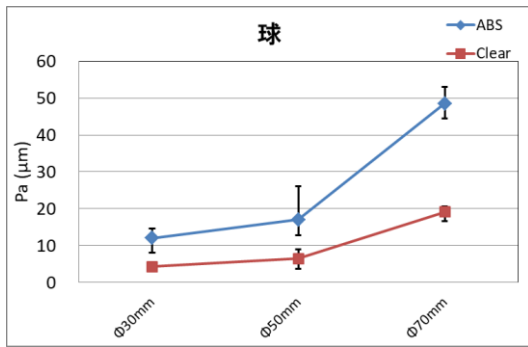
### 3.2 後加工による表面粗さの改善効果の検証

図7に耐水研磨紙による研磨加工後の表面粗さ測定の結果を示す。各番手で1分程度の研磨時間であるが、十分に表面粗さを改善できている。また、造形方式や材料が異なっても、同程度の表面粗さになっている。

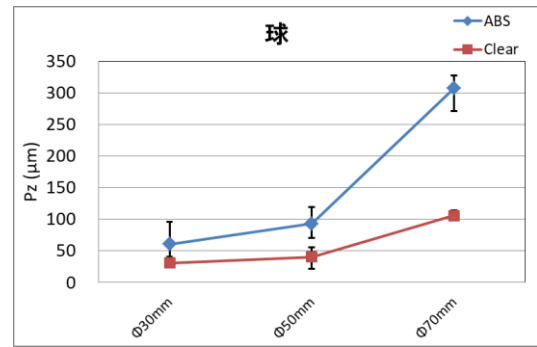
図8にアセトンを噴霧した造形物の表面粗さの結果を示す。ABSはアセトンによって表面が溶解し、回数を重ねると表面粗さが改善されている。Clearはアセトンを噴霧しても表面粗さは変化していない。アセトンによって溶解する材料であれば、噴霧するだけで同様の表面粗さの改善効果が見込めることが分かった。

図9にIPAを噴霧した造形物の表面粗さの結果を示す。ABS、Clear共にIPAの噴霧では表面粗さは改善されなかった。IPAは光造形の造形物の洗浄に使われ、洗浄後の造形物は若干柔らかくなるが、表面を溶解して表面粗さを改善するほどの効果はなかった。

図10に3回ブラスト処理した造形物の表面粗さの結果を示す。ABS、Clear共にブラスト加工をすることで若干の表面粗さの改善が見られた。また、回数を重ねていっても大きな改善効果はないことが分かった。

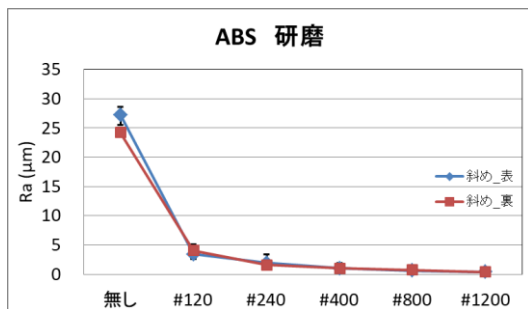


(a) Pa

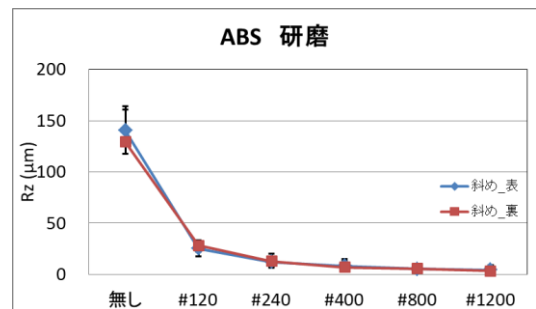


(b) Pz

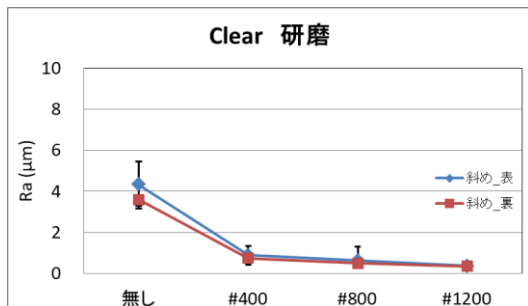
図6 球形状の断面曲線の測定結果



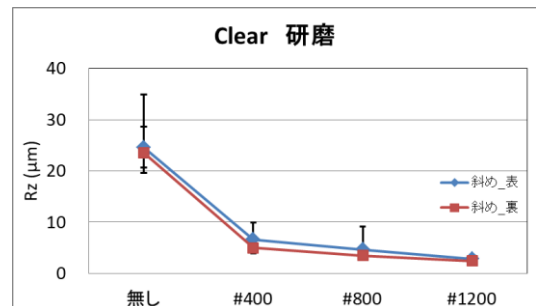
(a) ABS の Ra



(b) ABS の Rz

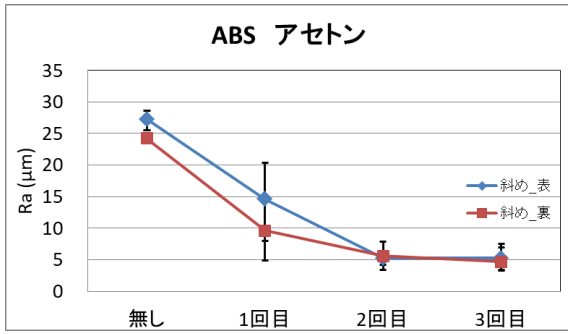


(c) Clear の Ra

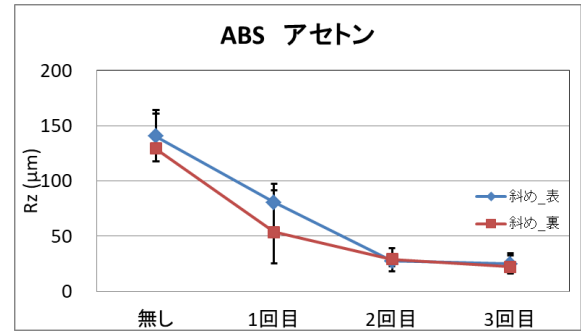


(d) Clear の Rz

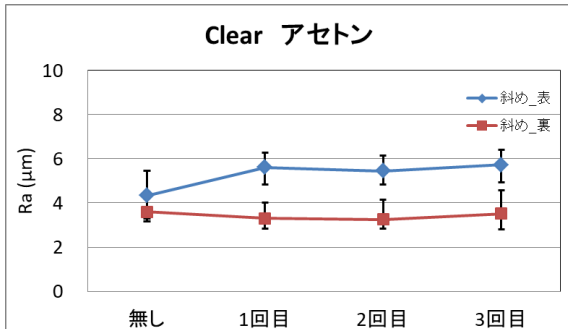
図7 研磨加工による表面粗さの推移



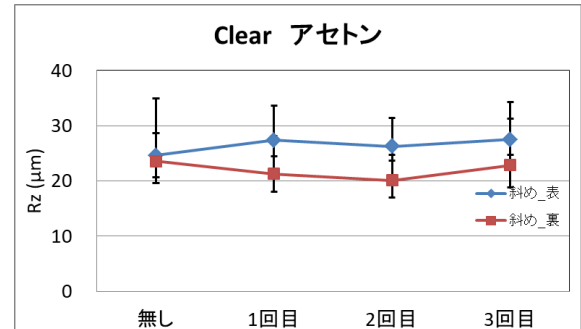
(a) ABS の Ra



(b) ABS の Rz

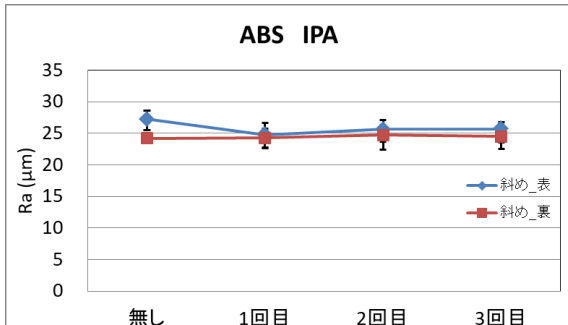


(c) Clear の Ra

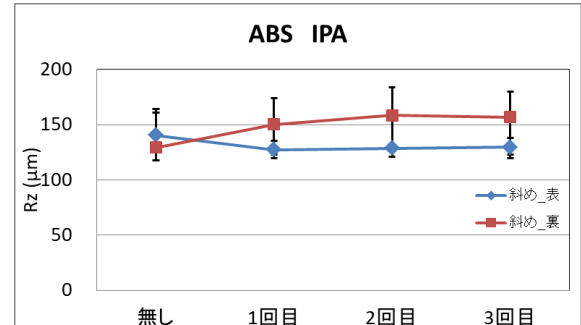


(d) Clear の Rz

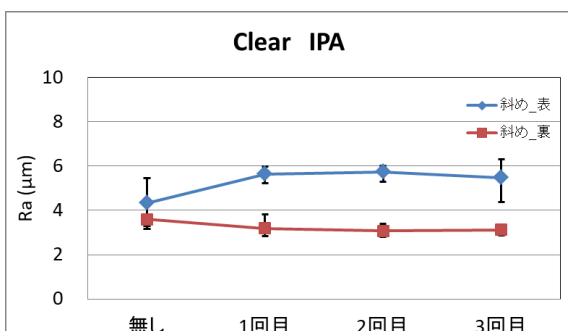
図8 アセトン噴霧による表面粗さの推移



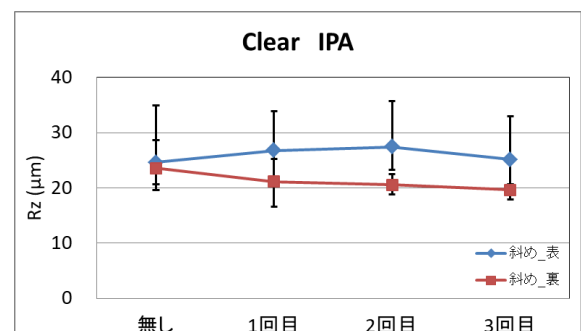
(a) ABS の Ra



(b) ABS の Rz



(c) Clear の Ra



(d) Clear の Rz

図9 IPA噴霧による表面粗さの推移

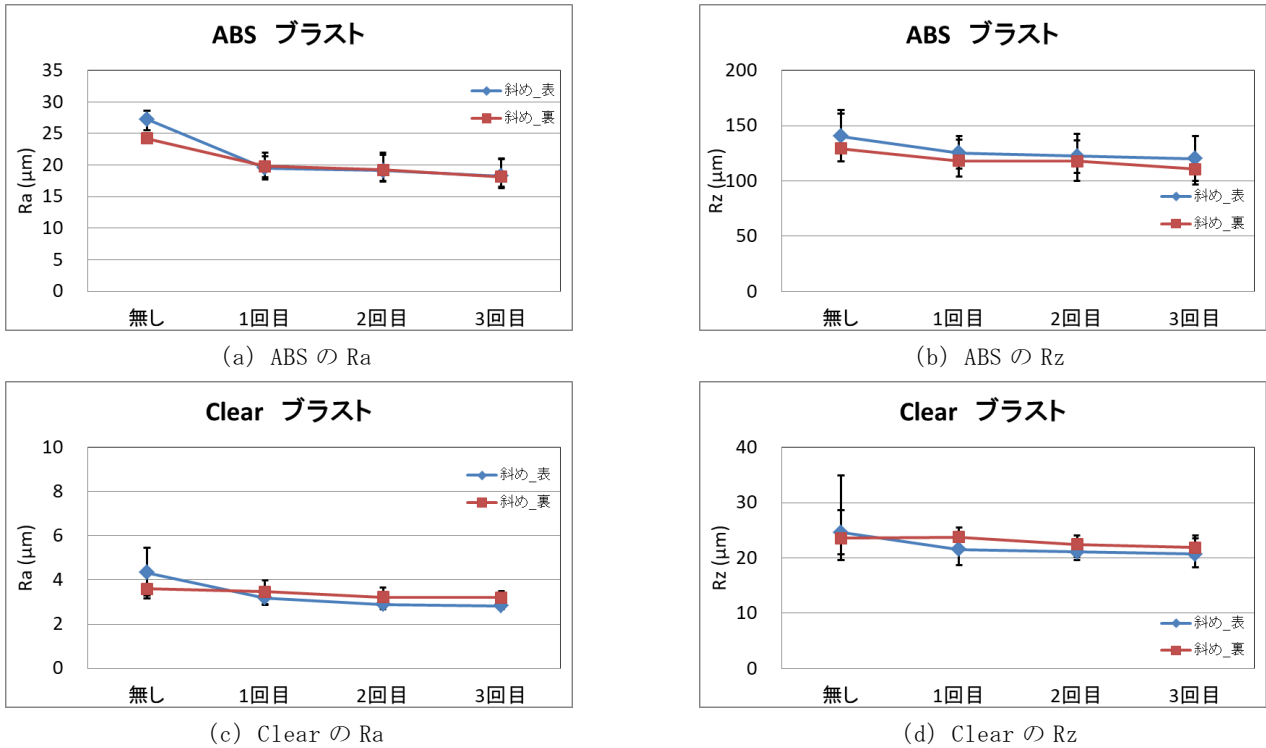
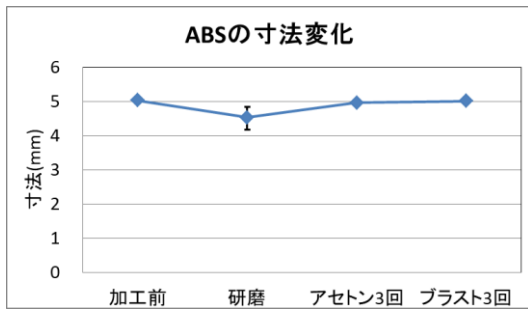
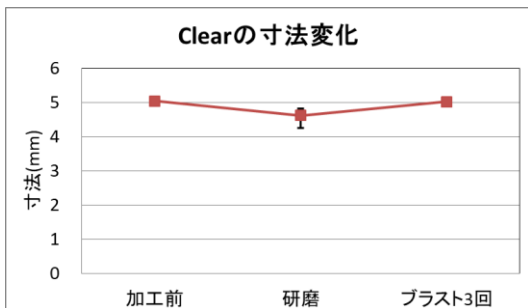


図 10 ブラスト処理による表面粗さの推移

図 1 1 に表面粗さが改善した加工法について、試験片の板厚を測定した結果を示す。研磨では板厚が大きく減っており、ばらつきも大きくなっている。手研磨では均一に力をかけることが難しいため、ばらつきが大きくなると考えられる。有機溶剤噴霧とブラストでは寸法変化はほとんど起こらないことが分かった。



(a) ABS の寸法変化



(b) Clear の寸法変化

図 1 1 加工後の板厚の寸法変化

#### 4 おわりに

樹脂 3D プリント造形物の造形姿勢や形状、後加工による表面粗さの違いを評価し、次の結論が得られた。

- (1) 板形状では、ABS の造形物はラフトとの密着性の問題により、水平方向裏面の表面粗さが悪化している。Clear では造形姿勢による表面粗さの違いはほとんど無いが、斜め方向が若干悪化している。
- (2) 球形状では、直径が大きくなるにつれて、頂点付近が緩斜面となるため、積層段差が目立つようになり表面粗さが悪化する。
- (3) 手研磨では、材料によらずに番手を上げるごとに表面粗さが良くなっていく。
- (4) 有機溶剤噴霧では、ABS はアセトンを噴霧することで表面粗さが改善される。
- (5) ブラスト処理では、材料によらずに若干、表面粗さが改善する。

(6) 加工による寸法変化は、研磨では大きく板厚が薄くなりばらつきも大きくなる。有機溶剤の噴霧やブラスト処理では、大きな寸法変化は起きない。後加工による表面粗さの改善は、方法や対象とする材料により効果や寸法変化量等が異なるため、特徴を把握し造形物の用途に応じて適切な方法を選択することが重要であることが分かった。



参考文献

- 1) 山口.” 3D プリント造形物の表面仕上げに最適な研磨” . 研磨ラボ HP. 更新日 2022-08-31.  
<https://www.mipox.co.jp/media/archives/4#3d-> ,  
(参照日 2024-03-12)
- 2) N. Jayanth, P. Senthil, C. Prakash, ” Effect of chemical treatment on tensile strength and surface roughness of 3D-printed ABS using the FDM process” : Virtual and Physical Prototyping, vol.13 155-163 (2018)

経常研究

# 三次元測定機の測定方向による測定値の変動について

片岡 智史\* 藤沼 誠人\*

Research on Measured Values Fluctuation Depending on Measuring Direction of Coordinate Measuring Machine  
KATAOKA Satoshi and FUJINUMA Masato

三次元測定機の測定方向による測定値の変動について調査するため、ブロックゲージやリングゲージで検証を行った。100mmのブロックゲージをXYZ各軸に平行な3方向と、XYZのうち2軸を用いる6方向の合計9方向で測定し、校正値と測定値を比較した。結果から、測定値はすべての測定方向で最大許容指示誤差の範囲内であることを確認した。リングゲージを8点で円測定し、4本の対角線の距離を求めた。リングゲージの設置角度を45°刻みでオフセットさせて、同様の測定を8回繰り返した。結果から、測定方向によって対角線距離に変動が生じることが確認できた。ブロックゲージとリングゲージの測定結果から、プローブの接触感度の差により、測定方向による測定値の変動が生じていると考えられる。

Key words: 精密測定, 三次元測定機, タッチ測定, 最大許容指示誤差, ゲージ

## 1 はじめに

医療機器の高精度化や高機能化が進み、機器を構成する部品にはマイクロメートルオーダの精度が要求されている<sup>1)</sup>。そのため部品製造を担う中小企業においても、部品や部品の製造するための加工機を検査するゲージの要求精度も高くなっている<sup>2)</sup>。当センターにおいても、三次元測定機を用いたゲージ測定の依頼試験で、測定機の測定精度付近の測定を要求されることが増加している。

三次元測定機の測定精度は、最大許容指示誤差としてXYZ各軸に平行な3方向と、XYZ空間の対角4方向で、校正されたブロックゲージの長さを測定し、検査している<sup>3)</sup>。XYZのうち、2軸を使用する測定の指示誤差は、空間方向の測定に包含されており明確には分かっていない。測定物によっては2軸を使用する方向で測定することもあるため、2軸を使用した場合の測定値の変動について把握しておく必要がある。また、測定方向による測定値の変動を仮定すると、リングゲージなどを円測定する場合に、測定方向による形状への影響が生じると考えられる。

そこで本研究では、ブロックゲージやリングゲージを用いて、測定方向による測定値の変動や形状に与える影響について調査した。

## 2 研究の方法

### 2.1 ブロックゲージを用いた検証

ブロックゲージをXYZ各軸に平行な3方向と、XYZのうちの2軸を用いた6方向の合計9方向で測定し、測定値と校正値を比較した。表1に測定方向の模式図を示す。表1の模式図では、機械座標系XYZ各軸の単位ベクトルをそれぞれ*i, j, k*とし、方向余弦で測定方向を表している。測定セットアップの例を図1に示す。方向①②④⑤では、ブロックゲージを回転ステージ上に設置した。方向③では、測定用治具を用いてブロックゲージをZ方向に設置した。方向⑥⑦⑧⑨では、角度45°の面を有する治具上に傾斜ステージを固定し、その上にブロックゲージを設置した。ブロックゲージの設置方向は、機械座標系の測定方向に対して±0.5°の範囲内になるように回転ステージや傾斜ステージで調整を行った。その後、ブロックゲージ上に測定物座標系を作成し、ブロックゲージ長さを測定した。三次元測定機の仕様を表2に、ブロックゲージの仕様を表3に、プローブの構成を表4に示す。三次元測定機の最大許容指示誤差MPE<sub>E</sub>は、測定物の長さ*L* (単位: mm) を用いて、式(1)で示される。

$$MPE_E = \pm(0.35 + L/1000) \text{ } \mu\text{m} \quad (1)$$

表3の呼び寸法より式(1)に*L*=100を代入し、

$$MPE_E = \pm 0.45 \text{ } \mu\text{m} \quad (2)$$

\* 栃木県産業技術センター 機械電子技術部

ブロックゲージ長さ  $l$  は、表 3 の中央寸法からの差から、以下の式 (3) で与えられる。

$$l = 100.000097 \text{ mm} \quad (3)$$

式 (2), (3) により、三次元測定機でブロックゲージを測定した場合の測定値  $l_{result}$  の許容範囲は以下の式 (4) で示される。

$$99.999647 \leq l_{result} \leq 100.000547 \text{ mm} \quad (4)$$

各測定方向で 3 回測定し、測定値の平均値を式 (4) と比較した。また、ブロックゲージを設置する位置による影響を調査するために、測定機の定盤を図 2 に示す 9 つのエリアに分割し、それぞれのエリアにおいて 9 方向の測定を実施した。

表 1 測定方向について

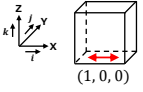


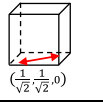
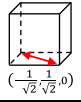
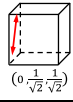
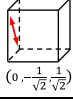
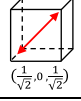
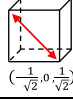
No.	①	②	③
方向	 (1, 0, 0)	 (0, 1, 0)	 (0, 0, 1)
No.	④	⑤	⑥
方向	 $(\frac{1}{\sqrt{2}}, \frac{1}{\sqrt{2}}, 0)$	 $(\frac{1}{\sqrt{2}}, \frac{1}{\sqrt{2}}, 0)$	 $(0, \frac{1}{\sqrt{2}}, \frac{1}{\sqrt{2}})$
No.	⑦	⑧	⑨
方向	 $(0, \frac{1}{\sqrt{2}}, \frac{1}{\sqrt{2}})$	 $(\frac{1}{\sqrt{2}}, 0, \frac{1}{\sqrt{2}})$	 $(\frac{1}{\sqrt{2}}, 0, \frac{1}{\sqrt{2}})$

表 2 三次元座標測定機仕様

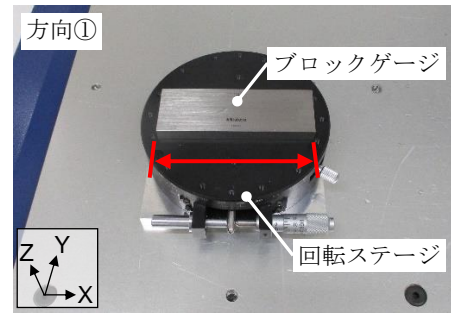
メーカー	株式会社ミットヨ
型式	LEGEX9106
測定範囲	X910 Y1010 Z610 mm
最大許容指示誤差	$(0.35+L/1000) \mu\text{m}$
ソフトウェア	MCOSMOS ver. 3.0

表 3 ブロックゲージ仕様

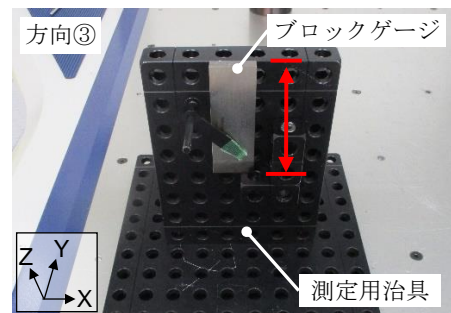
メーカー	株式会社ミットヨ
製造番号	No. 184655
ブロックゲージ等級	K 級
呼び寸法	100 mm
中央寸法の寸法差	$+0.097 \mu\text{m}$
校正年月日	2022 年 10 月

表 4 プローブ構成

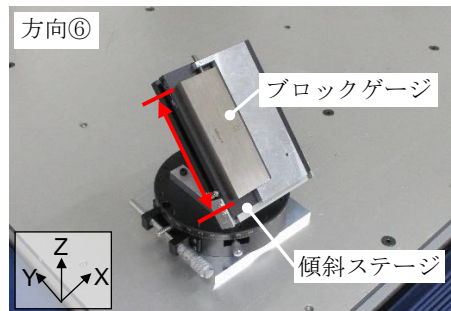
プローブ	MPP300
スタイラス	直径 4mm



(a) XY 面



(b) Z 方向



(c) YZ, ZX 面

図 1 測定セットアップ

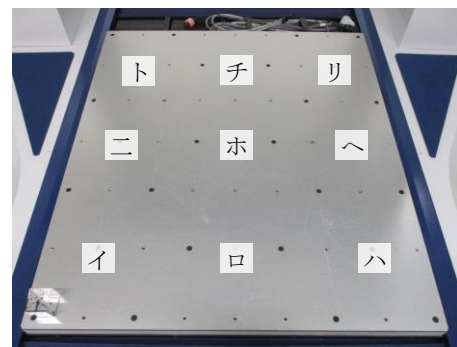


図 2 9 か所の測定エリア

## 2.2 リングゲージを用いた検証

リングゲージを円測定し、測定方向による形状への影響を検証した。測定セットアップを図3に、測定手順を図4に示す。リングゲージの刻印方向が方向②と平行になるように設置し、8点で円測定した。得られた8点の座標から4本の対角線距離を求めた。リングゲージ刻印方向を時計回りに45°刻みで回転させて、同様の測定を合計で8回繰り返した。対角線については、図5に示す。リングゲージを設置する位置は、図2の位置ホとした。測定に使用したプローブ構成を表5に示す。スタイラス形状による影響について調査するため、直径4mmと直径8mmの2種類のスタイラスで測定を行った。

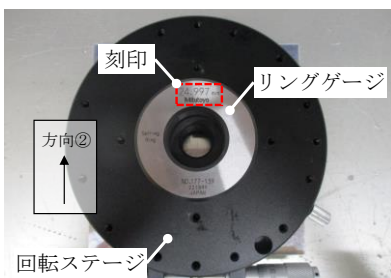


図3 測定セットアップ

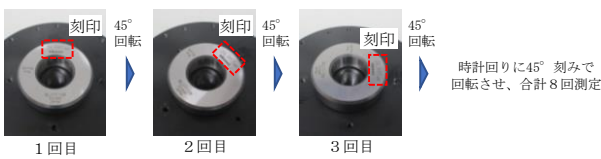


図4 測定手順

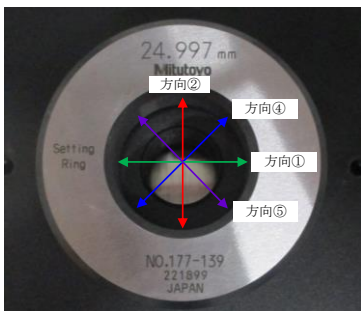


図5 対角線について

表5 プローブ構成

プローブ	MPP300
スタイラス	直径 4mm, 直径 8mm

## 3 結果及び考察

### 3.1 ブロックゲージの検証結果

測定結果を図6に示す。図6からすべての測定方向、すべての測定位置において、ブロックゲージ長さの測定

値は最大許容指示誤差の範囲内であることが読み取れる。また、測定位置よりも測定方向の影響が大きいことが確認できる。方向①では、他の8方向よりも校正値との差が小さくなった。測定方向による測定値変動の影響を小さくするには、方向①と平行に測定方向を設定した方が良いと考えられる。一方で、方向②では位置ト、チ、リのみプラス方向にオフセットすることがわかった。位置ト、チ、リではY軸の位置が同じであることから、Y軸のスケール誤差の影響と考えられる。方向④ではブロックゲージ長さに対して、マイナス方向にオフセットした。一方で、方向⑤ではブロックゲージ長さに対して、プラス方向にオフセットした。方向③⑥⑦⑧⑨では測定値はすべてマイナス方向にオフセットした。

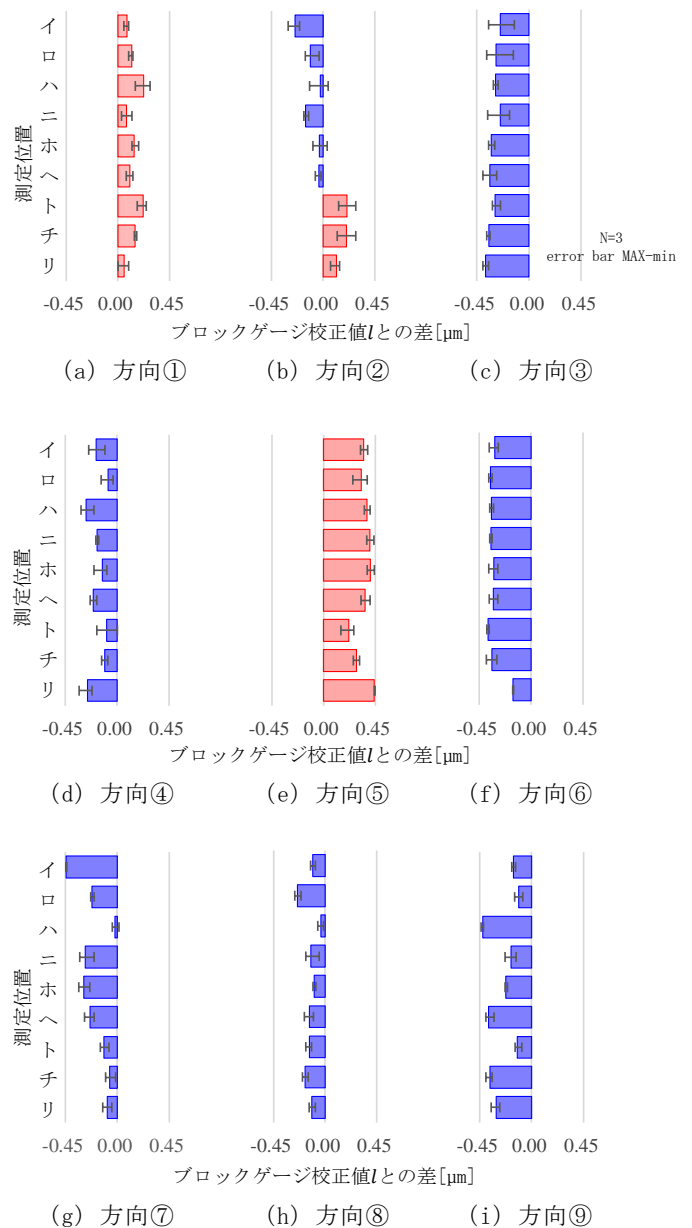
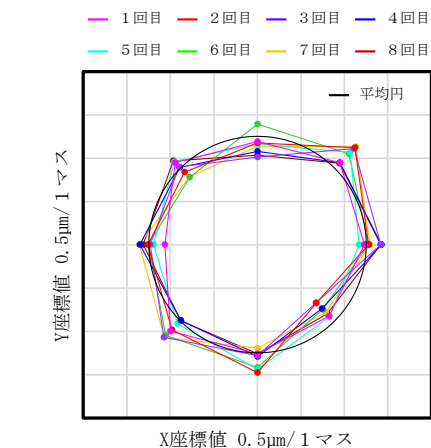


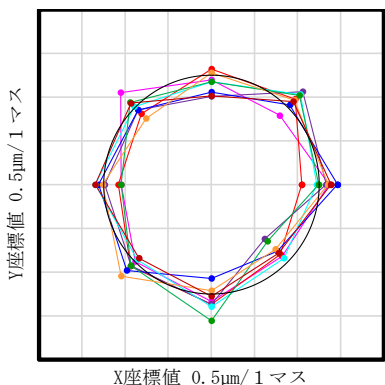
図6 ブロックゲージ測定結果

### 3. 2 リングゲージの検証結果

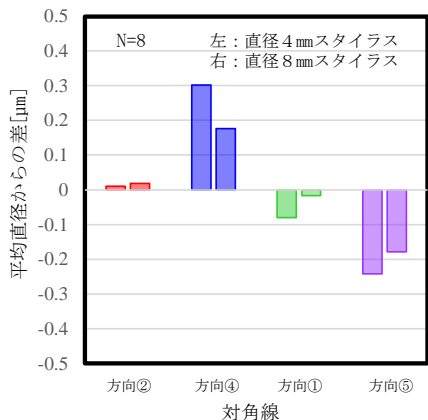
測定結果を図7に示す。図7(a), (b)では得られた測定点から最小二乗円を計算し、最小二乗円と測定点の差を10000倍してプロットした。図7(a), (b)より、リングゲージの設置角度によらず、測定方向によって円形状が変形していることが確認できる。測定点から求めた平均直径と対角線距離の差をとると、図7(c)に示すように方向④はプラス方向にオフセットし、方向⑤はマイナス方向にオフセットすることがわかった。



(a) 直径4mm スタイラス測定結果



(b) 直径8mm スタイラス測定結果



(c) 対角線距離の比較

図7 リングゲージ測定結果

### 3. 3 考察

ブロックゲージの測定結果では、方向④で測定値が小さくなり、方向⑤で測定値が大きくなる傾向が確認された。一方でリングゲージの測定結果では方向④では測定値が大きくなり、方向⑤では測定値が小さくなる傾向があった。

このような結果が得られた原因としては、プローブの接触感度の影響が考えられる。すなわち、方向④ではプローブ接触感度が方向⑤よりも反応しにくいため、ブロックゲージのような外側寸法の測定値が小さくなり、リングゲージのような内側寸法の測定値は大きく出やすい。逆に方向⑤では、プローブ接触感度が反応しやすいため、ブロックゲージのような外側寸法の測定値は大きく出やすく、リングゲージのような内側寸法の測定値は小さく出やすいと考えられる。

三次元測定機の測定精度付近の測定では、プローブ接触感度の他にも、XYZ軸同士の直交誤差やスタイラス形状誤差も測定結果に影響していると考えられる<sup>4)</sup>。直交誤差については、ブロックゲージとリングゲージの測定結果の方向④⑤の傾向により影響は少なかったと推察される。スタイラス形状誤差についても、リングゲージの測定で直径4mm、直径8mm スタイラスの結果が同じ傾向を示したことから、影響は小さいと考えられる。

## 4 おわりに

ブロックゲージとリングゲージを測定し、三次元測定機の測定方向による測定値の変動について、以下の知見を得た。

- (1) すべての測定方向、測定位置で、最大許容指示誤差の範囲内で測定可能である。
- (2) 測定位置よりも測定方向による測定値の影響が大きい。
- (3) 方向①に沿って測定を行うことで、測定方向による測定値変動の影響を小さくすることができる。
- (4) ブロックゲージとリングゲージの方向④⑤の測定結果から、測定方向による測定値の変動はプローブの接触感度の差によって生じていると考えられる。

## 参考文献

- 1) 倉石大悟：精密工学会誌，87 巻，3 号，257-261，(2021)
- 2) 小須田哲雄：精密工学会誌，79 巻，8 号，743-749，(2013)
- 3) JIS B 7440-2:2013
- 4) 古谷涼秋：精密工学会誌，57 巻，8 号，1449-1454，(1991)

## 経常研究

# 栃木県産日本酒の酒質に関する研究

筒井 達也\* 岡本 竹己\*

Research on the Quality of Japanese Sake Brewed in Tochigi Prefecture  
TSUTSUI Tatsuya and OKAMOTO Takemi

「やや辛口で後味に余韻が残る酒質」の清酒製造のポイントを明らかにするため、県内蔵元からの聞き取りや麹・製成酒の分析を実施した。その結果、この酒質を達成するためのポイントとして、麹造りでは①高グルコアミラーゼ生産菌を用いない、②限定吸水法を用いる、③種麹量を少なくしてプロテアーゼ生成温度帯を速やかに経過させること、醪管理では①酢酸イソアミル系の酵母を使用し、②日本酒度をプラスまで切らし、酸度やアルコールを十分に出すことが重要であることが示唆された。

Key words: 清酒, 麹, 酵母

### 1 はじめに

本県産清酒の酒質はバラエティに富んでおり、多くの愛飲家に好評を博している。近年、本県産清酒は国内外のコンテストで好成績を収め、海外輸出量も増加傾向にあるものの、知名度が十分とはいえない。このような中で、本県にゆかりのあるマスター・オブ・ワイン（ワイン業界における最高位）の資格者から県産清酒（純米酒、精米歩合 55～70%）の特徴は、総じて「やや辛口で後味に余韻が残る酒質」と評価された。そこで、海外展開に向けた取り組みを一層支援するため、本研究では「やや辛口で後味に余韻が残る酒質」に相当する清酒を選定し、同規格清酒の麹と醪を分析し、清酒製造のポイントを明らかにすることを目的とした。

### 2 研究の方法

#### 2.1 県産清酒の選定

「やや辛口で後味に余韻が残る酒質」に相当する異なる蔵元の3種類の純米酒を選定した（以下、清酒A、清酒B、清酒Cとする）。

#### 2.2 製造条件の聞き取り調査

清酒A、B、Cの製造蔵元に酒母の種類や醪経過、上槽時成分値について聞き取りを行った。

#### 2.3 麹及び製成酒の分析

選定酒と同規格の商品について、麹及び製成酒の分析を行った。麹のグルコアミラーゼ活性及び $\alpha$ -アミラーゼ活性は、キッコーマンバイオケミファ(株)製の糖化力測定キット及び $\alpha$ -アミラーゼ測定キットを用いて測定した。また、製成酒の一般成分は国税庁所定分析法<sup>1)</sup>に従

い測定を行った。香気成分の定量はガスクロマトグラフ（株島津製作所 GC2010plus）を用いてヘッドスペース法<sup>2)</sup>により分析し、対象成分は酢酸イソアミルとカプロン酸エチルとした。グルコースは、富士フイルム和光純薬(株)製のCII-テストワコーを用いて測定を行った。

### 3 結果及び考察

#### 3.1 選定酒の製造条件

清酒A、B、Cの製造条件について蔵元から聞き取りした結果を表1に示す。順に種麹は「白夜50」、「吟香」、「ひかみ」、酵母は「栃木県酵母(T-ND)」、「協会1401」、「明利小川酵母」であった。種麹は高グルコアミラーゼ生産菌を用いず、酵母は現在の主流であるカプロン酸エチル高生産酵母ではないという共通点があった。酒母の種類は普通速醸、中温速醸ともに用いられ、醪日数は18～26日で最高ポーメは6.4～7.8、最高BMDは26.0～42.4であった。醪の最高温度は12～13℃で、上槽時の温度は6～10℃であった。このことから、最高温度到達後に徐々に醪の品温を低下させる丁寧な造りが重要であることが示唆された。また、粕歩合は34～49%であった。

製麹管理のポイントについて蔵元に聞き取りをしたところ、①限定吸水法、②種麹量（留）は50g/100kg以下、③プロテアーゼ生成温度帯（35℃前後）を速やかに通過、④アミラーゼ生成温度帯（40℃以上）を10時間以上キープする、の4点が共通していることが分かった。

選定酒の上槽時の成分を表2に示す。選定酒のすべてがアルコール分は17.4%以上、日本酒度も+3.4以上、

\* 栃木県産業技術センター 食品技術部

表1 製造条件の聞き取り結果

	清酒	A	B	C
仕込み	酒米	あさひの夢	五百万石	五百万石
	精米歩合	60%	65%	60%
	種麴	白夜 50	吟香	ひかみ
	酵母	T-ND	協会 1401	明利 小川
	酒母	普通速醸	中温速醸	中温速醸
醗経過	醗日数	26	18	25
	最高ボーメ	7.8	6.5	6.4
	最高BMD	42.4	26.0	39.4
	最高温度(°C)	12	13	12
	最高温度到達日数	12	5	8
	上槽時温度(°C)	9	6	10
	粕歩合(%)	34	49	39

表2 上槽時の成分

清酒	A	B	C
アルコール(%)	18.3	17.4	17.5
日本酒度	+5.5	+3.4	+9.2
酸度	2.1	2.0	1.8
アミノ酸度	1.0	1.4	1.6

酸度は1.8以上であった。このことから、酸度を出しつつ日本酒度をしっかりと切らせることが重要であると推察された。

### 3. 2 麴及び製成酒の分析

麴の分析結果を図1に示す。比較としてA, B, C以外の選定外酒(精米歩合60~65%の県内蔵元の麴(5蔵10点))の平均も示す。選定酒はα-アミラーゼ活性が1000(U/g)以上、選定外酒はα-アミラーゼ活性は856(U/g)であったことから、α-アミラーゼの生成を高めることが重要であると示唆された。また、グルコアミラーゼ活性は150~200(U/g)で、選定外115(U/g)より高かった。

グルコアミラーゼは高すぎるとグルコース由来の甘さが残ることから、やや辛口で後味に余韻が残るためには150~200(U/g)程度が適していると推察された。

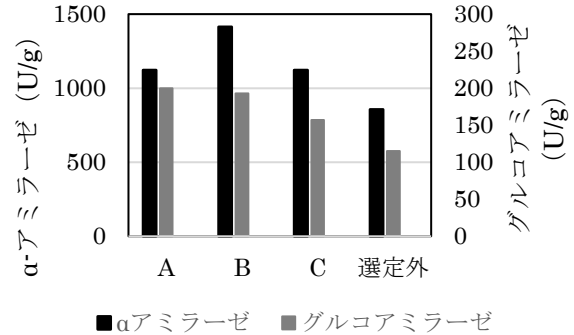


図1 麴の酵素活性

製成酒の成分分析結果を表3に示す。国税庁の市販酒類調査結果<sup>3)</sup>と比較すると、日本酒度は+4.0~+10.0(市販酒平均+3.2)とプラス側、酸度は1.5~1.9(同1.5)とやや高めの傾向、グルコースは0.8~1.4%(同1.4%)とやや少なめ、純米酒と吟醸酒との違いはあるが、バナナ様の香気成分である酢酸イソアミルは2.6~7.0ppm(同市販酒吟醸酒平均1.6ppm)と高めの点が共通していた。日本酒度や酸度も高いことから、日本酒度をきらし、酸度を高くするよう製造されていたと考えられる。また、カプロン酸エチル高生産酵母も用いていないことから、酢酸イソアミルが高かった。

甘辛度は数値が低いほど辛口とされるが、A, B, Cのいずれも市販酒と比べると甘辛度は低く辛口であった。また、濃淡度は数値が高いほど濃醇とされるが、いずれも市販酒と比べると濃淡度が同等又は高く、やや濃醇な酒質と言える。

### 4 おわりに

「やや辛口で後味に余韻が残る酒質」の日本酒の調査・分析により以下の特徴を把握した。

表3 製成酒の一般成分と香気成分分析結果

清酒	日本酒度	アルコール(%)	酸度(mL)	アミノ酸度(mL)	グルコース(%)	酢酸イソアミル(ppm)	カプロン酸エチル(ppm)	甘辛度	濃淡度
A	+5.0	16.0	1.9	0.9	1.2	3.2	1.1	-1.0	0.3
B	+4.0	15.0	1.5	1.3	0.8	7.0	1.2	-0.5	-0.4
C	+10.0	16.0	1.8	1.5	1.4	2.6	1.3	-1.4	-0.1
平均	+6.3	15.7	1.7	1.2	1.1	4.3	1.2	-1.0	-0.1
※市販酒	+3.2	15.1	1.5	1.4	1.4	1.6	3.4	-0.4	-0.4

※市販酒はR4市販酒調査純米酒平均値(酢酸イソアミル及びカプロン酸エチルは吟醸酒平均値)

- (1) 調査の結果、製麴は限定吸水を行い、種麴量を少なくし、プロテアーゼを生成する温度帯を速やかに経過させ、アミラーゼを生成する温度帯を10時間以上キープする管理を行っていることが分かった。
- (2) 種麴は高グルコアミラーゼ生産菌を用いず、 $\alpha$ -アミラーゼ活性は1000 (U/g) 以上、グルコアミラーゼ活性は150~200 (U/g) の範囲内であった。
- (3) 製成酒は市販酒と比較して、日本酒度を切らし酸度を高くする。

研究成果を活用し、本県産清酒の特色を際立たせ、更なる品質向上に向けて活用していきたい。

#### 参考文献

- 1) “第4回改正 国税庁所定分析法注解”，日本醸造協会(1993)
- 2) 吉澤淑：“醸協”，68, 59, (1973)
- 3) 全国市販酒類調査結果 令和4年度調査分令和6年3月国税庁課税部鑑定企画官



## 経常研究

## ポリ乳酸繊維の捺染条件に関する研究

井田 恵司\* 島田 千花子\*

Research on Printing Under Heating Treatment Conditions for Polylactic Acid Fibers  
IDA Keiji and SHIMADA Chikako

ポリ乳酸繊維を分散染料で捺染する際の熱処理条件を検討した。発色性や熱処理前後の生地強度変化を明らかにした上で、HT スチーマーや HP スチーマー等の熱処理装置ごとに、発色に適した処理温度、処理圧力、処理時間等を検討することでポリ乳酸繊維の捺染加工法を確立した。また、当該繊維の捺染見本帳を作成した。

Key words: ポリ乳酸繊維, 捺染, HT スチーマー, HP スチーマー

## 1 はじめに

近年、プラスチックごみ問題やカーボンニュートラルへの関心の高まりから、植物由来原料であり生分解性を持つポリ乳酸（以下、PLA）が改めて注目されている。我が国では、20 年以上前から各合成繊維メーカーが上市しているが、耐熱性が低い等の特性上、繊維分野では一部の資材にのみ用途が限定され、衣料品にはほぼ使用されていない。しかし、昨今、製造時に使用する改質剤の工夫等で、耐熱性を改良した PLA 繊維が開発される等の動きが見られ、PLA が衣料品にも採用される新たな展開が始まっている。

このような状況を踏まえ、地域の染色整理関連企業は、今後 PLA の染色加工に対応する必要がある。しかし、PLA はポリエステルと比べ耐熱性が低いため、ポリエステルの染色条件をあてはめることができない。

これまでの、ポリエステルの染色に広く用いられる分散染料による PLA の浸染に関しては、数々の知見が示されている<sup>1)</sup>。一方、PLA の捺染においては捺染処方、特に熱処理条件等に関する体系的な調査<sup>2)</sup>は少ない。さらに、インクジェット捺染での発色性評価に関する報告は見られない。

地域の染色整理関連企業が PLA の捺染に取り組む際は、各社の熱処理装置で発色ノウハウを蓄積すると共に、PLA への捺染に不可欠な発色条件を体系的に調査することが必要である。

そこで本研究では、分散染料で PLA 繊維を捺染する際の各熱処理装置による処理条件と発色性や強度変化を調べ、当該繊維に適した捺染加工法について検討した。

## 2 研究の方法

## 2. 1 試料等

捺染を行う生地は、100%PLA 繊維（ユニチカトレーディング㈱製 テラマック（40/2））を天竺編みで編成したものを使用した。

糊剤は、スクリーン捺染においては、カルボキシメチルセルロース（㈱田中直染料店製 CMC）を使用し、助剤として還元防止剤（日本化薬㈱製 ポリミン L New）、酸（関東化学㈱製 L-酒石酸）、濃染剤（日華化学㈱製 サンフローレン SN）を使用した。

分散染料は表 1 に示す銘柄（日本化薬㈱製 Kayalon シリーズ）を使用した。

捺染濃度は、各色とも濃色（3.0% o. w. p）、中色（1.0% o. w. p）、淡色（0.2% o. w. p）の 3 濃度とした。

ただし、黒色は、濃色（5.0% o. w. p）、中色（1.7% o. w. p）、淡色（0.34% o. w. p）とした。

インクジェット捺染においては、前処理剤の糊剤としてアルギン酸ナトリウム（富士化学工業㈱製 スノーアルギン M）、助剤として還元防止剤（サンド㈱製 レバドール S）、酸（関東化学㈱製 クエン酸）、濃染剤（日華化学㈱製 サンフローレン SN）、帯電防止剤（昭和高分子㈱製 エレンゾール V-100）、キレート剤（関東化学㈱製 EDTA）を使用した。

## 2. 2 捺染方法

スクリーン捺染は、糊剤、助剤、水等を表 2 に示す処方で配合した捺染糊を、PLA 繊維にプリントすることで実施した。

プリントには、試験用スクリーン捺染機（㈱シンワキカイ製 #ST-800E）を使用した（版は、1,000 メッシュを使用）。

\* 栃木県産業技術センター 繊維技術支援センター

表1 本研究で使用した分散染料一覧表

染料銘柄 (Kayalon)	C. I. Disperse Index	呼称
Polyester Rubine GL-SE	Red 73	染料A
Polyester Scarlet RL-SF	Red 143	染料B
Polyester Light Red B-S	Red 152	染料C
Fast Rubine B	Red 13	染料D
Fast Yellow G	Yellow 3	染料E
Fast Blue FG	—	染料F
以下は、染色見本の作成に使用した染料		
Polyester Light Red B-S	Red 152	—
Polyester Orange BF	—	—
Polyester Light Yellow 5G-S	Yellow 224	—
Polyester Blue EBL-E	Blue 56	—
Polyester Red Violet FBL	Violet 26	—
Polyester Turquoise Blue GL-S	Blue 60	—
Polyester Glay GL-S	—	—
Polyester Black S	—	—
Polyester Pink RCL-E	Red 91	—
Polyester Navy Blue AUL-E	—	—
Fast Scarlet B	Red 1	—
Fast Orange GR	Orange 3	—
Fast Yellow G	Yellow 3	—
Fast Blue FG	—	—
Fast Pink BD	Voilet 43	—
Fast Violet BR	—	—
Fast Grey R	—	—
Fast Black GG	—	—
Fast Navy Blue GB	—	—

表2 スクリーン捺染糊処方

薬剤	処方量
染料	X
元糊*	500
ポリミンL New	10
サンフローレンSN	80
酒石酸	2
水	408-X
合計	1,000

※元糊…カルボキシメチルセルロース 7%

また、インクジェット捺染は、捺染を行う前に糊剤等を配合した前処理剤を PLA 繊維に塗布する前処理工程を実施した。すなわち、表3に示す処方で作製した前処理剤に PLA 繊維を浸漬した後、マンダラで絞り率 100%

に絞り、自然乾燥を行った。この生地に対しテキスタイルインクジェットプリンタ (㈱ミマキエンジニアリング製 Tx2-1600) の純正インク7色の中で濃色である4色 Y (Yellow) M (Magenta) C (Cyan) K (Black) を基本色としてプリントした。

表3 インクジェット捺染用前処理剤処方

薬剤	処方量
アルギン酸ナトリウム	20
サンフローレンSN	50
帯電防止剤	5
クエン酸	2
還元防止剤	15
キレート剤	3
水	905
合計	1,000

## 2. 3 熱処理方法・後処理方法

スクリーン捺染及びインクジェット捺染を行った生地は、乾燥後、発色のため、HT スチーマー (㈱市金工業製 スチームペット)、HP スチーマー (辻井染機工業㈱製 SS-1S)、常圧スチーマー (㈱島精機製作所製 SSB0708) 及び乾熱オープン (ヤマト科学㈱製 DKN602) の各熱処理装置で熱処理を行った。熱処理後は、水洗脱糊、還元洗浄、水洗の順に後処理を行った。

## 2. 4 評価

2. 3 の工程を行った生地の物性は、「JIS L 1096 : 2020 織物及び編物の生地試験方法」で定められている「寸法変化」及び「引張強さ及び伸び率 A 法」に基づき評価した。寸法変化は、2. 3 の工程の前後で、あらかじめマーキングした点の間を測長し、寸法変化率を算出する方法で評価した。

また、発色性に関しては、丸ら<sup>3)</sup>の報告と同様に、360~740nm の範囲で 10nm 毎に分光反射率から求める Total K/S (式1、式2) を比較する方法で評価した。なお、測定機器は分光測色計 (コニカミノルタ社製 CM-3700d) を使用した。

$$K/S = \frac{(1 - R_\lambda)^2}{2R_\lambda} \quad \text{式1}$$

R : 反射率  
λ : 波長 (nm)

$$Total K/S = \sum_{\lambda=360}^{740} (K/S)_\lambda \quad \text{式2}$$

さらに、ポリエステル用分散染料 (Kayalon Polyester シリーズ)、アセテート用分散染料 (Kayalon Fast シリーズ) でスクリーン捺染した生地について、染色堅ろう度試験を実施した。

実施した染色堅ろう度試験の項目は以下のとおり。

- ・洗濯試験 JIS L 0844 : 2011 A-2 号

- ・ 摩擦試験 JIS L 0849 : 2013 摩擦試験機 II 型
- ・ 汗試験 JIS L 0848 : 2004
- ・ 耐光試験 JIS L 0842 : 2021 第 3 露光法
- ・ 昇華試験 (乾熱処理試験) JIS L 0879 : 2005 B 法

### 3 結果及び考察

#### 3. 1 熱処理条件が PLA 繊維の物性に与える影響

各熱処理装置による熱処理及び所定の後処理 (還元洗浄等) を行った PLA 繊維について、寸法変化試験と引張強さ及び伸び率試験を行い、熱処理を行っていない PLA 繊維との比較を行った。各熱処理条件で処理した PLA 繊維の寸法変化率を表 4 に示す。

表 4 熱処理後の PLA 繊維の寸法変化率

熱処理条件	ウェール方向 寸法変化率 (%)	コース方向 寸法変化率 (%)	備考
ブランク (熱処理なし)	-0.7	1.7	
乾熱オープン 130℃ 5min	-3.9	-1.7	
乾熱オープン 140℃ 5min	-5.7	-4.7	
乾熱オープン 160℃ 5min	-8.0	-6.9	
HT スチーマー 120℃ 20min	-1.5	3.0	
HT スチーマー 130℃ 20min	-2.5	3.0	
HT スチーマー 140℃ 20min	-2.5	-2.0	生地自体が硬化
HT スチーマー 160℃ 20min	-12.0	-12.0	生地自体が硬化
HP スチーマー 2.0 k g/cm <sup>2</sup> 10min	-2.7	-3.0	実測温度 121℃
HP スチーマー 2.5 k g/cm <sup>2</sup> 10min	-3.2	-3.7	実測温度 125℃
HP スチーマー 3.0 k g/cm <sup>2</sup> 10min	-3.0	-4.5	実測温度 132℃
HP スチーマー 3.5 k g/cm <sup>2</sup> 10min	-11.7	-8.4	実測温度 135℃

表 4 から、乾熱オープンや HT スチーマーを用いて 140℃ 以上で処理すると、5.0% 以上の収縮や試料の硬化が起こる。また、HP スチーマーを使用した場合は、圧力が 3.5 k g/cm<sup>2</sup> になると、試料の収縮は極端に大きくなるのが分かる。この時、スチーマー内の実測温度は 135℃ であった。これらのことから、実用的に試料の収縮が許容される範囲で熱処理を行う場合は、概ね 130℃ 付近が最上限温度であると推測できる。

次に、引張強さ及び伸び率試験の結果を表 5 に示す。

表 5 熱処理による PLA 繊維の引張強度変化

熱処理条件	ウェール方向	コース方向	ブランク比
	ブランク比 (%)	ブランク比 (%)	平均値 (%)
ブランク (熱処理なし)	100	100	100
HT スチーマー 130℃ 20min	96.3	90.0	93.2
HT スチーマー 140℃ 20min	89.6	76.2	82.9
HT スチーマー 150℃ 20min	73.8	84.8	79.3
HP スチーマー 3.0 k g/cm <sup>2</sup> 10min	94.1	98.7	96.4
HP スチーマー 3.5 k g/cm <sup>2</sup> 10min	98.0	93.8	95.9

表 5 は、各熱処理装置を用いて所定の熱処理条件で熱処理した試料について、熱処理を施していない試料に対する強度低下を示したものである。表 5 から、HT スチーマーを用いて 140℃ 以上に処理温度を上げると、熱処理実施前の試料と比べて、強度が 80% 程度まで低下するこ

とが分かる。一方、130℃ の HT スチーマー処理や、実測温度 132~135℃ 程度となる 3.0~3.5 k g/cm<sup>2</sup> での HP スチーマー処理では、強度は未処理試料の 90% 程度を確保していることが分かった。

寸法変化試験と引張強さ及び伸び率試験の結果から、本研究で用いた試料に関しては、HT スチーマーによる熱処理の場合は、130℃ 以下に設定し、HP スチーマー熱処理の場合は、3.0 k g/cm<sup>2</sup> 以下の圧力に設定することが適当であると考えられる。

#### 3. 2 ポリエステル用分散染料の発色性の検討

3. 1 の結果から、PLA 繊維の物性を維持するためには、熱処理はできるだけ低温・短時間の温和な条件が望ましいことが分かった。一方、発色性を向上させるためには、熱処理時間を長くすることが望ましいと考えられる。そこで、各熱処理装置における熱処理時間と発色性の関係を調べた。検討に使用した Kayalon Polyester シリーズ染料は、その染色特性により、以下の三つのグループに分類されている<sup>4)</sup>。

##### ① 低温染着タイプ

比較的低温から染着する傾向がある。優れた均染性を有するが、高温での染色や後加工を行うと、染色堅ろう度が低下しやすい。

##### ② 高温染着タイプ

比較的高温染着傾向が強く、均染性はあまり良くないが、染色後の後加工耐性に優れる。

##### ③ 中温染着タイプ

中庸な染着傾向を示し、低温染着タイプや高温染着タイプの染料との配合使用も可能。

染色特性に応じて発色に必要な時間が異なることが想定できるため、本研究では①~③のタイプごとに発色性を比較した。ここでは、代表的な事例として、赤色系染料での発色性評価結果を以下に示す。

#### 3. 2. 1 HT スチーマー熱処理

①~③のタイプのポリエステル用分散染料について、温度及び時間を変えながら HT スチーマーで熱処理を行った結果を図 1 に示す。図 1 から、① (染料 A) のタイプの染料では、110℃ と 130℃ で発色性に大きな差が見られないが、② (染料 B) 及び③ (染料 C) の染料タイプでは、130℃ での熱処理が適していることが分かる。低温で染着性が高いタイプの染料が、110℃ でも 130℃ に近い発色性を示す理由は、繊維内拡散の活性化エネルギーが低いことが考えられる。さらに、①のタイプの染料における熱処理時間を調べると、5 分間では十分な発色が得られないものの、10 分間処理でほぼ最高の発色性にまで達していると推察できる。これについても、①のタイプは、繊維内拡散の活性化エネルギーが低いことから、

短時間の熱処理で十分な発色が得られたためと考えられる。一方、②及び③のタイプは、時間をかけるほど発色が向上しており、20 分間の処理が適していることが分かった。②及び③のタイプは、繊維内拡散の活性化エネルギーが高～中程度であり、より高温・長時間の発色条件にすることで発色が向上したと考えられる。以上のことから、HT スチーマーによる熱処理を行う際は、130℃20 分間の処理が適することが分かった。

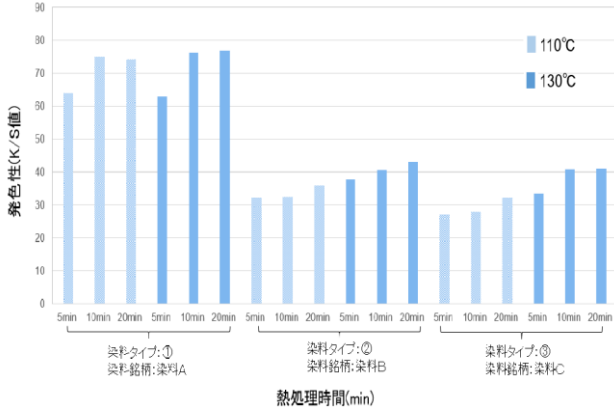


図1 熱処理時間と発色性 (HT スチーマー)

### 3. 2. 2 HP スチーマー熱処理

図2に、①～③のポリエステル用分散染料について、温度及び時間を変えながら HP スチーマーにて熱処理を行った結果を示す。

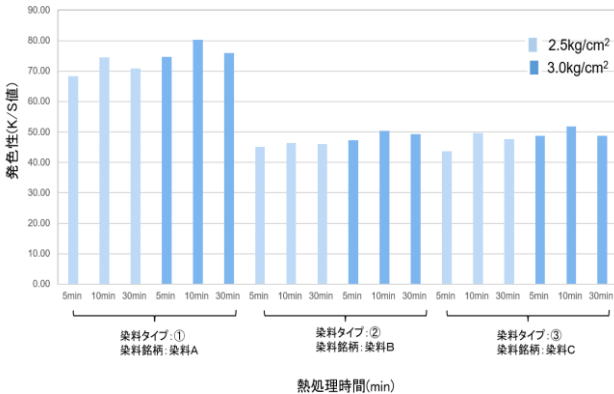


図2 熱処理時間と発色性 (HP スチーマー)

図2から、①～③いずれのタイプの染料においても 2.5 kg/cm<sup>2</sup>での熱処理より 3.0 kg/cm<sup>2</sup>での熱処理が発色性に優れることが分かる。また、すべてのタイプにおいて、30 分間熱処理を施すよりも、10 分間処理の方が高い発色性を示す傾向が見られた。さらに3. 2. 1で記載した HT スチーマーと発色性を比較すると概ね HP スチーマーが高い発色性を示している。これは、HP スチーマー処理は、水蒸気が飽和した状態での処理であることから、HT スチーマー処理より水分量が多いことによるキャリヤー効果<sup>5)</sup>が現れているためであると考えている。

### 3. 2. 3 常圧スチーマー・乾熱オープン熱処理

図3に、①～③のポリエステル用分散染料について、

温度及び時間を変えながら常圧スチーマー・乾熱オープンにて熱処理を行った結果を示す。

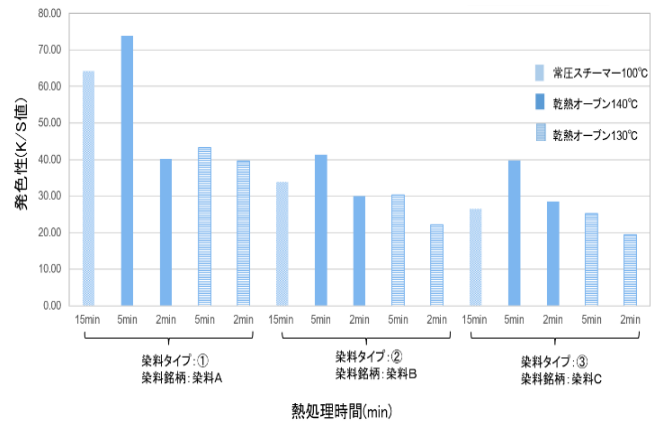


図3 熱処理時間と発色性

(常圧スチーマー・乾熱オープン)

図3から、①のタイプの染料においては、常圧スチーマーでも比較的良好な発色が得られることが分かった。これは、3. 2. 1でも述べたように、①のタイプの染料は繊維内拡散の活性化エネルギーが低いことに起因していると考えられる。一方、乾熱オープンでの熱処理については、130℃での熱処理では5 分間処理を施しても十分な発色が得られなかった。しかし、140℃にて5 分間の熱処理を行うと、発色性は著しく向上する傾向が認められる。この条件で得られた発色性は3. 4で示した HP スチーマーでの発色には及ばないものの、3. 3で示した HT スチーマーでの発色とほぼ同等レベルの発色である。このことから、140℃、5 分間の乾熱オープン処理も、実用的に有効な熱処理条件であると考えられる。ただし、3. 1で記載したとおり、寸法変化試験結果から140℃で乾熱オープン処理を行うことで、比較的大きな収縮が起るため、当該条件で熱処理を行う際は十分な試験を行う必要がある。

### 3. 3 アセテート用分散染料の検討

ポリエステル用分散染料は、通常 130℃で 30 分間の HP スチーマー熱処理や 180～200℃のサーモゾル染色等に使用される<sup>6)</sup>ことから、高温での熱処理が有効であると推測できる。一方、アセテートについては、分散染料で捺染を行った際、通常は常圧 100℃付近での熱処理であることから、アセテート用分散染料を使用することで、比較的低温での熱処理でも十分な発色が可能となると考えた。そこで、当該染料で PLA 繊維の染色を試みた。ここでは、赤色系 (染料D)、黄色系 (染料E)、青色系 (染料F) の3色のアセテート用分散染料でプリントし、各熱処理条件で発色させた試料の発色性を評価した結果を図4に示す。

図4から、アセテート用分散染料の場合は、常圧スチ

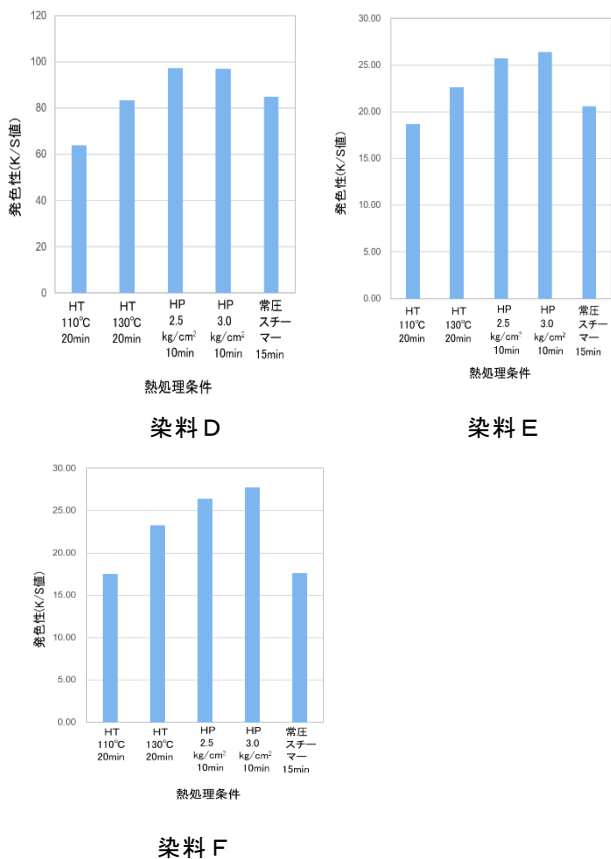


図4 アセテート用分散染料の発色性

ーマーによる熱処理でも比較的良好な発色が得られることが分かった。さらに、130°CのHT スチーマーや3.0kg/cm<sup>2</sup>のHP スチーマーでの熱処理を行うことで、発色性が向上することが分かった。特に、HP スチーマーでの熱処理がHT スチーマーより発色性に優れる。これは、HP スチーマーはHT スチーマーよりキャリヤー効果が顕著に現れたためであると考えられる。これらの検討から、アセテート用分散染料は、PLA 繊維の捺染に使用可能であること、中でも最も発色性に優れる条件はHP スチーマー3.0kg/cm<sup>2</sup>で10分間処理であることが明らかになった。

### 3. 4 PLA 繊維へのインクジェット捺染

3. 2に示したとおり PLA 繊維が、ポリエステル用分散染料で捺染可能であることから、ポリエステルにプリント可能なインクを搭載している当センターのテキスタイルインクジェットプリンタでも、PLA 繊維に対してインクジェット捺染が可能であると考え、当該機器で基本色 (YMCK) をプリントし、HT スチーマー・HP スチーマー・乾熱オープンで熱処理を行った。図5に熱処理後の試料を示す。

図5から PLA 繊維に対して、一定の発色が確認できる。しかし、通常のポリエステルと比較した場合、目視でも明らかなレベルまで発色性は低下した。そのため、ポリエステル生地についても同条件で熱処理し、PLA 織

維との発色性の違いを比較した。

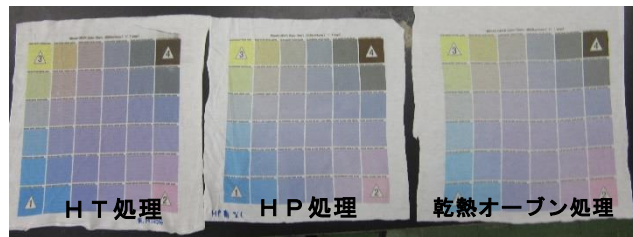


図5 PLA 繊維へのインクジェット捺染結果

図5から PLA 繊維に対して、一定の発色が確認できる。しかし、通常のポリエステルと比較した場合、目視でも明らかなレベルまで発色性は低下した。そのため、ポリエステル生地についても同条件で熱処理し、PLA 繊維との発色性の違いを比較した。

図6に PLA とポリエステルについて、基本色における熱処理条件ごとの発色性の違いを示す。

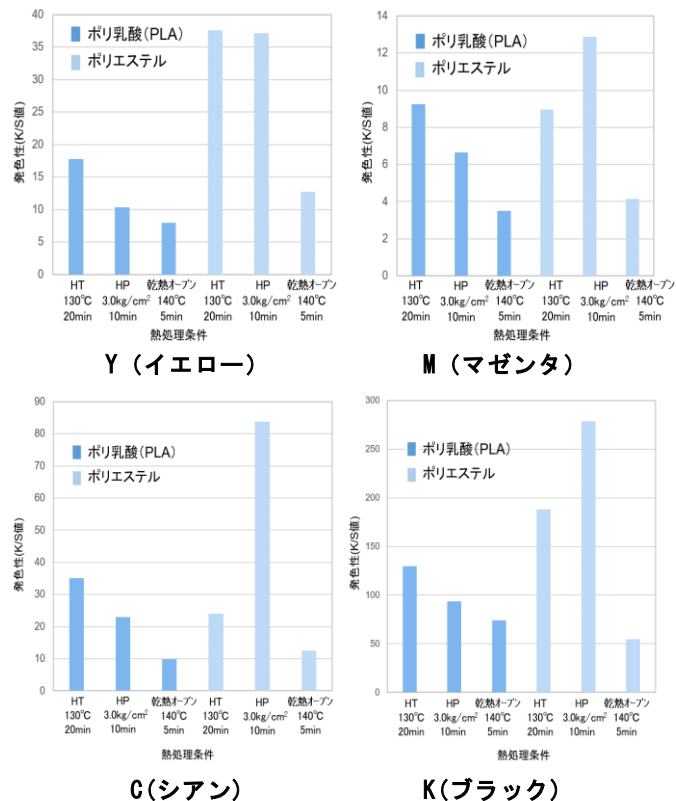


図6 インクジェット捺染における基本色の発色性

図6から、PLA では、HT スチーマーによる熱処理、ポリエステルは HP スチーマーでの熱処理が最も発色性に優れることが分かる。また、PLA とポリエステルで発色性を比較したところ、YMCK で色による違いはあるものの、PLA では K/S 値で半分程度にとどまる色も見られた。

### 3. 5 PLA 生地への捺染見本帳の作製

3. 1~3. 4の結果を踏まえ、スクリーン捺染及びインクジェット捺染で PLA 生地に捺染を行い、見本帳を作製した。見本帳の作製に使用した染料及び熱処理条件を表6に示す。

表6 見本帳の作製に使用した染料及び熱処理条件

方法	使用染料	熱処理条件
スクリーン 捺染	ポリエステル用 分散染料	HTスチーマー 130℃ 20分間処理 HPスチーマー 3.0kg/cm <sup>2</sup> 10分間処理
	アセテート用 分散染料	乾熱オープン 140℃ 5分間処理 HPスチーマー 3.0kg/cm <sup>2</sup> 10分間処理
インク ジェット 捺染	純正インク	HTスチーマー 130℃ 20分間処理

スクリーン捺染の見本帳における見本作成色は、JIS規格で定められた基本色に合わせた。すなわち、有彩色として赤、黄赤、黄、黄緑、緑、青緑、青、青紫、紫、赤紫の合計10色と、無彩色として灰色、黒色の合計2色とした。これらに加えて、ピンクやターコイズブルー、ネイビーについても特色として見本帳に掲載した。染色濃度は、濃色(3.0%o.w.p)、中色(1.0%o.w.p)、淡色(0.2%o.w.p)の3色である。なお、黒色に限り、濃色(5.0%o.w.p)、中色(1.7%o.w.p)、淡色(0.34%o.w.p)とした。また、インクジェット捺染の見本帳は、YMCKの基本色4色とともに、混色見本として「YとM」及び「MとC」を所定の比率で混色した例を掲載した。

作成した見本帳を図7に示す。

見本帳には、貼付した試料の染料配合レシピや後処理工程方法の詳細を記載した。また、見本帳に掲載したすべての色の測色データ(L\*a\*b\*)も記載した。



図7 PLA生地捺染見本帳

今後、当該見本帳を活用しながら、地域の企業に対してPLA繊維の捺染に関する技術情報を提供していく予定である。

### 3.6 捺染したPLA繊維の染色堅ろう度試験

ポリエステル用分散染料及びアセテート用分散染料で捺染した試料の染色堅ろう度試験を実施した。

ポリエステル用及びアセテート用分散染料で、赤・黄・緑・青・紫・灰・黒の7色を濃色(3.0%o.w.p)、黒のみ5.0%o.w.p)で捺染した試料を試験に供した。ポリエステル用分散染料で捺染した生地の染色堅ろう度試験結果を表7に、アセテート用分散染料で捺染した生地の染色堅ろう度試験結果を表8に示す。

表7からポリエステル用分散染料で染色した生地の染色堅ろう度は概ね良好な結果が得られていることが分かる。一方、表8では、アセテート用分散染料で捺染

表7 ポリ乳酸繊維捺染生地の染色堅ろう度試験結果(ポリエステル用染料)

色	洗濯試験			汗試験(酸性)			汗試験(アルカリ性)			染色摩擦試験(乾)		染色摩擦試験(湿)		耐光試験	昇華試験(乾熱試験)		
	変退色	汚染 (ポリエ ステル)	汚染 (綿)	変退色	汚染 (ポリエ ステル)	汚染 (綿)	変退色	汚染 (ポリエ ステル)	汚染 (綿)	タテ 方向	ヨコ 方向	タテ 方向	ヨコ 方向		変退色	汚染 (ポリエ ステル)	汚染 (綿)
赤	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	4-5	3級以上	5	5	5
黄	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	3級以上	5	5	5
緑	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	3級以上	5	4-5	5
青	5	5	5	5	5	4-5	5	5	4-5	5	5	5	5	3級以上	4-5	4-5	5
紫	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	3級以上	5	4-5	5
灰色	5	5	5	5	4-5	5	5	4-5	5	5	5	5	5	3級以上	5	4-5	5
黒	5	5	5	5	4-5	4-5	5	4-5	4-5	5	5	4-5	4-5	3級	5	4-5	5

表8 ポリ乳酸繊維捺染生地の染色堅ろう度試験結果(アセテート用染料)

色	洗濯試験			汗試験(酸性)			汗試験(アルカリ性)			染色摩擦試験(乾)		染色摩擦試験(湿)		耐光試験	昇華試験(乾熱試験)		
	変退色	汚染 (ポリエ ステル)	汚染 (綿)	変退色	汚染 (ポリエ ステル)	汚染 (綿)	変退色	汚染 (ポリエ ステル)	汚染 (綿)	タテ 方向	ヨコ 方向	タテ 方向	ヨコ 方向		変退色	汚染 (ポリエ ステル)	汚染 (綿)
赤	5	5	5	5	5	4-5	5	4-5	4	5	5	4-5	4-5	3級以上	4-5	3-4	5
黄	5	5	5	5	4-5	3-4	5	4-5	3-4	5	5	4-5	4-5	3級以上	4-5	3-4	5
緑	5	5	5	5	5	4	5	5	4	5	5	5	5	3級以上	4-5	4-5	5
青	5	5	5	5	4-5	4	5	4-5	4	5	5	5	5	3級以上	4-5	3-4	5
紫	5	5	5	5	4-5	5	5	4-5	5	5	5	4-5	4-5	3級未満	4-5	4-5	5
灰色	4-5	5	5	5	5	4-5	5	5	4-5	5	5	4-5	4-5	3級以上	4-5	3-4	5
黒	5	5	5	5	4-5	4-5	5	4-5	4-5	3	3	2-3	2-3	3級以上	4-5	4	5

した生地は、黒色染料の摩擦堅ろう度が低いこと及び各色で昇華試験におけるポリエステル布への汚染が見られることに注意が必要である。一般的にアセテート用分散染料は昇華堅ろう度が弱いことが指摘されており、今回の検討結果についても、同様の傾向である。堅ろう度試験結果は、すぐに問題になるレベルではないものの、実際の染色に使用する際は、染料の選定に注意が必要である。

#### 4 おわりに

本研究では、分散染料でPLA繊維を捺染する際の熱処理条件を調べた。具体的には、熱処理装置ごとにPLA繊維の物性値の低下を抑制しつつ、発色に適した条件を検討した。この結果を踏まえ、当該繊維に適した捺染加工法を確立すると共に、確立した方法を用いた捺染見本帳の作成に取り組んだ。以下に得られた知見を示す。

- (1) PLA繊維は、ポリエステル用分散染料やアセテート用分散染料を用いて捺染が可能である。
- (2) PLA繊維を捺染する際の発色工程である熱処理では、ポリエステルよりも低温での処理が必須である。本研究に使用した試料の場合、HTスチーマー熱処理では130℃で20分間、HPスチーマーでは、3.0kg/cm<sup>2</sup>で10分間が適当である。また、乾熱オーブンでも熱処理が可能であり、その場合の条件は140℃で5分間となる。ただし、この場合、試料によっては収縮することがあるので、事前に確認

が必要である。

- (3) PLA繊維に捺染した試料の染色堅ろう度試験を実施したところ、すべてのポリエステル用分散染料で良好な結果が得られた。

#### 謝辞

本研究を実施するにあたり、PLA繊維（テラマック）の提供及び当該繊維の取扱いについてのご指導をいただきましたユニチカトレーディング株式会社サステナブル繊維営業部 浅見拓弥様に深く感謝いたします。

#### 参考文献

- 1) 吉村 裕ら：“愛知県尾張繊維技術センター研究報告書”，ポリ乳酸繊維複合織物の染色加工技術，(2003)
- 高塚 正ら：“大阪府立産業技術総合研究所報告”，No. 16, 9-14, (2002)
- 2) 米田 宏美ら：“東京家政学院大学紀要”，No. 43, 43-47, (2003)
- 長瀬産業(株)ほか，特開 2006-28723
- 3) 丸ら：“栃木県産業技術センター研究報告”，No. 16, 68-71, (2019)
- 4) 日本化薬(株)：“化薬染料便覧（第3版）”，(1980)
- 5) 的場由穂：“染色ノウハウの理論化”，(株)染織経済新聞社，469-461, (1985)
- 6) 日本化薬(株)：“ポリエステル繊維捺染標本（第2版）”，9, (1977)

## 経常研究

# プラスチックへの銀導電膜作製に関する研究

佐伯 和彦\* 小林 愛雲\* 永島 彩乃\*

Preparation of Silver Conductive Films on Plastic Substrate  
SAEKI Kazuhiko, KOBAYASHI Azumi and NAGASHIMA Ayano

本研究では、銀ナノワイヤー(AgNW)をプラスチック基板にコーティングすることによりフレキシブル透明導電膜の作製を試みた。AgNW はポリオール法により合成し幅約 40~80nm の繊維状の生成物が得られ、X 線回折測定により結晶相は金属銀であることが確認できた。AgNW をポリエチレンテレフタレート(PET)のプラスチック基板にバーコートにより成膜し AgNW 膜シートを作製した。AgNW 膜シートはフレキシブル性を有し、シート抵抗 18Ω/□、可視光透過率は約 70%を示した。

Key words: 銀, ナノワイヤー, フレキシブル, 導電膜

## 1 はじめに

2050 年カーボンニュートラルの実現に向けた太陽電池の開発促進や、世界的なタッチパネル需要の増加によって、導電膜の需要が増大している。導電膜の基板としては、柔軟化や軽量化のためにプラスチック化が広く検討されており、今後の大きな成長分野として期待されている<sup>1)</sup>。

従来透明導電膜として利用されていた酸化インジウムスズ(ITO)は成膜の際にスパッタリング等の真空プロセスや高温が必要であることに加え、ITO 自体が割れやすいことから、柔軟さを期待したプラスチック基板への適用は難しいと考えられる。また、インジウムはレアメタルであることから高価であり、資源量にも制約があるとされているため、代替材料によるプラスチックへの導電膜作製技術が求められている。

銀は金属において最も高い電気伝導率を有し、資源供給量も安定であるため代替材料として有望であり、配線を緻密化するために銀ナノ粒子(AgNP)や銀ナノワイヤー(AgNW)を用いた導電膜の作製が報告されている<sup>2)~4)</sup>。AgNP や AgNW は分散液やインクとして塗布することができるため、ITO と比較して真空に係る設備等が不要という利点がある。特に AgNW は、細長い形状をとることから柔軟性が高く、プラスチック基板との相性は良いと考えられる。

本研究では、比較的簡便かつ低コストの方法であるバーコートによりプラスチック基板上へ銀ナノワイヤー導電膜の作製について検討した。

## 2 研究の方法

### 2. 1 銀ナノワイヤー(AgNW)の合成と評価

AgNW の合成には多価アルコール中でイオンの還元を行う方法であるポリオール法を用いた。多価アルコールにはエチレングリコール(EG)を用いた。EG 溶液 22ml にポリビニルピロリドン(PVP)0.163g をスターラーで攪拌しながら添加した後、硝酸銀の EG 溶液(EG 溶媒 22g/硝酸銀 0.18g)を添加した。次に塩化鉄(III)EG 溶液(2.8g(600μmol/L))を添加した後、室温で 5 分間攪拌を行った。次に 150℃で 1 時間攪拌を行った。合成後、アセトン、エタノールの順に分散溶液を遠心分離して生成物を回収した。

得られた生成物は X 線回折装置((株)マックスサイエンス製 M03XHF)により生成物の結晶相を同定した。生成物の形態観察は走査型電子顕微鏡(日本電子(株)製 JSM-IT200LA)を用いて行った。

### 2. 2 AgNW 膜シートの作製と評価

AgNW はバーコートにより成膜を行った。合成後の AgNW 分散溶液 2mL をアセトン 16mL に分散した後、遠心分離を行った。続いて、生成物をエタノール 1mL に分散して AgNW 分散液を得た。この AgNW 分散液 0.2mL をポリエチレンテレフタレート(PET)シートに滴下した後バーコートにより成膜を行った。成膜後、室温で 1 昼夜風乾した後、120℃、1 時間乾燥し AgNW 膜シートを得た。

AgNW 膜シートのシート抵抗は 4 探針法((株)三菱化学アナリテック製 MCPT61)による表面抵抗率(Ω/□)測定により求めた。AgNW 膜シートの光透過率は吸光度計((株)日立製作所製 U-3210)を用いて測定した。

\* 栃木県産業技術センター 県南技術支援センター



### 3 結果及び考察

#### 3.1 AgNW 生成物の評価

ポリオール法により得られた生成物の X 線回折測定 (XRD) の結果を図 1 に示す。図より金属銀由来のピークが確認されることから、生成物は金属銀であることが確認できる。

続いて、生成物の形態観察を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した結果を図 2 に示す。図より幅約 40~80nm、長さ 10 μm を超えるワイヤー状の形態が観察され、生成物は AgNW であることが確認できた。

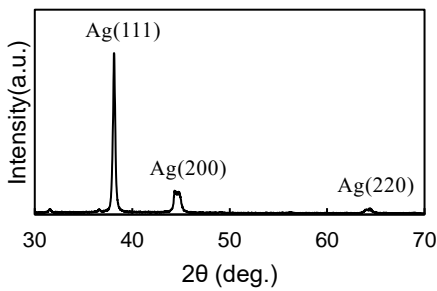


図1 生成物の XRD 図

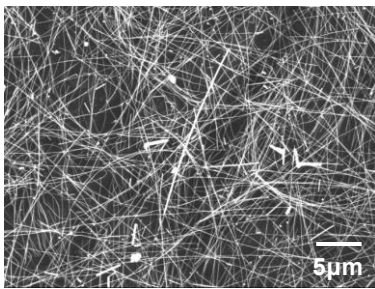


図2 生成物の SEM 像

#### 3.2 AgNW 膜シートの特性

バーコートにより成膜して得られた AgNW 膜シートの外観を図 3 に示す。薄い茶色を呈した透明な AgNW 膜シートが得られた。

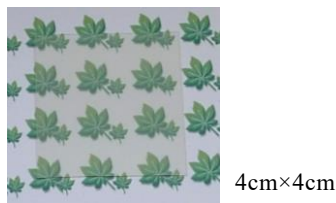


図3 AgNW 膜シートの外観

図 4 に AgNW 膜シートのシート抵抗を 4 探針法で測定した結果を示す。コーティング後室温乾燥した試料では 1000 Ω/□ 弱の大きな抵抗を示したが、120℃、60 分間乾燥後は、約 18 Ω/□ にまで低下し低抵抗な導電膜が得られた。このシート抵抗の低下は、AgNW の表面を覆っている絶縁性の PVP が加熱処理により除去され、AgNW 同士の接触が増え導電パスが形成されたためと考えられる。

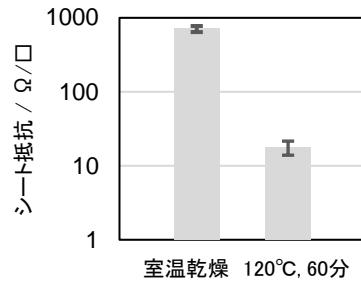


図4 AgNW 膜シートのシート抵抗測定結果

膜の密着性については、AgNW 膜シートを曲げて導電状態を確認することで行った。図 5 に示すようにシートを曲げた後に戻してもテスターの抵抗値に大きな変化はないことから、シートを曲げても AgNW は剥がれず基材に密着していると考えられる。



曲げた場合

戻した場合

図5 AgNW 膜シートの曲げに対する導電性評価

次に図 6 に AgNW 膜シートの SEM 像を示す。AgNW はランダムなネットワークを形成していることから、導電パスを形成し導電性を示す要因となっていることが分かる。さらに、AgNW は部分的に PET シートに埋め込まれている様子が観察される。このことがシートを曲げても AgNW のシートへの密着性が保たれ、導電性の維持に寄与していると考えられる。

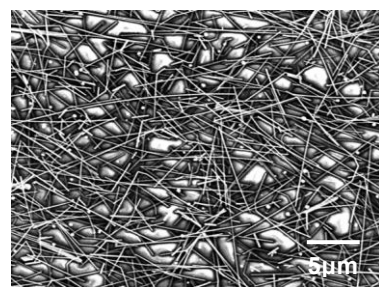


図6 AgNW 膜シートの SEM 像

図 7 に AgNW 膜シートの光透過率測定結果を示す。AgNW 膜シートは可視光域において約 70% の光透過率を有することが分かった。しかしながら、80% 以上の光透過率を有する ITO 膜と比較し透過率が低い。そのためナノワイヤーを細く長くするなどの形態制御や、ナノワイヤーを疎にコーティングするコーティング法の改良による光透過率の向上が今後の課題である。

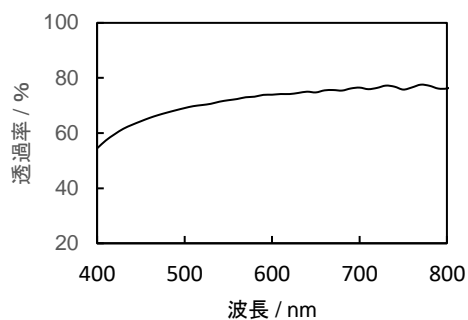


図 7 AgNW 膜シートの光透過率測定結果

#### 4 おわりに

ポリオール法により AgNW を合成し、PET シートへコーティングすることによりフレキシブルな透明導電 AgNW 膜シートの作製について検討した結果以下の知見が得られた。

- (1) ポリオール法を用いた合成により金属銀が生成し幅約 40~80nm の AgNW が得られた。

- (2) バーコートによる成膜により AgNW 膜シートの作製が可能となった。
- (3) AgNW 膜シートは、シート抵抗約  $18 \Omega / \square$  の導電性と約 70% の可視光透過率を有している。

#### 参考文献

- 1) 花田淳: “成型加工”, 17(9), 604-609(2005)
- 2) 荒木鉄平他: “エレクトロニクス実装学会誌”, 19(4), 228-233(2016)
- 3) Yugang Sun, Byron Gates, Brian Mayers and Younan Xia: “Nano Letters”, 2(2), 165-168(2002)
- 4) Jinting Jiu, Keiichi Murai, Doseop Kim, Keunsoo Kim and Katsusaki Suganuma: “Materials Chemistry and Physics”, 144, 333-338(2009)

## 経常研究

# リサイクル樹脂を用いた抗菌性樹脂の開発

八丁 佳功\* 小林 愛雲\* 佐伯 和彦\*

Development of Antibacterial Resin using Recycled Polypropylene  
HATCHO Yoshinaru, KOBAYASHI Azumi and SAEKI Kazuhiko

県内産鉱物のドロマイトを焼成した焼成ドロマイトを抗菌性付与のためのフィラーとして用い、バージンポリプロピレン及びリサイクルポリプロピレンとコンポジット化した抗菌性樹脂の開発を目指した。本研究において、焼成ドロマイトを 10 mass%含有したコンポジットペレットを作製することができた。さらに、コンポジットペレットから、圧縮成形機によりコンポジットシートの作製にも成功した。得られたコンポジットシートについて抗菌性試験を行った結果、バージンポリプロピレンを用いたシートは抗菌性を示したが、リサイクルポリプロピレンを用いたシートは抗菌性を示さなかった。両者のコンポジットシートの表面を観察したところ、リサイクルポリプロピレンを用いたシートの表面は粗いことから、シートの表面状態も抗菌性発現の重要なファクターであることがわかった。

Key words: ドロマイト, ポリプロピレン, リサイクルポリプロピレン, 抗菌性樹脂

## 1 はじめに

地球温暖化など気候変動に対する社会的な関心が高まり、世界的にカーボンニュートラルへの取り組みが急速に展開されている。こうした動きを受け、日本においても「2050年カーボンニュートラル実現」の目標を掲げている。様々な産業がこの世界的な潮流に影響されつつあり、プラスチック産業においても、マイクロプラスチックの海洋汚染問題への対応など環境に配慮した取り組みが必要とされている<sup>1)</sup>。

このような背景の下、本研究ではプラスチックのリサイクルに組み込み、プラスチックの資源循環を目指す。近年、衛生意識の高まりから抗菌性を有した製品が注目され市場が拡大している<sup>2)</sup>。しかし、トレイや文房具、ハンガーなどの日用品では、リサイクル品の衛生面での負のイメージが普及の障壁要因になっている。また、リサイクルはコスト増の要因となり得るため、製品の価格競争力が課題となる。このため、製品に新たな機能を付与することにより付加価値を高めた製品開発が望まれる。

そこで本研究では、リサイクル樹脂に抗菌性を付与することで、消費者の衛生意識に対応して付加価値を高めるとともに環境に配慮した樹脂の開発を行う。抗菌性を付与する材料には、県内産鉱物のドロマイトを焼成した焼成ドロマイト<sup>3)</sup>をフィラーとして用い県内産鉱物資源

の有効利用にも貢献することが期待される。

## 2 研究の方法

### 2.1 原料ドロマイトの焼成条件の検討

表1に原料ドロマイト ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) の組成を示す。ドロマイトは、炭酸カルシウム ( $\text{CaCO}_3$ ) と炭酸マグネシウム ( $\text{MgCO}_3$ ) が 1:1 の割合の復塩であり、理想的な Ca/Mg モル比は 1 である。本研究で用いた原料ドロマイトは Ca/Mg=1.4 であり、ドロマイトに炭酸カルシウムを含有している。

表1 原料ドロマイトの組成 mass%

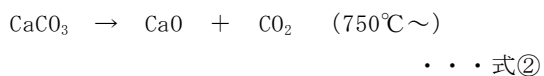
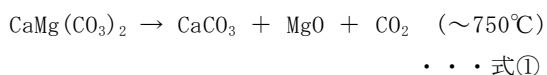
CaO	MgO	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	Ig. loss
34.1	17.6	1.3	0.6	0.1	46.3

上記の組成を有する原料ドロマイトを、湿式ボールミル粉砕により粒度調整を行った。湿式粉砕後、原料ドロマイトの粒子径を粒度分布測定装置 ((株) 堀場製作所 LA-350) により測定し、走査型電子顕微鏡 (以下、SEM) (日本電子(株) JSM-IT200LA) により形態観察を行った。

原料ドロマイトは焼成温度の上昇につれて式①、②のように2段階で分解することが知られている。式①の段階において、 $\text{MgCO}_3$  が熱分解し酸化マグネシウム ( $\text{MgO}$ ) が得られる焼成条件を調査するため、湿式粉砕した原料ドロマイトを様々な焼成温度及び時間で焼成し、得られた焼成ドロマイトについて X 線回折測定 (以下、XRD)

\* 栃木県産業技術センター 県南技術支援センター

((株)マック・サイエンス MXP3HF) により結晶相を同定した。



## 2. 2 焼成ドロマイト充填コンポジットのシート作製条件の検討

前項で得た焼成ドロマイト（以下，Ca1-Dolo）をバージンポリプロピレン（以下，バージン PP；サンアロマー（株）PM600A）とドライブレンドし，二軸混練押出機（芝浦機械（株）TEM-18DS）を用いて，焼成ドロマイトを 10 mass% 含有したコンポジットペレットを作製した。同様の方法で，バージン PP を射出成形して得られた成形品のランナー（以下，リサイクル PP）と焼成ドロマイトとのコンポジットペレットを作製した。上記で得られた 2 種のコンポジットペレットについて，Ca1-Dolo の PP への分散状態を SEM により観察した。

バージン PP 及びリサイクル PP を用いたコンポジットペレットについて，圧縮成形機（（株）東洋精機製作所 ファインラボプレス SAP-1）を用いて，寸法が 50mm×50mm×1mm のコンポジットシートを作製した。

## 2. 3 リサイクル樹脂を用いたコンポジットシートの抗菌性試験

前項で得られたコンポジットシートについて，「JIS Z 2801 抗菌加工製品—抗菌性試験方法・抗菌効果（フィルム密着法）」を参考にし，抗菌性試験を実施した。コンポジットシートと大腸菌液との密着時間を 15 分間とし，密着後の大腸菌の培養条件については，温度 35℃，湿度 90%以上，24 時間とした。

## 3 結果及び考察

### 3. 1 原料ドロマイトの焼成条件

湿式粉碎後の粒度測定結果と SEM 観察像をそれぞれ図 1 と図 2 に示す。粒子径はメディアン径 2.0 μm の分布を有し，SEM 観察像でも同様な粒子径を有する粒子が観察された。

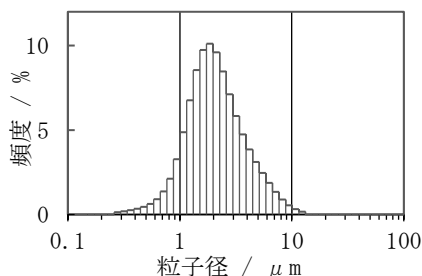


図 1 原料ドロマイトの粒子径分布

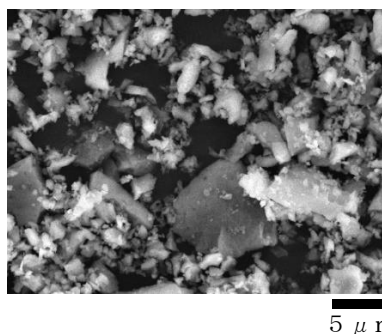


図 2 原料ドロマイトの SEM 観察像

原料ドロマイト，及び 770℃で 45 分間焼成して得られた焼成ドロマイトの X 線回折測定結果を図 3 に示す。図より，770℃で 45 分間の焼成条件において，MgCO<sub>3</sub> が全て分解され，MgO が生成されることがわかった。原料ドロマイト中の CaCO<sub>3</sub> の分解が進み CaO が生成されると水和が促進され，PP 中の焼成ドロマイトの分散が阻害されると考えられるため，バージン PP 及びリサイクル PP への混練にはこの条件（770℃，45 分間）の焼成ドロマイトを用いた。

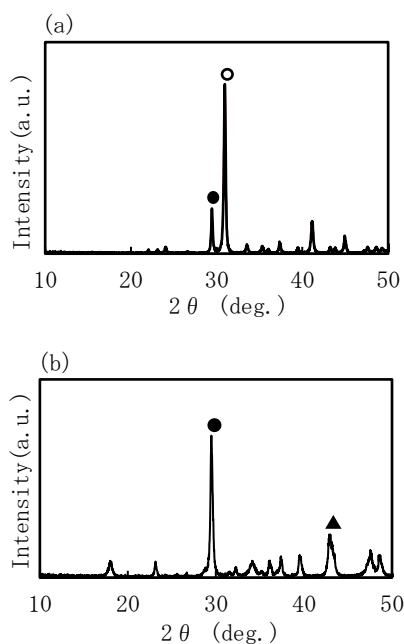


図 3 原料ドロマイトと焼成ドロマイトの X 線回折図  
(a)原料ドロマイト，(b)焼成ドロマイト（770℃，45 分間）  
○ドロマイト，●CaCO<sub>3</sub>，▲MgO

### 3. 2 焼成ドロマイト充填コンポジットシート作製

二軸混練押出機を用いてバージン PP に前項の最適焼成条件で焼成したドロマイト（Ca1-Dolo）を 10 mass% 混合したペレットの作製について検討した。その結果，混練温度 165℃，スクリー回転数 100rpm の混練条件でペレット（Ca1-Dolo/PP）を作製できた。更に，同じ混練条件によりリサイクル PP もペレット（Ca1-Dolo/RePP）

を作製することができた。

得られたペレットについて、Cal-Dolo の PP への分散状態を SEM により観察した結果を図 4 に示す。バージン PP 及びリサイクル PP とともに Cal-Dolo は目立った凝集は無く、良好に分散していることが分かった。

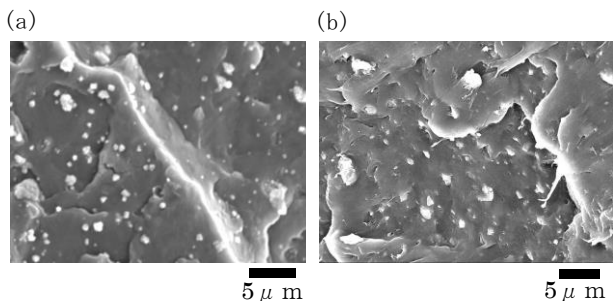


図 4 焼成ドロマイト充填コンポジットの SEM 像

(a) Cal-Dolo/PP, (b) Cal-Dolo/RePP

次に、バージン PP を用いたペレットについて、圧縮成形機によるシート (50mm×50mm×1mm) 作製について検討した。その結果、加圧推力 70kN, 180℃で 5 分間プレスすることでシート作製が可能であることを確認した。リサイクル PP についても検討した結果、同じ条件でシート作製が可能であった。得られたシートの外観を図 5 に示す。

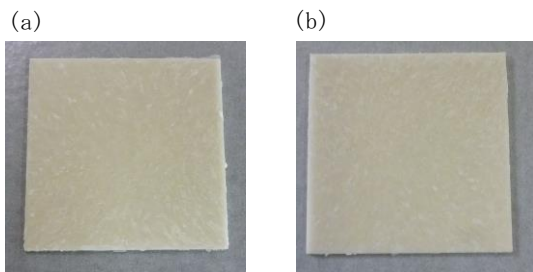


図 5 焼成ドロマイト充填コンポジットシートの外観

(a) Cal-Dolo/PP シート, (b) Cal-Dolo/RePP シート

### 3.3 リサイクル樹脂を用いたコンポジットシートの抗菌性評価

前項で得られたコンポジットシートの抗菌性試験を行った。大腸菌の菌液をシートに滴下し、15 分間密着させた。密着後の大腸菌液の培養は 35℃, 湿度 90%以上, 24 時間行った。その後、菌液を回収し培養して抗菌性の評価を行った。抗菌性評価は、抗菌加工試験片のコロニー数を、無加工試験片のコロニー数で除した値を算出して行った。Cal-Dolo/PP シート及び Cal-Dolo/RePP シートの結果を表 2 に示す。Cal-Dolo/PP シートの方は抗菌性を示したが、Cal-Dolo/RePP の方は抗菌性を示さな

かった。

表 2 抗菌試験における大腸菌の生存率

Cal-Dolo/PP シート	0.7
Cal-Dolo/RePP シート	抗菌性無し

抗菌性発現の違いの要因を検討するために、コンポジットシートの赤外吸収分光測定を行った。図 6 に示したように、2 つのスペクトルはほぼ同じであることから、構造の化学的状態はほぼ同じであり、シートの化学的状態が抗菌性の違いの要因ではないと考えられる。また、図 4 に示したように焼成ドロマイトの分散状態も同様であることから、分散状態の違いの影響とも考えられない。

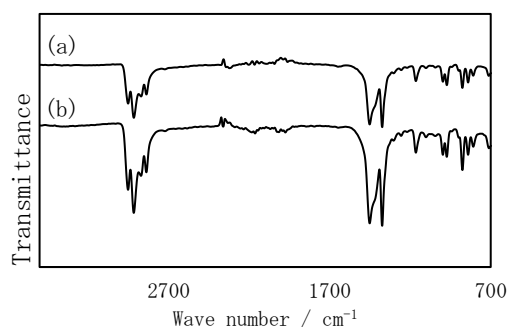


図 6 焼成ドロマイト充填コンポジットシートの赤外分光測定結果

(a) Cal-Dolo/PP シート, (b) Cal-Dolo/RePP シート

シート表面の任意の箇所をマッピング分析した結果を図 7 に示す。この結果から、両者のシートに、Ca 及び Mg の分散状態に差異がないため、MgO 及び CaO の分散性の違いが抗菌性発現の差の原因とは言えない。

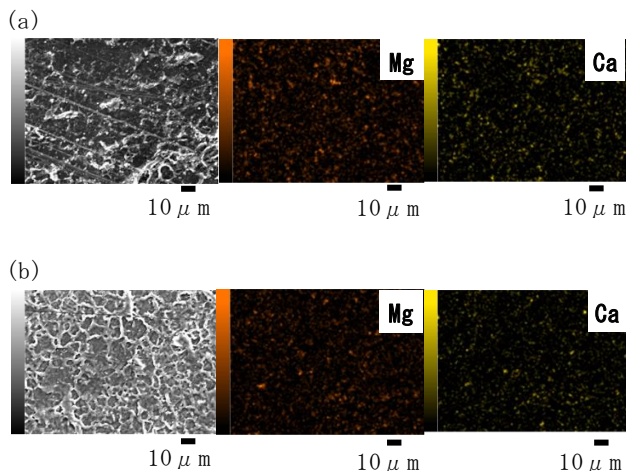


図 7 焼成ドロマイト充填コンポジットシートのマッピング分析結果

(a) Cal-Dolo/PP シート, (b) Cal-Dolo/RePP シート

次に、シート表面のSEM観察結果を図8に示す。表面状態が異なり、Ca1-Dolo/RePPシートの方はCa1-Dolo/PPシートに比べて表面に凹凸が観察され粗い表面状態である。既報<sup>4)</sup>において、固体表面に付着した細菌は粗い表面の方が棲み易く生存率が高いことが報告されている。したがって、本研究においてリサイクルPPが抗菌性を示さなかったのは、粗い表面が大腸菌にとって生存し易い環境であったことが一因であると推測される。

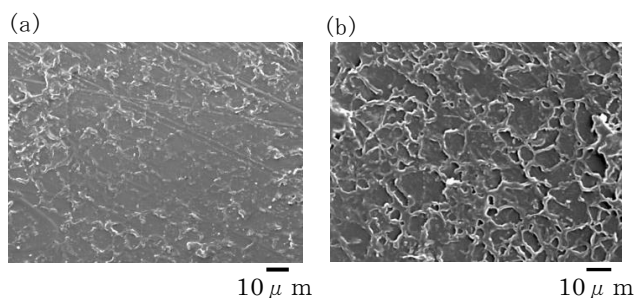


図8 焼成ドロマイト充填コンポジットシートの表面SEM観察像

(a) Ca1-Dolo/PPシート, (b)Ca1-Dolo/RePPシート

#### 4 おわりに

県内産鉱物ドロマイトを焼成した焼成ドロマイトを抗菌性付与のためのフィラーとして用い、バージン及びリサイクルプロピレンとコンポジット化した抗菌性コンポジットシートの作製について検討し、以下の知見を得た。

(1) 混練温度 165℃、スクリュウ回転数 100rpm の混練条件により、二軸混練押出機を用いて、焼成ドロマイトを 10 mass%混合したバージンPPコンポジットペレットを作製できることがわかった。同様の条

件により、リサイクルPPにおいてもコンポジットペレットの作製が可能であることがわかった。

- (2) バージンPPを用いたコンポジットペレットについて、加圧推力 70kN、180℃、5分間のプレス条件により、コンポジットシート作製が可能であることがわかった。リサイクルPPの方についても、同じ条件でコンポジットシートを作製することができた。
- (3) バージンPPを用いたコンポジットシートは抗菌性を示したが、リサイクルPPを用いたコンポジットシートは抗菌性を示さなかった。細菌を制御するためには、抗菌剤自身の有効性だけでなく、抗菌剤を固定した基材の表面の粗さも重要なファクターであることが分かり、課題解決のための重要な知見を得ることができた。

#### 謝 辞

抗菌試験に多大なご助言、ご協力を頂いた国立大学法人宇都宮大学大学院工学研究科 准教授 諸星 知宏氏、ドロマイトをご提供頂いた駒形石灰工業株式会社に感謝申し上げます。

#### 参考文献

- 1) 環境省他. “プラスチック資源循環戦略” (2019)
- 2) 特許庁. “ニーズ即応型技術動向調査「抗菌・抗ウイルス素材」” (2020)
- 3) 澤井 淳: “J. Soc. Inorg. Mater. Jpn”, 13, 261-267 (2006)
- 4) 磯部 賢治: “表面科学”, 22, 652-662 (2001)

## 経常研究

# 引き揃え糸による緯緋地の開発

金子 優\* 太田 仁美\* 赤羽 輝夫\*

Development of Kasuri-weft Fabric using Paralleled Yarn  
KANEKO Masaru, OTA Hitomi and AKABA Teruo

手つむぎ糸の織度を 2500D (デニール) に引き揃えた糸を用いて、既存の緯緋作製台を使用して緯緋糸を作製し、帯を想定して緯緋地を試織すると、元図案に対して経方向に約 17%縮んだ。このため縮率のばらつきを踏まえ、元図案の経緯比を経方向に 20%補正して再度試織することで、形状の改善が見られた。さらに、考案した緯緋図案法により緯緋地を試織すると、元図案により近い形状となった。

引き揃えの糸使いに緯緋の手法を合わせた技法を組み合わせることで、新規性を有しデザイン性の高い帯地の製織が可能となった。また、緯緋図案法により、引き揃え糸による緯緋地の織物設計（織度と密度）の自由度及び寸法再現性を高められることが分かった。

Key words: 引き揃え糸, 緯緋, 図案, 結城紬, 帯

## 1 はじめに

結城紬の需要拡大に繋げるために魅力のある新製品開発が求められている。当センターではこの課題に対応するため、これまでに縫取り技法<sup>1)</sup>、つづれ織り技法の帯開発<sup>2)</sup>、引き揃え糸を使用した小物製品開発<sup>3)</sup>等に取り組み、結城紬の製織技術を開発し、試作織物のバリエーションを増やしてきた。令和 2 年に本場結城紬の規格として新たに「変り織帯」が加えられ、帯開発の意義が高まっている。

本研究では、引き揃え糸に緋加工を施したものを緯糸として使用し、緯緋地の開発に取り組んだ。緋加工や製織条件等について検討し、引き揃え糸による緯緋技法で結城紬八寸名古屋帯を製織した。

## 2 研究の方法

### 2.1 引き揃え糸の作製

#### 2.1.1 引き揃え糸の作製

実際に帯地として使用できる糸の織度を選定するため、約 1000D (デニール)、約 1500D、約 2000D、約 2500D の 4 種類の引き揃え糸を作製した。

#### 2.1.2 サンプル作製

2.1.1 で作製した 4 パターンの引き揃え糸を緯糸として使い、帯地を想定してサンプルを 4 種類試織した。製織条件を次に示す。

<経糸> 織度 平均 184D

箆密度 63羽/鯨寸 (鯨尺 1寸:約 3.8cm)

引込み 2本/羽

通し幅 30cm

<緯糸> 織度 約 1000D, 約 1500D  
約 2000D, 約 2500D

緯糸密度 帯として自然な打込み

### 2.1.3 基準織度の選定

引き揃え糸に緋柄の位置を転写するために行う種糸のマーキングに、図 1 に示す緯緋作製台を使用した。緯緋作製台の箆密度は、21, 40, 44, 50 (本/鯨寸) の 4 種類の箆のうち、引き揃えた緯緋糸の密度との差が最小となるように箆と引き揃え糸の基準織度を決定した。



図 1 緯緋作製台

### 2.2 基準打込み密度決定用図案作製

図案柄の形状を適正に再現可能な緯糸密度を試織結果から求めるため、形状と寸法の測定に適する簡易図を作成した。図案作成には、つむぎ織物デザインシステム ((株)トヨシマビジネスシステム) を使用した。

### 2.3 緯緋糸の染色 (緯緋作製台使用)

緯緋地の全作製工程は以下のとおり。

\* 栃木県産業技術センター紬織物技術支援センター

- (1) 緯縞図案作成
- (2) 緯縞作製台セット
- (3) 種糸マーキング
- (4) 地色染色
- (5) 薄糊付け
- (6) 管巻き
- (7) 縞糸延べ
- (8) 下糊付け
- (9) 緯糸・種糸セット
- (10) 緯糸墨付け
- (11) 緯縞糸摺り込み
- (12) 蒸熱処理
- (13) たぐり
- (14) 管巻き
- (15) 製織準備
- (16) 製織

緯縞作製台を使用した染色工程では、(2)緯縞作製台セットで緯縞糸への転写に用いる種糸と2.2で、作成する図案を図1のとおり緯縞作製台に配置し、(3)種糸マーキングで、柄輪郭内部をマジックでマーキングし、(9)緯糸・種糸セットで、引き揃え緯糸を伸張して種糸を仮止めし、(10)緯糸墨付けで、墨付けを行い、(11)緯縞糸摺り込みで、柄色の染料を摺り込み技法で直接染色し、(12)蒸熱処理で、染料を糸に定着させた。

2.4 緯縞引き揃え糸による試織

2.3で作成した緯縞糸を用いて、帯地として自然な打込みでサンプルを試織した。製織条件は2.1.2と同様。

2.5 緯縞引き揃え糸の経方向密度補正

2.5.1 試織サンプルの測定(経方向密度)

2.4で試織した製織サンプルの菱形と丸形の高さ寸法を定規で測定した。

2.5.2 柄の経方向密度補正

縮み分に対応するため、図案を作製する際は、経方向の縮み分を経方向に伸長させた。

2.5.3 試織サンプルの測定(緯方向密度)

サンプルの菱形と丸形の幅寸法を定規で測定し、緯方向縮率を求めた。

2.6 経方向密度補正効果の確認

2.6.1 試織サンプルの測定

2.5で柄の縮みを把握し、経方向の縮み分の密度を補正して図案を作成し、サンプルを試織して、効果について検討した。

2.6.2 経方向縮みの改善方法

2.6.1の結果を踏まえ、経方向縮みの改善方法について検討した。

製織条件は2.1.2と同様とし、緯糸密度は2.5の方法で求めた。

2.7 緯縞図案法による染色

経方向縮みの改善方法のうち、緯縞作製台を使用しない新たな緯縞糸作製方法を考案した。

2.8 帯製織(引き揃え糸による緯縞柄)

2.8.1 帯図案作成

引き揃え糸の緯縞技法を用いて八寸名古屋帯に適し

た図案を作成した。

2.8.2 帯製織

緯縞図案法により染色した糸を用いて下拵えを行い、地機により八寸名古屋帯を製織した。製織条件を次に示す。

- ・経糸条件：織度 平均 184D  
 箆密度 63羽/鯨寸  
 引込み 2本/羽  
 通し幅 32cm  
 整経長 6.82m

- ・緯糸条件：織度 約 1000D, 約 1500D  
 約 2000D, 約 2500D

緯糸密度 21, 40, 41, 50本/鯨寸

3 結果及び考察

3.1 引き揃え糸の作製

4種類(1000D, 1500D, 2000D, 2500D)の緯引き揃え糸を使用して製織したサンプルを図2に、織度と密度等の関係を表1に示す。

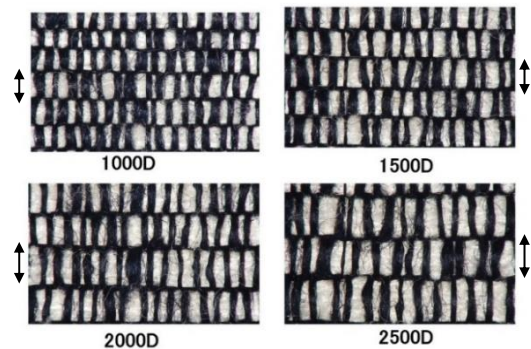


図2 緯引き揃え糸を使用したサンプルの外観

表1 引き揃え糸の比較

織度 (D)	平均引き揃え数(本)	質量 (g)	緯糸密度 (本/鯨寸)	緯糸間隔(mm)
1000D	9	3.9	35	1.1
1500D	13	5.3	32	1.2
2000D	17	6.0	27	1.4
<b>2500D</b>	21	6.9	<b>25</b>	1.5

緯縞作製台の箆密度と緯糸密度の差が最小となる組合せは、箆密度 21本/鯨寸と緯糸密度 25本/鯨寸の場合の4本/鯨寸であるため、2500Dを緯引き揃え糸の基準織度に選定した。

3.2 基準打込み密度決定用図案作成

簡易図は菱形と丸形を中抜きにした図柄とし、それぞれ幅方向に4柄並べて図案とした(図3)。

3.3 緯縞糸の染色

3.2で作成した図案に合わせて、緯縞作製台を使用



して種糸をマーキングし、種糸から緯緋糸に転写し、白の地色に対して緑色に摺り込み染色した。

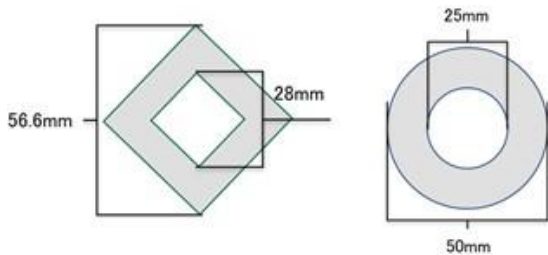


図3 簡易図柄（菱形・丸形）

### 3. 4 緯緋引き揃え糸による試織

3. 3で作製した緯緋糸を打込み密度約25本/鯨寸で試織した写真を図4に示す。

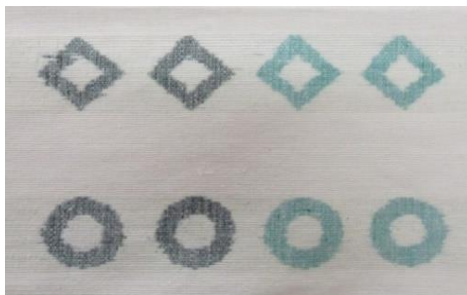


図4 試織サンプル（菱形・丸形）

### 3. 5 緯緋引き揃え糸の経方向密度補正

3. 4で試織したサンプルについて寸法を測定し、図案寸法からの縮率を算出した。

表2 試織したサンプルの経緯方向の縮率

	経方向		緯方向	
	菱形高 (mm)	丸形高 (mm)	菱形幅 (mm)	丸形幅 (mm)
図案寸法	57	50	57	50
縮率平均	17(%)	17(%)	0(%)	-2(%)

経方向の縮率について表2から、菱形の図案寸法57mmに対して、菱形柄の高さは平均で約47mmとなり、経縮率は約17%となった。丸形の図案寸法の50mmに対して、丸形柄の高さは平均で約42mmであり、経縮率の平均は同じく17%であった。

これらのことから、引き揃え糸(2500D)で緯緋作製台を使用して作製した緯緋糸で帯地を製織すると、元図案に対して経方向にばらつきがあるが約17%縮むことが分かった。ただし、縮み分には、織縮や基準織度と緯緋作製台のギャップの4本/鯨寸相当が含まれる。また、織縮分は製織者の打ち込み方による変動が考えられた。

経方向の縮率について、菱形幅の図案寸法57mmと丸形幅の図案寸法50mmに対して、製織サンプルの菱形幅は57mm、丸形幅は51mmとなり緯方向の縮率はそれぞれ約0%と-2%であり、緯方向の縮率は小さいことが分かっ

た。この理由は、緯糸は経糸より織度が極端に大きいことから緯糸のクリンプが生じないためと考えられる。なお、丸形の縮率が-2%となったのは、摺り込み時に染料の滲みが生じ、最長の緯緋糸が1mm広がった結果51mmになったと考えられる。

### 3. 6 経方向密度補正効果の確認

表2の測定箇所以外にも縮率のばらつきが見られるため図案の補正は経方向に20%伸ばすこととした。この場合の図案と製織したサンプルの写真を図5に示す。また、大小の梅柄の高さ寸法を測定した結果を表3に示す。

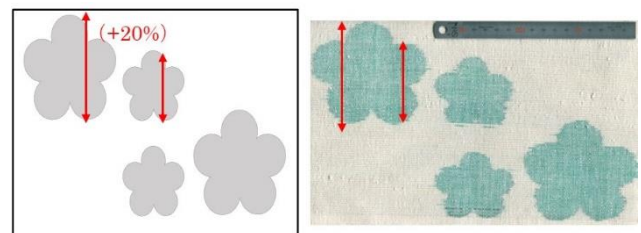


図5 補正図案及び製織サンプル（梅柄）

表3 経縮率の測定

	梅大高さ(mm)	梅小高さ(mm)
原図案寸法	92	61
補正図寸法	110	73
縮率平均	6(%)	2(%)

図5の経方向縮率は梅大が6%、梅小は2%と減少し、原図案に対して梅小は変形の違和感を抑えられたが、梅大は変形を感じる結果となった。要因は、補正不足の可能性だけでなく、柄が積み上げた直線で表わされるため上下端が緩やかな曲線の場合に寸法誤差が生じやすいこと、及び緯緋作製台にセットした図案に糸の正確な位置決めが難しいことが考えられる。その他の要因として、種糸の伸び、引き揃え糸織度のばらつき、測定誤差等が考えられる。

3. 5及び3. 6の結果から、経方向縮みを改善する方法として以下の方法が考えられる。

- (1) 緯緋作製台を改良し、種糸のマーキングを安定させるため種糸を正確に固定する。
- (2) 引き揃え糸の織度と密度に柄の経緯比が合う緯緋作製用箆を作成する。
- (3) 新たに正確に緯緋糸を染色できる方法を考案する。

### 3. 7 緯緋図案法による染色

#### 3. 7. 1 緯緋図案法の考案

図6に緯緋図案のイメージを示す。画像編集ソフト(Adobe社のPhotoshop)を利用して緯緋染色用図案を

作製し、図案から緯緋分の長さを順番に引き揃え糸に墨付けすることで、緯糸密度に対応させて、正確な長さ(形状)に染色可能とする「緯緋図案法」を考案した。

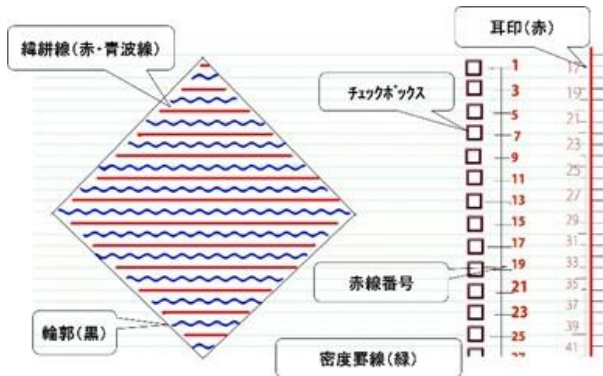


図6 緯緋図案イメージ

### 3.7.2 緯緋図案法による染色手順

緯緋図案法による染色手順を、以下に示す。

- (1) 図案を作成し、使用する緯緋糸に適する緯糸密度を設定する。
- (2) Photoshop レイヤー機能で、設定した緯糸密度と同じ間隔で罫線を作成する。
- (3) 別のレイヤーに図案柄の輪郭を作成する。
- (4) (2) と (3) のレイヤーに新たなレイヤーを重ねて、輪郭線内の罫線上に緯緋線を色分けして交互に引く。
- (5) 墨付けの際には図案を丸めて緯糸1本毎に反転させて行う。交互に色分けして番号等を付記する。
- (6) 緯糸の耳部分の位置に耳印線を引く。
- (7) 緯糸を自然な張力で張り、図案の上から耳印を合わせ、(4)で作製した緯緋線に合わせ墨付けをする。(摺り込み染色も緋くり染色も同じ)
- (8) 墨付け部を染色する。

### 3.8 帯製織(引き揃え糸による緯緋柄)

試作した八寸名古屋帯の全体イメージを図7に、お太鼓部図案を図8に、製織した帯のお太鼓部分の写真を図9に示す。

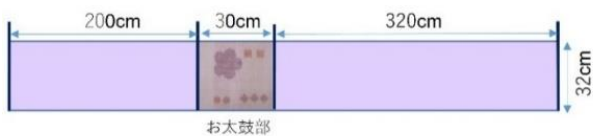


図7 八寸名古屋帯の全体イメージ図

お太鼓部分の梅柄(大)の高さ方向の製織寸法を測定したところ、12.9cmであり、図案の高さ12.8cmに対し

て経方向の縮率は約-1%となり、寸法精度よく製織できており、結城紬産地の技術者により、新規性の高い織柄での帯地製織が期待できる。

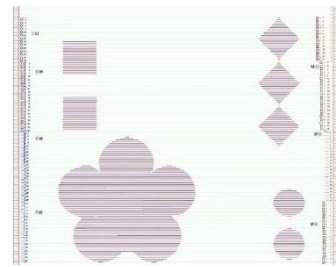


図8 お太鼓部図案



図9 製織したお太鼓部

## 4 おわりに

緯糸用の引き揃え糸の緋加工や製織条件、帯の試作開発について検討した結果は以下のとおり。

- (1) 緋加工を施した2500Dの引き揃え糸を使用し、帯地に適する打ち込みで製織すると、緯糸密度は25本/鯨寸程度であった。
- (2) 製織したサンプルは、柄が経方向に17%程度縮小されていた。
- (3) 縮率のばらつきを踏まえ、経方向の縮み量を20%で補正した図案に基づいて緯緋糸を作製することで、元図案に近い寸法で製織できた。
- (4) 考案した緯緋図案法で緯緋糸を作成することで、元図案に近い形状で製織できた。また、引き揃え糸を使用した緯緋柄の織物について、織物設計(織度と密度)の自由度を高めることができた。
- (5) 緯緋糸を使用し引き揃え技法を取り入れた帯として、新規性の高い八寸名古屋帯を製織した。

### 参考文献

- 1) 石井優利奈, 堀江昭次, 太田仁美: “栃木県産業技術センター研究報告”, No.17, 53-57, (2020)
- 2) 石井優利奈, 太田仁美: “栃木県産業技術センター研究報告”, No.19, 74-78, (2022)
- 3) 石井優利奈, 太田仁美: “栃木県産業技術センター研究報告”, No.18, 55-60, (2021)

経常研究

県内産原料を用いた耐熱土及び耐熱釉薬の試作開発 (第2報)

磯部 大我\* 星 佳宏\* 大和 弘之\*

Development of Clay and Glaze for Heat-resistant Pottery using Raw Materials from Tochigi Prefecture (2nd Report)

ISOBE Daiga, HOSHI Yoshihiro and YAMATO Hiroyuki

第1報で課題を残したモミ灰を用いた安価な耐熱土の開発に取り組んだ。モミ灰にベントナイトを配合したシャモット、及びモミ灰とホウ酸を反応させた化合物を坯土に配合することを検討した。その結果、ベントナイトを用いたシャモットでは高熱膨張物質への結晶化が認められた。一方、ホウ酸を用いた化合物は非晶質となり、これを坯土に配合した試験体は熱衝撃試験に耐えた。

耐熱釉薬は、第1報で開発した益子耐熱土(リチア系)に適応するペタライトを用いた透明釉、乳濁釉、失透釉、マット釉の開発を行った。

Key words:耐熱土, 耐熱釉薬, 低熱膨張, 耐熱衝撃性, モミ灰

1 はじめに

耐熱陶器に低熱膨張性をもたらすリチア系物質の原料となるペタライトの供給が不安定な現状により、代替原料のニーズが高まっている。第1報ではモミ灰を用いた安価な耐熱土の開発に取り組んだ。モミ灰が焼成後も非晶質状態を維持し、低熱膨張となることを期待したが、反応性の高さから高熱膨張物質への結晶化が認められ、期待する結果は得られなかった。そこで本研究ではモミ灰の反応性を低くする試み、及び反応性の高さを利用して低熱膨張の物質を合成する試みを行い、耐熱土の開発を行ったので報告する。

また、陶磁器製品は釉薬で表面が覆われている物が多く、その目的は素地への液体の浸透を防ぎ強度を増すことである。耐熱土で釉薬を使用する場合、直火で使用するため素地と釉薬の熱膨張を考慮しなければ、剥離や貫入、割れなどの問題が起こる。従って耐熱土に適応する専用の釉薬が必要となる。本研究では第1報で開発した益子耐熱土(リチア系)に適応する釉薬の開発も試みたので併せて報告する。

2 研究の方法

2.1 モミ灰シャモットを用いた耐熱土の開発

石英ガラスは低熱膨張であり、これを坯土に配合することで耐熱土の開発に成功<sup>1)</sup>した報告から、同じ非晶質シリカであるモミ灰に注目し、シャモット(焼粉)にし

て、坯土への配合を試みた。第1報ではモミ灰を練り上げるためのバインダーとして木節粘土、カルボキシメチルセルロース(CMC)を用いたが、モミ灰の比表面積を原因とする反応性の高さから焼結が進むと共に、高熱膨張のクリストバライトへの結晶化などの問題が生じた。そこで、本研究ではバインダーの機能に加えて、比表面積を減らし反応性を低くするためベントナイトを用いた。ベントナイトは膨潤、収着、吸着する特性があり、水中でモミ灰とベントナイトが分散、混合され、脱水による濃縮、乾燥によって、混合物が大粒子となり、比表面積を減らしたシャモットが開発できると考えた。

シャモットの原料として、JA いみず野(富山県)が生産している非晶質モミ灰、及び中国産と日本産の混合物であるベントナイトを用いた。表1にモミ灰の分析値を示す。調製方法はモミ灰を乳鉢で微粉碎し、秤量したベントナイトを表2に示す配合比にて混合、室温の水道水を加え、良く攪拌した。1時間放置後、石膏板で脱水、練り土状にして、乾燥させ、素焼きの皿に置き、850℃、1200℃で焼成した。次に結晶化の有無を確認するためにX線回折測定(樹リガク UltimaIV)を行った。

表1 非晶質モミ灰の簡易分析結果(JA いみず野) wt%

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	Cl
0.1未満	83.7	0.3	0.1未満	0.1
K <sub>2</sub> O	CaO	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ig. loss (800℃)
3.8	0.6	0.1	0.1未満	11.2

\* 栃木県産業技術センター 窯業技術支援センター

表2 モミ灰とベントナイトの配合比 wt%

試料	モミ灰	ベントナイト
MM-1	90	10
MM-2	80	20
MM-3	70	30
MM-4	60	40

## 2. 2 モミ灰・ホウ酸化合物を用いた耐熱土の開発

### 2. 2. 1 モミ灰・ホウ酸化合物の開発

モミ灰とホウ酸を表3に示す配合にて調製した。ここで、耐熱ガラスであるホウケイ酸ガラスの  $\text{SiO}_2$  と  $\text{B}_2\text{O}_3$  の組成比を参考とした MB-2 の配合を基準として、ホウ酸の量を増減させて配合した。ホウケイ酸ガラスには  $\text{Na}_2\text{O}$  が4%程度、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  が3%程度含まれているが、モミ灰からアルカリとして  $\text{K}_2\text{O}$  を3%程度与えられること、坯土に配合し焼結する過程で坯土中の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  と反応することを考え添加しなかった。調製法は、あらかじめ沸騰させた水に秤量したホウ酸を完全に溶かし、これに無加工のモミ灰を加え、煮詰めるように攪拌した。そのまま加熱し、水が染み出ない程度に水分を蒸発させた。その後、55℃乾燥機にて12時間乾燥させた。これを素焼き容器中で850℃、100℃/hにて焼成した。次に結晶化の有無を確認するためにX線回折測定を行った。測定にはCu-K $\alpha$ 線を用いた。

表3 モミ灰・ホウ酸化合物の配合比

	MB-1	MB-2 (基準)	MB-3	MB-4	MB-5
$\text{SiO}_2$	80	80	80	80	80
$\text{B}_2\text{O}_3$	8	13	18	23	28
	wt%				
モミ灰	87	81	75	70	66
ホウ酸 $\text{B}(\text{OH})_3$	13	19	25	30	34

### 2. 2. 2 モミ灰・ホウ酸耐熱土の開発

原料には県内産原料として益子すいひ土を用い、開発したモミ灰・ホウ酸化合物 MB-4 を10~40%の範囲で表4のとおり配合し、25×120 mm、厚さ10 mmのタイル型に成形し、焼成して試験体を作製した。焼成条件は、耐熱釉薬の条件にも関連するため、第1報で開発した益子耐熱土(リチア系)の焼成温度帯である1200℃~1220℃の平均温度1210℃とした。目視による割れ歪みの確認、熱衝撃試験、煮沸吸水試験、熱膨張率測定(NETZSCH Japan TD-5000S)を行い、熱膨張係数を算出した。熱膨張係数は、室温から600℃の平均線膨張係数とした。

熱衝撃試験は、実際の使用に近い条件とするため2.95 kW相当の家庭用ガスコンロを用い、直火で温度差350℃として実施した。煮沸吸水試験は、乾燥機で110℃を3時間保持、室温まで自然空冷し、重量測定、乾燥重量とした。次に水中で2時間煮沸後、12時間以上浸漬し、水分を拭き取り重量測定、飽水重量として吸水率を計測した。

表4 益子すいひ土とMB-4の配合比 wt%

試料	益子 すいひ土	モミ灰・ホウ酸 化合物 (MB-4)
SM-1	90	10
SM-2	80	20
SM-3	70	30
SM-4	60	40

## 2. 3 益子耐熱土に適合した釉薬の開発

本研究では、第1報で開発した益子耐熱土に適応し、汎用性が高いと考えられる、透明釉、乳濁釉、失透釉、マット釉の4つの基本釉の開発を試みた。基本釉とは、それぞれ別の表情(テクスチャー)を持った釉薬であり、使用者が独自の風合いを加味するための基本となる釉薬である。表5に益子耐熱土の配合を示す。

表5 益子耐熱土の配合 dry wt%

益子すいひ土	木節粘土	ペタライト#80
30	30	40

釉薬原料には、ペタライト、鼠石灰、土岐口蛙目粘土を用いた。ペタライトにはLiが含まれ、K、Naの含有量が少ない。LiはK、Naと比較して熱膨張が小さいリチア系物質を生成するため、耐熱釉薬に適している。

透明釉を  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  性状図において絞り込む過程で、他の基本釉も現れると考えられる<sup>2)</sup>ため、ゼーゲル式によって、アルカリを固定した  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  性状図を作製し、乳濁釉、失透釉、マット釉を見出した。アルカリ成分の決定は、あらかじめ原料の三角座標を作製し、その中で熔け合いが良く、透明度の高い試験体を選び、原料の配合割合と化学組成からゼーゲル式を用いて算出した。各調合点のゼーゲル式から原材料の配合割合を計算するにあたり、 $\text{SiO}_2$ の多いゼーゲル式でケイ酸が不足したため、これを補うために福島珪石を用いた。

施釉用の試験体は、益子耐熱土(リチア系)を用いて直径30 mmの半球形、及び直径100 mmの小皿型に成形し、乾燥後750℃で素焼きを行い作製した。

釉薬は一般的な石灰釉と同じくらいの濃さになるように調整し、試験体に浸し掛けで施釉を行った。焼成条件は開発した耐熱土に適応するため 1210℃とした。昇温速度は 100℃/h、最終温度を 30 分保持した。同時にゼーグルコーン SK6a, OrtonCone7 を焼成し、焼き加減の測定も行った。熔倒角度を図 1 に示す。目視による割れ、貫入、剥離、歪みの確認、熱衝撃試験、熱膨張率を測定し、熱膨張係数を算出した。熱衝撃試験は耐熱土と同様に温度差 350℃として行った。



図 1 焼成試験の熔倒角度

### 3 結果及び考察

#### 3.1 モミ灰シャモットを用いた耐熱土の開発

モミ灰にベントナイトを配合し 850℃、1200℃で焼成し X 線回折の測定を行った。測定例として、MM-3 の 850℃と 1200℃の X 線回折パターンを図 2 に示す。モミ灰単体では 800℃以上でクリストバライトへ結晶化することが知られているが、850℃で焼成した試料の X 線回折の測定結果、MM-3、MM-4 の配合でクリストバライトへの結晶化を抑制することが確認できた。しかし 1200℃焼成ではクリストバライトへ結晶化した。データは示していないが、MM-4 の配合でも同様の結果であった。

これは、ベントナイトによってモミ灰の比表面積を小さくし、850℃でクリストバライトへの結晶化を抑制することができたと考えられるが、耐熱土の焼成温度であ

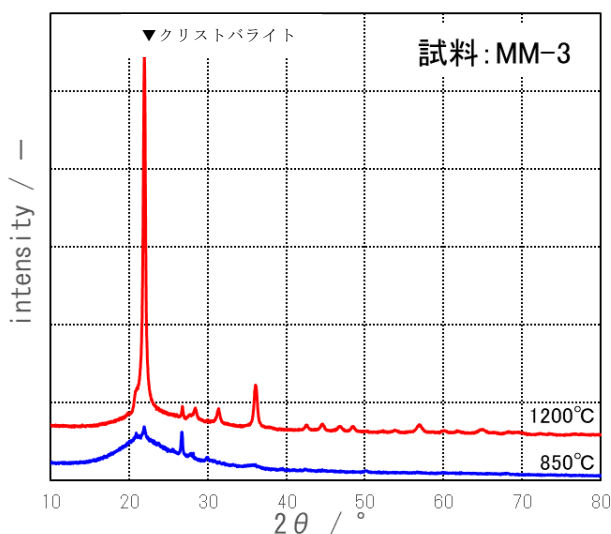


図 2 MM-3 の X 線回折パターン

る 1200℃以上まで非晶質を維持できないことを示している。原因は非晶質シリカの多様な分子構造を考慮しなかったことである。石英ガラスはケイ素と酸素が無秩序な網目構造により強固に連結し化学的に安定であるが、モミ灰はシラノール基 (Si-OH) を持ち、比表面積も大きいことから反応性が高い<sup>3)</sup>。耐熱土に配合する非晶質シリカ原料として、モミ灰を石英ガラスと同じように用いることはできないことが明らかになった。

#### 3.2 モミ灰・ホウ酸耐熱土の開発

##### 3.2.1 モミ灰・ホウ酸化合物の開発

この結果を受けて、耐熱ガラスとして用いられているホウケイ酸ガラスに注目した。ケイ酸とホウ素が無秩序につながりあっている分子構造を合成し、モミ灰をクリストバライトへ結晶化しない非晶質物質に変えることを検討した。ホウケイ酸ガラスは石英ガラスほどではないが低熱膨張であり、実験器具や家庭用耐熱容器に用いられているように化学的に安定している。反応性の高い非晶質シリカ原料であるモミ灰を用いて、ホウケイ酸ガラスに近い化合物を合成し、それを坯土に配合することで低熱膨張化することを検討した。

850℃で焼成したモミ灰・ホウ酸化合物の X 線回折パターンを図 3 に示す。ホウケイ酸ガラスの配合よりも酸化ホウ素の多い MB-4、MB-5 においてクリストバライトの結晶を示すピークが無く、非晶質となった。これにより遊離ケイ酸が完全にホウ素と結合し、無秩序な分子構造を持つモミ灰・ホウ酸化合物ができたと推測される。MB-5 は一部熔融し、容器への融着があった。このため MB-4 を選定し、その後の試験に供することとした。

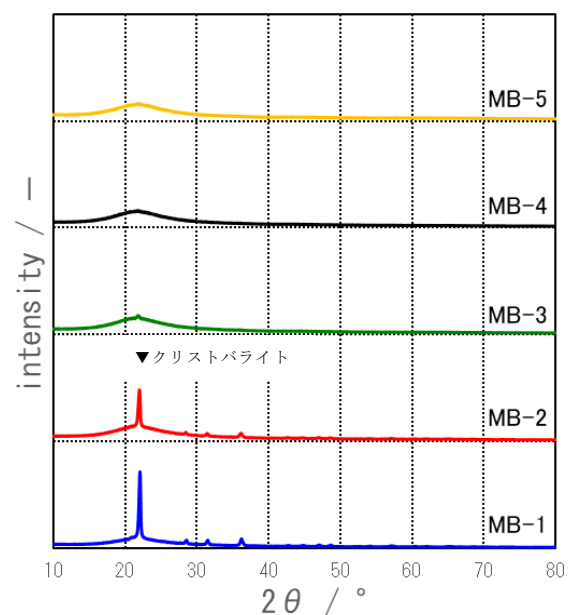


図 3 モミ灰・ホウ酸化合物の X 線回折パターン

### 3. 2. 2 モミ灰・ホウ酸耐熱土の開発

益子すいひ土とモミ灰・ホウ酸化合物 (MB-4) との配合比を変えてタイル型試験体を成形し、1210℃で焼成後、各種評価試験を行った結果を表6に、熱衝撃試験の方法と結果を表7に示す。熱衝撃試験においてSM-3, SM-4は良好であったが、成形性が無く、大きく膨化し変形した。SM-2は僅かに膨化したが変形がなく、熱衝撃試験をクリアした。

表6 モミ灰・ホウ酸耐熱土の物性値 焼成温度 1210℃

	乾燥収縮率 (%)	焼成収縮率 (%)	全収縮率 (%)	吸水率 (%)	熱衝撃試験	成形性	熱膨張係数 ×10 <sup>-6</sup> /℃
SM-1	4.5	5.2	9.5	5.0	割れ	良	6.2
SM-2	4.5	膨化	—	7.1	変化なし	可	5.5
SM-3	4.0	膨化変形	—	16.8	変化なし	不可	膨化
SM-4	3.0	膨化変形	—	22.1	変化なし	不可	膨化

表7 熱衝撃試験の方法と結果

試験方法			結果
空焼き	5回	350℃以上に加熱後、自然放冷	全て変化なし
急冷	5回	水温との差が350℃以上で試験体を全浸し、急冷	全て変化なし
半分急冷	5回	水温との差が350℃以上で試験体の半分を水に浸し、急冷	5回目でSM-1割れ
急冷	2回	水温との差が400℃以上で試験体を全浸し、急冷	SM-2~4変化なし

この結果から、SM-1とSM-2との配合比の間に膨化しない最適な配合があり、モミ灰・ホウ酸化合物が熱膨張係数を下げる効果があると考えられる。しかし、SM-2の熱膨張係数が $5.5 \times 10^{-6}$ であり、一般的な耐熱陶器の $3.0 \times 10^{-6}$ を大きく超えているにもかかわらず、熱衝撃試験をクリアした。これはクリストパライトを原因とする220℃付近での膨張がないこともあるが、膨化による気孔や、熱衝撃試験による熱衝撃によって微細な割れが生じ、破壊エネルギーを消費することで高靱性化<sup>4)</sup>しているためと推測される。

以上の結果から、モミ灰・ホウ酸化合物による耐熱土の可能性が見えてきたが、熱衝撃試験に耐えた理由、低熱膨張化したメカニズムを明らかにする課題が残り、より詳しい検討が必要である。また、実際に製品化するにあたり窯内の温度分布は均一でないため、少なくとも最高温度から30℃程度低い範囲で品質を保持できることが望ましく、膨化変形の起こらない安全な焼幅の検討が必要である。

### 3. 3 益子耐熱土に適合した釉薬の開発

透明釉をAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>性状図において絞り込む過程で、

他の基本釉も現れる<sup>2)</sup>と考えられる。しかしその前に原料の熔け合いを確認する必要がある。ペタライト、鼠石灰、蛙目粘土が本試験の焼成条件においてどのように熔け合うかを確認するために三角座標を用いた。図4に5%刻みの三角座標を示す。その結果、黒線で囲った範囲で透明釉が現れた。目視で透明度が高く、釉ガラスの粘度が低すぎない試験体を選択した。試験体には酸化鉄と呉須で線を描いてあるが、その流れ具合によって釉ガラスの粘度を推測した。選択した配合割合から原料の化

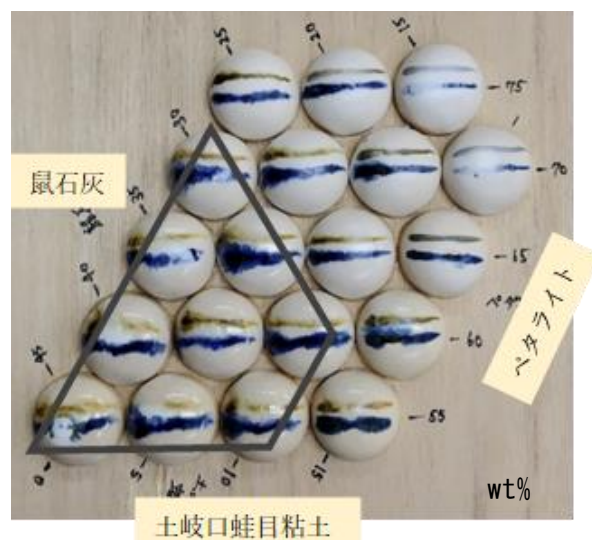


図4 ペタライト, 鼠石灰, 蛙目粘土の三角座標

学組成を用いてゼーゲル式を立てた。ゼーゲル式ではアルカリの合計を1molとして表すが、選択した試験体はおおよそ0.2Li<sub>2</sub>O 0.8CaOであった。このアルカリを固定し、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を0.05mol, SiO<sub>2</sub>を0.5molごとに变化させ作製したAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>性状図を図5に示す。

その結果、●の範囲で透明釉、△の範囲で乳濁、◇の範囲で失透釉、□の範囲でマット釉が現れた。

これらの基本釉には細かい貫入が観察され、素地と比べて熱膨張係数が大きいことが推測される。熱膨張が大きくなる原因として、鼠石灰の Ca により高熱膨張性のガラス質生成の影響が考えられるため、Ca をより低熱膨張性物質を生成する Mg, Zn に置き換える試験を三角座標で行った。この中から、成分に違いのある4点を選び、熱膨張係数を測定した結果を表8に示す。

この結果から Ca を Mg, Zn に置き換える事で、熱膨張が小さくなることが確認できた。この4点の配合の釉薬を調製し、小皿型試験体に施釉、焼成を行った。熱衝撃試験を行った結果、全ての試験体で割れの発生はなかった。

以上の試験結果から熱膨張係数を考慮した上で、目視によって透明釉を選定し、以後の物性試験に供することとした。また、同様の方法を用いて他の基本釉を絞り込み、選定した。選定した釉薬の原料配合比を表9に、ゼーゲル式を表10にそれぞれ示す。

選定した釉薬の熱膨張率測定を行い、小皿型試験体に施釉、焼成して熱衝撃試験を行った結果を、表11に示す。透明釉、乳濁釉、失透釉には試験前から、1mm以下の細かい貫入がある。水を入れた沸騰試験で貫入から素地へ水が染みていく様子が観察されたが、貫入は増加せず、全ての試験体で割れは発生しなかった。

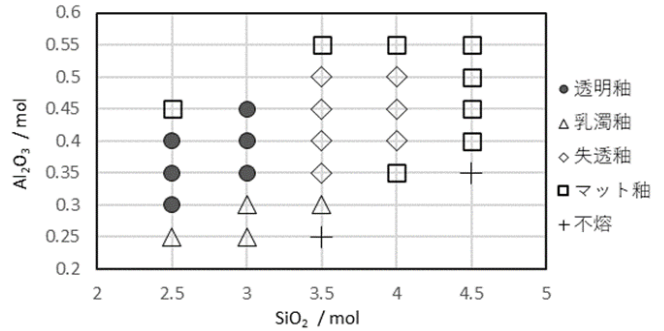


図5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>性状図 0.2Li<sub>2</sub>O 0.8CaO 固定

表8 ゼーゲル式と熱膨張係数 0.4Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3.0SiO<sub>2</sub> 固定

ゼーゲル式	熱膨張係数 (×10 <sup>-6</sup> /°C)
0.20Li <sub>2</sub> O 0.80CaO	5.4
0.20Li <sub>2</sub> O 0.70CaO 0.05MgO 0.05ZnO	4.9
0.20Li <sub>2</sub> O 0.65CaO 0.15MgO	4.4
0.20Li <sub>2</sub> O 0.65CaO 0.15ZnO	4.2

表9 基本釉の原料配合比 wt%

	ペタライト	鼠石灰	マグネサイト	亜鉛華	土岐口蛙目粘土	福島珪石
透明釉	42.8	23.9	0.9	-	16.6	15.8
乳濁釉	45.7	27.3	-	-	2.5	24.5
失透釉	59.0	20.4	-	-	9.8	10.8
マット釉	43.9	9.4	13.7	-	17.0	16.0

表10 基本釉のゼーゲル式 mol比

	Li <sub>2</sub> O	CaO	MgO	ZnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
透明釉	0.20	0.75	0.05	-	0.40	3.0
乳濁釉	0.20	0.80	-	-	0.25	3.0
失透釉	0.30	0.70	-	-	0.45	3.5
マット釉	0.20	0.30	0.50	-	0.40	3.0

表11 選定した釉薬の熱衝撃試験と熱膨張係数

	熱衝撃試験	熱膨張係数 (×10 <sup>-6</sup> /°C)	試験前の状態
透明釉	変化なし	5.5	1mm以下の貫入
乳濁釉	変化なし	4.8	1mm以下の貫入
失透釉	変化なし	2.2	1mm以下の貫入
マット釉	変化なし	3.3	無貫入

貫入の入り方は細かい方が素地との熱膨張差が大きいと言われている<sup>5)</sup>。しかし本試験の結果、熱膨張係数には違いがあるものの、マット釉以外は同様の1 mm以下の細かいウロコ状の貫入が観察された。この結果から、貫入の大きさで素地と釉薬の熱膨張差を予測することには注意が必要であると考えられる。加えて本試験では熱膨張率の測定を塊状の試験体で行っていることも考慮しなくてはならない。実際の試験体は塊状ではなく、素地の表面に薄層として強固に融着している。素地と釉ガラスの間に中間層が発達し、釉薬は素地の影響により変質していると考えられる。このため、各釉薬の熱膨張係数に差があるにもかかわらず、マット釉を除く全ての釉薬に同様な細かい貫入が現れ、熱衝撃試験に耐えた理由は、釉ガラスが薄層であることが原因の一つと考えられる。

#### 4 おわりに

モミ灰を用いた耐熱土において、非晶質シリカを結晶化させないために、ベントナイトを用いてモミ灰の比表面積を減らし、反応性を低くしたシャモット（焼粉）の開発を試みた。その結果850℃ではクリストバライトへの結晶化を抑制できたが、1200℃ではクリストバライトへ結晶化した。耐熱土に配合する非晶質シリカ原料として、モミ灰を石英ガラスと同じように用いることはできないことが明らかになった。

また、モミ灰とホウ酸を用いてホウケイ酸ガラスに近い配合比を持ち、非晶質物質であるモミ灰・ホウ酸化合

物を開発した。これを坏土に配合し、1210℃で焼成した結果、熱膨張係数が $5.5 \times 10^{-6}$ の坏土を開発することができた。一般的な耐熱土と比較すると高い値であるが、熱衝撃試験に耐えた。今後の課題は、熱衝撃試験に耐えた理由、低熱膨張化したメカニズムを明らかにすることで、耐熱土として実用化できるようにすることである。

第1報で開発した益子耐熱土（リチア系）に適応する基本釉の開発に取り組んだ。透明釉、乳濁釉、失透釉、マット釉の調合を検討した。その結果、直火に耐える耐熱釉薬を開発することができた。取り扱いの注意点は、施釉は薄めにかけること、細かい貫入があるため、お粥などを炊いて目止めを行うことである。今後、これらの基本釉を用いて色釉を開発していく。

#### 参考文献

- 1) 内山貴文：“耐熱土原料および耐熱陶磁器”  
公開特許公報，5，(2019)
- 2) 加藤悦三：“釉調合の基本”窯技社，94-95，(1970)
- 3) 井上耕三，原尚道：“もみがら灰の加熱条件とその性状”九州工業技術研究所，鹿児島県工業技術センター，無機マテリアル，Vol. 3, 312-318(1996)
- 4) 都井 裕：“セラミックスの破壊力学-マイクロクラックによる高靱性化について-”東京大学生産技術研究所，41巻7号，(1989)
- 5) 素木洋一：“わかりやすい工業用陶磁器”技報堂  
249-254，(1969)





令和5（2023）年度

栃木県産業技術センター研究報告

第21号

Reports of Industrial Technology Center of Tochigi Prefecture

No. 21 (2024)

発行 令和6（2024）年9月

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

VERY   
GOOD  
LOCAL

---

とちぎ