ISSN 1349-2608 No. 14 (2017)



平成28年度

研究報告

Reports of Industrial Technology Center of Tochigi Prefecture

一 発信します 明日を拓く 確かな技術 一

栃木県産業技術センター

目 次

Ι	重点共同研究 (実施: 4テーマ)
•	人工骨頭の高精度切削加工(医療分野) ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
П	共同研究 (実施:17テーマ)
• • • • • • • • •	専用パンチを用いない薄肉大型アルミダイカスト部品の塑性流動結合技術の開発 ・・・19シーケンサによるリレー制御型特殊印刷装置の高度化技術の構築 ・・・・21作業性向上を目的とした防振用具の開発(第2報) ・・・・23リチウムイオン電池(LIB)用新規電極材料の開発 ・・・26歯切工具の高性能化を目指したドライコーティング技術の開発 ・・・29凍結鋳型を用いた大型薄肉鋳物製造のための造型・鋳造技術の開発 ・・・34番りを保持した県産果実ピューレの開発 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・38県産麦芽を用いた麦汁製造技術の確立 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
Ш	受託研究 (実施: 4テーマ)

非公開: 4テーマ

Ⅳ 重点研究 (実施:5テーマ)

•	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(第2報) ・・・・・	• 67
•	高能率高品位加工を可能とする ELID 研削用弾性砥石の開発 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	• 73
•	油水分離フィルターの開発・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	• 77
•	「小豆」「いんげんまめ」の高ポリアミン品種の探索と	
	ポリアミンを強化した「小豆麹」「いんげんまめ麹」の開発 ・・	• 80
•	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3報) ・・	• 84
V	経常研究 (実施: 5テーマ)	
•	ハイドロゲルサイズ及び土壌混合条件がいちご苗の生育に及ぼす影響の検討・・・・・・	• 87
•	窒素添加による高強度球状黒鉛鋳鉄の開発 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	• 91

新品種ニラ栃木5号の栽培技術の開発(第2報) ・・・・・・・・・・・・・・・95県内醸造食品から分離した乳酸菌の生酛系清酒への利用に向けた特性把握 ・・・・・・99

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。

● 陶磁器用廃石膏型の有効利用(第1報)

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

Contents

I	Selected Cooperative Research
•	High Precision Machining of Metal Femoral Head
	for Artificial Hip Joint •••••••••1
•	Development of a System
	to Enable Multiple Heat Source Using a Heat Pump ••••5
•	Development of Heating Bead Mill
	for Acceleration of the Hydrothermal Reaction •••••10
•	Development of High-Value-Added Processing Technology using Direct Gel
	Conversion of Two-Rowed Barley(2nd Report) • • • • • 13
Π	Cooperative Research
•	Development of Metal Flow Joining Method
	for Large Thin-walled Aluminium Die-casting
	Components without Any Specialized Punch • • • • • • • 19
	Construction of Advanced Technology of Relay Control
_	Type Special Printing Device by Sequencer ••••• 21
•	Development of Antivibration Gloves with High Workability (2nd Report) • 23
•	Development of Anode Materials for Lithium-Ion Batteries (LIB) • • • • 26
	Development of Arc Ion Plated Hard Coatings for High-Performance Hob-cutter •••••••29
	Development of Frozen Mold Casting Process for Large Thin-Wall Cast Iron • • • • • • • • • • • • • • • • • • •
_	Development of Fragrance-preserved Purees
	using Fruits from Tochigi Prefecture •••••• 38
•	Establishment of Wort Manufacturing Technology
•	by Using Malt Produced in Tochigi •••••••42
•	Development of the Torchon Lace Rope ••••••••••••44
•	Study on Reduction Dischargeability of Acid Dyes •••••• 48
•	Development of Dyeing Technique using Vat Dyes •••••••53
•	Study on Mechanical Property and Fabric Texture of CFRTP Artifacts • • 57
•	Making Sample Books of Yuki-tsumugi Fabrics with Various Colors,
-	and New Product Development (3rd Report) ••••••62
	± ,

Ⅲ Contract Research

IV	S_01	actad	Research	า
IV	ാല	ectea	researci	1

•	Improvement of Tribology Characteristic of Stainless Steel
	by Laser-Induced Locally Treatment
	in Wet Condition (2nd Report) • • • • • • • • • 6
•	Effect of Binding Material and Hardness of Grinding Wheel
	for ELID Technique on Grinding Properties ••••••73
•	Development of Hydrophilic Filter for Oil-Water Separation ••••• 7
•	Resarch of Varities of Red Beans and Kidney Beans
	Having High Polyamine Contents, and Development
	of Their Koji Enhanced Polyamine ••••••80
•	High Aspect Ratio Punching Under In-plane Tension (3rd Report) • • • • 8
V	Ordinary Research
•	Effects of Size and Amount of Hydrogel Mixed with Soil
	on Growth of Strawberry Seedlings ••••••8
•	Development of High Tension Ductile Cast Iron by Nitrogen Addition • • 9
•	Development of Cultivation Technique
	for New Chinese Chive Breed (2nd Report) • • • • • • 99
•	Study on Lactic Acid Bacteria Isolated
	from Fermented Foods for Kimoto Sake ••••••99

I 重点共同研究

Selected Cooperative Research

重点共同研究 (医療分野)

人工骨頭の高精度切削加工

中野 佑一* 田村 昌一* 江面 篤志* 花輪 潤** 金子 晴彦** 大島 裕**

High Precision Machining of Metal Femoral Head for Artificial Hip Joint Yuichi NAKANO, Shoichi TAMURA, Atsushi EZURA, Jun HANAWA, Haruhiko KANEKO and Yutaka OHSHIMA

人工股関節の骨頭は、難削材のコバルト・クロム合金を高精度な超半球形状に切削加工しなくてはならない。本研究では、コバルト・クロム合金の旋削試験を行い、切削速度の影響を調べた。切削速度が 60~m/min のとき切削力が安定し、良好な加工面が得られた。次に、超半球形状を高精度に切削するために、被削材回転軸と切削工具回転軸を傾けて球面形状を創生する"カーブジェネレータ方式"を用いた切削加工法を適用した。被削材に対する切れ刃の軌跡が、変化するため、球の赤道付近では、菱形の凹凸のある仕上げ面が形成された。本研究では、カーブジェネレータ方式の切削によって、真円度 $3~\mu\text{m}$ 、表面粗さが $0.4~\mu\text{m}$ の超半球形状が創生できた。

Key Words: 旋削, コバルト・クロム合金, カーブジェネレータ, 表面粗さ, 真円度, 超半球形状

1 はじめに

近年、医療用インプラントへの置換術数が増加し、それらのインプラント部品の生産も増加している。その中で、耐久性と 摺動性が求められる人工股関節の人工骨頭部は、高強度で生体 適合性の良いコバルト・クロム合金が多用される。

通常,超半球形状の人工骨頭の製造は、旋盤による切削加工により形状を創生した後、研磨による仕上げ加工が行われる。切削による人工骨頭の仕上げ面粗さや形状精度は、研磨加工時間だけでなく、術後の関節の摺動性や長寿命化に影響を及ぼすため、高品質な表面性状と高い形状精度を切削によって得ることが重要である。しかし高強度なコバルト・クロム合金は、高い切削負荷がかかり、高精度な形状や高品質な表面性状を得ることが難しい。

これまで、コバルト・クロム合金のエンドミル切削や、旋削などの切削特性や工具摩耗特性についての研究が行われている。大石ら ¹⁾は、エンドミルを用いてコバルト・クロム合金を側面切削し、炭素鋼よりも切削力が大きく、加工中の振動や加工誤差が大きくなることを示した。高木ら ²⁾は、コバルト・クロム合金のエンドミルの側面切削を行い、アップカットの場合、切削力が小さく、高精度加工に適していることを示した。新谷ら ³⁾は、cBN 工具を用いてコバルト・クロム合金を高速旋削し、切削速度が 10 m/s のとき、工具摩耗と仕上げ面粗さが良いことを示した。しかし骨頭等の球形状の高精度、高品位な切削に対する取組はほとんど報告されていない。

球形状を高精度に創生する技術として、カーブジェネレータ 方式による加工法がある。すでに、球面レンズの研磨で実用化 され⁴、人工股関節のカップ内面研削への適用の研究⁵⁾も行われ ている。しかし、我々が調査した範囲では、切削加工による球 形状創生にカーブジェネレータ方式を適用した報告は見受けら れない。

本研究では、超半球形状を有するコバルト・クロム合金製の 人工股関節骨頭部の高精度・高品位加工に対して、カーブジェネレータ方式による切削加工の適用可能性について調べた。まず、コバルト・クロム合金の基礎切削特性を調べるために、旋削試験によって切削条件を検討した。次に、旋削試験結果に基づき、カーブジェネレータ方式の切削によって超半球形状の創生を試みた。

2 研究の方法

2. 1 旋削試験

まず、後述するカーブジェネレータ方式の切削によるコバルト・クロム合金の切削条件を選定するために、図1に示すNC 旋盤 (OKUMA LS30·N) を用いて旋削加工試験を行い、切削特性を調べた。切削中の力は加工精度に大きく影響を及ぼすた

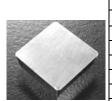


図1 旋削試験

^{*}栃木県産業技術センター 機械電子技術部

^{**(}株)スズキプレシオン

表 1 旋削工具



母材材質	超硬
被膜材質	①無, ②DLC, ③TiAlN
ノーズ半径	0.8 mm
上すくい角	5 °
横すくい角	0 °
前逃げ角	6°
横逃げ角	10 °
前切れ刃角	45 °
横切れ刃角	45 °

表 2 旋削条件

項目	設定値
切削速度	30, 60, 90 m/min
送り速度	0.1 mm/rev.
半径方向切込み	0.5 mm
切削液	水溶性

め、旋削中の切削工具に負荷される力を圧電型切削動力計 (KISTLER 9265B) で測定した。表1に旋削に用いた超硬スローアウェイチップの仕様及びツールホルダに取り付けたときの形状値を示す。また旋削試験の条件を表2に示す。ここでは、切削速度と工具被膜が切削力と仕上げ面に及ぼす影響を調べるため、被削材半径方向切込は0.5 mm、工具送り速度は0.1 mm/rev.一定とし、切削速度30,60,90 m/minとした。また、工具被膜については、被膜無しと、摩擦係数の小さいDLC被膜、一般的に広く用いられているTiAlN被膜を比較した。

2. 2 カーブジェネレータ方式切削

2. 2. 1 カーブジェネレータ方式による超半球形状の創生

カーブジェネレータ方式を用いた機械加工によって超半球形状を創生する方法を図 2 に示す。最終的に創生される球の中心を原点とし、工具回転軸 $(\mathbf{Z}$ 軸)は、原点を通過し、被削材回転軸に対して角度 θ 傾いている。工具回転軸周りに半径 r_p の位置に切れ刃点 P が配置される。超半球形状を創生するためには、以下の式を満たすように r_p 及び、切れ刃点 P の原点からの \mathbf{Z} 軸方向の高さ \mathbf{h} を決定する。

$$r_{p} = R\sin\theta \tag{1}$$

$$h = \frac{r_p}{\tan \theta} \tag{2}$$

ただし、通常の切れ刃はノーズ半径が存在するため、切れ刃点 P の決定は、ノーズ半径の中心から創生される球の中心に向かって半径補正が必要となる。以上のとおり、カーブジェネレー タ方式の切削では、二軸の回転のみで球形状を創生するため、旋削等を用いた球形状の創生に比べて、座標指令による数値誤 差や物理的な駆動誤差を排除することができる。

2. 2. 2 カーブジェネレータ方式による切削試験

前述のカーブジェネレータ方式に基づき、コバルト・クロム

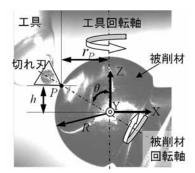


図2 カーブジェネレータ方式

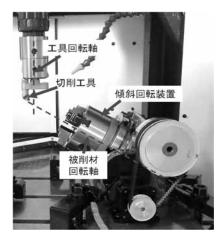


図3 カーブジェネレータ方式の切削試験

合金の超半球形状を切削によって創生した。本実験では、図 3 に示す三軸マシニングセンタ(YASDA YBM640 Ver. 3)を用いて切削試験を行った。切れ刃の回転半径が調整可能な外径ボーリング用の工具を工具回転軸に取り付け、被削材はテーブル上に設置したステッピングモータ駆動の傾斜回転装置に固定した。切れ刃はノーズ半径が 0.4 mm の超硬スローアウェイチップを用いた。カーブジェネレータ方式による切削は、2 つの回転軸をアライメントしなくてはならない。そのためタッチトリガ式プローブ(RENISHOW OMP60)を用いて被削材をオンマシンで測定し、2 つの回転軸の相対的な位置関係を求めた。球形状創生後の表面性状と形状は、非接触表面粗さ測定機(Taylor Hobson CCI-MP)と三次元座標測定機(MITUTOYO LEGEX9106)を用いて評価した。

3 結果及び考察

3. 1 旋削試験における切削特性

図4に、半径方向切込0.5 mm、送り速度0.1 mm/rev., 切削速度30,60,90 m/minにおける、定常切削中の合成切削力の平均値を示す。同図には、定常切削中の力変動を評価するため、合成切削力の標準偏差も示した。被膜の有無に依らず、切削速度が60 m/minのときに、切削力が小さくなり、切削速度90 m/minの場合、切削力が切削速度60 m/minよりも大きくなることがわかる。詳細な調査が必要であるが、切削速度が大きくな

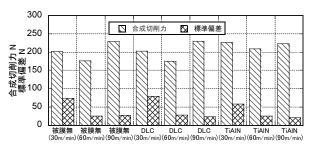
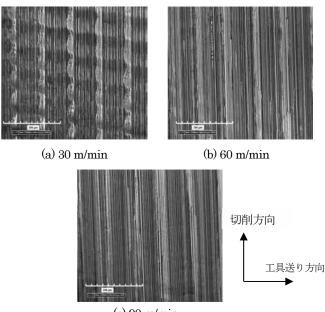


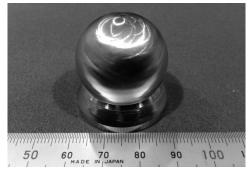
図4 各切削速度及び被膜における合成切削力と標準偏差



(c) 90 m/min 図 5 切削速度が仕上げ面に及ぼす影響 (被膜無し工具)

ると、切削温度が高くなり、切りくずとすくい面の摩擦力が増加したと考えられる。切削速度が30 m/minの場合、切削力が60 m/minよりも大きくなり、さらに標準偏差が大きく、切削力の変動が大きくなる。次に被膜に着目すると、TiAlN被膜の工具に比べて、被膜無しとDLC被膜の工具の切削力が小さい。また、被膜無しの標準偏差は、DLCやTiAlN被膜に比べて小さく、切削力変動が小さいことがわかる。

図5は被膜無しの工具による仕上げ面を顕微鏡で観察したものである。切削速度30 m/minでは、びびり痕が観察され、加工面性状が悪い。これにより、びびり振動の発生による切込量の変動が前述の切削力変動を引き起こしたと推察される。一方、切削速度60と90 m/minの場合に、良好な仕上げ面が得られる。また被膜した工具を用いた場合も、同様の仕上げ面が得られたことを確認している。以上のことから、被膜した工具は、被膜無しの工具に比べ、切削力および仕上げ面性状において優位性が見られなかった。加工精度と工具コストの観点から、切削速度を60 m/min程度に設定し、被膜無しの超硬工具で旋削することが望ましい。



(a) カーブジェネレータ方式の切削による超半球形状創生

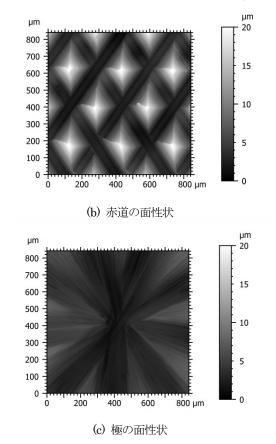


図 6 カーブジェネレータ方式の切削による超半球形状創生 (工具 720 rpm,被削材 2.6 rpm)

3.2 カーブジェネレータ方式による超半球形状

傾き角 60°, 主軸回転数 720 rpm, 被削材回転数 2.6 rpm, 工具回転軸周りの切れ刃回転半径 11.475 mm でコバルト・クロム合金をカーブジェネレータ方式で切削した。加工は被削材が 1 回転したところで終了させ、そのときに創生された超半球形状を図 6 に示す。同図(a)からカーブジェネレータ方式の切削によって、外観上は超半球形状が創生されていることがわかる。同図(b)と(c)は、球形状の赤道と極点すなわち球頂点付近の加工面の高さ変化を非接触表面粗さ測定機で測定したものである。ただし球面形状をフィルタ除去している。図 2 に示した座標系において、切れ刃は Y 軸の正側と負側で、被削材を異なる方向に切削する。そのため赤道付近の仕上げ面は、菱形模様凸形が形成される。一方、極点付近は被削材の回転半径が小さく、工具

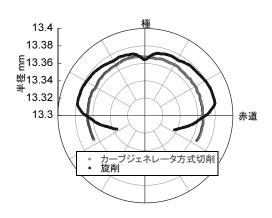


図 7 超半球形状 (工具 837 rpm,被削材 0.992 rpm)

一回転あたりの送りが小さいため、仕上げ面が良好となる。しかし、傾斜回転装置の被削材半径方向の剛性が低かったため、 真円度のばらつきが確認された。

そこで、真円度を改善するために、回転 2 軸と工具傾き軸を有する高剛性の NC 複合旋盤 (OKUMA MULTUS B300-W)を用いて、前述の実験と同じ切削工具で、超半球形状をカーブジェネレータ方式の切削を行った。図 7 は、主軸回転数 837 rpm、被削材回転数 0.992 rpm、工具回転軸周りの切れ刃回転半径 23.040 mm、被削材回転軸の傾き 60°、被削材を 10 回転したときの、形状を示す。画一的な比較ではないが、同図に旋削試験で使用した NC 旋盤で、ノーズ半径が 0.4 mm の超硬スローアウェイチップ、送り速度が 0.1 mm/rev.で、直径 26.7 mm の超半球を創生した形状を示す。また、赤道付近の算術平均表面粗さと真円度はカーブジェネレータ方式の切削では、0.33 μmと 2.4 μm、旋削の場合、0.88 μmと 35.7 μmであった。以上のことから、高剛性な工作機械でカーブジェネレータ方式の切削を行うと、高精度な超半球形状が高品位な表面性状で創生可能であることが示された.

4 おわりに

切削によるコバルト・クロム合金の超半球形状創生に対して, 旋削実験とカーブジェネレータ方式の切削の適用を試み,次の 結論を得た。

- (1) コバルト・クロム合金を超硬工具で旋削する場合,切削速 度が60 m/min のときに切削力の平均と変動が小さくなる。
- (2) カーブジェネレータ方式では、被削材に対する切れ刃の軌 跡が被削材回転中に交差するため、赤道周囲は仕上げ面に 微細な菱形の凸形状が形成される。
- (3) 二軸の回転によって球形状が創生されるため、工作機械の 駆動による加工誤差が排除でき、剛性の高い工作機械に本 方式を適用すると、表面粗さと真円度が向上する。

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

- 大石敦彦,和合健:岩手県工業技術センター研究報告,14, 88-92 (2007)
- 2) 高木理瑛, 松村隆:精密工学会学術講演会講演論文集, 2015 年度精密工学会秋季大会, 公益社団法人 精密工学会, 159-160(2015)
- 3) 新谷一博,河野達也:精密工学会学術講演会講演論文集, 2010 年度精密工学会秋季大会,公益社団法人精密工学会, 205-206 (2010)
- 4) 西塚公次, 新井章生: 精密工学会誌, 72.1, 17-20 (2006)
- 5) 江面篤志, 稲澤勝史, 上原嘉宏, 大森整, 水谷正義: 精密工学会学術講演会講演論文集 2013 年度精密工学会秋季大会, 公益社団法人 精密工学会, 735-736 (2013)



本研究は、公益財団法人 JKA 補助 事業により整備した機器を活用し て実施しました。

重点共同研究 (環境分野)

ヒートポンプを核とした複数の熱源を有効に利用するシステムの開発

清水 晓* 上野 貴明* 坂本 憲弘* 益子 晓弐* 益子 進*

Development of a System to Enable Multiple Heat Source Using a Heat Pump Akira SHIMIZU, Takaaki UENO, Norihiro SAKAMOTO, Akiji MASHIKO and Susumu MASHIKO

汎用ヒートポンプを核とし、温冷水の経路を制御することで未利用熱を有効活用するためのシステムを開発し、システムの検証を行った。本システムは、温度センサのデータから電磁弁の切り替えを行うとともに、温度データと電磁弁の開閉情報をサーバーに蓄積し、Webにより閲覧することができる。また、このシステムのアプリケーションとして保冷庫を想定し、温度を調節する調温装置を開発し、検証試験を行い、設定どおりに温度が制御可能であることを確認した。

Key Words: ヒートポンプ, 未利用熱, 見える化, 省エネルギー

1 はじめに

エネルギー白書 2016¹⁾によると,世界のエネルギー消費量は,年平均 2.6%で増加しており,2014年には石油換算で 129億トンに達している。日本では,省エネ化が他国と比較して進んでいるが,エネルギーの自給率が低いことや東日本大震災後のエネルギー政策の変更等の理由から一層の省エネルギー化が必要となっている。

本研究の共同研究者である,クラフトワーク(株は、主業務として地中熱ヒートポンプ等の施工を行っており、住宅や中規模施設等の施工実績がある。およそ20年の経験の中で、多くの熱エネルギーが未利用のまま捨てられていると感じており、省エネ化を進めるためにはこれらを有効に活用することが必要であると考えている。

未利用熱エネルギーの有効活用のためには、施工現場毎に適した設計を行い、機器の選定や既存設備の有効活用等を考慮する必要がある。しかしながら、複数の熱源と連携し高効率なシステムとして稼働させるためには特注のヒートポンプが必要でありコストや汎用性の面で課題がある。これらの課題を解決するため、クラフトワーク(株は、システムの制御をヒートポンプではなく温冷水の経路の変更により行う方法について実証実験を行っている。実証中のシステムは、サーモスタットにより電磁弁の 0N/OFF 制御を行っているが、システムの性能を向上させるためには、様々な温度条件に応じ、電磁弁の開閉パターンを制御する必要がある。また、システムの効率を精度良く計測するためにはリアルタイムで弁の状態や温冷水の温度を把握する、システムの"見える化"が必要となるが、このシステムを試作するためには、試作のコストや人材等の面で課題があった。

一方で, Raspberry Pi²)や Arduino³)等の電子デバイスが

小型・高機能・低コストであり、取り扱いも比較的容易であることから注目されており、これらのデバイスを用いることで、試作品開発を安価かつスムーズに行うことが可能となると考えられる。本研究では、これらのデバイスを活用し、未利用熱エネルギーシステムの試作開発を行ったので報告する。

2 研究の方法

2. 1 温冷水制御システムの概要

図1に温冷水制御システムの概要を示す。従来のシステムでは、ヒートポンプのサイクルを制御して温熱・冷熱をつくるため、外部温度等によりヒートポンプの効率が下がる場合があった。本システムではヒートポンプは一定の条件で動かし、用途に応じて電磁弁により温冷水の流れを変える。これによりヒートポンプを高効率に稼働させることができる。

本研究で試作するシステムを図 2 に示す。本システムは、貯留水から得られる冷熱とヒートポンプでつくった温冷熱を組み合わせ、温度センサ $T1\sim T4$ の出力に応じて電磁弁 M1-1、M1-2、M2-1、M2-2 の開閉を制御する。また、冷熱のアプリケーションとして保冷庫を設置した場合を想定しており、比例弁により保冷庫の温度調節を行う。

このシステムを稼働させるためには、図 3 に示すように、温度センサの出力から、電磁弁バルブの開閉を制御する温冷水制御盤と、保冷庫の温度を一定に保つ調温装置とシステムの稼働状態をモニターするためのサーバーが必要となる。そこで、本研究ではこれらの装置を試作する。制御装置から送信されるデータは 10 秒毎に 100 バイト程度と少ないため無線 LAN ではな

^{*} 栃木県産業技術センター 機械電子技術部

^{**} クラフトワーク株式会社

く,920MHz 帯の無線通信でサーバーに送信することとした。また,サーバーに蓄積されたデータは LAN を経由し Web 画面で閲覧可能とする。サーバー非稼働時を想定し,温度センサのデータ,電磁弁の開閉状態のデータは,制御盤に付属の USB メモリにも蓄積される仕様とした。

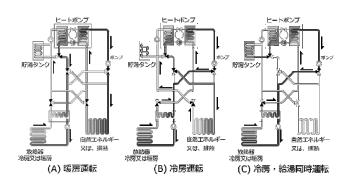


図1 クラフトワークシステム概要

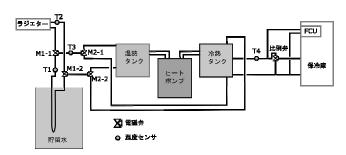


図2 温冷水制御システム 概要

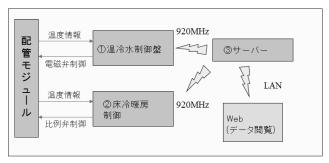


図3 本研究で試作するシステム

2.2 温冷水制御盤

本研究で試作した温冷水制御盤の概要を図4に示す。この温冷水制御盤は、温度センサのデータ取得、電磁弁バルブの開閉の制御を担うマイコンと無線通信、USBメモリ、パソコンとの通信を担うマイコンから構成されている。

温度センサ、電磁弁制御用リレー、USBメモリコントロールモジュールとマイコンは I2C で通信している。また、マイコン間は SPI により通信を行っている。なお、マイコンには PIC (Microchip Technology 社製)を

用いた。データログの時刻情報は、USBメモリコントロールモジュールのリアルタイムクロックから取得することとした。

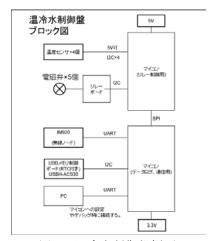


図 4 温冷水制御盤概要

2. 3 調温装置

調温装置の概要を図 5 に示す。なお、この装置は、制御点④の温度を一定とするため、流入水①と戻り水②の混合を制御するための装置である。比例弁の開度を α 、入力温度を T_H 、 T_L 出力温度を T_o とすると、以下の関係が成り立つ。

$$T_o = \alpha \times T_H + (1-\alpha) \times T_L$$

入力温度 T_H , T_L が微小量 ΔT_H , ΔT_L だけ変化した場合, 出力を ΔT_c 変化させるのに必要な $\Delta \alpha$ は以下のように表すことができる。

 $\Delta \alpha = (\Delta T_o - \alpha \Delta T_H - (1-\alpha) \Delta T_L)/(T_H - T_L)$

設定温度 T_{set} に制御するために必要な弁開度変化は、以下の式で表される。

 $\Delta \alpha = (T_{set} - T_o - \alpha \Delta T_H - (1-\alpha) \Delta T_L)/(T_H - T_L)$ 次に配管を流れる水の温度について考察する。配管を流れる水の温度を T_w ,配管の温度を T_f とし,ラプラス変換したものをそれぞれ $L[T_w]$, $L[T_f]$ とする。配管の伝達関数を H(s)とすると,以下の式が成り立つ。

 $L[T_f] = H(s) \cdot L[T_w] = K/(T_0 \cdot s + 1) \cdot L[T_w]$ ここで K, T_0 は配管の材質等で決まる定数である。 温冷水の熱が配管に伝わるまでの遅れを補正するため, 配管温度に $H^{-1}(s)$ を作用させる。

試作する調温装置の概要を図 6 に示す。温度センサの出力を用い、マイコン (Arduino Mega2560) で弁開度を計算する。弁開度の指示値は I2C 通信により DAC (DAC7571 Texas Instruments 社)に送られ、電圧に変換される。DAC の出力はカレントループ IC (XTR115 Texas Instruments 社)により 4mA~20mA の電流に変換され、比例制御弁に入力される。比例制御弁とカレ

ントループ回路の間には過電圧防護回路を設け、外来サージから回路を保護している。比例制御弁の入力抵抗は $170\,\Omega$ 程度であり、 $20\,\text{mA}$ の電流が流れると電圧降下は 3.4V となる。また、過電圧防護回路の電圧降下も考慮すると、全体で $4\sim5\text{V}$ の電圧降下が見込まれるため、絶縁型 DCDC コンバータにより昇圧し、カレントループ回路、DAC、アイソレータの電源として利用する。

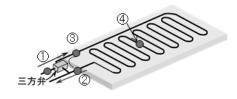


図 5 床冷暖房制御装置概要

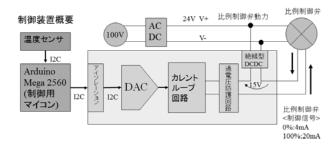


図 6 比例弁制御装置概要

2. 4 サーバー

各制御装置から送られてくるデータはサーバーに蓄積され、Web 上で閲覧される。Web 画面は、温度とリレー開閉状態の時系列グラフと現時点の数値データを表示する。

サーバープログラムの概要を図7に示す。サーバー上では、制御装置から10秒毎に送られてくるデータを受信し、データを整形・保存するプログラムが常駐している。また、保存されたログファイルからグラフ作成を行うプログラム(graph_mf.py)ならびにHTMLファイルの作成を行うプログラム(HTML_mf.py)が定期的に実行される。作成されたHTMLファイルやグラフ画像をWebサーバーアプリケーションが参照する。

本研究では、サーバーとして Raspberry pi3 を用いた。各プログラムは Python で作成し、Web サーバーとして、小型の Web アプリケーション・フレームワークの Flask を用いた。また、詳細にデータ解析を行うことを想定し、samba により Windows パソコンとファイルの授受が行なえる仕様とした。

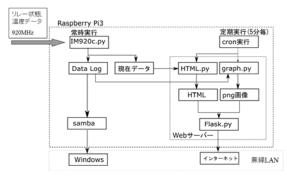


図7 サーバー概要

3 結果および考察

3. 1 実証実験

実証実験は、宇都宮市が大谷石採取場跡地に設置した実証実験場で行った。この施設は、採石場跡地に貯留した水の冷熱(図8)を有効活用することを目的としたものである。図9に制御対象となる温冷水制御システムと保冷庫を示す。



図8 採石場跡地 立坑





図9 実証実験場

3.2 温冷水制御実験

図10(a)に試作した温冷水制御盤を示す。また,図10(b)にシステム監視用のWeb画面を示す。本研究で試作した温冷水制御盤は,5個の温度センサのデータ取得と,5個の電磁弁の制御を行うことができる。温度データとリレーの開閉状態の現在値の表示とグラフによる推移をWeb上で閲覧することができる。

システム動作の試験として, 温熱タンクからの水温 (T3) を11 \mathbb{C} に, 冷熱タンクの水温 (T4) を3.5 \mathbb{C} にする実験を行った。電磁弁開閉は表1 の条件で行った。例として, 図11 に電磁弁M1-1, M1-2が0FF, 電磁弁M2-1, M2-2

が0Nの場合,図12に電磁弁M1-1,M1-2が0FF,電磁弁M2-1,M2-2が0FFの場合を示す。図中の赤線部は温冷水の経路を示している。実験として,4つの電磁弁を全て0FFにした状態を5分程度保ったのち,表1の条件を有効にした場合の温度変化を調べた。図13にT1からT4の温度変化を示す。測定中,常にT2>T1であるため,排熱は貯留水で行っている。T1(貯留水温度)は一定であるのに対し,T3,T4は変化していることがわかる。T3は10.1 $^{\circ}$ C,T4は3.8 $^{\circ}$ Cとなり,ほぼ所望の温度を得ることができた。

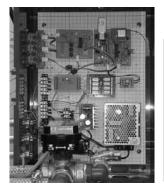


図10(a) 温冷水制御盤

(b)Web画面

表1 電磁弁開閉条件

	ON条件
M1-1,M1-2	T1>T2
M2-1,M2-2	T4 <t3 0°c<t4<5°c<="" th="" かつ=""></t3>

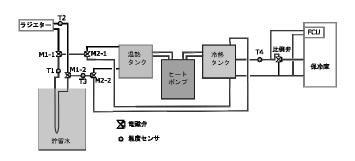


図11 電磁弁開閉パターン1(M1:OFF M2:ON)

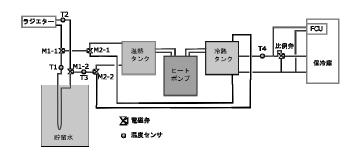


図12 電磁弁開閉パターン2(M1:OFF M2:OFF)

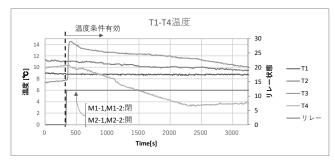


図13 システム動作検証

3.3 調温装置の試作

図14(a),(b)に試作した調温装置を示す。この調温装置は,最大6個の温度センサのデータの取得とそれらに基づく電流出力を行うことができる。また,920MHz帯の無線通信により温度データ,出力電流のデータをサーバーに転送可能な仕様となっている。

試作した電流ループ回路の特性を図15に示す。電流ループ回路は、Arduinoシールドとして設計している。マイコンからの信号に対応し、4mA~20mAの電流が線形に出力されることがわかる。電流ループ回路から送られた4mA~20mAの電流信号により比例弁を制御するが、電流信号と比例弁開度の関係は非線形となるため補正を行う必要がある。そのため、マイコンの出力を変化させたときの流量の変化を調べた。図16に電流出力と比例弁開度の関係を示す。流量の測定にはFD-Q32(キーエンス製)を用いた。弁開度が0~50%の場合は、下に凸な2次関数で近似することでマイコンの出力に補正を行った。関数で近似することでマイコンの出力に補正を行った。

次に、初期温度が8.5 $^{\circ}$ $^{\circ}$ の配管温度を7 $^{\circ}$ $^{\circ}$ に設定し、1000秒経過後、7.5 $^{\circ}$ $^{\circ}$ $^{\circ}$ に設定する実験を行った。図18 $^{\circ}$ $^{$







(b)装置外観

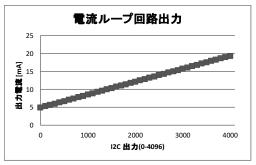


図15 電流ループ回路出力

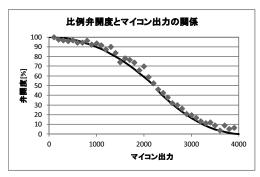


図16 比例弁開度とマイコン出力の関係

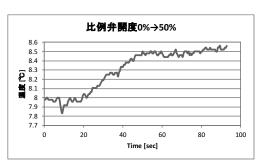


図17 比例弁を変化させたときの水温の変化

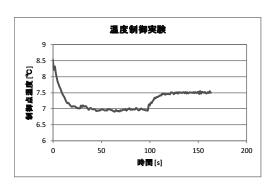


図18 温度制御実験

4 おわりに

複数の熱源を有効活用するために温・冷水の流れを制御するために温度センサーの情報に基づき電磁弁の開閉を制御するとともにデータをWebにより遠隔監視するシステムを作成し、実証試験を行った。また、温熱・冷熱の利用として保冷庫の温度制御を行うための調温装置を開発した。今回の実験は、冬季に実施したため、システムの検証を主な目的としている。今後は、通年で装置を稼働し、エネルギー効率の評価を行う予定である。

参考文献

- 1) 経済産業省資源エネルギー庁:「平成27年度エネルギーに関する年次報告」(2016)
- 2) ラズベリーパイ財団 HP https://www.raspberrypi.org/
- 3) Arduino HP https://www.arduino.cc/

重点共同研究 (環境分野)

化学反応を促進する加熱粉砕装置の開発

松本 泰治* 金田 健* 石川 剛** 石井 利博** 三橋 保洋** 萩原 直樹**

Development of Heating Bead Mill for Acceleration of the Hydrothermal Reaction Taiji MATSUMOTO, Takeshi KANEDA, Tsuyoshi ISHIKAWA, Toshihiro ISHII, Yasuhiro MITSUHASHI and Naoki HAGIWARA

無機化合物の合成における固体・液体間の化学反応を促進するため、湿式ビーズミルに加熱機構を付加した加熱粉砕装置を開発した。この装置を用いて、二水石膏とリン酸水素二アンモニウム溶液との反応によるハイドロキシアパタイトの合成時間も、加熱粉砕装置を用いると 1/2 に短縮された。

Key words: ビーズミル, 石膏, ハイドロキシアパタイト

1 はじめに

無機化合物の合成、特にイオン結合性結晶の合成には、主に2種類の溶液原料の混合による沈殿反応(液ー液反応)と、固体原料と溶液原料との溶解析出反応(固ー液反応)が用いられている。液一液反応は、反応性が高く、低温かつ短時間で反応するが、溶媒量が多くなり単位容量当たりの生成物の収量が少ない短所がある。

一方,固一液反応は、溶媒量が少ないため液一液反応 と比較して単位容量当たりの製造量が多い反面,固体の 反応性が溶液と比較して低いため,反応時間が長く,か つ高い反応温度が必要となり,多くのエネルギーを消費 する課題がある。そのため,固体原料からより短時間に かつ低エネルギーで無機化合物を合成可能な方法・装置 が求められている。

そこで、本研究では湿式ビーズミルに加熱機構を付加し、固体原料を粉砕によって反応性を高めつつ、同時に加熱により化学反応を行う加熱粉砕装置を開発した。さらに、この加熱粉砕装置を用いて、モデル反応として石膏からのアパタイトの合成に対する反応の促進性を検討した。

2 研究の方法

2. 1 加熱粉砕装置の開発

加熱粉砕装置のシステム構成と作製した装置の概念 図を図1に示す。スラリー循環型湿式ビーズミルのミル 粉砕部と外部タンクを二重ジャケット構造とし、熱媒流 体を循環する加熱機構を付加した。

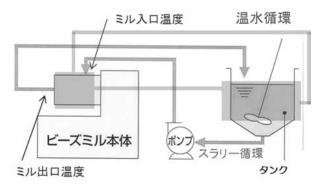


図1 加熱粉砕装置の概念図

2. 2 石膏からのハイドロキシアパタイトの合成

石膏 (原料 GP) は, 試薬の硫酸カルシウム二水和物 (二水石膏) ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) (関東化学:特級)を用いた。 原料 GP を, 乾式ビーズミルを用いて粗粉砕した (粉砕GP)。

石膏からのハイドロキシアパタイト合成は、次のように行った。 $0.5 mol \cdot dm^{-3}$ リン酸水素二アンモニウム $((NH_4)_2 HPO_4)$ 水溶液に粉砕 GP を 5 mass%になるよう加え て調製したスラリーを調製した。このスラリー約 <math>800 g と ϕ 0.5 mm ジルコニアビーズ 455 g (充填率 70%) を,加熱粉砕装置に投入し、スラリー温度 60 \mathbb{C} 、ビーズの周速 (回転速度) ,6 m/s で循環運転した。

比較のため原料 GP で調製したスラリー20ml をふっ素 樹脂製ボトルに入れ,恒温槽中60℃で反応させた。反応 中,ボトルを15rpm で縦回転することでスラリーを攪拌 したが,粉砕効果は加えなかった。

所定時間反応後、スラリーを孔径 $0.1 \mu m$ のメンブランフィルターを用いてろ過、洗浄し、生成物を得た。得られた生成物は、その結晶構造を X 線回折装置 (XRD) (リガク製 RINT2550) で調べ、形態は走査型電子顕微鏡

^{*} 栃木県産業技術センター 材料技術部

^{**} アシザワ・ファインテック株式会社

(SEM) (日本電子製 JSM-6010PLUS/LA) を用いて観察した。

3 結果及び考察

3. 1 加熱粉砕装置

本研究で作製した加熱粉砕装置は、温水循環器を用いて二重ジャケットに温水を循環することで 80℃の反応を可能とした。温度制御は、ミル投入口に温度センサを取り付け行った。さらに、ミル出口にも温度センサを取り付け温度モニター可能とした。

なお、ビーズミル本体は密閉構造とすることで、0.2 MPa までの耐圧性を示した。水蒸気圧 0.2 MPa は、120 Cの水蒸気の自己圧に相当することから、この密閉型ビーズミルは 120 Cまでの加熱粉砕運転が可能である。

3. 2 石膏からのハイドロキシアパタイトの合成

原料 GP の 1gに 0.5M のリン酸水素二アンモニウム $((NH_4)_2HPO_4)$ 溶液 20ml を加え 5mass%スラリーとして,60 で反応を行った。その生成物の X 線回折図を図 2 に示す。反応時間 30min でハイドロキシアパタイト (HAp) が生成するが,わずかに石膏が残存し,反応終了するまでに 60min を要した。

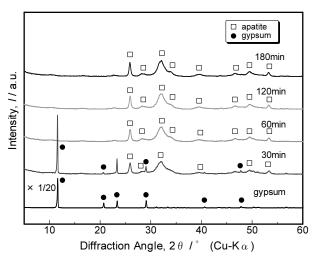


図 2 原料 GP のリン酸水素二アンモニウム処理 による生成物の X 線回折図

スラリー濃度:5mass%, 温度:60°, 粉砕なし

加熱粉砕装置を用いて、粉砕 GP5mass%スラリーをミルの周速 6m/s にて粉砕と加熱を同時に行った試料の生成物の X 線回折図を図 3 に示す。30min で原料の石膏が消滅し、BAp の生成が終了していることが分かる。

原料 GP の 5mass%スラリー, 粉砕なし, 反応時間 180min の生成物 (図2の 180min 試料) と, 粉砕 GP の 5mass%スラリー, 加熱粉砕, 反応時間 180min の生成物 (図3の 180min 試料) の SEM 像を図4に示す。図4には, 原料 GP の SEM 像を併せて示した。原料 GP から得られた試

料は、原料 GP の石膏結晶の形骸を保っている。この形骸粒子は、図4 (c)の SEM 像から数百 nm の微細な板状粒子の凝集体であることが分かる。石膏からの HAp の

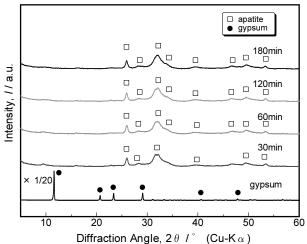
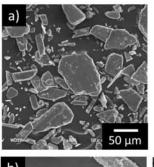
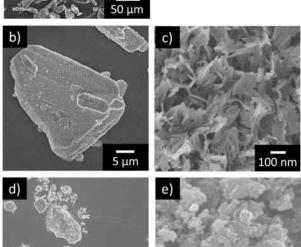


図3 加熱粉砕装置を用いた粉砕 GP のリン酸水素 ニアンモニウム処理による生成物の X 線回折図 スラリー濃度:5mass%,温度:60°

ビーズ周速:6m/s





e) 5 μm

図4 二水石膏のリン酸水素二アンモニウム処理 による生成物の SEM 像

100 nm

a)原料 GP (未処理), b,c) 原料 GP (粉砕なし) d,e) 粉砕 GP (ビーズ周速;10m/s)

スラリー濃度:5mass%, 温度:60°

生成過程は、次式で表される1)。

10CaSO₄ · 2H₂O+6 (NH₄) ₂HPO₄

 \rightarrow Ca₁₀ (PO₄)₆ (OH)₂+6 (NH₄)₂SO₄+4H₂SO₄+18H₂O

この反応は、リン酸水素二アンモニウム((NH₄)₂HPO₄)溶液に一部石膏が溶解し、生成した Ca²⁺イオンと PO₄³⁻ とのが残存する石膏の表面でHApが結晶核生成する。HAp 生成に伴い溶液中の Ca²⁺が減少するが、本研究の反応組成は上の反応式の 5 倍量のリン酸アンモニウム量を含むため、残存する石膏はさらに溶解する。この溶解析出反応が連続的に進むことで石膏結晶の形骸を保ったまま HAp の凝集体に変換する、いわゆる物質変換が起こっていることを示している。これに対し、粉砕 GP の加熱粉砕反応により得られた試料は、石膏の結晶形骸はなく、数十 nm の球状結晶が凝集した状態が観察された。これは石膏が粉砕によって微細化するためと、生成したHAp は数十 nm より大きく成長すると、粉砕され微細化、

かつ球状化するため、均一な粒径と形態になると考えられる。

4 おわりに

既存の湿式ビーズに、加熱機構の付加した加熱粉砕装置を作製した。また、ビーズミル本体については、100℃以上の反応を可能とする耐圧構造 (0.2MPa) を実現した。 石膏とリン酸水素ニアンモニウム溶液との反応によるハイドロキシアパタイト合成において、加熱粉砕装置を用いることにより合成時間を 60min から 30min に短縮できた。

参考文献

1) 古田祥知子, 勝木宏昭: J. Soc. Inor. Mater. JPN, **8**, 221-227, (2001).

重点共同研究(フードバレーとちぎ)

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(第2報)

阿久津 智美* 星 佳宏* 木村 阿沙美** 田村 匡嗣** 齋藤 高弘** 大美賀 みどり***

Development of High-Value-Added Processing Technology using Direct Gel Conversion of Two-Rowed Barley (2nd Report)

Satomi AKUTSU, Yoshihiro HOSHI, Asami KIMURA, Masatsugu TAMURA, Takahiro SAITO and Midori OMIKA

ダイレクト Gel 転換技術により大麦ゲルを作製し、パン及びケーキに利用する試験を行った。食パンにおいては、2倍加水大麦ゲル25%置換で比容積は3.5cm³/gとなり、硬さもやわらかく、保存しても硬くなりにくく、また、甘味、もちもち感、しっとり感、焼き色が強いことがわかった。この甘味はパン製造時のマルトース増加が原因と考えられた。さらに大麦ゲルパンの消化試験結果から血糖値上昇抑制効果が示唆できた。また、総菜パンや100%大麦パン、チョコレートケーキの試作評価も行った。

Key words: 大麦, ゲル, ダイレクトGel転換,パン,ケーキ

1 はじめに

平成27年度栃木県産二条大麦の収穫量は日本一で, 全国の32%,35,900tの収穫があった。

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おり、水溶性食物繊維であるβーグルカンは血糖値やコレステロールを下げる働きがあることが知られている。近年この健康効果に注目が集まっており、アメリカやカナダ等では大麦のヘルスクレーム(健康強調表示)が認められている。このため、現在大麦の用途としてはビールや麦茶、大麦ご飯などが主であるが、様々な加工品への利用がさらに進むと考えられる。

そこで大麦の用途、利用を広げるため、国立研究開発 法人 農業・食品産業技術総合研究機構で開発された高 アミロース米のダイレクト Gel 転換技術¹⁾²⁾を大麦に応 用する研究³⁾ を昨年度から開始した。

昨年度は、大麦ゲルの調製方法及び大麦ゲルの物性評価を行い、これらを明らかにした。今年度はさらに大麦ゲルを実際の加工に活用できないかということで、大麦ゲルを用いた製パン試験及び機能性の評価やケーキ等の試作試験を行ったので報告する。

2 研究の方法

2. 1 原料大麦

原料は、平成27年度産栃木県産二条大麦(品種:

* 栃木県産業技術センター 食品技術部

** 国立大学法人 宇都宮大学 農学部

*** 株式会社 大田原ツーリズム

サチホゴールデン),精麦歩合90%大麦粒及び大麦粉を (株)大麦工房ロアより入手し用いた。

2. 2 大麦ゲルの調製

大麦粒に大麦重量の 2 倍量の水を添加し (例:大麦粒 300g,水 600g),約 16 時間浸漬後,炊飯器 (NP-NA10 象印マホービン㈱製)を用い玄米モードで炊飯した。得られた炊飯大麦をカッターミキサー (Robot-Coupe Blixer5-Plus,㈱エフ・エム・アイ製)で 3000 rpm・3 分間せん断した後,室温まで冷却し大麦ゲルを調製した。

2. 3 米ゲル配合大麦ゲルの調製

米ゲルは、大麦ゲルの調製法と同様に、栃木県産高 アミロース米 (品種:モミロマン)を用いお粥モード で炊飯し2倍加水米ゲルを作製した。米ゲル配合大麦 ゲルは、それぞれにゲルを作製した後、混合し調製し た。

2. 4 パンの調製

パンの配合及び調製は、柴田ら 4) の方法に準じた. すなわち,バッチあたりの穀物量を 1kg (30%置換大麦ゲルでは、小麦粉 (ミリオン、日清製粉) 700g と大麦粒 300g), 水を穀物量に対し 65%~80% (650g~800g) とし、他は、砂糖 60g、食塩 20g、スキムミルク(森永乳業㈱) 20g、ショートニング(カナリアエイト、日油㈱) 50g、ドライイースト(スーパーカメリア、日清フーズ㈱) 10g とした。なお、大麦ゲル調製時に水を添加しているので、原料混合時に添加する水の量は、ゲル調製時に添加した水の量を差し引いた量を添加した。

パン生地はショートニング以外の原料を混合し、パン用ミキサー(関東混合機工業製)を用いてミキシング(L3、M1)後、ショートニングを添加し、さらにミキシング(L4、M1)し作製した。これを、27 $^{\circ}$ 、75 $^{\circ}$ RHで90分間一次発酵後、420g×4に分割し、ベンチタイム25分とった。さらにモルダーにてワンローフ型に成形した後パン型(1斤型)に詰め、38 $^{\circ}$ 、85 $^{\circ}$ RHで発酵させた。発酵終了は生地上端高さが焼型縁と一致した時点とし、焼成はオーブンで200 $^{\circ}$ 20分行った。

2. 5 比容積

比容積は 3D レーザー体積計(Selnac-Win VM2100, ASTEX 製)又は菜種法を用い測定した。

2. 6 パンの硬さ測定

2 cm の厚みにスライスしたパンを,テンシプレッサー (My Boy, タケトモ電機製)を用い測定した。プランジャーは面積 10 cm³の円盤型を用い,速度 6.0 mm/sでクラムの中央部を圧縮し,圧縮率 25%の時の応力をパンの硬さとした。

2. 7 水分測定

ハロゲン水分計 (MB45, Ohaus 製) を用い測定した。

2.8 測色

分光測色計(コニカミノルタ㈱, CM-2600d) を用い, パンのクラスト(上部)及びクラムについて表面色を 測定した。

2. 9 官能評価

食品の専門家及び学生パネルにより、二点識別法又 は評点法で評価した。また、食品製造関係者による自 由記述式アンケートも行った。

2. 10 糖分析

試料を粉砕後 80%エタノールで抽出し、フルクトース、グルコース、スクロース、マルトースについて液体クロマトグラフ(Prominence 島津製)を用い測定した。測定条件は、カラム: Asahipak NH2P-50E(4.6mm i.d ×250mm)、移動相: アセトニトリル: 水(75:25)、流速: $1 \, \text{ml/min}$ 、カラム温度: $30 \, \text{℃}$ 、検出器: 示差屈折計とした。

2. 11 β -グルカン, 難消化性デンプン, 総デンプン量の測定

Megazyme 社 製 BETA-GLUCAN assay kit 及び Resistant starch assay kit (K-RSTAR)を用い測定した。

2. 12 消化試験

人工消化試験は、田村ら $^{5)}$ の方法に従い行った。ビーカー内に総デンプン量が 4%になるように試料に水を加え、37%で胃の消化 (pH1.20) 30 分間、続けて小腸

の消化 (pH6.80) を 300 分間行った。人工胃液は pepsine (SIGMA 社製, P7000) と Gastric fluid Buffer を混合し,人工膵液は pancreatine (SIGMA 社製, P7545) と Invertase (SIGMA 社製, I4504), amyloglucosidase, Intestinal flued Buffer を混合し用いた。

得られた上澄み液に Invertase/amyloglucosidase solution を加え 37°C, 10 分間反応させ,その一定容に GOPOD を加え,50°C20 分間加温後,510nm の波長で吸光 度を測定してグルコース量を算出した。得られた結果 より次式により,消化率を求めた。

消化率 (%) =(42×0.9×H×I×100)/(J×K)

H: ビーカー内の液量 (mL), I: 吸光度 (試料), J: 消化に用いた米飯の総デンプン量 (g), <math>K: 吸光度 (D-Glucose standard), 42: 希釈倍率, 0.9: グルコースとデンプンの分子量から求まる変換係数

さらに Goni の式 $^{6)}$ を用い、平衡消化率、速度定数および推定 GI 値を求めた。

$$C = C_{\infty} (1 - e^{-kt})$$

C: 時間 t における消化率、 $C_{\infty}:$ 平衡消化率、k:消化の速度定数、 t: 経過時間 e:ネイピア数(自然対数の底)

3 結果及び考察

3. 1 大麦ゲルによる製パン

3. 1. 1 ゲル作製時の加水量と製パン

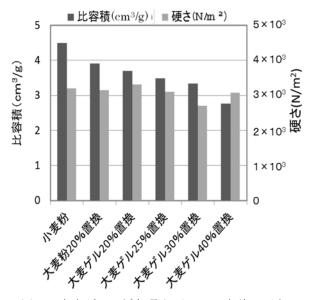
原料大麦に対し2倍量及び3倍量の水を加え大麦 ゲルを作製した後、小麦の30%を大麦に置換し製パン した時の比容積等の結果を表1に示す。比容積や硬さ の値は差が見られなかった。製造時、3倍加水ゲルは 粘度が低く扱いにくく、また、水分が多いため、配合 量を増やすとパン作製時の水分がゲルからの持ち込 みのみとなり加水できず、生地温度を調整しにくかっ た。よって、作業性の点から2倍加水ゲルを製パンに 用いることとした。

3. 1. 2 大麦ゲルの添加量(置換率)の製パンへの影響

2 倍加水大麦ゲルの添加量(置換率)を変化させパンを試作し、比容積・硬さ等の測定を行った結果を図

表1 2 倍加水及び3倍加水大麦ゲルパンの比容積等

処理区	加水率	比容積	硬さ
及在区	(%)	(cm^3/g)	(N/m^2)
2倍加水大麦ゲル	72. 0	3 2	3.2×10^{3}
30%置換パン	72.0	3. 4	3. 2 × 10
3倍加水大麦ゲル	00.0	3 1	3.2×10^3
30%置換パン	90. 0	J. 1	3. ∠ ∧ 10°



大麦ゲルの添加量とパンの比容積, 硬さ

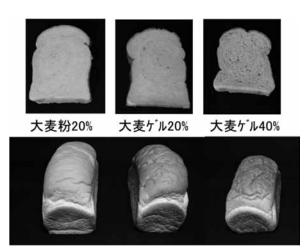


写真1 大麦ゲルパン等の外観

表 2 大麦粉及び大麦ゲル 20%置換パンの表面色

試料名	L*	a*	b*
大麦粉 20%置換パン クラム	71.1	-0.3	10.2
大麦粉 20%置換パン クラスト	59.6	14.7	35.8
大麦ゲル 20%置換パン クラム	70.1	0.0	11.0
大麦ゲル 20%置換パン クラスト	49.9	17.4	34. 3

1に、その時の外観を写真1に示す。大麦ゲル25%置 換で比容積が約 $3.5cm^3/g$ となり、それ以下の配合では より高い値となった。また、30%置換でも 3.0cm³/g を 超え, 硬さも十分やわらかいものができた。

表 2 に大麦ゲル及び大麦粉 20%置換パンの表面色を 示す。大麦ゲルパンはクラストの a*値が高く, 大麦粉 添加パンに比べ焼き色が付きやすかった。

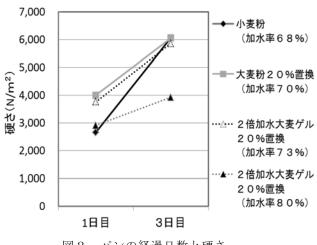


図2 パンの経過日数と硬さ

大麦ゲル 30%置換パンと大麦粉 30%置換パンの 表 3 官能評価 (二点識別法, n=12, 強いほうを選択)

評価項目	大麦粉 30%	大麦ゲル 30%	
	置換パン	置換パン	
1. 甘味	0	12	***
2. 穀物臭	3	9	-
3. もちもち感	1	11	**
4. しっとり感	1	11	**
5. 弹力性	4	8	-
6. やわらかさ	9	3	-
7. 焼き色	0	12	***

** 危険率1%で有意, *** 危険率0.1%で有意

3. 1. 3 大麦ゲルパンの保存と硬さ

大麦ゲル 20%置換パンを常温保存し, 1日目と3日 目の硬さを測定した結果を図2に示す。大麦ゲルパン は小麦パンと比べ保存による硬さの変化が少なかっ た。この時の水分も測定したところ大麦パンでは小麦 パンと比べ水分の変化が少なかった。大麦は水分の保 持が強いといわれているが, 大麦ゲルパンにおいても 同様の傾向で, 水分を保持しているため乾燥しにく く, 硬さも保持されていると考えられた。

3. 1. 4 大麦ゲルパンの官能評価

大麦ゲル 30%置換パンと大麦粉 30%置換パンについ ての官能評価 (二点識別法) 結果を表3に示す。甘味, もちもち感, しっとり感, 焼き色が大麦ゲルパンで強 く,有意差があった。穀物臭に関しては,あらかじめ そのにおいについて、パネル間で一致させておらず、 パネルにより,穀物臭の認識が異なっていた。

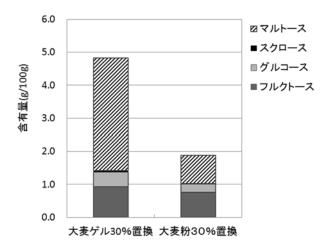


図3 大麦ゲル30%及び大麦粉30%置換パンの糖 含量

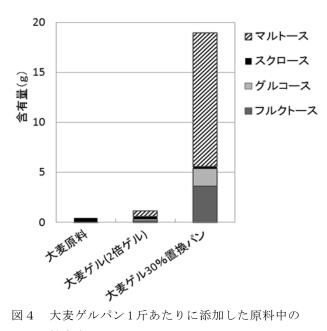


図 4 大麦ゲルパン1斤あたりに添加した原料中の 糖含有量

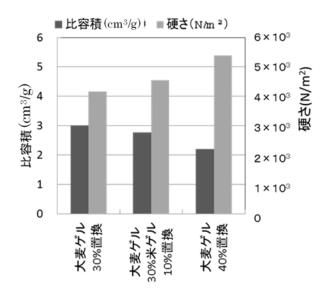


図5 高アミロース米配合大麦ゲルパンの比容積, 硬さ

3. 1. 5 大麦ゲルパンの糖

官能評価で差があった甘味について, その成分を確 認するため、糖分析を行った。大麦ゲル30%及び大麦 粉 30%置換パンの糖含量を図 3 に示す。大麦ゲル 30% 置換パンは、大麦粉 30%置換パンと比べ、マルトース の量が多かった。このため、甘味を強く感じ、また焼 き色も強くなったと考えられた。さらに原料大麦粒及 び大麦ゲル中の糖含量について調べた。図4に大麦ゲ ルパン 1 斤あたりに添加した原料中の糖含有量を示 す。原料の大麦粒から大麦ゲルを作製した際にもわず かながら増加しているが, 製パン時に他の材料を配合 したことを考慮しても増加しており, 生地発酵時に増 加しているものと考えられた。

3. 2 高アミロース米配合大麦ゲルによる製パン

図5に高アミロース米配合大麦ゲルパンの比容積, 硬さを、写真2に外観を示す。大麦ゲル30%と米ゲル 10%を配合し作製したパンは、大麦ゲル 30%置換と 40%置換パンの間の比容積と硬さであった。トータル で同じゲル配合量の場合は、米ゲルを添加することに より膨らみはよくなった。また、米ゲルの添加により クラムの色が L*, a*値とも低くなり, 明るく赤色の度合 いが減った。これより米ゲルの配合により物性等の改 変ができることが示唆された。

3.3 大麦ゲルパン等の機能性成分等評価

3. 3. 1 大麦ゲルパンの *β* — グルカン等

表 4 に大麦ゲル 30%置換パン等の β ーグルカン含量, 表5に大麦ゲル30%置換パン等の難消化性デンプン, 非難消化性デンプン,総デンプン量を示す。大麦ゲル 30%置換パンの β -グルカン量は0.83wt%と比較的高く, 大麦粉と比べても高いため、ゲル化による損失はない のではないかと考えられた。また, 小麦粉パンと

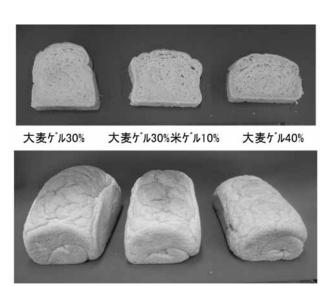


写真2 高アミロース米配合大麦ゲルパンの外観

比較すると、大麦ゲル・大麦粉パンとも難消化性デンプンがやや高く、非難消化性デンプンは低く、総デンプン量は低かった。小麦パンよりも大麦パンのでんぷん量が少ないことから、摂取後の血糖値の上昇が緩やかであることが示唆された。

3. 3. 2 大麦ゲルパンの消化試験

表6に大麦ゲル30%置換パンの推定 GI 値等を示す。 大麦ゲル30%置換パンは、小麦粉パンと比べ平衡消化率、推定 GI 値が低かった。これより、大麦ゲルパンは小麦パンと比べ、加水分解と吸収がより遅く、グルコースの血中への放出が少なく、摂取後の血糖値の上昇が遅いことが示唆された。

3. 4 大麦ゲルによる試作

3. 4. 1 大麦ゲル総菜パン等の試作

大麦ゲルを用いて(14%置換)ゴマ入りパン及び総菜パン(ジャガイモ入りマヨネーズパン)の試作を行った。外観を写真3,4に示す。アンケートでは、しっとりとした食感で、特に総菜パンの評価がよかった。

3. 4. 2 大麦100%パンの試作

大麦ゲル,大麦粉,こめこアップ (ユニッテクフーズ)を用いて,小麦粉を用いない大麦 100%パンを試作した。写真 5 に外観を示す。硬さが硬い $(4.0\times10^4\,\mathrm{N/m^2})$ ため,食感等の検討がさらに必要と考えられた。

3.4.3 大麦ゲル入りチョコレートケーキの試作

大麦ゲルを用いチョコレートケーキ (大麦ゲル 27% 添加(全原料中)) を試作した。外観を写真6に示す。

5点評点法で官能評価を行ったところ,チョコ味の平均値が食感 3.3 風味 4.1 外観 3.6 (n=19) と評価が高かった。アンケートでのケーキの特徴についての回答は,表面サクサク,中がしっとり,ねっとり,風味良い等が挙げられていた。

表 4 大麦ゲル 30%置換パン等の β ーグルカン含量

試料名	β-グルカン量(wt%)
大麦ゲル 30%置換パン	0.83 ± 0.02
大麦粉 30%置換パン	0.74 ± 0.03
小麦粉パン	0.15 ± 0.02

表 5 大麦ゲル 30%置換パン等の難消化性デンプン (RS), 非難消化性デンプン (NRS), 総デンプン量 (TS) (n

試料名	RS (%)	NRS (%)	TS (%)
大麦ゲル30%置換パン	0.53 ± 0.08	62. 4 ± 0.5	62. 9 ± 0.5
大麦粉 30%置換パン	0.53 ± 0.08	63. 2 ± 2 . 1	63. 7 ± 2.2
小麦粉パン	0.40 ± 0.01	65.8 \pm 2.6	66.2 \pm 2.6

表 6 大麦ゲル 30%置換パンの推定 GI 値等

試料名	平衡消化率(%)	速度定数 (×10 ⁵ *min ⁻¹)	推定 GI 値
大麦ゲル 30%置換パン	73.0	3.4	99. 4
大麦粉パン (参考品)	88.8	1.8	100.0
小麦粉パン (参考品)	140.5	1.1	118.3



写真3 ゴマ入り大麦ゲルパン





写真4 ジャガイモ入りマヨネーズパン

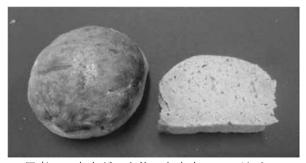


写真5 大麦ゲルを使った大麦100%パン

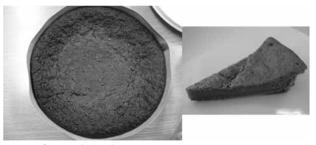


写真6 大麦ゲル入りチョコレートケーキ

4 おわりに

大麦ゲルのパンへの利用を中心に試験を行ったところ,2倍大麦ゲル25%置換で、比容積は3.5cm³/gとなり、30%置換でも3.0cm³/gを超え、硬さも十分やわらかいことがわかった。大麦ゲルパンの特徴としては、小麦粉パンと比べ保存しても水分の変化が少なく、硬くなりにくいこと、さらに大麦粉と比較すると、官能的に甘味、もちもち感、しっとり感、焼き色が強いことがわかった。また、この甘味はパン製造時にマルトースが増加することが原因と考えられた。

また、大麦ゲルに高アミロース米を配合し製パンしたところ、トータルで同じゲル配合量の場合は、米ゲルの添加でより膨らみがよくなることが明らかとなり、米ゲル配合により物性の改変ができることが示唆された。

試作した大麦ゲルパンの健康機能性分等については, β 一グルカン含量が高く,消化試験から,血糖値上昇抑 制効果が示唆できた。

この大麦ゲル食パンの試験結果をもとに、総菜パンや100%大麦パンを試作した。小麦粉に対し大麦ゲル配合量が比較的高くない場合は問題とならないが、大麦100%パンについてはさらに検討が必要であった。

さらに、パン以外に大麦ゲルを用いたチョコレートケーキを試作したが、官能評価で高い評価を得ることができ、完成度は高いものと考えられた。

パンやケーキ以外にも様々なものに応用できると考

えられ,大麦ゲルの特徴を活かした製品に向け,試作検 討がさらに必要と考えられた。

謝 辞

ゲル及び製パン試験についてご指導いただきました (国研) 農研機構 杉山純一氏,並びに 奥西智哉氏 に感謝いたします。

参考文献

- 集田真理朗,杉山純一,藤田かおり,蔦 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)
- 2) 松山信悟,柴田真理朗,杉山純一,藤田かおり, 蔦 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)
- 3) 福嶋 瞬,渡邊恒夫,杉山純一, 蔦 瑞樹,: "栃木 県産業技術センター研究報告",13,36-38,(2016)
- 4) 柴田真理朗,杉山純一,藤田かおり,平野由香里, 蔦 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) Tamura , M., Singh, J., Kaur, L., Ogawa, Y. : " Food Chemistry", 191, 91-97, (2016).
- 6) Goni, L., Garcia-Alonso, A., Saura-O-Calixto, F.: "
 Nutrition Research", 17(3), 427-437, (1997).

Ⅱ 共同研究

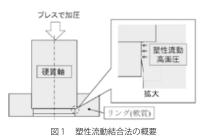
Cooperative Research

専用パンチを用いない薄肉大型アルミダイカスト部品の塑性流動結合技術の開発

〗研究開発の背景及び経緯

自動車部品には異種金属材料が多用されているが、その結合方法は、ボルト締結もしくは、圧入、焼きバメが主体である。しかし、ボルトによる結合では、部品点数や質量が増加するとともに、加工・組立のコストがかかるという問題がある。また、圧入や焼きバメは、軟質部材に作用する引張応力が大きく、延性が不足して破損しやすいため接合強度を大きくとることができない。アルミダイカスト部品では、鋳ぐるみという方法もあるが、部品をダイカスト鋳造の度にセットしなければならないため、生産性が悪い上、位置決めをすることも難しく、高精度が要求される製品には、後工程で加工を施すことになる。そのため、異種金属部品の結合において、軽量かつ低コストで結合が可能な塑性流動結合法の研究開発が急務である。

本研究開発は塑性流動結合法を更に発展させ、技術の応用拡大を図るものである。これまでの塑性流動結合法で使用していたリング状の専用パンチを用いることなく、鋼の軸状部品とアルミダイカストの穴部品を塑性流動結合する技術を開発する。図1に本研究のパンチを用いない塑性流動結合の基本的な方法を示す。段付き加工を施した軟質材の穴部品に、段付き加工した硬質材の軸部品を挿入し、軸を加圧して軸の段部で軟質材の穴の段部を圧縮変形させ、半径方向内側に塑性流動した軟質材で軸の先端を高い圧力で締付けて結合する。この技術が開発できれば、部品点数、質量の低減のみではなく、より複雑形状の製品の結合、さらに高強度化、部品加工コスト、結合コストの削減など多くの課題の解決が期待できる。(軟質材の穴径と挿入する硬質材の軸とは隙間バメで良いため、組付け性が容易である。)



□研究開発の概要及び成果

事業化の最初の対象製品は、アルミダイカストADC14 製のドラムと鉄鋼(SCM420)部品であるインナーを結合する自動車用AT部品(ダイレクトクラッチ用ドラム)である。

現状の加工法は、スチール製インナーの管部をアルミダイカストADC14製のハウジング内径部に圧入した後に、寸法が変化する部分(☆印部)を仕上げ切削するが、結合強度を確保するために圧入長さが長くなるため、圧入力も大きくなる。加えて、圧入部の嵌め合いのために圧入部品にも高精度加工が要求されるため加工コストも高くなっている。一方、開発する塑性流動結合(図2)では、拡大図に示すように、ADC14製ドラムに高面圧を発生させて結合するため、高い結合強度が得られる。また嵌め合い条件の緩和による圧入部品の要求加工精度緩和や、圧入工程の効率向上、さらに圧入後の寸法変化の抑制による後加工工程の削減が可能となり、加工コストの大幅低減が実現できる。

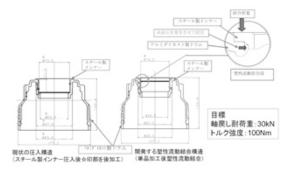


図2 事業化の最初の対象製品

実製品サイズ試験型にて、塑性流動結合試験を実施した 結果、結合荷重30kN程度でアルミダイカスト製ドラムの 亀裂、破損が発生した。

原因究明のために、FEMシミュレーションを行い(図3)、 結合時の支持部とアルミダイカスト製ドラムの寸法公差の 見直しを行った。

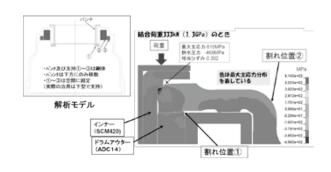


図3 アルミダイカスト製ドラム亀裂・破壊のシミュレーション解析結果

30

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 26 年度~平成 27 年度採択事業) から抜粋

補助事業

結合強度向上を目的に、スチール製インナーの結合溝の 形状を図4のように設定した。

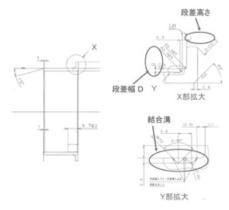


図4 スチール製インナーの結合溝の形状

スチール製インナーに結合溝を用いた場合のFEMシミュ レーションを行った結果、目標の30kN以上の軸戻し耐荷 重を達成できる見込みとなった(図5)。

スチール製インナーに結合溝を追加し、アルミダイカス ト製ドラムの外径を拘束したもので結合を行い、軸戻し耐 荷重を測定した結果、目標値の30kN以上に対して、39kN と目標値を達成することができた。トルク強度については、 結合溝無し品で、目標値100Nmを達成している(図6)。

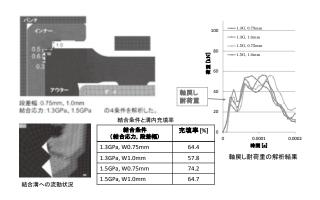


図5 結合溝有り品のシミュレーション結果

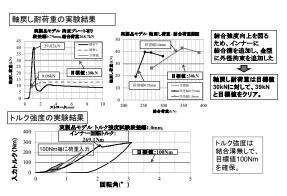


図6 結合溝有り品の軸戻し耐荷重実験結果

更に、塑性流動結合品の強度、信頼性保証技術を確立さ せるため、超音波による検査技術を開発した(図7)。

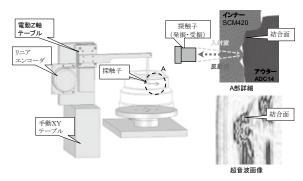


図7 超音波による軸戻し耐荷重予測

開発された製品・技術のスペック

自動車用ATの塑性流動結合ダイレクトクラッチ用ドラ Δ

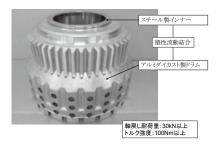


図8 自動車ATのダイレクトクラッチ用ドラム



この研究へのお問い合わせ

事業管理機関名 国立大学法人宇都宮大学

- ◎所在地: 〒321-8505 栃木県宇都宮市峰町350
- ◎担当者:学術研究部研究協力・産学連携課 産学連携係員 青木 統之
- ◎法認定事業者:京浜精密工業株式会社
- ◎プロジェクト参画研究機関(大学、公設試等):栃木県産業技術センター、国立大学法人宇都宮大学
- ◎プロジェクト参画研究機関(企業):京浜精密工業株式会社
- ◎主たる研究実施場所:京浜精密工業株式会社

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 26 年度~平成 27 年度採択事業) から抜粋 31

共同研究

シーケンサによるリレー制御型特殊印刷装置の高度化技術の構築

枝野 龍之* 上野 貴明* 納口 通夫**

Construction of Advanced Technology of Relay Control Type Special Printing Device by Sequencer

Tatsuyuki EDANO, Takaaki UENO and Michio NOUGUCHI

特殊印刷装置の転写印刷を行う既存装置のうちリレー制御主体のものに対し、リレー回路をシーケンスに 置換え、ソフトウェアによる制御を主としたものとすることで、対象の変更が容易で自由度が高く、多 品種少量生産でも低コスト、短納期に対応できる特殊印刷装置の構築を目指す。

Key words: シーケンサ, リレー回路, 特殊印刷加工, 転写印刷

1 はじめに

転写印刷をはじめ、シルクスクリーン印刷、パッド 印刷等の特殊印刷加工は、円高や人件費の高騰等の要 因で、特殊印刷業界も他製造業と同様に中国や東南ア ジアなどの新興国へ業務の流出がおきていたが、ここ 数年、海外に流出していた業務の国内回帰が起き始め ている。しかしながらその間に、国内の同業界では、 倒産・廃業などで企業数が減少している。

近年は上記の理由で、特殊印刷業務、特に文具などへの転写印刷の受注が増加傾向にあるが、その装置の制御部はリレー回路を主回路としたものが多く使用されており、印刷対象品(以下ワークとする)が変更になった場合には、ハードの大幅な改造が必要となる。そのため、多種少量印刷ニーズの低コスト、短納期で対応することが困難となっている。

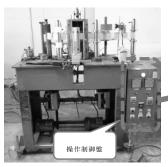
そこで,既存の装置の制御部をリレー回路からシーケンサに置換え、ソフトによる制御を主としたものとすることで,転写の変更が容易な自由度の高い,特殊印刷装置の構築を図る。

2 研究の方法

2. 1 転写印刷装置の調査検討

生産に使用している既存の転写印刷装置の1台に対し(図1及び図2),装置の入力機器及び出力機器の洗い出しと、それらの配線接続状態を調査し,装置当初の制御図面と照らし合わせ、異なる部分の書き換えを行った。同時に転写印刷を行うための動作順序を確

認するため,入力機器及び出力機器の動作状態を全て 確認し,シーケンス制御による装置の動きを把握した。



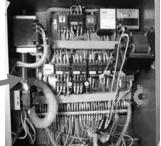


図1 転写印刷装置

図2 操作制御盤内部

2.2 シーケンサとの接続検討と制御ソフトの開発

転写装置のリレー回路をシーケンサ制御に置き換えた場合の制御機器類のうち、必要となる入力機器及び出力機器を検討し、それらとシーケンサの入出力部との接続を行い、転写装置稼働のための制御ソフトウェアの開発を行った。

表 1 入力機器一覧 表 2 出力機器一覧

	記号	名称	PLC割当		記号	名称	PLC割当
1	PB1	始動スイッチ	X1	1	CM1	メインモータ用リレー	
2	PB2	停止スイッチ	X2				Y1
3	PB3	箔巻寸動スイッチ	Х3	2	CM2	カムモータ用リレー	Y2
4	FTS	フットスイッチ	X4	3	CR3	箔巻用リレー	Y3
(5)	SSW1	ヒータ1スイッチ	X10	4	PH	光電センサユニット	Y4
6	SSW2	ヒータ2スイッチ	X11		PΠ		
7	SSW3	光電センサ使用スイッチ	Х6	(5)	TH1	ヒータ1ユニット	Y5
8	SSW4	箔巻使用スイッチ	X5	6	TH2	ヒータ2ユニット	Y6
9	PH	光電センサ	X7	0	ccaa	箔巻モータ	Y7
10	LS1	カム上側リミットスイッチ	X12	_	SS32		1/
(1)	LS2	カム下側リミットスイッチ	X13	8	Tr	変圧器	YO

^{*} 栃木県産業技術センター 機械電子技術部

^{**} 株式会社万蔵

3 結果及び考察

3. 1 転写印刷装置の調査結果

転写印刷装置の調査による制御機器を表 1,2 に示す。 表中の P L C 割当に示すように、シーケンサの入力部 または出力部の端子記号の場所にそれぞれの機器を接 続することとした。

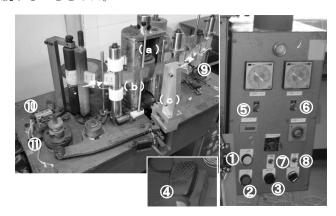


図3 入力機器

(図中の番号は表 1 の番号で (a) (b) (c) はそれぞれ、熱ロール、転写フィルム、加圧治具である)

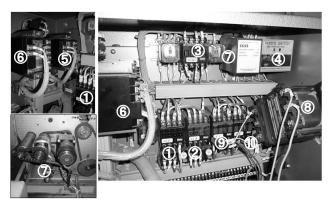


図4 出力機器 (図中の番号は表2の番号)

3.2 シーケンサとの接続と制御ソフトウェア開発

転写印刷装置と接続するためのシーケンサ制御盤(図5)を作製し、表1,2の機器と接続を行い、それらを制御するためのソフトウェア開発を行った。また、転写印刷を実施した結果、ワークへの転写印刷を行うことができ、改造前と同様な動作ができることが確認できた。(図6に印刷前と後のワークを示す。)

使用したシーケンサはFX1N-64MR (三菱電機), ソフトウェア開発にはGX-Developer (三菱電機) を使用した。

4 おわりに

今回対象とした転写印刷装置の印刷動作は、モータで複数のカムを回転させ、そのうちの一つのカムによりワ

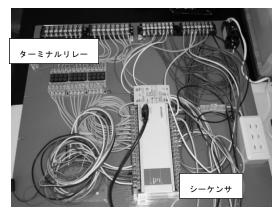


図5 作製したシーケンサ制御盤



図6 転写印刷前と後のワーク

一クをセットした加圧治具 (図3の(c)) を円弧運動で 熱ロールに押し当て転写する仕組みである。そのため, 図6にあるワークと太さ・形状の異なる印刷は行えない。そこで,異なるワーク形状に対応できるようにする ため、図6のように転写フィルム面に垂直方向から直線 的にワークを移動して加圧転写させる機構に換え,その ストローク値をシーケンサのソフトウェアで変更する 機構に改修した。 (図7) しかし,製作したアクチュエ ータが動作しない状態であるため,今後改善することと する。稼働実施後は図とは別ワークに転写印刷を実施する予定である。

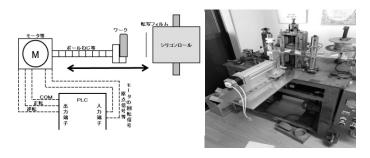


図7 加圧機構部のイメージ(左)と機構部改修写真

参考文献

1) 熊谷英樹: "シーケンス制御プログラム定石集", 日刊工業新聞社, 2-26, (2003)

共同研究

作業性向上を目的とした防振用具の開発(第2報)

長嶋 一晋* 枝野 龍之* 落合 武** 黒沢 良夫***

Development of Antivibration Gloves with High Workability (2nd Report) Kazuyuki NAGASHIMA, Tatsuyuki EDANO, Takeshi OCHIAI and Yoshio KUROSAWA

振動障害の保護具として防振手袋が使用されているが、手袋の防振材が厚手なため、作業者からは指 先を使った手作業が行いにくい等の作業性の悪さが指摘されている。そこで、作業性を考慮して現状よ り防振材の厚みが薄くても、防振性能を維持する保護具の開発を目指した。

防振材の材質をウレタンとし、ウレタンシート形状の検討及びシミュレーションによる設計を行い、シート形状の異なる6種類の手袋を試作した。この手袋について振動測定・解析を行い、手袋全体の厚さ7mmで防振性能(振動伝達率1未満)を有する手袋を開発することができた。

Key words: 振動, 測定, 伝達率

1 はじめに

チェーンソーや刈払機等の携帯型工具を使用する作業者は、長期作業による振動暴露により、手指が白蝋病等の振動障害を発症する危険性がある。振動障害はひとたび発症してしまうと治癒は期待できず、対症療法的治療により諸症状の緩和に努める以外に有効な治療法はないとされている。

手腕に局所的な振動を与える恐れのあるチェーン ソーや刈払機等の工具を使用しての作業には、振動障害 の保護具として防振機能を備えた手袋の使用が推奨さ れている。しかし、市販されている防振手袋は、防振効 果を優先させたため厚手となり、作業者からは、指先を 使った手作業が行いにくいことや工具等の柄が握りに くい等の作業性の悪さが指摘されている。

そこで本研究では、作業性を考慮して、現状より防振 材の厚みが薄くても、防振性能を維持する防振用具を開 発することを目的とする。

2 研究の方法

2. 1 防振用具の評価方法

防振手袋における防振性能の試験・測定方法は JIS T8114 で規定されている。評価方法は、ハンドルに振動を発生させ、手袋の着用及び非着用におけるハンドルから手への振動伝達率を求め、防振性能を判断することとなっている。

- * 栃木県産業技術センター 機械電子技術部
- ** 株式会社光和
- *** 帝京大学 理工学部

ハンドルの振動軸は水平方向とされている。図1に示すとおり、振動発生機(IMV製:i250/SA5M)の振動方向を水平に切替え、水平加振台と結合した。製作した防振手袋評価試験治具を水平加振台上に設置した。

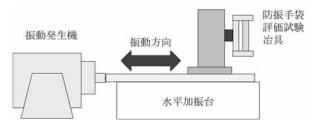


図1 評価冶具設置状況

評価試験治具の測定系を図2に示す。ハンドル部を振動の制御点として加速度センサ(センサ①)を設置した。図中の矢印は振動方向である。手が受ける振動測定用として、加速度センサ(センサ②)を手のひら表面に保持し、ハンドルを握った。手袋着用時は手袋の内部となる。ハンドルの押付け力は、カセンサ(センサ③)で測定しPC上で確認した。

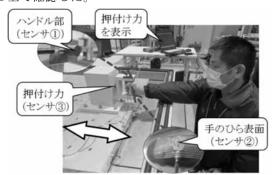


図2 素手の振動測定風景

ハンドルに発生させる振動は、帯域制限ランダムノイズとされている。周波数帯域の異なる二つの振動スペクトル(M及びH)に対して手に伝わる振動測定を行う。図3に示すとおり、振動スペクトルMを、振動制御装置のソフトウェア(IMV製: K2 Sprint/RANDOM)で作成した。振動条件は、周波数 $16\sim400$ Hz、加速度実効値 16.5m/s²rms、試験時間 30 秒である。

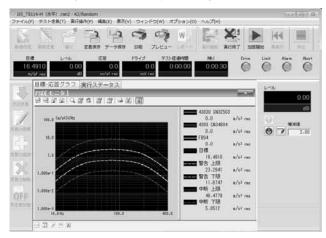


図3 振動スペクトルMの振動波形

防振性能は、振動伝達率が振動スペクトルMにおいて TR_H <0.6 を満足しなければならない。

振動伝達率 TR は、JIS 規格を模擬し、以下の計算で 求めた。素手と手袋着用時の各加速度センサ測定値を次 のとおり定義する。

- ・素手で測定時のハンドル部センサ①測定値:alm/s²
- ・素手で測定時の手のひら部センサ②測定値: a2 m/s2
- ・手袋で測定時のハンドル部センサ①測定値: a3 m/s²
- ・手袋で測定した手のひら部センサ②測定値: a4 m/s²

上記から、振動信号に対する素手の振動伝達率 TRb=a2/a1,手袋の振動伝達率 TRg=a4/a3 を計算した。修正振動伝達率 TR は,TR=TRg/TRb とした。

2. 2 シミュレーションによる防振用具の設計

JIS 規格でハンドルは,直径 40mmの円形断面と規定されている。図4に示すとおり,直径 40mmのハンドルを握る手の模型を石膏粘土で制作した。手の模型から三次元レーザスキャナ (Gom 製: Gom core 200 5M) を用いて,CADデータで作成した。

CADデータを基に、ハンドルを握る手袋のモデル化を行った。手袋の手のひら側に埋め込むウレタンシートについて、打抜き口径を変えて、4種類 (no hole、 ϕ 4、 ϕ 6、 ϕ 8) の手袋をモデル化した。モデル化には、Altair 製 Hyper Mesh を用いた。

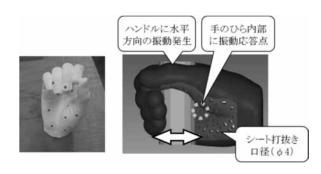


図4 手の模型(左図)と手袋のモデル化(右図)

手袋着用時、ハンドルに水平方向の振動が発生した場合に手が受ける振動を、手袋のモデルを変えてシミュレーションを行った。振動応答点は、図4に示すとおり、評価試験治具で測定する加速度センサ(センサ②)と同様の手のひら表面とした。シミュレーションの結果から手袋4種類の振動軽減効果を比較した。シミュレーションソフトは、MSC製 Nastranを用いた。

2.3 手袋の試作

手袋内部に挿入する防振素材は、厚さ 5mm のウレタンシートを使用した。シートは同一口径で規則的に穴を打抜いた。シートに穴を開けることにより、柔軟性が出て工具使用時の作業性が向上すると考える。

打抜き口径を変えて試作した手袋 5 種類 (ϕ 4, ϕ 5, ϕ 6, ϕ 7, ϕ 8) を図 5 に示す。シートの打抜き配列は、10mm 間隔で格子状とした。また、シートの打抜き配列を交互配列に変えた手袋 1 種類 (ϕ 6 ジグザグ) を試作した。手袋全体の厚みは、7mm となった。

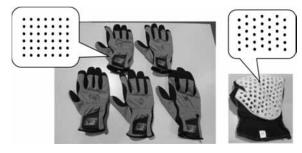


図5 打抜き口径の異なる手袋5種類(左図)と 打抜き形状が交互配列の手袋1種類(右図)

2. 4 手袋のアンケート調査

手袋着用時の作業性の評価として、県内の林業に携わる5名の方にアンケート調査を行った。調査対象の手袋は、図5に示す試作した6種類とした。採点は、5段階評価とし、良い:「5」、やや良い:「4」、普通:「3」、やや悪い:「2」、悪い:「1」とした。採点方法は、回答者がチェーンソー作業時に使用している手袋を基準の「3」として、作業性を比較していただいた。

3 結果及び考察

3. 1 試作した手袋の比較

手袋6種類に振動スペクトルM(周波数:16~400Hz)を加え,振動測定及び振動減衰特性の解析を行った結果を表1に示す。

素手の状態での測定を3回実施した後,各種手袋を着用し、2回ずつ測定を行った。押付け力は JIS 規格で50 \pm 8N とされているが、 $50\pm$ 3N の範囲内であった。修正振動伝達率を平均したところ、 ϕ 8 以外は TRM<1 を満足している。試験結果から、打抜き口径 ϕ 4 と ϕ 6 ジグザグの手袋が、特に振動軽減効果があると考えられる。

なお、振動スペクトルH (周波数: $100\sim2$, 000Hz)は、設備上の制約から実施しなかった。

打抜き 測定 口径 回数		修正	振動伝達率	平均	結果	
		素手①	素手②	素手③	十均	振動伝達率 TRM<1.0
φ4	1	0.93	0.89	0.95	0.91	0
Ψ4	2	0.91	0.85	0.92	0.91	
φ5	1	0.99	0.96	1.01	0.98	0
Ψ3	2	0.96	0.97	1.00	0.98	
φ6	1	0.95	0.93	0.97	0.94	0
ψθ	2	0.92	0.90	0.94		
φ7	1	0.98	0.94	1.00	0.95	0
Ψ1	2	0.94	0.89	0.96	0.95	
φ8	1	1.04	0.99	1.06	1.01	×
Ψδ	2	1.00	0.96	1.02	1.01	^
φ6	1	0.92	0.89	0.94	0.91	0
ジグザグ	2	0.91	0.86	0.92		0

表1 試作した手袋の修正振動伝達率

3. 2 シミュレーションによる防振用具の設計

シミュレーションによる振動応答計算を行った結果は、図6に示す。各種手袋の伝達関数は、手のひら部測定位置付近18箇所の振動応答を平均している。打抜き穴なしのシートに比べて、打抜きシートは伝達関数が下がり、防振性能が良くなる傾向にあることが分かる。 φ6の手袋が、特に振動軽減効果があると考えられる。

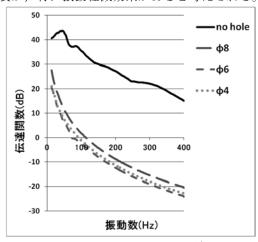


図6 シミュレーションの結果

3.3 手袋のアンケート調査

手袋着用時の作業性について、アンケート調査を行った結果を表 2 に示す。被験者 A は作業時防振手袋(JIS 規格準拠)を使用し、他 4 名は振動軽減手袋を使用している。各種手袋の平均から、打抜き口径が大きいほど平均点が上がる傾向がみられた。振動軽減効果があった打抜き口径 φ 4 が作業性では評価は良くなかった。打抜き口径の違いにより手袋の柔軟性が変わるため、工具の握り具合等の作業性に影響が出たと推測できる。

表 2	アンケー	ト調査結果

被験者 打抜き 口径	А	В	С	D	E	合計	平均
φ4	3	2	2	2	1	10	2.0
φ5	3	2	2	2	2	11	2.2
φ6	4	3	3	2	2	14	2.8
φ7	4	3	3	2	3	15	3.0
φ8	4	4	3	3	3	17	3.4
φ6 ジグザグ	4	3	3	3	2	15	3.0

4 おわりに

シート形状の異なる6種類の手袋について,振動測定,振動減衰特性の解析,シミュレーションによる設計及びアンケート調査を行い、次の結果を得た。

- (1) 振動信号Mの振動解析において、ウレタンシートに 打抜き加工した手袋が、条件によっては修正振動伝 達率 TRu<1 を満足することがわかった。
- (2) 現在市販されている防振手袋の厚みが 10mm 以上なのに対して、7mm で防振性能を有する手袋を作ることができた。
- (3) アンケート調査から,作業性が手袋の柔軟性に関係していることが分かった。
- (4) 今後は、手袋使用後の防振性能と外観の変化についても経過観察する予定である。

参考文献

1) 金子成彦, 大熊政明: "機械力学ハンドブック", 朝 倉書店, (2015年)

共同研究

リチウムイオン電池(LIB)用新規電極材料の開発

竹澤 信隆* 佐伯 和彦* 松本 泰治* 関根 靖由** 奥山 杏子** 郡司 進** 仙名 保*** 小林 弘明**** 鈴木 昇****

Development of Anode Materials for Lithium-Ion Batteries (LIB)
Nobutaka TAKEZAWA, Kazuhiko SAEKI, Taiji MATSUMOTO, Yasuyoshi SEKINE,
Kyoko OKUYAMA, Susumu GUNJI, Mamoru SENNA, Hiroaki KOBAYASHI and Noboru SUZUKI

リチウムイオン電池 (LIB) は高性能2次電池の主流であり、モバイル機器をはじめ、自動車や航空機、家庭用蓄電池用途として幅広く利用されている。しかしながら、稼働時間や発火のリスクに課題があり、電池の大容量化や安全性の確保が急務とされている。我々は、現行の負極用電極材料(以下、負極材料)であるグラファイト系の材料と比較して、発火のリスクが極めて低い素材である酸化チタンをLIB用負極材料として提案している。酸化チタンを負極材料として用いる場合、酸化チタンに酸素欠陥を導入することで、電池性能が向上することが報告されており、我々は、従来よりも低環境負荷かつ低コストな製造方法として、酸化チタンと炭素材料とをメカノケミカル反応を用いて混合粉砕する手法により、酸化チタン表面へ酸素欠陥を導入した負極材料を開発した。

Key Words: LIB, リチウムイオン, 電極材料, 酸化チタン, メカノケミカル反応

1 はじめに

リチウムイオン電池 (LIB) は、高性能二次電池として実用 化が進み、電気自動車や航空機にも搭載されている。しかしな がら、その性能は未だ市場要求を満足させるものではなく、電 気自動車においては、500km 程度の航行距離実現に向けて、容 量について現行比2倍以上の高密度化が求められている。一方, 航空業界においては、電気推進化が進行しており、容量の高密 度化へのニーズは、現行比5倍程度とされている。現行の LIB 用負極材料はグラファイト系の材料であるが、将来的に高密度 なキャパシタ(電解質)が実用化される際は、あわせて急速充 電へ耐えうる新たな電極材料が必要となる。このような負極材 料として、化学的に安定で、発火のリスクが極めて低い酸化チ タン (TiO₂) が候補の一つとされている。酸化チタンを負極材 料として用いる場合、酸化チタンに酸素欠陥を導入する表面処 理により,電池性能が向上することが報告りされている。我々は, 簡便かつ環境に優しい表面処理技術として, ボールミルを基本 としたメカノケミカル反応を用いる手法²⁾を提案している。メ カノケミカル反応とは、固体物質の粉砕過程での摩擦、圧縮等 の機械的エネルギーにより局部的に生じる高いエネルギーを利 用する化学反応のことである。 遊星型ボールミル ((株)セイシン 企業) は、ボールミルの中でも、ポットが同時に自転公転する ため、より大きな遠心力を与えることが可能であり、試料に投 入できるエネルギー量が多く,高いメカノケミカル効果が期待 できる。また、アーム式ボールミル(日本コークス工業㈱ 商品名「アルケミ」)は、アームがボールと試料を複雑かつ均質に 撹拌粉砕するため、メカノケミカル効果が高いながらも工場生産レベルへのスケールアップが容易な粉砕装置である。これらの装置を用いたメカノケミカル反応を活用する表面処理手法は、高温や、薬品を使用した還元処理ではないため、廃液処理が不要であり、省エネルギーに直結する表面処理技術として期待できる。

そこで本研究では、新規電極材料として酸化チタンの中でも特に電子の受容に優れるとされる酸素欠損型酸化チタン・カーボンコンポジット(TiO₂x:C)に着目し、その製造方法を確立することを目的とした。具体的には、原料に一般的な素材である酸化チタンの粉末、還元剤に炭素材料を用い、メカノケミカル反応により、低コストでTiO₂x:Cを作製する手法を検討した。

2 研究の方法

2. 1 試料

原料にはアナターゼ型光触媒用酸化チタン (太陽誘電:比表面積値 50m²/g) を用いた。還元剤となる炭素源として、炭化水素ポリマーであるポリプロピレン (セイシン企業 PPW-5) (以下, PP) を用いた。また、導電性を改善する添加剤として、アセチレンブラック (比表面積値 30-35 m²/g) (以下, AB) を用いた。

2. 2 試料の調製方法

^{*}栃木県産業技術センター、**日本コークス工業(株)、

^{***}テクノファームアクセス㈱、****宇都宮大学

2. 2. 1 混合粉砕

試料の混合粉砕は、2つの装置で実験を行った。まず、遊星型ボールミル((株)セイシン企業: PM1200)を用いて、メカノケミカル反応を起こす粉砕条件を確立した。還元を引き起こすための粉砕処理として、 TiO_2 に対してPPを $5\sim15$ %(特別な場合を除き mass%)とした。電極性能試験用の試料には、 TiO_2 に対してABを10%とした。また、スケールアップが可能な生産機であるアーム式ボールミル(日本コークス工業(株)アルケミAL-O1)において、同等のメカノケミカル効果を実現する粉砕条件の確立を試みた。

2. 2. 2 熱処理

混合粉砕した試料は、管状炉 (ISUZU 製作所 EPKRO-13K) を用いて還元ガス (水素 5 vol % /ヘリウム 95 vol %) 雰囲気中で熱処理 (250°C~750°C、2 時間、試料量 1.2g) を行った。また、回転式雰囲気炉 ((株)奈良機械製作所: ラボキルン) においては、9g の試料について熱処理を一度に行った。

2.3 評価

調製した試料は、X線回折装置(以下、XRD)(リガク RINT 2550H)、顕微ラマン分光装置(RENISHAW JRS – SYSTEM 1000) (Ar レーザー: 515nm)により、構造を評価した。また、分光光度計(JASCO V-670) により紫外可視光拡散反射スペクトル(DRS)を測定した。

3 結果及び考察

3. 1 混合粉砕条件の確立

3. 1. 1 メカノケミカル効果

図1に、酸化チタンへPPを5%添加し、混合粉砕した試料のXRD測定結果を示す。1時間の粉砕処理により酸化チタン結晶の一部がアナターゼ型からルチル型へ変換し、2時間以上の粉砕処理では、酸化チタンは全てルチル型となった。通常、酸化チタンのアナターゼ→ルチル転移には750℃以上の熱処理が必要であることから、粉砕によるメカノケミカル効果の一端が確認できた。

図2のラマン測定の結果に示すとおり、6時間の粉砕処理をした試料には、非晶質カーボンに特徴的な sp^2 と sp^3 の構造のみが現れ、PPの構造に帰属するピークは消失した。この結果は、投入したPPはメカノケミカル反応により分解され、非晶質のカーボンへ変化したことを示している。

また、PPとの3時間の粉砕において、PPの量を10%、15%と 増加した粉砕条件においては、残留アナターゼ量が多かった。 このことは、PPは量が多いと粉砕時に緩衝材として働き、メカ ノケミカル効果が弱まるためと推測される。

3.1.2 酸素欠陥の導入

図3に,250℃の還元雰囲気で熱処理した酸化チタン及び遊星型ボールミルによる混合粉砕とその熱処理試料についてのDRS スペクトルを示す。酸化チタンは還元雰囲気で熱処理を行うこ

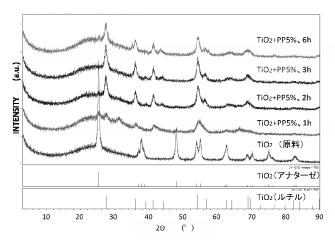


図1 PP と混合粉砕した試料の XRD パターン

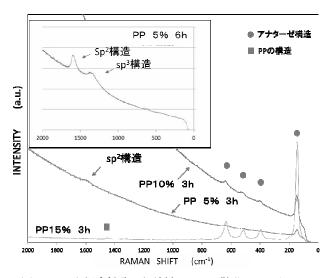


図2 PP と混合粉砕した試料のラマン散乱スペクトル

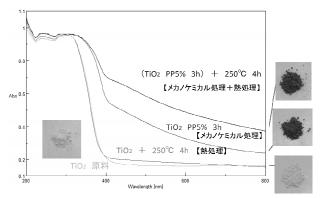


図3 混合粉砕及び熱処理試料のDRS スペクトル

とにより淡い黄色に着色した。一方、3時間の混合粉砕処理試料は、褐色に着色をした。また、混合粉砕処理した後に熱処理をすることで、同じ褐色であるものの、DRSスペクトルの結果からは、熱処理のみよりも着色の度合いが増加した。着色は、PPの分解によって生成したカーボンによると思われるが、酸化チタンへの酸素欠陥生成の寄与の可能性も排除できない³)。いずれにせよ、粉砕処理によるメカノケミカル反応が、その後の熱還元処理の効果を促進したものと思われる。

3.2 電池特性の評価

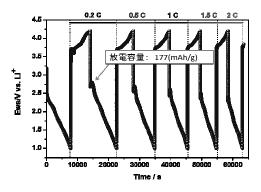
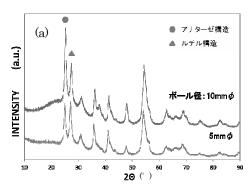


図4 試作したリチウムイオン電池の充放電特性



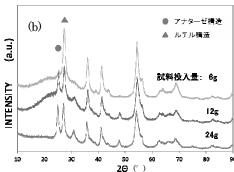


図5 生産機で粉砕した試料の XRD スペクトル (a)ボール径の違い(b) 試料投入量の違い

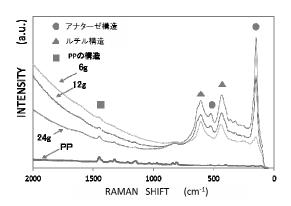


図6 生産機で粉砕した試料のラマン散乱スペクトル

電池特性の評価結果を図4に示す。試作した電極材料は、繰り返しの充電放電が可能であり、リチウムイオン電池として作動することが確認できた。

なお、本試料の放電容量は、177mAh/gであり、現行の負極材料であるグラファイト(500mAh/g)に比べると低い値であった。 しかしながら、放電容量を増大する試料調合条件は設計済であ り、単位体積当たりの放電容量をグラファイトと同程度以上に することは可能と考えられる。

3.3 生産機への展開

遊星型ボールミルの粉砕条件をベースとして、生産機モデルであるアーム式ボールミルに適した粉砕条件を決定(ボール量:60%、回転速度:400rpm、粉砕時間:3時間)し、最適なボール径を検討した。ボール径を10mm φ及び5mm φとして、5%のPPと混合粉砕した試料をXRDにより測定した結果を図5(a)に示す。その結果、ボール径が5mm φの方がルチル構造への変化量が大きかった。このことから、ボール1個あたりの衝撃エネルギーの大きさよりも、ボール間の接触面積が大きい方が、メカノケミカル効果を促進することが分かった。

次に、試料投入量の違いが粉砕効果に及ぼす影響を評価した。 図5 (b) に示すとおり、試料投入量の減少に伴ってアナターゼ 構造からルチル構造への変化量が増え、試料投入量が6gの時に ほぼ全ての酸化チタンがルチル構造へと転移した。この結果は、3.1.1で述べた遊星ボールミルの効果と同等である。試料に加わる粉砕エネルギー量は、試料投入量に反比例して試料投入量が少ないほど増加したものと考える。なお、アーム式ボールミルによる粉砕後の試料において、図6に示すラマン測定の結果が示すとおり、PPが骨格構造を残して存在している点では、酸化チタンの構造変化に伴ってPPの構造も変化した先の遊星型ボールミルと異なる。その理由に関しては、現在検討中である。

4 おわりに

毒性がなく比較的安価な素材である酸化チタン粉末と炭素材料を用い、メカノケミカル反応とその後の還元焼成により、低コストで TiO_2x :C を作製する手法を検討し、次のような成果が得られた。

- 1) メカノケミカル反応を用いて、酸化チタンの部分還元を実現する遊星型ボールミルの粉砕条件を確立した。(PP との混合粉砕)
- 2) 開発した電極材料は、リチウムイオン電池の負極材料として作動することが確認できた。
- 3) スケールアップが可能な生産機モデルであるアーム式ボールミルにおいて、遊星型ボールミルと同等のメカノケミカル効果を得られる粉砕条件を確立できた。

謝辞

熱処理実験に際しまして、(株)奈良機械製作所様に多大なご 支援をいただきましたことに感謝申し上げます

参考文献

- 1) Yaqi Ren, et al., Electrochim Acta, 138 (2014), 41-47
- 2) Mamoru Senna, et al., J. Solid State Chem., 187 (2012), 51-57
- 3) Edgar Ventosa, et al., Chem Sus Chem, 7 (2014), 2584-2589

共同研究

歯切工具の高性能化を目指したドライコーティング技術の開発

竹澤 信隆" 伏木 徹" 佐伯 和彦" 田村 昌一" 稲澤 勝史" 中野 佑一" 加藤 秀夫** 坂本 直紀** 杉山 裕一** 岩崎 光洋** 井上 至** 中尾 敬治*** 上野 高善*** 藤崎 光生***

Development of Arc Ion Plated Hard Coatings for High-Performance Hob-cutter Nobutaka TAKEZAWA, Toru FUSEGI, Kazuhiko SAEKI, Shoichi TAMURA, Katsufumi INAZAWA, Yuichi NAKANO, Hideo KATO, Naoki SAKAMOTO, Yuichi SUGIYAMA, Mitsuhiro IWAZAKI, Itaru INOUE, Keiji NAKAO, Takayoshi UENO and Mitsuo FUJISAKI

歯切工具(ホブ)にコーティングされている機能性膜の密着性・表面性状・硬度等を向上させ、従来の2.5倍 の切削寿命をもつ新たなコーティング技術を開発することを目的とし、AlCrN 膜をベースとして、3種類の新規 コーティング膜 (α, β, γ) を試作した。このコーティング膜の表面粗さは、 α は Ra: 0.05 μ m, Rz:1.2 μ m, β は Ra:0.06 μ m, Rz:1.4 μ m, γ は Ra:0.10 μ m, Rz:2.0 μ m であり, いずれも従来の AlCrN 膜 (Ra:0.15 μ m, Rz:2.1μm) よりも優れた表面性状であった。また、これらのコーティング膜に仕上げ工程としてラッピング処理 をすることで、いずれも Ra: 0.03μm、Rz:0.5μm 以下のさらに平滑な表面性状を得るに至った。ラッピング処 理後のコーティング膜については、ドロップレットの影響を受けることなく、膜本来の硬さや密着性、摩擦摩耗 特性を評価できた。その結果、コーティング膜の硬さは、 β (38GPa)、 γ (34GPa)、 α (30Gpa) の順に硬く、 逆に密着性は, α (413mN), γ (405mN), β (379mN) の順に大きかった。また,摩擦摩耗特性は γ が特に 優れ、しゅう動距離が増えても0.2以下の低い摩擦係数を維持していた。ラッピング処理後のコーティング膜は、 表面粗さが改善されたにもかかわらず,切削油に対していずれも良好なぬれ性(20°以下)を示した。

Key Words: AIP, ホブ, AlCrN 耐摩耗性, 逃げ面摩耗

1 はじめに

金属材料の加工に使用される治工具は、被削材との激しい接 触しゅう動環境下で使用されるため、優れた耐摩耗性が要求さ れている。切削加工中の工具摩耗は、一般的に最表面から内部 に向けて進行する。現在の工具は、最表層のみを耐摩耗性に優 れた物質に置換するコーティングと呼ばれる手法により製造さ れるものが性能及びコスト面ともに優れることから主流となり, 広く用いられている。また、切削性能が低下した際には、再コ ーティングを施すことにより,新品同様の性能を発揮できるこ とも大きな魅力である。

歯車作製の専用工具である歯切工具へは、被削材の材質がハ イス鋼材に代表される硬い難削材であることから、一層の高性 能化が求められている。現在、工具メーカによる歯切工具用コ ーティング膜は、いずれもアークイオンプレーティング(以下、 AIP) 法で成膜された TiN 膜, あるいは耐摩耗グレードとして の TiAIN 膜である。(株)アイ・シイ・エスによるホブ用コーテ ィング膜は、同じく AIP 法を用いるものの、独自の改良を加え

従来の AlCrN 膜をベースとして、耐熱性を向上させた組成を 持つ皮膜と膜構成を変えた、 α (単層膜), β (多層膜), γ (積層膜) の3種のコーティング膜を試作した。特性評価用の テストピース (φ50mm×4mm) は、材質を実際の工具材と成 分構成が近い DEX40 とし、3種の膜をいずれも新規 AIP 装置 (神戸製鋼) を用いて PVD コーティングにより作製した。切削 性評価用のテスト工具は、歯切工具を模した形状で設計(後述) し、テストピースと同条件にてコーティング処理を施した。ま

た AlCrN 膜を採用している。いずれも密着性や表面性状に課題 があり、長寿命化を実現する新しいコーティング膜の開発が期 待されている。

そこで本研究では、ホブにコーティングされている機能性膜 の密着性・表面性状・硬度等を向上させ、従来の2.5倍の切 削寿命をもつ新たなコーティング技術の開発を最終目標として いる。そのなかで、今年度は従来 AlCrN の膜をベース材料とし て3種類の新規コーティング膜を試作し、実際にホブへのコー ティングに必要となる課題を抽出することを目的とした。

2. 1 コーティング膜

^{*}栃木県産業技術センター

^{**(}株)アイ・シイ・エス, ***大久保歯車工業(株)

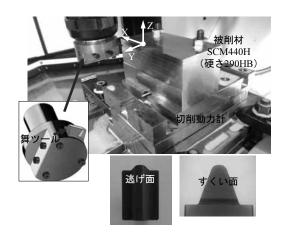


図1 切削力測定

表 1 切削条件

切削条件		
切削速度	120 m/min (477 rpm)	
送り速度	0.125 mm/tooth	
切込深さ	8.5 mm	
切削液	水溶性	
切削方向	ダウンカット	



図2 工具摩耗試験

た,仕上げ工程として,エアロラップ装置(日本スピードショア(株))によるラッピング処理の効果についても検討した。

2. 2 コーティング膜の特性評価

コーティング膜の表面粗さは、ハイブリッド顕微鏡(キーエンス VN-8000)により測定した。摩擦摩耗特性は、ピンオンディスク型摩擦摩耗試験機(新東科学 HEIDON TIPE:20)により、ぬれ性は、接触角計(協和界面科学 DMS-400YS)により、硬さ特性は、ナノインデンター(エリオニクス ENT-1100a)により評価した。また、膜の密着性は、スクラッチ試験機(レスカ CSR-5000)で評価した。膜の構造は、X線回折装置(以下、XRD)(リガク RINT2550H)を用いて評価した。

2. 3 切削性の評価

コーティング膜種の異なる舞ツールを用い,クロム・モリブデン鋼(SCM440H JIS)を切削したときの,切削力と工具摩耗について調べた。ただし,図1に示す舞ツールの母材および形状は,歯切り用の高速度鋼製ホブカッターの形状に基づき,同材種ですくい角6°,逃げ角12°,ノーズ半径2mm とした。舞ツールの刃先回転半径は40.06 mm である。同図に示すよう

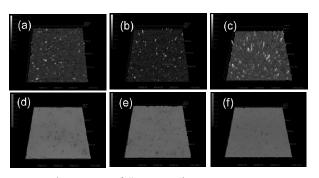


図3 各コーティング膜の DFM 像 (視野: 100μm×100μm, (a) α (b) β (c) γ,

ラッピング処理後(d) α , (e) β , (f) γ)

表2(a) 各コーティング膜の表面粗さ

	α	β	у
Ra	0.05μm	0.06μm	0.10μm
Rz	1.2µm	1.4µm	2.0μm

に、三軸縦型マシニングセンタ(YASDA YBM640 Ver.3)の主軸にツールホルダを介して舞ツールを把持し、切削中の被削材に負荷される力を圧電型切削動力計(Kistler 9265B)で測定した。表1に切削条件を示す。

次に、工具逃げ面摩耗を評価するため、図2に示す直径 150 mm、長さ300 mmの被削材に対して、表1の切削条件で切削し、切削距離に対する逃げ面摩耗幅をデジタル顕微鏡(Hirox KH-8700)にて測定した。

3 結果及び考察

3. 1 コーティング膜の特性評価

3. 1. 1 表面性状

図3 (a) \sim (c) に、開発したコーティング膜のDFM像を示 す。コーティング膜の表面粗さは、表2(a)に示すとおり、いず れも従来のAlCrN膜 (Ra: 0.15 μm, Rz:2.1 μm) よりも優れた表 面性状であった。表面性状は、新規AIP装置を用いることにより、 ドロップレットの生成数を大幅に抑制 (20%以下) することで 改善されているものの、Rz値が、1.2~2.0μmと大きいことは、 残存しているドロップレットによるものと考えられる。ドロッ プレットは、蒸発源からイオン化が不十分なまま発生した中性 の液滴が基板に付着したものであり、いわゆる副産物である1)。 今回、新たに導入し、調整したAIP装置には、蒸発源毎の電流を 独立して制御する機構や、水平磁場成分分布を制御する機構を 取り入れた。これらをコーティング時に適切に設定することで, ドロップレットの発生と、発生したドロップレットの基板への 付着数の両方を低減し、従来のAlCrN膜と比較してドロップレッ トの生成数を低減出来たと考えている。 γ について、Rz値が α , β より大きかったのは、皮膜の構成およびコーティン条件の違 いのためと考える。

また、仕上げ工程としてラッピング処理をしたコーティング 膜のDFM像を図3(d) \sim (f)に示す。図から、ラッピング処

表2(b) 各コーティング膜のラッピング処理後の表面粗さ

	α	β	γ
Ra	0.03µm	0.02μm	0.02μm
Rz	0.4µm	0.5µm	0.4µm

理によって大半のドロップレットを除去できたことが確認できる。表面粗さは、表 2 (b) に示すとおりであり、いずれも $Ra:0.03\mu m$ 、 $Rz:0.5\mu m$ 以下のさらに平滑な表面性状を得るに至った。いずれの膜においてもくぼみが存在しており、表面粗さの原因となっている。このくぼみは、ドロップレットがコーティング膜から削りとられた際に生成したと考えられる。

3. 1. 2 摩擦摩耗特性

図4に、摩擦摩耗試験の結果を示す。動的摩擦係数は、いずれの膜においても 0.5 であるのに対して、ラッピング処理をすることで、しゅう動開始初期 (~10m) においては、低い値 (0.2 以下)を示した。切削工具の摩耗は、機械的摩耗 (アブレシブ、疲労) と化学的摩耗 (酸化、凝着、拡散など) が複合した形で進行し、機械的な摩耗の代表であるアブレシブ摩耗は、表面の突起同士の衝突による突起の脱落、あるいは界面に存在する硬質粒子の掘り起こし作用によるものとされている²⁾。そのため、表面粗さを改善したことで、低い摩擦係数を実現できたと考えられる。

また、いずれの膜においても、しゅう動距離が増えるに伴い、動的摩擦係数の増加が確認された。これは、相手材やコーティング膜に摩耗が発生し、主に接触面積が増えることで摩擦係数が増加したためである。しかしながら、γにおいては、しゅう動距離が 60m 付近まで、動的摩擦係数は低い値をとった。γはナノオーダーで多層膜を構成する構造をとっていることから、

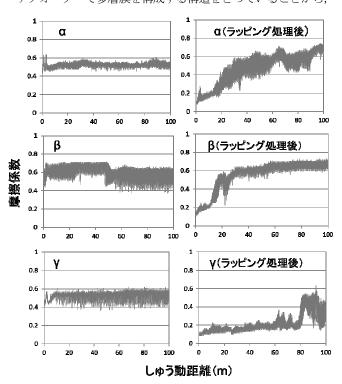


図4 ピンオンディスク型摩擦摩耗試験機結果

コーティング膜が摩耗を受けることで常に新鮮な面がしゅう動 部に出てくることで、良好な摩擦摩耗特性を示したと考える。

3.1.3 硬さ特性

コーティング直後の Hrr(ナノインデンター硬さ)は、 γ が 52GPa と最も硬く、次いで β の 49GPa、 α の 30GPa であった。 図 5 に、ラッピング処理後の硬さ試験の結果を示す。ラッピング処理後のHrrは、 β が 38GPa と最も硬く、次いで γ の 34GPa、 α の 30GPa と、異なる順番となった。これは、ラッピング前のコーティング膜は、表面に存在するミクロンオーダーのドロップレットが、硬さの計測時にナノインデンター圧子に接触することで、押し込み力が分散し、実際よりも高い値を算出していたと推察でき、ドロップレットの数が少ない α においては、ラッピング前後で同じ硬さ特性を示したと考える。このことから、ドロップレットの存在はナノインデンターにおける硬さ測定においては測定誤差を与える要因となり、ラッピング処理によりドロップレットを除去することで、膜本来の硬さを評価できることが分かった。

この結果により、 β は異元素ドープにより、コーティング膜の高硬度が実現できていることを確認できた。また、 γ は α と β の積層膜であることから、 α と β の中間の硬さをとっていると考えられる。

硬さと摩耗には相関があり、アブレシブ摩耗の摩耗量Vは、一般的に、Archard らによる次式(1)に従うことが知られている 3 。

$$V=k \cdot \omega \cdot s / H \tag{1}$$

ここで k は比例定数, ω , s,H はそれぞれ垂直荷重,滑り 距離および硬さである。

式(1)は、耐摩耗性の向上には、硬さを向上させる必要があることを示しており、今回、市場に出ている一般的な硬質薄膜よりも極めて高硬度な膜を開発できたことで、耐摩耗性の向更上が期待できる。

3.1.4 ぬれ性

ホブを用いた切削加工は非常に高温下となるため、熱を効率 良く逃がすことが課題となっており、特に切削油に対するぬれ

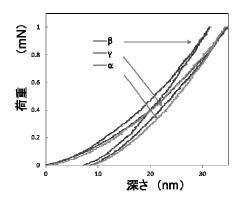


図5 ナノインデンター硬さ試験機による測定結果

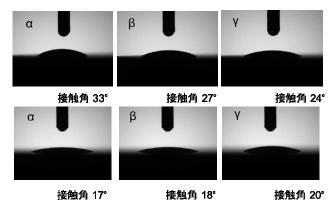


図6 切削油(出光製 HS-32)に対するぬれ性試験の結果 (上段:ラッピング処理前,下段:ラッピング処理後) 表3 スクラッチ試験装置による密着性評価の結果

	α	β	γ
ラッピング前	532mN	610mN	585mN
ラッピング後	413mN	379mN	405mN

性が重要視されている。図 6 に、各膜におけるぬれ性試験の結果を示す。今回の新規コーティング膜のベースとした AICrN 膜は、切削油に対する接触角は 18° であり、優れたぬれ性を示していた。

一般的に、Wenzel らによる次式 (2) に従うことが知られている 4 。

$$r = \cos \theta' / \cos \theta \tag{2}$$

ここで r は粗度 (= 粗面の表面積/見かけ (平坦面) の表面積, 1 以上), θ は見かけの接触角, θ は粗面上の接触角である。

ぬれ性がよい θ < 90° のときには、 θ '< θ であり、rが大きくなるほど、 θ ' は小さくなる。つまり、(2)式は、表面粗さが粗くなるほど、よりぬれやすくなる性質を示す。

新規コーティング膜は、耐摩耗性を向上するためにドロップレットの低減を図ったことで表面粗さが改善されており、その結果、切削油へのぬれ性は、 α は 33°、 β は 27°、 γ は 24°と、表面粗さに依存してぬれ性は悪化した。しかしながら、ドロップレットを皆無にするラッピング処理後においては、 α は 17°、 β は 18°、 γ は 20°と、いずれも良好なぬれ性を示した。ラッピング処理により新たにくぼみが生成されることが確認できており、適度な凹凸が発生したことで、良好なぬれ性を示したと考えられる。

3.1.5 密着性

3種のコーティング膜をロックウェル試験機を用いて密着性を評価すると、いずれも密着力は H1 で良好な結果であった。 表 3 に、スクラッチ試験装置による測定結果を示す。スクラッチ試験装置により、ラッピング処理後の各膜の密着力を数値化した結果、密着力は、いずれも十分に高い値を示すものの、 α が最も強く、次いで γ 、 β の順であった。

ナノインデンター硬さ試験の結果、3種の中で最も柔らかい膜であった α の密着力が最も高かったことから、 α は柔らかい

ことで応力を他の膜よりも緩和できていたと推察する。 γ は、 α と β の多層構造をとることで、密着力においても、 α と β の中間の性質を示したと考えられる。

3.2 切削性の評価

3. 2. 1 切削中のコーティング膜の摩擦特性

図 7 にコーティング膜 α の舞ツールで、被削材を一回 切削したときの切削工具に負荷される X および Y 方向分力 F_x 、 F_y の変化を示す。ここで、工具の切削方向成分 F_P と背分力成分 F_T は次式で示される.

$$F_{P} = F_{x} \sin \varphi + F_{y} \cos \varphi$$

$$F_{T} = -F_{x} \cos \varphi + F_{y} \sin \varphi$$
(3)

ただし、 φ は切れ刃回転角であり、ここでは切れ刃食付き時の切削力の立ち上がり、刃先の回転半径、切込深さから、幾何学的に推定した。また、本試験で用いた舞ツールは刃先が十分に鋭利であることから、刃先や逃げ面の押込み効果は十分に小さいと仮定すれば、切削力は、切りくず生成におけるせん断変形抵抗と工具すくい面上の切りくずとの摩擦抵抗となる。そのため、工具すくい面上の動摩擦係数 μ は次式によって評価できる。

$$\mu = \frac{F_T + F_P \tan \alpha}{F_P - F_T \tan \alpha} \tag{4}$$

ただし, αは工具のすくい角である。

同図には、切削方向分力、背分力、摩擦係数が示され、切れ刃回転角 60° から 80° の範囲で、摩擦係数が比較的一定となっている。図 8 はコーティング膜の異なる工具で切削試験したときの、工具回転角 60° から 80° の範囲における平均摩擦係数を比較したものである。コーティング膜 α が、クロム・モリブデン鋼に対しての摩擦係数が小さく、すくい面の発熱低減効果が期待できる。

3.2.2 切削工具の摩耗特性

図 9 に切削距離に対する逃げ面の摩耗観察と摩耗幅の変化を示す。コーティング膜 α の場合、切削距離 4.5m において刃先の後退が見られるが、コーティング膜の剥離や刃先欠損は確認できない。コーティング膜 β の場合、

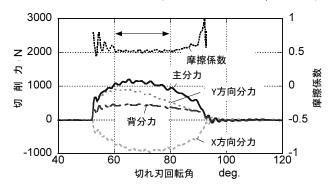


図7 一切れ刃あたりの切削力とすくい面上の摩擦係数

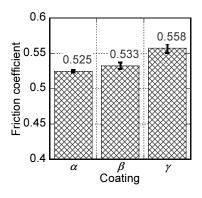
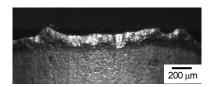
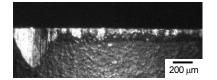


図8 コーティング膜と摩擦係数

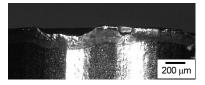
切削距離 0.9m の時点で、コーティング膜 γ に比べて、逃げ面摩耗が大きく、局所の欠損も観察される。コーティング膜 γ は、7mにおいても一部欠損が見られるが、大きな刃先後退は観察されない。図 1 0 は切削距離に対する逃げ面摩耗幅の経過を示す。コーティング膜 γ は摩耗幅が少なく、最も長い距離を切削できたことから、工具寿命が長くなることが示された。コーティング膜 β は、前述の硬さ値が3種膜中で最大で密着性が最低である。そのため、切削中に膜が剥離しやすかったものと考えられる。さらに、本実験で適用した切削速度 120m/min は、工具母材である高速度鋼の適正な切削速度に比べて、大きい値である。そのため、一度コーティング膜が剥離すると、剥離した箇所で急速に摩耗が進行し、欠損が発生したことが考えられる。



(a) コーティング膜: α 切削距離: 4.5 m



(b) コーティング膜: β 切削距離: 0.9 m



(c) コーティング膜: γ 切削距離: 7.0 m 図9 工具逃げ面摩耗

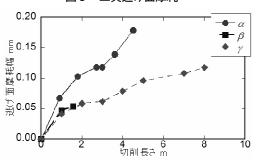


図10 逃げ面摩耗経過曲線

4 おわりに

我々は、ホブにコーティングされている機能性膜の密着性・ 表面性状・硬度等を向上させ、従来の2.5倍の切削寿命をも つ新たなコーティング技術を開発することを最終目標に掲げて いる。従来の歯切工具用コーティング膜(AlCrN 膜)をベース に3種の新規コーティング膜を試作し、各種物性と加工性を数 値化して評価したところ、次のような成果が得られた。

- 1) 開発したコーティング膜の表面粗さは, α Ra: 0.05 μ m, Rz:1.2 μ m, β Ra: 0.06 μ m, Rz:1.4 μ m, γ Ra: 0.10 μ m, Rz:2.0 μ m であり、いずれも従来のAlCrN膜(Ra: 0.15 μ m, Rz:2.1 μ m)よりも優れた表面性状であった。
- 2) これらのコーティング膜に仕上げ工程としてラッピング 処理をすることで、いずれも Ra: 0.03 μm, Rz: 0.5 μm 以下の さらに平滑な表面性状を得るに至った。
- 3) ラッピング処理後のコーティング膜については、測定にドロップレットの影響を除去できたことで、膜本来の硬さや密着性を評価できた。その結果、コーティング膜の硬さは、 β (38GPa)、 γ (34GPa)、 α (30Gpa)の順に硬く、密着性は逆に、 α (413mN)、 γ (405mN)、 β (379mN)の順に密着力が大きかった。
- 4) ラッピング処理後のコーティング膜については、いずれの 膜においても、動的摩擦係数はしゅう動開始初期(~10m) において低い値(0.2以下)を示し、優れた摩擦特性を示し た。特にγについては、動的摩擦係数はしゅう動距離が60m 付近まで低く、極めて優れた摩擦特性を示した。
- 5) ラッピング処理後のコーティング膜は、表面粗さが改善されたにも関わらず、切削油に対していずれも良好なぬれ性 (20 度以下)を示した。
- 6) ホブの歯形状を模した工具を用いて切削性を評価した結果、コーティング膜 y は摩耗幅が少なく、最も長い距離を切削できたことから、工具寿命が長くなることが示された。

参考文献

- 1) 榮川元雄: 大阪府立産業技術総合研究所 Technical Sheet.No.04003 (2004)
- 2) 山本兼司,久次米進: KOBE STEEL ENGINEERING REPORTS, 59, No.1, (2009)
- 3) J.F.Archard: J.Appl.Phys.,24,pp.981-988(1953)
- 4) 河合晃: 欠陥を出さない!良い塗布膜を得るためのコントロール技術, サイエンス&テクノロジー (2012)

本研究は、平成28年度戦略的基盤技術高度化支援事業「歯切工具の高性能化を目指したドライコーティング技術の開発」として実施した共同研究である。

凍結鋳型を用いた大型薄肉鋳物製造のための造型・鋳造技術の開発

石川 信幸* 相馬 宏之* 飯塚 一智* 永森 久之** 淹田 克久** 大島 聖司** 石塚 達也**

Development of Frozen Mold Casting Process for Large Thin-Wall Cast Iron Nobuyuki ISHIKAWA, Hiroyuki SOMA, Kazutomo IIZUKA, Hisayuki NAGAMORI, Katsuhisa TAKITA, Seiji OHSHIMA and Tatsuya ISHIZUKA

試作型を用いて大型の凍結鋳型の造型条件及び鋳造条件の検討を行い、薄肉試験片の評価を行った。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、薄肉の試験片の鋳造に適した鋳造 方案及び鋳造条件が得られた。金属組織は、溶湯の冷却に強い影響を受けることが分かった。

Key Words: 凍結鋳型, 薄肉鋳物

1 はじめに

従来の鋳造法は、鋳物砂に粘結剤として樹脂等を使用するため鋳造時に異臭が発生し、鋳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、凍結鋳型は粘結剤に水を用いて凍結させることで鋳型を作るため異臭・振動・粉じん等を低減できる。さらに、鋳物砂をほぼ 100%再利用できるメリットがある 10。このように、凍結鋳型鋳造法は環境負荷低減および省資源を可能とする鋳造技術である。また、これまでの研究から凍結鋳型は、CO2 鋳型などの従来の鋳型に比べ流動性に優れることが確認されている 20,30。流動性の良さを生かし、当センターでは、平成 27 年度に「凍結鋳型を用いた小型の薄肉製品の鋳造技術の開発」の一環として小型製品の試作を行った。今後、大型の製品を鋳造するために、凍結鋳型に適した鋳造方案や造型技術、鋳造条件の検討が必要となる。

そこで、本研究では、200mm×200mmの板状試験片の試作型を用いて、汎用の冷凍庫を利用して効率的な鋳型造型条件及び鋳造方案を検討して、大型の薄肉鋳物の試作を行った。

2 研究の方法

方案形状の検討は、湯道と 200mm×200mm の試験 片部及びその周囲に方案の役割をするモールドシールを 配置するための溝を有する試作型 1 を用いて行った(図 1)。鋳造方案を絞り込んだ後に、試作型 1 の試験片部に

* 栃木県産業技術センター 材料技術部

** 錦正工業株式会社

厚さ 1.5mm のテフロン樹脂を接着した試作型 2 を使用して, 鋳造条件の検討を行った。

凍結鋳型は、次のように造型を行った。日光けい砂 6 号に水分量が 5wt%になるように水を添加し、混練機で 3 分混練した。試作型に混練した砂を充填して、庫内温度・30 ℃に設定した冷凍庫で 3,6,15h 凍結した。所定の時間凍結した後、上型下型をそれぞれ抜型して凍結鋳型を取り出した。取り出した鋳型の強度及び反りや破損の観察を行った。鋳型は、上下型を合わせた後、12h 以上・30℃の冷凍庫で保持してから鋳造に供することとした。

鋳造方案は、鋳型に設けた溝に ϕ 3 mmのモールドシールを配置することで、堰の本数 4, 2, 1 本の 3 種、吐かせ「なし」、「中央 1 本」、「試験片先端」の 3 種を組み合わせた鋳型を作製した。方案形状を図 2 に、モールドシールを用いて方案を配置した凍結鋳型を図 3 に示す。

鋳造は、FCD450 相当の球状黒鉛鋳鉄溶湯を球状化処理後 1390℃~1439℃で注湯を行った 4)。注湯は、湯口カップを使用した注湯速度が速い条件と、湯口カップを使用しない注湯速度が遅い条件で行った。注湯速度は、注湯作業を撮影した映像から時間を計測して、鋳込んだ重量を除することで算出した。試験片の一部は、X線透視検査装置(エクスロン・インターナショナル(料製Y.MU2000-D)で内部欠陥の観察を行った。

鋳造した試験片は,200mm×200mmの試験片の面積のうち溶湯が充填された割合で溶湯充填率を求め,方案形状,注湯温度,注湯速度との関係を調べた。凍結鋳型の崩壊の有無は,試験片中で溶湯の通過量が最も多い湯口直下の湯道の外観観察で行った。

金属組織は, 1390℃と 1415℃で鋳造した試験片 A, B

上の、堰から 150mm の箇所を切り出し、光学顕微鏡 (オリンパス㈱製 GX71) で観察を行った。また、CE 値 (C%+1/3 (Si%+P%) で計算される、Si と P の値を C に換算して取扱うための値)を同一に保ったまま C 量と Si 量を変えた溶湯を、注湯温度 1408 $^{\circ}$ Cと 1439 $^{\circ}$ で鋳造した試験片 C、D も同様の箇所の金属組織の観察を行った。

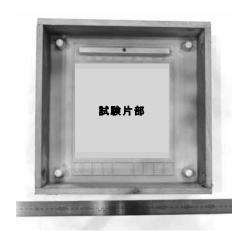
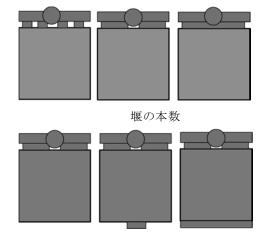


図1 試作型1 下型



吐かせの幅 図 2 方案形状

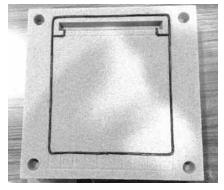


図3 モールドシールを使用して方案を配置した凍結鋳型

3 結果及び考察

3.1 造型

造型した鋳型を-30℃の冷凍庫で 3h, 6h, 15h 凍結後 抜型した。凍結時間 3hの鋳型は、凍結が不十分で抜型や型合わせに必要な鋳型の強度が得られなかった。凍結時間 6h, 15h の鋳型は、取扱いに十分な鋳型の強度が得られ、反りも発生しなかった。凍結時間 6h で、鋳造に使用可能な強度を持つ鋳型を得られることが分かったため、以後の実験に使用する鋳型の凍結時間は 6h とした。上下型を合わせた後、12h 以上-30℃の冷凍庫で保持してから鋳造に供することとした。

3.2 鋳造

鋳造した試験片の湯口直下の湯道の外観観察結果を図8に示す。実験条件の中で、注湯温度が高い1437℃(溶湯通過量約1.2kg),または、湯道の溶湯通過量の多い注湯温度1422℃(溶湯通過量約4kg)の条件の湯道の崩壊は発生しなかった。

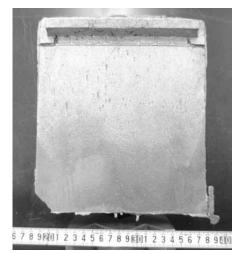


図 4 鋳造した試験片

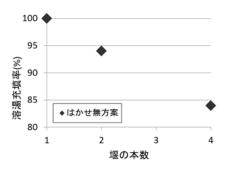


図 5 堰本数と溶湯充填率の関係

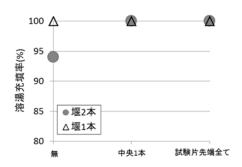


図 6 吐かせの幅と溶湯充填率の関係

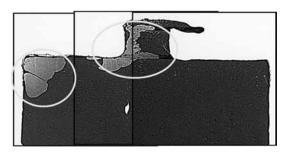


図7 X線透視結果



溶湯通過量:約 4.0kg 注湯温度:1422℃



溶湯通過量:約 1.2kg 注湯温度:1437℃ 図 8 湯道の外観

試作型 2 を用いて凍結鋳型を造型し、注湯温度及び注 湯速度と溶湯充填率との関係を調べた結果を図 9,図 10 に示す。注湯温度、注湯速度が上昇するに従い充填率も 上昇する傾向が得られた。また、注湯温度と、試験片上で 湯道から 10mm 離れた箇所の肉厚との関係を図 11 に示 す。注湯温度と肉厚には明らかな相関は見られなかった。

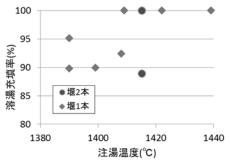


図 9 注湯温度と溶湯充填率の関係

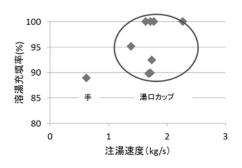


図 10 注湯速度と溶湯充填率の関係

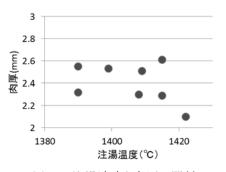


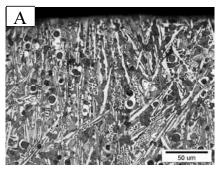
図 11 注湯速度と肉厚の関係

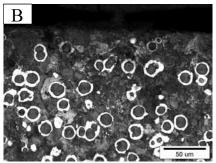
3.3 金属組織

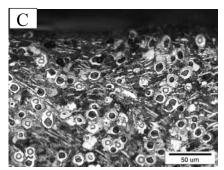
金属組織は、試験片上の堰から 150mm 離れた箇所で 観察を行った。各試験片の化学成分の分析結果及び注湯 温度を表 1 に示す。それぞれの試験片の表層の組織写真を図 12 に示す。試験片 A は、全面にチルが発生していた。 試験片 B は、ごく微量のチルが確認されたが概ね健全な組織が得られた。C 量とSi 量を変えて鋳造した試験片 C と D についても、低い温度で鋳造した試験片 C は、チルが発生していた。このことから、薄肉鋳物の金属組織は冷却挙動に強く影響を受けることが推測される4)。

表 1 化学成分分析結果と注湯温度

	С	Si	注湯温度
	(mass%)	(mass%)	(\mathcal{C})
Α	3.8	2.4	1390
В	3.8	2.4	1415
С	3.5	3.5	1408
D	3.5	3.4	1439







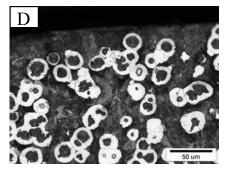


図 12 上型表面の金属組織

4 おわりに

試作型を作製して,大型の凍結鋳型の造型,薄肉試験 片の鋳造を行った結果,以下のことが得られた。

- 1 大型の凍結鋳型の効率的な造型条件が得られた。
- 2 大型薄肉試験片の鋳造は、堰の本数を少なくするとともに、吐かせを取付けることで鋳造可能なことが分かった。
- 3 吐かせを取付けた鋳型を使用して注湯温度を高くすることによって, 健全な組織の薄肉鋳物を鋳造することに成功した。

謝 辞

本研究を実施するにあたって、岩手大学工学部附属 鋳造技術研究センター 堀江皓客員教授には多大なる 支援を受けたのでここに感謝の意を表する。

参考文献

- 1)徳永ら,素形材 Vol.47, 29-34, (2006)
- 2)松本ら,鋳造工学 第80巻,370-374,(2008)
- 3)尾村ら, 鋳造工学 第85巻, 663, (2013)
- 4)鶴谷ら, 天田財団助成研究成果報告書 Vol.25, 235·236, (2012)



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。

香りを保持した県産果実ピューレの開発

金井 悠輔* 伊藤 和子* 須谷 潤** 馬田 紘樹**

Development of Fragrance-preserved Purees using Fruits from Tochigi Prefecture Yusuke KANAI, Kazuko ITO, Jun SUTANI and Hiroki MADA

県産果実ピューレの高品質化に向け、栃木県産「スカイベリー」及び「巨峰」を用いて素材の香りを保持したピューレの開発を行った。加熱濃縮ピューレと比較して減圧濃縮ピューレには豊かな香気成分を保持しており、さらに減圧濃縮時の留出液をカットバックすることでより香気成分を高めることができた。また保存試験の結果、透明容器での保存と比較してアルミ容器にて保存することで香気成分が保持されるものと推察された。

Key words: 香気成分,加熱濃縮,減圧濃縮,カットバック,保存試験

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, 香気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気成分の揮散などが問題となって いる。昨年度, 香気成分を保持し加熱臭の発生を抑え た減圧濃縮ピューレの製造方法について検討し, いち ご(とちおとめ)・トマト・にっこり梨について試作品 作製を行った。また、作製したピューレを冷凍保管す る際の香気成分の揮散についても調査した。

本研究では、昨年度の結果を参考にして、より多くの県産果実での減圧濃縮ピューレ作製・保管方法を検討したので報告する。

2 研究の方法

2. 1 原料

いちごの原料は、栃木県産「スカイベリー」(登録品種名「栃木i27号」)を用いた。ぶどうの原料は栃木県産「巨峰」を用いた。また、減圧濃縮時の留出液を濃縮したのちにカットバックする手法の検討のため、栃木県産「とちおとめ」を用いた。

2. 2 ピューレの作製

果実をフードプロセッサーにかけ、パルパーで裏漉しすることで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。減圧濃縮時に発生する留出液を一定量ずつ分画採取し、各分画液について香気成分分析及び官能評価を行い、高評価であった分画液のみを減圧濃縮ピューレに戻すことをカットバックとし、本手法で作製されたピューレを「カットバックピューレ」とした。

2. 3 香気成分分析

香気成分は、伊藤らの方法 11 を参考とし以下のとおり分析を行った。香気成分の吸着には Twister (Gerstel 社製)を用いた。ピューレについては HSSE 法により香気成分の吸着を行い、ピューレ $10g \times 3$ にそれぞれ内部標準としてノナンを添加し、40 $^{\circ}$ $^{\circ}$ 20 時間吸着させた。分画液については SBSE 法により吸着を行い、分画液約 20m1 に内部標準としてノナンを添加し、吸着材を回転

^{*} 栃木県産業技術センター 食品技術部

^{**} タカ食品工業㈱

させながら室温で1時間吸着させた。その後,吸着材を加熱脱着装置つきガスクロマトグラフ質量分析計を用いて測定を行った。分析条件を表1に示す。

表 1 香気成分分析条件

加熱脱着装置	TDS: Gerstel 社製
TDS 条件	20°C (1min)-60°C/min-210°C (4min)
CIS 条件	$-150^{\circ}\text{C}(0.01\text{min}) - 12^{\circ}\text{C/sec} - 210^{\circ}\text{C}(5\text{min})$
GC/MS	GC6890N, MS5973: Agilent Technologies 社製
カラム	Inertcap pure WAX
オーブン温度	30m, 0.25mm, 0.25μm: GL Sciences 社製 40℃(3min)-10℃/min-150℃- 20℃/min-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

2. 4 保存試験

保存試験には、スカイベリー・巨峰ともにカットバックピューレを用いた。各ピューレを透明容器(アルミナ蒸着)及びアルミ容器(アルミ蒸着)に入れ密封したものを-18 $^{\circ}$ $^{\circ}$

3 結果及び考察

3. 1 スカイベリーピューレの検討

スカイベリーの濃縮前ピューレを減圧濃縮した際に 分画採取した留出液について香気成分分析を行った結 果を図1に示す。なお、分画液1が最も初期に採取し た留出液で、分画液6が最後に採取した留出液である。 この結果から、分画液1にイチゴの特徴的な香りであ る果実の香り(エステル類)、スズランの香り(リナロ ール)、イチゴの香り(メシフラン)甘い香り(ネロリ ドール)等が多く含まれていることがわかる。また、 中盤から後半の分画液では、ウッディーな香り(ケイ 皮酸エチル)の割合が高くなることが分かった。

これらの分画液の香りについて官能評価を行った結果,分画液1に最もフルーティな香りを強く感じ,分画液2以降はグリーンな香りが目立つ結果となった。以上のことから,分画液1のみをカットバックすることが最適と考えられた。

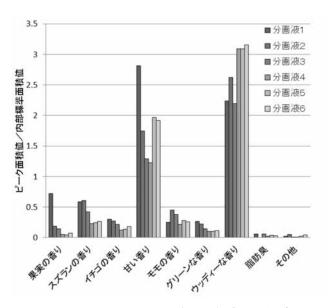


図1 スカイベリー分画液の香気成分分析結果

次に、スカイベリーの減圧濃縮ピューレ、カットバックピューレに加え、比較対象として減圧濃縮ピューレと同じ濃縮倍率の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2に示す。減圧濃縮ピューレには、加熱濃縮ピューレと比較すると全体的に多くの香気成分を保持していることが分かる。さらに、分画液1をカットバックした場合、減圧濃縮ピューレと比較して果実の香り:1.2倍、スズランの香り:1.5倍、イチゴの香り:1.3倍、甘い香り:1.1倍に増加しており、カットバックによりイチゴに特徴的な香気成分を効果的に高めたピューレが作製可能であることが認められた。

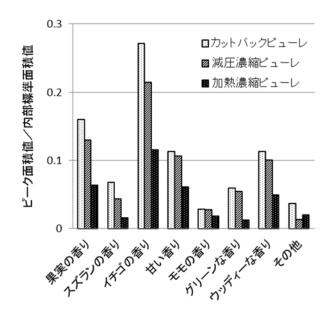


図2 スカイベリーピューレの香気成分分析結果

3. 2 巨峰ピューレの検討

スカイベリーの濃縮前ピューレを減圧濃縮した際に 分画採取した留出液について香気成分分析を行った結 果を図3に示す。巨峰の場合,ブドウの重要な香気成 分と考えられる果実の香り(エステル類),花の香り(フェネチルアルコール),グリーンな香り(ヘキサノール) が分画液1に多く含まれていた。分画液2以降は全体 的に香気成分の量が少なくなる傾向となった。

これらの分画液の香りについて官能評価を行った結果,分画液1にほのかにフルーティさを感じたが,分画液2以降は全体的に香りが弱く,やや渋さが感じられた。以上のことから,巨峰においても分画液1のみをカットバックすることが最適と考えられた。

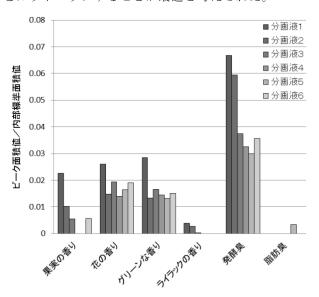


図3 巨峰分画液の香気成分分析結果

次に, 巨峰の減圧濃縮ピューレ, カットバックピュ ーレに加え,比較対象として減圧濃縮ピューレと同じ 濃縮倍率の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4に示す。巨峰の減圧濃縮ピューレで は,加熱濃縮と比較して果実の香りが特に多く保持さ れていることが確認できる。分画液1をカットバック した場合,減圧濃縮ピューレと比較して花の香りにつ いては変化が認められなかったものの、果実の香り: 1.5倍, グリーンの香り:1.1倍に増加させることがで きた。なお、分画液1には発酵臭につながる脂肪酸も 多く検出されたが、カットバックピューレにおいては それらの物質が極端に増加しなかった。これは、ピュ ーレと分画液での香気成分の抽出方法の違いにより, 分画液に直接吸着材を投入する SBSE 法では多くの脂 肪酸が吸着する一方, ヘッドスペースに気化した成分 のみ吸着する HSSE 法では、揮発性が比較的低い長鎖脂 肪酸は多く吸着されなかったものと考えられる。

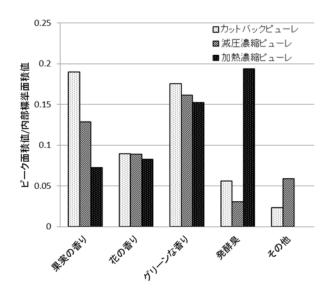
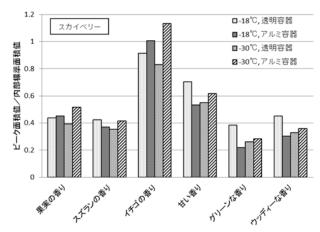


図4 巨峰ピューレの香気成分分析結果

3.3 保存試験

スカイベリー及び巨峰のカットバックピューレを各 条件で保存試験を実施したものについて香気成分分析 を行った結果を図5に示す。

スカイベリーについては、-30℃での保管条件では、いずれの香気成分もアルミ容器で保存することで透明容器と比べて多く保持される傾向が認められたが、-18℃では同様の傾向は確認できなかった。全体的に保管条件の差による大きな影響は認められなかった。



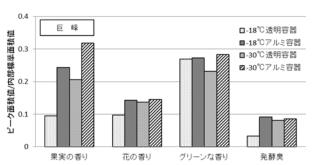


図5 保管ピューレの香気成分分析結果 保存期間:スカイベリー5か月,巨峰3か月

巨峰については、果実の香りの変動が大きく、-30℃かつアルミ容器による保存条件において最も保持されていた。アルミ容器による香気保持効果は他の香気成分でも認められた。これは、今回用いた透明容器に処理されているアルミナ蒸着膜の特性として、作業中の折り曲げ等の負荷により蒸着膜にクラックが入りガスバリヤー性が低下しやすいという点が挙げられ、これにより透明容器において香気成分の損失につながったものと推察された。

4 おわりに

栃木県産スカイベリー及び巨峰を用いたピューレの 減圧濃縮法及び香気成分のカットバック法を検討した。 本研究により得られた知見は以下のとおりである。

- (1) 加熱濃縮ピューレと比較すると,減圧濃縮ピューレには豊かな香気成分が保持されていることが明らかとなった。
- (2) 減圧濃縮時の留出液の一部をカットバックすることで,揮散した香気成分を再度ピューレに戻すことが可能となり,より豊かな香りを持つピューレを作製することができた。
- (3) カットバックピューレの保存試験の結果,透明容器よりアルミ容器で保管することで香気成分の保持につながるものと推察された。

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. 13", 16-19, (2016)
- 2) 三吉和之ほか: "香料 No. 228", 145-151, (2005)

県産麦芽を用いた麦汁製造技術の確立

松本 健一* 小坂 忠之* 山下 創**

Establishment of Wort Manufacturing Technology by Using Malt Produced in Tochigi Kenichi MATSUMOTO, Tadayuki KOSAKA and Hajime YAMASHITA

県産麦芽と国外産麦芽を用いた小仕込み試験と実地試験を実施し、その醸造特性を評価した。小仕込み試験では、県産麦芽及び国外産麦芽により作製した麦汁のアミノ酸量は国外産麦芽がやや高い結果となった。実地試験における麦汁色度は、県産麦芽を用いた試料では、一番麦汁回収後のホップ煮沸工程を経ても変化しにくいことが確認された。

Key words:麦芽,麦汁

1 はじめに

本県は全国有数のビール麦(二条大麦)生産県であり、現在県内のクラフトブルワリーから、個性的なビールが販売されている。平成24年に栃木クラフトビール推進協議会が設立され、新商品開発の取組が活発化している。近年、原料に全ての県産品を用いたビールの商品化を目指しており、新規酵母の取得や県産ホップの特性評価を行ってきた 1)・2)。しかしながら、現在県内ブルワリーの多くは国外産麦芽を使用しているため、県産麦芽の特性が十分に把握できておらず、県産麦芽を用いた麦汁製造技術の確立に向けた取組が望まれている。

本研究では、県産麦芽の醸造特性を明らかにすること を目的に研究を実施したので報告する。

2 研究の方法

2. 1 麦汁製造試験(小仕込み)

原材料として、麦芽 3 種類 (栃木県産、オーストラリア産及びカナダ産)を用いた。蒸留水 200ml に麦芽を 20g 添加し、恒温槽にて 60°Cで 2 時間保持後、30 分間で 76°Cまで昇温したものを試料とした。

2. 2 麦汁製造試験(実地)

県内ブルワリーにおいて、県産麦芽と国外産麦芽を用いて麦汁を作製した。一番麦汁及び酵母添加前の調整された麦汁を分析試料とした(図1)。

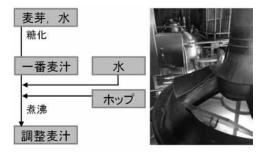


図1 麦汁製造試験(実地)

2. 3 分析方法

各種試料の糖(グルコース,スクロース,マルトース)は高速液体クロマトグラフ(㈱島津製作所;Prominenceシリーズ),アミノ酸は高速アミノ酸分析計(日本電子㈱;JLC-500V),EBC値・総ポリフェノールはBCOJビール分析法に準拠した方法で実施し,分光光度計(㈱島津製作所;UV-1800)により分析した。アミノ酸は16種(Ser、Glu、Gly、Ala、Val、Cys、Met、Phe、Leu、Ile、Orn、His、Lys、Arg、Tyr、GABA)の合計値を示した。

3 結果及び考察

3. 1 麦汁製造試験(小仕込み)

図2に麦汁製造におけるグルコース及びマルトース濃度の経時変化、表1にアミノ酸分析の結果を示す。糖組成については、県産麦芽と国外産麦芽で大きな違いは見られず、アミノ酸含量については、県産麦芽が国外産麦芽よりも低い値となった。

^{*} 栃木県産業技術センター 食品技術部

^{**} 栃木クラフトビール推進協議会

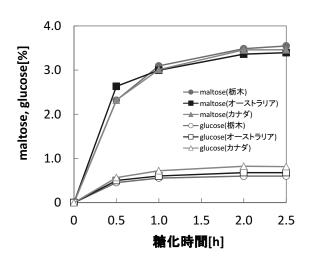


図2 麦汁に含有するグルコース,マルトース

表 1 麦汁に含有するアミノ酸 (糖化 2.5 時間)

産地	アミノ酸 16 種合計[mg/ml]
栃木県(宇都宮)	0.70
オーストラリア	0.74
カナダ	0.83

3.2 麦汁製造試験(実地)

県産麦芽と国外産麦芽を用いて作製した麦汁成分の分析結果を表2に示す。調整麦汁の②,④を比較すると,同等程度の糖組成の麦汁を調製できていることが確認できるが,総ポリフェノール及びアミノ酸量はやや県産麦芽が低い結果を示した。色度(EBC)については,原

材料の影響があるため一番麦汁時点で差が生じているが、県産麦芽ではホップ煮沸工程を経ても変化はほとんど見られなかった。また、官能評価の結果、モルト感が控えめのすっきりした香味になりやすいことが確認された。県産麦芽はすっきりした香味の淡色ビールに向いていることが示唆された。

4 おわりに

県産麦芽と国外産麦芽を用いた小仕込み試験と実地 試験を実施し、その醸造特性を評価し、以下の結論を得 た。

- (1) 県産麦芽と国外産麦芽を用いて作製した麦汁の総ポリフェノール及びアミノ酸量は県産麦芽がやや低い結果となった。
- (2) 色度については、国外産麦芽は着色が進行するが、 県産麦芽は一番麦汁からの変化が少ないことが確 認された。
- (3) 県産麦芽を用いた麦汁は、モルト感が控えめのすっきりした香味になることが確認された。

参考文献

- 1) 松本他: "栃木県産業技術センター研究報告 No. 11", 79-81, (2014)
- 2) 井上他: "農業食料工学会年次大会講演要旨 Vol.75th", 276, (2016)

表 2 麦汁成分分析值

	グルコース	スクロース	マルトース	アミノ酸16種合計	総ポリフェノール	EBC値
sample	[%]	[%]	[%]	[mg/100ml]	[ppm]	[-]
①県産麦芽 一番麦汁	_	-	-	ı	1	8.1
②県産麦芽 調整麦汁	1.1	0.4	6.3	181.1	302.6	8.1
③国外産麦芽 一番麦汁	_	ı	_	ı	ı	15.5
4国外産麦芽 調整麦汁	1.5	0.2	6.4	202.6	432.1	19.8

トーションレースによるロープの開発

堀江 昭次* 荒山 薫* 二渡 友四郎**

Development of the Torchon Lace Rope Shouji HORIE, Kaoru ARAYAMA and Tomoshirou FUTAWATARI

本研究では、クライミングロープを想定し、市販ロープとの比較を行いながら、ロープ外皮についての組織設計、ナイロン糸を使用しての編成、物性試験を行い、その結果からさらに撚糸加工を行ってロープ外皮の編成を行った。その後市販ロープの芯をパイプを使用して外皮に挿入してロープを製作した。さらに、外皮に芯を編み込んだ組織を設計して、編成を行い、縫製加工を施してロープを製作した。製作したロープについて、現有設備でできる範囲の物性試験を行った。その結果、破断強度では目標値を上回る強度を示すことができ、ロープの伸びにおいても目標値クリアを推定できる測定結果を得ることができた。

Key Words : トーションレース, クライミングロープ

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¹¹。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。クライミングロープは、外皮に組紐組織を使用しており、組紐を応用した組織であるトーションレースでの使用を想定できる。そこで本研究では、トーションレースを外皮にしたロープの開発を行うことでの新たな用途開発を目的として研究を行った。

2 研究の方法

トーションレースによるロープの開発のために,次の方法で研究を行った。

2. 1 レース組織の設計

市販クライミングロープの組織を参考に、求められる物性を考慮してレース組織の設計を行うこととした。特に、糸がバイアス方向に配置される組織が有効であると考えられるため、基本柄の中からそのような組織の選定を行った。また、使用する糸についても、市販品と同等な糸を使用することとした。

2.2 外皮の編成

選定した基本柄を基にレース組織を組んで,編成プログラムを作成し、それを使用してロープ外皮の編成

* 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

を行った。市販のロープの外皮は、ナイロン6を使用しているので同じ糸を使用することとた。繊度については、市販ロープ外皮の糸と同じ条件になるように設定することとした。市販のロープ外皮は、24錘の製紐機を使用し、2本引き揃えで編成されている。繊度は、3136.8Dである。今回購入した糸は840Dであるので、当所所有の96錘のトーションレース機で編成するには計算の結果、2本引き揃えで編成することとした。

2.3 外皮の評価試験

編成した外皮について, 市販品の外皮との比較試験 を万能材料試験機により行った。試験結果から修正が 必要な場合は, 糸や編成条件を再考して編成を行い, 再度, 比較試験を行うこととした。

2. 4 ロープの製作

外皮への芯の挿入方法について検討後, 芯を挿入してロープを製作することとした。また, 設計した外皮組織を応用して芯を編み込んだ組織を設計して編成し,ロープを製作することとした。840Dのナイロン糸を使用するため,市販ロープの外皮及び芯に使用されている糸の繊度を参考にそれぞれの糸本数を決める必要がある。96錘の内,64錘を外皮に,32錘を芯にすることとし,計算の結果,外皮に相当するバイアス糸については3本/錘,芯糸については8本/錘とすることとした。

2.5 ロープの評価試験

製作しロープについて,破断強度,伸び,衝撃荷重 の試験が必要なため,現有設備で行うことのできる方 法について検討を行い,検討した方法で評価試験を行 うこととした。

3 結果及び考察

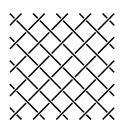
トーションレースを使ったクライミングロープについて、組織設計から製作まで、それぞれの結果についての考察を行う。

3. 1 レース組織の設計

クライミングロープの外皮に求められる物性としては、芯の保護のため、1箇所が解れても組織的にそれを補う性質が求められる。

3. 1. 1 市販ロープ外皮組織について

市販ロープの外皮に使用されている組織はブレード (組紐) 組織である。この組織は図1及び写真1に示すとおりバイアス方向に糸が走っている。これにより,1箇所が解れても他の糸が解れを締め付けてそれ以上解れが広がらない構造となっている。



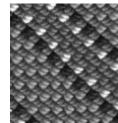
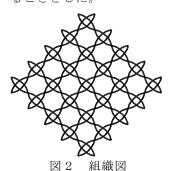


図1 組織図

写真1 組織画像

3. 1. 2 トーションレースによる外皮組織

解れに強いブレード組織を発展させる可能性のある 組織としてトーションレース基本柄の中からトーショ ングラウンド組織を選定した。この組織は図2及び写 真2に示すとおり糸が2本対になってバイアス方向に 糸を走らせる組織で、糸同士の絡みが多く、より解れ に対して強い性質を示すことが考えられる組織である。 この組織を基本として外皮組織の編成プログラムを作 ることとした。



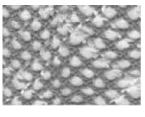


写真2 組織画像

3.2 外皮の編成

作成した編成プログラムにより外皮組織の編成を行った。編成条件を表1に示す。編成した外皮を写真3に示す。高張力で編成しているため、全体的に硬い仕

上がりとなった。また、フィラメント糸の引き揃えで 編成したため、編成中にフィラメントが解けて編成に 支障を来すことがあった。

表 1 編成条件

トーションレース機:日本マイヤー SKM96/45NC

巻取速度: 0. 6 mm/rev

糸張力: 250g

使用糸:ナイロン6 840D2本引き揃え





a) 全体

b)表面

写真3 トーション外皮1

さらに、編成性を上げること及び仕上がりに柔らかさを出すことを目的とし、当所のイタリー式撚糸機を使用して糸に撚りを加え、編成時の張力を250gから150gに変更して編成を行った。その時の編成条件を表2に示す。また、編成したレースを写真4に示す。引き揃

表 2 編成条件

トーションレース機:日本マイヤー SKM96/45NC

巻取速度: 0. 6 mm/rev

糸張力: 150g

使用糸: ナイロン6 840D2本撚 (416/m)



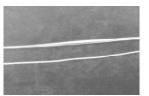


写真4 トーション外皮2

写真5 糸

え糸の外皮と比較して柔らかい仕上がりとなった。写 真5に引き揃え糸(上)と撚った糸(下)を示す。

3.3 外皮の評価試験

万能材料試験機 (50kN) (インストロン 5569) を使用して評価試験を行った。その結果を表 3 に示す。この結果から,市販品と比べて強度では上回るが伸びは小さくな

表 3 外皮評価試験結果

試料名	引張強さ・伸び率
市販品	6.7kN • 115.5%
トーション外皮(引揃)	7.7kN • 59.9%
トーション外皮(撚り)	7.9kN • 60.3%

る結果となった。トーションの方がより強くなる組織 を編成できると考えられるが、伸びの小ささが衝撃荷 重に影響を与えることが想定される結果となった。ロープの製作には撚りを加えた外皮を使用することとした。

3. 4 ロープの製作

クライミングロープは外皮と芯で構成されるため², 外皮に芯が加えられることになる。

3. 4. 1 芯の挿入方法

市販ロープの芯を取り出してトーション外皮に挿入させることとした。その方法を図3に示す。また、製



①芯取り出し ②パイプに装着 ③外皮に挿入 図 3 外皮挿入方法

作したレースを写真 6 に示す。挿入後に縫製を行い弛みを無くした。ロープの触感としては柔らかい感触となった。握っても問題の無い仕上がりとなった。しかし、後で芯を挿入する方法は製作時間を考慮すると現実的ではなく、違った方法の構築が求められる結果となった。



写真6 芯挿入ロープ

3. 4. 2 芯編込ロープの製作

トーショングラウンド組織を基本として,芯に相当する糸を編み込んだ組織を設計した。その組織を図4に示す。96スピンドルのうち,64本をバイアス糸とし,32本を芯糸とする組織である。

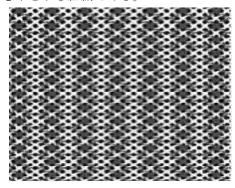


図4 芯編込組織

編成条件を表 4 に示す。また,編成したレースを写真 7 に示す。外皮だけの編成の場合、ブッシュ(トーションレース中央部の糸引き込み口)No.0を使用しているため,レースは約 ϕ 10 の筒状となるが,芯編込の場合は糸が太いため,ブッシュNo.3となり,約 ϕ 27 の筒状の仕上がりとなった 3 。このレースを円形の縫製してロープに仕上げた。できあがったロープを写真 8 に示す。

表 4 芯編込ロープ編成条件

トーションレース機:日本マイヤーSKM96/45NC

糸張力:バイアス糸150g 芯糸150g

巻取速度: 0.6mm/rev

糸:ナイロン840D バイアス糸→3本撚 芯糸→4本撚×2

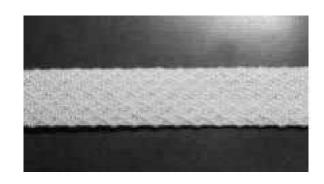
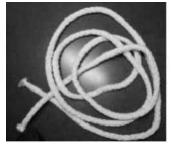


写真7 芯編込レース





b) 拡大

a) 全体

写真8 芯編込ロープ

3.5 ロープ評価試験

3. 5. 1 破断強度及び伸び率

当所所有の万能材料試験機 (50kN) を使用して試験を行った。芯挿入ロープについては、標準で装着されている平板のグリップではチャッキング出来ず、丸棒用のグリップでは強く締めるとチャック切れを起こし、緩く締めると滑りを起こしてしまうため、測定不可となった。測定は、芯編込ロープに加工する前の芯編込レースついて行った。

測定条件を表 5 に示す。目標値としてE N規格で規定されている12 kN以上とした。測定結果は12.4 kNとなり,目標値は達成することが出来た。

表 5 編成条件及び重量

測定機:万能材料試験機(インストロン5565 50kN)

引張速度: 200mm/min 掴み間隔: 200mm

次に、伸び率についての測定を行った。EN規格では、1mの長さのロープに80kgの荷重をかけたときと5kgの荷重をかけたときと5kgの荷重をかけたときの長さの差を計り1mに対し10%以下となることが規定されている。当所の現有設備で試験できる方法として万能材料試験機の掴み間隔が10cmから50cmまでの5段階の試料を用意し、それぞれ5kg荷重時と80kg荷重時の伸びから伸び率を出し、その推移から1mの試料長での伸び率を推定することとした。測定結果を図5に示す。この結果から、同じ試料幅で試料長が長くなる場合の減少率が推定され、1mでは10%以下となると考えられる。

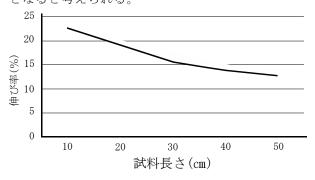


図5 伸び率の推移

3.5.2 衝撃試験

EN規格では、80kgの錘をロープに付けて、4.8m落下時にロープにかかる荷重を衝撃荷重としており、12kN以下であることが規定されている⁴⁾。現有設備で可能な試験方法として、万能材料試験機(50kN)を使用する写真9に示す試験方法により、衝撃荷重基準を満たしている市販品ロープとの比較を行うこととした。使用する錘は2kgで落下長さは60cmとする。



写真 9 衝擊試験方法

試験結果を表6に示す。この結果から、市販品に比

べると衝撃の吸収性で劣っているという結果になった。

表 6 衝擊試験結果

試 料 名	衝撃荷重 (N)
市販品ロープ	70.52
芯挿入ロープ	109.76
芯編込ロープ	110.79

市販ロープは、製造過程において糸加工(オートクレープ加工等)等を通じて糸に様々な動的性質を与えており、衝撃吸収性を高めるにはレース組織に加え、糸加工も重要な要素となることがわかった。この試験に使用した市販品ロープの品質表示は衝撃荷重は7.4kNとなっている。試験結果から、芯挿入ロープは市販品ロープの1.56倍、芯編込ロープが1.57倍となり、EN規格の試験方法を行った場合の値としては、芯挿入ロープが11.5kN、芯編込ロープが11.6kNとなることが推定され、衝撃荷重基準は満たしていることになる。

4 おわりに

本研究では、クライミングロープを想定したロープの開発を行った。研究の方法としては、市販品ロープとの比較を行い、14種類あるトーションレースの基本柄の中から適したものを選んでロープ外皮組織とするものであった。また、芯の挿入については、パイプを使って手で挿入する方法や芯を直接編み込む方法について考案し、その方法でロープを製作することが出来た。芯編込ロープについては、目標としていた破断荷重12kN以上、伸び10%以下をクリアすることが出来た。衝撃荷重では、規定される値を満たせる見込みとなったものの、市販品ロープよりも劣る結果となってしまった。今後、レース組織及び糸加工についてさらに検討していく必要があると考えられる。

本研究で行ったロープ開発では2種類のロープを製作したが、芯を後から挿入する方法は製作時間がかかり、実際の生産では難しいと考えられ、芯を編み込む方が作業効率を考慮すると現実的な方法と思われる。今回の研究成果は、トーションレースが強度の点で優れたものを編成できる可能性を示したものと考える。この成果を関係企業に対して普及し、資材分野への進出を目指せればと考えている。

参考文献

- 1) 松島四郎:トーションレース工業Ⅱ (1982)
- 2) エーテルリッド:ロープカタログ2015
- 3) 日本マイヤー: SKMトーションレース機取扱説明書
- 4) PictUIAA101-EN892DynamicRopes

酸性染料の還元抜染性に関する研究

井田 恵司 嶋田 和正 田邊 雅敏 三俣 政勝

Study on Reduction Dischargeability of Acid Dyes Keiji IDA, Kazumasa SHIMADA, Masatoshi TANABE and Masakatsu MITSUMATA

二酸化チオ尿素による種々酸性染料の還元抜染性を評価した。種々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」及び抜染糊に差し色染料を混合し、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。その結果、検討した 62 銘柄の酸性染料の中で、34 銘柄の酸性染料で白色抜染が可能であることを明らかにした。一方、着色抜染に関して適用できる銘柄は、62 銘柄の酸性染料の中で 9 銘柄に留まった。

Key Words:酸性染料, 白色抜染, 着色抜染, 二酸化チオ尿素, 還元抜染

1 はじめに

抜染は、濃色の地染め生地上に淡色をプリントする際、色が 混ざることを防止するため、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技法であり、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 いうメリットがある。そのため、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 の高級ブランド品(ウールや絹製の婦人服・スカーフ、ネクタ イ等)の染色に古くから用いられてきた。¹⁾²⁾ 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。

近年,ますます高度な色表現が求められる中で、安全で、トラブルの少ない抜染技術の開発が不可欠となってきたことから、筆者らは、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い、ウール生地に対する新規な抜染法として報告した。3報告では、4銘柄の地染め酸性染料に対して、白色抜染が可能であることを示した。しかし、他の酸性染料に対する抜染性について評価する必要がある。

そこで本研究では、二酸化チオ尿素を用いた還元抜染法の適用範囲を明らかにするため、現在容易に入手できる酸性染料及び当センターで保有する酸性染料の中から62銘柄を選定し、白色抜染及び着色抜染性の検討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、既報³⁾と同じくウールモスリンを使用した。

抜染剤は二酸化チオ尿素を使用した。

糊剤は、アルギン酸ナトリウム(スノーアルギンM)を使用し、助剤として尿素、染料溶解剤(グリエシンA)、酸(酒石酸アンモニウム)を使用した。

酸性染料は表1に示す62銘柄を選定した。

白色抜染に供する試料の地染めの染色濃度は、各銘柄とも 淡色 (0.5%o.w.f)及び濃色(2%o.w.f)の2種類とした。た だし、染料 41 については、淡色を 1%o.w.f、濃色を 5%o.w.fとした。

地染め処方は、それぞれメーカー推奨の処方とした。 4) 一方、着色抜染の際の差し色染料として用いる場合は、すべての銘柄で 2%o.w.p とした。また、着色抜染に供する試料の地染めは、既報 3) と同じく赤(Kayanol Milling Red RS 125(日本化薬㈱):0.5%)、青(Supranol Cyanine 6B(バイエルジャパン㈱):0.3%)、黄(Kayanol Yellow N5G(日本化薬㈱):0.5%)、黒(Kayanol Milling Black TLR(日本化薬㈱):5.2%)を用いた。

2. 2 抜染方法

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(制シンワキカイ #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2に白色抜染糊処方を示す。

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62銘柄の染料(差し色染料),助剤及び酸を加えている。表3に着色抜染糊処方を示す。

^{*}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㈱

表 1	選定]	した酸性染料
10 1		

表 I 選足 (C. I Index	呼称
Alizarine Fast Blue RFE		染料1
Aminyl Blue E-2GL	C. I. Acid Blue 40	染料 2
Aminyl Red E-3BL	C. I. Acid Red 257	染料 3
Aminyl Yellow E-3GL	C. I. Acid Yellow 49	染料 4
Aminyl Yellow E-3RL	C. I. Acid Orange 67	染料 5
Irgalan Yellow GL 220%		染料 6
Kayakalan Blue Black 3BL		染料 7
Kayakalan Bordeaux BL	C. I. Acid Red 256	染料 8
Kayakalan Brilliant Blue G	0. 1. Nota Roa 200	染料 9
Kayakalan Brown GL	C. I. Acid Brown 294	染料 10
Kayakalan Olive GL	C. I. Acid Green 75	染料 11
Kayakalan Orange RL	C. I. Acid Orange 122	染料 12
Kayakalan Yellow GL	C. I. Acid Vellow 161	染料 13
Kayakalan Grev BL 167	C. I. Acid Black 112	染料 14
Kayalax Navy B	C. I. Acid Blue 229	染料 15
Kayalax Navy R	C. I. Acid Blue 300	染料 16
Kayalax Yellow G	C. I. Acid Yellow 207	染料 17
Rayalax Tellow G	C. I. Acid Orange	来作11
Kayanol Milling Yellow RW	149	染料 18
Kayanol Blue NR	C. I. Acid Blue 129	染料 19
Kayanol Cyanine 5R	C. I. Acid Blue 113	染料 20
Kayanol Milling Blue 2RW	C. I. Acid Blue 140	染料 21
Kayanol Milling Blue BW	C. I. Acid Blue 138	染料 22
Kayanol Milling Green GW	C. I. Acid Green 27	染料 23
Kayanol Milling Red 6BW	C. I. Acid Violet 97	染料 24
Kayanol Milling Turquoise Blue 3G	C. I. Acid Blue 185	染料 25
Kayanol Milling Yellow 5GW	C. I. Acid Yellow 127	染料 26
Kayanol Milling Green 5GW	C. I. Acid Green 28	染料 27
Kayanol Milling Red BRW	C. I. Acid Red 303	染料 28
Kayanol Milling Red BW	C. I. Acid Red 138	染料 29
Kayanol Milling Violet FBW	C. I. Acid Violet 48	染料 30
Kayanol Milling Yellow 3GW	C. I. Acid Yellow 72	染料 31
Kayanol Milling Yellow O	C. I. Acid Yellow 38	染料 32
Kayanol Milling Yellow 6GW		染料 33
Kayanol Red 3BL	C. I. Acid Red 254	染料 34
Kayanol Red GRN		染料 35
Kayanol Yellow N5G	C. I. Acid Yellow 110	染料 36
Kayanol Yellow N3R	C. I. Acid Orange 67	染料 37
Lanacron Blue S-DB		染料 38
Lanacron Green S-DB		染料 39
Lanacron Red S-DB		染料 40
	<u> </u>	>10.11 TO

Lanaset Bla	ck B		染料 41
Lanaset Blu	e 2R		染料 42
Lanaset Blu	e 5G		染料 43
Lanaset Blu	e 2RA		染料 44
Lanaset Bor	deaux B		染料 45
Lanaset Bro	wn B		染料 46
Lanaset Bro	wn G		染料 47
Lanaset Gre	en B		染料 48
Lanaset Gre	y G		染料 49
Lanaset Nav	y R		染料 50
Lanaset Ora	nge RN		染料 51
Lanaset Red	2GA		染料 52
Lanaset Red	2B		染料 53
Lanaset Red	G		染料 54
Lanaset Vic	let B		染料 55
Lanaset Yel	low 2R		染料 56
Lanaset Yel	low 4GN		染料 57
Lanyl Brilli	ant Blue G	C. I. Acid Blue127	染料 58
Lanyl Brown	R	C. I. Acid Brown 28	染料 59
Lanyl Grey B	1	C. I. Acid Black 60	染料 60
Lanyl Orange	R	C. I. Acid Orange 88	染料 61
Lanyl Yellow	G extra conc	C. I. Acid Yellow 116	染料 62

表 2 白色抜染処方

薬剤	処方1	処方2
抜染剤	10. 0	20. 0
元糊※	47. 0	41.8
水	43. 0	38. 2
合計	100. 0	100.0

※元糊…アルギン酸ナトリウム 10%

表 3 着色抜染処方

薬剤	処方1	処方2	ブランク
染料	2.0	2.0	2.0
尿素	4.0	4.0	4.0
グリエシンA	2.0	2.0	2.0
抜染剤	10.0	20.0	0.0
酸	4.0	4.0	4.0
元糊※	40. 7	35. 5	46.0
水	37. 3	32. 5	42. 0
合計	100. 0	100.0	100.0

※元糊…アルギン酸ナトリウム 10%

%処方 2は、地染めが濃色の場合を想定したレシピであり、本研究では地染め黒に対して使用した。

2.3 評価

白色抜染及び着色抜染した生地は目視及び測色システム (コニカミノルタ㈱ CM-3700d) により,抜染性の評価を行った。白色抜染性は,白色抜染部分の色と地染め前のウール生地の色を $L^*a^*b^*$ で表し($L^*a^*b^*$ 2及び $L^*_1a^*_1b^*_1$),次式で示す色 差式で色差を計算した。 5

 Δ E*ab=[(Δ L*) ²+ (Δ a*) ²+ (Δ b*) ²]^{1/2} (1) ただし Δ L*= L*₂-L*₁, Δ a*= a*₂-a*₁, Δ b*= b*₂-b*₁

一方,着色抜染性は、各処方で着色抜染した試料と白生地に 抜染剤を含まない捺染糊でプリントした試料(ブランク)との 色差を(1)で示す色差式にて計算した。

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(株)に入れ、槽内温度 40° C、湿度 98%の条件に1週間暴露した。

3 結果及び考察

3. 1 種々酸性染料の白色抜染性の評価

染料 1~染料 62 を用いて、それぞれ濃色及び淡色に地染めした生地について二酸化チオ尿素で白色抜染した。目視結果は、良い順に「○→△→×」で示した。各染料銘柄の抜染性評価は、目視及び測色計による色差測定を総合的に判断し、「使用可」「条件によって使用可」「使用不可」の3種類に分類した。評価の例として、表4に染料43及び染料50の結果を示す。

表 4 酸性染料の白色抜染性評価例

	地染め	抜染剤	ウール白生 色差(ΔE)	上地との	目視	抜染性 評価	
呼称	濃度 (%)	濃度(%)	蒸し箱	HTス チーマ ー	結果		
	0. 5 2. 0	10	31. 3	37. 9	×		
染料		20	33. 9	33. 9	X	× 使用不	
43		10	50. 2	54. 1	×	可	
		20	49. 7	51.8	X		
	0. 5	10	6.8	6. 1	0		
染料		20	7. 7	6. 2	0	0	
50	2. 0	10	14.8	16. 9	\triangle	使用可	
	2.0	20	14	12. 9	0		

染料 50 については、濃色(2%)に地染めした生地に対して、 抜染剤を 10%にした場合、熱処理法に関わらず色差が 14.8~ 16.9 となり、完全に抜染されていない状態となった。しかし、 他の条件では、良好な白色抜染が得られている。このような例 については、多くの条件で白色抜染可能と考え、「使用可能」 と判断した。

一方,染料 43 は、どの条件でも色差は 30 以上であり、白色抜染が「使用不可」と分類した例である。

検討した 62 銘柄の酸性染料の中で、「使用可」に分類した 染料を表5に示す。

表 5 白色抜染使用可の染料

呼称	化学構造	呼称	化学構造
染料3	モノアゾ系	染料 33	
染料 4	モノアゾ系	染料 34	アゾ系
染料 5	モノアゾ系	染料 35	
染料 6		染料 36	アゾ系
染料8	アゾ系 (金属錯塩)	染料 37	モノアゾ系
染料 11	アゾ系 (金属錯塩)	染料 39	
染料 12	アゾ系 (金属錯塩)	染料 41	
染料 13	アゾ系 (金属錯塩)	染料 46	
染料 17		染料 47	
染料 18		染料 49	
染料 20	ジスアゾ系	染料 50	
染料 24	モノアゾ系	染料 51	
染料 25		染料 53	
染料 26	アゾ系	染料 56	
染料 28		染料 57	
染料 29	モノアゾ系	染料 59	モノアゾ系 (金属錯塩)
染料 31	アゾ系	染料 61	アゾ系(金属錯塩)

表中の「化学構造」には、文献等®がで染料構造が確認できたものについて記載した。ここから類推すると、白色抜染に使用可能と分類した染料銘柄は、アゾ系染料が占めると思われる。古くから、還元抜染剤によるアゾ系染料の抜染機構としては、アゾ基である窒素間の二重結合を破壊し簡単なアミノ化合物に分解されて脱色する®と言われており、表5に示した銘柄も、この反応機構に基づいて抜染されたと考えている。

次に、「条件によって使用可」に分類した染料を表6に示す。

表 6 条件によっては白色抜染使用可の染料

呼称	化学構造
染料 14	アゾ系 (金属錯塩)
染料 15	アゾ系(金属錯塩)
染料 16	
染料 60	モノアゾ系 (金属錯塩)

表6に示した4銘柄は、すべて、抜染剤を印捺した後の熱処理の条件が限定されるものである。具体的には、HTスチーマーで熱処理した際は、抜染可能と評価できるが、蒸し箱で熱処

理した際は、抜染不十分と評価した。この点は、既報®のとおり、熱処理温度の僅かな差による影響であると考えている。

4銘柄のうち、構造が分かっている3銘柄は金属錯塩を有するアゾ系染料である。金属錯塩を有するアゾ系染料は、染料に含まれる金属がアゾ基を保護する効果を持つことが知られている。今回の結果においても、この効果によりアゾ基の二重結合の破壊が十分に進まないことで、完全に白色抜染されなかったと考えている。

最後に、「白色抜染使用不可」の染料を表7に示す。

表 7 白色抜染使用不可の染料

呼称	化学構造	呼称	化学構造
染料1		染料 38	
染料2	アントラキノン	染料 40	
染料7		染料 42	
染料9		染料 43	
染料 10	アゾ系 (金属錯塩)	染料 44	
染料 19	アントラキノン	染料 45	
染料 21		染料 48	
染料 22	アントラキノン	染料 52	
染料 23	アントラキノン	染料 54	
染料 27		染料 55	
染料 30	アントラキノン	染料 58	アントラキノン
染料 32	アゾ系	染料 62	アゾ系(金属錯塩)

表7に示した24銘柄の中で、化学構造が分かっているものを見ると、アントラキノン構造の染料が目立つ。一般的にアントラキノン型の染料は、還元されたロイコ化合物が緩やかに酸化することで、もとのアントラキノン型に再生することから、完全に抜染されにくいと言われる。®アントラキノン型の染料に関しては、この説に従い十分な抜染効果が得られなかったと思われる。また、一部のアゾ系染料については、金属錯塩を有する等の理由により、アゾ基の破壊が抑制されたことによる影響であると推測できる。

3. 2 種々酸性染料の着色抜染性の評価

染料 1~染料 62 を差し色染料, 二酸化チオ尿素を抜染剤とし, 赤・青・黄・黒に地染めした生地の着色抜染を試みた。着色抜染性評価についても, 目視及び測色計による色差測定で行った。

表8に差し色染料として使用可能であると評価した9銘柄 を示す。

染料 18 は、黒に地染めした生地に対しては抜染剤濃度を 20%にしても、十分な抜染効果が得られなかった。しかし、他 の条件ではブランクとの発色性の違いは、色差 (Δ E) で表す と 10 に満たず、良好な着色抜染結果であると言える。染料 19

は、今回検討した青系酸性染料の中では、唯一「使用可能」と 判断した銘柄である。ただし、「使用可能」と判断した他の8 銘柄と比較すると、ブランクとの発色性の違い(色差)が大き い。目視評価でも若干青色系から紺色系に色がずれていること が認められる。染料23は僅かに濃色化したが良好であった。

表8 着色染料が使用可能な染料銘柄と色差

	地染め色	色						
呼称	抜染剤液	農度(%)						
	ブランク(抜染剤無)との色差 (ΔE)							
¥4 क्या	無	赤	青	黄	無	黒	無	
染料 18	10	10	10	10	20	20	0	
10	4.6	8. 2	6.8	6.9	5. 5	16. 1	0	
¥4 क्या	無	赤	青	黄	無	黒	無	
染料 19	10	10	10	10	20	20	0	
13	13. 9	20.4	21.6	16. 1	19.8	21.0	0	
染料	無	赤	青	黄	無	黒	無	
23	10	10	10	10	20	20	0	
20	11.4	13.9	13.0	12.6	9. 7	12.9	0	
染料	無	赤	青	黄	無	黒	無	
31	10	10	10	10	20	20	0	
- 01	0.8	4. 7	6.6	1.6	1.7	21.6	0	
染料	無	赤	青	黄	無	黒	無	
33	10	10	10	10	20	20	0	
00	1.5	3.8	5. 9	8.0	6.2	16.4	0	
染料	無	赤	青	黄	無	黒	無	
36	10	10	10	10	20	20	0	
00	12.3	17. 3	21.0	12.3	29. 1	37.6	0	
染料	無	赤	青	黄	無	黒	無	
45	10	10	10	10	20	20	0	
10	7.8	7.8	6. 7	8.8	8.7	6. 5	0	
染料	無	赤	青	黄	無	黒	無	
48	10	10	10	10	20	20	0	
10	10.8	12.3	12. 7	13.8	8. 1	9.5	0	
染料	無	赤	青	黄	無	黒	無	
57	10	10	10	10	20	20	0	
0.	16.6	16. 5	21.4	14. 2	23.6	34. 7	0	

染料 31, 染料 33 及び染料 36 は, 何れも黄色系染料であり, 染料 18 の傾向と同様に, 黒に地染めした場合のみ, 十分な着 色抜染性が得られなかった。(黄色の発色が不十分な状態)

染料 45 及び染料 48 は、すべての条件で良好な結果が得られた。 染料 57 は黄色系染料で、目視においては、色差(ΔE)の値ほど抜染剤の有無による発色性の違いが認められなかったため、「使用可能」と判断した。

これらの9銘柄について,染料31及び染料36がアゾ系染料, 染料19及び染料23がアントラキノン系染料,他の5銘柄が構造不明であった。

一方,他の53 銘柄については、差し色染料の淡色化が34 銘柄、明らかな色ブレが19 銘柄となった。白色抜染の結果から予想すると、特にアントラキノン系染料は、淡色化や色ブレを抑え、差し色染料として使用できる銘柄が多いと期待していたが、想定以上に糊剤に配合した抜染剤が染料にダメージを与えてしまう結果となった。

この点に関しては、抜染剤量の検討や差し色染料濃度の検討、 染料助剤の検討など、さらに詳細なデータ蓄積が必要であると 考えている。

3. 3 抜染生地の性能評価

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

色なき試験の様子を図1に示す。



図1 大丸法色なき試験

図1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、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,染料3,染料20,染料24,染料29,染料31及び 染料34の6銘柄について,「JIS L0842第3露光法」の結果 「3級未満」相当する変色を確認した。変色の状況は,何れも 抜染部分における茶褐色化であった。

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 結果で、色の変化が大きかった染料を表9に示す。

表 9	耐久性試験で変色が大きかった染料

呼称	1 週間後の色差(ΔΕ)
染料 20	6. 1
染料 24	7. 6
染料 29	6. 7
染料 34	8. 4
染料 39	5. 4
染料 41	5. 9
染料 46	3. 6
染料 50	5. 1

表9に示すとおり、8銘柄について白色抜染した部分で色差3.6~8.4程度の変色を示した。耐久試験の変色の状況に関しても、何れも抜染部分における茶褐色化であった。

該当する染料銘柄を使用する際は、抜染部分の面積を十分考慮するだけでなく、他の染料への置き換えの可否についても検

討が必要である。

4 おわりに

二酸化チオ尿素による種々酸性染料の還元抜染性を評価した。 具体的には、種々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」及び抜染糊に差し色染料を混合し、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。得られた抜染生地の白色抜染性や着色抜染性について評価し、次のような結果が得られた。 1)全 62 銘柄の酸性染料を用い濃色及び淡色で地染めを行った生地について、白色抜染を試みた。その結果、半数以上の34 銘柄の酸性染料については、二酸化チオ尿素を用いた抜染方法が適用できることが分かった。また、抜染条件が限定されるものの、条件によっては使用可能な銘柄が4銘柄であった。

一方で、抜染部分が白色にならず別の色相に変化する等、 二酸化チオ尿素を用いた抜染方法が適用できない染料も 24 銘柄存在した。

2)二酸化チオ尿素で白色抜染可能とした34銘柄について,色なき試験・耐光堅ろう度試験,耐久性試験を行った。

その結果、色なき試験は全ての銘柄で問題が見られなかったものの、耐光堅ろう度試験では6銘柄、耐久性試験では8 銘柄で変色が確認された。

3)全62銘柄の酸性染料を差し色染料として用いた着色抜染を試みた。その結果、9銘柄の酸性染料が二酸化チオ尿素を用いた着色抜染に用いることができることが分かった。しかし他の53銘柄については、淡色化や色ブレが確認され、本研究で実施した着色抜染条件では適用が困難であることが明らかになった。

謝 辞

本研究を実施するにあたり多大なるご指導とご助言をいただきました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)井田恵司,髙岩徳寿,田邊雅敏:栃木県産業技術センター研究報告,43-48, (2016)

4) 例えば、日本化薬㈱: 化薬酸性染料の諸性質について (1977)

5) 日本繊維工業教育研究会: "カラーリング技術", 実教出版

6) 有機合成化学協会編: "染料便覧", 丸善 (1970)

7) 染色ノート第24版, 色染社 (2006)

8) 日本繊維工業教育研究会編: "色染化学1 資材", 実教出版

建染染料を用いた染色技術の開発

嶋田 和正* 井田 恵司* 金井 敏夫**

Development of Dyeing Technique using Vat Dyes Kazumasa SHIMADA, Keiji IDA and Toshio KANAI

建染染料はセルロース系繊維に対して他の染料よりも高い堅牢度を有しているが、酸化還元反応を利用して染色を行うため、染色工程が複雑で工程管理が難しい、染め足が速く染ムラになりやすくコストと手間がかかることから、近年では使用されることが少なくなっている。今後、生産される建染染料の色数が少なくなることが予想されため、赤紫、青緑、黄の3原色の建染染料の混色により様々なカラーバリエーションを生み出すことができる染色技術について検討した。併せて、3原色の建染染料を用いて混色した色見本を作製した。

Key Words:建染染料,ピグメント昇温法,混色

1 はじめに

スポーツ衣料は炎天下での使用が多く、汗をかいた状態で日 光暴露下にあるため汗耐光堅牢度への要求が高く、医療・介護 衣料は衛生上の観点から洗濯や漂白の回数が多いため洗濯堅牢 度や塩素漂白堅牢度への要求が高い。

そのため,通常の衣料材料よりそれらの染色堅牢性の高い商 品開発が必要となっている。

建染染料はセルロース系繊維に対して他の染料部族よりも高い堅牢度を有しているが、酸化還元反応を利用して染色を行うため、染色工程が複雑で工程管理が難しい、染め足が速く染ムラになりやすい、染料のタイプにより染色処方が異なる等高い技術力と経験が必要とされている。

また、建染染料は値段が高く、コストと手間がかかることから、近年では使用されることが少なくなってきており、それに伴い染料メーカーにおいても生産される染料の色数が少なくなっている。

このような状況の中で、今後生産される建染染料の種類がさらに減ることも予想されており、赤紫、青緑、黄の3原色の建染染料の混色によりカラーバリエーションを増やすことで対処することが求められる。

そこで本研究では、染色処方の異なる建染染料を混色させ、 様々なカラーバリエーションを生み出すことができる染色技術 について検討した。併せて、3 原色の建染染料を用いて混色染色 し色見本を作製した。

2 研究の方法

2. 1 使用生地及び染料

2. 1. 1 使用生地

染色に使用した丸編生地は T シャツなどの肌着やポロシャツ 等の素材として用いられており, 足利で編織, 浸染されている。 用いた生地の概要は次のとおりである。

素材 綿 100%, 組織 平編, 目付 159g/cm²

2. 1. 2 使用染料

建染染料は不溶性の染料で、図1に示すようにアルカリ還元することで水溶性のロイコ塩となり、繊維に親和性を持ち染着した後に酸化され不溶性となり発色する。

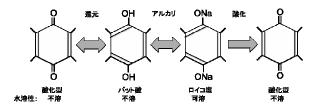


図1 建染染料の染色プロセス

建染染料は染料により染色温度,添加するアルカリ量や還元 剤の量などの染色処方が異なり,染料のタイプにより表 1 に示す 4 つの染色処方がある。

表1 建染染料の染色処方

	アルカリ	溶解度	染色温度 (°C)	吸尽速度	吸尽率	中性塩	使用状況
N法	多	小	55~60	速	高	不要	一般的
W法	少	大	40~50	遅	低	要	一般的
NS法	多	小	60~70	速	高	不要	限定的
K法	少	大	20~25	遅	低	要	限定的

アルカリが多めの 55~60℃で染色する N 法, アルカリが少なくて中性塩を加え 40~50℃で染色する W 法, オレンジやピンク, 黒などを染める為に NS 法と K 法がある。このうち N 法と W 法が主に使われている。N 法に適した染料は吸尽速度が高く染着性が強い, W 法に適した染料は吸尽速度が遅く染着性が弱いという特徴がある。

^{*}栃木県産業技術センター 繊維技術支援センター

^{**}金井染工㈱

足利の染色企業が使用している建染染料より均染性等と染色 堅牢度を考慮して次に示す赤紫,青緑,黄の3原色の建染染料 を用いて混色した。混色に用いた赤紫,青緑,黄の3原色の建 染染料及び適する染色処方のタイプを次に示す。

赤紫: Mikethren Red F3B W法 青緑: Indanthren Blue CLF W法 黄: Mikethren Yellow GCN N法

2. 2 染色方法

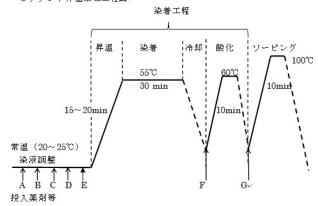
2. 2. 1 使用染色機

(株) テクサム技研製低浴比染色用 12 色回転ポット染色試験機 MINI-COLOUR REX-P100 を用いて染色を行った。

2. 2. 2 昇温方法

建染染料の不均染原因の第一は、初期染着がきわめて強いことであり、染ムラの大部分は染色初期に起こっている。そのため、還元速度は低温で遅く、高温では早くなるので、常温の染液調整時に還元剤を添加し建染染料を分散状態(ピグメント状態)で繊維に接触させ、徐々に昇温することで還元速度をコントロールし、初期染着をおさえる¹⁾ ピグメント昇温法で染色した。染色の工程図を図2に示す。

ピグメント昇温染色工程図↓



A 染料,B アルカリ,C 還元剤,D均染剤,E中性塩↓

図2 ピグメント昇温染色工程図

染色工場の液流染色機等では液流が多く激しいため染着工程で中性塩を添加することができるが、今回使用したMINI-COLOUR染色機では染色ポットの回転数が最大で60rpmと小さいため中性塩を染着工程時に添加すると、染料が均一に染液に拡散することが難しい。

そのため、中性塩に接した染色布の部分が急激に染着し染ムラの原因となり易い。これを防止するため常温の染液調整時に中性塩を添加することとした。

2. 2. 3 染色処方

染色処方の異なるタイプの建染染料を用いた混色染色は染色 時の繊維に吸着される速度の差が大きく、染ムラが発生しやす く、均一に染めることは難しいと言われている。

そのため、本研究における染色処方はN法タイプの染料とW

法タイプの染料を同時に用いた混色とするため、染料メーカー の推奨するそれぞれのタイプの染色処方ではなく、2 つの染色処 方の中間の染色処方を用いることとした。

染色温度はN 法の低めの55°C, \mathcal{C} , \mathcal{C}

表 2 混色染色の染色処方

染料% (owf)	染色温度 (℃)	アルカリ (cc/l)	還元剤	中性塩	均染剤 (g/l)
(OWI)	()	(CC/L)	(g/l)	(g/l)	(g/k)
0.6	55	15.5	2.5	2.5	0.75
1.2	55	17.0	3.0	3.0	0.75
1.8	55	22.0	4.0	4.0	0.75
2.4	55	24.5	5.0	5.0	0.75

なお、表中のアルカリは水酸化ナトリウム (30°BE)、還元剤はハイドロサルファイトナトリウム、均染剤は Uniperol Level P (金森産業 (株))、中性塩は工業用無水芒硝を用いた。

この表以外の染色条件として浴比は1:20, 染料分散剤として 染料の20倍量のスレンソルブ(田中直染料店)を用いた。

酸化工程は過ホウ酸ナトリウム $4 g/\ell$ を用いて 60°C, 10 分, ソーピング工程はソーピング ASN (田中直染料店) $3 cc/\ell$ を用いて 100°C, 10 分で行った。

混色染色における染料濃度は0.6%, 1.2%, 1.8%, 2.4% (owf) の 4 段階とし,染料の使用量を一定にする同量混合 $^{2)}$ で染色を行った。

2 色及び 3 色の混色における染料の配合の基本は 2 色の時が 1:5, 2:4, 3:3 の組合せとし, 3 色では 1:1:1, 及び 3:2:1 の 染料割合の組合せとした。

2.3 染色性の評価

2. 3. 1 染色堅牢度試験

染色した生地について次に示す染色堅牢度試験を行うことで 評価した。

汗耐光試験:ATTS(繊維製品技術研究会)法

塩素漂白試験:JIS L 0856 強試験

洗濯試験: JIS L 0844 A-2法

染色摩擦試験: JIS L 0856 II型 乾湿

なお、汗耐光試験は共同研究者からの要請もあり ATTS 法で行った。他の試験については JIS 試験により行った。

2. 3. 2 測色

染色した生地について、測色システム (コニカミノルタ(株) CM-3700d)により染色性の評価を行った。測色条件は $D65^\circ$, 10° 視野、測定径 LAV、UV 光量 99.9%で測色した。

3 結果及び考察

3.1 色見本の作製

染色した生地を用いて色見本の作製を行った。単色のみの場

合と併せて1つの染料濃度につき25色の計100色の色見本を作製した。作製した色見本(染料濃度2.4%owf YellowとRed の2色混色と3色の混色)を図3に示す。

なお、作製した色見本には用いた染料及び濃度、染色処方を 記した。

建染染料 2色混	色見本帳(同量混色)	建染染料 3色混色見本帳(同量混色)				
	染料濃度 2.4%(owf)		染料濃度 2.4%(owf)			
染色条件	浴比 1:20、染色温度 55°C NaOH(30° BE') 17cc/ℓ ハイドロサルファイト 3g/ℓ 芒硝 3/ℓ Uniperol Level P 0.75cc/ℓ	染色条件	浴比 1:20、染色温度 55°C NaOH(30° BE') 17cc/l ハイドロサルファイト 3g/l 芒硝 3/l Uniperol Level P 0.75cc/l			
Mikethren Yellow GCN 2. 4%		Mikethren Red F3B 0. 8% Indanthrene Blue CLF 0. 8% Mikethren Yellow GCN 0. 8%				
Mikethren Yellow GCN 2. 0% Mikethren Red F3B 0. 4%		Mikethren Red F3B 1. 2% Indanthrene Blue CLF 0. 8% Mikethren Yellow GCN 0. 4%				
Mikethren Yellow GCN 1. 6% Mikethren Red F3B 0. 8%		Mikethren Red F3B 1. 2% Indanthrene Blue CLF 0. 4% Mikethren Yellow GCN 0. 8%				
Mikethren Yellow GCN 1. 2% Mikethren Red F3B 1. 2%		Mikethren Red F3B O. 8% Indanthrene Blue CLF 1. 2% Mikethren Yellow GCN O. 4%				
Mikethren Yellow GCN 0. 8% Mikethren Red F3B 1. 6%		Mikethren Red F3B 0. 8% Indanthrene Blue CLF 0. 4% Mikethren Yellow GCN 1. 2%				
Mikethren Yellow GCN 0. 4% Mikethren Red F3B 2. 0%		Mikethren Red F3B O. 4% Indanthrene Blue CLF 1. 2% Mikethren Yellow GCN O. 8%				
	リウム4g/l 60°C vグASN 3cc/l 100°C	Mikethren Red F3B 0. 4% Indanthren Blue CLF 0. 8% Mikethren Yellow GCN 1. 2%				

図3 作製した色見本の例

3.2 染色物の評価

3. 2. 1 染色堅牢度試験結果

染料濃度 1.2%及び 2.4%の染色布の染料単色のもの, 2 色混色では 1:1 の染料組合せ, 3 色混色では 1:1:1 の組合せのものについて染色堅牢度試験を行った。

スポーツ衣料や医療・介護分野での衣料を想定して汗耐光試験は JIS 規格より厳しいとされる ATTS 法で行い,塩素漂白は強試験で行った。併せて洗濯試験,染色摩擦試験に対する堅牢度について試験を行い評価した。

2色の混色では洗濯試験(変退色及び汚染),塩素漂白試験, 乾摩擦試験はいずれも 4-5 級以上と良好であった。汗耐光試験, 湿摩擦試験は3級~4級となった。元の染料の弱い方の影響を受け,2色の中間または低い方の等級となった。

3 色の混色では汗耐光試験は 2-3 級または 3 級,塩素漂白試験は 3-4 級と元の染料よりも低い結果となった。

染色布の染色堅牢度試験結果を表3に示す。

表 3 染色堅牢度試験結果

染料名	汗耐光試験		塩素漂白	洗濯試験			染色摩擦試験	
采科名	酸 アルカリ		(強)	変退色	綿汚染	絹汚染	乾	湿
M Red F3B 1.2%	4	4	5	5	5	5	5	3
M Red F3B 0.6% I Blue CLF 0.6%	3-4	3-4	4-5	4-5	5	5	5	3-4
I Blue CLF 1.2%	3	3	4-5	5	5	5	5	3-4
I Blue CLF 0.6% M Yellow GCN 0.6%	3-4	3	4-5	5	5	5	5	4
M Yellow GCN 1.2%	3	3	5	5	5	5	5	4
M Yellow GCN 0.6% M Red F3B 0.6%	4	3-4	4-5	5	5	5	5	4
M Red F3B 0.4% I Blue CLF 0.4% M Yellow GCN 0.4%	2-3	3	3-4	4-5	5	5	5	4
M Red F3B 2.4%	4	3-4	5	4-5	4-5	4-5	4-5	3
M Red F3B 1.2% I Blue CLF 1.2%	3-4	3	4-5	4-5	5	5	4-5	3
I Blue CLF 2.4%	3-4	3	4-5	5	5	5	5	3
I Blue CLF 1.2% M Yellow GCN 1.2%	3	3	4-5	5	5	5	5	3-4
M Yellow GCN 2.4%	3	3	5	5	5	5	5	3-4
M Yellow GCN 1.2% M Red F3B 1.2%	3	3	4-5	4-5	5	5	4-5	3-4
M Red F3B 0.8% I Blue CLF 0.8% M Yellow GCN 0.8%	2-3	2-3	3-4	4-5	5	5	5	3-4

M Red F3B: Mikethren Red F3B
I Blue CLF: Indanthren Blue CLF
M Yellow GCN: Mikethren Yellow GC

3. 2. 2 測色及び染色ムラ

染色した生地については全て測色し、L*a*b*表色系で表示した一覧表(表 4)を作製した。建染染料 2 色を同時に用いた混色染色の場合,染料の持つ染着性の差により染色ムラが発生する恐れがあるため,染色した時の均染性についても示した。均一に染色された場合を \bigcirc ,僅かでも染ムラを生じた場合を \bigcirc ,若干の染ムラを \triangle で表した。

一般に染色時の均染性は染料の繊維への吸収速度と、吸収された染料の繊維内部への移動難易に関係する。建染染料は他の部族の染料に比較して吸収速度が大きく、染ムラになり易い³¹。

今回用いた染色処方では N 法の Mikethren Yellow GCN の単色染色で染料濃度 0.6%, 1.2%において僅かに染ムラが発生した。

今回の2色の混色において、N法の Mikethren Yellow GCN とW法の Indanthren Blue CLF の組合せの混色では淡色(同濃度 0.6%owf)においては染ムラが僅かにした。中色(染料濃度 1.2%owf)以上では一部で僅かに染ムラが発生したが、比較的に少なく均一に染色できた。

3 色の混色では淡色で染ムラが発生し、均一に染色することができなかった。中色(染料濃度 1.2%owf)以上では一部で僅かに染ムラが見られたが、比較的に均一に染められた。

4 おわりに

本研究では、染色処方の異なる 3 原色の建染染料を用いて混 色染色し色見本を作製した。中色(染料濃度 1.2%owf) 以上で は一部で僅かに染ムラが見られたが、比較的に均一に染められたが、染め足が速く染ムラになりやすいので注意を要する。特に3色の淡色の混色ではその傾向が顕著である。

表 4 混色染色した測色結果

No.	使用染料	L*	a*	b*	均染性
110.	<u> </u>	56.08	39.24	-3.85	<u>均未正</u> ◎
	Red 0.5 Blue 0.1	52.87	26.91	-10.74	0
	Red 0.4, Blue 0.2	52.13	19.85	-14.76	0
	Red 0.3、Blue 0.3	51.71	14.11	-18.02	0
	Red 0.2、Blue 0.4	51.94	9.09	-21.26	0
	Red 0.1 Blue 0.5	53.33	3.18	-24.01	0
	Blue 0.6	56.56	-4.05	-26.83	0
	Blue 0.5、Yellow 0.1	58.33	-13.02	-9.77	0
	Blue 0.4、Yellow 0.2	60.7	-17.33	3.17	0
	Blue 0.3、Yellow 0.3	62.99	-18.5	9.86	0
	Blue 0.2、Yellow 0.4	67.14	-19.94	23.76	0
	Blue 0.1、Yellow 0.5	74.94	-18.25	38.83	0
	Yellow 0.6	88.24	-6.21	60.18	0
	Yellow 0.5、Red 0.1	73.91	14.18	39.04	0
	Yellow 0.4、Red 0.2	67.57	21.6	26.89	0
	Yellow 0.3、Red 0.3	63.72	25.61	19.28	0
	Yellow 0.2、Red 0.4	60.88	29.84	10.93	0
	Yellow 0.1、Red 0.5	58.21	33.94	4.6	0
	Red 0.2、Blue 0.2、Yellow 0.2	55.78	4.87	0.66	Δ
	Red 0.3、Blue 0.2、Yellow 0.1	53.22	12.82	-6.04	Δ
	Red 0.3, Blue 0.1, Yellow 0.2	55.31	14.09	4.62	Δ
	Red 0.2、Blue 0.3、Yellow 0.1	54.07	4.34	-8.82	Δ
	Red 0.2, Blue 0.1, Yellow 0.3	59.24	7.92	14.33	Δ
	Red 0.1, Blue 0.3, Yellow 0.2	56.31	-3.54	3.55	Δ
	Red 0.1, Blue 0.2, Yellow 0.3	59.31	-4.38	10.36	Δ
	Red 1.2	47.15	42.65	-2.43	1 @
	Red 1.0 、Blue 0.2	44.05	27.91	-11.4	0
	Red 0.8、Blue 0.4	43.07	21.07	-15.94	0
	Red 0.6、Blue 0.6	43.86	14.99	-20.04	0
	Red 0.4、Blue 0.8	44.72	9.89	-22.98	0
	Red 0.2、Blue 1.0	45.8	4.65	-25.6	0
	Blue 1.2	48.53	-3.25	-29.17	0
	Blue 1.0、Yellow 0.2	46.09	-16.02	-8.05	0
	Blue 0.8、Yellow 0.4	48	-20.13	3.93	0
	Blue 0.6、Yellow 0.6	51.08	-21.97	14.37	0
	Blue 0.4、Yellow 0.8	56.3	-22.01	29.08	0
	Blue 0.2、Yellow 1.0	61.82	-20.79	40.35	0
	Yellow 1.2	85.7	-2.61	79.9	0
39	Yellow 1.0、Red 0.2	66.14	19.98	43.42	0
	Yellow 0.8、Red 0.4	58.6	27.28	31.83	0
41		55.07	31.23	21.99	0
42	Yellow 0.4、Red 0.8	52.57	34.5	14.62	0
	Yellow 0.2、Red 1.0	49.72	37.94	5.58	0
44	Red 0.4、Blue 0.4、Yellow 0.4	46.93	4.98	2.85	0
45	Red 0.6、Blue 0.4、Yellow 0.2	44.83	12.61	-6.16	0
	Red 0.6、Blue 0.2、Yellow 0.4	47.9	14.83	4.32	0
47	Red 0.4、Blue 0.6、Yellow 0.2	45.16	4.34	-8.53	0
48	Red 0.4、Blue 0.2、Yellow 0.6	50.52	8.37	11.65	0
49	Red 0.2、Blue 0.6、Yellow 0.4	48.32	-5.95	2.33	0
50	Red 0.2、Blue 0.4、Yellow 0.6	51.33	-5.11	10.02	0

※ Red:Mikethren Red F3B Blue:Indanthren Blue CLF Yellow:Mikethren Yellow GCN 数字は染料濃度(%owf)

参考文献

1) 三井BASF染料株式会社:スレン染料による液流染色

2) 足立達雄他:"色染化学 2 加工", 実教出版

3) 日高佐吉: バット染料染色法, 167 (1960)

No.	使用染料	L*	a*	b*	均染性
51	Red 1.8	43.17	43.5	-1.87	0
52	Red 1.5、Blue 0.3	39.49	28.95	-11.41	0
53	Red 1.2、Blue 0.6	38.13	21.82	-16.02	0
54	Red 0.9、Blue 0.9	38.54	15.84	-20.1	0
55	Red 0.6、Blue 1.2	38.59	10.92	-23.01	0
56	Red 0.3、Blue 1.5	40.8	5.01	-27.08	0
57	Blue 1.8	45.21	-2.94	-30.09	0
58	Blue 1.5、Yellow 0.3	45.22	-15.99	-8.38	0
	Blue 1.2、Yellow 0.6	48.64	-20.3	4.59	0
60	Blue 0.9、Yellow 0.9	50.1	-21.77	14.79	0
61	Blue 0.6、Yellow 1.2	54.68	-22	24.9	0
62	Blue 0.3、Yellow 1.5	60.97	-20.51	38.98	0
	Yellow 1.8	85.09	-1.38	81.98	0
64		62.1	24.07	43.31	Ŏ
65		54.66	30.5	32.04	0
66		50.32	34.09	22.7	0
	Yellow 0.6、Red 0.12	47.55	36.99	15.18	Ŏ
68	·	45.39	39.86	7.79	0
	Red 0.6、Blue 0.6、Yellow 0.6	42.95	4.05	2.17	0
	Red 0.9、Blue 0.6、Yellow 0.3	40.08	11.56	-5.84	0
71		43.17	14.52	5.28	0
	Red 0.6、Blue 0.9、Yellow 0.3	40.55	4.19	-8.54	0
73		46.09	8.91	12.86	0
74		43.05	-6.12	1.45	0
75	Red 0.3、Blue 0.6、Yellow 0.9	46.2	-5.28	11.14	0
	Red 2.4	40.85	44.91	-1.24	0
77		35.44	27.92	-12.27	0
	Red 1.6, Blue 0.8	34.7	21.34	-17.52	0
	Red 1.2、Blue 1.2	34.73	16.19	-21.43	0
	Red 0.8, Blue 1.6	34.75	11.68	-24.92	0
81	·	36.72	6.23	-28.03	0
	Blue 2.4	40.98	-1.99	-31.38	0
	Blue 2.0、Yellow 0.4		-16.89	-7.54	Ő
		42.16	-20.78	3.16	0
	Blue 1.6、Yellow 0.8	44.03		14.03	0
	Blue 1.2、Yellow 1.2	47.61	-22.7		
86		51.28	-22.75	25.3	
88	Blue 0.4、Yellow 2.0 Yellow 2.4	58.27 83.3	-21.16 0.14	39.56 84.32	0
	Yellow 2.0、Red 0.4	58.8	25.98	44.09	0
90	·	52.15	31.3	31.93	0
91	·	47.86	35.06	23.94	0
92	•	44.89	38.15	16.27	0
	Yellow 0.4、Red 2.0	43.05	40.71	6.96	0
	Red 0.8、Blue 0.8、Yellow 0.8	39.7	3.93	3.61	0
	Red 1.2、Blue 0.8、Yellow 0.4	37.8	12.46	-6.63	0
	Red 1.2、Blue 0.4、Yellow 0.8	40.32	15.55	6.71	0
97	Red 0.8、Blue 1.2、Yellow 0.4	37.35	4.71	-8.4	0
	Red 0.8、Blue 0.4、Yellow 1.2	42.86	9.01	13.55	0
99	·	40.96	-6.2	1.11	0
100	Red0.4、Blue0.8、Yellow1.2	43.9	-5.62	10.75	0

CFRTP 加工品の物性と繊維状態に関する研究

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 Mechanical Property and Fabric Texture of CFRTP Artifacts
Kazuhiro OMORI, Masayuki YAMAHATA, Hiroyuki KOIKE, Tatsuo FUKUDA, Yoshio SHIMIZU and
Takao TAKENOUCHI

連続繊維 CFRTP を空気圧式の圧縮成形機により、不連続繊維 CFRTP を真空成形機により加工し、曲げ強さ、曲げ弾性率、シャルピー衝撃強さを評価した。連続繊維 CFRTP においては、加工時の金型温度が高い程、全ての物性値が高くなった。加工時に加える圧力が 1 MPa を超えて高くなるにつれ、物性は低下した。V 字加工品の曲げ強さ及びシャルピー衝撃強さは、金型温度が低い場合でも高かった。コの字加工品の物性は、側面部の金型クリアランスが元の板厚未満では、金型クリアランスが狭くなるほど低下した。不連続繊維 CFRTP の物性は、加工時の金型移動(突き上げ)距離が大きく、材料温度が高いほど、低くなった。

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, 物性

1 はじめに

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(CFRTP)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。我々はこれまで、CFRTP 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 CFRTP の加工の可能性を探っており、各加工法により、コの字加工品や箱型加工品を作製した10。一方、これらの加工法で加工した CFRTP 加工品の物性についてはデータがなかった。CFRTP は強度が求められる部品に使われる材料であり、新たな加工法で加工したCFRTP 加工品の物性を調査することは重要である。

そこで本研究では、連続繊維 CFRTP の各加工条件が物性に与える影響について調査したので報告する。

2 研究の方法

2. 1 材料

CFRTP は以下のものを用いた。

連続繊維 CFRTP (一村産業(株)製)

マトリックス : ナイロン 6 (PA6)

厚さ: 0.8 mm (4 層品) 及び 1.15 mm (5 層品)

Vf: 50 ~ 55 % (3K 平織り)

不連続繊維 CFRTP (東レプラスチック精工(株)製)

マトリックス : PA6

厚さ: 1.2 mm

Vf : 20 %

2. 2 加工方法

2. 2. 1 連続繊維 CFRTP の加工方法

予備加熱方法,加工方法は既報に従った¹⁾。連続繊維 CFRTP 材料は,加工前に 80 ℃で 15 時間乾燥させた。予備加熱温度は,全ての実験で 280 ℃に統一した。テストピース (80×10 mm) を用いた試験では金型を用いず,成形機の熱板で加圧した。V 字及びコの字加工品は、5 層品を用い、図 1 及び既報 ¹⁾の金型で加工した。

なお、空気圧式の圧縮成形機の場合、成形機の圧力設定値で型閉じの速度が変化する。本研究では、加工品の寸法の関係上、成形機の圧力設定値は、テストピースを用いた試験では全て 0.4 MPa, V 字加工品の加工では 0.3 及び 0.6 MPa (材料に対して、それぞれ 0.5 及び 1 MPa

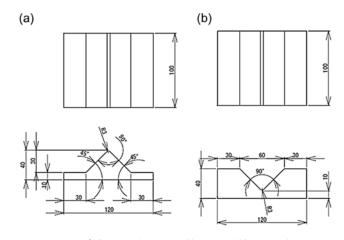


図1 V字加工品金型形状簡略図(単位:mm); (a)雄型,(b)雌型

^{*} 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

で加圧), コの字加工品の加工では $0.5~\mathrm{MPa}$ (底面に対して $1~\mathrm{MPa}$ で加圧) とした。

2. 2. 2 不連続繊維 CFRTP の加工方法

加工方法は既報に従った $^{1)}$ 。不連続繊維 CFRTP 材料は,加工前に 120 $^{\circ}$ $^{\circ}$ $^{\circ}$ 15 時間以上乾燥させた。予備加熱温度は $^{\circ}$ $^{\circ}$ 200 $^{\circ}$ $^{\circ}$ $^{\circ}$ $^{\circ}$ 200 $^{\circ}$ $^{\circ$

2.3 評価

全ての物性試験は、切り出し等により $80 \times 10 \text{ mm}$ の 寸法の試験片を作製し、実施した。

3 点曲げ試験は,万能材料試験機(オートグラフ AG-M1 (AG-X/R REFRESH) (㈱島津製作所))を用いて, JIS K7074を参考に行った。試験速度は 3 mm/min, 支点間距離は 42 mm とした。

シャルピー衝撃試験は、デジタル衝撃試験機 (DG-UB (㈱東洋精機製作所)) を用いて、JIS K7077 を参考に行った。打撃方向はフラットワイズ、ひょう量は 7.5 Jとした。

なお、不連続繊維 CFRTP は、本方法では破壊せず、測定不可であった。

CFRTP の観察は、走査型電子顕微鏡 (JSM-6510LA (日本電子㈱),以下、SEM と表記)を用いて行った。観察に当たり、試料は金蒸着した。

3 結果及び考察

3. 1 連続繊維 CFRTP テストピースの加熱・加圧

加工前の連続繊維 CFRTP の各物性は、5 層品では、曲げ強さが 670 MPa、曲げ弾性率が 42.7 GPa、シャルピー衝撃強さが 54.8 kJ/m² であった。一方、この材料を 280 ℃で加熱し、空冷した試験片の物性は、曲げ強さが 320 MPa、曲げ弾性率が 31.6 GPa、シャルピー衝撃強さが 21.7 kJ/m²であり、加熱前と比較し大幅に低下した。この試験片を SEM 観察すると、表面で炭素繊維の露出が確認された(図 2)。予備加熱により、炭素繊維に対する樹脂の含浸が不十分な状態になり、物性が低下したと

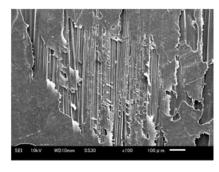


図2 予備加熱後の連続繊維 CFRTP 表面の SEM 像

考えられる。

予備加熱した連続繊維 CFRTP に対し、各金型温度で加圧すると、板厚にかかわらず、金型温度の上昇に伴い、曲げ強さが直線的に上昇した(図3)。各金型温度で加圧したテストピースの表面を SEM 観察すると、金型温度の上昇に伴い、表面の炭素繊維の露出が少なくなり、金型温度 180 ℃では炭素繊維の露出はほぼなくなった(図4)。金型温度が高温であるほど、材料と金型接触時にマトリックス樹脂の固化を遅らせることができ、加圧によりマトリックス樹脂が含浸され、結果として物性が上昇したものと思われる。

ところで、図3で実施した曲げ試験では、ばらつきが大きい結果となった。この考察のため、5層品の全曲げ試験結果 (n=15) を図5に示す。加工前のテストピー

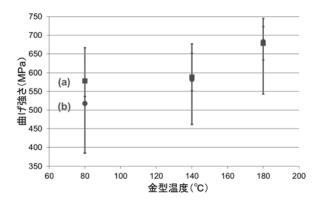
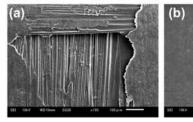


図3 各金型温度で加工したテストピースの曲げ強さ; (a)4層品,(b)5層品



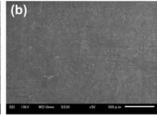


図4 各金型温度で加工したテストピース (5 層品) 表面の SEM 像; (a) 80 ℃, (b) 180 ℃

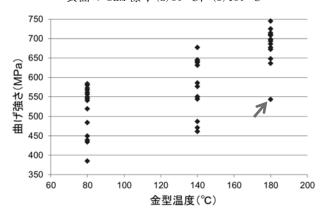
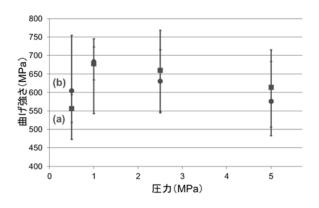
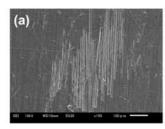


図5 各金型温度で加工したテストピース(5層品)の 曲げ強さの全結果



各圧力で加工したテストピースの曲げ強さ; (a)4層品, (b)5層品





各圧力で加工したテストピース(5層品)表面の SEM 像; (a) 0.5 MPa, (b) 5 MPa (曲げ試験後, 圧縮側) スの曲げ試験結果に対する標準偏差は51 MPaであった。 それに対し、加工後では、金型温度 80 ℃では 61 MPa, 140 ℃では 67 MPa であり、加工前と比較し大きな値と なった。金型温度 180 ℃では 46 MPa であり、加工前と ほぼ同程度であった。ここで、金型温度 180 ℃で、曲げ 強さが 543 MPa (図 5 内, 矢印で示したデータ) であっ たテストピースは、表面に樹脂が行き渡っていなかった のが目視で確認できており、何らかの理由で発生した成 形不良と思われる。そこで、このデータを除いた場合の 平均値及び標準偏差を求めると、それぞれ 693 MPa 及び 28 MPa となった。より高い金型温度で加工することによ り、ばらつきが低減することがわかった。なお、曲げ弾 性率及びシャルピー衝撃強さに対する標準偏差は,加工 前のテストピースでは、それぞれ 1.5 GPa, 8.5 kJ/m^2 であったのに対し、金型温度 180 ℃で加工したテストピ ースでは、それぞれ 1.2 GPa、3.9 kJ/m²であった。

金型温度 180 ℃で一定とし,各圧力で加圧したテスト ピースの曲げ強さは、1 MPa 程度で最大値を示し、それ 以上では圧力が上がるほど低下した(図6)。低い圧力 (0.5 MPa) で加圧したテストピースは、表面の炭素繊 維が露出しており, 圧力不足により十分にマトリックス 樹脂が含浸されなかったものと思われる(図7a)。一 方, 5 MPa で加圧したテストピースは, 曲げ試験におい て, 圧縮破壊が顕著に現れた(図7b)。これは炭素繊 維が座屈することで起こったと思われ,マトリックス樹 脂が炭素繊維を保持できていないことが示唆される。金

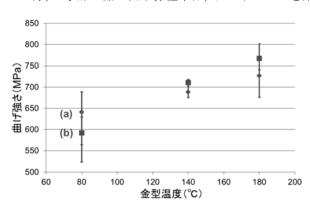
型温度が高い条件で高い圧力をかけた場合,テストピー スから マトリックス樹脂が流出していることが光学顕 微鏡観察により確認された。これにより、マトリックス 樹脂不足となったことが要因ではないかと思われる。

なお,金型温度及び圧力に対する曲げ弾性率及びシャ ルピー衝撃強さの関係は、曲げ強さとおおむね同傾向で あった。

3.2 V字加工品の物性

図8に、金型温度と V 字加工品の曲げ強さの関係を 示す。テストピースを用いた試験と同様, 金型温度の 上昇に伴い, 曲げ強さは高くなった。一方, 金型温度 が低い条件であっても V 字加工品の曲げ強さは高く, 圧力 1 MPa の場合, 金型温度 80 ℃であっても予備加熱 前の材料と同等の値であった。また、圧力 0.5 MPa の 場合であっても, テストピースの試験結果と比較し, 型閉じの速度が遅いにもかかわらず曲げ強さが高い結 果となった。金型温度 80 ℃, 圧力 1 MPa で作製した V 字加工品表面を SEM 観察すると, 同条件で加熱・加圧 したテストピースと比較して, 炭素繊維の露出が少な くなっていた(図9)。V字加工品の場合,型閉じ時に 材料が金型と接し加圧されるため, 加圧前に金型に奪 われる熱が少なく, 金型温度が低い場合であってもマ トリックス樹脂を含浸できたことが要因と考えられる。

一方, V字加工品の曲げ弾性率は, テストピースを用



各金型温度で加工した V 字加工品の曲げ強さ; 図 8 (a) 1 MPa, (b) 0.5 MPa

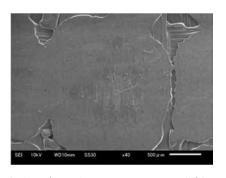


図 9 金型温度 80 ℃, 圧力 1 MPa で作製した V 字 加工品表面の SEM 像

いた試験結果と比較し、金型温度が低い条件で低くなった。原因は不明だが、V字加工品の加工では、層間で炭素繊維織物のずれが発生することが、何らかの影響を与えたのではないかと思われる。

3.3 コの字加工品の物性

図10に,金型温度とコの字加工品の曲げ強さの関係を示す。金型温度上昇に対する曲げ強さの上昇の傾向は他の加工品と同様であったが,金型温度が低い条件において,加工品の底面の方が側面と比較し曲げ強さが低かった。コの字加工品の場合,雄型が材料に接した後,側面部が形成され,最後に底面部が加圧される。そのため,底面部の加圧が遅れてマトリックス樹脂の含浸が十分とならず,側面部と比べて底面部の物性が低くなったと思われる。

コの字加工品の側面部分の板厚は金型クリアランスの影響を受ける。それにより、物性も変化することが予想される。そこで、重ねる PTFE シート(厚さ 0.1 mm)の枚数を変えることで金型クリアランスを変えてコの字加工品を作製し、物性試験を行った。コの字加工品側面部の厚さ(金型クリアランス)と物性の関係について、図11に示す。コの字加工品の側面厚さが薄くなる(金型クリアランスが狭くなる)につれ、物性は低下した。曲げ試験後の試験片では、圧縮側の炭素繊

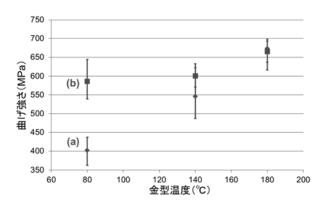


図10 各金型温度で加工したコの字加工品の曲げ 強さ;(a)加工品底面,(b)加工品側面

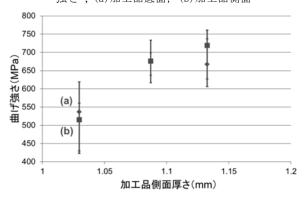


図11 コの字加工品側面部の厚さ (金型クリアランス) と曲げ強さの関係; (a)加工品底面, (b)加工品側面

維が座屈しており、マトリックス樹脂が炭素繊維を保持できていないと考えられる。また、コの字加工品の側面の外側は、金型クリアランスが狭くなるにつれ、加工応力がかかる方向に繊維が動いているのが SEM 観察により明らかになった(図12)。このこともコの字加工品側面の曲げ強さ、曲げ弾性率の低下の一因となっていると思われる。

3. 4 不連続繊維 CFRTP の箱型加工品の物性

加工前の不連続繊維 CFRTP の曲げ強さ及び曲げ弾性率は、押出方向に対して、それぞれ 265 MPa、12.8 GPaであった。この材料を真空成形機にセットし、208 ℃で加熱後、空冷した場合、曲げ強さ及び曲げ弾性率はそれぞれ 284 MPa、14.1 GPaであった。本材料は加工温度での加熱による物性低下は少ないものと思われる。一方、箱型加工品の曲げ強さは、加熱のみを行った材料と比較し、低くなった(図13)。また、同じ形状の箱型加工品では材料温度が高いほど、同じ材料温度では金型移動距離(材料をクランプした位置からの金型突き上げ距離)が大きいほど、物性は低くなった。曲げ弾性率においても同傾向であった。一方、曲げ試験において、曲げ強さが低いほど、曲げ試験における破断までの変形が大きく、樹脂の特性が強くなった。

これは, 材料の炭素繊維密度の低下が原因ではない

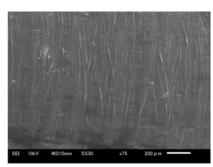


図12 コの字加工品 (金型クリアランス 1.03 mm) 側面の外側表面の SEM 像

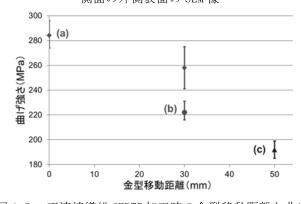


図 1 3 不連続繊維 CFRTP加工時の金型移動距離と曲げ強さの関係; (a)材料温度 208 \mathbb{C} , (b)材料温度 220 \mathbb{C} , 加工品寸法 150 \times 200 \times 10 mm, (c) 材料温度 220 \mathbb{C} , 加工品寸法 96 \times 140 \times 20 mm

かと思われる。真空成形では、軟化した材料を伸ばして変形させる。不連続繊維 CFRTP を真空成形により変形させようとすると、マトリックス樹脂のみが伸びて変形する。これにより、加工後の方が炭素繊維密度が低く、曲げ強さや曲げ弾性率が低くなったと思われる。

4 おわりに

CFRTP 加工品を各条件で加工し、物性試験を行い、以下の結果を得た。

- (1) 連続繊維 CFRTP では、全ての加工において、金型 温度が高くなるにつれ、物性値は直線的に高くな った。
- (2)連続繊維 CFRTP テストピースを用いた試験では,1 MPa 以上の圧力では,圧力が高くなるにつれ,物 性値は低下する傾向にあった。

- (3) 連続繊維 CFRTP の V 字加工品は, テストピースを 用いた試験と比較し, 曲げ強さ, シャルピー衝撃 強さが高く, 曲げ弾性率は金型温度が低い場合低 かった。
- (4)連続繊維 CFRTP のコの字曲げ加工品の物性は、金型温度が低い場合、底面部は側面部と比較し低かった。また、金型クリアランスが加工前の板厚より狭い場合、金型クリアランスが狭くなるにつれ低下した。
- (5)不連続繊維 CFRTP 加工品は、金型移動距離が大き くなるほど、また材料温度が高いほど、曲げ強さ 及び曲げ弾性率が低下した。

参考文献

1) 大森ら: "栃木県産業技術センター研究報告書 No.13", 49-51, (2016)

結城紬染色生地見本帳の作成と新製品開発 (第3報) 音葉 光雄* 太田 仁美* 渡辺 智文**

Making Sample Books of Yuki-tsumugi Fabrics with Various Colors, and New Product Development (3rd Report) Mitsuo YOSHIBA, 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、経糸と緯糸で色の異なる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。見本帳生地は300パターン余の組み合わせ、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、製織生地見本を基に、経緯2色にアクセントカラーを加えた生地を製織し、活用例となる小物試作品を作製した

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による製織が行われてい 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¹¹。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、これまで代表的な色彩について色無地の生地見本帳を作成してきたが、今年度はそれに加え色見本の活用例として訴求性の高い配色で小物試作品の作製を行った。

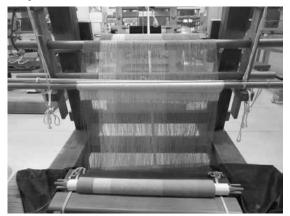


図1 2 反目見本帳用生地の経糸

* 栃木県産業技術センター紬織物技術支援センター

2 研究の方法

2. 1 生地の製織及び見本帳の作成

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 $^{2)}$ 。前報 $^{3)}$ で染色した経糸を用い、トヨシマビジネスシステム社製 4 DBox Plansによる製織シミュレーションの結果を参照しながら新たに緯糸を染色し、引き続き生地を製織した(図1)。

また、生地見本帳作成については、既報の通り見 易さと作業の効率化を両立させるため、規格をA4 縦とし、経糸は枠付きの別シートとし、生地見本を 貼付したシートと組み合わせ使用することとした。

2. 2 製織した生地の測色と耐光堅ろう度の評価



図2 カーボンアーク型耐光試験機

製織した生地は、全数をミノルタ製分光測色計 CM-1000で測色を行い、基本データとして収集整理

^{**} 渡辺染色店

した。また、屋外で使用した際、経糸と緯糸が異なる生地は日光で変色するが、指標となる耐光堅ろう度については、繊維技術支援センター所有のスガ試験機製紫外線カーボンアーク型耐光試験機U48AU(図2)により、4級に相当する20時間の照射を行い評価した。

2.3 小物の生地製織と製作

製織生地見本帳の活用例として,目を引きやすく若年層にも訴求するため,赤系と緑系でいずれも彩度が高めの2色を選択し4),メインカラーとして経糸,緯糸とした。また,アクセントカラーとして製織時に埋没しない色を数色選択した。これらは製織シミュレーションソフト4-DboxPlansで無地,縞柄の作製を行い,これに基づいて実際の製織を行った。

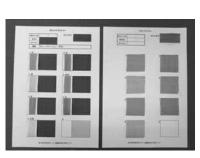
3 結果及び考察

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枚を重ね生地見本として使用しており,

1 反目 経糸7色×緯糸23色

2反目 経糸8色×緯糸21色 で合計329パターンの見本帳を製作した。 なお、緯糸の一部には、センターで保有する残糸を 活用した。





ア)経糸 イ)緯糸と生地 ウ)重ね合わせ 図3 製織生地見本帳

3.2 カーボンアーク照射による変退色

紫外線カーボンアーク型耐光試験機で照射した後の生地は、図4で示すように染料が変退色し、いわゆる「日に焼けた」状態になる。この際、4級用ブルースケールも同時に処理を行う。カーボンアーク製織色見本生地を2.2に記載した方法で処理した

生地の判定を行い(図 5)、結果を表 1 に示した。 処理条件が通常結城紬に求められる堅ろう度(3級) より厳しい条件であったことから,試験を行った試 料のうち 58%が 4 級未満となった。判定は目視で行 うが,特に経糸と緯糸が同色あるいは近似している 場合,変退色が目立ちやすい一方,色相や明度が大 きく異なる組み合わせでは,変退色領域が不明瞭と なる。結城紬では経糸と緯糸の色を変えることで, 耐光堅ろう度については有利になるものと思われる。

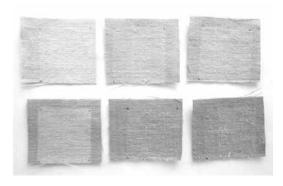


図4 カーボンアーク照射後の試料



図5 耐光堅ろう度の判定

表1 耐光試験(4級)の判定結果

経糸	緯糸	経糸No.								
セット	No.	1	2	3	4	5	6	7	8	
	1	4-	4-	4-	4	4-	4	4		
I	4	4-	4+	4	4	4+	4	4		
1	12	4-	4+	4+	4+	4+	4-	4+		
	23	4-	4+	4+	4+	4+	4+	4		
	1	4-	4+	4	4-	4-	4-	4-	4	
	2	4+	4-	4	4	4-	4-	4-	4	
	3	4	4-	4	4-	4-	4-	4-	4+	
п	4	4	4-	4-	4-	4-	4-	4-	4	
ш	5	4-	4-	4-	4-	4-	4-	4-	4-	
	6	4-	4	4	4-	4-	4-	4-	4	
	7	4-	4-	4-	4-	4-	4-	4-	4-	
	8	4	4	4	4-	4-	4-	4-	4+	

また、色相の変化について、照射前後の測色結果 を表2及び図6に示した。照射前後の色差は目視に よる判定結果と符合した。また,Lab表色系で縦軸にa,横軸にbをプロットした結果,変退色は概ねa.bともに0,つまり彩度が低くなる傾向が確認できた。また,試料No. II-6-5 では経糸の青色,II-8-4 では経糸のオレンジ色の染料で染色した糸が大きく退色しており,変退色の大きい染料に対応して色相が変化したことを反映している。

表 2 カーボンアーク照射後の測色結果

試料No.		L	а	b	色差ΔE	判定
I - 4-5	前	43. 9	5.0	1.7	1. 4	4+
1 - 4-5	後	44.6	4.5	0.7	1.4	4⊤
I -12-1	前	49. 1	18.7	-1.6	6. 2	4-
1 -12-1	後	52.8	13.8	-2.7	0. 4	4-
II - 1-1	前	40.7	24.9	-2.2	3. 0	4-
11 - 1 - 1	後	42.5	23.0	-0.7	5.0	4
II - 1-8	前	40.8	6.9	-7.4	1. 7	4
	後	41.2	5.4	-6.8	1. /	4
II - 6-5	前	50.1	-17.4	-20.2	11. 1	4-
H = 0-5	後	53.6	-10.6	-12.1	11.1	4
II - 8-4	前	59.0	22. 1	31.4	4. 4	4-
	後	59.7	18.8	28.6	4.4	4

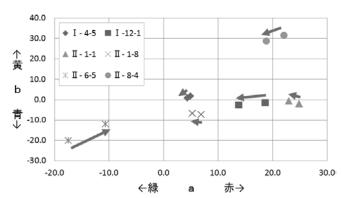


図6 カーボンアーク照射後の色相の変化

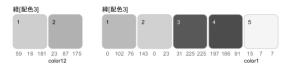
3.3 配色を応用した小物の試作

小物様生地の製織については、2-3のとおり生地見本帳に使用した染料から 2色とアクセントカラー数色を選択した。4 DBOX Plansで柄の設計・検討を行い(図7)、1パターンあたり 3 O~5 Ocmで製織を行った(図8)。なお、実際に縞柄を製織する際は、打ち込み密度で変わる部分もあることから本数で指定した部分と、製織した長さで指定した部分を併用した。

こうして作製した縞柄の生地を用い、トートバッグ、手提げ、ハンドバッグ、ネクタイ、袱紗の5点を作製した(図9)。

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



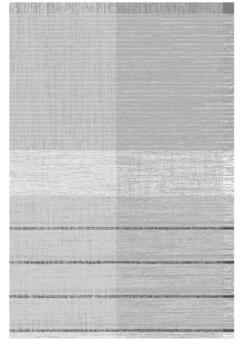


図 7 小物用縞柄の設計例

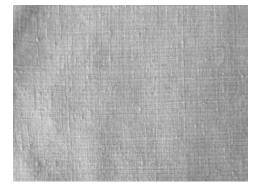


図8 製織した小物用生地 (細横縞柄)



図9 試作した小物

以下の通り見本帳作成や測色結果の分析,小物の試作等を行った。

- 1) 効率的に作成できる見本帳の規格を決定し、合計329パターンからなる製織生地見本帳を作成した。
- 2) 紫外線カーボンアーク型耐光試験機で耐光堅ろ う度4級相当の照射を行った。目視による判定 では、経糸と緯糸の色が大きく異なる場合、同 系統の色相の組み合わせに比較して変退色が目 立ちにくい傾向が見られた。
- 3) 生地見本を基に、メインカラー2色を選択して 4DBOX Plansで柄を作成し、小物用 生地の製織を行った。製織した生地を使用し、 生地見本帳の活用方法の提案事例として、バッ グ等の小物を試作した。

経糸と緯糸を組み合わせた結城紬の生地見本帳は、 着尺だけでなく小物用の無地、縞柄の色決定の際に も活用を見込んでいる。斬新な色使いで作製した小 物と併せて、結城紬の新たな魅力を発信するツール として活用していく予定である。

参考文献

- 1) 金子優,嶋田和正,永田順子,佐々木和也,清水 裕子:栃木県産業技術センター報告,7,63-65 (2010)
- 2) 足立達雄ほか:色染化学2
- 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)

IV 重点研究 Selected Research

重点研究

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(第2報)

江面 篤志*, 渡部 篤彦*

Improvement of Tribology Characteristic of Stainless Steel by Laser-Induced Locally Treatment in Wet Condition (2nd Report) 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、レーザを用いた新しい表面改質手法である液中レーザ局所改質法の開発を行った。 $AI(NO_3)_3$ 溶液に浸漬させ SUS316L 鋼に対し、レーザ照射処理を施した結果、AI 及び O 成分を含有する改質層の形成が確認された。摩擦摩耗試験の結果、デフォーカス量を 1 及び 2 mm としてレーザ照射処理を施した試験片は、未処理材と比較して摩擦係数が低減し、しゅう動特性の向上が見られた。また、摩擦摩耗試験により形成された摩耗痕を観察した結果、デフォーカス量を 1 及び 2 mm としてレーザ照射処理を施した試験片では未処理材と比較して幅の狭い摩耗痕が認められ摩耗量が低減しており、耐摩耗性が向上したことがわかった。伝熱解析シミュレーションの結果、改質層が形成されるのは、鉄の固溶化温度以上に加熱された場合であることが示された。

Key words:レーザ、表面改質、微細加工、摩擦摩耗試験、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,そのしゅう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,しゅう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,小型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材に対しレーザによる焼入れ処理を行い、入熱量と焼入

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を用いる必要があるが、低出力レーザによる表面改質は、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。

れ深さの関係について明らかにしている。また、山口ら4)

は、窒素雰囲気中で純Tiに対しレーザ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歯車にとっては、過大

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AI成分

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。

^{*} 栃木県産業技術センター 機械電子技術部

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。

そこで、Al(NO₃)₃溶液に浸漬させたSUS316L材に対し、 レーザ照射を行うことで、Al成分を拡散させる液中レー ザ局所改質法の開発を目的として基礎実験を行った¹¹⁾。そ の結果、硝酸アルミニウム溶液に含まれるAl及びO成分を 含有する改質層が形成された。また、その改質層はデフ オーカス量の増大とともに薄くなることがわかった。本 研究では、これにより形成された改質層の摩擦摩耗特性 について明らかにする。さらに、伝熱解析シミュレーションを用いることにより、レーザ照射時の試験片表層の 温度分布を求めることにより、改質層形成メカニズムの 解明を行う。

2 研究の方法

2. 1 試験片とレーザ照射条件

本研究では、供試材として表 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 ϕ 15 mm \times 4 mm の形状に機械加工した後、一方の端面を SiC 研磨紙および平均粒径 9 μ m および 3 μ m のダイヤモンド懸濁液を用いて研磨することにより鏡面状に仕上げた。

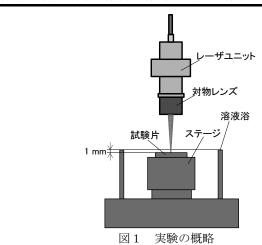
このようにして準備した試験片を図1のように処理システムのステージに取り付け、10%濃度の Al(NO₃)₃溶液に浸漬させた状態でレーザ照射を施した。低出力のパルス発振ファイバーレーザユニット(YLP-1 IPG.co、波長1064 nm、パルス幅100 ns)から照射されたレーザ光は焦点距離30 mmの対物レンズにより直径約20 μm に集光される。このレーザユニットを超精密加工機(東洋工学LINIMAX)に取り付け、図2に示すようなパターンで走査した。なお、この際のレーザ照射条件を表2に示す。また、デフォーカスは、図3に示す方向に行った。

2. 2 レーザ照射面の摩擦摩耗特性評価方法

被処理面の耐摩耗性を調べるため、往復しゅう動式摩 擦摩耗試験機を用いて表3に示す条件で摩擦摩耗試験を 実施した。往復しゅう動方式の摩擦摩耗試験の模式図を 図4に示す。試験中には、試験機に搭載されたロードセ ルにより摩擦力を測定し、摩擦係数の推移を測定した。 試験後は、SEM を用いて摩耗痕を観察し、各試験片の摩 耗特性について検討を加えた。摩擦摩耗試験には、デフ オーカス量を 0, 1, 2 mm としてレーザ照射を施した試験 片のほか、比較として、純水中でレーザ照射を施した試 験片とレーザ照射を施していない試験片を用いた。

表1 試験片の組成(wt%)

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.



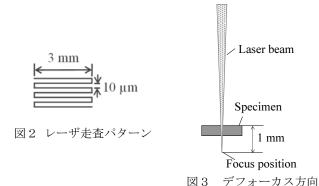


表2 レーザ照射条件

	· \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \
Wavelength	1064 nm
Pulse width	100 ns
Repetition frequency	35kHz
Power	9 W
Defocus amount	0, 1, 2, 3 mm
Scan rate	50 mm/min
Focal distance	30 mm

表 3 摩擦摩耗試験条件

Load	0.1 N
Friction width	3 mm
Friction speed	300 mm/min
Sliding distance	54000 mm

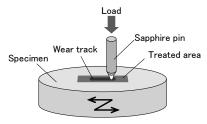


図4 摩擦摩耗試験の模式図

2. 3 伝熱解析シミュレーション

本研究では、レーザ照射時の試験片表層の温度分布を求めるために有限要素法による非定常熱解析を用いた。なお、使用したプリポストは Femap、ソルバーは NX Nastran である。本研究ではガウス分布で表されるエネルギ密度を有するレーザを用いた。シミュレーションの境界条件として、レーザ照射面上に計算で求めたレーザのエネルギ分布に基づき各節点に配置した。この際、試験片の温度上昇に寄与するレーザエネルギ量を算出するため、本研究で用いた SUS316L 鋼のレーザに対する吸収率を求める必要がある。そこで、自記分光度計を用いることにより、本研究で用いたレーザの波長である 1064 nmの光の吸収率を求めた。また、シミュレーションで用いたモデルのパラメータを表4に示す。

表 4 SUS316L モデルのパラメータ

12.1.1	
Density	1064 nm
Specific heat	100 ns
Heat conductivity	35kHz
Initial temperature	20°C

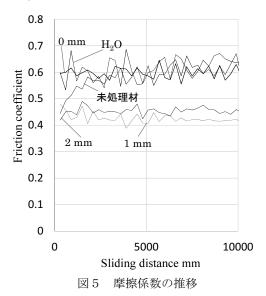
3 結果および考察

3. 1 摩擦摩耗試験結果

溶液濃度 10%, レーザ出力 9W, 走査速度 50 mm/min の条件でデフォーカス量を 0, 1, 2 mm としてレーザ照射を施した試験片に対し、摩擦摩耗試験を実施した。摩擦摩耗試験中の摩擦係数の推移を図 5 に示す。なお、同図には、比較のため、純水中でレーザ照射を施した試験片及びレーザ照射処理を施していない試験片の摩擦摩耗試験結果も示した。図 5 より, デフォーカス量を 1 及び 2 mm としてレーザ照射を施した試験片の摩擦係数が小さく, デフォーカス量 0 mm 及び純水中でレーザ照射を施した試験片と、未処理材の摩擦係数が大きいことがわかる。このことから, デフォーカス量を 1 及び 2 mm としてレー

ザ照射を施すことで, しゅう動性に優れた改質面を形成できることがわかる。

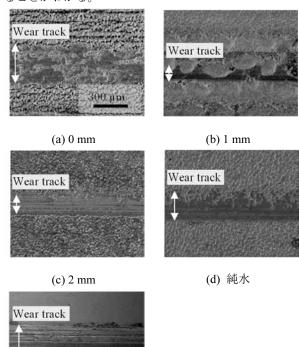
また、摩擦摩耗試験後の摩耗痕について、SEMを用いて観察した結果を図6に示す。同図より、デフォーカス量を1及び2mmとしてレーザ照射を施した試験片に形成された摩耗痕の幅は狭く、デフォーカス量0mm及び純水中でレーザ照射を施した試験片と、未処理材に形成された摩耗痕の幅が広いことがわかる。このことから、デフォーカス量を1及び2mmとしてレーザ照射を施すことで、高い耐摩耗性を有する改質面を形成できることが明らかとなった。



3. 2 デフォーカス量を 1 mm とした場合の伝熱解析シミュレーション結果

伝熱解析シミュレーションにより、デフォーカス量を1mmとしてレーザ照射を行った場合の温度分布を求めた。その結果、モデル全体で最高温度まで加熱されたのは、レーザ照射領域の中心に配置した節点であり、その温度は、鉄の融点である1,500℃を超える5,430℃となっていた。また、この地点より、Z軸の負方向にある節点の温度についてプロットした結果を図7に示す。同図より最表層部において、最も温度が高く、表層部からの距離が増加するとともに、指数関数的に温度は低下することがわかる。その中で表面からの距離が26 μm の領域内において鉄の融点である1500℃以上まで温度が上昇していることがわかる。また、表層より31 μm においては、ステンレス鋼の固溶化温度である1150℃以上の温度となってい

ることがわかる。



(e) 未処理材

図6 摩耗痕の SEM 観察像

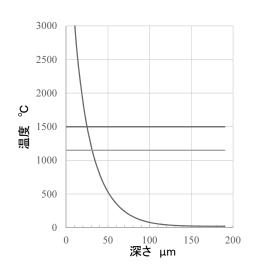


図7 デフォーカス1 mm とした時の温度勾配

図8にレーザを照射した領域の形状測定を行った結果を示す。同図より、レーザ照射によって 28 μm 程度除去されたことがわかる。これは、レーザ照射により融点以上に加熱され、溶液中に溶解したものと考えられる。また、同じ試験片を切断し、その断面を EDX により AI 成分の分布について分析した結果を図9に示す。同図より、

表層付近に AI 成分が局在していることがわかる。これはレーザ照射に伴い、溶液中の AI 成分が拡散したものと考えられる。また、同図よりこの拡散領域は 3~6 μm であることもわかる。これらを併せて考えると、レーザによる熱影響はレーザ照射前の試験片表層部より 34 μm 程度の深さまで及んでいると考えられる。同図より、ステンレス鋼内部に含まれる成分が移動・拡散可能となる固溶化温度まで加熱されるのは、表層より 31 μm までの領域であることが示されており、レーザによる影響部と同等の領域を示している。このことにより、液中レーザ局所改質法においては、試験片表層部は融解し、鉄の融点である 1500℃から固溶化温度(1150℃)程度まで加熱される領域において、改質層が形成可能であることが示された。

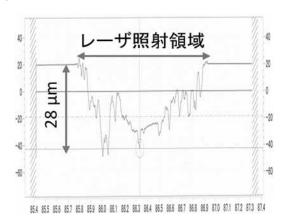


図8 デフォーカス 1 mm とした時のレーザ照射領域 の形状測定結果

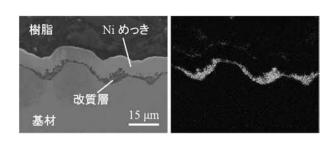


図9 デフォーカス1 mm とした時のレーザ照射領域断面の EDX による Al 成分の分析結果

3. 3 デフォーカス量を 2 および 3 mm とした場合の伝 熱解析シミュレーション結果

次にデフォーカス量を2mmとしてレーザ照射を施した場合の伝熱解析シミュレーションを行い、前項と同様にレーザ照射領域の中心に配置した節点の最高温度を求

めた。その結果,最高温度は2146℃となり,この場合も 鉄の融点を超える温度帯まで上昇していることがわかる。 図10にレーザ照射領域の中心部での深さ方向の温度に ついてプロットした結果を示す。同図より,改質層が形成可能なステンレス鋼の固溶化温度まで加熱された領域 は表層より17μmであることがわかる。図11にレーザ 照射領域の形状測定結果を示す。また図12にEDXによりアルミニウム成分の存在領域について分析した結果を 示す。両図より,改質層を含むレーザによる影響部はおよそ14μmであることがわかる。これと伝熱解析シミュレーションにより求めた固溶化温度付近まで加熱される 領域と比較するとほぼ一致していることがわかる。

また、伝熱解析シミュレーションにより、デフォーカス量を3 mm とした場合の最高温度を求めた。その結果、最高温度は1150℃となっており、鉄の融点には達していないことが示された。デフォーカス量を3 mm としてレーザ照射を施した試験片のレーザ照射領域付近に AI 成分は検出されておらず、改質層が形成されていないことが明らかとなっている。シミュレーション解析結果と併せて考えると、固溶化温度を十分に上回り融点と同程度まで加熱されなければ改質層は形成されないことを示唆している。

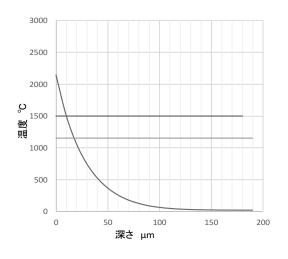


図10 デフォーカス2mm とした時の温度勾配

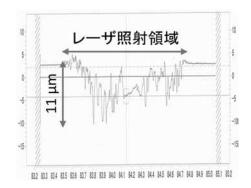


図11 デフォーカス2mm とした時のレーザ照射領域の形状測定結果

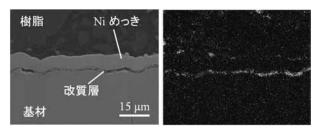


図12 デフォーカス2mm とした時のレーザ照射領 域断面のEDXによるAI成分の分析結果

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、AI(NO3)3 溶液に浸漬させた SUS316L にレーザ照射を施した試験片に対し、摩擦摩耗試験を行った。また、改質層形成のメカニズムについて明らかにするため、伝熱解析シミュレーションを行い、レーザ照射時の温度分布を求め、改質層形成に必要な温度分布について検討した。以下に得られた知見を示す。

- (1) 摩擦摩耗試験の結果,デフォーカスを 0 mm としてレ ーザ照射を施した試験片は,未処理材と比較して摩 擦係数および摩耗量に大きな差異は見られなかった。
- (2) デフォーカス量を1及び2 mm としてレーザ照射を施 した試験片は未処理材と比較して摩擦係数の低下, さらに摩耗量の低減が見られた。
- (3) 伝熱解析シミュレーション解析の結果, 鉄の固溶化 温度以上に加熱することで改質層が形成されること が示された。

謝 辞

本研究の遂行にあたり、慶應義塾大学 小茂鳥教授, 特定国立研究開発法人理化学研究所 大森先生, 片平先 生には有益なご助言を賜りました。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。

参考文献

- H. Niino and A. Yabe: "Appl. Phys. Lett.", 63, (1993), 3527.
- 田辺郁男,山口直也,水谷淳之介,渡辺哲也,板垣薫:"日本機械学会論文集(C編)",69,685(2003),2470
- 3) 川澄博通,新井武二: "精密機械", 47, 6(1981), 669.
- 4) K. Nishio, T. Yamaguchi, H. Era, and M. Katoh: "Materials Transactions", 45, 5(2004), 1613

- 5) M. Potteser, T. Schoeberl, H. Anterwitsch, and J. Bruckner: "The Minerals, Matels and Materials Society", (2006), 167.
- 6) S. Tomida and K. Nakata: "Surface and Coatings Technology", 174-175(2003), 559.
- 7) 佐々木朋裕,八高隆雄: "鉄と鋼",89,12(2003), 1227.
- 8) 有川秀一, 宗木政一, 大久保弘, 阿部富士雄, 八高 隆雄: "日本金属学会誌", 73, 9(2009), 695.
- 9) W. Kai and R. T. Huang : "Oxidation of Metals", 48, 1-2(1997), 59.
- 10) 八高隆雄, 小林重昭, 佐々木朋裕: "鉄と鋼", 89, 11(2003), 1178.
- 11) 江面篤志, 渡部篤彦: "栃木県産業技術センター研究報告", 12(2016), 71



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。

重点研究

高能率高品位加工を可能とする ELID 研削用弾性砥石の開発

稲澤 勝史* 江面 篤志*

Effect of Binding Material and Hardness of Grinding Wheel for ELID Technique on Grinding Properties

Katsufumi INAZAWA and Atsushi EZURA

プラスチックレンズ金型には高品位な仕上げ加工が求められており、一般に職人による手磨きにより行なわれている。しかし、形状精度を低下させ、熟練技術を必要とし、また加工能率が低い課題があり、自動化による鏡面仕上げ加工が期待されている。本研究では、弾性砥石を適用した ELID 研削法を提案し、ボンド材のゴム材料を選定して、砥石摩耗の低減と機械加工に適切な硬さの検討を行った。ブチルゴムを用いた砥石では、現状用いられている NBR 砥石に比べて砥石摩耗が 35%以上低減し、除去量の向上及び表面粗さの低減を実現した。また、デュロメータ硬さ A 91 の砥石を用いた加工では、高い除去能力と高品位加工を両立可能であることがわかった。

Key words: 弾性砥石, ELID 研削法, 表面粗さ, 除去能率, 高品位加工

1 はじめに

プラスチックレンズ金型をはじめとする射出成形用の金型には、成形品の離型性及び意匠性の向上、金型の疲労強度の向上等の観点から、高品位な仕上げ加工が求められている。仕上げ加工は、一般に職人による手研磨加工が行なわれているが、熟練技術を必要とし、かつ形状精度の低下や加工能率が低いといった課題があり、代替加工法として、自動化がしやすい固定砥粒加工による鏡面仕上げが期待されている。

固定砥粒加工は一般には高硬度な砥石が用いられるが,金型等の複雑表面形状への追随加工は容易ではない。これに対し、弾性変形を利用して磨き加工を行うゴム砥石が実用化されているが、砥粒の保持力が弱いために研削能率が低いことが問題となっている。

炭素の微粒子であるカーボンブラックにより導電性を付与した導電性ラバーボンド砥石は、ELID (ELectrolytic In-process Dressing)研削法 11 の適用により砥石表面のゴムが酸化架橋反応を起こし、適度に硬化・脆化することで、砥粒の保持力及び自生作用の向上が期待できる。また同時に、砥石の導電性を確保しているカーボンブラックが酸素と反応して減少し砥石表面の電気抵抗が上昇することで、過度な硬化・脆化の抑制が期待できる 21,30 。

そこで本研究では、最も高品位加工が要求されるプラ スチックレンズ金型の仕上げ加工を想定し、導電性ラバ

* 栃木県産業技術センター 機械電子技術部

ーボンド砥石を用いた熟練技能を必要としない研磨レ ス加工の実現を図る。

これまでの導電性ラバーボンド砥石では、ELID時の酸化架橋反応により、砥石表面の硬化・脆化層が多く、摩耗が多いことが問題となっていた⁴⁾。このことは、砥石形状の崩れに加え、脱落した砥粒により加工面性状に悪影響を及ぼす。一方、ボンド材のゴム組成により異なる酸化架橋反応が生じることが推測されるが、ゴム組成の適切な選択についてはこれまで報告された例はない。また、使用するゴム材の硬さにより相手形状追従性及び砥石摩耗の関係が異なってくると考えられるため、機械加工で用いる上では、適切な硬さを検討する必要がある。

本報告では、ボンド材のゴム材料及び硬さに着目して 導電性ラバーボンド砥石を試作し、金型を想定したステ ンレス鋼に対し ELID 研削を行なうことで、砥石の組成 が研削特性に及ぼす影響を明らかにしたので報告する。

2 研究の方法

2. 1 新しいボンド材の検討

ゴム材料は、その化学構造からジエン系ゴムと非ジエン系ゴムの二種類に大別できる。ジエン系ゴムは酸化などの化学的外部刺激に影響されやすく、一方で非ジエン系ゴムは、酸化による劣化等に対する安定性に優れている特徴を持つ50。これまで、導電性ラバーボンド砥石に

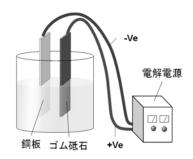


図1 電解実験装置

表 1 電解条件

電解条件	無負荷電圧値:30 V, 最大電流値:6 A
電解液	弱導電性研削液 CG-7
	(水道水で50倍希釈)
ELID電源	東洋工学(株) ED905

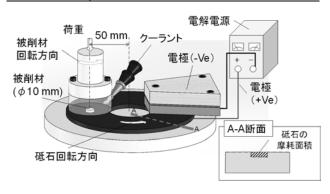


図2 定圧研削実験装置

は、スチレン・ブタジエンゴムやアクリロニトリルーブタジエンゴム(以下、NBR)といったジエン系ゴムが用いられてきた。ジエン系のゴム結合材は ELID 研削時の酸化架橋反応を効果的に行えると考えられ、非ジエン系ゴム結合材は、電解時の砥石表面の脆化反応を抑え、砥石の摩耗を低減する効果が期待できる。

本研究では、ボンド材としてジエン系ゴムの NBR と非ジエン系ゴムのブチルゴムを用いることとした。これらのゴム材料を使用し、WA#1200 砥粒を含有した NBR 砥石とブチル砥石を試作した。

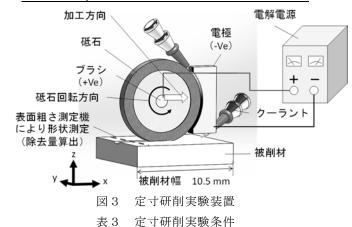
試作した砥石が ELID 研削に適用可能かを確認するため,図1に示す装置を用い,表1の条件で電解実験を行った。砥石表面の酸化架橋反応の確認には,赤外分光(以下,IR)分析装置(㈱島津製作所 IRPrestige-21)を用いた。

また、図2に示す装置により、ゴム材料による ELID 研削特性の変化を評価した。実験条件は、予備実験により適当な条件を導出し、表2に示すとおりとした。

砥石の研削能力は、被削材除去量と砥石摩耗量及び表面粗さを測定することにより評価した。なお、被削材除去量の測定は、ダイヤルゲージを用いて、被削材表面の5箇所における10分ごとの除去高さを測定し算出し

表 2 定圧研削実験条件

	砥石	NBR砥石, ブチル砥石 (デュロメータ硬さA 95)			
研削条件	主軸回転数	$100 \text{ min}^{-1} (\phi \ 100 \text{ mm})$			
	荷重	45 N			
	研削液	CG-7 (水道水で50倍希釈)			
電解条件	無負荷電圧値:30 V, 最大電流値:6 A				
被削材	SUS4:	20J2 (φ10 mm)			



砥石	WA1200導電性ラバーボンド砥石 (ブチルゴム)		
	デュロメータ硬さA 87, 91, 95		
砥石周速度	63 m/min		
送り	10 mm/min		
切込み	z方向に20 μm切込み、z位置固定で10往復		
相手材	SUS420J2		

た。また砥石摩耗量の測定には、図2に示すA-A断面の形状を表面粗さ測定機(アメテック㈱ Form Talysurf PGI800)にて測定し、砥石の摩耗面積から砥石全周における摩耗量を算出した。加工後の被削材の表面粗さ測定には非接触表面性状測定機(アメテック㈱ タリサーフ CCI-MP)を用いた。

2. 2 適切な硬さの検討

前述したとおり、当該砥石はカーボンブラックが含まれているため、導電性が付与されているが、カーボンブラックはボンド材の硬さにも影響しており、カーボンブラックの量を変えることでボンド材の硬さを調整することができる。これにより、デュロメータ硬さ A 95, 91, 87 の砥石を試作した。なお、ゴム材料にはブチルゴムを用いた。

一般的に、カーボンブラックの量が少ないほど硬さを低減できるが、カーボンブラックの量が少ないと導電性が低下するため、ELID研削が適用できなくなることが懸念される。このため、図1の装置を用い表1の実験条件にて、各砥石に対して電解実験を行い、試作した砥石にELIDが適用できるかを確認した。

また、図3に示す装置により、定寸加工実験を行い、 ボンド材の硬さが被削材の除去量と表面粗さ、砥石摩耗

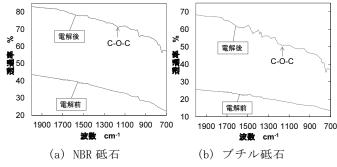


図4 砥石表面の赤外分光分析結果

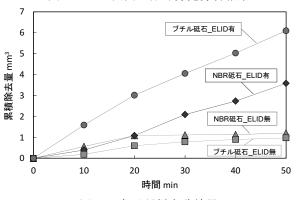


図 5 定圧研削実験結果

量に及ぼす影響を検討した。実験条件は、予備実験により適当な条件を導出し、表3に示すとおりとした。なお、被削材除去量の測定は、図3に示す点線部の形状を表面粗さ測定機(アメテック㈱ Form Talysurf PGI800)にて測定し、得られた除去面積に被削材の幅を乗じて除去量を算出した。加工後の被削材の表面粗さ測定には非接触表面性状測定機(アメテック㈱ タリサーフ CCI-MP)を用いた。加えて、砥石摩耗量の測定には非接触輪郭形状測定機(三鷹光器㈱ MLP-3SP)を用い、加工前後の砥石径を測定し、その差分から算出した。

3 結果及び考察

3. 1 新しいボンド材の検討

電解により砥石表面の電気抵抗値は $0.2\sim2~k\Omega$ から $40~M\Omega$ 以上に増加し,砥石表面の不導体化を確認した。電解前後の砥石表面の IR 分析結果を図 4 に示す。同図より,電解後には $1150 \,\mathrm{cm}^{-1}$ 付近に新たなスペクトルの吸収帯が発生したことがわかる。これは,C-0-C 逆対称伸縮振動等によるものと考えられ 2 ,ゴム分子同士の炭素が分子間で酸素により架橋されたことを示している。以上より,試作砥石が ELID 研削に適用可能であることが確認できた。

図5に各砥石の被削材除去量の時間変化を示す。比較のため ELID 研削を適用しない場合の除去量も示した。同図より、ELID を適用しない場合は、両砥石とも20分以降では急激に単位時間当たりの除去量の減少が見ら

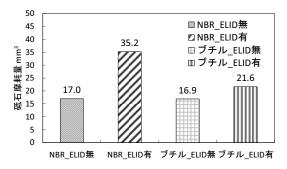


図6 加工後における各砥石の摩耗量

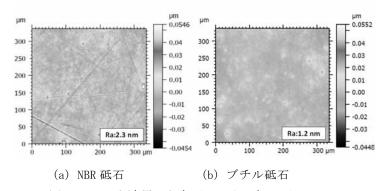


図7 ELIDを適用した各砥石による加工面

れた。これに対し ELID を適用した場合では、累積除去量と時間の関係はおおよそ比例関係にあり、特にブチル低石は除去能率が高いことがわかる。

摩耗量を比較するため、加工後の各砥石の摩耗量を算出した。図6に各砥石の摩耗量を示す。同図より、ELIDを適用したブチル砥石では、NBR 砥石に比べて35%以上の摩耗低減を実現していることがわかる。ブチル砥石では、ELIDによる砥石表面の脆化層の発生が抑制され、砥石摩耗が減少したことに起因すると考えられる。

また、前述したように、砥石摩耗は加工面の表面性状に悪影響を及ぼす。このため、ELIDを適用した NBR 砥石及びブチル砥石を用いて加工した被削材の表面粗さを測定した。結果を図7に示す。同図より、NBR 砥石を用いた加工では、被削材表面に細かな傷が残っており、Raが2.3 nmであるのに対し、ブチル砥石を用いた加工では、NBR 砥石を用いた加工の様な傷は見られず、Raが1.2 nmを実現していることがわかる。このことは、先の砥石摩耗に起因し、脱落した砥粒が加工面に傷を残したものと考えられる。一方で、ブチル砥石では摩耗及び砥粒の脱落を抑制できたことにより、粗さの低減を実現できたと考えられる。

以上より,ブチル砥石を用いた加工は、NBR 砥石を用いた加工より,砥石の摩耗を低減でき,高い除去能率と表面粗さの低減を実現できることがわかった。

3. 2 適切な硬さの検討

電解実験前後の砥石表面の電気抵抗値を表4に示す。

同表より、電解実験によって、試作した各砥石の砥石表面が不導体化しており、ELIDが適用できることが確認できる。

試作した砥石を用いて加工実験を行い、砥石の硬さと除去量及び表面粗さの関係を図8に示す。表面粗さについては、ばらつきを評価するため標準偏差 σ を算出し、 $\pm 3\sigma$ の値をエラーバーとして示した。なお、除去量の算出には図9に示す除去面積を用いた。

図8より、硬い砥石を用いることで、多くの除去量が得られたことがわかる。一方で、硬さ95の砥石を用いた場合ではRaが9.7 nmであったものに対し、硬さ91の砥石を用いた場合ではRaが2.7 nmとなり、表面粗さが大きく低減したことがわかる。しかし、硬さ87の砥石を用いた場合ではRaが2.1 nmとなっており、硬さ91の砥石を用いた場合に対して大きな変化はなかった。また、硬さ95の砥石を用いた場合は、表面粗さのばらつきが大きく、Raが10 nmを超える場合もあるのに対し、硬さ91及び硬さ87の砥石を用いた場合では粗さのばらつきも少なく、Raが3nm以下を達成した。ここで、プラスチックレンズ金型の仕上げ加工を想定した場合、Raが10nm以下という精度が求められているため60、手磨きの代替加工として用いるためには、安定してRaが10nm以下の加工が可能な砥石が適当であると考えられる。

加工前後の砥石半径より摩耗量を測定した結果、硬さ 95 の砥石においては $3.9 \, \mu m$ の砥石摩耗が見られた。一方、硬さ $91 \, \text{及び} \, 87$ の砥石では摩耗が確認できなかった。 砥石の摩耗を抑えて多くの被削材を加工できる硬さ $91 \, \text{の砥石は}$, コスト低減につながるだけでなく、高い形状精度を達成することができるため、金型等の精密加工に おいては有用であると考えられる。

以上より、本実験条件において、高品位加工と高い研削能力とを両立可能な砥石は、硬さ 91 の砥石であるといえる。なお、高硬度砥石(メタルレジンボンド砥石)で同程度の表面粗さを達成するためには、#4000 以上の砥石を用いる必要がある。このような砥石を用いるためには切込みを 1 μm 以下にしなければならず、正確な段取りが必須となる。これに対し、本研究にて開発した砥石は 20 μm 以上の切込みでも加工が可能なため、自由曲面の加工に有利な砥石だと考えられる。

デュロメータ硬さ A	電気抵抗値			
/ ユロメータ(C) A	電解前	電解後		
87	9.4 kΩ	40 MΩ以上		
91	1.6 kΩ	40 MΩ以上		
95	0. 2 kΩ	40 MΩ以上		

表 4 砥石表面の電気抵抗値

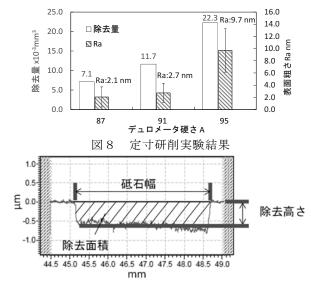


図9 加工後の被削材断面形状 (硬さ95の砥石を用いた加工後)

4 おわりに

本研究では、高能率高品位加工を可能とする ELID 用 弾性砥石の開発を目的として、砥石のボンド材配合にお ける新規ゴム材料の検討及び硬さの異なる砥石の作製 と加工実験を通して以下の知見を得た。

- (1) ブチル砥石は、NBR 砥石に比べ砥石の摩耗を低減で き、高い除去能率と高品位加工を実現できる。
- (2) #1200 ラバーボンド砥石 (デュロメータ硬さ A 91) を用いた加工では、高い除去能力と高品位加工を両立できる。

謝 辞

本研究の遂行にあたり、茨城大学工学部 伊藤先生、特定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、並びにキーパー㈱の皆様には、有益な御助言・御協力を賜りました。ここに感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 大森 整ほか: "精密工学会誌", 79(4), 278-286(2013)
- 2) 塚越 広光ほか: "砥粒加工学会誌", 52(6), 339-342 (2008)
- 3) 伊藤 伸英ほか: "砥粒加工学会誌", 54(2), 101-104 (2010)
- 4) 長谷川 勇治ほか: "砥粒加工学会誌", 50(1), 30-33 (2006)
- 5) 前田 守一: "日本ゴム協会誌", 51(8), 632-640(1978)
- 6) 河合 知彦ほか: "先端技術大賞論文", 19, (2005)

重点研究

油水分離フィルターの開発

佐伯 和彦* 竹澤 信隆*

Development of Hydrophilic Filter for Oil-Water Separation Kazuhiko SAEKI and Nobutaka TAKEZAWA

油水分離において、簡易な手法を用いた低コストな分離フィルターの開発を行った。本研究ではステンレスメッシュを親水化処理することにより、水は通過するが、油は通過しないフィルターを考案し、油水分離を可能とした。分離特性発現の要因を調べるために、水中における油の濡れ性評価を行い、分離フィルターは油に対して濡れないことが分かった。また、分離フィルターは20回の分離試験でも分離性能を維持し、耐酸性及び耐熱性を有していることが分かった。

Key Words: 油水分離, 分離フィルター, アルミナ, 親水化

1 はじめに

油と水を分離回収する技術は、油を扱う業界で排水処理など に用いられている。油は、機械、自動車、電機電子、食品など あらゆる業界で取り扱われていることから、油水分離技術の対 象は産業界全般にわたる。

また,油水分離技術は,河川域・海域に流出した油の分離回収にも用いられている。

主な油水分離技術には、比重差を利用した静置分離や遠心分離、吸着分離等がある^{1)~3)}。しかし、静置分離は分離に長時間かかり、遠心分離では分離装置が大きく、吸着分離では処理量が少なく吸着材の再利用が困難である等の課題を有する。

そこで本研究では、これらの課題を解決するために、簡便性、 再利用性、耐久性を兼ね備えた油水分離の技術開発を目的とし、 親水化処理したステンレスメッシュのフィルターを用いた分離 方式を開発した。

2 研究の方法

2. 1 ステンレスメッシュの親水化処理

ステンレスメッシュは、メッシュ数の異なる 150, 250 及び 300 メッシュの 3 種を用いた。用いたメッシュを写真 1 に示した。

これらのメッシュを粒径 $0.05 \mu m$ のアルミナ濃度 20mass%の スラリーに 10 秒間浸漬した後引上げ,スラリーをメッシュにディップコートした。引上げ速度は 5mm/s 及び 30mm/s で行い,異なる引上げ速度により得られるフィルターのコーティングの状態の違いを検討した。

スラリーをコートした後、メッシュを100℃で1時間乾燥して 分離フィルターを得た。







150 メッシュ

250 メッシュ

300 メッシュ

100 *μ*m

写真1 ステンレスメッシュの写真

2.2 油水分離特性の評価

油と水の分離には、メンブランフィルター用ろ過器を使用し、得られた分離フィルターを用いて分離試験を行った。予め水で湿らせた分離フィルターに、n-ヘキサンを油相として、油と水をそれぞれ 10ml 含む混合液を注ぎ、自然落下で分離試験を行った

次に、油水分離特性発現の要因を調べるために、接触角計を用いて、油の水中における分離フィルターに対する濡れ性を三態系(フィルター/水/油)で評価した。このとき油相には n-へキサデカンを用いた。

さらに、粘度の異なる油の分離特性について調べるために、低粘度から高粘度の範囲の油 3 種について油水分離試験を行った。油はそれぞれ、低粘度油(n-ヘキサン)、中粘度油(ISO VG22)、高粘度(ISO VG100)を用いた。分離フィルターには250メッシュを用い、引き上げ速度5mm/sで作製したフィルターを用いた。以下の評価には、ことわりがなければこの条件で作製した分離フィルターを用いた。

2.3 分離フィルターの再利用性・耐久性

分離フィルターの耐久性を調べるために、油相を n-ヘキサンとし油水分離操作を 20 回まで繰り返し行った。

この20回分離操作を行った分離フィルターの油に対する濡れ性を評価するために、2.2 で述べた三態系での濡れ性評価を行った。

^{*} 栃木県産業技術センター 材料技術部

耐久性の試験として、セロハンテープによる分離フィルター のテープ剥離試験を行い、試験後の評価は外観観察及び油水分 離試験を行った。

また, 折り曲げ試験として, 分離フィルターを 90°及び 180°に折り曲げたときのアルミナ層の破損状況の観察及び油水分離特性を評価した。

耐化学薬品性として、耐酸性と耐アルカリ性について試験を行った。濃度1Mの塩酸水溶液と水酸ナトリウム水溶液にそれぞれ、分離フィルターを24時間浸漬した後、外観と油水分離特性を評価した。

耐熱性については、分離フィルターを300℃,1時間加熱したときの外観と油水分離特性を評価した。

3 結果及び考察

3.1 ステンレスメッシュの親水化処理

異なる引上げ速度とメッシュ数の組み合わせによって得た分離フィルターを写真 2 に示した。同じ引上げ速度の場合では、メッシュ数が大きい、つまり目開きが小さいほど1つの目の開口部が小さくなった。また、同じメッシュ数の場合では、引上げ速度が早い方が目の開口部は小さくなった。

引上げ速度	150メッシュ	250メッシュ	300メッシュ
30mm/s			
5mm/s	- 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 - 1 -		$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$

___ 100 μm

写真2 異なる引上げ速度とメッシュ数により得られた 分離フィルター

これらの分離フィルターを用いて、n-ヘキサンを油相として 分離操作を行ったときの分離時間を表 1 に示した。分離時間は 目の開口部が小さいほど長くなった。引上げ速度 5mm/s で親水 化した 150 メッシュの分離フィルターでは、水、油ともフィル ターを通過してしまい分離が不可能であったことから、分離可 能とする目の開口部の大きさには限界があることが分かった。

次に、これらの分離フィルターの開口部の面積を表 2 に示した。引上げ速度 30mm/s による 300 メッシュの分離フィルターについては、目の開口部分が小さいために測定はできなかった。

また、表1及び表2から開口面積と分離時間の関係を図1に示した。図より開口面積が小さくなるほど分離時間が長くなることがわかる。引上げ速度30mm/sで300メッシュを用いたフィルターについては、分離時間は327秒と極端に長い。その開口面積は開口部が小さすぎて測定が不可能なほど小さいため、分離時間が長くなったと考えられる。

表1 油水分離における分離時間の結果

引上げ速度	分離時間(秒)			
mm/s	150 メッシュ	250 メッシュ	300 メッシュ	
30	7	12	327	
5	分離不可	8	10	

表2分離フィルターの開口面積

引上げ速度	開口部面積(μm²)			
mm/s	150 メッシュ	250 メッシュ	300 メッシュ	
30	1661	167	-	
5	3028	686	259	

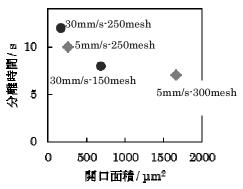


図1分離フィルターの開口面積と分離時間

3.2 油水分離特性の発現

三態系(フィルター/水/油)における濡れ性を評価した結果について、分離フィルターに接触させる前、接触中及び接触後の状態を写真3に示した。接触後の写真から分かるように、油は分離フィルターに接触しても付着することがなく、分離フィルターは超撥油性を示すことが分かった。よって、油水の分離機構は、フィルターの撥油性により油がフィルターを通過できず、水のみがフィルターを通過するためと考えられる。

次に、低粘度から高粘度の3種の油の分離試験を行った結果を写真4に示した。その結果、写真のとおり3種の油とも分離可能であった。よって、本研究による分離フィルターは低粘度から高粘度の広範囲の油に対する油水分離に適用可能である。

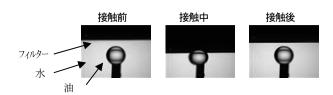


写真3分離フィルターの水中における油の濡れ性の結果

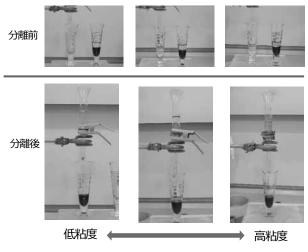


写真4 粘度の異なる油の分離試験結果

3.3 分離フィルター再利用性・耐久性

分離フィルターの再利用性を検討するために、分離操作を 20 回繰り返し行った結果、最後まで分離可能であった。面積 1.13cm²を有する分離フィルターの1回当たりの処理量(40m1)から、分離フィルターは処理能力として約700ml/cm²を有している。また、20回分離試験後の分離フィルターの濡れ性の評価を三態系(フィルター/水/油)で行った結果、写真5のとおり、20回分離試験を行った後も撥油性を維持していること分かった。



写真5 20回分離操作後の分離フィルターの水中における 油の濡れ性の結果

次に、分離フィルターのセロハンテープによる剥離試験を行った結果を写真6に示した。アルミナ層の剥離は認められない。 また、試験後の油水分離試験を行った結果、分離が可能であった。

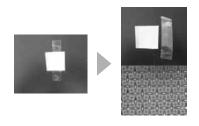


写真6分離フィルターのテープ剥離試験の結果

さらに、折り曲げ試験を行った結果、180°折り曲げでは、開口部のアルミナ層の構造が壊れてしまう。一方、折り曲げ角度90°では元の状態を保つことができた。また、油水分離試験でも分離特性を維持していた。分離フィルターはこのように柔軟

性を持つため取扱いやすい分離フィルターといえる。

耐化学薬品性については、耐酸性試験前後ではフィルターの外観は変わらなかった。また、試験後の油水分離試験においても分離特性を有していることが分かり、耐酸性に優れた分離フィルターであることを確認できた。

一方, 耐アルカリ性については, 浸漬後にアルミナ層の構造 部が剥離してしまい, 耐アルカリ性は低いことが分かった。

以上より本研究における分離フィルターは、酸性から中性までの溶液に使用可能であることが分かった。

さらに、耐熱性については、写真7に示したとおり分離フィルターを300℃で加熱した後の外観に変化はなく、油水分離試験においても分離特性を維持していることが確認できた。したがって、フィルターが油で汚れた場合でも、油の汚れを加熱により除去し、再利用できる可能性が期待できる。

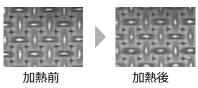


写真7 加熱前後の分離フィルター

4 おわりに

本研究では、ステンレスメッシュを用いて簡易な手法で分離 化フィルターを作製し、油水分離特性を評価した。分離特性発 現の要因を調べるために、水中における油の濡れ性評価を行っ た。また。再利用性・耐久性についても評価した。その結果、 以下のようなことが明らかとなった。

- (1)分離フィルターは、フィルター/水/油の三態系において、 超撥油性を示すことから、水と油の分離が可能となる。
- (2) 分離フィルターは低粘度から高粘度の広範囲な油の分離が可能である。
- (3)分離の繰り返し試験後においても。分離フィルターは撥油性を維持している。
- (4)分離フィルターは耐酸性、耐熱性、耐折り曲げ性の耐久性を 有している。

参考文献

- 1) Zhang, W. B. et al. Superhydrophobic and superoleophilic PVDF membranes for effective separation of water—in—oil emulsions with high flux. Adv. Mater. 25, 2071-2076, (2013).
- Tian, D., Zhang, X., Wang, X., Zhai, J. & Jiang, L. Phys. Chem. Chem. Phys. 13, 14606-14610 , (2011)
- 3) 中山鶴夫ら、㈱NBC メッシュテック、特開 2010-155177

重点研究

「小豆」「いんげんまめ」の高ポリアミン品種の探索と ポリアミンを強化した「小豆麹」「いんげんまめ麹」の開発

松本 健一* 星 佳宏*

Resarch of Varities of Red Beans and Kidney Beans Having High Polyamine Contents, and
Development of Their Koji Enhanced Polyamine
Kenichi MATSUMOTO and Yoshihiro HOSHI

小豆、いんげんまめについて品種別にポリアミン含量を調査し、小豆では朱鞠、いんげんまめでは福白金時がそれぞれポリアミンが高い品種であることを確認した。また、麹菌による発酵でポリアミンを強化した「小豆麹」、「いんげんまめ麹」を作製し、麹に含有するポリアミンは、スペルミジンが主要成分であり、製麹時に使用する種麹によりポリアミン含量に差が見られた。小豆・いんげんまめのいずれも 30°C、48 時間の製麹条件でが最もポリアミンを増強することができた。得られた麹は十分な酵素活性と遊離アミノ酸を豊富に含有していた。

Key words: ポリアミン, 小豆, いんげんまめ, 麹

1 はじめに

国内では急速な高齢化社会の到来から社会的に健康 寿命の延伸、QOL向上が求められている。消費者の健康 志向の高まりに伴い発酵食品や機能性成分に対する関 心が高く、これらのニーズに応えるため、早田らは、動 物試験での老化抑制効果が報告されるポリアミン(代表 成分:プトレッシン(put)、スペルミジン(spd)、スペルミン(spm))に着目して研究を実施している¹⁾。 当センターでも納豆やビールを対象にポリアミンの研 究を実施しており^{2).3)}、発酵食品や豆類に多く含有す ることが分かっている。

従来,麹は清酒・味噌・醤油製造等の醸造食品原料として用いられるのみであったが,近年では,「米麹の甘酒」や「塩麹たれ」のように消費者が気軽に利用できる米麹加工商品として販売が進んでいる。一方で,「小豆」や「いんげんまめ」のような雑豆を原料とした麹関連商品は市場に確認されていない。

本研究では、雑豆の機能性成分として品種別のポリアミン含量を調査するとともに、麹菌による発酵でポリアミンを増強した「小豆麹」、「いんげんまめ麹」の開発を行ったので報告する。

2 研究の方法

2. 1 原材料

原材料として,小豆 8 種類(えりも,北の乙女,サホロ,白小豆,朱鞠,丹波大納言,とよみ大納言,栃木産大納言),いんげんまめ10 種類(雪手亡,大正金時,福勝,北海金時,福白金時,大福豆,紫花豆,虎豆,福良金時,赤豆)を用いた。種麹は,味噌用種麹3種類,清酒用種麹2種類を用いた。

2.2 小豆麹の調製

小豆は粗粉砕し、粒径 4mm 以上のものを用いた。蒸留水に 3 時間浸漬し、水切後、121 \mathbb{C} \cdot 2 時間蒸煮した。放冷後、種麹を蒸煮豆に対して 0.05%添加した。種麹を接種した豆をシャーレに 100g ずつ分取し、恒温器内に静置し $(25\cdot30\cdot37\mathbb{C})$ 、製麹を開始した。18 時間後撹拌 (手入れ)を行い、48 時間後に小豆麹を得た。

2. 3 いんげんまめ麹の調製

いんげんまめを 0.5%乳酸水溶液に 18 時間浸漬し,水切後,121 $\mathbb{C} \cdot 2$ 時間蒸煮した。放冷後,種麹を蒸煮豆に対して 0.05%添加した。種麹を接種した豆をシャーレに 200 g ずつ分取し,恒温器内に静置し($25 \cdot 30 \cdot 37$ \mathbb{C}),製麹を開始した。 18 時間後撹拌(手入れ)を行い, 48 時間後にいんげんまめ麹を得た。

^{*} 栃木県産業技術センター 食品技術部

2. 4 ポリアミン分析

試料を 1g 秤量し、5%トリクロロ酢酸水溶液を用いて抽出後、孔径 0.45 μ m のフィルターでろ過したものを分析試料とした。分析は、高速液体クロマトグラフ(日本分光 ㈱;LC2000 シリーズ)、分離カラム TSK gel Polyaminepak(東ソー㈱)、誘導体化試薬に σ -フタルアルデヒドを用い、ポストカラム μ -HPLC 法により分析した。

2. 5 酵素活性分析

試料を 10g 秤量し,0.5%NaCl を含む 10mM 酢酸緩衝液 (pH5.0) 50ml を加え,5Cで一晩抽出した。その後,ろ紙 (No.5A) を用いてろ過したものを試験液とした。 α -アミラーゼ活性は α -アミラーゼ活性測定キット(キッコーマン(株)を用いて分析した。また,プロテアーゼ活性は基準みそ分析法 4)に従って分析した。

2.6 遊離アミノ酸分析

試料を 1g 秤量し、5%スルホサリチル酸水溶液を用いて抽出後、孔径 0.45 μm のフィルターでろ過したものを分析試料とし、高速アミノ酸分析計(日本電子㈱; JLC-500V)により定量した。

3 結果及び考察

3. 1 原材料のポリアミン含量

図1及び2図にそれぞれ小豆, いんげんまめのポリアミン分析の結果を示す。小豆では朱鞠, いんげんまめでは福白金時がポリアミンが高い品種であり, いずれもspd が主要なポリアミンであった。以後, 製麹試験はこの2品種を用いて実施した。

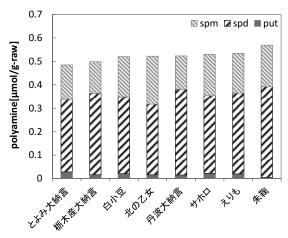


図1 小豆品種別のポリアミン含量

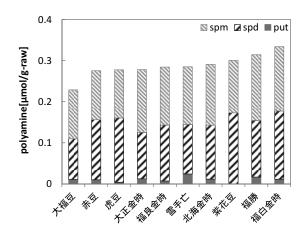


図2 いんげんまめ品種別のポリアミン含量

3. 2 小豆麹の製麹条件について

図3に小豆麹の外観写真を示す。豆の周囲が麹菌由来 の白色の菌糸に覆われ、部分的に黄緑色の胞子が形成さ れる様子が観察され、小豆を麹化できていることが確認 できた。

図4に5種類の種麹を用いて作製した小豆麹のポリアミン含量を示す。全ての条件においてポリアミンの増加が確認された。特に、種麹として味噌用②を用いて製麹を実施した試料では、蒸豆の4.2倍のポリアミンを含有した。

次に、製麹温度を30℃とし、種麹に味噌用②を用いて、ポリアミンの経時変化を追った(図5)。製麹開始6時間までは、蒸豆からの変化はほぼ見られないが、その後、put 及び spd の増加と spm の減少が確認され、spd は出麹となる製麹48時間で大幅に増加することが確認された。種麹種類・温度条件が含有するポリアミンに影響を及ぼすことが示唆された。

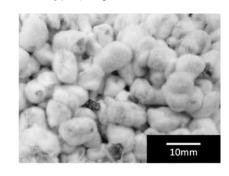


図 3 小豆麹外観 (味噌用②, 30℃, 48 時間)

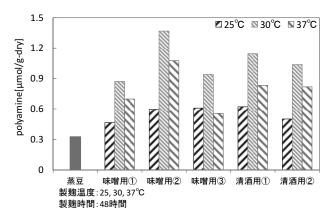


図 4 製麹条件がポリアミン含量に及ぼす影響(小豆麹)

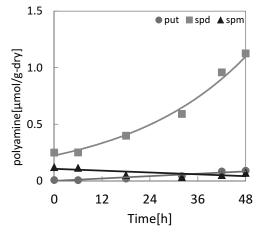


図 5 製麹時間ごとのポリアミン含量(小豆麹)

3.3 いんげんまめ麹の製麹条件について

図 6 にいんげんまめ麹の外観写真を示す。豆の周囲が 麹菌由来の白色の菌糸に覆われ、いんげんまめを麹化で きていることが観察された。

図7に5種類の種麹を用いて作製したいんげんまめ麹のポリアミン含量を示す。全ての条件でポリアミンの増加が確認された。特に、種麹として味噌用①を用いて30℃の条件下で製麹を実施した場合は、試料で蒸豆の5.6倍のポリアミンを含有した。

次に、製麹温度30℃とし、種麹に味噌用①を用いて、ポリアミンの経時変化を追った(図 8)。製麹開始 6 時間までは、蒸豆からの変化はほぼ見られないが、その後、put 及び spd の増加と spm の減少が確認され、spd は出麹となる製麹 48 時間で大幅に増加することが確認された。製麹 18 時間におけるいんげんまめ麹と小豆麹を比較するといんげんまめ麹はポリアミンの増加が緩やかであった。この理由として、小豆では原材料の前処理として粗粉砕したことで、いんげんまめより表面積が大きくなったため、麹菌の生育が早期のうちに進行したためと考える。また、図 3 及び 6 より、同じ種麹用いてもポリアミン産生に差が生じていることが分かり、種麹種

類・温度条件が含有するポリアミンに影響を及ぼすこと が示唆された。

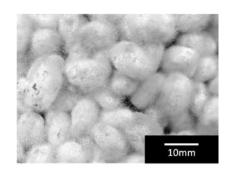


図 6 いんげんまめ麹外観 (味噌用①, 30℃, 48 時間)

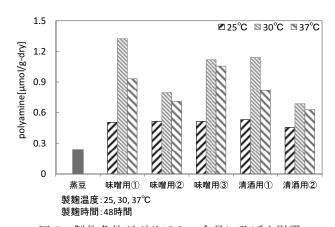


図7 製麹条件がポリアミン含量に及ぼす影響 (いんげんまめ麹)

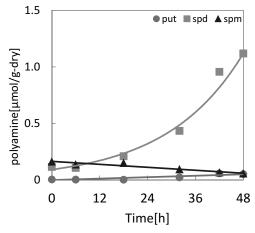


図8 製麹時間ごとのポリアミン含量(いんげんまめ麹)

3. 4 麹の諸特性

表 1 に小豆麹,いんげんまめ麹の酵素活性,遊離アミノ酸の結果を示す。小豆,いんげんまめを原料とした麹は,十分な α -アミラーゼ活性及びプロテアーゼ活性 (pH6.0) を有していた。また,蒸豆よりも豊富にアミノ酸を含む麹に仕上がったことが確認された。

表1 麹の酵素活性とアミノ酸

	小豆麹	いんげんまめ麹
α-アミラーゼ活性	493	179
[U/g-麹 dry]		
プロテアーゼ活性	112	44
(pH6.0)		
[U/g-麹 dry]		
グルタミン酸	349	169
[mg/100g]		
γ-アミノ酪酸	22	95
[mg/100g]		
オルニチン	5.8	12
[mg/100g]		

小豆麹:味噌用②,30℃,48時間製麹 いんげんまめ麹:味噌用①,30℃,48時間製麹

4 おわりに

小豆, いんげんまめの高ポリアミン品種の探索とそれらを原料としてポリアミンを強化した小豆麹, いんげんまめ麹を作製し, 以下の結論を得た。

(1) 小豆では朱鞠小豆, いんげんまめでは福白金時が

ポリアミンが高い品種であることがわかった。

- (2) 製麹時に使用する種麹により麹のポリアミン含量 に差が生じることを確認した。
- (3) 得られた小豆麹, いんげんまめ麹は α -アミラーゼ活性及びプロテアーゼ活性 (pH6.0) とアミノ酸を豊富に含有した麹であった。

謝 辞

本研究は、公益財団法人日本豆類協会平成 28 年度 研究助成を受け、実施しました。ここに記して謝意を 表する。

参考文献

- 1) 早田他: "New Food Industry", 62 (2), 95-103, (2014)
- 2) 古口他: "栃木県産業技術センター研究報告 No. 11", 79-81, (2014)
- 3) 松本他: "日本食品科学工学会大会講演集", Vol. 62, 137, (2015)
- 4) 山本:新・みそ技術ハンドブック付基準みそ分析法, 全国味噌技術会,42-44, (2006)

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3報)

阿部 雅* 植竹 大輔* 大橋 利仙* 柳田 治美***

High Aspect Ratio Punching Under In-plane Tension (3rd Report) Masashi ABE, Daisuke UETAKE, Toshinori OHASHI and Hiromi YANAGITA

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。本報では開発・作製した面内引張応力負荷機構を組み込んだ金型を用いて、板厚0.8mmの被加工材に対し、直径0.5mmのパンチで穴抜き加工を行った。その結果、面内引張応力を負荷した状態で穴抜き加工を行った場合、負荷しない状態よりも打ち抜き荷重の低下が確認された。また、量産品の加工を想定したトライプレスを実施したところ、連続100回の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

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力が増加するため,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)を負荷させた 状態で穴抜き加工を行うことで加工時の摩擦力を低減 させ、パンチの長寿命化を図る。

本報では、平成 27 年度の第 2 報 ¹⁾で開発・作製した 面内引張応力を被加工材へ負荷する機構を有した金型 (以下、開発金型)による小径穴抜き加工を行い、加工 穴及びパンチの評価を行ったので報告する。

2 研究の方法

2. 1 開発金型による穴抜き加工時の荷重試験

万能材料試験機 (㈱島津製作所 AG-M1) により開発金

* 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

*** 栃木県産業技術センター 材料技術部

型で小径穴抜きを行い、加工時の試験力ストローク線図から、金型挙動を確認した。また、図1のクッションプレートガイドの下に厚さ 0.5mm のシムプレートを挿入し、同様の実験を行うことで面内引張応力無負荷時の荷重の変化も観察した。

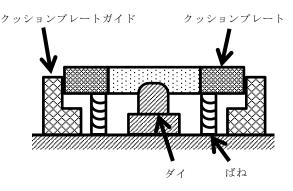


図1 開発金型の下型略図

2. 2 被加工材

被加工材は、表1に示す機械的性質を有する板厚 0.8mmの亜鉛めっき鋼板 SECC を用いた。

表 1 被加工材

試料名		機械的性質	
政件有	耐力	引張強さ	ヤング率
被加工材1	222MPa	353MPa	214GPa
被加工材 2	202MPa	336MPa	189GPa

2.3 プレス実験

2. 3. 1 プレス機

コマツ製60トン0BSクランクプレス機を使用した。

2. 3. 2 加工速度

加工速度は、約20spmに設定した。パンチが被加工材に接触する瞬間の推定速度は約30mm/secである。

3 結果及び考察

3. 1 穴抜き加工時の荷重

図2は開発金型のばね反力のみを考慮した場合の試験カストロークの予想線図で、図3は実際に開発金型で被加工材1に穴抜き加工を行った際の試験カストローク線図である。

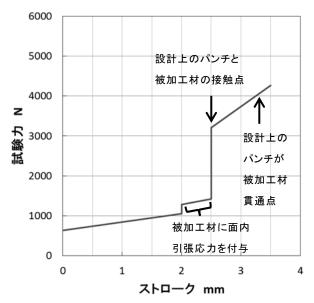


図2 ばね反力のみの試験力予想

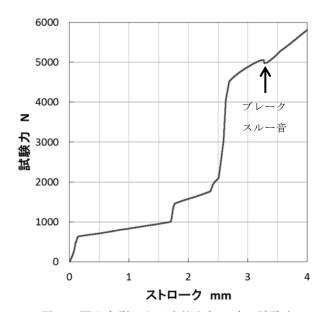


図3 開発金型による穴抜き加工時の試験力

概ね設計通りの挙動が得られていることが確認できた。ストローク 0mm 及び 1.7mm 付近の挙動が設計とわずかにずれているが、金型のがたつきやガイドとの摩擦によるものと考えられ、修正は困難である。

図4はシムプレートを挿入し,面内引張応力無負荷で 穴抜き加工を行った際の試験力ストローク線図である。

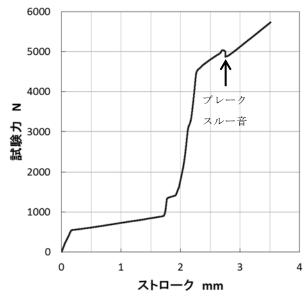


図4 面内引張応力無負荷での穴抜き加工時の試験力

図3及び図4のブレークスルー音直前のピークがせん断荷重²⁾と考えられ,ブレークスルー時の荷重低下は,図3で約79N,図4で約173Nとなった。これは面内引張応力の負荷によりパンチと被加工材の摩擦が低減されたことによるものと推測される。このことから、パンチにかかる荷重の50%以上の低減が期待できる。

3. 2 連続プレス加工

プレス機を用いて被加工材 2 に対し、連続で 100 回の 穴抜き加工を実施した。図 5 は 1 回目の加工穴と 100 回 目の加工穴をパンチ側の真上から、図 6 は加工穴をダイ 側から 30°傾斜させて電子顕微鏡観察した写真である。 図 7 は新品のパンチと 100 回加工後のパンチを 30°傾 斜させて電子顕微鏡観察した写真で、図 8 は実体顕微鏡 により側面を観察した写真である。

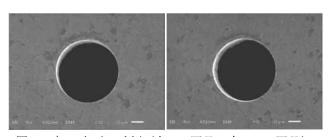
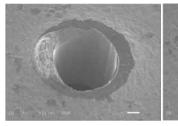


図5 加工穴パンチ側(左:1回目,右:100回目)



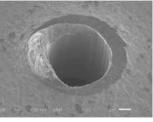
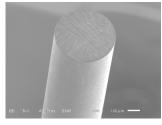


図6 加工穴ダイ側(左:1回目,右:100回目)



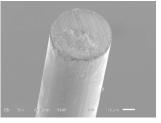
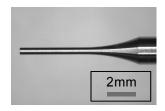


図7 パンチ先端観察(左:新品,右:100回加工後)



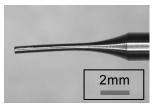


図8 パンチ側面観察(左:新品,右:100回加工後)

図5では、100回目も1回目とほぼ変わらない直径0.5mmの穴が観察され、図6では、ゼロクリアランスになる箇所があるものの、1回目と100回目で加工穴の状態はほぼ変わらなかった。図7では、新品のパンチに比べると亜鉛成分の付着及び摩耗によるエッジの不明瞭箇所が現れており、図8では、反りが発生していることがわかる。

このことから、被加工材の穴加工位置において、引張 応力の不均一な箇所が発生していることが考えられ、パ ンチが被加工材をせん断していく際に起こる引張応力 の開放に伴い、パンチの軌道がずれてゼロクリアランス になる箇所が現れるものと推測される。

本研究における面内引張応力は、被加工材をたわませることにより負荷しているが、穴加工位置にさらに精密かつ均一に面内引張応力を負荷することができれば、工 具のさらなる長寿命化が期待できる。

4 おわりに

面内引張応力負荷機構を組み込んだ金型による小径 穴抜き加工時の試験力ストローク線図から、せん断荷重 の低下が確認され、面内引張応力負荷の小径穴抜き加工 に対する有効性が確認できた。

また,同金型により 100 枚連続小径穴抜き加工に成功 した。

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㈱川崎製作所家富貴志氏並びに湯沢伍一氏、 (相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。ここに記して謝意を表します。

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. 13", 68-70, (2016)
- 2) 古閑伸裕,青木勇:"プレス打抜き加工",日刊工業新聞社,(2002)

V 経常研究 Ordinary Research

経常研究

ハイドロゲルサイズ及び土壌混合条件が いちご苗の生育に及ぼす影響の検討

小林 愛雲* 大和 弘之* 小島 夏実** 大橋 隆**

Effects of Size and Amount of Hydrogel Mixed with Soil on Growth of Strawberry Seedlings Azumi KOBAYASHI, Hiroyuki YAMATO, Natsumi KOJIMA and Takashi OHASHI

HEC/CMC 水溶液を EDGE で架橋することにより HEC/CMC 複合ハイドロゲルを調製した。調製したゲルを 2,5,10 mm 角に切断し、それぞれ 1,5,10 vol%の割合でいちご育苗における慣行培地に混合した。これら培地の温度条件 40° で 8 時間保持に続けて、 25° で 16 時間保持した時の体積変動を評価した。ゲル混合培地の体積変動は慣行培地と同等以下であり、僅かであった。調製したゲルを 2 mm 角に切断し、1,5,10 vol%の割合で慣行培地に混合した。これらのゲル混合培地を用いて、いちごの育苗試験を行った。育苗試験を実施したすべての条件において、苗の活着率は 100 %であった。

Key words: ゲル, いちご, 育苗, 保水材, 潅水省力化

1 はじめに

いちごの育苗においては、土壌病害の発生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は特効性の化学農薬がなく、蔓延すると苗が全滅する恐れがある。土壌病害の発生を予防するためには、育苗培地の水分管理が重要である。水分管理は作業者の経験に基づく1日2~3回の潅水作業により行っているが、作業の負担が大きく省力化、効率化が求められている。

ハイドロゲル(以下ゲル)は、高分子が架橋されて三次元の網目を作り、水を吸収して膨潤したものである 1.2)。ゲルは自重の数十倍から数百倍の水を吸収、保持することができ、紙おむつの吸水体やコンタクトレンズ等として使われている。高い保水性を有するゲルを育苗培地に混合することで培地の保水性を高め、潅水作業の省力化が期待されている 3)。そこで平成 27 年度の研究 4)においてゲルを慣行培地に混合し、いちご苗生産での実用性を検討したところ、ゲルのサイズや混合割合等が育苗期間中の培地の体積減少を引き起こし、苗の生育に悪影響(活着率の低下)を及ぼすことが示唆された。そこで本研究では、ゲル混合培地の体積変動を緩和するために、膨潤復元の速いゲルを調製し、培地に混合するゲルのサイズ及び混合割合を検討した。調製した体積変動の少ないゲル混合培地を用いて、いちご苗の生育性を評価したの

で報告する。

2 研究の方法

2. 1 ハイドロゲルの調製

各種ポリマーを蒸留水に溶解し、7 wt%水溶液を調製 した。調製したポリマー水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 5 M 水酸化カリウム (KOH) 水溶液を加え pH=12.8 のプ レゲル溶液を調製した。調製したプレゲル溶液を60℃で 24 時間反応させることで各種ゲルを調製した。調製した ゲルを多量の 50 wt%イソプロピルアルコール (IPA) 水 溶液に浸漬することで未反応の EGDE を除去した。IPA 浸漬後のゲルを多量の水道水に浸漬することで洗浄し た。用いたポリマーは、2-ヒドロキシエチルセルロース (HEC) (ALDRICH, average Mw=250,000), ヒドロキ シプロピルセルロース (HPC) (ALDRICH, average Mw=100,000), カルボキシメチルセルロース, ナトリ ウム塩 (CMC) (ACROS ORGANICS, Mw=250,000, DS = 0.9) またはポリビニルアルコール (PVA) (和光純薬工 業, 重合度約2,000) である。

HEC/CMC 複合ゲルも前述のゲルと同様の手法で調製した。総ポリマー濃度 7 wt%となるように所定量の HEC と CMC (0,1,2,3 wt%)を蒸留水に溶解し、水溶液を調製した。調製したポリマー水溶液に EGDE (10 wt%)と 所定量の 5 M KOH 水溶液を加え pH=12.8 のプレゲル溶液を調製した。調製したプレゲル溶液を 60° で 24 時間

^{*} 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

反応させることで各種ゲルを調製した。調製したゲルを 多量の 50 wt% IPA 水溶液に浸漬することで未反応の EGDE を除去した。IPA 浸漬後のゲルを多量の水道水に 浸漬することで洗浄した。

2. 2 ハイドロゲルの膨潤復元性評価

ゲルを 10 mm 角に切断し、22 Cで 2 F 間乾燥した。この乾燥ゲルを蒸留水(22 C)に浸漬した。所定時間経過後、ゲルの重量(湿重量: W_{wet})を測定し、再び蒸留水に浸漬した。この操作を繰り返し行うことで、膨潤度の経時変化を測定した。ゲルを送風定温乾燥機を用いて60 Cで予備乾燥した後、105 Cで 24 時間程度加熱乾燥した。乾燥重量(W_{dry})を求め、次式(1)によりゲルの膨潤度 Q を算出した。

$$Q = W_{\text{wet}} / W_{\text{dry}} \tag{1}$$

2. 3 ハイドロゲル混合培地の体積変動評価

ゲル混合培地は、いちご育苗における慣行培地(鹿沼 土:くん炭=2:1 混合培地)に、調製したゲルのサイズ 及び混合割合を変えて調製した。ゲルのサイズは2,5,10 mm 角とし、混合割合はそれぞれ 1, 5, 10 vol%とした。 調製したゲル混合培地を、いちご育苗用 24 穴セルトレ イ (容量:1 穴あたり約 175 cm³) に充填した。同様に 慣行培地をセルトレイに充填した。充填した培地に潅水 (1 穴あたり約 100 ml) し、セルトレイの淵から培地ま での高さ(充填初期高さ:ho)を測定した(図1)。測 定後のセルトレイを送風定温乾燥機に入れた。乾燥機の 温度条件は、育苗時の環境を想定し40℃で8時間の後、 25℃で 16 時間とした。所定時間経過後、セルトレイを 取り出し、セルトレイの淵から培地までの高さ(時間 t における高さ:h()を測定した後,再度乾燥機に入れた。 この操作を繰り返し行い, 培地の高さ変動(体積変動) を次式(2)により算出した。

$$\Delta h = h_0 - h_t \tag{2}$$

潅水は, 体積変動評価開始時 (t=0),及び24時間経過後 (t=24) の高さ測定前に行った。

2.4 ハイドロゲル混合培地を用いたいちご育苗試験

慣行培地に、2 mm 角に切断したゲルを 1, 5, 10 vol% 混合してゲル混合培地(1%区,5%区,10%区)を調製した。ゲル混合培地及び慣行培地(0%区(慣行区))をいちご育苗用 24 穴セルトレイに充填した。2016年7

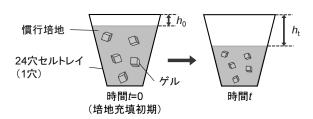


図1 ゲル混合培地の体積変動評価の模式図

月3日にセルトレイに充填した培地に、とちおとめ、スカイベリーを採苗仮植した。8月4日までは、すべての区において、苗の生育状況に応じて1日に数回スプリンンクラーで潅水を行った。8月4日以降は、慣行区において午前及び午後の2回、ゲル混合区(1%区、5%区、10%区)において午前1回の手潅水を行った。いずれの区においても培地の乾燥状態によっては追加潅水を行った。育苗管理を9月23日まで行い、仮植30日後の葉長及び活着率、仮植45日後の葉長及び枯死株率、育苗終了時の苗質(クラウン径、地上部重、地下部重、内生葉数、花芽分化指数)について調査した。

3 結果及び考察

3. 1 ハイドロゲルの膨潤復元性

調製した HEC ゲル (7 wt% HEC (5 wt% EGDE)), HPC ゲル (7 wt% HPC (10 wt% EGDE)), CMC ゲル (7 wt% CMC (10 wt% EGDE)), PVA ゲル (7 wt% PVA (10 wt% EGDE)) 及び平成 27 年度の研究で用いたゲル (H27 年度ゲル: 7 wt% HEC (5 wt% EGDE) ゲルを-40℃

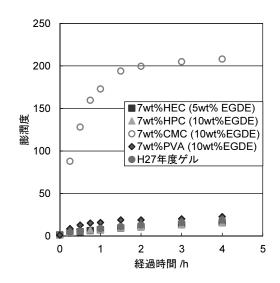


図2 10 mm角ゲル (22℃, 2日間乾燥) を蒸留水 に浸漬した際の膨潤度の経時変化 ※) H27年度ゲル: 7 wt% HEC (5 wt% EGDE) ゲ ルを-40℃で凍結処理し多孔質化したゲル

表1 調製したゲルの膨潤速さと性状

名称	組成	膨潤 速さ	性状	取り扱いの 容易さ
HECゲル	7 wt% HEC (5 wt% EGDE)	×	柔らかい 弾力あり	0
HPCゲル	7 wt% HPC (10 wt% EGDE)	×	軟らかい 脆い	×
CMCゲル	7 wt% CMC (10 wt% EGDE)	0	硬い 脆い	×
PVAゲル	7 wt% PVA (10 wt% EGDE)	Δ	形状保持 不可	×

^{※)}膨潤速さはCMCゲルを基準に、取り扱いの容易さはHEC ゲルを基準にして相対的に評価した

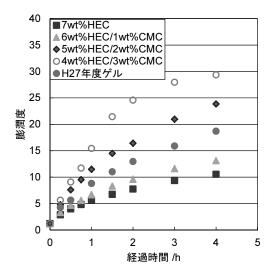


図3 10 mm角HEC/CMCゲル (22℃, 2日間乾燥) を蒸留水に浸漬した際の膨潤度の経時変化 ※) H27年度ゲル: 7 wt% HEC (5 wt% EGDE) ゲ ルを-40℃で凍結処理し多孔質化したゲル

で凍結処理し多孔質化したゲル)の膨潤度の経時変化を図2に示す。調製したゲルのうち、CMC ゲルの膨潤が最も速かった。この CMC ゲルを除くその他のゲルの膨潤は、H27年度ゲルとほぼ同程度であった。調製したゲルの膨潤速さと性状を表1に示す。HEC ゲルは、H27

年度ゲルと同程度の膨潤速さを示し、柔らかくて弾力があり取り扱いが容易であった。HPC ゲルは、H27 年度ゲルと同程度の膨潤速さを示したが、軟らかくて脆かった。CMC ゲルは、膨潤は速いが硬くて脆かった。PVAゲルは、H27 年度ゲルの約2倍の膨潤速さを示したが、非常に柔らかく大気中で形状を保持できなかった。そこで膨潤の速いCMC ゲルと取り扱いの容易なHEC ゲルを組み合わせたHEC/CMC 複合ゲルの調製を試みた。調製した複合ゲルの膨潤度の経時変化を図3に示す。CMCの割合が増加するにつれて、HEC/CMC ゲルの膨潤は速くなる傾向が認められた。一方で、HEC/CMC ゲルはCMC の割合が増加するにつれて硬く脆くなり、CMC 濃度3 wt%で取り扱いが困難になった。調製した複合ゲルのうち H27 年度ゲルより膨潤が速く、取り扱いの容易な5 wt% HEC/2 wt% CMC ゲルを以降の実験に用いた。

3.2 ハイドロゲル混合培地の体積変動

5 wt% HEC/2 wt% CMC ゲル混合培地及び慣行培地の高さ変動(体積変動)を図4に示す。調製したゲル混合培地の体積変動は慣行培地と同等以下であり、僅かであった。10 mm 角ゲル混合培地は、混合割合と培地体積変動に相関が見られなかった。これは慣行培地粒子(約2

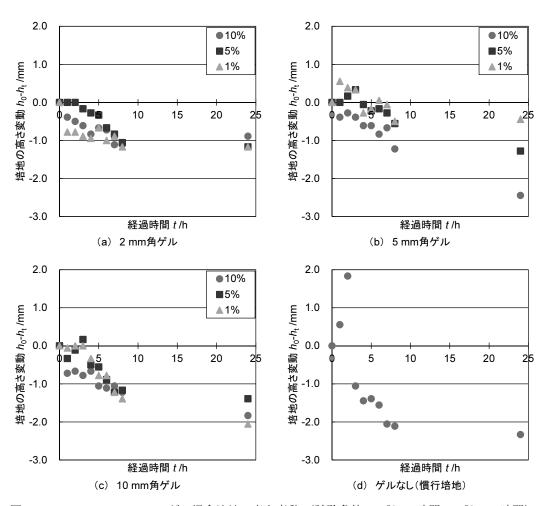


図4 5 wt% HEC / 2 wt% CMCゲル混合培地の高さ変動 (試験条件:40℃,8時間→25℃,16時間)

mm) に比べてゲルが大きく, 培地にゲルを均一に混合 することが難しいためと考えられる。特に 10 mm 角ゲ ル1%混合培地は、ゲルの数が1~2個であるため均一 ではなく, 測定位置によって高さが変わると推察され る。5 mm 角ゲル混合培地は、ゲルの混合割合が高いほ ど体積減少が大きい。また 10 mm 角ゲル 10 %混合培地 に比べて5 mm 角ゲル10 %混合培地のほうが体積変動は 大きい。これは 10 mm 角ゲルに比べて 5 mm 角ゲルのほ うが、単位体積当たりの表面積が大きく、保水性が低い ためと推察される。2 mm 角ゲル混合培地は混合割合に よる体積変動の差がほとんど見られなかった。これはゲ ルが慣行培地粒子と同程度の大きさであるため, ゲルが 乾燥により収縮しても慣行培地の粒子同士が支え合う ことによって培地体積が維持されるためと考えられる。 2 mm 角ゲルは、混合割合の増加に伴うゲル混合培地体 積の変動が小さく、また慣行培地への均一混合が容易で あることから,検討したゲルサイズの中で最もいちご育 苗に適していると考えられる。

3.3 いちご育苗試験結果

仮植30日後(8月4日)の葉長及び活着率を表2に示す。活着率は、いずれの品種、処理区とも100%だった。また葉長に大きな差は見られなかった。仮植45日後(8月19日)の葉長及び枯死株率を表3に示す。枯死株率は、すべての区において0%だった。また葉長は、いずれの品種とも処理区間に明確な差は認められなかった。

育苗終了時(9月23日)の苗質を表4に示す。クラウン

表2 仮植30日後の葉長及び活着率

_		Belleville Strategic III II I					
	供試品種	ゲル混合	デル混合 葉長(cm)			活着率	
	洪武前悝	割合(%)	葉柄長	葉身長	葉幅	(%)	
-	とちおとめ	0	7.4	5.9	4.4	100	
		1	8.9	6.6	5.2	100	
		5	8.6	6.9	5.1	100	
_		10	8.5	6.2	4.7	100	
-	スカイベリー	0	6.7	4.9	3.6	100	
		1	7.4	5.2	3.7	100	
		5	6.9	4.8	3.5	100	
		10	6.9	5.1	3.7	100	

表3 仮植45日後の葉長及び枯死株率

##□#	供試品種 ゲル混合		葉長(cm)			
洪武前俚	割合(%)	葉柄長	葉身長	葉幅	(%)	
とちおとめ	0	7.9	7.9	5.4	0	
	1	7.6	8.1	5.5	0	
	5	8.5	8.1	5.5	0	
	10	7.7	8.1	5.5	0	
スカイベリー	0	9.4	8.1	5.3	0	
	1	9.0	7.6	4.7	0	
	5	9.9	7.7	4.8	0	
	10	9.8	7.9	5.0	0	

径,地上部重,地下部重及び内生葉数は,処理区間に大きな差は見られなかった。1%区よりも10%区の方が育苗における追加潅水の頻度は少なかった。また慣行区や1%区よりも10%区の方が培地の水持ちが良い様子が観察された。このことから今回調製したゲル混合培地は,いちご育苗における潅水回数を慣行培地に比べて減らすことが可能と見込まれる。

4 おわりに

ゲル混合培地の体積減少を緩和するために膨潤復元 の速いゲルを調製し、培地に混合する際のゲルのサイ ズ、混合割合を検討した。調製したゲル混合培地を用い て、いちごの育苗を行った。その結果、以下の知見を得

- (1) 平成 27 年度の研究で用いたゲルよりも膨潤の速い 5 wt% HEC/2 wt% CMC ゲルを調製できた。
- (2) 5 wt% HEC/2 wt% CMC ゲル混合培地 (ゲルサイズ: 2,5,10 mm 角 混合割合: 1,5,10 vol%) の体積変動は慣行培地と同等以下であった。
- (3) 5 wt% HEC/2 wt% CMC ゲル混合培地 (ゲルサイズ: 2 mm 角 混合割合: 1,5,10 vol%) のいちご 苗活着率は100 %だった。

参考文献

- 1) 山内愛造, 廣川能嗣: "高分子素材 One Point-24「機能性ゲル」", 共立出版, (1990)
- 2) 荻野一善,長田義仁,伏見隆夫,山内愛造: "ゲルーソフトマテリアルの基礎と応用ー",産業図書, (1991)
- 龍勝利, 井手治, 森山友幸, 奥幸一郎: "福岡県農業総合試験場研究報告", 27, 59-63, (2008)
- 4) 仁平淳史,小林愛雲,大橋隆,鶴見理沙: "栃木県産業技術センター研究報告",13,78-80,(2016)

表4 育苗終了時の苗質

供試品種	ゲル混合 割合(%)	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	0	7.7	6.5	6.7	3.4	3.0
	1	7.6	5.0	5.3	3.6	3.0
	5	8.3	6.3	5.8	3.4	2.6
	10	7.7	6.0	6.5	3.8	1.6
スカイベリー	0	7.6	6.5	5.3	3.6	3.8
	1	8.0	5.1	5.3	3.0	3.4
	5	8.1	6.2	4.9	3.8	2.2
	10	7.6	5.3	5.0	3.4	2.2

※) 花芽分化指数は0:未分化,1:肥厚期,2:分化期,3:花房分化期とした

経常研究

窒素添加による高強度球状黒鉛鋳鉄の開発

相馬 宏之* 関口 康弘* 石川 信幸*

Development of High Tension Ductile Cast Iron by Nitrogen Addition Hiroyuki SOMA, Yasuhiro SEKIGUCHI and Nobuyuki ISHIKAWA

球状黒鉛鋳鉄(FCD)に窒素を添加し、高強度化を図ることを目的として、窒素源である窒化ケイ素の鋳造工程中での投入時期、投入量、高温保持の影響について検討した。その結果、窒化ケイ素は、溶解中に投入し、高温にさらすことで、より高い添加効果が得られることがわかった。また、窒素の鋳鉄溶湯中への溶け込みは 0.01wt%前後に限界があり、過剰な窒化ケイ素の添加は、逆に黒鉛球状化率を低下させるなど、悪影響が出ることがわかった。今回の添加条件では、FCD400 を基地組織とした場合、最大 15%の高強度が得られた。

Key words:球状黑鉛鋳鉄, 窒素

1 はじめに

自動車用部品等は、環境負荷低減などの目的で軽量化が進んでいる。そのため鋳造業では、ねずみ鋳鉄(FC)や球状 黒鉛鋳鉄(FCD)を高強度化して、鋳造品を薄肉化することにより、強度を保持しながら軽量化する対応を図っている。

球状黒鉛鋳鉄を高強度化するには、熱処理を行うか、低 強度材の配合に Cu や Sn 等の合金成分を添加することで 基地組織を変化させる方法があり、熱処理はコスト高であ るため、合金成分を添加する場合が多い。

しかし、CuやSn等の合金成分はトランプエレメントと呼ばれ、鉄からの除去が困難な元素であり、鋼材などをリサイクルする上での障害となっている。特に、鋳造時に発生する湯口や押し湯、湯道等の製品にならない部分は、回収され戻り材として再利用されているが、低強度品と高強度品を同一製造ラインで鋳造する事業所の場合には、トランプエレメントを含む戻り材を管理する必要が生じるなど、余分な労力が必要となっている。さらに、トランプエレメントを含む戻り材の再利用先も限られることから、トランプエレメントを含む戻り材の再利用先も限られることから、トランプエレメントを添加せずに、球状黒鉛鋳鉄を高強度化する技術が求められている。

これまでに、ねずみ鋳鉄に窒素を添加することにより、 高強度化に成功した事例が報告されている¹⁾が、球状黒鉛 鋳鉄での成功事例は報告されていない。しかし、本手法は、 鋳造時に窒素を添加するだけで高強度化を実現するもの で、球状黒鉛鋳鉄にも適用出来れば、トランプエレメント を気にすることなく製品製造が可能となる。そこで本研究 では、球状黒鉛鋳鉄に窒素を添加するだけで、トランプエ

* 栃木県産業技術センター 材料技術部

レメントを添加せずに,球状黒鉛鋳鉄の強度を低強度から 高強度に鋳造する技術の開発を目指す。

2 研究の方法

2. 1 試験片作製

試料は 3.5wt%C , 2.6wt% Si の FCD400 相当品を基本 として,窒化ケイ素の投入時期や添加量等を変化させて鋳造した。それぞれの配合で ϕ 30×200 mm の FCD 用ノックオフ形シェル鋳型,メダル状試験片金型に鋳造した。メダル状試験片で成分分析を行い,FCD 用ノックオフ形で鋳造した丸棒から,硬さ及び金属組織試験片を作製した。また,接種後の溶湯から ϕ 10×50 mm の試料を石英管により取り出し,窒素分析を行った。

2.2 鋳造試験片の評価

成分分析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硬さ試験機(アカシ製 ABK·1)を使用して、丸棒断面の中心部を測定した。引張試験には万能材料試験機(東京衝機製造所製 RUG500·TK21)を使用した。

また、金属組織観察は、樹脂埋込装置(ビューラー社製 SIMPLIMET3000)で試験片を樹脂に埋め込み、自動研磨 装置(丸本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、金属顕微鏡(オリンパス製 GX-71)を用いて行った。さらに、撮影した金属組織写真を元に黒鉛球 状化率を算出した。

窒素分析は酸素窒素水素同時分析装置(堀場製作所製EMGA930)を用いて行った。

3 結果及び考察

3. 1 窒化ケイ素の投入時期

窒化ケイ素 (Si_3N_4) を窒素源として、鋳造工程中での投入時期を検討した。窒化ケイ素は、1200℃から徐々に窒素を放出し、1900℃で完全に分解する特性がある。鋳鉄の溶解時には溶湯が $1400\sim1600$ ℃に達するため、窒化ケイ素を溶湯に添加すれば窒素を放出すると考えられる。しかし、放出された窒素は溶湯に溶け込まずに大気中へ放出される可能性もある。そのため、最適な投入時期を探るため表1のとおりに窒化ケイ素の投入時期を変えて鋳造実験を行い、試験片を作製した。

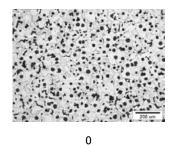
なお,表中の窒素添加量は添加した窒化ケイ素が完全に 分解した場合の窒素量を記載した(以下同じ)。

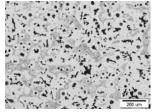
試料名	投入時期	窒素添加量 wt%	球状化剤添加量 wt%
0	なし	なし	0.03
A	溶解中	0. 125	0.03
В	球状化処理中	0. 125	0.03
С	接種中	0. 125	0.03

表 1 実験条件 1

表2 窒化ケイ素の投入時期と窒素濃度

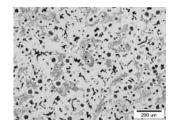
試料名	投入時期	窒素濃度 wt%
0	なし	0.0039
A	溶解中	0.0104
В	球状化処理中	0.0110
С	接種中	0.0078

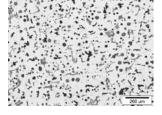




窒素添加無し

A 溶解中添加





B 球状化処理中添加

C 接種中添加

図1 実験条件1の金属組織

各試験片の窒素濃度の測定結果は表2のとおりである。 窒素は、窒素添加量の 1/10 程度、溶湯中に溶け込み、投 入時期で違いが見られた。最も窒素濃度の高い結果は、投 入時期が球状化処理中の条件であった。

実験条件1の試験片の金属組織を図1に示す。0は窒化ケイ素を添加していないため、基地組織は全てフェライトである。窒化ケイ素を添加したA~Cは、基地組織にパーライトが確認されており、窒化ケイ素の添加により金属組織が変化したと考えられる。また、窒素濃度の高いAやBの方がCよりもパーライトの割合が多かった。

これらのことから、窒化ケイ素の最適な投入時期は、最 も窒素濃度が高かった球状化処理中と考えた。

3. 2 窒化ケイ素の投入量

窒化ケイ素の添加により、基地組織をパーライトに変えることが出来たため、その効果が最大になるような添加量を探る目的で、表3のとおりに窒化ケイ素の添加量を変えて鋳造実験を行い、試験片を作製した。それらの窒素濃度の測定結果は表4のとおりである。窒素添加量が増加したにもかかわらず、窒素濃度に大きな差は見られなかった。これは窒素が溶湯中に溶け込まずに大気中にガスなどとして排出されてしまったり、溶湯中の他の元素と反応して窒化物となり溶湯外に除去されてしまったと考えられる。

実験条件2の試験片の金属組織を図2に示す。DやBで はフェライトとパーライトの混合組織であったが、Eは黒 鉛の形状が大きく変化し、球状黒鉛鋳鉄から片状黒鉛鋳鉄 となっていた。窒化ケイ素を 0.10wt%以上添加しても金属 組織のパーライト化の効果は増加しないどころか, 黒鉛球 状化率を悪化させることが分かった。球状黒鉛鋳鉄は、鋳 鉄に黒鉛球状化剤を添加することにより, 球状化剤中の Mg が溶湯中のSと反応して MgS を生成し、これが黒鉛 生成の核となり黒鉛が球状に成長していくことが知られ ている2)。窒化ケイ素を添加したことにより、黒鉛の形状 が球状から崩れているため、添加した窒化ケイ素は黒鉛球 状化反応を阻害していると考えられる。その理由としては, 窒化ケイ素が溶湯中のSよりも優先的にMgと反応したた め、Sと反応するMgが減り、その結果黒鉛が球状化しに くくなったと考えられる。そのため、最も多く窒化ケイ素 を添加したEでは黒鉛球状化剤による黒鉛の球状化が大 きく阻害され片状黒鉛鋳鉄となったと考えられる。

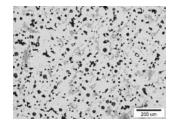
実験条件1と2の試験片の機械的性質を表5に示す。窒素濃度が高くなれば、パーライトが増えてブリネル硬さや引張強さが向上すると予想していたが、A、B、D、Eの窒素濃度はほぼ同じ値であるにもかかわらず、機械的性質に違いが見られ、その中ではAが最も良好な値を示した。これは窒素濃度以外の別の要因が影響している可能性を

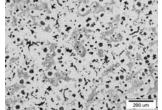
表3 実験条件2

試料名	投入時期	窒素添加量 wt%	球状化剤添加量 wt%
D	球状化処理中	0. 10	0. 03
В	球状化処理中	0. 125	0.03
Е	球状化処理中	0. 15	0. 03

表4 窒化ケイ素の添加量と窒素濃度

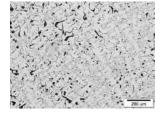
試料名	窒素添加量 wt%	窒素濃度 wt%
D	0. 10	0. 0116
В	0. 125	0. 0110
Е	0. 15	0. 0104





D N 0.10wt%

B N 0.125wt%



Ε

N 0.15wt%

図2 実験条件2の金属組織

表 5 機械的性質

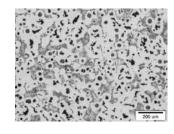
試料名	窒素 添加量 Wt%	ブリネル 硬さ HB	引張 強さ Mpa	伸び %	黒鉛 球状化率 %
0	0	147	394	11. 5	84. 5
Α	0. 125	178	411	6. 4	70.0
В	0. 125	163	372	5. 2	68. 7
С	0. 125	164	385	4. 2	70.9
D	0. 100	161	365	3. 2	73. 9
E	0. 150	122	188	3. 4	片状黒鉛

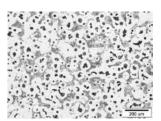
表 6 実験条件 3

試料名	投入時期	窒素 添加量	球状化剤 添加量	1500℃ 保持時間
		wt%	wt%	
F	溶解中	0.05	0.03	なし
G	溶解中	0.05	0.03	4分保持

表 7 窒化ケイ素の加熱保持時間と窒素濃度

試料名	投入 時期	窒素 添加量 wt%	1500℃ 保持時間	窒素濃度 wt%
F	溶解中	0.05	なし	0.0092
G	溶解中	0.05	4分保持	0.0100





N 0.05wt% 1500°C

保持なし

N 0.05wt% 1500℃ 4 分保持

G

図3 実験条件3の金属組織

表 8 機械的性質

試料名	1500℃ 保持時間	窒素 添加量 Wt%	ブリネル 硬さ HB	引張 強さ Mpa	伸び %	黒鉛 球状化率 %
F	なし	0.050	179	416	6.8	81. 3
G	4分保持	0.050	192	454	9.0	81. 5

示唆する。実験条件に着目すると、窒素添加量に違いがあるもののAの窒化ケイ素の投入時期だけが溶解中である。 すなわち、窒化ケイ素を添加する際に、より高温に曝した 方が、良好な機械的性質を得られるのではないかと考えた。

3.3 高温保持の影響

窒化ケイ素の投入の際に長時間高温に保持する条件での鋳造を試みた。この際、条件2の実験で窒素添加量を増やしても窒素濃度は変わらなかったことと、窒素添加量が多いほど黒鉛球状化率が悪化したことから、窒素添加量が過剰であると考えられたため、窒素添加量を0.05wt%に下げた。

すなわち,表6のとおりに溶解中の加熱保持時間を変化させて鋳造実験を行い,試験片を作製した。それらの窒素 濃度の測定結果は表7のとおりである。FよりもGの窒素 濃度は向上したため,高温で保持することにより窒化ケイ素から窒素をより多く添加することができることが確認できた。一方,この条件でも窒素濃度は0.01wt%に留まったため,鋳鉄溶湯中の窒素含有量はこの値付近で飽和するものと考えられる。

実験条件3の試験片の金属組織を図3に示す。今までの 条件とほぼ同様のフェライトとパーライトの混合組織が 得られた。

実験条件3の試験片の機械的性質を表8に示す。FやGの窒素濃度は他の条件よりも低めであったが、ブリネル硬さや引張強さ、伸びなどは良好な値を示し、高温で保持したGは最も良い値を示した。また、窒素添加量を少なくしたため黒鉛球状化率もA~Eと比べ改善した。

これらのことから,窒化ケイ素の投入時期は球状化処理 中よりも溶解中の方が適していると考えられ,さらに高温 で保持することで効果が上がることが分かった。

4 おわりに

球状黒鉛鋳鉄に窒化ケイ素を添加することにより以下 の結果が得られた。

- (1)FCD400 に窒素源として窒化ケイ素を添加すると基地 組織の一部がフェライトからパーライトに変化して、 引張強さが最大で15%向上した。
- (2)窒化ケイ素は、溶解中に投入し、高温にさらすことで、より高い添加効果が得られることがわかった。
- (3)窒素の鋳鉄溶湯中への溶け込みは 0.01wt%前後に限界があり、過剰な窒化ケイ素の添加は、逆に黒鉛球状化率を低下させるなど、悪影響が出ることがわかった。

謝 辞

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

参考文献

- 1) 岡田千里:鋳物第 47 巻第 10 号,鋳造工学会, p688(1975)
- 2) 五十嵐芳夫, 岡田千里:鋳造工学第70巻第5号, 鋳造工学会, p330(1998)



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(第2報)

- ニラの加熱・乾燥等処理による成分等への影響把握 -

金井 悠輔* 伊藤 和子* 村川 雄紀** 大島 一則**

Development of Cultivation Technique for New Chinese Chive Breed (2nd Report)

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

Yusuke KANAI, Kazuko ITO, Yuki MURAKAWA and Kazunori OSHIMA

農業試験場にて開発したニラ新系統「ニラ栃木 5 号」について、栽培条件による収量及び含硫成分(メチイン・アリイン)含量への影響を調査するとともに、乾燥処理による含硫成分含量及び品質への影響を調査した。その結果、灰色低地土で栽培することでニラ収量が高まる一方で、黒ボク土で栽培することでニラ中の含硫成分含量が高まることが示唆された。また、灰色低地土で栽培する際は、硫酸マグネシウムを施用することで含硫成分含量が高まることが示唆された。乾燥処理においては真空凍結乾燥を行うことにより、含硫成分の損失を抑え、かつニラ本来の色彩を維持した乾燥ニラを得られることが明らかとなった。

Key words: ニラ、栽培技術、乾燥、メチイン、アリイン

1 はじめに

栃木県は平成27年度ニラ生産量が10,700t¹⁾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インやアリインが葉肉細胞に含まれており,ア リイ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、栃木県はニラの生産量が平成 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、平成 24 年度から県を挙げて実施中の「栃木にら No.1 産地奪還運動」を支援すべく、農業試験場においてニラ新系統「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等の把握はほとんど行われていない。

そこで、本研究では、ニラ栃木 5 号の栽培条件がニラの収量及び含硫成分含量に及ぼす影響の調査を行い、最適な栽培技術の確立を目的に研究を行った。併せて、本品種の加工食品への活用を想定し、収穫したニラの乾燥条件がニラ中の含硫成分含量に及ぼす影響や乾燥後の品質を評価し、本品種の需要拡大に向けた基礎データを得ることも目的とした。

2 研究の方法

2. 1 栽培条件

平成 28 年 3 月下旬にニラ栃木 5 号を 128 穴セルトレイに播種し、6 月下旬に 1/2000 ワグネルポットに 4 本ずつ定植させた。その際の施肥条件を表 1 に示す。なお、硫酸マグネシウムは、基肥(ニラグリーン 886 を 4.5 g/ポット)とともに施用した。12 月中旬に捨て刈りを行い、翌年 1 月中旬に収穫したものを検体とした。

表 1 施肥条件

土壌の種類		
黒ボク土		0g
	×	2g
灰色低地土		4g

2. 2 土壌中硫酸イオン濃度の測定

風乾させた土壌 10g に水 50ml を加え、1 時間振とう後ろ過したものを水溶性硫酸イオン測定試料とした。また、風乾させた土壌 2g に 0.01M 水酸化ナトリウム水溶液 100ml を加え、1 時間振とう後ろ過したものを交換性硫酸イオン測定試料とした。分析はイオンクロマトグラフ(IC25; DIONEX 製)で行った。

^{*} 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 乾燥処理

収穫したニラ栃木 5 号を洗浄し、約 4cm にカットしし、熱風乾燥及び真空凍結乾燥を行った。なお、加熱処理品においてはカットしたニラをストマッカー用の袋に入れ、真空包装後 75 $^{\circ}$ の熱水中に 1 分間浸漬させたものを乾燥させた。各乾燥条件を表 2 に示す。

表 2 乾燥条件

前処理		乾燥方法	乾燥温度
士L: 七n 参加			70°C
非加熱		熱風乾燥	60℃
もn 表h An 17円	×		50℃
加熱処理		真空凍結乾燥	40℃(棚温)

2. 4 水分率測定

乾燥後のニラを家庭用ミルで粉砕したものを 5g 秤量,105℃に設定した恒温槽で3時間加熱し,放冷後に重量を秤量した。1時間ずつ加熱・放冷・秤量を繰り返し,恒量となった時の重量から水分率を算出した。

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。生鮮ニラの前処理では、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 で溶解させ、0.45 μ m フィルターでろ過したものを HPLC 分析用試料とした。乾燥ニラの前処理では、家庭用ミルで粉砕した乾燥ニラ 1g に 90%メタノール 20ml を加え、生鮮ニラと同様に超音波抽出・遠心分離・減圧乾固を行い、超純水 5ml で溶解させ、0.45 μ m 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 3 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㈱; (+/-)-S-Methyl-L-cysteine-S-oxide)、アリイン標準品(和光純薬工業㈱; アリイン(SH))による絶対検量線法で行った。

2. 6 色彩測定

ニラの色彩は、分光測色計 (CM-5;コニカミノルタ製) で測定した。生鮮ニラ及び加熱処理品については約 4cm にカットした試料、乾燥ニラについては粉砕した試料を測定に供した。

表 3 HPLC 分析条件

島津製作所社製 Prominence シリーズ
L-Column2 ODS(4.6×10mm, 4.6×150mm)
A:5mM 1-ヘフ°タンスルホン酸 ナトリウム含 有
10mM リン酸緩衝液(pH2.5)
B:10mM リン酸緩衝液(pH2.5):アセトニト
y y = 1 : 1
$0\min\left(5\%B\right) \rightarrow 5\min\left(5\%B\right) \rightarrow 15\min\left(70\%B\right) \rightarrow$
$25\min(70\%B) \rightarrow 25.01\min(5\%B) \rightarrow 35\min(5\%B)$
1.0ml/min
40°C
10 μ 1
220nm

3 結果及び考察

3. 1 生育評価

黒ボク土及び灰色低地土を用い、各条件で栽培した際の生育評価を行った結果を表4に示す。この結果、灰色低地土で栽培することで黒ボク土と比較して1株あたり重量・葉長・葉幅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号は灰色低地土で栽培することで収量の増加につながることが示唆された。

表 4 生育評価結果

		•			
土壌	$MgSO_4$	重量	茎数	葉長	葉幅
	施用量	(g/株)	(本/株)	(cm)	(mm)
	0g	66.4	23.8	30.4	7.692
黒ボク土	2g	77.2	25.8	32.6	7.814
	4g	63.2	24.8	31.8	7.674
灰色	0g	107. 6	22.8	38	8. 28
灰色 低地土	2g	105. 2	23	38.6	9.8
14.地工	4g	99.6	23.4	36.6	8. 994

3. 2 栽培条件による含硫成分への影響

黒ボク土及び灰色低地土を用い、各条件で栽培した ニラの含硫成分含量を分析した結果を図1に示す。ニ ラ栃木5号は、土壌に黒ボク土を用いて栽培すること で、灰色低地土を用いた場合と比較してメチイン含 量・アリイン含量とも高まることが明らかとなった。

土壌への硫酸マグネシウム施用による影響を調査した結果,黒ボク土での栽培においては硫酸マグネシウム施用量と含硫成分含量との間に相関は見られなかった。一方,灰色低地土での栽培においては,硫酸マグネシウム施用量と含硫成分含量との間に正の相関が見られた。ここで,硫酸マグネシウム施用前の各土壌中の硫酸イオン濃度を測定した結果を表5に示す。灰色

低地土と比較して黒ボク土には硫酸イオンが豊富に含まれていたことがわかる。このことから、施肥前から多くの硫酸イオンが存在していた黒ボク土においては硫酸マグネシウム添加による影響が小さく、含硫成分含量に差が生じなかったものと考察される。

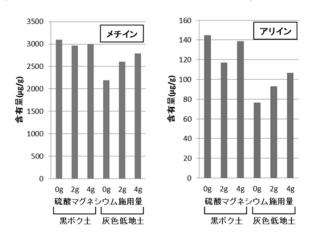


図1 栽培条件による含硫成分含量変化

表 5 施肥前の土壌中硫酸イオン含量

土壌	水溶性 SO ₄ ²⁻ (mg/100g)	交換性 SO ₄ ²⁻ (mg/100g)
黒ボク土	7. 34	36. 29
灰色低地土	4.07	10.50

3.3 乾燥試験

ニラ栃木 5 号を各条件で熱風乾燥させた際の重量変化の結果を図 2 に示す。乾燥温度が高いほど,また前処理として加熱処理を行わない条件の方が,乾燥が早いという結果となった。本研究では,実用性の観点から 24 時間以内に水分率を 10%以下に乾燥させることを目標としており,この結果から非加熱品においては 60%以上,加熱処理品においては 70%以上の乾燥条件において目標を達成することが判明した。

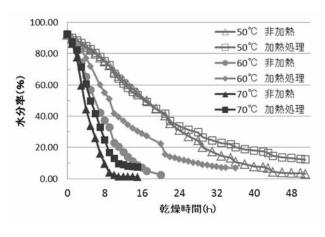


図2 熱風乾燥試験結果

次に、ニラ栃木5号を真空凍結乾燥させた際の品温 推移を図3に示す。非加熱・加熱処理品いずれの品温 も棚加熱開始から約9時間で棚温と平衡状態となっ た。この時の水分率を測定した結果7%であり、真空 凍結乾燥においても乾燥速度の目標を達成した。

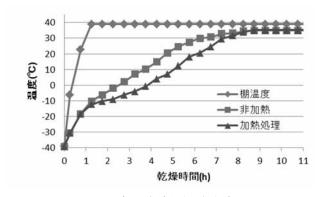


図3 真空凍結乾燥試験結果

3. 4 乾燥ニラの含硫成分含量

各条件で熱風乾燥及び真空凍結乾燥処理を行ったニラ栃木5号について含硫成分含量を分析した結果を図4に示す。熱風乾燥により乾燥させた場合,メチイン含量はいずれの条件においても原料と比較して1/3以下にまで損失した。アリイン含量は非加熱品では原料比1/6以下,加熱処理品では1/3以下にまで損失した。一方,真空凍結乾燥により乾燥させた場合,アリイン含量は非加熱品・加熱処理品ともに原料と比較して約2/3まで損失したものの,メチイン含量は原料と同程度保持されており,含硫成分含量を保持するためには真空凍結乾燥が有効であることが示唆された。

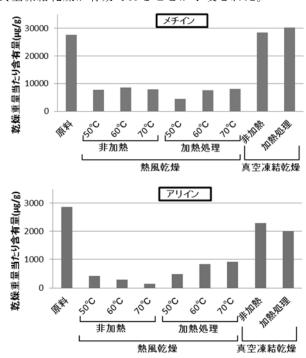


図4 乾燥条件による含硫成分含量変化

3.5 乾燥ニラの色彩評価

ニラ栃木 5 号の生鮮及び加熱処理品並びに各条件で 乾燥させたものについて色彩を測定した結果を表 6 に 示す。熱風乾燥では、いずれの条件においても乾燥前 と比較して a*の値が+方向に変化しており、赤色が強 くなることが明らかとなった。一方、真空凍結乾燥で は、非加熱・加熱処理品ともに乾燥前と同程度の a*値 であり、生鮮ニラの緑色が維持されることが判明した。

表 6 色彩測定結果

乾燥方法	前処理	乾燥温度	L*	a*	b*
乾燥前	非加熱	_	40.14	-10.27	23.82
平7条刊	加熱処理	_		-14.43	
		70°C		-5.69	
	非加熱	60℃	56. 34	-6.56	27.78
熱風乾燥		50℃	56. 79	-5.33	26.86
然風紀		70°C	52.65	-2.11	21. 29
	乾燥処理	60℃	53. 25	-3.36	21. 29
		50℃	47. 29	0.33	22. 52
	非加熱	40℃(棚温)	59. 17	-9.40	23.92
真空凍結乾燥	加熱処理	40 C (初月組)	58.41	-11.37	25.48

4 おわりに

本研究では、ニラ栃木5号の最適な栽培条件を検討すべく、土壌及び硫酸マグネシウムの施用が収量及び含硫成分含量に及ぼす影響を調査するとともに、ニラ栃木5号を各条件により乾燥処理を行い、乾燥条件が含硫成分含量及び色彩に及ぼす影響を調査した。結果の要点は次のとおりである。

- (1) 灰色低地土で栽培することで、黒ボク土と比較してニラ収量の増加につながることが示唆された。
- (2) 黒ボク土で栽培することで、灰色低地土と比較してニラ中の含硫成分含量が高まることが明らかとなった。
- (3) 灰色低地土で栽培する際は、硫酸マグネシウムを 施用することで含硫成分含量が高まることが示 唆された。一方、黒ボク土での栽培では硫酸マグ ネシウム施用による含硫成分含量の増加は確認 されなかった。
- (4) ニラ栃木5号の乾燥条件として,真空凍結乾燥を 行うことで含硫成分の損失を抑え,かつ生鮮ニラ の色彩を維持した乾燥ニラを得ることができた。

参考文献

- 1) 農林水産省: "平成27年產野菜生產出荷統計"
- 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 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) 福嶋瞬,渡邊恒夫,佐藤隆二,青木雅子,大島一則: "栃木県産業技術センター研究報告 No. 13", 88-90, (2016)

経常研究

県内醸造食品から分離した乳酸菌の生酛系清酒への利用に向けた 特性把握

佐々木 隆浩* 國府 加奈子* 星 佳宏*

Study on Lactic Acid Bacteria Isolated from Fermented Foods for Kimoto Sake
Takahiro SASAKI, Kanako KOU and Yoshihiro HOSHI

県内発酵食品から分離された乳酸菌について、様々な温度環境下での培養試験、アルコール耐性試験及び小仕込試験を行った。培養試験では、生配に多く存在している菌種ではコントロールとほぼ同程度の増殖性であったが、麹エキス培地では菌株による差が大きかった。一方、生配であまり存在が確認されていない菌種では、低温での増殖性が劣ることが明らかとなった。アルコール耐性試験では、3株の生育が認められたが、それ以外の株は火落ち菌の可能性が低いと考えられた。小仕込試験では、生配に多く存在している菌種では、低温の増殖性が良好で香りも良好であったが、生配であまり存在が確認されていない菌種では、低温の増殖性や香りが劣り、酵母添加後も酒母に香りが残存していたことから、乳酸菌の特性が生成酒に影響を及ぼす可能性が示唆された。

Key Words : 乳酸菌, 生酛, 小仕込み

1 はじめに

現在消費者のし好の多様化から様々な種類の清酒が販 売されている。生酛系清酒もその中の一つであり, 近年 にわかに注目されつつある。生酛とは清酒製造における 酒母の伝統的な育成方法であり, 現在主流の速醸と比べ て手間や労力を要する。速醸は製造初期に乳酸を添加し 製造するが、生酛は乳酸を添加せず乳酸菌を誘導するこ とで酸度の上昇を図り酒母を育成する。生酛は独特な香 りや厚みのある味が特徴だが、環境中の硝酸還元菌や乳 酸菌を誘導させるため、微生物学的知識や経験が不可欠 であり、生酛の製造はハードルが高い。一方、当県では 約半数の清酒製造企業にて生酛系清酒の製造に取り組ん でいる。また、 県清酒鑑評会においても生酛系清酒の部 が設置され、今後さらなる酒質向上が望まれている。し かし, 生酛系清酒の主役である乳酸菌については, 菌種 や特性について不明な点が多い状況である。そこで本研 究では、県内発酵食品製造企業から分離した乳酸菌につ いて、生酛への活用を想定した各種試験により菌の特性 把握を行ったので報告する。

2 研究の方法

2. 1 培養試験

培養試験と小仕込試験に供した乳酸菌を表1に示す。

乳酸菌は県内発酵食品製造企業から分離し,8社26株を用いた。前培養は、ディープフリーザーから1白金耳の乳酸菌をかきとり、MRS 培地(Difco)に懸濁し30℃で1日間培養した。前培養後、生理食塩水で2回洗浄し、試験培地に1%添加した。培養試験の培地はMRS 培地と麹エキス培地(Be 10)を用い、培養時間は培養温度が5,10℃の場合は24,48,120,192時間,30,35℃の場合は24,48時間とした。分析はpHとOD660を測定することにより行った。また、10%エタノールを含んだMRS 培地及び麹エキス培地(Be10)に培養液1%を添加し、30℃でMRS培地の場合は24時間、麹エキス培地の場合は48時間培養し、OD660の測定によりアルコール耐性試験を行った。いずれの試験についても、(株)秋田今野商店のL. sakeiとL. mensenteroides を対照株として用いた。

2. 2 小仕込試験

培養試験と同様に生理食塩水で洗浄後、麹エキス培地 (Be 10) に 1%添加し、30 $^{\circ}$ で1日間培養し試験に供した。小仕込試験の仕込み配合を表 2に示す。原料米は精米歩合 60%の α 米と乾燥麹(ともに徳島製麹(株))を用いた。小仕込試験は低温仕込(仕込温度 6°)と高温仕込(仕込温度 6°)と高温仕込(仕込温度 60°)を行い、低温仕込は水麹に培養液を添加し、2日間静置後、1日 1° でずつ室温を昇温させ 15 $^{\circ}$ でまで昇温させた。高温仕込は高温糖化配を製造し、30

^{*} 栃木県産業技術センター 食品技術部

℃で培養液を添加し30℃を保持した。分析は低温仕込については、10℃(仕込後7日目)、15℃(仕込後12日目)で、高温仕込については、30℃を24時間保持後にpHと滴定酸度により行い、官能評価も行った。なお、低温仕込及び高温仕込の際のBeは13.2で酸度は0.2であった。

表1 乳酸菌リスト

No.	乳酸菌	分離企業
1	L. sakei	
2	P. pentosaceus	A
3	L. sakei	В
4	L. sakei	C
5	L. sakei	D
6	P. pentosaceus	Е
7	L. sakei	F
8	L. mensenteroides	G
9	W. Cibaria	
10	W. koreensis	
11	W. koreensis	
12	L. sakei	A
13	L. garlicum or L. lactis	
14	L. curvatus	
15	L. mensenteroides	
16	L. citreum	
17	L. sakei	С
18	L. mensenteroides	
19	L. sakei	D
20	L. citreum	
21	L. lactis	TP.
22	L. mensenteroides	Е
23	L. plantarum	
24	E. faecium or E. durans	
25	L. mensenteroides	Н
26	L. sakei	
27	L. sakei (control)	(株)秋田
28	L. mensenteroides (control)	今野商店

表 2 仕込配合

仕込	掛米 (g)	麹米 (g)	汲水 (ml)
低温	70	30	100
高温	35	15	72

3 結果及び考察

3. 1 培養試験

培養試験の結果を表3に示す。生酛に多く存在してい

る L. sakei や L. mensenteroides¹⁾ は、各温度環境下で コントロールと比較しほぼ同程度の増殖性であったが, 麹エキス培地では菌株によって増殖性が大きく, 同一菌 種でも菌株による増殖性が異なることが明らかとなっ た。また、生酛であまり存在が確認されていなかった菌 においては, 特に低温での増殖性がコントロールと比較 して劣ることが明らかとなった。また、MRS 培地では 増殖性が低いが、 麹エキス培地では増殖性が高い菌種が 散見され,特に桿菌で顕著であった。これはコントロー ル株が MRS 培地で高い増殖性を有していることと, 麹 エキスという特殊な栄養成分中で特異的に増殖する菌株 が多いと考えられた。アルコール耐性試験を表 4 に示す。 MRS 培地と麹エキス培地の両方において, W. koreensis, L. mensenteroides, P. pentosaceus それぞれ 1 株ずつ生 育が認められたが、それ以外の乳酸菌については生育が 認められず、火落ち菌の可能性は低いと考えられた。

表 3 培養試験

乳酸菌名(サンブル数)	形態	5°0		10%		30°		35°0	
		MRS	麹	MRS	麹	MRS	麹	MRS	麹
L. sakei (9)			*				*		*
L. curvatus(1)				×			×		×
L. plantarum(1)	桿菌	×	0	×				×	
W. koreensis(2)		×	×	×			0		0
W. cibaria(1)		×		×			0		0
L. mensenteroides (5)		*					*		*
L. citreum(2)		×	0	×	0		0		0
L. lactis(1)	球菌	×	×	×			×		
L. garlicum or lactis(1)		0	0						
P. pentosaceus(2)				×	×				
E. faecium or durans(1)		×	×	×	×	×	×	×	×

0	増殖性がとても高い	(control 比 2 以上)
0	増殖性が高い	(control 比 1.2以上)
無印	ほぼ同程度	(control 比 0.8-1.2)
×	増殖性が低い	(control 比 0.8以下)
*	株によって差が大きい	(1)

表4 アルコール耐性試験

乳酸菌名(サンブル数)	耐性
L sakei (9)	-
L. curvatus(1)	-
L. plantarum(1)	
W. koreensis(2)	+(1株)
W. cibaria(1)	10-0
L. mensenteroides (5)	+(1株)
L. citreum(2)	(*)
L. lactis(1)	-
L. garlicum or lactis(1)	14
P. pentosaceus(2)	+(1株)
E faecium or durans(1)	100
Control(2)	

+: positive, -: negative

3.2 小仕込試験

小仕込試験における乳酸菌種及び分離企業毎の結果をそれぞれ表 5 ,6に示す。低温仕込については,一般的に生酛に多く存在している L. sakei や L. mensenteroides は,生酛初期の極低温においてもコントロール株と比較し増殖が良好であり,香りの評価も概ね良好であった。また,L. citreum や L. garlicum or L. lactis などの生酛であまり存在が確認されていない菌においても低温での増殖が良好であり,生酛への活用の可能性が示唆された。

高温仕込については, L. citreum と L. mensenteroides の増殖が良好であり、これらは低温仕込と同様の傾向で あったことから,これらの菌種は酒母の環境下で増殖が 良好であることが示された。また,一般的に生酛であま り確認されていない菌については、低温での増殖性が劣 り、香りについても酸臭や漬物臭、つわり香が認められ るなど, 生酛という特殊な環境により優良な乳酸菌の選 抜がなされていることを再確認した。なお, アルコール 耐性試験で増殖が認められた株については、 増殖性はコ ントロールと比較しほぼ同程度であったが、香りはつわ り香や強い酪酸臭が認められ、生酛には適さないと考え られた。同一菌種における特性の違いについては、菌株 により温度環境の増殖性や香りの質について大きな差が 見られた。増殖性については、試験に供した多くの株は コントロールに比べ低温下での増殖性に優れており,生 酛の製造に適していることが明らかになった。また、大 半の株では高温での増殖性も優れており、高温の仕込に も活用可能であると考えられた。香りについては, L. sakei ではすっきりとしたマイルドな乳酸臭が感じられ た株が多かったが、一部強い酸臭の株が確認された。L. mensenteroides では、やや酪酸を感じる株が散見された が,一部強い酪酸臭の株が確認された。また,これらの 酒母に県酵母である T-ND を添加し発酵させたところ, 乳酸菌由来の香りが残存しており、生成酒の品質につい ても乳酸菌株の特性が影響する可能性が示唆された。

表 5 小仕込試験における乳酸菌種の特性

乳酸菌名(サンプ ル数)	形態	酸度、pH			香り評価、コメント	
		低温 仕込 10℃	低温 仕込 15°C	高温 仕込 30℃		
L. sakei (9)		0			○ 乳酸臭強い、マイルド	
L. curvatus (1)	桿菌	0			△ つわり、マイルド	
L. plantarum(1)			×		× 漬物臭、酸臭	
W. koreensis(2)			.8	ж.	△ 香り乳・つわり	
W. cibaria(1)			×		× 腹臭きつい、酪酸、漬物臭	
L. mensenteroides(5)		0		0	△ 酪酸、マイルド	
L. citreum(2)	球菌	0		0	〇 カルイ、弱漬物、かんきつ	
L. lactis(1)		×		×	O おだやか、マイルド	
L. garlicum or lactis(1)		O			〇 香り暮い、マイルド、甘い香り	
P. pentosaceus (2)					△ つわり、果実様、香り弱い	
E faecium or durans(1)		×	×	×	△ おだやか。香りなし	

表 6 小仕込試験における同一菌種の特性の違い

分離企			度、p	Н	香り評価、コメント	
業 菌名 (サンプ ル数)	低温 仕込 10° ℃	低温 仕込 15 ℃	高温 仕込 30℃			
A(2)		0			〇 乳酸臭、すっきり、さわやか	
B(1)	L.sakei	0			○ 乳酸臭強い	
C(2)		0		0	〇 乳酸臭強い、乳臭い	
D(2)				0	○ 乳酸、マイルド	
F(1)		0		0	× 酸臭きつい	
H(1)		0			× 酸臭きつい、酪酸?	
A(1)		0			〇 少し酪酸、マイルド	
C(1)	L.	0		0	△ 少し酪酸、漬物、マイルド	
E(1)	mense nteroid es	×		0	× 酪酸	
G(1)		0		0	△ 少し酪酸	
H(1)		×	0	0	△ 穏やか、つわり	

○ control 比 1.2以上 無印 control 比 0.8-1.2 × control 比 0.8以下

4 おわりに

県内発酵食品から分離された乳酸菌について、培養試験、アルコール耐性試験及び小仕込試験を行った。培養試験では、生配に多く存在している菌種ではコントロールとほぼ同程度の増殖性であったが、麹エキス培地では菌株による差が大きかった。一方、生配であまり存在が確認されていない菌種では、低温での増殖性が劣ることが明らかとなった。アルコール耐性試験では、3株の生育が認められたが、それ以外の株は火落ち菌の可能性が低いと考えられた。小仕込試験では、生配に多く存在している菌種では、低温の増殖性が良好で香りも良好であったが、生配であまり存在が確認されていない菌種では、低温の増殖性や香りが劣り、酵母添加後の酒母に香りが残存していたことから、乳酸菌の特性が生成酒に影響を及ぼす可能性が示唆された。今後は、これらの基礎データを基に県内生酛清酒の品質向上を図っていく予定である

参考文献

1) 石川ら:"増補改訂 清酒製造技術",財団法人日本醸造協会,(1999)

経常研究

陶磁器用廃石膏型の有効利用 (第1報)

興野 雄亮* 山ノ井 翼*

Effective Utilization of Waste Plaster Mold (1st Report)
Yusuke KYOUNO and Tsubasa YAMANOI

石膏型は陶磁器の成形において昔から幅広く用いられている。しかし、その耐久性には限りがあり使用済 み石膏型は多くが産業廃棄物として廃棄されている。特に益子焼業界においては、リサイクルは見られず、 その技術開発が望まれている。

そこで、本研究では陶磁器用廃石膏型を有効利用する技術の開発を行い、廃石膏型から再生石膏型を作製することに成功した。

Key words: 有効利用, 再生, 石膏, 石膏型

1 はじめに

石膏型は陶磁器の成形において昔から幅広く用いられている。しかし、使用につれ型の消耗による形状変化や寸法精度の低下が起こり、耐久性には限りがある。このような使用済み石膏型は焼石膏やセメント原料等での再利用¹¹もあるが、多くが産業廃棄物として廃棄されている現状にある。特に益子焼業界においては、ほとんど再利用される事例は見られず、有効利用方法の開発が望まれている。

そこで,本研究では陶磁器用廃石膏型について調査検 討し,廃石膏型から再生石膏型を作製した。

2 研究の方法

2. 1 廃石膏型の粉砕

再生石膏粉末を調製するためには、まず廃石膏型を粉砕して廃石膏粉末とする必要がある。ハンマーによる手作業粉砕、ボールミルによる乾式粉砕および湿式粉砕、スタンプミルによる乾式粉砕、ジョウクラッシャーによる乾式粉砕をそれぞれ試験検討した結果、ジョウクラッシャーによる粗粉砕後、ボールミルによる湿式微粉砕を併用する方法を採用することとした。

この方法を用いて、次項以降の検討に使用する廃石膏 粉末を作製した。なお廃石膏粉末はスラリーの状態で得 られるため、結晶構造を損なわないとされる 40℃以下の 条件下で乾燥させた。

2.2 廃石膏粉末の焼成

廃石膏粉末は主成分が二水石膏であるため、そのままでは混水させても硬化しない。焼成して焼石膏とする必

* 栃木県産業技術センター 窯業技術支援センター

要がある。廃石膏粉末 10g を送風定温乾燥器(東京理科機器 EYELA WFO-1200)を用い,焼成温度条件を 80℃,90℃,100℃,110℃,120℃と変化させて焼成し最適焼成条件を求めた。焼成条件の評価は,重量法およびX線回折装置(リガク RINT2550)による定性分析により行った。

また,ここで得られた最適条件で次項以降の検討に使 用する再生石膏粉末を作製した。

2. 3 市販石膏粉末との調合とテストピース作製

再生石膏粉末と市販石膏粉末(吉野石膏 特級)それぞれの混水量を JIS R 9112(1978)に準じて測定した。その結果から任意の調合割合における石膏粉の混水量を算出し、その結果を用いて、表1に示す割合で石膏粉を調合した再生石膏テストピースを作製した。テストピース設計寸法を図1に示す。

表1 再生石膏テストピースの調合割合

No.	1	2	3	4	5
再生石膏粉末	0	25	50	75	100
市販石膏	100	75	50	25	0

単位:%

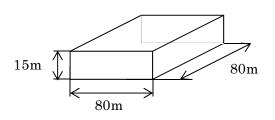


図1 テストピースの設計寸法

また、テストピースは3点曲げ強度と全吸水率を測定し、その物性を評価した。3点曲げ試験は曲げ試験機(前川試験製作所 MAG-1-PB) を用い、スパン $60 \, \mathrm{mm}$ 、ドライブスピード $2.5 \, \mathrm{mm/min}$ の条件で実施した。全吸水率測定は JIS A 6901 に準じて実施した。

3 結果及び考察

3.1 廃石膏粉末の焼成

廃石膏粉末の乾式焼成の重量分析結果を図2に示す。 この結果は、100℃で乾式焼成すると半水石膏までで脱 水反応が完了し、48 時間焼成を続けても無水石膏までは 脱水反応が進行しないことを示している。

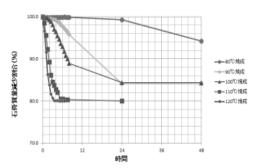


図2 廃石膏粉末の焼成時の重量分析結果

また、X線回折装置による定性分析の結果を図3に示す。廃石膏粉末を100℃で48時間焼成したものからは半水石膏または無水石膏の回折パターンが定性されたが、二水石膏の回折パターンは定性されなかった。この結果は、100℃で48時間焼成すると、二水石膏はすべて脱水されることを示している。

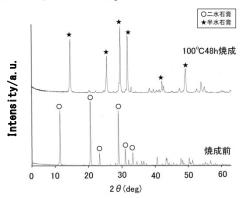


図3 廃石膏粉末の X線回折パターン

3.2 市販石膏粉末との調合とテストピース作製

再生石膏粉末と市販石膏粉末の混水量を表2に示す。 再生石膏粉末は、市販石膏粉末よりも混水量が大きくなっている。混水量が多いと石膏型内に水泡ができ、型の 強度が下がり吸水率が上がるとされる。

表2の結果を基に、再生石膏混水量と市販石膏混水量 が互いに独立であると仮定することで、式1を得た。 混水量(%)= $\frac{5400+80 \times (再生石膏粉末量(%))}{100}$ ・・ (式 1)

表 2 石膏粉末の混水量

石膏の種類	混水量(%)
再生石膏粉末	134
市販石膏粉末	54

式1を基に、再生石膏テストピース5種を成形した。 再生石膏テストピースの3点曲げ試験結果を図4に示 す。再生石膏の割合が増加するに従い曲げ強度が低下す る傾向がみられた。

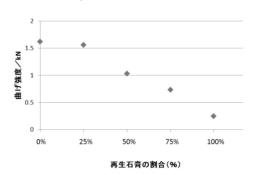


図4 再生石膏テストピースの3点曲げ試験結果

再生石膏テストピースの全吸水率試験結果を図5に示す。再生石膏の割合が増加するに従い全吸水率が上昇する傾向がみられる。吸水量は大きいほど陶磁器用石膏型としては有利といえる。強度低下が許容できる範囲であれば、再生石膏を多く利用できる結果となった。

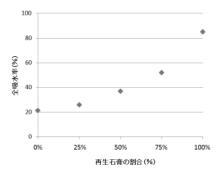


図5 再生石膏テストピースの全吸水率試験結果

4 おわりに

本研究では、陶磁器用廃石膏型を有効利用する技術の 開発を行い、廃石膏型から再生石膏型を作製した。

次年度はこの結果をもとに(1)再生石膏の繰り返し利 用回数の検証(2)再生石膏型を用いた成形品等の試作を 行う予定である。

参考文献

1) 永石雅基: "長崎県窯業技術センター研究報告", 40-42 (2011)



平成28年度

栃木県産業技術センター研究報告

第14号

Reports of Industrial Technology Center of Tochigi Prefecture No.14 (2017)

発 行 平成29年8月

発行所 栃木県産業技術センター

〒321-3226 栃木県宇都宮市ゆいの杜 1-5-20

TEL (028) 670-3391 FAX (028) 667-9430

