

# 山形県工業技術センター報告

---

REPORTS OF YAMAGATA RESEARCH INSTITUTE OF TECHNOLOGY

---

No. 53 (2021)

山形県工業技術センター

---

YAMAGATA RESEARCH INSTITUTE OF TECHNOLOGY

---

# 目 次

## 論 文

低・中炭素鋼における球状化焼なましの改善	1
後藤仁 鈴木剛 松木俊朗 小川仁史 齋藤尨実	
球状黒鉛鋳鉄の基地組織のフェライト化に及ぼす黒鉛粒数及び冷却速度の影響	6
松木俊朗 後藤仁 齊藤寛史 五十嵐渉 高橋俊祐	
ポーラス超硬による機能性金型の開発	10
金澤直一郎 河野正博 鈴木庸久 大津加慎教	
CFRP 加工用の有気孔メタルボンド砥石の開発	15
櫻井孝之 佐々木雄悟 泉妻孝迪 村岡潤一	
ロボットハンド評価手法の確立とシミュレータ活用による Sler 支援技術の検討	19
一刀弘真 多田伸吾 今野俊介 齊藤梓	
3D-MEMS 加工と超微細転写技術の開発	24
矢作徹 山田直也 村山裕紀 加藤睦人 渡部善幸 峯田貴	
山形県産酒粕の特性を活用した新規食品開発	30
長俊広 城祥子 野内義之 菅原哲也	
デザイン思考によるステンレス鋼製ボールバルブの開発	38
木川喜裕 月本久美子 奥山直 岸亨 原嘉孝	
風合いの定量化に向けたハンドタフテッドカットパイルカーペットの官能評価と圧縮試験の検討	42
千葉一生	
チップポケット付き電着砥石を用いた CFRP の研削加工	47
村岡潤一 櫻井孝之 佐々木雄悟	

負荷曲線によるポーラス超硬の表面性状評価	51
江端潔 金澤直一郎 佐藤貴仁 大津加慎教	
破面観察による疲労破面やぜい性破面等の解析手法の習得	56
熊倉和之 古谷佳之	
軽量・高強度樹脂複合部材の成形技術の開発	61
後藤喜一	
複合酸化物を経由する白金の新規溶解プロセスに関する研修	65
高橋俊祐 粕谷亮	
熱溶解積層方式金属 3D プリンティング材料の開発	69
泉妻孝迪	
画像処理システムによる酒米溶解度判定方法の開発	75
工藤晋平 長谷川悠太 中村信介 高野秀昭 高橋義行	
蛍光 3 次元センシングを活用した新規果実加工・品質評価技術開発	79
菅原哲也 城祥子 長俊広 若山正隆	
加熱処理ラ・フランスの軟化抑制	84
野内義之 長俊広 城祥子 対馬里美	
県産ぶどう由来野生酵母の特性について	87
村岡義之 対馬里美	
抄 録	91

# CONTENTS

## Papers

Improvement of spheroidizing annealing in low and medium carbon steels.....	1
Hitoshi GOTO Takeshi SUZUKI Toshiro MATSUKI Hitoshi OGAWA Kazumi SAITO	
Effect of graphite grain number and cooling rate on ferrite formation of matrix of spheroidal graphite cast...	6
Toshiro MATSUKI Hitoshi GOTO Hiroshi SAITO Wataru IGARASHI Shunsuke TAKAHASHI	
Development of Functional Mold Using Porous Carbide.....	10
Naoichiro KANEZAWA Masahiro KONO Tsunehisa SUZUKI Yoshikazu OTSUKA	
Development of metal bonded grinding wheel with open pore for processing CFRP.....	15
Takayuki SAKURAI Yugo SASAKI Takamichi IZUNOME Jun-ichi MURAOKA	
Establishment of Robot Hand Evaluation Method and Study of Sler Support Technology by Using Simulator...	19
Hiromasa ITTO Shingo TADA Shunsuke KONNO Azusa SAITO	
Development of 3D-MEMS processing and ultra-fine transfer technology.....	24
Toru YAHAGI Naoya YAMADA Hiroki MURAYAMA Mutsuto KATO Yoshiyuki WATANABE Takashi MINETA	
Development of novel food products utilizing the characteristics of sake lees produced in Yamagata P...	30
Toshihiro CHO Sachiko SHIRO Yoshiyuki NOUCHI Tetsuya SUGAWARA	
Development of Stainless Steel Ball Valve by Design Thinking.....	38
Yoshihiro KIKAWA Kumiko TSUKIMOTO Nao OKUYAMA Toru KISHI Yoshitaka HARA	
Quantitative investigation of the texture on the examination of sensory evaluation and compression test of Hand tufted cut pile carpet.....	42
Kazuki CHIBA	

Grinding of CFRP using electroplated diamond tools having chip pockets·····	47
Jun-ichi MURAOKA    Takayuki SAKURAI    Yugo SASAKI	
Evaluation of surface texture on porous cemented carbide using the material ratio curve·····	51
Kiyoshi EBATA    Naoichiro KANEZAWA    Takahiro SATO    Yoshikazu OTSUKA	
Acquisition of analysis methods for fatigue and vulnerability breaking surfaces by the Fractography ···	56
Kazuyuki KUMAKURA    Yoshiyuki HURUYA	
Development of molding technology for lightweight, high-strength plastic composite parts·····	61
Kiichi GOTO	
Training about New Dissolution Process of Platinum via Double Oxides·····	65
Shunsuke TAKAHASHI    Ryo KASUYA	
Development of fused deposition modeling metal 3D printing material·····	69
Takamichi IZUNOME	
Development of a method for determining the solubility of sake rice using an image processing system···	75
Shinpei KUDO    Yuta HASEGAWA    Shinsuke NAKAMURA    Hideaki TAKANO Yoshiyuki TAKAHASHI	
Development of new fruit processing and quality evaluation technology utilizing fluorescent 3D sensing····	79
Tetsuya SUGAWARA    Sachiko SHIRO    Toshihiro CHO Masataka WAKAYAMA	
Food Texture Control of cooked ‘La France’ Pears·····	84
Yoshiyuki NOUCHI    Toshihiro CHO    Sachiko SHIRO    Satomi TSUSHIMA	
Characterization and Isolation of Wild Yeasts from Grapes Cultivated in YAMAGATA pref·····	87
Yoshiyuki MURAOKA    Satomi TSUSHIMA	
Abstracts ·····	91

# 低・中炭素鋼における球状化焼なましの改善

後藤仁 鈴木剛 松木俊朗 小川仁史 齋藤孝実

Improvement of spheroidizing annealing in low and medium carbon steels

Hitoshi GOTO Takeshi SUZUKI Toshiro MATSUKI Hitoshi OGAWA Kazumi SAITO

## 1 緒言

鋼製品の鍛造の前処理として、鍛造性の改善を目的とした炭化物の球状化焼なまし処理が行われている。一般に低・中炭素鋼の球状化焼なましは難しいとされており、また球状化焼なましについての文献も少なく、各社独自に研究を行い実施していることが多い。そのため、不完全な球状化により発生する鍛造時の不具合も多く、最適な処理条件が求められている。

本研究では、鍛造品の材料として使われ、球状化焼なまし処理が難しいとされる低・中炭素鋼の最適な球状化焼なまし処理の条件を把握することを目的とした。また、各熱処理条件が金属組織に及ぼす影響と球状化焼なましが及ぼす機械的性質への影響を調査した。

## 2 実験方法

### 2.1 球状化焼なまし熱処理実験

市販の圧延棒鋼 S45C (直径 16mm), S25C (直径 19mm) を長さ 20mm に切断し試験片を作製した。球状化焼なまし実験は、小型熱処理炉 (デンケン・ハイデンタル製 KDF-75) を用い、保持温度まで昇温したのち一定時間温度を保持後 600°C まで所定の速度で冷却し、その後常温まで炉内で冷却した。熱処理条件 (保持温度, 保持時間, 冷却速度, 昇温速度) を表 1 に示す。冷却後、試験片中央を切断し組織観察を行い処

理条件が金属組織に及ぼす影響を調査した。

### 2.2 組織変化熱処理実験

試験片については球状化焼なまし熱処理実験と同じ試験片を作製し、対象は S45C のみとし実験を行った。

保持温度 740°C, 保持時間 5 時間, 冷却速度 5°C/h での球状化焼なまし処理の工程中において、炉から試験片を取り出し水に入れ冷却した。試験条件を表 2, 試験模式図を図 1 に示す。

各温度時点での金属組織観察を行い、保持時間が金属組織に与える影響や冷却工程中の金属組織の変化について調査した。

表 2 組織変化確認熱処理条件

	炉から取り出す温度 (°C)	冷却方法
中炭素鋼 S45C	740 (保持時間 1h, 5h) 720, 710, 700, 650	水冷

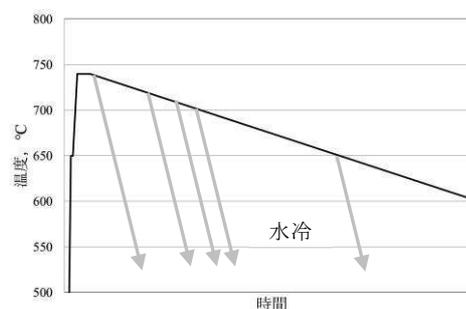


図 1 試験模式図

表 1 球状化焼なましの熱処理条件

	保持温度 (°C)	保持時間 (h)	冷却速度 (°C/h)	昇温速度 (°C/h)
中炭素鋼 S45C	730, 740, 750, 780	1, 5, 10, 40	5, 10, 30	5, 10, 2000
低炭素鋼 S25C	730, 740, 790, 820	1, 5, 10	5, 10, 30	2000

### 2.3 引張試験

熱処理実験にて炭化物の球状化が確認された処理温度 740°Cにて保持時間、冷却速度を変えて引張試験片を作製した。作製した引張試験片を用いて球状化焼なましを機械的性質に及ぼす影響を評価した。なお、引張試験用の供試材の球状化焼なまし処理は、実現場を想定し、500~700°Cまで所定の速度で冷却後、炉から取り出して空冷した。比較試験片として標準的な焼鈍し品も作製した。標準焼なまし条件は、S45Cでは810°C1時間保持後炉冷(60°C/h)、S25Cでは880°C1時間保持後炉冷(60°C/h)とした。熱処理後、引張試験片形状(平行部;直径8mm,長さ56mm)に加工し精密万能試験機((株)島津製作所製 オートグラフ AG-100kNX)にて引張試験を行った。

また、掴み部の一部を切断しロックウェル硬度計(松沢精機(株) RXT-2型)を用いてロックウェルBスケールで硬度測定を行った。

## 3 実験結果および考察

### 3.1.1 中炭素鋼球状化焼なまし熱処理実験

図2に、中炭素鋼(S45C)について、保持温度を変えた場合の金属組織を示す。保持温度がA1変態点直上の740°Cで最も球状化の状態が良く、また均一になっている。温度が750°C以上になると炭化物は柱状に成長する事が分かった。保持温度が高い場合には、炭化物の析出核が素地に溶け込んでしまうため球状にならず、パーライト状に析出してしまふものと考えられる<sup>2)</sup>。

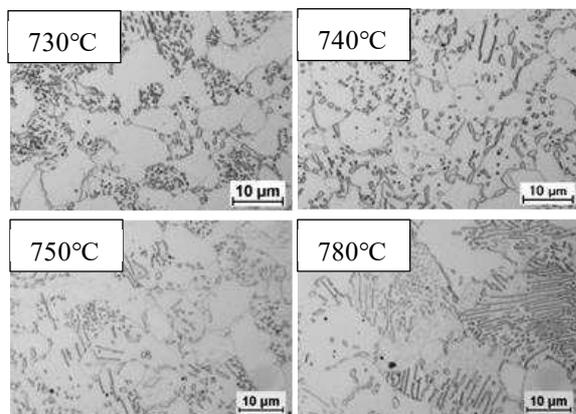


図2 保持温度の違いによる金属組織 (S45C, 保持時間1時間, 600°Cまで5°C/h冷却)

図3に保持時間を変えた場合の金属組織を示す。保持時間が短い場合は表面側と中心部で球

状化の進行が異なり、5時間の場合に表面側と中心部での差が少なくなる事が分かった。また、10時間以上では、小さな炭化物は素地に溶け込み減少していく事が分かった。ただし、時間については今回の試験片の場合であり、実際の製品の大きさにより更に保持時間が必要となることも考えられる。

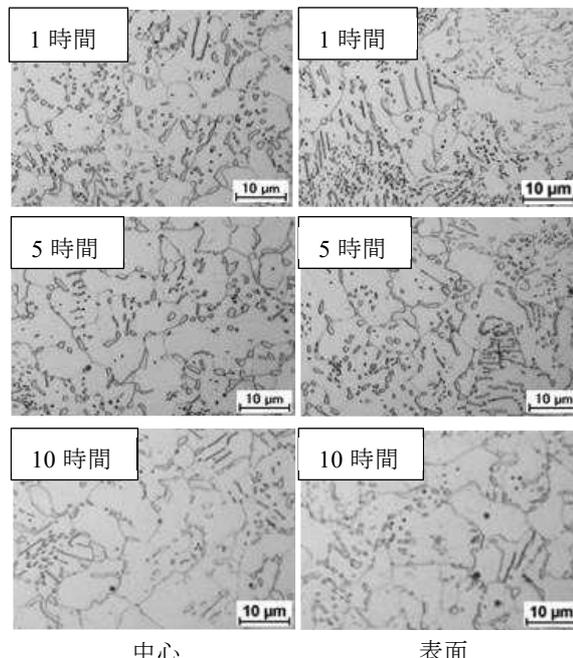


図3 保持時間の違いによる金属組織 (S45C, 保持温度740°C, 600°Cまで5°C/h冷却)

図4に冷却速度を変えた場合の金属組織を示す。球状化の割合は冷却速度に依存し、5°C/hが最も球状化に最適であった。冷却速度が10°C/h以上になると炭化物は柱状に成長することが分かった。これは、冷却速度が早いと炭化物が表面張力により球状化する前に組織が固まるため<sup>3)</sup>と考えられる。

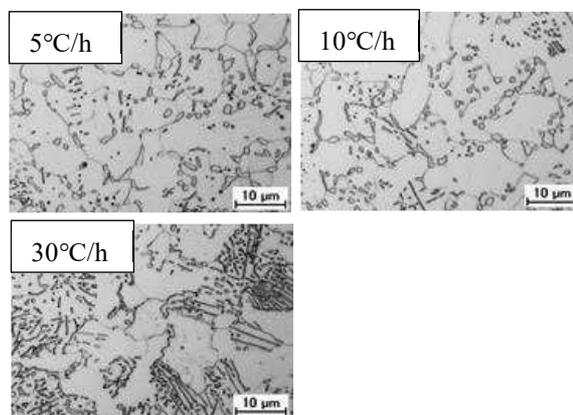


図4 冷却速度の違いによる金属組織 (S45C, 保持温度740°C, 保持時間1時間)

### 3.1.2 低炭素鋼球状化焼なまし熱処理実験

図5に、低炭素鋼(S25C)について、保持温度を変えた場合の金属組織を示す。中炭素鋼同様に保持温度がA1変態点直上の740°Cで最も球状化の状態が良く、また均一になっている。保持温度が高くなると結晶粒が大きくなり、炭化物は結晶粒界近傍に柱状に成長する事が分かった。保持温度が高い場合には、中炭素鋼同様に炭化物の析出核が素地に溶け込んでしまうため球状にはならず、パーライト状に析出してしまふものと考えられる<sup>2)</sup>。

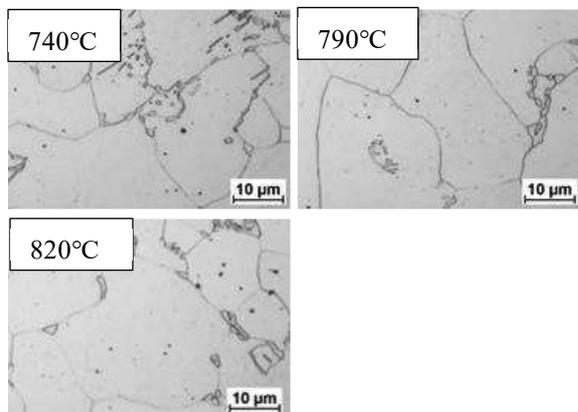


図5 保持温度の違いによる金属組織 (S25C, 保持時間1時間, 600°Cまで5°C/h冷却)

図6に保持時間を変えた場合の金属組織を示す。中炭素鋼同様に保持時間が短い場合は表面側と中心部で球状化の進行が異なり、5時間の

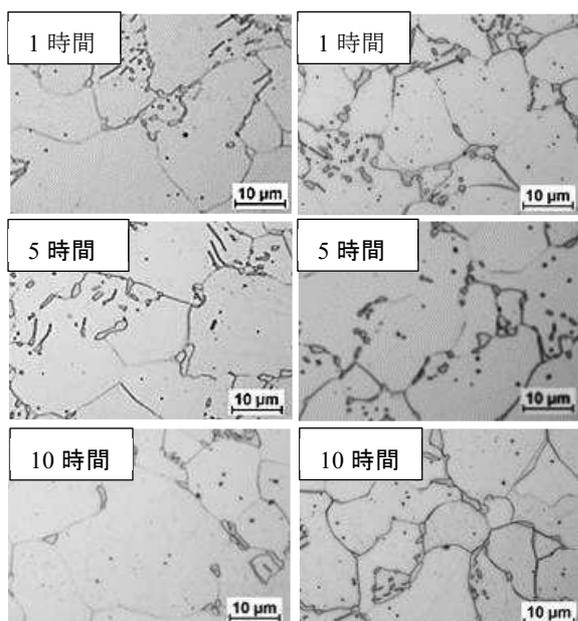


図6 保持時間の違いによる金属組織 (S25C, 保持温度740°C, 600°Cまで5°C/hr冷却)

場合に表面側と中心部での差が少なくなる事が分かった。また、10時間以上では、小さな炭化物は素地に溶け込み減少し結晶粒界近傍に偏析していく事が分かった。

図7に冷却速度を変えた場合の金属組織を示す。球状化の割合は冷却速度に依存し、5°C/hが最も球状化に最適であった。冷却速度が10°C/h以上になると炭化物は柱状に成長することが分かった。これについては、中炭素鋼同様と考えられる。

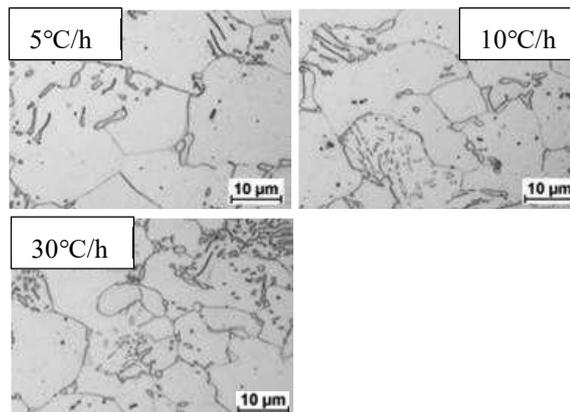


図7 冷却速度の違いによる金属組織 (S25C, 保持温度740°C, 保持時間1時間)

### 3.2 組織変化熱処理実験

図8に試験片を740°Cにて1時間保持後、5時間保持後に水冷した金属組織を示す。この図においてマルテンサイトに見える組織は、処理中はオーステナイト状態にあったと思われる。保持時間が長くなることにより、組織中のフェライト、パーライトは減少しオーステナイトが増加することが分かった。オーステナイトは炭素や他の元素が固溶し均一に分散した組織であることは知られている。球状化焼なましでは保持時間が長くなると、オーステナイト増えるため、球状化セメンタイトも広く均一に分散して析出するものと思われる。

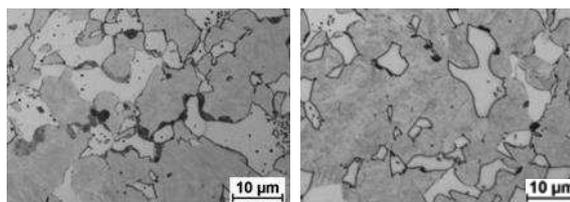


図8 保持時間の違いによる金属組織の変化 (S45C, 保持温度740°C, 各時間から水冷)

図 9 に冷却過程における金属組織を示す。740°C, 1 時間保持後各温度まで冷却速度 5°C/h で制御し, 各温度到達後に炉から取り出し水冷を行った。720°Cで水冷した場合では 740°Cから水冷した場合と同じマルテンサイト及びフェライト, パーライト組織となっていた。しかし, 710°Cにて水冷した物は素地がフェライトになり, 球状化セメンタイトが析出していた。これにより, 冷却時の変態点は 720°C~710°Cにあったと思われる。700°C, 650°Cからも水冷を行ったが, 炉から出す温度が低い程球状化セメンタイトの量が多い結果となった。

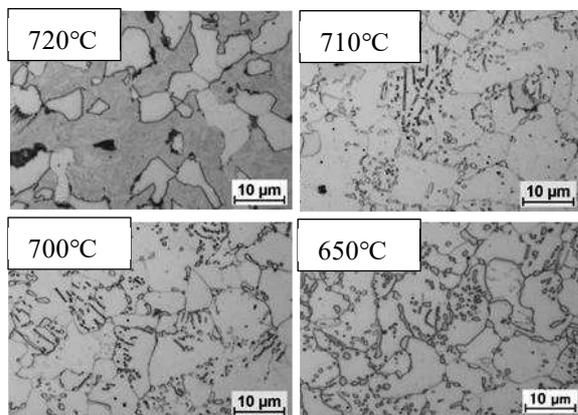


図 9 炉出し温度違いによる金属組織変化 (S45C, 740°C1 時間保持後各温度から水冷)

### 3.3 引張試験

図 10, 11 に, 引張試験の結果を示す。標準的な焼なましに比べ, いずれの球状化焼なまし条件でも伸びは増大し, 引張強さは低下した。

中炭素鋼では, 最も効果があった処理条件では伸びはおよそ 3 割向上し, 引張強さがおよそ 2 割低減した。低炭素鋼では, 伸びは 1 割向上, 引張強さはおよそ 1 割低減となった。この要因としては, 低炭素鋼は元々ほぼフェライト中心の組織のため, 球状化焼なましによる効果が少なかったものと考えられる。

いずれにおいても保持時間による差は見られなかったが, 冷却速度による差は顕著に見られた。これは, 冷却速度が大きくなると炭化物は柱状に成長するためであり, 柱状に成長した炭化物は材料の変形を阻害するためと考えられる。

図 12, 13 に炉から取り出す温度を変えた場合の引張試験結果を示す。取出し温度 500~700°Cの範囲で, 引張強さや伸びに大きな差は見られなかった。中炭素鋼, 低炭素鋼のいずれ

においても, 取出し温度が変わってもセメンタイトは球状化しており素地もフェライト組織に変わっているため, 素材が同じであればほぼ同等と考えられる。

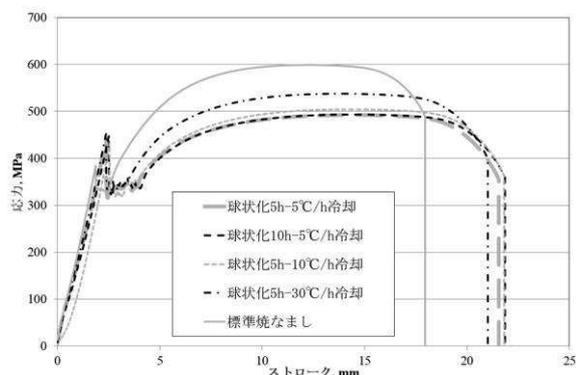


図 10 処理条件違いの引張試験結果 (S45C, 保持温度 740°C, 600°C以下空冷)

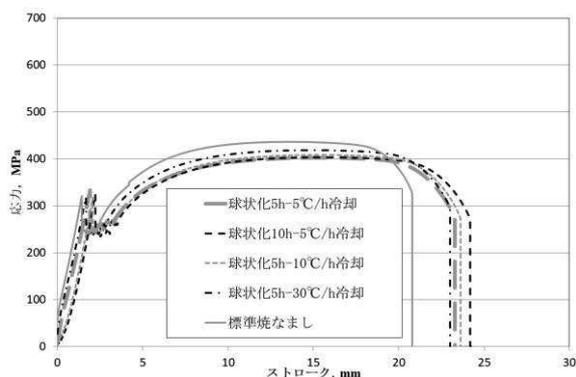


図 11 処理条件違いの引張試験結果 (S25C, 保持温度 740°C, 600°C以下空冷)

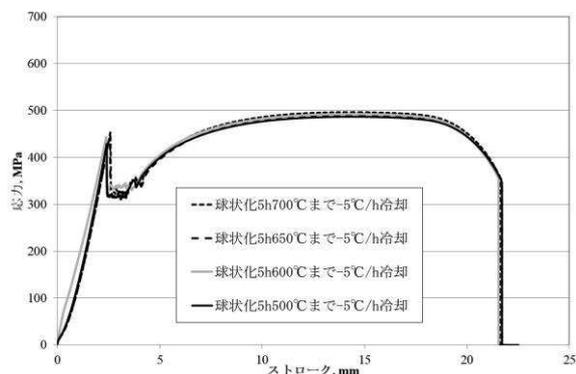


図 12 取出し温度違いの引張試験結果 (S45C, 740°C1h 保持後各温度まで 5°C/h 冷却)

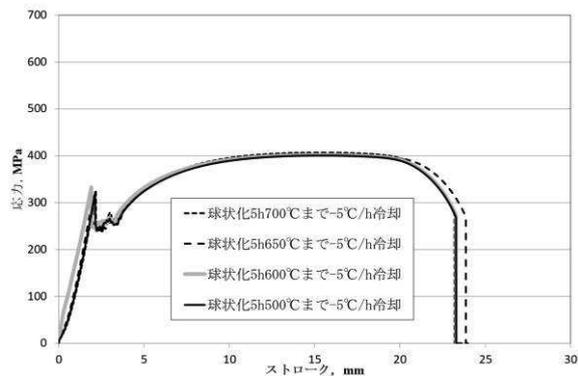


図 13 取出し温度違いの引張試験結果  
( S25C, 740°C1h 保持後各温度まで 5°C/h 冷却)

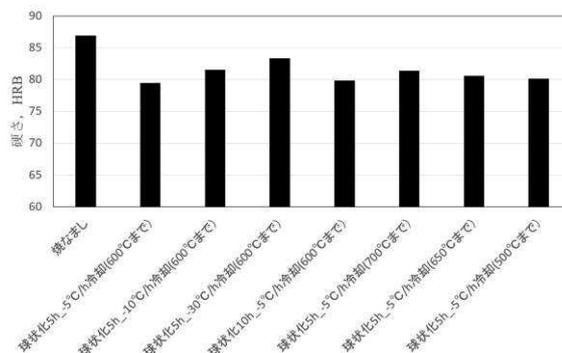


図 14 引張試験片の硬さ測定結果  
(S45C)

図 14, 15 に引張試験片のロックウェル B スケールでの硬さ測定結果を示す。中炭素鋼においては、標準焼なまし品と比較して球状化処理品はいずれも硬さは低下していた。低炭素鋼では、標準焼なまし品よりも硬さが低下した物もあるが、同等の物も見られた。中炭素鋼、低炭素鋼のいずれにおいても冷却速度が早くなると硬くなる傾向が見られた。また、炉から取り出す温度が低い程硬さが低下する傾向が見られた。ただし、その硬度は僅かであった。そのため、硬さ測定により引張強さや伸びを推定することは困難であり、硬さ測定によって球状化焼なましの合否判定を行うことはできないと思われる。

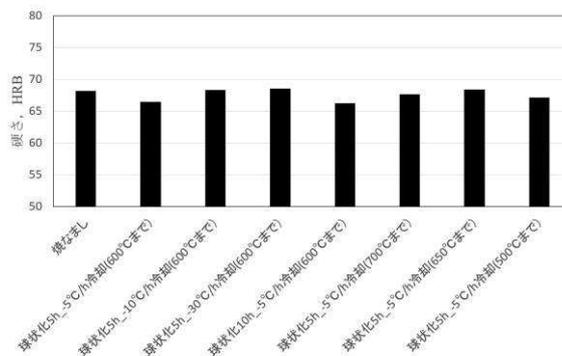


図 15 引張試験片の硬さ測定結果  
(S25C)

#### 4 結 言

本研究で得られた知見は以下のとおりである。

- 1) 低・中炭素鋼の球状化焼なましにおいて、最適な保持温度は A1 変態点直上の 740°C、冷却速度は 5°C/h である。
- 2) 保持時間が長すぎると、小さな球状炭化物は素地に溶け込む。
- 3) 球状化焼なましの冷却時は 710°C で炉から取出しても球状化組織を得ることができる。
- 4) 球状化焼なましでは、標準的な焼なましに比べ伸びが増大し、引張強さは低下した。硬さについては、ほぼ同等である。

#### 文 献

- 1) 斎藤利生：日本金属学会誌(1965), 第 10 号, 第 29 巻, 995 頁.
- 2) 中野平：鉄と鋼, 第 58 年(1972), 第 14 号, 88 頁.
- 3) (社)日本熱処理技術協会編: 入門・金属材料の組織と性質(社)日本熱処理技術協会(2004), 47 頁.

# 球状黒鉛鑄鉄の基地組織のフェライト化に及ぼす 黒鉛粒数及び冷却速度の影響

松木俊朗 後藤仁 齊藤寛史 五十嵐渉 高橋俊祐

Effect of graphite grain number and cooling rate on ferrite formation of matrix of spheroidal graphite cast iron

Toshiro MATSUKI Hitoshi GOTO Hiroshi SAITO  
Wataru IGARASHI Shunsuke TAKAHASHI

## 1 緒言

球状黒鉛鑄鉄（FCD）の機械的性質は、一般に基地組織を構成するフェライトとパーライトの量比により決まり<sup>1)</sup>、パーライトが多いほど強さや硬さが増し、フェライトが多いほど伸びや衝撃値が向上する。特に、高延性が求められるガスバルブ部品等では、基地組織を全てフェライトとする必要がある。基地組織をフェライト化するためには、けい素（Si）を増やすといった化学成分の調整のほか、冷却速度を小さくすることが有効とされている<sup>2)</sup>。例えば、熱処理により基地組織を全フェライト化するための条件として、900～950℃での保持後に650～800℃の範囲を20℃/h以下で冷却する方法や、900～950℃での保持後に700℃まで冷却してその温度で数時間保持する方法などが提案されている<sup>3)</sup>。いずれも、鑄鉄の共析変態（フェライト/パーライト変態）付近の冷却速度を制御することにより、基地組織をフェライト化する手法である。

一方、熱処理時間の短縮による生産効率の向

上や、鑄放し（熱処理省略）でのフェライト化に対する要求もあり、冷却速度と基地組織との関係についてより詳細な情報が不可欠である。また、図1のような肉厚変動のある鑄鉄品では、部位によりフェライト量に差が生じることがあり、加えて黒鉛粒数にも違いが見られるため、黒鉛粒数が基地組織に及ぼす影響についても調査する必要がある。

そこで、本研究ではFCDの熱処理実験を行い、基地組織のフェライト化に及ぼす黒鉛粒数及び冷却速度の影響を調べた。

## 2 実験方法

本研究では、同一の溶湯、すなわち化学組成が同一で黒鉛粒数が異なる試験片を作製して評価した。

供試材の材質はFCD400～450相当とし、組成をFe-3.6mass%C（以下massは省略）-2.6%Si-0.2%Mnとした。溶解には誘導溶解炉（9.9kHz，50kW）を用い、高純度銑鉄、電解鉄、合金鉄等を配合して元湯を調製した後、サンドイッチ法

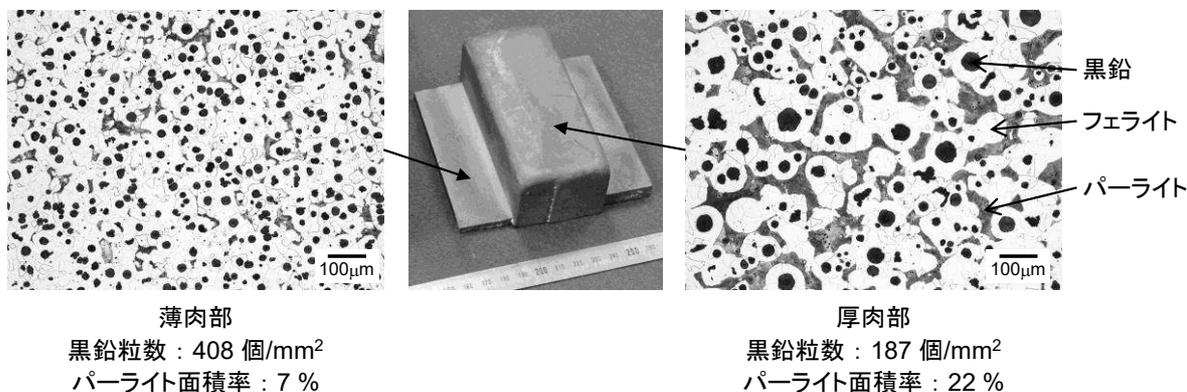


図1 肉厚変動の大きい鑄鉄品の鑄放し組織の例

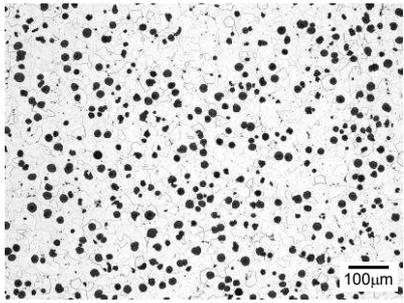
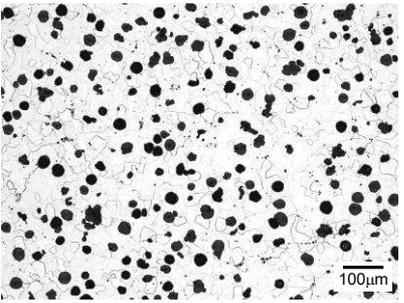
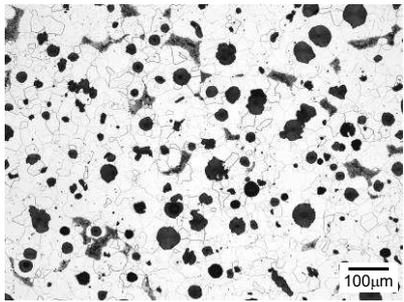
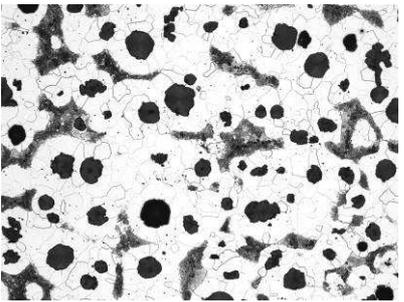
試験片	t 5 mm	t 10 mm
ミクロ組織		
黒鉛粒数	450 個/mm <sup>2</sup>	256 個/mm <sup>2</sup>
パーライト面積率	≤1 %	≤1 %
試験片	t 20 mm	t 50 mm
ミクロ組織		
黒鉛粒数	141 個/mm <sup>2</sup>	101 個/mm <sup>2</sup>
パーライト面積率	6 %	11 %

図 2 黒鉛粒数の異なる熱処理試験片のミクロ組織 (冷却速度 5°C/min)

による球状化处理(Fe-45%Si-3.9%Mg 合金添加)及び接種(Fe-74%Si-0.91%Sr-0.42%Al 合金添加)を行い、鑄型に注湯した。鑄型は、凝固時の冷却速度に差をつけて黒鉛粒数を変えることを目的として、評価部の肉厚(t)が5, 10, 20の板状及び50mmのYブロック(C号準拠)のCO<sub>2</sub>型とした。得られた供試材について、評価部を縦5mm×横5mm×高さ10mmのブロック状に切り出して熱処理試験片とした。

熱処理には熱機械分析装置((株)島津製作所製, TMA-50H)を用い、アルゴン雰囲気、900°Cで1h保持した後、900°Cから500°Cまで冷却速度を1~36°C/minの範囲で冷却し、その後炉内で自然冷却した。

ミクロ組織の観察は熱処理前後で実施し、熱処理後においては脱炭等の影響を考慮し側面から2mm研磨して観察した。組織解析には画像処理ソフトウェア(三谷商事(株)製, WinROOF)を用い、黒鉛組織については円相当径10µm以上の黒鉛を対象に粒数を計測した。また、基地組織についてはパーライト面積率により評価することとし、視野全体から黒鉛を除いた領域に

占めるパーライトの割合を計測した。したがって、パーライト面積率+フェライト面積率=100%の関係が成立する。なお、本研究では計測したパーライト面積率が1%以下となるものを全フェライト組織とした。

### 3 実験結果および考察

図2に冷却速度5°C/minで熱処理した各試験片のミクロ組織を示す。同じ冷却速度でも黒鉛粒数が多いほどパーライト面積率が低い傾向となり、t5及びt10mm試験片では、冷却速度が5°C/minでも全フェライト組織が得られる。

図3にパーライト面積率に及ぼす冷却速度及び黒鉛粒数の影響を示す。同じ冷却速度でも黒鉛粒数が多いほどパーライト面積率が低くなる。また、黒鉛粒数ごとに、パーライト面積率(1%以下となるプロットを除く)と冷却速度の平方根との間に直線関係が認められる。それぞれの回帰直線で、パーライト面積率0%に相当するx切片の値は全フェライト組織が得られる最大の冷却速度を示し、傾きは冷却速度の変化がパーライト面積率に及ぼす影響の度合いを示すと

考えられる。

図4に各回帰直線のx切片と黒鉛粒数との関係を示す。x切片は黒鉛粒数の逆数と直線関係があり、黒鉛粒数が多いほどx切片が大きくなる。すなわち、黒鉛粒数が多いほど、より大きな冷却速度でも全フェライト組織が得られることを示している。また、この図の斜線で塗りつぶした領域は全フェライト組織が得られる条件を示している。この関係より、肉厚変動が大きい製品の熱処理で、一般に黒鉛粒数が少なくなる■のプロットに相当するような厚肉部の全フェライト化条件を調べれば、他の部位を含めて製品全体を全フェライト化できると考えられる。

図5に、図3の各回帰直線の傾きと黒鉛粒数との関係を示す。傾きは黒鉛粒数と直線関係があり、黒鉛粒数が多いほど傾きが小さくなる。したがって、黒鉛粒数が多いほど冷却速度が変化しても基地組織が変化しにくいことがわかる。

以上の結果より、黒鉛粒数が多いほど、より大きな冷却速度で、すなわちより短時間でFCDをフェライト化できる。また、黒鉛粒数が多ければパーライト面積率の冷却速度依存性が低減され、より均一な組織を得やすくなると考えられる。したがって、黒鉛粒数の増加は基地組織のフェライト化に有効であり、実操業においては接種処理を十分に行い、製品全体の黒鉛粒数を増加させることも効果的と考える。

また、図3の各回帰直線は、パーライト面積率 $P$ 、冷却速度 $V$ とすると以下の式で示される。

$$P = A \times \sqrt{V} + B \quad \dots(1)$$

式(1)で $A$ は傾き、 $B$ は $y$ 切片で、 $x$ 切片を $C$ とすると $C = -B/A$ である。式(1)を変形すると、

$$\sqrt{V} = \frac{P}{A} - \frac{B}{A} = \frac{P}{A} + C \quad \dots(2)$$

となる。図4及び図5より傾き $A$ と $x$ 切片 $C$ は黒鉛粒数 $N$ に依存することがわかっているため、これらの関係を踏まえると以下の式が得られる。

$$\sqrt{V} = \frac{P}{a \times N + b} + \left( \frac{c}{N} + d \right) \quad \dots(3)$$

式(3)の $a \sim d$ は定数で、 $a$ 及び $b$ はそれぞれ図5の傾きと $y$ 切片、 $c$ 及び $d$ は図4の傾きと $y$ 切片である。定数は供試材の化学組成や製法により決まると考えられ、本研究では $a = -0.0387$ 、 $b = 21.1$ 、 $c = -216$ 、 $d = 3.49$ となる。式(3)は、黒鉛粒数がパーライト面積率、すなわち基地組織

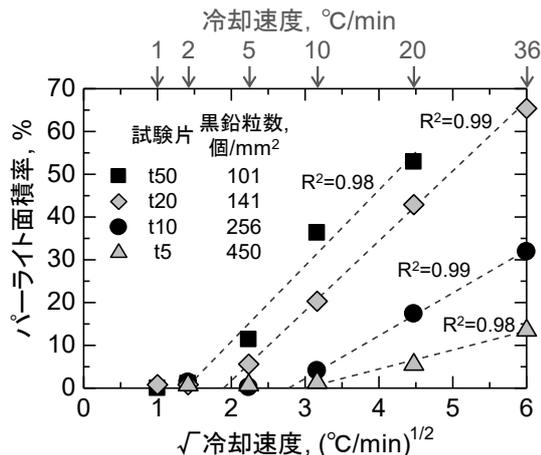


図3 パーライト面積率に及ぼす冷却速度及び黒鉛粒数の影響

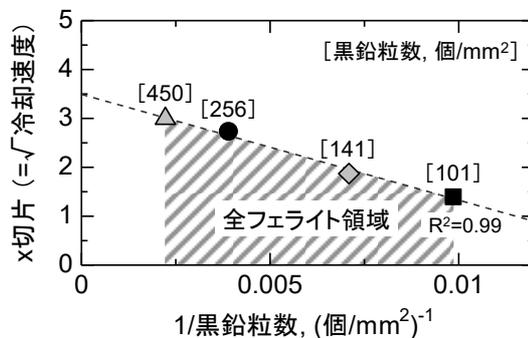


図4 図3の各回帰直線のx切片と黒鉛粒数との関係

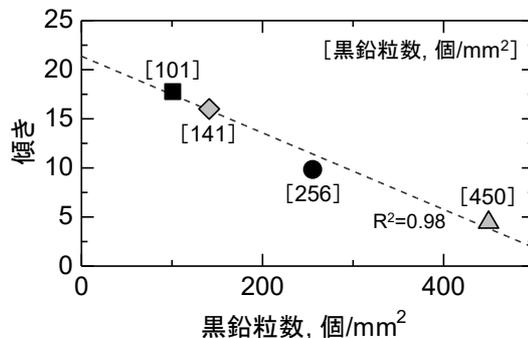


図5 図3の各回帰直線の傾きと黒鉛粒数との関係

を決定する因子の一つであることを示している。この式が成立する範囲では、 $N$ を把握することで $P$ と $V$ との関係が決まるため、実測やシミュレーションで調べた冷却速度からパーライト面積率を予測する、といった活用が期待できる。

冷却速度と基地組織との関係については、小林ら<sup>4,5)</sup>がねずみ鉄(片状黒鉛鉄)の鑄放し組織において、フェライト面積率と共晶反応(凝固)以降の冷却速度の平方根との間に直線

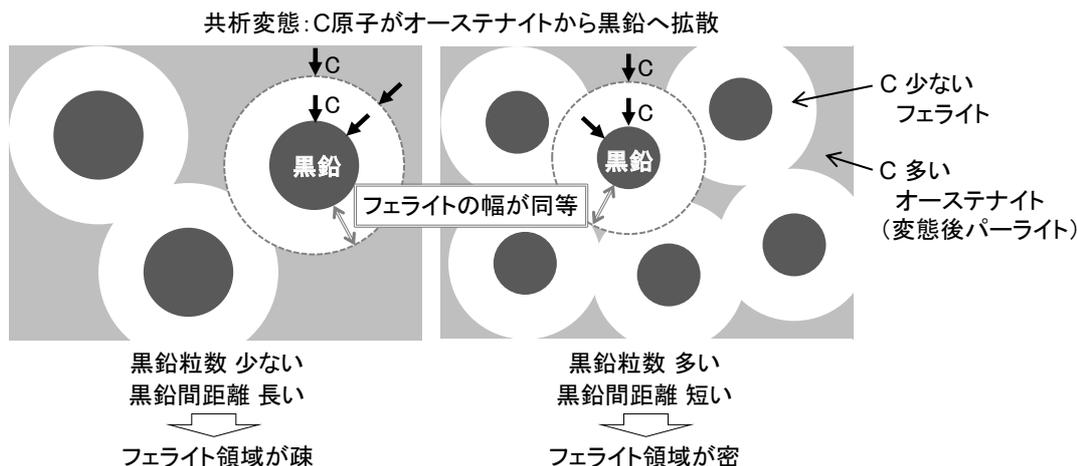


図6 共析変態における黒鉛粒数及び黒鉛間距離の影響の模式図

関係が成立することを報告している。本研究では黒鉛の形状は異なるものの、基本的に同様の関係が成立した。一方、黒鉛粒数により直線の傾きやx切片が異なる点は新たな知見である。

黒鉛粒数がパーライト面積率に影響する要因として、黒鉛間距離の違いが考えられる。本研究で実施した熱処理は、試験片を共析変態温度(概ね750~800°C)以上に加熱して基地組織をオーステナイト化した後、共析変態温度以下まで冷却してフェライト又はパーライトを生成させるものである。共析変態ではオーステナイトから黒鉛への炭素(C)の拡散が生じる<sup>6)</sup>。仮に組成や熱履歴が同一で、共析変態に伴うCの拡散挙動も同等であると仮定した場合、図6に示すように黒鉛周囲に生じるリング状のフェライトの幅も同等になると想定される。しかし、黒鉛粒数が多く黒鉛間距離が短いほどフェライト領域は密となり、組織全体でのフェライト面積率が大きくなると考えられる。

ところで、本研究では実験装置の仕様の関係で冷却速度1~36°C/minの範囲で実験を行い、概ねパーライト面積率60%以下の領域で冷却速度の平方根に対する直線性を確認した。一方、別の電気炉を用いた予備実験では、冷却速度100°C/min以上となる条件において図3で示した直線から外れ、パーライト面積率が増えにくくなる結果が得られている。当該試料の組織観察を行ったところ、黒鉛近傍にフェライトの析出が見られた。このことについて、中田ら<sup>7)</sup>はFCDの連続冷却変態図(CCT図)を作成し、変態初期にフェライトが析出することを報告している。この中で、冷却過程で黒鉛の成長が生じ、

黒鉛に接するオーステナイト中のC量が低下することで、フェライトが析出しやすくなったと考察している。また、FCDではミクロ的な偏析により黒鉛近傍のけい素(Si)量が多くなることも、フェライトの析出に影響している可能性がある。したがって、本研究で得られた式(3)の機構や成立する条件については、今後より詳細な検討が必要である。

#### 4 結 言

FCDの熱処理時の基地組織に及ぼす黒鉛粒数及び冷却速度の影響を調べ、以下の知見を得た。

- 1) FCDの基地組織は、同等の冷却速度において黒鉛粒数が多いほどフェライト化しやすい。
- 2) パーライト面積率と冷却速度の平方根との間に直線関係が成立し、その直線の傾きや切片は黒鉛粒数により変化する。

#### 文 献

- 1) 日本鑄造工学会編：新版鑄鉄の材質，日本鑄造工学会，2012，39頁。
- 2) 日本鑄造工学会編：新版鑄鉄の材質，日本鑄造工学会，2012，41頁。
- 3) 日本鑄造工学会編：新版鑄鉄の材質，日本鑄造工学会，2012，128頁。
- 4) 小林武，津田昌利：鑄物，45(1973)673。
- 5) 小林武，津田昌利：鑄物，47(1975)3。
- 6) 中江秀雄：鑄造工学，88(2016)47。
- 7) 中田毅，松本洋，春日井孝昌，小川満晴：鑄物，64(1992)543。

# ポーラス超硬による機能性金型の開発

金澤直一郎\* 河野正博\*\* 鈴木庸久\*\*\* 大津加慎教

## Development of Functional Mold Using Porous Carbide

Naoichiro KANEZAWA\* Masahiro KONO\*\* Tsunehisa SUZUKI\*\*\* Yoshikazu OTSUKA

### 1 緒言

年間1兆個のセンサーデバイスが生産される社会（トリリオンセンサー社会）が実現しつつあり、センサーデバイスである半導体素子を製造するにあたっては、生産の効率を上げることが大きな課題となる半導体の封止工程で用いられる金型において、吸引孔のつまりやボイドの発生により生産性低下を引き起こす揮発成分の影響の軽減が望まれている。また、高機能性の付与が期待されるスーパーエンジニアリングプラスチック成形分野では、揮発成分が多く発生する樹脂材料へ対応したガス抜けの良い金型の要求が高まっている。通気率を有する材料であるポーラス超硬の通気率制御技術<sup>1)</sup>および半導体パッケージに求められる精度でのポーラス超硬の加工技術を確立し、揮発成分が成形性の課題である半導体封止用および厚肉成形が困難なスーパーエンジニアリングプラスチックであるポリイミド<sup>2)</sup>成形用の金型を作製した。金型の通気率は現行のものと比較して5倍以上、ポリイミド成形に関しては10mm以上の厚さの成形体を得ることを目標とした。

### 2 実験方法

#### 2.1 ポーラス超硬の加工

ポーラス超硬は粒子径が100 $\mu\text{m}$ 程度の粗粒のものと10 $\mu\text{m}$ 程度の細粒のもの2種を用い、平面研削（(株)アマダマシンツール製、MEISTER-G3）ならびに放電加工（三菱電機(株)製、EA8PS+FP80PS）を行った。加工面性状は非接触式の形状解析レーザー顕微鏡（(株)キーエンス製、VK-X1000）と接触式の表面粗さ・輪郭形状測定機（(株)ミツトヨ製、SV-C4500S4）を用いた。

#### 2.2 ポーラス超硬の通気率制御

ポーラス超硬に対して封孔処理および開孔処理に用いる薬剤種ならびに開孔剤処理条件の検討を行った。通気率の測定は、自社で構築した装置を用いて評価した。封孔処理に用いる封孔剤種と封孔処理条件ならびに脱封孔剤処理条件、開孔処理に用いる開孔剤種と開孔処理条件を検討した。

#### 2.3 半導体モールド金型

トランスファーモールド用の成形金型を作製して成形試験（エムテックスマツムラ(株)製、ATOM-F1）を行った。得られた成形品10個の厚さを9か所で測定し、形状精度を変動係数（標準偏差/平均厚さ）で評価した。

#### 2.4 ポリイミド成形金型

ポリイミド成形用の金型を作製して真空プレスユニット（VIC インターナショナル(株)製、移動式真空プレスユニット）を用いて成形を行った。成形に用いたポリアミック酸粉末は、ポリアミック酸ワニス（(株)T&K TOKA 社製、PAA-1）から調製した。得られた成形品の厚さ測定と赤外分光分析装置（(株)パーキンエルマージャパン製、Frontier Gold FTIR Spotlight400）によるイミド化率評価を行った。

### 3 実験結果および考察

#### 3.1 ポーラス超硬の平面研削加工

封孔処理を行わないものと封孔処理を行ったものについて種々条件を変えて加工した。#140砥粒のレジンボンド砥石を用いた切込み深さ5 $\mu\text{m}$ （総切込み量0.5mm）での粗粒ポーラス超硬試料の被加工面のマイクロスコープ像を図1に、通気率測定結果を表1に示す。封孔処理を行うことで加工時の超硬粒子の脱落が抑制されることが確認された。通気率の維持率は封孔処理の有無で88%から94%へと向上した。

【平成30～令和2年度 戦略的基盤技術高度化支援事業 ポーラス超硬による機能性金型の開発】

\*株式会社カナック \*\*エムテックスマツムラ株式会社 \*\*\*秋田県立大学

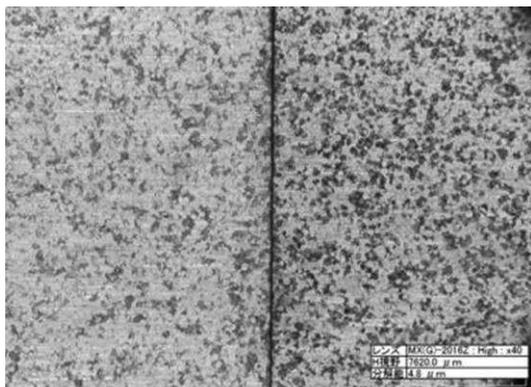


図 1 #140 砥粒のレジンボンド砥石での被加工面（総切込み量 0.5mm）  
左：封孔処理あり，右：封孔処理なし

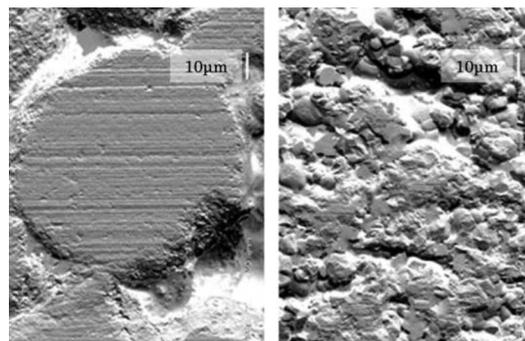


図 2 #140 砥粒のレジンボンド砥石での被加工面の凹凸像  
左：粗粒ポーラス超硬，  
右：細粒ポーラス超硬

表 1 平面研削加工前後での通気率, m<sup>2</sup>

通気率	封孔処理あり	封孔処理なし
加工前	$1.41 \times 10^{-13}$	$1.29 \times 10^{-13}$
加工後	$1.32 \times 10^{-13}$	$1.14 \times 10^{-13}$

粗粒のポーラス超硬では適切な研削条件を設定することにより表面性状パラメータ P<sub>dc</sub> での評価で 1.43 μm の粗さを達成できた。しかし、細粒のポーラス超硬では 10 μm 未満の粗さは得られなかった。粗粒及び細粒のポーラス超硬の研削面の電子顕微鏡の凹凸像と FFT 解析例を図 2 および図 3 に示す。粗粒ポーラス超硬では、研削痕に相当する 1 μm 程度の振幅が強く観察されているのに対し、細粒ポーラス超硬では多種の周波数が観察されている。これは、粗粒ポーラス超硬では研削による超硬粒子の微小切削の影響が支配的であるが、細粒ポーラス超硬では粒径が 5~10 μm の超硬粒子の脱落の影響が大きくなるためと考えられる。

### 3.2 ポーラス超硬の型彫放電加工

銅タングステン合金を用いた型彫放電加工では、平面研削加工と比較して通気率の低下が大きくなった。粗粒ポーラス超硬試料の被加工面および断面の電子顕微鏡像を図 4 に、通気率測定結果を表 2 に示す。熔融再凝固層が形成され、超硬粒子にクラックが発生しているのが観察された。封孔処理を行わずに放電加工を行と、通気率は 30%まで低下するが、封孔処理を行ったものでは 82%と通気率の低下は抑制された。これは封孔処理により、放電加工によるポーラス

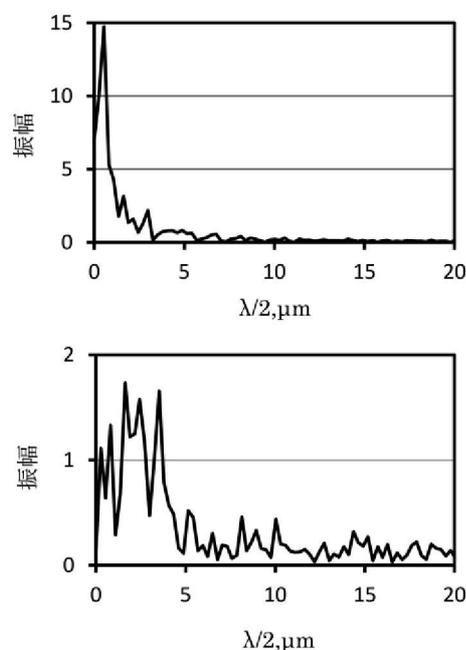


図 3 研削面の FFT 解析例

上：粗粒ポーラス超硬，  
下：細粒ポーラス超硬

超硬内部の空孔のつまりが抑制されたためと考えられる。封孔処理を行ったものを行わなかったものの放電加工試料内部の電子顕微鏡写真を図 5 に示す。封孔処理を行ったものは、封孔処理を行っていない試料に比べて空孔のつまりが少なくなっているのが観察された。

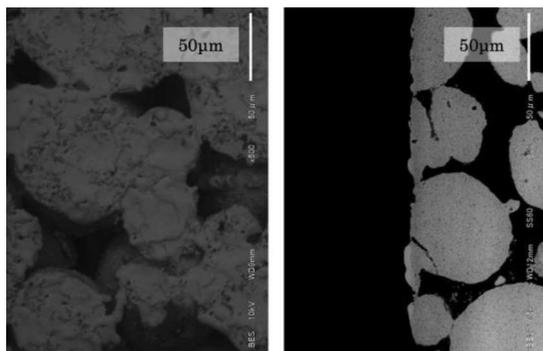


図 4 粗粒ポーラス超硬の放電工面の電子顕微鏡像

左：放電加工面，右：断面

表 2 放電加工前後での通気率, m<sup>2</sup>

通気率	封孔処理あり	封孔処理なし
加工前	1.21×10 <sup>-13</sup>	1.26×10 <sup>-13</sup>
加工後	0.99×10 <sup>-13</sup>	0.38×10 <sup>-13</sup>

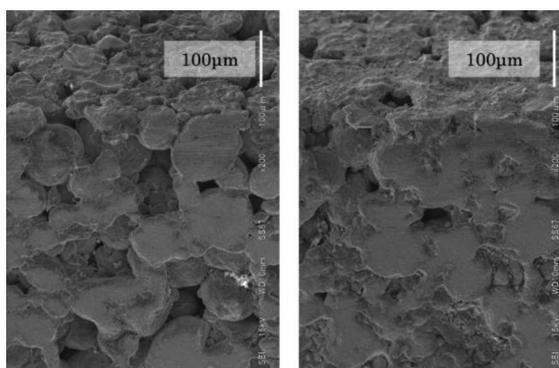


図 5 粗粒ポーラス超硬の放電加工試料内部の電子顕微鏡像

左：封孔処理あり，右：封孔処理なし

### 3.3 ポーラス超硬の通気率

通気率は Darcy-Weisbach 式と Hagen-Poiseuille 式を組み合わせることで算出できるが、試料の背面から減圧する方式とした場合には侵入圧を大気圧 P(Pa)、気体が通過する面積 A(m<sup>2</sup>)、時間 t(s)を一定条件にしておけば、試料厚さ δ(m)、背面圧 p(Pa)および流量 V(m<sup>3</sup>)の 3 つを観察すると物理量である通気率 μ(m<sup>2</sup>)が式 1 で求まる。気体が通過する面積 A は直径が 10mm の円形とし、時間当たりの流量 V/t はデジタル流量計での観測値を換算して用いて算出した。

$$\mu = \eta \cdot (V/t) \cdot (\delta/A) \cdot \{2P/(P^2-p^2)\} \quad \dots \text{式 1}$$

- μ：通気率 (m<sup>2</sup>)
- η：ガスの粘度 (Pa·s)
- V：通過したガス量 (m<sup>3</sup>)
- t：ガス量(V)が通過に要した時間 (s)
- δ：試料厚さ (m)
- A：ガスの通過面積 (m<sup>2</sup>)
- P：大気圧 (Pa)
- p：背面圧 (Pa)

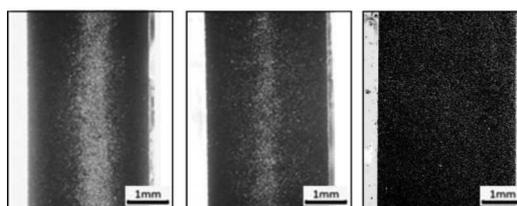


図 6 封孔処理深さの異なる粗粒ポーラス超硬試料断面の微鏡像

試料保持部を密閉系とした機構とし、侵入圧を乾燥窒素による加圧方式、面圧を大気圧とした装置の構築も行った。この際には減圧方式で測定した値よりも低い値となる傾向を示した。これは試料側面からの影響が無くなったためと考えられる。

封孔処理に関しては、薬剤種や含浸条件を設定することで所望の含浸する深さを得ることができる。また、封孔処理の用いた薬剤を容易に除去することが可能であるため、加工条件や製品形態に応じて選択が可能である（特願 2020-84104）。封孔処理剤種を変えて同一条件で処理を施した際の試料断面写真を図 6 に示す。断面観察用の試料作成時に 420nm 付近に極大吸収を持つ蛍光物質を混合した熱硬化性樹脂を封入することで、波長 420nm の LED 照射下での観察で封孔処理がなされていない部分が明るく、封孔された部位が暗く観察されている。

図 6 の左および中の写真では、試料厚さは 3mm であるが、試料の両面から 1~1.3mm 程度が処理されているのが判る。右の写真での試料厚さは 4mm であるが、全体が封孔されている状態が確認できる。

### 3.4 半導体モールド金型

半導体モールド成形試験はリリースフィルムを用いて行い、金型のキャビティ部に従来機構

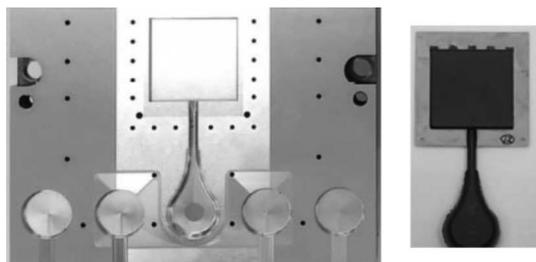


図 7 半導体モールド金型の上型およびモールド成形品例

表 3 成形品厚さの変動係数

吸引機構		従来	ポーラス超硬	
通気率低下処理		—	なし	あり
注 入 圧 力	40kgf/cm <sup>2</sup>	0.30	0.22	0.20
	50kgf/cm <sup>2</sup>	0.30	0.27	0.16
	60kgf/cm <sup>2</sup>	0.31	0.24	0.15
	70kgf/cm <sup>2</sup>	0.30	0.21	0.13

のものとポーラス超硬を組み込んだもので行った。半導体モールド金型のキャビティ部を含む上型とモールド成形品例を図 7 に示す。

キャビティ部は全体をポーラス超硬で作製も可能であり、必要により適した箇所への適用することもできる。また、ポーラス超硬は任意の部位での所定の範囲であれば通気率の調整が可能であることから、リリースフィルムの吸着の強さを制御することでできる。キャビティ平面部に対角に通気率低下処理を施したポーラス超硬部材をも作製した。従来の吸引機構のもの、ポーラス超硬で作製したキャビティを組み込んだもの、上記の通気率低下処理を施したもので成形試験を行い、成形品の成形精度を従来のものと比較した。樹脂の注入圧力を 40kgf/cm<sup>2</sup> から 70kgf/cm<sup>2</sup> まで変化させた際の結果を表 3 に示す。従来の吸引機構では注入圧力によらず変動係数はほぼ一定の値を示したが、ポーラス超硬を用いたものでは成形条件により成形精度が向上した。

上記のポーラス超硬をキャビティ部に用いた金型について、通気率を測定した結果を表 4 に示す。測定はピンスリット等の空隙部を含まな

表 4 ポーラス超硬を用いた金型の通気率, m<sup>2</sup>

吸引機構	従来	ポーラス超硬	
		細粒	粗粒
通気率	1.65E-14	1.61E-13	5.71E-13

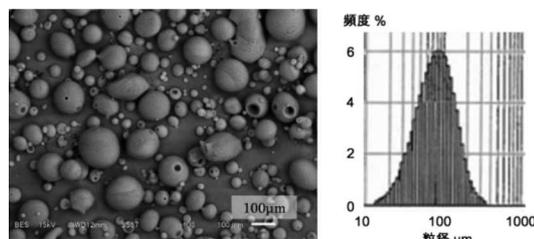


図 8 ポリアミック酸粉末の電子顕微鏡及び粒度分布例

い形で測定した。従来の吸引機構のものとは比べて、細粒ポーラス超硬で約 10 倍、粗粒のもので約 35 倍と通気率が大幅に向上していることが確認できた。

### 3.5 ポリイミド成形金型

ポリイミドの成形は、前駆体であるポリアミック酸を粉末にしたものを用いた。ポリアミック酸の粉末は不定形のものまたは球形のものを調製して用いたが、球形のものでは比重の高い成形品を得ることができた。球形ポリアミック酸は中心粒径がおよそ 70 $\mu$ m でイミド化が進行していないものを用いた。球形のポリアミック酸粉末の電子顕微鏡写真と粒度分布測定例を図 8 に示す。

ポリイミド成形用金型は、ポーラス超硬を用いたパンチと SKD11 材の円筒形ピストン様の構造とした。押型のポーラス超硬に接する SKD11 パーツの中心には、圧粉時の金型内部のエア抜けと加熱プレス加圧成形工程で生成する水を除去するために、貫通穴を設けた(図 9(a))。ポリアミック酸粉末に接して圧縮する部位に配置されるポーラス超硬面は平面であるが、押型とはタップ固定も可能な構造としている(図 9(b))。ポリイミド成形用金型の外観を図 9(c)に示す。ポリイミドの成形は圧粉成形とプレス圧を印加した真空加熱による縮合反応を伴った成形の 2 段階で行なえるものとした。内径は 20mm および 30mm、圧粉成形でのストロークは嵩比重とプレスによる加圧試験のデータを基に 130mm 以上とした。

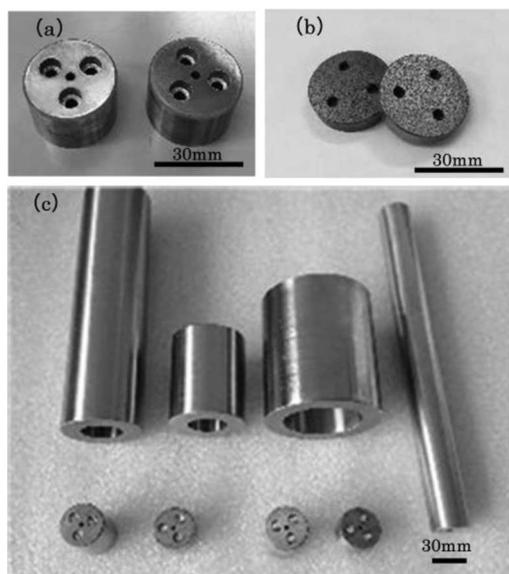


図9 ポリアミック酸成形用金型外観  
(a)SKD11 金型パーツ, (b)ポーラス超硬部材, (c)ポリイミド成形用金型

得られた厚さ 11.5mm, 直径 30mm のポリイミド成形品の外観を図 10 に, 成形品を割断した面のイミド化率をポーラス超硬押型面から厚さ方向に 2mm 間隔で測定した結果を表 5 に示す。

イミド化率は顕微 ATR 法で得られた  $1498\text{cm}^{-1}$  の芳香環伸縮振動の吸光度と  $1773\text{cm}^{-1}$  のイミドカルボニル伸縮振動の吸光度強度比から算出した<sup>3)</sup>。成形品内部でもほぼ 100% のイミド化率となっており, 十分に縮合反応が進行していることが確認された。上記測定のための割断面にもボイドは確認されずなかった。また得られた成形品の比重は  $1.42\text{g}/\text{cm}^3$  (メーカーカタログ値  $1.39\text{g}/\text{cm}^3$ )<sup>4)</sup> であり, 縮合水によるボイドのない成形品であることも確認できた。また, プレス圧を低く設定することで嵩比重が 0.23 (空孔率 80% (計算値)) の多孔質のポリイミド成形品も得られた。

#### 4 結 言

ポーラス超硬を用いたガス抜けの良い機能性金型について研究開発を行った結果, 以下の知見が得られた。

- 1) ポーラス超硬に対して封孔処理および開孔処理を施すことで, 加工による通気率低下を抑制する技術を開発した。

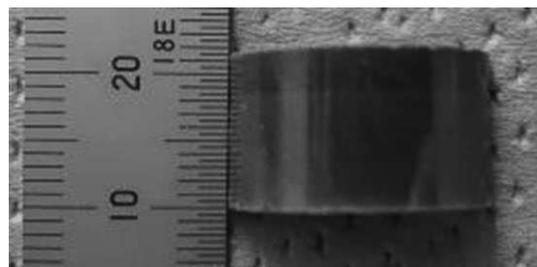


図 10 ポリイミド成形体例

表 5 ポリイミド成形体の厚さ方向のイミド化率

ポーラス超硬押型面から深さ,mm	イミド化率,%
2	101
4	104
6	97
8	98
10	95

- 2) ポーラス超硬の加工精度が  $10\mu\text{m}$  以下となる平面研削・形彫放電加工条件を設定できた。
- 3) リリースフィルムを使用する半導体モールド用の金型では, 厚さの変動係数が半分程度まで減少し成形精度が向上した。
- 4) 半導体モールド金型では, 従来機構の吸引機構のものと比べて通気率が 35 倍程度まで向上した。
- 5) ポリイミド成形用金型では, ポリアミック酸粉末を原料として厚さ 11.5mm の成形品を得ることができた。
- 6) プレス圧力を制御することで嵩比重 0.23 の多孔質ポリイミドを成形できた。

#### 文 献

- 1) 朝倉秀夫: Refractories, 63(12), p630(2011).
- 2) 森野美樹: 日本航空宇宙学会誌, 46(536), p471-475(1998).
- 3) R.W.Snyder, B.Thomson, B.Bartges, D.Czerniawski, P.C.Painter: Macromolecules, 22, p4166(1989).
- 4) 宇部興産株式会社, ポリイミド資料

# CFRP 加工用の有気孔メタルボンド砥石の開発

櫻井孝之 佐々木雄悟 泉妻孝迪 村岡潤一

Development of metal bonded grinding wheel with open pore for processing CFRP

Takayuki SAKURAI Yugo SASAKI Takamichi IZUNOME Jun-ichi MURAOKA

## 1 緒言

CFRP (Carbon Fiber Reinforced Plastics; 炭素繊維強化樹脂) は軽量かつ高強度、高剛性といった優れた材料特性を持つことから、航空機や自動車、医療などの多くの分野において利用が進んでいる。CFRP の成形加工には、オートクレーブや RTM 成形といった方法が用いられるが、成形品に寸法精度や特定形状を付与する場合には、トリミングや穴あけなどの二次加工を行う必要がある。しかし、CFRP は切削加工時にデラミネーションや毛羽立ちなどの加工欠陥を生じやすい難削材であり<sup>1)</sup>、硬い炭素繊維によって工具チップングが起るため工具摩耗が激しいという問題がある。そこで高品位な加工を行う手段として研削加工が期待されているが、研削熱の影響で樹脂の溶着が起り、砥石が目詰まりしやすい。それを防止する方策として、研削液を砥石内から加工面に直接供給する方式が提案されており、その有効性が確認されている<sup>2)</sup>。

本研究では、CFRP の加工においてドライ加工が一般的であることから、研削液ではなくエアを砥石内から加工面に直接供給する開気孔構造のメタルボンド砥石の開発を行った。その砥石を用いて CFRP の加工性能を評価したので報告する。

## 2 実験方法

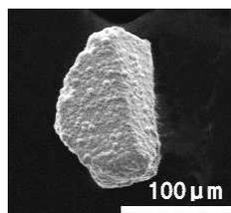
### 2.1 砥石の作製

砥石の作製には砥粒、ボンド材、気孔生成材として 3 種類の粉末を用いた。それらの電子顕微鏡写真を図 1 に示す。砥粒として用いたのは、粒度 200/230 の Cu-Ni 被覆合成ダイヤモンド(トーメイダイヤ(株)製)である。砥粒保持力の向上を目的として金属被覆されたものを選択した。ボンド材には、メタルボンド砥石に一般的

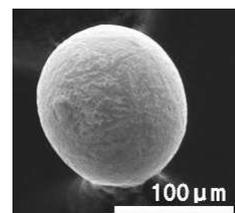
に用いられ焼結性が良好な青銅粉で、気孔生成材の除去の際に蒸留水に接触しやすくするため、球形状をしたアトマイズ粉(三井金属(株)製)を選んだ。気孔生成材としては塩化ナトリウム(関東化学(株)製)を使用した。

これらの粉末を調合・成形した後、SPS (Spark Plasma Sintering; プラズマ放電焼結) 装置(エス・エス・アロイ(株)、CSP-V)を用いて仮焼結を行った。次に、焼結体を蒸留水に浸して塩化ナトリウムを除去(脱塩)し、気孔を作った。最後に、SPS 装置を用いて無加圧で本焼結をした。

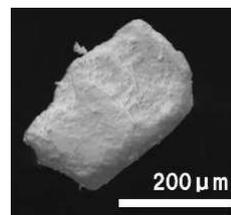
作製した砥石は円柱形状であり、上下面からエアが流出しないように 1mm 厚の銅円板を上下面に敷いて焼結を行った。直径は 30mm で、厚さは銅円板を除くと約 5mm である。



砥粒 : Cu-Ni 被覆合成ダイヤモンド



ボンド材 : 青銅粉 (Cu-10Sn)



気孔生成材 : 塩化ナトリウム

図 1 砥石の原材料

【平成 30~令和 2 年度 自動車キーテクノロジー支援研究開発事業】

【平成 30 年度 大澤科学技術振興財団 一般研究助成事業】

材料の調合条件を表 1 に、焼結条件を表 2 に示す。水準 A-1, 2 は気孔生成材添加量とボンド材粒径, 気孔生成材粒径を小さくすることで砥石の強度を重視している。また, A-2 は A-1 よりも砥粒添加量を少なくしており, 研削時の発熱抑制を期待したものである。一方で, B-1, 2 は気孔生成材添加量とボンド材粒径, 気孔生成材粒径を大きくすることで通気性を重視したが, 砥石の強度は A-1, 2 よりも劣ると考えられる。そのため, B-2 は B-1 と比較して本焼結を高温で行い, 焼結をより促進させて強度不足を補うことを目的としている。

作製した砥石はアルキメデス法を用いて気孔率を算出し, 精密万能試験機((株)島津製作所, オートグラフ AG-100kNX)を用いて 4 点曲げ試験<sup>3)</sup>を実施した。

表 1 砥石の調合条件

水準	A-1	A-2	B-1	B-2
砥粒添加量	25 vol%	12.5vol%		
気孔生成材添加量	40vol%		60vol%	
ボンド材粒径	75-125 $\mu$ m		125-250 $\mu$ m	
気孔生成材粒径	75-125 $\mu$ m		125-300 $\mu$ m	

表 2 砥石の焼結条件

水準		A-1	A-2	B-1	B-2
仮焼結	温度	650 $^{\circ}$ C			
	時間	15minutes			
	圧力	10.2MPa			
	雰囲気	真空中 (<10Pa)			
本焼結	温度	750 $^{\circ}$ C			820 $^{\circ}$ C
	時間	120minutes			
	圧力	無加圧			
	雰囲気	真空中 (<10Pa)			

## 2.2 加工試験

作製した砥石を用いて CFRP の加工試験を実施した。砥石と試験装置の概略図を図 2 に示す。加工装置にはマシニングセンター (日立精機(株), VMC40) を使用し, 研削抵抗の測定には水圧型動力計 (KISTLER(株), 9119AA2) を使用した。砥石に供給するエアは, 工具ホルダーの直前にエア流量計を取り付けて計測した。

また, CFRP はエポキシ樹脂マトリクスの一

方向プリプレグ(厚さ 240 $\mu$ m)を繊維角度 0 $^{\circ}$ , 90 $^{\circ}$  で 20 枚積層した 50 $\times$ 50 $\times$ 5mm の PAN 系 CFRP を用い, 繊維角度 0 $^{\circ}$ , 90 $^{\circ}$  の面に対して端面研削を実施した。砥石の観察には環境制御型電子顕微鏡 (FEI (株), QUANTA400) を用いた。また, 表面粗さ・輪郭形状測定機 ((株)ミツトヨ, SV-C4000) を用いて表面粗さを測定した。加工条件を表 3 に示す。

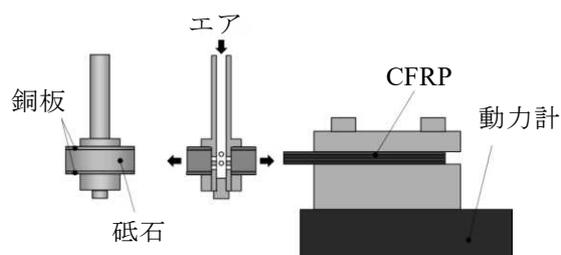


図 2 砥石および試験装置の概略図

表 3 加工条件

回転数	2000rpm
周速度	188m/min
送り速度	200mm/min
切込み深さ	0.5mm
総加工距離	1000mm (20 パス)
加工方法	端面研削, ダウンカット
エア入口圧	0.5MPa

## 3 実験結果および考察

### 3.1 砥石の通気性能と強度

砥石の気孔率と図 2 の試験装置に装着した時のエア流量, 4 点曲げ試験の最大曲げ応力を表 4 に示す。各砥石の気孔生成材添加量と得られた気孔率の値が近いことから, 気孔生成材が有効に働いたことが分かる。また, 高気孔率かつ粗い粒子を用いた B-1, 2 は A-1, 2 と比べてエア流量が大きく, 通気性に優れることが分かった。一方で, B-1, 2 は A-1, 2 と比較して強度が著しく劣っているものの, 本焼結の温度を上げた B-2 が B-1 よりも強度が改善されたことが確認できた。

表 4 砥石の通気性と強度の評価

水準		A-1	A-2	B-1	B-2
通気性	気孔率 (%)	42	42	61	60
	エア流量 (L/min)	181	195	275	276
強度	最大曲げ応力 (MPa)	29.8	31.1	3.0	6.3

### 3.2 加工試験における研削抵抗

図3に、加工試験における垂直研削抵抗の推移を示す。A-1についてエアを供給しないで加工試験を行ったところ、1パス目から砥石の目詰まりが発生し、高い垂直研削抵抗を計測した。一方で、A-1にエアを供給して加工した場合、研削距離400mmまでは目詰まりが発生しなかったことから、エア供給による目詰まり抑制効果を確認できた。A-1以外の水準ではエアを供給し、目詰りなく20パスの加工ができた。A-1は他の水準よりも砥粒添加量が多い分、研削熱の発生が大きかったため、樹脂が溶着し目詰まりしたと考えられる。また、B-1, 2は気孔率が高いことから研削に寄与する砥粒が少なかったため、垂直研削抵抗がA-1, 2と比べて小さかったと推察される。

A-2のみ、研削初期における研削抵抗が特に高く、その後低下する結果となった。これは加工試験前に行った砥石のツルーイングにおいて、最表面に有効な砥粒があまり出なかったため初期の加工抵抗が高くなり、その後、加工中のボンド材の摩滅により有効な砥粒が出て、切れ味が回復したためと考えられる。

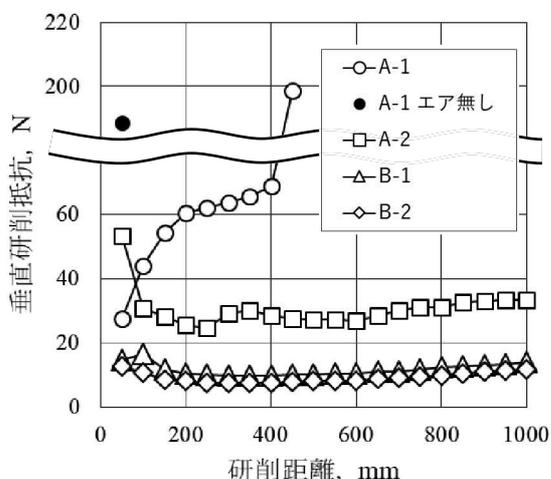


図3 加工試験時の垂直研削抵抗

### 3.3 加工試験による砥石表面の変化

図4に、加工試験の前後における砥石表面の電子顕微鏡写真を示す。A-1は、加工試験で砥石の目詰まりが発生したため、試験後の写真に目詰まりが確認できる。A-2では、試験を経て表面に出ている砥粒の増加が見られた。B-1においては、白破線で囲んだ箇所にて砥粒およびボンド材のクラスターが脱落しているのが観察

された。B-1は気孔率が60%と高く、他の粒子との結合が弱い箇所が多くあったため、そこを起点としてクラスター単位での脱落が生じたと考えられる。一方、B-2において脱落は確認されず、表面の研削跡の面積がB-1よりも大きかった。本焼結温度が高いB-2はB-1よりも最大曲げ応力が向上しており、CFRPの研削において十分な強度が得られたと考えられる。

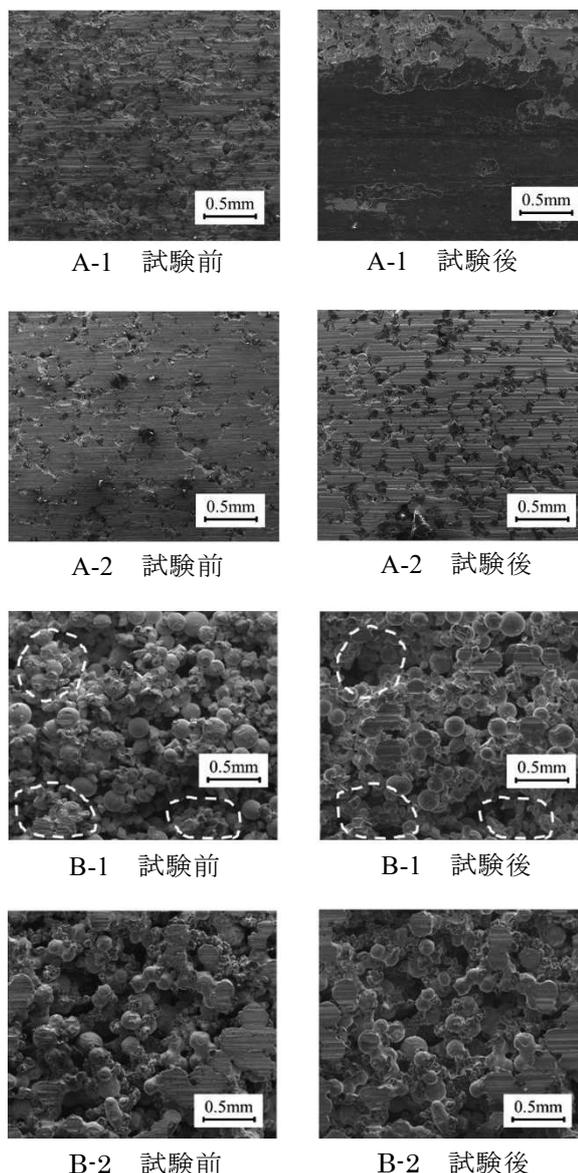


図4 加工試験前後の砥石表面の変化

### 3.4 CFRP加工面の表面粗さ

本試験では砥石を軸方向と直角に送るプランジ研削のため、送り方向よりも軸方向のほうが表面粗さは悪くなる。それに加えて、今回用いたCFRPは一方向プリプレグを繊維角度0°，

90°で積層したものをを用いているが、CFRPは繊維角度に応じて加工抵抗が異なることが知られており<sup>4)</sup>、それがプリプレグの積層方向、すなわち軸方向の表面粗さを更に悪化させる要因となっている。そこで今回は最も表面粗さが悪くなる軸方向の表面粗さで評価を行った。その結果を表5に示す。なお、A-1は部分的な目詰まりが発生し加工面の表面状態が一様ではなかったため除外した。

A-2はB-1、2よりも微細なボンド材を使用しており、気孔率も小さいため、砥粒がより分散して表面に存在しており、多くの砥粒が研削に関与したことで表面粗さが小さくなったと考えられる。また、B-1は図4で示したように砥粒とボンド材の脱落が見られたことから、研削に対して有効な砥粒が著しく少なかったため、粗い研削面になったと推察される。

表5 CFRP加工面の表面粗さ

水準	A-1	A-2	B-1	B-2
Ra (μm)		3.40	22.06	8.11
Rz (μm)		19.71	123.8	47.46

次に、CFRP加工面の光学顕微鏡写真を図5に示す。砥石の目詰まりが発生したA-1では、CFRPの下半分において表面に荒れが確認された。また、右端面にはアンカットファイバー、下端面にはデラミネーションと呼ばれる連続繊維強化樹脂特有の加工欠陥が見られた。一方、その他の水準では加工欠陥は見られず、良好な研削面であった。

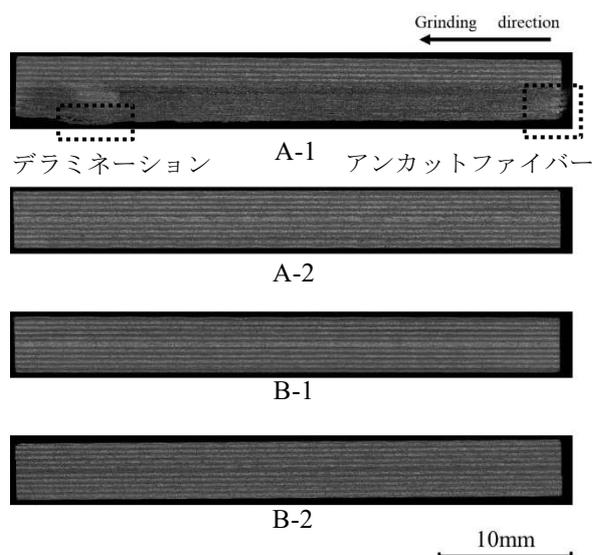


図5 CFRP加工面

## 4 結 言

4水準の砥石を作製してCFRPの加工性能に関する評価を行ったところ、以下の知見が得られた。

- 1) 砥粒とボンド材に気孔生成材を加えて焼結することで、開気孔構造を有する砥石を作製できた。
- 2) CFRP研削時に砥石の内部からエアを供給することで、砥石の目詰まりを抑制する効果を確認できた。
- 3) 砥粒の添加量を25vol%から12.5vol%に減らすことで、砥石の目詰まりなくCFRPを研削できた。
- 4) 砥石を820°Cで焼結することで強度が増し、砥石の目こぼれなくCFRPを研削できた。
- 5) 今回作製した中で最もCFRPを高品位に加工できたのは、砥粒添加量12.5%で気孔率40%の砥石であった。

## 謝 辞

本研究の一部は、大澤科学技術振興財団からの助成で行われたものである。ここに記し関係各位に謝意を表す。

## 文 献

- 1) 狩野勝吉：難削材・新素材の切削加工ハンドブック(2002), 11-15.
- 2) 菊間智子ほか：砥石内研削液供給機構を用いたCFRP加工の研削加工, 2013年度精密工学会春季大会学術講演会講演論文集(2013), I08.
- 3) JIS R 1601：ファインセラミックスの室温曲げ強さ試験方法(2008).
- 4) 森田翔：CFRPのエンドミル加工による表面粗さの研究, 2019年度精密工学会春季大会学術講演会講演論文集(2019), B83.

# ロボットハンド評価手法の確立とシミュレータ活用による Sler 支援技術の検討

一刀弘真 多田伸吾 今野俊介 齊藤梓

Establishment of Robot Hand Evaluation Method and Study of Sler Support Technology by Using Simulator

Hiromasa ITTO Shingo TADA Shunsuke KONNO Azusa SAITO

## 1 はじめに

近年の生産年齢人口減少に伴い、中小企業でもロボット導入の需要が増している。しかし、事前検証がないまま設備を導入するには困難を伴うため、ロボット導入を検討する企業や、生産ラインシステムの設計を担う Sler(システム・インテグレーター) などにおいて、生産ラインシミュレータの活用が始まっている。シミュレータは、ロボットやベルトコンベアなど付帯設備の形状、可動範囲や可搬重量、動作速度などのデータを基にシミュレーションモデルを設定すれば、ライン全体の動作や工程のタクトタイムの検証が可能である。

当センターでは、VisualComponent 社の生産ラインシミュレータ VC4.2 を導入し、企業支援に活用している。しかし、生産ラインシミュレータは、主要なロボットメーカーの様々な機種モデルを設定できるが、ロボットハンドなど付帯機器のデータは不足している状況にある。このため、ハンドの性能検証が十分にできず、実際にロボットシステムを構築するうえでハンドが原因のトラブルも多く発生している。また、シミュレーションモデルを新たに作成する場合でも、ハンド部品のメーカーが提供する技術情報では不十分で、新たに性能を評価する必要がある。

本研究では、試作したロボットハンドの性能を評価する手法を確立し、シミュレータへの適用について検討を行った。本報では、ロボットライン構築の際に最もトラブルの多い吸着型のロボットハンドを対象とした検討について報告する。

## 2 実験方法

吸着型ロボットハンドの設計試作を行い、各試

験装置で評価した。そして、その評価結果からシミュレーションモデルを作成し、生産ラインシミュレーションでロボットのプログラムを作成した。さらに、そのプログラムを使用し、実機での検証を行った。

### 2.1 吸着型ハンドの設計試作

把持対象(以後、ワークと呼称)の重量から、式1の理論吸着力を参考に吸着パッドの直径を計算した。1kg程度のワークの把持を、吸着パッド1個、吸着圧-60kPa、安全率4として計算した場合、直径は約30mmとなる。実験では直径30mmのシュマルツ社製フラットパッドQ30、4.5段ベローズ袋・パウチ用パッドSPB4F30、包装機械用SPF30、紙フィルム用SGP30の4種類の吸着パッド(図1)でハンドを試作し用いた。

$$W = \frac{C \times P}{101} \times 10.13 \quad \dots (1)$$

W: 理論吸着力[N], C: パッド面積[cm<sup>2</sup>], P: 吸着圧[-kPa]

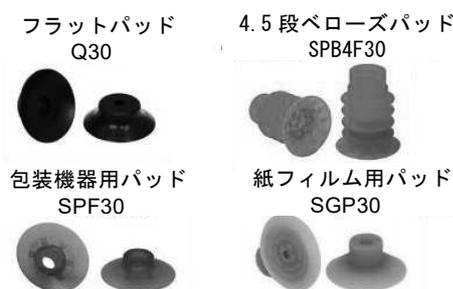


図1 吸着パッド

吸着ハンドの動力には、0.5MPaの圧縮空気源からシュマルツ製真空エジェクタ SBP10を介して真空を発生させられる図2のエジェクタシステムを作成した。圧縮空気の流量を操作し吸着圧を調整し試験している。

## 2.2 評価

評価項目として、JIS B 8443 やメーカーの技術資料を参考に、Sler がシステム構築で検証しておくべき内容を踏まえ、静的に持ち上げ可能な重量（吸着力試験）、動的な搬送が可能な加速度（加速度試験）、吸着と開放にかかる時間（吸着時間・開放時間）の3項目を選定した。

### 2.2.1 吸着力試験

本試験は、吸着パッドに任意の方向から荷重を加え、吸着状態を維持できるかどうか確認する試験である。荷重を加える向きは、図3の4方向で評価した。荷重の計測には日本電産シンボ製デジタルフォースゲージ FGJN50 を用いた。評価では図4に示す治具を活用し、荷重を加える方向によって治具の姿勢を変えながら試験した。対象は、図5のワーク1 (t5mm アルミ板)、ワーク2 (包装用ビニール) とした。

### 2.2.2 加速度試験

本試験は、加速度によるワークに加わる力の影響や、速度による空気抵抗の影響でワークが落下するか評価するものである。図6に試験装置を示す。装置は、SMC 製 1 軸ステージ LEFS32S3H-500 により 1kg 程度のワークを吸着した状態で 20m/sec<sup>2</sup> までの加減速設定が可能である。試験条件は、表1のとおりである。なお、吸着パッド設計に関する技術資料<sup>(1)</sup>によれば、ワークに加わる加速度から計算される必要吸着力に 1.5 以上の安全率を乗じた値が、既知の吸着力以下となるように設計することとしている。パッドの吸着力は吸着圧に比例する傾向があるため、設計値の 1.5 分の 1 となる吸着圧で実験して搬送可能な加速度の閾値を把握すれば、安全率を考慮した設計になると考え、吸着圧を設定した。

表1 試験条件

把持対象	1.08kg分銅 樹脂表面
吸着パッド	フラットパッドQ30
エジェクタ	真空エジェクタSBP10
吸着圧 [ kPa ]	-40
加速度 [m/sec <sup>2</sup> ]	2.0, 2.2, 2.4, 2.5, 2.6, 2.7, 2.8, 3.0

### 2.2.3 吸着時間・開放時間計測

本試験は、タクトタイムを見積もるためには必須となるものである。吸着時間は、ロボット

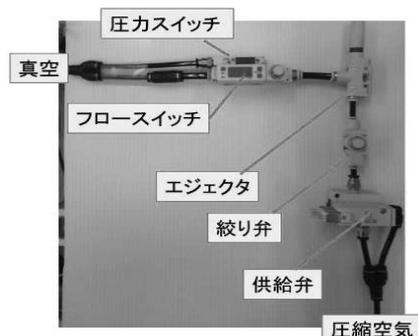


図2 エジェクタシステム

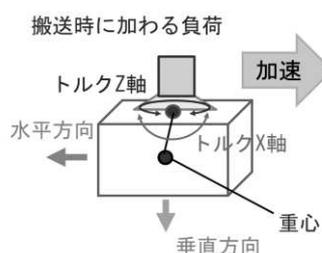


図3 荷重を加える方向

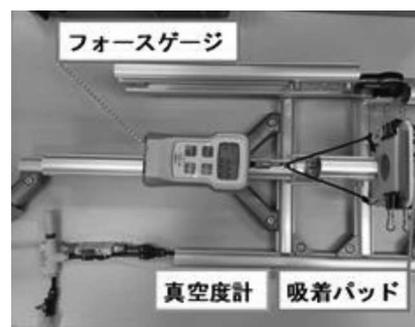


図4 吸着試験用ジグ（試験姿勢-垂直）

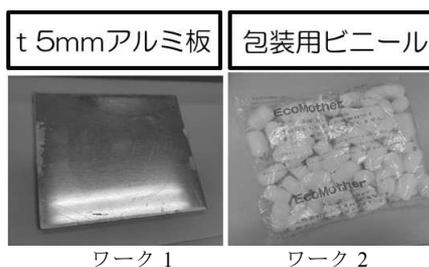


図5 把持対象

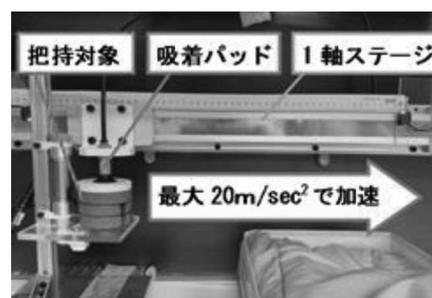


図6 加速度試験装置

の信号を出力してからワークを吸着するまでに要する時間で、吸着の判断には、SMC 製圧カスイッチ ZSE10 を活用し、吸着圧-35kPa に到達することを条件とした。また、開放時間は、ロボットの信号を切断してから吸着したワークを開放するまでに要する時間で、圧カスイッチが吸着圧-10kPa に到達することを判断条件とした。測定においては、SIer の構築するロボットシステムを想定し、表 2 のとおりエア配管系を 3 種類構築して試験を行った。

表2 エア配管系

条件	配管系
条件1	エジェクタ→φ 6mm×3m
条件2	エジェクタ→φ 6mm×3m+ φ 6mm×20m
条件3	エジェクタ→φ 6mm×3m+ φ 4mm×20m

### 2.3 シミュレーションと実機検証

3DCAD で設計したデータを用いて、評価結果のデータを入力したシミュレーションモデルを作成した (図 7)。VC4.2 は、Python でシミュレータ機能の拡張が可能である。そこで、作成したロボットプログラムを動作させた際、ロボットハンドのワーク吸着位置の速度、加速度、トルクをシミュレーションしてグラフ化できる機能を追加した。ハンドがワークを落下させる評価結果を閾値として設定することで、事前にトラブルの有無が検証可能である (図 8)。

実機検証では、シミュレーションで確認したプログラムを実機で動作させ、ハンドがワークを落下させないか、またタクトタイムの誤差はどの程度か検証した。実機は、デンソーウェーブ製産業用ロボット VP-6242 を用いた。

## 3 実験結果および考察

### 3.1 評価結果

#### 3.1.1 吸着力試験

図 9 に供給する吸着圧と吸着力の関係を示す。パッドを選択することでワーク 1、ワーク 2 ともに 1kg 程度まで吸着可能であった。また、実測値は、理論吸着力に比べて小さいことがわかる。資料 (2) を参考にすると、設計の際の安全係数を 4 以上としているが、ワーク 2 とフラットパッド Q のようにワークと吸着パッドの相性によっては、安全係数を考慮しても十分な吸着力が得られない場合があるため注意が必要である。

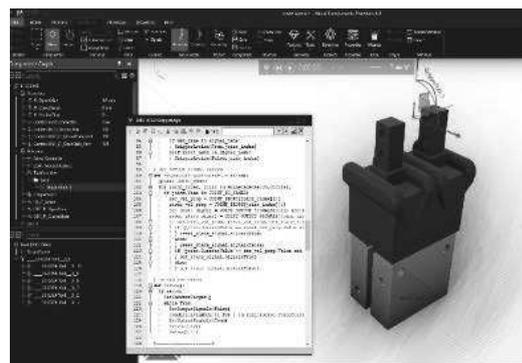


図 7 シミュレーションモデル作成例

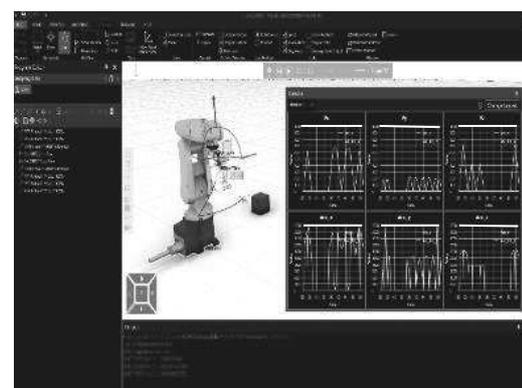


図 8 シミュレーション例

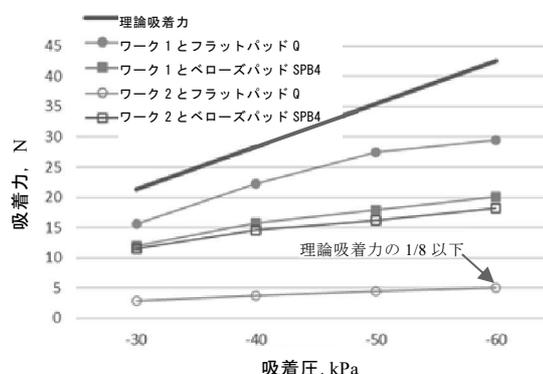


図 9 供給する吸着圧と吸着力の関係

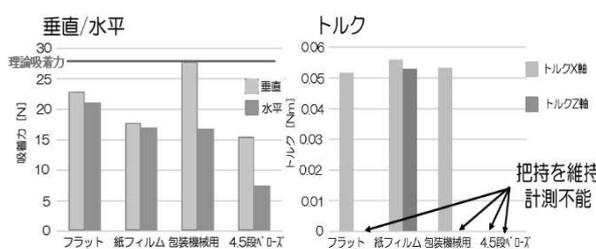


図 10 吸着パッドと荷重方向ごとの吸着力

図 10 に吸着パッドと荷重方向ごとの吸着力を示す。試験は、対象のワーク 1 に対し 4 種類の吸着パッドを用いて、垂直/水平、トルク 2 軸の 4 つの評価を行った。その結果、包装機械用のパッドで、理論吸着力に近いことが確認できる。4.5 段ベローズパッドは、垂直、水平の力は最も低い値だったが、トルク荷重についてみると図 11 のようにパッドが変形しながらも吸着を維持できることがわかった。ワークとパッドに加わる荷重の方向を把握し、パッドを適切に選定すれば、さまざまな搬送の負荷に対応可能と考えられる。

### 3.1.2 加速度試験

吸着力試験の結果を踏まえ、基準ワークとした分銅表面には、ワーク 1 と同等の吸着力が得られる樹脂素材を用いた。試験に用いた分銅で実験した範囲では、落下する条件は、加速度の影響が大きかった。表 3 に加速度試験結果を示す。各試験条件において、5 回の繰り返し試験を行い、5 回とも吸着を維持できた条件は○、1 回でもワークを落とした条件は△、すべてワークを落下させた条件は×と判定した。その結果、対象を落下させずに搬送できる加速度は  $2.5\text{m/sec}^2$  であることを確認した。

表 3 加速度試験結果

加速度 [m/sec <sup>2</sup> ]	2.0	2.2	2.4	2.5	2.6	2.7	2.8	3.0
合否	○	○	○	○	△	△	×	×

### 3.1.3 吸着完了時間・吸着開放時間

表 4 は、エア配管系ごとの吸着時間・開放時

間である。配管容積が大きいほど吸着時間は大きくなるが、配管容積が大きいにも関わらず、条件 3 は、条件 1 より短時間でセンサが反応した。これは、コンダクタンス（配管の中を気体流れるときに生ずる抵抗）が原因で圧力センサが誤作動したためである。

表 4 エア配管系ごとの吸着時間・開放時間

条件	配管容積 [l]	吸着時間 [sec]	開放時間 [sec]
条件1	0.038	0.112	0.089
条件2	0.289	0.547	0.227
条件3	0.179	0.085	0.058

## 3.2 シミュレーションと実機検証

3DCAD データとハンドの性能評価結果を用いてシミュレーションモデルを作成することで、ロボットプログラムのシミュレーションが可能になる。例として PtoP 制御動作の加速度設定を 100%としたロボットプログラムでシミュレーションを行った（図 12）。図中の拡大グラフは、ハンドの Y 軸方向加速度の時間経過を表したもので、加速度試験でワークが落下した  $2.5\text{m/sec}^2$  のラインを閾値として示した。その結果、矢印の 2 か所で閾値以上の加速度が検出されており、加速度設定 100%の条件では、ワークを落下させてしまうことがわかる。そこで、ロボットプログラムの加速度設定を検討し、シミュレーションで確認したプログラムで実機検証を行った。検証では加速度試験と同様に吸着圧-40kPa で実施したが、ワークを落下させずに搬送を行うことができた。このため、

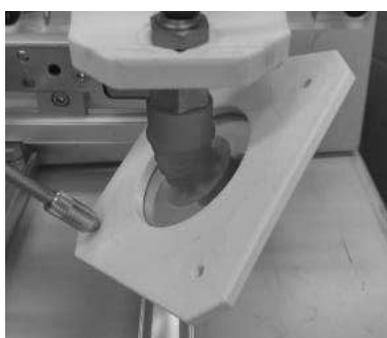


図 11 ベローズパッドの変形

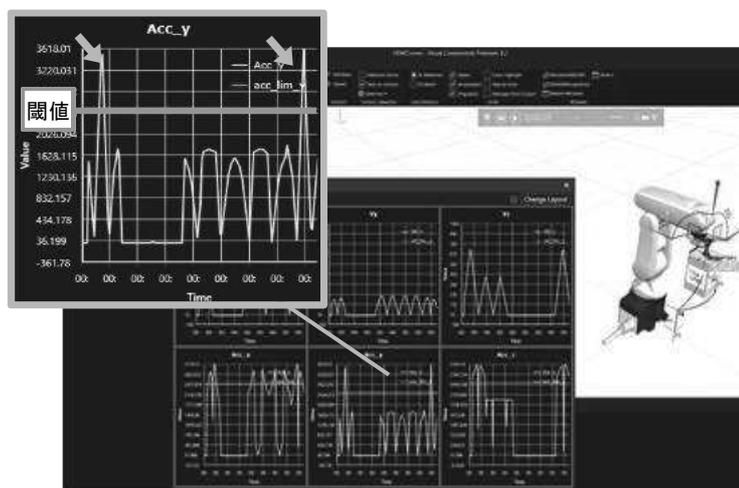


図 12 ロボットプログラムのシミュレーション

吸着圧を設計値の-60 kPa に設定すれば、吸着力を約 1.5 倍に上げることができ、十分な安全率を確保できるものと考えられる。また、タクトタイムは、シミュレータの 7.14sec に対し、実機では 6.90sec であった。タクトタイムの誤差は 5%以内であり、タクトタイムの検証に十分活用できることを確認した。

#### 4 まとめ

本研究でロボットハンドの性能を評価する手法を確立した。また、ロボット **SIer** が吸着パッドを選定する際に注意する点として、以下の知見を得た。

- 1) 吸着パッドの選定において、吸着力はワークの表面状態で変化するため、ハンド設計では事前に吸着パッドで吸着力を確認することが有効である。

- 2) 加速度試験の評価結果をシミュレーションに適用することで、搬送エラーを回避できるプログラム作成が可能である。
- 3) 吸着時間・開放時間は、配管長さや接続コネクタなどの影響でコンダクタンスが変化し、圧力センサが誤作動する場合がある。
- 4) ロボットハンドの実際の物性評価から作成したシミュレーションモデルを活用しシミュレーションすることで、トラブルを事前に検証することが可能である。

#### 文 献

- 1) シュマルツ株式会社：自動搬送機用真空機器メインカタログ Edition9(2018). 250 頁.
- 2) 中西康二：基礎から学ぶ空気圧技術，オーム社，2001，181 頁.

# 3D-MEMS 加工と超微細転写技術の開発

矢作徹 山田直也 村山裕紀 加藤睦人 渡部善幸 峯田貴\*

Development of 3D-MEMS processing and ultra-fine transfer technology

Toru YAHAGI Naoya YAMADA Hiroki MURAYAMA Mutsuto KATO  
Yoshiyuki WATANABE Takashi MINETA\*

## 1 緒言

近年、樹脂表面に生物由来の微細構造を形成して撥水性、光学特性、密着性、抗菌など様々な機能性を付与するバイオミメティクスへのニーズが高まっており、環境・医療・食品・IoT・ロボットなど多くの産業分野において、表面微細構造を利用した高機能の実現が求められている<sup>1-2)</sup>。中でも波長選択的な光学反射特性を示すモルフォ蝶の鱗粉構造は図 1 (a), (b) に示すように  $\mu\text{m}$ ~サブ  $\mu\text{m}$  ピッチの筋 (リッジ) 構造と約  $0.2 \mu\text{m}$  ピッチの多段フィン構造からなる 3 次元形状であり、様々な方法で類似構造の作製が報告されている<sup>1-10, 15)</sup>。このような  $\mu\text{m}$  オーダーとサブ  $\mu\text{m}$  オーダーの 3 次元微細構造を形成するためには、従来の技術ではフォトリソグラフィを用いた作製が一般的であるが、生産性と作製コストの面を考慮すると、型を用いた樹脂成形でより簡便に作製することが、様々な分野において有用である。本研究では樹脂の離型性を考慮し、図 1 (c) に示すような斜め微細多段フィン構造の形成と種々の樹脂への 3 次元構造転写を行い、成形品の撥水性や光学特性について評価した。さらに印刷配線形成技術であるプリントドエレクトロニクスへの応用を目指し、成形品を印刷版に用いたマイクロコンタクトプリント (MCP) による微細な金属配線形成技術について検討した。

## 2 実験方法

### 2.1 斜め多段フィン MEMS 金型の作製

図 2 に斜め多段フィン構造の作製プロセスを示す<sup>11-14)</sup>。はじめに両面ミラーの Si 基板(110)に、レーザー描画装置 (Heidelberg Instruments, DWL66FS) を用いて 1, 2, 4 および  $5 \mu\text{m}$  幅の

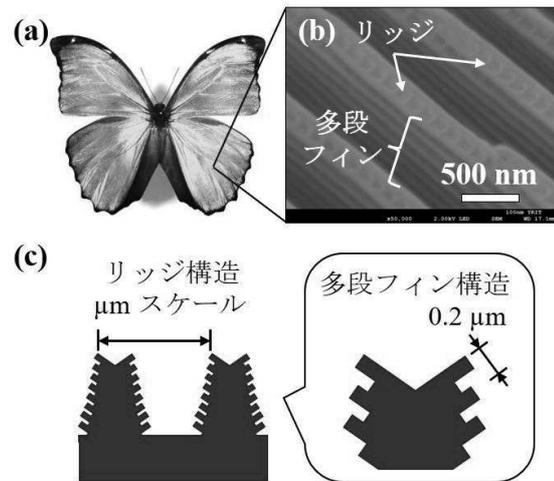


図 1 モルフォ蝶の光学写真(a), SEM 写真(b), および斜め多段フィン構造(c)<sup>15)</sup>

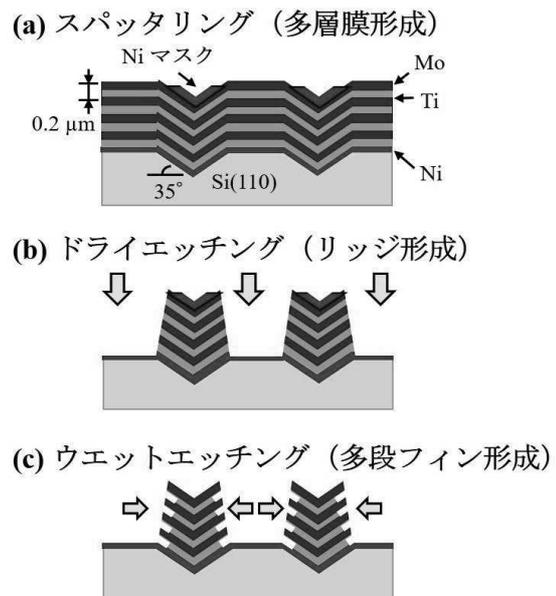


図 2 MEMS 技術を用いた斜め多段フィン構造の作製プロセス<sup>11-14)</sup>

Line & Space パターンを直描し、結晶異方性エッチングにより傾斜角 35°の V 溝パターンを形成した。スパッタリング装置（キヤノンアネルバ，SPF-332 および E-200s）を用いてエッチストップ層となる Ni 膜，および斜め多段フィンを形成する Ti 膜，Mo 膜を交互に成膜した。1 組の Ti と Mo の合計膜厚が 0.2 μm となるよう，Ti : 0.1 μm，Mo : 0.1 μm または Ti : 0.15 μm，Mo : 0.05 μm とし，各 8 層からなる多層膜を形成した（図 2(a)）。V 溝部分に Ni マスクを作製した後，反応性イオンエッチング装置（サムコ，RIE-400iPB）を用いて金属多層膜を深堀加工し，リッジ構造を形成した（図 2(b)）。エッチングガスには CF<sub>4</sub> を用いた。最後に試料を 50 倍希釈の希フッ酸に浸漬し，リッジ壁面の Ti 層のみを選択的に除去し，0.2 μm ピッチの斜め多段フィン構造を形成した（図 2(c)）。

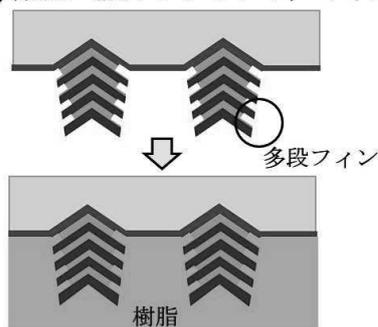
## 2.2 樹脂への構造転写および機能性評価

図 3 に樹脂への形状転写プロセスを示す<sup>11-14)</sup>。成形には熱インプリント，または樹脂の流し込みによるキャスト法を用いた。熱インプリントでは熱式インプリント装置（SCIVAX，X-300）を用いて成形を行った。樹脂には，シクロオレフィンポリマ(COP)フィルム（日本ゼオン，ZF-14，厚さ 100 μm），ポリメチルメタクリレート(PMMA)シート（旭化成テクノプラス，デラグラス A，厚さ 1 mm），およびポリエチレン(PE)シート（アズワン，PEN-050501，厚さ 1 mm）を用いた。キャスト法の樹脂には PDMS（東レダウコーニング，SILPOD184）を用いた。多段フィン構造基板に PDMS を流し込み，真空オーブン中で気泡が出なくなるまで室温で減圧脱気した。その後 70°C で 3.5 h 加熱硬化を行い，基板から PDMS を離型した。形状転写した樹脂成形品について，SEM 観察による転写性の評価，接触角測定による濡れ性評価，および反射率測定による光学特性評価を行った。

## 2.3 MCP による金属配線形成

図 4 に成形品を印刷版に用いた MCP による金属配線形成プロセスを示す。Ag インク（ハリマ化成，NPS-JL）を成形品（PDMS）に塗布した後，PET フィルム（東洋紡，コスモシャイン）上にインクを転写し，フィン構造の撥水性を利用した微細な Ag 配線を形成した。

### (a) 成形（熱インプリント，キャスト法）



### (b) 離型



図 3 樹脂への形状転写<sup>11-14)</sup>

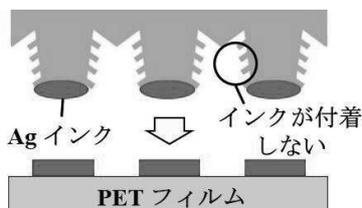


図 4 MCP による金属配線形成

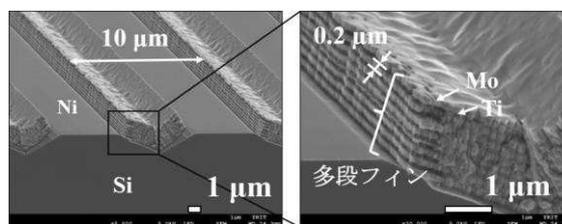


図 5 MEMS プロセスで作製した斜め多段フィン構造<sup>12-14)</sup>

## 3 実験結果および考察

### 3.1 斜め多段フィン MEMS 金型

図 5 に 5 μm 幅の Line & Space V 溝多層膜基板上に作製した斜め多段フィン構造の SEM 写真を示す<sup>12-14)</sup>。Ni エッチストップ層により Si 基板表面でのドライエッチングが停止し，10 μm ピッチのリッジ構造が形成された。さらに Ti の選択的なウェットエッチングにより，0.2 μm ピッチの多段フィン構造が形成され，鱗粉構造に類似し，さらに樹脂の離型方向に傾斜した多段フィン構造が形成された。1，2，4 μm 幅

の Line & Space 基板についても同様に確認した。

図6に斜め多段フィン多層膜のTi層エッチング時間、およびエッチング幅を示す<sup>12-14)</sup>。本研究における希フッ酸に対するエッチング速度は、成膜方向(垂直方向)でTiが300 nm/min, Moが1 nm/min未満であり、Tiのエッチング速度はMoに比べて300倍以上であった。多層膜基板の希フッ酸浸漬によりTi層が優先的にエッチングされ、残るMo膜による多段フィン構造が形成された。V溝方向ではTi層のエッチング速度は3~4 μm/minで、Ti層とMo層の界面が弱いことがわかった。

### 3.2 樹脂への構造転写

表1に熱インプリント成形条件を示す<sup>15-16)</sup>。事前に各樹脂の動的粘弾性測定を行い、成形に適する温度条件について指針を得た<sup>15)</sup>。COP, PMMAではガラス転移付近の140℃, 125℃で成形を行った。PEについては融点付近の120℃で成形した。

図7に熱インプリント成形に用いた金型と成形品(COP)の外観を示す<sup>15)</sup>。COPフィルム, PMMAシート, およびPEシートともに、成形後に室温まで冷却し、ピンセットを用いて容易に離型することができた。

図8に熱インプリントによるCOPフィルムへの形状転写結果を示す<sup>12-14)</sup>。型には、リッジ構造4 μmピッチ、フィン幅0.3 μmの斜め多段フィン基板を用いた。成形品のSEM観察より4 μmピッチのリッジ構造、および0.2 μmピッチのフィン構造が転写されていた。型の多段フィン幅は0.3 μmであったが、成形品のフィン幅は最上段が約0.3 μm, その他は約0.1 μmであった。これは型の最下段フィンの空隙がSi基板表面より内部に潜り込んでおり、圧力が高くなっても樹脂が逃げずに充填されやすいが、それより浅いフィンの空隙はSi基板表面上にあり、圧力が高くなると樹脂がリッジ方向に逃げやすく充填されにくかったためと考えられる。加圧された樹脂が逃げにくい構造を検討することで、成形品のフィン幅をより均一に成形できると思われる。

図9にリッジ構造ピッチ4 μmの型を用いて種々の樹脂に構造転写を行った結果を示す。熱インプリントではCOP, PMMA, PEに4 μmピ

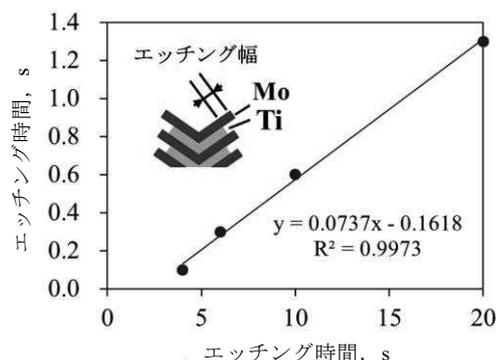


図6 ウエットエッチング時間 (s) とエッチング幅 (μm)<sup>12-14)</sup>

表1 熱インプリント条件<sup>15-16)</sup>

樹脂	COP	PMMA	PE
サイズ(mm)	50×50×0.1	50×50×1	50×50×1
温度(℃)	140	125	120
圧力(MPa)	3	4	2
時間(s)	120	120	120

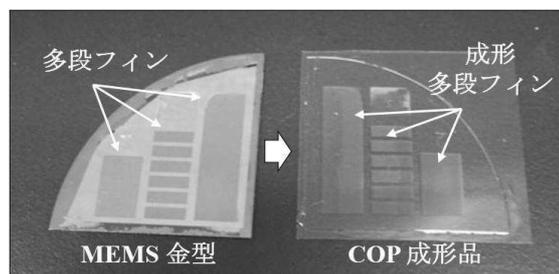


図7 MEMS 金型と成形品 (COP) の外観<sup>15)</sup>

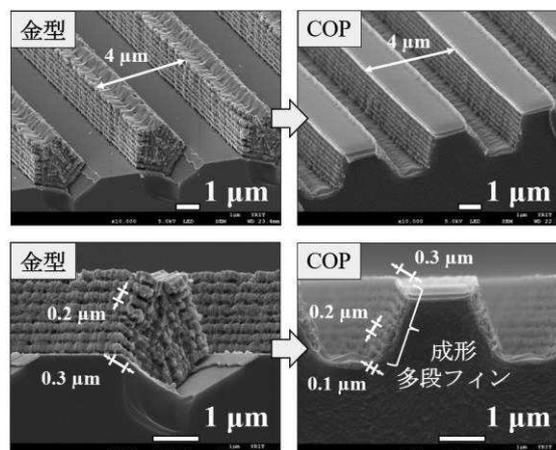


図8 熱インプリントによる構造転写<sup>12-14)</sup>

ッチのリッジ構造と  $0.2 \mu\text{m}$  ピッチの多段フィン構造が転写した。フィン幅については、COP が  $0.2 \mu\text{m}$  であったが、PMMA が  $0.05 \mu\text{m}$ 、PE が  $0.1 \mu\text{m}$  となった。厚さ  $0.1 \text{mm}$  の COP ではフィン構造内部まで樹脂が充填されたが、厚さ  $1 \text{mm}$  の PMMA シート、および PE シートでは COP に比べて肉厚であることから、金型内での圧力が小さくなり、構造転写部分への成形圧力が不足したことが要因として考えられる<sup>15)</sup>。一方、キャスト法で成形した PDMS では、樹脂が型のフィン構造内部に充填されにくく、フィン構造の外側の一部のみが転写された。より低粘度の PDMS を用いることで、多段フィン内部の転写性が向上すると考えられる。

樹脂成形においては型が繰り返し使用可能であることが大きな前提となる。図 10 に繰り返し成形後の金型および成形品 (COP) の SEM 写真を示す<sup>12-14)</sup>。5 および 10 回の繰り返し成形を行ったところ、いずれも COP に多段フィン構造が転写され、成形後も型の破損がなく、繰り返し成形可能であることを確認した<sup>12-14)</sup>。

### 3.3 成形樹脂の機能性評価

多段フィン構造が形成された COP, PMMA, PE について反射率測定を行った。反射率は近赤外顕微分光測定機 (オリンパス, USPM-W-B) を用いて測定した。図 11 に多段フィンが有る場合(a)と無い場合(b)の成形品 (COP) の SEM 写真, 顕微鏡観察における反射光および表面反射率の測定結果を示す<sup>12-14)</sup>。フィンが無い成形品では、顕微鏡観察では白色を示し、スペクトルでは  $400 \text{nm}$  から  $900 \text{nm}$  にかけてゆるやかに反射率が低下する傾向を示した。一方フィンが有る成形品では、顕微鏡観察において薄い青色を示し、スペクトルでは他の波長領域に比べて  $400 \sim 600 \text{nm}$  領域の反射率が向上した。PMMA, PE についても同様の特徴を示し、多段フィン構造を有する成形品はモルフォ蝶の鱗粉構造と類似した光学特性を示すことを確認した<sup>15-16)</sup>。しかしながら、青色領域の反射光は肉眼では観察できないほど弱く、反射強度は最大で  $1.4 \%$  程度であった。これは成形フィンの幅が  $0.05 \mu\text{m}$  程度と小さいことや、フィンの端部が変形している等、成形樹脂の転写性が、不十分であることが原因と考えられる。鱗粉構造の反射強度は  $60\%$  以上であり、反射強度をより高くするため

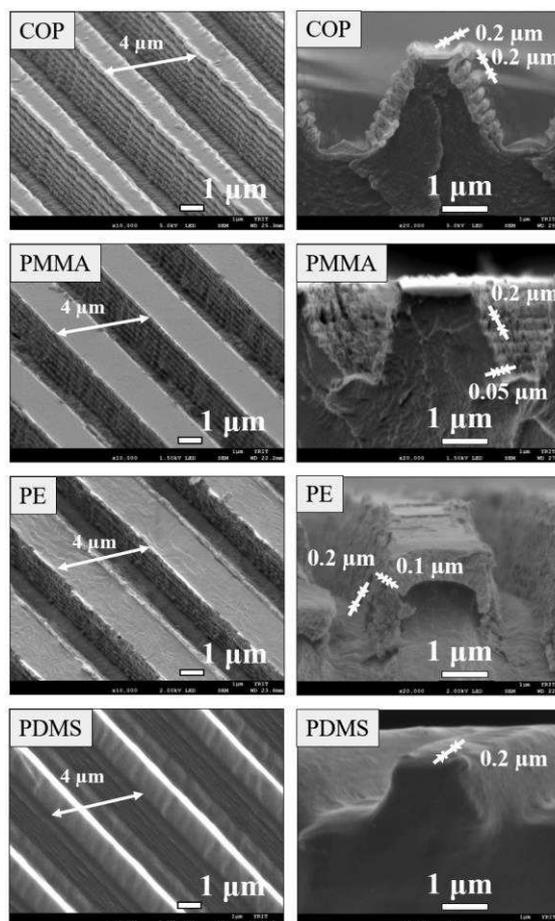


図 9 種々の樹脂への構造転写 (熱インプリント: COP, PMMA, PE キヤスト法: PDMS)<sup>15-16)</sup>

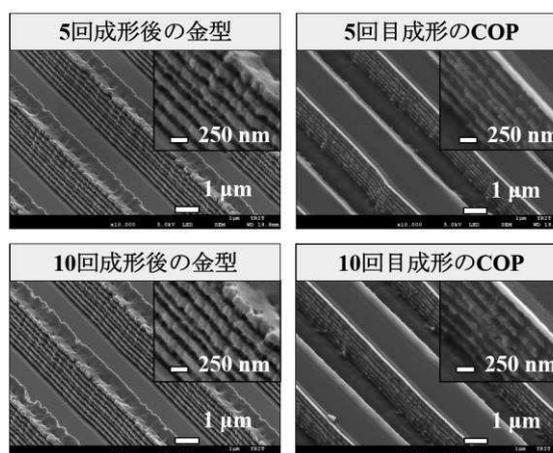


図 10 繰り返し成形後の金型および成形品 (COP)<sup>12-14)</sup>

には、シミュレーションによる成形性も含めた最適な構造設計の検討が必要である。

図 12 に成形品 (COP および PDMS) の濡れ性評価結果を示す。COP, PDMS いずれの場合においても多段フィン構造が有る場合は、無い場合に比べて液滴の接触角が僅かに大きく、微細構造による撥水性の向上を確認した。PDMS については多段フィンの構造転写性が不十分であったが、わずかに転写した凹凸部分が撥水性に寄与したと考えられる。

### 3.4 MCP による金属配線形成

MEMS 金型で成形したフィン構造を有する PDMS を印刷版に用いて、MCP により PET フィルム上に金属配線を形成した。図 13 に PDMS 印刷版を用いて PET フィルム上に形成した Ag 配線の顕微鏡写真を示す。フィンの撥水性が発現し、Ag インクが PET フィルム基板上に転写され、微細な金属配線を形成した。しかしながら、配線が切れている部分や印刷されていない部分も見られた。原因の一つとして成形品の多段フィン構造の形状転写性が不十分であることが考えられる。今後は、成形の際に PDMS の粘度をより低くする等、転写性の向上について検討する。

## 4 結 言

本研究で得られた知見は以下のとおり。

- 1) MEMS 技術を用いて、数  $\mu\text{m}$  ピッチのリッジ構造、および  $0.2 \mu\text{m}$  ピッチの斜め微細多段フィン構造金型を作製し、熱インプリントにより COP, PMMA, PE に構造転写した。PDMS を用いたキャスト法では、フィン構造内部に樹脂が充填されにくく、フィン構造の一部のみが転写された。
- 2) 同一基板を用いて複数回の成形を行ったところ、型の大きな破損はなく、樹脂への形状転写性が維持され、繰返し成形が可能であった。
- 3) 光学反射特性を評価したところ、フィン構造が有る成形品では、 $400\sim 600 \text{ nm}$  領域の反射率が向上し、鱗粉構造と類似した特性を示した。
- 4) 成形品表面の濡れ性を評価したところ、3次元構造有りの場合は、無しの場合に比べて液滴の接触角が僅かに大きく、微細構造による撥水性向上を確認した。
- 5) フィン構造を有する樹脂成形品 (PDMS) を印刷版に用いた MCP により PET フィルム上

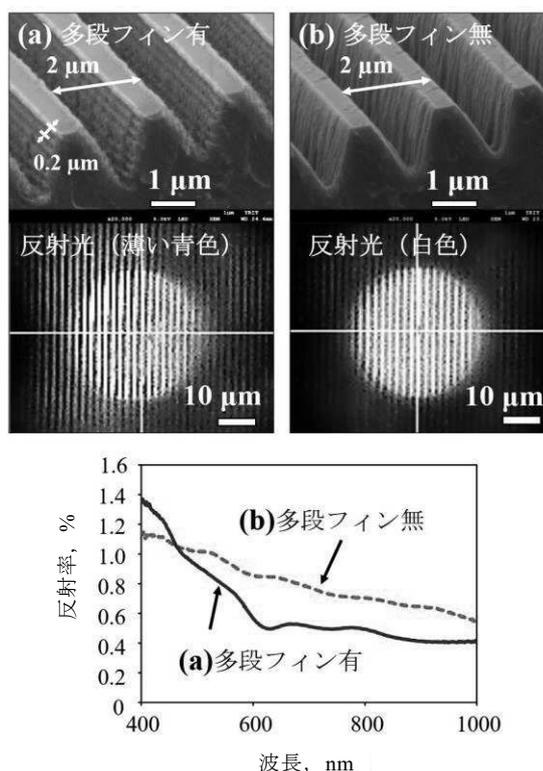


図 11 成形品 (COP) の反射率測定<sup>12-14)</sup>

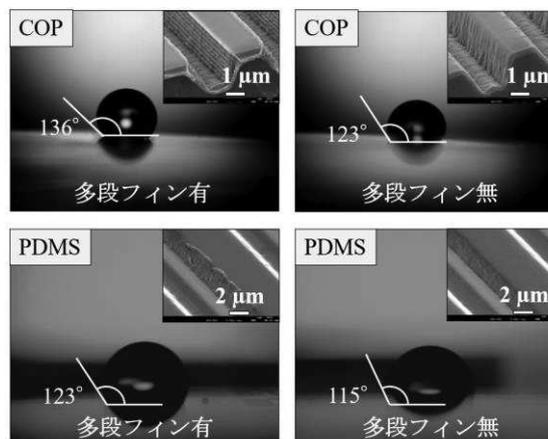


図 12 成形品 (COP, PDMS) の濡れ性評価

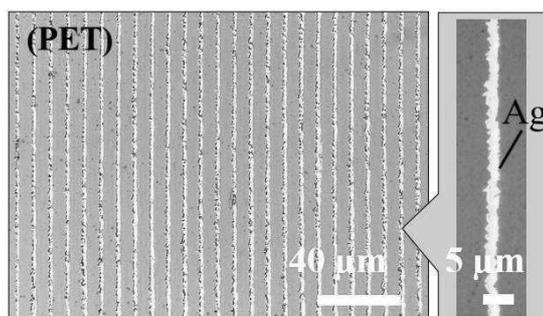


図 13 PDMS 印刷版を用いて PET フィルム上に形成した Ag 配線

に微細な Ag 配線を形成した。しかしながら、配線が切れている部分や印刷されていない部分もあり、成形品の形状転写性をより向上する必要がある。

本研究の 3 次元微細構造転写技術については、特許出願済である。(特願 2020-167971)

## 謝 辞

本研究において、樹脂の動的粘弾性測定にご協力いただいた山形大学大学院有機材料システム研究科 伊藤浩志教授に感謝申し上げます。また、光学特性評価にご協力いただいた株式会社 IMUZAK (山形県山形市)様に深謝いたします。

## 文 献

- 1) 木下修一 : 「生物ナノフォトニクス-構造色入門-」, 朝倉書店, 70(2010).
- 2) 伊藤浩志 : 「マイクロ射出成形の現状と最新技術」, 型技術, Vol.25, No.3, pp.18-22(2010).
- 3) S. Kinoshita, S. Yoshioka, Y. Fujii, N. Okamoto,; “Photophysics of Structural Color in the Morpho Butterflies”, *Forma*, 17, pp.103-121 (2002).
- 4) K. Watanabe, T. Hoshino, K. Kanda, Y. Haruyama, S. Matsui: “Brilliant Blue Observation from a Morpho-Butterfly-Scale Quasi-Structure”, *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol.44, No.1, pp. L48-L50(2005).
- 5) 熊澤金也, 構造発色繊維 (モルフोटেকス), 高分子, 55(12), 951 (2006).
- 6) A. Saito, Y. Miyamura, Y. Ishikawa, J. Murase, M. Akai-kasaya, Y. Kuwahara : “Reproduction of Morpho Butterfly’s Color by Dielectric Multilayer Structure”, *J. Vac. Soc. Jpn.* Vol.52, No.4, pp.218-223(2009).
- 7) B. Song, V. E. Johansen, O. Sigmund, J. H. Shin : “Reproducing the hierarchy of disorder for Morpho-inspired, broad-angle color reflection”, *Sci. Rep.* 7, 46023;doi: 10.1038/srep46023(2017).
- 8) A. Jacob, V. E. Johansen, K. S. Friis, O. Sigmund : “Inverse design of nanostructured surfaces for color effects”, *J. Opt. Soc. Am. B* 31, pp.164-174(2013).
- 9) B. Song, S. C. Eom, J. H. Shin : “Disorder and broad-angle iridescence from Morpho-inspired structures”, *Opt. Express*, Vol.22, No.16, pp.19385-19400(2014).
- 10) M. Aryal, D. Ko, J. R. Tumbleston, A. Gadisa, E. T. Samulski, R. Lopez, “Large area nanofabrication of butterfly wing’s 3D ultrastructures”, *J. Vac. Sci. Technol. B*, Vol. 30, No.6, 061802(2012).
- 11) 矢作徹, 村山裕紀, 阿部泰, 村上穰, 岩松新之輔, 加藤睦人, 渡部善幸, 峯田貴 : 第 35 回「センサ・マイクロマシンと応用システムシンポジウム」要旨集, 31pm2-PS-110(2018).
- 12) 矢作徹, 村山裕紀, 渡部善幸, 峯田貴 : 第 36 回「センサ・マイクロマシンと応用システムシンポジウム」要旨集, 21pm1-PS3-13(2019).
- 13) T. Yahagi, et al, : “Fabrication of MEMS mold with inclined micro-multi-fin structure and shape transfer to resin by thermal imprint process”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 59, S11J02(2020).
- 14) 矢作徹, 渡部善幸, 岩松新之輔, 村上穰, 村山裕紀, 峯田貴, 成形用モールド, 特願 2020-167971, (2020).
- 15) 矢作徹, 山田直也, 村山裕紀, 加藤睦人, 渡部善幸, 伊藤浩志, 峯田貴 : 「構造色呈色を目指した MEMS 微細多段フィン構造を型に用いた樹脂材料への熱インプリント転写と離型特性評価」, 表面技術, 72(3), 170(2021).
- 16) 矢作徹, 山田直也, 加藤睦人, 渡部善幸, 峯田貴 : 第 38 回「センサ・マイクロマシンと応用システムシンポジウム」要旨集, 10p3-SSP-58(2021).

# 山形県産酒粕の特性を活用した新規食品開発

長俊広 城祥子 野内義之 菅原哲也

Development of novel food products utilizing the characteristics of sake lees produced in Yamagata P

Toshihiro CHO Sachiko SHIRO Yoshiyuki NOUCHI Tetsuya SUGAWARA

## 1 緒言

酒粕は清酒圧搾後の固形分であり、清酒由来のアルコール、アミノ酸、香气成分、米由来のデンプン、タンパク質、ペプチド、酵母・麹菌由来のタンパク質、ビタミン類などを豊富に含んでいる。

酒粕には血圧上昇抑制効果<sup>1)</sup>、肥満抑制効果<sup>2)</sup>、腸内環境改善効果<sup>2)</sup>といった健康面、生理機能面から非常に優れた特徴を有していることが明らかになってきている。また、酒粕には難消化性タンパク質であるレジスタントプロテインが含まれており、それに着目した新規食品開発も試みられている<sup>3)</sup>。しかしながら、近年、酒粕の利用は減少傾向にあり、主に家畜用の飼料として利用している会社や余って引き取り先のない会社も存在する。

そこで、本事業では、山形県産酒粕の利用促進を目的に酒粕の各種分析を実施し、県産酒粕の特性調査を行うとともに、山形県産酒粕を活用した新規食品開発を行った。

## 2 実験方法

### 2.1 酒粕サンプルおよび酢酸菌

2018～2020年の3年間で山形県内の酒造会社から計91点の酒粕をサンプリングし各種試験に供した。また、市販の酒粕1点を購入し対照とした。

酢酸菌は独立行政法人製品評価技術基盤機構より購入した *Acetobacter pasteurianus* NBRC 3188, 3191, 3222, 3225, 3277, 3278, 3279, 3280, 3283, 3284, 105184, 105185, 105186, 105187, 105188, 105189, 105190, 13754, 106471, *Acetobacter aceti* NBRC 3281 を用いた。

なお、酢酸菌の復元には表1に示す組成培地を、培養および菌数の計測には表2に示す組成培地を使用した。

表1 酢酸菌復元用培地

Hipolypepton	0.5%
Yeast extract	0.5%
Glucose	0.5%
MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	0.1%
Agar(if needed)	1.5%

表2 酢酸菌培養および菌数計測用培地

Hipolypepton	1.0%
Yeast extract	1.0%
Glucose	1.0%
Ethanol	1.0%
Acetic acid	1.0%
Agar(if needed)	2.0%

### 2.2 各種分析方法

酒粕についてアルコール、有機酸、遊離アミノ酸分析を行った。アルコール分析は酒粕100gに蒸留水300gを加え、攪拌後、蒸留し流出液100mlを回収し、振動式密度計(DA-155, 京都電子工業社製)で計測した。有機酸分析および遊離アミノ酸分析用サンプルは酒粕5gに蒸留水30gを加え、ホモジナイズ後、ろ紙でろ過後、メスフラスコで50mlにメスアップして調製した。有機酸分析はHPLC(e2695, Waters社製)で測定した。また、遊離アミノ酸量は調製したサンプルをアミノ酸分析キット(EZ:faast, 島津GLC社製)にて前処理および誘導化し、LC-MS(LCMS-2020, 島津製作所社製)に

て測定した。

酸度は日本農林規格の醸造酢（JAS0801）の所定分析法<sup>4)</sup>に基づいて実施した。すなわち、サンプル3~10mlに蒸留水100ml加え、0.5mol/L水酸化ナトリウム溶液でpH=8.3になるまでの滴定量を計測し、次式により算出した。

$$\text{酸度 (\%)} = 0.03 \times (T - B) \times F / V \times 100$$

T：滴定量(mL)

B：空試験の滴定量(mL)

F：水酸化ナトリウム溶液のファクター

V：サンプル量(mL)

試作した酒粕パウダーについては、マクロ改良ケルダール法によるタンパク質含有量の測定およびポリアクリルアミド電気泳動（SDS-PAGE）によるタンパク質分析を行った。

## 2.3 酒粕を使用した酒粕酢試験醸造

### 2.3.1 酢酸菌の選定

酒粕に2倍量の蒸留水を加え、均一になるように混合し、遠心分離（8,000rpm, 15分）し、酒粕抽出液を得た。取得した酒粕抽出液を90°C, 15分間殺菌し、冷却後、あらかじめ培養しておいた酢酸菌前培養液を接種した。30°C, 3週間培養し、経時的に酸度を計測した。また、試験醸造した酒粕酢について有機酸分析を行った。

### 2.3.2 企業と連携した酒粕酢試験醸造

酒粕に2倍量の蒸留水を加え、均一になるように混合後、ろ過し、酒粕抽出液250Lを得た。取得した酒粕抽出液を70°C, 15分間加熱殺菌し、冷却後、あらかじめ培養しておいた酢酸菌前培養液を接種した。常温で約1ヶ月半発酵し、経時的に酸度と酢酸菌数を計測した。

## 2.4 酒粕乾燥およびパウダー化

### 2.4.1 酒粕乾燥試験

プラスチックトレーにクッキングシートを敷き、酒粕を乗せ電気送風乾燥機（DSJ-20-3, 静岡製機社製）で各温度帯（30°C, 40°C, 50°C）, 4日間乾燥した。経時的に酒粕の重量測定を行い、得られた酒粕の重量より乾燥基準含水率<sup>5)</sup>を算出した。

### 2.4.2 酒粕の乾燥・パウダー化

2.4.1と同様の手順で酒粕を乾燥し、酒粕乾燥物を取得した。得られた酒粕乾燥物をマスコロイダー（MKCA6-2Jα, 増幸産業社製）でパウダー化した。粉碎条件は以下の通りである。

粉碎方式：石臼式（グラインダー）

回転数：1,000rpm

## 2.4.3 酒粕パウダーを使用した食品試作

### 2.4.3.1 酒粕パウダーを使用したパン試作

表3に示す配合割合で仕込み、ホームベーカリーを用いてパンを試作した。試作したパンについて色差計（CM-2500d, コニカミノルタ社製）を用いて色差を測定した。

### 2.4.3.2 酒粕パウダーを使用した麺試作

表4に示す配合割合で仕込み、麺の試作を行った。試作した麺は沸騰した湯で3分30秒間茹でた後、市販のラーメンスープに入れ職員5名で食味評価を行った。

表3 パン試作配合割合

試験区	酒粕パウダーなし	酒粕パウダー入り
小麦粉	250g	220g
砂糖	30g	30g
バター	10g	10g
スキムミルク	15g	15g
食塩	5g	5g
ドライイースト	5g	5g
水	180g	180g
酒粕パウダー	-	30g

表4 麺試作配合割合

試験区	コント ロール	酒粕パ ウダー	酒粕パ ウダー	酒粕パ ウダー	酒粕パ ウダー
		A	A	B	B
小麦粉	200g	180g	160g	180g	160g
水	80g	80g	80g	80g	80g
かん水	2g	2g	2g	2g	2g
酒粕パ ウダー	-	20g	40g	20g	40g

酒粕パウダーA：はえぬきを原料とした酒粕

酒粕パウダーB：美山錦を原料とした酒粕

### 3 実験結果および考察

#### 3.1 酒粕の各種分析結果

酒粕の各種分析を行ったところ、酒粕にはアルコール分が約10%(v/w)含まれており、酒粕の種類により遊離アミノ酸濃度、有機酸濃度が大きく異なることが分かった(図1~6)。遊離アミノ酸では、バリン、サルコシン、アラニン濃度が高く、有機酸ではリン酸、リンゴ酸、コハク酸の濃度が高い傾向を示した。得られた結果について原料米の精米歩合、米の品種で分類したところ、精米歩合が高い酒粕ほど遊離アミノ酸含有量、有機酸濃度が高い傾向であった(図7~12)。米の精米歩合が高くなるにつれて、米由来のタンパク質や有機酸が減少し、酒粕に含有する遊離アミノ酸や有機酸濃度が減少したものと推測している。一方で、図9、12においてC社の粕34が他の試験区に比べて遊離アミノ酸、有機酸含有量ともに高い結果であった。酒米より飯米の方が、タンパク質含有量が高いという報告<sup>6)</sup>がある。粕34は飯米であるはえぬきを原料とした酒粕であったため、醸造過程においてタンパク質が分解し遊離アミノ酸含有量が高くなったためと考えている。有機酸含有量の違いについては現在調査中である。

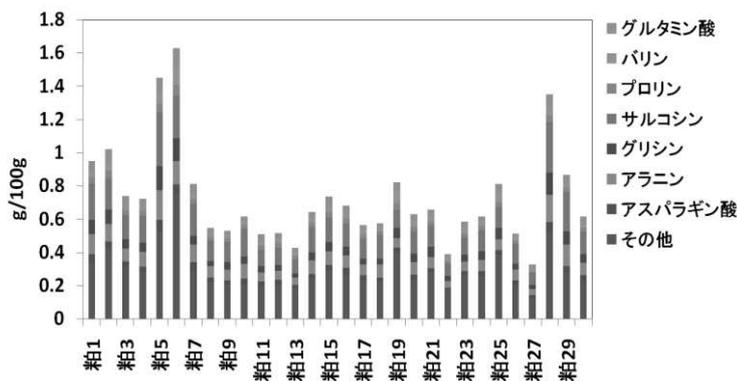


図3 酒粕の遊離アミノ酸分析結果 (2020年)

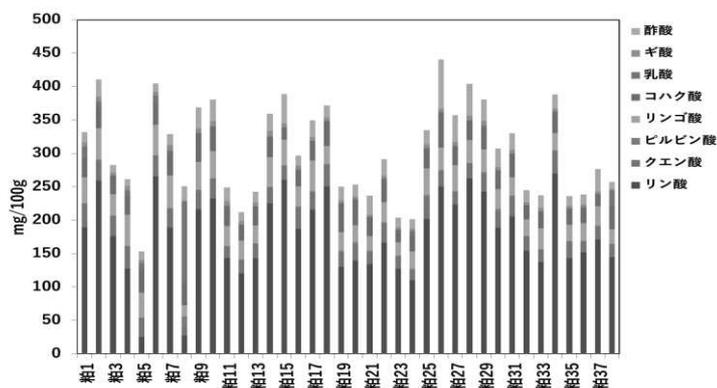


図4 酒粕の有機酸分析結果 (2018年)

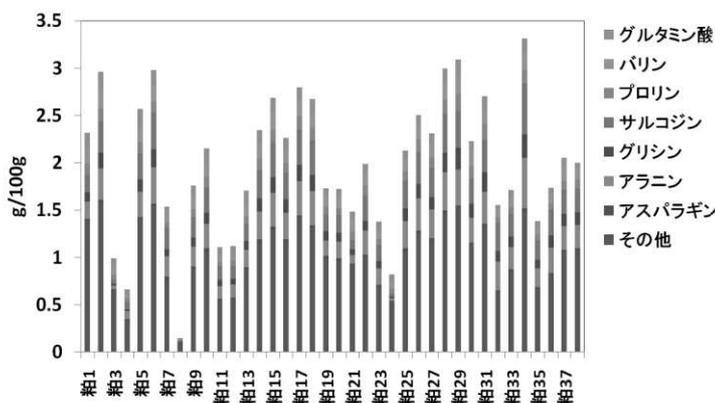


図1 酒粕の遊離アミノ酸分析結果 (2018年)

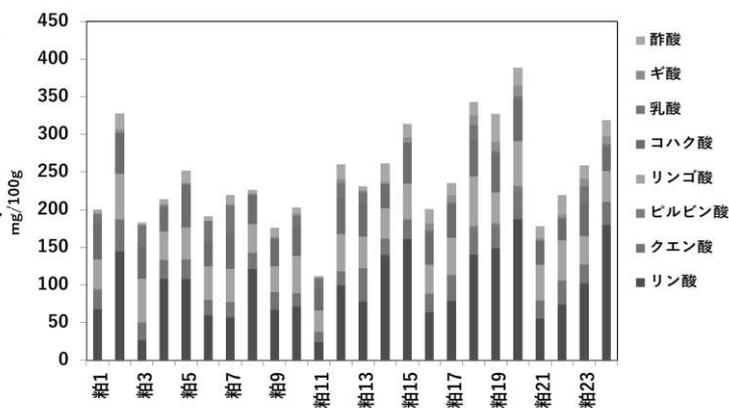


図5 酒粕の有機酸分析結果 (2019年)

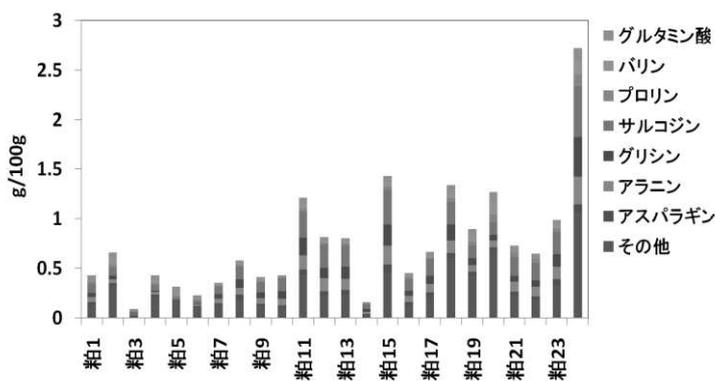


図2 酒粕の遊離アミノ酸分析結果 (2019年)

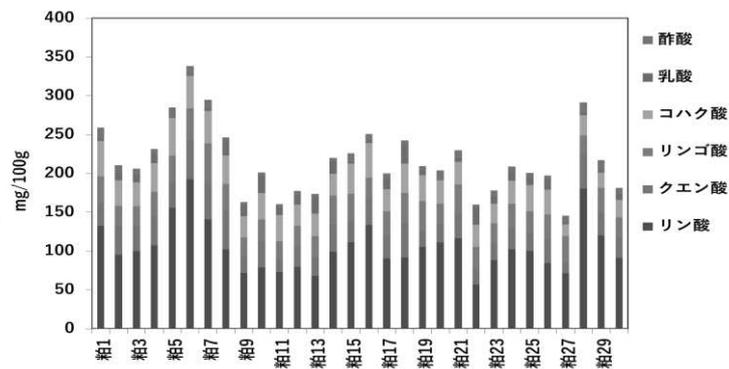


図6 酒粕の有機酸分析結果 (2020年)

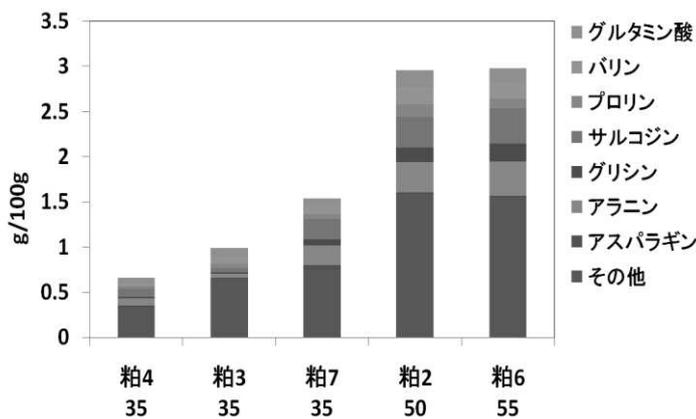


図7 酒粕の遊離アミノ酸分析結果 (A社)

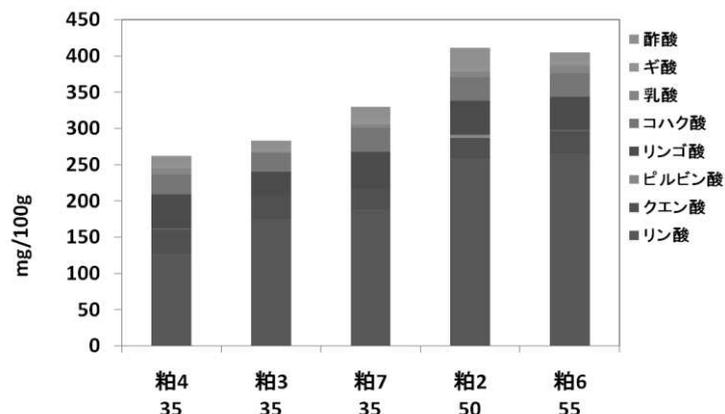


図10 酒粕の有機酸分析結果 (A社)

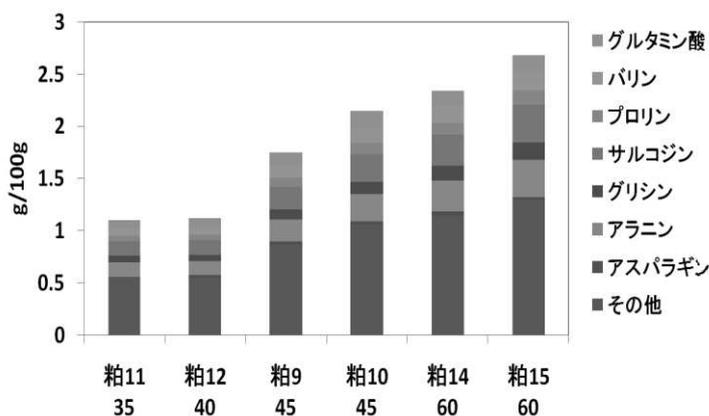


図8 酒粕の遊離アミノ酸分析結果 (B社)

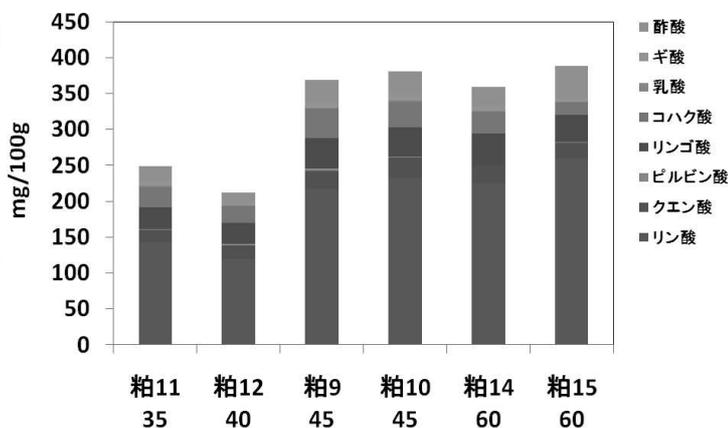


図11 酒粕の有機酸分析結果 (B社)

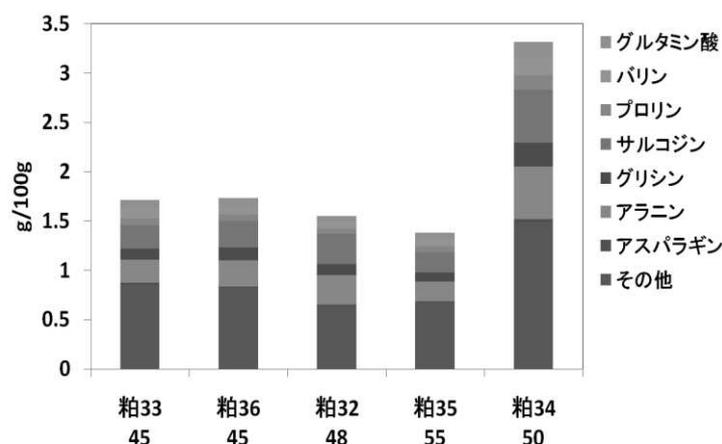


図9 酒粕の遊離アミノ酸分析結果 (C社)

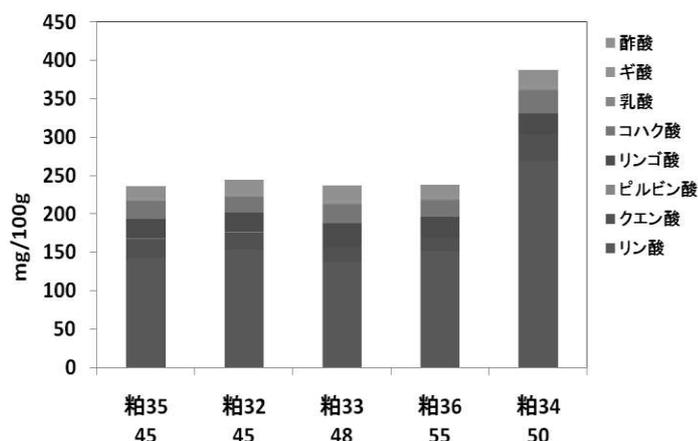


図12 酒粕の有機酸分析結果 (C社)

### 3.2 酒粕を使用した酢の試験醸造

市販酢酸菌 20 株を用いて、酒粕酢の試験醸造を行ったところ、NBRC 3281 を使用した試験区以外全ての試験区で酸度の上昇が確認された (図 13, 14)。使用した菌株の中で、NBRC 3281 のみが *Acetobacter aceti* である。本菌株は、酒粕抽出培地では生育できない可能性が考えられた。

食酢製造もろみから分離され、様々な研究実績のある NBRC3283 株を本試験のベンチマークとして使用した。NBRC 3283 試験区は培養 1 週間で酸度 5%以上となった。また、NBRC 3299, 105186, 105188, 105189 試験区も培養 1 週間で酸度が 5%以上となったが、NBRC 3283 株は 2 回の試験で良好な発酵経過であった。この結果より、NBRC 3283 株を酒粕酢製造に最適な菌株と判断し、以降の酒粕酢試験醸造では本菌株を使用していくこととした。

試作した酒粕酢 21 点の有機酸分析結果を図 15 ~18 に示す。酸度の上昇がほとんど確認されなかった NBRC 3281 以外全ての試験区で酢酸が最も高い値を示した。酢酸以外の成分に着目すると、NBRC 3225 の試験区が他の試験区と比べてクエン酸濃度が高い結果を示した (図 17)。酢酸菌は TCA 回路の構成酵素の一部を改変した TCA 回路を有していることが知られている<sup>8)</sup>。すなわち、細胞に浸透する酢酸はアセチル CoA を経てクエン酸に変換され、さらにイソクエン酸に変換される。NBRC 3225 試験区でクエン酸濃度が高かった理由として、培地中の酢酸を細胞内に取り込み、TCA 回路の中間代謝物であるクエン酸を細胞外に放出した可能性が考えられた。今後再試験を実施し、詳細に検討していく予定である。

企業と連携して実施した酒粕酢の試験醸造では、規定酸度に到達するのに約 1 ヶ月半を要した。本試験醸造は温度一定の環境下で実施しなかったため、ラボスケールの試験に比べて規定酸度到達に時間を要したものと考えている。酢酸菌数は  $10^7 \sim 10^8$  CFU/ml で推移し、発酵後半で酢酸菌数の減少が確認された (図 19)。試作した酒粕酢 (図 20) を試飲したところ、酒粕の風味を有するまろやかな酢であった。酒粕由来の遊離アミノ酸や糖分などの成分がまろやかさの要因であると推測している。

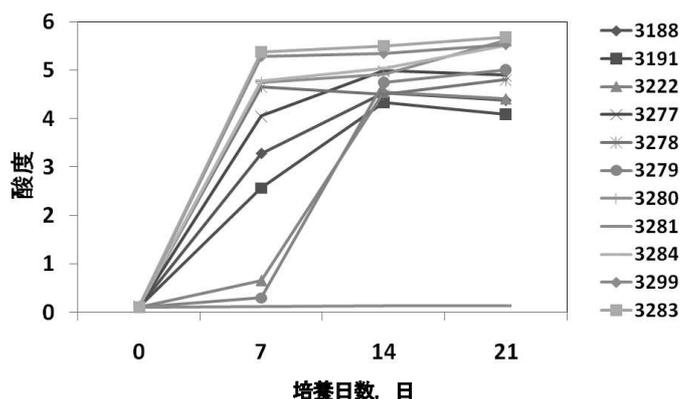


図 13 酸度の経時変化 (1)

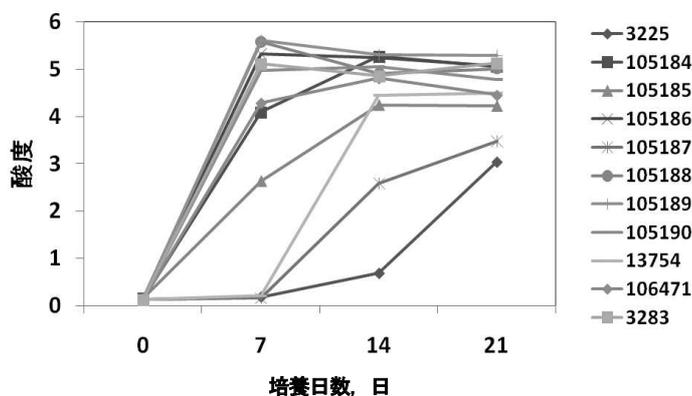


図 14 酸度の経時変化 (2)

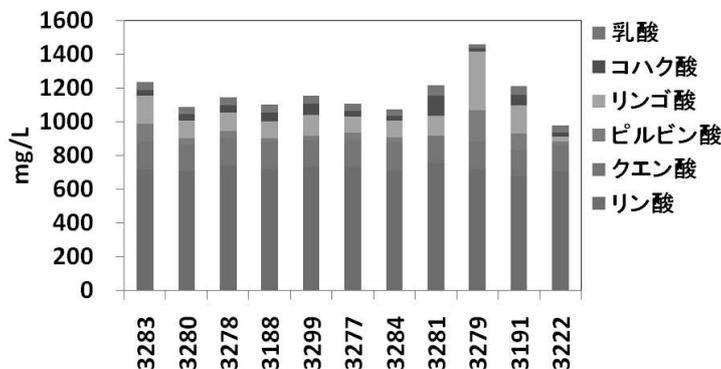


図 15 試作した粕酢の有機酸分析結果 (1)

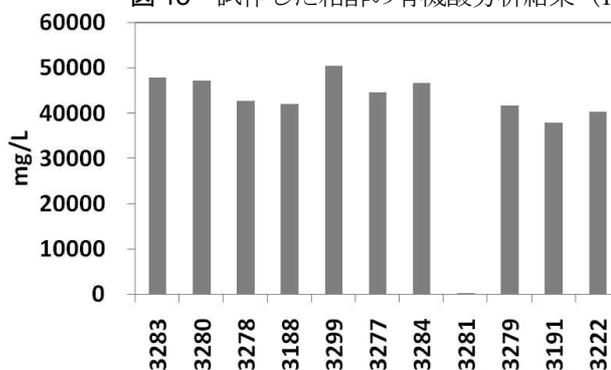


図 16 試作した粕酢の酢酸分析結果 (1)

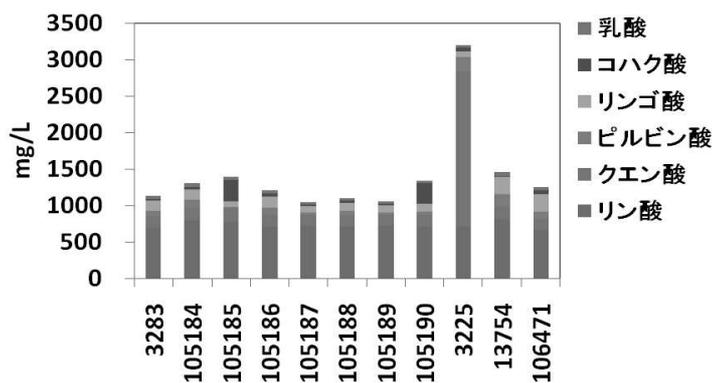


図 17 試作した粕酢の有機酸分析結果 (2)

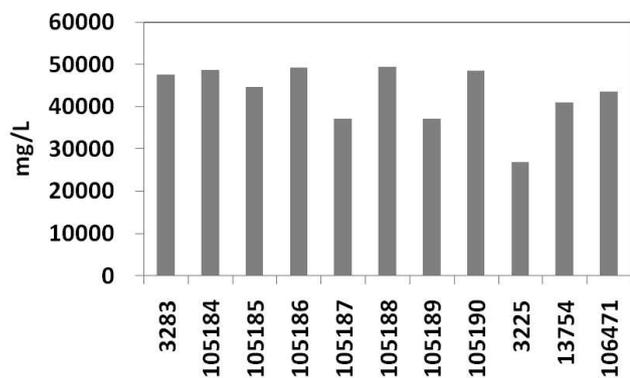


図 18 試作した粕酢の酢酸分析結果 (2)

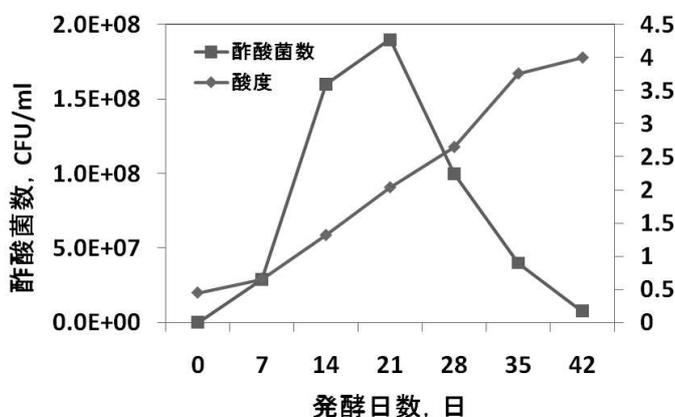


図 19 酢酸菌数と酸度の経時変化



図 20 酒粕酢試験醸造の様子

### 3.3 酒粕のパウダー化および分析結果

酒粕を各種温度帯 (30°C, 40°C, 50°C) で乾燥試験を実施したところ、乾燥温度が高いほど乾燥時間が短くなるが、乾燥物の色が褐変する傾向がみられた (図 21, 22)。酒粕乾燥物を利用した食品を開発する際は、乾燥温度に配慮する必要があると考えられた。

酒粕乾燥物についてマスコロイダーを利用してパウダー化したところ、酒粕の種類で酒粕パウダーの色・風味が異なることが分かった (図 23)。試作した酒粕パウダーの各種分析を実施したところ、タンパク質含有量が約 20g/100g であり、全粉乳同等の値<sup>9)</sup>であることが分かった。酒粕パウダーの高タンパク質素材としての活用が期待される。さらに、酒粕および酒粕パウダーの SDS-PAGE 分析を実施したところ、30, 23, 16, 13 kDa 付近にバンドが検出された (図 24)。これらのバンドは湯川らの報告<sup>10)</sup>と一致しており、13 kDa 付近のバンドをレジスタントプロテインと推測した。これらのバンドは原料米においても確認されたことから米由来のタンパク質と考えているが、現在詳細な試験を実施中である。

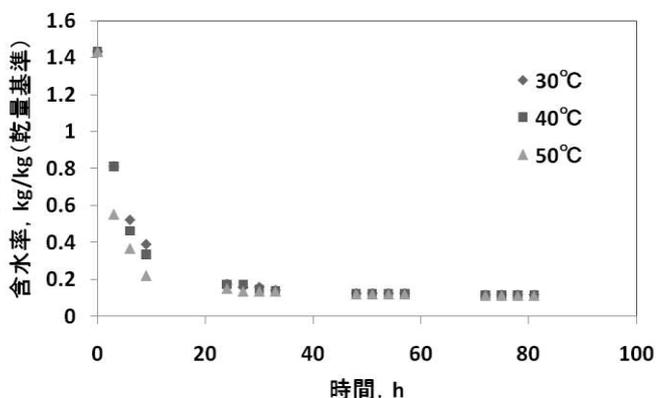


図 21 酒粕乾燥試験結果

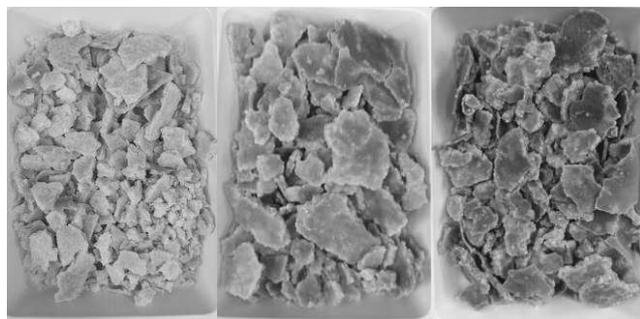


図 22 試作した酒粕乾燥物 (左から 30°C, 40°C, 50°C)



図 23 試作した酒粕パウダー  
(左 はえぬき 右 美山錦)

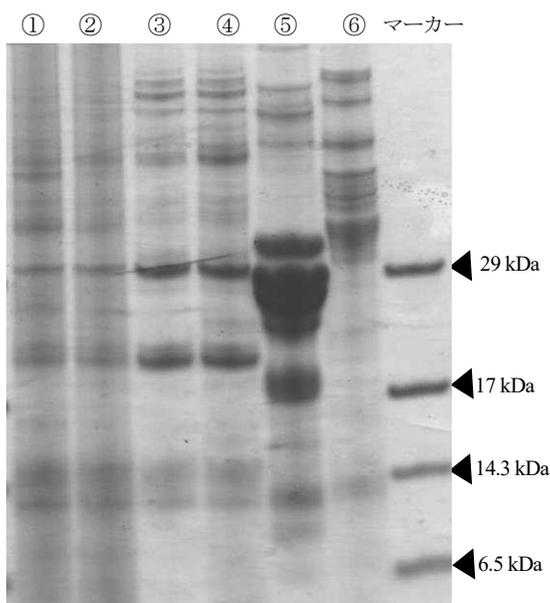


図 24 SDS-PAGE 結果  
(①酒粕パウダー②酒粕③精米  
④玄米⑤スキムミルク⑥小麦粉)

### 3.4 酒粕パウダーを使用した食品開発

酒粕パウダーを添加したパンを試作したところ、コントロールに比べてパンの外側および内側で褐変する傾向がみられた (図 25)。色差計で色差測定を行ったところ、酒粕パウダー入りのパンはコントロールに比べて外側で  $L^*$  値、 $b^*$  値が低くなり、内側で  $L^*$  値、 $b^*$  値がやや高い結果となった (表 5, 6)。酒粕パウダーの添加によりメイラード反応がより強く進行したため、色に差が生じたものと推測している。

酒粕パウダーを使用した麺の試作を行ったところ、酒粕パウダーの種類や添加量により麺の色、風味に大きな違いが見られた (図 26)。試作した麺を試食したところ、酒粕の使用量が多い麺の方が酒粕の風味が強くなるものの、麺のこしが弱く

なるとの意見があった。酒粕パウダーを麺に利用する際は、風味と食感のバランスを考慮して酒粕パウダーの使用量を検討する必要があると思われる。

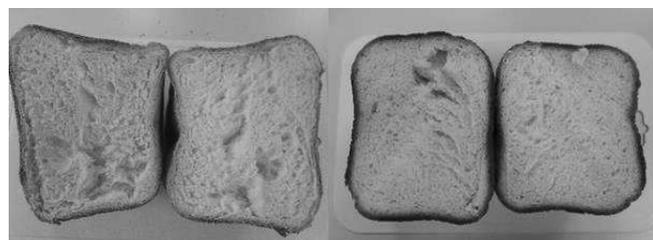


図 25 パン試作品  
(左 コントロール 右 酒粕パウダー入り)

表 5 パン試作品の色差測定結果  
(コントロール)

	$L^*$	$a^*$	$b^*$
外側	57.6±3.9	12.6±0.6	25.8±0.9
内側	77.2±4.5	-0.4±0.2	13.1±1.6

値=平均値±標準偏差, N=5

表 6 パン試作品の色差測定結果  
(酒粕パウダー入り)

	$L^*$	$a^*$	$b^*$
外側	39.0±3.2	11.2±1.4	12.8±2.0
内側	81.4±2.0	0.9±0.1	17.1±0.7

値=平均値±標準偏差, N=5



図 26 酒粕パウダーを使用した麺  
(左から A20%, A10%, コントロール, B10%, B20%)

#### 4 結 言

本研究で得られた知見は以下のとおり。

- 1) 原料米の精米歩合が高い酒粕ほど遊離アミノ酸含有量、有機酸濃度が高い傾向であった。
- 2) 市販酢酸菌 20 株を用いて酒粕酢の試験醸造を行ったところ、NBRC3283 株が良好な発酵経過を示した。
- 3) 地域企業と連携し、酒粕を使用した酢の試験醸造を実施したところ、規定酸度の到達に約 1 ヶ月半を要した。
- 4) 酒粕パウダーの各種分析を実施したところ、タンパク質含有量が高いことが分かった。
- 5) 酒粕パウダーの SDS-PAGE 分析を行ったところ、レジスタントプロテインと推測されるバンド (13 kDa 付近) が検出された。

#### 謝 辞

本研究にあたり、酒粕をご提供頂きました出羽桜酒造株式会社様、男山酒造株式会社様、株式会社水戸部酒造様、東の麓酒造有限会社様、米鶴酒造株式会社様、株式会社小屋酒造様、楯の川酒造株式会社様、高木酒造株式会社様、有限会社新藤酒造店様、和田酒造合資会社様に感謝申し上げます。酒粕を使用した加工品試作におきましては、

山形県農業総合研究センター様、水戸部酒造株式会社様、山形食品株式会社様、株式会社でん六様、株式会社白鷹農産加工研究会様、有限会社玉谷製麺所様、有限会社明友様にご尽力を頂きましたことを深謝致します。

#### 文 献

- 1) 入江元子, 大浦新, 秦洋二, 日本醸造協会誌, 101, 464-469(2006).
- 2) 渡辺敏郎, 日本醸造協会誌, 107, 282-291(2012).
- 3) 峯時俊貴, 日本醸造協会誌, 109, 11-20(2014).
- 4) 農林水産省, 日本農林規格 (JAS0801) 醸造酢, 2019.
- 5) 鎌田恒男, 食品と乾燥, 株式会社光琳, 25-27.
- 6) 岩井芳則, 日本醸造協会誌, 92, 7-14(1997).
- 7) 木崎康造, 井上康裕, 岡崎直人, 小林信也, 日本醸造協会誌, 86, 293-298(1991).
- 8) 恵比須屋廣昭, Jpn.J.Lactic Acid Bact, 26, 118-123(2015).
- 9) 文部科学省, 日本食品栄養成分表 2020 年版(八訂)
- 10) 湯川雅之, 伊藤大輔, 峯時俊貴, 渡辺敏郎, 広常正人, 日本醸造協会誌, 104, 963-968(2009).

# デザイン思考によるステンレス鋼製ボールバルブの開発

木川喜裕 月本久美子 奥山直 岸亨\* 原嘉孝\*

## Development of Stainless Steel Ball Valve by Design Thinking

Yoshihiro KIKAWA Kumiko TSUKIMOTO Nao OKUYAMA Toru KISHI\*  
Yoshitaka HARA\*

### 1 緒言

ボールバルブは、配管内の水や空気、ガスなど流体を制御する部品で、配管システムメーカーである山形イハラ株式会社の主力製品となっている。しかし、発売開始から約30年間にわたり製品ラインナップが変わっていないこともあり、今回、社内で新たな製品開発に向けた機運が高まったところである。このため、ステンレス鋼製ボールバルブ(図1)のハンドル形状を一から見直しすることとなったが、ユーザー視点で既存製品の再設計を行う体制やノウハウが十分でないといった課題があった。

そこで、当センターのトライアル共同研究事業を活用し、2カ月間で、デザイン思考を活用した開発手法により、他社製品との差別化および操作性改善をコンセプトに、技術視点ではなくユーザー視点を主眼に取組みを行った。



図1 従来のボールバルブ

### 2 開発方法

デザイン思考とは、ユーザー視点で拡散的思考と収束的思考を繰り返し行うデザイナーの開発プロセスを体系化した考え方である<sup>1)</sup>。本開発では、デザイン思考を活用し、1.市場調査、2.共感(ユーザー調査)、3.課題定義、4.発想、

5.試作の順に開発を推進した<sup>2)</sup>(図2)。なお、バルブハンドルの操作性評価は、トライアル共同研究以降に企業側で実施することとした。

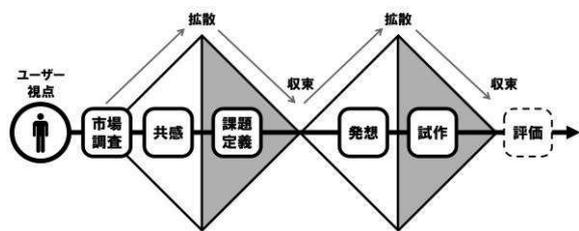


図2 デザイン思考を活用した開発方法

### 3 開発内容

#### 3.1 市場調査

ステンレス鋼製ボールバルブは、工場等の生産現場で広く使用されており、国内外に競合するメーカーが数多く存在する。新たな製品を開発するにあたり、製造現場の見学(図3)や、他社製品との差別化を図るためインターネットを使って他社製品を調査し、開発メンバーで情報を共有した。また、同社の別製品との統一性を図るため、既存製品の見直しや所有する意匠権の調査も実施した。



図3 製造現場見学の様子

【令和元年度 トライアル共同研究】

\*山形イハラ株式会社

### 3.2 共感（ユーザー調査）

様々な視点の課題や気づきを得ることができるため、異なる立場のユーザーにインタビューを行った。本テーマのユーザーには、工場等の生産現場でボールバルブを使用するユーザーと、ボールバルブを装置ユニットの部品として生産現場に設置するユーザーがいる。

#### 3.2.1 ボールバルブを使用するユーザー

ボールバルブが設置されている当センターの現場（図4）に行き、ボールバルブを使用するユーザーとして、精密機械金属技術部および電子情報システム部の職員2名に聞き取り調査を行った（図5、図6）。聞き取りは、ユーザーを理解し共感することを目的としているため、弟子になったつもりでインタビューを行う「弟子入り法」<sup>3)</sup>を活用した。この手法は、質問者の知識や解釈を押し付けないこと、相手の価値観を素直に受け入れること、相手に8割方喋ってもらうことで、より多くの話を引き出すことができる。インタビューでは、①バルブハンドルを回すときに指が痛いこと、②用途によってバルブハンドルの種類や色を変えていること、③誤動作防止のため複数のバルブを識別できるようにテープで装置名を明記していること、④バルブの種類が多いと購入時に目的に合ったものを選びやすいなどの話を聞くことができた。インタビューを行いながら設置された現場の観察を行うことで、具体的なユーザーニーズを把握することができた。

#### 3.2.2 ボールバルブを設置するユーザー

ボールバルブを装置ユニットの部品として生産現場に設置するユーザーの一例として、同社の静岡事業所ユニット開発チームの担当者1名にインタビューを行い、設置する際の課題点を聞き取りした。インタビューでは、①既存のバルブハンドルはバルブ本体よりも大きく、現場に設置しにくいこと、②バルブハンドルを回すときに力がかけにくいこと、③他社で使いやすいバルブ等について聞くことができた。

### 3.3 課題定義

インタビューと現場観察から分かったことを付箋紙に書き出し、開発メンバーで課題を整理した（図7）。書き出した付箋紙を課題ごとに分類し表題を付け、その中から特に大切だと思う課題を開発メンバーで議論して決めた。その結



図4 設置現場



図5 インタビューの様子①



図6 インタビューの様子②

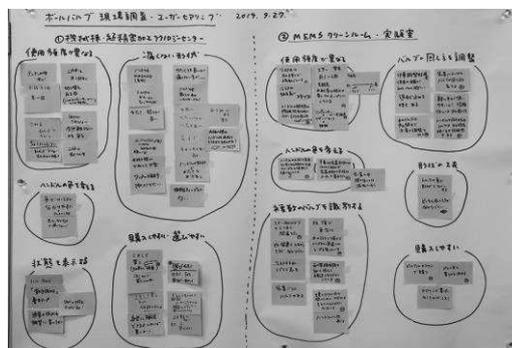


図7 付箋紙を使った課題の整理

果, ①ハンドルの回しやすさ, ②表示・識別のしやすさ, ③選びやすさ・購入のしやすさ, という3つの課題となる要件を定義した。

### 3.4 発想

定義した3つの課題に対し, スケッチでアイデアの発想を行った(図8)。スケッチは立体的に描くのではなく, 現行製品の三面図(正面図・平面図・右側面図)の上から平面的に描くことで, サイズ感を守りながら, スケッチに慣れていない技術者でもスケッチを描く抵抗感を無くすことができた。また, 個人でアイデアを出した後, 開発メンバーで共有することで, より多くのアイデアを創出できた。

### 3.5 試作

#### 3.5.1 簡易モデルによる試作

スケッチで考えたアイデアを基に, 粘土や発泡素材による原寸大の簡易モデルを製作し検討を行った(図9)。スピーディに原寸大の簡易モデルを製作することで, 検討会の場で使い勝手を検証することや, スケッチではわからない情報を開発メンバーが直感的に感じ取ることができた。

#### 3.5.2 3Dプリンタによる試作

創出したアイデアを4つの方向性に分類し, 設計条件を考慮した上で3Dデータを作成し, 3Dプリンタによる試作を行った(図10)。Aは従来のバルブハンドルのS字カーブを継承した形, Bはバルブの中心部から滑らかに繋がる形, Cは設置環境に溶け込む一体感のある形, Dは最も薄さを優先した形, というアイデアを3Dプリンタで形にした。最初に簡易モデルで検討を行ったことで, 3Dプリンタでの試作の回数が減り, 開発期間の短縮とコスト低減を図ることができた。

また, 開発メンバーで3Dプリンタの試作を触り, 形状や握りやすさの確認をした。バルブハンドルとしての握りやすさや回しやすさのほかに, 見た目の印象や新規性, 同社の既存製品との調和, 製造方法等を総合的に判断し, Bの方向性で開発を進めることにした。

#### 3.5.3 まとめ(コンセプトシートの作成)

製品特徴を簡潔にまとめたコンセプトシートを作成した(図11)。コンセプトシートを作成することで, 新製品の特徴を開発メンバーで共有することができた。



図8 アイデア発想の様子



図9 簡易モデル試作

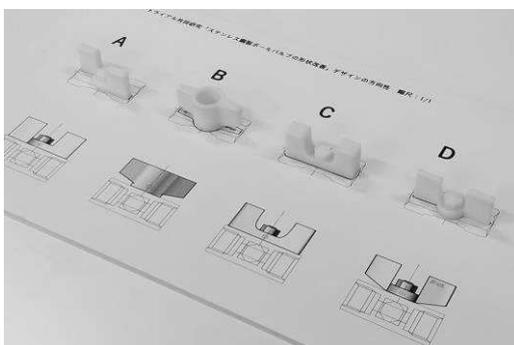


図10 3Dプリンタによる試作



図11 コンセプトシート

以下にコンセプトシートの内容を記載する。

【製品名】コンパクトで回しやすいステンレス鋼製ボールバルブ。

【製品特徴①】装置内の狭いスペースにも設置できるコンパクト設計。

ユーザー調査で、既存のバルブハンドルは、バルブ本体よりも大きい（幅 48mm）ため、現場に設置しにくいことがわかった。そこでハンドル幅を 37mm にすることで、装置内の狭いスペースにも設置しやすくする。

【製品特徴②】指の腹にフィットし回しやすいバルブハンドル形状。

ユーザー調査で、既存のバルブハンドルは、板金製で指にあたる部分が細いため、バルブハンドルを回すときに、力がかけにくく指が痛くなることがわかった。そこでバルブハンドルを鋳物で製造し、指の腹にフィットしやすい形状にすることで、力がかけやすく指を痛めずにハンドル操作ができるようにする。

【製品特徴③】複数のバルブを識別できるハンドル穴用表示タグ。

ユーザー調査から、誤動作防止のため複数のバルブを識別できるようにしたいという課題が見つかった。そこでバルブハンドルに表示タグが付けられる仕様にするすることで、ユーザーが誤動作しないように識別できるようにする。

【その他】用途に応じて選べる多様なラインアップ。

ユーザー調査から、バルブの種類が多いと購入時に目的に合ったものを選びやすいことがわかった。他のバルブとの違いを明確にし、ユーザーが迷わずに選択、購入できるようにする。

同社では 3D プリンタによる試作とコンセプトシートを基に、バルブを使用しているユーザーやバルブを設置しているユーザーへ意見を聞く等の評価を進め、製品仕様を検討している。新たな製品は、令和 3 年度中に販売を開始する予定である。

#### 4 結 言

ユーザー視点で課題を定義し、簡易モデル試作を行うデザイン思考を活用することにより、ユーザーニーズを満たしたステンレス鋼製ボールバルブの開発を支援することができた。

#### 文 献

- 1) ティム・ブラウン、千葉敏生（訳）：デザイン思考が世界を変える、早川書房、2010.
- 2) 佐藤彰，辛川洋介，川口比呂志：佐賀県工業技術センター研究報告書，2016.
- 3) 木川喜裕，月本久美子，大場智博，境修，阿部泰：山形県工業技術センター報告，2018.

# 風合いの定量化に向けた ハンドタフテッドカットパイルカーペットの 官能評価と圧縮試験の検討

千葉一生

Quantitative investigation of the texture on the examination of sensory evaluation and compression test of  
Hand tufted cut pile carpet

Kazuki CHIBA

## 1 緒 言

カーペット製品はパイル糸の有無により大別され、ハンドタフテッドカットパイルカーペットは表側にカットパイル糸が並ぶ形状が特徴の刺繍カーペットに分類される<sup>1)</sup>。パイル糸のない織カーペットとは構造が大きく異なり、圧縮時のパイル糸の挙動が風合いに大きく影響する(図1)。

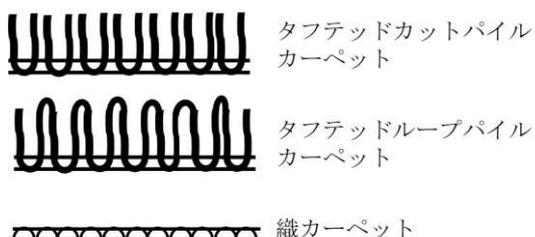


図1 カーペットのテクスチャーによる分類 (断面図)

敷物製品の評価方法として JIS 法や KES 法が常用され、カーペット製品についても JIS L 1021-1: 繊維製床敷物試験方法 附属書 JA (参考) 繊維製床敷物の圧縮率、圧縮弾性率及び圧縮による厚さ減少率測定方法に規定されるが、これは圧縮後のカーペットの厚さから算出される物性値である。また、風合い値の測定方法である KES 法は圧縮仕事量に着目した評価方法であり、これらの従来法はパイル糸を圧縮した際の回復力や反発力を直接的に評価しているとは言えない。

一方でテキスタイルの縫い目や糸などで、荷重を与えて除荷した場合に再び応力が戻る逆緩和現象が報告されている<sup>2) 3)</sup>。

そこで本研究ではカーペットを圧縮した際の

パイル糸の逆緩和現象が評価可能か圧縮試験の方法を検討した。評価サンプルとして改質処理方法の異なる塩素処理羊毛、アルカリ処理羊毛を用いたカーペットを用い、官能評価による風合い評価と圧縮試験による逆緩和特性を評価した。また、両者の相関関係を相関行列分析した。

## 2 実験方法

### 2.1 供試材

羊毛はニュージーランド産ロムニーマーシユ種羊の平均繊維直径 41.1  $\mu\text{m}$  のトップを紡績した 1/3.3 紡毛糸 ( $z$  143.5/m) を使用した。羊毛は参考文献<sup>4)</sup>に基づき塩素系処理剤、タン

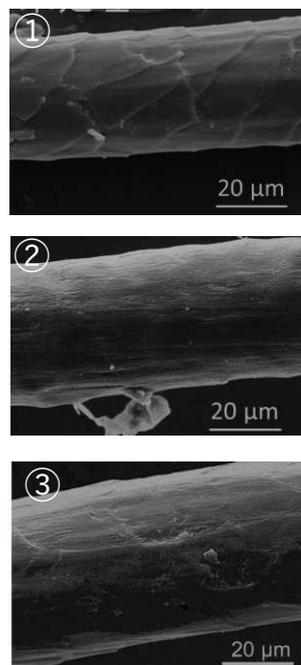


図2 改質処理羊毛の表面 ①未処理, ②アルカリ処理, ③塩素/酵素処理

表 1 サンプル試料の規格

羊毛の処理方法	パイル密度 (本/cm <sup>2</sup> )	目付 (g/cm <sup>2</sup> )	基布からのパイル長さ (mm)	バックング
① 未処理	44.7	44.5	18.2	エラストマー
② アルカリ処理	45.7	43.3	17.0	エラストマー
③ 塩素/酵素処理	45.7	41.7	17.9	エラストマー

パク質分解酵素を用いて塩素/酵素処理をし、アルカリ処理にはアルカリ溶液を用いた。改質処理後の羊毛表面の電子顕微鏡写真を図 2 に示す。いずれの処理方法によっても羊毛表面のスケールが除去されていることが観察できる。

これらの羊毛を 5 本引き揃え、フックガンを用いて作製したハンドタフテッドパイルカーペット（パイル密度：45～46 本/cm<sup>2</sup>，パイル長さ 17.0～18.2 mm，オリエンタルカーペット社製）を使用した(表 1)。同様の規格になるよう調整し、羊毛の改質処理による風合いの差を評価した。

## 2.2 官能評価

参考法を基に箱の中にサンプルを設置して被験者に目視させずに触覚のみの評価とし、20℃、65%RH の環境にて、シェッフエの対比較法（中屋の変法）により実施した<sup>5)</sup>。また比較順序は考慮せず、往復での判断を可とした。被験者は山形県工業技術センター 置賜試験場の職員 20 代から 60 代の男性 15 名とした。風合い用語は「柔らかい」、「弾力感がある」、「押し硬い」、「厚さ」、「ボリューム感がある」、「ふっくらした」、「なめらか」、「縦に滑りやすい」、「横にすべりやすい」、「手触りが良い」の 10 項目について 5 段階評価をした。評点を尺度値にした上でサンプル間の比較をした。一巡三角形の有無により一意性の検定し有意を確認した。

## 2.3 圧縮試験による逆緩和法

圧縮速度 100 mm/min，荷重 100 N，圧縮子 50 mm φ の条件で圧縮したのちに除荷し任意の緩和開始位置で停止して、荷重を計測し、逆緩和応力  $I(N) = W_3 - W_2$  と逆緩和指数  $R(\%) = (W_3 - W_2)/W_1$ ，逆緩和時間( $t_2$ )を求めた(図 3)。緩和開始位置は最大荷重 100 N と降伏点における応力を基準とし、除重中に a:最大荷重となる位置，b:最大荷重と降伏点の応力の平均値となる位置，c:降伏点の応力となる位置，d:降伏点の

応力の 1/2 となる位置，e:降伏点の応力の 1/4 となる位置の a～e の 5 点とした。

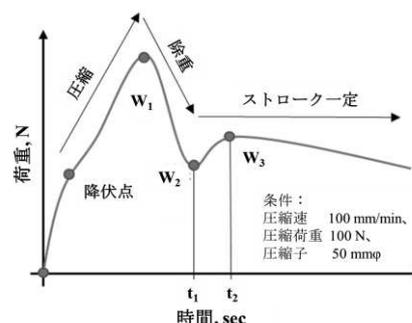


図 3 典型的な逆緩和挙動

## 3 実験結果および考察

### 3.1 カーペットの官能評価

官能評価の結果を図 4 に示す。通常の一意性の検定の結果、「柔らかい」、「弾力感がある」、「押し硬い」、「厚さ」、「ふっくらした」、「なめらか」の 5 項目に有意差が認められた。アルカリ処理羊毛を用いたカーペット②は、ふっくら

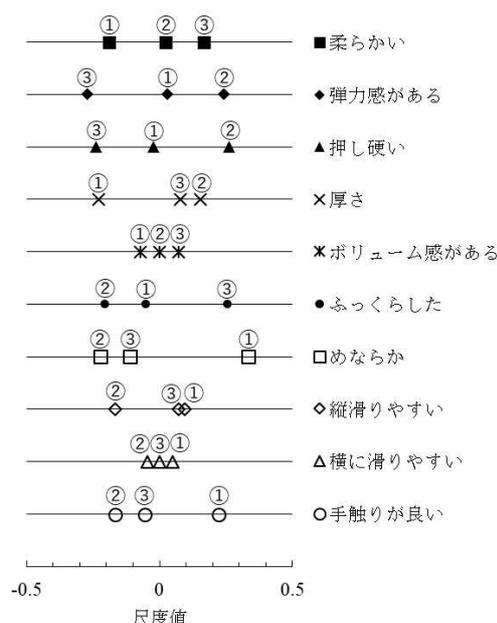


図 4 一対比較法による官能評価結果 ① 未処理，②アルカリ処理，③塩素/酵素処理

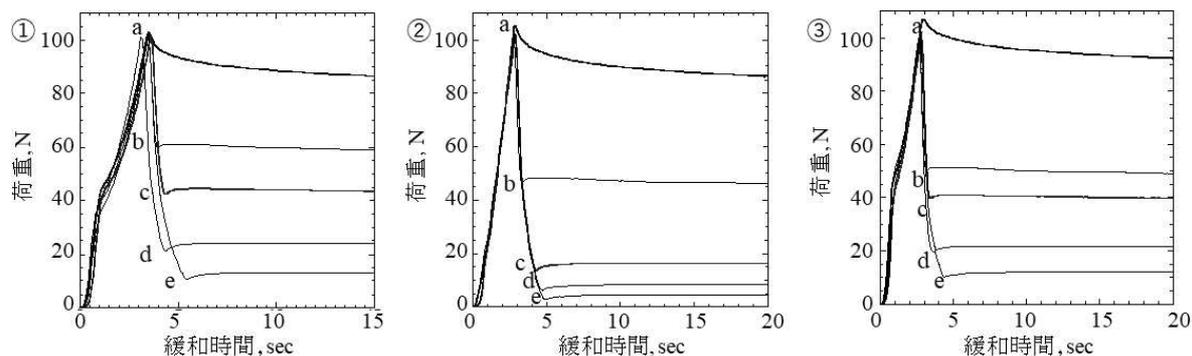


図5 一対比較法による官能評価結果 ①未処理, ②アルカリ処理, ③塩素/酵素処理

表2 緩和開始位置 c におけるカーペットの逆緩和特性

羊毛の処理方法	緩和開始位置 c (mm)	逆緩和応力 I (N)	逆緩和時間 t <sub>2</sub> (sec)	逆緩和指数 R (%)
① 未処理	5.20	2.0	1.5	4.0
② アルカリ処理	2.87	2.7	4.3	16.9
③ 塩素/酵素処理	4.04	1.5	0.9	3.2

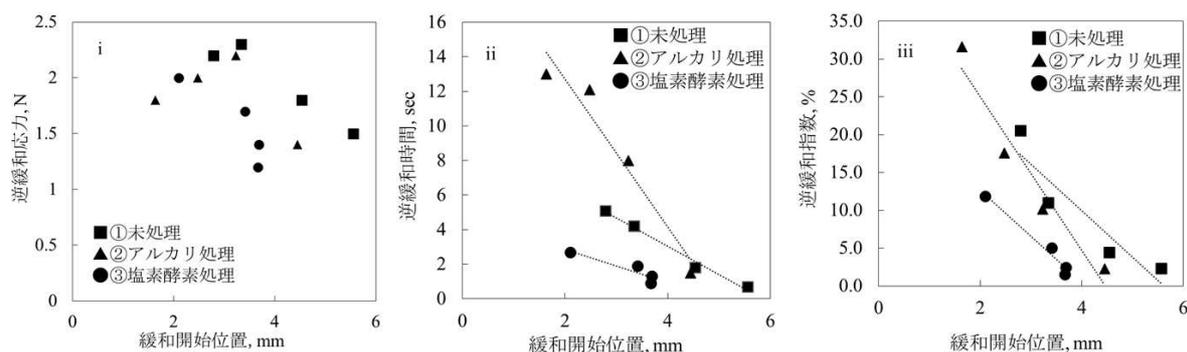


図6 逆緩和特性と緩和開始位置の回帰分析 i 逆緩和応力, ii 逆緩和時間, iii 逆緩和指数

らし、なめらかである風合いであるのに対し、塩素/酵素処理羊毛を用いたカーペット③は弾力感があり押し硬い風合いといえる。塩素/酵素処理により羊毛のスケールがほぼ除去され繊維間同士の摩擦力が大きくなったためと考えられる。「縦に滑りやすい」、「横に滑りやすい」の項目に有意差はなく、風合いに関して圧縮方向の特性が重要であり、「ボリューム感」に有意差が無いのは被験者により用語のとらえ方が異なるためと考察した。

### 3.2 逆緩和特性

逆緩和試験の結果を示す(図5)。いずれのサンプルにおいても緩和開始位置 a の場合は時間経過とともに荷重が減少する通常の緩和挙動を示した。緩和開始位置 b~e においては時間経過とともに荷重が増加する逆緩和挙動を示し、中でも降伏点の応力に相当する位置 c の場合に逆緩和応力が最大となった。ストロークの戻りが全くない a の場合はパイル糸が圧縮されたままのため、逆緩和が生じず、反対にストロークの戻りが大きくなる e の位置になるとパイル糸が回復しきり、逆緩和応力が減少したと考えられる。降伏点の応力に相当する位置 c における逆緩和特性を表2に示す。逆緩和指数 (R)、逆緩和時間 (t<sub>2</sub>) はアルカリ処理羊毛を用いたカーペ

逆緩和試験の結果を示す(図5)。いずれのサンプルにおいても緩和開始位置 a の場合は時間経過とともに荷重が減少する通常の緩和挙動を示した。緩和開始位置 b~e においては時間経過とともに荷重が増加する逆緩和挙動を示し、中でも降伏点の応力に相当する位置 c の場合に逆緩和応力が最大となった。ストロークの戻りが全くない a の場合はパイル糸が圧縮されたままのため、逆緩和が生じず、反対にストロークの戻りが大きくなる e の位置になるとパイル糸が回復しきり、逆緩和応力が減少したと考えられる。降伏点の応力に相当する位置 c における逆緩和特性を表2に示す。逆緩和指数 (R)、逆緩和時間 (t<sub>2</sub>) はアルカリ処理羊毛を用いたカーペ

ットが最も高く、低反発性マットレスのように、回復に時間がかかるものの押戻しながら回復する特性である。塩素/酵素処理羊毛を用いたカーペットは比較的短時間で回復し、押戻しの力が弱いと言える。この逆緩和特性の要因として、羊毛繊維のタンパク質の化学的な変化による脆化などが考えられるが現時点では推測に留まる。

緩和開始位置の絶対値はサンプルにより異なるため、緩和開始位置 b c d e の4点とそれぞれの点での逆緩和応力 (I), 逆緩和時間 (t<sub>2</sub>), 逆緩和指数 (R), と緩和開始位置との回帰分析を行った (図 6)。逆緩和時間 (t<sub>2</sub>), 逆緩和指数 (R) について危険率 5 % 有意となり、緩和開始位置と直線性のある関係であった。サンプル間で直線の傾きの差が最も大きい、逆緩和時間 (t<sub>2</sub>)-緩和開始位置を以降の分析に使用した。

### 3.3 逆緩和特性と官能評価の相関行列分析

逆緩和時間 (t<sub>2</sub>)-緩和開始位置より得られる回帰係数と官能評価より得られる風合いの尺度値について相関行列分析をした (図 7)。「ふっくらした」と逆緩和時間 (t<sub>2</sub>)-緩和開始位置の回帰係数に絶対値 0.9 以上の負の相関を示し、「弾力感がある」、「押し硬い」と逆緩和時間 (t<sub>2</sub>)-緩和開始位置の回帰係数に絶対値 0.9 以上の正の相関があった。カーペットの逆緩和特性を測定することで風合い値として利用が可能になると考えられる。一方で「柔らかい」との相関は -0.26 と相関性が低く、逆緩和特性と柔らかさは一致しないことが明らかになった。

## 4 結 言

羊毛の改質処理方法の異なるハンドタフテッドカットパイルカーペットについて官能評価、圧縮試験を行った結果、以下の知見が得られた。

- 1) アルカリ処理による逆緩和指数、逆緩和時間の差は逆緩和時間 4.3 sec (未処理 1.5 sec 逆緩和指数 16.9 % (未処理 4.0 %) と顕著に表れた。
- 2) 官能評価との相関分析から 0.9 以上の相関が得られ、回帰係数の数値差を風合い値の差として活用できる。

今回はサンプルの水準が 3 点のみの評価、分析であるため、サンプル水準の数を増やし精度の向上が課題である。

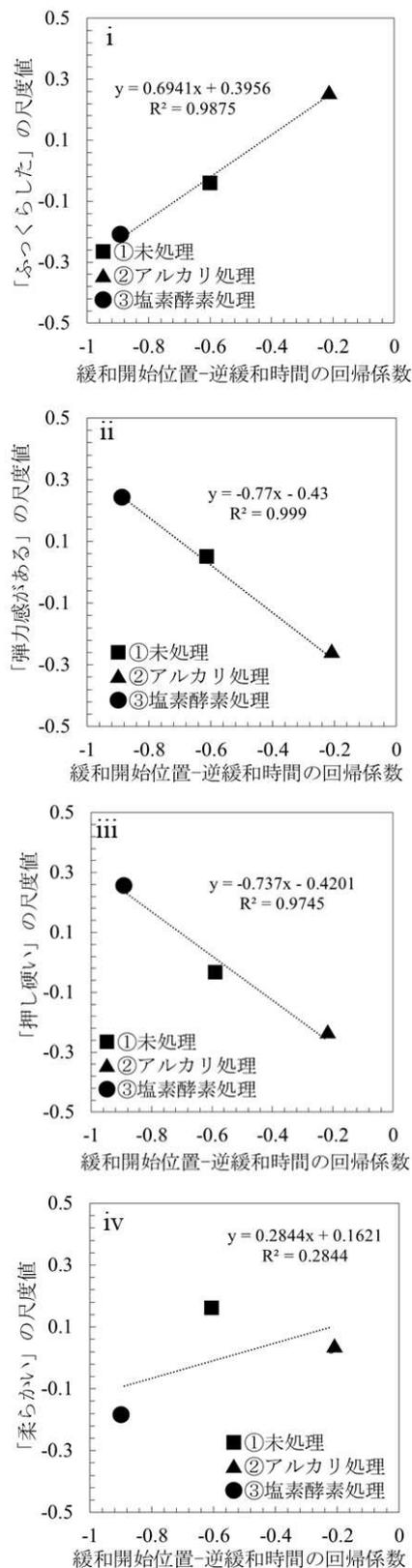


図 7 逆緩和時間 (t<sub>2</sub>)-緩和開始位置の回帰係数と風合い尺度値の相関行列分析 i 「ふっくらした」、ii 「弾力感がある」、iii 「押し硬い」、iv 「柔らかい」

### 謝 辞

官能評価、緩和試験に関し助言いただきました山形大学名誉教授 安喰功先生に感謝申し上げます。また、試験試料を作製いただいたオリエンタルカーペット株式会社様に感謝申し上げます。

### 文 献

- 1) 加藤力：新・カーペットはすばらしい，20(2011).
- 2) R.P. Nachane, G.F.S. Hussain, K.R. Krishna Iyer, Textile Research Journal, 1982, vol.52(7) 483-484.
- 3) N. Aburaya, K. Murayama, I. Ajiki, Journal of the Japan Research Association for Textile End-Uses, 2008, vol.49(4) 273-279.
- 4) 平田充弘，斎藤壱実，小川聖志，今野俊介，渡邊健，工藤正信，国井浩嘉，鈴木孝，渡辺博明，特開 2019-183353.
- 5) 小山薫：官能検査ハンドブック，349(2002).

# チップポケット付き電着砥石を用いた CFRP の研削加工

村岡潤一 櫻井孝之 佐々木雄悟

Grinding of CFRP using electroplated diamond tools having chip pockets

Jun-ichi MURAOKA Takayuki SAKURAI Yugo SASAKI

## 1 緒言

軽量・高剛性を特徴とする CFRP は、自動車、医療、航空宇宙分野などに広く利用されている。CFRP 製品は、積層、成形の後、トリミング加工が必須となっている。CFRP は、硬い炭素繊維を加工しなければならないため、切れ刃の消耗が激しい材料として知られている<sup>1)</sup>。ダイヤモンド電着砥石は、ダイヤモンドの多数の切れ刃を持つため、切れ刃の消耗に強い。しかしながら、切り屑が堆積しやすく、容易に目詰まりすることが課題となっている<sup>2)</sup>。筆者らは、チップポケットを有し、かつ高圧エアを内部供給可能な砥石を用いることにより、目詰まりを抑制する加工方法を提案している。これまでに、チップポケットを有する電着砥石を CFRP 加工に用いることで、目詰まりを抑制可能であることを確認している<sup>3)</sup>。また、ポーラス砥石を用いた研究では、砥石内部から高圧エアを内部供給することで、目詰まりを抑制可能であると共に CFRP を高品位に加工可能であることを確認している<sup>4)</sup>。本研究では、電着砥石を用いた CFRP の加工において、チップポケットのサイズ及び高圧エアの内部供給が耐目詰まり性能に与える影響について評価した。

## 2 実験方法

図 1(a), (b), (c)に、本研究で用いた試作電着砥石の概念図を示す。電着砥石は、 $\phi 10\text{mm}$  の円柱の外周面にダイヤモンド砥粒がニッケルめっきにより固着された構造となっている。電着部には、溝状のチップポケットを円周の  $90^\circ$  ごとに 4 箇所施した。円柱の内部にはエアを供給するための管を配置し、電着砥石側面のチップポケット内または電着面にある噴出孔から排出される構造とした。チップポケットは、幅  $b$  を

3.8 mm, 5.8 mm, 6.8 mm の 3 水準、エア噴出孔位置を図 1(b)に示すチップポケット内及び図 1(c)に示す電着面に配置したものの 2 水準とした。図 2 に、加工試験の概念図を示す。加工試験は、マシニングセンター(日立精機 VMC40)のテーブルに固定した CFRP の端面に対し、試作工具の外周部(側刃部分)を用いて側面加工を行った。繊維方向が  $0\text{ deg.}$  及び  $90\text{ deg.}$  交互の面を端面研削した。ワーク側に研削動力計(キスラー 9119AA2)を設置し、加工中の研削抵抗

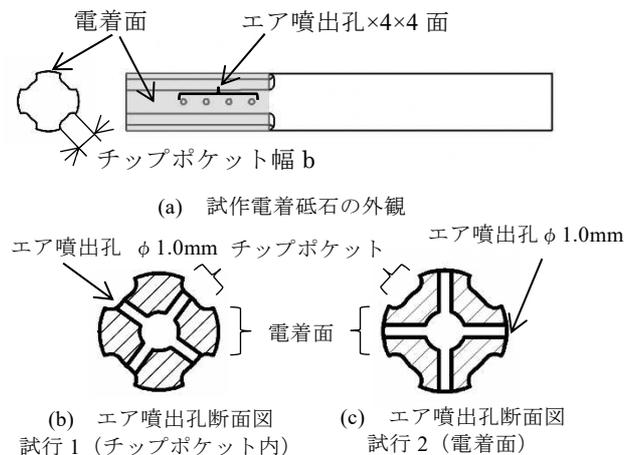


図 1 試作電着砥石の概念図

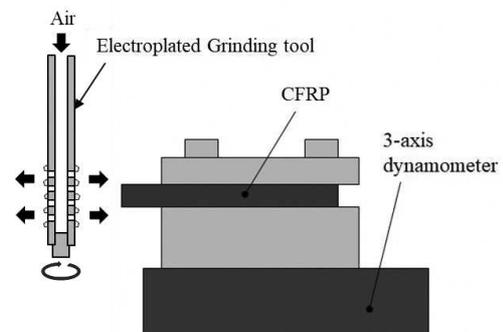


図 2 加工試験の概念図

を測定した。表 1 に、加工試験の試験条件を示す。検討 1 として、エア流量を 0 とし、チップポケット幅  $b$  を変化させた際の耐目詰まり性を、検討 2 として、チップポケット幅を 3.8 mm 一定として、エア噴出孔位置による耐目詰まり性を、垂直研削抵抗によって比較した。

### 3 実験結果および考察

#### 3.1 チップポケット幅の検討

図 3 に、チップポケット幅を変化させた際の垂直研削抵抗の比較を示す。チップポケットがない  $b=0$  の電着砥石はすぐ目詰まりしてしまうが、チップポケットを設けた本研究の砥石は研削抵抗が上昇せず安定しており、目詰まりを抑制できている。チップポケット幅 5.8 mm と 6.8 mm を比較すると、両者の垂直研削抵抗は研削距離 200 mm 前後ではほぼ安定する同様の傾向であり、以降の安定区間では、チップポケット幅が狭い 5.8 mm のほうが低い。一方で、チップポケット幅 3.8 mm は、加工開始直後において研削抵抗が安定せず、安定区間においても、よりチップポケット幅の広い 6.8 mm と同程度であった。

図 4 に、チップポケット幅を変化させた際の CFRP 加工面の表面粗さを示す。 $b=3.8\text{mm}$  及び  $b=5.8\text{mm}$  の表面粗さはほぼ同等であり、 $b=6.8\text{mm}$  の表面粗さが最も大きくなった。

図 5(a), (b), (c) に、加工後の電着砥石の電子顕微鏡写真を示す。図 5(a) より、 $b=3.8\text{mm}$  の電着砥石は、加工に作用する電着面の多くが加工層である樹脂及び炭素繊維で覆われ、目詰まり傾向にあることがわかる。一方、図 5(b) 及び (c) より、 $b=5.8\text{mm}$  及び  $6.8\text{mm}$  では、チップポケッ

表 1 加工試験の試験条件

研削速度 $V$	157 m/min
軸方向切込み量 $t$	0.5 mm
工具送り速度 $F$	500 mm/min
加工方法	側面加工, ダウンカット
総加工距離	1000 mm (20 パス)
使用電着砥石	工具直径 $\phi 10.0\text{mm}$ 砥粒径 $120\ \mu\text{m}$
エア噴出孔位置	図 1(b) 試行 1 / 図 1(c) 試行 2
加工ワーク	PAN 系 CFRP, 50×50× $t$ mm, 積層構成 0/90, 1 層の積層厚さ 240 $\mu\text{m}$
チップポケット幅 $b$ (検討 1)	3.8, 5.8, 6.8 mm
エア流量 (検討 2)	0, 300 L/min

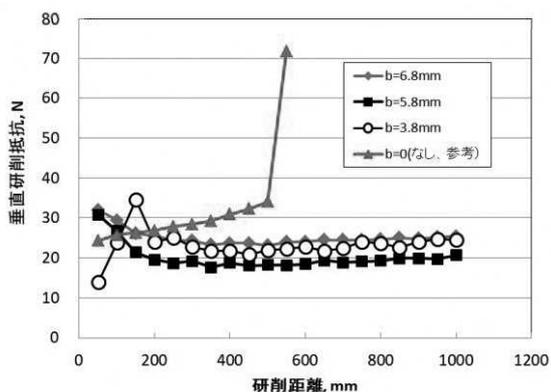


図 3 チップポケット幅を変化させた際の垂直研削抵抗の比較 (エア噴出し)

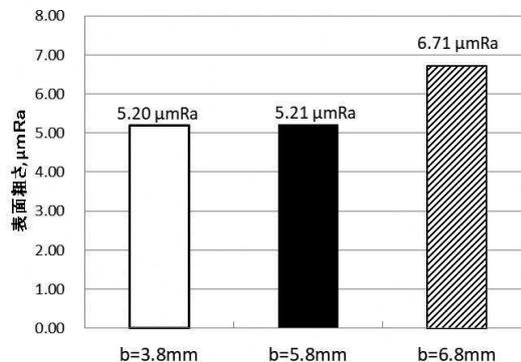


図 4 チップポケット幅を変化させた際の加工面の表面粗さの比較 (エア噴出し)

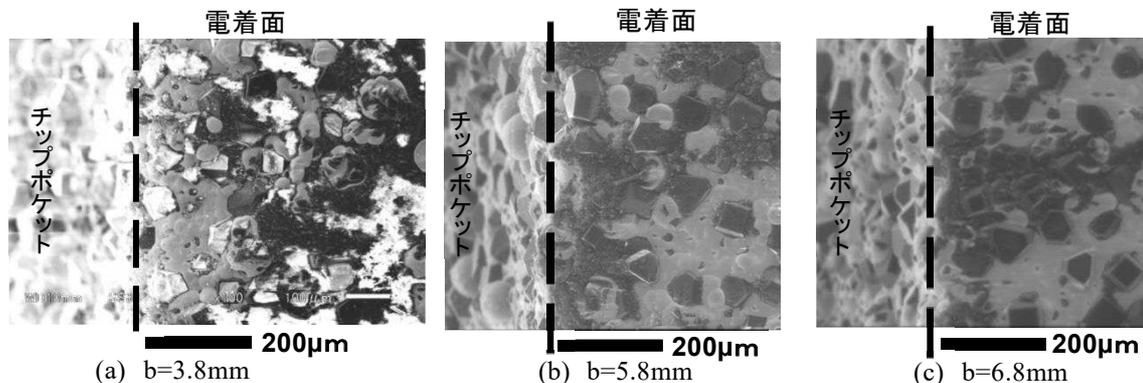


図 5 加工後の電着砥石の電子顕微鏡写真

トと電着面の境界に炭素繊維の突き刺さりが存在したが、ほぼ目詰まりはなかった。

以上の結果より、 $b=5.8\text{mm}$  及び  $b=6.8\text{mm}$  のチップポケットは、目詰まりを抑制するために十分な大きさであることが分かった。また、チップポケット幅  $b$  が狭い工具ほど小さい表面粗さで加工できることがわかった。これは、加工に作用する電着面の割合が多いほど、多数の砥粒が加工に作用できるためであると考えられる。一方、 $b=3.8\text{mm}$  では、加工に作用できる砥粒が  $b=5.8\text{mm}$  よりさらに増えたにもかかわらず、表面粗さは小さくならなかった。工具観察結果(図5(a))より  $b=3.8\text{mm}$  の電着砥石は目詰まり傾向であるため、加工屑に覆われて作用できない砥粒が存在することにより、砥石の加工能力が完全には発揮できなかったためであると思われる。

### 3.2 エアスルー加工の検討

図6に、エア噴出孔位置を変えた際の垂直研削抵抗の比較を示す。チップポケット幅  $b=3.8\text{mm}$  とした。図中のエアなしの結果は、検討1における  $b=3.8\text{mm}$  と同一のものである。エアを噴出しない加工では、やや目詰まり傾向ながら研削できているが、チップポケット内にエア噴出孔を設けた電着砥石は、加工開始直後から目詰まりし、研削抵抗が急激に上昇した。一方、電着面にエア噴出孔を設けた電着砥石は、目詰まりを起こさず、安定して研削できた。

図7(a), (b)に、エアスルー加工後の電着砥石の電子顕微鏡写真を示す。図中、白く表示されているものが目詰まりである。図7(a)より、チップポケット内にエア噴出孔を設けた電着砥石は、電着面全面に加工屑が堆積しており、目詰まりしている。一方、図7(b)より、電着面にエア噴出孔を設けた電着砥石は、多少の加工屑の堆積は見られるものの、目詰まりはない。チップポケット内にエア噴出孔を設けた電着砥石では、チップポケットに堆積するはずの切り屑が高圧エアにより巻き上げられ、チップポケットが機能しなかったため、目詰まりがより進行したと考えられる。

図8に、エア噴出孔位置を変えた際の加工面の表面粗さを示す。電着面にエア噴出孔を設けた電着砥石では、エアなしの結果と比較

して、表面粗さが小さくなった。

図9(a), (b)に、エアスルー加工後のCFRP加工面の電子顕微鏡写真を示す。エア噴出孔をチップポケット内に設けた電着砥石による結果は、加工途中で砥石が使用不能となったため、表示していない。図9(a)より、エアなしの加工では、加工面に水平に配置されている炭素繊維が切断されず、加工面から飛び出した状態で存在している様子がわかる。一方、図9(b)より、電着面にエア噴出孔を配置した電着砥石による加工では、炭素繊維は短く切断され、飛び出している繊維は少数だった。エアなしの加工では、電着砥石は目詰まり傾向であったため、砥粒が切り屑に覆われることにより切れ味が鈍化し、炭素繊維の切り残し(飛び出し)が発生したと考えられる。一方、電着面にエア噴出孔を配置した

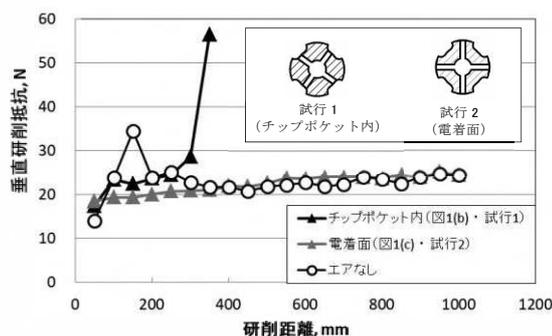
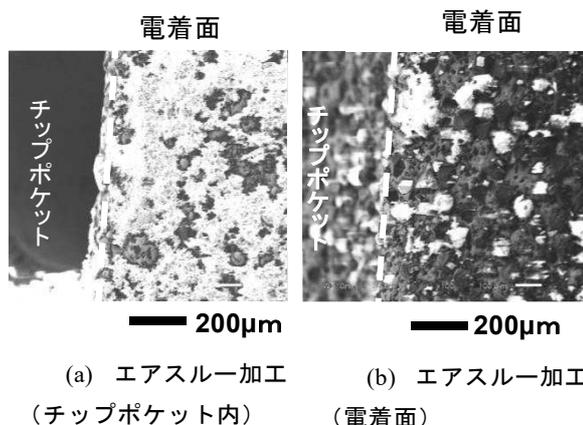


図6 エア噴出孔位置を変えた際の垂直研削抵抗の比較 ( $b=3.8\text{mm}$ )



(a) エアスルー加工 (チップポケット内) (b) エアスルー加工 (電着面)

図7 エアスルー加工後の電着砥石の電子顕微鏡写真

電着砥石による加工では、砥粒に堆積する切り屑をエアで除去しつつ、チップポケットの機能も有効であったため、目詰まりが起こらず、炭素繊維の切り残し（飛び出し）を発生させなかったため、表面粗さが小さく高品位な加工面が創成されたと考えられる。

#### 4 結 言

試作電着砥石を用いた CFRP のトリミング加工を行い、以下の結果を得た。

- 1) チップポケット幅 5.8, 6.8 mm の砥石において、目詰まりなく研削可能であった。
- 2) 電着砥石内部からエアを噴出させる加工において、チップポケット内にエア噴出孔を設けた電着砥石は急激に目詰まりを起こした。
- 3) 電着砥石内部からエアを噴出させる加工において電着面にエア噴出孔を設けた電着砥石は目詰まりせず高品位に研削可能であった。

#### 謝 辞

本研究の一部は、大澤科学技術振興財団からの助成で行われたものである。ここに記し関係各位に謝意を表す。

#### 文 献

- 1) Tatsuya FURUKI et al., Advanced Materials Research, Vol.1070,(2014), pp.310-315.
- 2) 有澤秀彰他：日本機械学会誌，116(12), 1141(2013).
- 3) 村岡潤一他：2020 年度精密工学会春季大会講演論文集，pp.472-473.
- 4) 櫻井孝之他：2020 年砥粒加工学会学術講演会論文集，pp95-96.

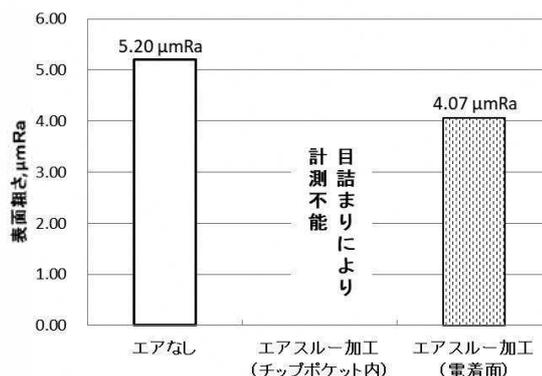
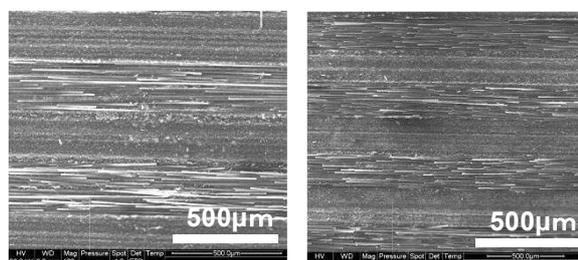


図 8 エア噴出孔位置を変えた際の加工面の表面粗さの比較 (b=3.8mm)



(a) エアなし (b) エアスルー加工 (電着面)

図 9 エアスルー加工後の CFRP 加工面の電子顕微鏡写真

# 負荷曲線によるポーラス超硬の表面性状評価

江端潔 金澤直一郎\* 佐藤貴仁 大津加慎教

Evaluation of surface texture on porous cemented carbide using the material ratio curve

Kiyoshi EBATA Naoichiro KANEZAWA\* Takahiro SATO Yoshikazu OTSUKA

## 1 緒言

### 1.1 ポーラス超硬と表面性状

近年、炭化タングステンの粗粒子と金属バインダからなる、内部に気孔を均一かつ連続的に分散させた多孔質合金（以下、ポーラス超硬という。）が製品化されている。通気性に優れるこの素材を産業用部品に応用するには、加工面の評価に適した表面性状パラメータを定めるとともに、測定機を用いてそれらのパラメータを求める手順を確立する必要がある。

一般に表面性状の評価には、触針式表面粗さ測定機（JIS B 0651）で測得した断面曲線から長波長成分（形状・うねり成分）を遮断する高域フィルタを適用して粗さ曲線を抽出し、粗さパラメータを求めるという JIS B 0601<sup>1)</sup>に定められた方式が用いられる。図 1 に触針によるポーラス超硬の走査の概念図を示す。

図 2 から、粗粒のポーラス超硬の断面曲線には、砥石が作用した研削面と推測される比較的平坦な部分のほかに、もともと素材に存在している気孔部が深い谷部分として混在していることがわかる。これらの深い谷部分は加工面性状の評価対象ではないため、断面曲線から分離しなければならないが、JIS B 0601 の方式では分離はできない。また、フィルタ処理がなされた粗さ曲線には、望ましくないゆがみが生じる（図 3）。このように、ポーラス超硬の種類によっては、JIS B 0601 の方式は不適切な場合がある。

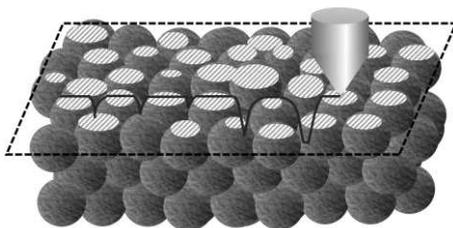


図 1 触針によるポーラス超硬の走査

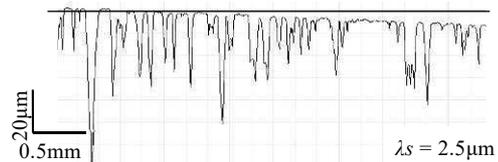


図 2 研削された粗粒ポーラス超硬の断面曲線

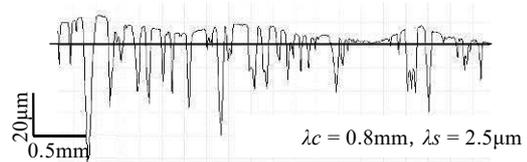


図 3 JIS B 0601 による粗さ曲線

### 1.2 多層構造表面に関する規格

一方で、JIS B 0601 による粗さ曲線からではなく、負荷曲線から表面特性パラメータを決定する方式がある。潤滑特性や摩耗特性が重要視されるしゅう動面等の評価に用いられる方式であるが、吉田<sup>2)</sup>は研磨された多孔質材料の評価に応用できる可能性を提示している。

負荷曲線とは、輪郭曲線のある高さで水平に切断したときに現れる実体部分と空隙部分の比を示すもので、横軸が評価長さ  $l_n$  に対する実体部分の百分率である相対負荷長さ率  $mr$ 、縦軸が深さで表される累積密度分布曲線である。

JIS B 0671-2<sup>3)</sup>では、突出山部、コア部、突出谷部をもつ 3 層構造表面モデルを設定し、その構造を表すパラメータを線形表現の負荷曲線から決定する方式を定めている（図 4）。この規格は突出山部が存在し、負荷曲線が S 字状になる表面にしか適用できず、意図的に山頂を除去した表面は対象にしていない。

山の高い部分が切り取られて平らになった状態をプラトーという。プラトー領域と谷領域からなる 2 層構造表面モデルに対しては、正規確率紙上の負荷曲線からパラメータを決定する方式が JIS B 0671-3<sup>4)</sup>に規定されている（図 5）。

【平成 30～令和 2 年度 戦略的基盤技術高度化支援事業 ポーラス超硬による機能性金型の開発】

\*株式会社カナック

### 1.3 検討課題

本研究の課題のひとつは、JIS B 0601 のフィルタ処理に代わる、望ましくないゆがみを伴わない処理を確立することである。

もうひとつの課題は、各素材に当てはまる構造表面モデルを判断し、表面性状評価に適したパラメータを決定することである。ポーラス超硬の代表的な用途としては、高い通気性を活用した真空吸着部品が想定され、研削や研磨によって加工されると考えられる。研磨面の評価には2層構造表面モデルが適用できるが、研削面については不明である。そこで、研削面の負荷曲線の形と各種パラメータの値から、適用すべき構造表面モデルと有効なパラメータを定める。

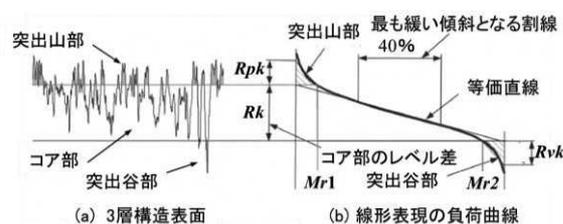


図4 3層構造表面モデルと負荷曲線

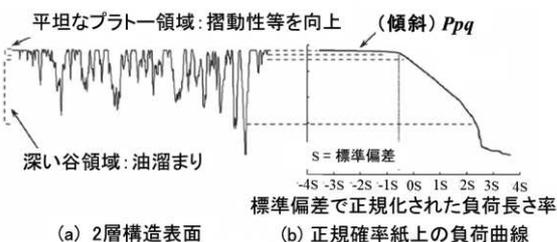


図5 2層構造表面モデルと負荷曲線

## 2 フィルタ処理の検討

JIS B 0671-2 と-3 では、断面曲線に JIS B 0671-1<sup>5)</sup>に定められたフィルタ処理を施して得られる粗さ曲線を用いると規定している。このフィルタ処理では、JIS B 0601 のフィルタ処理に比べ、望ましくないゆがみが大幅に減少するとされているが、図2の断面曲線から得られた粗さ曲線(図6)にはゆがみが残っている。理由としては、JIS B 0671 で深い谷部分として想定されている研磨条痕や傷に比べ、ポーラス超硬の気孔部の幅が大きいことが考えられる。このことから、JIS B 0671-1 解説図3に記載されたフィルタ処理で得られるゆがみのない“新た

な断面曲線”のほうが、図6の粗さ曲線よりもポーラス超硬の表面性状評価に適していると判断される。ただし、長波長成分が除去されないため、測定面は平坦な表面に限定される。使用した表面粗さ測定機(ミットヨ製 SV-C4500S4)の解析ソフト(FORMTRACEPACK Ver.5.602)には、このフィルタ処理の機能がないが、断面曲線に傾斜補正を行うだけでも同等の曲線を得ることができる。このとき、評価長さ全体で基準線となる回帰直線を求めるのではなく、深い谷部分を除く区間に限定するように、解析ソフトに指定する必要がある(図7、図8)。

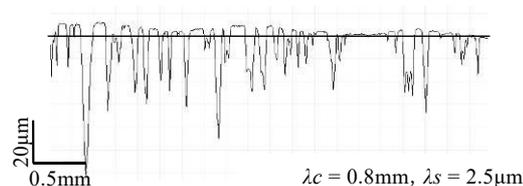


図6 JIS B 0671-1 による粗さ曲線

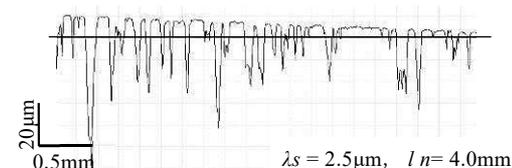


図7 評価長さ全体で傾斜補正した断面

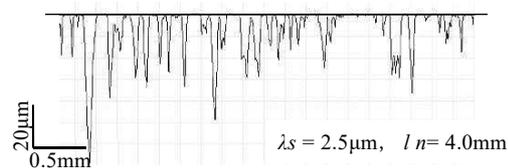


図8 深い谷部分を除く区間で傾斜補正した断面曲線

## 3 パラメータの検討

負荷曲線の形と各種パラメータの値から、適用すべき構造表面モデルとパラメータを決めるにあたり、JIS B 0671-2 と-3 に準備されている各種パラメータのなかから候補を選ぶ。真空吸着面では  $Pq$  (二乗平均平方根高さ) に代表される平均的な高さが重要となる。3層構造表面モデルには相当するパラメータがないが、2層構造表面モデルにはプラトー領域の  $Pq$  に相当する  $Ppq$  が定められているため、これを選択する。

また、真空吸着面では高い山部が気密性に影響を及ぼすため、平坦部だけでなく高い山部も含めた領域の最大断面高さ、すなわち、深い谷

部を除いた断面曲線の最大断面高さが重要である。これは3層構造表面では  $P\delta c(0 Mr2)$ 、2層構造表面では  $P\delta c(0 LPL)$ と表記される。表1に選択したパラメータ、図9と図10には加工面のSEM写真を示す。加工面を表2の条件で測定し、選択したパラメータの適合性を考察した。

表1 多層構造表面モデルの特徴とパラメータの候補

	3層構造	2層構造
高い山部の名称	突出山部	異常に高い突起領域
平坦部の名称	コア部	プラトー領域
深い谷部の名称	突出谷部	谷領域
平坦部の下限となる相対荷重長さ率	$Mr2$	$LPL$
深い谷部を除いた最大断面高さ	$P\delta c(0 Mr2)$	$P\delta c(0 LPL)$
平坦部の二乗平均平方根高さ	-	$Ppq$

表2 測定・評価条件

触針	円すい頂角 60°, 先端 SR2 $\mu$ m
測定速度	0.1mm/s
低域用カットオフ $\lambda_s$	2.5 $\mu$ m
高域用カットオフ $\lambda_c$	高域フィルタ処理なし
評価する輪郭曲線	断面曲線
基準長さ $l$	0.8mm
評価長さ $l_n$	4.0mm

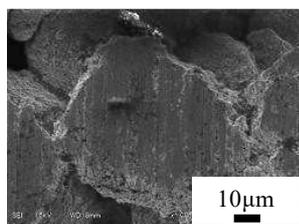


図9 粗粒ポーラス超硬の研削面(SEM)

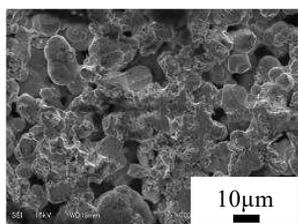


図10 細粒ポーラス超硬の研削面(SEM)

## 4 考察

### 4.1 粗粒ポーラス超硬

図11に、レジンボンドダイヤモンド砥石#140をドレッシングしたのち、テーブル往復型横軸平面研削盤で加工した粗粒のポーラス超硬の断面曲線と負荷曲線を示す。正規確率紙上の負荷

曲線(c)が2つの線形領域(プラトー領域と谷領域)を持つことから、2層構造表面であることがわかる。また、線形表現の負荷曲線(b)からは、3層構造表面モデルのパラメータが算出できる。プラトー領域とコア部の高さ方向の範囲を重ねた断面曲線(a)を見ると、両者の範囲が近似していることから、2層と3層のいずれの表面構造モデルも適用できることがわかるが、真空吸着部品を想定したときは、分離される高い山部が少ない前者のほうが、より適しているといえる。図13に5カ所の平均値を示す。SEM写真(図9)からは、超硬粒子の外周部に欠けが見られるものの、砥石の軌跡に沿って平面が創成されていることがわかる。

研削を続けると砥石が摩耗し、加工面が悪化する(図12)。このとき、 $LPL$ は75%から55%に、 $Mr2$ は84%から74%に減少しており、粒子の欠けや脱落が反映されている。このことから、粗粒ポーラス超硬の加工面性状評価においては、高さ方向パラメータである  $Ppq$ 、 $P\delta c(0 LPL)$ 、 $P\delta c(0 Mr2)$ だけでなく、横方向のパラメータである  $LPL$ または  $Mr2$ を把握することも必要といえる。また、プラトー領域とコア部の範囲を重ねた断面曲線(a)において、コア部の下限が深いレベルに達していることから、 $Mr2$ が小さい輪郭曲線には3層構造表面モデルは適さないことがわかる。2層構造表面モデルについても、正規確率紙上の負荷曲線(c)におけるプラトー領域の負荷曲線が湾曲していることから、ドレッシング後に比べて同モデルから外れつつあることがわかる。

### 4.2 $Ppq$ の補正

JIS B 0671-3において、 $Ppq$ は「プラトー領域を生成する不規則波形成分の  $Pq$  値と解釈される」とされている。この  $Pq$ は  $UPL \leq mr_i \leq LPL$ における負荷曲線の標準偏差に等しく、負荷曲線のデータ点群 ( $mr_i, c_i$ ) から、次式によって算出される。 $n$ はデータ点数である。

$$Pq = \sqrt{\frac{1}{LPL-UPL} \sum_{i=0}^n (c_i - \bar{c})^2 (mr_{i+1} - mr_i)}$$

$$\text{ここに } \bar{c} = \frac{1}{LPL-UPL} \sum_{i=0}^n c_i (mr_{i+1} - mr_i)$$

$$mr_0 = UPL, mr_{n+1} = LPL$$

$Ppq$ と  $Pq$ の値を図14に示す。値には比較

的大きな差が生じている。その理由を考察する。図15は2層構造表面の正規確立紙による解析の概念図である。谷領域を形成する粗い波形成分(a)では、正規確立紙上の負荷曲線の傾斜が比較的急であり、微細仕上げされた波形成分(b)では傾斜が緩やかである。この負荷曲線(b)の傾斜が  $Ppq$  である。2つの波形成分が組み合わさったというのが2層構造表面モデル((c))であり、元の粗い輪郭曲線(a)の下側部分は残り、上側半分は除去されて微細仕上げされた輪郭曲線(b)に置き換わっている。粗い輪郭曲線(a)の評価長さ  $l_n$  は上側部分が除去されても変わらないが、微細仕上げされた輪郭曲線(b)は輪郭曲線(a)の谷部分の上には存在しないため、その実際の評価長さは  $l_n$  より  $l_n \times LPL/100$  に近く、その傾斜  $Ppq$  は図中③のように定義よりも急になっている。粗粒ポーラス超硬は気孔部の幅が大きく

$LPL$  が比較的小さくなるため、この影響は大きい。そこで、 $Ppq$  に  $LPL/100$  を乗じて補正(④)したところ、 $Pq$  に近い値になった(図14)。このことから、粗粒ポーラス超硬の加工面評価においては  $Ppq$  に  $LPL/100$  を乗じて補正することが有用であることがわかった。

### 4.3 細粒ポーラス超硬

細粒のポーラス超硬に対しても、レジンボンダダイヤモンド砥石#140による研削を行った。図16の正規確立紙上の負荷曲線(c)は湾曲しており、多層構造表面モデルのプラトー領域に相当する線形領域は見られない。加工面のSEM写真(図10)から、超硬粒子の脱落が生じ、平坦部が創成されていないことが要因として考えられる。一方、3層構造表面モデルを適用し、 $Mr2$  と  $P\delta c(0 Mr2)$  で評価することは可能である。

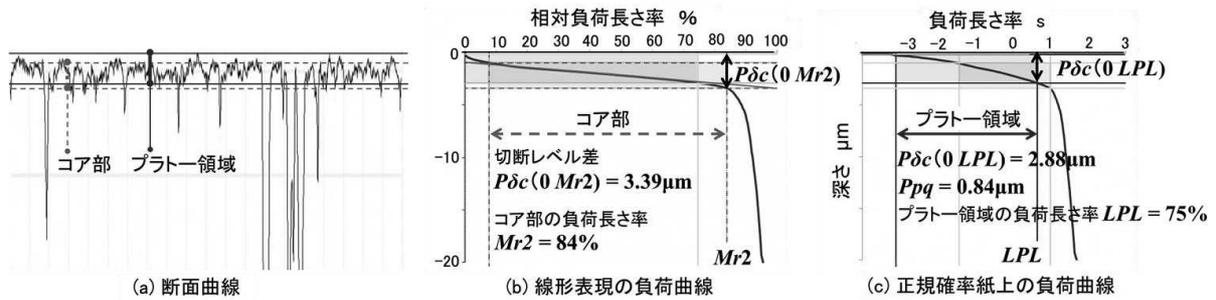


図11 粗粒ポーラス超硬 研削面の断面曲線と負荷曲線(ドレッシング後)

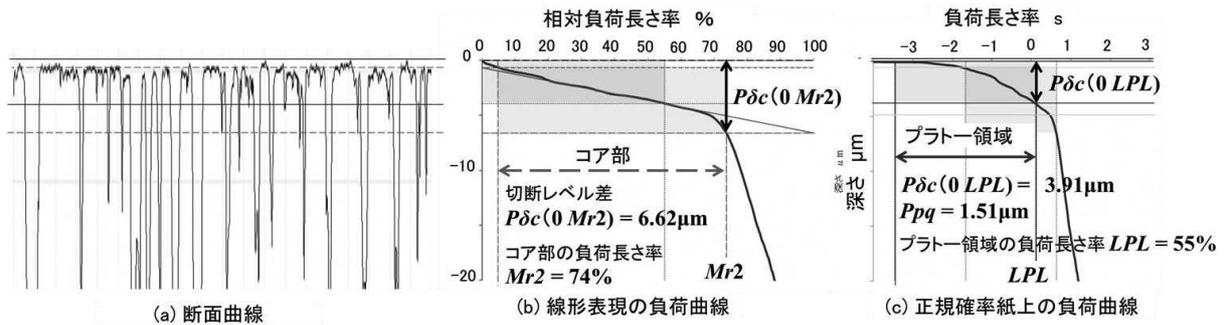


図12 粗粒ポーラス超硬 研削面の断面曲線と負荷曲線(砥石摩耗後)

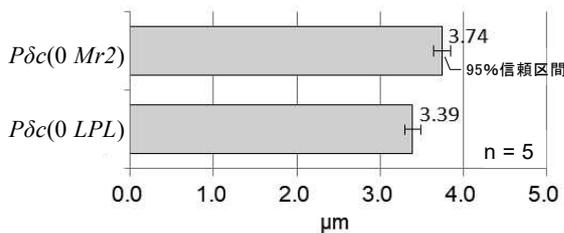


図13  $P\delta c(0 Mr2)$  と  $P\delta c(0 LPL)$

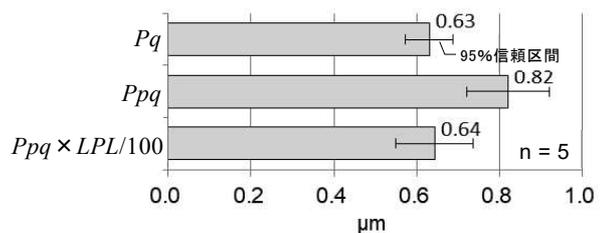


図14  $Pq$  と  $Ppq$

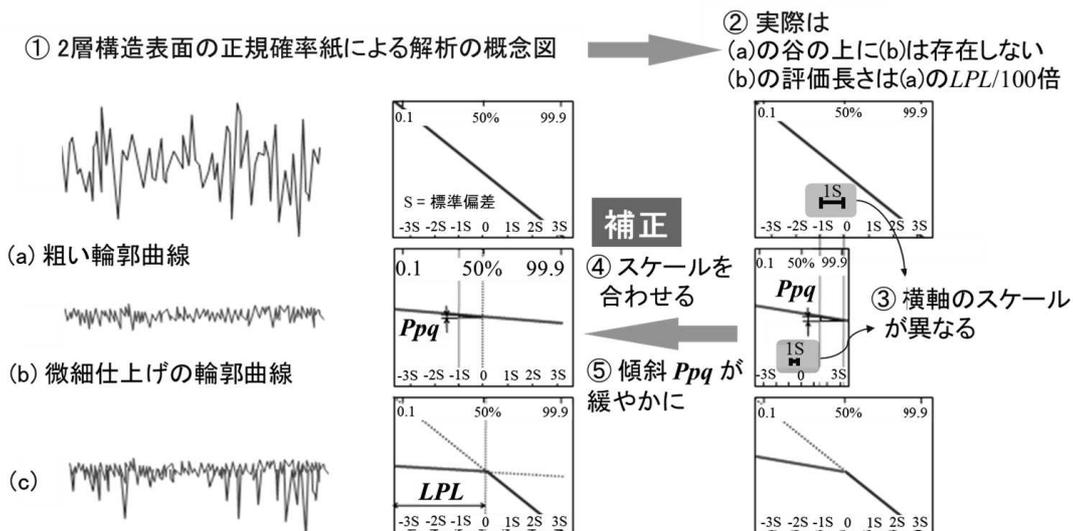


図 15 正規確立紙上の 2 層構造表面モデル

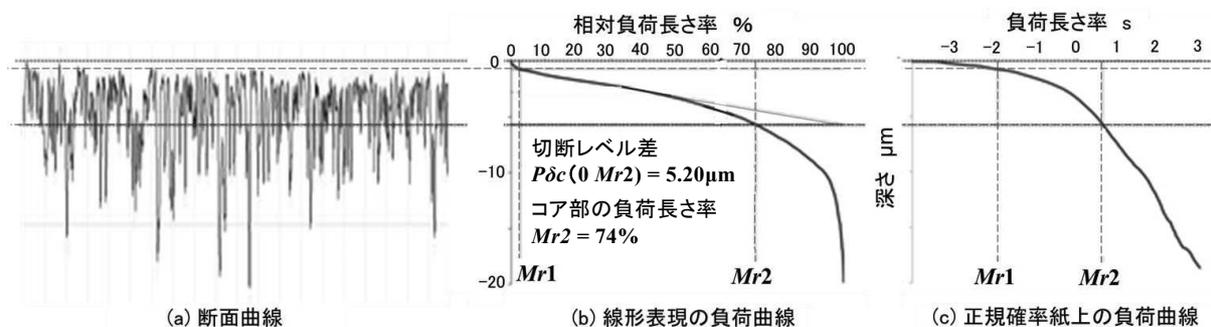


図 16 細粒ポーラス超硬 研削面の断面曲線と負荷曲線 (ドレッシング後)

## 5 結 言

ポーラス超硬製の真空吸着部品加工を想定した本研究の範囲において、次の結果が得られた。なお、組成や気孔率等が異なる材種では、マシンビリティも異なる可能性がある。

- 1) 粗粒ポーラス超硬の研削面は 2 層構造表面であり、表面性状は断面曲線の負荷曲線から求められるパラメータ  $LPL$ ,  $Pdc(0 LPL)$ ,  $Ppq \times LPL/100$  で評価することができる。また、 $Mr2$  と  $Pdc(0 Mr2)$  も有用である。ただし、粗い面に対しては負荷曲線による表面性状評価は適さない。
- 2) 細粒ポーラス超硬の研削面では超硬粒子の脱落が生じやすい。脱落が多く生じた加工面は 2 層構造表面にならない。3 層構造表面モデルを適用し、 $Mr2$  と  $Pdc(0 Mr2)$  で評価することは可能である。

## 文 献

- 1) JIS B 0601:2013 製品の幾何特性仕様(GPS) - 表面性状:輪郭曲線方式- 用語, 定義及び表面性状パラメータ.
- 2) 吉田一朗:はじめての精密工学 表面粗さその 2, 精密工学会誌 Vol.79, No.5, 2013, 408.
- 3) JIS B 0671-2:2002 製品の幾何特性仕様(GPS) - 表面性状:輪郭曲線方式; プラトー構造表面の特性評価- 第 2 部:線形表現の負荷曲線による高さの特性評価.
- 4) JIS B 0671-3:2002 製品の幾何特性仕様(GPS) - 表面性状:輪郭曲線方式; プラトー構造表面の特性評価- 第 3 部:正規確率紙上の負荷曲線による高さの特性評価.
- 5) JIS B 0671-1:2002 製品の幾何特性仕様(GPS) - 表面性状:輪郭曲線方式; プラトー構造表面の特性評価- 第 1 部:フィルタ処理及び測定条件.

# 破面観察による疲労破面やぜい性破面等の解析手法の習得

熊倉和之 古谷佳之\*

Acquisition of analysis methods for fatigue and vulnerability breaking surfaces by the Fractography

Kazuyuki KUMAKURA Yoshiyuki HURUYA\*

## 1 緒言

破面解析は、破損した物体の破面を観察し、破壊原因や破壊の機構の情報を得る解析、あるいは、そのような手法のことである。本研修では、金属材料を各試験で破断させ、破断面を巨視的・微視的に観察することにより、疲労破面やぜい性破面等の解析手法を習得することを目的とする。本研修期間中に引張試験、シャルピー衝撃試験、高サイクル疲労試験、切欠き高サイクル疲労試験、疲労き裂進展試験、ビーチマーク試験、水素ぜい化試験の試験を行ったが、今回は高サイクル疲労試験、切欠き高サイクル疲労試験、水素ぜい化試験を実施した試料について、電子顕微鏡等による破面観察を行ったので報告する。

## 2 実験方法

### 2.1 試料

実験に用いた試験片 SS400 と SCM440 について、表 1 に化学組成をミルシートから転記する。SCM440 は 855°C×0.5h 焼入れ後、550°C×1.0h 焼戻した試験片である。

### 2.2 高サイクル疲労試験

疲労破面の観察と、応力-繰返し数線図(以下、S-N 曲線)を算出するため、高サイクル疲労試験を行った。材料は SS400 を用いた。装置は油圧サーボ式強度試験機(株島津製作所製 EHF-EV050k2-020-SP)を用いた。試験片の形状を図 1 に示す。繰返し応力について、320, 300, 280, 260, 240MPa で行った。周波数は 20Hz または 30Hz で行った。負荷は引張と圧縮で行った。数量は繰返し応力毎に各 1 本または 2 本で行った。

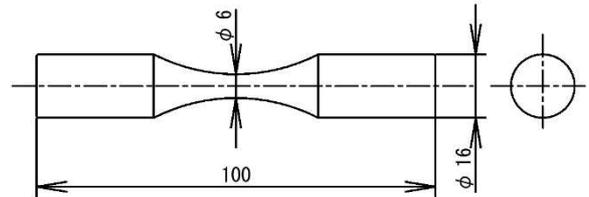


図 1 高サイクル疲労試験の試験片寸法

### 2.3 切欠き高サイクル疲労試験

疲労破面の観察と、S-N 曲線を算出することと、高サイクル疲労試験と比較するため、切欠き高サイクル疲労試験を行った。材料は SS400 を用いた。装置は油圧サーボ式強度試験機(株島津製作所製 EHF-EV050k2-020-SP)を用いた。試験片の形状を図 2 に示す。ノッチ詳細と応力集中係数  $K_t=6.6$  は ASTM G142 に準拠して行った。繰返し応力について、240, 220, 200, 180, 160, 140, 120, 100, 80 MPa で行った。周波数は 20Hz または 30Hz で行った。負荷は引張と圧縮で行った。数量は繰返し応力毎に各 1 本で行った。

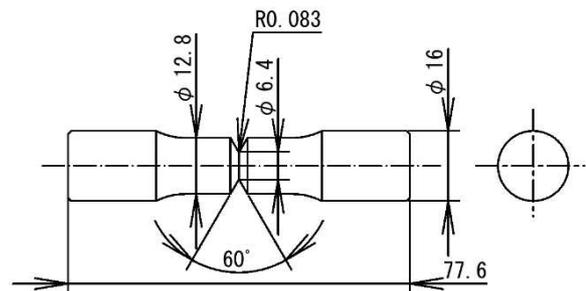


図 2 切欠き高サイクル疲労試験の試験片寸法

表 1 試料の化学組成

材質	mass%								
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu
SS400	0.1	0.22	0.81	0.02	0.009	—	—	—	—
SCM440	0.41	0.18	0.77	0.019	0.009	0.13	1.12	0.15	0.18

【令和 2 年度 高度技術者育成支援事業】

\*国立研究開発法人物質・材料研究機構

## 2.4 水素ぜい化試験

粒状破面を観察するため、水素ぜい化試験を行った。材料はSS400とSCM440を用いた。陰極水素チャージは3%NaCl水溶液1Lにチオシアン酸アンモニウム(NH<sub>4</sub>SCN)3gを加えた室温の溶液中で0.3mA/cm<sup>2</sup>の電流密度で24h行った。制御系はポテンショスタット/ガルバノスタット(北斗電工(株)製 HA-151B)を用いた。引張試験装置は油圧サーボ式強度試験機(株島津製作所製 EHF-EA5)を用いた。試験片の形状を高サイクル疲労試験と同様に図1に示す。陰極水素チャージ後10分以内に引張試験を実施した。引張り変位速度は0.017または0.034mm/secで行った。

## 2.5 電子顕微鏡観察

各試験の破面を微視的に観察するため、電子顕微鏡による観察を行った。破面の観察には、電界放出形走査電子顕微鏡(日本電子(株)製 JSM-7900F)を用い、観察条件は加速電圧5kV、照射電流番号8(照射電流量 $2 \times 10^{-10}$ A)で行った。

## 3 実験結果および考察

### 3.1 高サイクル疲労試験における評価

図3に高サイクル疲労試験の結果(S-N曲線)を示す。疲労限度は250MPaであった。図4に破断後の試験片を示す。320MPaの破面は凹凸が大きい破面であった。280, 260MPaの破面は、疲労破壊部は引張方向に垂直な破面であり、延性破壊部は引張方向より傾いた破面であった。図5に電子顕微鏡観察の結果を示す。応力が大きい320MPaでは、き裂発生起点が複数あり、進展速度が速かったため、最終破断面が中央付近だったと推測される。一方で応力が小さい

260MPaでは、き裂発生起点は1か所であり、進展速度が遅かったため、最終破断面が外周(b部)だったと推測される。さらに320, 260MPaの観察aでは、ストライエーションと呼ばれる模様が観察されたことから疲労破面と推測される。一方で観察bでは、ディンプルと呼ばれる多数のくぼみを生じたような特徴ある模様が観察されたことから延性破面と推測される<sup>2)</sup>。

### 3.2 切欠き高サイクル疲労試験における評価

図3に切欠き高サイクル疲労試験の結果(S-N曲線)を示す。疲労限度は、90MPaであった。高サイクル疲労試験と比較し、疲労限度は半分以下であった。試験片に切欠きがあると、切欠き底で応力が集中し疲労限度が低下したと推測される。図4に破断後の試験片を示す。最終破断面を目視によりマクロ観察したところ、240, 180MPaの破面はキラキラした銀発色の反射があった。図5に電子顕微鏡観察の結果を示す。240MPaの観察bでは、リバーパターンと呼ばれる川が中心に向かって流れ込むような模様が観察された。図4と図5で得られた結果と、辻が行った金属材料の破面解析による破壊様式と破面の特徴の列記<sup>3)</sup>から、240MPaの観察bはぜい性破面と推測される。

### 3.3 水素ぜい化試験における評価

表2に水素ぜい化試験の結果を示す。SCM440では水素チャージにより、破断伸び、絞りの値が大きく低下し、材料のぜい化が見られた。一方、SS400では水素チャージの有無による差は認められなかった。図4に破断後の試験片を示す。水素チャージしたSCM440の破面は、凹凸が大きい破面であった。図5に電子顕微鏡観察の結果を示す。水素チャージありのSCM440の

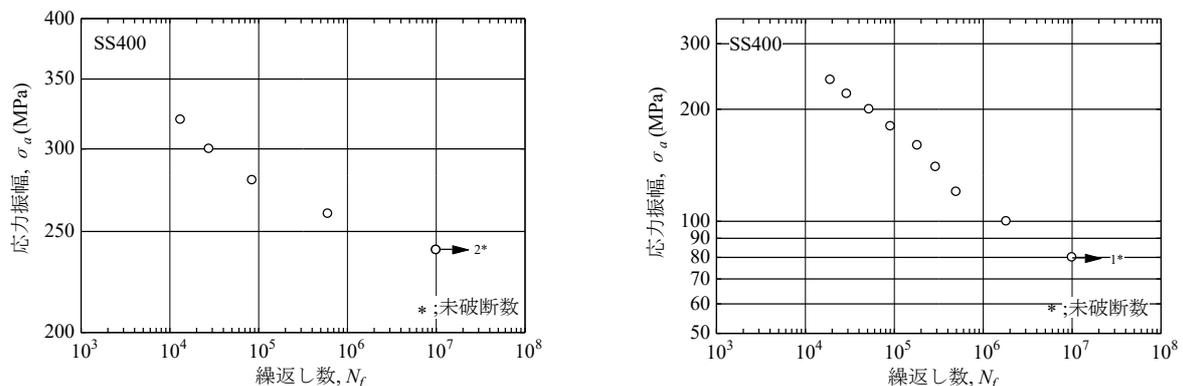


図3 高サイクル疲労試験(左図)と切欠き高サイクル疲労試験(右図)のS-N曲線

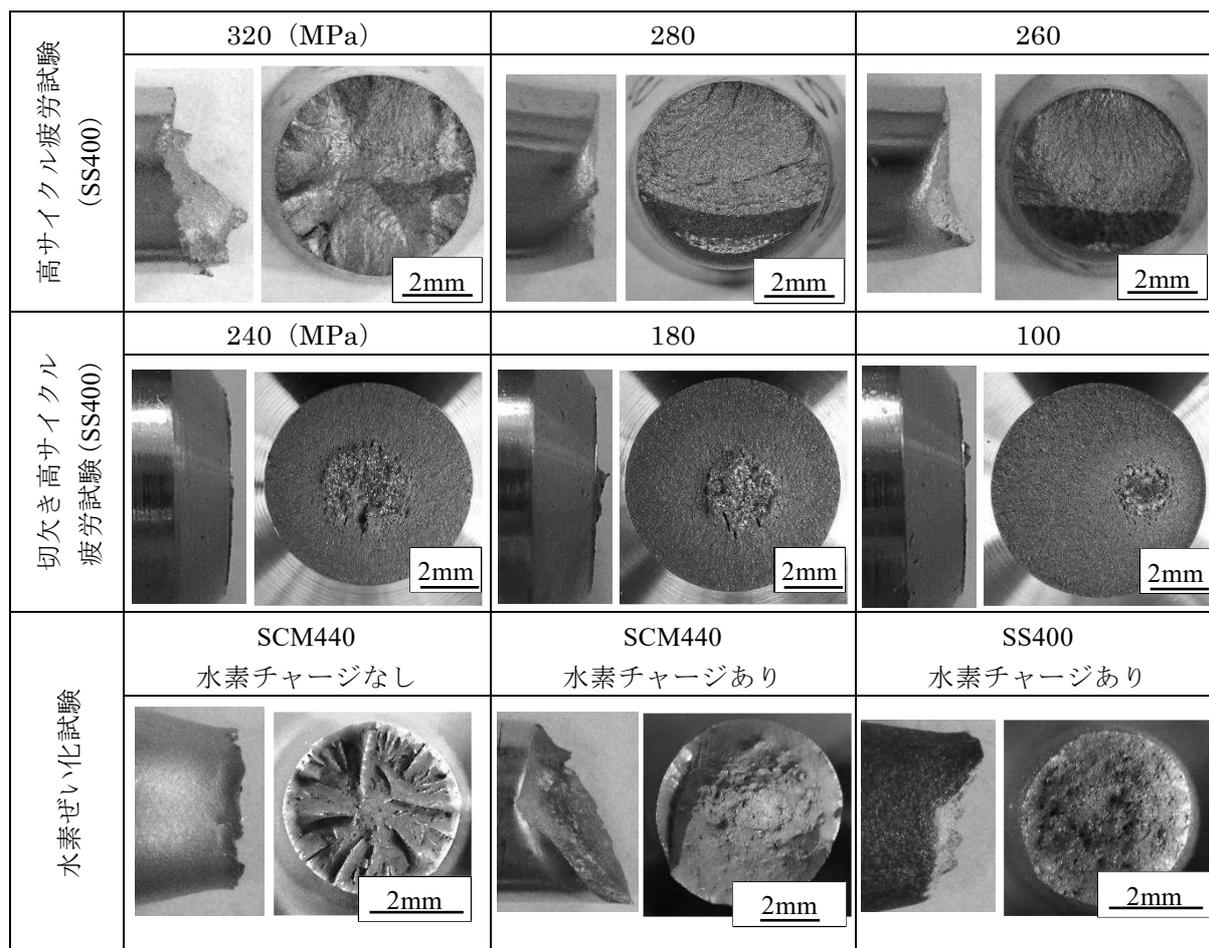


図 4 破断後の試験片

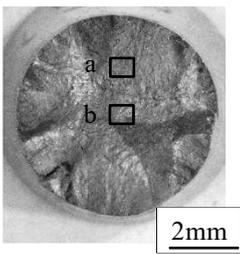
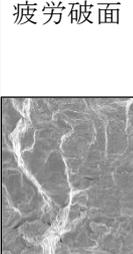
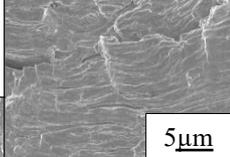
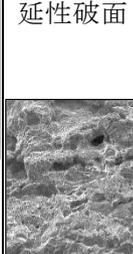
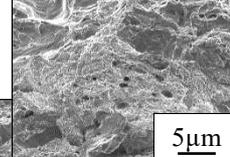
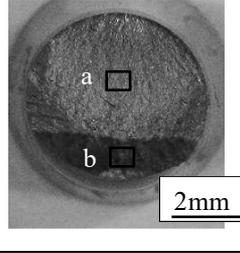
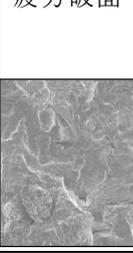
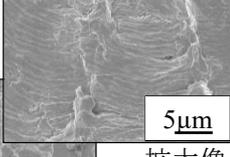
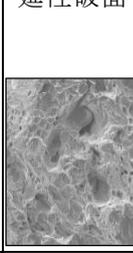
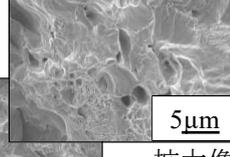
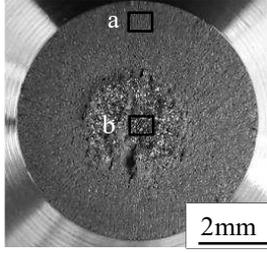
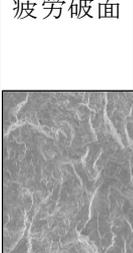
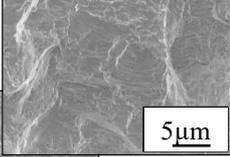
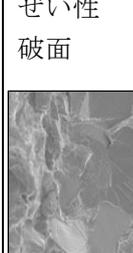
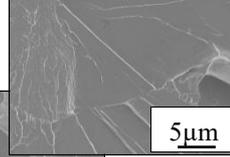
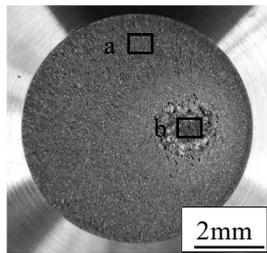
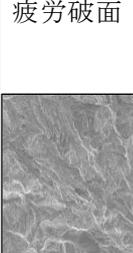
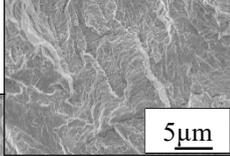
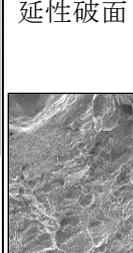
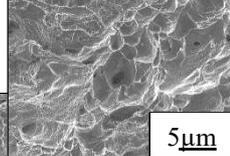
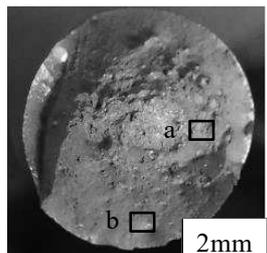
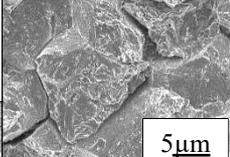
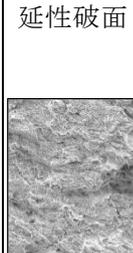
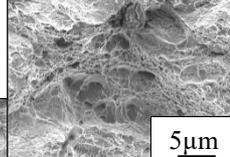
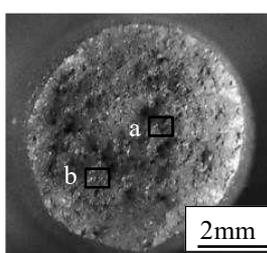
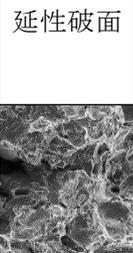
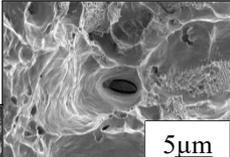
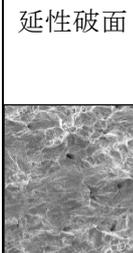
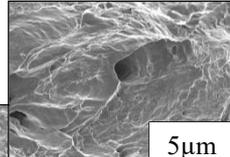
表 2 水素ぜい化試験結果

材質	水素チャージ	硬さ (HV10)	0.2%耐力 (MPa)	引張強さ (MPa)	破断伸び (%)	絞り (%)	破面の形態 (推測)
SCM440	なし	403	1141	1208	38	53	延性破面
	あり	405	1160	1192	11	13	粒状破面
SS400	なし	131	277	455	41	67	延性破面
	あり	136	308	477	46	53	延性破面

観察 a ではロックキャンディパターンと呼ばれる四角いブロックやキャンディをランダムに積み重ねた模様が観察されたことから粒状破面（粒界割れ）と推測される。

一般に鉄鋼材料の水素ぜい性感受性は主として材料強度に依存する<sup>4)</sup>とされている。橋梁における高力ボルトでも、等級 F11T（引張強さ約 1100～1300MPa）のボルトで水素が原因となる遅れ破壊が生じ、その破面起点部では粒界割れが認められている<sup>5)</sup>。本研修でも陰極水素チャージにより試験片の内部に残留した水素の影響

で、等級 F11T のボルトと同程度の強度を持つ SCM440 試験片では水素ぜい性破壊して粒状破面（粒界割れ）が観察されたと推測される。一方、低強度の鋼である SS400 試験片では、水素感受性が低く、水素チャージした場合でも延性破壊したと考えられる。

		全体	観察 a		観察 b	
高サイクル疲労試験 (SS400)	320 (MPa)		疲労破面 	 拡大像	延性破面 	 拡大像
	260 (MPa)		疲労破面 	 拡大像	延性破面 	 拡大像
切欠き高サイクル疲労試験 (SS400)	240 (MPa)		疲労破面 	 拡大像	ぜい性破面 	 拡大像
	100 (MPa)		疲労破面 	 拡大像	延性破面 	 拡大像
水素ぜい化試験	SCM440 水素チャージあり		粒状破面 	 拡大像	延性破面 	 拡大像
	SS400 水素チャージあり		延性破面 	 拡大像	延性破面 	 拡大像

破面形態は推測

図 5 破面全体と電子顕微鏡の画像

#### 4 結 言

本研修で得られたことは以下のとおりである。

- 1) 各種破壊試験における装置および試料の取り扱いを学んだ。
- 2) 延性破面、ぜい性破面、疲労破面の代表的な破面を確認するとともに、試験条件の違いによる破面形態の変化を確認した。

#### 謝 辞

研修を受け入れていただきました国立研究開発法人 物質・材料研究機構 構造材料研究拠点 疲労特性グループの皆様には深謝いたします。

#### 文 献

- 1) 蛭川寿, 古谷佳之, 早川正夫: 低合金鋼のギガサイクル疲労特性に及ぼす水素の影響, 鉄と鋼, 93(2007)36.
- 2) 藤木榮: 100 事例でわかる機械部品の疲労破壊・破断面の見方, 日刊工業新聞社, 2002, 23-28 頁および 36-43 頁.
- 3) 辻栄治: 金属材料の破面解析 No.98046, 大阪産業技術研究所テクニカルシート, 1999.
- 4) 東京都立工業技術センター: 技術ガイドめっき製品と水素ぜい性, 1995, 3 頁.
- 5) 松山晋作: 橋梁における高力ボルトの遅れ破壊, 鉄と鋼, 69(1983)903.

# 軽量・高強度樹脂複合部材の成形技術の開発

後藤喜一

Development of molding technology for lightweight, high-strength plastic composite parts

Kiichi GOTO

## 1 はじめに

近年、輸送機械はエネルギー消費量を軽減するためにより軽量化を図ることが求められている。軽量化の手段の一つとして部材の樹脂化が選ばれることが多い。樹脂の強度と剛性不足を補うために、金属と樹脂を接合した複合部材が用いられ、この場合、界面剥離等の問題が生じる<sup>2)</sup>。しかし、軽量化、樹脂化、複合化は今後さらに需要が増大すると考えられ、機械的強度が得られる成形加工技術に関する知見を蓄積する必要がある。

本研究では繊維強化プラスチックとアルミ板を射出成形法により金型内で一体成形した成形品を対象として、部材の表面状態、部材間の相対的な位置関係、成形条件が曲げ強度に及ぼす影響を検討した。

## 2 実験方法

アルミ板と樹脂層の境界面において相互に貫入する構造を形成するとアンカー効果が強固に働くと考えられる。アルミ板表面粗さと射出成形時の樹脂流動性の2つの要素に差がある場合について調べるために、ブラスト処理の有無、成形温度を変えた試験片を作製し、曲げ試験の結果を比較した。

### 2.1 アルミ板の表面処理

厚さ 1mm のアルミ板を放電加工により 120mm×10mm の矩形に加工し、その後ブラスト処理を行った。アルミ板の寸法を図 1 に示す。放電加工は、FANAC (株) 製 ROBOCUT α-0C を用いた。ブラスト処理は、不二製作所製 PNEUMA BLASTER を用いた。砥粒はアルミナ研削材 F46 を用いた。ショット距離は 300mm とし、ショット時間 0sec, 10sec, 30sec で行った。ショット後の表面粗さを 3次元表面構造解析顕微鏡 (株) Zygo 製 New View 7300 で非接触測定

した。

### 2.2 一体成形実験

表 1 に成形条件を示す。一体成形は、日本製鋼所 (株) 製射出成形機 J30 を用いて行った。一体成形品は、寸法 120mm×10mm×1mm のアルミ板を寸法 120mm×10mm×4mm のキャビティ金型に予め固定して射出成形にて作製した。一体成形品の構造を図 1 に示す。短繊維強化プラスチックは、三菱エンジニアリングプラスチック (株) 製 ユーピロン CFH2020 を用いた。成形温度、射出速度の条件を変え、金型温度、スクリュ回転数、背圧は一定とした。

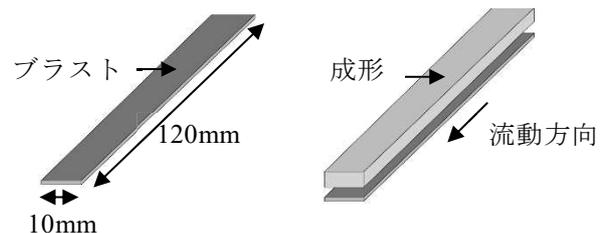


図 1 アルミ板 (左) 及び一体成形品 (右)

表 1 成形条件

樹脂材料	ユーピロン CFH2020
射出成形機	JSW 製 J30-C3
成形温度 (°C)	290, 320
射出速度 (cm <sup>3</sup> /sec)	14.4, 24, 43.2
金型温度 (°C)	85
スクリュ回転数 (rpm)	100
背圧 (MPa)	5

### 2.3 3点曲げ試験

一体成形品の曲げ試験は、万能試験機 (株) エー・アンド・デイ製テンシロン RTF-2410 を用いて、試験速度は 1mm/min、支点間距離 64mm、圧子 R5mm で 3点曲げを行った。アルミ板側を圧子で荷重した場合と樹脂側を圧子で荷重した

場合の2方向の試験を行った(図2)。

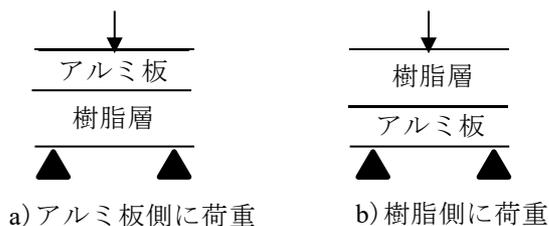


図2 3点曲げの荷重方向と位置関係

### 3 実験結果および考察

#### 3.1 アルミ板の表面処理

図3にブラスト処理時間が0sec, 10sec, 30secの場合の表面粗さ測定の結果を示す。ブラスト処理無しの表面粗さ(図3a)は, Raで0.326 $\mu$ mであった。それに対して, ブラスト処理10sec(図3b)はRa:4.975 $\mu$ m, ブラスト処理30sec(図3c)はRa:6.566 $\mu$ mであった。

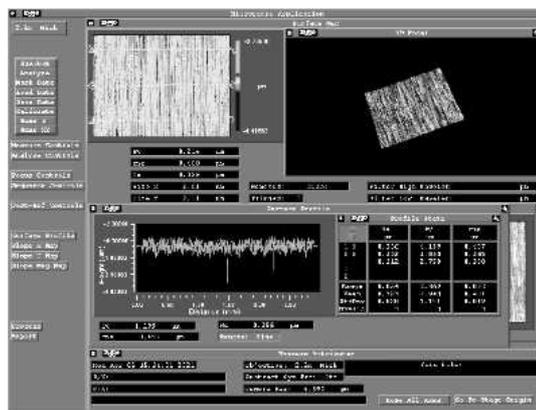
#### 3.2 一体成形品の構造の強度に与える影響

図4に3点曲げ試験において, 図2a)の様にアルミ板側を圧子で荷重した場合と図2b)の様に樹脂側を圧子で荷重した場合の荷重-変位曲線を示す。図2a)の様にアルミ板側から荷重をかけた場合, 図2b)の様に樹脂側から荷重をかけた場合とも変位量が5mm程度で樹脂の破断がみられた。また, 図2a)の様にアルミ板側から荷重をかけた場合, 変位量が1mmを超えたところで荷重の低下が見られた。それに対して, 図2b)の様に樹脂側を圧子で荷重した場合, 変位量5mm程度で樹脂が破断するまで荷重の低下は見られなかった。

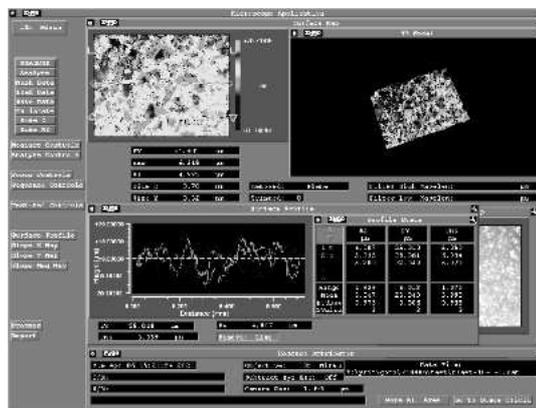
この結果から, アルミ板および樹脂のどちらを引張側, 圧縮側に配置するかで強度に相違が生じており, アルミ板と樹脂との剥離が起きているためと考える。この剥離が起きる応力が強度を保てる限界と考えられる。

#### 3.3 一体成形への成形条件の影響

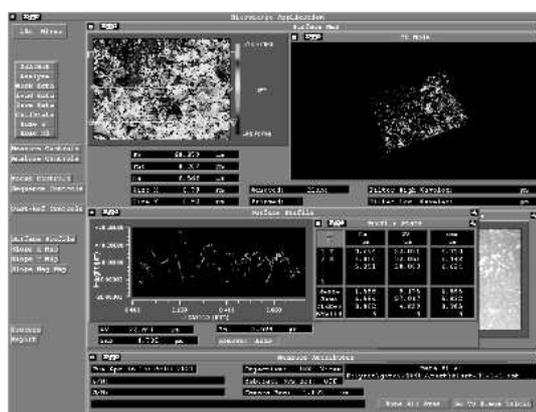
図5にブラスト処理の有無及び異なる成形温度の3点曲げ試験における荷重-変位曲線を示す。荷重方向は, 樹脂側に荷重をかけた場合である。ブラスト処理0sec試験片において, 成形温度290 $^{\circ}$ Cで成形した場合の曲げ荷重と成形温度320 $^{\circ}$ Cで成形した場合の曲げ荷重に大きな違いは無かった。それに対して, ブラスト処理30sec試験片においては, 成形温度290 $^{\circ}$ Cで成形した場合の最大曲げ荷重よりも成形温度320 $^{\circ}$ C



(a) ブラスト処理 0sec Ra : 0.326 $\mu$ m



(b) ブラスト処理 10sec Ra : 4.975 $\mu$ m



(c) ブラスト処理 30sec Ra : 6.566 $\mu$ m

図3 表面粗さ測定の結果

で成形した場合の最大曲げ荷重の方が30N程度増加した。

ブラスト処理0sec試験片の成形温度による荷重の差に対してブラスト処理30sec試験片の成形温度による荷重の差が大きいことから, 粗さによるアンカー効果の差異によるものと考えられる。粗さが小さいブラスト処理0sec試験片では,

たとえ成形温度を高くし樹脂の流動性を高めたとしても、樹脂が充填されるマイクロなクレーターはわずかであるが、粗さが大きいブラスト処理 30sec 試験片ではマイクロなクレーターへの樹脂充填が可能なマイクロクレーターが増えるため、樹脂流動性の影響が無視できない程度に大きくなる。成形温度 290°Cで成形した場合、マイクロなクレーターへ充填せずに固化するのに対して、成形温度 320°Cで成形した場合、固化する前にマイクロなクレーターへ充填したためと考える。

図 6 と図 7 にブラスト処理 0sec アルミとの接触面とブラスト処理 30sec アルミとの接触面の光学顕微鏡画像を示す。ブラスト処理 0sec アルミとの接触表面には、平行に並んでいる樹脂中の繊維の様子が観察された。それに対して、ブラスト 30sec アルミとの接触表面には、樹脂中の繊維は観察されなかった。

ブラスト処理 0sec アルミとの接触表面に樹脂に埋め込まれている繊維が観察されたことから、ブラスト処理 0sec は、アンカー効果は期待できないことが考えられる。そして、ブラスト処理 30sec アルミとの接触表面に樹脂中の繊維は観察されなかったことから、ブラスト処理によるマイクロクレーターに樹脂が充填され、アンカー効果が生じたと考えられる。

これらの結果からも、最大曲げ荷重の相違は、粗さによるアンカー効果の相違によるものと考えられる。

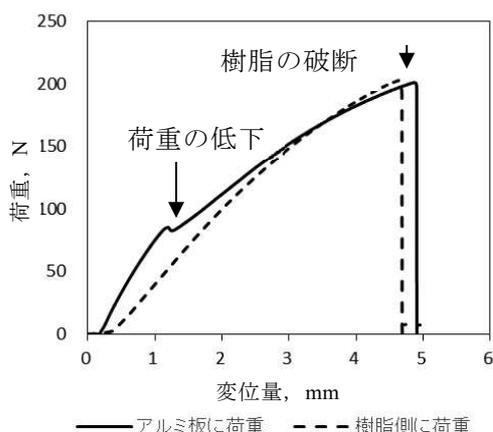


図 4 荷重方向を変えた場合の 3 点曲げ試験の荷重-変位曲線

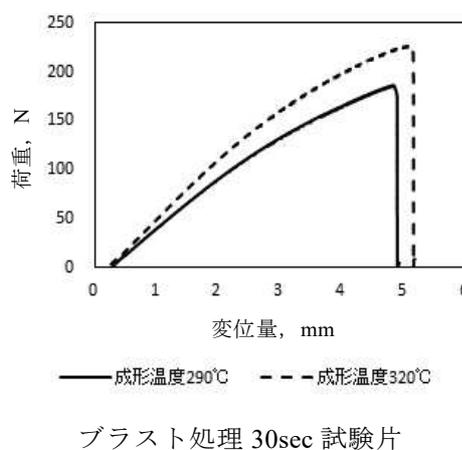
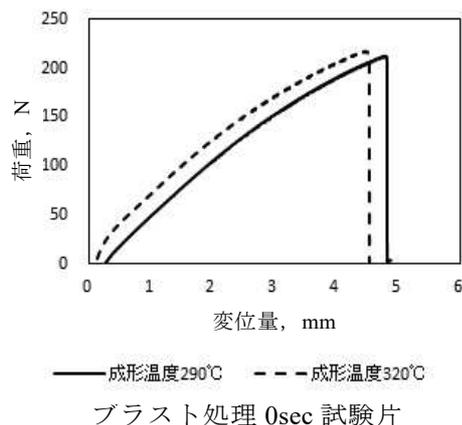


図 5 異なる成形温度の一体成形品の 3 点曲げ試験の荷重-変位曲線

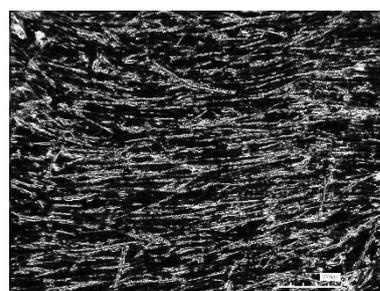


図 6 ブラスト処理 0sec アルミとの接触面

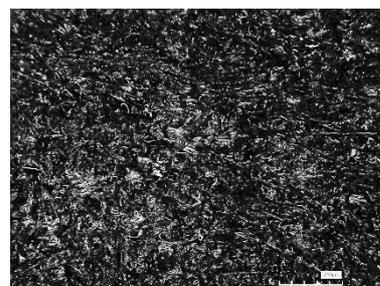


図 7 ブラスト処理 30sec アルミとの接触面

#### 4 まとめ

本研究では繊維強化プラスチックとアルミ板を射出成形法により金型内で一体成形した成形品を対象として、部材の表面状態、部材間の相対的な位置関係、成形条件が曲げ強度に及ぼす影響を検討し、以下の知見が得られた。

- 1) アルミ板および樹脂のどちらを引張側、圧縮側に配置するかで強度に相違が生じる。
- 2) ブラスト処理 30sec 試験片においては、成形温度 290℃の成形した場合の曲げ荷重よりも成形温度 320℃で成形した場合の最大曲げ荷重の方が 30N 程度増加した。

- 3) ブラスト処理 0sec アルミとの接触面とブラスト処理 30sec アルミとの接触面の光学顕微鏡観察により、ブラスト処理 30sec 試験片にアンカー効果が及んだことが示唆された。

#### 文 献

- 1) 高橋淳：成形加工, 20(6)(2008)318.
- 2) 澤俊行, 長谷川太郎：成形加工, 20(6)(2008)331.

# 複合酸化物を経由する白金の新規溶解プロセスに関する研修

高橋俊祐 粕谷亮\*

Training about New Dissolution Process of Platinum via Double Oxides

Shunsuke TAKAHASHI Ryo KASUYA\*

## 1 はじめに

白金族金属(PGM:Pt,Rh,Pd,Rt,Ir,Os)は自動車排ガス触媒や燃料電池触媒をはじめとして、様々な産業で重要な役割を果たしている。車両の電動化に伴い排ガス浄化触媒向け PGM の需要は減少すると予想されるが、燃料電池分野の電極触媒としては需要が伸びていくものと予想される。

白金族の産出地は南アフリカやロシアなどごく一部の地域に偏っており、採掘や精錬に伴う環境破壊が大変な問題となっているため供給リスクが高い。インドや中国などの新興国における需要増加や先進国における排ガス規制強化により世界的に需要が増える傾向にあり、PGM 資源がない日本においては貴金属回収技術がますます重要なものとなっていく。

現状、PGM リサイクルは試料を塩酸-塩素  $\text{Cl}_2$  ガスを用いて溶液化し、溶媒抽出法、沈殿分離法、イオン交換樹脂法などを経て金属を分離するのが一般的である。塩素  $\text{Cl}_2$  ガスを用いているのは、PGM の酸化還元電位が大きく、溶解させるには酸化剤が必要となるためであり、酸化作用のない塩酸単独では溶解しない。塩素ガスの他、王水から発生する塩化ニトロシル( $\text{NOCl}$ )も酸化作用を有するが、それらは腐食性や有毒性が非常に高く、環境への影響や作業の安全性に配慮が必要となっている。塩酸のみで PGM を溶解させることが可能となれば、安全性の向上、環境調和、酸溶解設備のコスト削減を実現することができるため、地方におけるワンストップ PGM リサイクルの実現につながる可能性がある。

国立研究開発法人産業総合技術研究所では、PGM をアルカリ金属塩と混合し焼成することで複合酸化物を合成し、得られた複合酸化物は塩酸に容易に溶解することを報告している。本

研修では複合酸化物の合成方法、溶解方法、評価方法について検討を行った。

## 2 実験方法

### 2.1 複合酸化物の合成実験

本研修では、PGM として Pt 粉を用いて実験を実施した。Pt と複合酸化物を形成するアルカリ金属塩は  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  と  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  を用いた。財務省の貿易統計を参考に入手コストを算出すると  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  は  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  の 40 倍程度となっている。コスト面を考慮しながら塩の比率を変えて合成実験を実施した。

各実験条件において Pt 粉の量は 250.0mg で固定し、アルカリ金属塩はモル量で Li と Na を合計して Pt の 4 倍量となるように添加した。秤量した Pt とアルカリ金属塩をメノウ製マグネティック乳鉢で混合した(200rpm・10min)。混合した粉末をアルミナボート上に載せ管状炉で焼成した。室温の状態から試料をセットし、昇温速度は  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  とした。焼成の雰囲気は大気下とし、焼成温度と焼成時間を変化させた。焼成条件について表 1 に示す。合成した複合酸化物の一部を粉末エックス線回折法 XRD(BRUKER 社製 D2 PHASER)により  $10^\circ\sim 80^\circ$  における回折線を測定し結晶構造を同定した後、次項に示す溶解実験を実施した。

表 1 焼成条件一覧

	アルカリ金属塩		焼成温度 ( $^\circ\text{C}$ )	焼成時間 (hour)
	$\text{Li}_2\text{CO}_3$ (mol%)	$\text{Na}_2\text{CO}_3$ (mol%)		
A	100	0	800	1
B	20	80	800	1
C	20	80	600	1
D	0	100	800	12
E	100	0	600	1

【令和 2 年度 高度技術者育支援成事業】

\*国立研究開発法人産業技術総合研究所

## 2.2 複合酸化物の溶解実験

焼成後の試料をメノウ製マグネティック乳鉢により解砕した(200rpm・10min)。試料 200mg を PTFE 容器に秤量し、任意濃度の塩酸を 10ml 添加して PTFE 製蓋をした。原液の濃度は 12M(37mass%相当)であった。原液は劇物指定となるが、試薬原液を 1/10 に希釈した 1.2M 塩酸(4.3%mass 相当)は劇物指定から外れるため、希釈した塩酸でも溶解を検討した。PTFE 容器と蓋を SUS 製の密閉容器で固定し、所定の温度に設定した定温乾燥機内に入れ 2 時間加温した。加温後の溶液をメスアップした後、誘導結合プラズマ発光分光分析法 ICP-OES(堀場製作所製 Ultima)により Pt の含有量を分析した。溶解実験条件と ICP による分析結果について表 2 に示す。

表 1 溶解条件

溶解条件	用いた焼成条件	塩酸濃度	定温乾燥器温度(°C)	加温直後の液の状態
a1	A	原液	180	黄色透明
a2	A	1/10 希釈	180	黄色(濁り)
a3	A	原液	100	黄色(濁り)
b	B	原液	180	黄色(濁り)
c	C	原液	180	黄色(濁り)
d	D	原液	180	黄色(濁り)
e	E	原液	180	褐色(濁り)

残渣が存在する場合は吸引ろ過して取り除き、超純水で洗浄し洗液は ICP-OES 用試験液に追加した。一部の残渣については乾燥後 XRD を用いて 10°~80°における回折線を測定し結晶構造を解析した。Pt 溶解後の液体について Pt のイオン状態を確認するため紫外-可視吸光測定 UV-Vis(島津製作所製 UV-2700)を実施した。

## 3 実験結果および考察

### 3.1 XRD による複合酸化物の結晶構造解析

XRD では焼成条件 A で得られた粉末、溶解条件 a2 で生じた残渣、焼成条件 B で得られた粉末の 3 試料を分析した。XRD プロファイルを図 1 に示す。

焼成条件 A で得られた粉末については、 $\text{Li}_2\text{PtO}_3$  由来のピーク(○)が確認され、Pt が焼成によって複合酸化物を形成したことが示唆される。未反応の  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  は確認されたが Pt は確認されなかったため、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$  は過剰添加分であり、Pt は完全に複合酸化物となっていたと考えられる。

溶解条件 a2 で生じた残渣については、Pt 由来のピーク(★)が確認されなかったため、溶解しなかった原因は複合酸化物の未形成ではないと考えられる。一方で塩酸に溶解可能な  $\text{Li}_2\text{PtO}_3$  由来のピークが確認されているため、塩酸によ

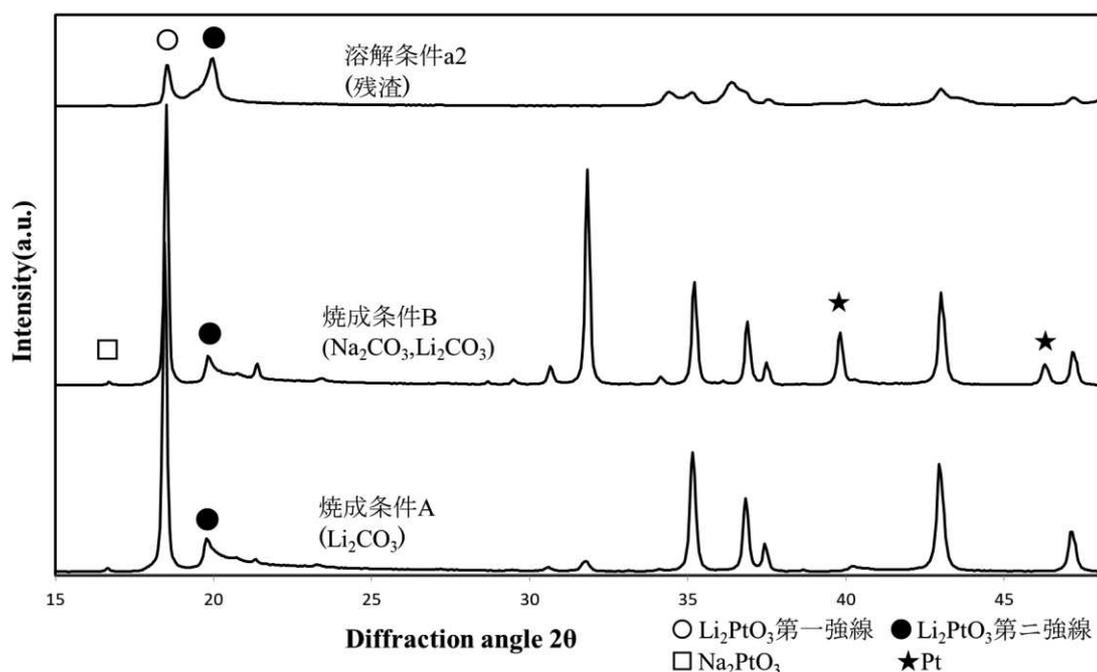


図 1 XRD プロファイル

る溶解反応が十分ではないため残渣として解け残ったと考えられる。

焼成条件 B で得られた粉末については、アルカリ金属塩として  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  と  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  を併用している。複合酸化物由来のピークが確認された一方で Pt 由来のピークも確認されており、Pt が一部複合酸化物化していなかったことが示唆された。Na 塩も Li 塩同様に Pt と複合酸化物を形成するが、微量の Li 塩の存在により以下の①～③のループを繰り返すと考えられる。

- ①  $\text{Li}_2\text{PtO}_3$  の形成
- ② Na が Li とイオン交換し  $\text{Na}_2\text{PtO}_3$  を形成
- ③ 脱離した Li が再度未反応の Pt と反応

しかし、Li 塩のみで焼成した場合よりも反応数が多く時間を要するため、1 時間の焼成時間では足りなかったと思われる。

$\text{Li}_2\text{PtO}_3$  由来のピークは第一強線が  $18.50^\circ$ 、第二強線が  $19.97^\circ$  に存在するが、塩酸による溶解処理を経た残渣試料のみ第一強線と第二強線の強度比が変化しており、 $18.50^\circ$  のピークが  $19.97^\circ$  にシフトしていることが想定される。 $\text{Li}_2\text{PtO}_3$  は層状化合物であり、 $\text{Li}^+$  の層と  $\text{Li}^+$  と  $\text{Pt}^{4+}$  から成る層が交互に存在している。結晶構造可視化ソフト VESTA を用いて回折角度のシフトから結晶構造の変化をシミュレーションしたところ、 $18.50^\circ$  から  $19.97^\circ$  へのシフトは相間距離が  $5.11\text{\AA}$  から  $4.72\text{\AA}$  と減少することに相当することが分かった。相間距離が減少した要因として、 $\text{Li}^+$  と  $\text{H}^+$  がイオン交換したことが考えられるため、 $\text{Li}_2\text{PtO}_3$  の溶解機構には上記のイオン交換が含まれると想定される。

### 3.2 ICP-OES による溶解率測定

溶解率は粉末が完全に溶解した a1 試料の分析で得られた Pt 濃度を溶解率 100% とした。その他の試料の Pt 濃度も測定し a1 試料と比較することでそれぞれの溶解率を算出した。溶解条件による溶解率の違いを図 2 に示す。100℃ の溶解条件 a3 では、約 75% の溶解率となり全量を溶解することができなかった。化学反応速度は温度と相間があるため、100℃ で溶解するには加温時間を 2 時間よりも長く設定する必要があったと考えられる。溶解条件 a2 の希釈塩酸による溶解は溶解率が非常に低い結果となった。 $\text{Li}_2\text{PtO}_3 + 8\text{HCl} \rightarrow \text{H}_2\text{PtCl}_6 + 2\text{LiCl} + 3\text{H}_2\text{O}$  の化学反応式により溶解反応は進行しており、計算上は複

合酸化物のモル量に対して 1/10 希釈塩酸 10ml はほぼ当量である。未反応で残存している  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  との反応分や揮発分を考慮すると、20ml ~ 30ml の過剰量を添加する必要があったと考えられる。

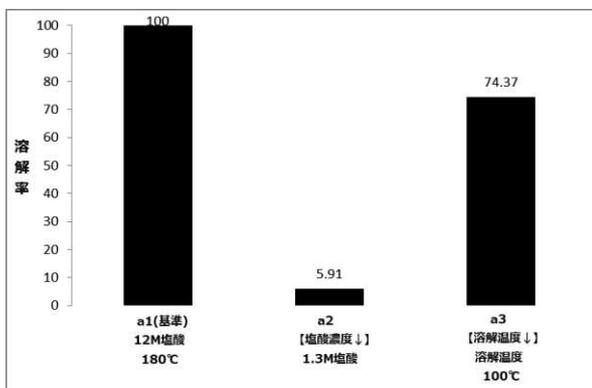


図 2 溶解条件による溶解率の違い

焼成条件による溶解率の違いを図 3 に示す。 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  をアルカリ金属塩として用いた場合、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$  を用いた場合に比べ複合酸化物の形成に時間を要すると前情報としてあったため焼成時間を長く設定したが、少なくとも 12 時間の焼成により複合酸化物の形成が完了し、溶解条件 d に示す通りほぼ全量が溶解可能となった。 $\text{Li}_2\text{CO}_3$  と  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  を併用した場合には XRD の考察のように Pt が残存しているため、溶解条件 b に示す通り約 72% の溶解率となった。

$\text{Li}_2\text{CO}_3$  のみを用いた場合、焼成温度を  $800^\circ\text{C}$  から  $600^\circ\text{C}$  に下げると、溶解条件 e に示す通り溶解率も 100% から約 35% に急激に減少した。 $\text{Li}_2\text{CO}_3$  と  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  を併用した場合、焼成温度を  $800^\circ\text{C}$  から  $600^\circ\text{C}$  に下げると、溶解条件 c に示す通り溶解率は約 72% から約 3% に急激に減少した。今回、焼成温度は  $600^\circ\text{C}$  と  $800^\circ\text{C}$  の 2 水準で検討したが、 $800^\circ\text{C}$  の方が効率的に複合酸化物を形成できると考えられる。

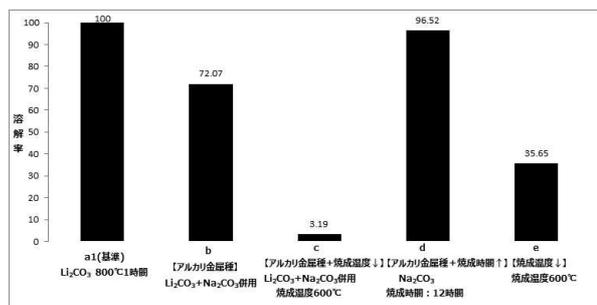


図 3 焼成条件による溶解率の違い

### 3.3 UV-VIS による溶解した白金のイオン状態解析

粉末が完全に溶解した a1 を試料として測定した。イオン状態が既知の塩化白金(IV)酸溶液 (Pt 濃度： $2.34 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ )も測定して比較した。2つの UV-Vis スペクトルを重ね書きしたグラフを図4に示す。2 試料のスペクトル形状はほぼ同一であり、吸収ピーク位置はどちらも 262nm であった。塩化白金(IV)酸溶液において Pt は  $\text{Cl}$  と  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  の錯イオンを形成して溶解しているため、今回合成した複合酸化物  $\text{Li}_2\text{PtO}_3$  由来の Pt も同様に  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  となって溶解していると考えられる。

現在 PGM リサイクルで主流の塩酸-塩素ガス  $\text{Cl}_2$  溶解法においても Pt が今回と同様の  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$  錯イオンを形成して溶解しているため、分離回収工程には現在の方法を適用することができると考えられる。

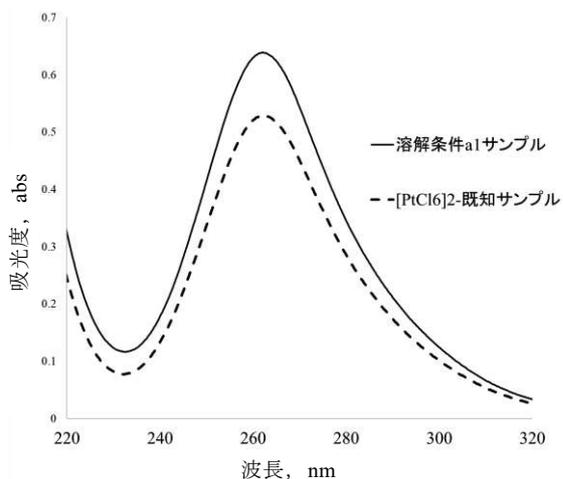


図4 UV-Vis スペクトル

### 4 まとめ

本研修において以下の知見が得られた

- 1) Pt はアルカリ金属と複合酸化物を形成することにより、塩酸に溶解する。
- 2) 複合酸化物の合成と溶解は、アルカリ金属塩種や焼成温度と時間、塩酸濃度および溶解温度について適切な条件を設定する必要がある。
- 3) 溶液化した Pt のイオン状態は、塩酸—塩素  $\text{Cl}_2$  ガスを用いて溶解した場合と同一のため、現在確立されている分離プロセスをそのまま使用できる。

### 謝 辞

研修を受け入れていただきました国立研究開発法人産業技術総合研究所 ゼロエミッション国際共同研究センター 資源循環研究グループの皆様、ご指導いただきました粕谷亮様に深謝いたします。

### 文 献

- 1) 粕谷ら：日本金属学会誌(2014)第7号 242~249 頁.
- 2) R.Kasuya, et, al, Int. J. Miner. Process., (2014) 128,33-39.

# 熱溶解積層方式金属 3D プリンティング材料の開発

泉妻孝迪

Development of fused deposition modeling metal 3D printing material

Takamichi IZUNOME

## 1 緒 言

金属粉を樹脂とワックスからなるバインダに混合したプリンティング材料を用いる、安価で安全な FDM (熱溶解積層) 方式金属 3D プリンティング技術が注目を集めており、ユーザー側でプリンティング材料を自由に設計可能となれば更なる普及が期待される。

しかし、金属射出成形 (MIM) 等に関する研究報告からプリンティング材料の焼結密度や熔融粘度が材料組成に大きく影響されることは予想されるものの、各因子がそれらにどの程度寄与するかを網羅的に研究報告した例は少ない<sup>1)2)</sup>。十分な知見や経験を持ち合わせていない場合、一つの特性値の向上を追及すると、他の特性値が損なわれてしまい、材料の総合的なバランスが崩れてしまう二律背反の問題が付き纏う。

この問題を解決する手段として、実験により各特性に対する有効な制御因子を明らかにし、複数の因子の組み合わせで所定の特性を狙うことが有効である<sup>3)</sup>。また、重回帰モデルを構築し特性値を推定することができれば効率的に材料組成検討可能となる。

本研究では、直交配列表実験を用いて、プリンティング材料組成が焼結密度や熔融粘度へ及ぼす影響について、各制御因子の寄与率を算出し、それぞれの特性を異なる制御因子で調整できることを見出した。得られた寄与率をもとに、各特性の重回帰モデル化を検討したので報告する。

## 2 実験方法

### 2.1 材料の作製

プリンティング材料の構成材料を表 1 に示す。これらを所定量秤量し、加熱混練することで金属粉とバインダから成るプリンティング材料を調製した。これ以降、SUS316L を用いたプリン

ティング材料については SUS 系、青銅(Sn10%) を用いたものは青銅系と称す。

表 1 プリンティング材料の材料構成

金属粉		SUS316L または 青銅(Sn10%)
バ イ ン ダ	主結合剤	エチレン・ビニルアセテート (EVA)
	副結合剤	ポリプロピレン (PP)
	滑剤	パラフィンワックス

### 2.2 因子と水準の設定

材料の配合等については、SUS 系及び青銅系それぞれに対し 4 因子 2 水準を設定した。SUS 系については焼結温度を 2 水準設定した。設定した因子と水準については表 2 および表 3 に示す。

表 2 因子と水準 (SUS 系)

因子／水準		1	2
A	金属粉の粒径[ $\mu\text{m}$ ]	7	4
B	バインダ量[vol%]	40	38
C	バインダ中の滑剤 (wax)の量[wt%]	50	70
D	副結合剤の有無 (含有量[wt%])	有 (50)	無 (0)
E	焼結温度[ $^{\circ}\text{C}$ ]	1300	1350

表 3 因子と水準 (青銅系)

因子／水準		1	2
A	金属粉の粒径[ $\mu\text{m}$ ]	10	5
B	バインダ量[vol%]	46	50
C	バインダ中の滑剤 (wax)の量[wt%]	70	50
D	副結合剤の有無 (含有量[wt%])	有 (50)	無 (0)

### 2.3 直交表への割付け

SUS系では全ての2因子交互作用を解析可能なよう、L<sub>16</sub>直交表を用いた。青銅系では「A：金属粉の粒径」、「B：バインダ量」、「D：副結合剤の有無」間の2因子交互作用を解析可能なようにL<sub>8</sub>直交表に割付けた。

### 2.4 焼結密度測定の実験方法

プリンティング材料を金型へ充填し 200℃で加熱溶解後に冷却し、φ9mm×H5mmのグリーンを作製した。グリーンを有機溶剤に浸漬させてバインダ中のワックスを完全に脱脂し、アルゴン雰囲気下で焼結することで焼結体を得た。

得られた焼結体の密度をアルキメデス法で測定し、各材料の100%緻密体の密度をSUS316Lでは7.98g/cm<sup>3</sup>、青銅(Sn10%)では8.78g/cm<sup>3</sup>とし場合の相対密度を算出し、この値を焼結密度とした。

### 2.5 熔融粘度測定の実験方法

プリンティング材料をメルトインデкса（東洋精機製メルトインデкса G-02）を用い、200℃、2.16kgfの条件でメルトボリュームフローレート（MVR）測定を行った。得られたMVRの値は見かけ粘度に換算して評価した。

## 3 実験結果および考察

### 3.1 実験結果

表4にSUS316L材料の実験結果を示す。相対密度は最高で96.0%、最低で90.9%の焼結体を得られ、熔融粘度は最大で927[Pa・sec]、最小で7[Pa・sec]であった。表5に青銅系材料の実験結果を示す。相対密度は最高で73.5%、最低で53.1%の焼結体を得られ、メルトインデックスの手法で流動性を示した材料は1種類であり、その熔融粘度は512[Pa・sec]であった。

### 3.2 要因効果図

#### 3.2.1 SUS系の要因効果図

実験結果から得られたSUS系の焼結密度および熔融粘度に対する主効果の要因効果図を図1に示す。焼結密度への効果が特に大きい因子はA、BおよびCで、熔融粘度への効果が特に大きい因子はCおよびDであった。次に焼結密度および熔融粘度に対する交互作用の要因効果図を図2および図3に示す。特に効果大きい交互作用は、焼結密度においてはA×B、B×C、C×Eで、熔融粘度においてはC×Dであった。

表4 SUS系の実験結果

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
焼結密度(%)	91.6	94.6	95.5	92.9	95.7	94.1	93.1	95.2	95.3	90.9	93.4	95.9	93.9	95.4	96.0	95.4
熔融粘度(Pa・sec)	34	433	12	40	81	710	7	79	60	493	7	42	72	927	18	68

表5 青銅系の実験結果

No.	1	2	3	4	5	6	7	8
焼結密度(%)	55.2	58.8	72.2	73.5	53.1	53.2	68.0	67.4
熔融粘度(Pa・sec)	-	-	-	-	512	-	-	-

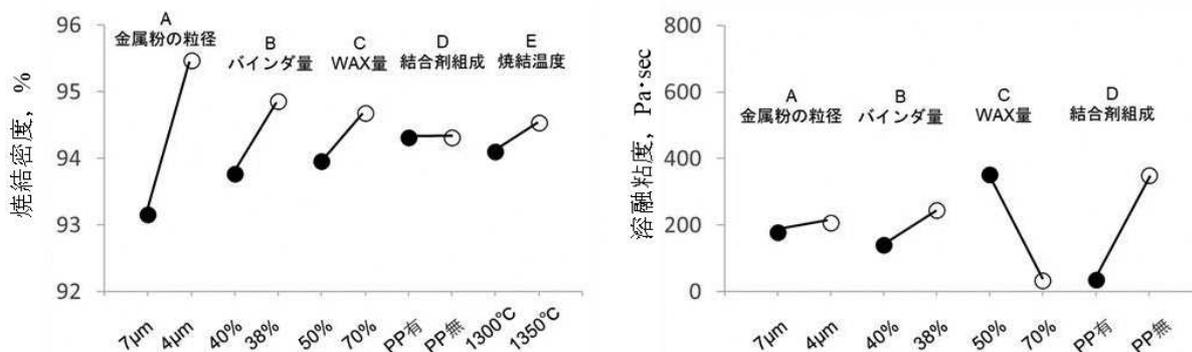


図1 SUS系の要因効果図（主効果）

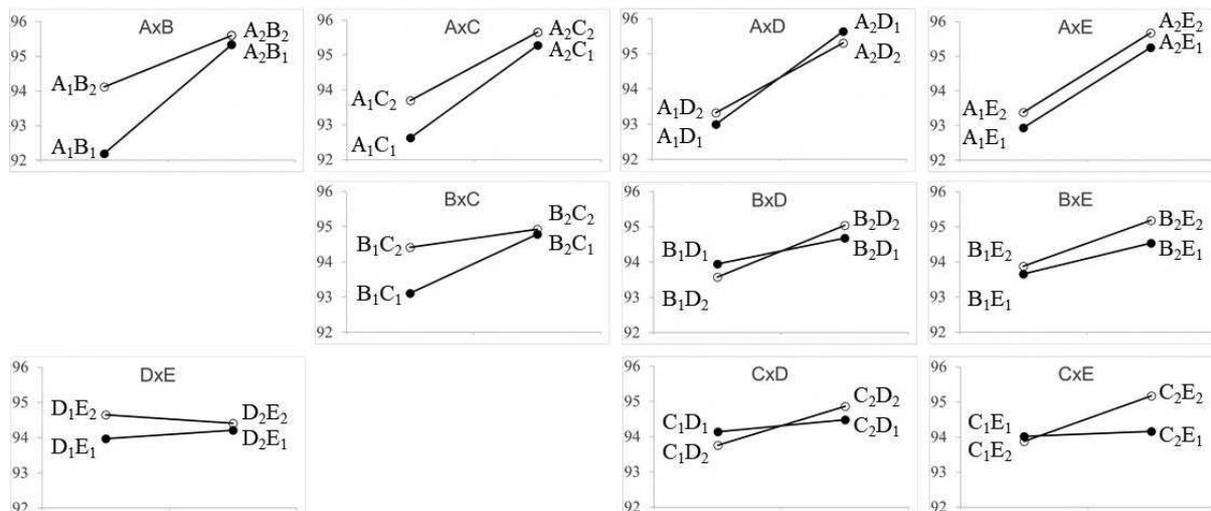


図2 SUS系の焼結密度の要因効果図(交互作用)

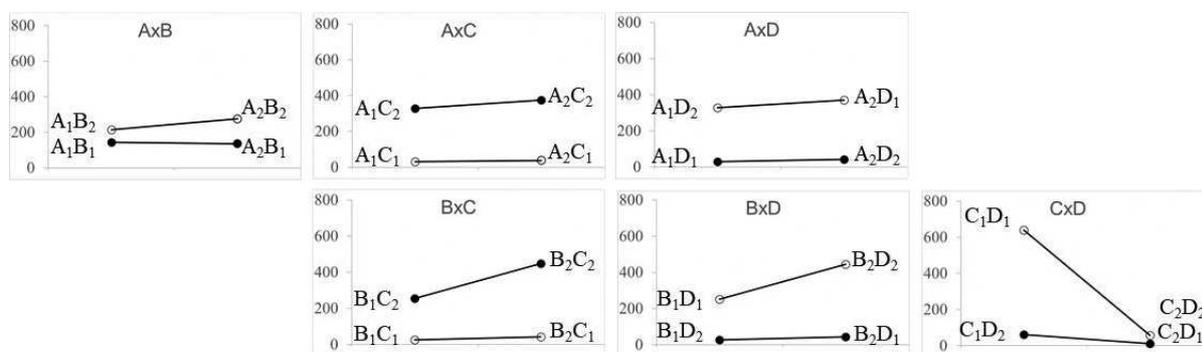


図3 SUS系の溶融粘度の要因効果図(交互作用)

### 3.2.2 青銅系の要因効果図

実験結果から得られた青銅系の焼結密度に対する主効果の要因効果図を図4に示す。効果の大きい因子はAおよびBで、SUS系の実験結果と類似した傾向を示した。次に焼結密度に対する交互作用の要因効果図を図5に示す。明確に効果がある交互作用因子は確認されず、SUS系においてはAxB交互作用がみられた点とは異なる結果となった。これは使用する金属粉の形状やタップ密度といった変量因子による影響が考えられるが、正確な原因は今のところ分かっていない。今回の実験内容で解析を行うと粒

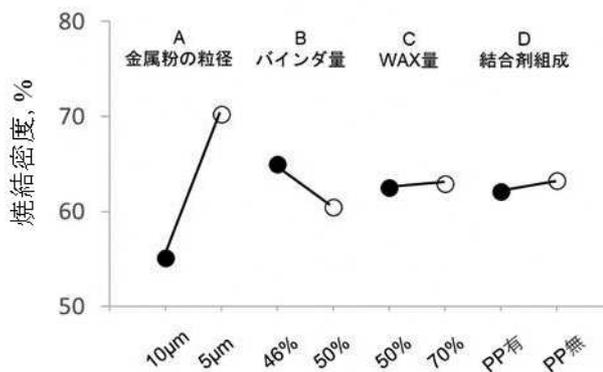


図4 青銅系の焼結密度の要因効果図(主効果)

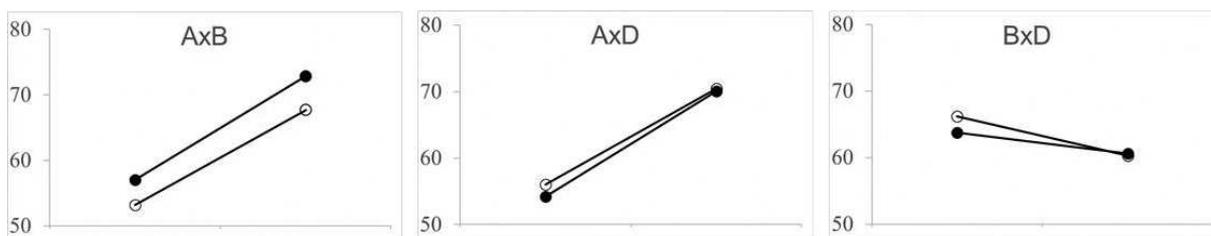


図5 青銅系の焼結密度の要因効果図(交互作用)

径と粒子形状等の間で生じる偽相関を回避できないため、原因を追究するには新たに実験を組む必要があり、今後の課題である。熔融粘度においては流動を示したサンプルが1つであったため、要因効果図作成に十分なデータが得られなかった。

### 3.3 寄与率の算出

得られた実験結果より寄与率を算出した。算出においては、実験的に関与しない因子および有意確立 5%以上の因子をプーリングした。

#### 3.3.1 SUS 系の寄与率

SUS 系の寄与率を表 6 に示す。算出に当たり、焼結密度においては A×E 交互作用を誤差因子としてプーリングした。熔融粘度においては実験に関与しない因子である E およびその交互作用因子、有意確立 5%以上であった A およびその交互作用因子を誤差因子としてプーリングした。焼結密度において寄与率が高かった因子は A, B, A×B, C, B×C, C×E であった。熔融粘度において寄与率が高かった因子は C, D, C×D であった。

各特性値は寄与率が高い因子によって調整することが望ましい。焼結密度と熔融粘度では効果が大きい因子の大部分が異なるため、それぞれ狙った特性値を調製可能なことが示唆された。

#### 3.3.2 青銅系の寄与率

青銅系の寄与率を表 7 に示す。算出に当たり、焼結密度においては C, D, A×B, A×D, B×D は有意確立 5%以上であったことから誤差因子と

してプーリングした。寄与率が高かった因子は A および B であった。熔融粘度においては寄与率の算定に十分なデータが得られなかった。

### 3.4 重回帰分析による特性値の推定

今回の実験では設定した因子と水準に質的変数が含まれる。そこで材料組成の割合に関する B から D の因子については、組成の構成比に置き換えた。因子を重回帰分析用の説明変数に整理した表の全部または一部を表 8 および表 9 に示す。重回帰モデルを式 1 とし、重回帰分析を行った場合の偏回帰係数および自由度調整済み決定係数(R<sup>2</sup>)を表 10 に示す。青銅系は R<sup>2</sup>=0.970 と精度の良いモデルが得られた。一方で SUS 系における R<sup>2</sup>は 0.7 前後で精度が悪かった。そこで、3.2 および 3.3 で示した実験結果を踏まえ、効果が小さい説明変数を削除し、効果の大きい交互作用については各説明変数の積として新たな説明変数を追加することで SUS 系のモデルの精度向上を試みた。

$$Y = a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_3 + a_4X_4 + a_5X_5 + a_0 \quad (式 1)$$

- a<sub>0</sub> : 切片
- a<sub>n</sub> : 偏回帰係数
- X<sub>1</sub> : 金属粉の粒径 (μm)
- X<sub>2</sub> : 主結合剤の量 (vol%)
- X<sub>3</sub> : 副結合剤の量 (vol%)
- X<sub>4</sub> : 滑剤の量 (vol%)
- X<sub>5</sub> : 焼結温度 (°C)

表 6 SUS 系の寄与率表 (交互作用を含む)

寄与率 (%)	制御因子															
	粒径	バインダ	WAX量	結合剤	温度	AxB	AxC	AxD	AxE	BxC	BxD	BxE	CxD	CxE	DxE	
水準1	7	40	50	PP有	1300											
水準2	4	38	70	PP無	1350											
焼結密度	57.7	13.0	5.7	0.0	2.1	7.5	1.3	1.2	-	3.7	1.5	0.5	1.6	3.6	0.7	
熔融粘度	-	3.1	31.1	30.1	-	-	-	-	-	2.0	2.0	-	21.8	-	-	

表 7 青銅系の寄与率表 (交互作用を含む)

寄与率 (%)	制御因子						
	粒径	バインダ	WAX量	結合剤	AxB	AxD	BxD
水準1	10	46	70	PP有			
水準2	5	50	50	PP無			
焼結密度	88.6	7.6	-	-	-	-	-
熔融粘度	-	-	-	-	-	-	-

表 8 重回帰分析用の説明変数の設定 (SUS系, 一部抜粋)

No.	説明変数					試験結果	
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>
	粒径 (μm)	主結合剤量 (vol%)	副結合剤量 (vol%)	滑剤量 (vol%)	温度 (°C)	焼結密度 (%)	溶融粘度 (Pa·sec)
1	7	10.0	10.0	20.0	1300	91.6	34
2	4	20.0	0.0	20.0	1300	94.6	433
3	4	6.0	6.0	28.0	1300	95.5	12
13	7	9.5	9.5	19.0	1350	93.9	72
14	4	19.0	0.0	19.0	1350	95.4	927
15	4	5.7	5.7	26.6	1350	96.0	18
16	7	11.4	0.0	26.6	1350	95.4	68

表 9 重回帰分析用の説明変数の設定 (青銅系)

No.	説明変数				試験結果
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	Y <sub>1</sub>
	粒径 (μm)	主結合剤量 (vol%)	副結合剤量 (vol%)	滑剤量 (vol%)	焼結密度 (%)
1	10	7	7	32	55.2
2	10	23	0	23	58.8
3	5	12	12	23	72.2
4	5	14	0	32	73.5
5	10	13	13	25	53.1
6	10	15	0	35	53.2
7	5	8	8	35	68.0
8	5	25	0	25	67.4

表 10 式 1 の重回帰モデルにおける偏回帰係数および自由度調整済み決定係数

材料 / 目的変数	a <sub>0</sub>	a <sub>1</sub>	a <sub>2</sub>	a <sub>3</sub>	a <sub>4</sub>	a <sub>5</sub>	R <sup>2</sup>	
SUS系	焼結密度	1.1E+02	-7.7E-01	-6.1E+01	-5.9E+01	-5.1E+01	8.7E-03	0.685
	溶融粘度	2.3E+03	-9.1E+00	-1.7E+03	-6.2E+03	-6.9E+03	—	0.718
青銅系	焼結密度	1.4E+02	-3.0E+00	-1.1E+02	-1.2E+02	-1.1E+02	—	0.970

3.4.1 SUS系の焼結密度の重回帰モデル

要因効果図および寄与率を踏まえた重回帰モデルを式 2 に示す。“バインダの量” × “金属粉の粒径”, “バインダの量” × “滑剤の量”, “滑剤の量” × “焼結温度”にあたる 3 つの説明変数を追加した。

$$Y = a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_3 + a_4X_4 + a_5X_5 + a_6X_1(X_2 + X_3 + X_4) + a_7X_4(X_2 + X_3 + X_4) + a_8X_4X_5 + a_0 \quad (式 2)$$

式 2 のモデルにより重回帰分析を行った場合の偏回帰係数および自由度調整済み決定係数 (R<sup>2</sup>) を表 11 に示す。R<sup>2</sup>=0.845 となりモデルの精度が向上したことが確認できた。ここで式 2 へ表 11 の偏回帰係数および表 8 の説明変数を代入し、モデルによる推定値と試験結果とを比較した結果を表 12 に示す。予測の誤差に相当する残渣は最大で 0.82%であった。また、同様

表 11 式 2 の重回帰モデルにおける偏回帰係数および自由度調整済み決定係数

目的変数	a <sub>0</sub>	a <sub>1</sub>	a <sub>2</sub>	a <sub>3</sub>	a <sub>4</sub>	a <sub>5</sub>	a <sub>6</sub>	a <sub>7</sub>	a <sub>8</sub>	R <sup>2</sup>
焼結密度	2.0E+02	1.0E+01	-7.7E+01	-7.5E+01	-7.0E+02	-5.4E-02	-2.8E+01	2.7E-01	7.2E+02	0.845

表 12 式 2 の重回帰モデルによる SUS系の焼結密度の予測値と試験結果の比較

No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
試験結果	91.6	94.6	95.5	92.9	95.7	94.1	93.1	95.2	95.3	90.9	93.4	95.9	93.9	95.4	96.0	95.4
予測値 (式2)	91.6	94.6	95.5	92.3	95.7	94.1	93.8	95.2	94.7	91.5	93.4	96.5	94.0	95.4	96.1	94.6
残差	0.02	0.00	-0.05	0.63	0.05	0.04	-0.71	0.02	0.60	-0.61	-0.03	-0.55	-0.15	0.05	-0.13	0.82

の手順で式 1 から残渣を算出し、式 2 から得られた残渣とともに残渣プロットを作図した (図 6)。式 2 と比較すると式 1 により得られた予測値では残渣は最大で 1.53% であらつきも大きいことから、モデルの精度が向上したことが改めて確認できた。式 2 では全サンプルで残渣が 1% 未満であったことから、今回実験で設定した水準の範囲内における材料設計を考える上では、十分に適用できるモデルであると考えられる。

3.4.2 SUS系の溶融粘度の重回帰モデル

要因効果図および寄与率を踏まえた重回帰モデルを式 3 に示す。“副結合剤の量” × “滑剤の量”にあたる 1 つの説明変数を追加し、粒子径の説明変数を削除した。

$$Y = a_2X_2 + a_3X_3 + a_4X_4 + a_5X_3X_4 + a_0 \quad (式 3)$$

式 3 のモデルにより重回帰分析を行った場合の偏回帰係数および自由度調整済み決定係数 (R<sup>2</sup>) を表 13 に示す。R<sup>2</sup>= 0.882 となりモデルの精度が向上したことが確認できた。ここで式 3

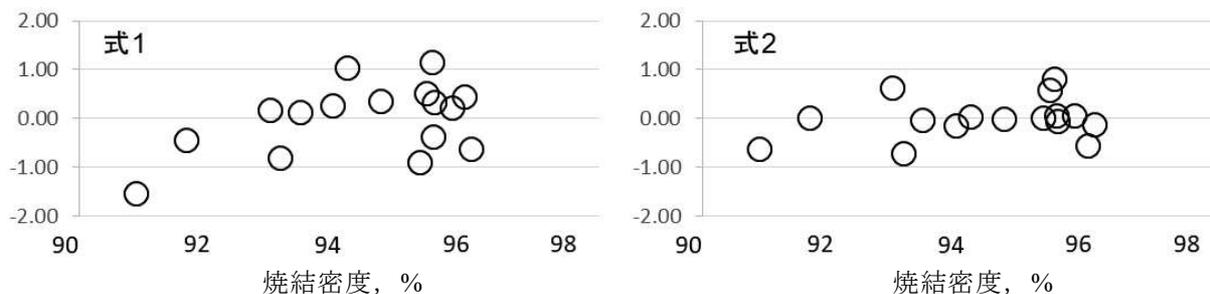


図 6 SUS 系の焼結密度の予測値の残渣プロット

表 13 式 3 の重回帰モデルにおける偏回帰係数および自由度調整済み決定係数

目的変数	$a_0$	$a_2$	$a_3$	$a_4$	$a_5$	$R^2$
熔融粘度	2.9.E+03	-1.9.E+03	-2.1.E+04	-9.4.E+03	6.9.E+04	0.882

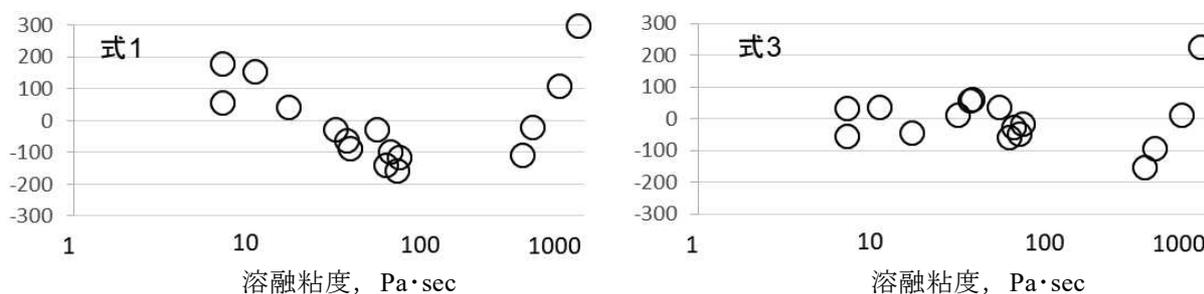


図 7 SUS 系の熔融粘度の予測値の残渣プロット

および式 1 と試験結果の残渣を算出し、残渣プロットを作図した (図 7)。式 3 では式 1 と比べて低粘度領域での誤差が低減していることが確認できる。しかし、高粘度領域では残渣が大きいため、今回のような単純な推定モデルでの予測には限界があると考えられる。

#### 4 結 言

プリンティング材料の焼結密度や熔融粘度と材料組成等の関係について研究を行った結果、以下の知見が得られた。

- 1) SUS 系および青銅系の材料ともに焼結密度に最も寄与する因子は金属粉の粒径であった。

- 2) SUS 系の熔融粘度へはバイнда中のワックス量と副結合剤の有無が同程度寄与し、それらの交互作用も大きかった。
- 3) 試験結果より重回帰モデルを構築する際、要因効果図や寄与率をもとに交互作用を含む有効な因子を抽出し、モデルを修正することで精度が向上した。

#### 文 献

- 1) 武川 淳 二郎：粉体および粉末冶金，38(1991)800.
- 2) 福本 功， 銘 莉 春 栄：精密工学会誌，62(1996)1752.
- 3) 中北一誠：日本ゴム協会誌，78(2014)473.

# 画像処理システムによる酒米溶解度判定方法の開発

工藤晋平 長谷川悠太 中村信介 高野秀昭 高橋義行\*

Development of a method for determining the solubility of sake rice using an image processing system

Shinpei KUDO Yuta HASEGAWA Shinsuke NAKAMURA  
Hideaki TAKANO Yoshiyuki TAKAHASHI\*

## 1 緒言

米の品質は、毎年の気象条件に大きく左右される。近年は、イネ登熟期である8月に高温となることで、米質が硬く溶けにくい状況になる年が多くみられる。このような米の溶解度の変化は、デンプンの分子構造によるものであり、アミロペクチンの側鎖の長さが影響を及ぼしていることが明らかとなっている<sup>1,2)</sup>。米の溶解度の変動は、清酒製造に多大な影響を及ぼすため、製造現場での迅速な溶解度の判定は安定した品質を確保するために重要な課題となっている。

これまでの研究により、DSC (Differential Scanning Calorimeter) による熱分析から、アミロペクチンの側鎖構造が推定され、清酒もろみにおける蒸米消化性の推定が可能である<sup>3)</sup>。しかし、DSCは比較的高価な分析機器であり、酒造企業がこの装置を利用し測定することは困難である。

現在、公設研究機関や一部の酒造企業では、蒸米消化性を推定できるアルカリ崩壊性試験<sup>4)</sup>により溶解度の判定を行っている。しかし、従来のアルカリ崩壊性試験は目視での判断であるため、正確に比較できるような数値化はされておらず、微妙な差異の検出やデータの比較が困難である。そこで本研究では、米の溶解度の迅速な判定方法の確立を目的に、アルカリ崩壊の画像処理による定量化、その計測値とDSCの熱分析値(糊化ピーク温度)との関係を明らかにし、画像処理から溶解度を数値化する方法を開発した。

## 2 実験方法

### 2.1 評価手法の確立

本研究で開発したシステムによるアルカリ崩壊性試験は、48穴のマイクロセルプレートを用

い、1穴に1粒の測定サンプルと1.7%KOH水溶液1mlを入れ、恒温槽にて一定温度として測定した。撮影に使用するスキャナは、被写界深度の深さが重要となるためCCD (Charge Coupled Device, 縮小光学方式)タイプを選定した。図1に試作した画像処理システムを示す。

試験開始時から30分間隔で30回(15時間)マイクロセルプレートをスキャナで撮影し、画像処理による溶解度合を数値化し、時系列のプロファイルを取得する。時系列で変化するプロファイルの特徴を踏まえて、特定の状態を示す時間を定量化する手法で判定ポイントの検討を行った。

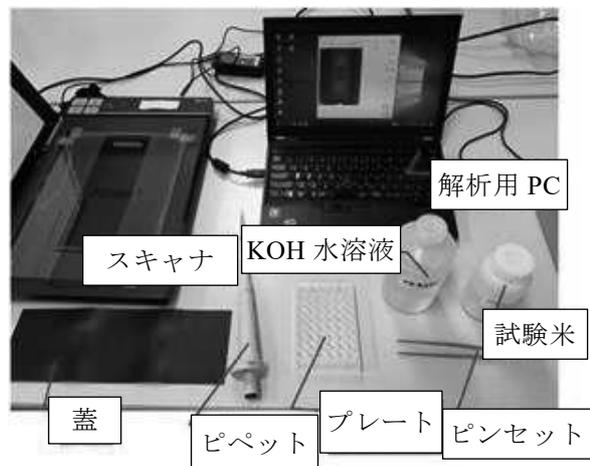


図1 アルカリ崩壊性試験画像処理システム

### 2.2 分析条件の検討

2.1に示す評価手法により、試験温度、白米水分、精米歩合の違いによる試験結果への影響について調査し、各要素のアルカリ崩壊性試験への影響について検討した。

#### 2.2.1 試験温度の検討

精米歩合70%の「出羽燦々」,「雪女神」を用

\*産業労働部 工業戦略技術振興課

い、低温恒温槽（東京理化工機（株）製 LTI-601ED-N）内でアルカリ崩壊性試験を行った。試験温度は 25°C, 30°C, 40°C の 3 段階とした。

### 2.2.2 白米水分の検討

精米歩合 50% の「出羽燦々」を用い、精米直後から精米後 8 週間の間 25°C の低温恒温槽で試験を行った。精米後の米は紙袋に入れ、室温で保管した。白米水分は酒米水分計（（株）ケツト科学研究所製 ライスタ m4）を用い、アルカリ崩壊性試験前に測定を行った。

### 2.2.3 精米歩合の検討

精米は縦型精米機（新中野工業（株）製 NF-26）で行い、「出羽燦々」を精米歩合 90%, 80%, 70%, 60%, 50% で段階的に採取し、25°C の低温恒温槽でアルカリ崩壊性試験を行った。

## 2.3 DSC の熱分析値との比較

精米歩合 70% の「五百万石」（酒造用原料米全国統一分析法の標準サンプル）、「出羽燦々」、「雪女神」の熱分析値（糊化ピーク温度）とアルカリ崩壊性試験法による測定値の関連性を調べた。「五百万石」は平成 24 年から令和 2 年までのサンプル、「出羽燦々」、「雪女神」は令和元年度の原料米分析用サンプルを用いた。アルカリ崩壊性試験は室温 25°C の環境下で行い、3 反復分析の平均値を使用した。なお、DSC の測定は独立行政法人酒類総合研究所醸造技術研究部門にて実施した。

## 3 実験結果および考察

### 3.1 判定ポイントの検討

各マイクロセル内で、1 粒の米がアルカリ

崩壊する様子を経時的に記録し、その画像から崩壊度合の定量化について検討を行った。その結果、白い米粒と黒い背景によるセル内のコントラストの変化において、消化性 (Brix) の異なるサンプル間で顕著な差が見られた。そこで、定量化の際の測定値安定性も踏まえて、セル内のコントラストの変化を追跡することとし、セル内の輝度の分散値を基に定量化評価ポイントをさらに検討した。

アルカリ崩壊の画像解析の結果を図 2 に示す。分散値は、米の吸水に伴う白化と共に一時的な値の上昇が見られ、吸水を終えた時点で最大値を示した。その後、米の崩壊が始まると共にセル全体に白色域が拡がりながら灰色化してコントラストは低下し、セル内の分散値は減少し 0 に漸近する時間プロファイルが得られた。品種により分散値の最大値や低下する時間が異なることから、判定の際は最大値で正規化した。また、崩壊時間を安定的に定量化するために分散値プロファイルの微分値が最大になる単位時間当たりの変化量の大きい（傾きが最大となる）点として、最大値から分散値が 50% に減少した時間を測定値とし、「アルカリ崩壊時間」とすることとした。

### 3.2 分析条件の検討

#### 3.2.1 試験温度の検討

試験温度とアルカリ崩壊時間の評価結果を図 3 に示す。「出羽燦々」、「雪女神」共に、試験温度が高くなるに従い、分散値 50% 減少時間が短くなることがわかる。単位温度当たりの変化を示す傾きは、出羽燦々は平均値から  $\pm 2.13$  (-10.64

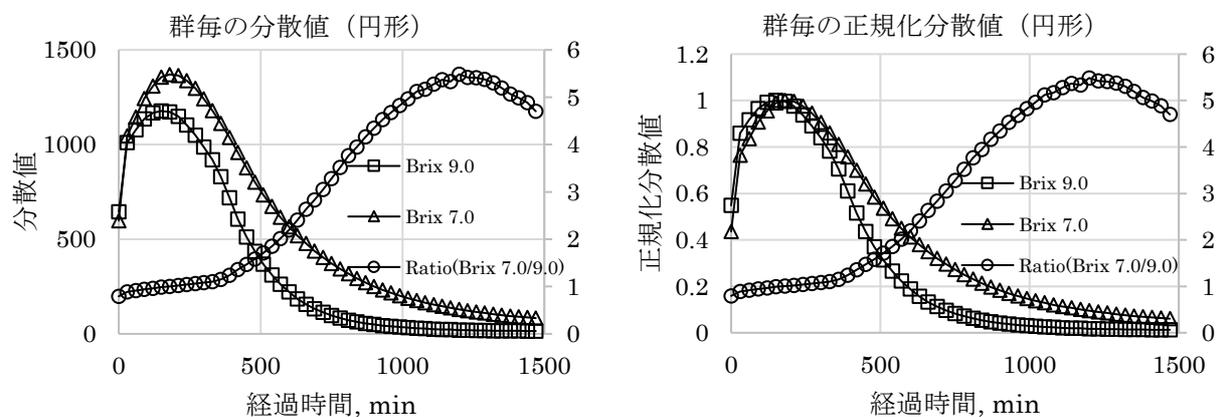


図 2 アルカリ崩壊時間を示す分散値プロファイル

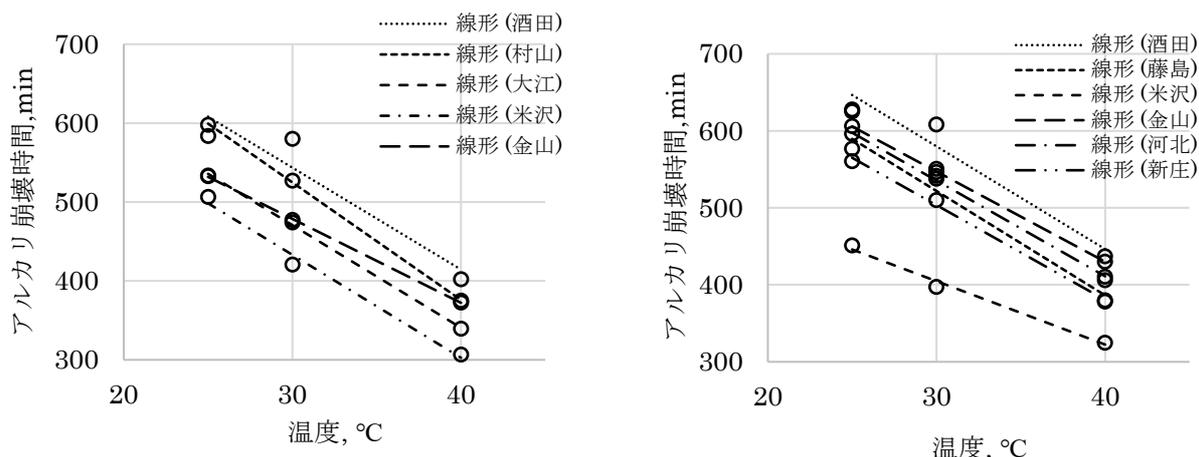


図3 試験温度と時間の関係

~-14.89), 雪女神は±2.66 (-8.23~-13.54) であり, 測定温度 10°Cの違いでも測定時間 25 分(想定結果の 10%以内)ほどの影響で収まり, 一定の係数で温度補正が可能であることがわかった。

### 3.2.2 白米水分の検討

白米水分とアルカリ崩壊時間の評価結果を図4に示す。白米水分は, 精米直後は 10%で, その後 8 週間で 11.5%まで増加している。この結果から, 貯蔵期間中に白米水分は約 1.5%変化しているが, アルカリ崩壊時間はほとんど変化をしていない。このことから, 実作業において精米後に変化する白米水分量では試験結果に影響を与えず, そのため精米直後の原料米を使用した迅速な分析が可能であることがわかった。

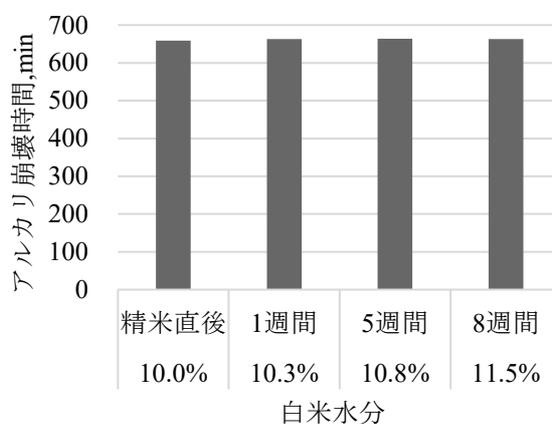


図4 白米水分と時間の関係

### 3.2.3 精米歩合の検討

精米歩合別のアルカリ崩壊時間の評価結果を図5に示す。精米歩合が 90%から 60%までの試料では結果に差は認められなかったが, 精米歩合 50%ではやや短くなる傾向が認められた。これは, 酒造好適米の中心に存在する心白が水を吸いやすいという特徴を持っており, 高精白のため心白が米の外周と近づき吸水が早くなったことによる影響と思われた。精米歩合 60%以下からは, その精米歩合での新たな指標を構築する必要が示された。

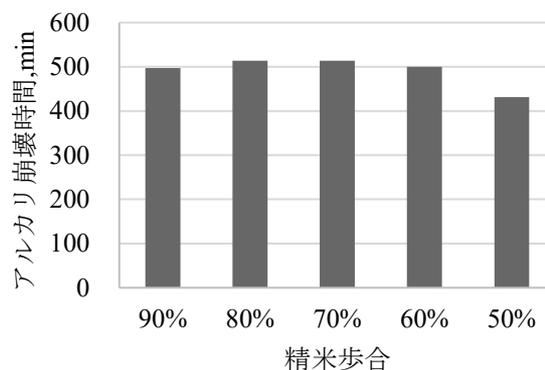


図5 精米歩合と時間の関係

## 3.3 DSC の熱分析値との比較

アルカリ崩壊性試験と糊化ピーク温度の測定結果を図6に示す。過去 9 年間の「五百万石」を測定した結果, アルカリ崩壊性試験結果と糊化ピーク温度に相関がみられた。このことから,

アルカリ崩壊性試験を用いて原料米の溶解性を判定できることが確認された。また、県産2品種についても同様に相関が確認された（図7）。

今回の3品種の結果をみると、品種毎でアルカリ崩壊性試験の結果と糊化ピーク温度には相関が認められるが、それぞれの回帰分析の結果には違いが見られた。これは、アルカリ崩壊性試験には品種特性も反映されていることを示しており、DSCによる定量化よりも多くの情報を含むことが示唆された。一方で、DSCを推定する場合には、品種毎に推定パラメータを調査、決定しておく必要があると思われる。

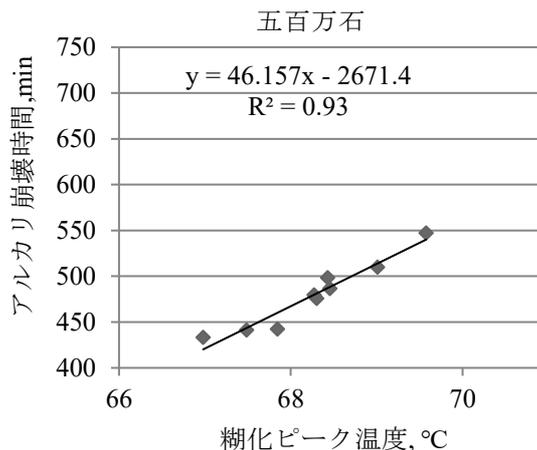


図6 アルカリ崩壊と糊化ピーク温度の関係

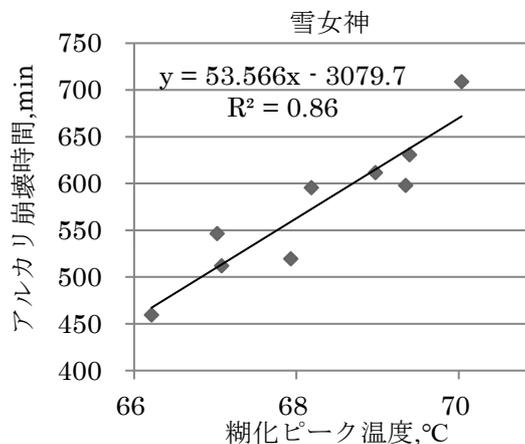
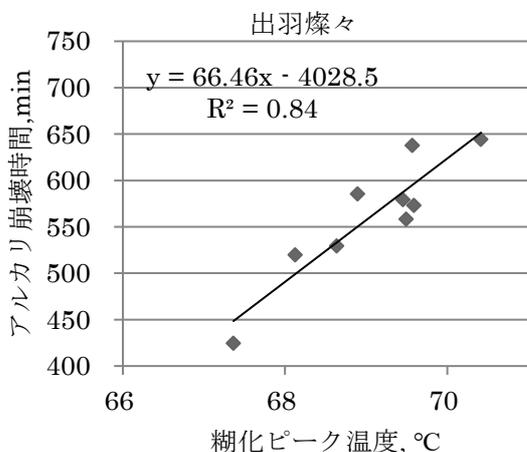


図7 県産2品種のアルカリ崩壊と糊化ピーク温度の関係

#### 4 結 言

本研究で得られた知見は以下のとおり。

- 1) 時系列画像解析で米粒の入ったセル内の分散値を計測することにより、溶解度合を安定して計測できた。
- 2) 恒温条件での試験を行うか、温度補正の検討を行う必要がある。
- 3) 白米水分の影響はなく、精米直後から迅速な判定が可能である。
- 4) 高精白では心白の影響を受けるため、精米歩合70%前後での分析が適している。
- 5) DSC試験の測定値との本手法の評価値に相関が見られた。
- 6) 本手法とDSCの測定値の回帰分析結果には、品種による違いが見られた。

#### 謝 辞

本研究にあたり、DSCの測定にご協力いただいた独立行政法人酒類総合研究所醸造技術研究部門の皆様に深謝いたします。

#### 文 献

- 1) 小関卓也, 奥田将生, 米原由希, 八田一隆, 岩田博, 荒巻功, 橋爪克己: 日本醸造協会誌 99, 591-596 (2004) .
- 2) 米原由希, 小関卓也, 奥田将生, 荒巻功, 橋爪克己: 日本醸造協会誌 100, 650-657 (2005) .
- 3) 奥田将生: 日本醸造協会誌, 110, 732-742 (2015) .
- 4) 奥田将生: 日本醸造協会誌, 110, 812-819 (2015) .

# 蛍光 3 次元センシングを活用した新規果実加工・品質評価技術開発

菅原哲也 城祥子 長俊広 若山正隆\*

Development of new fruit processing and quality evaluation technology utilizing fluorescent 3D sensing

Tetsuya SUGAWARA Sachiko SHIRO Toshihiro CHO Masataka WAKAYAMA\*

## 1 緒言

食品に複数の励起波長を順次走査して照射し、対応して得られる蛍光波長の強度（輝度）は、3次元の膨大な情報量となり（蛍光3次元スペクトル）、食品成分固有の蛍光現象がすべて表現されたものと考えられ、様々な鑑別・定量分析に利用することが可能となる。近年、本技術を食品の微量成分分析や産地判別、品質評価に応用する研究が多数報告されるようになってきている。

本研究では、ブドウ果実の品質評価として、蛍光3次元スペクトルを測定し、果実中に含まれるカテキン・プロシアニジン類の含有量を推定する技術を開発した。さらに、ブドウ果実の凍結保存や加熱加工による品質変化を簡便かつ迅速に評価することを目的とした。

## 2 実験方法

### 2.1 ブドウ分析試料

国内で栽培された緑色種、紫色種、赤色種のブドウ果実（8栽培品種）を試験に用いた（生食用6品種、加工用2品種）。ポリフェノールの抽出は80%エタノール（以下すべてv/v）を用いた。標準試料として使用したポリフェノールはフナコシ（株）より購入した。

### 2.2 総ポリフェノール分析、抗酸化性測定

Folin Denis 法にて総ポリフェノールを分析し、没食子酸換算値として示した。また、分光法にて DPPH ラジカル消去活性を測定し、ブドウ果実試料の抗酸化性を Trolox 相当量として示した。

### 2.3 総カテキン・プロシアニジン定量分析

ブドウ果実の80%エタノール抽出液について、バニリン-硫酸法にて総プロアントシアニジン量を測定し、総カテキン・プロシアニジン量とした（(+)カテキン換算値として示した）。

### 2.4 蛍光3次元スペクトル測定

分光蛍光光度計（(株)島津製作所製, RF-6000）を

使用した。測定条件は励起光 250~800 nm、蛍光波長 250~800 nm とし、波長間隔は 5 nm として 3次元スペクトルを取得した。ポリフェノール標準試料は80%エタノールに溶解して測定し、ブドウ果実に含まれるポリフェノールは80%エタノール抽出液を測定した。ブドウ果実の加熱および凍結試料はメタノール抽出液を測定した。

### 2.5 メタボローム解析

ブドウ果実加熱処理試料をメタノール抽出し、フィルターろ過後、クロロホルム、超純水を加えて分画した。水層に各種内部標準試料を添加し、高速液体クロマトグラフ質量分析計（LC-MS/MS）およびキャピラリー電気泳動質量分析計（CE-MS）にて、極性代謝物並びに糖類を分析した。

### 2.6 ブドウ果実の凍結保存

シャインマスカット果実から軸を除去し、水洗後、気体遮断袋に入れ、-20℃、-35℃、-50℃にて、それぞれ4カ月間凍結保存した。また、果実を1%(w/v)アスコルビン酸ナトリウム溶液に30分間浸漬後、-20℃にて凍結保存した試料を、アスコルビン酸処理-20℃凍結保存試料とした。各凍結果実試料について、メタノールを加えながらホモジナイズ処理し、代謝物成分を抽出した後、蛍光3次元スペクトルを測定した。クラスター解析等の統計処理は、EXCEL 多変量解析 Ver.7 を使用して行った。

### 2.7 ブドウ果実の加熱処理

ブドウ果実（デラウエア、ピオーネ、シャインマスカット）を気体遮断袋に入れ、ウォーターバスを用い、70℃、80℃、90℃にて20分間加熱処理した。加熱処理後は流水で冷却し、ホモジナイズ後、メタノールで代謝物を抽出して、メタボローム解析を実施した。また、デラウエア各温度での加熱試料のメタノール抽出液について、それぞれ蛍光3次元スペクトルを測定した。クラスター解析等の統計処理は、EXCEL 多変量解析 Ver.7 を使用して行った。

\*慶應義塾大学先端生命科学研究所

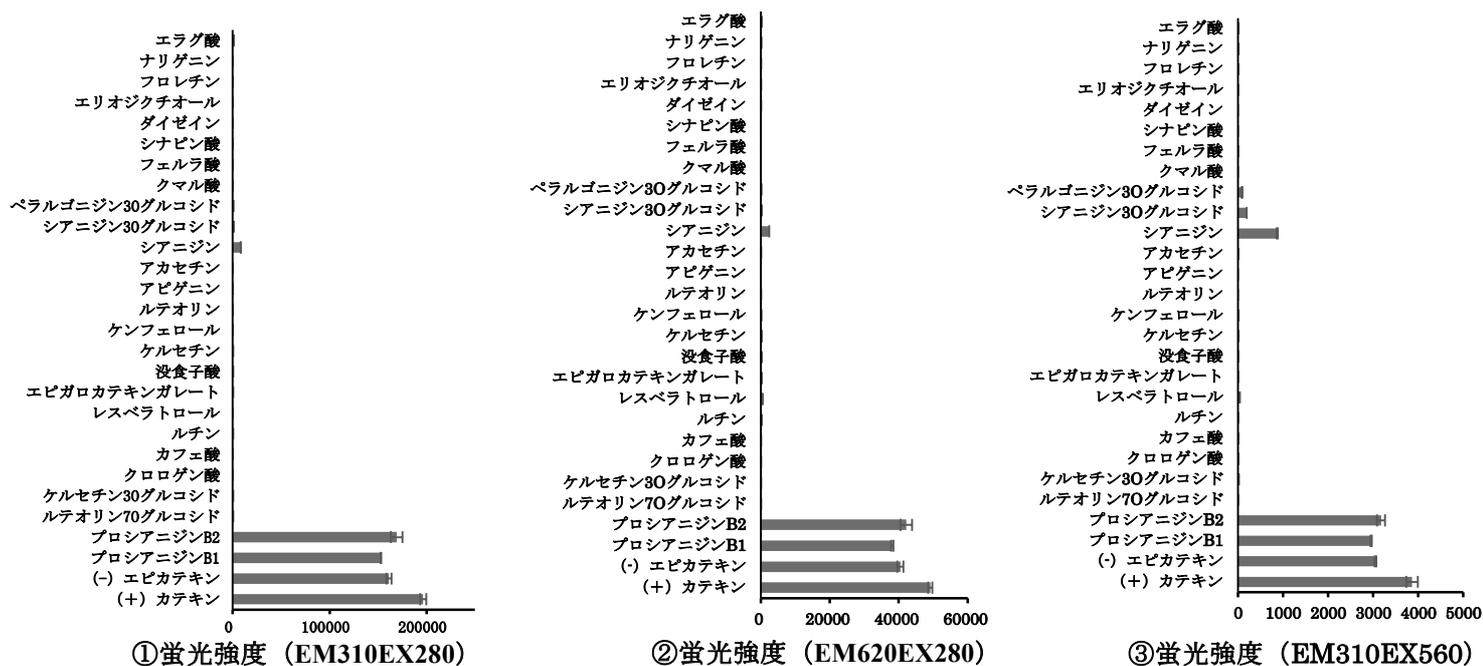


図1 ポリフェノール (28 種) の蛍光 3 次元スペクトル  
 (①EM : 310nm/EX:280nm, ②EM : 620nm/EX:280nm, ③EM : 620nm/EX:560nm)

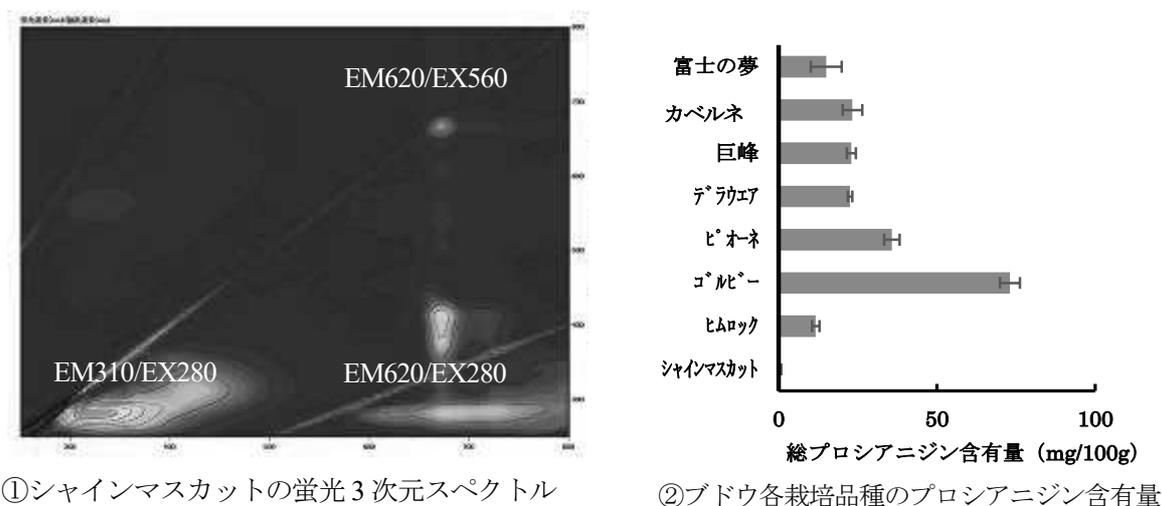


図2 ブドウ果実の蛍光 3 次元スペクトルとプロシアニジン含有量

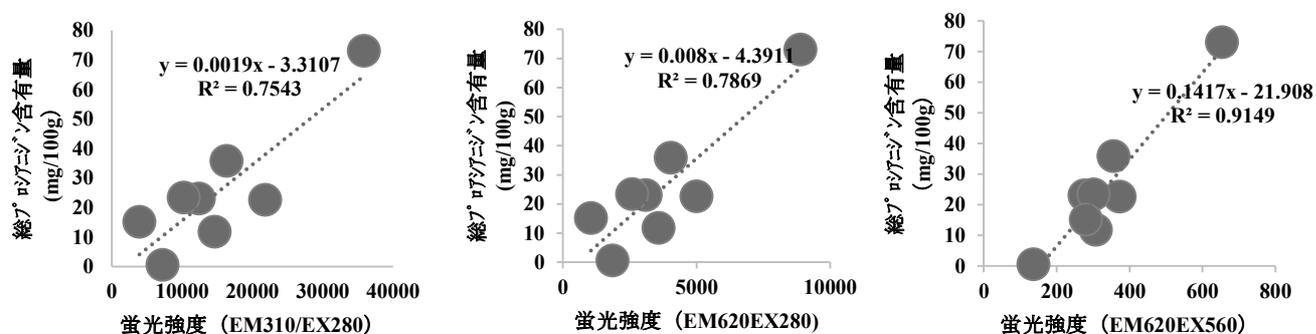
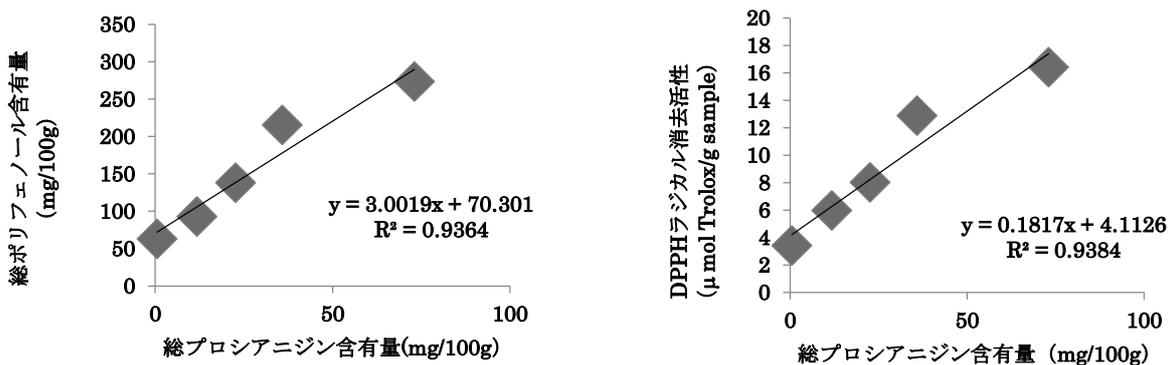


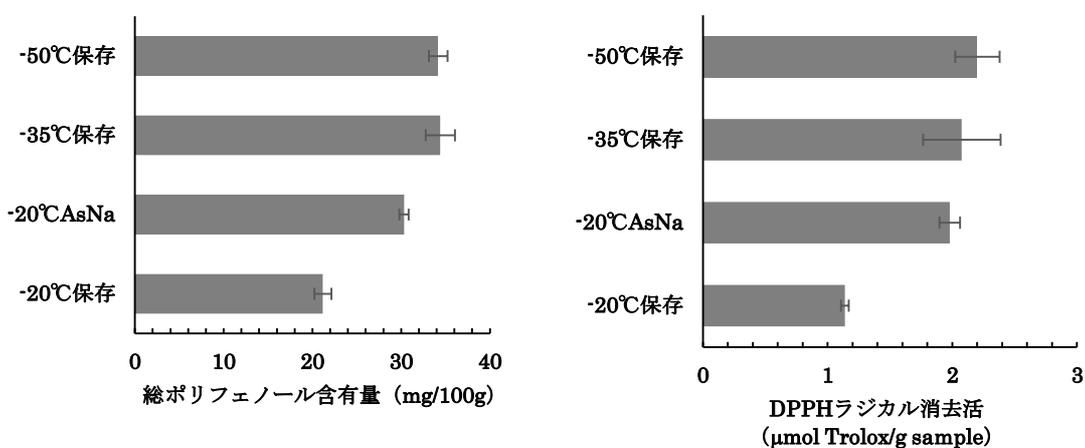
図3 ブドウ果実 (シャインマスカット) の蛍光 3 次元スペクトルとプロシアニジン含有量の相関



①総プロシアニジン含有量と総ポリフェノール

②総プロシアニジン含有量と抗酸化性

図4 ブドウ果実におけるプロシアニジン含有量と総ポリフェノール①、抗酸化性②との相関



①凍結果実の総ポリフェノール含有量

②凍結果実の抗酸化性

図5 各凍結ブドウ果実の総ポリフェノール含有量①、抗酸化性②

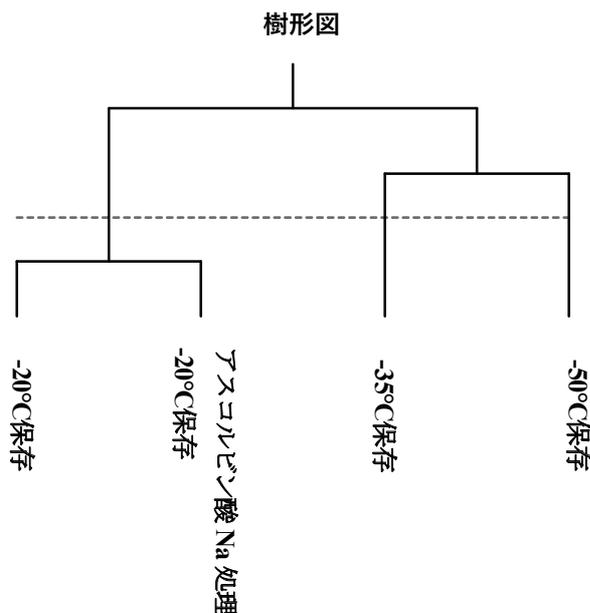


図6 各ブドウ凍結果実の蛍光3次元スペクトル(2次元展開)クラスター解析

サンプル間の距離計算：基準値のユークリッド距離 クラスター間の距離計算：ウオード法

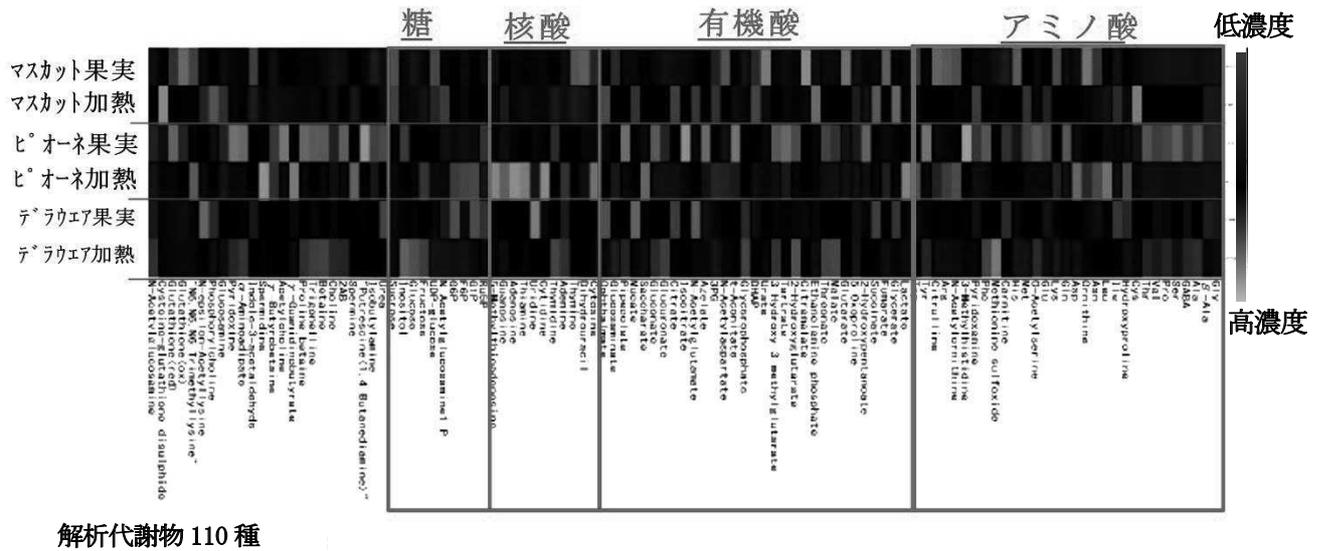


図7 各ブドウ加熱試料のメタボローム解析（ヒートマップ）

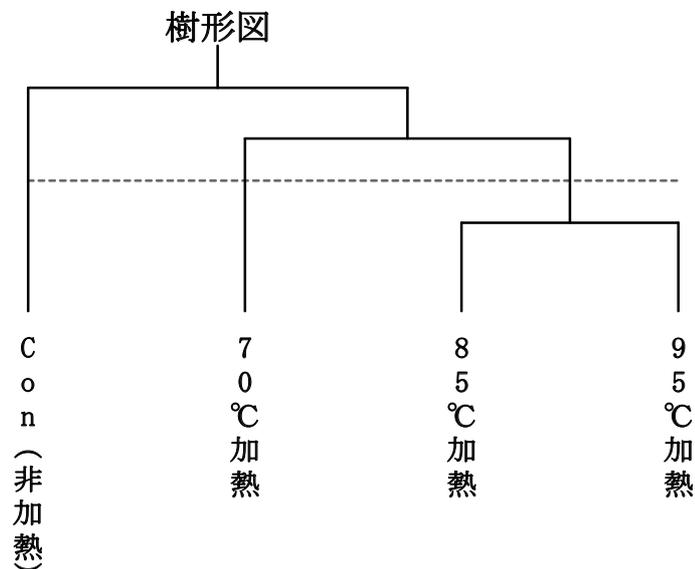


図8 各ブドウ加熱試料の蛍光3次元スペクトル（2次元展開）クラスター解析  
サンプル間の距離計算：基準値のユークリッド距離 クラスター間の距離計算：ウワード法

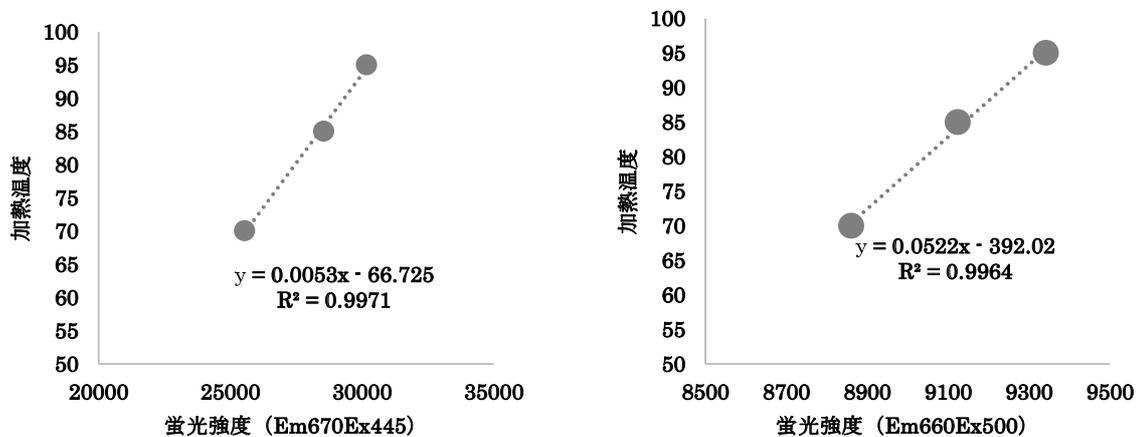


図9 各ブドウ加熱試料の蛍光3次元スペクトルピーク（Em670/Ex445, Em660/Ex500）の蛍光強度と加熱温度

### 3 結果の概要

#### 3.1 ブドウ果実に含まれるカテキン・プロシアニジン類の含有量の推定

ブドウ果実に含まれるプロシアニジン類として、(+ ) カテキン、(- ) エピカテキン、プロシアニジン B1、プロシアニジン B2 等が確認されている。80%エタノールに溶解したポリフェノールの蛍光 3 次元スペクトルを測定したところ、カテキン・プロシアニジン類に特徴的のものとして、EM:310nm/EX:280nm, EM:620nm/EX:280nm, EM:620nm/EX:560nm の 3 ピークを確認することができる (図 1)。また、これら蛍光強度は溶解するプロシアニジン類の濃度に比例して増加する可能性が示唆された。シャインマスカットの蛍光 3 次元スペクトルおよびバニリン-硫酸法にて測定した総プロシアニジン含有量を図 2 に示す。ブドウ果実 80%エタノール抽出液のこれらピーク強度 (EM:310nm/EX:280nm, EM:620nm/EX:280nm, EM:620nm/EX:560nm) と総プロシアニジン含有量との間には比較的高い相関が認められた ( $R^2=0.754\sim 0.915$ ) (図 3)。また、ブドウ果実において、総ポリフェノール含有量と総プロシアニジン含有量、および抗酸化性 (DPPH ラジカル消去活性) と総プロシアニジン含有量との間には高い相関が認められる (図 4)。これらから、ブドウ果実の蛍光 3 次元スペクトルを測定することにより、迅速かつ簡便に総プロシアニジン含有量を測定し、同時に総ポリフェノール含有量や抗酸化性を推定できる可能性が示された。

#### 3.2 ブドウ凍結保存試料の品質評価

シャインマスカット果実を $-20^{\circ}\text{C}$ にて凍結保存すると、果皮は顕著に褐変し、総ポリフェノール含有量、DPPH ラジカル消去活性ともに、 $-35^{\circ}\text{C}$ および $-50^{\circ}\text{C}$ にて保存した果実と比較し、顕著に低値を示した (図 5)。シャインマスカット果実を $-35^{\circ}\text{C}$ および $-50^{\circ}\text{C}$ にて保存した果実は、果皮、果肉ともに鮮やかな緑色を保持した。アスコルビン酸ナトリウム処理後、 $-20^{\circ}\text{C}$ にて保存した果実は、果皮は緑色を保ち、

総ポリフェノール、DPPH ラジカル消去活性の低下が抑制された。各凍結試料の蛍光 3 次元スペクトル解析 (励起・蛍光波長および蛍光強度で 2 次元展開後、クラスター解析) の結果、 $-35^{\circ}\text{C}$ 保存果実と $-50^{\circ}\text{C}$ 保存果実、 $-20^{\circ}\text{C}$ 保存果実とアスコルビン酸ナトリウム処理 $-20^{\circ}\text{C}$ 保存果実において、それぞれクラスターを形成した (図 6)。これらより、蛍光 3 次元スペクトル解析により、凍結保存した果実の状態を、 $-20^{\circ}\text{C}$ や $-35^{\circ}\text{C}$ 保存の果実等と比較して、推察できる可能性が示唆された。

#### 3.3 ブドウ加熱試料の品質評価

各生ブドウ果実および加熱果実試料のメタボローム解析の結果、品種間で加熱処理により増減する代謝物成分は大きく異なっていた (図 7)。デラウェア果実および加熱処理試料の蛍光 3 次元スペクトル解析の結果 (2 次元展開後クラスター解析)、加熱温度が低い果実から、順にクラスターを形成し、ブドウ果実の加熱処理試料について、生果実との近似性を評価できる可能性が示唆された (図 8)。また、蛍光 3 次元スペクトル測定で得られた分析値を 2 次元展開して得られたピーク EM:670nm/EX:445nm, EM:660nm/EX:500nm) の蛍光強度を縦軸、加熱温度を横軸にプロットすると、高い相関が認められた (図 9)。ブドウ果実試料の蛍光 3 次元スペクトルを測定することにより、加熱履歴 (加熱処理の温度や時間) を推測できる可能性が示唆された。

### 4 まとめ

- 1) 蛍光 3 次元スペクトルを測定することにより、ブドウ果実に含まれる総プロシアニジン含有量を迅速かつ簡便に推定する技術を開発した。ブドウ果実の総プロシアニジン含有量を測定することで、総ポリフェノールおよび抗酸化性を推定できる可能性が示唆された。
- 2) 蛍光 3 次元スペクトルを測定することにより、凍結保存や加熱処理したブドウ果実の品質を推定できる可能性が示唆された。

# 加熱処理ラ・フランスの軟化抑制

野内義之 長俊広 城祥子 対馬里美

Food Texture Control of cooked ‘La France’ Pears

Yoshiyuki NOUCHI

Toshihiro CHO

Sachiko SHIRO

Satomi TSUSHIMA

## 1 緒 言

山形県はセイヨウナシの主要産地であり、中でも主力品種であるラ・フランスは、香りに優れ、加えてなめらかな肉質を有する魅力的な素材である。セイヨウナシは樹上では完熟せず、収穫された後に追熟過程を経ることで果肉が軟化する。この果肉の軟化が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。市場で認知されているこの生果実のおいしさを加工品へ十分に活かすためには、適切な加工条件の検討と新たな技術開発が重要である。一方、加工食品の製造において、加熱加工は殺菌などの工程で不可欠である。この加熱加工が果肉を軟化させるため、食べ頃の肉質となった果実を加工原料に用いると、過度に軟化した製品になってしまう。これらを踏まえて、より高品質なセイヨウナシ加工品を開発するためには、加熱加工後の食感を生果実の食べ頃に近づけることが重要である。

そこで本研究では、加熱条件ごとにラ・フランス果肉の軟化程度を定量的に把握し、加熱加工における軟化抑制方法を検討した。

## 2 実験方法

### 2.1 供試果実

山形県村山地域で栽培され、収穫後冷蔵保存したラ・フランスを用いた。追熟処理はインキュベーター内で温度を  $10^{\circ}\text{C}$ <sup>1)</sup>とし、追熟日数は一週間ごと 7, 14, 21, 28, 35 日の 5 条件とした。

### 2.2 加工適期の検討

追熟処理したラ・フランス果実は、縦に 8 等分し、除芯および剥皮した後、 $85^{\circ}\text{C}$ 設定の湯浴にて、30 min の加熱処理を施した。また、同様に剥皮処理した果肉に既報<sup>2)</sup>のとおりカルシウ

ム溶液を浸透させ、加熱処理を施した。

果肉硬度は、クリープメータ (RE2-33005B, (株)山電製)を用いた貫入試験により評価した。加熱後の果肉は赤道部から厚さ 15 mm の切片を切り出し、測定用試料とした。プランジャーは直径 3 mm の円柱状、樹脂製のものを使用し、測定用試料の赤道面中央から縦方向に試験速度  $0.5\text{ mm/s}$  で貫入させた。得られる荷重-距離曲線より破断時の荷重値 (以下果肉硬度とする) を求めた。

### 2.3 加熱処理条件 (温度, 時間) と軟化程度の定量化

果肉硬度値  $1.5\sim 3.5\text{ N}$  に追熟処理したラ・フランス果実を加工適期の検討と同様に剥皮、カルシウム溶液を浸透処理し、加熱試験に供した。加熱処理条件は、レトルト加工ではレトルト食品用オートクレーブ (SR-240, (株)トミー精工製)を用い、加熱温度を  $100, 110, 120, 130^{\circ}\text{C}$  の 4 条件について、加熱時間  $10\sim 30\text{ min}$  の加熱試験を行った。オーブンによる加工ではスチームコンベクションオーブン (LPC-6, RATIONAL 製)を用い、加熱温度を  $180, 200, 220^{\circ}\text{C}$  の 3 条件について、同様に加熱時間  $10\sim 30\text{ min}$  の加熱試験を行った。それぞれ加熱処理後に果肉硬度を測定し、果肉の軟化程度を定量的に把握するとともに、カルシウム剤による軟化抑制効果を評価した。

## 3 実験結果および考察

### 3.1 加工適期の検討

追熟処理に伴う果肉の軟化と加熱処理による軟化、カルシウム剤による軟化抑制効果を追熟状態ごとに検討した。

図 1 に追熟および加熱による果肉硬度の変化を示す。追熟期間中、果実は非常に硬い未熟か

【平成 28~令和 2 年度 革新的技術開発・緊急展開事業 (うち先導プロジェクト)】

ら始まり、日数が過ぎるにつれ過熟状態まで変化した。生食に適するのは21日の試験区であり、35日の試験区では腐敗果の発生も見られた。果肉硬度は追熟日数の経過と共に低下し、7日と14日の試験区間で大きな低下が見られ、以降の変化は小さかった(図1.生果実区)。追熟による果肉の変化はある程度の弾性と脆さを保持しながら軟化していた<sup>3)</sup>。

各追熟処理した果肉を85°C設定の湯浴にて、30 minの加熱処理をしたところ、果肉硬度は加熱前の半分程度に低下した(図1.対照区)。既報<sup>3)</sup>で評価した弾性率、破断歪率等の力学的特性からも、加熱処理による肉質の変化は追熟過程の軟化とは異なり、張りがなく、容易に崩れていくものであった。このことから、加熱加工による軟化の改善が果肉のおいしさを保持するためには重要と考え、次にカルシウム剤の軟化抑制効果を検討した。

カルシウム剤を浸透していない対照区と比べて、カルシウム溶液を浸透した果肉は、全ての追熟期間で加熱後も高い果肉硬度値を示した(図1.Ca浸透区)。また、追熟期間の短い7日と14日の試験区の方が21日以降の試験区に比べ、加熱後の軟化抑制効果が大きかった。カルシウム剤は、果肉のペクチン質と反応して加熱後の硬さを保持させる<sup>4), 5)</sup>。一方、セイヨウナシは追熟によりペクチン質が分解、可溶化することで果肉が軟化する<sup>6), 7)</sup>。7, 14日の試験区の方が、軟化抑制効果が大きかった理由として、追熟過程でペクチン質の性状が変化し、カルシウム剤の軟化抑制効果に差が表れたと考える。

以上より、本試験の追熟条件では追熟日数14から21日の試験区でカルシウムの軟化抑制が効果的となるため、この時期を加工適期とした。この時期は果肉硬度の低下と共にラ・フランスの特徴である香気成分の増加が始まる<sup>8)</sup>。可食適期よりもやや硬さが残る状態であるため、剥皮、果肉のカット等が容易であった。加工食品利用において重要な作業性の面からもこの時期の追熟状態が加工に適していた。

### 3.2 加熱処理条件(温度、時間)と軟化程度の定量化

次に、加工適期とした試験区の果肉硬度値を基に、1.5~3.5 Nのラ・フランスを選果し、加熱処理条件に対するカルシウム剤の軟化抑制効

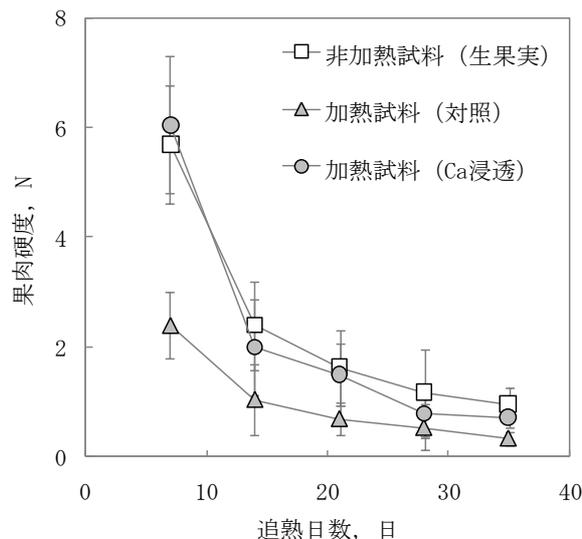


図1 追熟および加熱による果肉硬度の変化

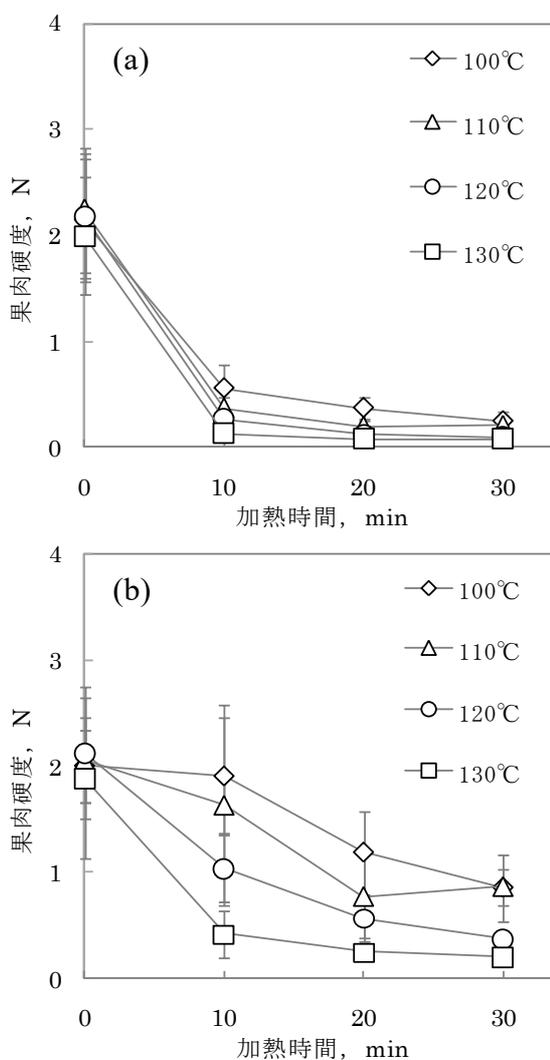


図2 レトルト加熱による果肉硬度の変化  
a: 対照 (Ca 剤なし), b: Ca 剤浸透試料

果を検討した。加工食品において、殺菌条件は安全性を担保するために重要であり、加熱温度と時間は製品ごとに決められている場合が多い。セイヨウナシ果肉が多様な加工食品に利用されるためには、実際の加熱・殺菌工程を想定した加工条件で軟化程度を把握することが必要と考えた。その中で比較的加熱による負荷の大きいレトルト加熱, オープン加熱について検討した。

図2にレトルト加熱による果肉硬度の変化を示す。レトルト加熱による果肉硬度の変化では、各試験区とも加熱により軟化したものの、カルシウム剤の浸透した試験区は果肉硬度値が高く、軟化抑制効果が示された(図2b)。また、加熱温度が高く、加熱時間が長くなる程、カルシウム剤の軟化抑制効果は小さくなり、条件によっては食べ頃の生果実よりも柔らかい果肉に変化してしまった。加圧下、液中で加熱処理するレトルト加工では果肉への負荷も大きく、カルシウム剤を浸透していない試料では果肉に割れが生じた。これに対し、カルシウム溶液を浸透した試料では、形状が保持されていた。

図3にオープン加熱による果肉硬度の変化を示す。オープンによる加熱条件下では、レトルト加工に比べ加熱時間の経過に伴う果肉硬度値の低下は少なく、カルシウム溶液を浸透した試料の軟化抑制効果も大きかった。外観は、一部の試料に焦げた部分が見られたため、更に負荷の大きい加熱条件による試験は行わなかった。

#### 4 結 言

ラ・フランス果肉の加熱による軟化程度の把握と軟化抑制方法について検討した結果、以下の知見が得られた。

- 1) 本試験の追熟条件における加工適期は、カルシウム剤の軟化抑制効果を指標に追熟日数を基に14から21日とした。
- 2) レトルト加工では、カルシウム剤による軟化抑制効果と形状保持効果が得られた。
- 3) オープン加熱では、レトルト加工に比べ高い軟化抑制効果が得られた。

#### 謝 辞

本研究は農研機構生研支援センター「革新的技術開発・緊急展開事業(うち先導プロジェクト)」の支援を受けて行ったものの一歩である。

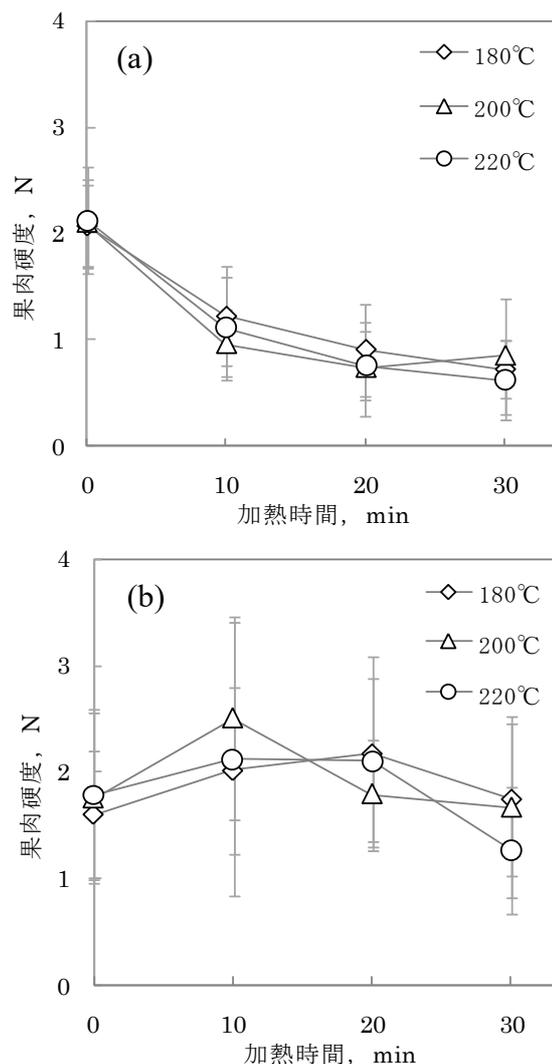


図3 オープン加熱による果肉硬度の変化  
a: 対照 (Ca 剤なし), b: Ca 剤浸透試料

ここに記し関係各位に謝意を表する。

#### 文 献

- 1) 佐藤康一 他:山形県立園芸試験場研究報告,10,23-41 (1993).
- 2) 野内義之:果実日本, 75(7)88-91 (2020).
- 3) 野内義之, 対馬里美:山形県工業技術センター報告, No.4894-97 (2016).
- 4) 渕上倫子他:日本調理科学誌,40(1)1-9(2007).
- 5) 山野善正監修:進化する食品テクスチャー研究,(株)エヌ・ティー・エス,2011,305 項.
- 6) 荒木忠治 他:日本食品保蔵科学会誌,27(6), 343-347(2001).
- 7) 荒木裕子,山本直子:聖徳栄養短期大学紀要,No24,17-22(1993).
- 8) 新野清, 飛塚幸喜:東北農業研究, 56 169-167(2003).

# 県産ぶどう由来野生酵母の特性について

村岡義之 対馬里美

Characterization and Isolation of Wild Yeasts from Grapes Cultivated in YAMAGATA pref

Yoshiyuki MURAOKA Satomi TSUSHIMA

## 1 緒言

山形県は山梨，長野に次ぐぶどう収穫量を誇り，日本有数のワイン産地である。2021 年末には，国内のワイナリー数は 400 場を超えるとされ，県内のワイナリー数も 18 場となり，今後も県産ぶどうを使用したワイナリー新設は続くと考えられる。また，2019 年には EU との経済連携協定（EPA）締結により，地理的表示の相互保護や，ワイン醸造工程の相互承認などの動きがあることから，海外産ワインとの競争はさらに激しくなると思われる。

フランスブルゴーニュ地域などでは古くから，ぶどうに付着した微生物群を積極的に利用しており，それがワインの香りと味わいに，地域独自の個性を与えると考えられてきた。日本でも，ワイン醸造に用いられるぶどうに付着した酵母に関する研究<sup>1)</sup>やワイン醸造に適した酵母選抜<sup>2)</sup>は古くから実施されている。

このような背景の中，本研究では，山形県内で栽培されたぶどうから分離した野生酵母の特性について解析を行ったので報告する。

## 2 実験方法

### 2.1 県産ぶどうからの酵母分離

ぶどうのサンプリングは，村山・最上・庄内地区で 2018 年と 2019 年に行った。分離源は収穫時期が最も早い 8 月の無核デラウェアから，最も遅い 11 月のヤマブドウまで，白ぶどう 4 品種（デラウェア，ソーヴィニヨンブラン，セミヨン，シャルドネ）と赤ワインに適した黒ぶどう 5 品種（ピノ・ノワール，メルロー，カベルネ・ソーヴィニヨン，マスカット・ベーリー A，ヤマブドウ）とした。ぶどう栽培方法として，棚仕立てについては X 字型整枝長梢剪定，一文字整枝短梢剪定，改良スマートマイヨルガ

一および改良ジェノバダブルカーテン，垣根栽培については長梢剪定ギョダブル整枝，短梢剪定コルドン整枝である。

### 2.2 ぶどう由来野生酵母の菌数と成分測定

ぶどうを無菌的にサンプリングし，滅菌したガラス容器内で果粒と果梗約 300g を丸ごと搾汁し，リン酸緩衝生理食塩水にて適宜希釈した後，クロラムフェニコールを 100ppm 加えたポテトデキストロース寒天培地（日水製薬製）に接種し，ぶどうに付着した酵母数を計測した。また，搾汁果汁については，pH（堀場アドバンスドテクノ製 D-51），Brix 糖度（アタゴ製 PR-101）を測定した。

### 2.3 野生酵母の特性解析と酵母選抜試験

2.2 の手法にてポテトデキストロース寒天培地に生育したコロニー集落の色と形状の異なる菌をシャーレ 1 枚あたり 5 株ほど釣菌し，YM 液体培地にて培養，集菌し，凝集性と偽菌糸有無を確認した。分離した酵母は，グリセロールに懸濁させ，-80℃の超低温フリーザーにて凍結保存したものをストック株とした。分離酵母については，顕微鏡観察及び高アルコール耐性（エタノール 10vol%）と低温（約 11℃）での生育能について解析を行った。発酵特性が良好な株については，サッカロマイセス選択培地（1% ラフィノース，0.67% Yeast Nitrogen Base，8% エタノール）による糖資化性能を確認した後に，ID32C アピ（バイオメリュージャパン製）にて簡易同定を実施した。その後，優良な株については，MALDI Biotyper®（ブルカージャパン製）による菌種同定を行い，IR Biotyper®（ブルカージャパン製）により系統解析を実施した。

### 3 実験結果および考察

#### 3.1 ぶどう品種や栽培条件による野生酵母菌数の違い

表 1 に 2018 年、表 2 に 2019 年にサンプリングした白と黒ぶどう品種について、それぞれ搾汁直後の一般成分ならびに酵母数を計測した結果を示す。その結果、ワイン専用品種であるシャルドネとセミヨンは、収穫時期が遅くなるほど酵母数が増加することが確認出来た。また、ワイン醸造に用いられる主なぶどう品種には、欧州系ぶどう品種、ヤマブドウ品種、北米品種の 3 種があるが、果皮が厚い品種や、耐病原性が強い品種ほど、酵母数が少ない傾向が見受けられた。特に、生食用として無核化处理されたデラウェアでは、酵母数が少ない傾向にある。さらに、同じ園地の同じ区画では、ぶどう品種が異なってもコロニー形状が似た酵母が多

く散見されていたが、成熟期が早いぶどうの品種の方が酵母数は多くなっていた。

また、カベルネ・ソーヴィニオンについて、同日に収穫し、酵母数を比較したところ、垣根栽培の方が棚栽培より明らかに多く、垣根栽培が棚栽培よりも成熟が早い傾向と一致した。また、長梢剪定の方が短梢剪定よりもわずかであるが多く野生酵母が見受けられた。各ぶどう搾汁液の Brix 糖度と pH を測定したところ、長梢剪定の搾汁の方が短梢剪定より Brix 糖度も pH も高い傾向が見受けられ、より完熟している傾向にある。この結果から、ぶどうの成熟度と野生酵母の数には相関関係があると思われる。ぶどうの酵母着生の程度は品種や産地によって異なることとされていることから、ぶどうの栽培方法が影響する可能性は高いと考えられた。

表 1 県内地域で栽培されたぶどうに付着した酵母数及び搾汁果汁成分  
(A: 2018 年サンプリング, B: 2019 年サンプリング)

A							
品種名	栽培地	仕立て方法	サンプリング日	酵母数 [cfu/mL]	糖度 [° Brix]	pH	傘
デラウェア(無核)	寒河江市	棚X型	8月 7日	$5.3 \times 10^2$	22.8	3.62	○
デラウェア(有核)	寒河江市	棚X型	9月 20日	$8.0 \times 10^3$	21.1	3.62	○
ソーヴィニオン・ブラン	上山市	棚一文字	8月 29日	$8.5 \times 10^3$	16.7	3.20	○
ピノ・ノワール	上山市	棚スマート	8月 29日	$1.4 \times 10^4$	19.0	3.37	○
ヤマブドウ	新庄市	棚カーテン	9月 20日	$2.0 \times 10^3$	15.7	2.83	—
シャルドネ	新庄市	棚カーテン	9月 20日	$4.9 \times 10^4$	14.4	3.25	—
シャルドネ	天童市	垣根短梢	10月 1日	$2.6 \times 10^5$	18.5	3.67	—
シャルドネ	寒河江市	垣根長梢	10月 4日	$5.1 \times 10^5$	18.7	3.40	—
セミヨン	新庄市	棚カーテン	9月 20日	$3.6 \times 10^4$	15.6	3.21	—
セミヨン(12年生)	寒河江市	垣根長梢	9月 20日	$3.2 \times 10^4$	19.7	3.49	—
セミヨン(7年生)	寒河江市	垣根長梢	10月 4日	$3.1 \times 10^5$	19.4	3.42	—

B							
品種名	栽培地	仕立て方法	サンプリング日	酵母数 [cfu/mL]	糖度 [° Brix]	pH	傘
メルロー	鶴岡市	垣根長梢	9月 4日	$5.0 \times 10^2$	16.0	3.26	—
ピノ・ノワール	鶴岡市	垣根長梢	9月 4日	$9.0 \times 10^3$	17.4	3.30	—
シャルドネ	鶴岡市	垣根長梢	9月 4日	$2.3 \times 10^4$	16.1	3.32	—
マスカット・ベリーA	朝日町	棚X型	11月 4日	$1.3 \times 10^6$	20.0	3.64	—
カベルネ・ソーヴィニオン	寒河江市	棚一文字	11月 14日	$1.2 \times 10^5$	21.4	3.66	—
カベルネ・ソーヴィニオン	寒河江市	垣根短梢	11月 14日	$2.4 \times 10^5$	22.3	3.47	—
カベルネ・ソーヴィニオン	寒河江市	垣根長梢	11月 14日	$7.8 \times 10^5$	22.9	3.57	—

### 3.2 分離野生酵母の特性

図 1 に一週間自然発酵後の培地写真を示す。搾汁直後には糸状菌が存在するが、酵母が製成するアルコールにより糸状菌は淘汰され、真菌はほぼ酵母に占められていた。今回、県内 6 カ所、12 区画から野生酵母 216 株を分離し、170 株についてその特性を解析した。主な酵母の顕微鏡写真を図 2 に示す。発酵初期のもろみから得られた培地コロニーの生育度合いや酵母の形状は多種多様であり、娘細胞と母細胞が連結した偽菌糸を持つ酵母や、酵母様真菌も多くみられた。分離した酵母については、ほぼ出芽酵母であったが、その中でも分裂酵母が 2 か所の園地から 10 株ほど確認された。また、分離した野生酵母のうち、21 株が強いアルコール耐性を示した。そのうち 14 株は低温での高い生育能を示した。

### 3.3 ぶどう由来優良酵母の選抜

海外の銘醸地に限らず、伝統的な発酵食品の製造現場では、これまで発酵力の強いサッカロマイセス属が優良酵母として選抜されてきた。そこで、強いアルコール耐性を持つ分離株 21 株について、サッカロマイセス選択培地生育能及び簡易同定を行ったところ、5 株がサッカロマイセス属と推測された。次に、これらについて菌種同定を行い、系統群解析を行った結果を図 3 に示す。対照菌株として、ワイン市販酵母 (EC1118™, ICV-OPALE™) と清酒酵母 (きょうかい酵母®701) を用いたところ、ワイン酵母の系統 3 株ならびに清酒酵母の系統 1 株の計 4 種の *Saccharomyces cerevisiae* を取得出来た。

系統解析結果については、さらなるデータの積み重ねとクラスター分析を行っていく必要がある。

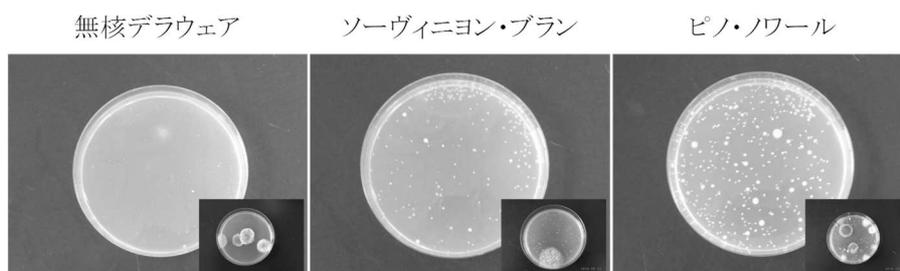


図 1 一週間自然発酵後のポテトデキストロース寒天培地写真 (右下は搾汁直後)

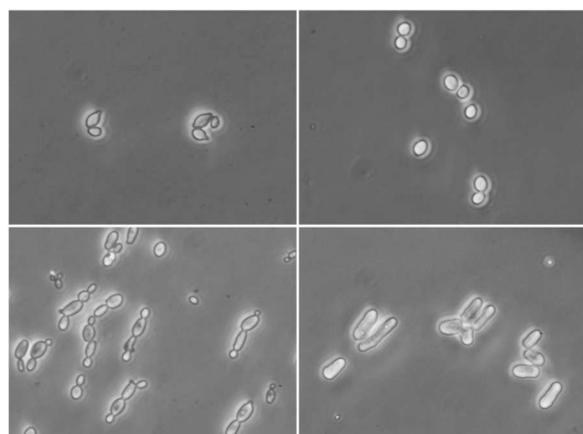
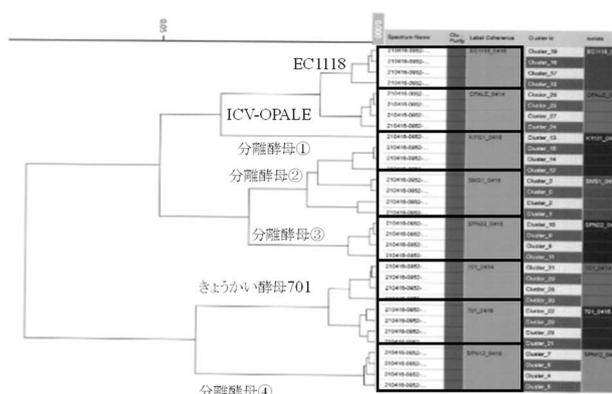


図 2 分離した野生酵母の顕微鏡写真



#### 4 結 言

本研究を行った結果,以下の知見が得られた。

- 1) ぶどうの栽培方法によって酵母数は異なるが,ぶどうが成熟するにつれて酵母数は増加する。
- 2) 同じ園地でも,ぶどうの品種やぶどうの栽培方法によって酵母数が異なる。
- 3) ぶどう 10 品種から 216 株の酵母を分離, 170 株の酵母について特性解析を行い, 4 系統の *Saccharomyces cerevisiae* の酵母を取得した。

#### 謝 辞

微生物分離源を提供いただきました, 山形県農業総合研究センター園芸農業研究所, 最上総合支庁農業技術普及課産地研究室, 県内ワイナリー様, 醸造用ぶどう栽培者様にこの場をお借りしまして感謝申し上げます。

#### 文 献

- 1) 坂口謹一郎：日本園芸雑誌, 11(1934)29.
- 2) 坂口謹一郎, 森貞信, 鎮目淑夫：日本農藝化学會誌, 13(1937)713.

## 抄 録 / 論 文 発 表

### TSV 構造配線の MEMS ロゴスキーコイル型電流センサ

渡部善幸 加藤睦人 矢作徹 村山裕紀 吉田賢一\* 指田和之\* 池田克弥\* 池田康亮\* 竹森俊之\*

エレクトロニクス実装学会誌 (vol.24, no.1, 2021)

パワーデバイスの電流検知を目的に、TSV(貫通配線)電流端子を有する MEMS ロゴスキーコイル型電流センサを作製した(10×10×0.3mm<sup>3</sup>)。TSV 電流端子に電流変化率(di/dt)10A/μs一定とし、最大電流50Aまで5Aごとに電流検知特性を評価したところ、線形的に検知できることを確認した。また、電流の立ち上がりレート(di/dt)が最大100A/μsまで10A/μsごとの電流を中央貫通部に印加したところ、di/dtに対して良好な比例関係で電流検出できることを確認した。

\*新電元工業株式会社

### Preparation of sample solutions using nanoimprint films for quantitative X-ray fluorescence analysis by thin film fundamental parameter method

Y. Konyuba\*, H. Onodera\*, T. Yahagi

Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 177(2021)106068

液体中のミネラル成分を蛍光 X 線分析(XRF)するために、様々な試料調整法が提案されている。従来から広く用いられている濃縮法では、調整された乾燥残渣が不均一であることが課題である。本研究では均一な乾燥残渣を得るため、熱ナノインプリント法を用いてナノインプリントフィルムを作製した。このナノインプリントフィルムを用いた試料調整により、乾燥残渣が薄く均一に形成されることが分かった。また、本試料調製に XRF で用いられる定量分析法であるファンダメンタルパラメータ(FP)法を適用し、飲料水に含まれるミネラル成分を分析した結果、認証分析値や誘導結合プラズマ発光分光分析値に近い分析値を得ることができた。

\*日本電子株式会社

### 構造色呈色を目指した MEMS 微細多段フィン構造を型に用いた樹脂材料への熱インプリント転写と離型特性評価

矢作徹 山田直也 村山裕紀 加藤睦人 渡部善幸 伊藤浩志\* 峯田貴\*

表面技術, 72(3), 170(2021)

本研究では、スパッタリング、ドライエッチング、ウエットエッチング等の MEMS プロセスを用いて Si 基板上に、波長選択的な反射特性(構造色)を示すモルフォ蝶の鱗粉構造に類似した数 μm ピッチのリッジ(筋)構造、および 0.2 μm ピッチの斜め微細多段フィン構造を作製し、作製した基板を型に用いた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。シクロオレフィンポリマ(COP)、およびポリメチルメタクリレート(PMMA)への形状転写を行ったところ、0.2 μm ピッチの斜め微細多段フィン構造が樹脂に転写された。さらに PMMA 成形品について光学特性評価を行ったところ、400~600 nm の波長領域で他の波長域よりも強い反射特性を示し、モルフォ蝶の鱗粉構造に類似した特徴を確認した。

\*山形大学

## 抄 録 / 口 頭 発 表

### MEMS ロゴスキーコイル型電流センサの電流経路依存性

渡部善幸 加藤睦人 矢作徹 村山裕紀 吉田賢一\* 指田和之\* 池田克弥\* 池田康亮\* 竹森俊之\*

第 37 回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム (2020.10.27)

パワーデバイスの電流検知を目的とした TSV (貫通配線) 構造を有するロゴスキーコイル型電流センサを開発した。TSV の数および配置の異なる 3 種類の電流端子を有するデバイスを試作し、通電電流の経路依存性を調べた。その結果、いずれの電流端子でも通電電流に対して比例的に電流検出可能であるが、電流経路によって感度が異なることがわかった。電流端子と基板間の容量結合や、磁気結合による影響と考えられることを示唆した。

\*新電元工業株式会社

### 旋回構造の戻りコイルを有する MEMS ロゴスキーコイル型電流センサ

渡部善幸 加藤睦人 矢作徹 村山裕紀 山田直也 吉田賢一\* 前原謙一\* 福田祐介\* 指田和之\* 池田克弥\* 池田康亮\* 竹森俊之\*

第 82 回応用物理学会秋季学術講演会 (2021.9.23)

外部磁界補償用の戻りコイルを有する MEMS ロゴスキーコイル型電流センサを作製した。電流を検知する旋回コイルは、時計回りに電流検出コイルを形成し、終端から反時計回りに旋回しながら戻りコイルを形成することで、外部磁界をキャンセルしながら電流検知する構造とした。コイルはシリコン基板を貫通させ、めっきした配線で 135 巻形成した。スルーレート (電流変化率) および最大電流値に対して比例した電流検出を実現した。

\*新電元工業株式会社

### 正弦波圧力振動による平行円板間流れに関する研究

加藤俊哉\* 中西為雄\* 小金澤尚良\* 齋藤潤一\*\* 三澤孝夫\*\* ペトルス・ヤサヤ・サモリ\*\* 加

藤睦人 渡部善幸

日本機械学会第 98 期流体工学部門講演会 (2020.11.13)

平行円板の片方の超音波振動によるスクイズ流れについて検討した。振動数が大きいとき、圧縮性の効果が顕著になり、振動面の変位変化による圧力変化は流体の密度と音速と振動速度の積になる。流れを非圧縮性と近似する場合、圧力振動による境界条件を与える必要がある。正弦波圧力振動による平行円板間液膜の軸対称流れの解析を行い、① 慣性項の有無、② 変位振動と圧力振動の場合の違いについて検討した。

\*山形大学, \*\*スズキハイテック株式会社

### 超音波噴霧における複数メッシュ穴からの液滴形成過程の数値シミュレーション

中西為雄\* 小坂勘太\* 齋藤潤一\*\* 三澤孝夫\*\* ペトルス・ヤサヤ・サモリ\*\* 加藤睦人 渡部善幸

日本機械学会第 98 期流体工学部門講演会 (2020.11.13)

これまで我々は超音波噴霧の単一メッシュ穴からの液滴形成過程に焦点を絞り、OpenFOAM を活用して軸対象モデルの解析を行い、流れの基本特徴を明らかにしてきた。本発表では、噴霧した液滴の干渉を調べるため、三次元モデルでの解析を行った。円錐台形状を有する複数のメッシュ穴からの液滴形成過程の数値シミュレーションを行い、それぞれの穴から噴出したジェット、及び生成された液滴の干渉を検討した。

\*山形大学, \*\*スズキハイテック株式会社

### MEMS プロセスを用いた斜め多段フィン構造の形成と構造転写の検討 (第 3 報)

矢作徹 山田直也 加藤睦人 渡部善幸 峯田貴\*

(一社) 表面技術協会第 143 回講演大会 (2021.3.4)

本研究では、MEMS プロセスを用いて Si 基板上に数  $\mu\text{m}$  ピッチのリッジ (筋) 構造、および 0.2  $\mu\text{m}$  ピッチの斜め多段フィン構造を作製

した。作製した基板を型に用いた熱インプリントにより、ポリエチレン (PE) 樹脂への形状転写について検討した。その結果 0.2  $\mu\text{m}$  ピッチの極細構造が PE に転写されることを確認した。さらに光学特性評価を行ったところ、400~600 nm の波長領域で強い反射特性を示した。しかしながらこれまでの樹脂 (シクロオレフィンポリマ、ポリメチルメタクリレート) に比べて反射強度が小さく、シミュレーションによる最適な構造の検討が必要である。

\*山形大学

### タフテッドパイルカーペットの圧縮における逆緩和特性と官能評価の検討

千葉一生

消費製品消費科学会 年次大会 (2021.6.19)

改質処理をした羊毛を用いたハンドタフテッドカットパイルカーペットの風合いの定量化を目的に、一対比較法での触覚による官能評価および、圧縮試験による逆緩和特性を評価した。

「ふっくら」「押し硬い」、「弾力がある」風合いと逆緩和特性との相関関係を分析すると、これらは逆緩和時間 ( $t_2$ ) と相関係数 0.9 以上となり、逆緩和特性を評価することで風合い値として活用できる可能性を見出した。

### OntoIS を用いたイノベーション解析 — 中小企業を事例として —

三井俊明 古川柳蔵\*

研究・イノベーション学会 第 35 回年次学術大会 (2020.10.31)

県内中小企業の 8 つのイノベーション事例を対象に、オントロジー工学を応用し、イノベーションプロセスとイノベーションの主体者の思考を明示化する方法を検討した。目標とする行為を方式と行為に細かく分解していく行為分解木を作成し、どの行為に制約や不具合が発生し、どの行為や方式に新しい価値が生まれたかを明示化した。また、それらの関係性を考察した。試作を繰り返した後 OntoIS と呼ぶ記述方法と手順書を作成した。

\*東京都市大学環境学部

### 山形県産主要ブドウ果実に含まれるポリフェノールおよび代謝物の品種間差異

菅原哲也 若山正隆\*

日本食品科学工学会第 67 回大会 (2021.8.27)

ブドウ (*Vitis spp.*) はブドウ科ブドウ属の慢性植物であり、果皮の色で紫色種、赤色種、緑色種に大別される。山形県はブドウの生産量が全国第 3 位であり、特にデラウエアは国内流通量の約 70% を占めている。本県のデラウエアは、他県の産地と異なり、平均気温が最も高い、8 月に収穫の最盛期を迎え、種は無く、食味に優れた特徴がある。しかしながら、デラウエアを含め、本県で栽培されるブドウ栽培品種について、果実の呈味性や生理活性に寄与する成分特性の詳細な研究成果は、これまで報告されていない。

本研究では、本県で栽培される、主要なブドウ栽培品種の代謝物を、網羅的に解析したので報告する。

\*慶應大先端研

### 蛍光 3 次元スペクトル測定技術を活用したブドウ果実品質評価

菅原哲也 長俊広 城祥子 若山正隆\*

日本食品工学会第 22 回大会 (2021.9.7)

食品に複数の励起波長を順次走査して照射し、対応して得られる蛍光波長の強度 (輝度) は、3 次元の膨大な情報量となり (蛍光 3 次元スペクトル)、食品成分固有の蛍光現象がすべて表現されたものと考えられ、様々な鑑別・定量分析に利用することが可能となる。近年、本技術を食品の微量成分分析や産地判別、品質評価に応用する研究が多数報告されるようになってきている。

本研究では、ブドウ果実の凍結保存や加熱処理による品質変化を蛍光 3 次元測定技術で評価・解析した。

\*慶應大先端研

### 超音波ナノペッキングによる高能率微細加工 ～加工装置及び加工原理の検討～

小林庸幸 齊藤寛史 佐々木雄悟 松田丈 村岡潤一 澤村一実\* 片倉真也\* 齋藤仁一\* 渡

辺翔一\* 社本英二\*\*

(公社) 砥粒加工学会 2020 年度学術講演会  
(2020.9.11)

超音波ナノペッキング加工は、100nm オーダーの微細溝形状を高能率で加工することが可能である。加工された微細溝形状には、濡れ性の制御、反射防止、摩擦低減等への応用が期待されている。筆者らは超音波ナノペッキング加工装置であるナノペッカーを設計、製作した。このナノペッカーを既存の工作機械に取り付け、ナノペッカー専用の切削工具や加工条件について検討を行い、反射防止機能を持つ微細溝形状を作製した。

\*株式会社 IMUZAK, \*\*名古屋大学

は濡れ性の制御や反射防止、摩擦低減への応用が期待できる。本研究では、ニーズが高い曲面上への微細溝加工を目的に、超音波ナノペッキング加工装置のリード角を振ることで曲面を想定した平面加工を実施した。切削抵抗や加工物の SEM 観察結果から、リード角による微細溝の倒れや工具チップングへの影響を検討した。

\*株式会社 IMUZAK, \*\*名古屋大学

### 超音波ナノペッキングによる高能率微細加工 ～ミスト供給方法の検討による切りくず擦過痕の抑制～

齊藤寛史 佐々木雄悟 小林庸幸 澤村一実\*  
片倉真也\* 齋藤仁一\* 社本英二\*\*

(公社) 砥粒加工学会 2020 年度学術講演会  
(2020.9.11)

著者らが開発した超音波ナノペッキング加工は、鋭利な刃物角の単結晶ダイヤモンド工具を使用し、負のすくい角で工具がワークに押し込まれる方向で超音波振動（縦振動）を付与することにより、100nm オーダーの微細溝を高能率に創生する加工技術である。切りくずが排出される際に、加工した微細溝に擦過痕を生じさせる問題が明らかになったため、本研究では、オイルミストの供給圧力や供給方法を変化させ、擦過痕を抑制する方法を検討した。

\*株式会社 IMUZAK, \*\*名古屋大学

### 超音波ナノペッキングによる高能率微細溝加工 ～曲面加工に向けたリード角の検討～

佐々木雄悟 齊藤寛史 小林庸幸 澤村一実\*  
片倉真也\* 齋藤仁一\* 渡辺翔一\* 社本英二\*\*

(公社) 砥粒加工学会 2020 年度学術講演会  
(2020.9.11)

超音波ナノペッキング加工は、100nm オーダーの微細溝を高能率に加工可能で、その微細溝

研究成果広報委員

松 田 義 弘      江 部 憲 一

鈴 木      剛      大 沼 広 昭

佐 竹 康 史      工 藤 晋 平

三 井 俊 明      齋 藤      洋

---

山形県工業技術センター報告 No. 53(2021)

2022年(令和4年)3月

発 行    山形県工業技術センター  
〒990-2473  
山形市松栄二丁目2番1号  
Tel. (023)644-3222

印 刷    寒河江印刷株式会社

---