

ISSN 1343-9391

REPORTS  
OF  
THE  
INDUSTRIAL  
RESEARCH  
CENTER  
OF  
SHIGA  
PREFECTURE

**2001 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  
ー試作歯車のコンプレッサにおける適用効果の実証についてー  
酒井一昭 柳本和司 大坪武廣
- 2) 画像処理検査装置開発支援システムの開発 (第1報) ..... 4  
小川栄司 川崎雅生
- 3) 薄膜による新素材開発に関する研究 ..... 8  
ーLIGAプロセスを利用した超微細加工技術の開発ー  
今道高志
- 4) ダイヤモンド研磨用砥石の開発 (第2報) ..... 11  
藤井利徳
- 5) マイクロ波技術の高度利用に関する研究 ..... 15  
ーマイクロ波の能動的制御についてー  
山本典央
- 6) 地域バイオマス資源の有効利用による地域エネルギーおよび  
工業原材料の開発に関する研究 (第1報) ..... 21  
ー酵素法による植物油のバイオディーゼル燃料への変換技術に関する実用化研究ー  
松本 正 白井伸明 岡田俊樹
- 7) 液晶物質の開発とその応用利用に関する調査研究 ..... 27  
ー非対称メソゲン基を有する液晶物質の開発ー  
山中仁敏
- 8) 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3報) ..... 31  
ー好熱菌の酵素によるタンパク質を分解処理と機能性ー  
白井伸明 岡田俊樹 松本 正
- 9) 薄膜による新素材開発に関する研究 ..... 37  
ー薄膜技術を用いたものづくりモデル研究開発 (第3報)ー  
坂山邦彦 佐々木宗生 花元克己 青井芳史 牆内千尋  
中山康之 上條榮治
- 10) 清酒醸造用酵母の開発 (第1報) ..... 41  
ー醸造用酵母の分離と酵母の特性試験ー  
岡田俊樹 白井伸明 松本 正

11) 可逆的ゾルーゲル転移のコントロールに関する研究	4 5
ー天然高分子の力学物性に関する研究ー	
中島啓嗣	
12) セラミックス系複合材料の研究	4 9
ー重量セラミックスの開発ー	
横井川正美	
13) 多孔質陶器による水質浄化資材の研究 (第3報)	5 1
ー県内産原料の有効利用と実用化水路実験についてー	
中島 孝    高井隆三	

## 技術開発報告

1) 多孔質セラミックスの環境浄化利用への実証化研究	6 0
前川 昭    坂山邦彦    岡田俊樹	
2) 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 (第2報)	6 8
野上雅彦    大谷哲也	
3) シャワーキャリーの開発研究	7 3
山下誠児    平澤 逸    篠原弘美    中山勝之    利川 輝    柳本和司	
4) 新分野創造陶製品の開発研究 (第1報)	7 9
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) 産業ロボットの標準化の現状と動向に関する調査研究	8 3
深尾典久	
2) 県内産アブライトを使用したガラスバルーンの開発	8 7
黄瀬栄藏	

# 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

----- 試作歯車のコンプレッサにおける適用効果の実証について -----

酒井 一昭\*      柳本 和司\*\*      大坪 武廣\*\*\*  
Kazuaki Sakai   Kazushi Yanagimoto   Takehiro Otsubo

要旨： コンプレッサのピストン・クランク機構部では、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検討があまりされていない。そこで、空気の圧縮等の行程を考慮した機構部の改良設計を行い、損失の少ない駆動伝達機構となり、動力伝達上の省エネ効果が期待できる。これを実現するため、コンプレッサに非円形歯車を付属させることを検討した。既に、空気圧縮機特有の駆動特性（圧縮・吐出・膨張・吸込の行程）を考慮した最適な非円形歯車の輪郭形状は提案した。そこで、今回は提案形状による空気圧縮機用の非対称非円形歯車を試作し、さらにその適用効果を調べたところ、試作歯車を付属したコンプレッサでは、そうでない場合に比べて消費電力が約2割低減できることが明らかとなったのでその結果を報告する。

## 1. まえがき

動力伝達には、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) 3)</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検討を要する。

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、既に、非円形歯車の輪郭形状を提案した。<sup>4), 5)</sup>

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、圧縮機特有の特性を考慮した非円形歯車対を試作し、駆動実験により標準型圧縮機に対する試作歯車の適用効果を調べた。以下に、その結果を報告する。

## 2. 非円形歯車の試作

非円形歯車の試作に際し、これまでの研究成果よ

\* 機械電子担当  
\*\* (有) アルカム  
\*\*\* 熊本県立技術短期大学校

り得られた基本事項は次のとおりである。

### 基本事項

- ・一回転中の減速比を大きくする
- ・ピストンが上部にくる時、動作を遅くする
- ・圧縮機の動作行程と空気の圧縮特性を考慮する以上に従い、これらとピッチ輪郭との関連付けを行い、試作すべき歯車のピッチ輪郭形状を決定した。

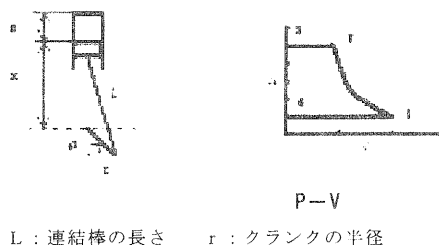


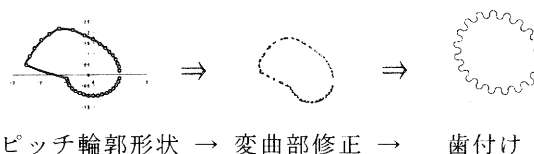
図1 P-V線図とピストン・クランク機構

図1に示す圧縮機の行程とピストンクランク機構から、具体的には空気の圧力変化から、漸増から定圧排出、そして定圧排出から大気への吸込みといった領域を設定することにより、歯車のピッチ輪郭形状を設計した。即ち、次の3領域で定義した。

### 3領域

- 漸増（断熱圧縮）：漸次遅速
- 定圧排出：遅く（一定）
- 空気吸込み：速く（一定）

また、歯車対の設計は歯車の機構理論に従った。すなわ、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という原理を利用した。



ピッチ輪郭形状 → 変曲部修正 → 歯付け

図2 設計した非円形歯車

ここで圧縮機の工程は、実際には4行程であるが、1行程は補助的動作であり、現実的な形状定義にほとんど影響しないため省いた。図2にピッチ輪郭形状の定義から歯付けまでを示した。

### 3. 対象機種を選定と非円形歯車対の試作

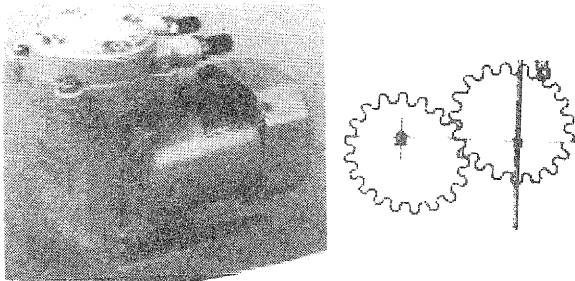


図3 選定したコンプレッサと試作歯車対

図3に選定したコンプレッサと試作歯車対を示した。試作歯車対をコンプレッサへ組み込むため、関連組付用部品として、ギヤボックス、ベアリング、歯車取付用ブッシュ、歯車駆動用軸等も同時に製作した。

従って、試作歯車を適用する場合には、そうでない場合に比べて、次のような初期負荷が増大することになる。

初期負荷の増加分：付属部品の増えた分

- ① 歯車 2 個  
(噛合い部の接触・歯車軸間への負荷)
- ② 軸 1 個  
(従動側：軸の取り付け誤差・偏心度合い等)
- ③ ベアリング 1 個 (従動側)

### 4. 実験方法

図4に実験システムを示した。先ず、タンクの圧力を設定し、設定圧力に達した後1 min.間の消費電力および消費電力量を測定した。なお、圧力は無負荷時および0.05 MPa毎に4段階設定した。

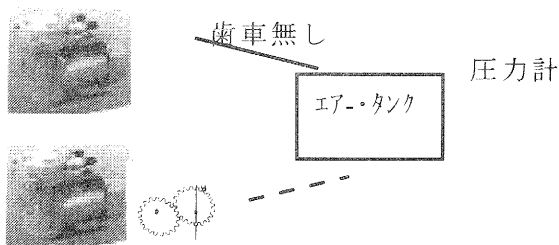


図4 実験システム

### 5. 実験結果

図5及び図6に実験結果を示した。

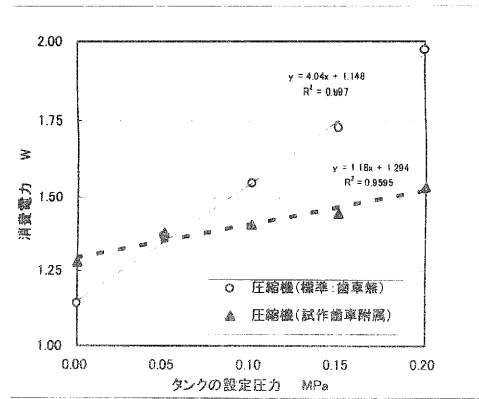


図5 試作歯車の圧縮機への適用効果  
(タンクの設定圧力と消費電力の関係)

図5から、タンクの設定圧の増加に従い、歯車ユニットの付属の有無にかかわらず、いずれの場合にも消費電力が線形的に増加することが分かる。試作歯車の適用効果は大きく、歯車を付属しない場合に比べて約2割の消費電力の低減となっている。

但し、試作歯車を付属する場合は、初期負荷が増すため、低圧力時の消費電力は歯車を付属させない場合よりも大きい。

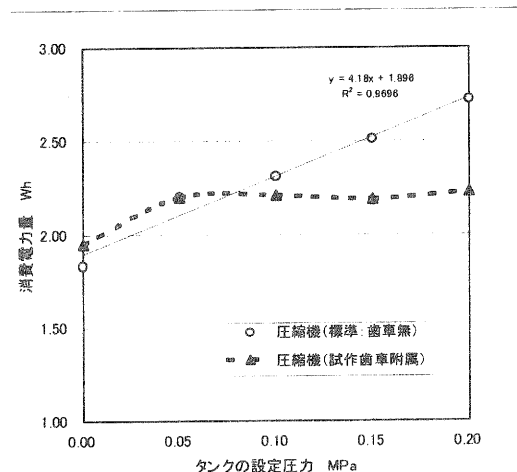


図6 非円形歯車のコンプレッサへの適用効果  
(タンクの設定圧力と消費電力量の関係)

図6は消費電力量を示したものである。明らかに、試作歯車の適用効果は大きくでている。特に、図5の傾向と異なり、試作歯車がない場合は消費電力量の傾向がリニアに増加するのに対して、歯車を付属させた場合は圧力が高くなっても0.05～0.20

MP a 間においては電力量に大差がない。

図 6 も図 5 の場合と同様に、初期負荷の影響により、低圧力時の消費電力量は試作歯車を付属させない場合よりも高めである。

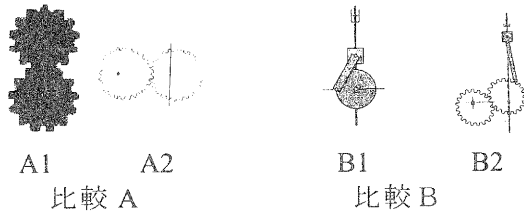


図 7 非円形歯車のコンプレッサへの適用効果

基礎調査の段階<sup>3) 5)</sup>では、図 7 の比較 A のような比較がされていた。つまり、歯車同士の比較であり、円筒形歯車対 A1 と従来より知られている楕円型非円形歯車対を付属させた場合 A2 についてであった。この比較では、約 2 割の省エネ効果が A2 の非円形歯車の場合に現れた。

今回は、歯車がない場合 B1 との比較である。また、対象とした圧縮機の機種を低圧用を選んだことから、当初、適用効果はそれ程ないであろうと想定していた。しかし、B1、B2 の比較でも、B2 で 2 割の低減が可能になった。取り付け位置や歯の大きさ、歯数の関係等の詳細な検討も必要と考えられるが、これらは今後の研究課題である。

## 6. まとめ

非円形歯車を適用するコンプレッサの機種を選定し、提案した歯車を試作加工した。そして、この歯車ユニットを圧縮機へ組込み、コンプレッサの駆動実験を行ったところ、以下に示す良好な結果を得た。

(1) 試作歯車を搭載したコンプレッサを用いて駆動実験を行った結果、圧力の増加（負荷の増加）に従い、歯車適用の効果が大きくなることが分かった。

(2) 試作歯車を搭載しない場合に比べて消費電力が約 2 割低減できることが明らかになった。但し、初期負荷（低圧力状態）時は、幾分、消費電力値が高めであった。

(3) 今回、空気圧縮機について検討を進めた結果、非円形歯車の組込みは省エネ効果で期待できることが分かった。今後、この技術は他の装置への応用展開に役立つものと考えられる。

なお、今年度で研究が終了し、ほぼ所期の目的が達成できた。

## 【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 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
- (5) 酒井 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---、滋賀県工業技術総合センター技術報告、平成 13 年

# 画像処理検査装置開発支援システムの開発(第1報)

小川 栄司 \*

Eiji Ogawa

川崎 雅生 \*\*

Masao Kawasaki

要 旨 多品種少量生産が中心となる中小企業における開発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。そこで本研究では、画像処理検査装置の分野において、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による「画像処理検査装置開発支援システム」を開発・提供することによって、県内中小企業における画像処理検査装置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、本システムのベースとなる演算処理部と画像入出力部を中心に、試作評価用ハードウェアの構築とクロスソフトウェア開発環境の構築、リアルタイムオペレーティングシステムの実装、テストプログラムの開発を行い、試作評価用システムが目的通りに動作することを確認した。

## 1 まえがき

携帯電話、デジタルカメラ、ノートパソコンなどに見られるように、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、システムLSIに代表される最新の半導体技術の導入とともに、莫大な開発費用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、中小企業では大量生産を前提に製品開発が行われることは少なく、小ロット製品の開発が大部分である一方、きめ細やかな個別ニーズへの対応が重要な経営戦略ともなっている。

このような中小企業における開発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。

\* 機械電子担当

\*\* 新産業振興課 技術振興室

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。

特に、画像処理検査装置の分野では、多種多様な検査対象、製品の小型化・高精度化に伴う検査精度や処理速度向上への要求に対して、大量生産された市販の汎用画像処理検査装置のみでは十分な対応が困難な場合が多く、個々の検査対象に適合した専用の画像処理検査装置を如何に効率よく開発できるかが、中小製造業および画像処理検査装置メーカー共通の課題である。

そこで本研究では、画像処理検査装置の分野において、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る「画像処理検査装置開発支援システム」を開発・提供することによって、県内中小企業における画像処理検査装置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 画像処理検査装置開発支援システム

画像処理検査装置開発支援システムは、大きく二つの要素から構成される。一つは「対話型画像処理検査装置開発支援プログラム」であり、もう一つは「プログラマブル画像処理検査装置プラットフォーム」である。

対話型画像処理検査装置開発支援プログラムは、筆者の一人が開発を行ってきた「画像処理を応用した多目的検査システム<sup>(1)(2)</sup>」をベースとしたものであり、汎用的な画像処理関数を任意に組み合わせで登録・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・判別機能を組み合わせることによって、企業で必要とされる各種の画像処理検査に必要な機能を簡便に開発できる環境を提供しようとするものである。

プログラマブル画像処理検査装置プラットフォームは、筆者のもう一人が開発を行ってきた「中小企業向け汎用組み込み型情報処理システム<sup>(3)</sup>」の考え方を踏襲したものであり、画像処理検査装置のプラットフォーム



として必要なハードウェアおよびソフトウェアを汎用的なものとしてあらかじめ備えつつ、必要に応じて機能のカスタマイズ(画像処理機能の搭載など)を可能とするものである。

画像処理検査装置開発支援システムは、両者を有機的に結びつけることによって、専用の画像処理検査装置を簡便に開発可能とする環境を実現し、県内中小企業における画像処理検査装置の開発効率の向上と製品の高付加価値化の支援を旨とするものである。

### 3 試作評価用ハードウェアの構築

画像処理検査装置開発支援システムの開発に際し、まず同システムの構成要素の一つであるプログラマブル画像処理検査装置プラットフォームに必要なシステムアーキテクチャの検討や試作、システム評価をおこなうためのハードウェアの構築を行った。

#### 3.1 演算処理部

画像処理検査装置のベースとなるプログラマブル画像処理検査装置プラットフォームでは、画像処理という取り扱うデータの性質から、MPUには高速な演算性能と広大なメモリ領域が要求される。また、多種多様な検査装置に組み込まれて使用されることを想定すると、周辺インタフェースなど内蔵機能の豊富なMPUの利用が望ましい。また、画像処理ソフトウェアの開発には高級言語(C言語)の利用は必須条件であり、そのMPUが高級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。

今回の研究では、プログラマブル画像処理検査装置プラットフォームに必要なシステムアーキテクチャの確立を目指すという観点から、上記の必要条件をできる限り満足するという制約の中で、とりあえずは市販のMPU評価ボードを最大限活用して開発を進めることとし、(株)日立製作所製のRISCマイクロプロセッサであるSH3-DSP(SH7727)<sup>1)</sup>の搭載された(株)コンピュテックス製のSH7727評価ボード<sup>2)</sup>を入手し、同ボードの拡張コネクタを利用してハードウェアの拡張を行いシステムを実現することにした。SH7727の主な仕様を表1に、SH7727評価ボードの外観を図1に示す。

表1 SH7727の主な仕様

32bit SuperHアーキテクチャ RISCプロセッサ 160MHz (16bit固定長、5段パイプライン、1命令/サイクル)
汎用レジスタ32bit×16本 (シャドウレジスタ32bit×8本)
MMU、キャッシュメモリ、DSP内蔵 (論理メモリ空間：4GByte、物理メモリ空間：64MByte×6領域)
DMAC (4ch)、SCI (3ch)、A/D (10bit×6ch)、D/A (8bit×2ch) USB (Host/Device)、タイマ (3ch)、RTC、I/Oポート、LCDC 他
電源：外部 3~3.6V、内部 1.75~2.05V
240pin HQFP/CSP パッケージ

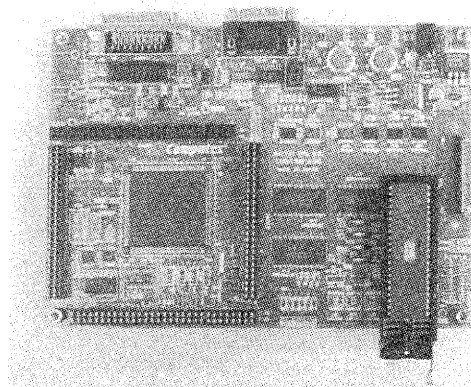


図1 SH7727評価ボードの外観

#### 3.2 画像入出力部

画像処理検査装置を実現するためには、何らかの画像入出力インタフェースが必要となる。画像入出力インタフェースの実現方法にも様々な構成が考えられるが、とりあえずは試作システムとしての汎用性を重視してNTSCビデオ信号の入出力を実現させることにした。ここでも、市販の評価ボードを最大限に活用することとして、沖電気工業(株)製のビデオデコーダ/エンコーダ評価ボード<sup>3)</sup>を入手して、システム拡張を行った。ビデオデコーダ/エンコーダ評価ボードの主な仕様を表2に、外観を図2に示す。

表2 ビデオデコーダ/エンコーダ評価ボードの仕様

デコーダ部：MSM7664B 入力：NTSC/PAL、コンポジット/S-Video 出力：Y/CbCr、RGB
エンコーダ部：MSM7654 入力：Y/CbCr、RGB 出力：コンポジット/S-Video/アナログRGB

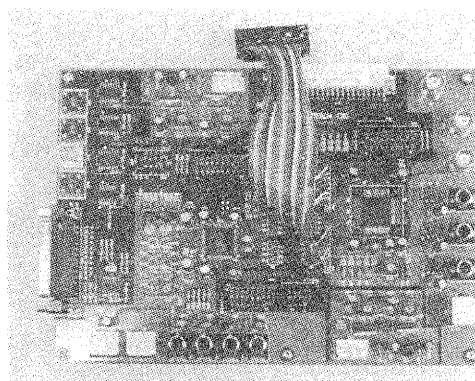


図2 ビデオデコーダ/エンコーダ評価ボードの外観

#### 3.3 ビデオメモリ部

画像入出力部のビデオデコーダとビデオエンコーダにおいては、画像情報はNTSC信号のタイミングに合わせて連続的なデータとして入出力される。このため、

これらのデータを演算処理部などのハードウェアによって処理を非同期に行う(もちろん同期処理でもかまわない)ためには、画像データをNTSC信号に同期してビデオメモリに取り込んでおく必要がある。そこで、ビデオデコーダの出力インタフェースおよびビデオエンコーダの入力インタフェースにビデオメモリ回路を追加するために、FIFOメモリを実装したビデオメモリボードを製作した。ビデオメモリボードの外観を図3に示す。

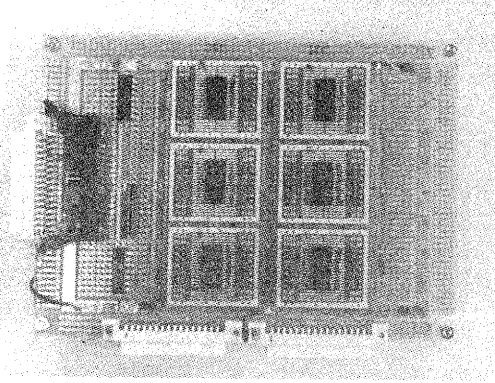


図3 ビデオメモリボードの外観

#### 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。SH3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、開発上の問題は特にない。

数多く存在する開発環境の中で、フリーの開発環境としてGNUの開発ツール群<sup>[7]</sup>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、SH3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。C言語によるプログラム開発に必要な標準ライブラリには、newlib<sup>[8]</sup>を利用することで対応可能である。

そこで、今回の試作評価用システムでは、GNU開発ツール群を利用してシステム開発を行うことにした。今回構築を行ったクロスソフトウェア開発環境を表3に示す。

表3 クロス開発環境の構成

PentiumIII 300MHz, Windows95
Cygwin-1.3.10
binutils-2.11.2
gcc-3.0.3
newlib-1.10.0
gdb-5.1.1

ソフトウェア開発を行うためのプラットフォームには、Windows上で動作するCygwin<sup>[9]</sup>を利用している。こ

れは、中小企業における開発環境を考えた時にWindowsが利用されるケースが多いであろうことと、対話型画像処理開発支援プログラムがWindows上で動作するアプリケーションであることから、クロス開発環境と同プログラムが同一環境上で動作する一連のシステムとして構築する方が望ましいであろうことからである。

## 5 RTOSの実装

### 5.1 GDBスタブの移植

今回の評価システムにおける演算処理部に採用したSH7727評価ボード用に対し、RTOSをはじめとする各種プログラムを開発し動作検証を行うためには、リモートデバッグ機能の実現が望まれる。

前述のクロスソフトウェア開発環境として導入したGNUの開発ツール群に含まれるデバッガのGDBでは、ターゲットシステム上にスタブと呼ばれるGDBリモートシリアルプロトコルを実装するプログラムを搭載することで、ホストマシンとターゲットシステムを結んでのリモートデバッグが可能となる<sup>[10]</sup>。

そこで、後述のTOPPERSプロジェクト<sup>[11]</sup>より配布されているJSPカーネルと一緒に使うことの可能なSH3用スタブのソースコードを入手し、演算処理部に対し移植プログラミングを行った。

### 5.2 ITRONの移植

プログラマブル画像処理検査装置におけるソフトウェアの開発効率の向上と制御部としてのリアルタイム性確保のためには、RTOSの搭載が望まれる。そこで、組み込み分野におけるRTOSとして多数の実績を誇るITRON<sup>[12]</sup>を、本システムの基本ソフトウェアとして実装することにした。

ITRONについては、各種メーカーからいくつもの製品が市販されているが、ここでは豊橋技術科学大学組込みリアルタイムシステム研究室のTOPPERSプロジェクト<sup>[13]</sup>において開発中の $\mu$ ITRON4.0準拠のリアルタイムカーネルであるJSPカーネルを実装することにした。

JSPカーネルは、既に各種のMPUに対し移植が進められており、SHシリーズの搭載された複数種のターゲットボードにも既にボーティングが済まされている。残念ながら、今回の評価システムにおける演算処理部に採用したSH7727評価ボード用のボーティングは存在しなかったため、システム依存部を中心に移植プログラミングを行った。

JSPカーネルの移植に際しては、演算処理部の評価ボードにシリアルポートが標準で一つしか搭載されていないため、カーネルログ出力用のシリアルポートのRS232Cトランシーバを別途追加して対応した。

## 6 試作評価ハードウェア動作確認

これまでに開発した各種の試作評価用ハードウェアおよびJSPカーネルの動作確認を行うため、JSPに付属のサンプルプログラムをベースに動作確認を行った。

動作確認を行った試作ハードウェアの全体構成を図4に、システム開発風景および開発用パソコンにおける動作確認プログラム画面を図5、図6に示す。

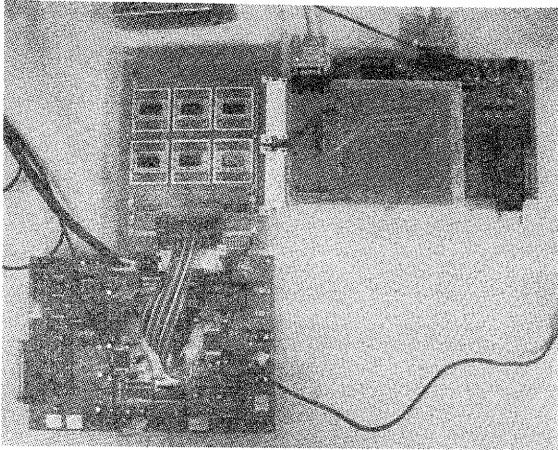


図4 試作ハードウェア全体構成

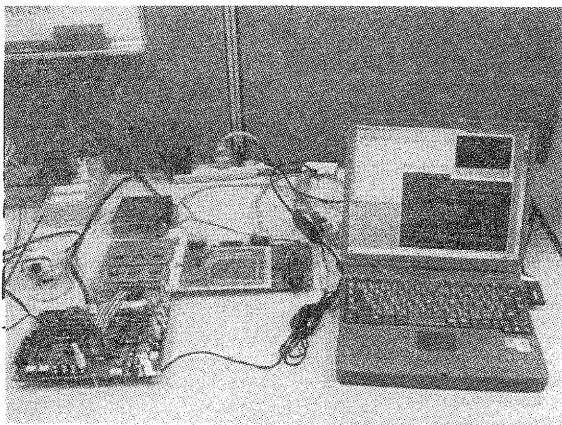


図5 システム開発風景

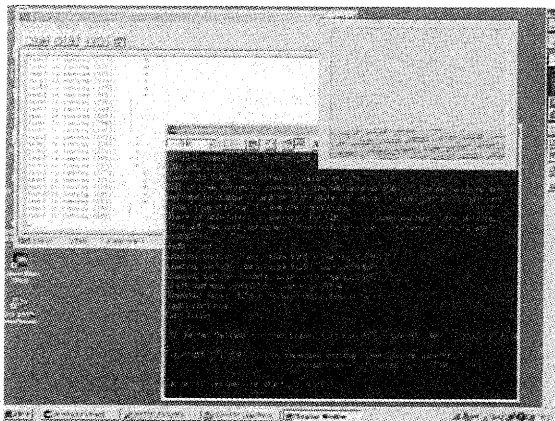


図6 動作確認プログラム画面

動作確認プログラムでは、オリジナルのサンプルプログラムに加えて、評価ボード上の7セグメントLEDの表示を順次替えていく周期起床タスク、およびビデオデコーダの入力インタフェースに接続されたビデオメモリに対して全画素の色を塗り替える周期起床タスクを並列起動し動作させた。

## 7 まとめ

今年度は、画像処理検査装置の開発効率の向上と製品の高付加価値化を目指した「画像処理検査装置開発支援システム」の開発を目的に、その第一段階として、(株)日立製作所製のRISCマイクロプロセッサであるSH7727の搭載された評価ボードへのビデオ入出力回路やビデオメモリ回路の拡張と、クロスソフトウェア開発環境の構築、およびTOPPERSプロジェクトの開発する $\mu$ ITRON4.0準拠のカーネルであるJSPの移植を行い、開発した試作評価用システムが目的通りに動作することを確認した。

今後、各種ミドルウェアの開発とともに、対話型画像処理検査装置開発支援プログラムと本プログラマブル画像処理検査装置プラットフォームを有機的に結びつけるためのハードウェアおよびソフトウェアの実装を進めていく予定である。

## 参考文献

- (1) 川崎雅生, “画像処理を応用した多目的検査システムの開発(第1報)”, 滋賀県東北部工業技術センター研究報告(1999)
- (2) 川崎雅生, “画像処理を応用した多目的検査システムの開発(第2報)”, 滋賀県工業技術総合センター研究報告(2000)
- (3) 小川栄司, “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)”, 滋賀県工業技術総合センター研究報告(2000)
- (4) “日立 SuperH RISC engine SH7727 ハードウェアマニュアル”, 日立製作所(2001)
- (5) “SH7727 EVA BOD ユーザーズ・マニュアル”, コンピューテクス(2001)
- (6) “MSM7764B(ビデオデコーダ) MSM7654(ビデオエンコーダ) 評価ボードハードウェアユーザーズマニュアル”, 沖電気工業(1999)
- (7) “GNU's Not Unix!”, <http://www.gnu.org/>
- (8) “The Newlib Homepage”, <http://sources.redhat.com/newlib/>
- (9) “Cygwin”, <http://sources.redhat.com/cygwin/>
- (10) “GDBデバッグ入門”, アスキー出版局(1999)
- (11) “TOPPERS/JSP Kernel”, <http://www.ertl.jp/TOPPERS/>
- (12) “ITRON Project Home Page”, <http://www.ertl.jp/ITRON/>

# 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を作製し、量産化を可能とするLIGAプロセスの確立を目的としている。本年度はLIGAプロセスのうち、これまでに行ってきたリソグラフィおよび電鍍工程に加えて、成形工程についても検討を行い、数十 $\mu\text{m}$ 厚のセラミックスの歯車形状の構造物を試作した。

## 1 はじめに

放射光(SR)の利用分野としては微細加工、精密分、新素材の開発などがあり有望な新技術として注目されている。このうち、SR光を利用したLIGAプロセス<sup>1)</sup>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鍍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。直進性・解像度・透過性などに優れる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など)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、セラミックスあるいはプラスチックを成形して超小型部品(例えば、歯車やコネクターなど)の作製を行う。本研究では立命館大学のSR装置を利用してLIGAプロセスの確立を目指している。これまでに主に、リソグラフィおよび電鍍工程について検討を行ってきた<sup>2)</sup>。

また、情報通信分野、医療福祉分野、環境、バイオなど<sup>3)</sup>の分野に用いられる製品はますます高機能化するのに伴い、より精密、より複雑な部品が求められており、LIGAプロセスがこれら微小部品を作るための超微細加工技術の一つであると期待されている。

本年度は最終工程の成形技術を中心にLIGAプロセスの全工程について検討し、微細な歯車形状のセラミックス構造物の試作を行った。

## 2 実験結果

### 2.1 導電性薄膜およびPMMAレジストの形成

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(Ti, Cr, Niなど)を蒸着し、さらに感光性樹脂のポリメタクリル酸メチル(PMMA)層

\*機械電子担当

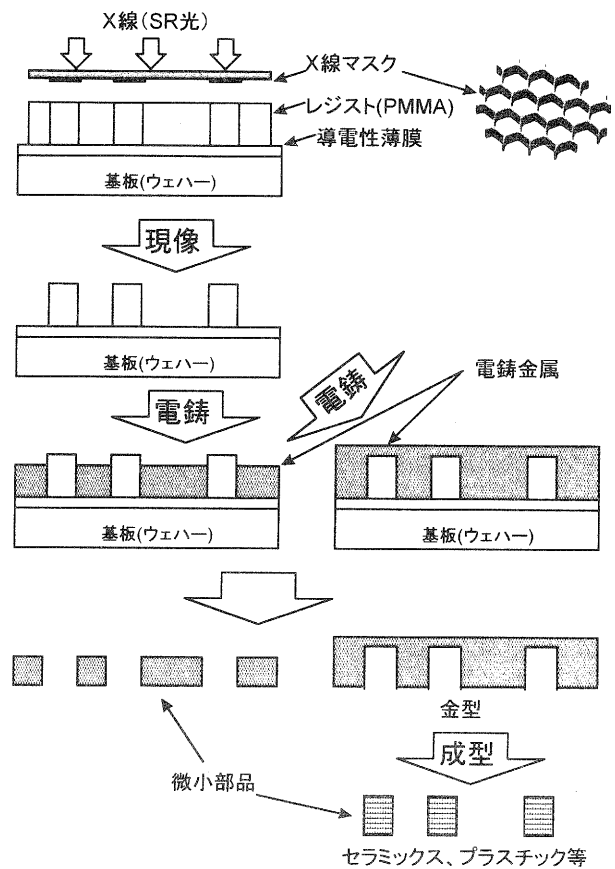


図1. LIGAプロセス.

を形成した。薄膜の蒸着方法としては、真空蒸着法を用いた。この導電性薄膜を電極として、金属を堆積(電鍍)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。PMMAの形成方法としては、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ため200 $\mu\text{m}$ ~1000 $\mu\text{m}$ 厚のPMMAシートを導電性薄膜上に接着させるボンディング法を用いた。

### 2.2 SR光の照射および現像工程

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>1)</sup>には下記の現像液および停

止液を用いて、現像液(37℃、120分)→純水洗浄→停止液(37℃、60分)→純水洗浄→乾燥の順序で実施した。

・現像液

- 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(モルホリン)(20vol%)
- 2-アミノエタノール (5vol%)
- 純水 (15vol%)

・停止液

- 2-(2-ブトキシエトキシ)エタノール (80vol%)
- 純水 (20vol%)

図2に幅約30 μmのメッシュマスクを用いて作製したレジスト厚さ1000 μmのPMMAの微細構造体の走査型電子顕微鏡による観察例を示す。写真はマスク形状を忠実に再現しており、このことはマスクの精度が構造物の形状に大きな影響を持つことを意味する。

図2.PMMAの微細構造体(厚さ1000 μm)。

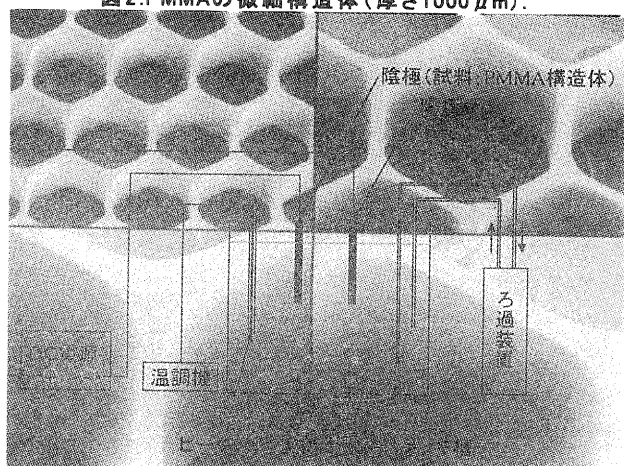


図3. 電鍍装置の概略図。

2.3 電鍍工程

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などの問題を考えpH、浴温、電流密度を制御できる様になっている。

電鍍の工程<sup>3)</sup>は、前処理、メッキ、後処理の3工程に分けられる。前処理は表面を活性化させ、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Niメッキを採用した。Niメッキは化学的に安定で、耐食性が強く、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製作したPMMAの微細構造体を陰極として使い、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た。本研究では下記電鍍液および陽極を用い

て実施した。

・電鍍液(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 450g/L
- 硼酸 35g/L
- ピット防止剤 2g/L

・陽極(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

電鍍速度は表面積1dm<sup>2</sup>の金属面に流れる電流の大きさである電流密度により変化する。この値を大きくすることにより電鍍速度が速くなる。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。したがって、本実験では析出速度を1A/dm<sup>2</sup>(電流密度)として電鍍を行い、その条件での堆積は約0.1 μm/minであった。200 μmを堆積するのに約33時間を要する。

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

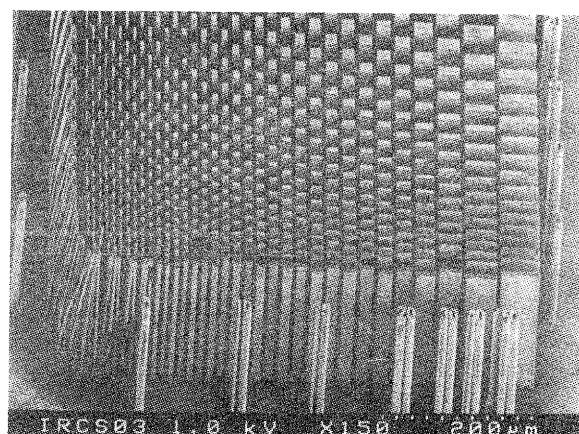


図4. 電鍍により製作したニッケル構造体

2.4 成形工程

現像後のPMMAの型にアルミナAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>超微粉末を用いて遠心(加圧) 鋳込み成形<sup>9)</sup>により、セラミックス製の微細構造体の製作を試みた。実施した。実験方法として、下記材料をボールミル処理(2時間)→遠心分離(遠心力2865g、1時間)→乾燥(50℃、6時間)→仮焼成(500℃、2時間)→本焼成(1400℃、7時間)→炉冷で実施した。

成形材料

- ・原料粉末(75%mass)
  - アルミナ(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)粉末 平均粒径0.22 μm
  - 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)

図5(a)に成形したマクロ写真を、図5(b)および(c)に代表的なマイクロ写真を示す。写真より数 $\mu\text{m}$ 程度の型に成形されていることがわかる。

図5の成形品およびハニカム型の型に成形した物を焼成したのが図6(a)~(c)である。写真より成形品が焼成されている。特に、図5(d)の歯車形状では部分的であるが歯車状の焼成できていることがわかる。しかし、焼成後の表面に凹凸が認められる。このことは焼成温度に起因すると思われ、今後の検討課題である。また、微粉末の平均粒径が $0.22\mu\text{m}$ であり、数 $\mu\text{m}$ 程度の構造部を作製するにはサイズが大きい。さらに、超微粉末の成形材料が必要となる。

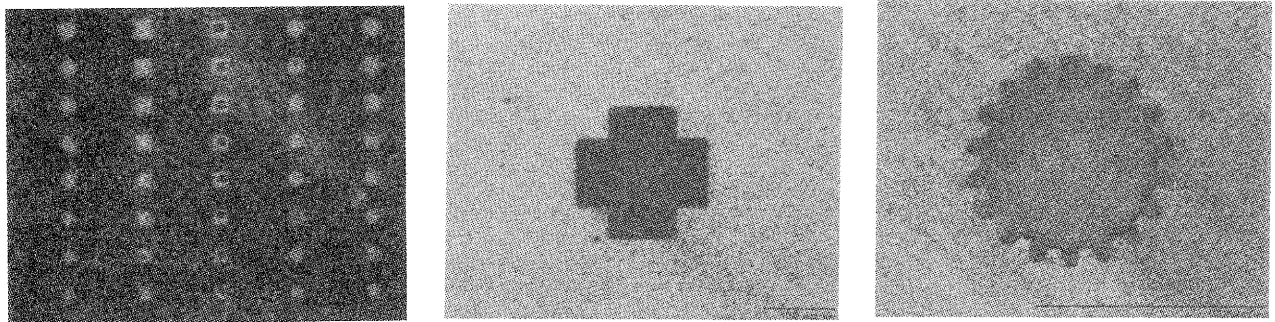
### 3 まとめ

LIGAプロセスの確立を目的に、これまでSR光の照射実験を実施し、微細構造体に電鋳技術を用いて、微細なニッケル構造体を作製し、微細な部品および金型ができることを確認できた。さらに、最終工程である成形技

術についても約 $10\mu\text{m}$ のセラミックス( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )の微細な構造物を試作することができた。しかし、LIGAプロセスの目標となる量産化技術については、さらに検討を要する。次年度は量産化技術についても実験を行い、応用化物(微細部品)の製作を行う。

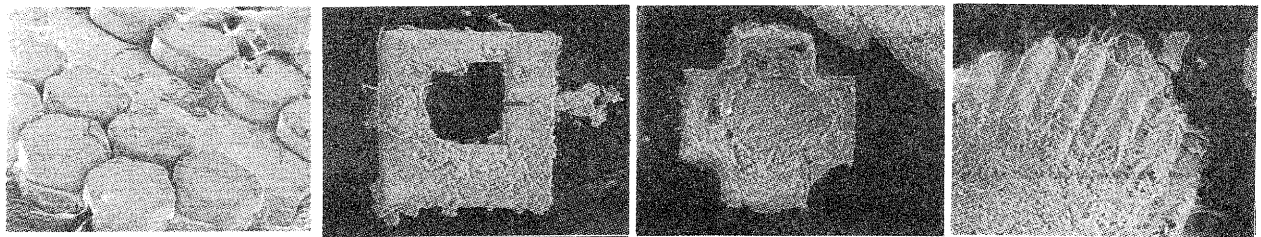
### 参考文献

- 1) W. Menz, W. Becher, M. Harmening and A. Michel, IE EE Proc., MEMS, pp.69 (1991).
- 2) 例えば、今道高志、滋賀県工業技術総合センター研究報告、17, pp.5 (2001).
- 3) 例えば、藤田博之、マイクロマシンの世界、(1992) 工業調査会.
- 4) 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).
- 5) 丸山 清、めつき実務読本、(1983) 日刊工業新聞社.
- 6) 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)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 成形後 (b) 歯車型 (c) 十字型

図5. 成形した $\text{Al}_2\text{O}_3$ 構造体.



(a) ハニカム状 (b) 四角状 (c) 十字型 (d) 歯車型

図6. 成形した $\text{Al}_2\text{O}_3$ 成形品

# ダイヤモンド研磨用砥石の開発（第2報）

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。まず、SUS304 溶製材を用いて、種々の周速度（砥石回転数）および押しつけ荷重で研磨実験を行い、試験条件を周速度 377m/min（砥石回転数 4000rpm）押しつけ荷重 49N に決定した。砥石は、原料粉末をメカニカルアロイング処理したあと、放電プラズマ焼結装置を用いて作製した。ダイヤモンド研磨実験の結果、今回作製したセラミック粒子を分散した SUS304 焼結体において、昨年度の研究でもっとも効率よく研磨できた SUS304 溶製材よりも良好な研磨特性を示した。

## 1 まえがき

ダイヤモンドは地球上の物質でもっとも硬いという性質を持っている。この性質を利用して、切削工具や耐磨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良好で半導体用のヒートシンクにも用いられている。さらに最近では、ダイヤモンドを半導体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。

このように、多くの優れた特性を持つダイヤモンドであるが、使用する際には使用目的に応じた加工が必要である。その場合、硬さのために加工が非常に難しい。現在、ダイヤモンドの加工にはダイヤモンド粒子やそれをバインダで固めた砥石が用いられている。ダイヤモンド粒子を用いた加工は、高精度に加工可能ではあるが、加工時間が長い。そこで、効率よく研磨可能な砥石の開発が求められており、ステンレス合金や Ti-Al 合金などの金属砥石を用いた研究が行われている<sup>(1)~(9)</sup>。

昨年度の研究で、SUS304 溶製材がもっとも良いダイヤモンド研磨特性を示した。そこで、SUS304 よりも効率よく研磨できる砥石の作製を目的に研究を行った。

## 2 実験方法

### 2-1 実験用ダイヤモンド

本実験に使用したダイヤモンドは、住友電気工業（株）製工業用人工単結晶ダイヤモンド「スミクリスタル」である。一辺 3mm、厚さ 1.2mm の四角柱形状で、研磨実験にはダイヤモンドの（100）面を用いた。なお、各試験条件においてダイヤモンドは新しいものを用いた。また、各々のロット数は 1 とした。

### 2-2 砥石の作製方法

表 1 に、作製した砥石の一覧、および作製条件を示す。砥石の形状は、直径 30mm の円筒形である。①、②、④の砥石は、SUS304 の主要な原料である Fe、Cr、Ni を原料粉末として、SUS304 の基本組成である Fe : 74wt%、Cr : 18wt%、Ni : 8wt% になるように粉末を計量して混合した。③の砥石については、SUS304L 粉末を用いた。さらに、体積比で 10% および 20% のチタン炭化物（TiC）セラミック粒子を分散させるために、SUS 成分の混合粉末に Ti 粉末と、炭素の供給材として n-heptane を所定の量加え、メカニカルアロイング（Mechanical Alloying : MA）処理をした後、固化成形した。MA 法は、ボールミル装置を用いて粉末に強加工を施す処理方法で、超微細粒やアモルファス相を形成させることができる。本実験では、配合した粉末に遊星型ボールミルで 200h の MA 処理を行った。固化成形は、カーボン製のダイに MA 処理粉末を充填し、放電プラズマ焼結（Spark Plasma Sintering : SPS）装置を用いて行った。①、②、④の砥石は、1173K（900℃）、③の砥石は 1223K（950℃）の温度で、焼結圧力 48.5N/mm<sup>2</sup> で 30min 保持した。さらに、②と④の砥石については、それぞれ 1173K-1.5h、1223K-3h の熱処理を行った。作製した砥石について、ダイヤモンド研磨実験、X 線回折およびビッカース硬さ試験を行った。⑤は比較のために用いた SUS304 溶製材である。

表 1 作製した砥石の一覧

	原料粉末	焼結温度	熱処理条件
① SUS304-20vol%TiC from Fe, Cr, Ni	Fe, Cr, Ni, Ti	1173K	
② SUS304-20vol%TiC from Fe, Cr, Ni HT	Fe, Cr, Ni, Ti	1173K	1173K-1.5h
③ SUS304-20vol%TiC from SUS	SUS, Ti	1223K	
④ SUS304-10vol%TiC from Fe, Cr, Ni HT	Fe, Cr, Ni, Ti	1223K	1173K-3h
⑤ SUS304溶製材			

\*機械電子担当

### 2-3 研磨実験方法

図 1 に、ダイヤモンドの研磨実験方法の模式図を示す。実験には工具研削盤を用いた。回転主軸に取りつけた砥石は、インバータを調節することにより回転数を任意に変更できる。図 1 のように、研削盤ステージに対して水平に移動可能なステージ上に L 字治具を設け、ダイヤモンドを接着剤で固着した。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が砥石円周に接触する。砥石取り付けの際に、芯だしのための切削加工、および、320 番の研磨紙を用いた円周表面の研磨を施した。表 2 にダイヤモンド研磨実験の条件を示す。周速度 226、301、377m/min（回転数 2400、3200、4000 rpm）、押しつけ荷重 19.6、49、78.4N の各条件で、10min 間ダイヤモンドと接触させた。

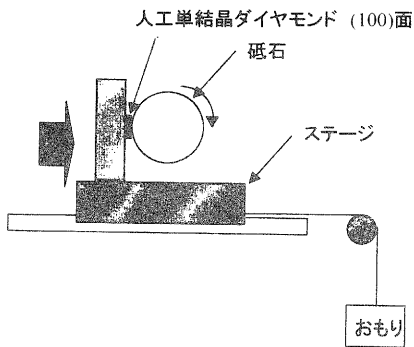


図 1 研磨実験方法の模式図

表 2 研磨実験条件

使用機器	工具研削盤
試料速度	226, 301, 377m/min (2400, 3200, 4000rpm)
押しつけ荷重	19.6, 49, 78.4N
冷却水	なし
研磨時間	10 min

### 2-4 研磨特性評価方法

図 2 に、研磨特性評価方法の模式図を示す。研磨実験後のダイヤモンド表面には、図 2 の左図のような研磨溝ができる。研磨量の測定は、表面粗さ測定機の触針を溝と垂直に移動させてその断面形状を得た後、研

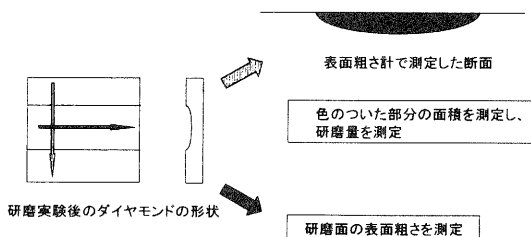


図 2 研磨特性評価方法

磨断面の面積を計算して行った。また、研磨溝と平行に触針を移動させて、研磨後の表面粗さを測定した。カットオフ値 0.25mm、評価長さ 1.25mm の条件で平均粗さ (Ra) および最大粗さ (Ry) を算出した。

## 3 実験結果

### 3-1 研磨条件の検討

最初に、研磨条件の検討するために、種々の周速度および押しつけ荷重で研磨実験を行った。表 3 に、⑤ SUS304 溶製材で 10min 研磨実験を行ったときの研磨量を示す。表内の数値は、周速度 377m/min、押しつけ荷重 78.4N のときの研磨量を 100%として、各条件での研磨量を百分率で表している。周速度および押しつけ荷重が増加するにしたがって、研磨量が多くなっているのがわかる。例外的に周速度 301m/min、押しつけ荷重 78.4N の条件で研磨量が減少している。この条件で研磨量が少ないのは実験の失敗であり、再実験の必要がある。最高周速度、最高押しつけ荷重の条件でもっとも効率よく研磨できた。しかしながら、実際の加工を考えた場合、荷重を大きくすることはチップングの原因になり、ダイヤモンドを破損してしまう可能性がある。したがって、今回の実験は、押しつけ荷重を少な目の条件、周速度 377m/min、荷重 49N の条件で行った。

表 3 SUS304 溶製材での研磨量 (%)

		砥石周速度 m/min		
		226	301	377
之 欄 極	19.6	0	2.16	3.26
	49.0	12.3	31.4	43.4
	78.4	14.1	22.0	100

### 3-2 研磨実験結果

図 3 に、① SUS304-20vol%TiC from Fe, Cr, Ni 砥石

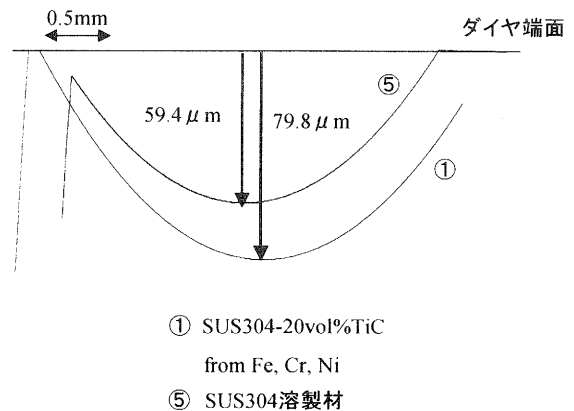


図 3 研磨後のダイヤモンド表面の断面形状



および⑤ SUS304 溶製材砥石を用いた場合の研磨後のダイヤモンド表面の断面形状を示す。比較パラメータである研磨量はこの断面データから面積を算出した。①で研磨した結果、深さ  $79.8 \mu\text{m}$ 、研磨量  $0.184\text{mm}^2$ 、⑤ではそれぞれ  $59.4 \mu\text{m}$ 、 $0.109\text{mm}^2$ であった。

図 4 に、①から⑤の各砥石で行った研磨実験結果を示す。⑤ SUS304 溶製材の研磨量を 100%とし、各砥石の研磨量を百分率で表している。もっとも研磨できたのが① SUS304-20vol%TiC from Fe, Cr, Ni 砥石であり、③ SUS304-20vol%TiC from SUS 砥石および④ SUS304-10vol%TiC from Fe, Cr, Ni HT 砥石も、⑤よりも効率よく研磨できた。② SUS304-20vol%TiC from Fe, Cr, Ni HT 砥石については、かなり研磨量が少なくなっている。これについては、あとで考察を行うが、砥石密度が低かったためであると考えられる。それらの条件が同じであれば、②の砥石についても良好な研磨結果が得られると考えられる。

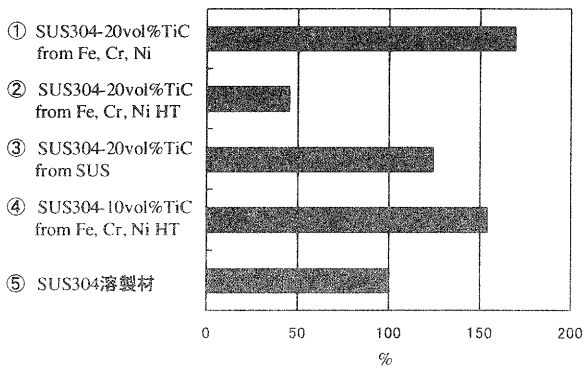


図 4 各砥石の研磨実験結果

図 5 に、各砥石で研磨後のダイヤモンド研磨面の粗さ曲線、表 4 に、表面粗さ測定結果をそれぞれ示す。①から⑤の砥石で研磨後のいずれのダイヤモンド表面も、研磨前のダイヤモンドよりも粗くなっているのがわかる。しかしながら、研磨量が多かった① SUS304-

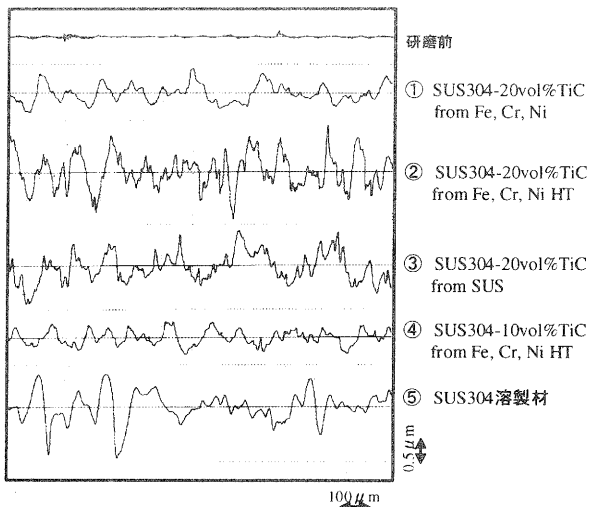


図 5 研磨面の粗さ曲線

20vol%TiC from Fe, Cr, Ni 砥石および④ SUS304-10vol%TiC from Fe, Cr, Ni HT 砥石が比較的良好な粗さ値を示した。

表 4 研磨面の表面粗さ測定結果

	平均粗さ Ra $\mu\text{m}$	最大粗さ Ry $\mu\text{m}$
研磨前	0.0056	0.064
① SUS304-20vol%TiC from Fe, Cr, Ni	0.132	0.730
② SUS304-20vol%TiC from Fe, Cr, Ni HT	0.243	1.38
③ SUS304-20vol%TiC from SUS	0.208	1.17
④ SUS304-10vol%TiC from Fe, Cr, Ni HT	0.106	0.605
⑤ SUS304溶製材	0.196	1.52

### 3-3 X線回折結果

図 6 に、各砥石の X 線回折結果を示す。① SUS304-20vol% TiC from Fe, Cr, Ni 砥石および② SUS304-20vol% TiC from Fe, Cr, Ni HT 砥石は、オーステナイト ( $\gamma$ ) 相、フェライト ( $\alpha$ ) 相およびチタン炭化物 (TiC) の 3 相組織であった。熱処理することで、若干各相の割合が変化している。③ SUS304-20vol%TiC from SUS 砥石は、さらにクロム炭化物が析出している。これは、SPS 温度が  $1273\text{K}$  であり、焼結中に粉末中の炭素と反応して析出したものと考えられる。④ SUS304-10vol%TiC from Fe, Cr, Ni HT 砥石も、少量ではあるがクロム炭化物を含んでいる。⑤ SUS304 溶製材はほとんどが  $\gamma$  相であり、少量  $\alpha$  相が存在する。

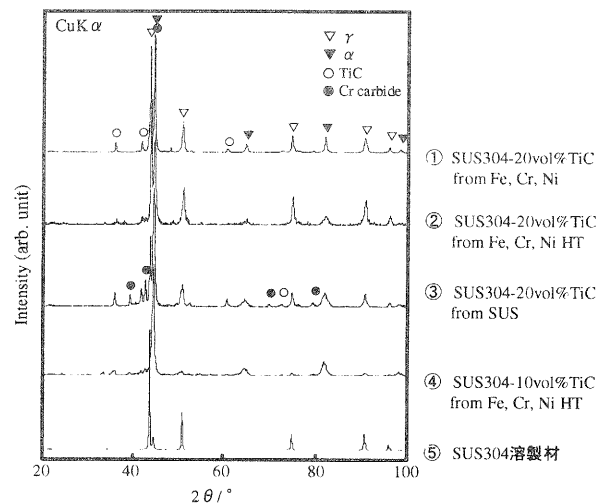


図 6 砥石の X 線回折結果

### 3-4 ビッカース硬さ試験結果

図 7 に、各砥石のビッカース硬さ試験結果を示す。⑤ SUS304 溶製材と比較すると、他の砥石は、セラミ

ック粒子（チタン炭化物、クロム炭化物）が分散しているために、どれも硬くなっている。また、砥石の密度も硬さに影響しているものと考えられる。したがって、② SUS304-20vol% TiC from Fe, Cr, Ni HT 砥石の硬さが低いのは、炭化物相が少ないこともあるが、密度が低いことも影響していると考えられる。

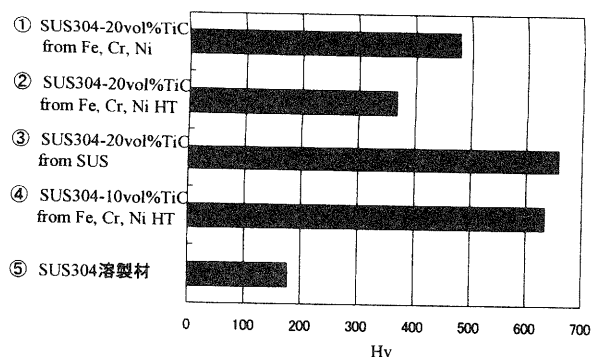


図7 砥石のビッカース硬さ試験結果

#### 4 考 察

本実験で、SUS304 溶製材よりも効率よくダイヤモンドを研磨できる砥石を開発した。しかしながら、ステンレスとセラミックの混合砥石のどのような要素がダイヤモンドの研磨に効果があるのかは十分に解明できたとはいえない。考えられる原因としては、(1) 熱、(2) セラミック粒子の分散、(3) オーステナイト相等があげられる。

##### (1) 熱の影響

ダイヤモンドは 876K から 973K 程度で炭化する。したがって、押しつけ荷重と回転数を増加させると摩擦による発熱が大きくなるため研磨量が多くなると考えられる。

##### (2) セラミック粒子の分散の影響

ダイヤモンドを金属砥石で研磨する際、加工中のダイヤモンド表面に金属成分が付着し、研磨が進行しにくくなる。本実験でセラミック（チタン炭化物）粒子を分散させた目的は、付着した金属を除去するためであるが、その効果があったと考えられる。さらに、セラミックによって砥石の熱伝導が悪くなり、研磨熱がより発生したことで研磨効率がよくなったと考えられる。③ SUS304-20vol%TiC from SUS 砥石、④ SUS304-10vol%TiC from Fe, Cr, Ni HT 砥石においても研磨可能であったことから、チタン炭化物、クロム炭化物のどちらも効果があると考えられる。

##### (3) オーステナイト相の影響

オーステナイト相は、フェライト相がほとんど炭素を固溶しないのに対し、炭素の固溶限が広い。炭素との親和性がよいことが研磨効率のよい原因であると考えられる。

さらに、砥石の密度や表面粗さ等も研磨特性に影響を及ぼすと考えられる。とくに熱の発生に大きな影響があるものと考えられる。低密度であることや表面が粗いことで、比表面積が増加するために放熱効率が上がり、砥石の温度上昇が抑えられる。② SUS304-20vol% TiC from Fe, Cr, Ni HT 砥石で研磨量が少なかったことは、これらが原因であると考えられる。

#### 5 まとめ

SUS304 を母材としてセラミック粒子を分散させた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。本実験で作製した砥石で、SUS304 溶製材よりも効率よくダイヤモンドを研磨できることを確認した。しかしながら、研磨面の表面粗さを改善する必要がある。現時点では、本砥石を用いた粗研磨と、最終仕上げ研磨にダイヤモンド粒子を用いる従来の方法とを組み合わせることが有効である。

#### 参考文献

- (1) 鈴木清：機械と工具 No.5, 9 (1998)
- (2) 餅田正秋、守屋茂、島宗勉ら精密工学会誌 vol.67, No.4, 597 (2001)
- (3) 阿部利彦、橋本等、武田修一、西村一仁：まてりあ Vol.40, No.4, 395 (2001)

# マイクロ波技術の高度利用に関する研究

## マイクロ波の能動的制御について

山本 典央\*

Norio Yamamoto

**要 旨** 電磁波は、携帯電話や無線 LAN 等をはじめとするワイヤレス機器等の通信分野、電子レンジ等の誘電加熱分野、および防犯用途等のセンサ分野で、従来から多く用いられている。しかし、防犯対策や高齢者の安全対策、より安全で快適な環境を求める消費者ニーズの高まりから、高性能で簡便に利用できる電波センサーが求められている。また一方で、通信分野での周波数資源の不足が問題となっており、これらを解決する手段の一つとして、マイクロ波の有効利用が盛んに言われている。

そこで、電波資源の有効活用および電波センサーの高機能化への有効な手段となるフェイズド・アレイアンテナシステムのキーデバイスのひとつである移相器の試作と評価を行った。

### 1 まえがき

近年、携帯電話や無線 LAN 等をはじめとするワイヤレス機器の普及によって、電波需要が飛躍的に増大してきており、電波の有効利用が一層重要な課題となってきた。また、一方、防犯対策や高齢者の安全対策等、より安全で快適な環境を求める消費者ニーズの高まりから、より高度で簡便に利用できる電波センサーが求められている。電波資源の有効活用、および電波センサーの高機能・高精度化には、電波の送受信エリアを空間的に分割することが可能なフェイズド・アレイアンテナを用いることが非常に有効な手段となる。しかし、フェイズド・アレイアンテナには、多数のアンテナが必要なことは当然のことながら、それらアンテナと同数以上に移相器（フェイズ・シフタ）が必要である。この移相器と呼ばれる装置（デバイス）は、現状では高価であるために、ある報告では、「フェイズド・アレイアンテナシステム全体の費用の約 45%を移相器が占める」とも言われている。従って、このシステムは軍需等のごく限られた領域でしか使用されていない。優れた性能および機能を持つフェイズド・アレイアンテナおよび移相器に関する研究は、米国を中心に盛んに行われている。

高機能なフェイズド・アレイアンテナは、非常に広い民生応用範囲がある。そこで、フェイズド・アレイアンテナのキーデバイスの一つである移相器の試作とその評価を行ったので報告する。

### 2 電波センサーの特徴

電波センサーは、赤外線、音響、超音波センサーと比較して、以下のような特徴を持つ。

- i) 対象物をより正確に把握できる  
対象物までの距離、対象物の速度及び大きさ等の検知が可能
- ii) 障害物を透過できる  
壁の中に設置することで、美観を損なわずに利用が可能
- iii) 気象条件の影響を受けにくい  
太陽光等自然界に起因する外来因子に対して強い
- iv) 検知範囲を容易に設定できる  
空中線の指向特性により、検知範囲を自由に設定することが出来る。また、他のタイプのセンサに比べて、ひとつのセンサで検知できる範囲が比較的広くとれる。
- v) 金属物の検知が出来る  
電波は金属に最も強く反射される。セキュリティの観点からは、金属物の検知は重要である。

### 3 アンテナのアレイ化

#### 3.1 船舶用レーダアンテナ

通常の電波センサーの場合、送受信アンテナはそれぞれ一つづつ、あるいは一つを送受信共用としている場合が多い。これらのセンサは、基本的に検知エリアを空間的にスキャンニング出来ない。検知エリアのスキャンニングを行うためには、アンテナを物理的に動かす方法がまず考えられる。図 1 に船舶用レーダを示す。

図 1 のレーダは、棒状の部分（アンテナ）が 360°回転し、船舶全方位に向けてくまなく電波の送受信を行うものである。なお、このレーダは、アンテナの指向性を鋭くするために、複数のアンテナが 1 次元配列したアレイアンテナで構成されている。

\*機械電子担当

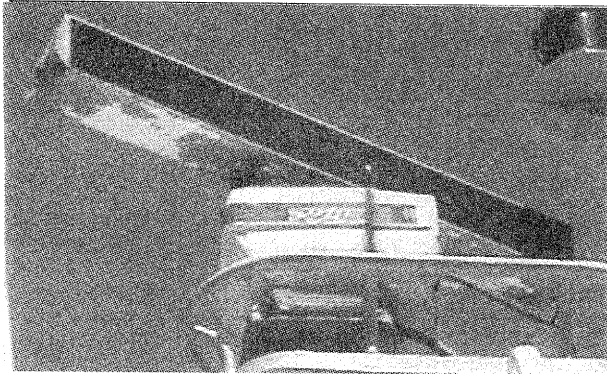


図1 船舶用レーダアンテナ

### 3. 2 航空用レーダアンテナ

航空機の移動速度は非常に速く、そのため船舶用レーダの様にアンテナを機械的に動かしていたのでは、スキャンニング速度が遅く、レーダとして役に立たない。そのため、アレイ状に配列したアンテナ素子ごとに電子制御型移相器を接続し、電子的に位相を調整することにより、指向性を可変させている。図2に戦闘機に搭載されているアクティブ・フェイズド・アレイアンテナを示す。

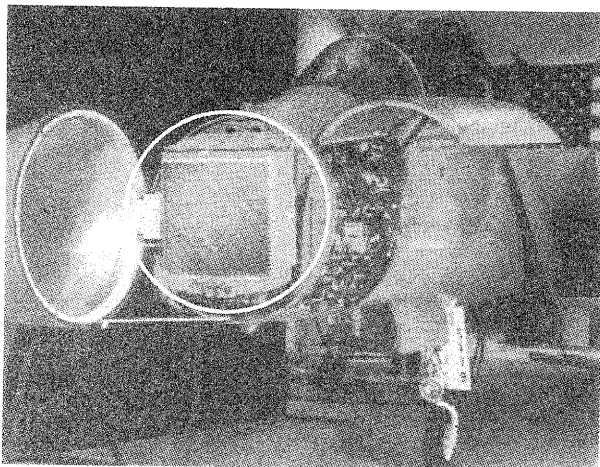


図2 戦闘機用レーダアンテナ

図2の白色で丸く囲まれた正方形のものが、アンテナ素子が2次元配列されたアレイアンテナ部分である。アンテナ自体は固定されており、前述のように、アンテナ素子ごとに位相を調整する（変化させる）電子制御式移相器を接続することにより、電子的にスキャンニングするものであり、応答性が速いと共に、可動部分が実質的にないため、信頼性も高くなっている。

### 3 フェイズド・アレイアンテナの原理

#### 3. 1 アレイアンテナと遅延線

アレイ状に配列したアンテナで、アンテナ自体の向きを変えずに、どのように指向性を変えるのかを、以下に順を追って説明する。まず、アレイアンテナの配列に対して到来波が垂直入射する場合を図3に示す。

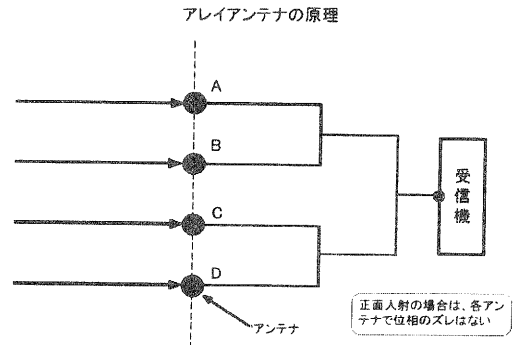


図3 垂直入射の場合

図3の場合、A、B、C、Dの各アンテナで受信された電波の位相は、受信機入力端で揃うので、問題なく受信できることが分かる。

次に、到来波がアレイアンテナの配列に対して垂直方向から傾きを持って入射する場合を図4に示す。

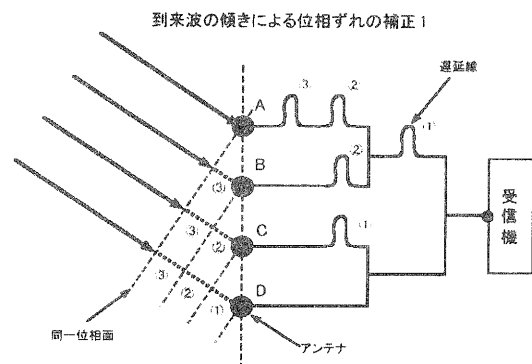


図4 傾きを持って入射する場合の位相補正1

図4の場合、図3の回路構成のままでは、各アンテナで受信された電波の位相が、受信機入力端で揃わないために、受信信号の強度が非常に小さい。そのため、受信機入力端で各アンテナからの電波の位相をそろえるために、遅延線というものを回路に付け加える。遅延線と呼ばれるある長さの伝送路を回路上に挿入することによって、その伝送路長と電波の波長の関係から

求まる分の位相を遅らせることができる。従って、最も到来波が遅く入射するアンテナ素子（図4の場合はD）からの電波の位相に合うように、残りのアンテナ素子からの電波の位相を遅延線により適切に遅らせることによって、最終的には受信機入力端での位相が揃い、到来波の受信が可能となる。なお、参考までに、図4の反対方向から到来波が入射された場合の遅延線配置を図5に示す。

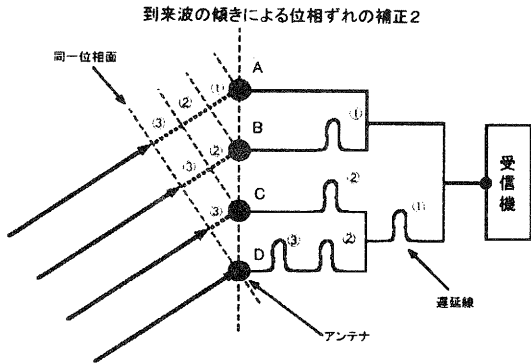


図5 傾きを持って入射する場合の位相補正2

### 3. 2 アレイアンテナと移相器

前述の図4および図5に示した遅延線の代わりに、アレイアンテナの各アンテナ素子に移相器とよばれる「位相を移す」ことのできる素子を接続することで、アレイアンテナの指向性を自由に変化することが出来る。これをフェイズド・アレイアンテナと呼ぶ。図6にフェイズド・アレイアンテナの概略図を示す。

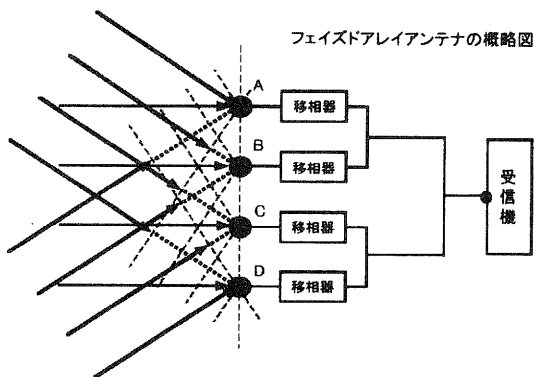


図6 フェイズド・アレイアンテナの概略図

## 4 試作した誘電体基板移動型移相器

### 4. 1 マイクロストリップライン型試作移相器

マイクロストリップラインの構造を図7に示す。

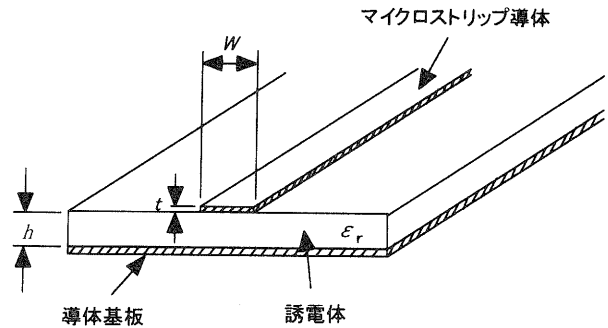


図7 マイクロストリップラインの構造概略図

マイクロストリップライン上を伝わる電磁波の波長λは、基板の誘電率で決まる。

$$\lambda = \lambda_0 / \sqrt{\epsilon_r} \quad (1)$$

ここで、λ<sub>0</sub>は真空中での波長、ε<sub>r</sub>は基板の誘電率である。

しかしながら実際は、マイクロストリップ導体の片側にしか誘電体がないため、誘電率はε<sub>r</sub>よりも小さくなり、その値は実効誘電率ε<sub>eff</sub>とされる<sup>(2)</sup>。

$$\epsilon_{\text{eff}} = q \epsilon_r + (1 - q) \times 1 \quad (2)$$

ここで、qは充填率である。この充填率は、マイクロストリップ導体幅が基板厚さに対して十分に広い場合には1となり、逆に導体幅が極限まで小さい場合には0.5となる。

図8にマイクロストリップラインの電気力線の様子を示す<sup>(1)</sup>。

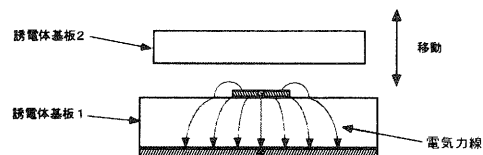


図8 マイクロストリップラインの電気力線の様子

図8からマイクロストリップ導体から空気中に若干電気力線が漏れていることが分かる。したがって、導体上に誘電体基板2を近づける（あるいは遠ざける）ことによって、実効誘電率ε<sub>eff</sub>の変化、つまり

伝送路上の電磁波の波長の変化が期待される。波長が変化すると言うことは、移相器の出力端で見れば、位相が変化することと等価である。

今回、試作した移相器概略図を図9に示す。

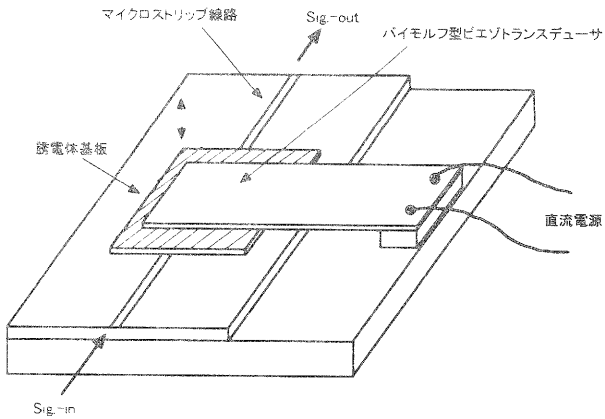


図9 伝送路がマイクロストリップラインの移相器概略図

図9の移相器は、伝送路がマイクロストリップライン構造となっており、その伝送路上で誘電体基板2を上下に移動させる構造になっている。基板の上下駆動には、パイモルフ型圧電アクチュエータを用いた。図10にその写真を示す。

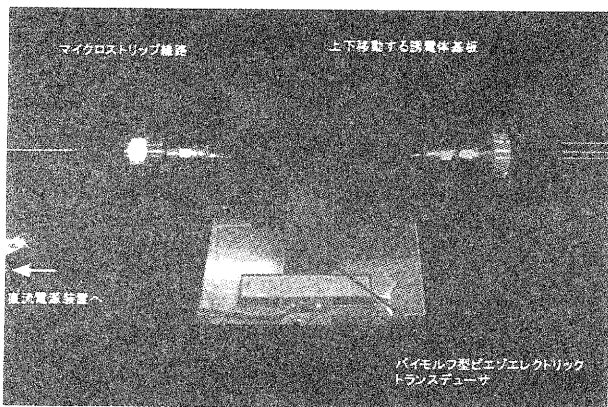


図10 伝送路がマイクロストリップラインの移相器写真

また、図11には、圧電アクチュエータへの印加電圧が最小の場合、および図12には印加電圧が最大の場合の誘電体基板の移動の様子を示す。図12では、誘電体基板が数mm程度持ち上がっていることが分かる。

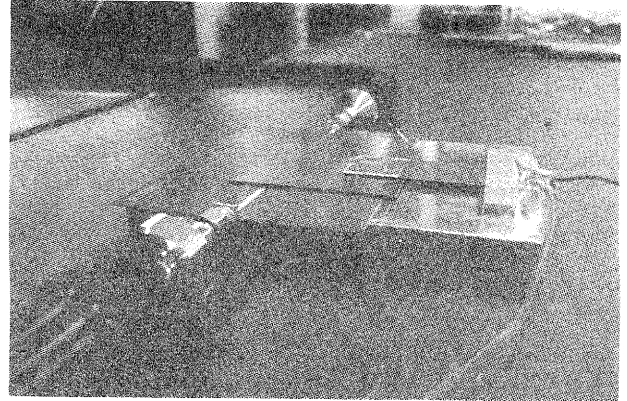


図11 アクチュエータへの印加電圧が最小の場合

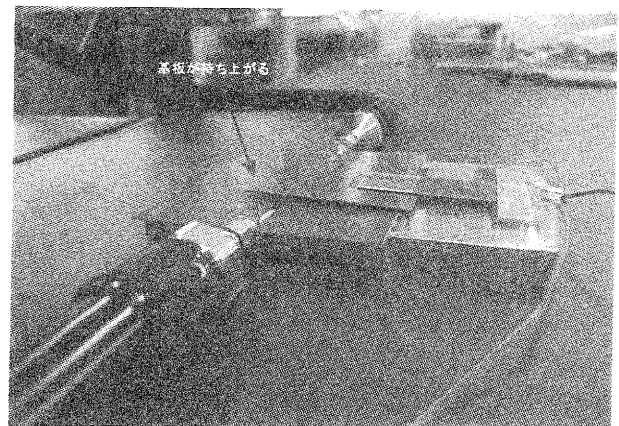


図12 アクチュエータへの印加電圧が最大の場合

#### 4.2 コプレナーウェイブガイド型試作移相器

4.1で述べたマイクロストリップ型移相器の伝送ラインを、コプレナーウェイブガイドに変えたものを試作した。伝送路の形態以外は基本的に同一構造である。図13にコプレナーウェイブガイドの構造を示す。

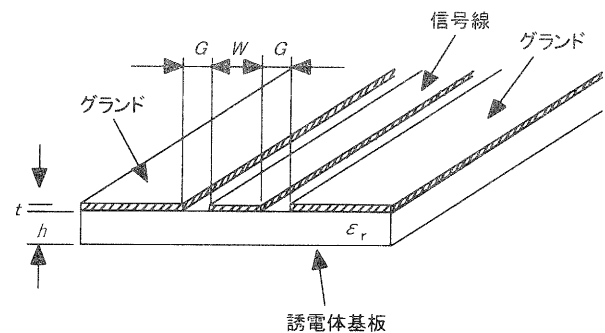


図13 コプレナーウェイブガイドの構造概略図

コプレナーウェイブガイドを伝わる電磁波の波長 $\lambda$

も、マイクロストリップラインの場合と同様に、  
 (1)式により基板の誘電率で決まる。しかし、これ  
 また同様に実効誘電率  $\epsilon_{eff}$ なるものも定義されてい  
 るが、この実効誘電率  $\epsilon_{eff}$ は(2)式とは異なり、以下  
 のように表される<sup>(2)</sup>。

$$\epsilon_{eff} = (\epsilon_r + 1) / 2 \quad (3)$$

図14にコプレナーウェーブガイドの電気力線の様  
 子を示す<sup>(1)</sup>。

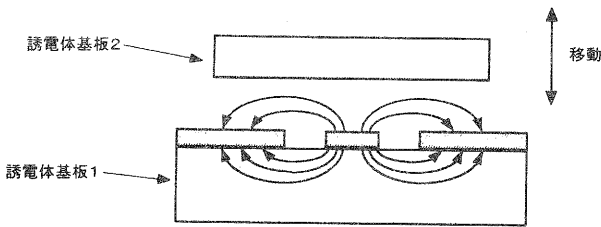


図14 コプレナーウェーブガイドの電気力線の様子

図14から導体から空气中に電気力線が漏れている  
 ことが分かる。したがって、マイクロストリップライ  
 ン型の場合と同様に、導体上に誘電体基板2を近づけ  
 る(あるいは遠ざける)ことによって、実効誘電率  $\epsilon_{ef}$   
 の変化、つまり位相の変化が期待される。

## 5 測定系と結果

### 5.1 測定系

図15に測定系概略図を示す。可変直流電源装置で、  
 バイモルフ型圧電アクチュエータを駆動する。移相器  
 の位相変化量は、ベクトルネットワークアナライザ  
 (8722D: アジレント・テクノロジー社)のS21パ  
 ラメータにて測定した。

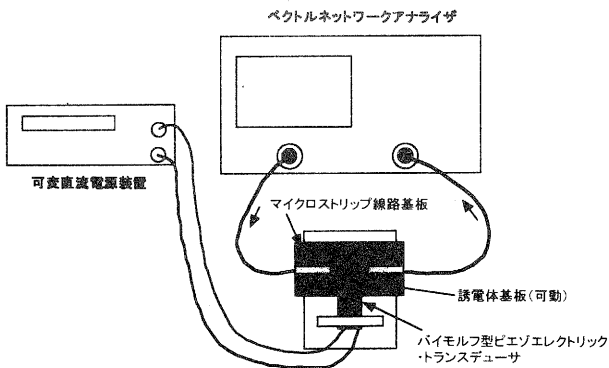


図15 測定系概略図

また図16に測定系写真を示す。

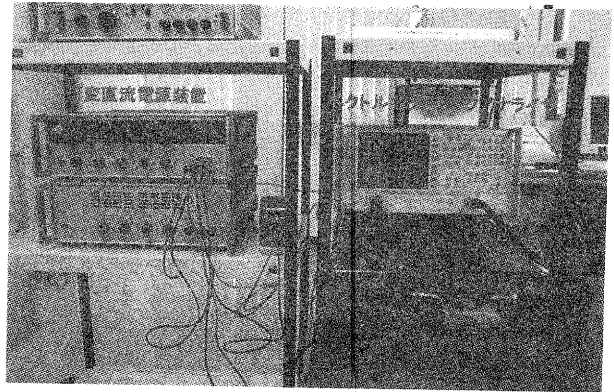


図16 測定系写真

### 5.1 測定結果

図17にマイクロストリップ型試作移相器の位相変  
 化量の結果を、図18にコプレナーウェーブガイド型  
 試作移相器の位相変化量の結果をそれぞれ示す。

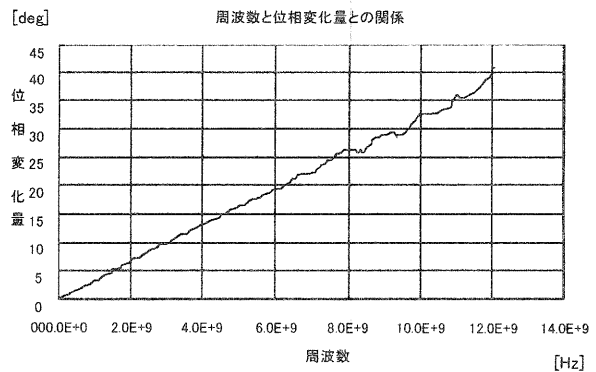


図17 マイクロストリップライン型試作移相器の位  
 相変化量

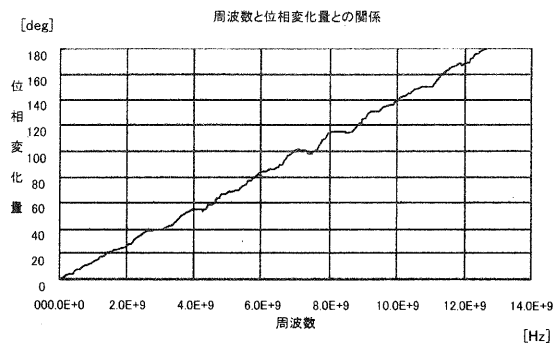


図18 コプレナーウェーブガイド型試作移相器の位  
 相変化量

図17および図18から、コプレナーウェイブガイド型移相器の方が、マイクロストリップ型移相器に比べて、測定周波数全域にわたって約4倍の位相変化量があることがわかる。

## 6 まとめ

フェイズド・アレイアンテナへの応用を念頭において可変移相器の試作と評価を行った。この過程で、以下の結果を得た。

- ①マイクロストリップラインおよびコプレナーウェイブガイドにおいて、伝送路上に別の誘電体基板を近づけることで、位相の変化を与えることが可能であることが分かった。
- ②コプレナーウェイブガイドの場合、マイクロストリップラインに比べて、位相変化が大きく（約4倍）とれることが分かった。これは、図14のように、電気力線が誘電体基板1と空气中をほぼ半分ずつに分かれて存在するので、コプレナーウェイブガイドの場合の方が、マイクロストリップラインの場合に比べて、導体上に誘電体基板2を近づける（あるいは遠ざける）ことによる実効誘電率 $\epsilon_{\text{eff}}$ のより多くの変化、つまり位相の変化が得られたのではないかと考えられる。

## 文 献

- (1) 本城和彦, "超高周波エレクトロニクス入門", 日刊工業社 (1999)
- (2) Joseph F. White (鴻巣己之介 訳), "マイクロ波半導体応用工学", CQ出版社 (1985)



# 地域バイオマス資源の有効利用による地域エネルギー および工業原材料の開発に関する研究(第1報)

## —酵素法による植物油のバイオディーゼル燃料への変換技術に関する実用化研究—

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

要旨：過年度の研究により、酵素（リパーゼ）を触媒とした生物化学的手法により植物油を構成する脂肪酸をメチルエステル化し、バイオディーゼル燃料（BDF）へと変換することが可能であることが判明した。本技術の実用化を図るため、本年度は10リットル規模のミニプラントの設計・製作を行い、ミニプラントにより実用化に向けた問題点の抽出等の検討を実施した。その結果、触媒として *Candida antarctica* 起源の固定化リパーゼ（Chirazyme L-2, c.-f., C2, Iyo.）を用いた場合、ミニプラントを用いた10リットル規模の実験においても、植物油を90%以上の効率でBDFに変換できることがわかった。しかし、現段階では酵素を繰り返し再利用する際のハンドリングに手間と時間を要すること、グリセリンが酵素に絡まり分離に手間がかかること、酵素がプラントや実験器具の壁面に付着してロスが発生すること等実用化に踏み切るには問題点も存在し、今後プラントとしての完成度を高めていく必要性が示唆された。また、アルカリ法においても共通の課題であるが、BDFを冬季に低温下に長時間放置すると、飽和脂肪酸メチルエステルと推定される白色の沈殿が生じることが判明し、低温環境下でBDFを使用するにはこの現象の対策が必要である等、新たな技術課題を発掘することができた。

### 1. 緒 言

近年、石油資源の枯渇が問題になるとともに、石油資源の大量消費に起因する地球温暖化現象や酸性雨など地球レベルの環境問題がクローズアップされている。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。また、燃料として使用すると大気中の二酸化炭素を増加させるため、環境保護の立場からも使用を控えることが重要である。このため、自動車やボイラーの燃料等の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いリ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。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有効利用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、これを環境に優しい生化学的手法や物理化学的手法により、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検討を実施している<sup>1-2)</sup>。

植物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>3-5)</sup>。滋賀県においても、愛東町や八日市市、新旭町あるいは環境生協により早い時期から取り組まれており、県としても「菜の花エコプロジェクト」として部局を超えた横断的な取り組みが行われている。植物油はそのままでもディーゼルエンジンの燃料となり得るが、動粘度が高いために既存の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たうえで用いられる<sup>3-5)</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、すなわち中性脂肪とメタノールとを反応させて、脂肪酸メチルエステルとグリセリンへとエステル交換する技術についてはかなり実用化が進んでいるが、そのほとんどが触媒として水酸化カリウ

\*機能材料担当

ム(KOH)を用いるアルカリ触媒法を採用している<sup>3~5)</sup>。しかし、アルカリ触媒法では、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、生成した BDF を水洗する必要があること、過剰のメタノールが回収されずに蒸発すれば大気汚染の原因になることや、触媒の KOH の処理が必要になること、転換に熱エネルギーが多量に必要なこと等改良すべき点がいくつか存在する。BDF を利活用する取り組みは、元々環境への配慮から生まれたことであるので、出来る限り環境への負荷を低減する手法とすることが望まれる。そこで、当センターでは、環境熱心県を標榜する滋賀県として相応しい、真に環境に配慮したゼロエミッション型の 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反応を行う技術の確立を目標として研究を実施している<sup>1~2)</sup>。平成13年度においては、過年度に実施した研究成果<sup>1~2)</sup>の実用化を図るため、実用化ミニプラントを設計・製作し、バイアル瓶を用いて実施してきた5~20ミリリットル規模の実験を2~10リットル規模までスケールアップし、実用化の可能性と実用化における問題点等を検討したので、その内容を報告する。

## 2. 実用化ミニプラントの設計・製作

酵素触媒法による BDF 製造の実用化を図るため、過年度に得られた研究成果<sup>1~2)</sup>に基づき、次の条件で実用化ミニプラントの仕様を決定し、その設計と製作を化学プラントの専門メーカーに委託した。

- ①バッチ反応方式であること。
- ②最大10リットルの製造実験が実施できること。
- ③最少3リットルから製造実験が実施できること。
- ④粘度の高い植物油を効率よく攪拌でき、固定化酵素を均一に分散できる構造であること。
- ⑤少量の反応物でも効率よく攪拌できる構造であること。
- ⑥反応槽の温度制御が可能な構造であること。
- ⑦反応槽の減圧が可能な、機密構造であること。
- ⑧酵素、グリセリンの分離が可能な構造であること。
- ⑨耐腐食性に優れた材質であること。

その結果、図-1に示す「植物油燃料化ミニプラント」が完成した。本装置は、最少2リットルの反応物から BDF の製造実験が可能となった。

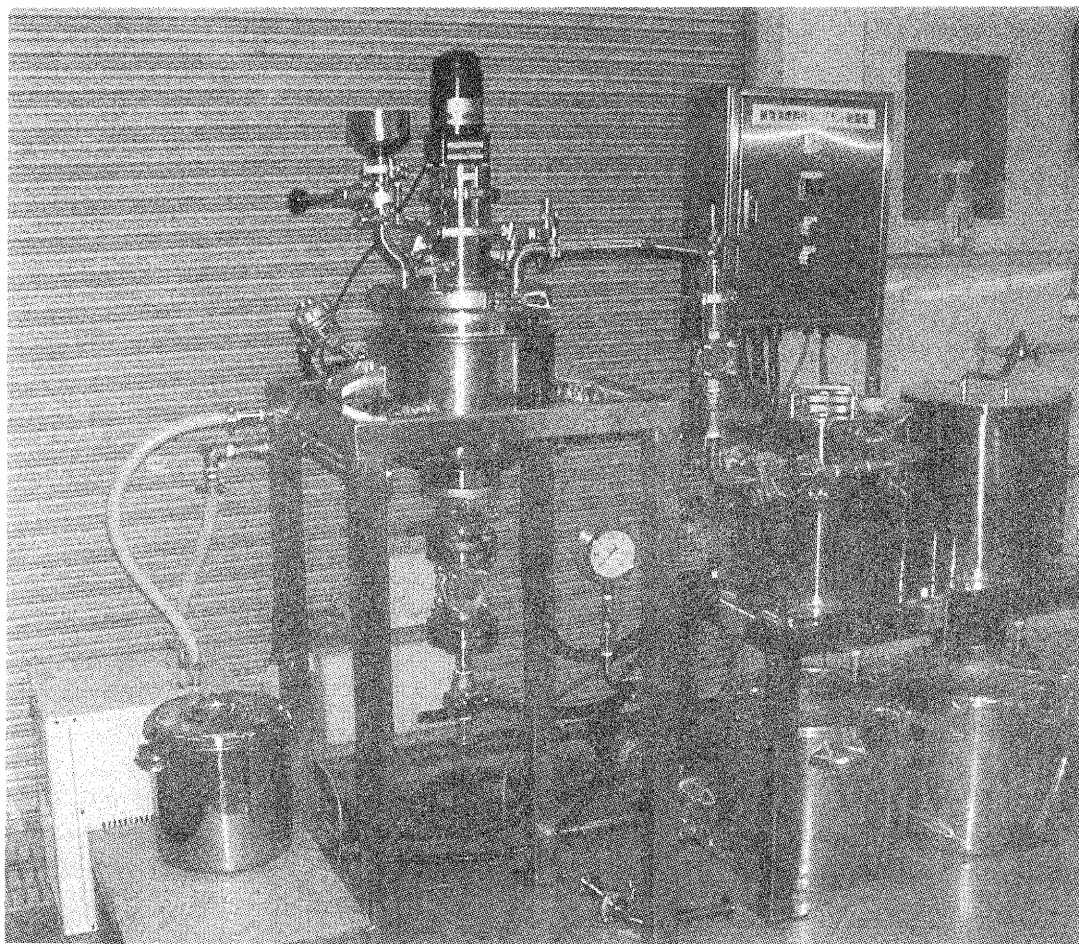


図-1 植物油燃料化ミニプラント

### 3. 実験材料および実験方法

#### 3.1 実験材料

酵素は、Roche Molecular Biochemicals 社製の *Candida antarctica* 起源の固定化リパーゼ製剤 Chirazyme L-2.c.-f., C2, Iyo.<sup>6)</sup> およびナガセケムテックス (株) 製の *Rhizopus japonicus* 起源の固定化リパーゼ製剤を用いた。植物油は市販の食用なたね油および食用大豆油を、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。

#### 3.2 ミニプラントによるBDF製造実験

次のスキームにより反応を実施した。なお、食用油 (廃食油) を 100% トリグリセリドとすれば、その 1mole 当量をメチルエステル化するためにはメタノールを 3 mole 当量要することとなるが、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>7)</sup> から、メタノールは 1 mole 当量ずつ 3 段階に分けて添加した。

- ①ミニプラントの原料投入口のバルブを開き、植物油を投入し、120rpm 程度で速度で攪拌する。水系リパーゼの場合は、植物油に対して 10 ~ 20 wt% の水を添加する。この際、反応槽外周に温水を循環させ、反応槽を恒温にする。
- ②反応槽にメタノール (植物油に対して 3.4wt%) を添加し、均一になるまで攪拌を続ける。
- ③反応槽に固定化酵素 (植物油に対して 2 ~ 5wt%) を添加し、第 1 段階目の反応を実施する。
- ④所定時間 (8 ~ 24 時間) 反応を実施した後、分析のためのサンプルを採取する。なお、反応の経時変化を追跡する場合は、分析サンプルを短いスパンで採取する。
- ⑤反応槽にメタノール (植物油に対して 3.4wt%) をゆっくりと添加し、第 2 段階目の反応を実施する。
- ⑥所定時間 (8 ~ 24 時間) 反応を実施した後、分析のためのサンプルを採取する。
- ⑦反応槽にメタノール (植物油に対して 3.4wt%) をゆっくりと添加し、第 3 段階目の反応を実施する。
- ⑧所定時間 (8 ~ 24 時間) 反応を実施した後、分析のためのサンプルを採取する。
- ⑨反応槽下部のバルブを開けて、反応混合物全てを取り出す。
- ⑩生成した BDF と酵素を金網により分離する。
- ⑪酵素に絡まったグリセリンを分離する。
- ⑫①に戻り、次の BDF 製造を実施する。この際③の酵素は、⑩で分離したものを繰り返し利用する。

#### 3.3 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-14B 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て面積比で定量した。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。

### 4. 結果と考察

#### 4.1 ミニプラントによるBDFの製造

大豆油 2kg を原料として、非水系リパーゼ Chirazyme L-2.c.-f., C2, Iyo. 50g を使い、ミニプラントにより BDF の製造を実施した際の BDF 変換率の経時変化を図 2 に示す。実験方法において詳述したように、メタノールは合計 204g を 68g ずつ 3 回に分けて添加した。その結果、バイアル瓶を用いて実施した 5ml 規模の実験と同様、BDF 変換率が 1 段階目で約 30%、2 段階目で約 60%、最終の 3 段階目で約 90% まで達することが明らかになった。また、各段階とも最初の 1 2 時間の間にその段階で進行する反応の 90% 以上が完了していることがわかり、1 ~ 2 段階目は 1 2 時間で終了し、3 段階目の反応を長めに行えば、全体の反応時間を短縮できることがわかる。ハンドリングの問題点 (次節で記載) はあるが、アルカリ法とは違い副産物のグリセリンも回収できた。

その後、4 回にわたり同一の酵素を使用して繰り返し製造実験を実施したが、いずれも最終的に植物油を 90% 以上の変換率で BDF に変換することができた。

なお、過年度報告したバイアル瓶での実験<sup>1)~3)</sup> においては最終的に 85% 前後の変換率しか得られてなく、ミニプラントによる製造の方が高い変換率が得られるように思えるが、これはバイアル瓶の場合は、実験の都合上、分析試料にグリセリンを含むために低い値となるからである。実質上の変換率は、バイアル瓶での実験の方が若干優れている。

このように、変換率の面を捉えてみれば非水系リパーゼである Chirazyme L-2.c.-f., C2, Iyo. を用いれば、酵素法による BDF 製造の実用化は十分可能であることが示唆された。

#### 4.2 安価なりパーゼの利用

酵素法による BDF の製造においては、酵素に要するコストが最も問題になるので、実用化研究においても安価なりパーゼの利用を検討した。過年度の研究<sup>1)~3)</sup> においては *Pseudomonas fluorescens* 起源の固定化リパーゼを

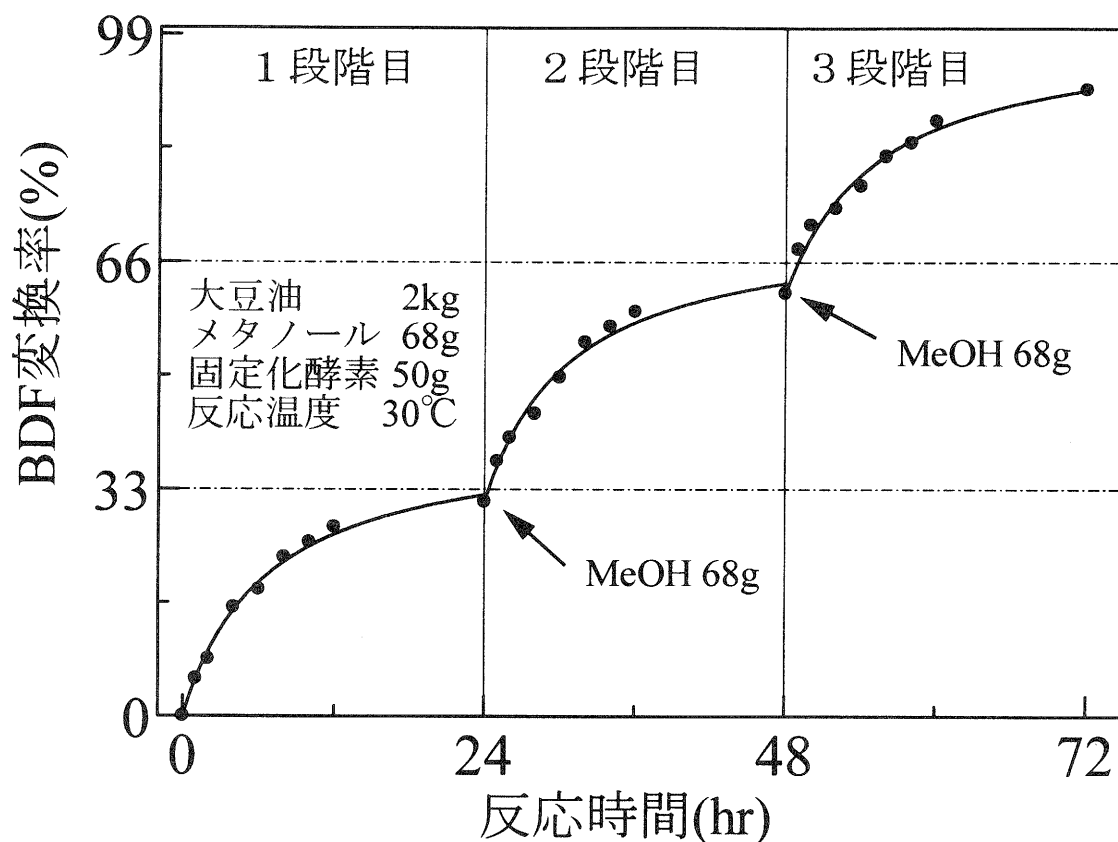


図-2 ミニプラントによる植物油の脂肪酸メチルエステルへの変換率の経時変化  
(メタノール三段階添加法<sup>7)</sup>による)

用いて実施したが、今回は *Rhizopus japonicus* 起源の固定化リパーゼ製剤を使用した。原料として大豆油 2kg を用い、固定化リパーゼは 42g、水は 230g (11.5wt%) 使用した。3.2 において詳述した方法に従い、メタノールは合計 204g を 68g ずつ 3 回に分けて添加した。その結果、BDF への変換率は 1 段階目で概ね 25%、2 段階目で概ね 50% 最終の 3 段階目で概ね 72% と、非水系リパーゼに比較して変換率は低かった。3 回繰り返し実験を実施したが、いずれも同様の結果が得られた。これは、今回使用したリパーゼでは、トリグリセリドの 2 位の脂肪酸のエステル化が困難なためと推定された。実用化に至るためには、水の混合比率や反応温度を最適化し、少しでも変換率を向上させる必要がある。

また、過年度の研究<sup>2)</sup> においては安価な水系リパーゼに約 10% の非水系リパーゼを混合し共同的に作用させることにより変換率を大幅に向上させることができた。

ミニプラントによる実用化試験においては、この手法をまだ試みていないので、今後、水系リパーゼと非水系リパーゼを共同的に作用させて、酵素のコストを低下させる手法の検討を加えていきたい。

#### 4.3 実用化における問題点の把握

ミニプラントによる製造実験を実施することにより、実用化に移行する際に解決すべき問題点として、次の技術課題を把握することができた。これらの課題は、より大きな製造プラントを構築する際には考慮すべき事項として、今後の研究を通じて解決手法を見出していきたい。

##### ① 酵素の繰り返し利用に多大な手間と時間を要する。

今回、設計・製作したミニプラントにおいては、反応槽の下部より反応混合物を取り出す仕組みになっているため、3 段階目の反応が終了した時点で、酵素も含めて反応槽の中身を全て取り出すことになる。BDF と酵素の分離は、最初はデカンテーション法により容易に分離できるが、最終的にはメッシュの細かな金網を用いて濾過する必要があり、手間と時間を要するうえに、後述のように器具の壁面に酵素が付着してロスが発生する。100 リットル以上の規模になれば、人手による濾過と酵素の回収は不可能であり、反応槽内部で酵素は残し BDF のみを取り出す仕組みの考案が必要である。また、副産物

のグリセリンは比重が大きいので、最下層に滞留し酵素と絡まり、その分離に手間と時間を要する。このため、BDF を分離後、さらに酵素とグリセリンを分離する有効な手法の考案も必要である。

#### ②運転を一時停止すると酵素が団粒化する。

途中で反応を一時停止すると、酵素が反応槽下部に沈降し、副産物のグリセリンと絡まることによって団粒化し、再運転時に均一に分散しなくなる現象が観察された。このようになった場合、反応混合物を反応槽より取り出し、団粒化した酵素をほぐす必要があるが、反応槽下部のバルブがつまり反応混合物が取り出せなくなる現象がたびたび発生した。実際の企業等における製造においては、休日等の都合で連続して運転できない場合も有り得るため、反応槽下部に専用のスクリーを取り付けるなど、酵素の団粒化を容易にほぐす機構の付加が必要である。もっとも、反応途中で運転を停止する場合も、攪拌を続けておけば団粒化現象は発生しないので、反応槽下部に補助的な攪拌装置を取り付けるなどすれば、解決できると考えられる。

#### ③装置、器具への酵素の付着によるロスの発生

原料の植物油や生成物である BDF の粘度が高いように固定化酵素が細粒状であるため、固定化酵素は反応槽や器具の壁面等に付着しやすく、全ての酵素を回収することは困難である。現システムでは、1回の製造を終えるごとに、酵素を含む反応混合物を外容器に取り出す必要があるため、この際に酵素のロスが発生しやすい。酵素触媒法においては、製造コストの大部分を酵素の価格が占めるため、コストダウンのためには、酵素のロスの発生を最小限に押さえることが重要である。このためには、①の議論と同様に、反応槽内部に酵素は残し状態で、BDF のみを取り出す仕組みの考案が必要である。また、消極的な方法であるが、ある器具への酵素の付着量は一定と考えると、器具に付着した酵素は失活しない限り、洗浄除去せずに繰り返し器具を使用することも考えられる。

#### ④低温下での沈殿の発生

生成した BDF を冬季に低温下に放置しておくと、白色の沈殿が生じた。この沈殿は、原料油の種類によっても変わり、ナタネ油の場合はほとんど発生しなかったが、大豆油の場合は顕著に発生した。この沈殿は、30℃程度以上で加熱すると溶解し、温度を低下すると再び沈殿が生じた。ガスクロマトグラフで分析すると脂肪酸メチルエステル（すなわち BDF）であった。これは生成した BDF のうち、融点の高い飽和脂肪酸メチルエステルが低温下で固化し、沈殿となって現れたものと考えられる。BDF の本来の成分とは言え、沈殿が生じた燃料をエンジンに使用すれば燃料噴射器の詰まり等故障を誘発す

る可能性が高く、対策が必要である。簡単な方法としては、沈殿を除去し上澄みである不飽和脂肪酸のメチルエステル部分を使用する手もあるが、抜本的な解決にはならない。原料油の段階で脂肪酸部分の脱水素反応（すなわち飽和脂肪酸の不飽和化）等が容易にできれば、抜本的な解決につながる。なお、この問題は、酵素触媒法に限ったものではなく、従来のアルカリ触媒法においても共通する課題である。このため、この問題が解決できれば、従来 BDF には不向きとされてきたパーム油や動物油の利用も可能になるため、廃食油の BDF 化の範囲が大きく拡大する。飽和脂肪酸の不飽和化（逆は古くから行われている）は、早急に達成されたい技術課題である。

#### ⑤水系リパーゼ使用時のエマルジョン化

水系リパーゼを使用した実験においては、反応後に長時間静置しておいても、生成した BDF の相と水の相がはっきりと分離せず、エマルジョン的な状態で存在するため、BDF のみを取り出すのが困難であった。この、原因は不明であるが何かの物質が界面活性剤的な役割を演じているのかも知れない。

水系リパーゼを使用した製造方法の実用化を図るためには、エマルジョンを形成する原因の解明と対策等を講じる必要がある。

## 5. 結 言

酸性雨や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検討を実施している。本年度は、主に酵素法による植物油のバイオディーゼル燃料への変換について、過年度に実施した実験室レベルの研究成果を受けて、ミニプラントを構築し、実用化試験を実施した。

その結果、非水系リパーゼである Chirazyme L-2.c.-f., C2, Iyo.を用いれば、酵素法による BDF 製造の実用化は十分可能であることが明らかになった。また、安価な水系リパーゼにおいても、変換率 70%以上が可能であることが判明するとともに、実用化において解決すべき問題点も数点把握することができた。これらの成果により、酵素法による BDF の製造に大きな弾みがつくものと期待できる。

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。これは、まさに環境こだわり県滋賀にとって、相応しい技術と考えられる。今後は、問題となっているハンドリングの手法を考案するとともに、効率を上げる技術やコストダウンを図る技術の検討を進め、実用化に向けて本技術を成熟させていきたい。

本技術を、廃食油の BDF 化に取り組んでいる市町村や団体等へ普及すれば、高濃度アルカリ廃水の処理に悩まされる問題も解消し、副産物であるグリセリンの有効利用も可能になる。また、本技術を関連企業に普及、移転することにより、地域バイオマスを地域エネルギーに変換するベンチャー企業を創成することも可能であると考えられる。20 世紀が化学と物理学そして情報技術の世界なら、21 世紀は間違いなく生命科学と環境科学の時代になると考えられる。本技術は、まさに生命科学（バイオ）と環境の融合した 21 世紀の技術として、本県に循環型社会を確立するとともに、本県のバイオ、環境産業の振興に寄与する効果があると考えられる。

## 謝 辞

本研究について、ご指導頂きました大阪市立工業研究所島田裕司博士およびミニプラントの製作にご協力いただきました関西化学機械製作(株)代表取締役野田秀夫博士に深謝いたします。

## 参考文献

- 1) 松本 正、白井伸明、滋賀県工業技術総合センター研究報告、**14**, 116 (2000).
- 2) 松本 正、白井伸明、岡田俊樹、滋賀県工業技術総合センター研究報告、**15**, 24 (2001).
- 3) 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).
- 4) 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).
- 5) 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).
- 6) Chirazyme L-2.c.-f., C2, lyo. Products sheet, Roche Molecular Biochemicals (1999).
- 7) Y. Shimada, Y. Watanabe, T. Samukawa, A. Sugihara, H. Noda, H. Fukuda, and Y. Tominaga, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **76**, 789 (1999).

# 液晶物質の開発とその応用利用に関する調査研究 —非対称メソゲン基を有する液晶物質の開発—

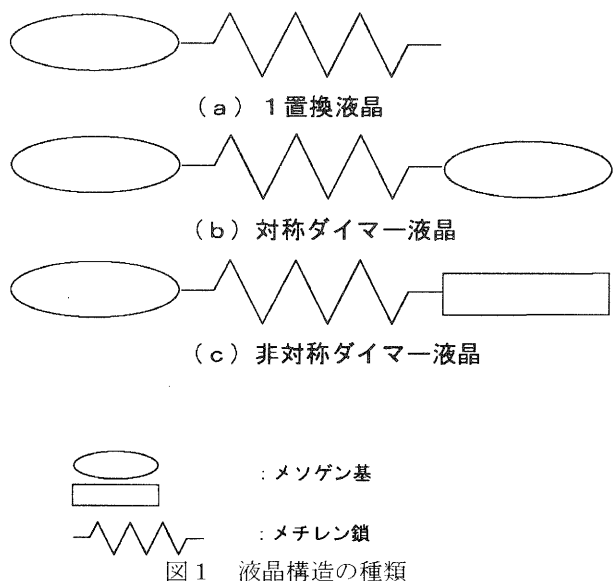
山中 仁敏\*  
Masatoshi Yamanaka

**要 旨** 液晶形成能力の向上を目的とし、新しい分子形状を有するアルカン 2 酸 4-(4'ベンゾルオキシ)ビフェニルコルステリル系非対称ダイマー液晶を合成し、液晶形成能力とメチレン鎖の違いが相転移挙動におよぼす影響について検討した。その結果、非対称ダイマー液晶は、1 置換液晶や対象ダイマー液晶に比較した広い温度範囲で液晶を形成する能力を有すること。またメチレン鎖が偶数の液晶のほうが奇数の液晶に比較し分子の形状が棒状になりやすいため液晶形成能力は高いが、メチレン鎖数が大きくなるとメチレン鎖の柔軟性による分子のひずみにより奇数系列の液晶でも高い液晶形成能力を有すること、および炭素数が長いほど分子の運動が自由になり液晶の形成温度が低下する結果を得た。

## 1 はじめに

液晶物質は温度もしくは濃度のある範囲で個体相と液体相の中間の性質を持つ中間層（液晶状態）を有する物質でその特性を利用し、液晶ディスプレイ等の表示デバイスやセンサー等に利用されています。しかし液晶状態を形成できる温度範囲や応答速度等の面で十分な性能を有している物質は少なく、液晶物質の混合や粘度低下剤の混合により、これからの問題を克服しているのが現状であり、液晶温度範囲の広い物質やより反応速度の大きな液晶物質の開発が待たれている現状です。

液晶の基本構造は図 1 - (a) および (b) のような剛直なメソゲン基と柔軟なメチレン鎖の結合であり、種々メソゲンとメチレン鎖と違いの組み合わせにより多くの液晶物質が合成されています。しかし図 1 - (c) のようなメチレン鎖の両端に違ったメソゲン基を備えた新しいタイプの液晶物質が考えられます。現在までこのような非対称メソゲンを有する液晶物質の報告例は少なく、



違ったメソゲン基を有しているため液晶状態にある温度範囲が従来の液晶に比較し大きいと考えられます。また、液晶形成方式も異なると考えられ、応答速度の高速化につながる可能性を秘めた液晶である。

昨年度の研究および共同研究者の立命館大学での成果で、コルステロール基とベンゾオキシビフェニル基を持つ非対称メソゲンを有する液晶物質を合成し、同じメソゲンを有した 1 置換液晶や対象ダイマーよりも広い温度範囲で液晶形成能力を有していることを確認した。そこで今年度はメチレン鎖を数を変化させた非対称液晶ダイマーを合成し液晶形成能力の違いを比較検討しました。

## 2 実験

### 2-1 合成

非対称ダイマー液晶の合成は、図 2 の手順で行い、メチレン鎖数が 9 であるウンデカン 2 酸 4-(4'ベンゾルオキシ)ビフェニルコルステリル (BBChA-9) と 11 であるトリデカン 2 酸 4-

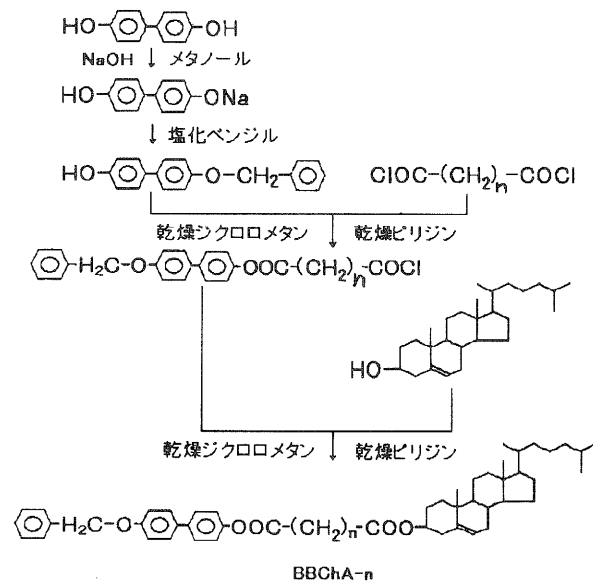


図 2 液晶の合成経路

\*機能材料担当

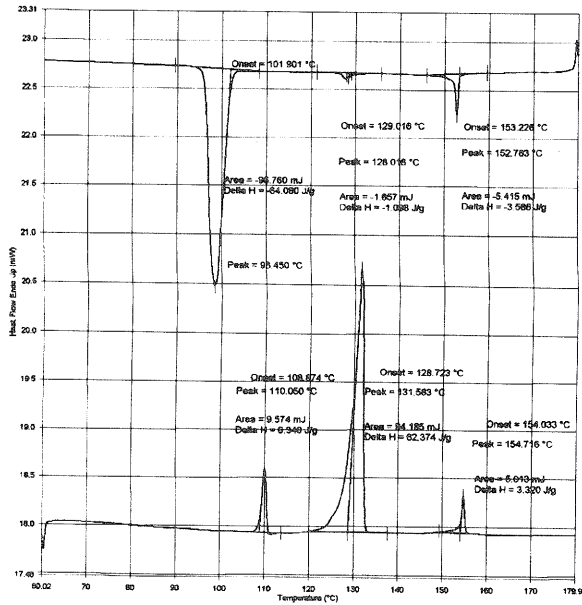


図3 BBChA-9のDSC曲線

(4'-ベンジルオキシ)ビフェニルコlesteryl (BBChA-11) を合成した。

#### 2-1-1 4'-ベンジル-4'-ヒドロキシビフェニルの合成

4,4'-ビフェニル (40mmol) をメタノール 300ml に溶解し、NaOH (45mmol) を加えて1時間加熱環流する。そこに塩化ベンジル (48mmol) を滴下し、その後24時間環流した。反応生成物をろ過し、沈殿物を酢酸エチル II に溶解しろ過した。もう一度、沈殿物を酢酸エチル II で溶解しろ過した後、酢酸エチル溶液を合わせ有機層を4N 塩酸および水 (3回) で洗浄した。Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> で脱水し、溶媒を取り除いて粗結晶を得た。この粗結晶を酢酸エチルで再結晶を行い精製した。

#### 2-1-2 BBChA-n (n=9, 11) の合成

ジカルボン酸クロト (1mmol) をジクロロメタン 50ml に溶解し環流する。そこに4'-ベンジル-4'-ヒドロキシビフェニル (1.2mmol) とピリジン (1.2mmol) をジクロロメタン 300ml に溶解しものを滴下し、その後24時間環流した。それに引き続きコレステロール (1.2mmol) とピリジン (1.2mmol) をジクロロメタン 100ml の溶解し滴下した後24時間環流した。生成物4N 塩酸および水 (3回) で洗浄した後、飽和炭酸水素ナトリウムおよび水 (3回) で洗浄しNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> で脱水してから溶媒を取り除いて粗結晶を得た。この粗結晶をジクロロメタン-ヘキサン混合溶液を使用しシリカゲルでカラムクロマトグラフィで分離し再沈殿法で精製し合成物を得た。

生成物は赤外分光光度計およびNMRで分析を行い合成物を検証した。

#### 2-2 相転移挙動の観測

相転移挙動は、熱分析のDSC測定と偏光顕微鏡観察を使用し決定した。両測定とも、測定温度条件は昇温5°C/minで透明点温度より約10°C上昇させ5minその温

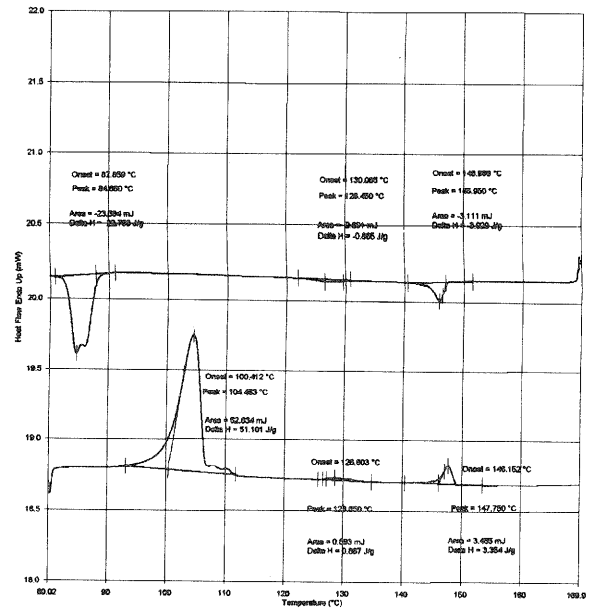


図4 BBChA-11のDSC曲線

度を維持し、その後5°C/minで降温し融点の10°C以下まで温度を低下させ5minその温度を維持した。この温度サイクルを2回半繰返し、第1降温と第2降温また第2昇温と第3昇温が同じであることを確認して相転移挙動を決定した。

### 3 結果と考察

#### 3-1 BBChA-9, -11の相転移挙動

BBChA-9の熱分析の結果を図3またBBChA-11の結果を図4に示す。昇温行程でBBChA-9は、最初109°C、129°C最後に154°Cで吸熱ピークを観測した。偏光顕微鏡観察での結果、最初の109°Cでのピークで液晶が確認できず結晶-結晶転移が起きていると考えられる。その後129°Cの大きな吸熱ピークで液晶であるコレリック相 (Ch相) が観測され液晶相が発現し、154°Cのピークで等方正液体である透明点を示した。また降温行程では153°C、129°Cおよび102°Cで発熱ピークが観測された。最初のピークで等方正液体がCh相に転移し、次の129°CでCh相が液晶であるメスチック-A相 (SA相) に液晶-液晶転移が起こした。最後の102°CのピークでSA相液晶は結晶化した。

次にBBChA-11は、昇温行程で104°C、127°Cおよび146°Cに吸熱ピークを示す。偏光顕微鏡観察の結果、最初の104°Cで結晶がSA相に転移し、次の127°CでSA相がCh相に変わる液晶-液晶転移を起こした。その後146°Cで等方正液体 (透明点) になった。また降温行程で146°C、130°C、88°Cおよび85°Cに発熱ピークを示した。146°Cで等方正液体がCh相に変化し、130°CでCh相がSA相に、また88°CでSA相がメスチック液晶のひとつと考えられるSx相 (メスチック-C (SC相) と



Sample	Phase transition temperatures /°C
BBChA-9	K $\xrightarrow{129}$ Ch $\xrightarrow{154}$ I. L
	102-S A $\xleftarrow{129}$ Ch $\xleftarrow{153}$ I. L
BBChA-11	K $\xrightarrow{104}$ SA $\xrightarrow{127}$ Ch $\xrightarrow{146}$ I. L
	85-S x $\xleftarrow{88}$ SA $\xleftarrow{130}$ Ch $\xleftarrow{146}$ I. L

K : crystal Ch : cholesteric phase SA : smectic-A phase  
S x : unidentified smertic phase I. L : liquid

表1 BBChA-9,-11の相転移挙動

考えられるが形成温度範囲が狭くはっきりと同定できなかった液晶相)に転移し、85℃で結晶化した。

以上の結果からBBChA-9, -11の相転移挙動は、表1の様になり、BBChA-9は、昇温時に129℃~154℃(Ch相)、降温時に153℃~104℃(Ch相とSA相)の液晶を形成する。またBBChA-11は、昇温時に104℃~146℃(SA相とCh相)、降温時に146℃~85℃(Ch相、SA相とSx相)の液晶を形成し、1置換液晶や対象ダイマー液晶よりも広い温度範囲で液晶を形成することが確認できた。これは違ったメソゲンが各々の液晶形成能力を持ち、個別および相互作用することで、違う温度で液晶を発現したためだと考えられる。

Sample	Phase transition temperatures /°C
BBChA-2	K $\xrightarrow{173}$ Ch $\xrightarrow{240}$ I. L
	151 $\xleftarrow{234}$ Ch $\xleftarrow{240}$ I. L
BBChA-3	K $\xrightarrow{145}$ Ch $\xrightarrow{165}$ I. L
	130 $\xleftarrow{164}$ Ch $\xleftarrow{165}$ I. L
BBChA-4	K $\xrightarrow{135}$ SA $\xrightarrow{160}$ Ch $\xrightarrow{219}$ I. L
	96-S x $\xleftarrow{125}$ SA $\xleftarrow{165}$ Ch $\xleftarrow{219}$ I. L
BBChA-5	K $\xrightarrow{137}$ Ch $\xrightarrow{163}$ I. L
	130 $\xleftarrow{164}$ Ch $\xleftarrow{163}$ I. L
BBChA-6	K $\xrightarrow{118}$ SA $\xrightarrow{160}$ Ch $\xrightarrow{193}$ I. L
	80-S x $\xleftarrow{85}$ SA $\xleftarrow{158}$ Ch $\xleftarrow{193}$ I. L
BBChA-7	K $\xrightarrow{122}$ Ch $\xrightarrow{158}$ I. L
	91 $\xleftarrow{158}$ Ch $\xleftarrow{158}$ I. L
BBChA-8	K $\xrightarrow{121}$ SA $\xrightarrow{148}$ Ch $\xrightarrow{177}$ I. L
	78-S x $\xleftarrow{90}$ SA $\xleftarrow{143}$ Ch $\xleftarrow{177}$ I. L
BBChA-9	K $\xrightarrow{129}$ Ch $\xrightarrow{154}$ I. L
	102-S A $\xleftarrow{129}$ Ch $\xleftarrow{153}$ I. L
BBChA-10	K $\xrightarrow{105}$ SA $\xrightarrow{143}$ Ch $\xrightarrow{166}$ I. L
	80-S x $\xleftarrow{100}$ SA $\xleftarrow{138}$ Ch $\xleftarrow{164}$ I. L
BBChA-11	K $\xrightarrow{104}$ SA $\xrightarrow{127}$ Ch $\xrightarrow{146}$ I. L
	85-S x $\xleftarrow{88}$ SA $\xleftarrow{130}$ Ch $\xleftarrow{146}$ I. L

K : crystal Ch : cholesteric phase SA : smectic-A phase  
S x : unidentified smertic phase I. L : liquid

表2 非対称ダイマー液晶の相転移挙動

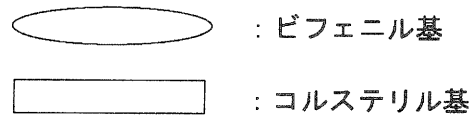
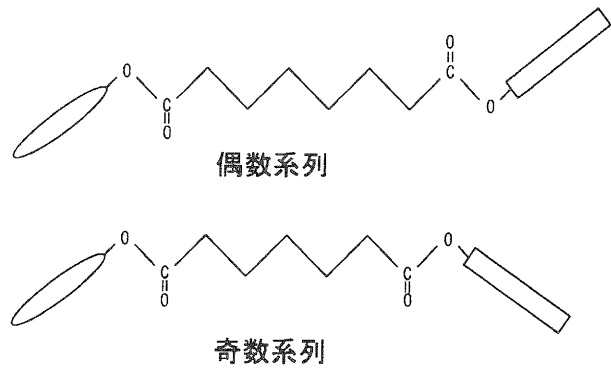


図4 液晶の分子構造

### 3-2 メチレン鎖数の違いによる液晶形成能力への影響

今回合成した液晶2種と研究の御指導を頂いている立命館大学で合成された液晶(メチレン鎖数2~8および10)7種の結果を総合すると、アルカン2酸4-(4'ベンジルオキシ)ビフェニルコレステリル系非対称ダイマー液晶の転移挙動は、表2の様になる。メチレン鎖数2を除く偶数系列の液晶(メチレン鎖数4,6,8,10)は昇温時にSA相、Ch相また降温時Ch相、SA相およびSx相の液晶を広い温度範囲で形成している。それに比較して、メチレン鎖数2およびメチレン鎖数が小さい奇数系列の液晶(メチレン鎖数3,5,7)は、昇温時も降温時もCh相だけを液晶を形成し形成温度範囲も小さい。これは液晶分子の形状が図5の様に、奇数系列がシス型になり偶数系列がトランス型になるため、メソゲンの方向が違い棒状分子になりにくいシス型形状のものが液晶を形成しずらく液晶形成能力低くなったと考えられる。また偶数系列のメチレン鎖が2の液晶はトランス型の分子形状をしていても分子全体の形状が短く棒状分子と見なしずらく液晶形成能力が低かったと考えられる。

今回合成した奇数系列の液晶は、先ほど述べたように、メチレン鎖の短い奇数系列の液晶と相転移挙動が違い9の液晶で降温時にSA相が発現し、11の液晶で偶数系列と同じ相転移挙動を示した。これは、液晶形成能力の低いシス型の分子形状を有しているが中間にあるメチレン鎖に柔軟性があり、液晶形成時分子形状がひずみ棒状分子になりやしたため液晶形成能力が向上したと考えられる。

また、各液晶の透明点、融点、降温時のCh相からSA相への転移温度およびSA相からSx相への転移温度の関係を図6に示す。透明点は偶数系列のものが奇数系列のものに比較して温度は高いが、奇数系列同士もしくは偶数系列同時の場合炭素数が大きくなるほど温度は低

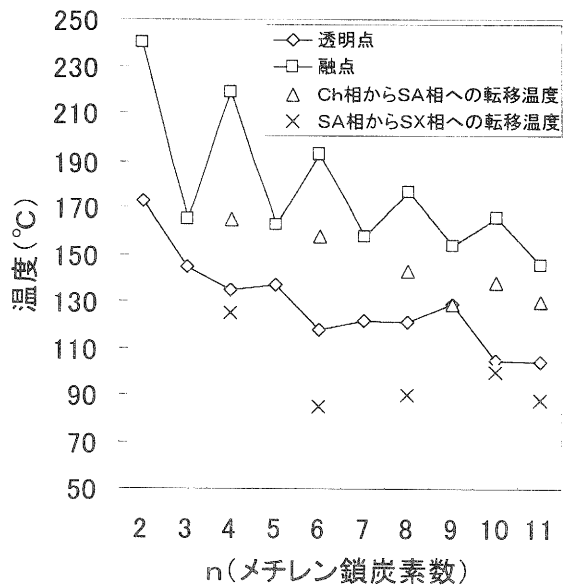


図6 メチレン鎖炭素依存性

くなった。またCh相からSA相の転移温度も同じ傾向が確認できた。これは、分子形状が長いほど分子の柔軟性があり分子が動きやすく、液晶形成しやすいためと考えられる。融点にも明確ではないが炭素数の増加とともに温度の低下が確認できた。

#### 4 まとめ

アルカン 2 酸 4-(4'ベンジルオキシ)ヒフェニルコルステリル系非対称ダイマー液晶を合成し、相転移挙動をについて検討し下記の結果を得た。

- ・メチレン鎖数が偶数系列のほうが奇数系列の液晶より広い範囲温度で液晶形成を有していた。
- ・非対称ダイマー液晶は透明点は、明確な奇偶特性（液晶分子の直線状の配置のしやすさ影響される）があり炭素数が多くなるほど透明点を低くした。また融点には明確な特徴は示さなかったがほぼ奇偶特性が見られた。
- ・奇数系列の液晶でも炭素数が9のものはそれ未満のものと同じ相転移を示し11のものは偶数系列のものと同じ相転移を起こした。これは、柔軟なメチレン鎖が長いほど分子がひずみやすく棒状になりやすく液晶形成能力が向上したためだと考えられる。

#### 5 謝辞

本研究について、ご指導頂きました立命館大学中村尚武教授および花崎知則助教授に深謝いたします。

# 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3報）

## 好熱菌の酵素によるタンパク質の分解処理と分解物の機能性

白井伸明\*、岡田俊樹\*、松本 正\*

Nobuaki Shirai、Toshiki Okada、Tadashi Matsumoto

要旨 産業用酵素は、目的の反応を特異的に起こさせるだけでなく、高温や有機溶媒中での厳しい使用条件に耐えるか、さらに長時間・繰り返しての使用が可能かなどの”丈夫さ”も重要視される。さらに実用化については、酵素を利用することでどのような付加価値の高いものを作ることが出来るかが、利用のカギとなる。そこで、これまで高温環境に生きる微生物から丈夫な酵素を開発してきたが、本報告では、タンパク質分解酵素についての温度特性、保存性などについて検討を行い、さらに実際に工業原料となるタンパク質を分解することが出来るかを調べた。結果、*Thermus* 属の一種が生産するタンパク質分解酵素は、高温で12時間の長時間の使用が可能であり、分解物は未処理のものに比べて抗酸化活性が高くなることがわかった。

### 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>、最近では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。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酵素により構造反転させる反応の研究<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高温や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の改質、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による化学的処理を行っていたものが、酵素を用いることによ

り工程を簡便化でき、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。

一般的に酵素反応の特徴は、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が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。この弱点を克服して資源や環境面にも貢献するために、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>(6)</sup>、その全ゲノム配列もすでに解読され<sup>(7)</sup>、今後は遺伝子から酵素を生産したり、組み換え実験系を開発するなど応用利用が期待されている。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、今までに使えなかった反応条件にまで酵素の利用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目的とした実験を行ってきた。これまで産業的な利用の無かった*Thermus*属を独自に分離し、その1種が比較的培養の取り扱いも容易であり、タンパク質分解酵素を生産していることから、ここでは人工基質を使ってその特性を評価し、実際にタンパク質に作用させて高温で長時間の使用に耐えるかを調べた。また、酵素処理による分解物は付加価値が高い材料となることが期待される。タンパク質を分解して得られるペプチドやアミノ酸には、抗菌

機能材料担当\*

性や抗酸化性をはじめとした機能性の他、血圧低下やホルモン様作用、細胞増殖刺激活性など様々な生理活性を示すものがある。この中でも抗酸化性については、赤ワインや緑茶に見られるように良い商品イメージが与えられ消費が伸びた例が多く、市場価値が存在すると思われる。そこで酵素処理による抗酸化性の変化を調べた結果についても報告する。

## 2 実験材料と方法

### 2.1 培地の調製

好熱菌の継代培養による維持には、0.1%酵母エキス(Difco, Detroit Mich.)と0.1%乳タンパク質分解物Trypticase peptone(Becton Dickinson, Cockeysville MD)を使用し、pHは塩酸と水酸化ナトリウム(特級Nacalai tesque, Kyoto)により7.0に調整したのちBrockの塩をわずかに添加した。固形培地とする際には、寒天を1.5%添加した。また、大量培養の際には、3倍程度に培地濃度を高めて使用した。

### 2.2 微生物の培養

微生物の培養は保存中のプレートあるいは凍結菌体から一度液体培地にて予備培養の後、安定に増殖したものの約1/20量を植菌した。継代培養の際には試験管を清置した状態で、大量培養の際にはフラスコを利用した。清置状態あるいは液体サンプルを植菌後70°Cの一定温度で培養を行った。培養液を粗酵素とする場合は1/200量を植菌後5日間培養した。より工業的な培養条件に近い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メンターを使用した。

### 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(7,000 g 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。

### 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。

反応用緩衝液は50 mM Tris-HCl buffer pH 8.0 ~ 9.0、HEPESあるいはMOPS buffer pH 6.0 ~ 7.0を用いた。基質液は2.5 mg/ml Azocasein(Sigma, St. Louis Missouri)<sup>(8)</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の基質液を反応用チューブに入れ、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、400 nmにおける上清の吸光度を測定した。

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て、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-Ala-pr(Dnp)-Ala-Arg-NH<sub>2</sub>(メタロプロテアーゼ活性測定用)は(株)ペプチド研究所製を使用し、以下の方法で活性を測定した。50 mM Tris-HCl pH8.0を1.335 mlと、DMSOに溶かした10 mM peptide-MCA溶液(あるいは1 mM MOCac-peptide soln. in DMSO)を0.015 ml加え、ウォーターバスで反応温度に加温してから0.15 ml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、あるいはMolecular probe社 FlexStation)によりpeptide-MCAを用いた場合は励起(Ex)<sub>328nm</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標準物質の蛍光強度を検量線として1分間当たりの分解量 $\mu$  mol ( $\mu$  mol/min)として求めた。

### 2.5 電気泳動(SDS-PAGE)

SDS-PAGEはLaemmliらの方法<sup>(9)</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一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% MeOH, 7% 酢酸水溶液)を3回交換して一晚脱色を行った。

### 2.6 抗酸化性の評価

抗酸化性は、津志田らの報文<sup>(10)</sup>に記載の方法に従った。これは、油脂を構成する脂肪酸の一種リノール酸の酸化により過酸化物が生じ、 $\beta$ -カロチンと反応して退色する現象を利用したのものである。比較として高い抗酸化能も持つことで知られるButylated hydroxy anisole(BHA)を利用する。測定操作は、0.45 mg/ml濃度のタンパク質

分解物を試料とした。リノール酸の自動酸化反応を $\beta$ -カロチンを含む反応系で行い、カロチンの退色を470nmでの吸光度で測定し、抗酸化物質として知られるBHA (1.0 mg/100 ml) の抗酸化能との比によりサンプルの抗酸化性を示した。

### 3 実験結果と考察

#### 3.1 酵素の特性

これまで様々な温度や培地条件により、好熱菌と超好熱菌の分離を行い約400株以上の分離株を得ており、これらは培養可能な状態にある。この中で、実際に酵素を生産させてその特性を評価するのに適した菌株を選ぶため、培養、保存の容易さ、増殖速度、酵素の生産性の安定性などを検討した結果、*Thermus* 属の一種 9911 株が適当であった。本菌株は既に昨年度の報告書でも記載したが、その特徴をまとめると70℃以上で良好に増殖する長桿菌であり、顕微鏡下での運動性は見られず、寒天プレートに含む白濁タンパク質を分解しハローを形成した (Fig.1)。*Thermus* 属の中では、*T.aquaticus* についてはタンパク質分解酵素<sup>(1)</sup> (アクアライシン) について研究報告があり、PCR 用のポリメラーゼ<sup>(2)</sup> (*Taq*) が実用化がなされていることでよく知られる。これとの同異を判定すると、16SrRNA の配列の比較から5'末側約500bpの比較では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、全てのデータベースとの比較から相同性が最も高い菌株 (99%相同) には、タンパク質分解酵素について報文は見当たらず、実用化もされていなかった。そこで、9911 株が生産する酵素の基本的な特性である温度、pH特性について調べ、保存方法を調べるために溶液、凍結、乾燥による保存性を調べた。

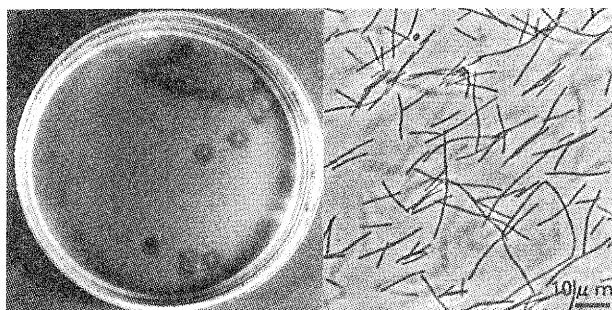


Fig. 1 好熱菌 9911: カゼインにより白濁プレート状でハローを形成する。光学顕微鏡下では、長桿菌であり短径1 $\mu$ m長径5-15 $\mu$ mの運動性は見られない。走査型電子顕微鏡での観察から細長く見える細胞のほとんどは細胞が連鎖したものでないことがわかっている。

温度特性:

コラーゲンなど難分解タンパク質を分解することで知られるメタロプロテアーゼのモデル基質 MOCAC-peptide(MOCAC-Pro-Leu-Gly-Leu-A:pr (Dnp)-Ala-Arg-NH<sub>2</sub>)を使用すると、至適温度は60℃程度であるが、70℃までは短時間の使用に耐えると思われた (Fig.2)。しかし、トリプシン用モデル基質 peptide-MCA (Boc-Phe-Ser-Arg-MCA) を使用した場合には、より高い温度でも弱い活性が保持されており、粗酵素として使用した 9911 株の培養液にはタンパク質分解酵素が複数存在し、活性の強さから主と思われる活性以外に、非常に耐熱性が強い酵素が存在することが示唆された。

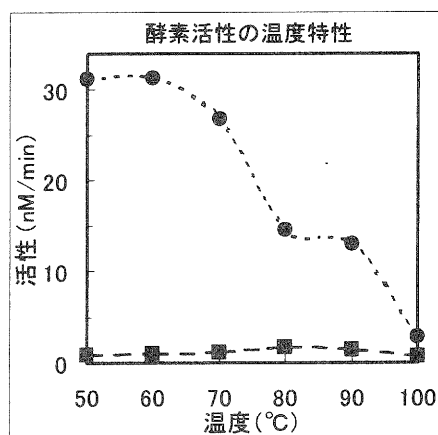


Fig. 2 *Thermus* sp.9911 株の生産するタンパク質分解酵素の温度特性: 蛍光ペプチドを用いて反応温度の影響を調べた。反応条件は、50 mM Tris-HCl, pH8.0, MOCAC-Peptid(●) 10 $\mu$ MあるいはPeptide-MCA(■)100 $\mu$ Mに粗酵素試料 1/10 量を添加し反応を開始し、表示温度で30 minの後に氷上で急冷する事で反応を停止した。蛍光強度を測定し、反応時間をゼロとして同じ操作を行ったものをコントロールとして差し引き、活性を求めた。活性は1分間あたりに分解で生じた蛍光ペプチド量 ( $\mu$ mol/min) を標準となる蛍光性 MOCAC-peptide 標品あるいは MCA 標品を用いた検量線により求めた。

pH 特性:

温度特性を調べた際と同じ基質 MOCAC-peptide を使用し、pH を4~9.5まで変えて酵素活性を調べた結果、アルカリ性に至適条件があることがわかった (Fig. 3)。既に行った各種の阻害剤による阻害試験、セリンプロテアーゼであることが予想されていることとあわせると、ズブチリシンのタイプのタンパク質分解酵素が主であると推定される。ここで、活性測定は高温で行ったため、緩衝液として使用した試薬の種類により反応時の pH に変化があることが予想される。例えば、トリス (tris(hydroxymethyl)aminomethane) の温度に対する pKa のずれは  $dpKa/dt = -0.028/^\circ C$  であるため、温度が35℃変化すると pKa が約1変化することになる。

一方、リン酸を用いると ( $dpK_a/dt = -0.008/^\circ C$ ) この差は、35℃で0.28となる。それでも、2つのBufferでの活性にはほとんど変化はなかった。

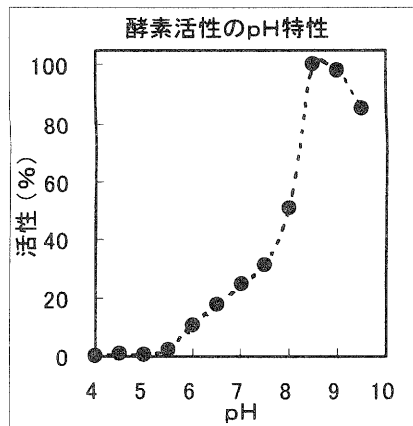


Fig. 3 *Thermus* sp.9911 株の生産するタンパク質分解酵素の pH 特性：温度特性と同じ条件で pH 特性を調べた。ただし、緩衝液は pH4.0-5.5 では酢酸/Na を、pH6.0-8.0 ではリン酸/Na、pH8.5~ではホウ酸を使用し、反応温度は 60℃とした。

保存性：

溶液冷蔵、溶液凍結、乾燥状態での保存性を調べた。結果、溶液冷蔵状態では初めの数日間では MOCac-peptide に対する活性の低下はわずかであり、短期間の溶液冷蔵保存は可能である。その後は徐々に低下することがわかった。これは、培養液そのままでは液状保存が出来ないことを意味しているが、使用時に最も手間のかからない液状保存が望まれるため、アルコールなど単純な添加物による長期安定化の工夫が必要である。

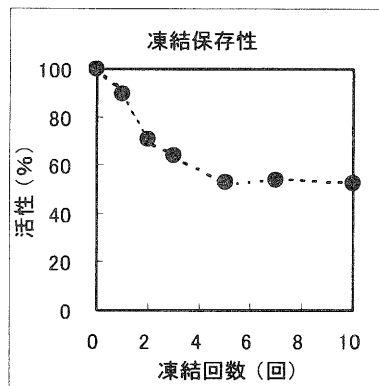


Fig. 4 溶液保存性：*Thermus* sp.9911 株の培養液を粗酵素として、凍結・融解処理ののち酵素活性を測定した。

一方、凍結保存では-25℃では89%、-80℃では92%の活性を保持しており、凍結温度に関係なく数回の凍結・融解操作により活性が徐々に失われた。凍結による

失活は回数を重ねて進行することから、凍結乾燥を行い、保存に必要なエネルギー・コストがほとんどかからない乾燥状態での保存が可能かを調べた。

凍結乾燥では、約75%の活性が保持されていた。このままでは不十分であるが、活性が3/4程度保持されていたことから、調製時に高濃度としたり糖類添加などにより高い活性を保持した乾燥品を得ることが可能であると期待される。

### 3.2 タンパク質の分解試験

これまで、酵素の特性評価には主に蛍光ペプチドを使用した。実際にタンパク質を高温で分解出来るか、しかも長時間の使用にも耐えるかについて評価を行った。タンパク質には、産業的な利用を想定して安定に供給されることを考慮し、浜ちりめん知られる県内特産の絹製品製造時の副産物である廃絹タンパク質を使用した。廃絹タンパク質には分子サイズが一定でなく、そのアミノ酸配列にも多様性があるセリシンを主としたいくつかのタンパク質が混在している。そのため、SDS-PAGE で分離すると、約5k~1000kDa程度の帯のような分布となる。酵素を含まないコントロールの試験では、タンパク質の分解も減少も見られなかった (Fig. 5 右)。しかし、酵素量を少なくして反応させた場合、分解にともない高分子量のものが徐々に分解され低分子化し、ついには今回 SDS-PAGE に使用したゲルから拡散して検出できないほどの低分子、つまり分子量10kDa以下にまで分解が進む様子が観察された (Fig. 5 左)。反応時間は12時間までも分解が進んでいることから、少なくとも60℃では長時間の使用に耐えることが明らかである。

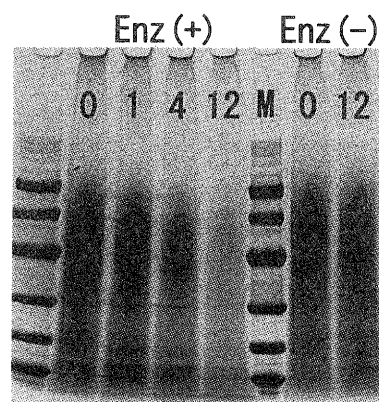


Fig. 5 タンパク質の分解試験：Enz(+), *Thermus* sp.9911 株の培養液を粗酵素として、廃絹タンパク質(0.5 mg/ml)を60℃で表示の時間処理した。右のEnz(-)は酵素を加えないコントロール試験。M, マーカー分子量は上より 94, 68, 43, 30, 20, 14.4 kDa

### 3.3 高温酵素処理によるその他の効果

実際にタンパク質を分解可能であったが、酵素処理する手間をかけるからには、未処理に比べてメリット

が無くてはならない。実験材料の廃絹タンパク質は、粘性が高く扱いにくいのみならず、排出された後に急速に腐敗し悪臭を発生することが問題である。そこで、高温での酵素処理には次のような利点があげられる。

①高濃度試料の粘度低下、均一化 ②高濃度での処理による反応速度向上 ③腐敗の防止等。

実際、工場で排出されたばかりのタンパク質溶液は、含量が 0.5 mg/ml 程度でも糊状であり取り扱いにくい。そこで、加熱後 *Thermus* 属培養液を 1/10 加えて 60℃ で 10 時間処理することで、さらっとした溶液まで低粘度化とする事が出来た。

### 3.4 分解物の機能性

タンパク質を酵素により分解するとペプチドが生じるが、ここに、生理活性や機能性を持つものが含まれると工業的副産物より有用物質が作られることとなる。機能性の例としてタンパク質やペプチドには抗酸化性を示す可能性が有る。近年、生体内での活性酸素は様々な病因に関与しているとされている。例えば、低比重リポタンパク質の酸化が動脈硬化の原因と考えられたり<sup>(12)</sup>、活性酵素もガンの転移を促進する<sup>(13)</sup>ことが示され、さらにガンや免疫傷害などについて、老化やアルツハイマーなどの篤疾から皮膚のシワやシミのような軽微な症状まで多くに関連が示唆される。そのため抗酸化化合物を含む緑茶やワインなどの機能性がPRされ、健康を求める消費者に好まれているようである。そこで、3.3で廃絹タンパク質を酵素処理した試料について抗酸化性を調べたところ、コントロールとした熱処理だけでは変化は無かったが、酵素処理により抗酸化性が 1.25 倍となることがわかった。(Fig. 6)

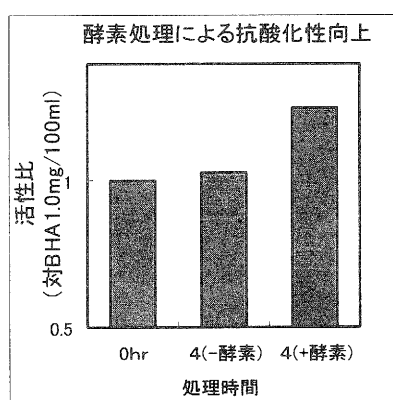


Fig. 6 9911 株が生産する酵素処理によるタンパク質の機能性向上：*Thermus* sp.9911 株を培養液を遠心処理により除菌したものを粗酵素として、県内絹製品製造時に排出されるタンパク質溶液を処理した。反応条件は、0.8 ml タンパク質溶液(0.65 mg/ml)に 0.1 ml ダルベッコ PBS と 0.1 ml の粗酵素液(酵素を加えない場合は同量の蒸留水)を加え 60℃ にインキュベートすることで反応を開始した。表示の反応時間の後、サンプルを回収し 20 min のオートクレーブ処理により酵素を失活させ反応を止めた。試料は、抗酸化物質 BHA(1.0 mg/100 ml)を 1

としてとの比較により抗酸化性を評価した。

## 4. まとめと課題

産業用酵素として望まれる特性は、反応が特異的であるだけでなく、熱や有機溶媒にも耐え、長時間あるいは繰り返し使用が可能な”丈夫な”ことである。さらに、酵素の使用による効果として製品に高付加価値を与えられることや、環境負荷を低減させるなどのメリットも求められる。これまで、丈夫な酵素を得るために温泉等の高温環境から超好熱菌、好熱菌を約 400 株以上を分離し、タンパク質分解酵素を生産する菌株を選択してきた。本報告では、培養などの取り扱いが比較的容易なことで選ばれた *Thermus* 属の 1 種が生産する酵素の特性を調べ、県内の絹製品製造事業所より排出される廃絹タンパク質を 60℃ 程度の高温で長時間分解できることがわかった。得られた分解物の機能性として抗酸化性を評価したところ、処理前に比べて向上していた。しかし、抗酸化剤として知られる BHA に比べて特別に高いとはいえず、食品や化粧品の材料とするには比較的少量に添加する必要がある。この場合には、価格が最も問題となる。そこで、酵素での処理条件を変えることで抗酸化性を高めるか、培養と同時にタンパク質の分解処理を行うなど圧倒的に低コストとなる処理法を検討する必要がある。最近、食品や化粧品に使用する機能性材料として、植物や微生物由来あるいは海洋性の材料が求められている。高性能(機能性付与)、良いイメージ(安心感)、目新しさ(新規性)、が必要とされるからであろう。よって、温泉に生きる微生物と絹産業からの材料から機能性材料を作ることは消費ニーズにかなったものになると期待される。

### 謝辞

本研究において、好熱菌の分離などの実験手法について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、左子助教授ならびに同研究室の野村博士に深謝いたします。また、抗酸化性の試験については本テーマの共同研究機関である岩手県工業技術センターの岸敦氏に実験の実施を含め多くの協力をいただきました。この場で感謝の意を表させていただきます。

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, 樂 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., Sattfel, 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.*, 63(11) .4504-10(1997)
- 6) 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)
- 7) 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).*
- 8) Tomarelli, T.M.*etal.*, *J. Lab. Clin. Med.*, 35, 428(1949)
- 9) Laemmli, *etal.* U.K., *Nature*, 227, 680(1970)
- 10) 津志田藤二郎, 鈴木雅博, 黒木 柁吉, 日本食品工業学会誌, 41, 9 (1994)611
- 11) 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
- 12) Steinberg, D., Parthasarathy, S. *etal.* : Beyond cholesterol : Modifications of low-density lipoprotein that increase its atherogenicity. *N. engl. J. Med.*, 320, 915-924 (1989)
- 13) Adamson, I. Y., Young, L. *etal.* : tumor metastasis after hyperoxic injury and repair of the pulmonary endothelium. *Lab. invest.*, 57, 71-77 (1987)



# 薄膜による新素材開発に関する研究

## — 薄膜技術を用いたものづくりモデル研究開発(第3報) —

坂山 邦彦\* 佐々木 宗生\* 花元克巳\*\* 青井 芳史\*\*\*  
 堀内千尋\*\* 中山康之\*\* 上條榮治\*\*\*

Kunihiko Sakayama, Muneo Sasaki, Katsumi Hanamoto, Yoshifumi Aoi,  
 Chihiro Kaito, Yasuyuki Nakayama, Eiji Kamijo

**要旨** 平成10年度中小企業事業団委託事業「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リング装置をはじめとする成膜装置を用いて、ダイヤモンドに匹敵する硬さを持つと考えられている窒化炭素膜の作製を行った。本年度は窒素ガス中での高周波スパッタリングを行い、酸化物薄膜で効果が確認されている放射光照射の効果について検討した。放射光照射により $\beta$ - $C_3N_4$ の結合と考えられているN-sp<sup>3</sup>Cの結合の増大が確認できた。

### 1 はじめに

本研究では、1989年にLiuとCohen<sup>1)</sup>らにより理論計算上硬度がダイヤモンドに匹敵すると提唱された窒化炭素( $\beta$ - $C_3N_4$ )に関する研究を行っている。窒化炭素は多くの研究者により作製が試みられてきたが、 $\beta$ 型の窒化炭素膜の作製に成功した例は報告されていない。窒化炭素膜は硬さだけでなく、その半導体的な特性にも着目されており、今後の応用が期待できる材料である。

本県は彦根にバルブの産地を持つなど、金属材料に関連する産業が多く存在する。バルブ、金型などはその用途の要請から耐摩耗性、耐食性、摺動性が求められる。従来の硬質メッキなどに変わり、現在では、ダイヤモンドライクカーボンや窒化チタン、窒化クロムなどの薄膜材料が部品の表面処理として多く用いられるようになってきた。しかし、硬度、耐摩耗性などには、まだ多くの問題点があり、より高性能の薄膜材料の開発が期待されている。

本研究では、上述した窒化炭素膜をこれらの機械部品の表面処理剤として開発し、応用することを目的として研究開発を行ってきた。 $\beta$ - $C_3N_4$ の作製が実現されていないことから本研究においても $\beta$ - $C_3N_4$ を作製することを主目的として研究を行ってきたが、昨年までの研究において $\beta$ - $C_3N_4$ を作製するには至っていない<sup>2), 3)</sup>。通常の成膜方法では $\beta$ - $C_3N_4$ を作製することが困難なことから、本年度は成膜後の後処理技術として通常とは異なる反応過程(内殻励起反

応)が期待できる放射光(SR)照射を行った。本技術は昨年までのインジウム・スズ酸化物薄膜(ITO薄膜)への照射効果に関する研究<sup>4), 5), 6)</sup>で、通常では得られない効果が得られることが判明している。この技術を $\beta$ - $C_3N_4$ に適応することにより、より高硬度、耐摩耗性が期待できる $\beta$ - $C_3N_4$ 薄膜の作製を試みた。

### 2 実験

窒化炭素膜は表1に示すように、高周波スパッタリング装置(真空機工製)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グラファイトを用いた。

表1. 窒化炭素膜の作製条件 窒化炭素膜の作製条件を示す。表中のRS 高周波スパッタリングを示す。

試料	使用装置	基板	成膜条件
CN	RS	SiO <sub>2</sub>	Target : グラファイト Power : 200W 成膜時間 : 10分 ガス圧 : 1.0Pa N <sub>2</sub> 分圧 : 1.0Pa 基板温度 : 室温

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

\* 機能材料担当

\*\* 立命館大学理工学部

\*\*\* 龍谷大学理工学部

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  $10^{-7}$  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>7)</sup>。

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
CN/SiO <sub>2</sub>	スキャンスピード: $28 \mu\text{m/s}$ 照射量: 0.04, 0.084, 0.157 mA·h 蓄積電流量: 約 200mA 照射雰囲気: 真空 ( $10^{-6}$ Pa 台) 使用ミラー: シリンドリカルミラー

照射試料は、X線回折 (XRD: Cu K $\alpha$ ) により構造解析、ラマン分光法、X線光電子分光法 (XPS: Mg K $\alpha$ ) により結合状態の評価を行った。

### 3 実験結果と考察

図1に窒化炭素膜中の窒素/炭素比 (C/N) のSR照射による変化を示す。C/N はX線光電子分光の強度から求めた。図中のエッチング前後はX線光電子分光測定時のアルゴンイオンでの表面クリーニング前後を示す。図よりエッチング前後ともSR照射により、C/N は減少していることがわかる。このことから、窒化炭素膜中の窒素がSR照射により脱離していることがわかる。

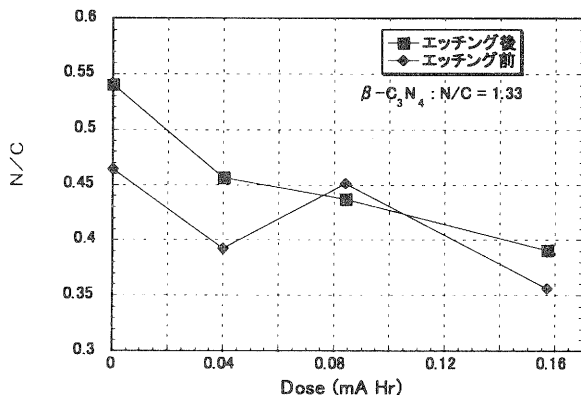


図1. SR 照射による窒素/炭素比の変化 SR照射により、表面クリーニング前(■)後(◆)とも N/C 比は減少していることがわかる。

図2、3にSR照射した窒化炭素膜 (蓄積電流: 0.084mA hr) の窒素 1s (N 1s)、炭素 1s (C 1s) のXPSスペクトルの波形分離を示す。図中の Peak I (P I) は  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$  に由来する結合 (図2では  $\text{sp}^2$  混成、図3では  $\text{sp}^3$  混成)、Peak II (P II) は同一元素どうしの結合 (図2では N-N 結合、図3では C-C 結合) を示す。

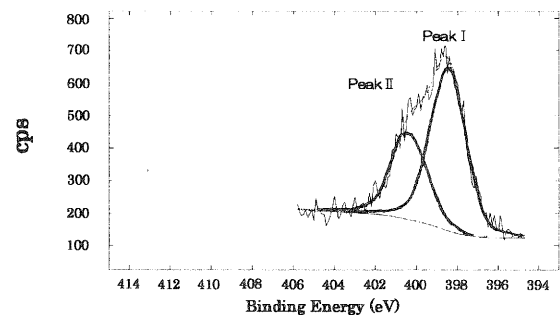


図2. SR照射試料 (蓄積電流 0.084mA hr) のXPS N1s スペクトル Peak I (398eV) は  $\text{sp}^2$  混成 ( $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$  に由来)、Peak II (400eV) は窒素-窒素結合に由来するピークを示す。

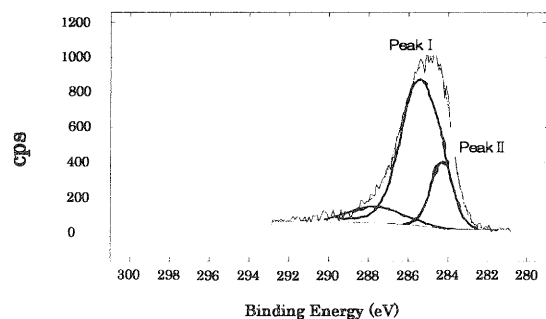


図3. SR照射試料 (蓄積電流 0.084mA hr) のXPS C1s スペクトル Peak I (285.5eV) は  $\text{sp}^3$  混成 ( $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$  に由来)、Peak II (284.5eV) は炭素-炭素結合に由来するピークを示す。

図2、3で示された P I、P II の強度比 (P I / P II) を図4に示す。図よりSR照射量が増加するに従い、P I / P II が増加していることがわかる。このことから、SR照射により  $\beta$

$\beta\text{-C}_3\text{N}_4$  由来する結合が窒素、炭素ともに増加することがわかった。SR照射量が増加するに従い試料温度は上昇すると考えられることから、SR照射による変化が熱的な影響によるものであると考えると、Y. Aoi らにより示された熱処理による結合に関する電子構造の変化<sup>8)</sup>と正反対の傾向を示すことになる。このことから、SR照射によるこれらの変化は、熱的な効果による変化ではなく、SRの光としての効果、すなわち内殻励起による反応によるものであると考えられる。

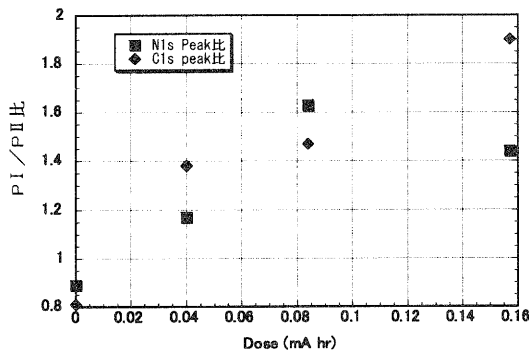


図4. SR照射による窒化炭素膜の結合状態の変化 ■はN1sのピーク比、◆はC1sのピーク比を示す。SR照射により窒素、炭素とも $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ の結合の目安となるPeak Iの強度が増加していることがわかる。

図5に、SR照射した試料のラマン分光スペクトルを示す。

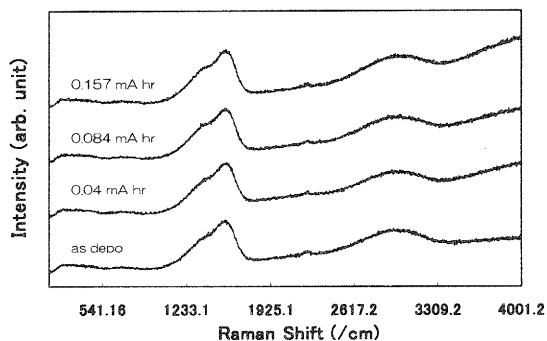


図5. SR照射によるラマン分光スペクトルの変化 SR照射により欠陥を多く含む炭素を示す 1370(/cm)付近のピークが増加している。

図より、SR照射により、1233(/cm)から1700(/cm)にかけての炭素に関連するピークに変化が見られる。このピークは結晶性が高い炭素(グラファイトなど)を表す 1550(/cm)付近のピークと欠陥を多く含む炭素(ダイヤモンドライクカーボンなど)を表す 1370(/cm)付近のピークに分離できる。SR照射量が増加するに従い、欠陥を多く含む炭素の結合を示す

1370(/cm)付近のピークが増加していることがわかる。

図1、図4、図5より窒化炭素膜はSR照射により $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ 由来する結合が増加するが、欠陥を多く含み、その欠陥の原因がSR照射による窒素の脱離であると考えられる。

図6にSR照射による窒化炭素膜のXRDパターンの変化を示す。

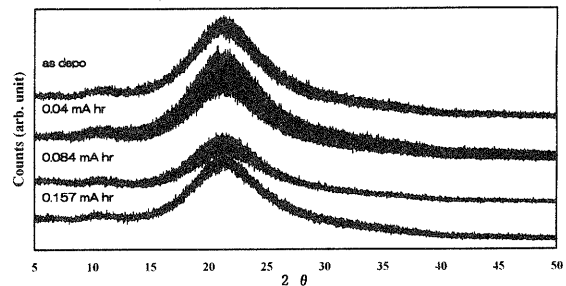


図6. SR照射による窒化炭素膜のXRDパターンの変化 SR照射により、XRDパターンはほとんど変化しない。

図6に示されるように、SR照射により窒化炭素膜のXRDパターンはほとんど変化しない。このことからSR照射により窒化炭素膜は結晶化するまでには至らず、結合状態として $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ の結合( $\text{sp}^3$ 混成の炭素)をより多く含むアモルファス状もしくは微結晶窒化炭素膜に変化することがわかる。このことは、ラマン分光の結果で欠陥を多く含むピークの強度が増加していることと一致する。

#### 4 まとめと今後の課題

今回の研究でSR照射の窒化炭素膜への効果は以下のようにまとめられる。

1. SR照射により、膜中の窒素/炭素比が減少
2. SR照射により、 $\text{sp}^2\text{-N}$  および  $\text{sp}^3\text{-C}$  の結合が増加
3. 欠陥を多く含む炭素が増加

窒化炭素薄膜の窒素および炭素の結合が $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ の結合により多く変化することがわかった。このことはSR照射が $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ を作製する上で有効であることを示している。現在は、成膜段階で窒素含有量が $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ のN/C比である1.33には到達していないため理論計算上求められている窒化炭素は作製できていないが、窒素含有量の増加が可能となれば、SR照射による内殻励起作用はより理想的な窒化炭素を作製することが可能となると考えられる。上述の1.で述べたようにSR照射により、N/C比が減少する。これを抑える方法として、照射を窒素雰囲気中で行う、成膜中および

照射中に加熱する、成膜と照射を同時におこなうなどの手法が考えられる。2. で述べたようにSR照射により  $sp^3$ -C の電子状態が増加することから、SR照射が窒化炭素の作製のみならず、 $sp^3$ -C の結合を有するダイヤモンドやダイヤモンドライクカーボンなどの作製にも有効であることが予想される。またこれら内殻励起反応による結合の変化はSRの照射量、エネルギーなどの照射条件により制御が可能であるため、 $sp^2$ -C と  $sp^3$ -C が混在するカルビン<sup>9)</sup> やナノチューブ、フラーレンなどの炭素系材料の合成にも有効であると考えられる。

今後の課題として、N/C比の増大をいかに実現するかが挙げられる。上述のように成膜・照射を同時に行うことや、窒素と水素の混合ガスによる反応の促進など窒素と炭素の結合を促進する手法を取り入れる必要がある。光エネルギーの利用としては、放射光は現段階では、企業が単独で整備することは困難である。放射光施設の普及をすすめるとともに、放射光で得られた知見をほかの光エネルギー、たとえばレーザーなどに応用することも今後必要となる。

### 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境内研究室の皆様、龍谷大学上條研究室の卒業生の皆様、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) A. Y. Liu and M. L. Cohen, Science 245, 841 (1989)
- (2) 坂山邦彦, 佐々木宗生, 滋賀県工業技術総合センター 1999年度研究報告 (2000)
- (3) 坂山邦彦, 佐々木宗生, 滋賀県工業技術総合センター 2000年度研究報告 (2001)
- (4) 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)
- (5) 佐々木宗生, 花元克巳, 木村勇気, 堀内千尋, 中山康之, 滋賀県工業技術総合センター 2000年度研究報告 (2001)
- (6) M. Sasaki, K. Hanamoto, Y. Kimura, C. Kaito, H. Miki and Y. Nakayama, Rev. Sci. Instr. 73, 3, 1384 (2002)
- (7) 加藤隆典, 学位論文 (1998)
- (8) Y. Aoi, K. Ono, K. Sakurada, E. Kamijo, M. Sasaki and K. Sakayama, Thin Solid Films 389, 62 (2001)

- (9) C. Kaito, Y. Kimura, K. Hanamoto, M. Sasaki, S. Kimura, T. Nakata, Y. Saito, C. Koike and Y. Nakayama, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. A 467-468, 1217 (2001)

# 清酒醸造用酵母の開発（第1報）

## 醸造用酵母の分離と酵母の特性試験

岡田 俊樹\*、 白井 伸明\*、 松本 正\*  
Toshiki Okada, Nobuaki Shirai, Tadashi Matsumoto

### 要 旨

県内酒造業界の活性化策の一環で、香りや味に特徴を持たせた清酒造りが可能な酵母の取得を目的に、清酒醸造用酵母の開発を実施した。まずは、醪や酒母から酵母菌株の分離を行い、収集した各株の特性について調べた。その結果、醪から 372 株、酒母から 34 株の特徴的な異なる酵母菌株を得た。それぞれ分離菌を麹汁培地を用いて培養をおこない、発酵力、各種香気成分、総酸量を調べたところ、既存の醸造用酵母より高い発酵力や香気生成能を示すものが存在した。

### 1. はじめに

清酒は、古来から日本人にとって親しまれてきたアルコール飲料の一つで、現在も日本全土にわたり製造され販売、消費されている。中でも地酒と言われているものは、その地方地方で特徴づけられ、話題にのぼることも多い。しかしながら、近年清酒の消費量は、減少傾向にあることから地方の地酒メーカーでは少量生産で高品質な清酒製造が望まれる。

清酒は、特に品質を決める要因が多く、原料米の品種や産地、その精米歩合を含む処理法、麹菌や酵母等の微生物の種類、発酵経過とその管理方法、熟成方法とその条件等多岐にわたる。その中でも、アルコール生産を担う酵母の役割は大きく、香りを特徴付ける各種香気成分の生成や味に関与する有機酸の生成等大きく関わっている。<sup>1)</sup>

現在の清酒醸造における酵母は、大手酒造会社では自社で育種・開発されたものが用いられているが、中小企業においては、主に日本醸造協会等が分譲している協会酵母や各地方自治体で開発されたものが使用されている。<sup>2)</sup>

清酒酵母の開発法としては、アミノ酸等のアナログ耐性菌<sup>3)4)</sup>や薬剤耐性菌等<sup>2)5)6)</sup>の取得、また、これらを得るための薬剤や紫外線を使用した変異処理、既存菌株の優良性質を交雑により育種する手法<sup>7)</sup>等が報告されている。

滋賀県においては、約60社の清酒製造会社がある。現在、差別化、個性化が求められている時代にあって独自の酵母の開発に期待が寄せられているところである。

県内酒造業者に期待する酵母開発について調査したところ、①「高い吟醸香があつて味切れするもの」が最も多く、次に②「アルコール生産は高くなくても味がしっかりとした、また酸のきれいなもの」、次いで③「アルコール耐性があり、高生産なもの」と続いた。

そこで本研究は、県産酒の活性化を図ることを目的に香りや味に特徴を持つ清酒造りが可能とする酵母開発を実施するため、まずは、醪や酒母から酵母菌株の分離を行い、次に、第1次スクリーニングとして収集した各株の特性について調べたので報告する。

### 2. 実験材料および方法

#### 2.1 酵母の分離

##### 2.1.1 供試試料

平成12年11月から平成13年4月までの間に滋賀県内の13社の清酒製造会社の醪および山廃酒母35本を用いた。

##### 2.1.2 分離培地の調製

通常の培養や保存は、YPD培地を用いた。醪および酒母からの酵母の分離は、同じ供試醪等から、コロニーの色調や外観が各々異なるものとして判断が可能な神田ら<sup>8)</sup>の報告を参考にして中富<sup>9)</sup>の色素培地(AP培地)を用いた。また、醪を供試した場合の釣菌は、醸造に用いた既存の酵母とは様相の異なるものとした。なお、培地組成は、Table 1に示した。

##### 2.1.3 分離操作および培養

供試試料を滅菌水に適宜希釈して、滅菌シャーレ(90×15mm, IWAKI)に固化した培地に塗抹し、20℃で2～4日間培養した。

\*機能材料担当

Table 1 各種培地組成

YPD 培地		A P 培地	
Glucose	20 g	Bacto-Yeast Carbon Base	11.7 g
Yeast-Extract	10 g	Yeast Extract	1.0 g
Poly Pepton	20 g	L-Methionine	5.0 g
Distilled Water	1000 ml	Sucrose	40.0 g
		Aniline Blue	25 mg
		Ponceau 2R	50 mg
		Distilled Water	1000 ml

\*固体培地の場合は、寒天を20g添加した。

## 2.2 麹汁培地での発酵試験

### 2.2.1 供試試料

先に各醪や酒母から純粋分離を繰り返しおこない純化した分離菌株を用いた。

### 2.2.2 麹汁培地の調製

常報のとおり、麹1に対して予め60℃に加温した3~4倍量の蒸留水を加え、55℃で8時間糖化をおこなった。<sup>11)</sup> 糖化終了後、遠心分離(3000rpm, 15min.)、次いで、ろ過(東洋濾紙 No.2)をおこない、ポーメ(Be') 10.0に調製して、100 ml 容量の三角フラスコに、50 ml ずつ分注した。その後、通気性シリコン栓を取り付けオートクレーブ(121℃, 15min.)で滅菌した。

### 2.2.3 本培養(発酵試験)

予め、供試菌株を麹汁培地で培養しておいた前培養液を、発酵試験培地に $10^4$  order cells/mlになるように接種した。なお、培養は15℃で7日間おこなった。

Table 2 ヘッドスペースガスクロマトグラフの分析条件

Column	: DB-WAX 30m×0.25mm Film: 0.25um
Carrier Gas	: He
Inject temp	: 260℃
DetectTemp.	: 280℃
Oven Temp.	: 50℃, 5min. →5℃/min. →150℃, 5min.
Sample Volume	: 1ml
Sample Heat Condition	: 80℃, 20min.
Needle Temp.	: 110℃
Sample Loop temp.	: 140℃
Press Time	: 0.1min.
Inj. Time	: 0.08min.
Detector	: Mass
Internal Standard	: n-amyl alcohol (200ppm)

## 2.2.4 成分分析

発酵の度合いは、炭酸ガス発生量を重量減少で測定して目安とした。また、総酸の測定は、国税庁所定分析法注解<sup>12)</sup>にしたがった。

また、香気成分の測定は、吉沢<sup>12)</sup>の方法を参考にし、パーキンエルマー社製 AutoSystem ガスクロマトグラフィ質量分析装置(GC-MS)にヘッドスペースサンプラー(HS40XL)を付属して用い、酢酸イソアミル、カブロン酸エチル、イソアミルアルコール、イソブチルアルコール、n-プロピルアルコール等を分析した。なお、分析条件は、Table 2に示した。

## 3. 実験結果

### 3.1 酵母の分離

清酒醪および酒母から、清酒醸造用の酵母と考えられる菌株を分離し、純粋分離を繰り返した結果、醪からは372株、酒母からは34株を得た。

### 3.2 分離菌株の特性

それぞれ分離した菌株の特性を知るため、麹汁培地を用いて培養をおこない、発酵力、各種香気成分、総酸量を調べた。なお、試験は、分離菌株の中から206株を選出し供試した。

発酵力の目安とするCO<sub>2</sub>減少量の結果をTable 3に示した。206株中2/3の菌株は、2.5g以上だった。中でも3.0gを越えるものが31株ほどあり、最も高かったのは、AP-046、APC-006の3.23gだった。3.10gを越えた6株を発酵力が高い菌株とした。今後、これらの

Table 3 CO<sub>2</sub>の減少量

CO <sub>2</sub> 減少量	菌株数
> 3.10 g	6 (Maximum:3.23g)
3.00 - 3.09 g	25
2.50 - 2.99 g	89
< 2.49 g	86
総菌株数	206

菌株は、アルコール耐性等も検討する予定である。

次に、培養液の香気成分を分析し香気生成が高い菌株を調べた。特に吟醸香である酢酸イソアミルとカプロン酸エチルに注目し、その結果を Table4 に示した。供試した大方の菌株は、既存の株と同程度もしくはそれ以下であったが、一部の菌株で高いと考えられる菌株があった。中でも、酢酸イソアミルでは、SYA-008 が既存の菌株よりも2倍程度、また、カプロン酸エチルでは、SY-051 が1.5倍程度高かった。数倍程度高生産な菌株は確認できなかったが、今後小仕込み試験等

Table 4 香気成分分析結果 (1)

菌株 No.	i-AmOAc	CaOEt	i-AmOH
SY-023	1.8	0.9	64.3 (ppm)
SY-045	2.2	0.9	62.9
SY-051	1.1	1.7	66.2
SY-057	1.7	1.2	60.3
SY-060	1.8	0.9	56.4
SYA-008	2.5	1.1	77.1
SYA-015	1.8	1.2	87.2
SYA-037	1.4	1.5	51.6
SYC-008	2.7	1.2	88.8
SYC-032	2.6	1.3	103.5
SYC-038-2	2.6	1.3	102.4
SYAC-006	1.5	1.4	80.6
K-7	1.1	1.0	59.2
K-9	1.3	1.2	65.4
K-14	1.5	1.2	72.4
Average	1.07	0.71	58.09
Maximum	2.70	1.70	103.50
Minimum	0.30	0.10	10.40

i-AmOAc: isoamyl acetate, CaOEt: ethyle n-caproate,

i-AmOH: isoamyl alcohol

を実施して検討していく予定である。

また、n-プロピルアルコール、イソブチルアルコールの結果を Table 5 に示した。

次に、培養液の酸度が高かった菌株を Table 6 に示した。大半の菌株は、既存の菌株程度またはそれ以下だったが、SYZ-007 や SYA-045 は、それぞれ 3.30ml と 3.10ml と高かった。これらの菌株については、有機酸組成を調べ味に特徴がある清酒醸造の酵母として期待したい。

今回は、清酒醪や酒母から清酒醸造用の酵母と考えられる菌株を分離し、これらの発酵性、香気成分、酸に特質があると考えられる菌株を得ることができた。今後の展開としては、県内酒造会社の要望等をふまえて酵母開発を実施していく予定にしている。

Table 5 香気成分分析結果 (2)

菌株 No.	n-PrOH	i-BuOH
SY-052	38.9	16.2 (ppm)
SY-054	32.7	11.7
SY-056	33.7	15.4
SYA-039	34.9	9.0
SYA-053	21.5	22.5
SYC-001	32.9	20.9
SYC-008	31.0	26.2
SYC-032	31.5	34.3
SYC-038	29.3	38.5
SYC-038-2	30.3	26.1
K-7	28.3	13.7
K-9	19.0	13.0
K-14	28.2	6.4
Average	22.04	12.14
Maximum	38.90	38.50
Minimum	14.70	4.80

n-PrOH: n-propyl alcohol, i-BuOH: iso-Butyle alcohol

Table 6 総酸の分析結果

菌株 No.	滴定量
SYA-020	2.80 (ml)
SYA-045	3.10
SYC-019	3.00
SYC-035	2.90
SYAC-024	2.90
SYZ-007	3.30
K-7	1.80
K-9	1.90
K-14	1.80
Average	1.90
Maximum	3.30
Minimum	1.35

## 謝 辞

本研究を実施するにあたり、試料の採取にご協力をいただきました県内清酒製造会社およびご助言をいただきました近府県の関連機関の方々に深く感謝いたします。

## 参 考 文 献

- 1) 財団法人日本醸造協会編：醸造物の成分 (1999)
- 2) 清酒酵母研究会編：清酒酵母の研究, p79-138 (1992)
- 3) S.Ashida, E.Ichkawa, K.Suginami and S.Imayasu  
: *Agric. Biol. Chem.*, 51, 2061 (1987)
- 4) 秋田修：醸協, 84,(2),96-99 (1989)
- 5) 吉田 清、稲橋 正明、中村 欽一、野白 喜久雄  
: 醸協, 88,(8),645-647 (1993)
- 6) 吉田 清：醸協, 90,(10),751-758 (1995)
- 7) 原昌道、若井芳則、嶋崎孝行、北野一好：醸協,  
78,(6),449-452 (1983)
- 8) 神田晃敬、三森智子、松井菊恵、浜池正昭、本場  
健光：醸協, 85,(6),417-421 (1990)
- 9) 永井進編：酵母研究における方法論, 学会出版セ  
ンター(1982)
- 10) 山里一英ら編：微生物の分離法, R & Dプラン  
ニング, (1986)
- 11) 注解編集委員会編：第四回改正国税庁所定分析  
法注解、(1993)
- 12) 吉沢淑：醸協, 68,(1),59-61 (1973)



# 可逆的ゾルーゲル転移のコントロールに関する研究

## —天然高分子の力学物性に関する研究—

中島 啓嗣\*  
Keiji Nakajima

### 要 旨

微生物から産生される多糖の一種であるジェラン水溶液にアルミナ粒子を添加した系について調べた。その結果、アルミナ粒子の添加量が増加するに伴い、試料に生じる沈殿物の重量は増加した。また沈殿物中にはジェラン分子とアルミナ粒子がともに存在することがわかった。ジェラン分子とアルミナ粒子の相互作用により凝集体が形成され、その凝集体が一定の大きさに成長し、沈降したと考えられる。アルミナを添加したジェラン水溶液をゲル化温度(T<sub>G</sub>)以上の温度で保持することにより、ゲルの貯蔵弾性率と損失弾性率の値はともに低下し、また T<sub>G</sub>は低温側へシフトした。

### 1. 緒言

天然高分子は、古来、紙、食品など様々な用途に用いられてきているが、近年はその機能性が注目を集めている。天然高分子の分子構造は合成高分子のそれに比べ非常に複雑である。そのため、その複雑な構造に起因した合成高分子にはない優れた性質を備えていると考えられるが、未だに明らかになっていない部分が多く残されている。

一般に高分子溶液は、溶媒に高分子が均一に存在した粘調な溶液(ゾル)状態をとる。天然高分子溶液の中には温度変化などの諸条件により分子間でネットワークを形成し、溶媒を含んだ柔らかい固体(ゲル)状態をとるものがある<sup>[1]</sup>。本研究はこのような天然高分子溶液のゾル・ゲルの状態変化(ゾルーゲル転移)に注目し、温度可逆的なゾルーゲル転移のコントロールを目的とする。

本研究では天然高分子として高分子多糖の一種であるジェランを用いた。ジェランは微生物(*Pseudomonas elodea*)由来の多糖の一種であり、構造は 1,3-β-D-グルコース、1,4-β-D-グルクロン酸、1,4-β-D-グルコース、1,4-α-L-ラムノースを繰り返し替えし単位とした構造を持つ(図 1)。図 1 中の M<sup>+</sup>は含有金属イオンを示す。ジェラン分子は水溶液中、高温でランダムコイル構造をとり、低温では 2 重らせん構造をとる。また、ジェラン水溶液は高温でゾル状態、低温でゲル状態をとり、このゾルーゲル転移が 40℃付近で温度可逆的に起こることが知られている<sup>[2,3]</sup>。また、ジェラン水溶液の物性には水溶液中の金属イオンが大きな影響を与えることが知られている<sup>[4]</sup>。これはジェラン分子中のマイナスイオンに帯電したカルボキシル基と金属イオン間の電氣的相互作用によるものであると考えられている。高ジェラン濃度の水溶液にカルシウムイオンを添加した系などでは金属イオンとジェラン分子間の相互作用が比較的に強いと、形成されたゲルは温度不可逆性を示す。

本研究では金属イオンの代わりに金属酸化物粒子を

\*機能材料担当

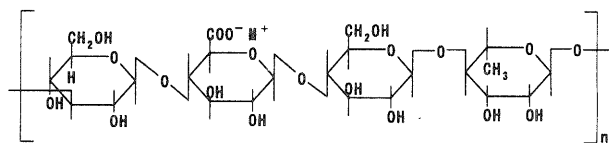


図 1. ジェランの構造式 M<sup>+</sup>: 含有金属イオン。

ジェラン水溶液に添加した系について調べた。水中において金属酸化物表面では水和した水分子が解離するため、酸化物粒子は電荷を帯びた状態で存在する。そのためジェラン分子と金属酸化物粒子間に電氣的相互作用が存在すると考えられるが、表面における水の存在などのため、水溶液の物性に及ぼす影響は金属イオンの場合とは異なると予想される。今回は金属酸化物としてアルミナを用いた系について報告する。

### 2. 実験

#### 2.1 試料

ジェランは Kelco gel(三栄源 F.F.I.)を精製せずにそのまま使用した。微粒子はアルミナ粒子(日本アエロジル)を用いた。アルミナ粒子の粒径は約 13nm である。

蒸留水にアルミナ粒子を添加し、超音波分散機を用いて約 30 分間分散させた後、ジェランを加えた。これを 90℃の水浴中で攪拌してジェランを溶解させたものを試料として用いた。

#### 2.2 測定方法

##### 2.2.1 生成沈殿物量測定

試料を冷却することにより生じた白色沈殿を遠心分離機により分離し、試料の約 2 倍の蒸留水で洗浄した。洗浄した沈殿物を 105℃で約 2 時間乾燥した後、乾燥重量を電子天秤で秤量した。ジェラン濃度が高濃度であると室温でゲルを形成してしまい沈殿物の回収が困難であるため、この実験で用いた試料のジェランの濃度はゲル化臨界濃度以下である 0.5wt%とした。アルミナ濃度

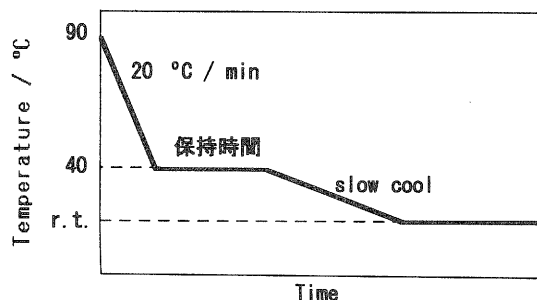


図 2. 動的粘弾性測定 の温度条件 r.t.: 室温

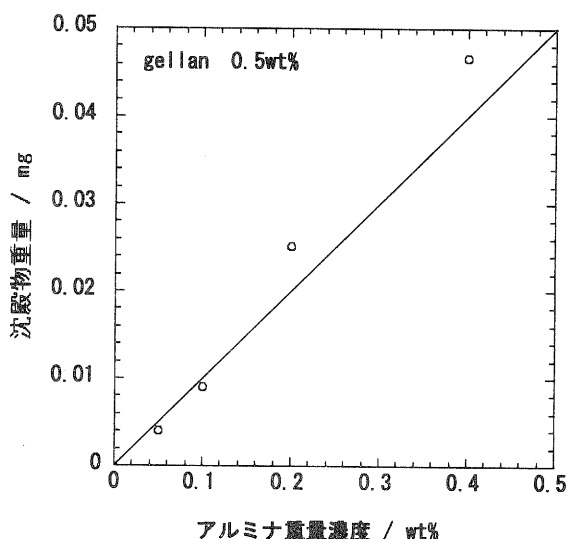


図 3. 沈殿物重量の添加アルミナ重量依存性

は 0.05~0.4wt% の 4 点とした。

### 2.2.2 熱重量測定

測定装置には T.A.Instrument 社の TGA2920 を使用した。測定温度範囲は室温から 700°C とし、昇温速度は 20°C/min とした。測定は窒素雰囲気下で行った。アルミナ濃度が一定(0.1wt%)で、ジェラン濃度の異なる試料の沈殿物について測定を行った。試料はジェラン濃度が 0.1、0.3、0.5、0.7wt% の 4 種類およびジェランを添加しない系(0.0wt%)の計 5 種類とした。

### 2.2.3 動的粘弾性測定

測定装置には Rheometric Scientific 社製の ARES を用いた。治具には 50mm φ の平行プレートを用い、角周波数、ひずみはそれぞれ 10s<sup>-1</sup>、0.01 とした。測定温度条件を図 2 に示す。

## 3. 結果および考察

### 3.1 沈殿物の組成分析

試料(10mg)を室温まで徐冷することにより、白色沈

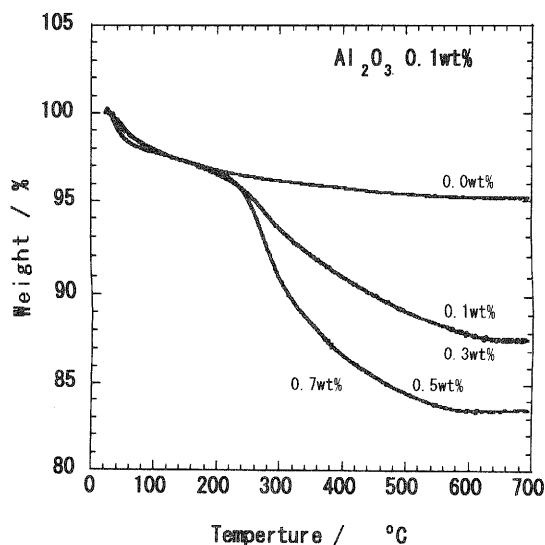


図 4. 沈殿物の熱重量変化曲線

殿が生じた。沈殿物の生成に及ぼす試料中のアルミナ濃度の影響を調べた。白色沈殿重量をアルミナ濃度に対しプロットしたグラフを図 3 に示す。図 3 中の直線は添加したアルミナ重量に対応する。

添加アルミナ重量が 0.02mg (0.2wt%) および 0.04mg (0.4wt%) の系については沈殿物重量が試料に添加したアルミナ重量よりも多くなった。このことから沈殿物にはアルミナだけでなくジェラン分子も含まれていると考えられる。一方、添加アルミナ重量が 0.005mg (0.05wt%) および 0.01mg (0.1wt%) の系では、沈殿物重量が添加アルミナ重量よりも少なくなった。

TGA 測定結果を図 4 に示す。温度の上昇に伴い、すべての系の沈殿物重量は減少した。また、すべての系の重量変化曲線について 100°C 以下の温度で減少がみられた。この減少は、試料を 105°C で乾燥させた後、測定までの間に吸収した水分の蒸発によるものと考えられる。ジェランを添加した系の重量変化曲線は 250°C 付近でジェランを添加しない系の曲線から外れていくことがわかる。ジェランを添加した系にみられる 250°C 付近での重量分率の減少は有機物であるジェランの分解によるものと考えられる。このことからジェランを添加した系の沈殿物にはジェランが含まれていることがわかる。600°C 以上では、すべての試料において重量変化曲線は平衡値に達した。またジェラン濃度の増加に伴い、600°C 以上における平衡値は低い値を示した。つまり、ジェラン濃度の増加に伴い、沈殿物中のジェラン量は増加していると考えられる。

以上の結果から、沈殿物中には、ジェラン濃度に関わらずジェラン分子とアルミナ粒子の両方が存在することがわかった。一般的に沈殿物は溶液中の微細粒子が重力により沈降して生じる。この系ではジェラン分子とアルミナ粒子間に何らかの分子-粒子間相互作用が働き、

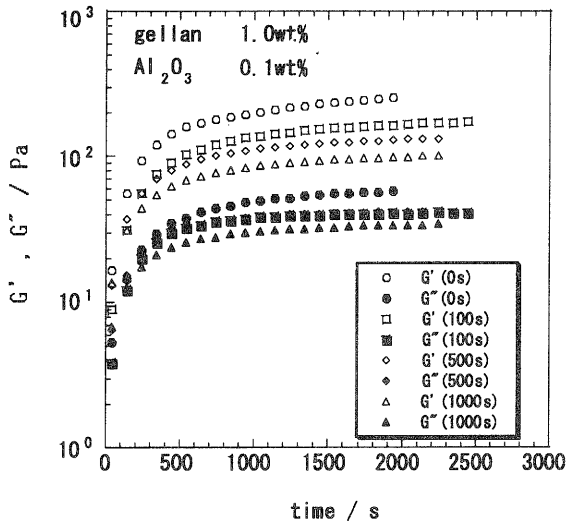


図5 G'、G''の時間依存性曲線

凡例中括弧内の数字は 40℃における保持時間。

その相互作用によりジェラン-アルミナ凝集体を形成し、その凝集体が成長して一定の大きさに達することにより沈降していると考えられる。また、アルミナ濃度が低い試料に関しては、添加アルミナ重量よりも生成沈殿物重量の方が少ないことがわかった。これは、沈殿を取り除いた上澄み液中にはアルミナ粒子が存在していることを示唆する。またジェラン分子が上澄み液中に存在することは明らかである。以上のことから上澄み液中にはジェラン分子とアルミナ粒子がともに存在し、沈降するまでには至らない大きさの凝集体を形成していると予想される。

### 3.2 ゲルの物性に及ぼすゲル化温度以上の温度における保持時間の影響

ゲル化臨界濃度以上のジェラン濃度の試料では、試料を徐冷することにより、凝集体が沈降した状態で固化したゲルを形成した。一方、試料を急冷した場合は凝集体が沈降する大きさに至る前にネットワークが形成され、凝集体が系全体に分散した状態で固定されたゲルを形成した。そこで凝集体の成長および分散状態がゲルの物性に及ぼす影響を調べた。

試料の貯蔵弾性率  $G'$  と損失弾性率  $G''$  の時間変化曲線を図5に示す。図5においては  $G'$  と  $G''$  の値がともに急激に増加した時間を  $t = 0$  s とした。

すべての試料について  $G'$  および  $G''$  の値は時間の経過に伴い急激に増加した後、緩やかに増加した。また、すべての曲線において長時間側の弾性率は、測定時間内には一定値にいたらなかったが、ある一定値に漸近していくと予想される。予想される  $G'$  および  $G''$  の漸近値は 40℃での保持時間が長くなるにつれて低下した。

$G'$  の温度依存性曲線を図6に、 $G''$  の温度依存性曲線を図7に示す。すべての条件において  $G'$  と  $G''$  は温度の

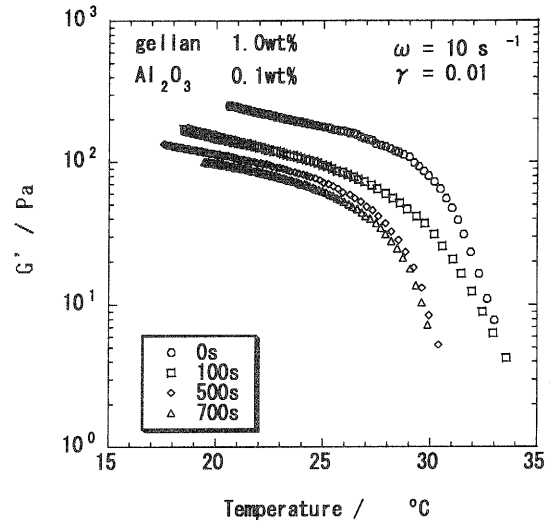


図6 G'の温度依存性曲線

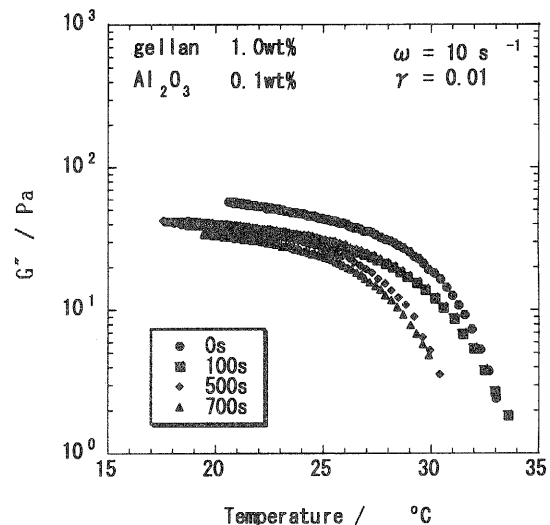


図7 G''の温度依存性曲線

低下に伴い、ある温度で急激に増加し、その後緩やかに増加した。30~35℃付近では系全体にネットワークが形成されゲル化が起こっているため、弾性率は急激に増加していると考えられる。弾性率が急激に増加する温度をゲル化温度( $T_g$ )とすると、保持時間が長くなるにつれて  $T_g$  は低温側へシフトしていることがわかる。試料を 40℃で保持することに伴う  $T_g$  の低下は、凝集体の形成及び成長によるものと考えられる。また、40℃で保持することにより室温における弾性率の値は  $G'$ 、 $G''$  とともに低い値を示した。 $T_g$  以上の温度では  $G'$  と  $G''$  はどちらも測定できなかった。

先にも述べたが、溶液中にはジェラン-アルミナ凝集体が存在していると考えられる。粘弾性測定を行った系についても 40℃で保持することによって形成、成長した凝集体にはジェランも含まれていると予想できる。ア

ルミナを添加しない系についてはジェラン分子同士の凝集により架橋点が形成される<sup>5)</sup>。今回のアルミナを添加した系においても架橋点の形成はジェラン分子間でのみ起こると仮定すれば、一部のジェランがアルミナとの相互作用で大きな凝集体を形成した分、架橋に関与するジェラン量が減少し、そのために  $T_G$  の低下およびゲルの弾性率の低下が起こっているのかもしれない。

#### 4. 結論

アルミナ粒子の添加量が増加するにつれて、試料中の沈殿物の重量は増加した。また沈殿物中にはジェラン分子とアルミナ粒子がともに存在することがわかった。このことから沈殿物はジェラン分子とアルミナ粒子が相互作用により凝集体を形成し、その凝集体が一定の大きさに成長し沈降したと考えられる。

アルミナを添加したジェラン水溶液を  $T_G$  以上の温度

で保持することにより、ゲルの  $G'$  と  $G''$  の値はともに低下し、また  $T_G$  は低温側へシフトした。これはジェランを含む凝集体の形成により、架橋に関与するジェラン量が減少したためと考えられる。

#### 5. 参考文献

1. 萩野一善ら, ゲル—ソフトマテリアルの基礎と応用—, 産業図書(1991)
2. Gunning AP, Morris VJ (1990) Int J Biol Macromol 12 : 338
3. Miyoshi E, Takaya T, Nishinari K (1994) Food Hydrocolloids 8 : 505
4. Miyoshi E, Nishinari K (1999) Progr Colloid Polym Sci 114 : 68
5. Y.Izumi, S.Saito, K.Soma (1999) Progr Colloid Polym Sci 114 : 48

# セラミックス系複合材料の研究

## 重量セラミックスの開発

横井川 正美\*

Masami Yokoigawa

**要 旨** 黒浜を主体とした重量セラミックスの焼結について検討した。焼結材はネフェリン、可塑性には本山水ヒ粘土を用い、既存の陶磁器と同じ成形法や焼成温度で製造可能なものを目標とした。

その結果、かさ比重が3以上の重量セラミックスが1150～1200℃の焼成で製造可能であり、曲げ強さも80MPaを達成できたので報告する。なお、重量セラミックスはその高比重のメリットを生かした用途や新たに軽量素材との複合や傾斜させた素材などへの応用が期待できる。

### 1 まえがき

消費の低迷により、陶磁器関連製品の売り上げは一般的に落ち込んでいる。外観のデザインの改良だけでは大幅な需要が期待できないので、新たに「重さのデザイン」をテーマにすることにした。

最近では軽薄短小の時代と言われ、軽い素材が種々の用途にも用いられている。当场でも発泡軽量セラミックスなどの開発し、製品化もされているが、軽いだけでは新鮮味がやや薄れた感がある。新たな用途開発や意外性のある素材感を得るには、むしろ重いもののほうが期待できるのではないかと考えた。

そこで、本年度は樹脂複合材料の重量骨材に利用した黒浜を主体とした素地について試験を行った。

### 2 実験方法

#### 2.1 使用原料

黒浜はキンセイマテック（株）の磁砂鉄#200を用いた。Magnetite が主成分であり、Ilumenite と Quartz をわずかに含んでいる。なお、理学電機工業製蛍光X線分析装置 3270E のオーダー分析で値は表1に示す。

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	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
5.31	2.70	79.5	6.20	1.30	2.80	0.12	0.27	0.63	0.48

なお、他に V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0.53%、ZnO 0.11%、SO<sub>3</sub> 0.03%を検出した。

焼結材として用いたネフェリンは Canadian Nefeline Syenite A-270、可塑性としての本山水ヒ粘土は愛知県瀬戸市産である。ネフェリンは Nephelite、Microcline、Albite から、本山水節は Kaolinite、Quartz、Orthoclase からなっていた。ガラスビードー検量線法で測定した化学分析値は表2に示す。

表2. ネフェリン(上)と本山水節(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
60.0	23.1	0.09	0.01	0.32	0.01	4.76	10.7	0.41
51.6	32.0	1.23	0.66	0.15	0.29	1.68	0.18	11.6

\*セラミック材料担当

また、セイシン企業製レーザー回折式粒度分析装置 PRO-7000S で求めたそれぞれの粒度分布を図1に示す。

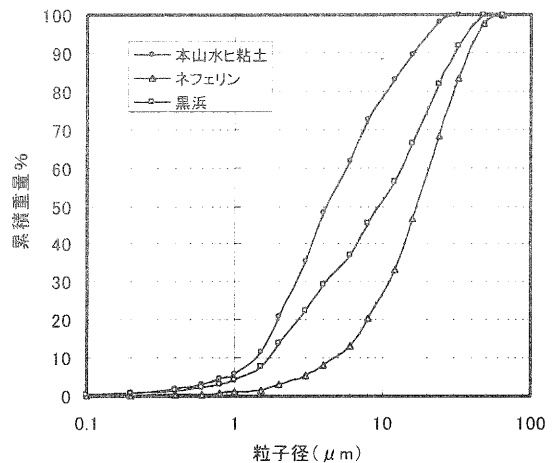


図1. 使用原料の粒度分布

#### 2.2 調合割合

調合範囲はネフェリンを0～30%、本山水ヒ粘土を20～40%とし、残りが黒浜を含有させた。(図2)

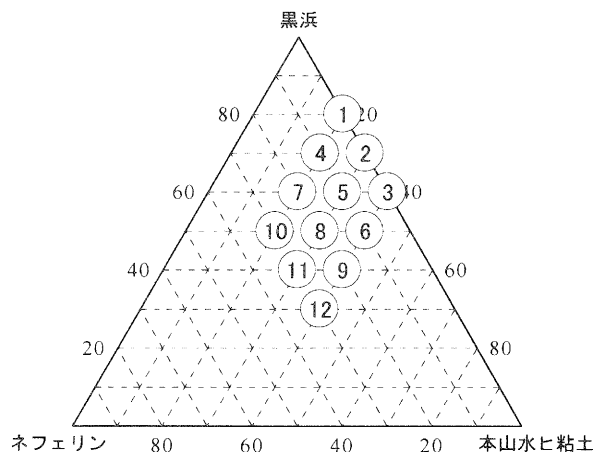


図2. 調合割合

### 2.3 試験体作製方法

図1に示す割合を合計300gをライカイ機で15分混合した後、スプレーで約8%加水した。成形は15×100mmの金型に造粒した粉を20g入れを総圧4.5tでプレス成形した。

焼成は(株)モトヤマ製のSuperBurn(SH-2025)を用い、1100～1250℃の範囲で行った。なお、昇温速度は1000℃まで200℃/min、最高温度まで100℃/minとし、最高温度で30min保持した後、炉冷した。

### 2.4 評価方法

評価については素地の焼結と関連の強い焼成収縮率、煮沸吸水率、かさ比重、曲げ強さの4項目とした。

焼成収縮率は金型寸法と焼成体の外寸から、煮沸吸水率とかさ比重はJIS C 2141の方法、曲げ強さは島津製作所製オートグラフAG-1を用い、スパン30mm、クロスヘッドスピード0.5mm/minの条件で行った。

## 3 結果と考察

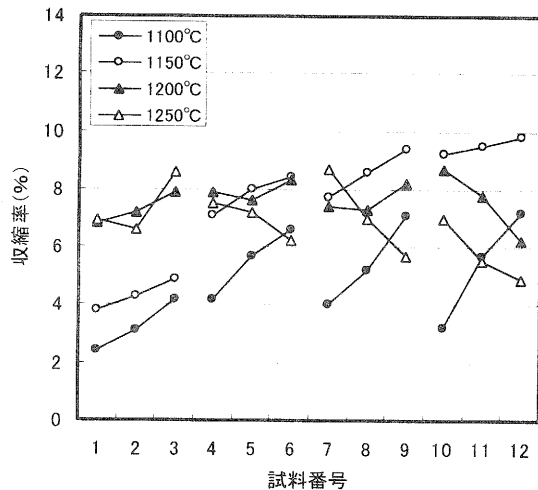


図3. 調合物の乾燥収縮率

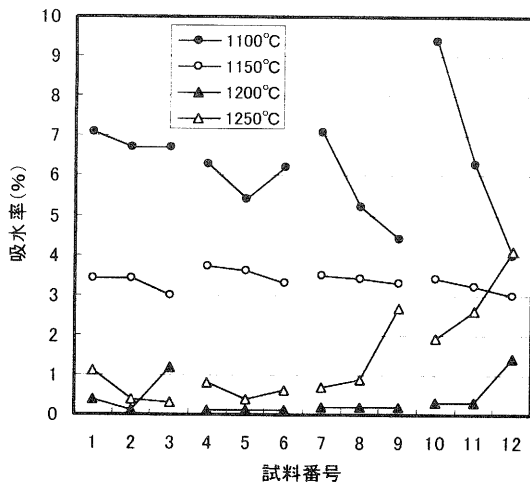


図4. 調合物の煮沸吸水率

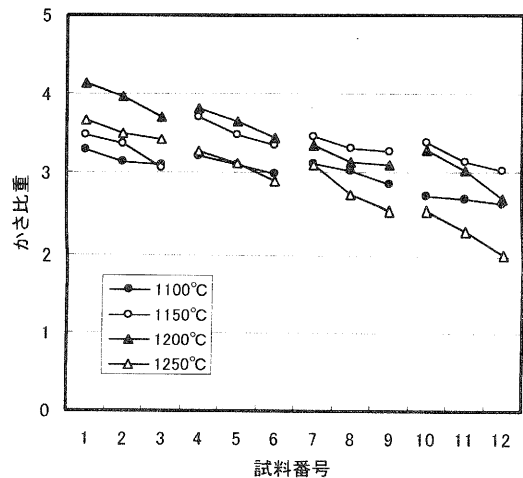


図5. 調合物のかさ比重

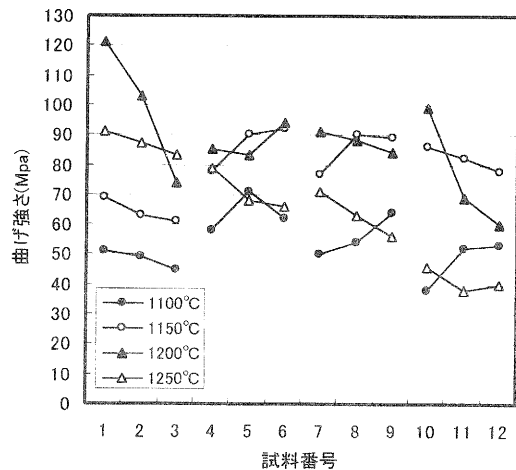


図6. 調合物の曲げ強さ

焼成収縮率、煮沸吸水率、かさ比重、曲げ強さの測定結果をそれぞれ図3、図4、図5、図6に示す。なお、グラフはネフェリンの含有量の違いで4つのグループに分けて表示した。

調合と焼結温度の関係が各図からわかる。すなわち、ネフェリンを含まない調合では1200℃で焼結し、その他の調合ではその温度が約50℃低下する。また、ネフェリン、粘土が多い調合では1250℃になるとやや発泡気味になり、かさ比重や強度が低下する。

### 4 まとめ

黒浜-ネフェリン-本山水比粘土系の調合で、重量セラミックス(高比重)について検討した結果、以下の知見が得られた。

- 比重4の高比重セラミックスの作製も可能である。
  - 黒浜の多い組成で曲げ強さ100MPaが達成できる。
  - ネフェリンを含まない調合でも十分焼結する。
  - 焼成温度は1150～1200℃くらいが適当である。
  - 粘土を含んでいるので、従来の成形が可能である。
- 今後は、この素材の機能的特性が検討したい。

# 多孔質陶器による水質浄化資材の研究（第3報）

## 県内産原料の有効利用と実用化水路実験について

中島孝<sup>\*i</sup>・高井隆三<sup>\*ii</sup>

Takashi Nakajima Ryuzou Takai

**要 旨** 珪長石を主体とする滋賀県南部に建設中の大戸川ダムの堆積土を県内産原料として有効利用を図るとともに、富栄養化問題などを抱える水環境（河川や琵琶湖）の浄化資材として、それを原料とする多孔質粒状陶器について、実用化に向けた水路実験を行った。本研究ではロータリーキルンによる園芸用焼赤玉製造技術の応用による接触材および微生物担持体、リン吸着体等への利用と軽量発泡セラミックスの製造技術と二酸化チタンのコーティング技術の応用により光触媒浄化資材の有効性について検討した。

その結果、本実験条件において、多孔質粒状陶器では浮遊懸濁物質（SS）や全リン（TP）などの除去効果と浮遊型二酸化チタン光触媒では全窒素（TN）に対する影響が認められた。今後、それら浄化資材の更なる高性能化と再利用化などが課題となる。

### 1 まえがき

大戸川ダム堆積土の活用化については、平成10年度以降、その堆積土の特性を確認するとともに、一般陶器への活用化を図り、平成11年度には堆積土を主原料とする水質浄化資材として、石灰や鉄系の原料の添加によるリン成分の除去や微生物担持体としての検討を行った。また、平成12年度には押し出し成形タイルの製造技術による中空陶器ブロックの水質浄化実験や光触媒二酸化チタンの浮遊型担体、粒状陶器による接触材や担体などへの活用化について検討を行った。

本年度は、さらにそれらの有効性と実用化を検討するためにロータリーキルンによる園芸用焼赤玉製造技術の応用による粒状陶器の作成と接触材および微生物担持体、リン吸着体等への利用と軽量発泡セラミックスの製造技術と二酸化チタンのコーティング技術の応用により光触媒浄化資材の作成とその有効性について、琵琶湖・淀川水質浄化共同実験センター（略称：BIYOセンター）の水路型浄化実験施設において、フィールド実験を行った。

### 2 浄化実験

#### 2.1 検討浄化資材

検討資材は、平成12年度に信楽陶器工業協同組合（工組）で大戸川堆積土を90wt%で調製した工組堆積練土を約半分の割合で従来の園芸用焼赤玉に混合しロータリーキルンで焼成した図1の左の多孔質粒状陶器（大戸川焼赤玉）と右に示す園芸用焼赤玉の表面に脱リン効果を考慮した表1の割合で水酸化鉄を主体とするリモナイトや鉄紛をセメントとコンクリート廃泥に

よってコートした図2のものについて検討比較するとともに、平成12年度に発泡材として炭化珪素粉末を添加し作成した粒状浮遊型担持体の表面に二酸化チタン光触媒をコート処理した図3示すものの有効性について検討した。

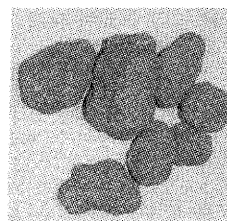
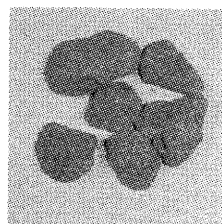


図1 大戸川焼赤玉（左）・園芸用焼赤玉（右）  
（各φ約30mm以下）

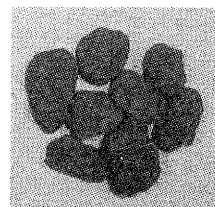


図2 園芸用焼赤玉  
+表面コーティング

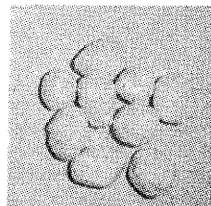


図3 浮遊型光触媒  
（φ約10mm）

表1 脱リン表面コート

材 料	配 合
基材用焼赤玉	500kg/水路
表面コート	200kg
鉄紛	40kg
リモナイト(褐鉄鉱)	40kg
コンクリート廃泥	80kg
セメント	20kg
水	20kg

\*i セラミック材料担当

\*ii 陶磁器デザイン担当

## 2.2 資材設置条件

図4の写真に示すように実験水路を3分割し、各資材をプラスチック製のコンテナに表2示す条件で充填し、2段で交互にコンクリート製基本ブロックの上に設置した。

各水路の前半部の底部分より曝気装置を設け常時おこなうとともに、寒冷遮とヨシズによって遮光した。

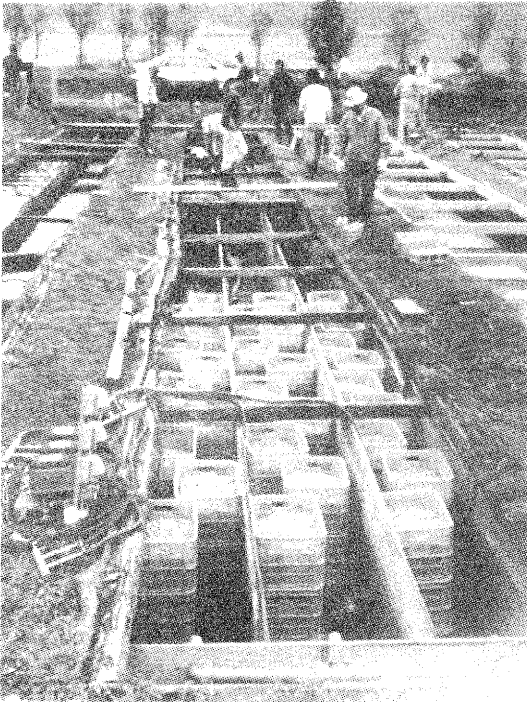


図4 各浄化資材の設置状態(4/25~)

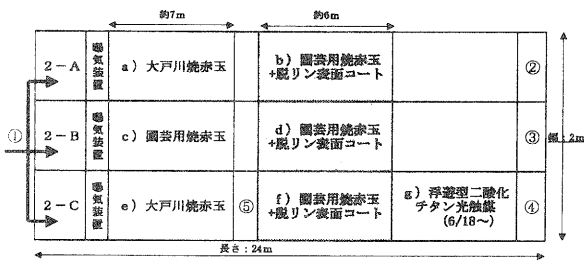


図5 各浄化資材の設置図(平面図)

表2 各浄化資材の設置条件

水路	資材	設置量
2-A	a) 大戸川焼赤玉 (φ約30mm)	約0.84m <sup>3</sup> (24個)
	b) 園芸用焼赤玉 + 脱リン表面コート	約0.70m <sup>3</sup> (20個)
2-B	c) 園芸用焼赤玉	約0.84m <sup>3</sup> (24個)
	d) 園芸用焼赤玉 + 脱リン表面コート	約0.70m <sup>3</sup> (20個)
2-C	e) 大戸川焼赤玉	約0.84m <sup>3</sup> (24個)
	f) 園芸用焼赤玉 + 脱リン表面コート	約0.70m <sup>3</sup> (20個)
	g) 浮遊型二酸化チタン光触媒 (6/18~)	約0.18m <sup>3</sup> (5個)

また、浮遊型二酸化チタン光触媒の設置は図6の写真に示すように水路2-Cのみに行った。

ここでは大戸川堆積土を使った大戸川焼赤玉と従来の園芸用焼赤玉との比較と浮遊型二酸化チタン光触媒の効果について比較を行うための配置とした。



図6 浮遊型二酸化チタン光触媒の設置(6/18~)

## 2.3 実験および測定条件

### 2.3.1 評価期間

平成13年5月24日

~平成14年1月24日

(ただし、浮遊型二酸化チタン光触媒の設置  
平成13年6月18日~)

### 2.3.2 通水量

1.00 m<sup>3</sup>/h/水路 = 約0.33 m<sup>3</sup>/h × 3分割水路

(24 m<sup>3</sup>/day = 約8.00 m<sup>3</sup>/day × 3水路)

\* 滞留時間: 約1.6日 (38.4 h)

### 2.3.3 水質測定

測定項目: 17種類: 表3参照

採取日程: 1~3回/月: 合計11回: 9ヶ月

: 表4参照

採取場所: 当初4(5)ヶ所、

途中、2-C水路に中間地点を追加

: 図5参照



### 2.3.3 底質測定

測定項目：強熱減量、COD、T-N、T-P：4種類

採取方法：ポンプ

表3 水質分析項目

項目	内容	定量下限値	分析方法
pH	酸性-アルカリ性		JIS K 0102-12.1
DO	溶存酸素	0.5 mg/l	JIS K 0102-32.1
SS	浮遊物質または懸濁物質	0.5 mg/l	環境庁告示第59号表8
COD	化学的酸素要求量	0.5 mg/l	JIS K 0102-17
D-COD	溶解性COD	0.5 mg/l	JIS K 0102-17準拠
BOD	生物化学的酸素要求量	0.5 mg/l	JIS K 0102-21
T-Fe	全鉄	0.01 mg/l	JIS K 0102-57.31
NH4-N	アンモニウム態窒素	0.01 mg/l	上水試験方法VI.2.8
NO2-N	亜硝酸態窒素	0.01 mg/l	上水試験方法VI.2.10.3
NO3-N	硝酸態窒素	0.01 mg/l	上水試験方法VI.2.11
D-TN	溶解性全窒素	0.01 mg/l	JIS K 0102-45.5準拠
TN	全窒素	0.01 mg/l	JIS K 0102-45.5
PO4-P	オルトリン酸態リン	0.005mg/l	JIS K 0102-46.1.2
D-TP	溶解性全リン	0.005mg/l	JIS K 0102-46.3.1準拠
TP	全リン	0.005mg/l	JIS K 0102-46.3.1
TOC	全有機炭素	0.1 mg/l	JIS K 0102-22.1
大腸菌群数		1MPN/100ml	環境庁告示第59号表2

表4 採取日程

回数	月	日	水質分析	底質分析
1	5	1	○	
2		15	○	○
3		31	○	
4	6	12	○	
5		20	○	
6		30	○	
7	7	9	○	
8	8	11	◎	8/24○
9	9	10	◎	
10	11	9	◎	
11	1	24	◎	○

\* ◎:2-C水路地点追加

## 3 測定結果

### 3.1 水質測定について

各項目水質測定結果について、濃度変および消費率、除去率などの変化を図7～39に示す。

#### 3.1.1 pHについて

流入水のpHは6.9～7.3、平均で7.1と安定しているが、表面コートにセメントを使っているためいずれの水路の流出水についても設置後1ヶ月半ほどは高い値を示した。

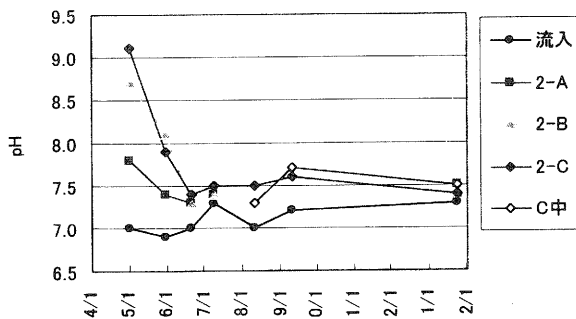


図7 pH変化

### 3.1.2 DO (溶存酸素) について

2-C水路の中間地点の値などから、曝気の効果はあるものの、気温の上昇とともに消費が増加している。

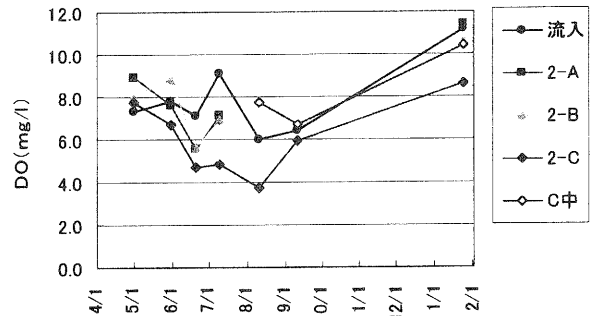


図8 DO濃度変化

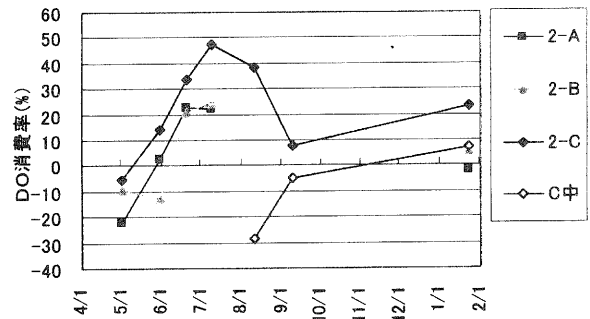


図9 DO消費率変化

### 3.1.3 SS (浮遊物質) について

各水路ともSSの除去率で最大90%以上で、平均で60%以上の高い値を示した。また、2-C水路の中間地点の値より、水路前半部分で全体の平均約80%のSS除去が確認できた。

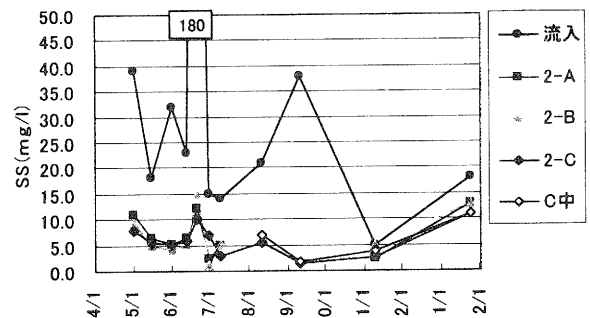


図10 SS濃度変化

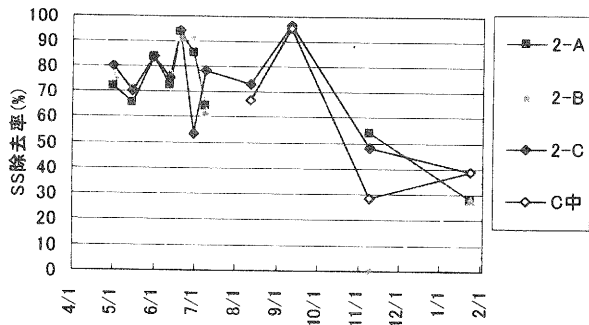


図11 SS除去率変化

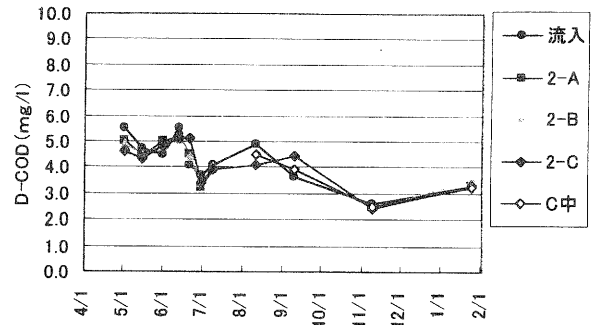


図14 D-COD濃度変化

### 3.1.4 CODおよびBODについて

各水路ともCODの除去率は16.3～18.2%、D-CODは1.4～2.5%の値である。濃度値よりCODのほとんどは溶存態であることがわかる。BODの除去率は25.9～34.0%であった。また、2-C水路については途中(6/18)から浮遊型二酸化チタン光触媒を設置したことにより、一部遮光を取り除いた影響のためか、ほかの水路とは異なった傾向を示した。

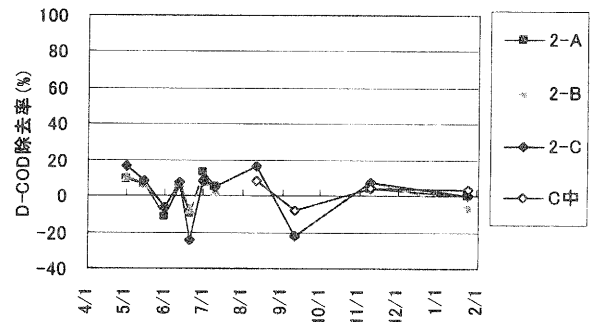


図15 D-COD除去率変化

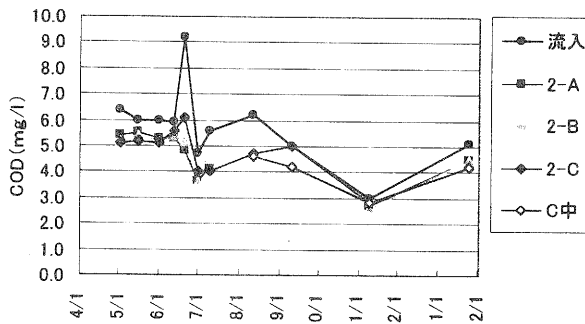


図12 COD濃度変化

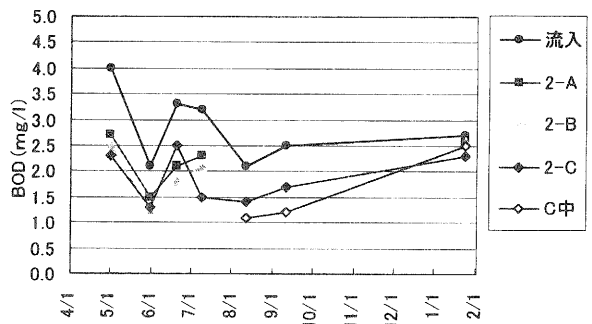


図16 BOD濃度変化

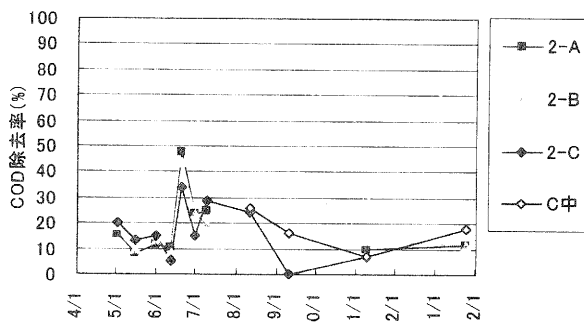


図13 COD除去率変化

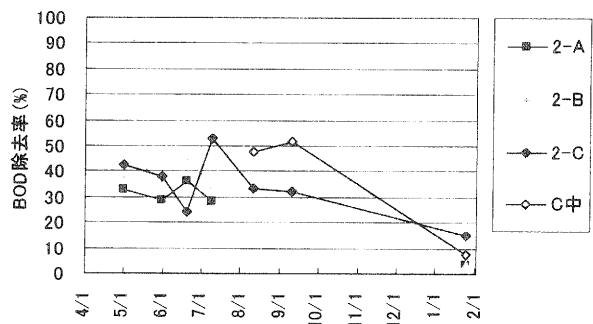


図17 BOD除去率変化

### 3.1.5 Fe (鉄) について

各水路とも Fe の除去率は平均値で 43.6 ~ 56.6 % で同様の傾向を示している。また、2-C 水路の中間地点の値より、水路前半部分で全体の平均約 90 % 以上の Fe 除去ができたとともに鉄系の表面コート材の溶出などは確認できなかった。

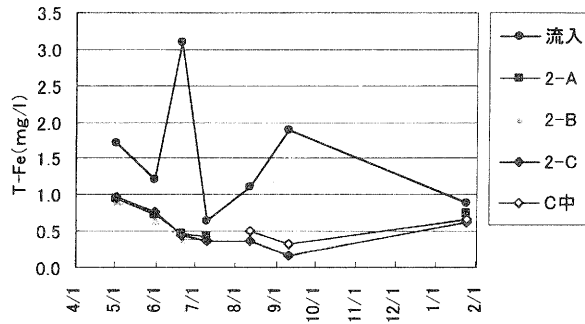


図 18 T-Fe 濃度変化

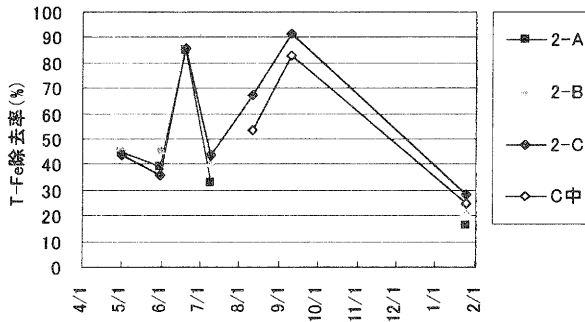


図 19 T-Fe 除去率変化

### 3.1.6 N (窒素) について

各水路とも  $\text{NH}_4\text{-N}$  の除去率は平均値で 49.2 ~ 57.6 %、 $\text{NO}_3\text{-N}$  は -5.9 ~ -16.2 % の値を示し、硝化は行われている。D-TN の除去率は 6.2 ~ 11.1 %、TN の除去率は 6.6 ~ 11.2 % であった。また、流入水の平均濃度値より N (窒素) の 90 % 以上は溶存態であることがわかる。

ただし、2-C 水路については、中間地点の値から水路後半部分で全体の平均約 60 % 以上の TN の除去が確認できた。これも途中 (6/18) から浮遊型二酸化チタン光触媒を設置したことにより、一部遮光を取り除いた影響と考えられる。

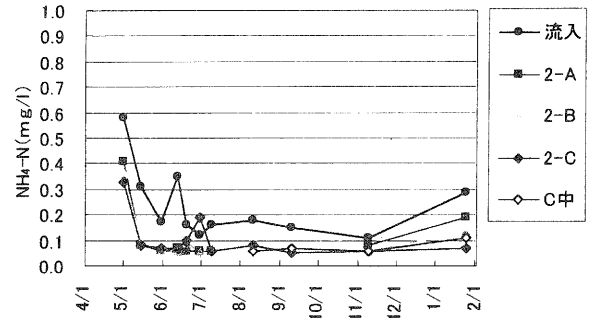


図 20  $\text{NH}_4\text{-N}$  濃度変化

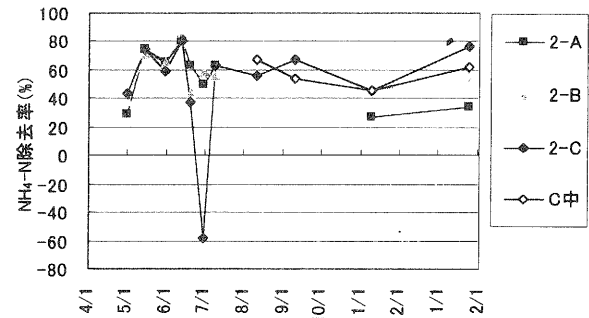


図 21  $\text{NH}_4\text{-N}$  除去率変化

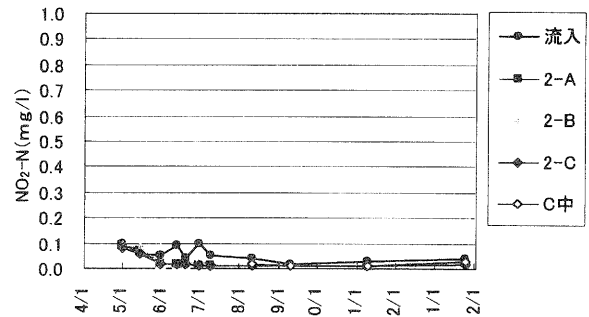


図 22  $\text{NO}_2\text{-N}$  濃度変化

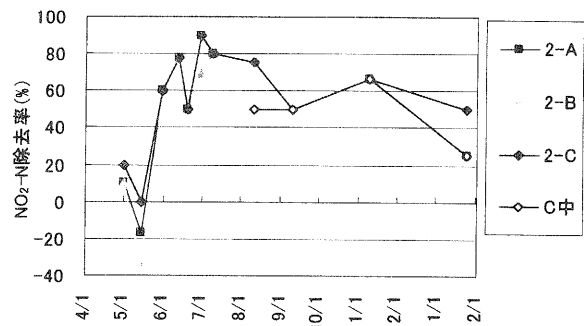


図 23  $\text{NO}_2\text{-N}$  除去率変化

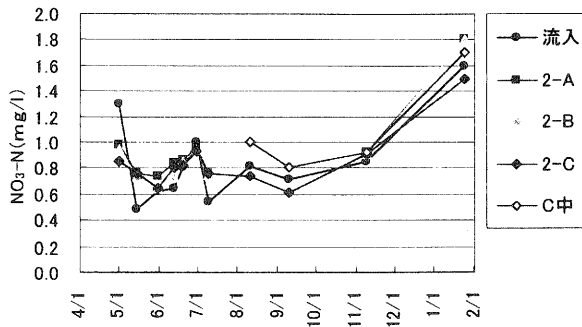


図24 NO<sub>3</sub>-N濃度変化

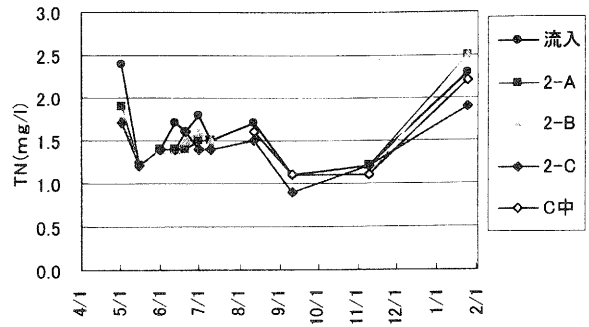


図28 TN濃度変化

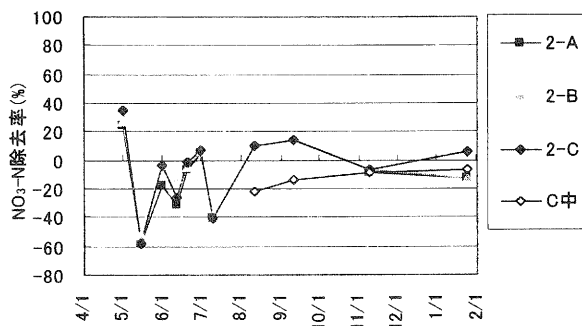


図25 NO<sub>3</sub>-N除去率変化

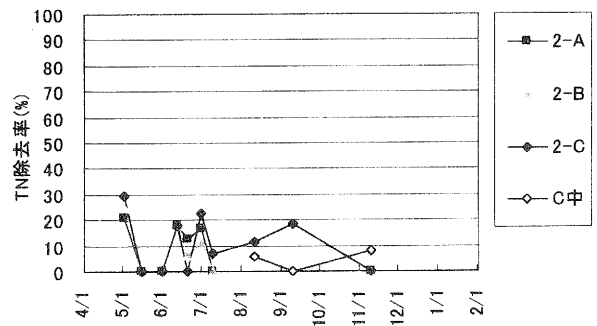


図29 TN除去率変化

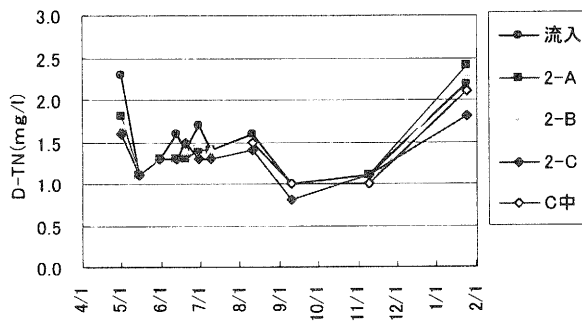


図26 D-TN濃度変化

### 3.1.7 P (リン) について

各水路ともTPの除去率は平均値で40.3～47.0%の高い値を示しているが、PO<sub>4</sub>-Pの除去率は15.9～20.5%、D-TPの除去率は4.8～15.1%であった。また、流入水の平均濃度値よりP(リン)の約70%以上は粒子態であることがわかる。

また、2-C水路の中間地点の値から水路前半部分ではPO<sub>4</sub>-P除去率からPO<sub>4</sub>-Pは増加(溶出)傾向にある。しかし、水路後半部分では除去効果が確認できた。

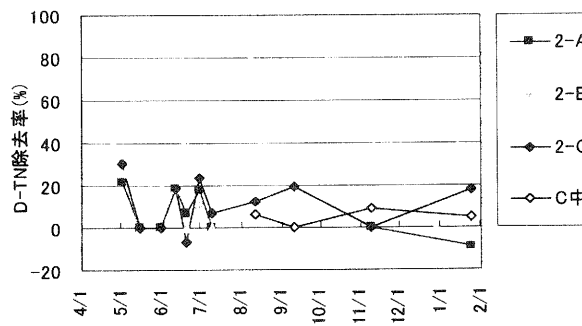


図27 D-TN除去率変化

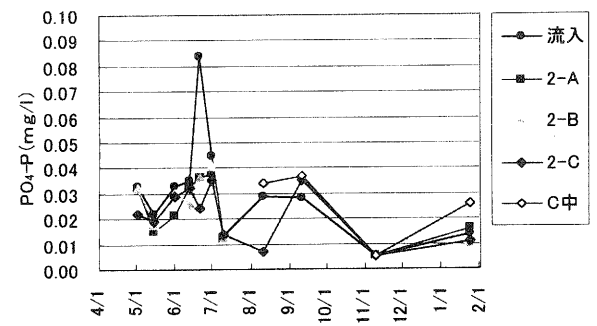


図30 PO<sub>4</sub>-P濃度変化

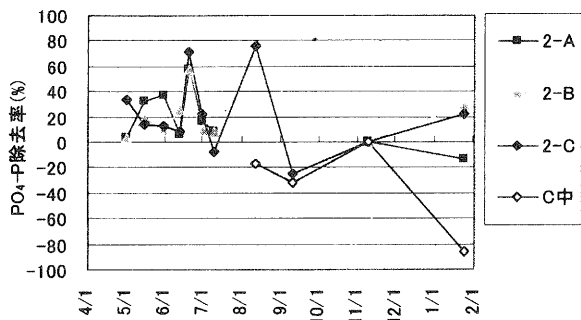


図31 PO<sub>4</sub>-P除去率変化

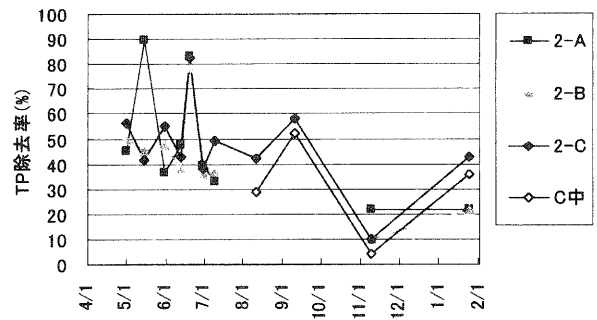


図35 TP除去率変化

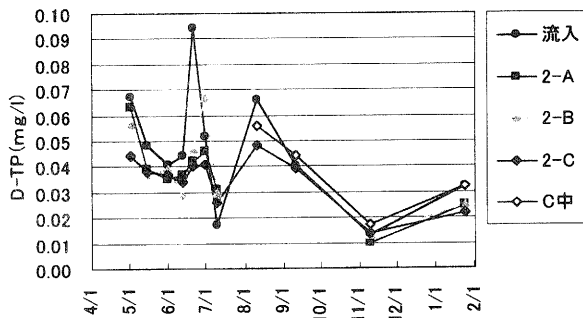


図32 D-TP濃度変化

### 3.1.8 TOC (全有機炭素) について

各水路ともTOCの除去率は平均値で-0.8 ~ 9.1 %の値を示しており、明確な除去効果は確認できなかった。

図36 TOC濃度変化

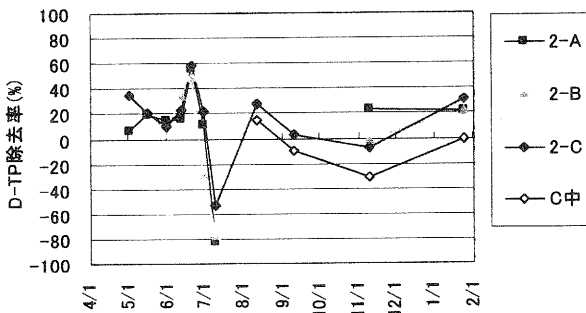
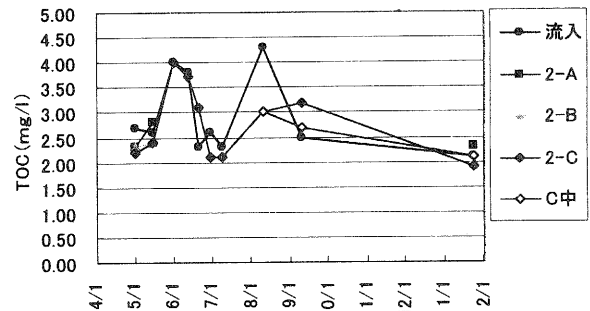


図33 D-TP除去率変化

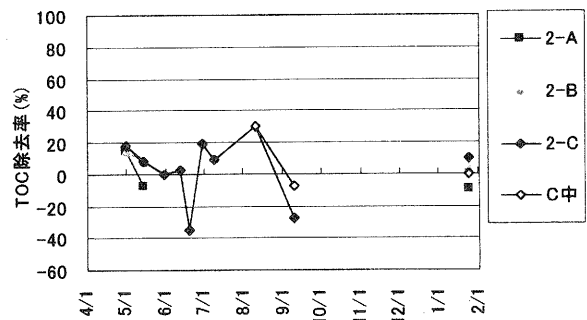


図37 TOC除去率変化

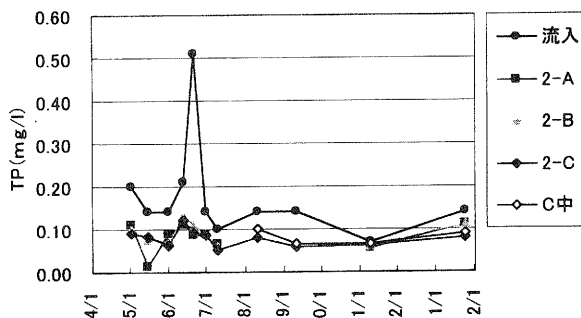


図34 TP濃度変化

### 3.1.9 大腸菌群について

2-C水路の中間地点から出口における大腸菌群の除去率は平均値で39%、最高値で94.1%、最低値で0%の値を示し、その除去効果と抑制効果については、示したものの浮遊型二酸化チタン光触媒の表面には設置後1ヶ月以内(7/12)には図40のように表面に藻類の発生があった。ただし、その付着具合については、粒子ごとの違いが確認できた。1月の実験終了時には

図 41 のように水に浸る部分には茶色く枯れたようになっており、水から露出している部分はチタンの表面が現れていた。

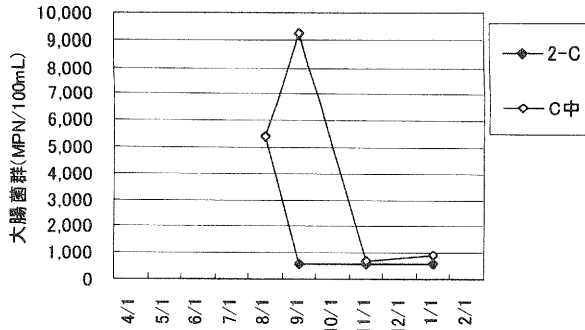


図 38 大腸菌群濃度変化

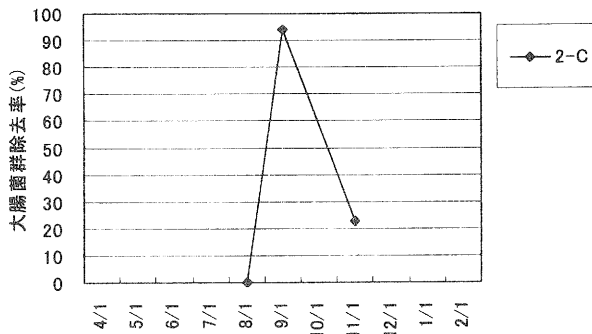


図 39 大腸菌群除去率変化

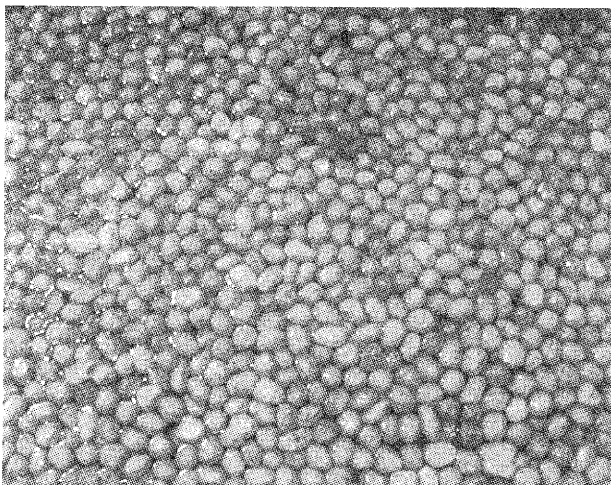


図 40 浮遊型二酸化チタン光触媒の表面状態 (7/12)

### 3.2 底質

底質分析の結果を表 5 に示す。各水路とも設置当初 (5/15) には、2-B 水路で若干、各測定値が高いものの明確な違いは確認できない。その後、2-C 水路

については、夏期 (8/24) と冬期 (1/24) には T P (全リン) 以外は高い値を示した。これは藻類の発生と関係があるものと考えられる。

表 5 底質分析結果

分析項目	2-A	2-B	2-C
<b>5/15</b> 強熱減量 (%)	7.3	13.0	10.5
COD (mg/g)	26.8	55.8	44.6
TN (mg/Kg)	1500	3400	2700
TP (mg/Kg)	750	1400	1200
<b>8/24</b> 強熱減量 (%)	15.2	10.5	19.2
COD (mg/g)	50.2	69.2	78.7
TN (mg/Kg)	4700	4300	5800
TP (mg/Kg)	2300	1800	1700
<b>1/24</b> 強熱減量 (%)	13.5	15.3	19.3
COD (mg/g)	45.0	52.0	85.0
TN (mg/Kg)	4000	4300	6300
TP (mg/Kg)	1000	840	560



図 41 浮遊型二酸化チタン光触媒 (実験終了)

## 4 考察

### 4.1 多孔質粒状陶器について

ここでは大戸川堆積土を使った大戸川焼赤玉と従来の園芸用焼赤玉との比較をおこなったが、6/18 の浮遊型二酸化チタン光触媒設置までの 4 回の水質測定は、2-A と 2-C は同一条件であることからみて、浄化性能に差を示すもの数点があったが、全体的に明確な優位性を示すものではなかった。しかし、ここで使った焼赤玉形状の多孔質粒状陶器における形状および配置条件においては、SS および粒子態 P (リン) の浄化については、実験当初および流入水が懸濁状態の時には高い接触・濾過効果を示した。しかし、時間経過または季節変化とともに SS 除去効果については、目詰まりのためか低下傾向を示している。

### 4.2 脱リン表面コートについて

2-C 水路の中間測定、 $PO_4-P$  の濃度および除去

率変化より、前半部分接触除去されたSSおよび粒子態P（リン）の分解によって、 $PO_4-P$ の溶出が実験途中より起こっているが予想される。しかし、各水路出口の $PO_4-P$ の濃度から後半の鉄系脱リン表面コート部分の除去効果が確認できた。

#### 4.3 浮遊型二酸化チタン光触媒について

ここでは浮遊型二酸化チタン光触媒の効果を向上させるため、その設置部分の遮光を取り除いたが、今回の条件下では、十分な有機物の分解や菌類に対する効果は確認できなかった。

しかしながら、その表面における藻類の発生状況や底質分析結果、流出水中の窒素成分の濃度変化などから、藻類の発生による窒素成分の底泥への固定化が行われた。さらにここでは浮遊型二酸化チタン光触媒の表面において、ある程度の藻類の酸化分解が起こり、その藻類の栄養素となり繁殖が促進され、ある程度の厚みになると、その剥離・凝集・沈降によって堆積（固定化）する機構が行われたのではないかと推察される。

## 5 まとめ

以上のことから、ここで検討した3種類の資材の組合せによって高い浄化効果は確認できたものと考えられる。

しかしながら、野外の自然環境における実験では、年間を通して、水質や気温の変化、生態系との相互関係の影響があるため、やはり数年かけて効果を評価する必要性が伺えた。その他、浄化資材の適正な充填量や設置条件、サンプリングの方法や場所などについても結果に大きな影響を及ぼすものと考えられる。

また、今後の更なる課題・問題点としては、接触・濾過効果が低下した多孔質粒状陶器の再利用化やその使用期限の高寿命化・高機能化、浮遊型二酸化チタン光触媒の酸化浄化機能の高効率化（殺菌）と硝化機構の利用（藻類との関連）の可能性など挙げられる。

## 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）
- ・前川昭ら、多孔質セラミックスの環境浄化利用への実証化研究、滋賀県工業技術総合センター研究報告、p 117-122（2000）

- ・中島孝ら、多孔質陶器による水質浄化資材の研究（第2報）、滋賀県工業技術総合センター研究報告、p 74-86（2000）

# 技術開発報告



# 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\*・坂山 邦彦\*・岡田 俊樹\*  
Akira Maegawa, Kunihiko Sakayama, 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接触酸化材として有効であることを示した。そこで本年度は春期の田植え時期の濁水への多孔質セラミックスの接触酸化材として有効性と県内企業との共同研究で開発した炭素系水質浄化材料の有効性を検討した。その結果、今回使用した多孔質セラミックスと炭素系水質浄化材料は、粒子状の汚濁物質の除去に効果があることや接触酸化能力が確認でき、春期の田植え時期の濁水などの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、昨年度<sup>1)</sup>に引き続き多孔質セラミックスを実際の水路で使用した実証化実験でその機能を検討した。また、有機性廃棄物を有効利用した炭素系水質浄化材料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 水質浄化資材

今回用いた多孔質セラミックスは、前報<sup>2)</sup>に示した方法を用いて作製したものをを用いた。また、炭素系水質浄化材料は、大木工藝(株)と共同で開発した方法で有機性廃棄物から作製した活性炭とゼオライトなどから作製したもの(9月中旬までは焼成した円盤状、それ以降は加圧成形したブロック状のもの)を用いた。フローティングプランターは滋賀県東北部工業技術センターが作製したものを用い、10cm程度のミントを植生した。

### 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。区切った一方のA水路に水質浄化材

料として約 $2.3\text{m}^3$ 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、その底部からダイアフロムポンプを用いて、常時曝気した。またその下流側にフローティングプランターを設置した。またB水路に約 $2\text{m}^3$ (9月中旬以降は $7.5\text{m}^3$ )の炭素系水質浄化材料をプラスチック製コンテナに入れ、水路に設置した。

### 2.3 実験期間

平成13年4月下旬に設置し、平成13年5月1日から平成14年1月24日までに11回の採水を行った。また期間中3回、底質と付着物を、さらに期間中にフローティングプランターに植生したミントも採取した。

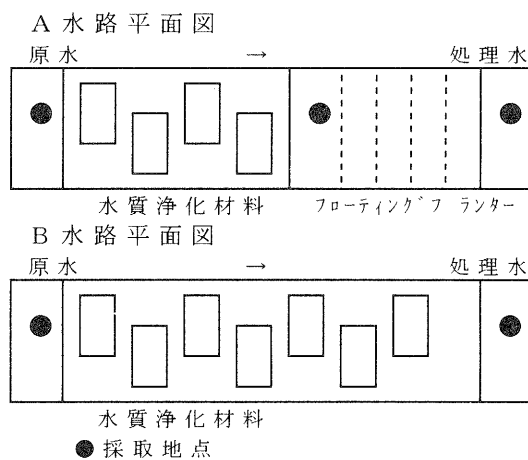


図1 施設構造図

### 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)、 $\text{NH}_4\text{-N}$ 、 $\text{NO}_2\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、T-N(全窒素)、D-TN(溶存態全窒素)、 $\text{PO}_4\text{-P}$ 、T-P(全リン)、D-TP(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、

\*機能材料担当

入り口を原水、出口を処理水とした。また、A水路のフローティングプランターの効果を見るために、フローティングプランターの前でも、採水した。

### 2.4.2 底質

#### (1)測定項目

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 付着物

#### (1)測定項目

強熱減量、COD、T-N、T-P

#### (2)採取場所

図1の各水路の水質浄化材料をかるく洗って、表面で採取した。

### 2.4.4 フローティングプランターのミントの分析

#### (1)測定項目

重量、T-C、T-N、T-P

#### (2)採取場所

図1のA水路のフローティングプランターのミントを基部と根部を採取した。

## 3 水質の調査結果

### A水路

#### 3.1 pH

A水路の流入水のpHは6.8~7.3(平均7.1)で推移した。流出水のpHは7.1~7.5(平均7.2)で推移した。

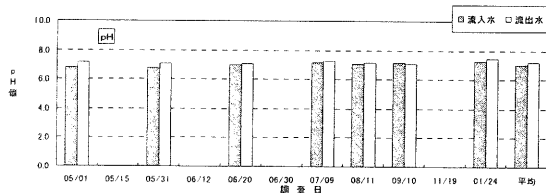


図2. A水路の水質のpH変化

#### 3.2 DO

A水路の流入水のDOは5.3mg/L~11.4mg/L(平均7.6mg/L)で推移し、流出水のDOは3.6mg/L~11.7mg/L(平均7.1mg/L)で推移した。変化率は-24.3%~32.1%(平均7.6%)であった。

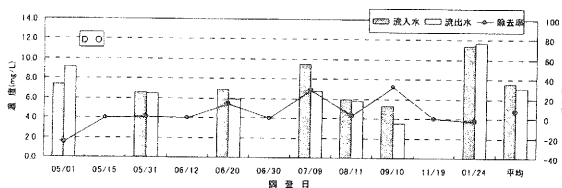


図3. A水路の水質のDO変化

#### 3.3 SS

A水路の流入水のSSは7.0mg/L~110.0mg/L(平均35.7mg/L)で推移し、流出水のSSは0.7mg/L~9.7mg/L(平均4.4mg/L)で推移した。除去率は57.1%~99.4%(平均81.6%)であった。

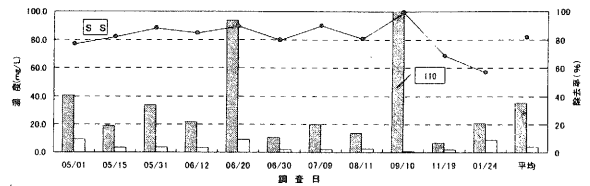


図4. A水路の水質のSS変化

#### 3.4 COD

A水路の流入水のCODは3.0mg/L~8.7mg/L(平均5.9mg/L)で推移し、流出水のCODは2.5mg/L~6.7mg/L(平均4.7mg/L)で推移した。除去率は1.5%~37.9%(平均19.7%)であった。

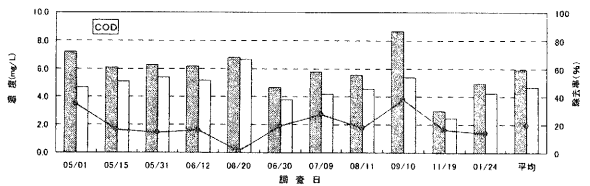


図5. A水路の水質のCOD変化

#### 3.5 D-COD

A水路の流入水のD-CODは2.6mg/L~5.8mg/L(平均4.3mg/L)で推移し、流出水のD-CODは2.0mg/L~5.8mg/L(平均4.3mg/L)で推移した。除去率は-6.1.3%~24.1%(平均-1.9%)であった。

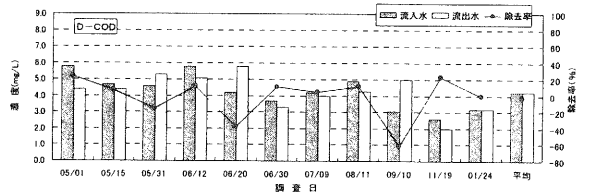


図6. A水路の水質のD-COD変化

#### 3.6 BOD

A水路の流入水のBODは1.7mg/L~4.6mg/L(平均3.0mg/L)で推移し、流出水のBODは1.4mg/L~2.2mg/L(平均1.8mg/L)で推移した。除去率は17.6%~52.2%(平均36.2%)であった。

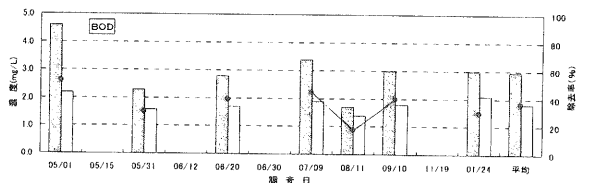


図7. A水路の水質のBOD変化

#### 3.7 T-Fe

A水路の流入水のT-Feは1.0mg/L~4.3mg/L(平均2.0mg/L)で推移し、流出水のT-Feは0.2mg/L~0.9mg/L(平均0.5mg/L)で推移した。除去率は39.1%~95.1%(平均62.9%)であった。

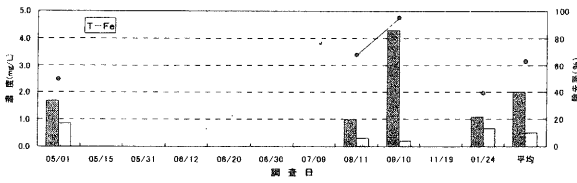


図 8. A 水路の水質の T-Fe 変化

### 3.8 NH<sub>4</sub>-N

A 水路の流入水の NH<sub>4</sub>-N は 0.11mg/L ~ 0.54mg/L (平均 0.23mg/L) で推移し、流出水の NH<sub>4</sub>-N は 0.01mg/L ~ 0.21mg/L (平均 0.09mg/L) で推移した。除去率は 7.1% ~ 94.7% (平均 57.6%) であった。

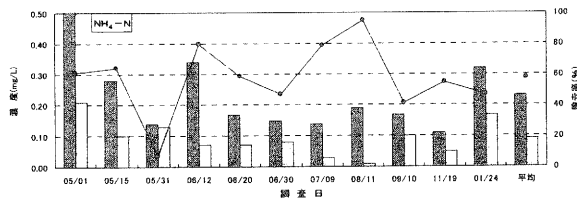


図 9. A 水路の水質の NH<sub>4</sub>-N 変化

### 3.9 NO<sub>2</sub>-N

A 水路の流入水の NO<sub>2</sub>-N は 0.02mg/L ~ 0.11mg/L (平均 0.05mg/L) で推移し、流出水の NO<sub>2</sub>-N は 0.01mg/L ~ 0.08mg/L (平均 0.02mg/L) で推移した。除去率は 0% ~ 80% (平均 53.9%) であった。

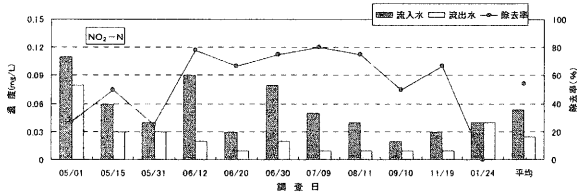


図 10. A 水路の水質の NO<sub>2</sub>-N 変化

### 3.10 NO<sub>3</sub>-N

A 水路の流入水の NO<sub>3</sub>-N は 0.49mg/L ~ 1.60mg/L (平均 0.86mg/L) で推移し、流出水の NO<sub>3</sub>-N は 0.40mg/L ~ 1.70mg/L (平均 0.76mg/L) で推移した。除去率は -49.0% ~ 43.7% (平均 9.6%) であった。

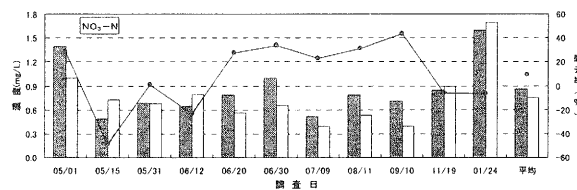


図 11. A 水路の水質の NO<sub>3</sub>-N 変化

### 3.11 T-N

A 水路の流入水の T-N は 1.1mg/L ~ 2.5mg/L (平均 1.7mg/L) で推移し、流出水の T-N は 0.9mg/L ~ 2.7mg/L (平均 1.4mg/L) で推移した。除去率は -8.0% ~ 32.0% (平均 15.7%) であった。

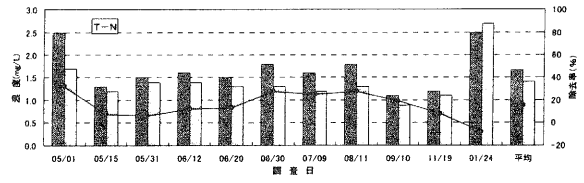


図 12. A 水路の水質の T-N 変化

### 3.12 D-TN

A 水路の流入水の D-TN は 1.0mg/L ~ 2.4mg/L (平均 1.5mg/L) で推移し、流出水の D-TN は 0.8mg/L ~ 2.5mg/L (平均 1.3mg/L) で推移した。除去率は -8.7% ~ 33.3% (平均 17.1%) であった。

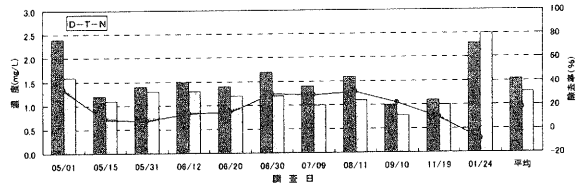


図 13. A 水路の水質の D-TN 変化

### 3.13 T-P

A 水路の流入水の T-P は 0.062mg/L ~ 0.340mg/L (平均 0.166mg/L) で推移し、流出水の T-P は 0.039mg/L ~ 0.240mg/L (平均 0.090mg/L) で推移した。除去率は 17.7% ~ 66.7% (平均 45.9%) であった。

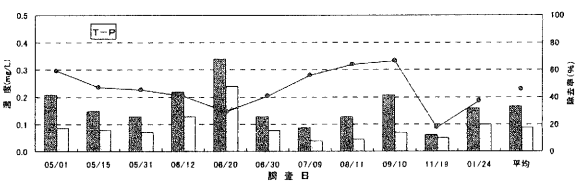


図 14. A 水路の水質の T-P 変化

### 3.14 D-TP

A 水路の流入水の D-TP は 0.013mg/L ~ 0.100mg/L (平均 0.048mg/L) で推移し、流出水の D-TP は 0.019mg/L ~ 0.150mg/L (平均 0.043mg/L) で推移した。除去率は -50.0% ~ 54.1% (平均 6.3%) であった。

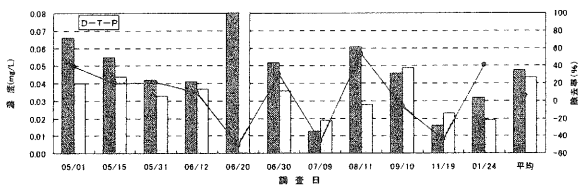


図 15. A 水路の水質の D-TP 変化

### 3.15 PO<sub>4</sub>-P

A 水路の流入水の PO<sub>4</sub>-P は 0.005mg/L ~ 0.089mg/L (平均 0.033mg/L) で推移し、流出水の PO<sub>4</sub>-P は 0.007mg/L ~ 0.150mg/L (平均 0.033mg/L) で推移した。除去率は -200% ~ 82.5% (平均 -5.6%) であった。

であった。

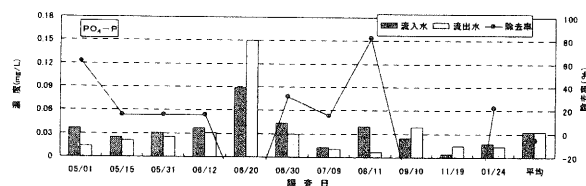


図 16. A 水路の水質の  $PO_4-P$  変化

### B 水路

B 水路は 9 月 10 日の採水後、接触材を炭素系水質浄化材料に入れ替えた。

### 3.16 pH

B 水路の流入水の pH は 6.8~7.3 (平均 7.1) で推移した。流出水の pH は 7.3~9.1 (平均 7.7) で推移した。

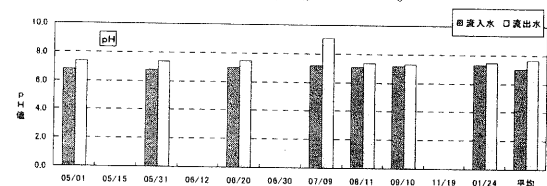


図 17. B 水路の水質の pH 変化

### 3.17 DO

B 水路の流入水の DO は 5.3mg/L~11.4mg/L (平均 7.6mg/L) で推移し、流出水の DO は 5.4mg/L~12.9mg/L (平均 9.1mg/L) で推移した。変化率は -38.3%~-1.9% (平均 -20.1%) であった。

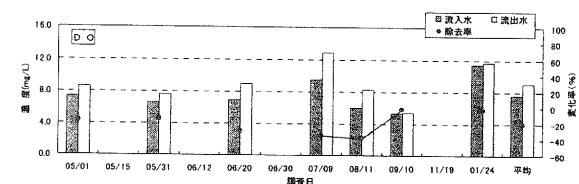


図 18. B 水路の水質の DO 変化

### 3.18 SS

B 水路の流入水の SS は 7.0mg/L~110.0mg/L (平均 35.7mg/L) で推移し、流出水の SS は 2.7mg/L~9.0mg/L (平均 5.6mg/L) で推移した。除去率は 52.1%~97.5% (平均 74.5%) であった。

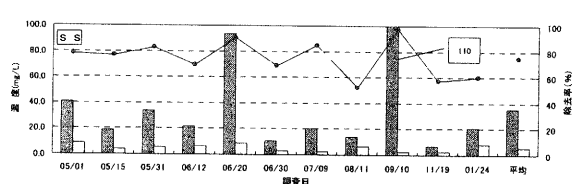


図 19. B 水路の水質の SS 変化

### 3.19 COD

B 水路の流入水の COD は 3.0mg/L~8.7mg/L (平均 5.9mg/L) で推移し、流出水の COD は 2.5mg/L~6.7mg/L (平均 4.7mg/L) で推移した。除去率は 1.5%~37.9%

(平均 19.7%) であった。

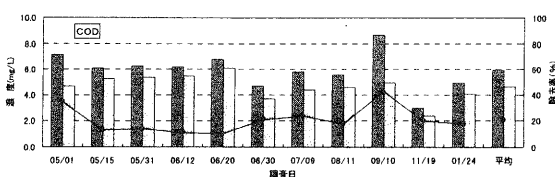


図 20. B 水路の水質の COD 変化

### 3.20 D-COD

B 水路の流入水の D-COD は 2.6mg/L~5.8mg/L (平均 4.3mg/L) で推移し、流出水の D-COD は 2.0mg/L~5.8mg/L (平均 4.3mg/L) で推移した。除去率は -6.1.3%~24.1% (平均 -1.9%) であった。

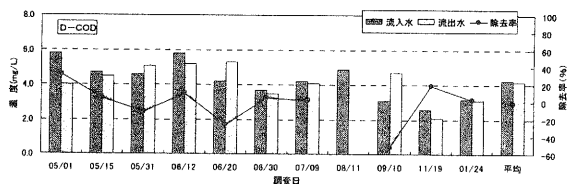


図 21. B 水路の水質の D-COD 変化

### 3.21 BOD

B 水路の流入水の BOD は 1.7mg/L~4.6mg/L (平均 3.0mg/L) で推移し、流出水の BOD は 1.3mg/L~2.3mg/L (平均 1.9mg/L) で推移した。除去率は 23.5%~50.0% (平均 35.2%) であった。

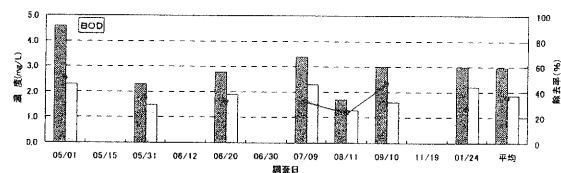


図 22. B 水路の水質の BOD 変化

### 3.22 T-Fe

B 水路の流入水の T-Fe は 1.0mg/L~4.3mg/L (平均 2.0mg/L) で推移し、流出水の T-Fe は 0.3mg/L~0.7mg/L (平均 0.5mg/L) で推移した。除去率は 40.0%~92.6% (平均 62.8%) であった。

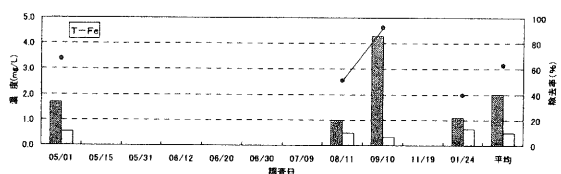


図 23. B 水路の水質の T-Fe 変化

### 3.23 NH<sub>4</sub>-N

B 水路の流入水の NH<sub>4</sub>-N は 0.11mg/L~0.54mg/L (平均 0.23mg/L) で推移し、流出水の NH<sub>4</sub>-N は 0.04mg/L~0.19mg/L (平均 0.09mg/L) で推移した。除去率は -35.7%~88.9% (平均 52.9%) であった。

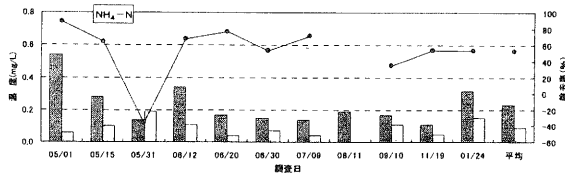


図 24. B 水路の水質のNH<sub>4</sub>-N 変化

### 3.24 NO<sub>2</sub>-N

B 水路の流入水の NO<sub>2</sub>-N は 0.02mg/L ~ 0.11mg/L (平均 0.05mg/L) で推移し、流出水の NO<sub>2</sub>-N は 0.01mg/L ~ 0.05mg/L (平均 0.02mg/L) で推移した。除去率は 0% ~ 87.5% (平均 56.6%) であった。

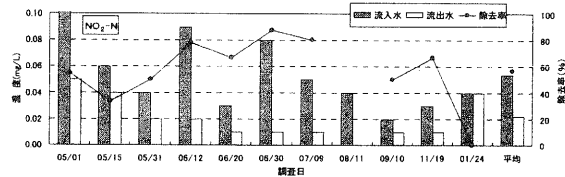


図 25. B 水路の水質のNO<sub>2</sub>-N 変化

### 3.25 NO<sub>3</sub>-N

B 水路の流入水の NO<sub>3</sub>-N は 0.49mg/L ~ 1.60mg/L (平均 0.86mg/L) で推移し、流出水の NO<sub>3</sub>-N は 0.40mg/L ~ 1.70mg/L (平均 0.78mg/L) で推移した。除去率は -36.7% ~ 45.0% (平均 7.0%) であった。

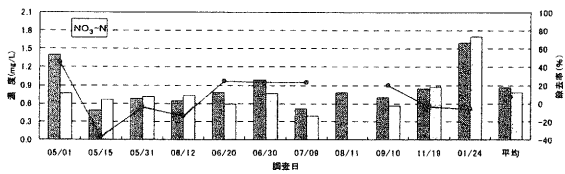


図 26. B 水路の水質のNO<sub>3</sub>-N 変化

### 3.26 T-N

B 水路の流入水の T-N は 1.1mg/L ~ 2.5mg/L (平均 1.7mg/L) で推移し、流出水の T-N は 1.0mg/L ~ 2.3mg/L (平均 1.4mg/L) で推移した。除去率は 0% ~ 48.0% (平均 16.5%) であった。

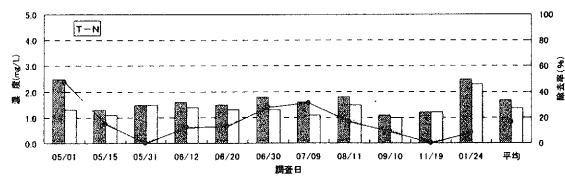


図 27. B 水路の水質のT-N 変化

### 3.27 D-TN

B 水路の流入水の D-TN は 1.0mg/L ~ 2.4mg/L (平均 1.5mg/L) で推移し、流出水の D-TN は 1.0mg/L ~ 2.2mg/L (平均 1.3mg/L) で推移した。除去率は 0% ~ 50.0% (平均 17.0%) であった。

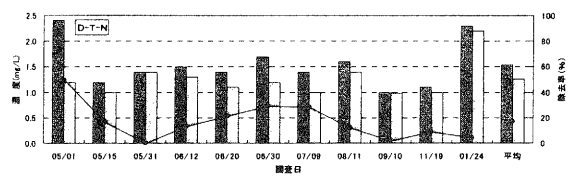


図 28. B 水路の水質のD-TN 変化

### 3.28 T-P

B 水路の流入水の T-P は 0.062mg/L ~ 0.340mg/L (平均 0.166mg/L) で推移し、流出水の T-P は 0.042mg/L ~ 0.210mg/L (平均 0.093mg/L) で推移した。除去率は 17.7% ~ 61.9% (平均 43.2%) であった。

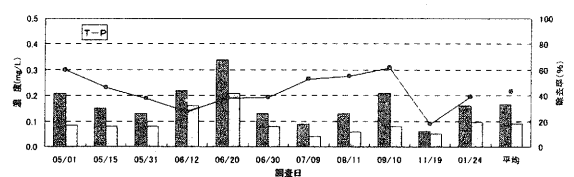


図 29. B 水路の水質のT-P 変化

### 3.29 D-TP

B 水路の流入水の D-TP は 0.013mg/L ~ 0.100mg/L (平均 0.048mg/L) で推移し、流出水の D-TP は 0.019mg/L ~ 0.140mg/L (平均 0.045mg/L) で推移した。除去率は -61.5% ~ 42.6% (平均 1.5%) であった。

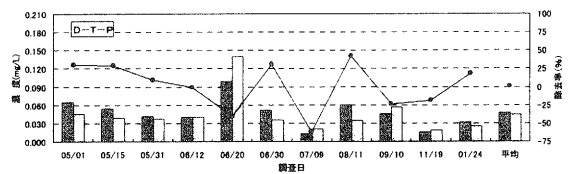


図 30. B 水路の水質のD-TP 変化

### 3.30 PO<sub>4</sub>-P

1-B 水路の流入水の PO<sub>4</sub>-P は 0.005mg/L ~ 0.089mg/L (平均 0.033mg/L) で推移し、流出水の PO<sub>4</sub>-P は 0.012mg/L ~ 0.120mg/L (平均 0.032mg/L) で推移した。除去率は -140% ~ 59.5% (平均 -7.8%) であった。

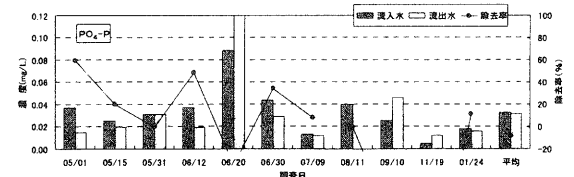


図 31. B 水路の水質のPO<sub>4</sub>-P 変化

### 3.31 フローティングプランター前後の水質の変化

フローティングプランター (FP) の平均除去率を表 1 に示す。

表 1. F P の平均除去率

項目	平均除去率 (%)
SS	20.0
COD	8.8
D-COD	4.5
BOD	-17.0
T-Fe	-8.3
NH <sub>4</sub> -N	-23.0
NO <sub>2</sub> -N	4.2
NO <sub>3</sub> -N	12.1
D-TN	3.1
T-N	-2.3
PO <sub>4</sub> -P	9.6
D-TP	4.2
T-P	14.4

### 3.32 試料の外観

これらの材料表面は、泥で覆われていたが、かるく洗った表面は、薄い生物膜様のものでも覆われていた。

また、多孔質セラミックスは設置期間を通じて、形状などに変化がなかったが、炭素系水質浄化材料は、後期投入した加圧成形したブロック材料の一部が、実験終了時に崩壊していた。

## 4. 考察

A水路に設置された多孔質セラミックスおよび、フローティングプランターについて以下に示す浄化特性が確認された。

### 4.1 多孔質セラミックス

#### 4.1.1 SS

平均すると流入水質、35.7mg/lから流出水質4.4mg/lと81.6%の除去性能が見られた。

SSの除去方法としては、沈降、凝集、ろ過、スクリーニング等がある。多孔質セラミックスの場合は、SSが衝突と沈降することで分離除去されたものと推察される。

#### 4.1.2 COD

CODについては、平均で流入水質5.9mg/lから流出水質4.7mg/lと19.7%の除去性能が見られた。

#### 4.1.3 T-P

平均すると流入水質、0.166mg/lから流出水質0.090mg/lと45.9%の除去性能が見られた。

### 4.2 フローティングプランター

#### 4.2.1 NO<sub>3</sub>-N

NO<sub>3</sub>-Nについては、平均で流入水質1.01mg/lから流出水質0.885mg/lと12.6%の除去性能が見られた。

#### 4.2.2 PO<sub>4</sub>-P

PO<sub>4</sub>-Pについては、平均で流入水質0.0238mg/lから流出水質0.0188mg/lと21.0%の除去性能が見られた。

これらは、フローティングプランターに植栽されたミントによるものと推察さ

れる。

### 4.3 炭素系水質浄化材料

#### 4.3.1 SS

平均すると流入水質、35.7mg/lから流出水質5.6mg/lと74.5%の除去性能が見られた。

これは、多孔質セラミックスと同様な効果と推察される。

#### 4.3.2 COD

CODについては、平均で流入水質5.9mg/lから流出水質4.7mg/lと19.7%の除去性能が見られた。

これも、多孔質セラミックスと同様な効果と推察される。

#### 4.3.3 T-P

平均すると流入水質、0.166mg/lから流出水質0.093mg/lと43.2%の除去性能が見られた。

これも、多孔質セラミックスと同様な効果と推察される。

### 4.3.4 炭素系水質浄化材料の違いによる除去率の違い

9月中旬に入れ替えた炭素系水質浄化材料の違い（入れ替え前を前期材料と、入れ替え後を後期材料と略す）による除去率の違いを表2に示した。

表 2. 炭素系水質浄化材料の違いによる除去率の違い

	除去率 (%)		
	平均	前期材料	後期材料
SS	74.5	78.0	60.0
COD	20.7	21.1	19.0
D-COD	-1.3	-4.4	3.1
BOD	35.2	36.6	26.7
T-Fe	62.8	70.4	40.0
NH <sub>4</sub> -N	52.9	52.7	53.8
NO <sub>2</sub> -N	56.6	62.5	33.3
NO <sub>3</sub> -N	7.0	10.0	-4.9
D-TN	17.0	19.3	6.7
T-N	16.5	19.3	4.0
PO <sub>4</sub> -P	-7.8	6.4	-64.4
D-TP	1.5	1.9	0.0
T-P	43.2	46.4	28.6

この表から、入れ換えた炭素系水質浄化材料の差は、D-COD、NO<sub>2</sub>-N、PO<sub>4</sub>-Pにおいて大きな差が見られたがその他の項目についてはあまり差が見られなかった。

### 4.4 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、底質の濃度とともに表3、4に示した。

表 3. A水路の底質とSS中の各成分

	底質			SS
	5/15	8/24	1/24	
COD	1.8	33.8	59.0	165
T-N	0.18	3.1	7.2	29.8
T-P	0.17	1.5	1.4	2.91

表 4. B水路の底質とSS中の各成分

	底質			SS
	5/15	8/24	1/24	
COD	4.5	33.4	12.0	165
T-N	0.43	2.9	3.1	29.8
T-P	0.26	1.3	0.24	2.91

単位：mg/l

これらの表から両水路に堆積した底質中の各汚濁物質の濃度が、流入水に含まれていたSS中の汚濁物質の濃度より1桁から2桁程度低くなっていることが分かった。このことは、この水路中で、流入水のSSに含まれていた各汚濁物質が分解されたものと考えられる。

#### 4.5 付着物の調査結果

水路の水質浄化材料の分析結果を表5、6に示す。また、この水路の接触酸化材に付着する付着物は、流入水中のSSの沈降物と考えられるので、流入水のSS中の各汚濁物質の濃度を計算し、付着物の濃度とともに表5、6に示した。

表 5. A水路の付着物とSS中の各成分

	付着物		SS中
	8/24	1/24	
COD	26	1.0	165
T-N	3.5	0.05	29.8
T-P	2.3	0.03	2.91

表 6. B水路の付着物とSS中の各成分

	付着物		SS中
	8/24	1/24	
COD	26	4.4	165
T-N	4.5	2.3	29.8
T-P	2.5	0.13	2.91

これらの表から水質浄化材料に付着した付着物の各汚濁物質の濃度は、A水路では冬季が夏季のみに比べて低かったが、B水路ではあまり差が無く、底質の各汚濁物質ともほぼ同程度である。

#### 4.6 ミントの調査結果

A水路のフローティングプランターに植生しているミントの分析結果を表7に示す。

表 7. ミントの分析結果

	茎部	根部
T-N (mg/kg)	20,600	26,000
T-P (mg/kg)	1,600	3,100
T-C (%)	42.5	31.0
全重量 (Kg)	8.5	1.2

この表から、ミントに窒素やリンが吸収されているのが分かるが、窒素の場合は、水中や空気中からの吸収が考えられるが、リンの場合は水中からだけの吸収と考えられ、フローティングプランターでのミントの成長により水中から取り込まれたと考えられる。

#### 5 まとめ

多孔質セラミックスと炭素系水質浄化材料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
- 粒子状物質の水質浄化材料での、粒子状物質の比率と除去率を表8に示す。

表 8. 粒子状物質の比率と除去率

	粒子状 比率 (%)	平均除去率 (%)	
		A水路	B水路
COD	27.1	19.7	20.7
T-N	11.8	15.7	16.5
T-P	71.1	45.9	43.2

この表から多孔質セラミックスと炭素系水質浄化材料とも、汚濁物質のうち、粒子状物質の比率が高いほど除去率が高く、両水質浄化材料とも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～2桁程度低いことやBODの除去効果が確認されていることから、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。

また、フローティングプランターによるミントの植生により、水質中のPO<sub>4</sub>-Pに除去効果がみられ、ミントの成長により、水中のリンが取り込まれたと考えられる。このことより、今回のように深さのある水路でもフローティングプランターの植物により、接触酸化後の水質中の窒素やリンが吸収され、全体の除去効果も高くなったと考えられる。

炭素系水質浄化材料の場合、含まれる活性炭による溶解性の有機物(D-COD)等の水質浄化効果が期待されるが、今回の水路実験ではD-CODの除去効果はほとんど見られなかった。これは、今回使用した有機性廃棄物を原料とした活性炭には、市販の活性炭などが持つ生物学的、物理・化学的に処理できない溶解性の有機物の除去機能が、付与できなかったものと考えられる。

また、実験の後期に投入した加圧成形したブロック状の炭素系水質浄化材料の一部は、水路での使用により一部が崩壊しており、強度的な問題があることが分

かった。

このため、炭素系水質浄化材料については、有機性廃棄物から製造される活性炭の機能強化や成型方法の改良などの課題があり、今後改良が必要であることが分かった。

## 6 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。

## 7 参考文献

- 1) 前川昭他：滋賀県工業技術センター研究報告，14,117（2000）
- 2) 前川昭他：滋賀県工業技術センター研究報告，10,49（1996）



# 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(第2報)

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(信楽CGシステム)」の開発を行なった。今回の研究では、このシステムをラピッドプロトタイピング装置(RP装置)と組み合わせることで、陶磁器の生産用の石膏型の作成を容易に行えるように機能を拡張し、生産プロセスの支援を行うことを目的にしている。

今年度は、ケース型をRP装置で直接出力するための機能設計および、信楽CGシステムへの組み込み仕様検討を行うとともに、RP装置によりケース型を試作し、その評価を行った。RP装置によるケース型の作成は効率化や短縮化という観点で見れば十分効果はみとめられる。しかしコスト的な観点から見ると、単純な形状の場合では逆にコストアップとなる可能性もあり、その適用する製品を十分検討する必要がある。

## 1 まえがき

平成9年度から11年度にかけて、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(信楽CGシステム)」の開発を行なった。このシステムは、CGシミュレーションや図面出力により陶磁器製品のデザイン開発プロセスを支援するシステムであった。

今回の研究では、このシステムをラピッドプロトタイピング装置(RP装置)と組み合わせることで、陶磁器の生産用の石膏型の作成を容易に行えるように機能を拡張し、開発プロセスだけにとどまらず生産プロセスも含めた支援を行うことを目的にしている。

今年度は、ケース型をRP装置で直接出力するための機能設計および、信楽CGシステムへの組み込み仕様検討を行うとともに、RP装置によりケース型を試作し、その評価を行った。

## 2 型について

### 2.1 成形方法の選択

陶磁器用の石膏型は、成形方法によって以下の6種類に大別できる。

型起こし、泥しょう鑄込、圧力鑄込、機械ろくろ成形、ローラーマシーン成形、プレス成形用の6種類である。

この研究では、信楽陶器産地で植木鉢・傘立・庭園陶器などの製品に多く利用されている、機械ろくろ成形を対象をしぼって進めることにした。(ローラーマシーン成形は、機械ろくろ成形が発展した方法であり、コテがローラーに変わったもので、基本的に石膏型部分は同じと考えて差し支えない。)

### 2.2 機械ろくろ成形

機械ろくろ成形は、機械ろくろのシッタにセットされた使用型に、陶土を適量入れ、ろくろを回転させながら金属製のコテで上から押さえつけ任意の肉厚の素地を得る方法である。

この成形方法は成形品の形状により2種類の方法がある。石膏型が形状の外側になりコテで内側を成形する内ゴテ成形と、その逆の外ゴテ成形である。(図1)

ほとんどの形状は内ゴテ成形で得られるが、洋皿のように平に近い形状は、外ゴテ成形法に限る。

アンダーカットのある製品は、使用型を分割し、枠を設けて固定することによって製作できるが、コテの抜ける範囲に限定される。壺のような形状は、上部と下部に分けて成形し、後で接合するのが一般的な方法である。

\*機能材料担当

\*\*陶磁器デザイン担当

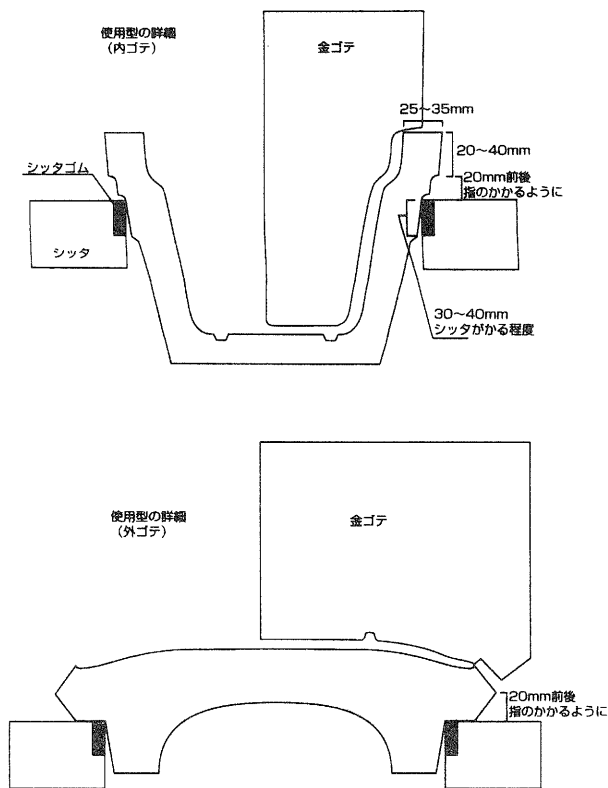


図1 内ゴテ成形と外ゴテ成形

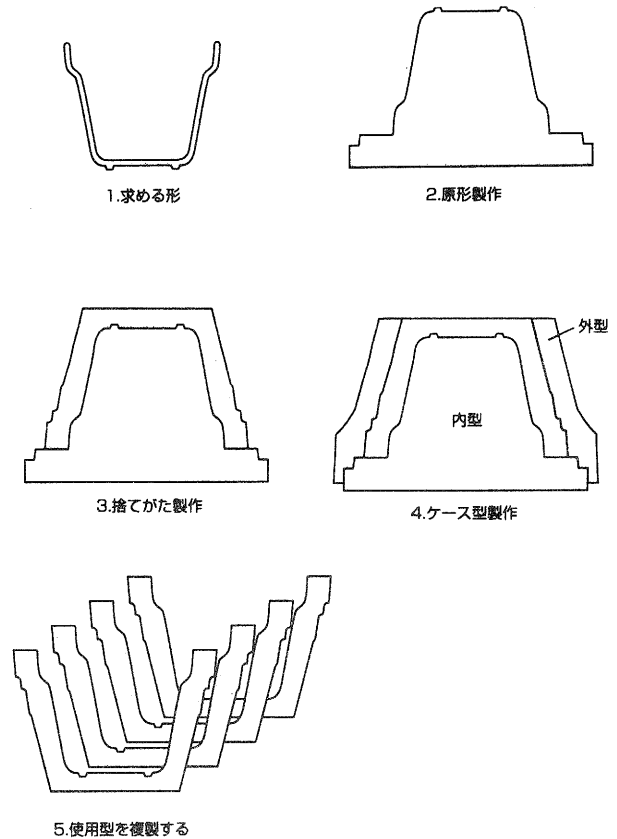


図2 型の出来るまで

### 2.3 石膏型に

機械ろくろに使う石膏型を作成する行程は以下の通りである。(図2)

- (1) 原形の作成
- (2) 捨て型の作成
- (3) ケース型の作成
- (4) 使用型の複製

## 3 機能設計

### 3.1 機能の絞り込み

今回の研究では、機械ろくろ成形の基礎となり、信楽陶器産地で、最も一般的な成形方法である、アンダーカットのない機械ろくろ用のケース型に絞って行った。

### 3.2 型の設計に必要な要素

自動的に型用のSTLファイルを生成しようとするときに、必要な寸法などを石膏型作成時の注意点と照らし合わせて考察を行った。

石膏型を製作するにあたっては、それぞれの型が抜けるように設計しなければならない。従って抜け勾配が逆になっている場合や、アンダーカットのある場合は、画面上で色や点線などで警告を出す必要がある。

使用型の厚みは、完成品の大きさによって変化するが(厚みで石膏型の強度と吸水量が変わる)、最低でも20mmは必要である。従って任意の数値を使用者が選択できるようにするのが良い。

素地を成形するには、使用型をシッタに据える必要がある。すべての型に対して専用のシッタを作成することも考えられるが、シッタにあわせて使用型を作る方が都合の良い場合もある。従って型の厚みを指定する時にシッタの寸法も指定できるようにすると良い。例えば、200mmのシッタがある場合に、使用型の厚みが25mmにした時、使用型のシッタに当たる部分が192mmになるというような微妙な場合、使用型の厚みを4mm(直径で8mm)増やして29mmにするような具合で調整すれば都合が良い。もしくは型の任意の場所の厚みを個々に指定できるようにすれば良い。

シッタから使用型の天までの高さは、取り外しが容

易になるように指のかかる場所を作る必要があるため、20mm程度必要である。(皿のように背の低いものは指のかかる部分も短くし、10mm程度にする。)

また、使用型が欠けたりしない様、鋭角が使用型に出ない様にする必要がある。

金ゴテの図面も同時に出力できるようにする。(強度に問題がなければRP装置からの出力も検討する。) CGシステムで描かれた製品図面の内側のラインが金ゴテの形状になる。コテの外側の終わり方は、口上部の最後の点から自然に5mm~20mm上横方向に伸びて、後は垂直に上方にのびればよい。反対側は中心より5mm程度長くなってから垂直に立ち上がればよい。立ち上がる距離は使用する機械ろくろによってコテの固定位置が変わるので、型の天からの任意の距離を入力できるようにするとよい。

石膏の性質上、硬化時に膨張するので、ケース型の外型に当たる輪っかは、縦に切り目を入れて割られている(でないと、使用型が外れない)。従って、輪っかは割れている必要がある。これは、円周を0.3mm程度減らした物でよい。

### 3.3 ユーザ・インターフェースの設計

ケース型の設計に必要なユーザ・インターフェースの設計を行った。(図3)

CGシステムの寸法モードボタン横に、型モードへ切り替えるためのボタンを置く。そのボタンをクリックすると、使用型の基本(デフォルトで25mmくらいの均一な厚みを持つものを用意しておく)が原形と同じ画面上に出現する。その画面上の型タブで、任意の型の厚みとシッタ径を指定できる。このタブに

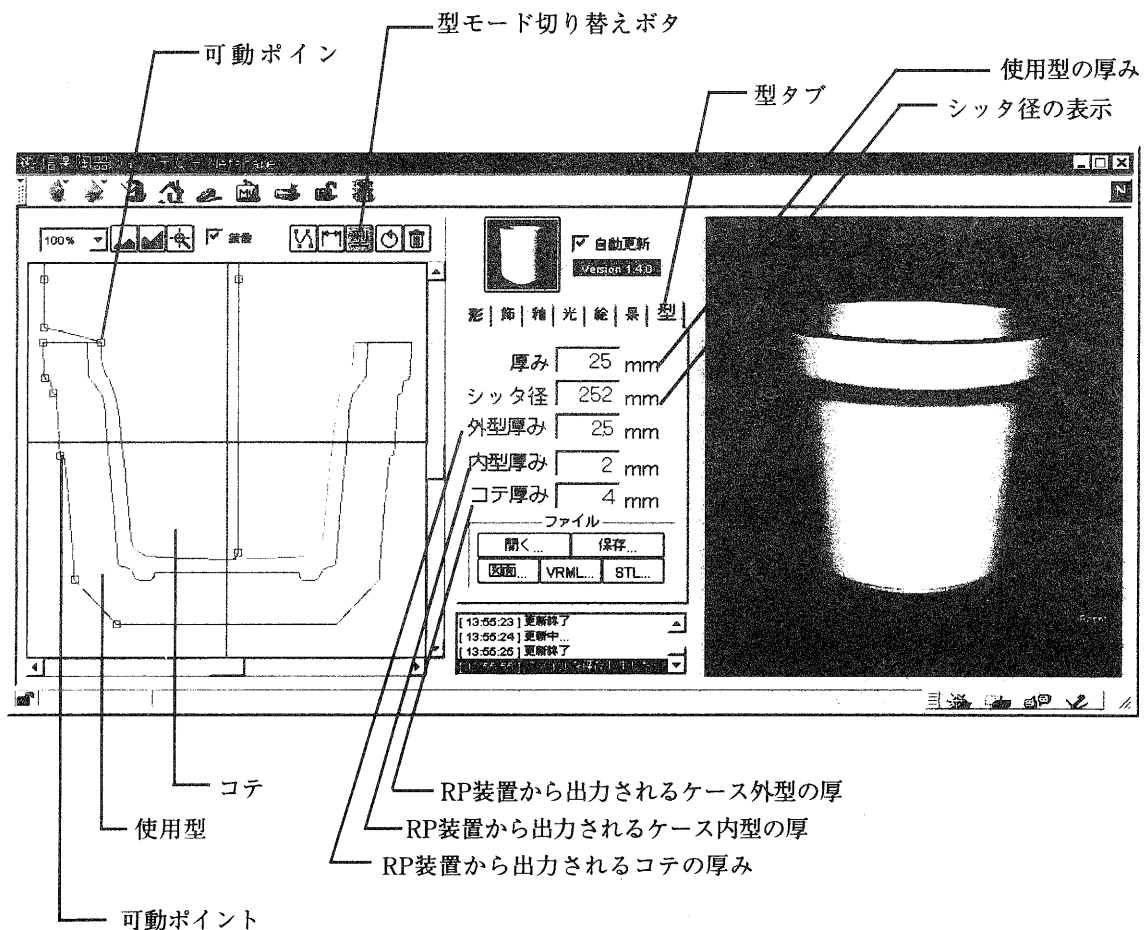


図3 ユーザ・インターフェースの設計

は、型図面ボタンがありそれを押すと型図面がPDFで得られる。ケース型の厚みは4mmあれば十分であるが、任意の数値を入力することもできる。この場合、内型外型の厚みは個別に設定できる。

コテの形状は製品図面からほぼ決定するので、高さ  
と口の上部にかかる部分の微調整をマウスで行えるようにする。

シッタ径を表示して、数値で調整できるようにする。これらが決定すれば、STLファイルボタンを押すことによって、RP装置で出力できるファイル形式へ変換される。この機能は、前年度の研究で、完成されている。

## 4 RP装置からの出力

実際にSTLファイルを作成し、RP装置からの出力を行った。(図4)

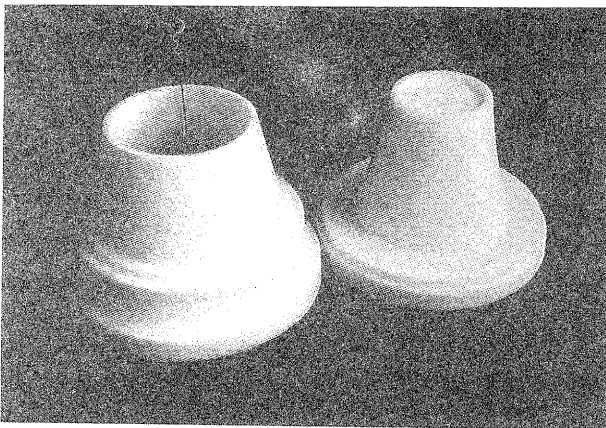


図4 RP装置で試作したケース型

外型も内型も厚みは4mmで出力した。

出力に要した時間は、両方の型で約130時間かかった。これはRP装置の性能に依存している。通常、石膏型を専門にしている業者に発注した場合、手元に製品が返ってくるまでに、1週間~10日程度かかる。(実作業は2日程度)。何もせずに自動で出力されることを考えると、省力化されたことになる。

ケース型の重量を比較してみた。今回のRP装置からの出力品は両方で850gであった。一方、同程度の大きさの石膏製ケース型の乾燥重量は約9kgあり、約1/10に軽量化されたことになる。また、直径は5cm程度小さくなった。

RP装置からの出力時間や重量、コストは、型の大き

さや厚みによって変わる。今回の出力されたもの(φ22.5×h17cm)から検討すると、型の厚みは内型で2.5mm程度、外型は2mm程度で十分実用に耐えらる。型の厚みは、樹脂の使用量と比例するので、原材料費も6割程度になる。また、出力時間も厚みに比例する。

今回は内型と外型は違った構造をもつように出力を行った。内型はハニカム状に、外型は中身のつまった無垢の状態にした。ハニカム状の場合、直角に折れ曲がる部分の接合強度が弱いので、割れが生じた(型の形状によっては割れないかも知れない)。無垢の場合は良好な結果が得られた。よって出力は、無垢のほうが無難と言える。

このケース型を利用して、使用型の作成を行った。(図5)

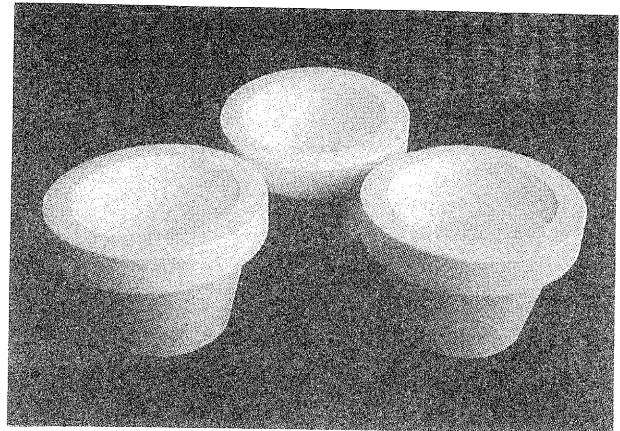


図5 作成した使用型

使用型の作成はケース型に石膏スラリーを投入すればよい。ケース型は内型にあらかじめラッカー塗装を行い、平滑な表面を得た(前年度報告を参照)。脱型は外型は割ってあるので手ではずし、内型はあらかじめ開けておいた小さな穴から圧搾空気を送り込んで容易に行えた。この行程は一般的な石膏ケース型でも同様である。

## 5 結果

### 5.1 プロセスの短縮

これまでの研究で、デザイン開発プロセスの効率化・短縮化の支援を行ってきた。また、図面作成機能の追加によってスケッチからすぐに寸法が得られるようになった。

これまでの、その図面を元に石膏型の作成を行ってきた。そのプロセスをRP装置によって自動化することによって、さらに2日から1週間程度の開発期間短縮が可能になる。(図6)

従来のプロセス	本システムを利用した場合
1.アイデア・草案 2.スケッチ 3.手作りで試作 4.図面の作成	1.1~4部分は現状のCGシュミレーションシステムで行う
5.石こう原形 6.捨て型 7.ケース型 8.使用型	2.シュミレーションシステムのデータを、RPシステムに送り一気に7のケース型を製作する。 3.使用型

図6 プロセスの比較

## 5.2 ケース型の軽量・省スペース化

石膏でケース型を作る場合、強度を得るために20~40mm程度の厚みで石膏ケース型を作成する。これはかさばる上に重く、その保管場所に困るとというのが現状である。RP装置から出力されたものは薄くて丈夫で、保管時に積み重ねて置いても欠けたりする心配もない。重量は、約10分の1、直径も5cm~7cm小さくなる。

## 6 まとめ

RP装置によるケース型の作成は効率化や短縮化という観点で見れば十分効果はみとめられる。しかしコスト的な観点から見ると、単純な形状の場合では逆にコストアップとなる可能性もあり、その適用する製品を十分検討する必要がある。

また、薄い型(曲げて中から取りだせるくらい)とそれを支える内型の組み合わせなどによって、レリーフや凹凸のあるテクスチャーなどが表現が可能になり、従来の手作業では困難な造形が容易に可能になれば、その利用範囲を大幅に広げることが可能となるであろう。

残された課題は以下のとおりである。

- (1) CGシステムへの機能の実装。
- (2) 材料コストの削減と出力時間の短縮のための、RPモデル設計ノウハウの取得。
- (3) RP装置に入り切らない大きなものを作る場合、どのように分割出力すればよいのかを検討する必要

がある。また、壺の様の形の場合、自動で分割する方法を考える必要がある。

- (4) 煩雑化していくCGシステムのインターフェースの整理。

## 参考文献

- (1) 野上雅彦, 大谷哲也: 滋賀県工業技術総合センター 研究報告(2000).

# シャワーキャリーの開発研究

山下 誠児\*1  
Seiji Yamashita

平澤 逸\*2  
Itsu Hirasawa

篠原 弘美\*3  
Hiromi Shinohara

中山 勝之\*3  
Katsuyuki Nakayama

利川 暉\*4  
Akira Toshikawa

柳本 和司\*5  
Kazushi Yanagimoto

**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自走式SCの需要が出てくると予想される。11年度はSCの製品評価を行い、12年度はユーザーを設定した6輪SCの試作を提案した。今年度は6輪SCの段差乗り越えの問題と、操作輪と駆動輪が同一で床に接地していることから衛生面の問題を解決するための試作を行った。

なお、本研究は（財）滋賀県産業支援プラザが事務局をする「滋賀ウェルフェアテクノハウス研究会」（WTH研究会）の事業の一環として行ったものである。

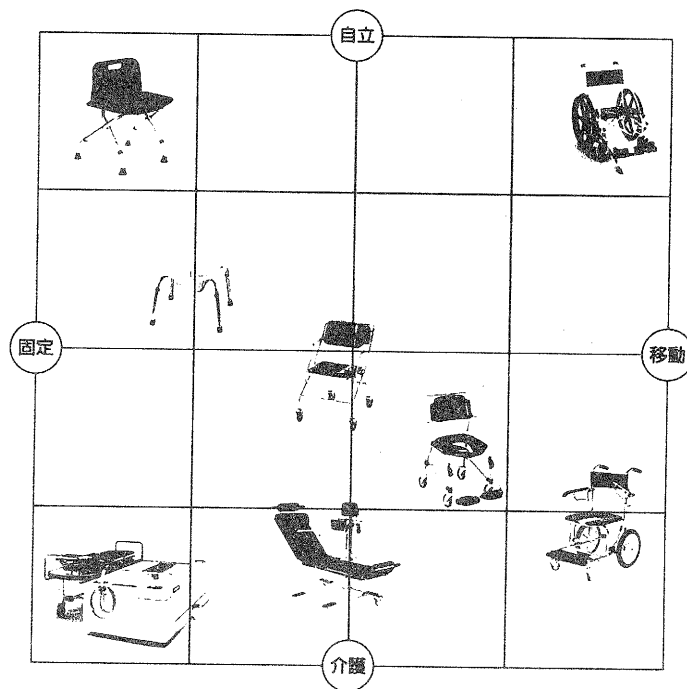


図1 シャワーキャリーの分類

## 1 まえがき

近年、住宅を備にすると、建築時に段差解消のためのフラットフロア化、階段や廊下、トイレやバスに手すりを付ける（または将来取付ができるように準備）などが

唄われており、一般にバリアフリーの理解が浸透してきている。将来は、バリアフリー住宅が一般化して、障害のある人はより自立した生活ができる環境が整い、自立した生活が望まれると考えられる。同様に、福祉用具・機器の様相も変化し、SCも例外にもれず変化すると

\*1 機能材料担当

\*2 滋賀県工業技術総合センター技術相談役

\*3 （財）滋賀県産業支援プラザ

\*4 （株）利川プラスチック

\*5 （有）アルカム

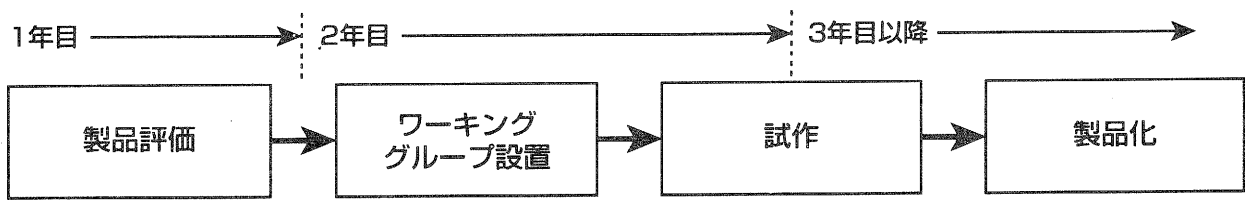


図2 3年間の研究の流れ

思われ、歩行や車椅子による移動が困難な要介護者の入浴やシャワーや排泄の介助に用いられる介助型が中心だったものから、介助者を必要としない自立型（図1の右上グレーの部分）へも広がって行く予想される。

この調査研究では、手すりや杖を利用することにより移動できる人をターゲットにしており、このターゲットが快適に楽しく、入浴やシャワーができる自走式SCの開発を試みた。11年度は市販SCを数点の項目について評価し、それを基に12年度は6輪SCを提案するに至った。今年度は提案した6輪SCの段差乗り越えの問題と、操作輪と駆動輪が同一で床に接地していることから衛生面の問題があり、それらを解決するための試作を行った。

## 2 研究方法

### ①第1次スタイリングモデルの試作

前年度、試作で問題となっていた衛生面について、段差や傾斜への移動で駆動力の確保について解決するためのスタイリングを提案、試作を行った。

### ②評価用モデルの試作

第1次スタイリングモデルの試作と検討によって出てきたハンドルの操作量と移動距離の関係、ハンドル操作の力加減、ハンドルと座面の位置、前輪駆動と後輪駆動の違いによる操作性と走行性という4つの問題点を解決するための評価用モデルの試作を行った。

### ③第2次スタイリングモデル試作

評価用モデルの検討によって得た結果を基に、より商品に近い試作を行った。

## 3 結果と考察

### 3.1 第1次スタイリングモデルの試作と評価

前年度試作した6輪のSCモデルは、中央2車輪が駆動輪で操作ハンドルを兼ねていた。これは駆動輪（回転の中心）が車体の中央にあるため、4輪のSCより回転半径が小さいことが長所であった。開発当初、完全なバリアフリー空間を想定して6輪のSCモデルを試作したが、今回は商品化を目指す上で現在の住空間を考慮した試作を行った。（図3の左がレンダリング、右が試作品）

今年度の第1次スタイリングモデルは、全長720mm、全幅570mm、全高585mm、座面高430mm、座面長420mm、座面幅405mm、操作ハンドル直径400mm、駆動輪直径150mm（一般的な車椅子の寸法は全長970mm、全幅600mm、全高840mm）となっており、座面前後方向の付け替えが可能で駆動輪は前輪と後輪とを選べるようにした。また、操作ハンドルと駆動輪をスプロケットとタイミングベルトで連結、6輪を4輪にしたことで床に接していた操作ハンドルを床から離している。

これにより回転半径が大きくなるという犠牲はあるも

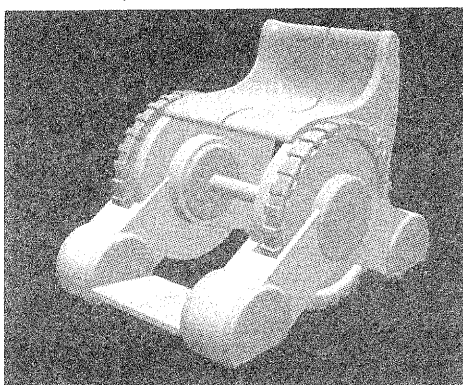


図3 レンダリングと第1次スタイリングモデル

の、床に接したタイヤに触れずにすむので衛生面の改善ができ、6輪では段差や傾斜への移動で真中の駆動車輪が浮き上がり駆動力がなくなってしまうという欠点も解消している。しかし、新たな検討課題として以下のことが出てきた。

#### ①ハンドルの操作量と移動距離の関係

このスタイリングモデルはハンドルを回す距離に対して移動距離が極端に小さいので、感覚的に違和感がないギヤ比を検討する必要がある。

#### ②ハンドル操作の力加減

このスタイリングモデルは、上記と同様の理由でハンドルが軽い(悪いことではない)。感覚的に違和感なく移動できるギヤ比を設定し、その時のハンドル負荷についても検討する必要がある。

#### ③座面とハンドルの位置

スタイリングを壊さない範囲内で、座面と操作ハンドルの最も適正と思われる位置を検討する。

#### ④前輪駆動と後輪駆動の違いによる操作性と走行性

前輪駆動にすると足元にキャスターがなくなるので、十分な大きさのフットレストを低い位置に設定して座面も低くすることができ、より自由度のあるスタイリングができると思われる。駆動の違いによる操作性と走行性について評価し、前輪駆動の可能性を検討する。

### 3.2 評価用モデルの試作と評価

開発順序としては逆になってしまったが、第1次スタイリングモデルの検討課題を評価できるモデルの試作を行った。

この評価用モデルは実物に近い重量にするため、図4のように木製合板を使い、最大全長850mm、全幅570mm、最大全高560mmとし、直径340mm、400mm、430mmのハンドル3種類、直径150mm、200mm、250mmの駆動輪3種類、縦270mm、横370mm、圧さ38mmの座面2点と縦270mm、横370mm、圧さ14mmの座面1点を準

備した。ハンドルと駆動輪はスプロケットとチェーンで連結されており、それぞれ付け替えが可能で、座面は重ねることとスライドすることが可能である。

#### ①ハンドルの操作量と移動距離の関係

ハンドル3種類と駆動輪3種類を付け替えることで表1のようにハンドルの操作量と移動距離の組合せができる。直径が同じハンドルと駆動輪を付けた場合、ハンドルが1回転すると駆動輪は2回転するように連結されているので、

$(\text{駆動輪の直径}) \div (\text{ハンドルの直径}) \times 2$   
で値を出している。

それぞれの組合せで操作したところ、ハンドル直径430mmと駆動輪直径250mmの組合せ、ハンドル直径400mmと駆動輪直径200mmの組合せ、ハンドル直径340mmと駆動輪直径200mmの組合せの順に操作しやすいと感じ、操作量より少し多めに進む感じが良いことが分かった。

#### ②ハンドル操作の力加減

同様にハンドル3種類と駆動輪3種類を付け替えることでハンドル操作の力加減は9通りの組合せができる。ハンドル直径400mmと駆動輪直径200mmの組合せを1倍の力加減とすると、駆動輪の直径に比例し、ハンドルの直径に反比例するので、図5と同値になる。9通りを乗り比べてみると、ハンドル直径340mmと駆動輪直径250mmの組合せの時に重く不快に感じたが、その他は適当な力加減であった。(WGメンバー同一意見)

#### ③座面とハンドルの位置

第1次スタイリングモデルでは操作位置(ハンドル高)と座面が同じ高さになっており、少々使いづらいと感じた。そこで、準備したハンドル3種類と3枚の座面を付け替えることで操作位置と座面の縦の位置関係、座面をスライドさせることで前後の位置関係について最適と思われる場所を検討した。

操作位置と座面との距離を、座面より操作位置が高い

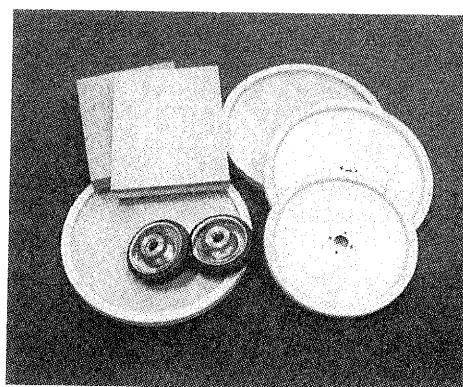
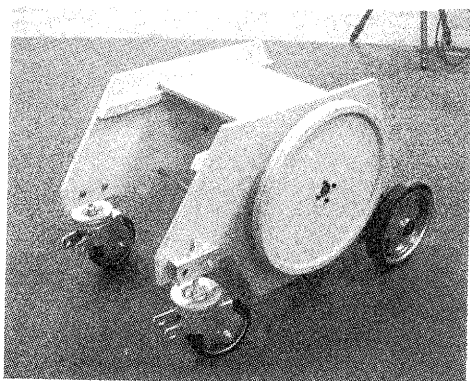


図4 評価用モデルと付け替えができる部品



表1 ハンドル外周が移動した距離を1とした時の車体の移動距離

ハンドル直径(mm)	駆動輪直径(mm)		
	150	200	250
340	0.88倍	1.18倍	1.47倍
400	0.75倍	1.00倍	1.25倍
430	0.70倍	0.93倍	1.16倍

表2 操作位置と座面との距離

ハンドル直径(mm)	座面の圧さ(mm)				
	14	38	52	76	90
340	+14	-10	-24	-48	-62
400	+44	+20	+6	-18	-32
430	+59	+35	+21	-3	-17

場合をプラス(+)側として表2に示す。縦の位置関係による操作性は、値のプラス側が良好であった。今回検討した設定よりプラス側(操作位置をさらに高くする)では、操作性はさらに良好になると思われるが、座る時や洗体のことを考慮して、+40mmを基準とした。つまり操作位置と座面の距離が+40mm以上の場合、操作性は良くなるが洗体などに支障が出てくる。+40mm以下の場合はその逆である。

操作位置から座面を前後に移動させたことによる操作性については、スライドさせた座面の真中に座るように心がけ評価した結果、座面中心が操作位置より約100mm後方が良好であった。

#### ④前輪駆動と後輪駆動の違いによる操作性と走行性

市販されている車椅子やSJは後輪駆動であるが、モデルの前後に体勢を入れ替えて座ることで、駆動輪の前後を逆転して操作性と走行性それぞれの違いについて評価し、前輪駆動の可能性を検証した。

まず操作性について、シャワー時に壁に向かって正対する場面を想定して検証した。後輪駆動の場合、車体回転の中心が後輪軸中央にあるため、正対するには壁から距離をとり回り込みながら近づく必要があり操作が難しいと感じた。逆に離れる時は後輪を中心にその場で転回できるので容易であった。次は前輪駆動でポジションす

る場合であるが、車体回転の中心が前輪軸中央にある(後輪駆動より前輪駆動の方が回転の中心が壁に遠い)ので容易にできたが、壁から離れる時、一度後方へ移動して方向転換しなければならず、操作に馴れが必要であった。また、後輪駆動では感じなかったが、前輪駆動は前輪軸中央を中心に回転するので使用者はつま先を中心に回転することになり、方向転換などでは左右に障害物がないか注意しながら操作する必要があった。

次に走行性について、絨毯敷きの部屋と石タイル敷きのホールの間にステンレスの敷居(高さ約3mm)があり、そこを脱衣場から風呂場へのアプローチに想定して検証した。後輪駆動では問題なく走行できたが、前輪駆動では着座位置の関係上、駆動輪に重量がかかっていないためスリップして乗り越えにくいと感じた。実際の状況では床が濡れているからさらにスリップするものと思われる。

### 3.3 第2次スタイリングモデル試作

第2次スタイリングモデルは評価用モデルを検討した結果に基づき、全長500mm、全幅520mm、全高570mm、座面高450mm、座面直径340mm、操作ハンドル直径350mm、駆動輪直径200mm、座面と操作位置の距離+30mm(座面中心より前方1

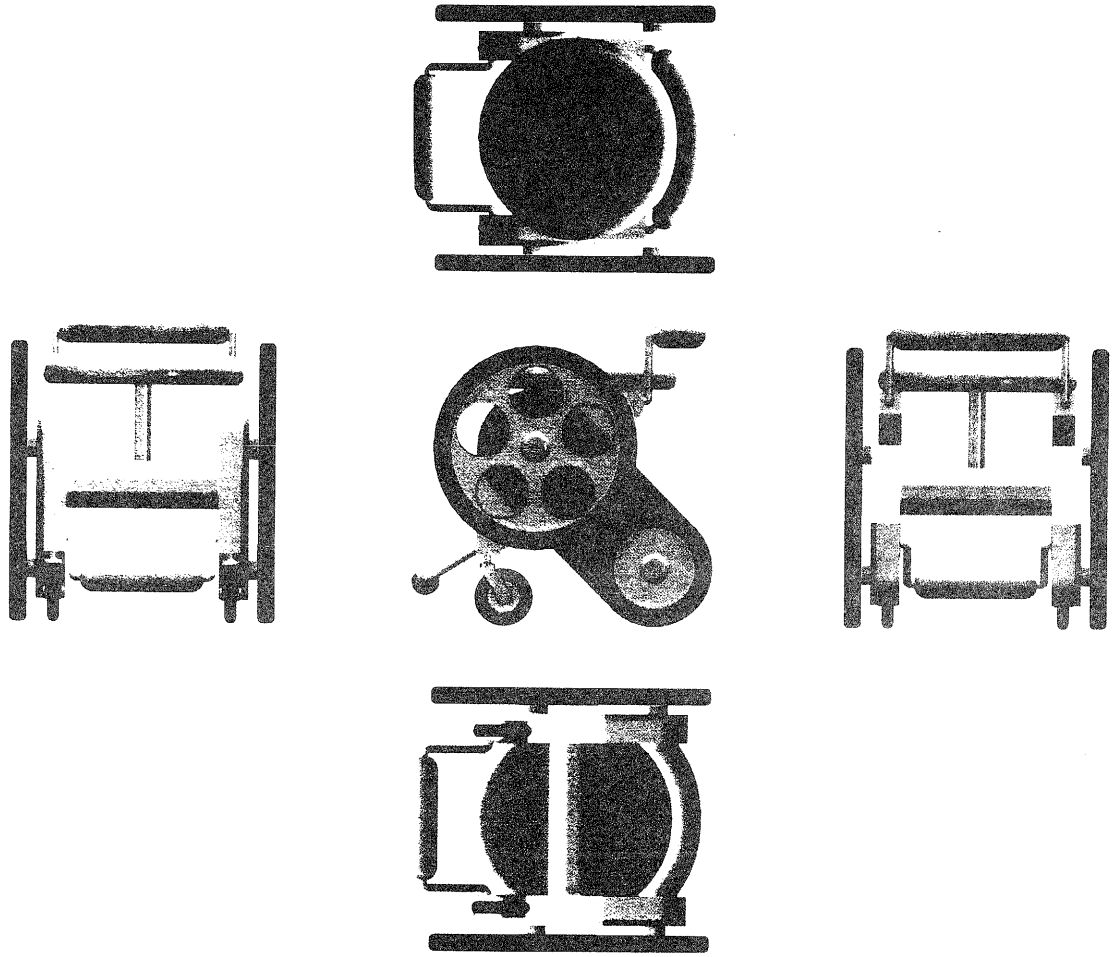


図5 レンダリング (5平面)

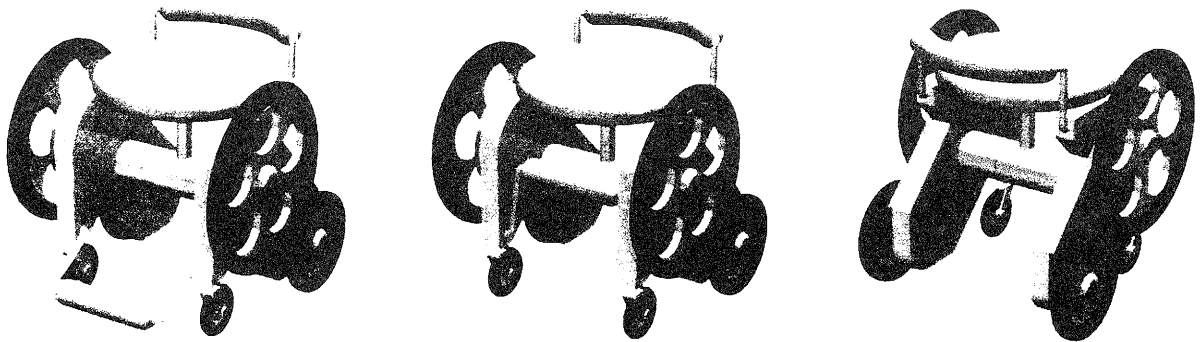


図6 レンダリング (透視図)

10 mm)とした。また、第1次試作では「大きい」「重そう」などの意見がでていたため、キャスターと駆動輪のカバーを取り除き、ハンドルに5つの穴を開け、座面と背もたれを分離して、軽量で軽快なイメージのスタイリングを心がけた。(図5、図6に示す。)

#### 4 まとめ

第1次スタイリングモデル、評価用モデル、第2次スタイリングモデルの3度の試作を行い、それぞれの試作品を評価検討した結果、自走式SCの仕様を次のようにまとめることができた。しかしながら、市販に至るまでには素材の選択や加工、販売ルートの確保など、様々な問題が残っている。

- ①将来はフラットフロア化された住宅が多くなると予想されるが、現在の住宅事情では段差乗り越えが簡単な4輪が望ましい。
- ②床に接している車輪を操作輪としている車椅子は、床に接したタイヤ部分を触らないように外側にハンドルを付けるなどして対策している。今回はその衛生面の対策として操作ハンドルと駆動輪は分けることで対応でき

た。また、車輪を小さくできるので全長が小さくなる利点もある。

- ③ハンドルの操作量に対して1倍から1.2倍の移動ができる比率が感覚的に良いことが分かった。また、力加減についても、ハンドル操作量と移動距離を1.2倍に設定しても違和感なく操作できることも分かった。
- ④走行などの操作性と洗体時の使用性を考えると、操作位置は座面より40 mm高く、座面中心より前方に100 mmが良いことが分かった。
- ⑤前輪駆動では、駆動輪に重量がかからずスリップしてしまい、小段差乗り越えなどの走行に支障が出た。また、回転する時に左右の確認が得に必要だった。このことから现阶段では駆動輪は後輪を選択するのが望ましいことが分かった。

#### 謝辞

この研究にご協力(指導、助言、試作)いただきました滋賀ウェルフェアテクノハウス研究会の皆さまに感謝いたします。

# 新分野創造陶製品の開発研究（第1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

\*陶磁器デザイン担当 \*\*デザイン嘱託

**要旨** 都市部を中心としたヒートアイランド現象対策の一つとして注目を集めている屋上緑化に対応した陶器製品およびユニバーサルデザインによる陶器製品の開発をテーマに新しい素材、新しい技術を活用した陶器の試作提案を実施した。今回「大気冷却用ユニット及び大気冷却用装置」の特許を出願した。

## 1 まえがき

地球温暖化対策の一環として、国の「都市緑地保全法」、東京都の「自然の保護と回復に関する条例」など都市部を中心として、緑化の推進に向けての取り組みが広がっています。こうした中、ビルの屋上やマンションのベランダなどでの「屋上緑化」が大きくクローズアップされています。反面、屋上緑化に関する陶製品はあまり開発されていないのが現状です。

今回、植物と陶器の組み合わせを身近に楽しんでもいただける屋上緑化用陶製品およびバリアフリー等のユニバーサルデザインをテーマに「快適生活提案型製品」の研究開発をおこなった。

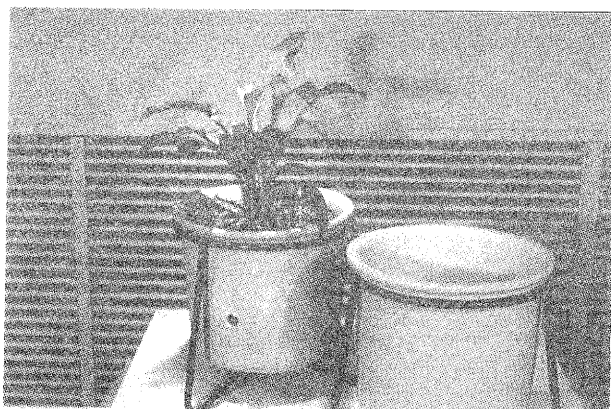
## 2 開発製品

### ◆環境負荷低減型製品 (吸水性軽量素材を使用)

#### ・屋上緑化用システムプランター

鉢底は二重になっており、鉢穴および素地の連通気孔を通じて鉢底に溜めた水を培養土に浸透させる構造を持っており表面気孔からの蒸散作用により鉢周辺温度を下げる(気化熱)働きを持っている。

(大気冷却用ユニット及び大気冷却用装置として特許出願中)



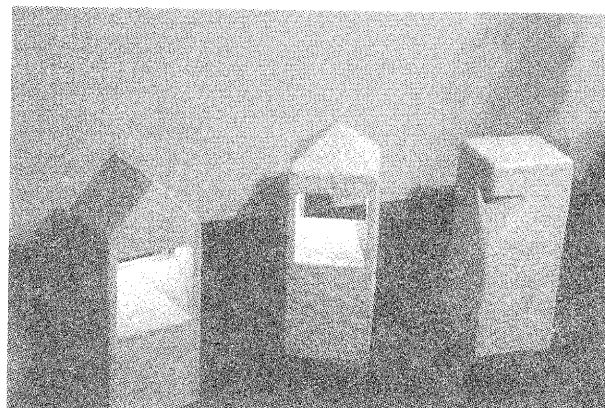
#### ・ガーデンロック(縁石)

花壇の土止めとして試作したもの。単品で設置しても庭のアクセントとして利用できる。



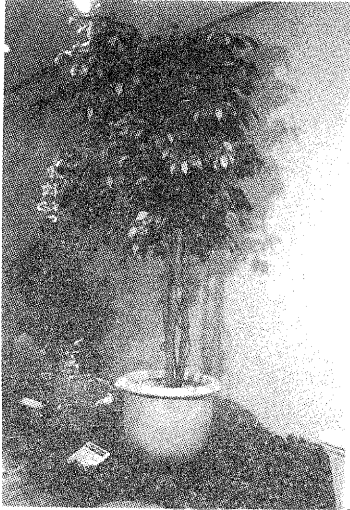
#### ・照明具

花壇や足元を照らす照明具の提案。間接光の柔らかいあかりと、焼締めの土肌で自然な雰囲気仕上げて。



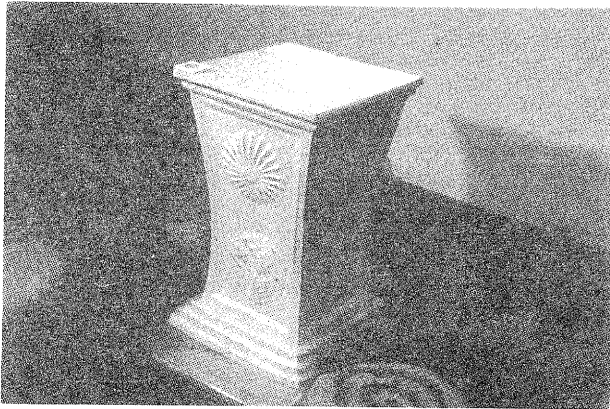
・軽量プランター

屋上、ベランダでの花木や野菜の栽培に適した鉢の提案。  
鉢穴、素地の連続気孔を通じて下部に溜めた水を用土に浸透させることから、水遣りの回数を少なくできる。



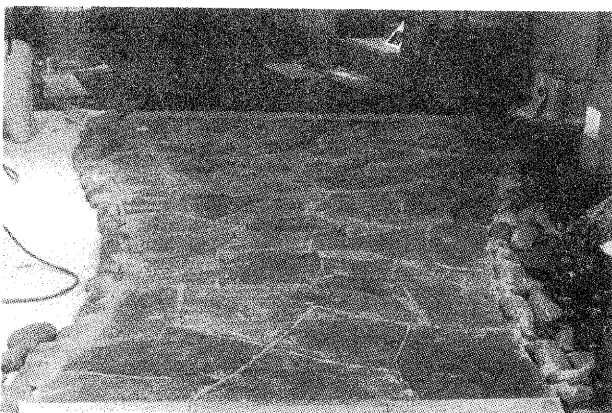
・軽量 花台

従来の陶器に比べ約3割の軽量化を図り、1人でも運べる重さにしました。質感を出すために、二種類の化粧土を使っています。



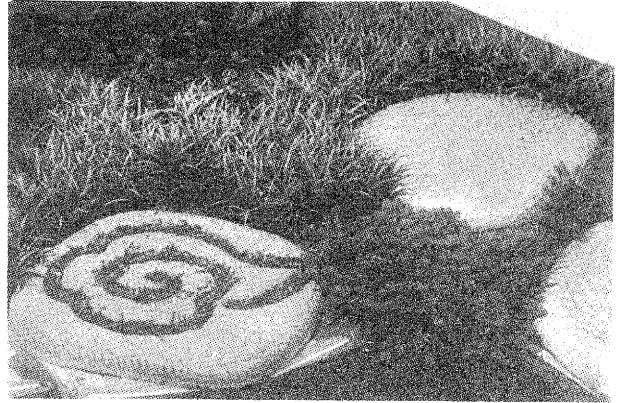
・歩道タイル

多孔質素地が吸収した雨水等の蒸散作用により、周りの空気を冷やす効果がある。ビルの屋上に施工し夏期の最上階の気温を下げる効果も考えられる。



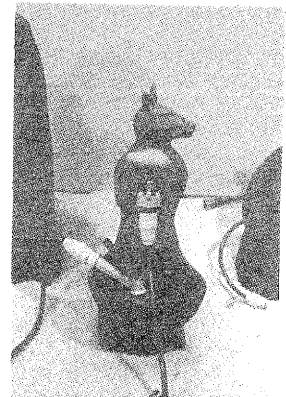
・敷陶板

石製品等に比べ軽いことから建築物への負荷が小さく、屋上やベランダでの使用に最適です。彫り込んだ模様や苔を生育させるなど庭の演出を楽しむことができる。



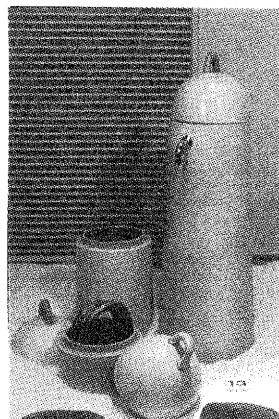
・立水栓

陶器製であることから造形の自由度が高く様々なタイプのガーデニングに対応してデザインすることが可能です。  
軽量素材を使用しているため建築物への重量負荷が小さく模様替え時にも移動が楽な立水栓の提案。またアクセサリとしても違和感のない自然な素材が特徴。



・立水栓

ホース、ガーデニング用小物等が収納できるボックスを組み合わせた立水栓の提案です。



### ・ポーター

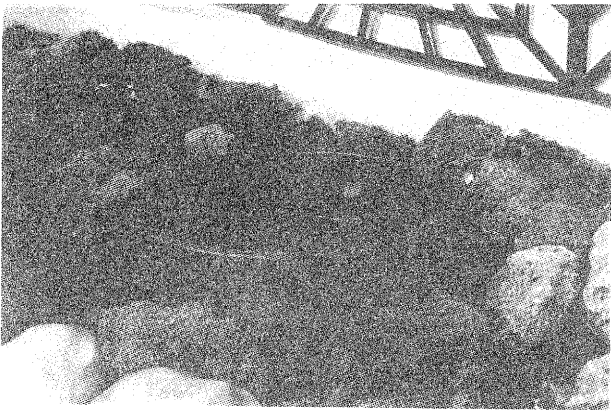
花壇の仕切や歩道との境目に利用。



### ◆快適生活提案型製品

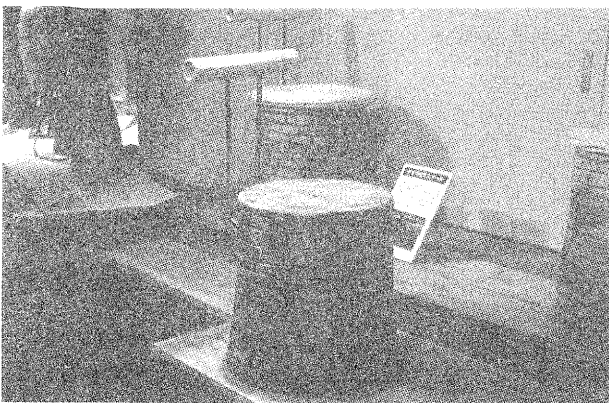
### ・湧水

和風・洋風の庭、どちらにも使え、少ない水で豊かな水量を感じさせる噴水(水をためる鉢を台にしてポンプで循環している)の提案。



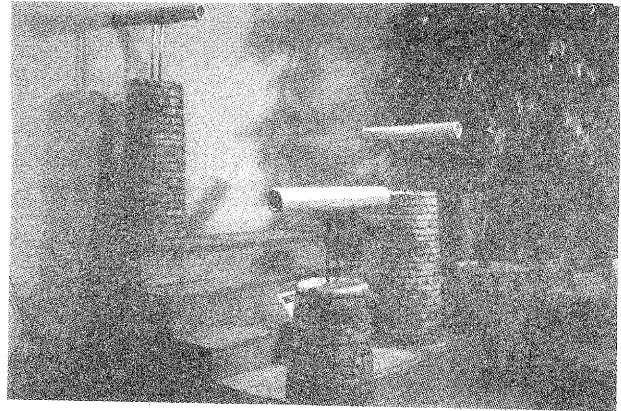
### ・手すり付きスツール

背もたれの用途と併せて、つかまりながら座ったり立ったりできるよう手すり用のバーを付けた陶製スツールの提案。



### ・スポット手すり

2、3段の階段・曲がり角・段差のあるところなど、連続しては要らないが、一ヶ所手すりがほしい場所および壁の無いところに使える手すりの提案。



### ・ユニバーサル食器

手に馴染む形状と重ねられる収納性を両立させた高齢者から子供まで誰にでも使いやすい食器の提案。



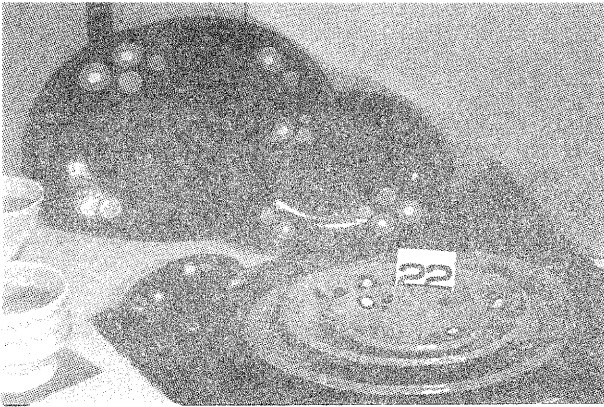
### ・泡文字の浮き出るピアマグ

容器の内側に、組成や粒度の違う化粧泥を施し、泡の発生との関係を調べた結果、種類の違った土でも安定した発泡特性を示す容器が開発できた。



### ・楕円皿

パーティー皿の提案。色の違う土を重ねて押し付け埋め込む方法で装飾した。



### ◆ アンケート

試作展の会期中の3日間(信楽陶器祭開催期間)入場者にアンケートを実施し596名から回答を得た。

県内はじめ京阪神を中心に中高年の方が多く、また若い層では女性の姿が多く見られた。

#### ○ 試作品について

多くの方から環境への試験場の取り組みに対し一定評価を得るとともに提案製品の商品化を望む声もあった。

また、陶器の色調、レパートリーなどデザインに対する意見や業界の厳しい現状についての意見もあり、今後の取り組みの参考にしたい。

・人気が高かったのは照明具および湧水で生活に潤いを持たせる製品に対する関心が集まった。

購入希望価額は、照明具が9,000円、湧水が24,000円

昨年提案して大きな反響を呼んだピアマグも依然人気が高く購入希望価額は3,700円、軽量レンガも米糠を利用していることや用途に合わせてカットしたり釘打ちできることから注目を集めた。

また、バリアフリー食器、敷陶板、軽量花台なども評価が高く、ホースリール類など商品化を望む声もあった。

#### ◆ 展示期間

平成13年7月20日(金)～9月2日(日)

#### ◆ 展示場所

滋賀県立陶芸の森信楽産業展示館

展示ホール

# 実験レポート



# 産業用ロボットの標準化の現状と動向に関する調査研究

深尾 典久\*  
Nori-hisa Fukao

**要旨**： 従来産業用ロボットは、基本設計から個別アプリケーション対応に至るまで、ロボットベンダが独自の仕様に従い開発することが多かった。しかし、運用、保守、資産活用などの観点から標準化は重要である。また、標準化によりユーザがシステムの各階層に関わることが可能となり、さらにはユーザ/ベンダとは異なるサードパーティによるより柔軟なアプリケーションの開発も期待できる。こうした観点に立ち、本報告では産業用ロボットの標準化の現状と動向についての調査研究を行った。

## 1 はじめに

コンピュータの業界において、オープンシステムあるいはダウダイジングという言葉が広く使われ始めたのは1990年前後であろう。オープンシステムとは、「固有のベンダから独立して広く標準規格に適合するシステム」である。また、ここでのダウサイジングの意味は、「メーカの規格により設計された大型計算機からオープンシステムであるUNIX 計算機への更新」であった[1]。オープンシステムにより使用者は、「提供するベンダに縛られることなく多くの製品と接続性を確保でき」、「獲得したノウハウや開発した資産を容易に再利用できる」などの利点を得ることができる。

工作機械の分野に目を移すと、1970年代から「位置決め」「工具交換」など装置を目的としたG/Mコードによる指令方法が標準化されその後拡張が行われてきている[2]。より上位の機能については、その後メーカごとの対応が行われてきたが、1990年代中頃からは、「高級言語表記」、「自由曲線、自由曲面記述」、「3次元CAD連携」、「ネットワーク機能」などの要求に答えるため、OMAC(米国, GMなどが中心)、FAOP(日本, 2002年にJOPから改称)などのオープンプロジェクトが組織されている[3]。

産業用ロボットは工作機械と同様、メカニズム、センサ、コントローラなどからなるFAシステムであるが、利用分野が多様であり工作機械とは異なった標準化のアプローチが必要となる。そこで本報告においては、ロボットの標準化についての調査をおこなうため、まずロボットの構成について考察するとともに、JIS/ISOなど工業規格について整理する。そして、オープンシステムを目指すプロジェクトについての調査を行う。ただし、今日では、各種の階層で非常に多くの標準化プロジェクトが進行しており、それを余すことなく網羅・分類することは膨大な作

業となる。そこで本報告においては、重要と考えられるプロジェクトいくつかに関しての特徴と位置づけについて述べることにする。

## 2 ロボットの構成と標準化

最近15年間の日本および世界における産業用ロボットの稼働台数をFig.1に示す[4]。ここからは、日本では近年の経済状況を反映して頭打ちとなっているが、世界的には依然稼働台数は増加していることがわかる。標準化に関しては、ロボットが広く普及しつつあった1986年、ロボット学会誌において「ロボットの標準化」という特集が組まれるなど、早くから標準化の重要性が指摘されてきた。この当時は、ISOおよびJISにおけるロボット関係の規格の策定段階にあり、その活動と動向に関する解説がなされている。ここでは、用語、安全性、評価方法、メカニズムの接続、言語等が重視されている[5]。

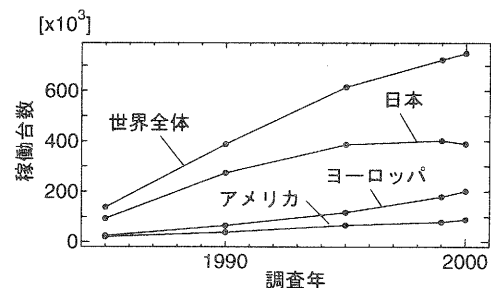


Fig. 1: 産業用ロボットの稼働台数

ロボットは、複合システムであるがその構成要素はメカニズムとコントローラであろう。三橋[6]はロボットの将来像として、構成要素が「ロボットアーム」、「コンピュータ」、「パワー増幅部」となり、それらがモジュールとして交換可能となるとの見通しを示しているが、ここで言うパワー増幅部がメカニズムとコントローラを接続する要素であると言える。

\* 機械電子担当

Table 1: ロボットに関する JIS 規格

文書番号	規格名称	年	原規格
<b>用語・規格の定義に関するもの</b>			
JIS B 0134	産業用マニピュレーティングロボット - 用語	1998	ISO 8373
JIS B 0138	産業用ロボット - 図記号	1996	
JIS B 8431	産業用マニピュレーティングロボット - 特性の表し方	1999	ISO 9946
JIS B 8437	産業用マニピュレーティングロボット - 座標系及び運動の記号	1999	ISO 9787
<b>メカニズムに関するもの</b>			
JIS B 8436	産業用マニピュレーティングロボット - メカニカルインタフェース - フランジ形 (A形)	1996	ISO 9409-1
JIS B 8441	産業用マニピュレーティングロボット - メカニカルインタフェース - シャフト形 (A形)	1996	ISO 9409-2
JIS B 8442	産業用マニピュレーティングロボット - エンドエフェクタ自動交換装置 - 用語及び特性の表し方	1997	ISO 11593
JIS B 8443	産業用マニピュレーティングロボット - 把握型グリッパによる対象物ハンドリング - 用語及び特性の表し方	2000	
<b>言語仕様など</b>			
JIS B 8439	産業用ロボット - プログラム言語 SLIM	1992	
JIS B 8440	産業用ロボット - 中間コード STROLIC	1995	
<b>試験・安全に関するもの</b>			
JIS B 8432	産業用マニピュレーティングロボット - 性能項目及び試験方法	1999	ISO 9283
JIS B 8433	産業用マニピュレーティングロボット - 安全性	1993	ISO 10218
<b>特定用途向けロボットに関するもの</b>			
JIS B 0144	電子部品実装ロボット - 用語	2000	
JIS B 8460	電子部品実装ロボット - 特性及び機能の表し方	2002	
JIS B 8461	電子部品実装ロボット - インタフェース	2002	
JIS B 8462	電子部品実装ロボット - 安全性	2000	
JIS B 0185	知能ロボット - 用語	2002	

メカニズムについては、研究室レベルにおいて制御理論の実証を能率的に行う観点から標準的ロボットの構想設計が行われている [7],[8] が、ロボットの多様性を考えるとロボットそのものを標準化することには無理があると考えられる。むしろ、ロボットメカニズムの特徴を理解し相互に接続性の良い機械設計を行うことが重要であろう。機械的な接続性については後述する JIS にメカニカルインターフェースの定義がなされている。また、ロボットのメカニズムに関する分類については、Rosheim[9] に詳しい。ここでは、構成要素をアーム、関節、ハンド、足に分類し、構造や過去の事例に関する解説が行われている。

コントローラについては、日本、欧米を中心として様々な階層における標準化作業が行われている。それらは、大きく中立機関によるものと各製造者が規格の公開を目指したものに分類される。標準化の傾向としては、初期にはロボット独自の規格化を目指すものが多かったのに対し、最近では、情報工学など関連分野の成果を取り入れる傾向にあるように思われる。これらのプロジェクトのいくつかについては 4 節に示す。

### 3 ロボット関係の JIS/ISO 規格

JIS(日本工業規格)においては2002年現在、Table1に示すように、17項目の規格が制定されている [10]。これらは、用語・記号など定義に関するもの(4項目)、メカニズムに関するもの(4項目)、言語仕様などロボットコントローラに関するもの(2項目)、試験・安全などその他のもの(2項目)、特定用途向けロボットに関するもの(5項目)に分類できる。ロボットコントローラのための言語体系として、SLIM および STROLIC が定義されている。これらについては、4.1 節に述べる。

JIS 規格の内いくつかは、Table1にあるように ISO からの翻訳である。ISO における規格制定は、専門分野毎にもうけられた TC(Technical committee) およびその下部組織である SC(Subcommittee) により行われており、2002年現在 186 の TC がおこなわれている [11]。ロボットに関する規格制定に関しては、1983年日本を含む9ヶ国(現在17ヶ国)の機関により設置された TC184/SC2 (Industrial automation systems and integration / Robots for manufacturing environment) が担当している。この間の経緯につい

ては [12] に詳しい。

## 4 ロボットの標準化をめざすプロジェクト

### 4.1 SLIM / STROLIC など

ロボットの制御言語やコントローラの内部構造が機種ごとに異なることが、ロボットの普及を阻害しているとの認識のもとに統一仕様のロボット言語策定が試みられてきた。日本では日本ロボット工業会が中心となり、産業用ロボットを対象として規格化が行われた結果、ロボット言語 SLIM (Standard Language for Industrial Manipulators) および中間コード STROLIC (Standard RObot Language in Intermediate Code) が開発され、それぞれ 1992 年および 1995 年に JIS に制定された [13]。

SLIM は、コンピュータ言語になじみの薄い現場の技術者を意識した BASIC 言語風の仕様で、動作制御コマンド (MOVE, ROTATE, DRIVE, GO-HOME)、ハンド制御コマンド (RELEASE, GRASP, CHANGE)、速度制御コマンド (SPEED, ACCEL, JSPEED) 等を備えたロボット言語である。

それに対し、STROLIC は、STROLIC を解釈するインタプリタ処理系に対するバイト列コード体系であり、利用者が使用するプログラム言語 (例えば SLIM など) とは独立に定義されている。すなわち、SLIM ソースコードに対するオブジェクトコードの位置づけとなっている。

SLIM は、いくつかの産業用ロボットにおけるインターフェースとして採用されている他、教育におけるシミュレーション言語としても用いられているが十分に普及したとは言いがたい。その理由については、「多様なメカニズムや並列動作などに対応することが難しい」、「データの単位等が定義されていないため、異なるコントローラ間でのプログラムの再利用が難しい」等言語仕様を求めることもできるがそれ以外にも、GUI やメニュー、チーチペンダントといった方法で教示を行う現場作業との親和性の問題が考えられる。

ISO におけるロボット言語標準化は、中間コード ICR (Intermediate Code for Robots) および高級言語 PLR (Programming Language for Robots) として進められた。しかし、ICR については 1995 年にまとめられたが規格化には至らず、PLR については中絶している。また、ドイツでは Pascal 型のロボット言語 IRL を DIN 66312 として国内規格化している。

### 4.2 ORiN

ORiN (Open Robot Interface for the Network) は (社) 日本ロボット工業会が標準化活動をおこなう、PC とロボットコントローラ相互の標準ネットワークインターフェースである。この規格化には、国内のロボットメーカー数社が参加しており、1999 年からは NEDO の委託事業となっている [14]。

最近のネットワークの発展にともないロボットにおいても、位置情報、動作状況、組付数、不良品、トルクなどのデータを相互に通信する必要が生じており、ORiN はこれらロボット固有のデータに関する標準通信インターフェースとして策定されている。ORiN においては、多くのロボットメーカーやサードパーティの参加を容易にするため、基本方針として、「緩やかな標準化 (ロボットの差異を受け入れる)」「拡張性 (メーカー独自の機能追加)」「移行性 (現行ロボットにも対応できるようにする)」「仕様と実装の平行開発」がうたわれている。また実装には、DCOM, XML, イーサネットなど情報通新分野における標準技術を採用することとしている。

現在の状況としては、2000 年に Ver0.5 の仕様が公開されており [15]、2002 年には Ver1.0 の公開が予定されている。また、ISO/TC184/SC2 において新作業項目提案となっている。

### 4.3 汎用知能アーム PA-10 など

ここまで、中立機関による標準化の状況について述べてきたが、ロボットメーカーにおいてもオープンシステムを指向する製品は数多く提案されている [16]。それらの多くは、保守コストの削減と適用分野の拡大を目的に、PC 化および仕様公開を行っている。コントローラの PC 化において CRS ロボット [17] は一つの先駆けであろう。CRS ロボットにおいては、IO 空間におけるパラメータリストが公開されており、コントロールゲインの調整や外部からの教示による CP 動作などが可能となっている。

ここでは、日本における事例として三菱重工の可搬式汎用知能アーム PA-10 を取り上げる [18], [19]。

PA-10 は多様化するロボットニーズのなか、ユーザサイドにおける用途開発を想定して設計された。その特徴は、階層化された設計と各階層におけるインターフェースの公開である。具体的にはシステムを、

第 5 階層 アプリケーション (ユーザ開発)

第 4 階層 操作制御コントローラ

第 3 階層 運動制御コントローラ

## 第2階層 サーボドライバ

### 第1階層 ロボット本体 (7自由度)

の5つの階層で構成し各々の階層間のインターフェースを公開するとともに、第3、第4層に関しては選択的に購入できるようになっている(第5層はユーザ開発部分)。なお標準構成の場合の各階層間のインターフェースは、第2 - 第3層間はアーキネット LAN、第3・第4層は ISA バスである。また、第3階層についてはバスメモリに対する IO および割り込みが定義され、第4階層については C および VisualBasic によるライブラリが公開されている。

## 5 むすび

本報告では、中立機関による規格制定作業の他、メーカにおける仕様公開という形でのロボットのオープン化の動向についてみてきた。本報告で扱ったのはごく限られた例であるが、標準化の重点が置かれているのは、通信、動作・運動制御などのコントローラ指令階層であり、逆にメカニズムとコントローラの間インターフェースについては関心が薄いように感じられた。例えば、NC 工作機械においてはコントローラメーカと工作機メーカに別れているが、ロボットはそうはなっていないことから、ロボットにおいてメカニズムとコントローラを分離するニーズはそれほど多くないと思われる。

また本報告では、産業用ロボットのみを対象としたが、ロボットの応用分野は、今後娯楽や福祉介護などより人間と接近した分野に広がると考えられる。そのような分野においては、これまで以上にきめ細かなアプリケーション開発が必要であり、それをロボットメーカが一手に行うことは困難であろう。そうした観点から、ロボットのインターフェースが標準化し様々なレベルでのアプリケーション開発が可能となる環境の整備が今後ますます求められるものと思われる。

## 参考文献

- [1] 村井: ダウンサイジングとオープンシステム, 何がそうさせるのか?, 情報処理, Vol.34, No.10, 1234-1239 (1993).
- [2] JIS B 6315 機械の数値制御, 日本規格協会.
- [3] 武藤: NC オープン化の最新動向, 機械技術, Vol.45 No.3, 18-29(1997).
- [4] 世界の産業用ロボット稼働台数, 日本ロボット工業会統計データ, ([http://www.jara.jp/jp/04\\_data/kado.html](http://www.jara.jp/jp/04_data/kado.html)).
- [5] 長谷川 他 (座談会): ロボットの標準化の現状と今後の課題, 日本ロボット学会誌, Vol.4 No.1, 47-53(1986).
- [6] 三橋: ロボットコントローラの歴史と展望, 日本ロボット学会誌, Vol.14 No.6, 760-763(1996).
- [7] 増田: 標準マニピュレータ構想, 日本ロボット学会誌, Vol.14 No.1, 6-9(1996).
- [8] SICE 標準ロボット, 計測自動制御学会学術講演会 (1995).
- [9] M.E.Rosheim: Robot Evolution, John Wiley & Sons(1994).
- [10] JIS 総目録, 日本規格協会 .
- [11] International Organization for Standardization (<http://www.iso.org>).
- [12] 長谷川: 製造環境下におけるロボット国際標準について, 日本ロボット学会誌, Vol.4 No.1, 24-27(1986).
- [13] 三宅: ロボット言語と制御ソフトウェア, 日本ロボット学会誌, Vol.14 No.6, 772-775(1996).
- [14] 水川: 産業用ロボットにおけるネットワークインターフェースの標準化活動, 東芝レビュー, Vol.56 No.9, 7-11(2001).
- [15] Specifications of ORiN, 日本ロボット工業会 ([http://www.jara.jp/ORiN/E\\_ORiN.pdf](http://www.jara.jp/ORiN/E_ORiN.pdf)).
- [16] 水川 他: 産業用ロボットの教示方法の現状と展望, 日本ロボット学会誌, Vol.17 No.2, 180-185(1999).
- [17] Small Industrial Robot System ACI Library, CRS Plus Inc.(1988).
- [18] 大西 他: 可搬式汎用知能アーム登場, 日本ロボット学会誌, Vol.12 No.8, 1137-1142(1994).
- [19] 可搬式汎用知能アーム取扱説明書, 三菱重工.

# 県内産アブライトを使用したガラスバルーンの開発

黄瀬 栄藏\*

Eizo kise

**要旨** 近年、快適な生活環境の要望から生活用品に軽量化、断熱効果、高強度化などの機能が求められ、各種素材に機能性付与材が添加使用されている。窯業製品にも気孔形成材、バルーン、などを添加した軽量で保温効果のある製品が開発されている。

ここでは龍谷大学への派遣研修において、軽量化と断熱効果の付与材として使用されるガラス質バルーンを県内産アブライトからの作成について検討した。

## 1 まえがき

近年各種の素材に機能性を付与するため、付与材として微細なバルーン、ビーズの用途が増加している、そこで、滋賀県内には多くのアブライト鉱山が存在し、多量に産出するアブライトから微細(10 μ以下)なバルーン及びビーズ(本文中以後バルーン)を作る研究を行った。

## 2 実験

### 2.1 原料粉砕

使用した原料は図-1の粒度分布のアブライトで、直径10 μ以上の粒子を40%以上含有し、10 μ以下のバルーンを作る原料としては粒度が粗すぎるため、原料とするアブライトの微細化を行うため、原料をポットミルで湿式粉砕を行った

粉砕容器として、内容積約1,500 ccの磁器製ポットミルに直径5 mmのアルミナ質玉石を3 kgと、試料のアブライトを500 g、水を200 cc入れて、各時間粉砕を行った。

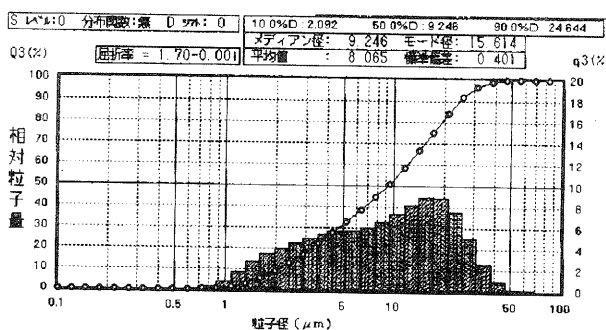


図-1 使用アブライトの粒度 (レーザ回折式粒度分布測定装置で測定:以後同じ)

粉砕時間と粉砕試料の粒度分布は図-2のとおりで、48時間の粉砕で10 μ以下に粉砕できた

\* セラミック材料担当

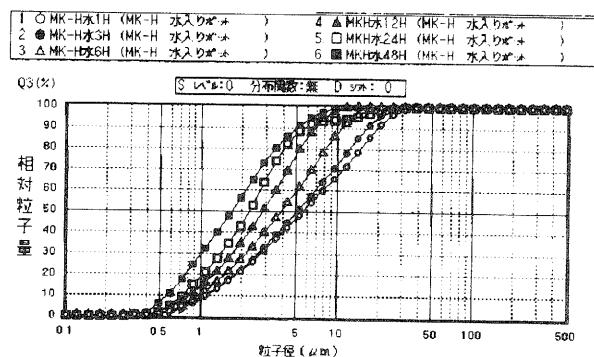


図-2 粉砕時間とアブライトの粒度変化

### 2.2 水篩分級

粒度分析の結果から48時間の粉砕で、アブライトを10 μ以下に粉砕できたが、精度を高めるため、粉砕アブライトの水篩操作を行った。

#### 1) 水篩操作と解砕操作

① 粉砕アブライトに水を加え、ミキサーで1分間攪拌分散し、所定の時間放置後、水篩操作により10 μ以下の粒子を含む懸濁液を捕集。

② 捕集した懸濁液に凝集剤(PAC)を500 ppm添加後、10分間攪拌し静置。

③ 上水が清澄後、上水を捨てて、沈殿物を110℃乾燥器中で乾燥。

④ 乾燥した微細粒子は乾燥中に粒度分離が予想されたので、乾燥品を自動乳鉢で30分間解砕操作を行った。

2) 10 μ以下アブライトの粒度と化学分析値及び鉱物組成とX線回析の結果。水篩操作により作成した10 μ以下アブライト(以後本文中では微細アブライト)の粒度と化学分析値及び鉱物組成とX線回析の結果は次のとおり。

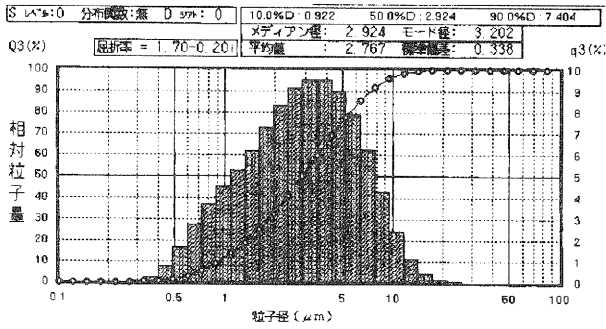


図-3 微細アプライトの粒度分布

表-1 微細アプライトの化学分析値 (wt%)

成分	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
含有量	4.2	0.48	0.04	7.25	0.26	15.4	72.0

★蛍光X線でSFP法により分析。

表-2 微細アプライトの鉱物組成 (wt%)

鉱物名	正長石	曹長石	灰長石
含有量	42.85	35.54	2.37
鉱物名	MgCO <sub>3</sub>	カリナト	珪石
含有量	0.09	-0.54	9.05

★表-1の化学分析値から計算で求める。

以上の分析値から、微細アプライトは長石粒子と珪石粒子等の混合物である。

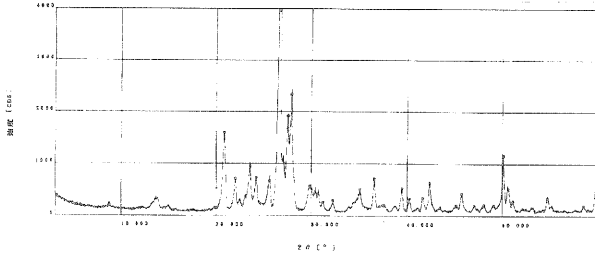


図-4 微細アプライトのX線回折

## 2.3 焼成

### 2.3.1 焼成条件

微細アプライトの溶化発泡温度を見いだすため、微細アプライトをアルミナ質坩堝に入れ、電気炉で焼成し、微細アプライトの焼成温度による溶融状態と鉱物組成の変化を調べた。

(昇温パターン)

- ① 室温 → 1000℃ : 250℃/min
- ② 1000℃ → 目標温度 : 200℃/min
- ③ 目標温度で30分保持
- ④ 自然冷却

表-3 焼成温度と焼成結果

焼成温度	焼成品の外観	X線解析の結果
1000℃	未焼結で手で壊れる	Q, NF, KF
1100℃	〃	Q, KF, NF
1200℃	焼結し白濁状態	Q, KF
1300℃	焼結し半ガラス状で白濁	Q
1400℃	ガラス状態で白濁	Q
1500℃	〃	Q
1600℃	ガラス状態で淡乳白色	N P
1700℃	〃	N P

★ Q:珪石、 KF:カリ長石、  
NF:ソーダ長石、 NP:ピーク無し

焼成試験の結果から、バルーン、ビーズ作成の焼成温度は1400℃以上の焼成温度が必要と予想される。

### 2.3.2 ビーズ、バルーン化

#### ① 縦型電気炉による加熱処理

微細アプライトを粉末状態で加熱処理するため、縦型電気炉を作成し(写真-1)、上部から試料を粉末状態で投入し、中間部で加熱処理を行い、下部の捕集瓶に回収する方法で試験を行った。

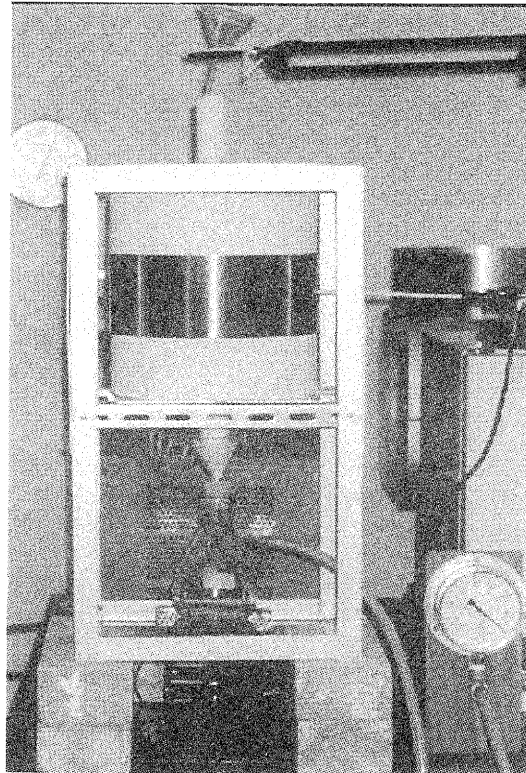


写真-1 縦型電気炉

#### ② 試料の投入方法

最初は試料を葉サジで投入していたが、試料が団粒化する支障を来したため、殺虫剤の散布に使用する噴霧器を使用し、噴霧注入を行った。

### ③ 加熱処理温度

1200℃から電気炉の最高使用温度1500℃まで温度を変えて試験を行った。

## 3 評価

### 3.1 形状観察および微小部組成分析

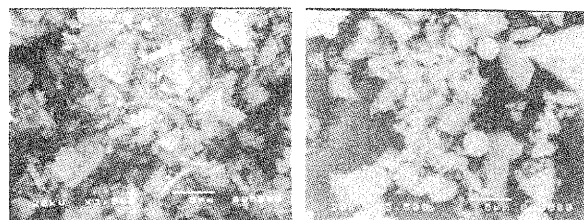
各温度で加熱処理した試料のビーズ、バルーン化を調べるために、走査型電子顕微鏡（以後 SEM と記載）で加熱処理品の形状観察を行った。

（使用機器と観察条件）SEM は日本電子製を使用し、導電性試料台に微量の試料を乗せ、帯電を防ぐために200 Åの金蒸着をして、観察を行った。

観察結果は表-4 と写真-2 のとおり。

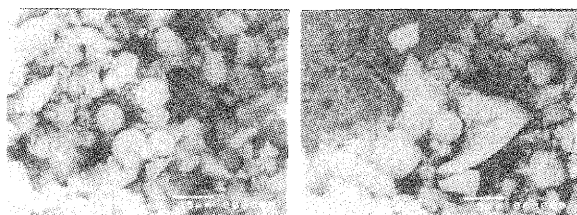
表-4 熱処理温度とSEMによる観察結果

熱処理温度	粒子の形状
未処理品	約7 μ以下破片粒子のみ
1200℃	約7 μ以下破片粒子のみで、球状粒子は見られず
1300℃	〃
1350℃	〃
1400℃	約7 μ以下破片粒子と約2~3 μの球状粒子を少し含む
1450℃	約7 μ以下破片粒子と約2~3 μの球状粒子を含む
1500℃	〃



未処理品

1400℃



1450℃

1500℃

写真-2 SEMによる写真

以上の結果から粒子の球状化は、1400℃以上の熱処理温度が必要とわかった。

しかし、総ての微細アプライト粒子が球状化しないのは、試料の微細アプライトが表-2のとおり、長石粒子と珪石粒子の混合物と考えられるので、球状化した粒子と球状化していない破片粒子の鉱物を想定するため、球状粒子と破片粒子の組成をSEM 付属の微小部分析装置により分析した。

表-5 分析結果

焼成温度	粒子形状	成分と含有量 (wt%)			
		Na	K	Al	Si
1450℃	球状	4.03	5.53	10.59	34.01
〃	〃	2.57	2.99	6.38	38.01
〃	〃	3.25	5.36	10.84	32.34
〃	破片	0.45	13.43	10.25	30.32
〃	〃	8.59	0.95	10.88	32.68
〃	〃	1.07	0.51	0.84	42.77
1500℃	球状	4.20	2.98	8.16	36.72
〃	〃	4.21	4.09	8.80	33.56
〃	〃	5.28	2.27	8.24	35.93
〃	破片	5.45	4.12	13.14	41.09
〃	〃	1.02	0.79	0.92	43.00
〃	〃	2.34	5.48	7.35	37.49

以上の結果から、球状粒子と破片粒子の明確な組成の違いは見られず、球状化の条件は1400℃以上の熱処理温度と高温帯に滞留する時間と思われるが、炉中での落下速度が自然降下である事と、対流に伴う上昇気流などにより熱処理時間の違いが球状化に影響していると思われる。

## 5 考察とまとめ

県産アプライトを使用した微細な（10 μm以下）バルーン及びビーズを作る試験において、1400℃以上の熱処理で微細な球状粒子を作ることが出来た。

今後、アプライトを微細にする粉碎は、ポットミルによる48時間の湿式粉碎で10 μ以下の微細な粒子を作成できた。しかし、粉碎時間を短縮するため、より効率の良い粉碎機の選定を行う必要があり、熱処理は縦型電気炉の上部から試料を吹き込み自然降下で行ったが、微細粒子の熱処理時間のコントロールが困難なため、定流速気流中で熱処理できる加熱炉で試験を行う必要がある。

また、熱処理で微細アプライトをすべて球状化する研究、熱処理後球状粒子と破片粒子を分別する方法及び、球状粒子をバルーン粒子とビーズ粒子に分ける研究の必要がある。

## 謝辞

最後になりましたが、本研究にご指導いただいた龍谷大学理工学部浦部和順教授はじめ各先生方、学生にお礼を申し上げます。

工業技術総合センター研究報告  
第16号

平成14年9月 印刷発行

発行 滋賀県工業技術総合センター  
〒520-3004 滋賀県栗東市上砥山232  
TEL 077-558-1500  
FAX 077-558-1373  
インターネットホームページアドレス  
<http://www.shiga-irc.go.jp/>  
電子メールアドレス  
[info@rit.shiga-irc.go.jp](mailto:info@rit.shiga-irc.go.jp)

印刷 (有) ひ が し 印 刷