



栃木県元気ニコニコ室長
とちまるくん

ISSN 1349-2608
No. 13 (2016)

平成27年度

研 究 報 告

Reports of Industrial Technology Center of Tochigi Prefecture

— 発信します 明日を拓く 確かな技術 —

栃木県産業技術センター

目 次

I 重点共同研究 (実施：4テーマ)

- ELID を援用した光学ガラスレンズの鏡面研磨技術の開発(光分野) 1
- メガソーラー管理を目的とした自律走行ロボットの開発(環境分野) 5
- 低環境負荷型凍結鋳造技術を用いた薄肉鋳物の開発(環境分野) 11
- 県産果実ピューレの高品質化に関する研究 (フードバレーとちぎ) 16

II 共同研究 (実施：20テーマ ※：一部非公開)

- 高機能多結晶ダイヤモンド工具の高生産性・低コスト化技術を
支援するための、大型焼結体製造技術と工具形状成型技術の開発※ . . . 20
- 植物育成を指向した多孔性ハイドロゲルの開発※ 22
- 希土類酸化物含有ゼオライトを用いた排ガス浄化触媒の開発 (第2報) 25
- 省貴金属対応・小型・軽量・高性能 自動車排気ガス浄化装置の技術開発※ 30
- ショウガ搾汁残渣の有効利用 32
- 大麦のダイレクトGe1転換による高付加価値加工技術の開発 36
- トーションレースのインテリアへの応用 39
- 新規な還元抜染法の開発 43
- CFRP の曲げ加工に関する研究 49
- 新型高炉セメントを用いたコンクリートの長期性状に関する研究 52
- 結城紬染色生地見本帳の作成と新製品開発 (第2報) 58

非公開：9テーマ

III 受託研究 (実施：6テーマ)

- 酸化セリウムナノ粒子分散ゼオライトの樹脂用紫外線吸収材への応用 61

非公開：5テーマ

IV 重点研究 (実施：3テーマ)

- 光計測技術を応用したひずみ計測システムの開発 (第2報) 65
- プレス加工における面内引張応力援用による小径穴抜き加工に関する研究 (第2報) 68
- 液中レーザ局所改質法の開発とそれを用いた医療用ステンレス鋼の摩擦摩耗特性の向上 71

V 経常研究 (実施：8テーマ)

- 鋼の低温脆性域におけるエンドミル切削加工 75
- ハイドロゲルの農業生産における実用性研究 78
- 光硬化型塗料を利用した日光彫への塗装の検討 81
- 白鉄の硬さに及ぼす CE 値の影響 84
- 新品種ニラ栃木5号の栽培技術の開発 88
- 引張試験における表面粗さの影響 91
- 結城紬欠点要因の解析とその改善 95
- 貝殻再生資源を利用した益子基礎釉の開発 98

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

- I 重点共同研究：県の重点振興産業分野(自動車、航空宇宙、医療機器、光、環境産業)及びフードバレーとちぎプロジェクトの食品産業分野において、企業、大学などと課題を分担して重点的に行うもの。
- II 共同研究：企業、大学などと課題を分担して行うもの。
- III 受託研究：企業や団体などからの委託を受けて行うもの。
- IV 重点研究：県内産業の振興のため県が単独で特に重点的に行うもの。
- V 経常研究：上記以外にて実施したもの。

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

Contents

I Selected Cooperative Research

- Mirror Finish of Optical Glass Lens by Polishing Utilizing ELID 1
- Development of an Autonomous-Robot for the Purpose
of Photovoltaic Power Plant Maintenance 5
- Development of Thin-Wall Cast Iron with Frozen Mold
Casting Process for Low Environmental Impact 11
- Production of High Quality Purees
Using Fruits Cultivated in Tochigi Prefecture 16

II Cooperative Research

- Development of Technologies in Manufacturing of Large Sintered PCD and
Shaping of Tool for High Production Rate and
Cost Reduction of High Performance PCD Cutting Tools . . . 20
- Fabrication of Porous Hydrogels Oriented toward Plant Cultivation . . . 22
- Preparation of Zeolites Included Rare-earth Oxides
as a Catalyst for Carbon Oxidation (2nd Report) 25
- Development of Novel Automobile Catalyzer 30
- Effective Utilization of Residue of Squeezed Ginger 32
- Development of High Value-added Processing Technology
with Direct Gel Conversion of Two-rowed Barley 36
- Studies Using Torchon Lace to Interior Material 39
- Development of New Reduction Discharge Printing Method 43
- Study on Bending Process for CFRP 49
- Study on Concrete Using a New-style Blast Furnace Slag Cement 52
- Making Sample Books of Yuki-tsumugi Fabrics with Various Colors,
and New Product Development (2nd Report) 58

III Contract Research

- Application of Zeolite Dispersed Ceria Nanoparticles
as an Ultraviolet Absorber for Plastics 61

IV Selected Research

- Development of a Strain Measuring System
Applying Optical Method (2nd Report) 65
- High Aspect Ratio Punching Under In-plane Tension (2nd Report) 68
- Improvement of Tribology Characteristic of Stainless Steel
as Biomaterial by Laser-Induced Wet Treatment 71

V Ordinary Research

- End Milling in Cold Brittleness Range of Steel 75
- Practical Use of Hydrogels in Agricultural Production 78
- Investigation of Painting for NIKKOBORI Using Photosetting Paint 81
- Influence of CE Value about Hardness of White Cast Iron 84
- Development of Cultivation Technique for New Chinese Chive Breed 88
- Influence of Surface Roughness in Tensile Test 91
- Analysis of Textile Defect Factors
and Improve the Quality for Yuki-tsumugi 95
- Development of Mashiko Basic Glaze Using Shell Recyclable Resources . . . 98

I 重点共同研究

Selected Cooperative Research

重点共同研究（光分野）

ELID を援用した光学ガラスレンズの鏡面研磨技術の開発

江面 篤志* 渡部 篤彦* 稲澤 勝史* 成井 知明**

Mirror Finish of Optical Glass Lens by Polishing Utilizing ELID
Atsushi EZURA, Atsuhiko WATANABE, Katsufumi INAZAWA and Tomoaki NARUI

光学ガラスレンズの製造工程では固定砥粒であるペレットを用いた研磨加工が行われている。本研究では、電極レス ELID（イオンショットドレッシング）を援用した新しい研磨技術を提案し、加工面粗さの低減を目指した。#1200 番手のペレットによる加工の結果、イオンショットドレッシング法を適用した加工では、通常研磨と比較して、ペレット作業面の目詰まりが抑制でき、加工量の向上が見られた。また、#8000 番手のペレットを用いた加工では、Ra 2.2 nm の良好な鏡面を得ることができた。さらに球芯振り加工機を用いてイオンショットドレッシング法を適用した加工を行い、球面研磨においても鏡面加工が行えることを示した。

Key words : ELID 研削法, イオンショットドレッシング, ガラスレンズ, 研磨加工, 加工能率

1 はじめに

一眼レフカメラ用レンズやレーザ集光用レンズ、半導体製造用ステップに用いられるレンズなど、高品質が要求される球面レンズは、円柱状の素材から直接削ることにより製造されている。こういったガラスレンズは多くの加工技術・加工装置を要する製造プロセスを経て製造されるため生産コストが割高であることが欠点となる一方で、高い形状精度や屈折率の均一化の点で有利であり、高品質なレンズの作製が可能である。

光学ガラスレンズの加工は、粗加工・粗研磨・精研磨・仕上げ研磨といった工程を経て、段階的に高い形状精度と表面粗さを達成していく^{1),2)}。このうち、最終の仕上げ研磨では、遊離砥粒として酸化セリウムを使用する研磨加工が施される。酸化セリウムによる研磨加工は、機械的除去だけでなく、化学的スムージング効果も相乗的に作用することにより、極めて平坦な面が得られる。しかし、加工レートが低いため、加工時間の短縮が課題である。さらに、近年の国際情勢不安の影響を受けて、レアメタルである酸化セリウムは供給不安が払しょくできず、価格も高止まりしている状況から、レンズ加工業者は酸化セリウムの使用量削減に迫られている^{3),4)}。本研究では、酸化セリウムを

用いた仕上げ研磨工程の前段階である粗研磨・精研磨工程において、加工面粗さを向上させることにより、酸化セリウムによる研磨時間の短縮を目指す。現状、精研磨工程においては、#2000～#3000 番手程度のペレットが用いられており、これよりも高番手のペレットは目詰まりが激しいため生産ラインにおいて使用することが困難である。そこで、高番手の砥石を安定して使用できる ELID を援用した鏡面加工技術の開発を行った。

2 研究の方法

2. 1 イオンショットドレッシング法

通常の ELID 研削法⁵⁾⁻⁷⁾は、図 1 に示すように砥石に陽極を給電する陽極ブラシと砥石作業面を電解するための陰電極を設置することで適用可能な加工法である。しかし、球面レンズ製造に用いられる球芯振り加工機は球面の軸対称性を生かし被削材側を大きく揺動しながら加工するため、陰電極の設置が困難である。そこで、本研究では、電極を用いることなく電解ドレッシングが可能であるイオンショットドレッシング法に着目した。イオンショットドレッシング法は、図 2 のように研削液を供給するノズル内に陽極と陰極を配置し、電解させた研削液を砥石に供給することで電解ドレッシングを行うものである。先行研究では、本手法を用

* 栃木県産業技術センター 機械電子技術部

** 有限会社小貫光学工業所

いることで、従来の電極を用いた ELID 研削と同等の表面粗さを達成できることが報告されている⁸⁾。

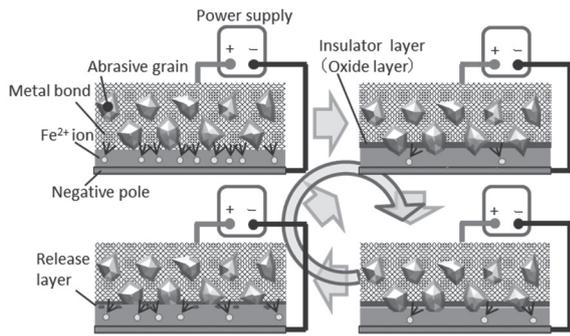


図1 ELIDサイクル概略図

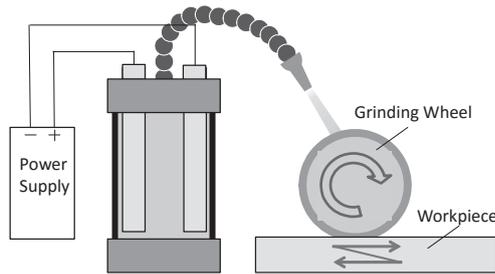


図2 イオンショットドレッシング法概略図

2.2 平面研磨加工

供試材として、光学ガラスレンズに広く利用されている BK-7 を用いた。試験片は $\phi 25.4 \text{ mm}$ に機械加工した後、#1200 の砥石で研削仕上げされている。これを図3に示す平面研磨機 (Bluller ECOMET3) の専用ホルダーに3個ずつ取り付け、平面ラップ研削を行った。この研磨機は、ワークホルダおよびペレット皿がそれぞれ回転し、一定荷重で被加工物をペレット皿に押し付けて加工を行うものである。用いたペレットはメタルレジジンボンドダイヤモンドペレットで、中仕上げ用の#1200 と精仕上げ用の#8000 を用いた。このペレット皿にイオンショットノズルより吐出される電解された研削液 (CG-7, 50 倍希釈) を供給した。加工条件を表1に示す。加工した研削面の表面性状は白色干渉計 (Zygo NewView7300) を用いて評価を行った。また、ばね式ダイヤルゲージを用いて加工前後の加工物の高さを測定し、加工量の評価を行った。

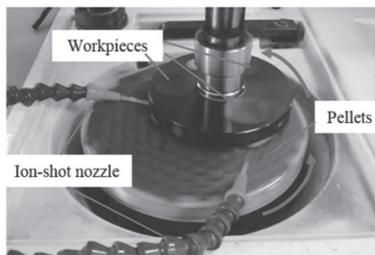


図3 平面研磨中の様子

表1 平面研磨条件

使用ペレット	メタルレジジンボンド ダイヤモンドペレット 中仕上げ用：#1200 精仕上げ用：#8000
ペレット皿回転数	170 rpm
Load	67 N
加工時間	10 min
電解条件	90 V, 10 A

2.3 球面研磨加工

球芯振り研磨機にイオンショットドレッシング用ノズルと研磨液循環装置を取り付け、球面加工を行った。加工中の様子を図4に示す。この加工機は獲得したい球面と同じ曲率のペレット皿をあらかじめ用意し、ペレット皿が回転することで、被加工物である球面レンズが連れ回りながら加工される。その際、ペレット皿の中心部から離れるにつれて周速が異なり加工特性に偏りが生じるため、レンズは図5に示すような円揺動が付加され、ペレット皿の中心部から外周部まで満遍なく推移するようになっている。加工条件を表2に示す。

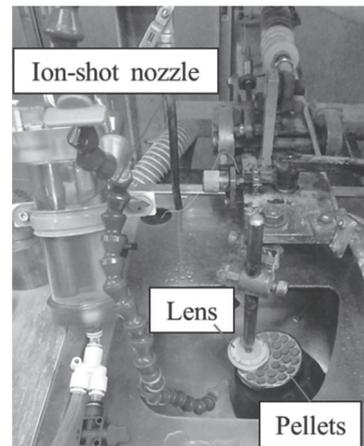


図4 球面研磨加工時の外観

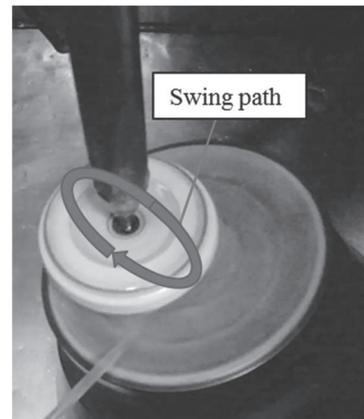


図5 揺動軌道

表2 球面研磨条件

使用ペレット	メタルレジソンド ダイヤモンドペレット 中仕上げ用：#1200 精仕上げ用：#8000
ペレット皿回転数	520 rpm
押付けエア圧力	0.1 MPa
加工形状	R103 mm
加工時間	6 min
電解条件	90 V, 10 A

3 結果および考察

3.1 加工能率の評価

中仕上げ用#1200 ペレットを用いた加工実験を行い、通常研削時とイオンショットドレッシング法を適用した研削での加工能率について評価を行った。表1に示した加工条件の下、10分間加工するごとに加工物の高さを測定し、加工量の時間変化を求めた。その結果を図6に示す。同図よりイオンショット法を用いた場合、用いない場合のいずれも、初期の加工能率は同等であることがわかる。加工初期でのペレット作業面は#1200の砥石による機械的なドレッシングの直後であるため、良好な加工が行えたことを表している。通常研削では、50分の加工を行った際の、最後の10分間の加工量は31 μmであった。一方、イオンショットドレッシング法を用いた加工では、平均で60 μm程度となった。このことからイオンショットドレッシング法を適用することで、加工能率の向上につながることを示唆された。

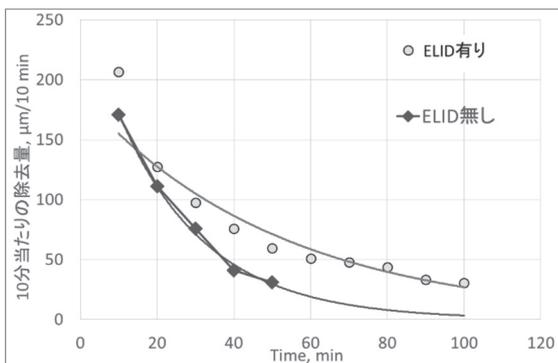
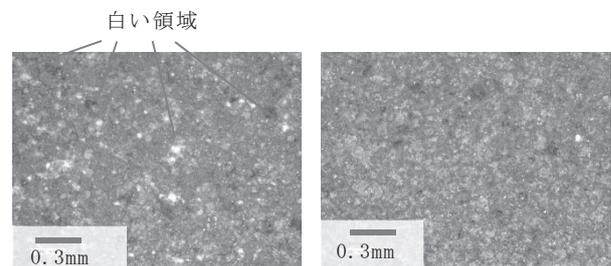


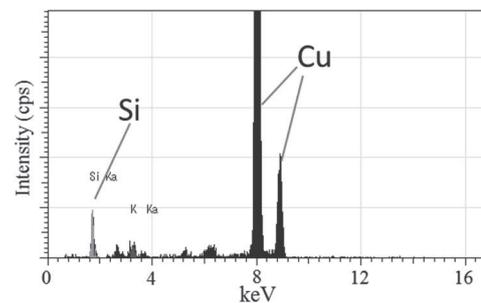
図6 単位時間当たりの研磨レートの推移

次に、加工後のペレットの作業面に対しデジタルマイクロスコブによる拡大観察を行った。その結果を図7に示す。同図より、イオンショットドレッシング法を用いた研削を行ったペレットの作業面と比較して、通常研削を行ったペレットの作業面には、小さな白い領域が多く存在していることがわかる。この白い領域とイオンショットドレッシングを用いて加工を行った

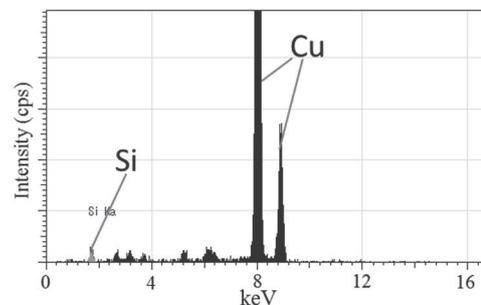
ペレットの茶色の領域に対して、微小部蛍光エックス線分析装置による成分分析を行った。その結果を図8に示す。同図より、茶色の領域と白い領域の両方でメタルレジソンドの主成分である Cu 成分が検出された。さらに茶色の領域と比較して、白い領域では、Si 成分が検出されたことを示すピークが高い。このことにより、ペレットの作業面に存在している白い領域はガラスレンズの切りくずであることがわかった。切りくずが作業面に残留していることは目詰まり状態であることを示しており、加工能率の著しい低下を招いてしまう。このことから、イオンショットドレッシング法を適用することで、目詰まりを防止し、高い加工能率を長時間維持することが可能であることが明らかとなった。



(a) 通常研削 (b) ELID適用
図7 加工後のペレット表面の観察図



(a) 白い領域



(b) 茶色の領域

図8 加工後のペレットの表面分析結果

3. 2 精仕上げ用ペレットによる鏡面仕上げ

精仕上げ用#8000 ペレットを用いて鏡面仕上げ加工を行った。前加工として、中仕上げ用#1200 のペレットを用いた加工を行っている。通常研削加工では、加工を4時間行った場合でも全面加工を行うことはできなかった。これは、目詰まりにより加工レートの著しい低下が原因であると考えられる。一方、イオンショットドレッシング法を用いた加工では、1時間の加工で全面加工を行うことができた。加工面性状について白色干渉計を用いて測定した結果を図9に示す。同測定より算術平均粗さ Ra を求めた結果、2.2 nm が得られた。

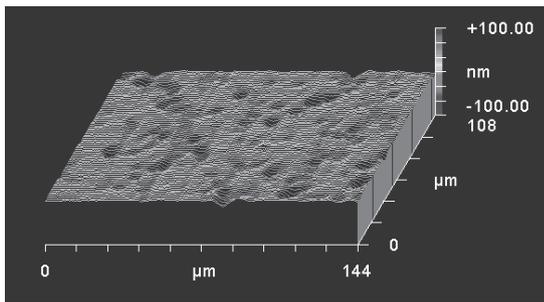


図9 白色干渉計による平面研磨面の測定結果

3. 3 球芯振り研磨機への適用

球芯振り研磨機を用いて、球面加工を行った。加工後の表面粗さについて白色干渉計を用いて測定した結果を図10に示す。同測定結果より求められる算術平均粗さ Ra は 1.8 nm となり、平面研磨と同様に鏡面加工が行われたことが示された。また、非接触輪郭形状測定機(三鷹光機(株) MLP-3SP)を用いて加工面の形状測定を行った。その結果、R103 mm の指示寸法に対し、103.056 mm が得られた。

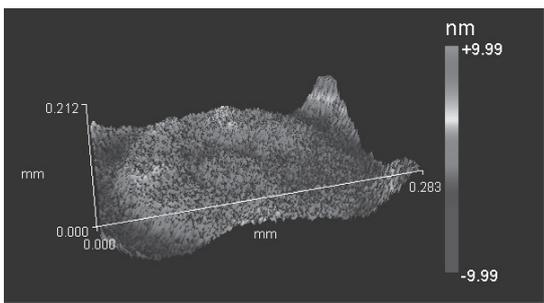


図10 白色干渉計による球面研磨面の測定結果

4 おわりに

本研究では、光学ガラスレンズに対し、中仕上げ用ペレットを用いた加工実験を行い、イオンショットドレッシング法が加工能率に及ぼす影響について明らかにした。さらに精仕上げ用ペレットを用いて、鏡面仕上げ加工を行った。以下に要点をまとめる。

- (1) 通常研削加工と比較して、イオンショットドレッシング法を用いた研削加工では、ペレット作業面の目詰まりが抑制され加工能率の減少が少なくなることが明らかとなった。
- (2) 精仕上げ用#8000 のペレットを用いてイオンショットドレッシング法を適用した加工を行うことで、加工速度が上がり、Ra 2.2nm の良好な鏡面を得ることが可能である。
- (3) 球芯振り研磨機を用いた球面加工においても良好な加工面を得ることができた。今後は酸化セリウムを用いた研磨時間の短縮量を見極め、生産コスト低減につながる加工条件の探索を行う。

謝 辞

本研究の遂行にあたり、国立研究開発法人理化学研究所 大森素形材工学研究室 大森先生、上原先生、利根様並びに(株)アルファードダイヤモンド工業 菊池様、庄司様には有益な御助言を賜りました。

参考文献

- 1) M. Saeki and T. Kishida : J. Jpn. Soc. Abra. Tech., 41(3), 90(1997)
- 2) H. Takino : J. Jpn. Soc. Precis. Eng. 70(5), 619(2004)
- 3) J. Murata, Y. Tani, R. Hirooka, N. Nomura, Y. Zhang and J. Uno : J. Jpn. Soc. Mech. Eng. C, 77(777), 533(2011)
- 4) T. Yamazaki, T. Doi, S. Kurokawa, O. Ohnishi, M. Umeda, Y. Umezaki, Y. Yamaguchi and S. Kishii : J. Jpn. Soc. Precis. Eng., 77(10), 960(2011)
- 5) 大森整: ELID 研削加工技術—基礎開発から実用ノウハウまで—, 工業調査会, (2000)
- 6) H. Ohmori, H. Kasuga, Y. Uehara, T. Katoh, M. Mizutani, N. Itoh, A. Ezura, S. Kunimura, T. Kameyama : J. Jpn. Soc. Precis. Eng. 79(4), 278(2013)
- 7) H. Ohmori, M. Mizutani, T. Kaneeda, N. Abe, Y. Okada, S. Moriyama, N. Hisamori, N. Nishimura, Y. Tsunashima, J. Tanaka, K. Kuramoto and A. Ezura : CIRP Annals - Manufacturing Tech., 62(1), 579(2013)
- 8) Y. Uehara, Y. Yamagata, S. Morita, T. Naruse, K. Katahira, H. Ohmori, W. Lin and N. Mitsuishi : J. Jpn. Soc. Abra. Tech., 53(6), 356(2009)

重点共同研究 (環境分野)

メガソーラー管理を目的とした自律走行ロボットの開発

植竹 大輔* 坂本 憲弘* 木村 正樹** 吉岡 努**

Development of an Autonomous-Robot for the Purpose of Photovoltaic Power Plant Maintenance

Daisuke UETAKE, Norihiro SAKAMOTO, Masaki KIMURA and Tsutomu YOSHIOKA

メガソーラー向けに草刈りや遠隔監視などの作業を行う自律走行ロボットを開発した。市販のガソリンエンジン式クローラ型草刈機に Kinect 等の各種センサを取り付け、それらのデータにより、手動操作部に設けた電動アクチュエータをコントロールすることで自律走行を可能にすると共に、無線 LAN による自律走行ロボットと管理者間のデータ受信により、遠隔地からの監視とロボットの操作機能を付加した。

Key Words : ロボット 自律走行 Kinect IMU

1 はじめに

再生可能エネルギーの固定価格全量買取制度が始まり、大手企業によるメガソーラーの参入が相次いだ。広大な土地に太陽電池パネルを設置するメガソーラーの管理・メンテナンスは人手による部分も大きい。メガソーラー関連の事業の多くは、初期投資（パネルの設置コスト等）を長期間の発電収入で回収しつつ利益を生み出すビジネスモデルであるため、ランニングコストは少しでも低減させる必要がある。

共同研究先の㈱ソフトシーデーではメガソーラーのメンテナンス用自走ロボットを開発しているが、従来の手法では誘導用金属製導線の埋設など、コスト面での課題がある。

そこで、埋設導線等に頼らず、画像処理と補助センサ等により太陽電池パネルや架台などに接触することなく、草刈り（図2のような雑草）や遠隔監視・操作



図2 太陽電池パネル周囲の雑草

を可能とするメガソーラー管理を目的とした自律走行ロボットを開発する。

2 研究の方法

2.1 自律走行制御システムの開発



図1 メガソーラー全景 ©Google-Map



【アテックス】刈馬王ハンマーミニ RX-550A
http://www.atexnet.co.jp/ios/02_product/RX-550A/index.html

図3 市販ガソリンエンジン式草刈機

* 栃木県産業技術センター 機械電子技術部

** 株式会社ソフトシーデー

図3に示す市販のガソリンエンジン式クローラタイプの草刈機をベースに自律走行ロボットを作製する。

2. 2 遠隔監視・操作機能の付加

遠隔地から、太陽電池パネルや周辺の雑草の状況を確認すると共に、自律走行ロボットの操作を行う。



図4 遠隔監視イメージ

2. 3 実証試験に向けた自律走行制御

図5に示すとおり、太陽電池パネル間の草刈りを自律走行ロボットを制御して行う。

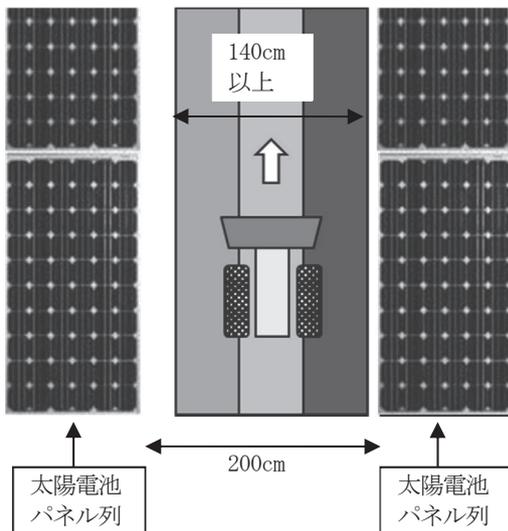


図5 自律走行制御による草刈り

なお、自律走行による各誘導目標に対する位置ズレを50cm以内、設定した草刈り範囲面積の70%（パネル間200cmのうちパネル前から140cm以上の幅）以上を目標とする。

3 結果及び考察

3. 1 自律走行制御システムの開発

3. 1. 1 ハードウェアの構成

自立走行ロボット制御用として小型PC（INTEL_NUC）を使用し、サーボコントローラを出力系、各種センサを入力系としてシステムを構成した。

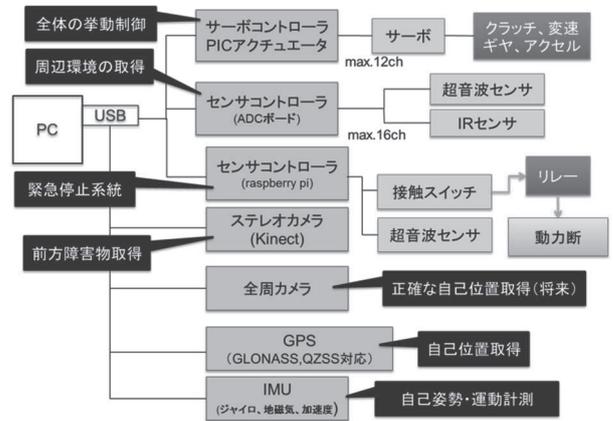


図6 ハードウェアの構成

3. 1. 2 電動アクチュエータの取り付け

自律走行及び遠隔操作による走行を可能にするため、手動操作部に対して、電動アクチュエータを取り付けた（図7）。

なお、従前の操作機構を残して取り付けを行っているため、手動操作も可能となっている。

改造箇所は次のとおり。

- (1) 走行ギヤの切換：図7左上
- (2) 走行、作業クラッチの断続：図7右上
- (3) スロットルの開閉：図7左下
- (4) クローラステア制御クラッチ操作：図7右下

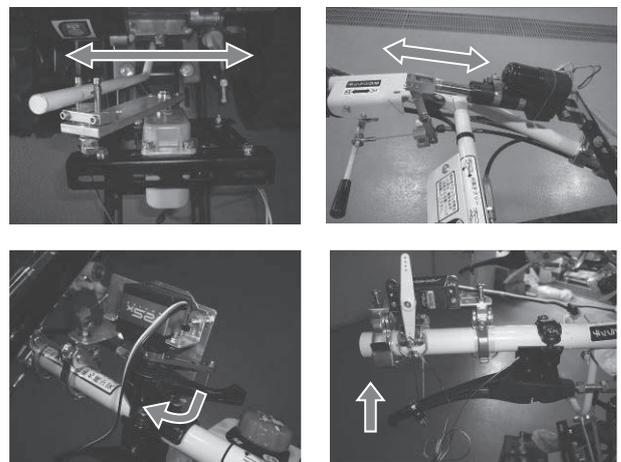


図7 電動アクチュエータ取り付け状況

3. 2 遠隔監視・操縦機能の付加

遠隔地からメガソーラーを監視するため、自律走行制御システムで使用しているKinectのRGBカメラの画像や各種センサの出力などのデータについて、無線LANを利用して送受信(図8)する機能を付加した。



図8 無線LANを利用した送受信イメージ

こうした無線LANを利用したIPによる通信のメリットとしては、数多くの既存ライブラリや機材などが活用でき、802.11ルーター(無線LANルーター)とリピータ(増幅器)の利用により広範囲での通信をカバーできることにある。

これにより、自律走行に加えて遠隔地から管理を可能とする画像と各種センサのデータを取得できる。

また、管理者が監視画像を見ながらロボットをコントロールするソフトウェア(図9)を作成した。

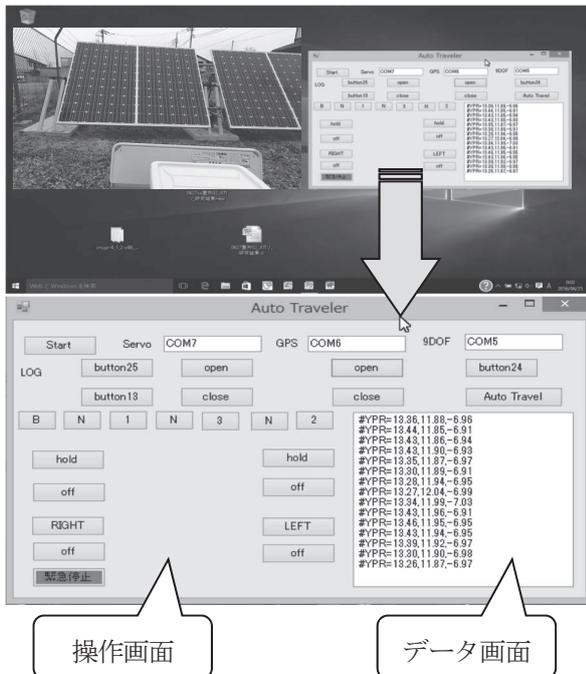


図9 遠隔監視・操作ソフトウェア画面

3. 3 実証試験に向けた自律走行制御

図10のような太陽電池パネル列2列から成るモデル走路に対して、自律走行制御による草刈りを行う。

まずHOMEポジションから太陽電池パネル前面を行程①②③の順で草刈りし、刈り終わると次の太陽電池パネル列前に移動し、同様に行程①②③の草刈りを行った後、HOMEポジションに戻るパターンとした。

行程①及び②③における自律走行制御についての説明は以下のとおりである。

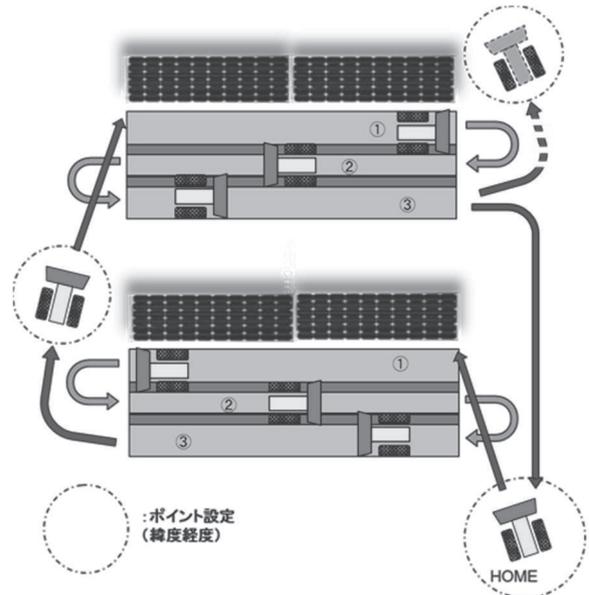


図10 自律走行制御の走路モデル

3. 3. 1 行程①の自律走行制御

太陽電池パネル前面の行程①の部分における自律走行制御については、ポイントを設定したHOME位置からスタートし、太陽電池パネルに向かって直進する(図11)。

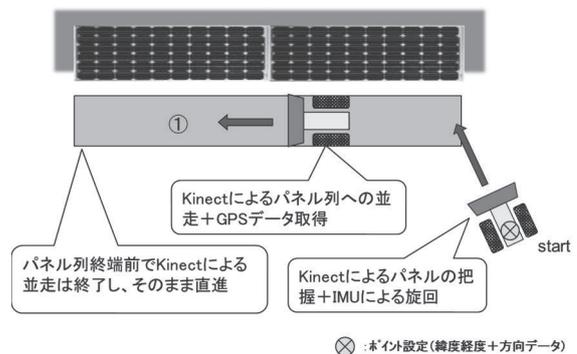


図11 行程①における自律走行制御

直進後は、Kinect(図12)による太陽電池パネルの把握とIMU(図13: 3軸方向の加速度センサ, ジャイロ, 地磁気センサを備えた慣性計測装置)による旋回

(図14)を行い、太陽電池パネルに対して、設定した
 離隔を保って走行(図15)する。



図12 Kinect ©Microsoft

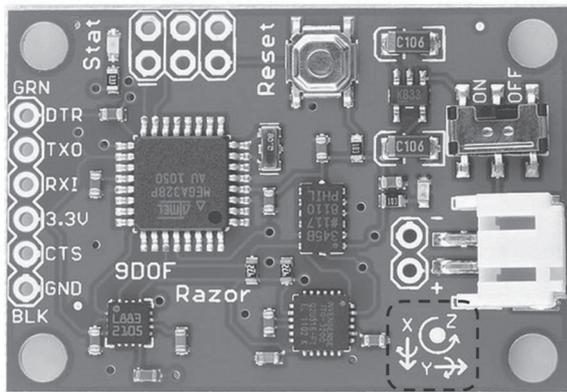


図13 IMU「9DOF Razor」 ©SparkFun

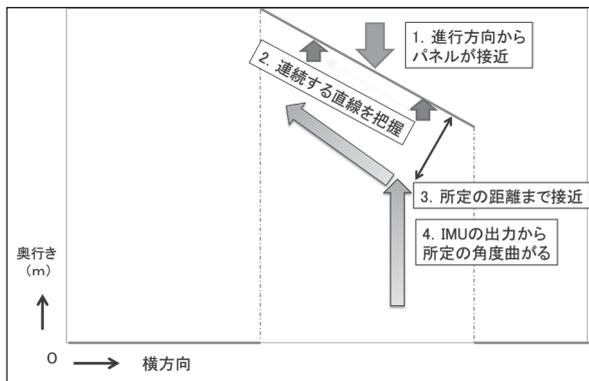


図14 Kinectによる太陽電池パネルの把握

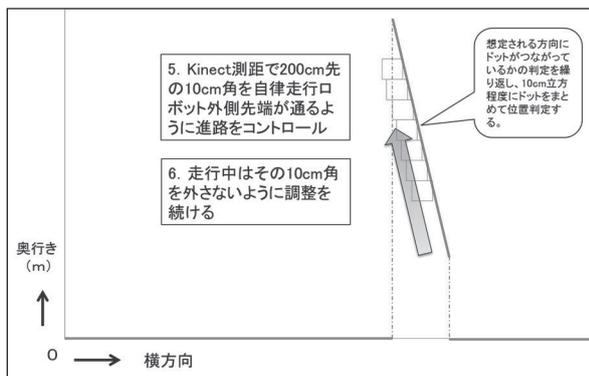


図15 Kinectによる太陽電池パネルに沿った走行

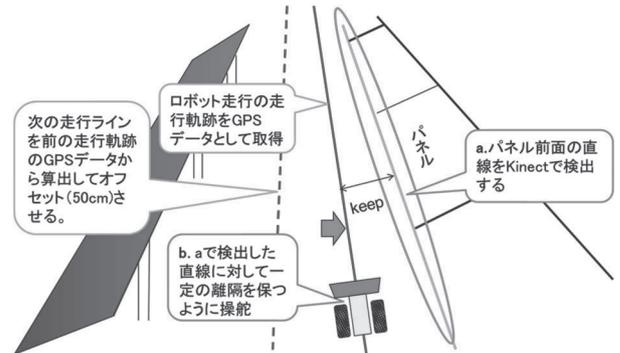


図16 行程①の自律走行制御の方式

走行中は太陽電池パネルとの一定の離隔距離を保つように左右のクローラのクラッチをコントロールしながら走行すると共に、走行軌跡をGPSデータとして取得(図16)し、これをベースに次の走行ラインのデータを算出する。

この間、Kinectは常時優先する緊急停止、回避行動のチェックを行い、優先行動が発生した場合には、それぞれに対応した行動をとるようにプログラムしている。

3. 3. 2 行程②③の自律走行制御

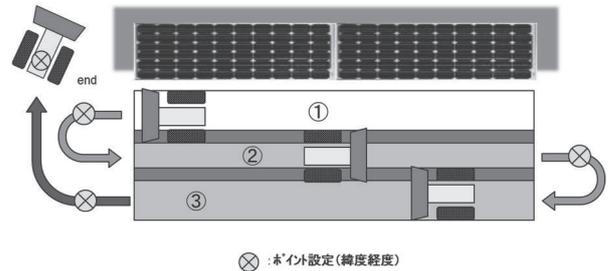


図17 行程②③における自律走行制御

行程①における、太陽電池パネル列の終端部から、行程②③の草刈り(図17)に至る自律走行制御については、

行程①の終端から行程②開始位置へ: 行程①の走行終了前から、旋回ポイントまでGPSにより走行し、設定ポイントにてIMUによる180度旋回。

行程②: 行程①で取得したGPSデータから算出して得た走行経路データ(目標)とGPSの現在位置とを比較しながらIMUとKinectによる補正を加えながら、次の旋回ポイントまで走行。

行程③: 上記同様に走行する。

行程③の終端からendポイントへ: GPSとIMUによる補正を加えながら、設定ポイントを経由してendポイントまで走行する。

endポイント: 次のstartポイントとして、次のパネ

ル列に対して同様に行程①②③の草刈りを行う。

3. 3. 3 所内での自律走行シミュレーション

実証試験に先立ち、太陽電池パネルに替えて衝立を設置したコース(図18)を設置し、自律走行試験を行った。

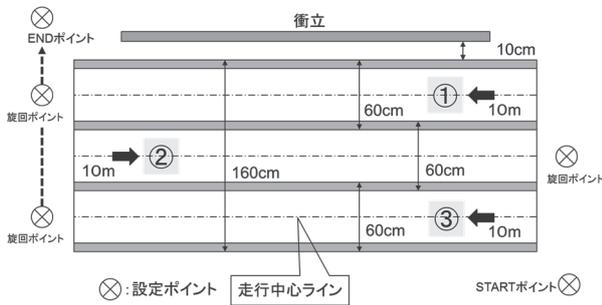


図18 シミュレーションコース

行程①の自律走行制御については、速度0.15m/sで太陽電池パネルに沿って走行している状態で、走行中心ラインと自律走行ロボットの中心とのズレを確認(図19)した結果、50cm以内で走行が可能であることが確認できた。

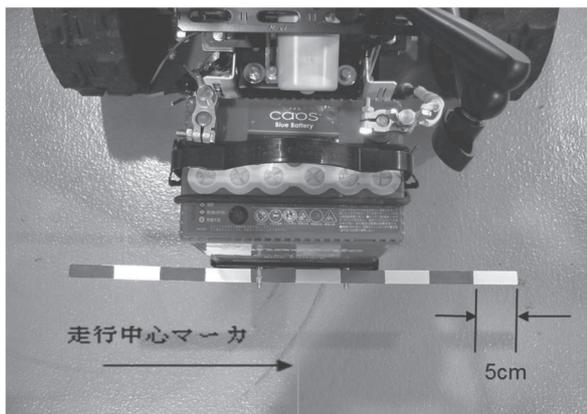


図19 走行状況の確認

行程①の終端から行程②に向かっては、位置データ(緯度経度情報)を設定した巡回ポイントに対して、自律走行ロボットに搭載したGPSの現在位置データを参照しながら走行するため、GPSの精度について検証を行った。

固定したGPSから1秒毎に180秒までの緯度経度(高さは一定とする)データを取得し、この平均緯度経度データから中心となる緯度経度を求め、時間経過ごとの緯度経度データと中心とした緯度経度の差(2点間の距離)をグラフ化した結果を図20に示す。

この結果から、GPSの精度としては2.5m程度であることが確認できた。この精度では、GPSにより自律走行ロボットが各ポイントへ到達することが困難であること

が判明した。このため、行程②③の走行では補正のために使用していたKinectとIMUのデータにより自律走行制御を行った。

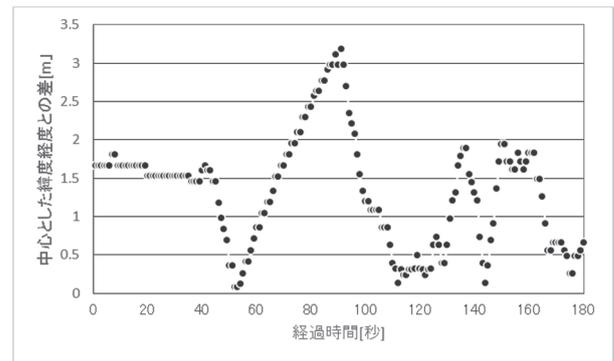


図20 GPS緯度経度データの変化

行程①の終端から行程②へ進むとき、行程①の終端手前257cmでKinectのセンシング範囲から沿うべき対象が外れてしまうので、IMUのジャイロデータを参照しながら一定距離(終端+160cm)を直進させ、その地点を巡回ポイントとした。

巡回ポイントに到達した後、IMUのデータにより180度回転することで、大きな方向修正なしに行程②へ進むことができた。

行程②では、行程①で取得したGPSデータから算出して得た走行経路データを主に、KinectとIMUによる補正を加えながら、次の巡回ポイントまで走行する予定であったが、前述のとおりGPSに頼ることができないので行程①同様にKinectとIMUによる走行制御を行った。

行程②では行程①に比べて、終端手前328cmでKinectは沿うべき目標をセンシングできなくなるが、IMUにより走行ラインからのズレは50cm以内で巡回ポイントへ到達、スムーズに180度回転して想定どおり行程③へ進むことができた。

同様に行程③では、終端手前400cmでKinectは沿うべき目標をセンシングできなくなるが、IMUにより走行ラインからのズレは50cm以内で巡回ポイントへ到達した。

ENDポイントへの移動については、IMUのデータのみでの走行制御となるが、巡回ポイントでの90度の回転と直進により到達することができた。

3. 4 メガソーラーにおける実証試験

実証試験として、フィールド開発株式会社の協力を得て、宇都宮市内にあるメガソーラー敷地内で行った。

3. 4. 1 自律走行制御について

メガソーラー敷地内の舗装されていない地面において行程①については、パネル端面からの離隔距離を保ったまま直進できることを確認した。

行程②③については、メガソーラー敷地内が一般的

な場所に比べて安定的に地磁気がセンシングできず、回転時のIMUの精度が影響される恐れがあることから実施に至らなかった。

今後、高精度GPS(数cm精度)を導入し、それらのデータを主とした自律走行制御の確認を行い、その結果から実施について検討することとした。

3. 4. 2 メガソーラー敷地内での課題

一つには、メガソーラー敷地内において、無線LAN機器の仕様上の通信距離(802.11b/g, 2.4GHz帯, 54Mbps出力10mWで見通し100m程度)より、かなり短い距離でデータの送受信ができなくなる不具合が発生した。

具体的には、自律走行ロボットから送られてくるカメラ動画のフレームレートが大きく低下し、一定時間で元に戻るという現象で、Ping値(パケットを投げて、応答が帰ってくるまでの時間)を用いて応答速度を連続的に見ると、通常10ms程度の遅れがあるが、ここでは10msが10秒程度の時間をかけて100ms~1,000ms近くまで増えて、次に減少に転じて10msまで戻るという状況を周期的に繰り返していた。

こうした状況から、通信が途絶することは無いが、動画データは送り切れなくなる。この対策として、通信速度が遅くても送れる数値データを基に、自律走行ロボットの状況を監視側で表示するためのアプリケーションについて検討する必要がある。

このほか、Kinectによる太陽電池パネルの認識に問題があった。

二種類のパネルで認識の実験を行ったが、内部に銀色のラインが見える結晶シリコン系のパネル(図21)については認識することができたが、パネル全面が黒く単色になっている化合物系パネル(図22)については認識ができなかった。



図21 結晶シリコン系太陽電池パネル

これは、Kinectの3D深度センサ部分が近赤外線を照射して、その反射してきた近赤外線を捉える原理のため、元来、近赤外線付近の波長に高い吸収率がある太陽電池パネルにおいては、近赤外線がほとんど反射せ

ず、物体として捉えられなかったことが原因と考えられる。



図22 化合物系太陽電池パネル

これまでの認識アルゴリズムでは、化合物系太陽電池パネルの場合、ほとんど何もない空間として認識されてしまうが、そうした空間の境界となるパネルの枠については材質的に認識できることから、パネル下の枠を連続した直線として認識するアルゴリズムに変更することで解決を図った。

しかし、パネル全面の枠が隠れるほど雑草が繁茂している場合については、さらに対策が必要と考える。

4 おわりに

市販のガソリンエンジン式クローラ型草刈機にKinect, IMU, GPSなどの各種センサを取り付け、それらのデータから自律走行ロボットの目標との距離や姿勢、位置を把握すると共に、手動操作部に設けたサーボモータやストロークモータなどの電動アクチュエータをコントロールすることにより自律走行を可能とすると共に、無線LANによる自律走行ロボットと監視側とのデータの送受信により、遠隔地からの監視とロボットの操作機能を付加した。

所内での自律走行シミュレーションの結果では、移動速度0.15m/sとの条件付きながら、予定した1.5往復の走行ラインに沿って走行でき、その軌跡から太陽電池パネル間の70%以上の草刈りが可能であることを確認した。

また、メガソーラー敷地内の整地されていない地面においても、パネル端面から設定離隔を保ったまま直進できることが確認されたので、今後、残された課題について精査して実用化へ向けて検討を進める。

参考文献

- 1) 日本ロボット学会編：ロボット工学ハンドブック
コロナ社(2005)

重点共同研究（環境分野）

低環境負荷型凍結鑄型鑄造技術を用いた薄肉鑄物の開発

石川 信幸* 相馬 宏之* 樋山 里美* 永森 久之** 滝田 克久** 大島 聖司** 石塚 達也**

Development of Thin-Wall Cast Iron with Frozen Mold Casting Process
for Low Environmental Impact
Nobuyuki ISHIKAWA, Hiroyuki SOMA, Satomi HIYAMA, Hisayuki NAGAMORI,
Katsuhisa TAKITA, Seiji OHSHIMA and Tatsuya ISHIZUKA

試作型を用いて、小型薄肉鑄物の凍結鑄型の造型条件、鑄造条件の検討を行い、試作品の評価を行った。試作型の表面処理、凍結時間をコントロールすることで効率的な造型条件が得られた。また、鑄型に使用する砂の粒度を細かくすることで鑄肌の粗さの改善が認められた。

Key Words : 球状黒鉛鑄鉄, 凍結鑄型, 薄肉鑄物

1 はじめに

従来の鑄造法は、鑄物砂に粘結剤として樹脂等を使用するため鑄造時に異臭が発生し、鑄型から製品を取り出す工程で振動や粉じんが発生するなどの課題がある。一方、凍結鑄型は粘結剤に水を用いて凍結させることで鑄型を作るため異臭・振動・粉じん等を低減できる。また、鑄込み下限温度を従来よりも低く設定することができ、廃棄する溶湯も削減できる可能性がある¹⁾。さらに、鑄物砂をほぼ 100%再利用できるメリットがある¹⁾。このように、凍結鑄型鑄造法は環境負荷低減および省資源を可能とする鑄造技術である。これまでの研究から凍結鑄型内の溶湯の流動性に優れることが確認されており、薄肉鑄物の製造に効果が期待できる技術である²⁾。しかし、これまで鑄型の製造コストが高く普及には至らなかった¹⁾。近年の冷凍技術の進歩により冷凍機を使った鑄型製造が可能となったことから、コストの問題は解決されつつある。

そこで、本研究では、造型方法や鑄造方法を検討し、低環境負荷型凍結鑄型鑄造技術を用いて、小型の薄肉鑄物の試作を行うこととする。

2 研究の方法

試作する小型の薄肉鑄物のモデルは、図 1 に示す薄肉部が 2.5mm の周囲にリブとボスを有する形状に設計した。型は、設計したモデル形状を箱型に加工した試作型 1 (図 2)、型枠が取外せる試作型 2 (図 3) としケミカルウッドを用い上型と下型を機械加工で作製し

た。凍結鑄型の作製は、次のとおり行った。日光けい砂 6 号、7 号に混練後の水分量が 5% になるように水を添加し混練機で 3 分混練した。型に混練した砂を充填し乾燥を防ぐためにビニール袋に包み、-30℃ に設定した冷凍庫で凍結させた。凍結鑄型の造型条件を表 1、水分量及び凍結時間を表 2 に示す。所定の時間凍結後、上型下型それぞれ抜型し凍結鑄型を取り出した。併せて抜型に要する時間を測定し、鑄型の破損を目視にて観察を行った。比較のため CO₂ 鑄型も作製し鑄造した。

鑄造は、FCD450 相当の球状黒鉛鑄鉄を 1550℃ で出湯し球状化処理後、温度を測定し、注湯を行った。注湯条件を表 3 に示す。

作製した試作品は、目視にてバリの観察を行った。表面粗さは、下型面の中央部を実体顕微鏡 (Nikon SMZ800) で観察を行った。薄肉部の肉厚をマイクロメータで測定した。

金属組織は、同一の溶湯を 1355℃ で 6 号 CO₂ 鑄型、6 号、7 号凍結鑄型に鑄込んだ試作品から図 4 に示すように試料を切出し、光学顕微鏡 (オリンパス GX71) で薄肉部の観察を行った。

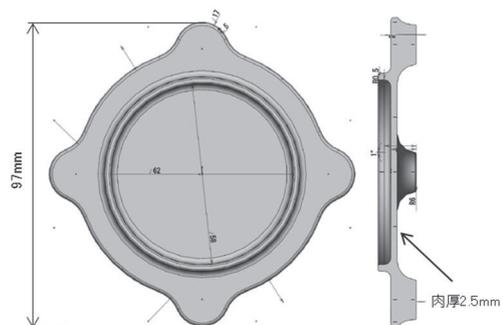


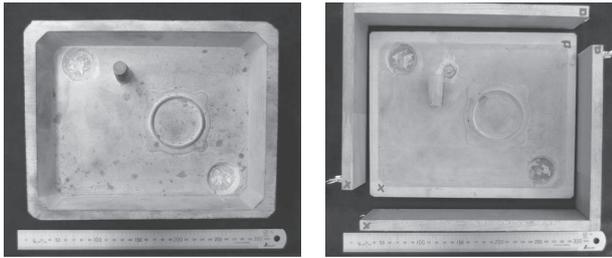
図 1 モデル形状

* 栃木県産業技術センター 材料技術部

** 錦正工業株式会社

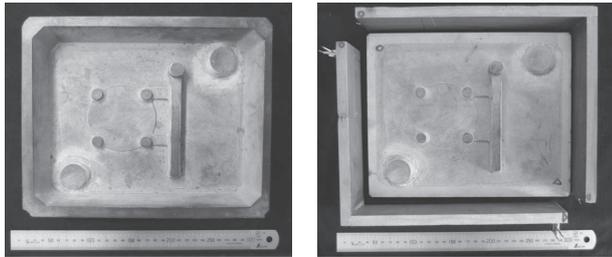
表3 注湯条件

鑄型No.	砂	湯口カップ	重り質量 (Kg)	注湯温度 (°C)
1	6号 けい砂	有	7	1353
3	6号 けい砂			1363
4	6号 けい砂			1338
5	6号 けい砂	無	14	1310
6	6号 けい砂			1330
7	6号 けい砂			
9	6号 けい砂			1355
10	7号 けい砂			1310
11	7号 けい砂			1330
12	7号 けい砂			1355
CO ₂ -1	6号 けい砂	有	7	1370
CO ₂ -2	6号 けい砂	無		
CO ₂ -3	6号 けい砂			14



上型

上型



下型

下型

図2 試作型1

図3 試作型2

表1 造型条件

A	機械加工したままの試作型1
B	試作型1 +フッ素樹脂コーティング
C	試作型2 +フッ素樹脂コーティング
D	試作型2 +フッ素樹脂コーティング +凍結時間短縮

表2 凍結鑄型造型・凍結条件

鑄型No.	砂	AFS 粒度指数	水分量 (%)	凍結時間 (h)	造型条件	
1	6号 けい砂	57.3	5.3	24	A	
2	6号 けい砂		5.3	19	B	
3	6号 けい砂		5.3	23		
4	6号 けい砂		5.4	18	C	
5	6号 けい砂		5.5	17		
6	6号 けい砂		5.2	5	D	
7	6号 けい砂		5.4	3		
8	6号 けい砂		5.5	1.5		
9	6号 けい砂		5.3	3		
10	7号 けい砂		5.1	16		C
11	7号 けい砂		86.2	5.6	3	D
12	7号 けい砂			5.4	3	
CO ₂ -1	6号 けい砂	57.3	—	—	B	
CO ₂ -2	6号 けい砂		—	—		
CO ₂ -3	6号 けい砂		—	—		C

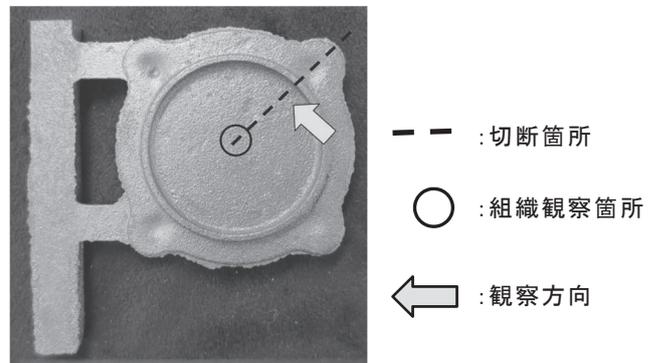


図4 金属組織観察箇所

3 結果及び考察

3.1 造型

6号けい砂の凍結鑄型の抜型に要した時間の測定結果を図5に示す。造型条件Aで24時間凍結させて作製した鑄型No.1下型の抜型時間は、30分であった。造型条件Bで23時間凍結させて作製した鑄型No.3下型の抜型時間は、13分に短縮することができ試作型へのフッ素樹脂コーティングの有効性が示された。造型条件Cで18時間凍結させて作製した鑄型No.4~5下型の抜型時間は、10~13分で、試作型の形状変更の効果は少なかった。造型条件Dで、1.5~5時間凍結させて作製した鑄型No.6~9下型の抜型時間は、0.8~1.5分となった。しかし、凍結時間1.5時間の鑄型は、凍結が不十分で鑄型強度が得られず、抜型時に堰等に破損が生じた。以上のことから凍結時間を3~5時間にすることで、鑄型の表層が抜型に耐えうる強度が得られ、鑄型が試作型に強固に付着することを回避できた。さらに、フッ素樹脂コーティングによる離型性向上により抜型時間が大幅に短縮できることが分かった。

抜型した鑄型の目視観察を行い、抜型に長い時間要

した鑄型には、角部の溶けや、モデル及び方案部分に破損を確認した。

び7号の凍結鑄型試作品の肉厚は、注湯温度が高くなると厚くなる傾向を示した。

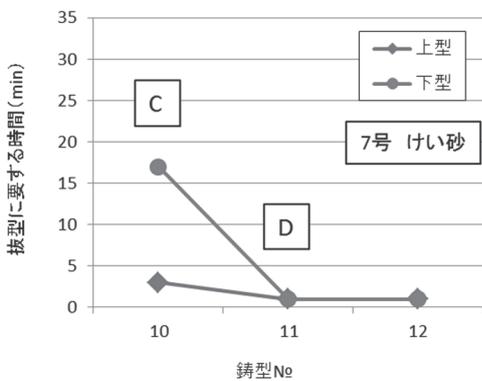
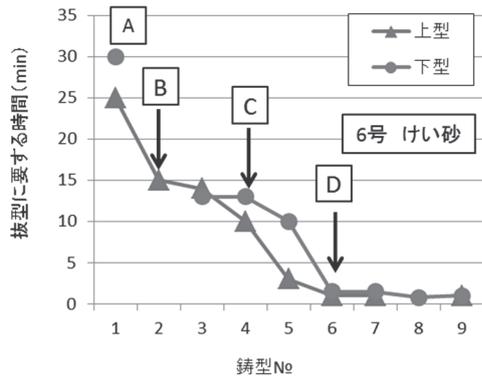


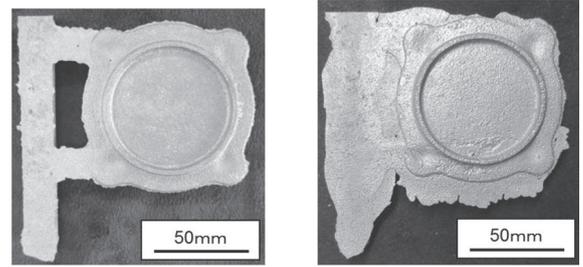
図5 造型条件と抜型時間の関係

3.2 鑄造

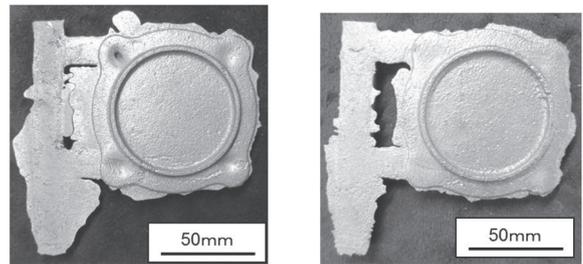
図6に6号けい砂で作ったCO₂鑄型，凍結鑄型の試作品の注湯条件によるバリの状態を示す。CO₂鑄型の試作品は，注湯条件によらずバリは発生しなかった。しかし，凍結鑄型の試作品は，CO₂鑄型と同様の条件で注湯を行うと流動特性の良さからバリが発生したため，湯口カップを用いず重りを約14kg乗せ注湯することで，バリを低減することができた。重りの増量により鑄型の密着度を上げ，緩やかに注湯することで溶湯が鑄型の合わせ面への差し込みが抑えられたためと考えられる。

図7に試作品の下型中央部の実体顕微鏡写真を示す。凍結鑄型の試作品の表面粗さは，粒度の細かい7号のけい砂を用いることで改善が認められた。

図8に注湯温度と肉厚の関係を示す。凍結鑄型の試作品は，薄肉部の肉厚が設計値より厚くなる課題が明らかになった。凍結鑄型による鑄造において，鑄型内は溶湯の熱により砂を結合していた氷が溶け砂の固定が弱まったところに溶湯の共晶凝固による体積膨張が起こったためと考えられる。また，6号のCO₂鑄型及

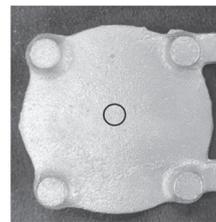


CO₂ 鑄型 湯口カップ有 重り 7kg
凍結鑄型 湯口カップ有 重り 7kg

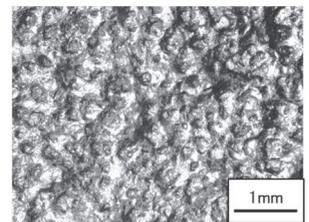


凍結鑄型 湯口カップ無 重り 7kg
凍結鑄型 湯口カップ無 重り 14kg

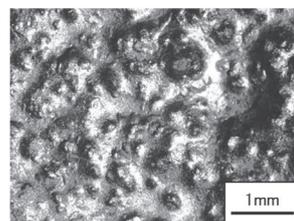
図6 バリの状態



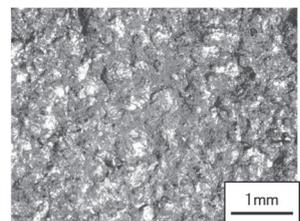
実体顕微鏡撮影箇所 (○部)



6号 CO₂ 鑄型



6号 凍結鑄型



7号 凍結鑄型

図7 試作品下型表面の実体顕微鏡写真

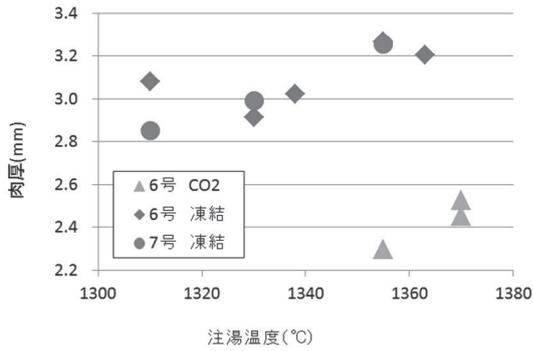


図8 注湯温度と肉厚の関係

3.3 金属組織

図9に試作品断面のチル（急冷組織）の分布を、図10に薄肉部中央の金属組織を示す。CO₂ 鋳型の試作品は、薄肉部は全てチルが観察された。一方、6号の凍結鋳型の試作品は薄肉部の一部にわずかに観察され、7号の凍結鋳型の試作品には全く観察されなかった。本研究に使用した試作型形状では、凍結鋳型はCO₂ 鋳型に比べ薄肉部の冷却速度が緩やかであると推測される。

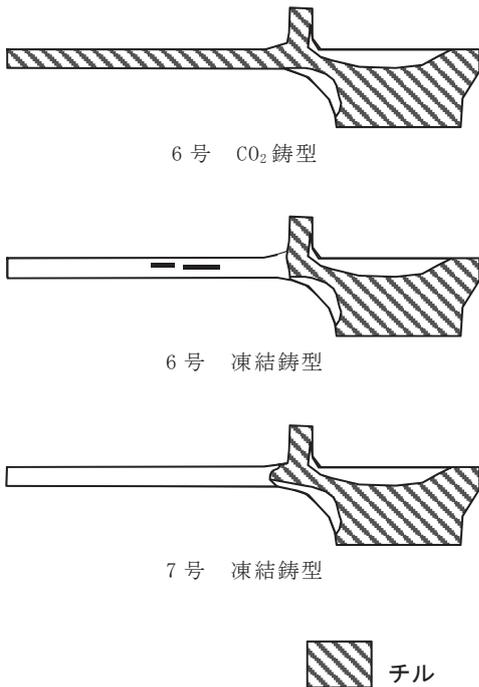
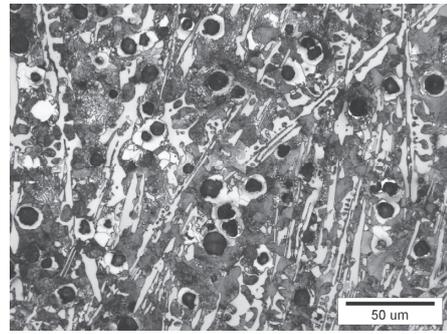
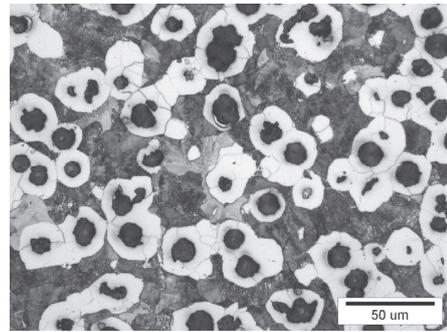


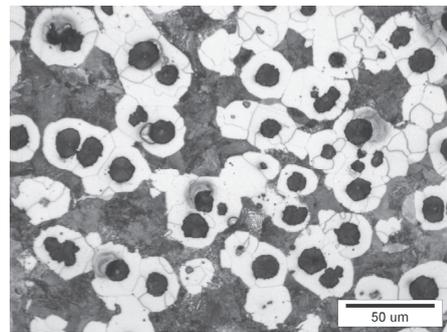
図9 試作品断面のチルの分布



6号 CO₂ 鋳型 薄肉部



6号 凍結鋳型 薄肉部



7号 凍結鋳型 薄肉部

図10 試作品薄肉部中央の金属組織

4 おわりに

試作型を作製し、凍結鋳型の造型、鋳造、試作品の評価を行った結果、以下のことが分かった。

- (1) 試作型にフッ素樹脂コーティングを施し凍結時間を短時間にすることで、破損が無く凍結・抜型時間を短縮する効率的な造型条件に道筋が付いた。
- (2) 鋳型に乗せる重りを通常より増量し、緩やかに注湯することでバリを低減することができた。
- (3) 鋳肌の粗さは、鋳型に使用する砂の粒度を細かくすることで改善が認められた。
- (4) 金属組織観察結果から、凍結鋳型は、CO₂ 鋳型に比べ薄肉部の冷却速度が緩やかと考えられ、薄肉鋳物を健全な組織に鋳造できる可能性が得られた。

謝 辞

本研究を実施するにあたって、岩手大学工学部附属
鑄造技術研究センター 堀江皓客員教授、産業技術総
合研究所 構造材料研究部門 軽量部材鑄造技術グル
ープ 多田周二氏、尾村直紀氏には多大なる支援を受
けたのでここに感謝の意を表す。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。

参考文献

- 1) 徳永ほか, “素形材”, Vol.47, 29-34, (2006)
- 2) 石川信幸ほか, “栃木県産業技術センター研究報告
No.12”, 91-94, (2015)



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（フードバレーとちぎ）

県産果実ピューレの高品質化に関する研究

伊藤 和子* 阿久津 智美* 福嶋 瞬* 須谷 潤** 馬田 紘樹**

Production of High Quality Purees Using Fruits Cultivated in Tochigi Prefecture

Kazuko ITOH, Satomi AKUTSU, Shun FUKUSHIMA, Jun SUTANI and Hiroki MADA

県産果実（いちご（とちおとめ）、トマト、梨）を用いたピューレの高品質化を目指し、減圧濃縮及び香氣成分のカットバックを検討した。減圧濃縮ピューレは、加熱濃縮ピューレと比較すると豊かな香氣成分を含有し、機能的成分も保持していることがわかった。また、色調も優れていることがわかった。

また、保管条件による検討では、アルミ蒸着容器で-30℃に保存したものが特徴的な香氣成分を保持していることがわかった。

Key Words : 減圧濃縮ピューレ, 加熱濃縮ピューレ, 香氣成分, 機能的成分

1 はじめに

フードバレーとちぎ推進協議会「県産品利用拡大研究部会 未利用素材活用研究分科会」において、県産果実を用いた商品開発を検討した際に一次加工品の通年安定供給が課題とされた。一次加工品の形態としては、ピューレまたはフリーズドライ品が望ましいとされたが、フリーズドライ品は、小規模での処理を行う企業が県内に存在しないことや、コストがかかることから、ピューレについて検討を進めた。しかし現在製品として提供されているピューレは濃縮が不十分で、使用する企業が必要とする濃度とするには現在の濃縮法では、香氣成分の揮発や加熱臭の発生、ピューレを冷凍保管する際の香氣成分の揮散などが問題となっている。

そこで、本研究では減圧濃縮法を用い、加熱臭を抑え、風味・香味の優れた濃縮ピューレを開発し、製品の品質化につなげたので報告する。

2 研究の方法

2.1 原料

いちごは栃木県産「とちおとめ」を用いた。トマトは栃木県産「赤い恋人」を用いた。梨は栃木県産「にっこり」を用いた。

2.2 減圧濃縮

果実をフードプロセッサーにかけ、濾し器を通してピューレを作製した。このピューレを濃縮前ピューレとした。そのピューレに対してロータリーエバポレー

ターを用いて減圧濃縮（加熱温度 55℃、真空度 31hPa）したものを減圧濃縮ピューレとした。減圧濃縮時に留出液を一定量ずつ分取りし、香氣成分を分析した。留出液を減圧濃縮ピューレに戻すことをカットバックとし、戻したピューレをカットバックピューレとした。また、比較のために、減圧濃縮法と同じ濃縮度合いで加熱濃縮ピューレを作製した。

2.3 香氣成分分析

香氣成分は、留出液に関しては Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE) 法、ピューレに関しては Head Space Sorptive Extraction (HSSE) 法により行った。香氣成分の吸着材には、Twister (Gerstel 社製) を用いた。留出液は 10ml に内部標準としてイソプロパノールを添加し、室温で1時間吸着材を回転させながら香りを吸着させた。ピューレは 10g×3 にそれぞれ内部標準としてイソプロパノールを添加し、40℃20 時間吸着させた。その後、加熱脱着装置 (Gerstel 社製) つきガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/MS) (GC6890N, MS5973: Agilent Technologies 社製) を用いて測定を行った。

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

* 栃木県産業技術センター 食品技術部

** タカ食品工業(株)

香気成分のカットバックにより，果実の香り・甘い香り・バラの香り・さわやかな香り・ウッディーな香り・さわやかなトマトの香り・グリーンな香り等が付与された。この結果と官能評価により，No. 2 ピューレが最適と考えられた。加熱濃縮ピューレは全体的に香りが少なかった。

また，減圧濃縮前後及び加熱濃縮における，酸度と分岐鎖アミノ酸の変化をそれぞれ図 5，6 に示した。カットバックピューレの酸度は，濃縮前の 1.66 倍となったが，加熱濃縮との差は認められなかった。分岐鎖アミノ酸含有量は，イソロイシンは濃縮前の約 2 倍，加熱濃縮の 1.2 倍であった。ロイシンは濃縮前の 1.9 倍，加熱濃縮の 1.2 倍となった。

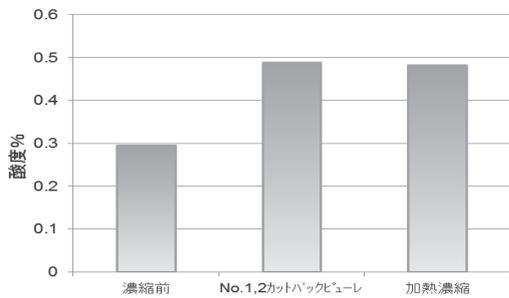


図 5 トマトピューレの酸度分析結果

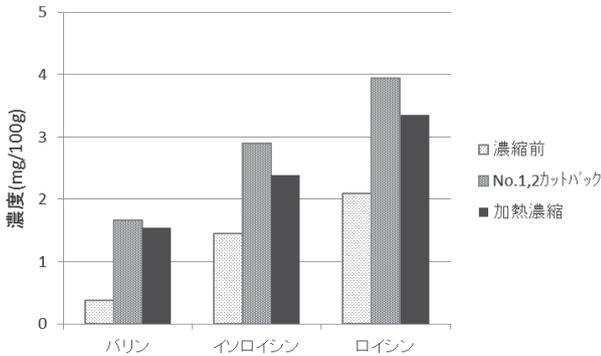


図 6 トマトピューレの分岐鎖アミノ酸分析結果

また，色調評価の結果を表 2 に示した。2 種類のカットバックピューレの色調はほぼ同じであったが，加熱濃縮ピューレは色調が暗く赤色度が低くなり黄色度が増加していた。

表 2 トマトピューレの色調評価結果

	L*	a*	b*	ΔE
No. 1	26.80	30.61	23.36	-
No. 2	26.97	30.93	23.20	0.40
加熱濃縮	26.62	28.89	29.13	6.02

注) ΔE : 色差

3. 3 梨ピューレの検討

梨ピューレの減圧濃縮ピューレ，No. 1 ピューレ（留出液 1 をカットバックしたもの），No. 2 ピューレ（留出液 1 と 2 をカットバックしたもの）及び加熱濃縮ピューレについて香気成分分析を行った結果を，図 7 に示した。

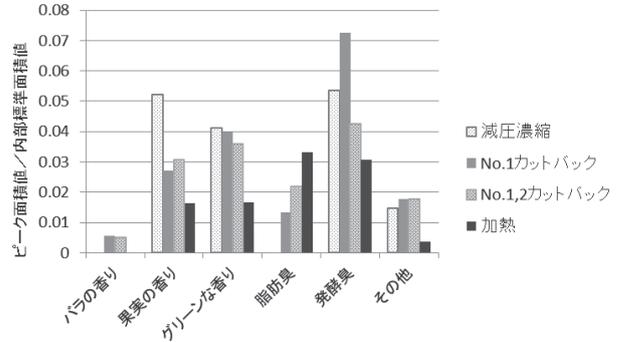


図 7 梨ピューレの香気成分分析結果

香気成分のカットバックにより，バラの香り・果実の香り・グリーンな香り・発酵臭等が付与された。この結果と官能評価により，No. 1 ピューレが最適と考えられた。

また，減圧濃縮前後及び加熱濃縮における，酸度と糖類の変化をそれぞれ図 8，9 に示した。カットバックピューレの酸度は，濃縮前の約 1.5 倍となったが，加熱濃縮との差は認められなかった糖類含有量は，ソルビトールは濃縮前の 1.3 倍，加熱濃縮の 1.2 倍であった。また，加熱濃縮と比較すると，スクロースは 0.9 倍，フルクトースは 1.2 倍となり，カロリーが低く甘みの強いピューレとなっていた。

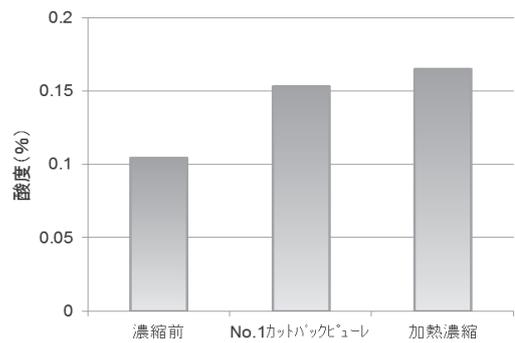


図 8 梨ピューレの酸度分析結果

また，色調評価の結果を表 3 に示した。2 種類のカットバックピューレの色調はほぼ同じであったが，加熱濃縮ピューレは色調が暗く赤色度が低くなり黄色度が増加していた。

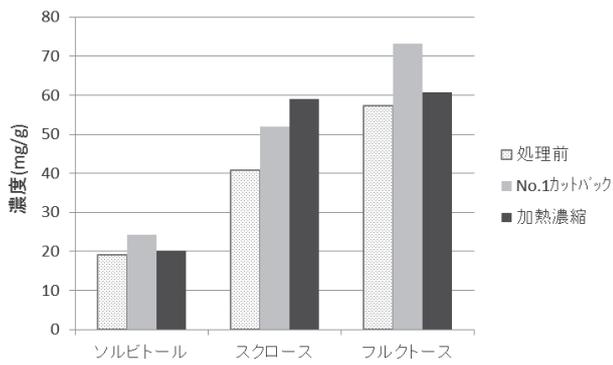


図9 梨ピューレの糖類分析結果

表3 梨ピューレの色調評価結果

	L*	a*	b*	ΔE
No. 1	45.01	-2.40	6.92	-
No. 2	44.54	-2.34	6.34	0.75
加熱濃縮	48.95	-3.86	14.11	8.34

注) ΔE : 色差

4 おわりに

いちご・トマト・梨各ピューレの減圧濃縮法及び香気成分のカットバック法を検討した。

加熱濃縮ピューレと比較すると、減圧濃縮及び香気成分のカットバックピューレは、豊かな香気成分が含まれ、機能性成分も保持されていることがわかった。また、色調の点でも優れていることがわかった。

今後は、留出液を濃縮して減圧濃縮ピューレに添加する方法の検討を行うとともに、栃木県産の高級果実を用いた減圧濃縮ピューレ製造方法の検討を行う予定である。

参考文献

- 1) 阿久津智美ほか：“栃木県産業技術センター研究報告 No.7”，75-79，(2010)
- 2) 日本薬学会編：“衛生試験法・注解 2005”，金原出版(株)，183-185，(2005)

II 共同研究

Cooperative Research

高機能多結晶ダイヤモンド工具の高生産性・低コスト化技術を支援するための、大型焼結体製造技術と工具形状成型技術の開発

研究開発期間 平成 25 年度～平成 27 年度

分野 切削加工

川下の抱える課題及びニーズ

◎航空機に関する事項
燃費向上

高度化目標

新材料 (CFRP 等) 加工対応

研究開発の背景及び経緯

現在、航空機及び自動車業界においては、軽量化による燃費の向上を目的に多くの部分で炭素繊維強化プラスチック (CFRP) が使用されてきている。このCFRPは加工が非常に困難であることから、加工に適した工具の開発が望まれている。CFRP切削加工工具用素材としてはダイヤモンドが適しているとされており、ダイヤモンドコーティング工具及びダイヤモンド焼結体 (PCD) が使用されているものの、加工性、形状自由度及びコスト等について課題がある。

本研究開発では、軽量かつ高強度なCFRPや重積材の切削加工に用いる高機能PCD工具の高生産性・低コスト化を実現するための大型焼結体製造技術と工具形状成型技術の開発を行う。

研究開発の概要及び成果

現在、CFRPの加工に使用されている工具は、超硬 (WC-Co) もしくは気相合成によるダイヤモンドがコーティングされた物である。超硬工具は摩耗が早く短寿命であり、コーティング工具は①再研磨が出来ない、②コーティングの厚さ分丸くなり鋭利な刃先が形成されない、③最適化されなければ剥離する等の問題点が存在している。一方で、ダイヤモンドの粉を高温高压で焼き固めたPCDはCFRP加工用工具の素材として最適と考えられる。(図1、表1)

現在市販されているPCDは、殆どがダイヤモンド層0.5mm程度と非常に薄いため、工具設計上、超硬との複合構造となり多くの問題点を有している。この問題点を解決する為に課題1：PCDサイズ課題 (ダイヤモンド層の厚み不足) を設定し、焼結条件及びバインダーや造粒方法を見直す事で直径50mm、厚み10mmのPCDを開発した。さらに、大型PCDの導入により新たに発生する課題として、課題2：PCD加工性課題 (工具形状への加工が困難)、課題3：放電加工課題 (放電ダメージ層の存在) を設定した。各課題を研究開発することで優れた工具素材を提供する体制を整え、CFRP加工に対する最適な工具が供給される環境を構築す

ることで、高度化目標「工. 新材料 (CFRP等) 加工対応」を解決した。(図2)

具体的な成果として、1) 10mmの厚みを有するPCD素材の合成、2) 大気圧プラズマトーチによるダイヤモンドの加工技術およびPCD上へのCVDダイヤモンド膜の追成長技術の開発、3) PCD素材情報を元にした工具形状の最適化技術の開発を達成した。

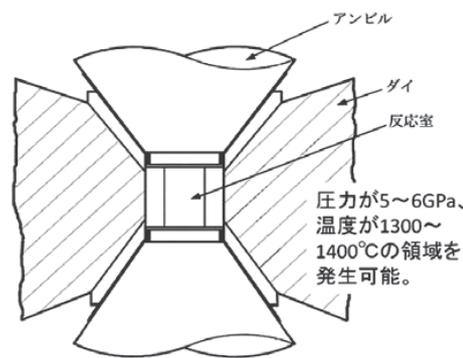


図1 PCD合成に使用する装置概略

表1 CFRP加工工具の性能比較

比較一覧				
	従来品 (ろく付材)	従来品 (一体焼結)	従来品 (コート)	開発品
複雑形状への対応	×	×	◎	○
精造精度	×	×	△	◎
再研磨回数	○	○	×	◎
工具価格	△	△	◎	×(再研磨で◎)
デラミネーション	×	×	△	◎
バリ	◎	◎	△	◎

・CFRP加工で問題となるデラミネーション、バリは切削抵抗の増加や切れ味の低下で発生。従来品は発熱、ダイヤモンド層以外の摩耗で切削抵抗が増大しデラミネーションが発生する。CVDコート品はシャープエッジにならず、切れ味が劣る。
 ・開発品は工具コストは高いが長寿命、高速化、再研磨回数増加によってトータルコスト低減が可能。

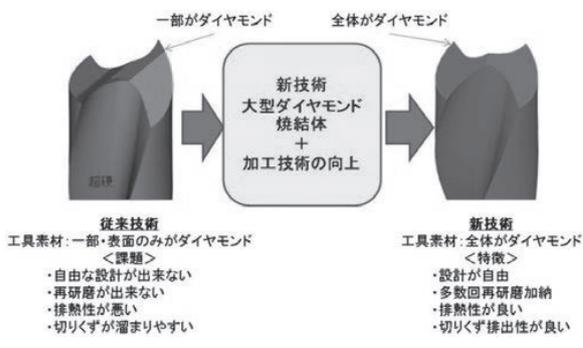


図2 開発ターゲット

25年度採択
委託事業
[一般型]

開発された製品・技術のスペック

本事業で開発された製品は従来には無いダイヤモンド層の厚いPCDである。従来のPCDの厚みが0.5mm程度に対して10mm以上の非常に厚いダイヤモンド層を有している。図3に示す黒色部分がダイヤモンドで構成され、金属色部分は超硬素材となっており、工具化等が容易になる様に超硬素材部分も厚く構成されている。

工具素材の切出しも従来と比較して倍以上の速度で放電加工が可能であり、コスト削減と工具デザインの自由度を実現しているのが特徴である。

また、開発素材の特性を考慮してシミュレーションすることで、効率的に工具を設計する技術も開発した。工具刃先の温度を予測し、熱に弱いダイヤモンドがダメージを受けない刃先形状の検討事例を図4に示す。

最後に、開発素材の特徴である再研磨による工具コスト削減で重要となる技術について紹介する。摩滅した刃先部に気相合成法でダイヤモンドを合成し刃付け研磨を行う為、大気圧プラズマトーチを開発した(図5)。このトーチで前処理を行うことで、摩滅部分にダイヤモンド膜の肉盛が可能となった。また研磨困難な気相合成ダイヤモンド膜を短時間で研磨できる気相エッチング条件を見出すとともに、大気圧プラズマを併用したメカノケミカル研磨の基盤技術を確立した。

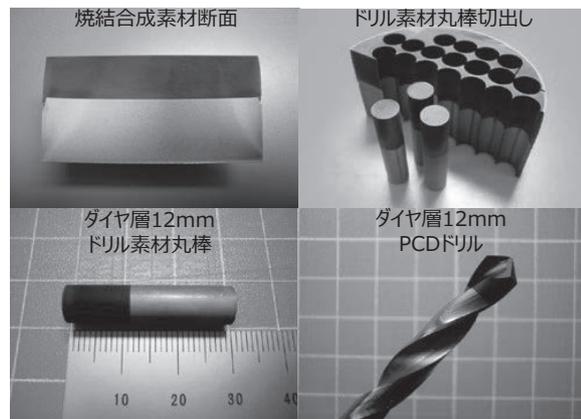
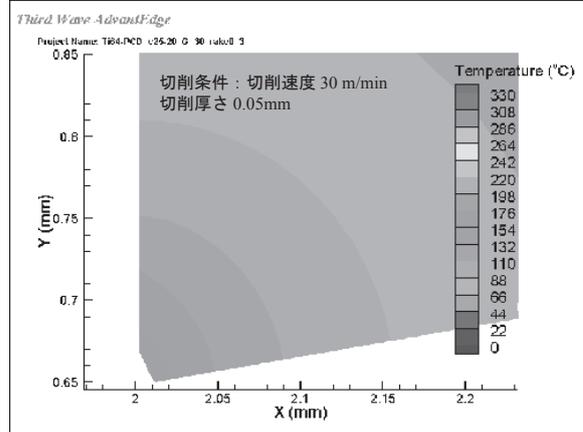


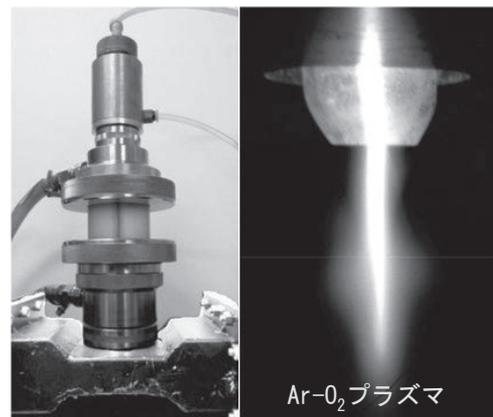
図3 開発素材からドリル作製の手順

開発素材ドリル温度解析(チャンファの影響)

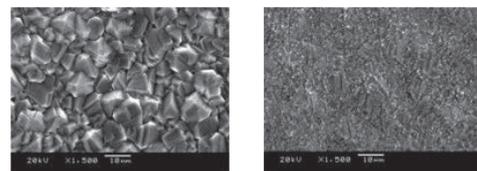


- チャンファが切削温度に及ぼす影響は小さい
- 600°C以下(材料が炭化する温度以下)で切削できる

図4 開発されたPCD素材の工具形状最適化技術



新規開発された大気圧プラズマトーチ



ダイヤモンド膜 ⇒ エッチング後

図5 新規開発されたダイヤモンド加工用の大気圧プラズマトーチ及び加工結果

この研究へのお問い合わせ

事業管理機関名 **公益財団法人栃木県産業振興センター**

◎所在地：〒321-3226 栃木県宇都宮市ゆいの杜 1-5-40

◎担当者：関口 徹

◎TEL：028-670-2602 ◎FAX：028-670-2611 ◎E-mail：kenkyu@tochigi-iin.or.jp

◎プロジェクト参画研究機関(大学、公設試等)：学校法人日本工業大学、栃木県産業技術センター

◎プロジェクト参画研究機関(企業)：トーマイダイヤ株式会社

◎主たる研究実施場所：トーマイダイヤ株式会社 小山工場

関東経済産業局 戦略的基盤技術高度化支援事業
研究開発成果事例集(平成25年度～平成26年度採択事業)から抜粋

共同研究

植物育成を指向した多孔性ハイドロゲルの開発

仁平 淳史* 太田 英佑* 小林 愛雲* 湯澤 祥** 湯澤 真人**

Fabrication of Porous Hydrogels Oriented toward Plant Cultivation
Atsushi NIHEI, Eisuke OTA, Azumi KOBAYASHI, Takashi YUZAWA and Masato YUZAWA

多孔性の HEC ゲルを合成し、灌水の繰返しによるゲルからの肥料成分の溶出を評価したところ、硝酸イオンとリン酸イオンの溶出が慣行土壌よりも緩やかであった。また灌水制限条件における白菜の育苗試験を行った結果、気孔径 2.40mm、気孔率 10%の多孔性ゲル培地が慣行土壌よりも生育に優れた。

Key Words : 多孔性ゲル, ヒドロキシエチルセルロース, 保肥性, 育苗

1 はじめに

壁面緑化施工時の土壌の保水性向上を目的に、吸水性ポリマー（ハイドロゲル）が利用されている。土壌の透水性を確保しながら保水量を向上させるためにはハイドロゲルの利用が有効であると考えられるが、植物の根がハイドロゲルに進入せず、より効果的な保水に繋がらないという課題も見受けられる。平成 26 年度の共同研究の成果から、バルクサイズのハイドロゲルにおいて、水の流動性や余剰水分の排水性、通気性を確保できれば、長期の育苗が可能であることが示唆された¹⁾。

そこで本研究では、ゲル内部への継続的な酸素供給を実現するために、多孔構造を有するハイドロゲルの合成を検討し、育苗試験や保水・保肥性能を評価し、植物育成材料としての実用性を検討したので報告する。

2 研究の方法

2.1 多孔性 HEC ゲルの合成

ヒドロキシエチルセルロース (HEC) (ALDRICH average Mw ~ 250,000) を水に溶解し、7.0wt% 溶液を調製した。調製した HEC 溶液に所定量のエチレングリコールジグリシジルエーテル (EGDE) (東京化成) と 5M 水酸化カリウム水溶液を加え、pH=12.8 の粘ちようなプレゲル溶液を調製した。その後 60°C の恒温器中に静置し、24 時間反応させ HEC ゲルを合成した。反応後 HEC ゲルを多量の 50wt% イソプロピルアルコール水溶液に浸漬し、未反応の EGDE を除去した後、所定の方法にてゲル内部に多孔構造を導入した。最後に多量の水を用いて浸漬洗浄を行い、多孔性の HEC ゲルを得た。

2.2 多孔性 HEC ゲルの保水性評価

50ml プラスチック遠心管に湿潤状態の慣行土壌（バーミキュライト）と多孔性ゲルを充填し、20°C の恒温環境下における保

水性能を評価した。湿潤重量の経時変化を測定し、次式により膨潤度と含水率を算出した。

$$\text{膨潤度} = M_{\text{hydrated}} / M_{\text{dry}}$$

M_{hydrated} : 吸水時のポリマー及び土壌重量 (g)

M_{dry} : 105°C, 24h 乾燥時のポリマー及び土壌重量 (g)

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

2.3 多孔性 HEC ゲルの保肥性評価

あらかじめイオン交換水を用いて洗浄した慣行土壌と多孔性ゲルを 22°C で乾燥固化させ、100mg を採取した。採取試料に硝酸性窒素、アンモニア性窒素、水溶性リン酸、水溶性カリウムを含む市販液体肥料の 100 倍希釈液 0.2ml を滴下・吸収させ、再度 22°C で乾燥固化させた。乾燥した試料をガラス管に充填し、試料直下にテフロンメッシュを固定し、試料の落下を防止した。1 灌水あたりイオン交換水 5ml を試料に滴下し、試料を通過した溶液を回収した。灌水を 10 回繰返し、回収した溶液をイオンクロマトグラフ (DIONEX ICS-1100, ICS-2100) を用いて測定し、硝酸イオン、リン酸イオン、アンモニウムイオン、カリウムイオン濃度を定量することにより、灌水毎の溶出率を求めた。なお陽イオン測定には分離カラム: IonPac CS-16, ガードカラム: IonPac CG-16, 溶離液: 30mM メタンサルホン酸を、陰イオン測定には分離カラム: IonPac AS-19, ガードカラム: IonPac AG-19, 溶離液: KOH (溶離液ジェネレーター使用) を用いた。

2.4 多孔性 HEC ゲルを用いた育苗試験

試作した各種多孔性 HEC ゲルを用いて白菜の育苗試験を行った。50ml プラスチック遠心管の底部先端をカットし、慣行土壌及びゲルの流出を防止するためのコットンワイパーを充填し、その上部に慣行土壌とゲルをそれぞれ充填した。その後最上部に種を蒔き、少量のバーミキュライトを用いて覆土した。遠心管全体を遮光シートで覆い、恒温恒湿器中で 25°C, 80%RH の雰

* 栃木県産業技術センター 材料技術部

** 株式会社イングス

圃気で発芽させた後、20℃のハウス内で育苗を行った。発芽後は灌水間隔を5日に制御し、慣行土壌と多孔性ゲルにおける生育性について、地上部重、草丈、葉数により評価した。

3 結果及び考察

3.1 多孔性 HEC ゲルの保水性

図1に20℃の恒温環境中における慣行土壌と多孔性ゲルの含水率の経時変化を示す。240時間後において、慣行土壌の含水率は初期に比べ約20%減少した。一方で多孔性ゲルは95%以上の高い含水率を保持しており、慣行土壌よりも高い保水力と持続性を有することが分かった。

3.2 多孔性 HEC ゲルの保肥性

図2に慣行土壌と気孔径2.40mmを有する多孔性 HEC ゲルの保肥性評価結果を示す。慣行土壌では灌水による硝酸イオンとリン酸イオンの溶出が速く、この2成分については試作した多孔性ゲルの溶出速度が緩やかであることが分かった。一方で慣行土壌のカリウムイオンとアンモニウムイオンの溶出については、灌水初期はゲルよりも溶出率が高いものの、灌水回数が増えれば、ゲルからの溶出が上回った。これは慣行土壌のバーミキュライトが陽イオン交換能を有するため、灌水による溶出が抑制されたためと推察される。本研究で試作

した HEC ゲルはポリマーに電荷を持たないノニオン性であることから、肥料成分の溶出はゲルの膨潤過程における水分の吸収に起因するイオン成分の拡散によるものと考えられる。そのため、ゲルからの肥料成分の溶出は灌水回数に比例して直線的に増加するものと推察した。

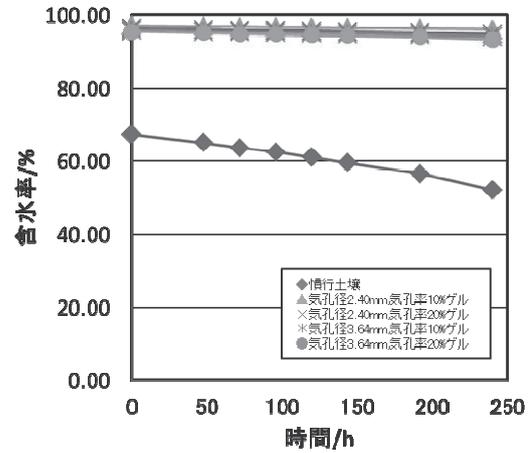


図1 多孔性 HEC ゲルの保水性

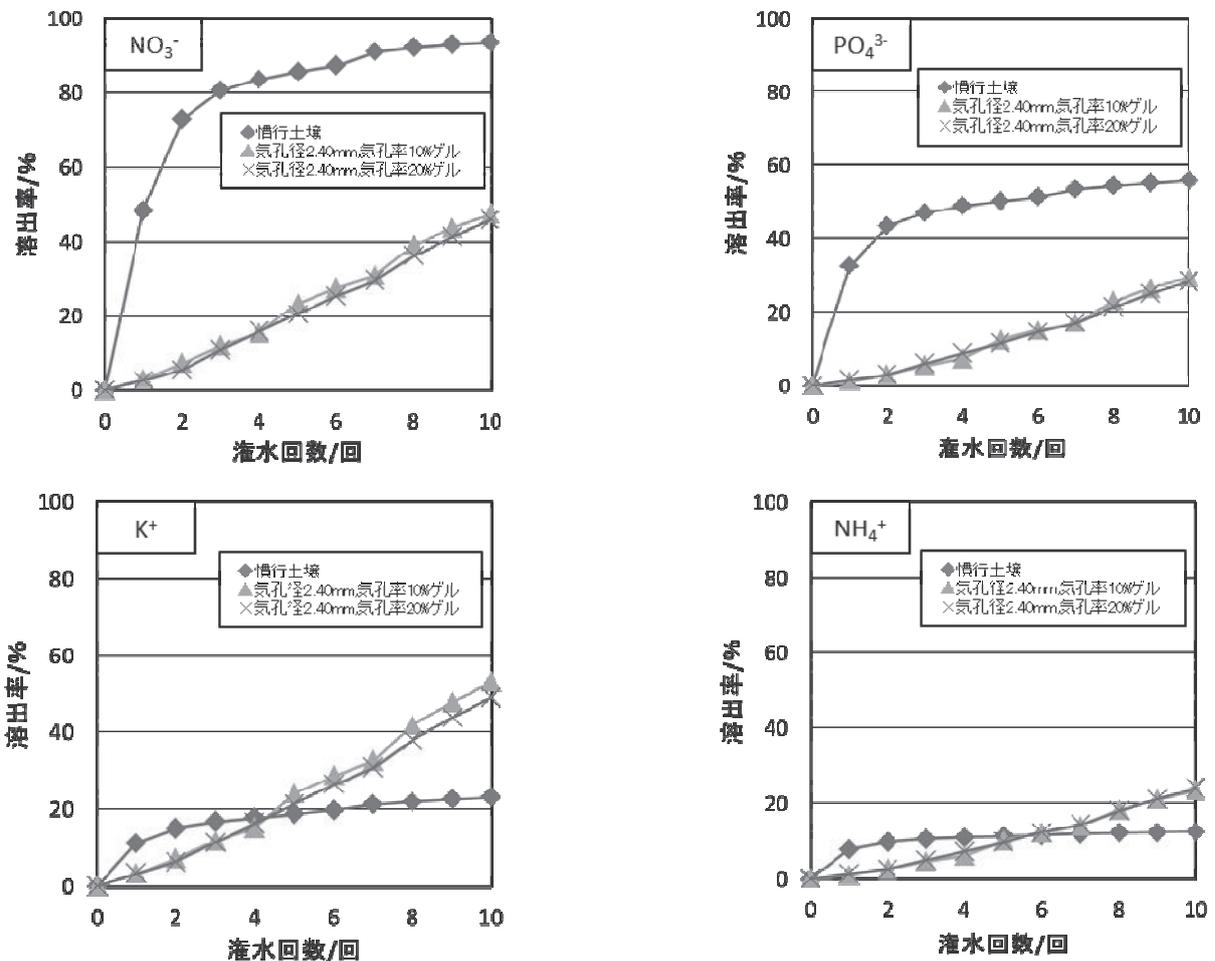


図2 多孔性 HEC ゲルの保肥性

3. 3 育苗試験結果

表1に多孔性 HEC ゲルを用いた白菜の育苗試験結果を示す。灌水の抑制により、気孔径 2.40mm, 気孔率 10%からなる条件が最も生育に優れた。無気孔ゲルよりも気孔を形成させたゲルの方が草丈と葉数が増加する傾向がみられ、気孔形成による酸素供給の効果が出たものと推察する。一方で気孔径や気孔形成量を増加させても、生育の向上は見られなかったことから、苗の生育にはゲル内部の気孔径や気孔率が大きく影響しているものと考えられる。

表1 多孔性 HEC ゲルを用いた育苗試験結果

	地上部重 (g/株)	草丈/cm	葉数/枚
慣行土壌	0.07	4.7	3.0
無気孔ゲル	0.04	3.1	1.8
気孔径2.40mm 気孔率10%ゲル	0.15	4.9	3.8
気孔径2.40mm 気孔率20%ゲル	0.06	3.4	2.2
気孔径3.64mm 気孔率10%ゲル	0.07	4.0	2.8
気孔径3.64mm 気孔率20%ゲル	0.05	2.5	2.0

4 おわりに

多孔性の HEC ゲルを合成し、保水性や保肥性評価、育苗試験により次の結果を得た。

- (1) 多孔性 HEC ゲルは灌水による硝酸イオンとリン酸イオンの溶出は穏やかであるが、カリウムイオンとアンモニウムイオンについては、灌水5回目以降から慣行土壌を上回る溶出率となった。
- (2) 多孔性 HEC ゲルは保水力が高く、240 時間後における含水率の減少は2%程度であった。
- (3) 灌水抑制条件にて育苗を行った結果、気孔径 2.40mm, 気孔率 10%の多孔性ゲル培地が、慣行培地よりも苗の生育に優れた。

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。

参考文献

- 1) 仁平淳史, 太田英佑, 小林愛雲, 湯澤 祥, 湯澤真人: "栃木県産業技術センター研究報告 No. 12", 7-9, (2015)



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

希土類酸化物含有ゼオライトを用いた排ガス浄化触媒の開発 (第2報)

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

Preparation of Zeolites Included Rare-earth Oxides as a Catalyst for Carbon Oxidation
(2nd Report)

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

六角板状形態を有するリンデQゼオライトを母結晶とし、イオン交換法でCe³⁺とPr³⁺を均一に分散させ、加熱して、板状粒子内にPr固溶酸化セリウムナノ粒子を合成した。リンデQゼオライトに導入するCe³⁺とPr³⁺のイオン交換率比を制御することで、酸化セリウムナノ粒子へのPr固溶量を制御できた。Pr固溶酸化セリウムナノ粒子の粒径は10~20nmであり、板状粒子内に分散して存在することを確認した。さらに、アルカリ処理によって、Pr固溶酸化セリウムナノ粒子の表面を覆う非晶質層の溶解を試み、得られた試料のカーボン酸化触媒特性を評価した。その結果、炭酸ナトリウムを用いたアルカリ溶融により、酸化セリウムナノ粒子の表面露出に成功し、カーボン酸化触媒活性の発現を確認した。

Key words: ゼオライト, 酸化セリウム, ナノ粒子, PM酸化触媒, プラセオジム

1 はじめに

ディーゼルエンジンは希薄燃焼エンジンであり、エネルギー効率(燃費)に優れ、少ない燃料で運転されるので、CO₂発生量が少なく地球温暖化の抑制に効果的とされている。しかしながら、排出ガスに含まれる人体に有害な窒素酸化物(NO_x)や粒子状物質(パーティキュレートマター:PM)の放出量が多く、その処理が必要となる。近年、NO_xやPMの発生量はかなり低減されているものの、排ガスに対する規制は年次的に厳しく設定されており、排ガス処理の新しい技術の導入が期待されている。

PMの主成分であるすすは、フィルタによりろ過するシステム(ディーゼルパーティキュレートフィルタ:DPF)で処理されているが、PMをろ過し続けると、フィルタが目詰まりを起こしてしまう。このため、堆積したPMを酸化除去(燃焼)する必要があるが、PMを熱だけで燃焼するためには600℃以上の高温が必要となる。PMを燃焼する触媒として、現在、用いられているPt触媒は、NO₂の酸化力を利用してPMを燃焼させているが、厳しいNO_x排出量規制に対応するための技術進歩により、排ガス中のNO_x濃度は大幅に低減されると考えられている。また、今後の燃費規制の実施に伴い、エンジンの燃焼効率の向上が図られると排ガス温度が低下する。そのため、NO_xが存在しない条件下でかつ低温でPMを酸化除去する触媒の開発が求められている。

酸化セリウムは優れたPM酸化特性を有し、熱安定性にも優れていることからDPF用の酸化触媒として有望視されている。PM

酸化は活性点が炭素との接点に限定されることから、酸化セリウムの微粒子化と分散状態の維持が重要となっている。また、酸化セリウムに、プラセオジムなどの酸化物を添加した固溶体で、PM酸化活性が向上する報告がある¹⁾。

筆者らは、六角板状形態を有するリンデQゼオライト(以下、リンデQ)に²⁾、イオン交換法でセリウムイオン(以下、Ce³⁺)を導入し、その加熱した試料の構造内に、10数nmの酸化セリウム結晶粒子が生成することを見出した³⁾。この酸化セリウムナノ粒子分散板状ゼオライト中の酸化セリウムは、粒径の揃ったナノ粒子であり、粒子内に分散して存在することから、高い触媒活性を有すると考えられる。しかしながら、酸化セリウムナノ粒子分散板状ゼオライトでは、酸化セリウムナノ粒子が母結晶であるゼオライト粒子の内部に存在することから、このままでは触媒活性を示さない⁴⁾。前報において⁵⁾、水酸化カリウムを用いたアルカリ処理により、酸化セリウムナノ粒子の表面を覆う非晶質層が溶解し、酸化セリウムナノ粒子分散板状ゼオライトがカーボン酸化触媒活性を示すことが明らかとなった。

本研究では、イオン交換処理により、リンデQ構造内にCe³⁺と、酸化セリウムに固溶させると触媒性能が向上すると言われているプラセオジムイオン(以下、Pr³⁺)を均一に分散させ、そのCe³⁺、Pr³⁺交換リンデQを加熱して、板状粒子内にPr固溶酸化セリウムナノ粒子を合成した。さらに、アルカリ処理によるPr固溶酸化セリウムナノ粒子分散ゼオライトのPM燃焼触媒特性の活性化を検討したので報告する。

* 栃木県産業技術センター 材料技術部

** 吉澤石灰工業㈱

2 研究の方法

2.1 試料

K型リンデQ ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot xH_2O$) は平均粒径が $0.88 \mu m$ 、厚さが約 $100 nm$ の試料を合成した。

2.2 Pr 固溶酸化セリウムナノ粒子分散板状ゼオライトの調製

テフロン密閉容器に K 型リンデ Q $8 g$ を量り取り、 $Ce(NO_3)_3$ と $PrCl_3$ の混合イオン交換溶液 ($Ce(NO_3)_3$ 濃度: $0.1 mol \cdot dm^{-3}$, $PrCl_3$ 濃度: $0, 0.01, 0.03, 0.05$ 及び $0.1 mol \cdot dm^{-3}$) $60 ml$ を加え、 $90^\circ C$ の恒温槽中にて 24 時間イオン交換処理を行った。イオン交換試料はろ過、洗浄後、 $40^\circ C$ で乾燥した。

イオン交換試料を、大気中、 $900^\circ C$ で一時間加熱し、加熱試料を得た。

2.3 Pr 固溶酸化セリウムナノ粒子分散板状ゼオライトの活性化処理

テフロン容器に、加熱試料 $0.5 g$ と $3.0 mol \cdot dm^{-3} KOH$ 溶液 $25 ml$ を加え、 $90^\circ C$, 24 時間、アルカリ処理を行った (以下、アルカリ処理試料)。アルカリ処理試料はろ過、洗浄後、 $40^\circ C$ で乾燥した。

また、白金ろつばに、加熱試料 $1 g$ と炭酸ナトリウム $10 g$ を加え、電気炉で $880^\circ C$ に加熱して炭酸ナトリウムを溶融させた。室温まで冷却して得られた固形試料を希塩酸に溶解し、ろ過、洗浄後、 $40^\circ C$ で乾燥した (以下、アルカリ溶融試料)。

2.4 評価

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

粉末 X 線回折 (XRD) (理学電機 RINT2550) により試料の結晶相を同定し、格子定数と Scherrer 法を用いて結晶子サイズを算出した。電界放射型走査型電子顕微鏡 (FE-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。自記分光光度計 (日本分光 V-670) で、積分球を用いた拡散反射スペクトルを測定し、色彩計算により $L^*a^*b^*$ 値を求めた。

また、カーボンブラック (Printex V; Degussa) と加熱試料、アルカリ処理試料あるいはアルカリ溶融試料を混合し、示差熱重量同時測定 (TG-DTA, マック・サイエンス TG-DTA2000S) を行い、カーボンブラックの燃焼温度を調べた。この温度を、試料とカーボンブラックのタイトコンタクトにおけるカーボン酸化触媒活性として評価した。

3 結果及び考察

3.1 キャラクターゼーション

3.1.1 加熱試料

表 1 にイオン交換試料の定量分析結果を示す。リンデ Q 内の K^+ は Ce^{3+} 及び Pr^{3+} と交換することを確認した。 Ce^{3+} と Pr^{3+} は混合

溶液を用いることにより、同時にイオン交換処理できることが分かった。また、 Ce^{3+} 及び Pr^{3+} イオン交換率は混合イオン交換溶液の濃度に概ね比例した。さらに、混合イオン交換溶液の濃度が Ce^{3+} と Pr^{3+} とともに $0.1 mol \cdot dm^{-3}$ のイオン交換では、 Ce^{3+} と Pr^{3+} イオン交換率は同じ値となり、リンデ Q のイオン交換において、 Ce^{3+} と Pr^{3+} のイオン交換選択性に大きな差がないことが分かった。

図 1 に加熱試料の X 線回折図を示す。すべての加熱試料から、酸化セリウム結晶構造に帰属されるピークがみられ、かつ、それらのピークの半値幅が広いことから、酸化セリウムはナノ粒子であることが示唆された。

また、母材は $Ce^{3+} + Pr^{3+}$ イオン交換率が小さい試料ではゼオライト構造を維持するが、 $Ce^{3+} + Pr^{3+}$ イオン交換率が大きい試料では非晶質となることが分かった。このことは、希土類元素イオン交換率が異なるとリンデ Q の熱挙動に相違があり、希土類元素イオン交換率 45.1% のリンデ Q は熱安定性が高いことを示している。

表 1 イオン交換試料の定量分析結果

sample	$Ce(NO_3)_3$ conc. $mol \cdot dm^{-3}$	$PrCl_3$ conc. $mol \cdot dm^{-3}$	Ce mass%	Pr mass%	K mass%	Ce^{3+} -ex. ratio %	Pr^{3+} -ex. ratio %
Ce-Q	0.1	0	10.3	0	10.5	45.1	0
$Ce_{0.9}Pr_{0.1}$ -Q	0.1	0.01	10.1	0.89	9.45	45.4	4.97
$Ce_{0.8}Pr_{0.2}$ -Q	0.1	0.03	10.4	2.98	7.24	47.3	13.5
$Ce_{0.7}Pr_{0.3}$ -Q	0.1	0.05	9.15	4.50	7.05	41.5	20.3
$Ce_{0.5}Pr_{0.5}$ -Q	0.1	0.1	7.90	7.93	5.33	35.6	35.6

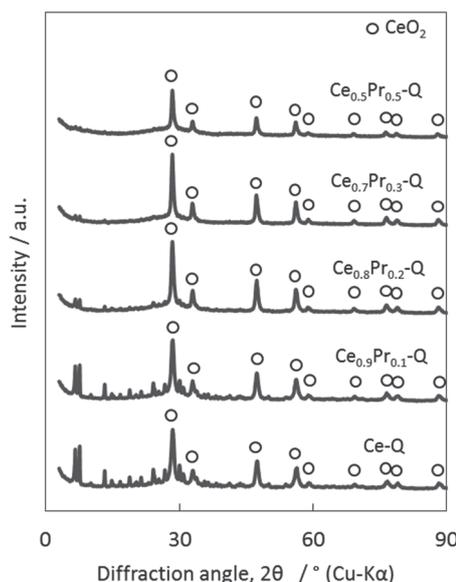


図 1 加熱試料の X 線回折図

表2 加熱試料のL*a*b*値

sample	L*	a*	b*
Ce-Q	95.21	-0.64	1.79
Ce _{0.9} Pr _{0.1} -Q	89.33	4.50	7.38
Ce _{0.8} Pr _{0.2} -Q	82.62	7.32	10.31
Ce _{0.7} Pr _{0.3} -Q	80.73	8.49	12.05
Ce _{0.5} Pr _{0.5} -Q	80.52	7.39	11.31

表2に加熱試料のL*a*b*値を示す。Prを含む加熱試料は赤褐色を呈し、酸化セリウムにPrが固溶したことが示唆された。また、Prイオン交換率の大きい加熱試料ほど、L*値が小さく、a*値及びb*値は大きくなり、色が濃くなったことを示している。このことから、Prイオン交換率の大きい試料ほど、加熱して生成する酸化セリウムのPr固溶量が多いと考えられる。

表3に、加熱試料中の酸化セリウムの格子定数及び結晶子サイズを示す。Prイオン交換率の大きい加熱試料ほど、格子定数が大きくなった。Pr³⁺のイオン半径は、Ce⁴⁺のそれよりも大きいことから、Ce⁴⁺のサイトにPr³⁺が置き換わると、酸化セリウムの格子定数が大きくなると考えられる。したがって、格子定数の結果は、Prイオン交換率が大きいと、加熱試料の酸化セリウムへのPr³⁺固溶量が多くなることを示唆しており、前述のL*a*b*値と同様の結果であった。しかしながら、PrはPr³⁺/Pr⁴⁺の混合物として存在することが考えられ、Prの酸化形態、固溶量については、より詳細な検討が必要である。

また、結晶子サイズは、Ce³⁺+Pr³⁺イオン交換率の大きい試料ほど、Ce³⁺含有量が少ないことに関わらず、大きくなる傾向がみられた。このことは、Ce³⁺+Pr³⁺イオン交換率の大きい試料は、図1のXRD結果においてリンデQの結晶構造が認められないことから、リンデQの熱安定性が低く、より低い温度で母材が非晶質化することにより、酸化セリウムの結晶化が進行することによると考えられる。

図2に加熱試料のTEM写真を示す。TEM写真から、六角板状粒子であるリンデQ内部に、酸化セリウムナノ粒子、またはPr固溶酸化セリウムナノ粒子が分散して存在していることを確認した。また、ナノ粒子の粒径は、10~20nmであることが分かった。

表3 加熱試料に含まれる酸化セリウムの格子定数及び結晶子サイズ

sample	lattice constant a (nm)	average crystallite size D (nm)
Ce-Q	0.5420(1)	13.3
Ce _{0.9} Pr _{0.1} -Q	0.5424(1)	13.6
Ce _{0.8} Pr _{0.2} -Q	0.54259(7)	14.8
Ce _{0.7} Pr _{0.3} -Q	0.5432(1)	15.5
Ce _{0.5} Pr _{0.5} -Q	0.54372(7)	15.8

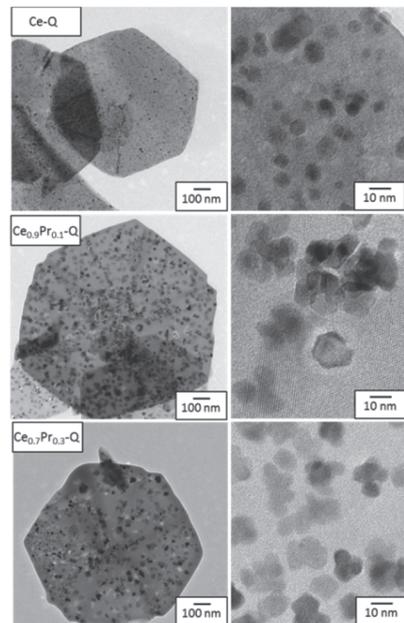


図2 加熱試料のTEM写真

3. 1. 2 活性化処理試料

図3にアルカリ処理試料、図4にアルカリ溶融試料のX線回折図を、表4に、各試料の酸化セリウムについて、Scherrer法から算出した結晶子サイズを示す。すべての試料で、酸化セリウムのピークが確認され、アルカリ処理及びアルカリ溶融により、酸化セリウムが溶解することはなかった。特に、アルカリ溶融処理では、結晶子サイズの増大が見られ、酸化セリウムが結晶成長したことを示した。アルカリ処理試料は、処理後、母材の構造に大きな変化は見られなかった。一方、アルカリ溶融では、すべての試料でゼオライト構造を示すピークは消失した。

図5に、アルカリ溶融試料のFE-SEM写真を示す。アルカリ溶融で、非晶質である板状粒子は溶解し、不溶物が不定形の状態で観察された。その表面に、約20nmの立方体粒子が観察され、これは非晶質層が溶解して露出した酸化セリウムナノ粒子であると思われる。

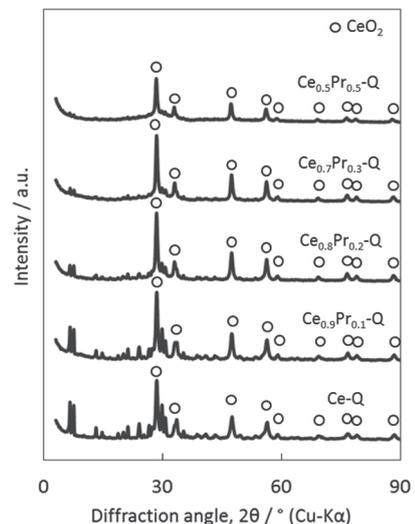


図3 アルカリ処理試料のX線回折図

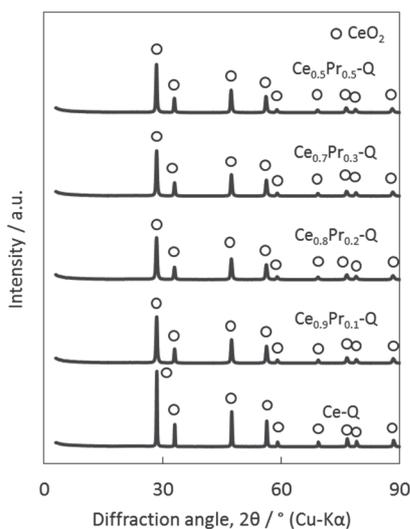


図4 アルカリ溶融試料のX線回折図

表4 アルカリ処理試料及びアルカリ溶融試料に含まれる酸化セリウムの結晶子サイズ

sample	average crystallite size / D (nm)		
	as-heated	alkali treating	alkali fusion
Ce-Q	13.3	13.8	36.3
Ce _{0.9} Pr _{0.1} -Q	13.6	14.2	21.2
Ce _{0.8} Pr _{0.2} -Q	14.8	14.5	19.7
Ce _{0.7} Pr _{0.3} -Q	15.5	15.0	21.2
Ce _{0.5} Pr _{0.5} -Q	15.8	15.6	21.5

3. 2 酸化触媒活性の評価

表5に、カーボンブラックと各試料との混合物におけるカーボン燃焼開始温度を示す。なお、カーボンブラックのみでの燃焼開始温度は517.6°Cであった。すべての試料において、カーボン燃焼開始温度の低下が見られ、試料が触媒活性を示した。加熱試料は、酸化セリウムが粒子の内部に存在するため、酸化セリウムの触媒活性は示さない。したがって、加熱試料において、Ce³⁺+Pr³⁺イオン交換率が小さい試料、すなわちK含有量の多い試料ほどカーボン燃焼開始温度が低くなったことは、Kによる触媒活性であると推察される。

アルカリ処理試料及びアルカリ溶融試料は、加熱試料よりもカーボン燃焼開始温度を低下させることが分かった。これは、これらの活性化処理により、非晶質部分が溶解し、表面に酸化セリウムナノ粒子が露出したことによると思われる。特に、アルカリ溶融処理試料では、図5のFE-SEM写真が示すとおり、酸化セリウムナノ粒子の表面露出が確認されており、酸化セリウムが触媒活性を十分に発揮し、約400°Cまでカーボン燃焼開始温度を低下させたと考えられる。

また、アルカリ溶融試料では、Pr固溶量の異なる試料で、カーボン燃焼開始温度に大きな相違は見られず、Pr固溶による触媒活性の向上は確認できなかった。酸化セリウムの触媒反応は、

酸化還元でCeの価数変化による放出される格子酸素が関与すると推定されている¹⁾。また、希土類元素などの第二成分を添加することで、格子酸素の放出(還元)を促進し、酸化セリウムの触媒活性を向上させることができると言われている。本試料では、複数の価数を示すPrの酸化形態と固溶量が酸化セリウムの酸化活性の向上に寄与するものではなかったことから、カーボン酸化触媒活性にPr固溶の効果が現れなかったと考えられる。

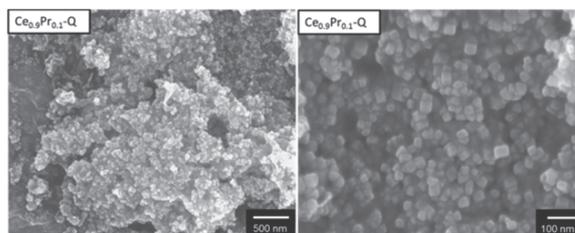


図5 アルカリ溶融試料のFE-SEM写真

表5 カーボン燃焼開始温度

	T(ig) / °C		
	as-heated	alkali treating	alkali fusion
Ce-Q	480.2	444.7	384.5
Ce _{0.9} Pr _{0.1} -Q	483.8	447.7	405.5
Ce _{0.8} Pr _{0.2} -Q	487.2	456.6	386.0
Ce _{0.7} Pr _{0.3} -Q	497.2	459.2	405.3
Ce _{0.5} Pr _{0.5} -Q	500.4	465.3	378.1

4 おわりに

六角板状形態を有するリンデQを母結晶とし、イオン交換法でCe³⁺とPr³⁺を均一に分散させ、加熱することで、板状粒子内にPr固溶酸化セリウムナノ粒子を合成した。さらに、アルカリ処理によって、Pr固溶酸化セリウムナノ粒子の表面を覆う非晶質層の溶解を試み、得られた試料のカーボン酸化触媒特性を評価した。その結果、炭酸ナトリウムを用いたアルカリ溶融により、酸化セリウムナノ粒子の表面露出に成功し、カーボン酸化触媒活性の発現を確認した。

本研究において、明らかとなった主な知見は次のとおりである。

- (1) イオン交換処理により、リンデQ構造内にCe³⁺とPr³⁺を同時に導入し、加熱することで、板状粒子内にPr固溶酸化セリウムナノ粒子を合成することができた。
- (2) リンデQに導入するCe³⁺とPr³⁺のイオン交換率比を制御することで、酸化セリウムナノ粒子へのPr固溶量を制御できると考えられる。
- (3) Pr固溶酸化セリウムナノ粒子の粒径は10~20nmであり、板状粒子内に分散して存在することが確認された。
- (4) 水酸化カリウムを用いたアルカリ処理、炭酸ナトリウムを用いたアルカリ溶融により、Pr固溶酸化セリウムナノ粒子分散ゼオライトのカーボン酸化触媒活性の発現を確認した。

- (5) 炭酸ナトリウムを用いたアルカリ溶融により、表面を覆う非晶質層を溶解して酸化セリウムナノ粒子を露出させ、約400℃までカーボン燃焼開始温度を低下させることができた。
- (6) 本試料では、Pr 固溶による酸化セリウムのカーボン燃焼触媒活性の向上は確認できなかった。

本研究で開発したPr 固溶酸化セリウムナノ粒子合成技術は、種々の元素に対しても応用可能であり、容易に酸化物固溶酸化セリウムナノ粒子を合成できる技術である。触媒特性だけでなく、酸化セリウムの有する多様な特性の向上において、寄与できる技術であることが期待できる。

参考文献

- 1) 石原達己：“セラミックス”，51 No. 1, 20-23, (2016)
- 2) J. D. Sherman : Molecular Sieves- II , Am. Chem. Soc., 30-42, (1977)
- 3) 加藤栄, 松本泰治, 松本健一, 川島健, 岡村達也, 中茎貴仁, 後藤義昭:“セラミックス協会2012年年会講演予稿集”, 113, (2012)
- 4) 加藤栄, 松本泰治, 松本健一, 川島健, 岡村達也, 中茎貴仁 : 未発表
- 5) 加藤栄, 金田健, 鶴永賢, 岡村達也, 小林範浩, 松本泰治 : “栃木県産業技術センター研究報告 No. 12”, 24-28, (2015)

省貴金属対応・小型・軽量・高性能 自動車排気ガス浄化装置の技術開発

研究開発期間 平成26年度～平成27年度

分野 精密加工

川下の抱える課題及びニーズ

◎川下分野横断的な共通の事項

高機能化・精密化・軽量化 / 新たな機能の実現 / 品質の安定性・安全性の向上 / 環境配慮 / 生産性・効率化の向上、低コスト化

高度化目標

品質の安定性・安全性の向上 / 環境配慮の取組 / 生産性・効率化の向上、低コスト化

研究開発の背景及び経緯



図1 ベトナムバイク写真

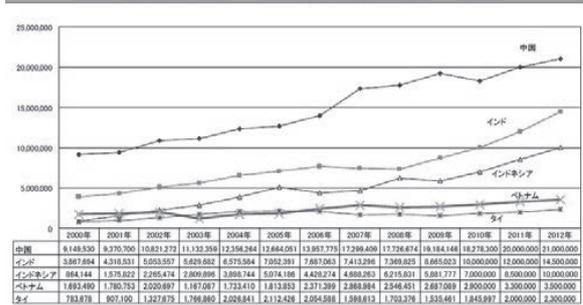
地球環境の悪化が深刻化している中、自動車の内燃機関は当面環境対応しつつ存在し続けると考えられる。

環境対応を飛躍的に向上させているのは、排出ガスを浄化する触媒技術である。排出ガス用の触媒とは、排気ガス中の有毒ガスを触媒により無害な物質に化学変化させるもので、触媒物質としては、白金、パラジウム、ロジウムの三種類の貴金属が使用されている。これら貴金属の用途別割合では、白金の55%、パラジウム54%、ロジウムの86%が自動車排気ガス触媒に使われている。

自動車の普及は増加の傾向であり、二輪車の生産は中国、インド、アジア、アフリカは二桁オーダーで生産が増加し、そのほとんどで排気浄化システムが採用されていない実態があり、環境悪化の原因になっている。

不採用の要因は技術面より価格面が大きく、安くて高性能な浄化装置の出現が待たれている。

アジア5ヵ国（中国、インド、インドネシア、ベトナム、タイ）、
二輪車販売台数推移（2000～2012年、2011～2012年は予測、単位：台）



グラフ1 アジア5か国台数推移

従来の排気ガス浄化システムコストは、使用する触媒貴金属の材料費が80%に達している。コスト削減は貴金属の使用量を削減するしかない。その為に触媒内の排ガス流を変化させ、排ガス浄化効率向上を図り、使用貴金属量を削減するものである。

排ガスの流れを変える方法として、担体外筒にステンレスのメッシュを螺旋形状に成型し、メッシュの固定とガスの分散を狙ったセパレーターとの組み合わせ構造を採用した。さらに触媒を担体に担持させる従来のウォッシュコート法に加え、メッシュとセパレーターに直接触媒金属をめっきする試みも行っている。

すなわち本研究は、排ガスの流れを変化させ浄化効率をあげて小型化を図り使用貴金属を少なくする事と、担体への貴金属めっきを確立し、より少ない量を無駄なく担持する事によりコストを削減するものである。

研究開発の概要及び成果

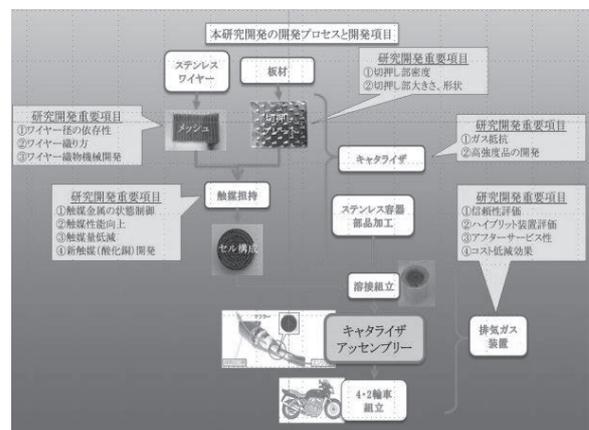


図2 本研究開発の概要

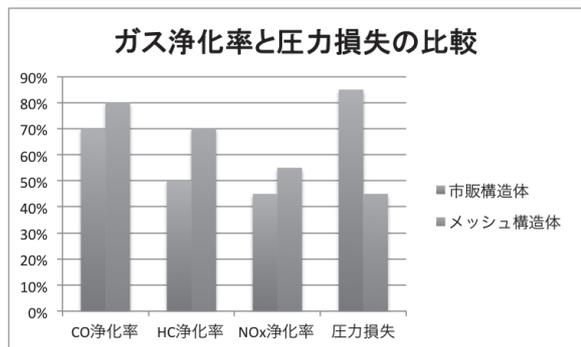
26年度採択
補助事業

触媒性能は担持貴金属量に左右されるので、性能を上げるにはセルを極力小さくし数を増やし、触媒面積を稼ぐ方向になる。従来構造では、排ガスはセル間の移動ができず、且つ入口から出口まで排ガスが触媒金属と触れない部分もある。そこで本開発では排気ガスの流れを変え、触媒金属を触れやすくする構造を採用した。結果、触媒浄化効率が従来型より優れる事が実証できた。

開発された製品・技術のスペック

使用貴金属量1/3で従来品と同等浄化性能のキャタライザーの開発ができた。

拠ってコストの約80%を占める貴金属量を1/3に低減することで全体コスト目標1/2達成の目途がついた。



グラフ2 性能比較-1



図3 メッシュ構造

更に触媒金属の担持について、担体に触媒金属をめっきする方法についても開発を進めている。めっき担持の最大メリットは、使用貴金属量を微調整できる事である。

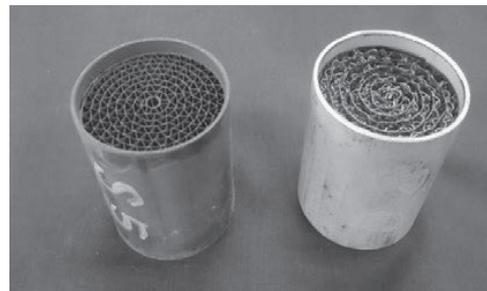
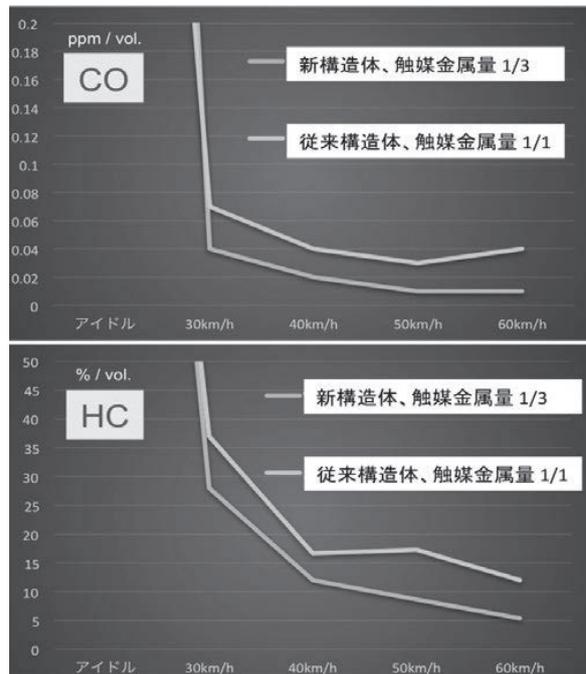


図4 従来品との比較写真



グラフ3 性能比較-2

この研究へのお問い合わせ

事業管理機関名 **一般財団法人地域産学官連携ものづくり研究機構**

◎所在地：〒373-0057 群馬県太田市本町29-1

◎担当者：佐藤 純一

◎TEL：0276-50-2100 ◎FAX：0276-50-2110 ◎E-mail：j-sato@mro.or.jp

◎プロジェクト参画研究機関(大学、公設試等)：国立大学法人群馬大学、学校法人上智学院、群馬県立群馬産業技術センター、栃木県産業技術センター

◎プロジェクト参画研究機関(企業)：株式会社深井製作所、株式会社エコラ・テック

◎主たる研究実施場所：株式会社深井製作所

関東経済産業局 戦略的基盤技術高度化支援事業
研究開発成果事例集(平成25年度～平成26年度採択事業)から抜粋

精密加工

共同研究

ショウガ搾汁残渣の有効利用

伊藤 和子* 福嶋 瞬* 亀山 大輔** 藤生 恵子***

Effective Utilization of Residue of Squeezed Ginger

Kazuko ITOH, Shun FUKUSHIMA, Daisuke KAMEYAMA and Keiko FUJII

生姜漬物加工時に生じる規格外品は、ほぼ 50%が水分であるため、搾汁後廃棄されている。しかし、この搾汁残渣には、ショウガ特有の香り成分や辛味成分が残存していることが考えられることから、その有効活用が望まれている。ショウガ搾汁残渣と、昨年度の結果で香り及び辛味ともに優れていた常圧乾燥品を使用してそれぞれ生姜ジャム 4 種類と生姜茶 1 種類を試作し、官能評価と成分分析を行った。生姜ジャムは開発品 1 が好まれており、生姜茶は従来品程度の辛味が好まれることがわかった。さらに、生姜ジャムと生姜茶の販売促進を目指し、開発品を活用する 3 種類のレシピ開発も行った。

Key Words : 生姜搾汁残渣, 香り成分, 辛味成分, 官能評価

1 はじめに

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

(株)シオダ食品において、生姜漬物の加工工程で生じる規格外品は、約 50%の水分を除くために搾汁した後、利用されずに大量に廃棄されているのが現状である。その有効活用のため、昨年度は乾燥方法の違いによる香り成分・辛味成分の比較を行い、常圧乾燥法が最適であることがわかった¹⁾。今年度は、搾汁残渣そのものと乾燥品を用いて製品を試作し、官能評価により消費者の嗜好を調査するとともに、その香り成分と辛味成分を評価した。

さらに、製品の販売促進を目標にレシピを考案したので報告する。

2 研究の方法

2.1 原料

ショウガ搾汁残渣は(株)シオダ食品の生姜加工工程から生じる規格外品を搾汁したものをを用いた。その搾汁残渣を(株)シオダ食品の通風乾燥機を用い、80℃20時間常圧乾燥した後粉砕し、9,30メッシュのふるいを用

いて篩別し、9~30メッシュ画分と30メッシュ通過画分とに分けた。搾汁したものをジャムに、乾燥後の9~30メッシュ画分をお茶に使用した。

2.2 官能評価

VAS (Visual Analog Scale) 法 (視覚的評価スケール) により、生姜茶ではおいしさ・甘み・辛味・渋み・香り外観の6項目、生姜ジャムでは食感を追加した7項目について、10cmのスケール上であてはまる位置に印をつける方法で官能評価を行い、スケールの左端から印までの長さを測定して評価値とした。スケールは左端が弱いまたは悪いとし、右端が強いまたは良いとした。産業技術センター (以下産技セ) では男性5名、女性9名の計14名で行い、宇都宮文星短期大学 (以下文星短大) では、生姜茶については男性8名、女性53名の計61名、生姜ジャムは男性6名、女性54名の計60名で評価を行った。

2.3 香り成分分析

香り成分は、head space sorptive extraction (HSSE) 法により行った。HSSE 法による抽出は、EG-Silicone Twister (Gerstel 社製) を用い、生姜茶は10g、生姜ジャムは7gに内部標準としてイソプロパノールを添加し、40℃2時間吸着させた。その後、加熱脱着装置 (Gerstel 社製) つきガスクロマトグラフ質量分析計 (GC/MS) (GC6890N, MS5973: Agilent Technologies 社製) を用いて測定を行った。

加熱脱着装置の温度条件は、TDS:20℃(1min)-60℃/min 昇温-210℃(4min)とし、CIS:-150℃(0.01min)-12℃/sec 昇温-210℃(5min)とした。GC/MS 条件は、カラ

* 栃木県産業技術センター 食品技術部

** 株式会社シオダ食品

*** 宇都宮文星短期大学

ム : Inertcap pure WAX(30m, 0.25mm, 0.25 μ m:GL Sciences 製), オープン温度 : 40℃(3min)-5℃/min 昇温-150℃-10℃/min 昇温-250℃(5min), キャリアガス : ヘリウム 1ml/min, トランスファーライン温度 : 250℃, イオン源温度 : 230℃, イオン化モード : EI, イオン化電圧 : 70eV で測定を行った。

分析成分は, 生姜茶では Eucalyptol, Linalool, Neral, Geranial, Geranyl acetate 及び Geraniol を対象成分とした。生姜ジャムでは, α-Pinene, Camphene, β-Pinene, β-Myrcene, Limonene, Eucalyptol, Linalool, Neral, Terpineol, Citral, Geraniol を対象成分とした。

2.4 辛味成分分析

辛味成分は, 6-Gingerol, Shogaol, Zingerone について飯島らの方法²⁾に準じ定量を行った。

すなわち, 生姜ジャム 5g にメタノール 10ml を加え, 氷冷しながらポリトロンで抽出した。さらに, 氷冷しながら超音波装置にて 20min 抽出した。超高速遠心機で 12,000rpm 10min 遠心し, 上清を採取した。沈殿物にメタノール 6ml を加え, 超音波装置による抽出以降の操作を繰り返して上清を採取して合わせ, 25ml に定容した。

生姜茶は, サンプルをメタノールで希釈して測定した。

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

3 結果及び考察

3.1 試作品の作製

ショウガ搾汁残渣の活用を目指し, 生姜茶と生姜ジャムの試作品を作製した。

生姜茶は, ショウガ搾汁残渣乾燥品 2g につき紅茶 1g の割合で混和し試作した。

生姜ジャムは, ショウガ搾汁残渣を用いて 4 種類試作した。開発品 1 はスライス状の残渣をそのまま使用し, 開発品 3 はその濃度を 2 分の 1 にした。開発品 2 はおろし状の残渣をそのまま使用し, 開発品 4 はその濃度を 2 分の 1 にした。

3.2 官能評価結果

産技セにて実施した官能評価結果を, 図 1 と図 3 に, 文星短大にて実施した官能評価結果を, 図 2 と図 4 に示す。なお, 有意差検定はすべて統計ソフト JMP の

Tukey-Kramer の HSD 検定で行い, 異なる記号間は 5% 水準で有意差があるものとして図示した (有意差がない場合は記号なし)。

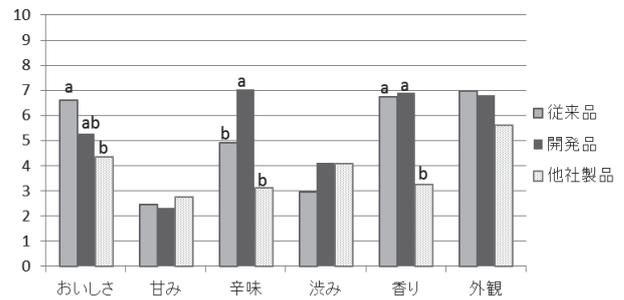


図 1 生姜茶の官能評価結果 (産技セ)

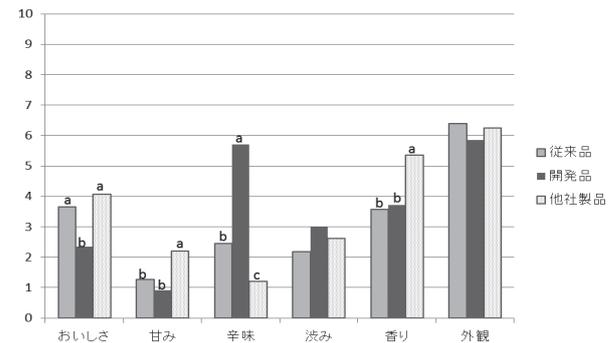


図 2 生姜茶の官能評価結果 (文星短大)

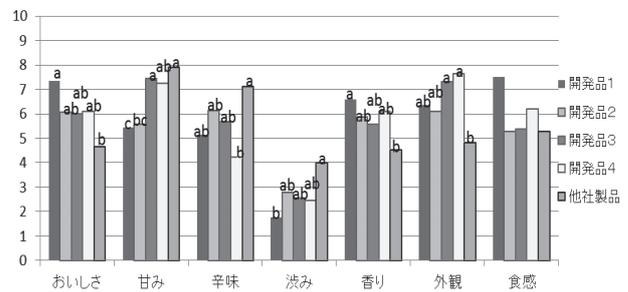


図 3 生姜ジャムの官能評価結果 (産技セ)

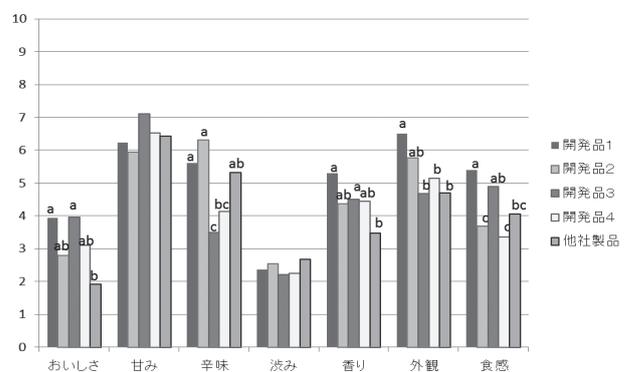


図 4 生姜ジャムの官能評価結果 (文星短大)

生姜茶の開発品は, 辛味が強いという評価であった。おいしさの評価から推察すると, 従来品程度が最適な辛味と考えられた。香りに関する評価は, 産技セでは

従来品と開発品が高く、文星短大では他社製品が高くなり、評価が分かれた。生姜ジャムは、両者ともに開発品1の評価が最も高かった。産技セではおいしさ・渋み・香りの点で、開発品1と他社製品に有意差が認められた。文星短大では、おいしさ・香り・外観・食感の点で、開発品1と他社製品に有意差が認められた。

3. 3 香気分析結果

香気成分と香気の特徴を表1に示す。

生姜茶の従来品・開発品・他社製品の分析結果を図5に示す。開発品は、従来品及び他社製品と比較して、たいへん香りが高いことがわかった。

香気成分名	香気の特徴
α -Pinene	針葉樹の香り
Camphene	ローズマリーの芳香
β -Pinene	針葉樹の香り
β -Myrcene	芳香
Limonene	柑橘系の芳香
Eucalyptol	清涼感のある香り
Linalool	スズラン様芳香
Neral	甘いレモンの香り
Terpineol	ライラックの香り
Geranial	強いレモン臭
Geranyl acetate	ラベンダーの香り
Geraniol	バラ様の甘い香り

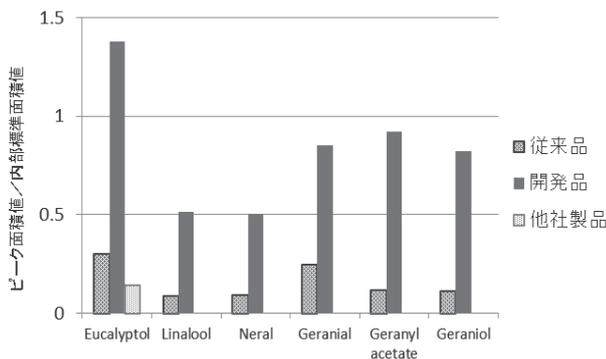


図5 生姜茶の香気成分分析結果

生姜ジャムの香気成分分析結果を図6に示す。分析値では、開発品2の測定値が高い傾向にあった。開発品2はおろし状であるため、ヘッドスペース中に香気が広がりやすいのではないかと考えられた。一方、開発品1はスライス状であるため、食べた時に口の中で香りが広がるのではないかと考えられた。

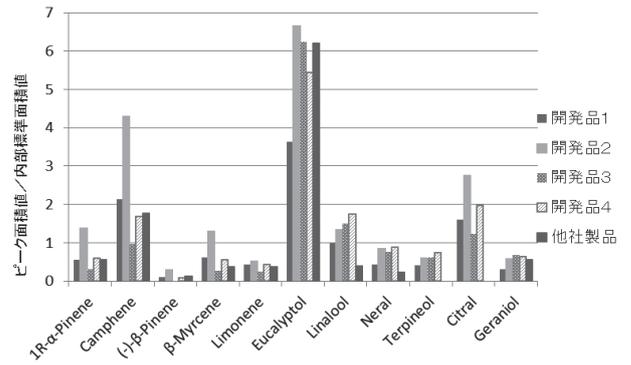


図6 生姜ジャムの香気成分分析結果

3. 4 辛味分析結果

生姜茶の従来品・開発品・他社製品の分析結果を図7に示す。開発品の6-Gingerolは、従来品の約2倍・他社製品の約7倍であり、Syogaolは、従来品の約2倍・他社製品の約12倍であり、たいへん辛味が強いことがわかった。官能評価結果から、おいしいと感じる辛さは従来品程度と考えられた。

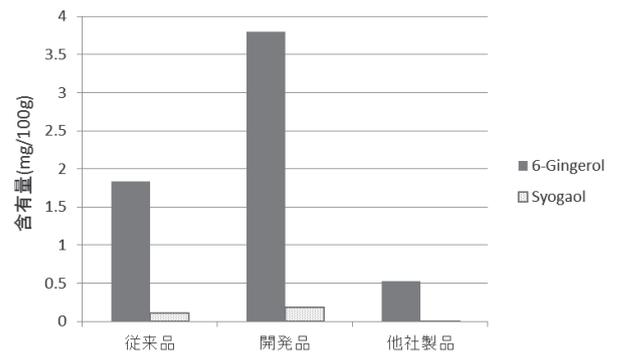


図7 生姜茶の辛味成分分析結果

生姜ジャムの分析結果を図8に示す。6-Gingerolは、開発品1と2は他社製品の約2倍の濃度であり、開発品3と4は同等程度であった。Shogaolについては、他社製品と比較すると、開発品1は約2倍、開発品2は約1.4倍、開発品3は約0.8倍、開発品4は約0.5倍であった。

開発品1は他社製品と比較して辛味がたいへん強いが、官能評価ではおいしいと感じており、生姜の特徴を活かした製品であることがわかった。

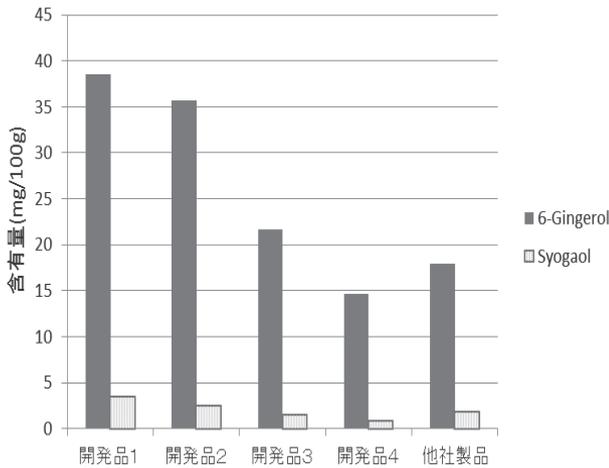


図8 生姜ジャムの辛味成分分析結果

3.5 レシピ開発

開発品の販売促進を目的に、さまざまな料理に活用するためのレシピ開発を行った。

3.5.1 ポークジンジャー（漬け込みたれ）

材料：生姜ジャム 大さじ1～2，醤油 大さじ2，豚肉 200g，油 小さじ2（ジャム：醤油＝1：2～1：1）

作り方：生姜ジャムと醤油をよく混ぜ合わせる。軽くもみながら10分ほど豚肉を漬け込んで焼く。

特徴：焼いても豚肉が固くならず、甘みと塩味のバランスが良い（図9）。

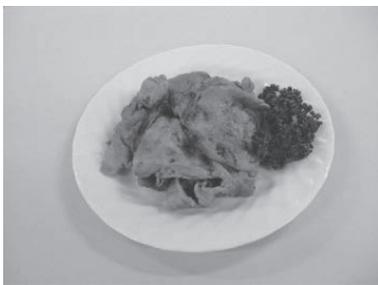


図9 ポークジンジャー（漬け込みたれ）

3.5.2 ティーライス

材料：米 1カップ，生姜茶抽出液 1.2カップ，好みで塩一つまみ

作り方：生姜茶を抽出し冷ます。米を研ぎ、冷ました生姜茶で水加減をする。好みで塩一つまみ入れ、ざっくりと混ぜたらすぐに炊飯する。

特徴：生姜茶のほんのりとした色合い，さわやかな香りが楽しめる（図10）。



図10 ティーライス

3.5.3 マリネ液

材料：生姜ジャム 大さじ2，酢 大さじ4，塩 小さじ1/6，オリーブオイル 大さじ1

作り方：マリネ液の材料をすべて混ぜる。切り方・漬け込み容器によっても異なるが，200g くらいの野菜が漬け込める。3日から1週間ほどの保存を目安とする（マリネ液の再利用は不可）

特徴：生姜の香りとはほどよい辛味，甘みが同時に付加できる（図11）。



図11 生姜ジャムを使ったマリネ

4 おわりに

ショウガ搾汁残渣を用い，生姜茶・生姜ジャムを試作開発し，その官能評価を行った。また，それぞれの香気成分及び辛味成分を評価し，生姜の特徴を活かした製品であることがわかった。さらに，開発品を活用したレシピも考案した。

参考文献

- 1) 伊藤和子ほか：“栃木県産業技術センター研究報告 No.12”，36-38，(2015)
- 2) “食品機能性の科学”，(株)産業技術サービスセンター，1086-1089，(2008)

共同研究

大麦のダイレクトGel転換による高付加価値加工技術の開発

福嶋 瞬* 渡邊 恒夫* 杉山 純一** 葛 瑞樹**

Development of High Value-added Processing Technology with Direct Gel Conversion of Two-rowed Barley

Shun FUKUSHIMA, Tsuneo WATANABE, Junichi SUGIYAMA and Mizuki TSUTA

大麦粉はグルテンを含まず粘りが出にくいことから、小麦粉に比べて製パン時に生地が膨らみにくい、製麺時に生地が繋がりにくい、といった加工適性に課題があった。当センターではこれまで澱粉の非晶化(α化)を進行させる大麦の製粉方法や二軸エクストルーダーによる加熱、せん断方法を検討し、大麦粉の加工適性の改善を試みてきたが、非晶化の進行が不十分であった。そこで、国立研究開発法人農業・食品産業技術総合研究機構 食品総合研究所にて開発されたダイレクトGel転換技術を大麦に適用し、ゲル化条件とゲルの動的粘弾性を評価した。その結果、加水比を調節することで幅広い物性の大麦ゲルが調製でき、製パンに最適な米ゲルに近い物性の大麦ゲル、米ゲル配合大麦ゲルが調製可能であることが明らかとなった。

Key words: 大麦, ゲル, 糊化, ダイレクトGel転換, 動的粘弾性

1 はじめに

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

二条大麦は、水溶性及び不溶性食物繊維をバランスよく含んでいる。これらには、血糖値やコレステロールを下げる働きがあり、メタボリックシンドローム抑止に有効と考えられる。平成18年5月には米国にて大麦のヘルスクレーム(健康強調表示)が認められ、大麦の食用化がますます進むと考えられる。

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

当センターではこれまでの研究^{1),2)}で非晶化(α化)を進行させ、加工適性を改善させた大麦粉の調製法の開発を目的とし、米の非晶化粉碎法や二軸エクストルーダーによる加熱、せん断処理を大麦に応用してきたが、加工適性の改善には非晶化の進行が不十分であることが推察される結果であった。そこで、本研究では国立研究開発法人農業・食品産業技術総合研究機構 食品総合研究所にて開発された高アミロース米を炊飯にて糊化させた後、カッターミキサーによる高速せん断をかけることで、

パンや麺等様々な食品に加工可能な新たな米のゲル素材(米ゲル)を調製するダイレクトGel転換技術³⁾を大麦に応用し、大麦ゲルの調製条件によるゲルの物性への影響を動的粘弾性測定により把握し、加工適性の高い新たな大麦ゲル素材を開発することを目的とした。

また、米ゲルは様々な食品への加工が可能であることが明らかとなっているため^{4),5)}、米ゲルを配合した大麦ゲルは、大麦のみのゲルより応用範囲が広がる可能性があり、加工製品によっては米ゲル配合大麦ゲルの利用が適する場合も考えられる。したがって、米ゲルを一部配合した大麦ゲルについても調製し、動的粘弾性を評価した。

2 研究の方法

2.1 原料大麦

(株)大麦工房ロアより、二条大麦品種サチホゴールドの精麦歩合85%大麦粒(以下、85サチホ)を、栃木県農業試験場よりポリフェノール含量が低く、加熱後の褐変が起こりにくい二条大麦品種とちのいぶきの精麦歩合80%大麦粒(以下、80とちのいぶき)、55%大麦粒(以下、55とちのいぶき)を提供して頂き、3種類の大麦粒を試料として用いた。

2.2 原料大麦のアミロース含量測定

Julianoの方法⁶⁾を用いて各原料大麦粒のアミロース含量を分析した。定量は標準アミロース(シグマ アルドリッチ;アミロースジャガイモ由来)による絶対検量線法で行った。

* 栃木県産業技術センター 食品技術部

** 国立研究開発法人農業・食品産業技術総合研究機構 食品総合研究所

2. 3 大麦ゲル調製方法

各加水比のゲルについては、大麦粒に表1のように全量が900gとなるように水を添加し、16時間浸漬させた後、炊飯器(象印マホービン(株), NP-NA10)にて玄米モードで大麦を炊飯した。炊飯大麦を、カッターミキサー((株)エフ・エム・アイ, Robot Coupe Blixer-5Plus)を用いてせん断速度1,500rpm、もしくは3,000rpmで一定時間せん断した後、4℃で4時間半保存し、大麦ゲルを調製した。

表1 炊飯時の大麦粒, 水の量

	2倍加水	3倍加水	4倍加水
大麦粒(g)	300	225	180
水(g)	600	675	720

2. 4 米ゲル配合大麦ゲルの調製方法

55とちのいぶき157.5gに対して水472.5gを加水し、玄米モードで炊飯した加水比3倍の炊飯大麦粒630gと、ミズホチカラ(高アミロース米)90gに対して水180gを加水し、お粥モードで炊飯した加水比2倍の炊飯米270gをカッターミキサー容器に入れ、せん断速度3,000rpmで3分間せん断した後、4℃で4時間半保存し、30%米ゲル配合大麦ゲルを調製した。

また、55とちのいぶき122.5gに対して水337.5gを加水し、玄米モードで炊飯した加水比3倍の炊飯大麦粒450gと、ミズホチカラ(高アミロース米)150gに対して水300gを加水し、お粥モードで炊飯した加水比2倍の炊飯米450gを30%米ゲル配合大麦ゲルと同様の方法にて調製し、50%米ゲル配合大麦ゲルを調製した。

2. 5 ゲルの動的粘弾性評価

動的粘弾性測定装置((株)東洋精機製作所, Rheograph-SOL)を用いて評価した。振動条件は周波数1.0Hz、振動±100μmの正弦波により、貯蔵弾性率G', 損失弾性率G''を求めた。測定試料は高さ1.6cm、直径1.6cmの円柱状に成型した。

動的粘弾性測定は、特定周波数の正弦波により試料に歪振幅が一定となるよう、応力が与えられる。その応力と試料の歪みから、試料の弾性(固体的な性質)、粘性(液体的な性質)を分析する測定方法である。貯蔵弾性率が弾性特性、損失弾性率が粘性特性の大きさを示す値であり、複素弾性率(G* = G' + iG'')の値が大きい物質ほど、硬い物質であることを示す。

2. 6 大麦ゲルの色調評価

分光測色計(コニカミノルタ(株), CM-2600d)を用いて評価した。

3 結果及び考察

3. 1 原料大麦のアミロース含量測定

各原料大麦粒について、アミロース含量を測定した結果を表2に示す。全ての原料大麦粒は、米ゲルに用いられる高アミロース米品種「ミズホチカラ」のアミロース含量約24%と同等であることが明らかとなった。

表2 原料大麦粒のアミロース含量

	85 サチホ	80 とちのいぶき	55 とちのいぶき
澱粉中のアミロース含量(%)	26.3	24.2	24.7

3. 2 加水比による大麦ゲル物性への影響評価

各大麦粒を2倍、3倍、4倍加水条件にて炊飯し、カッターミキサーで回転数3,000rpm、3分間せん断し、各加水比で調製した大麦ゲルの動的粘弾性を評価した結果を図1に示す。

各加水比では原料大麦粒による大きな違いは見られなかったが、全ての原料大麦粒で加水比を増加させることでG', G''が減少し、ゲルが柔らかくなることが明らかとなった。さらに、加水比を調節することで動的粘弾性値が大きく変化することから、加水比を変えることで幅広い物性のゲルが調製可能であることが明らかとなった。また、製パンに最適な物性を有する米ゲル(原料米:ミズホチカラ, 2倍加水)と、3.0倍加水大麦ゲルの動的粘弾性が近い値であることから、3.0倍加水大麦ゲルは製パンに適した物性を有することが推察された。

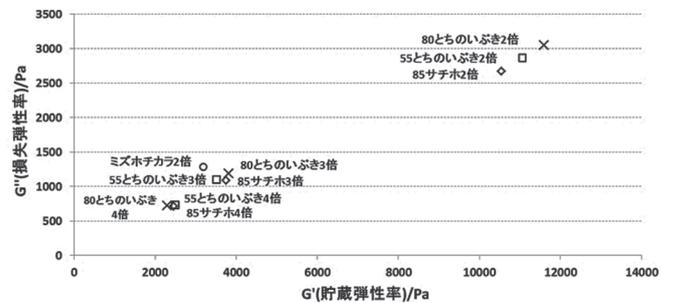


図1 各加水比大麦ゲルの動的粘弾性

3. 3 大麦ゲルの色の評価

図1にて動的粘弾性を評価した大麦ゲルの色調を評価した結果を表3に示す。

各加水比について原料大麦による影響を評価すると、全ての加水比条件で色度a*, b*の値に大きな違いは無かったが、明度L*の値については、85サチホに比べて55とちのいぶき、80とちのいぶきのゲルは高い値を示した。この結果から、加熱後の褐変が起りにくいとちのいぶきでは、大麦ゲルに調製した場合も褐変が抑えられ、明度の高いゲルが調製可能であることが明らかとなった。

表3 色差計による大麦ゲルの色の評価

加水比	原料大麦	L*	a*	b*
2.0	85 サチホ	58.7	2.73	13.0
	80 とちのいぶき	69.4	1.63	15.4
	55 とちのいぶき	74.3	0.927	13.0
3.0	85 サチホ	60.7	2.56	13.4
	80 とちのいぶき	73.0	1.37	14.2
	55 とちのいぶき	76.6	0.960	12.3
4.0	85 サチホ	62.8	2.12	12.7
	80 とちのいぶき	72.6	0.970	14.0
	55 とちのいぶき	75.2	0.600	11.9

3. 4 せん断時間, せん断速度による大麦ゲル物性への影響評価

3倍加水条件で炊飯した85サチホ, 55とちのいぶきをせん断速度1,500rpm, および3,000rpmのカッターミキサーにて3分間, 5分間せん断し, 調製した大麦ゲルの動的粘弾性を評価した結果を図2に示す。

せん断時間については, 原料大麦粒にせん断時間を長くすることでG', G''が減少し, ゲルが柔らかくなることが明らかとなった。せん断速度については, 1,500rpmで調製したゲルはせん断を5分間かけても粒が残り, 完全にはゲル化が進行していなかった。一方で, せん断速度3,000rpmで調製したゲルは完全にゲル化が進行したため, 大麦ゲルの調製にはせん断速度3,000rpmが適していることが明らかとなった。

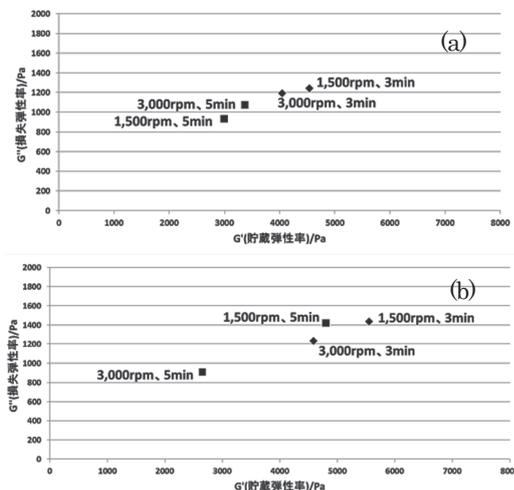


図2 各せん断速度, 時間条件大麦ゲルの動的粘弾性
原料大麦 (a)85サチホ, (b)55とちのいぶき

3. 5 米ゲル配合大麦ゲルの物性評価

30%, 50%米ゲル配合大麦ゲルの動的粘弾性を評価した結果を図3に示す。30%, 50%米ゲル配合大麦ゲルの動的粘弾性値には, 大きな違いは見られなかった。また, どちらのゲルもミズホチカラの2倍加水ゲルに近い動的粘弾性を示したことから, 製パンに適した物性を有することが推察された。

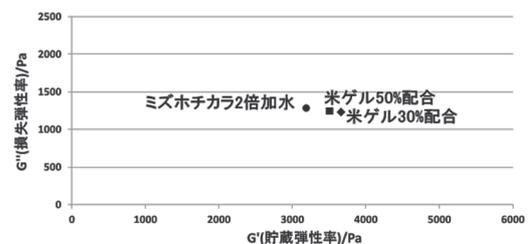


図3 米ゲル配合大麦ゲルの動的粘弾性

4 おわりに

ダイレクト Gel 転換技術を3種類の大麦粒に用いて, 大麦ゲル調製時の加水比, せん断時間, せん断速度によるゲルの物性への影響を, 動的粘弾性測定にて評価した。その結果, 加水比を増やす, せん断時間を長くすることで, 調製される大麦ゲルは柔らかくなることが明らかとなった。せん断速度については, 1,500rpmで調製した大麦ゲルは完全にはゲル化が進行しなかったことから, 大麦ゲルの調製にはせん断速度3,000rpmが適していることを明らかとした。また, 加水比を2倍から4倍の範囲で変化させることで, 調整される大麦ゲルの動的粘弾性値が大きく変化し, 幅広い物性的大麦ゲルを調製することが可能で, 加水比3倍の大麦ゲルは製パンに適したミズホチカラ2倍加水ゲルに近い物性を有することが明らかとなった。

原料大麦粒によるゲルの物性の大きな違いは見られなかったが, とちのいぶきを用いることで加熱による褐変が抑制され, サチホゴールドのゲルより明度の高いゲルが調製されることが分かった。

米ゲル配合大麦ゲルについては, 米ゲルの配合割合による動的粘弾性の違いは見られず, 製パンに適したミズホチカラ2倍加水ゲルに近い物性を有することが明らかとなった。したがって, どちらのゲルも製パンに適した物性を有することが推察された。

参考文献

- 1) 筒井達也, 渡邊恒夫, 上武裕, 野中英夫: "栃木県産業技術センター研究報告 No. 11", 41-43, (2014)
- 2) 渡邊恒夫, 福嶋 瞬, 上武 裕: "栃木県産業技術センター研究報告 No. 12", 33-35, (2015)
- 3) 柴田真理朗, 杉山純一, 藤田かおり, 葛 瑞樹, 吉村正俊, 粉川美踏, 荒木徹也: "日本食品科学工学会誌", 59(5), 220-224, (2012)
- 4) 柴田真理朗, 杉山純一, 藤田かおり, 平野由香里, 葛 瑞樹, 粉川美踏, 吉村正俊, 荒木徹也: "日本食品科学工学会誌", 62(4), 212-218, (2015)
- 5) 松山信悟, 柴田真理朗, 杉山純一, 藤田かおり, 葛 瑞樹, 吉村正俊, 粉川美踏, 平野由香里, 荒木徹也, 鍋谷浩志: "日本食品科学工学会誌", 61(3), 127-133, (2014)
- 6) Juliano. B. O.: "Cereal Science Today", 16, 334-340, (1971)

共同研究

トーションレースのインテリアへの応用

堀江 昭次* 荒山 薫* 二渡 友四郎**

Studies Using Torchon Lace to Interior Material
Shouji HORIE, Kaoru ARAYAMA and Tomoshirou FUTAWATARI

本研究では、トーションレースが主な構成要素となるインテリア製品の開発を目的として、カーテン・スクリーン、ランプシェード、カーペット（敷物）、椅子といった4種類について、それぞれのインテリアに適した素材の選定とレース組織の設計を行い、製品開発を行った。その結果、カーテンとしてたて型ブラインド用レースをポリエステルと柄組織で、ランプシェード用レースを綿と柄組織で、カーペット用レースを先染絹糸及び3軸組織で、椅子用レースをPPの糸とフレンチグラウンド組織で編成を行い、評価試験を行った。また、編成したレースを主な構成要素とする4種類のインテリアを製作することができた。

Key Words : トーションレース, インテリア

1 はじめに

トーションレースは足利市の地場産業であり、日本国内のトップシェアを誇っている¹⁾。トーションレースの主な用途としては、服飾付属レースであるが、近年は中国をはじめとする海外製品の攻勢により苦戦しており、新たな用途開発が求められている。そこで本研究では、トーションレースの持つ独特の意匠性を生かした上でトーションレースが主な構成要素となるようなインテリア製品としてカーテン、ランプシェード、カーペット、椅子といった4種類の製品開発を目指して研究を行った。

2 研究の方法

トーションレースが主構成要素となる4種のインテリア製品開発のために、次の方法で研究を行った。

2.1 カーテンの製作

カーテンとして、トーションレースの特徴を最も生かせることを考慮して、たて型ブラインド（バーチカルブラインド）の製作を行うこととした。その上で、素材の選定、カーテンとしての機能を満たすようなレースの設計・編成及び後加工としての防煙加工を行い、レースの評価試験を行った。その後、たて型ブラインドの製作を行った。

2.2 ランプシェードの製作

ランプシェードの製作について、素材の選定、レー

ス組織の設計及びレース編成を行い、後加工として染色後にランプシェードの製作を行った。

2.3 カーペットの製作

カーペットとしての素材の選定を行い、トーションレースとしての色糸使用の特徴を生かせるデザインの設計を行った。編成後の評価試験（重量試験）を行い、カーペットとして縫製し、製作した。

2.4 椅子の製作

椅子素材として、強度面を考慮して素材の選定を行い、外観の良さや通気性を得ることのできるレースを設計した。また、レース編成後に強度面の評価試験を行った。その上で、レースを使った椅子貼りを行い、椅子を製作した。

3 結果及び考察

4種類のインテリアについて、それぞれの素材選定、レース設計、レース編成、評価試験、インテリア製作についての結果及び課題を考察する。

3.1 カーテン

トーションレースは、細巾に編成される。その特徴を生かすことのできるカーテンの種類として、たて型ブラインドを選定した。

3.1.1 素材（糸種）の選定

カーテンに使用される素材としては、ポリエステル、アクリル、レーヨン、綿の4種類が使われている²⁾。その中から、たて型ブラインドの特性を考慮して、耐摩耗性、防カビ性、抗菌性、耐候性に優れたポリエステ

* 栃木県産業技術センター 繊維技術支援センター

** 二渡レース株式会社

ルとし²⁾、先染（アイボリー）#8ポリエステルスパン糸を選択した。

3. 1. 2 レース組織の作成・編成

カーテンに要求される機能として、調光、通風、遮蔽・遮光、断熱、防音、装飾が上げられる²⁾。これらの機能にある程度満たすために、密閉性の高いレース組織が求められる。そこで、トーションレースの柄組織をベースとして、装飾性としての柄を施したレース組織を設計した。その組織により編成したレースを写真1に示す。また、表1に編成条件を示す。

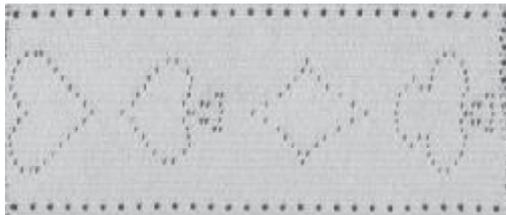


写真1 ブラインド用レース

表1 編成条件

トーションレース機：96/45
糸張力：バイアス糸100g 芯糸200g
巻取速度：0.2mm/rev
糸：ポリエステルスパン糸8番手 2本引揃

3. 1. 3 レース評価試験

カーテンに求められる機能として、遮光及び遮熱に対する評価試験及び重量試験を行った。その試験方法及び試験結果を表2に示す。この結果、ある程度の機能を持っていることがわかった。また、カーテンには

表2 遮光及び遮熱試験結果

遮光試験：JIS L1055カーテンの遮光性試験方法
遮光率 53.99%
遮熱試験：群馬県法
レース無 35℃ レース有 32.5℃
レース重量：JIS L1096
703.9g/m ²

防煙性が必要となるので防煙加工を施した。表3に防炎剤及び防煙効果を示す。

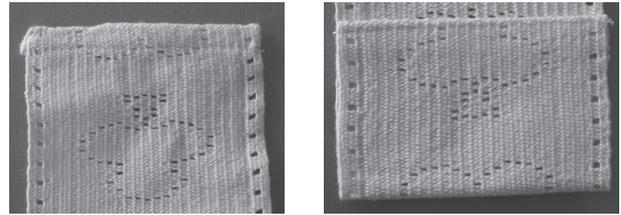
表3 防煙加工条件

防炎剤：ニッカファインHFT-3
試験方法：JIS L1091 A-1法
燃焼面積 処理前 205cm ²
処理後 61cm ²

3. 1. 4 たて型ブラインドの製作

編成後、防煙加工を施したレースを使ってたて型ブラインドを製作した。編成時に規格に合わせた85mm巾

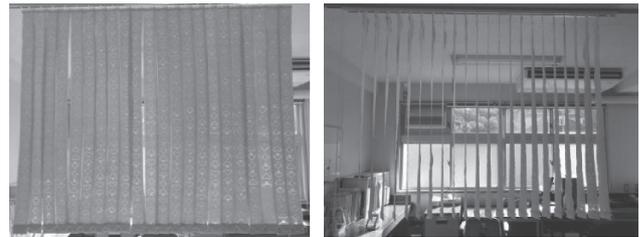
似合わせて編成を行い、やはり規格に合わせた150cmの長さに揃えて切断し、両端を接続部品の取付用に縫製加工を行った（写真2）。製作したたて型ブラインドを写真3に示す。



a) 上端

b) 下端

写真2 両端縫製加工



a) 閉じた状態

b) 開いた状態

写真3 たて型ブラインド

部屋が暗くなりすぎず、ある程度の遮断効果を得られるたて型ブラインドとなった。課題としては、レースの直線性を増すこととコスト面が上げられる。直線性に関しては編成条件の検討、コスト面に関しては1回の編成で2本のレースを編成する等の編成方法の工夫が上げられ、今後の検討課題である。

3. 2 ランプシェード

トーションレースを使ったランプシェードの場合は、機能面よりも意匠性が求められる。その点を考慮してランプシェードの製作を行った。

3. 2. 1 素材の選定

物性の面でランプシェードの使用時求められることは無いので、編成面から扱いやすい綿を選択した。また、柄の描きやすさといった面からは細めの糸が良いので、綿糸3/30を選択した。

3. 2. 2 レース組織の設計

装飾用のランプシェードでは、点灯時に漏れる光が壁に映る形を楽しめることが求められる。そこで、基本的に光を通しにくい組織の中に孔を幾何学的に配置して、周りの壁面に光の柄が移る組織を設計した。設計した組織を写真4に示す。

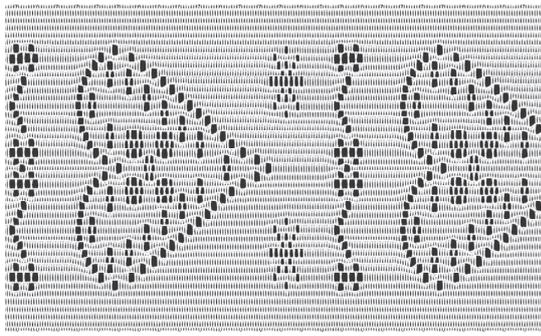


写真4 ランプシェード用レース

3. 2. 3 レース編成・染色

設計した組織にてレースの編成を行った。編成条件及びレース重量を表4に示す。編成後、直接染料を使用して染色加工を行った。

3. 2. 4 ランプシェードの製作

木製の枠に編成したレースを所定の大きさに切断して、貼り付けを行い、ランプシェードを製作した。製

表4 編成条件及び重量

トーションレース機：96/45
糸張力：バイアス糸100g 芯糸200g
巻取速度：0.6mm/rev
糸：綿糸3/30
レース重量：230.1g/m ²



写真5 ランプシェード

作したランプシェードを写真5に示す。壁面に映る光の形が良く表現されるものになったと思われる。

3. 3 カーペット

カーペットの場合は、床面を隠してしまう必要があるため、孔のあるレース組織は向いていないと思われ

る。そのことを考慮して製作を行った。

3. 3. 1 素材の選定

カーペット素材としては、大きく天然繊維（ウール、シルク）と合成繊維（ナイロン、アクリル、ポリプロピレン）に分けられる²⁾。トーションレースの手作り感及び高級感を出すためにシルクを使用することとした。また、シルクは帯電性が低い等のカーペット素材として向いている面がある³⁾。選定した糸は、絹糸#5の先染糸である。

3. 3. 2 レース組織の作成・編成

カーペットでは、床面を隠すことが必要となるので、大小の孔で意匠性を表現することは向いていない。そこで、密閉性の高い柄組織を基本とし、糸の色づかいで高い意匠性を実現することのできるレース組織を設計した。色糸使いを実現するために、柄組織の1リピートに要するプログラム枚数を2倍にして、バイアス方向に走る色糸がそのまま進んだり折り返したりできる組織を設計した。その組織で編成したレースを写真6に示す。編成条件及びレース重量は表5のとおりである。

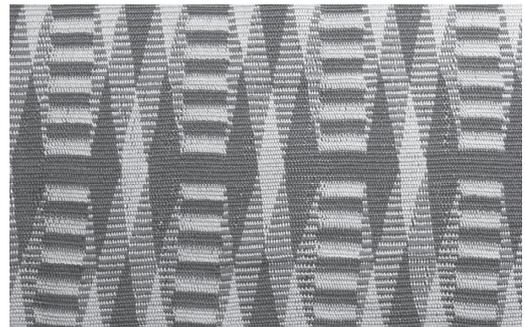


写真6 カーペット用レース

表5 編成条件及び重量

トーションレース機：96/45
糸張力：バイアス糸100g 芯糸200g
巻取速度：0.2mm/rev
糸：バイアス糸1 絹糸#5(牡丹)
バイアス糸2 絹糸#5(一芹)
芯糸：綿糸3/30 2本引揃
レース重量：329.9g/m ²

3. 3. 3 カーペットの作成

今回は、ディスプレイ用のカーペットであるので、約1m×1mの大きさのカーペットとすることとした。編成したレースをたて方向に1mの長さで7枚切断し、それらを縫製して1m²の面積となるように縫製を行った。その後、同様のレースで縁取りを行いカーペットとした。完成後の製品を写真7に示す。鮮やかな色彩のカーペットになったと考えている。

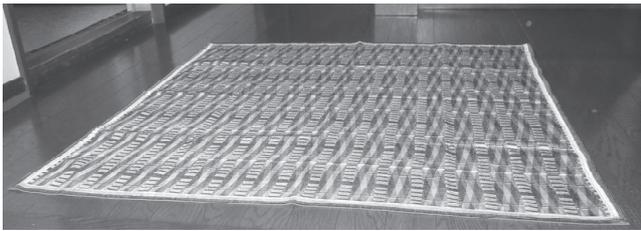


写真7 トーションレースカーペット

3. 4 椅子

椅子の場合、ソファの外貼りに使用するには、肌触り等の問題から向いていないと思われる。そこで、折りたたみ式で布1枚で座る面や背もたれ面を賅っている椅子を想定して製作を行うこととした。

3. 4. 1 素材の選定

人の体重が1枚の布にかかるので、それに耐えることのできる素材が必要となる。そこで、産業用資材として多く用いられ、安価で丈夫な素材としてポリプロピレン⁴⁾を選定して使用することとした。

3. 4. 2 レース組織の設計・編成

座る部分と背もたれ部分が布1枚で構成されるため、方向性の少ない組織が必要となる。また、ポリプロピレンは疎水性の素材⁴⁾であるので、人体が蒸れることの無いように通気性の良い組織である必要がある。それらのことを考慮して、3軸組織であり通気性も良いフレンチグランド組織のレースを使用することとし、バイアス糸が45°になるように1リピートを2倍の組織に設計した。編成したレースを写真8に示す。編成の条件及びレース重量及び強度を表6に示す。

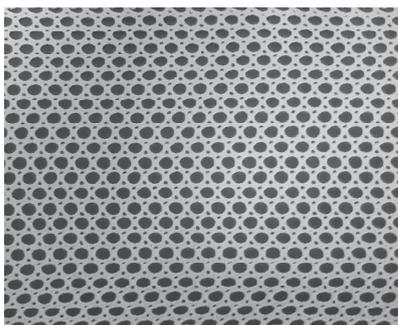


写真8 椅子用レース

表6 編成条件 重量, 強度

トーションレース機：96/45
糸張力：バイアス糸100g 芯糸200g
巻取速度：0.66mm/rev
糸：ポリプロピレン#100
レース重量：165.2g/m ²
引張強さ及び伸び率：215.4N/cm 12.8%

3. 4. 3 椅子の製作

編成したレースを使って椅子を製作した。製作した椅子を写真9に示す。レース自体も高強度であるので、しっかりとした構造になり、意匠性もあるデザインであるのできれいな仕上がりとなった。



写真9 トーションレース椅子

4 おわりに

カーテン、ランプシェード、カーペット、椅子といった4種類のインテリアをトーションレースが主な構成要素となるように設計・製作を行った。トーションレースが持つ独特の糸使いや意匠性といった特徴を活かすことのできるものが製作できたと考えている。

本研究では、インテリア製作よりもインテリアに使用できる素材としてのトーションレースを編成することを大きな目的とした。実際に今回製作したインテリアの一つでは、大手メーカーに対しトーションレースの使用の可能性について打診を行い、物性や単価等の一定の条件をクリアすれば使用の可能性があると説明されている。今後、積極的にPRできる場を設けてトーションレースの用途拡大を実現したいと考えている。

参考文献

- 1) 松島四郎：“トーションレース工業Ⅱ”，(1982)
- 2) 成美堂出版：“インテリアの基本BOOK”，(2013)
- 3) カケンテストセンターHP
- 4) 宮本武明，本宮達也：“新繊維材料入門”，(1992)

共同研究

新規な還元抜染法の開発

井田 恵司* 高岩 徳寿* 田邊 雅敏**

Development of New Reduction Discharge Printing Method

Keiji IDA, Norihisa TAKAIWA and Masatoshi TANABE

二酸化チオ尿素を用いたウールの還元抜染法を開発した。酸性染料で地染めしたウール生地に、抜染剤を含む抜染糊をプリントした後、熱処理を行った。この手法で、プリント部分の地染め色を脱色し白色にする「白色抜染」及び抜染糊に地染め色とは別の色の染料を混合し、地染め染料を脱色すると同時に別色に着色する「着色抜染」を試みた。抜染剤として二酸化チオ尿素を用いた結果、4 銘柄の酸性染料で地染めした生地に対して、白色抜染と 7 銘柄の染料を用いた着色抜染に成功し、劇物である塩化第一錫を用いない安全な抜染法として利用できることを明らかにした。

Key Words : 白色抜染, 着色抜染, 二酸化チオ尿素, 染色性

1 はじめに

近年における我が国繊維産業の出荷額は、1991 年の 12 兆 8533 億円をピークに減少し、2013 年は 3 兆 7295 億円とピーク時の約 3 割に落ち込んでいる。

一方で、国産素材、国内加工の高級品の受注が前年比 3 倍に伸びるなど、高級品のゾーンは大きなシェアではないが常に堅調であることが特徴である。

高級ブランド（ウールや絹製の婦人服・スカーフ、ネクタイ等）は、デザイナーの感性をそのままに表現したような、ビビッドなカラー、大胆かつ繊細な色使いが求められる傾向が強くなり、当該品を染色するためには高度な技術が必要とされている。このニーズに応えるだけの高い技術を持つことが、繊維産業、特に捺染（プリント）関連業界においては、生き残りの条件として必須になっている。

高度な技術を要するプリント技法として、濃色の地染め生地上に淡色をプリントする際、色が混ざること防止するため、淡色にプリントする部分に存在する地染め染料を脱色する「抜染」という技法が使われてきた^{1),2)}。抜染は、シャープな柄表現が可能であると共に、顔料プリントのように風合いが堅くならないというメリットがあり古くから用いられてきた。しかし、地染め部分から滲みが出やすい、時間が経過すると脱色した色が復色するというデメリットがあり、品質の向上が強く求められるにつれ敬遠されるようになった技法である。さらに、ウールや絹の抜染に用いる塩化第一錫が生地の損傷や作業環境の悪化を引き起こすガスを発生させる等の問題が生じたことも追い打ちとなり、抜染はますます用いられなくなっている状況である。

る。

このような背景の中、高度なプリント技術を武器にしている業者は、より高度な色表現を達成するために、これまでの抜染剤とは異なり、安全で、生地に対して低損傷な抜染剤を用いた新規な抜染技術の開発が急務となっている。

そこで本研究では、新規な抜染剤として、容易に入手できる上に繊維や人体に対する安全性が高い薬剤の検討を行ったと共に、当該試薬を用いたウール生地に対する抜染手法を確立するため、抜染処方検討、抜染生地の評価等を行ったので報告する。

2 研究の方法

2.1 試料等

ウール生地は、ウールモスリンを使用した。

抜染剤として二酸化チオ尿素、塩化第一錫、ハイドロサルファイトナトリウムを使用した。

糊剤は、ガム系糊剤（メイプロガム NP）、カルボキシメチルセルロース（ファインガム HE-S、以下 CMC）、アルギン酸ナトリウム（スノーアルギン M）を使用した。

その他、助剤として、尿素、染料溶解剤（グリエシン A）、酒石酸アンモニウムを使用した。また、地染めは、赤（Kayanol Milling Red RS 125（日本化薬株）：0.5%）、青（Supranol Cyanine 6B（バイエルジャパン株）：0.3%）、黄（Kayanol Yellow N5G（日本化薬株）：0.5%）、黒（Kayanol Milling Black TLR（日本化薬株）：5.2%）を用い、それぞれメーカー推奨の処方で染色した³⁾。

2.2 抜染方法

白色抜染は以下の手法で実施した。

* 栃木県産業技術センター 繊維技術支援センター

** 朝日染色㈱

抜染剤、糊剤、水等を配合し適切な粘度に調整した抜染糊を、試験用スクリーン捺染機（有シンワキカイ #ST-800E）を用いて、ウール生地に印捺した。（版は、1,000メッシュを使用）

表1に代表的な白色抜染糊処方を示す。

表1 白色抜染糊処方

薬剤	処方1 (ガム系糊剤)		処方2 (CMC)	
抜染剤	10.0	20.0	10.0	20.0
元糊※	①43.6	①38.8	②60.0	②53.3
水	46.4	41.2	30.0	26.7
合計	100	100	100	100

※元糊…①メイプロガム NP15%② CMC 7%

印捺した生地は、乾燥後、HTスチーマー（㈱市金工業社 スチームペット）及び蒸し箱（㈱島精機製作所 SSB0708）で熱処理を行った。熱処理後は、水洗、中和処理（過酸化水素水）を経て、ソーピング、水洗、酸通しを行った。

着色抜染に関してもほぼ同様の手法で実施しているが、抜染糊に7 銘柄の着色抜染用染料（挿し色染料）と助剤を加えている。さらに、必要に応じて、酸（酒石酸アンモニウム）も添加した。

表2に代表的な着色抜染糊処方を示す。

表2 着色抜染糊処方

薬剤	処方1 (酸なし)		処方2 (酸添加)	
染料	1.0	1.0	1.0	1.0
尿素	4.0	4.0	4.0	4.0
グリエシンA	2.0	2.0	2.0	2.0
抜染剤	10.0	20.0	10.0	20.0
酸			4.0	4.0
元糊※	43.4	38.1	41.3	36.0
水	39.6	34.9	37.7	33.0
合計	100	100	100	100

※元糊…アルギン酸ナトリウム 10%

2. 3 評価

二酸化チオ尿素粒子は、走査型電子顕微鏡（以下、SEM）（日本電子㈱ JSM-5310LV）にて、サイズや形状観察を行った。

また、白色抜染及び着色抜染した生地は測色システム（コニカミノルタ㈱ CM-3700d）により、抜染性及び染色性評価を行った。抜染性は、白色抜染部分の色及び地染め前のウール生地の色を $L^*a^*b^*$ で表し（ $L^*_2 a^*_2 b^*_2$ 及び $L^*_1 a^*_1 b^*_1$ ），次式で示す色差式で計算した。⁴⁾

$$\Delta E^*_{ab} = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} \quad (1)$$

ただし $\Delta L^* = L^*_2 - L^*_1$, $\Delta a^* = a^*_2 - a^*_1$, $\Delta b^* = b^*_2 - b^*_1$

一方、染色性は P. Kubelka & F. Munk の式から求めた K/S 値から算出した⁴⁾。具体的には、各波長において着色抜染した試料の反射率 (R) を測定し、次式により K/S 値を算出した。

$$K/S = (1-R)^2 / 2R \quad (2)$$

(2) 式で 400nm~700nm の 20nm おきに各波長の K/S 値を計算し、その値を合計した Total K/S 値で染色性を評価した。

色なき試験は、業界で用いられる「大丸法」を実施した。

大丸法は、室温で 0.05% の非イオン界面活性剤溶液に 2 時間浸漬した後、試験片を乾燥させ、色なきの程度を判定する方法である。耐光試験は、JIS L 0842 紫外線カーボンアーク灯光に対する染色堅ろう度試験方法で評価した。さらに、耐久性試験は、抜染した試料を恒温恒湿器（PR-2ST タバイエスペック㈱）に入れ、槽内温度 40℃、湿度 100% の条件に 1 週間暴露した。

3 結果及び考察

3. 1 二酸化チオ尿素の微粒子化

二酸化チオ尿素の粒子の SEM 画像を図1に示す。

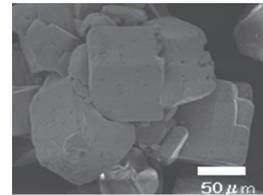


図1 二酸化チオ尿素の SEM 写真

図1から確認できるとおり、本研究に用いた二酸化チオ尿素は、100 μm 程度の粒子サイズを有しており、このサイズでは使用する版（1,000メッシュ）を通過することができない。

そこで、メノウ乳鉢による微粒子化を行った。その結果、図2に示すように 5 μm 程度にまで微粒子化することができた。

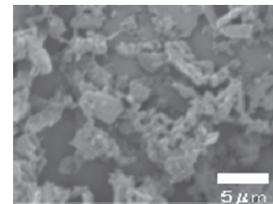


図2 微粒子化した二酸化チオ尿素の SEM 写真

このサイズまで微細化すると、抜染糊と共に版を容易に通る抜け、ウール生地にプリントすることが可能となった。

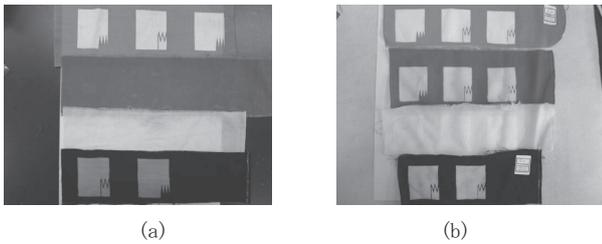
3. 2 白色抜染

3. 2. 1 白色抜染における抜染剤・抜染処方の検討

3. 1 で得られた二酸化チオ尿素と塩化第一錫及びハイドロサルファイトナトリウムの3種を抜染剤として選定した。これらの抜染剤と糊剤を配合して作製した抜染糊をウール生地にプリントした。乾燥後、HTスチーマー及び蒸し箱で熱処理を施し、抜染試料を得た。二酸化チオ尿素及び塩化第一錫で抜染した生地の写真を図3に示す。

また、種々抜染剤における抜染性（白色抜染部分と地染め前のウール白生地の色差）を表3に示す。

表3から、二酸化チオ尿素を用いた場合は、どの地染め色においても、「抜染部における白布との色差」の値が小さいことが分かる。これは、図3(a)からも確認できるように、良好な白色抜染が行われていることを示している。



(a) 抜染剤：二酸化チオ尿素 (b) 抜染剤：塩化第一錫

図3 白色抜染試料

表3 種々抜染剤の抜染性

地染め色	抜染剤	抜染剤濃度 (%)	熱処理条件	抜染部における白布との色差 (ΔE)
赤	二酸化チオ尿素	10%	HT 3分	17
赤	化チオ尿素	10%	スチーム 30分	18
青	素	10%	HT 3分	7
青	素	10%	スチーム 30分	11
黄		10%	HT 3分	6
黄		10%	スチーム 30分	11
黒		20%	HT 10分	18
黒		20%	スチーム 30分	18
赤	塩化第一錫	10%	スチーム 30分	23
赤		20%	スチーム 30分	27
赤		10%	HT 10分	47
赤		20%	HT 10分	21
青		20%	スチーム 30分	42
青		20%	HT 10分	42
黄		20%	スチーム 30分	28
黄		20%	HT 10分	48
黒		20%	スチーム 30分	33
黒		20%	HT 10分	32
赤	ハイドロ	15%	HT 10分	59
赤	ドロ	15%	スチーム 30分	55
青	サルファイト	15%	HT 10分	43
青	ファイト	15%	スチーム 30分	38
黄	イト	15%	HT 10分	46
黄	ナトリウム	15%	スチーム 30分	32
黒	リウム	30%	HT 10分	60
黒	ム	30%	スチーム 30分	52

一方、塩化第一錫を用いた場合は、図3 (b)に示すように地染め色が赤及び黒に限れば、一定の抜染効果が得られたが、青及び黄の時は、抜染不可能であった。ウール生地が明らかに収縮するため、実用上は不可となる塩化第一錫濃度30%で抜染を試みても、これらの地染め色の白色抜染は不可能であった。

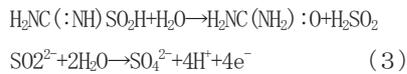
また、一定の抜染効果が得られた地染め色が赤及び黒の場合でも、白色抜染部分がやや黄変しており、表3に示した色差の

値としては、二酸化チオ尿素に及んでいない。加えて、CMCと塩化第一錫を混合すると凝固することから、塩化第一錫を用いる場合、使用できる糊剤がガム系に限られることにも注意が必要である。

さらに、ハイドロサルファイトナトリウムに関しては、4銘柄全ての地染め色に対して、十分な抜染効果が得られず、地染め色が薄くなる程度であった。表3の色差に関してもすべて30以上と高い数値を示している。

3種の抜染剤を比較すると、二酸化チオ尿素が最もウールの抜染に有効な薬剤であることが明らかになった。

二酸化チオ尿素の還元抜染機構については、以下の式で示すとおり、スルホキシル酸 (H₂SO₂) が発生し、このスルホキシル酸が還元作用を発現させていると言われている^{5),6)}。



具体的には、アゾ基を有する染料に作用し、アゾ基をアミノ基まで還元し無色の化合物にするとされる。また、キノン構造を有する染料に対しても、還元作用を及ぼし、無色のヒドロキシル基にすることが可能である。しかし、この場合は、空気酸化の影響で徐々にキノン構造に戻ることも報告⁷⁾されており、抜染後の復色の原因になる。

一方、二酸化チオ尿素の必要量に関しては、地染め色が赤・青・黄の場合、二酸化チオ尿素濃度が10%で抜染が可能であるのに対し、黒の場合は、同濃度では十分な抜染効果が得られず、20%の二酸化チオ尿素濃度を要することが分かった。これは、地染め色の濃度が影響しているためであると考えられる。すなわち、赤・青・黄の地染めは、0.3~0.5%の低濃度で染色しているが、黒の場合は5.2%と高濃度で染色している。地染め濃度が高ければ、それを抜染するために要する抜染剤量が増加すると考えられる。このことから、現場で抜染剤濃度を決定する際は、あらかじめ地染め染料の構造及び濃度を把握しておく必要があることが明らかになった。

また、還元抜染の進行に不可欠となる熱処理については、蒸し箱によるスチームングでは30分を要するのに対し、HTスチーマーを用いると地染め濃度に応じて3分~10分で抜染可能であることが分かった。

今回検討に用いたHTスチーマーは、ボイラーからの過熱蒸気が入っている影響を受け、熱処理時の槽内温度が102~103℃まで上昇しており、100℃を超えることがない蒸し箱とは違いが見られた。この処理温度差が、僅かながらでもHTスチーマーと蒸し箱の抜染結果の違いを引き起こしたと考えられる。このことから、白色抜染における熱処理に関しては、一部の試料を除き、100℃、30分間の熱処理または高温蒸熱処理が可能でHTスチーマーによる短時間(3~10分)熱処理のどちらでも可能であると考えられる。

3. 2. 2 白色抜染生地のパフォーマンス評価

白色抜染した生地は、「大丸法」による色なき試験、耐光堅ろう度試験及び白色抜染部の耐久性試験を実施した。

色なき試験の様子を図4に示す。



図4 大丸法色なき試験

図4は、各条件で抜染した試料を所定濃度の非イオン界面活性剤液に浸漬している様子である。この後、乾燥を経て目視で色なきの有無を確認した。その結果、抜染剤の種類や地染め色に関わらず、全ての試料で色なきは認められなかった。

耐光堅ろう度試験では、白色に抜染した部分に紫外線を照射することにより、地染め色の復色や黄変の発生有無を調べた。

その結果、抜染剤の種類によらず、黒に地染めした試料において、抜染部分の復色を確認した。また、青に地染めした試料に関しては、白色抜染部分の変色は確認できなかったが、地染め色が退色していることが確認できた。地染めが黒の試料に関しては、地染めに用いた黒色染料 (C. I. Acid Black110) 濃度が高く、抜染剤濃度を高くしても、十分に抜染しきれず部分的に残留した地染め染料のアゾ基が再結合し復色したと考えられる。一方、地染めが青の染料に関しては、地染めに用いた青色染料 (C. I. Acid Blue83) の耐光堅ろう度の弱さによるものであると考えている⁸⁾。このように、抜染のパフォーマンス評価の際は、地染め染料のパフォーマンスも影響を及ぼすことに注意が必要である。

耐久性試験に関しては、規定の温湿度条件に抜染試料を入れ、抜染部分における試験前後の色の変化を色差で評価した。その結果を表4に示す。

表4 白色抜染生地の耐久性試験

地染め色	抜染剤	色差 (ΔE)	備考
赤	チ 10%	0.9	
青	チ 10%	4.7	抜染部が薄青に復色
黄	チ 10%	1.1	
黒	チ 20%	1.9	
赤	塩 10%	1.3	
黒	塩 20%	3.3	

※抜染剤 チ：二酸化チオ尿素、塩：塩化第一錫

表4に示すとおり、青に地染めした生地を二酸化チオ尿素で抜染した生地は、抜染部分が僅かに青色に変色しており、復色が認められた。それ以外の試料については、ほとんど色の変化は確認できなかった。

以上のことから、二酸化チオ尿素及び塩化第一錫で抜染した生地は、ある程度の実用的なパフォーマンスを有していることが明らかになった。

3. 3 着色抜染

3. 3. 1 着色抜染における抜染剤・抜染処方の検討

3. 2. 1 で示したように、二酸化チオ尿素を用いて4銘柄の酸性染料で地染めした生地の白色抜染を試みた結果、全ての地染め染料に対して白色抜染が可能であることが分かった。そこで、二酸化チオ尿素による着色抜染の検討を行った。

着色抜染用の染料 (挿し色染料) として、赤系3銘柄、青系2銘柄、黄系2銘柄の計7銘柄を選定した。

抜染法は3. 2. 1 で示した方法と同様であるが、保湿剤や染料溶解剤等を加えた。さらに、挿し色染料の発色を向上させるため、酸 (酒石酸アンモニウム) を添加する必要性についても検討した。赤系3銘柄のうちの1銘柄である赤Iによる淡色及び濃色の着色抜染試験結果を表5に示す。

表5 赤I挿し色染料による着色抜染性

地染め色	染料濃度 (%)	Total K/S 値 熱処理条件 スチーム 30分	Total K/S 値 熱処理条件 HT1 分後 スチーム 30分
		淡色	酸なし
無	0.5	84	79
赤	0.5	86	90
青	0.5	102	87
黄	0.5	90	85
黒	0.5	103	81
		淡色	酸あり
無	0.5	76	79
赤	0.5	100	106
青	0.5	117	105
黄	0.5	91	106
黒	0.5	103	80
		濃色	酸なし
無	2	126	126
赤	2	155	142
青	2	149	146
黄	2	139	145
黒	2	156	141
		濃色	酸あり
無	2	124	134
赤	2	158	153
青	2	156	141
黄	2	144	146
黒	2	160	144

表5の地染め色「無」とは、ウールの白生地にプリントしたものである。表5から、検討した銘柄に関しては、淡色染め、濃色染めに関わらず酸は必要ではないことが分かった。一般的に、酸性染料をプリントする際は、中性でもプリントが可能であるが、ウール自体が前処理工程の関係でアルカリ性であったり、糊剤のpHが高い場合があることから、アンモニウム塩を添加する。今回の銘柄に関しては、酸を添加しなくても同等以上に染色が可能であった。これは、抜染剤である二酸化チオ尿素は、昇温と共に水への溶解性が上がり、水溶液は酸性を示すことから、発色に不可欠な熱処理工程を行っている際、二酸化チオ尿素が溶解し着色抜染部分のpHを下げる作用を起しているためであると思われる。

しかし、他の挿し色染料には、酒石酸ナトリウムを添加すると発色性が向上する事例も見られることから、実用化の際は染料の銘柄ごとに、酸の有無をはじめとした着色抜染条件の検討が必要であると思われる。

一方、熱処理条件に関しては、白色抜染と異なり、HTスチーマーを使用すると発色性が低下する傾向が見られた。この傾向は全7銘柄とも同じであり、HTスチーマーによる熱処理だけでは、抜染は進むが発色が不十分となることが示唆された。表5に示したように、HTスチーマーで処理した後、蒸し箱で処理を施す検討も行ったが、発色性に明確な差は現れず、HTスチーマーを使用する利点を見出すことはできなかった。このことから、着色抜染の際は、挿し色染料の発色が重要な要素となり、発色するために十分な蒸気量と時間を供給することができる蒸し箱による熱処理が最適であることが明らかになった。

他の6銘柄の挿し色染料について同様の検討を行い、各銘柄における最適条件で着色抜染を行った結果を表6に示す。

また、図5に全7銘柄による着色抜染結果を示す。

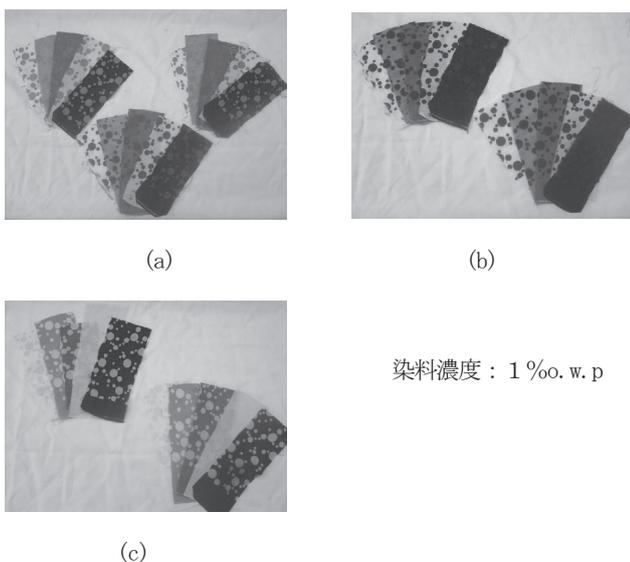


図5 着色抜染結果（着色染料7銘柄）

図5は、着色抜染を行った結果を染料の銘柄ごとに示したものである。(a)は赤系染料（左から赤Ⅰ、赤Ⅱ、赤Ⅲ）であり、

表6 着色抜染染料の染色性

染料銘柄	地染め色	Total K/S 値	染料	地染め色	Total K/S 値
赤Ⅱ	無	67	赤Ⅱ	無	130
0.5%	赤	85	2%	赤	140
無	青	110	無	青	135
	黄	69		黄	138
	黒	97		黒	153
赤Ⅲ	無	51	赤Ⅱ	無	139
0.5%	赤	85	2%	赤	146
無	青	77	無	青	140
	黄	75		黄	140
	黒	99		黒	167
青Ⅰ	無	80	青Ⅰ	無	199
0.5%	赤	96	2%	赤	233
無	青	98	無	青	233
	黄	105		黄	231
	黒	141		黒	283
青Ⅱ	無	94	青Ⅰ	無	214
0.5%	赤	107	2%	赤	240
有	青	89	有	青	246
	黄	97		黄	245
	黒	163		黒	292
黄Ⅰ	無	27	黄Ⅰ	無	53
0.5%	赤	23	2%	赤	64
無	青	36	無	青	50
	黄	46		黄	60
	黒	27		黒	37
黄Ⅱ	無	26	黄Ⅱ	無	72
0.5%	赤	36	2%	赤	77
無	青	31	無	青	86
	黄	36		黄	82
	黒	42		黒	103

(b)は青系染料（左から青Ⅰ、青Ⅱ）、(c)は黄系染料（左から黄Ⅰ、黄Ⅱ）で着色抜染したものである。各銘柄で左からウール白生地、地染め赤、地染め青、地染め黄、地染め黒を着色抜染したものを示している。

ウール白生地の試料と比較して、着色部分の色が異なる場合は、地染め染料の影響も一つの原因として考えられる。例えば、黒に地染めした生地を黄系（黄Ⅰ及び黄Ⅱ）染料で着色抜染した際は着色抜染部分の色が僅かに異なっていることが分かる。これは、一部に地染め色である黒が残っているためである。また、地染めが青の生地に黄系（黄Ⅰ及び黄Ⅱ）染料で着色

抜染した試料についても、地染め青の影響を受け、緑色を帯びた黄色になっている。

表6では、着色抜染時の酸の有無及び淡色・濃色に着色抜染を実施した際の染色性を数値的に示している。表6の中で、地染めが黒で黄Ⅱの染料で抜染した結果の Total K/S 値が高いことが読み取れるが、これは図5の説明で述べたとおり、地染め色の残留によるものである。

一方、図5の説明で述べた地染めが青の生地に黄系の挿し色染料で着色抜染した試料については、表6においては、それほど大きな差として見られない。

これは、測色と目視評価の違いであると考えられる。このような事例も見られるので、実際の着色抜染性を評価する際は、測色等の数値評価のみに頼ることなく、色調についても目視等で正確に把握しておく必要があると考えられる。

3. 3. 2 白色抜染生地の性能評価

着色抜染した生地は、白色抜染した生地と同様「大丸法」による色なき試験、耐光堅ろう度試験及び白色抜染部の耐久性試験を実施した。

色なき試験の結果、抜染剤の種類や地染め色に関わらず、全ての試料で色なきは認められなかった。

耐光試験では、着色抜染した部分に紫外線を照射することにより、地染め色の復色や着色部分の変退色の発生有無を調べた。

その結果、抜染剤の種類によらず、黒の地染め試料に黄Ⅰ及びⅡで着色抜染した生地において、着色抜染部分の変色を確認した。また、青の地染め試料に関しては、着色抜染部分の変色は確認できなかったが、地染め色が退色していることを確認した。白色抜染の性能評価の部分でも述べたとおり、地染めが黒の場合は、地染め染料を十分に抜染できていないことが原因であると考えられる。また、青に地染めした試料についても、耐光堅ろう度が弱い地染め染料であることが原因であると考えられる。

耐久性試験に関しても、白色抜染の評価で実施した方法を採用した。その結果、黒の地染め試料に赤Ⅰ及び黄Ⅰで着色抜染した生地において、僅かに地染め色の復色が見られた（試験前後の色差が7～9程度）以外は、概ね変色や復色は確認されなかった。

4 おわりに

安全な試薬でウール生地の抜染を行うため、二酸化チオ尿素を用いた還元抜染法を開発した。具体的には、抜染剤として二酸化チオ尿素を混合した抜染糊をウール生地に印捺し、熱処理を行うことで、白色抜染及び着色抜染を試み、得られた抜染生地の白色抜染性や着色抜染生地の染色性について評価し、次のような結果が得られた。

- (1) 赤・青・黄・黒の4銘柄の酸性染料で地染めしたウール生地の白色抜染を試みた。その結果、全ての試料の白色抜染が可能であることが分かった。抜染剤の濃度については、地染め染色濃度等の影響を見ながら決定する必要がある。
- (2) 4銘柄で地染めしたウール生地に対して、異なる7銘柄の挿し色染料による着色抜染を試みた。その結果、7銘柄全ての染料で着色抜染が可能であることが明らかになった。着色抜染の際は、挿し色染料の発色が重要になることから、蒸し箱による30分間の熱処理が必要であることが分かった。

謝 辞

本研究を実施するにあたり多大なる御指導と御助言をいただきました三共生興ファッションサービス(株) 清家 志郎様に深く感謝いたします。

参考文献

- 1) 富原健之：“加工技術”，32，3，213（1997）
- 2) 松井誠，星野泰造，平野紀正：“加工技術”，26，8，518（1991）
- 3) 日本化薬(株)：化薬酸性染料の諸性質について（1977）
- 4) 日本繊維工業教育研究会：“カラーリング技術”，実教出版
- 5) 大矢 勝：“洗浄剤[5]：漂白剤・漂白活性化剤”，洗浄・洗剤の化学ホームページ <http://www.detergent.jp/>
- 6) 東海電化工業(株)：“テックライト技術資料”
- 7) 藤安洸一郎：“紙パルプ技術協会誌”，54，2，156（2000）
- 8) 有機合成化学協会編：“染料便覧”，丸善（1970）

共同研究

CFRP の曲げ加工に関する研究

大森 和宏* 山畑 雅之* 小池 宏侑* 福田 龍夫** 清水 義雄** 竹之内 孝雄**

Study on Bending Process for CFRP

Kazuhiro OMORI, Masayuki YAMAHATA, Hiroyuki KOIKE, Tatsuo FUKUDA, Yoshio SHIMIZU and Takao TAKENOUCI

連続繊維 CFRTF を空気圧式の圧縮成形機により、不連続繊維 CFRTF を真空成形機により加工し、形状評価を行った。連続繊維 CFRTF のコの字型加工品の底面と側面のなす角度は金型温度に依存し、金型温度が高くなるにつれ角度は小さくなる傾向にあった。連続繊維 CFRTF の角筒型加工品の加工においては、圧力、金型温度が高い方が、深さが深くなった。不連続繊維 CFRTF の角筒型加工品は金型寸法より若干小さくなり、型当たり面においては金型形状を良好に転写した。

Key words: 炭素繊維強化熱可塑性プラスチック, 圧縮成形機, 真空成形機

1 はじめに

炭素繊維強化プラスチック (CFRP) は、高い比強度、比弾性率の特徴から、航空機等輸送機器用の材料として利用されてきた。近年、短時間で加工が可能な炭素繊維強化熱可塑性プラスチック (CFRTF) が自動車分野において注目されており、今後の利用拡大が見込まれている。

CFRTF の加工は、主に連続繊維 CFRTF では油圧式又は機械式プレス機によるプレス加工によって¹⁾、不連続繊維 CFRTF では圧縮成形や射出成形によって行われている。本研究では、CFRTF 加工法の拡大のため、空気圧式の圧縮成形機を用いた連続繊維 CFRTF の、真空成形機を用いた不連続繊維 CFRTF の加工の可能性を探った。各加工法により、コの字加工品及び角筒型加工品を作製し、加工品に対して形状測定を行い、加工性について考察した。

2 研究の方法

2.1 材料

CFRTF は以下のものを用いた。

連続繊維 CFRTF (一村産業(株)製)

マトリックス : ナイロン6 (PA6)

厚さ : 1 mm

Vf : 50 ~ 55 % (3K 平織り)

不連続繊維 CFRTF (東レプラスチック精工(株)製)

マトリックス : PA6

厚さ : 1 mm

Vf : 20 %

2.2 加工方法

連続繊維 CFRTF の加熱は、ヒーター (熱板) で挟み込む「サンドイッチ法」により行った。マトリックスのヒーターへの溶着を防ぐため、ヒーターと CFRTF の間には厚さ 0.1 mm の PTFE シートを挿入した。加熱時間は5分間とし、加熱温度は 230 ~ 250 °C とした。

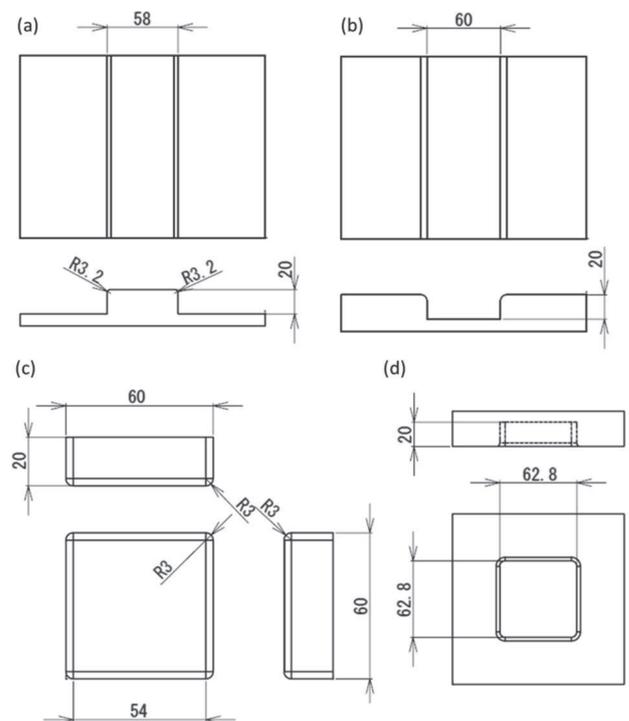


図1 金型形状簡略図 (単位 : mm)

(a) コの字型加工品用雄型, (b) コの字型加工品用雌型,

(c) 角筒型加工品用雄型, (d) 角筒型加工品用雌型

* 栃木県産業技術センター 県南技術支援センター

** 株式会社シンシ

加熱した CFRTP を、空気圧式の圧縮成形機（ファイナラボプレス（株）東洋精機製作所）内にセットした金型に配置し、加圧した。圧力は4～7kN、加圧時間は0～60秒とした。金型温度は圧縮成形機の熱板温度により制御し、10～180℃とした。金型寸法は図1のとおりである。

真空成形及び圧空成形は、真空・圧空成形機（PHSL-1011-PWB（布施真空（株））により行った。金型は角筒形状の雄型（凸型）を用いた（寸法：96×140mm）。

2.3 評価

形状測定は、表面粗さ測定機（SV-C624（株）ミットヨ）及び三次元座標測定機（LEGEX910（株）ミットヨ）により行った。

3 結果及び考察

3.1 連続繊維 CFRTP のコの字型加工品

各加工条件により作製した連続繊維 CFRTP について、雄型（90.0°，R = 3.2 mm）当たり面における底面と側面のなす角度を表面粗さ測定機により測定した。金型温度 80℃、圧力 4kN、加圧時間 30 秒の条件下において、材料加熱温度 230、240、250℃で推移させた場合、加工品の角度は約 88 ± 0.5° で変わらなかった。また、金型温度 80℃、圧力 4kN、材料加熱温度 250℃の条件下において、加圧時間 0、30、60 秒で推移させた場合も同様に大きな変化はなかった。金型温度 80℃で、材料加熱温度 250℃、加圧時間 30 秒で、圧力を 4、5、6 kN で推移させた場合も同様であった。一方、金型温度を変化させた場合、角度は大きく変化し、金型温度が低下するにつれてほぼ直線的に角度が大きくなる結果となった（図2(a)）。

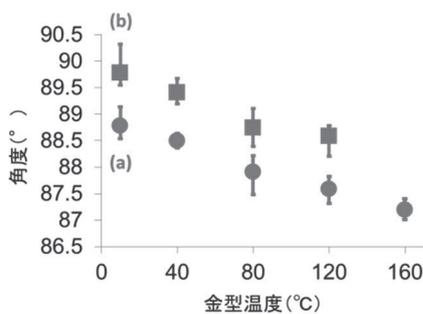


図2 各金型温度に対する加工品の角度

(a) 材料加熱温度：250℃，圧力：4kN，加圧時間：30 秒

(b) 材料加熱温度：250℃，圧力：4kN，加圧時間：30 秒，シリコンスペーサー使用

金型温度の変化が CFRTP に対して与える影響としては、①マトリックス樹脂の固化時間が異なることにより、材料が受ける圧力の影響に違いが生じたか、②マトリックス樹脂の結晶化度の違いにより収縮の程度に違いが生じたかのいずれかであると思われる。そこで、①を検証するため、各加工品の底面の板厚を測定してみると、金型温度が上昇するにつれ、薄くなる傾向

が見られた。この結果は、金型温度が低温の場合はマトリックスの固化が速く、加工品底面に加わる加圧の影響が少なかったのに対し、金型温度が高温の場合はマトリックスの固化が遅く、加工品底面に加わる圧力の影響が大きくなったことを示唆している。そこで、加工品底面に加わる圧力の影響を除外するため、型にシリコンゴムのスペーサーをセットし、型閉じが完了した際に材料と雌型の間に空間が生じるように調整して、同様の加工を行った。その結果を図2(b)に示す。図2(a)と比較し、各条件において1°程度角度が大きくなったが、この場合であっても金型温度による角度の変化が見られ、金型温度が低下するにつれてほぼ直線的に角度が大きくなる結果となった。この方法で作製した加工品の底面の板厚を測定すると、金型温度にかかわらずほぼ一定であったため、底面の加圧の影響は排除できていると考えられる。以上より、マトリックス樹脂の結晶化度及び底面の加圧が複合的に、加工品寸法に対し影響を与えていることが示唆された。

本研究において、コの字型加工品の加工条件全てにおいて、角度が雄型の角度である90°以下となった。また、金型温度が高くなるにつれ、角度は小さくなった。このことについて、以下に考察する。材料をマトリックスの融点以上で加熱すると、マトリックス樹脂の膨張により炭素繊維層間距離が広がる。この状態の材料に対し金型を閉じていくと、まず金型のクリアランスに応じた厚さで側面が形成されるが、この時点での底面の材料は、雄型側では雄型に沿った形状となっているのに対し、外周は材料の膨張により距離が長くなっている（図3(a)）。次いで材料底面が雌型に達すると、材料が加圧され炭素繊維層間距離が小さくなる（図3(b)）。この際、雌型側の余剰の炭素繊維はクリアランスのある金型角部に存在することになり（図3(c)）、角部において、外周の距離が長くなる。その結果、加工品側面が内側に倒れこんだと考えられる。

3.2 連続繊維 CFRTP の角筒型加工品

金型温度を80～160℃、圧力を4～7kNで変化させて角筒型加工品を作製した。金型温度及び圧力を上昇させるにつれ、加工品の深さは上昇する傾向にあったが、型閉じは完了しなかった。空気圧式の圧縮成形機の場合、型閉じ完了まで時間がかかるため、加圧途中で材料が冷却されてしまい、マトリックス樹脂が固化したことが原因であると考えられる。そこで、金型温度を180℃に上げ、圧力7kNの条件で加工を試みた。その結果、型閉じが完了し、加工品の深さは20.8mmとなった。作動が遅い空気圧式の圧縮成形機を用いる場合、金型温度を高く設定する必要があることが示唆された。なお、本研究で用いた連続繊維 CFRTP 材料のマトリックスはPA6であり、DSC測定の結果、100℃/minで冷却した場合の結晶化温度は約180℃であった。加工過程において、加熱材料移動による冷却やマトリックスの結晶化による発熱等様々な熱変化があるものの、本材料の加工における金型の上限温度は約180℃であると思われる。

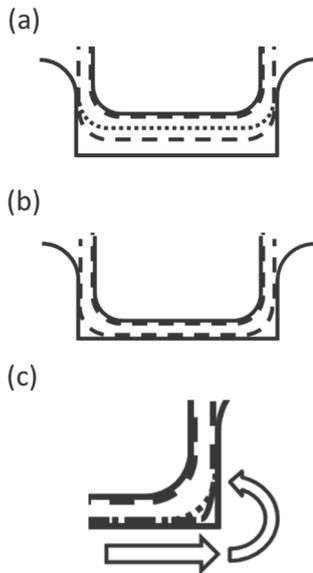


図3 コの字型加工品の加工過程

実線：金型，破線：材料内周及び外周，点線：材料の膨張がなかった場合の材料外周，(a)型閉じ初期の模式図，(b)型閉じ完了時の模式図，(c)(b)の角部拡大図，材料外側の炭素繊維が押し出され，側面が内側に倒れ込む。

角筒型加工品の内周，及び外周について三次元座標測定機により測定した結果を図3に示す。内周は比較的平坦な面を形成しており，雄型形状を良好に転写していることが伺える(図3(b))。雄型寸法を測定した結果，x，y共に60.0mmであったのに対し，加工品内側はx，y共に60.1mmであり，ほぼ雄型形状どおりの寸法になった。一方，内周に比べて外周の真直度は低く，全ての加工品の外周において，角部付近が若干厚くなる傾向が見られた(図3(a))。CFRTP材料で角筒型加工品を加工する場合，角部に炭素繊維が集まることが知られており，その集まった炭素繊維の影響により角部が厚くなっていることが示唆される。

3.3 不連続繊維 CFRTP の角筒型加工品

本研究では，上下ヒーター温度がそれぞれ420℃，400℃で，材料を70秒間加熱する一条件において，角筒加工品が不良なく得られた。本研究で用いた CFRTP のマトリックスの PA6 は結晶性樹脂であり，融点前後での体積変化及び流動性変化が大きい材料である。真空成形するに当たり，材料温度が低すぎると変形できず，高すぎるとドロダウン量が大きくなり過ぎるため，加工可能な温度範囲は狭いことが考えられる。

図4に，加工品の内周，及び外周について三次元座標測定機により測定した結果を示す。外周に対し，内周の真直度が高いことが伺える。本研究においては雄型を使用しており，加工品の型当たり面である内面においては金型表面形状を良好に転写していることが示された。一方，本加工品の寸法は，金型寸法に対して，短辺では0.5mm程度，長辺では1mm程度小さくなった。マトリックス樹脂の収縮によるものと思われる。

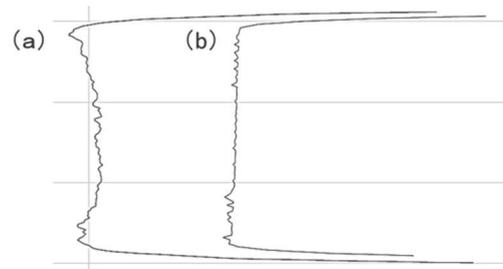


図3 連続繊維 CFRTP 角筒型加工品の形状測定結果
加工条件：金型温度80℃，圧力4kN。(a)加工品の外周，(b)加工品の内周，図は縦横比30:1で表示

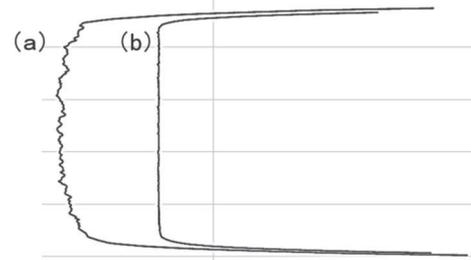


図4 不連続繊維 CFRTP 角筒型加工品の形状測定結果
(a)加工品の外周，(b)加工品の内周，図は縦横比40:1で表示

4 おわりに

空気圧式の圧縮成形機により連続繊維 CFRTP のコの字型加工品及び角筒型加工品を，真空成形機により不連続繊維 CFRTP の角筒型加工品を作製し，形状評価した。連続繊維 CFRTP のコの字型加工品の底面と側面のなす角度は金型温度に依存し，金型温度が高くなるにつれ低くなる傾向にあった。連続繊維 CFRTP の角筒型加工品は金型温度及び圧力が高くなるほど深さが深くなり，金型温度180℃，7kNの条件で型閉じが完了した。加工品の内周は雄型形状を良好に転写したのに対し，外周は角部が若干厚くなる傾向があった。不連続繊維 CFRTP の角筒型加工品は金型寸法より若干小さくなり，型当たり面においては金型形状を良好に転写した。

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。

参考文献

- (株)三菱化学テクノロジーサーチ：“平成24年度 中小企業支援調査－炭素繊維複合材料の加工技術に関する実態調査－調査報告書”



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

新型高炉セメントを用いたコンクリートの長期性状に関する研究

金子 優* 伏木 徹* 長 英昭* 横室 隆** 宮澤 祐介**

Study on Concrete Using a New-style Blast Furnace Slag Cement
Masaru KANEKO, Toru FUSEGI, Hideaki CHO, Takashi YOKOMURO and Yusuke MIYAZAWA

市販の高炉セメントB種よりも比表面積を小さくし、高炉スラグの配合割合を変えた新型高炉セメントを用いたコンクリートについて、収縮や水和発熱の低減及び、長期の耐久性向上を目的として、圧縮強度、収縮、中性化深さ等の物性測定、X線回折、電子顕微鏡観察等の化学分析を行った。新型高炉セメントは高炉セメントB種と普通セメントよりも水和発熱が低減され、その中でも高炉スラグの配合割合が大きい方が低減効果は高くなった。また、新型高炉セメントは高炉スラグの配合割合が大きいほうが収縮の低減効果が大きく、水和発熱の低減と同様な傾向が見られた。さらに、10年経過した試料の成分を比較すると、SO₃成分が多いものほど、収縮が小さかった。

Key words: 高炉セメント, コンクリート, せっこう, エトリンガイト, 低発熱型セメント

1 はじめに

製鉄所で銑鉄をつくる際に副産される高炉スラグを混合した高炉セメントは、資源の有効利用、CO₂の排出量低減などの観点から、多くの土木・建築構造物に使用されている。この高炉セメントの使用量は、我が国では全セメントの約20~25%を占めている^{1),2)}。また、高炉セメントを用いたコンクリートは、温度ひび割れ低減、アルカリ骨材反応の抑制、化学抵抗性などの効果があることが知られている¹⁾⁻³⁾。しかし、大型構造物のようなマスコンクリートに高炉セメントを用いた場合、ひび割れのリスクが指摘されている^{2),4)-6)}。

一般的に、高炉セメントの比表面積は大きいものほど初期強度は高くなるが、収縮の観点からみると比表面積の小さいものほど低減される^{4),7)}。また、SO₃量を適切な範囲で大きくすることにより、収縮及び水和発熱の低減が期待される^{8),9)}。

そこで本研究では、市販の高炉セメントB種(約4,000cm²/g)よりも比表面積を小さくし(約3,000cm²/g)、SO₃量を調整し、高炉スラグの分量(40%と60%)を変えた、新型高炉セメントを用いたコンクリートについて、普通ポルトランドセメント及び市販高炉セメントB種と比較検討し、水和発熱及び収縮を抑制して

コンクリートのひび割れリスクの低減を図るとともに、圧縮強度、中性化深さなどの長期的な耐久性を明らかにすることを目指した。

2 研究の方法

2.1 使用材料

2.1.1 セメント及びコンクリート材料

本研究に使用した高炉スラグ微粉末を表1に、普通ポルトランドセメント(N)と市販高炉セメントB種(BB)の物理特性及び化学成分を表2に示す。

せっこうが含まれていない高炉スラグ微粉末(BF)と天然無水せっこう(密度2.90g/cm³、比表面積4,800cm²/g)を調整しSO₃量が4%となるように混合した、新型高炉セメントとしてBB40(密度3.04g/cm³、比表面積3,220cm²/g、スラグ分量40%)及びBB60(密度2.98g/cm³、比表面積3,130cm²/g、スラグ分量60%)の2種類を試作した。

表1 高炉スラグ微粉末の物理的性質と化学成分(%)

	記号	密度 (g/cm ³)	比表面積 (cm ² /g)	強熱 減量	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	S	Na ₂ O	K ₂ O
高炉スラグ微粉末	BF	2.94	3030	0.02	33.43	15.20	0.93	41.41	6.15	0.85	0.24	0.10

* 栃木県産業技術センター 県南技術支援センター

** 足利工業大学

表2 市販セメントの物理的性質及び化学成分

	記号	密度 (g/cm ³)	比表面積 (cm ² /g)	高炉スラグ [*] 分量(%)	強熱 減量	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O
普通ポルトランドセメント	N	3.16	3,320	0	1.29	21.00	5.41	3.06	63.82	2.27	2.11	0.35	0.31
高炉セメント	BB	3.04	3,920	40	1.02	24.68	8.62	2.36	56.80	3.52	1.67	0.33	0.31

表3 実機により練混ぜたコンクリートの調査と得られた結果

セメント種類	W/C (%)	s/a (%)	単位量(kg/m ³)				荷卸し時			
			水	セメント	細骨材	粗骨材	スランプ [*] (cm)	空気量 (%)	コンクリートの練り上り温度(°C)	ワーカビリティ
N	53.9	44.8	168	312	803	1003	10	5	10	良
BB	53	45	168	317	802	992	11.5	3.5	9	良
BB40	50	44.5	166	332	790	996	14.5	5.2	11	良
BB60	48	44	165	344	774	996	10	4.4	11	良

比較用セメントとして、表2に示す市販の普通ポルトランドセメント(N)及び高炉セメントB種(BB)を用いた。細骨材は、佐野市葛生地区産砕砂(70%)と陸砂(30%)の混合砂(絶乾密度2.56g/cm³,粗粒率2.73),粗骨材は同地区産碎石2005(絶乾密度2.56g/cm³,最大寸法20mm)を用いた。水は地下水,化学混和剤は主成分がリグニンスルホン酸化合物とオキシカルボン酸の複合体のAE減水剤(セメントの1%量を使用)を用いた。

2. 1. 2 コンクリートの調査

コンクリートの目標強度については、材齢91日で圧縮強度27N/mm²以上とし、試し練りにより調査を定めた。そのコンクリートの水セメント比(W/C)は、Nでは54%,BBは53%,BB40は50%,BB60は48%,全骨材に占める細骨材の容量の割合(s/a)は44~45%とした。また、スランプは12±2.5cm,空気量は4.5±1.0%を目標とした。なお、実際に得られたコンクリートの調査を表3に示す。

2. 1. 3 生コン工場の練混ぜから荷卸しまで

生コン工場の練混ぜは2軸ミキサを用い、1.5m³分に相当する化学混和剤を含んだ水、細骨材及び粗骨材の順に投入し、セメントを入れ合計2分間練り混ぜた。このコンクリートをアジテータトラックで、20分かけて現場に輸送し、荷卸し時におけるスランプ、空気量およびコンクリートの練り上り温度を測定した。

2. 2 実験の方法

2. 2. 1 フレッシュコンクリートの性状

(1) スランプ

JIS A 1101により行った。

(2) 空気量

JIS A 1125によって行った。

(3) ワーカビリティ

スランプ試験時にスランプしたコンクリートの形状や崩れ方

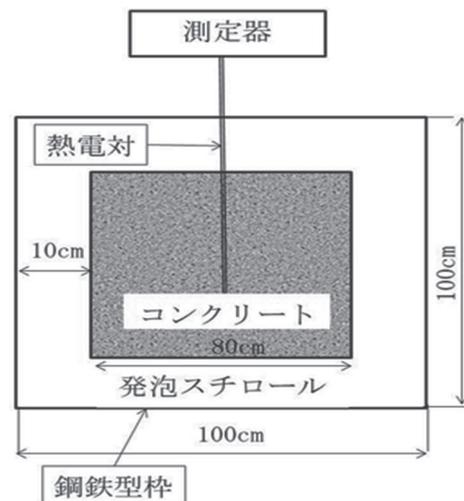


図1 断熱温度上昇の測定試験

などから、目視により判断した。

(4) 温度上昇

コンクリートの温度上昇は、図1に示すように、鋼製型枠を用い、厚さ10cmの発泡スチロールで内側全面を断熱し、その中心に銅コンスタンタンの熱電対を埋込み、10日間の内部温度を測定した。

2. 2. 2 硬化コンクリートの物性

(1) 圧縮強度

JIS A 1108により行った。なお、20°C水中養生は材齢7日、28日、91日、365日、5年、10年で試験した。

(2) 収縮率(長さ変化率)

JISA 1129-1に基づき、乾燥期間10年までの長さを測定した。なお、基長は材齢7日とし、その長さ変化率の絶対値を収縮率として求めた。

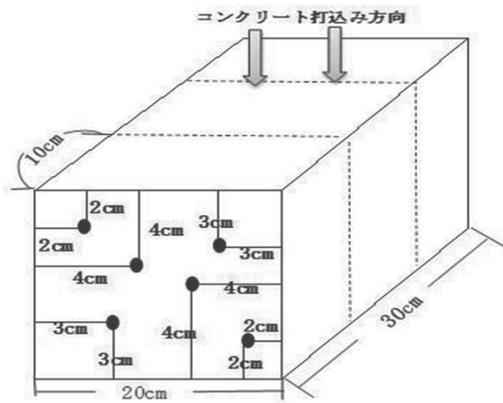


図2 屋外自然暴露したコンクリートの供試体

(3) 中性化深さ

図2に示す供試体を用い、かぶり厚さ(2, 3, 4cm)の磨き鉄筋を配筋した。そして、自然暴露した材齢1年, 5年, 10年の中性化深さの測定を行った。中性化深さの測定は、長手方向に10cm厚に切断・清掃し、その断面にフェノールフタレインアルコール溶液(1%)を噴霧し、両側面計40ヶ所をノギスで測定し、平均中性化深さを求めた。

2. 3 長期養生したコンクリートの化学分析

2. 3. 1 分析用試料の前処理

SO₃の配合量の調整や高炉スラグ配合量の違いが新型高炉セメントコンクリートの長期耐久性に及ぼす影響について検討するため、2. 2. 2 (1) で用いた材齢10年のものから分析試料を採取し、同じく(3)で用いた自然暴露した材齢10年の供試体のそれぞれ中性化部分及び未中性化部分から分析試料を採取し、アセトンに浸漬して反応を停止させた。

そして、所定の方法¹⁰⁾で微粉砕する等の前処理を行い、ガラス製サンプル瓶に密閉保存した。

2. 3. 2 蛍光X線分析

目的のコンクリートの組成やSO₃成分等を確認するため、JIS R 5204に準拠して、化学成分を全て酸化物に換算して、日本電子(株)製 JSX-3100R IIにより定量分析を行った。

なお、測定条件は、管電圧50 kV、コリメータ7mm、測定時間(ライブタイム)120秒、雰囲気: VAC(真空)、測定モード: 定量分析(検量線法)とし、測定用試料は粉末成形法により作製した。

また、セメント協会が作製した蛍光X線分析用セメント標準試料17点を用いて検量線を作製し、2. 3. 1で前処理した試料のSO₃含有率を測定した。

2. 3. 3 粉末X線回折

目的のコンクリートの水和生成物の生成量の相対比較を行うため、前処理した試料に内部標準物質としてα-Al₂O₃を内割り10%添加して、マックスサイエンス社製 MXP-3により粉末X線回折の測定を行った。

表4 粉末X線回折における定量ピーク

水和生成物	2θ (°)
Aft	9.1
Afm	9.9
CaSO ₄ ·2H ₂ O	12 付近
Ca(OH) ₂	18.06
CaCO ₃	29.4
α-Al ₂ O ₃	52.52

測定条件は、X線源 Cu-Kα、管電圧40kV、管電流20mA、走査範囲 2θ=5° ~60°、サンプリング間隔 0.02°、スキャンスピード 2° /minとした。解析は、伊代田らの文献¹¹⁾⁻¹⁴⁾を参考にし、各生成物に応じて採用する定量ピークを限定し、ピーク位置、積分強度を算出した。定量対象としたピークを表4に示す。

そして、内部標準物質の回折ピーク(2θ=52.52°)の積分強度を100としたときの各生成物について積分強度比を算出した。

なお、水和反応が始まってから10年経過しており、一部を除きエーライトやビーライトは定量できるほどのピークが検出できず、今回は分析対象外とした。

2. 3. 4 走査型電子顕微鏡(SEM)観察

生成物の結晶構造等を確認するため、前処理した試料について、日本電子(株)製 JSM-6510LAにより、SEM観察を行った。

3 結果及び考察

3. 1 フレッシュコンクリートの性状と温度上昇

目的のセメントを用いたフレッシュコンクリートの実験結果を表3に示す。荷卸し時のスランプ及び空気量は目標とした値が得られ、ワーカビリティも良好であった。

コンクリートの断熱温度上昇量を図3に示す。図3から、普通ポルトランドセメント Nの最高温度は、44.9°C、市販高炉セメント BBは42.6°C、BB40は、41.7°C、BB60は38.8°Cとなっている。このことから、新型高炉セメントでは、Nに対して最高温度はBB40で3.2°C、BB60で6.1°C低くなった。また、BBに対して最高温度はBB40で0.9°C、BB60で3.8°C低くなった。また、

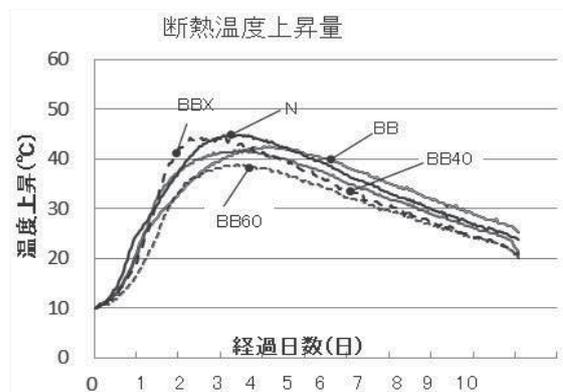


図3 コンクリートの断熱温度上昇量

高炉スラグの配合割合が大きいほうが最高温度は低減されていた。

3. 2 圧縮強度

新型高炉セメント等を用いたコンクリートの圧縮強度を図4に示す。材齢7日のNの圧縮強度は16.3N/mm²、BBは13.9N/mm²、BB40は11.9N/mm²、BB60は11.3N/mm²となっており、新型高炉セメントの初期強度はNやBBに比して小さくなっている。これは、高炉セメントの比表面積を粗くしたため、BBより初期強度が低くなったものと考えられる。しかし、材齢91日でみると、市販高炉セメントBBの37.6N/mm²に対して、BB40は38.9N/mm²、BB60は39.3N/mm²と逆に新型高炉セメントの圧縮強度のほうが高くなっている。

さらに、長期の材齢でみると、材齢が長いほどBB40とBB60の圧縮強度は高くなっていった。材齢10年では、Nが52.1N/mm²、BBが55.8N/mm²に対して、BB40は57.9N/mm²、BB60は61.4N/mm²となっており、高炉スラグの分量が多いほど高くなっていた。

3. 3 収縮率

新型高炉セメント等を用いたコンクリートの収縮率を図5に示す。

図5から、初期の収縮率では、BB40が 1.75×10^{-4} 、BB60は 1.69×10^{-4} となり、BBの 1.97×10^{-4} とNの 2.07×10^{-4} よりも小さくなっている。二戸^{15), 16)}によると、高炉セメントの比表面積が小さいほど収縮が抑制される。すなわち、新型高炉セメントでは比表面積を粗くしたため、収縮率が小さくなったものと考えられる。

また、長期の材齢のものほど、NやBBと比べて新型高炉セメントでは収縮率が低減されている傾向が見られ、材齢10年では、Nは 10.21×10^{-4} 、BBは 10.51×10^{-4} 、BB40は 10.12×10^{-4} 、BB60は 9.89×10^{-4} となっている。高炉スラグ割合が40%から60%に増えると高炉セメントの収縮が小さくなると報告が幾つかあることから、新型高炉セメントでも、高炉スラグの配合割合が大きいBB60のほうが収縮率の低減効果が大きくなったと考えられる。

3. 4 中性化深さ

新型高炉セメント等を用いたコンクリートの中性化深さを図6に示す。材齢10年のBB60は27mmとなっており、BB40の19.3mm、BBの17mm、Nの14mmとよりも大きい。これは、高炉スラグの配合を多くした影響によるものと考えられる。

3. 5 蛍光X線分析

水中で10年養生した目的のコンクリートは、蛍光X線分析による定量分析の結果、SO₃成分が多い順に、BB60(1.23%)、BB40(0.78%)、BB(0.61%)、N(0.31%)であった。

なお、高炉セメントにせっこうを添加してSO₃量を4%程度まで増やすと高炉スラグの水和反応が長期的に持続するいわゆる潜在水硬性が発揮され、圧縮強度が増進し続けることはよく報告されている^{10)-13), 17)}。3.2の結果から、材齢5年以降のコンクリートの圧縮強度は大きい順にBB60 > BB40 > BB > Nであり、

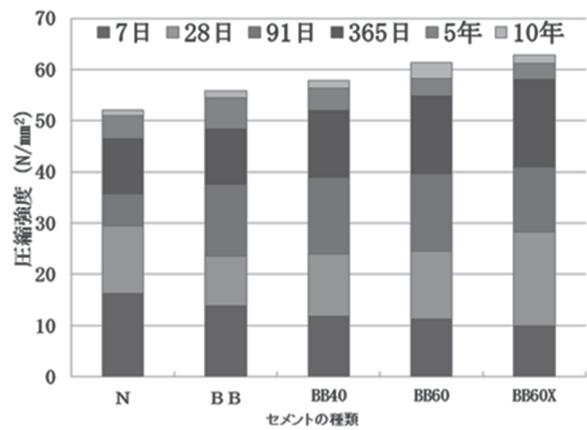


図4 20℃水中養生の圧縮強度

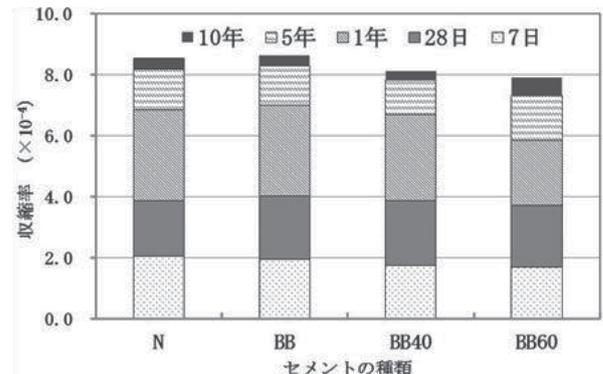


図5 収縮率

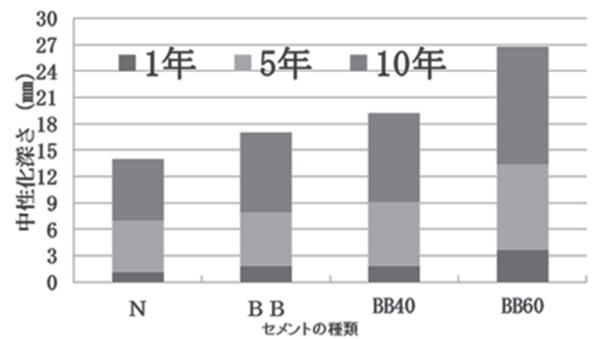


図6 セメントコンクリートの中性化深さ

圧縮強度が大きいほど目的のコンクリート中のSO₃含有率は大きい傾向を示すことがわかった。

したがって、比表面積を小さくした新型高炉セメントにおいても、SO₃の量が多くなるように調整したことが圧縮強度の増進に影響している可能性があると思われる。

3. 6 粉末X線回折

粉末X線回折により得られた10年水中養生したコンクリートの回折パターンを図7に示した。図7より、エトリンガイト、モノサルフェート、Ca(OH)₂水和物、CaCO₃等の生成物由来とみられる回折ピークが認められた。これら生成物のうちエトリンガイトとCaSO₄・2H₂Oの積分強度比を図8に示す。エトリンガイト(2θ=9.1°)は積分強度比が大きい順に、BB40(63) > BB60(49) > BB(11) > N(3)であった。そして、せっこう(CaSO₄・2H₂O)(2

$\theta=12^\circ$ 付近)も同様に, BB40(46) > BB60(24) > BB(14) > N(8)であった。高炉セメント等にせつこうを添加して SO_3 量を 4%程度に調整した場合, エトリンガイト及び $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ の生成量が増えて, 長期の圧縮強度も高くなる傾向があることが報告されている^{15),16)}。したがって, 新型高炉セメントである BB40 及び BB60 においても, SO_3 量が 4%となるようにせつこうを添加して調整されているため, 10 年経過後も, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ とエトリンガイトの生成量が N や BB より多くなり, 圧縮強度も BB と N より高くなっているものと考えられる。

3. 7 SEM 観察

10 年水中養生した BB40 及び BB60 の SEM 観察を行った結果を図 9 に示す。新型高炉セメント BB40 及び BB60 の SEM 観察でエトリンガイト針状結晶の生成が確認できた。これは, 3. 6 の結果と併せて考えると, 圧縮強度が増進した新型高炉セメント (BB40 と BB60) では, エトリンガイト結晶が市販高炉セメント (BB) よりも多く生成していることが確認できた。

3. 8 中性化

屋外に 10 年養生したコンクリートの中性化部分の粉末 X 線回折パターンを図 10 に示す。

いずれも, $CaCO_3$ (カルサイト) の回折ピーク ($2\theta=29.4^\circ$) が観察されたが, 積分強度比は 420~470 であり, $CaCO_3$ の生成量に大きな差はなかった。中性化深さはまだ 14mm~27mm であり, 鉄筋の錆も認められなかったことから, その差は小さいと考えられる。

4 おわりに

本研究では, 市販の高炉セメント B 種 (約 4,000 cm^2/g) よりも比表面積を小さく (約 3,000 cm^2/g) して, SO_3 量を 4%程度に調整することで, 収縮の低減を図ることができた。また, 高炉スラグの分量を (40%と 60%) 変えることで, そして, 新型高炉セメントコンクリートの水和発熱を, 普通ポルトランドセメントと比べて最大 6.1 $^\circ C$, 高炉セメント B 種よりも最大 3.9 $^\circ C$ 低減することができた。

そして, 新型高炉セメントの長期耐久性 (圧縮強度, 中性化深さ等) について, 10 年経過した生成物について, 粉末 X 線回折等による化学分析を併せて行ったところ, 新型高炉セメントの圧縮強度が市販高炉セメントを上廻っており, SO_3 を増やして調整したことが圧縮強度の増進につながっている可能性が高いと考えられる。また, 圧縮強度が増進した新型高炉セメントでは, エトリンガイト結晶が市販高炉セメントよりも多く生成していることが確認できた。

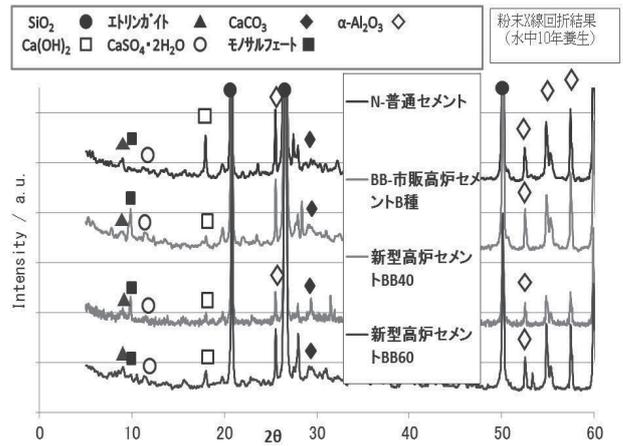


図 7 粉末 X 線回折パターン (水中 10 年養生)

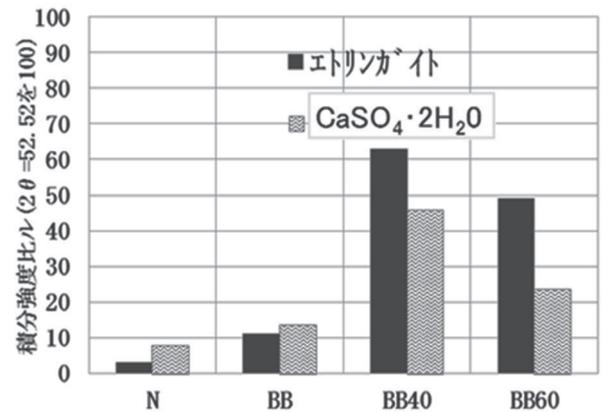


図 8 X 線回折生成物の積分強度比 (水中 10 年養生)

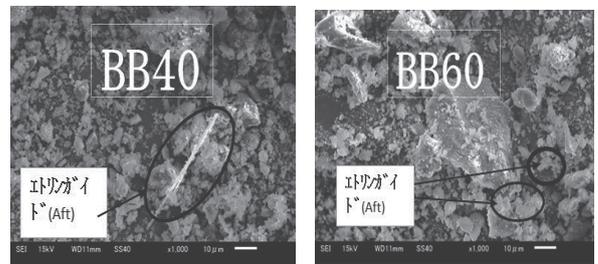


図 9 SEM 写真 (1000 倍) (水中 10 年養生)

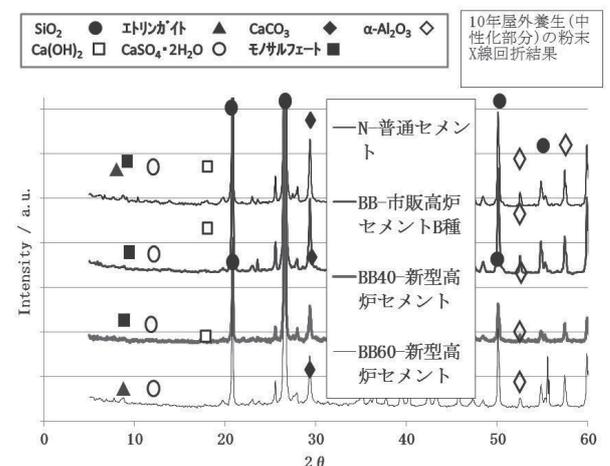


図 10 粉末 X 線回折パターン (中性化部分 10 年暴露)

参考文献

- 1) 横室隆, 宮澤伸吾, 川上勝弥: コンクリート用高炉スラグ活用ハンドブック, セメントジャーナル社, 8-54, (2011)
- 2) セメント協会編著: セメントの常識, セメント協会, (2015)
- 3) 依田彰彦, 横室隆, 壇康宏ら: 高炉スラグ微粉末を使用するコンクリートの調合設計・施工指針・同解説, 日本建築学会, 128-144, (2001)
- 4) 田澤栄一, 宮澤伸吾: セメント系材料の自己収縮に及ぼす結合材および配合の影響, 土木学会論文集, No. 502, Vol. 25, 43-52, (1994)
- 5) 原田克己, 松下博通, 後藤貴弘: 水和熱を考慮した高炉セメントコンクリートの自己収縮ひずみ特性, コンクリート工学論文集, Vol. 14, No. 1, 23-33, (2003)
- 6) 須網功二, 大友健, 山上正敏: 底面を拘束されたスラブにおける自己収縮によるひび割れ発生現象の解明, コンクリート工学年次論文集, Vol. 25, No. 2, 685-690, (2003)
- 7) 大澤友宏, 宮澤伸吾, 廣島明男, 鯉淵清: 高炉セメントの自己収縮および断熱温度上昇量に関する実験的検討, 土木学会第59回年次学術講演会, 5-296, (2004)
- 8) 國府勝郎ほか: 高炉スラグ微粉末を用いたコンクリートの断熱温度上昇と水和性状に関する研究, 土木学会論文集, Vol. 9, No. 396, 39-48, (1988)
- 9) 寺野宣成, 小田部裕一, 安本礼持, 鈴木康範: 収縮低減剤の使および石膏量が自己収縮ひずみに及ぼす影響について, コンクリート工学年次論文報告集, Vol. 21, No. 2, 727-732, (1999)
- 10) 吉葉光雄, 山畑雅之, 長英昭, 横室隆, 宮澤祐介, 磯文夫: 栃木県産業技術センター研究報告, No. 11, 67-71, (2014)
- 11) 亀山敬宏, 伊代田岳史: 水和に消費される水分量に着目した高炉セメントの水和反応解明, 土木学会 関東支部技術研究発表会, V-63, (2012)
- 12) 堺孝司, 渡辺宏, 下林清一: 高炉スラグ高微粉末を用いた低発熱高強度コンクリート, 土木学会論文集, No. 544, Vol. 32, 187-203, (1996)
- 13) 坂井悦郎, 井元晴丈, 大門正機: 高炉セメント硬化体の相組成と強度発現性, コンクリート工学年次論文集, Vol. 26, No. 1, 135-140, (2004)
- 14) 豊村恵理, 伊代田岳史: 高炉スラグ微粉末の置換率が炭酸化メカニズムにおよぼす影響, 第40回土木学会関東支部技術研究発表会, (2012)
- 15) 二戸信和, 大澤友宏, 鯉淵清, 宮澤伸吾: 高炉セメントの発熱と収縮に及ぼすスラグ粉末度とSO₂の影響, コンクリート工学年次論文集, Vol. 30, No. 2, (2008)
- 16) 二戸信和, 羽原俊祐, 鯉淵清, 坂井悦郎: 断熱温度上昇に及ぼす高炉セメントの水和反応の温度依存性の影響, コンクリート工学年次論文集, Vol. 32, No. 1, 59-64, (2010)
- 17) 渡辺宏, 堺孝司, 若杉伸一: 断熱温度上昇下における高炉スラグ高微粉末を用いたコンクリートの強度と微細構造, コンクリート年次論文集, Vol. 17, No. 1, 1049-1054, (1995)
- 18) 中井泉編: 蛍光X線分析の実際, 朝倉書店, 182-185, (2005)
- 19) 十河茂幸, 河野宏隆編著: コンクリートのひび割れがわかる本, コンクリート新聞社, (2003)
- 20) 十河茂幸, 河野宏隆編著: コンクリート総覧技術書院, 58-70, (1998)

共同研究

結城紬染色生地見本帳の作成と新製品開発 (第2報)

吉葉 光雄* 小嶋 一夫* 太田 仁美* 渡辺 智文**

Making Sample Books of Yuki-tsumugi Fabrics with Various Colors,
and New Product Development (2nd Report)

Mitsuo YOSHIBA, Kazuo KOJIMA, Hitomi OTA and Toshinori WATANABE

結城紬の色に対する需要動向に応えるため、代表的な色彩について色無地の染色生地見本帳を作成し、見本帳を活用した新製品開発を目標とした。今年度は見本帳の作成、緯糸に彩度、明度でバリエーションを持たせた生地の測色結果の分析、2反目となる見本生地の製織準備までを実施した。

Key Words : 結城紬, 見本帳, 染色, 流行色, シミュレーション

1 はじめに

結城紬は栃木県、茨城県で生産され、地域の伝統的な産業として現在も地機で製織が行われている。従来は、藍をはじめとする落ち着いた色合いが多かったが、近年は自分の色彩イメージに強いこだわりを持つ消費者が増える傾向があり、結城紬以外にも比較的明るく、表現豊かな色彩を持つ着物が多く見られる。このような市場の変化を受け、流通・小売筋や産地を直接訪れる消費者等から結城紬生地の色見本の整備を求める必要性が増してきている。

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

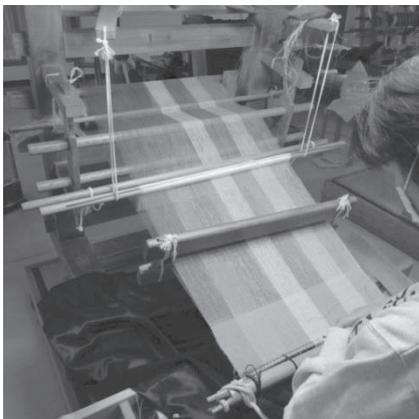


図1 見本帳生地の製織

2 研究の方法

2.1 見本帳作成方法の検討

生地見本帳作成にあたっては、色数を多く確保するため、効率的な作業が求められることから、以下の点について注意し作成を行った。

1) 見やすさ、取り扱いのしやすさに着目し、見本帳はA4縦とする。

2) 通常はシート単体で完結するように経糸、緯糸を1枚のシートに貼付するが、経糸は共通するシートが多いため、枠付きの別シートとし、作業量を少なくする。

2.2 製織した生地の測色と評価

生地見本を作成する上で、糸の彩度、明度が製織した生地にどのように反映するかは、糸を染色する際に重要なポイントとなる。このため、前年度トヨシマビジネスシステム社製4DBOX PLANSによる製織シミュレーションの結果を参照し、赤を基本色として彩度、明度のバリエーションを持った糸を染色し、緯糸として使用して生地を製織した。

得られた見本生地や染色した糸は、ミノルタ製分光測色計CM-1000で測色を行い、結果をグラフ化して評価を行った。



図2 製織した生地の測色

* 栃木県産業技術センター 紬織物技術支援センター

** 渡辺染色店

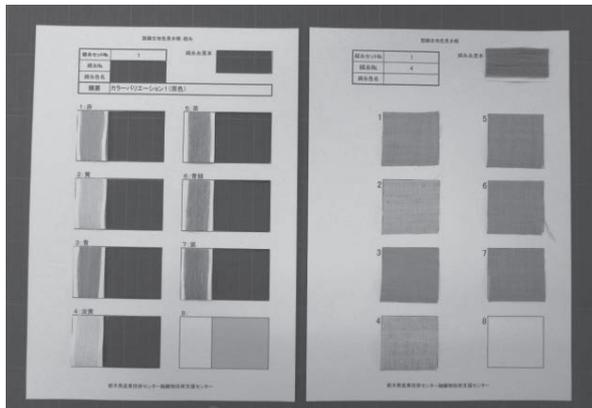
2.3 二反目の見本帳用生地 の 検討

前年度から今年度にかけて作成した1反目の製織状況をもとに、2反目の見本帳生地製織条件及び染料について検討を行った。また、染料については、色相の豊かさや、彩度に優れる染料も候補とし、試染を行って検討することとした。

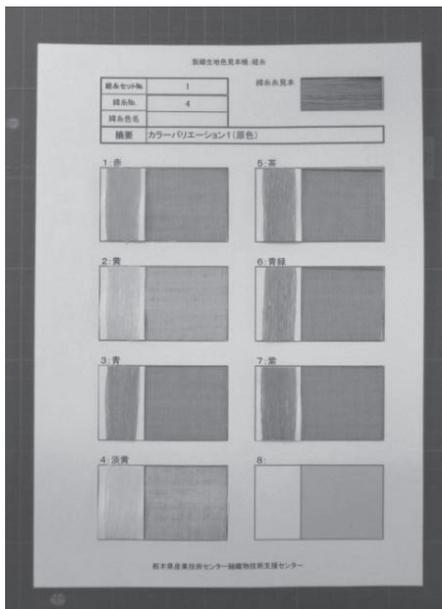
3 結果及び考察

3.1 見本帳の作成

2.1で示した条件を満たすために見本帳のパターンを検討した結果、図3の通り作成した。図3のア)には経糸のみを貼付し、生地見本に重ねて使用する。同イ)には緯糸と製織した生地を貼付している。この2枚を重ねることで生地見本として完成する。この方法により、経糸は1枚だけ作成すればよく、作業の工数を抑制することができた。



ア) 経糸 イ) 緯糸と生地



ウ) 重ね合わせたところ
図3 製織生地見本帳

3.2 緯糸の彩度、明度バリエーション

経糸に原色である赤、黄、青色を、緯糸は赤色について明度、彩度のバリエーションを持った糸(図4)で製織した部分について測色した結果は、図5のとおりであった。測色については、生地であることから視野角を10°とし、L a b表色系で1か所3回測定の設定とした。また、生地の部分は手つむぎ糸の特性上糸の太さに斑があることから、3か所測定した結果の平均をとった。

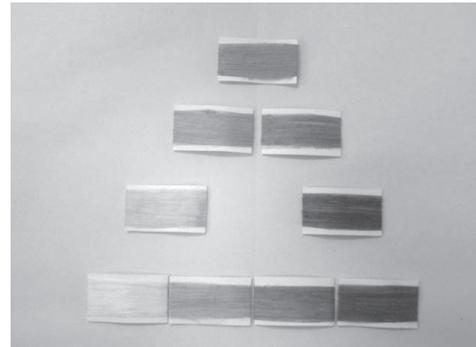
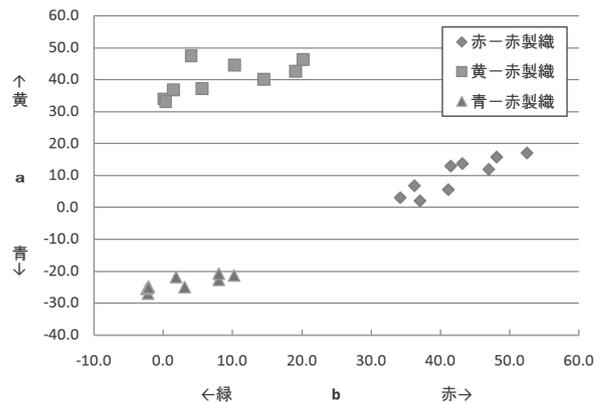
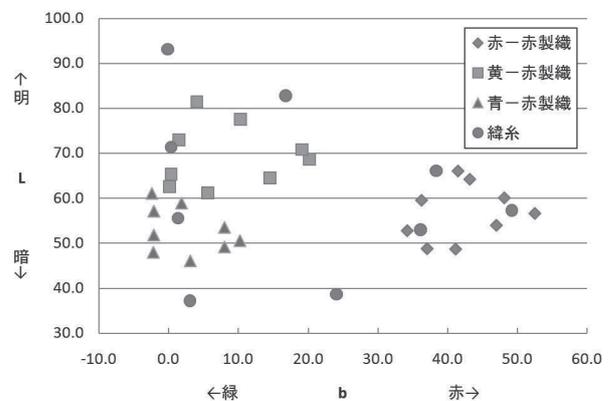


図4 緯糸の明度、彩度バリエーション



ア) a-bプロット



イ) L-bプロット

図5 製織した生地の測色結果

測色の結果を図5にプロットした。図5ア)からは製織した生地の色が確認できるが、測定値は左右にほぼ線状に並んでおり、緯糸の彩度の違いが生地に反映していることがこの図から読み取れる。また、図5イ)は縦軸に明るさ、横軸にb(緑-赤)をプロットした。赤の彩度、明度バリエーションで作成した緯糸は、三角形状に並んでおり、染色がほぼ目的通り行われたことを示している。また、製織後も三角形状の分布が確認できた。

3. 3 二反目の見本帳用生地

1反目の製織では、基本的な色での生地見本作成を目的としたため、原色のほか緑、茶、紫等を選択した。2反目は1反目と重複せず、また色相、彩度で範囲の広い色を確保するため、酸性染料を選択肢として試染を行い、経糸の候補とした(図6)。

また、製織条件についても再検討を行った。1反目は幅広の筵(図7)を使用し、42cm間に7色の経糸を確保したが、見本帳の規格や今後予定している堅ろう度等も考慮し、筵は変更せずに経糸を8色とし、色見本の充実を図ることとした。



図6 二反目経糸の染色

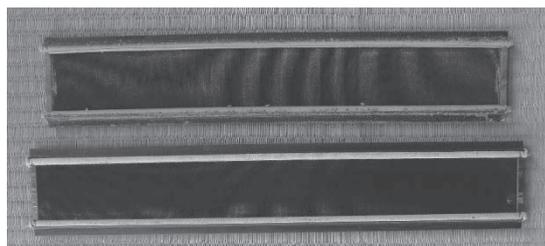


図7 通常の筵と幅広の筵

4 おわりに

結城紬生地見本帳作成を目的として種々の検討を行い、昨年度から染色、製織を行った生地を用いて以下の通り見本帳作成や測色結果の分析等を行った。

- (1) 効率的に作成できる見本帳の規格を決定し、昨年度製織した生地で見本帳を作成した。
- (2) 赤を基本に彩度と明度変化させた緯糸を用いて製織した。この生地を測色した結果をグラフ化し、生地にどの程度反映するかが明らかとなった。
- (3) 2反目の色見本生地製織に向けた検討を行った。
1反目の結果を踏まえ、経糸色数や染料について決定し、製織に向け作業を進めた。

今年度実際に製織した生地の測色による結果等を参考にし、来年度引き続き見本帳の作成を進めるほか、耐光堅ろう度の確認、生地見本で得られた色彩を活用した製品作りの可能性について検討を行う予定である。

参考文献

- 1) 足立達雄ほか：“色染化学2”
- 2) 金子優，嶋田和正，永田順子，佐々木和也，清水裕子：“栃木県産業技術センター研究報告No.7”，63-65，(2010)
- 3) 吉葉光雄，小嶋一夫，太田仁美，渡辺智文：“栃木県産業技術センター研究報告No.12”，49-52，(2015)
- 4) MdN編集部：“キーカラーで探せる配色見本ハンドブック”，エムディエヌコーポレーション，(2013)

Ⅲ 受託研究

Contract Research

受託研究

酸化セリウムナノ粒子分散ゼオライトの樹脂用紫外線吸収材への応用

大森 和宏* 山畑 雅之* 松本 泰治** 加藤 栄**

Application of Zeolite Dispersed Ceria Nanoparticles as an Ultraviolet Absorber for Plastics

Kazuhiro OMORI, Masayuki YAMAHATA, Taiji Matsumoto and Sakae KATO

酸化セリウムナノ粒子分散ゼオライトをフィラーとしたポリカーボネート (PC) に対する混練条件と、得られたコンパウンドの物性及び紫外線吸収特性を検討した。フィラー表面処理におけるシランカップリング剤 (トリエトキシ(3-グリシジルオキシプロピル)シラン) 濃度が増加するに従い、フィラーの分散性は良くなった。PC/酸化セリウムナノ粒子分散ゼオライトコンパウンドの引張弾性率はフィラー添加量の増加に伴い若干上昇し、シャルピー衝撃強さは低下した。UV-Vis 測定により、少量のフィラー添加により良好な紫外線吸収効果が得られることを確認した。

Key words: 酸化セリウムナノ粒子分散ゼオライト, 紫外線吸収材, ポリカーボネート, コンパウンド

1 はじめに

今日、プラスチックは様々な用途で利用されており、自動車等屋外で使用される分野においても軽量化等の目的で積極的に利用されてきた。例えばガラス代替としてのポリカーボネート (PC) 化は、その部品の重量の約 50 %を削減できることから、ヘッドライトやクォーターウインドウ等で採用されており、その範囲を広げている。一方、PC は太陽光に含まれる紫外線により劣化し、色調の黄変曇化が起こることが知られている。このため、このような環境下で用いられる PC 製品には、紫外線吸収材を添加する・紫外線遮蔽コーティングを施すなど、紫外線対策が施されている。

樹脂に添加す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と、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。有機系材料においては、分子設計により樹脂への分散性が良好な紫外線吸収材が開発されているが、無機系材料と比較して耐久性が低く、ブリードアウト等により効果が低下するといった課題が存在する。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課題がある。また、酸化チタンや酸化亜鉛は、光触媒活性があるため、樹脂を分解する問題がある。

一方、吉澤石灰工業(株)及び栃木県産業技術センターは、酸化セリウムナノ粒子をゼオライト内部に分散させた材料を開発しており、その化粧品への応用を検討してきた¹⁾。この材料は、酸化セリウムナノ粒子がゼオライトの内部に存在していること

から、樹脂材料等のフィラーとして用いた場合、表面において酸化セリウムの光触媒活性がないこと、及び酸化セリウムナノ粒子の凝集がないことが特徴として挙げられる。加えて、本材料は、樹脂材料と屈折率が近いことから、PC 等の透明性を阻害しない無機系紫外線吸収材として応用可能であると考えられる。

本研究では、酸化セリウムナノ粒子分散ゼオライトの樹脂用紫外線吸収材への応用を目指し、PC に対する混練条件の検討及びコンパウンドの物性等を調査したので報告する。

2 研究の方法

2.1 材料

フィラーとして用いた酸化セリウムナノ粒子分散ゼオライトは、吉澤石灰工業(株)より提供されたものを用いた。本試料の Ce イオン交換率は 64.2 %であり、酸化セリウムナノ粒子の生成及び母材のゼオライトの非晶質化は X 線回折により確認した。ポリカーボネート (PC) は、ノバレックス 7025R (三菱エンジニアリングプラスチック(株)) を用いた。表面処理剤は、シランカップリング剤 (3-アミノプロピルトリエトキシシラン (APTES) 及びトリエトキシ(3-グリシジルオキシプロピル)シラン (GPTES) (東京化成工業(株))) を用い、反応時の溶媒には特級エタノール (関東化学(株)) を用いた。

なお、混練条件の検討においては、リンデ Q ゼオライト (K 型) を 900 °C で加熱し、非晶質化した試料 (以下、リンデ Q 加熱試料) を用いた。

2.2 フィラーの表面処理

ビーカーにフィラーとしてリンデ Q 加熱試料又は酸化セリウムナノ粒子分散ゼオライトを採取し、エタノール/水=9/1 の溶

* 栃木県産業技術センター 県南技術支援センター

** 栃木県産業技術センター 材料技術部

媒及び表面処理剤 (APTES 又は GPTES) を加え、30 分間攪拌した。混合比率は、フィラー : 溶媒 : 表面処理剤 = 100 g : 400 ml : 1 ~ 10 g とした。その後、吸引ろ過によりフィラーを回収し、120 °C で 1 時間加熱後、150 μm メッシュのふるいを通した。

2. 3 混練

120 °C で 5 時間以上予備乾燥した PC 及びフィラーをドライブレンドし、複合材料試験機 (TP-30 (サーモ・プラスチック工業 (株))) を用いて混練した。混練温度は 260 °C とした。押し出されたストランドは、水冷し、ペレタイザによりペレット化した。作製したペレット中のフィラーの分散性の評価は、実体顕微鏡 (SZH-151, オリンパス (株)) により試料を観察することで行った。

なお、フィラーを添加せず混練工程を経たペレットも作製した。以下、これをブランクと記載する。

2. 4 射出成形及び試験片作製

120 °C で 5 時間以上予備乾燥したバージン材、ブランク、PC/酸化セリウムナノ粒子分散ゼオライトコンパウンドを、次の条件で射出成形し、JIS 1A 型ダンベル試験片を得た。

成形機 : ロボショット α-100iA (ファナック (株))

射出温度 : 270 °C

金型温度 : 90 °C

射出速度 : 20 mm/min

保圧 : 70 MPa, 30 sec

シャルピー衝撃試験用試験片は、ダンベル試験片から切り出し、ノッチを入れて作製した。ノッチ先端 R は 0.25 mm とした。

なお、各試験片中のフィラー濃度を重量法により求めた結果、それぞれ 0.15, 0.42, 0.82, 1.8 mass% であった。

2. 5 引張試験

JIS K7161-1 : 2014 により、引張弾性率及び引張強さを求めた。装置は、万能材料試験機 (オートグラフ AG-M1 ((株) 島津製作所)) 及び差動トランス式標線間伸び測定装置 (ST50-50-25 ((株) 島津製作所)) を用いた。試験速度は、弾性率測定の場合は 0.5 mm/min、引張強さ測定の場合は 10 mm/min とした。

2. 6 シャルピー衝撃試験

JIS K7111-1 を参考に試験を行った。支持台間距離は 60 mm とし、ハンマーのひょう量は 2 J とした。装置は、衝撃試験機 (DG-UB ((株) 東洋精機製作所)) を用いた。

2. 7 走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察

フィラーの樹脂中での分散状態の確認のため、シャルピー衝撃破断面を SEM 観察した。装置は、JSM-6010PLUS/LA (日本電子 (株)) を用いた。試料は観察前に金蒸着した。

2. 8 紫外線吸収測定

ダンベル試験片から切り出した厚さ 4 mm の試料について、自

記分光光度計 (V-670 (日本分光 (株))) で、積分球を用いて拡散透過スペクトルを測定した。

3 結果及び考察

3. 1 PC/リンデ Q 加熱試料の混練

図 1 に各条件で作製した PC/リンデ Q 加熱試料 (1 mass%) ペレットの実体顕微鏡像を示す。全ての試料において、白色の塊が観察された (図中赤丸)。これは、リンデ Q 加熱試料の凝集体であると考えられる。この凝集体は、表面処理剤の有無、種類及びスクリー回転数を変化させた場合では同様に観察されており (図 1 (a) ~ (e)), 分散性に大きな変化はなかった。これらのペレットは若干白濁しており、フィラーが十分に分散していないことが推察される。特に、APTES による表面処理したリンデ Q 加熱試料を用いた場合、ペレットが顕著に白濁した (図 1 (c))。加えて、水冷したストランドが破断する現象が見られた。これは、APTES が末端アミノ基によりアルカリ性を示すため、予備乾燥により除去しきれなかった水分により PC が加水分解したために起こったものと考えられる。

一方、表面処理剤 (GPTES) の濃度を上げることで、上記凝集体の発生は減少し、ペレットの白濁は抑制された (図 1 (e) ~ (g))。GPTES 濃度を上げることでリンデ Q 加熱試料の表面改質が進み、フィラー同士の凝集を抑制したものと思われる。

以上の結果を基に、PC/酸化セリウムナノ粒子分散ゼオライトコンパウンドは、表面処理剤として GPTES を用い、濃度はフィラーに対し 10 mass% とし、スクリー回転速度は 100 rpm で作製した。

3. 2 PC/酸化セリウムナノ粒子分散ゼオライトの物性

表 1 にバージン、ブランク及び各フィラー濃度の PC/酸化セリウムナノ粒子分散ゼオライトコンパウンドの引張試験結果を示す。フィラー濃度の増加に伴い、引張弾性率は若干上昇する傾向が見られた。引張強さ (降伏点応力) は、フィラー濃度の違いによる影響はなかった。また、表 2 に各濃度で酸化セリウムナノ粒子分散ゼオライトを分散させた PC のシャルピー衝撃試験結果を示す。シャルピー衝撃強さは、フィラー濃度の増加に伴い、顕著な低下傾向が見られた。一般的に、樹脂中に無機フィラーを添加することにより、引張弾性率は上昇し、衝撃強さは低下することが知られている²⁾。これは、フィラーがマトリックス分子の自由運動を制限することにより起こる現象であり、本研究においても同様のメカニズムにより弾性率が向上し、シャルピー衝撃強さが低下したものと思われる。一方、シャルピー衝撃強さの低下は、少ないフィラー添加量に対して顕著に現れるものであった。そこで、この考察のため、各試料のシャルピー衝撃破断面の SEM 観察を行った。結果を図 2 に示す。酸化セリウムナノ粒子分散ゼオライト濃度が高くなるにつれ、観察されるフィラーの数は増加傾向にあるが、全ての破断面において単分散したフィラーが観察されており、分散状態は良好であっ

たとえられる。一方、フィラーが存在する部分においては、樹脂/フィラー界面に空間が観察された。このことにより、樹脂-フィラー表面の親和性が良好ではないことが伺える。この界面状態が顕著な衝撃強さ低下の一因であることが予想される。

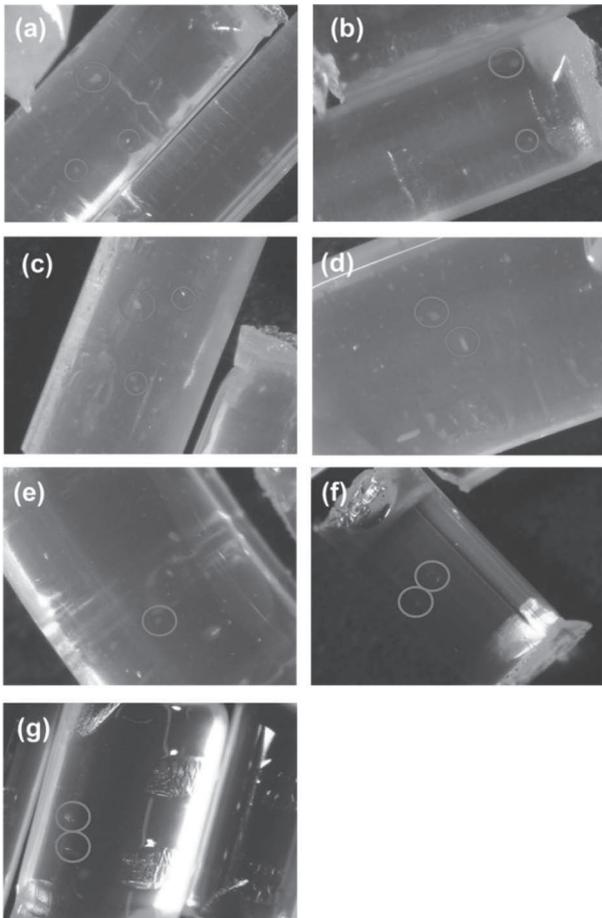


図1 PC/リンデQ加熱試料コンパウンドの実体顕微鏡像；

- (a) 表面処理なし, 50 rpm, (b) GPTEs(1 mass%) 処理, 50 rpm,
- (c) APTEs(1 mass%) 処理, 50 rpm, (d) GPTEs(1 mass%) 処理, 73 rpm,
- (e) GPTEs(1 mass%) 処理, 100 rpm, (f) GPTEs(5 mass%) 処理, 100 rpm,
- (g) GPTEs(10 mass%) 処理, 100 rpm

表1 バージン, ブランク及びPC/酸化セリウムナノ粒子分散ゼオライトの引張試験結果

	引張弾性率 (GPa)	引張強さ (MPa)
バージン	2.25	60.9
blank	2.22	60.8
0.15 mass%	2.23	60.4
0.42 mass%	2.32	60.5
0.82 mass%	2.29	60.7
1.8 mass%	2.37	60.9

表2 バージン, ブランク及びPC/酸化セリウムナノ粒子分散ゼオライトのシャルピー衝撃試験結果

	シャルピー衝撃強さ (kJ/m ²)
バージン	17
blank	17
0.15 mass%	14
0.42 mass%	12
0.82 mass%	10
1.8 mass%	9.3

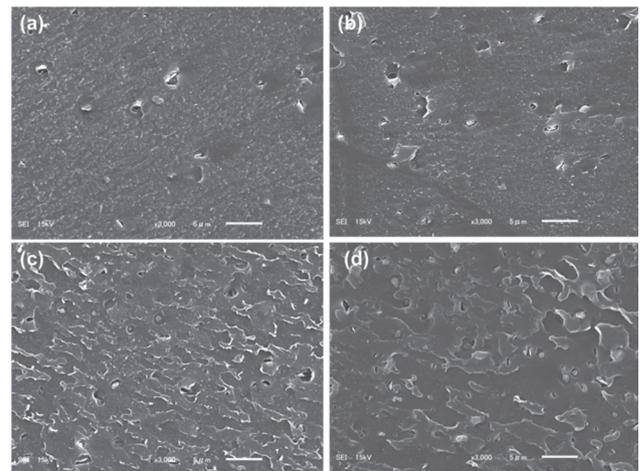


図2 PC/酸化セリウムナノ粒子分散ゼオライトのシャルピー衝撃破断面のSEM像；

- (a) 0.15 mass% , (b) 0.42 mass%, (c) 0.82 mass%, (d) 1.8 mass%

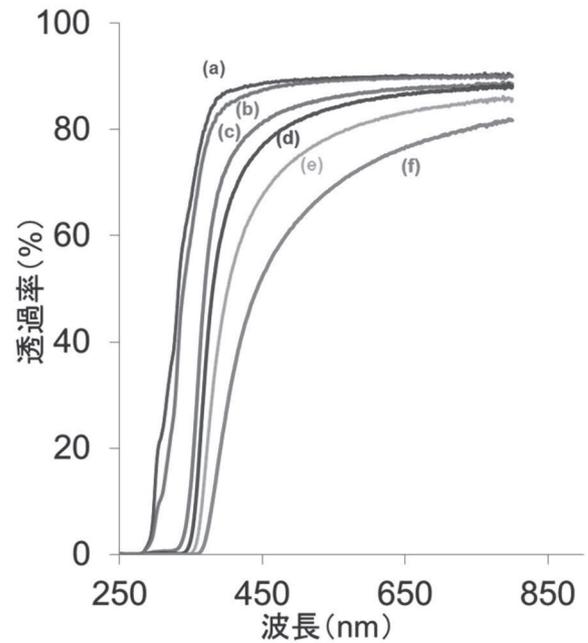


図3 PC/酸化セリウムナノ粒子分散ゼオライトのUV-vis 測定結果；

- (a) バージン, (b) ブランク, (c) 0.15 mass%,
- (d) 0.42 mass%, (e) 0.82 mass%, (f) 1.8 mass%

3.3 PC/酸化セリウムナノ粒子分散ゼオライトの紫外線吸収性

図3に各試料のUV-vis測定結果を示す。バージン及びブランクと比較し、酸化セリウムナノ粒子分散ゼオライトを添加したPCでは、約290～350 nmの波長域での透過率が低下しており、酸化セリウムナノ粒子分散ゼオライトの濃度の増加に伴いその波長域は長波長側に広がっている。これは酸化セリウムナノ粒子による紫外線吸収効果によるものと思われる。一方、PCは約290 nmの紫外線を吸収し、劣化することが知られている³⁾。本結果において、バージン(図3(a))及びブランク(図3(b))の290 nmの紫外線透過率はバージン及びブランクで約2%であった。そこで、290 nm付近の酸化セリウムナノ粒子分散ゼオライトによる紫外線吸収特性を評価するため、ブランクをバックグラウンドとしてPC/酸化セリウムナノ粒子分散ゼオライトのUV-vis測定を行った。結果を図4に示す。全ての試料において300～340 nmに紫外線吸収の極大を持つ結果となった。290 nmにおける紫外線透過率は、酸化セリウムナノ粒子分散ゼオライトが0.15 mass%で21%、0.24 mass%で11%、0.82 mass%で5%、1.8 mass%で2%程度であり、少量の添加で良好な紫外線吸収効果が得られることが示された。

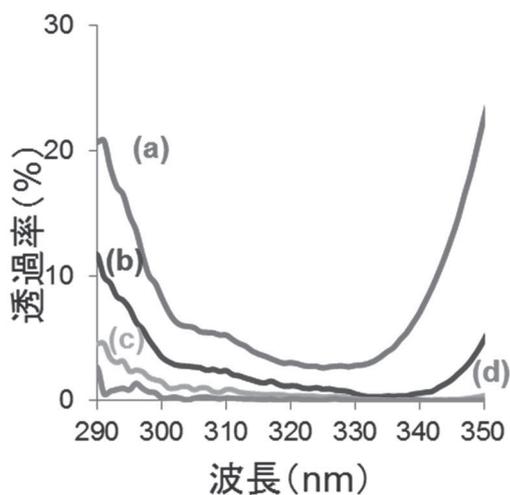


図4 ブランクをバックグラウンドとしたPC/酸化セリウムナノ粒子分散ゼオライトのUV-vis測定結果；
(a)0.15 mass%, (b)0.42 mass%, (c)0.82 mass%, (d)1.8 mass%

4 おわりに

PC/酸化セリウムナノ粒子分散ゼオライトコンパウンドを作製し、PC/酸化セリウムナノ粒子分散ゼオライトの物性を調べた。混練条件の検討及び物性、紫外線吸収特性の調査から以下の結果を得た。

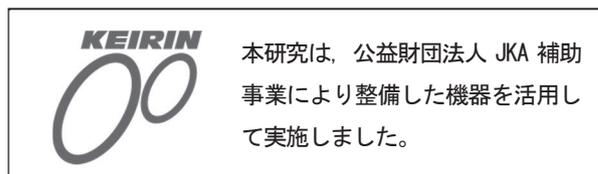
- (1) 表面処理剤の種類、スクリー回転数はリンデQ加熱試料の分散性に大きな影響はなかった。GPES濃度の上昇につれ、分散性は改善された。
- (2) 酸化セリウムナノ粒子分散ゼオライトの濃度が上昇するにつれ、引張弾性率は若干上昇した。シャルピー衝撃強さは顕著に低下した。
- (3) PC中において酸化セリウムナノ粒子分散ゼオライトは単分散していることがSEM観察により示された。
- (4) 少量の添加で良好な紫外線吸収効果が得られることが示された。

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) 加藤栄, 井田恵司, 川島健, 岡村達也, 中荃貴仁: "栃木県産業技術センター研究報告 No.10", 30, (2013)
- 2) 山田展也, 荻原隆, 小形信男, 斎藤修一, 上山明彦, 前川知一, 雲竜常宗: "成形加工", 20 (5), 307-314, (2008)
- 3) 田原省吾: "高分子化学", 23 (253), 303-309, (1966)



IV 重点研究

Selected Research

重点研究

光計測技術を応用したひずみ計測システムの開発（第2報）

清水 暁* 植竹 大輔*

Development of a Strain Measuring System Applying Optical Method (2nd Report)

Akira SHIMIZU and Daisuke UETAKE

モードロック方式のパルスレーザーとFBGセンサを用い、5kHzまでの動ひずみを計測可能なシステムの開発を行った。試作したシステムを用い、片持ち梁の動ひずみ測定を行い、振動数とひずみ量検出の実験を行った。測定結果と有限要素法によるシミュレーション結果の比較を行い、開発したシステムが動ひずみを検出していることを確認した。

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

1 はじめに

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

FBG センサは、光ファイバ中に周期的に屈折率の異なる回折格子を形成した構造であるため、容易に構造体に埋め込むことができる(図1)。

この利点に着目し、航空宇宙分野等において、CFRP 構造体の中にFBG センサを埋め込み、航空機やロケット等のひずみ(動ひずみ)をリアルタイムに計測し、その構造体に作用する振動・衝撃等を計測することが検討されている¹⁾。

このように、レーザーを応用した計測の用途が広がる一方で、光ファイバ技術の進展によりファイバレーザーが開発され、加工や通信用途で普及している。ファイバレーザーは、増幅媒質に希土類を添加したファイバを用いたレーザーであり、小型軽量、低価格、ビーム品質に優れているといった特徴を持っている。

この技術を活用することで、これまで比較的高価であった光センシング技術が、普及していく可能性があり、光センシングを活用した製品開発に取り組む県内中小企業も増えていくことが予想される。そのため当センターにおいても光学技術と光センシング技術を蓄積する必要がある。

このような考えの下、我々はFBG センサを用いた振動計測技術に着目し、光計測技術を応用したひずみ計測システムの

開発を行ってきた。これまでに、モードロック方式のパルスレーザーの試作とFBG センサからの出力確認等を行っている²⁾。

本研究では、前報に続き、光検出系ならびに信号処理システムについて検討し、5kHz までの動ひずみを計測するシステムの開発を目標とする。

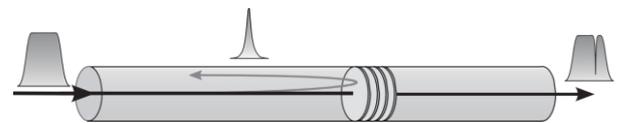


図1 FBG センサ

2 研究の方法

2.1 ひずみ計測システムの概要

図2に本研究で試作した動ひずみ計測システムの概要を示す。本計測システムは、FBG センサを駆動するためのレーザー光源、振動を検出するFBG センサ、FBG センサからの信号を電気信号に変換する検出部から構成されている。

本計測システムでは、FBG センサをひずみ計測のために用いている。FBG センサは、ある帯域の波長の光を反射する性質を持っており、このセンサにひずみが加わると、ひずみ量に応じて反射波長が変化する。

FBG センサにより反射されたレーザー光を、サーキュレータを介して、フォトダイオードに入射する。フォトダイオードの電流変化を電圧に変換し、増幅した後、AD変換することでマイコンボードに電圧値を取り込む。

* 栃木県産業技術センター 機械電子技術部

マイコンボードに取り込まれた電圧データを FFT 解析により周波数領域のデータに変換することで、FBG センサに加わったひずみの分析を行う。

FBG センサは、反射波長 1035nm, 半値幅 0.5nm (O/E Land 社 OEFBG-100)を使用した。

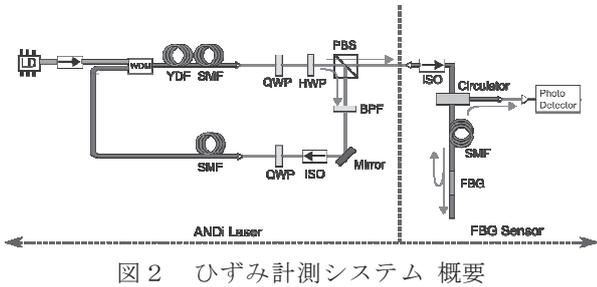


図2 ひずみ計測システム 概要

2.2 レーザー光源

レーザー光源は、前報で試作した正常分散モード同期レーザー (All Nomal Dispersion Laser: ANDi レーザー) を使用しており、中心波長 1030nm, 帯域 15nm, 最大出力 80mW である。このレーザーは、モードロックによりパルス光が生成される。パルス周期は 30.3ns であり、33MHz で動作している。

2.3 検出部

FBG センサからの反射光は、加えられたひずみに応じて波長が変化している。この波長変化を検出するため、図3に示すように2つのFBGセンサを用いた。FBGセンサ1はひずみ検出用のセンサとして用い、FBGセンサ1から0.5nmほどピーク波長をシフトさせたFBGセンサ2をフィルタとして用いた。これにより、波長の変化を光量に変換することができる。

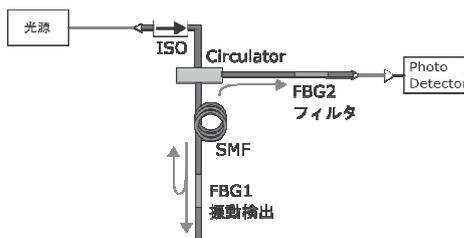


図3 検出系概要

2.4 信号処理

FBG センサ2からの光は、InGaAs フォトダイオードに入射され、電流信号に出力される。図4に示すように、フォトダイオードからの信号を、I-V 変換回路により、電圧信号に変換した後、オペアンプにより100倍に増幅している。増幅された電圧信号を DSP マイコンボード (TMS320C6703DSK: Texas Instruments 社製) により、48kHz のレートでサンプリングし、FFT 解析を行った結果をパソコンに表示している。

DSP マイコンボードには、エイリアシング防止のため、遮断周波数 20kHz のローパスフィルタが備えられている。本研究では、5kHz までのひずみ信号の検出を目標としているため、81 タップの FIR フィルタにより遮断周波数 6kHz のローパスフィルタ処理を行った。さらに 1/4 デシメーション処理を行い、サンプリングレートを 12kHz に落とした後、FFT 解析を行った。

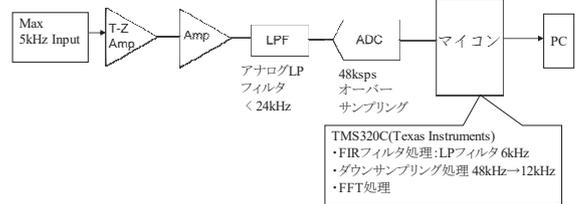


図4 信号処理部

3 結果および考察

3.1 FBGセンサの特性測定

FBGセンサに加えらるひずみと出力される電圧信号の相関を得るために、図3に示す測定系により実験を行った。ファイバの軸に沿って、FBG1を伸ばした時のピーク波長の変化とフォトダイオードの出力の変化を調べた。図5に示すように、ピーク波長はFBGの伸びと比例関係にあり、その傾きからピーク波長の変化率は 1.26pm/μ ϵ であることがわかった。

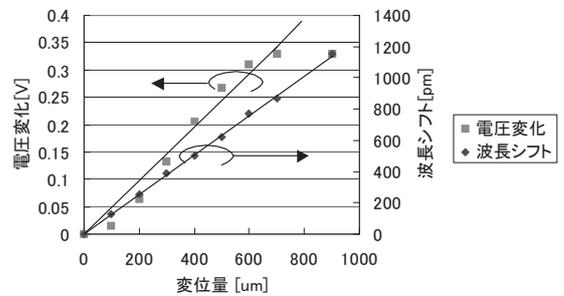


図5 変位量と波長シフトの相関

3.2 加振実験

図6, 7に示すように、小型振動試験装置 (514-A: EMIC 社製) に 200mm×200mm×0.5mm の片持ち梁を取り付け、加振試験を行った。比較するために、FBG センサ、電気式ひずみゲージ、加速度センサを片持ち梁に取り付けた。

1kHz~5kHz (1kHzステップ) の振動を与えた時のFBG センサからの出力を図8に、ピーク周波数を表1に示す。加振周波数と測定結果はよく一致しており、FBG センサが精度良く振動の周波数を検出していることがわかる。

次に、加振周波数を1kHzに固定し、加速度を 10ms^{-2} から 40ms^{-2} まで変化させ測定を行った。結果を図9に示す。FBGセンサとひずみゲージから得られた電圧信号をひずみ量に換算したところ、FBGセンサとひずみゲージの出力は、ほぼ同等であることがわかった。

また、2次元有限要素法によるシミュレーションを行い、実験結果との比較を試みた。片持ち梁を $1.25\text{mm} \times 1.25\text{mm} \times 0.25\text{mm}$ の要素に分割したシミュレーションモデルに1kHzの振動を加えた状況について計算を行った。FBGセンサ部分に対応する要素ごとの伸縮を積分した後、FFT解析により1kHzの成分を抽出することでひずみ量を算出した。図9に示すように、シミュレーション結果と実験結果はよく一致しており、開発したシステムにより動ひずみが検出可能であることがわかった。

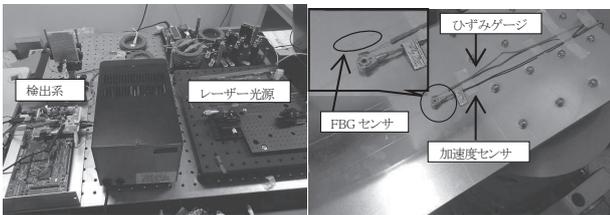


図6 測定系

図7 片持ち梁実験

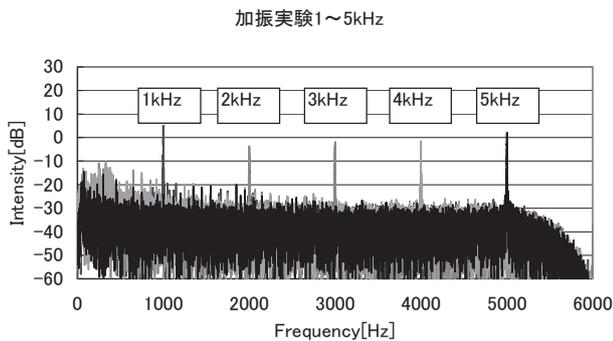


図8 加振実験(1kHz~5kHz)

表1 ピーク周波数の比較

加振周波数[Hz]	実測値[Hz]
1000	999.02
2000	2000.24
3000	3000.00
4000	3999.39
5000	5000.24

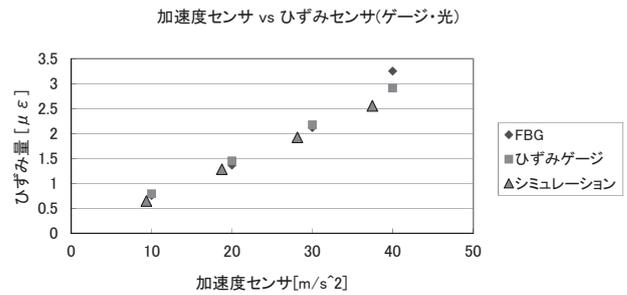


図9 加速度とひずみ量の関係

4 おわりに

FBGセンサを用いた動ひずみ計測システムを構築するため、レーザー光源、検出回路、信号処理プログラム等を試作した。片持ち梁による加振実験の結果とシミュレーションの結果を比較し、FBGセンサが動ひずみを検出していることを確認した。

本研究では、基礎検討としてシミュレーションとの比較が容易な片持ち梁による実験を行ったが、今後は、本研究で作製したシステムを様々な構造の供試体の振動測定に適用して行きたい。

謝辞

本研究を実施するにあたって貴重なアドバイスをいただいた宇都宮大学工学研究科学際先端システム学専攻 東口武史准教授に深く感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 中島富男, 荒川敬弘: "FBGセンサによる高速動ひずみ計測技術について", IIC Review, No. 38, 37-44 (2007)
- 2) 清水暁, 植竹大輔: "栃木県産業技術センター研究報告 No. 12", 65-69, (2015)

重点研究

プレス加工における面内引張応力援用による 小径穴抜き加工に関する研究（第2報）

阿部 雅* 柳田 治美* 大橋 利仙**

High Aspect Ratio Punching Under In-plane Tension (2nd Report)
Masashi ABE, Hiromi YANAGITA and Toshinori OHASHI

プレス加工によるアスペクト比が1を超えるような小径穴抜き加工は、摩擦力や剛性の問題から、早期にパンチが折損する可能性が高い。そこで本研究では、プレス加工機の上下運動を利用して被加工材の穴加工位置周囲に面内引張応力を負荷し、加工時の摩擦力を低減させた状態で穴抜き加工を行うことによってパンチの長寿命化を図る。本報ではまず面内引張応力を被加工材へ負荷する機構部分の模擬体を作製し、シミュレーションで求めた条件で被加工材に面内引張応力を負荷した状態を模擬体によって再現させ、直角3軸型のひずみゲージによるロゼット解析を行ったところ、概ねシミュレーション通りの結果が得られることを確認した。次に応力負荷機構を組み込んだ金型を開発・作製し、板厚0.8mmの被加工材に直径0.5mmのパンチによる穴抜き加工に成功した。

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

1 はじめに

プレス加工を用いて作られる製品の小型化・軽量化の中で、電子機器周辺部品等では被加工材の板厚より細く且つ直径が0.5mm以下のパンチ（穴抜き用雄型）を用いた小径穴抜き加工のニーズがある。しかし小径穴抜き加工では、板厚より太いパンチによる穴抜き加工に比べ、パンチ側面と被加工材との間の摩擦が増加するため、パンチが座屈・摩耗しやすいことや、小径で低剛性なパンチは、ダイ（穴抜き用雌型）とのクリアランス・同軸度の狂い等によって、早期に折損しやすいことが課題となっている。

そこで本研究では、被加工材の穴加工位置周囲に穴を広げるような応力（以下、面内引張応力という。）を負荷させた状態で穴抜き加工を行うことで、加工時の摩擦力を低減させ、パンチの長寿命化を図る。

平成26年度の第1報¹⁾では、面内引張応力の負荷条件をシミュレーションによって検討した。その結果、板厚0.8mmの被加工材の全周を100mm四方の口の字型に固定し、中央を穴加工位置と想定した時、被加工材の弾性域内で面内引張応力を負荷するには、ダイが直径5mmの場合は約0.40mmまで、直径10mmの場合は約0.50mmまで穴加工位置をたわませられることがわかった。

本報では、面内引張応力を被加工材へ負荷する機構部分の模

* 栃木県産業技術センター 県南技術支援センター

** 栃木県産業技術センター 機械電子技術部

擬体を作製し、シミュレーションによって得られた応力負荷条件で、実際に被加工材をたわませた場合の穴加工位置付近の応力状態を確認した後、応力負荷機構を組み込んだ金型を開発・作製した。

2 研究の方法

2.1 面内引張応力負荷機構の模擬体

面内引張応力負荷機構を用いた小径穴抜きの方法は、①被加工材の把持②面内引張応力の負荷③パンチによる穴抜き④パンチの引き抜き⑤面内引張応力の除荷、の5つの工程から成る。

パンチが被加工材に接触する直前の穴加工位置付近の応力状態を再現するために、模擬体は前述の①と②の機構を有した形状で、ダイの直径を10mmとした。

2.2 被加工材

被加工材は、表1に示す物性値・機械的性質・化学成分を有する板厚0.8mmの冷間圧延鋼板SPCCを用いた。

表1 被加工材

物性値		機械的性質	
ヤング率	ポアソン比	引張強さ	耐力
200GPa	0.3	303MPa	169MPa
化学成分			
C	Mn	P	S
0.005	0.20	0.024	0.009

2. 3 応力状態の確認

2. 3. 1 面内引張応力の負荷条件

面内引張応力の負荷条件は、前述した既報¹⁾のシミュレーションで想定した負荷条件と同様とし、万能材料試験機(株式会社島津製作所 AG-M1)を用いて被加工材の穴加工位置を0.5mmまでたわませた。

2. 3. 2 ひずみ測定

ひずみゲージは、穴加工位置(以下、測定点)の主応力を求めるため、図1に示すような3枚のゲージを45°刻みで重ねて配置した直角3軸型ロゼットゲージ(株式会社昭和測器 N32-FA-1-120-11-VS3)を用いた。貼付位置及び方向を図2に示す。データ収集には、動ひずみ計測システム(株式会社キーエンス NR-500 及び NR-ST04)を用いた。

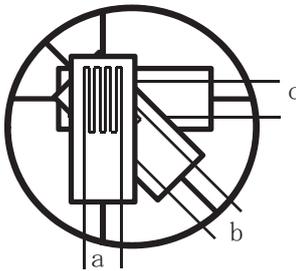


図1 直角3軸型ロゼットゲージ概略図

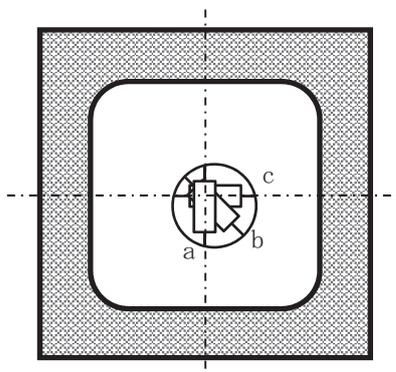


図2 ひずみゲージ貼付位置及び方向

2. 3. 3 ロゼット解析による主応力の算出

図1のaでのひずみを ϵ_a 、b・cも同様に ϵ_b ・ ϵ_c とした時、測定点における最大主応力 σ_{max} 及び最小主応力 σ_{min} は、ロゼット解析²⁾により以下の式(1)(2)で求められる。式中のEは被加工材のヤング率、 ν は被加工材のポアソン比である。

$$\sigma_{max} = \frac{E}{2(1-\nu^2)} \left[(1+\nu)(\epsilon_a + \epsilon_c) + (1-\nu)\sqrt{2\{(\epsilon_a - \epsilon_b)^2 + (\epsilon_b - \epsilon_c)^2\}} \right] \quad \dots(1)$$

$$\sigma_{min} = \frac{E}{2(1-\nu^2)} \left[(1+\nu)(\epsilon_a + \epsilon_c) - (1-\nu)\sqrt{2\{(\epsilon_a - \epsilon_b)^2 + (\epsilon_b - \epsilon_c)^2\}} \right] \quad \dots(2)$$

2. 3. 4 被加工材の残留変形の測定方法

応力負荷前後の被加工材の残留変形測定には、表面粗さ測定機(株式会社ミツトヨ SV-C624)を用いた。ダイ接触側に対し、評価長さ50mmでゲージaと同方向へ、中央がひずみ測定点となるよう測定した。

3 結果及び考察

3. 1 模擬体作製

図3に作製した模擬体の概略図を示す。被加工材がダイに接触するまでに、ばねの反力によって被加工材が把持された状態となるよう、初期配置では被加工材がダイから浮いた状態となる構造とした。また、クッションプレートガイドに、クッションプレートの下死点位置を律する段差を設けた。

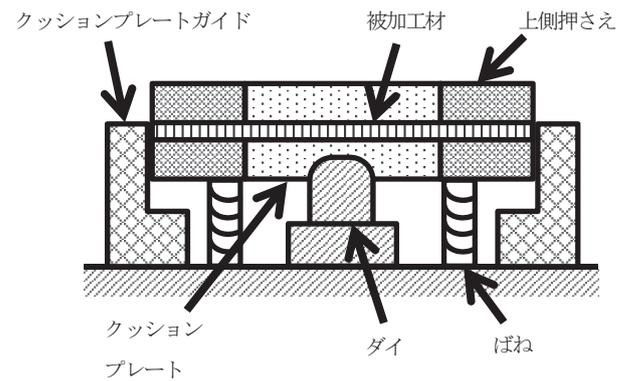


図3 模擬体概略図

3. 2 たわみ付与時の応力状態

被加工材がダイに接触したところをたわみ量0mmとし、たわみ量が0.5mmに達するまでのひずみの変化を図4に示す。ひずみの増加は、たわみ量に対して直線的に比例している。つまり被加工材のひずみの増加は、クッションプレートの下死点位置に比例している。

図4から、たわみ量0.5mm時のひずみは $\epsilon_a=651\mu\text{ST}$ 、 $\epsilon_b=632\mu\text{ST}$ 、 $\epsilon_c=490\mu\text{ST}$ であった。ロゼット解析を行ったところ、最大主応力 σ_{max} は179MPa、最小主応力 σ_{min} は147MPaとなった。最大・最小いずれの値も正の値であることから、穴加工位置付近はいずれの方向も引張応力が負荷された状態であることがわかる。また、シミュレーションで求めたたわみ量0.5mm時の最大主応力は189MPaであった。

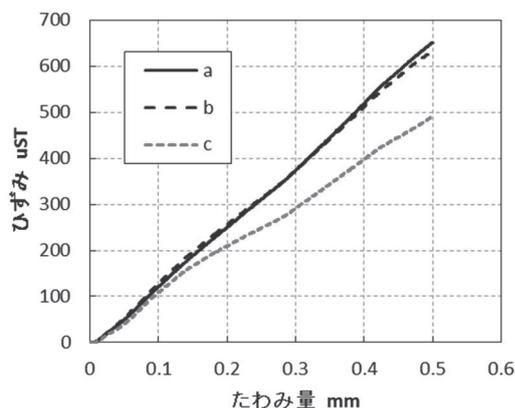


図4 たわみ量とひずみの変化

概ねシミュレーション通りの結果であるが、実際の最大主応力の方が若干低くなった原因は、シミュレーションでは被加工材の四方が完全に固定された状態であるが、実際にはがたつきや滑り等が発生したためであると考えられる。

3.3 応力除荷後の被加工材

たわみを付与した時の最大主応力は被加工材の耐力を約6%超えている。残留変形を測定すると、応力負荷前は約3μm、応力除荷後は約5μm たわんでいた。測定時の誤差及び実際の穴抜き加工では加工の影響によるバリ等の歪み・たわみの発生が予想されるため、当該残留変形の穴抜き加工に対する影響はほぼ無いと考えられる。

3.4 面内引張応力負荷機構搭載金型の作製

シミュレーションによって得られた応力負荷条件は概ね妥当であることが確認できたため、次に面内引張応力負荷機構を組み込んだ金型の開発・作製を行った。金型の概略図を図5、完成した金型を図6に示す。完成した金型で板厚0.8mmの被加工材に直径0.5mmのパンチによる穴抜き加工を試したところ、貫通穴を抜くことに成功した。

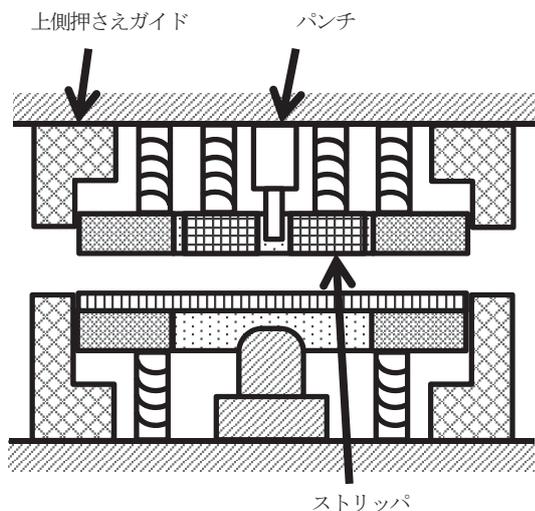


図5 面内引張応力負荷機構搭載金型概略図

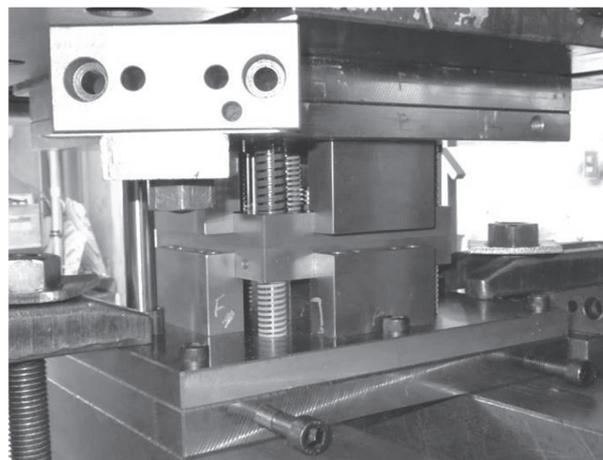


図6 面内引張応力負荷機構搭載金型

4 おわりに

面内引張応力負荷機構の模擬体によって、シミュレーションで得られた応力負荷条件を検討したところ、概ね妥当な条件であることが確認できた。この条件を元に、面内引張応力負荷機構を組み込んだ金型を開発・作製し、板厚0.8mmの被加工材に直径0.5mmのパンチによる穴抜き加工に成功した。

引き続き、本研究で開発した金型により小径穴抜き加工を行い、パンチ寿命に対する面内引張応力の有効性について検討を行う。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、多大なる御助言御協力をいただいた(株)川崎製作所家富貴志氏、(有)栄精工坂本重幸氏に深く感謝します。また、本研究は(公財)天田財団の支援を受けて実施いたしました。ここに記して深謝いたします。

参考文献

- 1) 阿部雅, 柳田治美, 大橋利仙: "栃木県産業技術センター研究報告No.12", 77-79, (2015)
- 2) (株)共和電業: "ひずみゲージ技術メモ"主応力の大きさと方向の求め方(ロゼット解析)"
http://www.kyowa-ei.com/jpn/technical/notes/technical_note/rosette_analysis.html

重点研究

液中レーザー局所改質法の開発とそれを用いた医療用ステンレス鋼の 摩擦摩耗特性の向上

江面 篤志* 渡部 篤彦*

Improvement of Tribology Characteristic of Stainless Steel as Biomaterial
by Laser-Induced Wet Treatment
Atsushi EZURA and Atsuhiko WATANABE

医療用ステンレス鋼の摩擦摩耗特性向上のため、レーザーを用いた新しい表面改質手法である液中レーザー局所改質法の開発を行った。Al(NO₃)₃溶液中に浸漬させた SUS316L に対し、レーザー照射処理を行ったところ、Al 成分を含有した改質層が形成できた。XRD を用いて分析を行った結果、スピネル構造を有する FeAl₂O₄ で構成されていることが明らかとなった。さらにデフォーカス量を変化させてレーザー照射を行ったところ、デフォーカス量が增大するにしたがって改質層厚さが減少した。さらに改質層に対し、硬さ試験を実施した結果、基材と比較して、高硬度化していることがわかった。

Key words : レーザ, 表面改質, 微細加工, ビッカース硬さ, オーステナイト系ステンレス鋼

1 はじめに

近年、内視鏡を用いた腹腔鏡下手術では、さらなる患者の負担軽減のために体にあける孔の小径化が進んでおり、それに伴い、挿入する鉗子などの手術器具の細径化が進んでいる。組織の把持、切断、縫合といった作業を行うため、鉗子は、曲げやひねりなどの運動機能が必要である。これらの機能を付加するため、鉗子には微小歯車が使用されており、その摺動面には高い耐摩耗性が求められている。鉗子の長寿命化のため、摺動面には各種コーティングや熱処理などの表面改質を施す必要がある。しかし、細径鉗子に用いられる微小歯車は高精度形状が要求されるため、基材全体を対象とした表面改質法では、要求精度を満たすことが難しい。そのため、歯車の形状変化を最小限に留め、なおかつ表面改質処理が行える局所改質法が求められている。

局所領域を対象とした表面改質には、局所加熱が行えるレーザーを用いたものがある^{1),2)}。例えば、川澄ら³⁾は S45C 材に対しレーザーによる焼入れ処理を行い、入熱量と焼入れ深さの関係について明らかにしている。また、山口、西尾ら⁴⁾は、窒素雰囲気中で純 Ti に対しレーザー照射による窒化処理を行い、表面硬度が向上すること示した。しかし、これらの研究事例で使用しているレーザーは出力が大きく、形成される改質層の厚さは

数 100 μm ~ 数 mm のオーダーであるため、細径鉗子に用いられる微小歯車にとっては、過大な処理となってしまう。

そこで本研究では、より局所的な表面改質法の確立を目指す。100 μm 以下の領域の表面改質には低出力レーザーを用いる必要があるが、低出力レーザーによる表面改質は、拡散成分の供給法が課題である。レーザーによる窒化処理では、窒素ガス雰囲気が必要となり、粉末やめっきによる供給では基材表面まで十分に加熱することができない。そのため、本研究では、拡散成分を溶液中に溶解させて供給する湿式法について検討した。

本研究では、細径鉗子などの医療機器に用いられるオーステナイト系ステンレス鋼 SUS316L 材の表面改質を行う。オーステナイト系ステンレス鋼は、焼入れによる表面硬化及び耐摩耗性の向上が望めないため、異元素拡散による表面改質処理が行われている。その中でも Al 成分の拡散は多くの利点がある。熱処理を経て形成される Al-Fe 合金層は、表面硬度⁵⁾⁻⁸⁾ や耐摩耗性^{9),10)} の向上などの特性の付与も期待できる。本研究では、Al(NO₃)₃ 溶液に浸漬させた SUS316L 材に対し、レーザー照射を行うことで、Al 成分を拡散させる液中レーザー局所改質法の開発を目的として基礎実験を行った。

* 栃木県産業技術センター 機械電子技術部

2 研究の方法

2.1 試験片と溶液

本研究では、試験片として表1に示す組成を有するオーステナイト系ステンレス鋼 SUS316L を用いた。同材をφ15 mm×t4 mmの円盤形状に機械加工した後、耐水研磨紙およびアルミナ懸濁液を用いた研磨により鏡面仕上げを行った。同材表面にAl成分を拡散させた改質層の形成を試みるため、Alイオンを含むAl(NO₃)₃溶液を用いることとした。溶液濃度がAl成分拡散に及ぼす影響を調べるため、濃度1%及び10%の溶液を使用した。

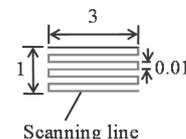
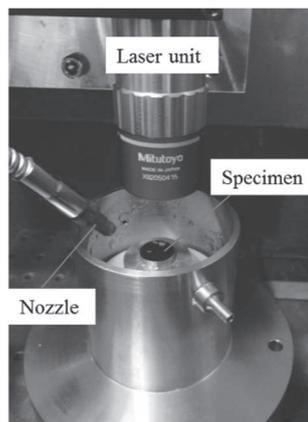


図1 実験の様子 図2 レーザ走査パターン

表1 試験片の組成

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Fe
0.018	0.28	1.25	0.037	0.023	12.0	16.25	2.00	Bal.

表2 レーザ照射条件

Wavelength	1064 nm
Pulse width	100 ns
Repetition frequency	100Hz
Power	9 W
Defocus amount	0, 1, 2, 3 mm
Scan rate	50 mm/min

2.2 実験装置

本研究で取り扱う局所改質法は、基材の変形を防止するため微小領域のみへの改質層の形成を目指したものである。そのため、低出力のパルス発振ファイバレーザユニット(VGEN ISP-1-40-30, Spectra-Physics)を用いた。当該装置は小型かつ軽量であるため、マシンニングセンタなどの加工機に取り付けて使用できる利点がある。図1に示すように当該ユニットを超精密加工機(LINIMAX 東洋工学)に取り付け、加工機の駆動機構を利用して図2に示すパターンでレーザ走査を行った。また、SUS316L試験片は図1のようにステージ上面に取り付け、Al(NO₃)₃溶液中に浸漬させた。基材に取り付けてあるステージは、治具に対しネジ部を介して挿入・固定されており、高さの微調整が可能である。本実験ではこの機構を利用して液面高さを試験片上面から1 mmに設定した。

2.3 レーザ照射条件及び照射面の評価方法

本研究では、試料表面への入熱量の影響について調べるため、レーザのデフォーカス量を変化させて実験を行った。レーザ照射条件の詳細を表2に示す。レーザ照射後、SEMを用いて試験片表面の観察およびEDXによる元素分析を行った。また、照射面から深さ方向への拡散層の拡がりを観察するため、照射面を切断し、EDXにより断面方向の元素分析を行った。さらに形成した拡散層内のAl, Fe, O成分の状態について検討するため、X線回折法により構造解析を行った。

3 結果および考察

3.1 レーザ照射による改質層形成

溶液濃度10%、レーザ出力9W、走査速度50 mm/min、デフォーカス量1 mmの条件でレーザ照射実験を行った。レーザ照射面に対し、EDXによる成分分析を行った結果を表3に示す。表3では、Al, O, Fe, Cr, Niの各元素を足し合わせた値を100%とし、それぞれの元素の存在割合を濃度換算している。表3より、未照射領域と比較して、レーザ照射領域では、Al成分、O成分の割合が増加し、SUS316L材を構成するFe, Cr, Ni成分が減少していることがわかる。基材に最も多く含まれるFe成分と比較して、Al成分およびO成分の割合が多くなっていることから、基材表面において反応が生じ、組成が大きく変化したことがわかる。

表3 試験片表面のEDX分析結果 (mass%)

	Al	O	Fe	Cr	Ni
Un-treatment series	0	1	68	16	15
Treated series	33	47	14	4	2

3.2 XRDによる改質層構成物の同定

前述の試験片で形成した拡散領域での各元素の結合状態を調べるため、X線回折法による構造解析を行った。得られた回折パターンを図3に示す。同図中の○で示したピークはSUS316L由来のピークである。記号

のあとの括弧内の数値は、それぞれの回折ピークと対応する結晶方位である。同図では○で示した SUS316L 由来のピーク以外に◆で示した複数のピークが存在することがわかる。このピークは、レーザ照射により生成された物質の回折ピークであると考えられる。これらの回折ピークを過去のデータベースと照らし合わせた結果、スピネル構造を有する Fe と Al の酸化物である $FeAl_2O_4$ の持つ回折ピークであることがわかった。Fe と Al のスピネル型酸化物は、高硬度かつ耐摩耗性に優れることが知られており、本手法により形成された拡散層も同等の機能を有すると推察できる。

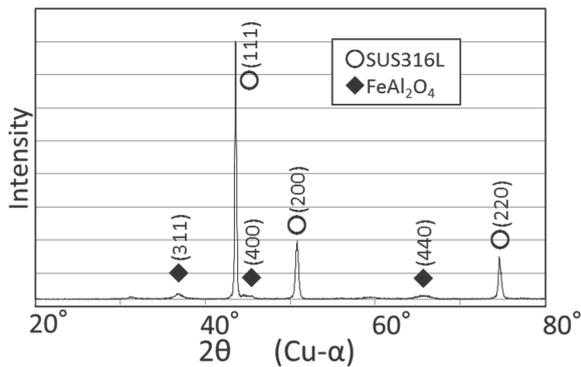


図3 XRDによる分析結果

3.3 デフォーカス量が改質層形成に及ぼす影響

次に、レーザエネルギー密度が変化した場合の影響を明らかにするため、0 mm から 3 mm までデフォーカス量を変化させてレーザ照射を行った試験片の断面を切断し、FE-SEM により観察・分析した。その結果を図4に示す。同図より、デフォーカスを 0 mm とした場合には、基材表面が大きく加工され、大きな凹凸が形成されていることがわかる。また、EDX 分析結果から Al 成分は基材表面に存在するものの、明確な改質層が形成されていないことがわかる。一方、デフォーカスを 1 mm としたシリーズでは、デフォーカスを 0 mm とした際よりも基材表面が加工されておらず、Al 成分が基材表面に局在しており、明確な改質層が形成されていることがわかる。これは、焦点をずらすことで、エネルギー密度が低下し基材表面の加工を抑制しつつ、均一な加熱が行われたことを示している。また、デフォーカス量を 2 mm とした場合には、デフォーカスが 1 mm の時よりも改質層が薄くなっていることがわかる。これはエネルギー密度の低下に伴い、基材への入熱量も低下したためであると考えられる。このことは、デフォーカス量を調整することにより、改質層の厚さを制御することができることを示している。また、デフォーカス量を 3 mm とした場合には、Al 成分はほとんど検出されず、改質層が形成されていないことがわかる。このこ

とにより、改質層が形成されるデフォーカス量の閾値は 2 mm から 3 mm の間に存在することがわかった。

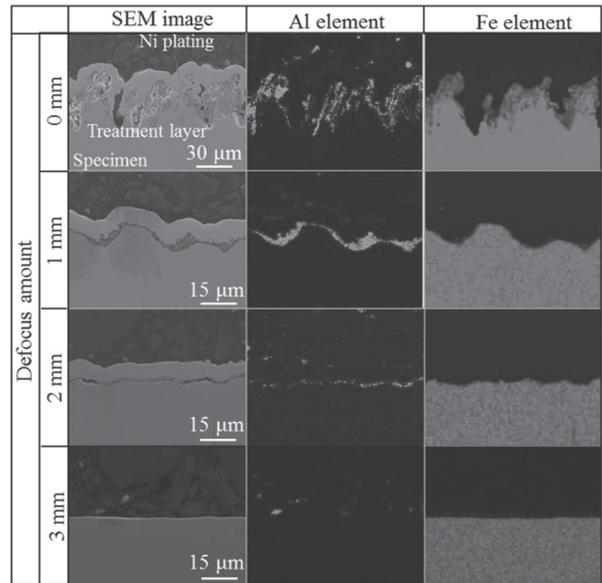


図4 試験片断面のSEM観察像及びEDX分析結果

3.4 改質層の硬さ試験

形成した改質層の硬さを調べるため、デフォーカス 1 mm にてレーザ照射を行った試験片断面に対し、マイクロビッカース硬さ試験機を用いた硬さ試験を実施した。その結果を表4に示す。同表より改質層は基盤と比較して、3倍程度の硬さを有していることが明らかとなった。このことは、耐摩耗性の向上に寄与すると考えられる。

表4 ビッカース硬さ試験結果

試験箇所	ビッカース硬さ HV0.01
基材	330
改質層	1050

4 おわりに

本研究では、医療用オーステナイト系ステンレス鋼の耐摩耗性向上のため、新しい表面改質法の開発を目指し、 $Al(NO_3)_3$ 溶液に浸漬させた SUS316L に対し、レーザ照射実験を行い、以下の知見を得た。

- (1) レーザ照射の結果、試験片表面に Al を含有した改質層の形成を確認した。
- (2) XRD による分析の結果、改質層はスピネル構造を有する $FeAl_2O_4$ で構成されていることが明らかになった。
- (3) デフォーカス量を変化させながら処理を行った結果、デフォーカス量が大きくなるにしたがって、改質層厚さは薄くなることが明らかとなった。

- (4) ビッカース硬さ試験の結果、改質層は基材と比較して、約3倍の硬度を有することがわかった。

謝 辞

本研究の遂行にあたり、慶應義塾大学 小茂島教授、国立研究開発法人理化学研究所 大森先生、片平先生には有益な御助言を賜りました。また、本研究は（公財）天田財団の支援を受けて実施いたしました。ここに記して深謝いたします。

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。

参考文献

- 1) H. Niino and A. Yabe : Surface modification and metallization of fluorocarbon polymers by excimer laser processing, Appl. Phys. Lett. 63, (1993), 3527.
- 2) 田辺郁男, 山口直也, 水谷淳之介, 渡辺哲也, 板垣薫: YV04 レーザ加工機を用いたステンレス鋼とチタンへの発色加工, 日本機械学会論文集 (C編), 69, 685(2003), 2470.
- 3) 川澄博通, 新井武二 : レーザを用いた表面硬化における熱源の影響 (第一報), 精密機械, 47, 6(1981), 669.
- 4) K. Nishio, T. Yamaguchi, H. Era, and M. Katoh : Surface Modification of Titanium using Laser Beam, Materials Transactions, 45, 5(2004), 1613
- 5) M. Pottesser, T. Schoeberl, H. Anterwitsch, and J. Bruckner : The Characterization of the Intermetallic Fe-Al Layer of Ateel-Aluminium Weldings, The Minerals, Metals and Materials Society, (2006), 167.
- 6) S. Tomida and K. Nakata : Fe-Al Composite Layers on Aluminum Alloy Formed by Laser Surface Alloying with Iron Powder, Surface and Coatings Technology 174-175(2003), 559.
- 7) 佐々木朋裕, 八高隆雄 : アルミニウム箔を利用した軟鋼のアルミナイズ処理, 鉄と鋼, 89, 12(2003), 1227.
- 8) 有川秀一, 宗 R 木政一, 大久保弘, 阿部富士雄, 八高隆雄 : 炭素窒素無添加Fe-12Ni-9Co-10W系オーステナイト合金のアルミナイズ処理によるFe-Al 合金皮膜形成過程, 日本金属学会誌, 73, 9(2009), 695.
- 9) W. Kai and R. T. Huang : The Corrosion Behavior of Fe-Al Alloys in H₂/H₂S/H₂O Atmospheres at 700-900°C : Oxidation of Metals, 48, 1-2(1997), 59.
- 10) 八高隆雄, 小林重昭, 佐々木朋裕 : Fe-Al 系金属間化合物の2元アブレシブ摩耗, 鉄と鋼, 89, 11(2003), 1178.



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。

V 經常研究

Ordinary Research

経常研究

鋼の低温脆性域におけるエンドミル切削加工

中野 佑一* 田村 昌一* 稲澤 勝史*

End Milling in Cold Brittleness Range of Steel
Yuichi NAKANO, Shoichi TAMURA and Katsufumi INAZAWA

切削加工における生産コスト削減や生産性向上の要求に対して、様々な試みがされている。本研究では低温脆化するとしているSS400及びS50Cを被削材として、低温(-40℃)に冷却した被削材に対してエンドミルによる切削加工実験を行い、切削特性を評価した。その結果、被削材を低温とすることで切削力を30%程度低減でき、加工面が良好になることが示された。また、切削速度を上げることで高能率加工の可能性が示された。

Key words: 低温脆性, 鋼, 切削加工, 切削力, 高能率

1 はじめに

近年、自動車や携帯端末などの部品は多品種少量生産であり、モデルチェンジの周期も短いことから、それらの部品を成形する金型においても、短時間で安価、高精度な加工が求められている。

これらの要求に対応するためには、加工時間の短縮につながる切削加工の高能率化を図ることが必要となる。加工の高能率化においては、切削速度を上げる高速加工や工具送り量を大きくとる高送り加工といった加工方法¹⁾²⁾が検討されてきたが、これらには切削時に工具に大きな切削力がかかるためにびびり振動や工具欠損、工具摩耗が発生するといった問題がある。

対応策として、加工工具の振動特性を解析することによって最適な加工条件を導き出し、びびり振動を抑制する方法³⁾、専用の工具形状や工具材料、コーティング⁴⁾の開発を行うといった工具面からの方法が試みられている。

本研究では、被削材の面からの方法として、鋼材の低温脆性という性質に着目した。低温脆性は低温時に材料の特性が変化し、常温と比較して脆くなるという性質である。通常、低温脆性は強度低下を引き起こし、実使用時には金型に割れ等を引き起こすため好ましくない。しかし、金型製作時に低温脆性を利用した切削加工を行うことで切削力が低下し、びびり振動や工具欠損が防げるため、さらなる高能率加工が可能になると期待できる。

本研究では鋼材を被削材とし、被削材が常温の状態と脆性域となる低温の状態エンドミルによる切削を行い、被削材の低温化が切削特性に及ぼす影響を明らかにし、高能率な加工条件を提案する。

2 研究の方法

2.1 エンドミルを用いた側面切削実験

被削材を低温とした場合の切削特性を調査するため、図1に示すように、マシニングセンタ(YBM640Ver.3, YASDA)のテーブルの上に切削動力計(9272, KISTLER)を取付け、上部に被削材を固定し、表1の加工条件にて、乾式でエンドミルによる側面切削を行った。被削材は、一般構造用圧延鋼SS400(JIS G 3101)及び機械構造用炭素鋼材S50C(JIS G 4051)の二種類とし、被削材の温度は常温(20℃)及び低温(-40℃)の2種類の条件にて実験を行った。工具は直径10mmのコーティング無しの超硬スクエアエンドミルを用いた。加工時には切削力を測定し、温度変化の様子をサーモカメラ(NECAvio H2640)にて観察した。加工後に表面粗さ測定機(アメテックテラーホブソン、フォームタリサーフS6)を用いて粗さの評価を行い、デジタル顕微鏡(KH-8700, HiRox)を用いて加工面の観察を行った。

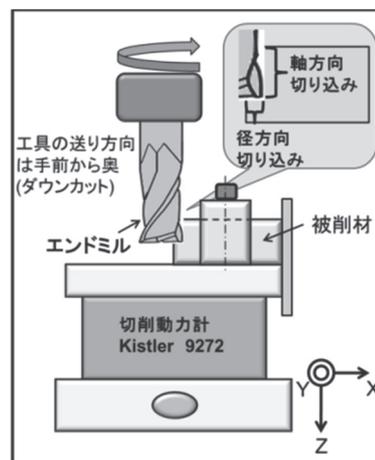


図1 実験概要

* 栃木県産業技術センター 機械電子技術部

表1 加工条件

	条件1	
切削速度[m/min]	60	
送り速度[mm/tooth]	0.05	
径方向切り込み[mm]	0.2	
軸方向切り込み[mm]	10	
被削材	SS400	S50C

2. 2 高速切削の検討

SS400 を被削材とし、高能率な加工を行うための加工条件の検討を行った。1 刃当たりの切削体積を一定とするため、工具送り速度 0.05mm/tooth、径方向切込み 0.2mm、軸方向切込み 10mm の切削条件で切削速度のみを変更し、表2の条件にて側面切削を行ったときの切削力を測定し比較を行った。

表2 高速切削検討用加工条件

	条件1	条件2	条件3
切削速度[m/min]	60	120	240
送り速度[mm/tooth]	0.05		
径方向切り込み[mm]	0.2		
軸方向切り込み[mm]	10		
被削材	SS400		

3 結果及び考察

3. 1 エンドミルを用いた側面切削実験

3. 1. 1 SS400 加工時の切削力と表面状態の比較

図2にSS400を常温(20℃)及び低温(-40℃)にて切削した際の各方向の切削力を示す。常温で切削した場合と比較し、30%程度切削力が減少している。切削力が低減できるため、工具摩耗の抑制が期待できる。また、より工具に負荷をかけることができるため、切込みを大きくする、切削速度を上げる等、加工効率を上げることが可能となる。

加工面の顕微鏡写真を図3に示す。常温では工具送りの方向と平行に傷が見受けられた。これに対して、低温では傷もなく良好であった。同加工面における粗さ曲線を比較するため、工具送り方向にて粗さ測定を行った。粗さ曲線を図4及び図5に示す。常温と比較し低温の方が粗さの値が低くなっている。粗さ曲線の波形から、被削材が脆化されることにより、エンドミルの刃によって被削材を引張る塑性変形が少なくなり、粗さが向上したものと考えられる。

加工時の工具及び被削材の温度分布を図6に示す。常温ではエンドミルの刃先が高温となっているのに対し、低温では被削材全体の温度が低く、エンドミル刃先の熱が被削材に奪われるため、エンドミル刃先の温度が30℃付近まで低くなっている。これにより、工具摩耗の原因となる、刃先の温度上昇を防ぐことが出来ると考えられる。

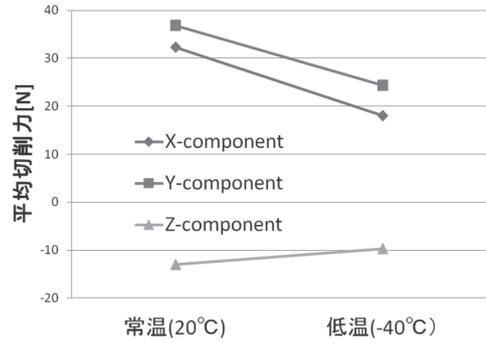


図2 SS400 加工時の切削力比較

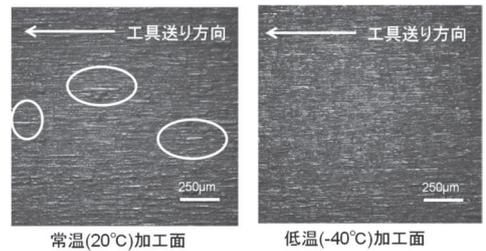


図3 SS400 の加工面比較

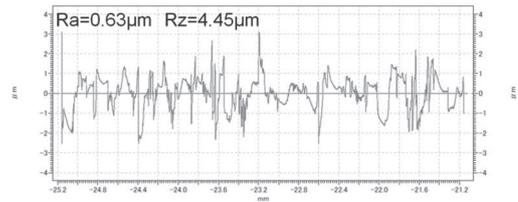


図4 SS400 の加工面粗さ(常温)

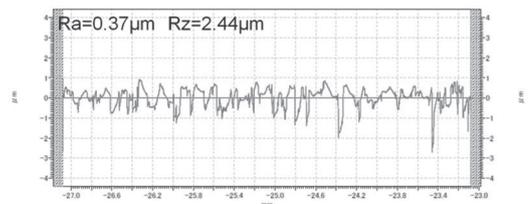


図5 SS400 の加工面粗さ(低温)

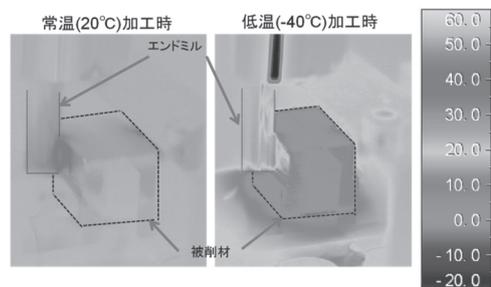


図6 加工時の温度

3. 1. 2 S50C 加工時の切削力と表面状態の比較

図7にS50Cを常温(20℃)及び低温(-40℃)にて切削した際の各方向の切削力を示す。常温で切削した場合と比較し、15%程

度切削力が減少している。S50C も同様に切削力低減の効果は見られた。図8に加工面の状態及びそれぞれの粗さの値を示す。SS400 と同様の傾向が見られ、被削材を低温とすることで切削力の低減及び加工面品質を向上させることが可能である。

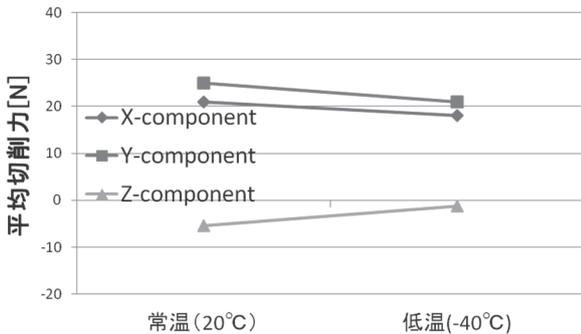


図7 S50C 加工時の切削力比較

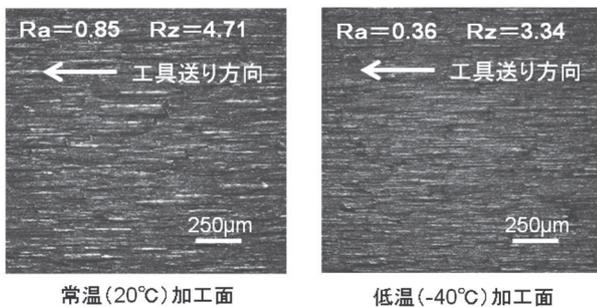


図8 S50C の加工面比較

3. 2 高速切削の検討

図9に被削材 SS400 が常温及び低温時の各条件(条件1~3)における切削力を示す。各条件において、被削材を低温とすると切削力が低くなり、その関係は切削速度を上げたとしても保たれるということがわかった。以上より、被削材を低温とすることで脆化により、切削力を低減し、刃先の負荷を下げるができるとともに、切削時の刃先の温度も下がり、切削速度を上げることができ、その結果として加工時間の短縮が期待できる。

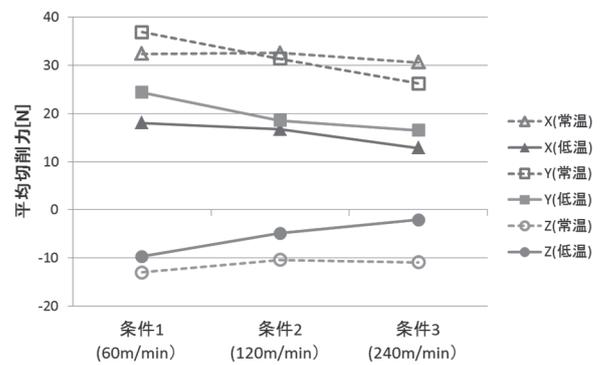


図9 各切削速度における切削力比較

4 おわりに

SS400 と S50C を被削材とした切削加工に対して、被削材を冷却する加工方法における切削特性を調査し、次の結論を得た。

- (1) 被削材を-40°Cの低温にすることにより、切削力を低減でき、良好な加工面を得ることができる。
- (2) 被削材を低温にすることにより、工具刃先の温度上昇を防ぐことができる。
- (3) 低温下では、切削速度を上げた状態でも、切削力の低減効果が得られ、常温の状態よりも切削力が下がる。よって、工具刃先への負担が軽減されるため、高能率な条件での加工が期待できる。

謝 辞

本事業で用いた機器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) 内藤邦雄, 他: "精密工学会誌", No. 4(59) 649-654 (1993)
- 2) 武藤学, 他: "精密工学会誌", No. 11(64) 1674-1678 (1998)
- 3) 稲澤勝史, 他: "栃木県産業技術センター研究報告 No. 10", (1), 1-3 (2013)
- 4) 山田保之, 他: "精密工学会誌", No. 6(61) 778-782 (1995)
- 5) 加賀忠士, 他: "岐阜県産業技術センター研究報告", (1), 83-86 (2007)

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。

経常研究

ハイドロゲルの農業生産における実用性研究

—いちご苗生産での実用性検討—

仁平 淳史* 小林 愛雲* 大橋 隆** 鶴見 理沙**

Practical Use of Hydrogels in Agricultural Production
—Investigation of Practical Use in Strawberry Seedlings—
Atsushi NIHEI, Azumi KOBAYASHI, Takashi OOHASHI and Risa TSURUMI

HECゲルの凍結により多孔構造を有するハイドロゲルを調製した。調製した多孔性ゲルをいちご苗慣行培地に添加し、いちご苗の育苗試験を行い、その実用性を検討した。多孔性ゲルの培地への添加量が増加するに従い、ゲルの乾燥・膨潤に起因する培地の体積変動が大きくなり、苗の成長が抑制された。試験の結果からゲルの培地への添加量は概ね10%以下にすることが望ましいと推察された。

Key Words : ヒドロキシエチルセルロース, ゲル, いちご, 育苗

1 はじめに

本県の特産品である「いちご」の生産においては、育苗時の土壌水分量の過多や不足に起因して多発する土壌病害の抑制が課題となっている。高温多湿条件で発生する炭疽病や、高温乾燥条件で発生する萎黄病には特効性の化学農薬はなく、蔓延時には苗が全滅する恐れがあり、培地の適正な水分管理が防除の重要なポイントとなっている。しかしながら1日2～3回の灌水作業による負担は大きく、生産農家における作業の省力化が求められている。

親水性ポリマーの架橋体からなるハイドロゲルは自重の数十倍から数百倍の水分を保持できる特徴を持っており、ポリマーの種類や合成条件を変えることにより、その飽和含水量や保水力をコントロール可能である。そのためハイドロゲルには培地水分量の急激な変化を緩和し、病害発生の抑制と育苗管理作業の省力化が期待できる。

そこで本研究では植物栽培利用を前提としたハイドロゲルの合成と最適化及びいちご苗生産におけるハイドロゲルの実用性について検討を行った。

2 研究の方法

2.1 ハイドロゲルの調製

ヒドロキシエチルセルロース (HEC) (ALDRICH average M_w ~250,000) を水に溶解し、7, 10, 12wt%溶液をそれぞれ調製した。調製したHEC溶液に所定量のエチレングリコールジグリシジルエーテル (EGDE) (東京化成) と5M水酸化カリウム水溶液

を加え、pH=12.8の粘ちようなプレゲル溶液を調製した。調製したプレゲル溶液を60°Cの恒温器中に静置し、24時間反応させHECゲルを合成した。反応後HECゲルを多量の50wt%イソプロピルアルコール水溶液に浸漬し、未反応のEGDEを除去した。最後に多量の水を用いて浸漬洗浄を行い、10mm角に切断しHECゲルを得た。ゲルの吸水時のポリマー重量と105°C, 24時間乾燥時のポリマー重量を測定し、次式によりゲルの膨潤度と含水率を算出した。

$$\text{膨潤度} = M_{\text{hydrated}} / M_{\text{dry}}$$

M_{hydrated} : 吸水時のポリマー重量(g)

M_{dry} : 105°C, 24h乾燥時のポリマー重量(g)

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

2.2 凍結による多孔性HECゲルの調製

上記2.1で調製した10mm角のHECゲルを-20°C, -40°Cでそれぞれ凍結し、氷結晶を成長させることでゲル内部に多孔構造を導入した。25°Cから所定凍結温度までの降温時間を0, 2, 4hとし、低温恒温恒湿装置 (エスペック PL-2SP) を用いて凍結し、その後常温の水に浸漬させ多孔性のHECゲルを得た。

ゲル内部の気孔構造については、凍結したゲルを凍結乾燥器 (EYELA FDU-810) を用いて乾燥させた後、電子顕微鏡 (日立ハイテクノロジー TM-1000) を用いて評価した。

2.3 多孔性HECゲルの保水性評価

上記2.2で調製した多孔性HECゲルを22°C恒温環境下に静置し、ゲル膨潤度の経時変化を測定した。比較対照としていちご苗栽培における慣行培地 (鹿沼土: くん炭 = 2:1 混合培地) についても同様の測定を行い、試料乾燥重量当たりの吸水

* 栃木県産業技術センター 材料技術部

** 栃木県農業試験場いちご研究所

重量(膨潤度)として評価した。

2. 4 多孔性HECゲルの吸水復元性評価

22℃恒温環境下にて乾燥させた多孔性HECゲルを常温のイオン交換水に浸漬し、吸水による含水率と膨潤度の経時変化を測定した。比較対照として気孔形成のない未凍結ゲルについても同様の評価を行い、その吸水復元性を評価した。

2. 5 いちご苗を用いた育苗試験

7月中旬に空中採苗により24穴セルトレイへ採苗仮植を行い、仮植時の慣行培地に調製した多孔性ゲルを0(対照), 10, 30, 50wt%混合し、育苗温室内にていちご研究所慣行管理(マイクロスプリンクラーによる自動灌水)により育苗を行った。供試品種として、とちおとめとスカイベリーの2品種を選択し、1区24株2区制で試験を行い、仮植60日後の生育状況と活着率ならびに苗質について調査した。なお、花芽分化指数は0:未分化, 1:肥効期, 2:分化期, 3:花房分化期として評価を行った。

3 結果及び考察

3. 1 HECゲルの性質

図1に調製した各種HECゲルの膨潤度と含水率をそ

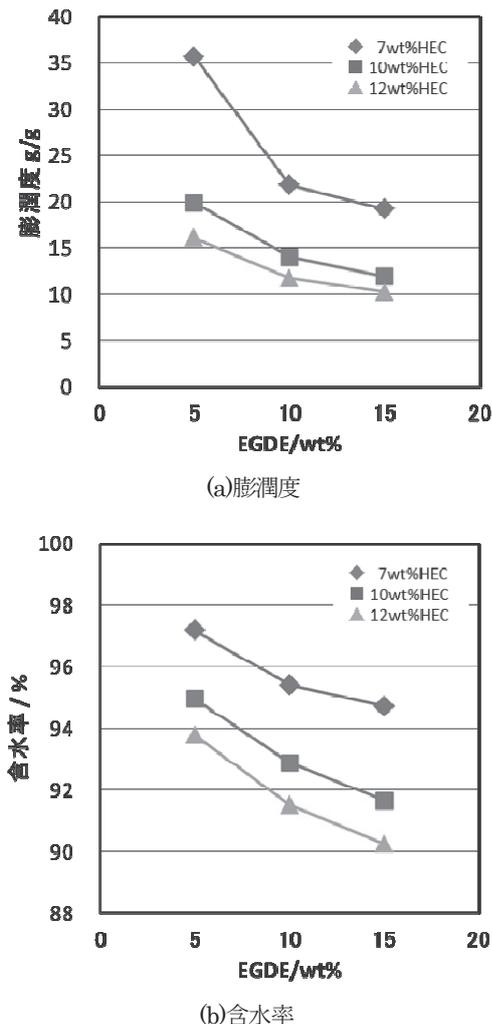


図1 HECゲルの膨潤度と含水率

れぞれ示す。HEC濃度の増加とEGDE添加量の増加に伴い、膨潤度と含水率は共に低下した。ゲルの膨潤度と含水率は、ゲル調製時のポリマー密度と架橋密度に依存するため、これら両者のコントロールにより膨潤度と含水率を制御可能である。HECとEGDEより調製したゲルの膨潤度は10~36の範囲を、含水率は90~97%の範囲を示した。

3. 2 凍結によるHECゲルの気孔構造変化

図2に7wt%HEC/5wt%EGDEより合成したゲルの凍結条件の違いによる気孔構造変化を示す。所定凍結温度までの降温時間を長くすると、形成される気孔サイズは大きくなった。-40℃凍結(降温時間0h)の条件では気孔サイズは50~100μm程度であるが、降温時間が2hの条件では200~300μm程度、降温時間が4hの条件では500~600μmと徐々に大きくなった。この傾向は-20℃凍結条件でも同様ではあるが、凍結温度がより低い-40℃の条件の方が形成される気孔サイズが小さいように見える。これは気孔形成の基となる氷結晶の大きさに起因するものと考えられ、ゲル内部の氷結晶の成長を左右する凍結速度が大きく影響しているためと考えられる。

3. 3 多孔性HECゲルの保水性と吸水膨潤復元性

図3に7wt%HEC/5wt%EGDEからなるゲルの、凍結条件を変化させたときの膨潤度及びその経時変化を示す。-40℃凍結条件の各種ゲルは未凍結ゲルよりも膨潤度が大きくなった。一方で-20℃凍結条件の各種ゲルでは未凍結ゲルよりも膨潤度が低下した。これは凍結速度の違いから生じる気孔サイズによって、水分の保持力が変化するためと考えられ、-20℃の凍結条件により形成される多孔性ゲルは、気孔サイズが大きく水分の保持力が未凍結ゲルよりも弱いと考えられる。-40℃凍結条件により調製した各種多孔性ゲルは、慣行培地の12~16倍の膨潤度を示し、水分保持時間は慣行培地の3~4倍であった。

図4に22℃で乾燥した7wt%HEC/5wt%EGDE系ゲルの吸水による膨潤復元性を示す。図より-40℃凍結(降温時間0h)の多孔性ゲルは、未凍結ゲルよりも吸水による膨潤復元力が大きいこと

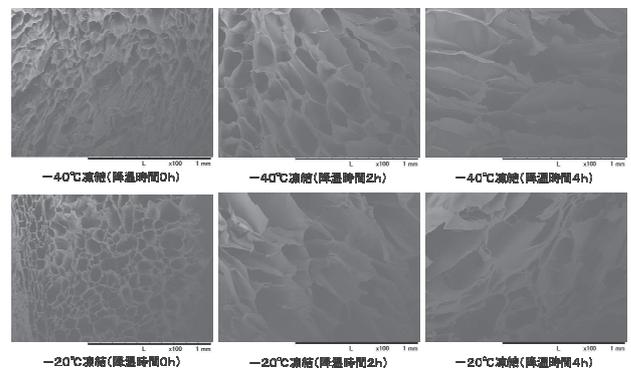


図2 凍結によるHECゲルの気孔構造変化

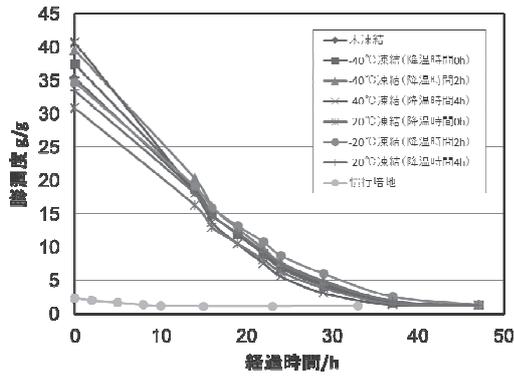


図3 多孔性HECゲル膨潤度の経時変化

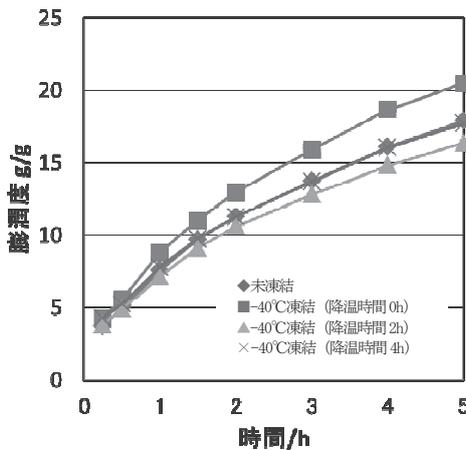


図4 多孔性HECゲルの吸水膨潤復元性

表1 仮植60日後の生育状況と活着率

品 種	ゲル混合率 (%)	葉柄長 (cm)	葉身長 (cm)	葉幅 (cm)	活着率 (%)
とちおとめ	10	6.6	6.0	4.9	81
	30	6.1	5.6	4.4	75
	50	5.0	5.2	4.1	88
	対照(慣行)	9.6	6.6	5.3	100
スカイベリー	10	11.2	6.6	4.7	88
	30	7.4	5.3	3.7	58
	50	7.2	6.0	4.0	54
	対照(慣行)	11.2	7.2	5.0	96

表2 仮植60日後の苗質

品 種	ゲル混合率 %	クラウン径 (mm)	地上部重 (g/株)	地下部重 (g/株)	内生葉数 (枚)	花芽分化指数
とちおとめ	10	6.4	4.7	5.0	4.6	1.0
	30	5.3	4.9	4.4	4.4	0.5
	50	5.1	4.5	4.0	4.5	0.7
	対照(慣行)	5.4	6.4	4.9	4.2	1.8
スカイベリー	10	6.5	5.3	5.0	4.0	1.8
	30	5.2	3.3	3.4	4.0	1.0
	50	4.5	4.2	3.2	4.0	1.6
	対照(慣行)	6.9	6.2	5.3	3.6	2.0

が分かる。しかしながら降温時間が2, 4hの条件にて調製した多孔性ゲルでは、未凍結ゲルよりも復元性が同等以下であった。
-40°C凍結 (降温時間0h) の条件によりゲル内部に形成される50~100 μ mの気孔が、水分の保持力向上に寄与しているものと考えられる。

3. 4 育苗試験結果

表1に仮植60日後の生育状況と活着率を、表2に仮植60日後の苗質をそれぞれ示す。培地へのゲル混合率を10, 30, 50wt%とし試験を行ったところ、スカイベリーの30, 50wt%混合区において活着率が半減し、生育に大きな影響が生じた。それ以外の混合条件では対照となる慣行培地よりも活着率が若干低下する結果となった。苗質についてはハイドロゲルの混合によりクラウン径や内生葉数の一部で慣行培地よりも優れる結果が見られたが、全体としては活着率低下の影響を受け、生育が抑制される結果となった。ハイドロゲルの培地への混合率が多くなるほど混合培地の体積減少が確認されたことから、このことが活着率低下と生育を抑制する要因であると考えられる。そのため培地へのハイドロゲルの混合率は概ね10%以下に抑えることが望ましいと考えられる。

4 おわりに

HECゲルの凍結による多孔質化の検討と、多孔性HECゲルを用いたいちご苗栽培により次の結果を得た。

- (1) 7wt%HEC/5wt%EGDEからなる各種多孔性ゲルは、慣行培地よりも12~16倍の膨潤度を示し、水分保持時間は慣行培地の3~4倍であった。また-40°C凍結 (降温時間0h) ゲルが吸水による膨潤復元性に最も優れた。
- (2) とちおとめ、スカイベリーともに仮植60日後の苗の活着率、生育性及び苗質は対照区が最も優れ、次いでハイドロゲル10wt%混合区で優れた。
- (3) ハイドロゲルの培地への混合率が高いほど乾燥時における培地体積の変動が大きくなり、このことが活着率や生育、苗質に悪影響を及ぼしていると推察された。

今後はゲルの混合割合や混合ゲルサイズ、構成ポリマー種等を再検討し、膨潤復元性が速く培地の体積変動を最小限に抑制できるハイドロゲル混合培地条件を探索し、育苗試験を通したハイドロゲル混合培地の実用性を検討していく予定である。

経常研究

光硬化型塗料を利用した日光彫への塗装の検討

太田 英佑* 手島 和典* 飯沼 友英*

Investigation of Painting for NIKKOBORI Using Photosetting Paint

Eisuke OTA, Kazunori TEJIMA and Tomohide IINUMA

日光彫は栃木県伝統工芸品であり、観光客向けの新たな商品開発への新技術導入が求められている。光硬化型塗料は高光沢・高硬度など従来用いられてきた塗料とは異なる性能が期待できるが、凹凸のあるようなものや伝統工芸品への活用例は見受けられない。本研究では凹凸のある木材サンプルに対応するため、様々な粘度条件で光硬化型塗料の塗布を行い、それら条件による平滑部分の塗膜特性の違いや彫り込み部分の液だまり量について検討した。平滑部の塗膜特性について高粘度であれば高い光沢性と写像性を示し、低粘度の場合においても下地の平滑さを高めることによって、高い光沢度と写像性を示した。彫り込み部分の液だまりについては断面観察により評価し、低粘度条件においてウレタン塗料の際と同等の膜厚に近づけることができた。

Key words: 塗装, 光硬化塗料, 日光彫

1 はじめに

日光彫は栃木県伝統工芸品であり、日光を訪れた観光客からの土産などとして需要がある。また、東京オリンピックの開催に向けて観光客が増加するものと考えられるため、日光彫業界においては、観光客の購買意欲をよりかき立てるような魅力ある商品の開発に向けて、新たな技術の導入が求められている。

光硬化型塗料は1970年頃より木製建材等のトップコート剤として用いられており、一般的な熱硬化型の塗料と比較して有機溶剤の使用量が少なく、乾燥に要するエネルギーも少ないため、建材以外の分野から注目を集めている塗料である。省エネルギー以外にも、塗膜が高光沢・高硬度であることや、光マスキングにより任意な形状に塗膜を作ることができるなど、従来日光彫で用いられてきた塗料とは異なる特徴を有しており、機能性付与や新規デザイン創出への可能性が大きいにある。しかし、光硬化型塗料は平滑な材料向けに生産されているため、日光彫のような細かい凹凸が存在するものにおいては塗料のレベリングにより液だまりを生じることが予測される。

そこで本研究では、光硬化型塗料の凹凸物への塗膜形成能やその塗膜特性に関する試験を実施し、日光彫への展開について検討を行った。

2 研究の方法

2.1 供試材料

本研究で活用した試験片は榎目板の木材を基材とし、光硬化型塗料の塗布に当たり、木地をとのこで目止め後、2液性ウレタ

ン塗料を2回のスプレー塗装で下地処理した。試験片寸法は48mm (R:半径方向) × 67mm (L:繊維方向) × 16mm (T:接線方向) である。凹凸を有するサンプルについては、日光彫は浮かし彫のほか線彫など様々な彫り方で作品を作る特徴がある(合わせ彫)¹⁾ため、彫刻刀を用いて図1のように浮かし彫部分と丸彫部分を作成した後上述した下地処理を行った。



図1 凹凸サンプルのイメージ図

左: 上面からの図 右: 側面からの図

2.2 光硬化型塗料の塗布

光硬化型塗料にはカシュー(株)製 UV TXL No. 688 クリアーを用い、粘度調整用の希釈剤としてカシュー(株)製ストロン TXL2530 シンナーを用いた。光硬化型塗料の粘度管理は塗装現場において広く用いられている粘度カップ(アネスト岩田(株)製: NK-2)を活用した。また、光硬化型塗料は一般的なウレタン塗料と比較し高価であることが多いため、塗着効率が低いスプレー塗装を選択せず、ハンドリングが簡便であり塗料の再回収も容易である浸漬法を用いることとした。調整した塗料をガラスシャーレにとりわけ、加工面全体を塗料に浸し、試験片を取り上げ後、試験片を傾けながら余分な塗料を除去した。光硬

* 栃木県産業技術センター 材料技術部

化型塗料の塗布後は 50℃で 15 分間加熱して塗料中の希釈剤を除去してから（セッティング），紫外線照射を 90 分間行った。紫外線は安価に入手することができるジェルネイル用の UV ライト(36W)により照射した。活用した UV ライトを図2に示す。また，硬化の進行についてはフーリエ変換赤外分光光度計（(株)島津製作所製）を用いて確認した。



図2 UVライト

2. 3 塗膜特性の評価

平滑部(平板)の塗膜特性の評価にはアピランスアナライザ（英国 Rhopoint Instrument 社製）を用いて、「光沢度」「正反射ピーク」「反射ヘイズ」「写像性指数 (RIQ)」の視覚特性に関する 4 項目の評価を行った。

2. 4 凹凸サンプルにおける液だまり量の評価

各粘度条件における彫り込み部への液だまり量を比較するため，凹凸サンプルの塗料硬化後に繊維方向にサンプルを切断し，デジタル顕微鏡((株)ハイロックス製)を用いた観察により，同一試料における浮かし彫部，丸彫部及び平滑部それぞれのウレタン塗膜層，光硬化型塗料層の膜厚を測定した。平滑部と各彫り込み部を膜厚比で表すことにより液だまり量について評価した。

3 結果及び考察

3. 1 塗膜特性の評価

平滑面の各粘度条件における塗膜特性の結果を表1に示す。高粘度条件においては光沢度，正反射ピーク，反射ヘイズ，写像性すべてにおいてウレタン塗料と比較して優位な差が確認できた。とりわけ写像性の値については 100 に近いほど鏡面に近いことを示しているため，像の鮮明さがきわめて良好であることがわかる。低粘度条件においては下地処理後の研磨の有無により塗膜特性に大きく差が出た。これは，粘度を下げるために濃度を希釈しているため塗膜の膜厚が薄くなり，下地の影響を受けやすくなっているためと思われる。しかしながら光硬化型塗料塗布前に下地を研磨することにより，低粘度条件でも 4 項

目すべてにおいてウレタン塗料よりも優位な塗膜性能を得られることができた。粘度 150 秒時のテストピースを図3に示す。

表1 各粘度条件における平滑部分の塗膜特性

塗料	粘度(sec)	光沢度20°	正反射ピーク	反射ヘイズ	写像性指数 (RIQ)	備考
ウレタン塗料	-	63.8	11.7	11.2	10.4	
光硬化型塗料	150	87.2	79.0	4.6	91.0	
	15	88.2	49.8	4.1	60.7	
	10	79.1	24.4	5.1	40.3	
	9	86.0	28.7	5.0	38.2	
	8	69.8	15.8	6.4	21.1	p400研磨なし
	8	72.3	22.9	7.4	43.9	p400研磨あり
	7	38.8	6.3	25.1	4.1	p400研磨なし
	7	71.4	15.5	10.8	19.7	p400研磨あり

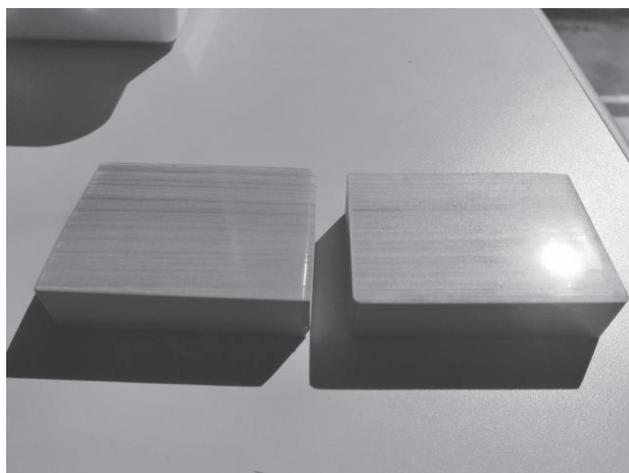


図3 平板テストピース

左：下地塗り 右：光硬化塗装品（粘度 150sec）

3. 2 塗膜厚さ測定

塗膜の膜厚比を表2に，作成した凹凸サンプルを図4に，その顕微鏡観察画像を図5に示す。高粘度条件ではいずれの彫り方及び粘度でも膜厚比がウレタン塗料と比べて大きくなってしまった。このことは粘度が高いために彫り込み部分に残留する塗料を硬化前に除去できなかったことに起因する。更に，高粘度では硬化後に塗料のたれも確認された。低粘度の際はウレタン塗料の膜厚比に近づけることができた。

表2 各粘度条件における塗膜の膜厚比

ウレタン塗料 (スプレー)		光硬化型塗料 (浸漬)		
浮かし彫部膜厚 / 平滑部膜厚	丸彫部膜厚 / 平滑部膜厚	粘度 (sec)	浮かし彫部膜厚 / 平滑部膜厚	丸彫部膜厚 / 平滑部膜厚
1.61	0.94	45	3.39	3.43
1.45	1.27	11	7.54	2.74
0.70	1.00	8	1.18	2.21
1.72	0.99	6	1.75	1.73

4 おわりに

光硬化型塗料によりウレタン塗料とは異なる塗膜特性を有する塗膜形成を行うことができた。光硬化型塗料はウレタン塗料よりも高価ではあるが、可使時間が長いため塗料の再利用が可能であり、また、本手法は塗着効率が高いため塗料の損失も少ないなど、総合的には安価に施工ができる。さらに、使用する光源も容易に手に入れられるものであるため、小規模事業者でも活用が可能である。また、光硬化型塗料は塗膜硬度が高く、耐薬品性も高いとされているため、本研究で確認された塗膜性質を合わせて新たな製品開発への一助となることが期待される。一方で、実用化に向けては、塗料の硬化時間のより一層の短縮が求められる。また、今回の凹凸テストピースは浸漬塗装後の塗料の除去工程で塗料が流れ落ちやすい構造であったため、塗料が流れ落ちにくい凹凸模様や、実際の図案についても彫り込み部の液だまり量の検討を行う必要がある。

参考文献

- 1) 村上長四郎編著：“東照宮花の木彫技法日光彫”，日賀出版社，37，(1985年)

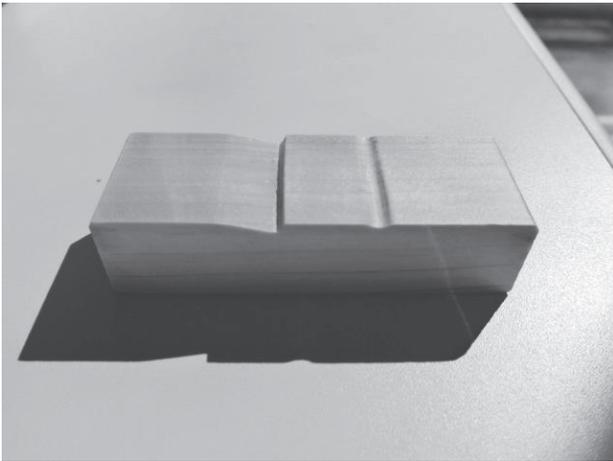


図4 凹凸テストピース (粘度 45sec)

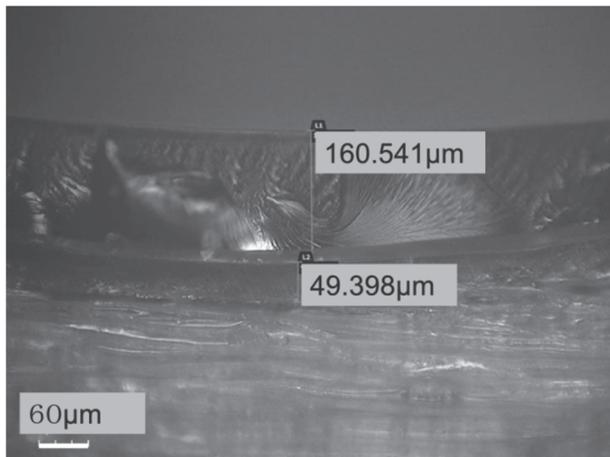


図5 断面観察図 (粘度 45sec)

経常研究

白鑄鉄の硬さに及ぼす CE 値の影響

相馬 宏之* 石川 信幸* 樋山 里美*

Influence of CE Value about Hardness of White Cast Iron
Hiroyuki SOMA, Nobuyuki ISHIKAWA and Satomi HIYAMA

鑄鉄基地中の硬さと関連の深い組織の量を、CE 値（鑄鉄中の C, Si などを C 当量に換算した値）の調整で増加させることにより、Cr などの合金元素の添加を行わずに鑄鉄の硬さの向上につなげることを目的とし、添加元素が少なく硬さの高い白鑄鉄の組成をベースとして、Fe-C-Si 系の組成において高いリサイクル性も兼ね備えた高硬度鑄鉄の可能性を検討した。

その結果、CE 値が増加するにつれて金属組織中に硬度の高いセメントタイトの領域が増える傾向が見られ、画像解析した結果からも同様の傾向が得られた。また、ブリネル硬さも CE 値が増加するにつれて向上する傾向が見られ、最大で HB532 が得られた。このことから、白鑄鉄の CE 値を増加させることにより、高硬度の白鑄鉄を鑄造できることが分かった。

Key words: 白鑄鉄, 硬さ, CE 値

1 はじめに

鑄鉄系の材料には、ねずみ鑄鉄や球状黒鉛鑄鉄、白鑄鉄などがあり、機械的特性向上のために添加元素を導入することが多い。一般に、粉碎機の部品や製鉄所の圧延設備などに適用される耐摩耗性を要する鑄鉄製品には、白鑄鉄及び硬さや靱性の向上のために合金元素を多量に添加した高 Cr 鑄鉄などが使用されている。

一方、Cr のような分離回収が難しい添加元素はトランプエレメントと呼ばれ、取扱いに注意を要する。Cr などの多量添加は長期的にみるとトランプエレメントの蓄積につながり、リサイクル後の製品の機械的特性に悪影響を及ぼす恐れがある。様々な組成の製品が役目を終え廃材となった際、それらを完全に分別することは困難であり、材料の時点からリサイクルしやすさを考慮したトランプエレメントの添加を極力控えた材料が必要とされている。

また、高 Cr 鑄鉄を例にとれば、Fe-C 系の鑄鉄よりも溶解温度が高いことに起因する溶解費用のアップや炉の寿命の短命化、添加元素による原料のコストアップなどの問題が挙げられることから、添加元素を極力低減した材料が求められている。

そこで本研究では、鑄鉄基地中の硬さと関連の深い組織の量を、CE 値（鑄鉄中の C, Si などを C 当量に換算した値）の調整で増加させることにより、Cr などの合金元素の添加を行わずに鑄鉄の硬さの向上につなげることを目的とし、添加元素が少なく硬さの高い白鑄鉄の組成をベースとして、Fe-C-Si 系の組成において高いリサイクル性も兼ね備えた高硬度鑄鉄の可能性を

検討する。

2 研究の方法

2.1 試験片と試験方法

試料は 0.3wt% Si, 0.3wt% Mn の白鑄鉄を基本として、表 1 の配合表のとおり炭素の添加量を 3.4wt% から 4.4wt% まで調整した。それぞれの配合で φ30×200mm の丸棒用シェル鑄型、φ40×60mm の丸棒用金型及びメダル状試験片金型に鑄造した。メダル状試験片で成分分析を行い、2 種類の丸棒から、硬さ及び金属組織試験片を作製した。

表 1 配合表(wt%)

試料名	目標 CE 値	C	Si	Mn
A	3.5	3.4	0.3	0.3
B	3.7	3.6	0.3	0.3
C	3.9	3.8	0.3	0.3
D	4.1	4.0	0.3	0.3
E	4.3	4.2	0.3	0.3
F	4.5	4.4	0.3	0.3

成分分析試験には固体発光分光分析装置（スペクトロ社製 SPECTRO-LAB）を使用した。硬さ試験にはブリネル試験機（アカシ製 ABK-1）を使用して、図 1 の箇所を 3 か所測定した。

また、金属組織試験は、樹脂埋め装置（ビューラー製 SIMPLIMET2000）で試験片を樹脂に埋め込み、自動研磨装置（ストルアス製テグラミン-25）で鏡面研磨を行い、ナイタルで腐食し、

* 栃木県産業技術センター 材料技術部

金属顕微鏡(オリンパス製 GX-71)を用いて金属組織観察を行った。さらに、撮影した金属組織写真を2値化処理し、セメンタイトとパーライトの割合を算出した。

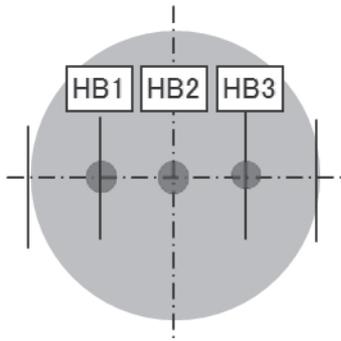


図1 ブリネル硬さの測定位置

3 結果及び考察

3.1 成分

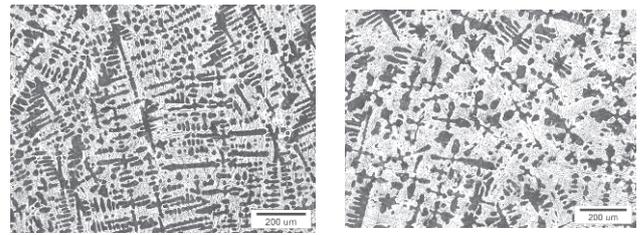
表2に成分分析結果を示す。表1の配合表のとおりになっていない試料もある。成分値は溶解時間や溶解温度、スラグの発生や巻き込み、材料の成分のばらつきなどの影響を受けるため、計算値とは必ずしも一致しない。特に、試料FのCE値が試料Eと同じ値を示したのは、試料Fの炭素添加時に質量の軽い炭素がろっぽ内の熱で発生した上昇気流に煽られて、ろっぽ側面に付着するなどして溶湯内に十分な炭素の添加ができなかったためと考えられる。

3.2 CE値と金属組織試験

図2に金型に铸込んだ試験片の金属組織試験の結果を、図3にシェル型に铸込んだ試験片の金属組織試験の結果を示す。全て白鑄鉄の金属組織であったがCE値が増加するにつれて図中の白い部分であるセメンタイトの占める領域が増加する傾向があった。これは今まで白鑄鉄では検証されてこなかったが、Fe-C系平衡状態図¹⁾から予測される結果と一致する。

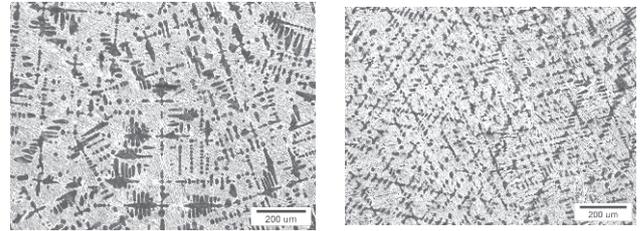
表2 成分分析結果(wt%)

試料名	目標CE値	CE値	C	Si	Mn	P	S
A	3.5	3.51	3.42	0.27	0.27	0.014	0.0033
B	3.7	3.81	3.72	0.27	0.22	0.013	0.0063
C	3.9	3.91	3.77	0.24	0.27	0.167	0.0200
D	4.1	4.19	4.09	0.30	0.25	0.014	0.0110
E	4.3	4.36	4.26	0.29	0.24	0.017	0.0230
F	4.5	4.36	4.28	0.23	0.26	0.020	0.0049



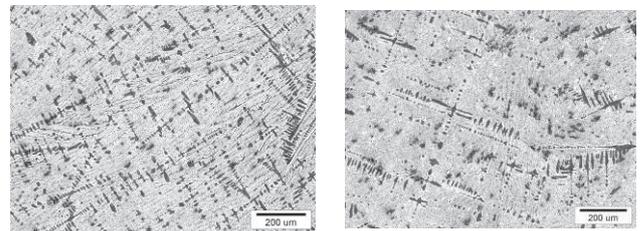
金型A

金型B



金型C

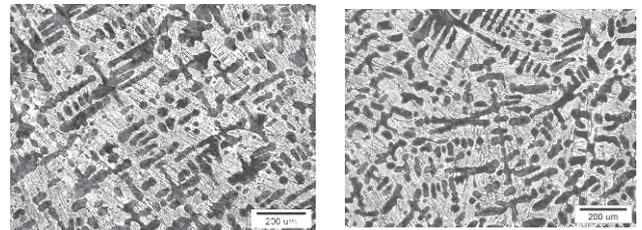
金型D



金型E

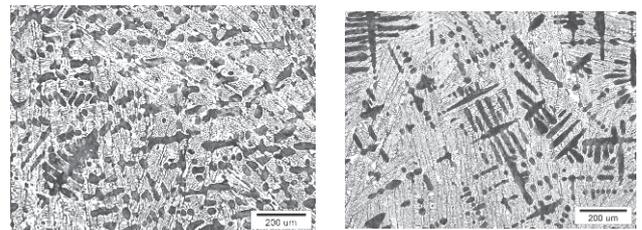
金型F

図2 金型に铸込んだ試験片の金属組織試験



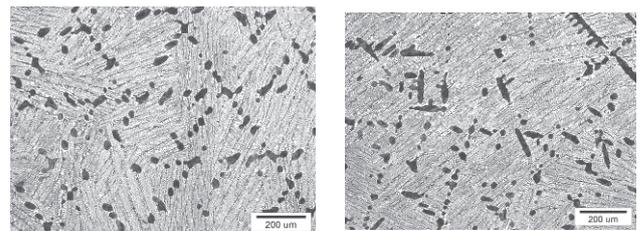
シェルA

シェルB



シェルC

シェルD



シェルE

シェルF

図3 シェル型に铸込んだ試験片の金属組織試験

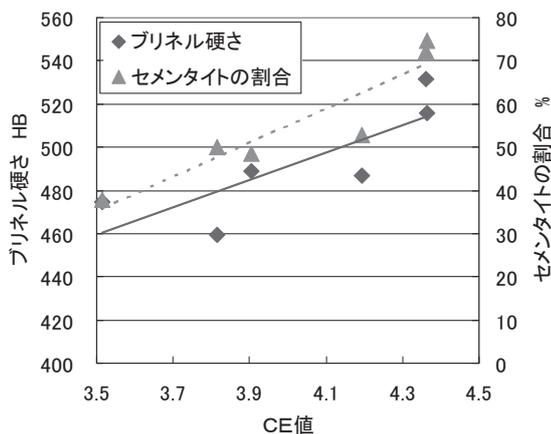


図4 金型に铸込んだ試験片のCE値とブリネル硬さ及びセメンタイトの割合

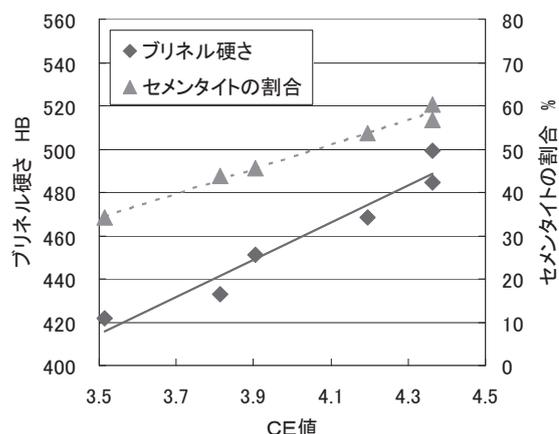


図5 シェル型に铸込んだ試験片のCE値とブリネル硬さ及びセメンタイトの割合

表3 金型に铸込んだ試験片のブリネル硬さ

試料名	CE 値	平均値	HB1	HB2	HB3
金型A	3.51	475	451	499	474
金型B	3.81	460	471	454	454
金型C	3.91	489	471	492	503
金型D	4.19	487	481	503	477
金型E	4.36	532	522	555	518
金型F	4.36	516	518	538	492

表4 シェル型に铸込んだ試験片のブリネル硬さ

試料名	CE 値	平均値	HB1	HB2	HB3
シェルA	3.51	422	415	444	406
シェルB	3.81	433	426	444	429
シェルC	3.91	451	451	438	464
シェルD	4.19	468	467	474	464
シェルE	4.36	485	485	492	477
シェルF	4.36	499	503	514	481

3.3 CE値とブリネル硬さ

図4に金型に铸込んだ試験片のCE値とブリネル硬さ及びセメンタイトの割合を、図5にシェル型に铸込んだ試験片のCE値とブリネル硬さ及びセメンタイトの割合を示す。また、表3に金型に铸込んだ試験片のブリネル硬さの測定値を、表4にシェル型に铸込んだ試験片のブリネル硬さの測定を示す。どちらの試験片においてもCE値が上がるにつれてセメンタイトの割合が増加し、ブリネル硬さも向上する傾向が見られ、金型に铸込んだ試験片では最大でHB532が得られた。これは铸放しの高Cr 鋳鉄に相当する。

また、一般的に冷却の速い場所の方がセメンタイトは多くなる傾向があるため、冷却の速い外周部の方が、冷却の遅い中心部よりもセメンタイトの割合も多くなり硬くなると考えられるが、今回の結果は外周部でセメンタイトが多くなる傾向は見られず、逆に硬さは外周部のHB1やHB3の方が中心部のHB2より低くなる傾向があった。

3.4 冷却速度の影響とブリネル硬さ

図2、図3、図4及び図5の比較から、同じCE値では金型に铸込んだ試験片の方がセメンタイトの割合が多く、ブリネル硬さが高いことが分かった。これは、金型の方がシェル型より冷却が速いため、冷却の速い場所で発生しやすいセメンタイトの割合が増え、ブリネル硬さが高くなったためと考えられる。

また、図中の魚の骨のような形状の黒い色の部分であるデンドライト(パーライトの樹枝状晶)は金型の方がシェル型より細く占める面積も小さくなる傾向があった。これも、金型の方がシェル型より冷却が速いため、デンドライトが十分成長する前に凝固し、デンドライトが細かいままになったためと考えられる。

4 おわりに

白鋳鉄のCE値を変化させることにより以下の結果が得られた。

- (1) 白鋳鉄のCE値が増加するに伴い、セメンタイトの割合が増加してブリネル硬さが向上した。ブリネル硬さは、金型に铸込んだ試験片で最大でHB532が得られた。
- (2) CE値の同じ試験片では、鋳型の冷却が速い金型の方が、セメンタイトの割合が多く、ブリネル硬さは高かった。

謝 辞

本研究を実施するにあたって、岩手大学工学部堀江客員教授には多大なる支援を受けたので、ここに感謝の意を表す。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。

参考文献

鑄鉄の生産技術教本編集部会:鑄鉄の生産技術, (財)素形材センター, p2(1993)



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。

経常研究

新品種ニラ栃木5号の栽培技術の開発

— ニラの加熱・乾燥等処理による成分等への影響把握 —

福嶋 瞬* 渡邊 恒夫* 佐藤 隆二** 青木 雅子** 大島 一則**

Development of Cultivation Technique for New Chinese Chive Breed

— Evaluation of effect on ingredients of chinese chive caused heating and drying —

Shun FUKUSHIMA, Tsuneo WATANABE, Ryuji Sato, Masako AOKI and Kazunori OSHIMA

農業試験場にてニラ新系統「ニラ栃木5号」が開発されたが、最適な栽培技術の確立や成分的な把握はほとんど行われていない。そこで、栽培条件による収量・品質への影響や、含硫成分（メチン・アリイン）含量への影響に加え、加熱処理による一般生菌数、含硫成分含量への影響を評価した。その結果、栽培条件については、地中加温により一株当たりの重量・一茎重・葉長が、高温管理により含硫成分が増加することを明らかとした。加熱処理については、浸漬温度75℃で加熱することで、一般生菌数が約102CFU/gまで減少し、含硫成分は非加熱検体と比較して高くなることを明らかとした。また、高温管理条件で栽培したニラ栃木5号及び従来品種の加熱処理後を比較すると、ニラ栃木5号に含硫成分が多く含まれることを明らかとし、加熱処理後のニラ栃木5号の優位性を確認した。

Key words: ニラ, 栽培技術, 一般生菌数, メチン, アリイン

1 はじめに

栃木県は平成25年度ニラ生産量が11,400t¹⁾と、全国有数のニラの生産県である。ニラには含硫成分であるメチンやアリインが葉肉細胞に含まれており、アリナーゼ酵素との反応によってスルフィド類に変化する。この成分には、抗動脈硬化作用や抗ガン作用等の健康機能²⁾⁻⁵⁾を有することが報告されている。

一方で、栃木県では、ニラの産出額が平成18年度に高知県に抜かれてから、現在まで全国2位が続いている。このような背景より、県を挙げて平成24年度から実施中の「栃木ならNo.1産地奪還運動」を支援すべく、農業試験場ではニラ新系統「ニラ栃木5号」を育成した。ニラ栃木5号は、従来品種と比べると、葉身部の幅が広く、収量が多い、品質が安定している等の有用な特性があるが、最適な栽培技術の確立や成分的な把握はほとんど行われていない。

そこで、ニラ栃木5号について地中加温が収量、品質に及ぼす影響や、地中加温、ハウス内の高温管理栽培が含硫成分に及ぼす影響、収穫後の加熱処理が一般生菌数、含硫成分に及ぼす影響を評価し、最適な栽培技術、収穫後の加熱処理条件の確立を目的に研究を行った。

2 研究の方法

2.1 地中加温栽培条件

平成27年3月24日にニラ栃木5号を128穴セルトレイに2粒ずつ播種し、5月28日に窒素成分でa当たり3kgの肥効調節型肥料を全面土壌混和にて施肥した。6月3日に、畝幅40cm、株間23cm、深さ10cm、株当たり4本でパイプハウス内に定植した。9月28日に捨て刈りと、窒素成分でa当たり2kgのCDU配合肥料の土壌表面散布を行い、ウォーターカーテンパイプハウスにて夜温8℃確保し、地中に埋設した電熱線にて地中保温を開始した。収穫は、10月23日、11月25日、平成28年1月6日に3回収穫し、収穫3回目のニラを検体（地中加温検体）に用いた。また、別のパイプハウス内にて同条件で地中加温、高温管理を行わず栽培した地中加温条件用の対照ニラ栃木5号（以下、地中加温用対照）も検体に用いた。

2.2 高温管理栽培条件

定植まで地中加温栽培と同条件で、ニラ栃木5号、ミラクルグリーンベルト（従来品種）を栽培し、12月24日に捨て刈りを行い、二重ハウスと小トンネルの三重保温にて保温を開始した後、平成28年1月28日に収穫し、検体（以下、高温管理検体、従来品種）として用いた。また、別のパイプハウス内にて同条件で地中加温、高温管理を行わず栽培した高温管理条件用の対照ニラ栃木5号（以下、高温管理用対照）も検体に用いた。

* 栃木県産業技術センター 食品技術部

** 栃木県農業試験場 研究開発部

2. 3 加熱処理試料の調製

ニラ約 10g をストマッカー用の袋に入れ、真空包装後 65℃、75℃の各熱水中に 30 秒間、1 分間、3 分間浸漬し加熱処理した検体を作成した。

2. 4 一般生菌数測定

衛生試験法・注解に掲載の手法⁶⁾に基づき、標準寒天培地(日本製菓株式会社; 標準寒天培地「ニッスイ」)を用いた混釈平板培養法により 35℃、2 日間培養し、一般生菌数を計数した。

2. 5 含硫成分分析

ニラの含硫成分として、メチイン、アリイン含量を高速液体クロマトグラフィー (HPLC) により分析した。ニラ原料の前処理として、細切りにしたニラ 5g, 90%メタノール 20ml をホモジネートし、氷冷しながら 15 分間超音波抽出した。3,000rpm で 10 分間超遠心分離し、上清 10ml を 38℃の湯浴に浸けエバポレーターで減圧乾固し、超純水 2ml に溶解させ、0.45 μm フィルターでろ過したものを HPLC 分析用試料とした。

分析条件については前報⁶⁾を参考とし、表 1 に示したとおりとした。また、定量はメチイン標準品 (コスモ・バイオ株式会社; (+/-)-S-Methyl-L-cysteine-S-oxide), アリイン標準品 (和光試薬株式会社; アリイン(SH)) による絶対検量線法で行った。

表 1 HPLC 分析条件

装置	島津製作所社製 Prominence シリーズ
カラム	L-Column2 ODS (4.6×10mm, 4.6×150mm)
移動相	A:5mM 1-ヘプタスルホン酸ナトリウム含有 0.01M リン酸緩衝液 (pH2.5) B:0.01M リン酸緩衝液 (pH2.5):アセトニトリル = 1 : 1
グラジエント	0min (5%B) → 5min (5%B) → 15min (70%B) → 25min (70%B) → 25.01min (5%B) → 35min (5%B)
流速	1.0ml/min
カラム温度	40℃
注入量	10 μl
PDA 検出波長	220nm

3 結果及び考察

3. 1 生育評価

地中加温検体、地中加温対照の生育評価を行った結果を表 2 に示す。ニラ栃木 5 号は、地中加温条件で栽培することで、対照条件より葉色が薄くなる一方で、一株当たりの重量、一茎重、葉長が増加することが明らかとなった。したがって、ニラ栃木 5 号は地中加温条件で栽培することで、収量が増加すると推察された。

表 2 生育評価

検体	地中加温用対照	地中加温検体
重量 (g/株)	198	258
茎数 (本/株)	37.7	37.7
一茎重 (g)	5.3	6.8
葉長 (cm)	45.9	52.1
葉幅 (mm)	8.0	7.8
葉色 (SPAD)	55.4	50.9
葉厚 (mm)	1.1	1.1

3. 2 一般生菌数測定

加熱処理した地中加温対照、地中加温検体の新鮮重当たりの一般生菌数を図 1 に示す。

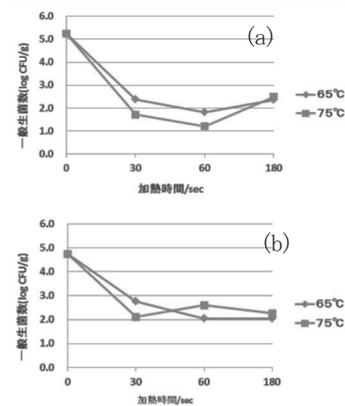


図 1 加熱処理後の一般生菌数 (a) 地中加温対照, (b) 地中加温検体

検体間や加熱温度、加熱時間で大きな違いは見られず、加熱前に比べて 30 秒間の加熱で約 10³CFU/g まで生菌数が減少しており、30 秒以上の加熱ではその後の生菌数の大きな減少は見られなかった。この結果は、30 秒加熱した検体には耐熱性芽胞菌等の熱水の温度範囲では死滅しにくい菌が多く残っているためと推察された。乾燥前の 65℃、30 秒間の加熱処理で、乾燥後の生菌数を 10³ オーダーに抑えることが可能であることが示された。

3. 3 含硫成分分析

各非加熱検体の新鮮重当たりのメチイン、アリイン含量を分析した結果を図 2 に示す。

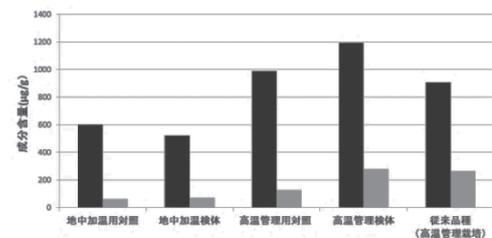


図 2 栽培条件による含硫成分含量変化 (黒:メチイン, 灰色:アリイン)

ニラ栃木 5 号については、対照条件と比較し、地中加温条件

で栽培することでメチン含量が低下する一方、高温管理条件では、メチン、アリイン含量が増加することが明らかとなった。また、高温管理検体と高温管理栽培の従来品種の含硫成分含量を比較すると、高温管理検体のメチン含量が高いことが明らかとなった。

加熱処理した各検体の新鮮重当たりのメチン、アリイン含量を図3に示す。ニラ栃木5号については、浸漬温度75℃で、地中加温検体、地中加温用対照ではメチン、アリイン含量が、高温管理条件検体と高温管理用対照ではメチン含量が最も高くなることが明らかとなった。また、高温管理検体と高温管理栽培の従来品種を比較すると、浸漬温度65℃ではメチン含量が、浸漬温度75℃ではメチン、アリイン含量が高温管理検体の方が高いことが明らかとなった。

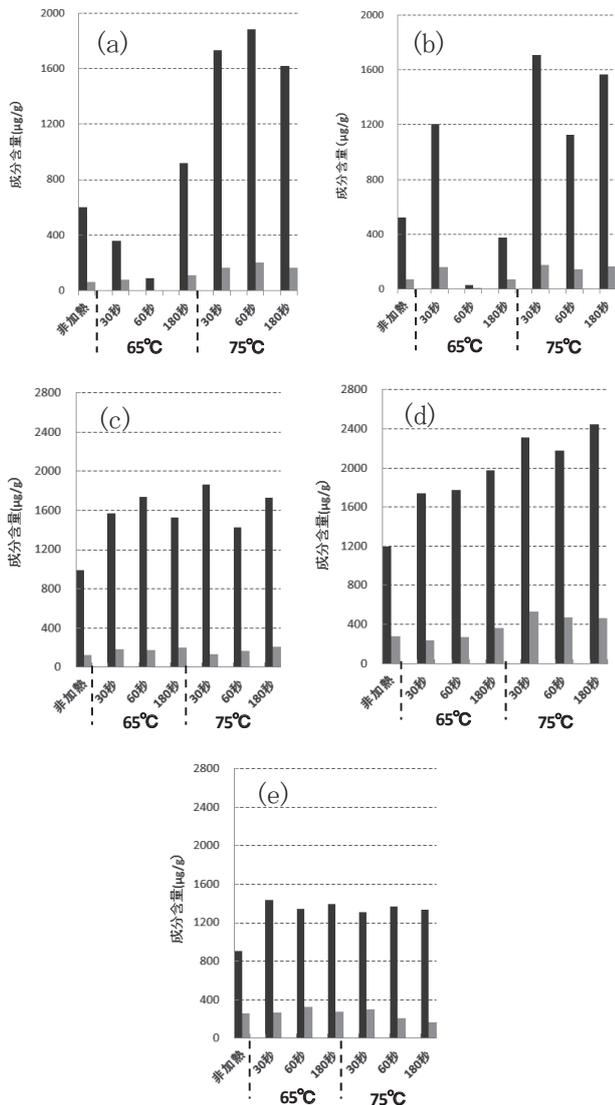


図3 加熱処理検体の含硫成分含量
(黒：メチン含量，灰色：アリイン含量)

(a) 地中加温用対照, (b) 地中加温検体, (c) 高温管理用対照,
(d) 高温管理検体, (e) 従来品種

4 おわりに

ニラ栃木5号は、地中加温条件で栽培することで、対照条件と比較し、一株当たりの重量、一茎重、葉長が増加することが明らかとなり、収量が増加すると推察された。

加熱処理による一般生菌数の変化については、加熱前に比べて30秒間の加熱で約 10^2 CFU/gまで生菌数が減少し、30秒以上の加熱では生菌数の大きな減少は見られなかった。この結果は、30秒加熱した検体には耐熱性芽胞菌等の熱水の加熱温度範囲では死滅しにくい菌が多く残っているためと推察された。

非加熱検体の新鮮重当たりのメチン、アリイン含量を分析した結果、ニラ栃木5号については、高温管理条件で栽培することで、対照条件や地中加温条件に比べ、メチン、アリイン含量が増加することが明らかとなった。また、高温管理検体と高温管理栽培の従来品種を比較すると、メチンがニラ栃木5号に多く含まれることが明らかとなり、非加熱検体において従来品種と比較したニラ栃木5号の優位性が示された。

加熱処理した各検体の新鮮重当たりのメチン、アリイン含量については、高温管理検体と高温管理栽培の従来品種を比較すると、浸漬温度65℃ではメチン含量が、浸漬温度75℃ではメチン、アリイン含量がニラ栃木5号に多く含まれることが明らかとなり、加熱検体においても従来品種と比較したニラ栃木5号の優位性が示された。

本研究は、栃木県農業試験場との横断的共同研究にて実施されたものである。本研究にて得られた知見は、農業試験場と協力し、栃木県のニラ生産量増加、県産ニラの加工品としての需要拡大等に活用していく予定である。

参考文献

- 1) 農林水産省：“平成25年産野菜生産出荷統計”
- 2) 安東赫，池田英男：“ニラにおける収穫前後の吸収と転流”，園学雑，75(4)，350-354，(2006)
- 3) 青葉高，伊東正：“ニラの地下部発達に及ぼす日長と温度の影響（第1報）”，C-光合成産物14物の部位別分布と季節変化．園学要旨，昭和56春，198-199，(1981)
- 4) 前田安彦：“漬物学 その化学と製造技術”，幸書房，(2002)
- 5) 食品機能性の科学編集委員会：“食品機能性の科学”，株式会社産業技術サービスセンター，267-282，(2008)
- 6) 日本薬学会：“衛生試験法・注解 2005”，金原出版株式会社，55-81，(2005)
- 7) 佐藤隆二，奥野裕子，稲葉幸雄，前野優哉，筒井達也，渡邊恒夫：“栃木県産業技術センター研究報告No.10”，107-109，(2013)

経常研究

引張試験における表面粗さの影響

柳田 治美* 阿部 雅* 大根田 明由*

Influence of Surface Roughness in Tensile Test

Hiromi YANAGITA, Masashi ABE and Akiyoshi ONETA

鉄鋼材料の引張試験における表面粗さの影響を調べるために、特性の異なる2種類の材料：「JIS G 4051 機械構造用炭素鋼鋼材」で規定されるS45Cの丸棒素材と「JIS G 5501 ねずみ鋳鉄品」に相当するねずみ鋳鉄製連続鋳造棒（FC）の丸棒素材について、それぞれ表面粗さの異なる試験片の引張試験を行い、表面粗さが引張強さに及ぼす影響について調べた。ただし、引張試験の評価項目はJIS規格を参考に、S45Cについては降伏点、引張強さ、伸びを、ねずみ鋳鉄製連続鋳造棒（FC）については引張強さのみを調べた。

その結果、S45Cの降伏点と引張強さは、表面粗さが大きくなると低下する傾向であった。また、S45Cの伸びとねずみ鋳鉄製連続鋳造棒（FC）の引張強さについては、表面粗さの影響をほとんど受けなかった。

Key Words：表面粗さ，引張試験，降伏点，引張強さ，伸び

1 はじめに

県南技術支援センターでは、依頼試験の一つとして金属材料の引張試験を実施している。最も一般的な「JIS Z 2241 金属材料引張試験方法」による引張試験においては、同JIS規格に示す各種形状の試験片を引張試験にかけている。

ところが、同JIS規格には機械加工を施す試験片の表面粗さについては明確な規定がないので、どの程度の表面粗さまでが許容範囲であるのか、また、同一材質同一形状で表面粗さのみ異なる試験片を引張試験にかけたらどのような違いが生じるかなどを疑問に思っていた。

そこで今回、材料特性の異なる2種類の鉄鋼材料S45CとFCにおいて、それぞれ表面粗さの異なる試験片の引張試験を行い、表面粗さが引張強さに及ぼす影響について調べることとした。

なお、S45CとFCの規格については、次項に記す。

2 研究の方法

2.1 供試材

供試材は、「JIS G 4051 機械構造用炭素鋼鋼材」で規定されるS45C（以下、S45C）と、「JIS G 5501 ねずみ鋳鉄品」に相当するねずみ鋳鉄製連続鋳造棒（以下、FC）とする。

素材の形状は丸棒とし、S45Cの直径は28mm、FCの直径は30mmとする。ロットの違いによる特性の違いを防ぐために、それぞれ1本の長い丸棒から全ての試験片を採取する。

2.2 試験片形状

試験片形状は、「JIS Z 2241 金属材料引張試験方法」で規定される試験片を用い、S45Cについては4号試験片、FCについては8号試験片（種類：8C）とする。

2.3 試験片加工

試験片は、NC旋盤（森精機製作所製、SL-150Y）を用いて、試験片平行部と両端のつかみ部をワンチャックで加工する。クーラントをかけながら切削を行い、荒加工と仕上げ加工に分けて切削する。荒加工は、ノーズ半径0.8mmのサーメット工具を用い、仕上げ代が0.4mm（試験片半径に対する仕上げ代。以下、切り込み量も半径に対するものとする。）になるまで加工する。仕上げ加工は、ノーズ半径0.4mmのサーメット工具を用い、0.2mmの切り込みで2回切削し試験片を加工する。

仕上げ加工の送り速度をパラメータとし、5種類〔①F0.1（毎回転送り0.1mmで作製した試験片）、②F0.2、③F0.3、④F0.4、⑤F0.5〕の試験片を加工する。各種類とも3本作製する。

* 栃木県産業技術センター 県南技術支援センター

2. 4 表面粗さの測定

表面粗さ測定機（ミツトヨ製，SV-C624）を用い，試験片平行部の粗さを測定する。

2. 5 引張試験

引張試験は，万能材料試験機（500kN）（東京衡機試験機製，YU-500SIV）を用いて，「JIS Z 2241 金属材料引張試験方法」に基づいて行う。

なお，S45C については「JIS G 4051 機械構造用炭素鋼鋼材」を参考に，降伏点，引張強さ，伸びを調べ，FC については「JIS G 5501 ねずみ鋳鉄品」を参考に，引張強さのみを調べることにする。

3 結果及び考察

3. 1 S45C

3. 1. 1 理論粗さと測定粗さ

表 1 に理論粗さと測定粗さの一覧を示す。

表 1 理論粗さと測定粗さの一覧 (S45C)

試験片名	送り f (mm/rev)	理論粗さ Rz (μm)	測定粗さ Rz (μm)	測定粗さ Ra (μm)
F0.1-1	0.1	3.125	9.060	1.618
F0.1-2	〃	〃	8.653	1.526
F0.1-3	〃	〃	7.264	1.393
F0.2-1	0.2	12.5	19.801	3.852
F0.2-2	〃	〃	20.125	3.762
F0.2-3	〃	〃	20.019	3.754
F0.3-1	0.3	28.125	28.737	6.653
F0.3-2	〃	〃	27.079	6.828
F0.3-3	〃	〃	29.189	6.893
F0.4-1	0.4	50	57.715	11.429
F0.4-2	〃	〃	60.280	11.574
F0.4-3	〃	〃	56.751	11.441
F0.5-1	0.5	78.125	105.584	20.728
F0.5-2	〃	〃	101.427	20.051
F0.5-3	〃	〃	105.977	20.926

表 1 に示す Rz は最大高さ，Ra は算術平均粗さである。また，理論粗さ Rz の計算式は，次のとおりである。

$$Rz = 1000 \times f \times f \div 8r$$

ただし，Rz (μm) は最大高さ，f (mm/rev) は旋削工具の毎回転送り，r (mm) は旋削工具のノーズ半径（本研究では r=0.4）である。

Rz の理論粗さと測定粗さを比較すると，送り 0.3 (mm/rev) のときが最も近い値であり，それより上下に

離れるほど測定粗さの方が大きくなる傾向にあった。これは，旋削中のわずかな振動（ビビリ）や加工面に生じるわずかなむしれ等の影響によるものと思われ，0.3 (mm/rev) のときが最もバランスよく切削できたものであると思われる。

3. 1. 2 表面粗さと降伏点の関係

図 1 に表面粗さと降伏点の関係を示す。

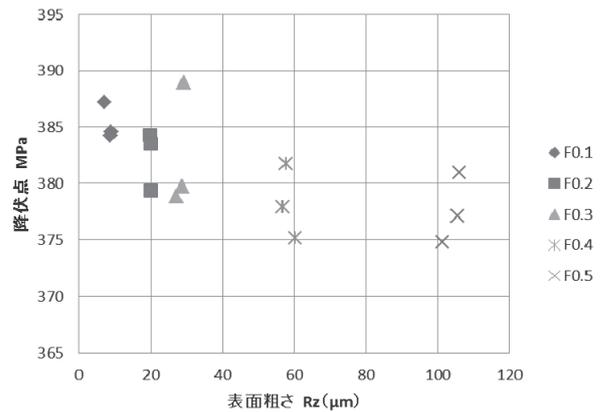


図 1 表面粗さと降伏点の関係 (S45C)

図 1 では，F0.4 と F0.5 の各試験片の縦軸の値が似たような傾向であるが，グラフを全体的に見ると表面粗さが大きくなると，降伏点が低下する傾向であるといえる。F0.1 の降伏点の平均値に対して，F0.5 の降伏点の平均値は約 1.8% 低下した。

マイクロメータで試験片の直径を測る場合，試験片表面の凸部を両側から挟んで直径（丸棒の最大部分の直径）を測定するが，引張試験では試験片表面の粗さ曲線の平均値付近，または最大高さの中間付近の箇所を計算した直径が有効ではないかと検討した。

そこで，全ての試験片において，マイクロメータで測定した直径から表面粗さ測定機で測定した最大高さ Rz 値を差し引き，その差し引いた後の直径から引張強さを計算し，グラフに示したものが図 2 である。

図 2 の結果から，S45C の降伏点については表面粗さの影響を受けているものと思われる。

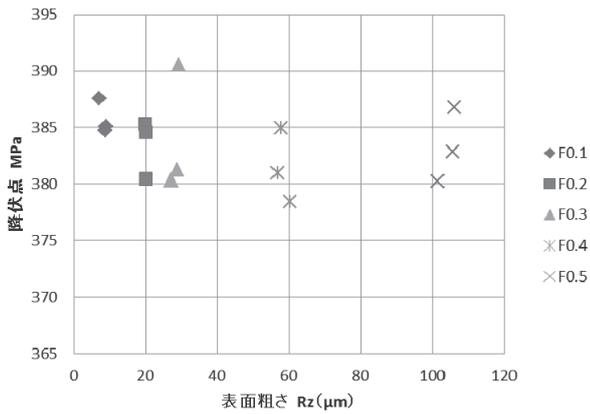


図2 直径補正後の表面粗さと降伏点の関係 (S45C)

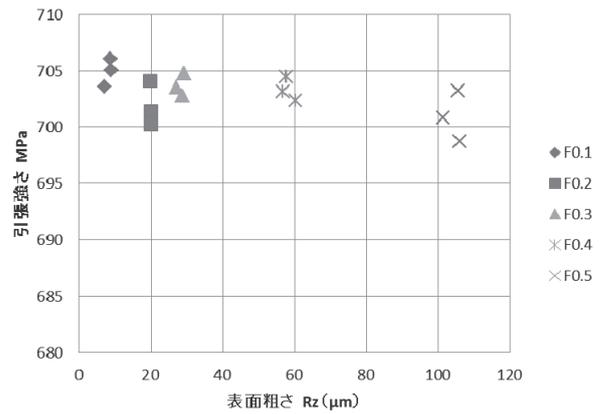


図4 直径補正後の表面粗さと引張強さの関係 (S45C)

3. 1. 3 表面粗さと引張強さの関係

図3に表面粗さと引張強さの関係を示す。

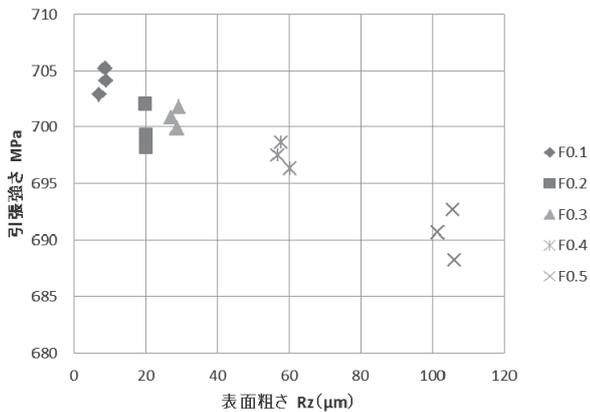


図3 表面粗さと引張強さの関係 (S45C)

図3のグラフを全体的に見ると、表面粗さが大きくなるに伴い、引張強さが低下する傾向であるといえる。F0.1の引張強さの平均値に対して、F0.5の引張強さの平均値は約1.8%低下した。

これは、前項で示した降伏点の低下の割合と同じであった。

そこで、前項と同様に検討し、全ての試験片において、マイクロメータで測定した直径から表面粗さ測定機で測定した最大高さ Rz 値を差し引き、その差し引いた後の直径から引張強さを計算し、グラフに示したものが図4である。

図4の結果から、S45Cの引張強さについても表面粗さの影響を受けているものと思われる。

3. 1. 4 表面粗さと伸びの関係

図5に表面粗さと伸びの関係を示す。

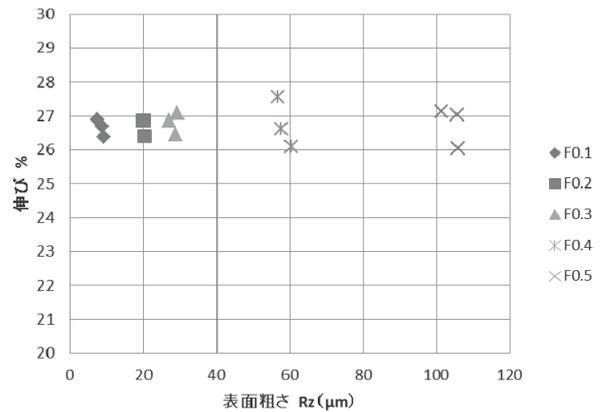


図5 表面粗さと伸びの関係 (S45C)

図5において、全体の平均値は26.7%であるが、平均値に近いところに分布しており、伸びについては表面粗さの影響をほとんど受けない結果であった。

引張試験のときS45Cは、表面の凹部から突然破断するわけではなく、材料が十分伸びてから破断するため、伸びについては表面粗さの影響を受けにくいものと思われる。

3. 2 FC

3. 2. 1 理論粗さと測定粗さ

表2に理論粗さと測定粗さの一覧を示す。

Rzの理論粗さと測定粗さを比較すると、S45Cの結果と同様に、送り0.3 (mm/rev)のときが最も近い値であり、送りが0.3 (mm/rev)より離れるほど測定粗さの方が大きくなる傾向にあった。

表2 理論粗さと測定粗さの一覧 (FC)

試験片名	送り f (mm/rev)	理論粗さ Rz (μm)	測定粗さ Rz (μm)	測定粗さ Ra (μm)
F0.1-1	0.1	3.125	13.578	2.253
F0.1-2	〃	〃	14.672	2.116
F0.1-3	〃	〃	16.080	2.206
F0.2-1	0.2	12.5	21.316	3.185
F0.2-2	〃	〃	20.833	3.256
F0.2-3	〃	〃	20.454	3.130
F0.3-1	0.3	28.125	29.496	5.604
F0.3-2	〃	〃	29.356	6.024
F0.3-3	〃	〃	29.821	6.545
F0.4-1	0.4	50	60.019	12.182
F0.4-2	〃	〃	59.579	11.903
F0.4-3	〃	〃	59.093	11.890
F0.5-1	0.5	78.125	93.585	20.564
F0.5-2	〃	〃	92.295	21.182
F0.5-3	〃	〃	103.426	21.365

3. 2. 2 表面粗さと引張強さの関係

図6に表面粗さと引張強さの関係を示す。

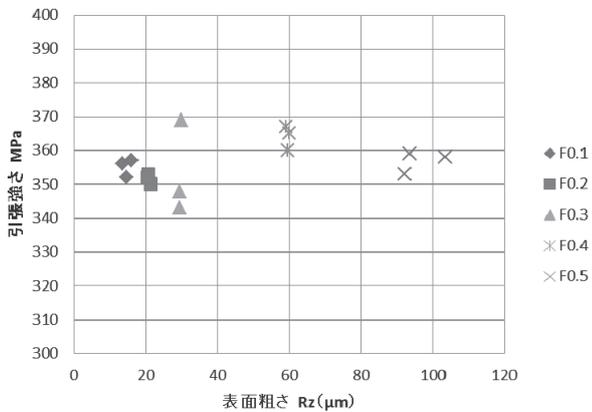


図6 表面粗さと引張強さの関係 (FC)

図6のグラフを全体的に見ると、表面粗さと引張強さの関係については多少のばらつきはあるが、表面粗さが変化しても引張強さはほぼ一定であった。FCは降伏点に達する前に破断する材料であるため、表面粗さよりも材料特性の方が、引張強さに影響を与えるためであると思われる。

4 おわりに

材料特性の異なる2種類の鉄鋼材料 S45C と FC において、それぞれ表面粗さの異なる試験片の引張試験を行い、表面粗さが引張強さに及ぼす影響について調べた。

得られた結果は次のとおりである。

- (1) S45C の降伏点と引張強さは、表面粗さが大きくなると、低下する傾向であった。
- (2) S45C の伸びについては、表面粗さの影響をほとんど受けなかった。
- (3) FC の引張強さについては、表面粗さの影響をほとんど受けなかった。

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) 日本工業規格 JIS Z 2241:2011 金属材料引張試験方法
- 2) 日本工業規格 JIS G 4051:2009 機械構造用炭素鋼鋼材
- 3) 日本工業規格 JIS G 5501:1995 ねずみ鋳鉄品



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。

経常研究

結城紬欠点要因の解析とその改善

小嶋 一夫* 吉葉 光雄* 太田 仁美*

Analysis of Textile Defect Factors and Improve the Quality for Yuki-tsumugi
Kazuo KOJIMA, Mitsuo YOSHIBA and Hitomi OTA

結城紬は、品質保証の目的から製織した反物の検査を実施し、合格品のみを流通させることとしているが近年不合格率が高くなりつつある。

こうしたことから、本研究では結城紬の検査における不合格につながる欠点を調査検証し、その発生要因を解析するとともに欠点をより少なくする製作工程の改善手法について検討し、結城紬の不合格率の低減による品質の向上を図ることを目的とした。

Key words: 結城紬, 欠点, よこ段, たて筋

1 はじめに

結城紬は、真綿からつむいだ手紬糸を使用し、製作工程はほとんどが手作業である。また、製織後はその品質を保証する目的から、原則として15項目に及ぶ品質検査を受けることとなっており、検査に合格したもののみが正規のルート、値段により取り扱われ、市場に流通している。

一方、不合格となったものは生産者が引き取らざるを得ず、正規品のような販売はできないため、生産者にとって不合格品を出すことはその経営を危うくする大きな要因となっている。

こうしたなかで結城紬の検査における不合格率は、近年、高くなる傾向にあり¹⁾、いかに不合格品を出さないようにするか、減らせるかが生産現場における大きな課題となっている。

こうしたことから、本研究では結城紬の検査における不合格につながる欠点を調査し、その発生要因を解析するとともに欠点をより少なくする製作工程の改善方法について検討し、結城紬の不合格率の低減による品質の向上を図ることを目的とした。

なお、今年度は、欠点理由のうち主によこ段、たて筋について検証を行った。

2 研究の方法

2.1 使用糸・試織条件

2.1.1 使用糸

結城紬欠点への手紬糸の太さむらや糸質の違いによる影響を調べるため、通常結城紬の無地類に使用されるつむぎ手の異なる糸をたて糸2種、よこ糸3種用意した。

なお、各手紬糸の見掛け上の特徴は次のとおりである。

- たて糸
 - ・つむぎ手A 軟らかい、太さむら：大
 - ・つむぎ手B 中程度、太さむら：大
- よこ糸
 - ・つむぎ手a 中程度、太さむら：中
 - ・つむぎ手b 硬い、太さむら：小
 - ・つむぎ手c 軟らかい、太さむら：大

また、織度はかせ状にした糸の長さとし、重さから算出した。

2.1.2 試織条件

結城紬のよこ段、たて筋の欠点は緋織物より無地のものに多く生じることから、今回の試織ではたて糸、よこ糸を同浴で染色し、茶色系の濃淡2種の無地織物を製織した。

なお、たて糸には製織前に2回糊付けを行った。

今回の検証のための試織条件は次のとおりである。

○製織

- ・織機 地機
- ・箆密度 平17算(63羽/3.8cm)

○染色

- ・たて糸
 - 染料(配合比) ラナクロンブロンGL (9)
 - イルガランカーキGL(200) (1)
 - 濃度(濃茶：①) 2.0% o.w.f
 - (淡茶：②) 0.3% o.w.f

- ・よこ糸
 - 染料・濃度 たて糸と同様

なお、試織に用いた各々のつむぎ手の染色糸呼称とその織度を表1に示す。

* 栃木県産業技術センター 紬織物技術支援センター

表1 染色糸呼称と使用糸織度

染色糸呼称			織度(デ尼尔)
たて糸	①-T-1	濃茶 つむぎ手A	141.0
	①-T-2	濃茶 B	156.5
	②-T-1	淡茶 A	157.1
	②-T-2	淡茶 B	161.7
よこ糸	①-Y-1	濃茶 つむぎ手a	117.8
	①-Y-2	濃茶 b	100.1
	①-Y-3	濃茶 c	146.8
	②-Y-1	淡茶 つむぎ手a	116.1
	②-Y-2	淡茶 b	94.6
	②-Y-3	淡茶 c	127.2

また、試織生地糸の配列等は図1のとおりである。

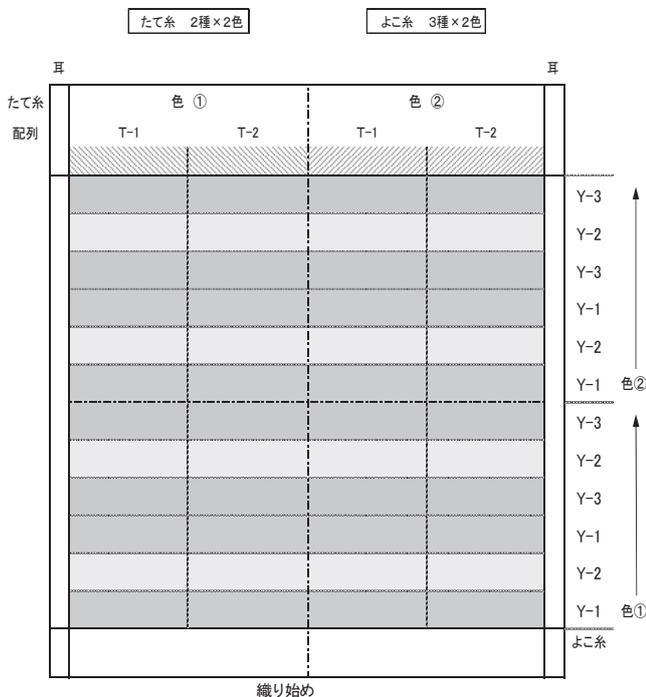


図1 検証用試織生地の織り方

2.2 色差測定

よこ段、たて筋が発生する原因を調べるため、試織に使用した染色糸や製織した織物表面をコニカミノルタ製分光測色計CM-1000で測色し、色差 ΔE^*ab を求めた。

なお、色差の程度に関する評価は表2のとおりである。

表2 色差の程度の評語²⁾

評語	色差 (ΔE^*ab)
きわめてわずかに異なる	0 ~ 0.5
わずかに異なる	0.5 ~ 1.5
相当に異なる	1.5 ~ 3.0
著しく異なる	3.0 ~ 6.0
きわめて著しく異なる	6.0 以上

2.3 試織生地の欠点判定

よこ段、たて筋の判定については、本場結城紬の検査法に準じ、目視により熟練製織者3名で行った。

3 結果及び考察

3.1 織度差(つむぎ手の違い)によるよこ段、たて筋の試織検証

3.1.1 よこ段

つむぎ手の異なる3種のよこ糸の織度差とこの糸を用いて製織した織物の色差を表3に示す。

表3 よこ糸の織度差

[濃茶]	①-Y-1	①-Y-2	①-Y-3
糸の織度差	基準	-17.7	+29.0
織物色差	基準	3.35	0.14
[淡茶]	②-Y-1	②-Y-2	②-Y-3
糸の織度差	基準	-21.5	+11.1
織物色差	基準	0.50	2.34

濃茶部の糸の織度差は、①-Y-1を基準とした場合、①-Y-2との差より①-Y-3との差の方が大きいですが、織物の色差は小さくなっている。これは色彩値へのたて糸の影響が考えられる。この部分の目視判定では、①-Y-1 : ①-Y-3間によこ段は見られないが、①-Y-1 : ①-Y-2間及び①-Y-2 : ①-Y-3間ではよこ段が生じており、色差の程度評語のとおりとなっている。

淡茶部では、濃茶部ほど糸の織度差が色差の違いとなっていない。色差の最も大きいのは、②-Y-1 : ②-Y-3間であるが目視ではよこ段は見られないことから、淡色ではよこ段等の欠点が目立ちにくいと思われる。

3.1.2 たて筋

つむぎ手の異なる2種のたて糸の織度差とこの糸を製織した織物の色差を表4に示す。

表4 たて糸の織度差

[濃茶]	①-T-1	①-T-2
糸の織度差	基準	+15.5
織物色差	基準	3.07
[淡茶]	②-T-1	②-T-2
糸の織度差	基準	+4.6
織物色差	基準	1.20

たて糸は、織度差があるほど色差も大きくなっている。濃茶部では2種の糸の織物色差は3以上あり、評語では「著しく異なる」に該当するが2種の織物の境目では目視判定ではたて筋になっていない。また、淡茶部にも境目でのたて筋は見られない。しかし、同一つむぎ手の糸を使用して織った部分に細かな

たて筋が認められることから、たて筋にはつむぎ手の違いによる織度差より、同一つむぎ手の糸の太さむらの方がより大きく反映するものと思われる。

3. 2 同条件染色糸の色差による試織欠点検証

3. 2. 1 よこ段

同一の染色浴で染色した3種のよこ糸の色差とこの糸を製織した織物の色差を表5に示す。

表5 よこ糸の色差

[濃茶]	①-Y-1	①-Y-2	①-Y-3
染色糸色差	基準	7.61	0.97
織物色差	基準	3.35	0.14
[淡茶]	②-Y-1	②-Y-2	②-Y-3
染色糸色差	基準	2.31	0.45
織物色差	基準	0.50	2.34

濃茶部では、染色糸の色差が大きいほど織物での色差も大きくなっており、織物色差が3以上である①-Y-1：①-Y-2間にはよこ段が生じている。

淡茶部では、染色糸の色差と織物の色差の大小が逆になっているが色差の値は濃茶の①-Y-2ほど大きくなく、目視によるよこ段も確認されなかった。

3. 2. 2 たて筋

よこ糸と同じ条件で染色した2種のたて糸の色差とこの糸を製織した織物の色差を表6に示す。

たて糸方向については、濃茶では糸の色差と織物になった時の色差はほぼ同じであるが、淡茶では染色糸の色差に比べ織物色差が非常に小さくなっている。この理由は明確には解らないが、今回使用した糸の中で淡茶のたて糸が160デニールと最も太く、また、よこ糸は100デニール前後と細いことが関係していると考えられる。

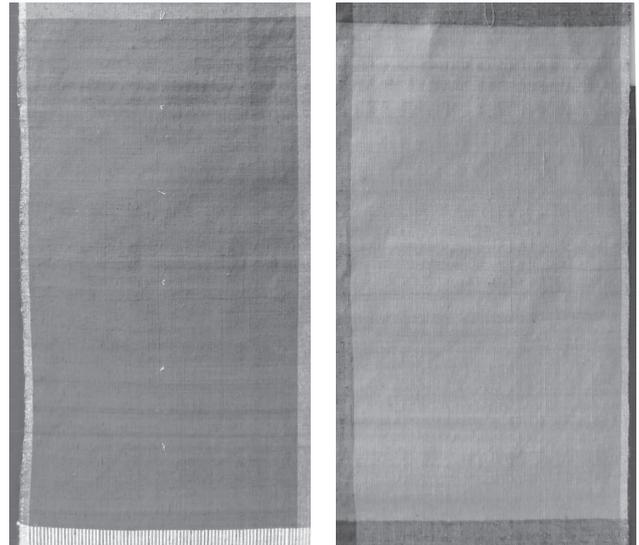
表6 たて糸の色差

[濃茶]	①-T-1	①-T-2
染色糸色差	基準	3.26
織物色差	基準	3.07
[淡茶]	②-T-1	②-T-2
染色糸色差	基準	11.09
織物色差	基準	1.20

目視による織物全体のよこ段、たて筋の状況を見るとよこ段は、濃茶部では異なるつむぎ手のところで多く見られるとともに同じつむぎ手の糸の部分にもよこ段が発生している。これに対し、淡茶部ではほとんどよこ段は見られない。

また、たて筋については、2種の糸の境目より同一のつむぎ手の糸で織ったところに細かな筋状が生じている。

今回試織した検証用織物を写真1に示す。



濃茶

淡茶

写真1 検証用織物

4 おわりに

結城紬の織物欠点として多く発生するよこ段、たて筋について、つむぎ手の異なる糸をたて・よこに用いて製織し、検証を行った。

その結果、よこ段、たて筋のない織物とするには、糸むらの少ない、ひとりのつむぎ手の糸をできるだけ使用するのが望ましいことが改めて確認できた。

今後は、よこ段、たて筋の発生を抑えるための製織準備工程や製織作業等の見直しを進めるとともに糸質の均一な糸を確保するためのつむぎ手の育成を図ることが、結城紬の品質向上には重要であると考えられる。

参考文献

- 1) 本場結城紬検査協同組合：“検査実績報告書”，(2014)
- 2) 日本色彩学会：“新編色彩科学ハンドブック”，244，東京大学出版会，(1985)
- 3) 中野睦子ほか：“茨城県工業技術センター研究報告”，No.37，54，(2009)
- 4) 中野睦子ほか：“茨城県工業技術センター研究報告”，No.38，30，(2010)
- 5) 小嶋一夫ほか：“平成6年度栃木県紬織物指導所業務報告”，15，(1995)
- 6) 小嶋一夫ほか：“平成7年度栃木県紬織物指導所業務報告”，13，(1996)

経常研究

貝殻再生資源を利用した益子基礎釉の開発

山ノ井 翼* 興野 雄亮*

Development of Mashiko Basic Glaze Using Shell Recyclable Resources
Tsubasa YAMANOI and Yusuke KYOUNO

従来、廃棄ホタテ貝殻の多くが有効活用されずに何十万トンもの貝殻が累積した状態となっている。そこで本研究では、ホタテ貝殻を再生利用した益子基礎釉の開発を行い、釉薬としての実用性について検討した。この結果、ホタテ貝殻の窯業原料としての基礎データを明らかにし、貝殻粉を用いた基礎釉として透明釉とマット釉の調合方法を確立した。また、この基礎釉を施釉した試作品を作製し、釉薬としての実用性を確認した。

Key words: ホタテ貝殻, 再生利用, 窯業原料, 益子基礎釉

1 はじめに

ホタテ貝は年間約 52 万トンが北海道・東北で産出され、それに伴う貝殻が産業廃棄物として年間約 21 万トン廃棄されている。一部は公共事業等で有効利用されているが、多くはそのまま廃棄され何十万トンもの貝殻が累積した状態となっている。一方で、20 年程前から貝殻の機能性についての研究も行われており、処理方法によって抗菌、消臭、VOC 軽減等、様々な機能性が確認されていることから、環境を配慮したエコ商品も多く製品化している。¹⁾また、益子焼をはじめとする県内の陶磁器業界も消費者ニーズの多様化が進み、多色化や高光沢等、付加価値のある釉薬の開発が期待されている。

そこで、本研究ではホタテ貝殻を再生利用し、環境を考慮した益子基礎釉の開発を行い、釉薬としての実用性を検討した。

2 研究の方法

2.1 ホタテ貝殻の基礎データ評価

使用原料であるホタテ貝殻粉(カルチャンパワー; ㈱NR エンジニアリング製 粒径 1mm) について、熱分析装置 (TG-DTA; ㈱ブルカーエイエックス製 TG-DTA2000) により熱物性評価を、X 線回折装置 (XRD; ㈱リガク製 RINT-2550) により結晶構造解析を、蛍光 X 線分析装置 (WDX; ㈱リガク製 ZSX Primus II) により成分分析を行った。

2.2 益子基礎釉の調合試験

2.2.1 二成分調合試験

ホタテ貝殻粉と代表的な釉薬原料の一つである長石を用いて、二成分調合を行った。前処理としてホタテ貝殻粉を 1000℃ で仮焼し、自動乳鉢で微粉砕した。用いた長石は福島長石、釜

戸長石の二種類、調合量 5g として、ホタテ貝殻粉の割合を 0% ~100%まで 10%刻みで調合した。調整は乳鉢で行い、表 1 の条件によりテストピースを作製した。焼成は電気炉 (モトヤマ製 SC-2035D) で行った。

表 1 テストピース作製条件

テストピース	益子水簸土 半球型 (35mmφ)
焼成条件	1280℃ (SK9) 酸化雰囲気

2.2.2 ゼーゲル式調合試験

表 2 のゼーゲル式を用いた調合計算による福島長石、鼠石灰、関白カオリン、福島珪石からなる既存の石灰透明釉について、鼠石灰をホタテ貝殻粉に代替した調合を行った。調合量 5g として、Al₂O₃ を 0.1mol 刻み、SiO₂ を 1.0mol 刻みで調合した。テストピースの作製は 2.2.1 と同様に行い、さらに鉄砂と呉須のマーキングを加えて発色の確認も行った。

表 2 調合ゼーゲル式

0.20 KNaO		
0.80 CaO	0.3~0.7 Al ₂ O ₃	3.0~7.0 SiO ₂

2.3 試作品評価

2.2.2 で作製したテストピースの中で、釉調が透明光沢、マットの調合について、調合量 50g として鉄砂と呉須をマーキングした五寸平皿に施釉し、表 1 にある焼成条件で試作を行った。比較品として、鼠石灰を用いた既存の調合でも同様に試作を行った。

* 栃木県産業技術センター 窯業技術支援センター

3 結果及び考察

3.1 ホタテ貝殻の基礎データ評価

ホタテ貝殻粉の熱分析の結果を図1に示す。TG曲線から600°C～800°Cにかけて質量変化が見られ、約50%の質量減が示された。また、DTA曲線から750°Cの前後において水分の蒸発による吸熱反応と、CO₂の燃焼による発熱反応が見てとれる。次に、X線回折結果を図2に示す。検出された回折パターンから、仮焼前はCalcite (CaCO₃)、仮焼後(1000°C)はLime (CaO)の結晶相であると同定された。これらの結果より、ホタテ貝殻粉は仮焼することにより炭酸カルシウム (CaCO₃) から酸化カルシウム (CaO) へ構造変化し、一般的な石灰と同等の性質を示すことが分かった。さらに表3に示した蛍光X線分析の結果からも、Ig. Loss (強熱減量)を除き主成分はカルシウムであることが示された。

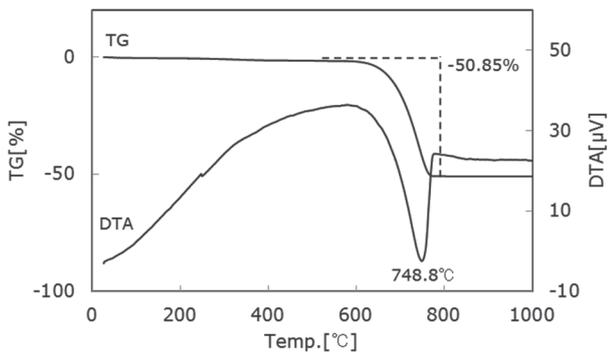
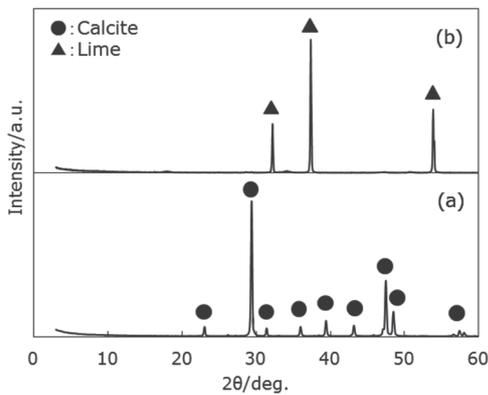


図1 TG-DTA 熱分析結果



(a) 仮焼前 (b) 仮焼後

図2 X線回折分析結果

表3 蛍光X線分析結果

Components [wt%]						
CaO	SO ₂	MgO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	Others	Ig. Loss
56.4	0.20	0.15	0.14	0.10	0.26	42.75

3.2 益子基礎釉の調合方法の確立

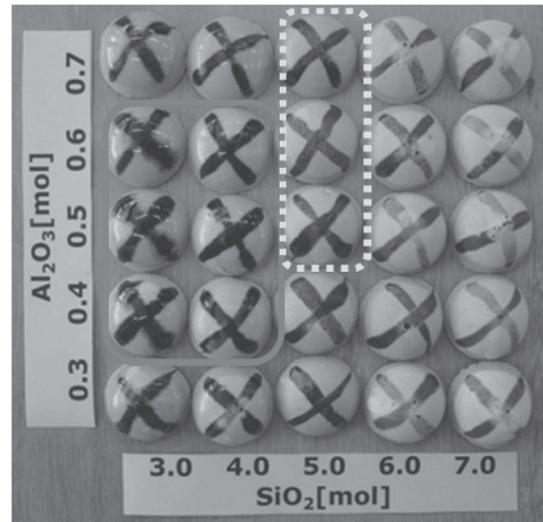
3.2.1 二成分調合結果

ホタテ貝殻粉と二種類の長石の二成分調合の結果を図3に示

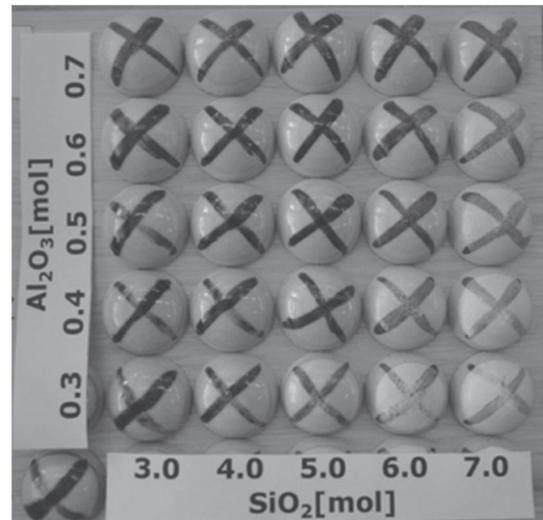
す。貝殻粉割合の増加とともに、失透～透明～マット～不溶と釉調が変化し、鼠石灰と同様にCa成分が多くなると釉が溶けなくなるのが分かった。この結果より、釉薬として実用的な使用範囲は貝殻粉の割合が40%程度までと考えられる。



図3 長石-貝殻粉二成分調合結果



(a) 貝殻粉



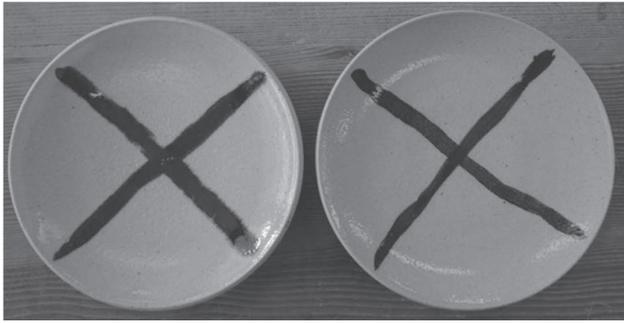
(b) 鼠石灰

図4 ゼーゲル式調合結果

3.2.2 ゼーゲル式調合結果

表2のゼーゲル式を用いた調合計算により、ホタテ貝殻粉、長石、カオリン、珪石から成る石灰透明釉を調合した結果を図4(a)に示す。Al₂O₃とSiO₂のmol比により透明、マット、失透、不溶、と釉調が変化し、図4(b)に示す鼠石灰を用いた既存の調合と同等の釉調を示した。この結果から、実線エリアが透明光

沢釉，破線エリアがマット釉として実用的であると判断でき，これら二種類の釉薬についてホタテ貝殻粉を用いた調合方法を確立することができた。



貝殻粉 鼠石灰

図5 試作品 (透明光沢釉)



貝殻粉 鼠石灰

図6 試作品 (マット釉)

3. 3 試作品評価

3. 2. 2 で述べたゼーゲル式調合結果より， $Al_2O_3=0.5$ ， $SiO_2=3.0$ の調合を透明光沢釉として， $Al_2O_3=0.7$ ， $SiO_2=5.0$ の調合をマット釉として，ホタテ貝殻粉と鼠石灰について試作品を作製した結果を図5及び6に示す。これらの結果について窯業技術支援センター研究生5名に検証を求めたところ，両者を比較して，透明光沢釉においては貝殻粉のほうがより光沢が強く鉄砂と呉須の発色が良いという評価を得た。また，マット釉においては貝殻粉のほうがより白色が強いという評価を得た。これらのことより，透明光沢釉とマット釉について貝殻粉を用いた釉薬としての実用性が示され，本成果の業界への普及を図ることで，釉薬使用時における原料の選択肢を増やすことにつながると考えられる。

4 おわりに

ホタテ貝殻粉について，釉薬原料としての実用性を検討し，以下の結論が得られた。

- (1) ホタテ貝殻粉は各種分析において，一般的な石灰と同等の性質を示した。
- (2) 基礎釉のうち透明光沢釉とマット釉について，貝殻粉を用いた調合方法を確立した。
- (3) 透明光沢釉とマット釉を施釉した試作品を作製し，釉薬としての実用性を示した。

参考文献

- 1) 小山信次ら：『未来材料』，第2巻4号，43-51，(2002)



平成27年度

栃木県産業技術センター研究報告

第13号

Reports of Industrial Technology Center of Tochigi Prefecture

No. 13 (2016)

発行 平成28年8月9日

発行所 栃木県産業技術センター

〒321-3226 栃木県宇都宮市ゆいの杜 1-5-20

TEL (028) 670-3391

FAX (028) 667-9430

