山形県工業技術センター報告

REPORTS OF YAMAGATA RESEARCH INSTITUTE OF TECHNOLOGY

No.47 (2015)

山形県工業技術センター

YAMAGATA RESEARCH INSTITUTE OF TECHNOLOGY

目 次

論 文

市販工具による超硬合金加工の割	基礎研究と 江端潔					金田亮	···· 1 半田賢祐
超硬合金の楕円振動切削における	5工具寿命	で改善	• • • • •	• • • • • •			····· 7 齊藤寛史
金型用鋼材の微細溝切削加工の植	余討 ••••		••••			•••••	···· 12 岡田大樹
難加工薄板材のバリ無し打ち抜き 浅間秀蔵					 -刀弘真	 泉妻孝迪	···· 16 熊倉和之
反応性イオンエッチングを用い					発 ····· 手 阿部泰		···· 20 加藤睦人
MEMS 技術を用いた極微細金型作		뢲発 ・・・ 阿部泰				··········· 渡部善幸	
ペレットストーブ用燃焼容器の値	皮損解析	•••••			松木俊朗	村上周平	···· 30 ^Z 後藤仁
鋼材溶接部の防錆性の向上 ・・・	•••••	• • • • • • • •				········ 佐藤啓 大	
鋳ぐるみ温調金型を用いた射出品						較 ····· 江部憲一	
Al-Mg 系合金鋳物の結晶粒径に及	ιぼす Ti−I	3 系微細位	と剤の暑		······	············ 藤野知樹	···· 43 松木俊朗

樹脂へのシアンフリーによる無電解金めっき ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
酵素及び樹脂の複合加工によるリネン改質技術の開発 ・・・・・・・・・・・・・・・ 50 平田充弘 小関隆博 渡邊健
繊維製品の縫い目滑脱低減技術の開発 ・・・・・・・・・・・・・・ 54 齋藤洋 向俊弘
マロラクティック発酵による新タイプ純米酒の開発 ・・・・・・・・・・・・・・・ 57 石垣浩佳 工藤晋平 村岡義之 後藤猛仁 小関敏彦
県産ぶどうを用いた極甘口ワインの製造試験について ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・
サマーティアラ (四季成りイチゴ) の機能性成分と加工利用 ・・・・・・・・・・ 65 菅原哲也 石塚健 長俊広 五十嵐喜治
漬け物の香味改善技術開発 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
Pediococcus parvulus 1072 株を使用した新規漬物開発 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
抄 録

CONTENTS

Papers

Basic researches on machining of cemented carbide using marketed tools for milling
machines, and a trial of the die machining
Suppression of tool wear in elliptical vibration cutting of tungsten carbide
Investigation of micro-groove cutting for mold steel
Development of burr-free blanking for Low-formability thin sheets · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
The Cantilever-based Air Flow Sensors Fabricated by Reactive-ion Etching Technique · · 20 Shinnosuke IWAMATSU Shunsuke KONNO Shingo TADA Yutaka ABE Toru YAHAGI Mutsuto KATOH
Development of manufacturing process for mold with microstructure by using MEMS process
Toru YAHAGI Yutaka ABE Mutsuto KATOH Shinnosuke IWAMATSU Yoshiyuki WATANABE Seiya KOBAYASHI
Analysis of the damaged Combustion Pot using Stainless Steel for Wood Pellet Stove · · · 30 Masahiro NAKANO Toshiro MATSUKI Shuhei MURAKAMI Hitoshi GOTO
Development of Corrosion Resistant on Steel Weld Zone
Simulated results of the warpage of Injection-molded article made by Temperature control mold with Insert casting

Kiichi GOTO Shuhei MURAKAMI Yoshikazu OTSUKA Kenichi EBE Kazuhisa MATSUKI

Influence of Ti-B grain refiner on grain size of Al-Mg alloy castings ··············· 45 Kazumi SAITO Tomoki FUJINO Toshiro MATSUKI
Electroless gold plating on plastics without cyanide · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
The Modification of Linen Yarns by Slack Mercerization and Enzymatic Treatment ··· 50 Mitsuhiro HIRATA Takahiro KOSEKI Takeshi WATANABE
Development of Technology for Reduce Seam-Slippage of Textiles · · · · · · · · 54 Hiroshi SAITO Toshihiro MUKAI
Development of new type <i>Junmai</i> rshu by Malo-Lactic Fermentation
Sweet Wine Fermentation Test by Harvesting Grapes in YAMAGATA 62 Yoshiyuki MURAOKA Hiroyoshi ISHIGAKI Shinpei KUDO Toshihiko KOSEKI
Physiological properties and Processing utilization of Everbearing Strawberry (Fragaria L.). c.v 'Summertiara'
Flavor improvement technology development of the pickle · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
Pickles development which utilized <i>Pediococcus parvulus</i> 1072 · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
Abstracts 80

市販工具による超硬合金加工の基礎研究と金型直彫加工の試み

【自動車キーテクノロジー支援研究開発事業】

江端潔 村岡潤一 五十嵐裕基 岡田大樹 金田亮 半田賢祐

Basic researches on machining of cemented carbide using marketed tools for milling machines, and a trial of the die machining

Kiyoshi EBATA Jun-ichi MURAOKA Yuki IGARASHI Hiroki OKADA Ryo KANEDA Ken-yu HANDA

1 緒 言

金型等の材料である超硬合金は放電加工で加工する場合が多く、電極加工と磨き仕上げが納期短縮と精度向上の妨げとなっている。一方、近年の軸付ダイヤモンド砥石、ダイヤコートエンドミル、PCDエンドミル等の進歩に伴い、ミーリングマシンでの切削加工や研削加工(以下、直彫加工)が現実的になっている。しかし、加工能率、粗さ、価格といった要求をすべて満たす工具はない。そのため、各工程に最適な工具を選ぶ必要があるが、参考となるデータが不足している。そこで、必要なデータを収集するために基礎的な実験を行い、さらに金型加工における課題を明らかにするために試作を実施した。

本稿では、次の3項目を2~4で報告する。

- 1) 直彫加工用工具の特徴と加工条件
- 2) 超硬合金の材種と被削性の関係
- 3) 仮焼結体と本焼結体の直彫加工における課題

2 直彫加工用工具の特徴と加工条件 2.1 供試工具と被削材

直彫加工用工具で加工実験を行い,各工具の特徴を把握する。供試工具を表1に示す。

荒加工用の軸付粗粒砥石には、 $\phi4$ と $\phi3$ の電着 ダイヤモンドストレート砥石#100(Kamogawa 製)(以下、砥石)を選んだ。仕上げ加工用には、ダイヤコートラジアスエンドミル(ユニオンツール製 UDCLRS)(以下、ダイヤコートエンドミル)を選んだ。 刃径は、荒加工用工具よりも細い $\phi2$ と $\phi0.5$ とした。また、PCD ラジアスエンドミル(日進工具 PCDRS)(以下、PCD エンドミル)でも実験し、加工面粗さを把握した。

被削材には、耐摩耗性とじん性が求められる用

途に適した WC-Co 系汎用材種 VM-30¹⁾を選択した。また、本稿の実験と試作には縦型ミーリングマシン(東芝機械製 F-MACH442)を用いた。

表 1 供試工具

単位: mm(刃数を除く)												
	刃数	刃谷	コーナー	刃長	有効 長	軸径						
軸付電着ダイヤモンド	-	3		5	_	3						
ストレート砥石#100	ı	4	-	5	_	4						
ダイヤコート ラジアスエンドミル	2	0.5	0.05	0.25	0.5	4						
	2	2	0.05	1	2	4						
	2	1	0.05	0.5	1	4						
PCDラジアスエンドミル	6	1	0.1	0.3	1	4						

2.2 軸付砥石による荒加工

荒加工用の砥石の特徴と加工条件を調査する。 そのために、複数ある荒加工の形態のなかから深 溝加工を選択し、高能率な加工条件を探索した。 加工する溝の寸法は幅 4mm、深さ 3mm とした。

初めに、溝幅と同径の砥石で被削材の側面から溝を加工した。本報では全幅溝加工と呼ぶ。砥石底面の摩耗を抑制するために、砥石外周面も使って1パスで深さ3mmの溝を加工した。主軸回転数Nは20000min⁻¹、送り速度Fは0.5mm/minとした。研削液は図1のように前後2方向から供給し、加工時は圧電式切削抵抗計(キスラー製9257B)で研削抵抗を測定した。

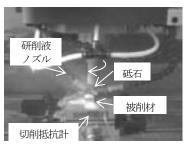


図1 砥石での全幅溝加工

図 2 に、研削抵抗と低真空 SEM (FEI 製 Quanta400) で観察した砥石底面を示す。溝加工 長 4mm から研削抵抗が上昇し、6.2mm でめっき 層の剥離に至っている。溝加工長 5mm では砥石 底面の全体に目詰まりが生じていることから、砥 石が被削材に完全に切り込んだのちに、研削液が 砥石作業面に到達しにくくなり、切りくず排出と 冷却の作用が低下したことが推測される。

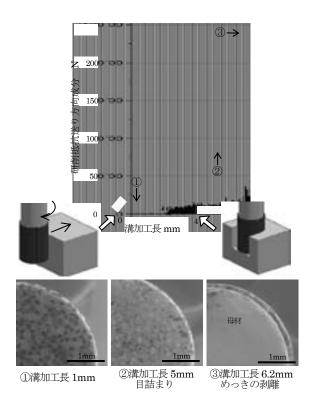


図2 全幅溝加工における研削抵抗と砥石底面の変化

検証のため、溝幅と同じ半径 方向切込み量Rdで、図3の側 面加工を行った。N, F, 軸方 向切込み量Adは変更しなかっ た。この加工も全幅溝加工であ るが、側面から研削液が供給さ



図3側面加工

れるため、切りくず排出と冷却の作用が期待でき、 実際に研削抵抗が3成分とも25N以下と低く、ま た砥石底面の目詰まりも少なかった。このことか ら、砥石での荒加工では、研削液を砥石に到達さ せることが重要であることがわかった。

研削液供給の改善手段にはセンタースルー(工 具内部の穴から液を供給)等があるが、本研究で は加工機やツーリング等の制約がないツールパス 変更での対応を検討した。円弧補間を利用しなが ら、溝幅よりも小径の砥石で溝を加工するトロコ イド加工では、周期的に砥石外周面が被削材から離れるため、研削液が砥石に到達しやすい。一般的なトロコイド加工では工具底面が被削材から離れないが、本研究では図4に示すように、砥石外周面が被削材から離れるときに砥石底面も離れるプログラムを作成し、次の手順でトロコイド加工の実験を行った。実験時のAdは1mmとした。

まず、メーカー推奨の側面加工条件の N と F, Rd をそのままトロコイド加工に適用した加工条 件(以下,条件A(表2))を作成し、 63 砥石で 幅 4mm の溝を加工したところ、砥石底面を観察 した図5のとおり、溝加工長16mmで砥石角部の めっき層が剥離した。また、砥粒が摩滅していた。 フライスモデル²⁾における最大砥粒切込み深さgm と砥粒切削長さ 1。を計算したところ、側面加工と 比較してgmが小さくlcが長い目つぶれ型の加工条 件であることがわかった。そこで、 $g_m と l_c を側面$ 加工とほぼ同じ値にした加工条件(以下,条件 B (表2)) に変更したところ、条件Aよりも長い溝 を加工することができた。図5に示すとおり、 条件 A よりも砥粒の摩滅が少なかったことから、 条件Bを適正条件と判断した。そこで Adを3mm にし、条件Bで深さ3mmの溝を1パス加工した ところ、全幅溝加工よりも長い15mmの溝を、よ り早い加工速度 0.6mm/min で加工することがで きた。研削抵抗は3成分とも20N以下と低かった。

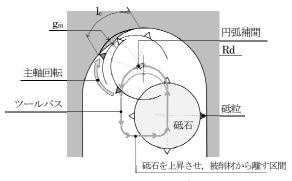
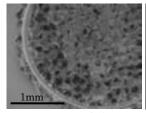
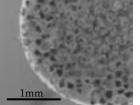


図4 トロコイド加工

表2 トロコイド加工条件

	側面	卜口 :	コイド
	加工	A	В
工具径 mm		3	
加工溝幅 mm	-		4
主軸回転数 min-1	60	000	40000
送り速度指令値 mm/min	4	00	1000
最大半径方向切込み量 Rd mm	0	.02	0.005
砥石外周面の最大砥粒切込み深さ gm※側面加工を1とする。	1	0.5	1.2
砥石外周面の砥粒切削長さlomm	0.24	0.49	0.24





トロコイド 条件 A 溝加工長 16mm

トロコイド 条件 B 溝加工長 20mm

図5 トロコイド加工後の砥石底面

以上より、 ϕ 3 砥石による深溝加工では、研削 液が砥石に到達しやすいトロコイド加工が有効で あることがわかった。ただし、 ϕ 3 より小径の砥 石は折損する可能性があり、検証が必要である。

2.3 ダイヤコートエンドミルによる仕上げ加工

仕上げ加工用のダイヤコートエンドミルの特徴 と全幅溝加工に適した加工条件を,次の手順で調 べた。まず、1 刃当たりの送り fを刃径 D の 0.5% に、単位時間当たりの除去量 Q を D3 に固定し、 異なるNで溝を加工したときの切削抵抗軸方向成 分Fzと溝底面の算術平均粗さRaの変化を調べた。 F=N/100, Ad=100D/N であるから, N が高いほ ど浅切込み・高送りとなる。表3に実験条件を示 す。切りくず排出と冷却にはエアブローを用いた。 Ra の測定には触針式表面粗さ測定機(ミツトヨ製 SV-C4000H4) を用いた。図6にφ2工具の結果 を示す。N=40000min⁻¹のときが Fz, Ra ともに 最小となった。そこで N を 40000 min-1 に固定し, $F \not \sim 10, 50, 100, 400, 900, 1200 mm/min,$ Ad を 0.0025, 0.005, 0.01mm と変化させたとき の Fz と Ra を調べ、その結果のなかから加工能率 を優先する条件と、粗さを優先する条件を選んだ。 φ0.5 工具の条件も同じ手順で選んだ。選んだ加 工条件を表4に示す。

図 7 に示す能率優先条件での ϕ 2 工具と ϕ 5 工具の切りくずは、それぞれ流れ型とき裂型に分類される。このことから、 ϕ 2 工具では最大切取り厚さ h=10 μ m が WC 粒子径(1.0 μ 2.5 μ m)より大きいために、複数の WC 粒子が結合したまま除去され、一方の ϕ 0.5 工具では h=2.5 μ m が WC 粒子径と同程度であるために、切削時に結合相が分断されるという切削現象が推測される。

次に工具損傷を考察する。能率優先条件で切り 込みを繰り返し、刃径と同じ深さの長さ 20mm の 溝を加工した。加工後の ϕ 2 と ϕ 0.5 工具のうち、 ϕ 2 工具の写真を図 8 に示す。すくい面の被膜が 剥離しているが、外周刃から底刃にかけての被膜の破面が新たな切れ刃となっており、その幅(10~15 μ m)が f 以上であるために、すくい面の被膜が剥離した後でも切削することができたと考えられる。この考察は ϕ 0.5 工具にも共通する。

ダイヤコートエンドミルで加工できる体積は砥石よりも少ない。そのため、高付加価値加工や仕上げ加工にのみ、または被削性の高い超硬合金材種にのみ用いることを検討する必要がある。

表3 ダイヤコートエンドミルの実験条件

为侄 2mm										
1刃当たりの送りf mm/刃	0.01									
加工能率Q mm³/min			8							
主軸回転数N min-1	10000	20000	30000	40000	50000					
送り速度Fi mm/min	200	400	600	800	1000					
軸方向切込み量Ad mm	0.02	0.01	0.0066	0.005	0.004					

刃径 0.5mm										
刃当たりの送りf mm/刃 0.0025										
加工能率Q mm³/min	0.125									
主軸回転数N min-1	10000	20000	30000	40000	50000					
送り速度F- mm/min	50	100	150	200	250					
軸方向切込み量Ad mm	0.005	0.0025	0.0017	0.0013	0.001					

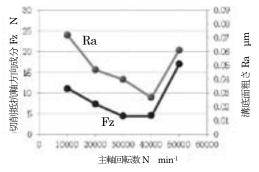
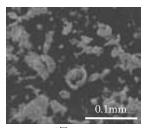
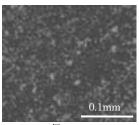


図6 加工条件と Fz, Ra の関係 (ϕ 2)

表4 ダイヤコートエンドミルの加工条件

工具径 mm	2	2	0.5									
優先項目	能率	粗さ	能率	粗さ								
主軸回転数 min-1	400	000	000									
送り速度 mm/min	800	10	100	10								
軸方向切込み量 mm	0.01	0.0025	0.005	0.0025								





刃径 2mm

刃径 0.5mm

図7 ダイヤコートエンドミルを用いて 能率優先条件で加工したとき切りくず

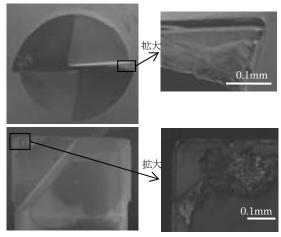


図8 φ2ダイヤコートエンドミルの工具損傷

2.4 鏡面加工(平面加工)

ダイヤコートエンドミルと PCD エンドミルに よる鏡面仕上げの可能性を検証する。

まず、 $\phi1$ の PCD エンドミルを用いて、表 5 に示すメーカー推奨条件で超硬合金 VM-30 に 9 \times 10mm の平面を加工したところ、0.002 μ mRa、0.018 μ mRz の鏡面が得られた。粗さは走査型白色 干渉顕微鏡(Zygo製NewView7300)で測定した。 次に、 $\phi1$ ダイヤコートエンドミルを用いて、表 5 に示すメーカー推奨条件で平面を加工したが、鏡面は得られなかった。そこで、加工能率 Q と 1 刃当たりの送り fが PCD エンドミルと同じになるように加工条件を表 5 のとおり補正して平面を加工したところ、0.006 μ mRa、0.081 μ mRz の鏡面が得られた。図 9 に加工面粗さの測定結果を示す。

以上から、PCD エンドミルとダイヤコートエンドミルで鏡面仕上げが可能であること、また PCD エンドミルのほうがより良好な加工面粗さが得られることがわかった。

工具の種類	PCD	ダイヤ	コート
加工条件の種別	メーカー 推奨	補正	メーカー 推奨
刃数	6	2	2
主軸回転数 min-1	50000	000	
1刃当たりの送り mm/刃	0.0	6.25	
送り速度 mm/min	200	40	375
軸方向切込み量 mm	0.001	0.001	0.01
半径方向切込み量 mm	0.03	0.15	0.8
加工能率 mm³/min	6	3	300

表 5 平面加工条件

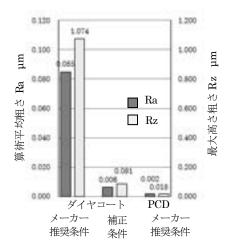


図 9 工具、加工条件と加工面粗さの関係

3 超硬合金の材種と被削性の関係

材種による被削性の違いを調査するために,**表** 4 に示した ϕ 2 ダイヤコートエンドミルの加工条件で,8 種類の材種に全幅溝加工を行った。

材種は、軽負荷から重負荷までの多様な金型を 想定し、VF-10、VF-30、VM-30、VM-40、VM-50、 VC-30、VC-50、VU-60を選定した。分類記号の 2 桁目は WC 平均粒径の水準を表し、F、M、C、 Uの順に粗粒となる。図10の断面 SEM 写真から、 各材種の WC 粒径を確認することができる。WC 粒子間の気孔は、結合相がエッチング液で溶出した部分である。分類番号の 4,5 桁目は HRA 硬さ の水準を表し、番号の値が小さいほど HRA 硬さ が高い。各材種の HRA 硬さ 3 を図 11 に示す。

図 12 に、全幅溝加工時に測定した切削抵抗値を示す。WC 粒径が同じであれば、HRA 硬さが高いほうが切削抵抗も大きくなる傾向がみられる。また、硬さが同程度であれば、WC 粒径が大きいほど切削抵抗が大きいことがわかる。

図13には、能率優先条件で加工したのち、粗さ優先条件で仕上げたときの溝底面粗さを示す。 WC 粒子の大きい材種は、仕上げ加工を行っても粗さが向上しない。これは、fと Adが WC 粒径以下であるために、WC 粒子が結合相ごと流れ型の切りくずとなって除去されることが少なく、除去にはWC粒子の破砕または脱落を伴うことが原因と考えられる。そのため、浅切込み仕上げ加工が効果的な材種は、WC 粒子が小さい材種に限定される。それ以外の材種には、ダイヤコートエンドミルでの直彫加工は困難である。

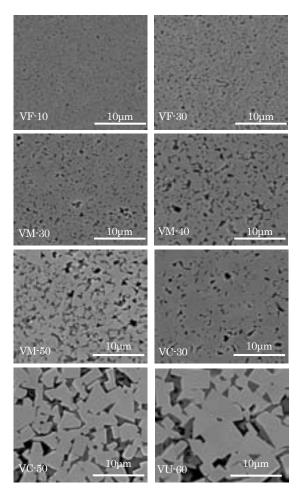


図10 超硬合金の材種と組織

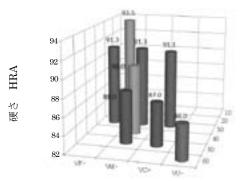


図 11 超硬合金の材種と硬さの関係

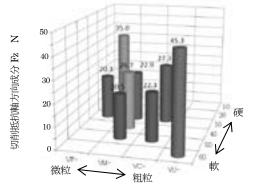


図 12 超硬合金の材種と切削抵抗の関係

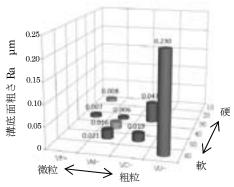


図13 超硬合金の材種と加工面粗さの関係

4 金型モデルの試作

金型の直彫加工における課題を明らかにする目的で、比較的大きなベベルギア用鍛造金型のモデルを試作した。材種は VM-50 である。

本焼結体から形状を直彫加工で削り出す方法や, 形彫放電加工で加工したのちに直彫加工で仕上げる方法が考えられたが,今回は仮焼結体をニアネットシェープで快削し,本焼結後に最小限の体積を切削除去することで,加工時間と工具数を最小限にし,かつ放電レスとすることを試みた。

仮焼結体は本焼結時に収縮するため、収縮率を 考慮して加工する必要がある。そこで、表6に示 すべベルギアの設計形状を1.22倍(想定した収縮 率の逆数)に拡大し、CAD/CAMに反映させ、摺 動面と主軸が防塵された加工機で吸塵しながら仮 焼結体を切削した。仮焼結体はダイヤコートボー ルエンドミルで快削でき、加工時間も3時間と短 く、工具摩耗も確認されなかった。

その後、本焼結を施し、歪んだ外形を研削で修正したのち、意匠部(ギア部)の最外径(歯先円)と深さを測定することで実際の収縮率とギア形状を推定し、CAD モデルを修正したうえで CAM によって NC プログラムを生成した。

初めに使用した工具は, $\mathbf{R3}$ と $\mathbf{R2}$ のダイヤコートボールエンドミルである。 \mathbf{Z} 14 に意匠部加工の

様子を示す。本焼結体を高能率に加工することができた。しかし、NC加工を終えても未加工部分が残った。これは、本焼結時の収縮が等方ではなく、形状が歪ん

表6 歯車の緒元

モジュール	3
歯数	20
基準円直径	60mm
圧力角	20°
歯厚	7mm
基準円すい角	45°
歯先丸み	1.2mm

だため、推定したギア部の形状と実形状が異なったことが原因と考えられる。このことから、総切削代を大きめに設定することが求められる。また、加工前の形状がわかれば、NC プログラムと加工時間を最小にすることができるが、曲面の集合体であるベベルギア転写形状などは三次元座標測定機では測定が困難であるため、他の測定方法を検討する必要がある。

続いて、R1ダイヤコートボールエンドミルによる仕上げを試みたが、図14中に矢印で示すコーナー部で折損するため、工具をR1の高精度軸付電着ダイヤモンドボール砥石#80に変更して浅切り込みで仕上げた。コーナー部では、エンドミルの切れ刃接触長が大きく、かつ切削速度が低い工具先端の切れ刃も切り込んでいるため、切削負荷が大きく、工具が折損しやすいと考えられる。この

問題は、5 軸加工機を用いることで改善可能であると考えている。

加工部の追加工を行う必要があったため、以上 の加工に 18 時間を費やしたが、直彫加工で金型モデルを製作することができた。 表 7 に加工条件と 加工実績を示す。

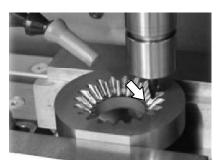


図 14 本焼結体の直彫加工

	工具				加工	主軸	主軸 送り速度 mm/min		切込み量	量 mm カスプ		(mate)				
被削材	種類	R	有効長	本数	切削長	時間	回転数	切込み	切削	軸方向	半径	ハイト	切削代	切削 油剤等	備考	
	1里 炽	mm	mm	小奴	m	min	min	動作	90111	中山ノノトリ	方向	mm	mm	114713 13		
/m (+	ダイヤコート	2	2.8	1	3.08	73	24000	_	480	0.25	0.5	-	_	+414		
仮焼 結体	ボールエンドミル	1	1.4	1	7.05	90	30000	_	600	0.15	0.45	-	0.15	乾式 吸塵		
MD 144	(ユニオンツール製UDCB)	1	1.1	1	24.44	30	30000		000	_	-	0.003	0.1	- 汉座		
	ダイヤコートボールエンドミル		3	4.2	1	11.72	63	20000	100	200	_	_	0.003	不明		
		2	2.8	1	5.02×3	235	24000	120	120	_		0.01	0.01		仮焼結体 加工工具を	
本焼	(ユニオンツール製UDCB)				10.62×3			120	240	_	_	0.003	0.01	1	続けて使用	
結体		1	1.4	折損	折損	折損	30000	100	100	_	_	0.005	0.01		_	
	軸付電着ダイヤモンド ボール砥石#80 (Kamogawa製)	1	3	2	524.56	72	40000	160~	-1200	_	-	0.003	0.012	水溶性 研削液	追加工 72min×9回	

表7 超硬合金金型モデルの加工条件

5 結 言

得られた知見は次のとおりである。

- (1) 軸付電着ストレート砥石を用いた幅 4mm の 深溝加工では、適切な研削液の供給を行ったトロコイド加工が、工具寿命を改善に有効である。
- (2) ダイヤコートラジアスエンドミルでは、加工 能率を優先する場合と粗さを優先する場合で、適 する加工条件が異なる。高能率に溝を加工するに は、深切込み低送りよりも浅切込み高送りが有効 である。
- (3) PCD ラジアスエンドミルのほうがダイヤコートラジアスエンドミルよりも良好な加工面粗さを得ることができる。
- (4) WC 粒子の大きい材種は、ダイヤコートラジア スエンドミルでの直彫加工に適さない。WC 粒子

- が小さい材種は、浅切込み低送りの仕上げ加工で加工面粗さを向上させることができる。
- (5) 仮焼結体の直彫加工と本焼結体の直彫加工を 組み合わせることによって, VM-50 のベベルギ ア金型モデルを加工することができる。仮焼結体 を直彫加工するときは, 本焼結時の収縮を考慮す る必要がある。

文 献

- 1) 超硬工具協会規格 CIS019D: 耐摩耗・耐衝 撃工具用超硬合金及び超微粒子超硬合金の材 料選択基準(2005)
- 2) 庄司克雄:研削加工学, 養賢堂, (2004) 72-73
- 3) 片桐製作所: 超硬合金素材カタログ

超硬合金の楕円振動切削における工具寿命の改善

【公益財団法人マザック財団研究助成事業】

齊藤 寛史

Suppression of tool wear in elliptical vibration cutting of tungsten carbide

Hiroshi SAITO

1 緒 言

自動車部品等のプレス加工では、部品の精度向 上を目的に高精度な金型の要求が高まっている。 炭化タングステン (WC) を焼結した超硬合金は、 高硬度で且つ高温でも硬度の低下が小さく, プレ ス金型材料として優れた特性を有する。これらの 特性は同時に超硬合金が難削材であることを意味 し、現在は研削加工や放電加工、場合によっては 磨き仕上げにより加工されるのが一般的である。 特に磨き工程は多くの時間を要するため、更なる 高能率・高精度な加工方法の開発が望まれており, 超硬合金を直接切削加工する技術が注目を集めて いる。本研究では、切削抵抗の低減等の優れた効 果が得られる超音波楕円振動切削を応用し、超硬 合金の切削加工技術の開発に取り組んだ。ここで 当センターにおけるこれまでの楕円振動切削に関 する研究を整理すると、①薄肉形状や低剛性材料 の楕円振動切削,②低コストなコーティング超硬 工具を用いた金型鋼の楕円振動切削等が挙げられ る。超硬合金の楕円振動切削に関する研究は、当 センターとして初めて取り組む研究であるが、先 行研究の結果から, 通常の切削加工より大きな切 込み量においても高精度に加工できることが明ら かになっている 1)。しかし工具摩耗の抑制が課題 であり、まだ実用的に用いられる技術までには至 っていない。

高硬度なWC粒子を結合材で焼結した超硬合金を楕円振動切削すると、粉末状の切りくずが排出される。この切りくずが工具と被削材の間に噛み込まないようにすることが、工具摩耗を抑制する上で重要である。そこで本研究では、効率的な切りくずの除去方法を検討するため、工具の冷却方法を3種類とし、工具摩耗を比較した。エアブローの実験では、エアブローの方向が工具摩耗に与

える影響についても調べた。工具材種に単結晶ダイヤモンド工具,バインダレス多結晶ダイヤモンド工具およびダイヤモンドコーティング工具を用いたときの摩耗の比較も実施した。

2 実験方法

2.1 工具材種, 冷却方法の検討

使用した加工機は3軸マシニングセンタ(牧野フライス製作所、Hyper5)と超精密非球面研削盤(ナガセインテグレックス、N2C-53US4N4)を使用し、治具を使用して主軸または面盤に楕円振動切削装置(多賀電気、EL-50∑)を固定した。マシニングセンタは基礎実験と耐久実験で使用し、超精密非球面研削盤はエアブロー方向の検討で使用した。マシニングセンタを使用した実験の写真をFig.1に示す。楕円振動装置は、周波数約40kHz、振幅4 μmpp、位相差90°の円軌道で工具を振動する。工具は、単結晶ダイヤモンド工具、バインダレス多結晶ダイヤモンド工具の3種類を用いた。単結晶ダイヤモンド工具の3種類を用いた。単結晶ダイヤモンド工具とBL-PCD工具は、チッピングを抑制するため、刃先に約・20°の面取り処理

Elliptical vibration device

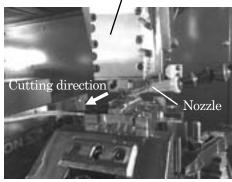


Fig.1 Photograph of elliptical vibration cutting experiment with 3-axis machining center.

T-1-1- 4	O	1	C C 1	. 1 1	•	
IANIE 1	Chiffing	conditions	act filindam	iental nis	aning ev	periments.
IUDIC I	Cutting	COHUIUIUI	or ranaan	iciiuai pic	umie ca	permittion.

	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	8 - F		
Cutting conditions	Workpiece	Tungsten carbide (TOKALOY, G4)		
	Cutting tool (Nose radius)	Single crystalline diamond (R1 mm),		
		Binder-less polycrystalline diamond (R1 mm),		
		Diamond coated tool (R0.4 mm)		
	Depth of cut [µm]	2		
	Pick feed [µm]	5		
	Cutting speed [mm/min]	200		
	Coolant	Oil, Oil mist, Air blow		
Vibration conditions	Frequency [kHz]	About 40		
	Amplitude [µm _{p·p}]	4		
	Phase shift [Deg.]	90(circle)		

がなされているものを使用した。被削材はトーカ ロイ G4 (平均 WC 粒径 1.5 µm~6.0 µm) 1 種類 のみとした。10×10×5 mm にワイヤーカットで 切り出した後、あらかじめダイヤモンドホイール で平面研削し、工具動力計 (Kistler, 9256C1) に治具で固定した。切込み量2 µm, 送り量5 µm, 切削速度 200 mm/min で幅 0.5 mm (100 パス) の範囲を平削りし、冷却方法として①油性切削 液:ビーピー・ジャパン、アイロカット/②オイ ルミスト:パレス化学,ナノカット9/③エアブ ロー:圧縮空気の3種類について表面粗さを比較 した。1 パス目は除去面積が大きくチッピングが 生じる可能性が高いため,1μm ずつ切込みを与え た。加工後に非接触表面形状測定機 (zygo, NewView7300)で表面粗さを測定した。加工条 件を Table 1 にまとめて示す。

2.2 耐久実験

切込み量,送り量,切削速度は Table 1 と同様で,基礎実験と同じ被削材に対し切削距離 8 m まで耐久実験を行った。工具と冷却方法の条件は,ダイヤモンドコーティング工具は油性切削液とエアブロー,単結晶ダイヤモンド工具と BL-PCD 工具はエアブローのみで行った。切込み量の狙い値が 2 μm と小さいため,被削材と工具の位置決め誤差や摩耗による刃先後退が無視できない。従って,より正確に切削抵抗を比較するため,加工後の被削材の断面形状を測定し,切削抵抗を測定した時点での実際の切込み量を推定し,切削抵抗を切削断面積で割った比切削抵抗を求めた。加工後は光学顕微鏡(Carl Zeiss, LSM5 PASCAL)で工具を観察した。

2.3 エアブロー方向の検討

基礎実験と耐久実験の結果から、冷却方法はエ アブローが有効であることが分かったため、エア ブローの方向と工具摩耗の関係について調べた。 実験装置の写真を Fig.2 に示す。エアブローの方 向は、切削方向を前方向と考えた場合、①ノズル Aで横から供給,②ノズルBで後方から供給,③ ノズル A と B で横と後方の 2 方向から供給の 3 通りである。供給するエアにはコンプレッサーの 潤滑油が混入することが考えらえるため, マイク ロミストセパレータ (SMC, AMH250C-03B-JT) を介してエアを供給した。使用した工具は、基礎 実験と同じ単結晶ダイヤモンド工具である。刃先 も同様に約-20°に面取りがなされてある。切込み 量3 µm, 送り量20 µm, 切削速度200 mm/min で幅 2 mm (100 パス) 加工した。使用した被削 材は切削方向に30 mm であるため,切削距離は3 m となる。加工後には光学顕微鏡で工具を観察し たが、観察の際は、工具を洗浄せずに観察し、切 りくずの付着状態を含め刃先の状態を観察した。

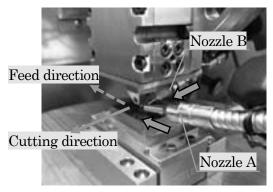


Fig.2 Photograph of cutting experiment for evaluating effective air blow direction.

3 実験結果および考察

3.1 工具材種,冷却方法と表面粗さの関係

基礎実験の表面粗さ測定結果を Fig.3 に示す。使用した工具と冷却方法の条件をグラフ下の表にまとめた。単結晶ダイヤモンド工具で冷却方法を変えて実験した結果、エアブローの条件で最も小さい Rt0.12 μm が得られた (Rt:最大高さ)。Fig.4 に示す加工面を見ると、油性切削液では WC 粒子が脱落したとみられる部分が多く確認されるが、ミストとエアブローでは粒子の脱落が少なく延性的に加工できた。BL-PCD 工具でも良好な加工面が得られ、表面粗さは約 Rt0.2 μm であったが、ダイヤモンドコーティング工具では Rt0.9 μm と最も大きい。Fig.4(e)のダイヤモンドコーティング工具による加工面を見ると、WC 粒子が脱落した

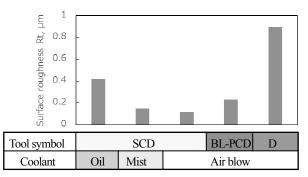


Fig.3 Surface roughnesses of workpieces cut by using various cutting tools and coolants. (SCD: single crystalline diamond tool, BL-PCD: binder-less polycrystalline diamond tool, DC: diamond coated tool)

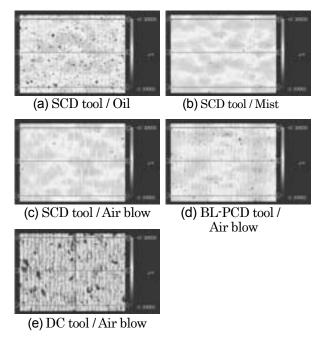


Fig.4 Surface profiles cut by using various types of cutting tools and coolants.

と見られる部分が多く確認できる。ダイヤモンドコーティング工具は、コーティングの膜厚と同等の切れ刃丸みがあり、その半径は $10 \, \mu m$ 程度である 2 。本実験の加工条件における一刃の最大切り取り厚さは約 $0.3 \, \mu m$ であり、切れ刃丸み半径より大幅に小さい。従って、逃げ面で擦るような状態となるため、WC 粒子の脱落に繋がったと考えられる。

3.2 耐久実験結果

耐久実験における比切削抵抗と表面粗さの変化を Fig.5 に、加工後の工具先端の状態を Fig.6 に示す。何れの工具でも特に背分力の増加が大きく、摩耗が進行していることが分かる。Fig.5(a)の単結晶ダイヤモンド工具では、切削距離 2.8 m で背分力が 9400 MPa になり、その後、切削抵抗がゼロになった。Fig.6(a)に示す通り、刃先が 100 μm 以上の範囲で欠損した。一方 Fig.5(b)の BL-PCDでは、背分力は単結晶ダイヤモンド工具と同様に上昇したものの、切削距離 8 m まで加工することができ、加工後の逃げ面摩耗は約 10 μm であった。ダイヤモンドのナノ粒子を焼結した BL-PCD 工具は、単結晶材料の特性である劈開性がないため、大きな欠損が生じにくいと考えられる。

ダイヤモンドコーティング工具を使用し、油性 切削液とエアブローで実験した結果を Fig.5(c), (d)に示す。Fig.5(c)の油性切削液では、背分力が 22000 MPa から約 5 倍の 100000 MPa 以上まで 増加し,加工後の工具 Fig.6(c)にはコーティングの 剥離が確認された。一方で Fig.5(d)のエアブロー での切削抵抗は、初期の背分力 14000 MPa から 約2倍の33000 MPa まで上昇した程度で、他の 条件と比較すると切削抵抗の増加が緩やかである。 加工後の工具 Fig.6(d)を見ても, コーティングは 剥離しておらず、逃げ面摩耗は約10 µmであった。 加工開始時の主分力と背分力の比率を比較すると, エアブローでは主分力 9500 MPa に対し背分力は 約2倍の18000 MPaであるのに対し、油性切削 液では主分力 4800 MPa に対し背分力は 4倍以上 の 22000 MPa である。ダイヤモンドコーティン グ工具は切れ刃の丸みにより大きな負のすくい角 で加工することとなるため、油性切削液を供給す ると切りくずの排出が難しくなり上滑りが発生し、 背分力の増加とコーティングの剥離に繋がったと 考えられる。

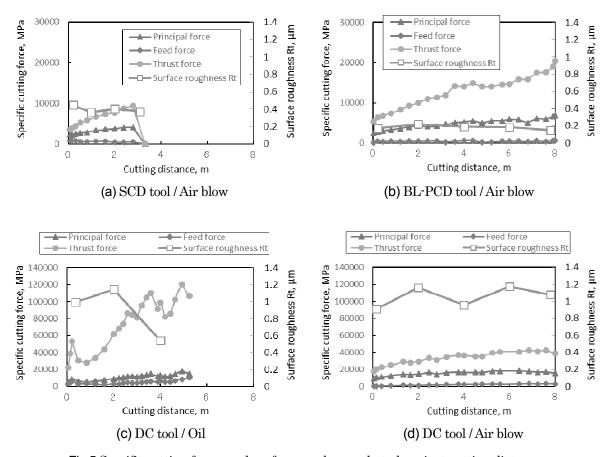


Fig.5 Specific cutting forces and surface roughness plotted against cutting distance.

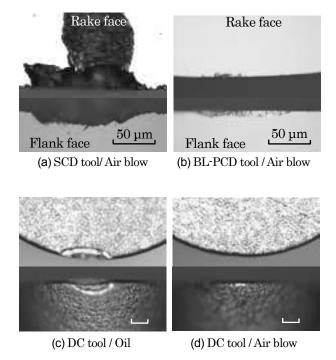


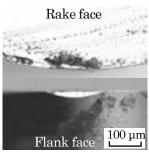
Fig.6 Photomicrographs of cutting tools after tool life tests.

3.3 エアブロー方向と工具摩耗の関係

エアブローの方向と工具摩耗の関係を Fig.7 に 示す。各条件の逃げ面摩耗は、横から供給:19.4 μm, 後方から供給: 9.5 μm, 横+後方から供給: 7.5 µm となり、2 方向から供給した場合が最も摩 耗が小さかった。Fig.7(a)の加工後の工具を見ると, 横からエアブローした場合は、すくい面への切り くずの付着は少ないものの、逃げ面には切りくず が流れた痕跡が確認できる。このことから、工具 と被削材の間に切りくずが多く混入し、大きな逃 げ面摩耗に繋がったと考えられる。Fig.7(b)の後方 からエアブローした工具は、すくい面への切りく ずの付着が多いものの, 逃げ面は被削材と接触し た部分(白く観察される部分)の周辺にわずかに 付着しているだけである。横からエアブローした 場合と比較すると, 逃げ面摩耗が半減しているこ とから、逃げ面から切りくずを除去することが効 果的であると言える。さらに Fig.7(c)の両方向から エアブローした工具は、すくい面、逃げ面ともに 切りくずの付着が少ない。逃げ面摩耗が3条件中

最も小さいこととからも、2 方向からエアブロー することが効果的であると言える。

最後に、エアブローを使用しダイヤモンドコーティング工具と BL-PCD 工具で加工した超硬合金の加工サンプルの写真を Fig.8 に示す。BL-PCD 工具の加工面は映り込みが良好である。ダイヤモンドコーティング工具の加工面は、WC 粒子の脱落により表面粗さが大きいため白濁して見える。ダイヤモンドコーティング工具は、製造コストが他のダイヤモンド工具より安価であるため、今後、刃先の鋭利化処理等の開発により、加工面の表面粗さが低減されれば、低コストな超硬合金の加工技術として期待される。

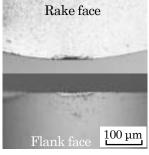


μm Flank face 100 μm

(a) Blown from side

(b) Blown from behind

Rake face



(c) Blown from side and behind

Fig.7 Photomicrographs of single crystalline diamond tools used in various blowing conditions.

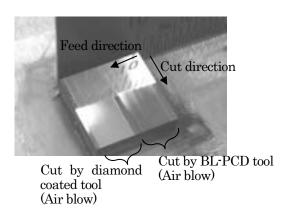


Fig.8 Photograph of tungsten carbide workpiece cut by diamond coated tool and BL-PCD tool.

4 結 言

- 1) 単結晶ダイヤモンド工具を使用し冷却方法 3 種類(油性切削液,ミスト,エアブロー)で 比較した結果,エアブローの時に最も小さい 表面粗さ Rt0.12 µm が得られた。
- 2) BL-PCD 工具で加工した表面粗さは Rt0.2 μm 程度で、単結晶ダイヤモンドと同様の表面粗さが得られたのに対し、ダイヤモンドコーティング工具は Rt1 μm 以上であった。ダイヤモンドコーティング工具は切れ刃丸みが10 μm 以上あり負のすくい角となるため、WC 粒子の脱落に繋がったと考えられる。
- 3) 工具の耐久試験を実施した結果、単結晶ダイヤモンド工具は切削距離3m程度で工具が欠損したのに対し、BL-PCD工具は切削距離8mで逃げ面摩耗が10μm程度と高い耐摩耗性が確認された。
- 4) ダイヤモンドコーティング工具は、油性切削 液を使用して加工した場合コーティングの剥 離が発生するのに対し、エアブローでは切削 距離8mでも剥離が発生しないことが分かっ た。切削油で摩擦が低減されると工具が上滑 りの状態となり、背分力の上昇とコーティン グの剥離に繋がると考えられる。
- 5) エアブローの供給方向を検討した結果,切削 方向に対し横からと後ろからの2方向から供 給した場合に工具摩耗が小さく,切削距離3 mで逃げ面摩耗7.5 μmであった。

謝 辞

本研究は公益財団法人 マザック財団の助成を 得て行われた。ここに記し、謝意を表す。

文 献

- J.G. Zhang, N. Suzuki, T. Kato, R. Hino, E. Shamoto. Influence of material composition on ductile machining of tungsten carbide in elliptical vibration cutting. Key Engineering Materials, 523-524: 113-118 (2012).
- 2) 齊藤寛史, 社本英二: ダイヤモンドコー ティング工具による金型鋼の楕円振動 切削, 2014 年度精密工学会春季大会学 術講演会公演論文集

金型用鋼材の微細溝切削加工の検討

【平成26年度若手チャレンジ研究事業】

岡田 大樹

Investigation of micro-groove cutting for mold steel

Hiroki OKADA

1 緒 言

単結晶ダイヤモンド工具は、最も硬く、また熱 伝導性にも優れているため、精密切削をする際に よく用いられる。一方で、単結晶ダイヤモンド工 具を用いて金型用鋼材等の鉄系材料を切削加工し た場合、ダイヤモンドと鉄の化学的親和性が高い ために刃先に大きな摩耗を生じることが知られて いる。そのため、一般的に、微細な凹凸を機械加 工する際は鋼材に無電解 Ni-P めっきを施し、そ のめっき層をダイヤモンド工具で切削加工するこ とで微細形状を形成している D。しかし、めっき 工程に要する時間やコスト削減のために、鋼材に 直接微細加工するニーズがある。

そこで、ダイヤモンド工具ではなく超硬合金およびcBN 製の極小径工具を用いて、鋼材に微細溝の切削加工試験を行い、微細切削時における留意点や課題を調査した。

2 実験方法

2.1 被削材

被削材には、プラスチック金型用鋼 NAK80 (大同特殊鋼㈱製、HRC40 程度) および CENA1 (日立金属工具鋼㈱製、HRC40 程度) を使用した。 大きさは $50\times50\times20$ mm で、 50×50 mm の面に 溝加工を行った。

溝加工前の表面状態によって、微細溝切削時に影響を及ぼす可能性が考えられる。そこで、溝加工を行う面は、ビトリファイドボンド WA 砥石#60 (表、図中では WA)、レジノイドボンド CBN ホイール#140 (表、図中では CBN) およびレジノイドボンドダイヤモンドホイール#1500 (表、図中ではダイヤ)を用いて研削加工を行った。使用した加工装置は平面研削盤(WA 砥石#60 および CBN ホイール#140 は㈱岡本工作機械製作所製 CFG・52、ダイヤモンドホイール#1500 は㈱ナガセインテグレックス製 SGU-52HP2)である。

2.2 溝加工

加工装置は、超高速立形加工機(東芝機械㈱製F-MACH442)を使用した。実験に用いた加工条件を表1に示す。各研削加工面の研削方向に対し平行方向に溝加工を行った。なお、加工時には、ミスト状にした純植物性潤滑油を加工点に噴きつけて溝切削を行った(MQL 加工: Minimum Quantity Lubrication)。

用いたエンドミルの直径は、 $\phi0.1$ mm および $\phi0.05$ mm の 2 種類である。 $\phi0.1$ mm は、A 社製 2 種類および B 社製 1 種類の合計 3 種類、 $\phi0.05$ mm は B 社製の 1 種類である。各被削材の WA および

表 1 溝加工条件

	A社	上製	B社製		
工具	φ0.1エンドミル TiAlN系 コーティング超硬	φ0.1エンドミル 【cBN】	φ0.1エンドミル TiSiN系 コーティング超硬	φ0.05エンドミル (TiSiN系 コーティング超硬)	
回転数,min ⁻¹	60000	60000	60000	60000	
送り速度, mm/min	30	30	360	220	
1パス当たりの切り込み量, μm	5	5	5	2	
総切り込み量, μm	10 , 100	10 , 100	10 , 100	10,50	
クーラント	MQL	MQL	MQL	MQL	

CBN 研削面に対しては、A 社製 ϕ 0.1mm エンドミル (cBN)、B 社製 ϕ 0.1mm エンドミル (コーディング超硬)、B 社製 ϕ 0.05mm エンドミル (コーティング超硬) の 3 種類で溝加工を行った。各被削材のダイヤ研削面に対しては、A 社製 ϕ 0.1mm エンドミル (コーティング超硬) 1 種類で溝加工を行った。

主軸回転数は $60000 min^{-1}$ とし、送り速度は各工具メーカーの推奨条件を参考に設定した。 1 パス当たりの切込み量は、 $\phi0.1 mm$ では $5 \mu m$ 、 $\phi0.05 mm$ では $2 \mu m$ に設定した。図 1 に示すように、はじめに $10 \mu m$ 深さの溝加工を行った。 $10 \mu m$ 深さの溝は、工具先端と被削材表面の位置合わせ確認用として用いた。その後、切削方向に垂直な方向に移動し、 $\phi0.05 mm$ のエンドミルでは被削材表面から $50 \mu m$, $\phi0.1 mm$ のエンドミルを用いた場合には $100 \mu m$ 深さまで同一の工具で加工を行った。

2.3 評価

溝加工前の研削加工面の表面粗さおよび溝加工 後の深さは, 走査型白色干渉顕微鏡 (Zygo 製 New View 7300) を用いて測定した。溝加工後の深さ は, 図2に示す3箇所を測定し評価した。

また、各研削加工面の平面度は、レーザ斜入射 干渉方式平面度測定解析装置 (Corning Tropel 製 FM200XR-Heavy) を用いて評価した。

3 実験結果および考察

3.1 溝加工前の研削加工面

図3に研削加工後の表面状態を示す。また、表面粗さを表2に示す。図3 および表2に示すとおり、ダイヤモンドホイール#1500 で研削した面は $Rz0.2\mu m$ 程度の鏡面となった。

CENA1 の研削加工面 3 種類の測定結果および 形状の概略図を図4に示す。WA 砥石#60 および CBN ホイール#140 での研削面はいずれも平面度 約 5μm, ダイヤモンドホイール#1500 での研削面 は平面度 1μm 程度だった。また,使用した砥石の 種類によって加工後の形状は異なる結果となった。 NAK80 についても同様の形状を得た。

3.2 溝深さ

図5は、図2に示した3箇所の溝深さの平均値 とバラツキを示したものである。なお、グラフ上 の溝深さは、設定した総切り込み量より浅い場合 はマイナス、深い場合はプラスで示している。2.2

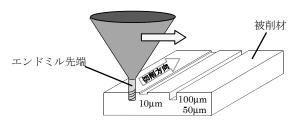
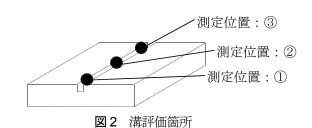
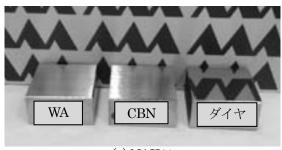


図1 総切り込み量2種類の加工概略図





(a) NAK80

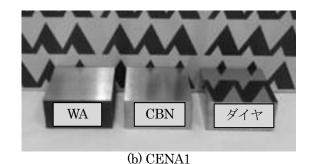


図3 各被削材の研削面

表 2 研削加工面の表面粗さ

(単位: μm)

	NAK80			CENA1		
	WA 研削面	CBN 研削面	ダイヤ 研削面	WA 研削面	CBN 研削面	ダイヤ 研削面
Ra	0.395	0.358	0.014	0.453	0.303	0.012
Rz	4.861	4.630	0.175	5.535	4.350	0.236

節で述べたように同一工具で2つの溝を加工しているため、高さ方向Z軸のゼロ点位置は総切り込み量 10μ 0 (50) μ m の加工時で同じにな

岡田:金型用鋼材の微細溝切削加工の検討

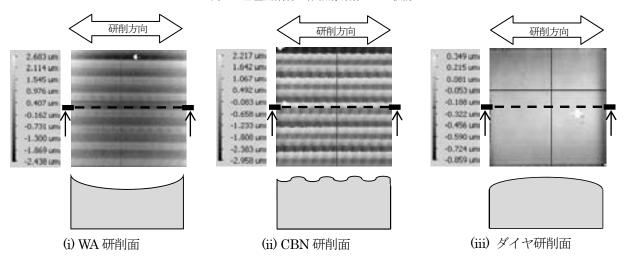
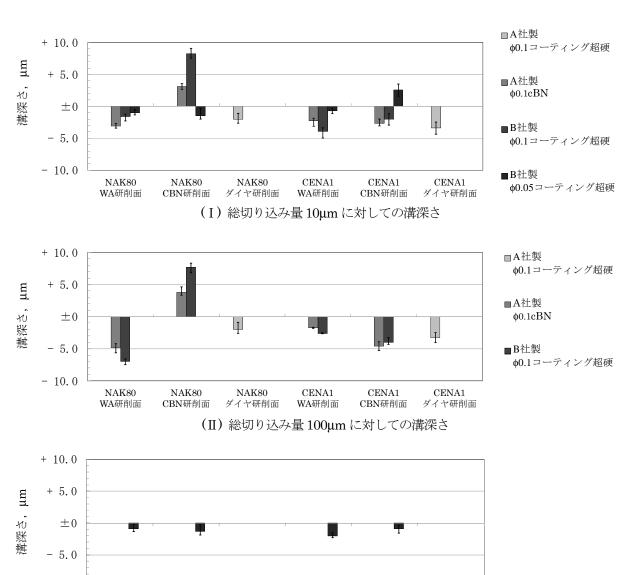


図4 前加工面の形状 (CENA1)



WA研削面 (Ⅲ) 総切り込み量50μm に対しての溝深さ

CENA1

CENA1

CBN研削面

CENA1

ダイヤ研削面

■B社製

♦0.05コーティング超硬

図5 溝深さ

- 10.0

NAK80

WA研削面

NAK80

CBN研削面

NAK80

ダイヤ研削面

っている。ここで、図5の(I)と(II)、(III)を比較すると、総切り込み量10μm加工時の深さの過不足分が総切り込み量100μmおよび50μm加工時の過不足分とほぼ一致している。すなわち、最初の被削材表面と工具先端との位置決め精度がそのまま加工深さ精度に大きく影響しており、最初の位置決めを正確に行えば深さ精度が良好な溝を得られることがわかった。

一方で、図2に示した3箇所で溝深さの測定結果に数μmのバラつきがみられた。これは、図4に示した研削加工面の影響と考えられる。微細加工時にはこのような前加工面の微小凹凸も加工精度に影響を及ぼすため、前加工面の状態にも留意する必要があることがわかった。

4 結 言

- (1)工具先端と被削材表面の位置合わせを正確に行うことで、高精度な溝深さを得ることができる。
- (2)使用する砥石によって得られる平面度および形 状が異なる。従って、研削加工面に微細加工する際 は、加工表面の状態を考慮する必要があり、加工精 度に影響する。

文 献

1) 山形 豊:精密工学会誌, Vol.74 No.12 (2008) p1278

難加工薄板材のバリ無し打ち抜き加工技術の開発

【H24~26年度 戦略的基盤技術高度化支援事業】

浅間秀蔵* 金子修博* 中川浩幸* 中野哲 一刀弘真 泉妻孝迪 熊倉和之

Development of burr-free blanking for Low-formability thin sheets

Syuzo ASAMA* Hironobu KANEKO* Hiroyuki NAKAGAWA* Satoshi NAKANO Hiromasa ITTO Takamichi IZUNOME Kazuyuki KAMAKURA

1 緒 言

近年, 医療機器, 車載用電子機器関連の金属プ レス加工では、難加工薄板材のバリ無し打ち抜き 加工技術に対する要望が多くなりつつある。本研 究では,この加工技術を開発により,バリ取り作 業などの工程を削減し,バリ無し部材の供給を, 短納期かつ低コストで実現することを目的とする。 そこで 1.0mm 以下の薄板での適用が困難とされ てきた平押し法に着目し、金型構造の改良と防振 対策を施すことにより、安定してバリ無し打ち抜 き加工を実現する技術を検討した。その結果 0.5mm の冷間圧延鋼板 SPCC, ステンレス鋼 SUS316 のバリ無し加工を実現した。また、加工 部品のバリ無しを保証する検査技術を確立し、安 全, 安心な製品供給を図った。本報告では, 冷間 圧延鋼板 SPCC 薄板のバリ無し加工について紹介 する。

2 実験方法

実験では、金型構造の改良と防振対策により、バリ無し打ち抜き加工ができる金型条件を検討した。比較検討のため対策無しの実験も実施した。被加工材は、冷間圧延鋼板 SPCC (t0.5mm)で、材料試験を実施し、異方性がないことが確認したものを用いた(表1)。サンプルの加工形状は、実製品の加工要素取り込んだ、図1のとおりとした。金型条件は、金型変数Aを4条件、金型変数Bの5条件選定し、2つの変数の組み合わせで、13条件の実験を行った。加工条件は、予備実験の振動軽減対策で考案したプログラムモーションと対策無しのモーション(クランクモーション 50SPM)の2条件を用いた。

金型は、「半押し」「平押し」「抜き落とし」の 3 工程を含む、振動軽減対策金型と対策無し金型の 2 種類とした。加工設備は、圧力能力 200t の AMADA 製サーボプレス加工機を用いた(図 2)。評価は、図 3 のストリップレイアウトの断面形状測定、断面形状観察を行った。断面形状測定は、「半押し工程」についてストリップレイアウトを樹脂に埋め込んだ試料(図 4)を作成し、画像測定機 QV-H404L1L により計測を行なっている。断面形状観察は「半押し工程」と「平押し工程」について、各工程での成形状態を同様に加工した試料を用い、デジタルマイクロスコープにより拡大表示して評価した。

また、サンプルのせん断面観察による評価も検討 した(図5)。

表1 材料試験結果

		引張強さ[MPa]	破断伸び[%]	
SPCC	X	345.8	46.1	
[基準材料]	Y	346.7	47.5	

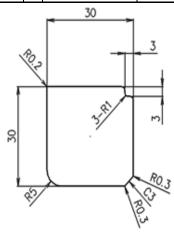


図1 加工形状



図2 AMADA 製 200t サーボプレス

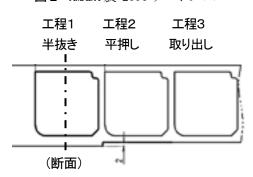


図3 ストリップレイアウトの断面



図4 埋め込み試料

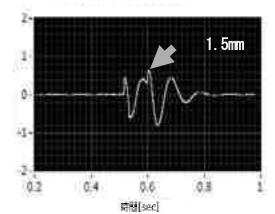


図5 サンプル断面観察

3 実験結果および考察

3.1 ストリップレイアウト断面形状測定

「半押し工程」のストリップレイアウト断面を 測定した結果、振動軽減対策無しの金型と加工条件では、金型変数の設定値と実際の成形箇所の計 測値に大きな成形誤差が発生し、目的とする加工 が行なえなかった。また、繰り返し実験により、 計測値にばらつきが大きく再現性が少ないことが わかった。しかし、対策後の金型と加工条件では、 成形誤差に改善が見られ、ばらつきも無く加工ができることがわかった。振動軽減対策の予備実験 では、図6に示すとおり考案したプログラムモーションにより、振動振幅が減少し、振動振幅のば らつきも少ないため、成形誤差が小さくなったと 考えられる。



(a) 対策前
15 μm
0.02

図6 金型の振動振幅

3.2 ストリップレイアウト断面形状観察

(b) 対策後

図7に「半押し工程」のストリップレイアウト 断面の写真を示す。振動軽減対策前、対策後の金 型条件13条件全てにおいて、半押し工程について は問題になる割れなどは見られなかった。SPCC は比較的成形しやすい材料であるためと考えられ る。

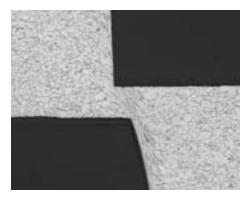


図7 半押し断面形状観察

図8に「平押し工程」のストリップレイアウト断面写真を示す。振動軽減対策無しの金型と加工条件の図8(a)では、内側にめくれるバリが発生している。しかし、振動軽減対策金型と加工条件図8(b)では、13条件ではすべてにおいてサンプルの内側にめくれるバリが無いことが確認できた。



(a) 対策前

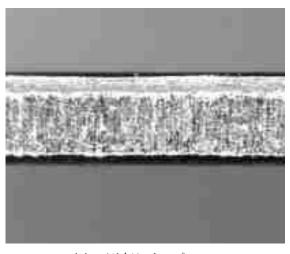


(b) 対策後

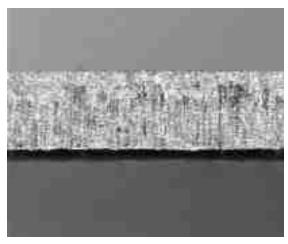
図8 平押し断面形状観察

3.3 サンプルのせん断面観察

せん断面観察は、振動軽減対策金型と加工条件で加工したサンプルについて評価した。その結果、検討した金型条件 13 条件中, 9 条件で図9 (a) に示すバリ無し加工を示す断面を確認できた。図の上下の黒い箇所は、両面にダレが発生していることを示すものである。しかし、4 条件で図9 (b) に示すようなバリが確認された。図では下の黒い箇所のみに、ダレが発生しているが、上面はバリが確認できる。これらの結果より安定してバリ無し加工が可能な金型条件を確認できた。



(a) バリ無しサンプル



(b) バリ発生サンプル図9 せん断面評価

4 結 言

難加工薄板材のバリ無し打ち抜き加工技術の開発を目指し、冷間圧延鋼板 SPCC 薄板(t0.5mm)のバリ無し打ち抜き加工の検討を行なった。その結果、以下の知見が得られた。

- 1) 振動の軽減対策無し金型と加工条件では、金型 変数の設定値と成形誤差が大きく、目的の成形加 工が行えない。また。ばらつきも見られる。
- 2) 振動の軽減対策金型と加工条件により、サンプルの内側にめくれるバリを抑制できた。
- 3) 振動軽減などの対策を実施し、安定してバリ無し加工が可能な金型変数を確認した。

謝辞

本研究事業は、平成24年度、経済産業省「戦略的基盤技術高度化支援事業(サポイン)」の支援により実施されました。本研究を進めるにあたり、プレス加工技術において豊田工業大学 客員教授近藤 一義 氏、株式会社鳥羽洋行 顧問(元・東北大学 教授)池田 圭介 氏、検査技術において山形大学大学院理工学研究科 応用生命システム工学専攻 准教授 渡部 裕輝 氏、金型材料において,有限会社渡辺鋳造所 技術顧問(元・山形県工業技術センター)山田 享 氏より御指導頂きました。また、医療機器、車載用電子機器関連の川下企業より協力を頂きました。ここに謝意を表します。

文 献

1) 広田健治,近藤一義:かえりなしせん 断法(平押し法)における負のクリア ランス条件拡張の影響,塑性と加 工,Vol40,No456(1999),pp361-366

反応性イオンエッチングを用いたカンチレバー型風量センサの開発

岩松新之輔 今野俊介 多田伸吾 阿部泰 矢作徹 加藤睦人

The Cantilever-based Air Flow Sensors Fabricated by Reactive-ion Etching Technique

Shinnosuke IWAMATSU Shunsuke KONNO Shingo TADA Yutaka ABE Toru YAHAGI and Mutsuto KATOH

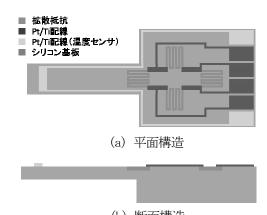
1 緒 言

コンプレッサにより作り出される圧縮空気は, 生産現場において製造設備の駆動・制御、洗浄・ 乾燥工程など、多岐にわたる用途で用いられてい る。一般的に圧縮空気は、レギュレーターにより 一定圧力に管理されるが、ノズルから空気を吐出 させ使用する場合、レギュレーターの圧力値から 実際に被加工物が受ける風量・圧力を推定するの は困難であり, 新たな管理指標が必要となってい る。既存の風量センサとしては、熱線式及びベー ン式センサが実用化されているが、被加工物が実 際に受ける圧力を測定する用途には適さない。そ こで本研究では、ブロアやエアガンを用いた洗 浄・乾燥工程において、 ワークに吹きつけられる 実効的風量及び圧力を測定することを目的として, 新規原理に基づくカンチレバー型風量センサの基 本設計、原理試作を行い、高圧窒素ガスの吹き付 けによるセンサ特性の評価を実施した。

2 実験方法

2.1 カンチレバー型風量センサの設計と試作

カンチレバー型構造体を用いて,ブロアから吐出する圧縮空気が被加工物へ与える力を直接測定する手法を検討した。試作デバイスの構造を図1に示す。カンチレバー自由端に受風部を設け,カンチレバーにたわみが発生することにより固定端にひずみが誘起され,このひずみを固定端に配置した拡散抵抗体の抵抗変化により検出し,カンチレバーが受ける風量を測定する。拡散抵抗体は,カンチレバー固定端と基板部に合計4カ所形成し,ホイートストンブリッジ回路を形成する構成とした。また,カンチレバー受風部に薄膜抵抗温度計を配置し,環境温度測定と拡散抵抗体の温度特性



(b) 断面構造 図1 カンチレバー型風量センサの構造

を補正する機能を付加した。次にデバイス作製プ ロセスを説明する。基板には、0.3mm 厚のn型シ リコンウェハを用いた。水蒸気酸化により500 nm 厚のシリコン酸化膜を成長させ、バッファードフ ツ酸を用いたウェットエッチングにより開口部を 形成した。続いて、ボロン固相拡散ソースをスピ ンコートにより塗布し,900°Cで1時間加熱する ことでシリコン中にボロンを拡散させ、p+層を形 成した。次に、リフトオフ法を用いて、Pt/Ti積層 膜からなる薄膜抵抗温度計と p+層を相互に接続 するアウターリード部を形成した。 最後に、 反応 性イオンエッチングを用いて基板裏面側にキャビ ティー構造を形成した後, 表面側からの貫通エッ チングを行うことで、図2に示す二種類のカンチ レバー型風量センサを作製した。センサ1は、固 定端幅 3mm, カンチレバー長さ 10mm の矩形構 造であり,カンチレバ一部の厚みは20µmとした。 センサ2は、固定端幅、カンチレバー長さは、セ ンサ1と同様であるが,固定端から自由端にかけ て幅を変えて、断面二次モーメントに分布を持 たせたうちわ型の構造とした。







(b) センサ 2 うちわ構造

図2 試作センサの外観

2.2 カンチレバー型風量センサ出力の理論計 算

長さIのカンチレバーが,等分布荷重wを受けるとき,シリコンのヤング率をE,カンチレバーの断面二次モーメントをI,カンチレバーの厚さをhとすると,固定端のひずみ ε は式(1)により得られる。

$$\varepsilon = -\frac{h w l^2}{4 E I} \cdots \cdots \cdots (1)$$

ホイートストンブリッジ回路の出力電圧 e は, シリコン拡散抵抗体のゲージ率を K,駆動電圧を Vとしたとき,近似的に式(2)により表現できる。

$$e = \frac{K_S s V}{4}$$
(2)

式(1),(2)から,カンチレバーに印加される等分布荷重wと出力電圧eの関係は以下とおりとなる。

$$e = -\frac{\hbar w l^2 K_S V}{16 E I} \cdots (3)$$

2.3 デバイス特性評価

薄膜抵抗温度計及び拡散抵抗体の温度特性は、オーブン中で加熱しながら抵抗測定を行うことで評価した。カンチレバーのたわみと出力電圧の関係は、マイクロメータヘッドによりカンチレバー自由端に変位を与え、その際の出力電圧の変化を測定することにより行った。また、センサの出力特性として、窒素ブロアを用いた評価を実施し、窒素ブロア圧、センサーノズル間距離、受風部位を

パラメータとして評価した。

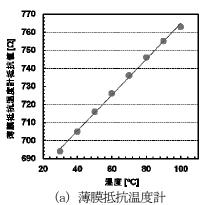
3 実験結果および考察

3.1 温度特性評価

薄膜抵抗温度計,拡散抵抗体の温度特性評価の結果を図3に示す。温度範囲は、生産現場での使用環境を想定し、30~100℃とした。抵抗値の温度依存性を評価した結果、何れも直線的な抵抗変化を示し、抵抗変化の傾きは薄膜抵抗温度計が1.0Ω/℃、拡散抵抗体が0.19Ω/℃であった。以上の結果から、薄膜抵抗温度計による環境温度測定が可能であること、環境温度による拡散抵抗体の抵抗値の変動を補正できることが確認された。

3.2 出力電圧のカンチレバー変位依存性

マイクロメータヘッドによりカンチレバー自由端に変位を与え、出力電圧の変化を測定した。測定系及び評価結果を図4に示す。風量センサは、X-Y-Z ステージ上に設置し、直上からマイクロメータヘッドをカンチレバー自由端に接触させ、カンチレバー自由端にたわみを与えた。この時、マイクロメータヘッドの移動量をカンチレバーの変位量とした。式(3)から算出した理論値と実験値を



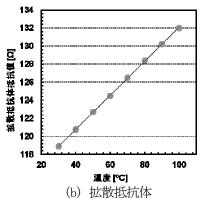


図3 薄膜抵抗温度計及び拡散抵抗体の 温度特性評価

比較した結果、概ね一致する出力変化が得られたが、マイクロメータヘッドの移動量が大きくなるにつれ、理論値と実験値の差が拡大する傾向が見られた。この原因は、マイクロメータヘッド移動量が大きくなると、ヘッド先端とカンチレバーが面接触しなくなり、マイクロメータヘッド移動量よりカンチレバーの変位量が大きくなったため考えられる。以上の結果から、変位量が大きい領域で理論値との差は見られたが、変位量と出力電圧の間に相関があり、測定原理の妥当性を確認することができた。

3.3 出力電圧のレギュレータ圧力

高圧窒素吹きつけ時の出力電圧の変化を図5に 示す。図6のとおり、風量センサとブロアノズル を一直線上に配置し、カンチレバー上側から高圧 窒素を吹き付けた。測定は、初期状態の出力電圧 を 10 秒間モニタした後、センサーノズル距離を 8mm に保ち, 高圧窒素をカンチレバー全面に 10 秒間吹きつけた。その後、10秒間初期状態で出力 電圧をモニタした後、再度、10秒間高圧窒素の吹 き付けを行った。測定の結果、レギュレータの圧 力が高くなるにつれ、大きな出力電圧の変化が得 られ、出力電圧とレギュレータ圧力の間に相関が あることが確認された。一方, 窒素吹きつけ前後 で、出力電圧が変動する現象が確認されているが、 これはカンチレバーの揺り戻しによるものと考え られ、測定系及び駆動回路の最適化を行うことで 抑制、又は無視することができると考えられる。

出力電圧とレギュレータ圧力の関係を**図7**に示す。センサ1とセンサ2の何れもレギュレータ圧力に対して、線形的な出力電圧変化が得られ、測定感度は、それぞれ0.84mV/MPa、1.39 mV/MPaであった。この結果から、受風部面積が大きいセンサ2の方が、単位圧力当たりの出力変化が大きくなり、感度が高くなることが確認された。一方で、受風部面積を大きくすると、カンチレバー固定端に印加される荷重が大きくなるため、構造破壊のリスクが高まる懸念がある。最適構造を見出すためには、更に多くの基礎検証が必要になる。

3.4 センサーノズル間距離を変えた出力特性評価

出力電圧のセンサーノズル間距離依存性を図8に示す。センサーノズル間距離は5~80mmの間で変化させ、レギュレータの圧力は0.2MPaとした。測定にはセンサ1を用いた。測定の結果、センサ



(a) 測定系

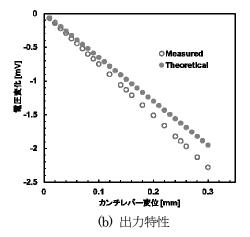


図4 カンチレバー変位と出力電圧の関係

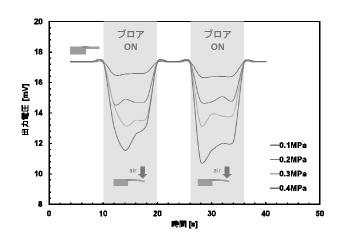


図5 高圧窒素吹き付け時の出力電圧変化



図6 ガス圧依存性評価測定系

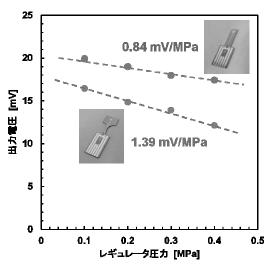


図7 出力電圧のレギュレータ圧力依存性

-ノズル間距離を狭くすると出力電圧が減少することが確認され、センサ-ノズル間距離が 40mm 以下の領域では線形的な出力変化、40mm 以上では非線形的な出力変化となった。センサ-ノズル間距離を広げた場合、ノズルから吹き出す高圧窒素が拡散してしまい、カンチレバーに印加される荷重が小さくなることで固定端にひずみが誘起されず、線形的な変化が得られなかったものと考えられる。

3.5 窒素吹き付け位置を変えた特性評価

出力電圧の吹き付け位置依存性を評価した結果 を図9に示す。吹き付け位置は、カンチレバー自 由端, 中央部, 固定端の3カ所とし, 高圧窒素の 吹き付けによる出力電圧の変化を測定した。レギ ュレータ圧力は 0.2 MPa, センサ-ノズル間距離は 10mm とした。測定の結果, 自由端及び固定端に 吹き付けを行った場合は、局所的に集中荷重が印 加される状態と考えられ, それぞれ 0.52mV, 0.073mV の出力変化が得られた。一方, 中央部に 吹き付けを行った場合は、式(3)の理論計算の前提 条件としたカンチレバー全体に等分布荷重が印加 される状態と考えられ、本実験で評価を行った配 置の中で最も大きな 1.1mV の出力変化が得られ た。以上の結果から、カンチレバー型風量センサ は、等分布荷重が印加される場合に最も大きな出 力変化が得られることが確認され、実測定環境で の適正な設置環境を判断する指標が得られた。

4 結 言

カンチレバー型風量センサを試作し、センサ特

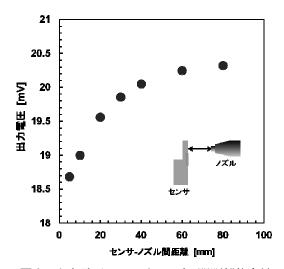


図8 出力電圧のセンサーノズル間距離依存性

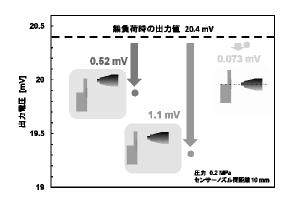


図9 出力電圧の窒素吹き付け位置依存性

性の評価を実施した結果, 以下の知見を得た。

- (1) カンチレバー全体に等分布荷重が印加されるモデルで理論計算を行った結果,実測値との一致が見られた。
- (2) 薄膜抵抗温度計及び拡散抵抗体の温度特性を 評価した結果, 30~100℃の範囲で線形的な抵抗 変化が観察された。
- (4) レギュレータ圧力を変えて高圧窒素の吹き付けを行った結果、レギュレータ圧力に対して、線形的な出力電圧変化が得られた。うちわ型センサの測定感度は1.39 mV/MPaであった。
- (5) 出力電圧のセンサーノズル間距離依存性を評価した結果,間隔を短くすることにより大きな出力変化が得られることが確認された。一方,間隔を広げるとカンチレバーに荷重が印加されにくくなり、出力変化が非線形となった。
- (6) 出力電圧の窒素吹き付け位置依存性を評価し

岩松 今野 多田 阿部 矢作 加藤:反応性イオンエッチングを用いたカンチレバー型風量センサの開発

た結果,等分布荷重が印加される条件で最も大きな出力変化が得られた。

MEMS 技術を用いた極微細金型作製技術の開発

【超精密等技術融合プロセス開発事業】

矢作徹 阿部泰 加藤睦人 岩松新之輔 渡部善幸 小林誠也

Development of manufacturing process for mold with microstructure by using MEMS process

Toru YAHAGI Yutaka ABE Mutsuto KATOH Shinnosuke IWAMATSU Yoshiyuki WATANABE Seiya KOBAYASHI

1 緒 言

自然界には蓮の葉の表面構造による撥水性や, モルフォ蝶の鱗粉構造による青色発色など,微細構造を利用した様々な機能が存在する。

近年,多くの産業分野において,撥水性や反射防止等の高機能を実現するため,成形品の表面に微細構造を形成することが試みられている ^{1),2)}。 そのため成型用金型には µm オーダーから数百 nm オーダーの極微細な加工が要求される ³⁾⁻⁶⁾。

本研究では、フォトリソグラフィを用いた微細加工技術である MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) プロセスを金型加工に応用して、機能性を付与する微細金型の作製と、樹脂への形状転写について検討した。微細金型は、フォトリソグラフィと反応性イオンエッチング (D-RIE)を用いて、Si 基板または SiO_2 基板を加工することにより作製した。微細加工した Si 型または SiO_2 型を用いて、熱インプリントにより樹脂フィルムに微細構造を転写した。転写した樹脂成形品については、形状の転写性、及び微細構造による撥水性や反射強度等の機能性を評価した。以上の成果について報告する。

2 実験方法

2.1 Si 型及び SiO₂型の加工

図1にSi型及びSiO2型の加工プロセスを示す。 Si型では、まずSiウエハ上にレジストを塗布し、電子線描画装置(ELS-7500YZ、(株)エリオニクス、於:山形大学工学部)またはレーザー描画装置 (DWL66FS-S、ハイデルベルグ・インストルメンツ・ミクロテクニック)により数百 nm~数 μm の 微細パタンを形成した。次にレジストパタンをエッチングマスクに用いて、RIE装置(RIE-400iPB、

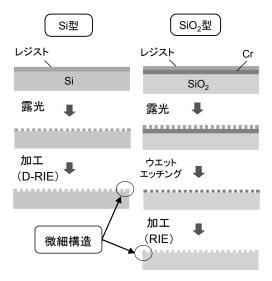


図1 Si 型及び SiO₂型の加工プロセス

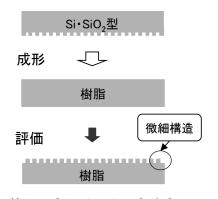


図2 熱インプリントによる成形プロセス

サムコ(株))による垂直深堀加工を行うことにより型を作製した。 SiO_2 型では、始めにスパッタリング装置(E-200S,キャノンアネルバ(株))で合成石英ガラス上にCr層を成膜した。次にレジストを塗布し、レーザー描画装置またはマスクアライナ (PEM-800, ユニオン光学(株))でレジストの

微細パタンを形成した。さらにウエットエッチングで Cr の微細パタンを形成した後、Cr 層をマスクに用いた RIE 加工により型を作製した。

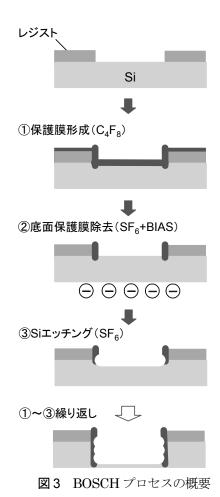
2.2 熱インプリントによる樹脂成形及び評価

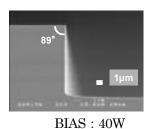
撥水性及び反射防止等, 微細構造による機能 性を有するフィルムを作製するため、MEMSプロ セスで作製した Si 型及び SiO2型を用いて、熱ナ ノインプリント装置 (X-300, SCIVAX(株)) によ る成形を行った。図2に成形プロセスを示す。型 と樹脂の離型性を向上させるため、型の表面には 離型剤 (HD-1101Z, (株)ハーベス) を塗布した。 樹脂には厚さ 100µm のシクロオレフィンポリマ フィルム(ZF-14, 日本ゼオン(株))を用いた。成形 品については、電子顕微鏡 (JSM-6301F、日本電 子(株)), 3次元表面構造解析顕微鏡(New View 7300, (株) Zygo) による転写性の評価を行った。 微細構造による機能性については、画像処理ソフ ト(ImageJ, NIH)を用いた液滴の接触角測定に よる撥水性評価,分光光度計 (IMUC-7000SP, 大塚電子(株))を用いた反射強度測定による光学 特性評価を行った。

3 実験結果および考察

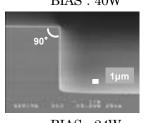
3.1 Si 型の微細加工

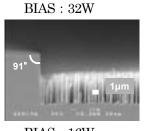
Si型は, SF_6 ガスによるエッチングと C_4F_8 ガス による保護を秒単位で交互に繰り返すBOSCHプ ロセス 7により加工した。図3にプロセスの概要 を示す。これは、①C4F8による保護膜形成、②基 板へのバイアス印加とSF6イオン引き込みによる 底面保護膜の除去、③SF6によるSiエッチング、 を秒単位で繰り返すことにより、マスクパタンに 沿って Si を垂直に深く加工するプロセスである。 加工深さ及び加工形状はプロセスの繰り返し回数、 ガス流量、ガス圧力、プラズマ出力、基板への印 加バイアス等により大きく影響を受け、パタン開 口面積にも依存する。中でも印加バイアスは、加 工形状への影響が特に大きい。図4に各印加バイ アスにおける Si 加工断面を示す。バイアスが小さ くなるとともに、加工断面が逆テーパから順テー パ形状になり、さらに小さくなると加工底面に荒 れが生じている。これは、BOSCH プロセスで除 去できなかった底面保護膜の残渣に起因するもの と考えられる。よって、離型性および形状精度の よいSi型の作製のためには、適切なバイアス印加 が必要である。





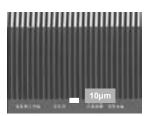
89° __ 1µm

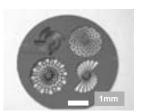




 BIAS: 24W
 BIAS: 16W

 図4
 各印加バイアスにおける Si 加工断面





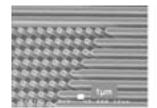
(a)幅 3μm, 深さ 70μm (b)幅 100μm, 深さ 500μm 図 5 Si の垂直深堀加工((a), (b))

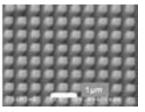
図5にSiの垂直深堀加工の写真を示す。(a)で は厚膜レジストを用いて幅 3µm, 深さ 70µm の高 アスペクト比構造を形成した。レジストに対する Si の加工選択比は 100:1 程度であった。(b)では エッチングマスクに熱酸化膜を用いて幅 100µm, 深さ 500µm の貫通構造を形成した。熱酸化膜に 対する Si の加工選択比は 1000:1 程度であった。 図6にSiの微細加工の写真を示す。幅1µm,厚 さ 0.5µm のレジストマスクパタンを用いて, バイ アス 40W で加工したところ, パタン通りにエッ チングされ,(a)に示す構造を形成した。幅 500nm, 厚さ 0.2µm のレジストマスクを用いて, 同条件で 加工したところ、レジストがダメージにより消失 し、パタンに倣った立体構造が形成されなかった。 そこで、ダメージが小さくなるよう、バイアス 20W で加工したところ, (b)に示す極微細構造を 形成した。これは、レジストマスク厚さの違いによ るプラズマ耐性の差に起因するものと考えられる。 以上の結果から, 適切な加工条件やエッチングマ スクを選択し、数百 nm オーダーの極微細構造や 高アスペクト比構造を Si 基板に形成できること を確認した。

3.2 SiO₂型の微細加工

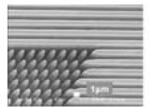
SiO₂型は、非BOSCHプロセスにより加工した。 図7に石英ガラスの微細加工写真を示す。エッチ ングガスには CHF3を用いた。(a)に示す幅 1µm パタンの加工では、加工先端部が丸みをおびた形 状となった。(b)に示す幅 5µm のラインパタンの 加工では加工形状が順テーパになった。これは RIE 加工時に、エッチングマスクである Cr も徐々 にエッチングされるため, ウエットエッチングの 際に薄くなった周辺部から Cr がなくなったこと によるものと考えられる。Crマスクに対するSiO2 の加工選択比は 100:1 程度であった。Cr は厚く 成膜すると、内部応力のため亀裂が生じてしまう。 そのため Cr 薄膜は厚さ 0.2µm 程度となり、パタ ン通りに加工できたのは深さ 20µm 程度までであ った。低応力になる成膜条件 0.2 μm よりも厚く成 膜した Cr マスクの場合は、密度の低下により加 工選択比が低下した。

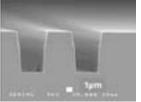
成形用の型においては、レンズ形状などの3次元的な立体構造が求められる場合が多い。本研究では、グレースケール露光とよばれる階調露光8を利用して、石英ガラスの立体加工について検討した。図8に立体加工プロセスの概要を示す。ま





(a)幅 1µm, 深さ 4µm (b)幅 500nm, 深さ 4µm 図 6 Si の微細加工((a), (b))





(a)幅 1μ m, 深さ 4μ m (b)幅 5μ m, 深さ 6μ m 図 7 石英ガラスの微細加工((a), (b))

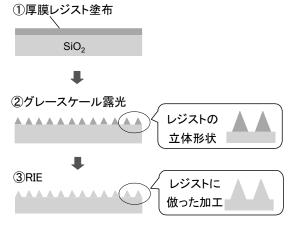
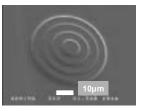
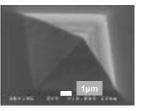


図8 立体加工プロセスの概要





(a)階段構造(φ50µm) (b)四角錘(□10µm) 図9 石英ガラスの立体加工((a), (b))

ず厚さ 10μm 程度の厚膜レジストに対して、グレースケール露光を行うことにより、立体形状のレジストを形成する。そのレジストをマスクに用いて基板を加工することにより、レジスト形状に倣って基板を加工することができる。図9に5階調露光を行って立体加工した石英ガラスのSEM写真を示す。エッチングガスにはCF4を用いた。グレースケール露光で形成されたレジストの3次元

構造と同様に石英ガラスが加工され、(a)に示すφ 50μm の階段構造や、(b)に示す□10μm の四角錘を形成することができた。四角錘では、本来は 5層の階段構造であったが、1階調のテラス幅が1.2μm と小さく、さらに各階層のレジスト端部が斜辺の形状と概ね一致したため、角錘型になったと考えられる。レジストマスクに対する SiO2の加工選択比は1:1程度であった。このことから、目的の形状をレジストに形成すれば、同様の形状を石英ガラスに形成できると考えられる。以上の結果から、1μm 程度の微細構造や、3次元的な立体構造を石英ガラス基板に形成できることを確認した。

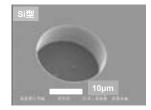
3.3 熱インプリントと構造転写性の評価

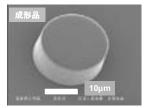
作製した型を用いて熱インプリントを行った。 成形条件はいくつかのパラメータを検討した結果, 圧力 3.0MPa, 温度 160°C, 時間 60s とした。図 10 に Si 型及び樹脂成形品の写真を示す。凹型, 凸型いずれの型に対しても,形状が転写されることを確認した。 ϕ 5µm の凹構造を有する Si 型及び成形品について,3 次元構造解析顕微鏡による形状評価を行った。その結果 Si 型の孔深さ 9.49µm に対して,成形品のピラー高さ 9.48µm となった。平面部分については,Si 型の表面粗さ Ra:0.8nm に対して,成形品の表面粗さ Ra:1.0nm となり,パタン部分及び平面部分いずれにおいても良好な転写性を確認した。 SiO_2 型を用いた成形品についても同様の結果であった。

3.4 撥水構造の形成と評価

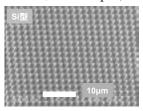
撥水機能をもたせるためには μm オーダーの凹凸構造が必要である。本研究では Si 型にφ5μm,深さ 20μm 狙いのランダムドットパタンを形成し,離型剤を塗布した後,熱インプリントによるシクロオレフィンポリマの成形を行った。図 11 に作製した Si 型及び成形品の SEM 写真を示す。Si 型の微細構造が転写され,成形品の表面に微細なピラーが形成された。あるピラーの高さを測定したところ 19.4μm であり,概ね狙い通りの形状となった。図 12 に成形品の撥水性評価結果を示す。樹脂表面に液滴(純水)5μL を滴下し,接触角を測定した。樹脂表面における液滴の接触角は,微細構造がない場合は 90°,ある場合は 153°となり,撥水性が大きく向上した。以上の結果から,微細構造による撥水機能の付与を確認した。

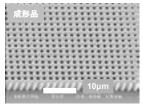
3.5 反射防止構造の形成と評価



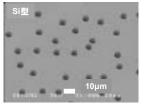


凹型(Φ20μm, 深さ 10μm)と成形品





凸型(□1µm, 高さ5µm)と成形品 図10 Si 型及び樹脂成形品



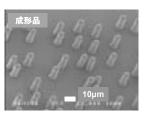


図 11 撥水構造の Si 型及び成形品

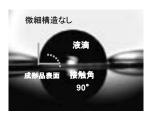
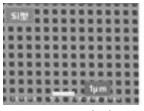




図 12 成形品の撥水性評価



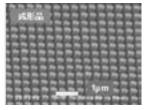


図 13 反射防止構造の Si 型及び成形品

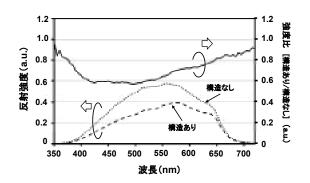


図 14 成形品の反射強度及び強度比

反射防止機能をもたせるためには、光の波長よりも小さい周期構造を形成する必要がある。本研究では、Si型に□200nm、ピッチ 400nm の配列パタンを作成した。図 13 に作製した Si 型及び熱インプリントにより成形した樹脂表面の SEM 写真を示す。Si 型の形状が転写され、樹脂表面に極微細なピラー構造が形成された。図 14 に成形品の反射強度及び強度比を示す。主に波長 400~550nm の領域において、微細構造がある場合には、ない場合に比べ、反射強度が低下した。以上の結果より、微細構造による光学特性の付与を確認した。

4 結 言

MEMS プロセスを用いた極微細金型の作製及び樹脂への構造転写について検討し、以下の結果を得た。

- 1) 電子線描画やレーザー描画によるフォトリソグ ラフィ,及び反応性イオンエッチングを用いて, 極微細構造を有する Si 型, SiO2型を作製した。
- 2) 作製した Si 型, SiO₂型を用いた熱インプリントにより、微細構造を精度よく樹脂に転写した。
- 3) 樹脂成形品について, 撥水性向上や反射強度 の低下等, 微細構造による機能性の付与を確 認した。

文 献

- 1) 木下修一:生物ナノフォトニクス-構造色入門 -,2010,朝倉書店
- 2) 大森滋人:成形加工,Vol.19,No.5,2007,pp. 259-263
- 宮口孝司ほか新潟県工業技術研究報告書, No38,2009,pp.45-50
- 4) 平井義彦:応用物理,Vol.81,No.5,2012,pp. 373-379
- 5) 松井真二:表面科学,Vol.25,No.10,2004,pp. 628-634
- 6) 伊藤浩志:型技術,Vol.25,No.3,2010,pp. 18-22
- 7) F. Lärmer and A.Schilp,1992 German patent DE4241045
- 8) C M Waits et al., J. Micromech. Microeng. **13**(2003)170-177

ペレットストーブ用燃焼容器の破損解析

【再生可能エネルギー関連産業創出支援研究開発事業】

中野正博 松木俊朗 村上周平 後藤仁

Analysis of the damaged Combustion Pot using Stainless Steel for Wood Pellet Stove

Masahiro NAKANO Toshiro MATSUKI Shuhei MURAKAMI Hitoshi GOTO

1 緒 言

昨今の電力不足問題や温室効果ガス削減の取り 組み増加を受け、木質バイオマスを利活用する再 生可能エネルギーが注目されており、中でもペレ ットストーブの需要拡大が見込まれている。

ペレットストーブは、木質粉を固めたペレットを燃焼材として使用し、燃焼容器(以下ロストル)に自動で一定量を供給する機構を持つ。ペレット着火後は、燃焼を継続させるため、常時ロストル下方から外気を送風して炎を吹き上げさせる構造となっている。最近の製品においては、熱効率や着火性能、安全性等を高めた製品も開発されているが、さらなる熱効率の向上が求められている。熱効率の向上には、燃焼温度の上昇が必要であり、ロストルの耐熱性が重要となる。しかし、短期間で変形や損傷が生じてしまう事例があり、耐久性の問題が発生していることから、その原因究明が課題となっている。

本研究では、ロストル材として現在使用しているステンレス鋼について、破損原因の推定を行ったので報告する。

2 破損原因の調査方法と解析結果

2.1 ロストルの外観確認

今回調査したロストルは、家庭用のペレットストーブで使用されていたもので、材質はオーステナイト系ステンレス鋼であった。ロストルの形状は箱型となっており、底面部には送風用の空気穴が多数空いている。損傷状態を確認したところ、箱型容器の外周側表面がまだらに変色し、底面の一部では脱落が見られた。

2.2 ロストルの表面分析

破損したロストルは、外周側で不均一な変色となっていたことから、色の違う各箇所で元素が異なるのか蛍光 X 線により表面分析を行った。

その結果、黄変部において、新品では検出されない硫黄(S)とリン(P)が検出された。これは、ペレットに由来する成分が燃焼時にガス化して表面を変色させたものと推測される。一方、黒変部では著しくクロム(Cr)が減少し、ニッケル(Ni)が増加していた。高温の影響と推測されたが要因が判らないため、断面方向から材料内部を調べた。

2.3 破損部断面における金属組織試験及び 元素分布状態分析

図1のように、損傷が激しかったロストル底面を切断し、破損部周辺の断面を調査した。矢印が空気穴の位置で、脱落箇所の左側近傍である四角い枠で囲んだ観察箇所では、燃焼側において肉厚が減少している様子が見られた。そこで燃焼時の

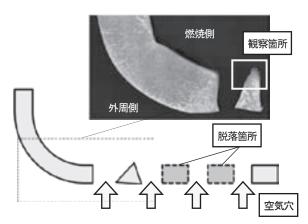
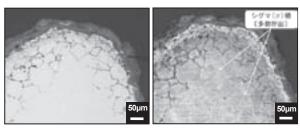


図1 ロストル底面の破損部周辺断面



[A] 腐食なし

[B] 腐食液:カーリング

図2 燃焼面側金属組織

熱影響を調べるために金属組織試験を行った。

図2に、琢磨仕上げのままの組織[A]とカーリング液で腐食した組織[B]を示す。

[A]では、母材表面にスケールが生成しており、表面近傍から内部に向けて、黒く太い線状のものが見られた。これは、結晶粒界に酸素が侵入して酸化物が成長したものと考えられる。さらに、高温で長時間保持されたためか、[B]では母材組織に金属間化合物であるシグマ (σ) 相 12 が多数析出している様子が観察された。これにより、延性が低下して脆化が起こり、亀裂が進展しやすくなったものと推測される。

さらに、母材組織で観察されたものが何であるのか調べるため、電子プローブマイクロアナライザ(以下 EPMA: ㈱島津製作所製 EPMA-1610)により、断面の元素分布状態分析を行った。測定箇所は、金属組織を観察した図1の断面から、さらに研磨した断面で実施した。

図3に、脱落部近傍断面の燃焼側における EPMA 元素マッピング分析結果を示す。酸素(O) が母材である鉄(Fe)の上にスケールとして厚く存在しているほか、内部でも網目状に分布しているのが見られた。この結果から、金属組織で観察された黒く太い線状の物質は、結晶粒界に存在する酸化物であることが判った。さらに、S が表面だけでなく、酸素同様結晶粒界に存在しており、母材の奥深くまで侵入していることも判った。

高温環境下で金属硫化物が生成される場合,結晶粒界が選択的に腐食される傾向が強く,酸化物に比べて多量の欠陥構造を有する3とされる。このため, 亀裂と剥離が急速に促進され,最終的に脱落に至ったものと推測される。

図 4 に、燃焼側と反対の外周側で EPMA 元素マッピング分析を行った結果を示す。母材表面には熱拡散したと思われる Ni の濃化が見られ、その上面には Cr 酸化物が層状に生成している様子が見られた。組織内部では、Ni や Fe が粒状に減少し、逆に Cr、Si が増加していたことから、この粒状物が σ 相の金属間化合物と考えられる。

一方, S は表面で僅かに見られたが内部ではほとんど見られず, O も酸化スケールで確認されたのみであった。このため, 燃焼側では, ペレット燃焼灰に含有する硫黄成分が濃化して高温腐食が起こり, こちら側から亀裂とはく離が進んだものと考えられる。

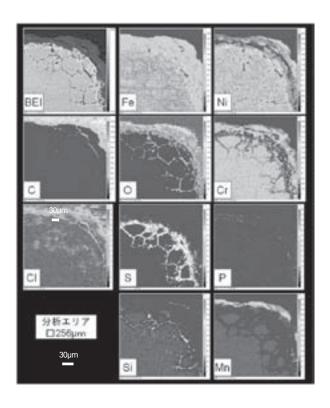


図3 破損部近傍断面の燃焼側における EPMA元素マッピング分析

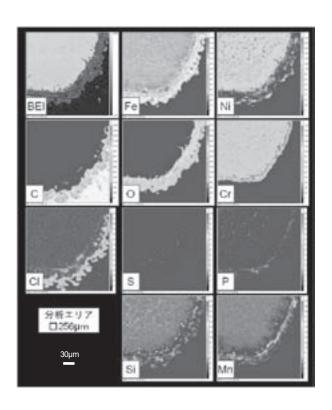


図4 破損部近傍断面の外周側における EPMA 元素マッピング分析

2.4 各種ステンレス鋼の高温酸化試験

EPMA分析の結果、破損要因として硫黄成分が 関与していると推測されたため、一般的に使用さ れるステンレス鋼について高温酸化試験を行い、 硫黄の影響を受けない状態での耐酸化性、耐熱性 が高い鋼材を確認することとした。

材種はオーステナイト系 3 種(SUS304, 310S, 316), フェライト系 1 種(SUS430), マルテンサイト系 2 種(SUS420J2, 440C) 4の計 6 種類を選定した。試験片前処理として厚さ 4mm の板材から10mm 角に切り出し、表面を琢磨仕上げして供試材とした(図 5)。

熱負荷条件は、保持温度を 1000, 900, 800℃, 保持時間を 1, 10, 50, 100h とし、大気雰囲気中 で連続的に酸化した。試験後、樹脂包埋して中央 部付近を切断、琢磨仕上げし、断面の顕微鏡観察 から酸化状態を評価した。

酸化膜の生成状況について、光学顕微鏡(OM) 及び電子顕微鏡(SEM)により調べた。OM 観察から、温度が高く時間が経過するほど酸化膜が厚くなっている様子が観察された。図6に1000℃50h保持試験における酸化膜の断面SEM写真を示す。材種により酸化膜の生成状況や構造が異なることが判った。特にSUS420J2では、図7[A]に示すとおり酸化膜の層間ではく離が観察され、はく離部を拡大した[B]では、組織形態の違いから、酸化膜が3層はあることが観察された。

さらに、図 8 に示す EPMA 元素マッピング分析を行ったところ、厚さ方向において Fe に濃度

差が見られたことから、酸化膜の層によって価数 の異なる酸化物が生成していると考えられる。

また、Cr も酸化膜層によって分布に差があり、SUS420J2 は、はく離部近傍で濃化し、SUS430 は母材側の酸化膜層で濃化が見られた。これは、材料への Cr 添加量の違いにより、生成される Fe-Cr 化合物の状態が異なるためと推測される 5。

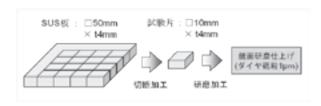


図5 高温酸化試験片の前処理方法

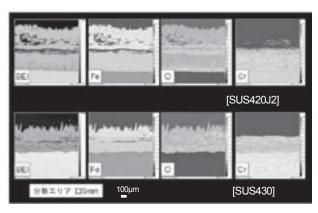


図8 SUS420J2 及び SUS430 における 酸化膜の EPMA 元素マッピング分析

[SEM]

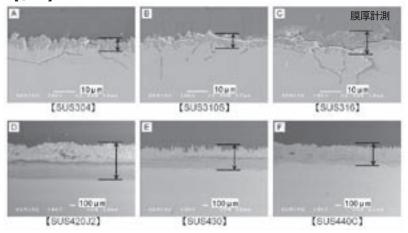
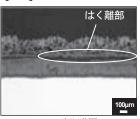
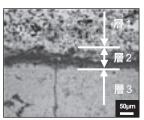


図6 各種ステンレス鋼の高温酸化試験(1000℃50h) における酸化膜の電子顕微鏡写真

[OM]



[A] 酸化膜層



[B] はく離部拡大

図7 SUS420J2 酸化 膜の層間はく離

次に、SEM 写真から膜厚計測を行い、温度による影響を調べた。図9に、温度 1000℃での酸化膜厚さと試験時間の関係を示す。

マルテンサイト系及びフェライト系では, 1000°C100h において酸化膜が厚さ 1mm 前後まで成長した。また、オーステナイト系では酸化膜の成長速度は他より遅いが、SUS304及び316では、試験時間が長くなると酸化膜のはく離現象が起こり周囲への飛散が見られた。

その一方, SUS310S は酸化膜の成長もほとんどなく, 耐酸化性, 耐熱性は良好であることが確認された。これは, Cr含有量が多いことから, 表面に安定的な Cr酸化膜が形成されて保護しているためと考えられる。

以上のことから、今回破損した材料に使用されたオーステナイト系 SUS では、高温での酸化のみでは短期間で脱落に至らず、ペレットに含有していたと思われる硫黄成分が損傷に大きく関与したと言うことができる。このため、実際に使用されるペレットの材料成分を把握しておくことが重要となる。

2.7 破損経過の推定

破損の経過としては、①金属組織へのシグマ相 析出による母材の脆化、②母材の結晶粒界に酸素 に加えて硫黄も入り込み、粒界硫化による浸食で 燃焼面から急速に亀裂が進展、②熱膨張収縮によ る亀裂とスケールはく離が繰り返し発生、③母材 の肉厚が徐々に減少して最終的に破断及び脱落、 という経過を辿ったものと推測される。

3 結 言

ステンレス製ロストルの破損原因について,調 査解析を行った結果をまとめると,以下のとおり である。

- 1) 脱落部周辺では、組織に σ 相が析出し脆化現象が起こる。
- 2) 母材内部の結晶粒界には、酸素だけでなく硫黄も 入り込むため、腐食速度が急激に増大し、粒界硫 化による亀裂が進行する。
- 3) 大気中における高温酸化の連続試験で, SUS310Sの耐熱性は良好である。

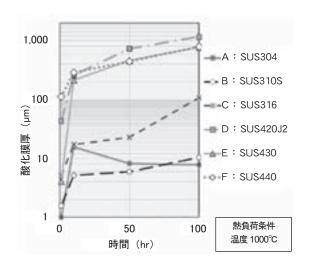


図9 酸化膜厚さと試験時間の関係

文 献

- 1) 須永寿夫: ステンレス鋼の損傷とその防止, 日刊工業新聞社, 1977
- 2) 日本金属学会編:金属便覧,丸善,2000
- 3) ステンレス協会編: ステンレス鋼便覧, 日刊工業新聞社, 1995, 390 頁
- 4) JIS G 4305: 冷間圧延ステンレス鋼板 及び鋼帯(2012)
- 5) 菊地正夫: ステンレス鋼の高温特性, Sanyo Technical Report Vol21(2014) No.1

鋼材溶接部の防錆性の向上

【共同研究支援研修(ORT)事業 実施期間 平成 27 年 2 月 2 日~3 月 4 日】

吉田一東* 多田真弓* 佐藤啓* 大津加慎教

Development of Corrosion Resistant on Steel Weld Zone

Itto YOSHIDA* Mayumi TADA* Hiraku SATO* Yoshikazu OTSUKA

1 緒 言

業務用車両への架装部材は実車両に合わせて 様々な形状のものが作製されるが、個々の車両構造や用途により形状や大きさが異なる。材料には 構造用圧延鋼材が用いる場合が多く、溶接による 接合手法が大部分を占めている。これら架装部材には塗装を施して高品位な外観と防錆性とを付与してはいるが、経年で錆が発生してしまう場合が少なくない。特に錆の発生頻度は鋼材溶接部で高い傾向にある。顧客からは上記性能の長寿命化の要望が強くなってきており、他社との差別化を図る上でも解決すべき課題となっている。

しかしながら、架装部材は実車両に取り付けた 状態で作製されたものであるため、加熱処理や浸 漬処理を行う手法では対応できない。さらに個々 の車両で形状が異なるために画一の作業手順での 工程実施が困難であり、複雑な形状をしているも のが多いために煩雑な作業を要するものは現実的 ではない。今回の検討では溶接部材のモデル試験 片を作製し、EPMAによる表面分析ならびに錆の 発生状態の確認を行った。次いで、種々の比較的 簡便な防錆処理を施してから塗装したものについ て、外観観察ならびに中性塩水噴霧性試験での防 錆性の評価を行った。

2 実験方法

2.1 溶接試験片の作製

SS400 鋼板(厚さ 3.2×長さ 150×幅 75mm)を、長辺方向に 25mm ずつ重ね合わせたものを実作業と同様の操作で溶接した。その後、手工具によるスパッタ除去後にウエス拭きによる脱脂を行ったものを溶接試験片とした。

2.2 溶接試験片表面の元素分布評価

溶接試験片の表面を EPMA 分析装置(日本電子製 JXA8800L)を用いて元素分布の評価および X 線像の観察を行なった。

2.3 溶接試験片の発錆状態観察

溶接試験片を、水道水を入れたポリプロピレン 製容器内に水に直接接触しないように設置し、ポリ塩化ビニリデンフィルムで容器を覆った。室温で7日間放置して錆の発生状況を確認した。

2.4 防錆処理剤

防錆処理材には**表 1** に示した 4 種の系統ものを 所定の溶媒で希釈したものを用いた。

2.5 塗料

下塗りに溶剤系合成樹脂塗料,上塗りに溶剤系 1 液変性エポキシ塗料を用いた。希釈シンナーに はそれぞれ専用のものを使用した。

2.6 塗装試験片

溶接試験片に全面または溶接部から片側 15mm の幅となるように、濃度を変えた防錆処理剤を刷毛で塗布して一昼夜放置した。これに所定の下塗りおよび上塗り塗料を、それぞれ乾燥膜厚が30μm となるように 1day2coat でスプレー塗装したものを塗装試験片とした。

表1 防錆処理剤と液性および希釈溶媒

防錆処理剤	液性	希釈溶媒
リン酸鉄系	酸性	水
錆転換系	酸性	水
シラン系	アルカリ性	水/エタノール
ウレタン系	中性~弱酸性	ウレタンシンナー

^{*} 株式会社サニックス

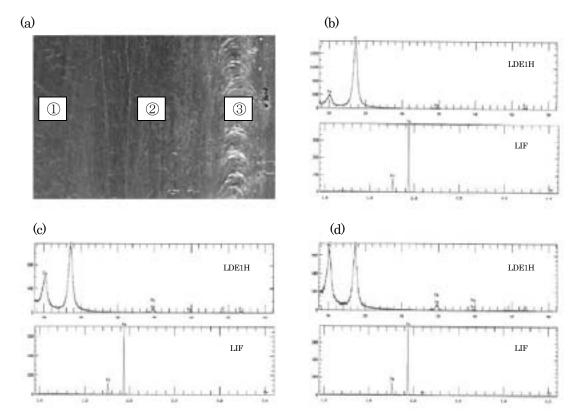


図1 溶接試験片の表面の写真(a)と①の部位の EPMA チャート(b)、②の部位の EPMA チャート(c) および③の部位の EPMA チャート(d)

2.4 塗膜性能評価

塗装試験片に対して中性塩水噴霧試験 (JISK5600-7-1:1999)を48時間行なった後に, 目視およびデジタルマイクロスコープを用いた外観評価と, クロスカット法による付着性評価 (JISK5600-5-6:1999)を行った。クロスカット法で密着性が良好であったものについては, 別途スクラッチを入れた中性塩水噴霧試験を48時間 行い, スクラッチからのスクレープ幅を測定した。

3 実験結果および考察

3.1 溶接試験片表面の元素分布評価

溶接試験片の表面写真と EPMA 分析装置で元素分析を行った際の検出結果を図1に示した。酸素および鉄の Ka線はそれぞれ LDE1H 検出器の23.5Å 付近および鉄は LIF 検出器 1.93Å 付近にピークを示すが、溶接部から10mm程度以上離れた部位①では酸素と鉄の Ka線強度比(OKa強度/FeKa強度)はほぼ一定であった。しかし溶接ビード部から10mm程度未満の部位②ではKa線強度比が低下し、ビード部③ではさらに低下していた。溶接による表面元素分布の影響はビード部か

ら 10mm程度まで及んでおり、酸素の構成比が少なくなっているのが確認できた。

3.2 溶接試験片の発錆状態観察

常温高湿度下に1週間放置した溶接試験片の錆の発生状況を確認したところ、溶接ビード部から10mm程度の範囲での錆の発生が確認できた(図2(a))。これは上述の溶接による影響で Kα線強度比が低下した部位とほぼ一致しており、安定な黒錆 (Fe₃O₄:四酸化三鉄)相の損失によって酸素や水との遮蔽能が低下したために錆が発生したものと推測された。他にもスパッタ付着部や手工具による欠損部、溶接部の微細孔での錆発生が多いことが確認されたが、これは広義のすきま腐食によるものと推測された(図2(b)、(c)および(d))。

スパッタの付着は溶接ビード部近傍で顕著であることと発錆状況および前述の EPMA の結果から,防錆処理は全面に施すのではなく,溶接ビード部およびビード部から 10mm 程度の範囲について行えば効率がよいと考えられた。そのため,防錆処理を施すのは,多少の余裕をもたせて溶接ビード部から 15mm 程度までの範囲とすることとし,試験片についても同範囲で処理を実施した。

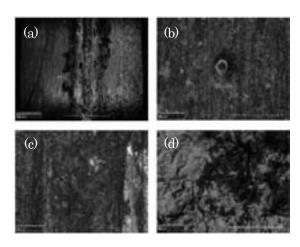


図2 溶接試験片の錆の発生状況写真 (a)溶接ビード部周辺 (b)スパッタ付着部 (c)手工具による欠損部 (d) 溶接部の微細孔

3.3 塗膜性能評価

防錆処理剤で処理したものおよび未処理のものについて、塗膜の平滑性観察、塩水噴霧試験後の 錆の発生状況観察およびクロスカット法による付着性評価を行った結果を表2に示す。平滑性はウレタン系の防錆処理剤を用いたものでやや低下が認められたが、他の系はいずれも良好であった。デジタルマイクロスコープ観察では、わずかにゆず肌状の表面状態となっているのが観察された。生成したウレタン層が、塗料に使用されている溶剤により影響を受けたものと推測された。これはウレタン系の防錆処理皮膜に塗料用シンナーを用いた液滴スポット試験を行った際に、ウレタン相の平滑性が悪化したことでも確認できた。

塩水噴霧48時間後の錆の発生状況観察では、リン酸鉄系および錆転換系の処理を施したものは一

表 2 塗膜の平滑性観察、塩水噴霧試験後の錆の 発生状況観察および付着性評価結果

20-21/10-03-01/10-01-01-01-01-01-01-01-01-01-01-01-01-0								
防錆処理剂	平滑性1)	纳発生 20	付着性3)					
リン酸鉄系	0	Δ	0					
餺転換系	0	Δ	0					
シラン系	0	0	×					
ウレタン系	0	0	0					
未処理	0	0	0					

- 1) ◎:良好 ○:ほぼ良好 △:やや不良 ×:不良
- 2) ◎:無し ○:ほぼ無し △:やや多い ×:多い
- 3) ◎:分類 0 ○:分類 1 △:分類 2 ×:分類 3 以下

部錆の発生が認められた。防錆処理後にウエスによる拭き取りや水洗除去を行ったものについても 試験したが、錆の発生は完全には無くならなかった。残存する酸性の処理剤の影響と考えられた。 シラン系およびウレタン系の防錆処理を行ったものは、未処理のよりも良好な結果を示した。

付着性評価では、シラン系のものは剥離が観察 された。防錆皮膜と使用した塗膜との密着性が不 足していたためと推測された。未処理のものはカ ットの縁に沿ってわずかに剥離が観察された。リ ン酸鉄系、錆転換系およびウレタン系の付着性は 良好であった。

ウレタン系防錆処理剤に含まれるイソシアネート基は図3に示すように、硬化剤中の水酸基との 硬化反応により密着性の良好なウレタン層を形成 することに加え、すきま腐食の要因となる鋼材に 残存する水と反応することで水分の除去に寄与す るため、良好な付着性とともに錆の発生を抑制す ると推測された。

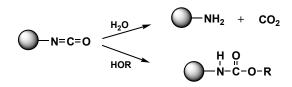


図3 イソシアネート基の反応

次いでウレタン系の防錆処理を行った塗装系について、スクラッチを入れた中性塩水噴霧を 48 時間行い付着性試験を行った。結果を図4に示した。スクレープ幅は未処理のものでは最大で片側 3mm 程度であったが、ウレタン系の防錆処理を行ったものは1mm未満に改善した。

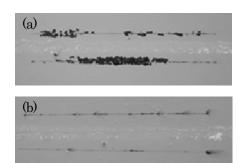


図4 スクラッチ入り中性塩水噴霧試験結果 (a) 未処理 (b)ウレタン系防錆処理

4 結 言

- (1) SS400 材を使用した業務用車両への架装 部材の防錆性向上の検討として、溶接部材の モデル試験片を作製し、EPMAによる表面分 析ならびに錆の発生状態の確認を行い、防錆 処理を施す範囲を特定した。
- (2) 系統の異なる防錆処理剤の検討を行い、塗膜性能試験を実施することで、防錆処理剤種による特性を把握できた。
- (3) 今回の検討ではウレタン系の防錆処理剤 が総合的な観点から適していた。
- (4) 今回検討したウレタン系の防錆処理剤は、 塗装後の塗膜の表面が僅かにゆず肌状となる のが確認された。ウレタン層が塗装に使用さ れる溶剤により影響を受けたものと考えられ る。

本報で記載したものは共同研究支援研修(ORT) 事業により 10 日間で実施したものである。現在, この結果を基にウレタン系の防錆処理剤について, 外観の改善手法を継続的に弊社内で実施している ところである。

謝 辞

共同研究支援研修にあたっては、山形県工業技 術センターの皆さまよりご指導ならびにご協力を 頂きました。ここに謝意を表します。

鋳ぐるみ温調金型を用いた射出成形品の そり変形とシミュレーションとの比較

【超精密等技術融合プロセス開発事業】

後藤喜一 村上周平 大津加慎教 江部憲一 松木和久

Simulated results of the warpage of Injection-molded article made by Temperature control mold with Insert casting

Kiichi GOTO Shuhei MURAKAMI Yoshikazu OTSUKA Kenichi EBE Kazuhisa MATSUKI

1 緒 言

自動車部品を始め、金属部品の樹脂化が進められている。そのため、より精密な樹脂成形及び高品質な成形品が求められている。例えば形状精度向上、成形時間短縮など種々の要求がある。しかし、従来の金型技術では形状精度の向上と成形時間の短縮はトレードオフとなり、両立に限界がある。

従来の金型は直線の水管を組み合わせて温調している。このため、金型表面と水管との 距離が遠い場所では樹脂から移動した熱を除 熱しきれなくなるため、成形品を均一に冷却 できず、変形が大きくなる。

これまで当センターを中心に県内企業と共同で開発を進めてきた「新規鋳造材料を用いた金型技術の高度化」¹⁾では、温調設計の自由度を増すことで成形品の寸法精度向上及び生産サイクル時間短縮が得られる可能性を示した。また、CAEの活用により充填不良等の成形不具合の事前解析が行われていることから、プラスチック成形加工に関係する業界において、より川上での設計が重要視されていることが伺える。

上記背景により、今後業界のニーズに答えていくためには、鋳ぐるみ温調金型を例とする金型温調技術や水管レイアウトなどの金型冷却設計が重要となると考え、曲線の冷却水路金型による形状精度の向上について研究を実施した。

2 冷却水路設計・金型製作及び成形実験 2.1 評価モデル

射出成形による部品は多様な平面,曲面を 組み合わせた3次元形状で厚みも部分によっ て異なる偏肉となっている。従って,部品毎 に変形傾向や程度は様々で,しかも解析は複 雑となる。そのため,解析が比較的容易でし かも変形が顕著に表れる3次元形状を検討し た。その結果,2次元の座標で評価でき,各 面が交線を境に内側に倒れることにより内そ りが発生しやすい図1に示すような箱形とし た。モデルの寸法は,外径寸法で縦90mm, 横90mm,高さ30mm,肉厚が2mmである。 底面中央にダイレクトゲートを設けた。

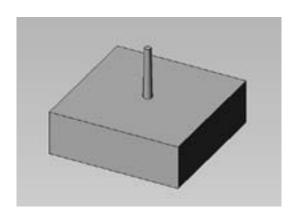


図1 モデル成形品形状

2.2 冷却水路の設計

冷却水路を組み込んだ金型を図2と図3に示す。水路検討にあたり、本試験では水管の外径を12mm、肉厚を2mmとした。樹脂から金型に移動する熱は金型のコーナー部に蓄積し易く、内側の温度が外側よりも相対的に高くなり、樹脂温度が不均一となり成形後のそりが発生する。有限要素法で温度分布を解析し、図2の様に熱が蓄積されやすい可動側コーナー部に積極的に水管を配置した。多数の冷却パターンで影響を調べることができるように3系統の冷却回路とした。固定側には、図3のように成形品外側の周囲を通る2系統水路を配置した。計算ソフトは、オートデスク(株)製の Mold flow Insight を使用した。

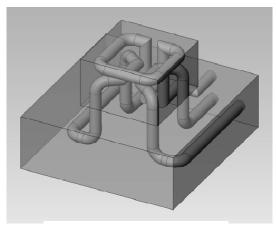


図2 可動側冷却水路

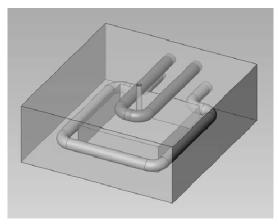


図3 固定側冷却水路

2.3 試験金型製作

試験金型製作は、大きく分けて次の 3 工程で行った。複数の水管を曲線状に曲げて溶接で接合する工程、先の工程で製作した水管を鋳型に配置後、鋳造して水管鋳ぐるみ部材を製作する工程(図 4)、水管鋳ぐるみ部材を機械加工で所定の形状寸法に削りだす工程で行った。機械加工後の入れ子は三次元測定機で寸法を測定し所定の寸法であることを確認した。入れ子をダイセットに組み付けて試験金型として用いた(図 5)。また、測定箇所を特定するために、I(アイ)形状を金型に彫り込んだ。



図4 試験金型の鋳造の様子

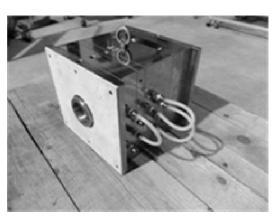


図5 試験金型

2.4 成形実験とそり変形量実測

射出成形に日本製鋼所製(株)製の電動射 出成形機 JSWJ100ELⅡを使用した。金型冷 却媒体の温度調節に (株) シュトルツ製の自 動温度調節器 TYPE-TB-31 を使用した。また、 金型固定側と金型可動側にそれぞれ温度調節 器を1台ずつ接続し、独立して温度調節を行っ た。樹脂材料は、典型的な非晶性樹脂のポリ スチレン(以降 PS と略す)と典型的な結晶 性樹脂のポリプロピレン(以降 PP と略す) を用いた。PS, PP とも射出成形標準グレー ドを使用した。PSは、DIC(株)製のディッ クスチレン GR-3500(MFR8.0)を使用した。 PP は、日本ポリプロ(株)製のノバテック PP MA3 (MFR11) を使用した。ポリスチ レンは成形機投入前に熱風乾燥機を用いて 80℃で5時間乾燥させた。そり変形量は、万 能測定顕微鏡を使用して測定した。図6に実 測箇所を示す。

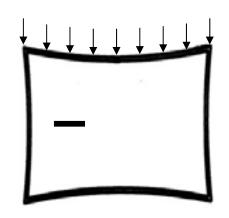


図 6 そり変形量の測定箇所 (10mm 間隔で変形量を測定)

3 実験結果

3.1 PS の射出成形

成形条件を表 1 に示す。樹脂温度は,カタログを参考に設定した。冷媒温度は,予備成形を行い,金型表面温度が 50℃となる温度を狙って設定した。金型表面温度は,接触式熱電対型温度計を用いて測定した。図 7 に PSの射出成形品の全体像を示す。底面中央の凸部は樹脂注入部である。また,測定箇所を特定するために,金型に彫り込んだ I (アイ) 形状模様が確認できる。

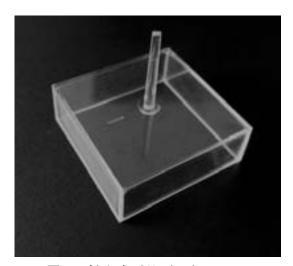


図7 射出成形品 (PS)

表1 PSの成形条件

項目		条件
樹脂温度	(℃)	230
冷媒温度	(℃)	40
射出時間	(sec)	0.78
保持時間	(sec)	5.0
冷却時間	(sec)	10.0

3.2 PP の射出成形

3.2.1 温調効果の検証

PPの成形条件を表2に示す。樹脂温度は、カタログを参考に設定した。図8にPP樹脂の全ての水管による温調有りと温調無しの成形品比較例を示す。

温調しない場合は明らかな内そりが観察できるほど変形しているのに対し、温調した場合は肉眼では内そりと認識できないほど変形が小さい。このことから、解析結果のとおり蓄熱部を効果的に除熱することで成形品の寸法・形状精度が向上することを検証できた。

3.2.2 温調金型による効果

温調効果の検証のために、金型可動側について冷却方法を変えて PP の成形を行った。 評価は冷媒を流さない無温調,2 回路使用し た場合,3回路全て使用した場合の3つのケースについて行った。3回路の場合,箱のコーナー部の蓄熱を防ぐことができる。2回路使用した場合の水管図を図9と図10に示した。それぞれの成形品のそり変形量を比較した結果を図11に示す。温調したものは無温調に比べ変形が減少している。また2回路は3回路に比べ0.2mm程度反りが大きくなっていることがわかる。

表2 PPの成形条件

項目	条件
樹脂温度(℃)	230
冷媒温度(℃)	40
射出時間(sec)	0.78
保持時間(sec)	35.0
冷却時間(sec)	15.0

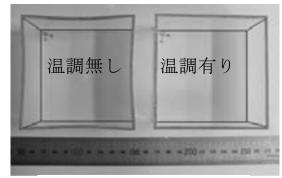


図8 温調効果の比較 (PP) (枠は成形品の外周)

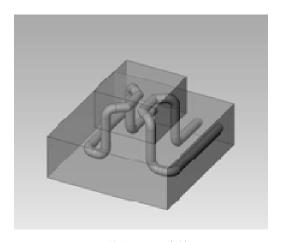


図9 可動側2回路使用

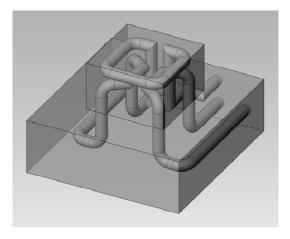


図 10 可動側 3 回路使用

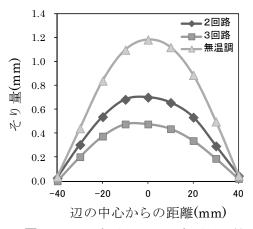


図 11 PP 成形品のそり変形量比較

3.3 計算値と実測値の比較

図 12 と図 13 にそれぞれ全ての水管に媒体を流した場合の PS と PP の計算値と実測値の比較を示す。 PS, PP どちらも計算値と実測値がほぼ同じ値を示した。さらに、 PS は計算値と実測値がほぼ一致した。一方、 PP は PS に比べて計算値と実測値の差が大きかった。この PS の結果と PP の結果の違いは、 PP の固化時に発生する結晶化による潜熱が、計算時の見積よりも大きかったためではないかと推測する。今後解析を進め、これらを明らかにしていく予定である。

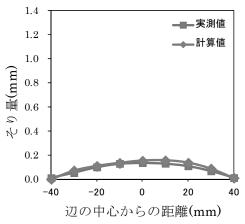


図 12 PS の計算値と実測値の比較

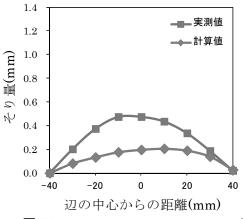


図 13 PP の計算値と実測値の比較

4 結 言

複数の水管配置モデルで解析し、熱が蓄積 しやすいコーナー部の除熱効果を検討した。 さらに鋳ぐるみ技術で試作した金型を用いた 射出成形実験により検証を行った。

試験金型を用いて検証実験を行った結果, 下記のことがわかった。

- 1) 蓄熱部を効果的に除熱することで成形品の寸法・形状精度が向上することを検証できた
- 2) **PS** では、そりの計算値と実測値が良く一 致した。
- 3) PP は、そりの計算値と実測値の差が PS での差に比べて大きかった。PP の固化時に発生する結晶化による潜熱が、計算時の見積よりも大きかったためではないかと推測する。今後解析を進め、これらを明らかにしていく。

謝 辞

試験金型製作にあたり,加工に協力して頂いた有限会社渡辺鋳造所様、株式会社ナガセ様、株式会社コアタック様に感謝申し上げます。

文 献

山形県工業技術センター第73回研究・成果発表会講演要旨集,(2010)P40-41.

AI-Mg 系合金鋳物の結晶粒径に及ぼす Ti-B 系微細化剤の影響

【工業技術センター試験研究事業】

齋藤壱実 藤野知樹 松木俊朗

Influence of Ti-B grain refiner on grain size of Al-Mg alloy castings

Kazumi SAITO Tomoki FUJINO Toshiro MATSUKI

1 緒 言

鋳造用アルミニウム合金の中で AC7A (Al-Mg 系合金鋳物)は耐食性や鋳放しでの機械的特性が 優れるとされるが、鋳造性が劣り、鋳造品におい てはひけ等の鋳造欠陥が実体特性に及ぼす影響が 大きい。一般的に、鋳造品の品質を改善するには 溶湯処理による金属組織の微細化が有効であると され、純アルミニウムやAC4C (Al-Si-Mg 系合金 鋳物) については、Ti-B系微細化剤の結晶粒微細 化効果が報告されている 1), 2)。 しかし AC7A につ いては微細化剤の効果が明らかにされていない。 また、AC7Aはひけ防止のため鋳造方案において 押し湯の占める割合が大きくなる。これを戻り材 として再利用した際、合金成分である Mg の減耗 や溶湯の汚染、添加した結晶粒微細化剤のフェー ディングなどの影響による品質の低下が懸念され るものの¹⁾, 具体的な検討例は少ない。

本研究はAC7Aに対するTi-B系微細化剤の添加が金属組織に与える影響について調査することを目的とした。

2 実験方法

2.1 結晶粒微細化に及ぼす微細化剤の添加量 の影響

抵抗式電気炉及び#15 黒鉛るつぼを用いて表 1 に示す AC7A 鋳塊及び Al-5%Ti-1%B (微細化剤)を溶解した。溶解材料の配合は、微細化剤なしの条件に加え、計算上 Ti 含有率が 0.02, 0.05, 0.1, 0.15mass% (以下, 0.02Ti, 0.05Ti, 0.1Ti, 0.15Ti) になるように調整した。溶解温度は 750° C とし、鋳塊及び微細化剤を完全に溶解した後に溶湯処理としてフラックスを添加し除滓処理を行い、 N_2 ガスによる脱ガス処理を行った後、溶湯を一定時間沈静させた。その後、シェル型に注湯し、図 1 に示す肉厚 t=50, 30, 20, 10, 5 mm を有

する階段状試験片を採取した。微細化剤なしの階段状試験片採取の際には、鋳型に熱電対を設置し、各肉厚部の冷却曲線を取得した。また、階段状試験片の下部から 15mm の位置で切断し、研磨、5%HF 溶液によるエッチング後、光学顕微鏡で断面組織を観察した。結晶粒径は組織写真上に直線を引き、その直線と粒界とが交わる交点数から算出する切片法により求めた。一部の試料の t=50 mm 部について電子線マイクロアナライザ (EPMA) を用いて二次電子像の観察及び元素マッピングを行い、合金及び微細化剤に含有する成分元素の分布を調べた。

表 1 溶解材料の化学組成 単位: mass%

	Cu	Si	Mg	Zn	Fe	Mn	Ni
AC7A 鋳塊	0.00	0.04	5.1	0.00	0.12	0.5	0.01
Al-5%Ti-1%B	1	0.14	1	1	0.18	-	1
JIS H5202 (参考) AC7A	0.1 以下	0.20 以下	3.5 ~ 5.5	0.15 以下	0.30 以下	0.6 以下	0.05 以下
	Ti	Pb	Sn	Cr	В	Al	
AC7A 鋳塊	0.01	0.00	0.00	0.00	-	残部	
Al-5%Ti-1%B	5.0	1	1	1	1.0	残部	
JIS H5202	0.20	0.05	0.05	0.15	_	残部	

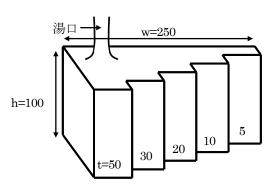


図1 階段状試験片 単位: mm

2.2 繰り返し溶解による微細化効果の評価

戻り材使用時の影響を調べるため、0.1Ti について2回、3回、10回の繰り返し溶解を行った。使用した鋳型、材料、溶解時の溶湯処理及び温度は2.1と同様とした。また、合金成分である Mg 及び微細化剤成分である Ti, Bについて ICP 発光分光分析による定量分析を行い、繰り返し溶解による変化を調べた。分析用の試料は、階段状試験片のt=50 mm の上部に設けた湯口部近傍より採取した。

2.3 溶湯保持による微細化効果の評価

溶湯保持の時間経過に伴うるつぼ内での Ti 及び B の挙動を調べるため、750℃で溶湯を保持し、沈静直後の注湯の時点を 0 h とした場合の-0.33 (脱ガス後 750℃に達した時点),0,0.5,1,2,4 h 経過時の溶湯をるつぼ内から採取し、 Ti 及び B の定量分析を行った。溶解材料、溶湯処理、溶解温度は 2.1 と同様とした。分析試料は、湯面より深さ 70 mm 程度までガラス管を挿入しピペットにて吸い上げて採取した。この際、湯面からるつぼの底まではおよそ 200mm であった。また、4 h 経過時の溶湯から図 1 の階段状試験片を作製して微細化効果を評価した。

3 実験結果及び考察

3.1 結晶粒微細化に及ぼす微細化剤の添加量の影響

図2に微細化剤なしの階段状試験片作製の際に 熱電対で実測した各肉厚における冷却曲線を示す。 肉厚が薄くなるに従い冷却速度が大きくなった。

図3に断面組織を、図4に各微細化剤添加量における肉厚と結晶粒径との関係をそれぞれ示す。 微細化剤添加の有無及び多少に関わらず薄肉部ほど結晶粒径が小さくなる傾向であった。これは肉厚が薄くなるに従い、注湯後の冷却速度が大きくなることに起因すると考えられる。また、微細化剤の添加により結晶粒が細かくなり、微細化剤添加量の最も少ない 0.02Ti でも微細化効果があることが分かった。さらに、肉厚の違いによる結晶粒径の差も小さくなった。0.1Ti について高倍率で観察したところ、結晶粒中心付近に花弁状組織が見られ、同様の組織は各肉厚及び他の微細化剤添加した試料についても確認された。微細化剤の添加が花弁状組織の生成に寄与したと考えられる3。 図5に0.1Tiのt=50 mmの試料断面における二次電子像及び EPMA 元素マッピング像を示す。二次電子像より結晶粒中心付近に花弁状組織が見られた。この花弁状組織と Ti の分布状態は一致していることが分かった。B は結晶粒中心に向かってやや濃化する傾向が見られ、一方 Mg は結晶粒界近傍で濃化する傾向が見られた。図3の(f)における花弁上組織及び図5のTi の分布状態より、溶湯中に微細分散した TiAl3化合物あるいは TiB2化合物が α-Al 相の凝固中心となり包晶反応が進行したと考えられる3。このことより、凝固の過程で結晶粒の生成が促進され、結晶粒の微細化につながったと考えられる。

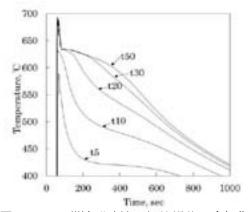


図2AC7A(微細化剤なし)注湯後の冷却曲線

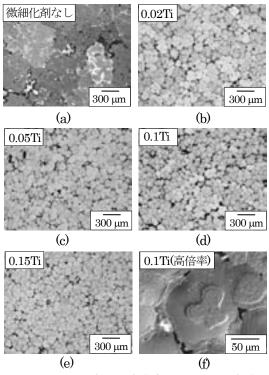


図 3 AC7A 階段状試験片 t=50 mm 試料断面の金属組織

(a), (b), (c), (d), (e): 低倍率, (f): 高倍率

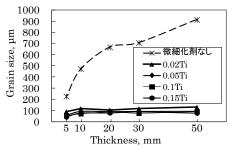


図 4 各微細化剤添加量における肉厚と結晶粒 径との関係

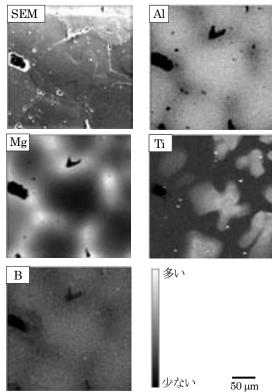


図 5 0.1Ti の階段状試験片 t=50 mm 試料断面における二次電子像 (SEM) および EPMA 元素マッピング像

3.2 繰り返し溶解による微細化効果の評価

図6に0.1Tiの繰り返し溶解によるt=50 mmの断面組織の変化を、図7に結晶粒径の変化をそれぞれ示す。各肉厚において繰り返し溶解数が増えるに従い、結晶粒径がやや粗大化する傾向となったが、微細化剤なしと比べ結晶粒は細かく、微細化効果は残っていることが分かった。図6(e)、(f)及び(g)に0.1Tiの2、3及び10回溶解の高倍率で観察した金属組織をそれぞれ示す。図4(f)の0.1Tiの1回溶解の花弁状組織と比較し、溶解数が増えるのに伴って花弁が伸びた組織を呈した。繰り返しの溶解による熱履歴が微細化剤に与えた影響であることが考えられる。表2に各繰り返し溶解数

における ICP 発光分光の分析結果を示す。溶解数が増えるに従い、微細化剤成分である Ti, B 及び合金成分である Mg が減少した。この原因として、これらの成分が溶解中に酸化し、溶解毎に行うフラックスを用いた除滓処理によってフラックスと反応して除去されたと考えられる。 さらに Mg については、Al に比べ蒸気圧が高く一部が蒸発して減耗することが知られている 4。所要の濃度を得るには、これらの成分の補給が必要であると考えられる。

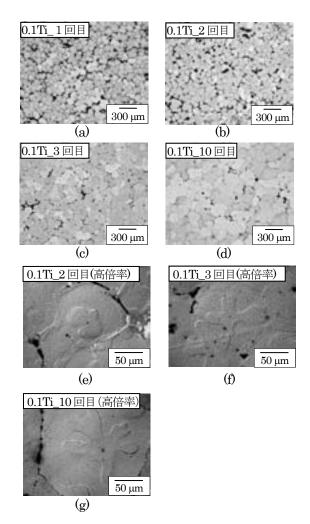


図 6 0.1Ti の各繰り返し溶解数における階段 状試験片 t= 50 mm 試料断面の金属組 織

(a), (b), (c), (d): 低倍率,

(e), (f), (g): 高倍率

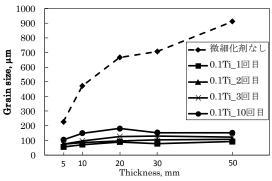


図7 各繰り返し溶解数における 肉厚と結晶粒径との関係

表2 各繰り返し溶解数における成分分析結果 (ICP 発光分光分析による)

溶解回数	Ti	В	Mg
1回	0.069	0.012	4.88
2 回	0.064	0.011	4.23
3 回	0.057	0.006	3.96
10 回	0.045	0.001	2.23

3.3 溶湯保持による微細化効果の評価

図8に溶湯保持時間とTi及びBの濃度との関係を示す。-0.33 hにおけるTi及びBは、それぞれ0.088%,0.016%と目標組成に近い値であるが、0h(沈静直後)においては、0.053%,0.003%と急激に濃度低下が起こり、その後の溶湯保持によりなだらかに濃度が低下している。過去の研究で、微細化剤成分であるTiやBがAl合金の溶湯中で沈降する現象が報告されており2、本実験においても沈降が起こったことにより湯面から70mm深さの位置において濃度低下が起こったものと考えられるが、その現象の解明については今後の検討課題である。

図9に肉厚と結晶粒径との関係について、4h後に鋳込んだ階段状試験片(0.1Ti_4h)と他の試験片とを比較して示す。沈静直後の時点で注湯した0.1Ti_0hと比較すると、各肉厚において結晶粒径の粗大化傾向が見られるが、微細化剤なしに比べ微細化効果は残っていることが分かった。

図10に4h後に鋳込んだ階段状試験片から採取した t=50 mm の断面における金属組織の低倍率像及び高倍率像を示す。保持時間0hの図3(f)の組織と比較すると、4h保持した図10(b)は結晶粒中心に見られる花弁状組織が伸びた組織を呈した。この傾向は3.2の繰り返し溶解による影響

と同様であり、長時間の高温での溶湯保持が微細 化剤に与えた影響であることが考えられる。

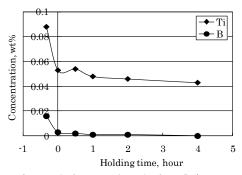


図8 溶湯保持時間と微細化剤成分濃度との関係

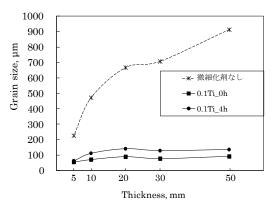


図9 溶湯保持時間の違いにおける肉厚と結晶粒 径との関係

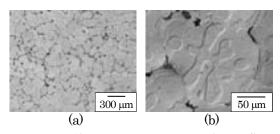


図 10 4 h 保持後に注湯した 0.1Ti の金属組織 (a): 低倍率, (b): 高倍率

4 結 言

AC7A (Al-Mg系合金鋳物) において Ti-B系結晶粒微細化剤の添加が金属組織に及ぼす影響について以下のことが分かった。

- 1) 微細化剤の添加により結晶粒が微細化する。 また, 肉厚(冷却速度)による粒径の差が小さくなる。
- 2) 微細化剤を添加した AC7A では、結晶粒中心 付近に Ti 濃度の高い花弁状の組織が存在し、 これが微細化に寄与していると考えられる。

3) 10 回までの繰り返し溶解及び長時間の溶湯 保持でも、結晶粒の微細化効果は残る。

文 献

- 1) 茂木徹一, 大野篤美: 軽金属, 31(6) (1980) 415.
- 2) 佃誠, 鈴木敏夫, 福井泉, 原田雅行: 軽金属, 29(10) 441.
- 3) 神尾彰彦: 軽金属, 52(10) (2002) 479.
- 4) 藤野紫郎: 軽金属, 16(2)(1966)29.

樹脂へのシアンフリーによる無電解金めっき

【研修報告】

豊田匡曜 堀内伸* 中尾幸道*

Electroless gold plating on plastics without cyanide

Masaaki TOYODA Shin HORIUCHI* Yukimichi NAKAO*

1 緒 言

電子産業では電子部品の小型化、省スペース化 が図られており、めっき技術の向上および開発が 求められている。電子基板の製造工程のひとつで ある表面粗化は,誘電特性の低下につながり,ク ロム酸等の危険度の高い酸化剤を使用する。さら に無電解金めっきでは、毒性の高いシアン化合物 が使われる。国立研究開発法人産業技術総合研究 所ではこれまで、さまざまな金属ナノ粒子のポリ マー表面や内部への金属ナノ粒子の分散・固定化 に関する研究を行ってきた。そのひとつとして, ポリイミド樹脂等にPtコロイド触媒を吸着させ、 塩化金酸と過酸化水素を反応させることで、表面 粗化やシアンを使用することなく金めっきできる ことを明らかにした 1) 2)。しかしながら、Pd 触媒 下ではこの反応速度が小さく、十分なめっきの形 成には至っていない。

今回, Pd コロイド触媒下において塩化金酸と過酸化水素を用いた無電解金めっき浴にさらにアスコルビン酸を添加したところ,良好なめっきが得られたので報告する。

2 実験方法

基材はポリイミドシート(カプトン H タイプ)とし、触媒にはしょ糖を保護材とした Pd コロイドを用いた。めっき液は、塩化金酸水溶液に過酸化水素を加えた浴(従来法)と、この浴にアスコルビン酸(ASC)を加えた浴(新規法)を調整した。めっき処理は、基材を 0.1%ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド水溶液に数秒浸漬後、

Pd コロイド溶液に 30 分浸漬し、めっき液に入れて室温で揺動しながら無電解で行った。密着性を高めるため、めっき後に 240℃で 30 分加熱した。めっき厚はめっき前後の質量変化から算出し、基材とめっきの密着度はテープ剥離試験とスタッドプル法による引張試験で評価した。スタッドピンは φ 2.7mm を用い、めっき面に垂直に接着して引張試験を行った。表面状態を確認するため、オスミウムで被覆した試料を電子顕微鏡で観察した。図 1 に今回のフローを示す。

^{*}国立研究開発法人産業技術総合研究所 ナノ材料研究部門

3 実験結果および考察

還元剤として H2O2 のみを加えた浴でのめっき の外観はまだらであったが、ASC を併用した浴で は光沢のある金色の外観が得られた。めっき時間 とめっき厚の関係を図2に示す。ASC を併用する ことでめっき速度が倍程度に大きくなっていることがわかる。

密着性試験の結果を表1に示す。テープ剥離試験において、どちらの浴で作製しためっき品もめっき後に無処理のままでは剥離したが、熱処理をすることで剥離しなくなった。熱処理によって密着性が向上することが確認された。引張試験において、H2O2のみの浴で作製しためっき品は、めっきの形成が不十分で基材の樹脂が見えており、試験できない状態であった。ASCを併用した浴で作製しためっき品は、試験可能であり、最大点応力は920kgf/cm²であった。破断は樹脂を含む面で起こっており、めっき界面のみでの破断ではないため、良好な密着性があると考えられる。

電子顕微鏡写真を図3に示す。H2O2のみでは 析出した粒子同士のすき間が空いており基材の樹 脂が見えているが、ASCも加えた浴では100nm 程度の大きさの粒子が密に並んでいる様子が観察 された。

今回新たに還元剤として ASC を併用して加えたことで、塩化金酸が金に還元される反応の速度が大きくなり、めっきの形成に至ったものと考えられる。

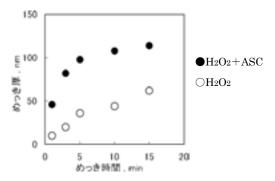
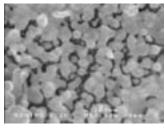
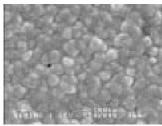


図2 めっき時間とめっき厚の関係





- 100nm

図3 めっき品の電子顕微鏡写真 (上: H2O2, 下: H2O2 と ACS を併用)

4 結 言

ポリイミドシートに、しょ糖を保護材とする Pd コロイド触媒を吸着させ、塩化金酸水溶液に過酸化水素とアスコルビン酸を加えて無電解でめっきしたところ、以下のとおりとなった。

- 1) 過酸化水素のみと比較してアスコルビン酸も添加することでめっき速度が倍程度に大きくなり、 光沢のある金めっきが得られた。
- 2) 引張試験での破断は、樹脂を含む面で起こって おり、良好な密着性が得られた。
- 3) 直径 100nm 程度の粒子が密に析出していることがわかった。

文 献

- 1) S.Horiuchi, Y.Nakao; Surf. Coat. Tech., 204, 3811 (2010).
- 塩内 伸,中尾幸道;プラスチックスエージ,55,57 (2009).

表 1 密着性試験

	十分 一二寸		剥離試験	引張試験		
万伝	還元剤	熱処理前	熱処理後	最大点応力,Kgf/cm²	破断箇所	
従来法	H2O2	剥離する	剥離しない	めっきの形成が不十分なため 試験不可		
新規法	H2O2,ASC	剥離する	剥離しない	920	樹脂を含む	

酵素及び樹脂の複合加工によるリネン改質技術の開発

平田充弘 小関隆博 渡邊健

The Modification of Linen Yarns by Slack Mercerization and Enzymatic Treatment

Mitsuhiro HIRATA Takahiro KOSEKI Takeshi WATANABE

1 緒 言

国内繊維産業の縮小化は下げ止まりの感があるが、大量生産型から高付加価値型への転換は依然として求められている。近年、高付加価値化を図る手法の一つとして、汎用性の高い合成繊維から稀少性の高い天然繊維に切り替える傾向が見受けられる。特に、国内製の春夏商品は秋冬商品に比べ市場の流通が少ないため、冷涼感や吸湿性に優れた素材が開発されれば、一定量の需要獲得に繋がる可能性がある。

麻は、取扱い絵表示ではラミーとリネンが対象となる。断面は、ルーメン(中空)の発達が少なく、側面は直線的である。また、公定水分率や熱伝導率が綿に比べ高く、冷涼感に優れた春夏素材として用いられている。一方、麻糸は伸びが小さいため、横編機での編立では糸切れや布目曲がりが発生してしまう場合がある。また、水洗いによる型くずれや湿摩擦による色うつりは、製品の取り扱いが難しい要因の一つとなっている。

マーセル化は発見者 Mercer に由来する。 Mercer は、綿や麻を水酸化ナトリウム溶液へ無緊 張下で処理すると、膨潤、収縮することを発見し た。現在は、その後 Lowe が見出した緊張下で行 う加工が、膨潤、収縮を抑制しつつ光沢性の向上 に効果があることから、シルケット加工と称され 広く用いられている。

麻に関するマーセル化の報告はあまりない。これまで、ラミーについては、アルカリ処理の濃度と改質ラミーの X線回折強度の関係が報告されている 10。ラミーとリネンは生育地が異なり、ラミーの方が繊維長や繊維径が大きい 20。また、リネンはラミーに対し、リグニン成分が多く、晒し前の生成糸は褐色に呈している他、ルーメンの発達も少なく断面が多角形である30。

これまで、われわれは麻を強アルカリ液へ浸漬

処理するスラックマーセル化加工に取り組んできた 4.5。 綛のマーセル化加工は,綿のシルケット加工に代表されるように,緊張状態で行うのが一般である。 麻はルーメンの発達が少なく,光沢性も高いため,シルケット加工の試みは多くない。 麻のスラックマーセル化加工は,無緊張下で加工を行うことで捲縮性が発現する点に特徴があり,伸縮性などが大きく向上する。

標題の研究は、平成 24-26 年度にかけ取り組んだ。リネン素材の春夏ニット分野への利用を目指し、スラックマーセル化加工の改良やこれに酵素処理、樹脂加工を組み合わせることで、リネン本来の冷涼感を保持しつつ、型くずれや色うつりの低減に取り組んだ。

2 実験方法

2.1 加工方法

マーセル化加工,酵素処理,樹脂加工は,連続 加工の順序を変えて効果を検証した。本研究にお ける標準的な加工条件を以下に記す。

マーセル化加工は、(㈱トスコ製晒リネン 60/1s 糸を 120 回巻の綛 10 g とし、20w%水酸化ナトリウム水溶液に浴比1:30,25°Cで20分間浸漬し、 中和後、洗浄及び乾燥を行った。

酵素処理は、㈱トスコ製生成リネン60/2* 総10 g を浴比1:30 にて、洛東化成工業㈱製エンチロン S-KTL1.0 g/L、デスコ CT2.0 g/L、関東化学㈱製リン酸水素2 ナトリウム12 水和物28 g/L、リン酸2 水素ナトリウム2 水和物5 g/L を加え、55 °C にて30 分間浸漬後、酵素を失活、洗浄乾燥した。

樹脂加工は、㈱トスコ製生成リネン60/2° 綛10 g を浴比1:30 にて、㈱日新化学研究所製シリコンスターM-750C 10 g/L を加え、40 °C にて20 分間浸漬させ、絞り率20%で処理後、80 °C にて10 分間乾燥した。

2.2 特性評価

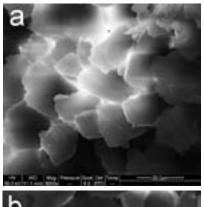
麻の断面は、白金蒸着した繊維を FEI 製Quanta 400 にて電子顕微鏡観察を行った。X線回折測定は、粉末試料を理学電気㈱製RAD-2Bにて行った。結晶化度は、Wave Metrics Inc.製 Igor Pro を用いて算出した。改質糸の番手、より数、強伸度、バリウム活性数、および改質生地の光、洗濯、摩擦などに対する染色堅ろう度、斜行、摩耗損失は、日本工業規格に準拠して試験を行った。改質生地の熱伝導率、冷温感は、カトーテック㈱製、サーモラボII型精密迅速熱物性測定装置で測定し、冷温感は10°C温度差での単位面積当たりの熱流束(g-max値)を求めて評価した。

3 実験結果および考察

3.1 マーセル化リネン糸の構造及び特性評価

リネンへスラックマーセル化加工を行うと、綿 やラミーと同様、断面は膨潤によって拡大する(図 1)。綿のマーセル化加工では、内部細孔(ポア) 量の増加によって,吸湿量や染料吸着量が増加す る 6。マーセル化によるポア量の増加は、JIS L 1095 バリウム活性数の試験で確認でき、綿では 137-204 を示すことが報告されている 7。また, マーセル化綿では、水酸化ナトリウムの濃度が 17w%の時、収縮率が極大、伸度が一定に達する と述べられている 8。そのため、リネンにおいて も同様の適正濃度があると考えられる。マーセル 化晒リネンのバリウム活性数は、常温下、10w% 水酸化ナトリウムで加工を行った場合100,20w% 水酸化ナトリウムで 161-164 であった。加工条件 を 20w%水酸化ナトリウムにした場合, 柔軟仕上 を行ったマーセル化晒リネンのバリウム活性数は 125-133 であった。また、同様に生成リネンをマ ーセル化すると 132-145 であった。バリウム活性 数が低下した原因として, 柔軟仕上に使用した樹 脂剤や生成リネンに含まれるリグニンやペクチン などが、水酸化バリウムの吸着座席数を封鎖した ことが考えられる。

リネン糸のマーセル化において、加工温度と改質糸の番手には高い相関があった(図2)。これには、いくつか要因が考えられるが、一つに水酸化ナトリウムの溶解度が挙げられる。一方、改質糸の伸度は、いずれの加工温度においても10%以上であったが、40°C付近に極大があった(図3)。加工による減量率は約10%でペクチンの含有量と



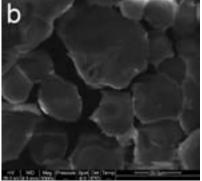


図1 リネン(a)とマーセル化リネン(b)の断面

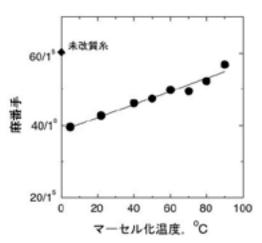


図2 加工温度とマーセル化リネンの番手の関係

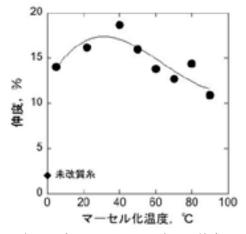
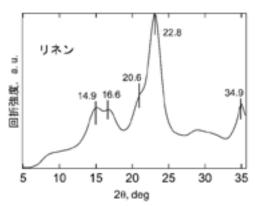


図3 加工温度とマーセル化リネンの伸度の関係



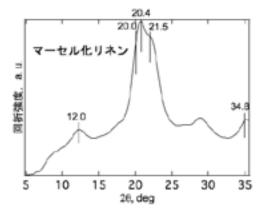


図4 リネンとマーセル化リネンの X線回折パターン

おおよそ一致することから, 40 °C 以上で加工を 行った場合, 精練効果がマーセル化に付随される 可能性が考えられる。

セルロースは、 β -グルコースの 1,4-グリコシド結合を繰り返し単位とするが、単斜晶を単位胞とし、逆向きの 2 分子が平行に配置された状態が安定な I 型とされる 9。この結晶型は 4 種あり、II 型は I 型セルロースをマーセル化処理、III 型セルロースを液体アンモニウム処理、IV 型は II 型またはIII 型のセルロースをグリセリン中 260 $^{\circ}$ にて加熱処理することで得られる 10 。各型の結晶構造は、広角 X 線回折測定によって解析が可能である。

綿の広角 X 線回折測定では, I 型の(101)面は 2θ 16.6°, II 型の(101)面は 2θ 20.0°に赤道線上の回折強度があらわれる II 。 リネンおよびマーセル化リネンの広角 X 線回折測定においても,同様の結果を確認できた(図 4)。無定形領域を除いた結晶部の面積と全面積の比から求めた結晶化度は,未改質リネンが 55%, 20°C で処理したマーセル化リネンが 27%であった。これは,5,40,60°C で処理したマーセル化リネンのがずれの結晶化度も 27%であったため,温度依存性がないこがわかった。さらに,マーセル化リネンの結晶部には 2θ 16.6°の回折強度がほとんど確認できず,スラックマーセル化によって I 型から II 型へほぼすべて移行したことが考えられる。この場合の結晶変態率は,約 50%であった。

3.2 複合加工と改質リネン生地の特性評価

スラックマーセル化, 酵素処理, 樹脂加工の連続加工は, 順序によって特性が大きく異なった。 酵素処理後, スラックマーセル化を行い, 浴中柔軟仕上処理を行った場合, 膨潤により約2-3割番 手が増大、より数は約5割増加、強度は半分程度に低下した(表1)。一方、マーセル化後、酵素処理した改質糸の強度は50cNとなり、顕著に低下した。マーセル化によりポア量が増加したことで酵素の吸着座席数が増加し、反応性が大きくなったのではないかと思われる。

複合加工による改質糸の編成は、12G 横編機で は1本取りで可能だったが、12Gホールガーメン ト編機では糸切れが生じたため2本取りにする必 要があった。12G1 本取り平編生地のコース方向 の斜行は、未改質リネンが 7.9%、複合改質リネン が 4.1%であった (表 1)。未改質リネンおよび複 合改質リネンの平編生地の摩耗損失をJISL1096 A 法によりピリング試験前後の減量率から求めた 結果、未改質リネンが 15.2%、複合改質リネンが 5.9%であった。複合改質リネンの摩耗損失が減少 した原因については、液体アンモニア加工で改質 した綿織物でも同様の結果が報告されているよう に、フィブリル間距離の短縮化に起因するセルロ ース分子間の水素結合濃度の増加によって, 繊維 表面の平滑性が向上したのではないかと推察され ている%

未改質リネン糸および複合改質リネン糸を黒色の反応染料(20%o.w.f. Remazol Black DEN)で染色後,編成を行い,耐光,洗濯,摩擦に対する染色堅ろう度試験を行った(表 1)。グレースケールによる目視評価では,いずれの試験も複合改質リネンの等級が未改質リネンに対して高かった。これは,改質によってポア量が増加し,染料の繊維内部への拡散が進んだため,堅牢度が向上したのではないかと考えられる。綛 10 g を 5%o.w.f. 直接染料(C. I. Direct Red 225),浴比1:20 にて $80\,^{\circ}$ C、 $10\,$ 分浸漬を行い,染色液の濃度から染

	X. KIMILON O.M. LANGE T. O. N.E.									
種類	来王 h	番手b より数c	強度 d -	斜行e		耐光 f	洗濯g	摩擦 h		
性類	⊕于 ¹		7出/支"	たて	よこ	変退色	汚染	(乾)汚染	(湿)汚染	
未改質リネン	$62.4/2^{s}$	S245/m	1660 cN	0.4%	7.9%	3級	3-4 級	2-3級	1-2級	
複合改質 リネン	$49.2/2^{\rm s}$	S361/m	$710\mathrm{cN}$	1.0%	4.1%	4級以上	4級	4-5 級	2級	

表1 複合加工による黒色改質リネンの特性 a

- a 20%o.w.f. REM Black DEN, 60 C, 45min., b JIS L 1095, c JIS L 1095 A 法, d 定速伸長形, 200 mm/min, つかみ間隔 200 mm,
- e JIS L 1096, f JIS L 0843 A 法, 第 5 露光法, g JIS L 0844 A-2 号, h JIS L 0849 摩擦試験機Ⅱ形

料吸尽率を求めると、未改質リネンが 55%、複合 改質リネンが 78%であった。吸尽率が増加した結 果も複合改質リネンの拡散性が上昇した可能性を 支持している。

12G 平編組織生地の熱伝導率は、未改質リネンが 0.352 W/mK、複合改質リネンが 0.348 W/mK であった。複合改質リネンの熱伝導率が未改質リネンに比べてやや低下したのは、結晶化度が低下したためと考えられる。一方、q-max 値は、未改質リネンが 0.068 W/m²、複合改質リネンが 0.072 W/m²であった。複合改質リネンの q-max 値が、未改質リネンに比べ若干高くなった理由は、現在検証を進めているが、一般に吸湿性の高い素材が q-max 値も高い傾向にあるため、吸湿性の向上が関係しているのではないかと考えている。

4 結 言

マーセル化リネン糸の構造および特性評価,複合加工と改質リネン生地の特性評価について検討した結果,以下の知見が得られた。

- 1) スラックマーセル化加工を行った改質リネン 糸の番手は、加工温度と高い相関があり、番手 変動の予測が可能である。
- 2) スラックマーセル化加工を行った改質リネン の結晶構造はほぼⅡ型に変態し、結晶化度は 27%で温度依存性がほとんどない。
- 3) リネンの複合加工は、改質糸の強度保持の点で 酵素処理後、スラックマーセル化加工を行う順 序が適正であった。
- 4) 複合化改質リネン生地は、染色堅ろう度、ピリング、q-max 値が向上した。ポア量の増加が原因に挙げられる。

謝辞

リネンの X 線回折測定および解析にあたっては、 京都工芸繊維大学の綿岡勲助教、安永秀計准教授、 浦川宏教授よりご指導を頂きました。ここに謝意 を表します。

文 献

- O. L. Sponsler, W. H. Dore : J. Am. Chem. Soc. 50(1928)1940.
- 2) 高橋透:繊維と工業 42(1986)P-319.
- 3) 石井裕: 繊維と工業 50(1994)P-569.
- 4) 渡辺健, 山澤君好, 佐竹康史, 鈴木元信: 山形県工業技術センター報告, No.32(2000)26.
- 5) 向俊弘,齋藤洋,山澤君好:山形県工 業技術センター報告,No.34(2002)20.
- 6) K. Bredereck, Saafan: Angew. Makromol. Chem. 95(1981)13.
- 7) 宮本昌幸,解野誠司:和歌山県工業技術センター研究報告,平成22年度,11頁.
- 8) 安倍俊三:綿繊維の構造機能と加工技術 第8章綿繊維のマーセル化(2003)62.
- 9) A. Sarko, R. Muggli: Macromolecules **7**(1974)486.
- 10) 林治助, 山田拓司, 渡辺貞良:日本化学 会誌(1973)153.
- 11) F. Horii, A. Hirai, R. Kitamura: Polym. Bulletin 8 (1982) 163.

繊維製品の縫い目滑脱低減技術の開発

齋藤洋 向俊弘

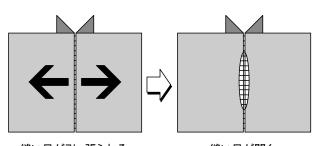
Development of Technology for Reduce Seam-Slippage of Textiles.

Hiroshi SAITO Toshihiro MUKAI

1 緒 言

米織産地は、天然繊維、化学繊維を問わず多素 材を使用した高級婦人服地の製造を得意としており、新しい素材を使った織物やデザインを重視した織物の受注が非常に多くなっている。しかし、デザインを重視した織物は、縫い目に強い力がかかるとそこが開いてしまう、いわゆる「縫い目滑脱」(以下滑脱とする)の現象が発生し、問題になっている (図 1)。製造企業はあらかじめ滑脱試験を実施し品質の確認を行っているが、業界での滑脱規格(3mm 以内)がクリアーできず苦慮している状況となっている。

そこで本研究は、繊維素材、織り組織、織り条件等と滑脱との関係を検証し、織物企画・設計段階での製織条件と、製織後の化学的後加工の両面から、滑脱規格(3mm)内に収める技術を確立する。



縫い目が引っ張られる

縫い目が開く

図1 滑脱現象

2 実験方法

2.1 滑脱要因解析

滑脱要因については具体的な解明がなされていなかったため、滑脱の要因分析を行った。

まず、織り組織について滑脱の影響度を検証した。織物の三原組織である、「平」、「斜文」、「朱子」を基本とした生地を試織し、滑脱試験を行った。 次に、織り密度について滑脱の影響度を検証した。 試織にあたり、たて糸密度の変更は困難であるため、よこ糸密度の変更に留めた。1 寸あたり 70、80、90 本の3 水準のよこ糸密度で試織し、滑脱試験を行った。次に、糸の太さについて滑脱の影響度を検証した。60 番手(約 98dtex)の細い糸と、30 番手(約 197dtex)の太い糸をよこ糸に使用した生地を試織し、滑脱試験を行った。滑脱試験は、JIS L 1096 の試験規格で行った。

また,産地内で代表的な素材について,試験データや文献データ¹⁾から滑脱性を調査した。

2.2 滑脱データ集の作成

織物の企画・設計段階での製織条件に利用できるように、平成16年度から当場で行った滑脱の試験結果とともに本研究結果をデータ集としてまとめた。

2.3 化学加工

1mm以内のわずかな差で滑脱規格をクリアーできない場合,または、すでに織りあがった生地の滑脱低減対策として、化学加工などの後加工による滑脱防止効果の検討を行った。使用した加工剤とその組成等は表1に示す。加工濃度は0.5,1.0,1.5%の3水準とした。

加工試験の素材は、産地内で使用頻度の高い、 絹、ポリエステル、アセテートについて行い、滑 脱試験と、生地の風合変化を検証するため引き裂 き試験(JIS L 1096)を行った。

表 1 滑脱防止剤

加工剤名	組成	イオン
ニコソルト209	コロイダルシリカ	アニオン
ニコソルトS-12	シリコーン、非イオン活性剤	弱カチオン
CLA-520	ニューセラミックス	アニオン
CLA-530	ニューセラミックス	カチオン

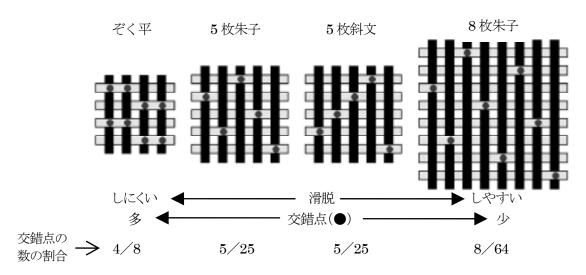


図3組織と滑脱のしやすさ

3 実験結果および考察

3.1 滑脱要因解析結果

織り組織に関しては、ぞく平など組織内にたて 糸よこ糸交錯点の数の割合が多い方が滑脱しにく かった。また、交錯点の数の割合が同じ組織の場 合は、交錯点が均一に分散している5枚朱子の方 が滑脱しにくい傾向にあった(図3)。

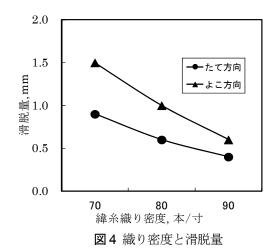
織り密度に関しては、よこ糸密度を増加させた場合、たてよこ両方向の滑脱試験で滑脱量の改善が認められた。また、よこ方向の改善効果が大きいことが分かった。よこ糸密度が増えることで、よこ糸を引き抜く1本当たりの力が減少することで滑脱量が改善するものと考えられる(図4)。

糸の太さに関しては、よこ糸を太くした場合、たてよこ両方向の滑脱試験で、滑脱量の改善が認められた。また、よこ方向の改善効果が大きいことが分かった。太いよこ糸はたて糸の屈曲を大きくし、よこ糸のたて糸による拘束力を高め、滑脱しにくくなっていると考えられる(図 5)。

産地内の代表的な素材について滑脱性を調査した結果,一般的には,フィラメント糸よりも紡績糸を使用した織物の方が滑脱しにくいと言われているが,素材による滑脱量の差は認められなかった。織り組織や織り密度,糸の太さといった要因の影響が大きいためと考えられる。

3.2 滑脱データ集の作成

データ集は電子データとなっており、織り組織、織り密度、糸の太さ、素材、目付といったパラメータに対する検索と滑脱量をグラフ化することが



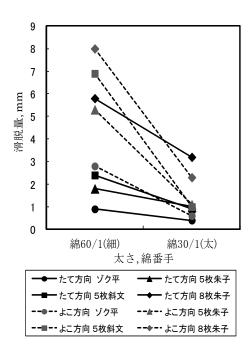


図5 組織とよこ糸太さと滑脱量

可能である。織り設計を変更した場合、滑脱量がどのように変化するかの予測に活用できる(図6)。

	18			-	-	-				188	PR.		
90	b		234	Total	-	-	-	6.6	60	04	881	Direct.	10
- 12	-	- 1	- 10			27	37,	16	27	50,	97,0	20,0	(a.te)
1673.7	1.8	MI	84	m		1.0	77	947	4100	1201	=	10	110
1473.7	100	All	110	19		11	11	to t	ini	2114	=	20	110
HETER	138	435	275	- 75		37	78	eco	2486	THE	- 10	100	115

図6 滑脱データ集

3.3 化学加工

滑脱防止剤による後加工の滑脱防止効果に関しては、ポリエステルとアセテートに対し、シリカ系及びニューセラミックス系ともに濃度 0.5%でたて方向の滑脱防止効果が得られた。また、引裂き強度の低下もみられなかった。一方、絹に対してはたて方向、よこ方向共に滑脱防止効果が得られず、引裂き強度の低下もみられ、化学加工は繊維によって適・不適があることがわかった(図7)。

4 結 言

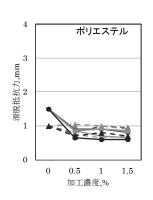
本研究により、以下の知見を得た。

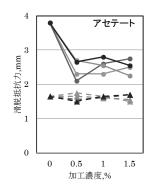
- 1) 滑脱に対する影響度は、たて方向は、織り組織 >織り密度>糸の太さ、よこ方向は、糸の太さ >織り組織>織り密度となることがわかった。
- 2) 滑脱データ集を活用することにより、織物企 画・設計の段階で滑脱量を予想可能である。
- 3) 織設計変更が困難な場合,合成繊維系の素材については化学加工が有効である。

文 献

1) 菅野めぐみ, 富森美緒, 野口美千代: 文化服装学院研究集 7. (2010-03) pp.79-86







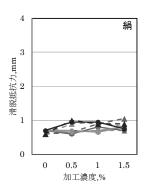


図7 化学加工効果

マロラクティック発酵による新タイプ純米酒の開発

石垣浩佳 工藤晋平 村岡義之 後藤猛仁 小関敏彦

Development of new type Junmai shu by Malo-Lactic Fermentation

Hiroyoshi ISHIGAKI Shinpei KUDO Yoshiyuki MURAOKA Takehito GOTO Toshihiko KOSEKI

1 緒 言

2013年に「和食」が世界無形文化遺産に登録され、世界中に日本食ブームが広まる中、日本酒の海外輸出は年々増加を続けている。海外から日本酒が評価されることで、国内における日本酒の評価も向上し、特定名称酒(吟醸酒等の上級酒)を中心に徐々に需要も増加しており、若い世代や女性達をターゲットとする新商品開発も盛んに行われている。

マロラクティック発酵(MLF)とは、ワイン 醸造に用いられる乳酸発酵の技術である。リン ゴ酸が乳酸に代謝されることで味がまろやかに なり、同時に生成する代謝副産物が複雑な香味 をプラスする。本研究では、洋食やチーズ料理 に合う酒質を目標とし、県産材料と MLF を組 み合わせた新たな醸造方法により、日本酒のジャンルを広げる新タイプ純米酒を開発したので 報告する。

2 実験方法

2.1 実験材料

小仕込発酵試験 (総米 1kg) 及び試験醸造 (総 米 120kg) には、山形酵母 (YK2408, TY24, 及び YK0107) と県産酒造好適米の出羽の里 (精 米歩合 60%) を使用した。仕込水は、RO 水ま たはろ過水道水を利用し、麹菌は、先の研究 ¹⁾ で開発したオリーゼ山形 (秋田今野商店) を用 いた。また、MLF 菌には、ワイン MLF 用スタ ー タ ー カ ル チ ャ ー MBR31 及 び PN4 (LALLEMAND 社) を使用した。

2.2 発酵条件及び成分分析

小仕込試験及び試験醸造の仕込配合を,**表**1,2に示す。

総米 1kg の小仕込試験では、仕込量が少なす ぎるため酒母省略の酵母仕込とした。また、総 米 120kg の試験醸造では、酵母添加後 8 日間で 育成する速醸酒母を用いた。

MLF 菌は、仕込時(留添または初添)に添加した。予備試験の結果より、MLF 菌はアルコール分 10 %以上から増殖が阻害されることが確認されていた。そのため、菌の生育を早める目的で、留添後 1° 1°

発酵期間中は適時サンプリングを行い,遠心分離後の上澄液を成分分析に使用した。一般成分は国税庁所定分析法注解 ²⁾により分析し,有機酸は HPLC(島津製作所 LC-9A System),アミノ酸は GC(Agilent Technolojies 7890A GC System)により測定した。また,MLF 菌数は,BCP 加プレートカウントアガール(ニッスイ)により簡易的に計測した。

表1 小仕込試験の仕込配合

	初添	仲添	留添	合計
総米(g)	200	320	480	1000
掛米(g)	140	250	380	770
麹米(g)	60	70	100	230
汲水(ml)	230	420	750	1400

^{*}酒母省略

表 2 試験醸造の仕込配合

	酒母	初添	仲添	留添	合計
総米(kg)	9	19	36	56	120
掛米(kg)	6	13	28	45	92
麹米(kg)	3	6	8	11	28
汲水(1)	10	18	43	85	156

実験結果および考察

3.1 小仕込試験

小仕込試験は、酵母及び MLF 菌の最適な組合せと、MLF が確実に実施される添加方法の検討を目的とした。酵母は、リンゴ酸高生産性酵母 YK2408 を基本とし、コク成分を高生産するチロソール高生産性酵母 TY24 または、リンゴ酸と酢酸イソアミルを高生産する山形清々酵母 YK0107 とのブレンドを検討した。MLF 菌は、増殖力の強い MBR31 を対象とし、香気成分の改善が期待できる PN4 の効果を確認した。主な小仕込試験の内容を表 3 に示す。

酵母は,麹汁培地(ボーメ 6.5)で培養したものを酒母の代用として使用した。リンゴ酸高生産性酵母 YK2408 に対し,各酵母を 1:1 の比率でブレンドし,初添時に添加した。MLF菌は,乳酸菌用 MRS bloth を含む麹汁培地で培養した後,滅菌水で 2 回洗浄・集菌し,仕込水に溶解した後に添加した。小仕込もろみの品温管理はウォーターバスで行い,留温度は 6 \mathbb{C} 、1 \mathbb{C} /日上げる品温操作で最高品温は 12 \mathbb{C} とした。

小仕込試験の設定温度と 1 日あたりの CO_2 減量を \mathbf{Z} \mathbf{Z} に示す。

小仕込試験の目的により、もろみ後半の品温 設定を変更している。前半の最高品温までの操 作は同じだが、後半は、試験区 $1\sim3$ は CO_2 減 量をみて緩やかに品温を降下し、試験区 $4\sim6$ は規則的な温度降下を実施した。その影響があり、 10 日目以降の CO_2 減量は試験区 $4\sim6$ が少ない値となっている。小仕込試験の有機酸生成の変化を図 2 に示す。

日本酒に含まれる主要な有機酸は,リンゴ酸,コハク酸,及び乳酸である。試験区4のように,通常,発酵経過とともにリンゴ酸とコハク酸は増加するが,乳酸は初期の含有量からほとんど変化しない(図2-a)。これに対し,試験区6のようにMLFが実施されると,5日目以降からリンゴ酸が代謝されて乳酸となり,アルコールの影響が出始める15日程度まで増加を続ける(図2-b)。試験区4と同様にMLF菌を添加しない試験区1では,グラフa)と同様の傾向を示し,添加する試験区2,3.5ではグラフb)と

表3 小仕込試験の内容

試験区	ブレンド	MLF粛	MLF菌	MLF菌
 武峽丘	酵母*	MILL M	添加時期	添加%**
1	TY24	-	=	0.0
2	TY24	MBR31	留添	1.0
3	TY24	PN4	留添	1.0
4	YK0107	—	-	0.0
5	YK0107	PN4	留添	1.0
6	YK0107	PN4	初添	0.2

*YK2408をベースに、ブレンド酵母を1:1の割合で添加 *** もろみ留即時の総量に対する比率

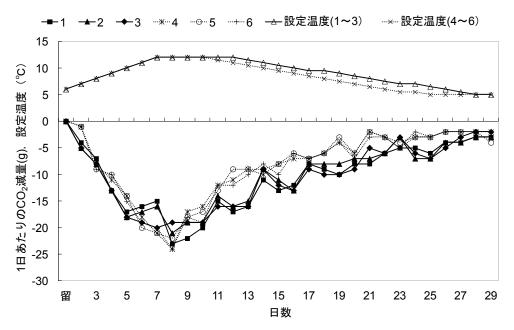


図1 小仕込試験の設定温度と1日あたりの CO2減量

同様の傾向を示した。なお、消費されるリンゴ酸以上に乳酸が生成されるのは、もろみ中に含まれる糖の資化による乳酸生成が行われるためと推察した。小仕込試験酒の一般成分と官能評価結果を表4に示す。

試験区1は、試験区2,3の対象区であるが、使用したTY24酵母による酸味とコク(チロソール)のバランスがとれ高い評価となっている。試験区2,3は酸味のみが目立ったせいか試験区1に比べ評価が低い。しかし、MLFの効果は残っており、特徴的な酒質が確認できた。

一方,試験区 4 は試験区 5,6 の対象区である。 緩やかな発酵経過としたせいか甘さが残る酒質 となったが,高い酸味とのバランスは良く, MLF の特徴に合う味わいになっているとの評 価であった。

小仕込試験の結果より、酵母は YK2408 と YK0107 を 1:1 でブレンド、MLF 菌は PN4 を使用する方法を適当とした。

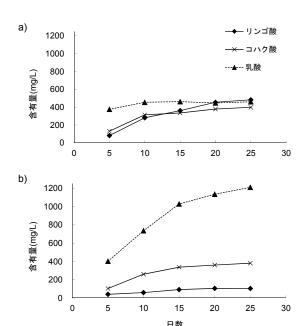


図2 小仕込もろみの有機酸生成の変化 a): 試験区4,b): 試験区6

+ 4	1. 八八コ ラ4年公正 の	位に仕れて	. 合业运用处理
表 4	小什込試験酒の-	一版为以分入	~ 日 62 24 1 1 1 1 1 1

試験区	アルコール分%	日本酒度	総酸	アミノ酸	a	b	c	d	ave.
1	14.6	-13.0	2.2	1.5	2.0	2.5	2.0	2.5	2.3
2	15.3	-10.1	3.1	1.7	4.0	2.5	2.0	3.5	3.0
3	15.7	-6.8	2.9	1.7	3.0	3.0	2.0	2.5	2.6
4	14.9	-39.9	2.3	1.5	2.0	3.0	2.0	4.0	2.8
5	15.6	-26.3	3.8	1.4	2.5	2.0	2.5	4.0	2.8
6	13.9	-19.4	2.7	1.3	3.0	1.0	1.0	3.0	2.0

lephaa \sim dの値は、官能評価経験者による評価点、5点法(1が優良、3が普通、5が難あり)

3.2 試験醸造

試験醸造では、小仕込試験の再現と、生産現場での生産性(作業効率、低コスト等)を考慮する検討を行った。これまでの研究から、十分なMLFが実施されるには、もろみ総量の1.0%以上のMLF菌添加が必要であった。しかし、その使用量は酒母時に添加する液体酵母の5倍量にもなり、原材料費コストを抑えるためにも添加量の改善が必要であった。小仕込試験の結果、仕込温度が高い初添時の添加であれば、もろみ総量の0.2%でも十分なMLF効果が認められたため、試験醸造での再現と酒質評価を実施1た

まず,三段仕込の留添時に,もろみ総量(留即)の1.0%のMLF菌を添加する試験醸造を実

もろみ期間中は、留添時に感じられた MLF 菌独特の香り(ヨーグルト様)は徐々に消失し、 もろみが高泡になる 10 日目頃は通常感じられ る香気に僅かに特徴香が隠れる程度となった。 後半は、しっかりした酸味と甘味が残る状態で 経過した。

次に,三段仕込の初添時に,もろみ総量(留

即)の 0.2%の MLF 菌を添加する試験醸造を実施した。留温度は 7°C, 9 日目に最高品温の 12 °Cをとり, 13 日目でアルコール分が 12%近くなった時点から徐々に品温降下を促した。もろみ後半は 6°C前後で経過し,29 日目に上槽とした。試醸酒の一般成分は,アルコール分 15.9%,日本酒度-23,酸度 2.0,7 ミノ酸度 1.4 となった。

もろみ期間中の印象は、11日目の高泡時に、これまで試験醸造した MLF 純米酒の特徴である完熟した果実様香が感じられた。また、発酵が鈍り始める 20 日目頃には、柑橘系とは異なる軽快でスッキリした香気も感じられた。もろみ終盤は、酸味と旨味に少し苦味(コク)を感じる内容で経過した。もろみ期間中の乳酸菌(MLF菌)数の簡易計測結果を図3に示す。

初添時に添加した MLF 菌数は、翌日の踊 (品温 14° C) で 1.9×10^{7} cfu/ml となり、最高品温に達した 13 日目には 1.7×10^{8} cfu/ml まで増殖した。その後は、アルコール生成の影響もあり減少し、上槽時 29 日目には 4.1×10^{7} cfu/ml となった。次に、試験醸造もろみ中の主な有機酸生成を**図 4** に示す。

グラフは、初添時に MLF 菌を 0.2%添加した 試験醸造の結果である。意図的に品温上昇を抑 えた 8 日目までは乳酸値の上昇が緩やかであっ たが、最高品温に達した 9 日目以降は急激に生 成量が増加し、最終的に小仕込試験結果と同程 度の有機酸組成となった。なお、留添時に MLF 菌を 1.0%添加した試験醸造では、乳酸の増加と リンゴ酸の減少は小仕込試験ほど顕著で無かっ たが、MLF による有機酸成の変化は起こって おり、官能的にも良好な酒質となった。

日本酒のアミノ酸では、特に甘味に関与するアラニンとグリシンは生成酒の風味に与える影響が大きい。小仕込試験の結果からは、MLFによりアミノ酸組成に大きな変化はないものの、甘味に関与するアラニン及びグリシンが10~20%程度増加することが確認された。試験醸造の結果でも、MLF効果によりアラニン及びグリシンが同程度増加することが認められた(図5)。しかしながら、アラニンの増加は雑味としても捉えられるという報告もあるため、更に詳細な確認が必要と考えている。

試験醸造酒は、甘い果実香と適度なボディ感

があるため、アルコール分を 12~13%に下げて も美味しく飲用できるタイプに仕上がった。

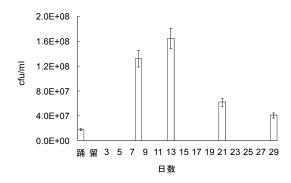


図3 もろみ中の乳酸菌 (MLF菌) 数の推移

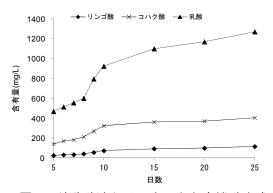


図4 試験醸造もろみ中の主な有機酸生成

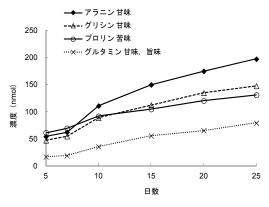


図5 試験醸造もろみ中の主なアミノ酸生成

4 結 言

本研究により以下のことがわかった。

1) 山形酵母は YK2408 と YK0107 を 1:1 でブレンドし、MLF 菌は PN4 を組み合 わせると、MLF の特徴があり、かつ香味 バランスの良い MLF 純米酒が製造でき た。 2) MLF 菌は、留添時にもろみ総量の数%添 加することで効果が得られること、さら 1) 小関敏彦、松田義弘、石垣浩佳ほか:山 に、初添時であれば、添加量を抑えても 同様の MLF 効果が得られることがわか った。

文 献

- 形県工業技術センター報告, No.32 (2000)32.
- 2) 西谷尚道監修: 第四回改正 国税庁所定 分析法注解, 日本醸造協会, (1993).

県産ぶどうを用いた極甘ロワインの製造試験について

【やまがた発酵食品産業振興事業】

村岡義之 石垣浩佳 工藤晋平 小関敏彦

Sweet Wine Fermentation Tests by Harvesting Grapes in YAMAGATA

Yoshiyuki MURAOKA Hiroyoshi ISHIGAKI Shinpei KUDO Toshihiko KOSEKI

1 緒 言

山形県は、山梨・長野に次ぐ日本有数のぶどう収穫量を誇る。これらのぶどうは醸造にも多く使用されており、これまで「山形県産ワイン認証制度」や「山形セレクション認定制度」におけるワイン官能審査を初め、県内ワイナリー各社は県産ぶどうを100%使用した高品質なワイン製造を目指している。各都道府県の同様な取り組みを背景に、平成14年からは、国産原料ぶどうのみを使用した日本ワインの品質と認知度の向上を図ると共に、各地区の産地イメージを高めることを目的に日本ワインコンクールが開催されている。

また近年,果汁を冷凍させて濃縮させる冷凍果汁仕込みや,クリオエクストラクション(人工凍結法)による極甘ロワインの製造が盛んに行われているが,その中でも貴腐ワインは,貴腐菌(ボトリティス・シネレア)が葡萄の果皮に付着することで,成分の改質や果汁の濃縮が起きた状態となり,この果汁を原料として生産される希少価値の高いワインである。1975年にサントリーが日本で初めて製造に成功しているが,現在市場にある多くの貴腐ワインは外国産である。全て国内で収穫されたぶどうから製造されたものは山梨・長野・北海道10・広島にて少量生産されているが,これまで山形県内ワイナリーでは製造に取り組んだ事例はない。

そこで本研究では、農業総合研究センター園芸 試験場(寒河江市)と最上総合支庁農業技術普及 課産地研究室(新庄市)と連携し、県内ワイナ リーが製造する極甘ロワインの品質向上を目 的とし、県産ぶどうを用いた付加価値の高い極 甘口ワインの製造試験を行ったので報告する。

2 実験方法

2.1 ワイン専用品種の貴腐化

現在,園芸試験場と最上産地研究室には,平成18,19年に苗木の定植を行ったワイン専用のぶどう品種としてセミヨン,シャルドネ,リースリング,サンセミヨンが栽培されている。これら品種に対して,貴腐化の違いを確認した。

2.2 極甘ロワインの小仕込み試験

平成20年からは、貴腐化したぶどうが得られたことで、貴腐ワインの試験醸造を開始した。果汁の発酵には、乾燥酵母(Lallemand inc.)を用いた。また、貴腐ぶどうから得られた貴腐果汁と、比較対照として貴腐化していないぶどうを氷結濃縮させて得られた氷結果汁を用いて発酵試験を行い、貴腐ワインと氷結ワインの違いについて比較を行った。アルコール発酵経過は、マスト(醪)の総重量から炭酸ガス減量を測定し、アルコメイト(理研計器)を用いた測定値からアルコールを換算した。

2.3 搾汁果汁と製成ワインの成分分析

一般成分については、国税庁所定分析法ならびに国際ブドウ・ワイン機構の分析法に従い、有機酸、糖、アミノ酸、ミネラルの各成分については高速液体クロマトグラフシステム(島津製作所製)を用いて、定量解析を行った。有機酸組成には電気伝導度検出器と UV-VIS 検出器、糖成分には示

表 1 品種別の貴腐化特性

定植場所	品種	平均貴腐化率	収穫量	仕立て方法
	シャルドネ	7%	0.9kg	開発が取っ (注)
園芸試験場	セミヨン	24%	1.3kg	福田 建立
(寒河江市)	リースリング	3%	0.5kg	坦伐江立
	サンセミヨン	6%	0.6kg	
最上産地 研究室 (新庄市)	シャルドネ セミヨン リースリング	59% 85% 21%	0.8kg 3.2kg 0.5kg	下垂仕立

差屈折率検出器、アミノ酸組成は分光蛍光検出器 を、ミネラル成分にはイオンクロマトグラフによ る電気伝導度検出器を用いた。

3 実験結果および考察

3.1 ワイン専用品種毎による貴腐化試験

表 1 に平成 21 年に試験を行ったワイン専用品種別の貴腐化の特性を示す。園芸試験場と最上産地研究室では数値に差はあるが、セミヨン品種の貴腐化率が最も高いことがわかる。この結果は、平成 22 年以降の試験でも同様であったが、年度変動が見受けられた。これは、貴腐菌の菌糸が繁殖する最適な湿度や温度に加え、栽培方法や気象条件によるものと考えられる。

図 1 にセミョン品種の貴腐化進行状況を示す。 右側ほど貴腐化具合が高い。貴腐化は、ぶどう果 粒の一部に菌糸が繁殖し、そこから別の果粒へと 菌糸が増殖していくが、菌糸が増殖しすぎると貴 腐化した果粒が萎縮してしまい、搾汁効率が悪く なる傾向にある。そのため、収穫時期は的確に判 断する必要がある。

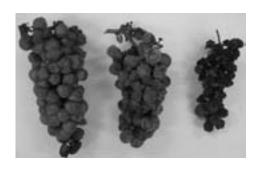


図 1 セミヨン品種の貴腐化の進行状況

3.2 氷結果汁と貴腐果汁の試験

表 2 に、セミヨン品種を用いた氷結果汁と貴腐 果汁の一般成分分析値を、図 2 にこれら果汁をア ルコール発酵させた醪経過を示す。発酵試験の結 果、貴腐果汁を用いた醪では資化性窒素量が少な いにもかかわらず、氷結果汁を用いた醪よりも発 酵が促進される傾向が見られた。

表 2 セミヨン品種から得られた果汁の一般成分値

		果汁糖度	рΗ		酸度
-	[bbiii]	[%転化糖換算]		[Nmg/L]	
①氷結果汁 ②貴腐果汁		30.6 30.3	3.73 3.74	3 230 1 100	10.3 13.5

表 3 には、果汁中のアミノ酸成分含有量を示す。 ぶどうが貴腐化することにより、酵母が代謝可能 な資化性窒素が減っていることがわかる。さらに ぶどうの主要アミノ酸であるプロリンの含有量は、 貴腐化することで三分の一以下まで減少すること がわかった。

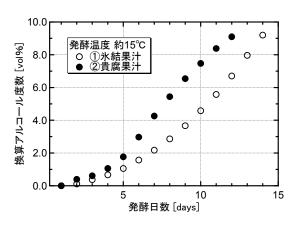


図 2 氷結果汁と貴腐果汁の発酵経過

表 3 セミヨン品種から得られた果汁のアミノ酸含有量

アミノ酸	通常果汁 [mg/L]	貴腐果汁 [mg/L]	- アミノ酸	通常果汁 [mg/L]	貴腐果汁 [mg/L]
P-Ser	18	36	Val	33	19
P-EtOHN	IH ₂ 0.5	1.5	lle	20	10
Asp	54	19	Leu	26	12
Asn	7.3	5.5	Tyr	11	11
Thr	45	25	Phe	18	12
Ser	49	17	His	29	15
Glu	54	38	Lys	16	21
Gln	99	73	HyLys	0.1	0.7
Pro	602	166	Arg	664	328
HyPro	33	14	GABA	118	91
Gly	2.9	5.6	α -ABA	0.9	0.3
Ala	76	54	Orn	6.3	7.9
β-Ala	1.7	1.2	Ans	0.4	4.6
Cystine	7.3	10	α -AAA	8.6	18
Met	3.8	2.5	β-AiBA	2.1	1.6
Sar	72	18	EtOHNH ₂	36	13
	ЖHР	LC法による	合計	2126	1052
YAN (Yea	ast Assimilabl	e Nitrogen)	YAN	230	100

3.3 極甘口ワインの成分

生成した氷結ワインと貴腐ワインの一般成分分析結果を**表 4** に示す。県産ぶどうを用いた極甘ロワインの特徴として、豊富な酸味があ

表 4 製成ワインの一般成分値

	還元糖 [g/dL]	 Alc [vol%]	•	ホルモル窒素 [Nmg/L]	酸度
①氷結ワイン②貴腐ワイン		 -			13.2 15.0

げられる。**図 3** には生成したワインの有機酸分析クロマトグラムを示した。貴腐ワインには、氷結ワインにはないグルコン酸やグルクロン酸ならびにギ酸などが含まれていることがわかる 2,3,4)。これらの有機酸成分が貴腐ワインの濃厚な酒質に影響を与えていることが考えられた。

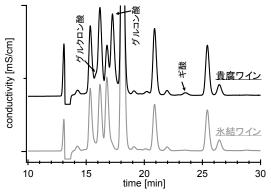


図 3 生成ワインの有機酸分析クロマトグラム

また、生成ワインの主な糖成分含有量を表 5 に示す。糖成分では、貴腐ワインには氷結ワインよりもオリゴ糖や、グリセロールに代表される糖アルコールが、氷結ワインよりも多く存在しており、これら成分が味わいに厚みを持たせる効果があることが示唆された。

生成ワインの主要イオン成分含有量を表 6 に示す。この結果、貴腐ワインではカルシウムイオンが氷結ワインの半分以下にまで減少していることがわかる。これは従来の報告がから、貴腐ワインでは有機酸であるムチン酸がカルシウムイオンと結合した結果と思われる。

表 5 セミヨン品種由来ワインの主な糖成分含有量

含有量[g/dL]	グルコース	フルクトース	グリセロール
①氷結ワイン	3.6	7.3	1.3
②貴腐ワイン	3.9	6.1	2.0

表 6 セミヨン品種由来ワインのイオン成分含有量

含有量[mg/L]	Na⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	NH_3^+	Cl⁻	SO ₄ ⁻
①氷結ワイン ②貴腐ワイン						

4 結 言

本研究により以下のことがわかった。

- 1) 県内で栽培されたぶどうでは、品種や栽培地域によって貴腐化率に違いがあるが、セミヨン品種が最も貴腐化しやすい傾向にある。
- 2) 氷結果汁と貴腐果汁を用いて発酵試験を行ったところ、ワインに含まれる成分や、醪の発酵 経過に違いが見受けられた。

対 献

- 1) 馬渡幸則,中村有紀,宮崎俊一,澤谷拓治, 青木央:北海道立工業技術センター研究報 告 No.4, (1996) 5.
- 2) 大塚謙一:日本釀造協會雜誌 70(1975)463.
- 3) 上野雄靖, 里吉弘行, 戸川英夫, 井理正 彦:日本釀造協會雜誌 74(1979) 264.
- 4) 湯目英郎, 銭林裕, 達真雄, : 醗酵工学会 誌 59(1981) 169.
- 5) 渡辺正澄, 篠原隆, 島津善美, 清水純一: 日本釀造協會雜誌 75(1980) 756.

サマーティアラ(四季成りイチゴ)の機能性成分と加工利用

【やまがた発酵食品産業振興事業:サマーティアラの機能性に特化した新規加工食品開発】

菅原 哲也 石塚 健 長 俊広 五十嵐 喜治*

Physiological properties and Processing utilization of Everbearing Strawberry (*Fragaria* L.), c.v 'Summertiara'

Tetuya SUGAWARA Ken ISHIZUKA Toshihiro CHO Kiharu IGARASHI*

1 緒 言

'サマーティアラ'は山形県が開発し、平成 23 年に登録された四季成り性イチゴの新品種であり、アントシアニン色素を多量に含み、果実内部まで赤く、食味は良好である。本研究では、'サマーティアラ'に含まれる機能性成分として、主要なアントシアニンおよびその他のポリフェノール成分を同定・定量するとともに、その生理機能として、ラジカル消去活性およびラット腸管由来の α -グルコシダーゼ阻害活性を測定し、各成分を品種間で比較、検討した。

また、'サマーティアラ'を活用し、果実の特徴を 保持し、外観・風味に優れたサマーティアラジャ ムを開発し、その呈味性を評価したので報告する。

2 実験方法

2.1 分析・加工に使用したイチゴ試料

平成25年7~9月に酒田市浜中地区で収穫された 'サマーティアラ'果実を分析および加工に使用した。比較に用いた各イチゴ栽培品種は, 'さがほのか (佐賀県産)', 'あまおう (福岡県産)', 'やよいひめ (埼玉県産)', 'とちおとめ (栃木県産)', '紅ほっぺ (静岡県産)', 'もういっこ (宮城県産)', 'おとめこころ (山形県酒田市産)'とし, 平成25年1~4月に収穫されたものを, 山形県三川町および鶴岡市のスーパーマーケットから購入した。分析に使用したイチゴ果実は50℃にて凍結し,必要量を解凍して各分析に用いた。

2.2 'サマーティアラ'のアントシアニン分析

'サマーティアラ'に 0.5%TFA (v/v) を加え, ホモジナイズ後, ろ過 (メンブレンフィルター, 0.45μm) し, HPLC にて分析した。HPLC 装置は日本分光製 GULLIVER series 高圧グラディエントシステムを用いた。カラムは Develosil C30-UG5 (4.6×mm i.d.×250mm L, 野村化学)

を用い、カラム温度 40°Cにて分析を行った。溶出溶媒に溶媒 A (0.05% リン酸、v/v) と溶媒 B (0.05% リン酸 50%アセトニトリル、v/v) を用いた。カラムを溶媒 A で平衡化後、分析は 120 分で溶媒 B の濃度を 80%とする直線濃度勾配で行った。成分の検出には PDA 検出器(MD915、日本分光)を用い、検出波長は 510nm とした。標準試料として用いたシアニジン-3-Oグルコシドおよびペラルゴニジン-3-Oグルコシドはフナコシから購入した。

2.3 'サマーティアラ'に含まれる主要アントシアニンの単離・精製および構造解析

'サマーティアラ' (1kg) に 0.5%TFA 2l を添加 後, ホモジナイズ処理した。次いで 0.5%TFA3l を追加し、攪拌後、室温にて24時間静置し、アン トシアニン成分の抽出を行った。この抽出液を吸 引ろ過(ろ紙 5A 版), 500ml のイオン交換樹脂 DIAION HP-20 (三菱化学) に供し, 21 の蒸留水 で洗浄した。続いて80%エタノール溶液でアント シアニン成分を溶出し、これを 50ml に減圧濃縮 した(粗アントシアニン画分)。さらに Sephadex LH-20 (ファルマシア) カラム (25mm i.d × 900mm L) を用いエタノールにて平衡化後,分 離・精製を行った。展開溶媒にはエタノールを用 い、流速は4ml/minとした。各アントシアニン画 分を減圧乾固し、溶媒 C (1%酢酸-5%アセトニト リル, v/v) 10ml に溶解後, さらに分取 HPLC に て精製した。分取 HPLC には、COSMOSIL 5C18-MS-II (10mm i.d.×250mm L, ナカライテ スク) カラムを使用し、流速は 3ml/min とした。 溶出溶媒に、溶媒 C と溶媒 D (1%酢酸-50%アセ トニトリル, v/v) を用い, カラムを 5%溶媒 D で 平衡化後,70分で溶媒Dの濃度30%とする直線濃 度勾配で成分を分離溶出した。

得られたアントシアニンは、分析 HPLC にて純 度検定を行い、単一成分になるまで精製した(ピ ーク面積比 98%以上)溶媒除去後,少量の 0.05% 塩酸-メタノール溶液に溶解し,過剰のジエチルエ ーテルを加えて沈殿を生成させた。沈殿物をシリ カゲルデシケータ中で,24 時間減圧下で乾燥し, アントシアニンの塩酸塩とした。

単離したアントシアニンについて、超高速液体クロマトグラフ・エレクトロスプレ一飛行時間型質量分析計(UPLC-Xevo・Qtof-MS、ウオーターズ)にて分析した。カラムはBEH C18 (0.5mm i.d. ×50mm L、ウオーターズ)を使用し、アントシアニンの測定は正イオンのみを検出する陽イオンモードで行った。

さらに、単離した主要なアントシアニンについて、¹H-, ¹³C-, COSY-, DEPT-, HMBC-, NMR スペクトル (日本電子, JNM-EX 400FT-NMR スペクトルメーター) により構造解析を行った。

2.4 'サマーティアラ'のポリフェノール(アントシアニン以外のポリフェノール成分,以下ポリフェノール) 分析

'サマーティアラ'に 80%エタノール(v/v)を加え、ホモジナイズ後、ろ過(メンブレンフィルター、 $0.45\mu m$)し、HPLC にて分析した。HPLC 分析は、アントシアニンと同様の条件で行った。

2.5 'サマーティアラ'に含まれる主要ポリフェノールの単離・精製および構造解析

'サマーティアラ'(1kg) に 80%エタノール 21 を添加後, ホモジナイズ処理した。次いで 80%エタノール31を追加し, 攪拌後, 室温にて24時間静置し, ポリフェノール成分の抽出を行った。この抽出液から主要なポリフェノールの単離・精製・構造解析をアントシアニンと同様の手法で行った。 DIAION HP-20 カラム溶出画分を粗ポリフェノール画分とし, アントシアニンと異なる条件として, Sephadex LH-20 カラムにおいて, エタノール溶出後, 60%アセトンで成分を溶出させた。また, 単離・精製した化合物の UPLC-ESI-Tof/MS 解析において, 正イオンのみを検出する陽イオンモードと負イオンのみを検出する陰イオンモードにて解析を行った。

2.6 'サマーティアラ'に含まれるアントシア ニン、ポリフェノールの DPPH ラジカル消去活性

'サマーティアラ'から単離したアントシアニン, ポリフェノールについて, DPPH (1,1-Diphenyl-2-Pycrylhydrazyl) ラジカル消去活性を 測定した。試験管に測定試料(適量をエタノール に溶解)1.1ml と 1.9ml の 100mM Tris・HCl 緩衝液(pH7.4)を加え、エタノールに溶解した 1.0ml の 0.25mM DPPH溶液を混合、攪拌し、室温で 20 分間反応させた。反応後 517nm の吸光度を測定した。ポリフェノール試料の代わりにエタノールを用いて同様に測定したときの 517nm の吸光度をコントロールとした。各種濃度の Tlorox 溶液を用いた場合の吸光度を測定し、ラジカル消去活性値は Tlorox 相当量 (mmol Tlorox 相当量/ mol Sample) として示した。

2.7 'サマーティアラ'に含まれるアントシアニン、ポリフェノールの α グルコシダーゼ阻害活性

各ポリフェノールの α グルコシダーゼ阻害活性 測定は既報 1 0に従って行った。また,酵素活性阻害 効果は,50%阻害濃度(IC50~mmol/I)として示し た。比較に用いたクロロゲン酸はフナコシより購 入して使用した。

2.8 'サマーティアラ'果実を利用したジャム 開発

'サマーティアラ'を流水中で洗浄し、急速冷凍して加工原料とした。冷凍果実を解凍後、クエン酸、グラニュー糖、水あめを添加し、加熱処理した。加熱処理後、ビン詰めし、85℃にて15分間加熱殺菌処理を行いサマーティアラジャムを調製した(プレザーブスタイル)。

2.8 サマーティアラジャムのアントシアニン および呈味性解析

庄内地域の企業 2 社が製造するサマーティアラジャムおよび対照として、国内外の企業が製造するイチゴジャム (9 製品) について、アントシアニン含有量を分析した。分析には HPLC を使用し、果実の分析と同様に行った。呈味性の解析には味覚センサー(SA402B、インテリジェントセンサーテクノロジー) を用い、塩味、旨味、苦味、渋味、酸味を解析した。また、甘味の代替として Brix 糖度 (APAL-1、アタゴ) を測定した。

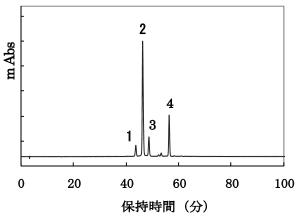
3 実験結果および考察

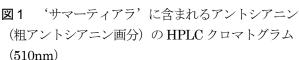
3.1 'サマーティアラ'のアントシアニン分 析

'サマーティアラ'に含まれるアントシアニン (粗アントシアニン画分)の HPLC クロマトグラムを図1に示す。これより、4つの主要なアントシアニンのピークが検出された(ピーク No.1~4)。これ

		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
HPLC	分子イオンピーク(アグリメント由来フラグメント	(松) 化合物
ピーク No.	m/z[M]+(整数值)	
1	449(287)	シアニジン-3-0-グルコシド
2	431(271)	ペラルゴニジン-3- O グルコシド
3	579(271)	ペラルゴニジン・ルチノシド
4	519(271) ペラノ	ルゴニジン-3- $O(6"-O$ マロニル)-グルコシド

表1 サマーティアラに含まれる主要なアントシアニン





らピーク成分を単離・精製後, UPLC-ESI-Tof/MS にて分子量を解析した。各成分の分子イオンピーク (m/z) を表 1 に示す。ピーク No.1 に関して、m/z449[M]+が検出され、HPLC 分析において、標準試薬と保持時間が一致したことから、シアニジン-3-0グルコシドと同定された。同様にピーク No.2 に関して m/z431[M]+が検出され、HPLC 分析において標準試薬と保持時間が一致し、ペラルゴニジン-3-0グルコシドと同定された。

また、ピーク No.4 は m/z 519[M]+に分子イオンピークを、m/z271 にペラルゴニジンによるフラグメントイオンが検出された。精密質量解析の結果、ピーク No.4 の分子式は C24,H23, O13 と推定され、ペラルゴニジンとグルコース、マロン酸の存在が示唆された。

さらに, ¹³C-NMR(100MHz, CF3COOD -CD3OD=1-9, TMS, δppm)スペクトルでは, ペラルゴニジンとグルコース由来のスペクトル値がペラルゴニジン-3・*O*グルコシドのスペクトル値とよく一致し, HMBC スペクトルでは, ペラルゴニジンの3位のカーボンシグナルとグルコース1位のプロトンシグナルとの間にクロスリンクシグナルが確認され、グルコース6位のプロトンシグ

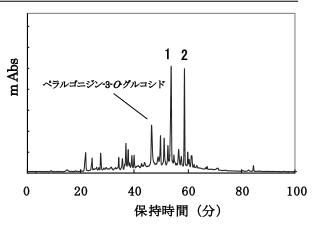


図2 'サマーティアラ'に含まれるポリフェノール (粗ポリフェノール画分) の HPLC クロマトグラム (280nm)

ナルとマロン酸 1 位のカーボンシグナルとの間に クロスリンクシグナルが確認されたことから,ピーク No.4 はペラルゴニジン-3-O(6"-Oマロニル)-グルコシドと同定された。

また、ピーク No.3 は、精密質量解析の結果、m/z 579.1677[M]+であり、分子式は C27、H31、O14 と示唆され、ペラルゴニジン-ルチノシドと推定された。

3.2 'サマーティアラ'のポリフェノール分 析

'サマーティアラ'に含まれるポリフェノール(粗ポリフェノール画分)の HPLC クロマトグラムを図 2 に示す。これより,2 つの主要なポリフェノールのピークが検出された(ピーク No.1~2)。これらピーク成分を単離・精製後,UPLC-ESI-Tof/MSにて分子量を解析した。ピーク No.1 に関して,m/z 333[M+Na]+であり,分子量は310と推察された。さらに、 13 C-NMR(100MHz, CF3COOD

-CD3OD=1-9, TMS, δ ppm)スペクトルでは, ケイヒ酸とグルコース由来のスペクトル値が得られ, HMBCスペクトルでは, ケイヒ酸の1位のカーボンシグナルとグルコース 1位のプロトンシグナルとの間にクロスリンクシグナルが確認されたこと

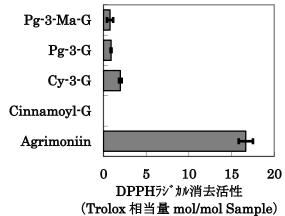


図3 'サマーティアラ'に含まれるアントシアニン, ポリフェノールの DPPH ラジカル消去活性 平均値±標準偏差(1試料につき3回分析)

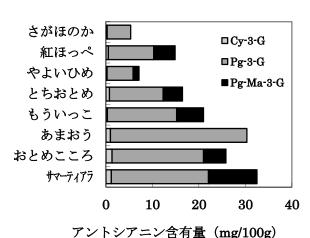


図5 全国で栽培されるイチゴ栽培品種のアントシア ニン含有量

平均値 ± 標準偏差 (1 試料につき 3 回分析)

から、ピーク No.1 は 1-Oケイヒ酸-グルコシドと 同定された。1-Oケイヒ酸-グルコシドは、チリイチゴ (Chilean Strawberry Fruit) から単離・精製され 2 、植物の生育阻害効果が報告されている 3 。

また、ピーク No.2 は精密質量解析の結果、m/z 1869.1647(M·H)・であり、分子式は C82、H54、O52 と示唆された。 さらに、 13 C·NMR(100MHz、CF3COOD -CD3OD=1-9、TMS、 δ ppm)スペクトルにおいて、82 個のカーボンシグナルを確認することができ、本化合物はアグリモニインと同定された。アグリモニインはエラグタンニンの一種であり、バラ科オランダイチゴ属植物の葉から単離・精製され、チロシナーゼやヒアルロニダーゼ等の酵素活性阻害効果が報告されている 4 。

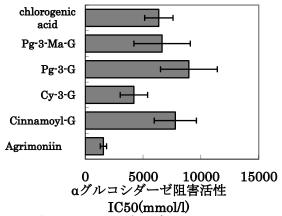


図4 'サマーティアラ'に含まれるアントシアニン、 ポリフェノールの α グルコシダーゼ阻害活性 平均値±標準偏差(1 試料につき 3 回分析)

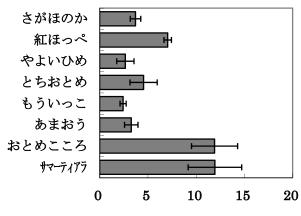


図6 全国で栽培されるイチゴ栽培品種のアグリモニイン含有量

Agrimoniin含有量(mg/100g)

平均値 ± 標準偏差 (1 試料につき 3 回分析)

3.3 'サマーティアラ'に含まれるアントシアニン,ポリフェノールの生理活性(DPPH ラジカル消去活性, α グルコシダーゼ阻害活性)

'サマーティアラ'から単離したアントシアニン、ポリフェノールについて、DPPH ラジカル消去活性を図 3 に、 α グルコシダーゼ阻害活性を図 4 に示す。'サマーティアラ'に含まれる各成分において、1-Oケイヒ酸·グルコシドは DPPH ラジカル消去活性を示さず、アグリモニインにおいて顕著に高い値を示した。また、アントシアニンではアグリコン部位がペラルゴニジン型よりもシアニジン型の方が強いラジカル消去活性値を示した。

'サマーティアラ'に含まれる,主要なアントシアニン, ポリフェノールは α グルコシダーゼ阻害活性を示し、特にアグリモニインにおいて強い酵素

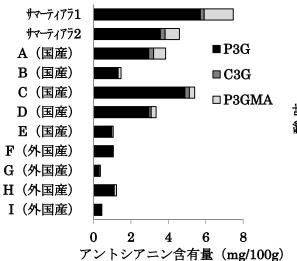


図7 国内外で製造されるイチゴジャム製品のアント シアニン含有量

平均値 ± 標準偏差 (1 試料につき 3 回分析)

阻害活性を示した。アグリモニインはエラグタンニンの一種であり、1分子内に多数のフェノール性水酸基を有しており、この化学構造が強い生理活性に寄与しているものと推察された。

3.3 イチゴ栽培品種のアントシアニン, アグリモニイン含有量

イチゴ各栽培品種のアントシアニン含有量を図 5に示す。今回分析に用いた、すべてのイチゴ果実 (8 栽培品種) において、アントシアニンの中で、 ペラルゴニジン-3-0グルコシド含有量が最も高 い値を示した。イチゴ果実のペラルゴニジン-3-0 グルコシド含有量は 5.0~29mg/100g であり, 'あ まおう'や'サマーティアラ'果実において高い値を 示した。吉田らはイチゴの主要なアントシアニン として シアニジン-3-グルコシド、ペラルゴニジ ン-3-グルコシド、ペラルゴニジン-3-マロニルグ ルコシド、シアニジン-3-マロニルグルコシドの 4 つの成分を同定し、イチゴ栽培品種の中には、マ ロニル化アントシアニンをわずかしか含まない品 種も存在することを報告している 5。今回分析し たイチゴ栽培品種において、シアニジン-3-マロニ ルグルコシドはほとんど検出されなかった。 DPPH ラジカル消去活性やαグルコシダーゼ阻 害活性等の強い生理活性を示すアグリモニインは、 今回分析した全てのイチゴ栽培品種から検出され (図6), 山形県の春イチゴのオリジナル栽培品種 である'おとめこころ'や'サマーティアラ'果実にお いて高い含有量を示した。

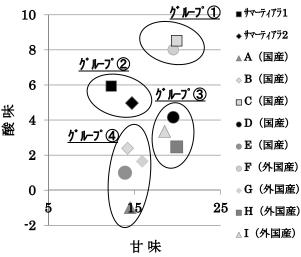


図8 各イチゴジャム製品の酸味, 甘味による分類 グループ①:酸味高, 甘味高 グループ②:酸味高,甘味低 グループ③:甘味高, 酸味低 グループ④:酸味低, 甘味低

3.4 サマーティアラジャムのアントシアニン および呈味性解析

サマーティアラジャムの調製方法は、 庄内地域 の企業2社に技術移転し、製品化されている。今 回,企業が製造したジャムについて分析を行い, その特徴について解析した。イチゴジャムのアン トシアニン含有量を図7に示す。アントシアニン 含有量はシアニジン-3-Oグルコシド、ペラルゴニ ジン-3-0グルコシド、ペラルゴニジン-3-0(6"-0 マロニル)-グルコシドの合算値として示した(総 ピーク面積の90%以上を占める)。外国産のイチ ゴジャムはアントシアニン含有量が低い値を示し、 国産のイチゴジャムの中でもサマーティアラジャ ムのアントシアニン含有量が高い値を示した。ま た、イチゴジャムの呈味性について、味覚センサ 一にて解析し、酸味と甘味で分類すると、4つのク ラスターに分類することが可能であった(図8)。 即ち、甘くて酸味があるもの、甘さ控えめで酸味 があるもの、甘くて酸味が控えめなもの、甘さ酸 味ともに控えめなもの、となるが、サマーティア ラジャムは、果実と同様に、甘さ控えめで酸味の あるイチゴジャムであることを明らかにすること ができた。

4 結 言

1) 'サマーティアラ'に含まれる主要なアントシア ニンとして、シアニジン-3-Oグルコシド、ペラル ゴニジン-3-Oグルコシド、ペラルゴニジン

- 2) アグリモニインは DPPH ラジカル消去活性や α グルコシダーゼ阻害活性が強く, 全国のイチゴ 栽培品種の中でも'サマーティアラ'において高い 含有量を示した。
- 3) 'サマーティアラ'を利用して外観・風味の優れたジャムを調製し、加工技術を企業に技術移転した。サマーティアラジャムはアントシアニン含有量が高く、甘さ控えめで酸味があり、果実の本来特徴を保持していることを明らかにした。

文 献

- 1) 食品機能性成分分析研究会 編:食品中の健康機能性成分の分析法マニュアル,産技連/食品健康産業分科会,2011,1-5項.
- 2) Jose Cheel, Cristana Theoduloz, Jaime Rodriguez, Guillermo Saud, Peter D.S. Caligari, And Guillermo Schmeda -Hirschmann: E-Cinnamic Acid Derivatives and Phenolic from Chilean Strawberry Fruits, Fragaria Chiloensis ssp.chiloensis, J.Agric Food Chem, 53, pp8512-8518, (2005).
- 3) 平舘俊太郎, 箭田浩士, 杉江元, 藤井義晴: 特願 2004-243717 (2004).
- 4) 野崎勝則,河越義晴,鎌田靖志:特開 2008-273922 (P2008-273922A), (2008).
- 5) Yuichi Yoshioka, Nobuhiro Koyama and Hirotoshi Tamura: Color and Anthocyanin Composition of Strawberry Fruit Changes during Fruit Development and Differences among Cultivars, with Special Reference tithe Occurrence of Pelargonidoin 3-malonyl glucoside, J.Japan. Soc. Hort. Sci, 71(3), pp355-361,(2002).

漬け物の香味改善技術開発

【やまがた発酵食品産業振興事業】

長俊広 菅原哲也 石塚健

Flavor improvement technology development of the pickle

Toshihiro CHO Tetuya SUGAWARA Ken ISHIZUKA

1 緒 言

漬け物は、山形県の代表的な特産品の一つである。しかしながら、山形県の漬け物出荷額は平成11年以降減少傾向にあり、近年はピーク時の20%以下にまで落ち込んでいる10。

漬け物の市場が伸び悩んでいる原因のひとつとして、漬け物特有の「におい」があり、庄内地域の漬け物製造企業からも「におい」の改善が課題としてあげられた。

そこで、本事業では、漬け物の「におい」に着 目し、主要な漬け物である大根漬け、赤カブ漬け の香味改善を目的として、ミロシナーゼ失活処理、 シクロデキストリン処理、乳酸菌の活用について 検討を行い、その成果を用いて漬け物製造企業と 大根漬け、赤カブ漬けを試作、香味を評価したの で報告する。

2 実験方法

2.1 供試原料

大根は,山形県産青首大根を用いた。また,大 根漬けは,庄内地域の漬け物製造企業で製造した ものを用いた。

赤カブは、山形県庄内産赤カブを用いた。

2.2 クエン酸処理

塩化ナトリウム-クエン酸水溶液に大根,赤カブをそれぞれ2時間浸漬後,一晩蒸留水に浸漬させた後,ミロシナーゼ活性を測定した。

2.3 ミロシナーゼ活性測定 2)

大根を凍結乾燥機で乾燥し、凍結乾燥した大根 10g に 0.02M メルカプトエタノール・リン酸緩衝液を 200ml 加え、ミキサーで 1 分間粉砕した。粉砕物をガーゼでろ過し、ろ液を回収し、遠心分離(10,000rpm、30min、0°C)した。上清を集め、沈殿物に 0.02M メルカプトエタノールーリン酸緩衝液を 200ml 加え、同様の操作を行った。回収し

た上清に80%飽和となるように硫酸アンモニウムを加え、一夜放置 $(5^{\circ}C)$ 後、遠心分離 $(10,000\text{rpm},30\text{min},0^{\circ}C)$ し、沈殿を集め、0.002M メルカプトエタノールーリン酸緩衝液を10ml 加え、脱塩カラム(GE ヘルスケア・ジャパン製)を用いて脱塩処理を行い酵素液とした。

ミロシナーゼ活性の算出は、シニグリンを基質とし、生成するグルコース量を F-キット(J.K. インターナショナル製)により測定する方法で行った。すなわち、0.2M リン酸緩衝液 (pH7.0) 0.5ml, 10mM Fスコルビン酸 0.1ml, 水 0.15ml, 酵素戸液 0.05ml, 12.5mM シニグリン 0.2ml 含む系で、37°C、10 分間加熱後、100°C、10 分間加熱し、反応を停止した後、冷水で冷やし、F-キットを用いてグルコース量を測定した。測定したグルコース量からミロシナーゼ活性を算出した。

2.3 漬け物試作

2.3.1 大根漬け

1%クエン酸水溶液で 2 時間処理した大根を真空乾燥機で 24 時間乾燥し、乾燥大根 400g に対して、米糠 48g、塩 24g、砂糖 24g を加え、大根漬けを試作した。試作した大根漬けは経時的にサンプリングし、GC/MS(Agilent 製)による香気成分分析を行った。

【Mono Trap による香気成分の捕集】

大根 30g を蓋付きサンプル瓶にとり、Mono Trap DCC18 (ジーエルサイエンス製) を 2 個入れ、35°C、3 時間保持し、香気成分の捕集を行った。

【GC/MS 分析条件】

装置: ガスクロマトグラフ (Agilent 製 7890A GC System), 質量分析計 (Agilent 製 5975C inert XL MSD)

カラム: DB-WAX 直径 0.25mm, 長さ 60m, 膜 厚 0.25μ m (Agilent 製)

カラム温度: 40° C (3min) $\rightarrow 230^{\circ}$ C (5min)

昇温速度: 4℃/min キャリアガス: He 注入口温度: 230℃

注入方法:スプリットレス (流速:1.5ml/min),

イオン源温度:230℃ イオン化電圧:70eV

標準液は、東京化成工業製のジメチルジスルフィド、ジメチルトリスルフィド、関東化学製の2-メチル・1-プロパノール、3-メチル・1-ブタノールの特級試薬を原液とし、適宜ジエチルエーテルで希釈、混合して検量線を作成した。

2.3.2 赤カブ漬け試作

1%クエン酸水溶液で 2 時間処理した赤カブに 3%食塩水を添加し、赤カブ漬けを試作した。試作した赤カブ漬けは経時的にサンプリングし、GC/MS(Agilent 製)による辛味成分分析を行った。

【エーテル抽出による辛味成分の抽出】3)

カットした赤カブ 50g に 0.1N リン酸二ナトリウム-クエン酸 (pH=7.2) 50ml 加え,ミキサーで粉砕し,30 ℃,30 分間保持した。粉砕物にジエチルエーテル 50ml 加え,分液漏斗へ移し,30 秒間振とうし,辛味成分を抽出した。抽出後,エーテル層を三角フラスコへ移し,水層へジエチルエーテル 50ml 加え,再度水層から辛味成分の抽出を行った。エーテル層を先に移したエーテル層と併せて,無水硫酸ナトリウムを加え脱水した。脱水後,常圧下,40 ℃ で,1ml まで濃縮し,GC/MS の分析サンプルとした。

【GC/MS 分析条件】

GC/MS 分析は, 2.3.1 と同じ条件とした。

標準液は、東京化成工業製の2-フェネチルイソチオシアネート、3-ブテニルイソチオシアネート、4-ペンテニルイソチオシアネートの特級試薬を原液とし、適宜ジエチルエーテルで希釈、混合して検量線を作成した。

2.4 シクロデキストリン処理

厚さ 5cm にカットした大根漬け、赤カブをそれぞれ α 、 β 、 γ -シクロデキストリン水溶液 (0%、0.5%、1%)に浸漬した後、GC/MS による香気成分分析を行った。

大根については、Mono Trap による香気成分の

濃縮による香気成分分析,赤カブについては,エーテル抽出による辛味成分分析を行った。

2.5 乳酸菌を用いた漬け物試作

カットした大根に、米糠,塩、砂糖および乳酸菌を添加し、 10° Cで3週間漬け込み後、GC/MSによる香気成分分析を行った。また、カットした赤カブに、 $3\%食塩水と乳酸菌を添加し、<math>20^{\circ}$ Cで1週間漬け込んだ後、GC/MSによる香気成分分析を行った。乳酸菌は、庄内試験場で保有している6株を前培養して、それぞれ単独で用いた(表 1)。

大根漬けについては、Mono Trap による香気成分の濃縮による香気成分分析、赤カブ漬けについては、エーテル抽出による辛味成分分析を行った。

表 1 保有乳酸菌

菌株 NO	種名
1072	Pediococcus parvulus
1405	Pediococcus parvulus
E910	Pediococcus sp.
1101	Lactobacillus paracasei
M17	Lactobacillus paraplantarum
6004	Lactobacillus plantarum

2.6 漬け物製造企業との大根漬け, 赤カブ漬け の試作

大根漬けは、カットした大根を1日下漬けした後、 調味液(糖、アミノ酸、有機酸など)に漬け込んだ。有 機酸は、クエン酸を用い、対照として酢酸を用いた。 試作した大根漬けは、10℃で2週間保存し、色差、 香気成分、一般細菌数を経時的に測定した。

【固相マイクロ抽出法(SPME)による香気成分の捕集濃縮】

大根 3g をセプタム付きバイアル瓶にとり、40 でバイアル瓶のヘッドスペース部分に 30 分間 SPME ファイバーを露出させ、香気成分の捕集を行った。 用いた SPME ファイバーは、SUPELCO 製の $50/30 \, \mu$ m DVB/CAR/PDMS を使用した。

【GC/MS 分析条件】

GC/MS 分析は、2.3.1 と同じ条件とした。

標準液は,東京化成工業製のジメチルジスルフィド,関東化学製のジメチルトリスルフィドの特級試薬を原液とし,適宜ジエチルエーテルで希釈,混合して検量線を作成した。

赤カブ漬けは、カットした赤カブに食塩、水、乳酸菌を添加し、下漬け後、調味液(酢酸、砂糖など)に漬け込み、1週間後、色差、乳酸菌数、辛味成分濃度の測定、官能試験、味覚センサによる味の評価を行った。

3 実験結果および考察

3.1 クエン酸処理した大根, 赤カブを用いた漬け物試作

漬物臭の生成にミロシナーゼが関与していると 考えられることから、クエン酸処理によるミロシ ナーゼ失活と漬物臭への影響について検討した。

大根のクエン酸処理では、クエン酸濃度 1%以上の試験区でミロシナーゼ活性が顕著に低下した(図1)。試作した大根漬けの香気成分分析の結果、クエン酸処理した大根を用いた大根漬けは、沢庵臭のにおい成分の一つと考えられているジメチルジスルフィドの濃度が、コントロール(クエン酸処理無し)よりも低く、クエン酸処理により沢庵臭原因物質の生成を抑制できる可能性が示唆された(図2)。

また、赤カブのクエン酸処理では、クエン酸濃度 2%以上の試験区でミロシナーゼ活性が顕著に低下することがわかった(図3)。試作した赤カブ漬けの香気成分分析の結果、赤カブの辛味成分である 3-ブテニルイソチオシアネーの濃度がコントロールよりも低いことが確認された(図4)。

3.2 シクロデキストリンによる漬物臭のマスキング

シクロデキストリンは、香気成分や辛味成分など不安定な成分を包接、安定化させることが知られている。漬物臭のマスキング剤としても利用できる可能性があることから、その効果について検証した。

大根漬けは、 γ -シクロデキストリン水溶液への浸漬により、沢庵臭のにおい成分の一つである 2-メチル-1-プロパノール濃度が低下することが確認された(図5)。

赤カブは、 α 、 β -シクロデキストリン水溶液への浸漬により、辛味成分(イソチオシアネート類) 濃度が低下することが確認された。

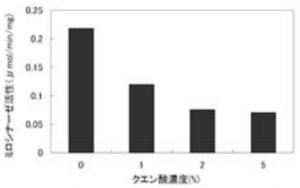


図 1 大根のミロシナーゼ活性へのクエン酸処理の 影響

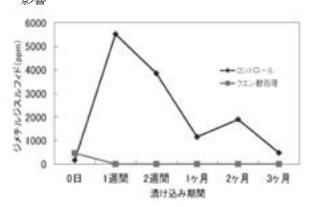


図 2 大根漬けのジメチルジスルフィド濃度へのクエン酸処理の影響

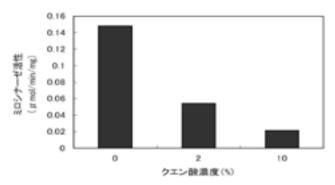


図3 赤カブ漬けのミロシナーゼ活性へのクエン酸 処理の影響

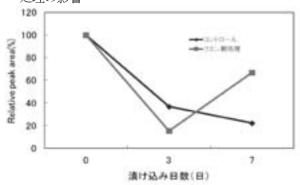


図4 赤カブ漬けの3-ブテニルイソチオシアネート濃度 へのクエン酸処理の影響

Relative peak area(%) : コントロールの GC ピーク面積を 100% とした相対濃度(値は平均値±標準偏差,n=2)

3.3 乳酸菌を用いた漬け物試作

乳酸菌の添加により、漬け物に好ましい風味が付与できる可能性があることから、我々が漬け物用として、分離・選抜した乳酸菌(表 1)を用いて漬け物を試作し、その効果を検証した。

乳酸菌 NO.E910, NO.a8 を使用した大根漬けは、沢庵臭の成分の一つである 3-メチルー1-ブタノールの濃度が、コントロール (乳酸菌無添加)よりも低いことが確認された (図 6)。

また,乳酸菌 NO.1101, NO.a8, NO.6004, NO.1072 を使用した赤カブ漬けは,辛味成分である 3-ブテニルイソチオシアネートの濃度がコントロールよりも低いことが確認された。

3.4 漬け物製造企業との大根漬け, 赤カブ漬け の試作

大根漬けにクエン酸を使用した場合, コントロール (酢酸使用)に比べて色差と一般細菌数に大きな変 化は見られなかったが, 沢庵臭の原因物質であるジ メチルトリスルフィドの濃度が低下していることが確認 された(図7)。

また,乳酸菌 NO.1072 を使用した赤カブ漬けは, コントロールよりも辛味成分(イソチオシアネート)濃 度が低く(図8), L*値(赤色)が高く(表2), 味覚セン サによる分析では苦味雑味, 渋味刺激, 旨味が 低く,酸味が高いという結果

であった(図9)。 苦味雑味, 渋味刺激が低いのは, 乳酸菌 1072 の発酵に伴う赤カブの辛味成分の減少, 旨味が低く, 酸味が高いのは乳酸の増加が原因と考 えられる。 食味評価では, 辛味が少なく, 塩かどが取 れて, 食味が良好であった。 今後, 漬け物製造会社 と連携し, 製品化に向けて検討を進める予定である。

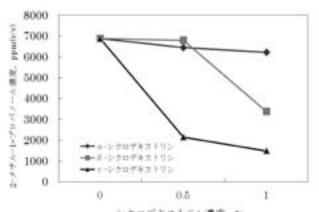


図 5 大根油けの 2・メチル・1・フロ・ノール 濃度へのシクロデキストリンの影響

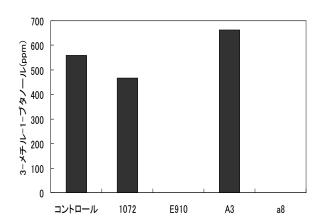


図 6 大根漬けの 3-メチル-1-ブタノール濃度 への乳酸菌の影響

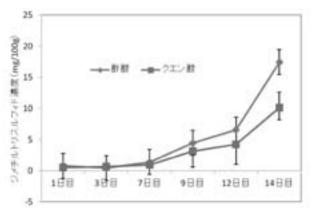


図7 クエン酸処理した大根漬けのジメチル トリスルフィド濃度の経時変化

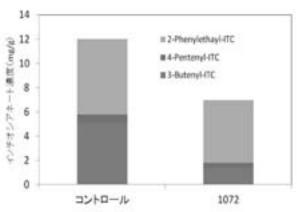


図8 赤カブ漬けのイソチオシアネート類濃度 への乳酸菌 No.1072 の影響

表2 赤カブ漬けの色差

試料	L*	a*	b*
コントロール	46.3	18.3	1.3
(乳酸菌無添加)			
乳酸菌 No.1072 添加	42.1	33.9	-0.1

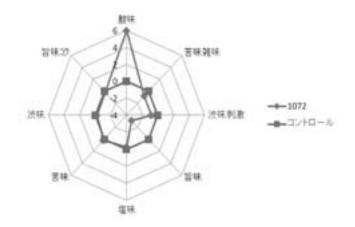


図9 味覚センサによる赤カブ漬けの味評価

4 結 言

- 1) 大根、赤カブのクエン酸処理により、大根では沢 庵臭のにおい成分であるジメチルジスルフィドの 濃度が低下し、赤カブでは辛味成分である 3-ブテ ニルイソチオシアネート、2-フェネチルイソチオ シアネートの濃度が低下することが分かった。
- 2)乳酸菌の使用により、大根漬けでは沢庵臭のにおい成分の減少、赤カブ漬けでは辛味成分の減少が確認された。
- 3)漬け物製造企業と連携して、クエン酸を用いた大根漬けと乳酸菌を用いた赤カブ漬けを試作した結果、大根漬けでは、コントロール(酢酸使用)に比べて沢庵臭の原因物質であるジメチルトリスルフィド濃度の低下が確認され、赤カブ漬けでは、辛味が少なく、塩かどが取れて食味が良好になることが分かった。

文 献

- 1) 経済産業省: 野菜漬物(野菜漬物含む) 出荷額「工業統計」
- 2)大鶴勝,花山和美:Nippon Nogeikagaku Kaishi,Vol.56,No.10.pp.935-937,1982
- 3) 宇田靖,吉田昭市,後藤勝利,江頭宏昌: 日本食品科学工学会誌,vol.54,No.12, p.559-562,2007

Pediococcus parvulus 1072 株を使用した新規漬物開発

【庄内発酵食品技術開発研究会支援】

長俊広 菅原哲也 石塚健 中東憲治* 中西由美子* 平山明由* 大滝久美子**

Pickles development which utilized Pediococcus parvulus 1072

Toshihiro CHO Tetsuya SUGAWARA Ken ISHIZUKA Kenji NAKAHIGASHI* Yumiko NAKANISHI* Akiyoshi HIRAYAMA* Kumiko OTAKI**

1 緒 言

山形県庄内地域において、発酵技術と地域農水産物を活用した新たな特産品開発と技術力向上を目的として、山形県庄内総合支庁、庄内地域の食品関連企業、大学など産学官が連携し、平成23年度に庄内発酵食品技術開発研究会が発足し、平成25年度までの3年間、微生物利用技術の研究、商品開発等の活動を行った。

研究会活動の中で,漬物の高付加価値化,高機能化を目的に,山形県庄内産漬物由来の乳酸菌を活用した漬物の開発に取り組んだので報告する。

2 実験方法

2.1 乳酸菌を使用したピクルス試作

2.1.1 供試原料

野菜は山形県庄内産外内島キュウリを使用し, 調味液は研究会会員の漬物製造企業が調製したも のを用いた。

2.1.2 乳酸菌

山形県工業技術センター庄内試験場で山形県庄 内産野菜・漬物から分離、保存している乳酸菌 ¹⁾ の中で、漬物用乳酸菌として選抜した乳酸菌 6 株 を使用した (表 1)。

2.1.3 ピクルス試作および官能試験

キュウリは、200ppm 次亜塩素酸ナトリウムに 5 分間浸漬後、流水で洗浄してから用いた。キュウリ 500g に対して、塩 12g、水 600ml 加え、乳酸菌懸濁液 1g を添加し、10℃で 10 日間漬け込んだ後、常法により乳酸菌数と pH を測定した。このキュウリに等量のピクルス調味液を添加し、100℃で 3 分間ボイル、放冷後、冷蔵庫で保存し、10 日後に官能試験を行った。

表 1 保有乳酸菌

A. MAILIBRE	
菌株 NO	種名
1072	Pediococcus parvulus
1405	Pediococcus parvulus
E910	Pediococcus sp.
1101	Lactobacillus paracasei
M17	Lactobacillus paraplantarum
6004	Lactobacillus plantarum

2.2 乳酸菌を使用したキュウリ漬けの成分 分析およびピクルス開発

2.2.1 供試原料と乳酸菌

野菜は山形県産庄内産の白イボ種キュウリと外内島キュウリを使用した。乳酸菌は、保存している菌株の中で、旨味アミノ酸生成能が確認された Pediococcus parvulus 1072 (以下、No.1072) を使用した。

2.2.2 乳酸菌を使用したキュウリ漬けの成分 分析

キュウリは、200ppm 次亜塩素酸ナトリウムに 5 分間浸漬後、流水で洗浄してから用いた。キュウリ 100g に対して、塩 3g、水 100ml 加え、乳酸菌懸濁液 1ml を添加し、10°Cで7 日間漬け込んだ。漬け込み後、乳酸菌数と pH を測定した。試作したキュウリ漬けについて、CE/MS を用いたメタボローム解析および GC/MS を用いた香気成分分析を行った。

【メタボローム解析】

慶應義塾大学先端生命科学研究所の協力のもと、 試作したキュウリ漬けの CE/MS 解析を行った。 分析方法と条件は以下のとおりである。

^{*}慶應義塾大学先端生命科学研究所 **株式会社本長

キュウリ漬けに内部標準物質 50μ M を含んだ 600μ L のメタノール溶液を添加し、粉砕(1500 rpm,120 秒×2 回) した。粉砕物に 600μ L クロロホルム及び 240μ L Milli-Q 水添加後,遠心分離($2300\times g$,4°C,5 分) し,水層を限外ろ過($9100\times g$,4°C,120 分)した。ろ液を乾固, 50μ L Milli-Q 水を添加し、測定試料とした。

<陽イオン性代謝物>

装置: Agilent CE-TOFMS system 1 号機 Capillary: Fused-silica, i.d. 50 mm×80cm RunBuffer:CationBufferSolution(p/n:H3301-1 001)

Rinsebuffer:CationBufferSolution(p/n:H3301-1 001)

Sample Injection: Pressure injection 50 mbar, 10 sec

CE voltage:Positive,27kV

MS ionization: ESI Positive

MS capillary voltage :4,000 V

MS scan range :m/z50-1,000

<陰イオン性代謝物>

装置: Agilent CE-TOFMS system 2 号機 Capillary:Fused-silica, i.d. 50 mm×80cm RunBuffer:AnionBufferSolution(p/n:I3301-102 3)

Rinsebuffer:AnionBufferSolution(p/n:I3302-102 3)

SampleInjection: Pressure injection 50 mbar, 25sec

CEvoltage:Positive,30kV

MS ionization: ESI Negative

MS capillary voltage :3,500V

MS scan range :m/z50-1,000

【揮発性成分の捕集】

ガラス製のバイアル瓶(容量 10ml)に各サンプルを約 3g 取り、ジビニルベンゼン/Carboxen/ポリメチルシロキサンを吸着剤とした固相マイクロ抽出(SPME)ファイバーをバイアル内に挿入し、ヘッドスペース部分を 40°C、30 分間かけて捕集し、吸着した成分を GC/MS 分析に供した。

【GC/MS 分析】

SPME 法により、吸着した揮発性成分のGC/MS分析を行った。分析条件は以下のとおりである。

装置: ガスクロマトグラフ (Agilent 製 7890A GC System), 質量分析計 (Agilent 製 5975C inert XL MSD)

カラム: DB-WAX 直径 0.25mm,長さ 60m,膜 厚 0.25 μ m(Agilent 製)

カラム温度:40℃ (3min) →230℃(5min)

昇温速度:4℃/min キャリアガス:He 注入口温度:230℃

注入方法:スプリットレス (流速:1.5ml/min),

イオン源温度:230℃ イオン化電圧:70eV

2.2.3 乳酸菌を使用したピクルス開発

No.1072 を使用したピクルス開発に向けて、キュウリの発酵試験を行った。キュウリは、200ppm 次亜塩素酸ナトリウムに 5 分間浸漬後、流水で洗浄したものを用いた。キュウリ 100g に対して、塩 3g、水 100ml を加え、乳酸菌懸濁液を添加し、経時的に乳酸菌数を測定し、最適な乳酸菌添加量、培養温度および培養期間を検討した。

3 実験結果および考察

3.1 乳酸菌を使用したピクルスの試作

外内島キュウリに乳酸菌を添加し、10℃で 10日間漬け込んだ後、乳酸菌数と pH を測定した。その結果、乳酸菌を使用した全ての試験区で乳酸菌が 10^8 個/ml まで増殖し、pH は 3.3~3.8 に低下していた($\mathbf{表}$ $\mathbf{2}$)。

試作したピクルスの官能試験を行った結果, No.1072 を使用したピクルスの食味が,最も良好であった (表 3)。

3.2 乳酸菌を使用したキュウリ漬けの成分分析

試作したキュウリ漬けのメタボローム解析の結果, No.1072 を使用したキュウリ漬けは, コントロール (乳酸菌無添加) と比べて, 有機酸では乳酸の顕著な増加とコハク酸の減少がみられ (図1), アミノ酸ではグルタミンの増加と GABA の減少がみられたが, 期待された旨味に影響するアミノ酸の増加や核酸類の増加は,確認できなかった(図2)。

乳酸は、No.1072 の乳酸発酵により生成し

夜 / (目に)7/か 1 1911日11をリナり口 ねょ ()名1.1961末6	表2	清け込み1	調間後の	pH および乳酸菌数
---	----	-------	------	------------

菌株 NO	種名	pН	乳酸菌数(個	
			/ml)	
1072	Pediococcus	3.8	1.1×108	
1405	Pediococcus	3.9	3.7×108	
E910	Pediococcus	3.4	1.4×108	
1101	Lactobacillus	3.3	6.3×108	
M17	Lactobacillus	3.7	1.5×108	
6004	Lactobacillus	3.5	1.8×108	

表3 ピクルスの官能試験結果

菌株 NO	評価
1072	◎他の試験区より旨味強い
1405	△コントロールと変わりなし
E910	×他の試験区より旨味弱い
1101	△コントロールと変わりなし
M17	×他の試験区より旨味弱い
6004	○他の試験区より旨味やや強い

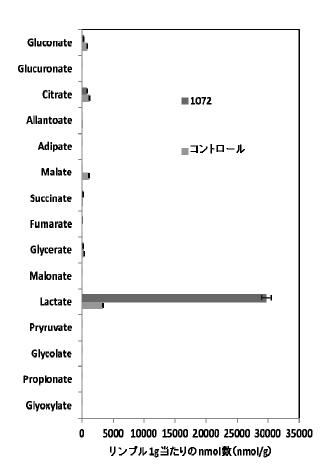


図 1 キュウリ漬けの有機酸組成への乳酸菌 NO.1072 の影響

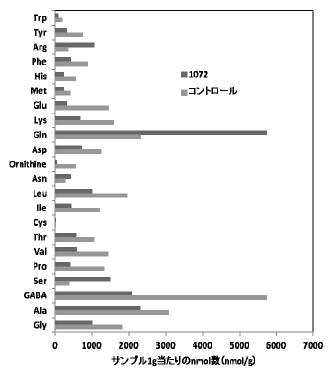


図 2 キュウリ漬けのアミノ酸組成への乳酸菌 NO.1072 の影響

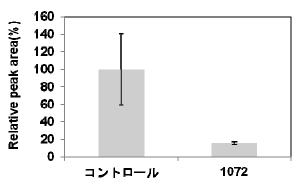


図3 キュウリ漬けの(2E,6Z)-ノナジエナール濃度へ の乳酸菌 NO.1072 の影響

Relative peak area(%): コントロールの GC ピーク面積を 100%とした相対濃度(値は平均値±標準偏差,n=2)

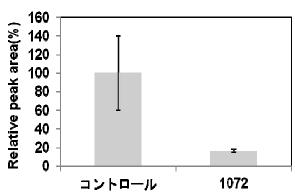


図4 キュウリ漬けの 2E-ノネナール濃度への乳酸菌 NO.1072 の影響

Relative peak area(%): コントロールの GC ピーク面積を 100%とした相対濃度 (値は平均値±標準偏差, n=2)

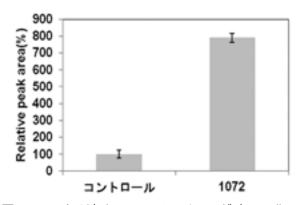


図5 キュウリ漬けの 2E-ヘキセナール濃度への乳酸菌 NO.1072 の影響

Relative peak area(%): コントロールの GC ピーク面積を 100% とした相対濃度 (値は平均値±標準偏差, n=2)

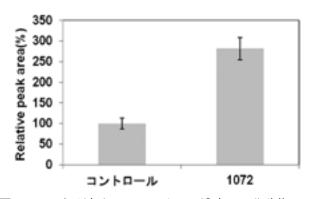


図6 キュウリ漬けのn-ヘキナール濃度への乳酸菌 NO.1072の影響

Relative peak area(%): コントロールの GC ピーク面積を 100%とした相対濃度 (値は平均値±標準偏差, n=2)



図7 開発した外内島キュウリピクルス

たと考えられるが、No.1072 のアミノ酸や核酸などの物質代謝については、引き続き調査していく必要がある。

香気成分分析では、No.1072 を使用したキュウリ漬けが、コントロール(乳酸菌無添加)と比べて、キュウリの香り成分である(2E)-ノネナール、(2E,6E)-ノナジエナールの濃度が低く、nーヘキサナール、(2E)-ヘキセナールの濃度が高くなっていることが確認された(図3、図4、図5、図6)。キュウリの香りの主成分は(2E,6E)-ノナジエナールという報告²があり、No.1072 株を使用したことにより、香り成分比に違いが生じたことが食味向上の要因の一つとして考えられる。

3.3 乳酸菌を使用したピクルス開発

No.1072 株を使用したピクルス開発に向けて、最適な乳酸菌の添加量、培養温度および培養期間を検討した結果、キュウリ 100g に対して、乳酸菌を $10^7 \sim 10^8$ 個添加し、 10° で 7 日間、または、 20° で 3 日間の培養が最適であることが分かった。これらの結果を元に、庄内地域の漬物企業と共同で No.1072 株を使用したピクルス開発を進め、外内島キュウリピクルスを開発、商品化された(図7)。

4 結 言

- 1) 乳酸菌を用いたキュウリピクルスを試作, 官能 試験を行った結果, No.1072 を用いたピクルスの 食味が最も良好であった。
- 2) No.1072 を用いたキュウリ漬けのメタボローム解析の結果,旨味向上に影響するアミノ酸類や核酸類の増加は確認できなかった。
- 3) No.1072 を用いたキュウリ漬けの香気成分分析の結果,香り成分比の違いが確認され,これが食味向上の要因の一つと考えられる。
- 4) 庄内地域の漬物企業と共同で、乳酸菌 No.1072 を使用した外内島キュウリピクルスを開発した。

文 献

- 長俊広,石塚健,菅原哲也,村岡義之,安食 雄介:山形県工業技術センター報告.No.41(2009)43-48.
- 2) 畑中顕和:みどりの香り, 2005, P137-138

抄 録 / 論 文 発 表

酸化物半導体薄膜トランジスタを用い た高感度pH センサの開発

岩松新之輔 竹知和重* 阿部泰 矢作徹 田邉浩* 小林誠也

電 気 学 会 論 文 誌 E Vol.135, No.6, pp.192-198(2015)

a-InGaZnO TFT の特徴の一つとして、トップチャネル側からの電界印加に対して強い感受性を示すことが知られている。この特徴は、デュアルゲート構造の a-InGaZnO TFT においては、トップゲート電圧の印加によるボトムゲート電圧-ドレイン電流特性のしきい値電圧シフトという現象で現れ、トップゲート効果として知られている。トップゲート効果は、ディスプレイ応用においては、TFT 上に発生する予期せぬ電荷による Vth シフトという課題につながる。本研究で、a-InGaZnO TFT のトップゲート効果を積極的に活用して、a-InGaZnO TFT pH センサの高感度化に関する検討を行った。*NLTテクノロジー

Gate-to-source voltage response in high-sensitivity amorphous InGaZnO₄ thin-film transistor pH sensors

Kazushige Takechi* Shinnosuke Iwamatsu Shunsuke Konno Toru Yahagi Yutaka Abe Mutsuto Katoh Hiroshi Tanabe* Japanese Journal of Applied Physics, Vol.54, No.7, pp.078004-078006(2015)

In this paper, we discuss our top-gate-effect-based high-sensitivity amorphous InGaZnO4 thin-film transistor (a-InGaZnO TFT) pH sensor from the viewpoint of gate-to-source voltage (Vgs) response to small pH step variations. The a-InGaZnO TFT pH sensor, whose sensitivity is as high as 450mV/pH, shows Vgs response to a pH step change of 0.1 with negligible hysteresis and good linearity. Because the high

sensitivity is based on the enhancement of parallel shift in the transfer characteristics through the top-gate effect, the Vgs range for detecting is randomly selected.

* NLT Technologies

山形県庄内産漬物由来乳酸菌を使用した新規漬物開発

長俊広 菅原哲也 石塚健 食品の試験と研究第 49 号.pp.64

庄内試験場保有乳酸菌6株を用いてキュウリ 漬けの試作および官能試験を行ったところ, Pediococcus parvulus 1072 株 (以下, 1072 株) を用いたキュウリ漬けが最も食味が良好であっ た。食味向上要因解明のため、キュウリ漬けの メタボローム解析および香気成分分析を行った ところ, メタボローム解析では, 1072 株を使用 したキュウリ漬けとコントロール(乳酸菌無添 加)で明確な差は見られなかったが、香気成分 の分析では、1072株を使用したキュウリ漬けは コントロールと比べてキュウリの香り成分であ る(2E)-ノネナール、(2E,6Z)-ノナジエナール の濃度が低く, n-ヘキサナール, (2E)-ヘキセ ナールの濃度が高いという結果であった。香り 成分比の違いが食味向上要因の一つとして考え られる。本研究結果をもとに, 庄内地域の漬物 企業と共同で 1072 株を使用した外内島キュウ リピクルスを開発した。

抄 録 / 口頭発表

機械加工による微細構造光学素子用金型の開発 (ロ頭)

小林庸幸 加藤睦人 齊藤寛史 鈴木庸久 高橋俊広 佐藤啓 横山和志* 産技連東北地域部会秋季機械・金属分科会 (2014.10.8)

山形工技セでは、様々な光学デバイスについて設計から金型加工、成形に至る一連の製造プロセスを構築し、一貫した技術支援体制の確立を目指している。アウトプット例として LED 光源用の導光板をターゲットとし、新たな成形プロセスである熱インプリント技術の量産適用を目指し、設計、試作及び面発光体の評価を行った。

*企業局最上電気水道事務所

高密度ポリエチレン射出成形品の厚さ および表面形状が赤外線透過率に及ぼ す影響 (口頭)

金田亮 滝口正康* 土方元治* 伊藤浩志** プラスチック成形加工学会秋季大会

 $(2014.11.14 \sim 15)$

赤外線用高密度ポリエチレン射出成形レンズの高性能化を目的として、円盤形状を対象に金型キャビティ厚さと成形条件が赤外線透過率に及ぼす影響を調査した。赤外線透過率は厚さに依存し、キャビティ厚さ0.3mmを用いた射出プレス成形を行うことで80%を得た。本実験で得られた表面粗さRa0.05以下では透過率に影響しなかった。

*株式会社チノー山形事業所 **山形大学

EPMA分析等によるステンレス製ロストルの破損解析事例 (口頭)

中野正博 松木俊朗 村上周平 第32回マイクロアナリシス研究懇談会 (2014.11.14)

ペレットストーブの燃焼容器であるロストル

に関して、短期間で変形や損傷が生じてしまう 事例が発生したため、現在使用しているステン レス鋼について、EPMA分析や金属組織試験、 高温酸化試験から破損原因の調査解析を行っ た。その結果、高温による母材組織の脆化、酸 素に加えて硫黄成分の結晶粒界浸食による亀裂 進展、などが破損原因と推測されることを報告 した。

AC7A材の結晶粒微細化剤の効果と組

織評価 (口頭)

齋藤壱実 藤野知樹 松木俊朗 中東北3県連携によるアルミニウム合金鋳造技 術高度化の取組 (2015.3.10)

アルミニウム合金鋳造品の中で AC7A (Al-Mg合金) は耐食性や鋳放しでの機械的特性は優れるとされるが、鋳造性が劣り、ひけ等の鋳造欠陥が実体特性に及ぼす影響が大きい。本研究では、金属組織改質を目的とした Ti-B系微細化剤添加が金属組織に及ぼす影響について調査した。

その結果,微細化剤添加による結晶粒の微細・均一化が図れること,繰り返し溶解を行っても微細化効果が維持されることが分かった。

小径ダイヤモンド電着軸付砥石を用い た電解研削加工による超硬合金の溝加

工 (口頭)

小林庸幸 鈴木庸久 金澤直一郎* 2015年度精密工学会春季大会学術講演会 (2015.3.17~19)

超硬合金に溝形状を付与するには、放電加工による方法や、PCDまたはダイヤモンドコーティング超硬エンドミルを用いた切削加工による方法が知られている。本研究では安価で高能率な加工法として、小径ダイヤモンド電着軸付砥石を用いた電解研削加工による超硬合の溝加工について検討した。電解加工液に水道水及びNaCl水溶液を用いて印加電圧及び研削加工条件を変化させ、表面粗さや研削抵抗を比較した。*株式会社カナック

頭)

Hiroshi Saito Hongjin Jung* Eiji Shamoto*

4th international Conference on Vietual Machining Process Technology (2015.6.4)

ダイヤモンドコーティング工具による金型 鋼(Stavax)の楕円振動切削について、従来の TiNコーティング工具と比較しながら加工性の 違いについて報告した。粗さ曲線の相関係数を 用いて工具形状の転写性について定量的に評価 する手法を新たに提案し、ダイヤモンドコーティング工具の方が高い転写性を有することを示 した。

*名古屋大学

単結晶ダイヤモンド工具による高硬度 焼入れ鋼の楕円振動切削 (口頭)

齊藤寛史 鄭 弘鎭* 社本英二* 呉 宗哲** 簡 瑞廷**

2015年度精密工学会秋季大会学術講演会 (2015.9.5)

ロックウエル硬度 HRC60 を超える高硬度焼入れ鋼3種類の楕円振動切削を行い,鋼材に含まれる成分元素とダイヤモンド工具の摩耗量との関係について報告した。切削距離 108 m まで耐久実験を行った後に刃先の状態を電子顕微鏡で観察した結果,成分元素のクロムはダイヤモンド工具の摩耗を促進せず,逆にタングステンやモリブデンが摩耗を促進する可能性が高いことを示した。

*名古屋大学 **金屬工業研究發展中心

酸化物半導体薄膜トランジスタを用いた高感度pHセンサの開発

岩松新之輔 竹知和重* 阿部 泰 矢作 徹 田邉 浩* 小林誠也

第 31 回センサ・マイクロマシンと応用シンポ ジウム (2014.10.20)

a-InGaZnO TFT の特徴の一つとして、トッ

プチャネル側からの電界印加に対して強い感受性を示すことが知られている。この特徴は、デュアルゲート構造の a-InGaZnO TFT においては、トップゲート電圧の印加によるボトムゲート電圧-ドレイン電流特性 のしきい値電圧シフトという現象で現れ、トップゲート効果として知られている。トップゲート効果は、ディスプレイ応用においては、TFT 上に発生する予期せぬ電荷による Vth シフトという課題につながる。本研究では、a-InGaZnO TFT のトップゲート効果を積極的に活用して、a-InGaZnO TFT pH センサの高感度化に関する検討を行った。

*NLT テクノロジー

a-InGaZn0 TFT pHセンサの過渡応答特性

岩松新之輔 竹知和重* 阿部 泰 矢作 徹 田邉 浩* 加藤睦人

第 62 回応用物理学会春季学術講演会 (2015.3.11)

我々は、ボトムゲート型 a-InGaZnO TFT の 開発を通じて、a-InGaZnO TFT の特徴として、 トップチャネル側の電界に対して強い感受性を 示すことを見出し、この現象「トップゲート効果」を活用した pH センサの開発を進めている。 これまでの検討で、接液部となるイオン感応絶 縁膜に高誘電体 TaOx を用いることで、ネルン スト電位を越える pH 感度が実現できることを 示している。本研究では、a-InGaZnO TFT pH センサの安定性を把握するため、過渡応答特性 として、連続的な pH 変化への応答、追随性を 評価した。

*NLT テクノロジー

ヒータ構造を付加したa-InGaZnO TFTの 発熱特性

岩松新之輔 阿部 泰 矢作 徹 加藤睦人 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会 (2015.9.15)

酸化物半導体は,高温環境において反応性ガスに対して感受性を示すことが知られており,酸化スズを感ガス材料に用いたガスセンサが実

用化されている。a-InGaZnO TFT においても、減圧環境において酸素分圧や残留水分量に依存して、しきい値電圧がシフトすることが報告されている。本研究では、a-InGaZnO TFT のガスセンサへの応用を目的として、ヒータ構造を付加した a-InGaZnO TFT を作製し、ヒータ温度特性及び加熱特性を評価した。

MEMSプロセスを用いた棚構造の形成

矢作徹 岩松新之輔 阿部泰 加藤睦人 表面技術協会第131回講演大会 (2015.3.5)

自然界には蓮の葉の撥水性や、モルフォ蝶の青色発色など、微細構造を利用した様々な機能が存在し、これらを参考にして表面構造による高機能実現が求められている。モルフォ蝶の鱗粉についても類似形状の作成が試みられているが、本研究ではスパッタリグ、ドライエッチング及びウエットエッチングなどの MEMS プロセスを用いて、モルフォ蝶の鱗粉に類似した筋構造(リッジ)及び棚構造の形成について検討した。まず Si 基板上に Ti 及び SiO_2 を繰返し成膜し、多層膜を形成した後、メタルマスクを用いたドライエッチングにより、高さ 4μ m、幅 2.5μ m の多層膜のリッジを形成した。次にウエットエッチングにより Ti 層の一部を除去し、リッジに 0.5μ m ピッチの棚構造を形成した。

Sterilization in the water by bubbling of atmospheric-pressure reactive plasma gases

Hiroyuki Yoshiki* Tetuya Sugawara Plasma Conference 2014 (2014.11.19)

注射針電極に高周波電圧を印加し,発生させた大気圧プラズマに酸素ガスを通気し,セラミックバブラーを使用して水中で微細気泡化させた(プラズマガスバブル)。

プラズマガスバブルは標準菌株 3 種 (Escherichia coli, Bacillus subtilis, Saccharomyces cerevisiae) に対して強い殺菌 効果を示し、その活性種として酸素ラジカルや オゾンが推察された。

*鶴岡高専

サマーティアラ (四季成りイチゴ) の機 能性成分と加工利用

菅原哲也 五十嵐喜治*

日本食品科学工学会東北支部平成 26 年度大会 (2014.11.22)

'サマーティアラ'は山形県が開発した四季成り性イチゴ(Fragaria L.)のオリジナル品種であり、主要なアントシアニンやポリフェノール類を同定・定量した。特にエラグタンニンの一種であるアグリモニインは強いラジカル消去活性、 α グルコシダーゼ阻害活性を示し、全国で栽培されるイチゴ栽培品種の中でも'サマーティアラ'において含有量が顕著に高いことを明らかにした。

'サマーティアラ'を活用し、山形県内の食品 企業と連携し、菓子類等の加工食品開発を実施 した。

*山形大学農学部

サマーティアラの機能性成分と加工利 用

菅原哲也 五十嵐喜治* 佐藤正人**

日本食品工学会第 15 回大会(2015.8.11)

これまで'サマーティアラ'に含まれる,主要なアントシアニンやポリフェノールを同定し, その生理活性の一部を明らかにしている。

企業と連携し、'サマーティアラ'果実の風味を保持し、外観の優れたイチゴジャム(プレザーブスタイル)を開発した。さらに、味覚センサー等の機器分析により、その呈味性や赤色素含有量を測定・評価し、国内外で製造されるイチゴジャム(9商品)と比較した。

*山形大学農学部 **JA 櫛引農工連

ラッカセイ胚芽の焙煎工程における成分変動とその生理機能

菅原哲也 若山正隆* 五十嵐喜治**

鈴木規男*** 吉田俊也***

日本食品科学工学会第 62 回大会(2015.8.29)

ラッカセイ胚芽について、キャピラリ電気泳動・質量分析計によるメタボローム解析を行い、機能性成分、呈味成分の特徴について解析した。さらに、子葉との成分比較、焙煎処理に伴う成分の変化について解析した。また、胚芽(焙煎試料)について 2 型糖尿病モデルマウス(KK-Ay)による検討を行い、抗糖尿効果や脂質代謝に及ぼす影響を評価した。

*慶應義塾大学 **山形大学農学部

***株式会社でん六

研究成果広報委員

軽 部 毅 靖 渡 部 善 幸

中野正博大沼広昭

松木和久飛塚幸喜

佐藤 啓 松田義弘

山形県工業技術センター報告 No.47(2015)

2016年(平成 28年)3月

発 行 山形県工業技術センター 〒990-2473 山形市松栄二丁目2番1号

Tel.(023)644-3222

印 刷 寒河江印刷株式会社