

ISSN 1343-9391

REPORTS  
OF  
THE  
INDUSTRIAL  
RESEARCH  
CENTER  
OF  
SHIGA  
PREFECTURE

2000 研究報告

滋賀県工業技術総合センター

# 目 次

## 研 究 報 告

- 1) 非円形歯車を用いた機械装置への応用技術の開発…………… 1  
ーコンプレッサに非円形歯車を応用する場合のピッチ輪郭の適正化についてー  
酒井一昭 中山勝之 柳元和司 大坪武廣
- 2) 薄膜による新素材開発に関する研究…………… 5  
ーL I G Aプロセスを利用した超微細加工技術の開発ー  
今道高志
- 3) ダイヤモンド研磨用砥石の開発…………… 9  
藤井利徳
- 4) マイクロ波技術に関する調査研究…………… 12  
ーマイクロ波利用における動向と課題調査ー  
山本典央
- 5) バイオマスの利用に関する酵素化学的研究…………… 24  
松本 正 白井伸明 岡田俊樹
- 6) ハイブリッドFRPの高機能化に関する研究(第3報)…………… 33  
ー炭素繊維ーアルミナ繊維ハイブリッドFRPの圧縮特性についてー  
山中仁敏
- 7) 微生物酵素の高性能化および未利用タンパク質の高度利用化に関する研究(第2報)…………… 37  
ー超好熱菌、好熱菌のスクリーニングと酵素の特性についてー  
白井伸明 岡田俊樹 松本 正
- 8) 薄膜による新素材開発に関する研究(第3報)…………… 43  
ー薄膜技術を用いたものづくりモデル研究開発ー  
坂山邦彦 佐々木宗生
- 9) 放射光表面励起反応を用いた新素材創製の研究…………… 46  
佐々木宗生 花元克巳 木村勇氣 壤内千尋 中山康之

## 技 術 開 発 報 告

- 1) 画像処理を応用した多目的検査システムの開発(第2報)…………… 50  
川崎雅生
- 2) 知的障害者の就労を支援するプレス金型の改良に関する研究…………… 54  
深尾典久 山下誠児 河村安太郎
- 3) 信楽陶器CGシミュレーションシステムのラピッドプロトタイピングへの応用…………… 61  
野上雅彦 大谷哲也

4) シャワーキャリー開発に向けての調査研究 .....	67
山下誠児 篠原弘美 小西京子 平澤 逸	
5) 多孔質陶器による水質浄化資材の研究 (第2報) .....	74
中島 孝 高井隆三 神部千夏	
6) ブラジルRS州産粘土による製品開発研究 .....	87
宮代雅夫 高井隆三 黄瀬栄藏 横井川正美 西尾隆臣 中島 孝 高畑宏亮 フェルナント・デ・メロ	
7) セラミックス系複合材料の研究 .....	93
— 黒浜などを用いた重量素材の開発 — 横井川正美	
8) 泡文字の浮き出る陶器の開発 .....	95
高畑宏亮 中島 孝 高井隆三 大谷貴美子	
9) 次世代対応陶製品の開発研究 (第2報) .....	99
高井隆三 福村 哲 川口雄司 伊藤公一 西尾隆臣 高畑宏亮 大谷哲也 社頭脩史	

## 実験レポート

1) 中小企業向け汎用組込み型情報処理システムに関する研究 (第1報) .....	103
小川栄司	
2) 医療機器の開発と産業化に関する研究 .....	109
— Hyperthermia (温熱療法) 機器の開発に関する研究 — 深尾典久	
3) 鋼材の振動特性に及ぼす疲労の影響 .....	114
藤井利徳	
4) 多孔質セラミックスの環境浄化利用への実証化研究 .....	117
前川 昭 岡田俊樹	

# 研究報告

# 非円形歯車を用いた機械装置への応用技術の開発

----- コンプレッサに非円形歯車を応用する場合のピッチ輪郭の適正化について -----

酒井 一昭\*      中山 勝之\*\*      柳本 和司\*\*\*      大坪 武廣\*\*\*\*  
Kazuaki Sakai    Katsuyuki Nakayama    Kazushi Yanagimoto    Takehiro Otsubo

要旨： コンプレッサのピストン・クランク機構部は、モータ側駆動軸の回転運動がピストンの直線往復運動のエネルギーに変換されているが、その伝達機構が空気圧縮機の必要な行程に合致し、効果的に連動しているかどうかは明らかでない。空気の圧縮等の行程を考慮し、適切な駆動伝達機構により回転運動や直線往復運動が行われることが必要である。このような場合に、動力伝達上の省エネ効果が予想される非円形歯車の適用が有効と考えられる。しかし、既に判明している一般的な非円形歯車では、その最適化に限界がある。そこで、空気圧縮機特有の駆動特性（圧縮・吐出・膨張・吸込の行程）を考慮した最適非円形歯車の輪郭形状を提案し、空気圧縮機用の非対称非円形歯車を試作した。

## 1. はじめに

動力伝達法には、ベルト、チェーン、摩擦車、歯車などがあるが、この中で歯車は動力範囲、回転時の周速度や加減速比の点で他の要素より有利である。それは、より確実に回転を伝達できるためであり、また歯車形状に特徴を待たせた利用効果が期待できることも知られている。歯車は一定速比をもって回転するものが多いが、速比が1回転中に連続的な変化をする歯車がある。このようなものを不定速比歯車とも表現され、非円形歯車はこれに属する。非円形歯車の考え方は昔からあるが、その加工法に困難さが伴っていた。しかし、加工技術の発展により、量産化を指向した非円形歯車の加工法が検討されるようになり、産業装置へ応用展開の可能性が見出された<sup>1)</sup>。ここで、不等速機能を付与させるための非円形歯車を利用する場合には、加工上、自由設計タイプの歯形設計と実用加工技術が必要になる<sup>2)</sup>。

一方、空気圧縮機におけるピストン・クランク機構部は、モータ側駆動軸の回転運動がピストンの直線往復運動のエネルギーに変換されているが、その伝達機構が空気圧縮機の必要な行程に合致し、効果的に連動しているかどうかは明らかでない。

そこで、非円形歯車を空気圧縮機の駆動機構として適用することを考えたが、既に判明している一般的な非円形歯車では適正化に限界がある。

本研究では、ピストン・クランク機構を有する空気圧縮機において、圧縮機特有の駆動特性（圧縮・吐出・膨張・吸込の行程）を考慮した非円形歯車の輪郭形状を提案し、空気圧縮機用の非円形歯車を試作したのでその成果を報告する。

## 2. 空気圧縮機用非円形歯車の試作

非円形歯車の圧縮機への適用効果を調べた駆動実

験において、次の2点の省エネ効果が示された。

(1) 非円形歯車の減速比と圧縮機の消費電力との関連性では、一回転中の減速比を大きくした方が効果的である。

(2) 非円形歯車の回転軸周りの固定角度は、ピストンが上部にきた時を遅くなるように設定した方が効果が大きい。

これらの効果が期待できるようにするため、最適な歯車設計と組み込み時の固定条件が適正化できれば、より一層、省エネが期待できる。そこで、往復型圧縮機の動力伝達特性と空気の圧縮特性等を考慮した非円形歯車を試作した。

### 2. 1 圧縮機の特性とピッチ輪郭との関連付け

空気圧縮機用の非円形歯車のピッチ輪郭形状を考える際の基本方針として、1回転中の圧縮、排気、吸引（実際は4行程と行程が変化するときの特異的現象もあるが、形状定義には影響が少ないため省略する。）

先ず、図1に示す往復型圧縮機のp-v線図より、空気の圧力変化において、圧力上昇の領域で任意の位置を仮定し、設定圧に達するピストンの位置を算出する。この圧力上昇域は理論的にポリトロブ変化であるが現実的な設計では断熱変化を仮定する。

圧縮空気を排出する時、ピストンの位置はタンク内圧によって変化するが、非円形の歯車の効果が著しくなる圧力は、実験より特に負荷が大きくなり始める5 kg/cm<sup>2</sup>を設定した。次に、その圧力に達した場合の排出開始から全空気排出までは等圧変化領域であるから、低い速度で一定速とする。結局、この工程迄は速度を遅くなるように設定する。その後、ピストンは反転し、高速度（速度一定）でピストンが下端まで移動する領域を考える。以上を整理して、漸増（断熱圧縮）：漸次遅速---->定圧排出：低速（一定）---->空気吸込み：高速（一定）と概略3領域を設定し、歯車のピッチ輪郭形状を設計する。

図1に、圧縮機の行程とピストンクランク機構を示した。

\* 機械電子担当

\*\* 主任専門員

\*\*\* アルカムエンジニアリング

\*\*\*\* 熊本県立技術短期大学校

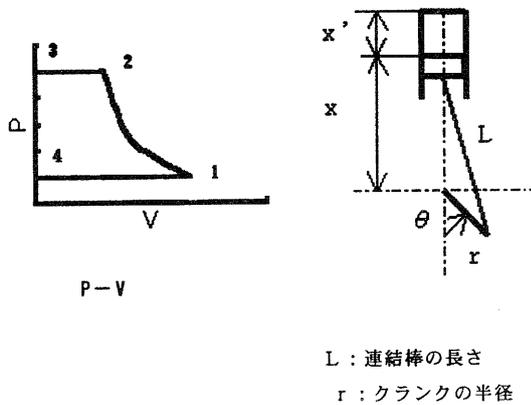


図1 P-V線図とピストン・クランク機構

図1から、圧縮時にタンク側へ圧縮空気が吐出される時のピストンの位置、つまり、ピストンのシリンダ上端部からの位置  $x'$  は、回転中心からのシリンダの鉛直線上の位置  $x$ 、連結棒  $L$ 、クランク半径  $r$ 、回転角度  $\theta$  とすれば、

$$x' = L + r - x = L + r - (L - r \cdot \cos \theta) = r(1 + \cos \theta)$$

となる。(表1参照)

また、領域3~4では、瞬時降圧  $p_3 \sim p_4$  で圧力は急変し、位置変化は殆ど無視できるため、形状定義には殆ど影響しないと考えられることから、この行程を設計上省略した。

表1

行程	状態	圧力	位置 $x'$
1~2	断熱	$p_x = p_1 (v_1/v_x)^n$	$r(1 + \cos \theta)$
2~3	等圧	$p_x = p_2 = p_3 = \text{Const}$	"
4~1	等圧	$p_4 = p_1 = \text{Const}$	"

体積:  $A x$

さらに、圧縮機の行程1~2を断熱圧縮として、吐出が始まる時の圧力は、P-V線図の1と2の状態、圧力及び体積を各  $p_1, v_1$  と  $p_x, v_x$  として、

$$p_x = p_1 (v_1/v_x)^n = p_1 (2 / (1 + \cos \theta_x))^n = p_1 (2 / (1 + \cos \theta_x))^n$$

これより位置は、

$$(p_x/p_1)^{1/n} = 2 / (1 + \cos \theta_x) \\ 1 + \cos \theta_x = 2 \cdot (p_x/p_1)^{-1/n} \\ \cos \theta_x = 2 \cdot (p_x/p_1)^{-1/n} - 1 \\ \theta_x = \arccos(2 \cdot (p_x/p_1)^{-1/n} - 1)$$

となる。この式から、タンク側へ圧縮空気が吐出され始める時のピストンの位置が決定できる。

ここで、 $p_1 = 1, p_2 = 5$  とおいて、その位置を約  $110^\circ$  と算出した。そして、この位置をピッチ形状の変曲部の境界とした。なお、形状変化の境界

圧力を  $5 \text{ kgf/cm}^2$  としたのは、コンプレッサを運転させた時、実験からタンクの圧力と消費電力量が図2の関係が確認出来たことによる。この領域近傍より省エネ効果を期待できると考えたからである。

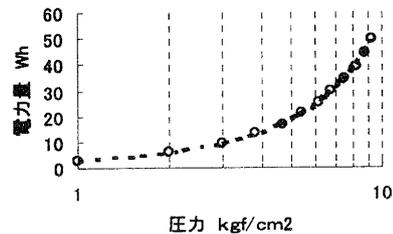


図2 タンクの圧力と消費電力量の関係

## 2.2 ピッチ輪郭形状の概略設定

前項を基本に輪郭形状の定義を行った。輪郭形状の設計では、速度を変化させることを検討するが、輪郭形状の回転中心からの距離を変化させてこれを実現する。ここで、この形状において伝達する歯車の噛み合いところが接触条件が必要になる。つまり、回転半径が変化するとどうなるかであるが、歯車が回転するための形状定義ができるようにするため機構学上の条件を確認すると、〇ころがり接触する2節の角速度は各節の回転中心より接触点までの距離に反比例する。このことを満足させる必要がある。

以上から、非円形の基礎知識、速度と輪郭のピッチ半径との関連性で、それぞれの領域の角度範囲について、ピッチ輪郭形状の輪郭を示せば、次のとおりとなる。

$y$  : ピストン軸速度

$\theta_x$  : クランクの角度 rad

$\kappa$  : 断熱係数 1.4

$C_1$  : 係数 (低速用) 1/2.5

$C_2$  : 係数 (高速用)

- ①行程1~2の領域  $0^\circ \leq \theta_x < 110^\circ$   
\* 空気圧が漸増後、この圧縮空気が排気開始迄

$$y = 1/\text{SIN}(\theta_x) / (2 / (1 + \text{COS}(\theta_x)))^{1/\kappa}$$

- ②行程2~3の領域  $110^\circ \leq \theta_x < 180^\circ$   
\* 圧縮空気の排出開始から排出終了迄 (ピストンガ上端位置の時点迄)

$$y = C_1/\text{SIN} \theta_x$$

- ③行程4~1の領域  $110^\circ \leq \theta_x < 360^\circ$   
\* ピストンが反転し、吸気が開始され吸気が終了するまで (ピストンガ下端位置の時点迄)

$$y = C 2/\text{SIN } \theta x$$

また、上記①～③から1回転中のピッチ輪郭形状は、次のようになる。

(1) クランク角度と従動側歯車輪郭形状の周速度との関係（噛み合い部における）

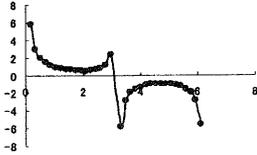


図3  $\theta x - y$

ここで、クランク角度とピストン軸速度の関係が、計画どおりになっていることを図3から図4を作成して確認した。

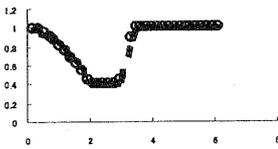


図4  $\theta x - y \sin \theta x$

(2) クランク角度と駆動側歯車輪郭形状の周速度との関係<従動側周速度の逆数>（噛み合い部における）

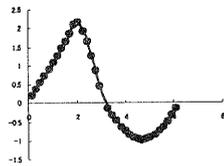


図5  $\theta x - 1/y$

(3) 駆動側歯車輪郭形状の周速度を輪郭形状に反映

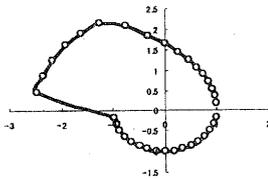


図6 輪郭形状データのx y座標

図で、x座標： $x = 1/Y/\tan \theta x$ 、y座標： $y = 1/y$ で算出した。

(4) 変曲部分の修正

ピッチ輪郭形状で編曲部の急変部のデータは修正

した。その結果は、次のとおりとなる。



図7 変曲部分を修正した形状データ

(5) ピッチ輪郭形状への歯付け

ピッチ輪郭形状に歯形を付けた形状は次のとおりである。歯形を付ける場合に、幾分、初期のピッチ輪郭形状を修正する必要が生じたが、概ね、設計仕様に近似させた。

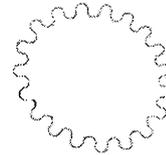


図8 設計した非円形歯車

### 3. 試作歯車とその加工

#### 3.1 歯車図面からNCデータの作成

設計された歯車形状を基に、小型圧縮機への取り付け等も考慮した図面を作成し、NCデータが作成できるように、DXFファイルを作成した。DXFからNCデータを生成する場合には、CADソフトからDXFデータの生成する必要があるからであり、この後、ワイヤ放電加工のためのNCデータを生成した。（表2参照）

表2 NCデータ（一部分）

NC Code
G42
%% G90 G54 G92X0Y0Z0
M8 S3000M3 G0Z0
G0X-4738Y210
G0Z-9000
G1Z-12000
G1X-5114Y100
G2X-6548Y4755R2437I-687J2338
.....
.....
.....
G0X0Y0
M30
%
M2

#### 3.2 非円形歯車の試作加工

加工に使用した工作機械は、ブラザー工業株式会社製 ワイヤ放電加工機、HS-300型であり、また加工条件は、次の通りである。

○主な条件

- ・送り速度                    3500      $\mu$  m/min.
- ・放電周期                    20      $\mu$  sec.
- ・放電エネルギー            8     機械の指令値
- ・ワイヤ送り速度            8     (75mm/sec.)

また、加工面の表面粗さは次の通りであった。

Ra : 3.5  $\mu$  m  
 Ry : 25.4  $\mu$  m  
 RzISO : 14.8  $\mu$  m

図9 ワイヤ放電加工面の表面粗さ

4. 設計歯車の動作検証

シミュレーション結果を図10に示した。図は、次の3種類タイプを比較した。

- A:等速駆動
- B:不等速駆動：対象型非円形歯車
- C:不等速駆動：考案した非対称型非円形歯車

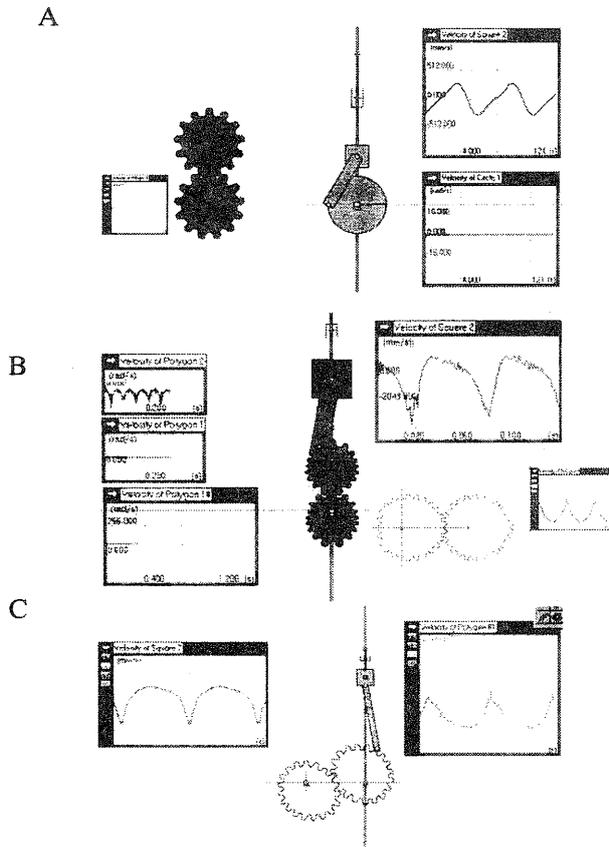


図10 適用歯車の違いによる効果

ピストン軸の速度がCの場合で速度のピークがなだらかになっており、設計で考慮したとおりの効果がでていいる。また、BとCの大きな違いは、非対称性にあり、歯車ははピストン軸の動作の違いからも理

解できる。



ピストン軸速度 駆動部速度  
 図11 適用歯車の違い(2回転分)

図11は設計段階の図4、5を2回転分描いたものである。歯付けにより、形状が修正されたこともあるが、シミュレーション駆動と傾向的には設計思想反映できていることが理解できる。

5. まとめ

- 1. 圧縮機用の非対称非円形歯車を設計・試作した。この過程で、以下の結果を得た。
  - (1) 圧縮機に適用効果が期待できる非円形歯車を設計するために空気の圧縮特性を考慮した基本的考え方を示し、これにより非円形歯車のピッチ輪郭形状を検討することができた。
  - (2) 設計歯車において、シミュレーション動作を調べたところ、計画していた不等速効果が確認できた。
  - (3) CAD図面からDXFファイルを生成し、変換ツールによりDXFファイルからNCデータを作成した。また、このNCデータをさらに機械に適合した修正を施し、ワイヤ放電加工機により、設計歯車を試作したところ、精度良く加工できた。
- 2. 以上のように、圧縮機用の試非対称非円形歯車が試作できた。
- 3. 今後は、実際にこの歯車を圧縮機に取り付けてその効果を確認する予定である。

【参考文献】

- (1)大坪、岡田、生産技術者のためのすぐに使えるCAM、工業調査会、1999
- (2)大坪、柳本、量産用非円形歯車の開発—ピストンクランク機構の改善—、精密工学会佐賀地方講演会、1998、11月
- (3)大坪、柳本、酒井、中山、一回転中に変速する回転型バレル研磨機の試作、熊本県立技術短期大学校紀要第1号、平成12年6月発行
- (4)酒井一昭、中山勝之、柳本和司、大坪武廣、非円形歯車を用いた機械装置への応用技術の開発—コンプレッサの機能性の評価と非円形歯車の応用技術—、滋賀県工業技術総合センター技術報告、平成12年

# 薄膜による新素材開発に関する研究 —LIGAプロセスを利用した超微細加工技術の開発—

今道 高志\*  
Takashi Imamichi

**要旨** X線源として高強度で透過性・指向性の良い放射(SR)光を用いることにより、アスペクト比の大きな形状のマイクロ部品の作製を可能とするLIGAプロセスの確立を目指す。このプロセスで利用される材料は金属、セラミックス、プラスチックなど選択範囲が広く、超精密部品、高性能マイクロセンサなどの開発に大いに期待されている。本年度は、これまでに行ってきたLIGAプロセスのリソグラフィおよび電鍍に引き続き、最終工程である成形について実験を行い、問題点等について検討を実施した。

## 1 はじめに

放射光(SR)の利用技術はマイクロ加工・分析・新素材の開発など多くの分野で注目され有望な新技術である。これまでにSR装置を保有する立命館大学とSRの利用技術の一つとしてLIGAプロセス<sup>1)</sup>の共同研究を実施し、リソグラフィ、電鍍技術の開発に取り組み、さらにモールド技術についても研究を進めている段階である。しかし、LIGAプロセスマイクロ製品の医療福祉分野等<sup>2)</sup>への適応・実用化をより効果的に促進するために、LIGAプロセスおよびマイ

クロ加工の応用化等を調査し、それを研究開発に反映することは重要であると考えられる。

したがって、LIGAプロセスは微細加工技術に有効な手段であることを確かめた段階であり、さらに詳細な検討が必要な分野であることから、その応用化について研究を実施する。

## 2 LIGAプロセス

SR光を利用したLIGAプロセスは、図1に示すようにSR光で得られるX線を使ったリソグラフィと電気メッキで微細なパターンを有する金型を製作し、モールドによって各種材料の微細部品等が製作する技術である。その技術は直進性・解像度・透過性に優れたSR光で、微細なパターンを厚さ数百 $\mu\text{m}$ の感光性樹脂(PMMA)等のレジストに転写し、現像することによりアスペクト比の大きい構造体を作製する。これに金属メッキを行い精密金属部品を作る。さらに、この金属メッキ層を型とし、例えば、プラスチックを成形して超小型プラスチック部品(例えば、超小型の歯車やコネクタなど)の作製を行う。

## 3 実験結果

### 3.1 PMMAレジスト

図1に示したように基板(シリコンウェハ)上に導電性薄膜を蒸着し、さらに感光性樹脂、本研究ではポリメタクリル酸メチル(以後、PMMAと呼ぶ)を形成した。形成方法としては、アスペクト比の大きな形状の微細構造物の作製を可能とする一定の厚さ(200 $\mu\text{m}$ ~1000 $\mu\text{m}$ )のPMMAシートを導電性基板上に接着させるボンディング法を用いた。

### 3.2 導電性薄膜

薄膜の蒸着方法としては、真空蒸着法を用いた。

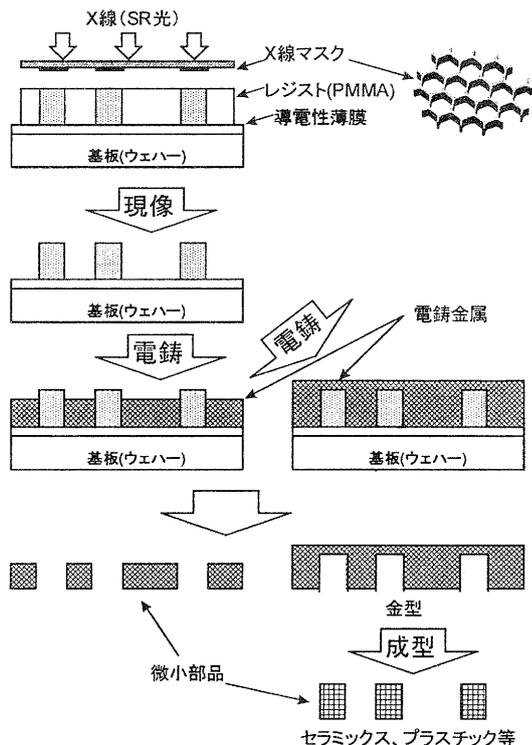


図1. LIGAプロセス.

\* 機械電子担当

この方法はターゲット (Ti, Cr, Ni等) を加熱蒸発させ、基板に薄膜を蒸着させる。この導電性薄膜を電極として、金属を堆積 (電鍍、電気メッキ) させることにより金属製部品あるいは金属製金型が作製できる。

### 3.3 SR光の照射および現像

SR光の照射に際し必要なX線マスクとして、幅約30 $\mu\text{m}$ のCuメッシュ等数種類用いた。

照射後のレジストの現像<sup>3)</sup>には下記の現像液および停止液を用いて、現像液 (37 $^{\circ}\text{C}$ 、120分)  $\rightarrow$  純水洗浄 $\rightarrow$  停止液 (37 $^{\circ}\text{C}$ 、60分)  $\rightarrow$  純水洗浄 $\rightarrow$  乾燥の順序で実施した。

- ・現像液 $\cdots$ 2-(2-ブトキシエトキシ)エタノール (60vol%)
- テトラヒドロ-1,4-オキサジン(ホルリン) (20vol%)
- 2-アミノエタノール (5vol%)
- 純水 (15vol%)
- ・停止液 $\cdots$ 2-(2-ブトキシエトキシ)エタノール (80vol%)
- 純水 (20vol%)

### 3.4 微細構造体

図2に現像後得られたレジスト厚さ1000 $\mu\text{m}$ のPMMAの微細構造体の例を示す。

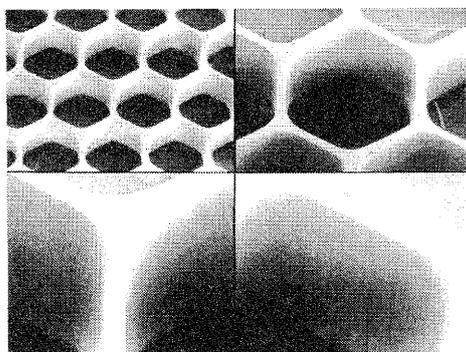


図2. SR光で作成したPMMAの微細構造体 (厚さ1000 $\mu\text{m}$ ) .

### 3.5 電鍍 (電気メッキ) 技術

電鍍装置の概略図を図3に示すが、メッキ面のざらつき、ピンホールや密着不良を防ぐ目的で連続循環ろ過ができ、メッキ浴内を空気かく拌できる構造とした。なお、内部応力によるひずみ等の問題を考えpH、浴温、電流密度を制御できる様にしている。

電気メッキの工程<sup>4)</sup>は、前処理、メッキ、後処理の3工程に大別できる。前処理では表面を活性化さ

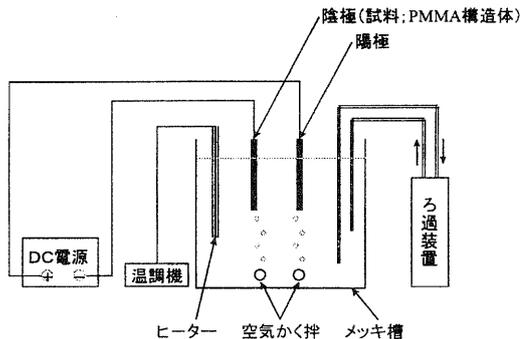
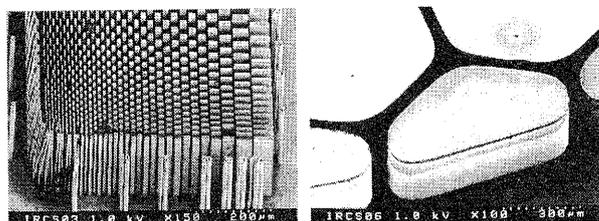


図3. 電鍍装置概略.



(a)柱形状 (b)ハニカム形状  
図4. 製作したニッケル構造体の拡大写真.

せ、不純物を取り除く (洗浄等) 工程である。メッキ工程ではスルファミン酸ニッケル浴によるNメッキを実施するが、Niメッキは化学的に安定で、耐食性が強く硬度、機械加工性など優れた特性があり、メッキ皮膜の内部応力が小さいので厚づけに適している。また、密着性についても優れている。

実験ではスルファミン酸ニッケル浴にリソグラフィで作成したPMMAの微細構造体を入れ、外部電源を用いて電流を流し、ニッケルイオンを還元析出させ、堆積させる。メッキ速度は電流密度により変化する。電流密度は表面積1 $\text{dm}^2$ の金属面に流れる電流の大きさである。この値が大きくなることによりメッキ速度が速くなる。しかし、この値により、水素発生が盛んになり、ピンホール、ピットの原因となり、粗悪なメッキとなる。

今回は下記メッキ条件で実施した。

- ・メッキ液 $\cdots$ スルファミン酸ニッケルメッキ液
  - スルファミン酸ニッケル 450 g/L
  - 硼酸 35g/L
  - ピット防止剤 2g/L
- ・陽極  $\cdots$ S含有ニッケル (%)
 

Ni+Co	S	Fe	Cu	Pb	Mn	C
99.98	0.017	0.0003	0.0009	0.0013	<0.0001	<0.001
- ・析出速度は1A/ $\text{dm}^2$ (電流密度) $\cdots$ 約0.1 $\mu\text{m}/\text{min}$   
 $\Rightarrow$  200 $\mu\text{m}$  (約33時間)

図4に製作したニッケル微細構造体の拡大SEM写真を示す。これらより、電鍍により微細な金型および金属部品の作製が十分に可能であることが確認できる。

### 3.6. 成形技術

現像後のPMMAの型にセラミックス $Al_2O_3$ を遠心分離機を用いて成形した。今回は下記電鍍条件で実施した。

- アルミナ超微粉の遠心（加圧） 鋳込み成形<sup>5)</sup>
- ・原料粉末(75%mass)・・・アルミナ ( $Al_2O_3$ ) 粉末  
平均粒径 $0.22\mu m$   
純度 99.99%
  - ・分散剤(0.6%mass)・・・ポリカルボン酸  
アンモニウム
  - ・結合剤(0.1%mass)・・・アクリルポリマー
  - ・イオン交換水(25%mass)
- ↓
- ・ボールミル・・・2時間
- ↓
- ・遠心分離機・・・1時間、遠心力2865g
- ↓
- ・乾燥 (50℃)・・・6時間
- ↓
- ・仮焼成 (500℃)・・・2時間
- ↓
- ・本焼成 (1200℃および1400℃)・・・7時間
- ↓
- ・炉冷

図5、6および7に成形した写真を示す。なお、図6および7のスケールバーは $10\mu m$ を示している。

図5は図2のPMMAの微細構造体を用いたものであるが、再現よく成形されていることがわかる。

また、図6および7では数 $\mu m$ 程度の型に成形されていることがわかる。しかし、両図とも型より、抜くことができず、このことは複雑な形状の型抜きを行うには検討を要する。

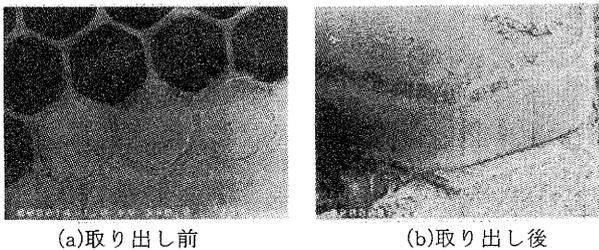


図5. 成形した $Al_2O_3$ 構造体.

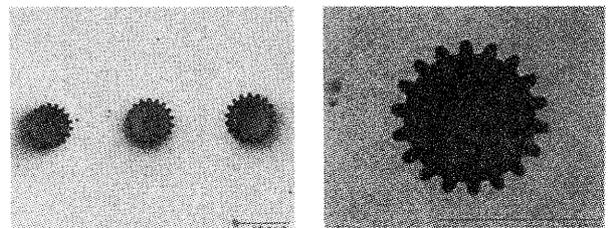
## 4 まとめ

これまでLIGAプロセスのX線を使ったリソグラフィおよび電気メッキで微細なパターンを有する金型が製作可能であることが確かめられていたが、本年度は主に、最終工程であるモールド技術について

研究を実施し、セラミックスの微細な構造物が作製を行った。しかし、複雑な形状の成形品を作製する際の型抜きについては、さらに検討を要する。次年度では、これらについてさらに実験を行い、応用化物（微細部品）の製作を行う。

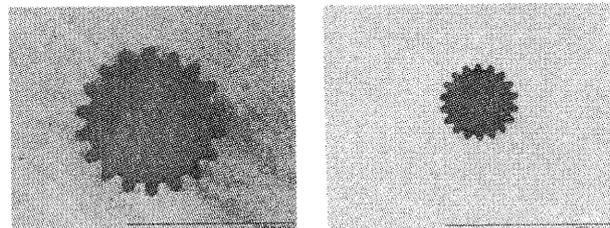
### 参考文献

- 1) W. Menz, W. Becher, M. Harmening and A. Michel, IEEE Proc., MEMS, pp.69 (1991).
- 2) 例えば、藤田博之、マイクロマシンの世界、(1992) 工業調査会.
- 3) 保坂 誠、張 延平、上野 洋、井上泰伸、杉山 進、立命館大学理工学研究所紀要、55、155 (1996).
- 4) 丸山 清、めっき実務読本、(1983) 日刊工業新聞社.
- 5) 例えば、田島俊造、鈴木裕之、黒木英憲、粉体および粉末、Vol.40、No.1、p.3 (1993)



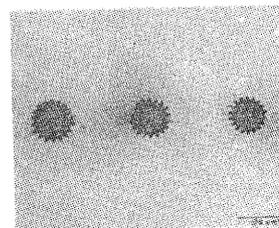
(a)歯車型

(b)拡大(a)



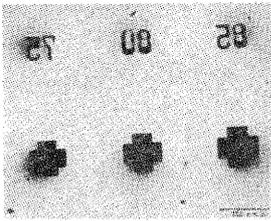
(c) $Al_2O_3$ 成形後

(d)拡大(c)

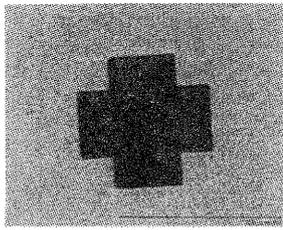


(e)拡大(c)

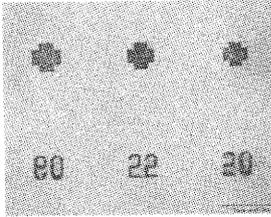
図2-6. 成形品



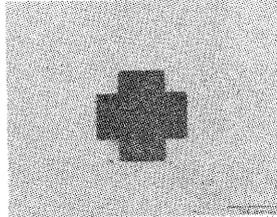
(a) 十字及び数字型



(b) 拡大(a)



(c)  $Al_2O_3$  成形後



(d) 拡大(c)



(e) 拡大(c)

图 2-7. 成形品

# ダイヤモンド研磨用砥石の開発

藤井 利徳\*

Toshinori Fujii

**要 旨** SUS304 を母材としてセラミック粒子を分散させた種々の金属製砥石を作製し、単結晶ダイヤモンドの研磨特性を検討した。研磨実験において、SUS304 の溶製材がもっともよい研磨特性を示し、SUS304L に炭化チタン粒子を分散させた砥石についても良好な結果が得られた。

## 1. まえがき

ダイヤモンドは地球上の物質の中でもっとも固いという性質を持っている。この性質を利用して、切削工具や耐摩部材などへ応用されている。とくに、ダイヤモンド切削工具はアルミニウム合金や銅合金などの非鉄金属の切削において、鏡面加工が可能のため広く利用されている。また、熱伝導特性も非常によいので半導体用のヒートシンクに用いられている。さらに最近では、ダイヤモンドを半導体材料などの電子材料に用いるための研究が多くなされている。ダイヤモンドは禁制帯幅（価電子帯と伝導帯とのギャップ）が広く、熱伝導率も大きいことから、シリコン製半導体では使用できないような高温でも動作可能である。さらに、ダイヤモンド半導体は高速・高周波素子、高電圧・高電力素子としての利用が期待されている。

このように、多くの優れた特性をもつダイヤモンドであるが、使用する際にはなにかしらの加工を施さなければならない。工具として利用する場合、刃先形状を精密に加工する必要がある。ダイヤモンド薄膜においては、表面の研磨が重要な行程の一つとなる。現在、このようなダイヤモンドの加工には、ダイヤモンド粒子をバインダで固めた砥石が用いられる。ダイヤモンド砥石は、ダイヤモンドの加工に実績があり、高精度に加工できるが、高価で加工時間が長いという短所がある。そこで、効率よく研磨可能な砥石の開発が求められている。

本研究は、種々の金属製砥石を作製し、作製した砥

石のダイヤモンド研磨特性を検討した。

## 2. 実験方法

### 2-2 使用したダイヤモンド

本実験に使用したダイヤモンドは、De Beers 社製工業用単結晶ダイヤモンド「モノクリスタル」である。研磨実験には、単結晶ダイヤモンドの(100)面を用いた。

### 2-2 砥石の作製方法

表 1 に、作製した砥石の一覧を示す。砥石の寸法及び形状は直径 30mm、高さ 10mm の円筒形である。No.1 の砥石のみ SUS304 の溶製材であり、他は粉末を出発材として放電プラズマ焼結装置 (Spark Plasma Sintering : SPS) で作製した焼結体である。No.2 は SUS304L の粉末のみの焼結体であり、No.3 および No.4 は SUS304L 粉末にそれぞれ  $Al_2O_3$ 、TiC を体積率で 10% になるように混合した焼結体である。No.5 から No.8 の砥石は SPS 焼結中に TiC が析出するように、チタン粉末と炭素の供給物として n-heptane を加えて焼結した砥石である。No.5 および No.6 は出発材として SUS304L 粉末、No.7 および No.8 は出発材として Fe、Cr、Ni 粉末を SUS304 の組成に計量した混合粉末をそれぞれ用いた。図 1 に焼結時の粉末の充てん状態、表 2 に SPS 焼結条件を示す。カーボン製のダイに原料粉末を充てんし、上下方向からプラグを挿入した。粉末を充てんしたダイを SPS 装置にセットし、焼結温度 1173K、焼結圧力 48.5N/mm<sup>2</sup> で 1.8ks 間焼結した。

\* 機械電子担当

表 1 作製した砥石の一覧

No.	作製した砥石
1	SUS304 溶製材
2	SUS304L SPS 焼結体
3	SUS304L-10vol%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SPS 焼結体
4	SUS304L-10vol%TiC SPS 焼結体
5	SUS304L-10vol%TiC SPS 焼結体 From SUS powder with n-heptane
6	SUS304L-20vol%TiC SPS 焼結体 From SUS powder with n-heptane
7	SUS304L-10vol%TiC SPS 焼結体 From Fe, Cr, Ni powder with n-heptane
8	SUS304L-20vol%TiC SPS 焼結体 From Fe, Cr, Ni powder with n-heptane

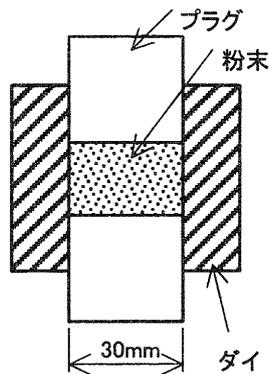


図 1 粉末の充てん状態

表 2 SPS 焼結条件

温 度	1173K
圧 力	48.5N/mm <sup>2</sup>
時 間	1.8ks

### 2-3 研磨実験方法

図 2 に、ダイヤモンドの研磨実験方法の模式図、表 3 に実験条件を示す。実験には工具研削盤を用いた。回転主軸に取り付けた砥石は、インバータを調節することにより様々な回転数で回転する。図のように、研削盤のステージ上に、砥石の円周の直角方向に自由に動くステージを取り付け、研磨用ダイヤモンドを固定

した。取り付けたステージは、針金を介しておもりで引張られ、任意の圧力でダイヤモンド砥石円周が接触する。研磨条件は、砥石回転数 3200rpm、押しつけ荷重 49N、冷却水なしで 600s 間ダイヤモンドと接触させた。研磨量の評価は、表面粗さ計を用い、研磨深さを測定して行った。

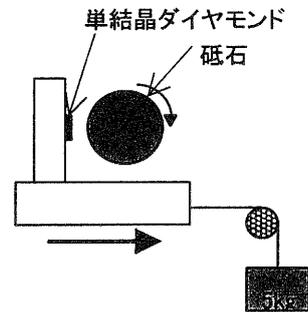


図 2 研磨実験方法の模式図

表 3 研磨実験条件

砥石回転数	3200rpm
押しつけ荷重	49N
冷却水	なし
接触時間	600s

### 3. 実験結果

図 3 に、ダイヤモンド研磨実験結果を示す。No.1 の SUS304 溶製材がもっともよい研磨特性を示した。次に、No.6 と No.2 の砥石が良好な研磨特性を示した。

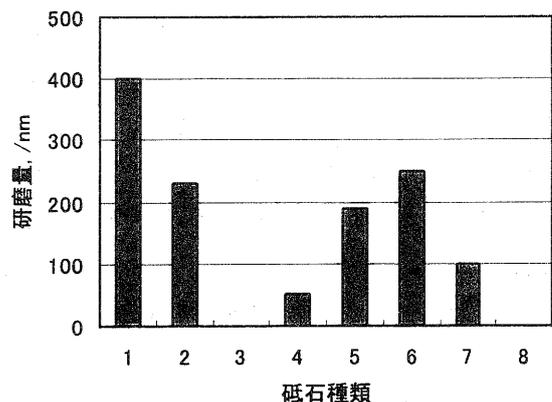


図 3 研磨実験結果

上記の砥石は、大部分がオーステナイト ( $\gamma$ ) 相で構成されており、これが良好な研磨特性を示した原因であると考えられる。一方、No.3 や No.8 の砥石で行った場合、まったくダイヤモンドは研磨されなかった。No.3 の砥石については強度が小さいこと、No.8 の砥石については、構成相がフェライト ( $\alpha$ ) 相であったことが、研磨されなかった原因であると考えられる。

#### 4. まとめ

SUS304 を出発材に種々の金属系砥石を作製し、単結晶ダイヤモンドと接触させ、砥石のダイヤモンド研磨特性を検討し、以下の結果を得た。

- (1) SUS304 の溶製材において、もっとも良好な研磨特性を示した。
- (2) SUS304 を母相として、TiC 粒子を分散させた砥石においても良好な研磨特性が得られた。

# マイクロ波技術に関する調査研究

## マイクロ波利用における動向と課題調査

山本 典央\*

Norio Yamamoto

**要 旨** 現在、マイクロ波回路部品の小型化により実現した携帯端末機器や各種無線機器の小型化を受けて、携帯電話や無線 LAN をはじめとする無線機器の普及が著しいものとなっている。また、高速道路等の自動料金収受システムなどへのマイクロ波のあらたな応用も始まっている。そこで、今後ますます利用の拡大が期待されるマイクロ波技術に関する調査を行い、その技術動向と現状の課題が明らかになったので報告する。

### 1 まえがき

現在マイクロ波は広範囲に渡って利用されている。近年で言えば、携帯電話などの携帯端末やワイヤレス無線 LAN などの無線通信の普及がめざましい。また、高速道路などの有料道路の自動料金収受システムや自動車の衝突安全用車載レーダの開発なども盛んである。これらはいずれもマイクロ波を利用したものである。またマイクロ波回路を構成する部品の小型化や新たな材料の開発により、さらに新たな分野への応用が期待されている。そこで、これから新たにマイクロ波を利用しようと考えている技術者への参考となる事を主眼において、マイクロ波の特長を踏まえつつ比較的新しいマイクロ波利用における動向とその課題について調査し、今後求められるであろう技術的課題および注目を集める研究課題についてまとめたので報告する。

### 2 マイクロ波とは

#### 2.1 マイクロ波の波長

マイクロ波は電磁波の一種であり、マイクロ波のマイクロとは、単に「波長が短い」という意味であって、機械分野で言うところのマイクロメートル ( $\mu\text{m}$ ) のマイクロではない。図1に電磁波の波長(周波数)による分類と、マイクロ波のおおよその波長(周波数)範囲を示す。

マイクロ波の周波数は学問的にどこからどこまでの範囲をいうのかと言うことは厳密には決まっていない。また技術分野によって、その含む周波数範囲が若干異なるが、もっとも広い範囲で捉えると UHF (Ultra High Frequency : 極超短波) 帯の 300MHz から EHF (Extremely High Frequency : ミリ波) 帯の 300GHz までの範囲である。

\*機械電子担当

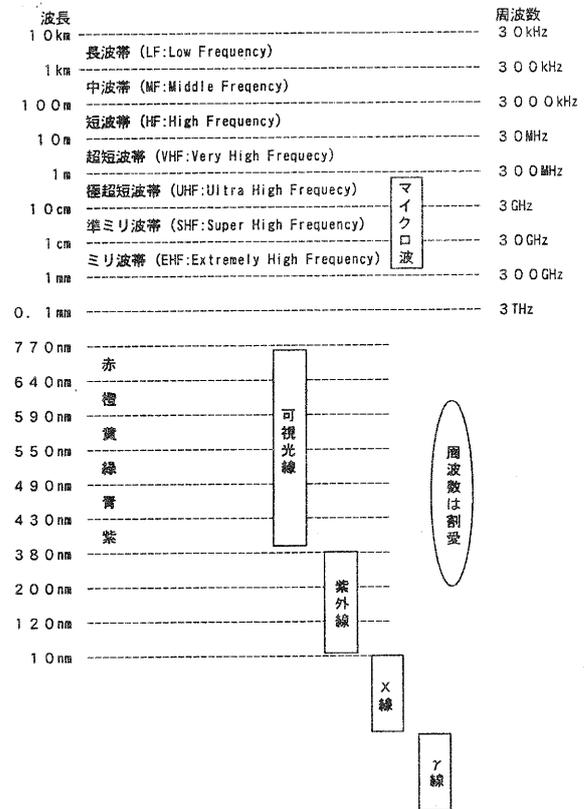


図1 電磁波の波長(周波数)による分類

また、狭義に捉えると SHF (Super High Frequency : 準ミリ波) 帯の 3 ~ 30GHz と言われることが多い。この SHF 帯は波長にすると 1 ~ 10cm になる。すなわちこの波長からマイクロ波は別名センチメートル波と呼ばれることもある。また、マイクロ波に近い 1GHz 以上を準マイクロ波と呼ばれており、これもマイクロ波に含めて呼ばれることが多い。SHF 帯よりもさらに波長の短い EHF (Extremely High Frequency : ミリ波) 帯の波長は、その名の通り 1cm ~ 1mm のミリオーダーである(周波数は 30 ~ 300GHz)。

以下の i) ~ iv) に技術分野別にマイクロ波の包括範囲を示す。

### i) 通信分野

通信分野ではマイクロ波は SHF 帯 (3 ~ 30GHz) を指すようである。しかし、最近では EHF 帯 (30GHz ~ 300GHz) であるミリ波の応用が盛んになりこのミリ波とあわせてマイクロ波・ミリ波とあわせて呼ばれることが多い。

### ii) マイクロ波誘電加熱分野

マイクロ波誘電加熱分野で VHF 帯 (300MHz ~ 3GHz) と SHF 帯 (3GHz ~ 30GHz) をあわせて指すことが多い。マイクロ波誘電加熱を用いている代表的な機器は電子レンジであり、我が国では電子レンジをはじめとするマイクロ波加熱で使用可能な周波数は電波法により 2450MHz となっている。その他、アメリカやカナダでは 915MHz もマイクロ波加熱に使用されている。

### iii) 電磁環境両立性 (EMC) 分野

EMC 分野ではおおよそ 1GHz 以上の準マイクロ波を含めた SHF 帯 (3 ~ 30GHz) を指す。1GHz 以上の放射エミッション測定の規定では電波の性質上、放射ノイズの受信アンテナを 1GHz 以下の周波数で用いられるアンテナ (ログペリオディック・アンテナ) とは異なりホーンアンテナとされていることから、1GHz を境にその扱いを変えている。

### iv) 日本アマチュア無線連盟技術委員会

SHF 帯 (3 ~ 30GHz) の他、1.2GHz 帯もマイクロ波として扱っている。

## 2.2 マイクロ波の特長

電磁波の特長として周波数が高くなればなるほどその直進性が強まる。マイクロ波の周波数になると到達距離はおおよそ見通し範囲となる。

また、SHF 帯以上 (3GHz 以上) のマイクロ波について言えば、その波長は 10cm 以下と短いために比較的小さな物体 (建設物など) によって、反射・散乱されるので、地上波放送には不向きである。また、大気圏を伝搬中に雨や霧などによる減衰されるので、遠距離無線通信には不向きである。しかし、1 ~ 10GHz の電磁波は「電波の窓」と呼ばれ、大気圏での減衰が少なく、そのため周波数を適切に選べば大気による減衰を軽減できる<sup>12)</sup>。

さらに、SHF 帯以上のマイクロ波はその波長が 10cm 以下となることから、マイクロ波が伝搬する回路の大きさが波長と同程度かそれより小さい値となるため、その伝送路は分布定数回路として扱わなければならない。その他、マイクロ波は伝搬するあるいは照射される物質の誘電率や誘電損失の特性によって、その物質

に反射されたり吸収されたりする性質を持つ。表 1 にマイクロ波の特徴と主な応用分野を示す。

直進性	強い	地上波放送には不向き
雨・霧の影響	大	遠距離無線通信には不向き
構造物での反射	大	センサーへの応用
物質の誘電特性との相互作用	大	センサー、誘電加熱への応用

表 1 マイクロ波の特徴と主な応用分野

## 3 マイクロ波の利用

### 3.1 マイクロ波利用の背景

マイクロ波は直進性が強く、また波長が短いため比較的小さな物体でも反射されるという特性があるため、第二次大戦中ではレーダーに利用されていた。その後、マグネトロンなどの出現により、マイクロ波誘電加熱など様々な形のマイクロ波の応用がはじまった。

### 3.2 通信分野

表 2 に身近な無線通信分野におけるマイクロ波の利用周波数とその利用種別を示す。

通信分野	
利用周波数	利用種別
400MHz	タクシー無線、防災行政無線
800MHz	携帯電話・自動車電話 (アナログまたはデジタル方式)
1.5GHz	携帯電話・自動車電話 (デジタル方式)
1.9GHz	PHS
2GHz	公衆陸上移動通信システム (IMT-2000/FPLMTS)
2.4GHz	無線 LAN (中速, 免許不要)
19GHz	無線 LAN (高速, 要免許)

表 2 身近な無線通信分野におけるマイクロ波の利用周波数とその利用種別

表 2 から 1GHz を超える周波数が身近なところで利用されていることが分かる。

情報化社会が進むにつれて、一度に大量のデータを伝送出来ることが求められてきた。高速・大容量データ通信の有線回線では光ファイバーを利用した光通信が普及しているが、ワイヤレス通信分野では光は直進性が強すぎるため障害物に弱いということから、従来から主に電波が用いられてきた。また、今日では一度に大量のデータ伝送を実現するため、また爆発的に普及している携帯電話の加入者増加に対応するために、

使用される電波の周波数はマイクロ波領域になってきている。なお、通信において使用する周波数が高いということは、一度に大量のデータ送信を可能にするということを意味している。

近年稼働し始めた有料道路の自動料金収受システムには 5 ～ 6GHz のマイクロ波が使用されている。このシステムでは車内に設置されたアンテナと料金所ゲート上部に設置されたアンテナとの間でデータのやりとりをすることにより料金の自動収受を行う。そのため、料金所ゲート下という狭いエリアのみに電波を収束でき、なおかつ自動車のフロントガラスや雨による反射や減衰が少ないという周波数が選ばれている。その他、無線 LAN (2.4GHz) の普及もめざましい。

### 3. 3 センシング分野

#### i) 地中レーダー

マイクロ波は金属で反射されることは勿論のこと、照射される物質の誘電率が不連続な箇所でも反射される性質を持つ。さらに、マイクロ波は直進性が強く、波長が短いので比較的小さな物体にでも反射する性質がある。その性質を利用したものがレーダーと呼ばれるものである。従来レーダーとは主に航空・船舶分野で大気中や海洋上における使用であったが、最近あらたにマイクロ波を地中に照射して地中から戻ってくるマイクロ波を解析して画像化し、地中の状態を知ろうという地中レーダーの開発がされている。マイクロ波の場合、金属で作られた各種配管はもとより、プラスチックなどの絶縁材料（誘電体）でも反射するため、金属探知器よりも多くの情報が得られることが利点である。適用例では例えば遺跡発掘現場において遺跡を掘る前に地中レーダーを使って事前に地中に大きな構造物や埋蔵物などがいないか調べる試みがされている。また、建造物のコンクリート内部の鉄筋や配管の探査を非破壊で行おうとする試みもされている<sup>3)</sup>。これは、コンクリート内部にある配管の追加や保守、あるいはアンカーボルト用穴明け等の工事で既存の鉄筋や配管の損傷、破損を防止するために用いられる。金属探知器や X 線方式と違い、電磁波レーダーは照射する物質の誘電率の違いにより反射強度が変わるので、ビニル管などの非金属でも探知可能なことがメリットとしてあげられる。なお、伝搬媒質の誘電率 ( $\epsilon_1$ ) と反射物の誘電率 ( $\epsilon_2$ ) との反射率 R との関係は次式であらわされる。

$$R = \frac{\sqrt{\epsilon_2} - \sqrt{\epsilon_1}}{\sqrt{\epsilon_2} + \sqrt{\epsilon_1}} \quad (1)$$

(1) 式から伝搬媒質と反射物の誘電率の差が大きい

ほど、電磁波の反射が大きくレーダーで捉えやすくなる事が分かる。

#### ii) IC パッケージの良否判定

IC を覆うパッケージの良否判定にマイクロ波による非接触検査装置の開発がなされている<sup>4)</sup>。マイクロ波は照射される被検査物の誘電特性を反映する。したがって、IC を覆うパッケージのはく離、封止樹脂の吸湿などを非接触で行おうとする研究がされている。超音波探査とは違って水などの媒質を必要とせず、また非接触での検査が可能のため誘電特性と関係のある物理量の測定・評価には適している。

#### iii) 食品の品質管理

表 1 に示したように、マイクロ波はその特徴として物質の誘電特性との相互作用がある。この特性を利用すれば、例えば測定したい成分の含有量と誘電率の関係をあらかじめ調べておけば、そのデータをもとにしてマイクロ波を物質に照射し、その物質からのマイクロ波の反射量を測定することで誘電率が分かるので、間接的に測定したい成分の含有量が分かる。

計測・センシング分野	
応用分野	主な研究機関等
埋蔵物探知用地中レーダー	京大 大学院
地雷探知用地中レーダー	防衛庁 技術本部
地震災害音探知	電通大、タウ技研
衝突防止用車載レーダー	拓殖大 工
非接触液化ガス用レベル計	トキメック
非接触心拍モニタ	電気通信大学
体脂肪率測定	東京理大
ICパッケージの非接触検査	東北大 大学院
ブドウ糖濃度測定	岩手県工業技術センター
導電性ゴムの配向測定	王子製紙、山形大 工
非接触粉体流量計	三菱重工業

表 3 マイクロ波の計測・センシング分野への応用例とその主な研究機関

水は誘電損失が大きくそのためマイクロ波を吸収する性質があるため、物質中の水分が多いほどその物質中を伝搬するマイクロ波の減衰量は増加する。このことを利用して、実際に米やチーズの品質管理のための水分量測定がされている。また、最近の報告では食品の等級選別に利用するために、マイクロ波を用いて非接触でエチレングリコール水溶液及びブドウ糖水溶液の濃度測定や食品中のブドウ糖濃度測定を行おうとす

る試みもされている<sup>9)</sup>。食品分野では、その製品の性質上、接触式での品質検査は適した方法ではないため、このようなマイクロ波を用いた非接触測定方法の適用が望まれている範囲は広いと思われる。

なお、表3にマイクロ波の計測・センシング分野への応用研究例とその主な研究機関を示す。

### 3. 4 誘電加熱

マイクロ波領域で誘電損失の大きな物質にマイクロ波を照射すると、誘電損失によりその物質が加熱される。マイクロ波で誘電損失の大きな水分等を加熱させる電子レンジがその一例である。

#### i) マイクロ波ハイパーサーミア

癌細胞は一定の温度以下になれば死滅する。その性質を利用して周囲の正常な細胞を加熱することなく癌などの特定の細胞だけの温度を上げることで死滅させる治療法をハイパーサーミアという。数種類あるハイパーサーミアのうち、患者の体内に棒状のマイクロ波スロットアンテナを挿入し、アンテナ先端が患部の中心にくるようにして、そこでマイクロ波を照射して患部細胞の温度を上げて死滅させる治療法をマイクロ波ハイパーサーミアという。現在、加温される領域が患部の形状に出来るだけ近い形状になるようなスロットアンテナの形状が求められている。

その他、誘電加熱の応用分野としてはアスファルトの粉砕なども考案されているが、現状ではマイクロ波の漏洩が問題とされている。

なお、表4にマイクロ波誘電加熱の適用例を示す。

誘電加熱利用分野	
適用分野	主な研究機関
ハイパーサーミア	千葉大 工
アスファルト切削除去	三菱重工業
紙おむつ処理機	松下電器産業
セラミックス焼結	大阪大 大学院, 大阪大 接合科研

表4 マイクロ波誘電加熱の適用例と主な研究機関

### 3. 5 電力伝送

#### i) 非接触 IC カード

各種情報の書き込み・書き換えが可能な IC を埋め込まれた IC カードと呼ばれるものが使われだしている。非接触 IC カードとは、カードとカード読み取り器との間の情報のやりとりをワイヤレスで実現するものである。さらにカード内の IC はカード読み取り器から送信

される電波によって給電されて動作するというもので、カード自体にバッテリーなどの電源を搭載する必要がなく、カードを小型化できるメリットがある。

#### ii) 電力伝送

現在我々は石油をはじめとする化石燃料をエネルギー源としている。化石燃料は限りあるものであり、それに代わるエネルギーの創出が求められている。そこで、大気圏外に巨大な太陽電池パネルを設置し、そこからマイクロ波によって地球上に送電しようという研究がなされている。また、マイクロ波送電による模型飛行機の飛行実験の報告もされている。なお、表5にマイクロ波電力伝送（給電も含む）の応用例と主な研究機関を示す。

電力伝送	
応用分野	主な研究機関
非接触ICカード	鉄道総研
電力伝送 (商用電源供給)	関西電力
	京大 超高層電波研センター
配管内マイクロマシンへの給電	デンソー

表5 マイクロ波電力伝送（給電も含む）の応用例と主な研究機関

## 4 電磁環境両立性とマイクロ波

携帯電話（1.5GHz）や PHS（1.9GHz）、さらに無線 LAN（2.4GHz）など身近に 1GHz を超える周波数の電波を利用した無線機器が使用されるようになってきた。現在、電子機器から放射される電磁波ノイズを規制する電磁妨害（EMI：Electromagnetic Interference）規格で対象とされる周波数範囲は 30MHz ～ 1GHz である。しかし、前述のように 1GHz を超える周波数の電波を利用した無線機器が増加しているため、それらの機器の受信障害を防止するための規格が CISPR（国際無線障害委員会）で審議されている。審議案によると、現段階ではまず規制対象周波数の上限を従来の 1GHz から 2.7GHz に引き上げられる見通しである。さらに将来的にはさらに 18GHz というマイクロ波帯まで規格化される予定とされている<sup>6)</sup>。

表6に 1GHz 以上の周波数範囲における EMI 測定での電界許容値を示す<sup>6)</sup>。

周波数範囲 [GHz]	許容値(尖頭値) [dB(μV/m)]
1 ~ 2.7	50 (注)
2.7 ~ 18	検討中

注: 1GHz以上の測定に関する経験を積むため、この規格修正以降の3年間は、1~2.7GHzの許容値を70dB(μV/m)に緩和する。

表6 CISPR で審議中の情報技術装置の放射エミッション許容値(距離3m)

近年、パソコンのCPUの動作周波数が1GHz以上のものも登場している。また、フロントサイドバスクロック周波数が133MHzのもの、メモリアクセスクロック周波数が800MHzなどというものも登場しており、パソコンのデータ処理能力向上のために各種クロック周波数は増加の一途をたどっている。一般に電子機器から放射される電磁波ノイズは、機器が使用するクロック周波数の基本波およびその倍数である高調波成分が放射されることが多い。そのため、このような高いクロック周波数で動作するパソコンから放射される電磁波ノイズの周波数は1GHz以上のものが存在することが十分に考えられる。そこで、比較的新しいモデルである高速なCPUを搭載するパソコンの1~3GHzにおける放射ノイズ測定を実施した。

測定したパソコンの仕様概要は表7の通りである。

CPU動作クロック周波数	866MHz
フロントサイドバスクロック周波数	133MHz
メモリアクセスクロック周波数	100MHz

表7 EMI測定したパソコンの仕様概要

表8にCISPRで検討中の測定条件と今回の測定条件の比較表を示す<sup>6)</sup>。従来行われてきた1GHz以下のEMI測定では、テストサイトは床面を金属にした半無反射状態での測定を前提としているが、1GHz以上の場合では床面にも吸収体を設置した自由空間(完全無反射状態)での測定を前提としている。当センターの電波暗室は現行のEMI規格に対応した床面が金属になっている半無反射電波暗室であるが、床面を除いた残る5面に設置された吸収体は18GHzまで対応したものである。半無反射電波暗室では床面により電波が反射されるため電波の受信強度は厳密にはアンテナ高さに依存するが、おおよその目安は得られる。なお、本測定ではアンテナ高さを1m、アンテナ偏波方向を垂直とした。

条件項目	CISPR検討案	今回の測定条件
検波器	尖頭値検波器	尖頭値検波器
スペクトラムアナライザのRBW (RBW:分解能帯域幅)	1MHz	1MHz
スペクトラムアナライザのVBW (VBW:ビデオ帯域幅)	RBWの3倍以上	3MHz
使用アンテナタイプ	ホーンアンテナ	ホーンアンテナ
テストサイト	自由空間 (床面にも吸収体を設置)	半無反射電波暗室 (床面は金属板)
測定距離	3mを推奨	3m
測定量	電界強度	電界強度

表8 CISPR(審議中)の測定条件と今回の測定条件の比較

また、表9に使用した測定器を、図2に測定風景を示す。

測定器名称	型式 (メーカー)
スペクトラムアナライザ	8563E (Agilent Technology)
プリアンプ	8447B (Agilent Technology)
受信アンテナ	3115 (EMCO)

表9 1~3GHzのEMI測定で使用した測定器

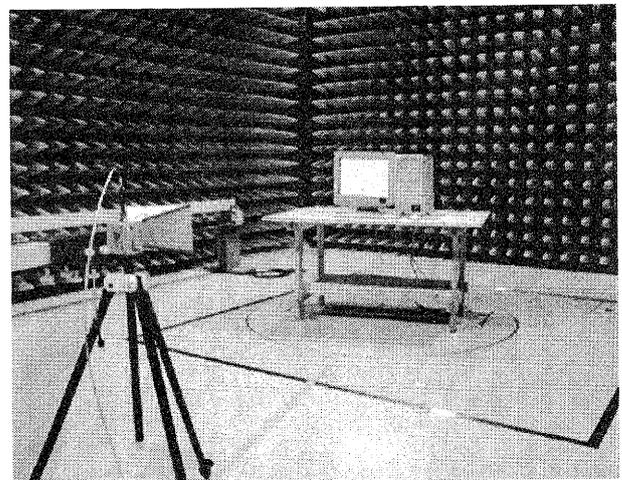


図2 1~3GHzのEMI測定風景

図3に前述のパソコンのEMI測定結果を、また図4測定系の暗ノイズを示す。

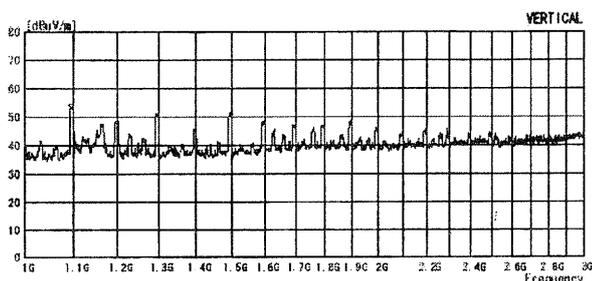


図3 パソコン (CPU クロック周波数 866MHz) の 1 ~ 3GHz における EMI 測定結果

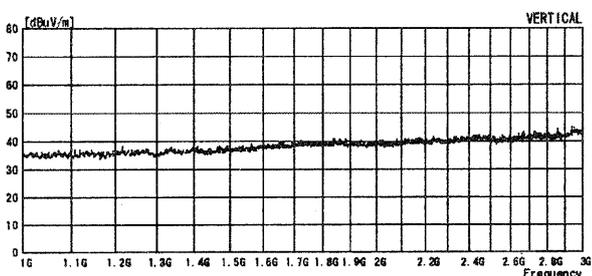


図4 1 ~ 3GHz における測定系の暗ノイズ

図3から 1GHz 以上でもクロック周波数の高調波成分と思われる電磁波ノイズが放射されていることが分かる。

前述のような 1GHz 以上の電波利用状況と電子機器の動作クロック周波数の上昇傾向を考慮すると、これからの電子機器の開発には 1GHz 以上の不要輻射対策が要求される。基本的な EMI 対策として電磁波シールドがある。電磁波シールドを施す際には当然であるがあらかじめ使用するシールド材が 1GHz 以上の領域でどの程度のシールド性能を有するのかのデータが必要である。また、シールド材開発メーカーでも、この周波数領域での計測は必要不可欠である。当センターに於いても従来から電磁波シールド材の特性評価の依頼件数は多かったが、最近の傾向では 1GHz 以上の特性評価を望まれることが多い。1GHz 以下の測定では評価器が市販されている KEC 法およびアドバンテスト法が一般的に使用されている。なかでも、繊維やフィルムのような自立できない材料の場合、試料の脱着が容易である KEC 法が多用されてきた。しかし、前述の二つの測定方法はいずれも最大測定周波数が 1GHz であるので 1GHz 以上の測定は出来ない。

周波数範囲が 1GHz 以上まで規定されている電磁波シールドの規格は MIL-STD-285 に規定されているが、それは壁やシールドドアなどのいわゆる「現物」のシールド特性を評価するものであって、開発段階のサンプル材料などを対象としたものではなく、またそのような試料を簡便に測定できる評価器は市販されてい

い。しかし、近年 MIL-STD-285 を参考にした 1GHz 以上でのシールド特性評価器も報告されている<sup>7)</sup>。図5に 1GHz 以上のシールド特性評価器の構成例を示す。今後、もしこのような評価器が市販されるようになると、1GHz 以上に対応したシールド材料の開発が盛んになることが予想される。

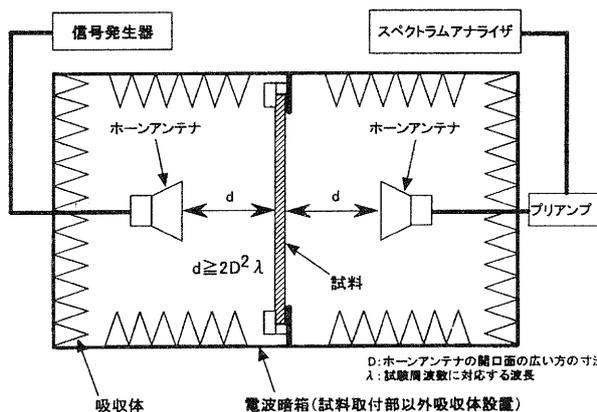


図5 1GHz 以上のシールド特性評価器構成例

なお、図4の測定系の暗ノイズの結果から、GHz 帯における EMI 測定ではその測定系のダイナミックレンジ確保のために測定系の暗ノイズを低減しなければならないと言う別の課題が存在することが分かる。

## 5 高周波領域での基板材料の特性評価について

### 5.1 各種誘電体材料の測定

マイクロ波回路では、それが伝送する線路の寸法が伝搬する波長程度となるため、低周波回路のような集中定数回路としてではなく、分布定数回路で扱わなければならない。図6に分布定数回路の等価回路を示す。

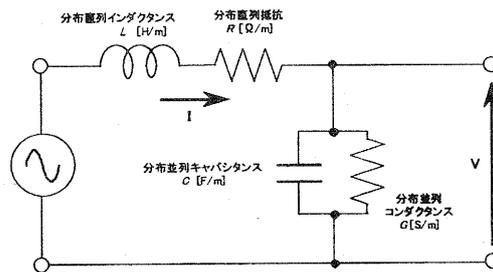


図6 分布定数回路の等価回路

分布定数回路とは図6のように伝送線路の直列分布インダクタンスと抵抗および分布並列キャパシタンスとコンダクタンスを考慮に入れた線路である。分布定数回路の特性は特性インピーダンスと呼ばれるものであらわされる。特性インピーダンスとは、均一で無限

長の伝送線路に一方方向のみ電磁波が進んでいるときの電圧と電流の比のことを言う。

単位長さあたりの分布直列インピーダンスを  $Z_d$ 、分布並列アドミタンスを  $Y_d$ 、特性インピーダンスを  $Z_c$  とすると、それぞれ以下のようにあらわされる。

$$Z_d = j\omega L + R \quad [\Omega/\text{m}] \quad (1)$$

$$Y_d = j\omega C + G \quad [\text{S}/\text{m}] \quad (2)$$

$$Z_c = \sqrt{\frac{Z_d}{Y_d}} \quad (3)$$

ただし、上式で  $\omega$  は電磁波の角速度である。

また、マイクロ波などの高周波の電磁波は伝送線路に特性インピーダンスが不連続になる箇所が存在するとそこで反射が起こる。その反射の割合は入射電圧 ( $V_i$ ) と反射電圧 ( $V_r$ ) の比であらわされ、その比を反射係数という。インピーダンスが  $Z_L$  であるような負荷を伝送線路に接続した場合の伝送線路の負荷端における反射係数 ( $S(0)$ ) は以下の式であたえられる。

$$S(0) = \frac{V_r}{V_i} = \frac{Z_L - Z_c}{Z_L + Z_c} \quad (4)$$

式 (4) より  $Z_c$  と  $Z_L$  の値が異なる場合には反射波が生じてしまう。そのため、マイクロ波が伝搬する回路はインピーダンスをマッチングさせる必要がある。

マイクロ波回路では図7に示すマイクロ波ストリップ線路と呼ばれるものが使われることが多い。この伝送線路は通常のプリント基板の作製と同様にフォトレジストとエッチングを用いた方法で製造が可能のため、コスト面で有利である。また、集積化が可能なることも特徴としてあげられる。

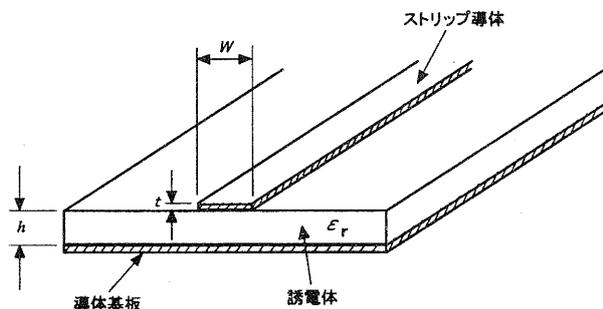


図7 マイクロストリップラインの構成図

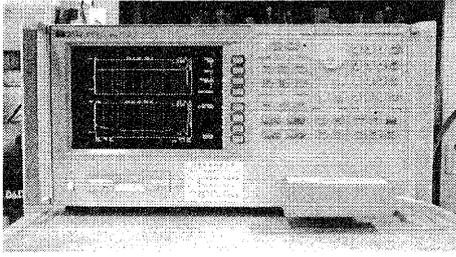
マイクロストリップラインの特性インピーダンスは以下の式 (5) および (6) であらわされる<sup>3)</sup>。

$$Z = \frac{60}{\sqrt{\epsilon_r}} \log\left(\frac{8h}{W}\right) \quad \left(\frac{W}{h}\right) \ll 1 \quad (5)$$

$$Z = \frac{120\pi}{\sqrt{\epsilon_r}} * \frac{h}{W} \quad \left(\frac{W}{h}\right) \gg 1 \quad (6)$$

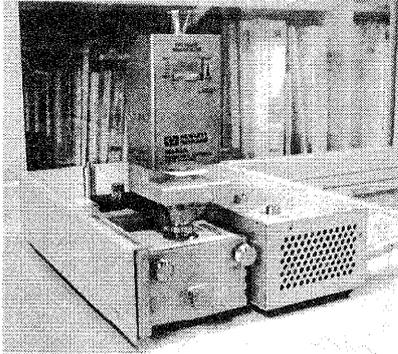
式 (5) および (6) から分かるように、マイクロストリップラインの特性インピーダンスは基板の誘電率と厚さおよびストリップ導体の幅で決まる。しかし、高周波領域になると基板材料の誘電率が周波数に依存することが知られている。したがって、マイクロストリップラインを設計するときには、あらかじめその基板材料の誘電率の周波数特性を調べておく必要がある。各種誘電体材料の誘電率は主に 1MHz での測定値が示されていることが多い。しかし、それ以上の周波数で誘電率が 1MHz 時の値と同じだとは限らない。また、誘電率とともに誘電損失の値も周波数に依存する。誘電損失が大きければ、伝搬するマイクロ波の減衰が大きくなるので、この誘電損失の値を測定しておくことも重要である。これまでの誘電率および誘電損失測定時の周波数が 1MHz であったのは、測定器および測定原理の関係から簡便に測定できる範囲でより高い測定周波数が 1MHz だったからであろう。

一般的な高周波回路基板にはガラスエポキシ基板が用いられる。また、それら基板材料の誘電率はあるひとつの周波数（例えば 1MHz）であらわされることが多い。しかし、実際には物質の多くはその誘電率の多くが周波数依存性を持っている。数 MHz 以下という比較的周波数の低い信号を扱う場合には問題になることはないが、例えばマイクロ波領域で使用されるマイクロストリップラインなど特性インピーダンスを考慮に入れて回路設計をしなければならぬときには、その基板材料の周波数特性を把握しておく必要がある。そこで、1GHz までの誘電体基板材料の各種周波数特性が測定可能な測定器を用いて実際に測定し評価した。使用した測定器はアジレント・テクノロジー社の RF インピーダンス/マテリアル・アナライザ 4291B とその誘電体材料用テスト・フィクスチャ 16452B である。図8にこれら測定器を示す。



4291B RFインピーダンス/マテリアル・アナライザー本体

測定周波数範囲: 1MHz~1.8GHz  
(最大周波数は使用するテストフィクスチャに依存する)



16453A 誘電体基板材料用テストフィクスチャ

測定周波数範囲: 1MHz~1GHz  
(最大周波数は測定試料の特性に依存する)

図8 誘電体基板材料の各種周波数特性評価装置

以下に示す図9~15において各試料における誘電率 $\epsilon'$  ( $\epsilon'$ :実数部)及び誘電損失 $\tan \delta$  ( $\tan \delta = \epsilon''/\epsilon'$ ,  $\epsilon''$ :虚数部)の周波数特性の測定結果を示す。測定した周波数範囲は1MHz~1.5GHzである。なお、測定系の仕様は1MHz~1GHzであるので、1GHz以上は参考値である。

図9に測定器の標準試料であるテフロン(Teflon)の測定結果を示す。

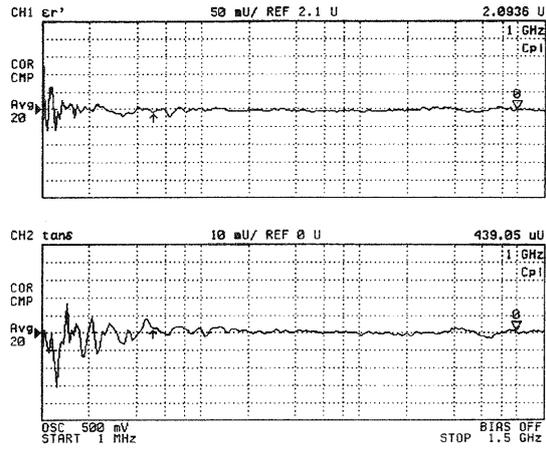


図9 テフロン板の誘電率( $\epsilon'$ )および誘電損失( $\tan \delta$ )の周波数特性

図9からテフロンの誘電率および誘電損失は1.5GHzまでほぼ一定値であることが分かる。なお、4291Bはその測定原理からテフロンの誘電損失を0として扱っているため、試料の誘電損失の値がテフロンと同程度もしくはそれ以下である場合は、その値は0となる。

図10にガラスエポキシ基板の測定結果を示す。

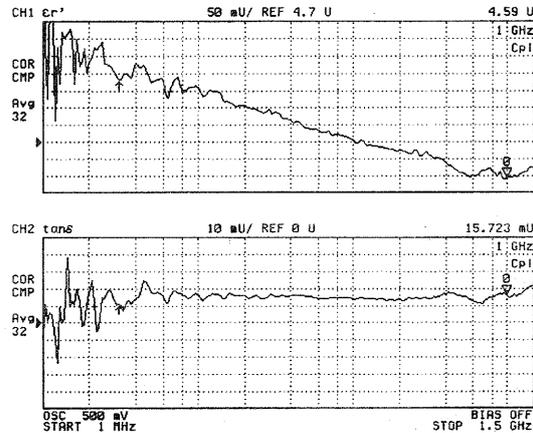


図10 ガラスエポキシ基板の誘電率及び誘電損失の周波数特性

図10からガラスエポキシ基板の誘電率は周波数とともに減少していることがわかる。また、誘電損失が0.015とテフロンよりも大きいことがわかる。

図11に石英ガラス( $\text{SiO}_2$ )基板の測定結果を示す。

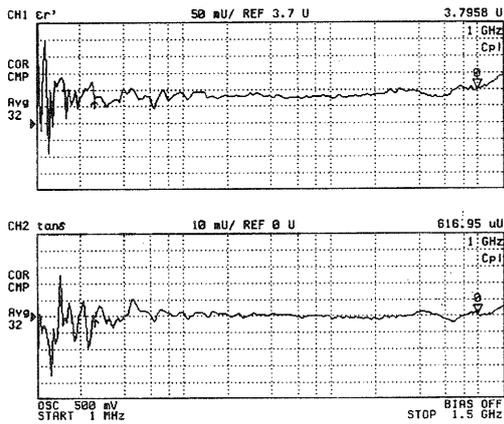


図 1.1 石英ガラス (SiO<sub>2</sub>) 基板の誘電率および誘電損失の周波数特性

図 1.1 から石英ガラス基板の誘電率の値は 3.7 で 1GHz までほぼ一定であることがわかる。また、誘電損失は 1.5GHz までほぼ 0 と計測されており、テフロンと同程度かまたはそれ以下ということになる。

図 1.2 および図 1.3 に A 社および B 社のポリイミドフィルムの誘電率および誘電損失の測定結果を示す。ポリイミドフィルムは耐熱性や機械的強度に優れることから最近の電子回路では多用されている。特に、機器の小型化に最適なフレキシブル基板では、ほとんどこの材料が用いられている。

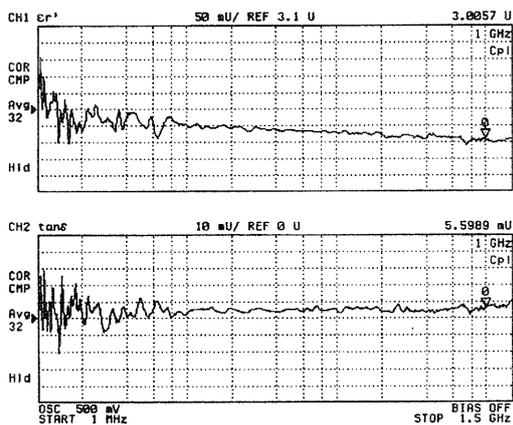


図 1.2 A 社ポリイミドフィルムの誘電率及び誘電損失の周波数特性

図 1.2 から A 社のポリイミドフィルムの場合、誘電損失の値は 1.5GHz まで 0.0057 でほぼ一定であるが、誘電率は 1.5GHz まで緩やかに減少していくことがわかる。

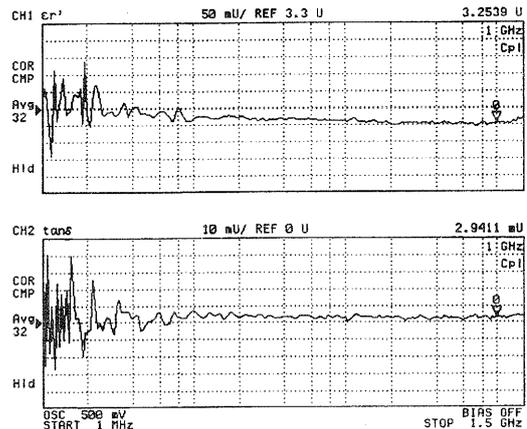


図 1.3 B 社ポリイミドフィルムの誘電率及び誘電損失の周波数特性

図 1.3 から B 社のポリイミドフィルム誘電率は 1.5GHz まで 3.25、誘電損失は 0.0029 で一定であることがわかる。

電子回路基板には用いられないが、図 1.4 および図 1.5 に C 社および D 社のアクリル板の測定結果を参考として示す。

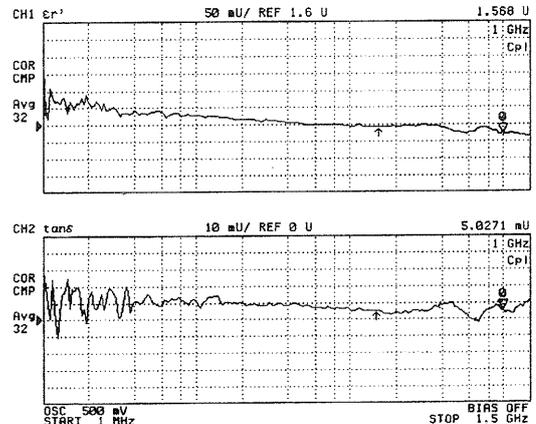


図 1.4 C 社アクリル板の誘電率および誘電損失の周波数特性

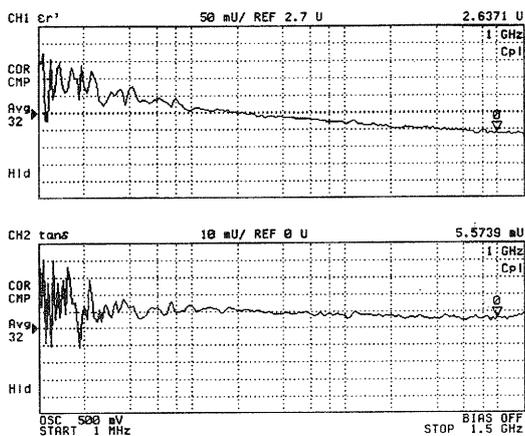


図15 D社アクリル板の誘電率及び誘電損失の周波数特性

図14および図15から誘電損失の値はどちらもおよそ0.005～0.01の間であるが、誘電率の関してはC社のアクリル板は1.55(1GHz)、D社のものは2.64(1GHz)であり、異なることが分かる。

当センターでもセラミックや高分子材料をはじめとする誘電体基板材料の特性評価依頼はここ数年増加傾向にあり、またその評価依頼される測定周波数が1GHz以上のマイクロ波帯のことも多い。今回使用したアジレント・テクノロジー社の4291Bは1MHz～1GHzまで誘電体材料の周波数測定が簡単に行えるが、基板材料の1GHzにおける周波数特性を精度良く簡便に測定できる測定器は現在市販されていない。従来からマイクロ波帯のような高周波領域における誘電体特性評価方法はマイクロストリップラインや空洞共振法で行われてきた。しかし、これらは測定周波数ごとに測定治具が必要であり簡単にその試料の周波数特性が得られると言うわけにはいかない。マイクロ波回路用に新たな材料を開発していくためおよび新たな材料を適用していく上で、さらなる高周波数領域で誘電率や誘電損失などの物性が簡単に測定出来る測定装置が求められている。

また、今回使用したアジレントテクノロジー社の4192Bではテフロンを0としてロード補正を行うため、その原理上テフロンより誘電損失の小さな試料の誘電損失は計測できないという特性を持つことを先に述べた。したがって、テフロンより小さな誘電損失の評価には他の原理による測定方法での評価が必要になる。

## 5.2 求められる誘電体基板材料

マイクロストリップラインを伝搬する電磁波の波長 $\lambda$ と誘電体基板の誘電率 $\epsilon_r$ との関係式は以下のよう

にあらわされる。なお、 $\lambda_0$ は真空中の波長である。また、媒質中の電磁波の周波数は一定である。

$$\lambda = \frac{\lambda_0}{\sqrt{\epsilon_r}} \quad (7)$$

(7)式から分かるように、基板材料の誘電率の値が大きいほど、伝搬するマイクロ波の波長が短くなる。よって、誘電率の大きな材料を使用すれば、波長の大きさに支配されるフィルタ回路やアンテナ等の部品の小型化が可能になる。携帯電話のアンテナがチップサイズになったのも、高誘電率材料のおかげである。しかし、一般的には誘電率の大きな材料は同時にその誘電損失も大きいとされている。したがって、無線通信分野などでは、高周波回路の小型化かつ省電力化の達成のために、高誘電率・低誘電損失という一般的には相反する特性を有する材料の開発が望まれる。

また、逆に式(7)から分かるように材料の誘電率が小さいほど回路を伝搬する電磁波の波長は縮まず、速度は真空中の伝搬速度に近くなる。媒質中の電磁波の周波数は一定であるので、結果として誘電率の値が小さいほど伝搬速度は速くなる。そのため、情報処理分野等では高速な情報伝送・情報処理を実現するために低誘電率の材料が求められている。また、高速・大容量情報伝送には異なる周波数の信号を重畳させて伝送することも多く、この異なる周波数どうしの信号のタイミングを狂わせないためにも基板材料の誘電率が使用する信号の周波数帯域で周波数依存性を持たないと言うことも重要な特性である。

なお、情報処理分野においても信号減衰の抑制のために低誘電損失の材料が求められていることは言うまでもない。

## 6 誘電率変化を利用した新たなデバイス

### 6.1 マイクロストリップライン基板の誘電率制御

マイクロストリップライン基板の誘電率が変化すれば、前述の(7)式より伝搬するマイクロ波の波長が変化することは前に述べた。そこで、現在直流外部印加電圧によって誘電率が変化すると言う性質を持つ基板材料を用いて、基板上のマイクロ波の波長を積極的に変化させると言うあたらしいアクティブデバイスの研究が行われている。

### 6.2 強誘電体薄膜を利用したデバイスの開発

アメリカではチタン酸ストロンチウム( $\text{SrTiO}_3$ )やチタン酸ストロンチウム・バリウム( $\text{Ba,Sr,TiO}_3$ )な

どをはじめとする強誘電体薄膜を利用した新たなデバイスの研究が盛んである<sup>9)</sup>。強誘電体セラミックは誘電率の値が数 100～数 1000 と非常に大きいことが特長である。しかし、強誘電体セラミックは誘電損失も大きいことが知られており、マイクロ波回路などの高周波回路には用いられてはいない。しかし、近年の強誘電体薄膜に関する物性研究の結果、セラミックバルク状の強誘電体の物性とは大きく異なることが明らかになった。それは、強誘電体薄膜が印加する電界によってはセラミックバルク状のものの誘電率より約一桁小さい値を示すことである。この性質から、強誘電体薄膜基板は基板に印加するバイアス直流電圧を制御することによって誘電率可変基板となる。そこで、この基板上にマイクロストリップラインを形成して、伝搬する電磁波の波長を変化させることによって、あらたな可変移相器や可変フィルタなどの実現へ向けた研究が行われている。図 16 に強誘電体薄膜を適用した基板によるマイクロストリップラインを示す。

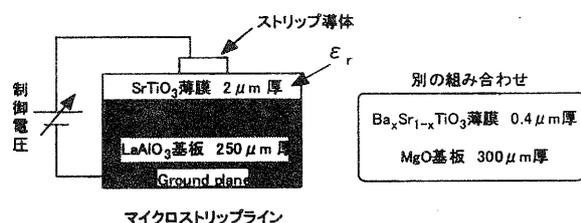


図 16 強誘電体薄膜を適用した基板によるマイクロストリップライン

このような強誘電体薄膜を利用した研究はまだ始まったばかりであるが、今後日本においても注目されようとしている研究の一つである。

これまで強誘電体はその誘電損失の大きさから、マイクロ波領域での物性を十分に調べられていなかったが、今後あらためて研究されていくようになるかもしれない。

### 6. 3 液晶を利用したデバイスの開発

液晶材料は前述の強誘電体薄膜と同様に、印加される直流バイアス電圧によってその誘電率の値が変化する。そのため、この特性を利用した新たなマイクロ波回路デバイスの研究が行われている<sup>9),10)</sup>。応用としては強誘電体薄膜と同様に可変移相器や可変フィルタ、可変遅延線などである。液晶は直流電圧の変化に対する誘電率の変化が遅いので、その応答速度の改善が課題としてあげられている。また、液晶はその物性上、液晶としての性質を示す温度範囲が比較的狭いため、実際のデバイスとして用いられる場合にその点も課題とされることであろう。

図 17 に液晶を適用した基板によるマイクロストリップラインを示す。

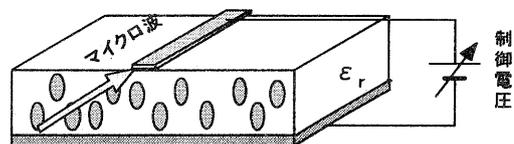


図 17 液晶を適用した基板によるマイクロストリップライン

なお、液晶材料のマイクロ波分野への応用も始まったばかりであり、液晶そのもののマイクロ波領域における誘電率測定方法に関する研究も行われているところである<sup>11)</sup>。

## 7 まとめ

今回の調査・実験より、以下のことが確認できた。

- ① マイクロ波と物質の誘電特性との相互作用を利用した非接触測定への応用が盛んである。
- ② 今回測定に使用したパソコンの EMI 測定結果から、1GHz 以上の準マイクロ波帯にも電磁ノイズが放射されていることが分かった。
- ③ 現状の GHz 帯の EMI 測定系では、暗ノイズの値は GHz 帯の放射ノイズ規制規格の電界許容度値に近い値であり、許容値と暗ノイズ値との差は 1～3GHz の帯域で約 10dB  $\mu$ V/m 程度しかない。
- ④ ガラスエポキシ基板の誘電率は測定周波数 1MHz～1GHz の範囲では周波数と共に減少する。
- ⑤ 石英ガラス基板の誘電損失は測定周波数 1MHz～1GHz の範囲ではテフロンと同等レベルである。
- ⑥ 図 12 および 13 から、誘電率の値が小さい A 社のポリイミドフィルムの方が誘電損失に関しては B 社のものより大きい。

また、マイクロ波技術に関する課題としては以下のようなになる。

#### ● 材料開発分野

- i) 情報処理分野 (コンピュータ等)
  - ・ 低誘電率材料 → 処理の高速化
- ii) 通信分野 (携帯電話等)
  - ・ 高誘電率材料 → 小型化
  - ・ 低誘電損失 → 省電力化
- iii) 材料特性評価
  - ・ GHz 帯における使用が簡便な誘電体材料の特性評価器の開発

## ●電磁環境両立性 (EMC) 分野

- i) GHz 帯でのシールド材料特性評価器の開発
- ii) GHz 帯での EMI 測定における測定系の暗ノイズの低減

なお、今後注目すべき新しい技術としては強誘電体薄膜のマイクロ波デバイスの応用が挙げられる。

### 謝 辞

本研究の遂行にあたり、ご指導ご助言をいただきました福井工業大学 堤誠教授、京都工芸繊維大学 電子情報工学科 島崎仁司助教授、上田哲也助手に謝意を表します。

### 文 献

- (1) 内藤喜之, "マイクロ波・ミリ波工学", コロナ社 (1997)
- (2) 手代木扶, 米山務, "新ミリ波技術", オーム社 (2000)
- (3) 山田健二, "電磁波によるコンクリート内探査", 電磁環境工学情報 EMC 二月号, ミマツコーポレーション (2000)
- (4) 坂真澄, "マイクロ波による材料評価", 日本機械学会材料力学部門講演会講演論文集 (2000)
- (5) 熊谷隆美, 大坊真洋, "マイクロ波を利用した非接触による水の非誘電率測定", 岩手県工業技術センター 研究報告 第7号 (2000)
- (6) 徳田正満, "EMC 規格の動向", 2000EMC・ノイズ対策技術シンポジウムテキスト, 日本能率協会 (2000)
- (7) 未定新治, "マイクロ波帯シールド材評価器の開発", 電磁環境工学情報 EMC 二月号, ミマツコーポレーション (2000)
- (8) R.R.Romanofsky, H.Qureshi, "A Theoretical Model for Thin Film Ferroelectric Coupled Microstripline Phase Shifter", FQ-08, IEEE (2000)
- (9) 九鬼孝夫, 藤掛英夫, 會田田人, 野本俊裕, "液晶を用いたマイクロ波制御デバイス", 電子情報通信学会総合大会, C-2-72 (1999)
- (10) 九鬼孝夫, 藤掛英夫, 野本俊裕, 内海要三, 川崎繁男, "液晶マイクロ波可変遅延線の応答改善の一検討～二周波駆動用液晶の応用～", 電子情報通信学会総合大会, C-2-70 (2000)
- (11) 鍵和田啓介, 平田圭一, 都甲康夫, 橋本修, "10GHz における液晶材料の複素誘電率測定", 電子情報通信学会エレクトロソサエティ大会, C-2-73 (2000)

# バイオマスの利用に関する酵素化学的研究

松 本 正\*      白 井 伸 明\*      岡 田 俊 樹\*  
Tadashi Matsumoto,      Nobuaki Shirai,      Toshiki Okada

要旨：地域に存在する廃食用油、廃木材、間伐材、稲わら、籾殻、水草、ビール粕、キノコ培養粕等のバイオマス資源を有効に利用し、これを主に環境に優しい生化学的な手法により、地域エネルギーや工業原材料、食品素材、医薬品原料等に変換する技術を開発するための基礎として、バイオマスの変換や分解処理について、酵素化学的な検討を実施した。その結果、廃食用油のメチルエステル化によるバイオディーゼル燃料への転換は、酵素（リパーゼ）を用いた生化学的な手法においても、バッチ法であれば理論収量の95%以上の収率で変換できることが判明した。また、廃木材やビール粕等を分解する $\beta$ -グルコシダーゼについて、速度論量や熱安定性等の諸性質を求めるとともに、清酒酵母培養液中にもバイオマスを分解する $\beta$ -グルコシダーゼ活性があることを確認した。

## 1. 結 言

地球温暖化現象など地球レベルの環境問題がクローズアップされるとともに、石油資源の枯渇が問題になっている。石油資源はエネルギー源とともにプラスチックや合成繊維、塗料、電子部品等各種工業製品の原料であり、人類が豊かな生活を続けるためには、石油のような良質の資源は工業原料として次世代に残すよう、出きる限りセーブする必要がある。このため、自動車やボイラーの燃料等エネルギー源としては、地域に存在するバイオマス等を利用した環境に優しく地域の特性を活かしたりサイクル可能な代替エネルギーを使用することが望ましく、これの開発が緊急の課題となっている。また、資源の枯渇に備え、バイオマスより工業原材料や食品素材等を開発する技術開発も今後益々重要になる。一方、地域に廃棄物として存在する廃食用油、廃木材、水草等のバイオマスの処理方法の開発は、環境保全の立場からも必要不可欠であり、本研究は環境保全、資源開発の両面から必要性が高い。

そこで本研究においては、廃食用油、ナタネ、ひまわり、廃木材、間伐材、稲わら、籾殻、水草（コカナダモ等）、ビール粕、キノコ培養粕等滋賀県に大量に存在するバイオマス資源を有効に利用し、これを主に環境に優しい生化学的な手法により、地域エネルギーや工業原材料、食品素材、医薬品原料等に変換する技術を開発するための基礎として、バイオマスの変換や分解処理について、酵素化学的な検討を実施した。

本研究は、大きく分けて①廃食用油の酵素法によるバイオディーゼル燃料への変換技術の開発と②廃木材や、間伐材、稲わら、ビール粕等の $\beta$ -グルカンの酵素分解に

よる利用化研究の2つの要素研究から構成されている。

廃食用油のバイオディーゼル燃料化研究においては、環境問題や化石燃料の枯渇に対応した活動として廃食用油を自動車の燃料に利用しようとする研究や活動が活発に行われている<sup>1~3)</sup>。滋賀県においても、愛東町や環境生協がすでに取り組んでおり、県としての取り組みが検討されている。廃食用油はそのままでもディーゼル燃料となり得るが、動粘度が高いために既存のディーゼルエンジンのままでは使用することが困難であり、エステル交換反応により脂肪酸のモノメチルエステルとして動粘度を低下させようと用いられる<sup>1~3)</sup>。廃食用油をバイオディーゼル燃料（BDF）へと転換する技術、すなわち中性脂肪をメタノールと反応させ、脂肪酸のメチルエステルとグリセリンに転換する技術についてはかなり実用化が進んでおり、ほとんどが食用油とメタノールの反応に水酸化カリウム（KOH）を用いるアルカリ触媒法を採用している<sup>1~3)</sup>。しかし、本方法では、食用油に過剰のメタノールを添加し、触媒としてKOHを添加して60℃程度で反応させるため、過剰のメタノールが蒸発し大気汚染の原因になることや、触媒のKOHが水質汚染の原因になること、転換に熱エネルギーが多量に必要なこと等が懸念されている。そこで、真に環境に配慮したBDFの製造方法として、酵素（リパーゼ）を用いて生物化学的に常温で反応を行う技術の確立を目標として研究を実施した。

一方、廃木材、間伐材、稲わら、籾殻、水草等の糖質系バイオマスは、分解により単糖やオリゴ糖に変換すれば、発酵原料となりエタノールやパラフィン等の燃料となる化合物へと変換することが可能である。また、ビール粕中の酵母細胞壁やキノコ培養残渣中のキノコ細胞壁等の $\beta$ -グルカンは、適当な大きさに分解することによ

\* 機能材料担当

り機能性食品素材や医薬品原料に変換できる可能性がある。そこで、これらの糖質系バイオマスを有効に分解する手法について、酵素化学的に検討を行った。

## 2. 実験材料および実験方法

### 2.1 実験材料

#### 2.1.1 廃食用油のバイオディーゼル燃料化研究

酵素は、ノボノルディスクバイオインダストリー（株）から恵与された *Candida antarctica* 起源の固定化リパーゼ製剤 Novozym 435<sup>4)</sup> および洛東化成工業（株）製の *Pseudomonas fluorescens* 起源の固定化リパーゼ製剤（ナカライテスク（株）より購入）を用いた。食用油は日清製油（株）製の食用なたね油を、メタノールは片山化学工業（株）製の試薬特級品を、オレイン酸メチルエステル標準品は和光純薬工業（株）製のガスクロマトグラフ用をそれぞれ使用した。

#### 2.1.2 糖質系バイオマスの酵素分解研究

酵素は、オリエンタル酵母工業（株）製のスイートアーモンド起源の $\beta$ -グルコシダーゼを使用した。酵母培養液は、清酒酵母を YPD 培地で3日間培養した後の上澄み液を使用した。合成基質パラニトロフェニル $\beta$ -D-グルコピラノシドはシグマケミカル社製を使用した。その他の試薬は特級品を使用した。

### 2.2 脂肪酸メチルエステルの定量分析

生成した脂肪酸メチルエステルは、反応混合物 100 mg を 3 ml の *n*-ヘキサンに溶解したものを分析試料とし、（株）島津製作所製ガスクロマトグラフ GC-9AM により定量分析を実施した。カラムは CG-235 を充填した 2 m ガラスカラムを、キャリアーガスには窒素ガスを、検出器は水素炎イオン化検出装置 (FID) を用いた。カラム温度は 230 °C、インジェクターおよび検出器温度は 270 °C に設定し、キャリアーガス流量は 60 ml/min、インジェクション量は 2  $\mu$  l で分析を実施した。オレイン

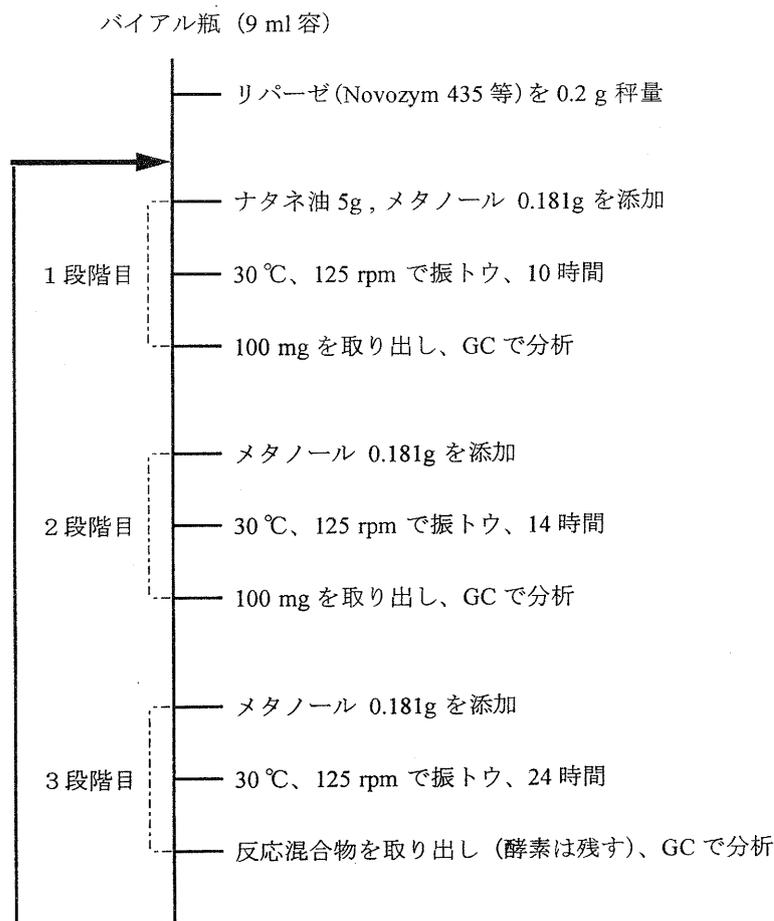


Fig.1. バッチ法による植物油のメチルエステル化反応実験スキーム

酸メチル 100 mg を 3 ml のヘキサンに溶解したものを標準試料とし、標準との面積比で定量した。なお、すべてのメチルエステルのピーク面積と濃度の関係はオレイン酸メチルと同一と仮定して定量した。

### 2.3 バッチ法によるメチルエステル化反応実験

食用油（廃食用油）を 100%トリグリセリドとすれば、その 1 mole をメチルエステル化するのにメタノールは 3 mole 要することとなるが、食用油に添加するメタノールのモル比が食用油に対して 1.5 以上になるとリパーゼは不可逆的に失活するという島田らの報告<sup>5)</sup>から、Fig.1 に示すスキームのとおり食用油 1 mole に対してメタノールを 1 mole ずつ 3 段階に分けて反応させた。反応は、いわしや生物科学（株）製の振とう培養装置を用いて、30 °C でレシプロ 125rpm の条件で行った。3 段階目の反応が終了後、固定化酵素以外の反応混合物を取り出し、新たに食用油とメタノールを添加して、次のエステル化反応を実施した。エステル化反応は、同一の酵素を使用して繰り返し 3 回行った。食用油はトリオレイン（オレイン酸 3 分子がグリセリンとエステル化したトリアシルグリセロール）、と見なして、添加するメタノール量を計算した。なお、メチルエステルの収量が、その段階における理論収量の 90% に満たない場合は、酵素のメタノール失活を回避するため次の段階へ進まずにそ

の時点で実験を終了した。

### 2.4 連続法によるメチルエステル化反応実験

Fig.2 に示すように内径 15mm  $\Phi$ 、長さ 150 mm のガラスオープンカラムにリパーゼ（Novozym 435）を 4g 充填した反応器（バイオリアクター）を作成し、Fig.3 に示すスキームのとおり食用油 1 mole に対してメタノールを 1 mole ずつ 3 段階に分けて反応させた。バッチ法と同様に、メチルエステルの収量がその段階における理論収量の 90% に満たない場合は、次の段階へ進まずにその時点で実験を終了した。カラムの通過時間は、アトー（株）製のペリスタポンプを用いて制御した。

### 2.5 $\beta$ -グルコシダーゼ活性の測定

$\beta$ -グルコシダーゼ活性の測定は、パラニトロフェニル  $\beta$ -D-グルコピラノシドを基質として、pH 5.1 ~ 7.5 で反応を行い、 $\beta$ -グルコシド結合の切断により遊離するパラニトロフェノレートイオンを、400 nm における吸光度で定量することにより求めた。反応緩衝液は、0.05M の酢酸ナトリウム緩衝液（pH 5.1）あるいは TES 緩衝液（pH 7.5）を用いた。

通常の反応においては、酵素濃度 250 ng/ml、基質濃度 2mM で反応を行い、反応速度論量の測定実験では、基質濃度を 0.25 mM ~ 15 mM まで変化させた。

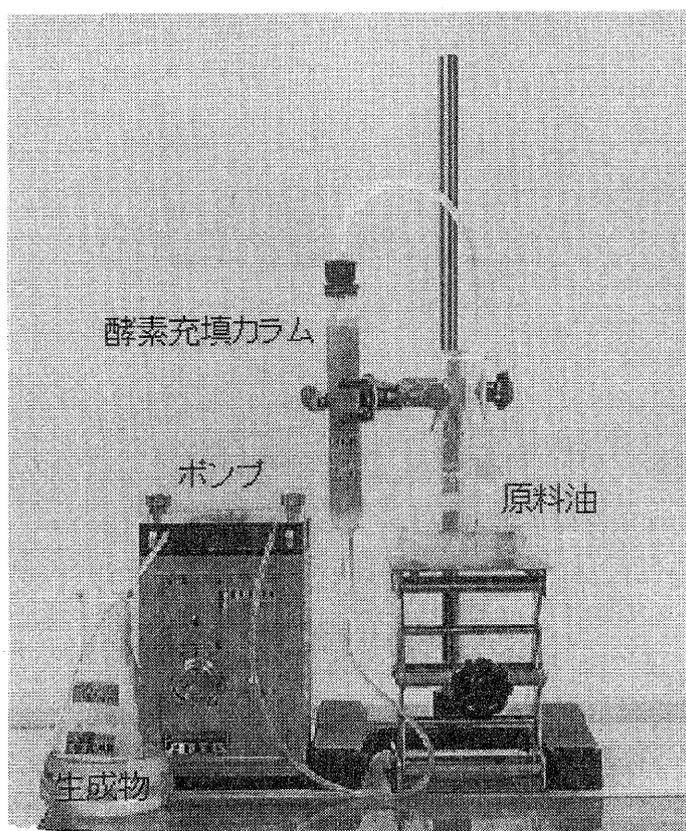


Fig.2. 連続法による植物油のメチルエステル化反応実験装置

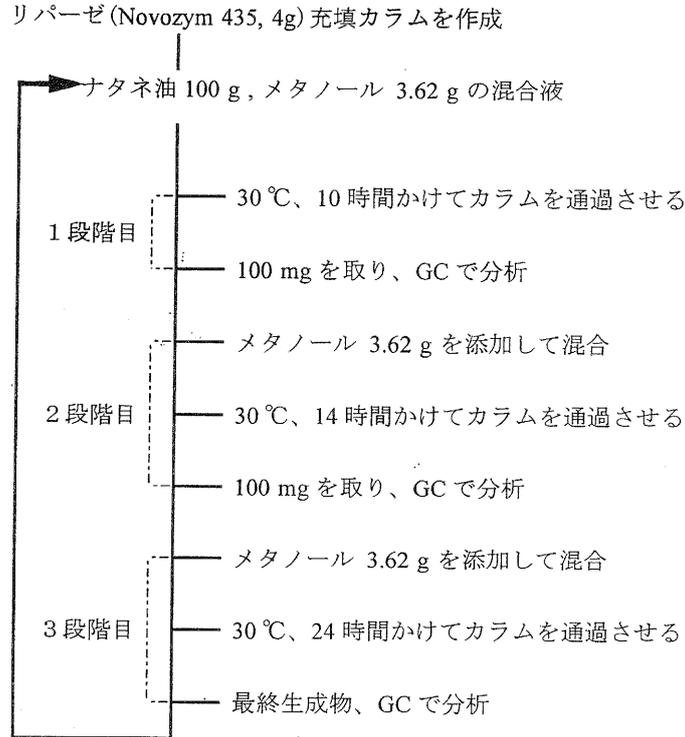


Fig.3. 連続法による植物油のメチルエステル化反応実験スキーム

### 3. 結果と考察

#### 3.1 廃食油のバイオディーゼル燃料化研究

##### 3.1.1 バッチ法でのNovozym 435 触媒による廃食油のメチルエステル化反応の収量

昨年度の予備研究において、未使用のナタネ油を原料としてリパーゼ (Novozym 435) によるメチルエステル化実験を実施したところ、バッチ法では3段階目終了時のメチルエステルの最終的な収量が理論収量の 95.4% と高収率で変換できることがわかった。しかし、実際にエステル化を行おうとする廃食油での確認試験は未実施であり、廃食油中に新たに発生する成分が酵素反応を阻害する恐れも懸念されるので、今回廃食油を原料に試験を実施した。Novozym 435 を使用し、バッチ法により廃食油のメチルエステル化を実施した際の収量を Table 1 に示す。メチルエステル化は実験法でも述べたとおり、3段階に分けて実施し、繰り返し3回行った。また、試料は3個並行して実験に供した。その結果、反応混合物 100 mg 当たりの平均収量は、1段階目で 32.3 mg (1段階目終了時の理論収量の 1001%)、2段階目で 61.8 mg (2段階目終了時の理論収量の 989%)、3段階目で 88.6 mg (3段階目終了時の理論収量の 97.8%) と廃食油を原料とした場合においても高収率で変換できることがわかった。また、3回の繰り返しによっても酵素の変換性能の低下はなかった。

##### 3.1.2 連続法でのNovozym 435 触媒によるメチルエステル化反応の収量

廃食油の酵素法によるメチルエステル化プラントを設計・製作していく場合、バッチ法よりも連続法の方が一度に大量の原料を処理でき、反応器も小さくて済む。しかし、昨年度の研究においては、連続法では収量が理論値の 51.4% までしかあがらなかった。そこで、今回、収率を上昇させるべく実験を繰り返した。しかし、接触面積が小さいのか、生成物阻害を起こすものなのか原因は明らかでないが、収率は 55.1% までしか増加しなかった。すなわち、連続法よりもバッチ法の方が容易に高い収率でメチルエステルに変換できると言える。このため、プラントの設計・製作の際には、バッチ法を採用する方が安全である。

##### 3.1.3 安価なりパーゼの利用

昨年度に引き続き、安価で一般的なリパーゼを使用できないか検討した。昨年度の研究において *Pseudomonas fluorescens* 起源の固定化リパーゼを用い、反応混合物中に 1% 程度の水を加えれば、理論収量の 70% 程度までのメチルエステル化が可能であることが判明した。しかし、これ以上の収量増加はできなかった。反応の一部に *Pseudomonas fluorescens* リパーゼでは触媒しきれない部分があるためと考えられる。そこで、2種のリパーゼを共同的に作用させることを思い付き、*Pseudomonas fluorescens* 起源のリパーゼに約 10% の Novozym 435 を

Table 1 リパーゼ (Novozym 435) 触媒による廃食油のメチルエステル化反応の収量 (バッチ法)  
脂肪酸メチルエステル生成量 (mg / 100 mg 反応混合物)

繰り返 し回数	1段階目			2段階目			3段階目		
	No.1	No.2	No.3	No.1	No.2	No.3	No.1	No.2	No.3
1	32.1	31.9	32.0	62.3	60.7	61.2	88.3	89.4	89.6
2	32.7	31.8	31.7	62.2	62.4	61.8	90.8	89.7	90.0
3	33.3	33.1	31.9	61.2	62.5	62.3	86.5	87.1	86.0
平均値	32.3			61.8			88.6		
理論値	32.3			62.5			90.6		
収率	100 %			98.9 %			97.8 %		

Table 2 混合リパーゼ系によるナタネ油のメチルエステル化反応の収量 (バッチ法)  
脂肪酸メチルエステル生成量  
(mg / 100 mg 反応混合物)

番号	酵素系	1段階目	2段階目	3段階目
1-1	<i>P. fluorescens</i> リパーゼ 0.2g	19.1	—	—
1-2		19.0	—	—
1-3		18.0	—	—
2-1	<i>P. fluorescens</i> リパーゼ 0.18g + Novozym 435 リパーゼ 0.02g	29.4	66.0	74.4
2-2		27.8	62.5	76.4
2-3		27.0	64.3	76.6
3-1	Novozym 435 リパーゼ 0.02g	3.3	—	—
3-2		1.7	—	—
3-3		1.2	—	—

混合し、Fig.1 のスキームに従いバッチ法により反応を実施した。対照として *Pseudomonas fluorescens* 起源のリパーゼのみの場合と、10%量の Novozym 435 のみでも反応を実施した。その結果、Table 2 に示すとおり *Pseudomonas fluorescens* リパーゼのみでは (昨年度研究の結果のとおり)、1段階目で反応混合物 100mg 中約 19mg と理論収量の 60%弱にしかならなかった。しかし、これに Novozym 435 リパーゼを 10%添加し反応を行うことにより、1段階目で反応混合物 100mg 中約 28mg と理論収量の約 87%まで収率が大きく増加した。そこで、2段階目、3段階目と引き続き反応を行ったところ、2段階目で反応混合物 100mg 中約 64mg と理論収量の

約 103%、3段階目では反応混合物 100mg 中約 76mg と理論収量の約 84%まで収率が増加した。なお、2段階目で 100%を超えたのはメタノールの添加量が少し多かったためと考えられる。この反応収率の増加は、10%量の Novozym 435 のみに起因している可能性もあるので、10%量の Novozym 435 のみを酵素として同一の系で反応を行ったところ、1段階目で反応混合物 100mg 中約 2mg とほとんどメチルエステルは生成しなかった。すなわち、Novozym 435 を 10%添加することによる反応収率の大きな増加は、Novozym 435 の直接的な効果ではなく、2つの酵素が協同的に反応を司り、10%量の Novozym 435 が、*Pseudomonas fluorescens* 起源のリパー

ぜの反応を補助するためであると考えられる。本実験結果は、プラントの設計や運転においてコストを減少させる有力な手段になるものと考えられる。

### 3.2. 糖質系バイオマスの酵素分解研究

#### 3.2.1 スウィートアーモンド由来の $\beta$ -グルコシダーゼの性質

酵母細胞壁やキノコ細胞壁等の $\beta$ -グルカンのオリゴ糖に、抗腫瘍性等の機能性があることが最近わかってきている。本研究では、最終的な目標として $\beta$ -グルカンから機能性のオリゴ糖を得るため、 $\beta$ -グルカンの酵素分解およびその酵素の検討を行った。 $\beta$ -グルカンを分解する酵素には市販品はあまりなく、前記目的のためには適当な微生物から検索する必要がある。ここでは、まず、市販品として入手できるスウィートアーモンド由来の $\beta$ -グルコシダーゼ（以下アーモンド $\beta$ -グルコシダーゼと略す）の性質を調べた。本酵素は、物理化学的に分解して得られる長鎖オリゴ糖を、単糖レベルまで分解したり、生理活性を発現する大きさにまで分解していくことに将来利用できると考えられるが、そのためにも速度論的な性質の把握が必要である。

Fig.4 に、至適 pH とされる pH5.1 におけるアーモンド $\beta$ -グルコシダーゼの反応速度に及ぼす基質濃度の影響を示す。Fig.4 の実験条件においては酵素反応生成物

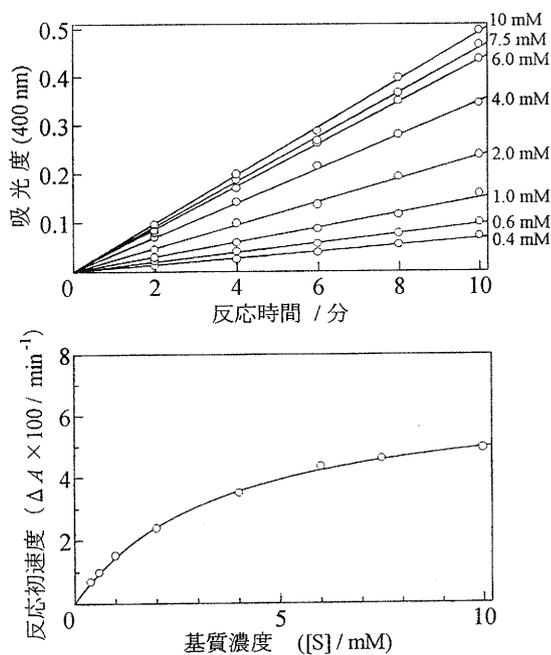


Fig.4 アーモンド $\beta$ -グルコシダーゼの反応に及ぼす基質濃度の影響

酵素初濃度：250 ng/ml、反応温度：25℃、pH：5.1

であるパラニトロフェノレートイオンは、反応時間に対し直線的に増加することがわかる。そして、本酵素反応のミカエリス常数( $K_m$ )は3.5 mM、最大速度( $V_{max}$ )は $6.7 \times 10^2$  abs/min (9.3 nmol/min)と算出された。pH5.1における反応では、パラニトロフェノレートイオンの解離度が小さいため、反応後にアルカリを加えて解離度を増加させて発色させる必要がある。このため、一定時間おきにサンプリングをするなど実験効率が良くない。本酵素は、比較的広い pH 安定領域を持つことから、pH7.5 における速度論量を求め、以後の実験が pH の高い領域で可能かどうかを調べた。Fig.5 に pH7.5 におけるアーモンド $\beta$ -グルコシダーゼの反応速度に及ぼす基質濃度の影響を示す。本実験は、すべて分光光度計の中で反応を行い、一定時間（1～5秒）ごとの吸光度を直接測定して記録した。キュベットの周りには恒温水を循環させ、反応温度を一定に保った。その結果、pH5.1 の条件とほぼ同じ傾向が観察され、 $K_m$  値は3.5 mMと pH5.1 の場合と同一であり、酵素基質複合体の形成段階は pH に影響されないことがわかった。最大速度は  $2.1 \times 10^3$  abs/min (2.9 nmol/min)と pH5.1 の場合に比べて、約31%に低下した。すなわち、pH は酵素反応の触媒段階に影響を及ぼしていることがわかる。反応 pH は、酵素基質結合段階に影響を与えず、触媒段階にのみ影響を与えることが

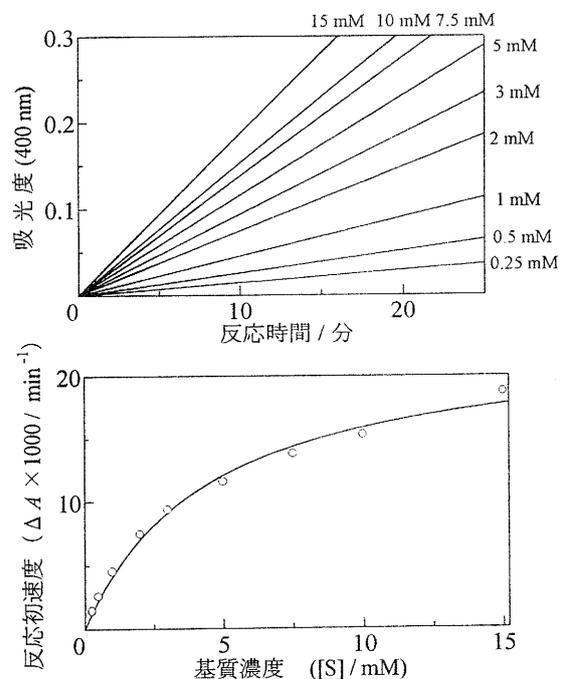


Fig.5 アーモンド $\beta$ -グルコシダーゼの反応に及ぼす基質濃度の影響

酵素初濃度：250 ng/ml、反応温度：25℃、pH：7.5

わかったので、以後の実験は操作の簡便な pH7.5 において実施することとした。

次に、本酵素の反応至適温度や酵素の寿命に影響を与えにくい温度範囲を求めるため反応温度を変化させて初速度を測定した。Fig.6 にアーモンドβ-グルコシダーゼの活性に及ぼす反応温度の影響を示す。その結果、反応温度が 55℃までは、温度の上昇とともに反応速度の増加が観察されたが、45℃および 55℃ではタイムコースに湾曲が見られ時間とともに酵素の一部が失活していることが予想できる。さらに反応温度を上昇していくと、タイムコースの湾曲が激しくなり、酵素の失活割合が増加し、60℃では 20 分後の反応速度が 55℃よりも小さくなり、75℃では反応直後にほぼ完全に失活することがわかる。このことから、本酵素を用いる場合、反応効率と酵素の寿命(コスト)の両方を考慮すれば 35℃~40℃で反応を行うのが最適であると言える。また、酵素の再利用を考えずに 2~3 時間程度の短い時間に最も多くの生成物を得たい場合には 55℃付近で反応を行い、酵素をできる限り長期間失活させずに使用したい場合には 35℃以下で反応を行うのが適当であると言える。

次に、バイオマスを酵素分解する場合、分解されるバイオマスの起源(例えば海水中のバイオマスのように)によっては塩類を多く含み、これが酵素の活性を阻害する恐れもあるので、酵素活性に及ぼす塩類の影響を調べた。その結果、Fig.7 (上段) に示すように塩化ナトリウム(NaCl)の濃度を増加させると、反応速度が徐々に

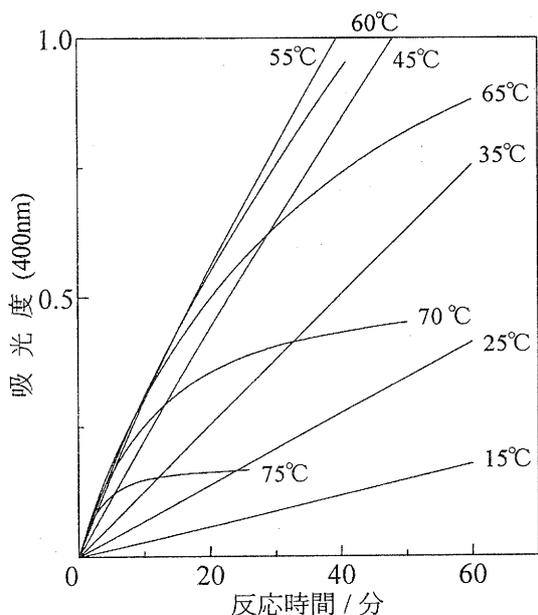


Fig.6 アーモンドβ-グルコシダーゼの活性に及ぼす反応温度の影響  
酵素初濃度: 250 ng/ml、基質濃度: 2 mM、pH: 7.5

低下していくことがわかった。また、0.15 M 以下の比較的薄い濃度で酵素比活性が急激に低下し、以後塩濃度が増加しても僅かずつしか比活性が低下しないことがわかった。酵素反応を行う場合、塩類濃度に対する酵素活性の挙動は、塩化ナトリウム以外の塩類についても重要な知見となるので、塩化リチウム(LiCl)、塩化カリウム(KCl)、塩化ルビジウム(RbCl)、塩化セシウム(CsCl)の4種の1価塩類について、塩化ナトリウムと同様に濃度に対する酵素比活性の挙動を調べた。その結果、Fig.7 (下段) に示すようにどの塩類も濃度の増加にしたがって比活性が低下していったが、その濃度-比活性曲線が塩化カリウムと塩化ルビジウムでは塩化ナトリウムと全く同一の挙動を示したのに対し、塩化リチウムと塩化セシウムは同一濃度における比活性の低下が塩化ナトリウムよりも大きかった。塩化リチウムに至っては、最初の 0.075 M で比活性が 10%以下まで低下し、以後比活性はほとんど 0 となった。塩化リチウムが反応混合物中に混入した場合、本酵素は大きな阻害を受けるので注意が必要である。Fig.4 や Fig.5 に示すように濃度-反応速度曲線が、ミカエリス-メンテンの式  $v = V_{max}/(K_m + [S])$  に綺麗にフィッティングできることから、本酵素は(1)式に示すミカエリス-メンテン型の反応様式を取ると予想できる。

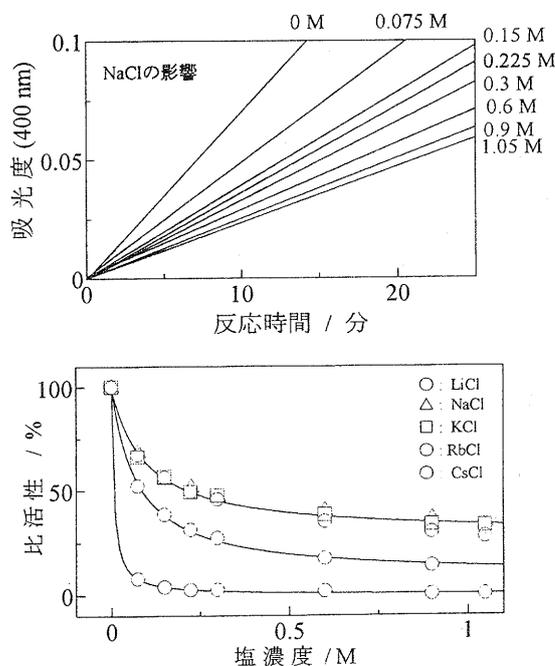
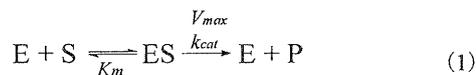


Fig.7 アーモンドβ-グルコシダーゼの活性に及ぼす塩類の影響  
反応温度: 25℃、酵素初濃度: 250 ng/ml、基質濃度: 2 mM、pH: 7.5

そこで塩類により酵素活性が低下する現象は、式(1)において塩類が酵素基質結合段階 ( $K_m$  値に反映) あるいは触媒段階 ( $V_{max}$  値に反映) のどちらかに影響を与えているのが原因であるかを確かめるため、塩類を添加していない場合と塩化カリウムを 0.075 M 添加した場合に、反応初速度に及ぼす基質濃度の影響がどのように変化するかを調査した。その結果、Fig.8 に示すように塩化カリウムを添加した場合、基質濃度を増加しても反応速度は回復せず塩化カリウム無添加の場合に比べて、 $V_{max}$  値が低下した。一方、ラインウェーバー-バークプロットにより両者の  $K_m$  値を見積もったところ、塩無添加の場合には 3.5 mM、塩化カリウム 0.075 M を添加した場合には 3.7 mM とほとんど変化しなかった。このことから、塩類は酵素反応の触媒段階に影響を与えているものと考えられた。本酵素の活性部位には解離性アミノ酸が関与し、これが塩類により電荷を中和されるために触媒能力が低下するためであろうと考えられる。また、塩化リチウムで活性が大きく低下するのは、イオン半径の小さなリチウムイオンが酵素タンパク質の内部まで侵入しやすいためであろうと考えられる。一方、イオン半径の大きなセシウムイオンが、ナトリウムイオンやカリウムイオンよりも酵素活性に影響を与えることは、タンパク質内部への侵入のしやすさでは説明できなく、イオン周囲に水の構造が形成され反応物が動きにくくなるために触媒速度が低下する等、別の要因を考察する必要がある。このことは、理学的、工学的両面から非常に興味深い点であり、今後深く究明していきたい。

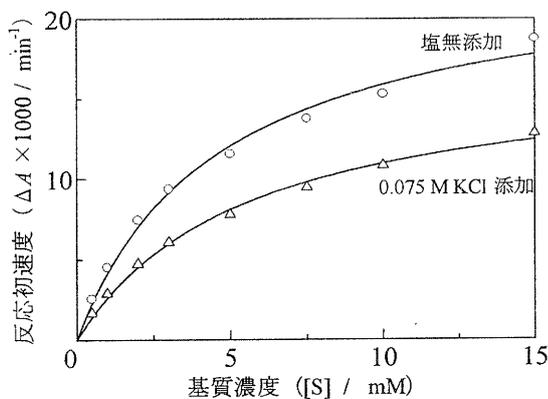


Fig.8 アーモンド  $\beta$ -グルコシダーゼの反応初速度に及ぼす塩類および基質濃度の影響  
 反応温度：25 °C、酵素初濃度：250 ng/ml、基質濃度：2 mM、pH：7.5

### 3.2.2 酵母由来の $\beta$ -グルコシダーゼの性質

アーモンド起源の  $\beta$ -グルコシダーゼは、前述のように優れた性質を有し、セルロース等の  $\beta$ -グルカン系バ

イオマス分解の過程（主に最終段階）に適用できる可能性が高い。しかしながら、スイートアーモンドという日本では栽培されていない植物から精製するため、どうしてもコストが高くなり工業的規模で使用するには、もう少し安価で簡単に生産できるとともに、いろいろなニーズに合わせて容易に変異をかけやすい酵素が望まれる。そこで、酵母に  $\beta$ -グルコシダーゼが存在するという報告に従い、清酒酵母培養液の  $\beta$ -グルコシダーゼ活性を調べた。清酒酵母培養液を、8,000 rpm、15分間の遠心分離により菌体を除去し上澄み液を酵素溶液としてそのまま試験に供した。なお、酵母培養液は、YPD 培地に清酒酵母を 2% 植菌し、48 時間静置培養したものである。パラニトロフェニル  $\beta$ -グルコピラノシド ( $\beta$ -PNPG) を基質として、25 °C で反応を行ったところ、タイムコース、エンザイムコンセントレーションともに 1 次の直線が得られ、酵母培養液中に確かに  $\beta$ -グルコシダーゼ活性が存在することが確認できた。そこで、次に、反応速度に及ぼす基質濃度の影響を調べたところ、Fig.9 に示すように、基質濃度-反応初速度曲線は、ミカエリス-メンテンの式にフィッティングされ、ミカエリス-メンテン型反応様式をとる酵素の存在がここからも確認された。そして、実験結果のラインウェーバー-バークプロットより、本酵素（酵母培養液中の  $\beta$ -グルコシダーゼ活性の全て）反応のミカエリス常数 ( $K_m$ ) は 6.7 mM、

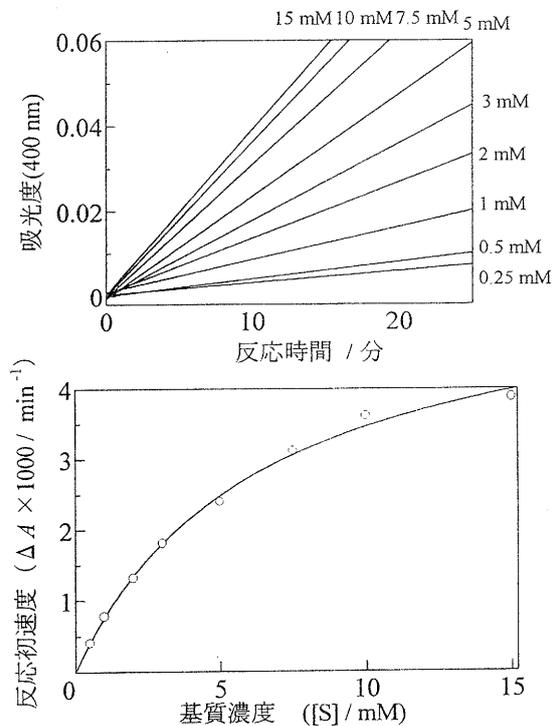


Fig.9 酵母培養液中の  $\beta$ -グルコシダーゼ活性に及ぼす基質濃度の影響  
 反応温度：25 °C、pH：7.5、

最大速度 ( $V_{max}$ ) は  $5.8 \times 10^3$  abs/min ( $0.8$  nmol/min) と算出された。これらの値は、アーモンドの  $\beta$ -グルコシダーゼ ( $250$  ng/ml 溶液) と比較して、 $K_m$  値で約 2 倍、 $V_{max}$  値で約 1/12 であった。酵素活性測定では、培養液を 1/10 に希釈して測定したことになるので、1 リットルの培養液中にアーモンド  $\beta$ -グルコシダーゼ約 200ug に相当する酵素活性しか存在しないことになる。しかしながら、基質である  $\beta$ -PNPG と結合するが加水分解はしないようなタンパク質の存在により  $K_m$  値は大きくなるので、精製を進めていけば  $K_m$  値は小さくなる可能性が高い。また、酵素比活性も精製により飛躍的に増大するので、酵母培養液中の  $\beta$ -グルコシダーゼがアーモンドの  $\beta$ -グルコシダーゼと同等性能以上に精製することはそう難しくない。現在、本酵素を標品を得るために酵母の培養条件や濃縮条件、精製条件等を検討中である。酵母由来の酵素は実験室でも生産が可能であり、また変異も比較的容易であることから、 $\beta$ -グルカン系バイオマスの分解酵素としては利用のメリットが高い。今後は、本酵素の大量生産、精製を早期に実施し、実際のバイオマス分解に利用していきたい。

#### 4. 結 言

地球温暖化現象など地球レベルでの環境問題や化石燃料の枯渇に対応するため、県内に大量に存在する廃食油、ナタネ、ひまわり、廃木材、間伐材、稲わら、籾殻、水草 (コカナダモ等)、ビール粕、キノコ培養粕等のバイオマス資源を有効に利用する技術について、酵素化学的な検討を実施した。

本研究は、①廃食油の酵素法によるバイオディーゼル燃料への変換技術の開発と②廃木材や、間伐材、稲ワラ、ビール粕等の  $\beta$ -グルカンの酵素分解による利用化研究の 2 つの要素に分けて研究を実施した。その結果、①廃食油の酵素法によるバイオディーゼル燃料への変換技術の開発においては、従来、未使用の植物油のみを試料として用いて検討を行っていたが、廃食油を試料とした場合も同様に高い効率でバイオディーゼル燃料に転換できることが確認できた。また、実用化の効率的な手段として、連続法によるプラント化を模索してきたが、本手法においてはバッチ法の方がプラント化しやすく生産効率が高いことが判明した。これらの結果に基づき、来年度の研究におけるミニプラント製作では、バッチ法を採用することと決定した。また、安価なリパーゼの開発においては *Pseudomonas fluorescens* 起源のリパーゼと Novozym 435 を協同的に作用させること、すなわち、*P. fluorescens* リパーゼに Novozym 435 を 10% 添加することにより高い効率で反応が進むことが発見された。これは、今後、プラントを運転していくうえでコストダウン

につながる技術として期待できる。地域に発生するバイオマス資源をエネルギー物質に変換して地域で使用する、いわゆる「地域エネルギー」は、資源の有効利用や環境保全の面から今後益々重要視されるものと考えられる。このような考えの下、すでに廃食油をメチルエステル化してディーゼル燃料とする取り組みは各地で行われているが、いずれも化学的な処理法であり、多量のアルカリ触媒の処理等環境保全面から改良すべき箇所が存在する。今回検討した手法によれば、植物油とメタノールの混合物をリパーゼと反応させるだけで済み、取り扱いが極めて容易である。また、処理すべき廃棄物が生じないのも特徴である。今後、さらに効率を上げるとともにコストダウンが図れるよう検討を進めていきたい。

廃木材や、間伐材、稲ワラ、ビール粕等の  $\beta$ -グルカンの酵素分解による利用化研究においては、主にスイートアーモンド由来の  $\beta$ -グルコシダーゼの性質についての検討を行った。今後は、酵母由来の  $\beta$ -グルコシダーゼ等入手しやすく変異の行いやすい酵素について、大量生産や精製を含め、バイオマス分解技術の検討を行う予定である。さらに、本年度においては、第 1 段階の分解とも言える高分子バイオマスを低分子化し溶解する研究については検討していない。本手法については、超臨界流体を用いる手法やマイクロ波を用いる手法等があることが判明したので、マイクロ波等を用いた分解について検討し、第 2 段階の分解である本研究とつなげていきたい。

#### 謝 辞

リパーゼ Novozym 435 を恵与頂きましたノボノルディスクバイオインダストリー (株) および同社応用技術部プロジェクトプロモーション課中島康之氏、ならびに本研究にかかる詳細なるご指導を頂きました大阪市立工業研究所生物化学課副主幹島田裕司博士に、この場をお借りして厚く御礼を申し上げます。

#### 参考文献

- 1) 平成 8 年度廃食油需要開拓緊急推進事業研究成果報告書、(財) 政策科学研究所 (1997)。
- 2) 平成 9 年度廃食油需要開拓緊急推進事業研究成果報告書、(財) 政策科学研究所 (1998)。
- 3) 平成 10 年度廃食油需要開拓緊急推進事業研究成果報告書、(財) 政策科学研究所 (1999)。
- 4) Novozym 435 products Sheet, Novo Nordisk A/S (1997)。
- 5) Y. Shimada, Y. Watanabe, T. Samukawa, A. Sugihara, H. Noda, H. Fukuda, and Y. Tominaga, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **76**, 789 (1999)。

# ハイブリッドFRPの高機能化に関する研究（第3報）

## 炭素繊維-アルミナ繊維ハイブリッドFRPの圧縮特性について

山中 仁敏\*

Masatoshi Yamanaka

**要旨** 高弾性PAN系炭素繊維（CF）-アルミナ繊維強化（AF）ハイブリッドFRPを作成し、圧縮試験を行った。その結果積層構成の違いにより破壊挙動や圧縮強度が変化した。すなわち外側層が炭素繊維強化層で内側にアルミナ繊維強化層を有するC-A-C型ハイブリッドFRPでは、異繊維強化層間の内部応力により炭素繊維強化層の初期破壊が小さなひずみで起こり圧縮強度を小さくした。それに反して外側層にアルミナ繊維強化層をで内側層が炭素繊維強化層を有しているA-C-A型ハイブリッドFRPでは、内部応力は存在するもののアルミナ繊維強化層の存在により炭素繊維強化層の座屈破壊を遅らせる効果があり、初期破壊までのひずみ大きくしそれに伴いC-A-C型よりも大きな圧縮強度を与えた。

### 1 まえがき

炭素繊維複合材料（CFRP）の圧縮強度が引張強度に比較して小さく、破壊が起こり始めると急速に進行する欠点を改善するために、圧縮強度が引張強度より大きなアルミナ繊維と組み合わせて、より高性能のFRPを作成するために炭素繊維-アルミナ繊維ハイブリッドFRPの研究を行っている。以前の研究で、炭素繊維-アルミナ繊維強化ハイブリッドFRPでの曲げ特性試験を行い、その破壊靱性がCFRPよりも大きく向上すること、また弾性率はCFRPとアルミナ繊維強化複合材料（AFRP）の中間値となることを確認した。また、低弾性層を異繊維強化層間に挿入することにより、成型時の内部応力の低減ができ、初期破壊伸度が向上であることを確認した。

それに引き続き、今年度は、炭素繊維-アルミナハイブリッドFRPの圧縮試験を行い、ハイブリッド化による

圧縮特性について調べた。

### 2 実験

表1 強化繊維の物性

Fiber	Specific gravity	Tensile modulus(GPa)	Tensile strength(GPa)	Tensile elongation(%)
Carbon fiber	1.81	390	2.77	0.71
Alumina fiber	3.08	193	1.79	0.98

#### 2.1 試料

実験に使用した強化繊維は、東レ（株）製PAN系炭素繊維（M-40）と（株）ニチビ製のアルミナ繊維（R-2880）であり、その力学特性を表1に示す。また再生紙を低弾性率層の素材として使用した。

マトリックス樹脂としては、エピコート828（油化シェルエポキシ（株）製）を使用し、硬化促進剤として3フッ化ホウ素モノエチルアミン錯塩（橋本化成（株）製）を3 wt%加えた。

試料名	CFRP	C1	C2	C3	C4	A1	A2	A3	A4	AFRP
積層構成										
ハイブリッド比										
CFRP %	100	21.9	44.0	66.2	88.7	22.6	44.9	67.1	89.1	0
AFRP %	0	78.1	56.0	33.8	11.3	77.4	55.1	32.9	10.9	100

CFRP      AFRP

表2 ハイブリッドFRPの構成

注) \*機能材料担当

恒温恒湿下で、インストロン社製 4206 型を使用し、JIS 7076 のB法に準じて試験を行った。

### 3 結果と考察

#### 3.1 FRPの圧縮破壊挙動

図1 CFRPならびにAFRPの代表的な圧縮応力-ひずみ曲線を示す。両FRPも最大荷重まで、直線的に応力を増加させ、急激に破壊した。圧縮強度は、CFRPの方が大きな値を示したが、破壊ひずみは、AFRPの方が大きかった。

図2に C-A-C 型ハイブリッドFRPの、図3に A-C-A 型ハイブリッドFRPの圧縮応力-ひずみ曲線を示す。C-A-C 型ハイブリッドFRPは、最初直線的に応力を荷重を増加させるが、CFRPの破壊ひずみより小さなひずみ量で外側層の炭素繊維強化層が破壊を起こし、少しだけ急激に応力の低下を起こした。その後再び荷重は増加するが炭素繊維強化層の破壊の進行により直線的でなくなった。この荷重の増加は最大荷重まで続き最大荷重で急激に破壊した。この傾向はCFRPのハイブリッド比が低いのもほど顕著に現れた。炭素繊維強化層の初期破壊は、ハイブリッドFRPのひずみが炭素繊維の破壊ひずみ達したためと考えられるが、CFRPの破壊ひずみよりも小さい破壊ひずみでおこっている。これは、炭素繊維強化層とアルミナ繊維強化層の界面で存在する応力（成型時に発生する応力で炭素繊維とアルミナ繊維の熱膨張特性の違いが起因していると考えられる。この時、炭素繊維強化層側に圧縮応力がまたアルミナ繊維強化層側に引張応力が内在している）が影響したためと考えられる。しかし炭素繊維層が初期破壊を起こしてもアルミナ強化層が健全なためその後の荷重増加につながったと考えられる。

A-C-A 型ハイブリッドFRPの応力-ひずみ曲線は、最大荷重の直前まで直線的に応力を増加し、その地点で少しだけ急激に荷重を低下させた、その後再び直線的に

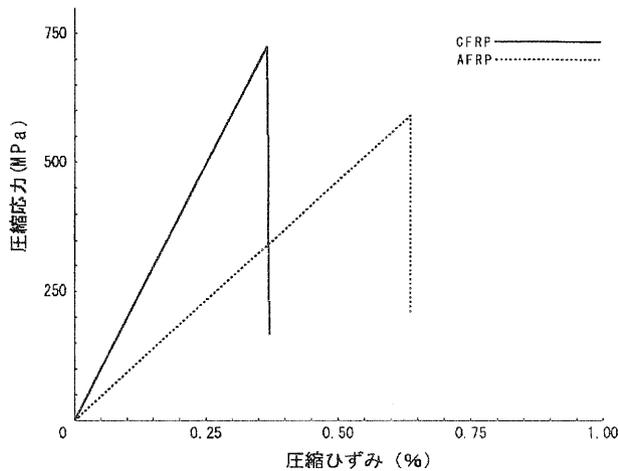


図1 CFRPとAFRPの圧縮応力-ひずみ曲線

#### 2.2 積層構成

今回の実験に使用したハイブリッドFRPは、Inteaply 型であり、構成比を表2に示す。外側に炭素繊維強化層を有している C-A-C 型ハイブリッドFRPでハイブリッド比が異なる4種類と外側層にアルミナ繊維強化層を有している A-C-A 型ハイブリッドFRP 4種類を実験に用いた。また、同時に対照サンプルとしてCFRP、AFRPも作成した。

#### 2.3 成型方法

各繊維を金枠に1方向に巻き取り、エポキシ樹脂の33%アセトン溶液に浸漬した後、常温で12時間アセトンを除いた。その後、95℃で2時間加熱しBステージ化した。所定の寸法(250 × 6.3mm)に切り出し、オープンエンド金型に積層して入れ、100℃で10分加熱後40分で170℃まで昇温し、続いて170℃で60分硬化した。金型から成型物を取り出し、200℃で120分加熱後、徐冷して後硬化を行った。

#### 2.4 試験方法

3点曲げ試験は、温度23 ± 1℃、湿度50 ± 5%の

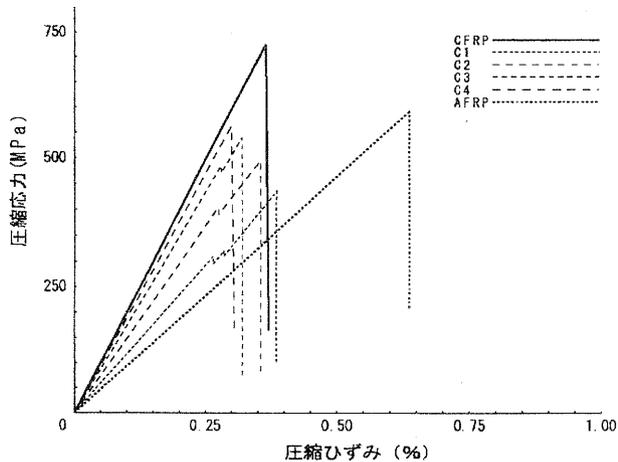


図2 C-A-C型ハイブリッドFRPの圧縮応力-ひずみ曲線

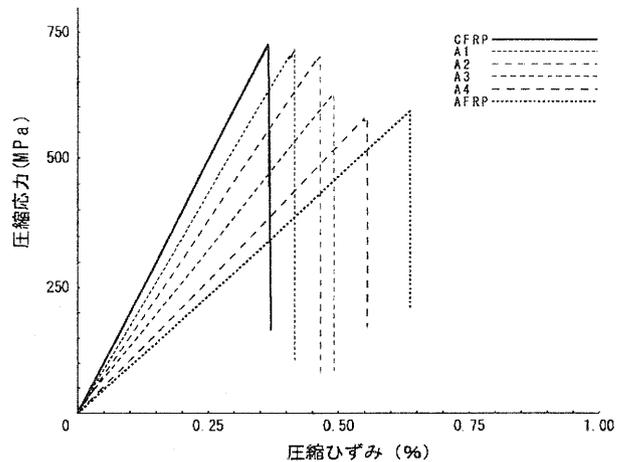
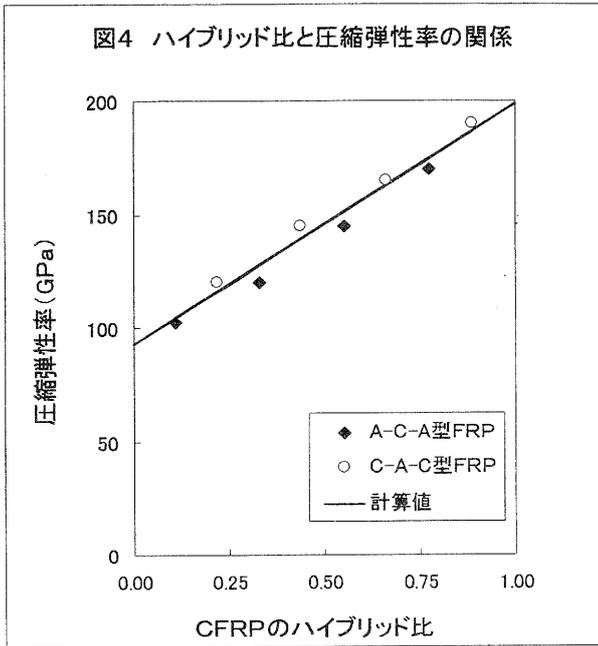


図3 A-C-A型ハイブリッドFRPの圧縮応力-ひずみ曲線



荷重の増加させたが、増加量は少なく最大荷重で急激に破壊した。この最初に荷重の低下を示す初期破壊は、内側の炭素繊維強化層の破壊によって起こっていると考えられる。しかし外側層のアルミナ繊維強化層がまだ破壊されていないため少しだけの荷重の増加につながった。また、初期破壊ひずみは、CFRPの破壊ひずみより大きくCFRPのハイブリッド比が小さいほど、大きな初期破壊ひずみを示した。FRPの破壊は強化繊維とマトリックス樹脂の剥離による界面破壊から起こり、圧縮破壊では次にその部分の空間に強化繊維が座屈破壊することにより最終破壊につながると考えられる。今回のハイブリッド構成では炭素繊維強化層の破壊が始まるひずみ量に達しても、外側にアルミナ強化層が存在するために界面の剥離破壊もしくは座屈破壊を押さえることによりひずみ量を大きくすることができたと考えられる。

### 3. 2FRPの圧縮弾性率

CFRPのハイブリッド比とハイブリッドFRPの圧縮弾性率の関係を図4に示す。ハイブリッドFRPの計算値による圧縮弾性率は、複合則により下記の式1で求められる。

$$E_H = E_C \alpha + E_A \beta \quad \dots \text{式(1)}$$

$E_H$  : ハイブリッドFRPの弾性率

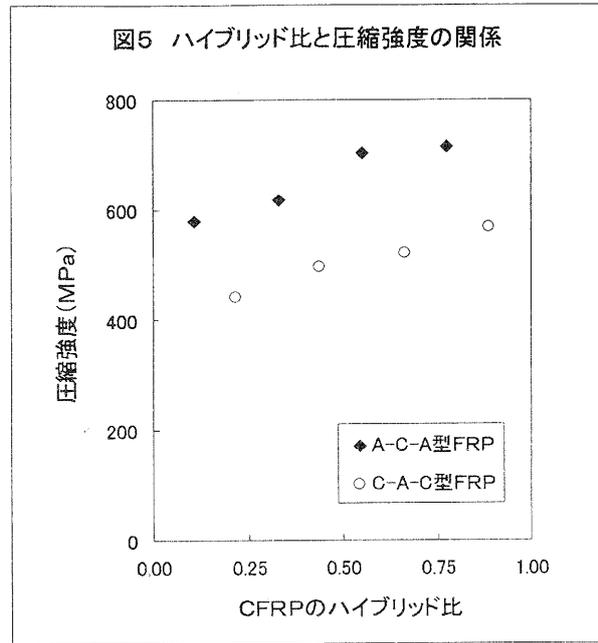
$E_C$  : CFRPの弾性率

$E_A$  : A1FRPの弾性率

$\alpha$  : CFRPのハイブリッド比

$\beta$  : AFRPのハイブリッド比

ハイブリッドFRPの実測の弾性率は、式1で求めた計算値と相関があり、CFRPのハイブリッド比の増加



に伴いほぼ直線的に弾性率を増加させた。しかしC-A-C型ハイブリッドFRPは全体的に計算値よりも大きい値を示し、またA-C-A型は、小さい値を示した。これは、ハイブリッド構成の違いで、圧縮応力に対してのハイブリッドFRPの変形のじかたが異なるために起こったと考えられる。

### 3. 2FRPの圧縮強度

CFRPのハイブリッド比とハイブリッドFRPの圧縮強度の関係を図5に示す。強度は弾性率と同じく同種類のハイブリッドFRPでは、CFRPのハイブリッド比が大きいほど高い値を示したが、全体的にC-A-C型ハイブリッドFRPは、A-C-A型ハイブリッドFRPよりも小さな値を示した。これは、C-A-C型ハイブリッドFRPでは、異繊維強化層間の内部応力により破壊ひずみが小さなCFRPよりもより小さなひずみ量で初期破壊を起こしこれにより、アルミナ繊維強化の強度だけを受け持ったため小さくなったこと、またA-C-A型では、異繊維強化層間の応力が存在するにもかかわらず、外側のアルミナ繊維強化層の存在によりCFRPの破壊ひずみよりも大きな炭素繊維強化層のひずみをもたらしたことにより、現れたと考えられる。

## 6 まとめ

高弾性PAN系炭素繊維-アルミナ繊維ハイブリッドFRPの圧縮試験を行い下記のような結果を得た。

1. C-A-C型ハイブリッドFRPは、異繊維強化層間の内部応力によりCFRPよりも小さな初期破壊ひずみで外側層の炭素繊維強化層から破壊し、その後強度をを向

上させから破壊した。

2. A-C-A型ハイブリッドFRPは、CFRPより大きなひずみで破壊し、その直後に急激に破壊する。これは外側層のアルミナ繊維強化層によりCFRPの破壊を押しさえる効果があるからと考えられる。

3. 圧縮弾性率は、複合則による計算値と相関したが、C-A-C型は大きめに、A-C-A型は小さめの値を示した。

4. 破壊強度は、C-A-C型ハイブリッドFRPは、A-C-A型ハイブリッドFRPよりも、破壊形式の違いにより、強度を小さくした。

#### 7参考文献

- 1) 山中仁敏、木村良晴、中村吉紀、織学誌、49, 397 (1993)
- 2) 山中仁敏、前川春次、木村良晴、中村吉紀、織学誌、52, 54 (1996)
- 3) T. Hayashi, K. Koyama, A. Yamazaki, and M. Kihara, Fukugou zaiyou, 1, 21 (1972)
- 4) 山中仁敏、滋賀県工業技術総合センター 研究報告, p101 (1998)
- 5) 山中仁敏、滋賀県工業技術総合センター 研究報告, p18 (1999)

# 微生物酵素の高性能化および未利用タンパク質の高度利用化に関する研究（第2報）

## 超好熱菌、好熱菌のスクリーニングと酵素の特性について

白井伸明\*、岡田俊樹\*、松本 正\*

Nobuaki Shiraii、Toshiki Okada、Tadashi Matsumoto

**要 旨** 産業に利用される酵素にはデンプンや油脂を分解する洗剤用から遺伝子工学用に利用されるものまで多様であり、その応用範囲は広がっている。しかし、酵素はタンパク質であるために変性により失活しやすいという弱点がある。そこで、高温環境に生息する微生物から熱や有機溶媒中での使用にも耐える丈夫な酵素を開発することを目的とした研究を行った。本研究では特に食品や繊維産業から廃棄される未利用タンパク質を分解し付加価値の高い資源として有効利用するための道具として、丈夫な酵素を開発することを目的としている。ここでは、スクリーニングにより高温での培養に成功した微生物を耐熱型酵素の開発用の微生物（遺伝子）資源とし、中でも新規性の高い菌株について培養条件、酵素の特性について検討を行った。結果、比較的培養が容易である菌株の中から *Thermus* 属の一種で *T. quaticus* とは明らかに異なる種が得られ、耐熱型のセリンプロテアーゼを生産することが示された。

### 1 まえがき

産業用酵素の生産額は1998年時の推定で約1800億円規模であり、生産額で毎年10%台の成長が続いていたが<sup>(1)</sup>、価格の低下による伸び悩みがおこり始めている。今後も酵素産業が成長するためには新しい製品や開発技術が必要である。酵素の利用は、量的にはタンパク質を分解するプロテアーゼ、でんぷんなどを分解するアミラーゼ、脂質を分解するリパーゼが主であり、洗剤への添加が圧倒的である。しかし、バイオテクノロジー関連の研究や産業の急成長により、遺伝子情報の解読や遺伝子工学技術の開発などに欠かせない道具として DNA ポリメラーゼや制限酵素の市場規模も50億円程度に増えている。他に臨床検査用や医薬用にもそれぞれ50億円程度の国内市場がある<sup>(1)</sup>。

酵素は、非常に特異性の高い化学反応触媒であることから産業界ではますます応用の範囲が広がりつつある。一例として、鏡像異性体の一方のみが目的の生理活性を示すような場合に他方を構造反転させる反応のため<sup>(2)</sup>、あるいは生分解性を持ちなおかつ糖を側鎖として持つ高分子材料（モノマー）を合成するために酵素を利用する研究<sup>(3)</sup>も進んでいる。このような利用には有機溶媒中で酵素反応が行われることが多く、“丈夫な”酵素の開発が望まれる。

さらに将来は、資源や環境面に利点を求めた利用が増えると考えられる。既に利用されている例では、ジーンズなど綿や再生セルロース生地の風合いを改質するため、あるいは染色後の脱色に酵素が使用されている。これまでは“こする”などの物理的あるいは薬剤機能材料担当\*

による化学的処理を行っていたものが、酵素が工程を簡便化し、省エネルギー化や薬剤の使用量を大幅に減らして環境負荷を軽減するのに役立っている。

一般的に酵素の特徴は、反応の特異性が高く化学処理に比べて穏やかな条件で高い反応効率を得られることであろう。しかし、酵素はタンパク質より作られたものであるために無機触媒に比べて構造が壊れやすく、活性が失われやすいという弱点がある。上記のような状況の中、登場が期待される酵素とは、“熱や化学薬剤に強い”産業的に利用しやすいものである。現在、丈夫なことを特徴として商業的に成功している酵素は、PCR に利用する DNA ポリメラーゼであろう。100℃近くの温度にさらされても活性を失わない必要性から、高温に生息する微生物から得られている Taq<sup>(4)</sup> や KOD<sup>(5)</sup> の DNA ポリメラーゼなどがそれである。最近、95℃という高温で増殖する微生物として *Aeropyrum pernix* が単離され<sup>(10)</sup>、その全ゲノム配列もすでに解読され<sup>(10)</sup>、今後は遺伝子から酵素の生産など実用化に期待されつつある。プロテアーゼ、リパーゼなどの酵素については、安定性の高い酵素があれば、今後実用化の範囲が広がると思われる。

そこで、タンパク質など未利用資源の高付加価値資源化に役立つ高性能酵素の開発を最終目的として、まず安定性の高い酵素を生産する好熱菌のスクリーニングを行った。得られた菌株のうち培養が比較的容易なものを選び、小規模の培養生産性試験を行い、スケールアップの影響や酵素の特性について検討を行った結果を報告する。

## 2 実験材料と方法

### 2.1 培地の調製

自然環境に存在する微生物の多くが合成培地では培養が困難であるため、多様な微量成分を含む酵母エキスを培地主成分とした。酵母エキス以外には、乳タンパク質分解物、塩、ビタミンなどを添加した。酵母出物は、Yeast Extract(Difco, Detroit Mich.)、乳タンパク質分解物は、Trypticase peptone(BBL, Cockcysville MD)、pH調整用には塩酸と水酸化ナトリウム(特級Nacalai tesque, Kyoto)を蒸留水で1Nに調整したものを使用した。以下、試薬は断らない限り特級とする。

培地は、液体培養の際には、18 mm φ試験管に分注し、アルミキャップを被せ、オートクレーブにより121 °C、20 minの条件で滅菌した。大量に培養する際には、2L 三角フラスコを使用し綿栓あるいは発砲シリコーン栓を使用した。固形プレートとする際の寒天は、高温培養用寒天 BA-30(伊那食品、Ina)を植菌や釣菌しやすい硬度となるように0.8 ~ 2 %添加し、گرانガム<sup>(6)</sup> GellanGum(Wako, Osaka)では0.2 ~ 2 %とし、硬化を促進するためにCaCl<sub>2</sub>(Wako, Osaka)を0.05-0.2 %程度添加した。オートクレーブ滅菌後90mm径のシャーレにやや多め(30ml)に無菌分注し固化させた。プロテアーゼを生産するかをプレート上で判定する際には、培地中に脱脂粉乳Skim Milk(Wako, Osaka)を0.13 ~ 0.26 %添加し、白濁した固形培地を用いた。

### 2.2 微生物の培養

好熱菌の取得時には、サンプル採取した環境を考慮した温度、pHなどの条件を選び、液体培地での集積培養後、限界希釈あるいは、プレート上でのスクリーニングを行った。液体サンプルを植菌後50~80°Cの一定温度で集積培養を行い、増殖の見られた画分は液体培地での限界希釈法あるいはプレートでの分離培養を行った。接種量は、分離前の集積培養時には液体培地の1/20量とし、植え継ぎには、1/100量とした。固形培地での菌株の単離には液体培地での希釈列を作成し0.1mlを塗布するか、白金針による釣菌、画線培養を行った。また、高温により乾燥を防ぐと同時に温度変化を少なくするためにプラスチック製容器にプレートを入れ、それでも乾燥が防げない場合は、湿度を90%とした恒温恒湿庫(Tabai Spec, Osaka)を利用した。

小規模培養生産性試験には、50L容量のステンレス製のジャーファーマンターを使用し、フラスコや試験管での液体培養と同じ培地を調製し、予め容器内で滅菌後に培養温度とした状態で植菌液を添加することで培養を開始した。その後、20 ml程度を経時的にサンプリングし、濁度(O D<sub>600nm</sub>)、pH(ガラス電極法)を測定した。途中、菌体濃度と酵素活性を高めるため滅菌した液体の濃厚培地とタンパク質を追加した。

### 2.3 微生物の顕微鏡観察

光学顕微鏡による観察：

培養により高濃度に増殖した微生物はそのまま、低濃度の場合は遠心分離(7,000g x 10 min)により、菌体を沈殿として回収した。観察は、位相差法が利用できる光学顕微鏡(Olympus BH-2)により行った。

電子顕微鏡による観察：

菌体をより高倍率で観察するため、走査型電子顕微鏡を使用した。液体培地で培養した菌体をポリエチレンテレフタレート(PET)製、孔径0.2μmのフィルター(Millipore社製)上に乗せて観察を行った。試料の固定、脱水、凍結乾燥は、以下に示す操作により行った。固定・凍結乾燥された菌体を乗せたフィルターは、イオンスプッター(E101,日立製作所)を用いてAu-Pdを15mA, 1 minの条件で金属コーティング後、電界放出型走査電子顕微鏡(日立製作所S-4200)で観察を行った。菌体のサイズは写真撮影した観察像から求めた。

処理	方法	条件
固定	2%グルタルアルデヒド	4 °C、16hr
脱水	50%エタノール	20min x 2
	70%エタノール	"
	80%エタノール	"
	90%エタノール	"
	95%エタノール	"
	99.5%エタノール	"
	t-BaOH	"
凍結乾燥	-10 °C凍結後	30min
	真空チャンバー	15min

Table1. 走査型電子顕微鏡用サンプルの処理  
観察を行うための検体は、上記の様に固定、脱水後、t-butanolに溶媒交換を行い凍結はアルミブロック上で短時間に行い、真空チャンバー中で乾燥した。

### 2.4 酵素活性の測定

着色カゼイン分解法：

プロテアーゼ活性測定は着色されたカゼインを基質とし、プロテアーゼにより分解され小断片化した部分は酸沈澱しないことを利用して調べた。

反应用緩衝液は50 mM Tris-HCl buffer pH 8.0、基質液は2.5mg/ml Azocasein(Sigma, St. Louis Missouri)<sup>(7)</sup>を50 mM Tris-HCl/pH 8.0を用いて調製し、冷蔵保存により60時間以内に使用した。0.4 mlの緩衝液、0.5 mlの基質液を反应用チューブに入れ、0.1 mlの酵素あるいは培養液の添加により反応を開始した。20-60 minの反応時間の後、1.5 mlの反応停止液10%過塩素酸を添加し、十分に攪拌した。室温で20分置いた後、冷却遠心操作(10,000g x 15 min)で不溶化した基質を沈殿させ、上清の400 nmにおける吸光度を測定した。酵素の代わりに緩衝液を加え、同じ操作を行ったもの

をコントロールとし、吸光度を差し引き活性の有無を評価した。

#### 蛍光ペプチド法：

タンパク質を用いた活性測定より微量試料で高感度に測定し、基質特異性の推定を行うために蛍光団を持つペプチドによる活性測定を行った。Boc-Phe-Ser-Arg-MCA (トリプシン活性測定用)、Suc-Ala-Ala-Pro-Phe-MCA (キモトリプシン活性測定用) および、MOCAC-Pro-Leu-Gly-Leu-A<sub>2</sub>pr(Dnp)-Ala-Arg-NH<sub>2</sub> (メタロプロテアーゼ活性測定用) は (株) ペプチド研究所より購入し、以下の方法で活性を測定した。50mM Tris-HCl pH8.0 を 1.335ml と DMSO に溶かした 10mM peptide-MCA 溶液 (あるいは 1mM MOCAC-peptide soln. in DMSO) を 0.015ml 加え、ウォーターバスで反応温度に加温してから 0.15ml の酵素液 (培養液) を添加することで反応を開始した。一定の反応時間後は、氷上で冷却することで反応を停止した。速やかに蛍光分光光度計 (日立製作所 F-3000) により peptide-MCA を用いた場合、励起(Ex)<sub>380nm</sub>/測定(Em)<sub>460nm</sub> で、MOCAC-peptide を用いた場合は Ex<sub>328nm</sub>/Em<sub>393nm</sub> にて蛍光強度を測定した。活性は、反応時間ゼロの試料での値を差し引いた蛍光強度により表した。

#### 2.5 酵素活性の阻害試験

蛍光ペプチドを用いた活性測定法を基本として、阻害剤として以下の試薬を使用した。金属キレート剤(EDTA)、チオール基の化学修飾(MIA: monoiodoacetic acid)、セリン残基を化学修飾する(PMSF: phenylmethanesulfonyl fluoride)を用い、活性測定試験に0~5mMの上記薬剤を添加することにより阻害試験をおこなった。阻害剤を加えない時の蛍光強度との比 (%) により阻害効果を判定した。

#### 2.6 電気泳動およびザイモグラフィー

##### SDS-PAGE：

SDS-PAGEはLaemmliらの方法<sup>(8)</sup>にしたがった。分離用のゲルは、10%T 2.67%Cに調製し、小型泳動装置 (Bio-Rad ミニプロテアンII) を用い、200V定電圧により泳動を行った。泳動後のゲルは、0.1%クーマシーブリアントブルー (CBB) R250 (in 40% MeOH, 10% 酢酸)により30 min染色し、脱色液 (25% MetOH, 7%酢酸水溶液) を3回交換して一晩脱色を行った。

##### ザイモグラフィー：

電気泳動ゲル中でタンパク質分解活性の存在を調べるために行ったザイモグラフィーはSDS-PAGEとほぼ同様の操作であり、変更点を以下に示す。ゲルを調製する際、

SDSを除き、代わりに終濃度0.1mg/mlとなるよう牛血清アルブミンBSA (プロテインスタンダードII、Bio-Rad) を添加した。また、泳動サンプルの調製時に2-メルカプトエタノールの添加と煮沸処理は行わなかった。培養液を遠心分離により上清と菌体にわけ、上清は膜濃縮 (Centricon-30、Millipore) により濃縮後にサンプル調製を行った。各レーンに培養液上清及び菌体を遠心分離前の培養液に換算して0.185ml相当分を供した。泳動は定電圧200Vにより行い、ゲルを取り出し2.5% Triton-X 100を含む50mM Tris-HCl pH8.0にひたし、4°Cにて一晩置いた後、溶液を50mM Tris-HCl pH8.0 +0.02% NaN<sub>3</sub>に置き換え、乾燥しないよう密性のプラスチック容器にいれインキュベータで60°Cで8時間加温して酵素反応を行った。その後、染色と脱色はSDS-PAGEと同様に行った。

### 3 実験結果と考察

#### 3.1 スクリーニングにより得られた好熱菌

耐熱型の丈夫で実用的な酵素を得るための材料として温泉などの高温環境より好熱菌を分離したところ、タンパク質分解能が強いが分離途中で増殖しなくなるものが多数あり、培地には更に工夫の余地があると見られた。しかし、約100株が単離され、培養可能な状態で得られた。これらの中でいくつかは、超好熱菌とよばれる90°C以上でも培養が可能な微生物であり丈夫な酵素を持つと期待される。現在、菌種の分類や培養条件の検討、酵素活性の測定を行い有望な菌株を選定中である。

超好熱菌は特に高い温度で培養するため高融点型の寒天プレートでも液状化してしまうため、タンパク質含有プレートを用いたハローの形成による簡便なタンパク質分解酵素の生産性を調べることは困難である。そこで、1株毎に少量の液体培養をおこない酵素活性の評価を行っている。

微生物は生育温度以上の温度での使用に耐える酵素を持つこともあり、超好熱菌からのみ超耐熱酵素が得られるわけではないので、この間に研究を足踏みさせないため60-70°Cでのスクリーニングから得られる中等度好熱菌について研究を進めた。つまり、プレート上で良好に生育する株について、スキムミルクを含む白濁培地上でタンパク質分解酵素を生産するかを判定した。微生物の酵素が白濁した乳タンパク質を分解することで生じる透明部分 (ハロー) により有望な候補を選び、大量培養時には液体培養を行うことから、液体培養での増殖速度、最終到達菌体濃度、培養の安定性などからさらに候補をしぼった。菌種の新規性なども勘案した結果、*Thermus* 属の一菌株 (*Thermus*. 9911 株) が選ばれた。

	9911	9931	9932	99138	K2-1-2
上清	±	—	—	—	—
菌体	+	+	—	—	—
他酵素	○	—	○	○	—

Table. 菌株の選定のためのタンパク質分解試験結果一例：菌株の総合的な利用のためアミラーゼ活性などの有無についても考慮した。菌種の同定が行われていないものもあるため株番号とし、活性の有無は着色カゼイン分解法による。

菌の形態や培養条件などから *Thermus* 属であることは容易に推定できた。菌体は長桿菌であり、短径 1  $\mu$  m 長径は 5–15  $\mu$  m、顕微鏡下での運動性は見られなかった。*Thermus* 属の中では、*T.aquaticus* についてはタンパク質分解酵素<sup>(9)</sup>（アクアライシン）や PCR 用のポリメラーゼ<sup>(4)</sup>（*Taq*）について数多くの研究報告や実用化がなされており、これとの同異を判定するため 16SrRNA の配列をデータベースと比較した。5'末側約 500bp の比較ではあるが 94%の相同性しかなく別種であることは明らかである。また、最も相同性の高い菌株（99%相同）についても酵素の特性や実用化について報文は見あたらなかった。

なお、本菌株を含めて分離したあるいは分離中の好熱菌の集積培養サンプルは微生物（遺伝子）資源とし酵素開発などの研究材料として役立つと期待される。

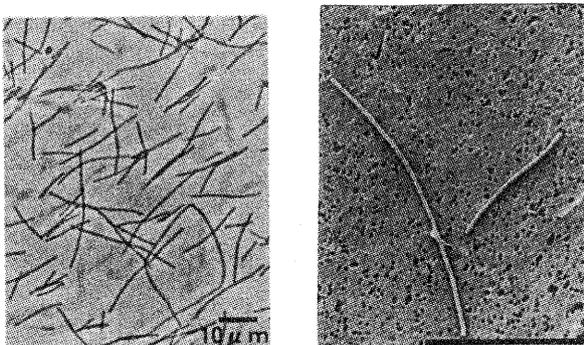


Fig. 好熱菌 9911 株の観察像：左、光学顕微鏡による位相観察像、右、走査型電子顕微鏡像。形態や増殖可能な温度や培地など培養条件と 16SrRNA の配列から *Thermus* 属と推定された。バーは 10  $\mu$  m

### 3. 2 培養条件の検討と小規模培養生産性試験

T.9911 株に適切な培養条件を検討した。培養温度は温度、pH、攪拌の有無、培地濃度、などそれぞれの条件に幅があり、比較的培養が容易であることがわかった。およそ 70  $^{\circ}$ C、pH8、攪拌時に最も良好な増殖が可能であった。

なお、興味深いこととしては培地濃度が高い時には培地成分のロットが変わると増殖しない場合があった。これは、後述する 40L 規模での試験培養開始の直前に

問題となったが、培地のロットにより変化することから高濃度での培養に必要な成分があることが推定された。最終的には、単純な塩を添加することで確実に増殖する事が判明した。

酵素生産の誘導についても検討した。培地にタンパク質を加えた場合に菌体濃度も高くなると同時に、タンパク質分解活性は吸光度当たりに換算して比較しても 3 倍程度となることからこの酵素は生産誘導性があると考えられる。さらに、光学顕微鏡により培養日数をおって観察すると、5 日を越えると溶菌が起こると推定された。そこで、分泌型の酵素のみを得た方が、培養後の精製や試験に利用しやすいため、溶菌せず最大限の菌体濃度を期待する培養条件とした。

### 小規模培養生産試験：

得られた好熱菌は、試験管およびフラスコ程度の培養では 70  $^{\circ}$ C、pH7~9 の好気条件で良好に生育することが確認されているが、大量に培養する際には温度、圧力、酸素濃度に影響する攪拌速度と通気条件、培地、植菌条件など多くの因子により同様に良好な培養が可能かを調べる必要がある。

そこで、工場生産のシステムにより近いジャーファーメンター容器での小規模培養生産試験を行った。その結果、実験室での培養よりも増殖が速く、これは直接に空気を導入したので攪拌よりも良好な通気条件を保つことができたためと思われる。菌体濃度を高めるため、および誘導型の酵素を生産させるために途中で培地などを追加したところ、菌体濃度は OD 660nm で 0.6 程度まで達して試験を終了したが、更に高濃度に増殖させることが可能なようである。

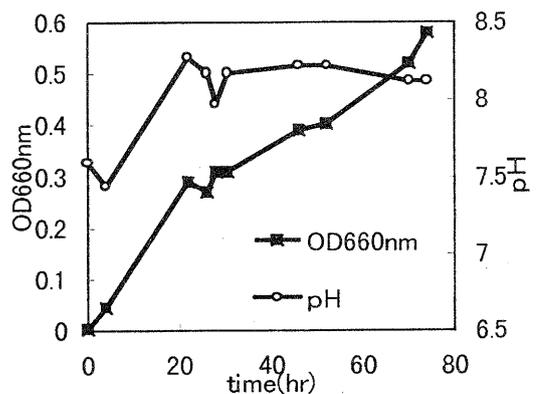


Fig.2 好熱菌 9911 株の増殖曲線：45L を初発培地量とした。■：濁度 OD660nm、○：pH 変化。培養開始から 24hr 後に培地とタンパク質溶液を添加した。

### 3. 3 酵素活性の測定

アゾカゼイン基質法：

酵素の活性は、基質特異性によりタンパク質分解活性を見逃さないように比較的良好的な基質となるアゾカゼインを利用し、プロテアーゼにより分解され小断片化した部分は酸沈澱しないことを利用して評価を行った。500mlの液体培地での培養後、上清と菌体を遠心分離 (3,000g×15min) により分け、酵素活性を測定した。上清はそのまま、菌体は蒸留水を加えて超音波破碎後、菌体湿重量から200倍希釈に調製したものを活性測定に使用した。菌体および上清どちらにも活性が確認されたが (Table 1)、大量に生産させた場合に菌体酵素による自己溶菌を起こす可能性があり、分泌型の酵素なら濃縮する事で粗酵素の調製や精製ができるなどの利点がある。また、これまでの試験で酵素活性が誘導型であることが示唆され、生産される酵素量の限界も高いと思われる上清酵素に着目するため、以後菌体でなく培養液を試料とすることにした。

#### 蛍光ペプチド基質法：

酵素の特性を調べるためタンパク質を基質とするよりも高感度となり、構成アミノ酸残基も既知である蛍光団を持つペプチドを使用した。Boc-Phe-Ser-Arg-MCA (トリプシン活性測定用)、Suc-Ala-Ala-Pro-Phe-MCA (キモトリプシン活性測定用) はそれぞれ、分子内のアミノ酸残基間のペプチド結合が切断されると蛍光強度が高くなることを利用して、他方MOC-Ac-Pro-Leu-Gly-Leu-A<sub>2</sub>pr(Dnp)-Ala-Arg-NH<sub>2</sub> (メタロプロテアーゼ活性測定用) は分子内にある2,4-dinitrophenyl(Dnp)基が蛍光を消光するため蛍光団側で切断が起こると強い蛍光を発することを利用して酵素活性を測定する。測定には液体培地にて培養開始から4日後の菌液をサンプルとした。コントロールの酵素液としてトリプシンとこの人工基質を用いた活性測

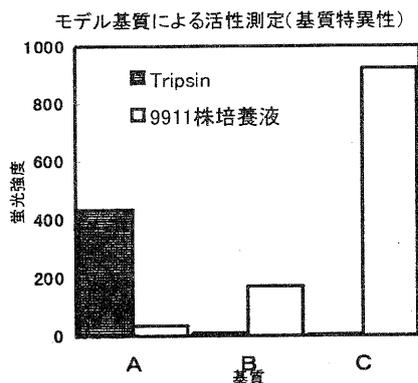


Fig.3 好熱菌 9911 株培養液に含まれる酵素の基質特性：モデル基質として蛍光ペプチドを使用し、Tripsin は 30 °C、培養液は 70 °Cにて反応を行った。基質は A: Boc-Phe-Ser-Arg-MCA, B: Suc-Ala-Ala-Pro-Phe-MCA, C: MOC-Ac-Pro-Leu-Gly-Leu-A<sub>2</sub>pr(Dnp)-Ala-Arg-NH<sub>2</sub> 活性は反応時間ゼロの値(5-15)を差し引いた蛍光強度

定では、アルギニン、リシンのカルボニル側ペプチド結合を切断するトリプシンの特性から予想される結果であり、Boc-Phe-Ser-Arg-MCAにのみ強い活性を示した。一方、培養液での活性パターンは、明らかに認識アミノ酸が異なること、および認識特性は厳密ではないことを示唆している。また、後述のように金属イオンを活性中心に要求しない酵素であるため、コラゲナーゼやゼラチナーゼ、ストロメナーゼなど難分解のタンパク質のロイシンやフェニルアラニンなど疎水性残基部を分解するマトリックスプロテアーゼ (MMP) と同様に働き、MMPが作用しにくい条件で使用できるかもしれないと期待がもたれる。

#### 3.4 酵素活性の阻害試験

タンパク質分解酵素は、その活性中心により①メタロプロテアーゼ、②セリンプロテアーゼ③チオールプロテアーゼ④カルボキシルプロテアーゼに分けられる。それぞれに活性を阻害する化合物が異なることを利用した阻害試験を行い本菌株が生産する酵素がどのタイプかを推定した。結果、金属キレート剤EDTA、チオールの化学修飾剤MIAでは殆ど影響を受けず、セリン残基を化学修飾するPMSFで強く阻害されていることから (Fig.4)、セリンプロテアーゼの活性が主であると考えられる。

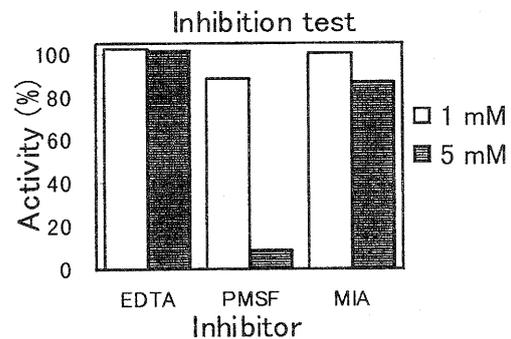


Fig.4 好熱菌 9911 株培養液に含まれる酵素活性の阻害試験：基質として蛍光ペプチド MOC-Ac-Pro-Leu-Gly-Leu-A<sub>2</sub>pr(Dnp)-Ala-Arg-NH<sub>2</sub>を使用し、阻害剤として EDTA, PMSF, MIA を使用した。阻害剤を加えずに 70 °Cにて反応を行った時の蛍光強度に対する比活性を縦軸に示した。

#### 3.5 電気泳動およびザイモグラフィ

清置状態で 70 °C、5日あるいは7日後の培養液を使用した。培養液は遠心分離 (3,000g×15min) により菌体と培養上清にわけ、菌体にはそのまま泳動用サンプル液を加え、上清は同等の量となるよう膜濃縮を行ったあと泳動用サンプルを調製した。SDS-PAGE に供したところ、Fig.5A に示すように菌体には構成タンパク質を示す多数のバンドが見られたが、上清には殆どバンドが見あらず、タンパク質が極めて少ないか既に分解されたようである。ちなみに、ここで使用したク

ーマシーブルーによる染色法では、0.2  $\mu$ g のタンパク質単一バンドは十分に観察できる。しかし同じサンプル量を使用し、ゲル中でのタンパク質分解能を調べたザイモグラフィー試験では (Fig5B)、上清により強い活性が見られた。また、高分子側と低分子側の少なくとも2つの部分にタンパク質分解活性が存在した。現時点では、これは2種の酵素の存在を示すのか、同一酵素が単量体と複合体として見かけ上2つの分子サイズに存在することを示すのかを明らかに出来な。また、操作中には界面活性剤 Tween を使用したことから、少なくともおだやかな条件では界面活性を含む高温下でも使用できることを示唆している。

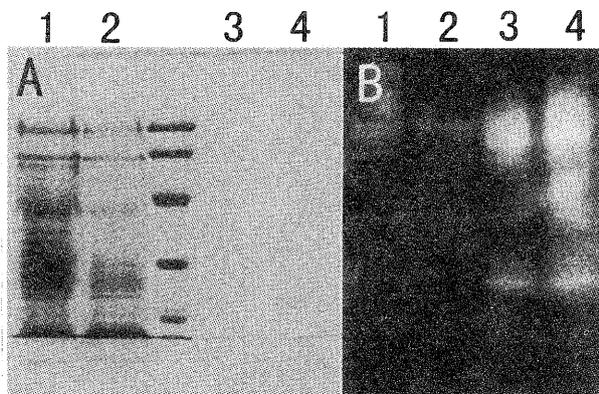


Fig.5 好熱菌 9911 株菌体および培養液上清の SDS-PAGE およびタンパク質分解活性を利用したザイモグラフィー A: 10%ポリアクリルアミドゲルによる SDS-PAGE B: 血清アルブミンを含むゲルによるザイモグラフィー、レーン 1,2 はそれぞれ培養 5 日目および 7 日目の培養液 0.185ml 相当分の菌体、レーン 3,4 は培地上清。培地上清には SDS-PAGE でほとんどバンドが確認できない程度のタンパク質しか存在しないが、少なくとも2つの分子サイズの位置に活性が見られた。

### 3. 4 課題と今後

今回の小規模培養試験では、培養後の培地中に含まれる酵素を市販の耐熱酵素であるサーモライシンと同等として比較すると、生産原価を下回る生産性しか無いことがわかった。培養スケールを大きくすると、1 Lあたりのコストを下げることは出来るが生産量に見合う市場が存在するかが問題となる。現状では、小規模でもコストが見合うように、研究試薬などとして用途が見出せるよう特異性の検討が必要である。また生産性の高い宿主での発現も可能だが、どの程度の難分解タンパク質まで分解できるか、さらに、分解物を有効に利用する事例などについて検討をする必要がある。このときには非常に基本的であるが”難分解タンパク質”と言う場合どの程度分解が困難であるかを示す方法がないことも問題として残っている。

### 謝辞

本研究は京都大学農学研究科 海洋分子微生物学研究室左子助教授のご指導、ご助言を受けて実施したものであり、左子助教授に深謝いたします。また、同研究室の助手野村博士、吉永博士、および布浦氏には研究の実施について懇切丁寧な指導を頂きました。同研究室所属の大学院生、研究員の皆様とあわせて感謝の意を表します。

なお、この研究は中小企業庁「地域ものづくり対策事業費補助金」をうけて実施したものです。

### 文献

- 1) 一島 英治他, 産業用酵素の技術と市場, 株式会社シーエムシー (1999).
- 2) H. Hirohara, M. Nishizawa, Biosci. Biotech, Biochem., 62, 1 (1998)
- 3) 常磐 豊, 北川優, 范 紅, 楽 隆生, 柴谷 滋郎, 前川 宜彦, 倉根 隆一郎, 高分子論文集, Vol. 55, No.11, 691-696(1998)
- 4) Saiki RK, Gelfand, D. H., Saffel, S., Scharf S. J., Higuchi R., Horn, G.T., Mullis KB and Erlich HA, Science, Jan29,(239), 487-491(1988).
- 5) Takagi M, Nishioka M, Kakihara H, Kitabayashi M, Inoue H, Kawakami B, Oka M, Imanaka T. Protein, Nucleotide Appl Environ Microbiol. Nov;63(11):4504-4510(1997)
- 6) Sungu, D., Aaliant, M. etal.. Appl. Environ. Microbiol., 46, 840(1983)
- 7) Tomarelli, T.M.,etal., J. Lab. Clin. Med., 35, 428(1949)
- 8) Laemmli, etal. U.K., Nature, 227, 680(1970)
- 9) Matsuzawa H, Tokugawa K, Hamaoki M, Mizoguchi M, Taguchi H, Terada I, Kwon ST, Ohta T., Eur J Biochem. 1988 Feb 1;171(3):441-7 Purification and characterization of aqualysin I (a thermophilic alkaline serine protease) produced by *Thermus aquaticus* YT-1
- 10) Sako, Y., Nomura, N., Uchida, A., Ishida YI., Morii, H., Koga, Y., Hoaki, T., and Maruyama, T., Int. J. Syst. Bacteriol. 46,1070-1077(1996)
- 11) Kawarabayasi Y, Hino Y, Horikawa H, Yamazaki S, Haikawa Y, Jin-no K, Takahashi M, Sekine M, Baba S, Ankai A, Kosugi H, Hosoyama A, Fukui S, Nagai Y, Nishijima K, Nakazawa H, Takamiya M, Masuda S, Funahashi T, Tanaka T, Kudoh Y, Yamazaki J, Kushida N, Oguchi A, Kikuchi H, et al, DNA Res Apr 30;6(2):83-101, 145-52(1999).

# 薄膜による新素材開発に関する研究（第3報）

－ 薄膜技術を用いたものづくりモデル研究開発－

坂山 邦彦\*

佐々木 宗生\*

Kunihiko Sakayama

Muneo Sasaki

## 要 旨

平成10年度に実施された「ものづくり試作開発支援センター整備事業」で整備された高周波プラズマ支援マグネトロンスパッタを使って窒化炭素の成膜を試みた。窒化炭素膜の用途としては、超硬質膜、電子材料などに期待されている。本年度は生成された膜の窒素含有量の増大を目的とし、研究を試みた結果、ESCAでの評価により、膜表面の窒素含有量は窒素ガス圧によって比例するが、膜中の窒素含有量は比例しないことがわかった。

## 1 まえがき

本県は全国一のバルブ産地を有しており、需要の変化にともない、耐摩耗性、耐食性、摺動性が要求されている。また、県内の多くの企業が工具や金型を利用しているが、それらの材料において、高硬度化、長寿命化が求められている。これまでも薄膜材料の研究開発が行われてはいるが、薄膜の密着性や寸法精度等多くの問題がある。さらには、これらの薄膜に機能性を持たせることも期待されている。

そこで、本研究は、硬質膜として知られているカーボン系の化合物について特に窒化炭素の調査をし、平成10年度に実施された「ものづくり試作開発支援センター整備事業」で整備された成膜装置を利用して、試作研究をおこなった。

窒化炭素薄膜は、新しい材料として世界で注目されており<sup>(1)</sup>、用途として、超硬質膜や電子材料への応用が期待されている。超硬質膜としては、理論的にダイヤモンドより硬いと言われている $\beta$ -C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>とアモルファス化<sup>(2)</sup>によるダイヤモンドライクカーボンに代わる硬質摺動性物質の作製などが考えられている。電子材料については、高電子放出材料<sup>(3)</sup>、半導体材料やワイドギャップ半導体としての応用が考えられている。しかしながら、成膜に成功し実用化されたという報告はなく、どの分野の応用においても膜中の窒素含有量の増大が必要であると考えられている。

本年度の研究では、窒素ガスの分圧の変化および窒素ガス量を変化させることによる全圧の変化によって作製される膜について調査した。

## 2 実験方法

成膜装置として高周波プラズマ支援マグネトロンスパッタ（日本真空技術㈱製）を利用した（図1）。この装置の特徴は、図2に示すようにコイルを利用し、プラズマに高指向性を持たせ、プラズマを制御することによって、基板をプラズマにさらすことなく、安定

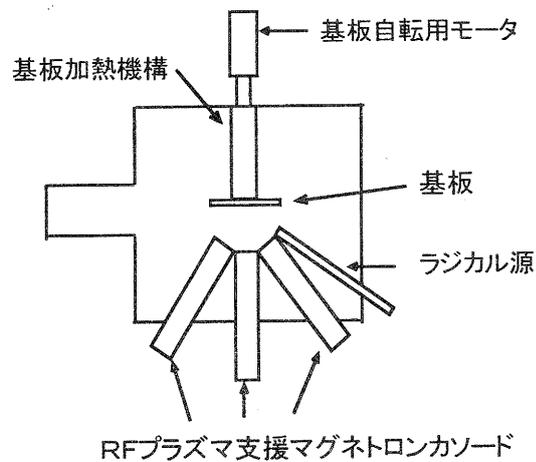


図1 RFプラズマ支援マグネトロンスパッタ装置概略図

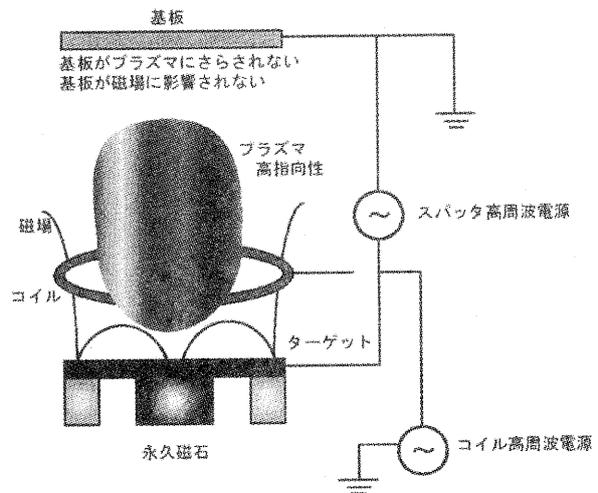


図2 装置原理概略図

\*機能材料担当

した膜を生成することが可能となることである。今回の成膜では、基板とターゲット間の距離は常に20cmとし、到達真空度が、 $10^{-5}$ ~ $10^{-7}$ Paオーダーに達した後、アルゴンガスと窒素ガスをチャンバ内へ導入し、成膜時の動作ガス圧を制御せずに成膜実験を行った。高周波出力は200Wとし、コイルを150W固定、成膜時間を3時間で市販のカーボンターゲット（高純度化学研究所製）を利用した。基板にはSi(100)を用い、導入ガスAr/N<sub>2</sub>の流量比、全圧量、ラジカル源点灯の有無による違いを検討した。

表1 成膜条件

高周波出力 (W)	200
コイル出力 (W)	150
ラジカル源出力 (W)	0 or 50
ターゲット	C
基板	Si(100)
基板サイズ (mmφ)	50.8
Ar/N <sub>2</sub> ガス流量比	9/1, 5/5, 2/8
	10/1, 10/5, 10/10, 5/10, 0/27.5
全ガス圧 (Pa)	0.1~0.2
成膜時間 (時間)	3
基板温度	room temp

作製した膜の評価は、X線光電子分光分析装置（株式会社アルバックファイ製ESCA5400）で行った。

### 3 結果

表2 各条件による成膜結果 (N/C比)

sample No.	Ar flux (sccm)	N <sub>2</sub> flux (sccm)	radical r.f. power (W)	depo. Pressure (Pa)	N/C
1	9.0	1.0	50	0.117	0.15
2	5.0	5.0	50	0.110	0.17
3	2.0	8.0	50	0.107	0.16
4	9.0	1.0	0	0.116	0.13
5	5.0	5.0	0	0.109	0.20
6	2.0	8.0	0	0.106	0.16
7	10.0	1.0	0	0.132	0.15
8	10.0	5.0	0	0.168	0.18
9	10.0	10.0	0	0.216	0.19
10	5.0	10.0	0	0.160	0.19
11	0	27.5	0	0.200	0.25

表2に成膜した後に、XPSより求めたN/C比をまとめ、そのうち窒素分圧を変化させた場合およ

びAr流量を一定に保ち窒素流量を変化することによって全圧を変化させた場合の炭化窒素薄膜中の窒素濃度を図3、図4に示した。

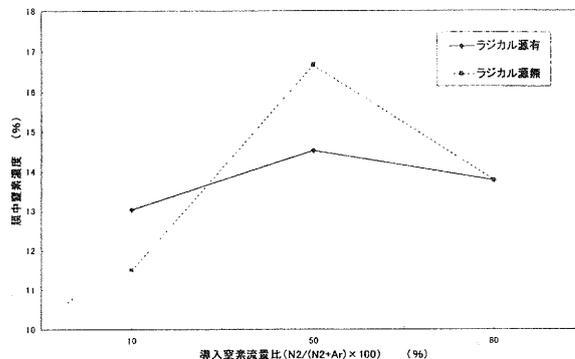


図3 窒素分圧を変化させた場合の窒化炭素薄膜中の窒素濃度

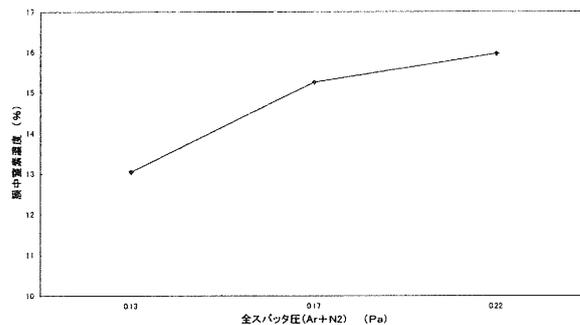


図4 Ar流量を固定し窒素流量変化による全圧変化させた場合の窒素炭素薄膜中の窒素濃度

図3よりラジカル源を利用せず、Ar/N<sub>2</sub>流量比が5/5のときが、薄膜中窒素濃度約17%で一番良い結果となった。これを考慮して、ラジカル源を利用せず、Ar流量を固定してN<sub>2</sub>流量を変化させた薄膜を作製した。図4より、Ar流量を固定した場合は窒素流量を増したときの方が薄膜中窒素濃度は大きくなる傾向があるようだが、さほど大きな変化であるとは考えにくい。また、Ar/N<sub>2</sub>=5/10、0/27.5の場合の成膜も試みたが、Ar/N<sub>2</sub>=0/27.5の時、薄膜中の窒素濃度は最大で約20%であった。昨年度の報告では薄膜中の窒素濃度が最大27%であったとしたが、今年度の結果が昨年度に達していないのは、昨年度は薄膜表面のXPSの測定であったのに対して本年度は薄膜内部の測定をおこなった結果であるためと考えられる。このことから、薄膜中にはじめから窒素があまり含まれていないか、薄膜中に窒素は含まれているが大部分が窒素分子として取り込ま

れておりXPSで表面エッチングした際に窒素分子が優先的にスパッタされているためではないかと推測される。

図6に窒化炭素薄膜の窒素1sX線光電子スペクトルを示す。また図7に窒素1s光電子スペクトルの波形分離の一例を示す。

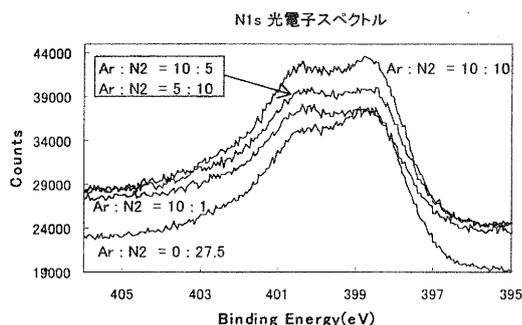


図5 全圧を変化させた場合の窒素1sX線光電子スペクトル

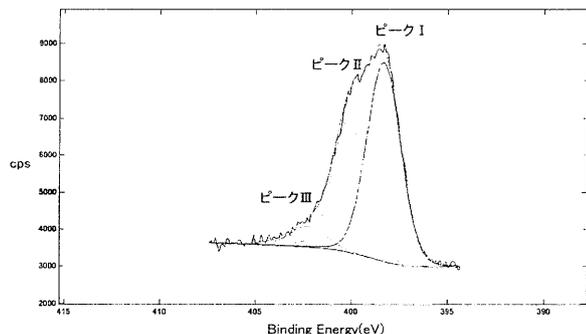


図6 窒素1s光電子スペクトルの波形分離

図6より波形分離したピークをそれぞれピークI (398eV)、ピークII (400eV)、ピークIII (402eV)とした時の、ピークIはN-sp<sup>3</sup>C結合のピークであり、ピークIIはN≡N結合を示す。図5よりAr/N<sub>2</sub>=0/27.5の時が一番N-sp<sup>3</sup>C結合の割合が大きいことが分かる。しかしながら、どの条件で成膜したものも炭素と結合している窒素は少なく窒素分子として存在するものが多いと思われる。

#### 4 まとめ

平成10年度に実施された「ものづくり試作開発支援センター整備事業」で整備された高周波プラズマ支援マグネトロンスパッタを使用して、窒化炭素の成膜

を試みた。窒素分圧および全圧の変化させて成膜をおこなったが、膜中の窒素含有量は差異がなく十分な結果が得られなかった。また、薄膜中に取り込まれた窒素は一部は炭素と結合しているが、大部分は窒素分子として取り込まれているのではないかと考えられる。今後は窒素含有量を増すこととともに窒素と炭素の結合を増やすことを考えていかなければならない。そのために反応性ガス<sup>(4)</sup>の導入やスパッタリングだけではなく他の処理を含めた方策を検討していく必要があると考える。

#### 謝辞

本実験の遂行にあたり、ご指導、ご協力をいただいた龍谷大学の上條榮治教授、青井芳史助手、小野氏、桜田氏に対し深く感謝いたします。

#### 文献

- (1) E.G.Wang, Progress in Materials Science Vol.41, pp241-298 (1997)
- (2) S.Lee, S.J.Park, Soo-ghee Oh, W.M.Kim, J.H.Bae, Byung-ki Cheong and S.G.Kim, Thin Solid Films 308-309(1997), 135-140
- (3) G.A.J.Amaratunga and S.R.P.Silva, Appl.Phys.Lett.68 2529(1996)
- (4) M.L.De Giorgi, G.Leggieri, A.Luches, M.Martino, A.Per-rone, A.Zocco, G.Barucca, G.Majni, E.Gyorgy, I.N.Mihailescu and M.Popescu, Applied Surface Science 127-129(1998), 481-485

# 放射光表面励起反応を用いた新素材創製の研究

佐々木 宗生\*      花元克巳\*\*      木村勇氣\*\*      墻内千尋\*\*      中山康之\*\*  
Muneo Sasaki,    Katsumi Hanamoto,    Yuki Kimura,    Chihiro Kaito,    Yasuyuki Nakayama

**要旨** インジウム・スズ酸化物 (ITO) 薄膜への放射光 (SR) 照射効果について研究を行った。ホール測定の結果、ITO 薄膜は SR 照射により比抵抗が約 100 分の 1 となり、成膜時に基板温度を高温にした薄膜と同程度の電気特性を有することが可能となることがわかった。熱処理を行った試料との比較では、結晶構造の変化、電気特性の変化に違いがあることが分かった。特に、ホール移動度は熱処理と異なり、照射により減少することがなく、照射量に伴い、増加することが分かった。

## 1 はじめに

最近の携帯電話、液晶テレビなど我々の日常生活の中に当たり前のように存在するようになってきた電気製品には多くの金属化合物が用いられている。その中でも金属の酸化物は電気製品の心臓部を形成し、多くの付加価値を生み出している。これらの金属酸化物を小型化・薄型化する電気製品の中に取り入れるため時に大きな役割を發揮しているのが薄膜作製技術である。薄膜作製技術は、近年様々な手法を用いることで良質の薄膜を作製することが可能となっているが、最近さらに高機能化するための手法として、光を用いる手法が盛んに研究されている<sup>1)</sup>。この薄膜作製法では、レーザーを用いられることが多く作製する薄膜の組成比を簡単に制御できる。特に酸化物超伝導体薄膜、強誘電体薄膜の研究など次世代の電子材料の研究で盛んに用いられている。このような光を用いた薄膜作製技術で最近内殻電子励起反応を効果的に用いた技術が注目されている<sup>2)</sup>。従来の方式では外殻の電子に作用することにより様々な機能をもった薄膜を作製してきたが、内殻電子励起反応では、直接内殻電子に作用することでこれまでの通常の方法では作り出すことができない新材料を作り出すことができる。この内殻電子励起反応では、真空紫外から軟X線の各波長領域の光を必要とするため、これらの波長領域を連続的に、高輝度でカバーすることが可能な放射光 (SR) を用いることが有効な方法と考えられてきた<sup>3),4),5),6)</sup>。

本年度のSRを用いた研究では、昨年度までの内殻励起反応を用いたSRアブレーション・SRアニールの結果<sup>7),8),9)</sup>をもとに、他方法で室温で作製したインジウム・スズ酸化物 (ITO) 透明導電膜の電気的特性・光学的特性を低温で向

上させるための研究を行った。

## 2 実験

ITO 透明導電膜は表1に示すように、高周波マグネトロンスパッタリング装置 (日本真空技術製) で作製した。基板には、石英ガラスを用い、スパッタリングターゲットとして ITO (SnO<sub>2</sub> 10wt%) を用いた。膜厚測定には表面粗さ計とエリプソメータを用いた。

表1. ITO 薄膜の作製条件 ITO 透明導電膜の作製条件を示す。表中の RMS 高周波マグネトロンスパッタリングを示す。

試料	使用装置	基板	成膜条件
ITO	RMS	SiO <sub>2</sub>	Target :ITO(10wt.%SnO <sub>2</sub> ) Power: 50W 成膜時間: 48 分 ガス圧: 0.1Pa O <sub>2</sub> 分圧: 0~4% 基板温度: 室温 膜厚: 160nm

作製した薄膜に、表2の条件で SR を照射した。照射中の試料温度は制御せず、高真空中 (10<sup>-6</sup>Pa 台) で照射した。照射装置には立命館大学 SR センターの小型 SR 装置 (Rits SR 蓄積エネルギー575MeV 住友重機械工業製) のビームライン 14 (BL-14) を用いた。BL-14 はミラー槽、作動排気槽、ロードロック付き試料槽からなり、到達真空度は 10<sup>-7</sup>Pa 台まで到達する。ミラー槽にはシリンドリカルミラーおよびトロイダルミラーが装着されており、ミラーホルダーを上下させることにより一方を選択できる構造になっている<sup>10)</sup>。SR照射との比較のため、熱処理および UV 照射処理を行った。

\* 機能材料担当

\*\* 立命館大学理工学部

表2. SR 照射条件および熱処理・UV 処理条件 SR 照射には全試料ともシリンドリカルミラーを用い、400  $\mu\text{m} \times 30\text{mm}$  に集光したビームを用いた。照射量の基準として蓄積電流の積算量を用いた。照射はすべて試料を走査して行った。

試料	その他の条件
ITO(SR 照射)	スキャンスピード: 15~60 $\mu\text{m/s}$ 照射量: 0.35~6.64 $\text{mA}\cdot\text{h}$ 蓄積電流量: 約 300mA 照射雰囲気: 真空 ( $10^{-6}\text{Pa}$ 台)
ITO(熱処理)	温度: 350 $^{\circ}\text{C}$ 、550 $^{\circ}\text{C}$ 処理時間: 1時間 処理雰囲気: 真空 ( $10^{-4}\text{Pa}$ 台)
ITO(UV 処理)	UV: 3.54 $\text{mW}/\text{cm}^2$ 処理時間: 1時間 処理雰囲気: 真空 ( $10^{-4}\text{Pa}$ 台)

照射試料は、X線回折 ( $\text{CuK}\alpha$  を使用 理学電機製) により構造解析、分光光度計 (島津製作所製) による透過率測定、ホール測定装置 (東陽テクニカ製) により比抵抗・キャリア密度・移動度の測定をおこなった。

### 3 実験結果と考察

図1にSR照射による比抵抗の変化を示す。SR照射によりITO 薄膜の比抵抗が減少していることがわかる。特に成膜時の酸素濃度が4%の薄膜は照射により最大約1/100まで減少した。

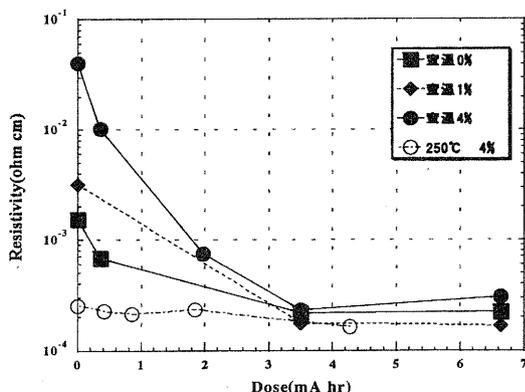


図1. SR 照射による比抵抗の変化 成膜時に酸素4%導入した試料は照射により、最大1/100まで比抵抗が減少していることが分かる。250 $^{\circ}\text{C}$ 試料は成膜時の基板温度で比較のため掲載した。

図2にSR照射によるキャリア密度と移動度の変化を示す。キャリア密度はSR照射量が増加するに従い増加し、移動度は照射により一旦減少するが、照射量の増加に伴い未照射試料と同程度まで回復していることがわかる。

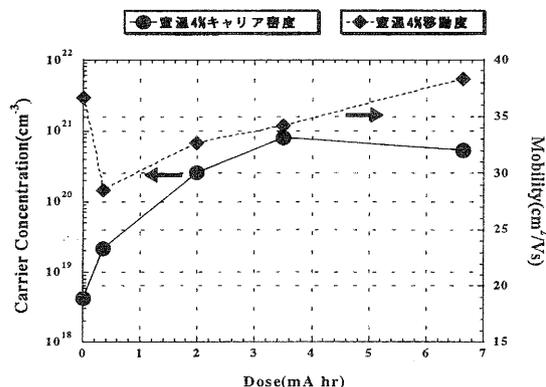


図2. SR 照射によるキャリア密度・移動度の変化 照射量が増加するに従い、キャリア密度は増加する。移動度は照射により一旦減少するが、照射量が増加するに従い、回復する傾向がある。

図3に熱処理および UV 照射処理をおこなった試料の比抵抗の変化を示す。放射光照射と異なり、熱処理では350 $^{\circ}\text{C}$ まで変化が見られず、350 $^{\circ}\text{C}$ 以上で急激に比抵抗は減少する。また UV 照射では変化はなかった。

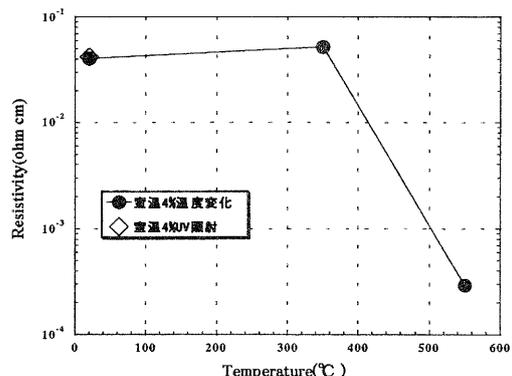


図3. 熱処理・UV 照射処理による比抵抗の変化 熱処理温度に関係なく350 $^{\circ}\text{C}$ までは比抵抗に変化は見られない。UV 照射において比抵抗に変化は見られなかった。

図4に熱処理および UV 照射処理によるキャリア密度・移動度の変化を示す。キャリア密度は熱処理温度350 $^{\circ}\text{C}$ までは変化が見られず、350 $^{\circ}\text{C}$ 以上で急激に増加する。この傾向は比抵抗の変化と同様である。しかし移動度は熱処理温

度の増加に伴い、単調に減少する傾向が見られる。この傾向は、SR照射では見られない傾向であり、またその減少幅はSR照射と比較して大きい。SR照射時には試料表面の温度が局部的に高温となると考えられているが、電気特性の変化からそれ以外の効果が関係していると考えられる。

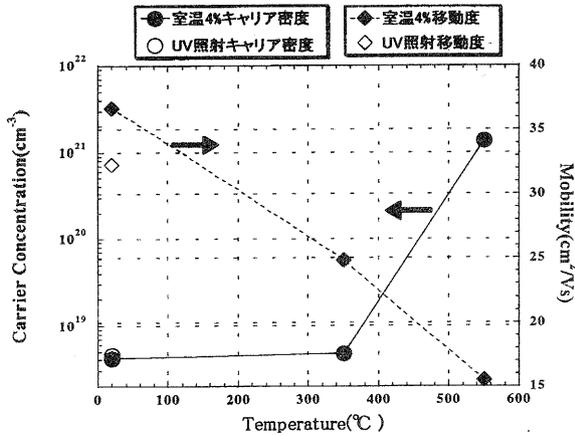


図4. 熱処理・UV 照射処理によるキャリア密度・移動度の変化  
熱処理温度に関係なく350℃まではキャリア密度に変化は見られない。移動度は熱処理温度の増加に伴い、単調に減少し、その減少幅はSR照射と比較して大きい。

SR照射、熱処理等の処理による電気特性の変化の差異を結晶構造の観点から検討するために、X線回折による評価を行った。図5、図6にSR照射および熱処理によるITO(222)のX線回折パターンに変化を示す。

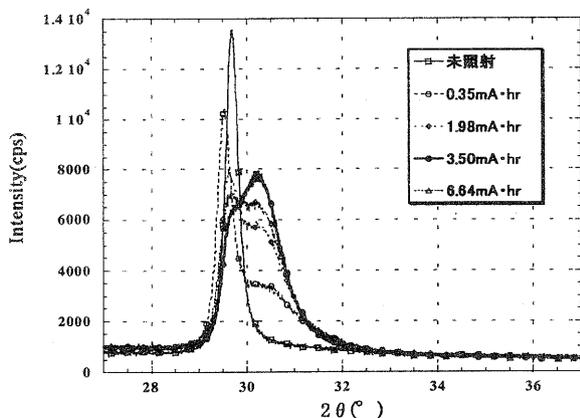


図5. SR照射によるITO(222)回折パターンの変化 図中のmA·hrの単位で示される値は照射量の目安となる蓄積電流積算量を示す。広角側にシフトしたピークの強度の増減と比抵抗の増減の傾向が一致する。

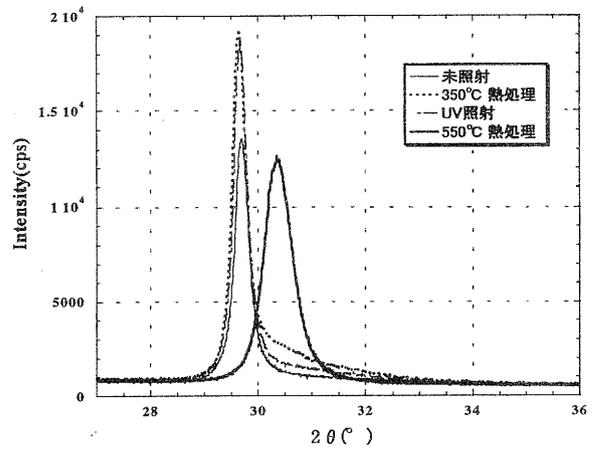


図5. 熱処理・UV 処理によるITO(222)回折パターンの変化  
熱処理温度350℃まではピークの強度に変化は見られるが、ピーク位置には大きな変化は見られない。350℃以上でピーク位置が広角側にシフトする。UV 照射処理では変化はほとんど見られなかった。

図5、6よりSR照射と熱処理では回折パターンの変化に差異が見られる。SR照射は照射量が増加するに従い、30.3° 付近のピークが増大し、29.5° 付近のピークが減少する。29.5° ピークに対する30.3° ピークの強度比の変化と比抵抗の変化に相関が見られる。30.3° ピークの強度が大きくなるに従い、比抵抗は減少している。またそれぞれのピークの半価幅は照射量が増加するに従い、大きくなっていることがわかる。今回用いた試料は室温で成膜したため、薄膜には応力が蓄えられている。照射量が増加するに従い、この応力が緩和されていき、ピークが広角側にシフトしたと考えられる。またピークの広がり、結晶子サイズの減少(照射による微結晶化)、もしくは結晶子内の欠陥が増加(酸素の欠損の増加)が原因と考えられる。図6より熱処理温度350℃までは強度に変化は見られるが、SR照射のようなピーク位置の変化は見られない。しかし350℃以上でピーク位置は広角側にシフトする。熱処理温度においてもピーク位置の変化と比抵抗の減少・キャリア濃度の増加に相関が見られた。

透過率は可視光の領域(300nm~700nm)の平均の透過率で評価した。SR照射、熱処理ともに透過率は増加した。熱処理に対して、SR照射の方が、透過率の変化が大きかったことが分かった。

#### 4 まとめと今後の課題

今回の研究でSR照射がITO薄膜の電気特性の向上に有効であることがわかった。電気特性の変化にITO薄膜の結晶構造の変化が関係していることもわかった。熱処理との比較により、SR照射では、移動度の変化が小さく、照射量を増加させることにより、移動度を未照射試料と同程度まで回復できることがわかった。比抵抗の変化、X線回折パターンの変化から、熱処理に比べ、放射光照射は照射量により連続的な変化をもたらすことから、制御性に富んでいることがわかった。

今後、電気特性の変化と結晶構造の関係を、透過型電子顕微鏡などの結晶子内を観察・評価できる手法を用いて更に詳細に検討することが必要である。今回の実験では、白色光を照射したが、どの波長域の光が効果的に作用しているかを明確にするためには、フィルターや分光器を用いて波長をある程度限定した光を用いて実験することが必要となる。また照射中の温度変化を詳細に検討し、完全に照射中の温度上昇を抑えた形での照射が必要である。

これらの検討を行うことで、SRの材料への照射効果を明らかにすることができ、今後の材料の特性向上の手法として放射光が有用であることが、実証されることになるとと思われる。

#### 謝辞

本研究を遂行するにあたり、ご指導・ご助言をいただきました立命館大学理工学部三木秀二郎教授、大阪大学基礎工学部奥山雅則教授、金島岳助手に心から謝意を表します。本研究に協力いただきました立命館大学量子ビーム物理研究室の皆様、住友重機械工業株式会社加藤隆典氏、立命館大学SRセンターの皆様にご感謝いたします。

#### 参考文献

- (1) 高橋清, 松波弘之, 村田好正, 英貢編, “光励起プロセスの基礎”, 工業調査会(1994)
- (2) 日本化学会編, 季刊化学総説, No.12(1991)
- (3) 菅野暁, 藤森淳, 吉田博編, “新しい放射光の科学”, 講談社(2000)
- (4) T.Katoh and Y.Zhang, Appl.Phys.Lett. 68, 865(1996)
- (5) 中西功太, 加藤隆典, 中山康之, 三木秀二郎, 第44回応用物理学関係連合講演会(1997)
- (6) 今泉吉明, 吉越章隆, 宇理須恒雄, まてりあ 第36巻, 第8号, 791(1997)
- (7) 佐々木宗生, 花元克巳, 滋賀県工業技術総合センター1

- 997年度研究報告(1998)
- (8) 佐々木宗生, 花元克巳, 滋賀県工業技術総合センター1 998年度研究報告(1999)
- (9) 佐々木宗生, 花元克巳, 中山康之, 滋賀県工業技術総合センター1999年度研究報告(2000)
- (10) 加藤隆典, 学位論文(1998)

# 技術開発報告

# 画像処理を応用した多目的検査システムの開発（第2報）

川崎 雅生\*

Masao Kawasaki

**要旨** 工業製品の高密度化、高精度化に伴い、要求される検査の精度も高くなってきている。本研究は、汎用的な画像処理関数を任意に組合せて登録、実行できる機能と、ニューラルネットワークによる高度な学習、判別機能とを開発することで、企業に必要とされる各種の画像処理による検査に対応し、技術移転することを目的としている。

本年度は、守山市に本社を置く栄立電機様から相談を受けたプリント基板実装部品検査装置の開発に、本研究成果を応用し、製品化までの支援をすることができたが、技術移転に必要な課題も明らかになった。

## 1 まえがき

情報通信機器などのめざましい発展を支える背景として、電子、機械部品などが小型化、高精度化しており、これらを生産、組み立てする企業にとっては、高品質、高精度が維持できている保証が、重要となってきている。

本研究は、汎用的な画像処理システムを開発し、各種の検査に応用することを目的としている。そのために、会話型処理機能やニューラルネットワークによる学習機能を研究開発し、その汎用性を高めてきた（以下、「本システム」という）。これらの機能についての詳細は、文献(1)～(6)を参照されたい。

今年度は、平成12年4月に守山市に本社を置く栄立電機様より相談のあった、プリント基板に実装された電子部品を検査（部品の有無、誤部品、位置ずれなどを検出）する装置の開発（以下、「本件」という）において、適用（技術移転）できた本研究の成果と、新たに発生した課題について概要を紹介する。

なお、本件は、共同研究で行ったものであり、システム全体の中で当所が担当した部分のみ（ソフトの中の一部）についての記述であることを、申し添えておきます。

## 2 会話型処理機能の適用

プリント基板に実装された電子部品を検査する第一段階としては、詳細な画像を入力することと、入力された画像中に存在する電子部品を探し出すことを、実現しなければならない。

これらのことを実現するのに、既に開発済みの会話型処理でほとんどが対応可能であり、いくつかの関数を追加することで、比較的早く基本的なアルゴリズムを決定することができた。

### 2.1 画像の張り合わせ<sup>(1)</sup>

\* 機械電子担当

一般にプリント基板に使用される電子部品は、上から見た場合、小さいもので1mm×2mm程度から大きいものは5cm角程度までのものである。また、高さ的には1mm程度から数cm程度までのものが使用されている。プリント基板の大きさは、大きいもので40cm角程度であり、数百個の電子部品が自動機や人手作業により搭載される。

プリント基板に部品が実装されたものを、CCDカメラで入力した例を図1に示す。

これらを卓上型装置に組み込んだCCDカメラから入力することを前提にすると、プリント基板に対し縦横画像を複数に分割して入力し、ソフト的に1画像にする機能が必要である。このため、本システムの画像の張り合わせ機能を特殊化して、処理できるようにした。

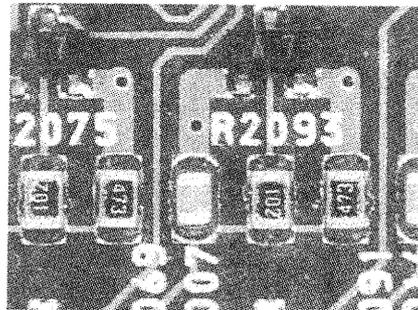


図1 プリント基板と実装された電子部品

実機では、プリント基板の大きさによって異なるが、部分入力した画像を張り合わせて、6000ドット×6000ドット程度のフルカラー画像として処理している。

### 2.2 電子部品の抽出

プリント基板全体を、CCDカメラで入力した画像には、背景、絶縁基板、導体による配線パターン、絶縁膜（レジスト）、部品番号などの印字記号、穴（スルーホール）などと、電子部品（半田付き）が混在している。



図5 クラスの一部

図6の左側は、CView クラスに含まれる関数の一覧(一部)を示し、右側は含まれる関数の一部を示す。表示されている関数(OnMaruok)は、ニューラルネットワークの判別機能を用いて、画像中の○に近い形状のみを残す会話型処理の1つである。

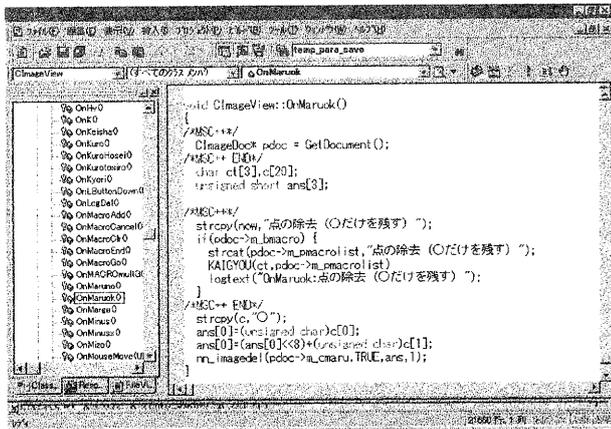


図6 CView クラスの一覧と関数例

本件の場合、部品抽出については会話型処理の機能の関係で、3個のマクロとして実現した。最初のマクロを実現する会話型処理が18個であり、これを構成する関数の数が64個となっている。CView クラスの中から、この64個の関数を抜き出すと3000行程度となった。

会話型処理などにより、必要な機能とその実行順序は比較的容易に決定できるが、その機能を構成する必要最小限のプログラムソースを抽出し、提供するにはかなりの労力を要することがわかった。

### 3.2 実行環境

画像処理を行う計算機は、パソコン以外にもワークステーションやボード型コンピュータなどが考えられる。

個々のシステムの目的と事情によって、画像の入力方法や処理結果の出力方法は異なるが、会話型処理などで対応しようとしている入力と出力の中間の処理(準備された画像を一定のルールに基づき処理すること)については、C言語の形で出力することにより、かなりの種類の計算機に対応できるのではないかと考えている。

本件の場合、共同研究の相手方である企業の技術者自身が、該当する関数を自社用に手直しすることを行った。

### 3.3 簡易変換機能

本システムは、VC++で記述されているが、CView クラスの中にそのほとんどの関数を含んでいるため、比較的C言語に変換しやすい。

そこで、本件における技術移転(プログラムソースの提供)をきっかけとして、取りあえず簡易な変換抽出機能を開発した。

図7に、変換機能を選択したときに表示される入力画面を示す。この画面で、2.2などの処理のために登録したマクロ名を入力すれば、そのマクロで使っている会話型処理を順番に実行するC言語のプログラムソースを、自動で抽出できる。

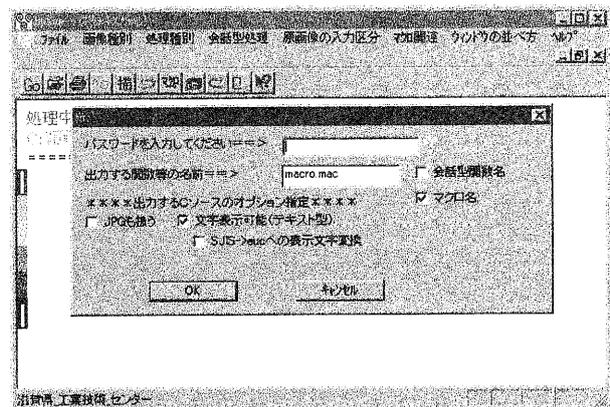


図7 プログラムソース選択出力用入力画面

図7で指定されたマクロから出力されたCソースをUNIX上にコピーして、そのままコンパイル、実行(起動時に、処理対象ファイル名を指定)して得られた結果と、パソコン上でマクロを実行して得られた結果が同じであることが確認できた。

本機能は暫定版であり、全ての機能<sup>(1)~(6)</sup>をカバーしているわけではないが、会話型処理に限っては、そこそこ実用に耐えられる程度にはなっている。

## 4 まとめ

本年度は、本システムの適用の一事例として、共同研究の形で企業に技術移転を行った。企業の努力により、本件は製品化され無事1号機も出荷されるに至った。

今後も画像処理による検査関連等の相談については、いろいろな形で支援を行う予定であるが、共同研究の場合には、足りない関数を若干開発した上で、プログラムソースを提供することになると考えられる。

今後の課題としては、3.1、3.2で述べた技術移転のために必要となる機能について検討し、VC++でない動作環境であっても、目的とする画像処理機能を容易に移転できるしくみを構築することが挙げられる。

## 文 献

- (1) 川崎, "画像処理を応用した多目的検査システムの開発(1)", 滋賀県東北部工業技術センター研究報告(1999)
- (2) 川崎, "金属製品の検査精度の向上に関する研究(汎用的画像処理システムの開発)", 滋賀県東北部工業技術センター研究報告(1998)
- (3) 川崎, "金属製品の検査精度の向上に関する研究(FCD の球状化率の自動測定システムの開発)", 滋賀県東北部工業技術センター研究報告(1997)
- (4) 川崎, "金属製品の検査精度の向上に関する研究(FCD の球状化率の自動測定システムの検討)", 滋賀県東北部工業技術センター業務報告(1996)
- (5) 川崎, "金属製品の検査精度の向上に関する研究(不定形状物の判別に関する研究)", 滋賀県立機械金属工業指導所業務報告(1995)
- (6) 川崎・有木, "2次元DCTを特徴パラメータとしたニューラルネットワークによる文字認識", 情報第46回全大7c-2(1993)
- (7) 日本規格協会, JIS G5502(1995) (球状黒鉛鑄鉄部品)
- (8) 中野健一, "精密形状測定の実際", 海文堂, 1992
- (9) マイカワガ, "Visual C++チュートリアル", 同, 1996
- (10) 日本強靱鑄鉄協会, 新版"球状黒鉛鑄鉄品の標準顕微鏡組織写真集", 同, 1996
- (11) 川崎, "画像処理に対する知識処理の適用に関する研究", 滋賀県工業技術センター研究報告, 1992
- (12) 福村, "情報理論", コロナ社

# 知的障害者の就労を支援するプレス金型の改良に関する研究

深尾 典久\*      山下 誠児†      河村 安太郎\*  
Nori-hisa Fukao, Seiji Yamashita and Yasutarou Kawamura

要 旨 : 障害を持つ人々の就労を支援することは、障害を持つ人々が生きがいを持って自律的な生活を営む上で必要であるだけでなく、社会にとっても人的資源の有効活用という観点から重要である。本研究ではそのような観点に立ち、知的障害者の共同作業所におけるプレス作業を対象として、障害を持つ人々の作業に適するよう金型の改良を行った。このプレス作業は、作業内容の問題から対象とした共同作業所の入所者にとって、そのままでは作業を行うことが難しいものであったが、従来の作業と比較して付加価値が高く導入が望まれているものであった。このプレス作業について、聞き取りなどの調査により作業の問題点を把握し、それに基づいて改良を行った。その結果、作業所での作業が可能となった。

キーワード : 知的障害者、福祉、生産技術

## 1 はじめに

障害のある人が個人として尊重され、地域における支えあいの中で自立し、生きがいというおいをもつて生活できるノーマライゼーション社会の実現は滋賀県においても重要な行政課題である。そのためには、教育や社会参加とならんで、就労において必要な支援や機会の提供が行われることが重要である。すなわち、障害のある人が能力や意欲に応じた多様な働く場において受け入れられ自立の前提となる所得を得ることができる環境の形成が必要である。

Table 1 に示すように、滋賀県における身体障害者数は 1993 年度から 1999 年度の 7 年間で 31,801 人から 39,014 人 (22.7%)、知的障害者数は 4,786 人から 6,233 人 (30.2%) とそれぞれ増加しており、今後一層の対策が求められている [1]。他方、厚生省の行った 1995 年の全国調査において、知的障害者数は 297,100 人であり、会社あるいは作業所などでの就労を希望する人が 44.6% に対し実際の就労者は 37.3%、また昼間自宅で過ごす人は希望者が 31.0% に対して実際は 38.4% であった。このことから、知的障害者が就労できる環境をさらに整えることが必要であるといえる [2]。

以上の観点に立ち、本研究では知的障害者の共同作業所において行うプラスチック部品の打抜きプレス作業について、それを可能とするプレス金型の改良を行った。対象としたプレス作業は、発注元企業からプレス機および金型の貸与による生産を依頼されたもので、従来この作業所で行っている作業と比較して付加価値が高いものである。したがって、この共同作業所にとっては望ましい仕事であるが、作

業内容の問題から入所者が作業を行うことが困難であった。

障害をもたない開発者が障害をもつ人々の使用する用具を開発する場合、問題点を把握するため十分な調査が不可欠である。したがって、本研究ではまず現状の問題点を調査し、それを克服するための必要機能について打ち合わせを行い、指針としてまとめた。そして、その結果をふまえて金型改良の設計製作を行った。なお、プレス金型は製造する部品に応じて多数存在するので、本研究ではそのうちの代表するものについて改良を行った。

それにより、この共同作業所の入所者にとって作業が可能となった。今後は、その他の多数の金型について同様の改良を行う必要がある。それについては公的機関の業務により行うのではなく、共同作業所あるいは発注企業の当事者による自助努力により行うことが望ましい。そこで今後の方針について、発注企業、共同作業所、当センターの三者における打ち合わせを行った。その結果、今回改良を行った金型以外の改良については発注企業の責任において設計製作を行うこととなり、今後の道筋をつけることができた。

なお本研究は、(社) 滋賀県社会就労事業振興センターからの依頼に基づき技術支援を行ったものであり、滋賀県健康福祉部障害福祉課に広報などの調整をしていただいた。

## 2 研究の背景

本研究では、主に知的障害者の福祉就労の場として設立された共同作業所を対象とした。その概要は Table 2 の通りである。この作業所では、従来から電機機器製造企業からの受注により電機部品の加工組み立てを行っているが、その内容は、部品の袋詰め、

\* 機械電子担当

† 機能材料担当

Table 1: 滋賀県における障害者の状況

身体障害者 (身体障害者手帳交付者数)

年度	総数	人口千人あたり	障害別内訳				
			視覚	聴覚	言語	肢体	内部
1993	31,801	25.2	2,891	3,347	466	19,209	5,888
1994	33,366	26.2	2,922	3,423	491	20,069	6,461
1995	34,034	26.4	2,931	3,457	489	20,297	6,860
1996	35,260	27.1	2,893	3,496	512	20,936	7,423
1997	36,351	27.7	2,854	3,493	502	21,517	7,985
1998	37,121	28.0	2,850	3,465	498	21,939	8,369
1999	39,014	29.2	2,909	3,569	535	22,998	9,003

知的障害者 (療育手帳交付者数)

年度	総数	人口千人あたり	程度別内訳			
			最重度	重度	中度	軽度
1993	4,786	3.8	922	1,479	1,242	1,143
1994	5,044	4.0	956	1,547	1,324	1,217
1995	5,251	4.1	994	1,585	1,407	1,265
1996	5,474	4.2	1,047	1,625	1,457	1,345
1997	5,704	4.4	1,127	1,619	1,540	1,418
1998	5,984	4.5	1,159	1,665	1,641	1,519
1999	6,233	4.7	1,208	1,698	1,720	1,607

Table 2: 共同作業所の概要

人員構成					
	知的障害	身体障害	その他	合計	スタッフ
男	12	1	5	18	3
女	12	2	0	14	5
合計	24	3	5	32	8
主な作業内容					
電機部品の加工組み立て せんべいの生産, 包装, 販売 小物部品のねじ切り加工					

端子台へのネジ装着、穴あけなど比較的付加価値の低い作業が中心であった。したがって、この作業所での1ヶ月一人あたりの平均付加価値額は約1.5万円であり、それを引き上げることが求められていた。

そのような中、上記の電気機器製造企業から、装置貸与、資材支給による小型プレス機を用いたプラスチック材料打抜き作業の依頼があった。これは、順調に作業を行えば1ヶ月あたり約8万円の付加価値が見込めるなど、従来の作業と比較して付加価値が高く望ましいものであるが、貸与される装置は一般の作業者の使用を想定したものであり、この作業所

のように知的障害をもつ人々が作業を行うには困難な点があった。

一般に、知的障害を持つ人々の就労を阻む問題点として、「対人コミュニケーション」、「作業内容の理解」、「複雑な作業への適応」等が難しいという点があげられる [3]。一方、就労を支援していくためには、画一的でなく個人の能力と個性に合わせた訓練や作業を行うことが必要で、単純な作業に留めるのではなく、本人の努力を導くことが重要である [4]。また、障害を持つ人々のための用具を開発するにあつては、使用者の意見を十分にくみあげる必要がある。

そこで本研究では、まず対象とするプレス作業について調査を行うと共に、実際の現場において知的障害を持つ人々が作業を行う上での問題点について検討を行った。その結果を元に、対象とするプレス作業を行うための金型の改良について検討を行い設計製作を行った。

### 3 設計製作

#### 3.1 プレス機の概要および問題点

本研究では、Fig.1 に示す部品を Fig.2 の材料から打ち抜くプレス作業を取り扱う。使用したプレス機は、Fig. 3 に示す中国機工製 MINI-POW FP-3 (能

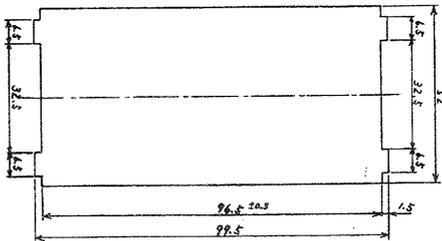


Fig. 1: 対象とした製品

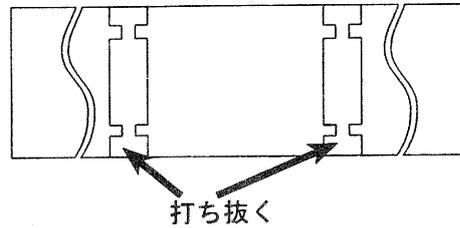


Fig. 2: 材料 (アクリル板)

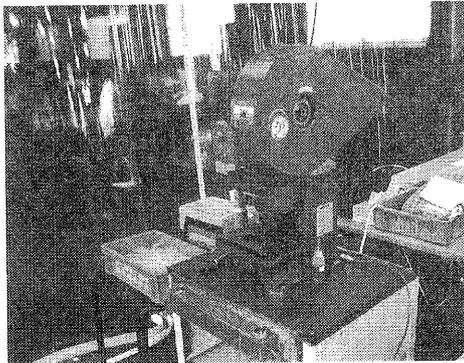


Fig. 3: プレス機 (MINI-POW FP-3)

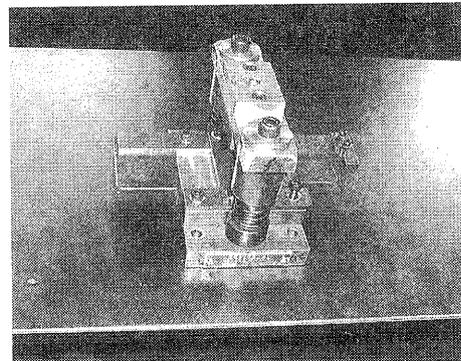


Fig. 4: 従来の金型

力 3ton, モータ 200W) である。

従来の作業で用いていた金型を Fig.4 に示す。この場合の作業手順は、作業手順は Fig.5 に示すものであった。この金型を用いて知的障害を持つ人々が作業を行う場合、次の点が問題となった。

#### (1) 複雑な作業

作業手順は Fig.5 に示すものであるが、左右の手および足の2つ以上を同時に行う複合作業が3個含まれており、これが作業を行う上で問題となる。

#### (2) 不良品発生の可能性

材料が位置決め治具に完全に当たっていてもプレスでき、注意が散漫となった場合には不良品が混入する可能性がある。

#### (3) 不十分な安全性

金型内に手が入らない構造となっており基準上問題は無いが、知的障害を持つ人々が作業を行う場合には、手が退避していかなくては作業ができない構造が望ましい。

### 3.2 改良の指針

前節で示したプレス金型を改良するにあたって、以下の指針を定めた。ここで (1) から (3) は、従来の金型における問題点に対応する項目である。また、(4)、(5) については障害を持つ人々が作業を行う装置を開発するにあたっては重要であると考え、指針に加えた。

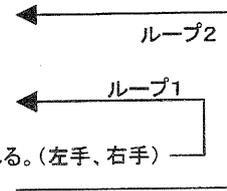
#### (1) 作業の単純化

作業を行う人にとっては、両手および足を同時に用いる作業を一度に行うのではなく複数の単純なステップに分割した方が容易であるとのことであった。

#### (2) 不良品発生の防止

従来の金型では、位置決め治具に材料が当たっていてもプレスすることが可能であったことから、リミットスイッチを用いて、所定の位置に材料が無いとプレスできない構造とした。また、部品は決められた個数だけ製造する必要があるが、作業を行いながらプレスした個数を数えるのは難しいとのことであり、指令個数を入力できるカウンタを設けることにより、決まった個数だけプレスできるようにした。

- (1) プレス材料をプレス機に挿入する。
- (2) 左手で持ちながら端部をプレスする。(左手、足)
- (3) プレス材料の切れ端を取り出して捨てる。
- (4) 左手で押して位置決め治具にあてる。
- (5) 両手で保持しながら、プレスする。(左手、右手、足)
- (6) 左手で保持しながら、右手で製品を取り出し箱に入れる。(左手、右手)
- (7) プレス材料の最後を取り出して捨てる。



ループ1: 同一の材料での繰り返し。  
ループ2: 材料交換を伴う繰り返し。

Fig. 5: 従来の作業手順

### (3) 安全性の向上

プレスを両手押しのスイッチにより行うとともに、金型の周囲にガイドを設けることにより、安全性を向上させた。

### (4) 健常者にとっても使いやすいこと

障害を持つ人々が使用する機器を設計するに当たっては、できる限り健常な使用者にとっても使いやすい製品、すなわち共用品としての開発が求められる。本研究に置いて、この点を重視した。

### (5) 低コストで改良、保守が容易であること

これは、本研究において非常の重視した点である。すなわち、本研究において設計製造したで金型が長期間有効に使用されるためには、対象とした共同作業所において単に使用されるのみならず、保守や修繕が容易であるとともに、今後の同種の問題について共同作業所あるいは発注企業の自助努力により手を加えられることが重要であると考えられる。

### 3.3 改良した金型の概要

改良した金型を Fig.6 に、それをプレス機に取り付けたものを Fig.7 にそれぞれ示す。

この金型は、金型本体および電気回路ボックスからなる。これらについて、各機構を説明するための説明図を Fig.8 に示す。なお、電気回路の作成に当たっては、保守性とコストを考えリレー回路により構成した。その回路図を Fig.9 に示す。

各々の機構の役割は以下のとおりである。

#### [金型本体]

##### ●保持具

バネ圧により、プレスされる材料が押えつけられる。これにより、位置決めを行い手を離した後、材

料の位置がずれるのを防ぐ。なお、材料を手で押せば動く程度にバネ圧を調整する。

##### ●ガイド

位置決めの後、手を離しても材料がそることが無いよう従来より大型にした。

##### ●リミットスイッチ

プレス機本体に取り付けられた、左手ボタンおよび右手ボタンと、このリミットスイッチが同時に押された場合にのみプレスできるようにした。ただし例外として、材料の端部を切断する場合には、金型に材料を少し挿入したところでプレスを行う必要がある。そのため、リミットスイッチを接続する電気回路にスキップボタンをもうけ、スキップボタンが押された場合には、リミットスイッチが押されなくても左手ボタンと右手ボタンを同時に押すことによりプレスできるようにした。

##### ●保護カバー

安全性を増すためアクリル製の保護カバーをもうけた。

#### [電気回路]

##### ●スキップボタン

材料の端部を切断する場合に、リミットスイッチが押されなくてもプレスできるようスキップ状態に移行するためのボタンである。なお、このボタンを押しスキップ状態に移行した後、プレスを行うと自動的にスキップ状態から通常の状態に復帰する。

##### ●プレス可能ランプ

このランプが点灯しているとき、プレス機本体の左手ボタンと右手ボタンを同時に押すことによりプレスできる。このランプは、リミットスイッチが ON となった場合あるいは、スキップボタンが押されてスキップ状態に移行した場合に点灯する。

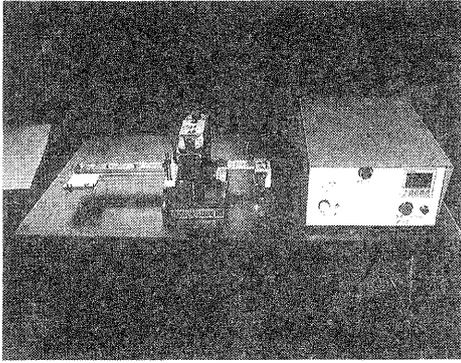


Fig. 6: 改良した金型

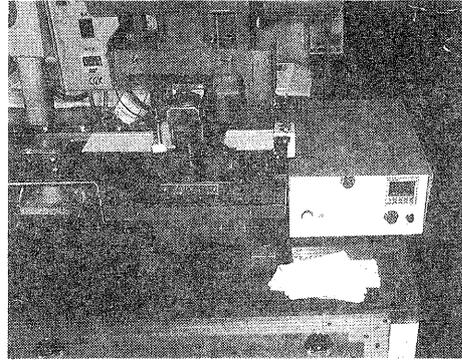
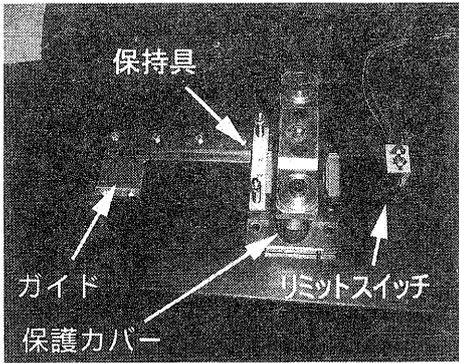
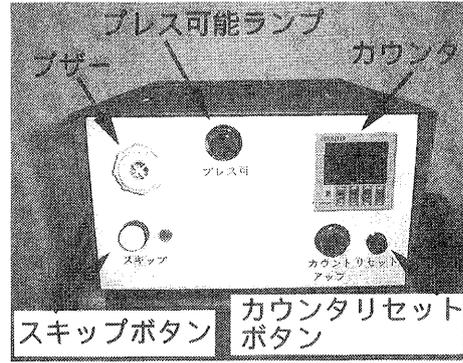


Fig. 7: 改良した金型 (全体図)



(a) 金型本体



(b) 電気回路

Fig. 8: 各機構の説明図

● カウンタ (、ブザー、カウントリセットボタン)

指示数量表示と現在数量表示を備えるデジタルカウンタである。指示数量表示には、プレスを行いたい数量を与える。現在数量表示は、リミットスイッチが ON となった状態でプレスを行った場合に 1 づつくり上がり、製造した部品の数量を表示する。なお、スキップ状態でプレスを行った場合には、製造した数量は増えないため、現在数量表示はそのままとなる。

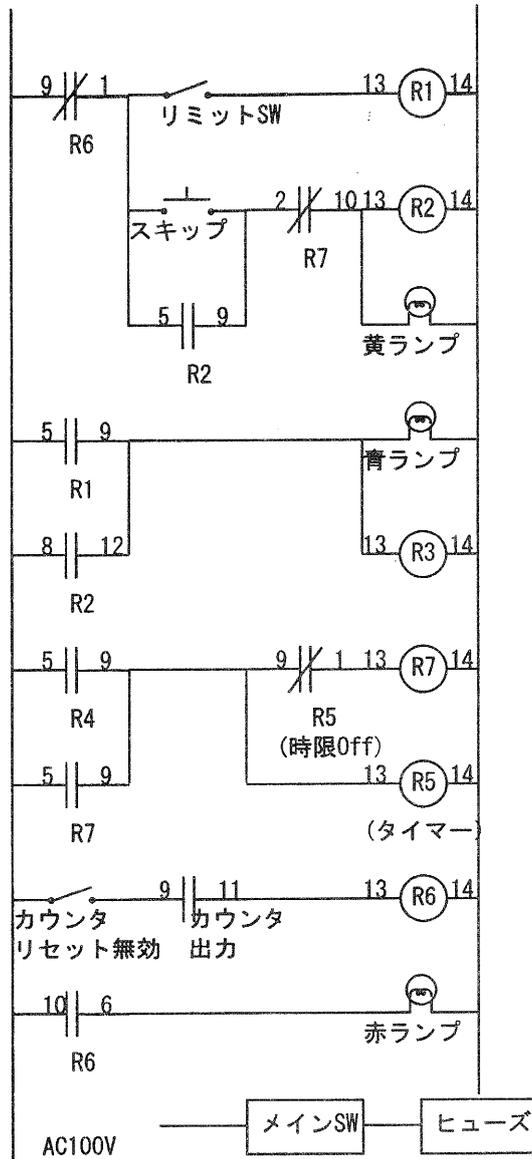
現在数量表示が指示数量に達した場合には、カウントアップ状態に移行してそれ以上のプレスが不可能となり、カウントアップランプおよびブザーで指示数量に達したことを知らせる。カウンタリセットボタンを押すことにより、現在数量表示が 0 にリセットされると共に、カウントアップ状態にある場合には通常状態に復帰する。

4 改良結果の考察

改良したプレス金型を用いた場合の作業手順を、Fig.10 に示す。これを、Fig.5 に示した従来の作業手順と比較すると、従来の手順が、7 個の作業の繰り返しにより構成されていたのに対し、改良した金型を用いた新しい作業では 8 個の作業の繰り返しにより構成されている。その一方、従来の作業が左右の手あるいは足を同時に用いる複合作業が 3 個含まれていたのに対し、新しい作業では全ての作業が単一の動作により構成されている。以上は「作業の単純化」、すなわち「作業する人にとって、両手および足を同時に用いる作業を一度に行うのではなく複数の単純なステップに分割した方が作業が容易である」という、3.2(1) で示した指針に従うものである。

また、3.2(2) の「不良品発生の防止」については、

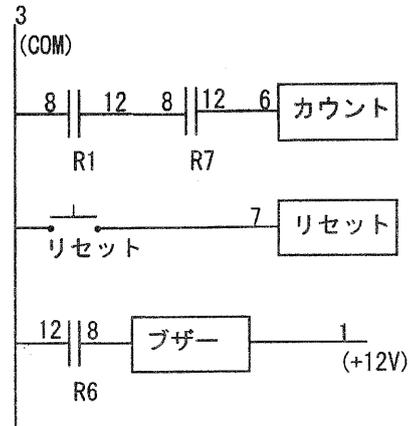
100V系



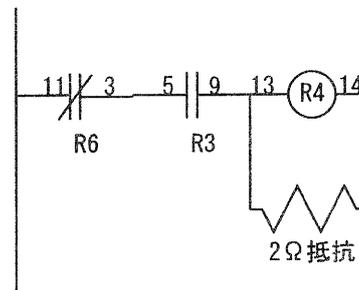
リレー型番

- R1, R2, R3  
オムロン MY2 AC100V 2極
- R4  
オムロン MY2 AC6V 2極
- R5  
オムロン H3YN-2 AC100V 2極  
ソリッドステートタイマ 短時間タイプ
- R6, R7  
オムロン MY4 AC100V 4極

カウンタ回路



プレス スイッチ回路



リレーの役割

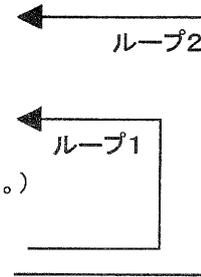
- R1: リミットSW ON
- R2: スキップボタン ON (自己保持)
- R3: プレス可能状態  
(リミットSW or スキップ)
- R4: プレスされた
- R5: デイレイ  
一定時間後にR7を解放する
- R6: カウンタ カウントアップ
- R7: R4 (プレスされた) を自己保持  
同時にONされるR5により、  
一定時間後 (0.1sec程度) に解放

ランプの意味

- 青ランプ: プレス可能
- 黄ランプ: スキップ状態  
(同時に青ランプ)
- 赤ランプ: カウンタカウントアップ

Fig. 9: 電気回路図

- (1) プレス材料をプレス機に挿入する。
- (2) スキップボタンを押す。
- (3) 左ボタンと右ボタンを同時に押しプレスする。
- (4) プレス材料の切れ端を取り出し捨てる。
- (5) プレス材料端部を位置決め治具にあてる。  
(リミットスイッチが押され、青ランプが点灯する。)
- (6) 左ボタンと右ボタンを同時に押しプレスする。
- (7) 製品を取り出し、箱に入れる。
- (8) プレス材料の最後を取り出して捨てる。



ループ1: 同一の材料での繰り返し。

ループ2: 材料交換を伴う繰り返し。

Fig. 10: 改良したプレス金型を用いた場合の作業手順

リミットスイッチを用いることにより実現した。さらに、カウンタをもうけることにより従来必要であった作業個数を数える作業が不要となった。

3.2(3)の「安全性」については、プレススイッチを足踏み式から手押し式に変更すると共にカバーをもうけることにより対処した。

なお、部品1個を作成するために要する時間は、健常の作業者が従来の金型を用いて作業を行った場合5.7secであったのに対し、知的障害を持つ作業者が改良した金型を用いて作業を行った場合5.4secであった。したがって、作業効率の上ではほぼ同等であると言える。これは、改良した金型が「健常者と障害者の両方が用いられる共用品である」という3.2(4)の指針のための必要条件を満たすことを表している。

さらに新しい金型の本体は、金属の切断、穴あけ、ねじ切りといった一般的な機械加工のみで製作可能であり、電気回路は専用部品であるデジタルカウンターの他リレー回路で構成されている。これらは、「低コストで改良、保守が容易である」という3.2(5)の指針に従うものである。

## 5 まとめ

本研究では共同作業所を対象として、知的障害を持つ人々の就労を支援するためのプレス金型の改良を行った。改良に当たっては、まず現状の問題点を調査し必要となる機能を設計指針としてまとめた。そして、それに基づいてプレス金型の改良を行った。その結果、この共同作業所に入所する人々にとって作業が可能な金型となった。

対象とした共同作業所においては、従来1ヶ月一

人あたりの平均付加価値額は約1.5万円とのことであったが、本研究で対象としたプレス作業は、順調に作業を行えば1ヶ月あたり約8万円の付加価値を見込めることから、この共同作業所で働く人々の所得の向上に寄与できるものと考えられる。

なお、このプレス機で製造すべき製品は、今回対象とした部品以外にも多数存在するので、それらの製品を製造する金型についても同様の改良を行う必要がある。本研究では、金型改良に関する指針を示せたわけであるが、今後の同様の改造については、当センターのような公的機関の業務により行うのではなく、当事者の自助努力により行うことが望ましい。これに関して、共同作業所、発注企業、当センターの3者における打ち合わせを行った結果、発注企業の責任において設計製作を行うこととなり、今後の改良についての道筋をつけることができた。

## 参考文献

- [1] 滋賀県障害者施策長期構想2010(案), 滋賀県健康福祉部障害福祉課 (2001).
- [2] 精神薄弱児(者)基礎調査結果の要旨, 厚生省大臣官房障害保険福祉部障害福祉課 (1996).
- [3] 共生の町, 第3章 共生を阻む生活上の問題点, 八藤後 猛, (財)日本障害者リハビリテーション協会 (1994).
- [4] 知的障害者の就職の可能性, 特集 障害者雇用と就職の可能性, リハビリテーション研究 Vol.76, 25-27, (財)日本障害者リハビリテーション協会 (1993).

# 信楽陶器CGシミュレーションシステムの ラピッドプロトタイピングへの応用

野上 雅彦\*  
Masahiko Nogami

大谷 哲也\*\*  
Tetsuya Ootani

信楽陶器産業の商品開発支援を目的に、簡単な操作性とリアルな表現力を持った「信楽陶器CGシミュレーションシステム」の開発を行なった。

今年度は、信楽陶器CGシミュレーションシステムにより、生産プロセスまで支援を可能にすることを目的に、ラピッドプロトタイピング装置を利用した石膏型作成の利用技術開発を行い、その特性や問題点の検証を行った。

## 1 まえがき

平成9年度から11年度にかけて、信楽陶器産地の製品開発支援を目的に、信楽陶器CGシミュレーションシステム(以下、信楽CGシステム)の開発を行った(図1)。このシステムは、陶器専用のCGシステムとすることで、非常に簡単な操作でリアルなCGシミュレーションを行うことを可能としている。

本年度では、この信楽CGシステムで作成したモデルデータから、ラピッドプロトタイピング(以下、RP)装置を利用し石膏型の作成を行う。これらの技術開発を行うことで、信楽CGシステムを生産工程まで支援を行なえるシステムへと発展させることを目的としている。

## 2 機器構成

信楽CGシステムの機器構成を図2に示す。

今回はこの構成にRP装置が加わるが、当センターは現在のところRP装置を保有していない。このため、本研究ではシステム開発だけを行い、実際のモデル出力については、京都市工業試験場の協力をいただき、Stratasys社FDM2000により出力テストを行っている。

この装置の造形方式は熱溶解積層方式であり、メンテナンス性やランニングコスト等において優れた方式となっている。

## 3 STLファイル出力機能

一般的にRPシステムは、モデルデータをSTLファイルフォーマットで読み込む。そこでこのSTLファイルフォーマットへの出力機能を開発し、信楽CGシステムへの組み込みを行った。STLファイルには、ASCII形式(テキスト)とバイナリ形式の二種類があるが、今回は検証の容易なASCII形式で書出すこととした。STLファイルの構造を図3に示す。

STLファイルはモデルをポリゴン分割するため、曲面をなめらかに表現するには、ポリゴン分割数をより細かくする必要がある。しかし、分割数を細かくすると、ファイルサイズの増大、メモリの圧迫、処理時間の増加等の問題が起こる。このため、目的に応じた必要十分なポリゴン分割数を求める必要がある。

今回は、モデルから陶器用の石膏型を作成するのが目的である。そのため、分割数の違うモデルから石膏型から陶器までを試作し、その検証を行った。

## 4 RPモデルから石膏型の作成

小型の酒瓶をモデルにし、64・96・128分割の三種類の分割数での原型出力テストを行った(図4)。上記3種類の原型を元に、石膏で泥しょう鑄込み成形用の型を作成し、以下の点について評価を行なった。

- 1.石膏原型と樹脂モデルの原型としての違い
- 2.分割数による、表面状態の違い
- 3.樹脂原型の問題点とその解決

\*機能材料担当

\*\*陶磁器デザイン担当

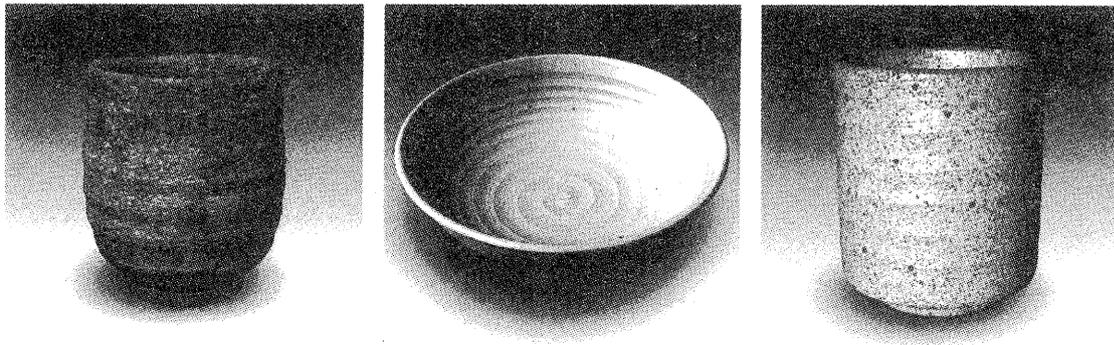
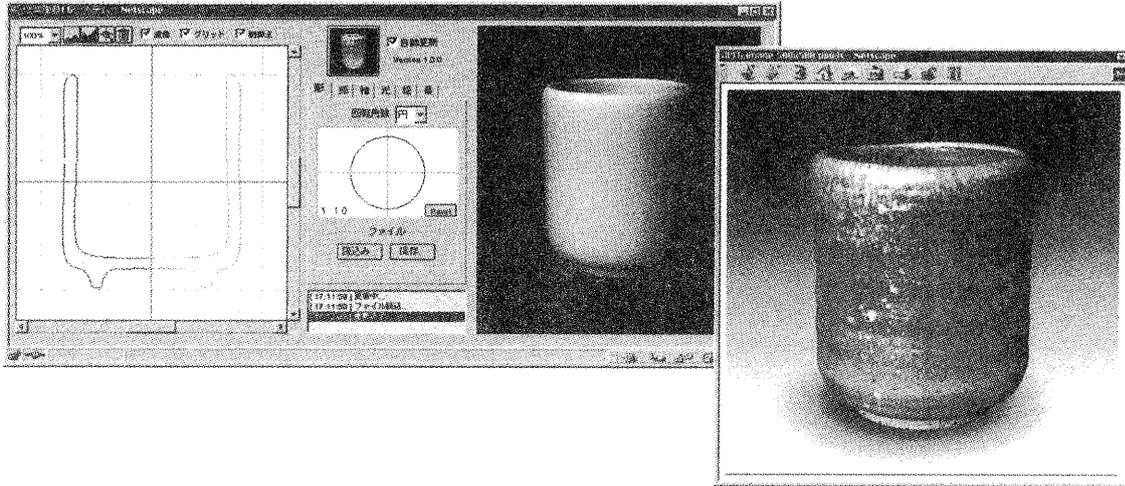


図1 信楽CGシミュレーションシステムと作成したCG画像例

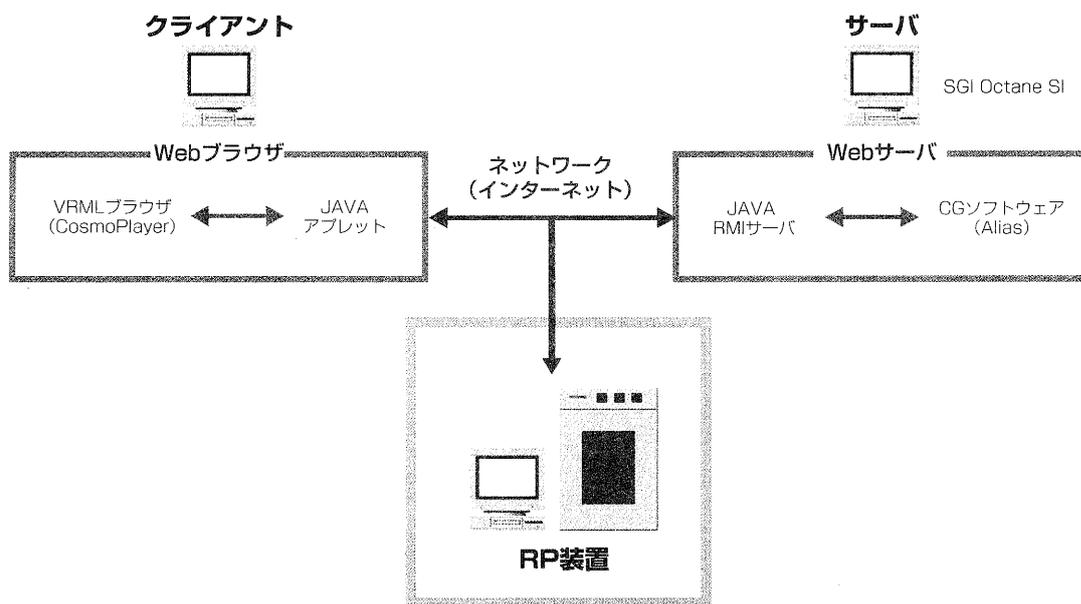


図2 システム構成図

```

solid sample.stl created by Shigaraki-Toki-CG-System  <- Description
facet normal -0.0080 0.0 1.0          <- 法線
outer loop
    vertex 53.49 62.638 13.629
    vertex 62.638 62.638 13.703
    vertex 53.534 63.535 13.629
endloop
endfacet
facet normal 0.049 -0.0020 0.999
outer loop
    vertex 53.49 62.638 13.629
    vertex 53.534 63.535 13.629
    vertex 46.097 62.638 13.995
endloop
endfacet
.
.
.
endsolid sample.stl

```

図3 STLファイル構造

#### 4.1 石膏原型と樹脂モデルの原型としての違い

陶磁器用の型とその原型は、石膏から作られることが一般的である。石膏は柔らかいため、形を削ったり表面を滑らかに仕上げることが容易にできる。また離型材を塗布することによって石膏同士の型取りができる。逆にいうと、石膏は柔らかいので傷が付き易く、離型材がないと、石膏同士がくっついてしまうということになる。この特性のため、石膏原型や型を作成するにはある程度の熟練が必要となる。

今回作成した樹脂原型は、硬いので傷は付きにくく、透水性がないため離型材は不要である。そのため、傷や離型時の失敗は少なくなるが、形を削ったり表面を滑らかに仕上げることが困難である。

#### 4.2 分割数による、表面状態の違い

どの分割数の場合でも、表面には横方向に樹脂を積層させていった跡と、多角形分割による縦方向の線が見受けられる。また、樹脂のプツプツとした、細かな突起物も観察される。底部のような水平に近い面には、積層解像度の限界から見られる大きな段差も見られる。

当然の考察とし分割数の多い方が、良好な表面状態が得られる。詳しく表面を見てみると、首のあたりの細くなっている部分は(直径25mm程度)、どの分割数でも見た目に変らない様子である。胴の方に目をやると(直径75mm)、64分割したものは、見た目に明らかに多角形になっていることが確認できる。もちろん128分割も縦に分割された筋が確認できる。

上記のことより、分割数は原型になる形の直径によって本来は変化させるべきである。直径がいくらの時にどのくらいの分割数が必要かということは、現在作成したモデルからは十分に判断できないが、細い部分は64分割で十分であるように見受けられる。

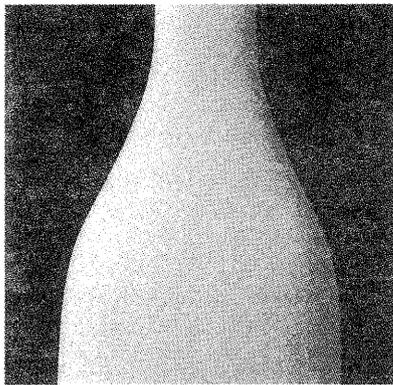
ここまでの考察は、原型の段階での表面状態の考察である。そこで、実際に型取りを行ない、それを元にして泥しよう鑄込み成形で作られた、それぞれの製品と原型の状態を比較しながら、やきものの工程に照らし合わせて見ていくことにする。

型取りのし易さにおいてはどの分割数の場合でも同じ程度であった。石膏原型と比較すると、表面の細かい突起物のせい、若干石膏から抜きにくい感もあっ

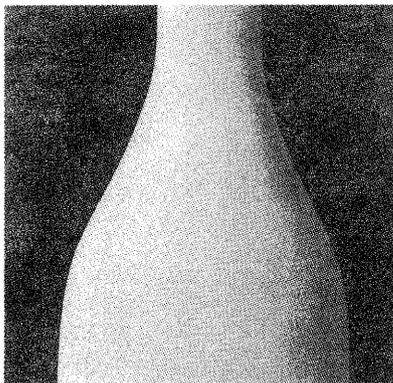
たが、気になる程度ではなかった。原型が硬くて丈夫な分、取扱が楽な部分もあった。

作成した型を使って鋳込み成形を行なった。型からはずされたものは原型の凹凸や縦方向の分割ライン、横方向の積層ラインなど、すべての形やキズを写し取る。離型直後の何も処理しない状態を以下に示す。

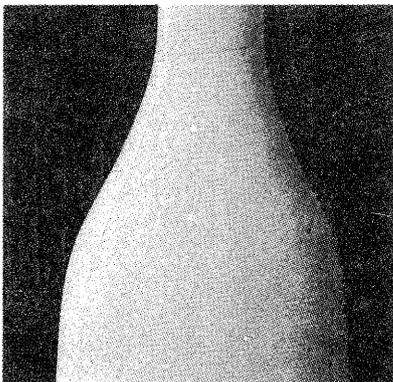
この状態であると明らかに分割数の影響が表面状態に出ていることがわかる。しかし通常、鋳込み成形を行なう場合、離型後にバリ取りや表面処理の加工を多少行なう。バリは、剣先やカンナで削り取り、その跡をさらに消すことと細かな表面のキズを消すために、柔らかい布やスポンジを湿らせたもので表面を撫でるよう



64分割

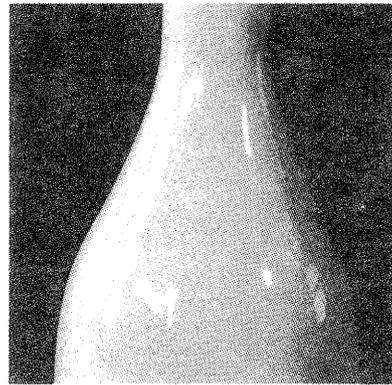


96分割

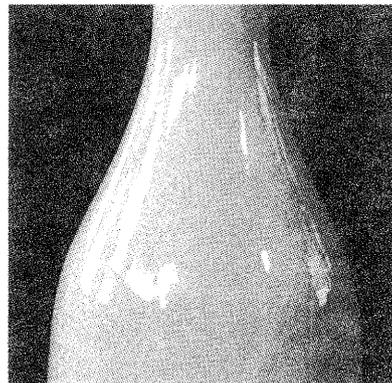


128分割

図4 RP出力樹脂モデル



64分割



96分割



128分割

図5 焼成品

に拭く。この工程を行なったものに透明釉を薄く施して焼成したものを図5に示す。

このように、写真ではほとんど違いを見つけることができない程度に仕上がることが観察される。このことは鑄込み成形の工程において、必ずしも原型の段階で完璧に滑らかな表面状態が必要ではないことを示している。また焼成品の表面状態は、釉薬の厚さにも関係すること想像できる。釉薬が不透明で、厚さが厚ければ、ほとんど違いは観察されず、満足の行く結果が得られると考えられる。

しかし、写真では観察されないが、釉薬を薄く施して、透明である場合、やはりどの分割数においても光の加減や触覚に、多角形であったことを訴えかけるものが残されていることも認められた。

#### 4.3 樹脂原型の欠点とその解決

これまでに見てきたように、樹脂原型の欠点は、どんなに細かく分割しても表面は石膏原型の様に美しく仕上がらないことである。また、研磨をすることも可能だが、底部のように凹凸が大きいと、非常に手間がかかることである。

表面を滑らかにする方法については、市販のプラスチック用のプライマー(下塗り)スプレーを使用してみた。表面の細かなブツブツと横方向の積層ラインは、手で触ってもわからないくらいに消えた。また、縦方向の分割法線も角が丸まった分、多角形な感じが軽減

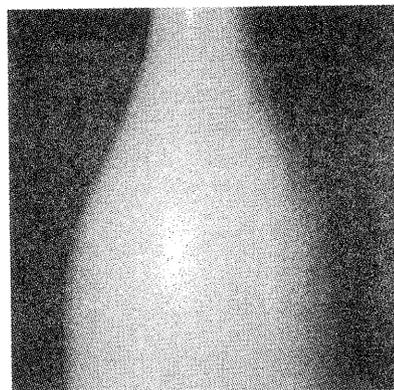


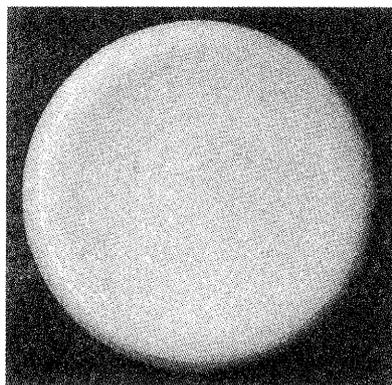
図6 64分割にプライマー塗装したもの

できた。以下に64分割で作成したRP樹脂原型に、プライマー塗装したもの示す。

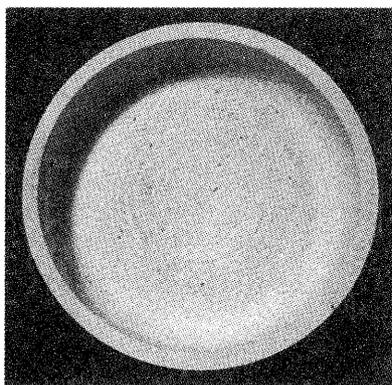
樹脂原型は、意外に硬く、サンドペーパー処理も考えたが、このようにプライマーで処理できるのであればその方が効率的であると感じた。底部には積層解像度の限界のため、横表面よりずっと大きな段差が確認される。これは分割数に関係なく、平に近い曲線あるいは直線に見られる現象である。

この凹凸をサンドペーパー等で、削り磨くことを試みたが硬く、時間がかかりそうなので断念した。

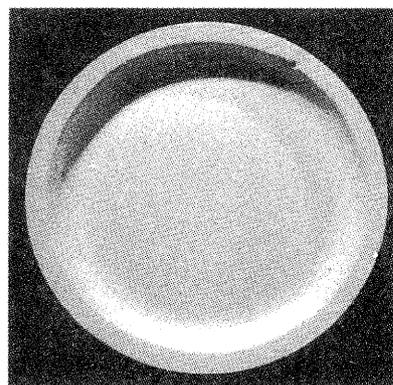
そこで底部を平にする方法は二つ考えてみた。一つは、樹脂原型を削るか、パテ等でうめて原型自体の形を滑らかに整える方法と、できた石膏型あるいは量産する場合は石膏ケース型を、削る方法である。今回は



積層解像度の限界により分割数に関係なくあらわれる底部の凹凸状態



処理前の状態



処理後の状態

図7 石膏型の修正

後者のほう方を試みてみた。図7に型取り直後の石膏型と、それを削って処理したものを示す。石膏型を削るのに使用した道具は400番と1000番の耐水ペーパーで、処理に要した時間は5分程度である。

ここで見てきたように、樹脂原型を利用して型取りを行なう場合は、原型の凹凸の状態を樹脂の段階で処理すればいいのか、石膏型の段階で処理すればいいのかを判断する必要がある。これはどういう場合がこうだとは言えないが、今回行なったプロセスはラピッドプロトタイプ(RP)の考えに沿って、できるだけ短時間で型を作成できる方法を選択していった。

## 5 残された課題

先にあげたように樹脂原型の直径の大きさにあわせて分割数を、自動的に割り出して出力する機能をSTLファイル出力機能に持たせることが考えられる。これにはある程度の数の樹脂モデルをいろんな分割数で出力し、計算してみる必要がある。

また、今回は試作用を想定して型を一つしか取らなかったが、量産を考えて、ケース型(型の型)あるいは、ケース型のケース型を作ってみる必要もあると感じた。この場合、RPシステムで原型を出力するのではなく実際にケース型を出力する必要がある。そのためにはCGシステムのSTLファイル出力機能に自動的に、厚みと、抜け勾配を計算する機能を付加させて、いく必要がある。またこの機能は、ユーザーが熟練が必要で煩雑なケース型の設計をする時間を省くことにもなる。ここまで達成できれば、本格的なラピッドプロトタイプシステムと言えるだろう。

## 6 まとめ

今回の試作で、RPシステムの陶磁器産業への導入の可能性は十分に考えられることが良く分かった。またこのシステムを利用すると簡単に、しかも短時間で、試作から量産まで行える可能性も見出せた。

ただし、RPシステム自体がまだ過渡期にあるため装置自体の価格が非常に高価であり、解像度や作成できる大きさの点でも、若干問題点があることが伺える。解像度についてはこれまで見てきた方法で解決できそうである。また、大きさについては、信楽の場合特に大きなものが主力製品になるので、分割して出力

するなどの方法も検討し、それに関わる計算もCGシステムの中で自動化できれば、解決できるだろう。

# シャワーキャリー開発に向けての調査研究

山下 誠児\*1  
Seiji Yamashita

篠原 弘美\*2  
Hiromi Shinohara

小西 京子\*3  
Kyoko Konishi

平澤 逸\*4  
Itsu Hirasawa

要 旨 シャワーキャリー（以下SC）は入浴、シャワーおよび排泄の介助に用いられる。今後住宅のバリアフリー化や在宅介護サービスの導入で需要が増えると予想されて、前年度はSCの製品評価を行った。今年度はあらかじめユーザーを設定し、試作（スタディモデル）と製品化を目指した。

この報告は、新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）から依頼を受けて設立した「滋賀ウェルフェアテクノハウス研究会」（WTH研究会）に参加し、調査研究したものである。WTH研究会では上記4名でワーキンググループを組織し、研究を行った。

## 1 まえがき

一般的にSCは、病気やケガなどで一時的に寝たきり状態になった者を含め、歩行よる移動や車椅子による移動が困難な要介護者の入浴およびシャワー、排泄の介助に用いられる福祉用具である。将来バリアフリー住宅や在宅介護サービスの増加により、一般住宅での使用も増えると予想され、昨年度SCの標準的モデルの試作と製品化に向けて調査研究を行ってきた。

今年度はあらかじめユーザーを設定し、試作（スタディモデル）と製品化を目指す。

## 2 研究方法

研究の計画（図1）で示すように、今年度はあらかじめワーキンググループ（以下WG）を組織し、試作検討までを目指した。研究の順序は「①WGの設置→②ターゲットの設定→③スケッチ→④縮小モデル作成（5分の1）→⑤スタディモデル作成」のように進めた。

## 3 研究結果

### 3.1 ワーキンググループの設置

今年度始めにWGを設置した。WGを組織する際、試作製品化について協力企業の参加が必要であったが、参加希望企業がなかったため、上記の研究担当者で進めた。

### 3.2 ターゲットの設定

最初にWGでSCのユーザーと使用状況（シーン）を設定した。ユーザーは杖やシルバーカーなどの歩行支援具を使うことで外出ができる高齢者である。シーンは、歩行できる高齢者がユーザーであるから、排泄補助具としての機能を排除して入浴補助機能に絞込み、1番目にデイサービスセンターの大浴場、2番目に家庭浴室、3番目に温泉場の大浴場で使われることを想定した。また、脱衣場から浴室はフラットな床面（バリアフリー）であることを条件とした。

前述のように一般的にSCは歩行よる移動や車椅子による移動が困難になった要介護者の入浴およびシャ

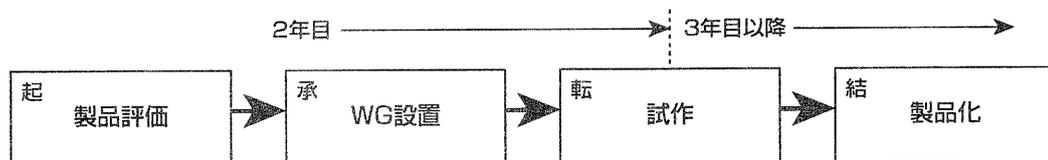


図1 研究の計画

\*1 機能材料担当

\*2 (財)滋賀県産業支援プラザ

\*3 滋賀県立福祉用具センター

\*4 滋賀県工業技術総合センター技術相談役

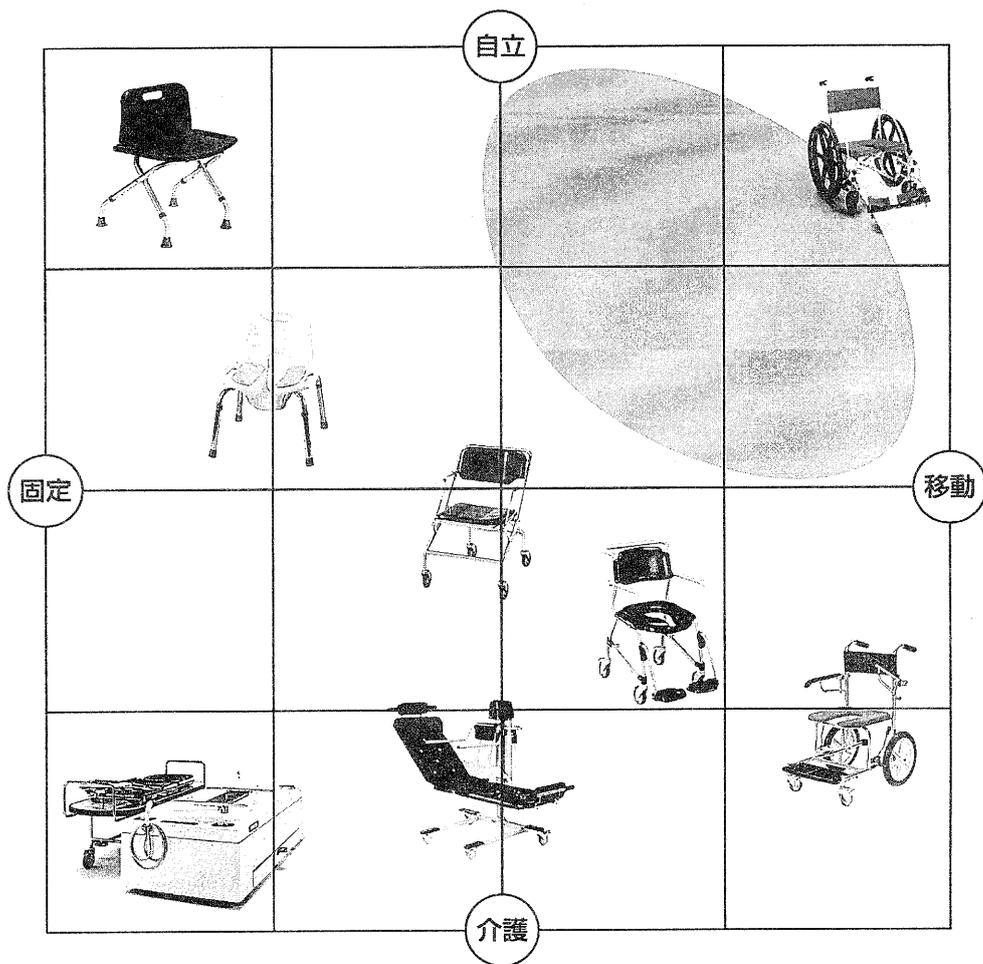


図2 SCの分類

ワー、排泄の介助に用いられる福祉用具である。しかし今回歩行可能な高齢者をユーザーに想定した理由は、これまでのSCの概念を変えることでSC標準的モデルの製品化につながると考えたからである。

以上の条件により、今回開発をめざす製品は自立型の移動ができるSCで、図2で示すように分類した場合、右上のグレーの部分にあたる。既に自走式の一般的な車椅子型SCがあり、その製品との差別化が重要になった。

### 3.3 アイデア展開とスケッチ（レンダリング）

想定したユーザーとシーンに合うアイデア出しを行い、以後は図3、4のスケッチを基に展開した。既製品との差別化のため、このSCの特徴（仕様）は以下のようになった。

- a. 6輪構造で回転範囲が小さい。
- b. 車輪が16インチで一般的な車椅子（24インチ）より小さい。
- c. 四隅にシングルタイプのキャスターを使用。
- d. 自走式でフットレストをたためば蹴り足による移動

ができる。

### 3.4 縮小モデルの作成（5分の1）

図3、4のスケッチをそれぞれ5分の1モデルにした。モデル1は全長810mm、全幅525mm、全高440mm、座面高390mm。車輪がむきだしであるため小型車椅子のイメージがある。モデル2は全長820mm、全幅555mm、全高555mm、座面高390mm。車輪カバーが特徴である。また、せっけんやタオルを持ちこむ時に便利な小物置きテーブルが着いたシャワーポールを取付けることを検討した。図8に取付け検討例を示す。

### 3.5 スタディモデルの作成

大きさや操作性を検討するためスタディモデルを作成した。木製のシャーシに16インチの車輪と4つのキャスター、プラスチック製風呂椅子を取付けた。（図9、10、11に示す。全幅510mm、座面高390mm、全長と全高はフットレストや背もたれをつけていないため計測せず。）初期のモデルでは全幅が570mm

で、座面は16インチ車輪の車軸中央に配置した。2次モデルでは全幅を60mm狭い510mmとし、座面を後方へ約40mm移動した。これにより車輪の操作性が向上し、全幅を狭くしたことで回転半径が310mmとなり移動が容易になった。(フットレスとなど突起物を装着した場合、回転半径は大きくなる。) 図11で一般的な車椅子と大きさを比較して、かなりコンパクトになったことがわかる。

今回は、自走式で歩行できる人をターゲットにしたSCを(完全フラットな床空間を条件に)コンセプト展開した。これにより昨年度、SCの必要機能として上げ課題の一つとしていた「ティッピングできる機能」に関することを省いている。

#### 4 まとめ

縮小モデルやスタディモデルの検討により操作性等良好な結果を得ることができた。

来年度は製品化を目指す。スタイリングを含め、座り心地、キャスター径の評価、フットレスト調整機能、折りたたみや収納性など多くの課題を残している。また、6輪の車椅子は段差乗り越えや水平面から傾斜面への移動が困難なため、現状の住宅事情などを考慮すると4輪の検討も必要と思われる。さらに将来的には、陰部洗浄用穴空き座面を使用したときの座り心地等も評価する必要がある。

今後もスタディモデルによる使用感などの検証と評価を続けて行っていくわけであるが、改造や製品とかわらない試作を行うには、現状WGのメンバーでは限界がある。試作製品化のできるメンバーの参加が最重要な課題である。

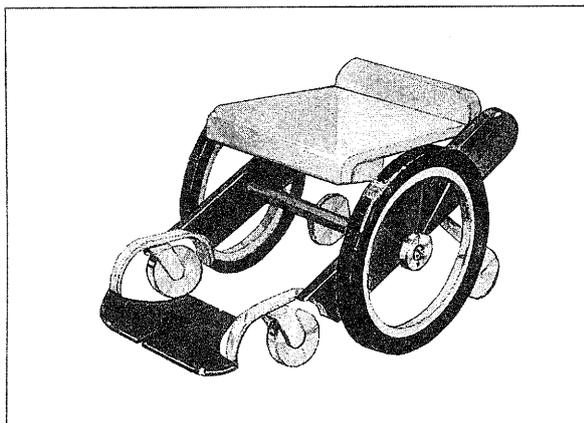


図3 スケッチ1

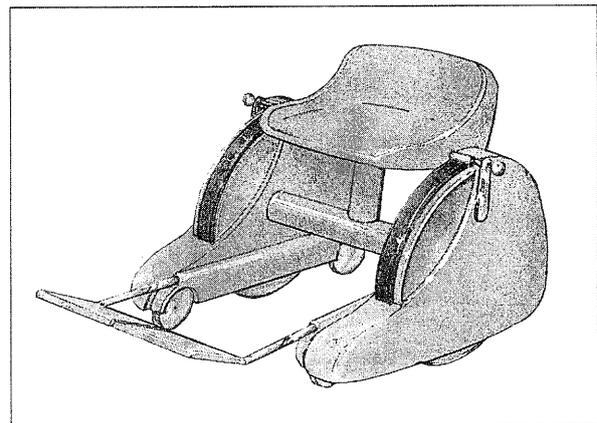


図4 スケッチ2

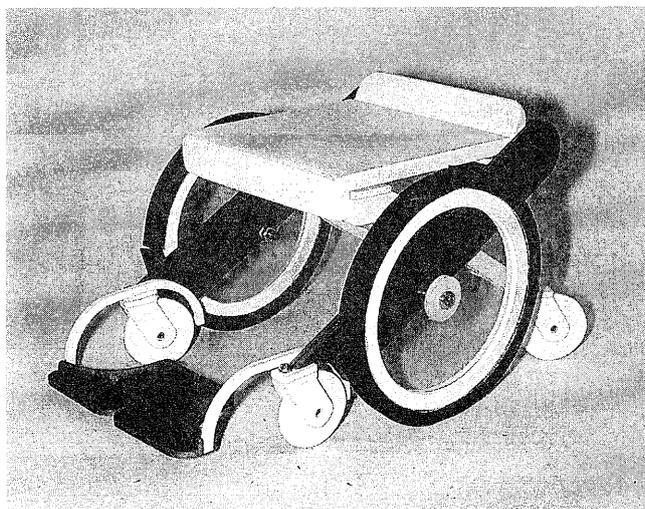


図5 モデル1 (5分の1)

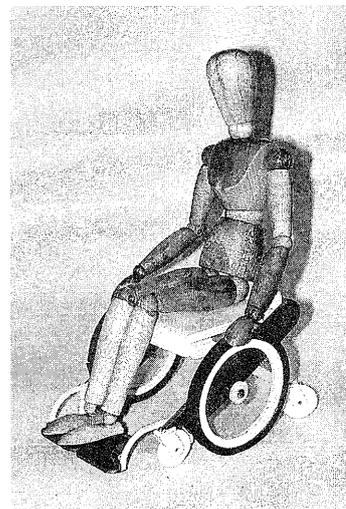


図6 モデル1 (+人形)

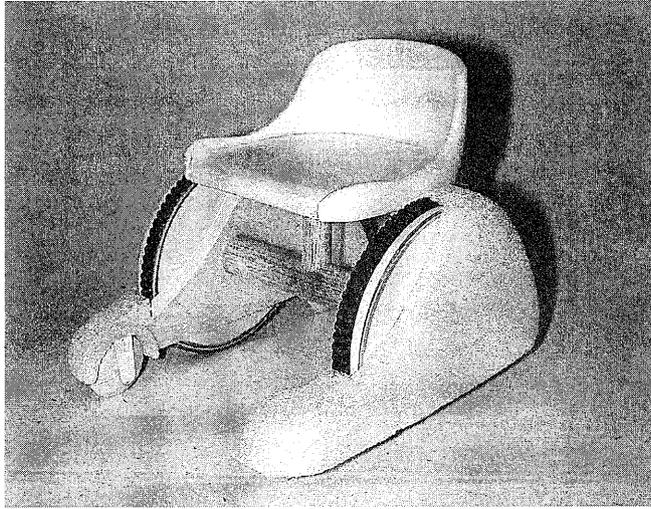


図7 モデル2 (5分の1)

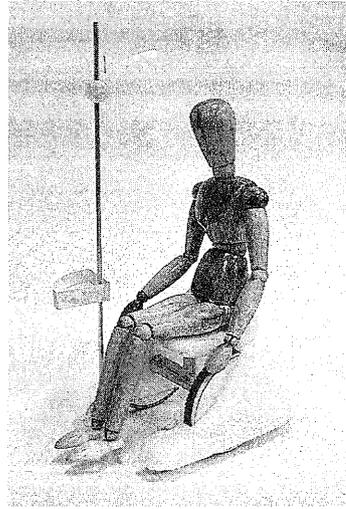


図8 モデル2 (+人形)

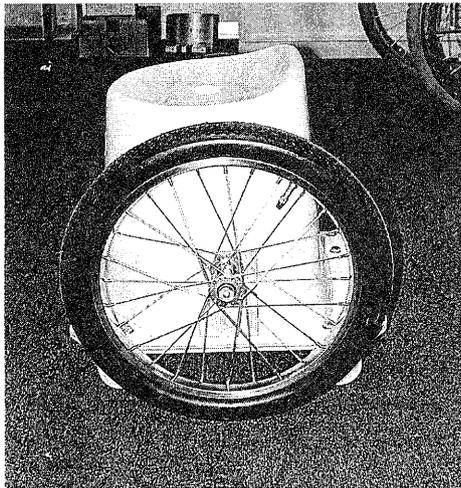


図9 座面が車軸中央のモデル

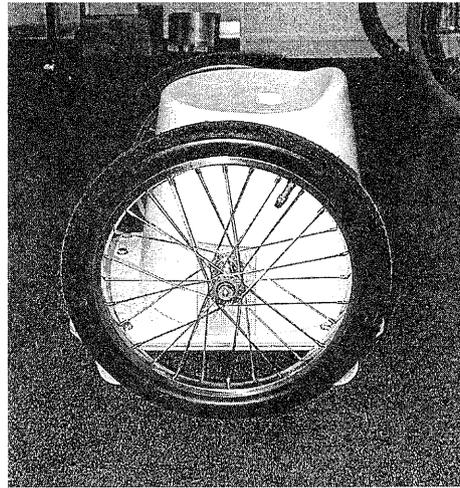


図10 座面をオフセットしたモデル

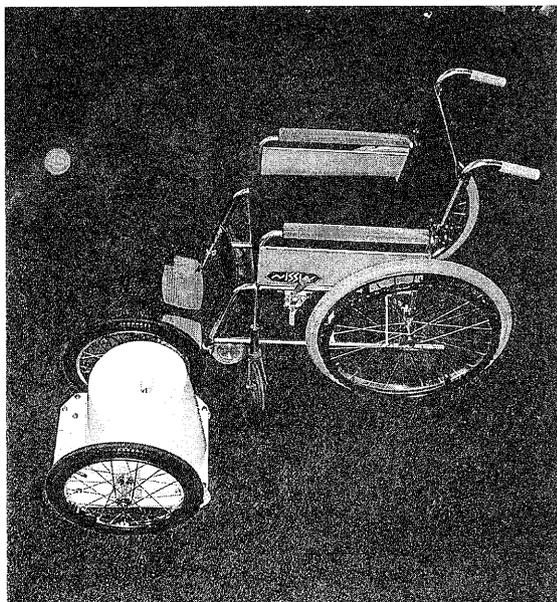
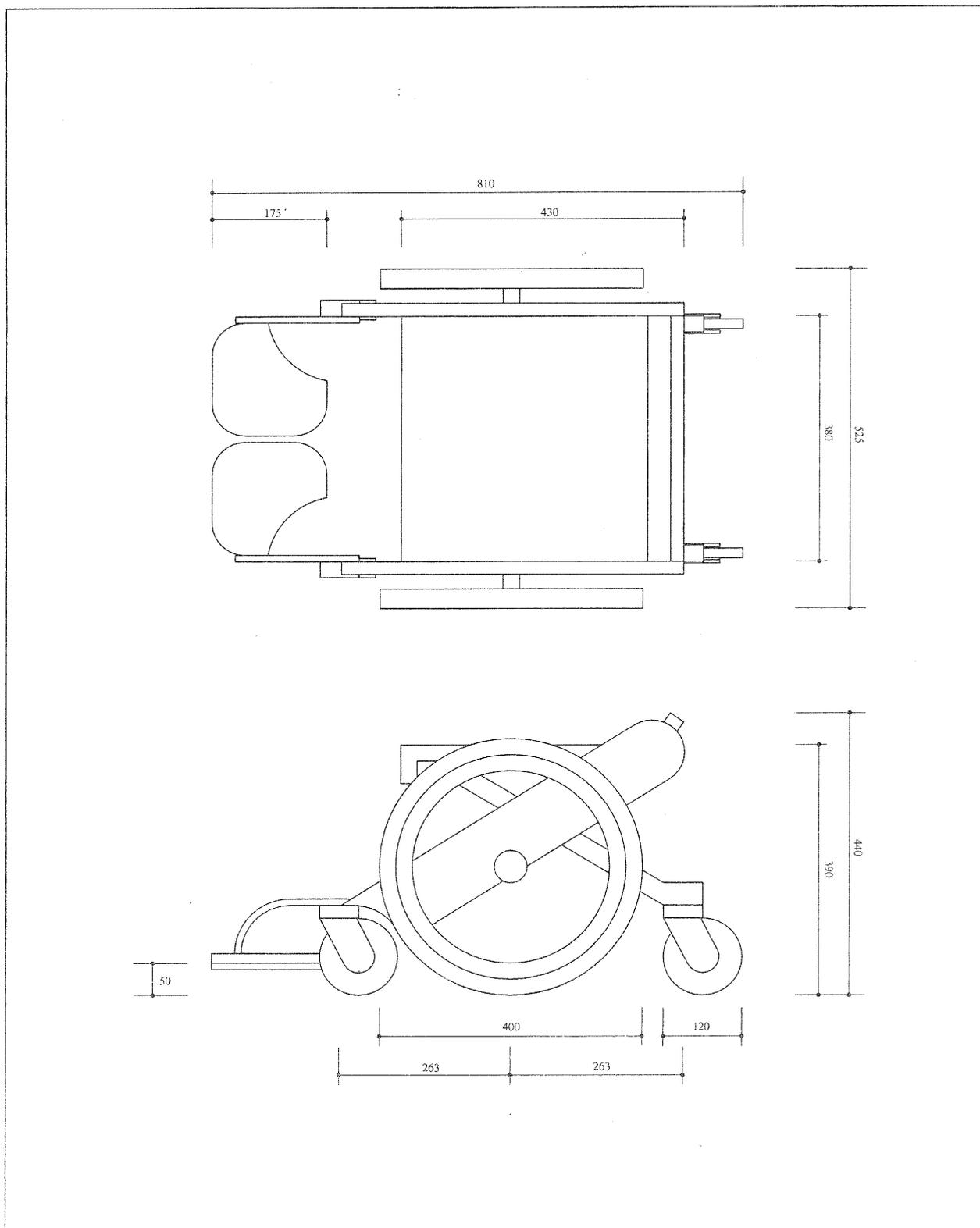
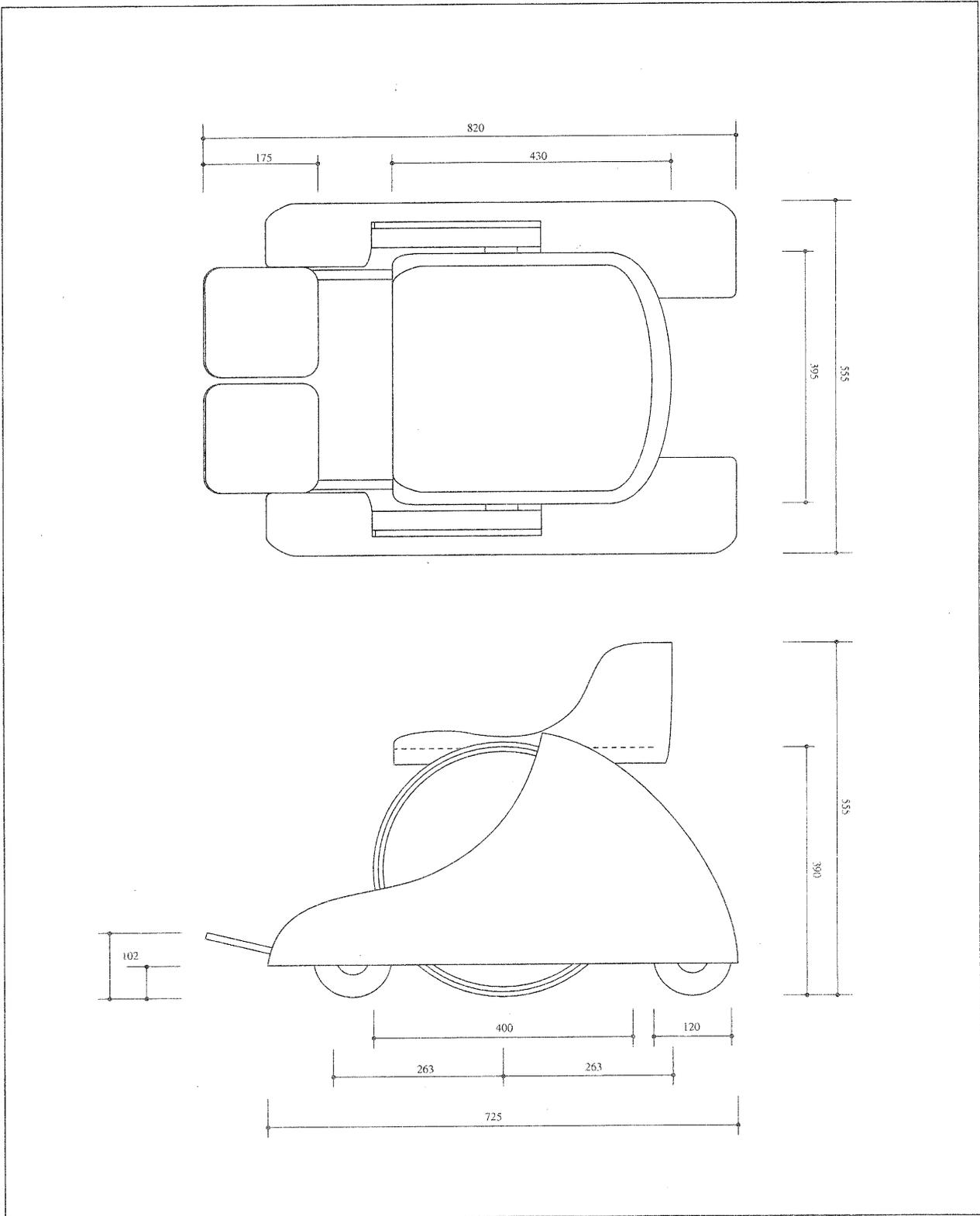


図11 一般的な車椅子との比較

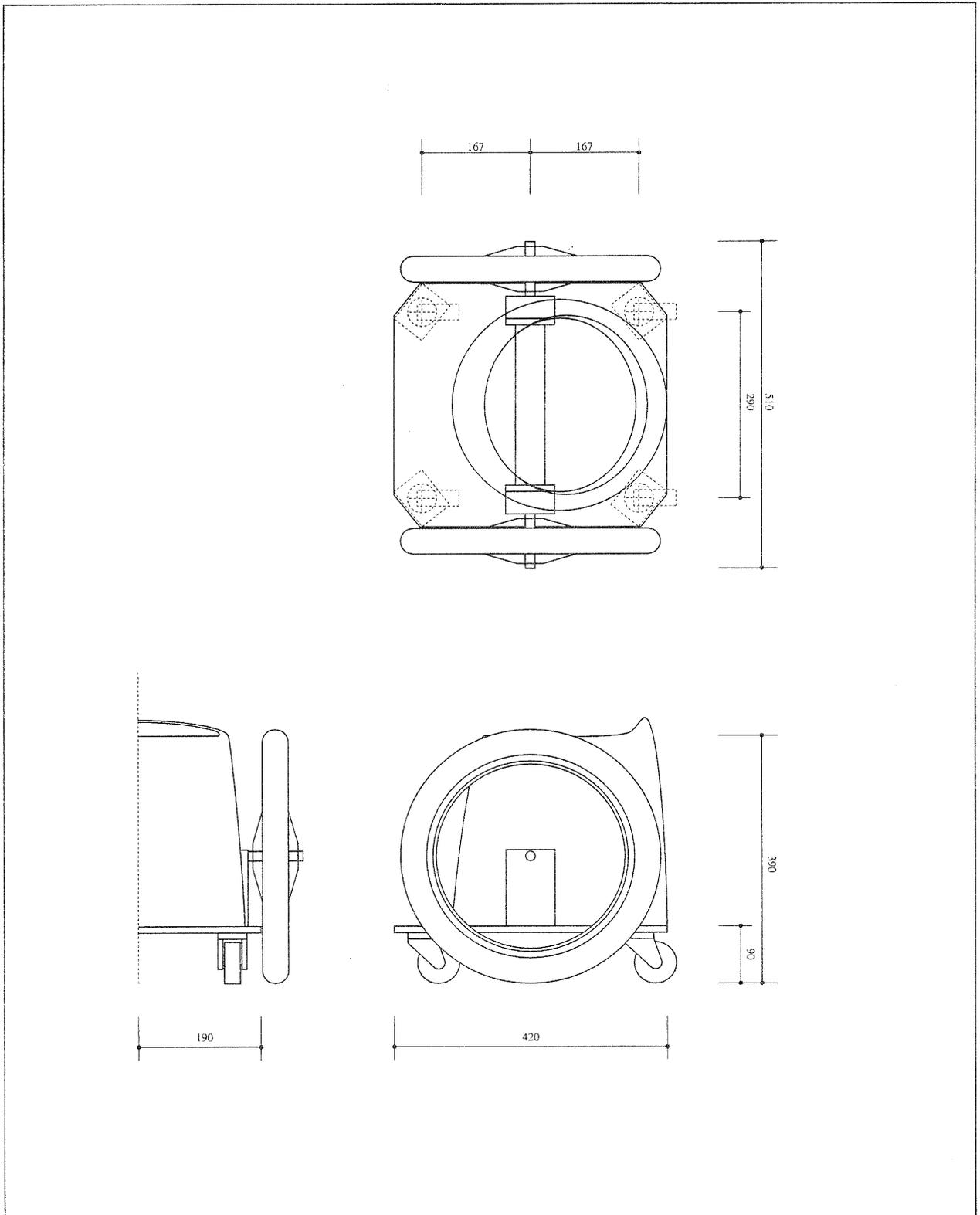
別添1 縮小モデル1の図面



別添2 縮小モデル2の図面



別添3 スタディモデル図面



# 多孔質陶器による水質浄化資材の研究（第2報）

## 大戸川ダム堆積土の有効利用

中島孝<sup>\*i</sup>・高井隆三<sup>\*ii</sup>・神部千夏<sup>\*iii</sup>

Takashi Nakajima Ryuzou Takai Chika Kanbe

**要旨** 滋賀県南部大戸川に建設中のダムにおける堆積土の有効利用とそれを主原料とする多孔質陶器による水質浄化資材への検討を行った。押し出し成形による中空陶器ブロックにおけるバイオリアクターおよび接触材への利用については景観材料および接触材としての可能性を見出した。その他、光触媒二酸化チタンの浮遊型担体への利用については製造条件や効果的浄化機能と焼赤玉形状による接触材などへの利用については製造条件の可能性について確認できた。今後、これらの機能評価および効果的な製造条件の確立が課題となる。

### 1 まえがき

大戸川は滋賀県甲賀郡信楽町に源を発し、大津市で瀬田川に合流する。現在国土交通省が中流に多目的ダムを建設中である。ダムの正常な維持を図るため、満水位の上流部において堆積土の浚渫が必要とされている。大戸川ダム堆積土の活用化調査については、近畿地方建設局大戸川ダム工事事務所の依頼により国土交通省と信楽町、信楽陶器工業協同組合、滋賀県工業技術総合センター信楽窯業技術試験場の協力体制のもと平成10年度に開始された。初年度には、堆積土の粒度および鉱物組成を確認するとともに、一般陶器への活用化を図り、堆積土を主原料とする食器等の試作研究を行った。平成11年度においては堆積土を主原料とする水質浄化資材陶器として活用化する調査研究を行い、堆積土に石灰や鉄系の原料を添加することにより水中のリン等の低減化を図る化学的除去と多孔質陶器をバイオリアクターとして機能させた微生物の繁殖により水を浄化する生物的除去を検討した。

今年度については、さらに押し出し成形による中空陶器ブロックの水質浄化性能の評価と光触媒二酸化チタンの浮遊型担体や赤玉形状による接触材、銀ゼオライトなどの担体へ利用した浄化資材、泥漿固形鑄込み成形における多孔質水質浄化用資材への活用化等について検討を行った。

### 2 堆積土について

表1に示す平成11年度に採取使用してきた堆積土と今年度さらに試作試験用に採取した堆積土について、鉱物組成および化学組成を測定し、その組成の安定性と滋賀県南部で産出するアプライト（珪長石、風化花崗岩）との比較を行った。

表1 堆積土の各採取場所

試料名	採取場所
① 一本松	一本松（平成11年度採取）
② 雲井	雲井・下山川（平成11年度採取）
③ 黄瀬	黄瀬・黄瀬橋付近（平成11年度採取）
④ 大鳥居	大鳥居（平成12年度採取）

#### 2.1 定性・定量分析

堆積土の各試料について、X線回折装置による測定チャートを図1に、蛍光X線分析装置による化学組成値を表2、鉱物組成を表3に示す。

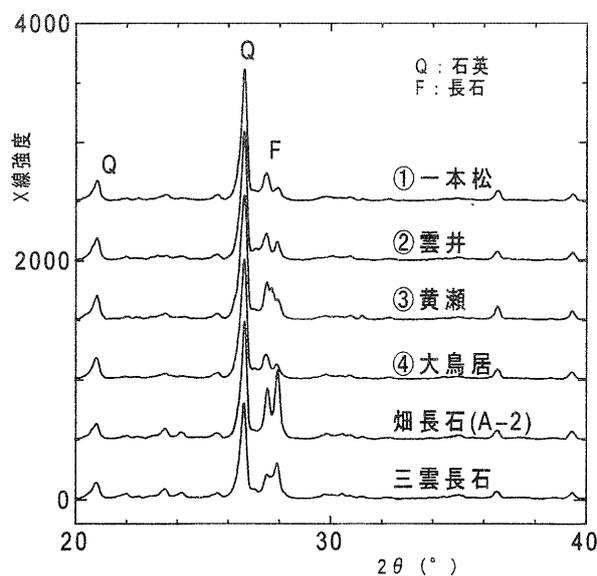


図1 各堆積土およびアプライトのX線回折チャート  
(X線回折装置：理学電機製 RINT-2500)

\*i セラミック材料担当

\*ii 陶磁器デザイン担当

\*iii 信楽陶器工業協同組合 研究員

表2 各堆積土およびアプライトの化学組成値(wt%)

試料名	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	lg.loss
① 一本松	80.6	10.2	0.47	0.04	0.44	0.06	5	1.7	0.87
② 雲井	81.3	9.85	0.69	0.02	0.17	0	4.95	1.78	0.63
③ 黄瀬	80.4	10.2	0.6	0.05	0.48	0.08	4.99	1.69	0.79
④ 大鳥居	81.8	9.74	0.59	0.05	0.42	0.09	4.58	1.66	0.64
*大鳥居(H10)	79.9	10.9	1	0.09	0.46	0.11	4.64	1.92	0.82
畑長石(A-2)	76.8	13.1	0.19	0.04	0.45	0.13	4.64	3.72	0.61
三雲長石	77	12.8	0.56	0.04	0.6	0	4.59	3.55	0.67

表3 各堆積土およびアプライトの鉱物組成(wt%)

試料名	長石	K長石	Na長石	Ca長石	珪石	粘土	その他
① 一本松	46.1	29.6	14.4	2.2	49.2	3	1.6
② 雲井	45.2	29.3	15.1	0.8	50.2	3.2	1.5
③ 黄瀬	46.2	29.5	14.3	2.4	49.1	2.9	1.8
④ 大鳥居	43.2	27.1	14	2.1	52.2	3.3	1.3
*大鳥居(H10)	45.9	27.4	16.2	2.3	47.8	4.8	1.5
畑長石(A-2)	61.1	27.4	31.5	2.2	35.1	2.9	0.9
三雲長石	60.1	27.1	30	3	36.4	2.3	1.1

比較の結果、鉱物組成についてはほぼ同様の成分（石英、長石など）から構成されているものの、珪石の割合が通常の畑長石（信楽産アプライト）や三雲長石より約 15wt%多く含まれ、長石の割合がその分少なくなっている。また、化学組成については、Na<sub>2</sub>O が少なく、鉄分が若干多く含まれるものの三雲長石のうち低品位のものと同程度である。どのサンプルについても比較的ばらつきは少なくほぼ同様の特徴を示し、安定していることがわかる。

### 3 中空陶器ブロックによる 水質浄化試験について

平成11年度に信楽町内タイル製造業者において、表4の調合割合で約3m<sup>3</sup>の試作した陶器ブロック（押し出し成形中空ブロック形状：約90×195×50mm・上下面スクラッチ：焼成温度：1200℃）について、水路試験を行った。

表4 陶器ブロック調合割合

原料名	調合割合(重量比)
大戸川堆積土(1680μm)	50
三郷山蛙目粘土(1000μm)	43
ベントナイト(SB)	7

ベントナイト(SB)：米国ワシントン州産、備豊順洋行、スーパーベント

#### 3.1 浄化性能評価

水質の浄化性能の評価は、近畿技術事務所の大型水路を使用し、図2、3に示すような縦横交互と並列配置の2種類と他素材との組み合わせについて、各番号のサンプリング場所で測定を行った。その除去率を図6、7および表5、7に、測定値を表6、8-1、8-2に示す。

評価の結果、除去性能については、全体的に接触による若干の効果は確認できるものの顕著なものではなかった。配置方法については、やはり縦横交互配置し

た方が、多くの接触効果が得られた。図4、5の写真から見て、表面に生物膜の生成が確認できた。

また、ブロック表面のスクラッチ処理や中空形状にもある程度の効果が観られるが、やはりもう少し焼成温度を下げて気孔率を上げたり接触面積を多くした方が浄化効果は向上するものと考えられる。しかし、景観材料・建築材料を組み合わせる場合、この試料の形状は有効な活用方法と考えられ、実験後には実験施設内のビオトープの景観資材としての利用を予定している。

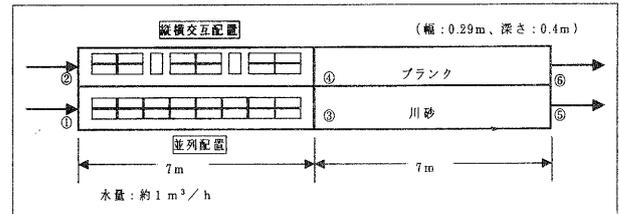


図2 大型実験水路概要：(1) ブロック縦横交互と並列配置

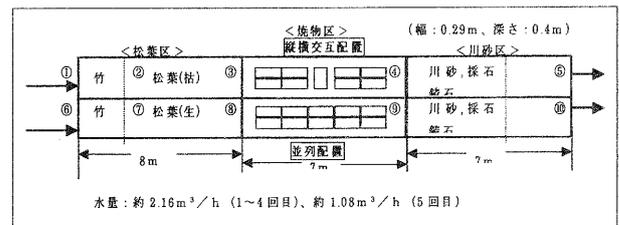


図3 大型実験水路概要：(2) ブロック縦横交互と並列配置およびその他の素材との組み合わせ



図4 実験水路敷設状態

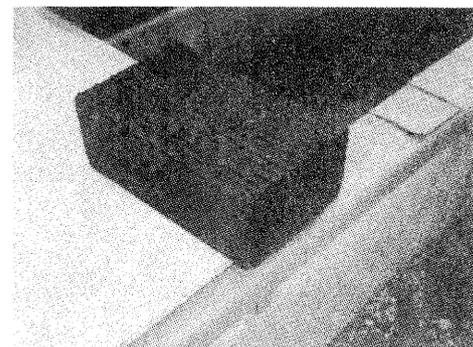
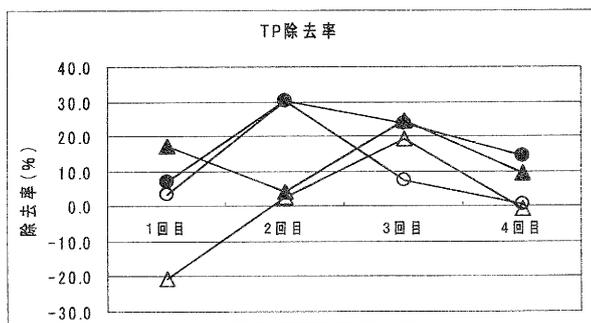
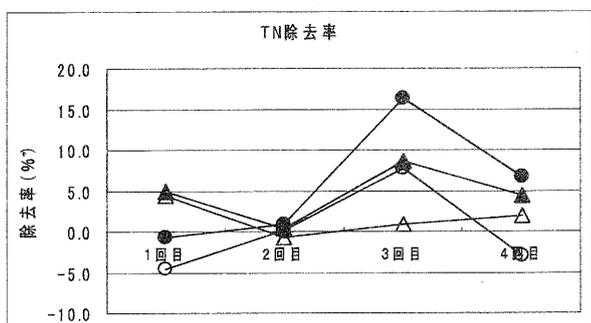
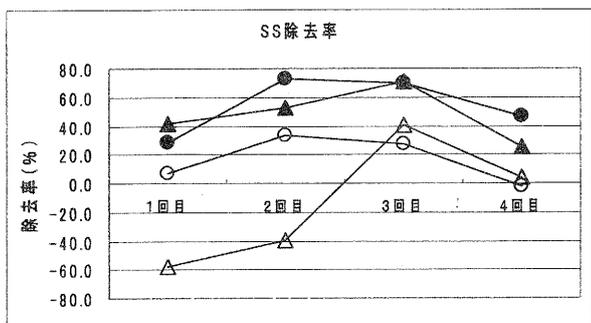


図5 試験中のブロック表面



▲ 1~5 ● 2~6 △ 1~3 ○ 2~4

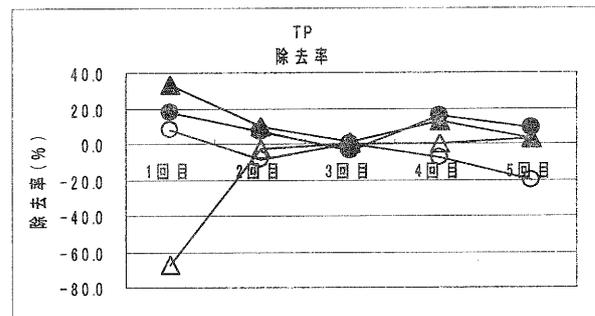
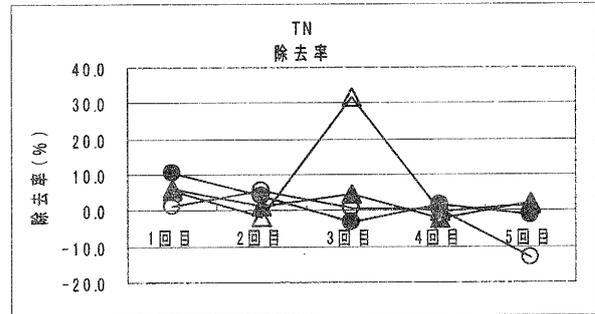
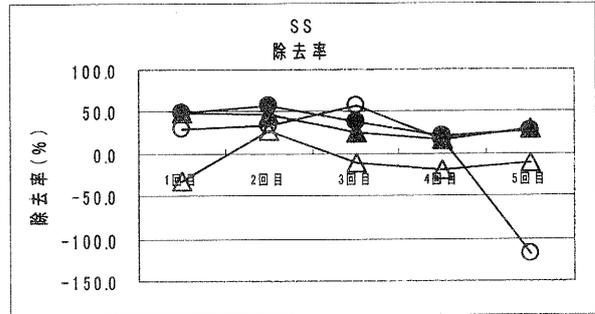
図6 (1) の各サンプリング場所間の除去率

表5 (1) の各サンプリング場所間の除去率

(%)	No.	1回目	2回目	3回目	4回目
COD	1~5	17.5	9.1	23.1	10.3
	2~6	0.9	26.1	22.5	18.0
	1~3	-28.0	-5.0	14.7	-1.8
	2~4	-0.7	9.0	9.9	-0.1
BOD	3~5	35.6	13.4	9.9	11.8
	4~6	1.6	18.8	14.0	18.1
	1~5	16.7	8.3	19.4	-4.3
	2~6	6.7	26.2	15.6	16.0
BOD(D)	1~3	-31.5	-22.2	0.0	-17.4
	2~4	-2.2	9.5	0.0	0.0
	3~5	36.6	25.0	19.4	11.1
	4~6	8.7	18.4	15.6	16.0
SS	1~5	-20.0	0.0	-7.7	-27.3
	2~6	6.3	13.3	0.0	-40.0
	1~3	-13.3	-7.7	0.0	-27.3
	2~4	12.5	13.3	0.0	-20.0
NH4-N	3~5	-5.9	7.1	-7.7	0.0
	4~6	-7.1	0.0	0.0	-16.7
	1~5	41.0	52.6	71.0	25.5
	2~6	28.3	72.9	70.1	46.4
NO2-N	1~3	-57.5	-39.3	40.7	3.7
	2~4	7.1	33.2	26.9	-1.7
	3~5	62.6	66.0	51.2	22.6
	4~6	22.8	59.4	59.0	47.3
NO3-N	1~5	-2.7	17.0	13.3	0.0
	2~6	-13.0	12.8	8.3	2.9
	1~3	-2.7	21.2	18.3	0.0
	2~4	-7.2	20.3	-4.2	0.0
TN	3~5	0.0	-5.3	-6.1	0.0
	4~6	-5.4	-9.4	12.0	2.9
	1~5	-11.1	-3.4	-16.0	-5.9
	2~6	10.0	-10.0	-16.0	-13.3
PO4-P	1~3	-11.1	3.4	-16.0	0.0
	2~4	10.0	-36.7	-16.0	-6.7
	3~5	0.0	-7.1	0.0	-5.9
	4~6	0.0	19.5	0.0	-6.3
TP	1~5	8.8	3.4	12.1	3.5
	2~6	0.9	6.8	9.3	8.1
	1~3	5.5	8.0	12.7	0.8
	2~4	5.5	9.3	4.6	2.4
COD	3~5	3.5	-5.0	-0.6	2.7
	4~6	-4.8	-2.7	4.8	5.9
	1~5	5.0	0.3	8.6	4.3
	2~6	-0.6	0.8	16.3	6.6
BOD	1~3	4.3	-0.8	0.9	1.9
	2~4	-4.6	0.2	7.7	-3.0
	3~5	0.7	1.1	7.7	2.5
	4~6	3.8	0.6	9.3	9.3
SS	1~5	11.8	17.0	15.7	2.3
	2~6	18.6	18.6	16.7	8.0
	1~3	6.5	30.9	10.4	-0.8
	2~4	7.0	18.0	7.2	2.9
NH4-N	3~5	5.7	-20.0	5.8	3.1
	4~6	12.5	0.7	10.2	5.2
	1~5	17.1	4.2	24.4	9.6
	2~6	7.1	30.2	23.6	14.2
NO2-N	1~3	-20.5	2.6	19.4	-0.7
	2~4	3.6	30.2	7.6	0.6
	3~5	31.2	1.6	6.2	10.2
	4~6	3.7	0.0	17.2	13.6

表6 (1) の各サンプリング場所の測定値

(1)	No.	流量 m <sup>3</sup> /h	水温 °C	pH	DO mg/l	COD mg/l	BOD mg/l	BOD(D) mg/l
1回目	1	1.03	29.8	7.1	7.5	7.0	5.4	1.5
12.8.15	2	1.03	29.8	7.1	7.7	6.5	4.5	1.6
34.8°C	3	1.03	29.9	7.2	7.0	9.0	7.1	1.7
噴れ	4	1.03	30.0	7.1	7.2	6.6	4.6	1.4
	5	1.03	30.2	7.2	7.1	5.8	4.5	1.8
	6	1.03	30.1	7.2	7.3	6.5	4.2	1.5
2回目	1	0.95	29.8	7.3	7.3	6.4	3.6	1.3
12.8.23	2	0.95	29.6	7.3	7.0	7.8	4.2	1.5
32.9°C	3	0.95	28.9	7.3	7.0	6.7	4.4	1.4
噴れ	4	0.95	28.8	7.3	5.3	7.1	3.8	1.3
	5	0.95	28.9	7.3	6.8	5.8	3.3	1.3
	6	0.95	29.2	7.3	6.0	5.8	3.1	1.3
3回目	1	1.03	28.2	7.5	7.3	7.7	3.1	1.3
12.8.30	2	1.03	28.0	7.5	7.7	7.5	3.2	1.2
31.6°C	3	1.03	28.2	7.5	7.4	6.5	3.1	1.3
噴れ	4	1.03	28.0	7.5	7.7	6.7	3.2	1.2
	5	1.03	27.9	7.5	6.3	5.9	2.5	1.4
	6	1.03	27.9	7.6	6.9	5.8	2.7	1.2
4回目	1	0.97	26.8	7.5	7.6	5.0	2.3	1.1
12.9.6	2	1.03	27.0	7.5	7.7	5.6	2.5	1.0
26.2°C	3	0.97	26.7	7.5	7.4	5.1	2.7	1.4
噴れ	4	1.03	26.8	7.5	7.9	5.6	2.5	1.2
	5	0.97	27.7	7.5	7.8	4.5	2.4	1.4
	6	1.03	27.6	7.5	7.5	4.6	2.1	1.4
(1)	No.	SS mg/l	IH4-102- mg/l	NO3-N mg/l	TN mg/l	PO4-P mg/l	TP mg/l	
1回目	1	13.4	0.73	0.09	5.43	6.26	0.74	0.94
12.8.15	2	9.9	0.69	0.10	5.50	6.30	0.69	0.90
34.8°C	3	21.1	0.75	0.10	5.13	5.99	0.70	1.13
噴れ	4	9.2	0.74	0.09	5.20	6.59	0.64	0.86
	5	7.9	0.75	0.10	4.95	5.95	0.66	0.78
	6	7.1	0.78	0.09	5.45	6.34	0.56	0.83
2回目	1	5.8	0.62	0.23	5.18	8.31	1.50	1.52
12.8.23	2	12.4	0.59	0.24	5.18	8.75	1.38	1.62
32.9°C	3	8.0	0.49	0.22	4.76	8.38	1.04	1.48
噴れ	4	8.3	0.47	0.33	4.70	8.74	1.13	1.13
	5	2.7	0.51	0.24	5.00	8.29	1.25	1.46
	6	3.4	0.51	0.26	4.82	8.68	1.12	1.13
3回目	1	12.2	0.48	0.20	4.44	6.06	1.07	1.28
12.8.30	2	13.4	0.38	0.20	4.35	6.42	1.10	1.26
31.6°C	3	7.2	0.39	0.23	3.88	6.01	0.96	1.03
噴れ	4	9.8	0.40	0.23	4.14	5.93	1.02	1.16
	5	3.5	0.42	0.23	3.90	5.54	0.90	0.97
	6	4.0	0.35	0.23	3.94	5.38	0.92	0.96
4回目	1	5.4	0.30	0.14	7.04	9.47	1.04	1.17
12.9.6	2	7.8	0.27	0.12	7.46	9.89	1.10	1.24
26.2°C	3	5.2	0.30	0.14	6.98	9.30	1.05	1.18
噴れ	4	8.0	0.27	0.13	7.29	10.18	1.07	1.23
	5	4.0	0.30	0.14	6.79	9.06	1.02	1.06
	6	4.2	0.26	0.14	6.86	9.23	1.02	1.06



● 1~5 ○ 3~4 ▲ 6~10 △ 8~9

図7 (2) の各サンプリング場所間の除去率

表7 (2) の各サンプリング場所間の除去率

(%)	No.	1回目	2回目	3回目	4回目	5回目
COD	1~5	27.1	5.5	3.7	4.4	7.1
	1~2					
	2~3					
	3~4					
	4~5					
	6~10	27.3	6.2	2.3	3.4	5.3
	6~7					
	7~8					
	8~9					
	9~10					
COD(D)	1~5	-0.4	-13.2	-1.8	-4.1	-7.5
	1~2	-8.6	-13.3	-0.2	-4.8	0.0
	2~3	20.3	2.9	-0.1	-0.7	-1.6
	3~4	-4.4	1.1	2.1	3.8	0.6
	4~5	-11.3	-4.1	-3.8	-2.7	-6.4
	6~10	-4.7	6.7	-2.8	3.9	-5.2
	6~7	-7.2	-7.2	-7.2	-1.1	-5.8
	7~8	2.2	6.8	6.2	4.2	-0.8
	8~9	2.5	-1.2	-4.2	-2.9	-0.1
	9~10	-2.4	7.8	1.8	3.6	1.4
BOD	1~5	35.6	0.8	36.8	-8.3	-165.1
	1~2					
	2~3					
	3~4					
	4~5					
	6~10	23.7	15.2	28.8	22.1	-64.4
	6~7					
	7~8					
	8~9					
	9~10					
BOD(D)	1~5	7.9	-30.6	15.5	0.6	-90.0
	1~2	-7.6	-40.7	-7.9	-17.9	-15.2
	2~3	-4.8	13.3	9.1	13.3	-31.9
	3~4	9.7	0.6	0.0	-4.9	-17.0
	4~5	3.7	-7.7	13.8	7.3	-6.9
	6~10	12.5	30.2	32.5	32.4	-56.7
	6~7	3.4	22.6	2.5	16.3	-16.8
	7~8	-10.2	-6.7	6.0	46.3	-37.6
	8~9	-2.5	10.1	8.9	-86.1	-10.4
	9~10	19.9	6.0	19.1	19.3	11.7
SS	1~5	49.7	56.7	37.8	20.6	28.3
	1~2	-42.7	-33.3	18.7	-2.9	-2.7
	2~3	33.8	10.0	-36.5	-5.1	-9.8
	3~4	28.8	34.3	56.4	15.9	-117.5
	4~5	25.2	45.1	-27.3	12.6	70.8
	6~10	48.7	47.1	24.3	16.3	29.4
	6~7	5.4	-62.1	13.6	-13.9	-19.2
	7~8	23.4	46.8	3.4	15.7	28.8
	8~9	-32.0	26.7	-10.5	-20.6	-11.5
	9~10	46.4	16.4	17.9	27.8	25.4
NH4-N	1~5	21.0	25.4	8.2	29.5	9.2
	1~2	-32.1	-3.0	-0.4	12.9	4.9
	2~3	-10.3	2.9	0.0	2.5	-3.6
	3~4	19.5	19.4	7.4	14.4	24.4
	4~5	32.6	7.4	1.3	3.0	-21.9
	6~10	3.8	23.7	8.9	16.5	-11.2
	6~7	-23.8	-14.8	0.0	1.7	-17.9
	7~8	5.1	19.4	-1.6	0.0	27.8
	8~9	5.3	13.6	9.2	12.6	-6.1
	9~10	13.5	4.6	1.3	2.9	-23.1
NO2-N	1~5	3.7	4.3	-58.3	-6.1	4.0
	1~2	-3.7	-1.4	0.0	-2.0	4.0
	2~3	0.0	-1.4	-8.3	-4.0	0.0
	3~4	0.0	8.5	-15.4	0.0	-0.9
	4~5	7.7	-1.5	-26.7	0.0	6.1
	6~10	0.0	8.5	-48.0	-12.2	7.3
	6~7	3.6	-1.4	0.0	0.0	3.8
	7~8	-7.4	1.4	-4.0	-10.2	0.9
	8~9	0.0	8.5	-15.4	1.9	0.0
	9~10	3.4	0.0	-23.3	-3.8	2.7
NO3-N	1~5	2.6	0.1	-23.5	-2.5	-52.3
	1~2	-2.3	-1.0	-4.3	-0.7	-1.0
	2~3	1.6	1.0	1.0	0.2	2.1
	3~4	-0.7	0.2	-13.5	-1.4	-27.5

表8-1 (2) の各サンプリング場所の測定値

(2)	No.	流量	水温	pH	DO	COD	COD(D)	BOD	BOD(D)
		m <sup>3</sup> /h	°C		mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
1回目	1	2.16	16.6	7.5	8.6	4.2	2.8	3.1	1.4
	2	2.16	16.3	7.4	8.6		3.0		1.5
	3	2.16	16.4	7.3	8.3		2.4		1.5
	4	2.16	18.2	7.4	8.0		2.5		1.4
	5	2.16	16.2	7.3	7.8	3.1	2.8	2.0	1.3
	6	2.16	16.6	7.3	8.6	4.3	2.7	3.1	1.5
	7	2.16	16.5	7.4	8.5		2.9		1.5
	8	2.16	16.4	7.4	8.4		2.9		1.6
	9	2.16	18.3	7.4	8.0		2.8		1.7
	10	2.16	16.2	7.4	7.7	3.2	2.9	2.4	1.3
2回目	1	2.16	14.3	7.5	9.2	4.2	3.2	1.4	1.0
	2	2.16	14.3	7.5	9.4		3.7		1.4
	3	2.16	14.7	7.5	9.2		3.6		1.2
	4	2.16	14.5	7.5	8.9		3.5		1.2
	5	2.16	14.2	7.5	8.6	4.0	3.7	1.4	1.3
	6	2.16	14.4	7.5	9.3	4.2	3.6	1.4	1.5
	7	2.16	14.3	7.5	9.1		3.9		1.2
	8	2.16	14.5	7.6	9.4		3.6		1.2
	9	2.16	14.5	7.5	8.9		3.6		1.1
	10	2.16	14.1	7.6	8.5	4.0	3.4	1.2	1.0
3回目	1	2.16	14.5	7.4	8.3	3.6	3.3	2.5	1.2
	2	2.16	13.8	7.4	8.3		3.3		1.3
	3	2.16	14.0	7.4	8.0		3.3		1.1
	4	2.16	13.8	7.4	7.5		3.2		1.1
	5	2.16	13.0	7.3	6.7	3.5	3.3	1.6	1.0
	6	2.16	14.5	7.4	8.1	3.7	3.1	2.1	1.3
	7	2.16	14.0	7.3	8.1		3.3		1.3
	8	2.16	14.1	7.4	7.9		3.1		1.2
	9	2.16	13.7	7.3	7.0		3.3		1.1
	10	2.16	13.2	7.4	6.5	3.6	3.2	1.5	0.9
4回目	1	2.16	10.4	7.5	5.5	5.2	4.0	2.5	1.3
	2	2.16	10.2	7.5	5.6		4.1		1.6
	3	2.16	10.2	7.5	5.3		4.2		1.4
	4	2.16	10.2	7.5	5.2		4.0		1.4
	5	2.16	10.0	7.5	5.0	5.0	4.1	2.7	1.3
	6	2.16	10.4	7.6	8.5	5.2	4.1	3.2	1.7
	7	2.16	10.2	7.5	5.6		4.1		1.4
	8	2.16	10.3	7.5	5.5		4.0		0.7
	9	2.16	10.3	7.5	5.1		4.1		1.4
	10	2.16	10.1	7.4	4.8	5.0	3.9	2.5	1.1
5回目	1	1.08	12.9	7.5	5.0	7.3	5.6	1.9	1.1
	2	1.08	13.0	7.6	5.0		5.6		1.3
	3	1.08	13.0	7.6	4.8		5.7		1.7
	4	1.08	12.8	7.6	3.9		5.6		2.0
	5	1.08	12.6	7.5	3.5	6.8	6.0	5.1	2.2
	6	1.08	12.9	7.6	4.9	7.2	5.4	3.2	1.2
	7	1.08	13.0	7.7	5.0		5.7		1.4
	8	1.08	13.0	7.6	4.7		5.8		1.9
	9	1.08	12.9	7.6	3.6		5.8		2.1
	10	1.08	12.8	7.5	3.4	6.8	5.7	5.3	1.9

表8-2 (2)の各サンプリング場所の測定値

(2)	No.	SS	4H-102	NO3-N	TN	PO4-P	TP	
		mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	
	1	8.3	0.65	0.03	4.85	5.90	0.37	0.49
1回目	2	11.8	0.86	0.03	4.98	5.85	0.38	0.49
H12.11.21	3	7.8	0.94	0.03	4.88	5.86	0.36	0.53
	4	5.6	0.76	0.03	4.91	5.79	0.38	0.49
	5	4.1	0.51	0.03	4.72	5.29	0.33	0.40
	6	8.8	0.64	0.03	5.05	5.73	0.37	0.56
	7	8.4	0.79	0.03	5.00	5.86	0.37	0.46
	8	6.4	0.75	0.03	4.94	5.77	0.36	0.42
	9	8.5	0.71	0.03	4.71	5.45	0.35	0.70
	10	4.5	0.62	0.03	4.69	5.37	0.34	0.38
	1	2.2	0.13	0.07	8.89	9.48	0.56	0.56
2回目	2	3.0	0.14	0.07	8.98	9.33	0.56	0.62
H12.11.28	3	2.7	0.13	0.07	8.89	9.56	0.54	0.54
	4	1.8	0.11	0.07	8.87	9.04	0.58	0.58
	5	1.0	0.10	0.07	8.88	9.07	0.51	0.52
	6	2.2	0.14	0.07	9.15	9.37	0.56	0.57
	7	3.5	0.16	0.07	9.08	9.58	0.58	0.65
	8	1.9	0.13	0.07	9.03	9.26	0.52	0.54
	9	1.4	0.11	0.07	9.02	9.43	0.54	0.55
	10	1.1	0.10	0.07	8.91	9.26	0.51	0.51
	1	2.3	2.06	0.19	1.50	4.17	0.59	0.59
3回目	2	1.8	2.06	0.19	1.56	4.46	0.60	0.62
H12.12.5	3	2.5	2.06	0.21	1.54	4.44	0.59	0.62
	4	1.1	1.91	0.24	1.75	4.42	0.59	0.62
	5	1.4	1.89	0.30	1.85	4.30	0.60	0.62
	6	2.6	2.06	0.20	1.58	4.47	0.59	0.62
	7	2.2	2.06	0.20	1.59	4.07	0.59	0.59
	8	2.1	2.09	0.21	1.86	6.13	0.59	0.60
	9	2.4	1.90	0.24	1.84	4.19	0.60	0.60
	10	2.0	1.87	0.30	1.88	4.26	0.59	0.61
	1	5.2	0.70	0.25	6.15	7.67	0.48	0.56
4回目	2	5.4	0.61	0.25	6.19	7.57	0.49	0.56
H12.12.13	3	5.6	0.59	0.26	6.17	7.77	0.48	0.53
	4	4.8	0.51	0.26	6.26	7.77	0.44	0.57
	5	4.2	0.49	0.26	6.30	7.53	0.45	0.48
	6	5.0	0.61	0.25	6.09	7.62	0.48	0.55
	7	5.8	0.60	0.25	6.06	7.82	0.49	0.56
	8	4.9	0.60	0.27	6.12	7.89	0.48	0.53
	9	5.9	0.52	0.27	6.21	7.90	0.44	0.53
	10	4.2	0.51	0.28	6.20	7.80	0.43	0.48
	1	6.5	4.88	1.14	1.44	8.21	1.14	1.28
5回目	2	6.6	4.64	1.14	1.45	8.13	1.14	1.26
H12.12.20	3	7.3	4.80	1.15	1.42	8.40	1.15	1.23
	4	15.8	3.63	1.18	1.81	9.49	1.16	1.48
	5	4.6	4.43	1.09	2.19	8.30	1.09	1.14
	6	6.1	4.02	1.17	1.42	8.09	1.17	1.20
	7	7.3	4.74	1.13	1.48	8.47	1.13	1.24
	8	5.2	3.42	1.12	1.55	8.27	1.12	1.19
	9	5.8	3.63	1.12	1.96	8.14	1.12	1.15
	10	4.3	4.47	1.09	2.28	7.92	1.09	1.16

#### 4 水質浄化用光触媒二酸化チタン担体への利用について

近年、二酸化チタンの光触媒機能による浄化作用が見直され、その製品化が各方面で行われている。ここでは、堆積土を利用し無機の発泡中空体を作り、その表面に二酸化チタンを焼成処理することによる固定化について検討した。水の上を浮遊させることで二酸化チタンの光触媒機能が効率良く働く条件である紫外線が多く照射されることと水分が存在する状態を作ることが可能であると考えられる。

##### 4.1 担体用発泡浮遊体の作成

発泡中空体の作り方としては、炭化珪素粉末を添加し、それを高温で分解発泡させる方法を検討した。予備試験として表9に示す調合割合で棒状(φ10×100mm)の試料を作成、焼成し、物性を測定した。

また今年度は水質浄化および一般陶器資材用のため、約6t採取した④大鳥居の堆積土について、表10の割合で信楽陶器工業協同組合の図8の5tトロンミルで24時間混合粉碎し、図9のフィルタープレス脱水後、乾燥、図10の混練機で図11の練土にした。

(以下：工組堆積練土とする)ここで発生した課題としては、通常の練土と違いフィルタープレス脱水での工程では非常に脱水性が悪く充分水分が抜けなかったため、乾燥を必要とした。これは粘土(蛙目・木節)原料を使用していないためと可塑性原料として使用したベントナイトの量も少量であったためと考えられる、今後は粘土原料の添加や乾式粉碎による混合などの検討が必要である。

表9 担体用発泡浮遊体の調合割合および物性(予備試験)

統一番号	堆積土(豊井)	ベントナイト	炭化珪素	石灰石
(トロンミル24H-PAC)	(ニュー標高)	(GC#4000)	(LP300)	
N-11-①	90	10	0.5	2
N-11-②	"	"	"	5
N-11-③	"	"	"	8
N-11-④	90	10	1	2
N-11-⑤	"	"	"	5
N-11-⑥	"	"	"	8

統一番号	吸水率(%)			かさ比重			3点曲げ強さ(MPa)		
	1150℃	1200℃	1250℃	1150℃	1200℃	1250℃	1150℃	1200℃	1250℃
N-11-①	3.4	2.7	2.1	1.01	0.78	0.67	17.88	10.38	7.83
N-11-②	3.1	3.0	-	0.64	0.56	-	8.15	4.86	-
N-11-③	3.9	6.0	-	0.59	0.48	-	8.36	4.09	-
N-11-④	3.5	2.1	2.4	1.08	0.83	0.72	21.65	11.73	8.65
N-11-⑤	3.0	3.3	-	0.72	0.57	-	10.04	5.21	-
N-11-⑥	4.8	11.1	-	0.64	0.64	-	8.04	4.23	-

表10 工組堆積練土の調合割合

原料名	調合割合(重量比)
大戸川堆積土	90
ベントナイト(SB)	10

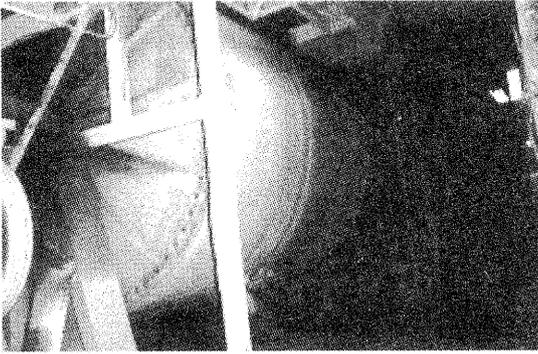


図8 トロンミル (5 t)

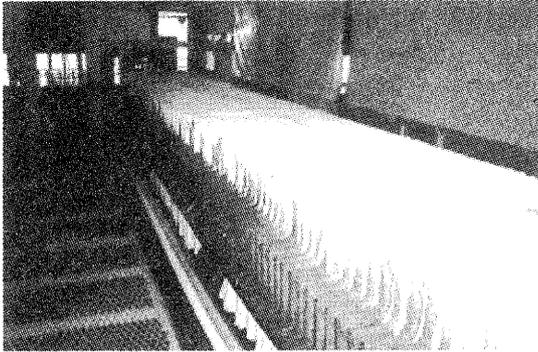


図9 フィルタープレス

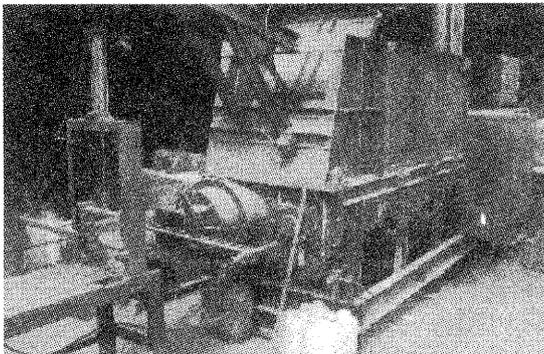


図10 混練機



図11 工組堆積練土

ここで調整した工組堆積練土を使用し、二酸化チタンによる水質浄化資材の担体用発泡浮遊体としてN-11-②の調合を参考に表11の調合割合で図12の混練機で充分混練し、図13の製丸機で粒状(約φ1cm)の成形体とプレス成形機にて板状(約20×20×0.5cm)の成形体を作成し、10kw電気炉1290℃で焼成を行った。

表11 担体用発泡浮遊体の調合割合

原料名	調合割合(重量比)
工組堆積練土	90
炭化珪素(#800)	0.5
石灰石(LP300)	5



図12 混練機(ラクネール)

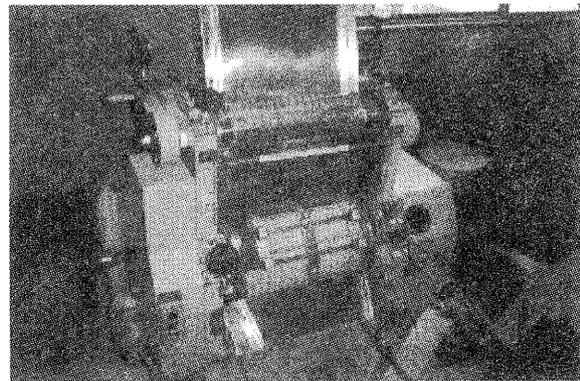


図13 製丸機

ここでは炭化珪素粉末の粒度を#4000から#800に変更したこと、工組堆積練土の平均粒径が25.8μmであり、予備試験で使用した堆積土粉末の平均粒径:9.2μmより粗いため、発泡状態が不十分であった。そのため、追加試験として表12の調合および物性値で再度、発泡状態などを確認した。その結果、炭化珪素粉末粒度の影響が大きいことがわかった。

表 1 2 発泡中空体の調合割合および物性値  
(追加試験)

統一番号	堆積土(雲井)		工組堆積土		石灰石	炭化珪素	炭化珪素
	(HN24H・PAC)	(スパーボンド)	(LP300)	(#800)	(#4000)		
N-11-②A	90	10	—	5	0.5	—	—
N-11-②B	—	—	100	5	0.5	—	—
N-11-②C	—	—	100	5	—	0.5	—
N-11-②D	—	—	100	8	0.5	—	—
N-11-②E	—	—	100	5	1	—	—

統一番号	24時間吸水率(%)			かさ比重			3点曲げ強さ(MPa)		
	1200℃	1250℃	1300℃	1200℃	1250℃	1300℃	1200℃	1250℃	1300℃
N-11-②A	0.8	1.8	5.1	1.20	0.90	0.70	21.93	13.26	10.29
N-11-②B	8.7	12.1	15.5	1.19	0.94	0.79	10.05	7.15	6.58
N-11-②C	14.8	17.7	19.6	0.82	0.70	0.61	5.59	4.74	4.27
N-11-②D	12.6	15.8	16.8	0.91	0.78	0.66	7.14	6.91	7.32
N-11-②E	10.7	14.1	14.9	1.07	0.86	0.71	8.55	6.41	5.43

#### 4.2 光触媒二酸化チタンの表面処理

ここでは二酸化チタンを中空発泡体の表面に固定化させる方法として、市販のチタン微粉末およびチタンゾルを組合わせて焼き付けを行った。二酸化チタンについては、低温側のアナターゼ型結晶構造の方がルチール型に比べて光触媒性能は高いとされている。ここで使用したチタン粉末についても、図 1 4 のように約 850℃前後で転移しているため、800℃で焼き付け処理を行った。

4.1 で作成した担体用発泡浮遊体の表面にチタン微粉末とチタンゾルの 2:3 (重量比) 混合物を約 5mg/cm<sup>2</sup> 塗布し、800℃で焼成し、図 1 5 の試料とした。

\*二酸化チタン微粉末：富士チタン㈱、TAF-520D

\*チタンゾル：富士チタン㈱、DC-Ti

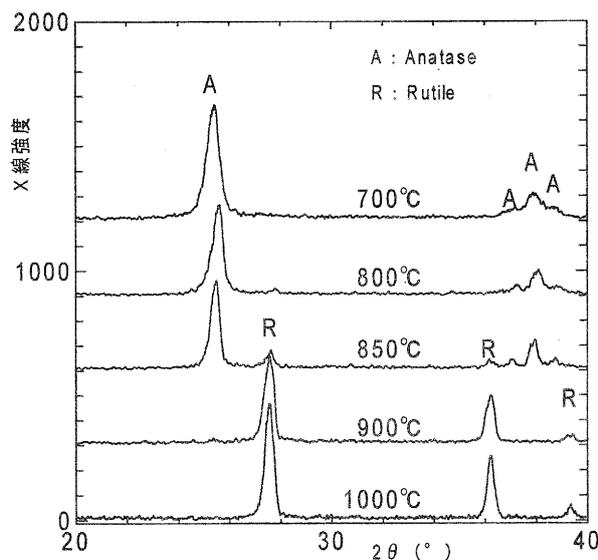


図 1 4 二酸化チタンの加熱による結晶構造の変化

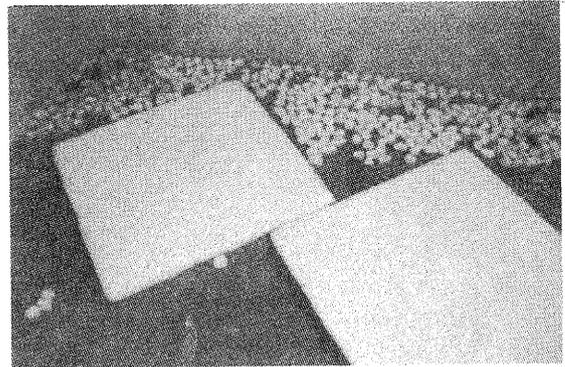


図 1 5 球状(約φ 1cm) および板状(約 20 × 20 × 1cm) 試料

また予備評価として、約 10ppm メチレンブルー溶液 200ml に担体用発泡浮遊体のみのもものと表面に二酸化チタンをコートしたものに、10W のブラックライトを照射し、退色の度合いを比較観察した。その結果を図 1 6、1 7 に示す。

図 1 6 のように表面に吸着したメチレンブルーが紫外線に当たっている浮遊表面から分解脱色が起こっている。また、図 1 7 については、対象溶液に対する浄化資材の量的な違いについて、明確な差があった。効果については比表面積や紫外線照射量などの相関があり、絶対的な定量評価は難しいものと考えられる。

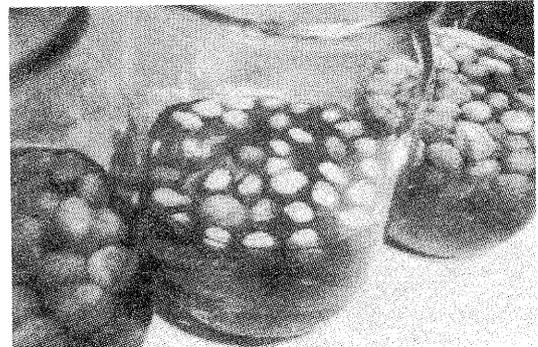


図 1 4 二酸化チタン発泡浮遊体の浮遊表面

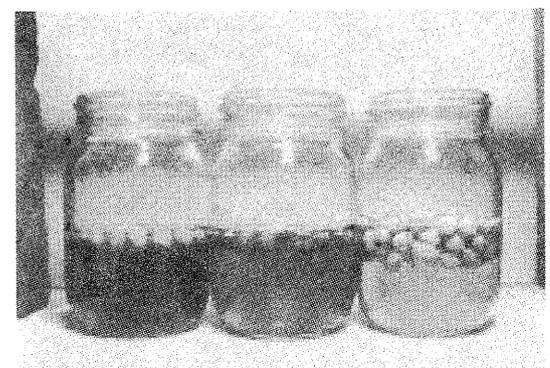


図 1 5 二酸化チタン発泡浮遊体の予備評価 (72 時間後 (左: 表面コート無し 15 g、中: 二酸化チタンコート体 15 g、右: 酸化チタンコート体 45 g))

#### 4.3 浄化性能評価（近畿技術事務所）

球状および板状の試料について、メチレンブルー脱色性能および大和川水系佐保川で採取した河川水の大腸菌郡と糞便性大腸菌郡、揮発性有機化合物（VOC）と農薬成分に対する浄化性能の評価を近畿技術事務所の協力で行った。その結果の一部を示す。

評価方法は、図18に示すようにステンレス製バット（283 × 405 × 93mm）に表13の被試験水を4L（水深：約4cm）と表14の各試料を浸漬させ、平面振とう機にのせたものを屋外で太陽光に照射させて評価した。また、ここでは浮遊型の試料と浮遊しないものとを比較するため開孔寸法10mmのステンレス製の網によってバットの底に固定した。

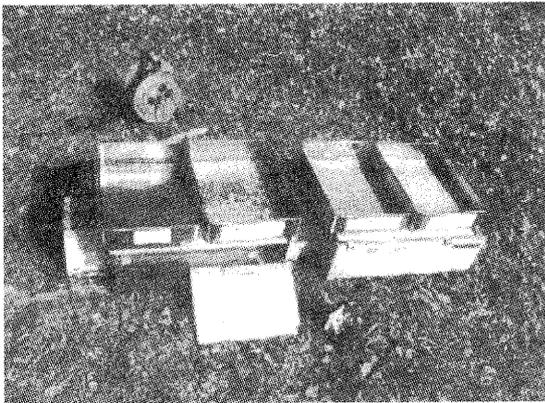


図18 屋外実験例

表13 被試験水の種類と評価項目

被試験水	評価項目
メチレンブルー溶液 (10mg/L)	360~700nm (664nm)
大和川水系佐保川	大腸菌郡 糞便性大腸菌郡
VOCと農薬 (0.1mg/L)	トリクロロエチレン テトラクロロエチレン 四塩化炭素 ジクロロメタン 1,2-ジクロロエタン 1,1,1-トリクロロエタン 1,1,2-トリクロロエタン 1,1-ジクロロエチレン 1,3-ジクロロプロペン チウラム シマジン(CAT) チオベンカルブ ベンゼン

表14 比較評価試料の種類

NO	評価試料	使用量	有効面積
①	堆積土板状発泡体 二酸化チタン表面処理	2枚	0.07m <sup>2</sup>
②	堆積土板状発泡体 表面無処理	2枚	0.07m <sup>2</sup>
③	堆積土粒状発泡体 二酸化チタン表面処理	470ml	0.07m <sup>2</sup>
④	ブランク		
⑤	市販タイル (100×100mm)	6枚	0.06m <sup>2</sup>
⑥	市販タイル M社チタンコート	6枚	0.06m <sup>2</sup>
⑦	Y社ガラスビーズ (φ7mm)	600g	0.20m <sup>2</sup>
⑧	Y社ガラスビーズ M社チタンコート	600g	0.20m <sup>2</sup>

表15 各被試験水の評価結果

NO	評価試料	メチレンブルー溶液 (180分間の吸光度減衰率(Abs))					
		平均照度(Ix)		1回目	2回目	3回目	4回目
		36000	29000	11.10	35.70		
	紫外線強度積算値(mj/cm <sup>2</sup> )						
①	堆積土板状発泡体 二酸化チタン表面処理	-	-	0.69	0.80		
②	堆積土板状発泡体 表面無処理	-	-	0.11	0.20		
③	堆積土粒状発泡体 二酸化チタン表面処理	-	-	0.78	0.92		
④	ブランク	-	-	0.05	0.09		
⑤	市販タイル (100×100mm)	0.14	-	-	-		
⑥	市販タイル M社チタンコート	0.17	-	-	-		
⑦	Y社ガラスビーズ (φ7mm)	-	0.32	-	-		
⑧	Y社ガラスビーズ M社チタンコート	-	0.45	-	-		

NO	評価試料	大腸菌郡	VOCと農薬
		糞便性大腸菌郡	
①	堆積土板状発泡体 二酸化チタン表面処理	効果なし	効果なし
②	堆積土板状発泡体 表面無処理	効果なし	効果なし
③	堆積土粒状発泡体 二酸化チタン表面処理	効果なし	効果なし
④	ブランク	効果なし	効果なし
⑤	市販タイル (100×100mm)	-	-
⑥	市販タイル M社チタンコート	-	-
⑦	Y社ガラスビーズ (φ7mm)	効果なし	効果なし
⑧	Y社ガラスビーズ M社チタンコート	効果なし	効果なし

評価の結果を表15に示す。ここでは基本的分解能を比較するためのメチレンブルーの分解特性について比較試料より優れた減衰効果は確認できたものの、大腸菌郡と糞便性大腸菌郡、揮発性有機化合物（VOC）、農薬成分に対する浄化性能については、今回の実験条件下（太陽光、被試験水濃度など）では気散などにより確認できなかった。

## 5 焼玉による水質浄化資材（1）

### への利用について

昨年度、試作した中空陶器ブロックは、水質浄化資材として、その性能に課題が残る。そこで気孔率を上げるために焼成温度を下げ、その形状についても接触面積を大きくするために粒状とした。製造工程についても信楽町内にも1事業所がある園芸用の焼赤玉を考慮した。ここでの水質浄化の対象としては排水処理における大腸菌除去工程への利用について検討した。また、浄化手段としてはカルシウムイオンによる強アルカリ性と銀イオンによる水質浄化効果を考慮し、ポルトランドセメントの表面コート試料と殺菌効果の認められている市販の銀ゼオライトの添加試料について検討した。

### 5.1 焼玉の作成

先に調整した工組堆積練土を使い、製丸機によって粒状（約φ1cm）に成形、電気炉にて900℃で焼成し、図19の試料とした。ここでの焼成温度については、園芸用焼赤玉のロータリーキルンの焼成温度を参考に決めた。また、表16には、堆積土（黄瀬）を使った比較試料とともに焼成温度とその物性を示す。比較の結果、堆積土のみを使った試料の気孔率は大きくなく、成形性のある程度保った状態で粉殻を添加した試料については大きな気孔率を持った試料であった。しかし、ある程度の強度を上げる場合には、粉殻の添加量を減らす必要がある。全体的に気孔率と強度は反比例の関係にある。

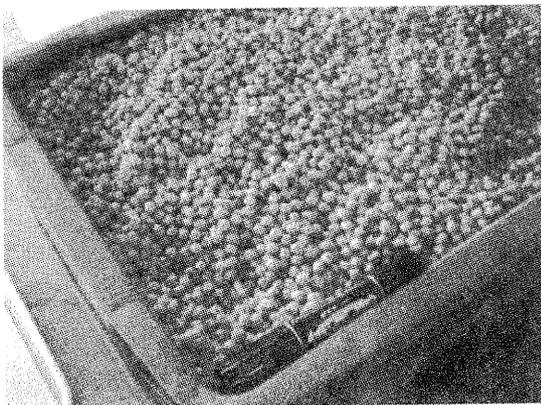


図16 工組堆積練土を使った焼玉

表16 堆積土（黄瀬）および比較試料の物性値

統一番号	堆積土（黄瀬）	琵琶湖底泥	粉殻	ロット土
	（ポゾル粉砕）	（ヘドロ）		（工組）
1	100			
2		100		
3	90		10	
4				100

統一番号	気孔率(%)				24時間吸水率(%)				かさ比重				3日急げ強さ(MPa)			
	700℃	800℃	900℃/1h	1100℃	700℃	800℃	900℃/1h	1100℃	700℃	800℃	900℃/1h	1100℃	700℃	800℃	900℃/1h	1100℃
1	28.7	30.6	28.7	21.9	19.5	20.3	19.1	13.2	1.47	1.51	1.51	1.51	1.66	3.42	5.48	5.10
2	41.4	43.4	43.7	21.8	28.1	29.5	29.9	11.8	1.47	1.47	1.46	1.85	1.78	2.85	2.53	15.23
3	45.9	47.7	46.5	40.3	37.7	39.6	38.5	29.6	1.22	1.21	1.21	1.36	0.95	0.86	1.01	3.15
4	30.4	31.5	31.0	22.4	18.2	18.5	18.3	12.1	1.67	1.71	1.70	1.85	5.04	9.00	10.56	14.68

\*焼成条件：各温度100℃/h 15分保持、900℃/1hについては、1時間で昇温した。

### 5.2 浄化機能の表面処理

従来の試験からのカルシウムイオンによる強アルカリ性とリン酸イオンとの共沈効果を利用するためにポルトランドセメントを焼玉の表面にコートしたものと殺菌効果のある銀ゼオライト添加による浄化効果を検討した。その方法としては、図20のような電動ロクロを改良した攪拌機によって焼玉を攪拌させながら、表17の割合の2種類のセメント泥漿を徐々に流し込み、図21のように焼玉の表面にセメント層を設けた。また、試作品の浄化性能の予備試験として、リン酸二水素カリウムより10ppmのリン酸イオン(PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>)および塩化アンモニウムより5ppmのアンモニウムイオン(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)の混合溶液に対する浄化効果を簡易測定した。その結果を表18に示す。

セメントから溶出するカルシウムイオンによってリン酸イオン濃度は下がるものの処理溶液に対する試料割合やpHによって、その効果は異なる結果であり持続的な浄化より初期段階での効果は期待できるものと考えられる。

表17 焼玉に対するセメント泥漿の混合割合

原料名	S-1		S-2	
ポルトランドセメント	1500	50%	1500	50%
堆積土	1500	50%	1500	50%
水	1800	60%	1800	60%
銀ゼオライト	-	-	60	2%
工組堆積練土	約10L		約10L	
800℃粒状焼成品				

\*銀ゼオライト：㈱シナネンゼオミック製、ゼオミック

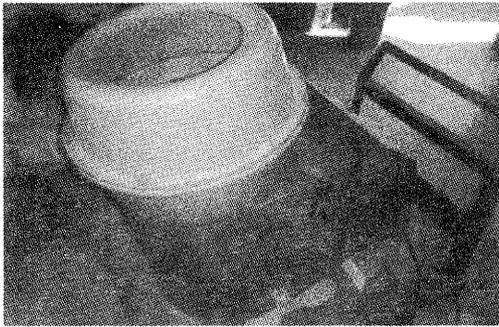


図20 攪拌機

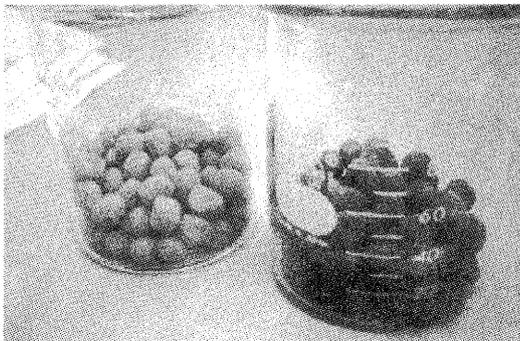


図21 セメントコートした焼玉(左)

表18 リン酸イオンおよびアンモニウムイオン、pHの変化

表面処理	工組堆積練土 なし			工組堆積練土 セメント+堆積土			工組堆積練土 セメント+堆積土			焼赤玉(園芸用) なし		
	4g/溶液200ml	4g/溶液200ml	4g/溶液200ml	4g/溶液200ml	4g/溶液200ml	4g/溶液200ml	4g/溶液200ml	4g/溶液200ml	4g/溶液200ml	4g/溶液200ml	4g/溶液200ml	
経過時間	PO4	NH4	pH	PO4	NH4	pH	PO4	NH4	pH	PO4	NH4	pH
0h	10	5	7	10	5	7	10	5	7	10	5	7
2h	10	5	7	5	5	8.5	10	5	8	10	5	6
6h	10	5	6.5	0.2	5	9	2	5	8.5	10	5	5.5
24h	10	5	6.5	0	5	10	0.5	5	8.5	10	5	5.5

\*すべて濾過:メンブランフィルター(0.2μm) (ppm)

\*簡易測定: 共立理化学研究所、バックテスト

### 5.3 浄化性能評価(近畿技術事務所)

上記銀ゼオライトの添加有無の2種類の試料と比較試料として天然産に近く安価な材料について、大腸菌群と糞便性大腸菌群に対する浄化性能の評価を図22のカラム試験(φ28cm、高45cm)にて行った。その結果を表19に示す。大腸菌群と糞便性大腸菌群に対する浄化性能(殺菌)の有無については、一桁除去率が下がらないと有効性は評価できないとのことである。ここでの除去率の値については、赤玉土(非焼成)以外の優位性は甲乙つけがたいものとなっている。ただし、若干の違いについては、各試料の粒径の違いによる濾過効果によるもので、ここでの評価は設置後約1週間後の比較となっており、ほとんどの試料について表面に生物膜が発生しており、試料自身の効果は現れにくくなっているものと考えられる。

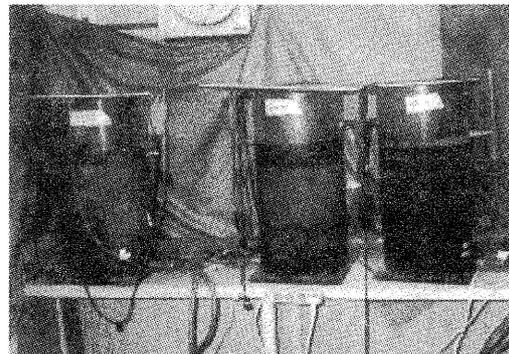


図22 大腸菌など浄化性能カラム試験

表19 各試料の評価結果

評価試料	形状	除去率(%)	
		大腸菌群	糞便性大腸菌群
堆積土焼玉+セメント	10mm	71.5	59.9
堆積土焼玉+セメント+銀	10mm	82.9	69.6
花こう岩	15~20mm	60.7	81.2
碎石	15~20mm	93.6	73.1
川砂	2mm	96.1	37.6
泥炭(有機物)	ピートモス	88.5	81.9
鉄釘	50mm	64	62.2
トルマリン(黒)	5~10mm	94.4	77.6
赤玉土	8mm	-36.4	-161.9
綿の実		76.1	77.1
火山灰ろ材	10~15mm	61.3	29.3

(処理時間:2時間)

## 6 焼玉による水質浄化資材(2)への利用について

平成13年度研究の評価資材として、大戸川の堆積土による浄化資材の検討を行う予定であるため、その製作を行うこととした。

浄化性能の評価方法は、滋賀県琵琶湖湖畔にある琵琶湖・淀川水質浄化共同実験センター(Biyoセンター)の水路型浄化実験施設を使う予定である。

### 6.1 焼玉の製造

ここでも先に調整した工組堆積練土を約2t使用し、信楽町内の園芸用焼赤玉を製造している業者に委託し、図23のようなスクリーンフィーダによって粒状(約φ3cm)に成形し、図24のロータリーキルンにて約900℃で焼成した図25の試料について、バイオリアクターや接触材として検討するものである。

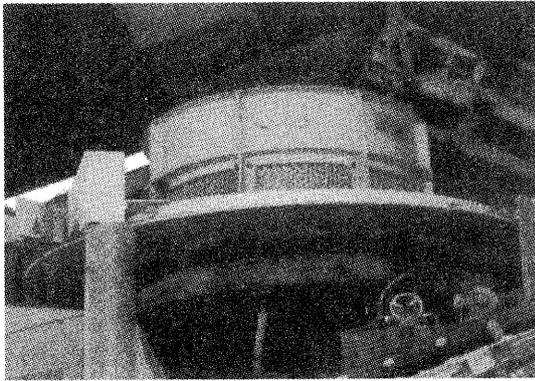


図23 スクリーンフィーダ

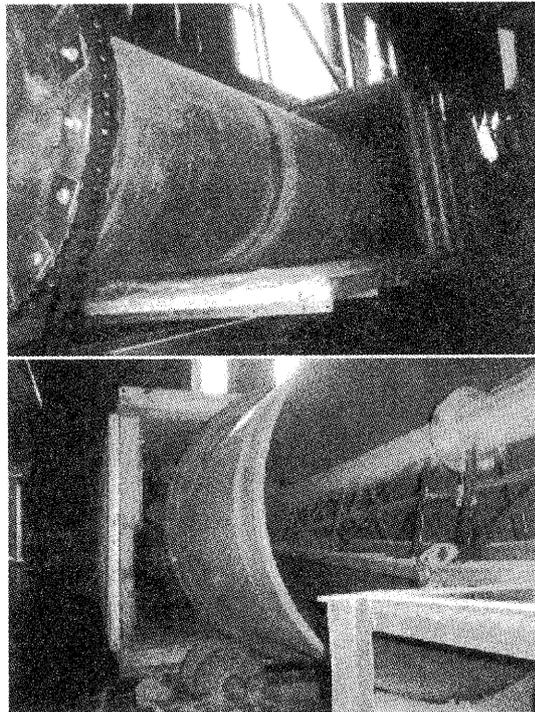


図24 ロータリーキルン（φ約1m、長さ約20m、燃料：重油）（上：入り口付近外側、下：出口付近）



図25 成形・焼成後の焼玉（<φ約3cm）

## 7 泥漿固形鑄込み成形における多孔質水質浄化用資材について

陶器の多孔質化は、主に開気孔としては樹脂ファイラーやバルーン、粉殻などの添加による焼失法、閉気孔としては炭化珪素粉末添加による高温分解発泡法などがある。ここではさらにバイオリアクターを目的に開気孔を形成する方法として、気泡コンクリートに使われるアルミニウム粉末の添加を泥漿固形鑄込み成形について検討した。

### 7.1 調合および物性値

ポルトランドセメントおよびアルミナセメントを固化材としてアルミニウム粉末を添加した調合について検討した。表20に調合割合と焼成後の物性値を示す。そのうち発泡状態の良かったN-13とN-15aについて、強度測定を行った。

その結果、可塑成形を利用した堆積土とベントナイト系の試料よりも強度は低いものの図26のような断面状態を持ち40%以上の気孔率の高い焼成体が出来た。

表16. 泥漿固形鑄込み成形におけるアルミニウム粉末添加の調合割合および物性値

統一番号	堆積土(鑿井)	ベントナイト	ポルトランド	アルミナ	Ca(OH) <sub>2</sub>	Al粉末
	(トロンミル24H)	ニュー種高	セメント	セメント		
N-13(Alなし)	90	10	20	-	-	-
N-13	"	"	20	-	-	1
N-14	90	10	-	-	5	1
N-15(Alなし)	90	10	-	10	-	-
N-15a	"	"	-	10	-	1

統一番号	気孔率(%)			24時間吸水率(%)			かさ比重			3点曲げ強さ(MPa)		
	1100℃	1150℃	1200℃	1100℃	1150℃	1200℃	1100℃	1150℃	1200℃	1100℃	1150℃	1200℃
N-13(Alなし)	35.3	3.3	0.5	23.8	1.5	0.2	1.48	2.2	2.21			
N-13	47.0	4.2	1.1	46.4	2.0	0.5	1.01	2.12	2.17	1.35		
N-14	53.4	6.2	1.3	63.5	3.4	0.7	0.84	1.82	1.98			
N-15(Alなし)	47.4	22.0	7.3	40.0	12.8	3.4	1.19	1.72	2.16		1.18	
N-15a	55.4	44.4	28.5	75.4	44.0	20.7	0.73	1.01	1.38			

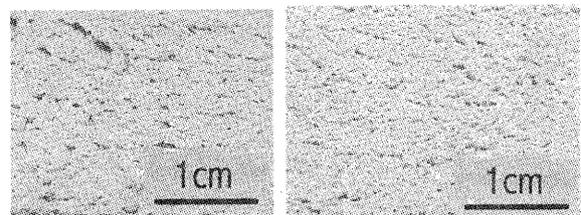


図23 N-13(左)とN-15a(右)の断面状態

## 8 まとめ

### 8.1 堆積土の利用について

堆積土の鉱物組成は、どの採取場所でも石英、長石が主成分であり、その割合も比較的安定している。また、鉄分も 1wt%以下であるため白さを要求しないテラコッタ調製品や有色タイルなどの一部窯業原料としては技術的には利用可能である。しかし、実際には滋賀県南部で産出する良質な珪長石（アプライト）の利用状況や原料価格などを考えた場合、品質的（鉄分、長石分）には劣るものであり、価格によっては窯業関連の用途が可能である。

現在、珪長石（アプライト）の山出し価格は低品位（鉄分：約 0.3～0.5wt%以上）のもので約 800 円/t～（高品位（鉄分：約 0.2wt%以下）：約 3,000 円/t）であり、それ以下の価格が要求される。また、滋賀県南部でのアプライトの産出量は最盛期で約 45 万 t/年、現在では約 20 万 t/年程度で低迷している。

### 8.2 水質浄化資材について

ここで検討した水質の浄化方法およびその手段としては次のようになる。

浄化方法	手段	具体的な方法	
物理的	接触	多孔質化	焼成条件の検討 アルミニウム発泡 焼失物(粉殻)添加
		形状 表面積	中空成形 表面凹凸(スクラッチ)加工 造粒成形
生物的	濾過 吸着	化学反応 金属殺菌	カルシウム系原料 銀
		光触媒	二酸化チタン
化学的	反応 分解		

物理的・生物的な浄化については素材に共通の性質が必要である。多孔質化や表面積を増やすことがそれである。しかし、その評価にはフィールド試験が必要であり、その結果が現れるには時間がかかり、また、対象水路における設置方法など素材以外でも、その効果は変わってくるため素材に対する一定の評価は難しい。

また、化学的浄化については、比較的短期間（初期段階）でその効果が期待できるが、カルシウムなどとの反応や金属イオン（銀など）の殺菌効果による浄化については、沈殿物の回収やその効果が減少することによって、メンテナンスが必要となる。しかし、このうち前者については物理的・生物的浄化と組み合わせることが可能である。後者については、特定の閉鎖系での利用は良いが、溶出イオンの環境への影響が明確でない。化学的浄化の中でも二酸化チタンの光触媒効果

による有機物や細菌類の分解効果については、メンテナンスフリーで有効な手段であるが、現段階では自然環境での浄化性能について十分とは言えない。

ここでは、一般の窯業分野を前提に焼成することで、資材の保形性（成形性）や多孔質化（開気孔・閉気孔）を検討したが、やはりここでも製造コストを考慮する場合、耐候性は劣るものの気泡コンクリート（ALCなど）などのセメント製品など非焼成品での浄化効果の検討が考えられる。ただし、耐候性や吸水性などから閉気孔性の多孔質素材や耐候性の必要な景観材料などについては、焼成品の方が有利であると考えられる。

今後の方向としては、さらに効果的な化学的浄化効果を持ちながらその効果が減衰してきたときには生物的・物理的浄化効果が得られ、後の回収時には何らかの形で利用可能な資材と二酸化チタン光触媒作用の効果的な利用方法（製造・加工など）を検討していく予定である。

## 謝辞

本研究にあたり、ご指導頂きました国土交通省近畿建設局近畿技術事務所 田村くに江氏に対しここに深く感謝いたします。

## 参考文献

- ・横井川正美ら、ゼオライト機能性材料の開発（2）、滋賀県工業技術総合センター研究報告、p 53-60（1994）
- ・横井川正美、アプライトを主体にした加熱発泡セラミックスに関する研究、滋賀県工業技術総合センター研究報告、p 62-65（1997）

# ブラジル RS 州産粘土による製品開発研究

宮代 雅夫\*・高井 隆三\*\*・黄瀬 栄藏\*・横井川 正美\*  
西尾 隆臣\*\*・中島 孝\*・高畑 宏亮\*\*・フェルナント・デ・メロ

Masao Miyadai, Ryuzou Takai, Kise Eizou, Yokoigawa Masami,  
Nisio Takatomi, Nakajima Takashi, Takahata Hiroaki and Fernand de Melo

**要旨** 平成8年から3年間、RS州と同州カンジオッタ地域で石炭採掘に伴って産出する粘土の活用について基礎的な試験を行った。この結果については平成10年度の研究報告書に纏めた。平成12年10月RS州の新知事(オリヴィオ・デ・オリヴェイラ・ドゥートラ氏)が来県され、窯業技術試験場も視察された(10月20日)が、その際締結された共同研究テーマの一つとして、「RS州産粘土による製品開発」がとりあげられた。

平成12年11月にはRS州CRMより粘土及び石炭灰合わせて1トンを空路送付され、12月にはデ・メロ氏が来場、翌年2月まで滞在し研究を行った。これらの原料で坯土調整を行いタイル、陶管、瓦、植木鉢、大物・小物ろくろ製品の試作研究を行ったのでその概要について報告する。

## 1 はじめに

平成9年デ・メロ氏が初来県した時に持ち込まれた粘土は異常に酸性度が高く硫黄分も多かった。今回は現地で硫黄分を定量し、すべてSO<sub>3</sub> 0.5%以下を確認したうえで送付されたものである。

## 2 粘土及び灰の基礎試験

化学分析値及びX線回折結果、熱分析の比較受け入れ原料の基礎試験結果を以下の表に示す。

表1. 基礎試験結果

	pH	持ち込み水分(%)	強熱減量(%)
粘土	6.4	12.5	5.69
灰	10.8	14.9	0.95

蛍光 X 線分析結果は表2に示す。方法は、試料を110℃で乾燥、パノラックと1:1に混合し乾式プレス(20t)成形体を用いたFP法である。

表2. 化学分析値(上:粘土、下:灰)

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	ZrO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>
67.4	21.9	4.53	1.30	0.66	1.05	2.51	0.14	0.07	0.02	0.44
65.6	20.9	5.52	1.05	2.36	1.02	2.69	0.27	0.06	0.07	0.37

昨年と比較して化学組成・構成鉱物は大きく変わらないが、硫黄分は少ない。

熱分析の結果は図1に示す。

熱膨張の比較試験にて、信楽土は室温から粘土の収縮が始まる約600℃まで直線に近い膨張を示すが、ブラジル産の粘土は約100℃から200℃において収縮した。これは、成形品においても欠点として現れ、素焼き製品の表面に微細な亀裂が多数発生した。

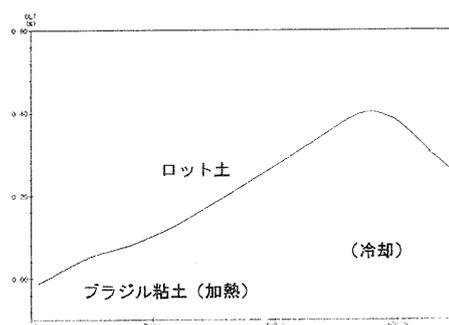


図1. 熱分析結果

## 3 粘土と灰の調合試験及び熱分析結果

黄瀬の指導のもとデ・メロ氏が粘土とフライッシュの試験調合をおこなった。乾式で秤量調合した後、適量の水を加えて練り土状にし、湿式プレス成形で30×100×8mmの試験片を作成し、各温度で焼成した後諸物性値を測定した。その結果を図2と表4に示す

表3. 粒度分析と耐火度試験の結果

試料名	マイコン径(μm)	モード径(μm)	平均径(μm)	耐火度(SK)
粘土	4.5	3.9	4.6	27
フライッシュ	39.9	51.2	27.5	13
ロット土	9.6	15.8	8.9	27
並漉土	10.4	19.0	9.3	28

※ ロット土と並漉土は信楽で、よく使用される坯土の種類である。

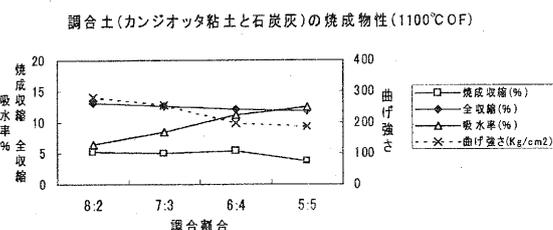


図2. 手調合土の諸物性値(1100°C0F)

\*セラミック材料担当 \*\*陶磁器デザイン担当

表 4. 手調合による試験片の諸物性値

焼成温度 (°C)	調合比	焼成収縮 (%)	全収縮 (%)	吸水率 (%)	曲げ強さ (kgf/cm <sup>2</sup> )
1100 OF	8:2	5.2	13.1	6.4	281
	7:3	5.0	12.6	8.4	256
	6:4	5.4	12.1	11.2	197
	5:5	3.7	11.8	12.5	186
1150 OF	8:2	7.2	14.7	3.0	342
	7:3	6.1	15.0	5.1	288
	6:4	6.8	13.2	7.6	242
	5:5	6.7	13.4	8.5	195
12000F	8:2	6.6	14.5	0.9	288
	7:3	7.0	13.9	3.5	276
	6:4	7.8	14.2	5.5	211
	5:5	6.2	13.2	7.0	183
1170 RF	8:2	-	13.0	8.5	278
	7:3	-	12.4	11.0	262
	6:4	-	11.8	13.7	203
	5:5	-	11.0	15.4	215

#### 4 粘土と石炭灰による坏土の調整

ミル調合-フィルタープレス-真空土練の手順で坏土の調整を行った。

粘土は予め天日乾燥を行い水分を 5%以下にした。これをロールクラッシャーで 5mm 以下に粉碎した。

150kg ミルにフライアッシュを入れ水を半量投入し、その次に粘土を投入し、残りの水を入れ 2 時間混練した。

泥漿をフィルタープレス機で絞りケーキを得た。このケーキを真空土練機で数回練って直径 110mm 長さ 500mm の棒状坏土を調整した。このとき水を加え各種成形方法に適した硬度(水分)に調整した。

またこれら調整坏土について成形時の水分測定を行うと共に、石膏型手興しにより試験片を作成しそれらの乾燥、焼成物性データを測定した。その一覧を表に示す。

RS 州産粘土は日本の木節、蛙目粘土に比べると水に溶解し易く、2 時間で溶解し、且つ濾水性も良好で 2 時間のフィルタープレス作業で搾ることができた。

表 5. 調合した坏土の化学組成 (%)

坏土名	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	Ig.loss
80:20	65.6	20.4	3.31	0.99	0.62	0.73	1.89	0.09	0.25	5.93
70:30	65.7	20.3	3.29	0.84	0.63	0.72	1.91	0.12	0.22	5.99
60:40	66.0	20.6	3.74	0.83	0.85	0.76	1.88	0.12	0.20	4.91
MIX	65.8	20.4	3.55	0.84	0.75	0.74	1.90	0.11	0.22	5.41
ロット	63.1	20.6	2.31	0.60	0.58	0.37	1.75	0.77	0.01	9.38
並コシ	69.9	16.8	1.21	0.31	0.31	0.16	2.76	0.86	0.01	7.19

\*ロット土、並コシ土は信楽でよく使われる坏土の種類である。

8:2 調合泥漿の濾水を蒸発乾固したところ約 3000ppm の可溶性塩類が析出した。

この析出物について組成分析ならびに X 回折試験を行ったところ、その殆どが石膏 (CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O) であることが判明した。この値は、固形物比に換算すると 2000ppm であり、SO<sub>3</sub> に換算すると 930ppm ≒ 0.1% となり、総 SO<sub>3</sub> 含有量の 20 ~ 30% が減量できた。石膏の溶解度 (0.223°) からみるともう少しとれてもよいものとおもわれるが、ミルによる湿式調合により、粘土とフライアッシュ中の可溶性塩類の幾らかは除去される結果となった。

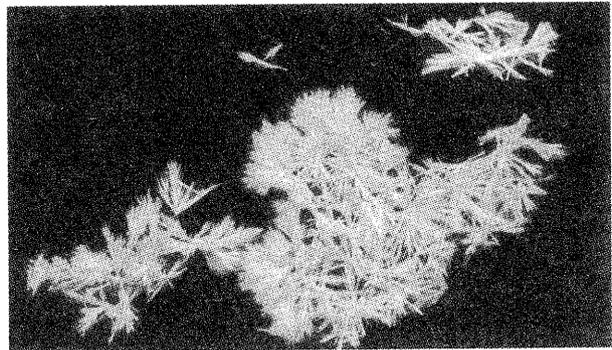


図 3. 絞り水から析出した白華物質 (CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O)

#### 5 釉薬の調合試験

当該素地の適正な焼成温度は概ね 1100°C 近辺であることから、SK6a 石灰透明釉をベースとし、これにフリット (日本フェロー製 3907 · 3905 無鉛) を 20 ~ 30% 添加、また釉薬の沈殿防止のため水簾蛙目粘土を 5% 加えて調合試験をした。焼成は電気炉で 1050, 1100, 1150 °C の各温度で焼成した。これらの結果焼成温度幅、熔融状態の良好な調合のものを基礎釉薬とし、各色については基礎釉に顔料を添加する事とした。

表 6. 釉薬調合表

SK6a 石灰透明釉		基礎釉	
釜戸長石	60%	SK6a 石灰透明釉	75%
石灰石	18%	3907 フリット	20%
珪石	12%	水簾蛙目粘土	5%
亜鉛華	10%		
水簾蛙目粘土	10%		
炭酸バリウム	5%		

呈色	顔料	
肌	酸化第 2 鉄	2%
白	ジルコン	10%
深緑	酸化銅	4%
黄	プラセオ黄	7%
緑	グリーン	7%
黒	大正黒	7%

## 6 各種製品の試作試験

これらの坯土を用いて製品試作を行った。その一覧を表7. に示す。

以下、各製品ごとに成形・乾燥・焼成性状について記す。

表7. 各種製品の成形方法と使用坯土(MM調合TP)

製品	成形方法	調合比	水分%	乾燥収縮率%
瓦-1	金型フリクションプレス	8:2	22.5	7.1
瓦-2	〃	7:3	22.3	7.0
瓦-3	〃	6:4	24.3	5.9
陶管	製管機押し出し	8:2	26.0	9.1
小物製品	手ロクロ	8:2	23.7	8.3
大物製品	手ロクロ	7:3	26.0	9.4
植木鉢-1	機械ロクロ	8:2	27.7	9.9
植木鉢-2	機械ロクロ	6:4	26.4	9.3
大型陶板-1	セラローラー・タタラ	8:2	26.0	-
大型陶板-2	セラローラー・タタラ	7:3	26.0	-
小型タイル	湿式金型プレス	7:3	26.0	-
小型タイル	乾式金型プレス	7:3	9.0	-

\* 焼き上げ製品の写真を末尾付録1に添付する。

### イ. 瓦の試作

#### イ-1. 成形

棒状坯土をセラローラーで圧延し 300mm 角・30mm 厚及び、250mm 角・25mm 厚、のタタラを成形した。

これを(協)八幡瓦製作所に持ち込み 5 種類の瓦(軒唐草、軒饅頭、熨斗、素丸、冠)について金型フリクションプレス成形をして貰った。

何れの調合も成形性は良いが、粘りが強すぎて仕上げコテが滑りにくい。もう少し粗粒があるほうが良いという見解であった。

#### イ-2. 乾燥

冬場であった為乾燥に 40 日以上を費やしたが、乾燥時点での割れは発生しなかった。しかしながら表面の白華は明瞭に認められた。

カンジオッタ産粘土について乾燥条件を変えてその強さを測定した。信楽土と比較すると 2 倍ほどあり、この粘土の大きな特徴といえる。その測定結果を図4. に示す。

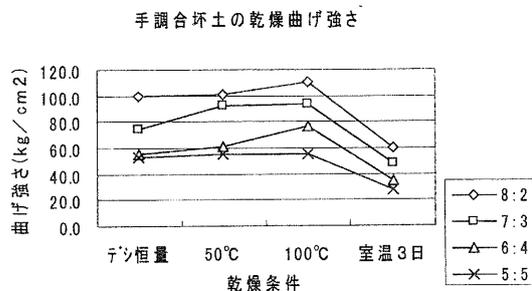


図4. 調合土の乾燥曲げ強さ

#### イ-3. 焼成

成形品の 1/3 について燻化焼成を行い、残りは乾燥後試験場に持ち帰り、素焼と釉焼を行った。

燻化焼成は八幡瓦のトンネル窯で行ったが 28 枚中 3 枚が爆裂した。これらは何れも 8:2 調合であった。長時間乾燥し、且つトンネル窯での 24 時間焼成にも拘わらず爆裂したことはいかに乾燥速度が遅いかを示すものといえる。また粘土中に析出した白華物(石膏)の脱水分解等が原因している可能性もないとは言えない。

無釉焼締は 20KW 電気炉で昇温速度 75/hr 最高温度 1100 °C で行った。窯出し後に冷め割れ音がしたが亀裂は見つからなかった。表面は白華物が残留していたのでその X 線折をおこなったところワラストナイト、灰長石、が検出され石膏は殆ど分解されていた。表面と中心部についての熱膨張率を比較したところ、内部の方が大きいことを確認した。これは、表面の可溶性塩類(石膏)濃度が高くなり内部と外部で若干の組成差が生じ焼成によって熱膨張差が大きくなったためと思われる。

この結果窯出し後の冷め割れ音は内部亀裂(シバリング)の発生と思われる。

施釉は乾燥素地、及び 1000 °C で素焼きした素地にスプレーで施釉した。

これを 1075 °C で焼成したが、生施釉品においては内部に炭素が残留し釉薬が還元されたり、ブクが発生したり、冷め割れして良品は一つもとれなかった。

1000 °C 素焼品に施釉した場合は一部冷め割れを生じたが問題の発生は少なかった。

### ロ. 陶管の試作

#### ロ-1 成形

樹美杉において湿式縦型押し出し機で、φ 17 cm × h 30 cm の円筒及び一片 17 cm × h 30 cm の角柱を各 6 本成形依頼した。用いた胎土は粘土 80・石炭灰 20 で、成形水分約 23%、硬度は 8~9 である。現場担当者の話によると、成形能は良好とのことであった。

#### ロ-2 乾燥

成形水分約 23% を 2% 程度まで乾燥するのに通常ラインでは 4 日~5 日程度を要している。本試作品もこれに合わせて乾燥した。その結果乾燥による「切れ」等の欠点は見られなかったが、瓦と同様の白華(乾燥途中作業による手指の後)が明瞭に認められた。

#### ロ-3 焼成

丸、角柱各 1 本を 1220 °C で焼成した結果激しい「ぶく」が発生した。この原因は成形時空気の巻き込みによるものか、或いは石膏や炭酸鉄の分解によるものかの究明は今後の課題である。あとの各 5 本については釉薬を変えて、1100 °C で焼成した結果、目立った欠点はなかった。

## ハ. 植木鉢の試作

備加陶のラインである半自動ろくろ成形による植木鉢の試作をした。サイズは約φ40cm×h40cm、φ26cm×h26cmである。使用した土は粘土70、石灰30で水分は約28%とかなり多く、非常に柔らかい状態である。脱型・仕上げ後24時間(ライン)で乾燥を試みたが、いずれの試作品も底部に「切れ」を生じた。この原因は乾燥速度が速すぎたためである。備加陶の釉薬を施した後、1180℃で焼成した。その結果焼成温度不足で釉薬は充分熔けなかった。尚小物の植木鉢(φ20cm程度)は信楽産地の生産ラインに乗せても大きな欠点は生じなかった。

## 二. タイルの試作

20cm×20cm×1.5cmのタイルを80:20、70:30の胎土を用い、湿式プレス成形した。成形水分は約23%で押した後自然乾燥した。乾燥体はいずれの胎土も成形圧力の不均質(配向)によって大きな歪みを生じた。この乾燥体を1075~1250℃の温度で焼成した。焼成結果は1200℃以上の温度では「ぶく」や釉薬の「にえ」等の欠点が生じた。

また60cm×60cm×2.0cmの大型タイルは焼成温度、釉薬の熱膨張率によって「反り」や「冷め割れ」を起こすことが判った。

## ホ. 大物製品の試作

8:2調合土で、大物電動ろくろ手引き成形により、大壺1点・傘立1点・花台1点・花瓶4点・灰皿3点合計10点の試作を行った。結果については、次の通りである。

### ホ-1. 成形

ベースの粘土付け(ねりつけ)を行う時点において、空気が入りやすい。

ベースの固まりをのぼすに硬くて延ばしにくい、ある程度のぼすと腰が強いので、厚みを薄く作っても形が崩れにくい。

### ホ-2. 乾燥

・大きい製品も小さい製品も、共にキレは無かったが、灰皿などに穴を開けたところから何点かキレが入った。

### ホ-3. 焼成

550℃・750℃の素焼ではキレが生じたので、1000℃焼成した後施釉し、1075℃で焼成した。素焼き時点での切れは確認出来なかったが大壺・傘立においては底キレが発生し、大壺は胴周りに冷め割れも生じた。

## へ. 小物製品の試作

コシが強く薄く引き延ばすことができた。逆に徳利や一輪差など、口を絞る物については抵抗が大きく作業しにくかった。ハンドルや取っ手などの細工に問題はない。この土は外周と高台に乾燥差が生じ易く信楽

土よりも時間をかけて乾燥する必要がある。口径が大きいもの(200mm以上の鉢や皿)については乾燥収縮の速度差により胴の回りに亀裂を生じた。

## 7 問題点とその原因把握

各種製品を焼成したなかで様々な欠点が生じた。それを末尾付録2にまとめて示す。

## 8 まとめ

1. カンジオッタ粘土はカオリナイト、イライト、スメクタイトの粘土鉱物と微細な石英ならびに炭酸鉄、パイライトが含まれる。平均粒径は4.6ミクロンと細かい。
2. 成形能(可塑性)は良好で腰が強いのでへたらずに良く伸びるが、逆に強過ぎるろくろ作業で障害になる場合もある。
3. スメクタイト系粘土の特徴といえるが、乾燥特性が通常的信楽土とは大きく異なる。乾燥速度が遅く片乾きし易い粘土である。
4. 今回の粘土は前回のものより硫黄分(SO<sub>3</sub>)が少ない。しかしながら日本で白華の生じる限界とされている200ppmを遙かに越えた数千ppmの硫黄分を含んでおり白華は避けられない。
5. 白華で表面に析出してきた物質は二水石膏であったが、これと前記の理由から複雑な乾燥・脱水挙動を示し、乾燥切れや素焼切れの原因になっているものと思われる。
6. 粘土中の有機物やSO<sub>3</sub>が充分抜け切るよう、昇温速度をコントロールする必要がある。特にSO<sub>3</sub>は900℃付近から急激に分解し始め1100℃でほぼ消失するので(H10に報告した)、生施釉する場合は少なくとも900℃以上で素焼をするか、900℃付近まで熔融しない釉薬を用いるほうが良いと思われる。
7. 本粘土の好ましい特徴としては短時間で湿式処理が出来ること、乾燥曲げ強さが大きいことなどがいえる。

## 謝辞

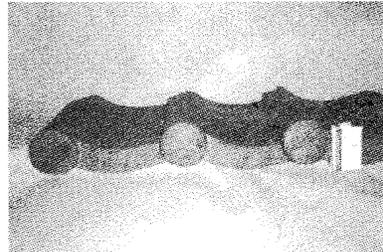
本事業を遂行するにあたり信楽の(株)美杉・(株)備加陶ならびに(協)八幡瓦製作所に協力をおおぎました。ここに感謝の意を表します。

## 参考文献

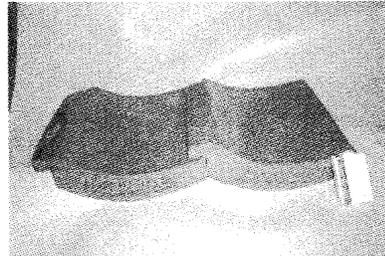
- 1)宮代他, RS 州産粘土の精製とキャラクターゼーション 信楽窯業技術試験場研究報告 p9~14 (1998)
- 2)河合他, 窯業原料の高品位化に関する研究 兵庫県立工業技術センター研究報告 3号 p52(1993)

付録1

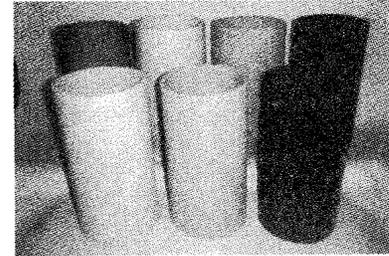
カンジオッタ産粘土による製品一覧(一部)



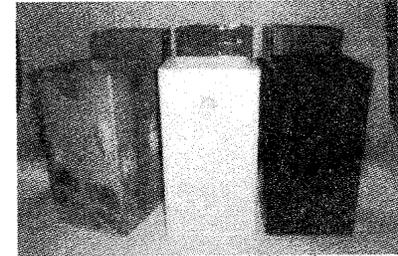
瓦(饅頭) (金型フリクションプレス)  
300×300×90



瓦(軒唐草) (金型フリクションプレス)  
300×300×105



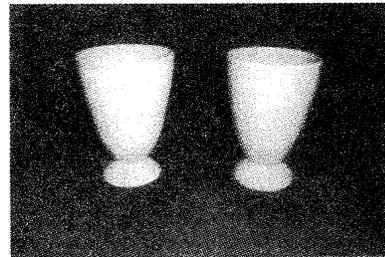
陶管(筒形) (製管機押し出し)  
H31×φ16



陶管(角形) (製管機押し出し)  
160×160×300



小物(ピアカップ) (手ロクロ)  
φ90×80



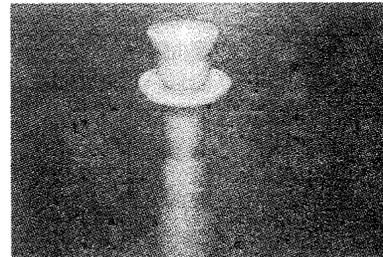
小物(台付カップ) (手ロクロ)  
φ80×115



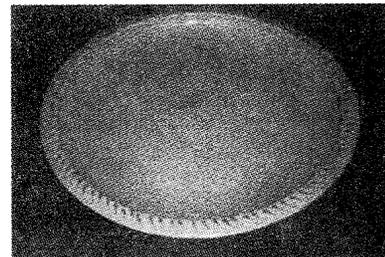
小物(ポット) (手ロクロ)  
200×120



小物(コーヒーカップ) (手ロクロ)  
113×64



大物(花台) (手ロクロ)  
H885×φ300



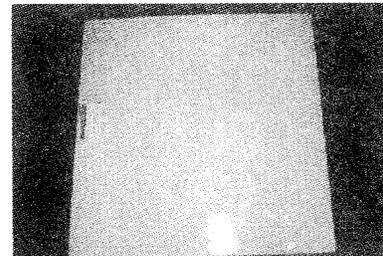
大物(大皿) (手ロクロ)  
H73×φ530



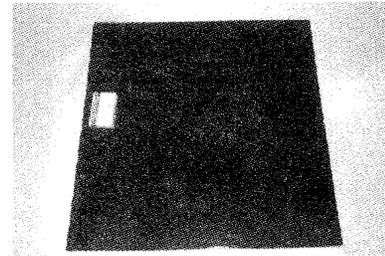
植木鉢 (機械ろくろ)  
H175~260×φ170~250



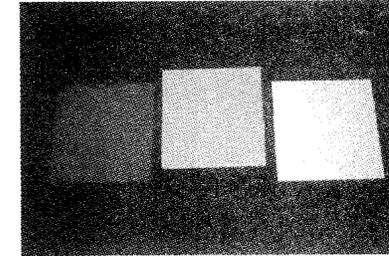
植木鉢 (機械ろくろ)  
H340×φ355



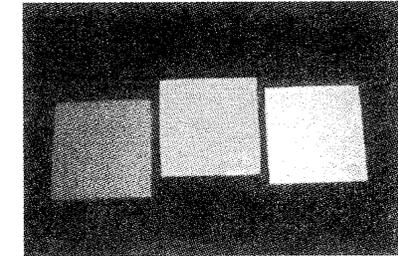
大型陶板 (セラローラ)  
585×585×20



大型陶板 (セラローラ)  
585×585×20

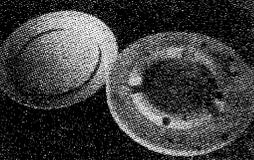
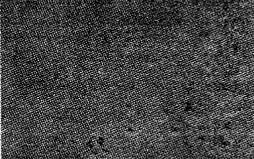
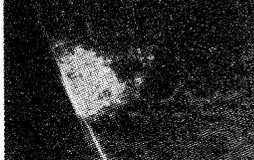


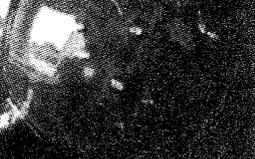
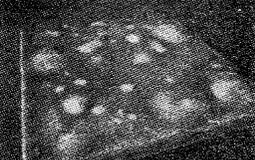
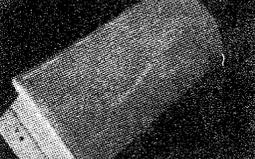
小型タイル (半乾式プレス)  
190×190×15



小型タイル (湿式プレス)  
170×170×12

付録2  
カンジオッタ産粘土による陶器試作品に発生した欠点

欠点(現象)	原因	対策
乾燥(焼成)切れ 	粘土量が多すぎる	粘土を減らす
乾燥(焼成)歪み 	成型時の密度むら	成型条件の検討
	乾燥収縮が大きい/乾燥むら	粘土を減らす
	可溶性塩類による乾燥むら	可溶性塩類の除去
爆裂(水蒸気) 	乾燥不足	200°C以下での十分な乾燥
素焼き切れ 	乾燥不足または冷め割れ	200°C以下での十分な乾燥と可溶性塩類の除去
冷め割れ 	可溶性塩類による組成むら	可溶性塩類の除去
	残留有機物による?	素焼きする/昇温速度を下げる
白華 	乾燥時の素地からの可溶性塩類	可溶性塩類の除去
スカム 	素地や釉薬からの可溶性塩類の溶出	可溶性塩類の除去

欠点(現象)	原因	対策
ピンホール 	乾燥時の可溶性塩類による表面の凹凸	可溶性塩類の除去
ぶく 	酸化コバルトの分解	顔料の使用
	可溶性塩類による	可溶性塩類の除去
	昇温速度が速い	約950°Cまで昇温速度を下げる
焼きぶくれ 	焼き過ぎによるガラス化	最高温度を下げる
	可溶性塩類による表面のガラス化	可溶性塩類の除去
	含有鉄酸化物の分解によるガスの発生	
釉薬むら 	残留有機物による還元作用	素焼きする/昇温速度を下げる
ちぢれ 	釉薬の生掛け時のバインダー不足	バインダーを適量加える/素焼きする
シバリング 	釉薬と素地の熱膨張差	釉薬の熱膨張を上げる/素地の熱膨張を上げる

# セラミックス系複合材料の研究

## 黒浜などを用いた重量素材の開発

横井川 正美\*

Masami Yokoigawa

**要旨** セラミックス樹脂系素材については、従来にない発想のために陶磁器関連以外の業種からの問い合わせも多く、新たな展開を期待されている。そこで、基本3成分（骨材、可塑性原料、樹脂）のうち、骨材を比較的安価な重量物に変え、どの程度の重量素材が作製できるのかについて検討した。

その結果、黒浜を使ったもので比重約2.2の陶器並の素材が開発できた。150℃という低い温度処理だけで固化し、可塑性を有する素材であるため、幅広い応用が期待できる。

### 1 まえがき

前年度に、セラミックス樹脂系の素材を研究し、可塑性成形が可能でかつ、150℃で加熱で固化する素材を開発することができた。<sup>①</sup>これは、骨材-可塑性原料-樹脂の3成分からなり、研究ではアブライト（珪長石）-水ひ粘土-ポリエチレン粉末を用いたが、各成分を廃棄物や安価品に置き換えられるため、応用範囲は広い。また、CO<sub>2</sub>の排出量の低減や省エネなど環境面でも有利である。さらには、金型や成形機などへの新たな設備投資の必要がなく、既存の陶磁器の成形ラインが生産できるため、多品種少量生産が可能である。

このような、従来の陶磁器やプラスチックにない利点があることから、「不焼成複合成形体及びその製造法」というタイトルで特許出願した。

今年度からはその応用として構成する3成分を何らかの特長のある原料に置換することにした。

- (1)骨材を産業廃棄物や機能性骨材にする。
- (2)可塑性原料をベントナイトや有機のものにする。
- (3)樹脂を耐熱性、生分解性のものや再生品にする。

このような展開が考えられるが、ここでは骨材を2,3比重の高い原料に置き換えて検討したので報告する。

### 2 実験方法

#### 2.1 使用原料

##### 2.1.1 重量骨材

黒浜（砂鉄）は陶磁器の鉄原料と使われる安価な原料であり、日本はニュージーランド、カナダと共に世界三大産地である。花こう岩などの火成岩に含まれており、それが砂状になり、海岸などで自然の比重選鉱作用により、黒く堆積していることも多い。

なお、この砂鉄と炭焼き技術が一体となって発達した製鉄技法「たたら法」は、映画「もののけ姫」にも出てきたので有名である。

\* セラミック材料担当

黒浜の主成分は、磁鉄鉱（黒錆び）とチタン鉄鉱であり、その他の成分については理学電機工業製蛍光X線分析装置 3270E のオーダー分析でおおよその値を求めた。（表1）

表1. 黒浜の半定量値 (Wt%)

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	ZnO
6.26	1.84	80.1	8.16	0.50	2.55	0.08	0.16	0.15	0.07	0.12

金属鉄粉末（以下鉄粉）は、福田金属箔粉工業製のFe-S-200、ジルコンはキンセイマテック製の珪酸ジルコニウム A-PAX-45M（以下ジルコン）を用いた。

#### 2.1.2 可塑性原料

成形性を得るために2つの粘土質原料を用いた。水ひ粘土には、ヤマス（株）製の土岐口特級蛙目粉末（以下蛙目粘土）、ベントナイトとしては（株）豊順洋行製の SUPERBOND（以下ベントナイト）である。

それぞれの化学分析値（前述の蛍光X線分析装置によるガラスビード検量線法）は表2に示す。

表2. 蛙目粘土(上)とベントナイト(下)の化学分析値

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Ig.loss
48.8	34.4	1.47	0.90	0.14	0.30	0.90	0.12	12.6
68.6	16.3	3.88	0.15	1.49	1.72	0.49	1.80	4.96

#### 2.1.2 樹脂粉末

樹脂粉末としては、住友精化製の微粉末ポリエチレンのフローセン UF-20（以下ポリエチレン）を用いた。中位粒度は、20～30 μm である。

#### 2.2 調合割合

調合範囲は、ポリエチレンを10%、ベントナイトを5%を固定し、重量骨材を60～80%、残りを蛙目粘土とした。（表3）

表3. 調合割合

原料名	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨
黒浜	80	70	60	-	-	-	-	-	-
鉄粉	-	-	-	80	70	60	-	-	-
ジルコン	-	-	-	-	-	-	80	70	60
蛙目粘土	5	15	25	5	15	25	5	15	25
ベントナイト	5	5	5	5	5	5	5	5	5
ポリエチレン	10	10	10	10	10	10	10	10	10

### 2.3 試験体作製方法

表3に示す調合50gをHEIKOUSEISAKUSHO製のサンプルミル(内径54mm)に入れ、メディアなしで3分間混合した。さらに、①～⑥は20%、⑦～⑨には24%の水を外割で加え、練り土にした。これらの硬度については、日本碍子製のCLAY HARDNESS TESTERで評価したところ、順に6、5、7、8、7、8、6、6、8であった。可塑成形での作り易さは、蛙目粘土15%とベントナイト5%の調合がいいように思われた。なお、鉄分が入った調合は時間の経過とともに表面が酸化して茶色になり、また可塑性も大きく損なわれた。

試験体は、練り土10gを28mmのステンレス製の金型に入れ、手で圧力を加えることにより作製した。なお、上下に丸く切った葉包紙を挟ませて練り土が金型に付かないようにしている。

### 2.4 乾燥と熱処理

試験体は、約2日間自然乾燥させ、そのあと、島津理化学器械製熱風定温乾燥器(STAC P-50M)で150℃6時間の熱処理を施した。

### 2.5 評価方法

自然乾燥後および加熱処理後の収縮率とかさ密度を中心に評価した。収縮率は試験体の外径、かさ密度は外径、厚みと重量を測定するにより求めた。なお、データはノギス、デジタルばかり、いずれも小数点2桁まで求め、3点の平均値とした。

## 3 結果と考察

調合①～⑨の乾燥収縮率を図1に示す。

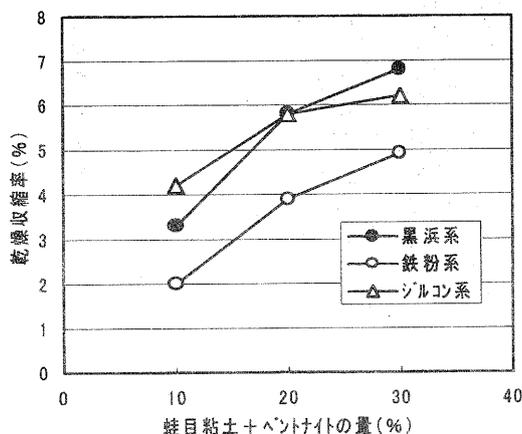


図1. 乾燥収縮率

蛙目粘土+ベントナイトの量が増えるにつれて、乾燥収縮率は大きくなる。その割合は、10%増えることにより、約1.5%である。鉄粉系の収縮が小さいのは、成形時の水分が鉄分の酸化により、減少したこととやや粒度は粗いためと思われる。適当な可塑性を有する

組成での乾燥収縮は、やはり前報(1)と同じく約6%である。

乾燥かさ密度については、図2に示す。

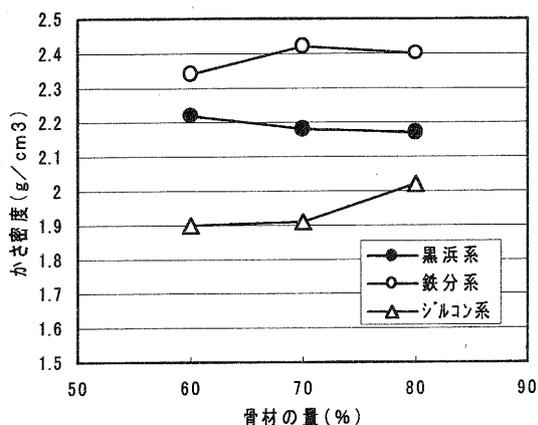


図2. 乾燥かさ密度

重い骨材の割合が増えても、著しくかさ密度が向上するようなことはない。練り土で成形する場合、素地中の水分により、構成する粒子の充填率があまり上げられないためであり、成形法を他のもの、例えば乾式プレス成形に変えれば、また違う結果になると思われる。鉄粉系の収縮が小さいのは、鉄の酸化により、素地中の水分が失われたためと思われる。

自然乾燥後から加熱処理後に変化について、表3の加熱収縮率と表4の加熱後のかさ密度の変化量で示す。

表3. 加熱収縮率

調合番号	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨
収縮率	0.7	0.1	-0.5	0.0	-0.2	-0.1	-0.3	0.2	-0.6

表4. 加熱処理後のかさ密度の変化

調合番号	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨
変化量	-0.02	-0.05	-0.06	0.00	-0.02	0.03	-0.03	-0.01	-0.04

150℃で加熱し、含有するポリエチレンが融けても、大きな寸法変化はなく、またかさ密度は若干低くなる傾向があった。

### 4 まとめ

骨材に比重の重い粉末を用いたセラミックス樹脂系の複合素材について検討した結果、以下の知見が得られた。

- (1) 重い骨材を用いても、樹脂含有素地の可塑成形物では大幅なかさ密度の向上は見込めない。
- (2) 乾燥後と加熱処理後の素材の寸法やかさ密度はあまり差がないため、加熱処理による欠点の発生は少ないと思われる。
- (3) かさ密度は2を越えると、ほぼ陶器並の重量であり、プラスチック特有の軽さがないため、置物など適当な重さが必要な用途などへの利用が可能である。

### 文献

- (1) 横井川: 滋賀県工業技術総合センター研究報告, (1999)

# 泡文字の浮き出る陶器の開発(共同研究)

高畑 宏亮\*・中島 孝\*\*・高井 隆三\*・大谷 貴美子\*\*\*  
Hiroaki Takahata・Takasi Nakajima・Ryuzou Takai・Kimiko Ootani

**要 旨** 信楽焼産地では景気の低迷の中、新製品の開発が急務となっている。一方、発泡飲料(ビールなど)用の容器としては、近年、陶器製のものを使うと良いと言われているが、その効果については明確になっていない。本研究では、発泡飲料用の容器の開発を行うとともに発生部の表面加工方法と化粧土の組成について検討した。この結果、加飾方法の一つである化粧の有効性とその調合割合(組成)について確認できた。

## 1 まえがき

発泡飲料とくにビールは、発生する泡と味覚について、容器の約2割の泡を上部に長時間残すことにより、炭酸ガスや冷気の放出、酸化による味の低下を防ぐなどの効果があるとされている。また、その使用する容器については、近年、陶器製のものを使うと良いなどと言われているが、その効果については明確になっていない。

そこで京都府立大学大谷助教授らは、平成10年度(1998)に「ビールの泡と器の内面構造との関係について」さらに平成11年度(1999)には「ビールの泡の発生とビアカップの内面構造との関係」について研究を行い、サンドブラスト処理によるガラス製容器と市販陶製容器(信楽焼、備前焼)、当场で表面粗さを調整した陶製容器について、ビールの泡立ちと泡持ちの評価、容器の繰り返しが可能かなどの評価を行った。ガラス製のもの一度目の泡発生は良いが二度目に注いだ時には再現性は良くなく、市販信楽焼カップの中には数回繰り返して注いでも良好な結果を得るものがあった。しかし、ここでは十分な発泡メカニズムは解明できなかった。

今年度さらに一層の研究を進捗させるために「発泡飲料用容器の開発と発泡メカニズムの解明」について共同で研究開発を行った。

ここでは陶器容器の底面に面積を変えた素地面を任意に作り、そこから泡を発生させることでそのコントロールを行った。(図1)そこで、ビールの液面に大

きさの違う泡が残るのに気付き、陶器容器の底面に文字、イラストなどの形状をした任意の粗面を作り、そこから泡を持続的に発生させることによって液面にメッセージを表現できるような陶器を開発した。

しかし、泡の発生(泡立ち、泡持ち)は、素地の表面粗さや吸水性が一つの要素と考えてきた。ところが業務用食器としては、その吸水性があることで強度やカビの問題があり使用方法を注意する必要がある。そこで、素地に吸水性の少ない磁器土を使い、その表面状態(加工方法など)や化粧の組成についての検討を行った。

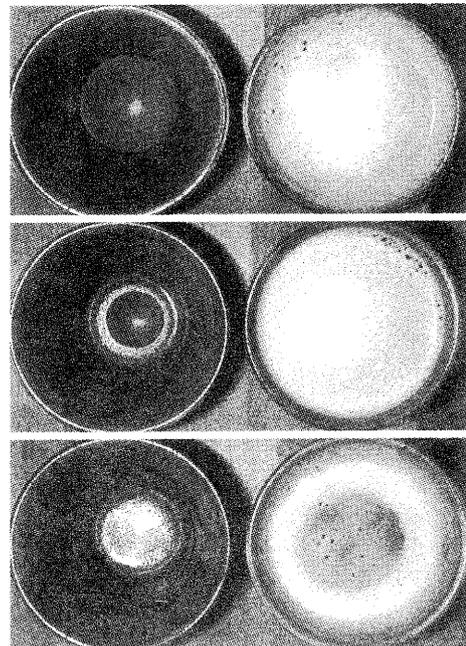


図1 容器の無釉部分のちがいを(上から底面全面、底面半分、側面の一部、ビールを注いでから約5分後)

\* 陶磁器デザイン担当

\*\* セラミック材料担当

\*\*\* 京都府立大学人間環境学部

## 2 表面加工方法について

### 2.1 試験と結果

泡の発生要素のうち、容器本体の素地より泡発生部の表面状態に関係があるのではと考えられる。そこで、極めて吸水性が低い磁器土と若干吸水性がある赤土（2～3%）の2種類を使った。焼成条件は、10kw電気炉で酸化雰囲気 1280℃で焼成した。試験した容器の形状は図2に示す。

表面状態の加工については、従来の加飾技法のなかの櫛目や化粧、爪楊枝で細かい穴をあけるなど表1に示す11種類の加工を行った。

評価方法として模様が発生までの時間や視認時間、2時間後にもう一度注ぎその泡の発生状態などを評価した。

この結果を表2に示す。番号1～7のようにいくら加工しても表面がガラス化しているものは泡の発生が悪く、番号8～11のように化粧で加工したものは、細かい泡が発生し約5分後に模様が現れ、約30分認識できた。また、2時間後にもう一度注いでも可能という結果になった。

これらの結果から、容器本体の素地の性質より極表面に近い性質により泡立ち、泡持ちが変化することが分かった。吸水性の低い素地でも化粧という従来の加飾方法を使うことにより、泡文字などの浮き出る容器ができる可能性が確認できた。

表1 表面の加工方法

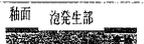
番号	表面状態	素地	加工方法
1		半磁器	撥水剤で釉を抜く
2		半磁器	櫛で荒らし釉をかける
3		半磁器	櫛で荒らし撥水剤で釉を抜く
4		半磁器	爪楊枝で穴をあけ釉をかける
5		半磁器	爪楊枝で穴をあけ撥水剤で釉を抜く
6		半磁器	釉をかけ珪砂（400～500μ）を置く
7		半磁器	釉をかけセルペン（400～500μ）を置く
8		半磁器	表3粗の化粧をし撥水剤で釉を抜く
9		半磁器	表3細の化粧をし撥水剤で釉を抜く
10		SA-02	表3粗の化粧をし撥水剤で釉を抜く
11		SA-02	表3細の化粧をし撥水剤で釉を抜く

表2 評価結果

番号	発生までの時間	視認時間	2時間後に使用可能	評価
1	泡発生なし	—	不能	×
2	泡発生なし	—	不能	×
3	泡発生なし	—	不能	×
4	泡発生なし	—	不能	×
5	泡発生なし	—	不能	×
6	泡発生なし	—	不能	×
7	泡発生なし	—	不能	×
8	約5分	約30分	可能	○
9	約5分	約30分	可能	○
10	約5分	約30分	可能	○
11	約5分	約30分	可能	○

表3 化粧の調合

(重量比)

原料名	細	粗
蛙目粘土	40	40
天草陶石	20	20
トヤネ珪石	20	20
ロー石	20	20
珪砂 400～500μ	—	10
水	100	100
珪酸ソーダ	適量	適量

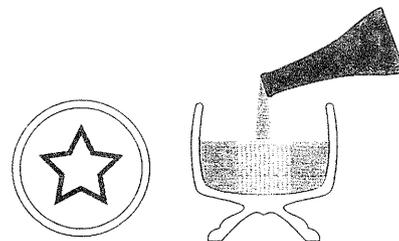


図2 口径が約80mm深さ約50mmの容器にビールを約半分まで注ぎ評価した

### 3 化粧の組成について

#### 3.1 試験と結果

2の試験より、泡の発生は化粧で加工したものが良い結果になった。しかし、化粧のなかでも、表面が粗く吸水性のあるものや表面がガラス状になり吸水性のないものなど、組成にもいろいろなものがある。そこでどのような化粧が適しているかを泡発生状態や吸水性、表面状態などについて検討した。

化粧の調査について表3の細目の化粧に表4のように長石を加えることでガラス化させた。試料は石膏型に流し込み直径15mmの半球状のものを作り、10kw電気炉で酸化雰囲気1250℃、1280℃で焼成した。この試料をステンレス製の容器に並べ、約4℃に冷えたビールを約1リットル注ぎ泡の発生を室内で2時間目視で観察した。また、表面状態を電子顕微鏡で観察し、さらに吸水性(24時間吸水)について測定した。

この結果、泡発生について、Gは全く発生せず、Fもはじめは発生しなかった。しかし、時間が経つと他のものとかわらない発生状態になった。また、表面状態はF、Gがガラス状になっていた。吸水性についても長石の増加とともにE、F、Gの吸水率が0%に近づいている結果になった。

これらの結果から化粧について、長石の量が少なく吸水性があり表面が粗いものの方が泡立ち、泡持ちが良かったが、Fのように吸水性も非常に少なく表面がガラス化して平滑になっているものでも時間差で泡立つものがあった。このことから、吸水性がほとんどない汚れにくい化粧の組成が可能になると考えられる。

表4 化粧への長石の割合

		(重量比)						
原料名	割合	A	B	C	D	E	F	G
平津長石		0	20	30	40	50	60	70
白化粧		100	80	70	60	50	40	30

表5 各試料の泡持続時間

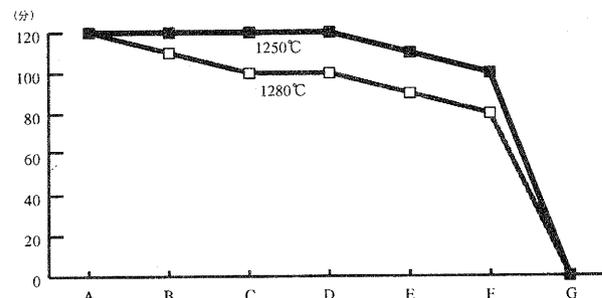


表6 各試料の吸水率(24時間)

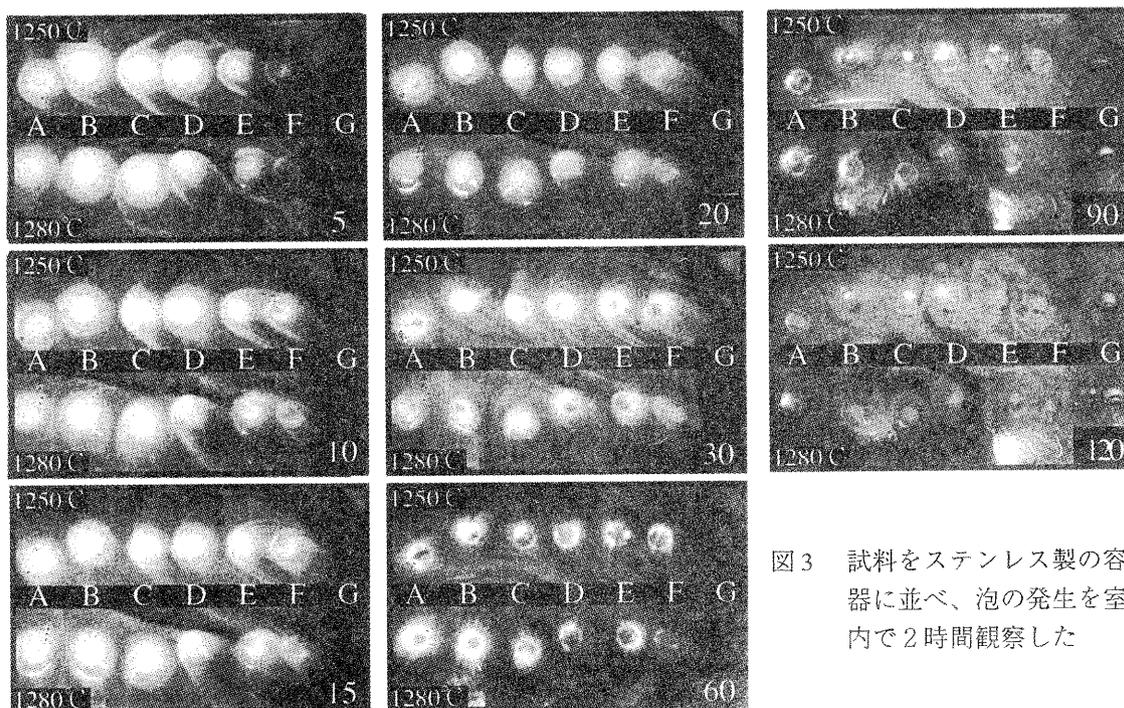
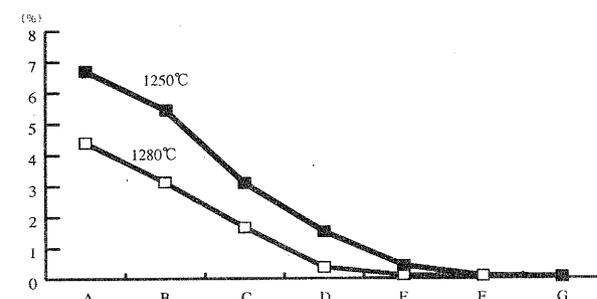


図3 試料をステンレス製の容器に並べ、泡の発生を室内で2時間観察した

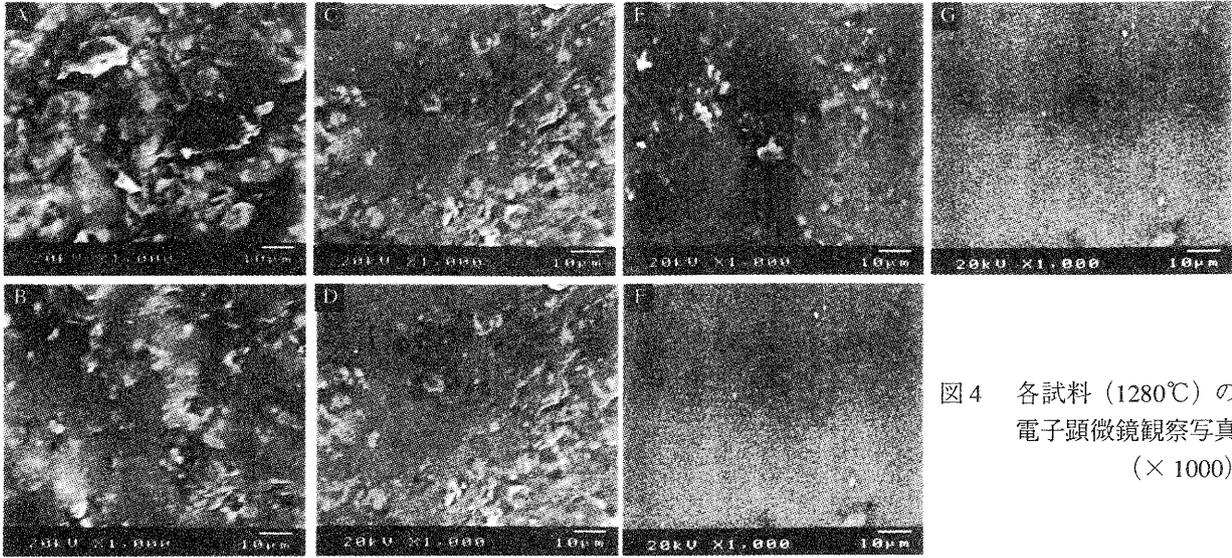


図4 各試料 (1280°C) の電子顕微鏡観察写真 (×1000)



( $\phi$  95 × h30 (mm))



図5 試作容器の一部 ( $\phi$  195 × h50 (mm))

#### 4 まとめ

今回の試験で、泡の発生や持続性などが容器本体の素地より発生部の表面近くの状態や組成に影響されていることが分かり化粧の有効性が確認できた。

今後の課題としては泡発生などのより安定したコントロールを行うためにさらなる化粧の組成の検討と泡発生のメカニズムの解明が必要である。また、メカニズムの解明により化粧以外の方法で泡のコントロールが可能になり、さらに、いろいろな分野での活用が考えられる。

#### 謝辞

本研究を行うにあたり、ご指導いただいた京都府立大学人間環境学部大谷貴美子助教授に心より感謝いたします。

#### 参考文献

- 1) 尾崎彩子 神田真由美 南出隆久 大谷貴美子 (京都府立大学)1999年日本調理科学会研究報告書
- 2) 大谷貴美子 尾崎彩子 南出隆久 (京都府立大学)2000年日本家政学会研究報告書

## 次世代対応陶製品の開発研究（第2報）

高井 隆三\*・福村 哲\*・川口 雄司\*・伊藤 公一\*・西尾 隆臣\*・高畑 宏亮\*・大谷哲也\*・社頭 脩史\*\*

Ryuzo Takai Satoshi Fukumura Yuji Kawaguchi Koichi Ito Takatomi Nishio Hiroaki Takahata Tetuya Ootani Nobuhisa Syato

**要 旨** 環境と人に優しい、暮らしに関わる陶製品の開発をコンセプトとして、次代に繋がる新たな分野の新製品開発をおこなった。また、泡文字の出るビアマグ、不焼成植木鉢、電磁波吸収材など3件の特許(共同出願を含む)を申請した。

### 1 まえがき

構造的不況は長期化し、消費の冷え込み、海外安価製品の大規模流入など信楽焼業界への影響は深刻なものとなっている。こうした状況下では自らの構造改革とともに、新分野での新製品開発が急務となっている。こうした中、21世紀は高齢化社会の到来とともに環境世紀といわれるほど地球温暖化およびゴミ処理、資源枯渇による再資源化の問題がさらにクローズアップされようとしている。当场においてもこうした状況を踏まえ「福祉」「環境」を重点課題として暮らしに関わる環境と人にやさしい陶製品の開発をテーマに新しい素材、技術を活用した陶器の試作提案を行い、信楽焼業界での新規分野の需要開拓に結びつけることを目的に研究開発をおこなった。

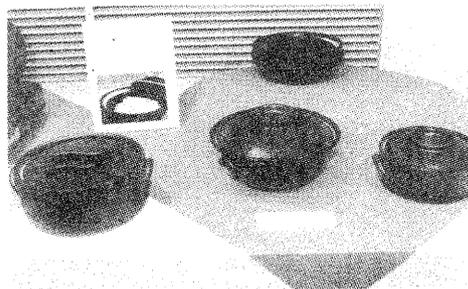
### 2 開発製品

#### ◆新素材・新技術の応用

##### ・軽量耐熱土鍋

高齢化時代に対応した、直火を使わない電子レンジ用の安全な鍋の提案です。(もちろん直火でも使用できます。)軽く、耐熱性にも優れた料理のバリエーションを更に広げる事ができます。

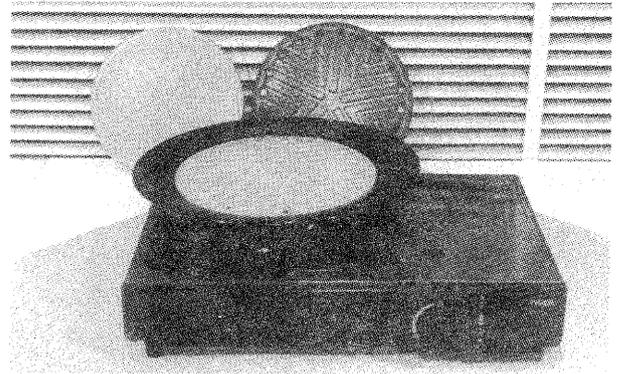
素材はβ-スポジュメンとコーディライトにより低膨張率化し、フライアッシュバルーンを配合して軽量化を図るとともに低吸水性を目指した素地で試作した。



\*陶磁器デザイン担当 \*\*デザイン嘱託

##### ・卓上陶板焼

カセットコンロなどの普及により、家庭の食卓で、焼きたての料理を気軽に楽しむことができるようになった。それに使われるグリルの材質も薄いアルミ製の物から本物指向に向かい、厚みのある鋳物製品も商品化されている。そこで、料理をより美味しく楽しむための陶器製グリルを提案した。材質は熱衝撃に強く軽量化を図っている。



##### ・発泡軽量テーブル

軽量骨材や建材などに広く利用されるようになってきた発泡セラミックス(アブライトと炭化珪素を利用したスポンジ状になった素地)であるが今回、一般陶磁器にも応用できるように可塑成形が可能な素地を開発した。この素地は比重が1以下で気孔が独立しているため、水に浮く陶器が容易に作成できる。



・電磁波吸収材

(特許出願中)

近年は高周波領域を使ったデジタル機器が幅広く使われるようになり、障害事例が多くなっている。こうした背景から立命館大学北澤教室と共同研究を行った。今回、多孔質軽量材を片面から燻化し、炭素を傾斜的に含浸させることにより電磁波を吸収するセラミックスを提案した。

(共同特許出願中)



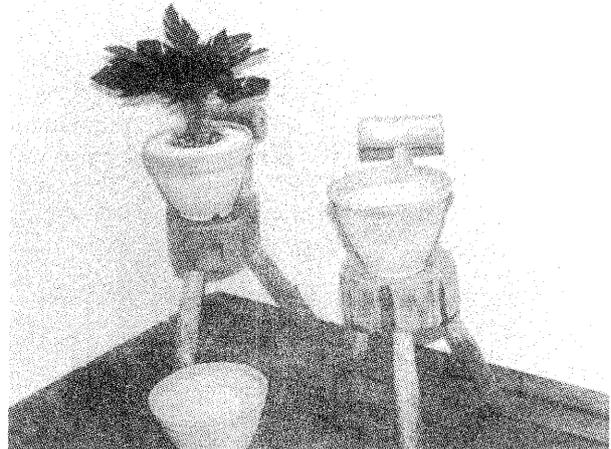
・再生植木鉢

主原料は、植木鉢製造工場が発生する不良品を使用した。大まかにハンマーで粉碎し、クラッシャーで細かくした後、水と増粘材と粘土を加えミルで調整した。今回の出展品は焼成済み植木鉢粉末を75%使用している。実験の過程では練り土成形の場合は再生率92%以上、鑄込み成形の場合は再生率99%の製品を作ることが可能であった。



・不焼成植木鉢

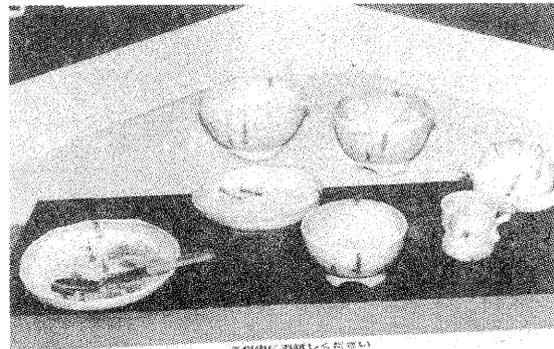
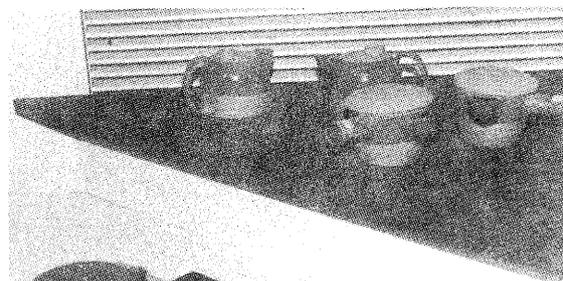
リサイクル骨材-粘土-ポリエチレンという組成で、150℃という低温で硬化処理。坯土に可塑性があり、陶磁器企業の現有設備で生産可能なため、多品種少量製品および、見本作りには即対応が可能、またポリエチレンは樹脂の中では、毒性はほとんどなく、他に生分解性プラスチックや廃棄ペットボトルなども利用できる。



◆ 快適生活提案製品

・ユニバーサルデザイン対応食器

人生80年時代、すべての人はいつまでも自立して快適に暮らしたいと望んでいる。今まで普通に使っていた物が、加齢とともに使いにくくなっている。例えば持ち手が滑りやすい、力を入れないと使えない、日常生活に様々な不自由を感じる。今回の提案食器は、障害を持つ人持たない人、また子供から高齢者まで「誰にとっても使いやすい」をテーマとした。



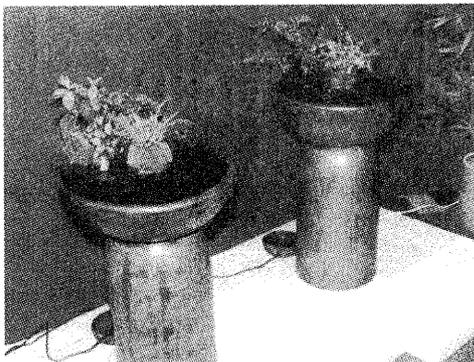
### ・ベジタブルポット、果樹用ポット

アメリカを中心に園芸療法が世界的に広まろうとしている。日本においてもガーデニングブームと相まって注目されていることから、ガーデニングと園芸療法を組み合わせ、車椅子に乗ったままでも野菜や果物が育てられるポットの提案。強風にも倒れにくい構造となっている。



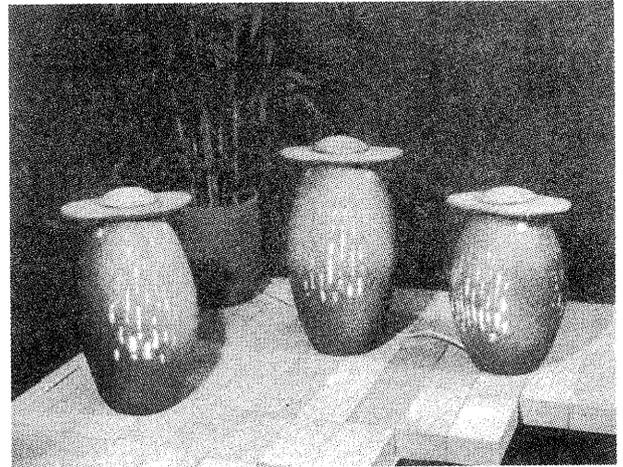
### ・水鉢水琴窟

江戸時代の庭師によって考案された水琴窟は、庭に大きな壺を埋め込み、水を少しずつ落として、澄んだ音色を楽しんだ。今回の提案は現在の住宅事情にも適合するようにコンパクトで工事の必要がなく楽しめる循環型の水鉢水琴窟である。



### ・陶ろう

昔から親しまれてきたろうそくの灯りと陶器を組み合わせ新たなエクステリア空間を演出する灯りの提案。陶器には色、形、大きさを自由に表現出来る特徴があり、デザインも環境に合わせやすい。



### ・泡文字の出るビアマグ

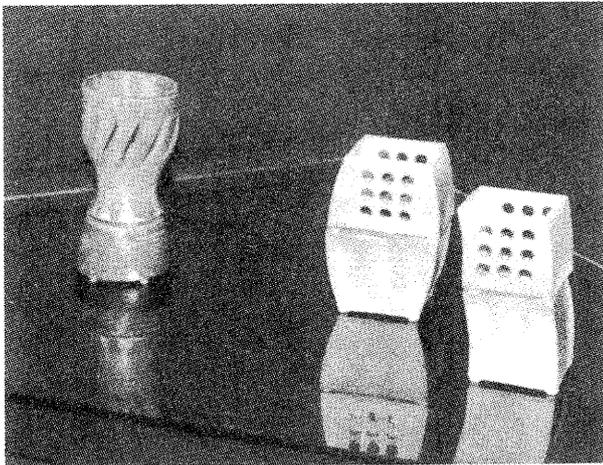
発泡飲料とくにビールの発生する泡と味覚について、容器の約2割の泡を上部に長時間残すことにより、炭酸ガスや冷気の放出、酸化による味の低下を防ぐなどの効果があるとされている。今回この泡を利用して、文字などのメッセージが浮き出てくる陶器を開発した。これは、当场が京都市立大学人間環境学部食保健学科大谷貴美子助教授と共同で開発したもので、陶器の内部に文字やロゴ、イラストなどの形状の粗面を作り、そこから泡を持続的に発生させることによって液面にメッセージを表現できるようにした。

(共同特許出願中)



### ・陶ランプ

ろうそくやオイル、アルコールを使用した陶ランプの提案。ろうそくタイプのは、中に入っている水にろうそくが浮いている状態になっているので、蠟が垂れず、ほとんど最後まで燃焼し無駄なく使えるようになっている。



## 3 アンケートの結果

信楽陶器祭りが開催された3日間、産業展示館へ入館した約5,500名のうち598名に対しアンケートを実施した。以下集計結果の概要。

### ◆ 回答者の年齢・性別住居地について

最も多かったのが50歳代で32%（男性93名・女性99名）、次いで40歳代、60歳以上、30歳代、29歳以下となった。30歳代は女性が多く、60歳以上は男性が多かった。

住居地の構成は、近畿地区が44%、信楽町および県内が39%、その他が17%であった。

### ◆ 試作品について

全体では、泡文字の出るピアマグに関心が集まった。つづいて、水琴窟、ベジタブルポット、またユニバーサルデザイン対応食器や軽量耐熱鍋などの高齢化社会に対応した試作品にも関心が集まった。

#### ・軽量耐熱鍋

3点出展した中で特に1人用の小さいものが年齢に関係なく人気があった。希望購入価格、大5,500円、小3,900円。

#### ・卓上陶板焼

軽量耐熱鍋とほぼ同じような年齢層から指示を得た。希望購入価格4,400円

#### ・発泡軽量テーブル

若い年代に人気があった。希望購入価格10,000円

#### ・再生植木鉢

希望購入価格、小1,200円、中2,700円、タタラ成形3,500円

#### ・不焼成植木鉢

パステル調の加飾に関心が高かった。希望購入価格3,000円

#### ・ユニバーサルデザイン対応食器

9品目の出展品の中では、最後まで残さずスプーンですくえる形状をもった皿、また持ちやすい形状のカップなどに人気があった。希望購入価格1,500円～4,000円

#### ・ベジタブルポット

特に果物の栽培を目的としたポットに中高年の関心が高かった。希望購入価格小3,500円、大8,000円

#### ・水鉢水琴窟

全年齢層平均して人気が高かった。希望購入価格38,000円

#### ・陶ろう

一戸建てに住んでいる中高年の支持率が高かった。希望購入価格13,000円～17,000円

#### ・泡文字の出るピアマグ

一番関心が高く、購入希望が多かった。希望購入価格2,000円

#### ・陶ランプ

若い人たちに人気があった。希望購入価格3,500円

\*希望購入価格はアンケート回答の平均値

## 4 求評会の開催

3名の講師を招聘し、求評と講演会を開催した。

日時

8月8日（火）13時

会場

滋賀県立陶芸の森

産業展示館展示室 及び 視聴覚室

求評会講師

稲岡 真理子 ライフマネジメント研究所長

高橋 恵子 (株)レモンバーム代表取締役

特別講演

「泡発生のメカニズムについて」

講師

大谷 貴美子 京都府立大学人間環境学部助教授

# 実験レポート

# 中小企業向け汎用組込み型情報処理システムに関する研究(第1報)

小川 栄司 \*

Eiji Ogawa

**要 旨** 多品種少量生産を余儀なくされる中小企業の製品開発の状況の中にあつては、新製品開発に伴う投資とリスクの大きさ、開発資金とマンパワー、製品開発に要するコストの回収など、何れをとっても大手企業のそれと比べて非常に不利な状況にあると言える。そこで、中小企業が自社製品の市場での競争力を強化するための手段として、開発資産の再利用を進めるための「汎用化」と他社製品との差別化を図るための「専用化」という相矛盾する課題を同時に克服するための新しいシステム技術を開発し、同システム技術によって実現された幅広い用途に利用可能な汎用組込み型情報処理システムを提供することによって、県内中小企業の開発効率の向上と製品の高付加価値化を支援する。今年度は、外部入出力機能としてのUSBインタフェースについて検討を行った。

## 1 まえがき

携帯電話やノートパソコンに代表されるように、電子機器の小型化・高性能化・低価格化が飛躍的に進んでいる。これらは、大手電子機器メーカーが大量生産・大量消費を背景に、最新の半導体技術(特にシステムLSI化技術)とともに莫大な開発費とマンパワーを投入し、製品開発を進めてきた成果である。これに対し、中小企業においては大量生産を前提に製品開発を行うことは極めて希であり、多品種少量的な製品開発を余儀なくされているのが現状である。

このような中小企業の製品開発の状況の中にあつては、システムLSI化技術のように電子機器の高付加価値化のためには非常に魅力的な技術であっても、新製品開発に伴う投資とリスクの大きさ、開発費用やマンパワーから生じる制約などによって、その導入に踏み切れないケースも多い。また、たとえ少量生産であっても、ハードウェアやソフトウェアの開発に要する労力とコストは大量生産の場合とほぼ同様であり、開発コストの回収の面からも非常に不利な状況にあると言える。

このような中小企業が、上記のようなハンディキャップを払拭し、自社製品の市場での競争力を強化するためには、

- 1) ハードウェアやソフトウェアなど開発資産を最大限に再利用することによって、都度開発を必要最小限とし、開発効率の向上とコストの削減を図る。
- 2) 市場の個別ニーズに合致した仕様の実現と、製品の小型化・高性能化・低価格化を実現し、他社製品との差別化と製品の高付加価値化を図る。

という、「汎用化」と「専用化」という相矛盾する課題を同時に克服することが必要となる。

そこで本研究では、中小企業の抱える上記の課題を

克服するために、その基盤となる新しいシステム技術を開発し、同システム技術によって実現された幅広い用途に利用可能な「汎用組込み型情報処理システム」を開発・提供することによって、県内中小企業の開発効率の向上と製品の高付加価値化を支援することを目的とする。

## 2 汎用組込み型情報処理システム

汎用組込み型情報処理システムに、あらゆる用途に適用可能なまでの汎用性を追求すると、その仕様はどうしても冗長なものとなってしまう。その一方で、パーソナルコンピュータをベースとしたような高性能かつ汎用的な情報処理システムも市場には存在し、これらとの差別化と本システムの存在意義を明確にするためにも、ある程度の利用形態の想定は必要となる。

そこで、今回開発するシステムでは、(1)高性能なパーソナルコンピュータが必要となるまでの処理性能は必要としない、(2)用途としてパーソナルコンピュータの利用が不向きである、(3)パーソナルコンピュータを導入するまでの設備投資が不可能である、といった処理性能・利用形態・コストの3つの観点から、パーソナルコンピュータをベースとしたような情報処理システム以外のものが求められるような、比較的軽微な自動制御、自動計測、インライン検査などの目的達成のために、気軽に導入して利用可能なシステムの開発を目指すことにした。

## 3 入出力インタフェース

組込み用途の情報処理システムとしては、何らかの入出力インタフェースを備えておくことは必須の機能である。I/OポートやA/Dコンバータ等は最低限の機能として搭載しておくこととしても、さらに様々な用途を想定しての冗長なインタフェースの装備は、最終製品のコスト増大に結びつく結果となるケースも十分に

\* 機械電子担当

予想されるため、必要最小限の仕様限定しておく必要がある。

その反面、最終製品の多付加価値化のためには、ネットワーク機能や画像入出力機能など、多様なインタフェースに対応可能な拡張性を備えておくことも必要とされ、この相反する要求を如何に実現しておくかが汎用組み込み型情報処理システムの仕様を策定する上でのキーポイントとなる。

そこで、上記の相反する目的達成のため、パーソナルコンピュータにおける多様な入出力インタフェースの統一を目的に開発されたUSB(Universal Serial Bus)インタフェースに着目し、同インタフェースを汎用組み込み型情報処理システムにおける入出力機能拡張のための基本インタフェースとして実装することの可能性について検討を行うことにした。

同インタフェースが実装されれば、市販の多彩な入出力デバイスを活用できる可能性が広がるとともに、新規の入出力インタフェースが必要となった場合にも、USBデバイスという形で実現しその機能を拡張させることも可能となる。

## 4 USBインタフェースの実装

### 4.1 USBの概要

USBインタフェースは、Compaq、DEC、IBM、Intel、Microsoft、NEC、Northern Telecomの7社によって規格化が進められたパーソナルコンピュータ用の汎用入出力インタフェースであり、Windows98以降では標準でサポートされている。USBインタフェースの特徴は表1の通りである。

表1 USB1.1の特徴

	フルスピード	ロースピード
通信速度	12Mbps	1.5Mbps
トポロジ	物理接続	HUBを介してのスター型
	論理接続	ホストとデバイスが1対1
コネクタ	形状	ホスト側: Series-A、デバイス側: Series-B
	ピン数	4本(Vbus, D+, D-, GND)
	データ符号化	3.3V差動/NRZI変調
	電源供給	5V / 0.1Aまたは0.5A
ケーブル	ツイストペア (シールド要)	ツイストペア (シールド不要)
ノード間接続距離	5m	3m
転送モード	バルク転送、インタラプト転送、アイソクロナス転送、コントロール転送	
フレーム間隔	1msec	
最大装置数	127デバイス (x 16エンドポイント)	127デバイス (x 2エンドポイント)
その他	Plug&Play, Hot Plug, PowerManagement	

USBインタフェースでは通信が時分割で行われ、ホスト側がその全てのスケジューリングを行っている。通

信はパケットという単位で行われ、複数のパケットが集まってトランザクションという通信の単位が構成され、さらに幾つかトランザクションが集まって一つの転送(トランスファ)が構成される。ホストは複数の転送を同時に処理し、各転送のトランザクションは1msecのフレームの中でスケジューリングされる(図1)。

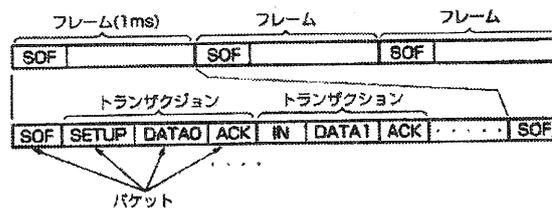


図1 フレーム/トランザクション/パケット

4つの転送モードのうちコントロール転送は、すべてのデバイスにそのサポートが義務づけられている転送モードであり、エンドポイント0(コントロールエンドポイント)を利用して通信が行われる。コントロール転送のセットアップステージのセットアップトランザクションは、そのデータフォーマットがUSB規格で定義されており、デバイスリクエストと呼ばれている。デバイスリクエストは常に8Byteの固定長であり、そのフォーマットは表2のように定められている。

表2 デバイスリクエスト

Offset	Field	Size	Value	Description
0	bRequestType	1	8bits	Characteristics of request: D7: Data transfer direction 0 = Host-to-device 1 = Device-to-host  D6...5: Type 0 = Standard 1 = Class 2 = Vendor 3 = Reserved  D4: 0: Recipient 0 = Device 1 = Interface 2 = Endpoint 3 = Other 4...31 = Reserved
1	bRequest	1	Value	Specific request (refer to Table B-3)
2	wValue	2	Value	Word-sized field that varies according to request
4	wIndex	2	Index or Offset	Word-sized field that varies according to request, typically used to pass an index or offset
6	wLength	2	Count	Number of bytes to transfer if there is a data stage

デバイスリクエストには、すべてのデバイスがサポートする必要のある標準デバイスリクエストと、USB Implementers' Forumが代表的なデバイスの種類毎に定義するクラスリクエスト、および各ベンダが自由に定義するベンダーリクエストがある。ホストはデバイスリクエストを利用して、USBインタフェースに接続されたデバイスの種類やインタフェースおよびエンドポイ

ントに関する情報を取得し、これらに基づいてデバイスに必要な設定と制御を行うことになる。

#### 4.2 USBコントローラ

USBインタフェースのコントロールデバイスには、大きく分けてホストコントローラとデバイスコントローラの2種類がある。前者は主にパーソナルコンピュータへの搭載を目的としたものであり、PCIチップセットとして提供されているものが多い。これに対しデバイスコントローラは、周辺デバイスへの搭載を目的としたものであり、汎用的なMPUバスインタフェースを備えたもの、あるいはMPU内蔵のコントローラとして提供されているものが多い。

今回検討を行うUSBインタフェースは、汎用組込み型情報処理システムに前者のホストコントローラ機能の実現を目指すものであり、できる限りコンパクトなデバイスの利用が望ましい。現在市販されている各種のホストコントローラを調査した結果、複数の半導体メーカーが非パーソナルコンピュータ分野へのUSBインタフェースの搭載を目指したホストコントローラを開発中であるものの、現時点で入手可能なデバイスはさほど多くないことがわかった。そこで今回は、デバイス入手の容易さとその機能のユニークさから、ScanLogic社製のSL811HSTを利用して設計を行うこととした。SL811HSTの外観を図2に主な仕様を表3に示す。

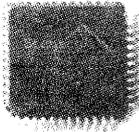


図2 ScanLogic社製SL811HST

表3 SL811HSTの主な仕様

Dual USB Host/Slave Controller for Embedded System
Supports both Full and Low Speed
Supports All USB Protocol Modes (Bulk, Isochronous, Control, and Interrupt)
Conforms to USB Specification 1.1
8bit Bi-directional Data Port (I/O or DMA)
On-Chip SIE and USB Transceivers
On-Chip Single Port Root HUB
256Byte Internal SRAM Buffer
Suspend/Resume Supported
Auto Generation of SOF, and CRC5/16
3.3/5 Volt Tolerant I/O
3.3V Power Source, 0.35 micron COMS Technology
48pin LPQFP Package

本USBコントローラは、その設定によってホストコントローラとしてもデバイスコントローラとしても動作させることができる。このため汎用組込み型情報処理システムをUSBデバイスとして動作させるようなアプリケーションへの利用も想定することができる。

#### 4.3 ハードウェア設計・開発

USBコントローラを実際に動作させながらUSBインタフェースに関する検討が可能な環境を構築するために、市販のMPUボードに接続して動作させるためのハードウェアの設計と開発を行った。

汎用組込み型情報処理システムでは、その絶対性能よりも汎用性とコストを重視したシステムの実現を目指していることから、できるだけコンパクトかつ内蔵機能の豊富なMPUの利用が望ましい。また、開発効率の向上のためには、そのMPUが高級言語(C言語)による開発に適したアーキテクチャや開発環境を備えていることも重要な要件である。

そこで今回は、内部32ビット構成で16bit×16本(32bit×8本、8bit×32本としても利用可)の汎用レジスタと豊富なメモリやI/O機能を備え、高級言語による開発への適応性と使い勝手の良さで定評のある(株)日立製作所製のマイクロプロセッサであるH8/300シリーズを利用することとした。

市販のMPUボードには、H8/3002が搭載された(有)イエローソフト社製のH8/3002ボードコンピュータを入手し、同ボード用の入出力インタフェースとして回路設計を行うことにした。H8/3002の主な仕様を表4に、H8/3002ボードコンピュータの外観を図3に示す。

表4 H8/3002の主な仕様

内部32bit 外部16/8bit シングルチップ CISC MPU
汎用レジスタ 16bit× 16本 ( 32bit× 8、8bit× 32本としても 利用可能)
加減算: 125nsec、乗除算: 875nsec( 16MHz)
最大メモリ 空間16Mbyte
内蔵RAM 512Byte
DMAC( 4ch)、SCI( 2ch)、10bit A/D( 8ch)、 16bitタイマ( 5ch)、汎用I/Oポート 他
5V 電源、0.35μm COMS
100pin QFP/TQFP パッケージ

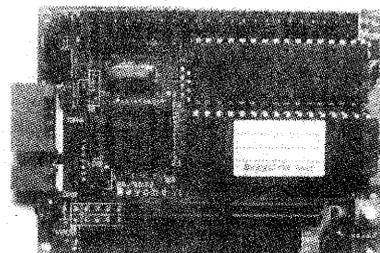


図3 H8/3002ボードコンピュータの外観

#### 4.4 クロスソフトウェア開発環境の構築

組込み型情報処理システムの開発のためには、クロスソフトウェア開発環境が必要である。H8/300シリーズに関しては、数多くのメーカーからその開発環境が提供されており、特に開発上の問題はない。

数多くの開発環境の中で、フリーの開発環境としては、GNUの開発ツール群が存在する。GNUのCコンパイラであるgccはクロスコンパイルの機能も備えており、H8/300シリーズを始め数多くのマイクロプロセッサに対応している。しかしながら、C言語によるプログラム開発の際に必要なnewlibライブラリがGPL(GNU General Public License)によって保護されているため、そのまま商品開発に利用することはできない。

これとは別に、GNU互換の開発環境として、RedHat社のGNU Pro ETC(Embedded Toolsuite)のような製品も存在する。このため、最終的にはこれらのクロス開発環境を利用するとして、当面はGNU開発環境を利用してプログラム開発と実験を進めることにした。

ソフトウェア開発を行うプラットフォームには、Windowsを利用することにした。これは、中小企業における開発環境を考えた時に、やはりWindowsが利用されるケースが多いであろうことからである。今回構築したクロス開発環境を表5に、開発の流れを図4に示す。

表5 クロス開発環境の構成

PentiumII 300MHz, Windows95
Cygwin-B20.1
binutils-2.10.1
gcc-2.95.2.1
newlib-1.9.0
gdb-4.18

#### 4.5 組込みプログラムの開発

組込み型情報処理システム上で動作するプログラムをC言語を利用してクロス開発するためには、パーソナルコンピュータ上で動作するプログラムをセルフ開発する場合と比較して、MPUの初期化、割り込みベクタの設定、main()関数のコール、exitラベルの処理など、いくつかの事前準備のためのプログラミングが必要となる。

これらのプログラムはスタートアップルーチンと呼ばれ、MPUのハードウェアおよびソフトウェア仕様、メモリマッピング、C言語とアセンブラ間のコールシーケンスなど、プログラムが動作するために必要な論理的な手続きを一つずつ確認しながらその動作を記述していくように、主にアセンブラによってプログラムミン

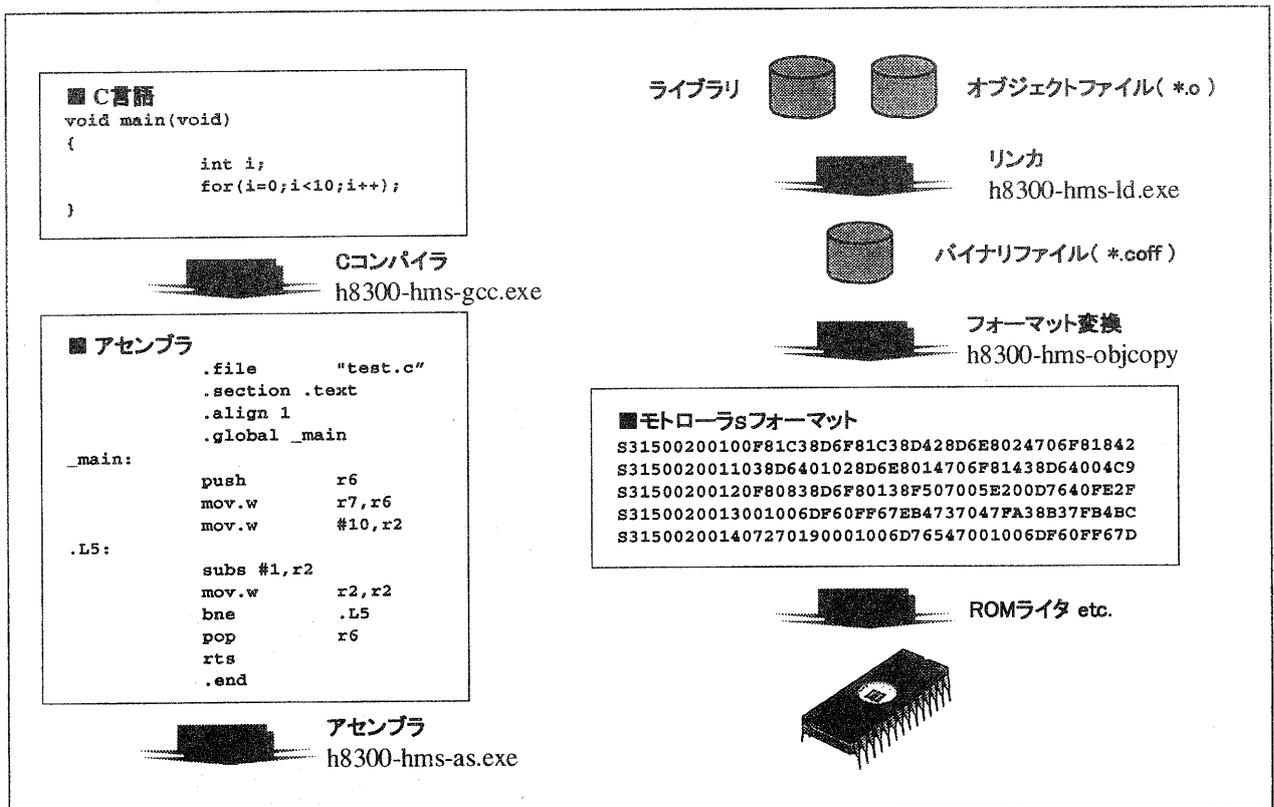


図4 開発の流れ

この他にも、I/Oへの入出力関数やRS232Cポートを介しての入出力関数等も用意しておく、プログラムの開発やデバッグをさらに効率よく進めることができる。main()関数の呼び出し処理の一例を図5に示す。

#### 4.6 USBホストコントローラドライバの開発

これまでに開発を行ったSL811HSTによるUSBインタフェース回路、GNUのクロスソフトウェア開発環境、H8/3002ボードコンピュータ用スタートアップルーチン等を利用して、USBホストコントローラのドライバプログラムの開発を行った。デバッグ中のUSBインタフェース回路の外観を図6に示す。

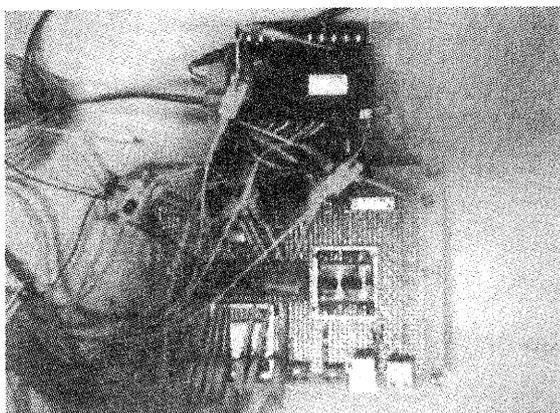


図6 USBインタフェース回路の外観

開発したUSBインタフェースに接続しUSBホストコントローラとの通信を行わせるためのUSBデバイスには、USB Implementers' ForumによってHID (Human Interface Device)としてその標準プロトコルが規定されているUSBマウスを利用することにした。実験システムの構成を図7に示す。

本実験システムでは、まずパソコンでクロス開発したプログラムをRS232Cインタフェース経由でターゲット基板上のメモリにダウンロードし、その後同プログラムを動作させることで、ターゲット基板上のUSBホス

トコントローラがUSBインタフェースに接続されたUSBマウスとデータのやり取りを行い、その結果をRS232Cインタフェース経由でパソコンの画面にダンプするような構成となっている。

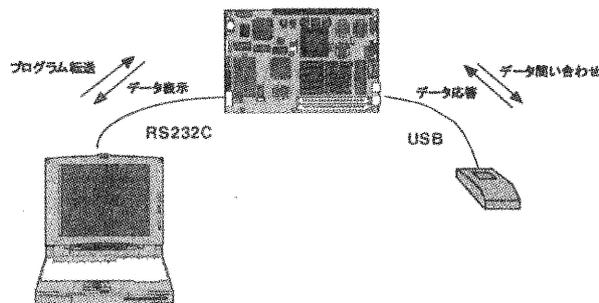


図7 実験システムの構成

ロジックアナライザによってUSBインタフェース回路上の信号波形を観測した結果を図8に示す。同図における下から5番目と6番目の波形がUSBインタフェースにおける3.3V差動のNRZI信号波形である。

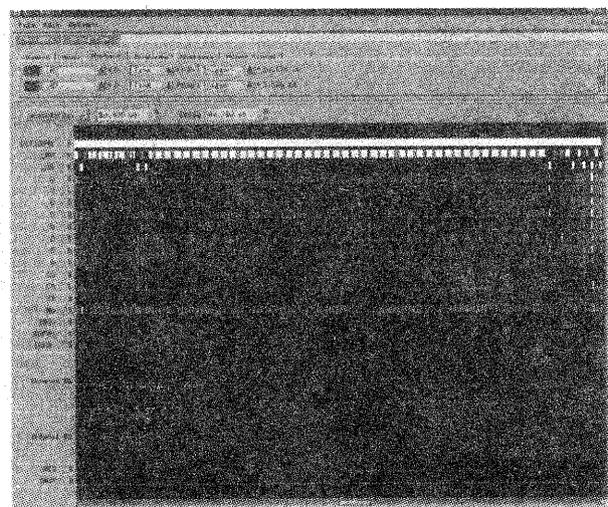


図8 ロジックアナライザによる観測波形

```

■main関数のコール、_exitラベルの記述
__call_main:
    xor.l    er0, er0
    push.l   er0                ; Push stack (char *argv[]: 4byte)
    push.w   r0                ; Push stack (int argc: 2byte)
    ldc.b    #0x00, ccr        ; Enable all interrupt
    jsr     @_main
    adds    #4, er7            ; Pop stack (6byte)
    adds    #2, er7

    .global  __exit
__exit:
    bra     __exit            ; Endless loop
    
```

図5 main()関数の呼び出し処理例

#### 4.7 USBホストコントローラドライバの動作確認

開発したUSBホストコントローラ用ドライバを利用して、USBインタフェースに対して接続されたUSBマウスに対し、デバイスディスクリプタの取得、コンフィグレーションディスクリプタの取得、アドレスの設定、コンフィグレーションの設定などの初期設定を行った後、マウスのボタンおよび座標データの取得を行って見た。実験結果の一例を図9に示す。

```

-----
Welcome to H8/3002 & USB!!
(C)IRCS 2001 Eiji Ogawa
-----

USB Memory Check ... done.
Byte Read/Write: OK!
Block Read/Write: OK!
Slow Speed detected (0x06)
Get DEVICE Descriptor ... done
-----
12 01 00 01 00 00 00 08 6E 05 08 00 00 00 01 02
00 01
----- DEVICE
bLength          12
bDescriptorType  01
bcdUSB           0100
bDeviceClass     00
bDeviceSubClass  00
bDeviceProtocol  00
bMaxPacketSize0  08
idVendor         056E
idProduct        0008
bcdDevice        0000
iManufacturer    01
iProduct         02
iSerialNumber    00
bNumConfigurations 01
-----
Get CONFIGURATION Descriptor ... done
-----
09 02 22 00 01 01 04 A0 32 09 04 00 00 01 03 01
02 05 09 21 00 01 00 01 22 34 00 07 05 81 03 04
00 0A
----- CONFIGURATION
bLength          09
bDescriptorType  02
wTotalLength     0022
bNumInterfaces  01
bConfigurationValue 01
iConfiguration  04
bmAttributes     A0 : BusPower + RemoteWU
MaxPower         32 (x2mA)
----- INTERFACE
bLength          09
bDescriptorType  04
bInterfaceNumber 00
bAlternateSetting 00
bNumEndpoints   01
bInterfaceClass  03
bInterfaceSubClass 01
bInterfaceProtocol 02
iInterface       05
----- NON STANDARD
bLength          09
bDescriptorType  21
09 21 00 01 00 01 22 34 00
----- ENDPOINT
bLength          07
bDescriptorType  05
bEndpointAddress 01 : IN
bmAttributes     03 : Interrupt
wMaxPacketSize   0004
bInterval        0A (x1msec)
-----
Set ADDRESS ... done
Set CONFIGURATION ... done
-----
L:ON R:OFF X:24 Y:3B

```

図9 実験システムの構成

同図に示した実験では、SET\_CONFIGURATION標準リク

エストをUSBマウスに送信した後に、10msec毎にマウスのステータスをインタラプト転送のイントランザクションによって取得し表示している。インタラプト転送により得られるマウスのステータスデータのフォーマットは、USB Implementers' Forumによって、図10のように定義されている。

Byte	Bits	Description
0	0	Button 1
	1	Button 2
	2	Button 3
	4 to 7	Device-specific
1	0 to 7	X displacement
2	0 to 7	Y displacement
3 to n	0 to 7	Device specific (optional)

図10 HID Mouse Protocol

#### 5 まとめ

今回は、(株)日立製作所H8/3002ボードコンピュータと新規に設計・開発を行ったScanLogic社製のSL811HSTを利用したUSBホストコントローラ回路をターゲットに、Windowsパソコン上に構築したGNUのC言語クロス開発環境によって、USBインタフェースのドライバソフトウェアの開発を行った。

その結果、USBインタフェースを介しての、USBマウスのディスクリプタの取得、アドレスやコンフィグレーションの設定、ボタンや座標データの取得など、一連の動作を実現することが可能となった。

今後、USBドライバをRTOSのプロトコルスタックとして実装して各種のUSBデバイスに対応させることを目標に、本USBインタフェースが汎用組込み型情報処理システムにおける入出力インタフェースとして、どこまで汎用的な作り込みが可能であるかの見極めと、その有効性の確認を行っていく予定である。

#### 参考文献

- (1) "Universal Serial Bus Specification Revision 1.1", USB Implementers' Forum (1998)
- (2) "Device Class Definition for Human Interface Devices (HID) Version 1.1", USB Implementers' Forum (1999)
- (3) "SL811HS/T USB Host/Slave Controllers Hardware Specification Revision 1.12", ScanLogic Corporation (2000)
- (4) "SL811HS Application Notes Preliminary Revision 0.4", ScanLogic Corporation (2000)
- (5) "日立マイクロコンピュータ H8/3002 HD6413002 ハードウェアマニュアル 第3版", 日立製作所 (1997)
- (6) "日立マイクロコンピュータ H8/300Hシリーズ プログラミングマニュアル 第4版", 日立製作所 (1999)
- (7) "H8/3002 8bitバスボードコンピュータ 取り扱い説明書 第4版", ビーリパーエレクトロニクス (1999)

# 医療機器の開発と産業化に関する研究 -Hyperthermia (温熱療法) 機器の開発に関する研究-

深尾 典久\*  
Norihisa Fukao

要旨： 滋賀県は医療機器の製造に関して全国的にも有数の規模であり、当センターにおいてもこれらの産業を支援する観点から機器開発のノウハウを持つことは意義がある。そのような観点から本研究では、滋賀医科大学外科第一講座と議論を行い、Hyperthermia (温熱療法) を応用した手術器具の開発について、検討を行った。取り扱ったのは、Hyperthermia を応用した治療法である CHPP 法で用いる器具および温熱治療針である。

キーワード： 医療機器、Hyperthermia、ヒートパイプ

## 1 はじめに

健康で質の高い生活が求められている今日、医療機器に関する研究開発は以前にも増して重要となっている。滋賀県内に目を移すと、医療機器製造業は生産額約 820 億円 (平成 11 年) であり、全国で第 4 位の規模である。それにも関わらず、技術的な観点から医療機器の開発および製造を支援する公的機関は県内には皆無である。医療機器の開発および製造を行うには、その性質上高い技術と安全性が求められ、許認可など多くの知識が必要となる。したがって、県内における従来の医療機器産業の支援および新たな参入を促す観点から、医療機器開発のノウハウを獲得することの意義は大きいといえる。

以上の観点に立ち本研究では、滋賀医科大学外科第一講座と議論を行い、Hyperthermia (温熱療法) を応用した手術器具の開発について検討を行った。Hyperthermia は、患部を一定の温度に保つことにより腫瘍の治療を行うもので、同医科大学でもこれを応用した治療法に力を入れている。本研究で対象とした治療法は腫瘍の開腹手術の後腫瘍の転移を防ぐ目的で行う CHPP および、患部に針を挿入し一定の温度に保つことにより腫瘍を死滅させる治療法である。以下にこれらの治療法の概要および実験の結果について述べる。

## 2 Hyperthermia

Hyperthermia は、癌に対する治療法の一つで、患部を約 43°C で一定時間保持することにより正常細胞は生存させたまま、癌細胞のみを選択的に死滅させるものである。Hyperthermia の生物学的根拠として、「腫瘍に栄養を与える血管は正常組織の血管に比べて熱に脆弱なため、温熱療法により腫瘍血管の選択的な損傷が生じること」、「正常組織では加熱時に

血管が拡張し、熱を逃がす機構があるが、腫瘍血管にはそのような機構が備わっていないこと」などがあげられる [1]。

一般的な Hyperthermia の加温方法として、「皮膚に密着させるマイクロ波加温」、「部位を平面電極で挟む RF 誘電加温」、「細い管 (アプリケータ) を用いた体内加温」などが行われ、それらについては治療機器が開発されている。

本研究ではそれらとは異なり、胃癌などの切除手術の後腹部他臓器への癌転移を防ぐ目的で行う CHPP 法および、針を加温し肝臓などの腫瘍を死滅させる方法に関する器具開発の可能性について検討を行う。

## 3 CHPP 機器の開発

### 3.1 概要

CHPP (Continuous hyperthermic peritoneal perfusion) は、胃癌などの切除手術の後、腹部他臓器への癌転移を防ぐ目的で、内臓を抗癌剤を含む約 43°C の温水で一定時間浸す治療法である [2] [3] [4]。この方法の一例を Fig.1、手術の様子を Fig.2 に示す。図の方法では、一定の温度に保つため、抗癌剤を含む温水をポンプを用いて熱交換器を通る系で循環させている。

この治療法においては、PCE (Peritoneal cavity expander) と呼ばれる器具を用いて腹腔を開けるが、その際「腹壁と PCE の間で水漏れが起こる」、「腹部臓器が排水溝へ目詰りを起こす」などが問題点となる。そこで本研究では PCE を改良し温水が漏れ出すことを防ぐ改良についての検討を行った。

### 3.2 空気加圧チューブを用いた PCE 改良の検討

前節で述べた PCE の水漏れを防止するため、PCE におけるの腹壁が接する部分に中空のチューブを取り付け、空気を注入することにより腹壁と密着させる方法について検討を行った。この方法の概略を Fig.3

\* 機械電子担当

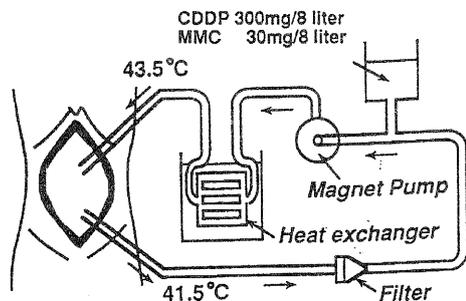


Fig. 1: Schematic of the CHPP

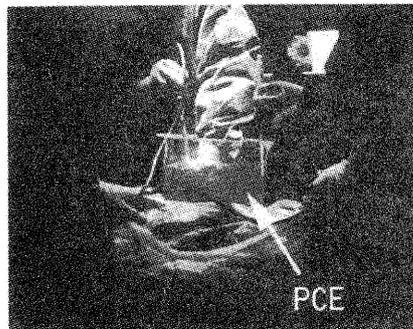


Fig. 2: CHPP in surgery

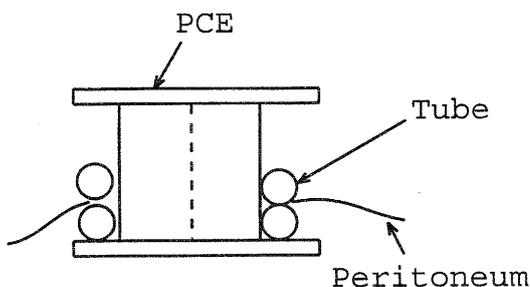


Fig. 3: Improvement on the PCE

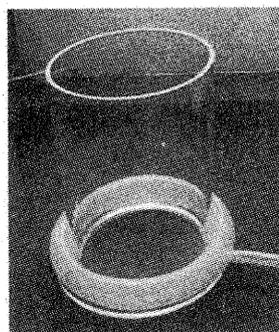


Fig. 4: Experimental PCE and silicon tube

に示す。なおチューブの材質は、患部への有害な成分の溶出を防ぐ意味でシリコンとした。一般にシリコンは、成形後の接着が難しいとされるが、小径のチューブを用いて面で接着することにより空気を注入して膨張させることが可能となった。

試作した実験用のPCEとシリコンチューブをFig.4に示す。ここで用いたPCEは長径145mm、短径128mmのアクリル製で、シリコンチューブは外形25mm(周長78.5mm)の直線状のチューブを円形に丸めたものである。シリコンチューブに空気を注入したところ、周長は元の78.5mmから200mm以上に増加した。ただし、一定以上膨張すると部分的に弱い個所が大きく膨らみ不均一な形状となった。また、膨張に従いチューブの内径も大きくなり、PCEとの間に隙間ができた。これも水漏れを防止するという目的からは問題となる。

### 3.3 問題点への対応

前節で述べたように、不均一に膨張することおよび、PCEとチューブの間に隙間ができることが問題となった。これらについて、今回の実験に用いたチューブ

の肉厚は3mmであるが、これを薄くすると特性が改善することが考えられる。また、今回の実験では空気を加えるだけであったが、最初に空気を抜いてチューブを萎ませておき、使用時に空気を入れることも考えられる。

また医師の意見として、手術中に高圧の空気をを用いることは安全面で不安があるとの意見もあった。そのことから、フィルムなどを用いる他の方法についても検討する必要がある。これらについては、今後の課題として残される。

## 4 Hyperthermia へのヒートパイプの利用

### 4.1 概要

肝臓その他臓器の部分的な腫瘍に関して、開腹することなく針状の器具を挿入しその先端を加温するHyperthermiaによる手術は患者の負担を軽減するために有効である。最近では手術中に使用可能な核磁気共鳴映像装置(IMR: Intraoperative magnetic resonance imaging)が開発されていることから、リアルタイムに撮影される断層像や患部の温度を見ながら手術を行うことが可能となっている。この方法を用

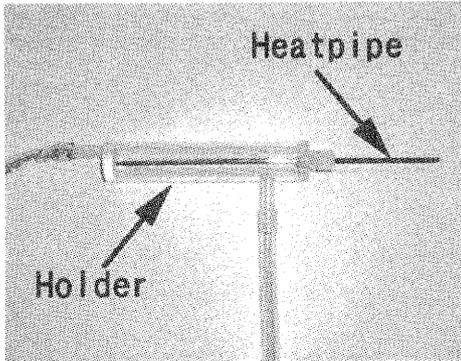


Fig. 5: Holder of the heatpipe

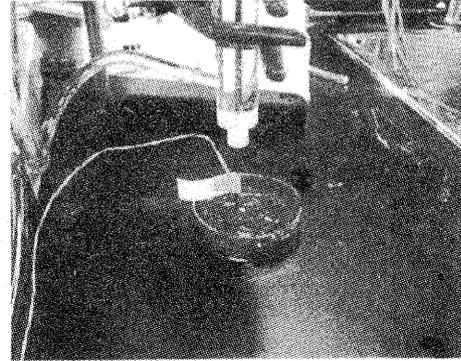


Fig. 6: Experiment on heat conduction

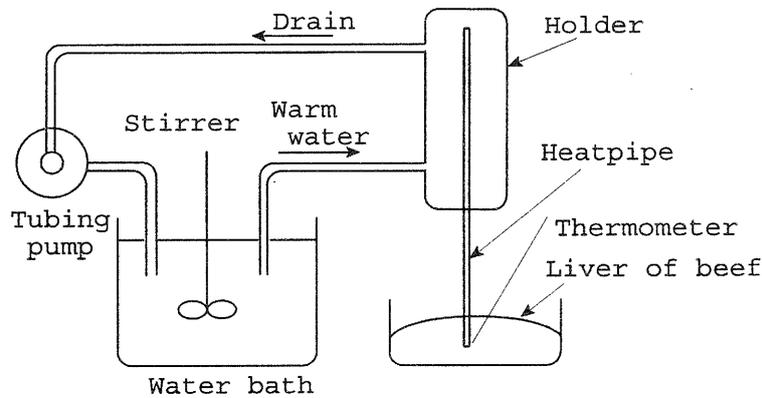


Fig. 7: Schematic of the experimental system

いるなら、針先を正確に腫瘍箇所へ挿入することが可能となるため、針先の加温による手術法はより有効なものになるといえる。

従来針先の加温には、マイクロウェーブが多く用いられてきた。この方法は、小径の針で大きなエネルギーを伝達できる等の利点があるが、温度制御が難しく、加温部が必要以上に高温となるため、血管など重要な組織の近傍の腫瘍には用いることが難しかった。また、マイクロウェーブは磁場を攪乱するため、IMRを利用する手術に用いる場合、加温の特性を確認することができない等の問題点がある。

そこで本研究では、マイクロウェーブに代わり、加温にヒートパイプを用いることができるかについて検討を行うこととした。ヒートパイプは、内面にウィックと呼ばれる毛細管構造をもつ銅等の管に水等の作動液を入れ減圧封入した密閉容器であり、管内における作動液の対流、気化、凝縮により通常の銅管の1000倍以上の効率で熱輸送を行うことができる。ヒート

パイプは中空の管であることから、マイクロウェーブと比較すると針径を細くすることは難しい。しかし、ヒートパイプに非磁性の銅管を用い手元で温水などにより熱を供給することとすれば、磁場の攪乱要因がなくなりIMRを用いる手術において使用が可能となる。また、温水の温度を適切に保てば必要以上に高温とならないため、マイクロウェーブを用いることが難しい部位への使用が期待できる。

#### 4.2 ヒートパイプの特性の計測

ヒートパイプは、密閉容器内中での対流、気化、凝縮により熱を伝達するため、直径が細くなるほど密閉容器の断面積が小さくなるため、伝達できる熱輸送量が少なくなる。また動作原理からトップヒート、すなわち垂直に配置し高温の上部から低温の下部へ熱輸送を行う場合特性が悪くなる。そこで、これらについて実験的に特性を計測した。

実験に用いたのは、片岡線材(株)製の外径 $\phi 3\text{mm}$ 、

Table 1: Experimental results

	Diameter of the heatpipe (mm)	Temperature of water ( $^{\circ}C$ )	Angle of the heatpipe ( $^{\circ}$ )	Temperature at the tip of the heatpipe ( $^{\circ}C$ )
(1)	$\phi 3$	50	90	38
(2)	$\phi 3$	50	20	39
(3)	$\phi 3$	60	90	50
(4)	$\phi 3$	60	20	50
(5)	$\phi 2$	60	90	31

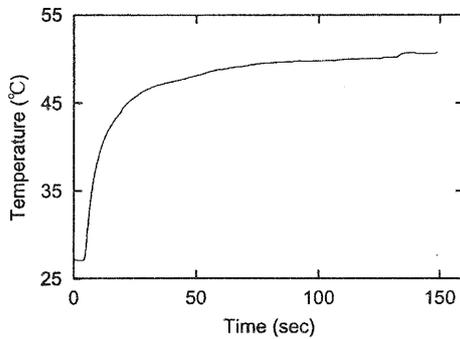


Fig. 8: Heat response in the case(3)

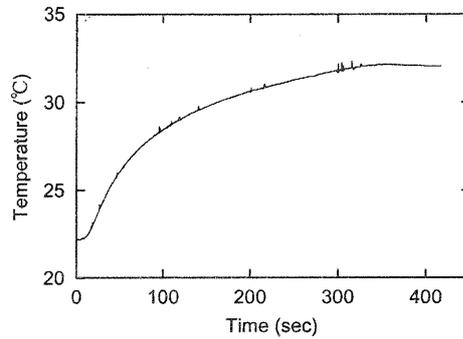


Fig. 9: Heat response in the case(5)

長さ 195mm および外径  $\phi 2mm$ 、長さ 185mm の 2本のヒートパイプである。これらのヒートパイプについて熱を与えるため Fig.5 に示す中空で流水を流せる構造のホルダーを作成した。そして、ヒートパイプの熱供給側にホルダーを装着し、ホルダー内に温水を流すとともに、ヒートパイプの先端を牛レバーに挿入し、温度を測定することにより熱伝達能力について実験を行った。ヒートパイプ先端部の写真および実験装置の概要を Fig.6 および Fig.7 に示す。

各条件での実験結果を Table 1 に示す。ここで、Diameter はヒートパイプの外径、Temperature of water はホルダーを循環する流水の温度、Temperature at the tip of the heatpipe はヒートパイプ先端の温度を表す。また、Angle of the heatpipe はホルダーに対するヒートパイプ先端部の下向角度であり、 $20^{\circ}$  はやや下向、 $90^{\circ}$  は真下すなわちトップヒートの条件を表す。さらに、ヒートパイプ先端部における温度上昇の傾向を見るため、表における (3) および (5) すなわち、ヒートパイプ外径  $\phi 3mm$  および  $\phi 2mm$ 、循環水温度  $60^{\circ}$ 、トップヒートの場合の温度履歴を Fig.8 および Fig.9 に示す。

以上の結果からは、外径  $\phi 3mm$  のヒートパイプを

用いる場合、循環水の温度が  $50^{\circ}C$  および  $60^{\circ}C$  の場合双方についてヒートパイプのホルダー部（熱供給側）から先端部への温度降下は  $\Delta 10^{\circ}C$  程度あるものの、患部を  $40^{\circ}C \sim 50^{\circ}C$  に保つための熱輸送が可能であると考えられる。なお Fig.8 において、先端温度が静定するのに要する時間は約 80sec であったが、Hyperthermia に要する時間が数十分間であることから、問題はないと考えられる。さらに外径  $\phi 3mm$  のヒートパイプにおいては、角度が下向  $90^{\circ}$  の場合と  $20^{\circ}$  の場合先端温度は同じ  $50^{\circ}C$  であり、この条件においてはトップヒートの影響は見られなかった。

一方、本実験で用いた外径  $\phi 2mm$  のヒートパイプにおいては、十分な熱輸送を行うことができなかった。

#### 4.3 今後の予定

今回の実験で、外径  $\phi 3mm$  のヒートパイプについては、十分な熱輸送量が得られることを確認した。ヒートパイプの外径については、医師との打ち合わせにおいて、外径は細いほど患者への負担が小さく外径  $\phi 2mm$  以下であれば多くの対象に対して使用可能となるとのことであった。したがって、外径のさらに細いヒートパイプについて、本実験で用いたの

とは異なる製品を含めさらに調査する必要がある。

また、Hyperthermia において加温する必要があるのはヒートパイプの先端のみであるため、その途中の断熱について検討する必要がある。これについては、フッ素系の熱収縮チューブなどを用いて断熱することなどが考えられるが、その検証は今後の課題として残される。

## 5 むすび

本研究では、Hyperthermia を利用した治療法に関する機器の開発についての検討を行った。Hyperthermia を応用した CHPP については、腹壁に装着する PCE という器具について水漏れが問題となることから、それを防ぐためシリコンチューブを加圧膨張させる方法について検討を行った。また、腫瘍部に針を挿入し加温を行う治療法に関しては、ヒートパイプを用いて針先へ熱を伝達する方法について検討を行った。

## 参考文献

- [1] ハイパーサーミアマニュアル -効果的な癌温熱療法を実施するために-, 日本ハイパーサーミア学会, 医療科学社.
- [2] Continuous Hyperthermic Peritoneal Perfusion for the Treatment of Peritoneal Dissemination in Gastric Cancers and Subsequent Second-Look Operation, T.Fujimura et al., Cancer 65:65-71, 1990.
- [3] Continuous Hyperthermic Peritoneal Perfusion for the Prevention of Peritoneal Recurrence of Gastric Cancer: Randomized Controlled Study, T.Fujimura et al., World J.Surg 18, 150-155, 1994.
- [4] Management of Peritoneal Surface Malignancy using Intraperitoneal Chemotherapy and Cytoreductive Surgery, P.H.Sugarbaker, Ludann, 1998.

# 鋼材の振動特性に及ぼす疲労の影響

藤井 利徳\*

Toshinori Fujii

**要 旨** 構造用炭素鋼 (S45C) を種々の条件で疲労試験を行い、鋼材の振動特性に及ぼす圧延の影響について検討した。疲労試験において、300N/mm<sup>2</sup> 以下の引張荷重までは破断しなかった。疲労試験前と各条件で試験後の試料の振動特性を検討した結果、疲労試験条件や破断の有無などの要因の違いによる鋼材の振動特性の変化は明確に認められなかった。

## 1. まえがき

近年、製品の設計に三次元 CAD や構造解析シミュレーションが利用されるようになった。強度計算については、複雑な形状の製品であってもコンピュータの中で短時間に解析可能である。製品の振動特性についても、あらかじめシミュレーションを実行し、共振点などのデータを得ることが可能となり、設計にフィードバックされている。しかしながら、経年変化による材料特性の変化が製品の振動特性に影響し、設計当初期待していた性能が得られなくなる可能性がある。

本研究では、構造材として一般的な炭素鋼である S45C において、材料の疲労が振動特性にどのような影響を及ぼすかについて検討した。

## 2. 実験方法

本研究には、一般構造用炭素鋼である S45C を用いた。S45C 材を切削により長さ 200mm、幅 20mm、厚さ 2mm の短冊状に切り出し、試験片を 8 本作製した。

切り出した試験片について表 1 に示す条件で引張疲労試験を行った。試験上限荷重は 250、300、350、400N/mm<sup>2</sup>、下限荷重は 10N/mm<sup>2</sup> であり、S45C の静的引張強度のそれぞれ約 43%、52%、60%、69% に相当する。

試料の振動特性試験は片持ち梁法で測定し、測定方法の模式図を図 1 に示す。治具に固定端から 120mm になるように固定した試料の一端をハンマーで加振し、その応答をレーザー速度計で測定し、高速フーリエ変換解析装置 (FFT アナライザ) を用いて 0~5kHz の範囲で周波数応答関数を算出した。

組織観察は疲労試験前後の試験片から切り出し、樹脂

埋め、鏡面研磨後、金蒸着した試料を用い、走査型電子顕微鏡 (SEM) で行った。

表 1 疲労試験条件

No	試験荷重 N/mm <sup>2</sup>	試験回数	破断の有無
1	250	1.0x10 <sup>7</sup>	○
2	350	3.6x10 <sup>6</sup>	×
3	300	1.0x10 <sup>7</sup>	○
4	400	1.9x10 <sup>5</sup>	×
5	350	9.7x10 <sup>5</sup>	×
6	350	5.0x10 <sup>5</sup>	○
7	350	8.6x10 <sup>5</sup>	×
8	なし	なし	○

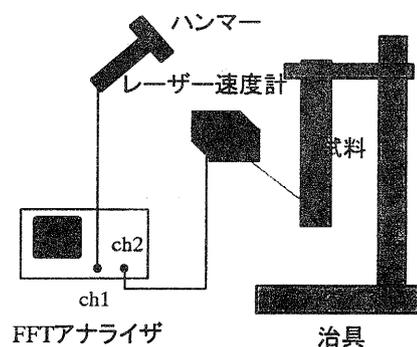


図 1 振動測定の模式図

## 3. 実験結果

### 3-1 疲労試験結果

図 2 に、S45C の疲労試験で得られた S-N 図を示す。図中の○印で示されているのは 10<sup>7</sup> 回の疲労試験で破断しなかった試料であり、×印は破断した試料である。300N/mm<sup>2</sup> よりも低応力で試験した場合、10<sup>7</sup> 回でも破

\* 機械電子担当

断しなかった。疲労試験の結果から、今回の実験で用いた S45C の疲労曲線は図中の実線で示されるような曲線であると考えられる。また、図中の×印で示されている破断した試料のすべてが、チャック部分で破断していた。これは、試料のすべり止めのためのチャック部の突部が試料に食い込むため、その部分で応力集中を起こしたためであると考えられる。

これら疲労試験後の試料について、振動特性試験を行った。

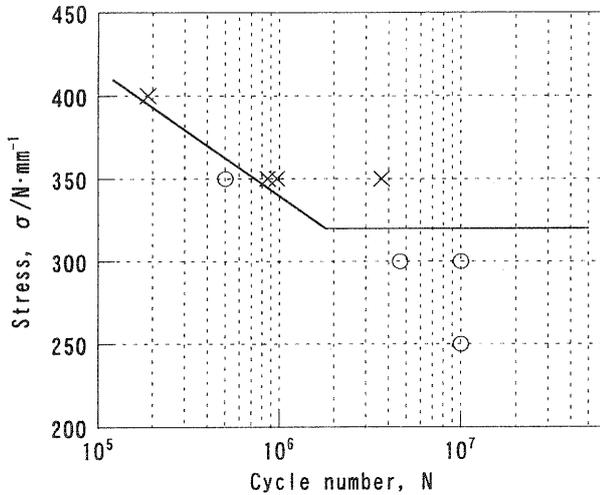


図2 疲労試験結果から求めた S-N 図

### 3-2 振動特性試験結果

図3に、疲労試験後および試験前の各試料の周波数応答関数を示す。試料によって、固有振動数の移動やピークの有無などの若干の変化が認められる。しかしながら、疲労試験条件（荷重および回数）や破断の有無といった要因の違いが、振動特性の変化に明確に現れていない。今回の疲労試験では、材料の疲労と振動特性の間に相関関係は認められなかった。

### 3-3 組織観察結果

図4に、各疲労試験前と試験後の試料の SEM 組織観察結果を示す。全ての試料において、微細な欠陥が認められた。試験前の試料でも欠陥が観察される。これらのことから、今回の疲労試験による明確な組織の変化は観察されなかった。

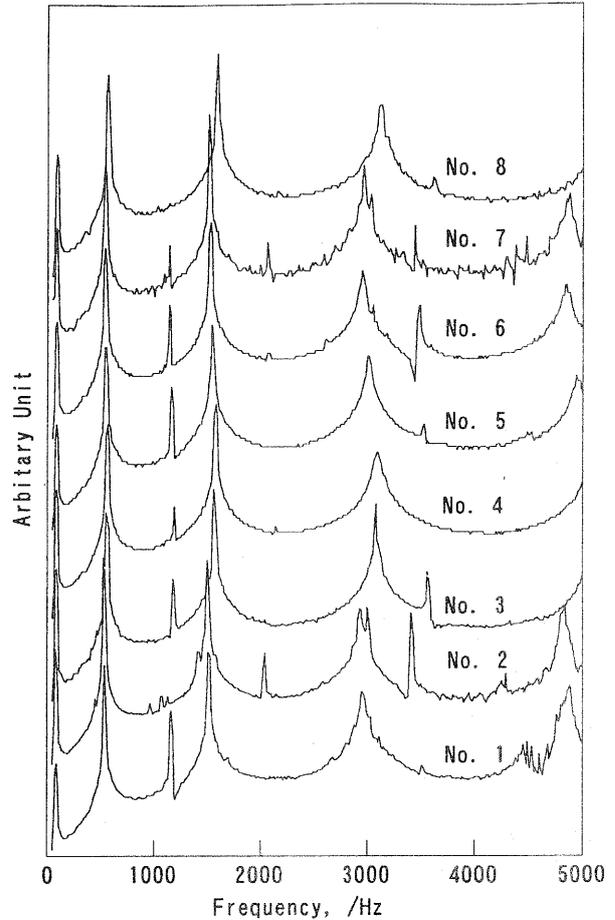


図3 各試験片の周波数応答関数

## 4. 考 察

本研究において、鋼材の振動特性に及ぼす疲労の影響について検討した。しかしながら、各種疲労試験後の試料の周波数応答関数には、試験条件の違いによる明確な変化は認められなかった。

筆者は、振動特性に及ぼす加工（圧延）の影響についても実験を行っている。その結果、圧延をした試料については、圧延していない試料と比較して固有振動数が減少するという結果を得た。また、圧延率が増加するにしたがって、わずかであるが固有振動数が減少する傾向が認められた。圧延の場合、試料に大きな変形が加わり、組織中に多くの欠陥が観察される。導入された欠陥により、振動特性が変化したものと考えられる。

しかしながら、本研究で行った疲労試験において、破断した試料はすべてチャック部分で破断していた。このことは、チャック部分近くでもっとも疲労試験の影響が多く、試験片のほかの部分に、疲労試験の影響が及んでいないためであると考えられる。このことから、チャッ

ク方法や試験片の形状といった疲労試験の方法を改善する必要がある。

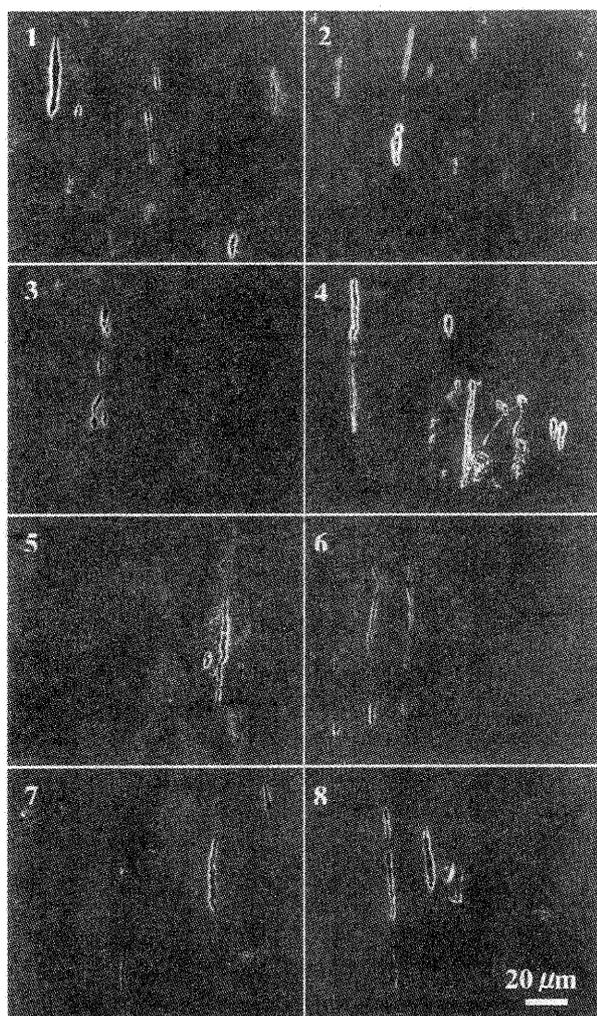


図4 各試験片のSEM組織写真

## 5. 結 言

一般構造用炭素鋼 S45C の振動特性に及ぼす疲労の影響について検討し、以下の結果を得た。

- (1) 荷重条件が  $300\text{N/mm}^2$  以下の疲労試験においては、 $10^7$  回の繰り返し後でも試料は破断しなかった。
- (2) 疲労試験で破断した試料は、すべてチャック部分で破断した。
- (3) 組織観察の結果、疲労試験前後の組織に明確な相違はなかった。
- (4) 各種疲労試験後の試料において、疲労試験条件の違いによる周波数応答関数の変化は認められなかった。

# 多孔質セラミックスの環境浄化利用への実証化研究

前川 昭\*・岡田 俊樹\*  
Akira Maegawa, Toshiki Okada

あらまし：これまでにゼオライトや琵琶湖底質から作製した多孔質セラミックスはバイオリアクター担体として有効であることを示した。そこで本年度は多孔質セラミックスを接触酸化材として用いた水質浄化を検討した。開発した多孔質セラミックスを河川実験施設に設置し、河川水を通して浄化能力を検討した。その結果、今回使用した多孔質セラミックスは、粒子状の汚濁物質の除去に効果があることと、接触酸化能力も確認でき水質浄化に有効であることが分かった。

## 1 まえがき

近年、機能性材料の開発が盛んに行われており、その中で多孔質材料が注目されている。このことは多孔質材料が化学工業、生化学工業、水処理施設などの分野に広く使用されているためである。多孔質の機能は、細孔の径、分布、形状等に依存する。また最近では、細孔の物理的、化学的性質を精密に制御して、化学物質の分離、吸着、精製、イオン交換、触媒作用、化学反応、化学合成等に利用

するために研究されている。当所では、平成6年度からゼオライトのガス交換機能を使った多孔質材料の開発を行っており、高濃度有機質含有排水のバイオリアクター担体として有効である結果を得た。

そこで、現在までに実験室レベルで検討してきた多孔質セラミックスを実際の水路を使用した実証化実験でその機能を検討した。

## 2 実験方法

### 2.1 多孔質セラミックスと鉄イオンコーティングゼオライトビーズの作製

多孔質セラミックスと鉄イオンコーティングゼオライトビーズの作製は、前報<sup>(1)</sup>に示した方法を用いて作製した。

### 2.2 施設概要

今回の実験で使用した（財）琵琶湖・淀川水質保全機構浄化共同実験センターの河川水路を流路方向に2カ所に区切り（長さ24m、幅1m、水深0.7m）使用した。その施設構造の概要を図-1に示す。接触酸化材として2m3の多孔質セラミックスをプラスチック製のコンテナに入れ、水路に設置し、その底部からダイヤフロムポンプを用いて、常時曝気した。また、リン吸収材として、10kgの鉄イオンコーティングゼオライトビーズを網に入れ、水路に設置した。

### 2.3 実験期間

平成12年9月下旬に設置し、10月

27日から月2回程度で2月までに14回の採水を行った。また最終採水時に併せて底質も採取した。

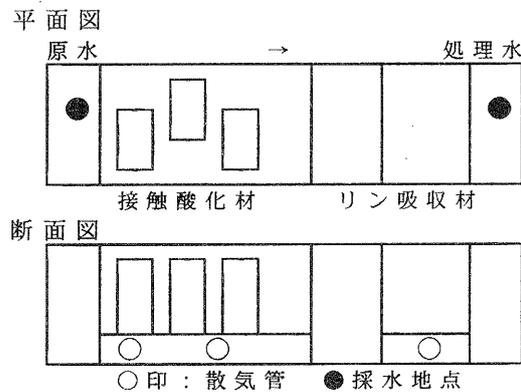


図1 施設構造図

## 2.4 実験内容

### 2.4.1 水質

#### (1)測定項目

水温、pH、DO、SS、COD、D-COD（溶存態COD）、BOD、T-Fe（全鉄）、NH<sub>4</sub>-N、N O<sub>2</sub>-N、NO<sub>3</sub>-N、T-N（全窒素）、D-T-N（溶存態全窒素）、PO<sub>4</sub>-P、T-P（全リン）、D-T-P（溶存態全リン）

#### (2)採水場所

図1の水路の入り口と出口で採水し、入り口を原水、出口を処理水とした。

### 2.4.2 底質

#### (1)測定項目

堆積汚泥容量、堆積汚泥乾燥容量、強熱減量、COD、T-N、T-P

#### (2)採取場所

図1の水路の出口の底質を採取した。

### 2.4.3 多孔質セラミックス付着物の電子顕微鏡写真

接触酸化材の多孔質セラミックスを電子顕微鏡を用いて観察した。

## 3 水質の調査結果

### 3.1 水温、pH、DO

原水と処理水の水温、pH、DOの経時変化を図2に示す。水温は秋季から冬季への気候の変化に伴い下降しているが、原水、処理水に差は見られなかった。

\*機能材料担当

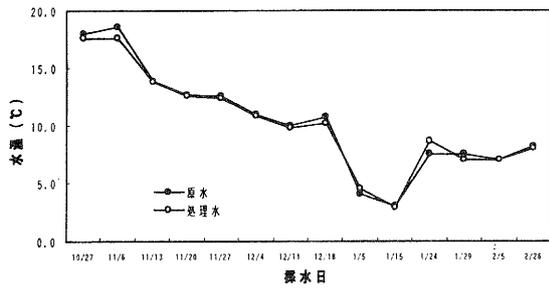


図2 水温の経時変化

pHは6.9から8.0の間にあり、大きな変動はなかった。また、処理水のpHが原水のpHよりわずかに高かった

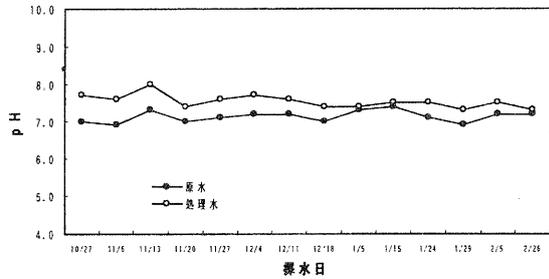


図3 pHの経時変化

また、DOは水温の低下に伴い、増加している。また、DOは曝気の効果により処理水が原水より高くなっていった。

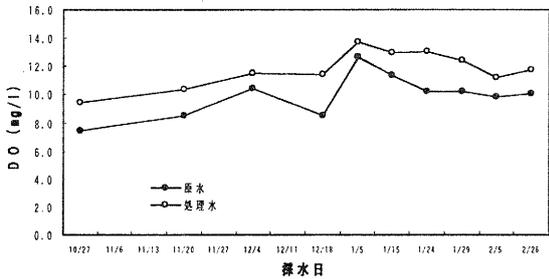


図4 DOの経時変化

### 3.2 SSの濃度変化

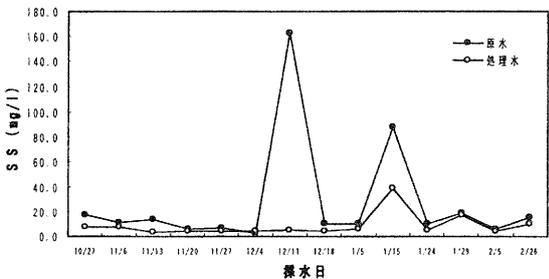


図5 SSの経時変化

SS濃度と除去率の経時変化を図5に示す。また、調査期間に2回のSS濃度50mg/l以上の濁水状態があった。

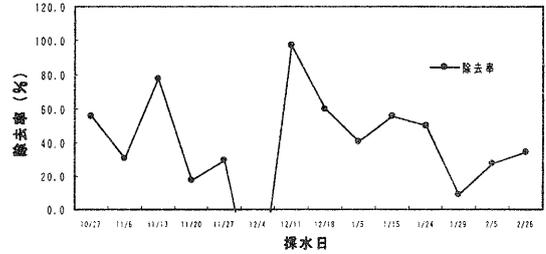


図6 SSの除去率の変化

表1 SSの平均除去率

期間	平均除去率 (%)
全期間	37.2
濁水状態	76.3
通常状態	30.6

このため、濁水状態とそれ以外の通常状態の平均除去率は表1に示した。この表から濁水状態は通常状態にくらべて2倍以上の76.3%と高い除去率が得られた。

### 3.3 COD、BOD濃度と除去率

COD、D-COD、BODのそれぞれの濃度と除去率の経時変化を図7から9に示す。

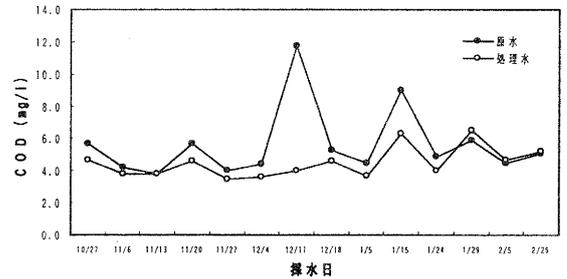


図7 CODの経時変化

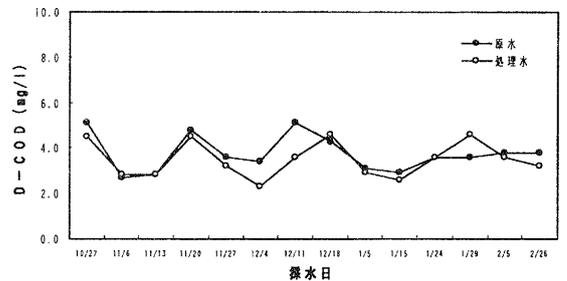


図8 D-CODの経時変化

平均除去率は、CODが14.7%、D-CODが6.8%、BODが23.7%であり、濁水状態の平均除去率は、それぞれ47.9%、19.9%、

29.4%と全期間通じてよりも高い除去率が得られた。

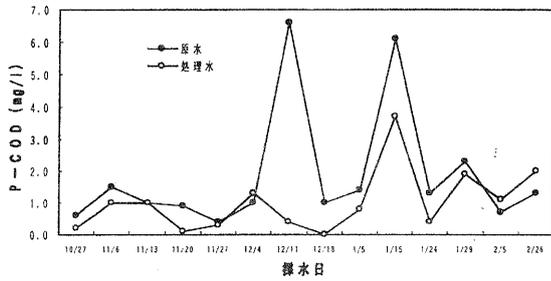


図 9 P-CODの変化

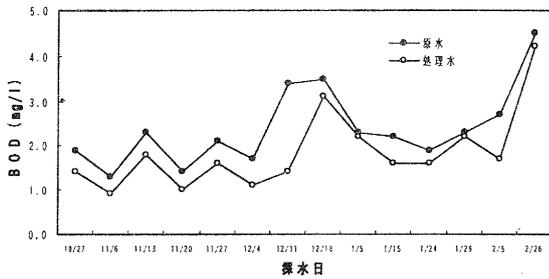


図 10 BODの変化

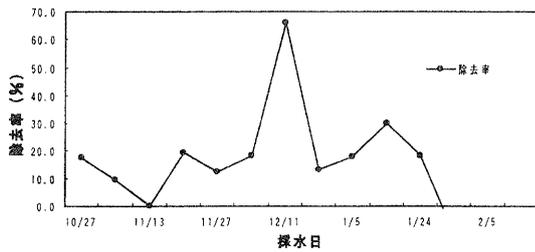


図 11 COD除去率の変化

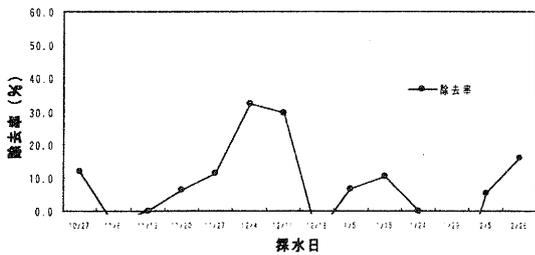


図 12 D-COD除去率の変化

なお、COD、D-COD濃度の差を粒子態濃度 (P-COD) とし、その濃度と除去率の経時変化を図 9 に示す。平均除去率は、31.1%、であり、濁水状態の平均除去率は、66.6%と高い除去率が得られた。

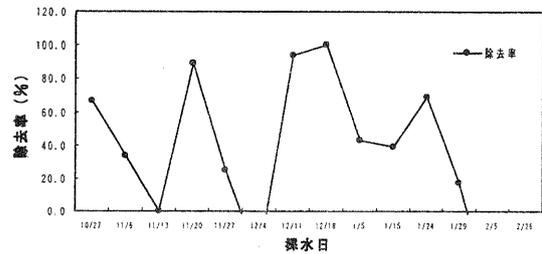


図 13 P-COD除去率の変化

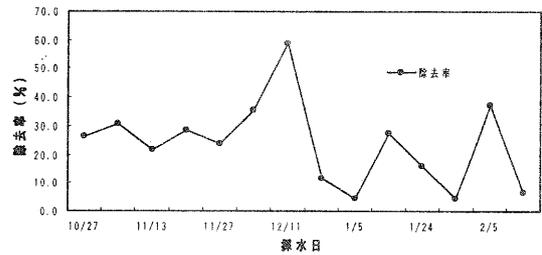


図 14 BOD除去率の変化

表 2 CODの平均除去率

期間	平均除去率 (%)		
	COD	D-COD	P-COD
全期間	14.7	6.4	31.1
濁水状態	47.9	19.9	66.6
通常状態	9.2	4.2	25.2

表 3 BODの平均除去率

期間	平均除去率 (%)
全期間	23.7
濁水状態	43.0
通常状態	20.5

### 3.4 T-Fe濃度と除去率

T-Fe濃度と除去率の経時変化を図 15 に示す。平均除去率は29.6%であった。また、濁水時の平均除去率は、67.6%と高い除去率が得られた。

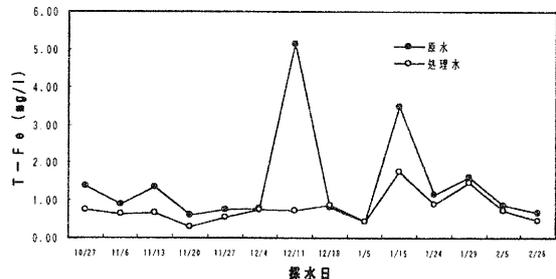


図 15 T-Feの変化

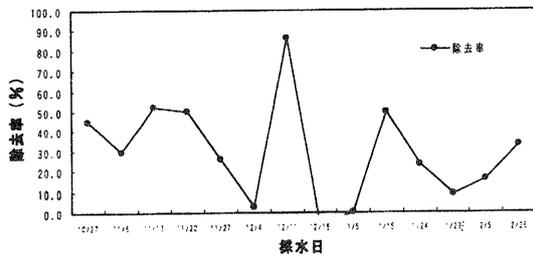


図 1 6 T-Fe除去率の変化

表 4 T-Feの平均除去率

期間	平均除去率 (%)
全期間	29.6
濁水状態	67.6
通常状態	23.3

### 3.5 T-N、NH<sub>4</sub>-N、NO<sub>2</sub>-N、NO<sub>3</sub>-N、D-T-Nの濃度と除去率

T-N、NH<sub>4</sub>-N、NO<sub>2</sub>-N、NO<sub>3</sub>-N、D-T-Nの濃度の経時変化を図 1 7 ~ 2 1 に示す。なお、T-N、D-T-N濃度の差をP-T-Nとして、その濃度の経時変化を図 2 2 に示す。この図からNH<sub>4</sub>-NとP-T-Nは除去効果が認められたが、T-N、NO<sub>2</sub>-N、NO<sub>3</sub>-N、D-T-Nは除去効果が認められなかった。

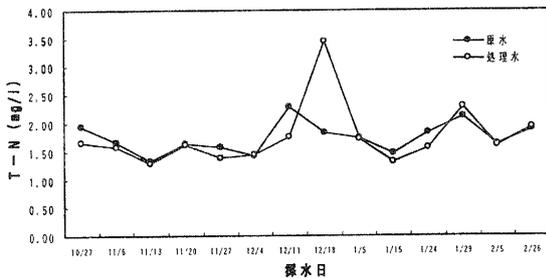


図 1 7 T-Nの変化

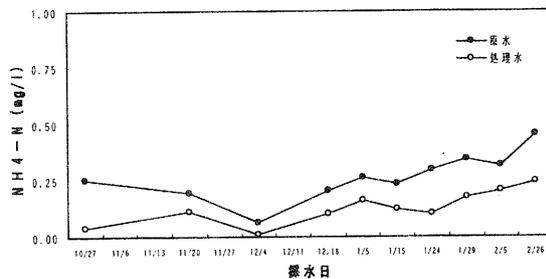


図 1 8 NH<sub>4</sub>-Nの変化

また、12月11日の濁水時の一週間後に処理水のD-T-NやNO<sub>2</sub>-NおよびNO<sub>3</sub>-Nの濃度が原水の濃度よりも高くなっていた。これは、濁水時に除去され水路に堆積したP-T-Nが分解されたため、濃度が増加したものと考えられる。

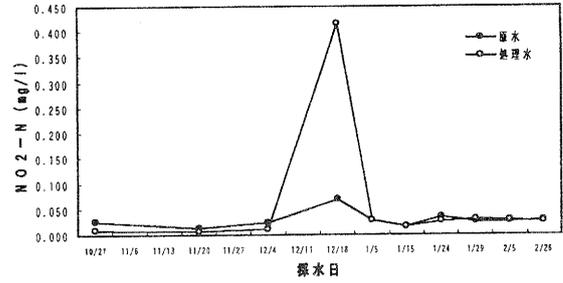


図 1 9 NO<sub>2</sub>-Nの変化

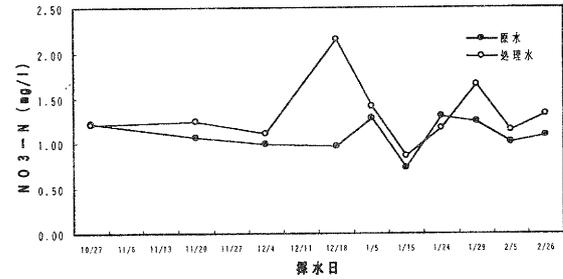


図 2 0 NO<sub>3</sub>-Nの変化

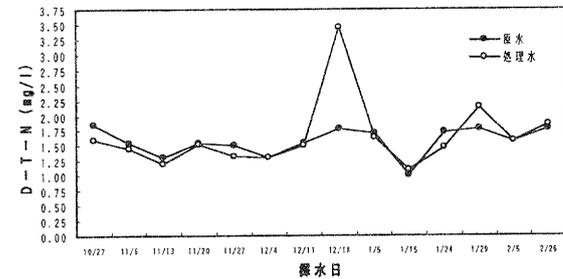


図 2 1 D-T-Nの変化

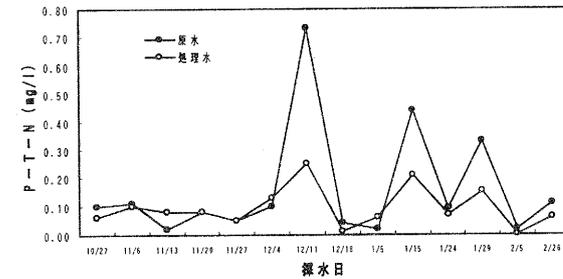


図 2 2 P-T-Nの変化

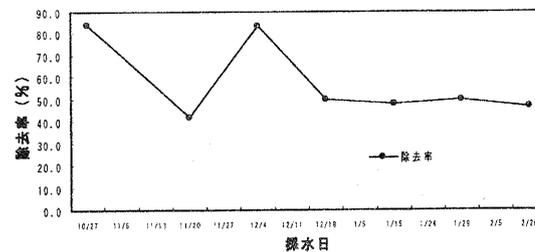


図 2 3 NH<sub>4</sub>-N除去率の変化

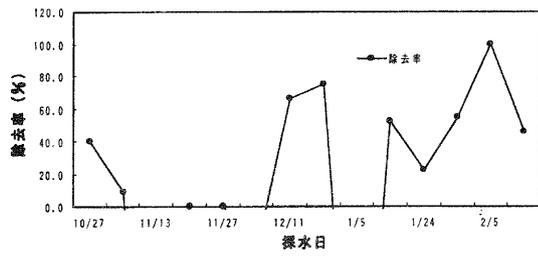


図 2 4 P-T-N除去率の変化

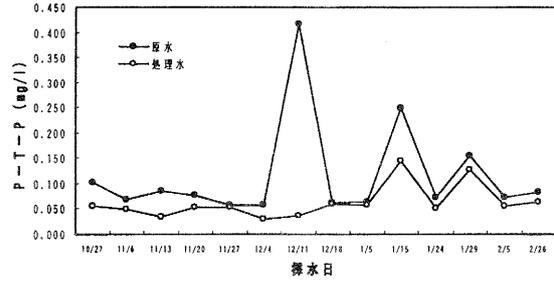


図 2 8 P-T-Pの変化

3.6 T-P、D-T-P、 $PO_4$ -Pの濃度と除去率  
 T-P、D-T-P、 $PO_4$ -Pの濃度と除去率の  
 図 2 5 ~ 2 7、2 9 に示す。なお、T-P、  
 D-T-P濃度の差をP-T-Pとして、その濃度  
 と除去率の経時変化を図 2 8、3 0 に示  
 す。これらの図からT-PとP-T-Pで除去効  
 果が見られたが、D-T-Pと $PO_4$ -Pでは除去  
 効果が見られなかった。

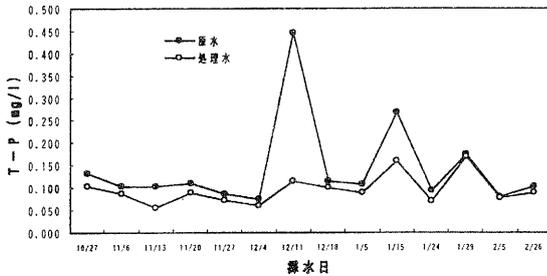


図 2 5 T-Pの変化

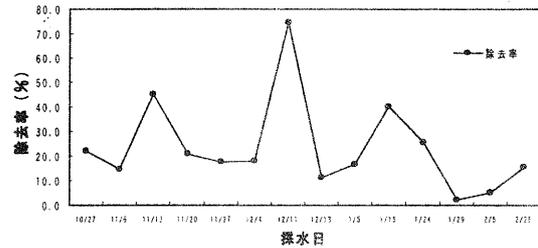


図 2 9 T-P除去率の変化

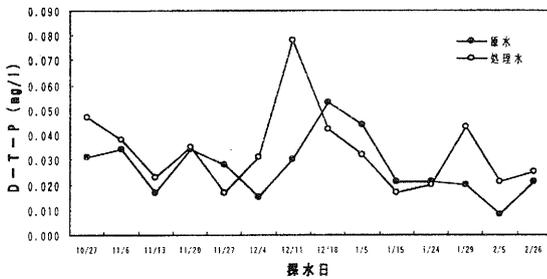


図 2 6 D-T-Pの変化

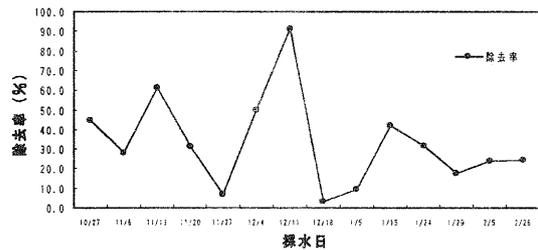


図 3 0 P-T-P除去率の変化

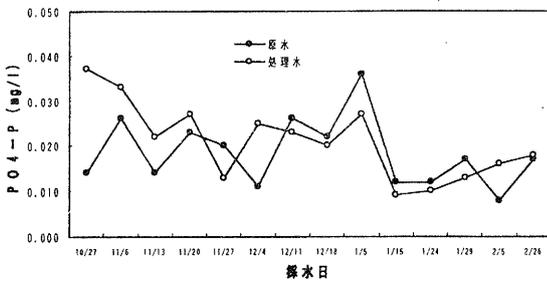


図 2 7  $PO_4$ -Pの変化

表 5 T-Pの平均除去率

期間	平均除去率 (%)	
	T-P	P-T-P
全期間	23.5	33.2
濁水状態	57.3	66.6
通常状態	17.8	27.6

#### 4 底質の調査結果

水路出口に堆積した底質の分析結果を  
 表に示す。また、この水路に堆積する堆  
 積物は、流入水中のSSと考えられるので、  
 流入水のSS中の各汚濁物質の濃度を計算  
 し、表 6 に示した。

表 6 底質とSS中の各成分

	底質	SS
COD	13.1	115.6
T-N	1.15	23.0
T-P	0.89	30.7

この表から堆積した底質中の各汚濁物  
 質の濃度が、流入水で含まれていたSS

中の汚濁物質の濃度より1桁程度低くなっていることが分かった。

### 5 多孔質セラミックス付着物の電子顕微鏡写真

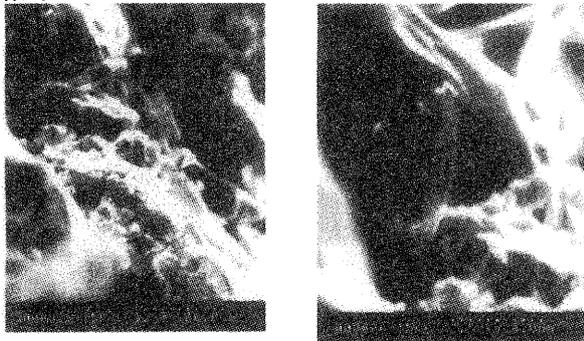


図31 多孔質セラミックス付着物の電子顕微鏡写真

この写真から多孔質セラミックスの細孔表面には、バクテリアのコロニーや原生動物が見られた。

### 6 考察

多孔質セラミックスを使用した処理施設では、次のような現象が起こると考えられる。

1. 粒子状物質の接触酸化材表面への付着および沈降
2. 接触酸化によるCODの分解、T-N、T-Pの酸化態への酸化

粒子状物質の接触酸化材表面への付着および沈降については、粒子状物質の比率と除去率を表7に示す。

表7 粒子状物質の比率と除去率(%)

	粒子状比率	平均除去率
COD	30.2	14.7
T-N	8.7	-1.0
T-P	76.9	23.5

この表から汚染物質のうち、粒子状物質の比率が高いほど除去率が高く、接触酸化材により粒子状物質が除去できたと考えられる。

また、接触酸化作用については、流入水のSS中の汚濁物質濃度より堆積汚泥の汚濁物質濃度が1桁程度低いことから、この施設中で接触酸化分解が進んだものとして考えられる。

SSなどに見られるように流入水中の急激な懸濁物質による汚濁負荷の変動に比べて処理水の水質の変動は小さく、水質の変動を抑制する効果があると考えられる。リン吸着材を含む本施設によるリン酸イオンについては、T-P除去率では減少しており付着あるいは沈降した粒子状のリンの一部がリン酸イオンに変換されることが考えられ、今回の結果からだけでは吸着効果があるもののその量的な

果については推し量れなかった。

### 7 まとめ

以上のことから次のことがいえる。全体的には、窒素以外の分析項目で除去効果があると認められた。さらに、溶存態に比べて、トータル汚濁物質の除去率が高く、ゼオライト多孔質体(担体)での浮遊物質の除去が大きいと考えられる。また、濁水流入時の除去率が通常時より高く、春期の濁水発生時などは有効と考えられる。また接触酸化作用については、施設通過後のNH<sub>4</sub>-N濃度の低下や窒素酸化物比の増加などから機能していると考えられた。リン吸着材の効果については、除去効果の判定が微妙である。

- 1) 本施設は、粒子状物質の除去に効果があった。
- 2) 高濃度ほどの粒子状物質の除去に効果があった。

### 8 謝辞

多孔質セラミックスの作製に協力いただいた日光化成(株)技術研究所に感謝します。

### 9 参考文献

- 1) 前川昭他：滋賀県工業技術センター研究報告，9，49(1995)

工業技術総合センター研究報告

第 15 号

平成13年 8 月 印刷発行

発 行 滋賀県工業技術総合センター  
滋賀県栗太郡栗東町上砥山232

TEL 077-558-1500

FAX 077-558-1373

印 刷 (株)スマイ印刷工業