ISSN 0286-813X

# 山形県工業技術センター報告

REPORTS OF YAMAGATA RESEARCH INSTITUTE OF TECHNOLOGY

No. 48(2016)(第2版)

山形県工業技術センター

YAMAGATA RESEARCH INSTITUTE OF TECHNOLOGY

目 次

論 文

- 高温軟化特性を有するカーボンナノチューブ複合ニッケルめっき被膜を用いた微細形状の創成 ・・・ 1 鈴木庸久 加藤睦人 佐竹康史 松田丈 小林誠也
- カーボンナノチューブ複合めっきを用いたダイヤモンド電着ワイヤーの砥粒保持力の強化 ・・・・・・ 7 村岡潤一 鈴木庸久
- ダイヤモンド電着軸付砥石を用いた超硬合金の電解研削加工 ·····・· 11 小林庸幸 鈴木庸久 江端潔 金澤直一郎
- 銅タングステン電極のタングステン粒径および添加物が放電特性に及ぼす影響 ······18 鈴木庸久 横山和志 小林庸幸 齊藤寛史
- 屈曲振動モード超音波振動板を用いた薄型電鋳ブレード形成における砥粒制御 ・・・・・ 25 鈴木庸久 横山和志 村岡潤一
- 大気圧プラズマを用いた有機金属気相成長法によるチタン系硬質被膜の形成 ・・・・・・ 34 鈴木庸久 加藤睦人 清水禎樹

- 摩擦攪拌プロセッシングのアルミニウム合金鋳物への適用 ・・・・・ 45 齋藤壱実
- 形彫放電加工における電極面積および加工条件が被加工物の表面粗さに及ぼす影響 ······ 50 五十嵐裕基 鈴木庸久 高橋俊広
- 光干渉断層画像化法による塗装膜検査システムの開発 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・54 高橋義行 橋本智明 今野俊介 内田和弘 寺崎政人
- ビッグデータのための大規模分散情報処理システムの開発 ·····・·・·・·・·・·・·・·・·・·・·・·・·・· 60 叶内剛広 大沼広昭 近尚之 海老名孝裕 多田伸吾
- 次世代センサネットワークシステムの構築と実証 ······ 64 多田伸吾 大沼広昭
- 酸化物半導体薄膜トランジスタを用いたガスセンサの開発 ······ 68 岩松新之輔 阿部泰 矢作徹 加藤睦人
- 空気監視用 MEMS 型複合センサノードの開発 ······ 72 阿部泰 村上穣 矢作徹 岩松新之輔 加藤睦人 小林誠也
- 「山形酒 104 号」の醸造特性について(第2報) ······78 工藤晋平 長俊広 後藤猛仁 村岡義之 石垣浩佳 小関敏彦
- ラッカセイ胚芽の生理機能と加工利用 ······ 82 菅原哲也 若山正隆 五十嵐喜治 鈴木規男
- 粒状ゲルを用いた加工食品の食感制御 ····· 90 安食雄介 野内義之 城祥子 飛塚幸喜

- ラ・フランス果実の追熟,加熱加工による果肉食感の変化 ・・・・・・・・・・・・・・・ 94 野内義之 対馬里美
- 山形県産高香気性酵母の開発 ······ 98 長俊広 工藤晋平 村岡義之 石垣浩佳
- 発酵と官能センシング評価を活用した新規低塩漬物開発(第1報) ・・・・・・・・・・・102 後藤猛仁 菅原哲也 松田義弘 石塚健
- ラピッドプロトタイピングを活用したスマートデザイン製品の開発 ·······106 大場智博 月本久美子

# CONTENTS

### Papers

Micro Fabrication of Ni-Based Carbon Nanotube Composite Eelectroplating by
Tsunehisa SUZUKI Mutsuto KATO Yasufumi SATAKE Takeshi MATSUDA Seiya KOBAYASHI
Improvement of Grain Bonding Strength of Electroplated Diamond Wires by Carbon Nanotube Composite Electroplating
Electrolytic Grinding of Cemented Carbide using Micro Electroplated Diamond Tools 11 Tsuneyuki KOBAYASHI Tsunehisa SUZUKI Kiyoshi EBATA Naoichiro KANAZAWA
Surface Modification by Electrical Discharge Grinding with Titanium-based Grinding Wheels
Effects of Tungsten Particle Size and Additives on Electrical Discharge Properties of Copper-Tungsten Electrodes
Effects of Particle Sizes and Components of Tungsten-Copper Electrodes Machining on Elliptical Vibration Cutting Characteristics
Control of Grains in the Thin Eelectroformed Blades by using Flexural Standing Wave Vibration Disk
Reformation of Warpage Induced by Eelectroforming Residual Stresses of Ni-CNT Composite Thin Films ····· 29 Mutsuto KATOH Tsunehisa SUZUKI

Fabrication of Titanium-based Hard Coatings by Atmospheric Microplasma-metal Organic Chemical Vapor Deposition ····································
High-Accurate and High-Efficient Machining of Hardened Steel using Elliptical Vibration Cutting
Application of Friction Stir Processing to Aluminium Alloy Castings •••••••••••••••••••••••••45 Kazumi SAITO
Influence of Electrode Area and Machining Condition on Surface Roughness of Workpiece in EDM
Development of an Evaluation System of Layered Painting by Optical Coherence Tomography ······ 54 Yoshiyuki TAKAHASHI Tomoaki HASHIMOTO Shunsuke KONNO Kazuhiro UCHIDA Masato TERASAKI
The Development of Large-scale Distributed Information Processing Systems for Big Data ···· 60 Takehiro KANOUCHI Hiroaki ONUMA Naoyuki KON Takahiro EBINA Shingo TADA
Development and Demonstration of Next Generation Sensor Network System ······ 64 Shingo TADA Hiroaki ONUMA
CO2 Gas Sensors based on Amorphous Indium-Gallium-Zinc Oxide Thin-Film Transistors ····· 68 Shinnosuke IWAMATSU Yutaka ABE Toru YAHAGI Mutsuto KATOH
Development of a Multi Functional Sensor Node with a MEMS Device for Air Monitoring ······ 72 Yutaka ABE Yutaka MURAKAMI Toru YAHAGI Shinnosuke IWAMATSU

Mutsuto KATO Seiya KOBAYASHI

Physiological Properties and Processing utilization of Peanut Germ · · · · · · · · · 82 Tetuya SUGAWARA Masataka WAKAYAMA Kiharu IGARASHI Norio SUZUKI

Isolation of Yeasts from Natural Resources of Yamagata Prefecture and Use for Foods ······ 87 Yusuke AJIKI Koki TOBITSUKA Yoshiyuki NOUCHI Satomi TSUSHIMA

Change in Food Texture during Ripening and Boiling on La France Pears · · · · · · · · 94 Yoshiyuki NOUCHI Satomi TSUSHIMA

Development of Yamagata High Aroma Property Yeast · · · · · · · · · · · 98 Toshihiro CHO Shinpei KUDO Yoshiyuki MURAOKA Hiroyoshi ISHIGAKI

Research and Development of SmartDesign Products that take Advantage of the Rapid Prototyping ······ 106 Tomohiro OHBA Kumiko TSUKIMOTO

Abstracts ..... 110

### 高温軟化特性を有するカーボンナノチューブ複合ニッケル めっき被膜を用いた微細形状の創成

【平成 24~26 年度 天田財団一般研究開発助成事業】

鈴木庸久 加藤睦人 佐竹康史 松田丈 小林誠也

### Micro Fabrication of Ni-Based Carbon Nanotube Composite Eelectroplating by High-Temperature Softening

### Tsunehisa SUZUKI Mutsuto KATO Yasufumi SATAKE Takeshi MATSUDA Seiya KOBAYASHI

#### 1 緒 言

ナノインプリント技術は、微細な凹凸パターン のあるモールド(型)を、樹脂などの被成形体に押 し当てパターンを転写することでナノスケール の構造体を成形する加工技術であり,近年,半導 体,ストレージメディア,光学フィルム,光学素 子,バイオデバイスなどさまざまな分野の次世代 製品の開発に応用されてきている。樹脂シートを ガラス転移温度以上(200℃程度)まで加熱する ことで軟化させ、微細な凸凹を付与した型を押し 付けることでナノスケールのプレス転写を行う 熱ナノインプリントにおいては,型の損耗が激し いことから、マスター型から転写型を複製する簡 便な技術が要求されている。現在, シリコンなど のマスター型から電鋳法などにより,ニッケル製 の転写型を製造しているが,処理時間が長いこと やめっき浴の管理や剥離が難しいなど課題も多 く, 高価な技術となっている 1-3)。さらに, 量産 性を考慮したロール型インプリントでは、型とな るロール上に微細パターンを形成しなければな らない。電鋳転写後にロールに貼りつけてロール 型を作製する場合はつなぎ目が問題となり、ロー ル形状に直接微細パターンを形成するには設備 的な制約がある。

そこで、本研究では、ナノインプリント用転写 型の作製において、マスター型から、電鋳ではな く、ナノインプリント(塑性加工)により簡便に 転写型を形成する手法を提案し、その可能性を検 討した。特に、前記手法を実現させるために、樹 脂シートへの転写温度では硬度を有し、転写型の 塑性加工温度(400℃以上)において高温軟化現 象を発現するカーボンナノチューブ(CNT)を 複合した微細結晶ニッケル基金型材料(めっき被 膜)を開発した。CNT 複合ニッケルめっき (Ni-CNT) 被膜は, CNT の複合化により, 硬 さ, 耐摩耗性や摩擦特性などが改善することが知 られている<sup>47)</sup>。しかし, CNT の複合化による高 温硬さ, 熱処理による結晶構造の変化などの特性 についての報告はない。本報告では, Ni-CNT 被 膜のナノインプリントによる高温軟化特性およ び塑性加工による転写性を示すとともに, その高 温軟化メカニズムを明らかにするために, CNT 複合化による高温時の硬さ, 結晶構造の変化<sup>8-99</sup> を合わせて報告する。

#### 2 実験方法

#### 2.1 超音波援用複合めっき法

Ni-CNT 被膜の成膜は、平均直径 9.5nm、平均 長さ 1.5µm の多層 CNT (Nanocyl 製 NC7000) を添加したスルファミン酸ニッケル浴 (Ni(NH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O: 500 g/L, NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O: 4 g/L, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>: 33 g/L)を用いた電気めっきにより 行った。Table1 にめっき条件を示す。電流密度 5A/dm<sup>2</sup>, 浴温度 45℃の条件として、ホーン式の 超音波攪拌(27kHz, 200W)を用いて被膜を形成 した<sup>10</sup>。ホーン端面で生じる超音波振動により、

Table 1	The	electrop	lating bath
	• . •	1 . 1	. •

composition and	composition and the operating conditions				
Bath	Ni(NH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> • 4H <sub>2</sub> O: 500 g/L, NiCl <sub>2</sub> •6H <sub>2</sub> O: 4 g/L, H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> : 33 g/L, CNTs: 0 – 10				
	g/L				
Agitation	Horn sonication <sup>10)</sup>				
Bath temperature	45 °C				
Current density	$-5 \mathrm{A/dm^2}$				
Process time	60 min				
Substrate	High Speed Steel (SKH51)				

- 1 -

基板近傍のめっき液は強力に撹拌され、凝集しや すい CNT の液中での分散性を向上させ、CNT が均一に分散した緻密な複合めっき被膜を得る ことができる。

#### 2.2 めっき被膜の評価

CNT 添加量 0, 1.6 g/L の条件でニッケルめっ き被膜を成膜し,高温ビッカース硬度計(ニコン 製 QM-2)を用いて,室温~600℃の温度範囲で 高温ビッカース硬さ試験(測定荷重:0.98N)を 行った。また,高温ホルダーを有する透過型電子 顕微鏡(in situ TEM,日立ハイテクノロジーズ 製 H-9500)により,集束イオンビーム(FBI,日 立ハイテクノロジーズ製 NB5000)により切り出 した断面試料を高温に加熱しながら結晶構造の 変化を動的に観察,分析した。

熱処理(500℃,3時間)による結晶構造の変 化,結晶サイズおよび結晶配向性は,X線回折 (XRD,リガク製 RINT-2500)および電子線後 方散乱回折法(EBSD)により評価した。また, 熱重量測定・示差熱分析(TG-DTA,リガク製 TG8120)により,再結晶温度およびエネルギー 量を測定した。

#### 2.3 ナノインプリントによる転写性の評価

Fig. 1 に、マスター型から熱ナノインプリント により、転写型を形成する手順を示す。マスター 型は、シリコン製で、5µmのスクエアドットパ ターンとした。熱ナノインプリント装置 ((SCIVAX 製 X-300))を用いて、真空雰囲気で 500℃に加熱した状態で、マスター型をめっき被 膜表面に3 MPaで押し込み、塑性変形によって、 めっき被膜にマスター型の形状を転写した。保持 時間は 60 秒とした。

#### 3 実験結果および考察

#### 3.1 高温硬さと高温 TEM 観察

Fig. 2 に,通常ニッケルめっき(Ni)被膜とCNT 複合ニッケルめっき(Ni・CNT)被膜の高温ビッ カース硬さの測定結果を示す。Ni・CNT 被膜は, 室温において Ni 被膜の2倍以上の硬度(約 600HV)を有する。室温での硬さ向上は,CNT の複合化による複合則で示される強化およびニ ッケル母相の結晶微細化(Fig. 3(a))によるもの である<sup>®</sup>。 Ni 被膜は,温度上昇に従い,徐々に 硬さが低下した。一方,Ni・CNT 被膜は,300℃



Fig. 1 Replication procedure of Ni-based CNT composite mold by nanoimprinting. (a) A Ni-based CNT composite coating is prepared. (b) High-temperature softening allows the coating to faithfully reproduce the master mold. (c) Upon cooling, the coating retains the master mold impression.



Fig. 2 High-temperature hardness of Ni-based CNT composite coatings and normal nickel

以上において,急激な硬さの低下が見られ,400 ℃以上においては,Ni被膜に比べて極端に硬さ が低く,50HV以下となった。なお,600℃まで 加熱した後,室温から再度,高温硬さ試験を行っ た場合,このような高温軟化現象は見られなかっ た。

Fig. 3(a), (b), (c)に,室温,600℃,800℃におけるNi-CNT被膜の断面TEM写真と電子線回折像を示す。Fig. 3(a)より,室温においてニッケル母相の結晶が数十nm以下であり,電子線回折像がリング状であることから非常に微細な多結晶体であることがわかる。このような結晶粒の微細化は,被膜に取り込まれたCNT表面の欠陥部がニッケル結晶の核生成サイトとなることに起因する。核生成サイトが増加することにより,結晶粒



(a) at room temperature



(b) at  $600^{\circ}C$ 



(c) at  $800^{\circ}C$ 

Fig. 3 In situ TEM images and diffraction of Ni-based CNT composite coatings at high temperature  $^{8)}\,$ 

の成長よりも核生成により多くのエネルギーが 使われるためである<sup>9</sup>。

**Fig. 3(b)**より,600℃では,一部で再結晶,結晶 粒成長が起こり始めている。ただし,これ以下の 温度では結晶に変化は見られなかった,**Fig. 3(c)** より,800℃では,全体的に結晶粒成長が完了し,



Fig. 4 Vickers hardness versus heat-treatment temperature of Ni-based CNT composite coatings<sup>9)</sup>.



(a) CNT 0 g/L

(b) CNT 1.6g/L

Fig. 5 Inverse pole figures (IPFs) of cross-sectional Ni-based coatings with/without CNTs after heat treatment (temperature:  $500^{\circ}C$ , time: 3 h) analyzed by electron backscatter diffraction (EBSD)<sup>9)</sup>.



これ以上加熱しても大きな変化はなかった。結晶 粒成長後, CNT は粒界に偏析していることが確 認された。Fig. 3(c)の電子線回折像より,分析点 において,ほぼ単結晶であることがわかる。

高温 TEM 観察結果より,Ni-CNT 被膜の再結 晶,結晶粒成長が起こる温度は 600℃付近である ことがわかった。高温硬さ試験で,急激な高温軟 化現象が起こった 300-400℃と温度域が異な る。この原因は,温度域において,高温軟化現象 のメカニズムが異なるためであると考える。粒界 すべりを伴う高温軟化現象(コア・マントル型) の場合,結晶粒成長が起こらない温度でも,粒界 すべりが活性化する温度に達すると圧力を加え ることにより,大変形が起こることが知られてい る。

#### 3.2 熱処理による硬さおよび結晶構造の変化

Fig. 4 に Ni 被膜と CNT 添加量の異なる Ni-CNT 被膜の熱処理温度による室温でのビッ カース硬さの変化を示す。熱処理温度 400- $600^{\circ}$ では、CNT の有無、量にかかわらず、約 150HV でほぼ同じ硬さとなった。また、熱処理 温度 300<sup>o</sup>Cでは、Ni 被膜よりも Ni-CNT 被膜の 硬さが低くなることがわかった。

Fig. 5(a), (b)に, それぞれ 500℃での熱処理後の Ni 被膜および Ni-CNT 被膜断面の EBSD 分析結 果を示す。Ni 被膜および Ni-CNT 被膜ともに, 熱処理後は結晶粒成長が見られるが, Ni-CNT 被 膜において,より大きな結晶粒が確認できる。高 温 TEM 観察では,500℃付近において著しい結 晶粒成長は見られなかった。これは,観察のため, 厚さ 100nm 程度に薄片化していることで,結晶 粒成長の方向が制限され,EBSD で観察した試料 に比べて,著しい結晶粒成長が発生する温度が高 くなったことが考えられる。

Fig. 6(a), (b)に, それぞれ Ni 被膜および Ni・CNT 被膜の 500℃での熱処理前後の結晶配向性を示 す。結晶配向性は, XRD のピーク比から, Wilson の式を用いて求めた <sup>11)</sup>。すべての配向指数が1 に近づくほど標準的なランダム多結晶体である ことを示す。Fig. 6 より, Ni 被膜は(200)に配向 した柱状結晶のめっき被膜であり, Ni・CNT 被膜 はランダムな結晶を有するめっき被膜であるこ とがわかる。さらに, 500℃での熱処理後もその 傾向は変わらない。つまり, 粒成長は, 配向性を 維持したまま進行したといえる。

以上より, 配向性がなく, ランダムで微細な結 晶体である Ni-CNT 被膜は, 配向性が強く柱状 結晶である Ni 被膜に比べて, 熱処理によって等 法的に結晶粒成長が進行しやすい。その結果, 熱 処理によって, より大きな結晶粒を形成したもの と考えられる。

#### 3.3 高温軟化現象のメカニズム

Fig. 7(a), (b)に, Ni 被膜と Ni-CNT 被膜の



Fig. 6 Orientation index (IF) of Ni-based coatings before and after heat treatment (temperature: 500 °C, time: 3 h) analyzed by X-ray diffraction (XRD)<sup>9)</sup>. IF was calculated by the Wilson formula<sup>11)</sup>.

TG-DTA 測定結果を示す。Ni 被膜と Ni-CNT 被 膜は,それぞれ 359.9℃,377.0℃において発熱 ピークが見られ,Ni-CNT 被膜の発熱ピークは Ni 被膜に比べて大きい。これは再結晶,粒成長 に起因する反応と考えられ,Ni 被膜に比べて, Ni-CNT 被膜は再結晶,結晶粒成長を促すエネル ギーを多く持っているといえる。Fig.7(c)に,熱 処理後の Ni-CNT 被膜の TG-DTA 測定結果を示 す。熱処理後の Ni-CNT 被膜には,熱処理前の Ni-CNT 被膜に見られた 300-400℃付近での発 熱ピークは見られない。

再結晶,結晶粒成長の駆動力は,転位密度と相 関があることが知られている。Ni-CNT 被膜の場 合,ナノ材料で表面積の大きな CNT とニッケル 母相の界面には多数のミスフィット転位が存在 する。Ni-CNT 被膜が持っているこれらの多数の 転位の存在とランダムで微細な結晶構造によっ て,等方的で大きな結晶粒成長が生み出されてい ると考えられる。この仮定は,熱処理後の Ni-CNT 被膜の TG-DTA 測定結果に発熱ピーク



Fig. 7 Thermogravimetric (TG) and differential thermal analysis (DTA) of Ni-based coatings with/without CNTs before/after heat treatment at  $500 \, {}^{\circ}C^{9}$ .

が見られず, さらに熱処理後の Ni-CNT 被膜が 高温軟化現象を示さないことを裏付ける。熱処理 によって,転位も消滅し,結晶粒は内部ひずみ(内 部応力)を持たない安定した被膜になったため高 温軟化現象を示さなかったと考えられる。

以上の結果より、本報告では、Ni-CNT 被膜が 等方的で大きな結晶粒成長駆動力を有している ことから、Ni-CNT 被膜に見られる高温軟化現象 は、粒成長を伴う超塑性変形挙動に近いメカニズ ムにより発現しているものと結論づける。

ただし、高温 TEM 観察時の粒成長温度と高温 軟化現象の温度に差があること、300℃の熱処理 において Ni-CNT 被膜が、Ni 被膜以下の硬さに なることなど、明らかになっていない部分があ る。このため、特にこの 300-400℃付近の領域に おいては、粒界すべりを伴うコア・マントル型な ど、別の超塑性変形挙動の可能性を完全に否定す るものではない。



(a) Silicon master mold



(b) replica nickel mold

Fig. 8 SEM images of a mother mold and a replica nickel mold containing CNTs formed by thermal nanoimprint<sup>9)</sup>

#### 3.4 ナノインプリントによる微細形状の転写

Fig. 8(a), (b)に、シリコン製マスター型と熱ナノ インプリントにより,5 µm スクエアドットパタ ーンの微細形状を転写した Ni-CNT 被膜表面の SEM 写真を示す。一部,形状が崩れているとこ ろはあるものの,熱ナノインプリントにより,数 μm 程度の微細形状の転写が可能であることが 示された。一方,通常のニッケルめっき被膜に対 して,熱ナノインプリントで形状を転写すること はできなかった。超塑性を用いた微細形状の転写 については、3元系以上の合金材料を用いた例が 報告されているが,いずれも厳密な合金組成を求 められるため材料合成が難しいという課題があ る。一方,本研究によって開発された Ni-CNT 被膜は、純ニッケルの母相に CNT を分散させた 極めて単純な材料であり、ナノインプリント転写 型を始め,金属の微細形状部品等への応用が大い に期待できる。

#### 4 結 言

本報告では, 複合めっき法によって, カーボン ナノチューブ (CNT) を複合した微細結晶ニッ ケル基金型材料 (Ni-CNT 被膜)を開発し, その 高温軟化特性を用いて, ナノインプリント(塑性 加工)により, ナノインプリント用の転写型を形 成する手法を検討し, 以下の結果を得た。

(1)超音波援用複合めっき法によって形成した Ni-CNT 被膜は数十nm以下のランダム配向のニ ッケル結晶体であり,等方的で大きな結晶粒成長 駆動力を有している。

(2) Ni-CNT 被膜の高温軟化現象は、400℃以上で発現し、50HV 以下となる。

(3)高温軟化現象を用いて、Ni-CNT 被膜表面 への熱ナノインプリントによる5µmのスクエア ドットパターンの微細形状転写が可能であるこ とを示した。

#### 謝 辞

本研究の一部は、公益財団法人天田財団の一般 研究開発助成(AF-2012024)により行われたも のである。記して感謝する。 文 献

- 1) Hansen, H. N., Hocken, R. J. and Tosello, G., "Replication of micro and nano surface geometries", CIRP Annals - Manufacturing Technology, Vol. 60 (2011) pp. 695-714.
- Heyderman, L. J., Schift, H., David, C., Ketterer, B., Auf der Maur, M. and Gobrecht, J., "Nanofabrication using hot embossing lithography and electroforming", Microelectronic Engineering, Vol. 57–58 (2001) pp. 375-380.
- 3) Zhou, Y., Luo, G., Asbahi, M., Eriksson, T., Keil, M., Ring, J., Carlberg, P., Jiawook, R. and Heidari, B., "A method for metallic stamp replication using nanoimprinting and electroforming techniques", Microelectronic Engineering, Vol. 91 (2012) pp. 112-120.
- 4) Wang, L. Y., Tu, J. P., Chen, W. X., Wang, Y. C., Liu, X.K., Olk, C., Cheng, D. H. and Zhang., X.B., "Friction and wear behavior of electroless Ni-based CNT composite coatings", Wear, Vol. 254 (2003) pp. 1289-1293.
- 5) Chen, X. H., Cheng, F.Q., Li, S. L., Zhou, L. P. and Li., D. Y., "Electrodeposited nickel composites containing carbon nanotubes", Surface and Coatings Technology, Vol. 155 (2002) pp. 274-278.
- 6) Suzuki, T., Kato, M., Saito, H. and Iizuka, H., "Friction and wear properties of nickel matrix reinforced by carbon nanotubes for electroformed diamond blades", Proceedings of the 3nd International Conference on Nanomanufacturing, 2012
- 7) Suzuki, T. and Konno, T., "Improvement in tool life of electroplated diamond tools by Ni-based carbon nanotube composite coatings", Precision Engineering, Vol. 38, (2014) pp. 659–665.
- 8) Suzuki, T., Kato, M., Matsuda, T. and Kobayashi, S., "High Temperature Hardness of Electrodeposited Nickel-based Carbon Nanotube Composite Coatings", ECS transactions, Vol. 50, (2013) pp. 165-169.
- 9) Suzuki, T., Kato, M., Matsuda, T., Kobayashi, S., "High-temperature softening of nickel-based carbon nanotube composite coatings for the fabrication of nickel-based nanoimprint molds by thermal imprinting", Journal of Advanced Mechanical Design, Systems, and Manufacturing, Vol.8, No.4, (2014), Paper No.14-0111
- 10) Suzuki, T. and Kato, M., "Effects of Sonication on Electrodeposited Nickel-based Carbon Nanotube Composites Coatings", ECS transactions, Vol. 50, (2013) pp. 55-62.
- 11) Wilson, K. S. and Rogers, J. A., Technical Proceedings of American Electroplaters Society, Vol. 51 (1964) pp. 92-95

## カーボンナノチューブ複合めっきを用いた ダイヤモンド電着ワイヤーの砥粒保持力の強化

【平成 26~28 年度 環境・エネルギー関連産業開発事業】

村岡潤一 鈴木庸久

Improvement of Grain Bonding Strength of Electroplated Diamond Wires by Carbon Nanotube Composite Electroplating

Jun-ichi MURAOKA Tsunehisa SUZUKI

### 1 緒 言

ダイヤモンド電着ワイヤー<sup>1)</sup>は,結晶性材料などの切断加工に広く用いられている工具である。近年,ウェハーの大面積化や薄型化への対応,炭化ケイ素,サファイヤなどの難削材加工への対応のため,長寿命な電着ワイヤーが求められている。電着ワイヤーは、ダイヤモンド砥粒をめっき被膜によりピアノ線に単層にて保持した構造であるため,砥粒が脱落することにより工具寿命となる。そのため,電着ワイヤーの長寿命化には,砥粒保持力の強化が必要となる。筆者らは、複合めっき及び多層めっきを用いて砥粒保持力を強化する方法を検討している<sup>203</sup>。

本報告では、砥粒を保持するめっき層を多層 化し、その最表面に硬質な CNT 複合ニッケル めっき被膜を配置することで、砥粒保持力を強 化し、脱落を抑制する手法を提案する。まず、 有限要素法(FEM)解析により、砥粒に変位を 与えた場合の反力及び砥粒保持層にかかる応力 分布を計算し、弾性領域から塑性領域への移行 状態を分析することで、砥粒保持力の改善効果 を見積もった。さらに、それらの解析結果と、 シェア試験<sup>4)</sup>による砥粒保持力の測定結果と比 較した。

#### 2 実験方法

#### 2.1 FEM 解析

図1にFEM解析モデルを示す。砥粒保持力のFEM解析は、2次元の弾塑性モデルとし、 塑性領域は、移動硬化則を用いて行った。解析 モデルは、砥粒が2層のめっき被膜で基板に固 着された構成とした.下地めっき層の下部を変 位固定とし、各めっき層、基板、砥粒の層間剥 離はないものとした。

砥粒は, 直径 120 µm の円柱形状とし, モデ



図1 砥粒保持力の FEM 解析モデル

表 1	仕上げめっき層の構成と解析に用い†	5
	材料定数	

171 TT AL 8	^		
仕上げめっき層	Ni	厚膜 Ni	Ni-CNT
厚さ t <sub>2</sub>	5 µm	10 µm	5 µm
縦弾性係数 E	196 GPa		
ポアソン比 ε	0.31		
密度 ρ	8900 kg/m <sup>3</sup>		
降伏応力 $\sigma_y$	441 MPa		1756 MPa
移動硬化係数	300 MPa		

※ダイヤモンド: E=1200 GPa, ε=0.1, ρ=3513 kg/m<sup>3</sup>
 ※下地めっき層(t<sub>i</sub>=10 µm)の材料定数は、Niおよび厚膜 Niと同じ。

ルの奥行きは,球状砥粒(直径 120 μm)の基 板への投影面積とほぼ同等となる 44 μm とし た。実際に用いられるニッケル被覆ダイヤモン ド砥粒を想定し,砥粒の最外周部に 10 μm のニ ッケル被膜を配置した.

2 層のめっき被膜は、厚さ  $t_1$ の下地めっき層 と厚さ  $t_2$  の仕上げめっき層の構成とした.仕 上げめっき層と砥粒の間に R 部を設け、その半 径を 10  $\mu$ m とした。

本報告では、この仕上げめっき層の厚さt<sub>2</sub> および機械的強度が砥粒保持力に及ぼす影響を 明らかにすることが目的である.表1に、仕上 げめっき層の構成と解析に用いた材料定数を示 す。仕上げめっき層は、厚さ5 µm と 10 µm の 通常ニッケルめっき被膜(以下,それぞれ Ni, 厚膜 Ni),および厚さ 5  $\mu$ m の CNT 複合ニッ ケルめっき被膜(以下,Ni-CNT)の 3 種類を 比較した。下地めっき層は,厚さ 10  $\mu$ m の Ni とした。

CNT (Nanocyl 製 NC7000) を 0 g/L, 1g/L 添 加 したスルファミン酸ニッケル浴 (Ni(NH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O: 500 g/L, NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O: 4 g/L, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>: 33 g/L)を用いた電気めっきによ り,電流密度 5 A/dm<sup>2</sup>,浴温度 45 ℃の条件で 形成した。

解析に必要な材料定数であるめっき被膜の 降伏応力および弾性係数は、以下のように決定 した.前報において、Ni および Ni-CNT のビ ッカース硬さは、それぞれ約 200 HV および約 600 HV であることがわかっている<sup>4)</sup>。Ni およ び Ni-CNT の降伏応力は、直接測定することが 困難であるため、ビッカース硬さの測定値から、 降伏応力とビッカース硬さの関係式 5より、そ れぞれの降伏応力を 441 MPa、1756 MPa とし た。弾性係数は、インデンテーション法により 測定したところ、CNT 添加量が少量の場合は、 Ni と Ni-CNT に大きな差は見られなかった<sup>6)</sup> ので、弾性係数はともに 196 GPa とした。

以上の条件で,図1の矢印のように,砥粒 中心に,基板に対し水平方向に強制的に 0.01 ~0.28 µm の変位を与え,反力及び応力分布を 解析した。

#### 2.2 シェア試験

FEM解析と同様の被膜構成の評価サンプル を作製し、シェア試験による砥粒保持力の測 定を行った。評価サンプルは、前記めっき条 件により, 砥粒(平均粒径 120 μm, Ni 55wt %ニッケルコーティング砥粒)を基板上に固着 した。シェア試験には, ボンドテスター (Dage 社製 Series4000, ロードセル最大荷重 5。0 kgf) を用い, 測定速度 20 μm /sec とした。

#### 3 実験結果

図2に,強制変位に対する反力のFEM解析 結果を示す。いずれのめっき被膜においても, 反力1200 mNまでは弾性変形の領域であり, 反力と変位は直線的に増加する。その後,一部 に降伏が起き,塑性変形に移行していく領域で, 変位に対する反力の増加は緩やかになってい く。弾性領域において,NiとNi-CNTの変位 に対する反力の傾きはほぼ同じであり,厚膜 Niの傾きはそれよりも大きくなる。これは被膜 を厚くすることにより,曲げ剛性が大きくなる ためである。一方,塑性領域において,Ni-CNT の傾きは,Niおよび厚膜Niに比べて,大き くなることがわかる。

図 3 (a)(b)に、図 2 の点 A、点 B における Ni



図2 各めっき構成における反力と変位量の関係の FEM 解析結果



- 8 -

被膜のミーゼス応力分布を示す。各めっき層の 降伏応力を1として規格化した値で表し,降伏 応力を超えた領域を白で表示した。ダイヤモン ドの応力分布は表示せず,モデルの左から右へ 変位を与えているため,砥粒保持層の右側が引 張応力,左側が圧縮応力となる。弾性領域(図 3(a))では,ダイヤモンド砥粒の下部に応力が 集中しているが,降伏応力に達している領域は 少ない。一方,塑性領域(図 3(b))では,砥粒 保持層の両側で,降伏応力に達している。この ような状態で砥粒を保持することは困難である ため,Niの砥粒保持力は,図2の点B,つまり, 反力 1400 mN と等しいと言える。

図 4(a)(b)に、図 2 の点 C, 点 E における厚膜 Ni 被膜のミーゼス応力分布を示す。図 4(a)よ り、Ni 被膜での砥粒保持力である反力 1400mN においても、被膜は降伏応力に達して いないため、砥粒は保持されている。図 4(b)よ り、反力 1700mN まで負荷すると、図 3(b)と同 様に砥粒保持層の両側で降伏応力に達するよう になるため、厚膜 Ni 被膜の砥粒保持力は 1700mNとなる。

図 5(a)(b)に、図 2 の点 D、点 F における

Ni-CNT 被膜のミーゼス応力分布を示す。図 5(a)より,下地めっき層の Ni が一部降伏してい るが,砥粒の左側は降伏応力以下であり,さら に Ni-CNT が受ける応力は最大で降伏応力の 50%以下である。さらに,厚膜 Ni で砥粒が脱 落する力 (1,700 mN,図5(b)) 加わっても,応 力状態はほとんど変化がない。すなわち, Ni-CNT は厚膜 Ni 以上の砥粒保持力を有して いると考えられる。Ni-CNT では,強制変位~ 0.28 μmの解析範囲において砥粒両側で降伏に 達することはなかった。

図6に、Ni,厚膜NiおよびNi-CNTの砥粒 保持力のFEM解析結果および測定結果を示 す。シェア試験では、FEM解析結果を参考に し、砥粒が0.2 µm動いたときの荷重を砥粒保 持力とした。砥粒保持力の測定結果は、1種類 の被膜につき、20個以上の砥粒で試験を行い、 その測定値の平均及び標準偏差で示している。 砥粒保持力のばらつきは、砥粒形状及び固着姿



図5 仕上げめっき層が Ni-CNT の場合のミーゼス応力分布(降伏応力を1として規格化)

勢に起因すると考えられる。測定値と解析結果 を比較すると,傾向は一致した。測定値のほう が解析結果よりも 40~60%ほど低い値となっ たのは,次の2つの理由が考えられる。(1) 評価サンプルは,解析モデルと異なり,奥行き 方向に曲率を持っていることにより,応力集中 が生じたため,解析より過大な応力が砥粒保持 層に加わった。(2)めっき被膜と母材の界面 剥離により解析より少ない荷重で脱落した。

測定値において,Ni-CNT の砥粒保持力が最 大で,仕上げめっき層厚さが同じ厚みのNiの 約1.5倍であり,厚みが2倍の厚膜Niに比べ ても大きい結果となった。

電着ワイヤー製造に用いる電気めっきによ るめっき膜厚は、めっき時間に比例する<sup>7)8)</sup>。 前述の通り、めっき被膜の膜厚を厚くすること による砥粒保持力の強化は可能であるが、めっ き時間の増加は製造時間の長期化につながるた め、製造コストを悪化させる。本報のNi-CNT 被膜を用いた多層めっきは、めっき膜厚を増加 させること無く、砥粒保持力を強化できるため、 砥粒保持力と製造コストの両立できる。したが って、Ni-CNTによる砥粒保持力の強化方法は、 きわめて有効な手段である。



結果(±o)

#### 4 まとめ

電着ワイヤーを想定した砥粒保持力のFEM解析 およびシェア試験による砥粒保持力の測定を行 い,以下の結果を得た。

- (1) 仕上げめっき層(最表面)にNi-CNT被膜を配置することで, 砥粒保持力が改善するメカニズムを FEM 解析により明らかにした。
- (2) 仕上げめっき層厚さ 5 µm, 下地めっき層厚さ
   10 µm, 砥粒サイズ 120 µm の場合, 通常 Ni
   被膜に比べて約 1.5 倍の砥粒保持力を持つことを実験的に明らかにした。

#### 文 献

- 1) 石川憲一他, 日本機械学会論文集, C 編 60(573),1815-1820,1994-05-25
- 2) 村岡潤一他,日本設計工学会 2014 年秋季大会研 究発表講演会講演論文集(2014)pp.183-184
- Tsunehisa SUZUKI et al., Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering, Vol. 5, No. 8, (2011) pp. 386-396
- 4) Tsunehisa SUZUKI et al., Precision Engineering, Vol. 38, (2014) pp. 659–665
- 5) Osamu Takakuwa et al., Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology, Vol. 3, (2013), pp. 262-268
- 6) Tsunehisa SUZUKI et al., International Journal of Electrical Machining, No. 20, (2015) pp. 30-36
- 7) Y. Chiba, Y. Tani, T. Enomoto, H. Sato, "Development of a High-Speed Manufacturing Method for Electroplated Diamond Wire Tools", CIRP Annals - Manufacturing Technology, 52, (2003) p. 281.
- 8) Tsunehisa SUZUKI, Jun-ichi Muraoka and Mutsuto Kato, "HIGH-SPEED FABRICATION OF A ELECTROPLATED DIAMOND WIRE FOR SLICING A CRYSTAL SILICON", 6th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, November 24, 2014, Kyoto, Japan

### ダイヤモンド電着軸付砥石を用いた超硬合金の電解研削加工

【平成 25~27 年度 戦略的基盤技術高度化支援事業】

小林庸幸 鈴木庸久 江端潔 金澤直一郎\*

Electrolytic Grinding of Cemented Carbide using Micro Electroplated Diamond Tools

Tsuneyuki KOBAYASHI Tsunehisa SUZUKI Kiy

Kiyoshi EBATA Naoichiro KANAZAWA\*

#### 1 緒 言

超硬合金(以下,超硬)は耐摩耗性や高温硬さ 等の優れた性質を持つことから,切削工具や金型 のほか,ワイヤボンダ治具の材料としても用いら れており,これらの用途には複雑形状加工への要 求が高まっている。超硬に溝形状を付与するには, 放電加工による方法や,ダイヤモンド焼結体 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。

前述の方法以外の高能率な加工法として,電解 研削加工が知られている。電解研削は電気化学作 用により被削材を表面から溶解,除去し加工を行 うものである<sup>1),2)</sup>。電解研削を超硬の加工に適用 することで,研削能率の向上,砥石の目詰まりが 少ないこと,研削熱による研削焼けの発生が少な いことといった効果が期待できる<sup>3)</sup>。このように, 電解研削加工は古くから多くの研究がなされてき たものの,小径ダイヤモンド電着軸付砥石を用い た溝加工の研究は報告されていない。

本研究では、小径ダイヤモンド電着軸付砥石を 用いた電解研削加工を溝加工に適用し、印加電圧 と表面粗さ、研削抵抗および加工影響層深さとの 関係について調べた。

#### 2 実験方法

実験装置外観を図1に、実験条件を表1に示す。 超高速加工機(東芝機械(株)製F-MACH442) にスピンドル((株) industria製R2)を治具によ り取り付けた。工具には小径ダイヤモンド電着軸 付砥石(ジャスト(株)製)を用い、焼きばめチ ャックで固定した。被削材として用いた超微粒子 超硬(冨士ダイス(株)製F20)を加工液槽(以 下,槽)の中に固定し、加工液である NaCl 30g/L



図1 実験装置外観

表1 実験条件

工具	ダイヤモンド電着軸付砥石 工具径:φ0.45mm 砥粒サイズ:#400 砥粒埋込率:80%
被削材	超微粒子超硬 F20
加工液	NaCl 30g/L 水溶液,浸漬
回転数	$50,000 \text{ min}^{-1}$
送り速度	1,440 mm/min
1パスあたり の切込深さ	0.2µm
極性	被削材:正,工具:負
電源	パルス電源,電圧制御 ON 時間:100msec OFF 時間:200msec
印加電圧	0 - 15 V

水溶液に浸漬させ、溝加工を行った。電解加工に おける極性は被削材側を正極とし、工具側はカー ボンブラシをスピンドルに接触させ負極とした。 電源には電圧制御のパルス電源((株)三社電機製 作所製 HKD-1510F)を用い、ON 時間、OFF 時 間をそれぞれ 100msec, 200msec に設定した。被 削材が固定された槽の下部に工具動力計(Kistler



(a)通常研削面 0V, 0A Ra0.369µm



 (b)電解研削面 10V, 0.7A Ra0.312μm
 図2 溝底加工面

製 9256C1)を設置し、溝加工中の加工抵抗を測 定した。被削材、槽および工具動力計はアルミナ 板等によりそれぞれ絶縁した。実験後の被削材加 工面観察は環境制御型電子顕微鏡(FEI 製 Quanta400,以下 ESEM), 被削材加工面 Co残 留量の測定はエネルギー分散型 X 線分析装置 (AMETEK 製 EDAX Genesis),また表面粗さの

測定は 3 次元表面構造解析顕微鏡 (zygo 製 NewView7300) により行った。

#### 3 実験結果および考察

#### 3.1 加工面性状

図2に印加電圧を変化させたときの溝底加工面 のESEM 画像および表面粗さ Ra の値を示す。印 加電圧を0-15V で変化させても研削痕が確認され ることから、電解の効果もさることながら、研削 により加工が進行していると推測される。また、 印加電圧が大きくなるほど Ra が減少する傾向が 確認された。

#### 3.2 印加電圧と加工抵抗および元素濃度

図3に印加電圧を変化させたときの加工抵抗を 示す。印加電圧を増加させていくと、5Vで加工 抵抗の増加がみられ、その後は減少に転じる。15V では通常研削0Vと比較し、平均加工抵抗で97%、 最大加工抵抗で85%もの減少がみられる。

図4に印加電圧を変化させたときの加工後溝底 の元素濃度を示す。印加電圧を5,10V印加する と超硬に含まれるCoが溶出し、3%程度しか残留 しないことがわかる。一方、O(酸素)の元素濃 度は印加電圧5Vで大きくなり、約9%であった。 図3の結果と併せて考察すると、5Vで加工抵抗が 増加するのは、超硬の成分であるWC(炭化タン グステン)あるいはCoが酸化することにより体 積膨張し、加工抵抗を大きくしているものと推測 される。また、10Vにおいては、Coの溶出及び酸



100µm

(c)電解研削面 15V, 1.3A

Ra0.287µm

化物の減少が加工抵抗の低下に寄与していると考 えられる。

図5に印加電圧10Vにおける加工深さと加工抵抗の関係を示す。同じ位置の溝で切込深さを1パスあたり0.2µm ずつ深くしながら加工した。電解研削の初期において最も加工抵抗が高くなり、その後の数パスで加工抵抗が定常状態となる現象がみられた。超硬の成分であるWCが酸化することによる体積膨張、電解により超硬に含まれるCoの溶出のタイミングとその量、そして超硬の加工除去量に基づくものと推測される。

#### 3.3 電解による影響層深さ

電解による影響層深さを調べるため、印加電圧 15Vでの電解研削加工後の溝で通常研削加工を複 数パス行い、加工抵抗の変化により影響層深さを 推測した。電解後、通常研削加工したときの加工 抵抗を図6に示す。



図6 加工深さと加工抵抗 電解研削 15V 後に通常研削 0V

溝底表面から加工深さ 1.6μm までは切削抵抗値 がほぼ一定であるのに対し,加工深さ1.6μm より 深くなると加工抵抗が増加に転じている。このこ とから,電解による影響層深さは約1.6μm と推測 される。

#### 4 結 言

超硬への溝形状の創成に小径ダイヤモンド電着 軸付砥石を用いた電解研削加工実験を行ったとこ ろ、以下の知見が得られた。

- (1) 印加電圧 0-15V では、電解の効果もさること ながら、研削により加工が進行していると推測 される。また、通常研削と比較し、電解研削に より研削痕が小さくなる傾向がみられる。
- (2) 印加電圧を増加させていくと、5V で加工抵抗 が増加し、その後は減少に転じる。15V では通 常研削 0V と比較し、平均加工抵抗で 97.1%、 最大加工抵抗で 85.6%もの減少がみられる。
- (3) 印加電圧 15V で電解研削加工した加工面の影響層深さは約 1.6μm と推測される。

#### 文 献

- 1) G. Koscholke, Werkstattstechnik u. Maschinenbau, Jg. 55, H. 11 (1955) S. 562
- 2) 渡辺:高精度の切削工具加工可能な電解研削法,金 属 Vol.31, No.13, p21~25 (1961)
- 3) 御子柴佑恭,鈴木靖夫,上野興三,水原康:日立評 論 超硬合金の電解加工法,第49巻 第3号

### チタンボンド焼結砥石を用いた放電研削加工による表面改質

【平成 25~27 年度 戦略的基盤技術高度化支援事業】

鈴木庸久 小林庸幸 村岡潤一 江端潔

Surface Modification by Electrical Discharge Grinding with Titanium-based Grinding Wheels

Tsunehisa SUZUKI Tsuneyuki KOBAYASHI Jun-ichi MURAOKA Kiyoshi EBATA

#### 1 緒 言

チタン(Ti)粉,炭化チタン(TiC)粉を焼結 あるいは圧粉体成形した電極を用いた放電加工 では,連続的なパルス放電の熱により電極の一部 が溶融し,加工液から供給される炭素とともに被 加工物に移行堆積して TiC の硬質被膜が形成さ れることが知られている<sup>1-8)</sup>。汎用放電加工機で, 大気圧下で硬質被膜を形成でき,しかも形成した 硬質被膜と母材は溶融再凝固を繰り返し,硬質被 膜は非常に密着性が高いという特徴がある<sup>2-8)</sup>。 このため,耐摩耗性が必要となる摺動部材やワイ ヤーボンダー治工具などへの応用が期待されて いる。しかし,物理蒸着(PVD)や化学蒸着(CVD) などのコーティング手法に比べて表面粗さが大 きく,用途に応じて仕上げ加工が必要になる課題 がある。

一方,高硬度材などの加工において,加工能率 を改善するために放電研削<sup>9-12)</sup>が提案されてい る。放電研削は,導電性のメタルボンド砥石ある いは導電性を有する焼結ダイヤモンド(PCD)工 具などを用い,切れ刃となるダイヤモンドによる 研削,導電性部分と被加工物との間での放電によ り,主に除去加工を行う加工プロセスとして検討 されている。

我々は,放電加工による硬質被膜の形成におけ る課題である表面粗さを改善するために,放電研 削加工による硬質被膜の形成手法を検討してい る。Fig.1に本手法の概念図を示す。本手法では, 放電加工で移行堆積させた硬質被膜(Fig.1(a)) を,研削加工によって即座に仕上げ加工(Fig. 1(b))を行うことで,段取り替えなしで,表面粗 さおよび形状精度が良い硬質被膜を形成できる 可能性がある。

本報告では,通電焼結法により作製したチタン ボンド焼結砥石(Ti砥石)を用いた放電研削加 工において,放電条件および研削条件が,チタン



(a) Electrical discharge (b) G for deposition fi

(b) Grinding for surface finishing

Fig. 1 Schematic illustrations of surface modification processes by electrical discharge grinding

の被加工物への移行,表面性状,表面硬度に及ぼ す影響を調べた。

#### 2 実験方法

#### 2.1 通電焼結による Ti 砥石の作製

Table 1 に,通電焼結法で作製した Ti 砥石(A)

Table 1 List of sintered Ti bond wheels (vol%)

	Ti 45μm	TiC 2-3 μm	Diamond 50 µm	state
А	75	_	25	sintering
в	_	100	—	semi-sintering

# Table 2The conditions of ElectricCurrent Sintering for Ti bond wheels

Sintering temperature	1200 °C
Holding time	30 min
Surface area	φ50 mm
Load	30 MPa
Pressure	Vacuum
Equipment	CSP-V-601201 (S. S. Alloy Co., Ltd)

および市販 TiC 電極(B:メルコメカトロニクス 製)の組成比を示す。Ti 砥石の製造には,平均 粒径 45 µm の純チタン粉末,平均粒径 50 µm の



Fig. 2 Schematic illustrations of electrical discharge grinding for surface modification.

ダイヤモンド砥粒 (Sandvik Hyperion 製 MBG-600) を用いた。純チタン粉末,ダイヤモ ンド砥粒を自転公転ミキサー (倉敷紡績製 KK-250S) で混合した後, 黒鉛型に充填した。

Table 2 に通電焼結条件を示す。プラズマ複合 材料焼結装置(エス・エス・アロイ製 CSP-V-601201)を用い,チャンバー内を真空に した後,パルス通電により,焼結温度1200 ℃ま で加熱し,加圧力30 MPaにて30分保持し,直 径 50 mmのTi-ダイヤモンド複合焼結体を成形 した。焼結体からワイヤーカット放電加工によっ てTi砥石を切り出し,超硬シャンクに取り付け て直径 6 mmの軸付きTi砥石を作製した。

#### 2.2 放電研削

Table 3 に放電研削条件を示す。形彫放電加工 機(三菱電機製 EX-8)の回転スピンドルに Ti 砥石を取り付けて, Fig. 2 に示すような被加工物

Table 3	Electrical	l discharge	grinding
conditio	ns		

Polarity of electrode	Negative
Open voltage	80 V
Discharge current	4.5, 8 A
Pulse duration	2, 8 µs
Pulse interval time	2, 8, 32, 64, 128 µs
Wheel diameter	6 mm
Rotation speed (Cutting speed)	200-1000 min <sup>-1</sup> (3.77-18.9 m/min)
Machining oil	EDF-K (JX Nippon Oil & Energy)
EDM machine	EX8 (Mitsubishi Electric)
Workpiece	1. Pre-hardened Steel G-star (Daido steel) 2. S50C

の側面加工を行った。被加工物は、プリハードン 鋼 G-star、炭素鋼 S50C とした。Ti 砥石の送り は、ギャップ電圧をフィードバックして送りを制 御するサーボ送り制御とした。形成された溝側壁 の表面性状は、電子顕微鏡(FEI 製 Quanta400) およびエネルギー分散型 X 線分析(EDS)装置 (AMETEK 製 Genesis2000)によって観察、分 析した。

#### 3 実験結果および考察

**Fig. 3(a)**, (b)に, プリハードン鋼に対して, 電流値 Ip=8 A, パルス幅 Ton=8 µs, 休止時間 Toff=8 µs で放電研削を行ったときの切削速度に対す



Fig. 3 Mass fraction of Ti and Material removal rate vs. cutting speed

— 15 —









る Ti 付着量(wt%)と加工速度(単位時間あた りの除去体積, mm<sup>3</sup>/s)を示す。切削速度の増加に 伴い, Ti 付着量が減少し,加工速度が増加して いる。切削速度が増加すると,加工面の放電痕が 少なくなり,研削痕が多く観察されるようにな る。これは,切削速度の増加に伴い,放電による Ti の移行堆積よりも,研削による除去が支配的 になったことによると考えられる。

Fig. 4(a), (b)に, プリハードン鋼に対して, パル ス幅 2 μs, 8 μs (ぞれぞれ休止時間 2 μs, 8 μs), 切削速度 18.9m/min で放電研削を行ったときの 電流値に対する Ti 付着量と加工速度を示す。電 流値の増加に伴い, 加工速度が増加している。こ れは, 放電エネルギーの増加に伴い, 放電による Ti の移行堆積よりも, 放電による除去が支配的 になったためであると考えられる。一方, Ti 付 着量は, パルス幅 2 μs の場合, 電流値に対して わずかに増加, パルス幅 8 μs の場合, 電流値に 対してわずかに減少という結果になった。つま り, Ti 付着量は放電エネルギーに単純に依存す るものではないこと、パルス幅、電流値は、Ti 付着量に及ぼす影響が異なることと考えられる。

Fig. 5(a), (b), (c)に, プリハードン鋼に対して, 電流値 8 A, パルス幅 2 µs, 休止時間 2 µs, 切削 速度 18.9m/min で放電研削を行った加工面の SEM 写真と炭素およびチタンの元素分布を示 す。Fig. 5(a)より,加工面には研削痕が見られる。 この研削面において, Fig. 5(b), (c)より,加工油か ら供給された炭素と Ti 砥石より供給されたチタ ンの分布が確認できる。しかし,炭素と Ti の分 布は完全に一致していない。つまり,電極から移 行堆積した Ti が全て炭素と結びついて TiC が形 成されているわけではないといえる。

Fig. 6 に, Fig. 5(a)の断面写真を示す。Fig. 6 よ り, 被加工物表面に放電研削による加工変質層が 形成されていることが分かる。加工変質層の厚さ は, 数 $\mu$ mから約 20 $\mu$ m であった。文献<sup>1-5)</sup>と同 様に, EDS 分析により,この加工変質層には電 極(砥石)のボンド材である Ti の分布が確認で きた。



Fig. 6 Cross-sectional images of the workpiece surface after Electrical discharge grinding (Ip=8 A, Ton=2  $\mu$ s, 2  $\mu$ s, Cutting speed 18.9 m/min)

Ti 砥石と市販 TiC 電極を用いて、炭素鋼 (310.4HV,σ=12.7) に対して, 電流値 4.5 A, パ ルス幅 2 µs,休止時間 64 µs,切削速度 3.77m/min で放電研削を行った加工面(加工変質層)のビッ カース硬度を断面から測定した。Ti 砥石による 放電研削面で 898.3HV(σ=142.8),市販 TiC 電 極による放電加工面で 1349.1HV (σ=216.3) で あった。Ti 砥石による放電研削面の硬度は、市 販 TiC 電極による放電加工面に比べて低いが,被 加工物である炭素鋼に比べて約3倍となった。加 工面の硬度は、Ti 付着量および TiC の形成に依 存する。このため、加工条件の他に、Ti 供給量 を支配する Ti 砥石の焼結密度, ボンド材に TiC を含有させるなど、Ti 付着量および TiC の形成 を促進させる砥石焼結条件,組成を検討する必要 がある。さらに放電ギャップを支配するダイヤモ ンド砥粒の粒径などによっても、Ti 付着量およ び加工面の硬度を制御できると考えられる。

#### 4 結 言

通電焼結法により作製したチタンボンド焼結 砥石を用いた放電研削加工において,被加工物表 面にチタンが移行堆積し,硬質被膜を形成するこ と。さらに,研削痕の表面においてもチタンの分 布が見られることから,従来の放電加工による硬 質被膜形成に比べて,表面粗さの良い硬質被膜を 形成できる可能性を示した。

#### 謝 辞

本研究の一部は,平成25~27年度戦略的基 盤技術高度化支援事業により行われたものであ る。記して感謝する。

#### 文 献

- 1) Tsunehisa SUZUKI, Seiya KOBAYASHI, "Mechanisms of TiC layer formation on high speed steel by a single pulse in electrical discharge machining", Electrochimica Acta, 114 (2013) 844-850
- N. Mohri, N. Saito, Y. Tsunekawa, N. Kinoshita, "Metal Surface Modification by Electrical Discharge Machining with Composite Electrode", CIRP Annals - Manufacturing Technology, 42 (1993) 219-222.
- 3) N. Mohri, N. Saito, Y. Tsunekawa, H. Momiyama, "Metal Surface Modification by Electrical Discharge Machining with Composite Electrode", Journal of The Japan Society for Precision Engineering 59 (1993) 625-630.
- 4) K. Furutani, A. Saneto, H. Takezawa, N. Mohri, H. Miyake, "Accretion of titanium carbide by electrical discharge machining with powder suspended in working fluid", Precision Engineering, 25 (2001) 138-144.
- 5) A. Goto, T. Magara, H. Miyake, Y. Imai, N. Saito, N. Mouri "Surface Modification by EDM", Journal of Japan Society of Electrical-Machining Engineers 31 (1998) 26-31.
- 6) A. Goto, T. Magara, T. Moro, H. Miyake, N. Saito, N. Mohri. "Formation of hard layer on metallic material by EDM", Proceedings of the 12th International Symposium for Electro-machining, (1998) 271-278.
- 7) A. Goto, T. Moro, K. Matsukawa, M. Akiyoshi, N. Saito, N. Mohri, "Development of Electrical Discharge Coating Method.", Proceedings of the 13th International Symposium for Electro-machining, (2001) 581-588.
- 8) Z.L Wang, Y Fang, P.N Wu, W.S Zhao, K Cheng, "Surface modification process by electrical discharge machining with a Ti powder green compact electrode", Source: Journal of Materials Processing Technology, 129 (2002) 139-142.
- 9) Jiwang Yan, Tsong-Han Tan, "Sintered diamond as a hybrid EDM and grinding tool for the micromachining of single-crystal SiC", CIRP Annals - Manufacturing Technology, 64 (2015) 221-224.
- 10) Jerzy Kozak, Maria Zybura-Skrabalak, Grzegorz Skrabalak, Development of Advanced Abrasive Electrical Discharge Grinding (AEDG) System for Machining Difficult-to-cut Materials, Procedia CIRP, 42 (2016) 872-877.
- 11) Albert Wen-Jeng Hsue, Yu-Fu Chang, Toward synchronous hybrid micro-EDM grinding of micro-holes using helical taper tools formed by Ni-Co/diamond Co-deposition, Journal of Materials Processing Technology, 234 (2016) 368-382.
- 12) Sadao SANO, Weili PAN, Manabu IWAI, Shinichi NINOMIYA, Tetsutaro UEMATSU, Kiyoshi SUZUKI, "Precise profile forming by combining EDM and grinding with a same PCD tool", Journal of the Japan Society for Abrasive Technology, 52 (2008) 537-54

- 17 -

### 銅タングステン電極のタングステン粒径および添加物が 放電特性に及ぼす影響

【平成 25~27 年度 工業技術センター試験研究】

鈴木庸久 横山和志 小林庸幸 齊藤寬史

### Effects of Tungsten Particle Size and Additives on Electrical Discharge Properties of Copper-Tungsten Electrodes

Tsunehisa SUZUKI Kazushi YOKOYAMA Tsuneyuki KOBAYASHI Hiroshi SAITO

#### 1 緒 言

形彫放電加工の電極材は,加工精度や生産コス トの点から,加工速度が得られ,低消耗であるこ とが求められる。一般に、電極材の熱伝導率をλ, 融点を $\theta$ としたときに,  $\lambda \theta$ もしくは $\lambda \theta^2$ が大きい ほど加工速度が大きく,低消耗であることが知ら れており<sup>1)</sup>,これを満たす低消耗電極材の一つと して, 銅タングステンが広く用いられている。現 在, 市販されている銅タングステン電極の多く は、タングステンの組成比が約 52vol%(約 70mass%) であり、粒径が数 µm のタングステン 粒子を仮焼結した後に銅を流し固める溶浸法に より作製したものである。岡田ら<sup>2)</sup>は,新たな粉 末焼結法により、粒径約1µmのタングステン粉 末を用い,組成比を変えた電極材を作製し,比較 的放電エネルギーの大きい粗加工条件において, 粒径,組成比が加工速度および電極消耗に及ぼす 影響について明らかにしている。一方,我々は, 複合めっき法により作製したカーボンナノチュ ーブ (CNT) 複合銅電極<sup>3,4)</sup>および通電焼結法に より作製した CNT 複合銅電極 5が, 電極表面での CNT の作用により,純

銅電極に比べて電極消耗が小さくなることを明らかにしている。

本研究では,通電焼結法により, 粒径約0.6 µm, 2~8 µmの2種類の タングステン粉末を用いてタングス テン 52 vol%の銅タングステン電極 を作製し,放電エネルギーの小さい 仕上げ加工条件において,タングス テンの粒子径が加工速度と電極消耗 に及ぼす影響を調べた。さらに,タ ングステンを減量し,添加物として CNT を複合した銅タングステン電極 を作製し、CNT が銅タングステンの電極消耗に 及ぼす影響を評価した。

#### 2 実験方法

2.1 通電焼結法による銅タングステン電極作製 Table 1 に、市販電極 A および通電焼結法で作製 した銅タングステン焼結体電極 B~D の組成比 を示す。電極 B, D には、粒径 2~8 µm のタン グステン粉末を用い、電極 C には、粒径 0.6 µm のタングステン粉末を用いた。すべての電極で、 銅は平均約 8 µm の樹枝状電解銅粉末を使用し

# Table 1 List of sintered Cu-W electrodes (vol%)

(101	., 0,				
	W2-8*	W0.6**	Cu	CNT	others
А	(≈52)	—	—	—	_
В	52	_	40	0	8
С	_	52	40	0	8
D	44	_	40	8.0	8

\*W: 2-8μm, \*\*W: 0.6μm, Cu: 7-8μm, CNT: VGCF φ150nm



Fig. 1 Schematic illustration of spark plasma sintering method

Current Sintering for C	u-W electrodes
Sintering temperature	750 °C
Holding time	30 min
Surface area	φ50 mm
Load	30 MPa
Pressure	Vacuum
Equipment	CSP-V-601201 (S. S. Alloy Co., Ltd)

Table 2The conditions of ElectricCurrent Sintering for Cu-W electrodes

た。銅,タングステンに,銀を含む低融点合金(融 点約 780℃)を加え,自転公転ミキサー(倉敷紡 績製 KK-250S)で混合した後,黒鉛型に充填し た。

Fig. 1 に通電焼結の概念図を, Table 2 に通電焼 結条件を示す。プラズマ複合材料焼結装置(エス ・エス・アロイ製 CSP-V-601201)を用い, チャ ンバー内を真空にした後, パルス通電により, 焼 結温度 750 ℃まで加熱し, 加圧力 30 MPa にて 30 分保持し, 直径 50mm の電極材を焼結した。

#### 2.2 放電特性の評価方法

焼結した電極材は、表面を研磨し、φ0.8mm のステンレス丸棒に対して、仕上げ条件に近い、 Table 3 の放電条件で放電加工を行った。電極送 り量を1.5mmとし、電極消耗特性は、被加工物 の消耗量に対する電極の消耗量の比率(電極消耗 率)で評価した。加工速度は、単位時間あたりの 被加工物の体積除去量(MRR, mm<sup>3</sup>/s)で評価し た。

#### 3 実験結果および考察

#### 3.1 電極消耗率

Fig. 2 に, 電極 A~D の電極消耗率を示す。粗 粒を含み, 比較的ブロードな粒度分布を持つタン グステンからなる電極 B の電極消耗が最も少な く, 市販電極 A に比べて約 44%であった。微粒 タングステンの電極 C, CNT を含む電極 D の電 極消耗は約 75%であった。低消耗化の要因は, 通 電焼結法および低融点合金の添加などによる緻 密化によるものと考えられる。

通電焼結法は、微粒粉が使えるという利点があ るものの、基本的に固相焼結であるため、液相の プロセスである溶侵法に比べて緻密化が難しい

Table 3 EDM conditions

Polarity of electrode	Positive
Open voltage	80 V
Discharge current	8 A
Pulse duration	$2~\mu  m s$
Pulse interval time	$128 \ \mu s$
Machining oil	EDF-K (JX Nippon Oil & Energy)
EDM machine	EX8 (Mitsubishi Electric)
Workpiece	Stainless steel

という欠点があった。本実験では、焼結温度付近 で液相を生じる低融点合金を添加することで、通 電焼結法において緻密化が可能になったものと 考えられる。



Fig. 2 Wear ratio of Cu-W electrodes



Fig. 3 Material removal rate (MRR) of Cu-W electrodes

以上より,仕上げ加工条件においては,粗粒タ ングステンを含む電極 B が最も低消耗であるこ と,タングステン 8vol%減量し,CNT を加えた 電極 D においても市販電極 A に比べて低消耗で あることが分かった。

#### 3.2 加工速度

Fig. 3に, 電極 A~D の単位時間あたりの被加 工物の体積除去量を示す。微粒タングステンの電 極 C が最も加工速度が早く, 市販電極 A に比べ て,約4倍の加工速度となった。粗粒タングステ ンを含む電極 B, CNT を含む電極 D もそれぞれ 約2倍の加工速度となった。タングステンの微粒 化により,放電が分散し,加工が安定した結果で あると考えられる。

#### 4 結 言

1) 粒径 2~8µm のタングステン粉を用いて焼結 した銅タングステン電極で,市販品に比べて,電 極消耗率約1/2となった。

2) 粒径 0.6 µ m の微細タングステン粉を用いて焼結した銅タングステン電極は、市販品に比べて、低消耗特性を維持し、加工速度約4倍となった。
 3) CNT を複合し、タングステン8 vol%を削減し

た CNT 複合銅タングステン電極において,市販品に比べて低消耗特性と加工速度の改善を実現した。タングステンを CNT に置き換えることでの電極コスト削減が可能であることがわかった。

#### 文 献

- 山下 正英,北村 朋生、山下 健、福澤 康、"形彫 り放電加工の加工速度に及ぼす材料物性の影響", 電気加工学会誌、45 (2011) 71-79.
- 岡田 晃,大上 真吾, 宇野 義幸, 庄司 隆行, 福島 崇洋, 寺田 修, "放電加工用高性能銅タングステン 電極の開発",電気加工学会誌, 41 (2007) 69-76.
- 3) T. Suzuki, H. Saito, M. Kato, T. Fujino, T. Mitsui, "Development of Cu-based CNT Composite Electrodes for Low Wear Property in Electrical Discharge Machining", International Journal of Electrical Machining, Vol. 13, (2008), pp. 41-44
- 4) T. Suzuki, M. Kato, H. Saito and H. Iizuka, "Effect of Carbon Nanotube (CNT) Size on Wear Properties of Cu-Based CNT Composite Electrodes in Electrical Discharge Machining", Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering, Vol. 5, No. 7, (2011) pp.348-359
- 5) T. Suzuki, T. Kobayashi, H. Saito, "Electrical discharge machining characteristic of copper-based carbon nanotube composite electrodes prepared by plasma sintering and electroplating", The proceedings of The 8th International Conference on Leading Edge Manufacturing in 21st Century, (2015) 1114

### 銅タングステン電極の粒径および組成が楕円振動切削特性に及ぼす影響

【平成 25~27 年度 工業技術センター試験研究】

小林庸幸 鈴木庸久 齊藤寬史

Effects of Particle Sizes and Components of Tungsten-Copper Electrodes Machining on Elliptical Vibration Cutting Characteristics

Tsuneyuki KOBAYASHI Tsunehisa SUZUKI Hiroshi SAITO

主1

#### 1 緒 言

銅タングステン素材は、型彫やワイヤーカット 等の放電加工に用いられる代表的な電極材料の一 つである。その用途は幅広く、高精度微細金型で あるスマートフォン等の狭ピッチコアピンの型彫 放電加工等に多用されている。筆者らはこれまで、 銅タングステン電極の低消耗化のため、従来の溶 浸法ではなく通電焼結法により様々な組成の銅タ ングステン電極を作製し、放電加工特性や電極材 としての成形しやすさに着目した切削加工試験を 行ってきた<sup>1,2</sup>。

本研究では、微細金型に要求される角隅加工を 想定し、単結晶ダイヤモンド切削工具を用いた V 溝切削加工実験を行った。通電焼結法により作製 した4種類の銅タングステン電極材料を被削材と し、粒径及び組成が楕円振動切削特性に及ぼす影 響について調べた。また、狭ピッチコアピンを模 した矩形溝を創成し、V 溝切削加工条件が矩形溝 にも適用できることを確認したので報告する。

#### 2 実験方法

#### 2.1 V 溝切削加工実験

図1に実験装置外観を示す。超精密研削盤((株) ナガセインテグレックス製N2C-53US4N4)に治 具を用いて楕円振動切削装置(多賀電気(株)製 EL-50)を固定し、シェーパ加工による銅タング ステンのV溝加工実験を行った。切削抵抗は被削 材を治具で工具動力計(Kistler製9256C1)に固 定し測定した。表1にV溝切削実験条件を、図2 にV溝加工方向と加工順序を示す。切削工具はV 形状単結晶ダイヤモンドバイト((株)アライドマ テリアル製UPC)を用いた。加工液はセミドライ 専用油剤(フジBC技研(株)製Bluebe LB-10) を MQL (Minimum Quantity Lubrication, セミ



図1 実験装置外観

<b>我一</b> 《博奶的关	欧木什 []P1141月口派到なしの場合
	V形状単結晶ダイヤモンド
切削工具	バイト
	開き角 90° すくい角 0°
送り速度	1m/min
1パスあたりの	10um
切込深さ	τομπ
ピックフィード	100µm
同一切込深さの	o=[1=] <del>★</del>
溝本数	25[15]本
切込深さ方向	40[20] 22
パス数	40[30]
溝1本あたりの	20mm
長さ	2011111
総切削距離	20[9]m
加工液	Bluebe LB-10 (MQL)
楕円振動条件	周波数 約 40kHz
	振幅 4µmpp
	位相シフト 90°
	(切削方向への円軌道)



図2 V 溝加工方向と加工順序

1/2/11		. 101/0,		1 1	()••)	· · · · · ·	/ /== 1_
No.	W	Cu	Ag	Zn	Sn	Si	HV0.1
1	52	35.6	7.9	3.5	1.0	-	266
	$(2 \sim 8 \mu m)$						
2	52	32	-	-	-	16	638
	$(2 \sim 8 \mu m)$						
3	52	35.6	7.9	3.5	1.0	-	390
	(0.5µm)						
4	52	29.4	5.3	5.3	1.5	-	456
	(0.5µm)						

**表 2** 被削材組成およびビッカース硬さ 被削材組成の上段:vol%,下段()内:W(タングステン)粒径

ドライ)給油装置(フジBC技研(株)製Bluebe µ)により加工点付近に供給した。表2に被削材 組成およびビッカース硬さを示す。W(タングス テン)粒径分布,添加元素の種類および割合の異 なる4種類の被削材を切削加工実験に供した。各 被削材はプラズマ複合材料焼結装置(エス・エス・ アロイ(株)製CSP-V-601201)で作製した。な お,切削工具および被削材の観察は環境制御型電 子顕微鏡(FEI製Quanta400)を用い,工具摩耗 および被削材加工面の評価を行った。

#### 2.2 矩形溝切削加工実験

表3に矩形溝切削実験条件を示す。切削工具は 突っ切り形状単結晶ダイヤモンドバイト((株)ア ライドマテリアル製UPC)を用いた。楕円振動を 付与したシェーパ加工により、1本の突っ切り形 状の切削工具で、溝幅100µm、溝深さ300および 500µmの矩形溝を溝ピッチ200µmでそれぞれ20 本ずつ、計40本加工した。なお、実験装置はV 溝切削加工実験と同様とした。加工後の被削材及 び切削工具を前述の環境制御型電子顕微鏡で観察 し、被削材矩形溝の角隅部および工具摩耗を評価 した。

#### 3 実験結果および考察

#### 3.1 V 溝加工:工具摩耗および被削材加工面

図3にV溝切削加工実験後の切削工具及び被削 材加工面のSEM像を示す。被削材No.1で楕円振 動の有無を比較した結果(a)(b)より、V溝山部に微 小なバリが認められるものの、楕円振動ありで平 滑な加工面が得られ、V溝の谷部の角隅が明瞭で あった。

また,被削材 No.1~4 で楕円振動を付与した結 果(b)~(e)より, No.1 のみ工具の摩耗とチッピン グともに抑制され,加工面も良好であった。一方,

表3 矩形溝切削実験条件

被削材	表2 被削材 No.1
	突っ切り形状単結晶ダイヤ
切削工目	モンドバイト
	すくい面幅 100µm
	すくい角 0°
送り速度	1m/min
1パスあたりの	10um
切込深さ	ΤΟμΠ
総切込深さ	300, 500µm
溝幅	100µm(切削工具と同じ)
溝ピッチ	200µm
溝長さ	5mm
港木粉	20本 (300µm)
傳平剱	20本 (500µm)
総切削距離	8m
加工液	Bluebe LB-10 (MQL)
楕円振動条件	周波数 約 40kHz
	振幅 4µmpp
	位相シフト 90°
	(切削方向への円軌道)

被削材 No.2,4 では V 溝山部の脆性破壊がみられた。工具刃先稜の摩耗が進み、結果として負のすくい角になったためと考えられる。

#### 3.2 V 溝加工:切削抵抗

図4に、図3のV溝切削加工実験における切削 抵抗値(背分力)を示す。グラフ中,被削材 No.1 (楕円振動なし)を除き,すべて楕円振動を付与 して実験を行った。被削材 No.1 において,楕円 振動ありの場合は楕円振動なしと比較し,切削抵 抗が約60%低下した。これは楕円振動による切り くず引き上げ効果によるものであり,被削材 No.1 が延性モードで切削されているためと考えられる<sup>3)</sup>。 同じ元素を添加した被削材 No.1, 3,4 を比較する と,切削抵抗は小さい順に No.1, 3,4 であること





を考慮すると、添加元素の種類が同じ場合、添加 元素の量やW粒径に関わらず、被削材である銅タ ングステン素材の硬さが切削抵抗に最も影響を及 ぼすものと考えられる。

一方, Si が添加された被削材 No.2 は, Si と Cu の合金化により 4 種類の中で最も硬い被削材であ るが, 切削距離 10m 以降は切削抵抗の上昇が緩や かになり, 切削距離 20m で低下に転じた。工具摩 耗による刃先後退およびV溝山部の脆性破壊によ り、実際の切削断面積が減少した影響が考えられる。なお、V 溝山部が脆性破壊した No.4 でも同様に、切削距離 20m で切削抵抗の上昇が緩やかになる現象がみられた。

#### 3.3 矩形溝加工

突っ切り形状単結晶ダイヤモンドバイトを用い, 楕円振動切削により被削材 No.1 に創成された矩 形溝および加工実験後の切削工具を図5に示す。



→ ←<sup>100µm</sup> 角隅部 <u>20µm</u>

(b)40 溝加工後の切削工具

図5 楕円振動切削により被削材 No.1 に 創成された矩形溝および切削工具 被削材矩形溝の角隅部には丸みのない明瞭なシャ ープエッジがみられ,バリの発生や立ち壁の倒れ もほとんど観察されなかった。また,40溝加工後 の切削工具の工具摩耗はわずかであり,被削材と 同様,切削工具角隅部のシャープエッジが維持さ れていることが確認された。よって,矩形溝加工 にV溝切削加工条件が適用できると考えられる。

### 4 結 言

通電焼結法により作製した組成の異なる銅タン グステン電極材料を、V形状単結晶ダイヤモンド バイトを用いてV溝シェーパ加工実験を行い、楕 円振動の有無及び組成の違いが切削特性に及ぼす 影響について調べた。

また,突っ切り形状単結晶ダイヤモンドバイト を用い,楕円振動切削により被削材 No.1 に矩形 溝を創成した。得られた結果および知見は以下の とおりである。

- (1) V 溝加工実験において, 楕円振動を付与するこ とにより,工具摩耗が少なく, 平滑な加工面お よび V 溝の谷部で明瞭な角隅が得られた。
- (2) V 溝加工実験において, 添加元素の種類が同じ であれば, 添加元素の量やW(タングステン) 粒径に関わらず, 硬さが切削抵抗値(背分力) に最も影響を与えると考えられる。
- (3) 矩形溝加工実験において,楕円振動切削により被削材 No.1 に矩形溝を創成したところ,矩 形溝の角隅が明瞭であり,立ち壁の倒れやバリ もほとんど観察されなかった。

### 文 献

- 1) 横山和志, 鈴木庸久, 齊藤寛史:2013 年度精密工学 会秋季大会学術講演会講演論文集, (2013) 965-966.
- 2) 齊藤寬史,横山和志,鈴木庸久:2013 年度精密工学 会秋季大会学術講演会講演論文集,(2013) 603-604
- 3) 鈴木教和, 閻甄敏, 針谷誠, 楊積彬, 浜田晴司, 樋 野 励, 社本 英二:精密工学会誌, 73,3 (2007) 360-366

### 屈曲振動モード超音波振動板を用いた薄型電鋳ブレード形成における 低粒制御

【平成 20 年度 NEDO 産業技術研究助成事業「カーボン ナノチューブを複合した高性能・超薄型砥石の開発」】

鈴木庸久 横山和志 村岡潤一

# Control of Grains in the Thin Electroformed Blades by using Flexural Standing Wave Vibration Disk

#### Tsunehisa SUZUKI Kazushi YOKOYAMA Jun-ichi MURAOKA

#### 1 緒 言

薄型電鋳ブレードは、石英ガラスやシリコン ウェハなどの硬脆材料の微細溝加工、電子基板 の切断加工に用いられる。薄型電鋳ブレードは、 砥粒とニッケル(Ni)ボンドのみからなる外周刃 ブレードであり、砥粒集中度が高く、薄型化が 容易であるという特長がある。近年、カーフロ ス(切断代)低減のための薄型化、高能率加工の ための機械的強度の向上が求められている<sup>1-7)</sup>。

この課題に対して,我々は,カーボンナノチ ューブ (CNT) を Ni ボンドに複合化した Ni-CNT 複合めっき被膜を用いて,電鋳ブレードの機械 的特性<sup>8-14)</sup>,耐摩耗性・表面潤滑性<sup>15-17)</sup>を改良し た高性能・超薄型電鋳ブレードの開発を進めて いる<sup>15,18)</sup>。

一方,被加工物に対して,薄型電鋳ブレード の砥粒集中度を制御することは,切れ味と砥石 寿命の観点から重要である。また,製品の品質 のばらつきを低減するために,砥粒を均一に複 合する技術が求められている。さらに,加工屑 の排出性,切れ味維持のための周期的な砥粒配 置の要求がある。これらの課題を解決するため に,我々は,超音波を用いた砥粒制御技術の開 発を進めている<sup>19-21)</sup>。開発を進めている砥粒制 御技術の1つは,電鋳ブレードを形成する基板 に屈曲振動を励振し,定在波モードによる周期 的な砥粒の配置,および進行波モードによる砥 粒の均一分散を行うものである<sup>19</sup>。

本報では、有限要素解析を用いて設計し、試 作した超音波振動板<sup>19)</sup>の定在波モード、進行波 モードの励振状態をレーザードップラー振動計 により測定し,各モードが励振することを確認 した。その後,それぞれの励振モードがダイヤ モンド砥粒に及ぼす影響を調べた。さらに,振 動板に定在波モードを励振した状態でめっきを 行い,被膜中への砥粒配置制御を試みた結果に ついて報告する。

#### 2 実験方法

Fig. 1 に、本実験に用いた超音波振動板の2つの縮退した B13 屈曲振動モード A, B の有限要素 解析結果を示す。モード A, B は、対向する2つの振動源(位相差 180°)によって駆動され、振 動の節となる節円を1つ、節線を3つ有する。 この2つのモード A, B を位相差 0°で駆動する と節線が動かない定在波モードが励振され、位 相差 90°で駆動すると節線が周方向に回転する 進行波モードが励振される。

Fig. 2 に, 超音波振動板およびその駆動源であ

 Table 1 The plating bath and the operation conditions for electroplating.

Bath	Nickel Sulphamate plating bath
Bath temperature	45
Current density	5A/dm <sup>2</sup>
Process time	30min
Grain	55% Nickel coated diamond 10 - 20 μm (Element Six)
Substrate	SUS304

るホーン付きのボルト締めラン ジュバン型振動子(BLT,本多電 子製)の配置図を示す。BLTは, 超音波振動板の裏面に,同一円周 上に 90°間隔で設置し、この BLT への入力信号によってモー ドA, B の位相差および振動板の 変位振幅を制御した。Fig. 3 に, 振動板の断面図を示す。ホーンと 振動板の接続部は φ 10mm, 振動 板の超音波照射面はφ125mm と し、その外側は固定した。各 BLT の駆動周波数(約34kHz),位相, 電圧を調整し,振動板に定在波モ ード,進行波モードを励振し,レ ーザードップラー振動計(Polytec 製 PSV-300-F-YS) により, 各モ ードおよび振動速度を測定した。

Table 1 に複合めっき条件を示 す。粒径 10 - 20  $\mu$ m のニッケル 被覆ダイヤモンド砥粒(Element Six 製)を含むスルファミン酸ニ ッケル浴(Ni(NH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O: 500 g/L, NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O: 4 g/L, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>: 33 g/L)を用いた。振動 板を定在波モードにて励振した 状態で,電気めっきにより,電流 密度 5 A/dm<sup>2</sup>,浴温度 45 ℃の条 件で,複合ニッケルめっき被膜を 振動板上に形成した。振動板は,

内径 40mm から外径 50mm で囲まれた面を成膜 領域とし,めっき浴の液面高さは 3mm とした。

#### 3 実験結果および考察

Fig. 4 に, レーザードップラー振動計で測定し た振動板の振動速度分布を示す。測定範囲は, Fig. 1(a),(b)における節円の内側である。Fig. 4(a), (b)は,それぞれ定在波モードA,Bを励振したと きの振動速度分布である。破線が節線の位置を 表し,節線を挟んで隣り合うエリアは,位相が 180 度異なる。節線と位相の状態から2つの縮 退したモードA,Bが同じ周波数で励振できるこ とが確認できた。さらに,2つのモードA,Bを



Fig. 1 FEM analysis of two degenerating resonant B13 modes ( $f_0 = 34$ kHz) with 1 node circle and 3 node lines on a flexural vibration disk



Fig. 2 Schematic illustration of a designed flexural vibration disk with 4 BLT transducers ( $f_0 = 34$ kHz) and 4 horns



Fig. 3 Cross section A-A' (Fig .2) of a flexural vibration disk (mm)

位相差 90°で駆動すると節線が周方向に回転す る進行波モードが励振される。この進行波モー ドが励振されていると、振動板表面においた砥 粒が進行波の方向に回転することが確認でき た。

Fig. 5(a)に,振動板を定在波モードで励振しながら形成した,外径 50mm,内径 40mmのニッ



(a) mode A

(b) mode B

Fig. 4 Vibration velocity of standing wave vibration on a flexural vibration disk measured by laser Doppler vibrometer.(LDV). (dashed line : node line of standing wave)



(a) Overall view

(b) Magnified view of nodes line



Fig. 5 Optical images of Ni coating with diamond grains formed by electroplating with standing wave. (dashed line : node line of standing wave)

ケルめっき被膜の外観写真を示す。破線がこの モードにおける節線を表す。Fig. 5(b)に,振動の 節部,Fig. 5(c)に,振動の腹部におけるめっき被 膜の拡大写真を示す。振動板を定在波モードで 励振した場合,節部には砥粒が集中的に配置さ れ,めっき被膜中に取り込まれていることが分 かった。また,腹部には砥粒がほとんど確認で きなかった。これらの結果は,腹部から節部方 向へ向かう音響放射力により,砥粒が節部に集 められた状態で,めっき被膜を成長させたこと による。以上より,円板型の振動板を屈曲振動 モードで励振させ,振動板表面に定在波を形成 することで,円周方向に周期的な砥粒配置が可 能であることが示された。

一方,2つの縮退した B13 屈曲振動モード A, B を位相差 90 度で駆動し,振動板表面に進行波 モードを励振した場合,全体にわたり,均一な 砥粒分布を示した。これは,振動板の節部が円 周方向に移動し,砥粒が回転するため,砥粒が ひとところにとどまることがなかったためであ る。 以上の結果より,電鋳プロセス中に,定在波 モードもしくは進行波モードを励振させること で,薄型電鋳ブレードの厚み方向にも砥粒集中 度や砥粒配置を制御できることが示唆された。

#### 4 結 言

2つの縮退した屈曲振動モードを有する超音 波振動板を試作し、4つの振動源を用いて定在 波モードと進行波モードを励振できることを示 した。さらに、振動板を励振しながら複合めっ き被膜を形成することで、進行波モードでは均 一な砥粒分布を実現し、定在波モードでは振動 節部に砥粒を集中させ、めっきで固着できるこ とを示した。

#### 謝 辞

本研究の一部は, NEDO 平成 20 年度産業技術 研究助成事業により行われたものである。記して 感謝する。

- 27 -

- 1) 庄司克雄,水野雅裕: 薄形外周刃砥石による精密 研削切断に関する研究(第2報)-砥石の曲げ変形に ついて,精密工学会誌,55,10(1989)1886.
- 注司克雄,水野雅裕,井山俊郎,森由喜男:薄形 外周刃砥石による精密研削切断に関する研究(第3 報)-研削抵抗の理論式について,精密工学会誌,56, 8 (1990) 1493.
- 3)田中克敏,山下武志,浜田智和:外周刃ブレードに よる高精度切断・溝加工 超精密スライサによる溝 入れ・切断の現状,砥粒加工学会誌,46,11 (2002) 544.
- 4) 松井 正己, 庄司 克雄, 寺本 仁, 薄形外周刃砥石に よる精密研削切断に関する研究(第1報)研削抵抗 と砥石の摩耗について, 精密工学会誌, 53 (1987) 1051-1056.
- 5) 水野雅裕,井山俊郎,池田典亮,森由喜男,和嶋直 :極薄外周刃ブレードによる研削切断においてブレ ードガイドが切断精度に与える影響,砥粒加工学会 誌,46,10(2002)515.
- 6) 水野雅裕,井山俊郎:外周刃ブレードによる切断加 エのシミュレーション,砥粒加工学会誌,46,11
   (2002) 563.
- 7) 水野 雅裕, 庄司 克雄, 井山 俊郎, 森 由喜男:精 密研削切断における切断面の創成について, 精密工 学会誌, 58 (1992) 105-110
- 8) Tsunehisa SUZUKI, Mutsuto Kato, Takeshi Matsuda, Seiya Kobayashi, "High-temperature softening of nickel-based carbon nanotube composite coatings for the fabrication of nickel-based nanoimprint molds by thermal imprinting", Journal of Advanced Mechanical Design, Systems, and Manufacturing, Vol.8, No.4, 2014, Paper No.14-0111
- 9) Tsunehisa SUZUKI, Mutsuto KATO, Hiroshi SAITO and Hiroshi IIZUKA, "Improved Adherence Strength between Diamond Grains and Electrolytic Nickel Bonds by Carbon Nanotube Coatings", Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering, Vol. 5, No. 8, pp.386-396 (2011)
- 10) Tsunehisa SUZUKI, Mutsuto Kato, Takeshi Matsuda, and Seiya Kobayashi, "High Temperature Hardness of Electrodeposited Nickel-based Carbon Nanotube Composite Coatings", ECS transactions, 2013 50(52): 165 - 169

- 11) Tsunehisa SUZUKI, Mutsuto Kato, "Effects of Sonication on Electrodeposited Nickel-based Carbon Nanotube Composites Coatings", ECS transactions, 2013 50(52): 55-62
- 12) Tsunehisa SUZUKI, Kazushi Yokoyama, Mutsuto Kato, Hiroshi Iizuka, "Effects of carbon nanotube concentration and nickel matrix crystalline on the elastic modulus of nickel-based composite coatings", International Journal of Electrical Machining, No. 20, 2015, pp. 30-36
- 13) Tsunehisa SUZUKI, Takashi Konno, "Improvement in tool life of electroplated diamond tools by Ni-based carbon nanotube composite coatings", Precision Engineering, Volume 38, Issue 3, July 2014, Pages 659–665
- 14) Tsunehisa Suzuki et al., "Improved Adherence Strength between Diamond Grains and Electrolytic Nickel Bonds by Carbon Nanotube Coatings", Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering, Vol. 5, No. 8, pp.386-396 (2011)
- 15) Tsunehisa Suzuki, Mutsuto Kato, Hiroshi Saito, Hiroshi Iizuka, "Friction and wear properties of nickel matrix reinforced by carbon nanotubes for electroformed diamond blades", Proceedings of The 3rd International Conference on nano Manufacturing 2012, (2012), Japan
- 16) L. Y. Wang et al., "Friction and wear behavior of electroless Ni-based CNT composite coatings", Wear, 254 (2003) pp. 1289-1293.
- 17) X. H. Chen et al., "Electrodeposited nickel composites containing carbon nanotubes", Surface and Coatings Technology, 155 (2002) 274-278.
- 18) 鈴木 庸久, 加藤 睦人, 村岡 潤一, "カーボンナノ チューブ複合メタルボンド薄型砥石の耐摩耗性",精密 工学会学術講演会講演論文集, G78, 2012S (2012)
- 19) 村岡 潤一, 鈴木 庸久, "進行波モード超音波振動板 による音圧分布の FEM 解析", 精密工学会学術講演会 講演論文集, D38, 2012S (2012)
- 20) 村岡 潤一, 鈴木 庸久, 中村 健太郎, "メガヘルツ 定在波音場を用いた液中微粒子の整列における音響放 射力", 精密工学会学術講演会講演論文集, B69, 2013S (2013)
- 21) Jun-ichi Muraoka, Tsunehisa SUZUKI, and Kentaro Nakamura, "Alignment of micro particles on a flat plate in liquid using MHz-standing wave field", Proceedings of Symposium on Ultrasonic Electronics, Vol. 33 (2012) pp. 511-512, 13-15 November, 2012

### CNT 複合ニッケルめっき被膜における残留応力の改善

【平成 20 年度 NEDO 産業技術研究助成事業「カーボン ナノチューブを複合した高性能・超薄型砥石の開発」】

加藤睦人 鈴木庸久

Reformation of Warpage Induced by Eelectroforming Residual Stresses of Ni-CNT Composite Thin Films

Mutsuto Katoh

Tsunehisa Suzuki

### 1 緒 言

カーボンナノチューブ(CNT)は優れた機械的強 度,熱伝導性を有することから,我々は、ダイヤ モンド電着砥石、放電加工用電極といった工具へ の応用を目的として、ニッケルや銅との複合めっ きに関する研究を行っている。その一つとして、 機械加工分野への応用の裾野を広げるべく, ニッ ケルを基材とした CNT 含有超薄型電鋳ブレード の開発を試みた。CNT 含有超薄型電鋳ブレードは, ニッケルめっき浴中に分散したダイヤモンド砥粒 を, 基材となる被膜中に電解めっきによって内包 させることで形成する。一般に、めっき被膜には 残留応力が存在し、応力開放によって図1に示す ような反りやクラック等を生じることがある。そ のため、ニッケル電着薄型砥石では、自立安定し たディスク形状を維持するために、反りの原因と なるめっき時の残留応力の制御が重要である。本 報では、CNT 複合ニッケル(Ni) めっき被膜の 残留応力の低減のため、電解研磨を併用しての薄 膜の残留応力分布の測定手法を基に、浴中への添 加剤の添加や熱処理の効果を評価し、作製した自



図1 電着時の残留応力による反りの例 (CNT-Ni 膜, φ100mm)

立膜の反りの改善を試みたので報告する。

#### 2 実験方法

#### 2.1 CNT 複合 Ni めっき被膜の作製

実験には、スルファミン酸ニッケル浴 (Ni(NH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O):500g/L,NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O: 4g/L, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>:33g/L, -5A/dm<sup>2</sup>, 45°C, 1hr)をベースとし, CNT (Nanocyl 製 MW CNT : 平均直径 9.5nm, 平均長さ 1.5µm)を 0 g/L 及び 1.0 g/L 分散させた 浴を用いた。浴の攪拌は、ホーン方式の超音波攪 拌(24kHz, 150W, パルス Duty 比:50%)により行 った。

めっき被膜の応力評価用には、被膜の残留応力 によって反りが発生せず、応力解放しないように、 被めっき基板として  $\phi$  8mm の SKH51 材の丸棒 端面を用いた。図2に、実験装置概略図を示す。

また、CNT 複合 Ni めっき被膜の自立膜を得る ために、基板として 10mm×50mm の被めっき部 の開口部を設けたアルミニウム基板(A5052, 15mm×100mm×t2mm)に、上記のめっき浴に より CNT 複合 Ni めっきを行った。めっき浴内で の基板の設置状態を図3に示す。めっき後、得ら れた複合被膜とアルミニウム基板を 2.5M 水酸化 ナトリウム(NaOH)水溶液に浸漬して基板を溶解 し、自立膜を得た。

#### 2.2 残留応力緩和手法

CNT 複合 Ni 被膜の残留応力を緩和するため, 2つの手法を試みた。

1 つ目は、CNT 複合 Ni めっき浴に、Ni 系めっ きの光沢剤であるサッカンリンナトリウム(以下 サッカリン)及び2-ブチン1,4 ジオール(以下 BD) を添加剤として添加する手法である。光沢剤は、 一般に残留応力の低減に効果があるとされている。 添加量はサッカリン 0~2.0g/L, BD 0~100mg/L


## 表1X線応力測定条件

Measurement	X-ray micro area		
equipment	residual stress analyzer		
X-ray tube	Cr Ka 30kV, 40mA (with vanadium filter)		
Scanning method	Iso-inclination method		
$2\theta$ angle	133.5° Ni (2 2 0)		
Ψangle	$15^{\circ} \sim 50^{\circ}$ , $5^{\circ}$ steps		
Stress constant	-574.79 MPa/deg.		
Young's modulus	203.9GPa		
Poisson's ratio	0.330		

とし、得られた CNT 複合 Ni めっき被膜及び自立 膜の残留応力を測定し比較を行った。

2 つ目は、加熱処理による残留応力緩和手法で ある。CNT 複合 Ni めっき被膜及び自立膜に Ar ガス雰囲気中にて 200°C 1hr の加熱処理を行い、 処理前後での残留応力を測定した。またその際、 自立膜は平坦なガラス板に挟んで平坦な状態とし、 加熱処理による反りの改善について評価を行った。

## 2.3 めっき被膜の残留応力の測定方法

得られた CNT 複合 Ni 被膜及び自立膜の表裏の 残留応力は,(株)リガク製 微小部 X 線応力測定装 置によって測定した。測定条件を**表1** に示す。

また, CNT 複合 Ni めっき被膜の残留応力の発 生状態を調べるため, 2.1 で作成した試料を硫酸 水溶液(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>):2M で電解研磨し, CNT 複合 Ni めっき被膜の反りの原因となる残留応力の深さ方 向分布を上記微小部X線応力測定装置によって測



図3 自立膜サンプル作製用実験装置概略図

	表 2	電解研磨条件
--	-----	--------

Electrolytic etching	$H_2SO_4$ : 11.2mol/L
bath	
Current density	$DC 0.488A/dm^2$
Etabing wata	10µm/min (1µm/6sec)
Etcning rate	for Ni, $\Phi$ 8mm O.D.
Anode	Electroplated samples
Cathode	Carbon electrode
Temperature	R.T.

定した。電解研磨の条件を表2に示す。

## 3 実験結果および考察

### 3.1 めっき浴添加剤による残留応力緩和効果

図4に、Ni めっき浴及び CNT 複合 Ni めっき 浴に種々の量のサッカリンを添加した場合に得ら れためっき被膜の残留応力の測定結果を示す。め っき直後では、サッカリンを添加した場合の被膜 は、添加しない場合よりも強い圧縮の残留応力を 呈することがわかった。また、サッカリンの添加 量が増加すると、わずかに残留応力が圧縮側に増 加する傾向が観られる。同様に、図5 に CNT 複 合 Ni めっき浴に BD を添加した場合に得られた めっき被膜の残留応力の測定結果を示す。サッカ リンの場合とは異なり、めっき被膜の残留応力は BD の添加量に寄らず、-300MPa 前後で変わらな いことがわかった。前述のように、サッカリンと BD は、ニッケルめっきにおける光沢剤や応力減



Concentration of Saccharin Sodium, g/L

図4 サッカリン添加量に対する Ni めっき被膜 及びCNT 複合 Ni めっき被膜の残留応力の変化





少剤としてごく一般的に用いられている<sup>1)</sup>。しか し、本研究のめっき条件では、いずれの添加剤も 複合被膜の残留応力の減少には寄与しないことが わかった。

## 3.2 加熱による残留応力緩和効果

図6に、Ni めっき被膜を200℃、1hr で加熱処 理した後の残留応力測定結果を示す。成膜直後で は、サッカリンの添加量が増加すると圧縮応力が 増加する傾向が観られたが、加熱処理により、残 留応力は添加剤の添加量に依らずゼロに漸近する ことがわかる。図7に、CNT 複合 Ni めっき被膜 を200℃、1hr で加熱処理した後の残留応力測定 結果を示すが、これも純 Ni 被膜と同様に残留応 力がゼロに漸近している。これらは、加熱によっ て被膜を構成する結晶粒界に滑りが生じ、結晶間



Concentration of sodium saccharin, g/L

図 6 200°C 1hr 加熱処理を行った Ni めっき 被膜の残留応力とサッカリン添加量の関係



図7200°C1hr加熱処理を行ったCNT複合 Ni めっき被膜の残留応力とサッカリン添加 量の関係

の歪みを緩和するためと考えられる。これらのこ とから、Ni めっき被膜及び CNT-Ni 被膜が成膜さ れた状態で 200°C の加熱処理を行うことによっ て応力を緩和でき、平坦な形状を維持できること が示唆される。

図8に,基板を溶解して得られた Ni めっき自 立膜の表裏の残留応力の測定結果を示す。同様に 図9に,CNT 複合 Ni めっき自立膜の表裏の残留 応力の測定結果を示す。めっき直後の被膜表面は 200MP 以上の強い圧縮応力を呈しているが,基板 から剥離すると圧縮応力が減少することがわかる。 これは,被膜が基板から剥離することで,被膜全 体の残留応力を緩和するように反りが発生するた めと考えられる<sup>20</sup>。また,剥離後の複合めっき被 膜に熱処理を行うことで,残留応力がほぼゼロに 近づき,ばらつきも低減されることがわかった。



これは、CNT 複合 Ni めっき被膜では被膜内部に CNT が存在することによって結晶粒が微細化す る<sup>3</sup>ため、加熱処理の際の結晶間すべりが容易と なり、残留応力が緩和されるためと推察される。 しかし一方で、純 Ni めっき自立膜の残留応力は 加熱処理により多少緩和はするものの、完全に除 去はできないことがわかった。純 Ni めっき被膜 では、電気めっき特有の粗大な柱状結晶が成長す るうえ、深さ方向にリニアに応力が変化していく ことから最表面と界面では結晶粒サイズが異なる ことが予想される。そのため、結晶粒界すべりに よる応力緩和は、CNT 複合 Ni めっきよりも容易 ではないと推察される。

図 10 に, CNT 複合 Ni めっき自立膜の熱処理 前後における反り量を示す。成膜・基板から剥離 した直後の自立膜を平板に挟んで加熱処理を行っ たところ,自立膜の反り量が大幅に改善され,ほ ぼ平坦な自立膜を得られることが確認された。



**図 10 200<sup>°</sup>C 1hr**加熱処理の前後における CNT 複合 Ni めっき自立膜の反り量







#### 3.3 めっき被膜の残留応力分布

図11に、Ni めっき被膜の厚さ方向における残 留応力の測定結果を示す。図の左側がめっき被膜 最表面側の残留応力に相当し、右側がめっき初期 層(基板界面)側の残留応力に相当する。従って, この被膜の厚さは約 21µm 相当となる。純粋な Ni めっきでは、被膜最表面は約-100MPaの圧縮 応力であるが、応力が線形に変化し、膜厚のほぼ 中間点で応力がゼロとなり,更に母材界面に近く なるにつれ引張応力となることがわかる。一方で, 図 12 に示す, CNT 複合 Ni めっき被膜の厚さ方 向の残留応力分布では、被膜表面から約5µm まで は、ほぼ一定の強い圧縮応力を呈し、母材界面で あるめっき初期において急激に引張応力の領域が 形成されていることがわかった。この被膜内の厚 さ方向の残留応力の不均衡が、自立膜の反りを発 生させると考えられる。しかし、被膜内の残留応 力が深さによってリニアに変化する純 Ni めっき 被膜とは異なり、CNT 複合 Ni めっき被膜は、自 立膜形成後にめっき初期の層を除去すれば、膜内 での応力勾配が無くなり,反りを低減できる可能 性がある。

## 4 結 言

CNT 含有機能性複合ニッケルめっきによる自 立膜の作製において、反りの原因となる残留応力 の除去を試みたところ、以下の結論が得られた。 (1) サッカリンやブチンジオールの添加は、複合 めっき被膜の残留応力減少に寄与しない。 (2) 加熱処理により複合めっき自立膜の残留応力 が減少し、反りが改善された。

(3) 純 Ni めっきと CNT 複合 Ni めっきでは,結 晶粒の生成状態の違いから,深さ方向の残留応力 の分布が異なる。

## 謝 辞

本研究の一部はNED0 平成 20 年度産業技術研究助成事業(若手研究グラント)として行われたものである。記して感謝する。

## 文 献

- 加藤睦人他;第121回表面技術協会講演 大会講演要 旨集, pp.177 (2010)
- 加藤睦人他;第123回表面技術協会講演大会講演要 旨集,pp.214 (2011)
- 3) T. Suzuki et al; JAMDSM, Vol.8, No.4, No.14-0111 (2014)

# 大気圧プラズマを用いた有機金属気相成長法による チタン系硬質被膜の形成

【平成 22~24 年度 工業技術センター試験研究】

鈴木庸久 加藤睦人 清水禎樹\*

Fabrication of Titanium-based Hard Coatings by Atmospheric Microplasma-metal Organic Chemical Vapor Deposition

Tsunehisa SUZUKI Mutsuto KATO Yoshiki SHIMIZU

## 1 緒 言

近年,石英ガラスやセラミックスなどの硬脆材 料の微細加工技術は,光学部品やバイオチップな どの製造において注目されている<sup>1)</sup>。軸付きダイ ヤモンド電着砥石<sup>2-4)</sup>は,小径化が容易であり, 直径 100 µm 以下の形状も形成できることから, 硬脆材料の加工に有効である<sup>2)</sup>。しかし,電着砥 石は,工具寿命が短いという欠点があり,これを 改善することが課題となっている。

一般的に,硬質被膜でコーティングすること は,工具寿命を改善するための有効な手法である <sup>5-6)</sup>。真空装置内での物理蒸着 (PVD) や化学蒸着 (CVD) により成膜されるダイヤモンドライク カーボン (DLC) や炭化チタン (TiC),窒化チ タン (TiN) などのチタン系硬質被膜は,すでに 切削工具や研削砥石の工具寿命や切れ味の改善 のために広く用いられている。しかし,真空下で の PVD や CVD は,比較的高価なプロセスであ り,安価であることが特長の1つである電着砥石 には適切なプロセスとはいえず,安価なプロセス による前記硬質被膜の形成方法が求められてい る。

マイクロプラズマによる大気圧 CVD (AP-CVD)<sup>7-11)</sup>は、真空環境が不要であり、極め て小さな反応場で成膜が可能な技術として注目 されている。すでに、この AP-CVD によって、 酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)などのチタン系被膜の成膜につ いていくつかの報告がある<sup>12-17)</sup>。これらの検討 の中で、1つの注目すべき手法として、金属アル コキシド溶液を気化させて、キャリアガスととも にプラズマ反応場へ導入する有機金属 CVD (MOCVD)<sup>11)</sup>がある。大気圧 MOCVD (AP-MOCVD)で、TiC や TiN などのチタン系硬 質被膜を形成することができれば、コスト面の課 題が解決され、電着砥石の工具寿命の改善のため の有効な手法となる。さらにマイクロプラズマの ように反応場が小さいことは、特に小径な電着砥 石の表面処理には適している。しかし、これまで にマイクロプラズマを用いた AP-MOCVDによる TiC や TiN の成膜に関する報告はない。

本報告では、チタンテトライソプロポキシド (TTIP:Ti[iso-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHO]<sub>4</sub>)を金属アルコキ シド溶液とし、反応場へ導入するガス種類を変え たマイクロプラズマ AP-MOCVD<sup>18</sup>によって、工 具を模した小径ステンレスロッドへの TiC と TiN の成膜を検討した。

### 2 実験方法

**Fig. 1** にマイクロプラズマ **AP-MOCVD** の概念 図を示す。マイクロプラズマ **AP-MOCVD** は, プ ラズマ反応場となる小径ノズル内に, 気化させた 金属アルコキシドとソースガスを導入し, プラズ マ中, あるいはプラズマに晒された基板表面で合 成し, 成膜を行うプロセスである。

Fig. 2(a), (b)に, 実験に用いた誘導結合型プラズ



Fig. 1 Schematic illustration of microplasma AP-MOCVD process.

- 34 -



(a) Gas flow system and electrical circuits





マを用いたマイクロプラズマ AP-MOCVD 装置の 構成図および反応場となるノズル部の配置図を 示す。チタンの原料となる金属アルコキシド溶液 は、チタンテトライソプロポキシドを用いた。Fig. 2(a)のように、TTIP をキャリアガスによるバブリ ングで気化させ、他のソースガスと混合した上 で、反応場へ導入した。Table1,2 に、それぞれ TiC 被膜、TiN 被膜の実験条件を示す。キャリア ガスはアルゴンガスとし、TiC の成膜実験では、 炭素原料としてメタンガス (CH<sub>4</sub>)を用い、TiN の成膜実験では、窒素原料として窒素ガス (N<sub>2</sub>) を用いた。TiN の成膜は、Ti 系被膜の成膜プロセ



Fig. 3 Photograph of microplasma AP-MOCVD process in  $SiO_2$  nozzle of the experimental setup .

スと窒化プロセスの2段階のプロセスとした。い ずれの実験でも,還元作用を促すために水素ガス (H<sub>2</sub>)を導入した。

Fig. 2(b)に示すように,成膜基板として φ 0.8mm のステンレスロッドを内径 1.5mm の石英 ノズルに挿入した。石英ノズルの外周に約 13mm の範囲で 10 ターンのコイルを配置し,周波数 430MHz (10W)の高周波を印加し,プラズマを 発生させた。

Fig. 3に、マイクロプラズマ AP-MOCVD によ る成膜プロセス時の外観写真を示す。Fig.3 のよ うに、基板となるステンレスロッドは反応場とな るプラズマに晒された状態となる。ステンレスロ ッドの表面に形成された被膜は、電子顕微鏡 (SEM: Quanta 400 by FEI)によりモルフォロジ ーを観察し、エネルギー分散型 X 線分析装置 (EDS: Genesis 2000 by Ametek EDAX)および X 線光電分光装置(XPS: 5600Ci by ULVAC-PHI) で組成を分析した。

## 3 実験結果および考察

3.1 TiC コーティング

Fig. 4(a), (b)に, Table1 の実験条件1 (バブリ ングガス Ar: 200 ccm, CH<sub>4</sub> 0.1 ccm, 成膜時間 5 min) で成膜した被膜の SEM 像および EDS 分析 結果を示す。EDS 分析結果から, 炭素, 酸素,

	Condition 1	Condition 2
Gas source (Flow rate)	${ m Ar}$ $\stackrel{:}{:}$ 200 ccm for bubbling ${ m CH}_4$ $\stackrel{:}{:}$ 0.1 ccm for carbon source	$\begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$
Metal alchoxide source	Titanium(IV) Tetraisopropoxide (TTIP) : Ti[iso-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHO] <sub>4</sub>	
Power supply	4301	/IHz, 10W
Process time		5 min
Nozzle ID	1.5  mm	
Substrate	φ0.8 mn	n SUS304 rod

Table 1 Microplasma AP-MOCVD conditions for TiC coating

	step 1: MOCVD	step 2: Nitriding	
Gas source (Flow rate)	$\begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$	$\begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$	
Metal alchoxide source	Titanium(IV) Tetraisopropoxide (TTIP) : Ti[iso-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHO] <sub>4</sub>	None	
Power supply	430	0MHz, 10W	
Process time	30 min	30 min	
Nozzle ID	1.5  mm		
Substrate	φ0.8 m	nm SUS304 rod	

Table 2 Mircoplasma AP-MOCVD and nitride process condition for TiN coating

チタンの割合は、それぞれ 87.3at%、8.17at%、 0.61at%であった。 炭素の割合が高く、チタンが ごくわずかであることが分かった。Fig. 4(a)の SEM 像より、多数の球状炭素生成物が付着して いることが分かる。この原因の一つは、導入した CH<sub>4</sub>ガスが過剰であったためであると考えられ る。

Fig. 5(a), (b)に, Table 1 の実験条件 2 (バブリ ングガス Ar: 200 ccm, CH<sub>4</sub> 0.01 ccm, H<sub>2</sub> 2ccm, 成



(a) SEM image of surface of the coating



(b) EDS analysis

Fig.4 SEM images and EDS analysis of Ti-based coating formed by MOCVD process with TTIP and methane source.

(Quantitative analysis : C:87.3at%, O:8.17at%, Ti:0.61at%)^{18)}

膜時間 5 min) で成膜した被膜の SEM 像および EDS 分析結果を示す。EDS 分析結果から,炭素, 酸素,チタンの割合は,それぞれ 5.35at%, 61.6at%, 33.1at%であった。実験条件1に比べて,炭素の 割合が減少し,チタンの割合が増加した。これは, 導入した CH<sub>4</sub>ガスの割合を 10 分の1 としたため であると考える。Fig. 5(a)の SEM 像より,実験条 件1の場合に比べて,球状炭素の付着はなく,結 晶として被膜が成長した様子が伺える。一方,酸



(a) SEM image of surface of the coating



(b) EDS analysis

Fig. 5 SEM images and EDS analysis of Ti-based coating formed by MOCVD process with TTIP and methane source adding hydrogen.

(Quantitative analysis : C:5.35at%, O:61.6at%, Ti:33.1at%)<sup>18)</sup>



(a) SEM image of surface of the coating



(b) SEM image of cross section of the coating

Fig. 6 SEM images and EDS analysis of Ti-based coating formed by 2 step process including MOCVD process and nitride process.

(Quantitative analysis : N:20.1at%, O:32.7at%, Ti:30.9at%)18<sup>)</sup>



(c) EDS analysis



Fig. 7 XPS analysis of Ti-based coating formed by 2 step process including microplasma AP-MOCVD process and nitride process<sup>18)</sup>.

素の割合が増加している。これは、大気圧下のプ ロセスであることも一因であるが、一番の原因 は、TTIP に酸素が含まれているため、チタンの 増加に伴い、酸素の割合が増加したものと思われ る。これらの結果より、実験条件2で成膜した被 膜の一部にはTiC が含まれるが、その多くは酸化 チタンTiO2であると考えられる。

今後,この酸化チタンの形成を抑制するため に、プラズマ条件、チタン原料となる金属アルコ キシドの選定,成膜後の後処理について検討する 必要がある。

#### 3.2 TiN コーティング

TiN の成膜を目指し, Table 2 の実験条件(バ ブリングガス Ar 100 ccm, キャリアガス Ar 50 ccm, N<sub>2</sub> 0.3 ccm, H<sub>2</sub> 0.3 ccm, 成膜時間 30 min) で, TTIP を用いたマイクロプラズマ AP-MOCVD によって被膜を形成した。その後に, バブリング ガスを止め, 同じ実験装置を用いてプラズマ窒化 処理(キャリアガス Ar 50 ccm, N<sub>2</sub> 0.3 ccm, H<sub>2</sub> 0.3 ccm, 処理時間 30 min)を行った。形成した被膜 の SEM 像を Fig. 6(a), (b)に, EDS 分析結果を Fig. 6(c)に示す。

Fig. 6(c)の EDS 分析結果より,酸素,窒素お よびチタンの割合は,それぞれ 20.1 at%,32.7 at%, 30.9 at%であった。被膜に含まれる酸素の割合は, 前記 TiC の成膜(Table 1の実験条件2)に比べ て減少した。この原因の1つは,成膜後に窒化処 理を行ったためであると考える。Fig. 6(a)の SEM 像より,形成した被膜に応力によると考えられる クラックが見られる。これらの結果より,この被 膜は緻密で,ある程度の硬度を有することが予測 される。Fig. 6(b)の SEM 像より,膜厚は2μm 程 度であり,結晶としての成長が確認できる。

Fig. 7(a), 7(b), 7(c), 7(d)に, それぞれ C1s, N1s, O1s, Ti2p<sub>3/2</sub> に関する XPS 分析結果を示す。極表 面には,炭素,窒素,炭素,チタンが存在するこ とが分かる。さらに, Ti2p<sub>3/2</sub> のピーク分析によ り,455.6 eV,456.7 eV,および 458.5 eV にピーク が存在し,これらはそれぞれ TiN, Ti–O–N および TiO<sub>2</sub> に起因するものであると考えられる<sup>19-20)</sup>。 これらの結果より,マイクロプラズマ AP-MOCVD とマイクロプラズマ窒化処理の2段 階プロセスにより,TiN,TiO<sub>2</sub>を含むチタン系被 膜が形成できることが分かった。実用化のために は,基板との密着性の確保,クラックの抑制など が課題となるが,本実験により,マイクロプラズ マAP-MOCVDによるチタン系硬質被膜形成の可 能性が示唆された。

## 4 結 言

金属アルコキシド溶液としてチタンテトライ ソプロポキシドを原料としたマイクロプラズマ AP-MOCVDにより, TiN, TiCの成膜の可能性を 検討したところ,内径 1.5mmの反応場に発生さ せたプラズマ中に配置したステンレスロッド表 面に TiN, TiO<sub>2</sub>, TiC を含むチタン系被膜が形成で きることが分かった。 文 献

- 1) E. Brinksmeier, Y. Mutlugünes, F. Klocke, J.C. Aurich, P. Shore, H. Ohmori, "Ultra-precision grinding", CIRP Annals - Manufacturing Technology, Vol. 59, 2010, pp. 652-671.
- 2) M. Aziz, O. Ohnishi, H. Onikura, "Innovative micro hole machining with minimum burr formation by the use of newly developed micro compound tool", Journal of Manufacturing Processes, Vol. 14, 2012, pp. 224-232.
- 3) K. Shimada, T. Tateishi, N. Yoshihara, J. Yan, T. Kuriyagawa, "Ultrasonic-assisted micro-grinding with electroplated diamond wheels", Journal of the Japan Society of Grinding Engineers Vol. 53, 2009, pp. 45-48.
- 4) K. Shimada, T. Tateishi, N. Yoshihara, J. Yan, T. Kuriyagawa, "Ultrasonic-assisted micro-grinding using electroplated diamond wheels 2nd Report: Effect of ultrasonic vibration on workpiece removal in grinding with wheel end", Journal of the Japan Society for Abrasive Technology, Vol. 54, 2010, pp. 37-40.
- 5) C.R Lin, C.T Kuo, "Improvement of mechanical properties of electroplated diamond tools by microwave plasma CVD diamond process", Surface and Coatings Technology, Vol. 110, 1998, pp. 19-23.
- 6) W. de Resende, Evaldo J. Corat, Vladimir J. Trava-Airoldi, Nélia F. Leite, "Multi-layer structure for chemical vapor deposition diamond on electroplated diamond tools", Diamond and Related Materials, Vol. 10, 2001, pp. 332-336.
- 7) Y. Shimizu, T. Sasaki, T. Kodaira, K. Kawaguchi, K. Terashima, N. Koshizaki, "Effect of plasma conditions on fabrication of multi-walled carbon nanotubes grown perpendicularly on Hastelloy C276®", Diamond and Related Materials, Vol. 14, 2005, pp. 11-15.
- 8) Y. Shimizu, A. C. Bose, D. Mariotti, T. Sasaki, K. Kirihara, T. Suzuki, K. Terashima and N. Koshizaki, "Reactive Evaporation of Metal Wire and Microdeposition of Metal Oxide Using Atmospheric Pressure Reactive Microplasma Jet", Jap. J. Appl. Phys. Vol. 45, 2006, pp. 8228-8234.
- 9) Y. Shimizu, T. Sasaki, A. C. Bose, K. Terashima, N. Koshizaki, "Development of wire spraying for direct micro-patterning via an atmospheric-pressure UHF inductively coupled microplasma jet", Surface and Coatings Technology, Vol. 200, 2006, pp. 4251-4256.
- T. Tomai, K. Katahira, H. Kubo, Y. Shimizu, T. Sasaki, N. Koshizaki, K. Terashima, "Carbon materials syntheses using dielectric barrier discharge microplasma in supercritical carbon dioxide environments, The Journal of Supercritical Fluids", Vol. 41, 2007, pp. 404-411.
   H. O. Pierson, "4 - Metallo-Organic CVD
- H. O. Pierson, "4 Metallo-Organic CVD (MOCVD)", Handbook of Chemical Vapor Deposition (CVD) (Second Edition), William Andrew Publishing, Norwich, NY, 1999, pp. 84-107.
- 12) V. Gauthier, S. Bourgeois, P. Sibillot, M. Maglione, M. Sacilotti, "Growth and characterization of AP-MOCVD iron doped

- 38 -

titanium dioxide thin films", Thin Solid Films, Vol. 340, 1999, pp. 175-182.

- 13) F.-D. Duminica, F. Maury, F. Senocq, "Atmospheric pressure MOCVD of  $TiO_2$  thin films using various reactive gas mixtures", Surface and Coatings Technology, Vol. 188–189, 2004, pp. 255-259.
- 14) S. Mathur, P. Kuhn, "CVD of titanium oxide coatings: Comparative evaluation of thermal and plasma assisted processes", Surface and Coatings Technology, Vol. 201, 2006, pp. 807-814.
- 15) C. Jiménez, D. De Barros, A. Darraz, J.-L. Deschanvres, L. Rapenne, P. Chaudouët, J.E. Méndez, F. Weiss, M. Thomachot, T. Sindzingre, G. Berthomé, F.J. Ferrer, "Deposition of TiO2 thin films by atmospheric plasma post-discharge assisted injection MOCVD", Surface and Coatings Technology, Vol. 201, 2007, pp. 8971-8975.
- 16) F.-D. Duminica, F. Maury, R. Hausbrand, "N-doped TiO<sub>2</sub> coatings grown by atmospheric pressure MOCVD for visible light-induced photocatalytic activity", Surface and Coatings Technology, Vol. 201, 2007, pp. 9349-9353.

- 17) F.-D. Duminica, F. Maury, R. Hausbrand, "Growth of TiO2 thin films by AP-MOCVD on stainless steel substrates for photocatalytic applications", Surface and Coatings Technology, Vol. 201, 2007, pp. 9304-9308.
- 18) Tsunehisa SUZUKI, Mutsuto Kato, and Yoshiki Shimizu,"Fabrication of Titanium-Based Hard Coatings by Atmospheric Microplasma-Metal Organic Chemical Vapor Deposition Using Titanium Tetraisopropoxide", International Journal of Automation Technology, Vol.7, No.6, pp. 720-725, 2013
- 19) E. Galvanetto, F.P. Galliano, F. Borgioli, U. Bardi, A. Lavacchi, "XRD and XPS study on reactive plasma sprayed titaniumtitanium nitride coatings", Thin Solid Films, Vol. 384, 2001, pp. 223-229.
- 20) Ning Jiang, H.J. Zhang, S.N. Bao, Y.G. Shen, Z.F. Zhou, "XPS study for reactively sputtered titanium nitride thin films deposited under different substrate bias", Physica B 352 (2004) pp.118-126.

# 楕円振動切削による高硬度金型鋼の高精度・高能率加工

【平成 26~27 年度 知の拠点あいち重点研究プロジェクト】

齊藤寬史 小林庸幸 岡田大樹 江端潔

High-Accurate and High-Efficient Machining of Hardened Steel using Elliptical Vibration Cutting

Hiroshi SAITO Tsuneyuki KOBAYASHI Hiroki OKADA Kiyoshi EBATA

## 1 緒 言

耐久性が求められる金型は、ロックウエル硬度 60 HRC を超える高硬度な金型鋼が用いられる。 この様な鋼材を鏡面に仕上げるためには、手磨き による仕上げ工程に多くの時間を要するため、金 型コストの上昇や精度低下が問題となる。これら を背景に、より安価な工具で高硬度金型鋼を高精 度に仕上げることを目的とし、これまで報告の少 ないコーティング工具による高硬度金型鋼の楕円 振動切削実験を行った。2 種類のコーティング工 具を使用し平削り実験を行い、加工条件の違いに よる工具摩耗、表面粗さの違いを比較した。

#### 2 実験方法

## 2.1 基礎実験

加工条件を検討するため、工具のノーズ半径と 送り量を変化させて実験を行った。実験装置の概 略図を Fig.1 に示す。牧野フライス製マシニング センタ Hyper5 に多賀電気製楕円振動切削装置 EL-50Σを治具で主軸に固定し、平削り実験を行っ た。工具は、オーエスジー製ダイヤモンドコーテ ィング工具とケナメタル製の窒化チタン(TiN)コ ーティング工具の2種類を使用し、周波数約40 kHz, 両振幅4µmppの円軌跡で振動させながら切 削した。ワークは SKD 相当の焼入れ鋼(硬度 64 HRC)で、5×5mmのセグメントに分けて実験に 供した。加工条件を Table 1 に示す。本研究にお ける切削速度 Vは、楕円振動装置を切削送りする 際の見掛け上の速度で定義し、楕円振動の周速に ついては考慮しないで議論をすすめる。TiN コー ティング工具のノーズ半径は0.2, 0.4, 0.8 mmの 3種類,ダイヤモンドコーティング工具は0.4 mm を使用した。ダイヤモンドコーティング工具は, 被膜の厚さの影響で切れ刃稜線に10 µm 程度の丸 みがある<sup>D</sup>。Table 1 の加工条件では,最大切り取 り厚さが 1.5 μm から 10.6 μm と丸み半径と同程 度かそれ以下であるため,実際は負のすくい角で 切削していると考えられる。切削性を改善するた め,工具研削盤(大阪ダイヤモンド工業製 CPG-200)で逃げ面を研削し,刃先を鋭利化したダ イヤモンドコーティング工具も準備し,表面粗さ を比較した。表面粗さは zygo 製 NewView7300 で粗さ曲線の最大高さ Rt を測定した。



Fig.1 Schematic drawing of planing experiment.

Table 1 Cutting conditions for fundamentalexperiments.

Cutting tool			
Coating material	Diamond	TiN	
Nose radius, mm	0.4	0.2,0.4.0.8	
Cutting conditions			
Depth of cut, µm	20	10	
Pick feed, µm	5,10,	20,40	
Nominal Cutting speed V, m/min	1		
Coolant	Oil		

## 2.2 耐久実験

被削材は基礎実験と同じ材質を使用し、約17×

60 mm の範囲を平面加工した。加工条件を Table 2にまとめた。ノーズ半径 0.8 mm の TiN コーテ ィング工具とノーズ半径 0.4 mm の鋭利化したダ イヤモンドコーティング工具を使用し, TiN コー ティング工具では切削速度 1,2,3 m/min, ダイヤ モンドコーティング工具では2m/minで実験した。 また、楕円振動の影響を確認するため、TiN コー ティング工具では楕円振動のない条件でも実験し た。加工中の切削抵抗を工具動力計(Kistler 製 9256C)で測定し、実験後の工具を光学顕微鏡

(Carl Zeiss 製 LSM5 PASCAL)で観察した。

Table 2 Cutting conditions for tool life test	ts.
---	-----

Cutting tool			
Coating material	Diamond (sharpened)	TiN	
Nose radius, mm	0.4	0.8	
Cutting conditions			
Depth of cut, µm	20		
Pick feed, µm	10		
Nominal cutting speed V, m/min	1, 2, 3		
Coolant	Oil		
Elliptical vibration	On On/Off		

#### 2.3 実切削距離

楕円振動切削では、見掛け上の切削距離と振動 軌跡を考慮した実切削距離は異なる。Fig.2 に実切 削距離の概略図を示す。楕円振動の周波数は固定 であるため、切削速度が小さくなると、切削中の 振動回数が増加し,実切削距離も増加することと なる。耐久実験における切削抵抗の変化を実切削 距離で比較するため、見掛け上の切削距離に対す る実切削距離の倍率を以下の手順で求めた。

まず,1回の楕円振動軌跡において,実際に切 削を行っている時間の割合を算出する。楕円振動



Fig. 2 Schematic drawing of actual cutting distance in elliptical vibration cutting.

する工具の切削開始点と終了点の詳細な解析はす でに報告されており<sup>2)</sup>,名古屋大学にて開発され た楕円振動切削シミュレータを用いることにより, 前述の実切削時間割合を容易に求めることができ る。周波数 40 kHz,振幅 4 µmpp,円軌道の振動 条件における切削速度 1, 2, 3 m/min のときの実 切削時間割合  $k_t$  を Table 3 にまとめた。

Table 3 Actual cutting time ratio  $k_t$ .

Nominal cutting speed V, m/min	Actual cutting time ratio $k_t$	
1	0.27135	
2	0.29185	
3	0.31167	

次に,距離 Lを切削速度 Vで切削する時間を t とすると,

$$t = L/V$$

となる。時間 t の間に振動する回数 m は, 楕円振 動の周波数をfとすると,

m = f \* t

となり、振動の軌跡を直径 a の円軌跡と仮定する と、距離 L を楕円振動切削するときの実切削距離 Lat.

```
L_a = \pi *a *k_t *m
```

となる。  $\pi$ は円周率,  $k_t$ は Table 3 に示す実切削 時間割合をそれぞれ示す。切削中の振動軌跡は、 実際には円軌跡とはならないが、ここでは円と近 似して計算した。このLaを見掛け上の切削距離L で除したものが求めたい実切削距離の倍率であり, 式を整理すると、

 $L_a/L = (\pi *a *k_t *m)/L$ 

 $= (\pi *a *k_t *f *t)/L$ 

 $= (\pi *a *k_t *f)/V$ 

が得られる。Table 3 と同じ振動条件における実切 削距離の倍率を Table 4 にまとめた。結果から明 らかなように、切削速度が小さいほど実切削距離 は長くなり、V=1 m/min では見掛け上の切削距離 に対し8倍以上の実切削距離となる。

Table 4 Magnification ratios of actual cutting distance.

Nominal cutting speed V, m/min	$L_a/L$
1	8.1837
2	4.4010
3	3.1332

- 41 -

#### 3 実験結果

#### 3.1 基礎実験結果

送り量と表面粗さの関係を Fig.3 に示す。ノー ズ半径 0.8 mm の TiN コーティング工具では送り 量 5  $\mu$ m, 10  $\mu$ m, ノーズ半径 0.4 mm では送り量 10  $\mu$ m の条件において表面粗さ Rt0.3  $\mu$ m 以下が 得られた。ノーズ半径 0.2 mm の TiN コーティン グ工具では,送り量に対する表面粗さの変化が大 きい。鋭利化していないダイヤモンドコーティン グ工具は,いずれの送り量でも表面粗さが 1  $\mu$ m 以上であり,刃先の丸みが影響したと考えらえる。 鋭利化した場合は,TiN コーティング工具のノー ズ半径 0.4 mm と同様の結果が得られた。



Fig. 3 Relationship between surface roughness Rt and pick feed.

## 3.2 耐久実験結果

Fig.4 は、耐久実験における切削抵抗および表面 粗さの推移である。代表的な3条件の結果を見掛 け上の切削距離に対しプロットした。Fig.4(a)の TiN コーティング工具の切削速度2 m/min では, 切削距離約90mで背分力が最大値20.5Nとなり, その後減少に転じた。このときの表面粗さが最も 大きく,およそ Rt0.9 µm である。(b)の楕円振動 のない条件では、背分力が切削距離 20 m の時点 で 70 N 以上まで上昇しており、早期に工具が摩 耗したことを示唆する。表面粗さも最大でRt5 um 以上まで上昇した。楕円振動の有無での比較から, 安価な TiN コーティング工具でも, 楕円振動を援 用することにより、60 HRC を超える高硬度な金 型鋼に対し工具摩耗を抑制できることが示された。 (c)の鋭利化したダイヤモンドコーティングは、同 じ切削速度のTiN コーティング工具と比較すると 切削抵抗が小さく,背分力の最大値がおよそ8分 の1程度である。ダイヤモンドコーティング工具 は高い耐摩耗性を有するといえる。しかし、切削 距離 93 m で切削抵抗がほぼゼロとなった。Fig.5

で示すとおり、加工後の工具にはコーティングの 剥離が発生しており、切込み量が大幅に減少した ために切削抵抗が急激に減少したと考えられる。 ダイヤモンドコーティングの剥離抑制が今後の課 題である。



(b) TiN coated tool, V=2 m/min., without vibration



Fig. 4 Typical results of cutting forces and surface roughnesses plotted against nominal cutting distance.

Fig.5 の TiN コーティング工具は, 楕円振動あ りの切削速度 1 m/min のとき逃げ面摩耗が最も 大きく, 107 μm であったに対し, 切削速度 2, 3 m/min では逃げ面摩耗が小さく, それぞれ 48, 53 μm であった。切削速度が摩耗量に影響を与える ことを示唆している。楕円振動がない条件では,



Fig. 5 Photomicrographs of tool damages and maximum width of flank wear.

切削抵抗の推移から予想されたとおり,逃げ面摩 耗 85 μm と大きい結果であった。鋭利化したダイ ヤモンドコーティング工具は、すくい面と逃げ面 にコーティングの剥離が確認された。

耐久実験における表面粗さの推移において,最 大値を比較した結果を Fig.6 に示す。TiN コーテ ィング工具で切削速度を変化させて実験した結果, 切削速度が大きくなるほど表面粗さが減少する傾 向が得られ,切削速度 3 m/min のとき Rt0.62 µm が得られた。前述の工具摩耗量の傾向と概ね一致 する。鋭利化したダイヤモンドコーティング工具 は,表面粗さ Rt1.1 µm と TiN コーティングより わずかに大きな結果であった。

切削速度の違いで比較すると、TiN コーティン



Fig. 6 Maximum surface roughnesses Rt in tool life tests.

グ工具の1 m/min より3 m/min の方が逃げ面摩 耗が小さく、表面粗さの最大値も小さい。考察の ため、背分力の変化を実切削距離に対しプロット した結果を Fig.7 に示す。実切削距離は、Table 4 の倍率を見掛け上の切削距離に乗じて算出した。 TiN コーティングの楕円振動のない場合は、実切 削距離と見掛け上の切削距離が一致する。TiN コ ーティング工具の1,2,3 m/min の背分力は,ほぼ 同じ勾配で上昇しており,実切削距離が摩耗量の 増加に影響を与えることが示唆された。すなわち, 切削速度の大きな条件で加工することにより,実 切削距離の上昇を抑制でき,結果として摩耗の抑 制につながったと考えられる。しかし,本研究で 未実施の切削速度3 m/min を超える条件では,最 適な速度が存在すると考えられ,検証が必要であ ると考える。



Fig. 7 Thrust forces plotted against actual cutting distance.

#### 4 結 言

ロックウエル硬度 60 HRC を超える高硬度金型 鋼をコーティング工具 2 種類で楕円振動切削実験 した結果,以下の知見が得られた。

1)基礎実験の結果, ノーズ半径 0.4, 0.8 mm の TiN コーティング工具で表面粗さ Rt0.3 µm 以下が得 られた。ダイヤモンドコーティング工具は, 鋭利 化しない場合は表面粗さが Rt 1 µm 以上であるの に対し,逃げ面を鋭利化した場合は Rt0.36 µm が 得られた。

2)耐久実験において TiN コーティングの楕円振動 の有無で比較した結果,楕円振動を援用した方が 工具摩耗を抑制でき,表面粗さも最大値 Rt5.5 µm から Rt0.9 µm に小さくできることがわかった。

 耐久実験における表面粗さを比較すると、TiN コーティング工具の切削速度 3 m/min で Rt0.62 µm 以下が得られた。このときの逃げ面摩耗量は 1m/min の場合の約半分で 53 µm であった。

4)ダイヤモンドコーティング工具は、TiN コーティング工具より切削抵抗の増加が小さく、高硬度な被膜を有することが示唆されたが、見掛け上の切削距離93mでコーティングが剥離した。

5) TiN コーティング工具の背分力を実切削距離に

対しプロットした結果,切削速度によらずほぼ同 じ勾配で上昇したことから,工具摩耗は実切削距 離に影響されることが示唆された。

## 謝 辞

本研究の一部は、愛知県「知の拠点・重点研究 プロジェクト」として実施したものである。また、 使用したダイヤモンドコーティング工具はオーエ スジー株式会社より提供していただいた試作品で ある。ここに記し、関係各位に深謝する。

## 文 献

- 商藤寛史, 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
- 2) 社本 英二, 森本 祥之, 森脇 俊道: 楕円振動切削加 工法(第 2 報), 精密工学会誌 Vol. 65 No. 3 (1999) 411-417.

# 摩擦攪拌プロセッシングのアルミニウム合金鋳物への適用

【平成27年度 高度技術者育成支援事業】

#### 齋藤壱実

## Application of Friction Stir Processing to Aluminium Alloy Castings

## Kazumi SAITO

## 1 緒 言

1991年に英国の溶接・接合研究所(TWI)で摩擦攪拌接合(FSW)という新規な金属接合技術が開発された。FSWは, Fig.1に示す通り高速で回転するツールを接合部に押し込み,発生する摩擦熱と攪拌力を利用し材料を固相状態で接合する技術であり,航空機,電車,船舶,自動車などの分野で用途が拡大している。

FSW による接合部の金属組織は、一般的に再 結晶が促進されるため微細化し母材より強化する ことが知られている。

この原理を金属材料の組織改質に応用したのが 摩擦攪拌プロセッシング (FSP) 技術であり, 種々 な金属材料の材質改善について研究や応用が行わ れている<sup>1)</sup>。例えば, 鋳物の欠陥である巣及びブ ローホールの消失や, 鋳物や展伸材の結晶粒を微 細化して必要な部分の強度を向上させるといった 応用がなされている。しかしながら, FSP の Al-Si 系合金鋳物の適用において Si 量と金属組織及び 機械的性質との関係について報告された例は少な い<sup>2)</sup>。

そこで、本事業では亜共晶から過共晶領域まで Si 量を変化させた Al-Si 系合金鋳物における FSP の適 用について調査を行った。

#### 2 実験方法

Table1に示す純アルミニウム地金および金属シ リコンを $\pm 15$  黒鉛るつぼ中で,抵抗式電気炉を用 いて液相線上 100<sup>°</sup>Cの温度にて溶解し,非ナトリ ウム系フラックスを用いた除滓処理, N<sub>2</sub> ガスを用 いた脱ガス処理を施した後に CO<sub>2</sub> 型に鋳造した。 目標組成を Al-0, 3, 7, 12, 20mass%Si とし,長さ 150×幅 82×厚さ 4.5mm の各鋳塊試料を作製し た。FSP には自動摩擦攪拌装置(日東制機製 FT-2 型)を使用し,Table2 に示す 3 条件で摩擦攪拌を 行った。回転工具には炭素工具鋼製を使用し、ショルダー径 15mm、プローブは M5 左ねじ、長さ 3.7mmを使用し、工具回転方向は時計回りとした。 Fig. 2 に摩擦攪拌の様子及び回転工具先端の写真 を示す。

得られた攪拌後の試料の外観観察,マクロ組織 観察(腐食液:5%NaOH水溶液),ミクロ組織観 察(腐食液:硝酸・フッ酸水溶液),ビッカース硬 さ試験(試験荷重:0.3kgf),引張試験(試験速度: 0.5mm・min<sup>-1</sup>),走査型電子顕微鏡による引張試 験片の破面観察を行った。なお、ビッカース硬さ 試験は試料断面の厚さ方向中心部において 1mm 間隔で測定を行い,硬さ分布を取得した。引張試 験片は平行部幅2.5mm,厚さ0.75mm,標点間距 離 3mm としてワイヤー放電加工にて切り出し, 引張強さ及び伸びの測定を行った。



Fable 1	Chemical	composition	of material	(mass%)
---------	----------	-------------	-------------	---------

	Cu	Si	Fe	Al
Pure aluminum ingots	0.002	0.01	0.04	99.9
Metal silicon	-	98.4	bal	-

Table 2Friction stir processing conditions

	No.1	No.2	No.3
Rotation speed (rpm)	2500	2500	1000
Travel speed (mm/min)	300	120	120
Tilt angle (deg.)	3	3	3



Fig. 2 State of friction stir

## 3 実験結果及び考察

# 3.1 摩擦攪拌条件の検討

Fig. 3 に各試料における摩擦攪拌後の断面マクロ組織写真を示す。各断面マクロ写真において、中央より右側がAS(Advancing side:攪拌方向とツールの回転方向が一致する側)左側がRS(Retreating side:攪拌方向とツールの回転方向

が逆行する側)である。攪拌部はすり鉢状を呈し ており,母材部と比べ微細な金属組織となってい る。また,Fig.4にAl-7,12,20Siの試料断面の攪 拌部におけるASのミクロ組織写真を示す。No.1 および No.2 の攪拌条件についてトンネル欠陥<sup>30</sup> が存在するものが確認された(図中に矢印で表示)。 トンネル欠陥の発生要因としては、ツールの回転 速度が適正値より速いために起こる塑性流動異常 が原因と考えられる。

本実験においては、いずれのSi量でもトンネル 欠陥の発生が認められなかった No.3 の攪拌条件 を適正条件として以降の評価に用いることとした。

#### 3.2 ミクロ組織の評価

Fig.5に各組成の母材と攪拌部の低倍率ミクロ

	No.1	No.2	No.3
Al	RS AS 5mm	RS AS, 5mm	RS _AS _ 5mm
Al-3Si	RS AS 5mm	RS AS	RS AS
Al-7Si	RS AS 5mm	RS AS 5mm	RS AS 5mm
Al-12Si	RS AS 5mm	RS _AS, 5mm	RS AS 5mm
Al-20Si	RSAS5mm	RSAS, 5mm	KSAS

Fig. 3 Macrostructures of cross-sectional specimen



Fig. 4 Microstructures of cross-sectional specimen

- 46 -



Fig. 5 Microstructures of base metal and friction stir zone (low magnification)



Fig. 6 Microstructures of base metal and friction stir zone (high magnification)

組織を示す。いずれの試料についても、母材にお いては樹枝状に発達したデンドライト組織が観 察される。一方、攪拌部においてはデンドライト 組織が消失し、微細な組織となっている。また、 Fig. 6 に同試料における母材と攪拌部の高倍率 ミクロ組織を示す。Al-3,7,12,20Siにおいて針 状に晶出した共晶シリコンの組織が摩擦攪拌を 行うことにより微細粒に粉砕されている。また、 過共晶組成である Al-20Si の初晶シリコンもお およそ半分程度の粒サイズに細かくなっている。

#### 3.3 機械的性質の評価

Fig.7 に試料断面におけるビッカース硬さの分 布を示す。Al について, 攪拌部中心からの距離が ±6mm 程度までは, 外側の領域である母材より も硬さ値がやや大きい。これは, 摩擦攪拌によっ て $\alpha$ -Al の結晶粒が微細化したためと考えられる。

一方, Al-3, 7, 12, 20Si については, 攪拌部と母 材との硬さ値における差以上に, 測定箇所による ばらつきの方が大きい。特に、初晶シリコンが存 在する Al-20Si については、測定箇所によるばら つきが大きい。この原因として、摩擦攪拌による 組織微細化の影響以上に、アルミニウム素地より も硬質な Si の晶出・分散状態の方が硬さに及ぼす 影響が大きいためと考えられる。

Fig.8に母材及び攪拌部の引張強さを、Fig.9に 伸びの結果を示す。Al-0,3,7,12,20Si いずれの試 料についても、母材よりも攪拌部の方が引張強さ 及び伸びの値が大きい。これらの要因として、粗 大な鋳造組織を呈していた母材が、摩擦攪拌によ り結晶粒が微細化した効果に加え、針状に晶出し ていた共晶シリコンが微細な粒状になったことに より、引張応力に対する破壊の起点が微細分散さ れた効果と考えられる。また、攪拌部については Si 量が増えるほど引張強さが大きくなり、伸びが 小さくなる傾向にあるが、母材については必ずし もその傾向にはない。この原因として、母材には 引け巣等の鋳造欠陥が残存しており、それが引張



Friction stir center





試験結果にも反映したものと考えられるが, 攪拌 部ではそれらの鋳造欠陥が摩擦攪拌により消失し たことによって、 合金組成が引張特性に及ぼす影 響が強く出たものと考えられる。

## 3.4 破面の評価

Fig. 10に各試料の母材における引張試験後の破 面の走査型電子顕微鏡写真を示す。Al, Al-3Si, Al-7Si, 及び Al-12Si の母材の破面にはデンドラ イト状の引け巣が確認される。Si 量が多くなるに つれて延性破面特有のディンプルが減少する傾向 にある。また, Al-20Siの母材の破断面には目立っ



た引け巣は確認されず、粗大な初晶シリコンと考 えられるへき界的な破面が全体的に分布している。

同様にFig.11 に攪拌部の破断面を示す。 攪拌 部においていずれの試料でも母材に見られたよう な目立った引け巣は確認されない。また、共晶シ リコンあるいは初晶シリコン由来と考えられるへ き界破面のサイズが母材に比べいずれも小さく なっている。摩擦攪拌によって材料中に塑性流動 が起こり、大部分の鋳巣が消失し、鋳造時の凝固 過程で晶出したシリコンが機械的に粉砕されて微 細に粒状化したことによって破面形態が変化した ものと考えられる。



Fig. 10 Fracture surface of base metal observed by SEM



Fig. 11 Fracture surface of friction stir zone observed by SEM

# 4 結 言

本事業にて行ったAl及びAl-Si系合金鋳物への 摩擦攪拌プロセッシングの適用に関する実験を通 して、以下の知見を得た。

- 1) 適切な攪拌条件の選定により、欠陥のない攪拌 部組織が得られる。
- 2) 摩擦攪拌により金属組織が微細化し, 鋳巣は消 失する。
- 3) 摩擦攪拌によりビッカース硬さは大きく変化し ないが,引張強さ及び伸びが向上する。

## 文 献

1) 福各真男: 生産と技術, 65(2) (2013) 17.

- 田川哲哉,井川憲,桂木陽平,篠田剛,南二三吉:溶 接学会論文集, 30(2)(2012) 180-187.
- 3)藤井英俊, 上路林太郎, 森貞好昭, スマートプロセス 学会誌, 3(6)(2014) 335.

# 形彫放電加工における電極面積および加工条件が 被加工物の表面 相 さに 及ぼす 影響

【平成27年度 金型・精密加工技術研究会】

五十嵐裕基 鈴木庸久 高橋俊広

Influence of Electrode Area and Machining Condition on Surface Roughness of Workpiece in EDM

Yuki IGARASHI Tsunehisa SUZUKI Toshihiro TAKAHASHI

## 1 緒 言

形彫放電加工は,金型の製作などに利用され る加工方法であり,放電加工後に磨き作業工程 が必要とされる場合がある。

形彫放電加工で表面粗さの小さい仕上げ面 を得ることができれば,前述の磨き工程の短縮 ・省略が可能となり,高能率化,省力化,短納 期化につながる。しかし電極面積が大きい場合 は,電気条件で放電エネルギーを小さくしても 加工面粗さが大きくなる。この原因について, 毛利らは電極面積が大きくなると加工面と被加 工物の間(極間)の静電容量が大きくなり,図1 のように極間に電荷が蓄えられるため,電源側 で制御しても放電エネルギーを小さくすること ができない<sup>1)</sup>と述べている。本報告では,金型 鋼の大面積形彫放電加工における表面粗さを改 善することを目的とし,電極面積,電源回路, 電極の表面粗さ,揺動幅が,加工面粗さに及ぼ す影響について評価した。

## 2 実験方法

#### 2.1 放電加工実験

表1に実験条件を示す。電極材を無酸素銅, 被加工物を冷間金型鋼 HPM31(日立金属工具 鋼(株))とし,形彫放電加工機(三菱電機(株) EX-8)を使用し,放電加工油中で加工を行った。 電極は矩形とし,電極底面で掘り下げていく方 法を用いた。荒加工から本実験の仕上げ加工ま で,同一の電極で行った。

電極の大きさは幅 95 ×奥行 80 mm と幅 15 ×奥行 80 mm の 2 種類(以下,大電極,小電極 とする。)とし,電極面積の影響を比較した。電 極と被加工物との間に生じる静電容量は式(1)



図1 極間の静電容量の概略図

表1 実験条件

電極材	無酸素銅	
被加工物	冷間金型鋼 HPM31	
加工機	三菱電機	(株) EX-8
加工液	放電加工油 EDF-F	【2(JX エネルギー)
電極極性	+	
電極幅	95mm (静電容量 23500pF) 15mm (静電容量 3700pF)	
平面研削	仕上げ加工前の電極の平面研削の有無 (平面研削 有:0.6µmRz, 無:18µmRz)	
摇動幅	円 0.2mm,直	線 片側 40mm
電源回路	トランジスタ回路 IP 1.0 A V 80V TON 2 µs TOFF 2 µs	コンデンサ回路 C 19180pF

によって計算される。

$$C = \varepsilon_0 \varepsilon_r \frac{S}{d} \quad \cdot \quad \cdot \quad (1)$$

ただし、C は静電容量(pF)、 $\epsilon_0$  は真空の誘電率 (pF/mm)、 $\epsilon_r$  は比誘電率、S は電極面積(mm<sup>2</sup>)、 d は極間距離(mm)である。ここで真空の誘電率  $\epsilon_{0} = 8.84 \times 10^{-3} \text{ pF/mm}$ 、鉱油の比誘電率を $\epsilon_r$ = 2.1 とし、極間距離を d = 0.006mm と仮定<sup>1),2)</sup> した場合、大電極では 23500pF、小電極では 3700pF と計算される。

電源回路は、トランジスタ回路(電流値 IP 1.0 A, 無負荷電圧 V 80 V, 加工時間 τ<sub>ON</sub> 2 µs, 休



試	電極幅	平面	<b>运動士</b> 汁, <b>呵</b>	極間の	重酒同收
料	(mm)	研削	活動力伝・幅	静電容量(pF)	电你凹焰
А	95	焦	円 0.2mm	23500	
в	15	焦	円 0.2mm	3700	トランジフタ
С	15	焦	直線 40mm	3700	F) 2 2 A 9
D	95	有	円 0.2mm	23500	
Е	95	無	円 0.2mm	23500	コンゴン井
F	15	無	円 0.2mm	3700	

14

12

10

8

6

2

0

(mrl)

最大語さ語さ Kr





止時間 toFF 2 us)とコンデンサ回路(コンデン サ容量 C 19180 pF)の 2 種類とした。一般的に, トランジスタ回路は高能率加工が可能であるた め荒・中加工で使用され、コンデンサ回路は電 流値 Ipを低く設定できるため仕上げ加工で使 用される。

加工に供する電極底面の表面粗さは、研削加 工の有無の2通りとし、電極面粗さの影響を比 較した。一方は荒・中加工後の電極の放電面粗 さであり,他方は平面研削で放電面を除去した 電極の粗さである。最大高さ粗さ Rz はそれぞ れ 18µm と 0.6 µm であった。

揺動幅は,0.2 mm (図2(a))と40mm(図2(b)) の2種類とし、小電極と大電極で同等の面積を 加工し、揺動による影響を比較した。

仕上げ加工後,表面粗さ・輪郭形状測定機((株) ミツトヨ SV-C 4000H4)により,算術平均粗さ Ra 並びに Rz および形状精度を測定した。表面 粗さは、加工面の中央と両端付近の3ヶ所の平 均値で評価した。

## 2.2 電流波形測定

電極面積と電気回路の違いによって放電加 工の挙動に違いがあるかを調べるため、電流波 形を測定した。

50un

図5 試料Eの加工面の様子

図3のようにゼロ磁束方式電流センサ((株)ユ ー・アール・ディー HCS-20-SC)とオシロスコ ープ(横河メータ&インスツルメンツ(株) DL1640)を接続し、電流波形の測定を行った。

## 3 実験結果および考察

表2に各試料の加工条件を,図4に試料A~ Fの表面粗さの結果を、図5に放電加工面の様 子を示す。Raは電気条件(放電エネルギー)で決 まる単発放電の除去量を反映し, Rz は図5の 丸部のような,局所的に発生する異常放電の影 響を反映していると考えられる。

#### 3.1 電極面積の影響

トランジスタ回路における電極面積の影響

- 51 -

を考察する。電極面積の異なる試料AとBでは、大電極で加工した試料AのRzが約30% 大きくなった。一方で、Raはほぼ等しい値である。よってトランジスタ回路では、電極面 積が大きいほうが加工面粗さが大きいことが 確認された。

図6は、トランジスタ回路の電流波形である。小電極では放電開始から約3.5µs後に絶縁回復が確認されたが、大電極では絶縁回復が見られなかった。そのため、放電が継続する時間の長短が加工面粗さに影響を及ぼしている可能性がある。

同様に、コンデンサ回路でも、大電極で加 工した試料 E のほうが小電極で加工した試料 F よりも Ra が約 60%, Rz が約 30%大きくな っており、電極面積が大きいほうが加工面粗 さが大きいことが確認された。コンデンサ回 路でのみ Ra が大きくなったのは極間の静電 容量が大きくなった影響が考えられるが、ト ランジスタ回路では電極の静電容量の影響はコ ンデンサ回路より受けにくく、電気条件で設定 した放電エネルギーに保つことができていたと 考えられる。

図7は、コンデンサ回路の電流波形である。 放電継続時間は、大電極で10µs以上、小電極 で約6µsであった。また、共振周期は大電極で 0.49µs、小電極で0.36µsであった。コンデン サ回路では、共振周期と放電継続時間の長短が 加工面粗さに影響を及ぼしている可能性があ る。

ところで、コンデンサ回路を等価な RLC 回路として考えたとき、共振周期 T<sub>0</sub> は次の理論式 (2)で与えられる<sup>2)</sup>。

 $T_0 = 2 \pi \sqrt{LC'} \quad \cdot \quad \cdot \quad (2)$ 

ただし,Lは回路のインダクタンス,C'は回路 全体の静電容量である。インダクタンスが一定 と仮定した場合,この式は静電容量が大きいほ ど共振周期が長くなることを意味しており,実 験結果と一致する。このことから,大面積電極 のほうが,実際に回路全体の静電容量が大きい ことが推測される。

#### 3.2 電源回路の影響

電源回路の違いについて比較する。大電極で



図7 コンデンサ回路における電流波形の比較

加工し、電源回路が異なる試料AとEでは、コ ンデンサ回路で加工した試料Eが、トランジス タ回路で加工した試料AよりRaが約260%、 Rzが約70%大きくなった。小電極で加工した 試料BとFでも、同様にコンデンサ回路でRa とRzが大きくなった。このことから、大面積 の仕上げ加工ではトランジスタ回路のほうが加 工面粗さが小さくなることがわかった。トラン ジスタ回路(図6(b))とコンデンサ回路(図7(b)) の電流波形を比較すると、放電継続時間が異な っており、その長短が加工面粗さに影響を及ぼ している可能性がある。

#### 3.3 電極の表面粗さの影響

電極の表面粗さの違いについて比較すると, 平面研削を行った試料 D は,行わなかった試料 A に比べて Ra が約 40%, Rz が約 40%小さく なった。表面粗さの小さい電極で加工を行うこ とは,加工面粗さの改善に有効であるといえる。

#### 3.4 揺動幅の影響

小電極を揺動幅 40 mm で直線揺動した試料 Cは、大電極を揺動幅 0.2mm で加工した試料 A に比べて、Ra、Rz はそれぞれ約 70%、約 10% 大きくなった。この原因として、小電極のほう が電極の単位面積当たりの放電回数が多くな



り、電極の表面が荒れたことが考えられる。3.1 の結果をふまえると、電極の表面粗さのほうが 電極面積よりも加工面粗さに及ぼす影響が大き いといえる。

図8(a),(b)に,それぞれ試料A,Cの底面の 断面曲線を示す。断面曲線の中央部について比 較すると,試料Aでは深く加工され,試料Cの 方で形状精度のよい加工面が得られた。これは, 大電極で加工した試料Aでは加工屑が十分に排 出されず,中央部で二次放電が発生したためと 考えられる。なお,図8(b)の中央付近のくぼみ は,加工機の不調により次の揺動の前に加工機 が停止したために生じたものである。また,両 端部で比較した場合,試料Aの方でダレが小さ くなった。電極の単位面積あたりの除去体積が, 電極面積の小さい試料 C のほうが大きいため, 電極の消耗が原因でダレが大きくなったことが 考えられる。

## 4 結 言

電極面積,電源回路,電極の表面粗さ,揺動 幅が加工面粗さに及ぼす影響を調べ,本研究の 範囲内において,以下の知見を得た。

1) 電極面積を大きくすると、トランジスタ回路とコンデンサ回路のいずれでも、Rz が大きくなる。

2) 大面積加工では、コンデンサ回路よりもト ランジスタ回路での加工面粗さが小さくなる。

3) 電極の表面粗さが小さいと,加工面粗さも 小さくなる。

4) 大電極で加工した場合に比べて,小電極で 揺動幅を変えて同等の面積を加工した場合,揺 動幅が大きいほうが加工面粗さは大きくなる

が、中央部の形状精度は良くなる。

5)以上の1)~4)より,大面積形彫放電加 工において,加工面粗さを改善するには,トラ ンジスタ回路で加工を行うこと,電極の表面粗 さを小さくすることが有効である。

## 文 献

- 毛利尚武,齋藤長男,大竹廣定,高鷲民生,小林 和彦 :大面積仕上放電加工の研究 精密工学会誌 Vol. 53 (1987) 124-130
- 2) 齋藤長男ほか: 放電加工のしくみと 100%活用法 技術評論社 (1979)

# 光干渉断層画像化法による塗装膜検査システムの開発

【平成 25~27 年度 戦略的基盤技術高度化支援事業】

高橋義行 橋本智明 今野俊介 内田和弘\* 寺崎政人\*

Development of an Evaluation System of Layered Painting by Optical Coherence Tomography

Yoshiyuki TAKAHASHI Tomoaki HASHIMOTO Shunsuke KONNO Kazuhiro UCHIDA\* Masato TERASAKI\*

### 1 緒 言

自動車の塗装は図1に示す通り、化成処理を別に すると概ね下塗り/中塗り/上塗りの三工程からな る。下塗りの主な役割は防錆、中塗りは耐チッピン グ性に加え、上塗りの仕上がりの美しさを出すサー フェーサーとしての役割を持つ、上塗りは意匠性と 耐候性が目的である。塗装には、ベース塗料にクリ アを重ねたソリッド塗装と、ベース塗料に鱗片上の アルミ片やマイカ片を混入して、この上にクリアを 重ねたメタリックやパールマイカ塗装などがある。 下塗りから上塗りまで含めて平均150µm 前後とな る。こうした自動車塗装への要求品質は時代を経る 毎に厳しくなり、それにこたえるために塗料も工法 も改良され、その結果、日本車の塗装品質は世界最



図1 途膜構成



図2 ダミーボディーへの塗装

\*株式会社ティーワイテクノ

高水準となった<sup>1)</sup>。塗装工法の大きな変化は 2000 年 頃から工程の短縮と環境負荷低減のために VOC (揮 発性有機化合物)削減のために水性ベースコートが 順次採用され, 更に 2002 年に 3 ウェットオン塗装工 法などの高度な塗装技術が開発され導入されている。

一方,こうして積層された塗装膜の各層膜厚を非 破壊で計測する方法はなく,現在は図2に示す様な ダミーボディーを用いた段階的なマスキングによる 塗装条件出しと,電磁界などを利用した全膜厚の計 測による製品の塗装品質を管理している。樹脂ベー スの塗装の場合には、スクラッチなどによる破壊的 な方法が未だに行われている。また,異物巻き込み などの塗装不良は,塗装面を研いで不具合発生工程 を調査する必要があり,手間も時間もかかることか ら解析の負担が大きく,フィードバックにも非常に 時間がかかっている。

こうした課題を解決するため、微弱な光を使って 非破壊・非接触で試料の断層解析を行うことが可能 な光干渉断層画像化法(OCT:Optical Coherence Tomography)<sup>23,4</sup>, GPGPUの利用技術<sup>5)</sup>,当所で開 発された MEMS ミラー<sup>6,7)</sup>などを利用して塗装膜の 非破壊検査システムの開発を行った。

## 2 実験方法

#### 2.1 塗装膜への OCT の最適化

OCT は図3に示す光学干渉計モデルにおいて、光 源にレーザーよりもやや可干渉性の劣る低コヒーレ ンス光源である SLD(Super luminescent diode)や LED などを用いることで、光源から出た光がビーム スプリッタ(BS)で分岐された後にそれぞれサンプル アームとリファレンスアームで進んだ距離 L<sub>s</sub>と L<sub>r</sub> が等しい時に特異的に干渉を示す干渉計を構成する



図3 光学干渉計モデル

ことができる。これにより、レーザー干渉計の様に 高感度で且つ干渉位置を把握できる計測システムが 得られる。この時、サンプル側とリファレンス側に 分配された光波 *E*<sub>8</sub>と *E*<sub>6</sub>は(1), (2)式で表される。

$$E_s = I_s \cos\left(k_0 L_s - \omega_0 t\right) \tag{1}$$

$$E_r = I_r \cos\left(k_0 L_r - \omega_0 t\right) \tag{2}$$

この光波が合成した光波はそれぞれの光路の光波関数の重乗関数となり,(3)式で表される。

$$\begin{aligned} E &= (a_{s}I_{s})^{2} + (a_{r}I_{r})^{2} + \\ &2a_{s}I_{s}a_{r}I_{r}|\gamma(I_{s}-I_{r})| + \cos k_{a}\left(I_{s}-I_{r}\right) \end{aligned} (3)$$

ここで as, arはそれぞれサンプルとリファレンス における反射率で、第3項の|パ(Ls-La)|は正規化さ れたコヒーレンス関数であり、光源のスペクトル分 布の自己相関関数に相当する。これより(3)式におい て干渉計の光路長差に依存しない第1項、第2項部 分は直流成分であり、第3項が光路長差に依存する 干渉信号成分となることが分かる。また、この際に 光源の中心波長を20、スペクトル幅を20とすると、

その可干渉距離であるコヒーレンス長 *l*<sub>c</sub>は(4)式で 表され,光源の中心波長の自乗に比例し,スペクト ル幅に反比例することが分かる。

$$lc = 2\ln 2/\pi \cdot \lambda_0^2/\Delta\lambda \qquad (4)$$



図4 塗装試料

今回,評価用試料として図4に示す川下企業である自動車メーカーから樹脂ベース品を11種,金属ベース品を4種のボディの塗装サンプルを入手した。 分解能の高い計測を行うためには中心波長の選定が大きく影響することから,850nm帯のSLDの使用を想定して,塗装膜の反射分光測定や近赤外画像観察を行った。また,試料の断層観察を行って塗装膜の実体膜厚を把握し,OCT 画像から得られる塗装膜厚との相関確認を実施した。

## 2.2 塗装膜厚計測システムの開発

塗装膜厚計測に特化した計測システムの開発を目 的に小型で低コストのシステム構成による塗装膜厚 計測システムの開発を行った。開発する OCT シス テムは干渉光を分光スペクトル上で解析を行うスペ クトルドメイン型 OCT(SD-OCT)であり,機械的な 走査なしに高速に断層プロファイルの取得が行える 特徴がある。その一方で,システム構成には分光解 析部を持つことと,比較的高速なスペクトル解析処 理を組み込み基板で実現することを目指す。

また,塗装の内部は散乱体が非常に疎な状態であ るため,固定点での断層プロファイルの取得では誤 差の要素が大きくなることから,測定部近傍の約数 十点程度のプロファイルの取得と積算を行い,この 積算プロファイルから塗装膜の断層を推定する。こ のため,試料に照射した光プローブを僅かに走査す る処理も実現する。こうした処理によって,サンプ リングレート 100ms 間隔で膜厚計測処理を完了す ることと装置の小型化を目標とした。

#### 2.3 塗装膜解析システムの開発

塗装膜解析システム開発では、塗装膜の断層画像 を取得して塗装膜厚だけでなく欠陥解析や外観的な

- 55 -

要素の解析を行うことを目的としてシステムの開発 を行った。分光スペクトルの取得には市販のライン スキャンカメラを採用し,PCとGPGPUを利用し た高速なスペクトル解析処理を実現する。同様に試 料上を正確に且つ光速に光プローブをエリア走査す るために,ガルバノミラー方式の光プローブヘッド を構築して,OCT 計測と同期してエリア走査を実現 し,高速な三次元断層画像の取得を実現した。計測 データから諸特性の確認を行った。また,通常,OCT データはデータ量が大きく観察が困難であることか ら断層データの解析が容易に行える様にビュアー開 発も行った。

また,計測により取得した断層画像から塗装外観 に寄与するような模様の均一性などを数値化して評 価する仕組みとして,塗装膜へのテクスチャ解析処 理を適用して評価を行った。

## 3 研究内容及び結果

## 3.1 塗装膜への OCT の最適化

これらのサンプルの反射分光解析と近赤外画像観察による分析を行った。尚,反射分光解析にはQuest-X(コニカミノルタオプティクス(株))、赤外画像観察にはC2741-02(浜松ホトニクス(株))を使用した。反射分光測定の結果を図5に、赤外画像観察例を図6に示す。この結果から、850nm付近に特異な吸収は認められず、計測には問題ないことが確認された。



図6 近赤外画像観察例



図7 塗装膜断面出し



図8 塗装膜断面

また,各試料について図7の手順で断面出しを行 い,積層塗装膜の実膜厚を計測した。断面写真の例 を図8に示す。これをOCTによる計測結果から推 定される膜厚との間で相関確認を行った。それぞれ, 塗料の屈折率などによる補正処理を行っている。相 関確認の結果を図9に示す。表面からの3層につい てそれぞれ Layer-1, -2, -3 として,各相関係数が Layer-1で0.974, Layer-2で0.900, Layer-3で0.973 となり,いずれも0.9以上の高い相関が得られた。



図9 塗装膜厚とOCT 計測値比較

- 56 -

#### 3.2 塗装膜厚計測システムの開発

塗装膜厚計測システムでは、装置の小型化・低コ スト化を重視して、OCT による断層プロファイル データから単純に膜厚だけを数値出力するシステム の開発を行った。我々のOCT による計測は点計測 となることから、散乱体がランダムに分布する不安 定な塗装面の膜厚を評価するために、ある領域の光 走査を行って得られる積算プロファイルから膜厚推 定を行うこととした。このため、微小領域の光走査 を目的に MEMS ミラーを用いた光プローブを構築 した。ランセンサを選定して独自に小型スペクトロ メーターによる光計測部を構成した。ラインセンサ 部のブロック図を図 10 に示す。演算処理には、 FPGA と MCU をワンチップ化した SoC-FPGA を



図10 ラインセンサ基板ブロック図



図 11 SoC-FPGA ボード外観



図12 解析処理結果モニタ



図13 塗装膜厚計測システム概観

採用して、省スペース化、低コスト化、高速化を実 現した。SoC-FPGA ボード概観を図 11 に、このシ ステムで観測した干渉波形を図 12 に示す。これらを 組み合わせて塗装膜厚計測システムを構築した。概 観を図 13 に示す。本システムによる塗装膜厚計測処 理時間は 1 点あたりの断層プロファイル取得時間が 約 3.67ms で、25 点の計測の場合 91.75ms、積算プ ロファイルからの塗装界面検出による膜厚計測処理 は 4.7ms で合計 96.45ms が膜厚計測時間となる。

## 3.3 塗装膜厚解析システムの開発

塗装膜解析システムは、塗装膜の断層解析を目的 に開発を行った。このため、光走査にはある程度の 精度が必要であることから、クローズドループのガ



図14 光プローブヘッド概観



図15 塗装解析システム概観



ルバノミラー方式を採用し、OCT の計測分解能の向 上のための波形成形処理や、高速化のための GPGPU による演算処理を実装している。光プロー ブヘッド概観を図 14 に、装置概観を図 15 に示す。 このシステムでの最大計測範囲は、□9mm<sup>2</sup>× 1.6mm(Depth)で、横方向分解能は約 10µm,深さ分 解能は 7.8µm,断層画像取得時間は約 3s である。図 16 にミラーを試料にして深さ方向で移動した際の 断層プロファイルを重ねて表示した。断層観察用の OCT ビュアーを図 17 に示す。それぞれ上段が X-Z スライス面、下段が X-Y スライス面で、各画像上で スライスレベルを操作することで任意の断層像を容 易に観察することができる。図では塗装欠陥部分に スライスレベルを設定することで欠陥部位の断層像



図17 OCT ビュアー

を表示しており、ベース層の塗装が盛り上がり、ク リア層表面から突き出ていることが確認できる。

また、塗装膜の外観評価を行うために OCT デー タヘテクスチャ解析の処理を適用してパラメータの 評価を実施した。塗装膜の断層画像データを解析し て、散乱体の分布のあるベース層を抽出し、このレ イヤーの濃度分布から、平均値、分散値などの通常 の統計量に加えて、エントロピーや高次モーメント などのパラメータ化を行った。例えばエントロピー は(5)式の演算を実施している。ここで、P:は濃度値 iの発生確率である。

$$I = -\sum_{i=0}^{288} P_i \log_2 P_i \tag{5}$$

図18に示す試料での異なる塗装膜について、エントロピーと高次モーメントを算出した例を図19に示す。この結果、各塗装品についてそれぞれ異なる評価値が得られることが確認された。

同様に金属面に塗装を行ったサンプル5種でエン



**図18** テクスチャ解析試料

- 58 -



図19 テクスチャ解析例



トロピーと高次モーメントの相関確認を行った結果 を図20に示す。この結果、パラメータ間に高い負の 相関が認められた。これは、輝度分散の度合いに応 じて増加するエントロピーと、逆に減少傾向を示す 高次モーメントの特性の関係を端的に示すものであ り、それが試料の状態に応じて正しく数値化されて いることを意味している。

## 4 結 言

- 塗装各層のOCTによる膜厚計測値について断面 解析結果との相関確認を行った。この結果,表面 から3層について各層それぞれ0.9以上の相関が 得られることを確認した。
- 2) 独自開発のスペクトロメーターと SoC-FPGA ボ ード開発, MEMS ミラーを用いた光走査機構に より, 膜厚測定時間 100ms を達成した。また 11L 程度の省容積での膜厚計の装置化も実現した。
- 3) 塗装膜解析システムを開発し、データ観測用の OCT ビュアーを開発して塗装面の欠陥部などの 断面の可視化を実現した。
- 4) 塗装膜評価アルゴリズムとして OCT データに対 するテクスチャ解析の適用を行い、有用性を確認 した。
- 5) 本研究を通じて, 干渉計の基本構成に関する内容, 計測原理に関する内容, 塗装膜評価手法に関する 内容のそれぞれについて合計 3 件の特許を出願 済みである。

尚,現在,企業側を中心にして,自動車メーカー や関連する商社などを窓口として装置導入に向けた 取り組みを進めている。

## 文 献

- 久米政文; クルマの塗料・塗装方法の進化, JAMAGAZINE, 2007.4
- 2) 丹野直弘; 光コヒーレンス断層画像化法と生体映像への応用,光学,28(1995)
- 3) 高橋義行他: スペクトルドメイン型光干渉計の開発, 山形県工業技術センター報告, No.38(2006)
- 4) Yoshiyuki Takahashi et al.; Application of the Maximum Entropy Method to Spectral-domain Optical Coherence Tomography for Enhancing Axial Resolution, Applied Optics, 46(2007)
- 5) 今野俊介 他; GPU を使った非接触リアルタイム板厚計 測システムの開発, 日本シミュレーション学会予稿, 29(2010)
- 6) Yoshiyuki Watanabe et al.; Electromagnetically Driven 2-axis Optical Beam Steering MEMS Mirror of an Its Development of Actuation on Magnetic Field; Electronics and Communications in Japan, 94(2011)
- 7) 渡部善幸,高橋義行; MEMS 光学素子を用いた3次元形 状計測技術, O plus E, 34(2012)

# ビッグデータのための大規模分散情報処理システムの開発

【平成26~27年度 エネルギー関連技術研究開発事業】

叶内剛広 大沼広昭 近尚之 海老名孝裕 多田伸吾

The Development of Large-scale Distributed Information Processing Systems for Big Data

Takehiro KANOUCHI Hiroaki ONUMA Naoyuki KON Takahiro EBINA Shingo TADA

## 1 緒 言

近年,企業が扱うデータは広がりを見せており, 従来の顧客情報・売上等の構造化されたデータか ら,音声・SNS・動画・センサデータなどの非構 造化データに及んでいる。また,これらのビッグデ ータの活用も進んでおり,国内では,大手自動車 メーカーでの部品加工条件の最適化に活用された 事例などが報告されている。

ビッグデータの処理系としては、大企業が提供 するサービスが幾つか存在するが、本県製造業に 多い中小企業では、大企業と比較して、導入が進 んでいないという状況である。また、製造現場等 で日常的に発生する電力・温湿度等の生産管理デ ータも、大量のデータを処理するシステムがない ことから、有効利用が進んでいない。

本研究では、中小企業での利用に適したクラウ ド環境と分散処理プラットフォームを構築し、そ の構築した処理系を用いて生産管理データ等のデ ータの解析を行う。これによりビッグデータ活用 のノウハウを蓄積し、県内企業へ技術移転を行う 事を目的として実施した。

#### 2 実験方法

#### 2.1 クラウド環境の構築

分散処理プラットフォームの基盤環境とクラウ ド環境は、仮想マシンのリソースの管理が容易で あり、また高い耐障害性を持つことから、分散処 理プラットフォームの基盤環境として適すると考 えられる。中小企業が導入可能なクラウド環境と して、オープンソース・ソフトウェア (OSS) で あるクラウド構築・管理用ソフトウェア OpenStack および CloudStack を使用して、それ ぞれクラウドを構築した。

#### 2.2 分散処理プラットフォームの構築

クラウド上のインスタンス(仮想マシン)5台 に複数のOSSを導入し,①分散処理,②分散スト レージ,③分散データベース,④統計処理,⑤機 械学習等の機能を有する分散処理プラットフォー ムを構築した。また使用したOSSは、Hadoop, Hive, Spark, Impala, H2O, GNU R 等である。

#### 2.3 電力データの解析

平成 22~27 年度,当センターが実施した電力 等測定事業において,測定した県内企業の電力デ ータの解析を行った。使用したデータの一部を Fig.1 に示す。デマンド・分電盤・個別の機械など 1 社あたり最大 60 ポイントを対象に測定を行った もので,各測定ポイントから得られるデータは, 期間が概ね1か月,間隔1分の時系列データであ る。これらの計測データから,曜日・時間帯ごと の消費電力の平均値・最大値等の特徴量を抽出し, 教師データ,試験データとした。

教師データとして使用したのは、外部機関の専 門家による企業への改善提案と対になった7社 202 測定ポイントのデータである。関連性評価を 目的として、サポート・ベクター・マシンを用い て、実際に提案がなされた改善項目25項目それぞ れについて学習を行った後、改善項目が判明して いる別企業のデータについて、判定を行い、検証 を行った。



— 60 —

#### 2.4 画像データ解析

県内企業製品の画像データ(良品・不良品 各 6 画像)の解析を実施した。使用した画像の例を Fig.2 に示す。4000×10000pixel 前後のグレイス ケール画像である。なお画像中の囲みは、汚れな どが付着している異常箇所を表す。画像ごとに画 素数が異なることから、あらかじめ特徴量抽出を 行い、その結果を使用して製品の良否判定を行う こととした。



**Fig.2** 使用した画像データ 良品 (左),不良品(右)

簡単な前処理(平滑化・局所2値化・ラベル処 理)の後、ラベリングされた領域ごとに画像上の 位置・画素の平均値・画素数等の特徴量を抽出し、 その領域の試験データとした。この領域の試験デ ータは、事前に実施した予備試験において、通常 の処理ではうまく判定できていないデータである。 試験の一例として、Fig.3 に MT 法による予備試験 の結果を示す。ここで横軸はサンプル(各領域), 縦軸はマハラノビス距離(M.D.)の2を底とする 対数である。また図中の白丸、黒丸はそれぞれ正 常な領域,異常な領域を表す。

マハラノビス距離2~10の間に正常な領域と異常な領域が交錯しており、分離が困難であること が分かる。そのため、領域の判定には、ディープ・ ラーニングを用いることとし、交叉検定法により 判定精度の評価を行った。なお事前の予備試験の 結果から、パラメータは、隠れ層3層・ノード数 各層30・活性化関数 Tanh に設定した。製品画像 ごとに、異常と判定された領域の個数・画素数等 の特徴量と画像全体の特徴量を合わせ、製品ごと の試験データとした。またサンプル数が少ないこ とから、MT 法を用いて判定を行った。



Fig.3 MT法による領域判定の予備試験結果

# 3 実験結果および考察

3.1 クラウド環境

実際にクラウドを構築し、OpenStack では 10 以上のサーバーが必要となり、非常に複雑な構成 であることが分かった。一方、CloudStack では、 管理サーバー、2つのストレージと1台以上のホ ストというシンプルな構成であり、導入が容易で あることから、CloudStack を用いることとした。

#### 3.2 分散処理プラットフォーム

構築した分散処理プラットフォームの速度評価の目安とした,10億レコードのデータ処理15min (900 sec)以内を確認するため,10億レコードのデータについて主成分分析を実施し,485 sec であることを確認した。 使用した OSS は,Hadoop,Impala, GNUR である。

## 3.3 電力データ解析

結果のうち,提案項目「水銀灯をメタルハライ ド灯へ交換する」「インバーターを活用する」を Fig.4 に示す。

横軸は各測定ポイント,縦軸は改善項目との適 合度合を表す数値であり,1 に近いほど適合度合



Fig.4 電力データ解析結果

は高く,破線で示した閾値を上回ると適合すると 判定される。また,図中の各測定ポイントのうち 白丸で示したものは,提案項目と関連しうると考 えられる測定ポイント,黒丸で示したものは関連 がないと考えられる測定ポイントである。提案項 目と関連する測定ポイントの1個以上が高い値を 示し,且つ関連しない測定ポイントすべてが低い 数値を示すならば,提案項目が適合すると考えら れる。

当該企業が実際に提案を受けた項目のうち,照 明に関する3個の改善項目「水銀灯をメタルハラ イド灯へ交換する」「蛍光灯を省エネルギー管に 交換する」「蛍光灯を消灯する」については,幾 分関連が見られたものの,閾値をわずかに上回る 程度であり,有意な結果とはならなかった。また, 改善項目「インバーターを活用する」については, 測定ポイント間での差異がなく,判定自体が困難 という結果であった。これは,動力系の分電盤で は,複数の機械が接続される場合が多く,そのた め個々の機械の特徴が出にくいこと。また,単一 の機械のみが接続された場合であっても,基準と なる定格電力等が不明であり,相対的な電力消費 量の大小を捉えられていないためと考えられた。

#### 3.4 画像データ解析

交叉検定の結果を Table.1 に示す。正答率は 88%であり、予備試験と比較して、領域ごとの試 験データの特徴を捉えられていることが分かる。

また製品の判定結果を Fig.5 に示す。横軸は各

サンプルを表し,縦軸はマハラノビス距離(M.D.) の2を底とする対数である。また図中の白丸は良 品,黒丸は不良品を表す。破線は判定に使用した 簡易的な閾値4であり,閾値を超えたものは不良 品と判定される。

今回使用した6個の不良品画像については正し く判定することができた。

また、判定結果に大きく影響していたのは、異

Table 1 交叉検定の結果(5回の平均値)

	判定結果		
	正常	異常	
正常	32	5	
異常	3	28	



常領域の個数,画像全体の画素の平均値,最小 値,尖度等であった。

# 4 結 言

本研究において,得た知見は以下の通りである。

- OpenStack と比較して、CloudStack はより 導入が容易であった。
- 電力データと照明関係の改善項目については、 判定できる可能性はあるものの定格電力等の 付帯情報が必要であった。
- 電力データと照明関係以外の改善項目については、付帯情報のほか、機械ごとの測定データであることが必要であった。
- 値像データの領域の判定については、ディー プ・ラーニングが有効である場合があった。
- 5) サンプル数が少ない場合での判定には,**MT** 法が有効であった。
- 出力に対する入力の寄与は、ディープ・ラー ニング等では見えにくかったが、MT 法など の統計的手法では分かりやすかった。

# 次世代センサネットワークシステムの構築と実証

【平成 25~27 年度 エネルギー関連技術研究開発事業】

多田伸吾 大沼広昭

Development and Demonstration of Next Generation Sensor Network System

Shingo TADA Hiroaki ONUMA

## 1 緒 言

製造現場では様々な物理量や生産数量などを 計測・記録し、業務改善・省エネルギー等に役 立てたいというニーズがある。計測システムや 生産管理システムなどが導入されてはいるが、 各メーカの独自仕様によって構築されたシステ ムは、相互にデータ互換性がなく容易にはデー タを有効に活用できないのが実状である。ビッ グデータの時代といわれているが、蓄積した膨 大なデータを解析し価値を見出すのは、時間と 手間のかかる作業となる。

山形県工業技術センターでは、これまでもセ ンサネットワークに関する研究を通じて製造現 場での物理量測定を実施してきたが、システム の拡張性・相互接続性、測定データ互換性など が企業のシステム利用者から課題としてあげら れてきた。

本研究は、それらの課題を解決するため国際 標準規格 IEEE1888 に準拠したセンサネット ワークシステムを構築し、その有効性を検証す ることを目的とした。構築したセンサネットワ ークシステムを県内企業2社の協力を得て製造 現場での実証を行ったので報告する。



図1 IEEE1888 概念図

# 2 国際標準規格 IEEE1888

## 2.1 実験方法

本研究で採用した通信プロトコルである IEEE1888 (図1)は、2011年に国際標準規格 化されたオープンな通信規格である。この通信 規格は、BEMS(Building Energy Management System)やスマートグリッド向けに開発された 規格であるが、時系列のデータを取り扱うとい う点においては分野にとらわれることなく幅広 く利用できる規格である。これは、東大グリー ンICTプロジェクト<sup>11</sup>が中心となって開発して きた日本発の規格であり、現在も活発に研究が 行われている。我々もプロジェクトへ参画し意 見交換をしながら本研究を進めてきた。本研究 ではサーバ、センサノード、見える化アプリケ ーションなど全ての要素を規格として公開され ている技術情報から構成した。



#### 3 システム構成

## 3.1 センサネットワークの構成

構築したセンサネットワークの構成を図2に 示す。センサノードで物理量の測定を行い, IEEE1888 に準拠したプロトコル<sup>2)</sup>でサーバに 測定データの送信を行う。各センサノードから の送信間隔は1分とした。サーバはIEEE1888 通信で受け取ったデータを蓄積するストレージ 機能と、データを見える化する機能を担う。見 える化は Web アプリケーションで実現してお り、ネットワークにつながった情報端末でデー タを確認することができる。

## 3.2 サーバ

ハードウェアについては一般的な汎用 PC で 構成される安価なものを選定した。OS として Linux をインストールし,システムを稼働させ るための基本的なソフトウェアコンポーネント と IEEE1888 ソフトウェア開発環境(SDK)で構 成した (**表 1**)。見える化のアプリケーションは PHP(Hypertext Preprocessor)言語を用いて開 発した。

ハードウェア	x86 互換機 (CPU:Intel Celeron,MEM:4GB)
OS	Ubuntu Linux 14.04 Server
ソフトウェアコ ンポーネント	OpenJDK7 (Java 開発ツール) Apache2 (Web サーバ) Tomcat7 (アプリケーションサーバ) Axis2 (SOAP Web サービスエンジン) PostgreSQL9.3 (データベース) PHP5 (サーバサイドスクリプト言語) IEEE1888 ソフトウェア開発環境

表1 サーバ構成概要

## 3.3 センサノード

センサノードは、小型マイコンボードである Arduinoを使用し製作した。センサのデータを IEEE1888プロトコルに変換しストレージサー バへ送信するため、FIAP(Facility Information Access Protocol)UploadAgent<sup>3)</sup>ライブラリを 用いて開発を行った。通信は有線や無線を状況 に合わせて選択した。温度、照度、二酸化炭素、 粉塵など測定対象に合わせて様々なセンサノー ドの開発を行った(図3)。



図3 センサノードの例

## 3.4 ネットワークとクライアント

センサノードからの通信は有線のイーサネッ トもしくは無線 LAN を用いセンサノードの設 置環境に合わせて選択できるようにした。サー バへのデータの記録は、山形県工業技術センタ ーに設置したサーバにアクセス可能な環境であ れば、インターネットを通じてセンサノードの データを記録する。企業からの要望で外部への 測定データの記録が許可されないケースについ ては、サーバを製造現場に設置し対応した。ク ライアントについては、見える化のアプリケー ションが Web ベースであるため特に用意する 必要はなく、企業が保有している PC やタブレ ット端末,個人のスマートフォンなどを用いた。

#### 4 生産現場での実証

#### 4.1 メッキエ場での実証

電子部品のメッキを行う工場の協力を得て実 証を行った。メッキの工程では、洗浄液、メッ キ液、乾燥炉温度など温度管理をしながら製品 品質を管理している。部材への結露などが品質 に影響を及ぼすことも考えられる。当該工場で は、温度・湿度の計測はしていたものの、長期 にわたって記録することはしていなかったため, 品質に問題が発生しても温度や湿度と不具合に 因果関係があるのか分からなかった。今回、セ ンサネットワークで測定する対象として製造不 具合に関与すると考えられる温度・湿度を計測 することとした。温度・湿度を合計 14 点計測 するためセンサノードを4台設置した(図4)。 工場内に無線 LAN によるネットワークを構築 し、工場内であればどこからでもスマートフォ ンなどでデータ確認を可能とした(図5)。デー タが集約されるサーバは、センサノードがネッ トワークを経由しアクセスできればどこに設置 されていても良い。今回の実証では、企業の要


図4 メッキ工場の機器設置



図5 メッキ工場での見える化



図6 サーバの設置

望により、測定データに企業以外からアクセス できるサーバはセキュリティ上問題があるとの 指摘があり工場内に設置することとし(図6), データへのアクセスは工場内からのみとした。

#### 4.2 メッキエ場における実証結果と考察

メッキ液や乾燥炉の温度は制御盤でコントロ ールされており現在の温度は表示されている。 しかし、その温度が時系列データとして記録さ れておらず、メッキ品質等との相関関係につい て後から解析することができなかった。作業工 程上、作業員による手作業での記録はしていた ものの瞬時値である。今回の実証試験では、自 動で1分毎の時系列データが蓄積することがで き、工場内のどこからでも確認できる。工場の 担当者からは、①休日や夜間など工場にいない 時間帯の変化が記録されている②湿度のデ ータから工場の稼働状況が推測できる④長期に わたって記録することで年次変化が把握できる と考えられる 等「見える化」についてのメリ ットについての意見を得ることができた。今回 の測定は温度・湿度を中心に行ったが,企業担 当者からは空気清浄度やメッキ液の化学的な濃 度等,追加の測定項目について要望が寄せられ た。標準規格に準拠したシステムであるため, 今後要望に応じて測定ノードを追加することは 容易である。当該メッキ工場は,他県にも工場 を有している。複数の工場でデータ共有を行う には,データを工場外に保存する必要性が出て くるが,セキュリティについて企業担当者から は慎重な意見が出された。センサネットワーク のセキュリティについては今後検討が必要な課 題である。

#### 4.3 鋳物工場での実証

主に自動車部品の鉄鋳物製品を製造する工場 の協力を得て実証を行った。鉄を溶解するため の電気炉を2台運用している工場で、使用する 電気の大部分が溶解に使われている事は分かっ ていたが、時系列の電力使用量は記録しておら ず、炉の運用によって電力消費をモニタしたい との要望があった。また,注湯工程や砂型をば らして製品を取り出す工程などで多くの粉塵が 発生するため、工場内は常に粉塵が舞っている 状態である。月1回の計測は行っているものの, 作業員の安全管理のため記録したいとの要望が あった。電気炉電力2系統, 粉塵量を4か所測 定するため、センサノードを5台設置した(図 7)。測定したデータは、工場内のイントラネッ トを介してインターネット上にあるサーバに記 録する。データの見える化は、インターネット 接続できる環境であればどこからでも可能とし た(図8,図9)。

#### 4.4 鋳物工場での実証結果と考察

鋳物工場は、鉄を溶解する電力使用量のコス トが大きく、経営に直結する問題となっている。 今回の実証試験でも電気炉の電力消費が現場の 担当者にとっては大きな課題となっていた。溶 解は、電気料金が安価な夜間電力を使って行っ ており、夜勤者が作業を行っている。溶解の手 法は余熱から始まり、段階的に温度を上げてい き、翌日の朝から鋳込みを行う際に溶解が完了



図7 鋳物工場での機器設置

している必要がある。溶解完了が早すぎれば, 溶けた鉄を保持するための電力が無駄になる。 遅すぎれば,後工程である鋳込みができない状 況となる。電力の使用状況を記録することがで き次のようなメリットが得られた。①電力消費 データグラフを外部からリアルタイムで見るこ とができることから現在の溶解状態をいつでも 確認することができる ②夜勤担当は交代であ るため作業者間の溶解手法が情報共有しづらい 状況であったが電力消費によって溶解手法が間 接的に記録され作業の共通化につながった と の意見があった。

粉塵量の測定では、①工場の4か所でどれく らいの粉塵が舞っているか把握できるようにな った ②粉塵量で各工程(砂型ばらしや注湯な ど)の状況が推測できる ③事務室に人がいる



図8 スマートフォンでの一覧表示画面

のかが推測できる 等の意見があった。

今後の取り組みへの要望としては、砂の水分 量の管理など工場内の他の物理量測定を行いた い事や、データを解析するためのツールの充実 があげられた。





図9 グラフによる見える化

#### 5 結 言

1) 国際標準規格 IEEE1888 に準拠したセンサネ ットワークシステムを構築した。

2)県内企業2社の協力を得て生産現場にシステムを導入し実証を行った。生産現場におけるリアルタイムでの状態監視と計測記録が可能となった。

## 文 献

- 1) 東大グリーン ICT プロジェクト Web サイト, http://www.gutp.jp/
- 2) 江崎浩監修,落合秀也著:IEEE1888 プロトコル教科書, インプレスジャパン,2012
- 3) FIAPUploadAgent Web サイト http://fiap-dev.gutp.ic.i.u-tokyo.ac.jp/dist/

## 酸化物半導体薄膜トランジスタを用いたガスセンサの開発

【平成 26~27 年度 JST 研究成果展開事業 A-STEP フィージビリティスタディステージ探索タイプ】

岩松新之輔 阿部泰 矢作徹 加藤睦人

CO2 Gas Sensors based on Amorphous Indium-Gallium-Zinc Oxide Thin-Film Transistors

Shinnosuke Iwamatsu Yutaka Abe Toru Yahagi Mutsuto Katoh

#### 1 緒 言

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、 酸化スズを感応膜に用いたガスセンサが実用化 されている。酸化物半導体インジウム-ガリウム -亜鉛酸化物(a-InGaZnO)を活性層に用いた 薄膜トランジスタ(TFT)では、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が<sup>10,</sup> 2)、大気環境におけるガス感受性に関しては報 告されていない。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、大気環境でのガス感 受性を評価した。

#### 2 デバイス作製

作製プロセスを図1にチャネル部の顕微鏡写真 で示す。ボトムゲート構造 TFT を基本構造とし、 a-InGaZnO 表面でのガス分子との反応を促進 するため、薄膜ヒータによる加熱機構を組み込 んだ。ソース・ドレイン電極、ゲート電極、ヒー タ配線、薄膜抵抗温度計にはモリブデン薄膜を用 いた。裏面にキャビティー構造を形成したシリコ ン基板を熱酸化した後、薄膜ヒータ、ゲート電極 及び薄膜抵抗温度計を形成した(a)。その後, TEOS ソースのプラズマ CVD によりゲート絶縁膜とな る SiO<sub>2</sub> を成膜, a-InGaZnO 活性層を形成し, 300°Cで1時間、大気中でアニール処理を行った (b)。続いて、ソース・ドレイン電極をパターニン グした(c)。最後に反応性イオンエッチングにより 貫通エッチングを行い,中空構造をリリースし, 350°Cで1時間,大気中で最終アニール処理を行 い, センサ構造を完成させた(d)。作製したセンサ



(c) ソース・ドレイン電極(d) 貫通エッチング
図1 センサ作製プロセス



図2 センサ外観

を図2に示す。FPC 基板用コネクタに挿入し,専 用に設計したプリント基板にはんだ付けした。出 入力端子は10端子設け,DC電源,検出器との接 続に用いた。

#### 3 実験結果および考察

## 3.1 酸化物半導体薄膜トランジスタの初期特 性評価

試作したガスセンサのゲート電圧-ドレイン 電流特性を図3に示す。オンオフ比5桁,オン 電流 500nA 程度の良好なスイッチング特性が 確認され,センサ作製の歩留まりは90%以上だ った。本センサは、ゲート絶縁膜の成膜手法と して,TEOS ソースのプラズマ CVD を採用し



**図4** ゲート電圧-ドレイン電流特性の a-InGaZnO 活性層膜厚依存性

ている。その結果,ゲート絶縁膜の段差被覆性 が大幅に向上し,ゲートリークに起因する不良 がほとんど発生しなかったものと考えられる。

次に、ゲート電圧-ドレイン電流特性の a-InGaZnO 活性層膜厚依存性を評価した結果 を図4に示す。膜厚 50nmの水準は、良好なス イッチング特性を示したが、膜厚を25nmにす るとオン電流が1桁程度低下し、スレッショル ド領域の傾きを表すS値が大きくなった。更に、 膜厚 10nmの水準では、全くオン動作を示さな くなった。本研究では、a-InGaZnO 活性層と 測定対象の二酸化炭素を接触させる必要がある ため、パッシベーション膜を積層しない構造を 採用している。そのため、作製工程の熱処理に より a-InGaZnO 表面が酸化し、酸素欠損が修 復され、チャネルが高抵抗化することでオン電 流が低下したものと考えられる。

## 3.2 薄膜ヒータの温度特性評価と加熱による トランジスタ初期特性の変化

薄膜ヒータの温度特性及び加熱特性を評価した。ヒータ及び薄膜抵抗温度計の典型的な温度 特性を図5に示す。温度特性は、センサデバイ スをホットプレート上に設置し、室温から 300℃まで加熱した際の配線抵抗を測定するこ とにより行った。何れの素子も温度に対して線 形的な抵抗変化を示し、抵抗値から温度算出が





図5 ヒータ及び薄膜抵抗温度計の温度特性

図7 サーモビュアを用いた発熱状態の評価

- 69 -

可能であることが確認された。

続いて、ヒータ加熱特性を図 6、サーモビュ ア観察結果を図7に示す。投入電力に対し、線 形的に温度が上昇し、熱画像観察の結果から、 宙づり部が局所的に加熱されている様子が確認 され,投入電力1953mWで530℃に到達した。 一方,350℃以上の環境では、センサ表面に露 出したソース・ドレイン電極が酸化により変質 する外観上の変化が見られた。更に 500℃以上 では、ソース・ドレイン電極のモリブデンが a-InGaZnO チャネルに拡散し、TFT が破壊に 至るケースも見られた。350℃以下の環境にお

いては、外観上は全く変化が無く、ヒータ、薄 膜抵抗温度計の抵抗変化も見られず,安定性が 高いセンサ構造を構築することができた。 次にヒータ加熱に伴うゲート電圧-ドレイン

電流特性の変化を観察した結果を図8に示す。 温度上昇に伴いドレイン電流が増加する傾向が 見られ、到達温度 200℃までスイッチング特性 が確認された。一方,200℃以上の条件では, スイッチング動作を示さなくなり、ゲート電圧 に依存したドレイン電流の変化が見られなくな った。これは、ヒータ加熱により、何らかの要 因でチャネルにキャリアとなるエレクトロンが 蓄積した状態となり、ゲート電圧によるキャリ ア制御を受け付けない状態になったためと考え られる。

## 3.3 a-InGaZnO TFT 二酸化炭素センサの諸 特性

センサ出力の安定性を評価するため、ソー ス・ドレイン電圧 0.5V, ゲート電圧 5V の一 定条件のもと、ドレイン電流をモニタした。図 9 に連続測定と間欠測定の結果を示す。連続測 定では、ドレイン電流が減少する方向に大きな ドリフトが発生しており、ドリフト幅は180秒 で 52.5nA であった。一般的に TFT は,素子内 に容量成分を複数持ち,この容量の充放電が出 力値に変動をもたらすことが知られている。こ の対策としては、間欠的に TFT を動作し、容 量成分の充放電を一定の時定数で制御する駆動 方法が有効となる。そこで、30秒ごとに間欠的 に TFT を動作させ、ドレイン電流をモニタし た。その結果、明らかなドリフトの低減が確認 され、ドリフト幅は250秒で4.6nAとなった。

以上の結果から,間欠測定の方がドリフトは小 さくなり、安定した測定を実現できることが分 かった。







続いて,酸素及び窒素への感受性を評価した 結果を図10に示す。一定駆動条件(ソース・ド レイン電圧 0.5V, ゲート電圧 5V, ヒータ電力 300mW)のもとドレイン電流をモニタしなが ら、風洞内に酸素及び窒素を導入し、その際の ドレイン電流の変化を観察した。導入ガスの濃 度は、ほぼ100%になるように制御した。その 結果、ドレイン電流のドリフトが若干見られた が、ガス導入前後でのドレイン電流の変化は観 察されなかった。この結果から, a-InGaZnO TFT 二酸化炭素センサは、酸素及び窒素に対し て感度を持たないことが確認された。一方、二 酸化炭素については、同様にガス導入前後での ドレイン電流の変化を観察した結果,図11に示 すとおり、ガス導入の直後に電流値の急激な減 少が確認され、二酸化炭素に対しては感度を有 することが確認された。また、ガス導入から出 力変化が終了するまでの時間は 30 秒程度とな り、1分以内の応答を実現することができた。

続いて、二酸化炭素への感受性を詳細に評価



図12 開発センサの二酸化炭素濃度感度

した。測定は、センサをフィルタ被覆、風洞内 の風量を一定に制御し、投入電力 300mW でヒ ータ加熱しながら, 複数の二酸化炭素濃度の環 境で TFT のゲート電圧-ドレイン電流特性を 測定することにより行った。ガス濃度と出力電 流の関係を図 12 に示す。風洞内の二酸化炭素濃 度は, 500, 2500, 5000, 800ppmの順で変化 させた。測定の結果、二酸化炭素濃度を高くす ると、一定のゲート電圧においてはドレイン電 流が減少する方向に変化することが確認され, 二酸化炭素に対する感度は7.0 pA/ppm であっ た。ドレイン電流が減少する方向に変化した理 由は、二酸化炭素が a-InGaZnO の構成成分で あるインジウム酸化物、ガリウム酸化物、亜鉛 酸化物と結合し、キャリアとなる電子をトラッ プしたためと考えられる。一方で、最後に行っ た 800ppm の測定では、2500ppm と同程度の 出力電流を示した。これは、センサのドリフト や一度吸着した二酸化炭素が離脱しないことで センサの"ゼロ点"がシフトするメモリー効果に よるものと考えられる。メモリー効果について は、駆動温度以上に加熱し、吸着ガスを離脱さ せることで、ある程度抑制できると考えられる。

#### 4 まとめ

a-InGaZnO TFT を基本構造に用いた二酸化炭 素センサを開発し、以下の知見を得た。 1)MEMS 技術を用いてTFT を基本構造に用い た宙づり型ガスセンサを開発した。

2)薄膜抵抗温度計,薄膜ヒータの温度特性を評価した結果,温度に対して線形的な抵抗変化を確認した。

3)薄膜ヒータの加熱特性を評価した結果,最高 到達温度 530°C を実現した。また,350°C 以下 の環境で安定なセンサ構造を構築した。

4)ガス感受性評価の結果,酸素及び窒素に対し て感度を示さないこと,二酸化炭素に対しては 感度を示し,約 30 秒で応答することを確認し た。

#### 文 献

D. Kang, et al., Appl. Phys. Lett. 90, 192101 (2007),
J. K. Jeong, et al., Appl. Phys. Lett. 93, 123508 (2008)

## 空気監視用 MEMS 型複合センサノードの開発

【平成25~27年度 エネルギー関連技術研究開発事業】

阿部泰 村上穰 矢作徹 岩松新之輔 加藤睦人 小林誠也

#### Development of a Multi Functional Sensor Node with a MEMS Device for Air Monitoring

Yutaka ABE Yutaka MURAKAMI Toru YAHAGI Shinnosuke IWAMATSU Mutsuto KATO Seiya KOBAYASHI

#### 1 緒 言

近年,環境中のあらゆる物をインターネット に接続し、データを収集、分析、活用する IoT (Internet of Things)が注目されている。一例と して, クリーンルームや店舗, オフィスなどの 空調を監視しする目的で、空気を総合的かつ継 続的に測定するセンサノードが求められている (1,2)。このようなセンサノードは,設置の利便性 を高めるために、電池で動く、軽くて小さいも のであることが求められるとともに、多くの測 定項目を多くの場所で測定するために,安価で, センサが集積されていることが求められる。複 合センサノードは、従来、パッケージされた個 々のセンサを寄せ集めて実現されてきたが, IoT に適した画期的なコストダウンは実現でき ない。

そこで、小型かつ高機能に集積することが得

意な MEMS 技術を用いてセンサを集積すると ともに, 簡易な測定回路と, 近年進歩が著しい コンピューティングとを組み合わせることで, 小型かつ低コストなセンサノードを開発するこ とに取り組んだ。本研究では、居室内の空気を 対象に,温度,二酸化炭素,湿度,風速,気圧 を測定するセンサノードを試作し、環境モニタ リングに適用した。

#### 2 構 成

#### 2.1 MEMS センサ

MEMS センサは、温度、二酸化炭素、湿度、 風速,気圧の各項目を測定するセンサを1チッ プの中に集積している。チップのフットプリン トは□8.2mm であり(図 1), センシング部の外 観は図2. 断面構造は図3のとおりである。

図 1 MEMS センサの外観

温度センサはサーミスタ方式であり, 櫛歯電



図2センシング部の顕微鏡像





極によりポリシリコン薄膜の抵抗を測定する構 成とした。

二酸化炭素センサは,抵抗膜方式であり,二 酸化炭素濃度によって電気抵抗が変化する感応 膜の抵抗を櫛歯電極により測定する。感応膜に は,反応性スパッタにより成膜した CuSrTiO 酸化物薄膜を用いた<sup>(3,4,5)</sup>。動作温度は約 400℃ であり,櫛歯電極を囲むヒータにより加熱が行 われる。

湿度センサは、抵抗膜方式であり、湿度によ って電気抵抗が変化する感応膜の抵抗を櫛歯電 極により測定する。感応膜には、反応性スパッ タにより成膜した TiO 酸化物薄膜を用いた<sup>(6,7)</sup>。 動作温度は約 400℃であり、櫛歯電極を囲むヒ ータにより加熱が行われる。

風速センサは、熱伝達方式であり、温度によって電気抵抗が変化する膜をヒータにより加熱し、気流により熱が奪われて膜の温度が下がる現象を櫛歯電極により測定する。抵抗膜にはポリシリコンを用いた。動作温度は約400℃であり、櫛歯電極を囲むヒータにより加熱される。

気圧センサは,ひずみ方式であり,背面が封 止された空洞となった薄膜が気圧の変化によっ て変形するときに,その薄膜のひずみに応じて 電気特性(比誘電率)が変化することを用いて検 出する。ひずみ検出膜にはスパッタ法により成 膜した BaTiO 酸化物薄膜を用いた<sup>(8)</sup>。

これらのセンサは、少ない工程数により作製 できるように、構造を共通化している(表 1)。櫛 歯電極の線幅と間隔はそれぞれ 7µm であり、 櫛歯電極の外周円の大きさは 140µm であり、 その周囲を取り囲むヒータの外周円の大きさは 200µm である。膜変形やガス感応膜の加熱が必 要なセンサでは感応部の背面に 9µm 厚のダイ アフラムを介して空洞を設け、その他のセンサ では熱伝導のよい Si 基板 500µm を残してい る。

#### 2.3 センサノード

センサノードの構成は**図**4の通りであり,プ リント基板の外観を**図**5に示す。センサノード は無線モジュール(TWE-Lite,モノワイヤレス (株)),ステップアップ IC (RP402N,リコー) を含む構成となっており,コイン電池(CR2450) により動作する。無線モジュール,センサへの 供給電圧は 3.3V である。センサの測定回路は, ノードに含まれるアナログ IC の数を可能な限 り減らすべく,センサのインピーダンスを遅延

		<b>祝</b> 一 共通情題	<u>1</u>		
	温度	二酸化炭素	湿度	風速	気圧
櫛歯電極	あり	あり	あり	あり	あり
櫛歯保護膜	あり	なし	なし	あり	あり
サーミスタ	あり	なし	なし	あり	あり
感ガス膜	なし	CuOx 系	TiOx 系	なし	なし
ヒータ	不使用	使用	使用	使用	不使用
背面空洞	なし	あり	あり	あり	あり





部品面

はんだ面 (写真は鏡像)



図5 ノード外観

時間に変換する CR 遅延回路を採用した。1 つ のセンサに対して1つのキャパシタと,必要な 場合はヒータ電流スイッチングのための FET を組にして実装している。これにより,センサ はアンプ等のアナログフロントエンドを介さず に直接,無線モジュール内の汎用 I/O ポートに 接続することができる。

採用した無線モジュールは,無線とスリープ 管理の API を利用できる SDK が開放されてお り<sup>(9)</sup>,これを用いてセンサの駆動と計測の制御 を書き込んだ。タイマースリープからの復帰の 後,センサがショート等の重篤な故障に陥って いるかどうかのセルフテストを行い,必要があ ればヒータの加熱を開始し,その後,センサ端 子に High を与えてからキャパシタ端子の出力 が High になるまでのクロックをカウントし, 再度スリープに入るというシーケンスを,全セ ンサに対して順に行い,全センサの一連の測定 が完了した後にカウント値をまとめて無線送信 する構成とした。

ヒータへの給電を行うのは、湿度、二酸化炭 素、風速の各センサのみであり、投入電流は 12mA であり、電流投入の 15msec 後にセンサ 端子を High にする。無線通信のプロトコルは、 無線モジュールが提供する ZigBee を採用し、 ノードはセンサ ID 及び各センサの遅延時間を 含むパケットを送信し、送達確認は行わない構 成とした。

#### 2.4 ゲートウェイ

センサノードから送信されるデータを各環 境値に換算する機能は、PC ベースのゲートウ ェイに実装する構成とした(図 6)。各センサの出 力に相当する遅延時間は、各センサが測定する 項目以外の項目に対しても感度がある(クロス トークがある)ため、これを補正する機能を同 時に実装する必要がある。本研究ではルックア



図6 システム構成図

ップテーブルによる補正<sup>(10,11)</sup>を採用した。各遅 延時間から各環境値への換算は、各遅延時間と 各環境値の1対1の対応表ではなく、各遅延時 間の値の組(N<sup>5</sup>通り)と各環境値の値の組の対応 表を用い、これに対する検索と線形補間を行う ことで実装している。

#### 3 作製方法

#### 3.1 MEMS センサ

MEMS センサは,図7のフローに従い作製 した。

(a)Si 基板に対して TEOS-CVD(東北大学試作 コインランドリ設置,住友精密 MPX-CVD)によ り低応力 SiO 膜 9μm を全面に成膜し,熱拡散 率の小さいセンサベース層とした。

(b)スパッタリング成膜による Cr(100nm)のリ フトオフにより,裏面にダイアフラム形成のた めのエッチング窓を形成した。

(c)B ドープ Si ターゲット(体積抵抗率 81kΩ cm)を用いたスパッタリング成膜によるポリシ リコン膜 200nm のリフトオフにより,サーミ スタを形成した。

(d) スパッタリング成膜による Cr/W/Cr
=20/200/20nm 積層膜をリフトオフし、ヒータ、
櫛歯電極、薄膜キャパシタ下部電極、共通グランドラインとした。

(e)合成石英ターゲットを用いたスパッタリン
グ成膜による SiO 膜(200nm)をリフトオフし、
サーミスタ及び配線の保護膜とした。

 (f) BaTiO<sub>3</sub>ターゲットを用いたスパッタリング 成膜による BaTiO 膜(50nm)のリフトオフにより,薄膜キャパシタの強誘電体を形成した。

(g)感光性ポリイミド(東レ PW-1200)により配 線部の保護のための絶縁層(4μm)を形成した。

(h)スパッタリング成膜による Pt/Cr=100/20 nm 積層膜をリフトオフし,薄膜キャパシタの 上部電極,ボンディングパッド,共通グランド を形成した。

(i)CuターゲットとSrTiO<sub>3</sub>ターゲットを用いた 反応性コスパッタ成膜による CuSrTiO 膜 (180nm)をリフトオフし,二酸化炭素ガス感応 膜を形成した。

(j)Ti をターゲットとした反応性スパッタ成膜 による TiO 膜(180nm)をリフトオフし,湿度感 応膜を形成した。



図7 プロセスフロー

(k)ホットプレート上で 400℃1 時間のアニール を行った。

(1) 反応性イオンエッチング装置(サムコ RIE-400)による Bosch プロセスにより, センサ ベース層までの深堀エッチングを行った。

(m) センサ基板と、エポキシ接着剤を塗布(7μm)したガラス基板とを接着し中空構造を作製した。

#### 3.2 補正テーブルの作成

ゲートウェイに実装する補正テーブルは,以 下の手順により作成した。

(a)センサノードとリファレンスセンサを温 度,湿度,二酸化炭素濃度,気圧,風速が異な る環境下に設置し,その時のセンサノードの出 力値(遅延時間)と,リファレンスセンサが示す 環境値を取得する。

(b)出力値と環境値の組に対して,設定したモ デル式による非線形重回帰分析を適用し,係数 を決定する。

(c)補正テーブルのキー値となる遅延時間を

選定し,遅延時間の組に対応する環境値を(b) の回帰式を用いて算出する

ここで、クロストークについてのモデル式に は、式 1~5 を採用している。温度センサは、 シリコンサーミスタに関する式<sup>(12)</sup>、湿度センサ と二酸化炭素センサは半導体式ガスセンサに関 するべき乗則<sup>(13)</sup>を採用したが、気圧センサと風 速センサは物理モデルを考慮せず、1 次近似直 線を採用した。

- (1)  $\log(S_{temp}) = \frac{C_1}{E_{temp}} + C_2$
- (2)  $\log(S_{humid}) = C_3 \log \left( V(E_{humid}, E_{temp}) \right) + C_4$
- (3)  $\log(S_{CO_2}) = C_5 \log(E_{CO_2}) + C_6 \log(V(E_{humid}, E_{temp})) + C_7$
- $(4) \quad S_{press} = C_8 E_{press} + C_9 E_{temp} + C_{10}$
- (5)  $S_{flow} = C_{11}E_{flow} + C_{12}$

 $S_x$ :センサ出力値、 $C_x$ :定数、 $E_x$ :環境値、V:絶対湿度

#### 4 実験結果および考察

## 4.1 基本特性

試作センサのポリシリコンサーミスタ, ガス

- 75 -

感応膜の温度特性は**図8**の通りであり、いずれ も高温で低抵抗化する傾向を確認した。

薄膜キャパシタの誘電体は電気容量 9.1nF (1kHz),比誘電率 24 であり,比誘電率はバル ク材料に比べて極端に低かった。スパッタリン グ成膜による成膜では酸素の欠損、平均自由行 程の短い Ba の欠損、低温成膜による結晶成長 不十分などが報告されており<sup>(14)</sup>,同様の現象に より組成比がバルクのものとは異なる状態にな ったためと考えられる。

#### 4.2 センサ特性

センサの評価は、測定項目(温度,湿度等)を 可変にできる試験チャンバーの中にセンサノー ドを設置して行った。リファレンス計器には、 温湿度センサ(Honeywell HIH・6130),気圧セン サ(Freescale MPL115A2),二酸化炭素センサ (SensAir K30)を用いた。風速は風洞に取り付 けたファンにより制御し、ファン回転数と風速 の関係式によりキャリブレーションしてある。 センサの出力(遅延時間)は無線により取得し た。センサ以外の素子の特性変化を無視して遅 延時間をセンサインピーダンスに逆算すること で推定した各センサの代表的な特性を図9に示 す。いずれのセンサも単調増加または減少の傾 向を示し、居室程度の環境下で動作することを 確認した。



二酸化炭素センサは二酸化炭素濃度が高い場

合と湿度が高い場合にインピーダンスが大きく なっており、報告されている CuSrTiO 焼結体 の特性(3,4)と傾向が一致する。また、湿度センサ は湿度が大きい場合にインピーダンスが小さく なっているが、その変化幅は報告されている値 よりも小さい(6,7)。本研究のガス感応膜は、膜が 多孔質化していないことが原因の一つと考えら れる。半導体式ガスセンサの抵抗値はべき乗則 に従うことが提案されているが、CuSrTiO ガス 感応膜の抵抗は、べき乗則に従わない不変部分 が含まれている。不変部分が含まれる理由はま だ明らかではないが、ガスに対して感受性を持 たない粒子がガス感応膜中に含まれること、あ るいは, 感応膜構成材料とガスとの化学結合の 形成が起きていて、べき乗則が表すことのでき るモデルから逸脱していることが可能性として 考えられる。

気圧センサについて,高気圧のときに出力変 化が小さくなっているが,これは初期状態で凸 形状の薄膜が押し込まれていったときに,ひず みの中立点を跨ぐ状態になることが原因と考え られる。

風速センサについて,急激にセンサ出力変化 率が大きくなる箇所があるが,これはセンサ近 傍の流れが層流から乱流に切り替わるのが原因 と考えられる。

#### 4.3 環境モニタリング試験

センサノードを前節と同じリファレンス計器 とともに集中空調が備えられた室内に設置し, 環境を監視した事例を図 10 に示す。センサノ ードを設置した室内は平日の 8:00 から 12:00 まで強い気流による換気が行われる。週末の空 調の停止に伴う気温等の上昇を確認することが できた。本研究のセンサノードの二酸化炭素濃 度計測の確度は非分散赤外分光法式(NDIR)に 比して劣るが,水溶性ガスの半導体式ガスセン



図9 代表特性

図8 センサインピーダンス

サの確度とは同等の水準にあると考えられる。 風速センサについては、センサ周囲の流れが乱 流である領域ではセンサ出力が激しく変化する ことから、安定した測定が難しい時間帯が見ら れたものの、週末の空調の停止時は安定して気 流の動きがなかったことを検出できている。



図10 環境モニタリング結果

#### 5 結 言

空気を対象とした集積センサを MEMS 技術に より作製し, 集積に対応できる電子回路を備えた センサノードを試作し, 室内環境モニタリングに 適用した。

1)温度,湿度,気圧,二酸化炭素濃度,風速を 計測する複合センサノードをコイン電池により 動作させることができた。

2)全センサに同一スキームの測定回路(CR 遅延 回路)を適用することで、プリント基板のフット プリントを小さくすることができた。

3)室内環境モニタリングに適用したところ,週 末の空調停止などのイベントを抽出することが できた。 文 献

- 今仲行一:無線センサネットワークの開発動向, 電学論 E,131 巻 3 号 (2011)
- 飯野穣:スマート社会を実現する CEMS・BEMS 技術,計測と制御,55巻7号(2016)
- 3) T. Ishihara, K.Kometani, M. Hashida, Y. Takita: "Application of Mixed Oxide Capacitor to the Selective Carbon Dioxide Sensor", J. Electrochem. Soc. Vol.138, pp. 173-176 (1991).
- 4) Y. Gu, H. Ji, B. Zhang, T. Xu: "Preparation and CO2 Gas Sensitibe Properties of CuO-SrTiO3-Based Semiconductor Thin Films", Key Engineering Materials Vols. 280-283 pp.311-314 (2005)
- 5) 阿部他:酸化銅を感応膜とする半導体式 CO2 ガ スセンサ, Proceedings of Sensor Symposium 2016 (2016)
- 6) Zhi Chen, et al.: "Humidity Sensors: A Review of Materials and Mechanisms", SENSOR LETTERS, Vol. 3, 274–295, (2005)
- 7) L.L.W. Chou, et al. : "Reactive sputtered TiO2 thin film humidity sensor with negative substrate bias", Sensors and Actuators B 76, pp.310-315 (2001)
- 8) 上野亨,吉田哲男: 強誘電体膜を用いた静電容量 変化歪みセンサ,信学技報 EMD99-50 (1999)
- 9) モノワイヤレス(㈱: "TWE-Lite SDK", https://mono-wireless.com/
- 10) Gert van der Horn and Johan L Huijsmg: "Integrated Smart Sensors Design and Calibration", Kluwer Academic Publishers, (1998)
- 11) Patryk Gwiżdż ; Andrzej Brudnik ; Katarzyna Zakrzewska; "Thin film metal oxide gas sensor array for gas detection", . Proc. SPIE 8902, Electron Technology Conference (2013)
- 12) J.S. Steinhart and S.R. Hart. "Calibration Curves for Thermistors," Deep-Sea Research 15: 497(1968)
- 13) Noboru Yamazoe, Kengo Shimanoe:"Theory of power laws for semiconductor gas sensors", Sensors and Actuators B: Chemical vol. 128, Issue 2, Pages 566-573 (2008)
- 14) Nam-Yang Lee: Japanese Journal of Applied Physics, Volume 33, Part 1, Number 3A (1994)

## 「山形酒104号」の醸造特性について(第2報)

【平成 22~27 年度 工業技術センター試験研究】

工藤晋平 長俊広 後藤猛仁 村岡義之 石垣浩佳 小関敏彦

Brewing Properties of "Yamagatasake 104" (Second Report)

Shinpei KUDO Toshihiro CHO Takehito GOTO Yoshiyuki MURAOKA Hiroyoshi ISHIGAKI Toshihiko KOSEKI

#### 1 緒 言

西日本で広く栽培されている「山田錦」は, 全国で最高峰に位置する酒造好適米であり,本 県を含む日本各地の清酒製造企業で多くの大吟 醸酒,純米大吟醸酒が製造されている。近年, 西日本産の「山田錦」は,地球温暖化に伴う高 温障害の影響から品質の不安定化が問題視され ている。また,本県の地理的条件では,「山田 錦」は晩生品種のため栽培が難しい品種となっ ている。そのため,以前より「山田錦」と同等 以上の酒質を表現できる酒米の開発が求められ ていた。

山形県水田農業試験場で開発された酒造好 適米「山形酒 104 号」は、「出羽の里」を母に 「蔵の華」を父に人工交配を行い、選抜・育成 した品種である(図1)。原料米特性、酒造特 性の優れた酒造原料米であり、母である「出羽 の里」が表現していたクリアな味わいを持つ大 吟醸酒、純米大吟醸酒の商品化が期待された。

前報<sup>1)</sup>では,3年間の試験醸造,原料米分析 の結果から,原料米特性,醸造特性において良 好な性質を持つことが確認され,市場調査にお いては,対象の「山田錦」と比較しても遜色の ない評価が得られたことを報告した。本報では, さらに3年間の原料米分析,精米試験,純米大 吟醸酒の試験醸造について検討を行ったので報 告する。



## 2 実験方法

#### 2.1 原料米分析

原料米分析は酒造用原料米全国統一分析法 により行った。「山形酒 104 号」の分析サンプ ルは,水田農業試験場および県内の圃場で試験 栽培されたものを,対照の「山田錦」は兵庫県 産を,「出羽燦々」は山形県産を用いた。

#### 2.2 精米試験

精米は当センターの縦型精米機(新中野工業 製 NF-26)で精米歩合 40%まで行い,実際に 企業で使われているプログラムを基に初期回転 数の違いによる砕米発生率の変化を検証した (図2)。初発の回転数を 500~520rpm,精米歩 合の減少に応じて回転数を変え,精米歩合 40% 時の回転数は 420rpm とした。



図2 精米プログラム

表1 仕込配合

	酒母	初添	仲添	留添	合計
総米(kg)	36	100	184	280	600
蒸米(kg)	24	70	146	235	475
麹米(kg)	12	30	38	45	125
汲水(L)	43	100	230	467	840

左南	千粒重	砕米率	吸水性	消化	七性	粗タンパク
平度	(g)	(%)	20分(%)	Brix	F-N	(%/DRY)
H22	25.8	10.1	26.8	8.3	0.6	4.5
H23	25.6	10.9	26.7	8.8	0.6	4.6
H24	25.1	6.8	27.4	9.8	0.8	4.3
H25	24.8	3.4	31.6	11.1	0.7	4.1
H26	26.2	11.9	26.7	10.5	0.7	4.1
H27	26.4	8.8	26.6	10.7	0.7	4.2
平均※	25.9	10.0	27.4	9.7	0.7	4.2

表2 「山形酒 104 号」の酒米分析平均値の経年変化

※H20からH27までの平均

#### 2.3 試験醸造

総米 600kg で試験を実施し,平成 25 年は精米 歩合 35%の大吟醸酒を,平成 26,27 年は精米歩合 40%の純米大吟醸酒の製造を行った。製麹方法は 蓋麹法で行い,種麹に「黒判(吟醸用)」(ビオッ ク製)を用い製麹試験を行った。酒母は速醸酒母 とした。

仕込配合は表1の通りである。もろみは,最高 品温を約13℃で発酵を管理し,製成酒の一般成分 は国税庁所定分析法注解に基づき分析した。また, 香気成分はガスクロマトグラフ(アジレント社製 7890A)を用いたヘッドスペース法により分析を 行った。

#### 3 実験結果

#### 3.1「山形酒 104 号」の原料米分析

6年間の原料米分析結果を表2に示す。

平成 22 年からの 4 年間は水田農業試験場のみ のデータのため、気象条件の影響を受けやすくば らつきが見られた。平成 26 年からは県内の一般 耕作者の圃場も加わり、データ数も増えたことか ら平均値が安定し、年度間のデータの変動は少な くなった。その結果、砕米率はやや高めに推移し たものの、これまで大粒米、低タンパク性が優れ ていると言われていた「出羽燦々」に比べても、 千粒重は大きく、タンパク質含有量は少なくなっ た。

経年変化を見てみると、平成22~25年は県内 各地が高温障害に見舞われ、千粒重が小さい、消 化性(Brix)の値が低く米が溶けにくいなどの影 響が見られた。天候が改善されると平成26,27年 のように千粒重の値が26gを超え大粒米の性質が 確認できた(図3)。また,タンパク質含有量(粗 タンパク)は4%台前半と低い値で推移し,低タ ンパク性も確認された(図4)。消化性(Brix)の 値も10を超え良好な結果が得られた。「山田錦」, 「出羽燦々」と比較すると,千粒重は高温障害の 年は「出羽燦々」並,それ以外は「山田錦」に近 い値を示した。一般作付け開始後の2年間も高い 値で推移したことを考えると,今後は千粒重が大 きい値での供給が見込まれる。高温障害の影響を 受けタンパク質含有量が高くなった年があったも のの,3品種の中でほぼ一番低い値を示し続けて いる。このことにより低タンパク性の性質は特に 優れていることがうかがえた。



図3 千粒重の推移



図4 タンパク質含有量の推移

- 79 -

表 3	天候条件と『	<b>乳料米分析結果の相関</b>

千粒重	8/15	8/16	8/17	8/18
最高気温		_*	-*	
最低気温			_**	_*
平均気温		<u>-***</u>	-*	-*

タンパク質 含有量	7/27	7/28	7/29	7/30	7/31	8/1
最高気温	***	*				
最低気温					*	*
平均気温	**	***		*	*	*
危険率:	*	5%,	** 1	%, **	*0.5%	

**表3**にこれまでの原料米分析結果とアメダスデ ータとの相関を示す。

千粒重と登熟期の最高,最低,平均の各気温 要素に相関が見られ,特に平均気温とは強い相関 が見られた。またタンパク質含有量については, 7月下旬から8月上旬にかけての穂ばらみ期,出 穂期の最高,最低,平均の各気温要素に相関が見 られ,平均気温とは穂ばらみ期,出穂期の長期に わたり確認された。

#### 3.2 精米試験

「山形酒 104 号」はやや長粒米の傾向にあるた め、精米初期に縦軸に負荷がかかりやすいと考え られた。そこで精米初期の負荷のかけ方を変え、 「山形酒 104 号」に最も適した精米プログラムの 検討を行った。表4に示した結果から、初期回転 数を高く設定し、早めに回転数を抑えたプログラ ムが無効精米歩合を低くしたことから、早めの負 荷低減が砕米率を抑えることにつながると考えら れた。そのため、前半以降の回転数をより早く抑 えることができれば、砕米が発生しにくく、理想 的な精米が可能になると思われる。

Program	精米	真精米	無効精米	
	時間	歩合	歩合	
٨	25 時間	45 704	5.7%	
А	35 分	40.770		
р	23 時間	46 0%	6.9%	
В	50 分	40.9%		

表4 精米試驗結果

真精米歩合ー見かけの精米歩合=無効精米歩合

#### 3.3 試験醸造

原料処理において洗米時の吸水時間は,5~6℃ の水温で吸水歩合 30%になる時間に年度による ばらつきが見られた。平成25年は約13分30秒 と短く,26年は約17分30秒と長くなった。こ の結果は試験醸造を行った各蔵のデータとも一致 しており,その年の気候などによる原料米への影 響があったのではないかと思われる。製麹では, 温度は順調に推移し製麹時間は「山田錦」と同等 の経過となった。酵素力価は,平成25年度で若 干低くなった他はほぼ同等の値を示した。酒母の アミノ酸度はいずれの年も1.0mlを下回った。最 高ボーメは3年間とも15以上になり,使用時の アルコールは約10%で健全な酒母が育成できた。

純米大吟醸酒(精米歩合 40%)の試験醸造結果 を**表5**に示す。

平成 26,27 年の結果では、「山田錦」と比較し ても一般成分に大きな差は見られなかった。平成 26 年は発酵期間の後半になっても米が溶け続け たため、上槽時の日本酒度が-6 とやや甘めに仕上 がる結果となった。山形県新酒鑑評会では、"やわ らかく、バランスがよい"という良好な評価を受け、 純米酒の部において上位の成績であった。約半年 間の熟成期間を経過した後、センターの研究員に より官能評価を行ったところ、やや熟成が進みす ぎ、香味の劣化が見られた。そこで、平成 27 年 は熟成に耐えうる酒質を念頭に試験を行った。平

#### 表5 試験醸造結果

H26BY

品種名	醪 日数 (日)	アル コール (%)	日本 酒度	酸度 (ml)	アミノ 酸度 (ml)
山形酒 104 号	32	16.4	-6	1.6	1.1
山田錦	34	16.2	-8	1.9	1.2
H27BY					
品種名	醪 日数 (日)	アル コール (%)	日本 酒度	酸度 (ml)	アミノ 酸度 (ml)
山形酒 104 号	29	16.5	-4	1.5	1.2
山田錦	30	16.7	-1	1.6	1.1

成26年と同様に発酵期間の後半も米が溶けたが, 平成26年よりもやや辛口に仕上げた。官能評価 においては"やわらかさ"よりも"きれいさ"が際だ ったが,後味も良く良好な評価を得られた。

市場評価においては、試験当初は「山田錦」 に比べ"うすい"、"後味が良くない"という評価が 多かったが、平成26,27年の試験醸造酒は「山田 錦」に比べ"まろやか"、"飲みやすい"等の好評価 を多く得ることができた。

#### 4 結 言

「山形酒 104 号」は、大粒米、低タンパク性を もつ優れた酒造好適米であり、6 年間の試験研究 では良好な醸造適性を持つことが確認できた。醸 造酒はキレのある、きれいな酒質になりやすく、 一般消費者を対象としたアンケートでも同様の感 想が多くなった。平成26年度の試験醸造酒でも、 甘口に仕上がったにもかかわらず淡麗ですっきり しているとの意見が多く、対照の「山田錦」とは タイプは異なるが、純米大吟醸酒製造に特に適し た特性があることがうかがえた。

現在,県内企業の一部で試験醸造を行っており, 品評会で金賞を受賞した製品もある。「山形酒 104 号」は、平成 27 年に知事より「雪女神」と命名 された。市販酒,審査酒においても高評価を得て いる「雪女神」は、今後本県酒造業界を牽引して いく品種になることが期待される。

#### 文 献

1) 工藤晋平,村岡義之,石垣浩佳,小関敏彦:山形県 工業技術センター報告, No.45(2013)28

## ラッカセイ胚芽の生理機能と加工利用

【平成 26~27 年度 山形県バイオ技術事業化促進助成事業:事業化推進型】

菅原哲也 若山正隆\* 五十嵐喜治\*\* 鈴木 規男\*\*\*

Physiological Properties and Processing utilization of Peanut Germ

Tetuya SUGAWARA Masataka WAKAYAMA\* Kiharu IGARASHI\*\* Norio SUZUKI\*\*\*

#### 1 緒 言

ラッカセイ(Arachis hyporaea)はマメ亜科ラ ッカセイ属の一年草であり,種子部位が食用とな る(種子は薄皮,子葉,胚芽に大別される)。油脂 含有量が高く,世界的にはピーナッツオイルやピ ーナッツバターとして利用されているが,日本で は主に豆菓子やチョコレート菓子として利用され ている。

近年,小麦等の穀類や豆類の胚芽には,種々の 生理活性成分が含まれることが報告され<sup>1,2</sup>, 様々な健康食品に利用されるようになっている。 一方,ラッカセイ胚芽の生理活性や加工利用に関

しては、これまで研究例がなく、株式会社でん六 では、豆菓子製造時に多量のラッカセイ胚芽が未 利用資源として排出されている(排出量:700kg/1 月)。本研究では、ラッカセイ胚芽について機能性 成分や呈味成分の網羅的な解析を行うとともに、 動物実験を実施し、その生理活性の一部を明らか にした。さらにラッカセイ胚芽を利用した菓子類 を試作開発し、その成分特性についても評価・解 析したので報告する。

#### 2 実験方法

#### 2.1 分析に使用したラッカセイ胚芽試料

各種分析に使用したラッカセイ種子は、アメリ カテキサス産ランナー種(小粒)生鮮試料とし、薄 皮を除いた子葉と胚芽をそれぞれ用いた。また、 子葉および胚芽をそれぞれ焙煎加熱(170℃,10 分間)し、メタボローム解析および動物実験に供 した。

## 2.2 ラッカセイ試料の総ポリフェノール, DPPH ラジカル消去活性

ラッカセイ試料にメタノールを加え,ホモジナ イズ後,ろ過(メンブレンフィルター,0.45µm) し,メタノール抽出画分を調製した。ラッカセイ



図1 ラッカセイ胚芽(焙煎加熱処理)

試料のメタノール抽出画分について, Folin-Denis法 <sup>3</sup>にて総ポリフェノールを測定し (タンニン酸換算値として示した),DPPH (1,1-Diphenyl-2-Pycrylhydrazyl) ラジカル消 去活性を測定した。DPPH ラジカル消去活性の測 定は,試験管にメタノール抽出画分 0.1ml 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。抽 出画分の代わりにメ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 試料)として示した。

#### 2.3 ラッカセイ試料のメタボローム解析

ラッカセイ試料のメタノール抽出画分に,各種 内部標準試料を添加し,クロロホルム・水にて分 画して得られる水層を分析に用いた。極性化合物 の分析には,キャピラリ電気泳動・飛行時間型質 量分析装置(Agilent 製 CE-Tof/MS システム)を使 用し,糖類の分析は,高速液体クロマトグラフ-トリプル四重極型質量分析装置(ABsciex 社製 API3000 LC-MS/MS システム)にて分析した。

\*慶應義塾大学先端生命科学研究所 \*\*山形大学農学部 \*\*\*株式会社でん六

CE-Tof/MS 分析において,陽イオン性代謝物の 測定には、フェーズドシリカ・キャピラリ (i.d 50  $\mu$ m×1000mm L)を使用し、陽イオン測定モード にて測定した。陰イオン性代謝物の測定には、 COSMO(+)・キャピラリ (i.d 50  $\mu$ m×1050mm L) を使用し、陰イオン測定モードにて測定した。デ ータ解析および成分の同定、定量には Master Hands<sup>TM</sup> (慶應義塾大学先端生命科学研究所製) を使用した。LC-MS/MS による糖類の分析には、 NH<sub>2</sub>P-50 カラム (i.d 4.6mm×250mm L)を使用 し、陰イオン測定モード(MRM スキャン)にて分 析した。

## 2.4 ラッカセイ胚芽の動物実験による機能性 評価

KK-Avマウス(5週齢,雄,初体重30~35g) を3日間予備飼育した後,基本食群,高脂肪食群 (ラードおよびコーン油にて飼料の脂質含有量を 20%に調整),高脂肪食にラッカセイ胚芽を5%添 加した群(飼料中のタンパク質,脂質含有量を高 脂肪食群と等量に調整)に分け,25日間飼育した。 20日および25日目に血糖値(空腹時血糖)を測 定するとともに,10時間絶食後,下大静脈から採 血し,血清中のインスリン,レプチン,高分子ア ディポネクチン濃度(いずれもシバヤギ製測定キ ット使用),脂質成分等(和光純薬製測定キット 使用)を分析した。

#### 2.5 ラッカセイ胚芽を利用した加工品試作

焙煎したラッカセイ胚芽(粒),および焙煎胚 芽を湿式粉砕して調製した胚芽ペーストを添加し て,菓子類,デザート等を試作した。

# 2.6 ラッカセイ胚芽入りブロックチョコレートの総ポリフェノール,アミノ酸分析

ラッカセイ胚芽入りブロックチョコレートおよ び比較のために、市販されているラッカセイ子葉 入りブロックチョコレート3商品を分析に使用し た。各ブロックチョコレートにメタノールを加え、 前記のラッカセイ試料と同様にメタノール抽出画 分を調製し、総ポリフェノールを測定した。また、 ブロックチョコレートに0.1mol/I HCI溶液を加え、 ホモジナイズ後、ろ過し(ろ紙、5A版)、遊離型ア ミノ酸を抽出した。この抽出画分について、遊離 型アミノ酸分析は、ポストカラムでオルトフタル アルデヒドを付加し,その蛍光強度(励起波長 350nm,測定波長 450nm)を測定する島津製作 所製 Prominence アミノ酸分析システムを用いた <sup>4)</sup>。

#### 3 実験結果および考察

## 3.1 ラッカセイ試料の総ポリフェノール, DPPH ラジカル消去活性

ラッカセイ試料(生鮮試料)の総ポリフェノー ル含有量を図2,DPPH ラジカル消去活性を図3 に示す。子葉と比較し,胚芽において総ポリフェ ノール含有量が高く,DPPH ラジカル消去活性も 胚芽で顕著に強い値を示した。



図3 ラッカセイ試料の DPPH ラジカル消去活性

#### 3.2 ラッカセイ試料のメタボローム解析

メタボローム解析の結果,それぞれのラッカセ イ試料について,150種程度のイオン性代謝物お よび9種の糖類を定量することが可能であった。 ラッカセイ胚芽において,遊離型アミノ酸(25 種)含有量が子葉と比較して高く(図4),グル



グルタチオン含有量, nmol/g

2000

4000



0



図6 ラッカセイ試料のトリゴネリン含有量

## 図8 ラッカセイ試料の焙煎処理による p-クマル酸の増加

タミン酸やアルギニン,GABA 含有量が顕著に高 い値を示した。苦味を示すアミノ酸であるロイシ ンやトリプトファン,リシン,アルギニン含有量 も胚芽で高い値を示した。核酸類(AMP, UMP,CMP,GMP)も胚芽において含有量が高 く、ラッカセイの主要な糖類であるスクロースは, 胚芽と子葉においてほぼ同値であった。また, 種々の生理活性が報告されている機能性成分であ るグルタチオン(トリペプチド),トリゴネリン (アルカロイド),p・クマル酸(ポリフェノール) といった成分に関して,胚芽において,含有量が 高い傾向にあった(図5,図6)。

ラッカセイ種子は焙煎処理等の加熱加工を経て 菓子類に利用される。豆菓子製造工程と同条件に て焙煎処理し、その成分変動を解析した。焙煎処



図9 ラッカセイ胚芽(焙煎)入り ブロックチョコレート



総ポリフェノール含有量



図13 ラッカセイ胚芽入りブロッグチョコレートの アルギニン含有量

理により,胚芽および子葉において,ほとんどの 遊離型アミノ酸やグルタチオンが減少したが,ポ リフェノールの一種である p-クマル酸や抗糖尿効 果が報告されているピログルタミン酸では顕著な 増加がみられた(図7,図8)。ピログルタミン酸 はグルタミン酸のカルボキシル基とアミノ基の加 熱による分子内縮合反応により生成することが報



図10 ラッカセイ胚芽(焙煎)入り ブロックチョコレート商品(20小袋)



図12 ラッカセイ胚芽入りブロックチョコレートの グルタミン酸含有量



図14 ラッカセイ胚芽入りブロックチョコレートの GABA 含有量

告されており, p-クマル酸はそのエステル体か らの加熱によるエステル結合の分解により生成し たものと推察された。

## 3.3 ラッカセイ胚芽の動物実験による機能性 評価

味噌,醤油,加熱加工したカボチャ等には、ピ

ログルタミン酸が多く含まれること、その生理機 能として、抹消神経障害抑制、腫瘍とその転移防 御効果,近年では2型糖尿病に対する予防効果等 が報告されるようになり、ピログルタミン酸を含 む食品素材の探索や創製に関わる研究が盛んに行 われている。ピログルタミン酸を多量に含有する ラッカセイ胚芽(焙煎処理)にもこれらの効果が 期待された。胚芽を高脂肪食に添加し、食事とし て投与した KK-Ay マウスでは、高脂肪食群と比 較し,空腹時血糖値の改善は小さいものの,顕著 なインスリン抵抗性、レプチン抵抗性の改善が認 められ、胚芽が2型糖尿病の予防に有効である可 能性が示唆された(高分子アディポネクチンは群 間で有意な差は認められなかった)。また、血清の 総ステロール濃度も胚芽投与群で、高脂肪食群と 比較し、有意に低い値を示し、脂質代謝を改善す る可能性がみいだされた。

## 3.4 ラッカセイ胚芽を利用した加工品試作と ラッカセイ胚芽入りブロックチョコレートの成分 特性

焙煎処理したラッカセイ胚芽を用いて胚芽ペー スト(湿式粉砕による),菓子類,デザート等の 加工食品を試作した。胚芽にグラニュー糖,オリ ーブオイルを添加して調製したピーナッツバタ ー,胚芽ペーストを添加したクッキーやアイスク リーム,寒天餅等を試作開発した。胚芽(粒)を 添加して作製したブロックチョコレート(図9) は,胚芽の苦味がチョコレートにより,ほど良く マスキングされ,試食アンケートでも良好な回答 が多かった。分析の結果,市販されているブロッ クチョコレート(ラッカセイ子葉を利用した他社 製造3商品)と比較し,総ポリフェノール,アル ギニン,グルタミン酸,GABA等の含有量が高 いことを明らかにした(図 11~14)。胚芽入りブ ロックチョコレートは、マスコミ等でも大きく取 り上げられ、試験販売ではあるが、商品化される に至った(図 10)。

#### 4 結 言

1) ラッカセイ胚芽は、子葉と比較し、遊離型ア ミノ酸や数種の機能性成分含有量が高い値を示し た。また、豆菓子製造工程と同条件の焙煎処理に より、胚芽において、ピログルタミン酸、p・クマ ル酸含有量が顕著に増加することをみいだした。 2)2型糖尿病モデルマウスを用いた動物実験に おいて、ラッカセイ胚芽投与により、糖尿病に伴 うインスリン抵抗性、レプチン抵抗性が改善する 傾向が認められた。血清総ステロールは胚芽投与 により低下する傾向を示した。

3) ラッカセイ胚芽を利用したペーストやピーナ ッツバター,菓子類を多数試作した。胚芽入りブ ロックチョコレートは,他社商品と比較し,総ポ リフェノール,遊離型アミノ酸が高い値を示し, 試験販売ではあるが,商品化された。

#### 文 献

- 石川祐子:小麦・小麦加工品等の機能性とその活用、日本食生活学会誌,19,116-121,(2008).
- 石崎太一他: ラットにおける大豆胚芽由来ステロ ールと大豆ステロールのコレステロール上昇抑 制効果の比較,日本栄養食糧学会誌,58,11-16, (2005).
- (財)日本食品分析センター:5 訂日本食品標準 成分表分析マニュアルの解説, 2001, 254-256.
- (株)島津製作所分析計測事業部:島津高速液体 クロマトグラフ Prominence アミノ酸分析システ ム取扱説明書.

## 県産資源からの食品用酵母の分離と利用技術開発

【平成 25~27 年度 やまがたフードセンシング活用事業】

安食雄介 飛塚幸喜 野内義之 対馬里美

Isolation of Yeasts from Natural Resources of Yamagata Prefecture and Use for Foods

Yusuke AJIKI Koki TOBITSUKA Yoshiyuki NOUCHI Satomi TSUSHIMA

#### 1 緒 言

地域で分離・採取した微生物を活用し,地域 に特色のある加工食品開発に成功している事例 は数多い。これに対し本県では,清酒用酵母や 漬物用乳酸菌等の分離を行い商品開発に応用し てきたが,その他の食品用微生物についての取 り組みは行われておらず,県内食品製造業者か ら開発の要望が寄せられている。本研究では, 加工食品製造への応用を目標に,県内の自然界 (果実,花卉など)から食品用酵母を分離,同

定し,発酵特性を確認するための試験を行った。

#### 2 実験方法

## 2.1 分離源

サクラの花(佐藤錦三代目の木(東根市),啓 翁桜(山形市),霞城公園内(山形市)),サクラ の実(佐藤錦三代目の木(東根市),啓翁桜(山 形市)),蔵王山および月山の植物(花卉等)な どを分離源とした。

#### 2.2 酵母の分離

分離源を YPD 培地で静置培養(30 ℃,2週間)した後、これをグルコース 10 %(w/v)、エタノール 3 %(v/v)に調整した YMP 培地 10mL に植え継ぎ再び静置培養(30 ℃,2週間)した。 培養液を滅菌水で適宜希釈して PDA 平板培地 にプレートアウトし、出現した単コロニーをそ れぞれ分離した。また分離源をホモジナイズし た後 PDA 平板培地で培養して冷蔵保存し、前 述の方法で分離できなかった分離源については この PDA 平板培養から分離した。

#### 2.3 酵母の選抜

酸および糖耐性を有する酵母を選抜するため, グルコース10 %(w/v), エタノール3 %(v/v)を 添加して乳酸で pH 3.0 に調整した YMP 培地, グルコース 20 %(w/v), エタノール 3 %(v/v)を 添加した YMP 培地で順次培養 (25 ℃, 2 週間) し,生育が良好な株を選抜した。

#### 2.4 発酵試験と有機酸分析

ファーモグラフ(アトー株式会社製 AF-1101W)を用いて発酵試験を行った。小麦 粉 40 g (日清フーズ株式会社製, カメリヤ), 砂糖 2.3 g,水 24mL,酵母菌体 2.4 g (グルコ ース 10 %(w/v)に調整した YMP 培地で振とう 培養後,遠心分離(3.0×10<sup>3</sup> rpm, 15 分間)し たもの)を混合,混練した後,2分割してそれ ぞれ発酵ビンに入れ,一方は装置に直接接続し, 他方は炭酸ガス吸収ビンを介して装置に接続し た。各発酵ビンをウォーターバスで 35 ℃に保 温しながら5分毎にガス発生量を測定し、炭酸 ガス吸収ビンに接続した発酵ビンのガス発生量 が減少した時点で測定を終了した。測定終了後 の生地をサンプリングし、高速液体クロマトグ ラフ(株式会社島津製作所製 LC-9A) で含まれ る有機酸を分析した。

#### 2.5 酵母の同定

26S rDNAのD1/D2 領域とITS 領域(ITS2-ITS5)を解析することにより同定を行った。

#### 3 実験結果および考察

#### 3.1 酵母の分離・選抜

啓翁桜の実から12株(No.34-1~11, 39-9), 霞城公園内のサクラの花から1株(B16-1), 合 計 13 株の酸耐性, 糖耐性を有する微生物を分 離, 選抜した。顕微鏡観察や各種培養試験の結 果からこれらは酵母と推測された。

#### 3.2 発酵試験と有機酸分析

発酵試験結果の一部を図1に示す。発酵ビン を装置に直接接続した試験区からはガス発生速 度が、炭酸ガス吸収ビンを介して装置に接続し た試験区からは内蔵ガスの発生速度が得られる。 いずれの分離株も発酵時間は200~300分間, 発酵終了時の内蔵ガス発生量は155~178 mL であった。全ての株で生地体積の4倍以上の内 蔵ガスが発生したことから、生地の膨らみの点 では、これらの分離株が製パンに利用できる可 能性は高いと思われた。

有機酸の分析結果の一部を図2に示す。生地 中の有機酸が全体的に少ないものや,一部の有 機酸が多いものなど,株によって成分に特徴が みられた。有機酸はそれぞれ特有の酸味を呈す るため,株により酸味に個性が表れる可能性が 示された。

#### 3.3 酵母の同定

26S rDNA の D1/D2 領域と ITS 領域 (ITS2 – ITS5) の塩基配列解析結果から, 34·1~4, 34·8, 34·11 および 39·9 は Saccharomyces paradoxus, B16·1 は Schizosaccharomyces japonicus と同定された。図 3, 4 に 34·1 株の ITS 領域 (ITS2 – ITS5) と 26S rDNA の D1/D2 領域の塩基配列を示した。









AAATTTTAAAAATATTAAAAAACTTTCAACAACGGATCTCTT GGTTCTCGCATCGATGAAGAACGCAGCGAAATGCGATAC

 $\label{eq:gaat} GTAATGTGAATTGCAGAATTCCGTGAATCATCGAATCTTT\\ GAACGCACATTGCGCCCCTTGGTATTCCAGGGGGGCATGC\\ \end{array}$ 

CTTTTCATTGGATGTTTTTTTTTCCAAAGAGAGGTTTCTCT GCGTGCTTGAGGTATAATGCAAGTACGGTCGTTTTAGGTT

図4 26S rDNAの D1/D2 領域の塩基配列

## 4 結 言

県内の自然界(果実,花卉など)から食品用 酵母を分離,同定し,発酵特性を確認するため の試験を行い,以下の結果が得られた。

 1) 13株の酸耐性と糖耐性がある酵母を分離, 選抜し、うち8株を同定した。 2)発酵試験の結果,分離株は生地の膨らみの 点では製パンに利用できる可能性が高く,また 生地中の有機酸は使用する株によって成分に特 徴があることが分かった。

## 粒状ゲルを用いた加工食品の食感制御

【平成 22~24 年度 工業技術センター試験研究】

安食雄介 野内義之 城祥子 飛塚幸喜

Food Texture Control of Processed Foods using Granular Gel

Yusuke AJIKI Yoshiyuki NOUCHI Sachiko SHIRO Koki TOBITSUKA

#### 1 緒 言

これまで加工食品開発では、味と香りが重視 される一方、物性はあまり重要視されてこなか ったが、近年では物性に特徴のある食品が発売 され、消費者ニーズを捉えて売り上げを伸ばし ている。

一方,県内複数の食品製造業者からも,やわ らかいビーフジャーキーの製造方法や,魚,肉, 野菜等をやわらかく加工する技術の相談があり, 加工食品の物性制御に対する企業ニーズがある ことがわかっている。

そこで本研究では、食肉加工品の差別化・高 付加価値化を目指し、食肉加工品にやわらかさ、 ジューシーさを付与する粒状ゲルを開発し、そ の効果を検証した。

また,寒天ゲルを粒状に成形し,ジェランガ ムで内包した"粒状ゲル内包型ゲル"を調製し, 2 種類のゲル化剤を構造的に局在化させること が力学的特性に与える影響を検討すると共に, 複雑な構造を有する果実との比較検討を行った。

#### 2 実験方法

#### 2.1 やわらかさを付与する粒状ゲル

#### 2.1.1 粒状ゲルの調製

水 50 mlにゼラチン 20 gを加温溶解した後, 温度を 50℃に調整し,トランスグルタミナーゼ 製剤 (アクティバ粘着タイプ,味の素(株))を 0.5g 加え 1 分間ホモジナイズして溶解させた。 調製した溶液を 130 mm×280 mm×2 mm の シリコン型に流し込み,シリコンシートを被せ 恒温器で 50℃,3 時間反応させた後,被せたシ リコンシートを外し 80℃,3 時間乾燥させた。 乾燥物をミルミキサーで粉砕し,500 $\mu$ m 以上 と 250 $\mu$ m 以上 500 $\mu$ m 未満に分級した。それ ぞれの粉末に水を加えてオートクレーブ処理 (121℃, 15分間)を行い, ろ紙(5種A)で ろ過して余分な水分を除いたゲルを粒状ゲル a, bとし,物性試験と食肉加工品の試作に供した。

#### 2.1.2 食肉加工品の試作

食肉加工品としてハンバーグを試作した。豚 挽き肉 20g に粒状ゲル a, b をそれぞれ 1, 3, 4.5, 6g 加え混練し,厚さが約 15 mm の円盤状 に成型した。オーブンレンジ(松下電器産業(株) 製 NE-SS30A)を用い両面グリルで 9 分間焼成 した後,物性試験に供した。

#### 2.1.3 物性試験

物性試験として,食品用圧縮引張試験機((株) 島津製作所製 EZ-Test) による 2 回圧縮試験を 行った。プランジャーは直径 8 mm ステンレス 製,圧縮速度は 10 mm/min の等速圧縮とした。 高さ 15 mm, 直径 40 mm ステンレス製の容器 ((株)山電製 ST-40)を用い,粒状ゲル a, b を測定する際は充填,ハンバーグを測定する際 は 40℃に温度を調整した後に直径約 40 mm に 切り取り容器中央に配置した。動作は,試料を クリアランスが 0.5mm となるよう圧縮後,5 mm 引き上げ,再度 5 mm 圧縮する設定とした。

#### 2.2 粒状ゲルを内包したゲル

#### 2.2.1 粒状ゲルの調製

粒状ゲルは形状の異なる 4 種類を調製した。 寒天(和光純薬工業(株)製)5.0g を蒸留水 500ml に加え,93~95℃で加熱溶解した。得られた寒 天ゾルを 500rpm で攪拌しながら 30 分かけて 湯浴の温度を 35℃まで冷却し,更に 500rpm で 25 分間,800rpm で 25 分間攪拌した。得られ た微粒子状のゲルを篩により 100~500μm の 分画に分け,粒状ゲルAとした。

また,同様に調製した寒天ゾルを3種類のシリ コンゴム製チューブ(内径2,4,8mm)にそれ ぞれ充填し凝固させた。寒天ゲルをチューブか ら取り出し,5 mmの長さに切断して粒状ゲル B(直径2mm), C(直径4mm), D(直径8mm)を得 た。

#### 2.2.2 粒状ゲル内包型ゲルの調製

粒状ゲルを内包するマトリックスゲルにはジ ェランガム(三栄源エフ・エフ・アイ(株)製)を 用いた。ジェランガム5.0gを蒸留水500mlに加 え、93~95℃で加熱溶解した後、乳酸カルシウ ム1.0gを加え、湯浴を70℃に冷却した。得られ たジェランガムゾルに粒状ゲルA~Dをそれぞ れ重量比で7:3になるよう添加し、一晩室温にて 静置しゲル化させものをゲル

A~Dとした。また、同様に調製したジェラン ガムゾルと寒天ゾルを重量比7:3で混合しゲル 化させたものを対照とした。

#### 2.2.3 圧縮試験

測定には RHEONER II RE2-33005B((株) 山電製)を使用した。ゲルは抜き型((株)山電 製 AN-39)にて直径 39mmの円柱状に抜き出 し,高さ 15mmに切断して測定用試料とした. 試験条件は圧縮率 70%,測定速度 0.5mm/sの 等速圧縮とし、プランジャーは直径 5mmの円 柱状、樹脂製のものを使用した。

#### 3 実験結果および考察

#### 3.1 やわらかさを付与する粒状ゲル

#### 3.1.1 粒状ゲルの物性試験

粒状ゲル a, b の 2 回圧縮試験結果を図 1, 2 に示す。圧縮率が最大となる 90 s 手前と 150 s の手前で急激に荷重が大きくなるという結果が 得られた。

また, 豚挽き肉の試験結果(図3)と比較す ると, 荷重の値は小さくなるがノイズと思われ る部分を除き曲線の形状はほぼ一致した。

これにより,ハンバーグに粒状ゲルを使用す る際に,食感に大きな違和感が出ないと思われ た。



## 3.1.2 食肉加工品試作品の物性試験

粒状ゲル a, b を加えたハンバーグの 2 回圧 縮試験結果を図 4,5 に示す。



の荷重-時間曲線

粒状ゲルを混合する量を増やすにつれて最 大荷重が下がり、ハンバーグの硬さが低減して いることがわかった。6g 添加区では 0g の対照 区と比較して約3割まで低下していた。

比較として 2%寒天のゲルまたは水をそれぞ れ同量加えてハンバーグを試作したが,硬さは 最大で約7割までの低下にとどまった。粒状ゲ ルaとbの差についてはほとんど見受けられな かった。

#### 3.2 粒状ゲルを内包したゲル

果実の測定例としてモモ(2011年,福島県産 あかつき)の荷重一圧縮率曲線を図6に示す。 モモは圧縮率10%以降,ほぼ一定の荷重値を示 しながら圧縮された。これに対し調製したゲル は、プランジャーが表面に貫入しようとする圧 縮率10%前後で荷重ピークを示した(図7)。粒 状ゲルを内包させたゲルA~Dではこのピーク における荷重値が対照よりも大きく低下した。 森高らはジェランガム粒子を寒天で内包したゲ ルでは、ジェランガムが寒天ゲルを脆弱にする 不活性型の充填剤であると報告している<sup>1)</sup>。本 試験はゲル化剤が逆の試料であるが同様の理由 で荷重値が低下したものと考えた。

図8~11 にゲルごとの荷重一圧縮率曲線(各 8回測定分)を圧縮率0~70%の範囲で示す。 ゲルDはややばらついたものの,ゲルA~Cは 圧縮率20%以降ほぼ一定の荷重値を示した。測 定した波形の重なりを見ると粒状ゲルのサイズ が小さいゲルAは測定ごとのばらつきが小さく, 粒状ゲルサイズの大きいゲルDはばらつきが 大きくなった。これは、プランジャーの貫入方 向に対し粒状ゲルのサイズが小さいゲルでは構 造の均一性が高く、大きいゲルではそれぞれの ゲルが占める領域が大きく、ゲル強度も不均一 になっているためと考えた。



図6 モモの荷重・圧縮率曲線



荷重一圧縮率曲線

- 92 -



図8 ゲルAの荷重-圧縮率曲線



図11 ゲルDの荷重・圧縮率曲線



図9 ゲルBの荷重・圧縮率曲線



図10 ゲルCの荷重・圧縮率曲線

#### 4 結 言

食肉加工品の物性を制御する粒状ゲルを調製 し、これを添加した食肉加工品を試作した結果、 粒状ゲルを食肉加工品に添加しても食感に大き な違和感は出ないと思われ、また粒状ゲルを加 えることによりハンバーグの硬さを対照の約3 割まで低減できることがわかった。

また粒状ゲル内包型ゲルでは,2 種類のゲル 化剤を構造的に局在化させることでゲルの力学 的特性が変化し,圧縮初期の最大荷重値が低下 した。ゲルA~Cでは圧縮率20%以降でほぼ一 定の荷重値を保持することができ,ゲル化剤を 混合した対照に比べてモモの荷重一圧縮率曲線 に近い波形を示した。

#### 文 献

 1) 森高初恵他:多糖ゲルの力学特性に及ぼす微粒 子ゲルの影響,日本調理学会誌,40(6), (2007) 390.

## ラ・フランス果実の追熟、加熱加工による果肉食感の変化

【平成25年度~27年度 やまがたフードセンシング活用事業】

野内義之 対馬里美

Change in Food Texture during Ripening and Boiling on La France Pears

Yoshiyuki NOUCHI

Satomi TSUSHIMA

## 1 緒 言

セイヨウナシは一般に収穫された後,追熟過程 を経ることで果肉が軟化する。この果肉の軟化は なめらかな肉質への変化を伴い,生果実のおいし さを特徴づける大きな要因となっている。良質な 食感へ変化させるため,追熟処理の条件と果肉成 分の変化に関する研究は多くなされてきた<sup>1)~4)</sup>。 一方,加工食品利用においては,加熱加工が施さ れる場合が多く,果肉は更に軟化した状態で製品 となる。このため生果実で食べ頃とされる肉質は 加工用としては過度に軟化した状態であり,加工 用に適した追熟期間と加工条件の検討が必要であ る。

本研究では加工に適した追熟期間の選定と,加 工食品への利用拡大を図るため,セイヨウナシの 中でも山形県の主力品種であるラ・フランスにつ いて,追熟に伴う果肉の力学的特性の変化および 各追熟過程における加熱加工後の変化を定量的に 評価検討した。

#### 2 実験方法

#### 2.1 供試果実

山形県上山市で栽培され、収穫後冷蔵保存され たラ・フランスを用いた。追熟処理は追熟温度を 10℃とし、インキュベーター内で所定の期間追熟 させた。

#### 2.2 果実の硬度分布

形態が比較的球体に近い果実を 10 果選び,16 日間追熟させた後測定に供した。測定個所は果皮 を 15 mm 幅で果実の縦方向に剥皮し,こうあ部 およびていあ部から 15 mm 離れた個所,赤道部 および各中間点を含めた 5 か所とした(図 1)。果 肉の硬度はクリープメータ(RE2-33005B ㈱山電 製)を用いた貫入試験により評価した。プランジ ャーは直径 3 mm の樹脂製円柱状のものを使用し, 試験条件は中心部に向かい試験速度 0.5 mm/s, 距 離約 10 mm の条件で貫入させた。得られる荷重 一距離曲線より破断時の荷重値を果肉の硬度とし た。

## 2.3 追熟における果肉の力学的特性変化 2.3.1 追熟処理

追熟日数は7,14,21,28,35日の5条件とし, 各試験区とも追熟処理後の10果を以下の検討に供 した。

#### 2.3.2 果肉の力学的特性評価

ラ・フランス果実は縦に8等分,除芯および剥 皮した試料の赤道部から厚さ15 mmの切片を測 定試料として切り出した。測定試料は20℃のイン キュベーターにて保持した後,赤道面の中央から 縦方向に貫入試験を行った。試験条件は貫入距離 を試料高さの80%とし,他2.2 と同条件とした。 得られる荷重-距離曲線より弾性率,破断時の荷 重値(以下果肉硬度とする),試料高さに対する破 断までの距離を破断歪率として求めた。

#### 2.3.3 加熱加工



図1 硬度分布測定部

- 94 -

10

果実を縦に 8 等分,除芯および剥皮し,約 85℃の湯浴にて,30 min の加熱処理を施した。 加熱後,2.3.2 と同様に赤道部から測定試料を 切り出し,20℃のインキュベーターで冷却後果 肉の力学的特性を貫入試験により評価した。

#### 2.3.4 CIを用いたなめらかさ評価の検討

ラ・フランス果肉の追熟による変化として、 特徴的なおいしさの大きな要因となっている。 "なめらかさ"の評価方法を検討するため、堀 江らの報告 ジを参考に荷重 – 距離曲線より CI(crispness index)を求めた。CI はプランジ ャーが果肉を 10 mm 貫入する間の荷重値につ いて 2 次微分値を求め、得られた値の絶対値を 総和することで算出した(図 2)。

## 3 実験結果および考察

#### 3.1 果実の硬度分布

同一果実内での果肉硬度の違いを把握するた め果肉の硬度分布を測定した。果皮表面からの 貫入試験では果皮を貫入する際の荷重値が大き く、果肉自体の硬度を評価する事が困難であっ た。このため剥皮し、果肉表面にプランジャー を貫入した際の果肉硬度を測定した。赤道部の 果肉硬度を100%とした果肉硬度比を図3に示 す。本試験条件では有意差は見られなかったも のの,こうあ部付近Aの果肉硬度比の平均値が 73%となり、赤道部 C に比べ低い値を示した。 剥皮せずに軟化程度を確認する一般的な方法と して、こうあ部付近を触ることがある。部位ご との組織の違いによる影響や追熟期間の違い等, 更に検討は必要であるものの、こうあ部付近は 他の部位よりも果肉が軟らかく、果皮の上から でも確認し易いためと考えられる。以降の追熟 等による軟化程度の評価では同一果実内でも硬 い部位であると推測される赤道部の果肉の変化 について評価することとした。

#### 3.2 追熟による果肉硬度の変化

本試験では追熟に伴う果肉硬度の変化を細か く検討するため、果実を低温で保持し、長い期 間をかけて追熟させた。追熟温度は佐藤らの報 告<sup>1)</sup>を参考に正常な追熟が起きる低温条件とし て10℃とし、1週間ごとに果肉硬度を測定した。 各試験区の代表的な荷重-距離曲線を図 4-a







··□·非加熱試料(生果実) → 加熱試料

に,加熱加工後の荷重一距離曲線を図4-bに示す。 果肉硬度は7日と14日の試験区間で大きく変化 し,生食に適する硬さは14日から21日の試験区 間であった。以降の試験区間は果肉硬度の変化は 小さいものの軟化が進み,生食には過熟状態とな り,35日の試験区では腐敗果の発生が見られた。

全ての試験区でプランジャーが果肉表面を破断 するまでの距離に対する荷重値の変化は大きく, 波形は急激に上昇した。貫入試験初期の変形が小 さい領域における弾性率を表す初期弾性率値は, 追熟日数の経過と共に低下する傾向が見られた

(図 5-a)。生果実では、果肉表面を破断し貫入す るまでの距離(以降破断距離とする)は各試験区 とも1mm程度であり、試験片高さに対する破断 距離の割合を表す破断歪率は追熟日数に関わらず 5~8%と加熱加工した果肉よりも低い値となった

(図 5-c)。このことから追熟による果肉の力学的 特性の変化は、ある程度の弾性と脆さを有しなが ら可食適期まで大きく軟化していくものと考えられる。

追熟日数が同一の各試験区を比較すると,加熱 加工を施すことで果肉硬度は半分以下に低下し, 破断歪率は2倍以上に上昇した(図5-b,c)。ま た初期弾性率は各試験区とも加熱加工後は著しく 低下し(図5-a),破断歪率の上昇と合わせて,張 りの無い食感への変化を示している。また破断に 要する仕事量を表す破断エネルギーは果肉硬度の 低下と破断歪率の上昇が組み合わさり,各試験区 とも加熱加工の有無にかかわらず同程度の値とな った(図5-d)。

セイヨウナシの加工食品利用では,加熱工程に よる軟化を考慮して生食に適する硬さよりも硬い 果実を利用する場合がある。このため生果実追熟 14日の結果に対して果肉硬度が同程度の加熱加 工果実追熟7日の試験区を比較してみると,初期 弾性率は生果実に対して0.24倍,破断歪率は2.8 倍となり,果肉硬度が同程度の場合においても加 熱加工後は生果実よりも張りの無いしなやかな食 感へ変化していることが示唆された。

追熟による軟化はプロトペクチン等の成分が分 解可溶化することが要因として挙げられ<sup>2),3)</sup>,加 熱加工による軟化もペクチン質の分解が要因<sup>6),7)</sup> とされている。その分解形式の違いや加熱加工後



図7 果肉硬度と CI の関係

の組織構造の変化を踏まえ力学的特性の違いに与える影響について今後更に検討する必要がある。

ラ・フランスの果実はなめらかな肉質がおいし さの大きな特徴となっている。そこで CI 値がラ・ フランス果肉のなめらかな食感を評価する指標と して応用可能か検討した。

CI は追熱が進むにつれ果肉硬度と同様に低下 する傾向を示し(図6),果肉硬度とCI 値の間に は相関係数r=0.975と高い相関がみられた(図7)。 堀江らの報告においてキュウリではコリコリとし た食感の品種で CI が高い値を示すと考察されて いる<sup>50</sup>。このためラ・フランスでは追熟が進むに つれ CI 値が低下し,コリコリとした食感が減少 したものと思われる。食感表現としての"なめら かさ"への CI の適用については官能評価との相 互関係を考慮した検討が必要である。

#### 4 結 言

ラ・フランス果肉の追熟および加熱加工による 力学的特性の変化について定量的に評価検討した ところ以下の知見が得られた。

1. 追熟 16 日における果肉の硬度分布では、こうあ部周辺が低い値を示す傾向にあった。

2. 追熟による軟化と加熱加工による軟化では異 なる荷重-距離曲線を示し、果肉硬度が同程度で も異なる食感へ変化するものと考えられる。

3. CI は追熟が進むにつれ、果肉硬度と共に低下 する傾向が見られた。

#### 文 献

- 佐藤康一 他:山形県立園芸試験場研究報告, 10, 23-41(1993).
- 2) 荒木忠治 他:日本食品工業学会誌,12(10), 426-432(1965).
- 3) 荒木裕子 他:聖徳栄養短期大学紀要 No.24, 17-22(1993).
- 4) 荒木忠治 他:日本食品保蔵科学会誌, 27(6), 343-347(2001).
- 5) 堀江秀樹他: 園芸学研究, 3(4), 425-428(2004)
- 6) 渕上倫子他: 日本家政学会誌,59(11),871-879(2008)
- 7) 山野善正監修:進化する食品テクスチャー研究,(㈱ エヌ・ティー・エス,2011,305 頁

## 山形県産高香気性酵母の開発

【平成27年度 若手チャレンジ研究事業】

長俊広 工藤晋平 村岡義之 石垣浩佳

#### Development of Yamagata High Aroma Property Yeast

Toshihiro CHO Shinpei KUDO Yoshiyuki MURAOKA Hiroyoshi ISHIGAKI

#### 1 緒 言

毎年,清酒の品質向上を目的に全国新酒鑑評 会が行われている。近年の鑑評会金賞受賞数を 見てみると,山形県は平成26年度に金賞受賞 数で全国1位となっており,市場から高い評価 を得ている。一方,市販酒に目を向けてみると, 近年は一般酒から純米酒や純米大吟醸酒といっ た高級酒へのシフトが進んでいる。

以上のような背景から、山形県内の清酒製造 会社からは鑑評会用、高級酒用の香りの高い酵 母の開発が求めてられていたが、これまで、山 形県オリジナルの高香気性酵母の開発はなされ ていなかった。高香気性酵母の開発では、脂肪 酸合成酵素の特異的阻害剤であるセルレニン耐 性酵母の中に、カプロン酸エチルを高生産する 酵母が存在することが報告されている<sup>1)</sup>。

そこで、本事業では山形県工業技術センター 分譲酵母を親株として、セルレニン耐性酵母を 分離し、カプロン酸エチル 8~10ppm 生産する 酵母育種に取り組んだので報告する。

#### 2 実験方法

#### 2.1 供試菌株

山形県工業技術センター分譲酵母 NF-KA を 供試菌株とした。

#### 2.2 培地

酵母の分譲には YPD 培地 (酵母エキス 1%, ペプトン 2%, グルコース 2%), 小スケールの 発酵試験には麹汁培地 (ボーメ 6.5°)を使用 した。

### 2.3 セルレニン耐性酵母の分離

セルレニン耐性酵母の分離は、市川ら1)の方

法に準じて行った。すなわち,NF-KA を YPD 培地で 30°C,24 時間培養後,集菌し,滅菌水 で洗浄し,培地成分を除去した。洗浄した菌体 にエチルメタンスルフォネイト (EMS)を添加 し,30°C,45 分間振とう培養し,集菌後,5% チオ硫酸ナトリウム溶液および滅菌水で洗浄し, 変異株を取得した。25~200 $\mu$ M セルレニンを 含む YPD 培地に変異処理菌体を塗布し,生じ たコロニーをセルレニン耐性酵母として分離し た。

#### 2.4 麹汁培地を用いた発酵試験

取得したセルレニン耐性酵母を麹汁培地によ る発酵試験を行った。すなわち,麹汁培地 10ml にセルレニン耐性酵母前培養液 0.1ml 添加し, 30℃で,4日間発酵させ,遠心分離後の上澄液 を成分分析した。

#### 2.5 α米を使用した小仕込み試験

麹汁培地によるスクリーニングの結果,カプ ロン酸エチル生成能が高かった酵母について小 仕込試験①を実施した。表1のような仕込配合 で,15℃,15日間発酵し,上槽後,各種成分分 析を行った。

小仕込み試験①の結果,カプロン酸エチル生 成能が高かった酵母について小仕込試験②を実 施した。仕込配合を表2に示す。留後1℃/日ず つ上昇させる品温操作をし,10日目で最高品温 17℃を取った。最高品温を5日間キープし,上 槽後各種成分分析を行った。

表1 小仕込試験①の仕込配合

	合計
α米 (g)	80
乾燥麹(g)	20
汲水(ml)	172
乳酸 (ml)	0.1

表2 小仕込試験②の仕込配合

	添	留	合計
総米(g)	200	800	1,000
$\alpha $ $ (g) $	150	650	800
乾燥麹 (g)	50	150	200
汲水(ml)	320	1,400	1,720
乳酸(ml)	1		1
乳酸(ml)	1		1

#### 2.6 パイロットスケールの醸造試験

小仕込試験によって選抜した,カプロン酸エ チル生成能が高く,かつ発酵能力の高い酵母に ついて,総米 120kgの試験醸造を行った。原料 米には,精米歩合 40%の「山形酒 127 号」を使 用し,表3に示した仕込み配合で仕込んだ。酒 母は速醸酒母を用いた。

表3 パイロットスケールの仕込配合

	酒母	初添	仲添	留添	合計
総米 (kg)	8	20	36	56	120
蒸米(kg)	5	14	29	47	95
麹米(kg)	3	6	7	9	25
汲水 (L)	9	20	46	93	168

#### 2.7 成分分析および官能評価

生成酒の成分分析は,国税庁所定分析法<sup>2)</sup>に 従い行った。香気成分は GC (Agilent Technologies 7890A) 官能評価は4名のセンタ 一職員によって5点法で行った。1点は優れた 品質の清酒,3点は標準的な清酒,5点は難あ りの清酒とした。

#### 3 実験結果および考察

3.1 セルレニン耐性酵母の分離と小仕込試 験 NF-KA を EMS で変異させ, セルレニン含 有 YPD 培地に塗布し, セルレニン耐性酵母 85 株取得した。

取得した 85 株について麹汁培地を用いた発 酵試験を実施し,カプロン酸エチル濃度が 1.5ppm 以上のセルレニン耐性酵母を 27 株選 抜した(**表 4**)。

表4 麹汁培地による発酵試験結果

N.	カプロン酸エチル	アルコール分
NO.	(ppm)	(%)
4	9.2	11.9
5	7.3	13.5
10	10.3	12.5
16	7.7	11.2
27	5.8	14.6
29	6.3	14.7
32	6.3	11.9
34	13.4	12.0
43	13.5	13.4
47	8.5	10.7
66	6.5	9.7
67	9.9	10.4
68	16.1	9.8
73	18.9	12.3
76	17.2	11.2
78	17.6	11.5
83	7.9	9.5

次に, 選抜した 27 株を用いて α 米の小仕込 試験①を実施し, カプロン酸エチル濃度が高く, かつアルコール生成能が高い8株(菌株 No.5, No.27, No.34, No.43, No.67, No.68, No.76, No.78)を選抜し,以降の試験に用いた(**表 5**)。

	ようしくましょ	717 11
No.	ルノロン酸エナ	アルコール分
	ノレ (ppm)	(%)
4	2.0	4.7
5	2.4	6.4
6	2.3	5.9
10	2.1	7.0
12	2.1	6.2
13	2.6	7.1
16	2.0	7.0
18	2.2	6.2
25	2.3	5.9
27	2.8	7.3
29	2.3	6.7
31	2.1	5.4
32	2.2	6.4
34	2.3	6.5
41	2.2	7.3
43	2.2	7.2
46	2.3	6.7
47	2.2	7.4
48	2.7	5.5
55	1.9	7.2
66	1.7	7.3
67	1.7	6.6
68	1.7	7.1
73	1.9	7.4
76	1.8	7.3
78	1.8	7.4
83	1.8	7.3

**表 5** α 米 (100g) を用いた 小仕込み試験の結果

選抜した酵母 8 株を用いて α 米の小仕込試 験②を実施した結果を表6,表7に示した。

選抜した株はいずれもアルコール分が 16% 以上でカプロン酸エチルも 5ppm 以上生成し た。カプロン酸エチル農度が最も高く,官能評 価が良好であった No.78 株を選定し,以降の 試験に用いた。

**表6** α 米 (1kg) を用いた小仕込試験 の分析結果

菌株	アルコー	酸	アミノ	カプロン酸
No.	ル分(%)	度	酸度	エチル
				(ppm)
5	17.7	2.5	1.8	5.8
27	17.5	2.9	1.9	5.3
34	17.3	3.1	1.9	8.3
43	17.5	2.6	1.6	7.9
68	16.6	3.2	2.4	5.6
76	16.6	2.9	2.5	6.9
78	17.6	2.6	1.9	8.3

**表 7** α 米 (1kg) を用いた 小仕込試験の官能評価

菌株 No.	評点	コメント
5	3.00	やや酸臭,酸,苦,香良,酢エ
		チ, 無難, 味やわらかい,
27	3.25	苦味, 渋, 味良, 酸強い, ギス,
		酢エチ
34	3.25	香り良い, 甘味, 酸臭, 酸強い,
		苦味,キレイ
43	2.50	香り良い, すっきり, 苦味, バ
		ランス良, イソバレル
68	4.13	香り重い、つわり香、甘味、雑
		味
		バランス悪,酸うく
76	3.50	甘味,酸うく,苦味,雑味,渋
78	2.00	キレイ,酸味良,華やか,少し
		苦味
		香良、やわらかい

項目	菌株 No.78
もろみ日数(日)	32
日本酒度	-4.0
アルコール分(%)	16.7
酸度	1.7
アミノ酸度	1.3
カプロン酸エチル (ppm)	8.8

表8 パイロットスケール生成酒の 一般成分分析結果

#### 3.2 パイロットスケールの試験醸造

取得した No.78 株を使用した総米 120kg の 試験醸造を実施した。もろみは,留後 12 日目 に最高品温 12.6℃を取り,13 日目から徐々に 品温を降下させた。最終的に,7.0℃まで品温 を下げ,32 日目に上槽した。もろみ前半は, 順調な発酵経過をとったが,もろみ後半はボー メの切れとアルコールの出がやや緩慢であっ た。

上槽後の生成酒の一般成分成分結果を**表**8に 示す。

もろみ日数,アルコール生成能ともに醸造適 性上問題なく,実用規模での使用が可能と考え られる。カプロン酸エチル濃度は 8.8ppm であ り、本研究の目標値であるカプロン酸エチル濃

度(8~10ppm)をクリアすることができた。 火入れ前の生成酒についてきき酒を行ったと ころ,吟醸香が高く,香味のバランスがとれた 酒質であった。

しかし,火入れ 4 カ月後にきき酒を行ったと ころ,吟醸香が変化していた。これは,生成酒 のカプロン酸エチル濃度が高く,また,火入れ までの日数が長かった影響と考えられた。

#### 4 結 言

 山形県産酵母(NF-KA)からセルレニン 耐性酵母 85 株取得した。

2) 取得した 85 株からカプロン酸エチル濃度 が高く,かつアルコール生成能が高い酵母 No.78 を選抜した。

 取得した No.78 株を使用した総米 120kg の試験醸造を実施したところ、カプロン酸エチ ル濃度は 8.8ppm であり、目標値であるカプロ ン酸エチル濃度(8~10ppm)をクリアするこ とができた。

#### 文 献

- 市川英治,奏洋二,今安聡,杉並孝二,変異酵母, 特開平 08-023954(1996.130)
- 2) 第四改正国税庁所定分析法注釈,注釈編委員 会,1993
## 発酵と官能センシング評価を活用した新規低塩漬物開発(第1報)

【平成27~29年度 やまがたフードセンシング活用事業】

後藤猛仁 菅原哲也 松田義弘 石塚健

The Development of New Low-Salt Pickles with Fermentation and Functional Sensing Evaluation (First Report)

Takehito GOTO Tetuya SUGAWARA

Yoshihiro MATSUTA Ken ISHIZUKA

## 1 緒 言

漬物は、山形県の特産品として多種多様な製品があるが、出荷額は平成11年をピークに減少してきている<sup>1)</sup>。これは、近年の健康志向から食塩の摂取量を減らす動きが強まり、食塩を多く含んでいるイメージのある漬物が敬遠されていることが、要因の一つと考えられる。

このため, 漬物製造会社では, 低塩化あるい は無塩化に向けた取り組みがなされているが, 微生物の増殖, 食味変化などの課題があり, そ の解決策が求められている。

そこで、本研究では食塩を使用しない漬物の 製造方法として、凍結脱水法と乳酸菌の活用に ついての検討を行ったので報告する。

## 2 実験方法

## 2.1 供試原料

山形県産のキュウリ,赤カブを使用した。

#### 2.2 凍結脱水試験

キュウリ、赤カブいずれも 200ppm 次亜塩素酸ナ トリウム水溶液に浸漬、10 分間超音波処理(超音波 洗浄器 AS38A,アズワン)、流水で洗浄した。その 後、-20℃、-50℃、-80℃に設定した冷凍庫に入 れて凍結した。キュウリを凍結した時の温度変化は、 輪切りにしたキュウリの断面中心部に温度計を差し



データロガー

図 1 凍結時のキュウリの温度変化測定

込み、測定記録した(図1)。 凍結した野菜は室温で解凍し,家庭用漬物容器を用 いて圧搾,脱水した。

### 2.3 塩蔵脱水試験

キュウリ、赤カブいずれも、200ppm 次亜塩素 酸ナトリウム水溶液に浸漬、10分間超音波処理 (超音波洗浄器AS38A、アズワン)、流水で洗浄 した。その後、キュウリは 100g 当たり 20g の食 塩を加え、家庭用漬物容器を用いて室温で5日間 圧搾、脱水した。赤カブは 100g 当たり 9g の食塩 を加え、40mlの 3%(w/v)食塩水で差し水を行い、 家庭用漬物容器を用いて室温で5日間圧搾、脱水 した。

### 2.4 破断強度測定

野菜の破断強度の測定は、レオメーター (NRM-2010J-CW, 不動工業)を用い, 直径 3mm の円筒型のプランジャーで表皮から破断した。

また,市販のキュウリ古漬け3種,赤カブ甘酢 漬け2種の破断強度を同様に測定し,試作品と比 較した。

### 2.5 乳酸菌による微生物増殖抑制

乳酸菌は、バクテリオシンのナイシンA生産能 を有する *Lactococcus lactis* (NBRC12007,以下 12007株),庄内試験場で分離,保有している *Lactobacillus plantarum* (No.6004,以下 6004 株)を使用した。前培養培地として、12007株は 蒸留水 100ml に対し,Trypticase Soy Broth を 3g, Yeast extract を 0.3g 加えた混合培地,6004株は MRS Broth を用い、いずれの菌株も 10<sup>7</sup>個/ml 程 度となるまで 35℃で前培養した。この前培養液 10ml を遠心分離(5000rpm, 5min)により培地を 除去し, 沈殿に蒸留水 5ml を加え懸濁した。この 懸濁液を凍結したキュウリ,赤カブ 100g に加え, 培養した。

### 2.6 乳酸菌数測定

乳酸菌数の測定には,BCP 加プレートカウント 寒天培地を使用した。また,乳酸菌以外の菌数は, 標準寒天培地に生育した菌数から,乳酸菌数を減 ずることにより求めた。

## 2.7 乳酸発酵の制御方法の検討

12007株を前培養培地5mlに接種し,35℃で1 日培養し,これに5mlの抗菌性物質水溶液 (0.05%(w/v)キトサン,2%(w/v)ガラクツロン酸, 0.2%(w/v)プロタミン,5%(w/v)グリシン),穀物 酢(酸度4.2%(w/v))5mlをそれぞれ加え35℃で 培養を行い,この5つの試験区の乳酸菌数を経時 的に測定した。

## 3 実験結果および考察

3.1 凍結脱水法によるキュウリ,赤カブの物性 変化

### 3.1.1 脱水への凍結温度の影響

凍結時のキュウリの温度変化を測定した結果, 野菜の細胞が損傷しやすい 0℃~-5℃の最大氷 結晶生成帯 <sup>2</sup>に留まっている時間は, -80℃, -50℃, -20℃の順で短いことが確認できた。(図2)

キュウリを凍結脱水し,圧搾時間を変えた時の 重量変化を図3に示す。塩蔵したキュウリの脱水 率は、30~40%(w/w)が適当であると報告されて おり<sup>3)</sup>、いずれの凍結温度でも圧搾時間を調整す ることで達成できた。キュウリ重量が、40%以下 になるまでの圧搾時間は、塩蔵品では120時間を 要したが、凍結脱水品では-80℃凍結で48時間、

-50℃凍結と-20℃凍結では24時間であった。

同様に,赤カブを凍結脱水した時の重量変化を 図4に示す。赤カブでも凍結脱水法により塩蔵品 以上に脱水できることが確認できた。

## 3.1.2 凍結脱水したキュウリ、赤カブの物性

凍結脱水法で調製した野菜の歯ごたえを,市販 されている漬物と比較するため,破断強度を測定 した。市販品の破断強度を**表1**に示す。

### 表 1 市販漬物の破断強度

試料	破断強度,kg/cm <sup>2</sup>			
A社きゅうり古漬け	23.0			
B社きゅうり古漬け	30.4			
C 社きゅうり古漬け	38.9			
D 社赤カブ甘酢漬け	48.8			
E 社赤カブ甘酢漬け	40.7			



図 2 キュウリの凍結による温度変化



図 3 キュウリの重量変化と圧搾



凍結脱水法で野菜を目的とする状態にするには,

野菜の特性を考慮して凍結温度、圧搾時間などの

条件を設定する必要があり、他の漬物用野菜につ

凍結脱水前後のアミノ酸量の変化を比較するた

め、原料キュウリと凍結脱水を行った後のキュウ

リのアミノ酸の分析結果を図6に示す。この結果 から、凍結脱水によるアミノ酸の変化は少なく、

いてもデータを収集していく。

3.2 凍結脱水法による成分変化

凍結脱水法で試作したキュウリは、全ての試験 区で市販品と同等(20~40kg/cm<sup>2</sup>)、赤カブは、 -80℃で市販品と同等(40~50kg/cm<sup>2</sup>)の値を示 すことが確認された(図 5)。脱水されたキュウリの 歯ごたえは,主に皮部分に起因するため、凍結温度 による影響は少なかったと考えられる。一方、赤カブ は、全体が歯ごたえに影響し、最大氷結晶生成帯を 通過する時間の短い-80℃で細胞の破壊が少なく、 歯ごたえが維持されたと考えられる。



図 6 凍結脱水によるキュウリのアミノ酸量の変化

図8 抗菌物質による乳酸菌の増殖抑制効果

### 3.3 乳酸菌による微生物増殖抑制

凍結脱水法で調製した野菜は、細胞、組織の破 壊が起きており、不要な微生物の増殖による変質、 腐敗が進みやすい状態にあると考えられる。そこ で、漬物中に存在し、適度な発酵による保存性の 向上、風味付与などの効果が知られている乳酸菌 を用いて、乳酸菌以外の微生物の増殖抑制につい て検討した。

凍結脱水法で調製したキュウリに,12007株の 懸濁液,6004株の懸濁液を接種,培養したときの 乳酸菌数と乳酸菌以外の微生物数の変化を図7に 示す。その結果,12007株は接種後1日,6004 株は2日で他の微生物の増殖を抑制することがわ かった。12007株は、バクテリオシン生産能を有 しており、このことが6004株よりも抑制効果が 早期に現れた一因と考えられる。

### 3.4 乳酸発酵の制御方法の検討

乳酸発酵は、不要な微生物の増殖を抑制する方 法として有効であるが、過度に進行すると野菜の 軟化、変色等の品質劣化を引き越す。そこで、食 品への使用が認められている抗菌物質 4を用いて、 乳酸発酵を制御する方法を検討した。

早期に微生物増殖抑制効果を示した12007株を 用い,その培養液にキトサン,ガラクツロン酸, プロタミン,グリシン,穀物酢を加えたときの乳 酸菌数の変化を図8に示す。

その結果,乳酸菌 12007 株の増殖抑制効果を示

したものは、ガラクツロン酸、プロタミンおよび 穀物酢であった。特にガラクツロン酸と穀物酢は、 2日で乳酸菌を 300 個/ml 未満まで減少させるこ とが分かった。

### 4 結 言

1) 凍結脱水法によりキュウリ,赤カブを脱水した結果,凍結温度と圧搾時間を調整することにより,塩蔵以上に脱水できることが確認できた。また,凍結温度をコントロールすることにより,破断強度を市販品と同等に調整することが可能であった。さらに,凍結脱水したキュウリのアミノ酸量は,生キュウリと同等であることが確認された。 2) 乳酸菌 12007 株,6004 株の微生物増殖抑制効果を調べたところ,12007 株は接種後1日で,6004 株は2日で他の微生物の増殖を抑制した。

3)乳酸菌の増殖抑制には、ガラクツロン酸、プロタミンおよび穀物酢が効果的であった。特にガラクツロン酸、穀物酢の効果が大きかった。

### 文 献

- 経済産業省:野菜漬物(野菜漬物含む)出荷額「工業 統計」
- 社団法人日本冷凍協会:食品冷凍テキスト,1992,49 頁
- 3) 小川敏男: 漬物製造学, 光琳出版, 1999, 178 頁
- 4) 大西隆志: 食品の保存に関わる天然抗菌物質の諸特性 について、生活衛生、36(1992)、179-196

# ラピッドプロトタイピングを活用した

# スマートデザイン製品の開発

【平成 26~27 年度 工業技術センター試験研究】

大場智博 月本久美子

Research and Development of SmartDesign Products that take Advantage of the Rapid Prototyping

Tomohiro OHBA Kumiko TSUKIMOTO

## 1 緒 言

近年,安い海外製品が市場にあふれ,ものづく り産業にとっては厳しい状況が続いている。コス トダウンや納期短縮等の努力を重ね,他社との差 別化を図るものの,限界を感じている企業も少な くない。そうした価格競争から脱却し,本当の意 味で差別化するには,新しい価値を生み出すこと が必要となる。

しかし,その開発の糸口をどこに見出せば良い か,どのような手法で取り組めば良いのかが大き な課題となっており,自社商品開発に関する相談 も年々増えている。そこで県内企業4社と研究会 を立ち上げ,"自ら課題を発見し,解決策を導き, 提案する"ための商品開発手法(山形方式)の確 立を目標に、〈デザインシンキング〉をベースとし た〈スマートデザイン〉製品の開発に取り組んだ (図1)。



図1 研究会の様子(月1回開催)

## 2 開発にあたり

## 2.1 スマートデザインとは

〈いつも/日常〉と〈もしも/非日常〉をつな

ぐデザインのこと(図2)。普段便利に使えていた ものが災害時や停電時に役立たない,万が一に備 えて準備していたものが見つからない,という事 例が多くの場面で見うけられる。それは〈いつも〉 と〈もしも〉を分断して考えてしまうことに原因 がある。スマートデザインは,日常生活のニーズ を満たすだけでなく,誰にも起こりうるリスクに 備えることをあらかじめ織り込むための概念とし て,東日本大震災後に日経デザインが提唱した。 災害が続く昨今,非常に関心が高く,強い特徴を 持った製品を開発する為に有効な切り口であると 考え,この研究会のテーマとして設定した。



図2 スマートデザインの概念図

### 2.2 デザインシンキングとは

生活者の視点を中心に発想する思考法。生活者 の状況を理解・共感するところから仮説を立て、 アイデアを創出し、プロトタイプを作って検証す るという作業を繰り返し、改善を重ねながらモノ (製品/サービス)を創り出す創造的なプロセス のこと(図3)。特に試作の場面では、3Dプリン タなどを活用した(素早い試作=ラピッドプロト タイピング)が重要とされている(図4)。またチ ームを組んで行うことで、何倍もの力を発揮する と言われている。最近では様々な分野で提唱され、 デザイン業界のみならず広くビジネスの場でその 有効性が話題となっている。しかし県内企業への 認知度は低く,我々としても明確な支援指標がないため,具体的にどのようなプロセスが県内企業にとって有効なのか,実証し確立したいと考えた。



図3デザインシンキングの概念図



図43Dプリンタ

### 2.3 チームの結成

開発を進めるにあたり以下の4社とチームを結 成した。

1. アノリ(デザイン事務所/山形市)

- 2. 株式会社石澤製作所(機器製造/山辺町)
- 3.株式会社コヤマ (テープ加工/村山市)

4. 有限会社佐藤工芸(木工加工/天童市) いずれも商品開発の手法を学びたい,又は模索し ている企業である。特にコヤマと佐藤工芸は自社 商品を持ちたいという想いを持っていた。

## 3 開発方法

## 3.1 開発計画

結成したチームメンバーと共に月1回(4時間) のペースで検討会を開催。基本的なプロセスとし て,デザインシンキングに関する書籍等で提唱さ れている「理解」「発想」「試作」を交互に繰り返 し行うこととした。特に「発想」の部分に関して は株式会社クルーが提唱している「3×4 CROSS DESIGN MANAGEMENT」をベースに取り 組み,「試作」に関しては 3D プリンタを活用し て,発想したアイデアを素早く立体にして検討 するという計画を立てた。

## 3.2 外部からのアドバイス

計画に沿って進めていくと、「良いアイデアが出 てこない」「3D プリンタで試作を行っても次につ ながらない」「3D データ化に時間が掛かってしま い途中でトーンダウンしてしまう」などの課題が 出てきた。そこで外部の有識者に相談しアドバイ スをいただいた。

1)株式会社クルー代表 馬場了氏

「すぐに形にすることにとらわれ過ぎて,問題 を解決するため課題の本質を見失っていないか? アイデアを一旦見直してみてはどうか?」

2) 東北芸術工科大学教授 上原勲氏

「パソコンの中での検討 (web の情報や 3DCG な ど)の前に,現物での検討,話題の店でモノを見 る,手で触れるなども重要である。」

これらを踏まえ、手法を改善しながら開発を進めた。

### 4 取り組み結果および考察

## 4.1 確立した開発手法

アイデア創出のステップについて,次に示す(図 、

5)<sub>°</sub>

シーンとターゲットの設定

テーマに沿ったシーンと対象となるターゲット を設定する。

②ニーズの発見

設定したターゲットになりきって考え、ニーズ

(望み)を数多く出す。

③アイデア展開

発想したニーズを3つ合わせてアイデア(商品 案)を発想する。

④試作と検証

紙や粘土など身近な材料で試作を行い手に取っ て検討する。

⑤アイデアの抽象化

アイデアを一旦要素に置き換える。(物の働き・ 役割を明文化する)

⑥アイデアを再結晶

要素を捉え直し、アイデアの形に再結晶する。



図5 開発プロセスの概念図

⑦試作と検証

身近な材料で試作を行い、アイデアの有効性を 検討する。

⑧ブラッシュアップ

3D プリンタなどで試作をくり返し,精度を上げる。

中でも⑤,⑥の「アイデアの抽象化→再結晶」 の流れは、アイデアの質を上げる為の重要なステ ップであり、より特徴のある実用的な案を生み 出すことに繋がった。このステップは今回の取 り組みの中で確立することが出来た独自の方法 (山形方式)と言える。

### 4.2 開発プロセスの例

開発プロセスの中で特に重要な③,⑤,⑥の流れ を例に沿って紹介する。

③アイデア展開

ニーズ 1:非常食の賞味期限を忘れないように したい。

ニーズ2:安全な所に非常食をしまいたい。

ニーズ 3: 大切なものをすぐに持ち出せるよう にしたい。

これらを組み合わせてアイデア(商品案)を発想 →「賞味期限がメモできるボックス」

⑤アイデアの抽象化

「賞味期限がメモできるボックス」

→備蓄されているモノや備蓄する意識を忘れない ように促すもの

⑥アイデアを再結晶

→忘れないためには常に見えるところにサインが 欲しい。日常的に目にするものは時計。非常食と 言えばチョコレート。

そこから最終的に「チョコレートの形をした,チ ョコレートを収納できる時計」というアイデアを 導き出した。

## 4.3 ラピッドプロトタイピング

ラピッドプロトタイピングに関しては、最初か ら 3D プリンタを使って検討しようとすると、デ ータ化に時間がかかり、アイデアが発展しにくい という課題が出てきた。そこで、まだアイデアが 固まっていない段階では、紙や粘土など身近な素 材で大まかな形を作り、新しいアイデアを誘発す ることに注力した。その後実際に商品化を検討す る際には 3D プリンタを活用し、構造の検討やパ ッケージの方向性まで検討を進めた。素早く形に する段階と、高精度の試作で検討する段階とで手 法を使い分けることが、開発品の質の向上と作業 時間の短縮につながるという気づきを得た(図6)。



図6 手法を使い分けた試作

### 4.4 情報発信

今回の取り組みを広く発信するため、展示会を 2回開催した(1回目:山形市内のアノリのショー ルーム(図7),2回目:当センターロビー)。モノ だけでなく、開発手法やプロセスについても詳し く展示し、リーフレットにまとめて配布すること でその活用を促した。



図7 展示会の様子

## 5 結 言

1)自社商品開発に悩む企業に向けた支援のため の指針となる手法を山形方式として確立した。

2) スマートデザイン製品の試作6点を製作した (図8)。いずれも展示会などで好評であり、スマ ートデザインが商品開発のテーマとして有効であ ることを実証すると共に、その切りロ・コンセプ トを県内企業に発信することができた。

3) 中でも評判の良かったチョコレートを収納で きる時計は「もしもクロック/チョコレート」と して参加企業である佐藤工芸から商品化すること が出来た。



図8 スマートデザイン製品の試作

## 謝 辞

本研究を進めるにあたり,株式会社クルー 馬場 了氏,東北芸術工科大学 上原勲氏よりご指導頂 きました。また共に開発に取り組んだ4社の皆様 のお陰で無事に完了することが出来ました。ここ に謝意を表します。

### 文 献

- 1) 株式会社クルー:「3×4 CROSS DESIGN MANAGEMENT」2016年
- 2) 日経 BP 社: 「NIKKEI DESIGN 」 2012 年 6 月号
- 3) 日経 BP 社: 「デザインシンキング」 2014 年

# Elliptical Vibration Cutting of Hardened Die Steel with Coated Carbide Tools

Hiroshi Saito Hongjin Jung\*

Eiji Shamoto\*

\* Nagoya University

Precision Engineering, Vol45, pp.44-54」
(2016)

Elliptical vibration cutting of hardened die steel with coated carbide tools is examined in this research in order to achieve low-cost high-precision machining. Diamond coated tools are applied because of superior hardness of their polycrystalline diamond coating and its low manufacturing cost. TiN coated tools are also tested, since they are widely used for conventional machining of steels. Machinability of hardened die steel by the elliptical vibration cutting with coated carbide tools is discussed in three aspects in this study, i.e. transferability of cutting edge profile to cut surface, cutting force, and tool life. The transferability  $\mathbf{is}$ evaluated quantitatively by calculating correlation coefficients of measured roughness profiles. It is clarified that the diamond coated tools have high transferability which leads to diffraction of light on the surface machined at micro-scale pick feed. Total cutting forces including ploughing components are measured at various feed rates, and then shearing components and ploughing components are separated utilizing linear regression. The measured results indicate, for example, that the all forces become considerably smaller only when elliptical vibration is applied to the TiN coated tool without cutting fluid. It is also found that considerable reduction this of forces interestingly corresponds to higher friction coefficient, which is identified from the ploughing components. Tool life tests are carried out by various machining methods,

i.e. elliptical vibration/ordinary wet/dry cutting with diamond/TiN coated tools. The result shows, for example, that the flank wear is smallest in the wet elliptical vibration cutting with the diamond coated tool.

# Optical Properties of HDPE in Injection Molding and Injection Press Molding for IR System Lenses

R.Kaneda T.Takahashi

- M.Takiguchi\* M.Hijikata\* H.Ito\*\*
  - \* CHINO Corporation YAMAGATA Factory

\*\* Yamagata University

[International Polymer Processing, Vol.31, No.3, pp.385-392]

(2016)

To obtain the high infrared radiation (IR) transmittance and low visible ray (VR) transmittance" necessary for a high-performance IR lens, cavity thickness and molding conditions were investigated experimentally for disk-shaped high-density polyethylene (HDPE). When injection molding and injection press molding were done using different cavity thicknesses, results showed that the molded part using the thinner cavity thickness maintained a semitransparent state. Simultaneously, they showed that higher IR transmittance was obtained. For high mold temperature and long cooling time, the increased core-layer thickness improved the IR transmittance. VR transmittance The decreased because crystallinity became higher. Furthermore, when injection press molding was conducted, the VR transmittance decreased because crystallinity became higher. IR transmittance and VR transmittance were obtained respectively as 65.4% and 6.4% when injection press molding was conducted at higher mold temperatures with longer cooling times.

# Surface deterioration of wood plastic composites under outdoor exposure

Kenichi EBE Noboru SEKINO\*

\*Iwate University

「Journal of Wood Science, Vol.61, No.2, 143-150」

(2015)

Outdoor exposure tests of wood plastic composites (WPCs) were conducted at seven sites in Japan. The tests examined the process of chalking on the surface of the WPCs and the weather factors affecting chalking. Observations using a scanning electron microscope and a polarization optical microscope (POM), analyses of Fourier transform infrared spectroscopy, as well as differential scanning calorimetry showed that the deterioration of both wood and polyolefin elements occurs on the surface of WPCs. The POM observations revealed that surface sanding of WPCs in the manufacturing process promoted more chalking. Furthermore, it became clear that among the weather conditions studied, temperature and global solar radiation had the greatest influence on chalking, as determined from the results of single regression analysis.

# 山形県庄内産あつみかぶら由来乳酸菌 を活用した新規飲料開発

長俊広 菅原哲也 石塚健 中東憲治\* 中西 裕美子\* 平山明由\* 佐藤正人\*\*

\* 慶應義塾大学先端生命科学研究所, \*\* JA 櫛引農 工連

「食品の試験と研究」

(2016.2.12)

山形県庄内産あつみかぶら由来 Lactobacillus plantarum 6004株(以下,6004 株)を用いて甘酒発酵飲料開発の検討を行った。 甘酒に 6004株を添加後,1日目で乳酸菌の増 殖,pHの低下,乳酸量の増加が確認された。 味覚センサの分析では、コントロールに比べて, 苦味雑味、旨味が低く、酸味が高いという結果 であった。CE/MS分析の結果、6004株で発酵 させた甘酒は、コントロールに比べて、アルギ ニン濃度が低く、オルニチン濃度が高いという 結果であった。6004株はアルギニンをオルニチ ンに変換する経路、いわゆるアルギニンデイミ ナーゼ経路を有している可能性が示唆された。

# ペレットストーブ用ロストルの破損解 析事例

中野正博 松木俊朗 村上周平

「産技連東北地域部会秋季資源環境エネルギー 分科会」

(2015.10.15)

ペレットストーブの燃焼室であるロストル に関して,短期間で劣化,破損したものが発生 したことから,EPMA分析や金属組織試験,高 温酸化実験等により,現在使用するステンレス 鋼材の破損解析調査を行った。その結果,高温 による母材組織の脆化,結晶粒界からの亀裂進 展などが破損要因と推測されることを紹介し た。

# フェライトーパーライト基地球状黒鉛 鋳鉄の硬さに及ぼす肉厚および合金元 素の影響

松木俊朗 藤野知樹 後藤仁 村上周平 高橋 俊祐

「(公社)日本鋳造工学会第167回全国講演大会」 (2015.10.24)

耐摩耗性を求められる球状黒鉛鋳鉄(FCD) 製部材では硬さを指定される場合が多いが,硬 さ制御に関する研究例は少ない。本研究では, 肉厚及び添加する合金元素を変えた FCD を作 製するとともに,基地組織中の炭素量を分析し, 硬さや組織に及ぼす影響を調べた。

その結果,合金元素の添加により硬さが向上 した。また,冷却速度が大きいほど硬くなった。 特に,Cu,Sn を添加したものは基地組織中の 炭素量が多く,硬さも高かった。

# フェライトーパーライト基地球状黒鉛 鋳鉄の硬さに及ぼす肉厚および合金元 素の影響

松木俊朗 藤野知樹 後藤仁 村上周平 高橋 俊祐

「(独)日本学術振興会鋳物第24委員会鋳鉄分科 会」 (2015.12.18) 内容(同上)

# フェライトーパーライト基地球状黒鉛 鋳鉄の硬さに及ぼす基地組織中の炭素 の影響

松木俊朗 藤野知樹 後藤仁 村上周平 高橋 俊祐

「(公社)日本鋳造工学会第168回全国講演大会」 (2016.9.24)

内容 (同上)

## Al-Mg合金鋳物の金属組織に及ぼす結 晶粒微細化剤の影響

齋藤壱実 藤野知樹 松木俊朗

「(公社)日本鋳造工学会第167回全国講演大会」 (2015.10.24)

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。

# AC7A材の金属組織に及ぼす結晶粒微 細化剤の影響

齋藤壱実 藤野知樹 松木俊朗 岩清水康二\* 内海宏和\*\*

\* (地独) 岩手県工業技術センター, \*\* 宮城県産 業技術総合センター

「(公社)日本鋳造工学会東北支部第92回鋳造技 術部会」

(2016.2.15) 内容(同上)

## メルトフローレートが薄肉HDPE射出成 形品の成形精度に及ぼす影響

金田亮 高橋俊広 滝口正康\* 土方元治\* 伊藤浩志\*\*

\* 株式会社チノー山形事業所,\*\* 山形大学工学 部有機材料システム研究科

「プラスチック成形加工学会」

(2015.11.3)

高密度ポリエチレン(HDPE)製赤外線透過 レンズの高性能化を目的に、メルトフローレー ト(MFR)の異なる HDPE を用いた射出成形 および射出プレス成形を行った。0.5mm 厚さの キャビティを有する円盤形状金型を用いて行っ た結果、金型温度を高く、冷却時間を長く設定 することで光学特性は向上し、MFR の高い HDPE を用いることで精度は向上した。

# 成形条件と金型表面粗さの違いが赤外 用HDPE射出成形レンズの光学特性に 及ぼす影響

金田亮 高橋俊広 滝口正康\* 土方元治\* 伊藤浩志\*\*

\* 株式会社チノー山形事業所,\*\* 山形大学工学 部有機材料システム研究科

「精密工学会」

(2016.3.16)

高密度ポリエチレン(HDPE)製赤外線透過 レンズの高性能化を目的に,表面粗さの異なる 金型を用いた射出成形を行った。0.5mm 厚さの キャビティを有する円盤形状金型を用いて金型 温度(Tm)を変化させた実験を行った結果, Tm の上昇によって転写性が向上し,成形品表 面粗さは大きくなるが,光学特性は向上した。

# 成形条件と金型表面粗さの違いが赤外 用HDPE射出成形レンズの光学特性に 及ぼす影響

金田亮 高橋俊広 滝口正康\* 土方元治\* 伊藤浩志\*\*

\* 株式会社チノー山形事業所,\*\* 山形大学工学 部有機材料システム研究科

「プラスチック成形加工学会」

(2016.6.15)

内容(同上)

# 放電加工用銅タングステン電極の粒子 径と組成が超音波楕円振動切削加工特 性に及ぼす影響

小林庸幸 鈴木庸久 齊藤寬史

「2016年度精密工学会春季大会学術講演会」 (2016.3.15~17)

放電プラズマ焼結(SPS)により作製した銅タ ングステン電極材料を、V形状単結晶ダイヤモ ンド切削工具を用い,超音波楕円振動切削によ り加工した。楕円振動の有無、タングステンの 粒子径及び組成の違いが切削特性に及ぼす影響 について調べた。その結果、楕円振動を付与す ることにより、工具摩耗が少なく、平滑な加工 面およびV溝の谷部で明瞭な角隅が得られた。

# 摩擦攪拌プロセスによるアルミニウム 合金鋳物の組織改質と機械的性質の評 価

齋藤壱実 佐藤裕\*

\* 東北大学大学院工学研究科

「(公社)日本鋳造工学会東北支部第93回鋳造技 術部会」

(2016.7.26)

摩擦攪拌プロセスは金属材料を摩擦熱と攪 拌力を利用して固相状態で接合する技術である 摩擦攪拌接合を組織改質目的に応用した技術で ある。亜共晶から過共晶領域で Si 量を変化させ た Al-Si 系合金鋳物に摩擦攪拌プロセスを適用 し,金属組織及び機械的性質について評価し た。適切な摩擦攪拌条件の選定により欠陥のな い攪拌部組織が得られ,鋳巣の消失及び金属組 織の微細化が起こり,引張強さ及び伸びが向上 することが分かった。

# 高感度 a-InGaZnO TFT pH センサの Vgs 出力特性

岩松新之輔 今野俊介 矢作徹 阿部泰 加藤 睦人 「応用物理学会」 (2016.3.19~22) 我々は、トップゲート効果を活用したボトム ゲート型 a-InGaZnO TFT pH センサの高感度 化の研究を進めている。これまでの検討で、0.1 程度の微小 pH 変化に対するドレイン電流出力 の追随性を確認し、高感度化のポテンシャルを 示してきた。一方で、我々の高感度化のコンセ プトは、pH 変化に対する閾値電圧 Vth シフト の増加に基づくものである。その意味では、pH 変化に対する Vth 変化、即ち、ゲート・ソース 間電圧 Vgsをセンサの出力とする検出法がより 本質的である。今回、この検出法による高感度 化の基本検証を行った。

## 間欠駆動による a-InGaZnO TFT pH センサのドリフト制御

岩松新之輔 竹知和重\* 阿部泰 今野俊介 矢作徹 村上穣 田邉浩\* 加藤睦人

\* NLT テクノロジー株式会社

「応用物理学会」

 $(2016.3.19 \sim 22)$ 

我々は、インジウム-ガリウム-亜鉛-酸化物薄 膜トランジスタ (a-InGaZnO TFT) の pH セン サへの応用を進めている。これまでの検討にお いて, a-InGaZnO TFT 特有の現象であるトッ プゲート効果を活用することで、ネルンスト電 位 59mV/pH を超える測定感度を実現できるこ とを実証し、0.1 ステップの連続的な pH 変化 を,ドレイン電流の変化として検出できること を明らかにしている。一方で, 0.1 以下の pH 変化については、ドレイン電流のドリフトの影 響により精度良く測定することが困難であるこ とを確認している。そこで、本研究では、ドレ イン電流のドリフト抑制を目的として、間欠駆 動時のドレイン電流の挙動を評価し、ドリフト の要因を推定するとともに、0.1 以下の pH 変 化に対する応答を評価した。

# a-InGaZnO TFT pH センサの過渡応答 特性

岩松新之輔 竹知和重\* 阿部泰 今野俊介 矢 作徹 田邉浩\* 加藤睦人

\* NLT テクノロジー株式会社

「第63回応用物理学会春季学術講演会」

(2016.3.22)

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。

## 空気監視用複合センサノードのための 暴露状態が混在したパッケージ

阿部泰 佐藤貴仁 矢作徹 村上穣 岩松新之 輔 加藤睦人

「エレクトロニクス実装学会」

 $(2016.3.22 \sim 24)$ 

空気を監視する場合の測定対象には気温,湿 度,ガス濃度,気圧,風量(気流)などがある。 気温センサはフィールドでのデバイスへの悪影 響を防止するために空気に直接暴露しない状態 で用いる必要がある。一方,風量(気流)セン サは監視対象空気に接触しなければ感度が得ら れないセンサであるために空気に積極的に暴露 する必要がある。そのため,空気監視用複合セ ンサノードには,空気に対する暴露状態が混在 したパッケージが必要となる。そこで,3D プ リンタを活用し,暴露状態が混在したプラスチ ックパッケージを作製し,MEMSにより作製し た複合センサ基板をセンサノードに実装し,パ ッケージの形状により風量の感度のみが変化す る結果が得られた。

## MEMS センサを内蔵した水量計の小型 実装

阿部泰 今野俊介 加藤睦人 村上穣 佐藤貴 仁 矢作徹 岡田裕樹\* 川名隆宏\* 渡部昭彦\* 森岡雄一\*

\* テクノ・モリオカ株式会社

「エレクトロニクス実装学会」

## $(2016.3.22\!\sim\!24)$

小型浄水器等への組込みを容易にした小型 流量計の開発を行った。流量計はMEMSによ る熱式流量センサ,バックエンド回路とクイッ クジョイント配管から構成される。実装上の課 題は耐久性,温度補償機能,センサ特性の分布 である。MEMSセンサ保護膜の検討,熱伝達 モデルの理論検討を行うことで,システムが簡 略化された結果,バックエンド回路への負荷が 小さくなり,回路を含めたトータルでの小型化 が実現された。

## MEMS プロセスを用いた微細棚構造の 形成と構造転写の検討

矢作徹 岩松新之輔 阿部泰 加藤睦人

「表面技術協会」

 $(2016.3.22 \sim 23)$ 

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し,これ らを参考にして多くの産業分野において表面構 造による高機能の実現が求められている。我々 はこれまでスパッタリング,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 スを用いて鱗粉にみられる筋構造(リッジ)及び 棚構造の形成について検討し報告してきた。本 研究ではこの微細棚構造のシリコーン樹脂への 形状転写について検討した。その結果, μmオ ーダーのリッジは転写されたが,数百 nm オー ダーの棚構造には樹脂が侵入せず,端部の段差 部分のみ転写された。

## MEMS プロセスを用いた微細棚構造の 形成と構造転写の検討(第2報)

矢作徹 阿部泰 村上穣 岩松新之輔 加藤睦 人 渡部善幸

「表面技術協会」

 $(2016.9.1 \sim 2)$ 

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し,これ らを参考にして多くの産業分野において表面構 造による高機能の実現が求められている。我々 はこれまでスパッタリング,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,鱗粉にみられる筋構造(リッジ)及 び棚構造の形成とその構造転写について報告し てきた。本研究では熱インプリントによる樹脂 への形状転写について検討した。その結果, μ m オーダーの明構造については構造の一部の みが転写された。

# 蛍光×線分析法における飲料水に含ま れるミネラル分析のための前処理方法 の検討

小入羽裕治\* 小野寺浩\* 矢作徹

- \* 日本電子株式会社
- 「日本分析化学会」
- $(2016.9.14 \sim 16)$

蛍光 X 線分析による,飲料水に含まれるミネ ラル成分の定量分析精度向上の為,ナノインプ リント処理高分子フィルムを作製し,試料の薄 化と均一化を試みた。作製したナノインプリン ト処理高分子フィルムは,ミネラルの析出を安 定的に薄膜化と均一化し,高い試料調製再現性 を有していることを確認した。また,河川水認 証物質,軟水系ミネラルウォーターに対して, ナノインプリント処理高分子フィルムと Fundamental parameter 法を組み合せた定量 分析結果から,一定の定量精度が得られること を確認した。

# 混練型WPCにおける屋外暴露試験と促進耐候性試験の相関(ポスター発表)

江部憲一 関野登\*

- \* 岩手大学農学部
- 「第66回日本木材学会大会」
- $(2016.3.27 \sim 29)$

木材・プラスチック成形複合材:混練型 WPC (以下,WPC)は,耐候性の高い材料として注 目されている木質材料である。その高い耐候性 能発現メカニズムを明らかにするため,我々は WPC 表面の劣化現象の一つであるチョーキン グ現象に着目し,WPC の促進耐候性試験を行 った。この結果と全国7地域の屋外暴露試験の 結果との比較を行い、両試験法の相関および劣 化メカニズムの解析を行った。

## 冷却水路鋳ぐるみ金型による冷却促進 とそり低減

後藤喜一 大津加慎教 江部憲一 松木和久\* \*(公財)山形県産業技術振興機構

「プラスチック成形加工学会年次大会」

 $(2016.6.14 \sim 15)$ 

冷却促進による成形品のそり量低減への効 果を検討するために,通水する金型冷却水路を 変えて,収縮率が大きい結晶性樹脂ポリプロピ レン(PP)で箱形状を成形し,成形品のそり量 を比較した。その結果,通水しない場合は明ら かな内そりが生じたが,温調した場合は肉眼で は内そりと認識できない程度であった。特にコ ーナー部を効果的に除熱することで成形品のそ り量が大きく低減した。

# 山形県庄内産あつみかぶら由来乳酸菌 を活用した新規飲料開発

長俊広 菅原哲也 石塚健 中東憲治\* 中西 裕美子\* 平山明由\* 佐藤正人\*\*

\* 慶應義塾大学先端生命科学研究所,

\*\* 櫛引農村工業農業協同組合連合会

「平成27年度全国食品技術研究会」

(2015.11.5)

山形県庄内産あつみかぶら由来 Lactobacillus plantarum 6004株(以下,6004 株)を用いて甘酒発酵飲料開発の検討を行った。 6004株を用いた甘酒発酵飲料の味覚センサの 分析では、コントロールに比べて、苦味雑味、 旨味が低く、酸味が高いという結果であった。 CE/MS分析の結果、6004株で発酵させた甘酒は、 コントロールに比べて、アルギニン濃度が低く、 オルニチン濃度が高いという結果であった。

## 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 中東憲治\* 中西 裕美子\* 平山明由\* 大滝久美子\*\*

\* 慶應義塾大学先端生命科学研究所

\*\* 株式会社本長

「全国漬物検査協会」

(2016.2.25)

庄内試験場保有乳酸菌 Pediococcus parvulus 1072株(以下,1072株)を用いたキュウリ漬 けの食味向上要因解明のため、キュウリ漬けの CE/MS 分析および GC/MS 分析を行った。 CE/MS 分析では、明確な差は見られなかった が、GC/MS 分析では、1072株を使用したキュ ウリ漬けとコントロールで香気成分比に差が見 られた。

# ラ・フランス果肉へのカルシウム浸透 加工と果肉硬度の変化

野内義之 対馬里美

「第63回日本食品科学工学会」 (2016.8.26)

(2016.8.26)

ラ・フランス果肉の加熱加工による軟化と, 乳酸カルシウム溶液を浸透させた果肉の食感変 化,加熱後の軟化抑制効果を検討した。果肉の 破断荷重は約85℃,30 minの加熱加工後に, 加熱前の半分程度に低下した。カルシウム溶液 を浸透する事で破断荷重は上昇し,浸透したカ ルシウム溶液の濃度に依存して高い値を示し た。この事からカルシウム溶液の浸透加工がラ ・フランス果肉の加熱軟化抑制効果を有する事 が示唆された。

## ラッカセイ胚芽の生理機能と加工利用

菅原哲也 五十嵐喜治\* 若山正隆\*\* 鈴木規 男\*\*\*

\* 山形大学農学部,\*\*慶應義塾大学先端生命科学 研究所,\*\*\*株式会社でん六

「日本食品科学工学会平成 27 年度東北支部大 会」

(2015.10.31)

ラッカセイ (Arachis hypogaea) はマメ亜科 ラッカセイ属の一年草であり,種子を食用と し,日本では主に豆菓子やチョコレート菓子と して利用されている。近年,穀類や豆類の胚芽 には種々の生理活性成分が含まれることが報告 されているものの,ラッカセイ胚芽に関して は,ほとんど研究されていない。本研究では、ラ ッカセイ胚芽について、メタボローム解析を行い、機能性成分および呈味成分の網羅的な解析 を行うとともに、動物実験による機能評価を行った。 さらに、ラッカセイ胚芽の苦味マスキン グ技術を検討し、胚芽を利用した加工品開発を 実施した。

## ラッカセイ胚芽の焙煎加工後の成分変 動と加工利用

菅原哲也 五十嵐喜治\* 若山正隆\*\* 鈴木規 男\*\*\*

\* 山形大学農学部,\*\*慶應義塾大学先端生命科学 研究所,\*\*\*株式会社でん六

「日本食品工学会第17回大会」

(2016.8.4)

近年,穀類や豆類の胚芽には種々の生理活性 成分が含まれることが報告されるようになって いるものの,ラッカセイ胚芽に関しては,ほと んど研究されていない。本研究では,ラッカセ イ胚芽および子葉部位のメタボローム解析を行 い,機能性成分および呈味成分の網羅的な解析 を行うとともに,焙煎加工後の成分変化につい ても検討を行った。さらに,ラッカセイ胚芽(焙 煎試料)を添加した,ブロックチョコレートを 開発し,その特徴について既存商品と比較し た。

## 山形県庄内産メロンのラジカル消去活 性とメタボローム解析

菅原哲也 若山正隆\* 五十嵐喜治\*\*

\* 慶應義塾大学先端生命科学研究所, \*\*山形大学 農学部

「日本食品科学工学会第63回大会」

(2016.8.27)

メロン (Cucumis melo L.) はウリ科キュウ リ属の一年草であり,果実を食用とし,果肉の 色から赤肉種,青肉種に大別され,多様な品種 が全国で栽培されている。本研究では,庄内地 域で栽培される主要な栽培品種(4種)につい て,部位(果肉,果芯,果皮)ごとにラジカル消 去活性,総ポリフェノールを測定し,キャピラ リ電気泳動・質量分析計,高速液体クロマトグ ラフ質量分析計によるメタボローム解析を実施 した。これらの解析により,庄内地域で栽培さ れるメロンに含まれる機能性成分及び呈味成分 の網羅的な検討を行い,各部位,品種間で比較 した。

# 研究成果広報委員

金	内	秀	志	境			修
中	野	正	博	渡	部	善	幸
藤	野	知	樹	石	垣	浩	佳
齌	藤		洋	松	田	義	弘

# 山形県工業技術センター報告 No.48(2016)

2017年(平成 29年)3月 第1版発行 2018年(平成 30年)3月 第2版発行

- 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