

V 經常研究

Ordinary Research

経常研究

立壁切削加工における AE センサを用いた工具欠損状態監視

棚原 貴登* 近藤 弘康* 西宮 紹* 松本 健司*

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

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

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

1 はじめに

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

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

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

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

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

2 研究の方法

2. 1 同時切削刃数及び欠損状態が AE 波形に及ぼす影響

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

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

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

表 1 試験工具の傷の位置と大きさ

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

* 栃木県産業技術センター 機械電子技術部

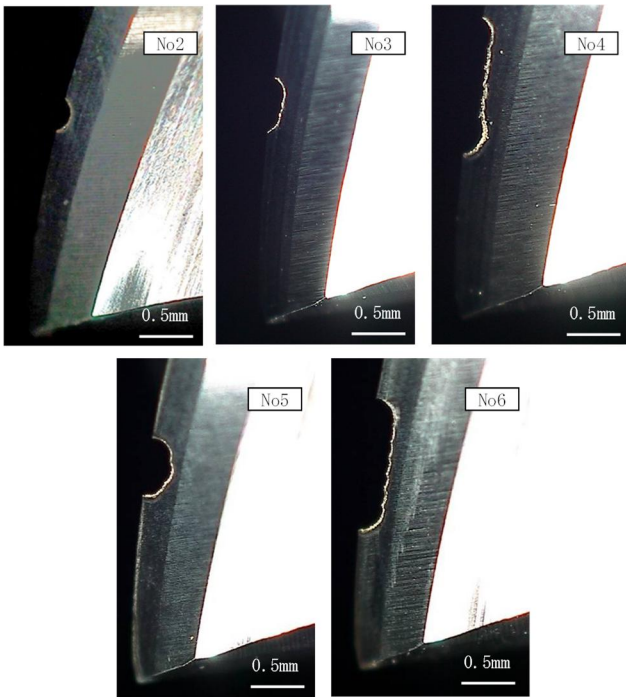


図1 試験工具刃先の顕微鏡写真

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

2. 2 工具欠損状態推定手法の開発

2. 1 の結果を踏まえ、工具欠損状態を推定可能なデータ処理プロセスを検討するとともに、AE センサから取得したデータから工具欠損有無を自動判定するシステムの開発を行った。

2. 3 実証試験

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

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

なお、加工機、被削材材質、工具、データ取得切削の条件は 2. 1 と同様とし、軸方向切込みについては、同時切削刃数が変動することでより複雑な加工となる $a_p=12\text{mm}$ とした。また、工具を消耗させるための切削条件は、消耗の効率を考慮し、切削速度 $V_c=50\text{m/min}$ 、1 刃送り $f_z=0.1\text{mm/tooth}$ としたが、この切削条件では刃先の摩耗が進行するだけで、欠損が見られなかったため、徐々に切削速度を上げていき、最終的に切削長 119m 以

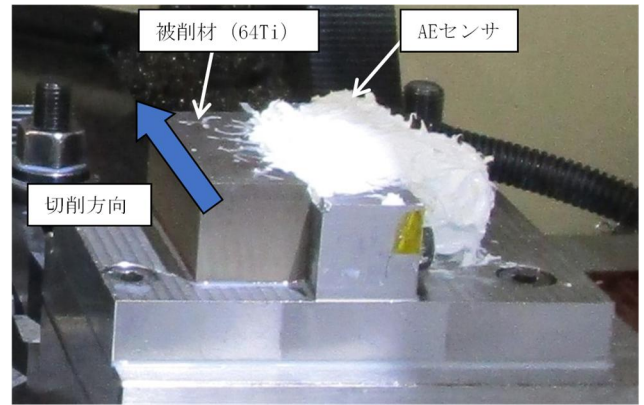


図2 切削試験段取り

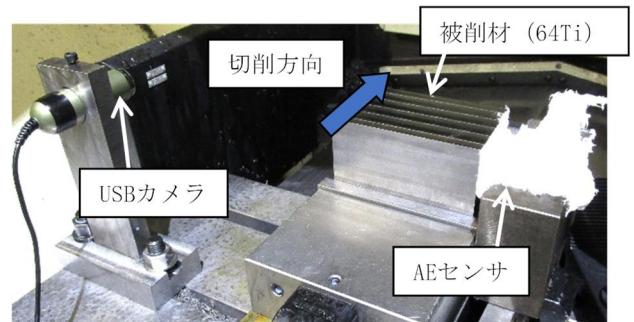


図3 実証試験段取り

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

3 結果及び考察

3. 1 同時切削刃数及び欠損状態が AE 波形に及ぼす影響

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

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

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

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

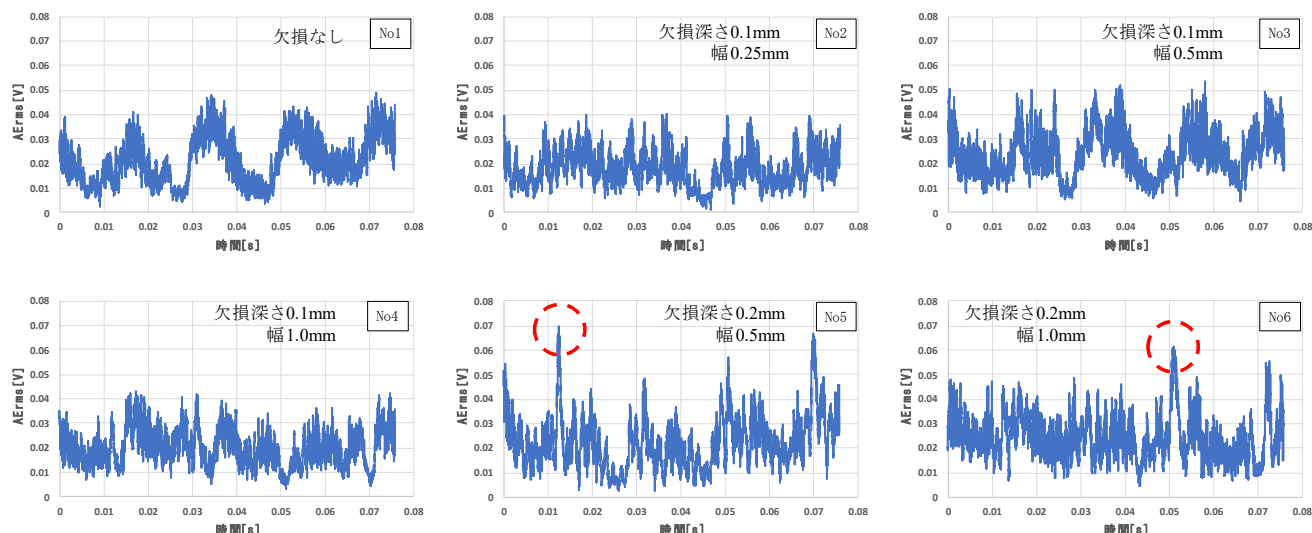


図4 AE波形のRMS処理結果 (ap=12mm)

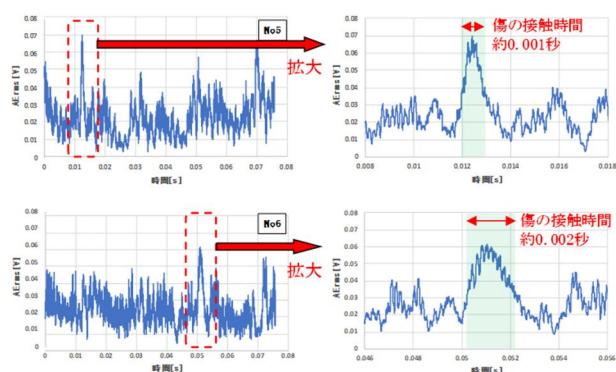


図5 工具傷接触時間とAE波形の関係
(上: No5, 下: No6)

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

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

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

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

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

図 6 より、ap=12mm の場合は工具 No1～4 まではカウ

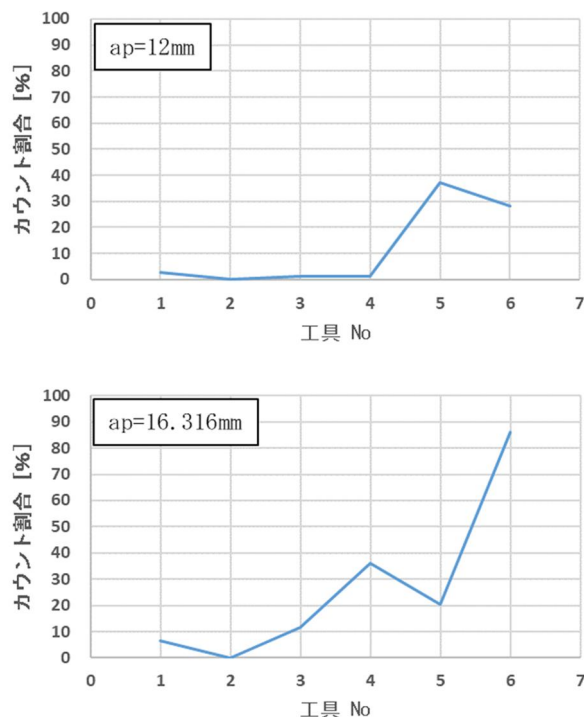


図6 各工具のカウント割合
(上: ap=12mm, 下: ap=16.316mm)

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

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

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

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

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

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

なお、削り始め、抜け際についても同様の結果となった。

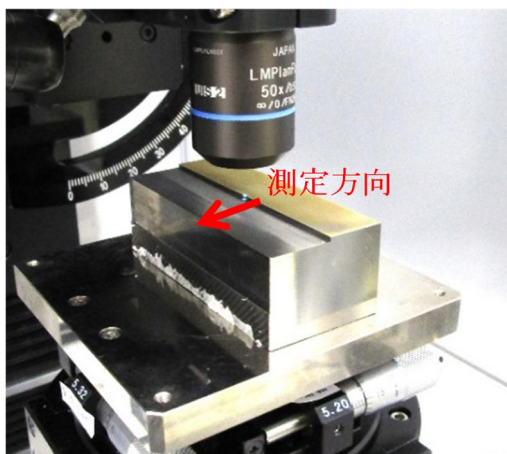


図 7 工具 No5 切削加工面測定段取り

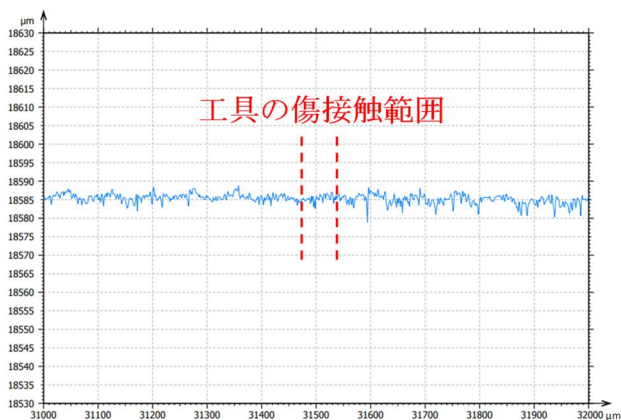


図 8 加工面測定結果（中心付近）

3. 2 工具欠損状態推定手法の開発

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

3. 3 実証試験

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

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

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

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

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

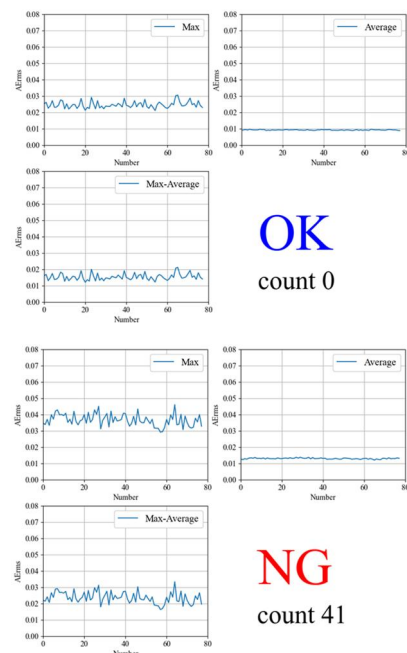


図 9 欠損検知判定画面
(切削長：上 165m, 下 173m)

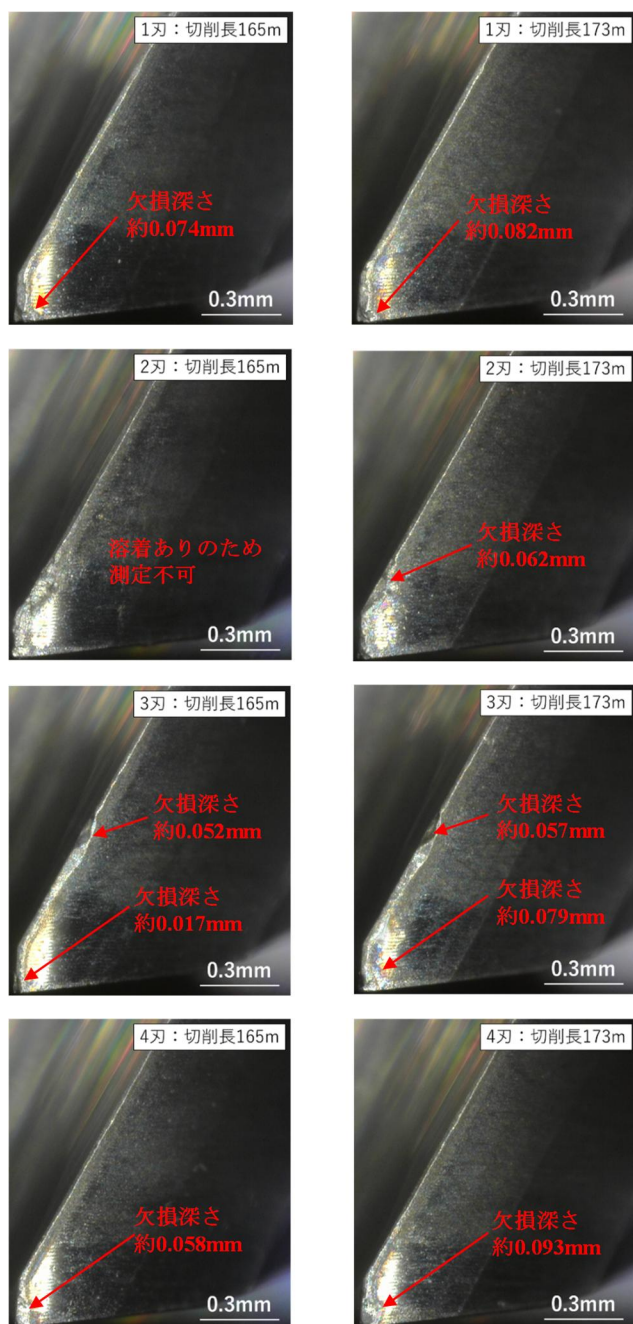


図 10 実証試験 先端刃先写真

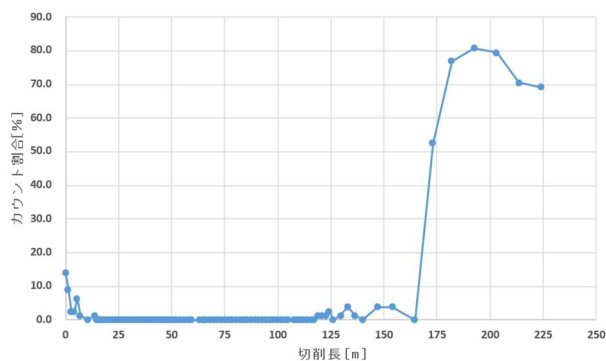


図 11 切削長とカウント割合の関係

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

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

なお、それぞれの測定で、削り始め、抜け際についても同様の結果となった。

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

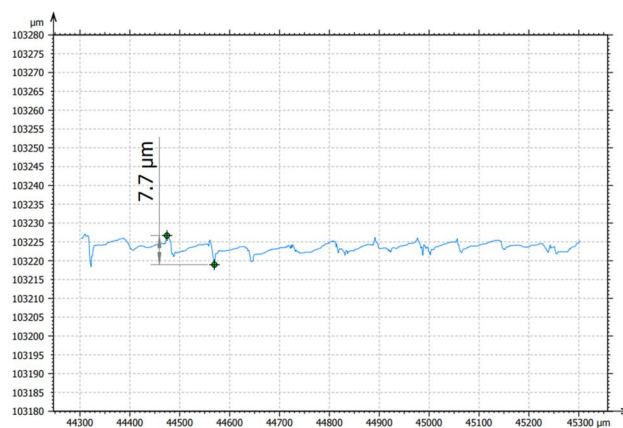


図 12 加工面測定結果（実証試験終了時）

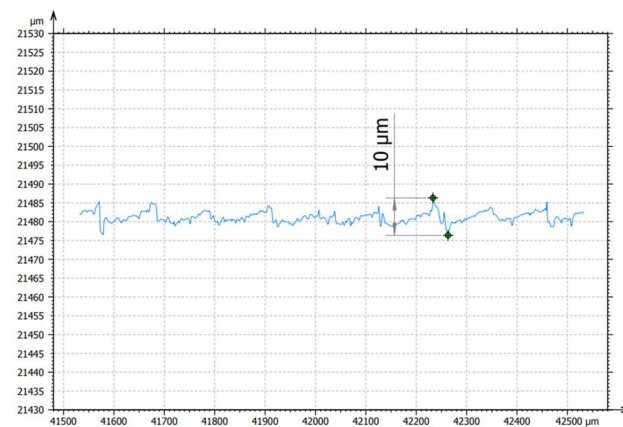


図 13 加工面測定結果（欠損なし工具）

4 おわりに

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

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

参考文献

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

経常研究

AE センサを用いた研削加工状態の推定

山下 健介* 近藤 弘康* 小池 宏侑*

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

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

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

1 はじめに

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

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

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

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

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

2 研究の方法

2. 1 不安定加工状態と AE の関係

2. 1. 1 びびり状態と AE の関係

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

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

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

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

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

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

* 栃木県産業技術センター 機械電子技術部

て補正後、R相、S相、T相の合計平均値を算出した。

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

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

2. 1. 2 目づまり状態（加工負荷）と AE の関係

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

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

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

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

2. 2 微小切込み加工における加工負荷と AE の関係

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

2. 3 研削加工状態の推定手法の開発

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

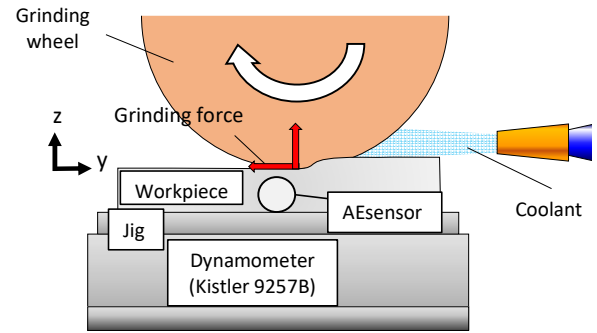


図 1 実験段取り（概略図）

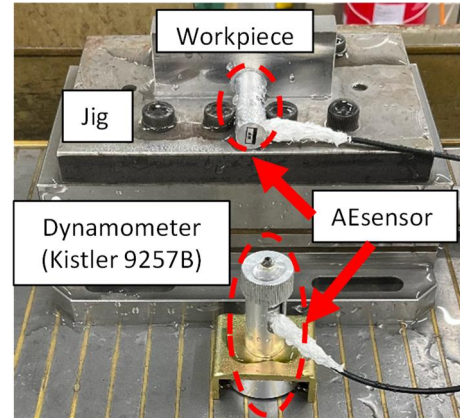


図 2 実験段取り（平面研削盤）

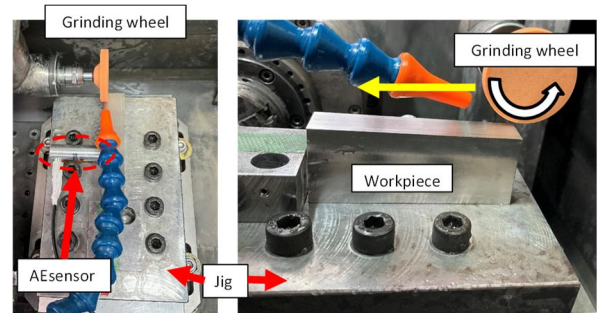


図 3 実験段取り（超精密加工機）

表 1 平面研削盤研削条件

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

表 2 超精密加工機研削条件

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

表 3 スパークアウト加工条件

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

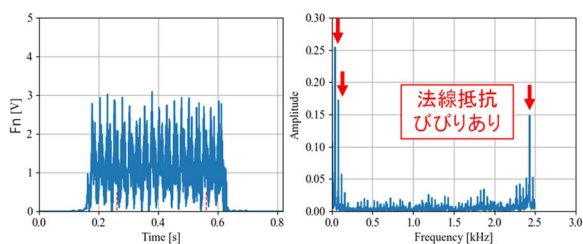


図4 法線抵抗 F_n のFFT結果（びびりあり）
（左：FFT処理前、右：FFT処理後）

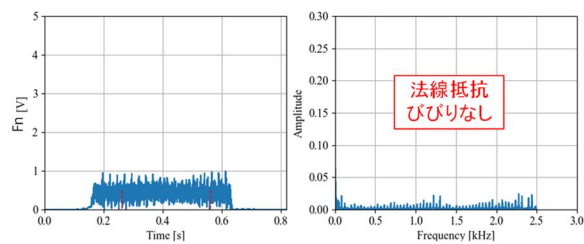


図6 法線抵抗 F_n のFFT結果（びびりなし）
（左：FFT処理前、右：FFT処理後）

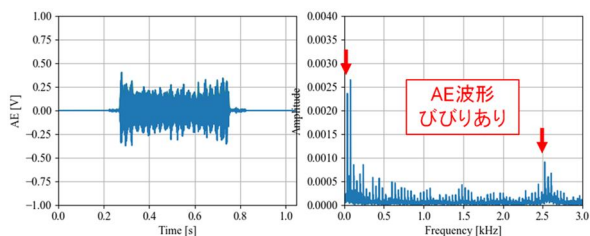


図5 被削材設置センサのAE波のFFT結果
（びびりあり）
（左：FFT処理前、右：FFT処理後）

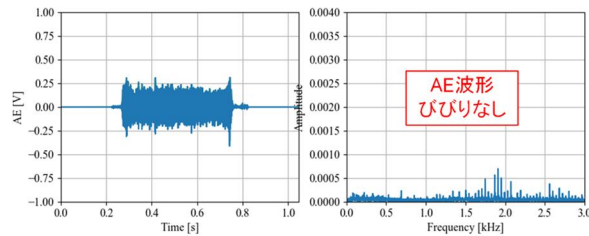


図7 被削材設置センサのAE波のFFT結果
（びびりなし）
（左：FFT処理前、右：FFT処理後）

3 結果及び考察

3. 1 不安定加工状態とAEの関係

3. 1. 1 びびり状態とAEの関係

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

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

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

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

3. 1. 2 目づまり状態（加工負荷）とAEの関係

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

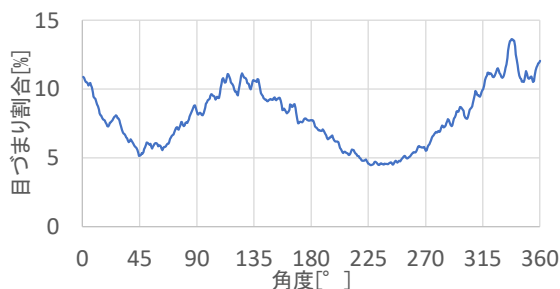


図8 砥石表面目づまり割合

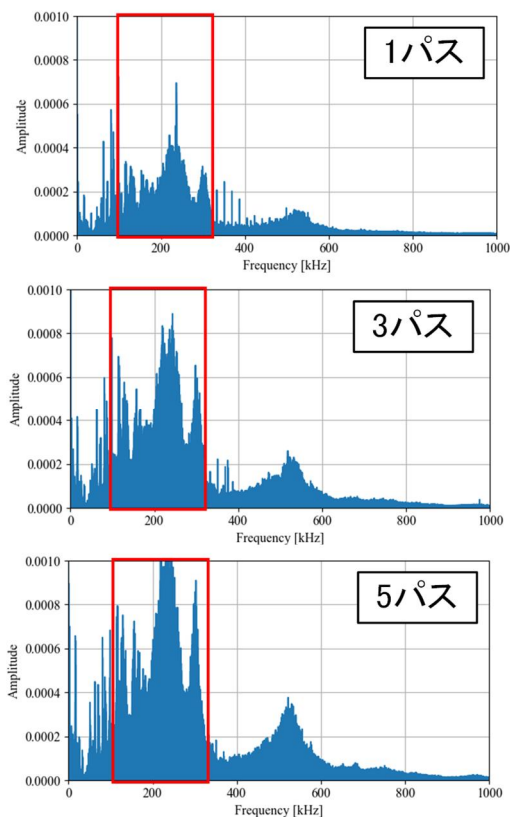


図9 AE波のFFT結果（砥石周速度：2.32m/s）

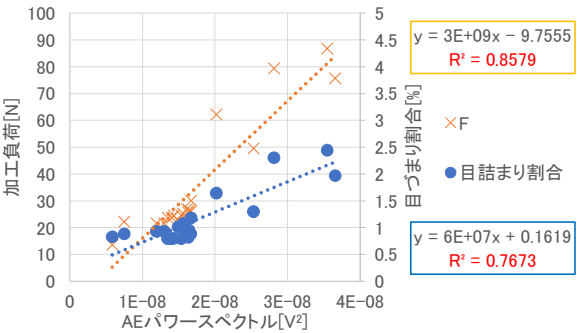


図 10 AE パワースペクトルと加工負荷、目づまり割合の関係 (砥石周速度：2.32m/s)

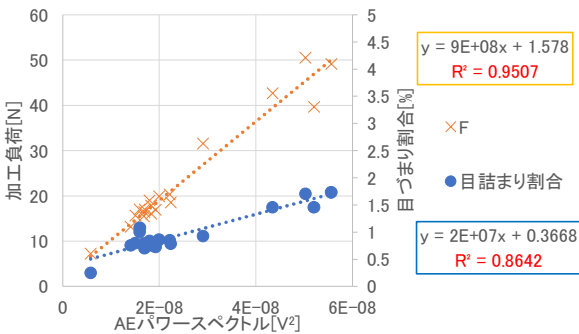


図 11 AE パワースペクトルと加工負荷、目づまり割合の関係 (砥石周速度：5.97m/s)

1)。

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

次に平面研削盤を用いた加工における AE 波の再現性を確認するため、N=8 の実験毎に AE 波と加工負荷の線形近似式を求め、傾き、切片及び R² 値の平均値と標準誤差を評価した結果を表 4～6 に示す。なお、1 パス目の AE 波は当たり取りの影響で大きく出たため 2～7 パス目までを評価し、電流値は空転時をゼロに補正しているため切片はゼロである。

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

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

かった。

3. 2 微小切込み加工における加工負荷と AE の関係

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

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

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

表 4 平面研削盤 N=8 の線形近似平均 (被削材設置 AE センサ)

被削材設置	平均	標準誤差
傾き	2.602.E+10	0.5052.E+10
切片	-16.55	3.23
R²値	0.9906	

表 5 平面研削盤 N=8 の線形近似平均 (テーブル設置 AE センサ)

テーブル設置	平均	標準誤差
傾き	1.647.E+10	0.0623.E+10
切片	-22.88	3.95
R²値	0.9903	

表 6 平面研削盤 N=8 の線形近似平均 (主軸電流値被削材設置)

主軸電流値	平均	標準誤差
傾き	15.93	0.154
R²値	0.9902	

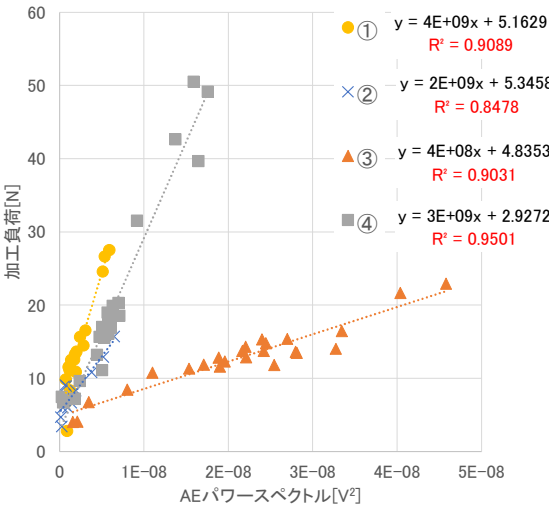


図 12 AE パワースペクトルと加工負荷の関係 (スパークアウト加工)

3. 3 研削加工状態の推定手法の開発

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

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

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

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

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

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

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

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

4 おわりに

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

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

参考文献

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

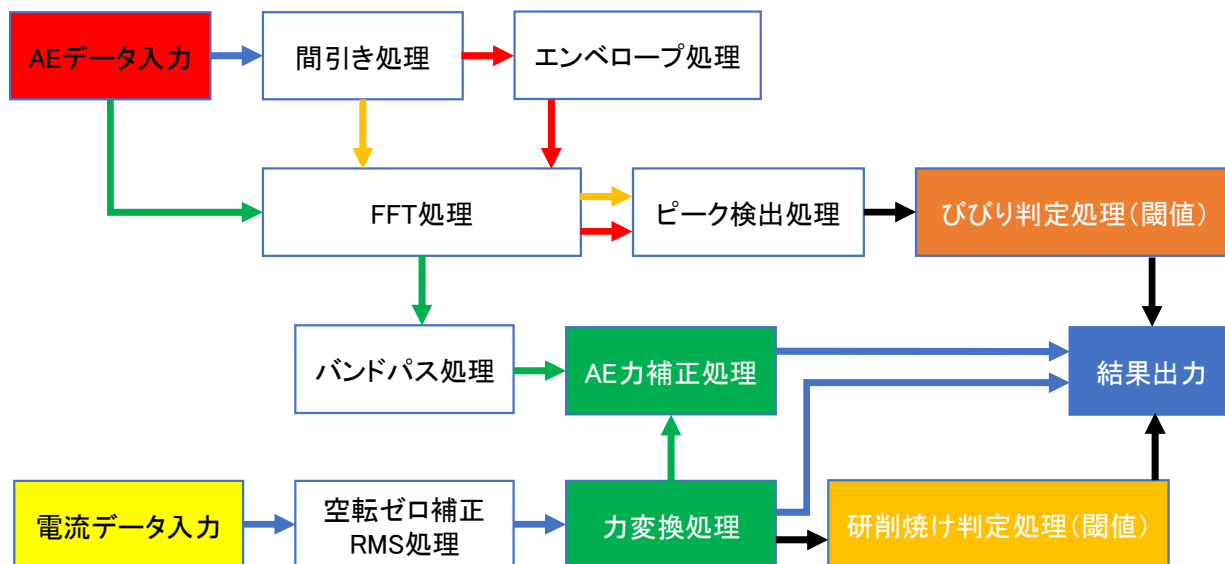


図13 データ処理フロー

経常研究

切削加工音による工具摩耗状態の推定に関する研究

小池 宏侑* 近藤 弘康* 石原島 弘明*

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

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

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

1 はじめに

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

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

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

2 研究の方法

2.1 工具摩耗試験

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

摩耗試験の段取りを図1に示す。加工機は3軸マシニングセンタ（安田工業 YBM640verⅢ）を用いて、被削材は64チタン（ASTM B348 Gr.5）、加工工具はホルダ（三

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

なお、切削力は主分力のピーク平均を用いた。

表1 切削条件

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

2.2 マイクロホン

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

3 結果及び考察

3.1 加工条件に応じた切削加工音の解析

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

* 栃木県産業技術センター 機械電子技術部

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

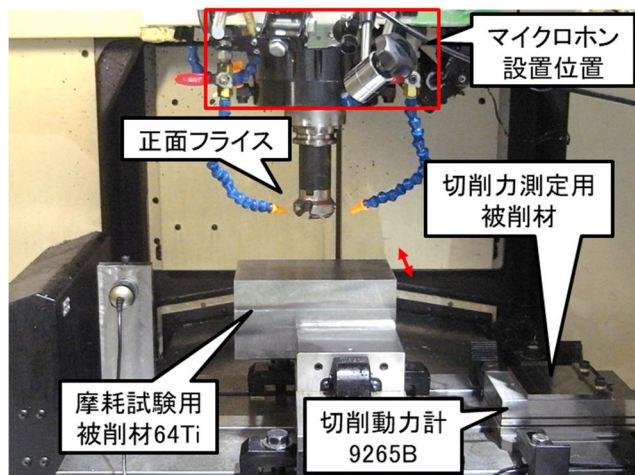


図 1 摩耗試験段取り

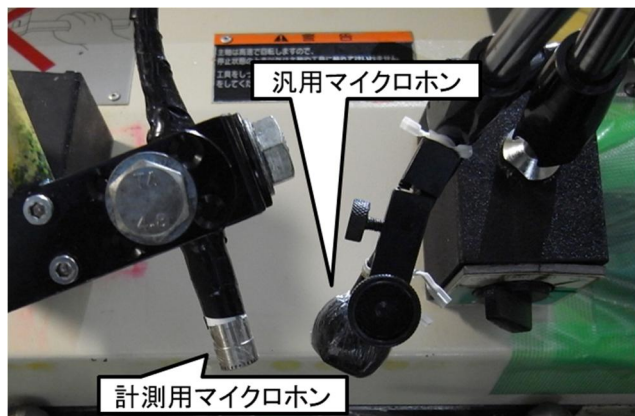


図 2 マイクロホン設置方法（加工機主軸上部）

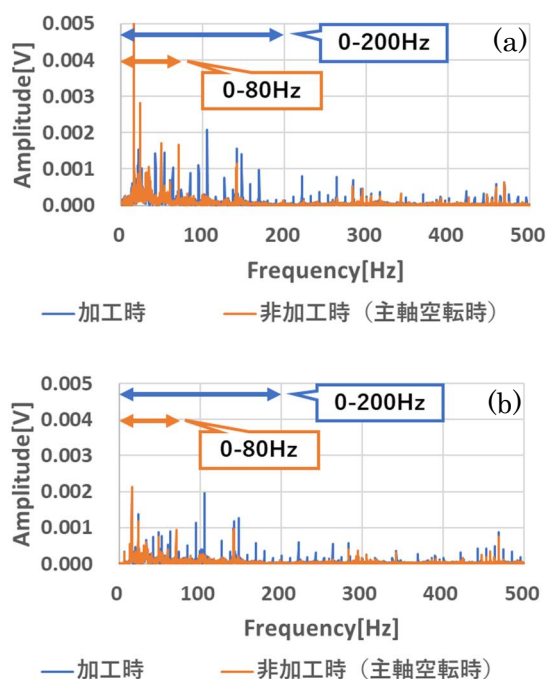


図 3 周波数解析結果

(Vc100, 切削力測定用被削材加工時)

(a) 計測用マイクロホン, (b) 汎用マイクロホン

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

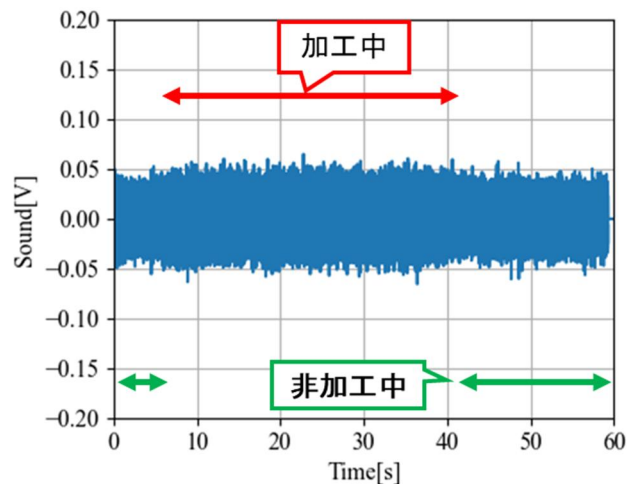


図 4 集音データの波形

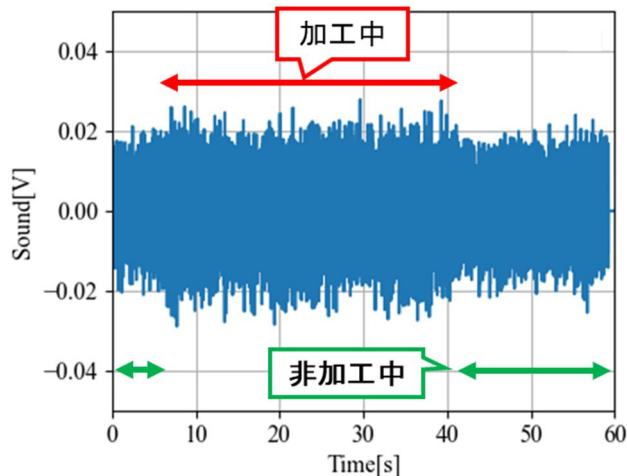


図 5 逆フーリエ変換後の波形

(200Hz 以下のローパスフィルタ処理)

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

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

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

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

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

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

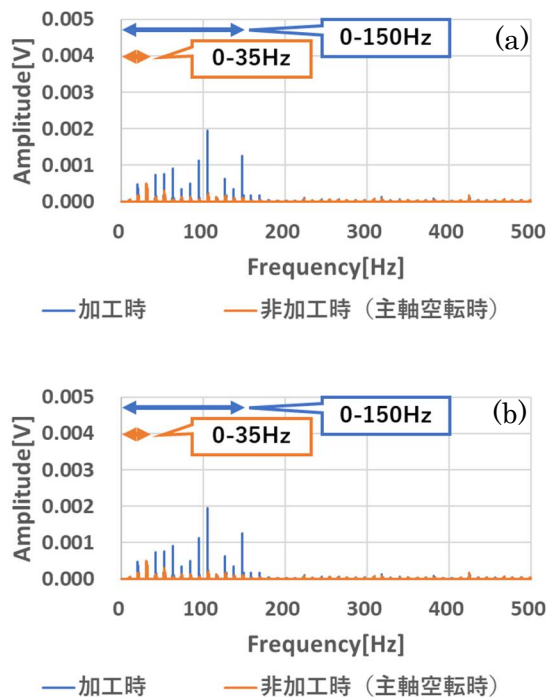


図6 強制振動成分のみ抽出した周波数解析結果
(Vc100, 切削力測定用被削材加工時)
(a)計測用マイクロホン, (b)汎用マイクロホン

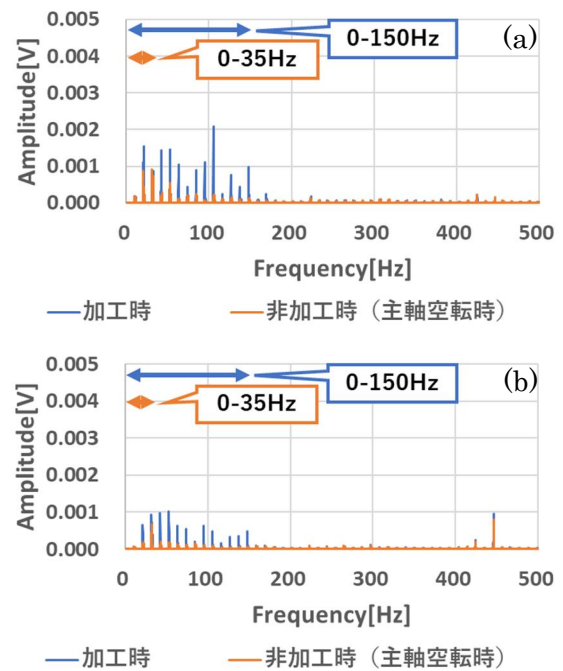


図7 強制振動成分のみ抽出した周波数解析結果
(Vc100, 摩耗試験用被削材加工時)
(a)計測用マイクロホン, (b)汎用マイクロホン

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

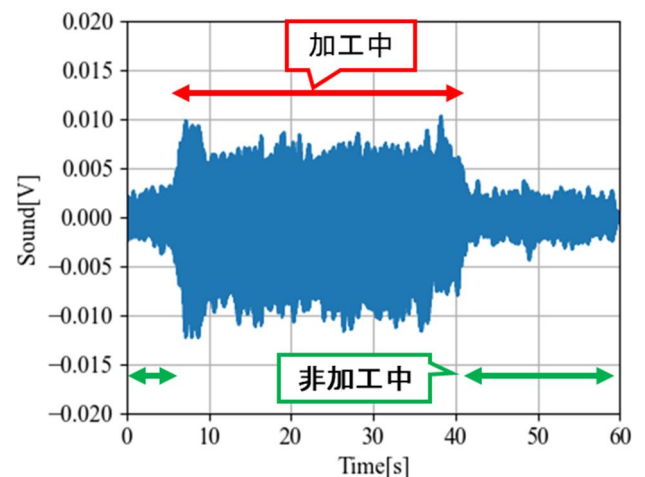


図8 逆フーリエ変換後の波形
(35~150Hz, 強制振動の整数倍 $\pm 1\text{Hz}$ のみ)

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

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

う加工音に関係すると推察される。

3. 2 切削加工音による工具摩耗状態の推定

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

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

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

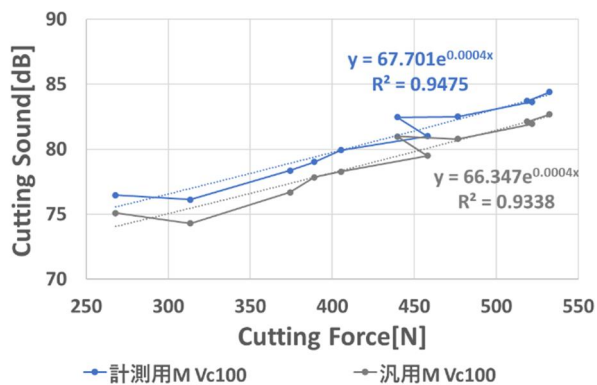


図 9 加工音と切削力の関係
(Vc100, 切削力測定用被削材加工時)

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

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

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

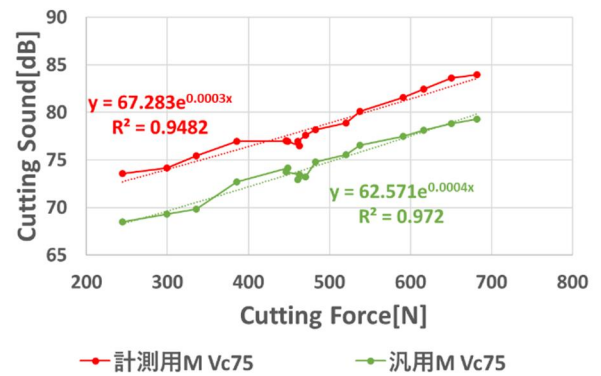


図 10 加工音と切削力の関係
(Vc75, 切削力測定用被削材加工時)

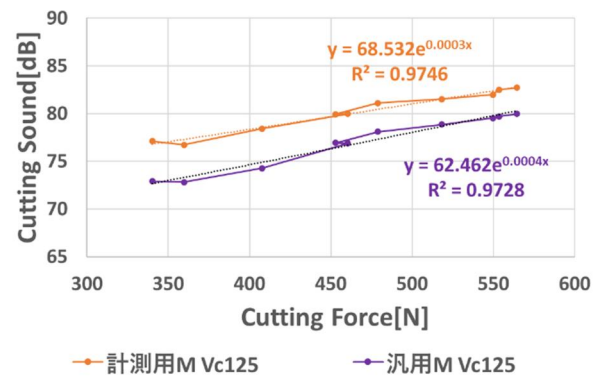


図 11 加工音と切削力の関係
(Vc125, 切削力測定用被削材加工時)

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

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

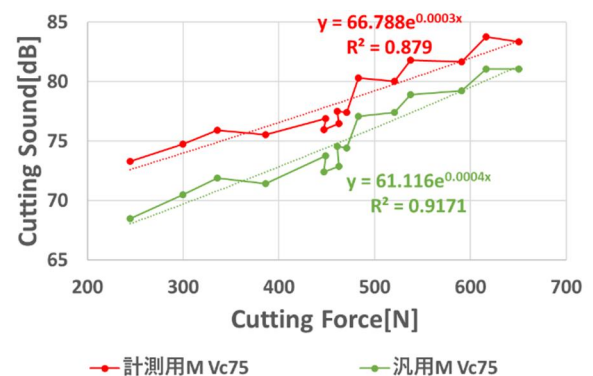


図 12 加工音と切削力の関係
(Vc75, 摩耗試験用被削材加工時)

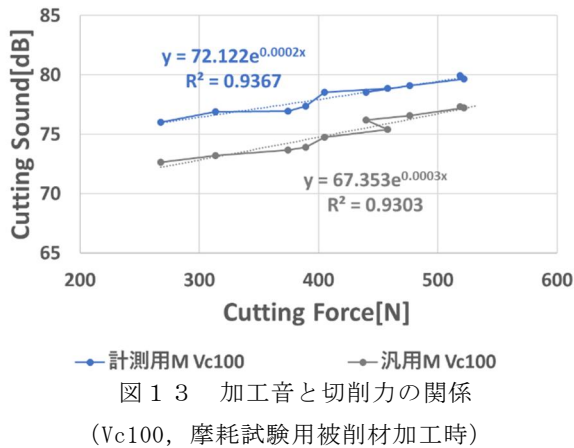
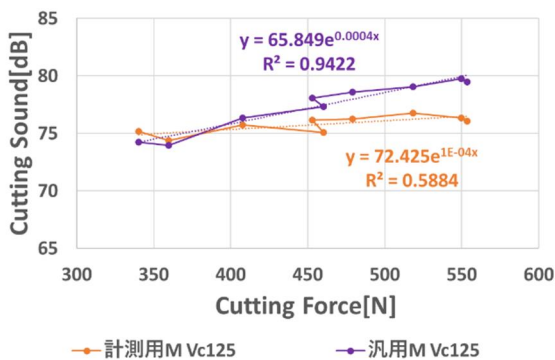


図 1 2, 図 1 3 及び図 1 4 から, Vc75 及び Vc100 の条件で摩耗試験用被削材を加工した場合, マイクロホンの種類によらず加工音と切削力に線形性が見られた。一方, 図 1 4 から, Vc125 の条件では汎用マイクロホンの場合は高い線形性が見られたが, 計測用マイクロホンでは線形性が低い結果となった。

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

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

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

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

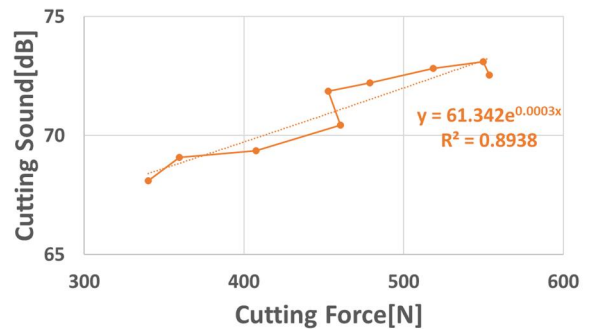


図 1 5 加工音と切削力の関係
(Vc125, 汎用マイクロホン, 摩耗試験用被削材)

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

4 おわりに

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

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

参考文献

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

経常研究

樹脂 3D プリント造形物の表面仕上げ技術の開発

高岩 徳寿* 内藤 恭平*

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

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

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

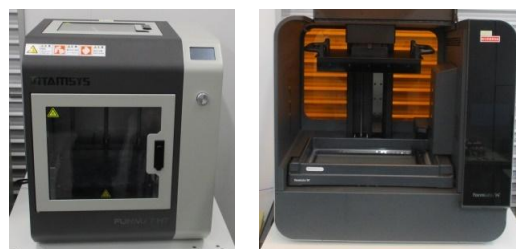
1 はじめに

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

2 研究の方法

2. 1 造形姿勢, 形状による表面性状の違い

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



(a) 熱溶解積層 (b) 光造形

図 1 樹脂 3D プリント

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

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

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

*栃木県産業技術センター 機械電子技術部

術平均高さ（Pa）及び最大高さ（Pz）を算出し表面性状を評価した。

表 1 作製した試験片

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

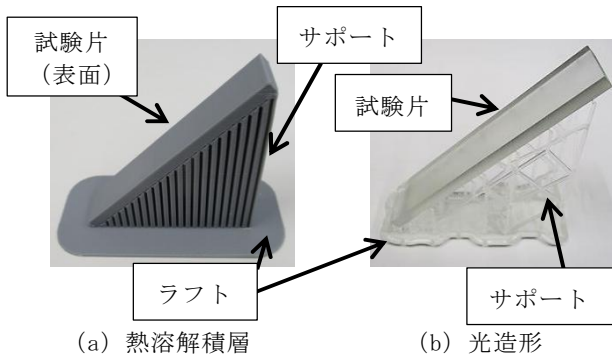


図 2 斜め方向の試験片

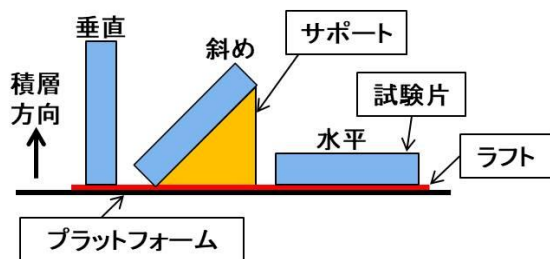


図 3 板形状試験片の造形姿勢

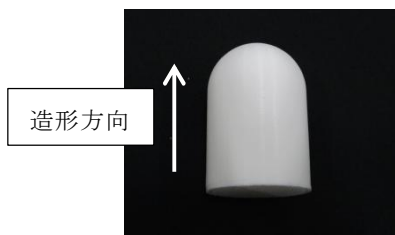


図 4 球形状の試験片

2. 2 後加工による表面粗さの改善効果の検証

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

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

つの番手について 1 分とした。

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

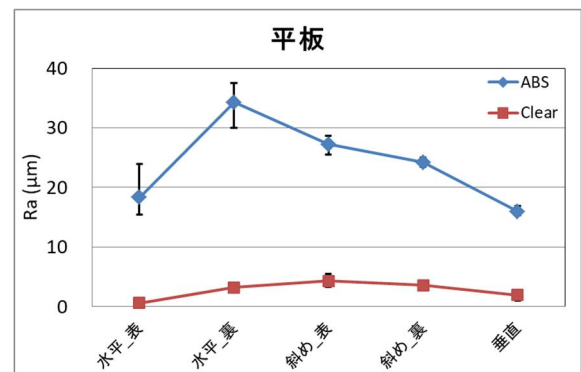
ブラスト処理は、ブラスト装置（河島勇商店 WET-007）で、120 番手のガラスビーズを用いて乾式で実施した。試験片とノズルの距離は 50mm 程度離し、揺動させながら 1 つの面につき 1 分間ブラスト処理した。

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

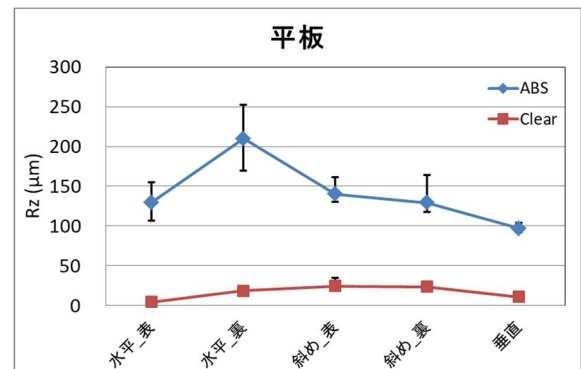
3 結果及び考察

3. 1 造形姿勢、形状による表面性状の違い

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



(a) Ra



(b) Rz

図 5 平板形状の造形姿勢ごとの表面粗さの測定結果

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

3. 2 後加工による表面粗さの改善効果の検証

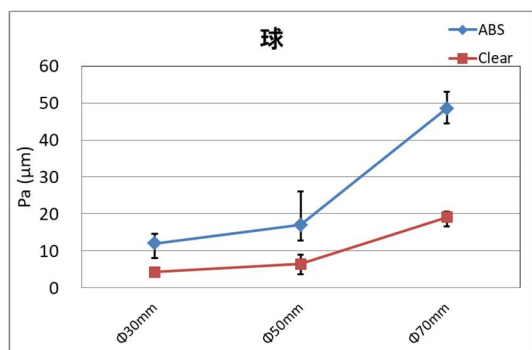
図7に耐水研磨紙による研磨加工後の表面粗さ測定の結果を示す。各番手で1分程度の研磨時間であるが、十分に表面粗さを改善できている。また、造形方式や材料が異なっても、同程度の表面粗さになっている。

図8にアセトンを噴霧した造形物の表面粗さの結果を示す。ABSはアセトンによって表面が溶解し、回数を重ねるごとに表面粗さが改善されている。Clearはアセ

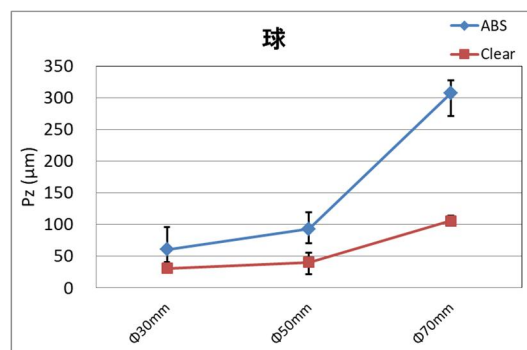
トンを噴霧しても表面粗さは変化していない。アセトンによって溶解する材料であれば、噴霧するだけで同様の表面粗さの改善効果が見込めることが分かった。

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

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

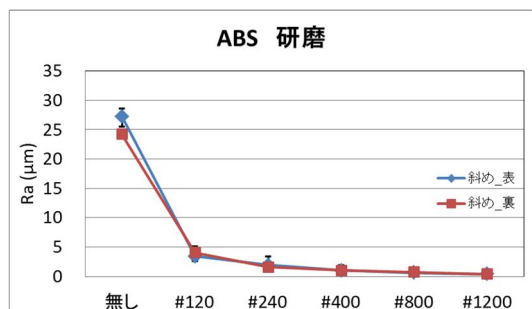


(a) Pa

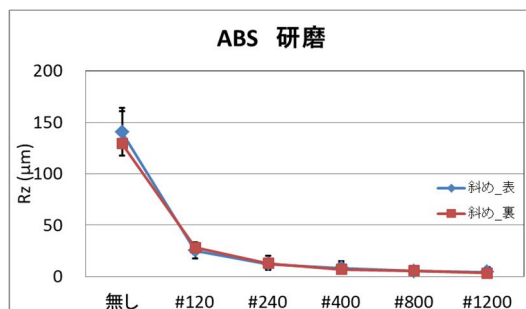


(b) Pz

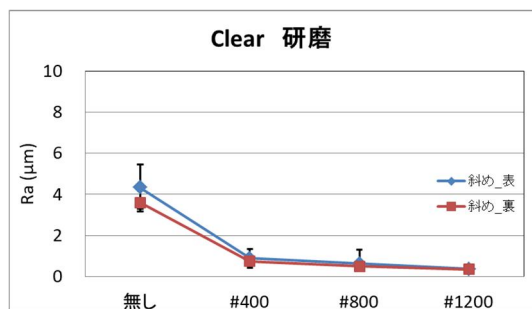
図6 球形状の断面曲線の測定結果



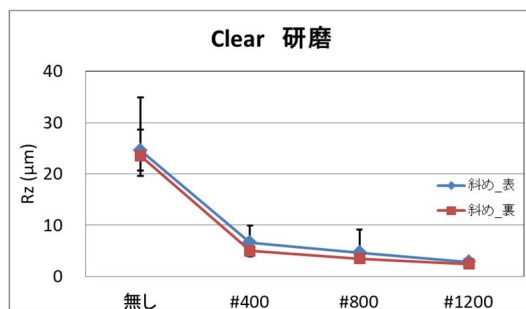
(a) ABS の Ra



(b) ABS の Rz

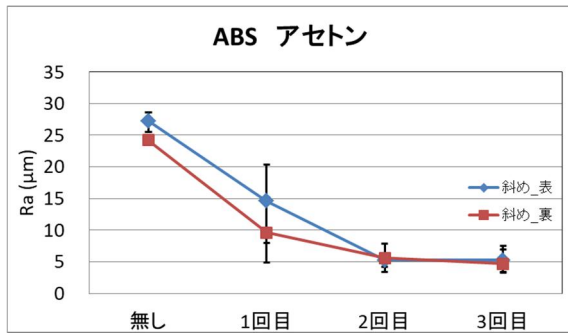


(c) Clear の Ra

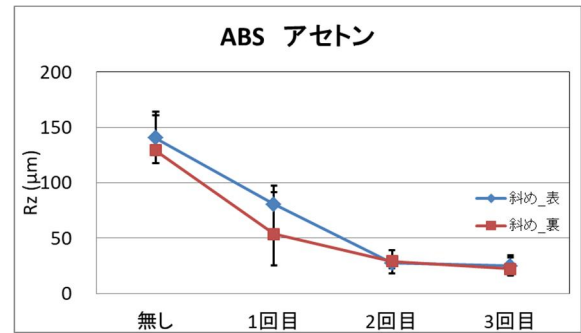


(d) Clear の Rz

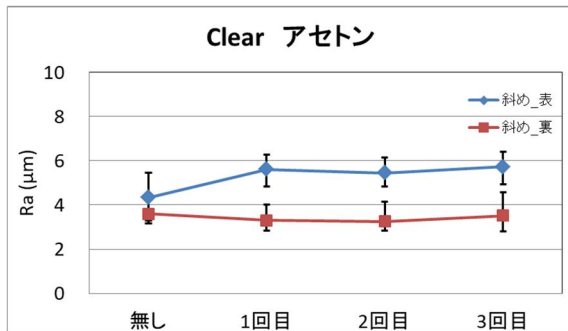
図7 研磨加工による表面粗さの推移



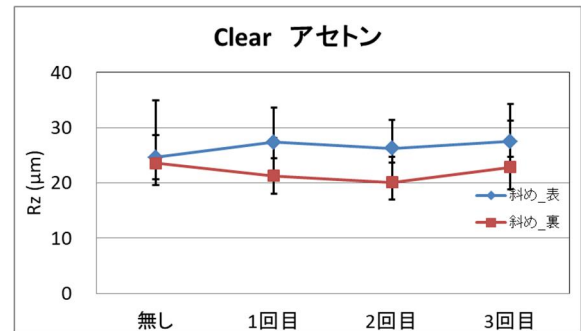
(a) ABS の Ra



(b) ABS の Rz

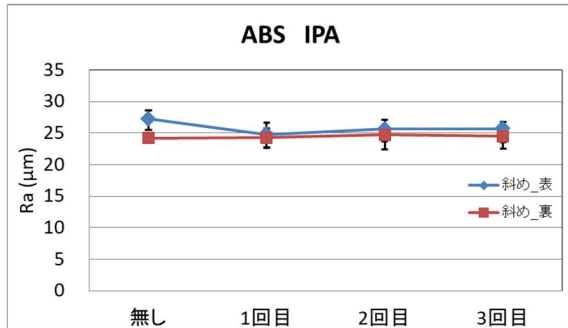


(c) Clear の Ra

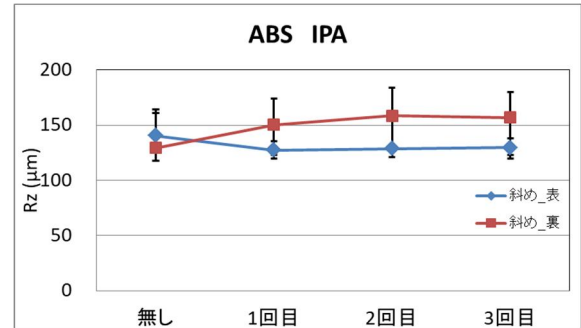


(d) Clear の Rz

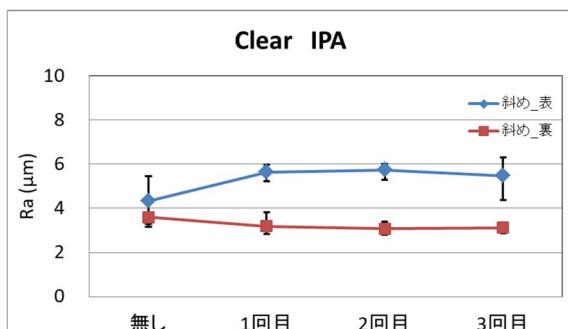
図8 アセトン噴霧による表面粗さの推移



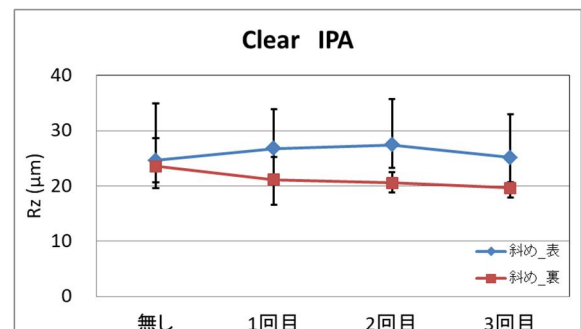
(a) ABS の Ra



(b) ABS の Rz

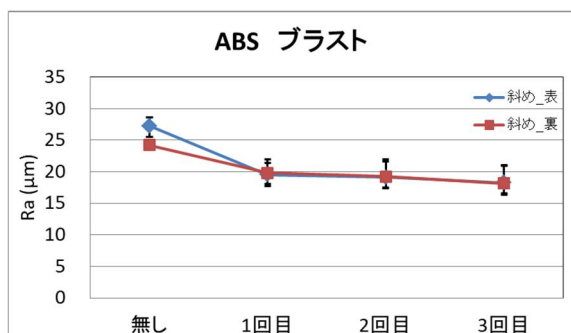


(c) Clear の Ra

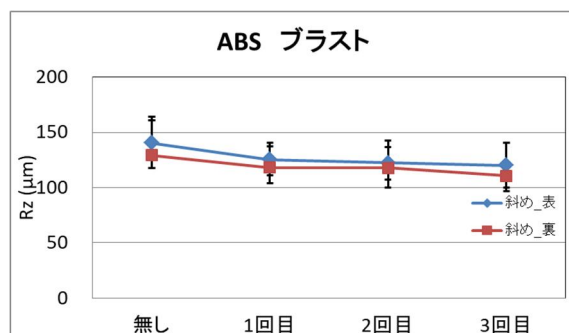


(d) Clear の Rz

図9 IPA噴霧による表面粗さの推移



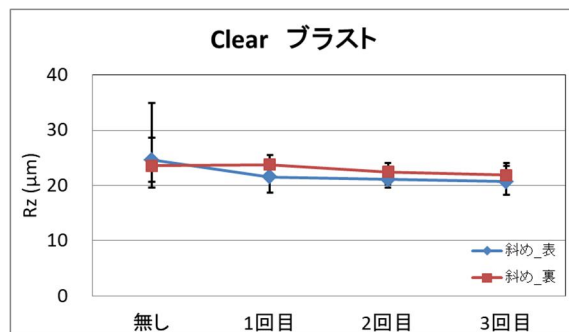
(a) ABS の Ra



(b) ABS の Rz



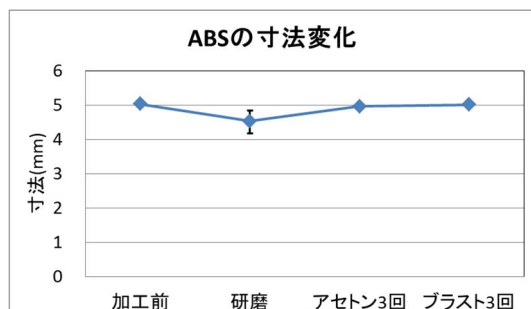
(c) Clear の Ra



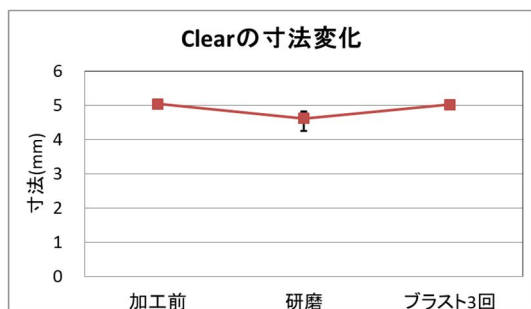
(d) Clear の Rz

図 10 ブラスト処理による表面粗さの推移

図 11 に表面粗さが改善した加工法について、試験片の板厚を測定した結果を示す。研磨では板厚が大きく減っており、ばらつきも大きくなっている。手研磨では均一に力をかけることが難しいため、ばらつきが大きくなると考えられる。有機溶剤噴霧とブラストでは寸法変化はほとんど起こらないことが分かった。



(a) ABS の寸法変化



(b) Clear の寸法変化

図 11 加工後の板厚の寸法変化

4 おわりに

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

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

後加工による表面粗さの改善は、方法や対象とする材料により効果や寸法変化量等が異なるため、特徴を把握し造形物の用途に応じて適切な方法を選択することが重要であることが分かった。

参考文献

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

経常研究

三次元測定機の測定方向による測定値の変動について

片岡 智史* 藤沼 誠人*

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

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

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

1 はじめに

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

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

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

2 研究の方法

2.1 ブロックゲージを用いた検証

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

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

表 3 の呼び寸法より式 (1) に $L=100$ を代入し、

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

* 栃木県産業技術センター 機械電子技術部

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

$$l = 100.000097 \text{ mm} \tag{3}$$

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

$$99.999647 \leq l_{result} \leq 100.000547 \text{ mm} \tag{4}$$

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

表 1 測定方向について

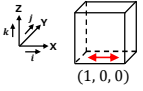
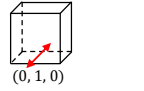
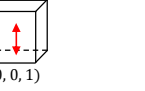
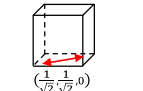
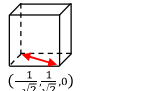
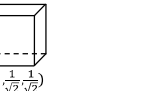
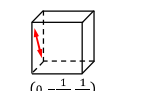
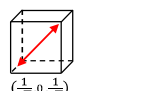
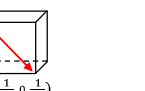
No.	①	②	③
方向	 (1, 0, 0)	 (0, 1, 0)	 (0, 0, 1)
No.	④	⑤	⑥
方向	 ($\frac{1}{\sqrt{2}}, \frac{1}{\sqrt{2}}, 0$)	 ($-\frac{1}{\sqrt{2}}, \frac{1}{\sqrt{2}}, 0$)	 (0, $\frac{1}{\sqrt{2}}, \frac{1}{\sqrt{2}}$)
No.	⑦	⑧	⑨
方向	 (0, $-\frac{1}{\sqrt{2}}, \frac{1}{\sqrt{2}}$)	 ($\frac{1}{\sqrt{2}}, 0, \frac{1}{\sqrt{2}}$)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

表 2 三次元座標測定機仕様

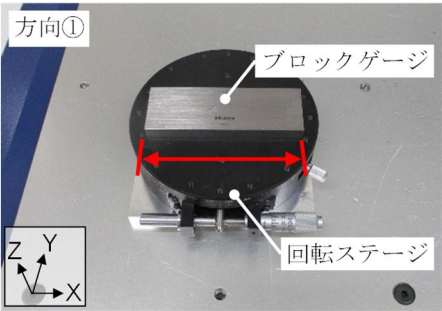
メーカー	株式会社ミットヨ
型式	LEGEX9106
測定範囲	X910 Y1010 Z610 mm
最大許容指示誤差	(0.35+L/1000) μm
ソフトウェア	MCOSMOS ver. 3.0

表 3 ブロックゲージ仕様

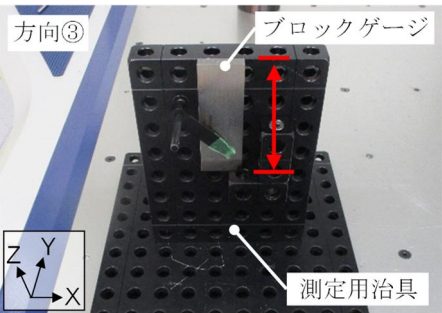
メーカー	株式会社ミットヨ
製造番号	No. 184655
ブロックゲージ等級	K 級
呼び寸法	100 mm
中央寸法の寸法差	+0.097 μm
校正年月日	2022 年 10 月

表 4 プローブ構成

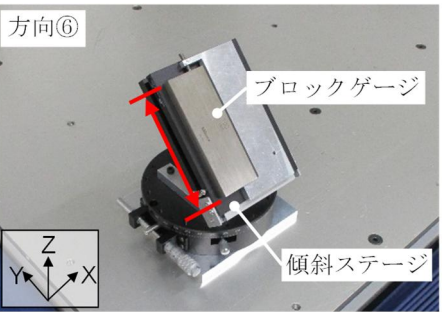
プローブ	MPP300
スタイラス	直径 4mm



(a) XY 面



(b) Z 方向



(c) YZ, ZX 面

図 1 測定セットアップ

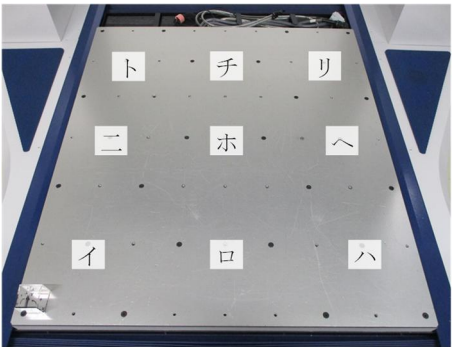


図 2 9 か所の測定エリア

2.2 リングゲージを用いた検証

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

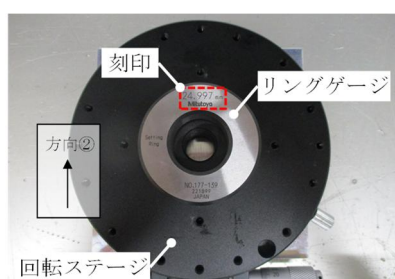


図3 測定セットアップ

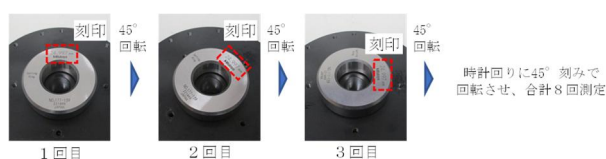


図4 測定手順

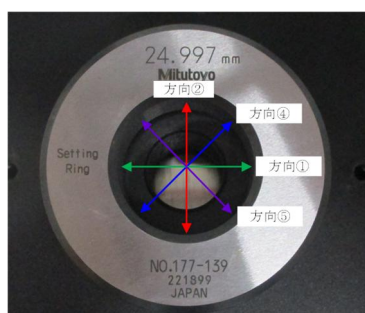


図5 対角線について

表5 プローブ構成

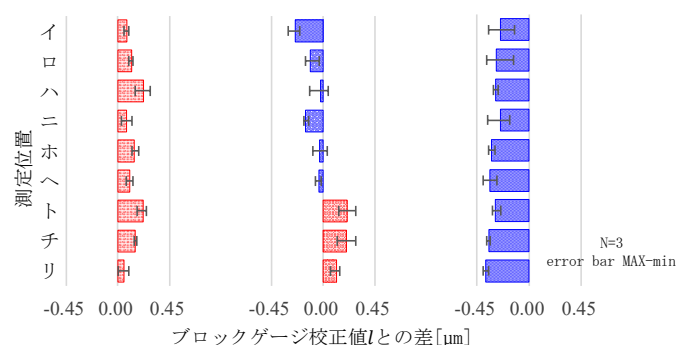
プローブ	MPP300
スタイラス	直径 4mm, 直径 8mm

3 結果及び考察

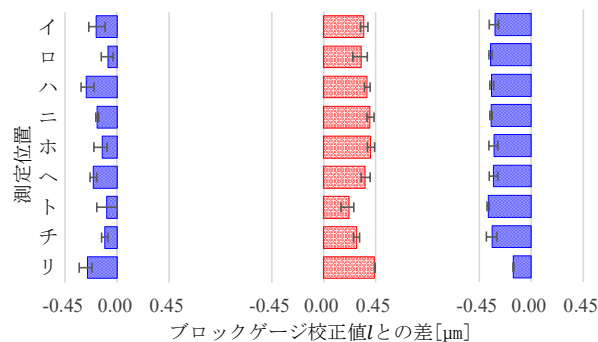
3.1 ブロックゲージの検証結果

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

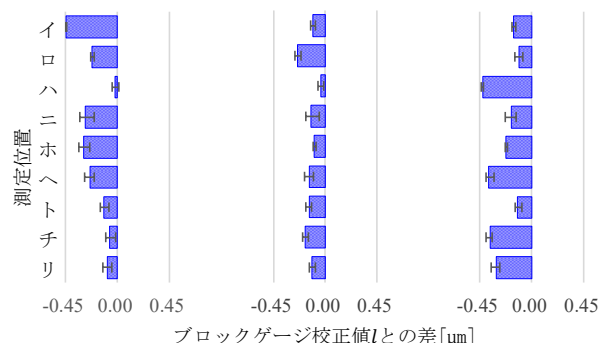
値は最大許容指示誤差の範囲内であることが読み取れる。また、測定位置よりも測定方向の影響が大きいことが確認できる。方向①では、他の8方向よりも校正値との差が小さくなった。測定方向による測定値変動の影響を小さくするには、方向①と平行に測定方向を設定した方が良いと考えられる。一方で、方向②では位置ト、チ、リのみプラス方向にオフセットすることがわかった。位置ト、チ、リではY軸の位置が同じであることから、Y軸のスケール誤差の影響と考えられる。方向④ではブロックゲージ長さに対して、マイナス方向にオフセットした。一方で、方向⑤ではブロックゲージ長さに対して、プラス方向にオフセットした。方向③⑥⑦⑧⑨では測定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



(a) 方向① (b) 方向② (c) 方向③



(d) 方向④ (e) 方向⑤ (f) 方向⑥

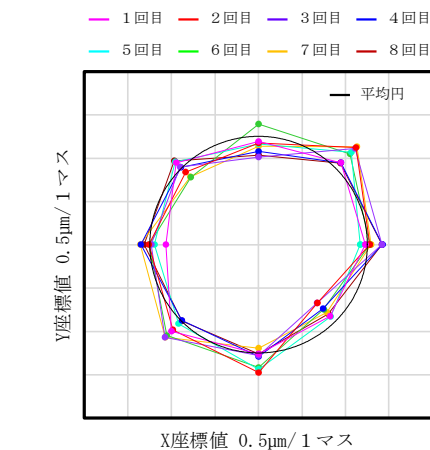


(g) 方向⑦ (h) 方向⑧ (i) 方向⑨

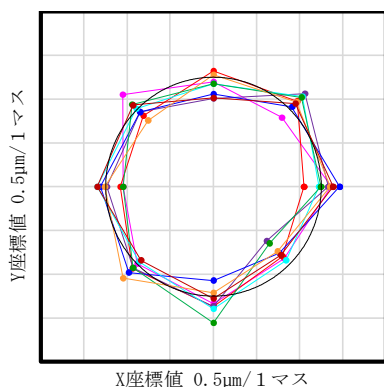
図6 ブロックゲージ測定結果

3. 2 リングゲージの検証結果

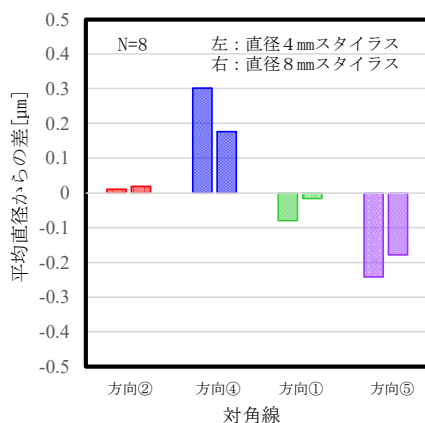
測定結果を図7に示す。図7(a), (b)では得られた測定点から最小二乗円を計算し、最小二乗円と測定点の差を10000倍してプロットした。図7(a), (b)より、リングゲージの設置角度によらず、測定方向によって円形状が変形していることが確認できる。測定点から求めた平均直径と対角線距離の差をとると、図7(c)に示すように方向④はプラス方向にオフセットし、方向⑤はマイナス方向にオフセットすることがわかった。



(a) 直径4mm スタイラス測定結果



(b) 直径8mm スタイラス測定結果



(c) 対角線距離の比較

図7 リングゲージ測定結果

3. 3 考察

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

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

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

4 おわりに

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

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

参考文献

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

経常研究

栃木県産日本酒の酒質に関する研究

筒井 達也* 岡本 竹己*

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

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

Key words: 清酒, 麹, 酵母

1 はじめに

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

2 研究の方法

2.1 県産清酒の選定

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

2.2 製造条件の聞き取り調査

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

2.3 麹及び製成酒の分析

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

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

3 結果及び考察

3.1 選定酒の製造条件

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

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

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

* 栃木県産業技術センター 食品技術部

表1 製造条件の聞き取り結果

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

表2 上槽時の成分

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

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

3. 2 麴及び製成酒の分析

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

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

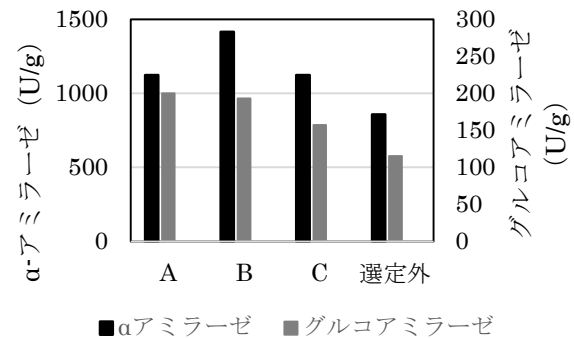


図1 麴の酵素活性

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

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

4 おわりに

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

表3 製成酒の一般成分と香気成分分析結果

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

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

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

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

参考文献

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

経常研究

ポリ乳酸繊維の捺染条件に関する研究

井田 恵司* 島田 千花子*

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

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

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

1 はじめに

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

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

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

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

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

2 研究の方法

2. 1 試料等

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

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

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

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

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

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

2. 2 捺染方法

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

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

* 栃木県産業技術センター 繊維技術支援センター

表 1 本研究で使用した分散染料一覧表

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

表 2 スクリーン捺染糊処方

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

※元糊…カルボキシメチルセルロース 7%

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

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

表 3 インクジェット捺染用前処理剤処方

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

2. 3 熱処理方法・後処理方法

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

2. 4 評価

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

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

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

R ： 反射率

λ ： 波長 (nm)

式 1

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

式 2

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

- 実施した染色堅ろう度試験の項目は以下のとおり。
- ・洗濯試験 JIS L 0844：2011 A-2 号

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

3 結果及び考察

3.1 熱処理条件がPLA繊維の物性に与える影響

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

表4 熱処理後のPLA繊維の寸法変化率

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

表4から、乾熱オープンやHTスチーマーを用いて140℃以上で処理すると、5.0%以上の収縮や試料の硬化が起こる。また、HPスチーマーを使用した場合は、圧力が3.5kg/cm²になると、試料の収縮は極端に大きくなることが分かる。この時、スチーマー内の実測温度は135℃であった。これらのことから、実用的に試料の収縮が許容される範囲で熱処理を行う場合は、概ね130℃付近が最上限温度であると推測できる。

次に、引張強さ及び伸び率試験の結果を表5に示す。

表5 熱処理によるPLA繊維の引張強度変化

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

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

とが分かる。一方、130℃のHTスチーマー処理や、実測温度132～135℃程度となる3.0～3.5kg/cm²でのHPスチーマー処理では、強度は未処理試料の90%程度を確保していることが分かった。

寸法変化試験と引張強さ及び伸び率試験の結果から、本研究で用いた試料に関しては、HTスチーマーによる熱処理の場合は、130℃以下に設定し、HPスチーマー熱処理の場合は、3.0kg/cm²以下の圧力に設定することが適当であると考えられる。

3.2 ポリエステル用分散染料の発色性の検討

3.1の結果から、PLA繊維の物性を維持するためには、熱処理はできるだけ低温・短時間の温和な条件が望ましいことが分かった。一方、発色性を向上させるためには、熱処理時間を長くすることが望ましいと考えられる。そこで、各熱処理装置における熱処理時間と発色性の関係を調べた。検討に使用したKayalon Polyesterシリーズ染料は、その染色特性により、以下の三つのグループに分類されている⁴⁾。

① 低温染着タイプ

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

② 高温染着タイプ

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

③ 中温染着タイプ

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

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

3.2.1 HTスチーマー熱処理

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

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

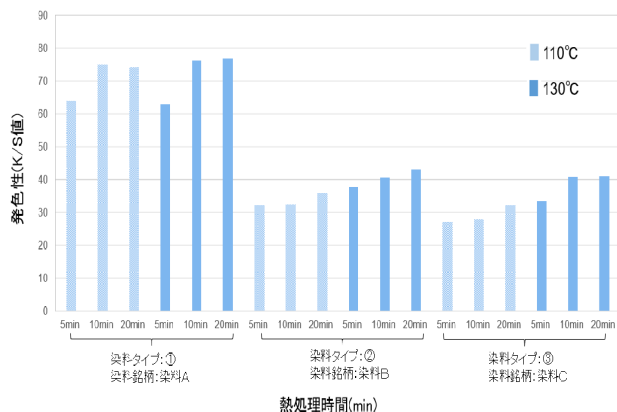


図1 熱処理時間と発色性 (HT スチーマー)

3. 2. 2 HP スチーマー熱処理

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

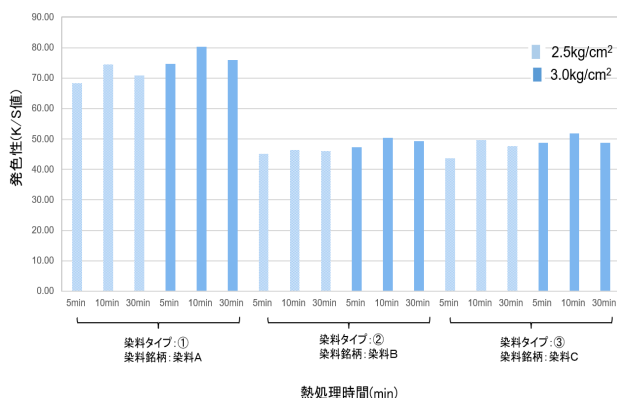


図2 熱処理時間と発色性 (HP スチーマー)

図2から、①～③いずれのタイプの染料においても 2.5 kg/cm²での熱処理より 3.0 kg/cm²での熱処理が発色性に優れることが分かる。また、すべてのタイプにおいて、30 分間熱処理を施すよりも、10 分間処理の方が高い発色性を示す傾向が見られた。さらに3. 2. 1で記載した HT スチーマーと発色性を比較すると概ね HP スチーマーが高い発色性を示している。これは、HP スチーマー処理は、水蒸気が飽和した状態での処理であることから、HT スチーマー処理より水分量が多いことによるキャリヤー効果⁵⁾が現れているためであると考えている。

3. 2. 3 常圧スチーマー・乾熱オープン熱処理

図3に、①～③のポリエステル用分散染料について、

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

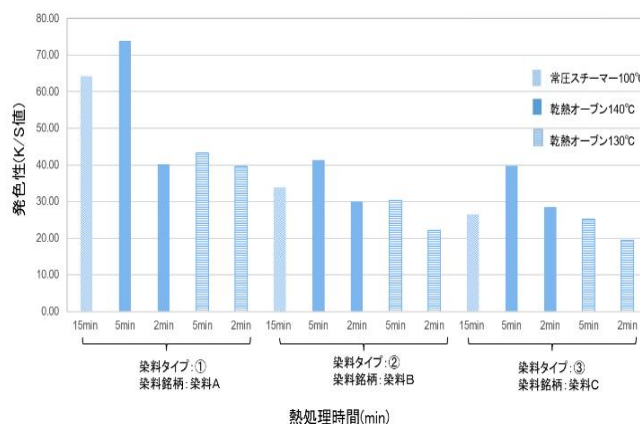


図3 熱処理時間と発色性

(常圧スチーマー・乾熱オープン)

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

3. 3 アセテート用分散染料の検討

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

図4から、アセテート用分散染料の場合は、常圧スチ

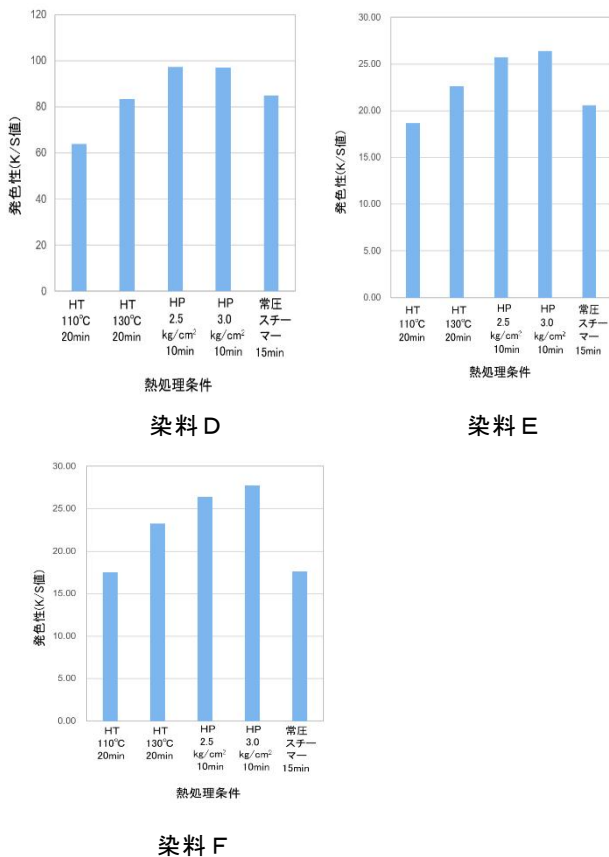


図4 アセテート用分散染料の発色性

ーマーによる熱処理でも比較的良好な発色が得られることが分かった。さらに、130℃の HT スターマーや 3.0kg/cm²の HP スターマーでの熱処理を行うことで、発色性が向上することが分かった。特に、HP スターマーでの熱処理が HT スターマーより発色性に優れる。これは、HP スターマーは HT スターマーよりキャリヤー効果が顕著に現れたためであると考えられる。これらの検討から、アセテート用分散染料は、PLA 繊維の捺染に使用可能であること、中でも最も発色性に優れる条件は HP スターマー3.0kg/cm²で10分間処理であることが明らかになった。

3. 4 PLA 繊維へのインクジェット捺染

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

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

維との発色性の違いを比較した。

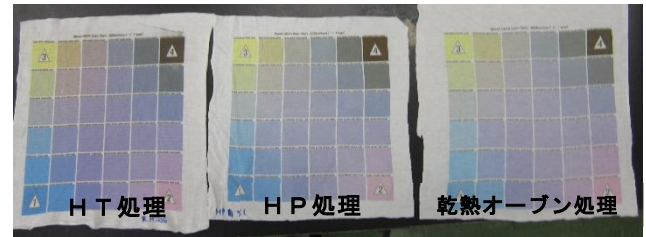


図5 PLA 繊維へのインクジェット捺染結果

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

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

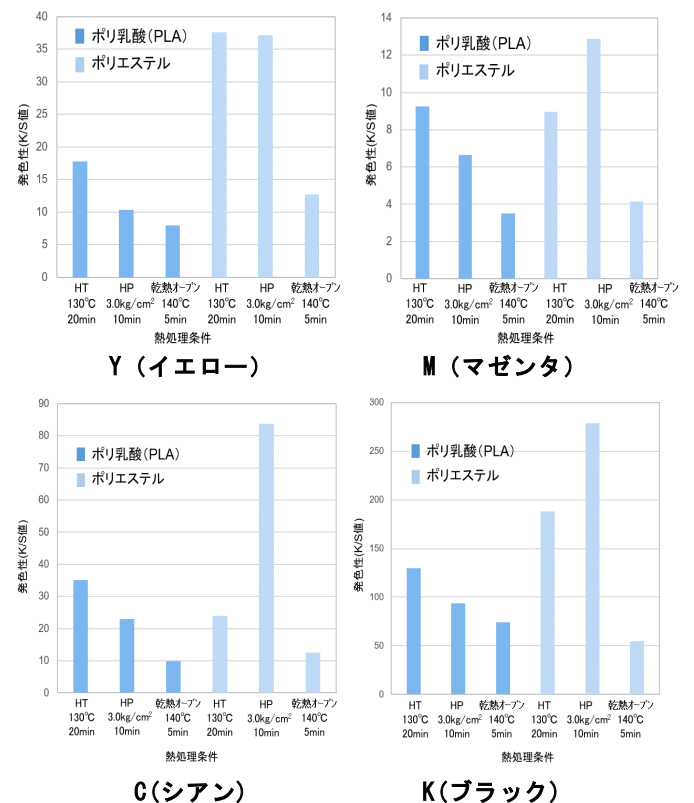


図6 インクジェット捺染における基本色の発色性

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

3. 5 PLA 生地への捺染見本帳の作製

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

表6 見本帳の作製に使用した染料及び熱処理条件

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

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

作成した見本帳を図7に示す。

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



図7 PLA生地捺染見本帳

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

3. 6 捺染したPLA繊維の染色堅ろう度試験

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

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

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

表7 ポリ乳酸繊維捺染生地の染色堅ろう度試験結果（ポリエステル用染料）

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

表8 ポリ乳酸繊維捺染生地の染色堅ろう度試験結果（アセテート用染料）

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

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

4 おわりに

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

- (1) PLA 繊維は、ポリエステル用分散染料やアセテート用分散染料を用いて捺染が可能である。
- (2) PLA 繊維を捺染する際の発色工程である熱処理では、ポリエステルよりも低温での処理が必須である。本研究に使用した試料の場合、HT スチーマー熱処理では 130℃で 20 分間、HP スチーマーでは、3.0kg/cm² で 10 分間が適当である。また、乾熱オーブンでも熱処理が可能であり、その場合の条件は 140℃で 5 分間となる。ただし、この場合、試料によっては収縮することがあるので、事前に確認

が必要である。

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

謝辞

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

参考文献

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

経常研究

プラスチックへの銀導電膜作製に関する研究

佐伯 和彦* 小林 愛雲* 永島 彩乃*

Preparation of Silver Conductive Films on Plastic Substrate

SAEKI Kazuhiko, KOBAYASHI Azumi and NAGASHIMA Ayano

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

Key words: 銀, ナノワイヤー, フレキシブル, 導電膜

1 はじめに

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

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

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

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

2 研究の方法

2. 1 銀ナノワイヤー(AgNW)の合成と評価

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

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

2. 2 AgNW 膜シートの作製と評価

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

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

* 栃木県産業技術センター 県南技術支援センター

3 結果及び考察

3. 1 AgNW 生成物の評価

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

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

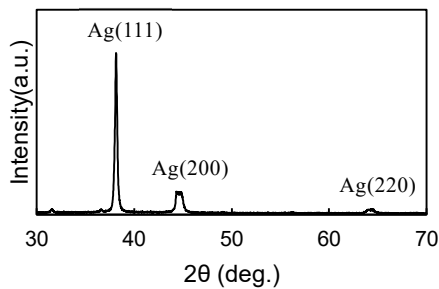


図 1 生成物の XRD 図

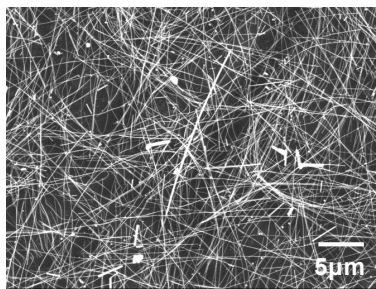


図 2 生成物の SEM 像

3. 2 AgNW 膜シートの特性

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

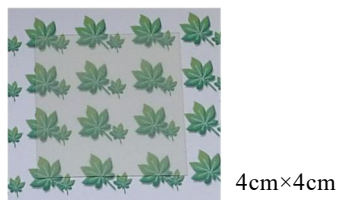


図 3 AgNW 膜シートの外観

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

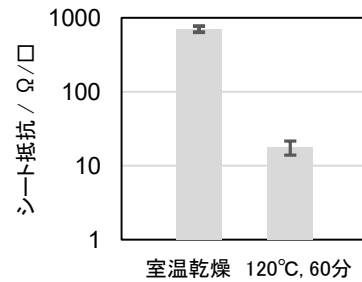


図 4 AgNW 膜シートのシート抵抗測定結果

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

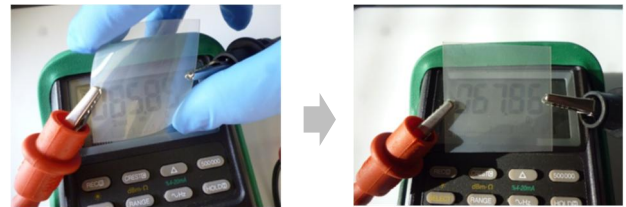


図 5 AgNW 膜シートの曲げに対する導電性評価

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

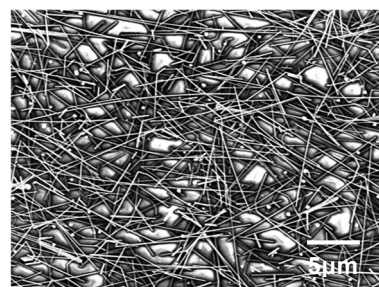


図 6 AgNW 膜シートの SEM 像

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

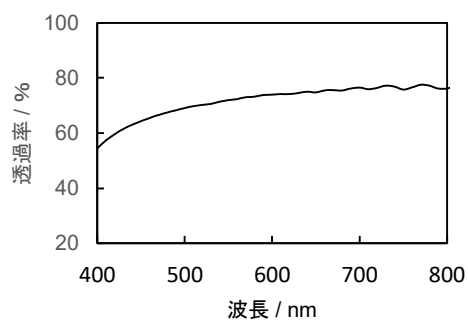


図 7 AgNW 膜シートの光透過率測定結果

4 おわりに

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

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

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

参考文献

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

経常研究

リサイクル樹脂を用いた抗菌性樹脂の開発

八丁 佳功* 小林 愛雲* 佐伯 和彦*

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

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

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

1 はじめに

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

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

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

の有効利用にも貢献することが期待される。

2 研究の方法

2. 1 原料ドロマイトの焼成条件の検討

表 1 に原料ドロマイト ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) の組成を示す。ドロマイトは、炭酸カルシウム (CaCO_3) と炭酸マグネシウム (MgCO_3) が 1:1 の割合の復塩であり、理想的な Ca/Mg モル比は 1 である。本研究で用いた原料ドロマイトは Ca/Mg=1.4 であり、ドロマイトに炭酸カルシウムを含有している。

表 1 原料ドロマイトの組成 mass%

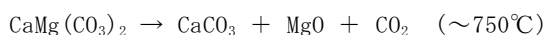
CaO	MgO	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	Ig. loss
34.1	17.6	1.3	0.6	0.1	46.3

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

原料ドロマイトは焼成温度の上昇につれて式①、②のように 2 段階で分解することが知られている。式①の段階において、 MgCO_3 が熱分解し酸化マグネシウム (MgO) が得られる焼成条件を調査するため、湿式粉碎した原料ドロマイトを様々な焼成温度及び時間で焼成し、得られた焼成ドロマイトについて X 線回折測定 (以下、XRD)

* 栃木県産業技術センター 県南技術支援センター

((株)マック・サイエンス MXP3HF) により結晶相を同定した。



・・・式①



・・・式②

2. 2 焼成ドロマイト充填コンポジットのシート作製条件の検討

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

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

2. 3 リサイクル樹脂を用いたコンポジットシートの抗菌性試験

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

3 結果及び考察

3. 1 原料ドロマイトの焼成条件

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

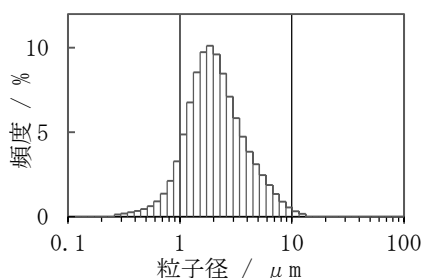


図 1 原料ドロマイトの粒子径分布

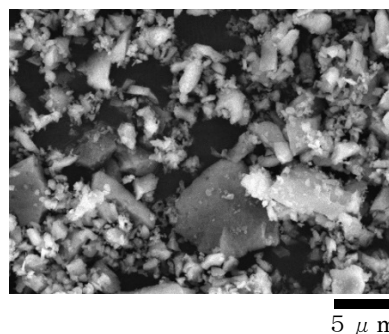


図 2 原料ドロマイトの SEM 観察像

原料ドロマイト，及び 770℃ で 45 分間焼成して得られた焼成ドロマイトの X 線回折測定結果を図 3 に示す。図より，770℃ で 45 分間の焼成条件において， MgCO_3 が全て分解され， MgO が生成されることがわかった。原料ドロマイト中の CaCO_3 の分解が進み CaO が生成されると水和が促進され，PP 中の焼成ドロマイトの分散が阻害されと考えられるため，バージン PP 及びリサイクル PP への混練にはこの条件（770℃，45 分間）の焼成ドロマイトを用いた。

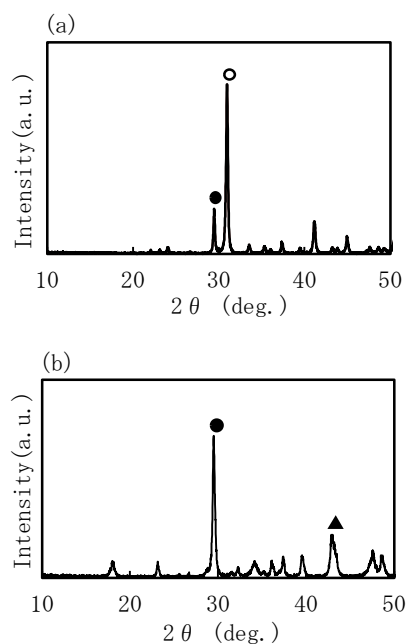


図 3 原料ドロマイトと焼成ドロマイトの X 線回折図

(a) 原料ドロマイト，(b) 焼成ドロマイト（770℃，45 分間）

○ ドロマイト，● CaCO_3 ，▲ MgO

3. 2 焼成ドロマイト充填コンポジットシート作製

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

を作製することができた。

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

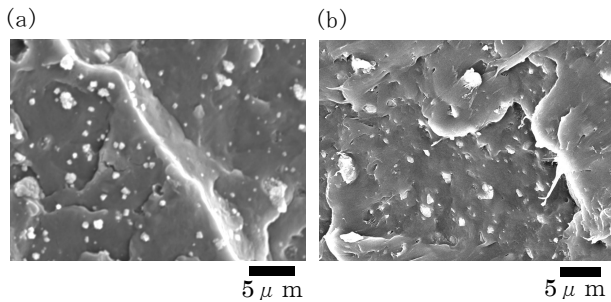


図 4 焼成ドロマイト充填コンポジットの SEM 像

(a) Cal-Dolo/PP, (b) Cal-Dolo/RePP

次に、バージン PP を用いたペレットについて、圧縮成形機によるシート (50mm×50mm×1mm) 作製について検討した。その結果、加圧推力 70kN, 180℃で 5 分間プレスすることでシート作製が可能であることを確認した。リサイクル PP についても検討した結果、同じ条件でシート作製が可能であった。得られたシートの外観を図 5 に示す。

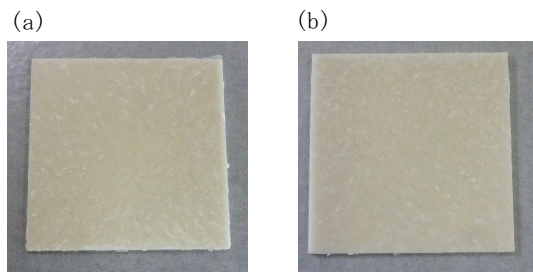


図 5 焼成ドロマイト充填コンポジットシートの外観

(a) Cal-Dolo/PP シート, (b) Cal-Dolo/RePP シート

3. 3 リサイクル樹脂を用いたコンポジットシートの抗菌性評価

前項で得られたコンポジットシートの抗菌性試験を行った。大腸菌の菌液をシートに滴下し、15 分間密着させた。密着後の大腸菌液の培養は 35℃, 湿度 90%以上, 24 時間行った。その後、菌液を回収し培養して抗菌性の評価を行った。抗菌性評価は、抗菌加工試験片のコロニー数を、無加工試験片のコロニー数で除した値を算出して行った。Cal-Dolo/PP シート及び Cal-Dolo/RePP シートの結果を表 2 に示す。Cal-Dolo/PP シートの方は抗菌性を示したが、Cal-Dolo/RePP の方は抗菌性を示さな

った。

表 2 抗菌試験における大腸菌の生存率

Cal-Dolo/PP シート	0.7
Cal-Dolo/RePP シート	抗菌性無し

抗菌性発現の違いの要因を検討するために、コンポジットシートの赤外吸収分光測定を行った。図 6 に示したように、2 つのスペクトルはほぼ同じであることから、構造の化学的状態はほぼ同じであり、シートの化学的状態が抗菌性発現の違いの要因ではないと考えられる。また、図 4 に示したように焼成ドロマイトの分散状態も同様であることから、分散状態の違いの影響とも考えられない。

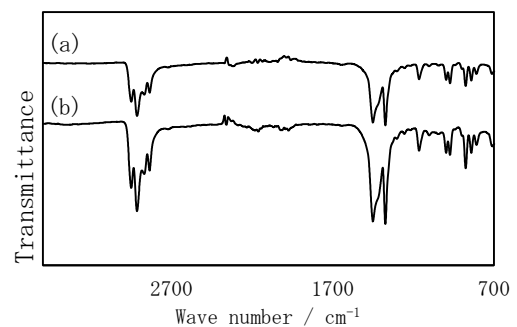


図 6 焼成ドロマイト充填コンポジットシートの赤外分光測定結果

(a) Cal-Dolo/PP シート, (b) Cal-Dolo/RePP シート

シート表面の任意の箇所をマッピング分析した結果を図 7 に示す。この結果から、両者のシートに、Ca 及び Mg の分散状態に差異がないため、MgO 及び CaO の分散性の違いが抗菌性発現の差の原因とは言えない。

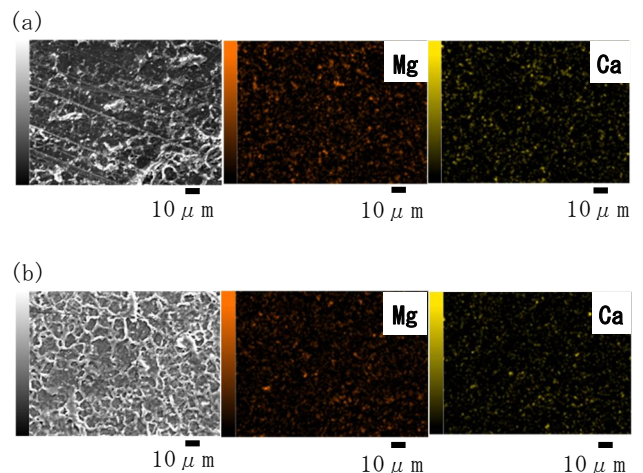


図 7 焼成ドロマイト充填コンポジットシートのマッピング分析結果

(a) Cal-Dolo/PP シート, (b) Cal-Dolo/RePP シート

次に、シート表面の SEM 観察結果を図 8 に示す。表面状態が異なり、CaI-Dolo/RePP シートの方は CaI-Dolo/PP シートに比べて表面に凹凸が観察され粗い表面状態である。既報⁴⁾において、固体表面に付着した細菌は粗い表面の方が棲み易く生存率が高いことが報告されている。したがって、本研究においてリサイクル PP が抗菌性を示さなかったのは、粗い表面が大腸菌にとって生存し易い環境であったことが一因であると推測される。

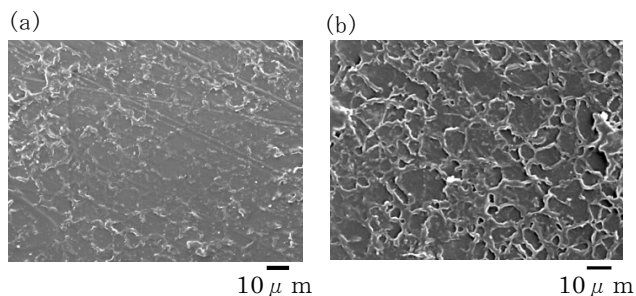


図 8 焼成ドロマイト充填コンポジットシートの表面 SEM 観察像

(a) CaI-Dolo/PP シート, (b) CaI-Dolo/RePP シート

4 おわりに

県内産鉱物ドロマイトを焼成した焼成ドロマイトを抗菌性付与のためのフィラーとして用い、バージン及びリサイクルプロピレンとコンポジット化した抗菌性コンポジットシートの作製について検討し、以下の知見を得た。

- (1) 混練温度 165℃、スクリュウ回転数 100rpm の混練条件により、二軸混練押出機を用いて、焼成ドロマイトを 10 mass% 混合したバージン PP コンポジットペレットを作製できることがわかった。同様の条

件により、リサイクル PP においてもコンポジットペレットの作製が可能であることがわかった。

- (2) バージン PP を用いたコンポジットペレットについて、加圧推力 70kN、180℃、5 分間のプレス条件により、コンポジットシート作製が可能であることがわかった。リサイクル PP の方についても、同じ条件でコンポジットシートを作製することができた。
- (3) バージン PP を用いたコンポジットシートは抗菌性を示したが、リサイクル PP を用いたコンポジットシートは抗菌性を示さなかった。細菌を制御するためには、抗菌剤自身の有効性だけでなく、抗菌剤を固定した基材の表面の粗さも重要なファクターであることが分かり、課題解決のための重要な知見を得ることができた。

謝 辞

抗菌試験に多大なご助言、ご協力を頂いた国立大学法人宇都宮大学大学院工学研究科 准教授 諸星 知宏氏、ドロマイトをご提供頂いた駒形石灰工業株式会社に感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 環境省他. “プラスチック資源循環戦略” (2019)
- 2) 特許庁. “ニーズ即応型技術動向調査「抗菌・抗ウイルス素材」” (2020)
- 3) 澤 井 淳: “J. Soc. Inorg. Mater. Jpn”, 13, 261-267 (2006)
- 4) 磯部 賢治: “表面科学”, 22, 652-662 (2001)

経常研究

引き揃え糸による緯緋地の開発

金子 優* 太田 仁美* 赤羽 輝夫*

Development of Kasuri-weft Fabric using Paralleled Yarn
KANEKO Masaru, OTA Hitomi and AKABA Teruo

手つむぎ糸の織度を 2500D (デニール) に引き揃えた糸を用いて、既存の緯緋作製台を使用して緯緋糸を作製し、帯を想定して緯緋地を試織すると、元図案に対して経方向に約 17% 縮んだ。このため縮率のばらつきを踏まえ、元図案の経緯比を経方向に 20% 補正して再度試織することで、形状の改善が見られた。さらに、考案した緯緋図案法により緯緋地を試織すると、元図案により近い形状となった。

引き揃えの糸使いに緯緋の手法を合わせた技法を組み合わせることで、新規性を有しデザイン性の高い帯地の製織が可能となった。また、緯緋図案法により、引き揃え糸による緯緋地の織物設計（織度と密度）の自由度及び寸法再現性を高められることが分かった。

Key words: 引き揃え糸, 緯緋, 図案, 結城紬, 帯

1 はじめに

結城紬の需要拡大に繋げるために魅力のある新製品開発が求められている。当センターではこの課題に対応するため、これまでに縫取り技法¹⁾、つづれ織り技法の帯開発²⁾、引き揃え糸を使用した小物製品開発³⁾等に取り組み、結城紬の製織技術を開発し、試作織物のバリエーションを増やしてきた。令和 2 年に本場結城紬の規格として新たに「変り織帯」が加えられ、帯開発の意義が高まっている。

本研究では、引き揃え糸に緋加工を施したものを緯糸として使用し、緯緋地の開発に取り組んだ。緋加工や製織条件等について検討し、引き揃え糸による緯緋技法で結城紬八寸名古屋帯を製織した。

2 研究の方法

2. 1 引き揃え糸の作製

2. 1. 1 引き揃え糸の作製

実際に帯地として使用できる糸の織度を選定するため、約 1000D (デニール)、約 1500D、約 2000D、約 2500D の 4 種類の引き揃え糸を作製した。

2. 1. 2 サンプル作製

2. 1. 1 で作製した 4 パターンの引き揃え糸を緯糸として使い、帯地を想定してサンプルを 4 種類試織した。製織条件を次に示す。

<経糸> 織度 平均 184D

箆密度 63 羽/鯨寸 (鯨尺 1 寸: 約 3.8cm)

引込み 2 本/羽

通し幅 30cm

<緯糸> 織度 約 1000D, 約 1500D
約 2000D, 約 2500D

緯糸密度 帯として自然な打込み

2. 1. 3 基準織度の選定

引き揃え糸に緋柄の位置を転写するために行う種糸のマーキングに、図 1 に示す緯緋作製台を使用した。緯緋作製台の箆密度は、21, 40, 44, 50 (本/鯨寸) の 4 種類の箆のうち、引き揃えた緯緋糸の密度との差が最小となるように箆と引き揃え糸の基準織度を決定した。



図 1 緯緋作製台

2. 2 基準打込み密度決定用図案作製

図案柄の形状を適正に再現可能な緯糸密度を試織結果から求めるため、形状と寸法の測定に適する簡易図を作成した。図案作成には、つむぎ織物デザインシステム ((株)トヨシマビジネスシステム) を使用した。

2. 3 緯緋糸の染色 (緯緋作製台使用)

緯緋地の全作製工程は以下のとおり。

* 栃木県産業技術センター紬織物技術支援センター

- (1) 緯緋図案作成

(2) 緯緋作製台セット

(3) 種糸マーキング

(4) 地色染色

(5) 薄糊付け

(6) 管巻き

(7) 緋糸延べ

(8) 下糊付け

(9) 緯糸・種糸セット

(10) 緯糸墨付け

(11) 緯緋糸摺り込み

(12) 蒸熱処理

(13) たぐり

(14) 管巻き

(15) 製織準備

(16) 製織

緯緋作製台を使用した染色工程では、(2)緯緋作製台セットで緯緋糸への転写に用いる種糸と2.2で、作成する図案を図1のとおり緯緋作製台に配置し、(3)種糸マーキングで、柄輪郭内部をマジックでマーキングし、(9)緯糸・種糸セットで、引き揃え緯糸を伸張して種糸を仮止めし、(10)緯糸墨付けで、墨付けを行い、(11)緯緋糸摺り込みで、柄色の染料を摺り込み技法で直接染色し、(12)蒸熱処理で、染料を糸に定着させた。

2.4 緯緋引き揃え糸による試織

2.3で作成した緯緋糸を用いて、帯地として自然な打込みでサンプルを試織した。製織条件は2.1.2と同様。

2.5 緯緋引き揃え糸の経方向密度補正

2.5.1 試織サンプルの測定（経方向密度）

2.4で試織した製織サンプルの菱形と丸形の高さ寸法を定規で測定した。

2.5.2 柄の経方向密度補正

縮み分に対応するため、図案を作製する際は、経方向の縮み分を経方向に伸長させた。

2.5.3 試織サンプルの測定（緯方向密度）

サンプルの菱形と丸形の幅寸法を定規で測定し、緯方向縮率を求めた。

2.6 経方向密度補正効果の確認

2.6.1 試織サンプルの測定

2.5で柄の縮みを把握し、経方向の縮み分の密度を補正して図案を作成し、サンプルを製織して、効果について検討した。

2.6.2 経方向縮みの改善方法

2.6.1の結果を踏まえ、経方向縮みの改善方法について検討した。

製織条件は2.1.2と同様とし、緯糸密度は2.5の方法で求めた。

2.7 緯緋図案法による染色

経方向縮みの改善方法のうち、緯緋作製台を使用しない新たな緯緋糸作製方法を考案した。

2.8 帯製織（引き揃え糸による緯緋柄）

2.8.1 帯図案作成

引き揃え糸の緯緋技法を用いて八寸名古屋帯に適し

た図案を作成した。

2.8.2 帯製織

緯緋図案法により染色した糸を用いて下拵えを行い、地機により八寸名古屋帯を製織した。製織条件を次に示す。

- ・経糸条件：織度 平均 184D

箆密度 63羽/鯨寸

引込み 2本/羽

通し幅 32cm

整経長 6.82m
- ・緯糸条件：織度 約 1000D, 約 1500D

約 2000D, 約 2500D

緯糸密度 21, 40, 41, 50本/鯨寸

3 結果及び考察

3.1 引き揃え糸の作製

4種類（1000D, 1500D, 2000D, 2500D）の緯引き揃え糸を使用して製織したサンプルを図2に、織度と密度等の関係を表1に示す。

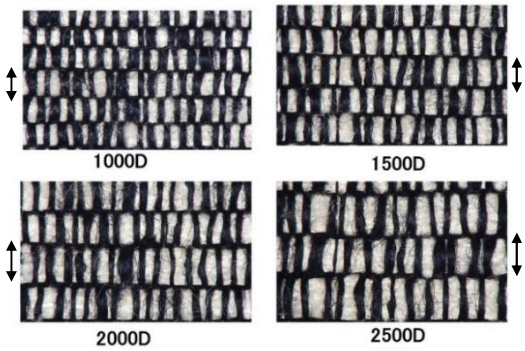


図2 緯引き揃え糸を使用したサンプルの外観

表1 引き揃え糸の比較

織度 (D)	平均引き揃え数(本)	質 量 (g)	緯糸密度 (本/鯨寸)	緯糸間隔(mm)
1000D	9	3.9	35	1.1
1500D	13	5.3	32	1.2
2000D	17	6.0	27	1.4
<u>2500D</u>	21	6.9	<u>25</u>	1.5

緯緋作製台の箆密度と緯糸密度の差が最小となる組合せは、箆密度 21 本/鯨寸と緯糸密度 25 本/鯨寸の場合の 4 本/鯨寸であるため、2500D を緯引き揃え糸の基準織度に選定した。

3.2 基準打込み密度決定用図案作成

簡易図は菱形と丸形を中抜きにした図柄とし、それぞれ幅方向に4柄並べて図案とした（図3）。

3.3 緯緋糸の染色

3.2で作成した図案に合わせて、緯緋作製台を使用

して種糸をマーキングし、種糸から緯緋糸に転写し、白の地色に対して緑色に摺り込み染色した。

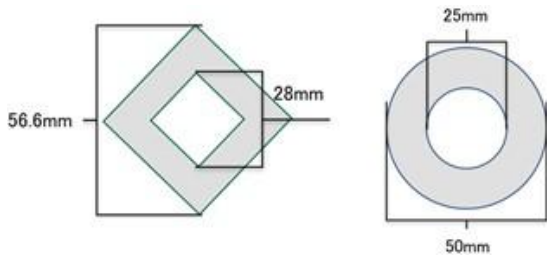


図3 簡易図柄（菱形・丸形）

3. 4 緯緋引き揃え糸による試織

3. 3で作製した緯緋糸を打込み密度約25本/鯨寸で試織した写真を図4に示す。

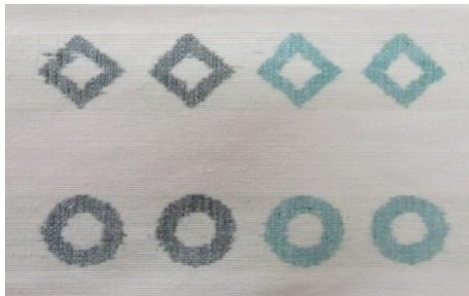


図4 試織サンプル（菱形・丸形）

3. 5 緯緋引き揃え糸の経方向密度補正

3. 4で試織したサンプルについて寸法を測定し、図案寸法からの縮率を算出した。

表2 試織したサンプルの経緯方向の縮率

	経方向		緯方向	
	菱形高 (mm)	丸形高 (mm)	菱形幅 (mm)	丸形幅 (mm)
図案寸法	57	50	57	50
縮率平均	17(%)	17(%)	0(%)	-2(%)

経方向の縮率について表2から、菱形の図案寸法57mmに対して、菱形柄の高さは平均で約47mmとなり、経縮率は約17%となった。丸形の図案寸法の50mmに対して、丸形柄の高さは平均で約42mmであり、経縮率の平均は同じく17%であった。

これらのことから、引き揃え糸(2500D)で緯緋作製台を使用して作製した緯緋糸で帯地を製織すると、元図案に対して経方向にばらつきがあるが約17%縮むことが分かった。ただし、縮み分には、織縮や基準織度と緯緋作製台のギャップの4本/鯨寸相当が含まれる。また、織縮分は製織者の打ち込み方による変動が考えられた。

経方向の縮率について、菱形幅の図案寸法57mmと丸形幅の図案寸法50mmに対して、製織サンプルの菱形幅は57mm、丸形幅は51mmとなり緯方向の縮率はそれぞれ約0%と-2%であり、緯方向の縮率は小さいことが分かっ

た。この理由は、緯糸は経糸より織度が極端に大きいことから緯糸のクリンプが生じないためと考えられる。なお、丸形の縮率が-2%となったのは、摺り込み時に染料の滲みが生じ、最長の緯緋糸が1mm広がった結果51mmになったと考えられる。

3. 6 経方向密度補正効果の確認

表2の測定箇所以外にも縮率のばらつきが見られるため図案の補正は経方向に20%伸ばすこととした。この場合の図案と製織したサンプルの写真を図5に示す。また、大小の梅柄の高さ寸法を測定した結果を表3に示す。

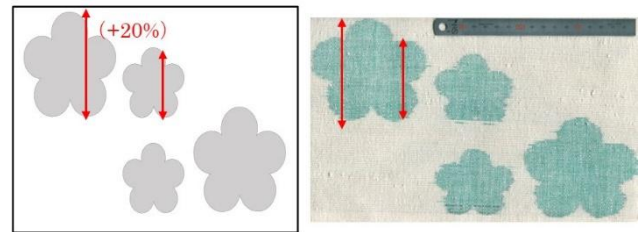


図5 補正図案及び製織サンプル（梅柄）

表3 経縮率の測定

	梅大高さ(mm)	梅小高さ(mm)
原図案寸法	92	61
補正図寸法	110	73
縮率平均	6(%)	2(%)

図5の経方向縮率は梅大が6%、梅小は2%と減少し、原図案に対して梅小は変形の違和感を抑えられたが、梅大は変形を感じる結果となった。要因は、補正不足の可能性だけでなく、柄が積み上げた直線で表わされるため上下端が緩やかな曲線の場合に寸法誤差が生じやすいこと、及び緯緋作製台にセットした図案に糸の正確な位置決めが難しいことが考えられる。その他の要因として、種糸の伸び、引き揃え糸織度のばらつき、測定誤差等が考えられる。

3. 5及び3. 6の結果から、経方向縮みを改善する方法として以下の方法が考えられる。

- (1) 緯緋作製台を改良し、種糸のマーキングを安定させるため種糸を正確に固定する。
- (2) 引き揃え糸の織度と密度に柄の経緯比が合う緯緋作製用箆を作成する。
- (3) 新たに正確に緯緋糸を染色できる方法を考案する。

3. 7 緯緋図案法による染色

3. 7. 1 緯緋図案法の考案

図6に緯緋図案のイメージを示す。画像編集ソフト(Adobe社のPhotoshop)を利用して緯緋染色用図案を

作製し、図案から緯緋分の長さを順番に引き揃え糸に墨付けすることで、緯糸密度に対応させて、正確な長さ(形状)に染色可能とする「緯緋図案法」を考案した。

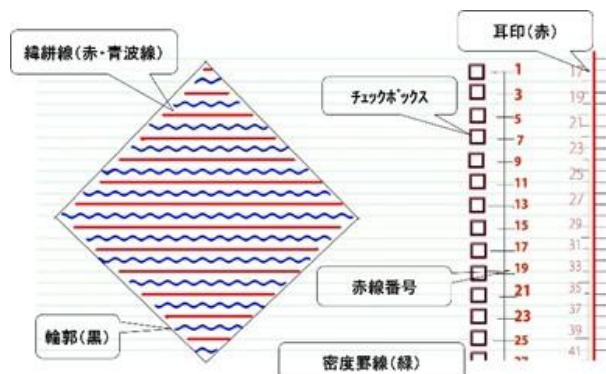


図6 緯緋図案イメージ

3. 7. 2 緯緋図案法による染色手順

緯緋図案法による染色手順を、以下に示す。

- (1) 図案を作成し、使用する緯緋糸に適する緯糸密度を設定する。
- (2) Photoshop レイヤー機能で、設定した緯糸密度と同じ間隔で罫線を作成する。
- (3) 別のレイヤーに図案柄の輪郭を作成する。
- (4) (2) と (3) のレイヤーに新たなレイヤーを重ねて、輪郭線内の罫線の上に緯緋線を色分けして交互に引く。
- (5) 墨付けの際には図案を丸めて緯糸1本毎に反転させて行う。交互に色分けして番号等を付記する。
- (6) 緯糸の耳部分の位置に耳印線を引く。
- (7) 緯糸を自然な張力で張り、図案の上から耳印を合わせ、(4) で作製した緯緋線に合わせ墨付けをする。(摺り込み染色も緋くくり染色も同じ)
- (8) 墨付け部を染色する。

3. 8 帯製織(引き揃え糸による緯緋柄)

試作した八寸名古屋帯の全体イメージを図7に、お太鼓部図案を図8に、製織した帯のお太鼓部分の写真を図9に示す。

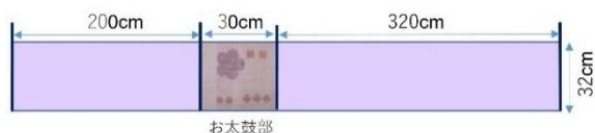


図7 八寸名古屋帯の全体イメージ図

お太鼓部分の梅柄(大)の高さ方向の製織寸法を測定したところ、12.9cmであり、図案の高さ12.8cmに対し

て経方向の縮率は約-1%となり、寸法精度よく製織できており、結城紬産地の技術者により、新規性の高い織柄での帯地製織が期待できる。

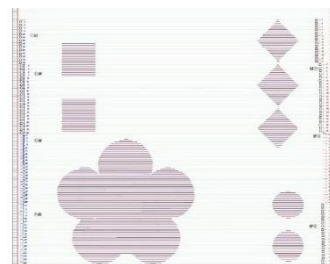


図8 お太鼓部図案



図9 製織したお太鼓部

4 おわりに

緯糸用の引き揃え糸の緋加工や製織条件、帯の試作開発について検討した結果は以下のとおり。

- (1) 緋加工を施した2500Dの引き揃え糸を使用し、帯地に適する打ち込みで製織すると、緯糸密度は25本/鯨寸程度であった。
- (2) 製織したサンプルは、柄が経方向に17%程度縮小されていた。
- (3) 縮率のばらつきを踏まえ、経方向の縮み量を20%で補正した図案に基づいて緯緋糸を作製することで、元図案に近い寸法で製織できた。
- (4) 考案した緯緋図案法で緯緋糸を作成することで、元図案に近い形状で製織できた。また、引き揃え糸を使用した緯緋柄の織物について、織物設計(織度と密度)の自由度を高めることができた。
- (5) 緯緋糸を使用し引き揃え技法を取り入れた帯として、新規性の高い八寸名古屋帯を製織した。

参考文献

- 1) 石井優利奈, 堀江昭次, 太田仁美: “栃木県産業技術センター研究報告”, No. 17, 53-57, (2020)
- 2) 石井優利奈, 太田仁美: “栃木県産業技術センター研究報告”, No. 19, 74-78, (2022)
- 3) 石井優利奈, 太田仁美: “栃木県産業技術センター研究報告”, No. 18, 55-60, (2021)

経常研究

県内産原料を用いた耐熱土及び耐熱釉薬の試作開発（第2報）

磯部 大我* 星 佳宏* 大和 弘之*

Development of Clay and Glaze for Heat-resistant Pottery using Raw Materials from Tochigi Prefecture
(2nd Report)

ISOBE Daiga, HOSHI Yoshihiro and YAMATO Hiroyuki

第1報で課題を残したモミ灰を用いた安価な耐熱土の開発に取り組んだ。モミ灰にベントナイトを配合したシャモット、及びモミ灰とホウ酸を反応させた化合物を坯土に配合することを検討した。その結果、ベントナイトを用いたシャモットでは高熱膨張物質への結晶化が認められた。一方、ホウ酸を用いた化合物は非晶質となり、これを坯土に配合した試験体は熱衝撃試験に耐えた。

耐熱釉薬は、第1報で開発した益子耐熱土（リチア系）に適応するペタライトを用いた透明釉、乳濁釉、失透釉、マット釉の開発を行った。

Key words: 耐熱土, 耐熱釉薬, 低熱膨張, 耐熱衝撃性, モミ灰

1 はじめに

耐熱陶器に低熱膨張性をもたらすリチア系物質の原料となるペタライトの供給が不安定な現状により、代替原料のニーズが高まっている。第1報ではモミ灰を用いた安価な耐熱土の開発に取り組んだ。モミ灰が焼成後も非晶質状態を維持し、低熱膨張となることを期待したが、反応性の高さから高熱膨張物質への結晶化が認められ、期待する結果は得られなかった。そこで本研究ではモミ灰の反応性を低くする試み、及び反応性の高さを利用して低熱膨張の物質を合成する試みを行い、耐熱土の開発を行ったので報告する。

また、陶磁器製品は釉薬で表面が覆われている物が多く、その目的は素地への液体の浸透を防ぎ強度を増すことである。耐熱土で釉薬を使用する場合、直火で使用するため素地と釉薬の熱膨張を考慮しなければ、剥離や貫入、割れなどの問題が起こる。従って耐熱土に適応する専用の釉薬が必要となる。本研究では第1報で開発した益子耐熱土（リチア系）に適応する釉薬の開発も試みたので併せて報告する。

2 研究の方法

2.1 モミ灰シャモットを用いた耐熱土の開発

石英ガラスは低熱膨張であり、これを坯土に配合することで耐熱土の開発に成功¹⁾した報告から、同じ非晶質シリカであるモミ灰に注目し、シャモット（焼粉）にし

て、坯土への配合を試みた。第1報ではモミ灰を練り上げるためのバインダーとして木節粘土、カルボキシメチルセルロース(CMC)を用いたが、モミ灰の比表面積を原因とする反応性の高さから焼結が進むと共に、高熱膨張のクリストバライトへの結晶化などの問題が生じた。そこで、本研究ではバインダーの機能に加えて、比表面積を減らし反応性を低くするためベントナイトを用いた。ベントナイトは膨潤、収着、吸着する特性があり、水中でモミ灰とベントナイトが分散、混合され、脱水による濃縮、乾燥によって、混合物が大粒子となり、比表面積を減らしたシャモットが開発できると考えた。

シャモットの原料として、JA いみず野（富山県）が生産している非晶質モミ灰、及び中国産と日本産の混合物であるベントナイトを用いた。表1にモミ灰の分析値を示す。調製方法はモミ灰を乳鉢で微粉碎し、秤量したベントナイトを表2に示す配合比にて混合、室温の水道水を加え、良く攪拌した。1時間放置後、石膏板で脱水、練り土状にして、乾燥させ、素焼きの皿に置き、850℃、1200℃で焼成した。次に結晶化の有無を確認するためにX線回折測定（嫋リガク UltimaIV）を行った。

表1 非晶質モミ灰の簡易分析結果（JA いみず野） wt%

Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl
0.1未満	83.7	0.3	0.1未満	0.1
K ₂ O	CaO	MnO	Fe ₂ O ₃	Ig. loss (800℃)
3.8	0.6	0.1	0.1未満	11.2

* 栃木県産業技術センター 窯業技術支援センター

表2 モミ灰とベントナイトの配合比 wt%

試料	モミ灰	ベントナイト
MM-1	90	10
MM-2	80	20
MM-3	70	30
MM-4	60	40

2. 2 モミ灰・ホウ酸化合物を用いた耐熱土の開発

2. 2. 1 モミ灰・ホウ酸化合物の開発

モミ灰とホウ酸を表3に示す配合にて調製した。ここで、耐熱ガラスであるホウケイ酸ガラスの SiO_2 と B_2O_3 の組成比を参考とした MB-2 の配合を基準として、ホウ酸の量を増減させて配合した。ホウケイ酸ガラスには Na_2O が4%程度、 Al_2O_3 が3%程度含まれているが、モミ灰からアルカリとして K_2O を3%程度与えられること、坏土に配合し焼結する過程で坏土中の Al_2O_3 と反応することを考え添加しなかった。調製法は、あらかじめ沸騰させた水に秤量したホウ酸を完全に溶かし、これに無加工のモミ灰を加え、煮詰めるように攪拌した。そのまま加熱し、水が染み出ない程度に水分を蒸発させた。その後、55℃乾燥機にて12時間乾燥させた。これを素焼き容器中で850℃、100℃/hにて焼成した。次に結晶化の有無を確認するためにX線回折測定を行った。測定にはCu-K α 線を用いた。

表3 モミ灰・ホウ酸化合物の配合比

	MB-1	MB-2 (基準)	MB-3	MB-4	MB-5
SiO_2	80	80	80	80	80
B_2O_3	8	13	18	23	28
	wt%				
モミ灰	87	81	75	70	66
ホウ酸 $\text{B}(\text{OH})_3$	13	19	25	30	34

2. 2. 2 モミ灰・ホウ酸耐熱土の開発

原料には県内産原料として益子すいひ土を用い、開発したモミ灰・ホウ酸化合物 MB-4 を10~40%の範囲で表4のとおり配合し、25×120 mm、厚さ10 mmのタイル型に成形し、焼成して試験体を作製した。焼成条件は、耐熱釉薬の条件にも関連するため、第1報で開発した益子耐熱土(リチア系)の焼成温度帯である1200℃~1220℃の平均温度1210℃とした。目視による割れ歪みの確認、熱衝撃試験、煮沸吸水試験、熱膨張率測定(NETZSCH Japan TD-5000S)を行い、熱膨張係数を算出した。熱膨張係数は、室温から600℃の平均線膨張係数とした。

熱衝撃試験は、実際の使用に近い条件とするため2.95 kW相当の家庭用ガスコンロを用い、直火で温度差350℃として実施した。煮沸吸水試験は、乾燥機で110℃を3時間保持、室温まで自然空冷し、重量測定、乾燥重量とした。次に水中で2時間煮沸後、12時間以上浸漬し、水分を拭き取り重量測定、飽水重量として吸水率を計測した。

表4 益子すいひ土と MB-4 の配合比 wt%

試料	益子 すいひ土	モミ灰・ホウ酸 化合物 (MB-4)
SM-1	90	10
SM-2	80	20
SM-3	70	30
SM-4	60	40

2. 3 益子耐熱土に適合した釉薬の開発

本研究では、第1報で開発した益子耐熱土に適応し、汎用性が高いと考えられる、透明釉、乳濁釉、失透釉、マット釉の4つの基本釉の開発を試みた。基本釉とは、それぞれ別の表情(テクスチャー)を持った釉薬であり、使用者が独自の風合いを加味するための基本となる釉薬である。表5に益子耐熱土の配合を示す。

表5 益子耐熱土の配合 dry wt%

益子すいひ土	木節粘土	ペタライト#80
30	30	40

釉薬原料には、ペタライト、鼠石灰、土岐口蛙目粘土を用いた。ペタライトにはLiが含まれ、K、Naの含有量が少ない。LiはK、Naと比較して熱膨張が小さいリチア系物質を生成するため、耐熱釉薬に適している。

透明釉を Al_2O_3 - SiO_2 性状図において絞り込む過程で、他の基本釉も現れると考えられる²⁾ため、ゼーゲル式によって、アルカリを固定した Al_2O_3 - SiO_2 性状図を作製し、乳濁釉、失透釉、マット釉を見出した。アルカリ成分の決定は、あらかじめ原料の三角座標を作製し、その中で熔け合いが良く、透明度の高い試験体を選び、原料の配合割合と化学組成からゼーゲル式を用いて算出した。各調合点のゼーゲル式から原材料の配合割合を計算するにあたり、 SiO_2 の多いゼーゲル式でケイ酸が不足したため、これを補うために福島珪石を用いた。

施釉用の試験体は、益子耐熱土(リチア系)を用いて直径30 mmの半球形、及び直径100 mmの小皿型に成形し、乾燥後750℃で素焼きを行い作製した。

釉薬は一般的な石灰釉と同じくらいの濃さになるように調整し、試験体に浸し掛けで施釉を行った。焼成条件は開発した耐熱土に適応するため 1210℃とした。昇温速度は 100℃/h、最終温度を 30 分保持した。同時にゼーグルコーン SK6a, OrtonCone7 を焼成し、焼き加減の測定も行った。熔倒角度を図 1 に示す。目視による割れ、貫入、剥離、歪みの確認、熱衝撃試験、熱膨張率を測定し、熱膨張係数を算出した。熱衝撃試験は耐熱土と同様に温度差 350℃として行った。



図 1 焼成試験の熔倒角度

3 結果及び考察

3. 1 モミ灰シャモットを用いた耐熱土の開発

モミ灰にベントナイトを配合し 850℃、1200℃で焼成し X 線回折の測定を行った。測定例として、MM-3 の 850℃と 1200℃の X 線回折パターンを図 2 に示す。モミ灰単体では 800℃以上でクリストバライトへ結晶化することが知られているが、850℃で焼成した試料の X 線回折の測定結果、MM-3、MM-4 の配合でクリストバライトへの結晶化を抑制することが確認できた。しかし 1200℃焼成ではクリストバライトへ結晶化した。データは示していないが、MM-4 の配合でも同様の結果であった。

これは、ベントナイトによってモミ灰の比表面積を小さくし、850℃でクリストバライトへの結晶化を抑制することができたと考えられるが、耐熱土の焼成温度であ

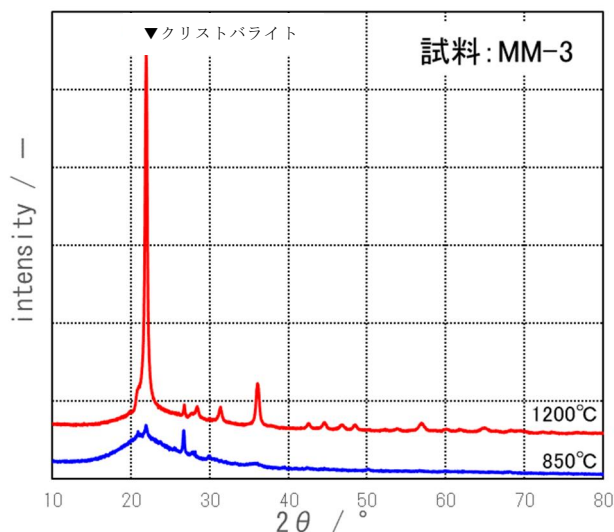


図 2 MM-3 の X 線回折パターン

る 1200℃以上まで非晶質を維持できないことを示している。原因は非晶質シリカの多様な分子構造を考慮しなかったことである。石英ガラスはケイ素と酸素が無秩序な網目構造により強固に連結し化学的に安定であるが、モミ灰はシラノール基 (Si-OH) を持ち、比表面積も大きいことから反応性が高い³⁾。耐熱土に配合する非晶質シリカ原料として、モミ灰を石英ガラスと同じように用いることはできないことが明らかになった。

3. 2 モミ灰・ホウ酸耐熱土の開発

3. 2. 1 モミ灰・ホウ酸化合物の開発

この結果を受けて、耐熱ガラスとして用いられているホウケイ酸ガラスに注目した。ケイ酸とホウ素が無秩序につながりあっている分子構造を合成し、モミ灰をクリストバライトへ結晶化しない非晶質物質に変えることを検討した。ホウケイ酸ガラスは石英ガラスほどではないが低熱膨張であり、実験器具や家庭用耐熱容器に用いられているように化学的に安定している。反応性の高い非晶質シリカ原料であるモミ灰を用いて、ホウケイ酸ガラスに近い化合物を合成し、それを坯土に配合することで低熱膨張化することを検討した。

850℃で焼成したモミ灰・ホウ酸化合物の X 線回折パターンを図 3 に示す。ホウケイ酸ガラスの配合よりも酸化ホウ素の多い MB-4、MB-5 においてクリストバライトの結晶を示すピークが無く、非晶質となった。これにより遊離ケイ酸が完全にホウ素と結合し、無秩序な分子構造を持つモミ灰・ホウ酸化合物ができたと推測される。MB-5 は一部熔融し、容器への融着があった。このため MB-4 を選定し、その後の試験に供することとした。

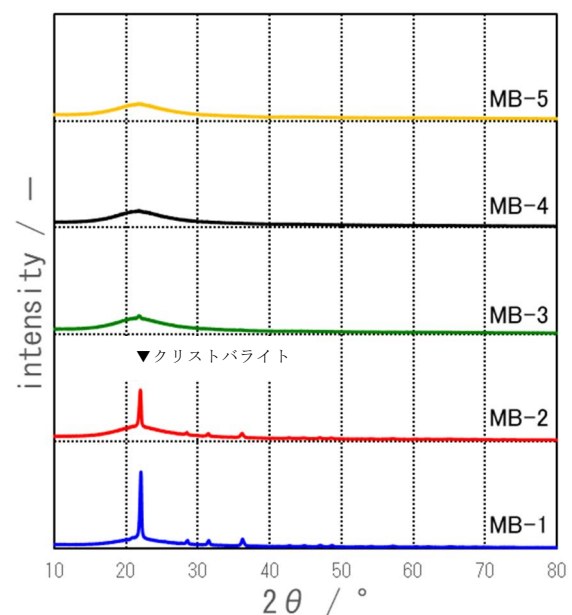


図 3 モミ灰・ホウ酸化合物の X 線回折パターン

3. 2. 2 モミ灰・ホウ酸耐熱土の開発

益子すいひ土とモミ灰・ホウ酸化合物（MB-4）との配合比を変えてタイル型試験体を成形し、1210℃で焼成後、各種評価試験を行った結果を表6に、熱衝撃試験の方法と結果を表7に示す。熱衝撃試験においてSM-3, SM-4は良好であったが、成形性が無く、大きく膨化し変形した。SM-2は僅かに膨化したが変形がなく、熱衝撃試験をクリアした。

表6 モミ灰・ホウ酸耐熱土の物性値 焼成温度 1210℃

	乾燥収縮率 (%)	焼成収縮率 (%)	全収縮率 (%)	吸水率 (%)	熱衝撃試験	成形性	熱膨張係数 ×10 ⁻⁶ /℃
SM-1	4.5	5.2	9.5	5.0	割れ	良	6.2
SM-2	4.5	膨化	—	7.1	変化なし	可	5.5
SM-3	4.0	膨化変形	—	16.8	変化なし	不可	膨化
SM-4	3.0	膨化変形	—	22.1	変化なし	不可	膨化

表7 熱衝撃試験の方法と結果

試験方法				結果
空焼き	5回	350℃以上に加熱後、自然放冷		全て変化なし
急冷	5回	水温との差が350℃以上で試験体を全浸し、急冷		全て変化なし
半分急冷	5回	水温との差が350℃以上で試験体の半分を水に浸し、急冷		5回目でSM-1割れ
急冷	2回	水温との差が400℃以上で試験体を全浸し、急冷		SM-2～4変化なし

この結果から、SM-1とSM-2との配合比の間に膨化しない最適な配合があり、モミ灰・ホウ酸化合物が熱膨張係数を下げる効果があると考えられる。しかし、SM-2の熱膨張係数が 5.5×10^{-6} であり、一般的な耐熱陶器の 3.0×10^{-6} を大きく超えているにもかかわらず、熱衝撃試験をクリアした。これはクリストパライトを原因とする220℃付近での膨張がないこともあるが、膨化による気孔や、熱衝撃試験による熱衝撃によって微細な割れが生じ、破壊エネルギーを消費することで高靱性化⁴⁾しているためと推測される。

以上の結果から、モミ灰・ホウ酸化合物による耐熱土の可能性が見えてきたが、熱衝撃試験に耐えた理由、低熱膨張化したメカニズムを明らかにする課題が残り、より詳しい検討が必要である。また、実際に製品化するにあたり窯内の温度分布は均一でないため、少なくとも最高温度から30℃程度低い範囲で品質を保持できることが望ましく、膨化変形の起こらない安全な焼幅の検討が必要である。

3. 3 益子耐熱土に適合した釉薬の開発

透明釉をAl₂O₃-SiO₂性状図において絞り込む過程で、

他の基本釉も現れる²⁾と考えられる。しかしその前に原料の熔け合いを確認する必要がある。ペタライト、鼠石灰、蛙目粘土が本試験の焼成条件においてどのように熔け合うかを確認するために三角座標を用いた。図4に5%刻みの三角座標を示す。その結果、黒線で囲った範囲で透明釉が現れた。目視で透明度が高く、釉ガラスの粘度が低すぎない試験体を選択した。試験体には酸化鉄と呉須で線を描いてあるが、その流れ具合によって釉ガラスの粘度を推測した。選択した配合割合から原料の化

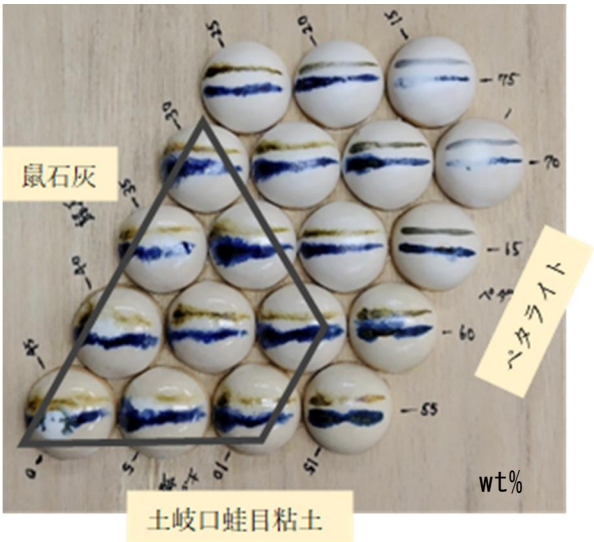


図4 ペタライト、鼠石灰、蛙目粘土の三角座標

学組成を用いてゼーゲル式を立てた。ゼーゲル式ではアルカリの合計を1molとして表すが、選択した試験体はおおよそ0.2Li₂O 0.8CaOであった。このアルカリを固定し、Al₂O₃を0.05mol、SiO₂を0.5molごとに变化させ作製したAl₂O₃-SiO₂性状図を図5に示す。

その結果、●の範囲で透明釉、△の範囲で乳濁、◇の範囲で失透釉、□の範囲でマット釉が現れた。

これらの基本釉には細かい貫入が観察され、素地と比べて熱膨張係数が大きいことが推測される。熱膨張が大きくなる原因として、鼠石灰の Ca により高熱膨張性のガラス質生成の影響が考えられるため、Ca をより低熱膨張性物質を生成する Mg, Zn に置き換える試験を三角座標で行った。この中から、成分に違いのある4点を選び、熱膨張係数を測定した結果を表8に示す。

この結果から Ca を Mg, Zn に置き換える事で、熱膨張が小さくなることが確認できた。この4点の配合の釉薬を調製し、小皿型試験体に施釉、焼成を行った。熱衝撃試験を行った結果、全ての試験体で割れの発生はなかった。

以上の試験結果から熱膨張係数を考慮した上で、目視によって透明釉を選定し、以後の物性試験に供することとした。また、同様の方法を用いて他の基本釉を絞り込み、選定した。選定した釉薬の原料配合比を表9に、ゼーゲル式を表10にそれぞれ示す。

選定した釉薬の熱膨張率測定を行い、小皿型試験体に施釉、焼成して熱衝撃試験を行った結果を、表11に示す。透明釉、乳濁釉、失透釉には試験前から、1mm以下の細かい貫入がある。水を入れた沸騰試験で貫入から素地へ水が染みていく様子が観察されたが、貫入は増加せず、全ての試験体で割れは発生しなかった。

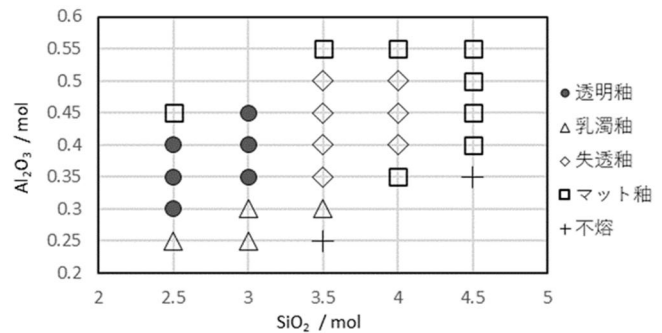


図5 Al_2O_3 - SiO_2 性状図 0.2 Li_2O 0.8 CaO 固定

表8 ゼーゲル式と熱膨張係数 0.4 Al_2O_3 3.0 SiO_2 固定

ゼーゲル式				熱膨張係数 ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)
0.20 Li_2O	0.80 CaO			5.4
0.20 Li_2O	0.70 CaO	0.05 MgO	0.05 ZnO	4.9
0.20 Li_2O	0.65 CaO	0.15 MgO		4.4
0.20 Li_2O	0.65 CaO	0.15 ZnO		4.2

表9 基本釉の原料配合比 wt%

	ペタライト	鼠石灰	マグネサイト	亜鉛華	土岐口蛙目粘土	福島珪石
透明釉	42.8	23.9	0.9	—	16.6	15.8
乳濁釉	45.7	27.3	—	—	2.5	24.5
失透釉	59.0	20.4	—	—	9.8	10.8
マット釉	43.9	9.4	13.7	—	17.0	16.0

表10 基本釉のゼーゲル式 mol 比

	Li_2O	CaO	MgO	ZnO	Al_2O_3	SiO_2
透明釉	0.20	0.75	0.05	—	0.40	3.0
乳濁釉	0.20	0.80	—	—	0.25	3.0
失透釉	0.30	0.70	—	—	0.45	3.5
マット釉	0.20	0.30	0.50	—	0.40	3.0

表11 選定した釉薬の熱衝撃試験と熱膨張係数

	熱衝撃 試験	熱膨張係数 ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	試験前の状態
透明釉	変化なし	5.5	1mm以下の貫入
乳濁釉	変化なし	4.8	1mm以下の貫入
失透釉	変化なし	2.2	1mm以下の貫入
マット釉	変化なし	3.3	無貫入

貫入の入り方は細かい方が素地との熱膨張差が大きいと言われている⁵⁾。しかし本試験の結果、熱膨張係数には違いがあるものの、マット釉以外は同様の1 mm以下の細かいウロコ状の貫入が観察された。この結果から、貫入の大きさで素地と釉薬の熱膨張差を予測することには注意が必要であると考えられる。加えて本試験では熱膨張率の測定を塊状の試験体で行っていることも考慮しなくてはならない。実際の試験体は塊状ではなく、素地の表面に薄層として強固に融着している。素地と釉ガラスの間に中間層が発達し、釉薬は素地の影響により変質していると考えられる。このため、各釉薬の熱膨張係数に差があるにもかかわらず、マット釉を除く全ての釉薬に同様な細かい貫入が現れ、熱衝撃試験に耐えた理由は、釉ガラスが薄層であることが原因の一つと考えられる。

4 おわりに

モミ灰を用いた耐熱土において、非晶質シリカを結晶化させないために、ベントナイトを用いてモミ灰の比表面積を減らし、反応性を低くしたシャモット（焼粉）の開発を試みた。その結果850℃ではクリストバライトへの結晶化を抑制できたが、1200℃ではクリストバライトへ結晶化した。耐熱土に配合する非晶質シリカ原料として、モミ灰を石英ガラスと同じように用いることはできないことが明らかになった。

また、モミ灰とホウ酸を用いてホウケイ酸ガラスに近い配合比を持ち、非晶質物質であるモミ灰・ホウ酸化合

物を開発した。これを坏土に配合し、1210℃で焼成した結果、熱膨張係数が 5.5×10^{-6} の坏土を開発することができた。一般的な耐熱土と比較すると高い値であるが、熱衝撃試験に耐えた。今後の課題は、熱衝撃試験に耐えた理由、低熱膨張化したメカニズムを明らかにすることで、耐熱土として実用化できるようにすることである。

第1報で開発した益子耐熱土（リチア系）に適応する基本釉の開発に取り組んだ。透明釉、乳濁釉、失透釉、マット釉の調合を検討した。その結果、直火に耐える耐熱釉薬を開発することができた。取り扱いの注意点は、施釉は薄めにかかること、細かい貫入があるため、お粥などを炊いて目止めを行うことである。今後、これらの基本釉を用いて色釉を開発していく。

参考文献

- 1) 内山貴文：“耐熱土原料および耐熱陶磁器” 公開特許公報，5，(2019)
- 2) 加藤悦三：“釉調合の基本” 窯技社，94-95，(1970)
- 3) 井上耕三，原尚道：“もみがら灰の加熱条件とその性状” 九州工業技術研究所，鹿児島県工業技術センター，無機マテリアル，Vol. 3, 312-318(1996)
- 4) 都井 裕：“セラミックスの破壊力学-マイクロクラックによる高靱性化について-” 東京大学生産技術研究所，41 巻 7 号，(1989)
- 5) 素木洋一：“わかりやすい工業用陶磁器” 技報堂 249-254，(1969)



令和5（2023）年度

栃木県産業技術センター研究報告

第21号

Reports of Industrial Technology Center of Tochigi Prefecture

No. 21（2024）

発 行 令和6（2024）年9月

発行所 栃木県産業技術センター

〒321-3226 栃木県宇都宮市ゆいの杜 1-5-20

T E L （028）670-3391

F A X （028）667-9430

VERY 
GOOD
LOCAL

とちぎ