

熊本県産業技術センター

研究報告

第 60 号 令和 6 年度

REPORTS OF
KUMAMOTO INDUSTRIAL RESEARCH
INSTITUTE
No.60 2024.4-2025.3

令和 7 年 12 月

熊本県産業技術センター
〒862-0901 熊本市東区東町 3-11-38

Published by
Kumamoto Industrial Research Institute
3-11-38, Higashi-machi, Higashi-Ku, Kumamoto 862-0901 Japan

熊本県産業技術センター研究報告

第 60 号 (令和 6 年度)

目 次

【論 文】

ミシン針の外観検査に対する CNN を用いた深層学習の応用	朝長伸吾	1
	黒田修平	
	山口良一	
	道野隆二	

異なる原料米における麹特性評価と県産農産物の発酵への影響	川口真里奈	5
	水上浩之	
	佐藤崇雄	
	野田孝博	
	深嶋ひとみ	

県特産柿 ‘太秋’ 軟化果の早期判別技術及び軟化果のゲル化特性に関する研究	小田明子	11
	佐藤崇雄	
	水上浩之	
	藤野加奈子	
	野田孝博	
	深嶋ひとみ	

【転 載】

アルミニウム合金ダイカスト基材上無電解 Ni-P めっきの熱処理時間 に伴う硬さ試験とスクラッチ試験	池田朋弘	17
材料, 第 73 卷, 第 5 号, pp. 425-431 (2024)	宮崎邦彦	
	百田寛	

表面硬化熱処理無電解 Ni-P めっきアルミニウム合金ダイカストの スクラッチ特性と摩耗特性	池田朋弘	24
铸造工学, 第 97 卷, 第 1 号, pp. 2-10 (2025)		

炊飯米に強いせん断を付与する押出加工法	甲斐彰	33
日本食品科学工学会誌, 第 71 卷, 第 3 号, pp. 101-107 (2024)	齋藤幸雄	

REPORT OF
KUMAMOTO INDUSTRIAL RESEARCH INSTITUTE
Vol. 60 (2024. 4-2025. 3)

CONTENTS

【Original papers】

Application of CNN Based Deep Learning to Visual Inspection for Sewing Machine Needles TOMONAGA Shingo, KURODA Shuhei, YAMAGUCHI Ryoichi and MICHINO Ryuji	1
Evaluation of Koji Characteristics in Different Raw Rice Varieties and Their Impact on Fermentation of Prefectural Agricultural Products KAWAGUCHI Marina, MIZUKAMI Hiroyuki, SATOH Takao, NODA Takahiro and FUKASHIMA Hitomi	5
Study on the Discrimination Technology and Gelling Characteristics of The Softened Persimmon 'Taishu' Kumamoto Prefecture's Specialty Products ODA Akiko, SATOH Takao, MIZUKAMI Hiroyuki, FUJINO Kanako, NODA Takahiro and FUKASHIMA Hitomi	11

【Reprinting】

Hardness Testing and Scratch Testing with Heat Treatment Time for Electroless Ni-P Plating on Aluminum Alloy Die Casting IKEDA Tomohiro, MIYAZAKI Kunihiko and MOMOTA Hiroshi Journal of the Society of Materials Science, Japan, Vol. 73, No. 5, pp. 425-431 (2024)	17
Hardness Testing and Scratch Testing with Heat Treatment Time for Electroless Ni-P Plating on Aluminum Alloy Die Casting IKEDA Tomohiro Journal of Japan Foundry Engineering Society, Vol. 97, No. 1, pp. 2-10 (2025)	24
Extrusion method for steamed rice with strong shear loading KAI Akira and SAITO Sachio Journal of the Japanese Society for Food Science and Technology, Vol. 71, No. 3, pp. 101-107 (2024)	33

ミシン針の外観検査に対する CNN を用いた深層学習の応用

朝長 伸吾*・黒田 修平**・山口 良一*・道野 隆二*

* ものづくり室（現：半導体技術室）、** ものづくり室（現：技術交流企画室）

Application of CNN Based Deep Learning to Visual Inspection for Sewing Machine Needles

TOMONAGA Shingo*, KURODA Shuhei**, YAMAGUCHI Ryoichi* and MICHINO Ryuji*

本稿では、ミシン針の外観検査に深層学習を応用し、品質管理の高度化および検査業務の効率化を検討した事例を報告する。現状、製品ひとつひとつを全数目視にて検査する工程は熟練作業者の技能に依存しており、作業者の負担や人手不足、技能継承の難しさが課題となっている。本稿では、畳み込みニューラルネットワーク（CNN）のひとつである MobileNet を用い、高価な機材や専門知識を必要としない、現場導入可能な検査システムの構築を試みた。良品 215 本・不良品 97 本のミシン針から、不良箇所の学習・判定に最適であった 1 本あたり 9 枚の画像をそれぞれ取得し、データ拡張と独自の画像加工を施したことで不良品の見逃しを完全に防ぐ結果を得ることができた。

1. はじめに

ミシン針は針の先端加工や曲がり矯正、熱処理、めっき処理など様々な工程を経て製造されるが、製品の品質保持のため、出荷前に全数目視検査を実施している。細かいキズや欠けも不良の対象であることから、大量のミシン針から不良品を検出するには作業者の高い技能と集中力が必要であり、毎日長時間検査を実施する作業者の負担は大きい。また、近年は人手不足であり検査ノウハウの継承も課題となっている。

このような課題に対して、AIの活用が有効である。とくにAI技術のひとつである深層学習（Deep Learning）は規則性を反映する特徴量の抽出が可能であり、外観検査に適用することで検査工程の負担を大幅に削減できる可能性がある¹⁾。すでに道路や橋梁にみられる損傷の検出^{2), 3)}といった土木分野、脳腫瘍や乳がんの判別^{4), 5)}といった医療分野、さらには植物の分類⁶⁾といった応用事例が多数報告されており、深層学習をミシン針の検査工程に活用することで、作業者の負担軽減や人手不足の課題解決が期待できる。

本稿ではCNN(Convolutional Neural Network)を用いた深層学習によるミシン針の外観検査について考察する。モデルの学習・評価は深層学習の知識を学んでいない作業者でも容易に利用できるよう、PyTorchで提供されるモデルを変更せずそのまま用いる。またミシン針の側面や裏面にキズがある場合、正面画像だけでは不良を検出できない。そのため、1本の針に対して角度を変えて複数の画像を撮影し、それらをデータセットとして準備する。さらに、取

得したミシン針のデータセットを画像処理で拡張・加工し、モデルの精度向上を試みる。具体的には、6種類の画像処理方法で訓練データを拡張し、Mixup と Merge といった独自の加工方法を施すことで、学習精度の向上や学習時間の短縮を目指す。

2. CNN による良否判定

2.1 学習モデル

図1に典型的なCNNの構成例を示す。CNNは入力層と出力層の間に、畳み込み層、プーリング層、全結合層を有しており、とくに画像認識の分野で優れた性能が得られるアルゴリズムとして広く利用されている^{7), 8)}。一般的に精度の高いCNNはその階層が深く、また各層の順序や計算の繰り返しといったモデル設計が性能に大きく関わることから、素人が適切なモデルを構築することは極めて困難であり、かつ各層で必要となるパラメータ調整のための学習に膨大なデータと計算時間が必要である。

一方、深層学習のフレームワークのひとつである PyTorch は画像分類に関する事前学習済みモデルを数多く提供しており、Google Colaboratory といっ

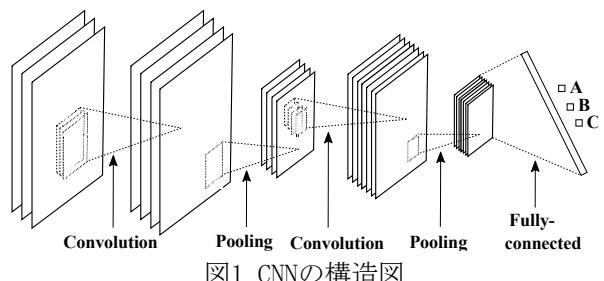


図1 CNNの構造図

たクラウドベースの開発環境において、比較的簡便に利用できる。とくに深層学習に精通していない者でも扱い易いツールであるため、本稿では将来的な現場作業者の活用を見据えて、PyTorchで提供されているモデルのひとつであるMobileNet⁹⁾⁻¹¹⁾を扱う。MobileNetは物体のカテゴリ認識でその有用性が認められており、スマートフォンなどの小型端末への搭載を想定したモデルであるため、メモリ量が限定されている環境下においても利用できるようにパラメータ数を抑えた構造になっている。また他の高精度モデル(ResNet、VGG等)と比較しても推論速度と精度のバランスに優れ、製造ラインへの実装に適していると考える。本稿ではモデルの構造には一切手を加えず、PyTorchから提供されるモデルをそのまま学習に適用し、画像処理によるデータの拡張や加工により学習精度の向上を実現する。

2.2 評価指標

表1に評価指標として用いた混同行列(Confusion Matrix)¹²⁾を示す。一般に、混同行列は機械学習や統計学において分類モデルの性能を評価するために使用される行列であり、モデルの予測結果と実際のクラスラベルとの間の一致・不一致を表している。混同行列は真陽性(True Positive, TP)、真陰性(True Negative, TN)、偽陽性(False Positive, FP)、偽陰性(False Negative, FN)の4つの要素から成り立ち、それぞれ以下のように定義される。

- ・ 真陽性(TP)：実際のクラスが陽性であり、モデルが正しく陽性と予測したサンプル数
- ・ 真陰性(TN)：実際のクラスが陰性であり、モデルが正しく陰性と予測したサンプル数
- ・ 偽陽性(FP)：実際のクラスが陰性でありながら、モデルが誤って陽性と予測したサンプル数
- ・ 偽陰性(FN)：実際のクラスが陽性でありながら、モデルが誤って陰性と予測したサンプル数

またモデルの性能評価には、以下の客観的な指標を用いる。

正解率(Accuracy)：全データのうち、モデルが正しく分類できた割合

$$\text{Accuracy} = \frac{TP + TN}{TP + FP + FN + TN} \quad (1)$$

適合率(Precision)：モデルが良品と予測したもののうち、実際に良品であったものの割合

表1 混同行列と各要素の定義

	良品と予測	不良品と予測
良品(Positive)	TP(真陽性)	FN(偽陰性)
不良品(Negative)	FP(偽陽性)	TN(偽陰性)

$$\text{Precision} = \frac{TP}{TP + FP} \quad (2)$$

とくに外観検査では不良品を良品と誤判定(FP)しないことが重要であるため、適合率が100%となるモデルを目指してデータの前処理や学習を進める必要がある。

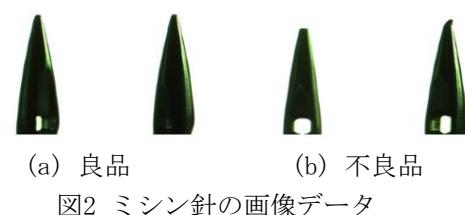
3. データセットの準備

図2に本稿で扱うミシン針の良品および不良品のデータの一部を示す。図2(a)が良品、図2(b)が不良品であり、大量の製品から目視で不良のミシン針を特定することは容易ではない。今回は良品215本・不良品97本、計312本のミシン針を収集し、このうち訓練用として112本(良品76本・不良品36本)、検証用として200本(良品139本・不良品61本)を用いた。とくに、良品にみえる針であっても側面や裏面に欠陥が存在することがあるため、各ミシン針について9方向から画像を撮影し、1本あたり9枚の画像データを準備している。

3.1 訓練データの拡張

一般に深層学習モデルにおいて高い分類精度を得るためにには、数千枚から数万枚規模の訓練データが必要とされる。しかし、実際の製造現場においてこれほどの量の画像データを用意することは現実的に困難である。そこで本稿では、限られた実データを有効に活用するために、以下に示す6種類の画像拡張手法を適用し、データセットの拡張を図る(図3参照)。

- (a) Flipping：画像データの左右を反転
- (b) Equalize：画像をぼかして平滑化
- (c) Contrast：明暗の差を調整
- (d) Brightness：輝度を調整
- (e) Gaussian filter：正規分布に基づくノイズを付与



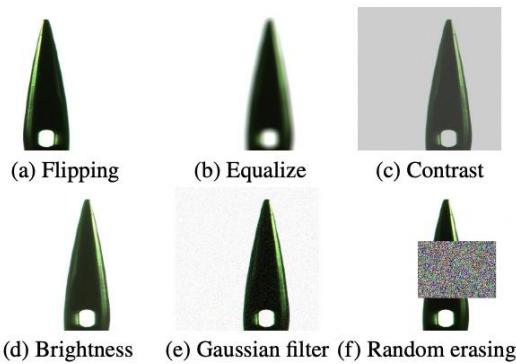


図3 各種手法によるデータ拡張

(f) Random erasing : 画像データ上に矩形を配置

とくに(c)Contrast および(d)Brightness については、それぞれ異なる強度のパラメータで2種の加工を施すため、元画像1枚につき計8通りの加工を行う。ここで、1本あたり9枚の元画像データは良品684枚(76本)・不良品324枚(36本)、合計1,008枚(112本)であり、8通りの加工を施すことで良品5,472枚・不良品2,592枚、合計8,064枚に拡張される。これらに元画像データを加えることで、最終的な学習データは良品6,156枚・不良品2,916枚、合計9,072枚となる。

3.2 画像データの加工

画像データによっては、不良品ラベルであるものの撮影角度によりキズや曲がりが映らず良品に見えるデータも存在する。このような学習データは、モデルの精度向上の妨げとなることが考えられるため、何かしらの対策が必要である。そこで本稿では学習データに対して、図4に示す(a)Mixupと(b)Mergeといった加工を施す。図4(a)は撮像角度を変えて得た9枚のデータに重みをつけて重ね合わせたもので、側面や裏面の情報も含めて1枚のデータとして扱うものである。また図4(b)は、1本のミシン針から得られた9枚の画像データを3行3列に並べてリサイズしたものである。Mergeは個々の画像データは小さくなるが、画像の貼り合わせによって各々の特徴を弱めること

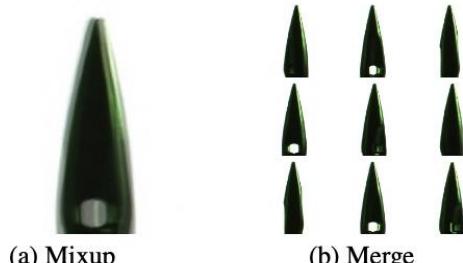


図4 MixupおよびMergeのイメージ図

はない。ここで、画像サイズはMobileNetの入力仕様である224×224ピクセルに統一している。表2に最終的なデータセットを示す。

4. CNNによる学習および評価結果

本稿におけるモデルの学習および評価は、クラウドベースの開発環境であるGoogle Colaboratory上で行った。計算リソースとしてはNVIDIA社のT4 GPUを利用し、深層学習フレームワークには柔軟性と拡張性に優れたPyTorchを採用した。これにより、環境構築の手間を最小限に抑えつつ、効率的なモデル開発を実現している。

表3に学習結果を示す。項目「加工」のなしは学習データを加工している場合と比べ、予想通り正解率は低くなっている。これは学習データの中に、撮影した角度によっては良品に見えるが不良品としてラベル付けされたデータが存在し、モデルに対して誤った学習をさせているためと考えられる。一方、学習データに対して加工を行った場合は双方とも正解率は90%を超え、データ加工の成果が出ている。またこれらの加工は9枚の画像の情報が1つのデータに集約されるため、学習するデータ量も減り、結果として学習時間も大幅に削減できている。ここで適合率に注目するとMixupは95.5%であり、不良品を良品と判断してしまう場合もあるが、Mergeは100%であり不良品を良品と判断することはない。Mergeは画像を並べることで個々の画像サイズが小さくなり精度が悪化する懸念があったが、この結果から不

表2 データセット

種別	加工	データ数		
		OK	NG	合計
訓練	なし	6,156	2,916	9,072
	Mixup	684	324	1,008
	Merge	684	324	1,008
検証	なし	1,251	549	1,800
	Mixup	139	61	200
	Merge	139	61	200

表3 学習結果

加工	正解率	損失	適合率	学習時間
なし	83.8 %	0.448	99.4 %	4.2 h
Mixup	90.5 %	0.274	95.5 %	0.8 h
Merge	92.5 %	0.382	100.0 %	2.2 h

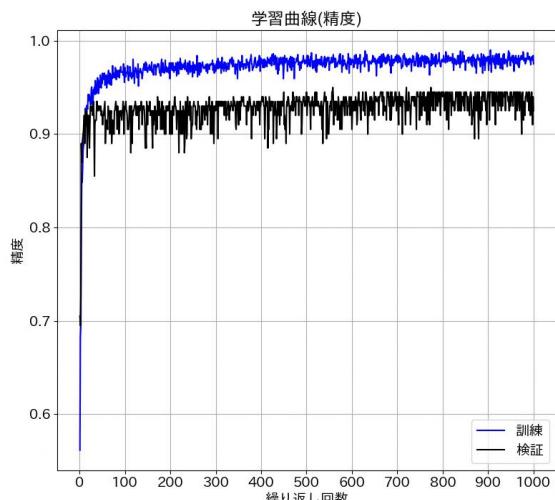


図5 訓練および検証精度の学習曲線

良箇所の情報は消えずに学習できていると考えられる。

図5にMergeに関する学習曲線を示す。横軸は学習の繰り返し回数、縦軸はモデルの精度を表す。学習を100回繰り返すと精度が0.9を超えるモデルを得られることがわかる。さらに100回以降は精度が緩やかに向上し、訓練精度（青線）と検証精度（黒線）が乖離することなく、共に高い水準で推移していることから、本稿における条件下では過学習の兆候はみられず、一定の汎化性能を有するモデルが得られたと考えられる。

5. おわりに

本稿ではミシン針の外観検査に対するCNNを用いた深層学習の応用について検討した。ミシン針は撮影角度により不良箇所が映らない場合があるため、1本のミシン針に対して角度を変えた複数の画像を撮影し、また誤った学習を防ぐため学習データに対してMixupとMergeという加工を施した。学習データを加工することで正解率を向上させ、さらに学習時間まで短縮できることを示した。とくに、Mergeにおいては適合率100%が得られており現場での活用が期待できる。今回は応用事例としてミシン針を取り扱ったが、本手法は様々な外観検査に広く適用可能であると考えている。

参考文献

- 久保田進也, Deep Learning の外観検査への適用と研究動向, 精密工学会誌, Vol. 85, No. 1, pp. 27-30, 2019.

- 全邦釤, 井後敦史, 南免羅裕治, 黒木航汰, 大窪和明, 車載カメラにより撮影された舗装画像からのディープラーニングによるひび割れ率評価, 土木学会論文集E1 (舗装工学), Vol. 73, No. 3, pp. 97-105, 2017.
- 山根達郎, 全邦釤, 渡部達也, Deep Learning による橋梁撮影画像からの損傷状況説明文の自動生成, 土木学会論文集F3 (土木情報学), Vol. 77, No. 2, pp. I40-I50, 2021.
- Chattopadhyay, Arkapravo; Maitra, Mausumi, MRI-based brain tumour image detection using CNN based deep learning method, Neuroscience Informatics, Vol. 2, No. 4, pp. 1-6, 2022.
- Salama, Wessam M. ; Aly, Moustafa H., Deep learning in mammography images segmentation and classification: Automated CNN approach, Alexandria Engineering Journal, Vol. 60, No. 5, pp. 4701-4709, 2021.
- Valarmathi, G. ; Suganthi, S. U. ; Subashini, V. ; Janaki, R. ; Sivasankari, R. ; Dhanasekar, S., CNN algorithm for plant classification in deep learning, Materials Today: Proceedings, Vol. 46, pp. 3684-3689, 2021.
- 岡谷貴之, 深層学習, 講談社, p. 165, 2015.
- 山下隆義. イラストで学ぶディープラーニング, 講談社, p. 207, 2016.
- Howard, A. ; Zhu, M. ; Chen, B. ; Kalenichenko, D. ; Wang, W. ; Weyand, T. ; Andreetto, M. ; Adam, H. , MobileNets: Efficient convolutional neural networks for mobile vision applications, arXiv preprint arXiv:1704.04861, 2017.
- Sandler, M. ; Howard, A. ; Zhu, M. ; Zhmoginov, A. ; Chen, L. , MobileNetV2: Inverted residuals and linear bottlenecks, 2018 IEEE/CVF Conference on Computer Vision and Pattern Recognition (CVPR), p. 4510-4520, 2018.
- Howard, A. ; Sandler, M. ; Grace, C. ; Chen, Liang-Chieh ; Chen, B. ; Tan, M. ; Wang, W. ; Zhu, Y. ; Pang, R. ; Vasudevan, V. ; Le, Quoc V. ; Adam, H. , Searching for MobileNetV3, 2019 IEEE/CVF International Conference on Computer Vision (ICCV), pp. 1314-1324, 2019.
- Marina, Sokolova ; Guy, Lapalme, A systematic analysis of performance measures for classification tasks, Information Processing & Management, Vol. 45, No. 4, pp. 427-437, 2009.

異なる原料米における麹特性評価と県産農産物の発酵への影響

川口 真里奈*・水上 浩之*・佐藤 崇雄*・野田 孝博**・深嶋 ひとみ*

* 食品加工技術室、** 食品加工技術室（現：農業研究センターアグリシステム総合研究所）

Evaluation of Koji Characteristics in Different Raw Rice Varieties and Their Impact on Fermentation of Prefectural Agricultural Products

KAWAGUCHI Marina*, MIZUKAMI Hiroyuki*, SATOH Takao*, NODA Takahiro** and FUKASHIMA Hitomi*

身近な発酵食品の多くに用いられている米麹に注目し、原料となる米の品種及び精米歩合の違いによる麹特性への影響を調査した。また、品種の異なる米を原料に作製した麹を県産農産物と組み合わせ、発酵温度や配合量を変化させた場合の発酵後の製品への特性を調査し、最適な組合せの検討を行った。4品種の精米歩合の異なる米で製造した麹の特徴として、酵素活性では精米歩合の影響が大きく、糖分解酵素では精米歩合95%の米で製造した麹が最も高い活性を示し、蛋白質分解酵素では精米歩合100%の米を原料にした麹で高くなる傾向がみられた。また、4品種の各米麹と県産農産物（サツマイモ、落花生）とを組み合わせて発酵を行った結果、55°Cで発酵させた場合のBrixが最も高く、最適な発酵温度であった。農産物に対する麹の配合の違いでは、麹の割合が高くなるほど糖度、グルコース含量及び遊離アミノ酸含量は高くなり、色差では明度や彩度を強く変化させることが可能であるため、最適な発酵温度や配合の組み合わせにより目的とする新しい製品開発に活用できる可能性がある。

1. はじめに

日本古来の発酵調味料や発酵食品の多くに、カビの一種である麹菌が用いられており、穀類や豆類に麹菌を加えて繁殖させた麹を巧みに利用することで多様な発酵食品が生み出されてきた¹⁾。麹菌は分解力の強い酵素を大量につくり²⁾、その酵素の働きにより、ブドウ糖やアミノ酸等が生成され³⁾、甘味や旨味成分となる。清酒では原料となる米が品質に与える影響は非常に大きく⁴⁾、清酒造りに用いられる米麹も同一品種の原料米が使用されるが、味噌や醤油、甘酒等で米麹を使用する発酵食品では米麹の原料となる米は県産・他産地の様々な種類が使用されており、それらの原料米の違いによる麹への影響が明確になっていない。また、近年発酵食品の需要が高まる中で、麹の糖化力等を生かした新たな発酵食品開発等の取り組みも行われており、製品嗜好に応じた甘味や旨味を作り出す最適な麹の選択等を行う必要があるが、麹の特性の違いが発酵後の食品に与える影響が明確ではない。

そこで、本研究では様々な発酵食品で利用されている米麹を取り上げ、品種及び精米歩合の異なる原料米の違いが麹特性に及ぼす影響を明らかにするため、各原料米を用いて麹を製造し、特性分析を行っ

た。また、各麹を用いて県産農産物を発酵させ、麹の特性が各農産物に与える影響を明らかにし、新たな発酵食品開発に繋げることを目的とした。

2. 方法

2.1 材料又は原料

2.1.1 供試原料米

原料米は熊本県農業研究センターで栽培された令和5年度産の県奨励品種⁵⁾4種を用い（表1）、各品種を精米歩合100%（玄米）と見掛けの精米歩合を95%、90%及び75%各±1%となるように精米器（RSF-A100, TIGER）で精米した全16サンプルを、分析試料及び麹原料とした。

表1 供試原料米の概要

No.	品種	特性
1	ヒノヒカリ	県内作付面積最大。品質、食味極良。
2	くまさんの輝き	熊本県新品種。品質はヒノヒカリより優れ、食味はヒノヒカリと同等以上の極良。特に粘りが強い。
3	華錦	醸造適性は良好。
4	やまだわら	炊飯米の粘りが強すぎず、外食・中食産業や冷凍米飯等の業務用に向く。

2.1.2 種麹

製麹に使用する種麹は、(株)樋口松之助商店製の塩麹・甘酒用種麹の甘雪3号を用いた。

2.2 試験1 異なる原料米における麹特性調査

2.2.1 製麹試験

原料米 250 g を洗米し、浸漬 (15°C、2h)、水切り、(15°C、2h) 及び蒸きょう (45分) を行った。その後、蒸米を広げ 35~38°Cまで温度が下がったところで種麹を約 62.5mg (25mg/100gあたり) 敷布し、2枚の布 (内側:パイレン製敷布、外側:木綿製さらし布) で包み、温度 32°Cで、飽和湿度に調整した恒温器内 (洗えてたためる発酵器 mini PF100、KNEADER) で保温した。20時間後に米の塊をほぐして温度を均一にし (手入れ1)、その4時間後に再度塊をほぐし (手入れ2)、容器 (ポリプロピレン製、W11×L11×D7 cm) に広げた。さらに4時間後3回目の手入れを行い、その際に飽和湿度調整のため恒温器内に設置した水を取り除いた。恒温器内に入れて45時間後に麹とし、麹を常温下で1時間広げ、熱を取り除いたものを試験に供した。

2.2.2 原料米成分分析及び吸水試験

原料米の成分組成の違いを調べるために、各原料米を粉碎機 (CYCLOTEC 1093 Sample mill、FOSS) で粉碎し、水分含量、粗蛋白質含量及び澱粉価を測定した。また、品種毎の特徴を調べるために、精米歩合90% (一般的な白米同等) の試料を用いてアミロース含量を測定した。水分含量及び粗蛋白質含量は、酒類総合研究所標準分析法⁶⁾に準じて測定した。デンプン価は過塩素酸抽出及びフェノール-硫酸法により測定した。アミロース含量は簡易ヨード比色法で測定した。また、吸水率は原料の米の重量と、原料米を浸漬及び蒸きょうした後の重量比から求めた。

2.2.3 麹の特性分析

麹の特性調査として酵素活性を測定した。 α -アミラーゼ (AAase)、グルコアミラーゼ (GAase)、酸性カルボキシペプチダーゼ (ACPase) の各活性はキッコーマン社製の醸造分析キット、酸性プロテアーゼ (APase) 活性は和光製薬株式会社製の醸造分析キットを用い、麹 1 g 当たりの活性量を 1 単位 (U) として求めた。また、各麹の味覚等への影響を調査するため、麹:水 = 2:5 の割合で混合し、保温 (58°C、15h)、遠心分離 (5000rpm、20min) を行った。上澄みをろ過した自己消化液を測定試料とし、Brix、グルコース含量及び遊離アミノ酸総量を測定した。Brix は Brix 計 (PAL-1、ATAGO) で測定した。

グルコース含量は 10 倍希釈した試料を液体クロマトグラフ (日本分光製) で測定した。遊離アミノ酸は 200 倍希釈した試料を高速液体クロマトグラフ (島津製作所製) で測定した。

【分析条件：グルコース】

カラム : Shodex Asahipak NH2P-50 4E
カラム温度 : 40°C
サンプル注入量 : 10μl
移動層 : 75%アセトニトリル
流速 : 1.0ml/min
検出器 : 示差屈折率検出器

【分析条件：遊離アミノ酸】

カラム : Kinetex 2.6μm EVO C18 100×3.0 mm
カラム温度 : 35°C
サンプル注入量 : 0.7μl
移動層 : 15mM KH₂PO₄-5mmol K₂HP0₄ (pH6.5)
流速 : 0.80ml/min
検出器 : 蛍光検出器 (励起 350nm、蛍光 450nm)

2.3 試験2 各麹を用いた県産農産物の発酵試験

2.3.1 原料

試験1で高い酵素活性を示した4品種の麹と、県産農産物2種を混合して発酵させたものを用いた。県産農産物は澱粉質を多く含むものとして、皮をむいて蒸したサツマイモペースト (品種: 紅はるか) を用い、また、澱粉質及び蛋白質を多く含む食品として皮ごと茹でた後に外皮と内皮を取り除き、フードプロセッサーで粉碎した県産落花生ペースト (品種: おおまさり) を用いた。

2.3.2 発酵試験

温度試験においては、農産物ペーストと水を同量加え、麹は農産物に対する重量割合が 30%になるように混合し、50~65°Cの温度帯で 20 時間保温した。配合割合では、農産物と水を同量加え、農産物に対する麹の重量割合を 30%及び 50%とした種類の条件で試験を行った。

2.3.3 発酵農産物の特性分析

発酵後の成分や味覚の違いを調査するため、色差、Brix 及びグルコース含量を測定した。蛋白質を多く含む落花生の発酵後試料については、併せて遊離アミノ酸含量を試験1と同様に測定した。

3. 結果および考察

3.1 試験1 異なる原料米における麹特性

3.1.1 麴原料米の成分及び吸水率の違い

各原料米の成分分析の結果を表2に示した。アミロース含量は品種によって違いが見られ、良食味米とされるヒノヒカリとくまさんの輝きは15.5～16.0%でほぼ同じ含量で、やまだわらは17.6%、華錦は18.2%でやや高かった。水分含量は、やまだわらを除く3品種において、異なる精米歩合でもほぼ同等で、やまだわらが低かったことから過乾燥が考えられた。粗蛋白質含量と澱粉価では、各品種において精米歩合と相関関係を示し、粗蛋白質含量では正の相関、澱粉価は負の相関関係を示した。玄米は外側から果種皮5～7%、胚芽2～3%、胚乳91～92%の割合で構成されており、胚乳はデンプンが大部分で、胚乳の外層の果種皮に接している糊粉層にはタンパク質、脂肪及びビタミンが多い⁷⁾ことから、粗蛋白質含量と澱粉価については、精米歩合による米の層の違いが影響していると推察された。

表2 原料米の成分組成一覧

品種	精米歩合(%)	アミロース含量(%)	水分含量(%)	粗蛋白質含量(%)	澱粉価(%)
ヒノヒカリ	75	16.0	12.3	5.1	80.7
	90		12.2	5.4	78.7
	95		12.3	5.8	74.6
	100		12.0	6.3	70.9
くまさんの輝き	75	15.5	12.8	5.1	80.0
	90		12.8	5.6	76.5
	95		12.7	5.8	75.1
	100		12.5	6.2	69.8
華錦	75	18.2	12.4	5.2	81.0
	90		12.3	5.5	76.4
	95		12.3	5.8	73.3
	100		12.4	6.2	68.1
やまだわら	75	17.6	11.7	5.0	79.5
	90		11.8	5.4	76.0
	95		11.7	5.7	73.7
	100		11.5	6.1	71.8

表3に各原料米の吸水率を示した。浸漬後及び蒸きょう後の吸水率は精米歩合によっていずれも大きく変化し、全ての品種とも75%が最も高く、90%及び95%では同等、100%は最も低い傾向がみられた。品種間では大きな違いは見られなかったが、精米歩合によって多少ばらつきがみられた。成分分析で水分含量の最も低かったやまだわらも他品種とほぼ同じ吸水率を示した。白米水分と吸水率の関係について、既報では白米の水分が1%増減すれば浸漬した後の吸水率が2.84%変動する⁸⁾との報告があるが、やまだわら品種では吸水率に影響はみられなかった。また、麹菌の増殖には蒸米吸水率33%以上が

最適である⁹⁾とされており、今回、精米歩合100%の試料はいずれも蒸きょう後の吸水率が21%～26%で他の精米歩合に比べて低く、麹菌の増殖に影響すると考えられた。

表3 製麹中の吸水率

品種	精米歩合(%)	浸漬後吸水率(%)	蒸きょう後吸水率(%)
ヒノヒカリ	75	34.1	41.3
	90	28.9	36.1
	95	29.5	34.7
	100	15.3	21.3
くまさんの輝き	75	33.2	41.4
	90	27.1	36.0
	95	28.1	35.5
	100	16.9	25.2
華錦	75	32.0	39.0
	90	27.3	33.3
	95	27.7	36.0
	100	17.5	26.2
やまだわら	75	32.2	37.4
	90	28.1	36.0
	95	30.2	37.8
	100	15.2	21.5

3.1.2 麹の特性調査

図1に、各原料米で製造した麹の酵素活性を示した。糖分解酵素であるAAase、GAase活性は、各麹とも精米歩合の数値が高くなるほど増加したが100%では低下した。品種では、精米歩合ごとにばらつきはあるが、AAase活性はくまさんの輝き及び華錦、GAase活性は華錦がわずかに高く、ヒノヒカリは他の3品種の麹より低かった。蛋白質分解酵素のACPase、APase活性は、品種差による大きな違いはみられなかつたが、全体的に精米歩合の数値が高くなるほど活性は増加する傾向を示した。ただし、やまだわら品種は精米歩合100%で低下した。

精米歩合の違いによる酵素活性の変化については水分の影響が考えられた。既報⁹⁾¹⁰⁾より、蒸きょう後の水分量により麹菌の増殖の遅れや、あるいは酵素生産は低水分含量で高くなる、など吸水率の製麹適性への影響が報告されている。表3においても、精米歩合の数値が低いほど蒸きょう後の吸水率が増加しており、澱粉のα化により酵素が分解しやすくなり、少量の酵素生産でも麹菌の増殖が可能になったことが酵素活性の低下の要因であると推察された。精米歩合100%では、米の表面が硬く、麹菌の増殖や破精込みが悪く酵素活性が低下したと考えられたが、蛋白質分解酵素のACPase、APase活性では、米の外側の糠層などには蛋白質など基質濃度が高いた

め酵素活性は増加したと考えられた。吸水率が同程度であった 90% と 95% については、95% の方が麹の増殖に必要な栄養分が豊富に含まれた糠層が多いため、最も高い酵素活性を示したと考えられた。

糖分解酵素の AAase、GAase 活性における品種差について、既報¹¹⁾ではアミロース含有量が高い原料米を麹米とすることで、麹菌の酵素生産量が増加し、澱粉の消化が速くなることが示唆されており、4 種の中でアミロース含有量が高かった華錦の活性が高かったと考えられた。また、アミロース含有量が同程度であったくまさんの輝きとヒノヒカリについては、原料米のタンパク質組成の構成比は品種によって大きく異なり、構成比が AAase、GAase、APase の生産に大きく影響する¹²⁾との報告もあり、蛋白質の組成の違いなども、製麹時の菌の生育や酵素活性に影響すると考えられた。

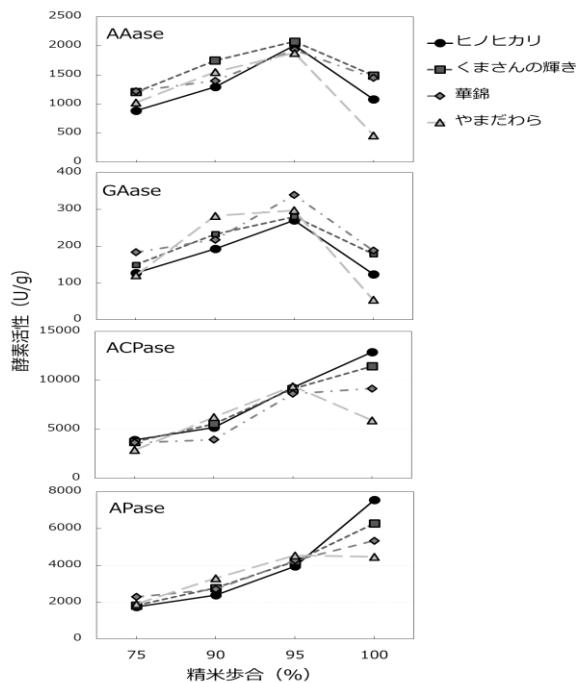


図 1 各品種及び精米歩合の原料米の麹の酵素活性

麹本来の味覚等の特徴として、表 4 に各麹の自己消化液の分析結果を示した。糖化に関して、Brix は精米歩合が 75% から 95% と上がるに伴い高くなり、100% では著しく低くなる傾向があり、糖分解酵素である AAase、GAase の活性と類似した。グルコース含量は Brix 値の変化と異なり精米歩合 90% の時に最も高かった。遊離アミノ酸は、精米歩合が 75% から 95% になるにつれて増加したが、100% では低くなり、蛋白質分解酵素である ACPase、APase 活性変化とは異なっていた。品種では、全体的に大きな違いはみられなかったが、Brix はくまさんの

輝き、遊離アミノ酸はやまだわらが高い特徴がみられた。

Brix はショ糖、果糖及び転化糖など様々な短糖成分を総合して測定した値で、 α -アミラーゼ及びグルコアミラーゼは澱粉を短糖まで分解することから酵素活性に伴って Brix 値も変化し、麹の中でも活性が高かったくまさんの輝きは Brix 値が高かったと推察した。グルコース含量は酵素活性の強さと異なり、精米歩合 95% では澱粉を分解するために麹菌は 90% 米よりも酵素を多く生成するが、麹菌はその分解物を栄養源として増殖するために多くのグルコースが消費されたことにより、グルコース含量は 90% が高くなかったと考えられた。遊離アミノ酸含量について、精米歩合 100% の時は著しく低下していたことから、米の外層に蛋白質やその他成分など基質を多く含み、分解するための酵素が多く生産されたが、増殖に必要な水分量の不足等により麹菌の増殖や破精込みが悪く、分解が難しく低下に繋がったと考えられた。

麹を用いて発酵させる場合、麹自体の味も影響するため、甘みの強さでは精米歩合 90% 及び 95%、旨味成分等に繋がる遊離アミノ酸は 95% が高くなり、100% では甘みや旨味も少なく発酵には適さないと考えた。また、酵素活性の強さが味覚に関する成分含量にある程度影響するため、甘みや旨味など好ましい味に関与する酵素活性が強い品種を用いることが、発酵製品の味覚にも影響すると推察された。

表 4 各麹の自己消化液の特性評価

品種	精米歩合 (%)	Brix (%)	グルコース含量 (mg/ml)	遊離アミノ酸含量 (mg/ml)
ヒノヒカリ	75	18.1	158.3	3.86
	90	18.9	199.0	5.08
	95	19.9	171.6	7.87
	100	7.8	52.3	5.30
くまさんの輝き	75	19.6	164.6	4.66
	90	20.1	171.7	5.13
	95	20.3	162.8	7.04
	100	11.6	84.6	5.41
華錦	75	18.9	165.3	4.73
	90	18.9	172.2	5.42
	95	20.0	164.7	7.90
	100	10.5	74.2	6.09
やまだわら	75	17.6	157.4	5.36
	90	19.6	172.9	6.37
	95	19.2	159.3	7.92
	100	5.3	37.3	3.95

3.2 試験 2 各麹を用いた県産農産物の発酵

3.2.1 発酵条件（温度）の検討

農産物を麹によって発酵させた際の特性を調査するため、試験 1 の結果より、酵素活性が高く、麹特性評価で糖やアミノ酸の数値が高かった精米歩合 95% の 4 品種の米麹を農産物の発酵試験に用いた。発酵にあたり酵素が働く最適な温度帯を検討するため、食中毒菌の発育至適温度帯が 20~50°C¹³⁾、蛋白の変性が起き、酵素失活する温度は 60°C 以上であることを考慮し、50°C から 65°C の間で 5°C ごとの温度帯で農産物を発酵させた。酵素の糖化作用によって生じた糖を Brix 値で表したものを見ると、サツマイモの場合、やまだわらを除いた 3 品種で 55°C が最も高く Brix 値はほぼ等しかった。やまだわらは 55°C と 60°C で Brix 値はほぼ等しく、いずれの温度帯よりも高い Brix 値を示した。一方、落花生の場合、最も Brix 値が高かったのはヒノヒカリの 50°C であり、ついで、ヒノヒカリ、華錦及びやまだわらのいずれも 55°C でほぼ等しく、華錦、及びやまだわらは 55°C 以外の温度帯での Brix 値は非常に低い値を示した。くまさんの輝きは 50°C から 60°C の 3 温度帯の Brix 値はほぼ等しかった。サツマイモ及び落花生において、各品種の米麹で Brix 値が高い傾向みられた 55°C を発酵温度とした。

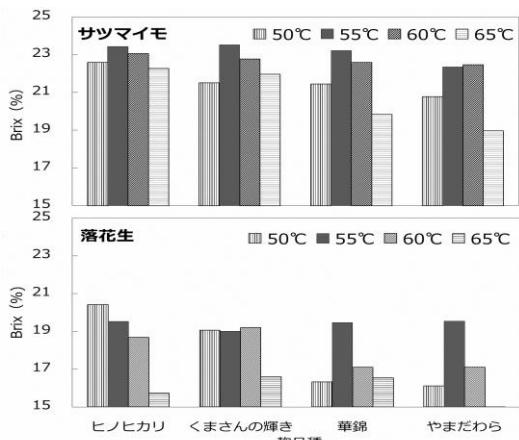


図 2 異なる発酵温度における Brix 変化

3.2.2 異なる配合における特性評価

農産物重量に対して各米麹の配合割合を 30% 及び 50% 混合し、発酵させた時の製品の影響について調査した。発酵後の製品を図 3 に示し、製品それぞれの明度 L* と彩度 C* の関係を図 4 に示した。各麹では品種ごとに色差に違いがあり、華錦は L* 値が高く白みが強く、やまだわらは C* 値がやや高く色みが強い特徴がみられた。サツマイモでは、農産物単体よりも麹と発酵させることで L* 値、C* 値が高くなり、麹

の配合が多いほど明るさと色みが強い傾向が見られた。落花生では、農産物単体と比較して、麹の配合割合を増加しても、L* 値では変化がみられなかったが、C* 値は増加し色味が増す傾向が見られた。

C* 値の増加については、発酵により生成された糖やアミノ酸によるメイラード反応によって、赤みや黄色みが増す色味に変化に繋がったと考えられる。

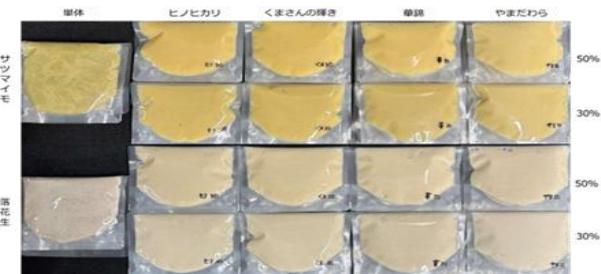
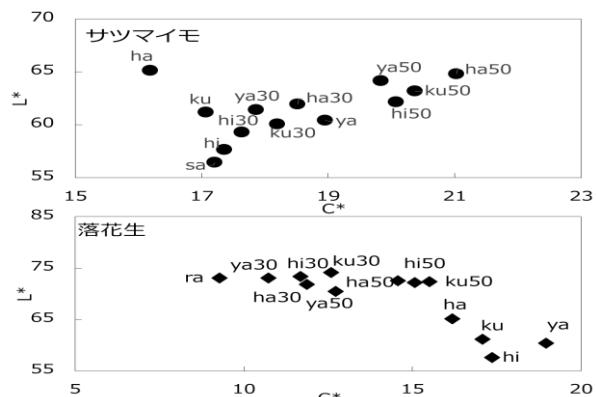


図 3 各農産物と麹の発酵後の試料



※hi:ヒノヒカリ、ku:くまさんの輝き、ha:華錦、ya:やまだわら、sa:サツマイモ、ra:落花生
数字は麹の配合割合を示す。

図 4 各麹による発酵後の色差

表 5 に各発酵農産物のグルコース含量及び Brix を示した。サツマイモ単体では、グルコース含量は 18.5mg/g、Brix は 20.4% であったのに対し、麹 30% 混合物の発酵後では、グルコース含量 161.5~169.7mg、Brix は 23.7~23.9%、50% 混合物ではグルコース含量 189.1~193.9mg、Brix 26.7~28% となり、農産物単体と比較してグルコース含量及び Brix が増加し、麹の糖分解酵素によって農産物に含まれていた澱粉質が分解されたことがわかった。また、麹量を多くすることでもグルコース含量及び Brix は増加し、食味の際の甘みが増加すると考えられ、落花生でも同様に増加の傾向を示した。各麹の中でも、華錦及びくまさんの輝きを作用させた場合、グルコース含量が高い傾向がみられ、やまだわらでは他の 3 品種と比較してわずかに低い値を示した。グルコースは GAase の作用により生成するため

華錦及びくまさんの輝きでは図1で示されたようにGAase活性がほかの品種より高く、発酵後のグルコース含量にも影響したものと考えられる。

図5には落花生の発酵物の遊離アミノ酸含量を示した。落花生単体と比較して発酵後は著しく増加し、落花生発酵後のグルコースやBrixと同様に、麹の配合量が多いほど蛋白質の分解が進み、アミノ酸含量が増加した。

表5 発酵後のBrix及びグルコース含量変化

	配合割合 (%)	グルコース (mg/g)	Brix (%)
サツマイモ	単体	18.5	20.4
	30	161.5	23.7
	50	189.4	27.7
	30	166.8	23.9
	50	192.2	28.0
	30	169.7	23.9
	50	193.9	27.2
	30	164.1	23.7
	50	189.1	26.7
	落花生	N.D	6.7
落花生	ヒノヒカリ	30	84.7
	ヒノヒカリ	50	117.8
	くまさんの輝き	30	82.7
	くまさんの輝き	50	122.7
	華錦	30	98.9
	華錦	50	121.8
	やまだわら	30	82.8
	やまだわら	50	115.0
	やまだわら		23.8

※N.D: 検出限界以下

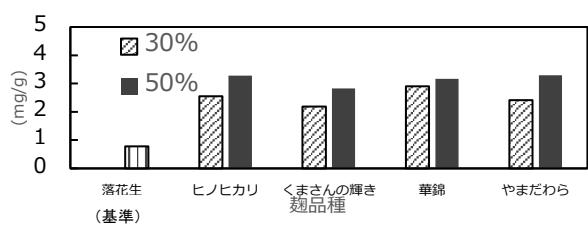


図5 遊離アミノ酸含量(落花生)

4. おわりに

原料米の違いによる麹特性への影響及び各米麹の発酵による農産物(サツマイモ、落花生)への影響を調べた結果、以下のことことが明らかになった。

品種及び精米歩合の異なる原料米条件で製造した麹の酵素活性の特性は、精米歩合の影響による増減の変化が大きく、糖分解酵素では精米歩合95%、蛋白質分解酵素では精米歩合100%が高くなり、原料米の吸水率や基質濃度が影響していると考えられた。各品種間では変化の傾向は類似していたが、糖分解酵素では品種によって活性の強さに違いがみられ、原料米のアミロース含量やタンパク質組成など

成分の違いが影響していると考えられた。これらの酵素活性値の高さは、各麹の自己消化液の成分含量へ影響し、Brixやグルコース含量など甘みの強さでは精米歩合90%及び95%、旨味成分等に繋がる遊離アミノ酸は95%が高くなることがわかった。

精米歩合95%の麹4品種で農産物を発酵させた場合、発酵温度は55°Cが最も糖化が進み最適であった。発酵農産物の特徴では、色差は農産物単体と比較して、麹の配合量が多くなるほどサツマイモでは明度及び彩度、落花生でも彩度が高くなり色味が増すことがわかった。Brix、グルコース含量及び遊離アミノ酸含量の成分においては、麹の配合量が多いほど含有量が高くなった。最適な発酵温度や配合を行うことで、農産物単体では得られない発酵ならではの色調や甘み、旨味等を生じ、目的とする新しい製品開発に活用できる可能性が見出された。

参考文献

- 1) にっぽんの発酵食品、農林水産省、p. 5, 2023.3
- 2) aff, 農林水産省, vol. 622, No. 11, 2022.11
- 3) 増補改訂最新酒造講本、財団法人日本酒造協会、p. 8, 1996
- 4) 増補改訂最新酒造講本、財団法人日本酒造協会、p. 3, 5, 1996
- 5) 主要農作物奨励品種特性表、熊本県、pp. 3-4, 2023
- 6) 酒類総合研究所標準分析法、独立行政法人酒類総合研究所、pp. 102-1-102-5
- 7) 増補改訂最新酒造講本、財団法人日本酒造協会、p. 37, 1996
- 8) 熊谷知栄子、黒柳嘉弘、野白喜久雄、清酒原料白米の吸水に関する研究(第1報)清酒原料白米の水分と吸水率の関係、日本醸造協会誌、Vol. 71, No. 9, p. 71, 9, 1976
- 9) 小林健、もう一つの並行複発酵-製麹工程、日本醸造協会誌、Vol. 104, No. 10, pp. 726-727, 2009
- 10) 農家が教える発酵食の知恵、農文協、pp. 164-167, 2010
- 11) 伊藤俊彦、藤原淳一、野口巧実、藤田直子、橋爪克己、難消化性米が清酒製造へ及ぼす影響、秋田県立大学ウェブジャーナルB, vol. 4, p. 127, 2017
- 12) 岩野君夫、中沢伸重、伊藤俊彦、高橋仁、上原樹、松永隆司、清酒麹の酵素活性に及ぼす原料米タンパク質組成の影響、日本醸造協会誌、Vol. 96, No. 1, 2, p. 858, 2001
- 13) 大量調理施設衛生管理マニュアル、厚生労働省、p. 4

県特産柿 ‘太秋’ 軟化果の早期判別技術及び軟化果のゲル化特性に関する研究

小田明子*・佐藤崇雄**・水上浩之**・藤野加奈子***・野田孝博****・深嶋ひとみ**

* 食品加工技術室（現：県北広域本部鹿本地域振興局農業普及・振興課）、** 食品加工技術室、

***食品加工技術室（現：産業技術センター技術交流企画室）、

****食品加工技術室（現：農業研究センターアグリシステム総合研究所）

Study on the Discrimination Technology and Gelling Characteristics of The Softened Persimmon ‘Taishu’ Kumamoto Prefecture’s Specialty Products,

ODA Akiko*, SATOH Takao**, MIZUKAMI Hiroyuki**, FUJINO Kanako**,

NODA Takahiro*** and FUKASHIMA Hitomi**

県特産柿 ‘太秋’ の流通段階における早期軟化を低減するため、非破壊 X 線分析装置 EDX を用いて含有無機成分を測定することにより早期判別が可能かどうか検証した。収穫直後の EDX 調査において Ca と Ca/Fe で正常果が早期軟化果に比べ有意に大きいという結果が得られ、MP-AES 分析においても同様の傾向が認められたことより、この指標が早期軟化果判別に有効と考えられた。実際、EDX 測定における Ca/Fe 値が 4.064 以上の時には全体の 90% が正常果であることが示された。また、‘太秋’ 柿の高付加価値化として、柿ピューレのゲル特性について試験を行った結果、軟化果、正常果とともに 80°C で加熱するとゲル化し、低 pH 下ではゲル化しなかった。またカルシウムを一定量添加すると硬さは増加し、中性カルシウムでは種類によらずゲル化の傾向は同じであった。pH 無調整の場合、いずれの試験においても軟化果のゲルの方が硬かったことから、軟化果ペーストはゲル状製品として加工活用に期待できると考えられる。

1. はじめに

カキ ‘太秋’ は、農林水産省果樹試験場安芸津支場（現独立行政法人 農業・食品産業技術総合研究機構果樹研究所ブドウ・カキ研究拠点）で育成された極めて大玉の甘ガキ品種である（1995 年種苗登録）。既存の品種と比較し、果肉はサクサクとした食感で軟らかく、多果汁で糖度も多いなど優れた特性を持つ¹⁾。一方で果実収穫後の早期軟化が問題となっており、出荷後の流通段階で軟化すると商品性を損なう²⁾ことから産地の信用失墜の要因となる³⁾。仮に出荷段階で早期軟化果の判別が可能となれば、商品価値や産地のブランド力向上につながるうえ、早期軟化果の効率的な加工利用にもつながることが期待できる。

これまで、軟化発生樹と健全樹の果肉中無機成分含量の違いを指摘した報告⁴⁾や、適熟果と過熟果の無機成分の違いの報告⁵⁾、また Mn の土壤施用による樹上軟化発生抑制効果を検証した報告⁶⁾があるが、いずれも破碎サンプルから無機成分を調査したものであり、破壊分析による分析では出荷果実への適応は困難である。

本研究では、果実軟化を出荷時点で判定可能とすることを目的に、太秋柿の無機成分量を非破壊分析と統計解析によって評価し、早期軟化の判別技術について考察を行った。

併せて、廃棄される早期軟化果の高付加価値化（有効活用）が求められていることから、加工利用のための柿ピューレのゲル化特性について試験を行った。柿加工の分野において、柿ピューレは加熱温度により流動性や硬さ、色彩が変化することが示されている^{7), 8), 9)}。また、加熱のみでなく未加熱の柿ピューレに牛乳を加え攪拌し冷却すると凝固する^{10), 11)}ことから、柿ピューレのペクチンはカルシウム結合により凝固する低メトキシルペクチンであると予想できる^{12), 13), 14)}。‘太秋’ 柿の軟化果と正常果をそれぞれ柿ピューレにし加熱したところ、両ピューレとも凝固することを予備試験により確認した。

そこで、柿ピューレを加熱した際のゲル物性について、加熱温度の影響、カルシウム添加量の影響、pH の影響、カルシウム添加下の pH の影響、カルシウム剤の影響の 5 種の試験を行い、軟化果と正常果ピューレの物性を比較し評価した。

2. 材料および方法

2.1 判別技術確立試験

2.1.1 供試材料

令和 5 年（以下 R5）は JA 上益城管内の農家から外見上

正常な果実40果、令和6年（以下R6）は同農家から同園の果実60果、JA熊本うき管内の農家から52果を入手し、試験に供した。

2.1.2 非破壊測定方法

まず収穫日翌日から4日目まで、エネルギー分散型蛍光X線分析装置（SHIMAZU製EDX-7200、以下EDX）を用いて収穫直後の無機元素を測定し、EDX測定前後は20°Cで貯蔵した。収穫日から10日以内に軟化した果実を早期軟化果、それ以外の果実を正常果とした。

測定条件は、管電圧:15 kV (Na-Sc), (S-Ca), 50 kV (Ti-U)、コリメーター:10mmφ、1次フィルタ:5種(なし、#1, #2, #3, #4)、積分時間:60秒×5Ch、雰囲気:大気とした。

2.1.3 破壊測定方法

破碎サンプルによる無機成分分析は、マイクロ波プラズマ原子発光分光分析装置（アジレントテクノロジー4210MP-AES、以下MP-AES）を用いて測定した。サンプルは、R5は早期軟化果5果と正常果5果、R6はJA上益城管内産の早期軟化果4果と正常果5果、JA熊本うき管内産早期軟化果5果と正常果5果を供した。早期軟化果は収穫後7日目までに軟化した果実、正常果は収穫後14日目でも軟化しなかった果実を用いた。

各果実を皮部分と果肉部分に分け、それぞれホモジナイズして測定まで-40°Cで保管した。

試料調製は、それぞれの果実ペースト10gを精秤し500°Cで灰化後、1%硝酸で溶解した溶液をメスアップし、メンブランフィルター(0.45μm)を通して分析試料とした。

2.1.4 統計解析

分析結果はそれぞれ統計解析を行い、早期軟化果と正常果の2つの集団の平均値についてt検定を実施し、p<0.05の場合に有意な差があるとした。

2.2 ゲル物性評価試験

2.2.1 供試材料

物性評価に用いた試料は、軟化果は熊本県内の‘太秋’柿生産者および熊本県農業研究センター果樹研究所から入手したものを使用し、試験に用いるまで-40°Cで保管した。柿ピューレは、丸ごと冷凍したそれぞれの柿を半解凍後、皮、ヘタ、種を除去し、果肉をカットした後、Vitamix社製のABSOLUTE3を用いて8,000rpmで3分間ホモジナイズして調製した。その後-40°Cで保管した。

2.2.2 加熱温度の影響

軟化果および正常果それぞれのピューレを、ピューレ:純水が9:1(w/w)の割合で純水を添加し攪拌した後、ポリ

スチレン製の六角バランストレイ(容量10ml)に10g充填した。トレイをさらにポリスチレン製のバランスディッシュ(容量110ml)に入れ、アルミホイルで蓋をして、スチームオーブン(北沢産業(株)製マルチクッカーKEMT-623)を用いスチーム100%、加熱温度50、60、70、80および90°Cでそれぞれ30分加熱した。比較対象として無加熱区を設けた。その後、クリープメーター(株)山電製RE2-3305B)で破断応力を測定した。

以下の試験はいずれも加熱温度試験と同様に調製し、同加熱条件で実施した。

2.2.3 カルシウム添加量の影響

カルシウム添加剤として塩化カルシウムを使用した。塩化カルシウムの最終濃度が0、0.05、0.1、0.2および0.5% (w/w)になるように調製した塩化カルシウム水溶液を作成し、ピューレ:塩化カルシウム水溶液=9:1(w/w)で混合および攪拌した後、トレイに充填し加熱処理した。

2.2.4 pHの影響

果実ピューレ90gに、塩酸および水酸化ナトリウム水溶液で、pH3.5、4、5、6および6.5になるように調製した後、それぞれに純水を加え100gにした。比較として、純水のみを添加したpH無調整区を設けた。それぞれトレイに充填し加熱処理した。

2.2.5 カルシウム添加条件におけるpHの影響

カルシウム添加条件として、塩化カルシウム濃度が全体の0.1%になるように、果実ピューレ90gに塩化カルシウム水溶液を添加し、塩酸または水酸化ナトリウム水溶液でpHが3.5、4、5、6および6.5になるよう調製した後、純水を加え100gにした。比較として、塩化カルシウム水溶液のみを添加したpH無調整区を設けた。トレイに充填し加熱処理した。また、加熱後のゲル状態を調べるために、内径15mm高さ180mmの試験管にピューレを10g入れ、アルミ製の蓋をして同様に加熱処理した。試験管を放冷した後倒置し、30分後に流動性を確認した。

2.2.6 カルシウム剤の影響

カルシウムの種類によるゲル化の違いをみるため、塩化カルシウム、乳酸カルシウム、硫酸カルシウム、水酸化カルシウムを用いた。それぞれのカルシウム剤はカルシウム濃度 8.1×10^{-4} mol/gの水溶液を調製し、果実ピューレ:水溶液を9:1 (W/W)の割合で混合した後、トレイと試験管に充填し、同条件で加熱処理した。比較として、純水のみ添加のカルシウム無添加区を設けた。

3. 結果および考察

3.1 判別技術確立試験

3.1.1 EDX 測定による判別

R5 に供試したサンプル 40 果のうち早期軟化果は 22 果 (55.0%)、正常果は 18 果であった。R5 のサンプルで早期軟化果と正常果で有意差のあった元素は、Mn と Zn であった。また、Mn/Fe、Zn/Ca で、有意差が認められた(データ省略)。

R6 に供試したサンプル 112 果のうち、早期軟化果は 25 果(22.3%)で、JA 上益城産では 60 果中 4 果(6.7%)、JA うき産では 52 果中 21 果(40.4%)であった。R6 の各元素の比較では Ca 含量で最も有意な差が認められた(データ省略)。さらに、Ca を各元素で除した場合、Ca/Fe でさらに低い P 値を示した(データ省略)。R5 と R6 を合わせたサンプル(152 果)では、K、Ca、P それぞれで有意差が見られ(表 1)、元素比では、Zn/Ca、Ca/Fe、Fe/K、Fe/Ca、Fe/P で有意差が見られた(表 2)。また、元素比のうち平均値の差が最も大きいのが Ca/Fe であった。

これらの結果から総合して、無機元素では R6 および R5 + R6 で有意差が認められた Ca、元素比では Ca/Fe が早期軟化果判別の指標として利用可能ではないかと推察した。2 つの指標の分布を図示した場合、Ca 実測値強度、Ca/Fe 値のいずれにおいても、正常果が早期軟化果より高い値の個体が多い分布が示された(図 1, 2)。すなわち、Ca 実測値強度、または Ca/Fe 値が高い場合は、正常果の割合が早期軟化より高いことが示唆されたわけである。

以上の結果より Ca/Fe の指標を用いて、本実験集団における早期軟化柿の判別の有効性を図 3 に示した。図において Ca/Fe の高い上位 25%、つまり Ca/Fe 値が 5.293 以上の個体では 98%が正常果で、4.064 以上の個体は全体の 90%が正常果であることが示された。また、下位の 25%、Ca/Fe 値が 3.241 未満の個体 38 果においては、早期軟化果は 19 果であり、その割合は 50%であった。

表 1 実測値による早期軟化果と正常果の平均値の比
(R5+R6)

	K	Ca	S	P	Cl	Si	Mn	Fe	Zn	強度(cps/μA)
早期軟化果	6.8475	1.1631	0.0626	0.1128	0.0478	0.0053	0.3556	0.3313	0.0169	
正常果	7.3084	1.3270	0.0748	0.1236	0.0476	0.0047	0.3815	0.3068	0.0175	
t検定p値	0.0103	0.0024	0.4926	0.0013	0.9640	0.7427	0.6750	0.2004	0.3025	

表 2 早期軟化果と正常果で有意差が確認された元素比
(R5+R6)

	Zn/Ca	Ca/Fe	Fe/K	Fe/Ca	Fe/P
早期軟化果	0.0155	3.7970	0.0493	0.3089	3.0574
正常果	0.0136	4.9952	0.0424	0.2418	2.5111
t検定p値	0.0095	0.0315	0.0131	0.0019	0.0064
平均値の差	0.0019	1.1982	0.0069	0.0671	0.5464

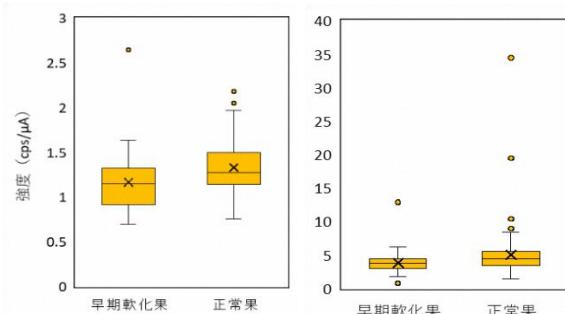


図 1 Ca 実測値強度の比較

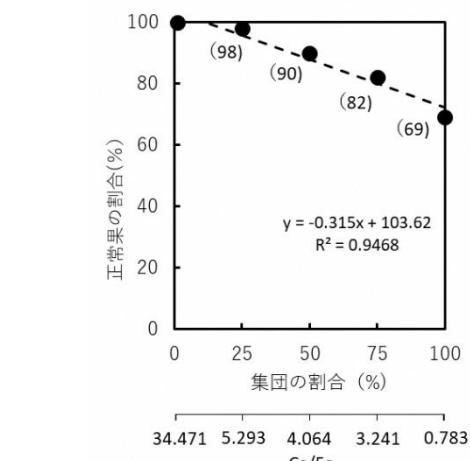


図 2 Ca/Fe の比較

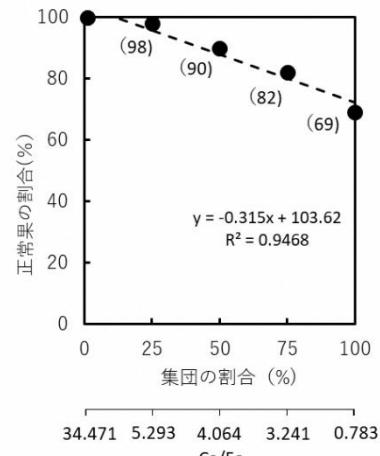


図 3 Ca/Fe と正常果割合の関係

図 1~3 の供試集団は R5~6 採取の正常果 105 個体、早期軟化果 47 個体の集団 (n=152)

収穫後室温保存下で 10 日以内に軟化したものを早期軟化果、それ以外を正常果とした。

図 3 における括弧内の数値は集団に含まれる正常果の割合を示す。

3.1.2 MP-AES による測定

EDX による非破壊分析との関連性を確認するため、MP-AES による破碎サンプルを用いた成分分析を行った。EDX 分析では果実の表皮部分の測定になるため、MP-AES 分析では果肉と果皮の両者について分析を行った。

MP-AES の測定結果を表 3 および表 4 に示した。表 3 に示すように、R5 では果実部に Mg、Ca、Fe と元素比 Mn/Fe にそれぞれ有意が認められ、皮部においては Mg、Mn と Mn/Fe に有意差が認められた。一方、R6 では果実部、皮部ともに Ca、Zn、Mn および Mn/Fe、Ca/Fe に有意差がみられ、年次間で元素量の傾向が異なっていた(表 4)。

R5 と R6 の両方の分析結果を総合して評価した場合、果実部では Mg、Ca、Zn、Mn および Mn/Fe、Ca/Fe で有意差が認められ、皮部では Ca、Zn、Mn および Mn/Fe で優位差が認められたが、Ca/Fe では認められなかった(データ省略)。MP-ADS による破碎試料からの無機成分の分析結果は、EDX

による非破壊分析の結果とは必ずしも一致しなかった。

表3 早期軟化果および正常果の果実と皮の無機成分含有量比較 (R5)

	mg %					
	Mg	Ca	Fe	Mn	Mn/Fe	Ca/Fe
果実	早期軟化果	7.582	7.142	0.126	0.143	57.802
	正常果	4.576	5.697	0.094	0.152	61.917
皮	t検定p値	0.00043	0.00029	0.00194	0.41369	0.00448
	早期軟化果	10.886	17.984	0.128	0.221	1.744
	正常果	7.384	16.316	0.127	0.278	2.266
	t検定p値	0.01357	0.21122	0.95648	0.04067	0.03535
						0.23479

表4 早期軟化果および正常果の果実と皮の無機成分含有量比較 (R6)

	mg/%							
	Mg	Ca	Zn	Fe	Mn	Mn/Fe	Ca/Fe	
果実	早期軟化果	5.809	5.377	0.019	0.101	0.141	1.426	54.880
	正常果	6.135	7.166	0.023	0.096	0.312	2.939	78.372
皮	t検定p値	0.11141	0.00001	0.00049	0.40505	0.00772	0.00230	0.00023
	早期軟化果	8.500	16.722	0.052	0.225	0.398	1.921	83.971
	正常果	8.735	23.022	0.065	0.199	0.820	3.760	119.522
	t検定p値	0.60211	0.00009	0.00013	0.22209	0.01707	0.01169	0.00101

3.2 ゲル物性評価試験

3.2.1 加熱温度の影響

図4より、ピューレを加熱した場合のゲルの破断応力は、軟化果、正常果いずれも加熱温度が高くなるほど大きくなり、80°Cで最大値を示した。90°C区では加熱温度が高すぎて、均一なゲル形成が難しく破断応力に差が生じ 80°Cよりも低下した。また、無加熱区では破断応力は0付近で、50°C加熱区でも非常に低かった。これは、無加熱のためゲル化しなかったこと、及び加熱温度が低くゲル化が不十分だったためと考えられた。軟化果と正常果を比較した場合、60°Cから 80°Cの温度帯で軟化果の方が破断応力は大きかった。

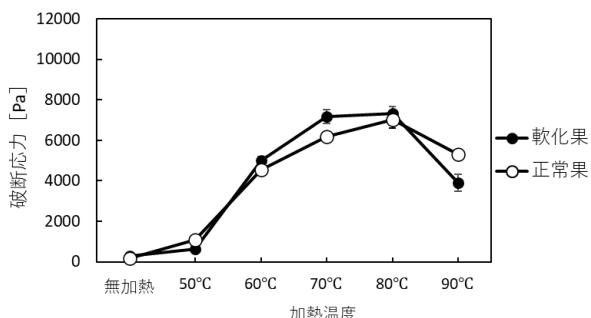


図4 加熱温度の違いによる破断応力 (10%加水)
※縦棒は5回測定の標準偏差を示す

柿は成熟するに従って、含まれる酵素のひとつであるペクチンメチルエステラーゼ(PME)の活性が増加すると報告されている^{15), 16)}。すなわち、軟化するに従い PME の影響

を受け、柿ペクチンを構成するガラクトロン酸のカルボキシル基に結合しているメチル基が外れることにより、低メトキシルペクチンが増加し、カルシウム結合によるゲル化を引き起こしやすヶ月に変化する^{12), 17)}。つまり軟化果ではペクチンの低メトキシル化が生じているため、正常果より破断強度が高いと推察された。また、加熱温度80°Cで最もゲル破断強度が高くなった理由として、既報^{16), 18)}にあるように 60~70°Cで活性化する PME の影響が大きいことが考えられる。実験で使用した柿ピューレ(無加熱)は、時間の経過とともに pH が下がることが確認されていることから、柿の PME によりメチル基が外れてカルボキシル基が出現したことによると考えた。

3.2.2 カルシウム添加量の影響

濃度の異なる塩化カルシウムを添加し、加熱した場合のゲル強度の変化を図5に示した。図より塩化カルシウム濃度0.1%添加区で、軟化果、正常果とも最大の破断応力を示した。また、正常果と軟化果を比較すると、カルシウムの添加量にかかわらず軟化果の破断強度が正常果よりも高かったことから、軟化果に含まれるペクチンがカルシウムと強固に結合した可能性が示唆された。添加された塩化カルシウム濃度が高くなると、低メトキシルペクチンとカルシウムとの結合によりゲル化は進むが、一定濃度を超えると、分子間の会合が進み分子量は増大する一方分子の広がりが縮小するため¹²⁾、逆にゲル硬度が低下したものと思われた。

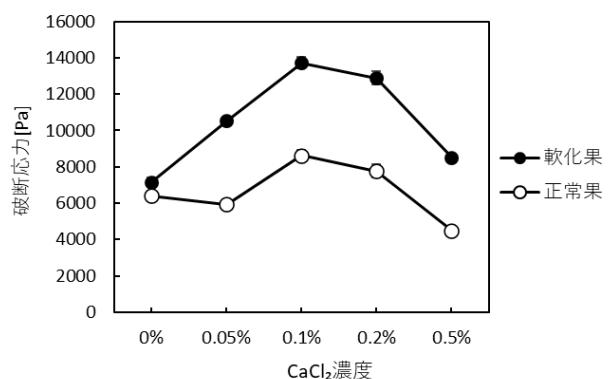


図5 カルシウム濃度の違いによる破断応力の変化

3.2.3 pH の影響

図6にpHの変化に伴うゲル強度の変化を示した。軟化果、正常果とともに、pH4以下では加熱してもゲル化せず、破断応力も0付近を示した。これは、pH調製で用いた塩酸によりペクチンが加水分解されたため¹⁹⁾であると推察された。破断応力は、軟化果はpH6、正常果はpH6.5の無調製区で最大となった。しかし、軟化果、正常果いずれもそれ以上にpHを上げると、わずかな変化(pH6.5)で破断

応力が急激に低下した。

これは、水酸化ナトリウムの水酸基によりガラクツロン酸のカルボキシメチル基が加水分解されるうえ、カルボキシル基が遊離の状態になり、そこに豊富に存在するナトリウムが先に結合したためにカルシウムと結合できなくなったと考えられる。特に軟化果では、メチル基が外れたカルボキシル基が多く存在していたことから、ゲル化しなかったものと考えられる。

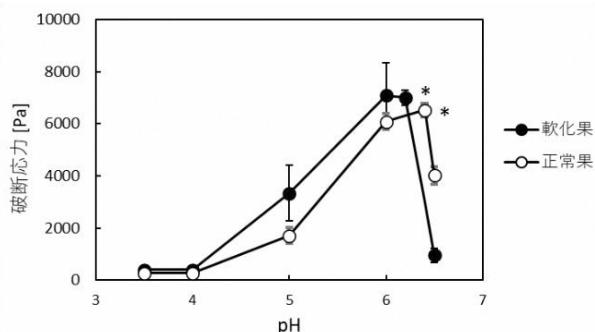


図6 pHの違いによる破断応力
(pHは試薬による調整後の値、Ca無添加、*pH無調製)

3.2.4 カルシウム添加下のpHの影響

図7に示したように、0.1%カルシウムを添加した場合、pHが下がると軟化果、正常果とともに破断応力は低下し、前述の結果と類似したが、pHが上がると軟化果では低下し、正常果では上昇した。これは、正常果はメチル基が結合しているガラクツロン酸が多く、メチル基離脱やけん化は進むものの、カルシウムの存在が多いため、メチル基が外れたカルボキシル基にカルシウムが結合する機会が多くなり破断応力が大きくなつたと考えられる。

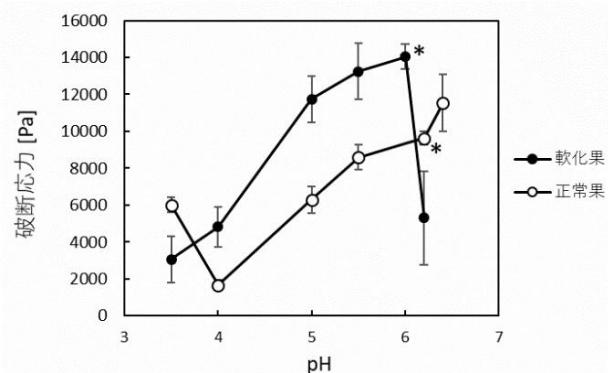


図7 Ca添加におけるpHの違いによる破断応力
(pHは試薬による調整後の値、Ca0.1%含有、*pH無調製)

ゲル性は、加熱区で軟化果も正常果も全てゲル化した(図省略)が、無加熱区では軟化果はpH3.5とpH6.5でゲル化し、正常果はpH3.5、4、5および6.4でゲル化した(図8)。

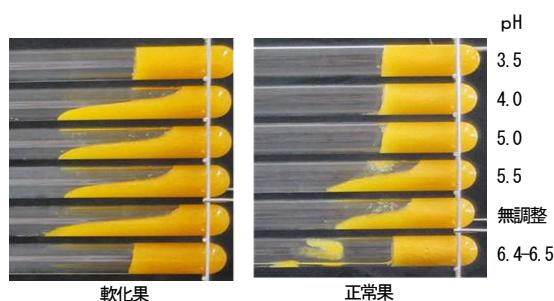


図8 Ca添加下でのpHの違いによるゲル性(無加熱)

3.2.5 カルシウム剤の影響

図9に示すように、軟化果と正常果の破断応力を比較するとカルシウム剤の有無に関わらず軟化果の破断応力が大きかった。また、カルシウム濃度が等しい塩化カルシウム(pH6.4)、乳酸カルシウム(pH6.8)、硫酸カルシウム(pH6.7)のそれぞれの水溶液を添加した場合、破断応力はいずれのカルシウム水溶液もpHが中性付近でほぼ等しいことから、同等の値を示した。一方、塩基性のカルシウム剤である水酸化カルシウム添加区は、中性付近を示すカルシウム剤を添加した試験区の約1.5~2倍の強度を示した。

ゲル性試験でも、加熱したものは全て凝固したが、非加熱のものは水酸化カルシウム区のみでゲル化し、他のカルシウム剤ではゲル化しなかつた(図10)。これは、水酸基によってカルボキシル基の水素イオンが外れ、そこに豊富に存在するカルシウムが結合することにより瞬時にゲル化したものと考えた。

これらの実験により、柿ペクチンはカルシウムによってゲル化する低メトキシルペクチンであり、さらに軟化果はPMEの影響により、正常果よりもメトキシル度が低い低メトキシルペクチンであると考えられる。既報¹⁹⁾にもあるようにメチル基を除いたペクチン酸は、pH3で分解率が増加することから、低メトキシルペクチンは低pHでペクチンが分解しやすくなるため、よりゲル化しにくいことが分かっている。

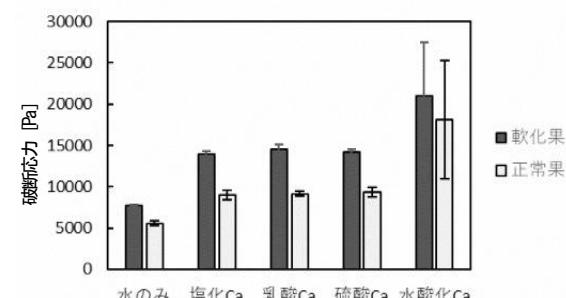


図9 カルシウム剤の違いによる破断応力



図10 カルシウム剤の違いによるゲル化性
左:軟化果 右:正常果
上:加熱 下:非加熱

4. おわりに

太秋柿の早期軟化果の判別において有意差が認められた無機成分のCaと成分比Ca/Feは、EDX分析、MP-AES分析のいずれにおいても正常果の指標になるとみられ、特にCaは植物における細胞間の結合を保ち強度維持の役目を担うペクチンゲルの形成に不可欠な無機元素²⁰⁾であることから、今回の試験においてもCa含有量及びCa/Feは早期軟化判別の指標として、蛍光X線分析で活用できる可能性が示されたと考える。

軟化太秋柿の加工利用のためのゲル化特性試験においては、軟化果のピューレを加熱して得られたゲルは、正常果ピューレを加熱して得られたゲルよりも破断応力が大きく、カルシウムを添加することでより強固なゲルが形成されることが明らかになった。また、pHを変化させた場合、pH6付近で高いゲル強度が得られることも明らかになったことから、軟化果のペースト(ピューレ)はゲル状製品としての加工利用が期待される。一方で、塩化カルシウムを0.1% (ゲル中濃度0.01%)以上添加した場合には、離水が確認されており、塩化カルシウム濃度の上昇に伴い離水も増加する傾向が認められたことから、離水の発生を抑制するためには、塩化カルシウムの適正な添加量の決定が必要であると考えられる。

参考文献

- 1) 山根弘康, 山田昌彦, 栗原昭夫, 佐藤明彦, 吉永勝一, 永田賢嗣, 松本亮司, 平川信之, 角谷真奈美, 小澤俊治, 角利昭, 平林利郎, 岩波宏, カキ新品種‘太秋’, 果樹試験場報告35, pp. 57-73, 2001
- 2) 熊本県農林水産部農業研究センター果樹研究所落葉果樹研究室谷口政弘, 中満一晴, カキ‘太秋’の収穫時期, 農業の新しい技術No. 566, 2006
- 3) 加久るみ子, 杉谷将洋, 大崎伸一, 熊本県におけるカキ‘太秋’の早期軟化果実の発生実態と成熟特性, 熊本県農業研究センター研究報告20, pp. 45-51, 2013
- 4) 梅野康行, 持田圭介, 倉橋孝夫, 竹下修, 板村裕之, カキ‘西条’における樹上軟化発生率の年次変動とマンガン含量の関係, 園芸学研究8(3), pp. 297-302, 2009
- 5) 平井俊次, 近藤民恵, 木下久, 甘柿と渋柿のミネラル組成の特徴, 飯田女子短期大紀要21, pp. 83-92, 2004
- 6) 持田圭介, 倉橋孝夫, 梅野康行, 板村裕之, Mnの土壤施用とpH調整によるカキ‘西条’の樹上軟化防止効果, 園芸学研究7(1), pp. 33-38, 2008
- 7) 赤浦和之, 加熱が‘カキ’西条熟柿ピューレの物性に及ぼす影響, 島根県立大学短期大学部松江キャンパス研究紀要54, pp. 91-96, 2016
- 8) 有福一郎, 大磯洋一, 梅林志浩, 中野陽, 特徴ある加工品開発を可能にする果実等の原料処理技術の開発(第1報)柿ピューレの加工工程の改善、鳥取県産業技術センター研究報告22, 2019
- 9) 鶴永陽子, 渋柿における新しい脱渋方法の開発とその作用機序の解明, 科研費助成事業報告書, 1版, 2020
- 10) 久木野睦子, 藤希望, 柿を用いたプリン様ゲルの調製における柿の品種の影響, 活水論文集66, 2023
- 11) 久木野睦子, 藤希望, 柿ピューレのゲル化現象, 日本調理学会研究発表要旨集, 2022
- 12) 川端晶子, 澤山茂, 鎌田俊雄, カルシウムイオンによる低メトキシルペクチンの会合機構について, 日本農芸化学会誌53(2), pp. 61-67, 1979
- 13) 平井俊次, 近藤民恵, 木下久, 甘柿と渋柿のミネラル組成の特徴, 飯田女子短期大学紀要21, 83-92, 2004
- 14) 真部孝明, ペクチン—その科学と食品のテクスチャー, 幸書房, 2001
- 15) 稲荷妙子, 友枝幹夫, 数種果実および野菜の硬さとペクチン分解酵素活性について, 家政学雑誌36(8), pp. 617-621, 1985
- 16) 吉岡博人, 果実・野菜組織の軟化とペクチン及びペクチン分解酵素, 日本食品工業学会誌39(8), pp. 733-737, 1992
- 17) 渕上倫子, 野菜の加熱とペクチン質, 日本調理科学会誌40(1), pp. 1-9, 2007
- 18) 渕上倫子, 野菜・果実のペクチン質に関する調理科学的研究, 日本家政学会誌65(9), pp. 479-491, 2014
- 19) 渕上倫子, ペクチン質の加熱分解に及ぼすpHの影響, 日本栄養・食糧学会誌36(4), pp. 294-298, 1983
- 20) 鹿内勇佑, 小林優, 神谷岳洋, 植物におけるカルシウムの機能欠乏症と耐性機構の分子メカニズム, 化学と生物60(12), pp. 651-658, 2022

アルミニウム合金ダイカスト基材上無電解 Ni-P めっきの 熱処理時間に伴う硬さ試験とスクラッチ試験

池田 朋弘* 宮崎 邦彦** 百田 寛***

Hardness Testing and Scratch Testing with Heat Treatment Time for Electroless Ni-P Plating on Aluminum Alloy Die Casting

by

Tomohiro IKEDA*, Kunihiko MIYAZAKI** and Hiroshi MOMOTA***

Electroless Ni-P plating is suitable for aluminum alloy die castings since the plating can be formed uniformly without being affected by the shape or the microstructure. Moreover, the hardness of the plating increases by heat treatment. In this study, the correlation between the hardness and the heat treatment time was investigated for the electroless Ni-P plating on the ADC12 substrate. The change in scratch characteristics was also examined with/without heat treatment of the plating. The samples were heat treated at 553 K~568 K for 0.9 ks~183.6 ks. Then, the samples were tested by Micro-Vickers hardness, scratch and indentation tests. The hardness of the plating reached its maximum value with the heat treatment time. The temperature dependency of the time to reach the maximum hardness was predicted by using Arrhenius type equation. When the plating reached maximum hardness, the hardness of the substrate was similar to that of as cast sample. However, the hardness of the substrate decreased with passage of the heat treatment time. In the scratch test and the indentation test, the plating was easily cracked with increasing in the hardness by the heat treatment. The critical load of the heat-treated samples also decreased in the scratch test. The results of these scratch test indicate that the hardening heat treatment of the plating does not necessarily have a positive effect on surface damage.

Key words:

Electroless Ni-P plating, Aluminum die casting, Heat treatment, Aging time, Scratch test

1 緒 言

無電解 Ni-P めっきは、素材形状や金属組織の影響を受け難く、均一な皮膜を作製し易いため、アルミニウム合金ダイカスト品に適用し易い表面処理方法のひとつである。無電解 Ni-P めっき皮膜の硬さは、めっきしたままの状態で P の含有量により 500HV~700HV 程度を示し、^{1), 2)}熱処理を施すと 900HV を超えるため、^{1), 2)}アルミニウム合金と比較して大幅に高硬度の皮膜が付与できる。

熱処理による無電解 Ni-P めっき皮膜の硬化は、処理温度と時間の影響を強く受ける。例えば 1 時間程度の熱処理の場合、400°C 程度で硬さが最大となることが知られている。^{3), 4)}しかし、温度毎の最大硬さに到達する時間は詳しく把握されていないため、設備更新、製造場所の変更、製品の炉内での配置変化などにより製品が加熱される実際の温度が変化した場合、皮膜の硬さの未達やばらつきの問題への対処が困難である。また、国内で使用されるダイカスト用アルミニウム合金のほとんどの割合を占める ADC12 は、時効硬化型合金であるため、過時効による基

材の硬さ低下のリスクがある。⁵⁾さらに、熱処理による皮膜の硬化は耐摩耗性などの向上が期待できるが^{1), 6)}、スクラッチ試験においては熱処理した皮膜が割れ易くなることが一部報告されている。⁷⁾ところで、スクラッチ試験については、表面機械特性に関する多くの情報が得られ、硬質皮膜の密着強さや各種材料のスクラッチ硬さの評価に適用されているが、^{8), 9)}めっき皮膜の評価においては未だ報告が少ない。

そこで、本研究では、ADC12 を用いたダイカスト材を基材とする無電解 Ni-P めっき皮膜の熱処理時間に関する指針を得るために、皮膜の最大硬さ到達時間に及ぼす熱処理温度の影響を調べた。また、皮膜の熱処理による基材硬さへの影響を調べた。さらに、熱処理時間に伴い硬化した皮膜をスクラッチ試験により評価した。

2 実験方法

供試材には、Table 1 に示す成分の 70 mm × 150 mm, 厚さ 2 mm の ADC12 ダイカスト材を基材とし、脱脂、ジン

† 原稿受理 令和5年6月9日 Received June 9, 2023 ©2024 The Society of Materials Science, Japan

* 正会員 熊本県産業技術センター 〒862-0901 熊本市東区東町
Kumamoto Industrial Research Institute, Higashimachi, Higashi-ku, Kumamoto 862-0901.

** (株)熊防メタル 〒861-8037 熊本市東区長嶺西
Kumaboumetal Co., Ltd., Nagaminenishi, Higashi-ku, Kumamoto 861-8037.

*** 熊本県産業技術センター 〒862-0901 熊本市東区東町
Kumamoto Industrial Research Institute, Higashimachi, Higashi-ku, Kumamoto 862-0901.

ケート処理後, Table 2 に示す無電解 Ni-P めっきが施された市販品を用いた。これを厚さはそのまま, 20 mm × 20 mm に切り出して試験片とした。熱処理は、セラミックス電気管状炉(アサヒ理化製作所, ARF-50M)を用いて、大気中にて保持温度を 553 K~568 K, 保持時間を 0.9 ks~183.6 ks の範囲で行った後、炉より取出し空冷した。このとき、温度は、試験片の近傍に接触しない位置で設置された K 熱電対により測定した。

処理した試験片について、マイクロビックカース硬さ試験、スクラッチ試験および圧痕試験を行った。マイクロビックカース硬さ試験は、皮膜表面より行い、基材の影響を考慮して試験力 10 gf で 9 点測定した平均値を硬さとした。供試材のめっき皮膜の厚さ 11 μm に対し試験力 10 gf での本実験における圧痕深さは最大 0.83 μm である。また、基材の硬さを測定するために、断面を樹脂包埋後、鏡面研磨し、試験力 500 gf にて 9 点測定して平均値を求めた。スクラッチ試験は、スクラッチ試験機(Anton Paar, RST3)を用い、圧子を試験片表面に押し付けて荷重を距離に比例して増加させながら引搔く荷重増加型の方法により行った。圧子はロックウェル C スケール(先端径 200 μm)を用いた。スクラッチ試験の条件は、大気中室温にて、圧子の移動距離を 3 mm とし、圧子による負荷の増加を 30 秒で 1 N~70 N とした。また、試験時、アコースティック・エミッション(AE)による皮膜の割れの観測も実施した。スクラッチ試験後、試験機に付属する光学顕微鏡を用いて 200 倍によりスクラッチ痕を観察し、試験開始位置から終了位置までのスクラッチ痕全体の写真を撮影した。本研究では、スクラッチ痕の光学顕微鏡観察において、基材が露出し始める荷重を臨界荷重と定義した。さらに、スクラッチ痕を走査型電子顕微鏡(日立ハイテク, TM400)により観察した。圧痕試験は、スクラッチ試験と同じ試験機にて、70 N まで圧子を皮膜に押し込んだ。そして、皮膜の

割れの発生を AE により調べた。また、圧痕試験後、皮膜の割れの状態について光学顕微鏡を用いて 200 倍により観察した。

3 実験結果および考察

3・1 皮膜の最大硬さ到達時間に及ぼす熱処理時間の影響

Fig. 1 に、568 K, 560 K, 553 K における無電解 Ni-P めっき皮膜の硬さと熱処理時間の関係を示す。このめっき皮膜は、熱処理により非晶質相から Ni と Ni-P 化合物の結晶相に変化して硬化することが知られており^{2,4)}, Fig. 1 のいずれの熱処理温度においても、めっき皮膜の硬さは熱処理時間に伴い上昇し、最大値に達する。そして、製造工程で設定され得るような数時間の範囲において、本実験では皮膜の硬さ低下は確認されず、ほぼ同じ値で推移した。最大値に達した際の皮膜の硬さは、いずれの熱処理温度の場合も約 960 HV である。

Fig. 1 より、最大硬さに到達する時間は、処理温度が低いほど長くなっている。処理温度が 560 K では、568 K の場合より 9.4 ks も長い。したがって、熱処理温度に伴う最大硬さ到達時間を把握することは、炉内の温度分布や設備更新、製造場所の変更などに対し、製品が実際に加熱される温度に応じて処理時間を設定することに役立ち、最大硬さを安定して得ることに有効である。効率的な生産設備の稼働やリードタイムを短縮するために、目的の終了時間に合わせて熱処理温度を設定することにも活用できる。しかし、硬化曲線を実験により多数取得することは、製造現場において大きな負担になる。そこで、熱処理温度に伴う最大硬さ到達時間の変化について予測を試みる。

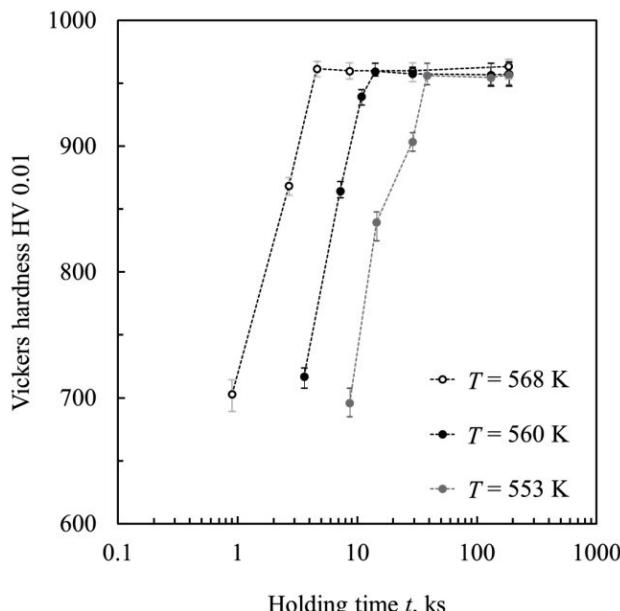


Fig. 1 Hardening curves of electroless Ni-P plating with heat treatment.

Table 1 Chemical compositions of aluminum die casting substrate (mass%).

Sample	Si	Cu	Mg	Fe	Mn	Zn	Al
ADC12	11.57	1.73	0.27	0.87	0.19	0.74	Bal.

Table 2 Plating conditions.

Plating type of electroless Ni-P	Middle-P type
pH	4.5
Temperature, K	363
Treatment time, s	1800

電気 Ni めっき皮膜や、その他アルミや鉄鋼などの各種金属材料の熱処理において、最大硬さ到達時間 t_m と熱処理温度 T の関係にアレニウス型の式が適用されているため^{5), 10)-13)}、Fig. 2 に、 $\ln 1/t_m$ を縦軸に、 $1/T$ を横軸にとり、本実験の結果をプロットした。Fig. 2 より、各点は次式の関係による一つの直線にのっている。

$$\ln \frac{1}{t_m} = -r \frac{1}{T} + c \quad (1)$$

ここで、 r は傾き、 c は切片の任意の定数である。式(1)を t_m について整理すると、式(2)で表される。

$$t_p = \exp \left(\frac{r}{T} - c \right) \quad (2)$$

Fig. 3 に、式(2)より求めた熱処理温度 T に伴う最大硬さ到

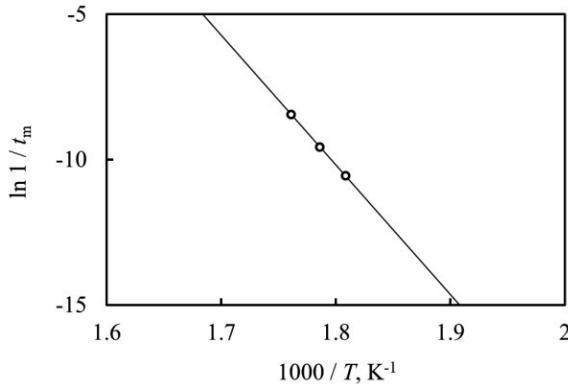


Fig. 2 Relationship between natural logarithm of reciprocal time to reach the maximum hardness $\ln 1/t_m$ and reciprocal temperature $1/T$ for electroless Ni-P plating.

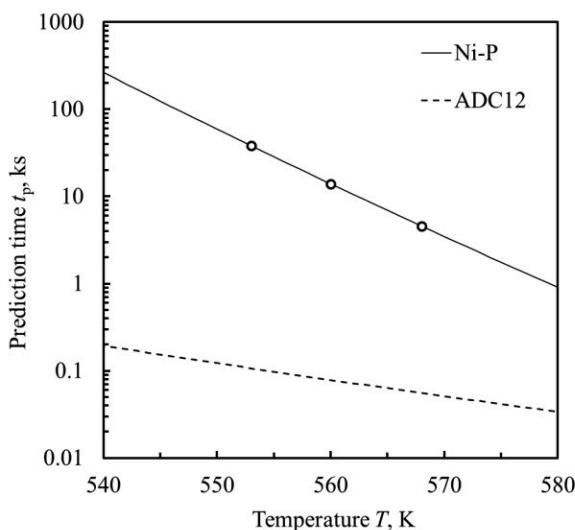


Fig. 3 Prediction of time to reach the maximum hardness t_p of electroless Ni-P and ADC 12.

達時間 t_m の予測曲線を実線で示す。図中に、実験値もプロットした。予測曲線により最大硬化に必要な時間と温度の組合せを選定することができる。硬化曲線の取得のための熱処理実験を軽減することができる。

3・2 基材の硬さに及ぼす熱処理時間の影響

Fig. 4 に、568 K における ADC12 基材の硬さに及ぼす熱処理時間の影響を示す。Fig. 1 に示した 568 K における皮膜の最大硬さ到達時間 4.6 ks において、基材の硬さは 97HV であった。別途測定した、熱処理前の基材の硬さは 100HV であり、これと比較して若干低いがほぼ同等といえる。しかし、Fig. 4 より、熱処理時間が長いほど基材の硬さは低下している。基材の硬さの低下を考察するため、過去に行った基材と同じ ADC12 の時効硬化実験の結果より、⁵⁾皮膜の場合と同様に式(2)より得られる最大硬さ到達時間の予測曲線を Fig. 3 に破線で示した。Fig. 3 において、ADC12 の予測曲線は無電解 Ni-P めっき皮膜よりも短時間側にあるため、基材が皮膜より先に最大硬さに到達することがわかる。そして、皮膜が最大硬さに到達する時点においては基材は既に過時効の段階にあると考えられ、Fig. 4 のように時間の経過に伴い基材の硬さは低下するものと考えられる。皮膜の硬化熱処理における過剰な長時間設定により、ADC12 基材の硬さの低下をもたらすリスクが考えられるが、この予防に式(2)を用いた最大硬さ到達時間の推定が役立つ。

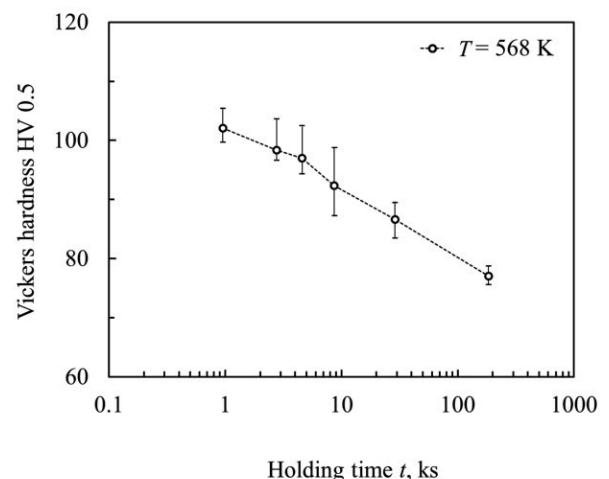


Fig. 4 Decreasing of hardness for ADC12 substrate according to holding time at 568 K.

3・3 热処理により硬化した皮膜のスクラッチ試験

Fig. 5(a)~(c) に、ADC12 基材上の無電解 Ni-P めっき皮膜の熱処理無しの試験片および 568 K にて 2.7 ks, 4.6 ks 热処理した試験片の試験後のスクラッチ痕の顕微鏡写真を示す。スクラッチ痕において皮膜の割れは、熱処理時間に伴い皮膜が硬化するほど多くなった。Fig. 6(a)~(c) は、Fig. 5 で示したそれぞれのスクラッチ痕において、基材が露出

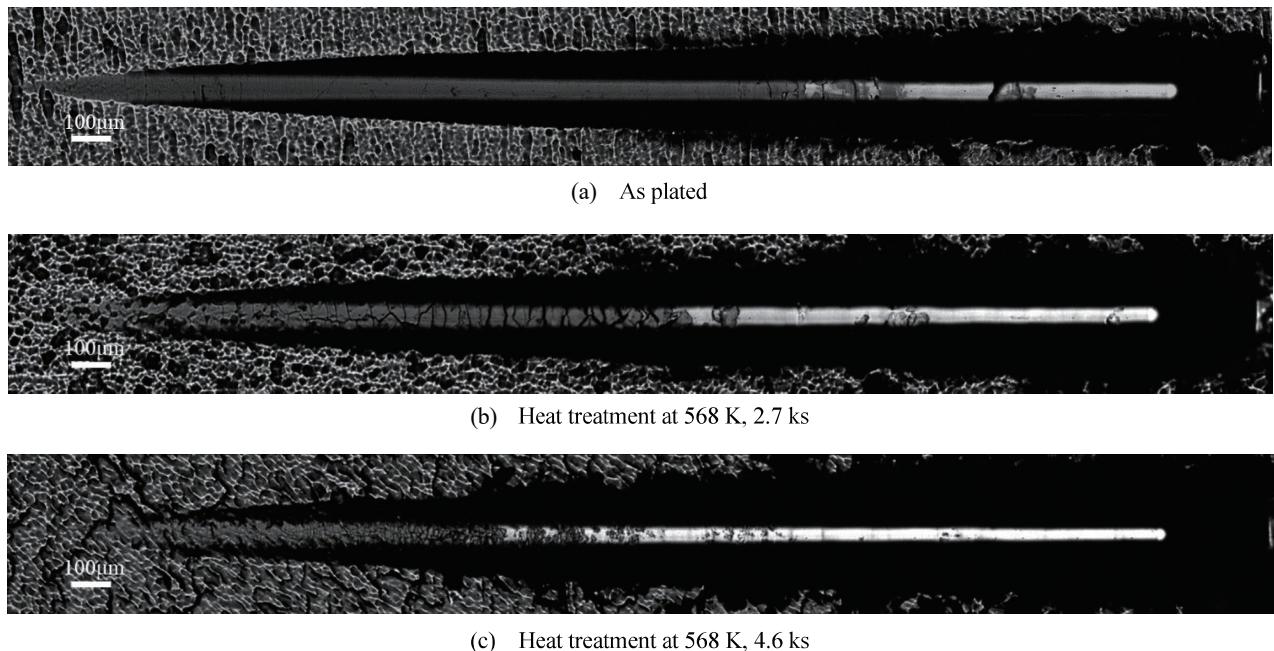


Fig. 5 Optical micro scope images of scratch track.

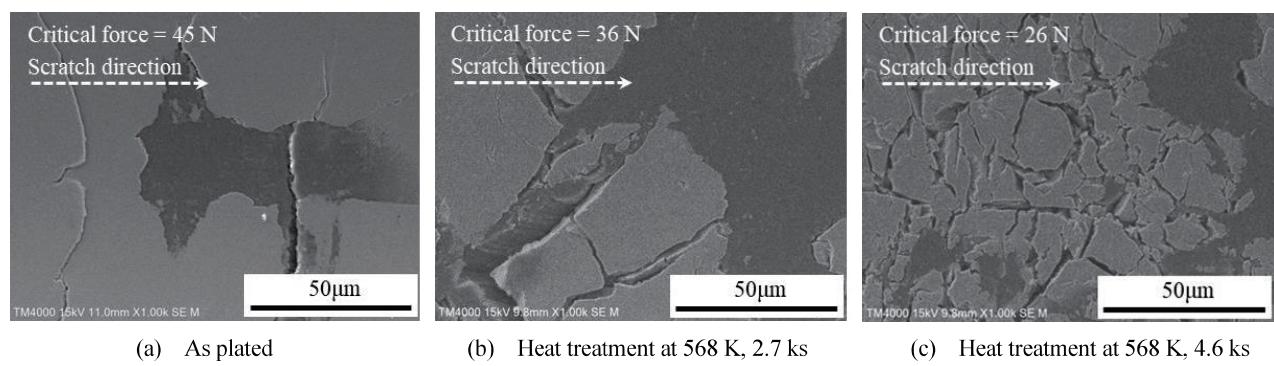


Fig. 6 SEM images for vicinity of critical force on scratch track.

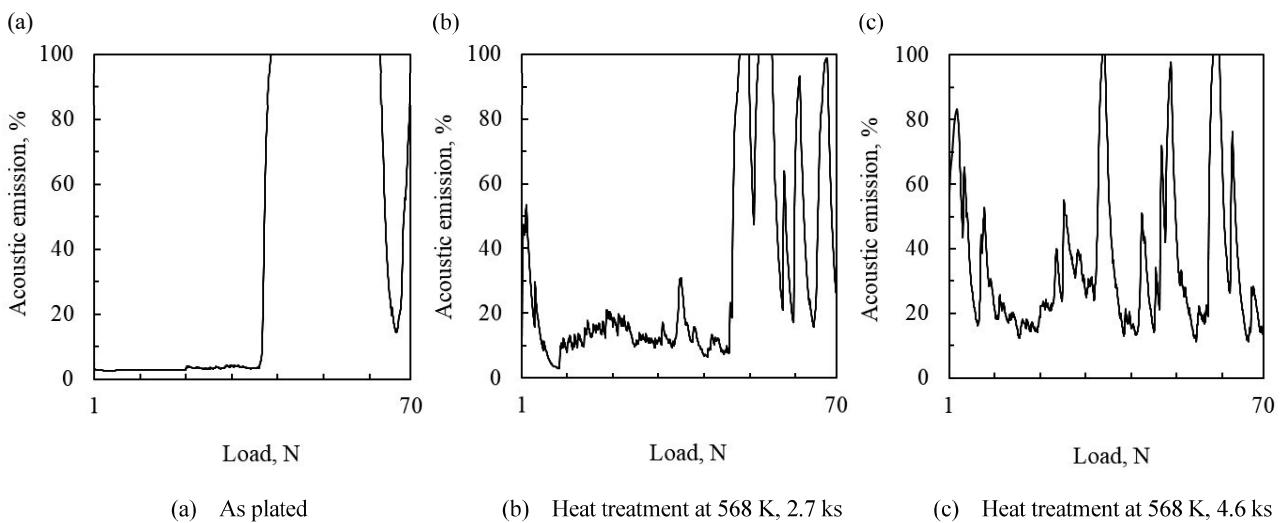


Fig. 7 AE-Load diagrams during scratch test.

し始める場所の近傍を SEM 観察した結果である。熱処理無しの試験片では、圧子により皮膜が延ばされながら裂かれるようにして基材が露出した様子が観察された。一方で、2.7ks 热処理した試験片では、割れた皮膜が基材に食い込んでおり、皮膜が早期に割れ圧子により押し込まれたと考えられる。4.6ks 热処理した試験片では皮膜の割れがさらに多く生じていた。Fig. 7(a)~(c)は、熱処理無しの試験片および2.7 ks, 4.6 ks 热処理した試験片のスクラッチ試験における AE の測定結果を試験荷重との関係で示す。AE の測定結果においても、熱処理無しの試験片よりも2.7ks 热処理した試験片の方が割れの検知を示すと考えられるピークが早期に多数生じ、4.6ks 热処理した試験片ではさらに多くのピークが生じた。しかし、2.7 ks, 4.6 ks 热処理した試験片では試験開始直後にピークが検出され、熱処理時間に伴い硬化する皮膜の割れの早期発生について確認が困難であった。そこで、スクラッチ試験機により圧子を皮膜上で走査せずにその場で押し込むことで圧痕試験を試みた。Fig. 8 に、568 K にて 0.9 ks~183.6 ks 热処理した試験片において、圧痕試験中に割れと考えられる AE のピークが最初に検知された時の荷重と熱処理時間の関係を示す。図中のデータは、試験を 3 回実施してその平均値を示した。なお、熱処理無しの試験片も圧痕試験を行ったが、割れは発生しなかった。Fig. 8 より、AE のピークが最初に検知されたときの荷重は、熱処理時間に伴い皮膜の硬化が進むほど低くなっている。

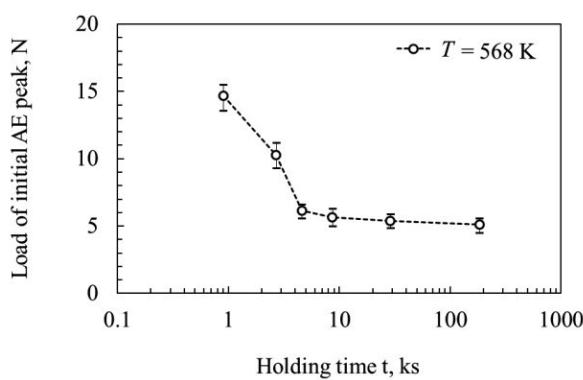
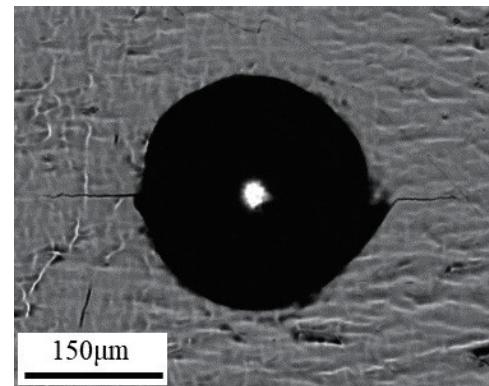


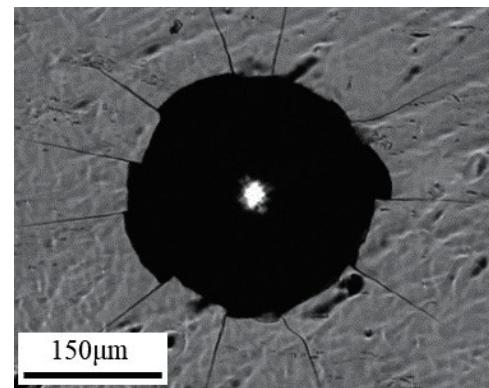
Fig. 8 Change in load of initial AE peak according to holding time at 568 K.

Fig.9 は、Fig. 8 に示した熱処理時間 2.7 ks, 4.6 ks の試験後の圧痕の顕微鏡写真である。皮膜が最大硬さに到達している 4.6 ks 热処理した試験片の方が長く、多数の割れが生じている。Fig. 1 でも述べたように熱処理により皮膜構造が非晶質相から Ni と Ni-P 化合物の結晶相に変化し、皮膜は脆くなり変形能が低下することが知られている。¹⁴⁾ Fig.10 は、568 K の熱処理後の皮膜と基材の硬度差 ΔH を熱処理時間との関係で示す。熱処理時間に伴い皮膜の硬さが大きく上昇すると、それだけ基材との硬度差も広

がり、軟い基材の変形に硬い皮膜が追随できなければ割れは生じ易くなる。¹⁶⁾



(a) Heat treatment at 568 K, 2.7 ks



(b) Heat treatment at 568 K, 4.6 ks

Fig. 9 Optical micro scope images of the plating after indentation test.

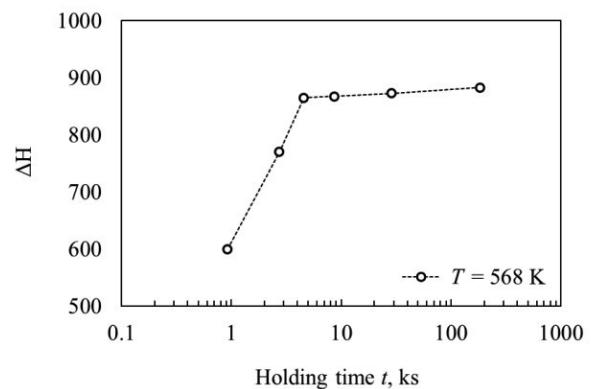


Fig. 10 Change in ΔH according to holding time at 568 K.

Fig. 11 に、568 K にて 0.9 ks~183.6 ks 热処理した試験片のスクラッチ試験における臨界荷重と熱処理時間の関係を示す。図中に、熱処理無しの試験片の臨界荷重も実線で示した。臨界荷重は、熱処理により低下し、処理時間が進

み硬化するほど低い値となった。熱処理により皮膜構造が変化し皮膜は大きく硬化するものの脆くなり変形能は低下し、皮膜と基材の硬度差も広がる。その結果、基材の変形に皮膜は追随できなくなり、皮膜の割れの早期発生と増加、そして基材の露出が早まると推測される。したがって、例えば部品の摺動面に破片などの硬質異物が介在して皮膜表面が押し込まれることや引掻かされることで大きな負荷を受けた際など、熱処理して硬化した皮膜では基材の変形に皮膜が追随できず割れ易いため表面の損傷が早まる可能性があると考えられる。皮膜の硬さの上昇が表面の損傷に対し、必ずしも良い効果を得るとは限らず、製品が受ける負荷や環境に注意する必要がある。ところで、同様のめっき皮膜において、硬脆な皮膜の方が疲労試験における疲労強度低下や摩擦摩耗試験における摩耗量増加を示す例もあるが、^{17), 18)}これら評価試験と本研究においてスクラッチ試験で示唆された基材の変形に皮膜が追随できなくなることが関係付けられると、同めっき皮膜の熱処理におけるスクラッチ試験の有用性がより高まるものと考える。

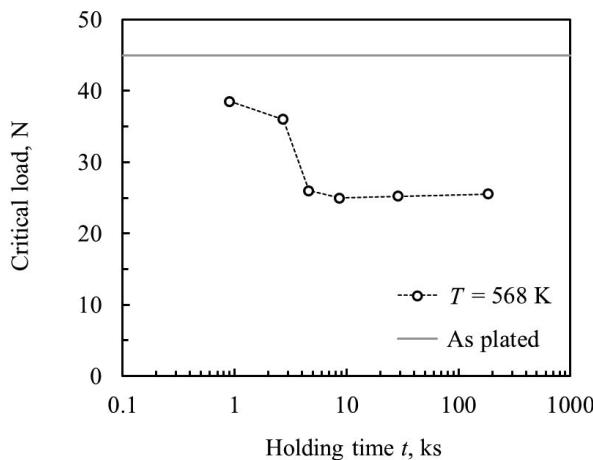


Fig. 11 Change in critical force according to holding time at 568 K.

4 結 言

ADC12 ダイカスト材を基材とし無電解 Ni-P めっきを施した試験片を 553 K~568 K, 0.9 ks~183.6 ks の範囲で熱処理した。処理した試験片について皮膜と基材のマイクロビッカース硬さ測定を行い、硬さと熱処理時間の関係を整理した。また、荷重増加型のスクラッチ試験において、スクラッチ痕の観察、AE の観測、臨界荷重の評価を行った。得られた結果をまとめると以下のとおりである。

- 1) 皮膜の硬さは、熱処理時間の経過に伴い上昇し、最大値に達した後、本実験では、同等の値で推移した。皮膜の最大硬化に必要な時間は、熱処理温度が低いほど長くなる。この関係はアレニウス型の式に基づい

て推定できるため、製造現場の状況に応じて最大硬化に必要な時間と温度の組合せを選定することに利用できる。

- 2) 皮膜が最大硬さに到達する時点において、基材の硬さは熱処理前と同等であった。しかし、熱処理時間の経過に伴い基材の硬さは低下する。熱処理終了時間の過剰な長時間設定による基材の硬さ低下を防ぐためにも、アレニウス型の式に基づいた最大硬さ到達時間の推定が役立つ。
- 3) 热処理により皮膜は高い硬さを得られるが脆くなり、皮膜と基材の硬度差も広がる。熱処理が施された際の本めっき材の力学特性変化に関して、スクラッチ試験は、熱処理時間に伴い硬化した皮膜ほど皮膜の割れの早期発生と増加が顕著になり、臨界荷重が低下することを示した。この場合、熱処理に伴い基材の変形に皮膜が追随できなくなることを示唆していると考えることができ、熱処理による皮膜の硬さの上昇が表面の損傷に対して必ずしも良い効果を得るとは限らず、製品が受ける負荷や環境に注意し皮膜の熱処理を検討する必要がある。

参 考 文 献

- 1) A. Morita, "Abrasion resistance of electroless nickel plating", Journal of The Surface Finishing Society of Japan, Vol.72, No.10, pp.537-543 (2021).
- 2) H. Oka, "Electroless nickel plating-assortment of properties and industrial uses", Journal of The Surface Finishing Society of Japan, Vol.53, No.1, pp.7-14 (2002).
- 3) Japan industrial standards committee, "JIS H 8645: 1999 Autocatalytic nickel-phosphorus coatings on metals", pp.1-22 (1999) Japanese standards association.
- 4) T. Tamura, "Present and development of electroless nickel plating", Journal of The Surface Finishing Society of Japan, Vol.42, No.11, pp.1087-1092 (1991).
- 5) T. Ikeda, H. Momota and A. Kai, "Estimation of peak age-hardening time in aluminum alloy castings", Transactions of Society of Automotive Engineers of Japan, Vol.54, No.2, pp.461-466 (2023).
- 6) R. Nakamura and H. Ito, "Wear resistance of electroless nickel deposits", Journal of the Metal Finishing Society of Japan, Vol.37, No.11, pp.665-670 (1986).
- 7) S. Kunitsugu, M. Hino and H. Nomura, "High functional coatings on aluminum alloy", Journal of The Surface Finishing Society of Japan, Vol.63, No.3, pp.163-166 (2012).
- 8) Technical committee ISO/TC 206, "ISO20602:2005 Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics)-Determination of adhesion of ceramic coatings by scratch testing", pp.1-31 (2005) The international organization for standardization.
- 9) Subcommittee G02.30 on abrasive wear, "Standard test method for scratch hardness of materials using a diamond stylus", pp.721-727 (2009) ASTM international.

- 10) K. Masui, T. Yamada and Y. Hisamatsu, "Crystallization processes in the electrodeposition of N-P amorphous alloys", Journal of the Metal Finishing Society of Japan, Vol.31, No.12, pp.667-672 (1980).
- 11) H. Toda, T. Kobayashi and M. Niinomi, "Age-hardening behavior of 6061 aluminum alloy reinforced with SiC whiskers", Journal of the Japan Institute of Metals and Materials, Vol.56, No.11, pp.1303-1311(1992).
- 12) S. Kamado, S. Iwasawa, K. Ohuchi, Y. Kojima and R. Ninomiya, "Age hardening characteristics and high temperature strength of Mg-Gd and Mg-Tb alloys", Journal of Japan Institute of Light Metals, Vol.42, No.12, pp.727-733 (1992).
- 13) T Takeda, Y. Nasu and E. Shiratori, "Equivalent rule of strain aging in carbon steel", Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers Series A, Vol.49, No.441, pp.557-563 (1983).
- 14) A. Yamamoto, T. Yamada, T. Naganawa and T. Natori, "Study on electroless nickel plating on cast iron", The Journal of The Japan Foundrymen's Society, Vol.61, No.3, pp.177-182 (1989).
- 15) Denki Tokin Kenkyukai, "Gendai mekki kyohon", pp. 310-316 (2013) The Nikkan Kogyo Shimbun, Ltd.
- 16) K. Katahira, F. Maehama, J. Komotori, M. Mizutani, H. Ohmori, A. Nishiguchi, M. Iwaki, H. Shindo and K. Shimazaki, "Effects of modified ground surface on adhesive strength between DLC film and ultra-precise mold", Journal of the Japan Society for Abrasive Technology, Vol.49, No.3, pp.152-156 (2005).
- 17) M. Fujii, A. Yoshida, T. Harano and K. Ohmae, "Friction and wear of electroless Ni alloy plated gear under non-lubricating condition in high vacuum", Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers Series C, Vol.69, No.681, pp.1417-1424 (2003).
- 18) H. Izumi, H. Sunada and Y. Kondo, "Effect of phosphorus content in nickel film on fatigue strength of electroless nickel plated steel", Journal of the Society of Materials Science, Japan, Vol.26, No.281, pp.164-171(1977).

研究論文

表面硬化熱処理無電解Ni-Pめっきアルミニウム合金
ダイカストのスクラッチ特性と摩耗特性

池田朋弘*

Research Article

J. JFS, Vol. 97, No. 1 (2025) pp. 002 ~ 010
DOI : 10.11279/jfes.97.002Scratch and Wear Properties of Electroless Ni-P Plated
Aluminum Alloy Die Casting in Surface Hardening Heat
Treatment

Tomohiro Ikeda*

In this study, changes in mechanical properties were characterized using scratch testing for electroless Ni-P plating on JIS ADC12 alloy die casting substrates with/without surface hardening heat treatment. The scratch tests were conducted at a progressive-force of 1N-70N for hardened plating with a hardness of 962HV and for as-plated plating with a hardness of 558HV. The hardened plating showed lower critical normal-force compared to the as-plated plating. Numerous cracks were found to occur easily in the scratch track of the hardened plating owing to embrittlement and lower plating's flexibility for substrate deformation. These scratch characteristics indicate that hardened plating does not necessarily have a positive effect on surface damage. Based on the scratch test results, ball-on-disk wear tests were performed at various normal-forces of 5N, 9N, 15N and 20N respectively up to the wear distance of 500m. Changes in wear loss in relation to wear distance were also measured at the normal-force of 20N to investigate the progress of wear under high force conditions. Wear loss of the hardened plating was lower than that of the as-plated plating at the normal-forces of 5N and 9N. However, as the normal-force increased to 15N and 20N, the wear loss of the hardened plating overtook that of the as-plated plating. Plating fragments was observed to drop during the wear process of the hardened plating under high forces. Then, wear on substrate developed around the wear at a distance of 400m-500m, leading to significant increase in wear loss.

Keywords : scratch, wear, electroless Ni-P, aluminum, diecasting

1. 緒 言

アルミニウム合金ダイカストは、比強度が高く、高精度、複雑形状品を大量生産可能としながらサイクル性に優れるため、今後も様々な分野での使用が検討されている。各種部品では、疲労や摩耗など表面の損傷が問題になることが多い¹⁾。めっきやコーティングによる硬質皮膜の付与は有効な対策のひとつであり、ダイカスト材においても検討され得る。したがって、表面の機械的性質の評価において、ダイカスト材に対して実施し易い有用な方法を備える必要がある。Fig. 1 は、ADC12合金ダイカストへのめっき処理材に対して、めっき工場等の現場にて従来普及している曲げ試験を行った例である。曲げ試験は、皮膜を付与した試料を90°折り曲げ、適宜定められた回数を繰返し、皮膜の耐剥離性に関して評価する²⁾。しかし、Fig. 1 に示すように、試験時にダイカスト基材が破断するため、皮膜の剥離の有無を評価することが困難である。そこで、スクラッチ試験の適用が近年検討されている^{3~5)}。スクラッチ



Fig. 1 Broken sample after bending test.
曲げ試験後の破断試料。

試験は、試験片表面に垂直に接した圧子により、一定荷重又は漸増荷重により引っ搔く試験である。さらに試験中のアコースティックエミッション(AE)計測や試験後の圧痕観察と組み合わせることにより、評価材の破壊特性を捉え

受付日: 令和6年4月1日, 受理日: 令和6年11月5日 (Received on Apr. 1, 2024; Accepted on Nov. 5, 2024)

* 熊本県産業技術センター Kumamoto Industrial Research Institute

ることに大きく役立つ⁶⁾。

ところで、摩耗特性の向上を目的として基材よりも硬質な皮膜の付与を図ることがあるが、鋼材を基材とした場合と比べアルミニウム合金基材では、付与された硬質皮膜が基材の変形に追随し難いことにより、スクラッチ試験において皮膜が破損し易くなると報告されている⁷⁾。その破壊形態には皮膜の韌性も影響すると考えられる⁸⁾。そこで、ダイカスト基材上に硬さの異なる皮膜を付与した場合の力学特性変化をスクラッチ試験により特徴付け、摩耗試験において活用した。金属組織の影響を受けずに均一な皮膜が得られ、アルミニウム合金ダイカストに適用し易く、500HV から 900HV を超える幅広い硬さを選択可能な無電解 Ni-P めっきを用い、硬さの異なるめっき皮膜をアルミニウム合金ダイカスト基材上に付与した。これらをスクラッチ試験により評価し、スクラッチ試験の結果を踏まえ、摩耗試験における表面の損傷の進行を調査した。

2. 実験方法

市販品の ADC12 合金ダイカスト材を基材とし、Table 1 に示す条件の無電解 Ni-P めっきが施されためっきまま材 (A 材) 及び熱処理硬化皮膜材 (H 材) を供試材に用いた。供試材の寸法は 20mm×20mm、基材の厚さが 2mm、皮膜の膜厚が 10μm である。Table 2 に、基材と皮膜のマイクロビッカース硬さを示した。なお、基材の硬さは荷重 500gf、皮膜の硬さは荷重 10gf により 9 回測定した平均値である。皮膜に対して実施した荷重 10gf の硬さ試験における圧痕の深さは全て膜厚の 1/10 以下であった。H 材の熱処理は、セラミックス電気管状炉 (アサヒ理化製作所、ARF-50M) を用い、568K にて 4.6ks 保持後、空冷した。

Table 1 Conditions for electroless Ni-P plating.
無電解 Ni-P めっきの条件。

Pretreatment	Double zincate
Pretreatment	Etching, Desmut, Zincate treatment (Double treatment)
Plating type	Middle-P (9%)
pH	4.5
Temp. (K)	363
Treatment time (s)	1800

Table 2 Vickers hardness of samples A and H.
A 材及び H 材のビッカース硬さ。

Sample	A (HV)	H (HV)
Plating	558	962
Substrate	100	97

スクラッチ試験は、スクラッチ試験機 (Anton Paar, RST3) を用い、試験片表面に垂直に接したロックウェル C スケール圧子により荷重を増加させながら引搔く試験を行った。なお、試験前に圧子の先端を、エタノールを浸み込ませた綿棒により拭いた後、乾燥した綿棒により 2 回拭いて試験を開始した。試験条件は、大気中室温、無潤滑、圧子の移動距離 3mm、初期荷重 1N、最大荷重 70N、負荷速度 2.3N·s⁻¹ とした。試験中、アコースティックエミッション (AE) 計測も行った。試験後、試験機に付属する光学顕微鏡を用い、スクラッチ痕を観察した。本研究では、スクラッチ痕において基材が露出し始めることにより光に反射して明るい白色の領域が僅かでも認められる位置を 400 倍の観察にて決定した。この位置に対応する試験荷重を臨界荷重と定義し、9 回の試験の平均値を求めた。なお、観察倍率が低いと基材の僅かな露出を見逃し易くなると考えられる。特に H 材の場合において、倍率が低いと僅かな基材の露出が確認し難かった。本研究では、400 倍～2000 倍の範囲で基材の露出が認められる位置は同じであった。別途、SEM (日立ハイテク, TM4000Plus)・EDX (Oxford Instruments, micsF+ x-stream-2) を用い、スクラッチ痕を観察した。スクラッチ痕の断面を観察する場合は、試験片を樹脂包埋し、所定の試験荷重に対応する位置にて切断、鏡面研磨した。

皮膜、基材の弾性率は、微小押し込み硬さ試験機 (Anton Paar, Hit300) を用い、連続剛性測定法 (CSM 法) により測定した。正三角錐形 (バーコビッチ型) 圧子を 10Hz、振幅 5mN にて微小振動させながら、押込み深さ 450nm まで測定を行った。各供試材それぞれ、0.1mm 間隔にて 9 回測定した。

摩耗試験は、ボールオンディスク試験機 (Anton Paar, TRB3) を用い、試験前後の試験片の重量変化を電子天秤により測定し、摩耗量を求めた。ボール材は直径 6mm のアルミナ球を用いた。なお、試験前にボール材を、エタノールを浸み込ませた綿棒により拭いた後、乾燥した綿棒により 2 回拭いて試験を開始した。試験条件は、大気中室温、無潤滑、試験距離 500m、試験速度 7.5m/min、回転半径 6mm とし、試験荷重は 5N, 9N, 15N, 20N である。試験荷重 20N では、試験距離 0.5m, 5m, 50m, 100m, 200m, 300m,

400m, 500m における摩耗量を求め、これと併せて、摩耗粉、摩耗痕、ボール材の SEM・EDX による観察を行った。

3. 実験結果及び考察

3.1 スクラッチ特性

めっきまま材 (A 材) 及び熱処理硬化皮膜材 (H 材) について、スクラッチ試験により表面に ADC12 合金基材が露出し始める臨界荷重を 9 回測定した平均値は、A 材において 45N, H 材において 27N と、H 材の方が低かった。Fig. 2 (a), (b) に、A 材、H 材におけるスクラッチ痕の顕微鏡像を示す。また、臨界荷重近傍のスクラッチ痕の SEM 像及び EDX を用いたアルミ成分の面分析結果も同図に併せて示した。Fig. 2 (a), (b) の顕微鏡像中の明るい白色の領域が基材の露出した領域である。臨界荷重を灰色の矢印で示した。

A 材では、Fig. 2 (a) の SEM 像のとおり、皮膜が圧子の進行に伴い変形し延ばされながら基材が露出した様子が認められた。加えて、Fig. 3 に臨界荷重近傍におけるスクラッチ痕の縁について SEM 像を示す。図中に白色の矢印で示すように、皮膜がスクラッチ痕から押し出されるようにして変形が生じていた。スクラッチ試験において A 材の皮膜は塑性変形能を有していることを示唆した。なお、Fig. 2 (a) の顕微鏡像中に白色の矢印で示すように、基材が露出するまでにスクラッチ方向と直行するき裂がわずかに認められた。このようなき裂は、試験時に圧子の後方において皮膜が引っ張られることで生じ、皮膜の基材への付着が良好であると考えられる^{9, 10)}。ADC12 基材は本めっき工程においてスマットが多く生じ、適切な方法でこれが除去されない場合に

は、スマットが残存した箇所でめっき皮膜の付着が悪くなり局的に剥離を生じる可能性がある⁴⁾。基材の露出面にはスマットが残っているようである。詳細については調査を要するが、各製造工程に起因する皮膜の付着不良によるスクラッチ試験時の剥離の事例をまとめることにより品質管理における活用が期待できる。

H 材では、Fig. 2 (b) の顕微鏡像より、早期に多数の割れが生じており、スクラッチ痕の様相が A 材と異なった。同図の SEM 像より、多数に細かく割れた皮膜が圧子により基材に押し込まれており、皮膜の破片の一部が脱落している。試験時の圧子前方におけるバックリングや押し込まれた圧子近傍での曲げにより皮膜が変形に耐えられずに割

れたと見られる^{10~12)}。そして、圧子の進行により基材に押し込まれるとともに一部の脱落に繋がったと考えられる。

Fig. 4 に、スクラッチ試験時の AE の測定結果と試験荷重の関係を示す。H 材では、割れの検知を示すと考えられるピークが小さな試験荷重より早期に多数生じた。同図に黒色の矢印で示した試験荷重 3N 近傍のスクラッチ痕を顕微鏡により観察した結果、Fig. 5 に示されるようにき裂が生じていた。このようなき裂の早期発生は、皮膜の破壊韌性値が低い硬脆な皮膜ほど起こり易いと考えられる^{13~15)}。本研究で付与された無電解 Ni-P めっき皮膜は、熱処理により皮膜が非晶質相から結晶化した Ni 基相中にサブミクロンオーダー以下の NiP 化合物が析出した状態へ変化し^{16~18)}、皮膜は硬化するとともに脆くなり変形能が低下すること

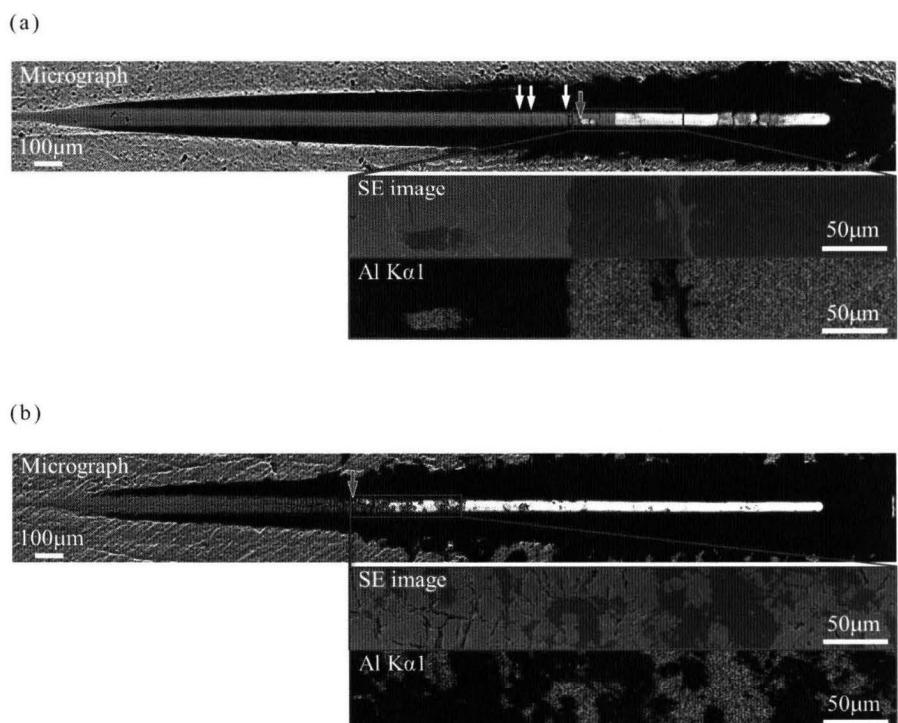


Fig. 2 Scratch tracks of samples A (a) and H (b). めっきまま材及び熱処理硬化皮膜材のスクラッチ痕。

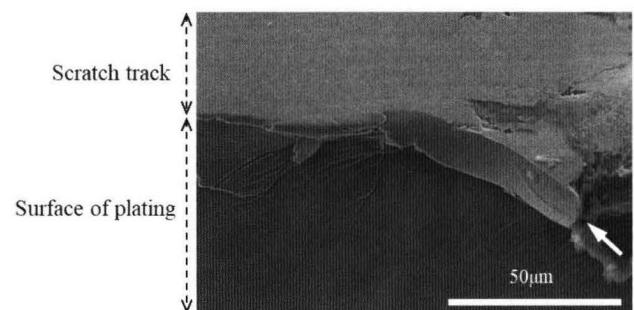


Fig. 3 Edge of scratch track around critical force of 45N for sample A. A 材の臨界荷重近傍におけるスクラッチ痕の縁。

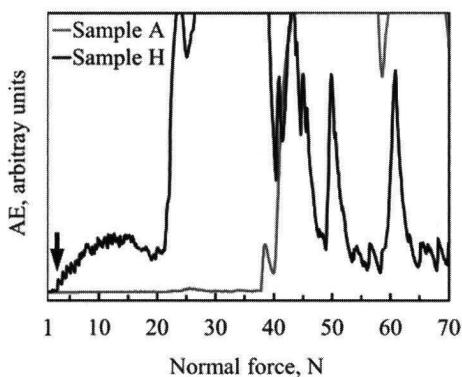


Fig. 4 AE-Load diagrams during scratch test.
スクラッチ試験時の AE と荷重の関係.

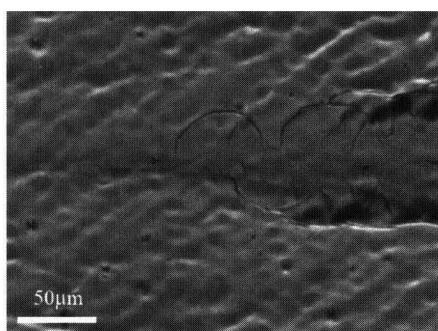


Fig. 5 Crack initiation of sample H at normal force of 3N.
H材の試験荷重 3N におけるき裂発生.

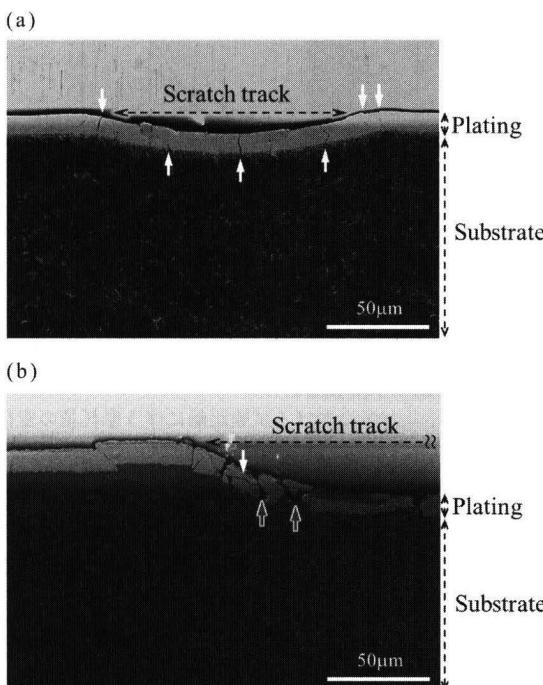


Fig. 6 Cross-sectional observation at normal force of 3N (a) and around critical force of 27N (b) using SEM for sample H.
H材の試験荷重 3N におけるき裂発生箇所と臨界荷重近傍の断面 SEM 像.

が知られている^{13, 18)}. Fig. 6 (a) に, H 材のスクラッチ痕を試験荷重 3N 近傍において断面より観察した SEM 像を示す. 白色の矢印で示す場所にき裂の発生が認められた. Fig. 7 に, A 材, H 材とめっき処理をしていない ADC12 材の表面から深さ方向に弾性率を測定した結果を示す. 測定値の 200nm から 400nm までの範囲の平均は, A 材において 141GPa, H 材において 180GPa, ADC12 材において 76GPa であった. 脆化し, かつ, 弹性率の高い H 材の皮膜は, 軟質な基材の変形に追随できずにき裂が生じたと考えられる¹⁹⁾. Fig. 6 (a) に示した断面観察位置よりさらに臨界荷重付近まで断面観察を進めた結果, Fig. 6 (b) に灰色の矢印で示すように基材から皮膜が剥離した状態が認められた. また, 白色の矢印で示す横方向のき裂も認められた. スクラッチ試験中の H 材の皮膜の破損において, 縦方向のき裂が先に生じ, やがて基材からの皮膜の剥離や皮膜中の横方向のき裂の進展により皮膜の破片が生じることが考えられる.

本熱処理は皮膜の硬化が目的であるが, ADC12 は時効硬化型合金であるため, 热処理時間が長過ぎると過時効による基材の軟化が生じる. また, 热処理に伴い, 皮膜/基材界面の状態は変化する. そこで, 皮膜に加え, 基材及び皮膜/基材界面の観点も含め, スクラッチ試験結果に及ぼす熱処理の影響について考察した. Fig. 8 に, 臨界荷重に

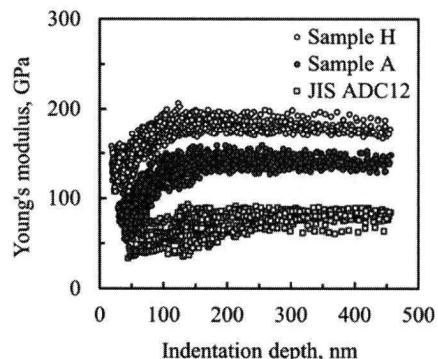


Fig. 7 Depth profile of Young's modulus.
連続剛性測定結果.

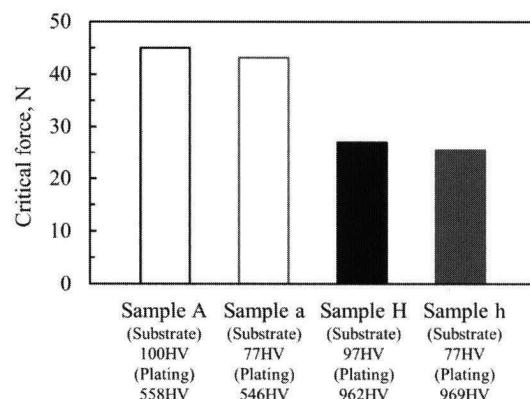


Fig. 8 Influence of substrate overaging on critical force.
臨界荷重に及ぼす ADC12 基材の過時効の影響.

及ぼす基材の過時効による軟化の影響について示す。なお、図中の H 材は、H 材が保持時間のみ 183.6ks に延長されたものである。これにより、H 材と同じ皮膜の硬化状態にて過時効で軟化した基材を得た。a 材は、ADC12 材のみ予め H 材と同じ温度の 568K にて長時間熱処理（保持時間 183.6ks）した後に Table 1 に示した条件のめっき皮膜を付与したものである。これにより、A 材と同じ硬さの皮膜において基材のみ軟化した状態を得た。A 材、H 材のいずれの皮膜の状態においても、基材の軟化に伴い臨界荷重は僅かに低下するのみであった。一方、熱処理に伴い皮膜/基材界面では、ADC12 基材のめっき工程におけるジンケート処理で置換析出した亜鉛の拡散が確認されている^{3, 20)}。詳細については調査を要するが、皮膜と基材の密着性が低下するとは考え難い^{3, 20)}。H 材のスクラッチ試験における臨界荷重の大幅な低下に、皮膜の脆化、基材変形への追随性の低下が大きく関係するものと想定される。

3.2 スクラッチ特性を踏まえた摩耗特性評価

スクラッチ試験より、H 材では、摩耗試験においても、負荷条件が大きくなると皮膜が多数に細かく割れ、摩耗の進行に関係する可能性がある。そこで、低荷重から高荷重へ、各荷重にてボールオンディスク試験を行った。Fig. 9 に、A 材と H 材のボールオンディスク試験における摩耗量を試験荷重との関係により示す。同図には、めっき処理をしていない ADC12 材の結果も示した。A 材、H 材のいずれにおいても ADC12 材と比較して摩耗量は減少した。試験荷重 5N, 9N において、摩耗量は、A 材よりも H 材の方が少なかった。皮膜の硬い H 材の方が A 材よりも摩耗量の少ない結果になったと考えられる。しかし、試験荷重 15N, 20N の高荷重側の条件では H 材の摩耗量の方が多かった。試験後の摩耗痕を観察した結果、試験荷重 15N, 20N では、H 材のみに Fig. 10 の SEM 像中に白色の矢印で示すようなき裂が摩耗痕の縁に散見された。試験荷重が大きくなると H 材は皮膜が割れ易くなると想定される。

Fig. 11 に、20N の試験荷重における試験距離と摩耗量の関係を示す。A 材、H 材のいずれも、試験距離に伴い摩耗量は増加し、ほぼ同等であったが、試験距離 500m にお

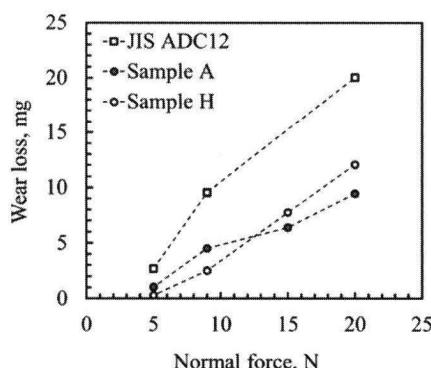


Fig. 9 Change in wear loss with normal force.
試験荷重に伴う摩耗量の変化。

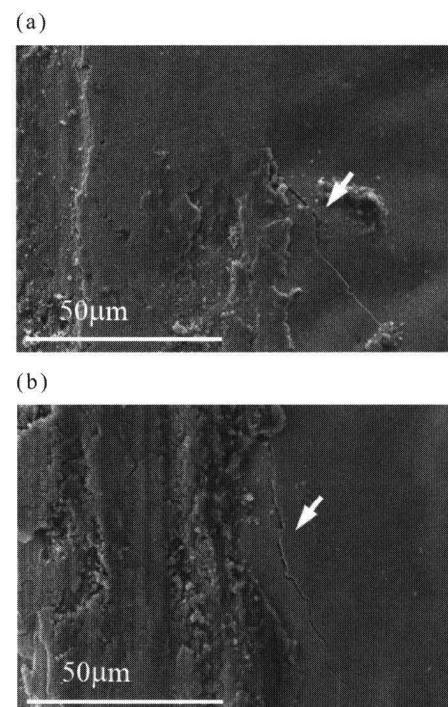


Fig. 10 Edge cracks of wear tracks under normal-force of 15N (a) and 20N (b) for sample H.
H 材での摩耗痕の縁のき裂
(a) 試験荷重 15N (b) 試験荷重 20N.

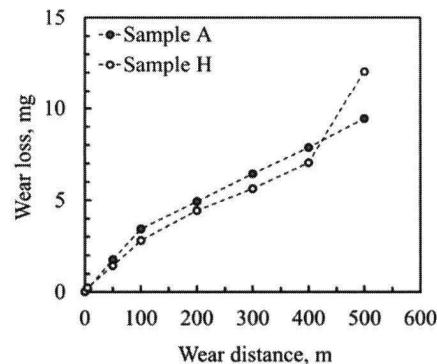


Fig. 11 Change in wear loss with wear distance under normal-force of 20N.
試験荷重 20N における試験距離に伴う摩耗量の変化。

いて、H 材の摩耗量が A 材より多くなった。Fig. 12 (a), (b) に、試験距離 500m において採取した H 材と、めっき処理をしていない ADC12 材の摩耗粉を示す。摩耗粉の様相が同じであることより、試験終盤において H 材は既に基材の摩耗の段階にあると考えられる。このため、H 材では、試験距離 500m において測定した摩耗量が増加したと考えられる。

Table 3, 4 に A 材、H 材の試験荷重 20N における試験距離 0.5m, 5m, 100m, 300m, 500m の時点での摩耗痕を SEM により観察した結果を示す。なお、併せて実施した EDX による面分析において、Table 3, 4 の各 SEM 像に

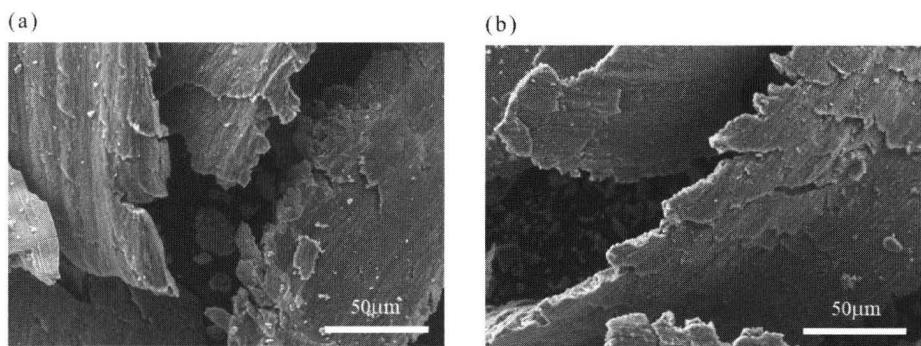


Fig. 12 Wear particles of sample H (a) and JIS ADC12 alloy die casting sample (b) under normal-force of 20N and at wear distance of 500m.
 試験荷重 20N, 試験距離 500m における摩耗粉
 (a) H材 (b) ADC12ダイカスト材.

おける明るい領域は皮膜の主成分であるニッケル, 各SEM像における暗い領域は基材の主成分であるアルミと対応した。すなわち, 各SEM像に認められる移着層において, 明るい領域は皮膜からの生成物に対応し, 暗い領域は基材からの生成物に対応する。

Table 3, 4 より, 試験距離 0.5mにおいて, A材の表面は皮膜で覆われていたが, H材では基材の露出が一部で認められた. Fig. 13 (a), (b) に比較

Table 3 Changes in wear tracks with wear distance under normal-force of 20N for sample A.
 試験荷重 20N における摩耗距離に伴う摩耗痕の変化 (A材).

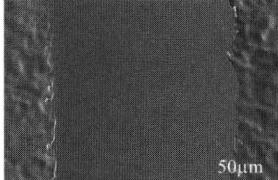
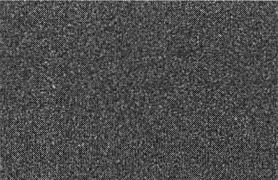
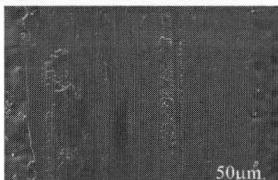
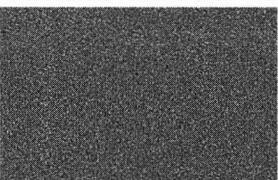
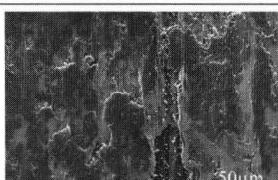
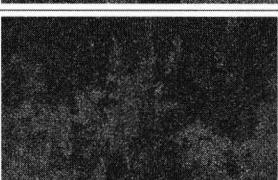
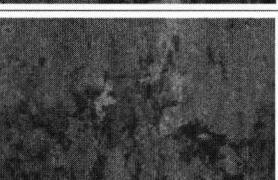
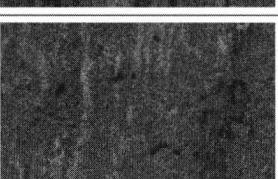
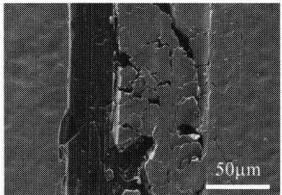
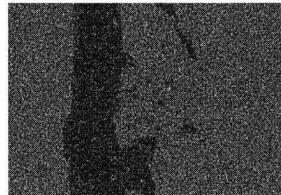
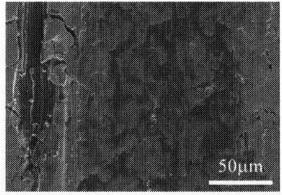
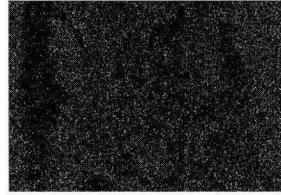
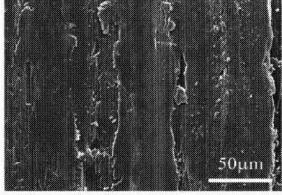
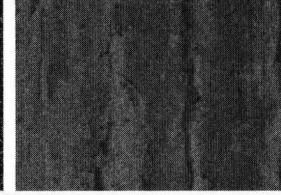
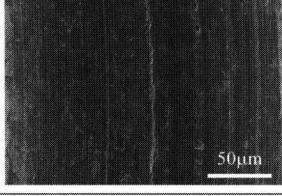
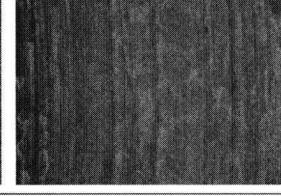
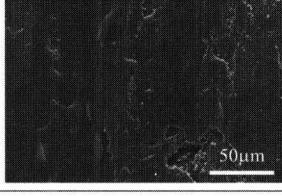
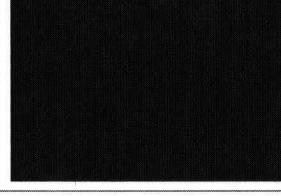
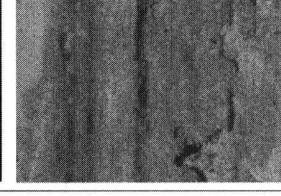
Wear distance (m)	SE image	Ni K α 1	Al K α 1
0.5			
5			
100			
300			
500			

Table 4 Changes in wear tracks with wear distance under normal-force of 20N for sample H.
試験荷重 20N における摩耗距離に伴う摩耗痕の変化 (H材)。

Wear distance (m)	SE image	Ni K α 1	Al K α 1
0.5			
5			
100			
300			
500			

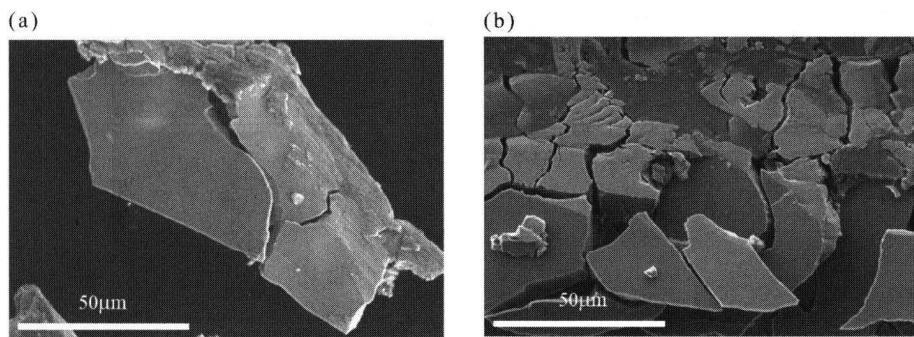


Fig. 13 Observations of fragments using SEM for sample H: fragments from wear test under normal-force of 20N at wear distance of 5m (a), fragments from scratch test around critical force of 27N (b).

破片の SEM 観察

- (a) 摩耗試験 (試験荷重 20N, 摩耗距離 5m) における破片
(b) スクラッチ試験 (臨界荷重 27N 周辺) における破片。

して示すように、H材において採取した摩耗粉には、スクラッチ試験時のスクラッチ痕の縁で認められた皮膜の破片と類似する破片が散見された。摩耗試験においても、ボール材の進行によりその前方や摩耗痕の縁で割れた皮膜の破片の一部がそのまま離脱したと考えられる。

その後試験距離が進むと、Table 3, 4 のとおり、A材とH材のいずれにおいても、摩耗痕の表面には皮膜と基材の両物質が混合した移着層が認められた。皮膜と基材の混合した移着層は、H材において先行

Table 5 Changes in transferred layers on ball with wear distance under normal-force of 20N for sample H.

試験荷重 20N における摩耗距離に伴うボール材上の移着層の変化。

Wear distance (m)	SE image	Ni K α 1	Al K α 1
0.5			
100			
500			

して 5m より認められ、A 材では遅れて試験距離 100m より認められた。そのまま 500m まで A 材ではこの混合した移着層が認められた。一方、H 材は試験距離 500m では殆ど基材から生成された移着層で表面を占める状態になった。Table 5 に H 材の摩耗試験時のボール材表面の試験距離に伴う変化を SEM により観察した結果を示す。摩耗痕同様、各 SEM 像の移着層における明るい領域は皮膜からの生成物に対応し、暗い領域は基材からの生成物に対応する。Table 5 より、試験距離 0.5mm において既に皮膜から生成された移着層が認められ、試験距離が長くなるほど移着層が増加した。移着層に明瞭に認められた皮膜からの生成物は試験距離 500m において殆ど基材から生成された移着層で表面を占める状態となり、Table 4 に示した摩耗痕の観察時の変化と一致した。以上の摩耗粉、摩耗痕、ボール材の観察結果より、試験開始とともに移着層の生成、成長と、摩耗粉として一部は脱落していくことにより、摩耗が進行するものと考えられる。H 材では、皮膜が割れる高荷重条件において、その破片が一部離脱するため、A 材と比較して皮膜が移着層に含まれ難く、基材が摩耗する段階へ進行が早まったと考えられる。したがって、Fig. 9 に示した各荷重での摩耗試験において、高荷重側の条件では H 材の方が A 材より摩耗量が多くなったと考えられる。

4. 結 言

本研究では、ADC12 合金基材上に無電解 Ni-P めっきが施された皮膜硬さ 558HV のめっきまま材及び 962HV の熱処理硬化皮膜材を供試材に用いた。スクラッチ試験を漸増

荷重 1N ~ 70N にて行い、基材の露出し始める臨界荷重を測定した。また、顕微鏡と SEM・EDX により試験後の皮膜を観察した。次に、摩耗特性評価として試験距離 500m、試験荷重 5N, 9N, 15N, 20N においてボールオンディスク試験を行い、それぞれ摩耗量を測定した。さらに、試験荷重 20N においては、試験距離 500m までの摩耗過程における摩耗量変化を測定し、併せて摩耗粉、摩耗痕、ボール材を SEM・EDX により観察した。得られた結果をまとめると以下のとおりである。

- 1) スクラッチ試験において、熱処理硬化皮膜材の臨界荷重は 27N であり、めっきまま材の 45N に比較して低下した。熱処理硬化皮膜材は、スクラッチ痕における皮膜の割れの早期発生と増加が著しく、皮膜の脆化と基材の変形に対する追随性の低下を示唆した。
- 2) 低荷重から高荷重へ 5N ~ 20N においてボールオンディスク試験を行った結果、摩耗量は、9N までめっきまま材よりも熱処理硬化皮膜材の方が少なかったが、15N, 20N と高荷重になると後者の試験片の方が逆に多くなった。
- 3) 热処理硬化皮膜材では、皮膜の脆化と基材の変形に対する追随性の低下が影響し、ボールオンディスク試験において高荷重になると、試験開始後皮膜が早期に細かく割れて一部は離脱するようになったと考えられる。このため、めっきまま材と比べ皮膜が移着層に含まれ難く、基材が摩耗する段階に早く至り摩耗量が増加したと考えられる。

参考文献

- 1) S. Nishida: *Kikai kouzoubutsu no hasonkaiseki to taisaku* (SAGAPRINTING) (2014) 3
- 2) Japan industrial standards committee: *JIS H 8504 Methods of adhesion for metallic coatings* (Japanese standards association) (1999) 9
- 3) T. Ikeda, H. Momota and K. Miyazaki: Report of the 72nd JSMS Meeting **72** (2023) 311
- 4) K. Miyazaki, T. Ikeda and H. Momota: Report of the 148th SFJ Meeting **148** (2023) 170
- 5) T. Ikeda, K. Miyazaki and H. Momota: *J. Soc. Mater. Sci. Jpn.*, **73** (2024) 425
- 6) B. B. Sherpa, M. Kuroda, T. Ikeda, K. Kawamura, D. Inao, S. Tanaka and K. Hokamoto: *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, **128** (2023) 1403
- 7) H. Maruno and A. Nishimoto: *J. Jpn. Inst. Met.*, **83** (2019) 82
- 8) S. Kunitsugu, M. Hino and H. Nomura: *J. SURFACE. Finish Soc. Jpn.*, **63** (2012) 163-166
- 9) S. Kawamura, Y. Haruyama, N. Yokoi, Y. Kimura and K. Shiozawa: *Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng. C*, **65** (1999) 4846
- 10) P. J. Burnett and D. S. Rickerby: *Thin Slid Fims* **154** (1987) 403
- 11) J. Chen and S. J. Bull: *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **44** (2011) 034001
- 12) K. Shiozawa, S. Nishino and L. Han: *Trans. Jpn. Soc. Mech. Eng. A*, **60** (1994) 9
- 13) A. Yamamoto, T. Yamada, T. Naganawa and T. Natori: *IMONO* **61** (1989) 177
- 14) B. R. Lawn: *Proc. Roy. Soc. A*, **299** (1967) 307
- 15) K. Matsubara: *J. Soc. Rubber Sci. Tech. Jpn.*, **61** (1988) 299
- 16) H. Mitani, K. Shoji and T. Kanbe: *J. Met. Finish. Soc. Jpn.*, **17** (1966) 379
- 17) I. Shohji, S. Arai, J. Uchikawa, T. Matsui and E. Kobayashi: *J. SURFACE. Finish Soc. Jpn.*, **58** (2007) 846
- 18) Denki Tokin Kenkyukai: *Gendai mekki kyohon* (The Nikkan Kogyo Shimbun, Ltd.) (2013) 310
- 19) S. Kawabata: *DENSO Technical Review* **12** (2007) 47
- 20) M. Hino, M. Hiramatsu, M. Tsujikawa and M. Kawamoto: *J. SURFACE. Finish Soc. Jpn.*, **52** (2001) 647

研究ノート

炊飯米に強いせん断を付与する押出加工法

甲斐 彰*, 斎藤幸雄

熊本県産業技術センター

Extrusion method for steamed rice with strong shear loading

Akira Kai* and Yukio Saito

Kumamoto Industrial Research Institute, 3-11-38 Higashi-machi, Higashi-ku, Kumamoto-city, Kumamoto 862-0901

The primary processed products of rice have been attracting attention as countermeasures against wheat allergy as well as soaring wheat prices due to the unstable global situation in recent years. A study by Sugiyama (2015) showed that a rice paste called "rice-gel" obtained by "high-speed shear treatment" is a versatile cooking material. In the present study, machine industry technologies were applied to the food processing of rice paste. Light metal extrusion accomplished easy gelatinization of steamed rice, and a hand tool was developed. Both the cone penetration test for grease and fineness-of-grind gauge for paint were applicable as convenient, rapid evaluations of the rice paste.

(Received Jun. 19, 2023 ; Accepted Oct. 9, 2023)

Keywords : rice paste, extrusion method, port hole die, rapid measurement**キーワード** : 炊飯米ペースト, 押出加工, ポートホールダイス, 迅速評価

日本の基幹作物である米は 100 % 近い食料自給率を長年維持しているものの、全体的な需給量は減少しており、消費量増大のための新たな用途開発が進められているⁱ⁾⁻ⁱⁱ⁾。その中でも米粉用米は、収量が多い高アミロース米などの品種がパンなどの用途に向くⁱⁱⁱ⁾ことから、小麦代替品としてアレルギー対策の他、近年の社会情勢不安定による取引額の高騰の対策として注目されており、この数年の生産量は安定的に伸びている^{iv)}。また、米粉だけでなくピューレ等の開発・普及により一層の国内需要および輸出の拡大が図られており、加工コストの低減が望まれている。杉山らによるダイレクト Gel 転換による米ゲル¹⁾は、従来の米粉製造²⁾⁻⁴⁾と異なり、加工装置および工程の簡素化により大幅なコスト低減を実現した^{v)}。米ゲルの機械的攪拌処理による製造方法として、フードプロセッサー、ホモジナイザー、ミキサー、ニーダー、混練機、押出機等の攪拌機器の利用が挙げられている中⁵⁾、同手法は少量から量産まで対応可能な拡張性の高い加工法であることから、6 次産業化関係者が高い関心を示している。一方で、加工中の粘度上昇による必要トルクの増大により攪拌が妨げられるため装置はトルクに余裕があるものが求められる。伊藤⁶⁾によればフードプロセッサーを用いて炊飯米に高速せ

ん断を与える場合、加工する米のおおよそ倍の容量の加工能力が必要とされるほか、運転における監視など技能を要するため、安定した品質で量産することは容易ではない。また、一般的な食品用押出機での加工は、らせん型のスクリューフィーダーによって炊飯米にせん断を付与できるが、ケーシングとのクリアランスが大きく、粒を均質に加工できないまま、押出機出口からゲルが排出される。

そこで、本取り組みではアルミニウム合金製の中空形材の押出加工^{vii)}および強ひずみ加工^{viii)}に着想を得て、ポートホールダイスと呼ばれる金型を利用し回転機構を用いることなく材料に強いせん断を与えて炊飯米のペースト化を行った。併せて、フードマイレージの観点から地産地消に資する 6 次産業に米ゲル、米ペーストを普及させることを目的に、人力でも加工が可能となるような器具の開発を目指した。

また、ペーストは内部の水分量や密度などが場所によって大きく異なることや、加工直後の脱水および冷却により物性が変化しやすいことに鑑み、ペースト製造中あるいは調理中の高温状態において迅速に物性を評価することを目的として、他分野の工学計測手法の転用を検討した。

〒862-0901 熊本県熊本市東区東町 3-11-38

*連絡先(Corresponding author), akai@kumamoto-iri.jp

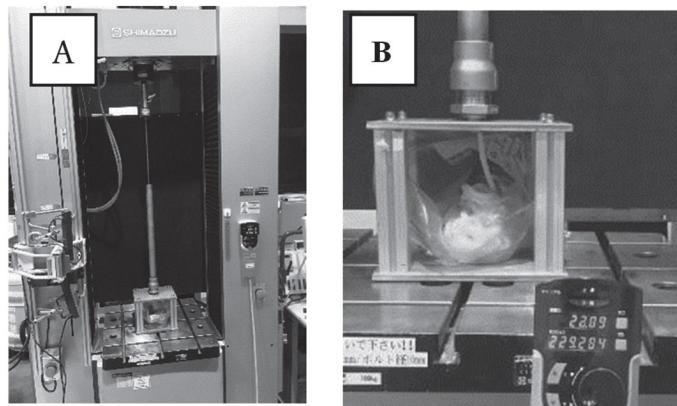


図 1 押出加工および押出器具の概略
(A) 測定装置, (B) 押出状況, (C) 押出ダイス構造

実験方法

1. 使用した米と炊飯条件

高アミロース米 (品種名: ミズホチカラ, 生産地: 熊本県合志市, 生産年: 2018年, アミロース量: 32.5%) の生米を 150 g, 5 回水研ぎしたあと水中で 4 時間静置し, 総質量 450 g になるよう水を加えて電気釜 (象印マホービン製 NP-RX05) で炊飯した. なお, 押出加工試験は炊飯完了直後に行った.

2. 押出加工の道具と手順

押出加工試験は図 1 に示した万能試験機 (島津製 AG-Xplus250kN) と独自に製作した押出器具を用いて行った. 同図 B に加工中の状況, C に押出器具の内部構造を示す. 押出器具は内面研磨された $\varphi 29$ mm のステンレス製パイプ (以下, コンテナと呼ぶ), $\varphi 10$ mm 丸棒鋼の先に取り付けたゴム製のシールバルブ (以下, ラムヘッド), 真鍮製の押出金型 (以下, ダイス) で構成される.

押込み荷重および押込み量は万能試験機のロードセル (5kN) とクロスヘッド位置により, それぞれ計測した. なお, コンテナ内が空の場合は, ラムヘッドの摺動抵抗力は 30N 未満である.

ダイスとコンテナを組んだ押出器具に, 炊飯直後の米を約 200 mL 充填した後, 速やかにラムヘッドをコンテナに挿入して押し込み, 反力が 30N に達する点まで潰し, これを初期状態とした. この時点でダイス出口孔から排出されていないことを確認した. なお, 押出実験は 23 °C の室温で行っており, 器具類は温度制御をしていない. ダイスのコンテナ側の表面に $\varphi 0.5$ mm の K 型熱電対を貼り付けて炊飯米の温度を実測したところ, 装填直後から押出終わりまで約 65 °C を維持した.

3. ダイスの形状に関するパラメータ

ダイスはアルミニウム合金製中空形材を成形するマルチポートホールダイスと同じ構造であり, コン

テナから押し込まれた炊飯米は 1 段目のダイにある 8 個の $\varphi 5$ mm の穴 (以下, 入口孔) を抜けた後, チャンバー部で進行方向を 90° 曲げられ, ダイス中央に向かって移動し, 最終的に 2 段目のダイの中央に開けられた出口孔から排出される. 炊飯米がチャンバー内を移動することで, 壁面との摩擦で発生する剪断力と, 進行方向を 90° 変えるときに生ずる内部変形剪断力を利用する構造を目指した.

せん断力は主にチャンバー部を移動する際に発生すると考えられるため, リング状のシムによりチャンバーのクリアランスを変更することができる構造とした. シムを薄くするほど流路が狭まるので, 通過する移動体の速度と圧力が上がり壁面からの摩擦を強く受ける. また, ラムヘッドの押込み荷重の必要量は大きくなる. 人力による加工を目的としているため, 押込み荷重を 300N 以下に設定した結果, 0.8 mm 前後のシム厚さが適当であった. また, ダイスの出口孔の直径は予備試験による押込み荷重から $\varphi 8$ mm 前後が適当であった. また, 入口孔については, 投影図上で出口孔と重ならないように穴径と配置を決定した. なお, 出口孔の直径を小さくするほど加工に必要な押込み荷重が増えるほか, ペーストの単位重量当たりの表面積が増えるために, 急速に熱と水分を失い短時間で硬化していくことが確認できた. 同じ理由でスリット形状も適さない.

万能試験機によるラムヘッドの押し込みは速度制御で 10 mm/min を基準として行った.

4. 押出直後の加工品の評価

ペーストの内部観察を行うため, スライドガラスとカバーガラスを用いて作成した 0.18 mm の空間にペーストを充填し, 光学顕微鏡 (ニコン製 ECRIPSE LV100NP) を用いて対物レンズ倍率 5-20 倍の範囲で同軸落射光源による観察を行った. ペーストの流动に関わる物性を評価する手法としては, 一般的にレオメータなどが用いられるが, 加工直後のペースト

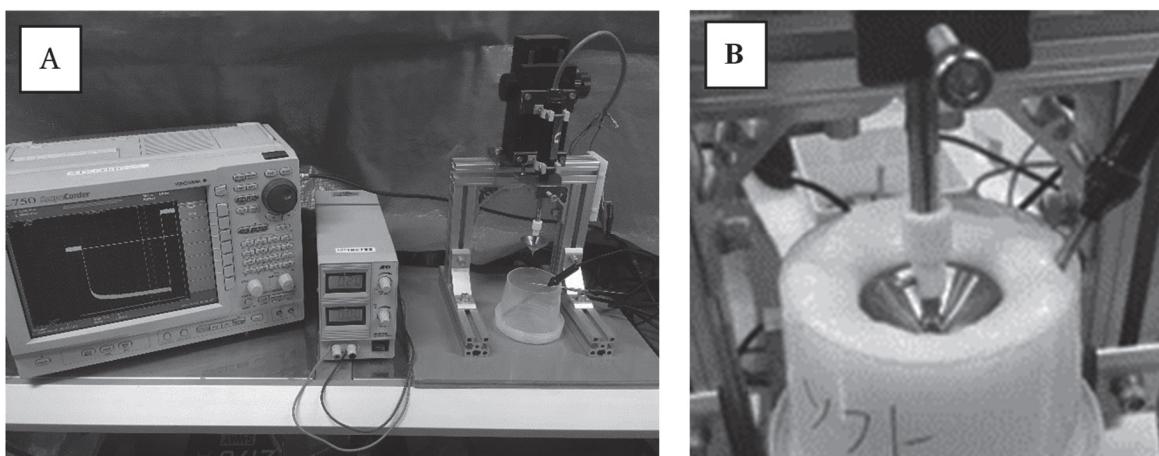


図 2 1/2 円すいを用いたちよう度測定
(A) 測定装置全体, (B) 測定状況

物性の経時変化が早いことから、製造プロセスにおける品質管理に用いるためには迅速な手法が求められる。そこで、本取り組みでは、工業用グリースの粘度測定に用いられる、ちよう度⁸⁾を参考にして評価を行った。図 2 に製作した装置の概要を示す。直流電源(エー・アンド・ディ製 AD8722D)に接続した抵抗式変位計(株式会社緑測器製 LP-50FJ)の先端に JIS K2220に基づくちよう度測定用 1/2 円すい(離合社製 872: 真鍮製, 角度 90°, 全体質量 22.5 g, 先針は角度 30°の焼入れ鋼)を取り付け、進入していく変位量を高速データロガー(横河製 DL750)で記録し、進入開始 5 秒後の深さを読み取った。

ペースト中の粒子の寸法計測については、塗料などの練和度⁹⁾や分散度¹⁰⁾の評価に用いられるグラインドゲージを利用した。底面が斜面である流路(ゲージ溝)に塗料などを入れて、スキージと呼ばれる鋼製のヘラで深いところから浅いところへ流しこみ、流動物に含まれている粒子が引っ掛かる位置、あるいはそれらが密集して現れる模様によって、粒子や凝集物のおおよその寸法を評価する手法である。本研究で得られるペーストは、粘度が異なる流動体が混在したような状態であり、液状のものも含有していることから線状痕は残りにくいため、スキージの進行方向に対して 3 mm の幅の中に粒子が 5-10 個程度密集し始める箇所を判定の対象とした。記録には一般的なデジタルカメラと白色光源を利用し、ゲージ面に対して一定の角度で固定した条件で撮影し、上記の箇所の目盛りを目視で読み取って粒子の寸法とした。また、このように粒子が密集し始める位置はゲージ溝の中に模様として現れるため、画像処理ソフト(ImageJ 1.52a)¹¹⁾を用いてこれを強調した画像を得た。撮影画像からゲージの溝(12 mm × 140 mm)が 70 × 800 ピクセルとなるよう抽出し、256 階調のグレースケール画像に変換したのち、境界検出処理を行った。

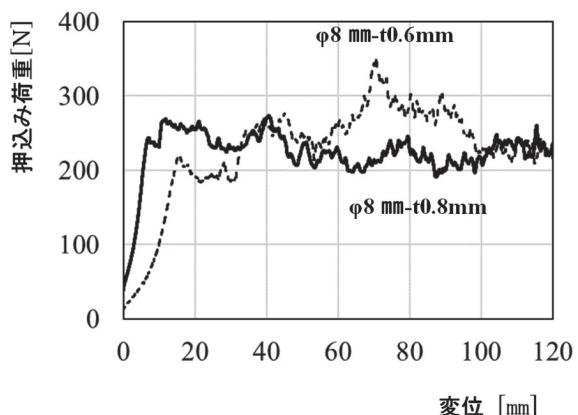


図 3 ペースト加工における押込み荷重-変位測定

図中の ϕ は出口孔径 [mm], t はチャンバークリアランス [mm] を示す。

実験結果および考察

1. 炊飯米のペースト加工に必要な押込み荷重

図 3 に 10 m/min の一定速度で炊飯米を押出加工した時の荷重-変位測定の結果を示す。同図には $\phi 8$ mm の出口孔で、チャンバークリアランスが 0.6 mm と 0.8 mm のものをそれぞれ示す。どちらも 300N 程度であるが、前者の方が全体的に押込み荷重は高く、変動も大きい。これはチャンバー内を移動する際の抵抗が大きいため閉塞が起きやすいことや、米粒やそれらの間の空隙の寸法のばらつきに対して鋭敏になっているものと想定される。なお、出口孔の寸法が $\phi 6$ mm でチャンバークリアランスが 0.6 mm の場合、加工するためには 500N ほどの押込み荷重が必要であった。また、5-30 mm/min の範囲においてステップ状に速度を 5-10 mm/min の範囲で変化させたところ、押込み荷重には明瞭な変化が見られなかった。このこ

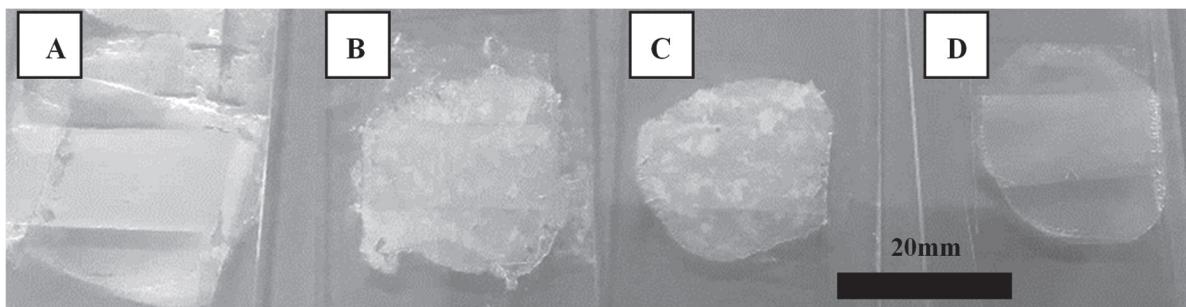


図4 各種ペーストの外観
(A) 市販米粉, (B) 押出加工・t=0.6 mm, (C) 押出加工・t=0.8 mm, (D) 炊飯前粉碎粉

とから、流動の速度が速くなると変形抵抗が低下するせん断流動化が生じていることが考えられる。これは、杉山らの米 GEL ダイレクト転換すなわち回転攪拌による高速せん断加工において、ブレードが停止せずに回り続けることができる理由の一つと考えられる。著者が家庭用フードプロセッサーで少量の炊飯米の攪拌を実施したところ、炊飯米が破碎され、米粒間の空隙が見えにくくなるあたりでモーター過負荷によりブレードは減速し、やがて停止した。回転速度が低下すると同時にせん断流動化が弱まり、必要トルクが増大した結果と考えられる。

金属押出加工においては、コンテナ内に残る原料はラムヘッドの圧力によって押し潰されて短く太く変形するとともに、空気がコンテナ外に排出される(金属押出ではアップセット工程と呼ぶ)。今回の炊飯米の実験において、ペースト加工終了後のコンテナ内の残渣を観察したところ、米粒の形状がほとんど変化していないことから、コンテナ内では炊飯米は塑性変形せず、かつ壁面に押し付けられずに移動したことを見ている。これは、加工中にコンテナ内の気圧が保持されていたため、米粒間の空隙を維持したものと考えられる。さらに、空隙にある空気は押出行程中に排出される経路を持たないため、加工後のペースト内部に巻き込まれていると推察される。

2. 加工後ペーストの低倍率観察

図4にペーストの外観を示す。比較のため加工法が異なる高アミロース米の粉体から作成した、二種類のペーストも示す。ひとつは市販米粉(熊本製粉株式会社製グルテンフリーパン用米粉ミズホチカラ)、もう一つは貝沼と同じ製法⁴⁾で作成したもの(以下、炊飯前粉碎粉)である。押出加工したものには肉眼による目視確認できるサブmmの白い斑点があり、これらはチャンバークリアランス0.6 mmのものよりも0.8 mmの方が斑点の寸法が大きかった。一方、米粉から作成した前述の二種類のペーストは均質な様相であり、白い斑点模様は見られなかった。

それぞれのペーストの内部について、光学顕微鏡を用いた拡大観察写真を図5に示す。押出加工したペーストに見られる前述の白い斑点は、同図上段に示

す対物レンズ5倍の拡大観察写真上では不定形の黒い影で観察されており、明瞭な輪郭は持っていないかった。同図下段の対物レンズ20倍の観察像では、黒色の纖維模様が数百μmの範囲で網目状に絡んでいるように見えた。一方、米粉から作成した二種のペーストにおいて、拡大観察写真では明瞭な纖維模様は見えず、黒い斑点は50 μm程度のサイズで存在し、均質に分散していた。

また、いずれのペーストにも明瞭な輪郭を有し光を強く反射している粒子(図5上段の図中矢印)が見られた。これらはμmオーダーで多様なサイズのものが存在していた。平滑な表面で球状に近いものは気泡、表面が粗く角張っているものは炊飯後に残った胚芽などの硬い部分が破碎されたものと考えられる。

3. ペーストの粒子寸法の簡易評価

図6Aにペーストを測定したグラインドゲージの外観および粒子の寸法を読み取った領域を拡大した例を示す。出口径とチャンバークリアランスの組み合わせが異なるダイスによる各種のペーストは、目視により決定される粒子の寸法が20-30 μmの範囲であった、さらに図6Bに示す強調された画像において、ゲージ上に現出する模様の開始位置もほぼ同じであった。なお、グラインドゲージ上で確認できるこれらの粒子は、前述の胚芽など硬い部分が破碎されたものほか、少し硬めのゲルの塊を含むと考えられる。

外観の目視観察で見られた白い斑点は、グラインドゲージ上で識別することはできなかった。この斑点はスキージを押し付けて動かす時に周囲のペーストと同じような変形をするためにグラインドゲージ上で模様として現れなかったものと考えられる。高倍率の内部観察の結果から見ても、白い斑点は粒子というよりも、ペーストの粗密が異なる領域と推察される。また、グラインドゲージ全域にわたり線状痕や大きな粒子(数百μm以上)も見られないことから、チャンバー内を移動することにより壁面から受ける剪断力で、米粒はペーストに変換され、胚芽等の硬い部分もチャンバークリアランスよりも小さい寸法に破碎されていることがわかった。

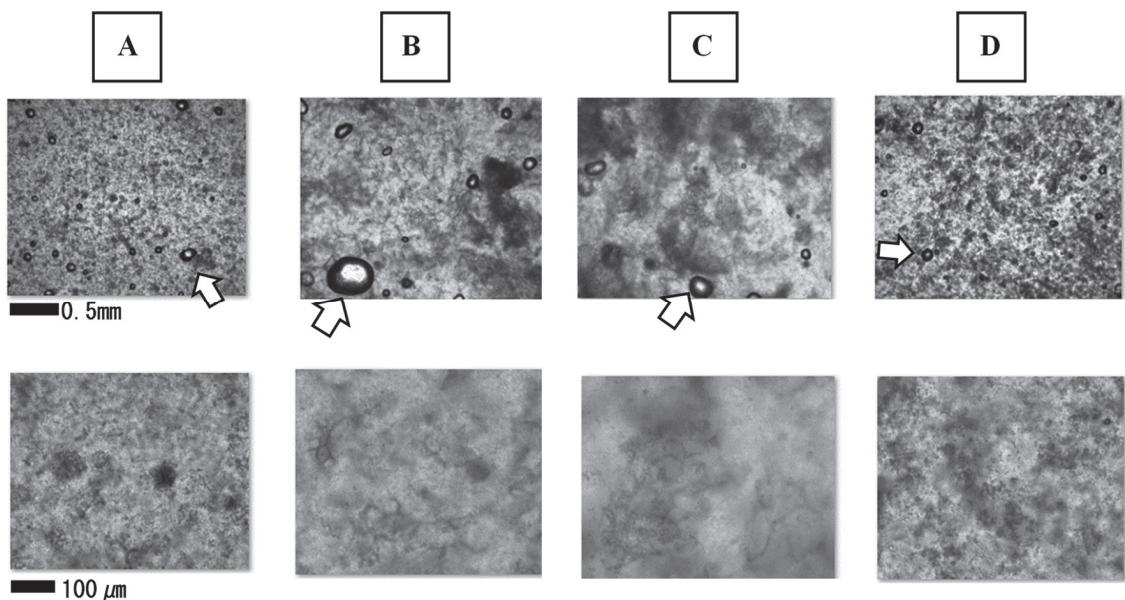


図 5 各種ペースト内部の光学顕微鏡観察

上段；対物レンズ 5 倍、下段；対物レンズ 20 倍、図中矢印は粒子または気泡を示す。(A) 市販米粉、(B) 押出加工・t0.6 mm、(C) 押出加工・t0.8 mm、(D) 炊飯前粉碎粉

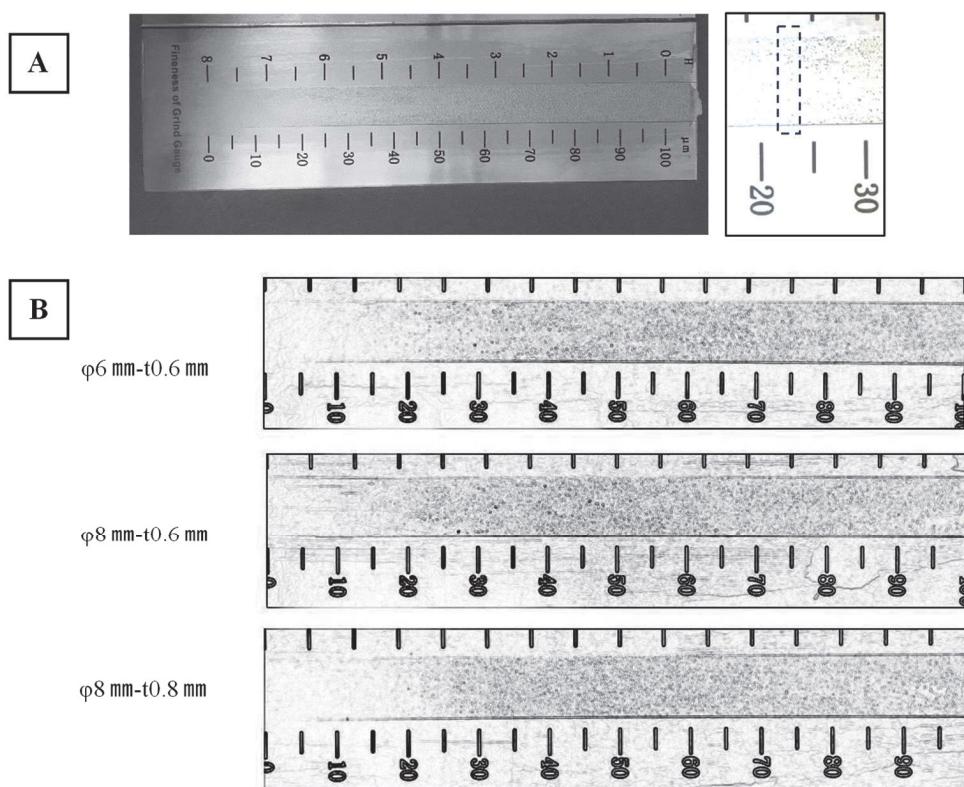


図 6 グラインドゲージによる粒子寸法の簡易測定

(A) 測定中のペーストの外観および粒子の寸法決定領域の拡大図 ($\phi 6$ -t0.6mm), (B) 境界検出画像処理により強調したペーストの模様

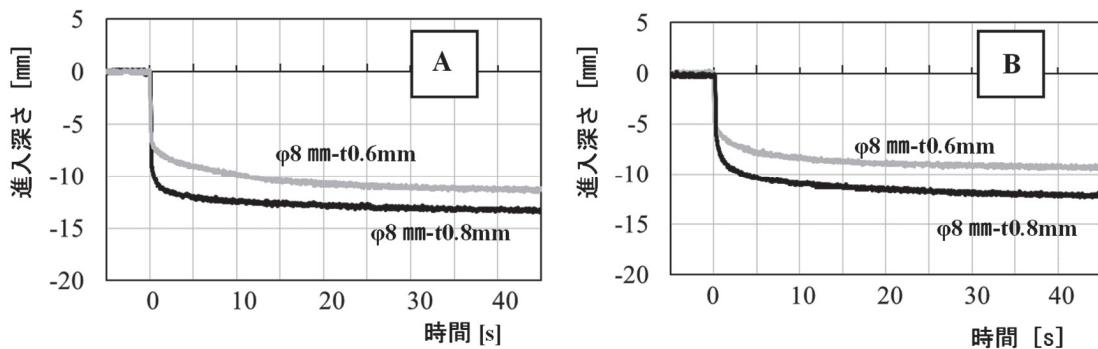


図 7 ちよう度測定用 1/2 円すいの進入挙動

ペースト温度 (A) 50 °C, (B) 25 °C. 図中の φ は出口孔径 [mm], t はチャンバークリアランス [mm]を示す.

4. 炊飯米ペーストの軟らかさの簡易評価

図 7 に、ちよう度計 1/2 円すいを進入させると、落下 5 秒前から 30 秒までの挙動を示す。同図 A と B はそれぞれ、ペーストの実体温度が 50 °C、および 25 °C の時のものである。図中には出口孔が同じ $\varphi 8 \text{ mm}$ 、チャンバークリアランスが 0.8 mm と 0.6 mm で加工した二種類のペーストで得られた曲線をそれぞれ示す。なお、グリースのちよう度測定では落下後 5 秒間で円すいが進入した深さを評価に用いることとしており、ペーストの場合も挙動が落ち着くまでの時間から 5 秒後の進入深さで柔らかさの傾向を知ることができる。

同じペーストであっても実体温度が低くなると粘度が大きくなるとともに、塑性変形しにくくなっていることがわかった。試料温度が 50 °C と 25 °C の円すいの進入深さはわずか数 mm 程度の違いしかないが、前者のペーストは薬さじで攪拌できるのに対し、後者は薬さじでの攪拌は難しく、さらには貫入させた薬さじが自立できるくらい性質が異なった。

チャンバークリアランス 0.8 mm のペーストと 0.6 mm のものの比較において、手の触感では全く同じように感じるものの、試料温度にかかわらず円すいの進入深さは前者の方が大きく、柔らかい傾向にあることがわかった。この差異は、図 5 の顕微鏡写真において、内部の様相の違いに由来すると推察される。すなわち、チャンバークリアランス 0.8 mm の方は黒く見える網目状様繊維模様の領域が大きいものの、その間隔は離れており、網目模様同士の干渉が少ない。一方、チャンバークリアランス 0.6 mm のものは押出加工時にチャンバー内を移動する際の抵抗が大きいことで、より強く混練されて網目模様が細かく破壊されると同時に、分散が促進されて網目模様同士が近接したものと考えられる。

5. 水分量を減らした炊飯米のペースト加工

炊飯米ペーストはパンやケーキなどの原材料として用いる際、調理時にそれまでに加水した量を差し引く必要があるため、水分を追加できず他材料の調合や混合工程が困難となる場合がある。一方、高速せ

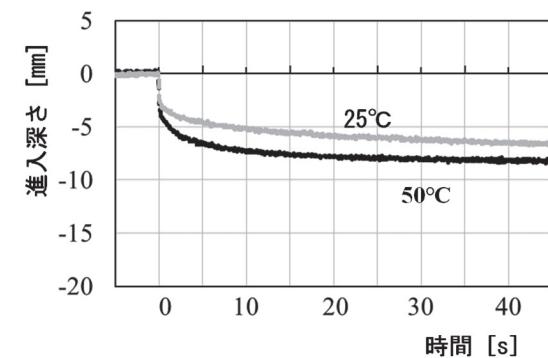


図 8 質量等倍加水のペーストのちよう度測定用 1/2 円すいの進入挙動

ん断法では水分を減らすとブレードの所要トルクが増大し、質量等倍加水 (150 g の白米に 150 g の水)においては回転始動さえ困難となりペースト加工ができなかった。そこで、本手法を用いて水分量がより少ないペーストの作成を試みた。チャンバークリアランス 0.8 mm のダイスを用いた押出加工に 900N 近くの押込み荷重を要した。得られたペーストは自重で変形せず、うどんの生地のような手触りであった。図 8 に試料温度 50 °C および 25 °C のペーストにちよう度計 1/2 円すいを進入させたときの挙動を示す。円すいの侵入挙動がこれまでのペーストに比べて緩やかで浅いことが明瞭に分かった。このことから、粘性の高さや塑性変形のしにくさは、同手法を用いて定量的に把握できることが示された。

要 約

炊飯米から製造するペーストについて、一般的な高速せん断加工とは異なる押出加工による製造方法を試みた。

従来は困難であった加工直後の米ゲルの物性評価に、塗装や油脂の調整などで用いる簡易的な工業計測の適用を試みた。そして、次の結果が得られた。

- (1) ポートホールダイスを用いて均質なペーストを短時間に得ることができる。
- (2) ポートチャンバー部で剪断力を与えることにより、炊飯米の硬い部分もクリアランスより小さい粒子に破碎することができる。
- (3) コンテナ径およびダイスの仕様により、人力によるペースト加工が可能となる。
- (4) 必要荷重が大きくなるが、硬めに炊飯した米でもペースト加工が可能である。
- (5) ペーストに含まれている粒子の大きさの評価にグラインドゲージが利用でき、加工直後の高温条件であっても迅速に評価ができる。
- (6) ペーストの柔らかさの評価にちょうど度計が利用でき、加工直後の高温条件であっても迅速に評価ができる。
- (7) 炊飯米から加工したペーストには肉眼で判別可能な白い塊が見られ、これは触感では粒状には感じない程度に容易に塑性変形する。

【利益相反】

本研究に関連し、著者らに開示すべき COI 関係にある企業・組織または団体などはありません。

文 献

- 1) 杉山純一 (2015). ダイレクト Gel 変換による食品素材「米ゲル」と加工食品への応用. 食品と容器, **56**, 772–778.
- 2) Yoza, K. Okabe, M., and Shima, J. (2008). *Journal of the Japanese Society for Food Science and Technology (Nippon Shokuhin Kagaku Kogaku Kaishi)*, **55**, 444–454 (與座宏一, 岡部繭子, 島 純. 米粉利用の現状と課題—米粉パンについて—, 日本食品科学工学会誌).
- 3) 山内慶一 (2008). お米革命—日本の食材が世界を変える—, 地玄舎, 埼玉.
- 4) 貝沼やす子 (2011). 米ペーストを用いたパン. 日本調理学会誌, **44**, 254-256.
- 5) 杉山純一, 蔦瑞樹, 柴田真理朗, 富田かおり (2015). 米加工素材の製造法. 特許第 5840904 号, 11 月 20 日.
- 6) 伊東史郎 (2020). 米ゲル作製における高速せん断攪拌時の炊飯米の適正量. 愛媛県農林水産研究所研究報告, **12**, 64–67.
- 7) 大石敬一郎, 金子賢治, 堀田善治 (2002). 強ひずみ加工によるナノ組織制御. まてりあ, **41**, 422–426.
- 8) 日本工業規格, JIS K2220 (2013). グリース. 13–25.
- 9) 日本工業規格, JIS K5701-1 (2000). 平板インキ—第1部：試験方法—. 9–10.
- 10) 日本工業規格, JIS K5101-5-2 (2004). 顔料試験方法—第5部：分散性の評価方法—第2節：分散度の変化による評価, 13–25.
- 11) Schneider, C.A., Rasband, W.S., and Eliceiri, K.W. (2012). "NIH image to image J: 25 years of image analysis" *Nature Methods*, **9**, 671–675.

引用 URL

- i) 農林水産省大臣官房政策課食料安全保障室. 日本の食料自給率 https://www.maff.go.jp/j/zyukyu/zikyu_ritu/012.html (22.8.31)
- ii) 農林水産省, 米をめぐる関係資料 https://www.maff.go.jp/j/wpaper/w_maff/h24_h/trend/part1/chap3/c3_5_01.html (22.8.31)
- iii) 農林水産省, 米粉利用の促進に関する資料, 米粉の用途に応じた主な米粉用米品種の特性 <https://www.maff.go.jp/j/seisan/keikaku/komeko/> (22.8.31)
- iv) 農林水産省農産局企画課 土地利用型農業調整班, 新規需要米等の用途別作付・生産状況の推移 (平成20年産～令和3年産) (実績ベース) <https://www.maff.go.jp/j/seisan/jyukyu/komesaisaku/attach/pdf/index-18.pdf> (22.8.31)
- v) ライステクノロジーかわち株式会社, ライスジュレとは? <http://ricetech-k.com/technology.html> (22.8.31)
- vi) 日軽蒲原株式会社, 押出部門技術紹介 <http://group.nikkeiokin.co.jp/nka/tech/oshidashi.html> (令和5年6月19日受付, 令和5年10月9日受理)

編集委員会

委員長	森	芳	生
委 員	松	英	信
	渡	秀	典
	百	山	寛
	前	尾	輝
	山	辺	一
	吉	田	和
	野	田	良
	田	口	恭
	川	田	平
		口	サ
			ラ
		田	ラ
		口	亮
		中	一
		口	真
			里奈

熊本県産業技術センター研究報告 第60号 令和6年度

編集・発行 熊本県産業技術センター

〒862-0901 熊本市東区東町3-11-38

TEL: 096-368-2101 (代表)

FAX: 096-369-1938

発行者：熊本県
所屬：熊本県産業技術センター
発行年度：令和7年度