ISSN 1349-1741

令和元年度

宮城県産業技術総合センター研究報告

The Annual Research Report of Industrial Technology Institute, MIYAGI Prefectural Government

No.17

2020年8月発行

宮 城 県

MIYAGI Prefectural Government

目次

【研究論文】

1 コアシェル構造を有した機能性ナノ粒子の開発 …… 1
石井 克治

2 めっきプライマーインクに関する印刷プロセス研究 …… 5
小松 迅人, 高田 健一, 今野 奈穂, 佐藤 勲征

3 酸化チタンナノチューブ構造による集積化ガスセンサシステムの開発 …… 9
阿部 宏之, 馬 騰, 但木 大介, 平野 愛弓, 岩田 一樹, 庭野 道夫

4 鉄道レールの溶接余盛(よもり)除去装置の開発
－第二報 粗加工機と仕上げ加工機の開発－ …… 16
家口 心, 今野 啓輝, 小松 良知, 吉川 穣, 渡邉 洋一, 久田 哲弥

5 次世代強化繊維の高度利用技術の開発 …… 22
遠藤 崇正, 今野 奈穂, 四戸 大希, 佐久間 華織, 推野 敦子, 佐藤 勲征

6 機能性コーティング材料の開発 …… 28
今野 奈穂, 加藤 景輔, 四戸 大希, 佐藤 勲征

7 断面微細組織の観察・分析技術高度化のための試料作製技術の確立 …… 34
大山 礼, 阿部 一彦, 氏家 博輝

8 材料表面分析技術の高度化 …… 38
鈴木 鋭二, 宮本 達也, 阿部 一彦

9 地域素材の良さを活かした高付加価値食品の検討 …… 43
日向 真理子, 畑中 咲子

【短報】

1 デジタルエンジニアリング技術活用によるヘルスケア製品の高度化 …… 49
篠塚 慶介, 伊藤 利憲, 益田 佳奈

2 IoT を用いたモノづくり工程管理高度化のための要素技術開発 …… 53
中居 倫夫, 小野 仁, 今井 和彦, 荒木 武, 小泉 協, 高野 寛己, 林 正博,
高田 健一, 沼山 崇, 坂下 雅幸, 佐藤 裕高

3 耐熱合金の精密加工技術開発 …… 59
渡邉 洋一, 家口 心, 吉川 穣, 久田 哲弥

4 光学セラミックスの光物性と組織の研究 …… 64
曽根 宏, 伊藤 桂介

5 減塩味噌の製造プロセスの検討 …… 67
羽生 幸弘, 畑中 咲子

6 機能性油脂を保持したかまぼこの長期保存技術の開発 …… 72
佐藤 信行, 畑中 咲子, 橋本 建哉

7 清酒製造技術の高度化
－宮城県産米の出穂後 1 か月平均気温と酒造特性について－ …… 77
瀬尾 直美, 有住 和彦, 石川 潤一, 吉村 緑, 橋本 建哉

【ノート】

1 流体解析技術高度化のための調査 …… 81
吉川 穣, 久田 哲弥, 伊藤 利憲

2 中小企業製造工程等における AI 活用性に関する調査 …… 85
小泉 協, 高野 寛己, 小野 仁

3 県内企業のモノづくりにおけるモデルベース開発の活用可能性調査 …… 88
佐藤 裕高

4 工業製品等からの発生ガス分析に関する調査 …… 91
遠藤 崇正, 阿部 一彦, 今野 政憲

5 プレス加工技術高度化高品質化に関する技術調査 …… 93
浦 啓祐, 伊藤 桂介, 曽根 宏, 今野 政憲

6 加工用調味料の高品質化のための調査 …… 95
羽生 幸弘, 畑中 咲子

【研究論文】

【研究報告】 【平成30年度～令和元年度 県単研究】

コアシェル構造を有した機能性ナノ粒子の開発

石井 克治*
機械電子情報技術部
(*現 新産業振興課)

樹脂の断熱性向上等の産業応用において着目されている中空構造ナノ粒子の作製を試みた。中空構造ナノ粒子が，(1) コアとなるマグネタイトナノ粒子の調製，(2) コア粒子表面へのシリカコーティング，(3) 塩酸によるコア粒子のエッチングの工程によって得られることについて一定の可能性が示された。一方で，最終工程である塩酸によるコア粒子のエッチングが十分でないことに伴い，中空構造になっていない粒子が多く残ることもわかった。

キーワード: ナノ粒子， コアシェル構造， 中空構造ナノ粒子

1 緒言

粒子径がナノメートル(nm)サイズである粒子(ナノ粒子)は，従来のバルク材料とは異なる物性を示すため，新たな機能性材料として期待が高まっている。また，コア粒子の周りに異種材料をコーティングしたコアシェル構造ナノ粒子は，磁性材料の高性能化[1),2)]や光触媒の高効率化[3)]に向け，研究が盛んに行われている。さらに，コアシェル構造ナノ粒子のコア粒子を除去することによって，中空構造ナノ粒子が得られることが報告されている[4)]。内部に空間を有する中空構造ナノ粒子は，フィルムや樹脂の断熱性向上，塗料や樹脂の絶縁性向上といった産業応用において，着目されている[5)]。

本研究では，これらの産業応用を目指し，中空構造ナノ粒子の作製を試みた。

2 実験方法

2.1 中空構造ナノ粒子の作製プロセス

2.1.1 概要

中空構造ナノ粒子の作製プロセスの概要を図1に示す。初めにコアとなるナノ粒子を調製し，次に，コア粒子の表面にシェルをコーティングし，コアシェル構造ナノ粒子を作製する。最後に，コアシェル構造ナノ粒子のコア粒子をエッチングにより，除去することによって，中空構造ナノ粒子を作製した。

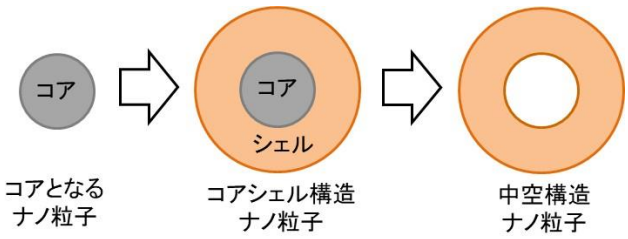


図 1 中空構造ナノ粒子の作製プロセスの概要

2.1.2 コアとなるナノ粒子の調製

コアとなるナノ粒子は，中谷らにより報告されている[6)]液相合成法で調製した。図2に(a)プロセスフローと(b)実験装置を示す。100mL三口丸底フラスコに，鉄アセチルアセトナートを1.177g，オレイン酸を6.7mL，オレイルアミンを10.0mL入れ，撹拌を行いながら，約10Paまで減圧した後，窒素置換を3回行った。その後，窒素雰囲気下で，300℃まで昇温し，6時間保持した。

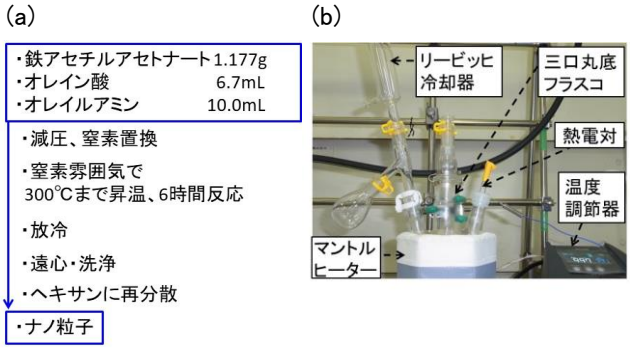
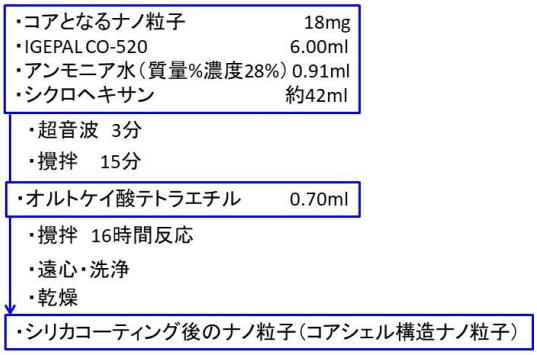


図 2 ナノ粒子の調製(a)プロセスフローと(b)実験装置

2.1.3　コア粒子へのシェルのコーティング

コア粒子へのシェルのコーティングは，先行技術として報告されているシリカコーティング技術[7)]により行った。図3に，(a)プロセスフローと(b)実験装置を示す。初めに，100mLナス型フラスコに，コアとなるナノ粒子を18mg，ポリオキシエチレン(5)ノニルフェニルエーテル（Sigma-Aldrich IGEPAL® CO-520）を6.00mL，アンモニア水を0.91mL，シクロヘキサンを約42mL入れて超音波を3分間印加し，撹拌を15分間行った。その後，オルトケイ酸テトラエチルを0.70mL加え，室温で16時間撹拌を行った。次に，メタノール,および少量のヘキサンによる遠心洗浄を2回，さらにエタノール，および少量のヘキサンによる遠心洗浄を1回，最後にエタノールのみによる遠心洗浄を1回行った後，乾燥させて，粉末試料を得た。図4に得られた粉末試料の写真を示す。

(a)



(b)

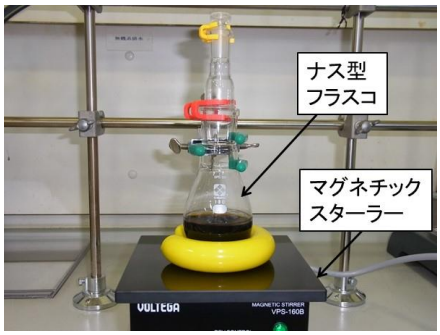


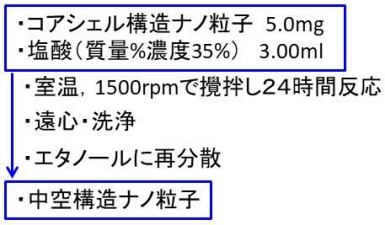
図 3　シリカコーティングの(a)プロセスフローと(b)実験装置

図 4　得られたコアシェル構造ナノ粒子の粉末

2.1.4　コア粒子のエッチングによる除去

図5に，コアシェル構造ナノ粒子のコアとなる粒子のエッチングによる(a)除去プロセス，(b)実験装置を示す。コアとなる粒子を，塩酸によってエッチングすることによって，中空構造ナノ粒子を作製する。6mLスクリュー管瓶に，2.1.3で得たコアシェル構造ナノ粒子を5.0mg，塩酸を3.00mL入れ，室温で24時間，撹拌を行った。反応生成物は，超純水による遠心洗浄を3回行った後，エタノール中に分散させた。

(a)



(b)

図 5　コアとなる粒子の(a)除去プロセスフローと(b)実験装置

2.2　結晶構造解析，形態観察

ナノ粒子の結晶構造は，X線回折（X-Ray Diffraction; XRD，(株)リガク製 SmartLab）を用いて，表1に示す測定条件で行った。なお，Cu Kα線を回折に用いた場合に鉄系試料で増大する蛍光X線によるバックグラウンドノイズを低減するために，検出器設定ではエネルギーモードを蛍光X線低減モードとし，受光側には散乱防止筒を取り付けて測定を行った。

ナノ粒子の形態観察を透過型電子顕微鏡（Transmission Electron Microscope; TEM，日本電子(株)製 JEM-2010）で，加速電圧を200kVに設定して行った。得られたナノ粒子をヘキサンまたは，エタノール中に分散させた溶液を用いて，TEM観察用支持膜付グリッド（日本電子(株)製，銅製グリッド，150メッシュ）に，希釈した分散液を滴下，乾燥させて観察試料を作製した。

表 1　X線回折の測定条件

ターゲット	銅(Cu)
管電圧	45 kV
管電流	200 mA
測定方法	連続
スキャンスピード	5 deg/min
サンプリング幅	0.02 deg
測定角度範囲	20 ～ 80 deg

3　実験結果及び考察

図6に，調製したコアとなるナノ粒子のX線回折のプロファイルを示す。観測された回折ピークは，マグネタイト(ICDD PDF-2 Release2015RDBデータのNo.00-019-0629)に帰属された。

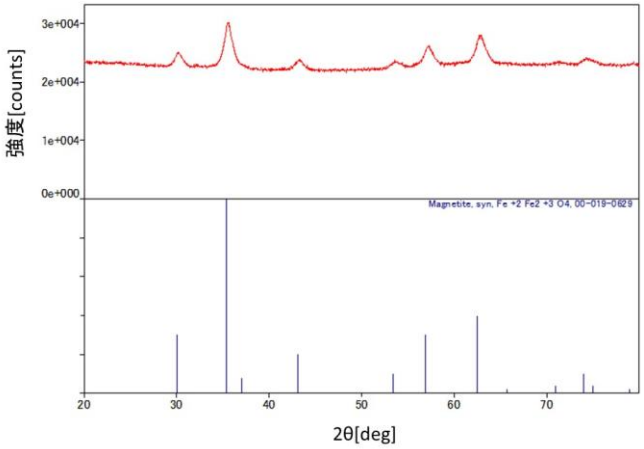


図 6　コアとなるナノ粒子のX線回折

図 7 に，(a)コアとなるナノ粒子，(b)シリカコーティング後のナノ粒子，(c)コアとなる粒子を塩酸でエッチングした後のナノ粒子の TEM 観察像を示す。(a)より，コアとなるナノ粒子は球状であり，粒子径は平均 8nm であった。(b)より，大部分のコア粒子は，ほぼ均一な厚さのシリカによりコーティングされており，コアシェル構造となっていることがわかった。シリカシェルの厚さは平均 10nm であった。(c)に示すコアとなる粒子を塩酸でエッチングした後のナノ粒子については，TEM 観察による単粒子像のコントラスト差で中空構造の存在を評価する例が多いため[5), 8)]，本研究でもこの方法を採用した。(c)においては，ナノ粒子の中央部に中空構造の存在を示すと思われる白色コントラストが観察されている。ただし，これらの粒子の中には，白色コントラストに隣接して黒色のコア断片らしいものも観察されており，エッチングにおけるコアの一部残留の可能性も考えられ，今後詳細な分析が必要である。また，コア粒子がエッチングできていない構造も多く観察された。本報告の手法を用いた中空構造ナノ粒子の製造に適した条件検討は，今後の課題である。

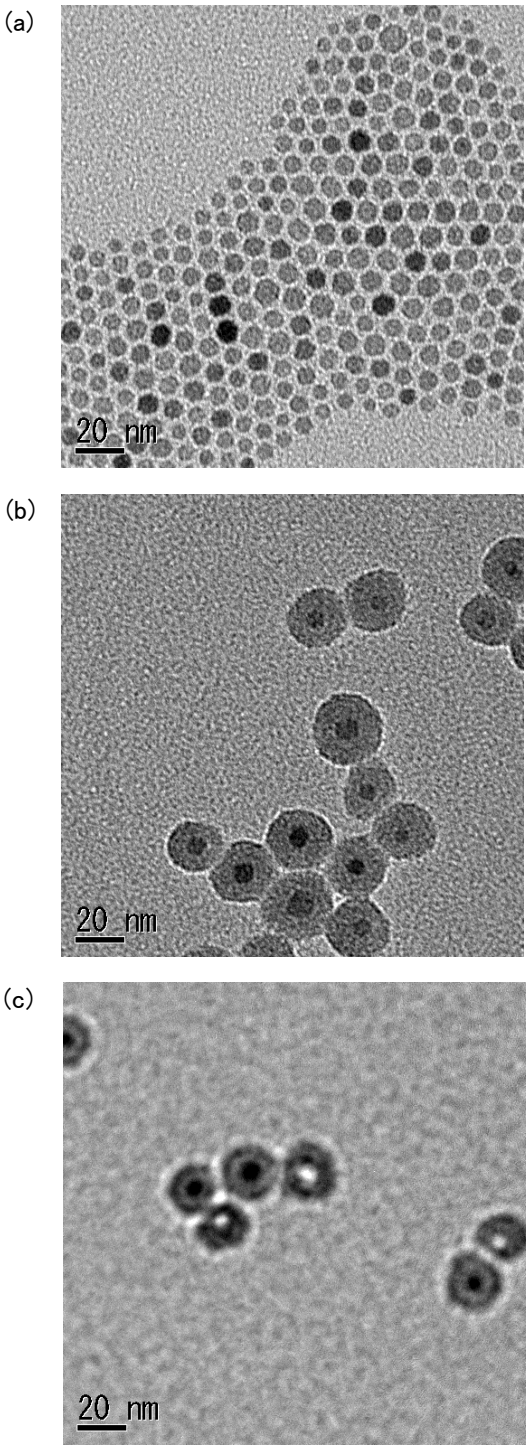


図 7　TEM 観察像　(a)コアとなるナノ粒子，(b)シリカコーティング後のナノ粒子，(c)コアとなる粒子を塩酸でエッチングした後のナノ粒子

4 結言

中空構造ナノ粒子が，(1)コアとなるマグネタイトナノ粒子の調製，(2)コア粒子表面へのシリカコーティング，(3)塩酸によるコア粒子のエッチングの工程によって得られることについて一定の可能性が示された。一方で，最終工程である塩酸によるコア粒子のエッチングが十分でないことに伴い，中空構造になっていない粒子も観察された。本報告の手法を用いた中空構造ナノ粒子の製造に適した条件検討は，今後の課題である。

謝辞

ナノ粒子の形態観察は栃木県産業技術センターの透過型電子顕微鏡を使って行いました。その際，松本泰治氏に技術的なご支援をいただきました。ここに謝意を表します。

参考文献

1) 細田夏光，村松淳司，中谷昌史．シリカ被覆された酸化鉄ナノ粒子の結晶構造変態とその磁気特性．日本化学会第97春季年会講演予稿集．2017，1PA-076
2) 赤田燿，佐藤良太，寺西利治．鉄-ニッケルナノ粒子の合成と磁気特性．日本化学会第98春季年会講演予稿集．2018，1E4-12
3) 岸まり乃，亀山達矢，桑畑進，鳥本司．ヘテロ接合をもつZnSe-$AgInS_2$複合ナノ粒子の作製と光触媒活性．日本化学会第96春季年会講演予稿集．2016，2B1-12
4) 大島拓也，杉岡大輔，亀山達矢，鳥本司．立方体Agナノ粒子をテンプレートに用いる中空AuAg構造体の作製と電極触媒活性．日本化学会第96春季年会講演予稿集．2016，2B7-40
5) “日鉄鉱業株式会社 研究開発部 技術情報 中空ナノシリカ【シリナックス】の応用技術“日鉄鉱業株式会社 研究開発部HP，http://www.nittetsukou.co.jp/rdd/tech/tech_silinax.html
6) Nakaya, M.; Nishida, R; Muramatsu, A. Preparation of Wustite Nanoparticles by a Solventless Synthetic Procedure. Chem. Lett. 2013, 42, p. 863-865
7) Nakaya, M.; Nishida, R; Muramatsu, A. Preparation of Air -Stable Iron-Oxide-Coated Metallic Iron Nanoparticles. J. Chem. Chem. Eng. 7 (2013), p. 1050-1053
8) 仲村龍介，床桜大輔，李正九，森博太郎，中嶋英雄．金属ナノ粒子の酸化による中空構造体の形成（解説）．まてりあ．2008，47(7)，p. 368-374

【研究論文】 【平成30年度～令和元年度 県単研究】

めっきプライマーインクに関する印刷プロセス研究

小松 迅人，高田 健一，今野 奈穂*，佐藤 勲征*
機械電子情報技術部，*材料開発・分析技術部

近年，印刷技術を応用した電子デバイス作製手法は，抵抗値が低いインクやプリンテッドエレクトロニクス用の装置開発などにより大幅な進展が見られてきている。印刷技術を用いたデバイスは，スマートフォンへの応用や塗布型半導体などの開発が本格化し大幅な世界市場になると予想されている。

印刷技術による配線形成手法は，従来プロセスと比較すると工程数低減および必要な部分への材料付与が可能と考えられるためコスト低減化，省資源化として期待されているプロセスである。

そこで，本研究では，当センターと地域企業が自動車部品への加飾用に開発した「めっきプライマーインク」[1)]を用いて，印刷による基板上への配線描画への展開をはかりながら，印刷プロセスへ展開した場合の課題等を検証する。

当センター保有の印刷試験機をインク(粘度30mPa・s)に合致した印刷手法への仕様検討と変更およびこのインクによる配線形成実験を行ったので報告する。

キーワード: めっき，プロセス，フレキソ印刷，グラビア印刷，塗布

1 緒言

近年，プリンテッドエレクトロニクス関連のアプリケーション提案が，装置開発および材料開発の進展により，研究所からの報告や企業からの発表が増加してきている[2)～5)]。プリンテッドエレクトロニクスは，印刷技術で電子回路を形成する手法であり，インクの種類により成膜とパターニングが同時または連続工程内で行えることから「高スループット化」や従来の形成手法で用いている除去加工とは違い必要な箇所へのインク付与のため「原材料の省資源化（環境保護）」が可能であることなどが見込まれている。

また，この手法を用いるメリットとしては，真空成膜，フォトリソやエッチングを活用した既存の製造プロセス手法と比較すると，「大幅な工程低減（製品の価格下落対応）」，「設備投資費の抑制」，「薄型や大面積化（需要量への対応）」などが考えられること，「フレキシブル性への対応（薄型化）」や「有機エレクトロニクスへの親和性」などがあり，材料開発に伴いながら新たなアプリケーションがこの手法で生み出されることが期待されている。

ところで，地域中小企業等は，従来からメンブレンスイッチ等の一部に印刷プロセスを用いた回路形成が採用されていることや最近の進展している報告等から活用を検討し始めているが，インクが比較的コスト高で扱い難い部分があること，高性能の印刷装置を導入すれば出きるというモノではないことなどが見えるため消極的になっていると考えられる。

本研究では，プリンテッドエレクトロニクスの手法を当センターと地域企業が開発した「めっきプライマーインク」をモチーフに地域中小企業が活用する上での課題を抽出することで，印刷手法で回路形成等を検討している地域企業の試行および製品開発に情報提供等で寄与することを目的とする。

2 実験方法

使用するめっきプライマーインク（図1）は，触媒粒子・バインダー・ナノ粒子・溶剤からなるインクである。

このインクは，触媒粒子および溶剤が調整されているため，従来のめっき工程に見られる触媒を付与・活性させる工程が省けること（図2）や，付与されたところにのみめっきが析出するため印刷手法への展開が考えられるが，インクの飛び散りなどでも反応してしまうほど活性度

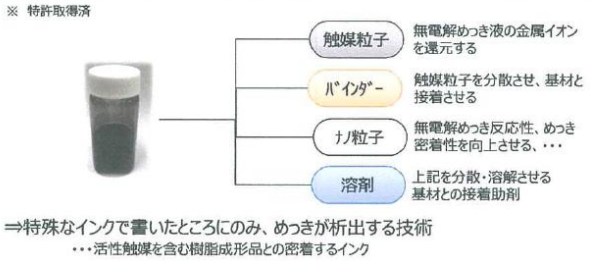


図 1 めっきプライマーインクの概要

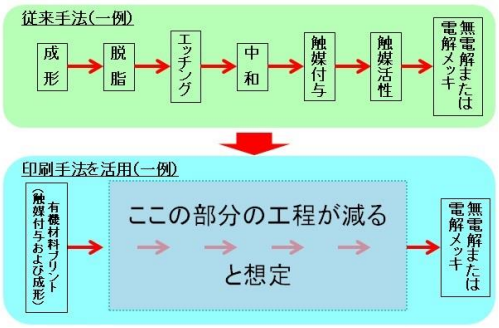


図 2　従来めっき手法と印刷手法との比較

が高く，配線形成には印刷手法を選ぶ必要がある。

当初は加飾用に開発されたインクであったが，無電解銅めっき後のサンプルを，低抵抗測定器(ロレスタ)による抵抗値測定ではバルクと近い値が出ており，配線への応用が期待されている。

そこで，このインクに合致した配線形成に関する印刷手法については，国立研究開発法人　産業技術総合研究所　フレキシブルエレクトロニクス研究センターにて指導いただきながら実験を行い，インク量がアニロックスによりコントロールできるフレキソ印刷手法が合致することが事前の検証で分かっている。このことから，当センター保有の印刷適正試験機(図3)はグラビア印刷(図4)仕様であったため，適正なアニロックスの選択を行いフレキソ印刷(図5)仕様に変更して実験を行った(図6)。

印刷適性試験機の制御概要	
印刷速度(m/s)	0.2～1.5
印圧(N)	10～500
アニロックス圧(N)	10～500

図 3　F1 印刷適正試験機 (IGT 社製)とスペック概要

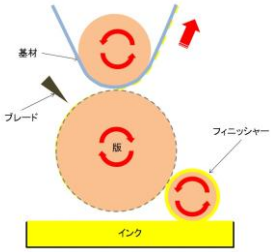


図 4　グラビア印刷の概要

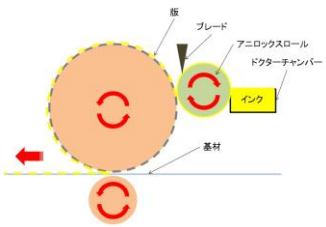


図 5　フレキソ印刷の概要

2.1　転写時間

フレキソ版については，旭化成株式会社製板状感光性樹脂AFP™を用いて株式会社精好堂にて作製した。

転写条件のひとつである，基材転写前の安定時間を割り出すため，フレキソ版(板状感光性樹脂AFP™)から試験片(サイズ:10×10mm t=0.7mm)を作成して，フレキソ樹脂版上のインクの重量変化実験を以下の順序で行った。

①フレキソ版の初期重量測定
②フレキソ版をめっきプライマーインクに30秒間浸漬
③フレキソ版を取りだし余分なインクを除去
④フレキソ版の重量測定
②　～　④　を9回繰り返した。

重量測定には，電子天秤(Sartorius社製　MAS524S-000-DI)を用いた。

2.2　印圧およびアニロックス圧の変化と転写精度

0.35mmの線幅を持ったフレキソ版(硬度74°　旭化成株式会社製板状感光性樹脂AFP™)を，基材にはABS(サイズ：90×20mm　t=2mm)用い，印刷スピードを0.2m/sと一定にして，印圧およびアニロックス圧をそれぞれ変化させた際の線幅を表面粗さ・形状測定機(アメテックテーラーホブソン社製　フォームタリサーフPGI1250A)を使用し計測した。

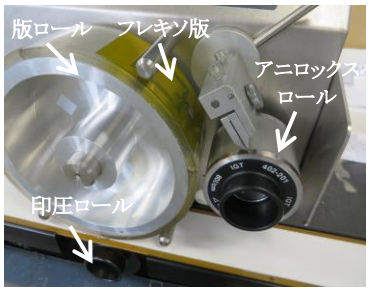


図 6　版ロール，アニロックスロール，印圧ロール，フレキソ版の位置

3　実験結果及び考察

3.1　インク浸漬によるフレキソ樹脂板の重量変化の傾向

サンプルとして3つの試験片を測定した結果を図7に示す。60秒以前のインク浸漬では，目視で版の表面に

あるインクが弾いているように見られた。210秒以降からは，余分な拭き取りの際にベタつきが徐々に強くなっていくことが感じられた。

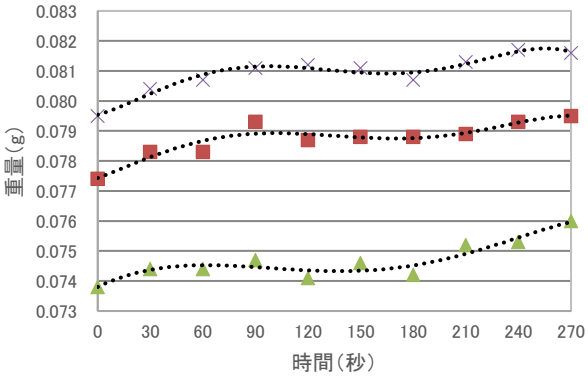


図 7　めっきプライマーインクとフレキソ版の時間と重量変化の傾向

このグラフ(図7)からは、インクを着けてから60秒から180秒の時間にインク重量が安定するところが見られた。このことは，このインクを配線形成するのに合致する手法を検討する際に，国立研究開発法人　産業技術総合研究所　フレキシブルエレクトロニクス研究センターにて実験した際の転写条件に近い値であった。

また，ベタつきについては，このインクの組成にある基材との密着性向上に使われている溶剤が時間に伴い揮発することで，徐々に強くなっていくことが推測される。

この実験から，フレキソ版にインクをつけてから基材への転写を行うまでの時間は60秒から180秒が良いことが分かった。

3.2　印圧を変化させた際の転写されたインクの高さと線幅の傾向

0.35mm線幅のフレキソ版を用いて，アニロックスの圧力を200Nおよび印刷スピードを0.2m/sと固定して，インクが安定する時間として120秒後に，それぞれの印圧により転写されたインクの高さを測定した結果を図8に示す。

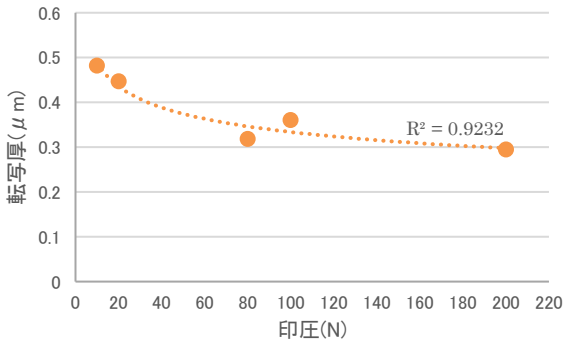


図 8　転写印圧のみを変化させた際の転写された高さのグラフ(各サンプル n=3)

印圧のみを10，20，80，100，200Nに変化させていくと，印圧の増加に伴い，高さは0.3μmに近づくことが見られた。

同様に，アニロックス圧を200Nおよび印刷スピードを0.2m/sと固定して，0.35mm線幅のフレキソ版を用いて，インクが安定する時間として120秒後に，印圧のみを変化させて，それぞれの印圧で転写されたインクの幅を測定した結果を図9に示す。

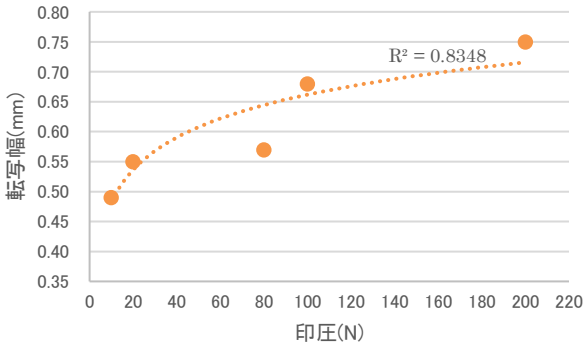


図 9　印圧を変化させた際の転写されたインク幅のグラフ(各サンプル n=3)

印圧を低くすると転写されたインク幅が0.5mmと減少していくことが見られたが，版の線幅0.35mmにはならなかった。

この結果から，印圧を下げていくことに伴って，細く高い形状転写となることが示された。

3.3　アニロックスの圧力を変化させた際の基材に転写されたインクの線幅の傾向

印圧を10Nおよび印刷スピードを0.2m/sと固定して，アニロックスの圧力を10，20，80，100，200Nと変化させ，版上でのインクが安定する時間をおいて，基材に転写されたインクの線幅を測定した結果を図10に示す。

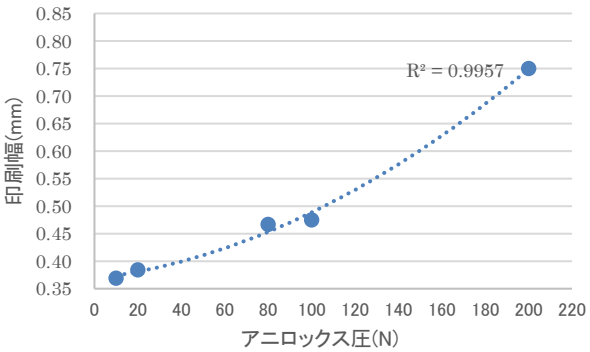


図 10　アニロックス圧力を変化させた際の基材に転写されたインク幅のグラフ(各サンプル n=3)

このグラフ(図10)より，アニロックスの圧力を低くすることで転写されたインクの幅が，版の線幅0.35mmに近づくことが見られた。

これは，アニロックスの圧力を適正以上にかけると版が潰れ，転写に必要な形状以外の部分にインクが載ってしまい，その部分が転写されることにより精度が出難くなると推測する。

今回使用した印刷試験機による実験結果から，アニロックスの圧力および印圧を10N以下に制御することができれば，目標精度の転写が可能であることが推測できる結果となった。

3.4 モチーフ配線の印刷

NFCタグアンテナパターンを模したフレキソ版(図11)を，アニロックス圧を10Nおよび印刷スピードを0.2m/sと固定し，インクが安定する時間として120秒後に版ロールから取り外して，印圧を10N以下の想定で手押しロールを用い基材に転写を行った。

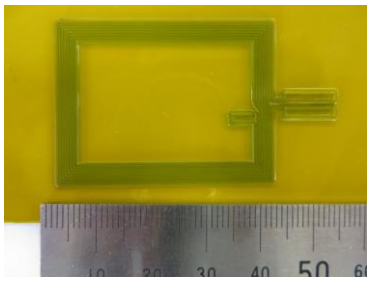


図 11 NFC タグアンテナパターンを模したフレキソ版

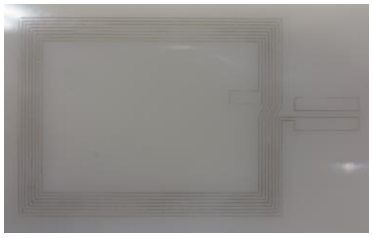


図 12　手押しロールでABS基材に転写した配線サンプル

手押しロールで配線印刷したサンプル(図12)の線幅を測定した結果，フレキソ版の線幅と転写された線幅が0.21mmとなり同等の値が得られ，印圧を下げることによる転写精度の向上が検証出来た。

4 結言

本研究では，下記のとおり，当センター保有の印刷試験機を，めっきプライマーインク用に仕様変更を行い，実験により精度に寄与する条件を把握することで，印刷手法による配線の形成が出来る結果となった。

(1) めっきプライマーインクを用いた配線形成に合致した印刷手法の調査
(2) 保有機器のフレキソ印刷仕様への改良
(3) インク浸漬によるフレキソ樹脂版の時間と重量変化の傾向
(4) 印圧を変化させた際の転写されたインクの高さの傾向
(5) 印圧を変化させた際の転写されたインクの線幅の傾向
(6) アニロックスの圧力を変化させた際の基材に転写されたインクの線幅の傾向
(7) モチーフ配線の印刷

この研究によって，フレキソ印刷での回路形成とめっきプライマーインクの配線材料への展開の可能性を見いだせる結果となった。また，基本的な部分を把握出来たことや研究機関とネットワーク形成が可能となったことにより，プリンテッドエレクトロニクスへの展開を検討している地域企業等への情報展開等が図れればと考える。

謝辞

本研究を進めるにあたり国立研究開発法人　産業技術総合研究所　フレキシブルエレクトロニクス研究センター　牛島洋史副研究センター長(現：人間拡張研究センター副研究センター長)をはじめとした研究室の皆様には多大なるご協力を頂きました。ここに謝意を表します。

参考文献

1) 特許第6072330号　パターンめっき用無電解めっき前処理インキ組成物及び無電解めっき皮膜の形成方法
2) 次世代プリンテッドエレクトロニクスコンソーシアム(JAPEC). https://unit.aist.go.jp/flec/consortium/
3) 牛島洋史. プリンテッドエレクトロニクス実現を目指したプロセス技術開発. 日本印刷学会誌. 50(6), 458-462 (2013)
4) 沼倉研史.「よくわかるプリンタブル・エレクトロニクスのできるまで(厚膜印刷回路による部品実装技術)」. 日本工業新聞社 (2009)
5) 日本印刷学会　P&I　研究会.「次世代プリンテッドエレクトロニクスへ(印刷による付加型生産技術への転換」. 印刷学会出版部(2013)

【研究論文】 【平成30年度～令和元年度 受託研究】

酸化チタンナノチューブ構造による集積化ガスセンサシステムの開発

阿部 宏之, 馬 騰*1, 但木 大介*2, 平野 愛弓*1,2, 岩田 一樹*3, 庭野 道夫*4
機械電子情報技術部, *1東北大学材料科学高等研究所,
*2東北大学電気通信研究所, *3東北福祉大学, *4東北福祉大学感性福祉研究所

6個のセンサ素子を微小基板上に集積させた集積化ガスセンサを作製し, 既知濃度の4種混合ガス(一酸化炭素, 酸素, ヘリウム, 窒素)に対する応答特性を測定した。測定したデータに機械学習を適用することで, 未知濃度の4種混合ガス中の各構成ガス濃度を高精度に推定できることを明らかにした。

キーワード: 呼気検査装置, ガスセンサ, 陽極酸化, フォトリソグラフィ, 酸化チタンナノチューブ, 多孔質, 白金微粒子, 原子層堆積法, 集積化, 機械学習

1 緒言

ガスセンサは, 窒息や爆発の危険性を有する作業現場でのガス検出用途だけでなく, 疾病の早期診断のための呼気検査用途として医療健康分野での可能性が示唆され, 呼気診断方法とともに数多くの研究が進められている[1)]。特に呼気検査装置に搭載されるガスセンサには, 複数種類の異なるガスが含まれる混合ガスから, 特定のガスを高感度に, 短時間で検出できることが求められている。様々な疾病と呼気に含まれるガスとの関連を表1に示した[1), 2), 3)]。呼気の成分が健康状態や疾病についての有益な情報を提供するものであることが分かる。

表 1 呼気成分と臨床的意義

呼気成分	臨床的意義
水素	消化吸収機能、腸内細菌の異常
メタン	腸内嫌気性菌の異常
一酸化炭素	慢性気管支炎, 酸化ストレス(糖尿病)
エタノール	飲酒, アルコール依存症, 落酊度測定
アセトアルデヒド	肺がん, 飲酒代謝物, アルコール中毒, 代謝指標
アセトン	インスリン欠乏症(糖尿), 肥満, ダイエット
イソプレン	コレステロール合成中間体
一酸化窒素	ぜんそく, 喫煙, 気道感染
アンモニア	肝炎, ピロリ菌検査, 肝性脳症の簡易スクリーニング

東北大学電気通信研究所 庭野研究室では, ボトムアッププロセスである局所陽極酸化技術と, トップダウンプロセスであるフォトリソグラフィ技術とを組み合わせたハイブリッドプロセスを開発し[4)], ナノスケールのチューブが互いに密着した状態で配列制御した酸化チタンナノチューブ薄膜をガラスやシリコンなどの固体基板上に形成することに成功した[5)]。さらに, この技術をガスセンサへ適用することにより, 酸化チタンナノチューブ薄膜を検出対象ガスのセンシング部とする超小型(ミクロンサイズ)・広い測定範囲(1ppm～10%)・高感度(最高感度1ppm)の水素ガスセンサを実現した[6)]。

しかしながら, 呼気検査装置だけではなく, 医療健康分野の製品に適用するには, 混合ガス中の特定ガスを検出できない(ガス選択性がない), ガス検出までの時間(応答時間), 及びガス検出後にセンサ出力が検出前まで戻る時間(回復時間)が長いという課題があった。我々は, 原子層堆積(Atomic Layer Deposition;ALD)法を用いてセンシング部である酸化チタンナノチューブ薄膜の表面及び内部に触媒となる白金微粒子を担持し, 感度向上, 応答時間短縮を実現した[7)-9)]。ALD法では, 基板を入れた処理室を真空引きしてから, 触媒白金微粒子の原料となる有機金属ガスを流す。有機金属ガスが酸化チタンナノチューブの内部まで入り込み, 表面だけでなくナノチューブ内壁全面にも触媒白金微粒子が坦持され, 性能が向上したと考えられる。

本研究で開発しているガスセンサは, 金属酸化物を感ガス部とした半導体式のガスセンサであり, 感ガス部のサイズや形状, さらにはそこに坦持する貴金属触媒微粒子の種類や量によって特性を制御することができる。一方, 半導体式ガスセンサの検出原理が, 表面に吸着した酸素による還元性ガス(水素や一酸化炭素など)の酸化に伴う電気抵抗の変化であるため, 応答の大小の差はあるが, ほとんど全ての還元性ガスに対して応答を示す[10), 11)]。すなわち, 1個のガスセンサでは, 複数種の還元性ガスが混ざったガス(以下, 混合ガス)における個々の還元性ガスの濃度を検出することができない。し

かしながら，近年，特性の異なるセンサを複数個使用して同時に測定した混合ガスに対する応答から得たデータ行列に機械学習を用いたパターン認識を適用し，反応に関する分類または，回帰を行うことで混合ガス中の個々のガスの種類や濃度を高感度・高精度に計測する研究成果が報告されている[12)-18)]。本研究においても，特性の異なる複数個のガスセンサを同一の基板上に配置し，それらのガスセンサからの混合ガスに対する電流出力を解析することで，混合ガス中の個々のガス種，濃度を導出することができると考えられる。本報告では，同一基板上に作製した特性の異なる6個のガスセンサの市販4種混合ガス（一酸化炭素，酸素，ヘリウム，窒素）に対する応答特性から機械学習を用いて，未知濃度の4種混合ガスの濃度を評価した結果を示す。

本来であれば，同一基板上の複数個のセンサ素子個々に種類の異なる触媒微粒子を担持する，または粒径の異なる触媒微粒子を担持することで，センサ素子の特性を変えて特性データを測定し，それらのデータを機械学習させることが望ましい。半導体微細加工では，同一基板上の異なるセンサ素子に，違う物質や粒径の異なる触媒微粒子を担持するためには，担持を行いたくないセンサ素子の上に保護膜となる有機物（フォトレジスト等）や無機物（酸化シリコン等）の薄膜を成膜し，担持後，その膜を除去する方法や担持を行いたいセンサ素子に対応する部分だけが開放された金属やシリコンで作製されたステンシルマスクをセンサ基板に重ねて担持を行う方法が考えられる。しかしながら，本研究で触媒微粒子の担持に使用したALD法では，350℃でプロセスが行われるため，有機物の薄膜が使用できないという欠点がある。また，担持後に保護膜を薬品や気体を用いたエッチングで除去したときの物理的な衝撃によって，触媒微粒子の脱離やセンシング部である酸化チタンナノチューブ薄膜が破壊される恐れがある。さらに，ALD法で用いる原料ガスと反応ガスは，ガスセンサ基板とステンシルマスクとの間のわずかな隙間にも入り込み，担持を行いたくないセンサ素子にも触媒微粒子が担持されてしまうと考えられる。また，触媒となる微粒子は，白金，パラジウム，金などの貴金属であり，原料ガスが高価である。さらに，汚染の観点から，担持したい材料ごとに装置，もしくはプロセスチャンバーを用意しなければならない。これらの理由から，ALD法では，同一基板上の6個のセンサ素子個々に粒径の異なる白金微粒子や種類の異なる触媒微粒子を担持するのは，困難であると判断した。そこで，粒径の異なる3種類の白金微粒子を担持したガスセンサ基板を作製し，既知濃度のガスに対する特性データを測定した。得られた測定データに機械学習を適用させ，未知濃度のガスに対する測定データから濃度を導出することで有効性を評価した。

2 実験

2.1 ガスセンサの作製方法

本研究で作製したガスセンサの作製プロセスとセンサ特性の測定方法の模式図を図1に示す。

(a) 硫酸過水と希フッ酸で洗浄した厚さ200μmのシリコン(100)面基板の片面に300nmの窒化シリコンを化学気相成長法で，反対の面に650nmの酸化シリコンを熱酸化で成膜する。

(b) 窒化シリコン膜側に膜厚500nmのチタンをスパッタで成膜する。

(c), (d) フォトリソグラフィと市販のウエットエッチング液（和光純薬工業 TCL-2）でチタンをセンサ形状にエッチングする。

(e) センサ形状にパターニングしたチタン薄膜のセンシング部及び電極部以外を膜厚200nmの酸化シリコン蒸着膜で保護する。

(f), (g) リング状に加工した白金線を陰極として，フッ化アンモニウム，エチレングリコール，水を混合した溶液でセンシング部分のチタン薄膜だけを陽極酸化して，酸化チタンナノチューブを作製する。膜厚500nmのチタン薄膜を陽極酸化すると，膜厚約1μmの酸化チタンナノチューブ薄膜が形成される。

(h) 陽極酸化で形成した酸化チタンナノチューブがアモルファス相なので，大気中で熱処理（450℃，30分間）して，触媒活性の高いアナターゼ相に転移させる。

(i), (k) ガスセンサを設置した密閉容器内に空気または検出対象ガスを流し，ヒーターで300℃に加熱した状態で1Vの電圧を印加しながら，ガスセンサの電流値の変化を測定する。

(j) ガスセンサを設置したチャンバー内を真空にし，ヒーターで350℃に加熱した後に原料ガス（トリメチルメチルシクロペンタジエニル白金）を導入する。次に，余分な原料ガスを排気してから反応ガスである酸素を導入する。基板表面に吸着したトリメチルメチルシクロペンタジエニル白金と酸素が反応して白金の微粒子が担持される[19), 20)]。この手法がALD法であり，原料ガスと反応ガスを導入・排気する回数をサイクル数という。本研究では15回，30回，45回の3種類で白金の微粒子の担持を行った。

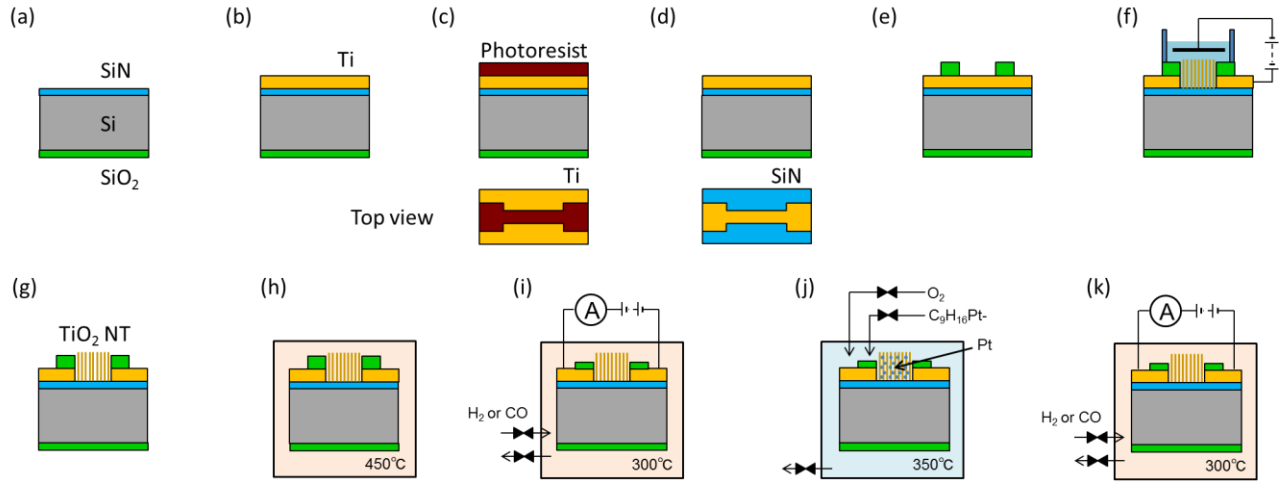


図 1　陽極酸化技術とフォトリソグラフィ技術とを組み合わせたガスセンサ作製プロセスとセンサ特性の測定方法

図2に作製したガスセンサ基板の模式図を示す。20mm×40mmのシリコン基板上に線幅100μmと1000μmのセンサが3組，配置されている。図1(e)に示した酸化シリコン蒸着膜によって，チタン膜が露出している領域のみが陽極酸化され，センシング部である酸化チタンナノチューブとなる。その幅はセンサの線幅と同じで，長さは25μmである。

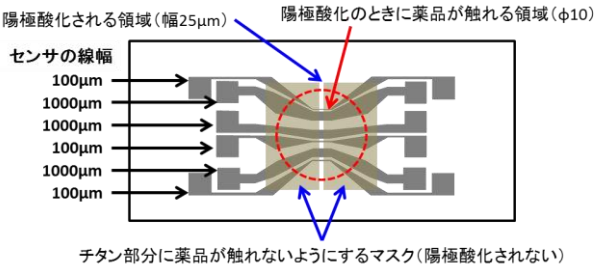


図 2　作製したガスセンサ基板の模式図

2.2　センサ特性の測定方法

本研究のガスセンサでは，検出対象ガスに対するセンサの出力電流の変化でセンサ特性を評価する。図3に，検出対象ガスに対する電流値の変化を測定するために，作製したセンサ基板を入れる自作の密閉容器(a)とバルブの手動での開閉によって，密閉容器内にガスを導入・排出させることが可能な自作のガス供給ライン(b)，密閉容器内に作製したセンサ基板を設置した様子を示した。密閉容器には，ガス導入バルブとガス排出バルブがそれぞれ取り付けられている。したがって，密閉容器内に導入したガスは，密閉容器内に蓄積されることなく，排出される。また，面積式流量計を使い，密閉容器内に流す各種ガスの流量を制御する。密閉容器内に設置したセンサ基板のセンシング部の両端にある電極に銀線の一端を銀ペーストで接着し，他端を密閉容器の内壁に取り付けた端子に接着した。基板の下には，セラミックヒーターが設置されており，測定中に基板を加熱することができる。

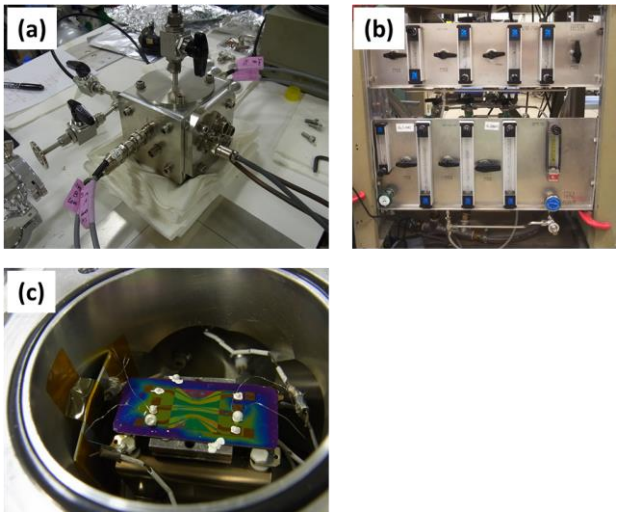


図 3　自作の密閉容器(a)とガス供給ライン(b)，作製したセンサ基板を密閉容器内に設置した様子(c)

アジレント社製半導体パラメータアナライザ(4156C)を用いて，1Vの電圧を印加しながら，ガスセンサの電流値の変化を測定した。具体的には，密閉容器内を油回転ポンプで10Pa程度に真空引きしながら，基板を300℃に加熱した。30分後に真空引きを停止してから密閉容器内に空気を流し，電流値が安定した時間から電流値の記録を開始した。一定の時間が経過した後に，空気から検出対象ガスに切り替えた。さらに一定の時間が経過した後に，検出対象ガスを流す前の出力電流値に戻すための回復ガスとして空気を流した。各ガスの流量を50ml/minとした。具体的には，

測定開始後，経過時間100秒及び300秒で空気から検出対象ガスへ切り替え，経過時間200秒及び400秒で検出対象ガスから空気に切り替え，経過時間500秒まで測定を継続した。

3 実験結果

3.1 作製したガスセンサの構造

図4に作製したガスセンサの外観写真(a)と線幅100μmと1000μmのガスセンサのセンシング部付近を拡大した光学顕微鏡像(b)を示した。

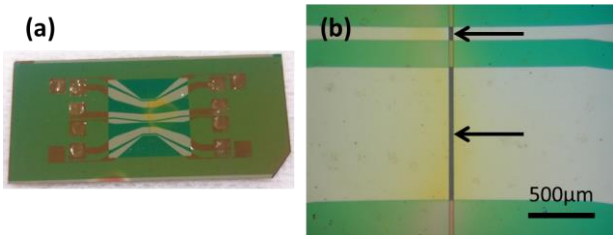


図 4 作製したガスセンサの外観写真(a)と感ガス部付近を拡大した光学顕微鏡像(b)

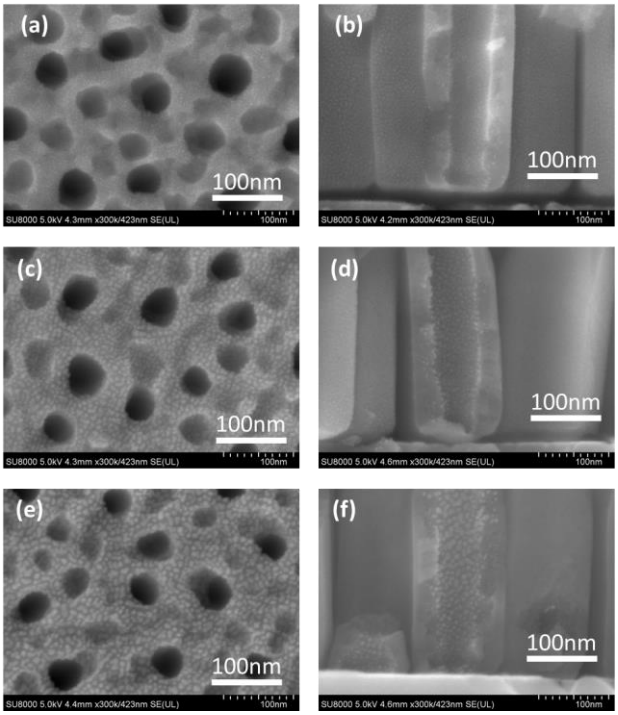


図 5 ALD のサイクル数が 15 回(a), 30 回(b), 45 回(c)のときのセンシング部である酸化チタンナノチューブ薄膜の上面と断面の走査型電子顕微鏡像

図5に，ALDのサイクル数が15回(a)(b)，30回(c)(d)，45回(e)(f)のときのセンシング部である酸化チタンナノチューブ薄膜の表面(a)(c)(e)と断面(b)(d)(f)の走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope；SEM)像を示した。図5(a)(c)(e)に示した表面のSEM像に観察される円形の黒いコントラストが酸化チタンナノチューブの穴で，その直径は60nm程度であった。図5に観察される白い粒子状のコントラストがALD法で坦持させた白金微粒子である。本稿には示していないが，50万倍で観察したSEM像から，白金微粒子の粒径がサイクル数15回では約5nm，30回では約8nm，45回では約10nmであることがわかった。さらに，図5から，白金微粒子が薄膜の上面及びナノチューブの内壁に均一に坦持されていることがわかる。

3.2 作製したガスセンサの4種混合ガス応答特性と機械学習による未知濃度4種混合ガスの濃度導出

市販の4種混合ガス(一酸化炭素：0.30%，酸素：20.30%，ヘリウム：10.20%，窒素：69.20%)に空気(酸素：20.95%，窒素：78.08%，その他：0.97%)を混合して，各構成ガスを表2に示す濃度に変化させ，粒径約5nm，約8nm，約10nmの白金微粒を担持した集積化ガスセンサ(センサ素子6個)の出力電流の変化を測定した。呼気検査装置で測定される一酸化炭素の濃度を想定して表2に示した濃度を決定した。図2及び図4(a)に示したように，本研究で作製したガスセンサでは，1枚の基板に6個のセンサ素子が配置されている。粒径約5nmと約10nmの白金微粒子を担持した集積化ガスセンサでは，6個のセンサ素子すべてで4種混合ガスに対して出力電流値が変化した。しかし，粒径約8nmの白金微粒子を担持した集積化ガスセンサでは，6個のうち2個のセンサ素子が4種混合ガスに対する応答性を示さなかった。空気及び4種混合ガスに対するセンサの出力電流値が，共に数フェムトアンペアであったことから，センサ素子の作製中にセンシング部と電極部とが絶縁してしまったことが原因と考えられる。16個のセンサ素子では，線幅や担持した触媒の粒径等によって，4種混合ガス濃度に対して，それぞれ異なる応答特性を示した。同一の基板上(同一の触媒微粒子粒径)で線幅の同じセンサ素子でも異なる応答特性を示した。これは陽極酸化の不均一性が原因と考えられ，改善には，陰極の白金線の形状変更が必要である。図6に，粒径約5nm(a)(b)，約8nm(c)(d)，約10nm(e)(f)の白金微粒を担持した集積化ガスセンサについて，それぞれ2個のセンサ素子の7つの異なる4種混合ガス濃度に対する応答特性を示した。いずれのセンサ素子も，濃度の増加に伴い，出力電流値が増

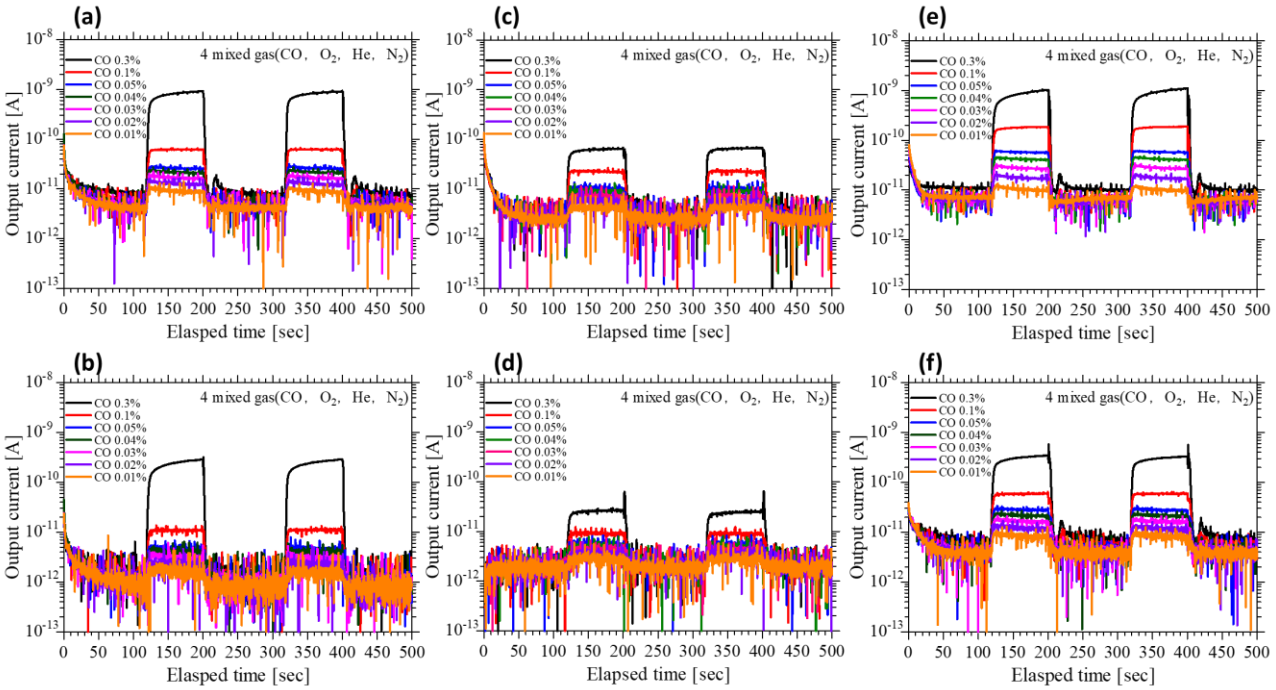


図 6　粒径約 5nm(a)(b)，約 8nm(c)(d)，約 10nm(e)(f)の白金微粒を担持した集積化ガスセンサの 4 種混合ガスに対する応答特性

加し，濃度の検出ができていることがわかる。感度については，白金微粒子の粒径約8nmのセンサ素子では，粒径約5nmと約10nmのセンサ素子に比べて，低い結果となった。その理由については現時点で不明である。白金微粒子の粒径と感度との関係については，再現性の検証とともに今後解明していく。

表 2　4種混合ガス中の各構成ガスの濃度

分類	一酸化炭素	酸素	ヘリウム	窒素
A	0.30%	20.00%	10.00%	69.70%
B	0.10%	20.73%	3.40%	75.12%
C	0.05%	20.84%	1.70%	76.60%
D	0.04%	20.86%	1.36%	76.90%
E	0.03%	20.88%	1.02%	77.20%
F	0.02%	20.90%	0.68%	77.49%
G	0.01%	20.93%	0.34%	77.79%

表 3　機械学習を用いて推定した4種混合ガス中の各構成ガスの濃度と相対誤差

	一酸化炭素	酸素	ヘリウム	窒素
濃　度　(%)	0.02	20.90	0.68	77.49
推 測 値 (%)	0.0198	21.0338	0.7200	78.2840
相 対 誤 差	0.0100	0.0064	0.0588	0.0102
濃　度　(%)	0.04	20.86	1.36	76.90
推 測 値 (%)	0.0427	20.7868	1.5078	76.1629
相 対 誤 差	0.0675	0.0035	0.1087	0.0096

4種混合ガスに対して応答特性を示した16個のセンサ素子の測定データを用いて，未知濃度の4種混合ガスの各構成ガスの濃度を推測した。具体的には，表2に示したA，B，C，E，Gの4種混合ガスの測定データをニューラルネットワークの手法を用いて学習させた。次に，DとFとを未知濃度の4種混合ガスと仮定し，それらの測定データを評価データとして各構成ガスの濃度を推定した。推定した各構成ガスの濃度と相対誤差を表3に示した。表3から，実際の濃度と非常に近い値を推定できたことがわかる。ヘリウムの相対誤差が大きいのは，本研究のガスセンサのヘリウムに対する応答が小さいことに起因していると考えられる。また，学習データ数の増加やデータセットの組み合わせ方法の最適化を行うことで，さらに精度を高められると考えられる。

4　結言

混合ガス中の個々のガス濃度を検出するため，6個のガスセンサを微小基板上に集積させた集積化センサの作製を行った。粒径の異なる白金微粒子を担持した3種類の集積化ガスセンサを作製し，4種混合ガス（一酸化炭素，酸素，ヘリウム，窒素）に対する応答特性を測定した。測定したデータに機械学習を適用することで，未知濃度の4種混合ガス中の構成ガスの濃度

を推定した。その結果，特性の異なる16個のセンサ素子を集積化し，既知濃度の測定データを学習データとすれば，未知濃度の測定データから高い精度で濃度を推定できることを明らかにした。

今後，ガスセンサとしてのさらなる性能向上を図るとともに，高度で迅速な診断に不可欠な呼気診断等の医療健康機器への応用をめざす予定である。

謝辞

本研究における実験は，東北大学電気通信研究所付属ナノ・スピン実験施設及び東北大学マイクロシステム融合研究開発センターで行われました。窒化シリコンの化学気相成長法での成膜に関しては，東北大学マイクロシステム融合研究開発センター　菊田　利行　氏に，ALD法での白金微粒子坦持に関しては，東北大学マイクロシステム融合研究開発センター　森山　雅昭　助手，株式会社テクノファイン　引地　広介　博士，株式会社メムス・コア　千葉　賢　氏，幸坂　康之氏に技術的な支援をいただきました。また，酸化チタンナノチューブに坦持した白金微粒子のSEM観察に関しては，東北大学電気通信研究所研究基盤技術センター　阿部　真帆　氏に技術的な支援をいただきました。皆様方に深く感謝いたします。

本研究は，国立研究開発法人科学技術振興機構（JST）研究成果展開事業　研究成果最適展開支援プログラム（A-STEP）機能検証フェーズの助成を受けて行われました。

参考文献

1) 野津哲生．電子の鼻が社会を変える　五感センサーの最後のフロンテイア．日経エレクトロニクス. 2015, 6, p. 60-69.
2) 植田秀雄，小橋恭一．においと疾病－生体ガス測定から何が拓けるか．におい・かおり環境学会誌 2005, 36 (5), p. 270-274.
3) 阿部宏之，馬騰，但木大介，平野愛弓，木村康男，庭野道夫．酸化チタンナノチューブ型高感度ガスセンサの開発．東北福祉大学 感性福祉研究所年報. 2018, 19, p. 67-77.
4) Kimura, Y. ; Itoh, K. ; Yamaguchi, R. ; Ishibashi, K. ; Itaya, K. ; Niwano, M. Room temperature observation of a Coulomb blockade phenomenon in aluminum nanodots fabricated by an electrochemical process. App. Phys. Lett. 2007, 90(9), p. 093119-1 -093119-3.
5) Ishibashi, K. ; Yamaguchi, R. ; Kimura, Y. ; Niwano, M. Fabrication of titanium oxide nanotubes by rapid and homogeneous anodization in perchloric acid/ ethanol mixture. J. Electrochem. Soc. 2008, 155(1), p. K10-14.
6) Kimura, Y. ; Kimura, S. ; Kojima, R. ; Bitoh, M. ; Abe, M. ; Niwano, M. Micro-scaled hydrogen gas sensors with patterned anodic titanium oxide nanotube film. Sensors and Actuators B 2013, 177, p. 1156-1160.
7) 阿部宏之，馬騰，但木大介，平野愛弓，庭野道夫．微細成形技術を用いた機能性素子の開発－酸化チタンナノチューブ型ガスセンサの開発－．宮城県産業技術総合センター研究報告. 2017, 15, p. 7-12.
8) 阿部宏之，馬騰，但木大介，平野愛弓，庭野道夫．金属酸化物多孔質体を応用したガスセンサの開発．宮城県産業技術総合センター研究報告. 2019, 16, p. 13-16.
9) 阿部宏之，馬騰，但木大介，平野愛弓，木村康男，庭野道夫．白金微粒子を担持した酸化チタンナノチューブ薄膜を用いた高感度ガスセンサの応答特性．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. 2019, 19am3-PS3-51.
10) 原和裕．半導体式ガスセンサおよび接触燃焼式ガスセンサ．電気学会論文誌E（センサ・マイクロマシン部門誌）. 2015, 135(8), p. 270-275.
11) 北村雅季．酸化物半導体ガスセンサのための材料作製技術：最近の研究動向．J. Vac. Soc. Jap. 2017, 60(11), p. 415-420.
12) 鷲尾隆．機械学習による先端センシングデバイスの実現．日本計算機統計学会 第30回大会要旨集. 2016, p. 105-108.
13) Imamura, G. ; Shiba, K. ; Yoshikawa, G. Smell identification of spices using nanomechanical membrane-type surface stress sensors. Jpn. J. Appl. Phys. 2016, 55, p. 1102B3-1-5.
14) Khalaf, W. ; Pace, C. ; Gaudioso, M. Gas Detection via Machine Learning. International Scholarly and Scientific Research & Innovation 2008, 2, p. 61-65.
15) Rodriguez-Lujan, I. ; Fonollosa, J. ; Vergara, A. ; Homer M. ; Huerta, R. On the calibration of sensor

arrays for pattern recognition using the minimal number of experiments. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems 2014, 130, p. 123.

16) Kumar, J. R. R. ; Pandey, R. K. ; Sarkar, B. K. Pollutant Gases Detection using the Machine learning on Benchmark Research Datasets. Procedia Computer Science 2019, 152, p. 360-366.

17) Essiet, I. ; Sun, Y. ; Wang, Z. ; Big data analysis for gas sensor using convolutional neural network and ensemble of evolutionary algorithms. Procedia Manufacturing 2019, 35, p. 629-634.

18) Thorson, J. ; Collier-Oxandale A. ; Hannigan, M. Using A Low-Cost Sensor Array and Machine Learning Techniques to Detect Complex Pollutant Mixtures and Identify Likely Sources. Sensors 2019, 19, p. 3723.

19) Garcia-Alonso, D. ; Zardetto, V. ; Mackus, A. J. M. ; De Rossi, F. ; Verheijen, M. A. ; Brown, T. M. ; Kessels, W. M. M. ; Creatore, M. , Atomic layer deposition of highly transparent platinum counter electrodes for metal /polymer flexible dye-sensitized solar cells. Adv. Energy Mater. , 2014, 4, p. 1300831.

20) Yoo, J. E. ; Zazpe, R. ; Cha, G. ; Prikryl, J. ; Hwang, I. ; Macak, J. M. ; Schmuki, P. Uniform ALD deposition of Pt nanoparticles within 1D anodic TiO_2 nanotubes for photocatalytic H_2 generation. Electrochem. Commun. , 2018, 86, p. 6–11.

【研究論文】 【平成29年度～令和元年度 受託研究】

鉄道レールの溶接余盛（よもり）除去装置の開発 －第二報 粗加工機と仕上げ加工機の開発－

家口 心，今野 啓輝*1，小松 良知*1，吉川 穣，渡邉 洋一，久田 哲弥*2
自動車産業支援部，*1大研工業株式会社
（*2現 新産業振興課）

レール削正時の負荷を軽減する溶接余盛除去装置の実現を目指し，「粗加工機」と「仕上げ加工機」の開発を行った。まずフライスカッターを用いてレール断面のほぼ全周を削正可能な粗加工機を開発した。ただし装置の重量と操作性に課題を残した。次にレール頭頂面と頭側面に特化した仕上げ加工機を開発した。仕上げ加工機は自動スライド機構を装備したことで，非熟練者でも少ない操作で精度の高い加工が可能となる装置となり，特許出願を行った。またレールの仕上げ面における残留応力は概ね400MPa以下であり，深さ方向における特徴的な変化傾向は認められず，回折X線の半価幅は表層程大きくなる傾向が見られた。最後に，開発装置が作業環境の寒暖差や降水等に対応する耐候性を有することを確認した。

キーワード：鉄道レール，削正，研削，切削，粗加工機，仕上げ加工機

1 緒言

新幹線や都市部の在来線では，騒音・振動の低減および列車の乗り心地向上の観点から，レールの継ぎ目を溶接により排除したロングレール軌道が採用されている[1), 2)]。レールの溶接工程には，溶接部の余盛を除去し段差を平滑化する削正作業が付随する。現在この削正作業はハンドグラインダを用いて人力で行われており，作業の高効率化や負担軽減が課題となっている[3)]。本研究では，上記課題の解決を目指した余盛除去装置の開発を行った。

現場で使用される余盛除去装置には粗加工から仕上げ加工までの幅広い削正機能だけでなく，可搬性や耐候性，安全性などの性能も要求される。このように必要となる機能が多岐にわたるため，それらを 1 台で網羅する設計は現実的でないと判断した。そこで，大部分の余盛を効率的に除去する粗加工機と，列車の車輪と接触する頭頂面と頭側面のみを選択的に仕上げる仕上げ加工機の 2 台に分離して開発を行うこととした。

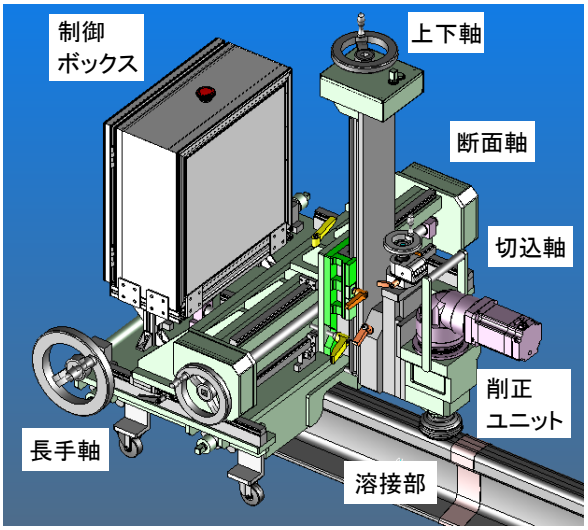
前報[4)]においては，レール削正に適した工具や加工条件の選定手法について述べた。本稿では，前報で紹介した手法により選定された工具や加工条件を生かし，レール全周の余盛を効率的に除去すべく開発された粗加工機と，車輪との接触面の精密仕上げを担当する仕上げ加工機の仕様，及び，各装置を用いたレール削正の模擬試験について述べる。

図1 軽便トロ

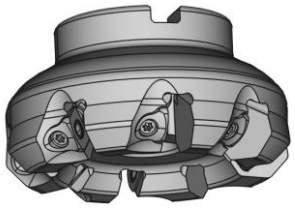
2 開発コンセプト

図 1 に「軽便トロ[5)]」と呼ばれるレール上を移動する手押し式の台車を示す。レールの溶接作業に使用する各種機材は，軽便トロに積載し運搬される。また，軽便トロのレールへの脱着作業は 2 名以下で実施しなければならず，開発する装置は軽量（できれば 50kg/ユニット以下）である必要がある。このため全自動化は難しく，手動作業をある程度残しながらも作業負荷を大幅に軽減できる装置の開発が求められる。

レール溶接時の余盛は溶接後の「押抜き（Trimming）」と呼ばれる工程により，平均厚さ約 3mm の余盛を残してせん断加工される。削正作業は押抜き後にレール全周

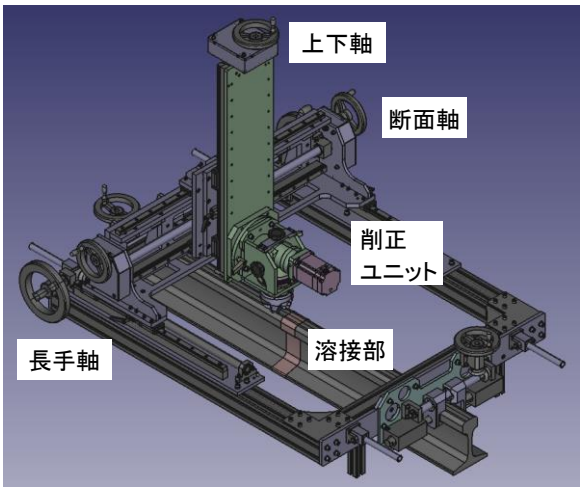


装置本体



削正工具
（正面 8 枚刃）

図2 開発した粗加工機の3次元形状



装置本体

削正工具
（側面使用可）

図3 初期設計における粗加工機の3次元形状

に残留する余盛を機械的に除去する工程である。当初，押抜き後から列車が通過可能となる最終仕上げまでを1台で網羅する装置の開発を目指していたが，装置の小型化が困難であると判断したため，レール全周の残余盛を概ね除去する粗加工機と，列車の車輪が接触するレールの頭頂面と頭側面のみを精密に仕上げる仕上げ加工機に分けて開発することとした。

3 粗加工機の開発

図2に開発した粗加工機の3次元形状を示す。本装置はレールの長手方向，断面方向，上下方向の3軸方向に直動するガイドフレームと首振り式の削正ユニット，およびダイヤル式の切込軸から構成され，レールの長手方向において溶接箇所からオフセットした位置に片持ち状態で固定して使用される。削正工具にはフライスカッターを用いた。各直動ガイドフレームはダイヤルによる手動式であり，削正ユニットの回転も手動で行う。削正ユニットはレール各部の正面加工が可能となる角度において位置決めピンにより固定される。

図3に粗加工機の設計の初期段階における3次元形状を示す。本図に示すとおり，当初はレール長手方向において溶接箇所を中心に据え，それを跨ぐようにフレームを固定する構造を採用していたが，軽量化と加工部位の視認性確保の観点から，現状の構造へ変更した。

図3に示す粗加工機の初期の設計段階においては，削正にフライスカッターの側面も使用可能なフライスカッターを選定したが，側面での削正時において装置全体の振動が増幅する傾向が見られたため，カッターの正面でのみ削正する仕様に変更した。本工具は前報[4]で述べた工具や加工条件の最適化手法を用いて，追加実験を含む複数の結果を比較検討し最適化したフライスカッターを選定した。

4 仕上げ加工機の開発

図4に開発した仕上げ加工機の3次元形状を示す。本装置は，レール長手方向において丸棒の直動ガイドに倣いながら削正ユニット(ディスクグラインダ)を自動的に往復スライドさせる機構と，レール断面方向に手動で移動させ頭頂面から頭側面までの任意の位置で固定可能な円弧型のガイド機構，および削正ユニットのダイヤル式の切込軸から構成される。レールの長手方向において，溶接部を中心に据え，それを跨ぐようにフレームを固定する両端支持構造を採用した。

往復スライド機構の全ストロークは600mmであるが，仕上げの段階に応じて200/400/600mmに変更可能とすることにより，エアカット時間の短縮を図った。削正ユニット

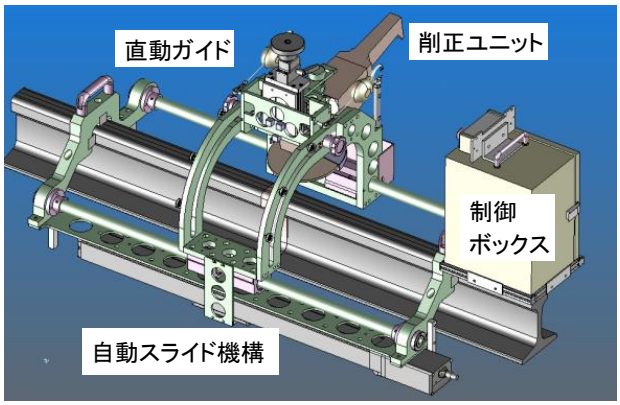


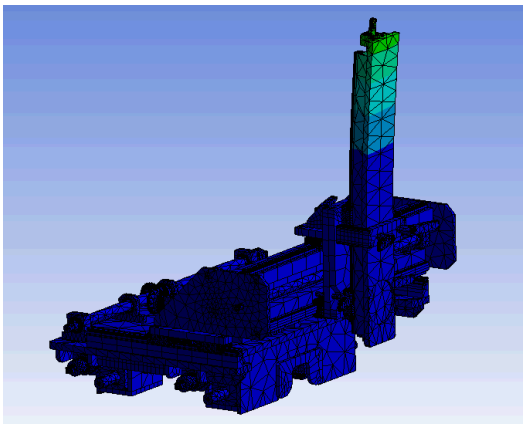
図4 開発した仕上げ加工機の3次元形状

にはプーリーを介してカウンタバランサを接続し，断面方向の移動時において，削正ユニットへ常時吊上げ荷重が作用する機構を採用することによって，重力による移動負荷を相殺する仕様とした。工具としては，設計の初期段階では粗粒（#30）のCBN電着砥石を使用したが，レールと台金の摩擦時に発生する耳障りな高周波音や，砥石の自生発刃作用が皆無であり目詰まりが発生し易いことなどから，一般砥石へ変更した。

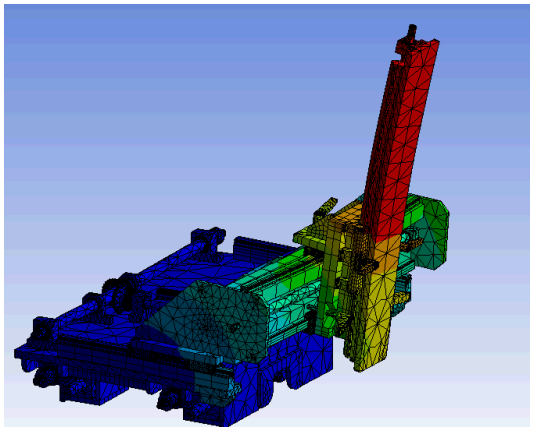
なお，仕上げ加工機の設計案については特許出願済[6]である。

5 フレームの構造解析

粗加工機，仕上げ加工機共に，設計の途中段階において，構造上の信頼性を確認するため，コンピュータシミュレーションによるフレームの構造解析を行った。解析には市販の構造解析ソフトであるANSYS社のMechanicalを用いた。当初は工具に一定の荷重を負荷した場合の応力と変形量を求める静解析のみの実施を計画していたが，切削により余盛の除去を行う粗加工機に関しては，工具とレールが断続的な接触状態となるため，フレームの振動が問題となることが判明した。そこで，粗加工機に関しては，静解析に加えて，モーダル解析による共振周波数と共振時における変形形態の確認，および，振動現象も考慮した変形量を求めることができる周波数応答解析を行った。一例として，粗加工機の周波数応答解析の事例を図5に示す。フレームの補強後（下）であっても共振周波数に近い条件（刃数×回転数）で加工が行われた場合には，補強前よりも変形が大きくなる。一連の構造解析は，構造上の信頼性の確認と共に，効果的な補強策の検討等に活用された。



補強前（最大変位：6.4 μm、117 Hz）



補強後（最大変位：26.7 μm，53 Hz）

図5 粗加工機2次試作機の周波数応答解析例

6 レール削正の模擬試験

6.1 粗加工機による模擬試験

図6に開発した粗加工機を用い，レール削正試験を行っている様子を示す。本図から粗加工機を用いることにより，レール断面の各位置においてフライスカッターによる正面加工が可能であることが分かる。

模擬試験を行ったところ，研削砥石と比較してフライスカッターは除去能力が高いものの，工具の位置決めに多くの時間が費やされることがわかった。また，総重量も約160kgと重く，2名での移動は不可能であった。以上のことから，作業時間に要する非加工時間の短縮や軽量化など，粗加工機の実用化には多くの課題が残されていることが分かった。

6.2 仕上げ加工機による模擬試験

開発した仕上げ加工機を用いて，レールの仕上げ作業を行っている様子を図7に示す。自動スライド機構を

頭頂面の削正

頭頂面角部の削正

腹部の削正

底部傾斜面の削正

図6 粗加工機によるレール削正試験の様子

装備したため，レール断面方向における削正ユニットの移動と微小切込軸のみを手動で操作することにより，レールの削正作業を進めることができる。

頭頂面の削正

頭側面の削正

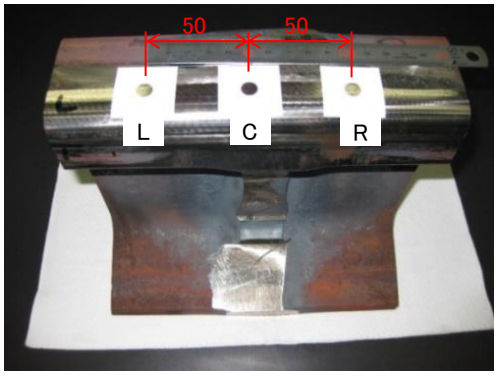
図7 仕上げ加工機によるレール削正試験の様子

実際のレール溶接作業者にも体験して頂いたところ，仕上がりの精度に問題はなく，経験の浅い作業者でも熟練作業者と比較して遜色のない仕上げ精度が期待できるとの評価をいただいた。装置重量は約70kgであり，目標とする50kg以下は達成できなかったものの，2名で搬送可能な装置を実現することができた。

7 仕上げ面における残留応力

金属材料表面に残留する過度な引張応力は，表層の亀裂を誘発する危険性があるため，列車の通過に伴う繰返し荷重が付与される鉄道レールにとって極力抑制するべきである[7), 8)]。そこでレールの仕上げ面を段階的に電解研磨しながら，ポータブル型X線残留応力測定装置（X-μ 360s，パルステック工業）を用いて残留応力の測定を行った。残留応力測定時，硬度と比例的な関係があるとされる回折X線の半価幅も同時に出力される。得られた結果から研削面における残留応力と半価幅の深さ方向の分布を評価した。

図8にレールの残留応力測定箇所と残留応力を測定している様子を示す。残留応力の測定箇所はレール頭頂面の溶接部中心とそこから長手方向の両側に約50mmずつ移動した2点の計3箇所の位置とした。各位置



残留応力の測定箇所

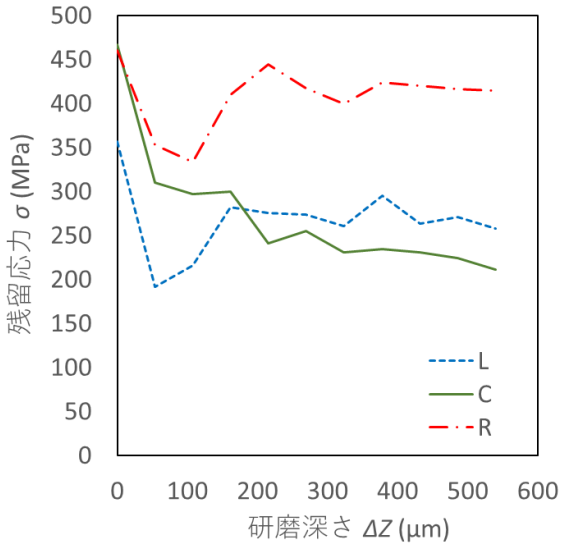
残留応力の測定

図8 レール仕上げ面における残留応力測定の様子

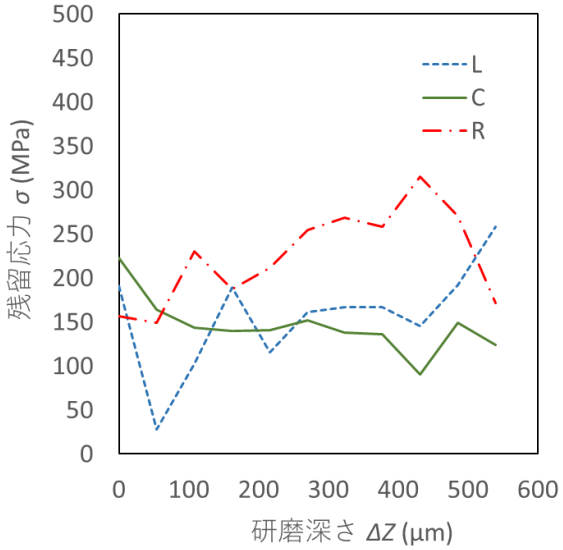
においてφ8mmの開口窓を持つマスクシールを貼付し，最表面，および最表面から約50μm電解研磨が進行する毎に残留応力の測定を行った。

図9に各測定点における残留応力の測定結果（レールの長手方向と断面方向）を示す。先行調査から，ハンドグラインダのみを用いて削正を行う従来の工法で仕上げられた面（最表面）の残留応力は概ね400MPa以下であることを確認済である。今回開発した余盛除去装置を用いて仕上げた面については，一部400MPaを超過する結果が見られたものの，概ね400MPa以下であることを確認することができた。レールの長手方向と比較して断面方向の残留応力が小さい傾向が見られたが，この原因として削正工具（ディスク砥石）の回転方向の影響や，削正時に積載されていた装置の重量が解放されたことに由来する影響等が考えられ，解明にはより詳細な調査が必要である。なお，深さ方向において特徴的な変化傾向は確認されなかった。

図10に回折X線の半価幅の測定結果を示す。半価幅は表層程大きくなる傾向があることが分かった。このことは，レール内部の靭性を損なうことなく表層の硬度が高められていることを示しており，レールの耐摩耗性を高める観点からは都合の良い結果が得られていることを確認した。



長手方向



断面方向

図9 レール仕上げ面における残留応力

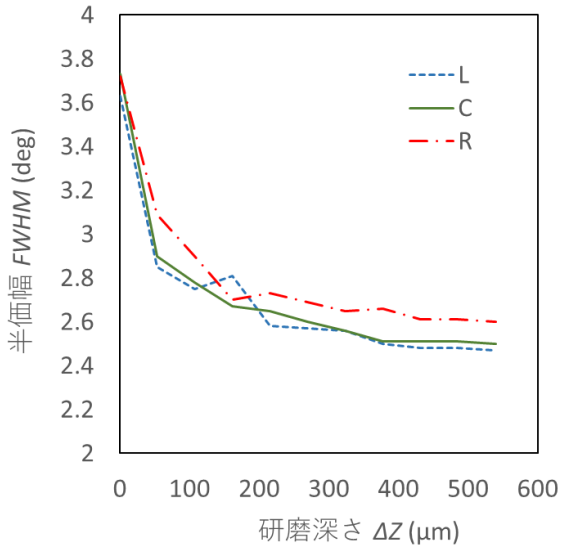


図10 レール仕上げ面における半価幅

図11 恒温槽による温度サイクル試験の様子

図12 電気部品の散水試験の様子

8 耐候性試験

開発した余盛除去装置は屋外で使用されるため，外気温の変化や降雨による影響を少なからず受ける。そこで，これらの影響を受けやすい電気部品（モータ，自動スライド機構，配電ボックス等）について熱サイクル試験（−15～40℃，3サイクル）と散水試験（10L/min，1min，2サイクル）を行った。

図11に恒温槽（PSL-4KPH，タバイエスペック）内に電気部品を配置し温度サイクル試験を実施している様子を示す。各部品の表面において，低温時には着霜，高温時には水滴の付着といった変化が確認されたが，本温度サイクル試験後，装置の不具合は確認されなかった。

また，図12に電気部品へ上方から散水を行っている様子を示す。水の侵入をある程度防止する制御ボックスを含め，各部品には防水性のあるものを選定したため，本散水試験による装置への影響は確認されなかった。

9 結言

レール削正時の負荷を軽減する溶接余盛除去装置の実現を目指し，「粗加工機」と「仕上げ加工機」の開発を行った。その結果，以下に記す成果が得られた。

(1) 装置の軽量化と操作の単純化に課題を残すものの，フライスカッターを用いてレール断面のほぼ全周を削正可能な粗加工機の開発に成功した。

(2) レール頭頂面と頭側面の精密仕上げを可能とする仕上げ加工機の開発に成功した。本装置は自動スライド機構を装備し，非熟練者でも少ない作業負荷で高精度な仕上げを実現できる可能性を有する。

(3) レールの仕上げ面における残留応力は概ね400MPa以下であり，深さ方向における特徴的な変化傾向は認められない。回折X線の半価幅は表層に近い程大きくなる傾向がある。

(4) 開発装置は，作業環境の寒暖差や降水等に対応する耐候性を有する。

謝辞

本研究は令和元年度中小企業経営支援等対策費補助金（戦略的基盤技術高度化支援事業）「鉄道レールの溶接余盛除去装置の開発」の一環で実施されたものである。

参考文献

1) 山本隆一. レールの溶接. 日本溶接学会誌. 2012, 81(8), p. 641-649.
2) 才田健二ほか. レールの溶接技術の動向と今後の展開. 新日鉄住金技報. 2013, 395, p. 85-94.
3) 齋藤優輝ほか. レール溶接仕上用機械の開発. JR EAST Technical Review. 2012, 39, p. 67-70.
4) 家口心ほか. 鉄道レールの余盛(よもり)除去装置の開発 ー第一報 レールの削正用工具と削正条件の実験的検討ー. 宮城県産業技術総合センター研究報告, 2019, 16, p. 1-4.
5) 鈴木紀彦ほか. 鉄道レールの全断面削正装置の開発ー第1報：アーム型手動削正装置の開発. 2016年度砥粒加工学会学術講演会講演論文集. 2015, p. 169-174.
6) 特願 2020-024898,「レール研削装置」.
7) 名村明ほか. レールの亀裂進展を予測する. Railway Research Review. 2015, 72, p. 20-23.
8) S. TAKAHASHI, et al. RESIDUAL STRESS EVALUATION OF RAILWAY RAILS, JCPDS-ICDD, 2009, p. 240-247.

【研究論文】 【平成29年度～令和元年度 次世代素材活用推進事業】

次世代強化繊維の高度利用技術の開発

遠藤 崇正, 今野 奈穂, 四戸 大希, 佐久間 華織, 推野 敦子, 佐藤 勲征
材料開発・分析技術部

CNF添加による機械的特性のさらなる向上を目的に, PPへの疎水変性CNFの添加効果の定量的評価, 繊維長の異なるTEMPO酸化CNFの水分散液を用いたレオロジー評価, CNFのウレタン材料への添加検討を行った。

PPへの疎水変性CNF添加によりPPの降伏応力が向上し, CNF添加1wt%までであれば, PP単体の衝撃強度をほぼ維持したまま, 曲げ弾性率が向上した。

TEMPO酸化CNFの長さ違い水分散液(1wt%)を用いたレオロジー評価においては, ある一定以上のひずみまでは弾性的な振る舞いをし, さらにひずみを与えると, 弾性を示す構造が壊れるものと推測された。また, 短いものはひずみ量にかかわらず液状の振る舞いを示した。

ウレタン材料へのCNFの添加は, 引張強度および切り欠きありアングル形試験片を用いた引裂強度を向上させ, その割合はTEMPO酸化CNFより機械解繊タイプのCNFの方が大きかった。

キーワード: セルロースナノファイバー(CNF), ポリプロピレン(PP), 疎水化, レオロジー, ウレタン, 引裂強度

1 緒言

木質材料の構成成分であるセルロースを主要骨格とするセルロースナノファイバー(CNF)を含むナノセルロース(NC)は, 非常に細く結晶化度も高いことから, 鋼鉄の 1/5 の軽さで, その 5 倍以上の強度を有している。この特徴を利用し, 樹脂やゴム, 塗料などの機能性向上のための次世代強化繊維としての活用が注目され, 国内外で活発に研究されている[1)]。

このような背景の中, 筆者らは地域企業によるCNF活用推進のため, これらの特徴を活かした用途開発やCNF疎水化処理技術開発, CNFならびにCNF複合材料の特性評価技術開発, CNF複合材料のための分散(要素)技術開発を行っている。

筆者らはこれまでに機械解繊タイプのCNFを独自の手法で疎水変性することによりポリプロピレン(PP)中での分散性を向上し, PPの機械的特性を向上させること[2)], また, 水性塗料の原料にCNFを添加することで降伏点相当の値が増え, 破断伸びが低下する傾向を示すことを見い出した[2)]。

一方, CNFは国内で21社のメーカーから市販またはサンプル提供がされているが, これらのCNFは製法の違いに由来し, 特性が異なることが予想され, 各用途に適したCNFを選択する指標の一つとして, CNFの種類の違いによる材料形態および溶媒分散状態での粘度特性等の基礎物性を把握することが重要と考えられる。田中らは, CNF分散液の粘度や粘弾性を計測することで, CNFの繊維長を推測しているが[3)4)], 筆者らも市販のTEMPO(2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンオキシラジカル)酸化CNFを用いたレオメーターによる粘度及び粘弾性評価を行っており, TEMPO酸化CNFの水分散液の粘度は1.0, 0.5, 0.25wt%希釈の濃度範囲において強いせん断速度依存性を示すことを確認した。

動的粘弾性のひずみ依存性計測により, TEMPO酸化CNFは2.0, 1.5, 1.0, 0.25wt%希釈の濃度範囲において, ひずみの値が1になる付近で損失弾性率が貯蔵弾性率を上回ることが確認され, ある一定以上のひずみに達すると, 弾性を示す構造が破壊されることが示唆された[5)]。

これまでの結果をふまえ, CNF添加による機械的特性のさらなる向上のため, PPへの疎水変性CNFの添加効果の定量評価(山形大学との共同研究), 繊維長の異なるTEMPO酸化CNFの水分散液を用いたレオロジー評価, CNFのウレタン材料への添加検討を行ったので報告する。

2 PPへの疎水変性CNFの添加効果の定量評価

2.1 実験方法

2.1.1 材料

CNF はダイセルファインケム（株）のセリッシュ KY100G（水分散液）を原料とし，独自に疎水化した疎水変性ドライ CNF を用いた。PP は、(株)プライムポリマーのプライムポリプロ J-700GP を用いた。

2.1.2 複合材料の作製

二軸混練機（レオ・ラボ株式会社製 Xplore15 小型混練機）を用いて，CNF 添加量 0,0.25,0.5,1.0wt%の複合材料を作製した。温度 190℃，回転数 30rpm の状態で，PP と疎水変性ドライ CNF を同時に投入し，その後，回転数を 100rpm にあげて 10 分間混練した。混練した複合材料は，超小型電動射出成形機（新興セルビック製 C.Mobile-0813）を用い、樹脂温度 235℃，金型温度 50℃でダンベル試験片と矩形試験片を作製した。

2.1.3 機械的特性の評価

引張試験には万能材料試験機（(株)東洋精機製作所製ストログラフT）を用い，試験速度10mm/minで実施した。三点曲げ試験にも同様の万能材料試験機を用い，試験速度2mm/minで実施した。シャルピー衝撃試験には(株)マイズ試験機製の衝撃試験機を用いた。この時のノッチ深さは1mmとした。

2.2 実験結果及び考察

各CNF添加量の複合材料における引張試験により得られた応力－歪曲線を図1に，各CNF添加量の複合材料におけるシャルピー衝撃強度と三点曲げ試験から算出された弾性率を図2に示す。

図1から，CNF添加によりPPの降伏応力が向上しており，降伏後ネッキングが開始し，さらに成長していき延伸され，分子硬化により応力が増し，PP単体を上回る応力で破断したことがわかる。CNFを1wt%添加時がもっとも高い値を示したが，0.5wt%添加時より0.25wt%添加時の方が高い値を示す結果となった。この要因については今後の検討課題である。図2から，CNF添加1wt%までであれば，PP単体の衝撃強度をほぼ維持し，CNFの添加量の増加とともに，曲げ弾性率の向上が明らかとなった。

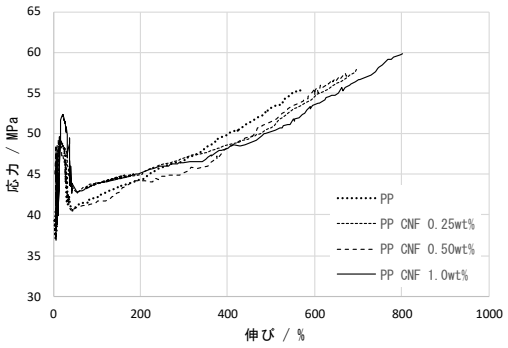


図1 PP複合材料の応力－歪曲線に及ぼすCNF添加量依存性

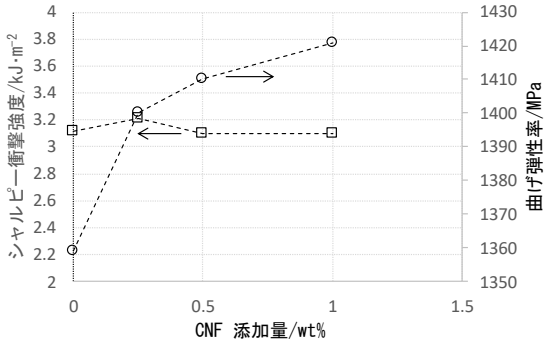


図2 PP複合材料のシャルピー衝撃強度と曲げ弾性率に及ぼすCNF添加量依存性

3 繊維長の異なるTEMPO酸化CNFの水分散液を用いたレオロジー評価

3.1 実験方法

3.1.1 評価材料

繊維長の異なる TEMPO 酸化 CNF の水分散液として，第一工業製薬（株）製レオクリスタ I-2SX 標準グレード(Na 型)と，このサンプルを元に調整した繊維長の異なる 2 種類のサンプルを用意した。今回のレオロジー評価材料のうち最も繊維長が長いものをTEMPOCNF-Lとし，TEMPOCNF-L より繊維長が短いものを TEMPOCNF-M，さらに短いものを TEMPOCNF-S とした。

3.1.2 評価用試料の調整

プラスチックボトルに，原液を分取し，固形分濃度1.0wt%になるように，イオン交換水を添加し，ヒスコトロン

（マイクロテック・ニチオン製 NS-57S）で 8,000rpm，10min の条件で撹拌し，評価用試料とした。

3.1.3 レオロジー評価

レオロジー評価として，定常流粘度及び動的粘弾性評価，応力増加試験を行った。いずれの計測も Anton Paar 社 MCR302 を用いた。

定常流粘度評価は，50mm φ のコーンプレートを用い，温度 20℃で行った。計測はせん断速度 100^{-s} で 1 分間回転させ，その後 10 分間放置する予備せん断をかけた後，速度 0.1 から $1000s^{-1}$，1000 から $0.1s^{-1}$ の順に 2 往復せん断をかけ実施した。

動的粘弾性評価として，一定の周波数のもとでひずみ振幅を段階的に増大させていき，そのときの応答波形を観測するひずみ依存性の計測を行った。ひずみ依存性の計測は，50mm φ のパラレルプレートを用い，ギャップを 1.0mm として，温度 20℃で，振動モードを用い，定常流粘度評価と同様の予備せん断をかけた後，角周波数 10rad/s，ひずみ量 0.001 から 10，10 から 0.001 の順に実施した。

応力増加試験は，50mm φ のパラレルプレートを用い，ギャップを 1.0mm として，温度 20℃で定常流粘度評価と同様の予備せん断をかけた後，せん断応力をゼロから任意の応力（降伏点が観測されまでの応力）まで 0.25Pa/sec の割合で徐々に増加させひずみの応答を計測した。計測は 5 分間の静置を挟み，繰り返し 3 回測定した。

3.2 実験結果及び考察

TEMPOCNF-L,M,S それぞれにおける 1.0wt%希釈品の定常流粘度評価結果を図 3～5 に示す。

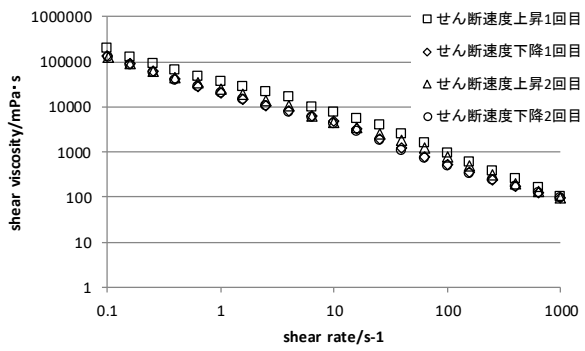


図 3 TEMPOCNF-L の定常流粘度

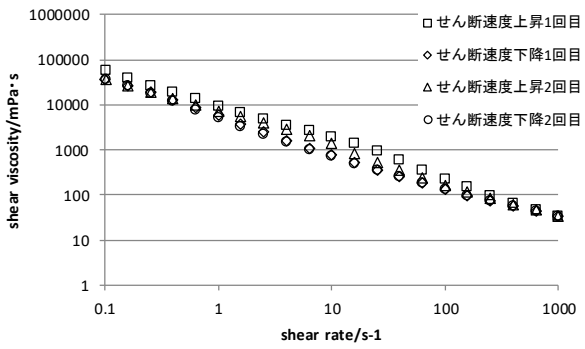


図 4 TEMPOCNF-M の定常流粘度

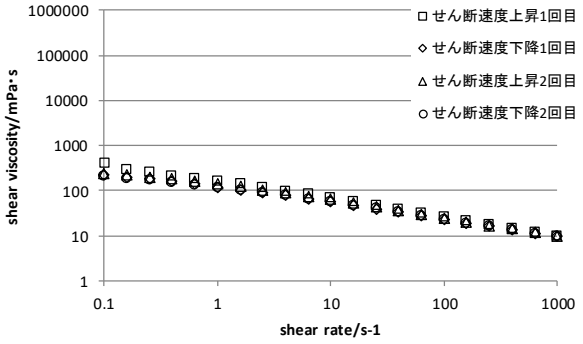


図 5 TEMPOCNF-S の定常流粘度

いずれの長さの試料においても，強いせん断速度依存性を示し，繊維長の違いにより，定常流粘度が異なることが認められた。

TEMPOCNF-L,M,S それぞれにおける 1.0wt%希釈品のひずみ依存性計測結果を図 6～8 に示す。

TEMPOCNF-L,M においては，ひずみの値が 1 になる付近で損失弾性率 G''が貯蔵弾性率 G'を上回る結果となった。ある一定以上のひずみに達すると，弾性を示す構造が壊れることによるものと推測される。低ひずみ側からひずみを上げた場合，高ひずみ側から下げた場合の G'の挙動を見ると，似た傾向を示すが，全く同じではない。このことは，弾性を示す構造は短時間で回復する，もしくは構造が壊れ切っていないが，もとの状態に戻るまでには時間が要することが考えられる。TEMPOCNF-S は液状の振る舞いを示した。これらの結果により，CNF の長さ違いによりレオロジー特性が異なることがわかった。

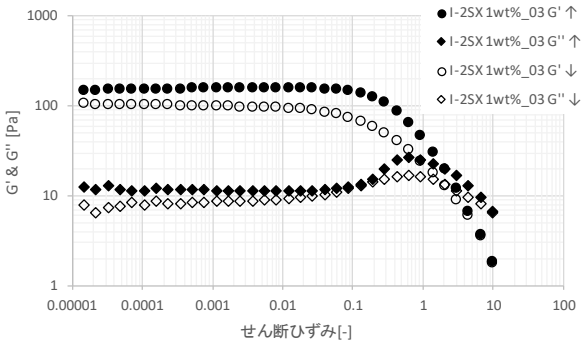


図 6　TEMPOCNF-L のひずみ依存性

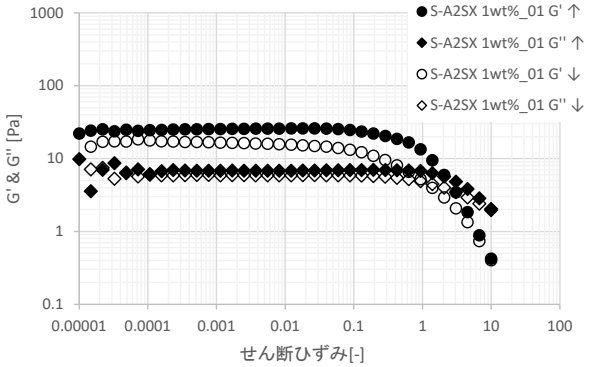


図 7　TEMPOCNF-M のひずみ依存性

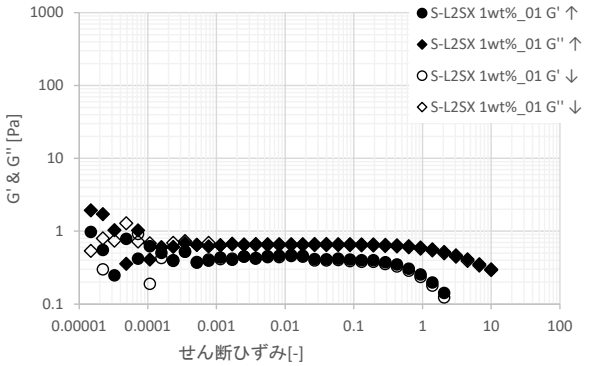


図 8　TEMPOCNF-S のひずみ依存性

次に，あるひずみ量までは弾性的な振る舞いを示すTEMPOCNF-L，M についての応力増加試験結果を図9，10 に示す。

双方ともに，傾きが大きく変化する点，すなわち降伏点が観測され，1 回目応力増加の降伏点より 2 回目以降の応力増加の降伏点が低い値となっている。このことは 1 回目の応力増加により CNF 水分液の構造が破壊し，その後の 5 分間の静置では，その構造の回復が完全でなく，2 回目の降伏点の値が低くなったものと考えている。

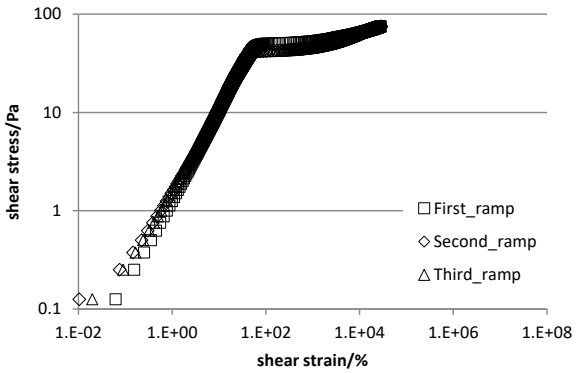


図9　TEMPOCNF-Lの応力増加試験結果

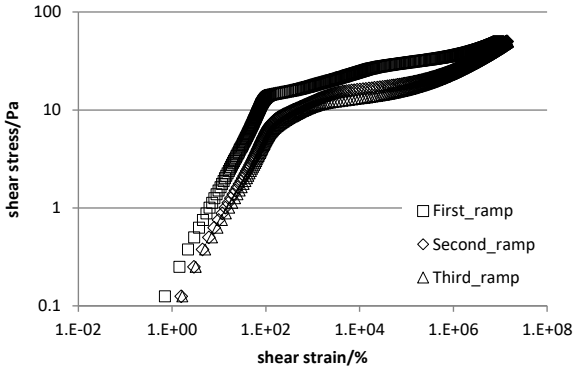


図10　TEMPOCNF-Mの応力増加試験結果

1回目の応力増加によるTEMPOCNF-Lの降伏点が約50Pa，TEMPOCNF-Mが10～20Paの間と，その降伏点の値がCNFの繊維長によって異なり，繊維長がより短い方が小さい応力で降伏することがわかった。

4　CNFのウレタン材料への添加検討

4.1　実験方法

4.1.1　材料

CNF は TEMPO 酸化 CNF である第一工業製薬製レオクリスタ I-2SX 標準グレード（Na 型）と機械解繊タイプの中越パルプ製ナノフォレスト BS を用いた。また，ウレタン主剤はポリエーテル型ポリオールを，硬化剤はイソシアネート系化合物を用いた。

4.1.2 複合材料の作製

CNF の分散媒である水をアセトンに置換したものを最終固形分として 1,0.5wt%になるように，ウレタン主剤に添加し，自転公転ミキサー（シンキー製あわとり練太郎 AR-100）で攪拌・混合した。その後に所定量の硬化剤を添加し，再び自転公転ミキサーで攪拌・混合した。混合した材料を減圧状態で所定時間放置することで，攪拌持の泡の除去と CNF の分散媒であるアセトンを減らし，型に流し込み室温で一昼夜放置し，約 2mm 厚さのシート状試料を作製した。作製したシートは 60℃で 8 時間減圧乾燥を行った後、所定の形状に打ち抜き，機械的特性の評価に供した。

4.1.3 機械的特性の評価

ゴム硬さは，JIS K 6253を参考にし，デュロメータ（高分子計器製ゴム硬度計，タイプA）を用いて，同じ試験片を3カ所測定し，その平均値を求めた。引張試験は，JIS K 6251のダンベル状5号型試験片を用いて，試験速度20mm/minで実施した。試験には，万能材料試験機（東洋精機製作所製ストログラフV10C）を用いた。引裂試験は，JIS K 6252-1の切込みありアングル形試験片（切込み量1mm）を用い，試験速度20mm/minで実施し，切込みから引裂きが成長・伝播するのに要する力を求めた。試験には，万能材料試験機（島津製作所製オートグラフAG20kN plus）を用いた。

4.2 実験結果及び考察

各種複合材料のゴム硬さを表1に示す。

表1 ゴム硬さ（タイプA）

CNF添加量 [wt%]	ウレタン単体	I-2SX	BS
0	64	－	－
0.5	－	63	65
1.0	－	64	70

表1より，TEMPO酸化CNFであるI-2SXを1.0wt%まで添加しても硬度は変化しないが，機械解繊タイプのBSは添加量が増すことにより，硬度も硬くなる傾向がわかった。

各種複合材料における引張試験により得られる応力－歪曲線を図11，12に示す。

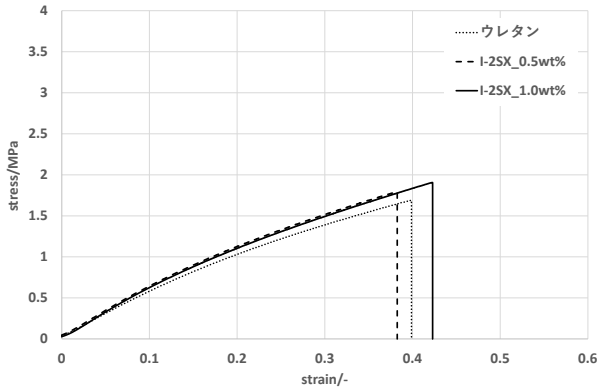


図11 I-2SX添加複合材料のSS曲線

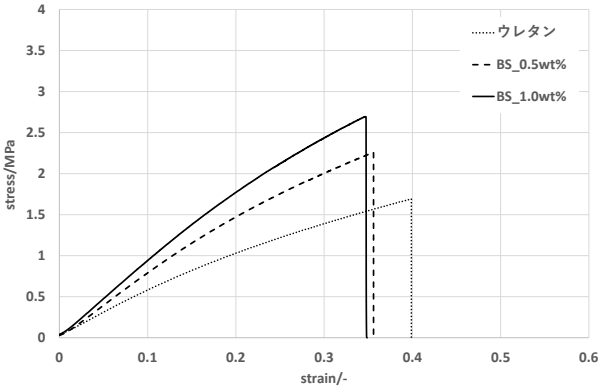


図12 BS添加複合材料のSS曲線

CNFの添加により引張強度は向上するが，その割合はTEMPO酸化CNFのI-2SXより機械解繊タイプのBSの方が大きいことがわかった。

次に，各種複合材料における切り込みありアングル形試験片を用いた引裂試験結果を図13，14に示す。

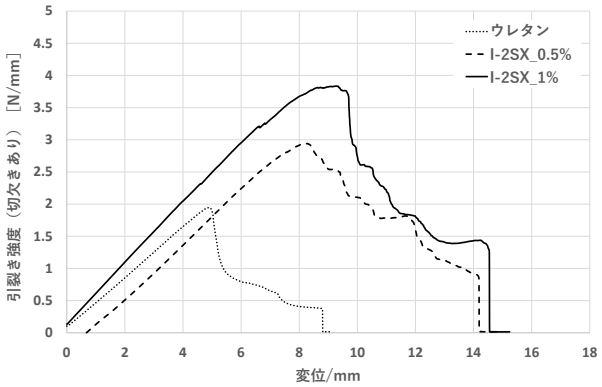


図13 I-2SX添加複合材料の引裂試験結果

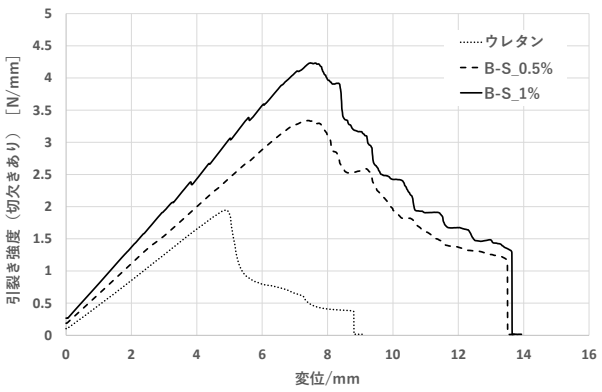


図14　BS添加複合材料の引裂試験結果

図13より，CNFの添加によりウレタンの引裂強度が大幅に向上することがわかった。その割合は引張強度同様の傾向を示した。また，図13，14からわかるように，CNF添加材料は最大強度から，多段階的に強度が低下する特徴的な挙動を示した。今後は、試験N数を増すとともに，その向上の要因や挙動を調査していく予定である。

4 結言

汎用性が高く幅広い分野で利用されているPPの機械的特性向上を目指し，均一なCNF添加手法を種々検討した結果以下のことがわかった。

(1) PPへの疎水変性CNFの添加効果の定量評価を実施した結果，CNF添加によりPPの降伏応力と破断応力を上回ることがわかった。また，CNF添加1wt%までであれば，PP単体の衝撃強度をほぼ維持し，CNFの添加量の増加とともに，曲げ弾性率が向上することがわかった。

(2) 繊維長の異なるTEMPO酸化CNFの水分散液を用いたレオロジー評価を行った結果，今回評価した範囲の長さでは，いずれの試料においても強いせん断速度依存性を示した。また，繊維長が長いものと中くらいのものは，ある一定以上のひずみまでは弾性的な振る舞いをし，さらにひずみを与えると，弾性を示す構造が壊れるものと推測された。一方，繊維長が短いものはひずみ量にかかわらず液状の振る舞いを示した。

(3) 応力増加試験では，繊維長が長いものと中くらいのものは降伏点が観測された。また，この降伏応力がCNFの繊維長によって異なり，繊維長がより短い方が小さい応力で降伏することがわかった。これら結果により，長さ違いによりレオロジー特性が異なることがわかった。

(4) CNFのウレタン材料への添加検討を行った結果，CNF添加により引張強度が，また，切り欠きありアングル形試験片を用いた引裂強度が向上することがわかった。この割合はTEMPO酸化CNFより機械解繊タイプのCNFの方が大きかった。

参考文献

1) 矢野浩之：セルロースナノファイバーとその利用，日本ゴム協会誌Vol.85,No.12(2012)

2) 遠藤崇正ら：次世代強化繊維の高度利用技術の開発．平成29年度宮城県産業技術総合センター研究報告,No.15(2017)

3) Tanaka R, Saito T, Ishii D, Isogai A:「Detemination of nanocellulose fibril length by shear viscosity measurement」, Cellulose(2014),21:1581-1589

4) Ishii D, Saito T, Isogai A:「Viscoelastic evaluation of average length of cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation」, Biomacromolecules. 12 (2011), 548-550

5) 遠藤崇正ら：次世代強化繊維の高度利用技術の開発．平成30年度宮城県産業技術総合センター研究報告，No.16(2018)

謝辞

本研究の一部は，山形大学工学部杉本教授との共同研究の成果である。杉本正隆教授，研究室学生には多大なるご協力をいただいた。ここに謝意を表する。

【研究論文】 【平成29年度～令和元年度 県単研究】

機能性コーティング材料の開発

今野 奈穂, 加藤 景輔*, 四戸 大希, 佐藤 勲征
材料開発・分析技術部
(*現 保健環境センター)

国立研究開発法人防災科学技術研究所雪氷防災研究センターとの共同研究により, 山形県新庄市と新潟県長岡市で曝露試験を行った結果, 雪質の異なる両市ともに, 設置後5年経過してもワックス添加塗料を塗装した4寸勾配パネルが対照塗料(一液シリコン塗料)より先行して滑雪する現象が観測された。

そこで夜間低温時及び日照に伴う気温上昇時の2種の環境下の滑雪現象に着目し, 人工降雪装置を用いた低温実験を行った結果, 夜間零下を模した室温-5℃下では雪抵抗計測によって, 日照による気温上昇を模した室温上昇時には, 自然落雪に要する時間の差によって滑雪性能を評価できることを確認した。

キーワード: ワックス, 滑雪塗料, 滑雪抵抗, 人工降雪装置, 曝露試験

1 緒言

輸送機器, 半導体, 土木・建築など各産業界において, 様々な表面機能性を持つコーティング材料の開発が求められている。その中で筆者らは, 地域企業とともにワックス成分を酸化重合型樹脂に添加した常温硬化型一液滑雪塗料(以下「ワックス添加塗料」という。)を開発した。この塗料は, 塗膜形成時にワックス成分が表面に浮き出し, 撥水と水滑り性, 低摩擦化を発現する。この表面機能により, 雪の付着し難さや付着しても非常に小さい力で滑り落ちる効果が得られており, 除雪車の除雪機構部のメンテナンス塗料として利用されている。この塗料の塗装により, 除雪機構部に雪が付着しにくくなり, また付着しても振動や軽い力で雪が滑り落ちる効果を示す。その結果, 除雪作業者の労力軽減や除雪作業の効率化に貢献している。

この機能を屋根用塗料に応用することで, 雪下ろし作業を軽減することが期待されるため, 筆者らは地域企業とともに屋根用のワックス添加塗料の開発に取り組んでいる。これまで国立研究開発法人防災科学技術研究所雪氷防災研究センター(以下「雪氷防災研究センター」という。)との人工降雪装置を用いた低温実験や曝露試験により, ワックス添加塗料の滑雪機能の現象把握を行っており, 一定の成果を得ている[1)]。

本研究は, 平成29年度から平成31(令和元)年度まで継続してワックス添加塗料の滑雪機能の発現機構(どのような条件で雪が滑り落ちるか)を明確にするための実験を実施した。過年度の報告については, それぞれ短報[2) 3)]として報告したので, ここでは令和元年度の実施内容を中心に報告する。

2 実験方法

2.1 曝露試験

平成27年12月より, 雪氷防災研究センター構内にて曝露試験を実施し, 気象・積雪条件によるワックス添加塗料の機能発現機構の解明に資するデータの蓄積を開始している[1)]。雪質の異なる新庄市, 長岡市に, 各種塗料を塗布した屋根パネルを設置し, 各年12月から翌年3月まで滑雪の状況をビデオ撮影により観測した。新庄市における曝露試験状況及び実験概要を図1及び表1に, 長岡市における曝露試験状況及び実験概要を図2及び表2に示す。

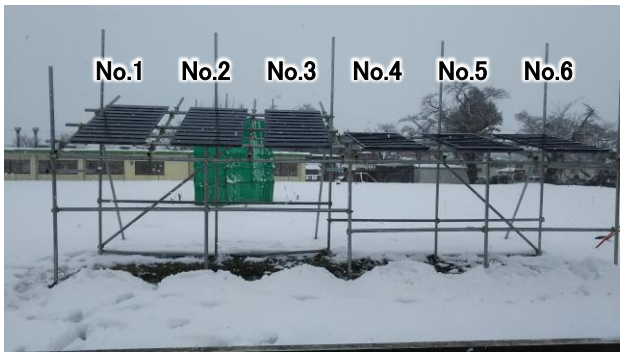


図 1 曝露試験状況(新庄市)

表1 曝露試験概要(新庄市)

No.	塗料種類	勾配	設置年月
1	二液フッ素塗料	4寸	平成27年12月
2	一液シリコン塗料		
3	ワックス添加塗料		
4	二液フッ素塗料	2寸	
5	一液シリコン塗料		
6	ワックス添加塗料		

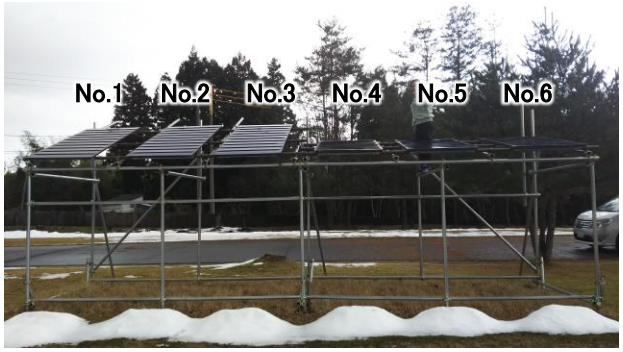


図 2 曝露試験概要(長岡市)

表 2 曝露実験概要(長岡市)

No.	塗料種類	勾配	設置年月
1	新配合ワックス添加塗料※1	4寸	平成30年1月※2
2	一液シリコン塗料(対照塗料)		平成27年12月
3	ワックス添加塗料		
4	新配合ワックス添加塗料※1	2寸	平成30年1月※2
5	一液シリコン塗料		平成27年12月
6	ワックス添加塗料		

※1 ワックス添加塗料を改良し,速乾性を高めた塗料。
※2 平成29年5月までは,二液フッ素塗料を設置。

2.2 室内試験の実験方法

曝露試験で観測された滑雪現象のメカニズムを検証するため,雪氷防災研究センター新庄雪氷環境実験所の雪氷防災実験棟において,人工降雪装置を用いた実験を行った。本実験では球形状の雪を使用した。

実験は既報に従い,屋根パネルから落雪する積雪重量の計測と滑雪の仕方を動画にて観測することで滑雪挙動を調査した。各屋根パネル上端の表面にシート型熱電対を貼り付け,屋根パネル表面及び降雪時は屋根パネルと積雪の界面の温度を記録した。

調査した塗料と実験条件を表3に示した。降雪モードの実験は,-5℃で雪が降り続けた場合の滑雪挙動を調べたもので,屋外曝露試験における夜間など氷点下での積雪し滑雪する環境を想定した。また,降雪→融雪モードの実験は,室温を-5℃から+2℃に変化させ,屋根パネルが0℃を超えた場合,すなわち屋根パネルと積雪面の間に水が存在した場合の落雪挙動を調べたもので,屋外曝露試験における夜間等の氷点下での積雪が翌日の気温上昇に伴い滑雪する環境を想定した。

なお,実験に用いた屋根パネルの水接触角及び摩擦係数を表4及び表5に示す。水接触角は,株式会社エキシマ製 Smart Contact Mobileにより測定し,各パネル10点計測した平均値で評価した。摩擦係数は,図3に示す装置により,各屋根パネルの上部及び下部それぞれ5箇所の摩擦力を計測した。静摩擦力(F_S)は最初に得られた最大荷重とし,動摩擦力(F_D)は静摩擦力のピークを無視し,接触面間の相対ずれ運動を開始した後の最初の5cmまでの平均値とし,次式から各摩擦係数を求め,その平均値で評価した。ただし,F_Pは滑り片の質量によって生じる法線力(1.96N)である。

静摩擦係数 $\mu_s = \frac{F_S}{F_P}$

動摩擦係数 $\mu_D = \frac{F_D}{F_P}$

表 3 室内実験に用いた塗料と実験条件

塗料種類	実験条件		
	モード	屋根勾配	温度変化
ワックス添加塗料	降雪	4寸	-5℃一定
		6寸	
	降雪→融解	2寸	-5℃→+2℃
一液シリコン塗料	降雪	4寸	-5℃一定
		6寸	
	降雪→融解	2寸	-5℃→+2℃

表 4 室内実験に用いた屋根パネルの水接触角

	水接触角 [deg.]
ワックス添加塗料	80.81
一液シリコン塗料	79.93

表 5　屋根パネルの摩擦係数

	静摩擦係数		動摩擦係数	
	上部	下部	上部	下部
ワックス添加塗料	0.333	0.353	0.255	0.263
一液シリコン塗料	0.379	0.450	0.291	0.385

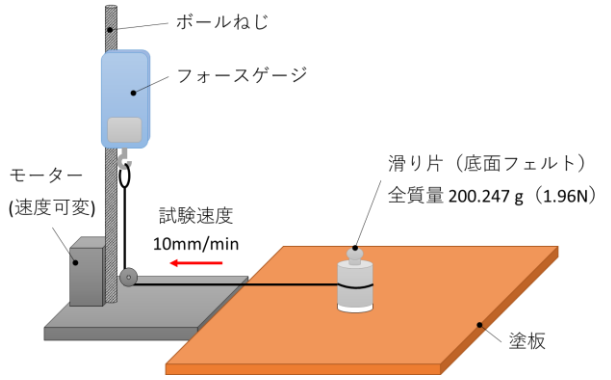


図 3　屋根パネルの摩擦力測定装置概要

3　実験結果及び考察

3.1　曝露試験の結果

図4及び図5より，雪質の異なる新庄市・長岡市ともに，設置後5年経過しても，ワックス添加塗料を塗装したパネルが先行して滑雪した。

ワックス添加塗料が対照とした一液シリコン塗料に先行して滑雪する現象は，夜間の低温下にも，日照に伴い気温が上昇していく場合にも確認された。夜間，気温が低温下で屋根パネルに積雪した場合，屋根パネルと積雪の間には融雪水の発生はないと考えられる。

一方，夜間，低温下で屋根パネルに積雪した雪が，翌朝の日照による気温上昇とともに滑り落ちる場合は，屋根パネルと積雪の界面には，融雪水が介在すると考えられる。ワックス添加塗料は，一液シリコン塗料に比べ，雪と塗面の界面に融雪水がある場合でも，融雪水の無い場合でも滑雪機能を優位に発現すると考えられる。

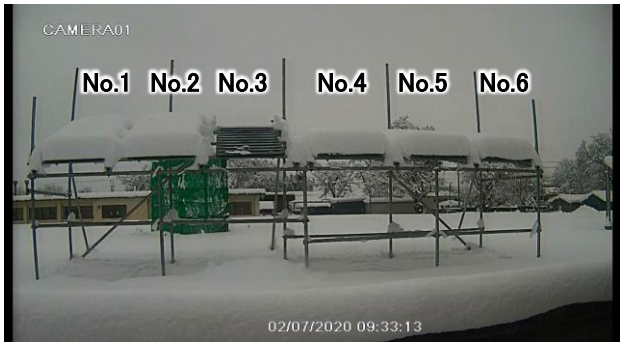


図 4　曝露試験（新庄市：2020 年 2 月 7 日）

図 5　曝露試験（長岡市：2020 年 2 月 18 日）

特に，本開発塗料の屋根雪対策への有用性を示す興味深い観測例を紹介する。これは，新庄市における曝露試験結果である。2020年2月6日の昼間から降り出した雪が，夜間のうちに積雪した（図6）。2寸勾配のNo4～No.6のパネルに着目すると，ワックス添加塗料を塗布したNo.6のパネルは，2020年2月7日の15時台に積雪が滑り落ちたが，No.4及びNo.5のパネルは積雪が軒先側（写真では手前側）にずり落ちて庇状の雪（以下「巻き垂れ」という。）が形成されるが落雪せず(図7)，これらの巻き垂れが完全に消失するには，2月9日の12時台まで，3日ほど要した（図8及び図9）。このことは，ワックス添加塗料が他の塗料に比べ，雪下ろし作業を行う頻度を大幅に軽減できる可能性を示す。

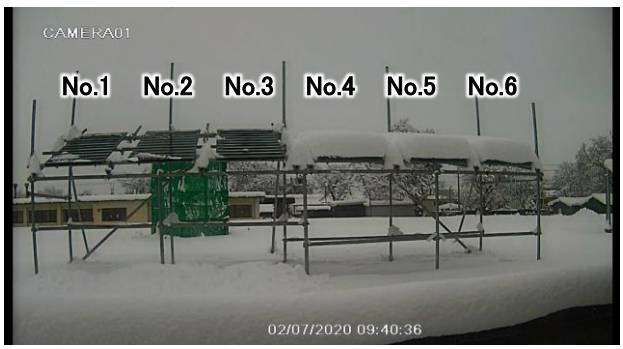


図 6　積雪後の状況
（2020 年 2 月 7 日 9 時 40 分）

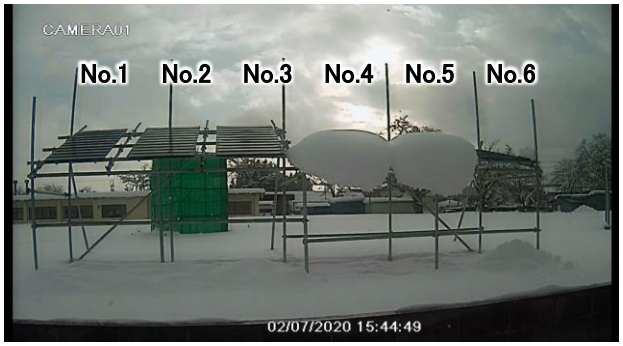


図 7 巻き垂れの形成
（2020 年 2 月 7 日 15 時 44 分）

図 8 No.4 巻き垂れ落雪
（2020 年 2 月 10 日 12 時 13 分）

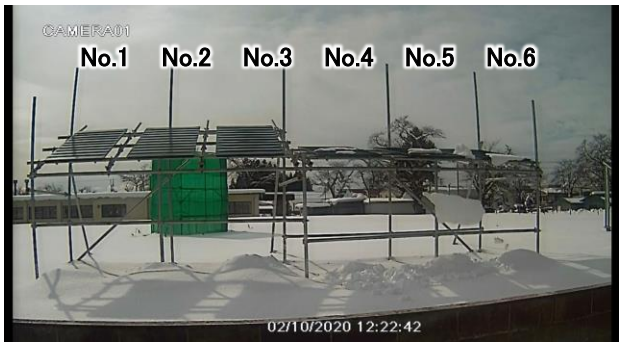


図 9 No.5 巻き垂れ落雪
（2020 年 2 月 10 日 12 時 22 分）

3.2 室内試験の結果

3.2.1 降雪モードの実験結果

ワックス添加塗料と一液シリコン塗料の屋根パネルを4寸勾配の架台に設置し，室温-5℃下で降雪装置により積雪させたが，試験時間内には自然な落雪は生じなかったので，フォースゲージを用いて滑雪抵抗値を計測した。4寸勾配での試験の様子及び結果を図10～図13及び表に示す。

なお，降雪装置からの水垂れにより明らかに屋根パネルと積雪が凍着した部位が生じた場合は，凍着部を除外した立方体形状に積雪を切り出して計測した。

積雪面積や重量に差があり，単純に比較はできないが，ワックス添加塗料の滑雪抵抗が低い傾向が確認できた。これは，屋外曝露試験において，氷点下で降雪・積雪した際に，一液シリコン塗料より早くワックス添加塗料が落雪する傾向がみられることと一致する。

表 6 4 寸勾配の滑雪抵抗値等測定結果

	ワックス添加塗料	一液シリコン塗料
最大積雪量	107.6 kg	110.4 kg
凍着有無	無	無
滑雪抵抗計測時の積雪の重量及び重屋根パネルとの接触面積	107.6 kg 98cm x 180cm	64.4 kg 47cm x 180cm
滑雪抵抗値	0.34 kN	0.36 kN

図 10 最大積雪時のワックス添加塗料（奥）と一液シリコン塗料（手前）

図 11 滑雪抵抗計測後のワックス添加塗料パネル表面（奥）

図 12 一液シリコン塗料の凍着部を除外して切り出した積雪（手前）

図 13 滑雪抵抗計測後の一液シリコン塗料パネル表面（手前）

3.2.2 降雪から融雪モードへの移行実験結果

ワックス添加塗料と一液シリコン塗料の屋根パネルを2寸勾配の架台に設置し，室温-5℃下でワックス添加塗料7.1kg，一液シリコン塗料6.3kgまで人工降雪装置により積雪させた。さらに，人工降雪装置で作成した雪を篩いでふるいながら屋根パネル全体が均等な積雪深となるように載せ，ワックス添加塗料及び一液シリコン塗料ともに21.4kgまで積雪量を増加させた（図14）。その後，降雪を停止し，徐々に室温を+2℃まで上昇させ，+2℃で15時間保持し，滑雪挙動を観察した。図15に室温及び屋根パネル表面の温度変化を示す。ワックス添加塗料では室温上昇に伴い積雪が屋根パネルの下方に徐々にずり落ち始め，室温が+2℃に到達した後10時間43分で完全に滑雪した（図16）。一方，一液シリコン塗料は室温が+2℃に到達してから15時間経過しても滑雪しなかった。このことより，屋根パネルと積雪の界面が+2℃となり雪が解けてわずかな水が生じたと考えられる温度環境下で，ワックス添加塗料の滑雪機能の優位性が認められた。これは屋外曝露試験にて，夜間積雪した雪が翌日日中に気温上昇する際に，一液シリコン塗料より早くワックス添加塗料が落雪する傾向がみられることと一致する。

図 14 -5℃下最大積雪量のワックス添加塗料パネル（手前）及び一液シリコン塗料パネル（奥）

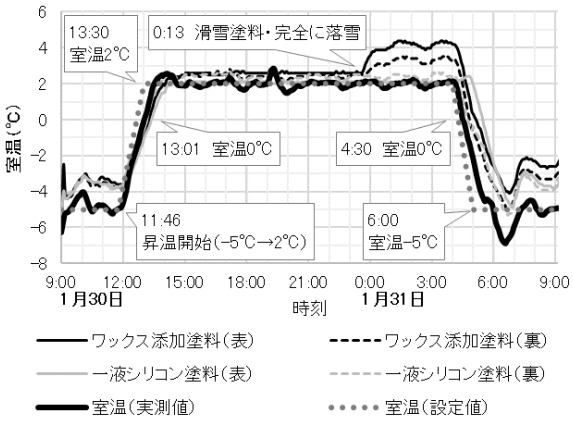


図 15 室温及び屋根パネルの温度推移

図16 室温+2℃下でのワックス添加塗料パネル（手前）の滑雪，奥は一液シリコン塗料パネル

今回低温実験に用いたワックス添加塗料と一液シリコン塗料の水接触角には大きな差がなかったが，-5℃下での室内実験でも，＋2℃保持下の室内実験でも，ワックス添加塗料は一液シリコン塗料よりも高い滑雪性能を示した。

筆者らは，ワックス添加塗料は表面に選択的に分布するワックス成分により高い撥水性を持つため滑雪性能を発揮するものと推測していたが，曝露試験では塗装

パネル設置後 5 年が経過後しており，塗膜の劣化状況を考えれば，表面のワックス成分量が低下していてもおかしくないが，ワックス添加塗料が先行して滑雪する現象が観測された。また，融雪水が発生しない-5℃下の低温実験でもワックス添加塗料のほうが滑雪抵抗が低い傾向を示した。さらに，今回低温実験に用いた屋根パネルは，ワックス添加塗料と一液シリコン塗料の水接触角の差が少ないにもかかわらず，融雪水が発生する＋2℃保持下の低温実験で，ワックス添加塗料の方が先行して落雪する現象を示した。これらのことから，表面のワックス成分による撥水性以外にも滑雪性能に影響する因子があると考えられる。今回低温実験に用いた屋根パネルの静摩擦係数は，一液シリコン塗料よりもワックス添加塗料が低い傾向を示しており，ワックス添加による静摩擦係数の低下が，積雪が滑り出す際の滑雪抵抗値を低下させる要因の一つと考えられる。

このほか，本実験により，ワックス添加塗料の滑雪機能の評価方法として，滑雪抵抗値の計測や，自然落雪までの経過時間の観測により，曝露試験観測挙動と対応した定量的評価が可能であることが確認できた。

今後，塗膜の粗さや曝露試験を経た塗膜の劣化度合いなどについても引き続き検討し，滑雪機能発現のメカニズムについて探っていきたい。

4 結言

雪氷防災研究センターとの共同研究により，山形県新庄市と新潟県長岡市で曝露試験を行った結果，雪質の異なる両市ともに，設置後5年経過しても，ワックス添加塗料を塗装した4寸勾配パネルが対照塗料より先行して滑雪する現象が観測された。そこで，夜間低温時及び日照に伴う気温上昇時の2種の環境下の滑雪現象に着目し，人工降雪装置を用いた低温実験を行った結果，夜間零下を模した室温-5℃下では雪抵抗計測によって，日照による気温上昇を模した室温上昇時には，自然落雪に要する時間の差によって滑雪性能を評価できることを確認した。

謝辞

本研究の実施に当たり，東北大学の栗原和枝教授，雪氷防災研究センター雪氷環境実験室の小杉健二室長，伊藤陽一主幹研究員をはじめとする皆様に多大なアドバイス，御協力をいただきました。

記して感謝の意を表します。

参考文献

1) 佐藤勲征．ワックス添加滑雪塗料の機能発現及び持続要件の探索．平成28年度宮城県産業技術総合センター研究報告．2016， No. 14， p. 7-10
2) 佐藤勲征，加藤景輔．機能性コーティング材料の開発．平成29年度宮城県産業技術総合センター研究報告．2017, No. 15, p. 88-89.
3) 今野奈穂，佐藤勲征．機能性コーティング材料の開発．平成30年度宮城県産業技術総合センター研究報告．2019, No.16, p. 71-72.

【研究論文】 【平成30年度～令和元年度 県単研究】

断面微細組織の観察･分析技術高度化のための試料作製技術の確立

大山 礼, 阿部 一彦, 氏家 博輝
材料開発･分析技術部

断面観察は材料開発から実製品のトラブル解析まで広く用いられ，技術の高度化に伴いより高度な観察技術が求められている。高度な分析に対応するために宮城県ではEBSD解析が可能な走査型電子顕微鏡を導入している。EBSD解析をするための前処理技術について各種検討し，検証を実施した。

キーワード: EBSD法, 組織観察, 研磨ダメージ, 切断ダメージ

1 緒言

実製品のトラブル解析は使用状況の調査と破壊した部品の観察及び分析で実施される。トラブル原因を正確に調査するためには観察及び分析するための試料調整で組織変化があってはならない。また材料開発，とりわけ無機材料において組織観察は基本といえる分析である。正確な組織観察試料を得るためには試料の切り出し，埋め込み，研磨，組織現出のためのエッチングの工程に十分留意して進める必要がある。また，走査型電子顕微鏡にて結晶方位解析ができる EBSD 法(Electron Back Scattered Diffraction Pattern)では情報深さが数十 nm と極表面のみの情報を元にするため [1]，試料作製時のダメージ層を如何に除去するかが重要である。EBSD 法は走査型電子顕微鏡にて試料表面の結晶方位や結晶構造に起因する相変化をマッピングする手法であり，無機材料開発の分野において活用されている技術である。EBSD パターンは結晶構造と結晶方位から一義的に決定されるため，EBSD パターンから結晶方位や結晶構造を特定することができる。試料の表面から入射した電子線は原子に衝突して散乱し，散乱電子が試料内部で電子線回折を繰り返して EBSD パターンは形成される。このため，試料表面に凹凸がある場合や酸化被膜等の別構造が存在すると明瞭なパターンは得られ難くなる。本研究では EBSD 法を用いて金属組織観察をするための前処理方法を手の内化し，地域企業の技術開発やトラブル解析に貢献することを目的として実施する。

2 実験方法

試料の前処理方法は機械研磨とイオンミリングにて実施した。EBSD の測定には日立ハイテクノロジーズの SU-5000 の走査型電子顕微鏡に取り付けられた TSL ソリューションズ社の OIM カメラを用いた。測定時の加速電圧は 15kV，試料傾斜角度は 70° である。EBSD 試料の作製が正しく出来たかには結晶方位により色別した IPF マップ，EBSD パターンの鮮明さをコントラストで示した IQ マップを用いて評価を実施した。

2.1 機械研磨

亜共析鋼の EBSD 試料作製に機械研磨を用いた。SiC 耐水ペーパーの＃320 で面だし後，表 1 の 3 種類の工程で実施した [1), 2)]。条件 1 はバフ研磨まで通常金属顕微鏡で観察する場合に近い条件(但し琢磨時間が通常の 5 倍以上である)，ダイヤモンドスラリーの工程を 1 工程追加した条件 2，条件 2 の琢磨をコロイダルシリカに変更した条件 3 の 3 種類で実施した。アルミニウム

表 1 研磨条件

	条件 1	条件 2	条件 3
SiC 耐水ペーパー研磨	＃500 2min ＃800 2min ＃1000 2min	＃500 2min ＃800 2min ＃1000 2min	＃500 2min ＃800 2min ＃1000 2mi
バフ研磨(研磨時間 2.5min)	9μm ダイヤ 3μm ダイヤ	9μm ダイヤ 3μm ダイヤ 1μm ダイヤ	9μm ダイヤ 3μm ダイヤ 1μm ダイヤ
琢磨	アルミナ懸濁液 20min コロイダイルシリカ 20min	アルミナ懸濁液 25min	コロイダルシリカ 25min

合金の EBSD 試料作製には電解研磨が用いられることが多いが [3], 鋳物材では Si 相と Al 相の研磨速度が異なり, 電解研磨条件の決定が非常に難しい。そのためイオンミリングによる試料作製も考えられが [4], 分析可能領域が狭いことや試料作製に時間が掛かるため,機械研磨での試料作製が望ましい [5]。アルミニウム鋳物合金である AC4C 材を表 1 の研磨条件 3 の方法で研磨して EBSD 測定を実施した。その際, 腐食性の異なる 2 種類のコロイダルシリカを用いた。

2.2 イオンミリング加工

イオンミリングによる試料作製は 2 通りの方法で実施した。一方は機械研磨した鋼材の最終仕上げとして試料に一定角度で Ar イオンビームを照射するフラットミリングを用いた。フラットミリングの条件はイオンビームの入射方向と試料の法線のなす角度を 86° に設定した。もう一方は亜共析鋼を 5mm×10mm×2mm に切り出し, 5mm×2mm 断面を断面ミリングにて試料を作製した。用いたイオンミリング装置は日立ハイテクノロジーズの IM4000 PLUS である。

2.3 切断ダメージの評価

試料を切り出す際に用いられるホワイトアルミナ切断砥石(WA 砥石)による切断ダメージ深さを評価するために図 1 の通りに切断面に対して垂直面をイオンミリングで加工し, EBSD 測定を実施した。サンプルは AC4C 材, 2 相ステンレス圧延材, 純チタン押し出し材を用いた。ダメージの評価方法は IPF と IQ マップと隣接ピクセルとの方位差をカラーコンターによる色で表現する KAM マップを用い, 切断面エッジからのダメージ深さを評価した。

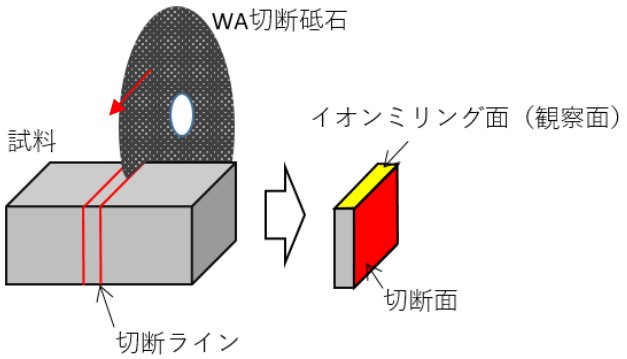


図1 切断ダメージ評価サンプル作製概略図

3 実験結果及び考察

3.1 EBSD 解析のための機械研磨条件

表 1 の条件で研磨した試料を光学顕微鏡観察した結果が図 2 である。光学顕微鏡観察では研磨条件による差は見られない。一方, EBSD 測定を行い IPF(逆極点図マップ)という結晶方位に基づき色分けした結果が図 2 である。条件 1 の研磨方法で実施したものは粒内に塑性流動によるものと思われるわずかな方位差が発生している。条件 2 のダイヤモンド 1 μm 粒子の工程を追加してもアルミナ懸濁液での琢磨では塑性流動部分は除去できていない。条件 3 のコロイダルシリカで研磨しても

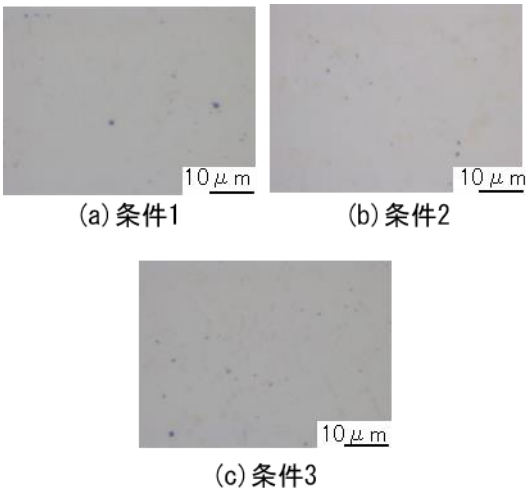


図2 研磨後の光学顕微鏡観察比較

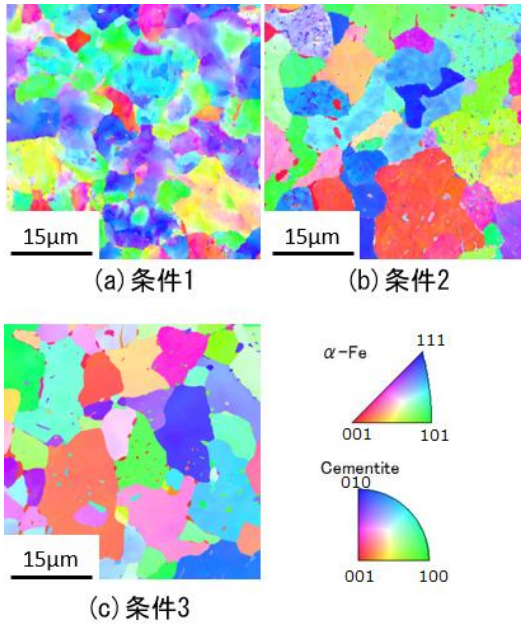


図 3 EBSD 解析による IPF マップ

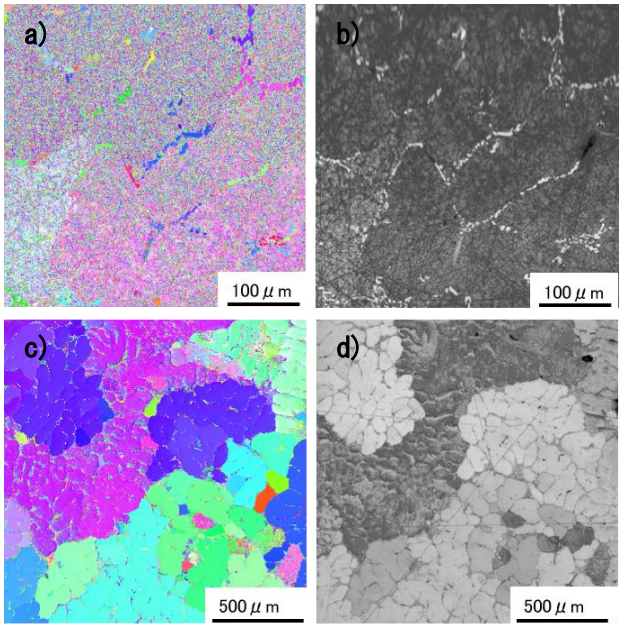


図 4 AC4C 材の EBSD 分析結果
亜共析鋼と同様の琢磨条件の a)IPF マップ，b)IQ マップ，腐食性の強いコロイダルシリカで琢磨した c)IPF マップ,d)IQ マップ

のでは塑性流動はなくなり，良好な観察面が得られている。コロイダルシリカではエッチング効果と併せた表面除去能力によって前工程のダメージ層が効率よく除去できたと考えられる。

AC4C 材の機械研磨による EBSD 解析の結果が図 4 である。亜共析鋼と同様に研磨した結果の a)IPF マップでは Si 相は測定出来ているように見えるが Al 相は明瞭な結果を得られていない。b)IQ マップでは多数の傷が確認でき，Al 相部分のコントラストは暗くなっており，EBSD パターンが明瞭に得られていないことが分かる。最終琢磨のコロイダルシリカを腐食性の高い研磨剤に変えた結果(c)，(d)では僅かに傷が残っているが Al 相でも十分分析に耐える結果が得られている。なお，IQ マップのコントラストの差は結晶方位によっても変化するためである。

3.2 イオンミリングによる EBSD 試料の作製

亜共析鋼をイオンミリングによってEBSD試料作製し，機械研磨による結果と比較したのが図5である。a)機械研磨と比べb)フラットミリングは結晶内部に点状に方位が変化している部分が確認出来る。この点状の部分は相マッピングではセメンタイトと認識されているが，セメンタイトはIQマップでは暗く示されることを考慮すると，右に示した同位置のIQマップからフェライトをセメンタイトと

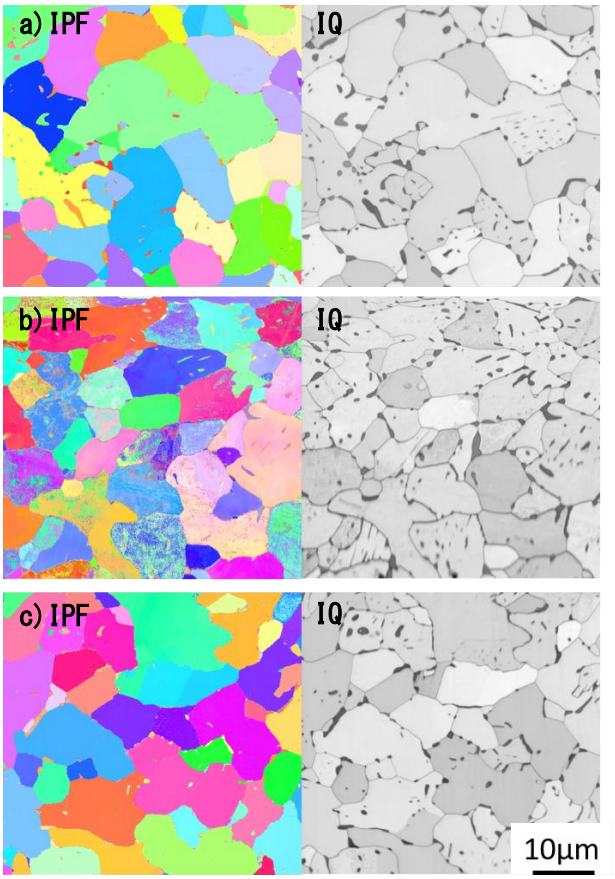


図 5 亜共析鋼の EBSD 測定結果
a)機械研磨，b)フラットミリング，c)断面ミリング

誤認識していると考えられる。誤認識の原因はパターンの不鮮明によると考えられる。c)の断面ミリングによる試料では誤認識は低下しているが，僅かにセメンタイトへの誤認識があった。セメンタイト相はIQマップではコントラストが暗くなるため，試料の作製方法に限らずIPFマップや相マップで得られたデータと比較し，正常に測定出来たかの確認を行うべきである。

3.3 WA 砥石による切断ダメージの評価

図6にWA砥石により切断したAC4C材，二相ステンレス，純チタンの切断ダメージを評価した結果を示す。a)AC4C材ではダメージ層の最表面には1 μ m以下の細かな結晶が確認でき，内部では5 μ m程度の結晶が形成されている。その発生部は切断面から10 μ mであった。b)二相ステンレスではAC4Cの様な再結晶ではなく，結晶粒内の変形によって発生した転位が小角粒界を形成している。そのダメージ層は切断面から15 μ mであった。c)純Tiは今回切断した試料の中では最も切断が困難な試料であり，ダメージ層の現れ方も異なっている。ダメージ層ではEBSDパターンが不鮮明でほとんど情報が得ら

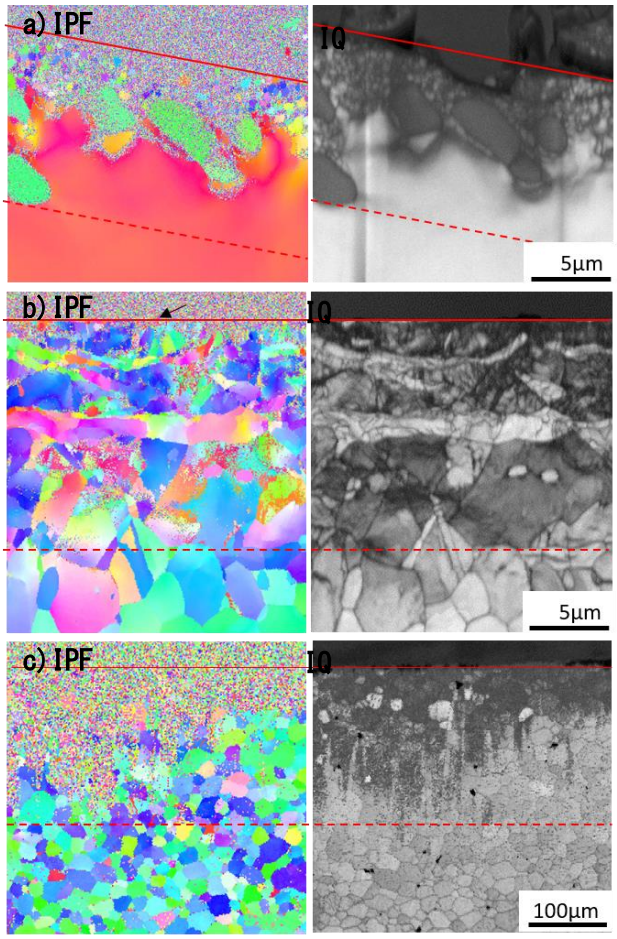


図 6　WA 砥石切断ダメージ層評価結果
a)AC4C 材，b)二相ステンレス材，c)純 Ti 材
赤実線：切断面，赤点線：内部ダメージ端面

れておらず，ダメージ層の厚みは200μmであった。a)AC4C材とb)二相ステンレスの組織観察では試料の研磨時に問題なくダメージ層は除去されると考えられるが，c)純Tiでは中間研磨を念入りに実施しないと材料の正確な評価ができない可能性があり，注意が必要である。

4　結言

鉄鋼材，アルミニウム鋳物材のEBSD測定の研磨条件を最適化し，短時間でEBSD解析する試料を作製できるようになった。また，イオンミリング装置による試料作製も実施・測定し，機械研磨が最良な結果を得たが，機械研磨と比べてイオンミリングはパラメーターが少なく，経験のない試料では短時間で適した観察試料を作製出来る可能性がある。切断ダメージ層の評価ではチタンで200μm程度の深さまでダメージ層が入るため，組織観察を行う際は切断方法や粗研磨量に注意が必要である。アルミ合金や鉄鋼材では切断ダメージ層は気にする必要がない量であった。

参考文献

1)　鈴木清一.EBSD読本，TSLソリューションズ(2009)
2)　材料技術教育研究会編.組織検査用試料の作り方.2000,p224
3)　Shamania，Morteza；Mostaan，Hossein；Safari，Mehdi；Szpunar，Jerzy A.. EBSD Study on Grain Boundary and Microtexture Evolutions During Friction Stir Processing of A413 Cast Aluminum Alloy. J. Mater. Eng. Perform. 2016，25(7)，p2824-2835
4)　Nogita，K；Dahle，A.K. Eutectic solidification in hypoeutectic Al-Si alloys: electron backscatter diffraction analysis. Materials Characterization 2001，46(4)，p305-310
5)　足立大樹，長村光造，棚橋拓也，菊地健，楠井潤.熱間押出したAl-Zn-Mg-Cu合金P/M材の微細組織に及ぼすZr添加の影響.軽金属.2005，55(4)，p164-168

【研究論文】 【平成30年度～令和元年度 県単研究】

材料表面分析技術の高度化

鈴木 鋭二，宮本 達也，阿部 一彦
材料開発・分析技術部

表面の構造・組成は表面の物性・性質と関連が深く，表面構造や組成の制御が重要である。そのため，材料開発の促進や表面で発生する不具合対策を講じるためには，表面状態を正しく分析・評価することが必要である。そこで，材料開発及び不具合解析に必要な表面分析の技術を向上することを目的として，ラマン分光法による各種材料の測定条件確認等の基本的ノウハウの習得からマッピング分析（深さ方向，成分分析）についての分析事例蓄積を行った。

キーワード：表面，ラマン分光法，構造分析，マッピング

1 緒言

これまで，自動車・半導体等，各分野における先端デバイスや機能材料の開発において，様々な表面処理によって材料に新たな機能性を付与させる取り組みが行われている。一方で，材料の不具合事例を見ると，表面の変色・着色，メッキや塗装の剥離，表面に付着した異物の同定等，材料の別なく表面の不具合に関するものが多い。このことから，材料開発や不具合解析を実施するうえでは，表面分析技術を高度化させることが重要である。そこで，これまで表面分析に用いてきた走査型電子顕微鏡（SEM）や X 線光電子分光分析装置（XPS），フーリエ変換赤外分光分析装置（FT-IR）に加えて，ラマン分光光度計を用いた材料表面分析の高度化を目指した。

2 ラマン分光法による各種材料の分析

2.1 ラマン分光法と赤外分光法の比較

ラマン分光法はレーザーを試料に照射するため，試料がレーザーで損傷しないように測定条件(レーザー波長，減光フィルター，露光時間等)を調整する必要がある。

そこで，まず各種有機化合物(セロハン，PE，PP，PS，PET)，炭素材料(シャープペンの芯，ダイヤモンド)，ケイ素化合物(シリコーンゴム，二酸化ケイ素)及び金属酸化物(Cr_2O_3，ZrO_2，α-Fe_2O_3など)について適切な測定条件の調整を行った。また，比較のためにFT-IRの測定も併せて行った。

ラマンスペクトルと赤外スペクトルに明確な差が見られた試料のうち，α-Fe_2O_3及びダイヤモンドについてラマンスペクトル及び赤外スペクトルをそれぞれ図1～4に示す。赤外スペクトルに比べ，ラマンスペクトルでは明確なピークを観測することができた。これらの結果から金属酸化物や炭素材料の測定において，赤外分光法に対しラマン分光法の優位性を確認できた。

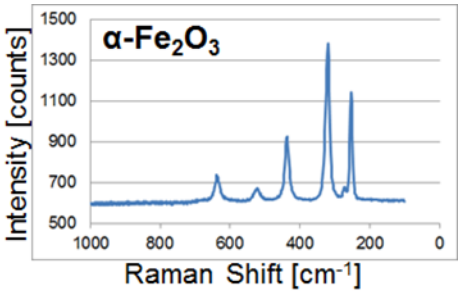


図1 α-Fe_2O_3のラマンスペクトル

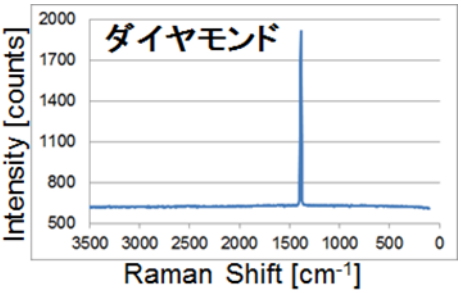


図2 ダイヤモンドのラマンスペクトル

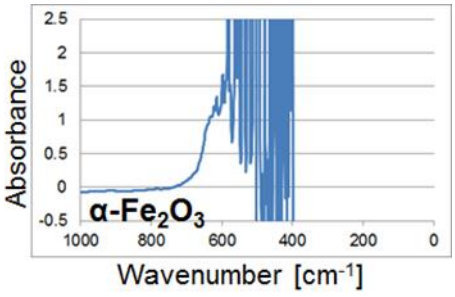


図3 α-Fe_2O_3の赤外スペクトル

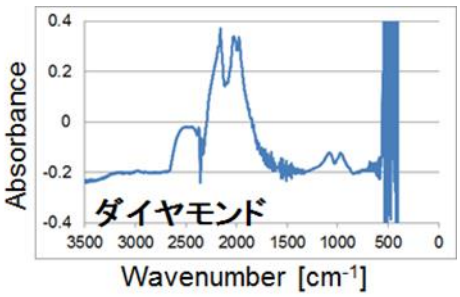


図4 ダイヤモンドの赤外スペクトル

2.2 ラマン分光法の性能確認

2.2.1 微粒子の測定

測定可能な最小サイズを確認するため，体積基準平均粒径510nmのポリスチレンラテックスの測定を行った。100倍での観察像及びラマンスペクトルを図5，6に示す。1μm以下の試料でも測定が可能であることを確認することができた。

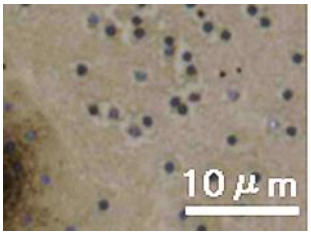


図5 ポリスチレンの観察像(100倍)

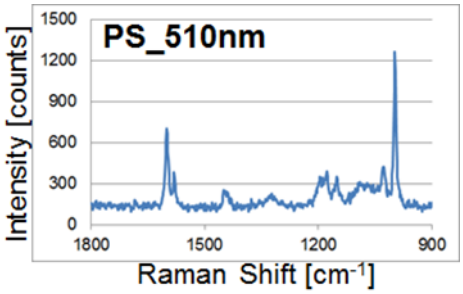


図6 ポリスチレンのラマンスペクトル

2.2.2 瓶中の試料の測定，定量精度及び検出限界の確認

濃度が1，10，50，100(v/v%)の酢酸水溶液をバイアル瓶越しに測定したラマンスペクトルを図7に示す。酢酸濃度が低下すると共に，酢酸に帰属されるピーク強度(2940.87cm^{-1})も低下し，1v/v%ではピークを観測することができなかった。このことから，酢酸の検出にはある程度の濃度(少なくとも1v/v%以上)が必要だと考えられる。

一方，酢酸に帰属される2940.87cm^{-1}のピーク強度(縦軸)と酢酸の濃度(横軸)とをプロットするとよい直線関係が得られた(図8)ことから，ラマン分光法でも定量分析が可能であると考えられる。バイアル瓶中の試料を測定出来たことから，大気中で不安定な材料や高揮発性材料などもガラス瓶越しに観察・分析が可能である。

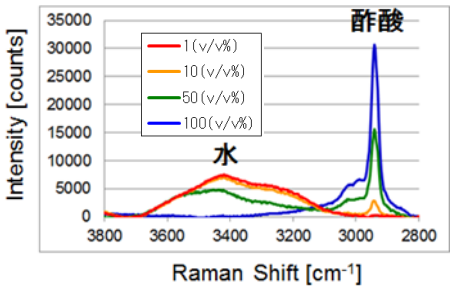


図7 酢酸濃度依存のラマンスペクトル

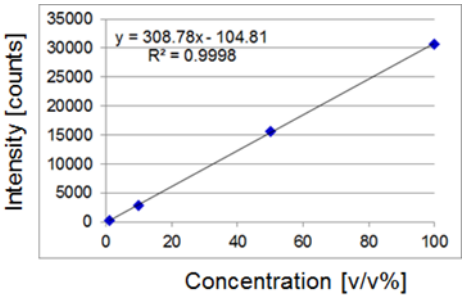


図8 酢酸濃度とピーク強度の検量線

2.3 ラマン分光法による新材料評価

2.3.1 グラフェン

ラマン分光法はグラファイトやカーボンブラックから石炭やピッチなどのsp^{2}系カーボン，またダイヤモンドやダイヤモンド状炭素膜sp^{3}系炭素，グラファイト層間化合物，フラーレン，カーボンナノチューブやsp結合を有するカルビンなどさまざまな炭素材料の構造を調べるのに用いられている[1)]。

本研究では，リチウムイオン二次電池の負極としても使用されているグラファイト及び比表面積の異なる2種類のグラフェンについてラマンスペクトル測定を行った(図9)。

炭素材料の評価にラマンスペクトルを用いる場合，熱処理等による炭素化やグラファイト構造の形成，あるいは何らかの処理によるグラファイト構造の乱れの評価を目的としていることが多い。炭素材料の黒鉛化度(Degree of graphitization)の評価にはGバンドの半値幅($\Delta\nu_{1,580}$)および2つのラマンバンドのピーク高さ比($I_{1,360}/I_{1,580}$)がしばしば用いられる。

これらのパラメータは，

$\Delta \nu_{1,580}$：黒鉛化度(ローカルなグラファイト構造の完全性)

$I_{1,360}/I_{1,580}$：黒鉛化度およびグラファイト結晶表面のエッジ，結晶境界の比率

を反映している。これら2つのパラメータを縦軸と横軸にとったマップを作成することにより，さまざまな炭素材料の構造のキャラクタリゼーションを行うことができることが知られている[1)]。

参考文献1には$\Delta \nu_{1,580}$が小さく，$I_{1,360}/I_{1,580}$が大きいほど，電池容量は高くなる傾向にあり，容量の観点からは黒鉛化度が高く，表面にエッジの出たものが望ましいと記載されている。

本研究で測定した結果をマップにしたものを図9に示す。グラファイト，グラフェン(300m^2/g)，グラフェン(750m^2/g)の順に比表面積が大きいほど，$\Delta \nu_{1,580}$および$I_{1,360}/I_{1,580}$ともに大きい値を示した。この結果から，比表面積が大きいほどグラファイト結晶表面のエッジが多く，黒鉛化度が低いと考えられる。

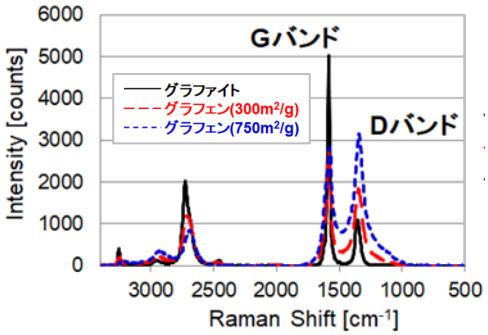


図9　グラファイト及びグラフェン(300m^2/g)，グラフェン(750m^2/g)のラマンスペクトル

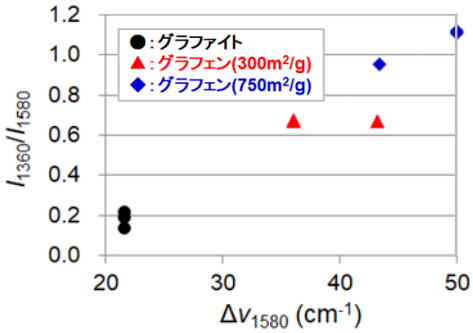


図10　$I_{1,360}/I_{1,580}$　vs　$\Delta\nu_{1,580}$の関係

2.3.2　酸化ケイ素

アモルファス材料はX線回折での評価が困難であるが，ラマン分光ではアモルファス材料の評価も可能である。本研究では構造の異なる酸化ケイ素のラマンスペクトルの比較を行った(図11)。二酸化ケイ素，スライドガラス及びパイレックスガラスではスペクトルが大きく異なっており，それぞれの識別が可能であった。

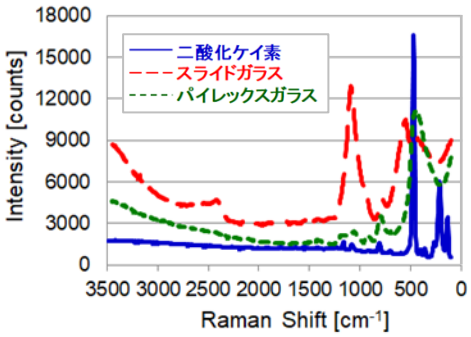


図11　二酸化ケイ素，スライドガラス及びパイレックスガラスのラマンスペクトル

2.3.3　炭化ケイ素

炭化ケイ素は高温下で強く耐熱衝撃・耐摩耗性に優れたセラミックスであり，様々な分野で利用されている[2)]。

本研究では結晶構造の異なる2種類の炭化ケイ素についてラマン測定を行った(図12)。結晶構造によりスペクトルが異なることが確認できた。

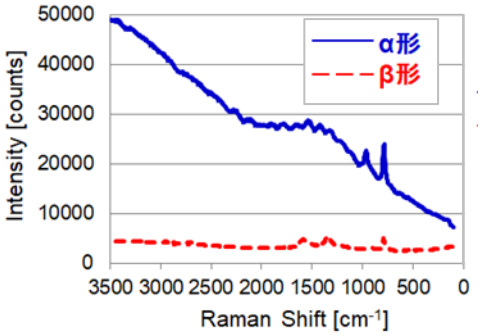


図12　炭化ケイ素(α形)，炭化ケイ素(β形)のラマンスペクトル

3　ラマン分光によるマッピング分析

3.1　Zマッピング(深さ方向分析)

ラマン分光は，レーザーが透過する無色透明な物質であれば特別な前処理がなくても，非破壊で深さ方向の分析が可能である。本研究では，ポリエチレン製ユニ

パックにセロハンテープを貼り付けた試料について深さ方向の測定を検討した。その結果，ユニパック，粘着層，セロハンのラマンスペクトルをそれぞれ別々に観測することができた(図13，図14)。このことからラマン分光法は膜厚測定や界面の分析に利用できると考えられる。

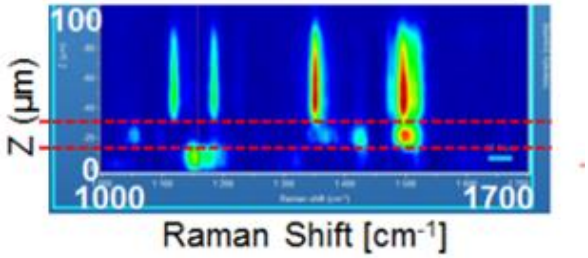


図 13　セロハンテープの深さ方向分析結果

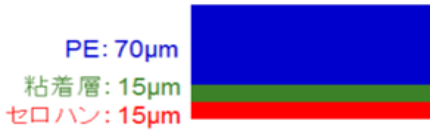


図 14　分析試料の深さ方向の構成

3.2　XYマッピング(成分分布)

重金属分析用ABS樹脂ペレットNMIJ CRM 8102-a(低濃度)及びNMIJ CRM 8103-a(高濃度)内に含まれる$PbCrO_4$の分布比較を行った。ABS樹脂及びABS樹脂+$PbCrO_4$のラマンスペクトルを図15，図16に示す。更に，$PbCrO_4$に帰属されるピークの積分強度(800cm^{-1}～870cm^{-1})によるマッピング結果を図17，CLS (Classical Least Square：古典的最小自乗法)解析による結果を図18に示す。ピークの積分強度によるプロットでは分布は確認できるが，ある空間における占有率を数値化することができない。そこで，CLS解析をすることで占有率を計算することが可能になり(表1，2)，高濃度の方が$PbCrO_4$の量が多いことが明瞭に解析できるようになった。

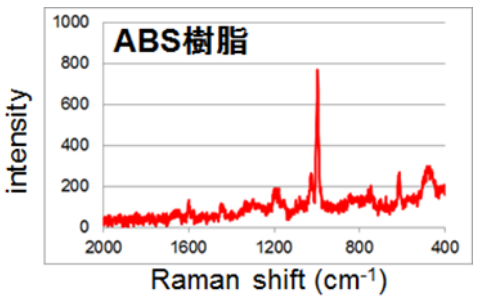


図15　ABS樹脂のラマンスペクトル

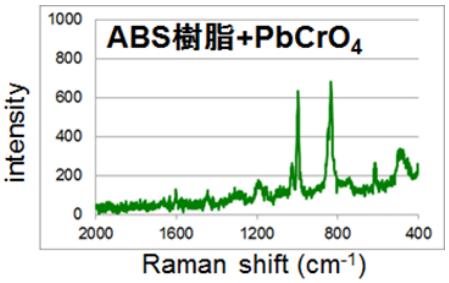


図16　ABS樹脂+$PbCrO_4$のラマンスペクトル

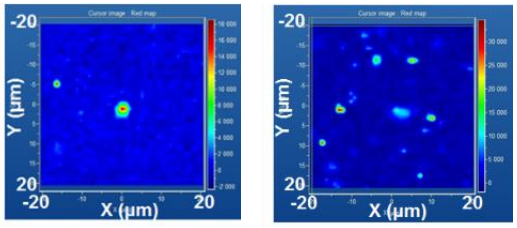


図17 積分強度800～870cm^{-1}のABSマッピング結果
(左)重金属低濃度ABS　(右)重金属高濃度ABS

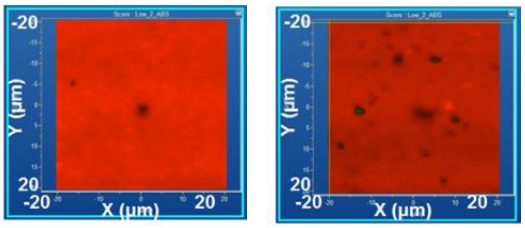


図18　ABS及び$PbCrO_4$のCLS解析結果
(左)重金属低濃度ABS　(右)重金属高濃度ABS

表1　重金属低濃度ABSの領域面積

成分	占有率 (%)	領域面積 (μ m^2)
ABS 樹脂	100	1680.94
ABS 樹脂+$PbCrO_4$	0	0.0648534

表2　重金属高濃度ABSの領域面積

成分	占有率 (%)	領域面積 (μ m^2)
ABS 樹脂	99.8	1678.38
ABS 樹脂+$PbCrO_4$	0.2	2.62008

3.3　XYZマッピング(成分分布)

超透明テープ[基材：ポリプロピレン(図19)，粘着剤：特殊ゴム系粘着剤(図20)]について，基材と粘着剤の分布測定を行った(図21，図22)。粘着剤に帰属されるピークの積分強度(1620cm^{-1}～1720cm^{-1})による表示{図21(左)，図22(左)}よりも，CLS解析した図21(中)，図22(右)の方が基材と粘着剤の境界が明瞭に観測できるようになった。

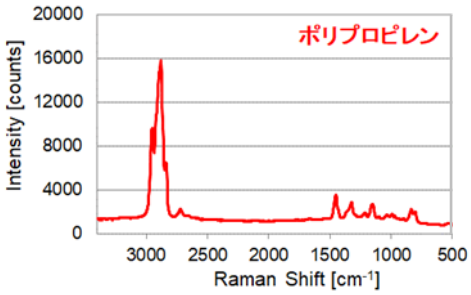


図 19　基材(ポリプロピレン)のラマンスペクトル

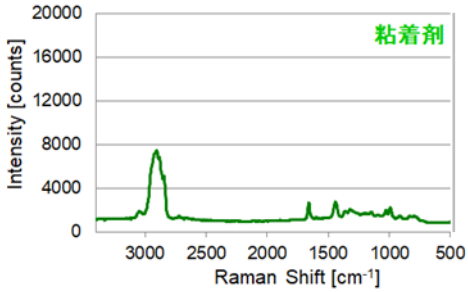


図 20　粘着剤(特殊ゴム系粘着剤)のラマンスペクトル

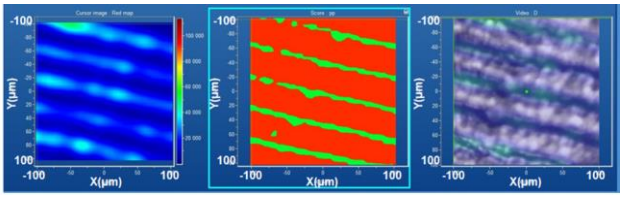


図 21　超透明テープの XY マッピング結果
(左)積分強度 1620cm^{-1}～1720cm^{-1} のマッピング
(中)CLS 解析(占有率：基材 84.3%，粘着剤 15.7%)
(右)測定試料画像（×20）

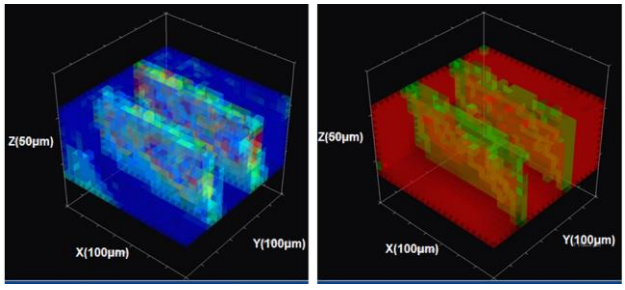


図 22　超透明テープの XYZ マッピング結果
(左)1620cm^{-1}～1720cm^{-1} の XYZ マッピング
(右)CLS 解析

4　結言

ラマン分光光度計を用いて各試料の測定や解析を行った結果，以下の点を確認出来た。

（1）100倍までの光学顕微鏡の観察像撮影が可能であり，空間分解能も高いので，1μm以下の微小試料でも分析が可能である。

（2）試料を瓶の中に入れたままでも測定可能である。また，ピーク強度と濃度の関連性もあり，定量評価も可能である。

（3）XY方向における積分強度マッピングに加え，CLS解析による領域面積も可能である。更に透明な試料であれば深さ方向分析も可能である。

本研究で得られた知見を元に，相談者からの様々な要望に応えることができた。以下にその一例を示す。

- ブレードのコーティング膜分析
- シリカモノリスの不具合分析：シリカの構造比較
- 炭化ケイ素にコーティングした炭化ケイ素の膜厚測定：2Dマッピング
- 食品中に含浸した顔料
- シリコーン樹脂中に埋没した異物の分析

ラマン分光光度計を導入することで，これまで対応できなかったより高度な表面分析(炭素材料の構造分析，ケイ素材料の構造分析など)に対応できるようになった。

参考文献

1）炭素材料学会．最新の炭素材料実験技術（分析・解析編） 2001

2）南，山梨，塩見，丸岡．燃焼イオンクロマトグラフィーによる炭化ケイ素粉末中のフッ素の定量．分析化学，2019，68(4)，p.265-274

【研究論文】 【令和元年度 県単研究】

地域素材の良さを活かした高付加価値食品の検討

日向 真理子*, 畑中 咲子
食品バイオ技術部
(*現 農政部農業振興課)

県産農産物を活かした加工品の開発支援を行うために,「だて正夢」や「金のいぶき」など新しい品種の米粉の加工特性と, キャベツの加工品ザワークラウトの製造条件の調査を行った。

乾式気流粉砕機で製粉した宮城県の水稲5品種の米粉の澱粉損傷度, 平均粒径は, 品種による大きな差はなかった。今回試作したパンやクッキー, パウンドケーキでは「だて正夢」は「ひとめぼれ」と差はみられなかったが,「金のいぶき」(玄米)と高アミロースの「さち未来」は加工品の特性に差がみられた。特に「金のいぶき」は「だて正夢」と同程度のアミロース含量だったが, 玄米に由来すると思われる香り, 色, 物性に特徴があった。

また, ザワークラウト製造では乳酸菌の添加によってpHが速やかに低下し, 品質の安定には乳酸菌添加が必須と考えられた。発酵日数・温度, 乳酸菌の種類などの条件と製品の風味・食感の関係を把握できた。

キーワード: 米粉, だて正夢, 金のいぶき, ザワークラウト, 乳酸菌

1 緒言

宮城県では, 豊富な食材資源を活かし,「食材王国みやぎ」の実現を目指して食に関わる産業の振興に取組んでいる。本課題では, 県産農産物を活かした加工品の開発支援を行うために, 県産品種を使った米粉の加工特性評価とキャベツの加工品ザワークラウトの製造条件の調査を行った。

主食用米の需要が年々減少する中, 米粉は米の消費拡大と食料自給率向上のため小麦粉の代替として利用されてきたが, 特に近年は, グルテンフリーニーズの高まりや米粉特有のもっちり感を活かした製品の開発, 小麦粉の価格高騰などを背景に, 需要が増えている。米粉用米の需要量は, 平成 24 年度以降, 2 万トン程度で推移してきたが, 平成 30 年度は 3 万トンを超え, 生産量を上回る状況になっている[1)]。また, 各県で良食味のブランド米開発が盛んに行われる中, ブランド米の米粉を用いたお菓子が認知度向上に用いられている。例えば, 青森県ではブランド米「青天の霹靂」を使用したお菓子が製造され好評を得ている[2)]。宮城県では水稲基幹品種「ひとめぼれ」「ササニシキ」に加え, 新品種「だて正夢」および玄米食向け品種「金のいぶき」をみやぎ米の柱とし首都圏を中心に認知度向上, 販売拡大を図っている[3)]。しかし,「だて正夢」,「金のいぶき」の米粉の加工特性については未調査である。

また, 県では加工業務用野菜の振興の一環としてキャベツの作付け拡大に取り組んでいる。キャベツの加工品の「ザワークラウト(千切りキャベツを乳酸発酵させたドイツの漬物)」は, レストランなどで肉料理やソーセージの付け合わせに用いられているが, ほとんどが輸入品である。そのような中, 岩手県では, 2018 年に岩手県工業技術センターの支援を受け[4)], 漬物業者が量産を始めたが, 宮城県内の企業は製造のノウハウを持っていない。現在, 国産品が見直されており, 例えば, 輸入品と比較して 3 割高であっても国産品を選ぶ消費者層が約 2 割存在するという報告がされている[5)]。ザワークラウトは, 県産野菜を利用し, 日本人向けのアレンジを行うなど新たな需要を掘り起こせる可能性がある。

そこで, 宮城県産の米品種の米粉の加工特性の調査を行い, キャベツについては当所で有している乳酸菌を用いてザワークラウトを試作し, 製造条件の調査を行った。

2 実験方法

2.1 宮城県産品種を用いた米粉加工品の検討

2.1.1 試料

宮城県で育成された水稲品種「だて正夢」,「金のい

ぶき」,「ひとめぼれ」,「ササニシキ」,「さち未来」を用いた。低アミロースの「だて正夢」はH30年度に本格デビューした良食味米,「金のいぶき」はH28年度に奨励品種となった低アミロース米で,初め巨大胚がクローズアップされたが,食べやすい玄米食用品種として生産が増えている。「さち未来」は奨励品種ではないが,短粒の高アミロース品種で平成23年に品種登録された。「だて正夢」,「ひとめぼれ」,「ササニシキ」,「さち未来」の4品種は精米,「金のいぶき」は玄米で乾式気流粉砕機ドリームミルDM-150S(古河産機システムズ(株))を用いて粉砕を行った。

対照として市販米粉3種(「リファリーヌ」(群馬製粉(株)),「米の粉」(共立食品(株)),「熊本県産米(ミズホチカラ)パン用米粉」((株)富澤商店))を用いた(表1)。「リファリーヌ」は米粉パン試作に用いたホームベーカリー指定の米粉,「熊本県産米(ミズホチカラ)」は製粉時の澱粉損傷が少なく米粉パンに適した多収品種,「米の粉」は県内スーパーでよく見かける入手しやすい商品として選んだ(表1)。

表 1 供試品種・商品と粉砕方法

No.	品種名・商品名	粉砕方法	備考
1	だて正夢	乾式気流粉砕	
2	金のいぶき	〃	
3	ひとめぼれ	〃	
4	ササニシキ	〃	
5	さち未来	〃	
6	リファリーヌ (群馬製粉(株))	不明	品種不明
7	米の粉 (協立食品(株))	不明	品種不明
8	ミズホチカラ ((株)富澤商店)	不明	

2.1.2 供試米粉の評価

米のアミロースは近赤外成分測定装置インフラテックNOVA(FOSS社,古川農業試験場の協力による)で行った。また,米粉の澱粉損傷度はSTARCH DAMAGE(Megazyme社),平均粒径はレーザー回折・散乱式粒度分布測定器LMS-2000e((株)セイシン企業)で測定した。

2.1.3 米粉パンの試作

ホームベーカリーKBD-X100(タイガー魔法瓶(株))のパンケースに冷水220gを入れ,その後静かに米粉200g,小麦グルテン50g,砂糖16g,塩3g,スキムミルク5g,バター20gを入れ,イースト自動投入ケースにドライイースト4gをセットし,メニューNo.11モードでパンを試作した。焼き上げたパンの粗熱を取り,ビニール袋に入れ1日おいた後,菜種置換法でパンの体積を求め,これを重量で除することで比容積を求めた。

2.1.4 パウンドケーキの試作

室温に戻したバター60gをハンドミキサーで撹拌した後,上白糖60gを入れ白っぽくなるまで混ぜ,割りほぐしたL型の卵2個を4回に分けて少しずつ入れハンドミキサーでその都度混ぜた。その後牛乳25g入れ撹拌,米粉100gとベーキングパウダー4gを入れ撹拌し,クッキングシートを引いたパウンドケーキ型(小)((株) 霜鳥製作所製,W80×D175×H60mm)に流し入れた後,180℃に予熱したオーブンに入れ25分焼いた。粗熱を取り,ビニール袋に入れて1日おいた後,菜種置換法で体積を求めた。さらに,15mm幅に切ってビニール袋に入れ,室温で保存し,クリープメーター RE2-33005S(山電(株))で直径20mmの円盤型プランジャーNo.56を用い,1mm/1secで7mm圧縮時(パウンドケーキの厚さの平均が約14mmだったため50%の7mmとした)の応力を測定した。測定は5回行い平均値を求めた。

2.1.5 クッキーの試作

フードプロセッサーに米粉100g,無塩バター50g,上白糖35gをいれ,さらさらになるまで撹拌した後,卵25gを入れ再度撹拌しラップでひとまとまりにして冷蔵庫で1時間休ませた。ラップに包んで生地を直径3~4cmの円柱状に成形し再び冷蔵庫で休ませた後,1cm幅に切り180度に予熱したオーブンで20分焼いた。冷ました後,クリープメーターRE2-33005S(山電(株))でくさび形のプランジャーNo.49を用い,1mm/secで破断応力を測定した。測定は5回行い平均値を求めた。

2.2 キャベツを用いたザワークラウトの検討

2.2.1 キャベツの洗浄方法の検討

県内スーパーで購入した寒玉系キャベツ(宮城県産)を用いた。キャベツは4等分にして流水で3回洗浄を行い,さらに,次亜塩素酸ナトリウム区では,100ppm次亜塩素酸ナトリウム水溶液に15分間漬けた後,流水で十分すすぎ洗いを行った。その後スライサーで2mm幅にカットし,キャベツ1kg当たり食塩20g,砂糖2gを加えて混ぜ合わせ,重し付き漬物容器に入れ20℃恒温機BR-300LF((株)タイテック)で発酵させた。ザワークラウトは

定期的にサンプリングしてパウチ袋に密封し，スチームコンベクションオーブンFSCCWE61（(株)フジマック）で80℃，20分加熱した後，冷蔵し，pHの測定を行った。

2.2.2 乳酸菌添加と発酵温度

2.2.1と同様にザワークラウトを試作・評価した。キャベツは次亜塩素酸ナトリウム浸漬・流水すすぎまで行い，ザワークラウトの試作では乳酸菌添加区と無添加区を設けた。乳酸菌は野菜に常在する菌種の中で，当所が分離・保存する*Lactobacillus plantarum* MBR191（以下，*L.plantarum*①）の培養液（4日間培養 2.7×10^8個/ml）4mlを加えた。発酵は20℃または室温（遮光下，温度調節なし環境）に置き，(1)と同様に加熱しpH測定を行った。

2.2.3 乳酸菌の種類

2.2.1と同様にザワークラウトを試作・評価した。キャベツは次亜塩素酸ナトリウム浸漬・流水すすぎまで行い，発酵は20℃で行った。乳酸菌は野菜に常在する菌種の中から当所が分離・保存する*L.plantarum* 2種類（①，②（*L.plantarum* MBR10001）），*L.sakei* MBR97，比較として乳製品によく使われる*Lactococcus lactis* MBR867を用い，培養液4mlを加えた。加熱殺菌後にpH測定を行った。

3 実験結果と考察

3.1 県産品種を用いた米粉加工品の検討

3.1.1 米粉の性状

米粉のアミロース，平均粒径，澱粉損傷度を表2に示した。乾式気流粉砕機で調製した県産品種の米粉の平均粒径は，市販品と同等の100μm以下だった。粒度分布もほぼ同様だったが，「リファリーヌ」は特徴的な分布を示していた（図1）。県産品種の澱粉損傷度は6.2～7.4%と「米粉の用途別基準」（NPO法人国内産米粉促進ネットワーク）で定める基準の10%未満を満たしていたが[6]，市販米粉は2.3～2.8%とさらに低かった。澱粉損傷度は特にパンの膨らみに影響することが知られており[7]，加工品の特性に影響することが予想された。

表 2 米粉の性状

	商品名（品種名）	アミロース含有量	平均粒径（um）	デンプン損傷度
5品種センターで粉砕した	だて正夢	10.2	51.0	6.2±0.3
	金のいぶき	9.2	71.5	7.0±0.5
	ひとめぼれ	16.5	53.5	7.3±0.2
	ササニシキ	16.3	41.0	7.4±0.2
	さち未来	28.3	52.3	7.2±0.3
市販	リファリーヌ（群馬製粉株式会社）	-	65.6	2.8±0.03
	米の粉（共立食品株式会社）	-	64.4	2.3±0.1
	ミズホチカラ（株式会社富澤商店）	-	32.3	2.4±0.03

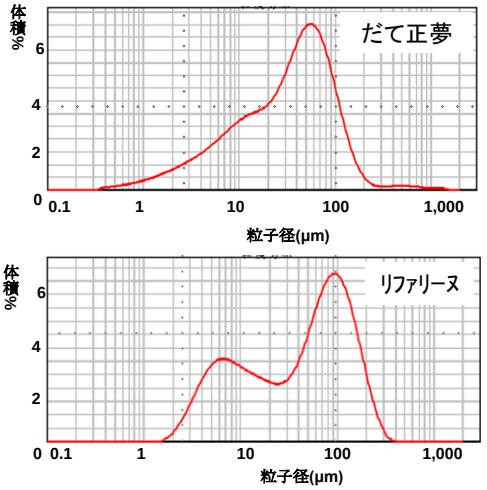


図1 米粉の粒度分布

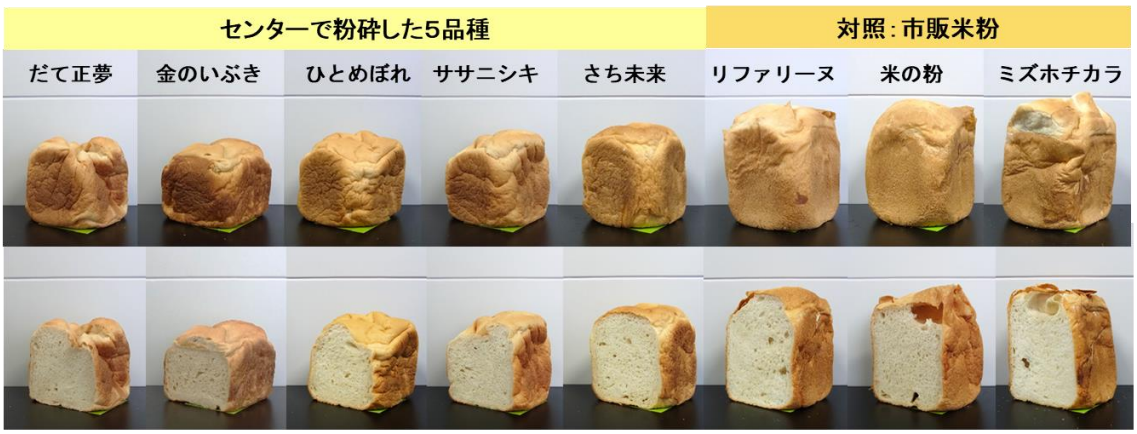
3.1.2 米粉パンの試作

米粉パンは，最初，グルテン添加なしで試作したが，品種間の差が小さかったため，グルテン添加の条件で試作を行った。米粉が製パン性に及ぼす影響として，粒度，澱粉損傷度，アミロース含有率があげられる[8]。県内産5品種の米粉パンの比容積は，高アミロース品種である「さち未来」の比容積が最も高く，低アミロース品種で低かった（図2）。市販米粉を用いた米粉パンは県内産5品種に比べ比容積が大きく，澱粉損傷度が影響したと考えられた。

3.1.3 パウンドケーキの試作

外観では，玄米を製粉した「金のいぶき」が茶褐色となり他と異なる色合いとなったが，比容積は品種による大きな違いは見られなかった（図3，表3）。

圧縮時応力は，「だて正夢」「ひとめぼれ」「ササニシ



	だて正夢	金のいぶき	ひとめぼれ	ササニシキ	さち未来	リファリーヌ	米の粉	ミズホチカラ
ｱﾐﾛｰｽ (%)	10	9	17	16	28	—	—	—
澱粉損傷 (%)	6.2	7.0	7.3	7.4	7.2	2.8	2.3	2.4
比容積 (cm^3/g)	2.5	2.6	2.8	2.9	3.3	3.9	3.9	3.5

図 2　県産品種を用いた米粉パンの性状

図 3　パウンドケーキの外観

図 5　クッキーの外観

表 3　パウンドケーキの比容積

品種名	センターで粉砕した5品種					対照：市販米粉		
	だて正夢	金のいぶき	ひとめぼれ	ササニシキ	さち未来	リファリーヌ	米の粉	ミズホチカラ
比容積 (cm^3/g)	2.2	2.1	2.0	1.9	2.1	2.2	2.2	2.3

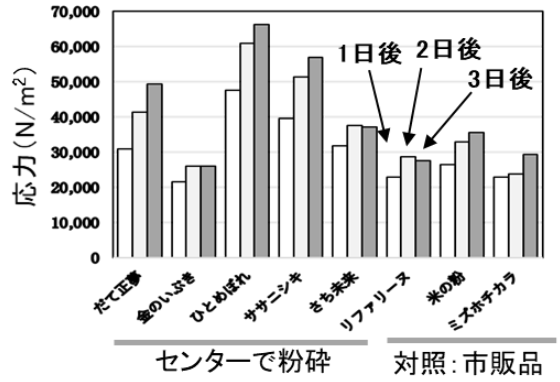


図 4　パウンドケーキの 7mm 圧縮時応力の経時変化

キ」は，市販品に比べ大きかったが（図4），「さち未来」と玄米「金のいぶき」は市販米粉と同程度に応力が低く，特に「金のいぶき」は測定3日目でも応力の上昇は小さかった。

今回製造したパウンドケーキでは，粉砕方法に起因する澱粉損傷度と玄米由来の油脂が圧縮時応力に影響したと考えられたが，「さち未来」については，さらに考察が必要である。

3.1.4 クッキーの試作

玄米「金のいぶき」は他のクッキーより濃い色を呈していた（図5）。クリープメーターで破断応力を測定した結果，センターで粉砕した4品種は市販米粉に比べ硬く割れる傾向がみられ，「金のいぶき」のみ対照の市販米粉と同様にくずれるような食感を示した（図6）。今回のレシピはほろほろと崩れるような食感を特徴としているが，物

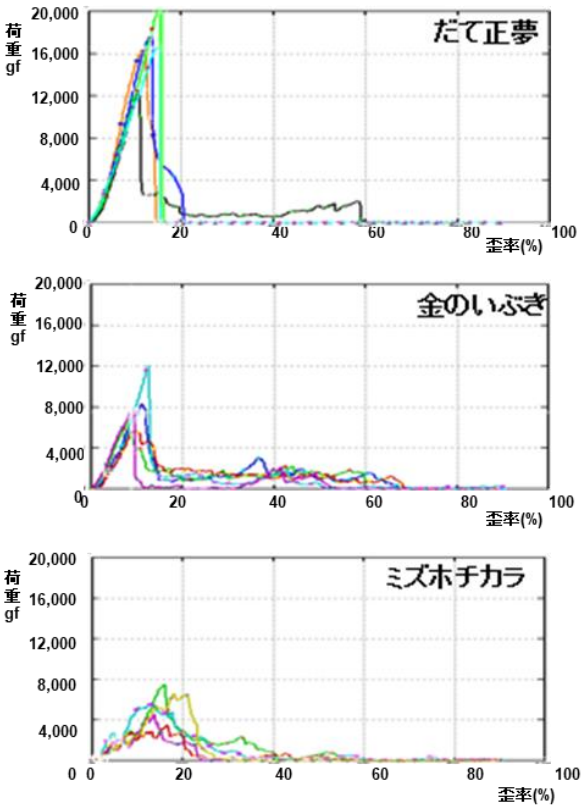


図 6 クッキーの破断試験(5 回測定)

性にはパウンドケーキと同じく澱粉損傷度と玄米の油脂が影響したと考えられた。

3.2 キャベツのザワークラウトの検討

3.2.1 キャベツの洗浄方法の検討

キャベツの洗浄方法は，流水3回洗いに加え次亜塩素酸ナトリウム浸漬を行うことで一般生菌数が2桁減ったが，乳酸菌数はいずれも300個/g以下だった(表4)。洗浄方法によりザワークラウトの発酵経過，風味に差はみられなかったが，乳酸菌無添加で試作したため，7日目以降の食感，色が悪く，好ましくないにおいもあった。

表4 洗浄方法と菌数

	一般生菌数[個/g]	乳酸菌数
水洗のみ	1.2×10^5	300個/g以下
水洗＋次亜塩素酸Na	2.3×10^3	300個/g以下

3.2.2 乳酸菌添加と発酵温度

恒温機を使わずに製造することを想定し，20℃区に加え室温区を設けた。温度経過を計測し平均気温を求めたところ13.2℃だった(11月下旬実施)。

乳酸菌を添加しなかった20℃区では4日目にpH4以下となったが，室温に置いた区はpHの低下が遅く，7日目以降もpH4以下にはならなかった。どちらも酸味が弱く乳酸菌添加区とは異なるにおいがあった。安定生産には乳酸菌の添加が望ましいと思われた。

乳酸菌を添加した20℃区がpH4以下になったのは2日目だったが，室温区では3日目とやや遅くなった(図7)。一般的には，温度が高い方が発酵は短期間で終わるが風味が乏しく，16～20℃で少なくとも20日間の発酵期間が必要と言われており[9]，発酵温度・発酵期間と風味の関係は，さらに検討が必要である。

表5 試作に用いた乳酸菌培養液の菌数

	乳酸菌数[個/ml]
L.sakei	4.6×10^7
*L.plantarum*①	2.7×10^8
L.lactis	1.8×10^7
*L.plantarum*②	4.9×10^8

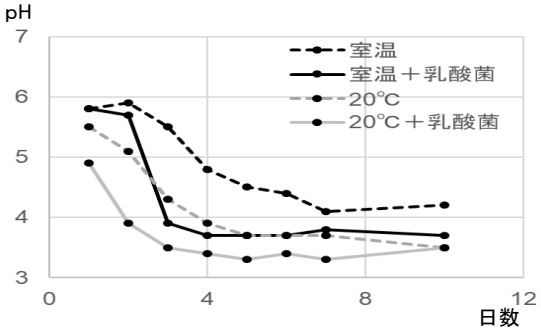


図 7 発酵温度と pH の推移

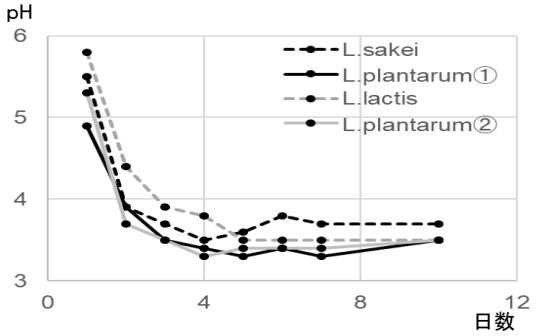


図 8 乳酸菌の種類と pH の推移(20℃)

3.2.3 乳酸菌の種類

供試した乳酸菌培養液の乳酸菌数は10^7～10^8個/mlだった(表5)。ザワークラウト発酵中のpH経過に多少の違いはあったが，どの乳酸菌もpH4以下となった(図8)。官能試験では(データ未掲載)，同程度のpHでも*L.plantarum*は他に比べ酸味が強く感じられた。また，発酵初期はキャベツの食感・色調が残り浅漬け風の製品が得られることがわかった。

4 結言

宮城県産の米品種の米粉の加工特性の調査と，キャベツの乳酸発酵食品ザワークラウトを試作し，製造条件の確認を行った。

(1) 宮城県で育成された水稲品種5種「だて正夢」，「金のいぶき」，「ひとめぼれ」，「ササニシキ」，「さち未来」を乾式気流粉砕機で粉砕した米粉と，対照として市販米粉3種類の性状を調査した。県産品種の米粉の澱粉損傷度は6.2～7.4%であったが，市販米粉の澱粉損傷度は2.3～2.8%と低かった。平均粒径は市販米粉と同程度だった。

(2) ホームベーカリーを使い，グルテンを加えた米粉パンを試作した。県産品種を使ったパンの比容積は，アミロース含有量が多い「さち未来」が大きく，低アミロース米の「だて正夢」，「金のいぶき」が小さかった。市販米粉の比容積は県産品種より大きく，粉砕方法に起因する澱粉損傷度の低さによると考えられた。

(3) 米粉のパウンドケーキの破断応力は，市販米粉に比べ県産品種の米粉が高かったが，「さち未来」と「金のいぶき」は市販米粉と同程度に低く，特に「金のいぶき」は測定3日目でも応力の上昇は小さかった。今回の製造条件において，パウンドケーキの破断応力には澱粉損傷度と玄米に多く含まれる油脂の影響が大きいと考えられた。

(4) ほろほろと崩れるような食感の米粉クッキーを試作した。破断応力は，県産4品種は市販米粉に比べ硬く割れる傾向がみられ，「金のいぶき」のみ対照の市販米粉と同様にくずれるような食感を示した。物性にはパウンドケーキと同じく，澱粉損傷度と玄米の油脂が影響すると考えられた。

(5) 県産キャベツと県内で採取された乳酸菌を用いてザワークラウトを試作した。11月の室温(平均13.2℃)においても製造は可能だったが， 20℃に比べpHの低下が遅れた。また，乳酸菌を添加しなかった区では食感，色，におい等に問題が発生する場合もあり，安定した品質には乳酸菌の添加が必要と考えられた。また，乳酸菌の種類，培養温度，培養期間などの条件と風味，食感の傾向を把握できた。

謝辞

本研究を進めるにあたり，古川農業試験場作物育種部の町直樹副主任研究員にアミロース測定について御協力を頂きました。また，(株)ウジエクリーンサービス 菅原亜希子様から「さち未来」をご提供頂きました。この場を借りて深く感謝申し上げます。

参考文献，引用URL

1) 農林水産省．米粉をめぐる状況について.2020-02. https://www.maff.go.jp/j/seisan/keikaku/komeko/attach/pdf/index-156.pdf(参照2020-05-24)
2) “青天のショコラ・青天のフィナンシェ・青天のフィナンシェ(抹茶)”．あおもり産品情報サイト(2017年5月)．https://www.umai- aomori.jp/201705/718.html(参照2020-05-24)
3) 宮城県．平成30年度稲作推進の基本方針，平成30年度稲作指導指針(2018)，p1
4) 玉川英幸，小川則義．乳酸菌スターターを用いたザワークラウトの開発．New Food Industry．2017，59(11) ，p1～10
5) 株式会社日本政策金融公庫．消費者動向調査「食の志向」．2017，p1～8
6) “米粉の用途別基準・用途表記”．日本米粉協会. http://www.komeko.org/standard/(参照2020-5-24)
7) 高野博幸，豊島英親，渡辺敦夫，小柳妙，田中康夫．生米粉の性状がレオロジー特性および製パン特性に及ぼす影響．食総研報．1986，48，p43-51
8) 高橋誠，本間紀之，諸橋敬子，中村幸一，鈴木保宏．米の品種特性が米粉パン品質に及ぼす影響．食科工．2009，56，p394-402
9) 小川敏男著(1988)．「漬物製造学」，光琳，東京

【短報】

【短報】 【令和元年度～令和2年度 県単研究】

デジタルエンジニアリング技術活用によるヘルスケア製品の高度化

篠塚 慶介, 伊藤 利憲, 益田 佳奈
企画・事業推進部

高齢化社会が社会に及ぼす影響は先進国が抱える大きな問題の一つとされている。日本では，このような社会的背景を元に，医療や介護・福祉を取り巻く産業を「ヘルスケア産業」とし，経済成長の要の一つとして位置づけている。

宮城県では，平成25年度より，薬機法に抵触しない範囲で医療現場のリアルニーズを収集し，県内企業の製品開発と市場参入を後押してきた。しかし，開発した製品は医療機関から一定の評価を得たものの，「市場規模と量産スケールメリットのミスマッチング」により，商品化を断念するケースが少なくなかった。

そこで，本研究ではデジタルエンジニアリング技術，特に高付加価値小ロット生産に適したDDM（ダイレクトデジタルマニュファクチャリング）技術に着目し，ヘルスケア製品の開発を最終目標として，DDMに最適な材料選定に係る研究，3Dプリンターに特化した設計技術の研究，ヘルスケア現場でのニーズ調査とアイデア展開を行っていく。

今年度は，当センター保有のエンジニアリングプラスチック造形機（熱溶解積層方式）による造形予備実験と，義肢装具士のニーズに基づき考案した製品を試作したので報告する。

キーワード：DDM（ダイレクトデジタルマニュファクチャリング），エンジニアリングプラスチック造形

1 緒言

世界的に高齢化が進む中で，ヘルスケア産業の国内市場規模は2016年の時点で約25兆円，2025年には約33兆円になると推計されている（経済産業省調べ[1]）。

宮城県でも，高度電子機械産業振興協議会（高度電子機械市場における取引の創出・拡大を目指す県内企業を会員とした団体[2]。以下，「高電協」と略記）と連携して，県内中小企業の医療関連産業参入をめざし様々な支援を続けている。これらの支援は医療現場からのニーズ収集や県内企業への情報提供・技術マッチングをはじめ，開発助成や医療セミナーの開催など多岐にわたっている。

過去の研究（「コ・メディカルニーズマッチングによる製品開発（H25～H26）」「ヘルスケア現場ニーズ呼応型技術開発（H27～H28）」「医療販社との連携による提案型コ・メディカル製品開発（H29～H30）」）では，各医療機関や医療販社からニーズ収集を行うと共に，密なネットワークを構築し，県内企業の製品開発と市場参入を後押してきた。

開発した製品は医療機関から一定の評価を得たものの，想定される市場規模が小さく，商品化を断念したケースも少なくなかった。

そこで，本研究では「市場規模と量産スケールメリットのミスマッチング」を解決する手法として，デジタルエンジニアリング技術，特に高付加価値小ロット生産に適したDDM（ダイレクトデジタルマニュファクチャリング）技術に着目し研究を進めていくこととした。

2 DDM技術について

DDM技術とは，3D-CADなどで設計した形状のデジタルデータを基に，3Dプリンターや多軸加工機などで，最終形状をダイレクトに（直接）製造する手法である。生産体制の構築にコストがかかる大量生産技術と比較し，初期コストを低く抑えられ，従来工法では作ることができなかった複雑形状の製造も得意としている。ただし，量産によるスケールメリットが小さいというデメリットもある。

以上の理由から，宇宙・航空機産業や医療・福祉分野などの高付加価値且つ少量多品種生産が必要とされる市場での活用が特に期待されている技術である。

本研究では，DDM技術に適した材料の選定と造形実験，設計技術の検証，ニーズに基づいた製品試作までを行う。

3　DDMに適した材料選定と造形実験

DDM技術を活用して試作を行うにあたり，機械的強度が高いエンジニアリングプラスチックを造形することができる3Dプリンター（熱溶解積層方式）を選定し，研究を進めることとした。

3.1 造形装置

下記の機器を使用し，造形実験を行った。

・機種名：FUNMAT HT（INTAMSYS社）
・造形方式：熱溶解積層方式
・造形エリア：260×260×260mm
・積層ピッチ：0.05～0.3mm
・ノズル温度：450℃
・ベッド温度：160℃
・庫内温度：90℃
・フィラメント径：1.75mm

図 1　機器の全景

3.2 材料

DDM造形の材料にはPEEK（ポリエーテルエーテルケトン）フィラメントを選定した。PEEK材はスーパーエンジニアリングプラスチックとも呼称される結晶性の樹脂で，機械特性・耐熱性・化学耐性の面で優れた性能を持ち，金属代替用途にも使用されている。造形実験にはINTAMSYS社純正のPEEKフィラメントを利用した。

3.3 強度試験

熱溶解積層方式で造形したPEEK材の機械特性を調べるためにダンベル試験片を複数個造形し（図2），引張試験を行った。造形した試験片は，結晶化度を高め且つ残留応力による歪みを防ぐ目的でアニール処理（熱処理）を加えた。試験はアニール処理前後の試験片を比較する形式とした。

引張試験には株式会社東洋精機製作所製のストログラフV10-Bを使用した。

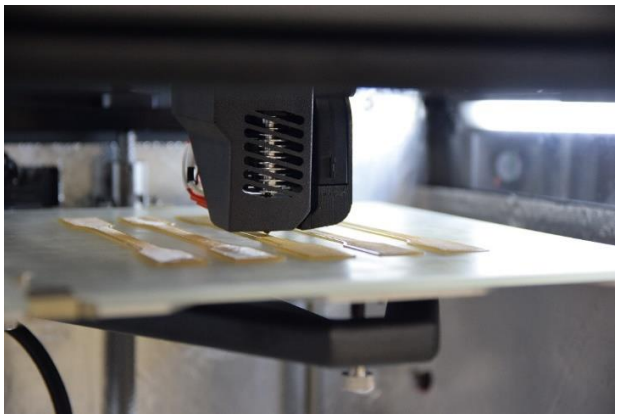


図 2　PEEK 材料造形の様子

図3にアニール処理後の試験片を用いた引張試験結果を示す。アニール処理前後の試験片を比較すると，アニール処理後の応力値が約20％向上した。アニール処理後の試験片は純アルミ/AT1050（80N/mm²程度）とほぼ同等の値，射出成形品のABS（40N/mm²程度）の二倍以上の応力値を示すことがわかった。

・PEEKアニール処理前：約70N/mm²
・PEEKアニール処理後：約85N/mm²

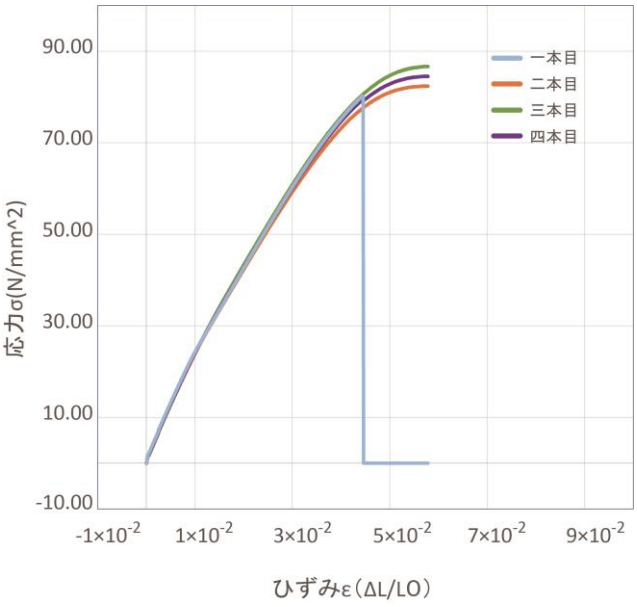


図 3　アニール処理後の試験結果

4　製品の試作

義肢装具士のニーズ提供を受け，「関節リウマチサポーターの製作プロセスのデジタル化と機能性・意匠性向上」に取り組んだ。

4.1 ニーズについて

関節リウマチとは関節が炎症を起こして骨や軟骨を破壊し，関節の機能の損失や変形を引き起こすものである。患者は人口の0.6～1.0%程度といわれている。患者の多くは患部の変形を防ぐための義肢装具（サポーター）を着用している。

サポーターは工業的に生産した量産品や義肢装具士が製作したものがあるが，量産品はフィット性や意匠性に乏しいものが少なくない。また，義肢装具士が患者の症状・身体に合わせて製作したサポーターはフィット性が高いものの生産効率が悪く，義肢装具士の負担が大きいという課題があった。

そこで，DDM技術を活用し，患者個々人に合わせた形状を素早く設計・製作できるプロセスを構築し，3Dプリンターで試作することとした。

4.2 製作プロセスのデジタル化・設計

サポーターの形状は通気性・強度・意匠性のそれぞれに優れたハニカム形状を取り入れることとした。

患者個々人に合わせた形状を柔軟且つ迅速に設計するために，パラメトリックデザイン手法（3D-CAD設計の手法のひとつで，任意の変数を指定することで形状を生成する手法）を取り入れた。図4に三次元モデリングソフト「Rhinoceros（Robert McNeel & Associates社）」のプラグイン「Grasshopper[3)]」で製作した形状生成のためのアルゴリズム，図5にそのアルゴリズムで製作したハニカム形状をそれぞれ示した。このアルゴリズムにより，設計プロセスを簡略することができた。

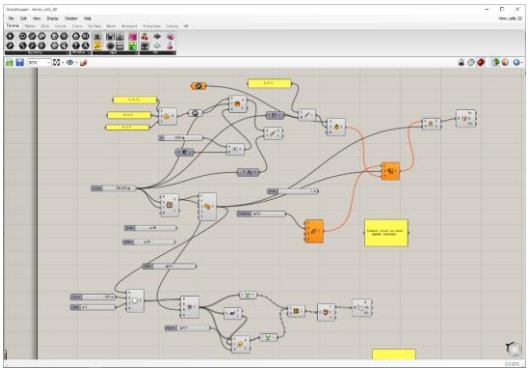


図 4　ハニカム形状生成アルゴリズムの一部

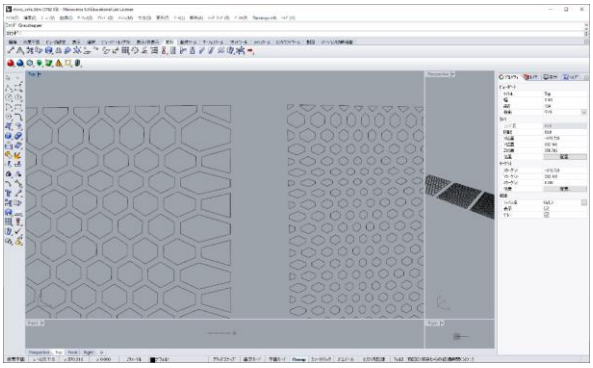


図 5　生成したハニカム形状データ

4.3 完成イメージ

図6にハニカム形状の特性を取り入れて設計し，3Dプリンターで造形した関節リウマチサポーターの試作品を示す。次年度，義肢装具士の協力の下，ユーザーテストを行い，強度やフィット性，装着による効果等の評価を行う予定としている。

図 6　関節リウマチサポーターの試作品

5　結言

本年度は，下記3つの内容に取り組み，DDMに適した材料の選定と機械特性の確認，義肢装具の設計プロセスのデジタル化，試作品の製作を行った。次年度，材

料の座屈強度試験，新たなニーズ調査（訪問介護員がターゲット），ニーズをもとにした製品開発を行う計画である。

（1）DDMに適した材料の選定と機械特性の確認
（2）義肢装具の設計プロセスのデジタル化
（3）義肢装具の3Dプリンターによる試作

参考文献

1) 経済産業省ホームページ「ヘルスケア産業」より https://www.meti.go.jp/shingikai/mono_info_service/jisedai_health/pdf/008_04_00.pdf
2) みやぎ高度電子機械産業振興協議会. https://www.pref.miyagi.jp/soshiki/shinsan/shinsan-d-index.html
3) 石津優子，堀川淳一郎.「Parametric Design with Grasshopper 建築/プロダクトのための，Grasshopper クックブック 増補改訂版」，株式会社ビー・エヌ・エヌ新社（2018）

【短報】 【平成30年度～令和2年度 地域企業競争力強化支援事業】

IoTを用いたモノづくり工程管理高度化のための要素技術開発

中居 倫夫, 小野 仁, 今井 和彦, 荒木 武, 小泉 協, 高野 寛己, 林 正博,
高田 健一, 沼山 崇*, 坂下 雅幸, 佐藤 裕高
機械電子情報技術部, *企画・事業推進部

近年のIoT技術の進展に伴い，モノづくり企業の製造工程にIoT技術やロボット技術を導入して工程を高度化することで，製造歩留まりと製品品質を大きく改善するシステムが注目されている。当該技術は，県内モノづくり企業の工程管理に導入することで，競争力強化に大きく寄与できる技術であるが，その一方，中小企業では，開発期間の短縮・開発リスクの低減への要求から，導入の取り組みに時間を割けない現状である。そこで，企業での導入が本格化すると予想されるIoT技術について，産技センターが先導的な技術開発を行い，基盤技術を確立することで，中小企業の効率的なIoT導入の支援につなげることを目的として本研究を実施している。本研究は，地域企業と連携して，産学官連携のもと，モノづくり企業のIoT化推進を目指す研究開発としての取り組みである。

キーワード: 製造工程スマート化,IoT化,工程監視,設備保全,無線ネットワーク,振動発電,電磁ノイズ,EMC

1 緒言

近年のIoT技術の進展に伴い，モノづくり企業の製造工程にIoT技術やロボット技術を導入して工程を高度化し，製造歩留まりと製品品質を大きく改善するシステムが注目されている。このような中，当センターでは地域企業と連携して，産学官連携のもと，企業のIoT化を推進する目的で本研究に取り組んでいる。

本研究では，モノづくり企業の製造工程に適用するIoT技術として，以下の3課題に取組んでいる。

〔1〕工程における加工直後の仕掛品の全数検査を可能にするセンシング技術。

〔2〕工場内に多数可動しているモータ等の動力装置の設備保全の無線センサ化。

〔3〕これら無線センサ等を正常に動作させるための，工場内の電磁ノイズ（EMC）対策。

これらの技術は，県内モノづくり企業の工程管理に導入することで，IoT化と高度化に大きく寄与できる技術である。中小企業では，開発期間の短縮や開発リスク低減が求められており，企業での導入が本格化すると予想されるIoT技術について，産技センターが先導的な技術開発を行うことで，基盤技術を確立し，効果的な中小企業のIoT化支援につなげることを目的とする。

2 取組みの概要

以下，サブテーマ毎に本年度の進捗を示す。

2.1 工程における加工直後の仕掛品の全数検査を可能にするセンシング技術

本課題では，これまで目視検査で行われていた製品検査を自動化/IoT化することを目的に，磁気センサを用いた工具割れ等の製品内混入を検出する異物検査システムの開発，及び画像処理を用いた製品検査技術の開発を実施している。

2.1.1 磁気式異物検査装置の開発

初めに，本年度に取り組んだ異物検査システム開発の進捗状況を紹介する。本開発の概要は昨年度の研究短報で紹介したが，異物検出領域に強い磁場を印加してこの磁場で異物を磁化するとともに高感度な薄膜磁気センサで異物を検出するものである。この際，強磁場で磁気センサが飽和しないように薄膜センサの検出方向を強磁場と直角方向に配置することがポイントである。本年度は開発システムの強磁場中での動作を確認することを目的として検討を実施した。

図1は，本研究が検出ターゲットの一つとしている工具鋼破片の磁化曲線である。残留磁束密度が小さい

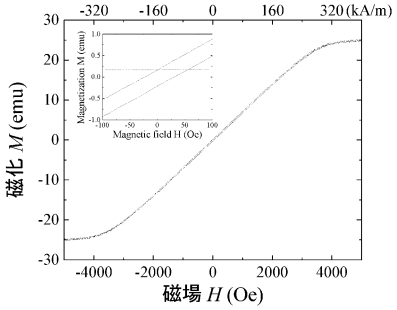


図 1. 工具鋼破片の磁化曲線の一例

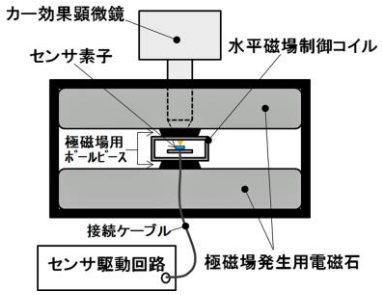


図 2. 実験装置の概略図

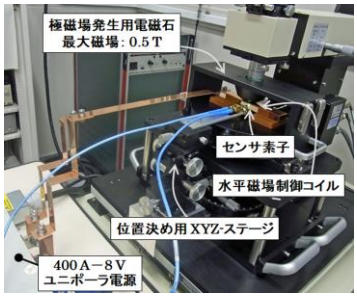


図 3. 実験装置の外観写真

ため，磁化した後で残留磁化を検出する従来法では検出が難しい特性であることがわかる。本開発で提案する検出方法において検出感度を最大化するためには，被検出物である工具鋼破片を強く磁化することが必要となり，このためには磁気飽和させ得るだけの強磁場すなわち0.35 T（3,500 Oe）程度の磁場にセンサが耐え得る性能が必要になる。この性能を評価するために0.5 Tの磁場中でセンサ特性の評価ができる実験システムを構築して実験を行った。

図2に実験装置の概略図を，図3に構築した実験装置の写真を示す。本装置は，カー効果顕微鏡をベースにして構築したものであり，強い法線磁場中でセンサ特性の評価を行うとともに，センサ薄膜の磁区変化を同時観察できる装置である。本研究で開発したセンサ駆動回路は400 MHzの駆動信号を使い信号検波に対数アンプを使う構成になっており[1]，これを使って0.35 Tの強磁場中で10^{-8} T台の検出感度が得られることを実証した[2]。更には，膜面法線方向の強磁場中でセンサが動作する際の磁区変化を観察した[3),4)]。これらの詳細については学術論文等として公開しているため参考にして頂きたい。

2.1.2 画像処理式外観検査

当センターでは，3次元画像計測技術として，平成21年に3次元デジタイザを導入し，県内モノづくり企業への技術支援に活用している[5)]。一方で，目視による外観検査工程での熟練技術者の勘と経験に頼った判別を定量化・自動化するため，分光画像計測技術に着目し，「AI併用型ハイパースペクトルカメラ」（エバ・ジャパン㈱製NH-8およびSIS-I，Future Processing社製Adaptive Vision Studio）を導入し，基礎的な性能評価を行った。

図4にハイパースペクトルカメラで自動車用樹脂部品を測定した事例を示す。100種類以上もの非常に細かい波長で分割した輝度画像を一度に測定可能なため，目視による外観検査では検出しづらい急峻な吸収ピーク特性を持つ異物を，明瞭に検出することができる。なお，AIシステムとの連携については，次年度に取り組む予定である。

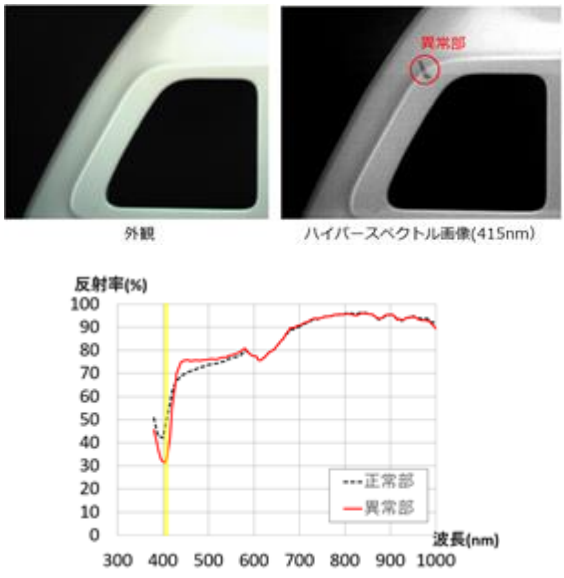


図 4. ハイパースペクトルカメラによる自動車用樹脂部品の検査

2.2 工場内に多数稼働しているモータ等の動力装置の設備保全の無線センサ化

本課題では，設備保全の IoT 化を推進することを目的にして無線センサを活用するための要素技術開発を行っている。具体的には，IoT 体験キット[3)]を改良した低消費電力型の無線ユニット提案。低コストでデータを可

視化する手法の提案。そして，無線センサユニットの駆動電力を機械振動から得るためのエネルギーハーベスティングの検討を行っている。

2.2.1 高効率な発電体の開発

機械振動から無線センサユニットの駆動電力を得るためのエネルギーハーベスティング装置として磁歪材料と電磁誘導を利用した発電セルの検討を行っている。電磁誘導を利用した発電セルは，磁石とコイルというよく知られた組み合わせの発電体であるが，磁場構造を工夫することで高い発電効率を実現している[6]。

図5に本研究で提案する発電体の概略図と試作品の写真を示す。発電体は，リング状磁石の同じ磁極が対向するように配置して，これらを貫く中心軸と背面フランジに高飽和磁束密度の軟磁性体を採用した構造になっている。この構造では，中心軸上で 420 T/m の急峻な磁場勾配が形成され，中心軸を巻き回して軸方向に移動可動なコイルを配置することで磁石ユニットとコイルの相対運動から発電する構造が提案できる。提案構造

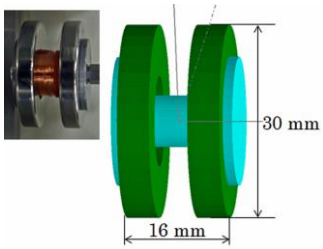


図 5. 発電体の概略図と試作品の写真

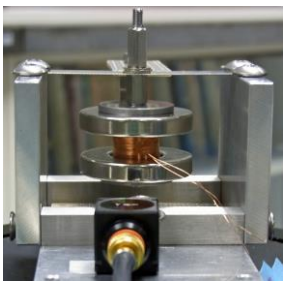


図 6. 振動発電ユニットの試作品

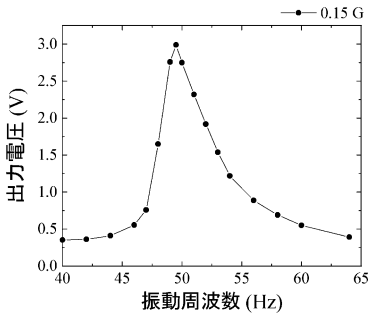


図 7. 試作品の振動周波数と出力電圧の関係

で形成される磁場勾配は，同サイズの円柱磁石の磁場勾配と比較して約10倍の勾配となるため，発電効率もこれに比例して 10 倍程度の高効率を実現している。

図6にこの発電体と板バネで構成した振動発電ユニットの試作品を示す。この発電体の振動周波数と出力電圧の関係を図 7 に示す。東日本の商用電源周波数で振動する装置を目標ターゲットに設定にしたことから，おおよそ 50 Hz の振動周波数で共振が生じるように設計され，この周波数をピークとした発電電圧になっている。この発電体に接続する出力抵抗を最適化することで 0.15 G という小さな振動加速度において 1.2 mW の出力電力が観測された。今後はこの発電体を用いて無線センサシステムの構築を検討する予定である。

2.2.2 測定目的に合わせた無線センサのカスタマイズ

本研究では、無線センサとして以下のようなコンセプトに基づいて開発した IoT 体験キット[7]を用いている。

1. ボタン電池で動作する超低消費電力無線センサ
2. 電圧、温度、加速度、湿度、気圧を計測可能
3. 無線デバイス及びセンサの変更や追加が容易

このキットを用いた無線センサは，内部のタイマにより一定時間（10 秒）毎に起動して測定後データ送信するが，研究を進める中で，これだけでは測定目的を満たせない場合があることが明らかとなった。

そこで，上記のコンセプトを維持したまま，以下の 2 種類の仕様変更を試みた。

(1) ON/OFF 検知用の仕様変更

工場設備において，製品がある工程を担う装置に入った事象(ON)と，その装置を出た事象(OFF)を，その時刻と併せて記録することは，工程管理の基本となる。

IoT 体験キットは内部タイマにより一定間隔で起動するため，ON/OFF が起きた時刻を記録することは難しい。

そこで，IoT 体験キットを用いた無線センサを基本仕様とし，表 1 の仕様変更(ON/OFF 検知用)を施した。

表 1 無線センサ（ON/OFF 検知用）の概要

		基本仕様	ON/OFF検知用
センサ	マイコン内部	A/D変換器等	コンパレータ
	半導体センサ	加速度、温度、湿度、気圧	無し
待機状態からの復帰条件		タイマからの割り込み	左記に加えコンパレータ割り込み
平均消費電力		140uW	520uW

この仕様変更により，マイコン内部のコンパレータが常時動作するようになるため，消費電力は増加した。

無線センサ(ON/OFF 検知用)の写真は図 8 の通り。また， ON/OFF 検知結果のグラフの例は図 9 の通り。

無線センサ(ON/OFF 検知用)は現在，県内企業の工場で 2 台が試験的に動作中である。

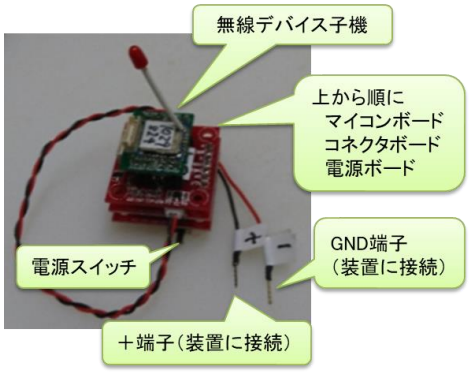


図 8. 無線センサ（ON/OFF 検知用）の写真

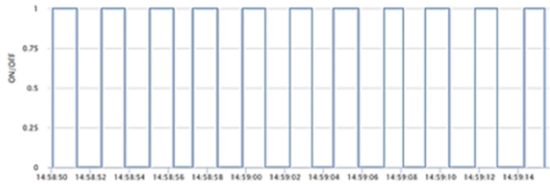


図 9. 無線センサ（ON/OFF 検知用）によるグラフ

(2) 高速測定用の仕様変更

工場設備において，振動測定等，電気的ノイズが生じやすい環境で，ミリ秒若しくはさらに短い時間間隔で連続した多数の点を測定する必要が生じる場合がある。

この測定は，無線センサ（基本仕様）では不可能であるため，表 2 の仕様変更(高速測定用)を施した。

無線デバイスは IEEE802.15.4 準拠であるため，1 パケットあたり送信可能なデータ量は 100 バイト未満である。そこで，データサイズがパケットサイズより大きい場合は，複数のパケットで 1 つのデータを構成するようにした。

また，通常の通信では，データ送信側がデータ受信側から ACK を受け取ってから次のパケットを送信するが，この方法だと，データ送信側は ACK を受け取るまで受信状態を維持する必要があり，その間最大電力を消費し続ける。

高ノイズ環境では ACK がいつまでも届かない可能性があるため，データ送信側は ACK を受け取らず，その代わり同じデータを複数回送信するベストエフォート型として，消費電力の低減を図った。

この仕様変更により，1 測定あたりの消費エネルギーも増加したが，平均消費電力はボタン電池が供給可能な電力の範囲に収めることができた。

無線センサ（高速測定用）の回路は，自動車産業支援部の研究 [8]で使用するツールホルダに組み込む形で実装した。このため，全体を 3 つの部位に分けた基板を設計し，重量が均等に分散されるようにした。ボタン電池のサイズもツールホルダに組み込めるサイズ（SR44）とした。

無線センサ（高速測定用）の写真は図 10 の通り。また，6,500rpm で超硬材料を切削中のドリル先端の温度とツールホルダ内の特定位置の加速度を，100 ミリ秒おきに連続で 300 点測定した結果のグラフを図 11 に示す。

表 2 無線センサ（高速測定用）の概要

		基本仕様	高速測定用
電源	ボタン電池	CR2032(1個)	SR44(2個直列)
	コンデンサ	220uF 電解×2個	22mF EDLC×2個
	電圧コンバータ	無し	昇圧用
センサ	半導体センサ	加速度温度湿度気圧	加速度のみ
	他のセンサ	無し	K熱電対+アンプ
パケット再送回数		1回／パケット	3回／パケット
パケット／データ		1	1～20
データ送信回数		1回／測定	1～4回／測定
消費エネルギー		1.4mJ／測定	～2.3J／測定

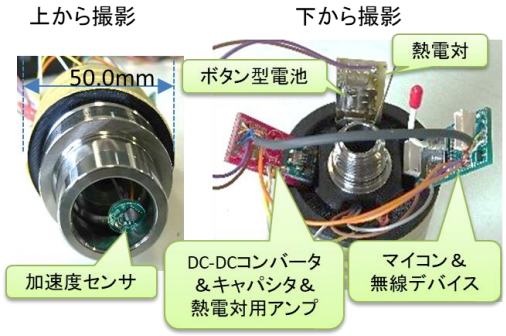


図 10. 無線センサ（高速測定用）の写真

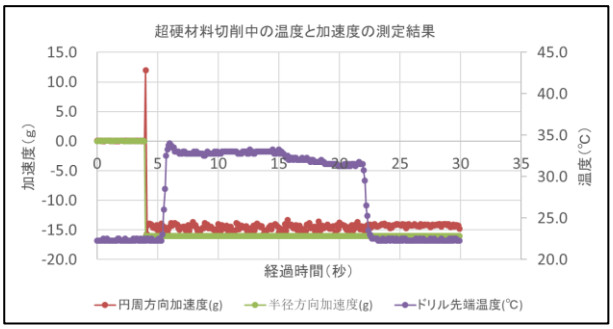


図 11. 無線センサ（高速測定用）によるグラフ

2.2.3 長期間使用におけるボタン電池の消耗状態

無線センサが消費する電力は，その中の無線デバイスが電波を送受信するときに最大となる。表 3 によれば、無線センサ（基本仕様）の最大消費電力は約 50mW と

なる。しかしボタン電池ではその電力を供給できない（CR2032の最大供給電力は数mW程度）。そこで，図12のようにボタン電池にコンデンサを並列に接続する必要がある。

コンデンサの容量は，無線送信時に瞬間的に必要となるエネルギーを十分供給できる大きさとする。

表 3 無線センサ(基本仕様)の消費電力等

1サイクルの内訳		消費電力（mW）	継続時間（秒）	消費エネルギー（mJ）
待機中		0.02	5.9	0.1
測定中		0.17	3.6	0.6
無線送信中	平均	1.44	0.5	0.7
	最大電力時	約50	<0.01	約0.4
1サイクル全体		0.14	10.0	1.4

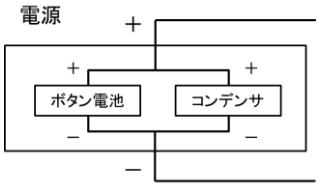


図 12. 無線センサ（基本仕様）の電源構成

電源を図12の構成とし，ボタン電池としてCR2032を，コンデンサとして220uF電解コンデンサ2個を使用した無線センサ（基本仕様）を，室内で動作停止するまで動作させた場合の電圧の時間変化の一例を図 13 に示す。

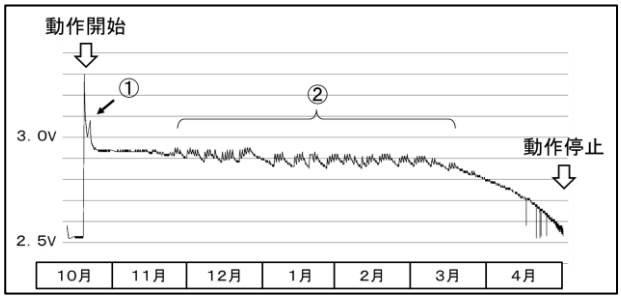


図 13. 無線センサ（基本仕様）の電圧変化

無線センサの電源電圧は，動作開始直後は初期電圧である3.3Vから急激に減少し，2.9V付近でほぼ一定となり，寿命の後半にまた電圧降下が顕著になった。

なお，動作開始直後の大きな電圧上昇（①）は，一定期間電源をオフにしたためであり，冬季に一日毎に現れる小さな電圧上昇（②）は，暖房による室温の上昇によるものである。

2.3 無線センサ等を正常に動作させるための工場内の電磁ノイズ（EMC）対策

工場内部で発生し得る，製造装置由来のノイズや機械装置等による乱反射など，工場特有の電波状態がセンサネットワークの無線通信に与える影響を検討し，このための評価方法や対策方法を提案することを目的として取り組んでいる。平成31年度は，新規導入した電源ノイズアナライザとリアルタイム・スペクトラムアナライザを使った検討を実施した。

平成30年度の研究短報で報告したように，工場内部では高周波を内包したパルス状ノイズが間歇的に発生する事例がある。このような間歇ノイズはセンサネットワークの通信に一定の影響を与えることを実験確認しており[9]，これを基に本年度は，間歇ノイズの評価方法について検討した。

図14は，電源ノイズアナライザの外観写真である。本装置は，間歇パルスノイズの波形記憶と再生が可能であるとともに，任意波形の発信が可能な高周波信号発生器である。この装置を用いて，高周波を内包した間歇パルス波形を発生させ，このノイズの評価方法を検討するとともに，センサネットワーク通信へのパルスノイズ影響の検討を行っている。

図15に本装置を用いて発生させた周期的パルスの一例を示す。このパルス波形の一つを拡大すると920 MHzの高周波が約130 ns程度で減衰する波形になっている。このパルス信号は人為的にプログラミングした数値波形を発信させたものであり，周波数，減衰波形，パルス間隔を任意に設定可能である。この減衰波形は，昨年度，工場内から採取したノイズ波形を基にして，解析し易いように単一周波数の減衰波形として作成したものである。

図16は，間歇パルスに対する各種測定装置の検出特性を比較することを目的に実施した測定結果である。発生した信号は，パワースプリッタを介してSMAケーブルで測定器に直接接続して測定した。信号測定器の種類と設定条件は以下の通りである。

- スペアナ機能付きオシロスコープ（MDO）：トリガタイミング前後の任意時間幅をスペクトル解析のウインドウに設定して，このウインドウ内の周波数スペクトルを計測する装置で測定した。kaiserウインドウを用いて時間幅600 nsに設定した。測定のRBWは4 MHz。
- スペクトラムアナライザ： EMIレシーバと同じRBW120 kHzで測定した。16回のアベレージ処理も施している。

- EMIレシーバ: RBW120 kHz, QP検波で測定した。これは920 MHzを含む周波数帯域でのEMC規格の設定値である。
- リアルタイム・スペクトラムアナライザ(RSA): 帯域幅165 MHz, RBW 1 MHzのリアルタイム測定を行った。

図 14. 電源ノイズアナライザの外観写真

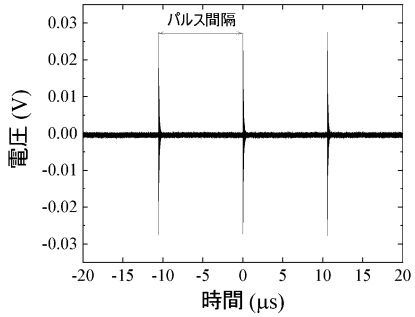


図 15. 発生させた周期的パルスの一例

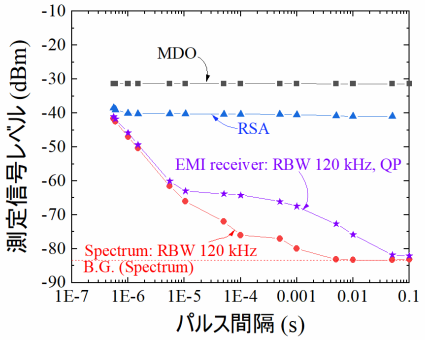


図 16. 間歇パルスに対する各種測定装置の検出特性比較

結果として, パルス波形を確実に捉えるMDOとRSAはパルス間隔を大きくしても測定値に変化が無いが, 掃引型スペアナではパルス間隔が大きくなると信号レベルを過小評価する傾向があることが分かった。この傾向は1 kHz 以下のパルス周期で顕著であることがわかった。

現在, リアルタイム・スペクトラムアナライザを用いたセンサネットワーク通信とパルスノイズの波形観測を実施中であり, 令和2年度はこれら装置を用いた工場内部の間歇パルスノイズの評価手法を提案する予定である。

3 まとめ

地域企業競争力強化支援事業の本年度における取組の概要を示した。本課題は, 令和2年度までの3年計画で実施予定であり, これまでの結果を基に研究を展開させる計画である。

謝辞

「AI併用型ハイパースペクトルカメラ」は, 平成30年度地域新成長産業創出促進事業費補助金(地域未来オープンイノベーション・プラットフォーム構築事業)にて導入したものであり, ここに謝意を表します。

参考文献

1) Tomoo Nakai. Magneto-Impedance Sensor Driven by 400 MHz Logarithmic Amplifier, Micromachines, 10, 355, 2019.
2) Tomoo Nakai. Sensitivity of Thin Film Magneto-Impedance Sensor in 0.3 T Surface Normal Magnetic Field, IEEJ Transactions on Electrical and Electronic Engineering, 15, 8, 2020 (in press).
3) 中居倫夫. 薄膜磁気インピーダンスセンサの強磁場中における特性と磁区変化,「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム論文集, 20am2-PS3-37, 2019.
4) Tomoo Nakai. Magnetic Domain Transition of Adjacent Narrow Thin Film Strips with Inclined Uniaxial Magnetic Anisotropy, Micromachines, 11, 279, 2020.
5) 太田晋一. "3Dデジタイザの概要(解説記事)", (公社)日本鋳造工学会東北支部会報, 52, 2017.
6) 特開2019-140709「発電セル及び発電装置」
7) 小野仁 他. 県内シーズを活用したエネルギーハーベスティングおよびセンシングシステムの研究開発, 宮城県産業技術総合センター研究報告, 15, 2017, p.17-22
8) 渡邉洋一 他. 耐熱合金の精密加工技術開発, 宮城県産業技術総合センター研究報告, 17, 2020, p.59-63
9) 中居倫夫. 周期的パルスノイズの920MHz帯GFSKセンサネットワーク通信への影響, (一社)電気学会電磁環境研究会報告, EMC-18-089 (2018).

【短報】 【平成30年度～令和2年度 地域企業競争力強化支援事業】

耐熱合金の精密加工技術開発

渡邉 洋一, 家口 心, 吉川 穣, 久田 哲弥*
自動車産業支援部
(*現 新産業振興課)

耐熱合金の切削加工における最適な油剤の選定を目的として, 切削点近傍の温度及び抵抗力の計測と工具先端の摩耗状態の観察を行った。水溶性油剤4種類と不水溶性油剤1種類のうち, 2種類の水溶性油剤では工具の欠けが確認されたため, 他の油剤の方が適していることがわかった。欠けと温度の間には相関性が認められない一方で, 抵抗力が大きいほど欠けが発生しやすいことがわかった。よって油剤の潤滑機能を司る力学特性への着目が現象の解明に有益であることが示唆された。

キーワード: 耐熱合金, 切削加工, 切削油剤, 切削点温度, 抵抗力

1 緒言

宮城県では, 世界的な成長市場分野の技術的な支えとなる県内の高度電子機械産業に対して, 関連企業の集積や産学官の強固なネットワーク形成を強みと捉え, 一層の振興を行っている。成長市場の中でも特に航空機産業やエネルギー産業は, みやぎ高度電子機械産業振興協議会において重点分野と位置付けられている [1)]。それらの分野で扱われるジェットエンジンやガスタービンには, 熱効率の向上という観点から高温環境下での耐久性能が要求されるため, それらの部品の製造には耐熱合金が用いられる [2)]。耐熱合金は自動車産業においても需要がある。エンジンの構成部品であるバルブやエキゾーストマニホールド, ターボチャージャーは, 400℃から 1000℃までの幅広い高温環境で用いられるため, それぞれの環境で性能が得られる耐熱合金が選定される [3)]。この他にも原子力分野やプラント業界など幅広い分野で用いられている耐熱合金は, 使用される場面に応じてクリープ特性や疲労強度, 耐酸化性などの様々な優れた機械的特性を発揮するが [4)], その最大の特徴である高温強度を有するが故に機械加工が難しい難削材に分類される。切削加工では一般に, 加工点における発熱によって被削材の温度が上昇することで材料が軟化するため, 低温環境よりも加工が容易になる。ところが高温での強度を有する耐熱合金では上述の説明は成り立たず, 加工硬化が生じやすいことや熱伝導性が悪いことも手伝って, 工具先端の温度が上昇してコーティングの摩耗が促進されることによる工具の損傷や, 加工精度の低下が問題となる [5)]。以上のような背景から, 成長分野において今後さらなる利用が見込まれる耐熱合金の高精度かつ高効率な切削加工技術が求められている。しかし耐熱合金の切削加工は高度な先端技術や研究開発と結びついていることが多く, そのような現場で採用される加工条件の鍵やノウハウが世の中に公表されにくい [5)]。そのような現状の中で本研究では, 県内の高度電子機械産業への技術情報の提供を最終目的として, 耐熱合金の切削加工に関する技術開発を行う。

切削加工によって得られる製品の精度や加工の時間的・金銭的コストは, 使用する加工機や工具, 送りや切込み量, 切削点の冷却方法など, 様々な要因に依る。中でも, 送りや切り込み量に代表される最適な加工条件は加工機や工具の種類に大きく影響されるため, 加工メーカーがそれぞれで採用している環境によって異なる。一方で切削点の冷却方法については, 切削油剤を導入する場合がほとんどを占めており, 環境に依らず適用可能な情報が得られやすい。ところが加工メーカーの現場では, 油剤を一度導入するとその後の交換を行いにくいために, 油剤を複数試用して最適なものを選定することが難しい。したがって, 県内の様々な加工メーカーに共通して有益となる技術情報の提供を目的とする上では, 複数の油剤を比較しながら加工実験を行うことで, 最適な油剤を選定することやその理由を考察することに意義がある。本研究では, 耐熱合金の切削に特徴的な温度と抵抗力という機械的特性を実験的に計測し, それらの結果を用いて最適な油剤の選定を目指す。

本稿は 3 ヶ年の研究の 2 年目の報告にあたる。昨年度はまず切削点の温度計測を目指して, 刃先近傍まで

熱電対を導入するために工具に穿孔加工を行い，その工具を保持して無線で温度の計測データを送信するツールホルダを製作した。また動力計を用いて加工中の抵抗力の計測も行った。しかしながら熱伝達が大きな条件での温度計測では，刃先近傍の温度変化を捕らえることができない上にサンプリング周波数が小さく，その計測結果を油剤の選定に利用することができなかった[6]。そこで今年度は，昨年度開発したツールホルダを改良し，切削油剤の違いによる温度変化の違いを捉えることを目指した。また昨年同様の抵抗力の計測に加えて，工具の摩耗状態の詳細な観察も行い，最適な油剤の選定とその考察を行った。

2 工具刃先温度計測用無線式ツールホルダの改良

切削に関する温度計測は，工具の摩耗現象に対する原因究明や切削加工の環境把握といったモチベーションのもと古くから行われており，放射温度計または熱電対を用いた計測が大半である[7)8)9)10)11)]。放射温度計を用いる計測では測定点を直接観察できることが必要条件となるため，切削油剤の使用方法は必然的に乾式に限定され，本研究の方向にそぐわない。一方の熱電対を用いる計測では，熱電対が埋め込まれる位置が工具側か被削材側かに選択の自由度がある。本研究では，工具の摩耗状態も併せて観察し，加工中の温度との関連を考察することから，熱電対は工具側に埋め込むこととした。しかし，市販の温度計測装置は重量が大きいため，実験に用いる加工機には装着することができない。したがって研究当初より，当センターの機械電子情報技術部と共同で，工具刃先温度計測用無線式ツールホルダを内製している。

昨年度行った加工実験では，熱伝達が大きな条件で刃先近傍の温度変化を捕らえることができないことと，サンプリング周波数が小さいことが原因で，計測結果を油剤の選定に利用することができないという問題があった。まず刃先近傍の温度変化を捉えるためには，実際に大きな温度変化が生じる刃先の至近距離まで熱電対の先端を導く必要がある。そのため今年度は，実験に使用する工具の形状をスクエア型からボール型に変更した。また熱電対自体の応答性能も高めるため，昨年は直径1mmの熱電対を使用したが，今年度は直径0.5mmのものを採用した。次に，サンプリング周波数についても改良を行い，1Hzから10Hzに向上した[12)]。

図1に製作した温度計測用ツールホルダの外観を示す。昨年度と同様に，実験に用いる加工機に装着可能なツールホルダ（大昭和精機製メガニューベビーチャック HSK-E40-MEGA6N-75）に穿孔加工を行い，K 型熱電対を挿入して無線通信ユニットを組みこんだツールホルダを製作した。各部品を収めるケースは無線通信ユニットの形状に合わせて設計し，3D プリンターで造形した。昨年度のものと比べて今年度製作したユニットは，直径が 60.0mm から 50.0mm，長さが 69.0mm から 47.0mm，質量が 442.0g から 421.0g となり，体積で 53%，重量で 5%減少させることができた。また昨年度と同様に，切削工具の中心に熱電対挿入用の貫通穴を加工し，製作した温度計測用ツールホルダにこの工具を装着することで，熱電対先端を刃先近傍まで導いた。尚，熱電対の先端は熱伝導性樹脂で封止した。

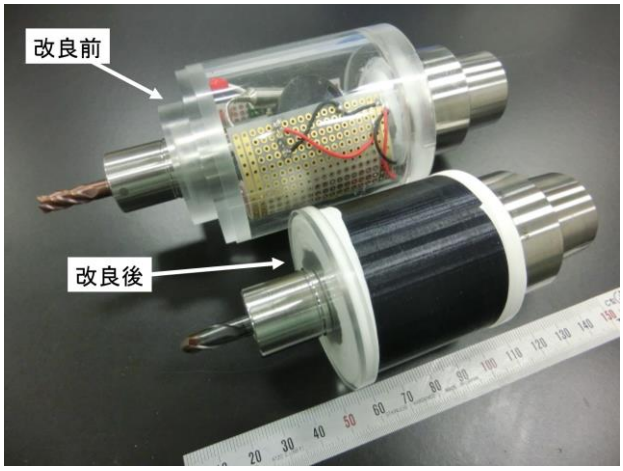


図 1 製作した温度計測用ツールホルダ

3 切削加工実験と油剤の選定

3.1 実験方法と条件

本実験では耐熱合金を加工する際に用いる切削油剤を変え，加工中の温度と抵抗力を計測する。昨年度の報告でも記述したように[6)]，油剤の機能は主に冷却と潤滑で，その種類はJIS(K 2241)によって水溶性と不水溶性に大別されている。今年度は，難削材に適した汎用品から，水溶性エマルジョンタイプのものを4種類（以下，油剤A～Dとする），不水溶性のもの（以下，油剤Eとする）を1種類選抜した。また加工に用いる際には，油剤A～Dについては水道水でおおよそ10倍に希釈したものを供給し，油剤Eについては圧縮空気とともにミスト状に供給した。

被削材として用いる耐熱合金にはインコネル718を選んだ。耐熱合金とは高温特性の向上を図るためにNi，Cr，Co，Mo，Wが添加された耐熱鋼で，添加された成

分によって様々な特性が得られる。中でもインコネル718はNi基合金であるために耐食性を持つ上，他の耐熱合金と比べて抜群に高い高温強度を示すことから，ジェットエンジンやロケット用部品として利用されており[5]，比較的流通量も多い。尚，被削材の大きさは60mm×60mm×25mmとした。

実験には当センター設置の五軸マシニングセンタ（アジエ・シャルミー社製 HSM-400ULP）を使用した。また，改良した温度計測用ツールホルダにて直径6.0mmの2枚刃ボールエンドミルを保持し，表1に示す条件にてダウンカット方式で加工を行った。

本研究で内製した無線式ツールホルダは，10Hzのサンプリング周波数で30秒間データをため，30秒に1回データを送信するために計測できない時間ができる。本実験における被削材は送り方向に60mmの長さを持ち，送り速度が毎分200mmであるため，1パスの加工には15秒以上かかる。そのため，複数のパスにわたって温度の計測を行うと切削途中のデータを取り逃す可能性がある。したがって，温度計測は1パスの加工のみで行った。一方，抵抗力の計測に用いた動力計（KISTLER社製9256C2）はデータ送信の必要がないため，21600mmにわたる連続の計測を行った。サンプリング周波数は1kHzである。それぞれの油剤の条件で新品の工具を用いて加工を行い，マイクロスコープで工具先端の摩耗を観察した。

表1 加工条件

項目	設定値
工具回転数[min.$^{-1}$]	6500
切り込み量[mm]	ap0.5／ae1.0
送り速度[mm/min.]	200

3.2 結果と考察

まず温度計測の結果を図2，図3に示す。図2及び図3は，それぞれ油剤A～D及び油剤Eを用いた場合に熱電対で計測された温度の初期値に対する上昇分を示しており，縦軸の範囲が大きく異なるために別々の図に分けた。尚，本計測では工具刃先近傍まで挿入した熱電対の先端で温度を計測しているため，切削点からは微小な距離だけ離れており，切削点の温度上昇の直接的な計測ではないことに注意が必要である。両図を比較すると，水溶性油剤を用いた場合よりも不水溶性油剤を用いた場合の方が，上昇温度が格段に大きい。これは，油剤の供給方法が異なることで，水溶性油剤では高温部から熱を奪う流体の密度が大きいために，熱伝達率が大きくなったことに起因する。また図2を見ると，昨年度の実験とは異なって，水溶性の油剤の違いによる上昇温度の違いを捉えることができており，前節で述べた改良の効果を確認することができた。水溶性油剤の中では，油剤Aを用いた場合に温度は最大であり，油剤Bを用いた場合に温度が最小であった。

エンドミルによる切削加工では，工具の回転中だけでなく，パスとパスの間に必要な軸の移動の際に削っていない時間が発生し，その時間は摩耗には直接寄与しない。以上の理由から本研究では，抵抗力と新品の工具の摩耗との関連について考察を行うために，時間ではなく切削距離を横軸にとって議論を行う。図4に切削距離に対する抵抗力の工具軸方向成分の変化を示す。図4に示すプロットは，1パスにおける抵抗力の平均値を10パスごとに表している。抵抗力は切削距離に応じて大きくなり，3000mm程度削った後に傾向が一定となった。切削距離が3000mm以上では，全体の中で油剤Eを用いた場合に抵抗力が最小で，水溶性油剤の中では油剤Aを用いた場合に最小，油剤CやDを用いた場合に最大であった。

切削加工を高精度かつ高効率に行うためには，工具の摩耗による交換頻度が少ないことが必須である。今回の切削実験で用いた工具について，先端部の逃げ面における摩耗状態の観察結果を図5に示す。図5より，油剤A，B，Eを用いた場合には目立った欠けが観察されず安定摩耗であった一方で，油剤C，Dを用いた場合には欠けが観察された。したがって，インコネル718の切削加工においては油剤C，Dを用いるよりも油剤A，B，Eを用いる方が適していると言える。油剤A，B，Eの間には工具の欠けの観点から優位な差が確認できなかったため，それらの差異を得るためには今後より長距離の加工実験が必要である。

工具の摩耗状態は，一般に切削点の温度や加工中の抵抗力と関係していると考えられているため，工具先端の観察結果と本実験で計測した温度や抵抗力との関係を考える。まず計測された温度は油剤Eを用いた場合に最大で，油剤Bを用いた場合に最小であったが，摩耗状態の観察では油剤B，Eのどちらを用いた場合においても優位な差は認められず，目立った欠けは観察されなかった。また油剤A，C，Dの間には計測された温度にほとんど差がないにも関わらず，油剤Aを用いた場合には欠けが観察されない一方で，油剤C，Dを用いた場合には工具に欠けが生じていた。したがって，本実験において摩耗状態と計測された温度の間には相関性は認め

られない。次に抵抗力については，油剤A，Eを用いた場合に小さく，油剤C，Dを用いた場合に大きかった。工具の欠けも油剤A，Eを用いた場合には観察されず，油剤C，Dを用いた場合には観察された。ただし，油剤Bを用いた場合には工具の欠けはないものの，抵抗力は油剤CやDと同等の大きさであった。ここで，外部から力が加わることで工具刃先内部では欠陥が徐々に進行し，条件が揃った瞬間に欠けとして表面に現れることを考慮すれば，大きな力が加わったとしても欠けは観察されない可能性があり，工具表面で観察されるか否かは確率的な現象であると考えられる。以上の結果を踏まえれば，工具の欠けは抵抗力が大きくなると発生する可能性が高くなると言える。

上述の通り，工具の欠けが切削点近傍の温度ではなく抵抗力に関係していることを考えると，本実験における油剤の効果はその機能のうち冷却ではなく潤滑が主であると考えられる。したがって，油剤の潤滑性能を司る粘性力や表面張力，濡れ性といった力学的特性に着目することで，油剤の選定に深く関わる現象や物性値の解明が進むことが示唆された。

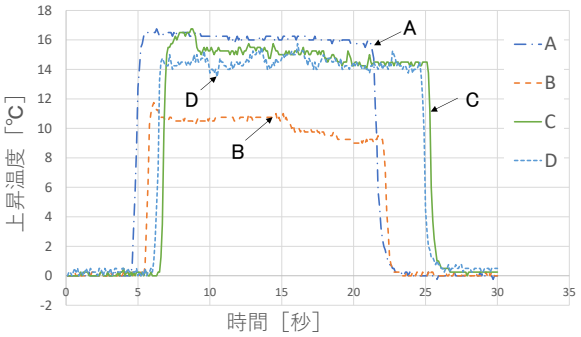


図2　刃先近傍の温度の時間変化（水溶性油剤）

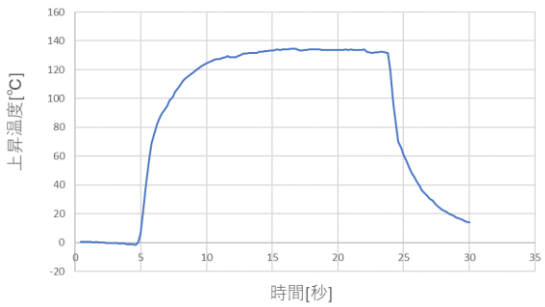


図3　刃先近傍の温度の時間変化（不水溶性油剤）

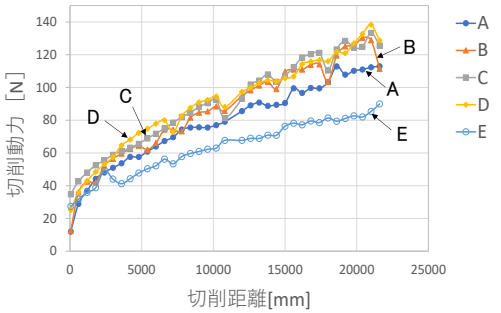
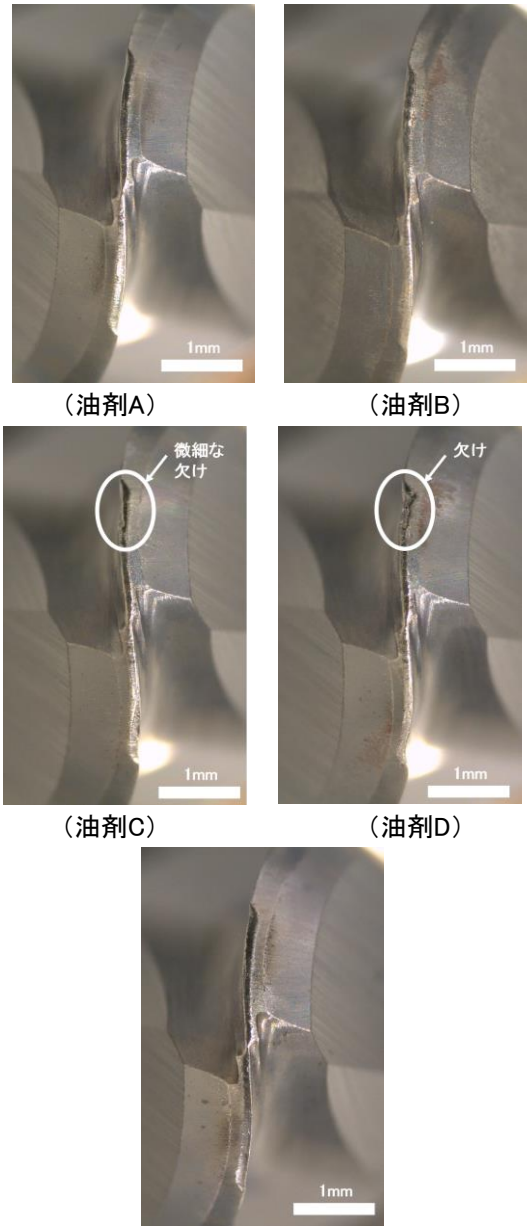


図4　切削距離に対する抵抗力の工具軸方向成分の変化



（油剤A）　（油剤B）

（油剤C）　（油剤D）

（油剤E）

図5　工具先端部の逃げ面における摩耗状態

4 結言

耐熱合金の切削加工において最適な切削油剤を選定することを目的として，切削加工実験にて切削点近傍の温度と抵抗力の計測を行い，実験に使用した工具先端部の摩耗状態を観察した。

まず昨年度行った温度計測では，熱伝達が大きい条件の場合に上昇温度を捉えることができないことと，サンプリング周波数が小さかったために，その結果を油剤の選定に利用することができなかった。それらの2点について内製の無線式ツールホルダに改良を加えて温度の計測を行ったところ，熱伝達が大きい水溶性油剤を用いた場合においても，油剤の違いによる上昇温度の違いを捉えることができた。

次に水溶性油剤4種類と不水溶性油剤1種類をそれぞれ用いてインコネル718の加工実験を行い，温度と抵抗力の計測結果と工具先端部の摩耗状態の観察結果を比較した。観察結果からは，水溶性油剤のうち2種類のものを用いた場合には工具の欠けが確認されたため，残り2種類の水溶性油剤や不水溶性油剤の方が耐熱合金の切削加工に適していることがわかった。この結果は温度計測の結果とは相関性が認められない一方で，抵抗力が大きいほど欠けが発生する傾向にあることがわかった。

以上より，耐熱合金の切削では油剤の潤滑機能が高精度化・高効率化の鍵であり，その性能を司る力学特性に着目することで現象の解明が進むことと示唆された。

参考文献

1) 宮城県経済商工観光部新産業振興課 高度電子機械産業振興班編. “ごあいさつ”. みやぎ高度電子機械産業振興協議会/協議会概要. 2019-06-18. https://www.pref.miyagi.jp/soshiki/shinsan/shinsan-d-index.html, (参照2020-05-27).
2) 原田広史. 超耐熱合金. 物質材料研究アウトルック. 2006, p. 322-329, https://e-materials.net/outlook/OUTLOOK2006/OL2006_cap/cap3-5-6a.pdf, (参照2020-05-27)
3) 野田俊治. ミニ特集，最先端の実用耐熱材料 自動車および発電用タービンで用いられる耐熱材料. まてりあ. 2003, 42(4), p.271-275.
4) 小澤茂太，島田宜治. 自動車部品向け耐熱合金「EXE0-E900」. NACHI TECHNICAL REPORT Materials. 2016, 30B5, p.1-6.
5) 狩野勝吉. 難削材・新素材の切削加工ハンドブック. 工業調査会, 2002, p.256.
6) 渡邉洋一ほか. 耐熱合金の精密加工技術開発. 宮城県産業技術総合センター研究報告書. 2019, p.61-63.
7) 佐藤昌彦ほか. エンドミル加工における工具内温度分布の測定. 2008年度精密工学会秋季大会学術講演会論文集. 2008, p.297-298.
8) 細川晃ほか. 断続切削における工具逃げ面温度. 精密工学会誌. 2000, 66(11), p.1786-1791.
9) 新堂正俊ほか. 無線多機能ホルダーシステムを用いたエンドミル工具の多点加工温度モニタ. 砥粒加工学会誌. 2016, 60(3), p.146-152.
10) 上原邦雄. 切削温度. 精密機械. 1964, 30(1), p.80-88.
11) 沖田淳也ほか. 切削環境評価技術とその応用. SEI テクニカルレビュー. 2008, 173, p.48-52.
12) 中居倫夫ほか. IoTを用いたモノづくり工程管理高度化のための要素技術開発. 宮城県産業技術総合センター研究報告書. 2020, p.53-58.

【短報】 【令和元年度～令和2年度 県単研究】

光学セラミックスの光物性と組織の研究

曽根 宏, 伊藤 桂介
材料開発・分析技術部

近年, 様々な特性を持った光学セラミックスが開発され, レンズ, レーザー, センサー等に利用されている。光学セラミックスの透光性を与えるために, 結晶粒界に気孔や粒界成分を残存しないように, また, 結晶粒を大きくし, 粒界を少なくするように焼結するのが一般的である。また, 光学セラミックスの蛍光, 燐光, 電気光学効果, 磁気光学効果等の性質はセラミックスに半導体, 強磁性体, 強誘電体等を材料に用いることで得ている。

一方で, セラミックス材料を焼結することで, 設計どおりの光物性を得られることは少なく, 結晶粒径のコントロールや添加剤で設計に近づけていることが多い。これらは, 材料, 添加剤, 焼結方法の多数の組み合わせから試行錯誤で解を得ている。

そこで, 本研究では, セラミックス材料, 添加剤, 焼結方法が光学セラミックスの光物性に影響すると考えられるエネルギー準位の変化を調べ, 実際の光物性に与える影響を考察することで, 焼結の影響を設計段階で予測し, 材料, 添加剤, 焼結方法の組み合わせを減らすことを目的とした。

今年度はガドリニウムアルミニウムガリウムガーネットの熱ルミネッセンスを測定したので報告する。

キーワード: セラミックス, 焼結, シンチレータ, 熱ルミネッセンス

1 緒言

透光性セラミックスは1950年代にCobleらにより実証され[1], 多くの研究がなされてきたが, 近年は単結晶の代替ではなく, 結晶育成では困難な材料合成が期待されている[2]。

放射線検出を目的としたシンチレータは, 放射線と物質と相互作用を起こす際, 放射線のエネルギーを多く吸収しなければならない。放射線の種類により異なるが, ガンマ線の場合は有効原子番号が大きく, 密度が高い必要がある。さらにシンチレーション発光を捉えるため, 透明でなければならない。これらの条件を満たすのに, $Ce:Gd_3(Ga,Al)_5O_2$ (以下Ce:GAGGと記述する) 単結晶や光学セラミックスが挙げられる。Kurosawaらはパルス通電焼結機を用いてCe:GAGGの透光性セラミックスシンチレータの開発に成功しており[3], 実用化が期待されている。これらは高速に焼結実験のできるパルス通電焼結機を用い, 多数の実験から添加剤, 焼結条件の最適組合わせを決定している。

本研究では, セラミックス材料, 添加剤, 焼結方法が光学セラミックスの光物性に影響すると考えられるエネルギー準位の変化を調べ, セラミックス材料, 添加剤, 焼結方法の組合わせの指針を得ることを目的とした。

2 実験方法

酸化ガリウム, 酸化ガドリニウム, 酸化セリウム, 酸化アルミニウム, セリウム以外の希土類酸化物をCe:GAGG (REE exc Ce 10%, 50%) の化学量論比から外れない割合で均一に混合し, その混合体を電気炉内で加熱し, 高温合成を行った。これら前駆体固相間の反応は固相内の原子またはイオンの拡散によって成されるため, 一般に数百度から千数百度の高温を要する[4]。本実験でも同様の温度帯で加熱した。電気炉はネムス製SS1700B4Sを用い, 大気雰囲気で高温合成した。

そこで得たCe:GAGG (REE exc Ce 10%, 50%) 原料粉末を東洋炭素製グラファイト (ISO-68) の内径20mmのダイス, 同素材の直径20mmのパンチを組み合わせ焼結型としたものにパッキングし, パルス通電焼結装置 (住友石炭鉱業製Dr.SinterSPS7.40 : 図1) に装填した。焼結温度はパルス通電焼結装置の電流量で制御した。焼結温度, 加圧力, 焼結時間は全サンプル同条件で, そのうちCe:GAGG (REE exc Ce 10%) は昇温速度を独立に制御した。各条件で焼結後, 焼結サンプルを板状に切断し両面を研磨した。

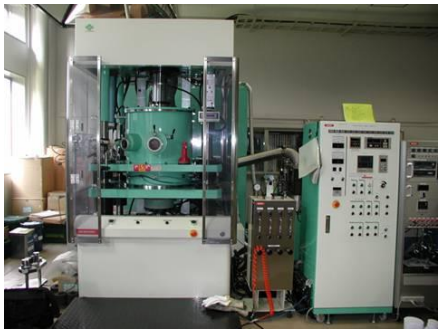


図1　住友石炭鉱業製Dr.SinterSPS7.40

ここで得たCe:GAGG（REE exc Ce 10%，50%）セラミックスの熱ルミネッセンスを測定した。熱ルミネッセンスは放射線検出で利用されることが多い[5]が、本研究では放射線は使わず，Ce:GAGG（REE exc Ce 10%，50%）のフェルミエネルギー付近のエネルギー構造を得えられる励起波長，サンプル温度とした。

3　実験結果及び考察

3.1　原料粉末合成

図2，図3に高温合成後の試料のX線回折パターンを示す。両試料ともガーネット構造単相になっており，希土類元素をCe:GAGGの特定の原子を置換できたと考えられる。

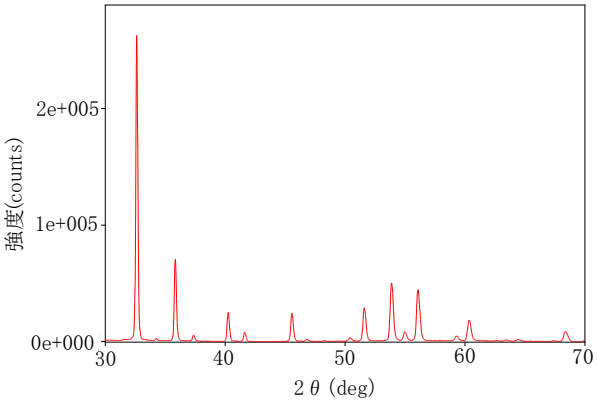


図2　Ce:GAGG（REE exc Ce 10%）XRDパターン

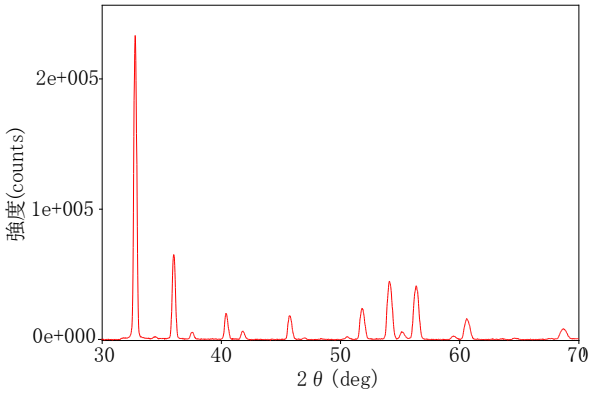


図3　Ce:GAGG（REE exc Ce 50%）XRDパターン

3.2　Ce:GAGG（REE exc Ce 10%，50%）セラミックス

図4にCe:GAGG（REE exc Ce 10%，50%）セラミックスを示す。すべての試料が透光性を示し，紫外線励起による発光も確認できた。

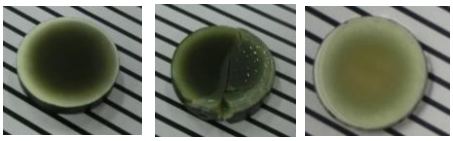


図4　Ce:GAGG（REE exc Ce 50%）　左
Ce:GAGG（REE exc Ce 10%）急速焼結　中
Ce:GAGG（REE exc Ce 10%）　右

3.3　熱ルミネッセンス

希土類置換量，焼結速度の違いでフェルミエネルギー付近のエネルギー構造が異なる結果が得られた。

4　結言

本年度は，下記のとおり，セリウム以外の希土類置換したCe:GAGGセラミックスを焼結し，熱ルミネッセンス測定を行ったことで，透光性を向上させ，単結晶に近い発光をする原料調整方法と焼結方法に関する指針を得た。指針に沿った希土類置換Ce:GAGGセラミックスの作成は次年度計画している。

（1）　セリウム以外の希土類置換Ce:GAGGの原料粉末合成
（2）　セリウム以外の希土類置換Ce:GAGGセラミックスの焼結
（3）　セリウム以外の希土類置換Ce:GAGGセラミックスの熱ルミネッセンス測定

参考文献

1) C.Greskovich and J.P.chernoch: J.Appl Phys. 44(1974)4599
2) The Review of Laser Engineering 47(2019)421
3) The Review of Laser Engineering 47(2019)433
4) (公社)日本セラミックス協会編 セラミック工学ハンドブック第2版 116. 技報堂出版
5) 石川友清編 放射線概論 293. 通商産業研究社

【短報】 【令和元年度 県単研究】

減塩味噌の製造プロセスの検討

羽生 幸弘, 畑中 咲子
食品バイオ技術部

宮城県内で製造される仙台味噌は特産品として知られているが, 近年, 消費者の減塩志向が高まり, 減塩味噌のニーズが高まっている。本研究では, 仙台味噌らしい風味を持った減塩味噌を実現するために製造プロセスの最適化を試みた。

まず, 市販減塩味噌と市販仙台味噌は味覚センサーによる主成分分析と官能評価において味の傾向が異なることを確認した。次に, 仙台味噌の製法で塩分を段階的に低減させた仕込み味噌の官能評価を行い, 塩分濃度を9%までは通常の仙台味噌と同等と認められた。さらに塩分9%の味噌で課題となった味噌の硬さ(組成)の改善のために水分を変えた仕込み試験を行い, 官能評価から最適な水分量を求めた。

キーワード: 仙台味噌, 減塩, 味香り評価, ガスクロマトグラフ質量分析装置(GCMS)

1 緒言

味噌は, 大豆, 塩, 麹を原料に作られる日本の伝統的発酵調味料で, 麹の種類によって米味噌, 豆味噌, 麦味噌に分類される[1)]。仙台味噌は, 大豆由来の旨味と味噌らしい深い香りが特徴の赤色系辛口米味噌で, 宮城県の歴史や地域に根ざした特産品である。

一方, 近年, 消費者の和食離れを背景に味噌の消費量は減少傾向にある。さらに, 日本人の食塩摂取量は11 g/日[2)]で, 基準値(男性8 g/日, 女性7 g/日)[3)]を上回る状況が続いていることから, 減塩を進めるために様々な取組がなされており, 特に味噌・醤油は高塩分食材として使用量を減らすことが推奨されている。そのため, 味噌業界では消費者の減塩志向に対応した減塩味噌を製造するメーカーが増えており, 現在では, 50%以上の減塩を達成している商品も登場している。

県内で製造される「仙台味噌」は, 「統一仕込要領」[4)]で米重量は大豆に対して5割～8割, 塩分濃度は11%～13%といった基準を設けてブランド力を高めるための取組みを続けてきたが, 出荷量は減少傾向にある。県内で減塩味噌を製造しているメーカーもあるが, 普及している減塩味噌の製法は麹を多く用いるため, 大豆の旨味と香りを特徴とする仙台味噌と異なる風味である。このような状況から, 宮城県みそ技能士会では, 仙台味噌らしい味・香り等の特徴を持つ減塩味噌の製造について平成29年度から検討を進めている。

本研究では, 仙台味噌らしい風味を持った減塩味噌を実現するため, 製造プロセスの最適化を試みた。

2 実験方法

2.1 材料

市販減塩味噌は市内の小売店で購入した。また, 市販仙台味噌については, 宮城県味噌醤油工業組合(以下味噌組合)組合員より購入した。

2.2 味覚センサーによる味評価

味噌に10倍量の蒸留水を加えホモジナイズし, 遠心分離(1,500 rpm, 10 分)を行った後, 上清を測定サンプルとして, 味覚センサー(αAstree, アルファ・モス株式会社)に供し7つのセンサー(AHS, PKS, CTS, NMS, CPS, ANS, SCS)の応答値を用いて主成分分析(以下, PCA)を行った。PCAは多変量解析手法であり, すべての味覚センサーデータを用いて, 最も寄与した因子(第一主成分:以下, PC1)もしくは2番目に寄与した因子(第二主成分:以下, PC2)の相対寄与率因子を算出する手法である[5)]。解析には付属のソフト(Alfasoft)の多変量解析機能を用いた。

2.3 香気成分分析

2.3.1 香り評価装置による分析

香り評価装置(フラッシュGCノーズHeracles, アルファ・モス株式会社)を用いて, 仕込味噌の香気成分分析

を実施した。香り評価装置は，極性の異なる2本のカラムを並列に配置したガスクロマトグラフ（GC）であり，そのカラムの極性の違いを利用した化合物の推定やピーク面積及び高さのデータを用いてPCAによりサンプル間の香気成分の類似性を判断する装置である。本研究では，PCAまでは実施せず，クロマトグラフの比較でサンプル間の相違を判断した。味噌3gをサンプル瓶に入れ密封し，ヘッドスペース法により測定サンプルを採取した。試料を恒温で保持（60℃，10分）し，その気相部分を1,000μl注入した。GCの測定条件は表1のとおり。

表1 香り評価装置測定条件

条件	
検出器	水素炎イオン検出器（FID）
温度	40℃(2sec)-5℃/sec-200℃(4sec)
カラム	DB-5，DB-1701（id 0.4μm×2 m）
注入口	200℃
FID温度	250℃
キャリアガス	水素

2.3.2 ガスクロマトグラフ質量分析装置による分析

ガスクロマトグラフ質量分析装置（GCMS-QP2010 Plus，株式会社島津製作所）を用いて仕込味噌の香気成分分析を実施した。味噌3gをサンプル瓶に入れ，密封させたものを測定サンプルとした。香気成分の捕集方法としては，固相マイクロ抽出法（SPME法）を用いた。測定サンプルを40℃で加温しながら，香気成分をSPMEファイバー（Divinylbenzene/Carboxen/Polydimetyl-siloxane（DVB/CAR/PDMS），膜厚50/30μm）に20分吸着させ，GCMSに供した。GCMSの分析条件は表2のとおり。

表2 GCMS測定条件

条件	
検出器	質量分析装置
温度	40℃-4℃/min-200℃
カラム	DB-WAX（id 0.32mm×60m,0.5μm）
注入口	200℃
フィラメント	250℃
キャリアガス	ヘリウム

2.4 味噌小仕込試験

一般的な仙台味噌の製造工程（洗浄，浸漬，蒸煮，仕込み，発酵・熟成）により仕込み重量20kg，麹歩合8分で味噌組合の設備を用いて仕込みを行った。大豆（宮城県産タチナガハ）は洗浄後，一晩浸漬を行い，大豆蒸煮缶（株式会社フジワラテクノアート製，ZJ-450）で加圧蒸し（117℃，30分，75kPa）を行った。県内味噌メーカーで製造した麹，並塩，蒸し大豆，種水（味噌用酵母含む）を混合した後，挽肉機にかけ，ポリタンクに詰め重石をした後，30℃で3ヶ月熟成し，その後15℃で管理した。熟成期間中，1ヶ月ごとに定期的にサンプリングと切り返しを行い，一般成分（水分，塩分，アルコール，ホルモール窒素，pH）の測定を味噌組合の協力により行った。サンプリングは仕込容器の中心部から行い，サンプリングした味噌は分析まで-60℃で保存した。

2.5 官能評価

仕込味噌の官能評価は、宮城県みそ技能士会会員及び味噌組合技術担当職員で行った。評価項目は「味」，「香り」，「色調」，「組成」，「総合」の5項目とし，基準品を対照に「良い」，「やや良い」，「同等」，「やや悪い」，「悪い」の5段階で評価した。

3 実験結果及び考察

3.1 市販減塩味噌と市販仙台味噌の比較

3.1.1 市販減塩味噌の調査

減塩表示のある9種類の市販味噌について，塩分カット率，塩分相当量，麹歩合を製品表示から調べた（表3）。食品表示法において，塩分を15％以上低減した味噌は「減塩」と表示ができる。今回調査した商品では塩分カット率は最大で30％，塩分相当量として最も少ないものは8.1g/100gであった。

また，今回調査した9種類中5種類で，大豆よりも米の使用量が多く，麹を多く用いてデンプンの分解で得られる糖類によって水分活性を低くする製造法と考えられた。大豆が米と同量以上だった4種類は，原料表示に酒精や酸味料などの記載があり，アルコールやpHの制御により変敗抑制を行っていると考えられた。

3.1.2 味覚センサーによる減塩味噌と仙台味噌の評価

市販減塩味噌のうち，製造所が異なり，だし入りではない味噌4種および市販仙台味噌22種類について，味

表3　市販減塩味噌の塩分カット率等

	塩分カット率(%)	塩分相当量 (g/100g)	麹歩合※	製造所所在地
A	15	9.9	大豆≧米	愛知県
B	30	8.4	大豆≦米	長野県
C	25	8.4	大豆≧米	〃
D	20	9.4	大豆≧米	〃
E	30	8.5	15 割	〃
F	20	8.9	20 割	〃
G	25	8.1	大豆≧米	〃
H	25	8.1	15 割	〃
I	25	8.7	10 割	〃

※麹歩合の記載のない商品は原材料表示を参照

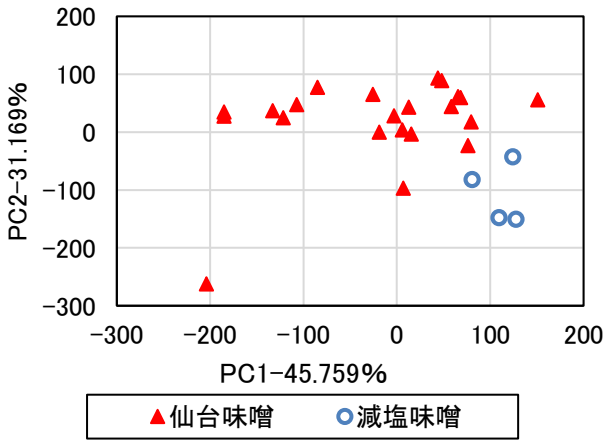


図 1　市販仙台味噌と市販減塩味噌の PCA 結果

覚センサーの応答値より得られたデータを用いてPCAを行った(図1)。PC1の寄与率は45.7%，PC2の寄与率は31.1%で，寄与率としては同程度であり，市販仙台味噌と市販減塩味噌とでは重なりが見られなかったことから味のバランスが異なると推察された。

3.2　段階的に塩分を低減した仕込味噌の官能評価

宮城県みそ技能士会では平成30年度に減塩味噌の仕込み試験を実施した。塩分濃度12%，10%，9%，8%，7%，6%と段階的に低減させたこれらの味噌について，塩分12%の味噌を基準品とし，みそ技能士会会員22名で官能評価を実施した(図2)。

官能評価の結果(表4)，総合評価では塩分10%，9%の味噌は仙台味噌と同等と考えられるが，味や香りについて改善の余地があることもわかった。特に，「味噌が硬い」，「水分不足である」という意見が評価者から多かった。基準品の塩分12%の味噌の仕込時の水分

図 2　官能評価の様子

表 4　塩分を低減した仕込味噌および市販減塩味噌の官能評価結果(22 名による)

サンプル	色					香り					味					組成					総合				
	良い	やや良い	同等	やや悪い	悪い	良い	やや良い	同等	やや悪い	悪い	良い	やや良い	同等	やや悪い	悪い	良い	やや良い	同等	やや悪い	悪い	良い	やや良い	同等	やや悪い	悪い
塩分 10%	2	3	13	3	1	1	6	10	5	0	2	7	10	3	0	1	2	15	4	0	0	6	12	4	0
〃　9%	0	5	12	4	1	2	3	10	7	0	2	3	8	8	1	0	1	13	8	0	0	4	11	7	0
〃　8%	0	5	5	11	1	1	3	10	7	1	2	1	10	9	0	0	1	13	8	0	0	3	9	10	0
〃　7%	0	5	5	9	3	0	4	5	12	1	0	4	8	9	1	0	2	6	12	1	1	0	9	11	1
〃　6%	0	1	2	12	7	1	1	4	13	3	0	0	5	12	4	0	0	7	12	2	0	0	4	14	4
市販品 A	0	4	9	6	3	0	4	6	9	3	0	7	9	4	2	1	7	10	2	0	0	6	9	6	0
〃　E	0	6	3	8	5	0	2	4	11	4	0	3	4	13	2	0	2	9	10	0	0	3	8	11	0
〃　H	0	3	6	7	6	0	1	6	9	4	0	2	6	11	2	0	3	9	8	1	0	2	5	14	1
〃　I	1	7	7	7	0	0	2	8	7	3	0	5	4	8	4	1	3	11	3	3	1	6	2	10	3

量が47%であったのに対し，塩分10%以下の味噌は熟成中に酸敗する恐れもあったことから，水分量を45.5%とした。仕込み時水分が硬さ(組成)に影響を与えたと考えられたため，水分量について検討することとした。

また，市販の減塩味噌4種類についても同時に官能評価を行ったが評価は低く，特にサンプルIは，本研究の方向性と一致する「減塩でも旨味濃厚」という特徴をうたっていたが，仙台味噌と風味は異なり評価は低かった。味覚センサーの結果も含め，市販の減塩味噌は仙台味噌と味・香り等の傾向が異なっていることがわかった。

3.3 仕込試験による管理ポイントの最適化

3.3.1 試験区の設定

官能評価の結果，塩分9%までが仙台味噌と同等であることがわかったため，塩分9%の味噌の課題である硬さ(組成)の改善を図ることにした。管理ポイントとした水分を最適化するため，水分量を増やした仕込試験を実施した。試験区は，塩分9%で仕込時の水分量を段階的に増やした区を4区設定し，さらに一般的な仙台味噌として塩分12%，水分量47%の区を設けた(表5)。

3.3.2 組成改善の確認

試験仕込で製造した味噌の改善を確認するため，試験区2から試験区4の味噌について試験区1(塩分9%，水分45.5%)を基準品とし，みそ技能士と味噌組合技術担当職員の5名で官能評価を実施した(表6)。その結果、水分量が増えるにつれ硬さ(組成)の改善は認められるものの，水分が過剰だと，味・香り・色の評価は低くなることがわかった。

3.3.3 市販仙台味噌との比較

試験区1から試験区4について市販仙台味噌と比較するため，味覚センサーによって評価を実施し，PCAを行った(図3)。PC1の寄与率は66.7%，PC2の寄与率は16.5%であり，PC1方向で，試験区4は市販仙台味噌とは離れた位置にマッピングされていることから，試験区4は仙台味噌とは異なる味の特徴を持っており，試験区2，3は仙台味噌に近い味の特徴を持っていることがわかった。

また，香り評価装置の測定において，試験区1から試験区5までクロマトグラムに違いが見られたことから，さらにGCMSを用いて詳細な分析を実施した。その結果，特に試験区2と試験区4で大きな差がみられた二つのピークについて，付属のライブラリより化合物の検索を行ったところ，乳酸エチルと酢酸と考えられた(図4)。

一般成分の分析でも(データ未掲載)，熟成3ヶ月目

表5 仕込試験の条件(水分の検討)

	水分量(%)	塩分(%)
試験区1	45.5	9
試験区2	46	9
試験区3	47	9
試験区4	48	9
試験区5(対照)	47	12

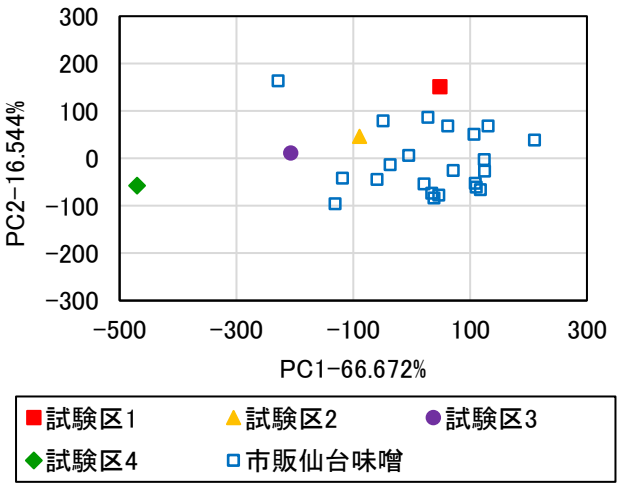


図3 仕込味噌と市販仙台味噌のPCA結果

表6 仕込み時水分の異なる仕込味噌(塩分9%)の官能評価結果(5名による)

サンプル	色					香り					味					組成					総合				
	良い	やや良い	同等	やや悪い	悪い	良い	やや良い	同等	やや悪い	悪い	良い	やや良い	同等	やや悪い	悪い	良い	やや良い	同等	やや悪い	悪い	良い	やや良い	同等	やや悪い	悪い
試験区2	0	1	4	0	0	0	1	3	1	0	0	1	3	1	0	0	0	5	0	0	0	1	4	0	0
試験区3	0	1	2	2	0	0	1	1	3	0	0	0	4	1	0	0	3	2	0	0	0	1	2	2	0
試験区4	0	0	0	2	3	0	0	0	4	1	0	0	2	2	1	0	3	1	1	0	0	0	1	2	2

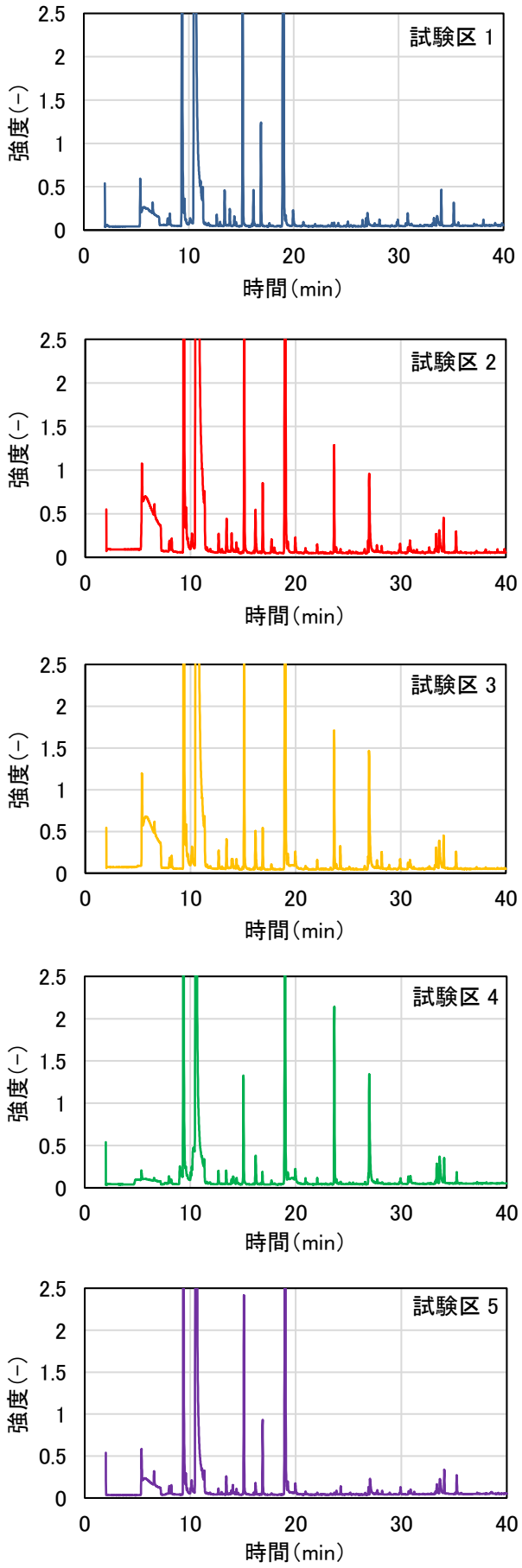


図 4 仕込味噌の GCMS 結果(TIC)

のpHは試験区1 5.19, 試験区2 5.01, 試験区3 4.91, 試験区4 4.68と水分が多いほどpHが低下し, 酸敗傾向がみられた。以上の結果から, 塩分 9%の味噌の仕込時の水分量は46%が適当であると考えた。

4 結言

本研究において, 仙台味噌らしい風味を持った減塩味噌の製造に向けて, プロセスの最適化を行ったところ以下のことが明らかになった。

(1) 市販仙台味噌と市販減塩味噌の味は, 味覚センサーと官能評価において傾向が異なることが示された。

(2) 仕込み時の塩分を段階的に6%まで低減させた小仕込試験を行った。官能評価では塩分9%までは通常の仙台味噌(塩分12%)と同等であることがわかったが, 硬さ(組成)の評価が低かったことから, 水分量を管理ポイントとして検討することにした。

(3) 塩分9%の味噌の仕込時の水分量の検討を行った結果, 水分が増えるにつれ硬さ(組成)の改善は見られたが, 水分が過剰だとpHが低下し, 味・香り・色の評価は低くなった。このことから仕込み時の水分量は46%が適当であると考えた。

謝辞

本研究を進めるにあたり, 宮城県味噌醤油工業協同組合の高橋清部長を始めとする技術部の皆様, 及び宮城県みそ技能士会の川名醸治会長をはじめとする会員の皆様には味噌試験仕込や官能評価, そしてご助言を頂くなど多大なるご協力を頂きました。ここに謝意を表します。

参考文献

1) みそ健康づくり委員会. みそ文化誌. 全国味噌工業協同組合連合会, 2001, p.374.
2) 厚生労働省. 平成27年国民健康・栄養調査の概要, 2016
3) 厚生労働省. 日本人の食事基準. 2015年版, 2014.
4) 宮城県味噌醤油工業協同組合. 本場仙台味噌統一仕込要領. 2008
5) 井上裕, 武藤智葉, 嶋崎広典, 村田勇, 木村昌行, 金本郁男. コンプライアンス改善を目的としたテプレノン製剤の臭い・味の客観的評価. 日本病院薬剤師会誌. 2012, 48(3), p.351－355.

【短報】 【令和元年度 県単研究】

機能性油脂を保持したかまぼこの長期保存技術の開発

佐藤 信行，畑中 咲子，橋本 建哉
食品バイオ技術部

宮城県の主要な特産物である水産練り製品の高付加価値化を目指し，東北大学が開発した『粉末魚油』（DHAを含む油脂を安定化させた粉末）を添加したかまぼこの製造技術の実証に取り組んできた。本研究では，粉末魚油添加かまぼこの長期保存・常温流通を目指し，レトルトした場合のDHAと物性への影響，さらに酵素による物性維持効果について検討した。その結果，レトルトによりかまぼこのDHAは減少するが，今回の実験条件では蒸しより残存することがわかった。また，レトルトによりかまぼこの硬さは大きく低下するが，酵素（トランスグルタミナーゼ）の添加により，硬度低下が抑えられ，食感が改善されることがわかった。今後は，保存試験を実施しDHAや特性の変化の確認を行っていく予定である。

キーワード：かまぼこ，DHA，粉末魚油，レトルト，物性

1 緒言

宮城県の主要な特産物である水産練り製品の高付加価値化を目指し，東北大学大学院農学研究科の仲川清隆教授と青葉化成（株）が開発した『粉末魚油』（必須脂肪酸の DHA（docosahexaenoic acid）を含む油脂を安定化させた粉末）[1)]に着目し，かまぼこに添加，製造する技術の実証に取り組んできた[2)]。試作した粉末魚油添加かまぼこは冷蔵商品で賞味期限は1週間程度だが，レトルトにより賞味期限の延長と常温流通が可能になり，新たな商品形態や販売ルートの開拓につながると考えられた。一方で，レトルトは 121℃4 分以上の強加熱条件のため，成分や物性，色調，風味への影響が予想された。一般に，かまぼこらしい硬さは，レトルトにより低下すると言われているため[3)]，かまぼこの物性改善に用いられる酵素（トランスグルタミナーゼ）の添加を考えた。

本研究では，粉末魚油添加かまぼこをレトルトした場合の DHA と物性，色調への影響，さらに酵素による物性の維持効果について検討した。

2 レトルトによるDHA含有量と物性への影響

レトルトは通常121℃4分以上の加熱を行うが，その結果，DHAの減少，物性・色調の変化が起こることが予想されたため，ケーシングかまぼこを調製し，その影響について確認した。

2.1 材料

すり身は，スケトウダラ冷凍すり身（オーシャンフェニックス社，SA級）を用いた。粉末魚油は，青葉化成（株）の「JENO-3」（DHA含有率11%），比較対象とした液状魚油は，青葉化成（株）から提供頂いた市販精製魚油（DHA含有率22%）を用いた。

2.2 かまぼこの調製

魚油無添加区，液状魚油区，粉末魚油区の3区の生地を調製した（表1）。まず，冷凍すり身をバンドソー（㈱秋山機械，TS-20）で1kg以下に切断し，-5℃の冷凍庫で一晩保管し半解凍状態にした。そのすり身を1cm角程度に細断して，小型撹拌機（㈱エフ・エム・アイ，ロボクープRM3200VD スチール刃）で，空ずり，塩ずりし，その他の材料を加えた。液状魚油区では，液状魚油を砂糖に加えてから添加した。粉末魚油区では，粉末魚油に粉末魚油の3倍量の水（配合内）を加えてから添加した。 空ずり，塩ずり，混合時の品温は，10℃以下となるよう管理した。混合後，できあがった生地を容量3Lの手回しソーセージフィラー（Trespade社）を用いてケーシング（ポリ塩化ビニリデン製，厚さ40 μm，折径48mm）に詰め，35℃の恒温水槽に浸漬し40分間保持した（坐り）。その後，コンビオーブン（フジマック㈱，FSCCWE61，10.1kW）を用い，スチームモードで90℃，30分間加熱した。レトルトは，小型高温高圧調理器（三洋電機システム㈱（現パナソニック産機システムズ㈱），達人釜FCS-

K M75)で，121℃，10分間加熱した。

表1　生地の配合比率

材　料		配合比率(重量比)		
		粉末 魚油区	液状 魚油区	魚油 無添加区
冷凍すり身		100		
水		70		
食塩		2.5		
砂糖		2		
みりん		2		
でんぷん		5		
魚油	粉末	10	0	0
	液状	0	5	0

2.3　測定方法

液状魚油区，粉末魚油区それぞれについて，生地，蒸し後，及びレトルト後の水分とDHAを測定した。なお，魚油には同じく必須脂肪酸のEPA（eicosapentaenoic acid)もDHAの1/5程度含まれているため，DHAと同時にEPAも測定した。試料は2.2で用いた小型撹拌機を用いてホモジナイズし測定試料とした。水分は，常圧加熱・乾燥助剤法(105℃，5時間)により測定した[4)]。

DHAとEPAの含有率の測定は，以下の方法により行った。試料から酸分解法により粗脂肪の抽出[5)]を行い，その粗脂肪を乾燥・秤量し，三フッ化ホウ素・メタノール溶液によりエステル交換を行って，注入用試料とした[6)]。サンプリング及び酸分解法による粗脂肪抽出は2回繰り返し，ガスクロマトグラフ(GC)(㈱島津製作所，GC-17A)への注入は3回実施し，6回の測定データを得た。GCのキャリアはヘリウムガスを用い，カラムはDB-WAX(30m，内径0.25mm，膜厚0.25μm)を用いた。エステル交換前にヘプタデカン酸を内標をとして添加した試料と，内標を添加しなかった試料について測定を行い，その差分からDHAとEPAの含有率を算出した。

物性(破断荷重，破断歪率，弾性率)測定は，調製したかまぼこを5℃で一晩保管した後，25℃恒温水槽に浸漬して室温に戻してから，厚さ25mmに切断したものを試料として，25℃の室内で押し込み法により行った[7)]。クリープメーター(㈱山電　RE2-33005)に2kgf(フルスケール)のロードセルを装着し，5mm球のプランジャーを用いて速度1mm/secで測定し，応力と歪率のグラフから破断点を得た。破断点での応力を破断応力，破断点での歪率を破断歪率とし，破断歪率の10%～20%における応力の差と5mm球の投影面積から初期弾性率を求めた。

表2　生地中のDHA含有率

	DHA含有率(%)		
	計算値		測定値
	生地あたり	固形分あたり	固形分あたり
粉末魚油区	0.57%	2.47%	2.54%±0.05%
液状魚油区	0.59%	2.74%	2.81%±0.06%

色測定は，厚さ25mmに切断した試料の断面を用いて分光測色計(コニカミノルタジャパン㈱，CM-700d)で行い，L*,a*,b*を得た。

水分は3反復，物性測定と色測定は，10回以上測定し平均値を得た。

2.4　DHA，EPAの測定結果

生地中の固形分あたりのDHA含有率を求めた結果，配合から計算した値とほぼ一致した(表2)。

加熱後のDHAは，液状魚油区，粉末魚油区ともに減少したが，予想に反し，蒸しよりレトルトで残存率が高かった(図1)。加熱雰囲気中での酸素の割合は，レトルト(水蒸気100%)より蒸し(90℃RH100%)が大きいと考えられることから，今回使用した包材では酸素の影響が大きかったのではないかと推察した。また，粉末魚油と液状魚油の比較では，レトルトでは差はなかったが，蒸しでは粉末魚油の残存率が高かった。加熱後のEPAの結果はDHAとほぼ同じ傾向だったが，粉末魚油区は，蒸し，レトルトとも液状魚油区に比べEPA残存率が高かった(図1，2)。

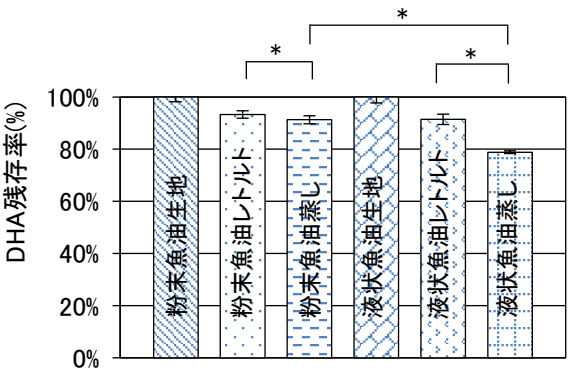


図1　DHA残存率%(生地基準固形分あたり)
(エラーバーは標準偏差，*p<0.05)

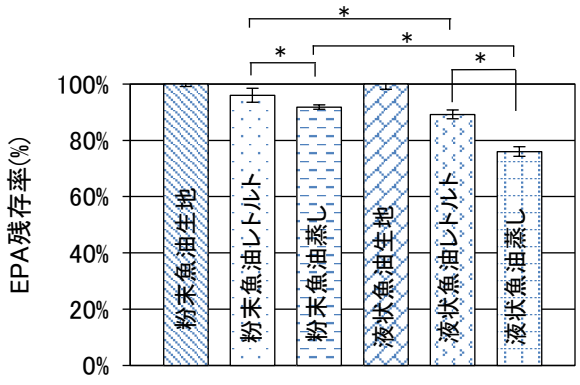


図2 EPA残存率%(生地基準固形分あたり)
(エラーバーは標準偏差, *p<0.05)

2.5 物性の測定結果

かまぼこの破断荷重は, すべての区で蒸しよりレトルトで大きく低下した(レトルトは蒸しの21～36%)(図3)。魚油の比較では, 蒸しの破断荷重は, 無添加区＞粉末魚油区＞液状魚油区の順になり, レトルトでは, 粉末魚油区＞無添加区＞液状魚油区だった。

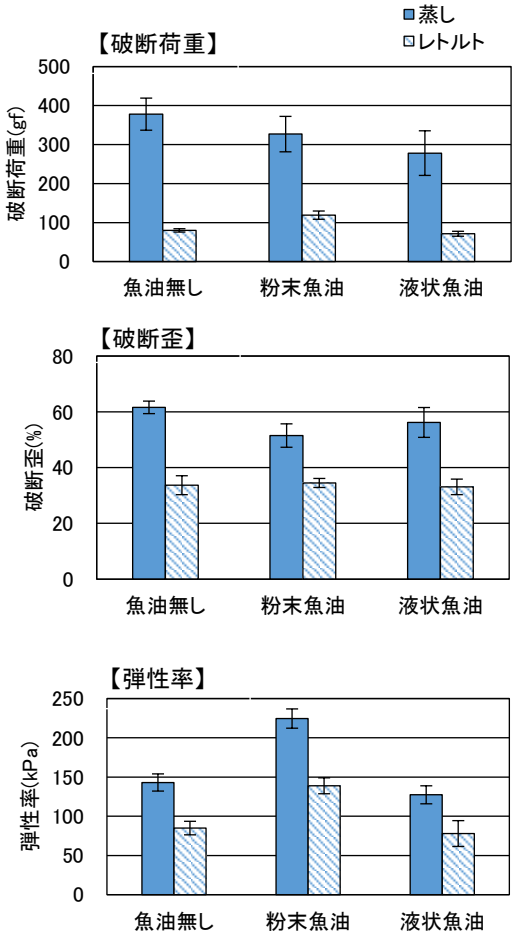


図3 かまぼこの物性

かまぼこの破断歪は, 破断荷重と同様にすべての区で蒸しよりレトルトで低下した。魚油の比較では, 蒸しでは, 無添加区＞液状魚油区＞粉末魚油区の順になり, レトルトでは, どの区も同程度だった。レトルトにより押し込みに対して容易に破断することを示していた。

かまぼこの弾性率も, すべての区でレトルトにより低下した(蒸しの60%程度)。魚油の比較では, 粉末魚油区は液状魚油区より大きく, 無添加区と液状魚油区は同程度だった。

2.6 色調の測定結果

かまぼこの断面の測定結果を図4に示した。明度(L*)は, すべての区で蒸しよりレトルトが小さく, 赤色度(a*)と黄色度(b*)はレトルトが大きくなり, 蒸しに比べレトルトで着色が進んだことを示していた。

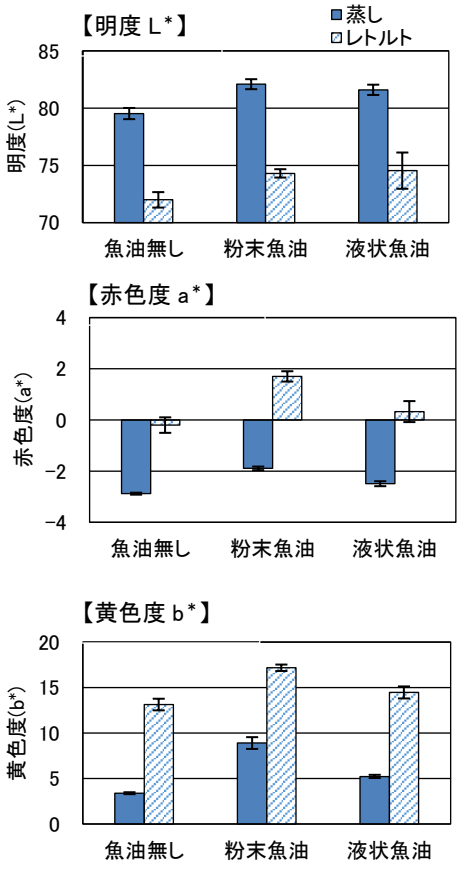


図4 かまぼこの色調

3 酵素添加による物性改善

レトルトしたかまぼこで物性の低下(破断荷重, 破断歪, 弾性率の変化)が確認されたため, かまぼこらしい物性を維持するために酵素添加を行った。使用したトラン

スグルタミナーゼはかまぼこの物性改善に用いられている酵素製剤で，レトルトでの効果を確認した。

3.1 かまぼこの調製

用いた材料と生地の調製は，2.1，2.2 に記載したとおりだが，異なる部分を以下に記載した。生地は粉末魚油区のみ調製し，各材料の配合は表3の通りとした。トランスグルタミナーゼ（アクティバTG-K，味の素㈱）は，水に添加してから塩ずりした生地に加えた。生地中のDHA含有率の計算値は，0.72%だった。

表3 生地の配合比率

材料	配合比率（重量比）
すり身	100
水	40
食塩	2.5
粉末魚油	10
酵素（アクティバTG-K）	0, 0.1, 0.3, 1.0

生地をケーシングに詰めた後，酵素反応のため，生地の座りを40℃40分で行った。座り後に2.2のコンビオーブンにより90℃100%RHで30分間加熱した（蒸し区）。蒸し後レトルト区は，蒸した後にレトルト（121℃，10分）を行った。

3.2 測定方法

かまぼこの物性測定と色測定を2.3と同様に行った。かまぼこを 5℃で一晩保管した後，25℃恒温水槽に浸漬して室温に戻してから，厚さ25mmに切断したものを試料とした。また，食味試験によって食感を確認した。

3.3 物性の測定結果

破断荷重は酵素の添加量の増加に伴い，蒸し区，蒸し後レトルト区ともに大きくなった（図5）。

破断歪は，蒸し区で酵素の添加量の増加に伴い小さくなるのに対し，蒸し後レトルト区では酵素の添加量の増加に伴い破断歪が大きくなった。

弾性率は，蒸し区，蒸し後レトルト区ともに酵素の添加量の増加に伴い大きくなった。

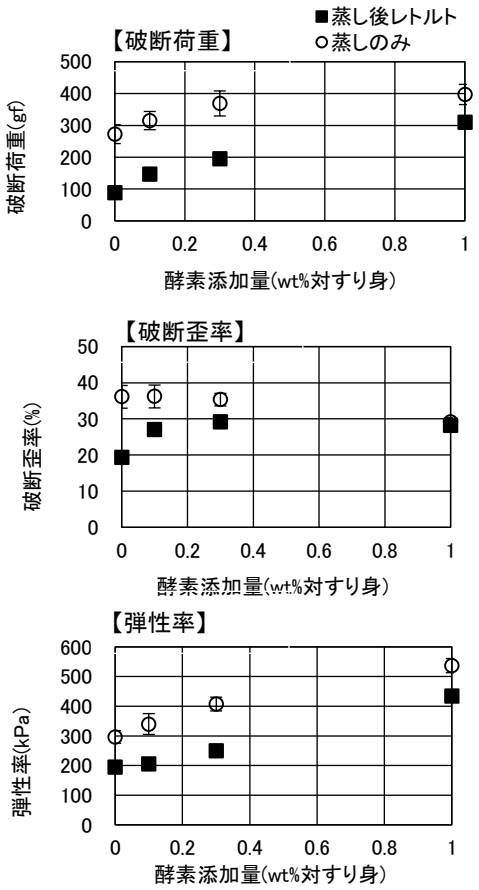


図5 酵素添加量と物性

3.4 色調の測定結果

明度（L^*）は，蒸し区，蒸し後レトルト区ともに，酵素の添加にともない大きくなった（図6）。酵素に添加されている乳酸カルシウムの影響と推察された。一方，赤色度（a^*）と黄色度（b^*）は，特に酵素添加の影響は見られなかった。

3.5 食味試験の結果

蒸し区の酵素0%を基準として食味試験を行った（表4）。蒸し区では酵素添加量が多くなると硬くなった。蒸し後レトルト区は，酵素0～0.1%で基準より柔らかく感じたが，0.3～1%添加で基準と同等の硬さに近付いた。レトルトを行う場合は，0.3%以上の酵素添加で物性が保てることがわかった。

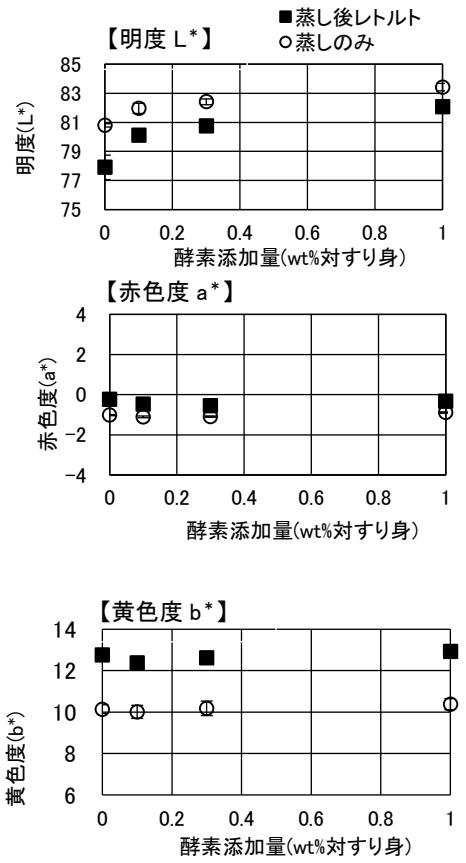


図6 酵素添加量と色調

表4 食味評価結果

酵素添加率 (wt%)	0	0.1	0.3	1.0
蒸し	基準	やや硬い	硬い	硬い
蒸し後レトルト	柔らかい	柔らかい	基準と同等	基準と同等

4 結言

粉末魚油を添加したかまぼこは，レトルト（121℃4分以上の加熱）により長期常温保存が可能になるが，DHAの減少と物性の変化などが予想されたため，ケーシングかまぼこを調製し，その影響について確認した。さらに，かまぼこらしい物性を維持するために，物性改善に用いられている酵素（トランスグルタミナーゼ）を加え，レトルトかまぼこに対する効果を調査した。

（1）粉末魚油添加かまぼこのDHAは，レトルトにより減少するが，予想に反し，蒸しより残存していた。今回使用した包材では，加熱雰囲気中の酸素濃度の影響を受けたと推察した。

（2）破断荷重，弾性率は，レトルトにより大きく低下することを確認した。色調は，レトルトにより明度（L*）が小さく，赤色度（a*）と黄色度(b*)が大きくなり，蒸しに比べ着色が進んだことを示していた。

（3）酵素（トランスグルタミナーゼ）添加により，破断荷重や弾性率の改善が可能であることを確認した。また，酵素に含まれる乳酸カルシウムの影響で，明度（L*）が大きくなる傾向がみられた。

（4）今後は，保存試験を実施してDHAや特性の変化について確認を行う予定である。

謝辞

本研究を進めるにあたり東北大学大学院農学研究科仲川清隆教授をはじめ研究室の皆様，及び青葉化成（株）泉開発研究所阿久津光紹様，宮城県水産技術総合センター三浦悟総括研究員には貴重なアドバイスを頂きました。また，宮城県水産練り研究会会員の皆様には製品化へのアドバイスなどご協力を頂きました。ここに謝意を表します。

参考文献

1） 半澤康彦，仲川清隆，青木茂太，伊藤隼哉，松本俊介，阿久津光紹，金内誠，宮澤陽夫．ゼラチンの酵素架橋が粉末魚油の特性に与える影響．日本食品科学工学会誌．2016，63(5)，p.209-216.

2） 佐藤信行，藤原健，千葉友結菜，伊藤淑恵，羽生幸弘，櫻井晃治，畑中咲子，橋本建哉.水産加工品における機能性油脂の安定化技術実証研究．宮城県産業技術総合センター研究報告， 2019，No.16，p.21-26

3） 岡田稔.かまぼこの科学.成山堂書店，2000，p.164-165.

4） 財団法人日本食品分析センター編．分析実務者が書いた五訂日本食品標準成分表分析マニュアルの解説．中央法規出版，2001，p.10-28.

5） 公益社団法人日本食品衛生協会．食品衛生検査指針理化学編2015．2015，p.62-64.

6） 公益社団法人日本食品衛生協会．食品衛生検査指針理化学編2015．2015，p.73-77.

7） 山澤正勝,関信夫,福田裕編．かまぼこ その科学と技術．恒星社厚生閣，2003，p.331.

【短報】 【令和元年度～令和3年度 県単研究】

清酒製造技術の高度化
－宮城県産米の出穂後1か月平均気温と酒造特性について－

瀬尾 直美, 有住 和彦, 石川 潤一, 吉村 緑, 橋本 建哉
食品バイオ技術部

平成17年から令和元年の15年間における米デンプンの蓄積に影響を与えるイネ登熟期の気温と宮城県産米の酒造特性の関係を明らかにするため，出穂後1か月の平均気温と主要3品種の酒米分析結果を整理した。その結果，出穂後1か月の平均気温が25℃を超える年ではもろみにおける米の溶解性が低くなる傾向が確認されたが，米の割れやすさ等についても考慮が必要であることが示唆された。

キーワード: 清酒，酒造用原料米，酒造特性

1 緒言

宮城県の清酒メーカーは，昭和61年に「みやぎ純米酒の県宣言」を行い，純米醸造酒を中心とした商品の高付加価値化及び多様化を積極的に進めてきた。当センターにおいても県酒造協同組合と共同で，純米酒用「宮城マイ酵母」（平成12年），低アルコール濃度清酒用「みやぎ酵母愛実」（平成13年），吟醸酒用「みやぎ酵母ほの馥」（平成22年）を開発し，高品質化のための技術開発に取り組んできた。現在，宮城県産清酒の出荷量に占める特定名称酒の割合は90％を超えている。

この流れを踏まえ，さらなる商品多様化を技術的に支援するため，本研究では酒造用原料米及び酵母に関する技術開発を平成31年度から3年間で行うこととした。

酒造用原料米（以下，原料米）については，毎年，県産原料米の酒造用原料米全国統一分析法（以下，酒米分析法）[1)]による分析を実施し，酒造メーカーに対して情報提供を行うとともに，その情報を蓄積してきた。原料米の酒造特性は，イネ栽培時の気象条件によって変動し，特に清酒もろみ管理において重要な米の消化性はイネ登熟期に当たる出穂後1か月の平均気温と高い相関があることが報告されている[2)]。本県においても同様の相関を確認することで，県産米の酒造適性予測情報発信の一助となり，原料米高品質化に寄与するものと考えられる。

本年度は過去の酒米分析データと出穂後1か月の平均気温の関連について調べたので報告する。

2 方法

直近 15 年間（平成 17 年から令和元年）における出穂後 1 か月の平均気温，酒米分析データ及び原料米の概況について以下のようにまとめ，関連性を調べた。

2.1 出穂後 1 か月の平均気温の算出

平成17年から令和元年における農業地帯別（中部，北部，東部）の出穂始期，出穂盛期及び出穂終期（宮城県農政部みやぎ米推進課調べ）に基づき，気象庁アメダスデータ[3)]から，名取，仙台，古川，米山，築館，石巻及び気仙沼の観測地点における各年の出穂後30日間の日平均気温を入手し，出穂後1か月の平均気温を算出した。

2.2 酒米分析データ

平成17年から令和元年に当センターで実施した酒米分析法による分析結果から，主要3品種（「蔵の華」，「ひとめぼれ」，「ササニシキ」）のデータを抽出し，各年毎に平均値を算出した。

2.3 原料米の概況

酒米分析データ，水稲の生育・出穂・刈取状況（宮城県農政部みやぎ米推進課調べ）等に基づき当センターが取りまとめた平成17年から令和元年産酒造原料米の千粒重，粒の大きさ，粒揃い，溝，精米時間，除芽・除溝，割れ，吸水及びもろみにおける米の溶解性の概況

について整理した。

3 結果及び考察

平成17年から令和元年における各アメダス地点における農業地帯別出穂後1か月の平均気温を表1にまとめた。出穂後1か月の平均気温が最も高温であったのは平成22年で25.0～27.2℃，次いで平成24年が24.3～26.5℃，令和元年が23.5～26.5℃であった。

主要3品種の酒米分析結果について，各年毎に平均値を算出して表2～4に，宮城県産原料米の概況について表5に示した。酒米分析結果の各調査項目において，各年度の分析値に差異があるかチューキーの多重検定を行ったところ，「蔵の華」及び「ひとめぼれ」では消化性Brix値に有意差が認められた(表2，表3)。

15年間で出穂後1か月間の平均気温が最も高温であった平成22年において，「蔵の華」では消化性Brixが6.7％と最も低く，平成17年(出穂後1か月の平均気温23.2～24.8℃，消化性Brix 9.1％)，平成25年(22.7～26.0℃，9.6％)，平成27年(22.1～25.9℃，9.1％)及び令和元年(23.5～26.5℃，9.2％)の消化性Brix値と有意差が認められた(表1，表2)。「ひとめぼれ」においても

表1 各アメダス地点における農業地帯別出穂後1か月間の平均気温(平成17年から令和元年)

年度	中部								北部								東部							
	アメダス地点	出穂後1か月間の平均気温(℃)			アメダス地点	出穂後1か月間の平均気温(℃)			アメダス地点	出穂後1か月間の平均気温(℃)			アメダス地点	出穂後1か月間の平均気温(℃)			アメダス地点	出穂後1か月間の平均気温(℃)			アメダス地点	出穂後1か月間の平均気温(℃)		
		出穂始期	出穂盛期	出穂終期		出穂始期	出穂盛期	出穂終期		出穂始期	出穂盛期	出穂終期		出穂始期	出穂盛期	出穂終期		出穂始期	出穂盛期	出穂終期		出穂始期	出穂盛期	出穂終期
H17	名取	24.6	24.1	24.0	仙台	24.8	24.2	24.1	古川	24.4	23.7	23.4	米山	24.4	23.8	23.6	築館	24.3	23.6	23.3	石巻	23.5	23.8	23.7	気仙沼	23.4	23.5	23.2
H18		24.3	24.0	23.9		24.5	24.2	24.0		24.0	23.7	23.2		24.1	23.8	23.3		23.9	23.6	23.1		23.9	23.6	22.6		23.3	23.0	21.9
H19		24.8	24.5	24.3		25.0	24.7	23.7		23.9	23.7	23.6		24.2	24.0	23.9		24.1	23.8	23.8		24.2	24.1	23.9		23.6	23.4	23.3
H20		23.0	22.7	22.7		23.0	22.6	22.6		22.4	22.2	21.8		22.6	22.4	22.0		22.6	22.4	22.0		22.5	22.3	22.0		20.7	20.5	20.2
H21		22.7	22.6	22.0		22.7	22.6	22.0		21.9	21.5	20.8		22.4	22.0	21.3		22.1	21.6	20.9		22.3	22.0	21.3		21.2	21.0	20.2
H22		26.3	26.5	26.6		27.1	27.2	27.2		26.2	26.2	26.0		26.3	26.4	26.3		26.2	26.3	26.1		25.6	25.7	25.5		25.4	25.5	25.0
H23		23.4	23.9	24.5		24.8	25.3	25.1		24.2	24.1	23.4		24.6	24.4	23.9		24.5	24.3	23.7		24.4	24.4	23.8		23.5	23.4	22.7
H24		25.5	25.4	25.7		26.2	26.1	26.5		25.2	25.0	25.3		25.6	25.5	25.8		25.4	25.3	25.5		25.1	25.2	25.6		24.3	24.3	24.7
H25		25.3	25.2	24.1		26.0	25.8	24.6		24.1	24.3	23.1		24.6	24.7	23.7		24.2	24.3	23.3		24.5	24.7	23.6		23.6	23.7	22.7
H26		24.1	23.5	22.8		24.8	24.1	23.2		23.7	23.3	22.5		24.0	23.6	22.9		23.8	23.4	22.6		23.6	23.4	22.6		23.1	22.9	21.8
H27		25.2	24.3	22.4		25.9	24.8	22.5		24.9	24.1	22.3		25.0	24.3	22.7		24.8	24.0	22.3		24.8	23.9	22.9		24.3	23.3	22.1
H28		25.3	25.2	24.8		25.8	25.7	25.2		24.0	23.8	23.2		24.1	24.0	23.4		24.7	24.5	23.9		24.7	24.5	24.1		23.8	23.6	23.2
H29		22.9	22.6	22.0		23.1	22.8	22.4		22.4	22.2	21.3		22.7	22.5	21.5		22.3	22.1	21.1		22.6	22.2	21.6		21.4	21.0	20.4
H30		24.9	24.5	24.0		25.5	24.9	24.5		24.3	23.8	23.4		24.6	24.1	23.7		24.3	23.8	23.5		24.1	23.9	23.2		23.1	23.0	22.5
R1		25.7	25.4	－		26.5	26.1	－		25.5	25.0	24.1		25.8	25.6	24.8		25.2	24.8	23.9		24.6	24.3	23.7		24.1	23.5	－

＊ 出穂始期，出穂盛期，出穂終期：出穂済みの面積割合が各々5%，50%，95%に達した期日
－ ：出穂期データなし

表2 宮城県「蔵の華」の酒米分析結果(平成17年から令和元年)

年度	試料数	玄米千粒重	白米千粒重	精米歩合 (%)			砕米率	吸水率 (%)		吸水性	消化性			粗タンパク質
		(g)	(g)	見かけ	真	無効	(%)	20分	120分	(120/20)	Brix (%)		F-N (ml)	(%)
H17	N=2	23.7	17.5	70.6	73.9	3.3	8.2	22.0	26.8	1.2	9.1	bc	0.7	5.7
H18	N=3	23.4	16.8	69.8	71.8	2.0	5.2	22.7	28.7	1.3	8.3	abcde	0.8	4.1
H19	N=6	23.2	17.0	70.3	73.6	3.4	4.7	23.3	29.5	1.3	7.7	ac	0.6	5.0
H20	N=1	25.1	19.1	70.8	76.0	5.2	4.4	19.6	29.2	1.5	8.0	－	0.6	4.4
H21	N=2	24.4	17.6	69.6	72.2	2.5	6.4	24.7	29.7	1.2	8.1	abcde	0.6	3.3
H22	N=3	23.9	17.3	69.9	72.4	2.5	5.0	24.1	29.3	1.2	6.7	a	0.6	3.9
H23	N=1	23.8	17.3	70.2	72.8	2.6	3.1	23.5	29.1	1.2	8.9	－	1.0	7.4
H24	N=3	24.6	17.9	70.4	72.7	2.3	3.7	24.3	29.4	1.2	7.2	acd	0.8	5.4
H25	N=3	23.6	17.0	70.5	72.1	1.6	3.8	24.4	29.4	1.2	9.6	be	0.7	4.3
H26	N=2	24.5	17.8	70.4	72.6	2.2	6.9	24.0	30.6	1.3	8.3	abcde	0.7	4.1
H27	N=3	24.9	18.2	69.7	73.1	3.4	9.3	24.0	31.1	1.3	9.1	bde	0.8	3.9
H28	N=4	25.0	18.3	70.2	73.4	3.3	11.5	22.4	28.2	1.3	8.4	abcde	0.7	4.9
H29	N=11	24.4	18.3	70.4	75.1	4.7	11.8	22.0	28.7	1.3	8.1	acde	0.6	4.4
H30	N=6	25.0	18.0	70.3	72.2	1.9	5.2	23.2	28.1	1.2	8.0	acde	0.7	4.8
R01	N=16	24.2	17.5	70.3	72.2	2.0	5.1	23.2	27.9	1.2	9.2	b	0.9	4.8

*チューキーの多重検定で異なるアルファベットを付した値に0.05%水準で有意差あり

表3 宮城県産「ひとめぼれ」の酒米分析結果（平成17年から令和元年）

年度	試料数	玄米千粒重	白米千粒重	精米歩合（%）			砕米率	吸水率（%）		吸水性	消化性		粗タンパク質
		(g)	(g)	見かけ	真	無効	(%)	20分	120分	(120/20)	Brix (%)	F-N (ml)	(%)
H17	N=2	21.4	15.4	70.8	72.1	1.4	3.7	21.5	27.7	1.3	10.8 cd	0.7	6.3
H18	N=2	22.3	15.9	70.4	71.1	0.8	1.5	24.7	30.9	1.3	10.3 abcd	0.9	4.7
H19	N=5	21.5	15.6	70.1	72.3	2.2	3.3	25.3	31.3	1.2	9.4 abcd	0.6	5.1
H20	N=1	23.1	17.6	70.4	76.1	5.6	18.9	24.9	31.9	1.3	9.9 –	0.9	5.4
H21	N=3	22.4	16.3	70.3	72.8	2.4	3.5	24.0	30.6	1.2	8.8 abcd	0.7	3.6
H22	N=3	22.6	16.0	70.3	70.9	0.5	2.8	23.7	29.7	1.3	8.1 a	0.7	3.4
H23	N=1	21.8	15.7	70.2	72.1	1.8	2.1	26.9	32.4	1.2	9.8 –	0.6	4.3
H24	N=3	21.8	15.6	70.7	71.8	1.0	1.9	23.9	31.0	1.3	8.5 ac	0.8	5.1
H25	N=3	21.2	15.1	70.1	71.3	1.2	2.9	26.1	31.6	1.2	10.9 bd	0.7	3.9
H26	N=2	22.0	15.8	70.7	71.9	1.2	3.1	23.8	32.4	1.4	9.2 abcd	0.8	4.2
H27	N=2	22.3	16.4	70.6	73.1	2.5	6.6	26.8	32.3	1.2	10.4 abcd	0.8	4.0
H28	N=4	21.7	15.7	70.5	72.4	1.8	6.4	22.7	30.2	1.3	9.0 abcd	0.7	4.5
H29	N=4	22.1	16.5	70.4	74.4	4.1	7.6	22.0	29.9	1.4	8.6 ac	0.7	4.4
H30	N=2	21.7	15.6	70.2	71.9	1.7	1.9	23.4	29.4	1.3	9.0 abcd	0.9	4.4
R01	N=0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

*チューキーの多重検定で異なるアルファベットを付した値に0.05%水準で有意差あり

表4 宮城県産「ササニシキ」の酒米分析結果（平成17年から令和元年）

年度	試料数	玄米千粒重	白米千粒重	精米歩合（%）			砕米率	吸水率（%）		吸水性	消化性		粗タンパク質
		(g)	(g)	見かけ	真	無効	(%)	20分	120分	(120/20)	Brix (%)	F-N (ml)	(%)
H17	N=1	20.6	14.6	70.3	71.1	0.8	3.4	18.5	26.3	1.4	8.8	0.9	5.6
H18	N=2	20.7	14.5	70.0	70.3	0.3	1.6	25.3	30.2	1.2	9.8	0.9	4.4
H19	N=2	20.8	15.0	70.3	72.1	1.8	5.7	26.6	30.0	1.1	10.0	0.7	5.1
H20	N=1	22.3	16.7	70.2	74.3	4.1	2.1	20.4	28.8	1.4	8.9	0.5	4.4
H21	N=3	21.3	15.8	69.8	74.1	4.3	4.9	24.5	30.4	1.2	8.7	0.7	4.0
H22	N=4	21.8	15.4	70.1	70.8	0.6	2.0	27.3	29.8	1.1	8.1	0.7	3.0
H23	N=3	21.0	15.4	70.0	73.3	3.3	2.0	27.8	31.4	1.1	9.6	0.7	4.8
H24	N=2	21.4	15.3	70.3	71.6	1.3	3.5	24.4	30.3	1.2	8.2	0.7	4.6
H25	N=1	20.1	14.0	69.0	69.6	0.5	1.0	26.6	32.5	1.2	10.3	0.9	4.2
H26	N=2	21.6	15.8	70.5	73.3	2.8	3.6	24.4	31.5	1.3	9.1	0.8	4.7
H27	N=1	21.5	15.4	68.8	71.4	2.7	7.3	28.7	31.6	1.1	10.9	0.8	3.9
H28	N=2	21.2	15.4	70.5	72.6	2.1	5.7	25.0	29.3	1.2	9.1	0.6	3.9
H29	N=6	21.5	15.9	70.5	74.0	3.6	8.8	22.4	29.2	1.3	8.5	0.6	4.7
H30	N=0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
R1	N=3	19.6	14.5	70.2	74.6	4.5	4.6	26.2	28.0	1.1	10.5	1.0	5.0

表5 宮城県産原料米の概況（平成17年から令和元年）

	粒の大きさ	粒揃い	溝	精米時間	除芽・除溝	割れ	吸水	もろみ	（参考）「ひとめぼれ」1等米比率*1（%）
H17	平年並			平年並	平年並			溶ける	77
H18	平年並	ロットにより悪い	比較的浅い	平年並	良好	ロットにより多	早め	溶ける	92
H19	平年並		比較的浅い	平年並-やや長め	平年並	あり	早め-平年並	溶ける	93
H20	やや大きめ			平年並-やや長め	平年並	ロットにより多	平年並	溶ける	82
H21	平年並-やや小さめ			平年並-やや長め	平年並	ロットにより多	やや早い	溶ける	94
H22	平年並-やや小さめ		深め	平年並-やや長め	溝残る	比較的多	遅い	溶けにくい	78
H23	平年並			早め-平年並	平年並	ロットにより多	平年並	やや溶けにくい-溶ける	87
H24	平年並-やや小さめ		平年並	平年並-やや長め	平年並	ロットにより多	遅い	溶けにくい	90
H25	やや小さめ		比較的浅い	平年並-やや長め	良好	少	早め-平年並	溶ける	96
H26	平年並-やや大きめ		比較的浅い	平年並	良好	比較的少	早め-平年並	溶ける	95
H27	平年並	悪い		平年並	平年並	ロットにより多		溶ける	88
H28	平年並	悪い		平年並-やや長め	平年並	ロットにより多		溶ける	93
H29	平年並-やや小さめ	悪い	深め	早め-平年並	溝残る	多い		溶ける	88
H30	平年並-やや小さめ	良い		早め-平年並	良好	少	平年並-低め	溶ける-溶けにくい	94
R01	小さい	悪い		早め-平年並	平年並	ロットにより多	平年並	溶けにくい	62

*1 農林水産省「米の検査結果」（小数点以下は四捨五入）

同様に，平成22年における消化性Brixは8.1％と15年間で最も低く，平成17年（10.8％）及び平成25年（10.9％）の値と有意差が認められた（表1，表3）。次いで高温年の平成24年においては，「蔵の華」では7.2％で，平成25年（9.6％），平成27年（9.1％）及び令和元年（9.2％）の値と有意差が認められた（表1，表3）。「ひとめぼれ」では8.5％で，平成25年（10.9％）よりも有意に低かった（表1，表3）。平成22年及び平成24年は，県産原料米の概況においても米が溶けにくいとされている（表5）。

一方，令和元年は出穂後1か月間の平均気温が平成22年，24年に次いで高温となり，概況においても米が溶けにくいとされているが，「蔵の華」の消化性Brixは9.2％で（「ひとめぼれ」は分析試料なし），平成17年，平成18年，平成21年及び平成25～28年の値と同等であった（表1～3，表5）。

登熟期の温度が高いとデンプン中のアミロペクチンの側鎖が長くなる上，植物体の老化が進んで登熟の終了が早まり，デンプンの総量が少なくなることから消化性Brixは低下する[2), 4)]。一方，割れ米が多い場合，米の表面積が増えることから消化性Brixは高くなる。このため消化性Brixの値だけでは，短絡的に米の溶解性についての判断はできず，気象条件と従来の酒米分析結果のほか，酒米分析では調査項目とされていない水浸裂傷の程度及び米のデンプン構造の指標となる糊化温度の測定等を取り入れ，米の状態の詳細な観察及び精米・酒造業者からの聞き取り調査も行った上で，総合的に判断を行う必要があると考えられた。

今回は農業地帯別に最寄りの観測地点での出穂後1か月の平均気温を算出したが，産地別の酒米分析データ数は十分ではなく，詳細な解析には至らなかった。今後，県内の主要な酒米産地において，継続的な酒米分析を実施する等，データの蓄積を図ることが望まれる。

気象庁の気候変動監視レポート2018[5)]によれば，近年，北日本において夏期（7～9月）は高温傾向となっており，今後も高温登熟障害が多発することが懸念される。原料米の品質維持対策としては，適正な栽植密度，深水，冷水灌漑，掛け流し等の水管理及び適正な籾数となるような施肥管理の徹底等，栽培技術による回避・予防を行う[6)]ほか，適切な対策を実施できる栽培ほ場の選択が必要であろう。

上記のような視点を栽培指導に反映させることにより，県産清酒のさらなる高品質化に向けた県産原料米の品質向上が期待される。

4 結言

本年度は，平成17年から令和元年における出穂後1か月の平均気温と宮城県産米の酒造特性について関連を調べたところ，出穂後1か月間の平均気温が高温である場合，酒造原料米が溶けにくくなる傾向が確認されたが，米の割れやすさ等についての考慮も必要であることが示唆された。

謝辞

本研究を進めるにあたり，宮城県酒造組合，宮城県古川農業試験場，宮城県農政部みやぎ米推進課，宮城県気仙沼農業改良普及センターにご協力をいただいた。ここに謝意を表する。

参考文献

1) 酒米研究会．酒造用原料米全国統一分析法．1996.
2) 奥田将生，橋爪克己，沼田美子代，上用みどり，後藤奈美，三上重明．2009，醸協，104，699-711
3) 気象庁．過去の気象データ検索．https://www.data.jma.go.jp/obd/stats/etrn/index.php（令和2年5月21日閲覧）
4) 星川清親．新編食用作物．株式会社養賢堂．1990，p.697
5) 気象庁．気候変動監視レポート2018．https://www.data.jma.go.jp/cpdinfo/monitor/index.html
6) 白土宏之，清藤文仁，市田忠夫，木村利行，石岡将樹，菅原浩視，吉田宏事，浅野真澄，菅野博英，佐藤一良，松本員一，佐藤雄幸，ニ浦恒子，金和裕，結城和博，早坂剛，本間猛俊，今回孝弘，藤田智博，神田英司，大平陽一，山口弘道．東北地域における2010年産米の品質低下要因と対策技術．東北農研研報．2012，114，67-117

【ノート】

【ノート】 【令和元年度 先端技術等調査研究事業(FS)】

流体解析技術高度化のための調査

吉川 穣, 久田 哲弥*1, 伊藤 利憲*2
自動車産業支援部, *1 現 新産業振興課, *2 企画・事業推進部

過去に対応不可能であった流体解析に関する技術相談に対応可能とすることを目的として, 導入費及び保守費が不要な流体解析用のフリーソフトについて調査を行った。実現可能性があるフリーソフトを2つ選定して調査したところ, 現状では対応できない問題にもソルバーを開発することで利用できる可能性があることを確認した。県内企業への支援に利用する上では, 比較的長いスパンをかけた開発が可能な技術改善支援事業や共同研究での使用が適していると考えられる。

キーワード: フリーソフト, 数値計算, シミュレーション, 流体

1 緒言

流体解析に関する技術相談はこれまで多く寄せられてきたものの, 既存のソフトでは機能が足りず, 下記のような支援依頼に対応できなかった。

・ファンのような回転体周りの流体シミュレーション
・ノズルから噴射される液体のシミュレーション
・並列計算を要する大規模なシミュレーション

既存のソフトの機能拡張や新規商用ソフトは導入費, 保守費ともに高額で, 最新機能を維持できずに陳腐化する可能性が高い。そこで, 多種多様な企業ニーズに対応できる流体解析の支援体制を整えるための可能性調査を目的として, 高額な導入費や保守費が不要なフリーソフトの情報収集を行った。

2 流体解析用のフリーソフト

まず初めに 2019 年時点で存在する流体解析用のフリーソフトを調べ, その中から緒言で取り上げた3つのシミュレーションの実現可能性を鑑みて, 調査対象として深く掘り下げるフリーソフトを選定することとした。インターネット経由で得られた情報のうち, 代表的なものを以下に列挙する。

・Code_Satune
フランスの電力会社によって公開されている有限体積法ソルバー。
・DualSPHysics
欧米の複数の大学によって公開されている SPH 法ソルバー。
・FrontFlow/blue
革新的シミュレーション研究センターによって公開されている有限要素法ソルバー。
・OpenFOAM®
ESI 社や OpenFOAM 財団によって公開されている有限体積法ソルバー。
(OpenFOAM は OpenCFD 社の登録商標である。以下®は省略。)
・Palabos
ジュネーブ大学によって公開されている格子ボルツマン法ソルバー。
・Reef3D
ノルウェー科学技術大学によって公開されている有限差分法ソルバー。

本調査では上記のソフトのうち, 学術機関・産業分野において最も広く利用されている OpenFOAM と, 多相の流体解析を得意とする粒子法の 1 種である SPH 法を採用している DualSPHysics の 2 つを取り上げて, それらの企業支援への利用可能性について探ることとした。

3 ソフトの導入と県内企業支援への利用可能性

3.1 OpenFOAM

OpenFOAM は元々イギリスのインペリアルカレッジに所属する研究室のハウスコードとして開発され, 現在では世界中に広まった数値流体力学のツールボックスである。[1]産業分野においても, 商用ソフトと比べて遜色のない大規模計算への適用可能性が示されている。[2] OpenFOAM は流体解析用の多くの商用ソフトで用いられている有限体積法を採用しており, 単純な熱流体解

析だけでなく混相や燃焼，電磁場，金融に至るまで様々なシミュレーションのための標準ソルバーが用意されている。日本を含め世界中で既に多くの利用者がいるという背景から，日本語で書かれた解説書が複数出版されている上，複数の企業によって初心者用から開発者用のセミナーが開催されている。また他のフリーの流体解析ソフトと比べて，OpenFOAM には導入に際した環境構築やその後の利用の負担軽減のための様々なソフトが開発されていることも大きな特徴である。岐阜工業高等専門学校と(株)デンソーによって共同で開発された DEXCS for OpenFOAM(以下 DEXCS と記載)という OS をダウンロードすることで，フリーの CAD ソフト(FreeCAD)や可視化ソフト(ParaView)を同時に導入することができる。既存の PC にダウンロードする際には，その PC 上に仮想化ソフトウェアをインストールすることで，DEXCS を仮想 OS としてインストールできるため，既存の設備においても容易に利用環境を構築することができる。さらに DEXCS には，DEXCS ランチャーや TreeFOAM といったボタン操作での条件設定が可能な GUI ツールも用意されており，仮想風洞試験シミュレータやチュートリアルに類する解析であれば，環境構築からメッシュの生成，解析の条件変更と実行，結果の可視化まで，基本的に GUI ベースでの操作が可能である。図 1 に DEXCS 環境において，TreeFOAM から ParaView を起動して描画したメッシュの一部を示す。図 1 の操作は全てマウスのみで行うことができる。

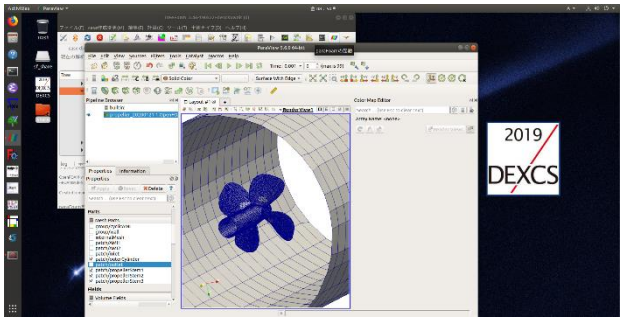


図 1 TreeFOAM を用いた ParaView の起動とメッシュの描画

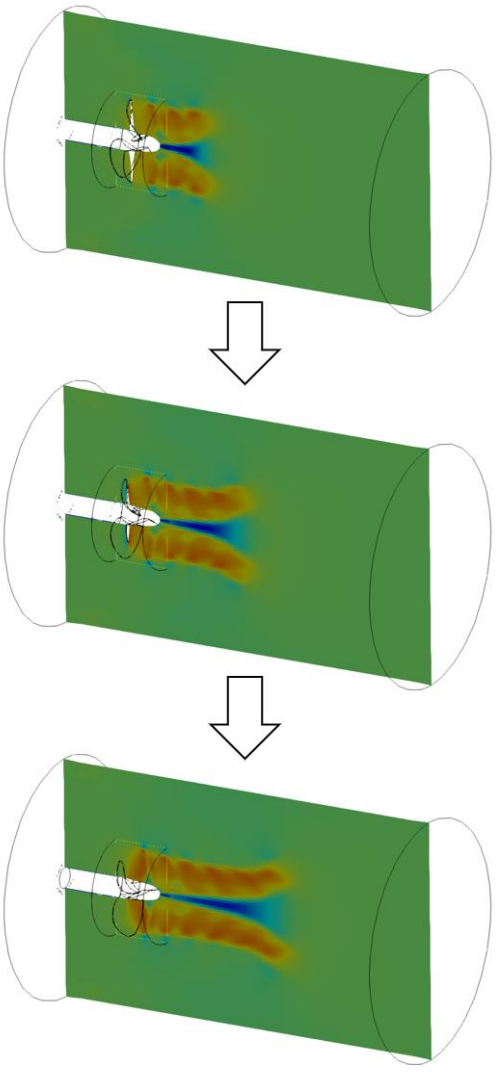


図 2 OpenFOAM を用いたプロペラ周りの流れの解析

OpenFOAM を用いた流体解析では，標準で備わっている複数のソルバーの中から，対象とする問題で扱うべき現象を解くことができるソルバーを選んで利用することができる。また標準ソルバーを用いて具体的な問題に適用したチュートリアルケースが数多く用意されているため，解きたい問題に近いチュートリアルケースを探し，内容を修正してその問題に近づけていくのが早い利用法であると考えられる。図 2 に propeller というチュートリアルケースの実行結果を示す。このチュートリアルでは，複数のメッシュの相対位置が変化するスライディングメッシュ機能を用いてプロペラ周りの流れを解析しており，図 2 ではプロペラの下流に形成される流れが可視化されている。また OpenFOAM での流体解析は複数コアでの CPU 並列計算に対応しており，上述の解析もマルチコアでの計算結果である。

上記のようにチュートリアルケースの内容を変更することで流体解析を行う一方で，標準ソルバーの組み合わせや新たな計算モデルを導入する場合には相応の自助努力を要する。ただし費用は発生するものの，サポートを提供している企業もあるため，継続的な運用を行う場合には商用ソフトを購入して保守を行うのに比べて費用を抑えながら，個々の問題に対する開発のハードルを下げることができる。

3.2 DualSPHysics

DualSPHysics は，欧米の学術機関の研究者によって開発されている SPH 法をベースとした流体解析ソフトである。3.1 で取り上げた OpenFOAM を含め，一般的な流体解析ソフトが採用しているメッシュベースの解法とは異なり，SPH 法は流体中の多数の粒子の動きを追跡することで流体全体の動きを解析する。求める物理量はカーネル関数と呼ばれる関数によって空間的な分布をもち，その微分を用いて方程式の離散化を行う。[3)]

SPH 法はメッシュベースの解法に比べて，気液界面を扱いやすいのが特徴である。メッシュベースの解法では界面を取り扱うためのモデルの導入が不可欠であるが，SPH 法では自由空間ないし気体粒子と接する液体粒子自体が界面を形成するため，界面の取り扱いが比較的容易になる。ノズルから噴射される液体のシミュレーションでは，SPH 法が持つこの特徴に優位性があると考え，その利用可能性を調べた。

DualSPHysics は公式のウェブサイトからダウンロードするだけで使用することができ，OpenFOAM と同様に多数の計算例が用意されている。2019 年に最新でダウンロードできる v4.4 では流入流出の境界条件を扱うことができるようになり，それを用いた ShapesInlet3D という計算例が示されている。図 3 にその実行結果を示す。3 つの流入境界から流れ出た液体が，それぞれ床面に衝突して下流へと流れる様子が再現されている。DualSPHysics の計算例では，計算実行のための bat ファイルが CPU 計算用と GPU 計算用にそれぞれ準備されており，それらを実行するだけで計算が進んで結果ファイルが出力される。そのファイルは OpenFOAM と同様に ParaView での読み込みが可能であり，結果の可視化までフリーソフトで行うことができる。

DualSPHysics の使用環境は，OpenFOAM のように GUI ベースのものは用意されていないため，テキストベースで条件変更を行う必要がある。それぞれの計算例には計算条件が書かれた xml ファイルがあるため，目的の問題に近い計算例を選んで条件を書き直すという作業が簡便な利用方法となる。しかし OpenFOAM と同様に，計算例の条件変更だけでは対応できない計算を行う場合には開発が伴う。例えば上で示した計算例では，液体の運動のみを解くものとなっており，それと接する気体については直接的に取り扱われていない。気液二相の流体の運動を両者とも解くためには，xml ファイルに書かれた計算条件を変更するだけでは不十分で，少なからず開発を要する。

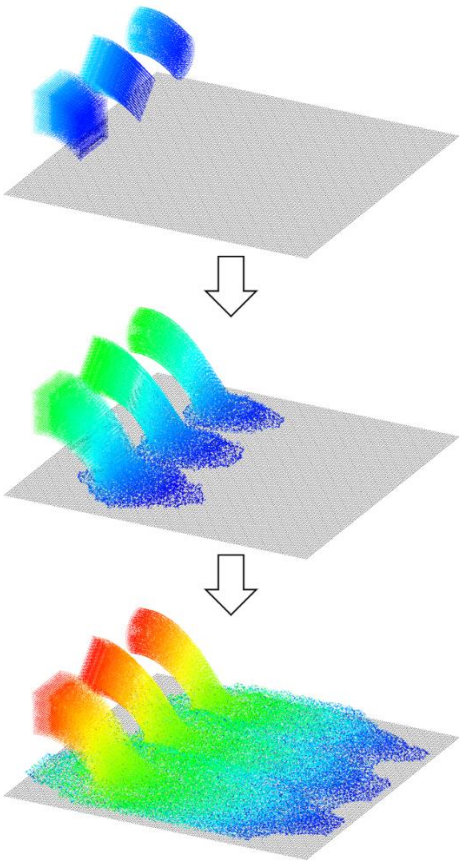


図 3 DualSPHysics を用いたノズルから流出する液体の解析

3.3 県内企業支援への利用方法の提案

最後に 3.1，3.2 で取り上げたフリーソフトを，県内企業への支援に利用する方法について考える。フリーソフトで行う流体解析は，ダウンロードした時点で備わっているチュートリアルケースや計算例を元に解きたい問題に近づけていく，という方法が最初に着手する利用方法となると考えられるが，そのような方法で行うことができる解析には限りがあり，現時点で運用している商用ソフトの方がより簡単に利用できる場合がほとんどである。一方で，現在保有している商用ソフトでは解析不可能な案件やフリーソフトに存在する計算例では足りないものでも，上述のフリーソフトはオープンソースとなっているため，時間をかけることができればソルバー開発の可能性がある。したがって，短いスパンで様々な案件に対応が必要となる機器・施設開放事業や 1 ヶ月程度の改善支援事業には不向きであるものの，1 年程度の継続的な改善支援事業や複数年にわたる共同研究であれば，個々の企業ニーズに特化した解析技術を実験結果と合

わせながら構築していき，最終的な技術移転を目指した利用が可能であると考えられる。

4 結言

これまで対応不可能であった回転体周りの流体シミュレーション，ノズルから流出する液体のシミュレーション，並列計算を要する大規模シミュレーションに関連した技術相談への対応を課題として，導入費及び保守費が不要な流体解析用のフリーソフトについて調査を行った。

まず，現在利用可能なフリーソフトを列挙した上で，目的に合致するソフトを 2 つ選定した。選定した 2 つのソフトには両者ともに多くの計算例が揃っており，課題とした題材のシミュレーションを並列計算で行うことが可能であった。県内企業への支援に利用する方法としては二つの方法が考えられ，一つ目は用意された計算例から少しずつパラメータを変更していきながら目的とする問題へと近づける方法である。しかしこの方法で解析可能な案件は，当センターで現在保有している商用ソフトを利用した方が簡単に実行でき時間も短く済むため，フリーソフトの利用には適さない。二つ目は，より複雑な処理やモデルが必要なシミュレーションに対して，本調査で扱ったフリーソフトが持つソースコードが公開されているという特徴を生かして，目的の問題へ向けた開発を行うという方法である。このためには，計算対象に必要なモデルについて実験との整合性を取りながら進める必要があるために時間を要するが，これまでに対応不可能であった案件への対応可能性を見出すことができる。したがって，県内企業への支援に利用する上では，個々の案件に対して多くの時間を費やすことができる 1 年程度の改善支援事業や共同研究が適当であると考えられる。

参考文献

1) 一般社団法人 オープン CAE 学会編. OpenFOAM による熱移動と流れの数値解析. 森北出版, 2016, p. 227
2) ファム バン フック. オープンソースを用いた数値流体解析. ながれ, 2012, 31, p. 277-284.
3) 後藤 仁志. 粒子法 連続体・混相流・粒状体のための計算科学. 森北出版, 2018, p. 289

【ノート】 【令和元年度 先端技術等調査研究事業(FS)】

中小企業製造工程等におけるAI活用性に関する調査

小泉 協, 高野 寛己, 小野 仁
機械電子情報技術部

近年, AI技術の発展・普及が進んでおり, 特に製造業においては画像処理AI技術を用いた検査工程の省人化が注目されている。

当センターでは製品検査に関するAI技術を調査し, 分類, 検出, セグメンテーションの3機能が企業等において実際に用いられていることを見いだした。さらに, これらの機能を所内で実装し, 県内企業の支援を行うための環境を整えた。

手始めとして, 県の内部業務の省力化を行った。

キーワード: AI, 深層学習, 画像処理, 自動化

1 緒言

与えた教師データ等から学習し, 予測や判別等を自動で行う「AI技術」を用い, 新たなサービスや付加価値の創造, また生産工程におけるトラブルの予防保全や製品検査の効率化を行うことは県内中小企業の求めるところであるが, 人手, ノウハウの不足や導入・維持コストに対する不安により導入に踏み切れない場合がある。そこで, 企業のAI技術導入のハードルを下げることを目的とし, 製造工程等で活用されるAI技術に関する調査を行い, また今後の支援へ向けて所内で実装する技術の習得と環境構築を行った。

2 技術調査

製造工程でのAI活用には最適な生産計画の提案や稼働状況のモニタリング等があるが, 本調査においては画像処理による検査工程の自動化に着目した。検査工程にAI機能を用いることにより, 判定条件の具体的な記述が難しい視覚的特徴の検出が可能となり, 従来は目視でしか検査できなかった工程の自動化が期待されている[1)]。製品検査に関しては以下の3機能が実際に用いられており, 市販されている外観検査を行うAIシステムの多くもこの機能を備えている。

2.1 分類機能

・使用されるアルゴリズム:AlexNet, VGG等
・機能説明:画像をカテゴリごとに分類
・用途例:製品の良否判定

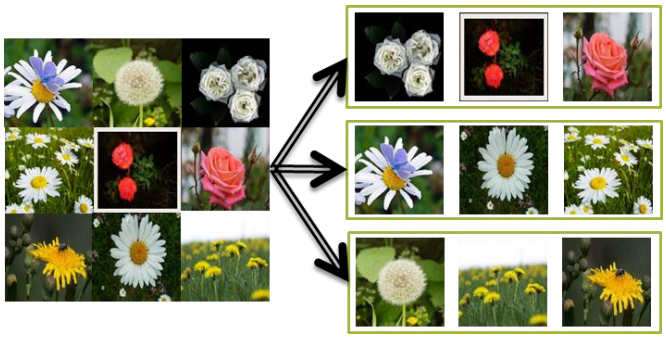


図1 花の分類

2.2 検出機能

・アルゴリズム:YOLO, SSD等
・機能説明:画像内の対象物の位置とカテゴリを検出
・用途例:欠品検査, 作業ロボットへの位置教示

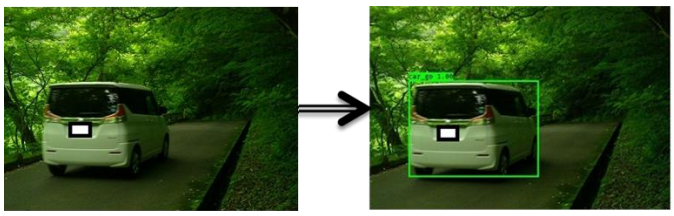


図2 自動車の検出

2.3 セグメンテーション機能

・アルゴリズム:SegNet, PSPNet等
・機能説明:各画素を特徴領域毎に分類
・用途例:キズ等の欠陥領域の検出

図3　街角のセグメンテーション

3　実装環境の構築

前述したような深層学習を実装するにあたり，ハードウェア・ソフトウェアについてそれぞれ以下の通りに環境を構築した。

3.1 ハードウェア面

深層学習においては，学習，また実行を行う際に膨大な計算を行う必要があり，これらの計算を高速化するためGPU(GeForce GTX1080Ti, NVIDIA)を導入した。

3.2 ソフトウェア面

プログラミング言語は機械学習関連のライブラリが豊富なpythonを選択し，Python anacondaによりライブラリをインストールし，開発環境を構築した。深層学習を記述するフレームワークとしてはkeras，pytorch，chainerを使用した。ソフトウェア面についてはすべて無料のものを使用し構築した。

4 庁内業務の省力化

ここまでで構築した実装環境により，現在目視で行っている確認作業を対象とし，庁内業務を自動化するシステム開発を行った。

4.1 監視動画上の野生動物自動検出
（宮城県林業技術総合センター）

4.1.1 業務内容

・生態調査を目的とした野生動物の行動記録
・山林に設置された自動撮影ビデオカメラに撮影された動物の種類（8種）・頭数・行動の記録

4.1.2 AIによる省力化

・動画内の動物の種類・位置・頭数をAIにより自動検出（図4），結果をエクセルに自動出力
・エラー率5%以下達成
・検出アルゴリズムはSSDを使用
・令和2年6月以降に運用開始予定

図4　動画内野生動物の自動検出

4.2 交通量調査の自動化（仙台地方振興事務所）

4.2.1 業務内容

・林道「二口線」の利用実態把握を目的とした通行車両の集計
・林道の路肩に自動撮影カメラを設置し，撮影された画像から車両（自動車・自転車・バイク）と進行方向を判別，毎時の通行台数をエクセルに記録

4.2.2 AIによる自動化

・画像内の車両・台数・進行方向をAIにより自動検出(図5)，各時刻の車両数をエクセルに自動出力
・エラー率5%以下達成
・検出アルゴリズムはYOLOを使用
・令和2年7月ごろに運用開始予定

図5 画像内車両の自動検出

5 結言

製造業検査工程において主に使用されるAI技術の調査と実装環境の構築を行い，庁内業務の省人化に取り組んだ。

深層学習を用いた画像処理がこれまで目視確認で行われてきた作業の自動化に有効であることが確かめられた。

参考文献

1) 独立行政法人情報処理推進機構:AI白書2020，角川アスキー総合研究所，2020

【ノート】 【令和元年度 先端技術活用推進事業（FS）】

県内企業のモノづくりにおけるモデルベース開発の活用可能性調査

佐藤 裕高
機械電子情報技術部

モノづくりにおいて生産性向上を実現する開発手法としてモデルベース開発(MBD)が注目されている。そこで，県内企業のモノづくり支援を目的として，MBD，特にその設計段階で行われる1D-CAEの活用可能性調査を行った。

1D-CAEとして，複合物理モデリング言語Modelicaに基づいて作成した製品の1Dモデルに対して挙動シミュレーションが行われる。1D-CAEによって設計工程の時点でその設計が要求仕様を満たすことの確認や設計不具合検証が可能となり，試作評価工程で不具合が見つかった場合の設計段階への手戻りを削減することができる。

キーワード：モデルベース開発(MBD)，1D-CAE，Modelica，物理モデリングツール

1 緒言

近年，モノづくり，例えば開発するシステムの制御対象（部品）や制御装置・制御ソフトウェアが高度化・複雑化する中で，開発企業にとっては開発製品の信頼性確保と国際競争に伴う開発スピードアップ・効率化の両立が課題となっている。この課題解決のために，自動車業界ではモデルベース開発（MBD）手法を積極的に取り入れており[1)]，経済産業省はMBDの推進を重点施策として位置づけている[2)]。しかしながら，MBDは自動車業界以外ではそれほど知られていない開発手法であるため，多くの県内企業にとってはMBDに取り組みづらいと考えられる。そこで，県内企業のモノづくり支援を目的としてMBD，特にその設計工程で行われる1D-CAEについて調査を行った。

2 モデルベース開発（MBD）

図1に一般的な製品開発工程（V字プロセス）を示す。ここで，V字の左側が設計工程，右側が試作評価工程にあたり，設計工程の上流から下流へ向かって設計を進めていき，設計成果物が完成してから製品試作を行ってその評価工程を下流から上流へ向かって進めることで製品が完成する。しかしながらこのような開発工程の場合，設計の妥当性は試作評価工程で初めて確認ができるものなので，例えば開発工程の最後のシステム検証工程で不具合が見つかり，それがシステム設計に起因するものであった場合は，システム設計工程に戻って設計をやり直し，再度システム検証工程へ進むためにはその間にある設計と評価もやり直さなければならなくなる。これは製品開発において大きな手戻りとなり，開発の納期やコストに多大な影響を及ぼすことになる。

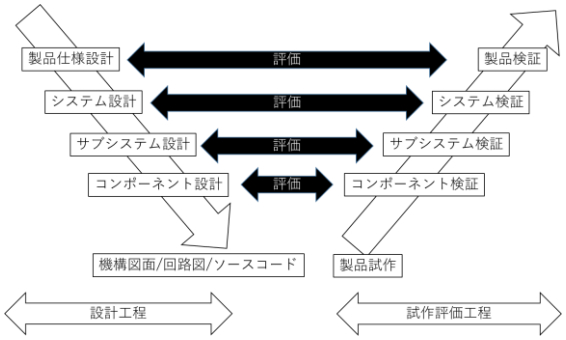


図1 一般的な製品開発工程（V字プロセス）

このような問題の解決策としてMBDが活用できる。MBDは開発しようとする製品をモデル化し，そのモデルに基づいたCAEを開発工程の各段階（設計・試作・検証）における主軸として利用する開発手法である。例えば，設計工程の各段階では，設計内容を反映したモデルを用いたコンピュータシミュレーションを行って設計内容の妥当性を検証する。これによって設計工程の時点で設計に瑕疵が無いかどうかが分かるため，前述した手戻りの発生を抑え，結果として製品試作回数や評価時間の削減，そして全体的な開発効率の向上が期待できる。

一方，MBDには開発の各段階に応じてツール（モデリング用，自動ソースコード生成用，プロトタイピング用，

自動テスト用など）が必要となるが，現状では高額なツールが多く，開発の全工程を一度にMBDに置き換えるのは難しい面がある。そこで，高額なツールを揃えなくともある程度のレベルのMBDに取り組むことができる1D-CAEに注目した。

3　1D-CAE

高性能なコンピュータの普及に伴い，製品の詳細な機構・形状の設計/検証を目的とした3Dモデルによるシミュレーション（3D-CAE/CAD）が行われているようになってきているが，MBDでは3D-CAEの前段階として，設計した製品が要求仕様を満足することの検証や，最適な設計パラメータ探索などのために1Dモデルによる挙動シミュレーション（1D-CAE）が行われる。

製品の材質・形状・構造などを規定した3Dモデルと異なり，1Dモデルは物理現象を微分方程式で記述した集中定数系のモデルである。また，3D-CAEは電磁界，熱，流体，機械など単一の物理領域のシミュレーションが主である一方，1D-CAEは複合領域（例えば機械-電気系）のシミュレーションができることが特徴として挙げられる。

3.1　Modelica

1D-CAEのために，多様な物理領域（電気，機械，熱，流体など）の複合モデリングおよびシミュレーションが可能なモデリング（プログラミング）言語Modelicaが策定されている[3),4),5)]。また,Modelicaは物理系以外にも制御系や状態遷移機械のモデリングにも対応している。

3.2　物理モデリングツール

現在，Modelicaに準拠した物理モデリングと1D-CAEが可能な商用ツールが数多く出されている。商用ツールはツール開発ベンダーによるサポートやそのツールで使用可能な各種物理分野のモデルライブラリが充実しているが，その価格は特に中小企業にとっては決して安くはない。他方，無償配布されているModelica準拠の物理モデリングツールもModelicaのソースコードを書くことなく，物理コンポーネント同士を結線してモデルを組み上げていくグラフィカルなモデリングを行うことができる。

無償配布のツールは商用ツールに比べて，ベンダーサポートが無い，使いたい分野のライブラリに乏しい可能性がある，などのデメリットがあるが，無償のモデルライブラリもある程度揃っているので，無償ツールで物理モデリングやModelicaの基礎を学びながら1D-CAE及びMBDの理解を深めていき，その有用性と限界を見極めてから商用ツールを使って実開発に活用する，といった取り組み方が考えられる。

代表的な無償配布されているModelica準拠の物理モデリングツールとしてOpenModelicaがある[6)]。OpenModelicaを用いた場合の機械系，電気系の1Dモデル例をそれぞれ図2と図3に示す。また，図4に電気系と機械系の複合モデルとして電気自動車の1Dモデル，図5にそのモデルの挙動シミュレーション結果の一部を示す。なお，これらのモデルはOpenModelicaのモデルライブラリとして利用可能である。

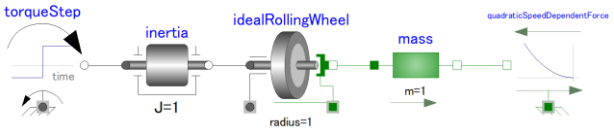


図2　機械系の物理モデリング例（RollingWheel）

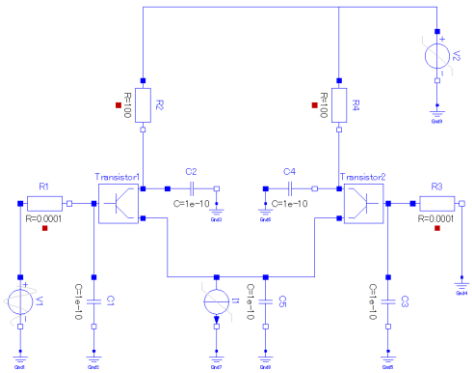


図3　電気系の物理モデリング例（Difference Amplifier）

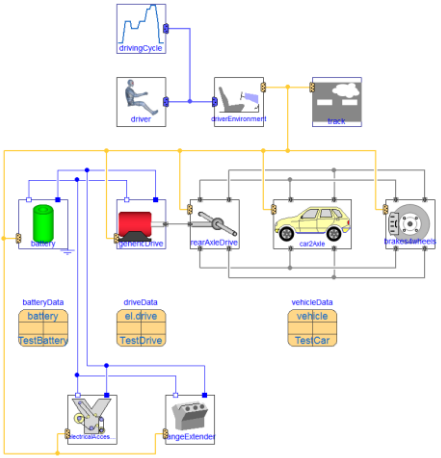


図4　マルチドメインのモデリング例
（電気自動車の電気-機械系複合モデル）

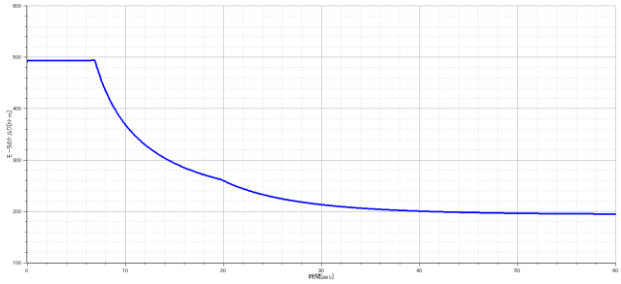


図5　シミュレーション結果（モータートルク特性）

4　結言

県内企業のモノづくり支援を目的としてMBD，特にその設計工程で行われる1D-CAEについて調査を行った。当センターでは引き続き，Modelica準拠の物理モデリングツール，特にOpenModelicaを用いた1D-CAEの活用とノウハウの蓄積に取り組んでいく予定である。

参考文献

1）　Japan MBD Automotive Advisory Board（JMAAB）. http://jmaab.mathworks.jp,（参照2020-05-01）

2）　“自動車産業におけるモデル利用のあり方に関する研究会”. 経済産業省. 2019-09-11. https://www.meti.go.jp/policy/mono_info_service/mono/automobile/mbd/mbd.html,（参照 2020-05-01）

3）　Modelica Association. https://www.modelica.org,（参照 2020-05-01）

4）　Fritzson，Peter著．大畠明　監訳．広野友英　訳．Modelicaによるシステムシミュレーション入門．TechShare，2015，198p.

5）　平野豊　著．Modelicaによるモデルベースシステム開発入門．TechShare，2017，188p.

6）　Open Source Modelica Consortium（OSMC）. https://openmodelica.org,（参照 2020-05-01）

【ノート】 【令和元年度 先端技術等調査研究事業(FS)】

工業製品等からの発生ガス分析に関する調査

遠藤 崇正, 阿部 一彦, 今野 政憲
材料開発・分析技術部

県内企業からのガス分析のニーズに十分対応できていない現状を踏まえ, これまで当初に寄せられた技術相談内容をもとに, 工業製品等からのアウトガス分析法について検討した。

寄せられた相談の内容は樹脂製品から発生するガスの定性分析に関するものが多く, 当所においては SPME(Solid Phase Micro Extraction)法によるアウトガスの定性分析が可能であることを確認した。

キーワード: GC-MS, 発生ガス, アウトガス, SPME(Solid Phase Micro Extraction)法

1 緒言

電子部品,樹脂製品等から発生するガス成分(アウトガス)は電子機器の動作不良等の様々な問題を引き起こす原因となることから, 近年アウトガス分析の重要性が増している[1), 2)]。当所にはアウトガス分析に関する様々な相談が多く寄せられているが, 設備の仕様による制限から, 必ずしも相談者の要望を満足できていない。そこで、本調査ではガスクロマトグラフィマススペクトロメータ(以下GC-MS)を用いたアウトガス分析方法について調査を実施し, 現状において当所で対応可能な分析範囲を明確化し, 今後のガス分析支援体制構築のための指針を示すことを目指した。

2 ガス分析に関するニーズ調査

2.1 調査対象

事前調査として,県内企業からのガス分析に関するニーズ調査を行った。調査対象は2000～2019年の間に当所のデータベースに記録されている技術相談の中で「ガス分析」, および「ガスクロマトグラフィ」に関連する相談45件とした。なお, 食品に関するガス分析相談については除外した。

2.2 調査結果

抽出した45件のうち, アウトガス分析に関する相談は38件であった。各分析項目の内訳を図1に示す。
分析項目毎の各件数は定性分析が27件, 定量分析が11件であり, その他データ解析に関する相談や分析手法に関する問い合わせ等があった。ガスの発生元となる部材等の内訳は樹脂材料(接着剤、ゴム、プラスチック)が57%と最も多く, 作業現場からの発生ガスが14%, 無機系材料, その他(セラミックス, 金属等)が29%であった。これらの結果から樹脂製品から発生するアウトガス分析, また定性分析に関する分析相談が多いということが明らかとなった。また先に述べた分析ニーズだけでなく, データ解析や分析方法の提案等の一連の分析プロセスにおける部分的な技術支援ニーズも一定数あることがわかった。

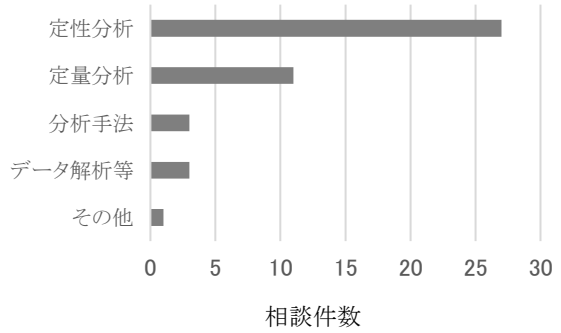


図 1 ガス分析に関する相談内容

3 アウトガス分析方法に関する調査

一般的に用いられるアウトガス分析方法について調査を行った。その結果を表1に示す。

GC-MSを用いた一般的なアウトガス分析方法は(1)加熱脱着(TD)法, (2)ヘッドスペース(HS)法, (3)熱分解法の3つが主流となっている。

表 1 アウトガス分析方法

	加熱脱着(TD)法	ヘッドスペース(HS)法	熱分解法
定性	◎	◎	○
定量	○ 検量線作成により可能	△ 但し定性分析が一般的	○ 検量線作成により可能
所内での実施	× 装置が必要	○ SPME法により可能	× 装置が必要
主な分析用途	VOC分析 (低～高沸点成分まで対応)	VOC分析 (主に低沸点成分)	高分子材料分析 フタル酸エステル分析

このうち当所で実施できるアウトガス分析は固相マイクロ抽出(SPME)法によるもので表1における HS 法に含まれる。 この方法の利点は簡便に定性分析が行えることであるが，一方で SPME ファイバーに吸着しない物質の分析，高温で発生するガス成分の分析や定量分析は様々な制約の問題から実施が困難である。更に HS 法は絶対検量線法，標準添加法により定量分析が可能だが,導入する HS ガスの量を一定にしなければならないことや，カラムに試料を導入する過程においてガス成分の吸着や凝縮等の対策を講じる必要があるため，一般的には定性分析や比較分析の用途で用いられる場合が多い[2)]。

加熱脱着(TD)法は試料管を加熱することにより発散したガス成分をキャリアガスでパージして分析カラムに導入する方法であるが，高沸点成分まで対象に分析することができ，定量性の観点からも他分析方法に比べ優れている。

熱分解法は樹脂材料の分析に適した方法で，室温～800℃程度のより広範囲の温度域で発生するガスや熱分解ガスの成分分析を行うことが可能である。その他，材料中の添加剤分析やフタル酸エステル分析の簡易スクリーニング等の幅広い用途に利用できる[3)]。

以上をふまえると，現状の当所で対応可能なアウトガス分析は低温条件下で発生するガスで，かつSPMEファイバーに吸着するガス成分の定性分析である。この分析方法は簡便にガス成分の定性分析を行うことができるが，高温条件下でのアウトガス分析や，定量分析を行うためには対応する前処理装置を導入する必要がある。

特に当所に寄せられるガス分析の技術相談の多くは樹脂材料から生じるアウトガス分析であることから，今後は熱分解法の分析に対応できるようにすることが望まれる。これにより，SPME法では難しかった高温域で生じるアウトガス分析にも対応可能になると考えられる。また総じてアウトガス分析を行う際には各分析法の特徴を理解し，目的に合わせて分析方法を使い分けていくことが重要である。

4 結言

県内企業から寄せられたアウトガス分析関連の相談の多くは樹脂材料から発生するガスの定性分析で，当所においては，一部の物質を除きSPME法によりアウトガスの定性分析を実施できる。

今後はアウトガス分析支援体制をより充実させるため，ガス捕集器や吸着剤等のサンプリングツールを揃え，分析対象を広げていくことが必要である。また，SPME法では対応が難しい高温域で生じるアウトガス分析も対応できるように熱分解法を実施できる支援体制を整備していくことが望まれる。

参考文献

1) 對崎岩夫，宮本達也，今野政憲．揮発性有機物の定量分析技術の高度化，平成21年度宮城県産業技術総合センター研究報告，p.1-4

2) 青木良憲 企画編集．有機汚染物質/アウトガスの発生メカニズムとトラブル対策事例集．技術情報協会，2008，p.73-83

3) 穂坂明彦，中村貞夫．“キャリアガスに窒素を用いた熱抽出-GC/MSによるフタル酸エステルの分析”．アジレント・テクノロジー株式会社，https://www.chem-agilent.com/appnote/pdf/GC-MS-201903HO-001.pdf

【ノート】 【令和元年度 先端技術活用推進事業(FS)】

プレス加工技術高度化高品質化に関する技術調査

浦 啓祐, 伊藤 桂介, 曽根 宏, 今野 政憲
材料開発・分析技術部

近年, 宮城県内へ高度電子機械産業や自動車関連産業の立地が進み, 県内プレス加工メーカーも立地企業に向けて, 新技術・新工法による提案・開発・設備導入を図り, 新規顧客獲得・受注拡大に向けて, 従来技術よりも高度なあるいは自社で過去取り組んでこなかったプレス加工(絞り加工・閉塞鍛造加工・薄板加工など)製品の開発に取り組んでいる。

プレス製品の開発においては, しばしば金型と母材の摩擦によるキズをはじめ, 摩耗・割れ・シワ・破断・ダレ・染みなど様々なモードの不良が発生することがあり, 開発スピードの遅れ等につながっている。

こうしたことから県内企業のプレス製品開発の一助となることを目的に, 測定や不良解析による支援力向上を図るため, 評価技術の検討および調査を行った。

キーワード: プレス加工, SEM, イオン研磨, 断面観察, EBSD

1 緒言

プレス加工製品の開発では, 異物・染みに加えて, 金型と母材の摩擦・摩耗によるキズ・割れ・シワ・破断・バリなどの発生や加工硬化・潤滑不良などに伴う成形不良が発生する。表面観察だけでは原因を解明することができないこともあり, 様々な視点からの評価技術・知見が求められている。こうした状況に応えるため, 不良解析に必要な評価技術を調査し, 光学顕微鏡・SEMによる表面観察・破断面観察・断面観察・組織観察, EDSによる元素マッピング, EBSDによる結晶方位測定等を行い, 不良原因の考察と加工条件の検討を行った。また, 組織観察用試料作製にかかる操作(切断・樹脂埋め・研磨・イオン研磨・エッチング)条件の検討と試料作製を実施した。

2 調査対象

今回は, 当センターに技術相談のあったSUS304薄板プレス加工品を対象とした。SUS304薄板プレス加工品の成形不良原因を検討するための評価技術として, 表面観察・破断面観察・組織観察等を選定し, 評価試料作製と評価を実際に行った。

表面観察・破断面観察・結晶方位測定には, 図1の日立ハイテクノロジーズ製のSU5000(SEM)+EDAX Pegasus EDS/EBSPを用いた。

図1 SU5000(SEM)+EDAX PegasusEDS/EBSP

また評価用試料作製には, 加熱加圧埋込機(ビューラーITWジャパン製SimpliMet XPS1)・研磨機(Struers製RotoPol-22)およびイオン研磨装置(日立ハイテクノロジーズ製IM4000PLUS)を用いた(図2, 図3)。

図2 加熱加圧埋込機・研磨機

図3　イオン研磨装置

3　調査結果

SUS304薄板のプレス加工品を用いて，評価を行った結果の一部を示す。

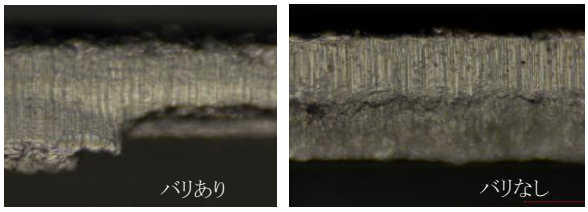


図4　光学顕微鏡による破断面観察結果

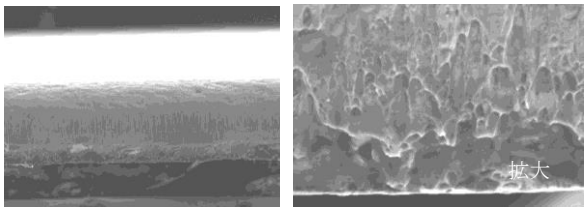


図 5　SEM による破断面観察結果

プレス加工品のせん断面を観察すると(図 4，図 5)，せん断製品の切口面で観察されるだれ･せん断面･破断面･かえりが観察された [1)]。

また，サンプルを樹脂埋め，機械研磨，イオン研磨し，EBSD 測定を行った結果を次に示す。
(図 6，図 7，図 8)

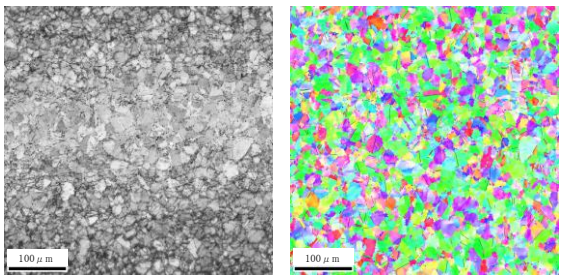


図6　結晶方位マップ

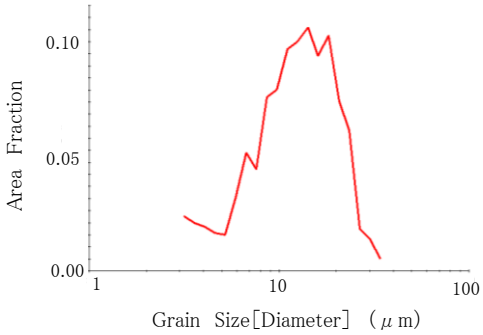


図7　結晶粒径分布

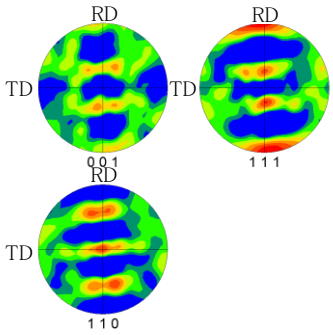


図8　極点図

平均結晶粒径は13 μ mであることを確認し，配向性があることが分かった。

他にも金属顕微鏡による組織観察や硬さ試験なども実施し，不良発生原因とプレス加工条件変更について検討した。

その結果，プレス加工条件変更を実施し，成形不良改善の可能性を見いだした。

4　結言

組織観察用試料作製にかかる操作(切断･樹脂埋め･研磨･イオン研磨･エッチング)条件の検討と試料作製を実施した。

不良解析に必要な評価技術を調査し，光学顕微鏡･SEMによる表面観察･破断面観察･断面観察･組織観察，EDSによる元素マッピング，EBSDによる結晶方位測定等を行い，不良原因の考察と加工条件の検討を行った。

プレス加工条件変更を実施し，成形不良改善の可能性を見いだした。

参考文献

1)　日本塑性加工学会編:新塑性加工技術シリーズ せん断加工,(株)コロナ社, pp.29-30, 2016.

【ノート】　　【令和元年度　先端技術等調査研究事業（FS）】

加工用調味料の高品質化のための調査

羽生　幸弘，畑中　咲子
食品バイオ技術部

味噌，醤油は日本の伝統的な調味料であるが，食の多様化や食生活の変化により出荷量は減少傾向にある。その中で，一般家庭では外食・中食の利用が増え，味噌，醤油そのものではなく総菜，たれ，スープ等の加工品で味噌，醤油が利用される機会が増えている。そこで，本課題では，総菜，たれ，スープ等の加工品で利用される調味料，特に味噌について，重視する特性（味・香り・色等）と現状を把握するため，県内味噌醤油メーカーと味噌を利用する食品メーカーに調査を行った。その結果，加工用として特別重視する特性は見いだせなかったものの，味噌を利用するための課題が明らかとなり，また，一部の食品では製品の付加価値を高めるため「仙台味噌」を利用していることがわかった。

キーワード：加工用調味料，仙台味噌

1　緒言

味噌，醤油は日本の伝統的な発酵食品として知られているが，その出荷量は1973年をピークとして年々減少しており，味噌では2000年に504,465tだったものが2018年には410,599tになった（図1）[1)]。宮城県内で製造される仙台味噌は，赤色系辛口米味噌として全国に知られるブランドだが，その出荷量は同様に減少している。

味噌の消費量減少の背景として，食の多様化により和食離れが進み，さらに，塩分の取り過ぎを警戒して味噌汁の飲食回数が減ったことがあげられる。総務省の家計調査によると，2人以上の世帯における消費金額は，米は40,846円から24,314円に減少しているが，パンは27,512円から30,554円に増加している（図2）。味噌は3,196円から2，201円と米の消費金額と同様に減少している[2)]。それに加え，（一社）日本総菜協会発行の「2019年版総菜白書」によれば，2018年の総菜市場規模は，10兆円を超えた前年（2017年）と比較しても2.0%増と9年連続の増加となっている[3)]。今後も味噌，醤油は味噌漬け，ラーメン，鍋用スープ，ドレッシング等のように，加工品に含まれる形で消費される機会が増えていくことが予想されることから，本課題では，総菜，たれ，スープ等の加工品で利用される調味料，特に味噌について，重視する特性（味・香り・色等）と現状を把握するため，県内の味噌醤油メーカー5社と食品メーカー3社の調査を行った。

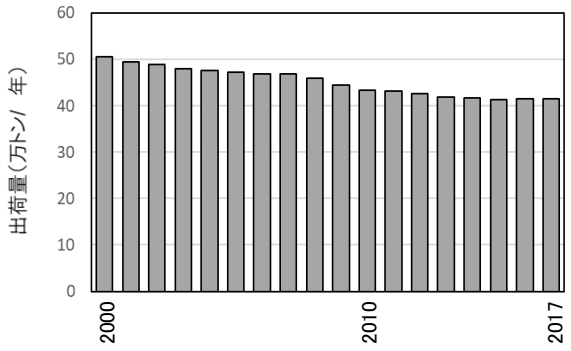


図1　味噌出荷量（全国）の推移 [1)]

2　調査方法

県内の味噌醤油メーカー5社を訪問し，①加工用味噌の製造および供給状況，②加工用味噌として求められる特性（味，香り，色等）について聞き取りを行った。次に味噌を利用している，または味噌利用に興味のある県内の食品メーカー3社に，①味噌の利用状況，②味噌に求める特性について聞き取りを行った。

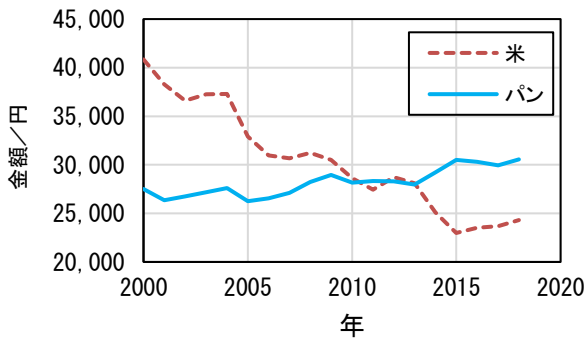


図 2　米およびパンの消費金額の推移 [2)]

3 結果と考察

3.1 味噌醤油メーカーの調査結果

3.1.1 加工用味噌の製造および供給状況

・加工用として食品メーカーや飲食店に味噌，醤油を供給する場合（いわゆるB to B），そのまま味噌，醤油を供給する場合と，調味料等を添加・調味して供給する場合があった。
・顧客の要望に応じ少量多品種を製造・供給するメーカーと既存のラインナップで対応するメーカーがあった。少量多品種の製造では，独自性が出せるものの副原料のロスが発生する場合があり，課題となっていた。
・顧客の要望に対応するため，西京味噌など自社で製造していない味噌を仕入れて供給する場合もあった。
・今回調査した5社では，家庭用と加工用と分けずに味噌を製造していた。

3.1.2 加工用として重視される特性

・顧客の要望に合わせて製造する場合，要望にあった色調・味の味噌をベースに試作・製造を行っていたが，味噌の特性にまでフィードバックすることは少ないようだった。既存のラインナップで対応するメーカーも，今回の調査では加工用の要求特性は見出せなかった。
・食品メーカーから，製品の付加価値として「仙台味噌」を前面に出したいという要望もあるとのことだった。

3.2 食品メーカーの調査結果

3.2.1 味噌の利用状況

・味噌，醤油を使う場合に，メーカー直接ではなく，様々な商品・ノウハウを持つ県外のたれ・スープメーカーと取引する場合も多いことがわかった。
・今回調査した漬魚メーカーでは，昔から近隣メーカーの同じ仙台味噌を使い続けているが，特に仙台味噌を強調していないとのことだった。

3.2.2 味噌に求める特性

・味噌の塩分がネックになって使用量を控えたり，味噌の酵素や残存微生物が製品へ影響した事例があることがわかった。これらは味噌特有の課題であり，使用時に留意が必要なポイントである。
・付加価値をつけるため，「仙台味噌」と表示できる味噌を指定して使う場合があり，仙台味噌はブランドとして認識されていることがわかった。

今回聞き取り調査を行った食品メーカーは3社だったが，食品の種類や規模等によって味噌，醤油へのニーズは当然異なると考えられ，今後も現状調査は続ける予定である。さらに，今後，味噌，醤油が需要を伸ばしていくには，食品メーカーだけでなく，味噌，醤油を加工して食品メーカーに供給するたれ・スープメーカーのニーズも注視する必要があることがわかった。

4 まとめ

総菜，たれ，スープ等の加工品で利用される調味料，特に味噌について，重視する特性（味・香り・色等）と現状を把握するため，県内の味噌醤油メーカー5社と食品メーカー3社に聞き取り調査を行った。
・味噌醤油メーカーでは，加工用として食品メーカーや飲食店に供給する場合，調味は行わずに供給する場合と調味を行ってから供給する場合があった。
・調味をする場合，顧客の要望に応じ製造するメーカーと既存のラインナップで対応するメーカーがあった。今回の調査では加工用ならではの要求特性は見出せなかった。
・食品メーカーでは，「仙台味噌」をブランドとして認識していた。ただし，味噌を使う場合に，塩分や酵素，残存微生物の影響を受ける可能性があり，注意が必要とのことだった。味噌，醤油を使用する場合に，味噌醤油メーカーではなく，たれ・スープメーカーと取引する場合も多いことがわかった。

謝辞

本事業を進めるにあたり調査にご協力を頂きました皆様に厚く御礼申し上げます。

参考文献

1） 全国味噌工業協同組合連合会編. みその種類別出荷数量. http://zenmi.jp/data/seisansyukka/2000-2018syuruibetusyukkaHp.pdf（参照2020-04-28）
2） 総務省編. 家計調査.

http://www.stat.go.jp/data/kakei/ （参照2020
-04-28）
3） 一般社団法人日本総菜協会編. 2019年版総菜白
書.
http://www.nsouzai-kyoukai.or.jp/wp-content/
uploads/hpb-media/hakusho2019_digest.pdf （参照
2020-4-28）

宮城県産業技術総合センター研究報告
ISSN 1349-1741
令和元年度　No.17
2020年8月発行(年1回発行)

発行
宮城県
(産業技術総合センター)
〒981-3206
宮城県仙台市泉区明通二丁目2番地
TEL　022 - 377 - 8700
FAX　022 - 377 – 8712
URL　https://www.mit.pref.miyagi.jp/