

REPORTS
OF
THE
INDUSTRIAL
RESEARCH
CENTER
OF
SHIGA
PREFECTURE

1999 研究報告

滋賀県工業技術総合センター

目次

研究報告

- 1) 釉薬データベース検索システムに関する研究 (第3報) ----- 1
小川栄司 中島 孝
- 2) 筋力補助器具の開発と評価に関する研究 (第4報) ----- 5
深尾典久 山下誠児 河村安太郎
- 3) 振動・騒音の計測評価技術に関する研究 ----- 11
—鋼材の振動特性に及ぼす圧延の影響—
藤井利徳
- 4) 放射光表面励起反応を用いた新素材創製の研究 ----- 14
佐々木宗生 花元克巳 中山康之
- 5) ハイブリッドFRPの高機能化に関する研究 (2) ----- 18
—低弾性層を有するハイブリッドFRPの曲げ特性について (2)
山中仁敏
- 6) 高圧下での酵素反応を応用した機能性食品素材・医薬品材料の開発 (4) ----- 23
—高圧力による酵素反応生成物制御の可能性—
松本 正 白井伸明 巻本彰一 谷口吉弘
- 7) 微生物酵素の高性能化および未利用タンパク質の高度利用化に関する研究 (1) ----- 31
—好熱菌のスクリーニング—
白井伸明 松本 正
- 8) ポリビニルアルコールの熱溶融特性に関する研究 ----- 38
那須喜一

技術開発報告

- 1) 信楽陶器CGシミュレーションシステムの開発 ----- 42
野上雅彦 大谷哲也
- 2) 伝統産業彦根仏壇と現代デザインの融合化研究 ----- 47
山下誠児 面矢慎介
- 3) シャワーキャリー開発に向けての調査研究 ----- 55
山下誠児
- 4) 次世代対応陶製品の開発研究 (1) ----- 60
高井隆三 福村 哲 西尾隆臣 高畑宏亮 大谷哲也 穴風光恵

5) 多孔質陶器による水質浄化資材の研究	71
—大戸川ダム堆積土の有効利用—	
高井隆三 川澄一司 中島 孝 神部千夏	
6) 陶磁器の再生技術に関する研究 (第2報)	79
—使用済みスタッド溶接用フェルールを主原料とする多孔質陶器の作成—	
川澄一司 横井川正美	
7) アルミ残灰を使った無機発泡材料の開発	82
横井川正美 林 清隆 袖岡毅志 田邊幸雄	
8) 電磁波吸収材料の開発	85
宮代雅夫 横井川正美 北澤敏秀 脇野喜久男 富増佳晴	

実験レポート

1) 電磁波遮蔽材料の特性評価に関する研究 (2)	91
木村昌彦	
2) 電磁波ノイズ抑制に関する研究	95
—高調波電流の抑制に関する実験—	
山本典央	
3) 非円形歯車を用いた機械装置への応用技術の開発	99
—コンプレッサの機能性の評価と非円形歯車の応用技術—	
酒井一昭 中山勝之 柳本和司 長野康弘 大坪武廣	
4) バッチ式ガス焼成炉における焼成工程の自動化に関する研究 (第6報)	102
小川栄司 中島 孝	
5) 薄膜による新素材開発に関する研究	105
—L I G Aプロセスを利用した超微細加工技術の開発—	
今道高志	
6) 光触媒機能を応用した水質浄化技術の実用化研究 (第4報)	109
前川 昭 坂山邦彦 英 奈津子 徳本宏司 和田憲幸 小島一男	
7) 薄膜による新素材開発に関する研究 (その3)	112
—薄膜技術を用いたものづくりモデル研究開発—	
坂山邦彦 佐々木宗生	
8) 生物系廃棄物を原料とするバイオ燃料の開発に関する予備的研究	116
松本 正 白井伸明	
9) 低温硬化セラミックスの開発	124
横井川正美	

研究報告

釉薬データベース検索システムに関する研究(第3報)

小川 栄司*
Eiji Ogawa

中島 孝**
Takashi Nakajima

要旨 陶器製品に利用される釉薬は、調合や焼成条件の組み合わせによって焼成後の製品の発色や外観等に大きな影響を及ぼす。このため、信楽窯業技術試験場では、これらの条件を変えての焼成実験を何度も繰り返し行い、釉薬の特性を定量的に把握するとともに、その結果をテストピースとして古くから整理・保管してきた。そこで、この膨大な釉薬に関する情報をインターネットを通じて検索利用できるよう、釉薬情報に関するデータベースを構築し情報提供システムの構築を行ってきた。今年度は、ソフトウェアに若干の改造を加え、より幅広い環境で利用可能なようシステムの改善を図った。

1 まえがき

陶器製品に利用される釉薬は、その調合や焼成条件の組み合わせによって焼成後の製品の発色に大きな影響を及ぼす。このため、これらの特性を定量的に把握するため、釉薬の調合や焼成条件を変えての焼成実験が何度も繰り返し行われ、その結果はテストピースとして保管されるとともに(図1, 2)、試作や釉薬に関する技術指導の際の貴重なデータとして利用されてきた。そこで本研究では、この膨大な釉薬に関する情報を、インターネットを通じて検索利用が可能に、釉薬テストピースを基にデータベースを構築し、検索システムの開発を行ってきた[1]。

釉薬データベース検索システムは、ユーザへのメンテナンスフリーな利用環境の提供と、プラットフォームに依存しない実行環境の実現を目指し、WWWブラウザのVM(Virtual Machine)上で動作するJava Appletをフロントエンドとし、また釉薬データベースへのアクセスは、中間層となるJava Servletがバックエンドのデータベースに対してアクセスする3層モデルのシステム形態を基本とし、Java言語により開発を行ってきた(図3)。ところが、ユーザの利用するパーソナルコンピュータやWWWブラウザの環境によっては、Java Appletが必ずしも正常に動作しない状況が少なからず存在していた。

そこで今年度は、これらの環境を少しでも改善すべく、検索システムのプログラムに改造を加え、より幅広い環境で利用可能なよう改善を図った。

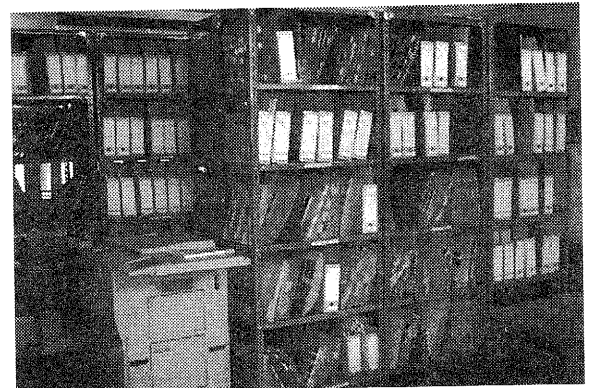


図1 釉薬資料室

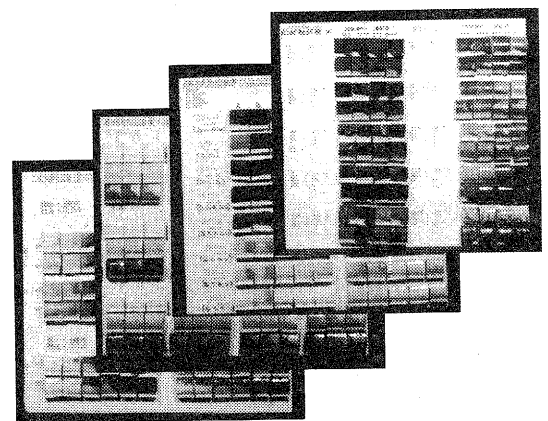


図2 釉薬テストピース台紙(約300×400mm)

2 検索色指定パネル

釉薬データベース検索システムの開発にあたっては、釉薬に関する文字情報だけでなく、釉薬の色情報による検索機能を実現するために、検索クライアントであるJava Applet

* 技術第一科
** 信楽窯業技術試験場

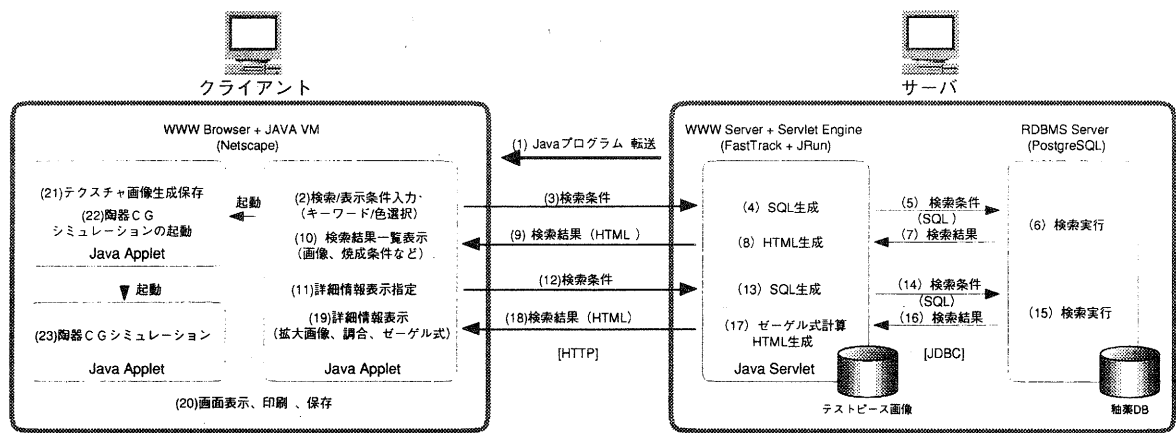


図3 釉薬データベース検索システムの動作概要

上に、サンプル色パレットやHSBカラーパレット、RGBスライダによる検索色指定パネルを実装していた(図4)。

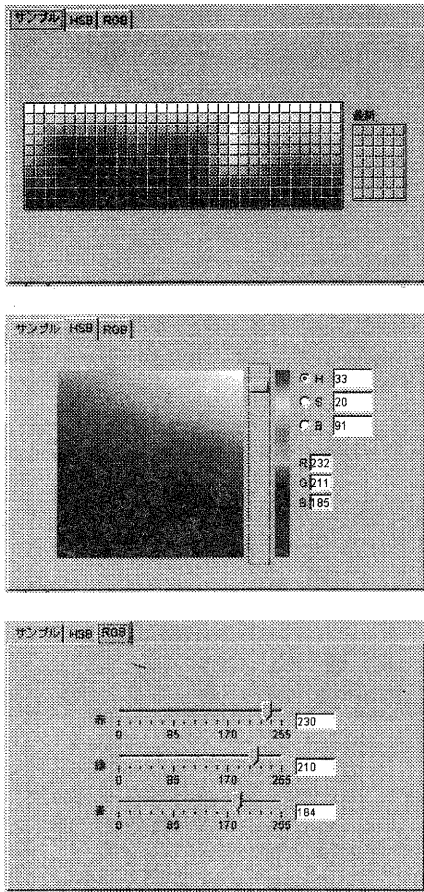


図4 検索色指定パネル

これには、JFC(Java Foundation Classes)と呼ばれるJavaのGUI(Graphical User Interface)クラスライブラリの一部であるSwingパッケージと呼ばれる軽量部品群のコンポーネントをそのまま利用していた。ところが、現時点で大部分のWWWブラウザは同クラスライブラリを標準では備えておら

ず、あらかじめパーソナルコンピュータにインストールしておくか、Java Appletと同時に同クラスライブラリをダウンロードする必要が生じていた。このため、Java Appletのダウンロードやプログラムの起動に多くの時間を要したり、システム開発の目標としていたユーザへのメンテナンスフリーな利用環境の提供を損ねる原因となっていた。

そこで、今回改造を加えた新しい検索システムでは、Java AppletにSwingパッケージを使用しないで開発を進めることにした。新しい検索色指定パネルは、JDK1.1のクラスライブラリのみを利用して開発を行うことはもちろんのこと、開発した検索色指定パネルを他のアプリケーションでも広くコンポーネントとして利用可能なよう、Java Beansと呼ばれるコンポーネント技術に従って開発を行った。開発を行った検索色指定パネルを図5に示す。

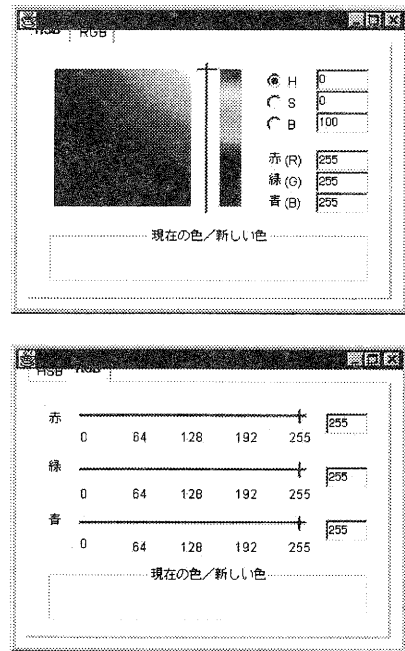


図5 Java Beansによる検索色指定パネル

新しい検索色指定パネルでは、ユーザからの要望の少なかったサンプル色パレットは省略し、HSBカラーパレットとRGBスライダーのみを実現した。色指定における機能はSwingパッケージのそれを、ほぼそのまま継承させた。本検索色指定パレットを検索クライアントであるJava Appletに組み込んで動作させた様子を図6に示す。

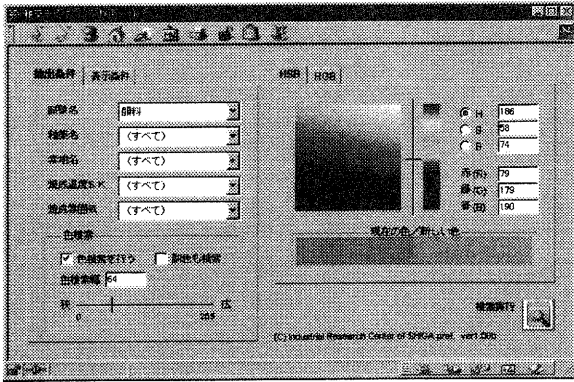


図6 釉薬データベース検索画面

新しい検索色指定パネルを組み込んだJava Appletでは、Swingパッケージを必要としなくなったため、プログラムのダウンロードや起動に要する時間も大幅に短縮することができた。新システムと旧システムにおいて、プログラム起動までの時間比較を行った結果を表1に示す。同表におけるデータは、Pentium Pro 300MHz /Windows95 のパーソナルコンピュータにおいて、サーバへの接続に128Kbpsのデジタル通信回線を利用した時のデータである。

表1 検索プログラムの起動時間比較

	Java起動済み Cacheあり	Java未起動 Cacheなし
新システム (Swing不要)	6秒	28秒
旧システム (Swingインストール済み)	43秒	1分 2秒
旧システム (Swingダウンロード)	3分44秒	4分 3秒

3 検索パラメータの送受信

本システムでは、釉薬データベースの検索画面において、情報を得たい釉薬に関する検索条件を設定し検索実行ボタンを押すと、検索パラメータが3層モデルの中間層であるJava Servletに送信され、Java Servletは受信した検索パラメータを元にSQL(Structured Query Language)を生成し、バックエンドのデータベースサーバに対し問い合わせ

せを行っている。

本システムでは、このJava Servletへの検索パラメータの受渡しに、HTTPプロトコルのGET メソッドを利用して行っている。ところが、MacintoshのMRJ(Mac OS Runtime for Java)など一部のシステムでこのパラメータの受け渡しが正常に行われず、検索が実行できない現象が発生していた。原因を調査したところ、java.net.URLEncoder.encode()メソッドにおいて日本語パラメータの文字列のエンコードが正常に行われておらず、これが原因であることが判った。

そこで、新しいシステムでは、検索クライアントであるJava Appletの起動時に、HTTPプロトコルによってJava Servletからあらかじめ受信していた検索パラメータを、text/plainのMIMEデータ形式からapplication/octet-streamに変更し、java.util.Vectorの2次元配列で受渡すように変更した。その上で、検索実行時にJava AppletからJava Servletに渡す検索パラメータに、同配列の添字を渡すように変更した。

この結果、今まで動作させることが不可能であったMacintoshにおいても、Netscape + MRJ + MRJ Pluginの組み合わせによって、本システムを動作させることが可能となった。Macintosh上での上記組み合わせによる本システムの検索の様子を図7~9に示す。

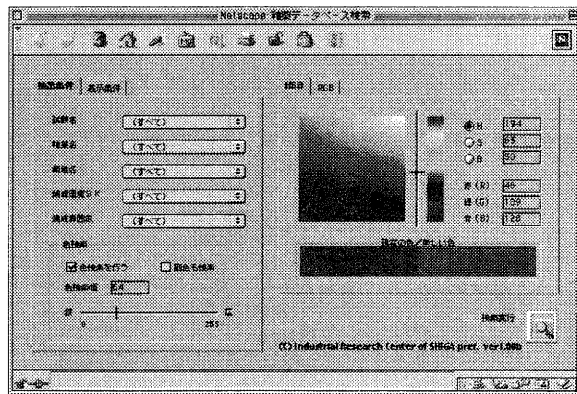


図7 釉薬データベース検索画面 (Macintosh)

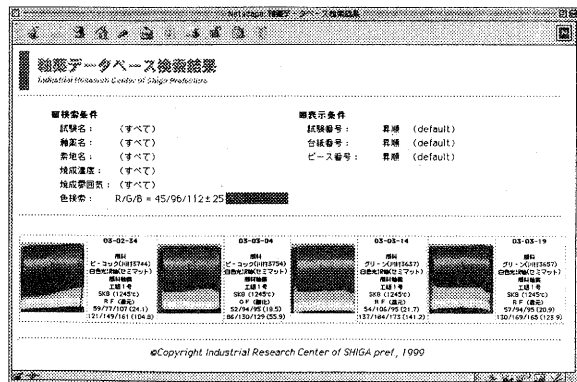


図8 釉薬データベース検索結果 (Macintosh)

参考文献

- [1]小川栄司ほか:信楽陶器産業における商品開発支援システムの開発, 滋賀県工業技術センター研究報告, pp.1~23(1998)

The screenshot shows a window titled "釉薬データベース検索詳細結果" (Glaze Database Search Detailed Results). It contains a table of material composition and a chemical formula.

■配合			■ゼーグル式			
種別	原料	重量比 [%]				
基礎原料	平澤長石	55.0	0.12	K ₂ O	0.49 Al ₂ O ₃ + 3.38 SiO ₂	
	炭石灰	15.0	0.17	Na ₂ O		
	珪酸亜	5.0	0.00	MgO		
	金剛力オリン	12.0	0.50	CaO		
添加物	熱帯鉄珪石	20.0	0.20	ZnO		
	ベントナイト	2.0	0.00	PbO		
	ジルコン A-PAX	15.0	0.00	SrO		
	グリーン(川村3637)	10.0	0.00	BaO		SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 6.97
			0.00	Li ₂ O		

図9 釉薬データベース検索詳細結果 (Macintosh)

4 まとめ

今年度は、釉薬データベース検索システムを、より幅広い環境で利用できるよう、プログラムに改造を加えた。その結果、昨年度まで動作させることが不可能であったいくつかのパーソナルコンピュータの環境においても、本システムを利用することが可能となった。また、これと同時に、WWWブラウザ上で動作するJava Appletによる検索プログラムの起動時間も、大幅に短縮することができた。

現時点で、本システムの動作が確認されている環境は以下の通りである。

- PC/AT compatible + Windows95
 - Netscape Navigator, Internet Explore
- Macintosh(PPC) with MacOS8.1
 - Netscape + MRJ + MRJ Plugin
- UNIX (Linux, Solaris etc.)
 - Netscape

今後もユーザの声聞きながら、システムの改善を図っていく予定である。

筋力補助器具の開発と評価に関する研究 (第4報)

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

要旨：高齢化社会への対応が急がれている今日、新しい技術を利用し高齢者や障害をもつ人の自立を支援する対策をとることが望まれている。人は、年を取るにつれて重量物を持ち上げて移動させる能力が低下する。また、下肢に障害を持つ人は、健常者と比較して腕の到達範囲が制限される。さらに、足腰の自由度が制限されることから、物を持ち上げることのできる重量にも制限がある。本研究ではこれらの点を踏まえて、下肢に障害を持つ人や高齢者の日常生活における、把持動作あるいは運搬作業を補助する機器の開発を目指す。本年度は、搬送実験を行うとともに、本研究のとりまとめを行った。

1 はじめに

わが国においては、近年の急激な高齢化に伴い、高齢者の生活を支えるとともに介護者の負担を軽減するための機器開発の要求が高まっている。

本研究では、まず高齢者などの日常生活を把握するための聞き取り調査を行った。また、それとともに時間帯および作業別での、動作分類を行った。そして、その結果に基づいて日常生活における把持および運搬作業に着目し、高齢あるいは下肢に障害を持つ人の上肢動作を補助する機器の開発を目指す。本研究では、把持・移動対象物を大きく重たいものと小さく軽いものに分類し、それぞれの把持および搬送のための装置の試作開発を行った。

2 把持作業の分類

本研究では、高齢あるいは体に障害を持つ人々が自立生活を行うにあたり、日常の物を持ち上げる作業に注目し、それを補助する装置の開発を目指す。そのため、本節では人が対象物を把持する動作について、距離と対象物の重量の両面から考察を行う。

まず、人が物を持ち上げる重量について考える。一般に、人が力を出す能力（筋力）は30才で最大となる。その後は年齢を経るに従い低下し、40才くらいまでは最大能力の95 [%]程度の力を出すことが可能であるが、60才ではピーク時の75 [%]程度となり、その後も低下し続ける (Fig. 1)。また、女

性は男性の2/3程度の筋力を持つ。個人差は大きいものの、成人男性の場合苦痛を感じずに持ち上げられる重量は約20 [Kg]であることから、60才の人の場合男性で15 [Kg]、女性で10 [Kg]となる。その後も年齢とともに把持できる重量は低下して行くことから、高齢者の増加に伴い重量物把持の補助に対する要求は増加すると考えられる。

本研究では、日常生活における把持対象物を、容積が大きく重量の重いものと、小さく重量の軽いものに分ける。そして、その双方について3章および4章で取り扱う。

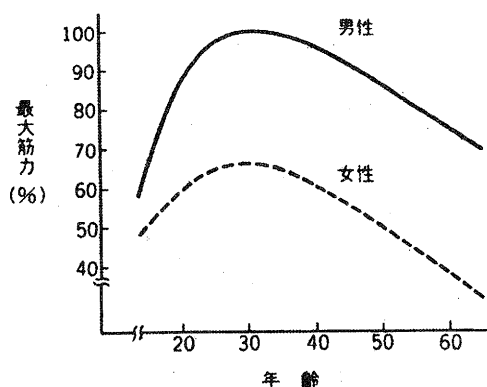


Fig. 1: 筋力と年齢の関係

3 日用品搬送支援装置

3.1 目的

本節では、普段の生活で用いる日用品のうち、重量が重く体積の大きいものについて取り扱う。これ

* 技術第一科

† 技術第二科

には、寝具あるいは穀物やケース入り飲料などが考えられる。寝具は日用品としては体積が大きくかつ重量のある対象物であり、さらに柔軟性があることから機械によるハンドリングが難しい。本節では、日用品の移動搬送を支援する装置の開発を行う。

寝具を乾燥させたり収納したりする作業は、健常者にとっても負担の重い作業であり、高齢者にとってはなおさら大変である。家庭生活においては寝具、飲料品や穀物等の食料品の様に頻繁に搬送する必要のある対象物が多い。また、園芸等の農作業に生き甲斐を見いだす高齢者は多いが、その際問題となるのは肥料などの重量物の搬送である。本研究において開発する搬送装置は、そのような作業にも応用することが出来ると考えられる。さらに、病院や介護施設など多くの医療福祉施設では定常的に人手が不足しており、この傾向は今後も続くと思われる。このような施設では介助作業以外にも、食事の配送や寝具、衣服の交換など介助者の肉体的負担を要する多くの作業が存在する。それらの場所においても本装置は利用することが出来ると考えられる。

3.2 仕様

本品は、次の方針で設計試作を行うこととした。

- (1) リンク機構の採用によるコンパクトな設計。
家庭で用いる場合には大きさ、とりわけ収納時の大きさが問題となることから、リンク機構を用いて小さな装置とすることとする。
- (2) 差動車輪による自立走行。
大きな上下動や左右のアンバランスを生じさせ、床を傷つける無限軌道方式に変え、電動車椅子等に用いられる差動車輪を用いる。
- (3) ジョイスティックによる操作。

3.3 詳細設計

前節の仕様を満たすため設計した装置の外観を Fig.2 に示す。可動高さを 1400[mm] とするために、第1軸

の軸心の高さを 240[mm] とし、そこから 410[mm]、600[mm]、650[mm] のアームを 3 自由度で配置する。各アームの自重を小さくするため、モータは台車に固定しタイミングベルトを用いて駆動する。

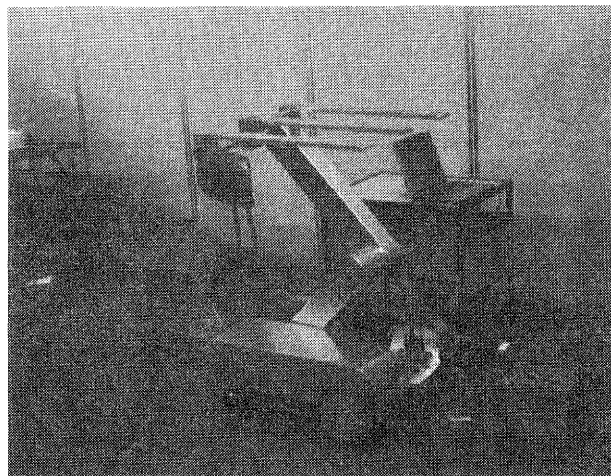


Fig. 2: 日用品搬送支援装置

設計上、重力を補償して各関節の駆動に必要なトルクは、次式で与えられる。

$$u_0 = \{l_{g0}m_0 + (l_0 + l_{g1})m_1 + (l_0 + l_1 + l_{g2})m_2 + (l_0 + l_1 + l_{gp})m_p\}g$$

$$u_1 = \{l_{g1}m_1 + (l_1 + l_{g2})m_2 + (l_1 + l_{gp})m_p\}g$$

$$u_2 = l_{g2}(m_2 + m_p)g$$

これより求めた駆動トルクの条件を満たすため、50 : 1 の減速器の付いた 60[W] の直流モータ（神鋼電機 SPM3090 定格トルク 0.20[Nm]）を 50 : 1 のウォームギヤを介して取り付ける（Fig.3）。

自走輪として、直径 200[mm] のタイヤを左右に配置する。進行方向の変更は、左右の回転速度を変えることにより行う。必要トルク T_L は、次式により求めることができる。

$$T_L = \frac{(\sin \alpha + \mu \cos \alpha)W \cdot \pi D}{2\eta}$$

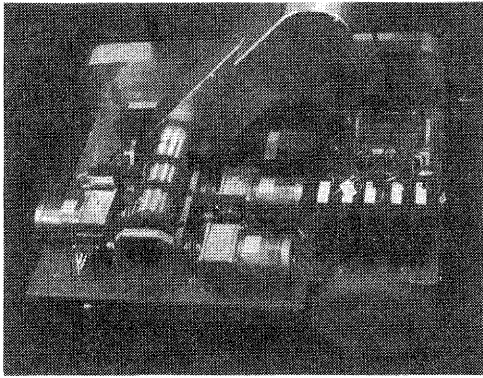


Fig. 3: アーム駆動部

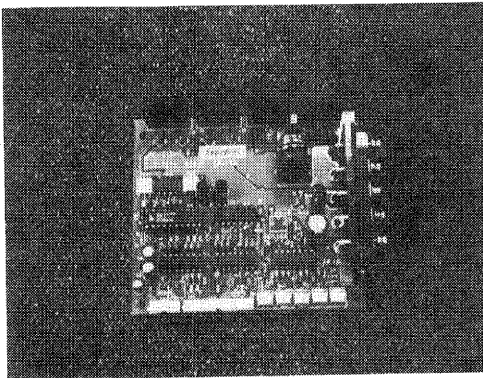


Fig. 4: TITECH ドライバ

ここで、 α は走行面の勾配、 μ は走行抵抗係数、 W は総重量、 D は車輪直径、 η は機械効率である。 $\alpha = 0[\text{rad}]$ 、 $\mu = 0.1$ 、 $W = 686[\text{N}]$ 、 $D = 0.2[\text{m}]$ 、 $\eta = 0.8$ とおくと、 $T_L = 26.9[\text{Nm}]$ となる。これより、両輪のモータには沢村電気工業(株) SS40E6-H4-100 (DC ギヤードモーター 最大トルク: 38.1[Nm]) を用いることとした。

また、各モータの制御には TITECH ROBOT DRIVER PC-0121-1 を用いた (Fig.4)。これは、東京工業大学で開発された DC モーター用のサーボコントローラであり、小型、軽量、高出力 (750[W] まで) の特徴をもち、電流制御、速度制御および位置制御の各モードでの指令が可能である。試作した日用品搬送支援装置では、このサーボコントローラをアーム機構については位置制御モードで用い、各ア-

ームから減速器を通して取り付けられたポテンションメータの信号をもとに位置決めを行う。また、自走輪については速度制御モードを用いる。指令には、ジョイスティックを用いる。

3.4 搬送実験

床の上に置かれた実験用のケースをテーブルの上へ移動させる搬送実験を行った。実験におけるいくつかの特徴的な姿勢を Fig.5 に示す。図中 (a) (b) は、持ち上げ動作であり、この姿勢に置ける全長は 1800[mm] であった。この場合の実験用ケースのように、下部にハンガーを差し込む空間の無い対象物の場合には、壁に接して置くか手を添える等の工夫が必要であるが、床が絨毯の場合などは比較的容易にハンガーを差し込むことができる。また、下部にハンガーを差し込む空間がある場合や、寝具などの軟らかいもの場合には、そのまま差し込むことが可能である。(c) は、搬送物を最も高く持ち上げた場合であり、本装置では 1400[mm] の高さまで持ち上げることができる。(d) は、長距離の移動などのため、台車の真上で最も低く下げた場合であり、高さは 550[mm] である。搬送物を目的の場所へ下ろす時は、(e) の様に行う。この場合にも、今回の様に下部に空間が無い場合には、下ろすための補助を行う必要があるが、ハンガーを傾けることにより比較的容易に搬送物を下ろすことが可能である。また (f) は、ハンガーの向きをこれまでとは逆に向けた場合である。通常フォークリフトなどと異なり、本装置の場合にはハンガーの支持にリンク機構を用いているため、作業に応じてハンガーの上下を逆に用いることができ、作業時間の短縮を、必要なスペースの縮小を図ることが可能である。

また、本装置の占有床面積は 700[mm] × 500[mm] であるが、それに対して最小回転直径は 9500[mm] と非常に小さくなっている。

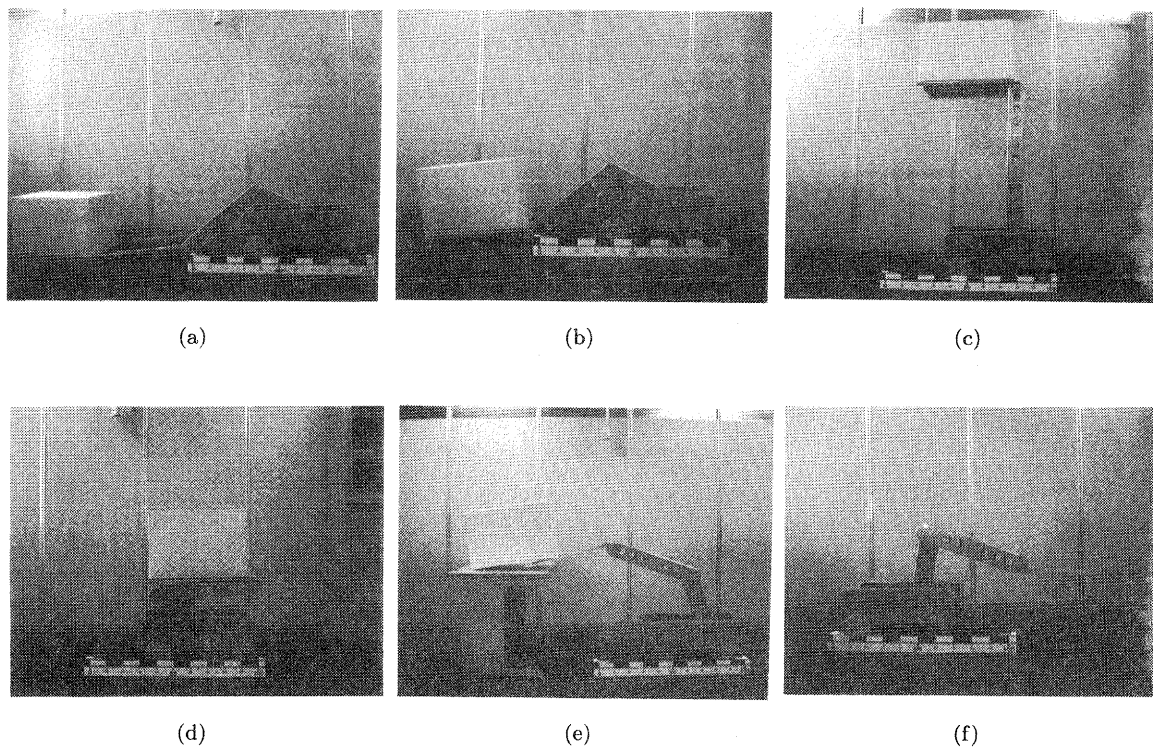


Fig. 5: 搬送実験

3.5 まとめ

本研究では、重量が重くかつかさばる日用品について、搬送を支援する装置の試作と評価を行った。

この試作においては、ハンガーの支持にリンク機構を用いることとした。その結果、占有面積は700[mm] × 500[mm]、保管時の高さは550[mm]に小型化され、ハンガーの取り回しも、高さ0[mm]から1400[mm]までが可能となり上下逆に用いることができる。また、搬送物を装置の上部に置け小さな回転半径で回転できるなど適用範囲を向上させることが可能となった。

4 リーチャー

4.1 目的および仕様

設計に当たっては次の点を考慮した。

1. 把持部の形状を円弧型にし、開閉角度を大きくすることで把持能力を高める。

2. 把持部にラバーを張り、滑りを防止する。

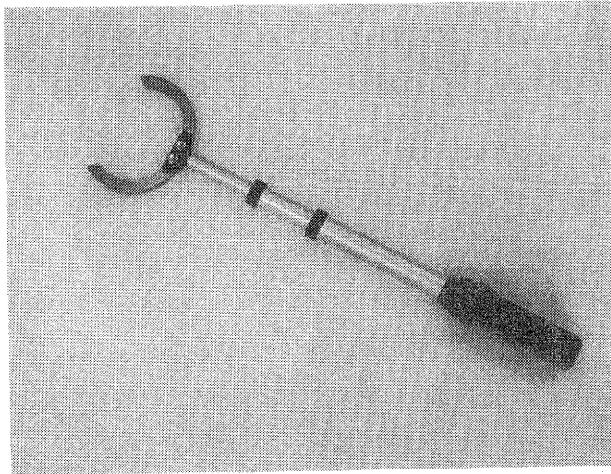
3. バネの力による把持から、握力による把持への変更する。(第1次試作はグリップを握ると把持部が開いたが、第2次試作はグリップを握ると把持部が閉じる機構に変更する。)

4. 伸縮式アームで携帯性を高め、個人の使用に適した長さに固定できることで使い勝手を向上させた。また、収縮時はA4用紙の範囲内に収まる大きさに設計する。

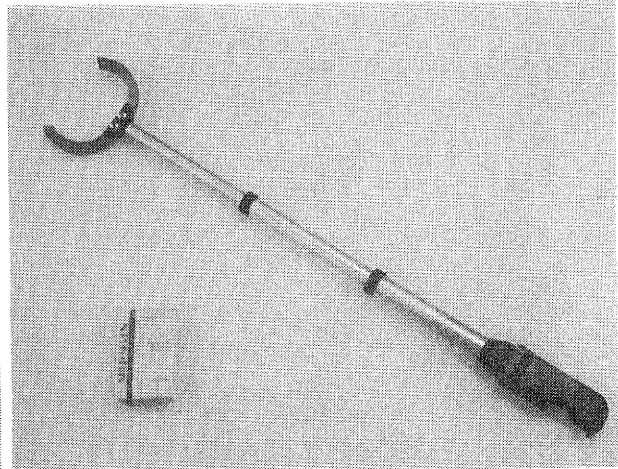
試作品の長さは、伸縮時 345[mm]、伸長時 621[mm] である。このリーチャーの収縮時の大きさは、A4用紙サイズに収まり移動などでの携帯を楽にしている。また、伸張時と収縮時の差、すなわち伸縮幅は、270[mm] である。試作品の外観を Fig. 6 に示す。

Table 1: 把持対象

普段机にあるもの	コピー用紙, 鉛筆類, 消しゴム, ハサミ, カッターナイフ, 定規, フロッピーディスク, たばこ, ライター, ホッチキス, 電卓, ファイル, クリップ, スティックのり, テープ
その他のもの	缶ジュース, 湯飲み茶わん, 硬貨, キャッシュカード, CD, カセットテープ, ビデオテープ, ドライバー, 指輪



(a) 収縮時



(b) 伸張時

Fig. 6: 第2次試作品の外観

4.2 試作品の評価

試作品を4種類の市販リーチャー(a)~(d)と比較評価した。比較に用いた市販リーチャーは、参考文献 [1] と同じものである。まず、事務机上にあるもの、さらに普段目にするものを無作為に列挙し、平らなところに置いて把持を試みた。合計24種の把持対象を把持できた場合2点、工夫をしながら何とか把持できた場合1点、把持できなかった場合0点として、48点満点の点数比較を試みた。

結果は Table 2 のとおりである。今回の試作品では29点であり、他の市販品と同程度の把持能力が出せた。しかし、クリップ、硬貨、指輪等の細かいものや、コピー用紙、定規、キャッシュカードなどの薄物は把持できなかった。これらは、今回試作したような2つの爪により挟む方法では把持しにくい物

であり、把持部先端に磁石を装備したり爪を設ける、あるいは粘着や吸引力で把持するなどの工夫をする必要があると考えられる。全てを兼ね備えたコンパクトなリーチャー製作は今のところ難しいが、本試作では、概ね把持性能が良好でデザインおよび伸縮機能に優れたリーチャーが提案できたといえる。

5 むすび

本研究では、高齢者さらには下肢に障害を持つ人々の上肢動作を対象として、筋力を補助する機器の開発を行った。我々が日常生活で取り扱う対象は、文具、化粧品、食器など小さく軽いものから寝具、食料品などの重くかさばるものまで多岐にわたる。小さく軽い対象は、掴み移動させるのは容易であるが、高齢者や障害者にとって取り難いところにある場面

Table 2: 把持テスト結果

普段机の上にあるもの

	A	B	C	D	試作品
コピー用紙	0	0	0	0	0
鉛筆類	2	2	2	2	2
消しゴム	2	2	2	2	2
ハサミ	2	1	2	1	2
カッターナイフ	2	2	2	2	2
定規	0	0	0	0	0
フロッピーディスク	1	0	0	0	0
たばこ	2	2	2	2	2
ライター	2	2	2	2	2
ホッチキス	2	2	1	2	2
電卓	1	1	0	0	2
ファイル	1	1	1	1	1
クリップ	1	1	0	0	0
スティックのり	2	2	2	2	2
テープ	2	2	2	2	2
合計 1	22/30	20/30	18/30	18/30	21/30

その他のもの

	A	B	C	D	試作品
缶ジュース	2	2	2	2	2
湯飲み茶碗	1	0	0	0	2
硬貨	1	1	0	0	0
キャッシュカード	0	0	0	0	0
CD-ROM	0	0	0	0	0
カセットテープ	2	2	0	1	2
ドライバー	2	2	2	2	2
指輪	1	1	0	0	0
合計 2	31/48	28/48	22/48	23/48	29/48

も多い。これに対し、重くかさばる対象物は用いる頻度は比較的少ないが、移動させる際には労力を要する。そこで本研究では、これら2つの場面を対象とし、把持、移動のための装置器具を開発した。重くかさばる対象については、日用品搬送補助装置を開発した。この装置は、搬送対象物の下へフォークを滑り込ませ持ち上げるとともに、装置の上ののせることによりコンパクトに安定した姿勢で必要な場所に移動することができる。

小さく軽い対象については従来から手の届かない位置にある小物を掴むためのリーチャーが市販されているが、これらは機能的に一長一短があった。本

研究で試作したリーチャーは、新しい機構やデザイン的な側面からの検討を行い、使用しないときにかさばらず、文房具のように普段の生活と親和性のあものとすることができた。

参考文献

- [1] 中小企業庁, 広島県立東部工業技術センター, 滋賀県工業技術総合センター, 鳥取県産業技術センター, 福岡県工業技術センター: 「高齢者の生活を支援するADL評価技術に関する研究」地域活性化連携事業費補助金 成果普及講習会テキスト, 1999.

振動・騒音の計測評価技術に関する研究

鋼材の振動特性に及ぼす圧延の影響

藤井 利徳 *

Toshinori Fujii

要 旨 構造用圧延材 (SS 材) を種々の圧延率で圧延し、鋼材の振動特性に及ぼす圧延の影響について検討した。その結果、圧延した試料は、圧延していない試料と比較して、固有振動数が数 Hz ~ 数十 Hz 低周波側に移動していた。また、圧延率が増加するにしたがって、若干ながら固有振動数が減少する傾向が認められた。圧延した試料を組織観察した結果、多くの欠陥が認められた。これらのことは、圧延による内部組織の変化が材料の振動特性に影響を与えることを示唆している。

1 はじめに

大部分の機械装置は、エンジンやモーターなどで駆動されており、故障や破損の原因となる振動が常に発生している。今日、そのような機械装置の設計には CAD が用いられるようになり、構造解析シミュレーションで、あらかじめ強度特性等が考慮されている。その際、振動特性についても解析され、あらかじめ共振周波数などのデータを得ることが可能となり、設計にフィードバックされている。しかしながら、加工による材料特性の変化が機械装置の振動特性に影響し、設計当初の性能が発揮されない場合が考えられる。また、疲労などの経年変化については広く研究されているが、それが振動特性にどのように影響するのかについては不明である。

本研究では、構造材として一般的にもっとも利用されている鉄系材料において、加工の一種である圧延が振動特性、とくに固有振動数の変化にどのように影響するのかについて検討する。

2 実験方法

本研究では、構造用圧延鋼板 (SS 材) を用いた。SS 材を放電加工機で 1.2mm、1.5mm、2mm、3mm の各厚さの薄板状に切り出した。その後、1.5mm、2mm、3mm に切り出したものについてロール式圧延機を十数回とおして最終厚さ 1.2mm まで冷間圧延した。圧延率は、20%、40%ならびに 60%である。以降、作製したこれらの試料を ' 圧延なし'、' 20%圧延'、' 40%圧延'、' 60%圧延' と呼ぶことにする。試験片寸法は、長さ 140mm、幅 14.2mm、厚さ 1.2mm とし、試験片本数は各圧延率のものについて 3 個ずつ用意した。

試料の固有振動数は片持ち梁法で測定し、測定方法の模式図を図 1 に示す。治具に固定した試料を電磁加振器で定常加振し (ランダム波)、その応答をレーザ

ー速度計で測定し、高速フーリエ変換解析装置 (FFT アナライザ) で 0 ~ 5kHz の範囲で周波数解析した。

組織観察は走査型電子顕微鏡 (SEM) を用い、圧延面と水平で圧延方向に垂直な面を観察できるように切断し、樹脂埋め、研磨後、金蒸着した試料を用いて行った。

作製した試料の機械的性質については、インストロン型万能試験機を用い、引張試験で検討した。

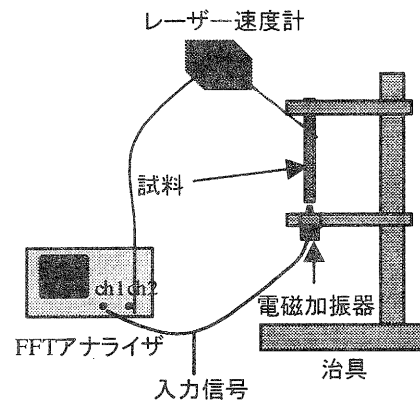


図1 振動測定の様式図

3 実験結果

3.1 振動特性

図 2 に、FFT アナライザを用いて測定した 20%圧延の固有振動数の測定結果を示す。図に示すとおり、この試料においては 6 個の明確なピークが認められる。これらのピークは、1 次から 6 次までの固有振動数であると考えられる。他の試料についても同じような 6 次までのピークが認められたことから、作製した試料についてこれらのピークの変化を詳細に検討した。

図 3 に、圧延なし、20%圧延、40%圧延および 60%圧延の各試料の固有振動数の測定結果を示す。横軸は圧延率、縦軸は周波数であり、各印は各試料の 1 次から 6 次までの固有振動数を図示したものである。最も低周波のピークについては各圧延率の試料において変

* 技術第一科

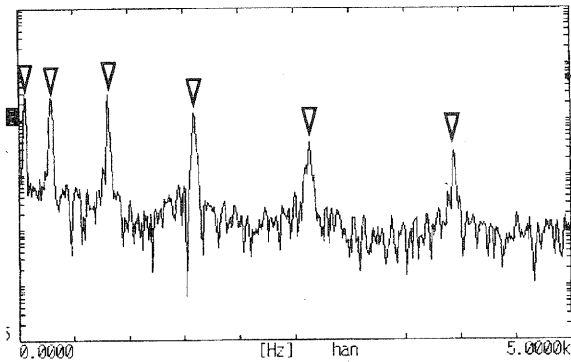


図2 20%圧延のFFT解析結果

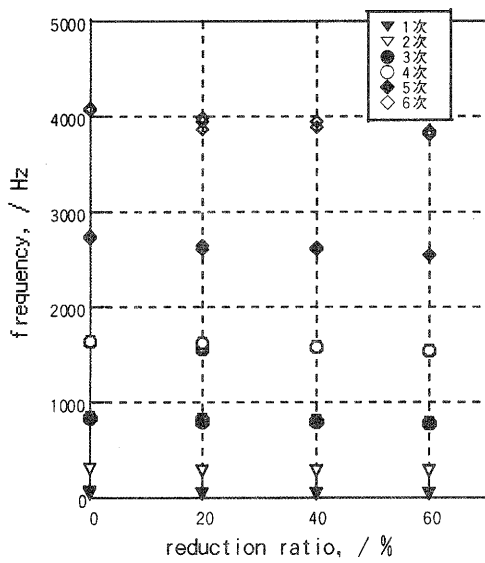


図3 圧延率による固有振動数の変化

化が認められない。一方、他の固有振動数では圧延した試料は圧延なしの試料と比較して固有振動数のピークが低周波側に移動しているのがわかる。さらに、若干ではあるが圧延率が増加するにしたがって、振動数が減少する傾向が認められる。

3.2 組織観察結果

図4 (a)~(d)に、(a)圧延なし、(b)20%圧延、(c)40%圧延および(d)60%圧延の各試料のSEM組織写真を示す。全ての試料において層状を呈し、黒い粒子が分散した組織となった。圧延なしの試料でも層状組織となるのは、本研究で用いた母材がSS材であり元々圧延されているためである。また、母相はフェライトであり、組織中に見られる黒い粒子はセメンタイト(Fe_3C)であると考えられる。図4を詳細に観察すると、(a)の組織中にはクラックが見られないのに対し、(b)~(d)の写真には、セメンタイト粒子内で多くのク

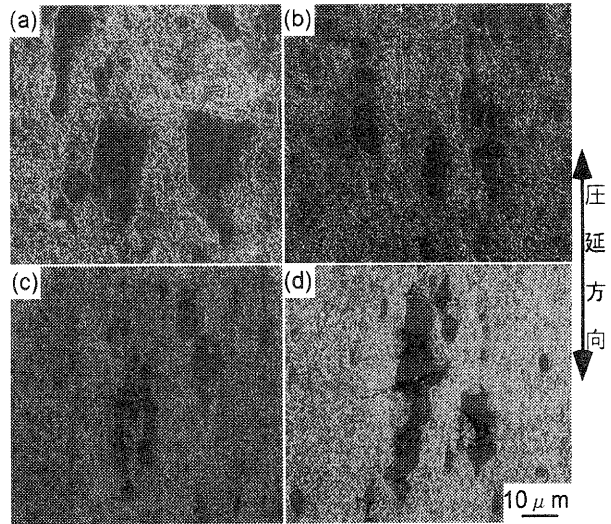


図4 (a)圧延なし、(b)20%圧延、(c)40%圧延ならびに(d)60%圧延のSEM組織写真

ラックが発生し、母相とセメンタイト粒子の間でもクラックが観察される。また、セメンタイト粒子付近の組織を見ると、母相がかなり変形しているのがわかる。(b)~(d)の組織を比較すると、圧延率が増加するにしたがって、セメンタイト粒子内のクラックが増加し、母相もより変形している。

3.3 引張試験結果

図5に、圧延なし、20%圧延、40%圧延ならびに60%圧延の試料の平均的な応力-ひずみ線図を示す。さらに、表1に、各圧延率の試料の引張試験から得られた弾性率、最大強度、伸びの値を示す。圧延率が増加するほど強度は増加した。伸びについては、圧延したものが圧延なしと比較して減少したが、圧延率との相関は認められない。これらのことは、圧延による加工硬化のためである。また、弾性率については、圧延率

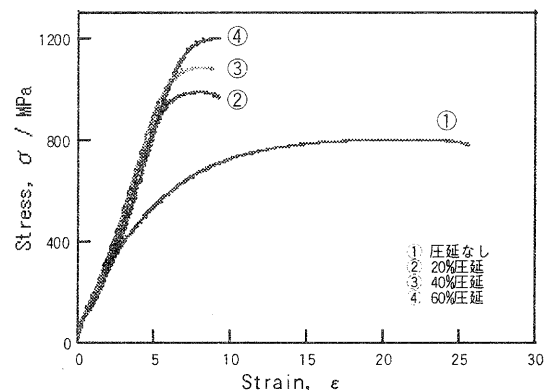


図5 各試料の応力-ひずみ線図

表1 各試料の引張試験結果

	弾性率 GPa	最大強度 MPa	伸び %
圧延なし	—	797	24.7
20%圧延	19.1	995	9.36
40%圧延	20.1	1090	9.01
60%圧延	21.3	1200	9.78

の違いによって若干の変化が見られるが、より精度のよい実験が必要である。

4 考察

SS 材を圧延して作製した板状試験片の振動特性に及ぼす圧延の影響について、片持ち梁法により検討した。その結果、圧延材した試料は圧延していない試料と比べて、固有振動数が数 Hz ~ 数十 Hz 減少することが明らかになった。また、それらの試料の組織観察の結果、圧延した試料中には多くのクラックが観察された。さらに、引張試験の結果から、圧延した試料は圧延していない試料と比べて、弾性率の若干の増加、最大強度の増加、伸びの減少が認められた。

片持ち梁の横振動については、

$$n_1 = \frac{(1.875)^2}{2\pi l^2} \sqrt{\frac{gEI}{w}} \quad (1)$$

$$n_2 = \frac{(4.694)^2}{2\pi l^2} \sqrt{\frac{gEI}{w}} \quad (2)$$

という式で表される⁽¹⁾。上式において、 n_1 、 n_2 はそれぞれ 1 次振動数、2 次振動数、 l は試験片長さ、 g は重力加速度、 E は縦弾性係数、 I は断面二次直角モーメント、 w は単位長さの重量である。なお、3 次以降の振動数も定義されている⁽¹⁾。式(1)と式(2)から固有振動数が減少する条件は、① l の増加、② E の減少、③ I の減少、④ w の増加である。本研究において、試験片寸法は一定であることから、①と③については、 l と I は定数であり振動数を減少させる要因にはならない。また、②の弾性率については若干増加しており、振動数の増加の要因となるものである。また、圧延した試料の組織中にはクラックが観察されたことから、④の単位長さあたりの重量 w は減少していると考えられる。したがって、これらのことは固有振動数を増加させる要因であり、減少の原因ではない。また、強度の増加や伸びの減少について式では考慮されない。

以上のことから、圧延による固有振動数の減少を式(1)等からは説明できない。原因としては、①クラックによる振動の伝達経路の変化、②クラックによる剛性の減少などが考えられる。また、③加工硬化の影響や転位密度の影響も考えられるが、明らかでない。しか

しながら、圧延によるなんらかの内部組織の変化が、材料の振動特性に影響を与えていると考えられる。

今後、シミュレーション等も利用したさらなる検討が必要である。

5 おわりに

構造用圧延材を種々の圧延率で圧延し、鋼材の振動特性に及ぼす圧延の影響について検討し、以下の結果を得た。

- (1) 圧延した試料は、圧延していない試料と比較して固有振動数が減少した。さらに、圧延率が増加するにしたがって、若干ながら固有振動数が減少する傾向が見られた。
- (2) 圧延した試料の組織中には多くのクラックが観察された。
- (3) 圧延による内部組織の変化が材料の振動特性に影響を与えることがわかった。

参考文献

- (1) 湯淺亀一：材料力学公式集，コロナ社，

放射光表面励起反応を用いた新素材創製の研究

佐々木 宗生* 花元克巳** 中山康之**
Muneo Sasaki, Katumi Hanamoto, Yasuyuki Nakayama

要 旨 インジウム・スズ酸化物(ITO)、チタン酸・ジルコン酸鉛(PZT)強誘電体薄膜、窒化炭素膜に放射光(SR)を照射することにより、これらの材料の放射光アニールを試みた。抵抗測定、XPS、SEM、XRF、透過率およびXRDにより分析・評価を行った結果、SR照射により、ITO薄膜は結晶性がよくなり、表面抵抗が未照射試料の約3分の1になることがわかった。また、表面の元素分析、膜厚測定の結果、SR照射により薄膜の構成元素は急激な減少(アブレーション)を起こしていないことがわかった。

1 はじめに

最近の携帯電話、液晶テレビなど我々の日常生活の中に当たり前のように存在するようになってきた電気製品には多くの金属化合物が用いられている。その中でも金属の酸化物は電気製品の心臓部を形成し、多くの付加価値を生み出している。これらの金属酸化物を小型化・薄型化する電気製品の中に取り入れるためには、小型化・薄型化する必要がある、ここで大きな役割を發揮しているのが薄膜作製技術である。薄膜作製技術は、様々な方式を取り入れることにより良質の薄膜を作製することが可能となっているが、最近さらに高性能化するための方式として、光を用いる方式が盛んに研究されている¹⁾。この薄膜作製法では、作製する薄膜の組成比を簡単に制御でき、酸化物超伝導体薄膜、強誘電体薄膜の研究など次世代の電子材料の研究で盛んに用いられている。このような光を用いた薄膜作製技術で最近内殻電子励起反応を効果的に用いた技術が注目されている²⁾。従来の方式では外殻の電子に作用することにより様々な機能をもった薄膜を作製してきたが、内殻電子励起反応では、直接内殻電子に作用することでこれまでの通常の方法では作り出すことができない新材料を作り出すことできる。この内殻電子励起反応では、真空紫外から軟X線の波長領域の光を必要とするため、これらの波長領域を連続的に、高輝度でカバーすることが可能な放射光(SR)を用いることが有効な方法と考えられている^{2),3),4),5),6),7),8)}。

本年度のSRを用いた研究では、昨年度までの内殻励起反応を用いたSRアブレーション・SRアニールの結果^{9),10)}をもとに、他方法で作製した強誘電体薄膜および透明導電膜、窒化炭素膜の電気的特性・光学的特性を向上させるための

研究を行った。

2 実験

SR照射試料は表1に示すように、高周波スパッタリング(RFS 真空機工製)および高周波マグネトロンスパッタリング(RMS 日本真空技術製)で作製した。基板には、石英ガラスを用い、スパッタリングターゲットにはITO(SnO₂ 5wt%)、PZT焼結ターゲット、および炭素ターゲットを用いた。

表1. ITO、PZT、CN_x薄膜の作製条件 各薄膜の作製条件を示す。表中のRFS、HSPはそれぞれ高周波スパッタリング、高周波マグネトロンスパッタリングを示す。

試料	使用装置	基板	成膜条件
ITO	RFS	SiO ₂	Target I: TO(5wt.%SnO ₂) Power: 200W 成膜時間: 10分 ガス圧: 2.0Pa、O ₂ 分圧 5%
PZT	RFS	SiO ₂	Target: Pb(Ti _{0.5} Zr _{0.5})O ₃ Power: 200W 成膜時間: 40分 ガス圧: 0.4Pa、O ₂ 分圧 50%
CN _x	RMS	Si	Target: C Power: 200W 成膜時間: 50分 ガス圧: 0.1Pa、N ₂ 分圧 25%

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、高真空中で照射した。SR施設は立命館大学SRセンターの小型SR装置(Rits SR 蓄積エネルギー575MeV 住友重機械工業製)のビームライン 14(BL-1

* 技術第二科 無機材料係

** 立命館大学理工学部

4)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^{-9} torr 台まで到達する。ミラー槽にはシリンダ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¹¹⁾。

表2. 各試料の SR 照射条件 放射光(SR)照射は全試料ともシリンダ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。照射時のベース真空度は 10^{-9} torr 台とした。照射ビームはすべて試料表面を走査して用いた。

試料	SR 蓄積電流	その他の条件
ITO	約 300mA	ビームスキャン: 1往復 スキャンスピード: $10\ \mu\text{m/s}$ 照射真空度: 2.0×10^{-7} torr
PZT	約 220mA	ビームスキャン: 3往復、7往復 スキャンスピード: $50\ \mu\text{m/s}$ 酸素分圧: 1.0×10^{-5} torr
CN _x	約 250mA	ビームスキャン: 3往復 スキャンスピード: $10\ \mu\text{m/s}$ 照射真空度: 3.4×10^{-7} torr

照射試料は、X線回折(XRD、CuK α 理学電機製)により構造解析、X線光電子分光(XPS MgK α アルバックファイ製)により元素分析および化学結合状態の分析、ラマン分光(Ar レーザー 514nm 日本電子製)による化学結合状態の分析、分光光度計(島津製作所製)による ITO 膜の透過率測定、走査型電子顕微鏡(日立製作所製)による表面観察、エリプソメータ(Xe ランプ 633nm 溝尻光学工業所製)による膜厚測定、表面抵抗計(三菱油化製)による抵抗測定をおこなった。

3 実験結果と考察

表3に ITO 薄膜の表面抵抗値、エリプソメータによる膜厚、XPS による In、Sn、O の原子比を示す。また表面抵抗値、膜厚より JIS R 1637¹²⁾で示される抵抗率の計算式を用いて求めた抵抗率を参考までに併記した。表面抵抗値および抵抗率は SR 照射により約3分の1下がっていることが分かった。また膜厚測定より、レーザー照射などで見られるアブレーション現象は今回の照射では現れていないことが分かった。XPS の結果より、In が若干減少し、O が増加していることが

分かった。

表3. ITO 薄膜の膜厚、抵抗値、原子比 膜厚はエリプソメータ、原子比は XPS、表面抵抗は微小試料用プローブ表面抵抗計により測定した。抵抗率は表面抵抗値より算出した。

	膜厚 (nm)	原子比 In:Sn:O	表面抵抗(Ω)	抵抗率 (Ω/cm^2)
SR 未照射	102.2	45:53:2	26.5	1.1×10^{-3}
SR 照射	101.7	49:48:3	7	2.9×10^{-4}

XPS の結果より成膜した ITO 薄膜はもともと O 原子比、Sn 原子比がターゲット組成よりも少なく、SR 照射により In 原子に対する O、Sn 原子比の増加が抵抗値の減少を引き起こしたと考えられる。図1に ITO 薄膜の分光光度計による透過率測定の結果を示す。図1より SR 照射により、ITO 薄膜の吸収端が短波長側にシフトしていることがわかる。これは Burstein-Moss(BM)シフト¹³⁾と呼ばれるものであり、物質中のキャリア濃度が増加したときに起こる現象と考えられる。この結果より、SR 照射による表面抵抗の現象はキャリア濃度の増加が関係していると考えられる。

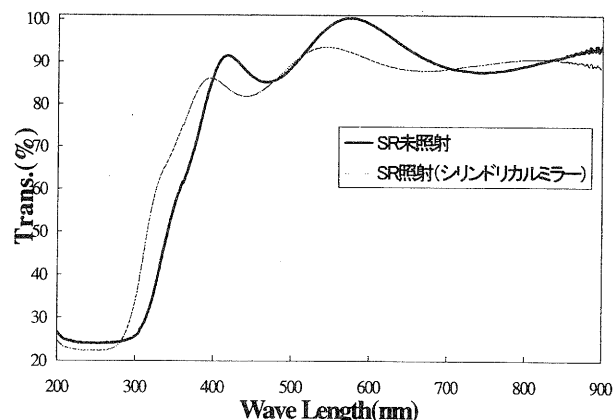


図1. ITO 薄膜の SR 照射による透過率の変化 キャリア濃度の増加による BM シフトが確認できる。

図2に ITO 薄膜の XRD パターンを示す。SR 照射により(222)ピークの強度が強くなっていることが分かる。これは SR 照射により結晶粒が成長したと考えられる。前述したキャリア濃度の増加による表面抵抗の減少は、キャリアのドナーとなる Sn 比の増加とともにこの結晶粒の成長が関与している

と考えられる。この成長は薄膜中の酸素比が増加することにより引き起こされたと考えられる。

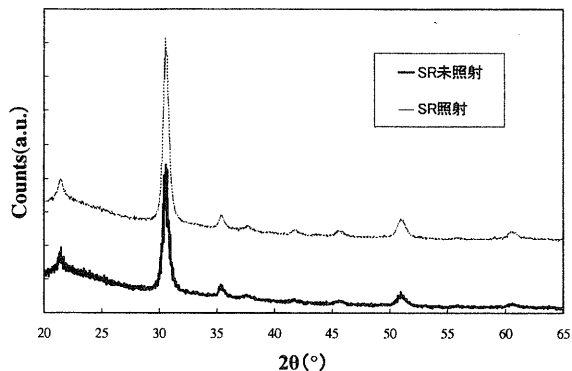


図2. ITO 薄膜の XRD パターン (222)ピーク強度の増加が確認できる。SR 照射により結晶粒が成長していることが確認できる。

図3に ITO 薄膜の走査型電子顕微鏡写真を示す。電子顕微鏡による表面観察からは、結晶粒の成長や表面状態の変化は確認できなかった。

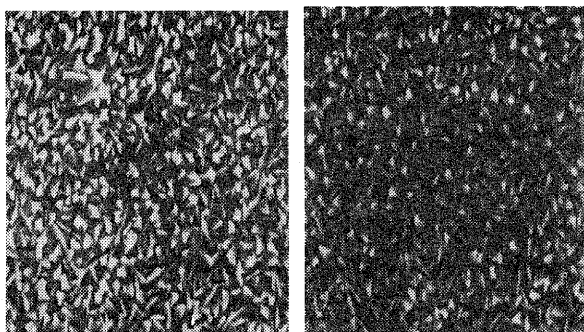


図3. ITO 薄膜の電子顕微鏡写真 加速電圧 5kV、倍率 40,000 倍で観察。左が SR 未照射、右が SR 照射試料の表面状態。

図4に PZT 薄膜の X 線回折パターンを示す。図より作製薄膜は、PZT が強誘電性を示すペロブスカイト構造にはなっておらず、ペロブスカイト構造を含む微結晶の集まりであると考えられる。図4の X 線回折ピークの強度の減少から、SR 照射によって PZT 薄膜は更に微結晶に変化した、つまり結晶粒が SR 照射により破壊されているか、膜そのものの量が減少していると考えられる。

図5に PZT 薄膜の蛍光 X 線分析スペクトルを示す。図より SR 照射により PZT 薄膜が極端なアブレーション減少により、膜べりを起こしていないことが確認できた。このことから、前

述した X 線回折パターンの照射による強度の減少は結晶粒が照射により破壊され、微結晶化していることに起因していると考えられる。

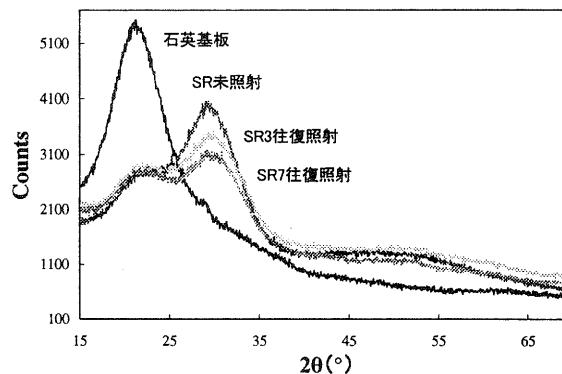


図4. PZT 薄膜の X 線回折パターン SR 照射により PZT からの X 線回折ピークが減少している。PZT 薄膜の微結晶化によるものと思われる。

次に図6に CN_x 薄膜のラマン分光スペクトルを示す。SR 照射により 1000cm^{-1} から 1800cm^{-1} に見られる炭素に関連したピークの強度が強くなっていることが分かる。また 2200cm^{-1} に新たなピークが見られる。これは $-C\equiv N$ の伸縮振動を表している。また炭素関連ピークのうち、グラファイト状炭素のピーク (1500cm^{-1} 近辺) に対する非結晶炭素のピーク (1300cm^{-1} 近辺) の強度比が変化している。

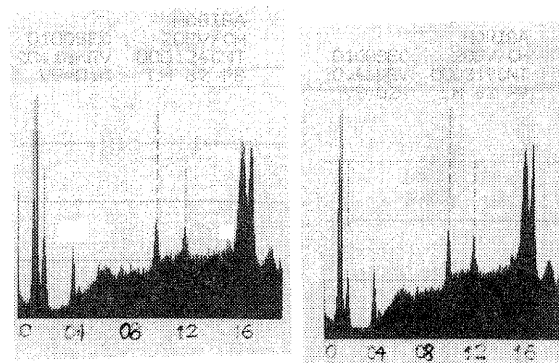


図5. PZT 薄膜の蛍光 X 線スペクトル 左図が SR 未照射、右図が SR 照射試料のスペクトルである。図より SR 照射により 薄膜が膜べりしていないことが確認できる。

このことから、SR 照射により CN_x 薄膜は sp^2C が多くなり、窒素との結合では $N-sp^3C$ 結合が多くなることが分かった。

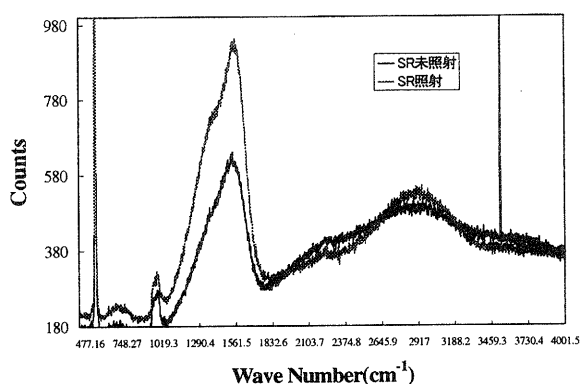


図6. CN_x 薄膜のラマン分光スペクトル SR 照射により炭素の結合状態(1000cm⁻¹~1800cm⁻¹)、炭素—窒素(2200cm⁻¹)の結合状態に変化が見られる。

4 まとめと今後の課題

今回の研究でSR照射がITO薄膜の電気特性の向上に有効であることがわかった。これはSR照射により、結晶性が向上し、キャリア密度が増大することにより表面抵抗が減少したためであると考えられる。一方、今回の研究では、真空中でのSR照射を行ったため、酸素量は真空中の残留酸素に依存し、SR照射時における酸素の影響については考察出来なかった。今後照射中の酸素量の変化、温度変化、照射密度など薄膜の物性に影響を及ぼすと考えられる条件を変えてITO薄膜へのSR照射の効果を調べる必要がある。

またPZTについてはSR照射により、結晶粒が細分化され、結晶性が悪くなっていることが分かった。ITO薄膜では結晶性は向上し、PZT薄膜では結晶性が悪くなるなど同じ金属酸化物によってもSR照射の影響が異なることが分かった。これらの効果は結晶構造や結合状態、照射条件に依存していると考えられる。PZT薄膜、ITO薄膜ともに低温結晶化による電気特性の向上が目的であることから今後の研究の中で、より効果的な照射条件を見つける必要がある。

CN_x薄膜では、SR照射により、sp²Cが増大し、-C≡Nに起因するN-spC結合が増大することが分かった。この傾向は、窒素イオンを炭素薄膜に多量に注入したときに起こることが別の実験で確かめられていることから、SR照射により薄膜中の窒素濃度が向上していると考えられる。

今後のSR照射実験では、これらの結果を踏まえ、SRの産業利用への展望を視野に入れて更に効果的な条件の決

定および他方法との比較を行うことになる。

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、大阪大学基礎工学部奥山雅則教授、金島岳助手に心から謝意を表します。本研究に協力いただきました立命館大学量子ビーム物理研究室の皆様、住友重機械工業株式会社加藤隆典氏、立命館大学SRセンターの皆様にご感謝いたします。

参考文献

- (1) 高橋清, 松波弘之, 村田好正, 英貢編, “光励起プロセスの基礎”, 工業調査会(1994)
- (2) 日本化学会編, 季刊化学総説, No.12(1991)
- (3) T.Katoh and Y.Zhang, Appl.Phys.Lett. 68, 865(1996)
- (4) 中西功太, 加藤隆典, 中山康之, 三木秀二郎, 第44回応用物理学関係連合講演会(1997)
- (5) H. Akazawa, Y. Utsumi, J. Takahashi and T. Urisu, Appl. Phys. Lett. 57, 2302(1990)
- (6) 加藤隆典, 張延平, 鷲尾方一, 第58回応用物理学学会学術講演会予稿集(1997)
- (7) 赤木由拓, 佐々木宗生, 加藤隆典, 松原健夫, 中山康之, 三木秀二郎, 第45回応用物理学関係連合講演会予稿集(1998)
- (8) 今泉吉明, 吉越章隆, 宇理須恒雄, まてりあ 第36巻, 第8号, 791(1997)
- (9) 佐々木宗生, 花元克巳, 滋賀県工業技術総合センター1996年度研究報告(1997)
- (10) 佐々木宗生, 花元克巳, 滋賀県工業技術総合センター1997年度研究報告(1998)
- (11) 加藤隆典, 学位論文(1998)
- (12) JIS R 1637 ファインセラミックス薄膜の抵抗率試験方法 - 4 探針法による測定方法(1998)
- (13) 日本学術振興会透明酸化物光・電子材料第166委員会編, 透明導電膜の技術, 73-75(1999)

ハイブリッドFRPの高機能化に関する研究(2)

低弾性層を有するハイブリッドFRPの曲げ特性について(2)

山中 仁敏

Masatoshi Yamanaka

要旨 昨年度に引き続き高弾性PAN系炭素繊維(CF)–アルミナ繊維強化(AF)ハイブリッドFRPで、他繊維強化層間に低弾性率層を有するFRP(INL)と有さないFRP(NOL)の曲げ試験を行なった。今回は成型法の変更とハイブリッド比を変化させたサンプルの種類を多くし試験を行った。その結果、破壊はピッチ系炭素繊維–アルミナ繊維ハイブリッドFRPとよく似た挙動を示し、CFRPのハイブリッド比の高い(60%以上)ものは、圧縮側のCFRP層とAFRP層の異繊維強化層界面からCFRP層にクラック生じ破壊した。ハイブリッド化による破壊進行の抑制効果は、低弾性層の存在により減少した。しかし異繊維強化層間の内部応力を低減でき初期破壊ひずみおよび初期破壊強度はNOLに比較しINLは大きくなった。

1 まえがき

炭素繊維複合材料(CFRP)の圧縮強度が小さく、破壊が起こると急激に進行するなどの欠点を補うため、圧縮強度が大きなアルミナ繊維と組み合わせたハイブリッドFRPについて研究を行っている。以前の研究で、CFRPよりも破壊靱性が大きく向上したことと、CFRPとアルミナ繊維強化複合材料(AFRP)の中間の弾性率を有すハイブリッドFRP設計できることを確認した。しかし、破壊強度に関しては大きな向上が確認できなかった。この原因が成型時の温度差から生じる熱膨張(炭素繊維は負の膨張係数を有し、アルミナ繊維は正の膨張係数を有している)の違いにより、炭素繊維強化層とアルミナ繊維強化層の層間に発生する内部応力が影響していると考えられる。

そこで、昨年度から層間に低弾性率の薄い層を設け、低弾性率層により応力を緩和させ内部応力を低減したハイブリッドFRPを成型し、3点曲げ試験を行い、層間の低弾性率層の有無によるハイブリッドFRPに対する影響について検討する。今年度は、成型法の変更による

表1 強化繊維の物性

Fiber	Specific gravity	Tensile modulus(GPa)	Tensile strength(GPa)	Tensile elongation(%)
Carbon fiber	1.81	390	2.77	0.71
Alumina fiber	3.08	193	1.79	0.88

表2 ハイブリッドFRPの構成比

Designation	NOL1	NOL2	NOL3	NOL4	NOL5	NOL6	INL1	INL2	INL3	INL4	INL5	INL6
Hybird ratio												
%CFRP	91.1	83.5	76.1	69.6	44.1	34.2	86.7	81.7	76.9	67.4	50.1	32.3
%Low modulus layer	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	4.4	4.3	4.4	4.1	4.1	4.3
%AFRP	8.9	16.5	23.8	30.4	55.9	65.8	8.9	14.0	19.0	28.5	45.8	63.4

強化繊維間の層間の直線化とハイブリッド比を変化させたサンプルの種類を増加させ、試験を行った。

2 実験

2.1 試料

実験に使用した強化繊維は、東レ(株)製(M-40)PAN系炭素繊維と(株)ニチビ製(R-2880)のアルミナ繊維であり、その力学特性を表1に示す。また低弾性率層の素材として昨年度のポリエステル(マトリックス樹脂との接着性が高くないため)から綿の平織り布に変更した。

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

2.2 積層構成

今回の実験に使用したサンプルは炭素繊維単独強化FRP、アルミナ繊維単独強化FRPとハイブリッドFRPが14種類である。ハイブリッドFRPは、外側層にアルミナ強

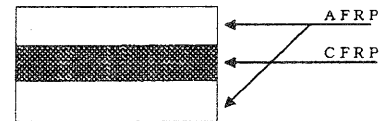


図1 Inteaply型ハイブリッドFRP

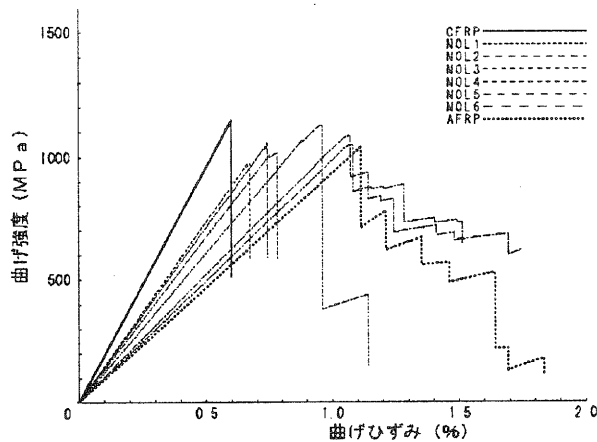


図2 NOLの応力ひずみ曲線

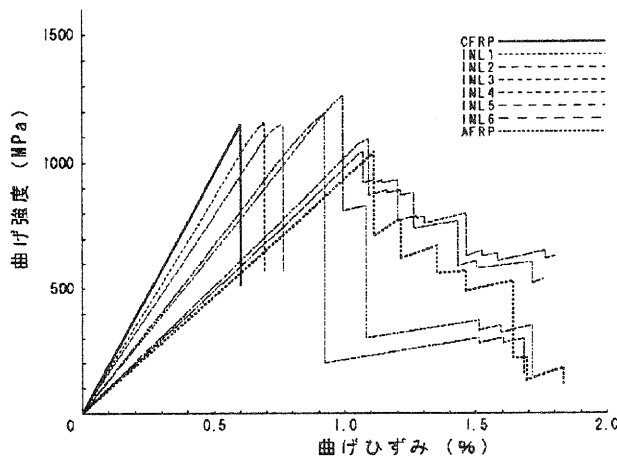


図3 INLの応力ひずみ曲線

化層で内側層が炭素繊維強化層の図1のような Inteaply 型で、異繊維強化層間に低弾性層のないもの6種類と低弾性層有するもの6種を実験に使用した。これらのハイブリッドFRPの構成比を表2に示す。

2.3 成型方法

昨年度からの成型方法変更は、Bステージ化したプレプリグをホットプレスで120℃、1時間、圧力5 atmで加熱しBステージしたプレプリグの平面化を行った。これにより異繊維間の層間の直線性を得た。その行程以外は昨年度と同様に行った。

2.4 試験方法

3点曲げ試験は、温度 $23 \pm 1^\circ\text{C}$ 、湿度 $50 \pm 5\%$ の恒温恒湿下で、インストロン社製4206型を使用し、 $105 \times 10 \times 2.5\text{mm}$ の試験片をクロスヘッド速度 1mm/min 、支点間距離 80mm で行った。

3 結果と考察

3.1 ハイブリッドFRPの曲げ破壊挙動

図2に低弾性率層のないハイブリッドFRP (NOL) の代表的な応力ひずみ曲線を、図3低弾性層を有

するハイブリッドFRP (INL) 示す。NOLは、高強度PAN系炭素繊維を使用したハイブリッドFRPよりもピッチ系炭素繊維を使用したハイブリッドFRPの曲げ破壊挙動が似ている。CFRPのハイブリッド比が約60%以下のもの (NOL5、NOL6) は引張側のアルミナ繊維強化層から破壊が起こり、その破壊が徐々に進行して破壊していく。しかしハイブリッド比の60%以上の試料 (NOL1,NOL2,NOL3,NOL4) は、加圧圧子の直下の、圧縮側のアルミナ強化層と炭素繊維強化層の界面の炭素繊維強化層から破壊が緩やかに起こり、応力ひずみ曲線に曲がりを生ずる。この破壊が進行に伴い、最初の破壊地点の外側に新しい緩やかな破壊が発生しより最初の破壊の進行がさらに低速となり、これを繰り返し、限界点で急激に破壊した。これにより応力ひずみ曲線は大きく曲がった。これは外側層にある圧縮強度の大きなアルミナ繊維強化層の効果により破壊の進行を抑制し低速の破壊を起こしている。この低速の破壊が進行する間に近傍の炭素繊維強化層の表面も破壊ひずみに達し、新しい破壊が起こったことにより破壊進行がより低速になったと考えられる。このようにアルミナ繊維と炭素繊維の破壊伸び大きく違うことや、アルミナ繊維の引張強度が圧縮強度に比較した小さいことと炭素繊維は反対に圧縮強度が引張強度に比較して小さいという強化繊維の特質およびハイブリッド化による破壊進行の抑制により、このようなハイブリッドFRPの破壊状況が観察されたと考えられる。

INLの場合には、ハイブリッド比が60%以下の試料 (INL5,INL6) はNOLと同様に直線的に最大応力まで応力が増加して引張側のアルミナ強化層から徐々に破壊していった。しかしハイブリッド比が60%以上の試料 (INL1,INL2,INL3,INL4) は、NOLの破壊状況と違い、最大荷重の少しまえで少しだけ急激に応力を低下させ、その後また直線的に応力を最大強度まで増加させた後、急激に破壊した。またハイブリッド比の大きな試料INL1は最大荷重の前で圧縮側アルミナ層が白化を起こし応力ひずみ曲線を曲げ破壊した試料もあった。破壊は炭素繊維層とアルミナ繊維層の界面から炭素繊維強化層に起こっているが、その進行がNOLに比較して急激であった。これは低弾性率層の存在しているためアルミナ繊維強化層の炭素繊維強化層の破壊速度を抑制する

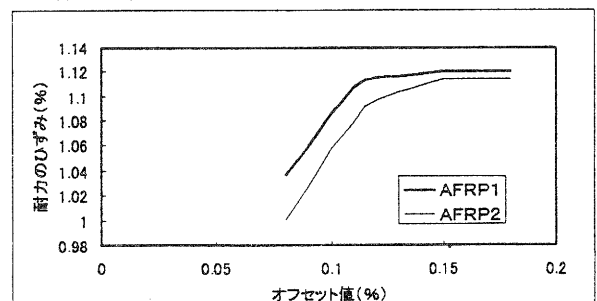


図3 AFRPのオフセット値と耐力ひずみとの関係

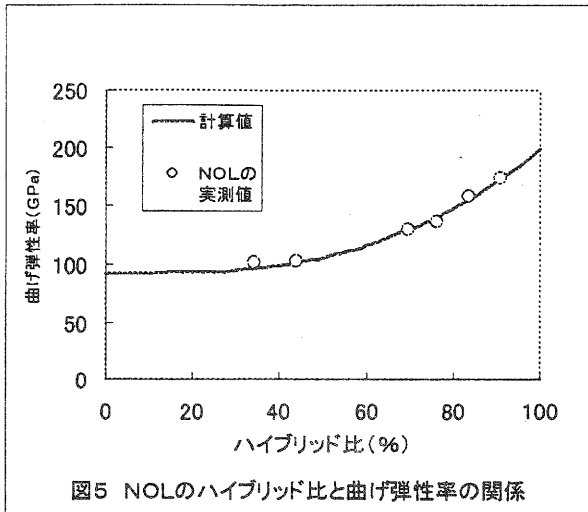


図5 NOLのハイブリッド比と曲げ弾性率の関係

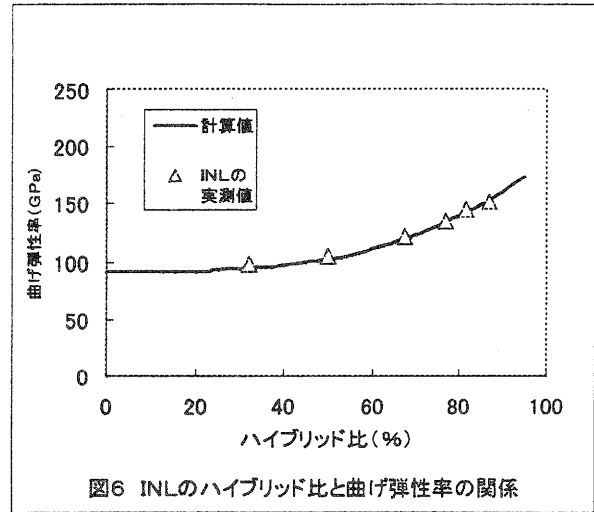


図6 INLのハイブリッド比と曲げ弾性率の関係

効果が小さくなっているためだと考えられる。しかしアルミナ強化層の存在による破壊進行の抑制効果は小さくなったが、この急激な破壊の進行が一度停止する効果があり、再度の応力の増加につながった考えられる。またハイブリッド比の大きな試料は、アルミナ強化層が薄くかつ低弾性率層の存在による変形が容易な構造のため、圧縮強度に耐えられなくアルミナ強化層が白化現象を起こしたと考えられる。

3. 2ハイブリッドFRPの曲げ弾性率および曲げ強度

表3 単独繊維強化FRPの物性

Designation	Flexural strength at max strength (MPa)	Flexural strain (%)
C	1150	0.80
A	1023	1.12

表3に単独繊維強化FRPの曲げ強度と破壊ひずみ、また表4にNOL、表

5にINLの弾性率、最大応力、最大強度のひずみ、初期破壊強度、初期破壊ひずみを示す。

初期破壊ひずみおよび初期破壊応力は、0.12%オフセット耐力の値を使用した。アルミナ繊維単独強化FRPのオフセット値と耐力の関係を図4に示す。図からわかるように耐力の値はオフセット値が0.11%以下では大きく低下している。これは加圧圧子によるアルミナ繊維強化FRP表面の変形が作用していると考えられる。この影響を取り除き、初期の圧縮側炭素繊維層の破壊を検出するために耐力0.12%を初期破壊開始点とした。

ハイブリッド比と曲げ強度の関係をNOLを図5にINLを図6に示す。曲げ弾性率は、NOLもINLともCFRPハイブリッド比の増加とともに弾性率も増加し、下記の式で求めた積層はり理論による計算値と相関した。

表4 NOLの初期破壊および最終破壊値

Designation	Flexural strength at max strength (MPa)	Flexural strength at initial fracture (MPa)	Flexural strain (%) at max strength	Flexural strain (%) at initial fracture
NOL1	1156	891	0.89	0.54
NOL2	1153	1059	0.78	0.87
NOL3	1180	976	0.92	0.72
NOL4	1259	1082	0.99	0.84
NOL5	1081	1083	1.08	1.04
NOL6	1070	1057	1.07	1.05

$$E_H = E_C \alpha^3 + E_A (1 - \beta^3) \quad \dots \text{式 (1)}$$

E_H : ハイブリッドFRPの弾性率

E_C : CFRPの弾性率

E_A : AFRPの弾性率

α : CFRPのハイブリッド比

β : AFRPのハイブリッド比

(低弾性率層の弾性率は、CFRPやAFRPに比較し1/100程度なので省略した。)

NOLとINLの計算式では、層間に低弾性率層が存在しているためINLの方が小さくCFRPのハイブリッド比の高い試料の方が低弾性層が外側に有るためその差が大きくなっていて、計算値ではハイブリッド比が90%の試料で約6%、70%で約4%の弾性率は低下がある。

初期破壊ひずみおよび破壊ひずみとハイブリッド比の関係についてNOLを図7にINLを図8に示す。実線は、CFRPとAFRPの曲げ破壊ひずみから計算した値であり、約54%ハイブリッド比で破壊の機構が変化しそれより低いハイブリッド比では引張側アルミナ強化層の破壊で始まるモードで、それより高いハイブリッド比では圧縮側のアルミナ強化層と炭素繊維強化層の界面から炭素繊維層破壊により破壊するモードである。NOLの初期破壊は計算値よりも低い値を示し、両強化繊維の熱膨張率の違いによる残留内部応力の影響が現れていると考えられる。しかし破壊強度は計算値よりも大きく、ハイブリッド化による破壊の進行の抑制効果に初期破壊が最終破壊に至らず一旦停止し作用により起こったと

表5 INLの初期破壊および最終破壊値

Designation	Flexural strength at max strength (MPa)	Flexural strength at initial fracture (MPa)	Flexural strain (%) at max strength	Flexural strain (%) at initial fracture
INL1	986	878	0.87	0.85
INL2	1067	1090	0.74	0.73
INL3	1018	1014	0.78	0.75
INL4	1125	1086	0.98	0.88
INL5	1121	1048	1.07	1.05
INL6	1048	1038	1.08	1.05

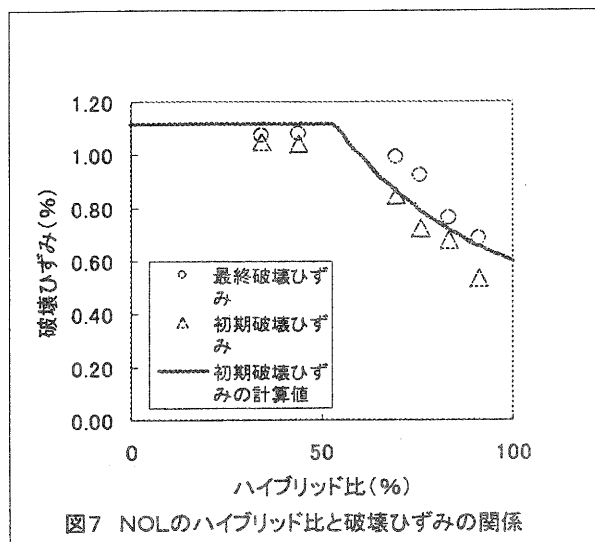


図7 NOLのハイブリッド比と破壊ひずみの関係

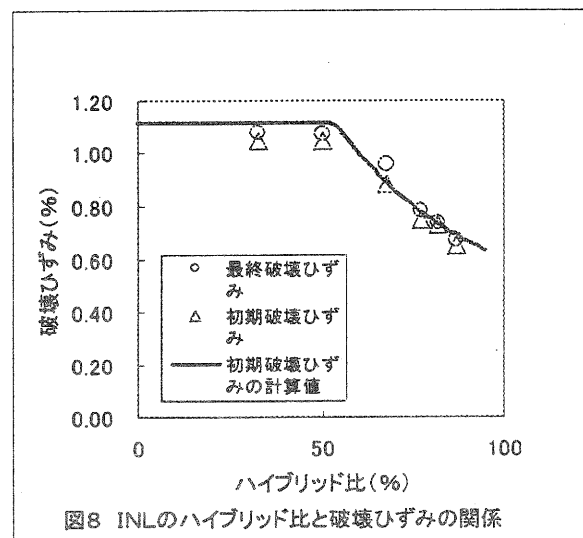


図8 INLのハイブリッド比と破壊ひずみの関係

考えられる。またINLは、初期破壊ひずみは、計算値とほぼ同じ値を示している。低弾性率層の存在により界面の内部応力が低減し、初期破壊ひずみを大きくした物と考えられる。しかし破壊ひずみと初期破壊ひずみの差が小さくNOLよりは小さな値を示した。これはハイブリッド化による破壊進行の抑制効果が低弾性率層の存在のために小さくなったためと考えられる。この計算式に基に使用したCFRPの曲げ破壊ひずみには加圧圧子に起因する応力集中影響が含まれており界面の応力ひずみを完全に除去すればもう少し高い計算値が導けると考えられるが、INLでも、その応力集中を含んだ値しかなく完全に界面の内部応力を取り除くことはできなかったと考えられる。

曲げ強度とハイブリッド比の関係はNOLを図9にINLを図10に示す。曲げひずみと同様に初期破壊強度はINLが大きく、破壊強度はNOLが大きい。先ほど述べたとおりINLの積層はり理論から求めた曲げ強度の計算は、NOLに比較しCFRPのハイブリッド比が大きいほど減少しているが、初期破壊曲げ強度に関しては、増加していることがわかる。弾性率の低下による強度の低下よりも初期破壊ひずみの増加による強度の増加の影響が大きく、初期破壊強度の増加につながっていた

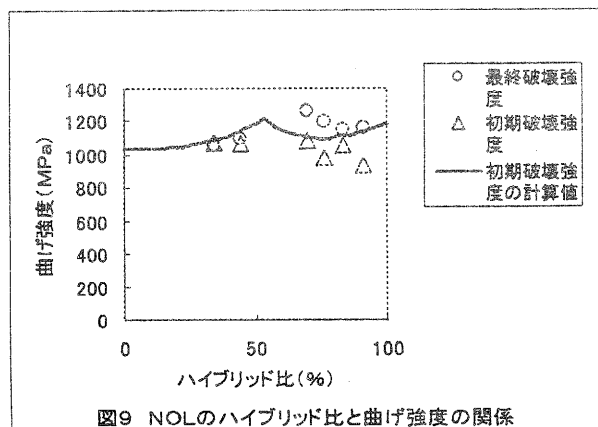


図9 NOLのハイブリッド比と曲げ強度の関係

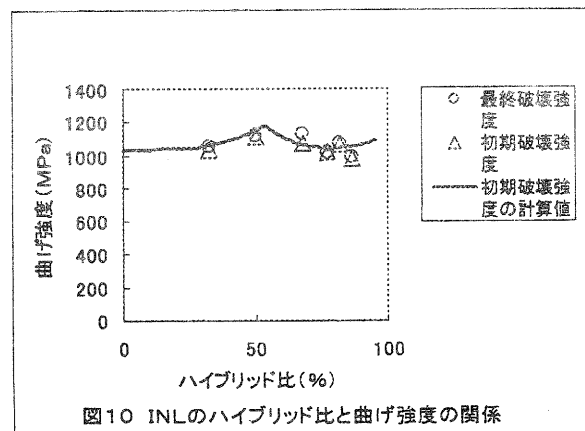


図10 INLのハイブリッド比と曲げ強度の関係

と考えられる。この様に異繊維強化層間での内部応力の低減の結果、初期破壊強度を向上することができた。

6 まとめ

高弾性PAN系炭素繊維-アルミナ繊維ハイブリッドFRP (NOL) 及びその系で異繊維強化層間に低弾性率層を有するハイブリッドFRP (INL) を成型し、3点曲げ試験を行った結果下記のような結果を得た。

- 1) ハイブリッドFRPは、ピッチ系炭素繊維を利用したハイブリッドFRPと同じような破壊形式で破壊し、CFRPのハイブリッド比60%以上の試料は、圧側のCFRP層とAFRP層の界面から破壊し、60%以下の試料は引張側のアルミナ層が破壊した。
- 2) ハイブリッド化による破壊の進行の抑制力はNOLの方が大きく、破壊は緩やかに進行させ、初期破壊からの最終破壊まで大きなひずみ量は大きかった。INLでは破壊進行の抑制力は小さいが、初期破壊を一旦停止させる効果はあった。
- 3) NOL、INL共に、ハイブリッドFRPの曲げ弾性率は、積層はり理論からの計算値とほぼ一致した。
- 4) 破壊ひずみは、破壊進行の抑制効果が大きなNOL

の方が大きかったが、初期破壊ひずみは低弾性層の存在による内部応力の低減効果があるINLの方がおおきかった。

5) 曲げ強度は曲げひずみと同じく、NOLの方が大きかったが、初期破壊強度はINLの方が内部応力の低下による効果により大きかった。

7参考文献

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

高圧下での酵素反応を応用した機能性食品素材・医薬品材料の開発 (4)

—高圧力による酵素反応生成物制御の可能性—

松本 正* 白井 伸明* 巻本 彰一** 谷口 吉弘***
Tadashi Matsumoto Nobuaki Shirai Syoichi Makimoto Yoshihiro Taniguchi

要旨 ブタ膵臓 α -アミラーゼ(PPA)をモデル酵素として、マルトテトラオース(G4)、マルトペンタオース(G5)およびマルトヘキサオース(G6)の3種のマルトオリゴ糖およびアミロースの加水分解物の生成に及ぼす圧力の影響を検討したところ、G4、G6、およびアミロースを基質とした場合には、圧力により生成物の比率が変化するが、G5が基質の場合には変化しないことを発見した。そして、各生成物の反応速度を熱力学的に解析し、加水分解機構に及ぼす圧力の影響を酵素基質複合体の体積的な観点および分子構造的な観点から考察を行い、反応圧力によって生成物の比率が変化する原因は、加水分解反応の過程で平衡状態にある複数個のES複合体が形成され、これらのES複合体間に体積差が存在するため、圧力の増加に伴い体積の小さなES複合体の方に平衡が移動するためであると結論づけ、圧力による酵素反応制御の可能性を明らかにした。

1. 緒 言

本報告は、平成7年度から平成9年度にかけて実施した研究連携推進事業「高圧下での酵素反応を応用した機能性食品素材・医薬品材料の開発」の研究結果^{1,2,3)}から明らかになった、高圧力による酵素反応生成物の制御の可能性についてまとめたものである。

経済のグローバル化が進展する中、企業が立地する国を選ぶという国際的な大競争時代(メガコンペティション)が本格化している⁴⁾。つまり、アジア諸国等の発展、情報通信技術の革新等を背景に、経済のグローバル化が一層進展する一方で、我が国における生産、物流、エネルギー、土地等に関する高コスト構造が顕在化することにより、我が国の生産拠点の海外展開や製品輸入の増大が進展している⁴⁾。こうした状況の中、我が国産業が空洞化に対応し持続的な発展を維持するためには、既存産業の高付加価値化とともに次世代を担う新規産業の創出が必要であり、新規産業を生み出した既存技術に大幅な改良を加える原動力となる新規技術の開発が求められている⁴⁾。特にバイオサイエンス(バイオテクノロジー)分野は、情報通信分野、環境関連分野、新エネルギー関連分野等とともに国の定める新規成長産業15分野の一つとして今後の発展が期待されており⁴⁾、中でも遺伝子工学、タンパク質工学とともに化学工業の省エネルギー化につながる高機能酵素の生産や酵素機能の改変技術は、今後21世紀に向け重要な新規技術となるものとしてその開発が期待される。

近年、遺伝子組み換えをはじめとする微生物育種技術の発展により酵素が安価に生産できるようになり、醸造、

食品加工、洗剤、繊維加工等種々の分野で各種の酵素が使用されるようになった^{6,7)}。しかし、酵素反応は一般に特異性が高く、基質や生成物が限定される場合が多いため、工業的に有用な物質を採算の取れる有利な方法で生産できる酵素を見つけ出すのは容易ではない。もし、酵素の特性を変えることにより反応生成物を変更することが容易にできれば、工業的に有用な物質を優先的に生産することができるようになる。このようなことを実現するため、従来は酵素分子を種々の有機官能基で修飾し、酵素機能の変換を行う試みが研究されてきた⁸⁾。しかし、酵素分子を有機官能基で修飾するには複雑な有機合成反応が必要であり、手間がかかるうえに修飾反応途中に酵素が失活するという問題⁹⁾もあり、もっと簡便に酵素の機能特性を変換する技術が求められている。筆者らは、高圧下で酵素反応を行えば酵素分子や酵素基質(ES)複合体が高圧力により何らかの影響を受ける結果、常圧下の反応とは異なった生成物や生成物組成になるのではないかと予想した。もし、圧力により生成物が変わるのであれば、常圧下で得られないような機能性を持った新規物質の開発が期待でき、また、生成物の組成が変化するのであれば圧力により有用な物質の方を優先的に製造する技術の開発が可能になる。

本報告では、ブタ膵臓 α -アミラーゼ(PPA)をモデル的な酵素として、マルトテトラオース(G4)、マルトペンタオース(G5)、マルトヘキサオース(G6)の3種のマルトオリゴ糖とアミロースの加水分解生成物に及ぼす圧力の影響から、これら4種の基質の加水分解機構に及ぼす圧力の効果を酵素-基質(ES)複合体の体積的な観点から考察を行った結果^{9,10)}から、高圧力による酵素反応制御の可能性を検討した結果について、概要を紹介する。

* 技術第2科 有機材料係 (現 機能材料担当)

** 京都教育大学教育学部理学科

*** 立命館大学理工学部化学科

2. ブタ膵臓 α -アミラーゼ(PPA)の性質

今回、モデル酵素として使用したブタ膵臓 α -アミラーゼ(PPA)は澱粉やグリコーゲン、各種のオリゴ糖等の α -D-(1,4)-グルコシド結合の加水分解を触媒する典型的なエンド型アミラーゼである。本酵素は、496個のアミノ酸残基より構成される1本鎖ポリペプチドで、分子量は約55,000、至適pHは6.9である^{11,12)}とともに、反応パターンの動力学的研究により活性部位はFig. 1に示すようにそれぞれグルコース残基を1つずつ結合する5つのサブサイトより構成され、基質のグルコシド結合を加水分解する触媒部位は基質の還元末端側から数えてサブサイト2と3の間に存在することが知られている^{13~15)}。したがって、加水分解生成物の種類(重合度)はサブサイトと基質の結合様式に依存する。PPAに関しては、酵素分子の化学修飾^{16~18)}、基質の化学修飾^{19~22)}、基質アナログ²³⁾、反応pH^{24,25)}等が反応パターンあるいは基質との結合様式に及ぼす影響について既に多数報告されている。しかし、PPAの反応パターンに及ぼす圧力の影響については全く報告されておらず、圧力の影響は興味があるところである。

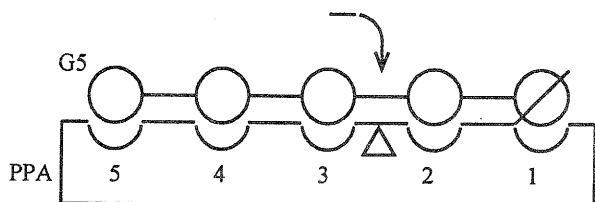


Fig. 1. Schematic drawing of subsite structure of PPA-substrate (G5) complex. The active site of PPA consists of five subsites that can bind consecutive glucose residues, with cleavage occurring between subsites 2 and 3. The numbers 1-5 refer to individual subsites. The hydrolysis point in substrate is indicated by an arrow. Symbols: \bigcirc , glucose residue; \bigcirc with slash, reducing end glucose residue; $-$, α -1,4-glucoside bond; \triangle , catalytic site of PPA.

3. 実験材料および実験方法

3.1 実験材料

PPAはSigma Chemical社から2回結晶品を購入し、そのまま使用した。マルトオリゴ糖(マルトトリオース(G3)、マルトテトラオース(G4)、マルトペンタオース(G5)およびマルトヘキサオース(G6))は全て和光純薬(株)から生化学グレードを購入し、そのまま使用した。アミロースはアジノキ(株)から酵素合成による完全直鎖のもの(平均分子量:1,000,000)を購入しそのまま使用した。その他の試薬は全て市販特級品を使用した。

3.2 実験方法

酵素溶液 1 ml と基質溶液 3 ml をすばやく混合して、

ポリエチレン製の容器に封入し、すばやく高圧試験装置(三菱重工業(株)製MFP-7000型)に入れ、所定の圧力を加えた。所定の圧力において所定の時間反応させた後、すばやく容器を取り出し、20%-スルフォサリチル酸 0.1 ml を添加することにより酵素反応を停止した。

次に、反応生成物の分析を行うため、反応溶液の一部を分画分子量 10,000 の遠心式カットフィルターで濾過し、この濾液を高速液体クロマトグラフを用いて分析を行い、加水分解反応物中に含まれるマルトオリゴ糖の濃度を定量した。

4. 酵素反応に及ぼす圧力の影響

4.1 G4の加水分解反応に及ぼす圧力の影響

4.1.1 反応圧力による生成物の変化

0.1、100、200 および 300 MPa において G4 を基質とした場合の PPA による加水分解生成物および基質のタイムコースを Fig. 2 に、初期反応の生成物濃度から最小二乗法により求めた各生成物の反応初速度を Table 1 に示す。 v_{G1} 、 v_{G2} および v_{G3} はそれぞれグルコース(G1)、マルトース(G2)およびマルトトリオース(G3)が生成する際の反応初速度である。Fig. 2 および Table 1 から、圧力の増加に伴いわずかではあるが G2 の生成比率が増加し、G1 と G3 の比率が減少していくことがわかる。これは、本酵素反応では圧力により生成物の組成が変化することを示し、すなわち圧力により反応生成物の比率を制御できる可能性が示唆された。

4.1.2 加水分解反応機構の推察と熱力学的解析

基質と生成物の構造および G1 と G3 が同じ速度で生成すること等から類推して、G4 を PPA により加水分解した場合 Fig. 3 に示す 2 種の ES 複合体を主な反応中間

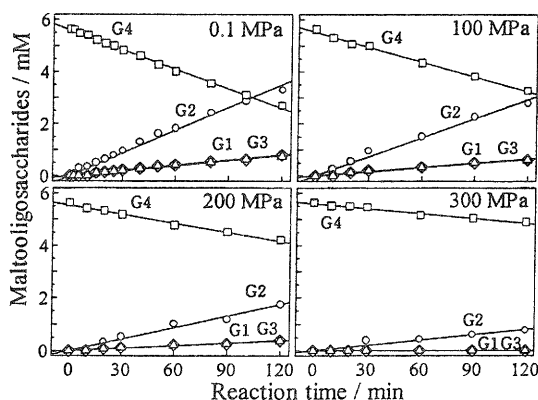


Fig. 2. The time course of the maltooligosaccharides from hydrolysis of maltotetraose catalyzed by PPA at 0.1, 100, 200, 300 MPa and 30 °C. The initial substrate and enzyme concentrations were 5.6 mM and 4.6 nM in 50 mM TES buffer, pH 6.9 containing 25 mM sodium chloride.

Table 1. Initial rates of formation of G1, G2, and G3 from hydrolysis of G4 catalyzed by PPA.

Pressure / MPa	0.1	100	200	300
$v_{G1} / \mu\text{M min}^{-1}$	7.7	6.4	3.6	N.D.
$v_{G2} / \mu\text{M min}^{-1}$	36	32	17	6.6
$v_{G3} / \mu\text{M min}^{-1}$	7.7	6.7	3.6	N.D.
$K^* = (v_{G1} + v_{G3}) / v_{G2}$	0.43	0.41	0.39	--

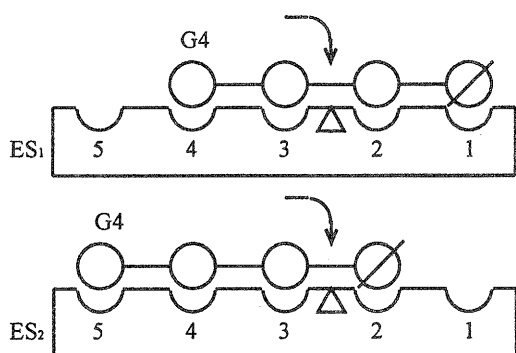
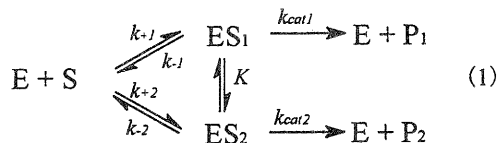


Fig. 3. Schematic drawing of the two kinds of stable ES complexes (ES_1 and ES_2) between PPA and G4.

体として、(1)式のように主に2つの反応経路により加水分解されることが考えられる。



(1)式において、Eは酵素、Sは基質、ESは酵素基質(ES)複合体、Pは生成物を表す。また、 k_{-1} 、 k_{+1} 、 k_{-2} および k_{+2} はそれぞれの過程の速度定数であり、 k_{cat1} 、 k_{cat2} は両経路においてES複合体から生成物が生成する際の真の速度定数である。さらに、 K は ES_1 と ES_2 の間の平衡定数である。G4を基質とした場合、実験結果より圧力の増加により ES_2 から ES_1 の方向に平衡が移動した結果、 P_1 であるG2の生成比率が増加したと考えられる。一般に平衡状態にある分子種間の平衡が圧力により移動するのは、分子種間の体積差に起因すると考えられるので、 ES_1 と ES_2 の間には体積差が存在し、ル・シャトリエの法則により ES_1 の方が ES_2 より部分モル体積が小さいと考えられる。

次に、2種のES複合体間の体積差を見積もり体積差と分子構造との関係を議論するため、以下のとおり解析を行った。まず(1)式を基に $[E] \ll [S]_0$ の条件における2つの反応経路の初速度 v_1 および v_2 を表す式を誘導すると(2)、(3)式のとおりとなる⁹⁾。

$$v_1 = \frac{\{k_{cat1}K_{m2}[S][E]_0 / (K_{m1} + K_{m2})\}}{\{K_{m1}K_{m2} / (K_{m1} + K_{m2}) + [S]\}} \quad (2)$$

$$v_2 = \frac{\{k_{cat2}K_{m1}[S][E]_0 / (K_{m1} + K_{m2})\}}{\{K_{m1}K_{m2} / (K_{m1} + K_{m2}) + [S]\}} \quad (3)$$

$$\text{ここで、} \quad K_{m1} = (k_{-1} + k_{cat1}) / k_{+1} \quad (4)$$

$$K_{m2} = (k_{-2} + k_{cat2}) / k_{+2} \quad (5)$$

である。そして、反応初速度の比は(6)式のとおりとなる。

$$v_2 / v_1 = k_{cat2}K_{m1} / k_{cat1}K_{m2} \quad (6)$$

廣海らのサブサイト理論^{26~28)}によれば、基質が酵素のサブサイトに取り込まれた状態で、グルコシド結合が加水分解される真の速度定数は基質の重合度や結合様式に依存しなく一定であることから、いずれの圧力においても $k_{cat1} = k_{cat2}$ と考えられる。これを(6)式に適用すれば(6)式となり2つの反応速度の比(v_2 / v_1)の圧力依存性は(7)式のとおりとなる。

$$v_2 / v_1 = K_{m1} / K_{m2} = K \quad (6')$$

$$-RT(\partial \ln K / \partial p)_T = \Delta V = V(ES_2) - V(ES_1) \quad (7)$$

ここで(7)式の ΔV は ES_1 と ES_2 の間の部分モル体積の差に匹敵する。したがって、反応初速度の比への圧力効果、すなわち、 ES_1 と ES_2 の間の平衡定数の圧力依存性を調べれば、 ES_1 と ES_2 の間の部分モル体積差を見積もることが可能である。そして、G4を基質とした場合の2種のES複合体 ES_1 と ES_2 の間の体積差 ΔV は、平衡定数 K (Table 1に示す)の圧力依存性より(7)式により熱力学的に $1.2 \pm 2 \text{ cm}^3 / \text{mol}$ と見積もられた。

4.1.3 ES複合体間の体積差の分子構造的考察

次に、 ES_1 と ES_2 との間の体積差の原因について分子構造的な観点から検討した。Qianらによって作成されたPPAとアミロスタチン属オリゴ糖との反応で得られるPPA-pseudopentasaccharide複合体のX線解析結果²⁹⁾から、Cassetらによって作成されたPPA-G5複合体の活性部位近傍の立体構造予想図³⁰⁾より、PPAへの基質の結合を誘起する力は水素結合であることがわかっている。 ES_1 と ES_2 の結合部位付近の水素結合を比較すると、 ES_1 のサブサイト5と ES_2 のサブサイト1においては、PPAとG4の間に分子間相互作用は見あたらない。また、サブサイト2~4は ES_1 と ES_2 で同じ構造であるので、この間の両者の水素結合には全く違いがない。したがって、 ES_1 から ES_2 へ結合様式が変化する際のPPAのサブサイトとG4の間の分子間相互作用の変化は、次に示す5つの水素結合の変化から計算できる(Fig. 4参照)。すなわち、 ES_1 から ES_2 へ結合様式が変化する際には①G4の還元末端から数えて4番目のグルコース残基のOH-4とPPAのVal-163のペプチド鎖カーボニルとの間で水素結合が生成し、②G4の1番目のグルコース残基のOH-2とPPAのGlu-240のOE1との間、③PPAのLys-200のNZHとG4の1番目のグルコース残基のO-2との間、④Lys-200のNZHと1番目のグルコース残基のO-3との間に生成していた3つの水素結合が切断す

ることが予想できる。また、これらの切断に伴って⑤ Lys-200 の NZH と Glu-240 の OE1 との間に新たに水素結合の生成が起こることが予想できる⁹⁾。水素結合の生成に伴う体積変化は、生成前後の A donor と B acceptor との距離の変化から Hamann の方法³¹⁾により見積もることができる。水素結合に関与する原子の X 線データおよびファンデルワールス半径をもとに、Hamann の方法による計算式 (8) および(9)式により計算した A-H...B 生成前後の体積変化を Table 2 に示す。

$$\Delta V = \pi (r_b)^2 N \Delta d \quad (8)$$

$$\Delta d = r(B...H) - r_H - r_b \quad (9)$$

ここで、 r_b 、 N 、 Δd はそれぞれプロトンアクセプター B の原子半径、アボガドロ数、 $r_o = 152$ pm, $r_N = 155$ pm, $r_H = 120$ pm のファンデルワールス半径を使って求めた水素結合生成前後の原子間の距離の差を示す。これらの計算式を用いて求めた ES₁ から ES₂ への変化に伴う理論的な総体積変化は 2.6 cm³/mol [①(-2.2) + ⑤(-3.8) + ②(+3.8) + ③(+2.3) + ④(+2.5)]となった。理論的計算値である 2.6 cm³/mol は、実験から求めた値 1.2 ± 2 cm³/mol とよく一致し、2 種の ES 複合体間の体積差は水素結合の違いによることが推察された。

4.2 G5の加水分解反応に及ぼす圧力の影響

0.1、100、200 および 300 MPa において G5 を基質とした場合の PPA による加水分解生成物および基質のタイムコースを Fig. 5 に示す。G5 の PPA 触媒による加水分解反応においては、先ほどの G4 を基質とした場合とは違い、どの圧力においても G2 と G3 がほぼ等速度で生成し、反応圧力が変化しても生成物の比率は変化しなかった。この原因は、G5 分子の鎖長は PPA の活性部位のサブサイト構造にぴったりと一致することから、PPA による G5 の加水分解反応では Fig. 1 に示した結合様式が他の結合様式に比べて絶対的に安定であり、この結合様式が常に優先的にとられるためと考えられる。Robyt は PPA が 0.1 MPa、pH 4.0 ~ 9.3 において、G5 の 1 つ

の部位のみを加水分解すると報告¹⁴⁾しているが、今回の結果は反応圧力が変化しても加水分解位置が変化しないことを示すものである。すなわち、G5 を基質とした場合は、反応圧力により生成物の組成を制御し難いと言え、同じ酵素を用いた反応であっても基質によって圧力による反応制御の可能性が異なることがわかった。

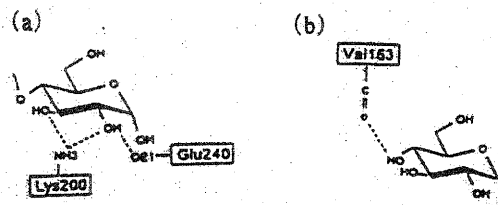


Fig. 4. Schematic drawing of the hydrogen-bonds around the subsite 1 (a) and 5 (b) in the active site of PPA-G5 complex [25].

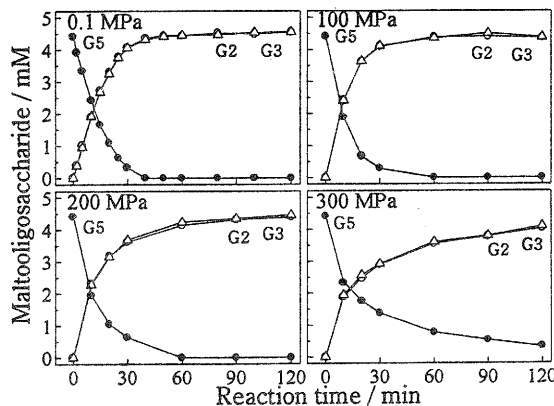


Fig. 5. The time course of the maltooligosaccharides from hydrolysis of maltopentaose catalyzed by PPA at 0.1, 100, 200, 300 MPa and 30 °C. The initial substrate and enzyme concentrations were 4.5 mM and 4.6 nM.

Table 2. The distance between the hydrogen of donor (A) and acceptor (B), B...H, and volume changes (ΔV) for the formation of various hydrogen-bonding systems (A-H...B) in the active site of PPA-G4 complex.

Subsite	Donor	Acceptor	Distance (B...H) / pm	ΔV^a / cm ³ mol ⁻¹
5	G-4 OH-4	Val-163 O	223 ^b	-2.2
1	G-1 OH-2	Glu-240 OE1	185 ^b	-3.8
	Lys-200 NZH	G-1 O-2	220 ^b	-2.3
	Lys-200 NZH	G-1 O-3	215 ^b	-2.5
	Lys-200 NZH	Glu-240 OE1	186 ^c	-3.8

^a Calculated from ref. 31 ^b From ref. 30 ^c From ref. 32

4.3 G6の加水分解反応に及ぼす圧力の影響

4.3.1 反応圧力による生成物の変化

0.1、100、200 および 300 MPa において G6 を基質とした場合の PPA による加水分解生成物のタイムコースを Fig. 6 に、初期反応の生成物濃度から最小二乗法により求めた各生成物の反応初速度を Table 3 に示す。 v_{G1} 、 v_{G2} および v_{G3} はそれぞれマルトース (G2)、マルトトリオース (G3)、マルトテトラオース (G4) が生成する際の反応初速度である。Fig. 6 および Table 3 より、圧力の増加に伴い G2 および G4 の相対的な生成速度 (比率) が減少し、この代わりに G3 の相対的な生成速度が増加していくことがわかる。すなわち、G6 を基質として PPA により加水分解反応を行うと、G4 を基質とした場合と同様に、圧力により反応生成物の生成比率が変化することが明らかになった。しかも、G4 の場合に比較して生成物の比率が変化する割合が 4~5 倍程度大きく、圧力により反応生成物の比率を制御できる可能性が大きくなった。この原因は、G4 を基質とした場合と同様に ES 複合体間の体積差に起因すると考えられる。

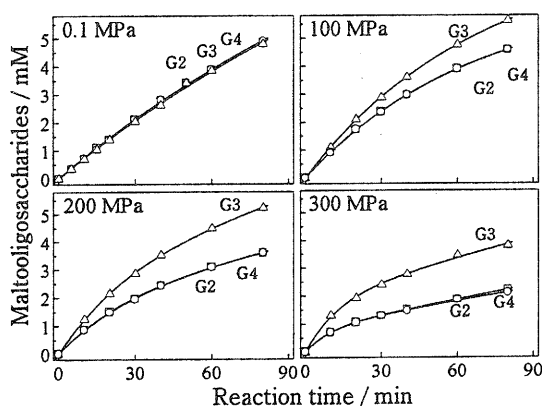


Fig. 6. The time course of the maltooligosaccharides from hydrolysis of maltohexaose catalyzed by PPA at 0.1, 100, 200, 300 MPa and 30 °C. The initial substrate and enzyme concentrations were 15 mM and 2.3 nM.

Table 3. Initial rates of formation of G2, G3, and G4 from hydrolysis of G6 catalyzed by PPA.

Pressure / MPa	0.1	100	200	300
$v_{G2} / \mu\text{M min}^{-1}$	78	98	95	99
$v_{G3} / \mu\text{M min}^{-1}$	75	123	140	185
$v_{G4} / \mu\text{M min}^{-1}$	79	99	99	99
$K^* = v_{G3} / (v_{G2} + v_{G4})$	0.48	0.62	0.72	0.93

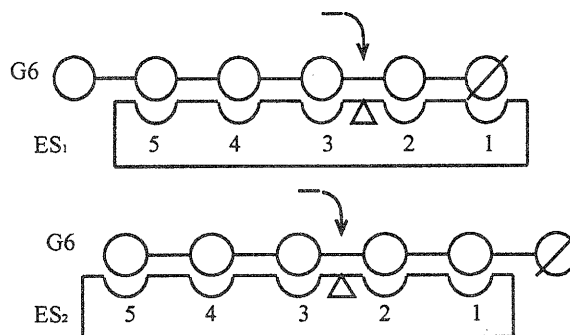


Fig. 7. Schematic drawing of the two kinds of stable ES complexes between PPA and G6.

4.3.2 加水分解機構の推察と熱力学的解析

本反応についても、G4 を基質とした反応の場合と同様に加水分解機構について推察を行い熱力学的に解析を行った。PPA と G6 との間で形成されるエネルギー的に安定な ES 複合体は、G6 の鎖長と PPA のサブサイト構造から類推して 2 種類存在することが考えられ、それらの模式図を Fig. 7 に示す。また、加水分解反応は G4 を基質とした場合と同様、(1)式に従い進行するものと考えられ、(2)~(7)式はそのまま適用できる。Fig. 7 より PPA による G6 の加水分解反応において、反応初期の (G6 が 1 回だけ加水分解を受けたときの) 主生成物は、1 分子ずつの G2 と G4 あるいは 2 分子の G3 であり、1 分子ずつの G2 と G4 および 2 分子の G3 とはそれぞれ Fig. 7 に示す ES₁ および ES₂ から G6 のグルコシド結合の切断が起こり生成すると考えられる。また、圧力の増加による生成物の変化から、圧力の増加に伴い ES₁ と ES₂ の間の平衡が ES₂ が生成する方向に移動したことを示し、ES₂ の方が ES₁ よりも部分モル体積が小さいと考えられる。各圧力における ES 複合体間の平衡定数 K (Table 3 に示す) の圧力依存性から (7)式より ES₁ と ES₂ の間の部分モル体積差 ΔV は熱力学的に $-5.4 \text{ cm}^3/\text{mol}$ と見積もられた。

4.3.3 ES複合体間の体積差の分子構造的考察

ES₁ はサブサイト 5 の外側に自由な (サブサイトに結合していない) 非還元末端グルコース残基を持ち、ES₂ はサブサイト 1 の外側に自由な還元末端グルコース残基を持つ以外は ES₁ と ES₂ のサブサイト 1~5 には構造上違いはなく、2 つの ES 複合体の違いはサブサイトの両側にはみ出した自由なグルコース残基に起因するものと考えられる。G4 を基質とした場合の議論と同様に、PPA^{32,33} や PPA と pseudopentasaccharide との複合体の X 線解析結果²⁹ より、ES₂ では還元末端の自由なグルコース残基が PPA の Glu-240 の OE2 近傍に存在することがわかっており、G6 の 1 番目のグルコース残基の OH 基と Glu-240 の OE2 との間で何個かの水素結合の生成が予測できる。通常、OH...O タイプの水素結合の生成に

伴う体積変化は約 $-5 \text{ cm}^3/\text{mol}$ と測定されている³⁴⁾ので、実験値である $-5.4 \text{ cm}^3/\text{mol}$ は ES_1 から ES_2 への移行に伴い1つないしは2つの水素結合が生成していることを示す。すなわち、1つないしは2つの水素結合の生成が ES_1 と ES_2 の間の体積差については反応圧力により生成物の比率が変化する原因であると考えられる。平成9年度の研究においては、分子シミュレーションによりサブサイトの領域外部における水素結合の位置を特定しようと試みたが、サブサイト1とPPAとの水素結合位置が特定できなかった³⁾。このシミュレーションの過程においては、PPAとアミロスタチン属オリゴ糖との反応で得られるPPA-pseudopentasaccharide複合体のX線解析結果²⁹⁾から、分子シミュレーションによって得られたPPA-G5複合体の活性部位近傍の立体構造予想図³⁰⁾より、さらにシミュレーションによりG5をG6に置換して実施している。このため、分子構造の予測精度の低下は否めなく、精密な構造予測のためには過度の予測は避け、1段階のみの予測に止めることが重要である。将来、PPAとG6との複合体の構造がX線回折により精密に解析され、完全な立体構造データが提供されれば、水素結合の数や位置が明らかになりES複合体間の体積差に対するより深い考察が可能になるものと期待される。

4.4 アミロースの加水分解反応に及ぼす圧力の影響

4.4.1 反応圧力による生成物の変化

0.1、100、150、200および300 MPaにおいて酵素合成による完全直鎖アミロース（平均分子量 10^6 ）を基質とした場合のPPAによる加水分解生成物のタイムコースをFig. 8に、各生成物の生成初速度をTable 4に示す。生成物は各圧力ともG2、G3およびG4であり、圧力の増加に伴いG2の生成比率が減少し、これに対してG3の生成比率が増加しているのがわかる。また、G2に対してG4の生成速度がわずかに増加しているのもわかる。すなわち、アミロースを基質とした場合においてもG4やG6を基質とした場合と同様に、圧力の増加に伴い生成物の比率（各生成物の生成速度比）が変化すること、すなわち圧力により生成物の比率を制御できる可能性があることが判明した。なお、300 MPaで90分間処理を施したPPAを0.1 MPaでアミロースに反応させると、無処理のPPAを0.1 MPaで反応させた場合とほとんど同じ生成物のタイムコースが得られることから、圧力の増加により生成物の比率が変化する現象は可逆的なものであり、圧力の作用しているときのみの効果であることがわかる。

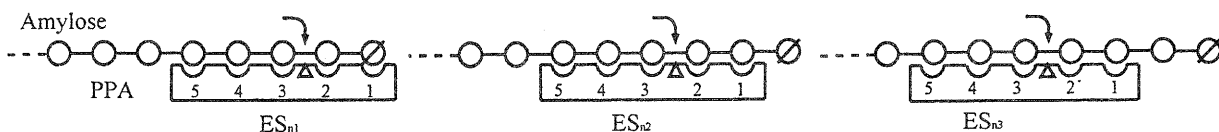


Fig. 9. Schematic drawing of the three kinds of ES complexes between PPA and amylose through the multiple attack.

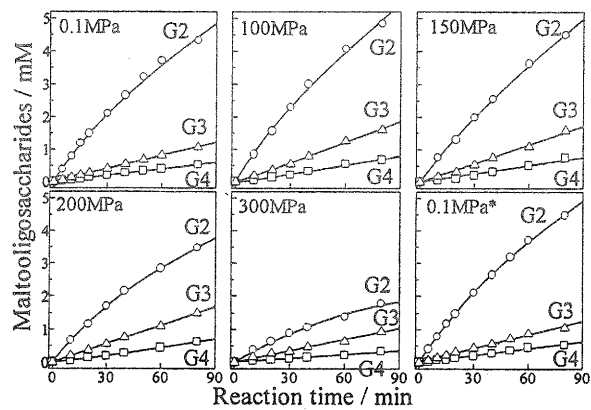


Fig. 8. The time course of maltooligosaccharides for the hydrolysis of amylose catalyzed by PPA at 0.1, 100, 150, 200, 300 MPa and 30 °C. The substrate and enzyme concentrations were 7.5 mM and 2.3 nM in 50mM TES buffer, pH 6.9 containing 25mM sodium chloride. 0.1 MPa* is the time course of products for the hydrolysis of amylose catalyzed by PPA, which was treated for 90 min at 300 MPa and 30 °C.

Table 4. Initial rates of formation of G2, G3, and G4 from hydrolysis of amylose catalyzed by PPA.

Pressure / MPa	0.1	100	150	200	300
$v_{G2} / \mu \text{M min}^{-1}$	81	88	72	63	33
$v_{G3} / \mu \text{M min}^{-1}$	14	20	19	19	12
$v_{G4} / \mu \text{M min}^{-1}$	6.6	7.4	6.3	5.6	3.2
$K_{\text{E}}^* = v_{G3} / v_{G2}$	0.17	0.23	0.26	0.30	0.36
$K_{\text{E}}^* = v_{G4} / v_{G3}$	0.47	0.37	0.33	0.29	0.27
$K_{\text{E}}^* = v_{G4} / v_{G2}$	0.081	0.084	0.088	0.089	0.097

* $K_{\text{E}1}$, $K_{\text{E}2}$, and $K_{\text{E}3}$ values are the equilibrium constants between ES_1 and ES_2 , ES_2 and ES_3 , and ES_1 and ES_3 for amylose substrate, respectively.

4.4.2 加水分解機構の推察と熱力学的解析

次にG4やG6を基質とした場合と同様に、加水分解機構を推察し反応経路に及ぼす圧力の影響を検討した。PPAはマルチプルアタック頻度の最も高い α -アミラーゼとして知られており、1回の酵素基質複合体形成により平均7回の切断が起こることがRobyttらにより明らかにされている^{14,35,36)}。つまり、PPAはマルチプルアタックの間はあたかもエキソ型アミラーゼのような振る舞いをし、生成物としてG2、G3、G4と言った重合度の小さなオリゴ糖を生成する。マルチプルアタックにより

酵素分子がアミロース分子と結合したまま分解していく過程において、エネルギー的に安定な ES 複合体として PPA のサブサイト構造と生成物の種類から類推して Fig. 9 に示す 3 つの複合体が考えられる。これら 3 種の ES 複合体は互いに平衡状態にあり、反応圧力が増加すると部分モル体積が小さな ES 複合体の方向に平衡が移動し、この ES 複合体より生成する生成物の速度が大きくなるものと考えられる。

ここでは、詳細な式の誘導や説明は省略するが、Fig. 9 に示す 3 種の ES 複合体間の平衡定数は、G4 や G6 を基質とした場合と同様に、それぞれの ES 複合体から生成する生成物の速度の比として (10)~(12) 式のように表される。(詳細は文献 2) および 9) を参照されたい。なお、文献 2) には詳細な式の誘導が掲載されている。)

$$K_{12} = v_{03} / v_{02} \quad (10)$$

$$K_{23} = v_{04} / v_{03} \quad (11)$$

$$K_{13} = v_{04} / v_{02} \quad (12)$$

K_{12} 、 K_{23} および K_{13} はそれぞれ ES_{n1} と ES_{n2} の間、 ES_{n2} と ES_{n3} の間および ES_{n1} と ES_{n3} との間の平衡定数である。Table 4 に示した K_{12} 、 K_{23} および K_{13} の圧力依存性より、 ES_{n1} と ES_{n2} の間の部分モル体積差は約 $-6.3 \text{ cm}^3/\text{mol}$ 、 ES_{n2} と ES_{n3} の間は $4.8 \text{ cm}^3/\text{mol}$ 、 ES_{n1} と ES_{n3} との間は $-1.5 \text{ cm}^3/\text{mol}$ と見積もられた。ここで、体積差が正の値の場合は先の方の ES 複合体の体積が小さく、負の場合は先の複合体の体積が大きいため、 ES_{n1} 、 ES_{n3} 、 ES_{n2} の順に部分モル体積が小さくなるのがわかる。なお、 ES_{n1} と ES_{n2} の間の体積差 $-6.3 \text{ cm}^3/\text{mol}$ は、G6 を基質とした場合と同様な 2 種の ES 複合体間の体積差 $-5.4 \text{ cm}^3/\text{mol}$ とほぼ同程度の値となった。

4.4.3 ES複合体間の体積差の分子構造的考察

アミロースを基質とした場合、ES 複合体間に体積差の生じる原因は明らかに還元末端側のグルコース残基にあるものと考えられる。なぜなら、Fig. 9 に示す 3 種の ES 複合体において、非還元末端側は 3 種ともほぼ同じ構造 (グルコースの長い鎖が連なっている) であるので、体積差の生ずる原因が非還元末端側には見い出せないからである。

ES_{n1} から基質がグルコース残基 1 つ分還元末端側へシフトし ES_{n2} を生成した場合に体積が $6.3 \text{ cm}^3/\text{mol}$ 減少するのに対し、さらにもう 1 残基シフトすると逆に体積が $4.8 \text{ cm}^3/\text{mol}$ 増加するのは非常に興味深い現象であるが、次のように考えれば理解できる。 ES_{n2} においては ES_{n1} に存在する水素結合に加えてアミロースの還元末端グルコース残基の OH-2 あるいは OH-3 と PPA の Glu-240 の OE2 との間、および還元末端グルコース残基の OH-1 と Gly-238 のカーボニル酸素との間で 2 つの水素結合が生成することが予想できる。平成 9 年度に実施した分子シミュレーションでは、Gly-238 との水素結合は見いだされなかったが、前述のとおり予測の予測になっており、高精度の解析が必要である。現在、詳しい立体構造解析

の提出を待ち望んでいるところであるが、恐らくこの近傍に水素結合が生成しているものと考えている。一方、 ES_{n3} では還元末端から 2 番目のグルコース残基の OH-2 あるいは OH-3 と Glu-240 の OE2 との間の水素結合は生成するが、このグルコース残基の OH-1 は既にアミロースの主鎖を形成する結合に使われているため、PPA の Gly-238 との間に水素結合は生成しない。すなわち、 ES_{n1} を基準にすると ES_{n3} では水素結合が 1 つ多く、 ES_{n2} では水素結合が 2 つ多い。一般に水素結合が生成すると部分モル体積は小さくなる³⁴⁾ので、この順番に部分モル体積が小さくなっていったものと考えられる。

5. 結 言

本報告においては、高圧下における酵素反応により有用な物質を優先的に生産しようとする研究から、酵素機能を圧力で変換したり制御する技術の開発を見いだすことを目的に、PPA をモデル酵素とし、G4、G5、G6 およびアミロースを基質として、酵素反応生成物に及ぼす圧力の影響を検討した。その結果、G5 を基質とした場合には圧力が変化しても生成物は変化しなかったが、G4 や G6 およびアミロースを基質とした場合には、反応圧力によって生成物の比率が変化した。そして、反応圧力によって生成物の比率が変化する原因は、加水分解反応の過程で平衡状態にある複数個の ES 複合体が形成され、これらの ES 複合体間に体積差が存在するため、圧力これらの ES 複合体間に体積差が存在するため、圧力の増加に伴いル・シャトリエの法則により体積の小さな ES 複合体の方に平衡が移動するためと考えられた。また、PPA-基質間に生じる水素結合の数の違いがそれぞれの ES 複合体間の体積差の要因となるものと考えられた。なお、G5 については、主に 1 種類の ES 複合体のみを生成するため、圧力の変化によっても生成物の比率が変化しないものと考えられた。以上の結果より、PPA に限らず何種類かの ES 複合体を生成し、それらの ES 複合体間に体積差が存在するような加水分解酵素反応においては、PPA の場合と同様に圧力によりその生成物の比率を制御あるいは変換できる可能性があることが類推でき、圧力による酵素反応デザインの可能性を示唆するものである。今後この分野の研究が幅広い種類の酵素にまで拡大し、来る 21 世紀には工業的に利用されることを期待するものである。

参考文献

- 1) 松本 正：滋賀県工業技術センター研究報告 (平成 7 年度), 9, 40 (1997).
- 2) 松本 正：滋賀県工業技術センター研究報告 (平成 8 年度), 10, 59 (1998).

- 3) 白井伸明, 松本 正: 滋賀県工業技術センター研究報告 (平成9年度), **11**, 94 (1998).
- 4) 産業技術審議会地域研究部会, 「地域における新規産業創造のための技術開発のあり方について (中間とりまとめ)」, 産業技術審議会, 東京, 1997.
- 5) 通商産業省環境立地局, 中小企業庁共編, 「地域産業集積活性化法の解説」, 通商産業調査会, 東京, 1998.
- 3) 松本 正: 滋賀県工業技術センター研究報告 (平成7年度), **9**, 40 (1997).
- 4) 松本 正: 滋賀県工業技術センター研究報告 (平成8年度), **10**, 59 (1998).
- 5) 白井伸明, 松本 正: 滋賀県工業技術センター研究報告 (平成9年度), **11**, 94 (1998).
- 6) シーエムシー編集部編: 「酵素製品の開発と応用」, シーエムシー (1985).
- 7) 一島英治編: 「食品工業と酵素」, 朝倉書店 (1983).
- 8) 崎山文夫: 「現代の酵素化学」 (今堀和友編), 化学同人 (1975), p.75.
- 9) T. Matsumoto, S. Makimoto, Y. Taniguchi: *Biochim. Biophys. Acta*, **1343**, 243 (1997).
- 10) T. Matsumoto, S. Makimoto, Y. Taniguchi: *J. Agric. Food Chem.*, **45**, 3431 (1997).
- 11) Y. Sakano, S. Takahashi, T. Kobayashi: *J. Jpn. Soc. Starch Sci.*, **30**, 30 (1983).
- 12) L. Pasero, Y. Mazzei-Pierron, B. Abadie, Y. Chicheportiche, G. Marchis-Mouren: *Biochim. Biophys. Acta*, **869**, 147 (1986).
- 13) J. F. Robyt, D. French: *J. Biol. Chem.*, **245**, 3917 (1970).
- 14) J. F. Robyt: *J. Jpn. Soc. Starch Sci.*, **36**, 287 (1989).
- 15) E. Probanov, C. Seigner, G. Marchis-Mouren: *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **122**, 75 (1984).
- 16) K. Ishikawa, H. Hirata: *Arch. Biochem. Biophys.*, **272**, 356 (1989).
- 17) H. Yamashita, H. Nakatani, B. Tonomura: *J. Biochem.*, **110**, 605 (1991).
- 18) H. Yamashita, H. Nakatani, B. Tonomura: *Biochim. Biophys. Acta*, **1202**, 129 (1991).
- 19) Y. C. Chan, P. J. Braun, D. French, J. F. Robyt: *Biochemistry*, **23**, 5795 (1984).
- 20) P. J. Braun, D. French, J. F. Robyt: *Arch. Biochem. Biophys.*, **242**, 231 (1985).
- 21) P. J. Braun, D. French, J. F. Robyt: *Carbohydr. Res.*, **141**, 265 (1985).
- 22) P. J. Braun, D. French, J. F. Robyt: *Carbohydr. Res.*, **143**, 107 (1985).
- 23) H. Kondo, H. Nakatani, K. Hiromi: *Carbohydr. Res.*, **206**, 161 (1990).
- 24) K. Ishikawa, I. Matsui, K. Honda: *Biochemistry*, **29**, 7119 (1990).
- 25) K. Ishikawa, I. Matsui, K. Honda, S. Kobayashi, H. Nakatani: *Arch. Biochem. Biophys.*, **289**, 124 (1991).
- 26) K. Hiromi: *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **40**, 1 (1970).
- 27) K. Hiromi, M. Ohnishi, A. Tanaka: *Mol. Cell. Biochem.*, **51**, 79 (1983).
- 28) 廣海啓太郎: 澱粉科学, **32**, 84 (1985).
- 29) M. Qian, R. Haser, G. Buisson, E. Duee, F. Payan: *Biochemistry*, **33**, 6284 (1994).
- 30) R. Casset, A. Imberty, R. Haser, F. Payan, S. Perez: *Eur. J. Biochem.*, **232**, 284 (1995).
- 31) S. D. Hamann: "High Pressure Physics and Chemistry", R. S. Bradley (ed), Academic Press (1963); Vol. 2, Chapter 7.
- 32) S. B. Larson, A. G. Greenwood, D. Cascio, J. Day, A. McPherson: *J. Mol. Biol.*, **235**, 1560 (1994).
- 33) M. Qian, R. Haser, F. Payan: *J. Mol. Biol.*, **231**, 785 (1993).
- 34) M. Van Eldik, W. J. Le Noble: *Chem. Rev.*, **89**, 549 (1989).
- 35) J. F. Robyt, D. French: *Arch. Biochem. Biophys.*, **122**, 17 (1967).
- 36) J. F. Robyt, D. French: *Arch. Biochem. Biophys.*, **138**, 662 (1970).

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(1) —好熱菌のスクリーニング—

白井伸明、松本 正

Nobuaki Shiraii、Tadashi Matsumoto

要 旨 現在、産業的に利用される酵素は主としてアミラーゼ、プロテアーゼあるいはリパーゼであり、洗剤用あるいは繊維の糊抜き用に用いられている。今後は環境や資源問題の解決などにも使用できるように熱や有機溶媒に強い高性能な酵素の創製が望まれている。未利用資源の中でもタンパク質は非常に高価で利用価値が高い生物資源であるが、オカラや獣毛などは不溶性であるために利用が困難であり廃棄されていることが多い。そこで、このような未利用のタンパク質を分解できる高性能酵素を微生物より開発することを目的とした研究を行っている。ここでは、熱安定性の高い酵素を持つ好熱菌の分離を試み、いくつかの好熱菌を分離したことについて報告する。特にプロテアーゼ活性が強かった菌株は、*Bacillus* 属あるいは *Thermus* 属に分類されると推定された。

1 はじめに

酵素の産業的利用は1998年時の推定で約1800億円規模であり、生産額で毎年10%台の伸びが見込まれている⁽¹⁾。今後の続伸のために新しい技術や製品の開発が望まれている。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⁽¹⁾。

酵素は、非常に特異性の高い化学反応触媒であることから産業界ではますます応用の範囲が広がりつつある。一例として、鏡像異性体の一方のみが目的の生理活性を示すような場合に、他方を構造反転させる反応のため⁽²⁾、あるいは生分解性を持ちなおかつ非常に高次の機能を持つものを酵素を利用して作成しようとの研究も進んでいる⁽³⁾。このような利用には有機溶媒中で酵素反応が行われることが多い。

さらに将来は、資源や環境面に利点を求めた利用が増えたと考えられる。既に利用されている例でいえば、ジーンズなど綿や再生セルロース生地の風合いを改質する技術第2科 有機材料係。

ため、あるいは染色後の脱色に酵素が使用されている。これまではこするなどの物理的あるいは薬剤による化学的処理を行っていたものが、酵素が工程を簡便化し、省エネルギー化や薬剤の使用量を大幅に減らして環境負荷を軽減するのに役立っている。

通常、酵素の開発で期待されることは、反応の特異性が既存のものとは異なり、活性が高いことであろう。しかし、酵素はタンパク質より作られたものであるだけに無機触媒に比べて構造が壊れやすく、活性が失われやすいという弱点がある。上記のような状況の中、登場が期待される酵素とは、“熱や化学薬剤に強い”産業的に利用しやすいものである。現在、丈夫なことを特徴として商業的に成功している酵素は、PCRに利用するDNAポリメラーゼであろう。100℃近くの温度にさらされても活性を失わない必要性から、高温に生息する微生物から得られているTaq⁽⁴⁾やKOD⁽⁵⁾などがそれである。他の酵素についても、安定性の高い酵素があれば、今後実用化の範囲が広がると思われる。

そこで、安定性に優れたタンパク質など未利用資源の高付加価値資源化に役立つ高性能酵素の開発を最終目的として、まず安定性の高い酵素を得るために好熱菌のスクリーニングを行った。その他、特に増殖温度が高く有用と思われる微生物を抗原として抗体を作成し、環境中の類似した菌種の有無を判定することに利用できることがわかったのであわせて報告する。

2 実験材料と方法

2.1 好熱菌スクリーニング培地の調製

高温環境に生息する微生物を培養するのに必要な栄養素が十分に含まれるように酵母抽出物を使用し、乳タンパク質分解物、塩、ビタミンなどを添加した。酵母抽出物は Yeast Extract(Difco, Detroit Mich.)、乳タンパク質分解物は Trypticase peptone(BBL, Cockcysville MD)、pH 調整用には塩酸と水酸化ナトリウム(特級 Nacalai tesque, Kyoto) を蒸留水で 1 N に調整したものを使用した。以下、試薬は断らない限り特級とする。

固形プレートとする際の寒天は、高温培養用(Nacalai tesque, Kyoto) あるいは BA-30(伊那食品, Ina) を植菌や釣菌しやすい硬度となるように 0.8 ~ 2 % 添加し、ゲランガム Gellan Gum(Wako, Osaka) を使用する際は 0.2 ~ 2 % とした⁽⁶⁾。ゲランガムを硬化させるために必要な 2 価カチオンとして CaCl₂(Wako, Osaka) を 0.05-0.2 % 程度添加した。培地は、液体培養の際には、18 mm φ 試験管に分注し、アルミキャップを被せ、オートクレーブにより 121 °C, 20 min の条件で滅菌した。大量に培養する際には、2L 三角フラスコを使用し綿栓をした。固形培地とする際は、同様にオートクレーブ滅菌後 90mm 径のポリプロピレン製シャーレ(ニプロ, Osaka) にクリーンベンチ内で 30 ml 程度を分注し固化させた。プロテアーゼを分泌するコロニーの判定のためには、脱脂粉乳 Skim Milk(Wako, Osaka) を 0.13 ~ 0.26 % 添加し、白濁した固形培地を調製した。

2.2 微生物の培養

サンプルを得た環境の温度を参考とし、50 ~ 80 °C の一定温度で培養を行った。高温での培養では、培地が乾燥しやすいため恒温恒湿庫(Tabai Espec, Osaka) を用いた。接種量は、分離前の集積培養時には液体培地の 1/20 量程度とし、植え継ぎには、1/100 量程度とした。固形培地では、白金針による釣菌、画線培養を行い、密封性があるプラスチック製容器に入れて乾燥を防ぐと同時に温度変化を少なくする工夫を行った。

2.3 微生物の顕微鏡観察

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

る光学顕微鏡(Olympus BH-2)により行い、菌体のサイズは同じ条件で撮影した 10µm のスケールとの比較より求めた。

2.4 プロテアーゼ活性の測定

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により調べた。

反作用緩衝液は 50 mM Tris-HCl buffer pH 8.0、基質液は 2.5mg/ml Azocasein(Sigma, St. Louis Missouri)⁽⁷⁾ 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 の基質液を反作用チューブに入れ、0.1 ml の酵素液添加により反応を開始した。20-60 min の反応時間の後、1.5 ml の反応停止液 10% 過塩素酸を添加し、十分に攪拌した。室温で 20 分置いた後、冷却遠心操作(10,000g x 15 min) で不溶化した基質を沈殿させ、上清の 400 nm における吸光度を測定した。培養液中の酵素活性はサーモライシンとの比較により推定した。

2.5 ポリクローナル抗体の調製

微生物に対する抗体は、培養した菌体の膜画分を抗原としてウサギに免疫することで得た。*A. pernix* K1 株は京都大学大学院農学研究科左子助教の好意により譲り受け、同研究室で JXT 培地 pH7.0 (0.1% Yeast Extract, 0.1% Trypticase Pepton, 0.1% チオ酸ナトリウムを人工海水に添加)、人工海水はジャマリン S(ジャマリンラボラトリー, Osaka) を使用し培養した。⁽⁸⁾ 菌液 4L を冷却遠心分離(7,000g x 20 min) し菌体を回収した。培地の浸透圧と同等の PBS 緩衝液での洗浄を行った後、再度、回収した菌体を蒸留水に懸濁することで低張液中での溶菌と、遠心分離による沈殿物の回収を 2 度繰り返した。さらに、氷上で冷却しながら超音波破碎 Model UR-200P(150W x 20sec x 5times, TOMY SEIKO, Tokyo) を行った後、遠心分離(5,500g x 20 min) により粗沈殿物を除去した。上清を超遠心分離機 L-80 Ultracentrifuge(Beckman, 80,000rpm x 20 min) にかけて半透明のゲル状沈殿物を得て、これを免疫用の滅菌 PBS 緩衝液に懸濁し膜画分とした。タンパク質濃度は、膜画分を SDS-PAGE に供し、QBB-R250 染色し、既知濃度のタンパク質マーカー(LMW Calibration Kit for Electrophoresis, Amasam Pharmacia biotech, Buckinghamshire UK) と比較することでおよその濃度を見積もった。タンパク質として約 5mg の抗原を日本白系ウサギ♀に 9 週齢より 2 週間ご

との間を置いて4回にわたって皮下接種し、接種後7日目に血液を採取し、血清中の抗体力価をELISAにより測定した。十分な力価が得られたウサギは麻酔処理を行ったのち全採血を行い、分離した血清には0.1% Na₃Nを添加し-25℃での冷凍保存とした。

2.5 ELISA法による抗体力価の測定

ウサギ抗血清中の抗体力価は、抗原とした膜画分を用いてELISA法により測定した。⁽⁹⁾

抗原を5 µg/mlとなるよう炭酸緩衝液(pH 9.6)により希釈し、96穴タイタープレート各ウェルに100 µl加え、吸着のため4℃一晩置いた。Tween-20を0.1%添加したPBSにより2回洗浄の後、室温で2時間あるいは4℃一晩置いた。

抗血清と免疫前の血清を2段階希釈し、各ウェルに100 µl加えた。1次反応として室温で2時間あるいは4℃一晩置いた後、Tween-20を0.1%添加したPBSにより3回洗浄した。ペルオキシダーゼ(HRPO)ラベル抗ウサギIgGヤギIgG(CAPPEL社)を0.05% Tween-20を添加したPBSにより1/10000に希釈し各ウェルに100 µl加えた。2次反応として室温で2時間あるいは4℃一晩静置後、0.1% Tween-20を添加したPBSにより3回洗浄した。基質液は、O-phenylenediamine(Sigma, St. Louis Missouri)をクエン酸/リン酸緩衝液(pH5.0)により0.4 mg/mlとし、過酸化水素を0.2 µl/ml添加したものを各ウェルに100 µl加え、20 min発色させた。反応は、1M H₂SO₄を100 µl添加することで停止させ、発色濃度をイムノリーダにより測定した。

2.6 16SrRNA配列の解読

16S rRNA 遺伝子配列の解読は Taq DyeDeoxy Terminator cycle sequencing kit (ABI)により行った。以下に概要をしめす。単離された菌株は適当な培地5-50mlで培養し、遠心により回収した菌体をPBS緩衝液1mlにより洗浄した後、アルカリおよびリゾチム処理により溶菌後、フェノールクロロホルム抽出、エタノール沈殿によりゲノムDNAを得て、TE緩衝液に溶かせた。ゲノムDNA 1 ngとプライマー27F(5'-AGTTTGATCCTGGCTCAG-3')および1490R(5'-gttacctgttacgacttc-3')を用いてPCRを行った。増幅産物は、予想されるサイズであることをアガロースゲル電気泳導で確認の後、バンドを切り出し目的16SrRNAバンドを抽出してTAクローニング法によりプラスミドpUCに挿入した。

このプラスミドをテンプレートとして、プライマー518R(5'-GTATTACCGCGGCTGCTG-3')を使用してシーケンスを解析した。シーケンスはオートシーケンサーModel377(ABI)を使用し相補鎖を5'→3'方向に解読した。

2.7 特異抗体を使用した*A. pernix*の観察法

培養した菌体は遠心分離(5,000g x 15 min)により回収し、1次抗体として1/10000抗血清を添加した滅菌培地に再懸濁した。4℃で2hrの反応の後、遠心分離と滅菌培地への再懸濁を2回繰り返し洗浄をおこなった。

2次抗体は、蛍光剤FITCラベルされた抗ウサギ抗体F-1200(Vector Laboratories, Burlingame CA)を使用し、1/1000量(最終濃度0.1 µg/ml相当)添加した培地と1hr反応させたのち、滅菌PBSあるいは滅菌人工海水により洗浄した。落射蛍光顕微鏡および共焦点レーザー蛍光顕微鏡(ライカTCS-SP)による観察を行った。

3 結果と考察

3.1 好熱菌の分離

微生物の単離培養法としては、固形プレート培地上でのコロニー形成→釣菌→再植菌、が最も基本的で操作性がよい。一般的に培地の固定には寒天を用い、オートクレーブによる滅菌処理により融解したものが冷却再凝固する事を利用している。寒天は比較的透明であり微生物の増殖を観察しやすいが、高温および低いpH領域では固化しないことが弱点である。そこで固形プレートを用いて有用微生物の検索をおこなうため、より高温や低pHではGellam Gumを用いた。例えば、pH4の固

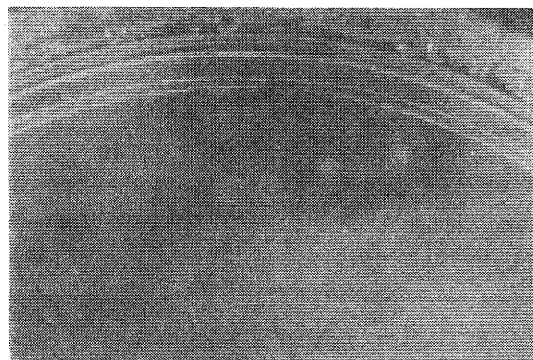


Fig. 1. 乳タンパク質を分解しハローを形成したコロニー

0.13%の脱脂粉乳を添加した寒天培地に植菌後、18時間培養し生じたハローを持つコロニー。16SrRNAの部分配列より*Thermus*属の一種と推定される。

形培地を調製するのに Gellan Gum が有効であった。

つまり、植菌や釣菌に適した物性の寒天培地と高温・低 pH でも固形プレートが調製できる Gellan Gum 培地の併用によりスクリーニングが可能となる範囲が広がり、目的の有用微生物を得られる確立が高まるといえる。

固形プレート培地を用いて好熱菌の分離・純化を行ったところ、50 ~ 70 °Cにかけて多くのコロニー形成好熱菌が得られたが、画線培養を5回程度続けても増殖するものを選抜するうちに、かなりの候補が脱落した。これには、次の3つの理由があると考えられる。はじめにプレート上で良好な増殖を示したものが、①複数種の共生菌であり、純化により増殖できなくなった。②植菌した際に必要な栄養素が持ち込まれていたが、植え継ぐうちに不足するようになった。③一定回数以上の分裂を続けるには接合をするなど、何らかの刺激が必要であった。主原因がなにであるかは微生物学的に非常に興味深い問題であると同時に、はじめに有望と思われたコロニーが、その後の純化操作により失われるケースが多いため、有用微生物を利用する確率を高めるための応用面でも研究され解決法の開発が期待される。

プロテアーゼを生産する菌株を選別するため脱脂粉乳を添加した白濁培地での培養試験の結果、コロニー周辺のタンパク質が分解されハローと呼ばれる透明な部分が形成される菌株も得られた (Fig.1)。これらは、顕微鏡下での形態観察では桿菌から非常に長細く糸状となるものまでがあった。特にハロー形成が強い、あるいは安定であるものは、16SrRNA の配列を解読し菌種の推定を行った。その結果、最も強いハロー形成能をもつものは、60 °C域では *Bacillus* 属、70 °C域では *Thermus* 属である

ことが判明した。

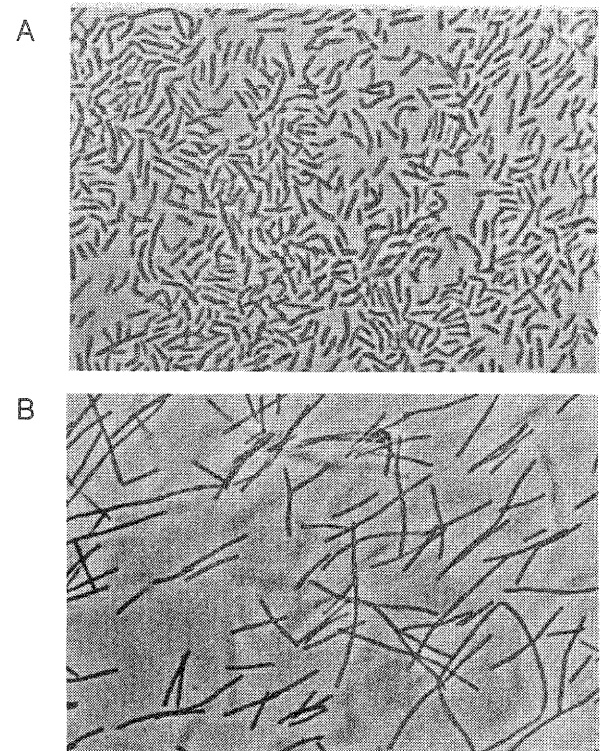


Fig. 2. 分離された好熱菌の位相差観察像

タンパク質分解酵素を生産しハローを形成する菌株の一例。分離された菌株を液体培地で24時間清置培養し、遠心により集金後、位相差法により観察した像。スケールは10 μmを示す。

A. 培養時60°Cで分離された。16SrRNAの配列より*Bacillus*属の一種と推定された。B. 培養時70°Cで分離された。形態やわずかに黄橙色を持つことおよび16SrRNAの配列よりの *Thermus* 属の一種と推定された。

```
99-11: 1 tggcggcgtgcctaagcacatgcaagtgcggcgccgctgggggttctcacggtcagcggcgacgggtgagtaacgcgtgggtgacctaccgggaagagggggacaacctgggaaacc120
T. sp. ZFI A: tggcggcgtgcctaag-acatgcaagtgcrgcggcgccgctgggggttctcacggtcagcggcgacgggtgagtaacgcgtgggtgacctaccgggaagagggggacaacctgggaaacc

99-11: 121 taggctaataccccatgtggacacgttctgtggggcgtgttaagggtgacgagcccgttccggatgggcccgtcccacagctagttggtgggtaagagccaccaagggcgacg240
T. sp. ZFI A: taggctaataccccatgtggacacgtcctgtggggcgtgttaagggtgacgagcccgttccggatgggcccgtcccacagctagttggtgggtaagagccaccaagggcgacg

99-11: 241 acgggtagccggtctganaggatggcggccacaggggcactgagacacgggccccactcctacgggagggcagcagttaggaatcctccgcaatggacggaagtctgacggagcgacgcc360
T. sp. ZFI A: acgggtagccggtctgagaggacggcggccacaggggcactgagacacgggccccactcctacgggagggcagcagttaggaatcctccgcaatggacggaagtctgacggagcgacgcc

99-11: 361 gcttgaggaggaaagcccttcgggggtgtaaacctcctgaactggggacgaaagccctgatgagggggatgacggtaaccaggtaatagcaccggccaactccgtgccagcagcccggtaa480
T. sp. ZFI A: gcttgaggaggaaagcccttcgggggtgtaaacctcctgaactggggacgaaagccctgatgagggggatgacggtaaccaggtaatagcaccggccaactccgtgccagcagcccggtaa

99-11: 481 tacggagggtgagcagcgttaccgggatttactgggctgaaaggcgtgtagggcgttggggcgtcccactgtgaaagaccacggctcaaccgtgggggagcgtgggatacgctcaggctn 600
T. sp. ZFI A: tacggagggtgagcagcgttaccgggatttactgggctgaaaggcgtgtagggcgttggggcgtcccactgtgaaagaccacggctcaaccgtgggggagcgtgggatacgctcaggctn

99-11: 601 gacggcgggaggggggtggaattccccggagtacgggtgaaatgc 646
T. sp. ZFI A: gacggcgggaggggggtggaattccccggagtacgggtgaaatgc
```

Fig. 3. 分離された好熱菌の16SrRNA部分配列と最も類似する株の配列の比較

上: 70 °Cで分離されたハローを形成する好熱菌の16SrRNA遺伝子の部分配列を解読し、BLASTにより類似性を示す配列を選ぶと、これまでに登録されている菌株の中で、下: *Thermus* sp. ZFI A.2の配列に99%一致した。このことより *Thermus* 属の一種と推定された。

また、分離培地の pH とハローの形成の有無を比べると中性からアルカリ性の培地上でハロー形成コロニーが多い傾向があることがわかった。これは、今回の培養条件では、活性が強い菌体外プロテアーゼを生産する上記 *Bacillus* 属と *Thermus* 属が増殖する為だと思われる。

これまでにハローの形成から強力なプロテアーゼを分泌し、プレート上と液体培地で良好な増殖をすることを確認している菌株の一例を紹介する。Fig. 2 に示した桿菌は長径 3-4 μm 、短径 1 μm 、分離時の増殖温度は 60 $^{\circ}\text{C}$ である。BLAST⁽¹⁰⁾ により 16SrRNA の部分配列 (592bp) に類似する配列を持つものを探したところ *Bacillus* 属の一種と推定された⁽¹¹⁾。しかし、これまでの観察では孢子の形成は見られていない。

Fig. 2 に示した糸状の菌株は、幅は 0.5-0.8 μm だが長さが 5-40 μm と非常に長く、400 倍での観察では顕微鏡視野を越えるものも見られた。これが 1 細胞の大きさなのか、連鎖した結果なのかは明らかでない。16SrRNA の部分配列 (Fig. 3) から *Thermus* 属であると推定された。比較に使用した部位は比較的变化の多い部分であるが 99 % の相同性を示していた。種レベルでの同異を判定するときに 97 % 以下の一致が目安になる⁽¹²⁾ とすると、これは非常に近い種で株レベルでの違いであると推定される。*Thermus* sp. ZFI A.2 株⁽¹³⁾ と 99-98 % 一致、既に市販酵素の由来となっている *Thermus aquaticus* とは 94% であることから、*Thermus* 属の中での分類として論文報告はあるが応用面での研究が進んでいない種類の菌株であると思われる。

3. 2 プロテアーゼ活性の測定

ハローの形成が見られた菌株について、プロテアーゼ活性の測定を行った。ハローを持つコロニーを白金針により釣菌し、プレートと同じ成分で固定化剤を含まない液体培地で培養をおこなった。植菌から 48 時間後の培養上清を冷却遠心操作 (7,000g x 15 min) により調整し粗酵素試料とした。

サーモライシン (Wako, Osaka) をコントロールとして活性測定を行ったところ、培養上清にはサーモライシン 2mg/L に相当するプロテアーゼ活性が存在した。測定には、一定の立体構造を持たないことで知られるカゼインを使用し、さらに色素による化学修飾が行われていることから、この結果は 1 つの基質を使用しながら多様なプロテアーゼ活性の合計を調べる指標となっている。

大量に酵素を生産分泌し上清タンパク質の 10 % 程度が目的酵素である場合でも精製すると 1/10 程度となる

ことが普通なのでさらに活性の高い菌株の取得が望まれる。

3. 3 *A. pernix* に対する特異的抗体の調製

A. pernix は、京都大学農学研究科 海洋分子微生物研究室の左子助教授と野村博士により発見された海洋性の古細菌であり、絶対好気性で 95 $^{\circ}\text{C}$ を至適増殖温度とする超好熱菌である⁽⁸⁾。比較的培養が容易で、濁度 OD が 1.0 に達し生産性が良いなどの理由で研究材料として利用が広がっている。また、我が国でゲノムの全配列が解読・公開され⁽¹⁴⁾ 応用面でも注目され始めている。この古細菌は分類学的には一属一種のみの存在であり、酵素の高生産株など類似の菌株を数多く取得することが望まれるところである。

固形培地での培養が困難な微生物では、液体培地が使用される。環境には多くの微生物が混在しているため、目的の菌株を得るにはクローニングと呼ばれる 1 種の菌株のみにまで純化を行うが、液体培養では 1 つの試験管に 1 細胞の菌体となるまで希釈し培養を行う” 限界希釈法” という煩雑な操作が必要である。しかも、主に存在していた菌株や最も増殖がはやいものしかクローニングできない。

ここでは、特異抗体を用いた蛍光観察法により培養操作を行わずとも環境中に目的とする *A. pernix* に類似した菌体が存在するかを判定できることを示した。

ウサギに菌体の膜画分抗原を 3 回接種したときには既に非常に高濃度の抗体が作られ、その後の追加免疫でわずかに力価の上昇が見られるのみであった。そこで麻酔処置の上、全採血を行った。抗体の特異性を確認する

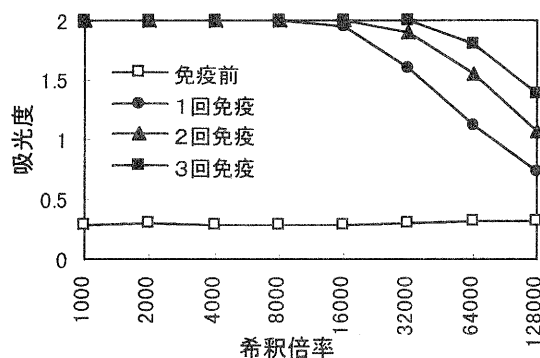


Fig. 4. 微生物膜画分を接種したウサギの抗血清力価の上昇。白色日本種の♀に 5mg の膜画分を 2 週間毎に皮下免疫した。横軸は膜画分をプレートに固定した ELIAS 法により測定した希釈倍率、縦軸は吸光度を示した。

ため、好熱菌である *Thermus* 属、*Rhodothermus* 属、*Sulfobolus*属など海洋性や内陸性の細菌と古細菌をコントロールとした反応試験を行った。ドットブロッキングの結果、血清を 1/1000 に希釈して1次抗体としたとき、明らかに反応性が異なることが判明し(Fig. 4)、*A. pernix*

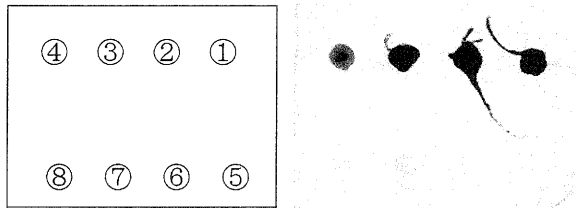


Fig. 4. *A. pernix*に対する抗体の特異性

吸①~④*A. pernix*の菌体を遠心により回収し、菌体重量を測定の後、以下のように希釈し各スポットに1 μ lを乗せた。1次抗体としてウサギ抗血清を1/10,000希釈し、2次抗体として1/2,000希釈したアルカリフォスファターゼラベル抗ウサギIgGを使用した。⑤~⑥は、内陸性の熱水から分離された高熱性細菌*Bacillus*属、⑦~⑧は、高度好熱菌である*Thermus*属
①⑤⑦1/100②⑥⑧1/1,000③⑧1/10,000④1/100,000

および類似の菌種のみを認識できることが示唆された。そこで、標準株として培養された菌体を用いて観察判定のモデル試験を行った。

3. 4 特異抗体を使用した*A. pernix*の観察法

培養した菌体は、好熱菌であり *A. pernix* と同様に海水ベースの培地に増殖するものと陸水ベースの培地で増殖するものを選んだ。落射蛍光顕微鏡による肉眼観察で、*A. pernix* のみに蛍光像が見られ、その他の菌種ではなにも観察されなかった。共焦点レーザー蛍光顕微鏡により観察すると、全菌体の透過像が得られ、蛍光像を重ね合わせることで、*A. pernix* のみが認識されていたことが確認された。(Fig. 5) 蛍光像の観察は暗視野の中で対象物が鮮やかな光を放つことから、目的の菌体の有無を見分けやすい。よって同様の方法により、存在数が少ない微生物の環境中での有無、量変化の把握などが可能であり、基礎的な研究の道具としても有用であると考え

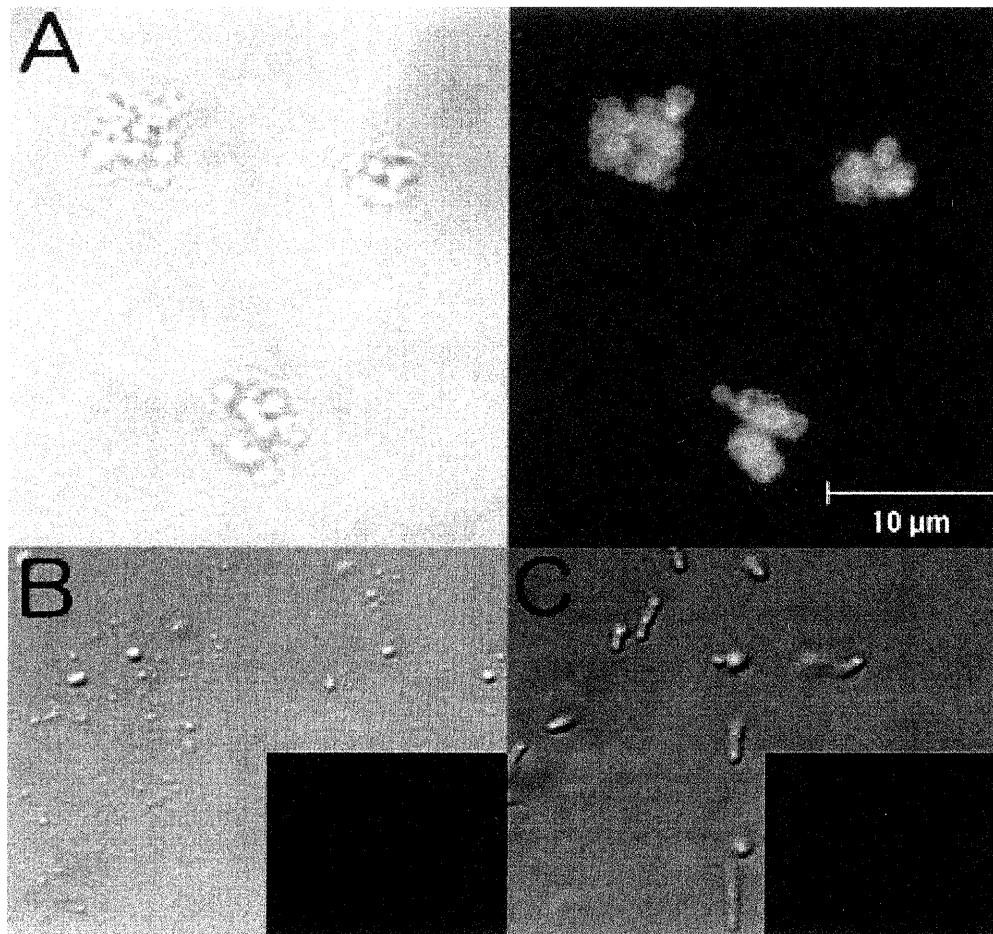


Fig. 5. 特異抗体を用いた*A. pernix*の観察

クレーの像は共焦点レーザー顕微鏡を用いた透過観察像、暗視野の像は、共焦点蛍光観察像。目的とした菌体のみが明確に蛍光象として観察された。A. 海洋性の超好熱性古細菌*A. pernix* B海洋性の高度好熱菌である*Rhodothermus obamensis* C好酸性好熱古細菌*Sulfobolus acidocaldarius*、形態は球状

おわりに

産業的に利用しやすい酵素の創製を目指して、好熱菌の検索を行ったところ、培地の工夫は pH や温度を広げた検索を行うことが可能であり、確率を高めることに貢献すると期待された。プロテアーゼを分泌する菌株については、ハロー形成が強かったものは、*Bacillus* 属と *Thermus* 属であり新規性を期待しつつも、さらに強い活性を持つ株の取得が望まれた。各 pH で分離された菌株の比較からプロテアーゼの分泌株は中性からアルカリ性に見られることが多く、好熱性プロテアーゼを探索する際の試料採取環境を絞り込む際の参考となるであろう。

特異抗体を用いて、*A.pernix* のみを検出する蛍光観察の条件を確立し、類似の菌株を培養することなしに存在の有無を推定できるようになった。残念ながらこれまでに得られた試料には期待される候補は見つかっておらず、今後も検索を続けることとした。

謝辞

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

なお、この研究は中小企業庁地域活性化連携事業費補助金（技術研究開発事業）をうけて実施したものです。

文献

- 1) 一島 英治他, 産業用酵素の技術と市場, 株式会社シーエムシー (1999).
- 2) H. Hirohara, M. Nishizawa, Biosci. Biotech, Biochem., 62, 1 (1998)
- 3) 常磐 豊, 北川優, 范 紅, 楽 隆生, 柴谷 滋郎, 前川 宣彦, 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).
S A. May 28;93(11):5335-40(1996).
- 5) Takagi M, Nishioka M, Kakihara H, Kitabayashi M, Inoue H, Kawakami B, Oka M, Imanaka T. Protein, Nucleotide Appl Environ Microbiol. Nov;63(11):4504-4510(1997)
- 6) Sungu, D., Aaliant, M. etal.. Appl. Environ. Microbiol., 46, 840(1983)
- 7) Tomarelli, T.M.,etal., J. Lab. Clin. Med., 35, 428(1949)
- 8) 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)
- 9) E. Engvall, P. Perlmann, J. Immunol., 109, 129-(1978)
- 10) Altschul, Stephen F., Thomas L., Madden, A.A., Schaffer, Jinghui A., Aheng Aang, Webb Miller, and David J. J., Nucleic Acids Res. 25, 3389-3402(1997)
- 11) Rainey F.A., Fritze D., Stackebrandt E. FEMS Microbiol. Lett. 115:205-211(1994).99-320. 9, 1-4 (1997)
- 12) Stackebrandt, E. and Goebel, B. M. (1994) Taxonomic note: a place for DNA-DNA reassociation and 16S rRNA sequence analysis in the present species definition in bacteriology.
- 13) Saul D.J., Rodrigo A.G., Reeves R.A., Williams L.C., Borges K.M.,and Morgan H.W., Bergquist P.L. Int. J. Syst. Bacteriol. 43(4):754-760(1993)99-11
- 14) 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).
- 15)Nomura N, Sako Y, Uchida A., J Bacteriol. 180(14) 3635-3643(1998)

ポリビニルアルコールの熱溶融特性に関する研究

那須 喜一

Yoshikazu Nasu

ケン化度が高く分子量も高いポリビニルアルコールについては、その、溶融温度と分解温度とが近いために、熱溶融による成形が困難である。そこで、アルキルボロン酸をポリビニルアルコールの水酸基に結合させる事で、水酸基による水素結合を減らし、結晶化を阻害し融解温度を低下させ、可塑化温度範囲を拡大する検討を行った。このアルキルボロン酸は成形後、水で加水分解されるため、ポリビニルアルコールは通常の融解温度に戻ることが可能である。

1 まえがき

ポリビニルアルコール (PVA) は、親水性樹脂の代表的な材料として、広く一般に利用されている。その中でも、ケン化度が高く、分子量の高いものについては、その強度、耐薬品性、親水性などの点で、多くの用途が期待されている。しかし、ケン化度の低いものに比べて融解温度が高く、分解温度に近いために、熱溶融による成形は出来ない。このため成形する場合は、溶剤に溶かしての湿式成型しか方法はなく、フィルム化や繊維化は可能であるが、生産性は悪いものとなる。また、厚みの厚いものは成形不可能であるなど、その用途は限定されるものとなる。そこで、当研究では、PVAの結晶化に関与する水酸基を有機ボロン酸と反応させ、結晶化の低下をさせることにより、溶融温度を下げる事を試みた¹⁾。また、有機ボロン酸の種類と融点降下の関係について検討するとともに、その成形性や加水分解挙動についても、検討を行った。

2 実験

2.1 材料

使用した樹脂は、半井化学製：ケン化度98%のポリビニルアルコール (PVA：重合度2000)、ボロン酸には、東京化成工業製：直鎖アルカン類のメチルボロン酸 (MBA：Mw 59.86)、*n*-ブチルボロン酸 (BBA：Mw 101.94)、*n*-ヘキシルボロン酸 (HBA：Mw 129.99)、芳香属のフェニルボロン酸 (PBA：Mw 121.93) を用いた。反応系の溶媒には無水ジメチルスルホキシド (DMSO) を用い、再沈殿溶媒としては、無水*n*-プロパノールおよびベンゼンを用いた。

2.2 PVAとボロン酸との反応

PVA 1gにDMSO 50mlを加えて、2時間攪拌した後、溶液を20℃に冷却しPVA溶液とし、PVAのモノマー単位数 (分子量44.05/平均分子量) に対し3~20mol%のボロン酸を5mlのDMSOに溶解した溶液を、PVA溶液に2時間かけて

滴下し20℃で3時間攪拌した。その後、反応液を、1Lの*n*-プロパノールに滴下し、再沈殿させた。沈殿を吸引濾過し、無水*n*-プロパノールで洗浄後、60℃で6時間、真空乾燥を行った。*n*-プロパノールで再結晶できないものについては、ベンゼンを用いて再結晶を行った。

2.3 フィルム化

PVA単体とボロン酸と反応させた試料について、東洋精機製、ホットプレスを用いて、500mg程度を10×10cm、厚み100μmのアルミ箔に5×5cmの穴を開けたものを2枚重ねて、厚み調整用のスパーサーとした。20×20cm、厚さ2mmの鉄板の上に、アルミ箔、穴あきアルミ箔と穴の中心に粉末状にした樹脂、アルミ箔、鉄板の順に重ねて加熱プレスでプレスすることによりフィルム化した。

2.4 測定

融解温度の測定は、示差走査熱量計 (DSC) DSC2920：TAインスツルメント社、分解温度の測定は、熱重量測定装置 (TGA) TGA2925：TAインスツルメント社製を用いて、どちらも試料重量2mg、10℃/minで行った。試料の反応過程等の確認は、赤外分光光度計 (IR) SpectramOne-UniversalATRを用いて、動的粘弾性の測定は、レオログラフソリッドS型：東洋精機製作所製を用いて100μm、8×20mmの試験片を用いて測定した。また、誘電率は、試験片の両面に5×8mmの金蒸着を行い、その上に銀ペーストを塗布し電極とし、粘弾性と同時に測定した。

3 結果および考察

3.5 PVAとボロン酸の反応

PVAのボロン酸との反応を図1に示す。この反応は平衡反応と考えられ、溶液中の水の存在により、反応は抑制されるものと考えられる。

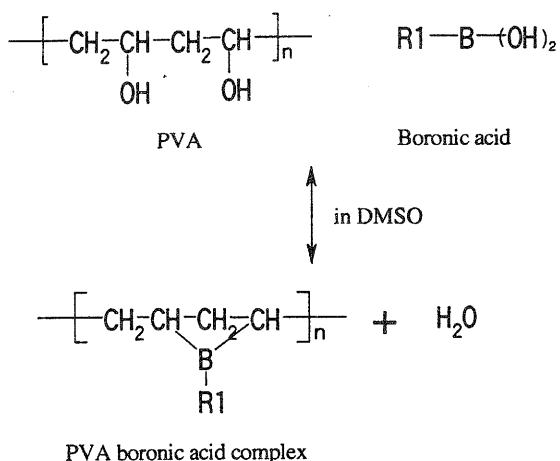
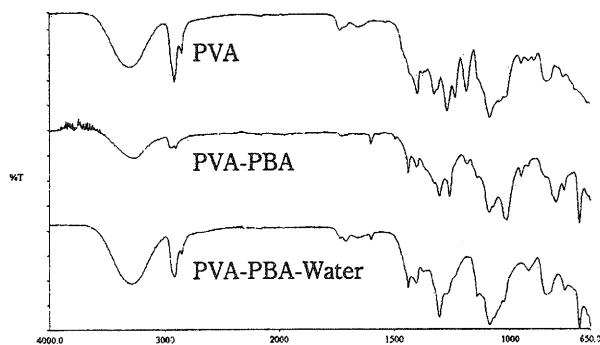


図1 PVAとボロン酸の反応

PVAとの反応は、赤外分光分析で確認を行った。図2に示すように、PVA-PBAは3300cm⁻¹付近の-OHによる吸収は小さくなっており、ボロン酸添加により、-OH基の減少が起きていることを示している。また1140cm⁻¹付近の結晶化による吸収もPVA-PBAについては減少しており、結晶も減少していることが、確認された。また、PVA-PBAを水に浸漬したもの(PVA-PBA-Water)は、-OH基、結晶とも、もとのPVAに近い波形になっており加水分解により、ボロン酸が除去されていることも確認された。PVAとやや異なる部分は、フェニル基が水に溶け出さず残っているためと考えられる。

図2 PVA-PBAの赤外線分光分析チャート



3.6 フィルム化

フィルム化時の成型温度とフィルムの状態を表1に示す。PVAは融点である226℃を越えた230℃では成形可能であるが、黄変が激しく、素早く成形しないと分解してしまった。これに比べると、PVA-PBA15は180℃以下でも、柔らかくはなっているが、流動するまでは至らない。熔融は180℃付近から可能であるが、熔融粘度が高いために、均一なフィルム上になるのは190℃付近からであった。しかし、黄変についてはPVA単独で成形した場合と同様に220℃付近からは、明らかに確認できた。

表1 PVAおよびPVA-PBAのフィルム化温度

温度(℃)	190	200	210	220	230
PVA				×	○
PVA-PBA				黄変	黄変大
15	○	○	○	○	○
	透明	透明	黄変小	黄変	黄変大

○フィルム化可能、×フィルム化不可能

3.7 熱分解特性

PVAにボロン酸が付くことにより、初期の揮発分はあるものの、300℃を越える高温では、耐熱性が上がっている事が分かる。また、加水分解後のPVAについても、同様に高温での分解が遅いことから、加水分解後もボロン酸の影響を受けているようである。どの様に変化しているかについては、今後の検討課題である。

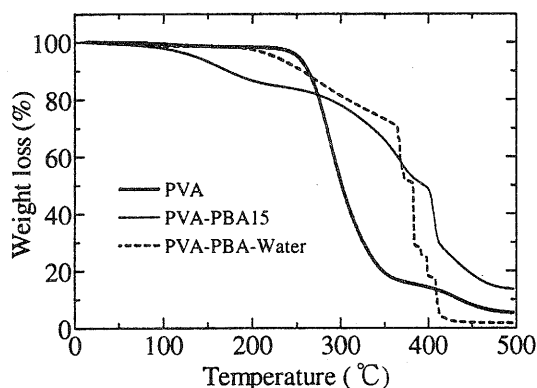


図3 PVA-PBAの熱重量測定結果

3.8 ボロン酸の添加と融解温度

ボロン酸の添加により、PVAの水素結合が阻害され、融解温度の低下を起こすことが知られており、ここでは、アルキル基の長さやかさ高いフェニル基による立体障害による違いを調べるため、アルキル基にメチル、ブチル、ヘキシル基を持つ3種とアリル基としてフェニル基を持つ1種についてそれぞれ錯体の融点を調べた。融解ピークの頂点温度を融解温度としている。例として、PBAのDSCカーブを図4に示す。ボロン酸の添加量が増えるのに伴い融解温度が低下しているのが分かる。また、融解熱量も減少しており、結晶自体が減少していることを示している。この結果では、立体障害が大きいと考えられるかさ高さとは関係なしに、アルキル基では、むしろ逆に短いほど融解温度が下がる結果となり、フェニル基は添加量が多くなると急激に融解温度が低下しており、同様に熱量についても同様の傾向を示している。

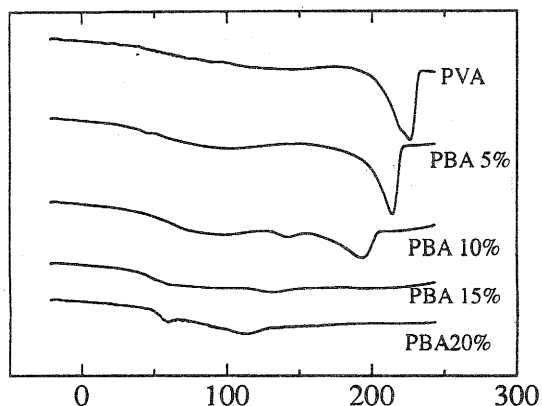


図4 PBAの添加量による融解曲線の変化

表2 ボロン酸の添加によるPVAの融点の低下

	0	5	10	15
MBA	226	193	183	166
BBA	226	210	193	172
HBA	226	210	208	207
PBA	226	214	194	132

表3 ボロン酸の添加によるPVAの融解熱の減少

	0	5	10	15
MBA	82	45	24	10
BBA	82	65	38	5
HBA	82	57	48	28
PBA	82	80	33	6

3.9 錯体の温度による力学特性の変化

PVAの弾性率の温度分散について測定した結果を図5に示す。また、ボロン酸錯体の温度と弾性率の関係を図6に示す。無処理のPVAとPBA-PVAのどちらも50℃付近から弾性率の低下が始まっているのは同じであるが、融解温度の低くなっているPBA-PVAについては、その低下が緩やかになっている。また、PVA-PBAを水につけて、加水分解によってPBAが外れたと考えられるPVA-PBA-Waterについては、弾性率の低下が緩やかであり明確な変曲点を示さない結果となり、100℃における値は最も高くなった。

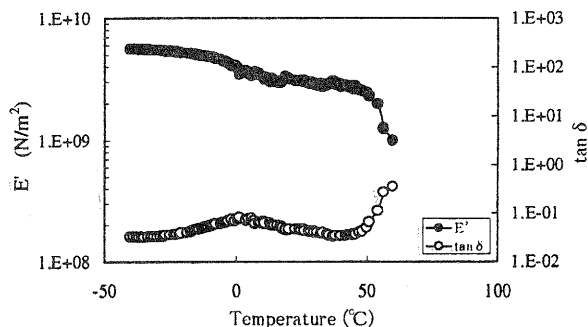


図5 PVAの弾性率の温度による変化

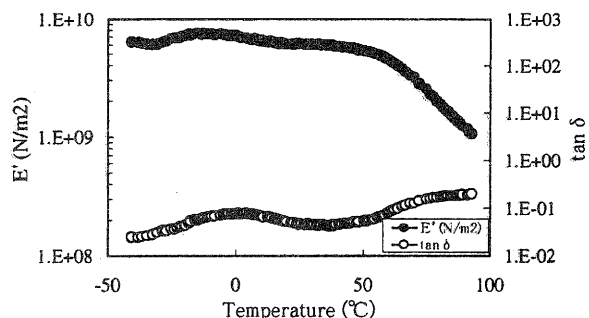


図6 PVA-PBAの弾性率の温度による変化

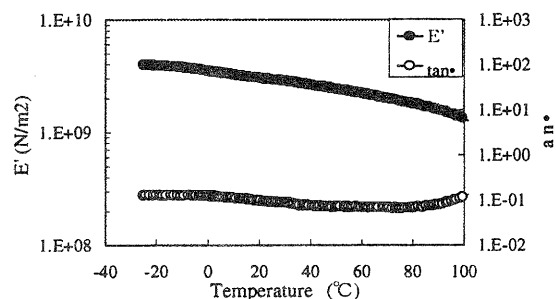


図7 PVA-PBA-Waterの弾性率の温度による変化

3.10 錯体の温度による誘電率の変化

弾性率の変化だけでなく、より変化が顕著に現れる誘電率を用いて、測定を行った。誘電率についても、弾性率と同じように、変化の始まる温度が、PVA、PBA-PVAは50℃付近から変化が始まっており、PVAに比べてPVA-PBAがより緩やかに変化している。これに比べ、PVA-PBA-Waterは、全体的に変化が小さく、100℃付近まで、大きな変化は起こっていない。なお、この結果は、高温での試料の伸びなどがあるため、誘電率の測定としては、好ましいものではなく、あくまでも試料の変化をより明確に調べるために行ったものである。

ただいた立命館大学の中村尚武教授に対し深く感謝いたします。

文 献

- (1) Hiroshi Nishimura, Nobuo Donkai, Takeaki Miyamoto, J. Polym. Sci., Polym. Chem., Vo36, 3045 (1998)

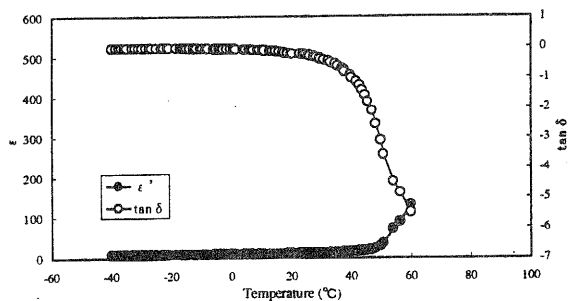


図 8 PVAの温度による誘電率の変化

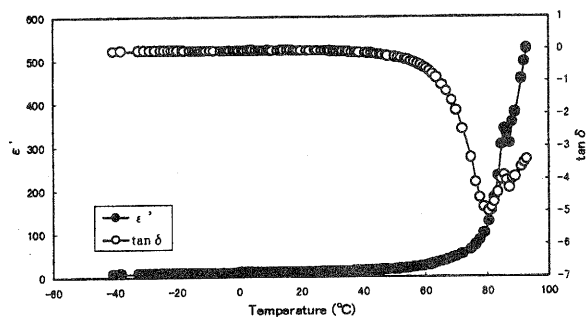


図 9 PBA-PVAの温度による誘電率の変化

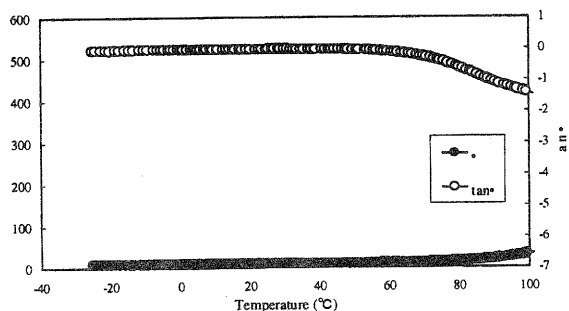


図 10 PBA-PVA-Waterの温度による誘電率の変化

4 まとめ

以上のように、PVAにボロン酸を結合させることにより、高温での分解温度は上昇するが、ガラス転移点と思われる軟化温度は明確でなくなり、融解温度は90℃ほど低下することが確認できた。融解温度が低くなることにより、成形可能温度範囲が、広くなることが確認できた。また、実際のフィルム状に熱成形する事も確認できた。成形後のフィルムは、加水分解により原料のPVAに近いものにもどすことが可能であるが、軟化挙動は元のPVAよりも緩やかなものになる事が分かった。

謝 辞

本研究は、平成11年度大学派遣研修の成果であり、研修および研究の遂行にあたり、ご指導、ご助言をい

技術開発報告

信楽陶器CGシミュレーションシステムの開発

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、簡単な操作性と分散処理機能を持った「陶器CGシミュレーションシステム」の開発を行なった。

昨年度までで基本的な機能の開発を完了し、産地への開放利用を開始している。今年度は、操作性の向上、インターネット経由での利用、起動時間の短縮などの機能改善と、図面機能、企業独自のテクスチャ機能、容量計算機能などの新機能の開発を行なった。

1 まえがき

信楽陶器産地では、重点課題として商品開発力の強化に取り組んでいる。多様化した消費者ニーズに対応した商品開発を進めていくためには、数多くの設計・試作をふまえた商品開発を行う必要がある。しかし、陶製品の試作には1ヵ月という長い期間を要し、家内工業的な中小企業が多くを占める信楽産地では、これをこなすことは難しく、効率的な支援ツールが求められている。コンピュータグラフィクス(CG)によるデザインシミュレーションの導入により、これらの作業を効率的に行うことが可能となるが、「操作が難しい」「質感の表現が難しく、本物らしい絵にならない」「高価な機材が必要」などの問題点のため、産地への普及には至っていないのが実情である。

本研究では、これらの問題点を解決することを目的に、「信楽陶器CGシミュレーションシステム」の開発を行なった。

2 システムの概要

「機能を絞込み込むことで、簡単に単純な操作性を持ちながら、リアルな陶器CGシミュレーションを実現する」という基本コンセプトのもと、システム開発を行なった。

任意の断面形状を持つ回転体モデルの作成が可能で、釉薬・ロクロ目のテクスチャを指定するだけで非

常にリアルな陶器のCG画像の作成が簡単・迅速に行なえるシステムとなっている。(図1)

以下にシステムの特長をあげる。

- (1) 作成可能な形状を回転体だけにするだけで、断面線を描画するだけで即座に三次元モデルが出来上がり、任意の視点から見る事が可能。
- (2) 多角柱状に角を付ける機能と、楕円状に回転円を変形させる機能を付加。
- (3) 断面線は一本のBsplineだけで描画する。
- (4) 釉薬やロクロ目などのテクスチャは選択式とする。
- (5) 背景画像との合成が可能。
- (6) クライアントサーバシステムにより、処理能力の低いパソコンからでも、高度なCGの作成が可能。
- (7) Javaアプレットであり、インターネット経由での利用も可能。

平成10年度までの研究開発で基本的な機能は完成し、11年度からは業界への利用開放を行ないながら、機能の改善と拡張を進めている。

3 機能の改善

3.1 操作性の改善

3.1.1 マウスクリック

マウスボタンのクリック動作は、単純なようで設定によっては非常に困難な動作となる。ボタンが押されたから離されるまでの間の時間、カーソルの移動量によりドラッグ動作と切り分けるが、その許容値の設定によりクリックしているつもりがドラッグになってしまい、思った操作が行なえない場合があった。

*技術第二科 **信楽窯業技術試験場

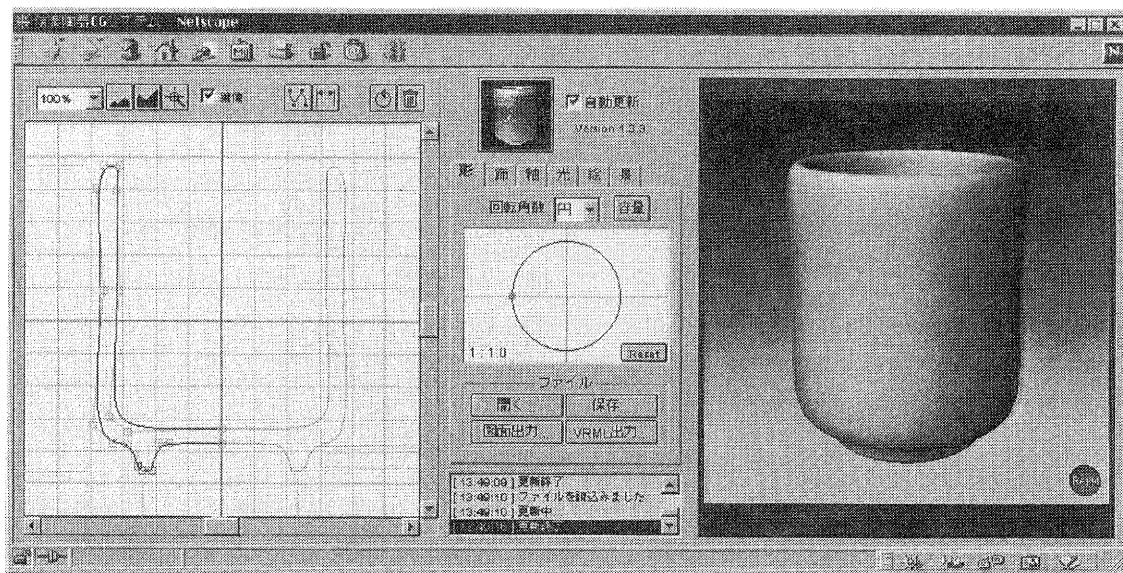
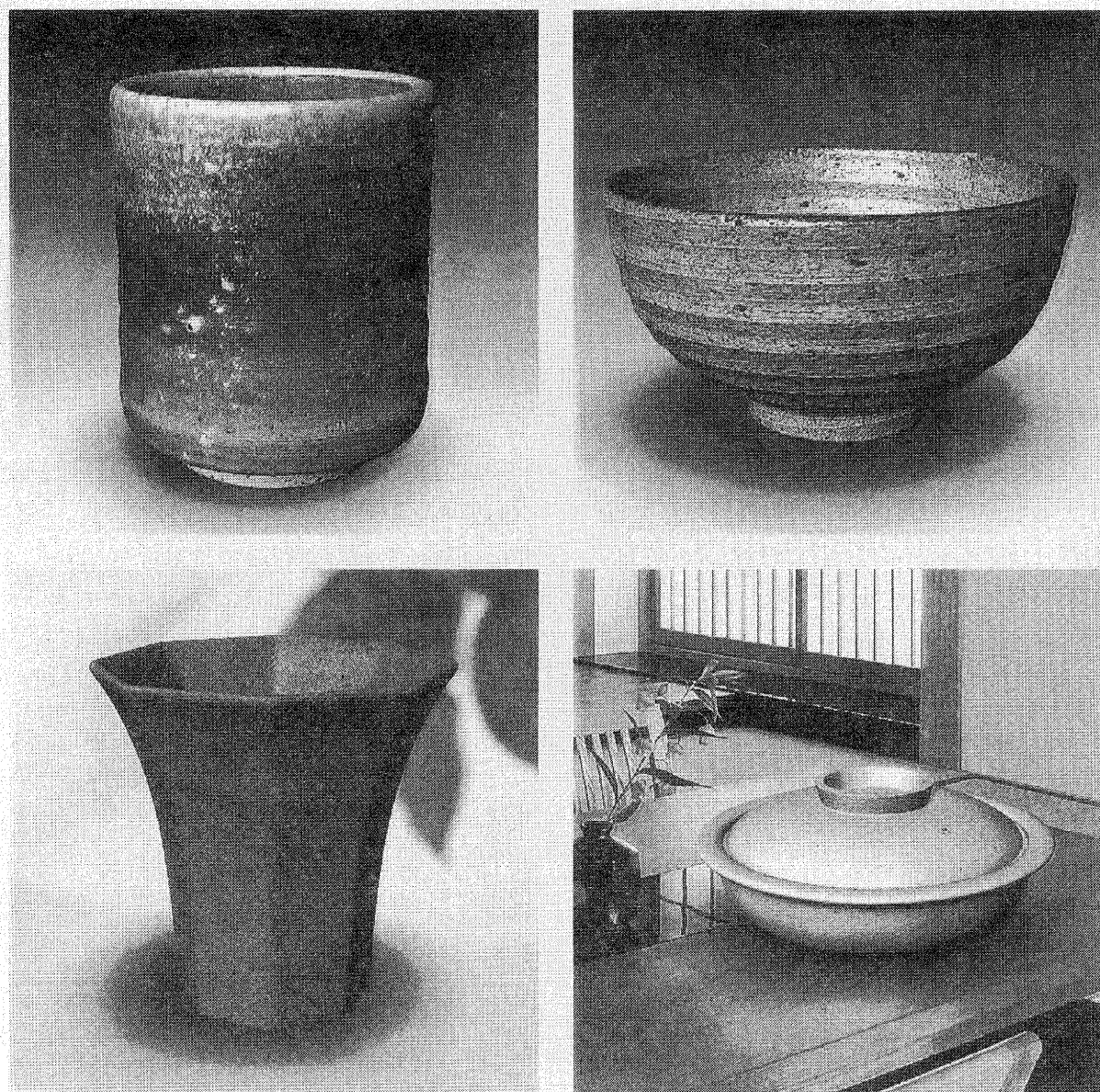


図1 プログラム画面(上)と作成したCG画像例(下)



これらの許容値を大きくすることで、クリックするつもりがドラッグになる可能性は少なくなるが、逆にドラッグしたつもりがクリックになる可能性がでてくる。

移動の許容値を2~10ピクセルの間でテストしたところ、5-6ピクセルに設定した場合に良好な操作性が得られた。本システムでは6ピクセルに設定を行なっている。

3.1.2 マウスポインティング

ある点をクリックしようとしたとき、カーソルと目的の点とのずれの許容範囲には個人差があり、点をクリックしたつもりがそう認識されない場合が起こる。

マウスカーソルが操作可能なオブジェクト上にある時に、そのオブジェクトを強調表示させ、ユーザに対しメッセージを送ることで改善を行なった。

3.2 インターネット経由での利用

本システムはJavaのアプレットであり、LAN内での利用にとどまらず、インターネット経由で当センターのサーバに接続することも利用可能なように開発を行なっている。

サーバとクライアントプログラムはJava標準のRMI (Remote method invocation)により協調動作する。このRMIはデフォルトで、HTTPトンネリングによりファイアウォールを越えて接続する機能を持っている。しかし、この機能が当センターのファイアウォールを越えて機能しないことが判明し、独自のSocketFactoryを作成することで改善を行なった。

3.3 起動時間の短縮

インターネット経由での利用試験を開始したところ、システムに接続してから起動が完了するまでの間に、まったく無反応の待ち時間が数分間以上発生し、フリーズしているように見えるとの報告があった。この待ち時間は、釉薬や背景のメニューにサンプル画像を表示しており、その画像データの転送中に発生するものであった。これを解決するため、プログラムの起動後に画像データの読み込みをスレッド処理するように改善を行なった。(図2)

4 機能の拡張

4.1 図面機能

今回のシステムに対して、業界から一番要望の大きかった機能がこの図面機能であった。

簡単に寸法線を記入出来る機能と、PDFによる図面の表示・印刷機能の開発を行なった。(図3)

また、陶器では成形時から完成までに土の収縮のため寸法が変化する。このため図面は、基本的には完成時の寸法で作成するが、成形や加工時のための寸法を別に記入する必要がある。今回のシステムでは収縮率を入力する事でこの成形寸法を簡単に記入できる機能を組み込んでいる。

4.2 企業独自のテクスチャ機能

各企業は独自の釉薬、焼成方法により、オリジナルの色・質感というものをもっている。

これまで釉薬テクスチャは、あらかじめ当センターで開発したものの中から選択することしか出来なかった。企業が本格的に本システムを活用してくためには、他社には使えない自社だけの釉薬テクスチャの登録・利用を可能にする必要がある。

企業ごとにユーザを登録し、ユーザ専用のテクスチャデータの置き場所を作成することで、ユーザ独自のテクスチャ機能を実現した。

テクスチャデータは、「色」「凸凹」「つや」を表わす画像データを作成するだけで可能にし、複雑なパラメータの設定の必要をなくしている。

テクスチャデータの登録は、FTPで行なえるようにし、ホームページのデータをアップロードするのと同じ手順で行なうことが可能である。

4.3 容量計算機能

湯飲みや酒器など、容量がわかると便利な場合が多くあるので、容量計算機能の開発を行なった。

容量の計算自体は簡単な計算で可能であるが、断面線のどこからどこまでで計算を行なうのか、その範囲の抽出が課題であった。以下の方法で範囲を求めている。

(1) 断面線の両端が中心線に接していない場合は、底が閉じていないので、容量は計算しない。(図4)

		VM起動	Plug-In 読み込み	ファイル転送 (約500KB)	プログラム起動	イメージ読み込み	起動に要した 時間の合計
旧	キャッシュなし	16	5 (21)	3:34 (3:55)	3:31 (7:26)		7:26
	キャッシュあり			1 (22)	55 (1:16)	-	1:16
新	キャッシュなし			3:34 (3:55)	28 (4:23)	38 (5:01)	4:23 (5:01)
	キャッシュあり			1 (22)	28 (50)	7 (57)	50 (57)

クライアント：PentiumII / 233MHz、モデムによるPPP接続（接続速度：21.6kbps）、RMIプロトコル（Firewallなし）
 キャッシュありなしとは、ブラウザのキャッシュにファイルが残っている状態が否かを表わす。

図2 改善前と後の起動に要する時間の比較、○部が大きく改善したポイント

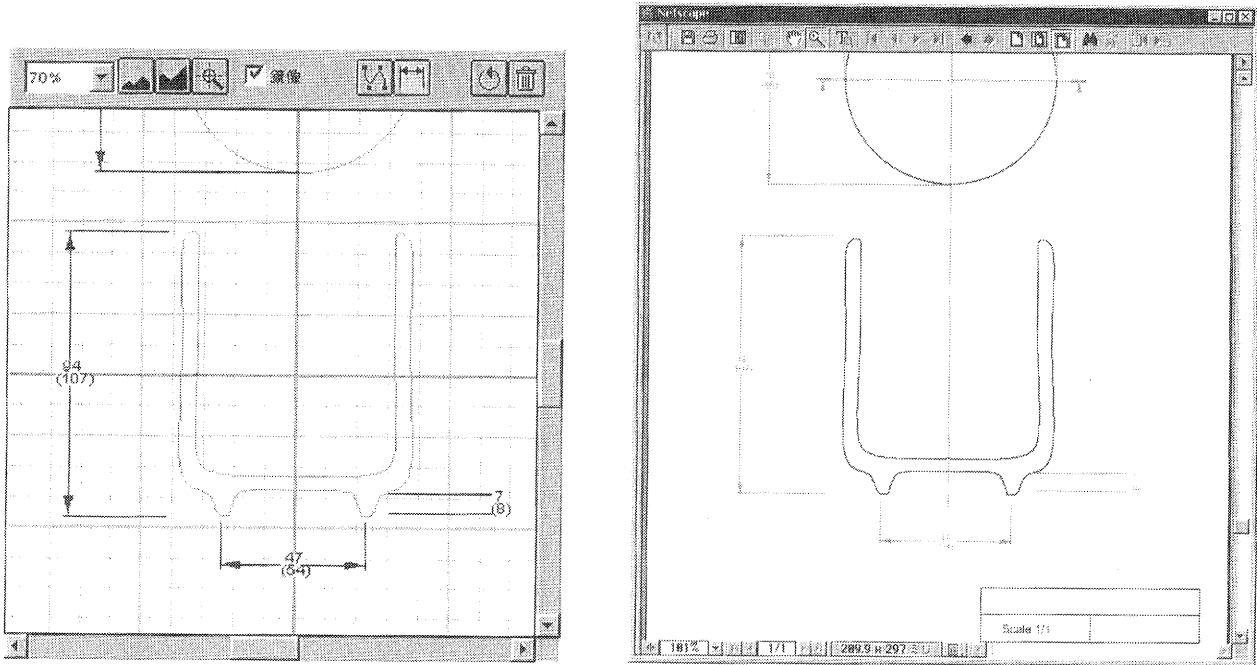


図3 寸法線入力画面(左)と図面をPDF Viewerで表示しているところ(右)

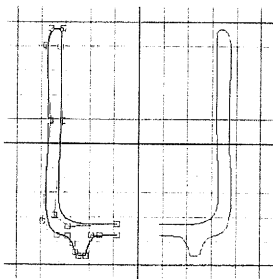


図4

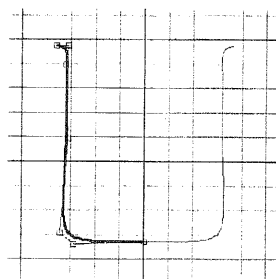


図5

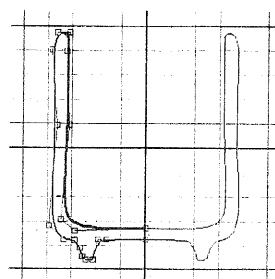


図6

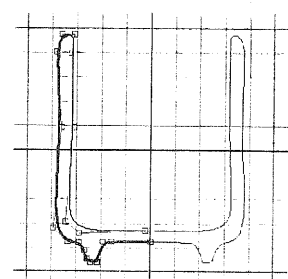


図7

容量計算に用いる曲線の範囲

- (2) 断面線の片端だけが中心線に接している場合は、接している片端から曲線の最も高い位置までの範囲を選択する。(図5)
- (3) 断面線の両端が中心線に接している場合は、中心線に接している位置の高い方の端点から、曲線の最も高い位置までの範囲を選択する。(図6)

この方法でほとんどの形状で問題なく容量が求められるが、内側の端点为中心線に接しているつもりが、わずかにずれていた場合に、予想外に外側の曲線で容量が計算される場合があった。この問題は、容量計算時に計算した曲線の範囲を強調表示させユーザーに示す事で対応している。(図7)

5 残された課題

5.1 取っ手のモデリング

回転体だけで表現する事の出来ない、取っ手等を作成できる機能を求める声は大きい。しかし、取っ手というものには、カップの取っ手、土鍋の取っ手、急須の取っ手等、様々な形状が有り得る。これを作成可能にすることは、あらゆる形状を作成出来る機能が必要となる。ある意味、市販のCGソフトウェアと同等の機能が求められることになり、簡単な操作性が維持できるとは思えない。

あらかじめ用意したパーツを選択して配置する、というアプローチも可能ではあるが、この方法では不十分な機能しか実現出来ないと思われ、現在のところ解決策は見出せていない。

結果として、この機能を組み込む予定は今のところなく、本システムで作成出来ない形状が必要な場合は、市販のCGソフトウェアへステップアップしてください、という考えをとっている。

またそのために、本システムで作成したモデルデータをVRML2.0のデータで書き出す機能を組み込み、市販CGソフトウェアへデータを渡す事を可能にしている。

5.2 Macintoshでの利用

本システムは、プラットフォームに依存しない設計を行っており、以下の条件を満たすWebブラウザ上で動作する。

- (1) Java(JDK 1.1)アプレットが動作すること

- (2) VRML 2.0 に対応したプラグインが動作すること
- (3) LiveConnect に対応していること

しかし、Macintosh上で現在この条件を満たす環境はなく、残念ながら動作しない。CGに取り組もうという意識のあるユーザの場合、Macintoshを使用している比率が高く、すぐにも解決する必要がある重大な問題と認識している。

しかし、本システム側のプログラム変更で対応するためには、現在VRMLプラグインを利用している部分をすべてJavaで開発し直す必要があり、かなりの作業量が必要となる。

平成12年4月頃に、Netscape から最新のブラウザがリリースされる予定であり、Macintosh側の環境が整うことでこの問題が解決する可能性も残されている。

この問題については、今しばらく様子を見ながら、解決方法を探っていきたいと考えている。

6 まとめ

本年度の開発で、必要と思われる機能の開発は完了した。図面機能・企業独自のテキスト機能の組み込みにより業界での活用も広がるものと期待している。

今後、講習会等を積極的に開催し業界への普及を図って行くと共に、必要な機能の改善は引き続き進めていく予定である。

謝辞

本研究の遂行にあたり、ご指導ご助言をいただきました、信楽陶器工業協同組合、信楽陶器卸商業協同組合、立命館大学理工学部情報学科八村広三郎教授に感謝致します。

研究連携推進事業

伝統産業彦根仏壇と現代デザインの融合化研究

山下 誠児*
Seiji Yamashita

面矢 慎介**
Shinsuke Omoya

要旨 彦根仏壇の生産額は消費動向の変化で近年低調に推移し、業界を取り巻く状況は厳しいと言える。本事業は業界とデザイナーが連携し、打開策を見つけることを目的としている。前年度、連携の場として「虹の匠研究会」を結成し、アンケート調査、作業行程（七職）見学、彦根市街地調査等を行い、彦根仏壇をプロモーションする場所の必要性を説いた。本年度は仏壇プロモーションのコンセプトを探り、具体的な3つの方向性（彦根市街地の空き店舗を利用したショップ展開、七曲り地区のイメージパーク構想、新施設設置によるミュージアム構想）について提案した。

1 まえがき

滋賀県彦根市は大型仏壇で知られる仏壇産地で、高度な職人技術の伝統がある。しかし近年の仏壇生産額は年間55億円前後で低調に推移しており、それは核家族化、少子化、団地・マンションという住宅事情、先祖を祀るという慣習の薄れといった消費者のライフスタイルの変化が主な要因としてあげられる。

前年度、この状態を打開するためのカンフル剤として彦根仏壇事業協同組合（産）、滋賀県工業技術総合センター（官）、滋賀県立大学（学）とデザイナーによる「虹の匠研究会」を組織した。産学官+デザイナーが集まったこの研究会では、業界の抱える現状を改めて把握するとともに彦根仏壇をプロモーションする方法を構想してきた。

2 現状の把握

虹の匠研究会、彦根仏壇事業協同組合、同青年部、滋賀県立大学面矢研究室の協力により、アンケート調査、彦根市街地を調査し、さらにインターネット、工業統計、情報誌等から情報を収集した。

これによって、全国の仏壇産地と彦根仏壇の比較ができ、消費者の動向やライフスタイルの変化、また仏壇のイメージ等以下のように把握できた。

2.1 全国伝統工芸仏壇産地と彦根仏壇

通産大臣が伝統工芸に指定した仏壇産地は、全国に15ヶ所ある。（図1）表1でそれぞれの産地の企業数、

* 滋賀県工業技術総合センター デザイングループ

** 滋賀県立大学人間文化学部生活文化学科助教

従業員数、伝統工芸士数を示し、1事業所の平均従業員数や伝統工芸士数さらに従業員に対する伝統工芸士数の割合について示す。

そこから読み取れる彦根仏壇産地の特徴は、従業員数に対する伝統工芸士の割合は全国平均とほぼ変わらないが、1事業所の規模が大きいことから、他の産地に比べ1事業所の伝統工芸士の割合が大きくなっている点である。

2.2 仏壇消費の動向と生産額の推移

図2に平成3年からの彦根仏壇生産額の推移を示す。近年、彦根仏壇の生産額は低調に推移しており、その原因として消費者の動向が以下のように変化してきたと考えられる。

- ①行き先不安による買い控え
- ②売れ筋商品が単価の安い商品へ移行
- ③仏壇購入のきっかけとなる住宅建設の低迷
- ④見た目では見分けのつきにくい外国製品の購入

2.3 ライフスタイル

消費者が買い控える原因のひとつにライフスタイルの変化に彦根仏壇が対応できていないことがあげられる。以下に空間、モノ、意識の3点の変化について示す。

【空間】

- ①生活空間は「純和風型」から、和風空間に西洋家具を取入れた「和洋折衷型」になり、それを改良改善した「現代和風型」になってきた。
- ②「格式重視」の空間から「居心地重視」の空間へ変化してきた。
- ③室内は明るくなり、空間の色もダーク系からライト系へ変化した。

【モノ】

- ①家庭電化製品は家事を機械化することに始まり、大量

生産大量消費の時代に変化してきた。

②「物を所有する」時代から「物を選ぶ」時代になり、所有することでステイタスを主張するのではなく、なぜそれを選んだのかで個性を主張するようになった。

③性能を追い求めた「作り手主導」の時代から、消費者のニーズに合わせる「使い手主導」の時代になり、加えて高齢者のための製品、環境負荷の小さい製品が市場を賑わすようになった。

【意識】

- ①「しきたり・慣習」が大切にされた時代から、個人の自由な選択が大切にされる時代になった。
- ②「家」や「地域」とのつながりが弱まり、個人や核家族単位で人生を楽しもうとするようになった。さらには、人とのつながりの希薄な孤立した（バーチャルな）生き方も可能になった。

2.4 仏壇のイメージ

平成9年度のアンケート調査（調査人数201人）により、仏壇は

- ①「家族を祀る」
- ②「心の安らぎを得ることができる」
- ③「信仰の対象になる」

が満たされるものと考えられている。また、その3点が満たされるならば、仏壇や仏間は従来のように定まった形でなくても良い、もっと自由で良いという考え方も人々に芽生えていることも分かった。

3 コンセプトを探る

彦根には毎年沢山の観光客が訪れる。しかし、その多くは「彦根」という言葉から「城・城下町」は連想できても「彦根＝仏壇」は連想できない。「彦根＝仏壇」または「仏壇＝彦根」を定着させ、ブランド力を強化することは需要拡大がねえ、さらに新商品展開にも大きく影響してくると考えた。

そこで仏壇プロモーションの拠点（施設）を彦根に設置することを提案し、以下の必要性を説いた。

- ①仏壇のある暮らしぶり提案する。
- ②「信仰、縁、よりどころ」等、心のプロモーション。
- ③彦根仏壇を人々の記憶にとどめてもらう。

これらを目的としたプロモーション施設は「コミュニティ」、「情報発信」、「産業インキュベータ」、「新産業の創出」の機能が必要と考えられ、他の機関や人材とリンクすることで新しいビジネスが発生することも考えられる。以下に4つの機能について詳しく説明する。

3.1 コミュニティ

仏壇に結集されている個々の技術を楽しみながら体験できる工房や飲食サービスなどの「レジャーファクトリー」機能、仏壇そのものへの理解を深める展示などの「伝統産業展示」機能、一般客が楽しめる展示・イベント

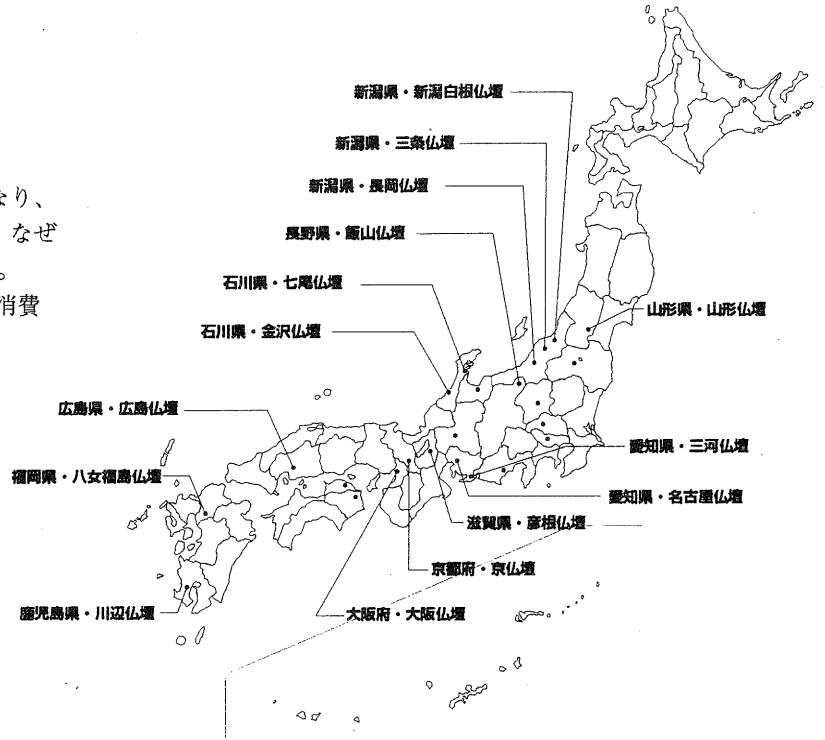


図1 伝統工芸指定の仏壇産地
(参考: <http://www.wnn.or.jp/wnn-craft/info/data/ichiran1.html>)

表1 産地の企業数、従業員数、伝統工芸士数など

	企業数	従業員数	伝統工芸士数	従業員数 ÷企業数	伝統工芸士数 ÷企業数	伝統工芸士数 ÷従業員数
山形県・山形仏壇	115	262	15	2.3	0.13	5.73
新潟県・新潟白根仏壇	72	365	16	5.1	0.22	4.38
新潟県・三条仏壇	41	195	5	4.8	0.12	2.56
新潟県・長岡仏壇	52	450	18	8.7	0.35	4.00
長野県・飯山仏壇	29	162	15	5.6	0.52	9.26
石川県・七尾仏壇	43	135	20	3.1	0.47	14.81
石川県・金沢仏壇	61	133	32	2.2	0.52	24.06
愛知県・三河仏壇	146	585	26	4.0	0.18	4.44
愛知県・名古屋仏壇	228	872	29	3.8	0.13	3.33
滋賀県・彦根仏壇	83	850	32	10.2	0.39	3.76
京都府・京仏壇	330	1960	32	5.9	0.10	1.63
大阪府・大阪仏壇	160	800	35	5.0	0.22	4.38
広島県・広島仏壇	62	684	23	11.0	0.37	3.36
福岡県・八女福岡仏壇	66	260	18	3.9	0.27	6.92
鹿児島県・川辺仏壇	220	1300	43	5.9	0.20	3.31
				(人)	(人)	(%)
全体および平均	1708	9013	359	5.3	0.21	3.98

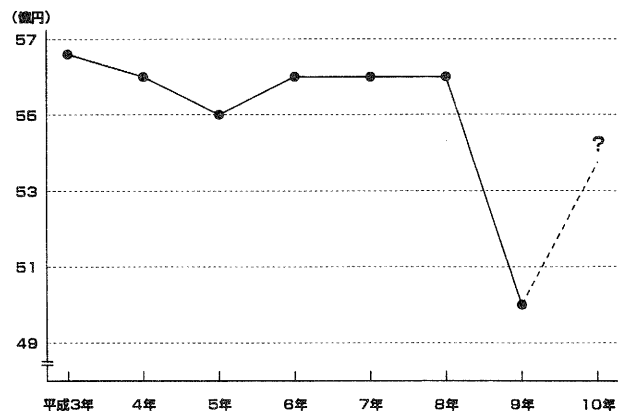


図2 彦根仏壇生産額の推移（滋賀県の商工業より）

トが行なわれる「アミューズメントスペース」機能、企画展示やセミナーが開かれ、市民に便益を供する法事施設などの「イベント会場」機能などで構成される。さらに、現代人に共通する精神的欲求である心のやすらぎ、リラクゼーションを体感する空間「リラクゼーションシステムルーム」機能を設ける。

3.2 産業インキュベータ

次代をになう後継者たちが育つことを助け（後継者育成）、新しい仏壇および仏壇技術を活用した新製品開発の拠点となり、将来性のあるビジネスアイデアや技術の芽をもった起業家を育成・支援するための機能を持っている。オフィススペース、ファシリティの貸与や、専門家による助言、財政的支援等のしくみも持っている。

3.3 新産業の創出

ビジネスチャンス拡大のための機能・場所である。

新製品の商品化までに必要な技術やノウハウの研究と開発の支援、試作品発表とテスト販売の機会の提供する。また仏壇以外の物品販売やサービス提供による収益の獲得など、仏壇産業がもつ資産（人材、技術、ネットワークなど）を活用した新産業（仏壇関連とは限らない）を、彦根地域に創出するための活動の拠点機能を持っている。さらに産学官連係を促進する機会づくりをはじめ、以上の活動を企画・マネジメントするオフィス機能も必要である。

3.4 情報発信

彦根仏壇を継続的に広報していくための機能・場所である。

仏壇展などのイベントおよび常設展示による発信や話題づくりはもちろん、彦根産地としてのC I（アイデンティティ）づくりと意識統一を図る。統一マークその他のV I（ビジュアル・アイデンティティ）づくりとその展開、CMなどの各種広報媒体の制作・提供を行う。

仏壇が実際に祀られる場を供給する住宅産業との連携（情報提供からタイアップ広告、共同開発まで）も考えられる。アンテナショップ機能（新製品発表、反応調査）や、相談窓口によるニーズ調査と一般啓発の機能なども必要である。

4 具体的提案

ここで、仏壇をプロモートする方法やスペースづくりについて、研究会で提案された構想をまとめてみた。

基本的には前記の4項目（コミュニティー施設、産業インキュベータ、情報発信、新産業創出）の機能を有するプロモーション施設の具体化に向けて、選択肢として次の3つの案にそれぞれまとめた。一つ目は彦根市街地の空き店舗を利用したショップ展開、二つ目は七曲地区周辺のイメージパーク構想、三つ目は新施設設置による

仏壇のミュージアム構想である。仏壇をコンセプトにしたこれらの構想はどれを選択しても、実現すれば日本で最初の事例となる。

4.1 ショップ展開

彦根中心街で問題化している空き店舗を利用したプロモーション展開で、各店舗が実演と体験のコーナー、商品の展示・販売コーナー、商談スペースで構成される。市内のちょっとした立ち寄り場所となるよう休憩スペース（喫茶、軽食）も用意する。（図3）

彦根市街地各所に分散した店が互いにネットワークをつくることによって、次々と歩いて回る楽しさが生まれ、各店が共通したイメージで認知されるために、統一されたファサード、サインシステムを展開する。

仏壇七職にちなみ7店舗の確保をめざすが、まず1店舗から始めて、同じコンセプトの加盟店を徐々に増やしていくこともできる。

中心市街地活性化事業とリンクした場合、下記のようなことも考えられる。

- ①中央町商店街、銀座商店街、登町商店街、京町商店街を一方通行とし、道路を駐車場に利用する。（格安の駐車料金設定）これにより駐車場の土地の確保が必要なくなる。
- ②「道路から商店街へ」という人の流れを作る。
- ③道路と歩道、歩道と店舗の段差をなくし、バリアフリー化を図る。
- ④歩道や街灯さらに店舗のファサード改造を行い、商店街のイメージ統一。
- ⑤店先の商品陳列を廃止するなど、ルールを設ける。

4.2 イメージパーク構想

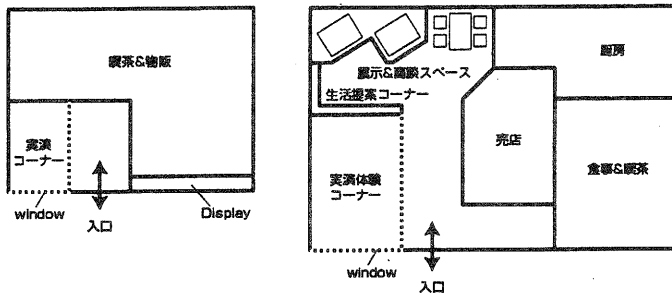
彦根仏壇の原点であり現在も多くの業者が集まる七曲がり仏壇街。ここに多くの来客を迎えるべく、ファサードのリニューアル（改造・修景）を行なうとともに、伝統技術の匠たちの協力を得て、工房を見学しながら歩ける産業観光街とする。

具体的には、彦根中心街方面からの来客を迎えるゲートの役割をもつ芹橋、中芹橋のリ・デザイン（修景）、見学／観光の前後の休み場所となる芹川土手の遊歩道の改修、来客用駐車場の拡充を行ない、仏壇街の中には案内所、休憩所、飲食店、物産店なども配置する。市・住民の協力のもと、統一的なイメージの建物ファサードへの改造を徐々にすすめていくとともに、街灯、のれん、案内サインなどで街路景観の統一をはかる。

さらに彦根中心街からのアクセスのため、ボンネットバス、貸し自転車、人力車など、特色ある交通手段を用意する。（近江鉄道新駅の設置も考えられる。）

4.3 ミュージアム構想

これまで述べてきたさまざまなプロモーション拠点の機能を1ヶ所に総合・集約したミュージアムである。具



体的には、仏壇をテーマとした各種の展示スペースのほか、実演・体験工房、飲食コーナー、ショップ、セミナー室、インキュベーション（貸オフィス）スペース、情報センター、冥想室、法事スペース、イベントスペースなどを設ける。（図4）

建物外観は「城下町彦根」のイメージづくりに沿うレトロモダンあるいは現代和風など、集客性、話題性に富んだ新しい観光スポットとなるようにする。（図5）

5 今後の方向

このプランを実現するために彦根市や商工会議所さらに商店街組合等他機関へプレゼンテーションし、その機関と周辺住民の同意を得る必要がある。また、施設建設資金調達の問題といった越えなければならないハードルが沢山残っており、それらをクリアし、より具体的なプランを設計する必要がある。

今回、プレゼンテーションの資料として、また他機関や周辺住民の同意を得るための資料として、さらに新プラン設計に活用するために、別添で示す提案書を彦根仏壇事業協同組合に提出した。その提案書には2年間の研究連携推進事業がまとめられている。

組合からの要望で今後も研究会は存続し、仏壇事業の活性化について検討していく予定であり、まず手始めとして、仏壇製造七職の技術を活用した新商品を提案することになっている。すでに数点のアイデアが提案済みで、組合青年部で試作も行っている。それらの新商品は、本事業で提案した構想が実現した時、その中のショップで販売されることにもなる。

新商品展開の詳細については来年度報告する予定である。

謝辞

研究連携推進事業を遂行するにあたり、ご協力いただいた彦根仏壇事業協同組合事務局と組合員の皆様、虹の匠研究会の皆様に感謝します。

また、提案書作成にご協力いただいた面矢研究室の皆様に感謝します。

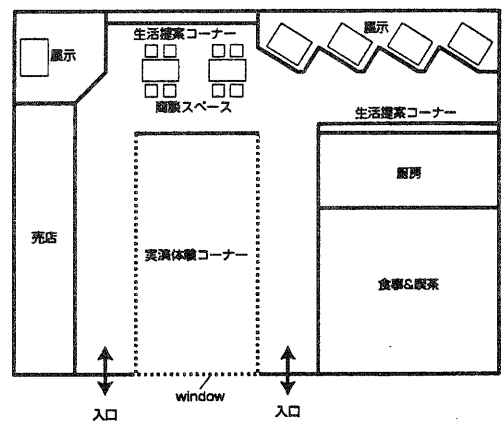


図3 大中小店舗の平面イメージ

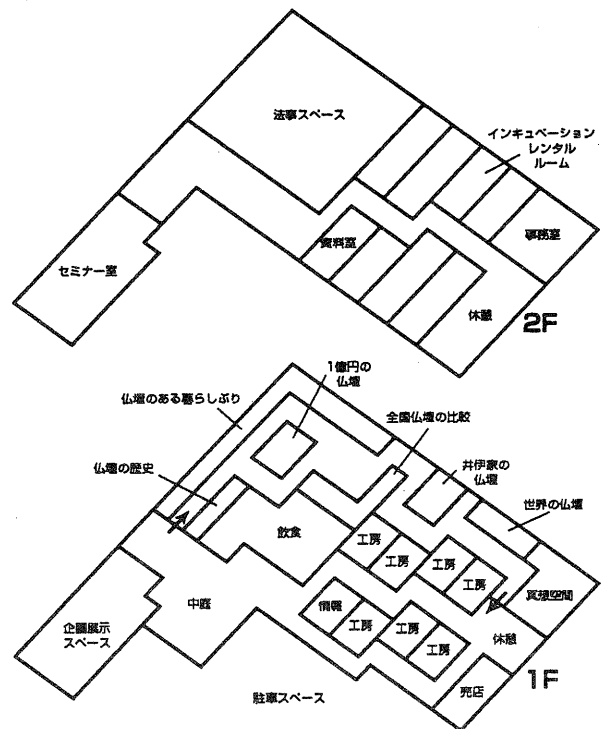


図4 ミュージアムの平面イメージ

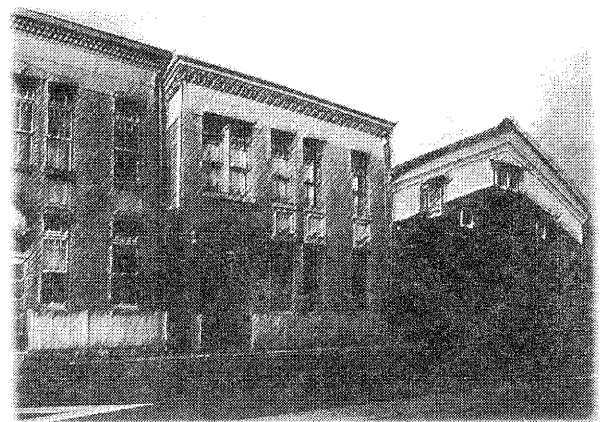
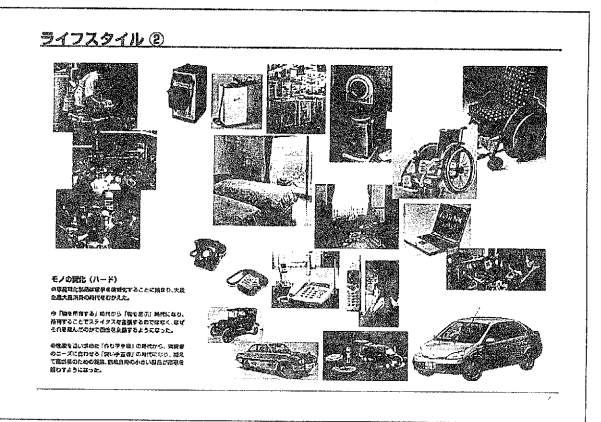
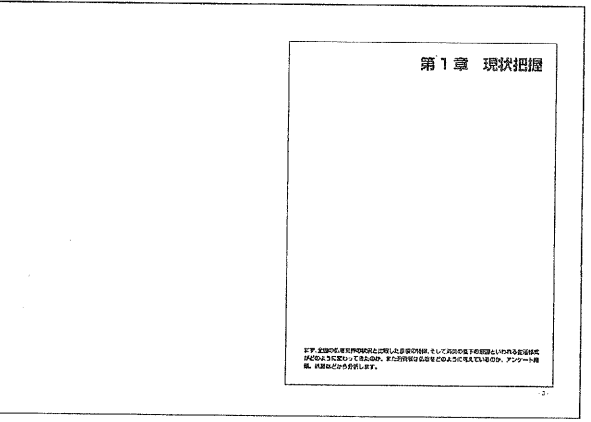
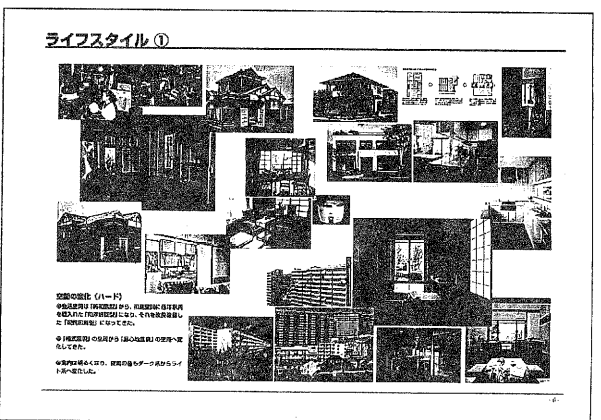
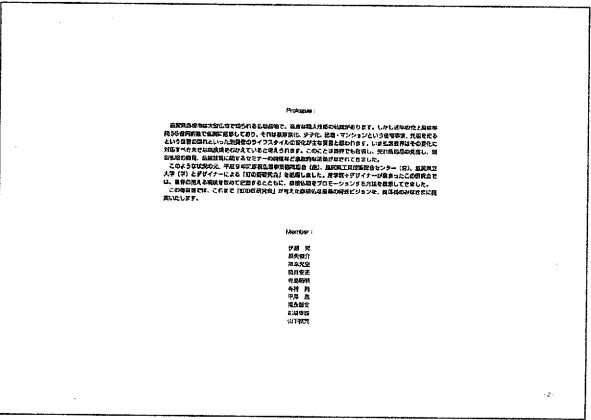
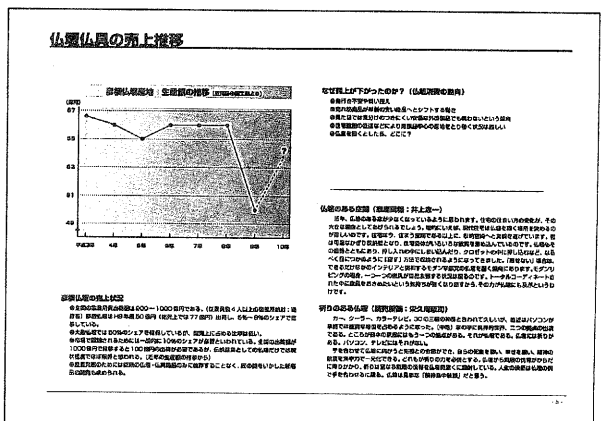
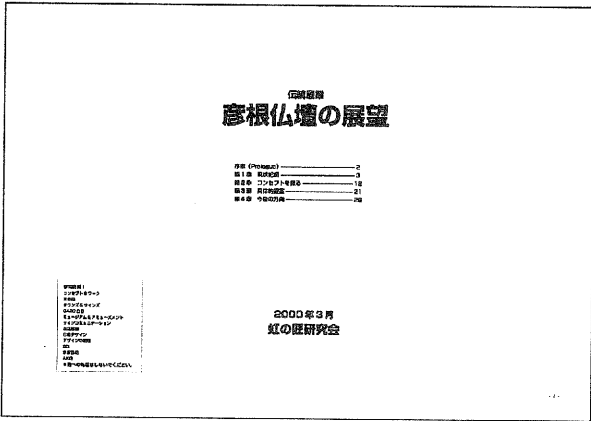
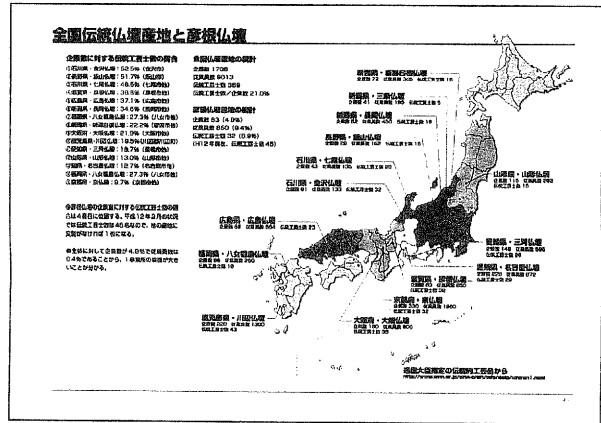


図5 ミュージアムの外観イメージ

提案書作成にあたっての参考資料：
 コンセプト&ワーク、木の箱、タウンズ&サインズ
 GAZO白書、ミュージアム&アミューズメント
 サインコミュニケーション、商店建築、日経デザイン
 デザインの現場、SD、家庭画報、AXIS、工業統計



ライフスタイル③

楽園の進化 (ソフト)
 ① ② ③ ④ ⑤ ⑥ ⑦ ⑧ ⑨ ⑩ ⑪ ⑫ ⑬ ⑭ ⑮ ⑯ ⑰ ⑱ ⑲ ⑳ ㉑ ㉒ ㉓ ㉔ ㉕ ㉖ ㉗ ㉘ ㉙ ㉚ ㉛ ㉜ ㉝ ㉞ ㉟ ㊱ ㊲ ㊳ ㊴ ㊵ ㊶ ㊷ ㊸ ㊹ ㊺ ㊻ ㊼ ㊽ ㊾ ㊿

① ② ③ ④ ⑤ ⑥ ⑦ ⑧ ⑨ ⑩ ⑪ ⑫ ⑬ ⑭ ⑮ ⑯ ⑰ ⑱ ⑲ ⑳ ㉑ ㉒ ㉓ ㉔ ㉕ ㉖ ㉗ ㉘ ㉙ ㉚ ㉛ ㉜ ㉝ ㉞ ㉟ ㊱ ㊲ ㊳ ㊴ ㊵ ㊶ ㊷ ㊸ ㊹ ㊺ ㊻ ㊼ ㊽ ㊾ ㊿

第2章 コンセプトを探る

ここから、この提案書のコンセプトを探るための重要なポイントを探ります。

アンケート調査の人々の思い

私への関心度
 私を知ろう
 私とは

私を知ろう
 関心の度合い
 関心の度合い
 関心の度合い

私とは
 関心の度合い
 関心の度合い
 関心の度合い

私を知ろう
 私とは

「虹の匠研究会」

虹の匠研究会
 虹の匠研究会
 虹の匠研究会

仏壇のイメージ

人々が考える仏壇像
 (即興仏壇のイメージ)

仏壇の対価
 心を安らげ
 家族を祀る

売上策のばすには? テーマは?

「藤根=仏壇」
 仏壇プロモーションの拠点

chance
 space
 image

人々が認知する仏壇とは

やすらび
 先祖、先祖の供養
 信託の対価

プロモーション拠点の機能①

プロモーション拠点の機能①
 コミュニティ施設
 情報発信
 展示場
 プロモーター

イメージパーク構想 ①

●このイメージパークは、地域の歴史を学ぶことで、心豊かな地域を築いていく。パークのコンセプトは、歴史を学ぶこと、地域を学ぶこと、心豊かな地域を築いていく。

●このイメージパークは、地域の歴史を学ぶことで、心豊かな地域を築いていく。パークのコンセプトは、歴史を学ぶこと、地域を学ぶこと、心豊かな地域を築いていく。

●このイメージパークは、地域の歴史を学ぶことで、心豊かな地域を築いていく。パークのコンセプトは、歴史を学ぶこと、地域を学ぶこと、心豊かな地域を築いていく。

ミュージアム構想 ③

●このミュージアムは、地域の歴史を学ぶことで、心豊かな地域を築いていく。ミュージアムのコンセプトは、歴史を学ぶこと、地域を学ぶこと、心豊かな地域を築いていく。

イメージパーク構想 ②

●このイメージパークは、地域の歴史を学ぶことで、心豊かな地域を築いていく。パークのコンセプトは、歴史を学ぶこと、地域を学ぶこと、心豊かな地域を築いていく。

●このイメージパークは、地域の歴史を学ぶことで、心豊かな地域を築いていく。パークのコンセプトは、歴史を学ぶこと、地域を学ぶこと、心豊かな地域を築いていく。

第4章 今後の方向

●この第4章は、今後の方向性を示しています。今後の方向性は、歴史を学ぶこと、地域を学ぶこと、心豊かな地域を築いていく。

ミュージアム構想 ①

●このミュージアムは、地域の歴史を学ぶことで、心豊かな地域を築いていく。ミュージアムのコンセプトは、歴史を学ぶこと、地域を学ぶこと、心豊かな地域を築いていく。

●このミュージアムは、地域の歴史を学ぶことで、心豊かな地域を築いていく。ミュージアムのコンセプトは、歴史を学ぶこと、地域を学ぶこと、心豊かな地域を築いていく。

実現に向けて

●この実現に向けては、歴史を学ぶこと、地域を学ぶこと、心豊かな地域を築いていく。実現に向けては、歴史を学ぶこと、地域を学ぶこと、心豊かな地域を築いていく。

ミュージアム構想 ②

●このミュージアムは、地域の歴史を学ぶことで、心豊かな地域を築いていく。ミュージアムのコンセプトは、歴史を学ぶこと、地域を学ぶこと、心豊かな地域を築いていく。

常設展示:

- 歴史の歩み (1870年代から現在まで)
- 産業の発展 (繊維業から化学工業まで)
- 社会の変遷 (生活様式の変化から社会制度まで)
- 自然の恵み (自然資源の活用から環境保護まで)
- 未来の展望 (未来社会のビジョンから持続可能な開発まで)

企画展示:

- 地域活性化 (地域資源の活用から地域づくりまで)
- 文化の発信 (文化財の活用から文化発信まで)
- 教育の場 (教育施設としての活用から教育活動まで)
- 交流の場 (交流施設としての活用から交流活動まで)
- 憩いの場 (憩い施設としての活用から憩い活動まで)

青年部との取組み

●この青年部との取組みは、地域の歴史を学ぶことで、心豊かな地域を築いていく。青年部との取組みは、歴史を学ぶこと、地域を学ぶこと、心豊かな地域を築いていく。

●この青年部との取組みは、地域の歴史を学ぶことで、心豊かな地域を築いていく。青年部との取組みは、歴史を学ぶこと、地域を学ぶこと、心豊かな地域を築いていく。

シャワーキャリー開発に向けての調査研究

山下 誠児
Seiji Yamashita

要旨 シャワーキャリーは入浴、シャワーおよび排泄の介助に用いられる。今後住宅のバリアフリー化や在宅介護サービスの導入で需要が増えると予想されている。今回、シャワーキャリー開発の指針および評価基準を構築、製品化を目指す目的で、介助者側と被介助者側の視点から製品評価を行った。

この報告は、新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）から依頼を受けて設立した「滋賀ウェルフェアテクノハウス研究会」（WTH研究会）に参加し、調査研究したものである。

1 まえがき

シャワーキャリーは、一時的あるいは継続的に歩行や車椅子による移動が困難になった要介護者（寝たきりに近い状態）の入浴およびシャワー、さらに排泄の介助に用いられる。これまでシャワーキャリーは、病院や介護施設で使用されてきたが、住宅のバリアフリー化（室内段差の解消）やヘルパーによる在宅介護サービスの導入で一般住宅での使用が増えると予想される。

市場の小さかったシャワーキャリーは、発展途上と言え、各社から沢山の製品が販売され、それぞれに特徴のある仕上げをしているが、基準となる製品がない状態である。

そこで今回の調査研究では、シャワーキャリー開発の指針および評価基準を構築し、さらにこの基準を基に、今後のシャワーキャリーの標準的モデルを試作し、製品化を図る。（図1）

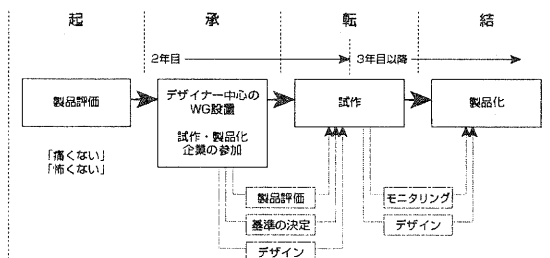


図1 研究の計画

2 研究方法

製品評価の項目として次のことがあげられる。

- ①全体寸法： 形状、全長、全幅、全高、重量、調節方法、回転半径
- ②背もたれ： 形状、形式、高さ、幅、角度、材質
- ③座面： 形状、形式、座面高、材質
- ④アームレスト：形式、高さ、高さ調節幅、アームレスト間距離、材質
- ⑤フレーム： パイプ径（強度）、材質
- ⑥フットレスト：フットレストの有無、形式、フットレスト高、材質
- ⑦車輪： 後輪径、後輪タイヤ形式、キャスター径、段差乗り越え
- ⑧駐車： ブレーキ形式、操作形式
- ⑨ハンドル： 高さ、形式
- ⑩その他： 耐荷重、清掃方法、パーツ、要介護者の洗体、収納性

シャワーキャリーは介護される側と介護する側からの2つの視点がある。まず前者は「痛くない」、「怖くない」が、次に後者は「洗いやすい」、「動かしやすい」が重要な視点である。（図2）

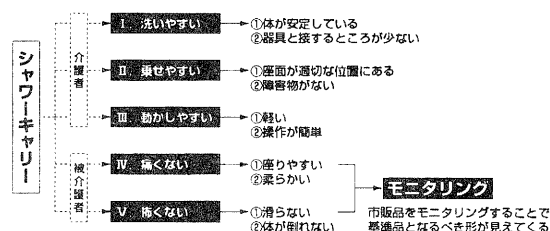


図2 調査研究のキーワード

今回は「痛くない」をキーワードに座面の座り心地、「怖くない」をキーワードに3mmの段差乗り越えなど7項目について、14製品を評価した。（段差3mm

は、ふすまなどのみぞを想定)

【今回の評価項目】

①座面の座り心地
体圧分布計測器を用いて座面の体圧分布を測定 座面先端からフットレスト中央までの距離
②洗体のしやすさ
背中の洗浄 陰部の洗浄
③移動について
3 mmの段差乗り越え 回転半径 ハンドルの高さ

3 評価結果

3.1 座面の座り心地

①体圧分布計測器を用いて座面の体圧分布を測定

図3に示す体圧分布計測装置を用いて座面の体圧を測定した。評価した製品と体圧分布計測データを「別添：評価サンプル1～14」に示す。

まず、排便や陰部の洗浄のため座面の中央が開いているシャワーキャリーの場合、開いた穴縁にそって高い圧力がかかっている部分が分布している。サンプルそれぞれの座面形状に苦心の跡が見られるが、サンプル2と13以外は部分的に過剰な体圧がかかっていることが判明した。また、穴の開いていないものでは、サンプル12以外は同じように過剰な圧力が一部分にかかっているのが見て取れる。

②座面先端からフットレスト中央までの距離

サンプル4-1、4-2でフットレストの距離をかえた測定を行っている。サンプル4-1では、被験者には距離が近過ぎたため、後方に集中して圧力がかかってしまった。サンプル4-2では、被験者が一番心地よいと思われる場所で計測を行ってみた。圧力分布範囲が広がり接触面積が広がって、体圧が分散するほど座り心地が良好だと分かる。

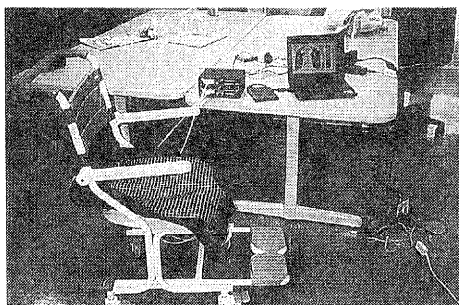


図3 体圧分布測定器：(株)日本アビリティーズ社

3.2 洗体のしやすさ

①背中の洗浄

サンプルの中には背もたれが倒れるものがあったが、その機構に関係なく洗浄できることが分かった。倒可式の背もたれをもとに戻す時、皮膚を挟んで危険なサンプルもあったので、この機構は不必要なものと思われる。

②陰部の洗浄

陰部の洗浄には座面に穴の開いているものが良い。

3.3 移動について

①3 mmの段差乗り越え

3 mmの段差を乗り越えようとする前に倒れてしまうサンプルについて特徴をあげてみた。

1) 4輪全てがキャスター。

- ・後輪を支点とするティッピングができない。
- ・重心が前より。

2) 前輪のキャスターの直径が小さい。

3) ハンドルの位置が高い。

4) 前輪がダブルキャスターである。

②回転半径

4輪キャスターだとその場で回転できるので回転半径は小さくなる。(後輪固定のサンプルの半分)

③ハンドルの高さ

850 mmの高さのサンプル14が一番押しやすいと感じた。しかし、力が入りやすい理由からか、3 mmの段差乗り越え実験では、軽々と前に転倒した。

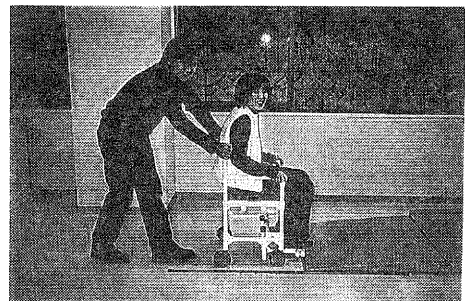


図4 段差乗り越え評価

4 まとめ

今回の評価実験は限られたものであったが、その中から以下のことが分かった。

- ①座面形状と体圧分布の関係について確認できた。また、大まかではあるが座り心地というものを視覚で確認できた。
- ②シャワーキャリーにもフットレスト調整機能は必要。
- ③倒可式バックレスとは必ずしも必要な機能ではない。
- ④完全なバリアフリー空間は不可能なので、ティッピングできる機能を持たせる必要がある。そのために後輪は固定式が望ましい。さらに、前輪は大きめのシングル

キャストが良い。

⑤ハンドルの高さは850mmを基本にすると良い。

調査研究協力

(財)滋賀県産業支援プラザ 主任主事 篠原弘美
 滋賀県工業技術総合センター 技術相談役 平澤逸
 滋賀県立福祉用具センター 主任指導員 小西京子

【計測器機提供】

(株)日本アビリティーズ社 高橋洋子氏

5 今後の課題

①洗体のために穴空き座面は必要だが、座り心地との両立が今後の課題。

②前輪キャストの適切な径を評価する。

③収納性まで含めた評価項目の設置と評価。

その他、この調査研究を進めるにあたって、

④デザイナーが中心となったWGの設置。

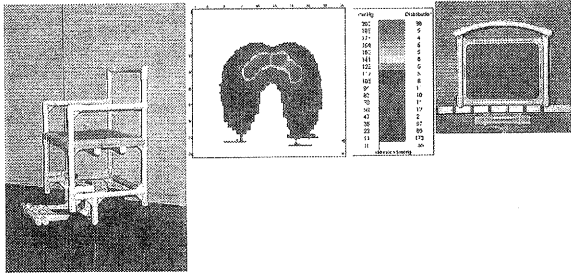
⑤試作および商品化できる企業のWGへの参加。

以上のことが必要である。

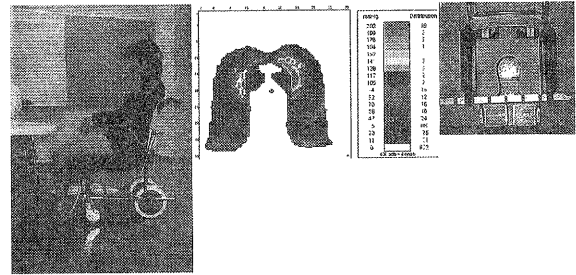
表1 評価項目の調査結果

サンプル	座面からの距離 (mm)	背中の洗浄	陰部の洗浄	段差乗り越え	回転半径 (mm)	ハンドル (mm)
1	390	良	難	不可	390	800
2	400	良	良	難	470	870
3	400	良	良	不可	405	950
4	310	良	良	可	760	830
5	360	良	良	不可	840	950
6	390	良	良	可	810	910
7	300	良	良	不可	780	880
8	320	良	難	難	800	945
9	未計測	良	難	不可	800	870
10	410	良	難	不可	900	870
11	390	良	良	可	870	890
12	390	良	良	可	870	890
13	310~390	良	良	不可	480	965
14	390	良	良	不可	495	850

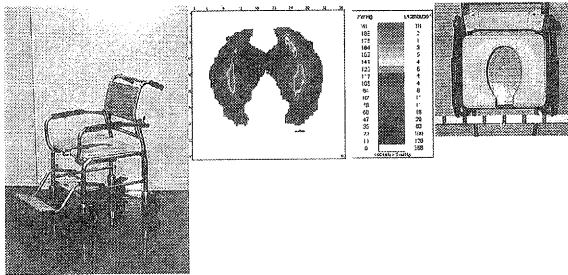
別添



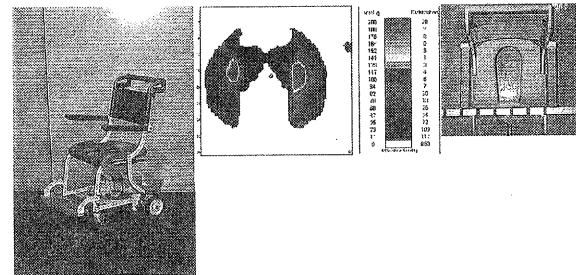
評価サンプル：1



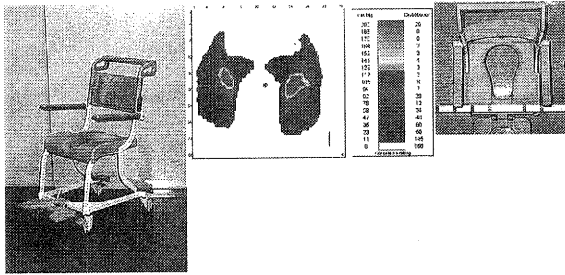
評価サンプル：4-2



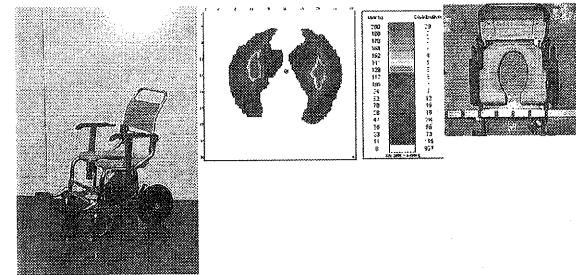
評価サンプル：2



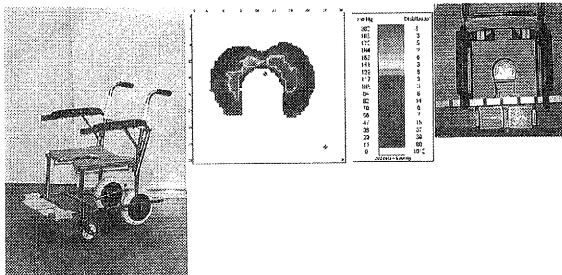
評価サンプル：5



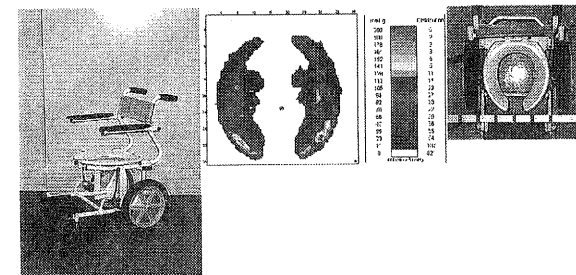
評価サンプル：3



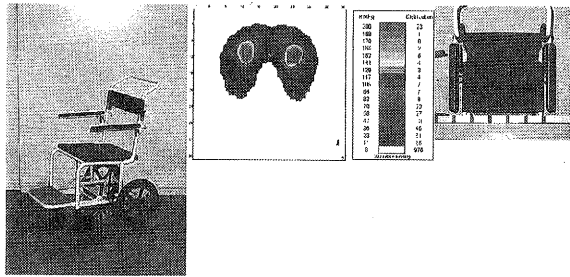
評価サンプル：6



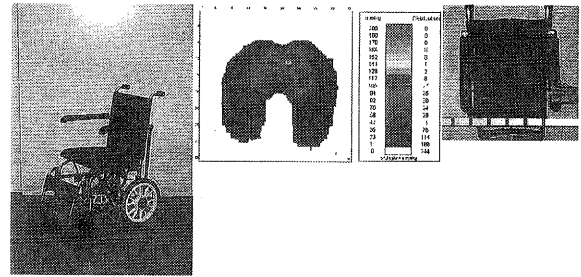
評価サンプル：4-1



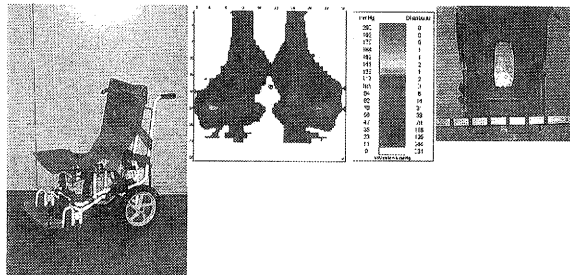
評価サンプル：7



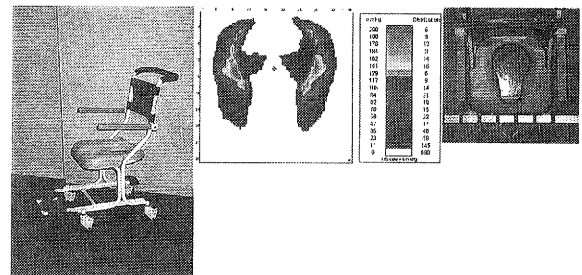
評価サンプル：8



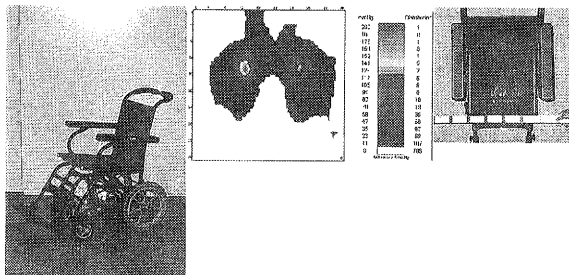
評価サンプル：12



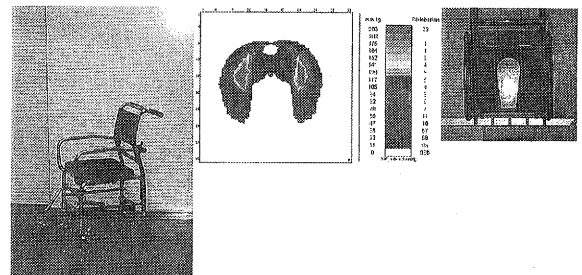
評価サンプル：9



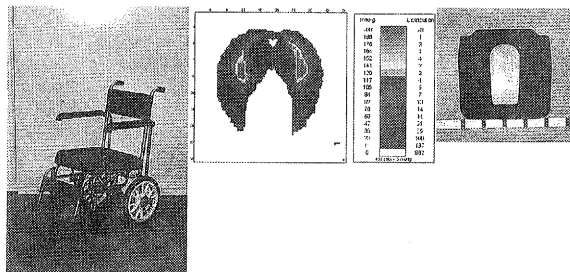
評価サンプル：13



評価サンプル：10



評価サンプル：14



評価サンプル：11

次世代対応陶製品の開発研究(Ⅰ)

高井隆三 福村 哲 西尾隆臣
高畑宏亮 大谷哲也 ※穴風光恵

※デザイン囑託

要旨 暮らしに関わる環境と人に優しい陶製品の開発をコンセプトとして、次代に繋がる新たな分野への挑戦を試みた。これまでに築いた新素材や新技術の熟成とともに、省エネルギー、リサイクルといった環境関連の分野や、高齢化・福祉関連の分野での新たな需用を目標として、陶製生活用品の開発を行った。

まえがき

国内の経済情勢は情報関連業界の好況からか、少し復調の兆しも見えてきているとの観測もされているが、県内陶器業界、なかでも国内でも有数の規模でもある信楽陶器産地にあっては、長期化する消費不況の影響が大きく、一刻も早い新製品の開発が求められています。

一方、今日の生活環境を取り巻く状況では、環境問題、高齢化の問題がひとときわローズアップされ、陶器業界のみならずあらゆる産業に関わるキーワードとなってきた。そこで、今年度の製品開発についても、これらの要素を絡めながら、一層消費意欲を喚起する新製品の開発研究を行った。

☆

1. 研究テーマ

次世代対応陶製品の開発研究(Ⅰ)

2. サブテーマ

“軽さ”時代が求めるニューリーディング

3. キーワード

・ゆとり ・快適 ・癒し ・やすらぎ

4. ターゲット

・一般生活者 ・高齢者

5. ティスト

・素材感 ・シンプル

6. 機能的要素

・軽量 ・耐熱 ・断熱

7. 開発アイテム

暮らしに関わる環境と人に優しい陶製品の開発をコンセプトに、軽量、耐熱、断熱性など新たな付加価値を持った新製品の開発と、高齢化社会の到来に対応した誰にも優しく使いやすい陶製品の開発を目標に次の四つの部門について、38品目、55点を試作し展示発表を行う。

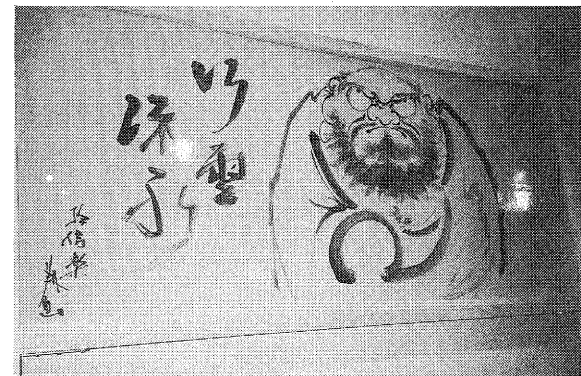
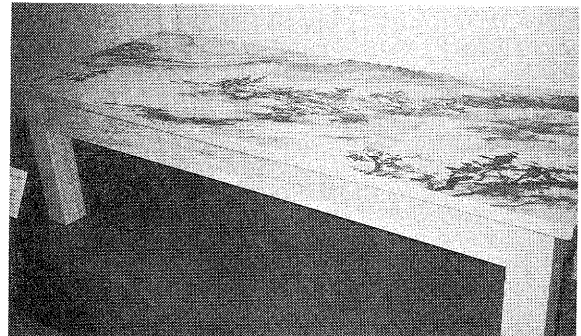
○新素材・新技術の応用

素地の軽量化について、前年度に引き続いて改良を行い、業界にて一般に使用されている素地と比較して強度で500kg/cm²の実用レベルを達成することが出来た。また、軽量化に加えて耐熱性の付与についても、耐熱衝撃性を向上させる研究を継続し、熱膨張率が0.20%程度で練り土による可塑成形が可能な素地を得ることを目標とした。

試作品

・軽量大型絵付け陶板	2種2点
・軽量大皿	2種4点
・軽量耐熱鍋	3種3点
・軽量耐熱コンロ	1種1点

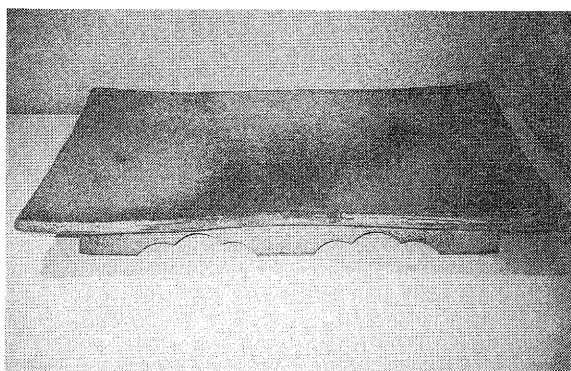
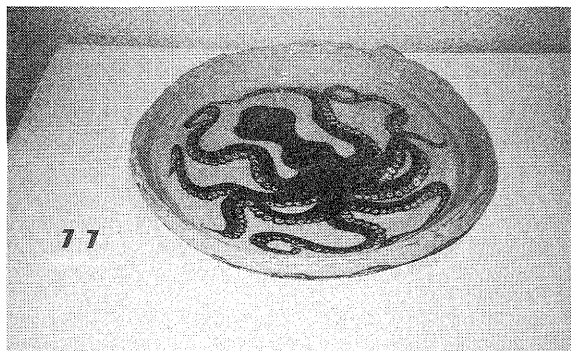
・軽量大型絵付け陶板



サイズ～1500×600×25mm(2枚とも)

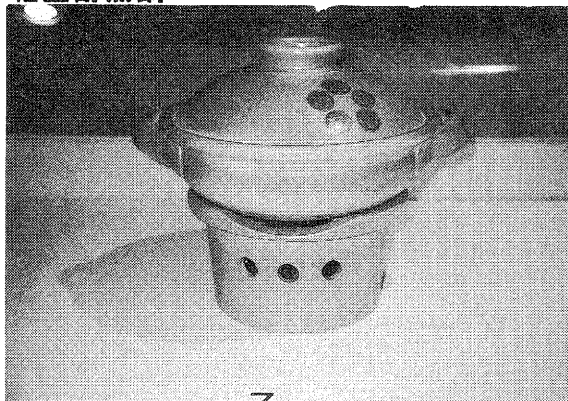
絵付けについては京都府在住の陶芸家、福田 翔氏に依頼。木製の支持脚と組み合わせセンターテーブルとして使用出来る仕様とした。

・軽量大皿



上の製品はロクロ成形の後、縁の仕上げに手作り感覚の処理を行い、蛸をモチーフとした染め付けを施した。また、下の方は同じく軽量素地による台付きの四方皿と長角大皿で、いずれも長径が500mmの大型製品で信楽焼の雰囲気を強調した。従来はこの種の製品は重くて実用品としてはあまり普及せず、飾り皿等の用途が主であった。しかし、この軽量素材を使用することによって、一般家庭でも女性や高齢者にも楽に取り扱えるようになり、業務用にも広く受け入れられるものである。今後の課題は、素地のコスト削減とこの素地の強度と適合する釉薬の開発である。

・軽量耐熱鍋



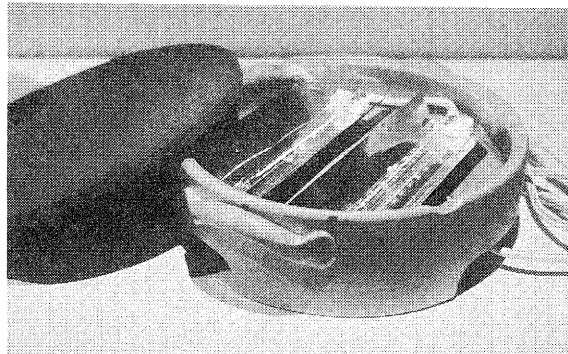
前回に続いて軽量耐熱鍋の開発を行った。今年度は、より耐熱性の向上を図るべく、素地の調整を行った結果、下記の調合によって目標とするデータを得ることが出来た。

□調合例

ペタライト	40
コージライト	10
本山木節	25
スーパーボンド	8
中空樹脂粉末	2
F. Aバルーン	15
LiCO	2

全収縮率	8.3%
吸水率	22.8%
嵩比重	1.05%
熱膨張率	0.19%

・軽量耐熱コンロ



これは、上の耐熱素地を使い熱源にハロゲンヒータを使用した卓上コンロの試作提案です。

○バリアフリー対応製品

高齢化社会の到来によって、陶製の生活用品にあっても従来の生産指向を転換し、老若男女はもとよりハンディを持った人にも健常者とともに楽しむことが出来る製品の開発が求められてきています。

今年度は屋外で車椅子に乗ったままでもガーデニングを楽しむことが可能な陶製テーブルとその関連アイテムの開発を行った。

試作品

・ガーデンプランター	1種1点
・ガーデンテーブル	1種1点
・噴水テーブル	1種1点

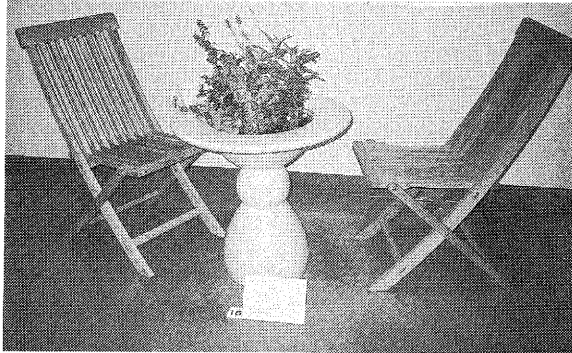
・ガーデンプランター

これは直径約60cmの陶製プランターを高さ約70cmのところに設置し、車椅子に乗ったまま草花の植え付けや手入れが出来るようにした製品です。福祉施設や老人ホームでの

園芸療法にも活用出来るものです。



・ガーデンテーブル



この製品は、中に小型のプランターを設置し、ガーデニングを楽しみながらお茶も飲める仕様となっています。

・噴水テーブル



こちらも、中のユニットを噴水として楽しめるように組み換えたものです。いずれも脚部のデザインは共通となり、車椅子でも間近に入れるよう最小限の直径(太さ)にしています。

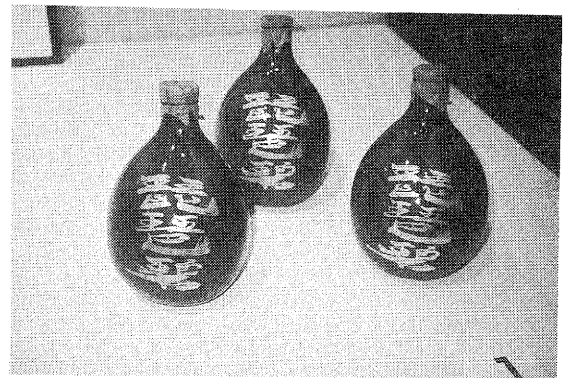
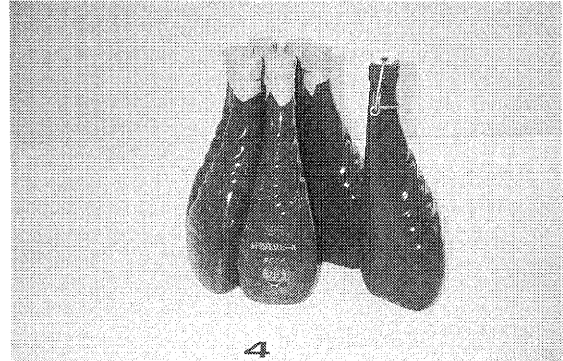
○環境対応型陶製品

前記の高齢化問題とともに、現在は環境に配慮した製品開発の必要性も強く求められる社会状況となってきています。このため、陶器業界においても資源の再利用や省エネルギー等に結びつけながらの製品開発がますます重要な課題となってきています。

試作品

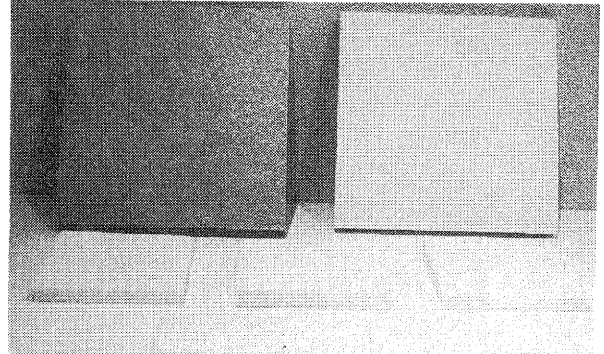
- | | |
|------------|--------|
| ・陶酒瓶(ボトル) | 4種14点 |
| ・軽量発泡断熱タイル | サンプル試作 |

・陶酒瓶(ボトル)



これらの陶酒瓶は廃磚子を原料として活用し、99%リサイクル化が可能となりました。地ビールや地酒蔵元への提案製品として開発したものです。元の原料の焼成温度よりも150~200℃低い1150℃で焼結します。

・軽量発泡断熱タイル



県下南部に広く分布する長石原料アプライトとアルミのリサイクル時に発生する残灰(アルミドロス)を利用した無機発泡タイルの試作を行った。この開発はアルミスラッジの処理を課題とする企業と信楽産アプライトの有効活用を図る課題を持つ信楽窯業技術試験場との共同研究として実施いたしました。

(製造特許共同出願)

○陶製照明具の製品開発

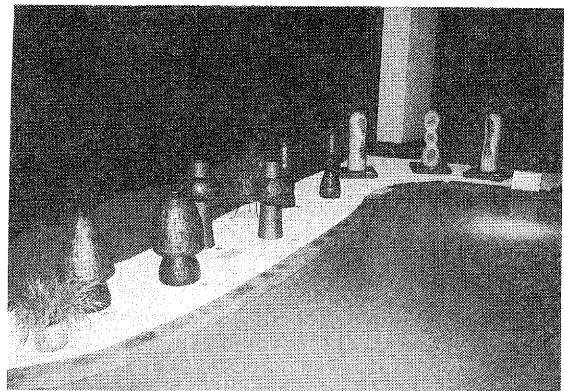
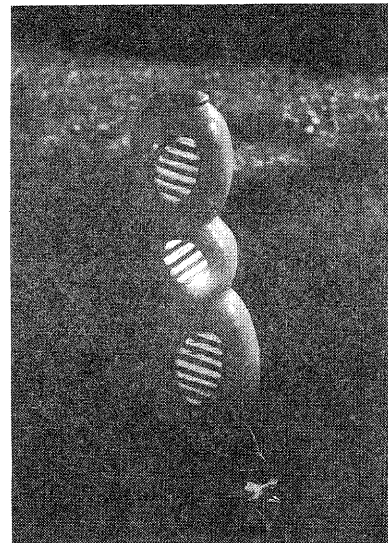
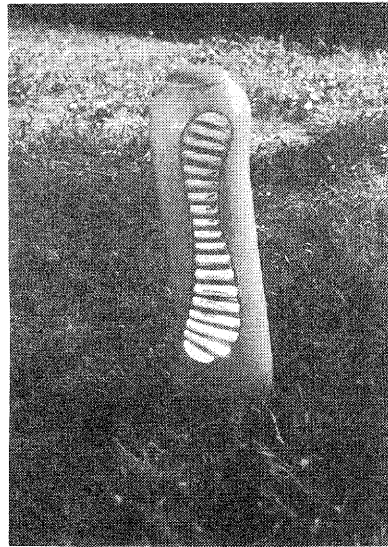
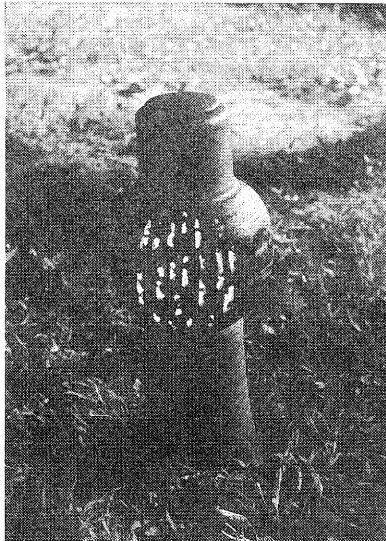
信楽焼の大物成形技術を活かした傘立て等に変わる新商品の開発を目指して、ガーデニングにもマッチする照明具の提案を行った。今回提案した照明具の光源は一般的な電源を使用するものではなく、昔から灯籠のあかりとして利用されていたローソクを使いました。

最近ではローソクも長時間持続するタイプのものが作られるようになって、価格も安くなってきています。この照明具は電源工事の必要もなく、必要な時に好きな場所にセッティングすることが出来て、気軽にローソクの幻想的なあかりの魅力にひたれることが可能となっています。また、照明具本体も傘立て並の価格で提供することが可能です。

試作品

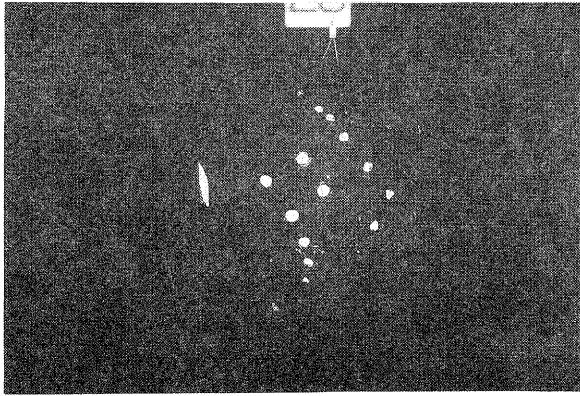
・陶照明具シリーズ(陶行燈) 21点

・陶照明具



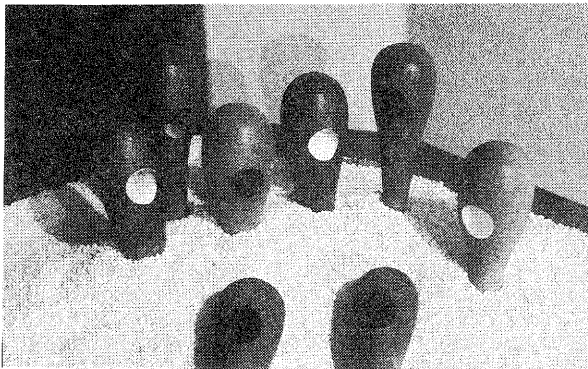
これらの4種については傘立てサイズの大き
さで側面のスリットや笠の下から漏れるあかり
を楽しめるもので、ガーデニングの演出や玄
関周りなどでの使用を想定しています。

サイズ～500h×250mm φ



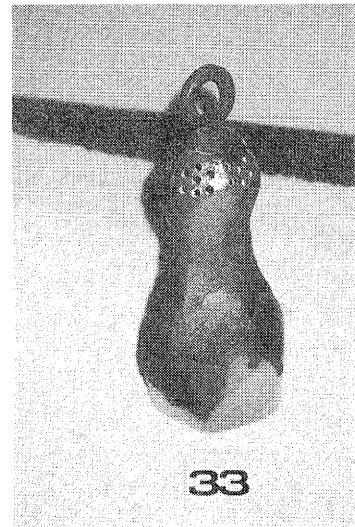
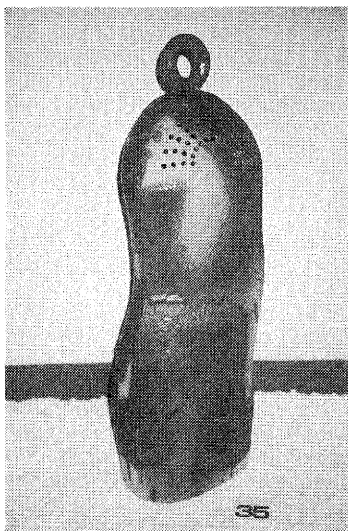
このタイプの照明具は庭木や壁などに吊して、スリットから漏れるあかりを楽しむことが出来るものです。また、昼間でもガーデニングのアクセントとして違和感のない釉薬を使用しました。

サイズ～300mm φ



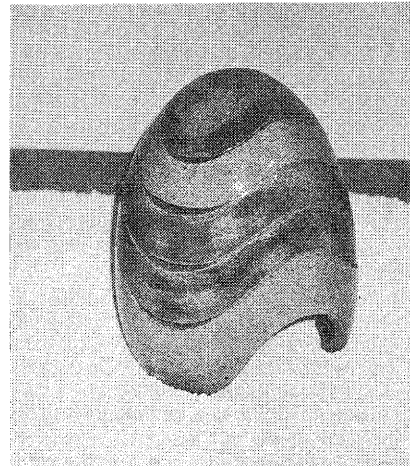
こちらのものは庭の柔らかい土に差し込んで簡単に設営が出来、どんな空間にでも合わせて様々な組み合わせに対応させることが出来るものです。

サイズ～400h×100mm φ



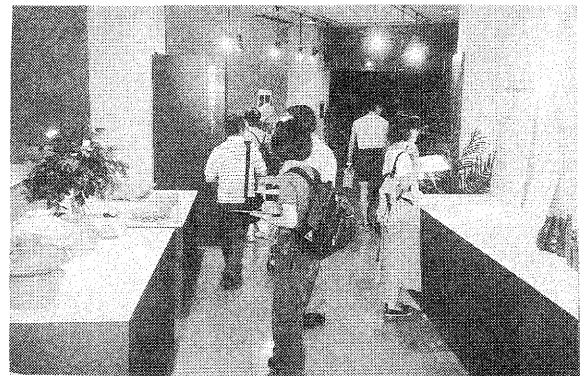
これは陶器で表現出来る自由なフォルムや表情の柔らかさを生かした、オブジェとしても楽しめるものです。

サイズ～400h×150mm φ



足元を照らすアプローチ灯です。サイドから漏れるあかりも変化が楽しめるものです。

サイズ～400h×250mm φ



展示会場

■次世代対応陶製品'99求評会

これらの試作品について、(財)陶芸の森・産業展示館にて約一ヶ月間、産地業界及び一般来場者を対象に展示発表を行った。またこの展示期間中に現地会場において、次の三人の専門家をお招きし、試作品に対する求評会を開催した。

○日 時 平成11年8月6日(金)

○場 所 (財)陶芸の森・産業展示館

○講 師

・剣持 和之氏

(株)ミサワホームMウッド事業開発部主幹)

・稲岡真理子氏

(ライフマネジメント研究所 所長)

・神部 貴彦氏

(セキスイデザインセンター 開発部長)

☆

【講評要旨】

陶酒瓶

神;環境を取り上げた点が評価出来る。質感が面白い。リサイクルについての新しいネーミングを考えると良い。

稲;リサイクルは今後支持される商品になる。一回の試作でなく長期にわたるストーリーを考える。

剣;実用化は可能。地ビールという切り口は面白く、将来の可能性は大きい。

軽量発泡タイル

神;この製品は近い将来、共同開発企業の屋台骨となる商品に発展しそうだ。細かい物性データなど必要条件をクリアすることと、価格についても検討してもらいたい。

稲;社会性のあるものが信楽から出ていく事は良いことである。細部の試験を十分して欲しい。

剣;新素材の広い用途への可能性が期待出来る。ワイヤーネットを挟んだら強度も上がると思う。また、型でレリーフを施すことも出来るのでは？

耐熱土鍋

神;これまでの陶器では重くて持てなかったものが扱いやすい重量に収まることのメリットを強く発揮出来る製品に活かして欲しい。器ものも良いがもっと他の分野にも軽量の恩恵を。

稲;商品としての実用レベルに近いものが出たのでは。これからは商品のバリエーションの展開に力を注いで欲しい。

剣;洋風のスタイルのものも提案して欲しい。

軽量大皿

神;この試作品については完成されていると思う。

稲;少し中途半端な重さかと感じる。もっと軽くないのでしょうか？

剣;積み重なったときの荷重が気になる。何枚ぐらいまでいけるのか検証して欲しい。

軽量大型陶板

神;絵柄を一般向けにデザインすれば家具店などでも販売が出来ると思う。

剣;こうした大きなテーブル以外にもいろいろ応用範囲があると思う。

稲;床材とかキッチンテーブルとしてパイ生地を伸ばしたりするのも良いのでは。

ガーデンプランター

神;車椅子の人にとってはすばらしい提案である。施設などにはもってこいである。

剣;システムの可変性が面白く、市場性があると思う。

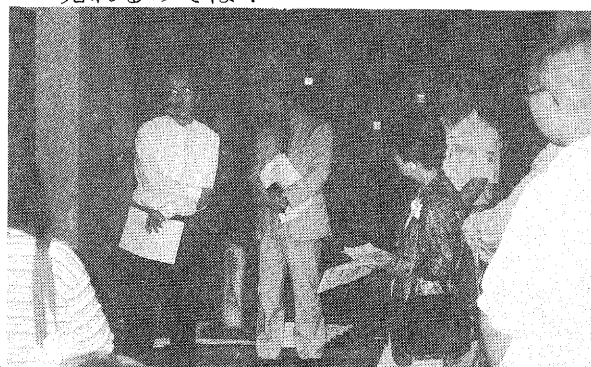
稲;安全性が気になる。円形だけでなくバリエーションの展開も必要。

陶照明具

神;ローソクを光源としたあかりはストレス社会の癒しグッズとして需用があると思う。今、若者の間でちょっとしたブームとなっている。

剣;手作りの面白さも良いが、量産の効率なども考えて欲しい。

稲;エクステリアとして提案されているが、テーブルの上などインテリア用とした方が売れるのでは？



総評

神;今日の社会背景を踏まえて製品開発をされていることに感銘を受けました。社会全体が何のために存在しているのかということ、次の時代にとって何が必要なのかということなどを常に念頭に置いて研究を推進して欲しいと思います。

剣;産地の業界の方は真剣に且つスピーディーに、これらの技術を利用して新商品の開発を進めていってほしい。

今日ではリサイクルはあたりまえの時代であるが、いっそう付加価値の高い製品の開発を期待します。

稲;製品と商品は違うことを理解して欲しい。試作品のため商品になり切れていないものが多いが、今後はこのところも考慮して行って欲しい。

キーワードとなっているところをもっと噛み砕いて、どういうところが“ゆとり”なのか具体的に明確にアピールすることも必要である。

機能性や社会性及び情緒性などを、どううまくマッチングさせていくかが課題である。

各講師の方からの求評を伺った後、会場を移して、技術的見地から試験場担当者による技術講習会を開催した。

■ 展示会アンケートの実施概要

信楽陶器祭の開催期間3日間を含み、約一ヶ月半の長期にわたり展示発表を行った。

○ 展示期間 7月23日～9月12日

○ 総入場者数 約30,000人

(陶器祭期間中～7,279人を含む)

また、陶器祭の開催中の3日間には757人の方からアンケートの協力を得ることが出来ましたので、その概要を報告いたします。

1. 回答者の男女比

男性～369人 女性～388人

2. 回答者の年齢

20代以下	26人
20代以上	121人
30 "	98人
40 "	145人
50 "	219人
60 "	148人

3. 回答者の住居地

近畿圏在住	384人
滋賀県 "	165人
信楽町 "	110人
その他 "	98人

4. 回答者の居住態

一戸建て	615人
マンション	93人
アパート他	48人

5. 回答者の職業

会社員	263人
自営業	76人
公務員	66人
主婦	178人
無職	87人

6. 印象

良かった	583人
普通	128人
良くなかった	1人

7. 作品別得票順位

- ・ガーデンテーブル
- ・軽量大型陶板
- ・軽量大皿
- ・軽量発泡タイル
- ・リサイクル陶酒瓶

これらの上位5点に得票が集中した。そして全出展物におよぶ、240件もの貴重なコメントを頂戴した。軽量とリサイクルに関するものに約60件と集中しましたが、次にその一部をご紹介します。

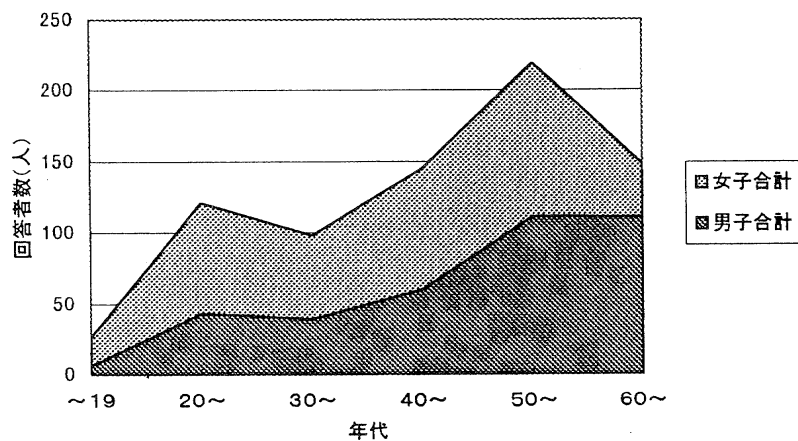
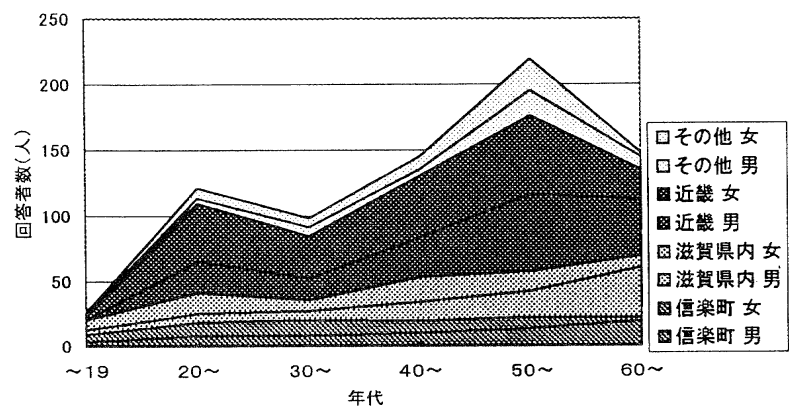
コメント

- ・持ってみて軽いことに大変驚いた。これまで抱いていた、陶器に対するイメージが覆された。
- ・軽いことは大変なメリットである。一日も早く商品化していただき手ごろな価格で買える大衆商品として市場に出してもらいたい。
- ・陶器のリサイクルという発想は新鮮であり、信楽でも土が不足していると聞いているので大変結構なことと思います。
- ・マンションには重量の点で普通のレンガやタイルは使いにくいですが、軽い素材のものとするとベランダや屋上にも置いてガーデニングを楽しむことができます。
- ・老人ホーム等では園芸療法も取り入れられているのでこの提案は大変良いと思います。ハーブのそばでティータイムが楽しめます。
- ・陶行燈はこれから欲しいと思っていたものの一つです。室内向けにアロマキャンドルと併用出来るようなものが欲しい。
- ・他の産地では見られない取り組みに信楽の意気込みを感じます。新しい息吹が感じられます。
- ・陶によって心や身体が癒されたり、いたわられたり、すごく人に優しい陶器だと感心しました。

※次世代対応陶製品'99アンケートより抜粋

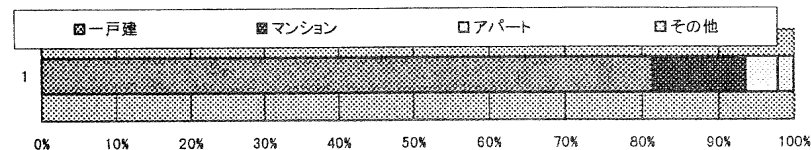
●回答者の居住地・性別および年代別

	年代	年代						地域・性別合計
		～19	20～	30～	40～	50～	60～	
信楽町	男	3	8	8	10	13	19	61
	女	6	10	12	9	9	3	49
滋賀県内	男	3	7	7	15	20	38	90
	女	8	16	8	19	15	9	75
近畿	男	0	24	17	30	59	43	173
	女	5	44	32	47	60	23	211
その他	男	0	4	7	5	19	10	45
	女	1	8	7	10	24	3	53
男子合計		6	43	39	60	111	110	369
女子合計		20	78	59	85	108	38	388
年代別合計		26	121	98	145	219	148	757



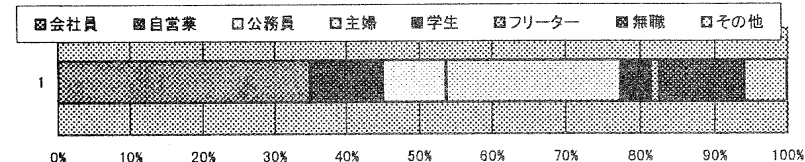
●回答者の居住別

	居住別				合計
	一戸建	マンション	アパート	その他	
男	294	50	21	3	368
女	321	43	11	13	388
合計	615	93	32	16	756



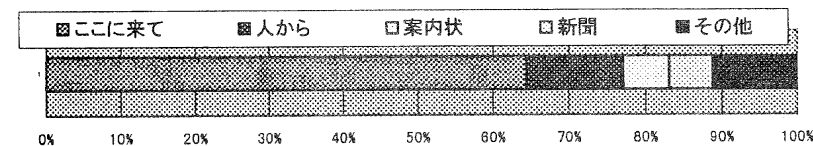
●回答者の職業別

	職業別								合計
	会社員	自営業	公務員	主婦	学生	フリーター	無職	その他	
男	165	53	39	0	12	5	75	18	367
女	98	23	27	178	18	4	12	26	386
合計	263	76	66	178	30	9	87	44	709



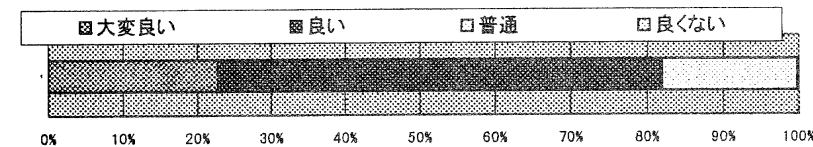
●回答者の広報別

	広報別				合計	
	ここに来て	人から	案内状	新聞		
男	228	42	29	22	47	368
女	253	53	16	20	37	379
合計	481	95	45	42	84	747



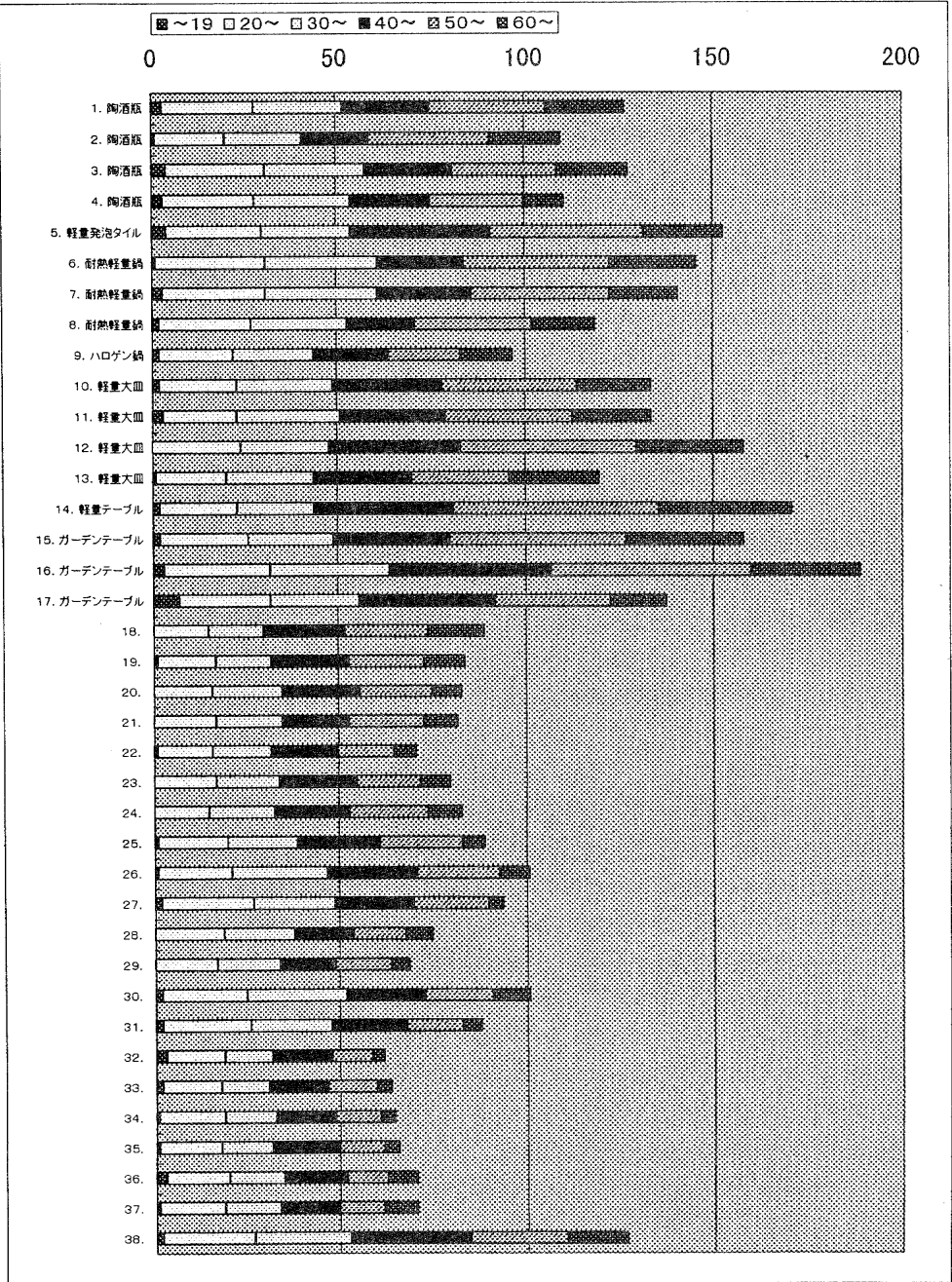
●回答者の印象別

	印象別				合計
	大変良い	良い	普通	良くない	
男	73	209	69	1	352
女	89	212	59	0	360
合計	162	421	128	1	712



●試作品の年代別

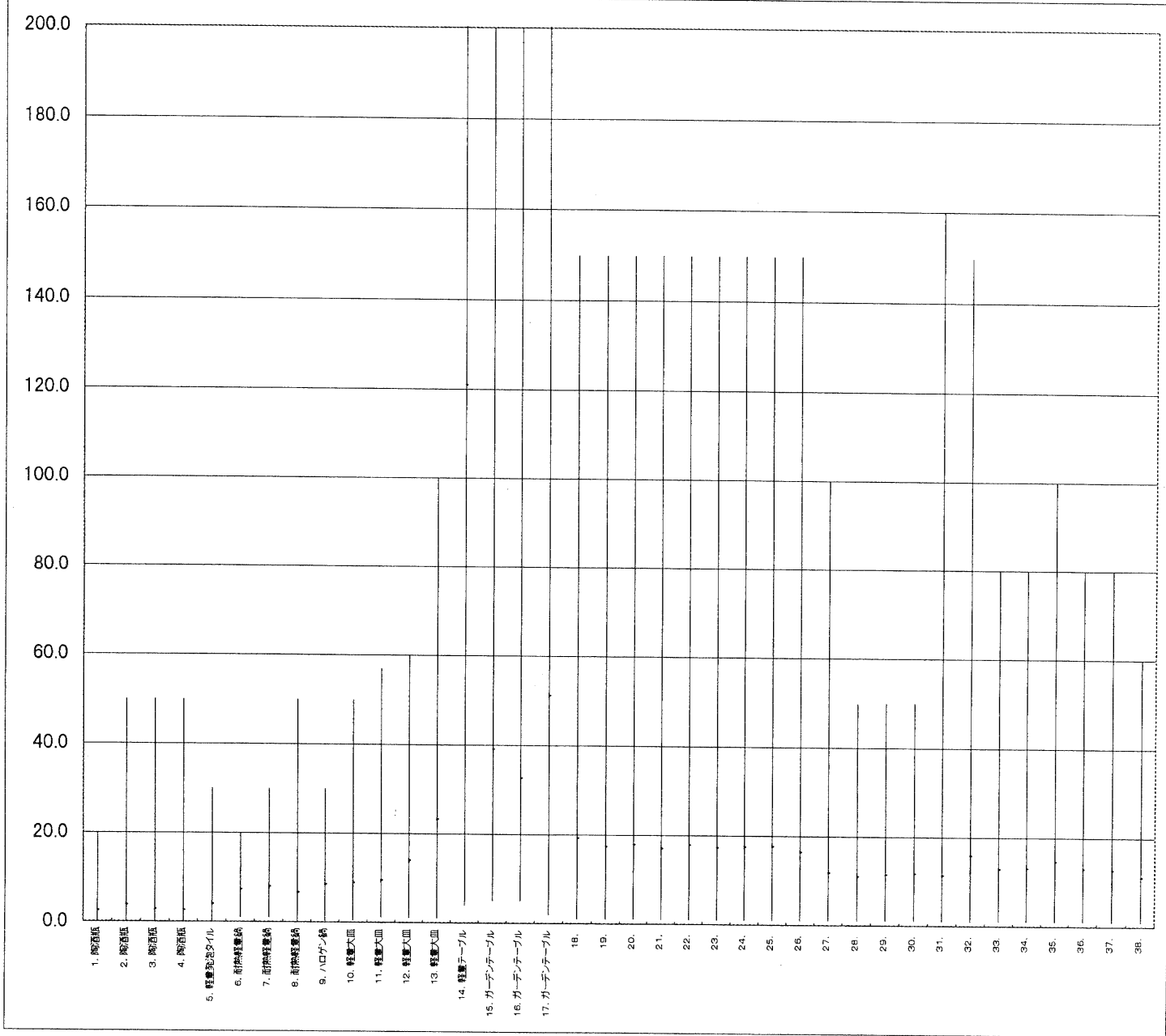
		年代	~19	20~	30~	40~	50~	60~	合計	構成比(%)
A. 新素材・新技術	1. 陶酒瓶	3	25	24	23	31	21	127	3.1	
	2. 陶酒瓶	1	19	21	18	32	19	110	2.7	
	3. 陶酒瓶	4	27	27	23	28	19	128	3.2	
	4. 陶酒瓶	3	25	26	21	25	11	111	2.7	
	5. 軽量発泡タイル	4	26	24	37	41	21	153	3.8	
B. 軽量大皿・耐熱鍋	6. 耐熱軽量鍋	1	30	30	23	39	23	146	3.6	
	7. 耐熱軽量鍋	3	28	30	25	37	18	141	3.5	
	8. 耐熱軽量鍋	2	25	26	18	31	17	119	2.9	
	9. ハロゲン鍋	2	20	22	20	19	14	97	2.4	
	10. 軽量大皿	2	21	26	29	36	20	134	3.3	
	11. 軽量大皿	3	20	28	28	34	21	134	3.3	
	12. 軽量大皿	0	24	24	35	47	28	158	3.9	
	13. 軽量大皿	1	19	24	26	26	24	120	3.0	
	14. 軽量テーブル	2	21	21	37	55	35	171	4.2	
	C. バリアフリー	15. ガーデンテーブル	2	24	23	31	47	31	158	3.9
16. ガーデンテーブル		3	29	32	43	53	29	189	4.7	
17. ガーデンテーブル		7	25	24	36	31	15	138	3.4	
D. 癒しのあかり陶行燈	18.	0	15	15	22	22	15	89	2.2	
	19.	1	16	15	21	20	11	84	2.1	
	20.	0	16	19	21	19	8	83	2.0	
	21.	0	17	18	18	20	9	82	2.0	
	22.	1	15	16	18	15	6	71	1.8	
	23.	0	17	17	21	17	8	80	2.0	
	24.	0	15	18	20	21	9	83	2.0	
	25.	1	19	19	22	22	6	89	2.2	
	26.	1	20	26	24	22	8	101	2.5	
	27.	2	25	22	21	20	4	94	2.3	
	28.	0	19	19	16	14	7	75	1.9	
	29.	0	17	17	15	15	5	69	1.7	
	30.	2	23	27	21	18	10	101	2.5	
	31.	2	24	22	20	15	5	88	2.2	
	32.	3	16	13	16	11	3	62	1.5	
	33.	2	16	13	16	13	4	64	1.6	
	34.	1	18	14	16	12	4	65	1.6	
	35.	1	17	14	18	12	4	66	1.6	
36.	3	17	15	17	11	8	71	1.8		
37.	1	18	15	16	12	9	71	1.8		
38.	2	25	26	32	26	16	127	3.1		
			66	793	812	884	969	525	4049	100.0



●試作品の購入希望金額

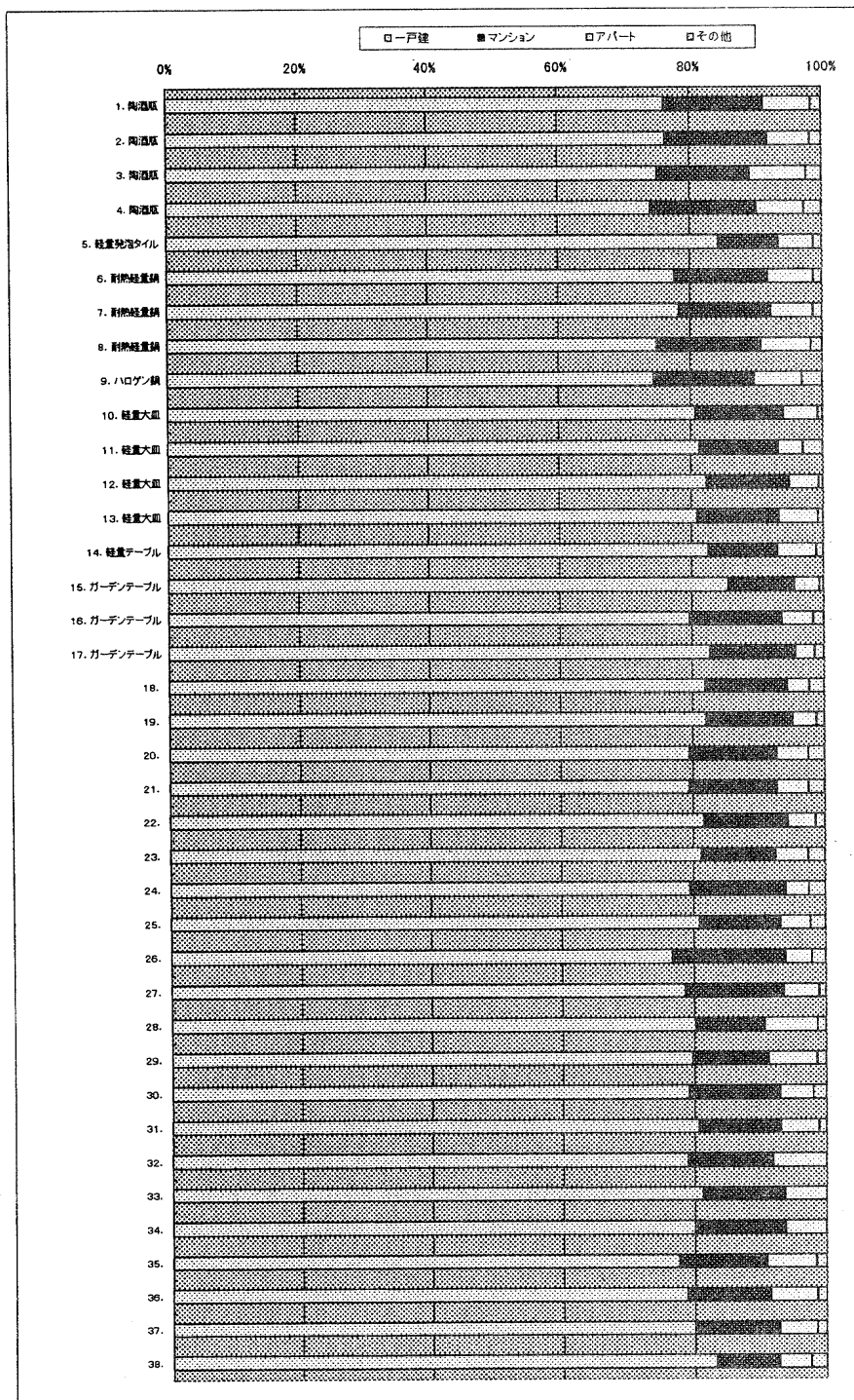
(千円)
最大 最小 平均 件数

区分	品名	最大	最小	平均	件数
A. 新素材・新技術	1. 陶酒瓶	20.0	0.1	2.4	101
	2. 陶酒瓶	50.0	0.1	3.7	91
	3. 陶酒瓶	50.0	0.1	2.8	105
	4. 陶酒瓶	50.0	0.1	2.6	93
	5. 軽量発泡タイル	30.0	0.1	4.0	73
B. 軽量大皿・耐熱鍋	6. 耐熱軽量鍋	20.0	1.0	7.2	127
	7. 耐熱軽量鍋	30.0	1.0	7.9	120
	8. 耐熱軽量鍋	50.0	0.4	6.6	107
	9. ハロゲン鍋	30.0	0.3	8.4	88
	10. 軽量大皿	50.0	0.5	8.9	106
	11. 軽量大皿	57.0	1.2	9.4	111
	12. 軽量大皿	60.0	1.0	13.9	124
	13. 軽量大皿	100.0	1.0	23.2	101
	14. 軽量テーブル	1000.0	4.0	120.8	125
	C. バリアフリー	15. ガーデンテーフ	200.0	5.0	39.0
16. ガーデンテーフ		200.0	5.0	32.5	156
17. ガーデンテーフ		250.0	2.0	51.1	121
D. 差しのみ陶行船	18.	150.0	1.0	19.2	72
	19.	150.0	1.0	17.3	68
	20.	150.0	1.0	17.8	68
	21.	150.0	1.0	17.0	69
	22.	150.0	1.0	17.7	64
	23.	150.0	1.0	17.2	69
	24.	150.0	1.0	17.4	72
	25.	150.0	1.0	17.6	75
	26.	150.0	1.0	16.4	83
	27.	100.0	1.0	11.8	84
	28.	50	1	10.88	66
	29.	50	1	11.4	62
	30.	50	1	11.58	87
	31.	160	1	11.28	77
	32.	150	1	15.84	55
	33.	80	1	12.83	58
	34.	80	1	13.01	56
	35.	100	1	14.51	58
36.	80	1	12.87	64	
37.	80	1	12.68	64	
38.	60	1	11.07	96	



●試作品の住居別割合

		一戸建	マンション	アパート	その他	合計
A. 新素材・新技術	1. 陶酒瓶	96	19	9	2	126
	2. 陶酒瓶	84	17	7	2	110
	3. 陶酒瓶	97	18	11	3	129
	4. 陶酒瓶	83	18	8	3	112
	5. 軽量発泡タイル	129	14	8	2	153
B. 軽量大皿・耐熱鍋	6. 耐熱軽量鍋	115	21	10	2	148
	7. 耐熱軽量鍋	112	20	9	2	143
	8. 耐熱軽量鍋	90	19	9	2	120
	9. ハロゲン鍋	73	15	7	3	98
	10. 軽量大皿	109	18	7	1	135
	11. 軽量大皿	109	16	5	4	134
	12. 軽量大皿	131	20	7	1	159
	13. 軽量大皿	98	15	7	1	121
	14. 軽量テーブル	142	18	10	2	172
	C. バリアフリー	15. ガーデンテーブル	136	16	6	1
16. ガーデンテーブル		152	27	9	3	191
17. ガーデンテーブル		115	18	4	2	139
D. 煮しのかかり陶行燈	18.	73	11	3	2	89
	19.	69	11	3	1	84
	20.	66	11	4	2	83
	21.	66	11	4	2	83
	22.	58	9	3	1	71
	23.	65	9	4	2	80
	24.	66	12	3	2	83
	25.	72	11	4	2	89
	26.	76	17	4	2	99
	27.	74	14	5	1	94
	28.	61	8	6	1	76
	29.	55	8	5	1	69
	30.	80	14	5	2	101
	31.	71	11	5	1	88
	32.	49	8	5	0	62
	33.	52	8	4	0	64
	34.	52	9	4	0	65
	35.	52	9	5	1	67
	36.	56	9	5	1	71
	37.	56	9	4	1	70
	38.	105	12	6	3	126



多孔質陶器による水質浄化資材の研究

(大戸川ダム堆積土の有効利用)

高井隆三¹ 川澄一司² 中島孝³ 神部千夏⁴

Ryuzou Takai Kazushi Kawasumi Takashi Nakajima Chika Kanbe

要旨 風化花崗岩（アプライト）を主成分とする大戸川ダム堆積土を主原料として各種多孔質陶器を試作し、その水質浄化機能を検討した。その結果、堆積土・石灰系および堆積土・グライ粉系多孔質陶器はリンや窒素の化学的除去機能を有することがわかり、また一部の多孔質陶器に多くの生物膜が付着することも明らかになった。しかしどのような性質の陶器にもっとも多くの生物が付着するかということについては今後の課題となった。

1. はじめに

平成9年度より滋賀県単年度事業「多孔質陶器による水質浄化機能の研究」を開始した。一方、平成10年度からは、近畿地方建設局大戸川ダム工事事務所の依頼により「大戸川ダム堆積土活用化調査」を開始した。大戸川は滋賀県甲賀郡信楽町に源を発し、大津市で瀬田川に合流する。現在建設省が中流に多目的ダムを建設中であり、運用開始後には上流部において堆積土の浚渫が必要となる。この堆積土の有効利用を図るため、初年度においては信楽陶器工業協同組合、信楽町、建設省、信楽窯業技術試験場の協力体制のもとに堆積土の性質を明らかにし、一般陶器原料への利用化を図り食器等の試作を行った。

平成11年度においては「多孔質陶器による水質浄化機能の研究」と「大戸川ダム堆積土活用化調査」を一本化した形において、上記4者の協力体制のもとに大戸川ダム堆積土を主原料とする多孔質陶器を水質浄化資材として活用化する研究を実施した。

水質浄化の方法としては、堆積土に石灰や鉄を添加することにより水中のリンや窒素を固定化する化学的除去と、多孔質陶器をバイオリクター担体として機能させ、微生物の繁殖により水を浄化する生物的除去を検討した。生物的除去機能の測定は建設省近畿技術事務所が担当した。

2. 原料

2-1 大戸川堆積土の採取場所

- ① 信楽町 牧 下山（大戸川の支流に当る下山川砂防ダム。最も上流である。）
- ② 信楽町 黄瀬 黄瀬橋（堆積土浚渫予定地点に近い。①と③の間地点。）
- ③ 信楽町 黄瀬 一本松（貯砂ダム建設予定地に近い。平成10年度の採取地点と同じ場所。）

2-2 堆積土の鉱物組成

堆積土の鉱物組成は石英、長石を主成分とし、基本的には信楽町産の風化花崗岩（アプライト）と同じである。

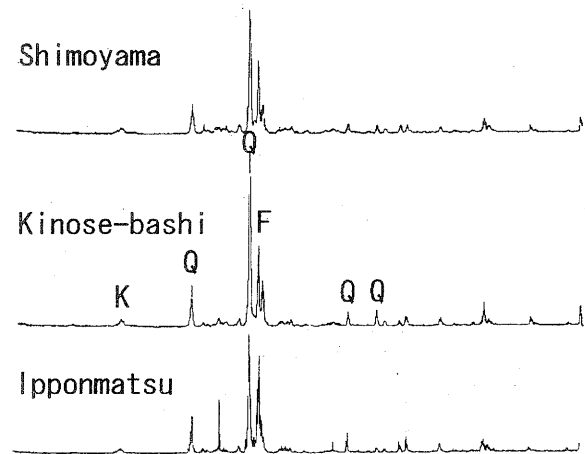


Fig.1 堆積土の回折プロファイル

¹ 滋賀県工業技術総合センター 信楽窯業技術試験場 主任専門員

² 滋賀県工業技術総合センター 信楽窯業技術試験場 研究開発係

³ 滋賀県工業技術総合センター 信楽窯業技術試験場 研究開発係

⁴ 信楽陶器工業協同組合 研究員

2-3 堆積土の篩分析

採取した堆積土の篩分析結果は (Fig.2 Fig.3) の通りである。堆積土とは言いながら実際のところは川砂の粒径である。いずれも 297~5660 μm の範囲に集中している。また、中間粒子が少ない傾向も見られる。

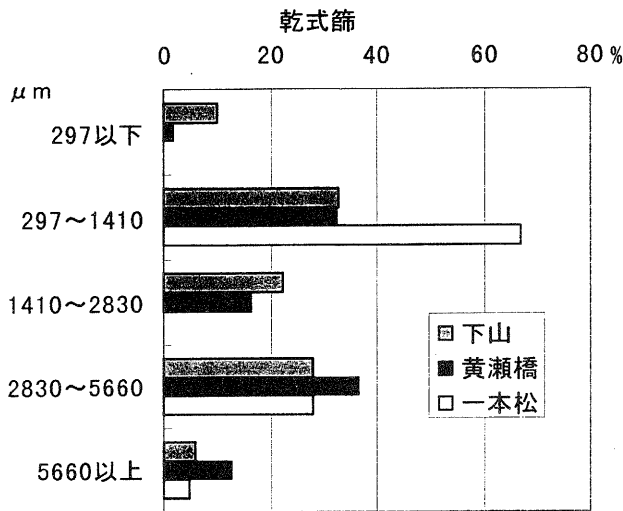


Fig.2

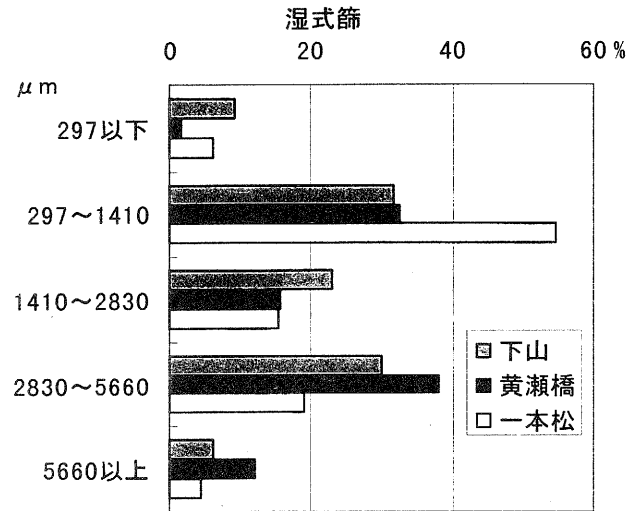


Fig.3

Table 1 堆積土以外の原料

	原料名	品名	備考	製造又は販売元
骨材	碓子	碓子セルベン	使用済み碓子の粉碎・分級品(0.5~1.0 mm)	(株)新陶産業
可塑性付与材	ベントナイト A	ニュー穂高	群馬県産モンモリロナイト系粘土	(株)豊順洋行
	ベントナイト B	Super Bond	米国ワイオミング州産モンモリロナイト系粘土	(株)豊順洋行
	珪砂残土		三重県産蛙目を珪砂採取のため水洗後廃棄された土	(株)東邦窯業
	蛙目粘土	三郷山蛙目	信楽町産粘土	三郷山鉱山
	木節粘土	本山木節	愛知県産カオリナイト系水簸粘土	愛陶工
吸着材	石灰	LP-300	滋賀県伊吹町産の炭酸カルシウム	(株)近江鉱業
	タテボシ貝殻		イシガイ科の淡水貝の殻	琵琶湖堅田漁港
	ドライ粉		鉄工所の旋盤のキリコ 1000 μm 以上	(株)大谷重化工業
	フライアッシュ		四国電力の火力発電所から排出された石炭灰	(株)四電産業
焼結助材	フリット	M-802	低火度焼成用釉薬原料	(株)日陶産業
焼失材	大鋸屑		製材所の大鋸屑	杉金製材

2-4 堆積土以外の原料

堆積土以外には (Table 1) の原料を使用した。廃棄物を積極的に利用し、また国内産原料については運送費を考慮し県内産または近県産のものを用いるようにした。

篩に通した。平均粒径は 316 μm である。調査比についてはグラフを参照されたい。

3. 化学的除去試験方法

3-1 調査と検査用品

化学的除去試験のため (Table 2) の系で調査を実施した。堆積土は一本松採取のものをロールクラッシャ粉碎後

Table 2 大戸川水質浄化材試験の調査表

系
堆積土 316 μm - 石灰 - ベントナイト A
堆積土 316 μm - タテボシ貝殻 - ベントナイト A
堆積土 316 μm - ドライ粉 - ベントナイト A

3-2 試料の作成方法

原料乾粉の合計が 1kg になるように秤量し、自作の転動造粒装置によって水を噴霧しながら顆粒を作り、重さ 80g、長さ 100 mm×幅 20 mmの板状の試験片を金型により油圧プレス成形した。試験片を乾燥後、各 (Fig.) のグラフに示す温度で焼成し、簡易水質試験および気孔率、曲げ強さ等の物性測定を試料とした。

3-3 簡易水質検査方法

リン及び窒素の吸着量は、20°C、10ppm のリン酸溶液、アンモニウム溶液 200cc を用意し、4760~1000 μ m 粒径に粉碎した試料 4g を浸漬させ、1 時間~1 週間後 (実験前期 24h、48h、168h 実験後期 3h、6h、24h) の除去率を簡易水質試験用具⁵により求めた。なお、原料および焼成品に含まれる鉱物は、X線回折⁶により同定した。

4. 化学的除去試験結果

4-1 石灰の添加とリンの除去性能

周知の通り石灰石 (炭酸カルシウム) を焼成すると生石灰 (酸化カルシウム) と成り、生石灰に水を加えると消石灰 (水酸化カルシウム) と成る。また、水中に解けているリン酸は消石灰と結合し、ある種のリン酸カルシウムに固定化される。この原理を利用し、大戸川堆積土粉砕物に石灰および可塑材としてベントナイトを加え、成形、焼成後、リンの除去性能を測定した。石英・長石に少量の石灰を添加して焼成すると、ガラスができることが古くから知られている。陶磁器用の石灰釉も同じものである。しかし石英・長石に大量の石灰を加えると液相ができなくなり、多孔質の焼成体となることが三成分系状態図などで知られている。本試験の焼成体は意図的に作られた溶け損ないの石灰釉のような多孔質陶器である。なお、焼成体を X線回折で分析したところ Ca を含む鉱物としては石灰のほか灰長石が見られた。

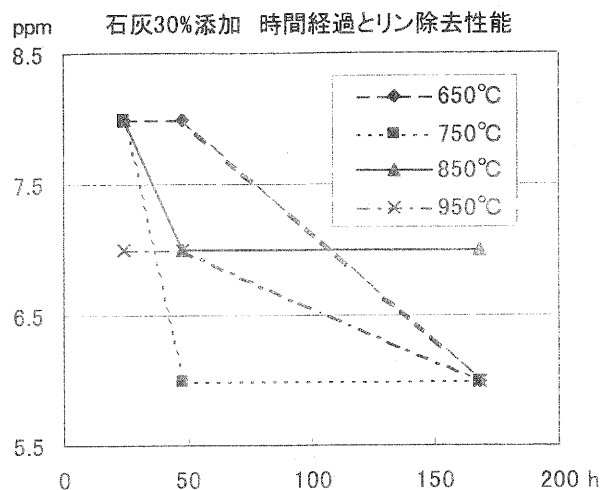


Fig.4

(Fig.4) に示すように、石灰を添加した堆積土焼成体はリンを除去する性能を持つ。当初は 10ppm だった水中のリンは時間の経過とともに減少する傾向にある。950°C で焼成したものの性能が高く、石灰の添加率が 30% の時は、一週間後の除去率が 40% 程度である。

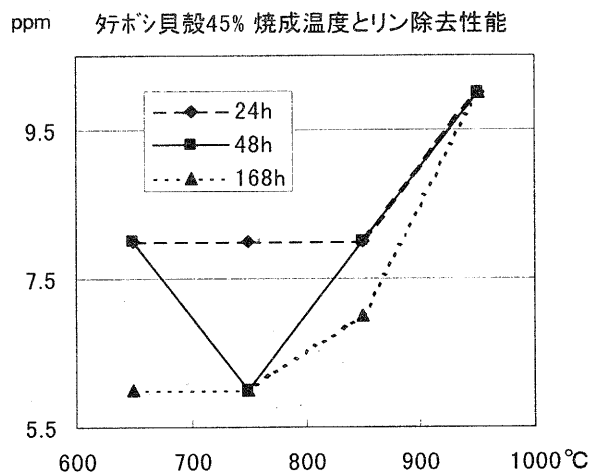


Fig.5

石灰の代わりにタテボシの貝殻を粉碎し、1000 μ m の篩に通したものを添加し、リンの除去性能を調べた。当初はロールクラッシャによる貝殻粉碎を試みたが、タテボシは相当な韌性を有し、ロールによっては粉末状にならず、手間が掛かるバッチ式のスタンプミルにより粉碎した。(Fig.5) に示す通り、750°C で焼成した試験片によるリン除去性能は 40% 程度であり石灰とほぼ同等である。

5 (株) 共立理化学工業 WAK-PO4 モリブデン青法および WAK-NH4

6 (株) リガク製自動高出力 X線回折装置 RINT-2500-V

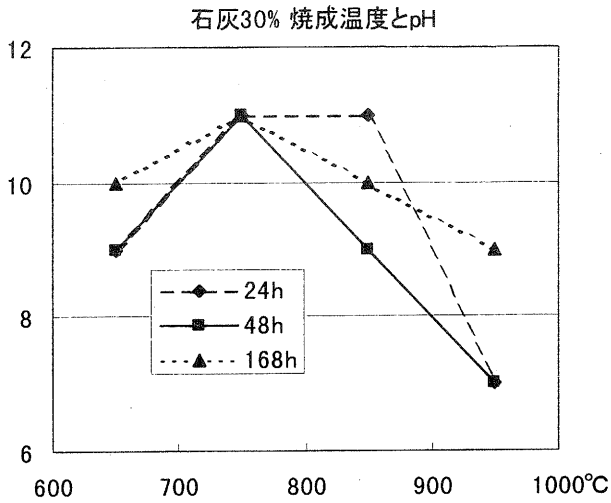


Fig. 6

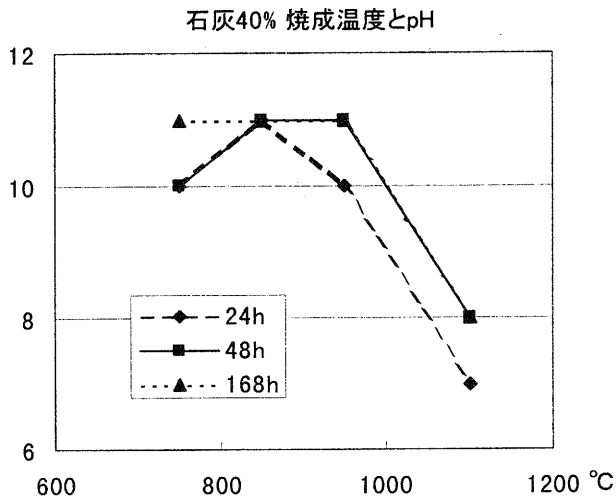


Fig. 7

堆積土に石灰やタテボシ貝殻を添加し、焼成した試験片がリンの除去性能を有することが確認できた。しかしそこには落とし穴がある。(Fig.6 Fig.7) に示すように、焼成温度が 700°C~900°C の範囲では溶液の pH が 10~11 となり、法令に定められた水質基準 8.6 以下を大きく超えてしまう点に問題がある。そこで焼成温度を 1100°C に上げ、石灰の添加率をさらに高めた試験を実施した。(Fig.8) に示す通り、石灰の添加率を高めると、リンの除去性能は対数グラフでなければ表示できない水準で向上する。だが石灰の添加率が高い場合は、焼結が不十分であると生石灰が消石灰に消化する際の膨張により焼成体が崩壊してしまうため焼成管理が困難である点に問題がある。

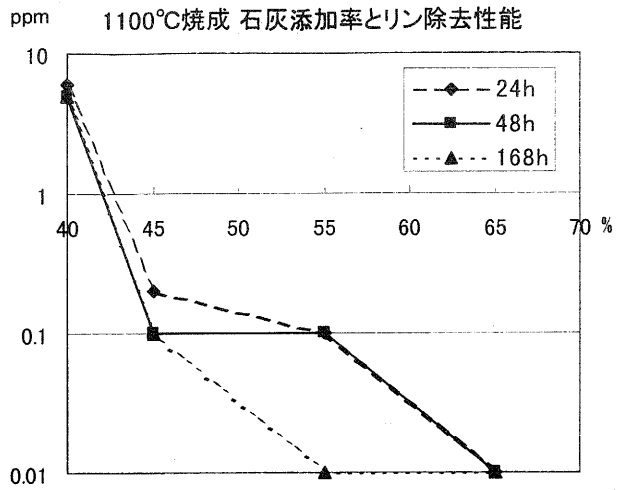


Fig. 8

4-2 石灰の添加と窒素の除去性能

石灰の添加と一週間後の窒素量の関係についてもあわせて試験した。(Fig.9 Fig.10) に示すように消石灰が増えるにしたがい、もともとは 10ppm だった窒素が減少する傾向にある。これは水に溶けていたアンモニア態窒素イオンがカルシウムイオンと置換され、アンモニアガスとして空中に放出されたためであると推測される。液をフィルター⁷によりろ過した後の窒素量も、(Fig.11 Fig.12) に示すように、ろ過前とさほど変わらない。焼成温度が 850°C のときに窒素がさほど減らない理由については明確な答えは出せない。

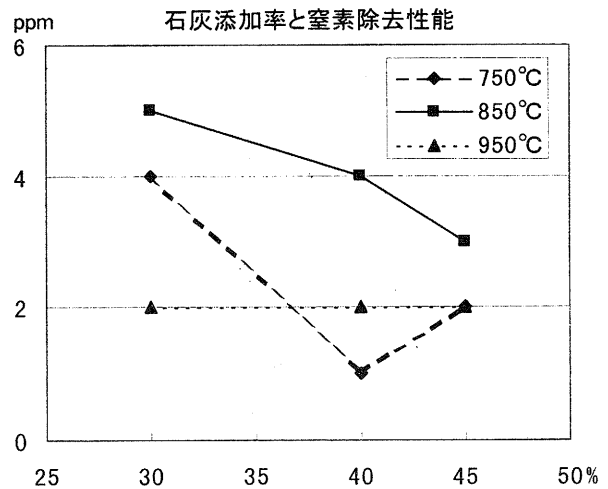


Fig. 9

⁷ ADVANTEC(株)製ディスポーザブルフィルターユニット DISMIC-0.8μm

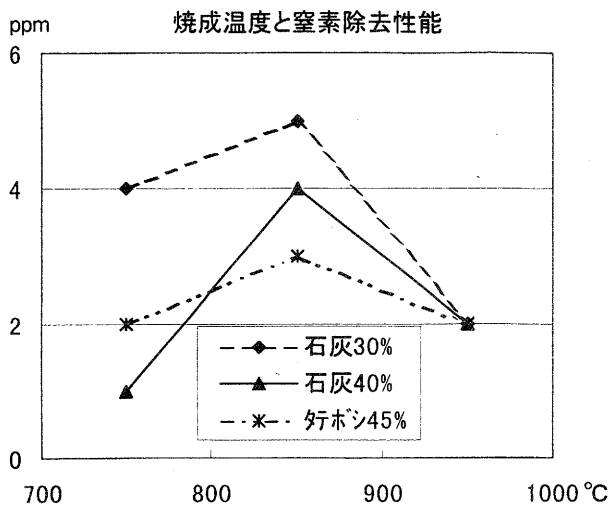


Fig.10

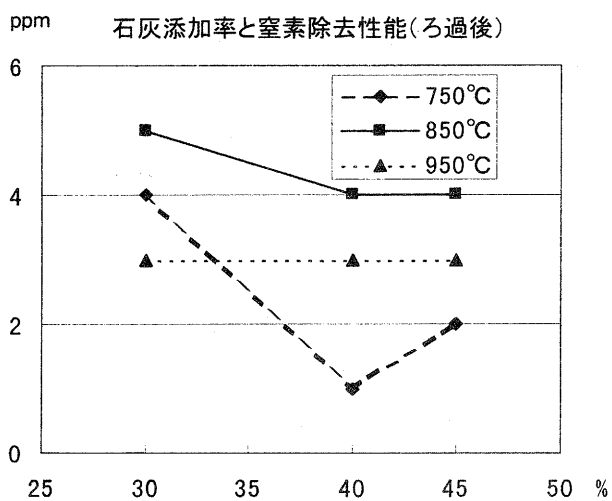


Fig.11

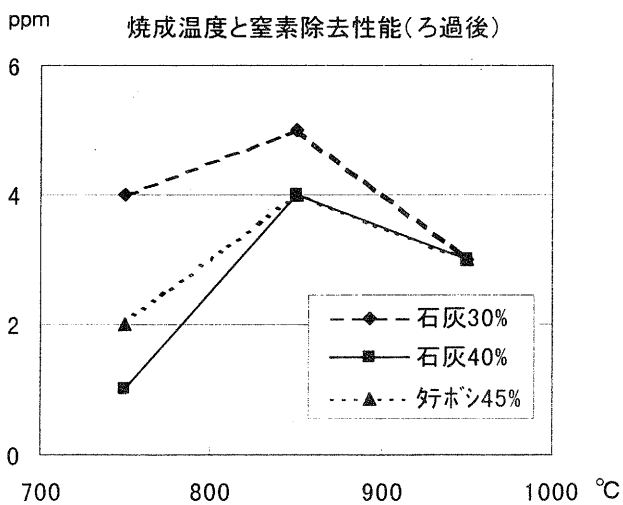


Fig.12

4-3 グライ粉の添加とリンの除去性能

堆積土にグライ粉とベントナイトを混ぜ成形後、酸化を防ぐため窒素雰囲気中で焼成し、試験片によりリンの除去性能を試験した。水に溶けているリン酸イオンをリン酸鉄に変え、安定させることがねらいである。(Fig.13) に示す通り、グライ粉の添加率が高くなるほどリンは減り、また (Fig.14) の通り時間が経過するほどリンは減る。グライ粉添加の効果はあると考えてよい。ただしグライ粉を添加した堆積土は適正な温度より少しでも高温で焼成すると溶融するという欠点を有する。

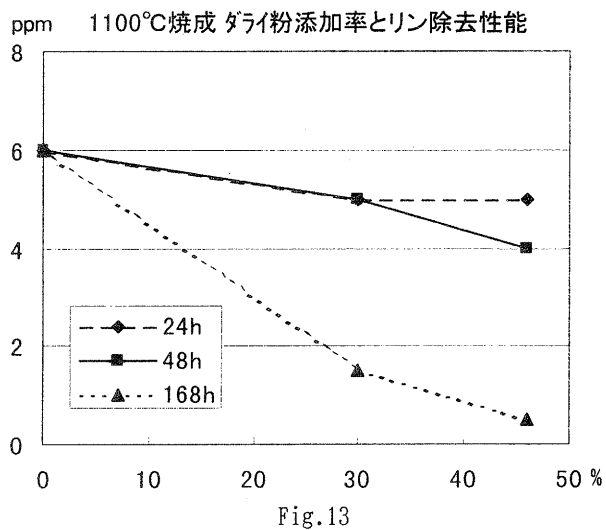


Fig.13

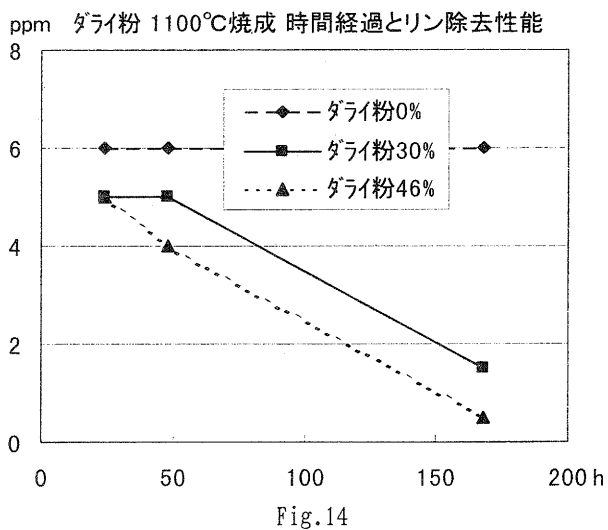


Fig.14

5. 生物的除去試験

5-1 試験条件および基本的物性

化学的除去試験とは考え方を変え、生物的除去試験用の多孔質陶器試験体を作成した。本研究は大量に消費される水質浄化用の土木資材の試作を目的とするため、単純かつ安価な調合であることを重視し、生体親和性等についてはさほど考慮しなかった。試料の成形方法、焼成温度、調合、基本的物性を (Table 4 Table 5 Table 6) に示す。

Table 3 成形方法および焼成温度

名称	成形方法	°C
堆積土+釉薬	半湿式プレス	1200
堆積土+フライアッシュ	半湿式プレス	850
堆積土+大鋸屑	半湿式プレス	1200
堆積土単味	堆積土を鞘鉢に詰め焼成	1250
堆積土+木節	半湿式プレス	1250
罫子粉末	半湿式プレス	1250
堆積土+罫子	半湿式プレス	1250

Table 4 生物的除去試験に用いた試験体の調合

名称	堆積土					罫子 0.5 ~ 1.0 mm	ペント ナイト A	珪砂 残土	木節 粘土	フライ アッシュ	フリット	6a 釉薬	大 鋸屑	CMC
	2830 ~ 1410 μm	2830 μm>	1422 μm	813 μm	281 μm									
堆積土+釉薬	77											22		0.5
堆積土+フライアッシュ		40					10			40	10			
堆積土+大鋸屑		60					10	30					10	
堆積土単味			50		50									
堆積土+木節				90					10					
罫子粉末						90	10							
堆積土+罫子					45	45	10							

Table 5 生物的除去試験に用いた試験体の基本的物性

名称	形状 mm	立体表面積 cm ²	粗さ	見掛け気孔率%	吸水率%	かさ比重	曲げ強さ MPa
堆積土+罫子	158×158×11	250	中	29.79	18.26	1.63	59.39
堆積土+釉薬	155×154×15	240	細	10.61	4.83	2.20	38.98
堆積土+フライアッシュ	160×160×16	256	粗	34.45	21.67	1.59	19.06
堆積土+大鋸屑	160×160×17	256	細	35.43	22.38	1.58	15.07
堆積土単味	175×175×18	306	中	24.48	13.35	1.83	47.81
堆積土+木節	160×145×19	232	粗	23.64	13.58	1.74	27.98
罫子粉末	136×156×11	185	粗	30.18	19.28	1.57	104.90

5-2 評価試験方法

重量法により気孔率、吸水率を測定し、曲げ強さについては JIS A 5209 に準拠した。生物膜の試験は建設省近畿土木事務所が実施した。

5-2-1 pH 試験方法

純水 1ℓ に試験体を浸漬し 3 日後の液の pH を測定した。

5-2-2 生物膜付着試験方法

50ℓ の純水に活性汚泥を加え、COD が 10mg/ℓ になるように調整し試験水とした。底が浅い複数の箱型容器に各試験体と試験水 4.5ℓ および植物プランクトン液 10ml を加え環境試験室に設置した。試験室は 25°C に保ち、

4000lux の白色光を 1 日 16 時間照射し、8 時間は暗室となるようにした。16 日目に多孔質陶器試験体の上面のみを歯ブラシでこすり 250ml の純水で洗浄し生物膜を剥離し、この洗浄液 1mℓ を試験液とした。有機物量は剥離された生物膜を有機性浮遊物質 (VSS) として測定した。

5-3 有機物質量とクロロフィル a 付着量

(Fig.15) に示す通り、有機物質量もクロロフィル a 付着量も「堆積土+釉薬」の調合による多孔質陶器の性能が高く、次いで「堆積土+木節粘土」の性能が高かった。同じ堆積土を主原料しながら、生物膜が付着しやすい多孔質陶器と、そうでない多孔質陶器の違いが歴然とする結果であった。有機物質量とクロロフィル a の付着量は R 二乗

値が 0.81 となる比較的高い相関関係を示した。

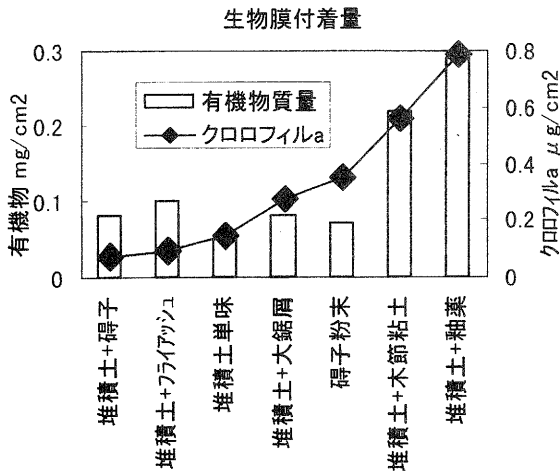


Fig.15

5-4 pHと生物膜付着量

(Fig.16 Fig.17) に示す通り pH と生物膜付着量には明確な相関がない。なお生物膜付着量が多かった「堆積土+釉薬」および「堆積土+木節粘土」の pH は 7 前後である。

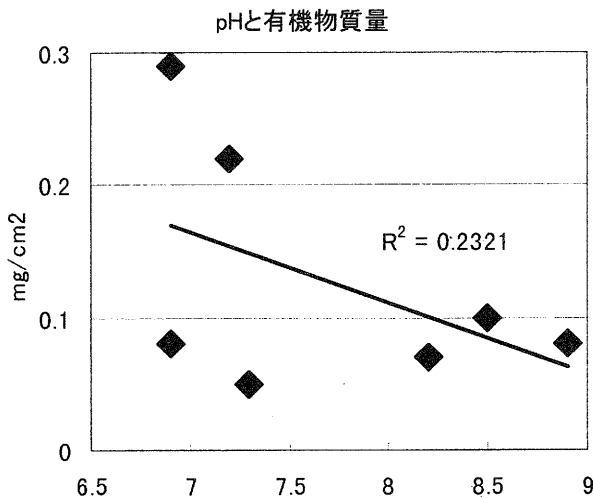


Fig.16

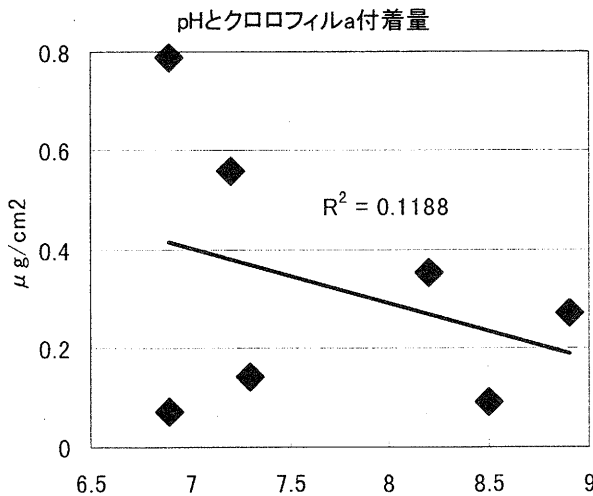


Fig.17

5-5 見掛け気孔率と生物膜付着量

(Fig.18 Fig.19) に示す通り、見掛け気孔率と生物膜付着量の間にもさほど明確な相関は見られない。しかし見掛け気孔率が低い「堆積土+釉薬」および「堆積土+木節粘土」の有機物付着量が高かった点は意外であった。なお、吸水率や焼成温度等と生物膜付着量の相関も求めたが、明確な関係は見出すことができなかった。

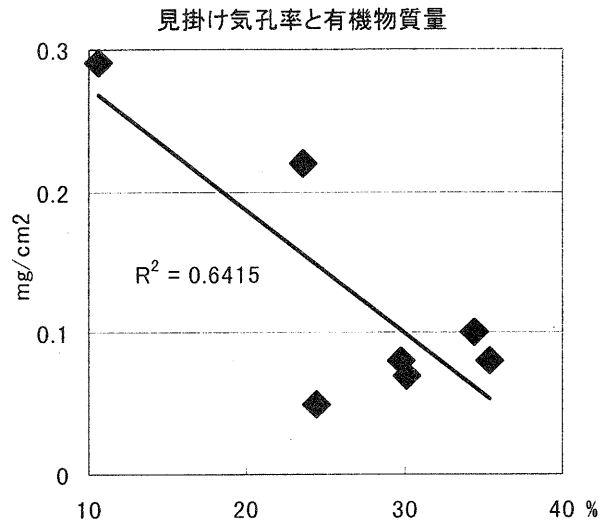


Fig.18

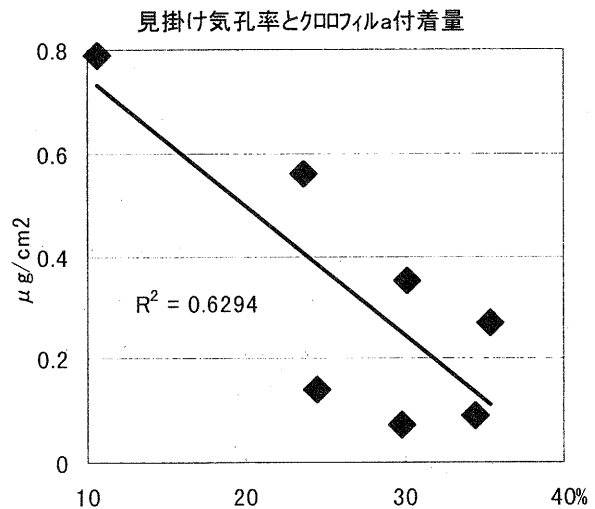


Fig.19

6. 考察

6-1 化学的除去に関する考察

- 堆積土に石灰を添加し焼成した多孔質陶器はリンの除去性能を有する。しかし焼成温度が 700~900°C 程度の場合には、水の pH が 10 以上となり、法令で

定められた水質基準を上回る。焼成温度は 1100°C 以上が望ましい。

- 大量の石灰を添加した 1100°C 焼成試験体のリン除去性能は非常に高い。しかし大量の石灰を添加した調査は、焼結が不十分であると生石灰が消石灰に消化する際の膨張によって焼成体が崩壊してしまうため焼成管理に注意する必要がある。
- 石灰の代わりにタテボシの貝殻を添加した調査でも石灰と同等のリン除去性能がある。タテボシ貝殻の利用は漁業にともなう廃棄物の利用という点においては意味があるが、粉碎の手間のことを考慮すると得策ではない。
- 堆積土に石灰を加えた多孔質陶器は水中の窒素を除去する性能を有する。ただし、アンモニアガスが大気中に放出される懸念もある。
- 堆積土にドライ粉を添加した多孔質陶器はリンの除去性能を有する。しかし、ドライ粉を添加した多孔質陶器は適正な温度より少しでも高い温度で焼成すると窯の中で溶融してしまうため、焼成管理に注意を要する。

6-2 生物的除去に関する考察

- 多孔質陶器には、さほど調査が異なっていなくても、生物膜が付着しやすいものと付着しにくいものがある。
- 生物膜の付着性と pH、見掛け気孔率、吸水率、焼成温度との間にはさほど明確な相関は見られない。ただし、生物膜がよく付着した試験体 2 点のみに着目すると、pH が 7 前後と中性に近く、見掛け気孔率は 10~25% 程度と比較的低めである。

7. 今後の課題

7-1 化学的除去の課題

- リンおよび窒素の除去性能が高かった堆積土・石灰系および堆積土・ドライ粉系多孔質陶器を大量に試作し、水路試験を実施することによりその有効性を長期間にわたり確認する必要がある。
- 堆積土・石灰系および堆積土・ドライ粉系多孔質陶器は焼成管理が困難であるという欠点を有する。ト

ネル窯等の量産用焼成炉に適合した調査を、きめ細かく試験することが必要である。

- 水中の溶解性無機リンを石灰や鉄によりリン酸カルシウムやリン酸鉄にしても、これらの不溶性リン酸塩は嫌気環境下では溶解性無機リンに戻る。爆気をしながら試験をすることも望ましい。

7-2 生物的除去の課題

- 今回の試験によっては、どのような多孔質陶器に多くの生物膜が付着するかという基本的な問題が明らかにならなかった。陶器表面の粒子の粗さや電位など、研究すべき課題が残されている。
- 今回の調査においては釉薬や木節粘土といった、1kg 当たり 50 円以上の原料も使用した。実際に水質浄化資材を大量生産する場合には、1kg 当たり 50 円以下の原料や近場で調達可能な廃棄物を多用すべきである。
- 今回の試験体は半湿式油圧プレスにより 1 枚ずつ成形したが、量産においてはより生産効率が高い湿式押出し成形が望ましい。

謝辞

建設省近畿技術事務所 田村くに江氏、坪田智子氏他の皆様からはさまざまな助言をいただき、また生物的除去試験の評価をしていただいた。ここに深く感謝の意を表する。

参考文献

- 「蛎殻等配合リン吸着材の能力向上に関する研究」長崎県窯業技術センター研究報告（平成 10 年度）
- 「蛎殻等配合水質浄化材の製造技術に関する研究」長崎県窯業技術センター研究報告（平成 10 年度）
- 「湖沼底泥（ヘドロ）を活用化した生物付着性の高い多孔質セラミックスの開発—ヘドロセラミックス製造技術—」月刊「水」（平成 12 年度 3 月号）
- 「水質浄化材料等の調査検討について」近畿技術事務所調査試験科 専門職中森章・水質試験係長田村くに江

陶磁器の再生技術に関する研究 (第二報)

—使用済みスタッド溶接用フェルールを主原料とする多孔質陶器の作成—

川澄一司¹ 横井川正美²
Kazushi Kawasumi Masami Yokoigawa

要 旨 ビルの建設などにおいて鉄筋を鉄骨に溶接する際にフェルールと呼ばれる耐火物が用いられている。フェルールは使い捨てのため、現在建築業者等がその廃棄処分に苦慮している。そこで使用済みフェルールを主原料とした多孔質陶器を試作し、その基本的な物性を試験した。

1 はじめに

スタッド溶接とは、金属の棒を金属の板に接合する際に、アルミニウム電極が付けられた金属棒の一端を金属板に押し付け、棒の中ほどを溶接ガンに挟み、ガンの引き金を操作することにより電磁力を発生させ棒に電気を流し、電極からアークを発生させて棒を板に接合する技術である。

スタッド溶接をする際には、アークが発生する棒の一端にフェルールⁱと呼ばれる耐火物製のシールドリングを取り付ける。フェルールは溶鉄の流出防止、火花の飛散防止等のために必要な消耗品であり、溶接終了後は除去する。スタッド溶接はビルディングの鉄骨に鉄筋を溶接する際にひろく用いられており、使用済みフェルールの量もかなりのものになる。

従来使用済みフェルールは瓦礫の類として埋め立て処分されていた。しかし近年建設業界でも ISO 14001 の取得を目指す企業が増えており、また、公共工事においても建設にともなう廃棄物を 1 割未満にしようという動きがある。そこで使用済みフェルールもゴミとして捨てるわけには行かなくなり、関係業者から「使用済みフェルールを陶器として再生することはできないか」という要望が窯業試験場に寄せられている。そこで透水タイルの製造技術ⁱⁱと使用済み陶磁器の再生技術ⁱⁱⁱを応用し、本研究を実施した。

2 原料

主原料としての使用済みフェルールは滋賀県内にあるスタッド溶接用品の販売会社^{iv}から入手した。大きさや形は一定ではないが、直径 4 cm 程度のものが多い。フェルール素地の化学分析値はマグネシアを多く含み、耐熱衝撃性に優れたコーディライトであることがわか

る。使用済みフェルールの内側に溶着した黒い物質はアークにより溶けたフェルール素地がガラス化したものに火花の鉄が含まれたものである。

溶接終了後、フェルールは金槌で叩き割って金属棒から除去する。その際フェルールは容易に割れる硬さでなければならず、また微塵に粉碎されても回収が困難になるため、こつんと叩くと二つないし三つの破片になって割れるように作られている。これはフェルールを乾式プレス成形する際のプレス顆粒がうまく割れるような粒度と密度に設計されていることと、生焼け気味に焼成されているためである。この「割れやすく、しかも微塵には粉碎されない」という特性を生かし、本研究においては使用済みフェルールをロールクラッシャで乾式粉碎後篩に通し 3360 μ 以下の粗粒なシャモット骨材とした。

フェルール骨材を粘結する材料としては群馬県産ベントナイト^v、木節粘土^{vi}、珪砂残土を使用した。ここでいう珪砂残土とは古琵琶湖層に含まれる珪砂をガラス原料として採掘業者^{vii}が水洗したときに廃棄される粘土である。ベントナイトに比べると粘結力は劣るが、使用済みフェルールにベントナイトを組み合わせるのはもったいないので、試作においては積極的に利用した。粘結助材としては信楽産花崗岩粉末^{viii}および 1000 μ 以下の川砂^{ix}を用いた。

3 試料の作成方法

試料は使用済みフェルール骨材と粘結材等を重量パーセントにより調合した。調合作業は原料を自作の転動造粒機の中で乾式混合してから水を噴霧し、粉を手で握ったときに、掌の上で崩壊する程度の粘結性とした。

試験片は 80g の坯土を 100×30 mm の金型に入れ 2 トンの圧力を加え半湿式プレス成形した。自然乾燥ののち電気炉^x酸化雰囲気^xの 1250°C で焼成した。焼成曲線は

¹ 信楽窯業技術試験場 研究開発係

² 信楽窯業技術試験場 研究開発係

Table 1 原料の調合比と基本物性

調合	フェルル	花崗岩	川砂	ベントナイト	木節粘土	珪砂残土	かさ比重	見かけ気孔率	吸水率
1	80	10		10			1.79	19.85	11.1
2	90			10			1.63	29.03	17.8
3	80		10	10			1.74	23.16	13.3
4	90				10		1.63	29.79	18.3
5	90					10	1.63		
6	80					20	1.87		

1000℃までが1時間に200℃、1000℃から1250℃までは1時間に100℃である。最高温度を30分保持したのち、炉の中で自然放冷した。多くの試料を作成したが、焼成性状が良好であったものだけをTable 1に示す。

4 評価試験

Table 1の調合1~4に示された値を水中重量法により測定した。試料5,6のかさ比重の値は試作品の体積を定規で測って求めた。いずれにしてもフェルル骨材の添加率が80パーセントの調合よりも90パーセントの調合のほうが多孔質軽量である。

5 試作

Table 1の5と6の調合により原料を造粒し、乾粉重量の合計1kgを180×180mmの金型に詰め50トンの油圧プレス²⁾により成形し多孔質タイルを試作した。焼成曲線は1000℃までが1時間に100℃、1000℃から1250℃までは1時間に50℃である。最高温度を30分保持した後、自然放冷した。

Table 1の5の調合はかさ比重が低く良好な多孔質タイルとなったが、乾燥強度が低く窯詰め作業が困難なため珪砂残土を20パーセントに増やし6の調合とした。

試作品の外見は使用済み磚子を骨材にした透水タイルに似るが、コーディライト独特の灰褐色であり、随所にフェルルの内側に付着した鉄が溶けて発泡した暗褐色の斑点が見られる。また、磚子を骨材とする透水タイルとは異なり釉薬を結合材としていないため、光沢のない、素焼きのような連続気孔を有するざらざらとした表面となっている。

全収縮率は12.2パーセントである。成形時の水分量が少なく、骨材が粗粒であり、またガラス化する成分をあまり含まないため収縮にともなう歪やねじれはほとんどない。寸法精度が高い製品を作ることが可能であろう。

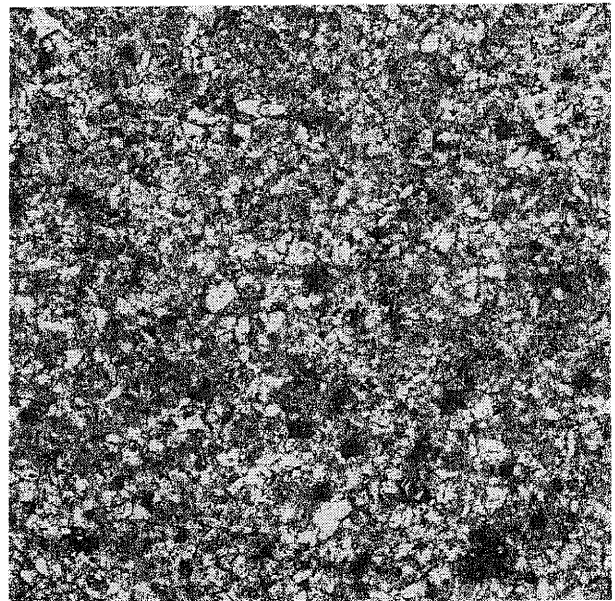


Fig.1 フェルル再生多孔質陶器表面性状（部分等倍）

6 今後の課題

6-1 鉄分の除去

本研究で一番問題となったことは、使用済みフェルルの内側に溶着したガラス中の鉄分が、フェルルを粉碎し成形した後も焼成中に強力な媒溶材として働き、窯の中で試験片のその部分だけが最大で直径8mm程度に黒く発泡し、場合によっては溶けた鉄が窯道具にへばりついてしまうことであった。しかしフェルルの粉碎品に磁石を近づけると、鉄分が多い粒子だけを吸い付けることができる。実際に量産する場合には磁力による脱鉄工程が必要になると思う。考え方を換えれば、磁石に吸い付けることができないような細かい鉄粉は発泡の原因にはならず、むしろ外見をおもしろくする効果がある。また、使用済みフェルルを用いた多孔質陶器を水質浄化資材として活用する場合には鉄によるりん除去作用も期待できる。

6-2 粉碎時の粉塵の除去

本試験においてはフェルールをロールクラッシャにより乾式粉碎したため、作業時に多くの粉塵が発生した。量産にあたっては密閉型のインペラー粉碎が好ましい。

6-3 プレス顆粒の製造方法

試作にあたっては自作の転動造粒機に原料を入れ、勘に頼って水を噴霧したが、量産にあたっては造粒機の回転速度、傾斜角、水分の噴霧量などの制御が必要となる。

6-4 生物膜付着性の測定

使用済みフェルールを用いた多孔質陶器をどのように活用するか、ということを見ると、そもそもフェルール自体が生焼け気味の、曲げ強さの低い、耐磨耗性に劣る素材であるため、使用済みフェルールを骨材にした資材は人や車が乗る舗道用の透水タイルにはさほど向いていない。むしろその連続気孔を生かした用途として、水中のりんや窒素を生物的に除去する水質浄化資材などの用途が期待される。じつのところ現在、滋賀県内の水産センターⁱⁱⁱにおいて一部の使用済みフェルールがそのままの形で魚の養殖設備の水質浄化に用いられ高い効果を上げている。単なるフェルールの破片よりもレンガ状、ブロック状に成形された再生陶器資材のほうが使用箇所によっては維持管理が容易になるものと期待される。従来のコンクリート護岸と比べてどれほど多くの生物膜が付着するか試験をすることが望ましい。また、植物が根を張ることが可能な屋上緑化資材としての用途も調査することが望まれる。

6-5 諸物性の測定

必要に応じ、曲げ強さ、耐磨耗性、耐衝撃性、耐凍害性などの物性も試験する必要がある。

7 まとめ

とにかくも使用済みフェルールにより陶器を再生することができた。しかし今後は技術的な問題より、制度的、経営的な問題が重要になるはずである。すなわち

1. どのように使用済みフェルールを回収するか。
2. 回収したフェルールをだれが粉碎するか。
3. フェルール粉末でだれが再生陶器を作るか。
4. フェルール再生陶器をどのように流通させるか。

といった課題である。今後は試験場による技術の改善に加え、フェルールの製造業者、フェルールを使用してい

る建設業者、工事の発注主体等の、場合によっては採算を度外視した努力が必要になるであろう。

謝 辞

本研究の遂行にあたり、日本スタッドウェルディング株式会社に協力していただきました。この場を借りて感謝いたします。

参考文献

1. 宮代雅夫『未利用原料を利用したプレス成形法による陶磁器製品に関する研究』
信楽窯業試験場昭和59年度業務報告書
2. 宮代雅夫『透水性タイル第2報（目詰り試験）』
信楽窯業試験場昭和60年度業務報告書
3. 宮代雅夫『透水性タイル第3報（応用製品開発）』信楽窯業試験場昭和61年度業務報告書
4. 川澄一司 横井川正美 明比ひとみ 奥野健吾
『陶磁器の再生技術に関する研究（第一報）^{xiii}』
信楽窯業技術試験場平成10年度業務報告書

ⁱ 英 "Ferrule"（はばき金・口金）といった意味。

ⁱⁱ 文献1~3

ⁱⁱⁱ 文献4

^{iv} 日本スタッドウェルディング(株)

^v 豊順洋行(株)「ニュー穂高」

^{vi} 「本山木節粘土」

^{vii} (株)東邦窯業

^{viii} (株)新陶産業「MKH」

^{ix} 信楽町大戸川堆積土

^x (株)モトヤマ製 「スーパーバーン」

^{xi} (株)田中亀製

^{xii} 滋賀県南郷水産センター

^{xiii} (第一報)において(第二報)においては一般的な使用済み陶磁器の化学分析値と焼成性情の相関について述べる旨記したが、(第二報)においては緊急性が高い課題であるフェルールの再生技術について記述した。

アルミ残灰を使った無機発泡材料の開発

横井川正美* 林 清隆** 袖岡 毅志** 田邊 幸雄**

Masami Yokoigawa, Kiyotaka Hayashi, Tsuyoshi Sodeoka, Yukio Tanabe

要 旨 アルミニウムのリサイクルの際に発生するアルミ残灰は典型的な産業廃棄物であり、その再資源化はアルミ関連産業の大きな課題となっている。本研究では、そのアルミ残灰と滋賀県南部で多量に産出するアプライト（珪長石）を組み合わせることで均一な閉気孔が分布する軽量発泡素材が開発できたその特性について報告する。

1 はじめに

近年、軽量で断熱性に富む素材に対するニーズは住宅用建材などの分野で強く、当所でもアプライトを主体とし、炭化珪素で発泡させた素材について研究した。しかしながら、炭化珪素が高価なことや素材の用途が不明確なことから大きく普及しなかった。¹⁾²⁾

産業廃棄物で発泡剤として利用できるものがあれば、環境保全やコスト面でも有利であるためと考え、注目したのがアルミ缶などリサイクル過程で生じる残灰である。これは共同研究者らが有効利用の検討されていた管理型処分地の必要な典型的な産業廃棄物であり、含有する窒化アルミニウムが水との接触により、アンモニアガスを発生するなど扱いにくいものである。

ここでは、アルミ残灰に含まれる窒化アルミニウムを発泡材と利用したアプライト-アルミ残灰系素材の特性について検討した。

2 実験方法

2.1 使用原料

アプライトは畑長石を乾式粉碎した新陶産業製 MK-H (50%径約7 μ m)、アルミ残灰は神戸製鋼所の無害化処理済みのアルミ残灰 (150 μ m アンダー) を振動ミルで乾式粉碎し、50%径を約 10 μ m にしたものをを用いた。なお、添加物には生タルク (ソブエクレー)、およびベントナイト (豊順洋行の穂高) を使用した。それぞれの化学分析値 (生タルクは省略) を表 1 に示す。なお、今回使用したアルミ残灰の構成鉱物は Corundum と Spinel であり、窒化アルミは少量にため、検出しなかった。

*信楽窯業技術試験場 **アルメタックス株式会社

表 1. 使用原料の化学分析値

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Ig.loss
アプライト	77.3	12.8	0.15	0.03	0.40	0.00	4.63	3.56	0.51
アルミ残灰	1.5	88.3	0.7			6.9			
ベントナイト	69.3	13.4	2.28	0.16	2.77	2.30	0.73	1.59	6.95
アルミ残灰中の他成分		AlN:2.5		metal-Al:0.06					

2.2 調合割合

表 2 に示すように、調合範囲はアプライト 40 ~ 80 %、アルミ残灰 20 ~ 60 % とし、生タルクとベントナイトはアプライトと置換した。なお、ベントナイトを含まない組成については生強度を持たせるために、アラビアゴムを 2% 添加してある。

表 2. 調合割合

	①	②	③	④	⑤	⑥			
アプライト	80	70	60	50	40	70			
アルミ残灰	20	30	40	50	60	20			
ベントナイト	0	0	0	0	0	10			
生タルク	0	0	0	0	0	0			
	⑦	⑧	⑨	⑩	⑪	⑫	⑬	⑭	⑮
	60	50	40	30	78	68	58	48	38
	30	40	50	60	20	30	40	50	60
	10	10	10	10	0	0	0	0	0
	0	0	0	0	2	2	2	2	2

2.3 試験体作製方法

表 2 に示す調合物 500 g を自動乳鉢で 10 分間乾式混合した後、水を約 8 % スプレーで加え、100 × 15mm の金型に 20 g 入れて 30MPa でプレス成形した。なお、熱伝導度の評価用の試験体には φ 28mm の金型を使用した。

2.4 焼成方法

電気炉で1000℃まで200℃/h、最高温度まで100℃/h、最高温度では30分保持して炉冷した。なお、焼成温度は1250、1275、1300℃の3点である。

2.5 物性試験方法

2.5.1 かさ比重、吸水率

かさ比重・吸水率は、曲げ強さ試験後の試料の両端を切断し、幅約40mmにして測定した。かさ比重は水中重量法、吸水率は30分煮沸吸水率を採用した。なお、試験体が浮くのをのせて測定した。

2.5.2 曲げ強さ

島津製作所製オートグラフAG-2000Aを用いた。測定条件は、スパン30mm、クロスヘッドスピード0.5mm/minである。

2.5.3 熱伝導率

京都電子工業㈱製迅速熱伝導率計Kemtherm QTM-D3を使用した。

3 結果と考察

3.1 アルミ残灰－アプライト系のかさ比重

調査①～⑤の各焼成温度でのかさ比重を図1に示す。

この図から、アルミ残灰を20～50%の範囲で比重1以下の軽量素材が作製可能であることがわかる。また、焼成温度を1300℃にすれば、その比重は約0.5とさらなる軽量化が可能である。

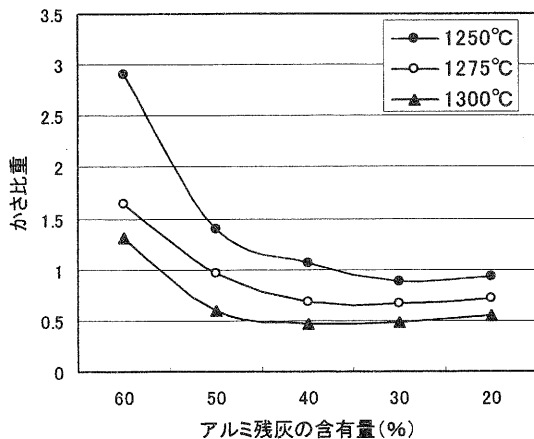


図1. アルミ残灰－アプライト系のかさ比重

3.2 アルミ残灰－アプライト系の曲げ強さ

調査①～⑤の各焼成温度での曲げ強さを図2に示す。

曲げ強さについては、かさ比重との相関性が強く、かさ比重が1付近でほぼ10MPaとなる。ただ、かさ比重が0.5まで下げると曲げ強さは4MPaを切るので用途は限定される。

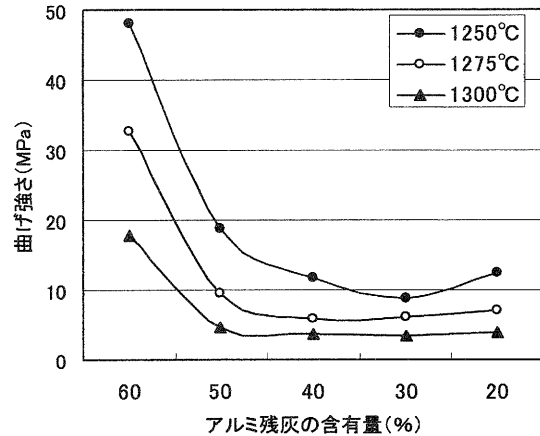


図2. アルミ残灰－アプライト系の曲げ強さ

3.1 アルミ残灰－アプライト系の吸水率

調査①～⑤の各焼成温度での吸水率を表1に示す。

アルミ残灰の比率が高くなると、吸水率を持つ構造、すなわち気孔が開放されるが、アプライトの多い組成では閉気孔になりやすい。これは、多孔材の骨格となる部分の焼結がアルミ残灰が多いと甘くなり、またアプライトの多い組成ではその部分はガラス化が進行しており、その粘性により、気体が抜けにくいと思われる。

表1. アルミ残灰－アプライト系の吸水率

アルミ残灰含有率	1250℃	1275℃	1300℃
60	6.2	5.3	10.9
50	5.6	5.0	2.0
40	1.6	0.7	1.2
30	0.9	0.3	0.9
20	0.1	0.2	0.5

3.3 アルミ残灰－アプライト系の熱伝導率

熱伝導率は、断熱建材など使用する場合には必要な物性値であり、この系で1250℃と1300℃で焼成したものの熱伝導率を図3に示す。なお、かさ比重と熱伝導率との関係については図4に示す。

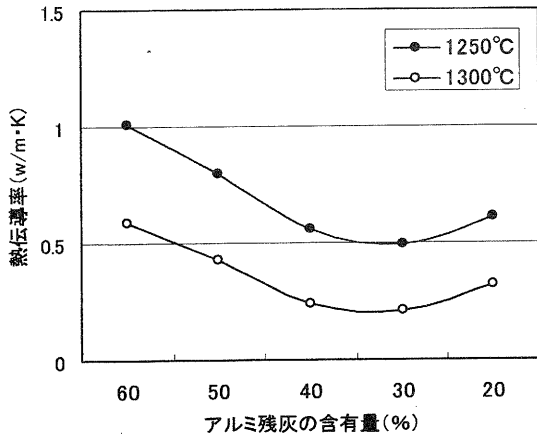


図3. アルミ残灰-アプライト系の熱伝導率

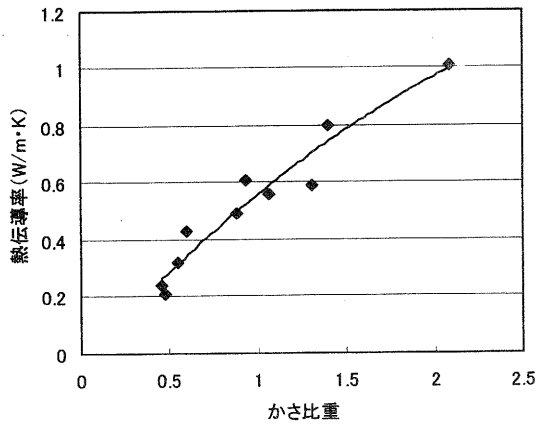


図4. かさ比重と熱伝導率の関係

図3、図4から明らかにかさ比重と熱伝導率の相関関係があり、熱伝導率を下げるにはかさ比重の低下、すなわち素材の気孔率を高めるのが効果的なことがわかる。

3.2 ベントナイト、生タルク添加の影響

ベントナイトは可塑性付与と発泡率向上、生タルクはアプライトとの共融による焼成温度の低下を目的に添加した。このような多孔質軽量セラミックスの物性で重要なのは、かさ比重と吸水率であり、熱伝導や曲げ強さについてはかさ比重との強い相関性から推定できる。また、吸水率についてはあまり変化がなかったため割愛し、これらの添加効果についてはかさ比重のみ示すことにする。図5に1250℃、図6に1300℃で焼成したときの各調合のかさ比重を示す。

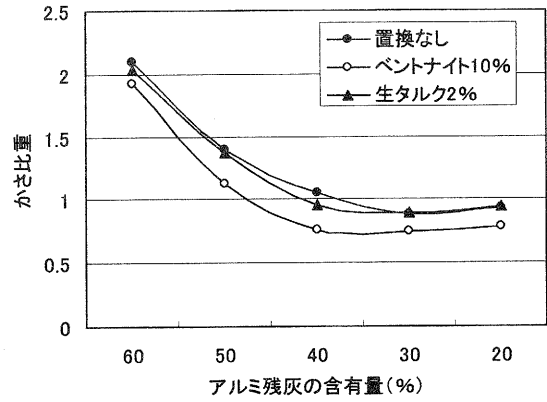


図5. 1250℃におけるかさ比重(添加物の影響)

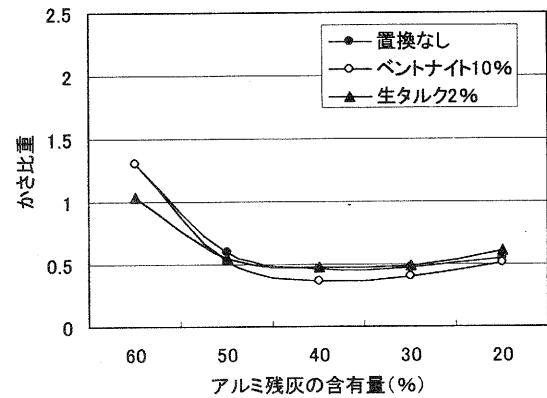


図6. 1300℃におけるかさ比重(添加物の影響)

ベントナイトやタルクの導入により、かさ比重は低下傾向にある。特に、ベントナイト置換した組成のものは、1250℃でもかなりかさ比重が低下しており、可塑性付与や生強度の向上など利点からもベントナイトは有効である。

4 まとめ

アルミニウムのリサイクルの際に生じる残灰と、県内で大量に産出するアプライトを組み合わせることによって、均一な閉気孔が分散した多孔質軽量素材が開発できた。応用としては、断熱性に富み、加工が容易なので建築用資材分野、また軽量低吸水性なので浮揚材などへも応用が可能である。廃棄物のリユース、資源の新用途開発という視点からも期待できる素材となりそうである。

文献

- 1) 横井川：滋賀県工業技術総合センター研究報告，62-65(1997)
- 2) 横井川：滋賀県工業技術総合センター研究報告，105-108(1998)

電磁波吸収材料の開発

宮代雅夫¹ 横井川正美²

Masao Miyadai Masami Yokoigawa

北澤敏秀³ 脇野喜久男⁴ 富増佳晴⁵

Toshihide Kitazawa Kikuo Wakino Yoshiharu Tomimasu

要旨 近年交通制御へのレーダー利用や通信手段として高周波の利用が広がっている。またオフィス、医療施設、研究所などでは高速デジタル機器が導入され電磁ノイズによる誤動作が報告されるようになってきた。これらに対処する一つの方法として電磁波に対し吸収特性の良い（反射率・透過率の低い）建材や塗料の利用が考えられている。本研究は傾斜性電波吸収特性を有するセラミックスを用いて、広い周波数に対応し、かつ斜め入射にも有効な耐火性電磁波吸収材料の開発を試みた。

1 はじめに

本開発は立命館大学電気電子工学科北澤教授、脇野客員教授（村田製作所顧問）の指導のもとに、当场が測定試料を作成し、富増氏（大塚オーミ陶業株式会社派遣立命館大学委託研修員）、立命館大学院生および学部生が測定を担当するかたちで進められている。

本報告では電磁波吸収材料についての考え方と、主に当场が担当した試料作成とその測定結果、及びシミュレーションソフトについて記す。基礎になった多層構造体の吸収理論解析や測定方法については概説にとどめ、その詳細については立命館大学の解析理論、卒業論文、学会発表論文を参照されたい。

2-1 電磁波の特性および電磁波吸収材料について

電磁波が真空中や空中から他の材料に入射するとそのエネルギーの一部はその界面で反射し、一部は内部で減衰され、その一部は反対界面で入射方向へ反射し、一部は屈折して透過する。

これらのエネルギーは材料の比誘電率 ϵ_r 、比透磁率 μ_r 、導電率 σ により変化する。電波吸収体は物質の電氣的特性の損失項を利用して電磁波エネルギーを熱エネルギーに変えるもので、導電性電波吸収体、誘

電性電波吸収体、磁性電波吸収体に大別できる。

a. 誘電性電波吸収体

電波が吸収体に照射されたとき、誘電分極の時間的変化が、外部電解の変化に遅れて追従することによって生じる誘電損失によって熱エネルギーに変換される。

b. 導電性電波吸収体

電波が吸収体に照射された場合、これに流れる伝導電流によって電波を吸収（減衰）させる。

c. 磁性電波吸収体

電波が吸収体に照射されたとき、磁性応答が、外部からの磁界の変化に遅れて追従することによって生じる磁性損によって吸収される。

2-2 電波吸収体の構造

この基本コンセプトを有効に発生させるためには電波吸収体の内部にできるだけ多くの電磁波を取り込む必要がある。空気との電氣的整合をとり、電磁波を物質内部に透過し易いようにするさまざまな工夫がされ、特許出願も数多く出されている。

一般に、電波吸収体は電波暗室に使用されるようなコーン型で厚みのあるものから特定の周波数帯に対応（共振型）した薄板状などがある。

本開発では建材を想定し、傾斜セラミック材料によ

¹ 信楽窯業技術試験場 研究開発係

² 信楽窯業技術試験場 研究開発係

³ 立命館大学 理工学部 教授

⁴ 株式会社 村田製作所 顧問

⁵ 大塚オーミ陶業株式会社

る不燃性で安価な広帯域対応平面型電波吸収体の開発を目指した。対象周波数はデジタル通信 10GHz~100GHz のいわゆる電波・電磁波の領域で、吸収特性として-20db を目標とした。

本研究での平面型多層電波吸収材料の設計基本方針は次のように定めた。

- a. 取り込み層：真空（空気）に近い誘電率の（小さい）層により電磁波をできるだけ反射させることなく取り込む。
- b. 吸収層：取り込んだ電磁波エネルギーを徐々に増加させた素材の損失要因（誘電損失、導電率、透磁率）により反射させることなく徐々に減衰させる。
- c. 反射層：底部まで進入した電磁波を透過させないように進入方向へ反射させる。理論的には反射層で反射された電磁波は再び吸収層で減衰しながら入射面に到達し一部は反射波として戻って出て行くが、入射面へ戻ってきたときには十分減衰しているようにする。

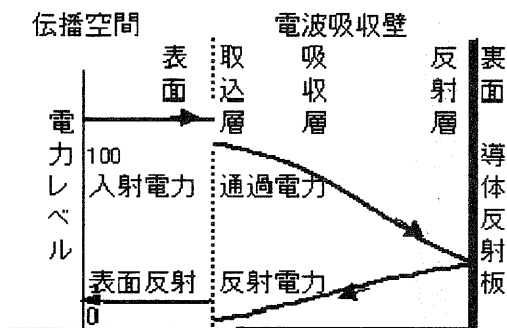


図1.電波吸収壁模式図

3. 損失性セラミックス材料と傾斜性セラミックス

上記の基本モデル構造をセラミックスで構成することを考えた。取り込み層としては空気との整合をよくするため比誘電率は空気の値 1 に近い方が好ましく、気孔率の大きい多孔質セラミックスを用いる。

通常のセラミック材料の比誘電率は 5 前後であるが、これらの素材を多孔質にすることにより誘電率は小さくできる。これにはここ数年当場で開発を行っている多孔質セラミック材料の使用が考えられる。

表面に近い取り込み層の性能を向上するには、表面から内部に向かって徐々に誘電率が傾斜的に増大するような傾斜性セラミック材料の使用が考えられる。

損失材料として炭素が使われることが多いが、その濃度を傾斜的に増加させるために陶磁器業界で一般的に行われている技法が応用できる。

- a. 燻し瓦の技法を用いて、開気孔多孔体セラミックを片面から薫化し炭素を含浸させる。
- b. 炭素や有機質を含んだ多孔質セラミック材料を炭化焼成したのち酸化焼成し、片面から徐々に炭素を消失させ損失の傾斜化を計る。

以上の様な方法が考えられ、今回は a. の方法を用いた。b. の方法も取り得るが、特殊な窯が必要となるのでまだ一般的とはいえない。

（燻化焼成について）

いぶしは燃料中の炭化水素が高温無酸素状態で分解されガス状になり、それが熱せられたセラミックに接触することにより遊離炭素膜を形成するものといわれている。いぶし瓦の技法は日本独特のもので、昔はだるま窯と呼ばれる小さな窯で焼かれ薪や石炭を使って燻化していた。その後、昭和 40 年の後半から 50 年にかけてガスいぶし窯やいぶし瓦用トンネル窯が開発さ

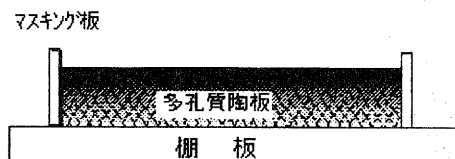


図2-1.多孔質陶板の片面燻化

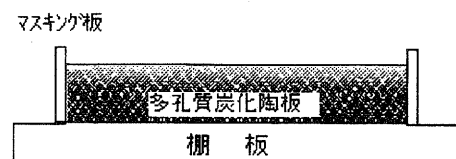


図2-2.多孔質炭化陶板の片面酸化

れ、現在はずべてこれらに変わっている。本開発では協業組合八幡瓦製作所のトンネル窯を用いて燻化焼成を行った(図2-1)。

このほかにも誘電率を傾斜させる方法には次のようなものがある。

- a. 比重差を利用して高比重・高損失物質(磁鉄鉱、イルメナイト、炭化珪素等)を泥漿中に沈降させる。
- b. 比重差を利用して低比重・低損失物質(種々の無機中空体や有機中空体)を鑄込泥漿中に浮上せる。
- c. aとbとを組み合わせる。
- d. 損失の異なるセラミック材料を複層給材し、プレス成形する。
- e. 誘電率の異なるセラミック材料を抄紙法や抄造法で積層成形する。

これらの幾つかについても試験を行ったが、その結果については次報以下で報告する。

4. 測定方法と結果

4-1 電気定数の測定

各試料について高周波誘電特性 LCR メーター(10MHz)で測定し、さらにネットワークアナライザー(NWA)を使った透過法によりマイクロ波(10GHz)における電気定数(複素誘電率)を求めた。傾斜特性を確認するため、一部傾斜性試料については薄板状にスライスし、各層ごとの値を求め、この値でシミュレートした理論電波吸収量と実測値との比較を行った4)。

4-2 電波反射率(吸収量)の測定

電磁波の吸収率を図に示す装置を用いて測定した。ホーン型放射アンテナで試料に向け電波を放射し、受信アンテナで試料から反射された電波を受ける。両アンテナはケーブルを介してNWAに接続されている。

銅板のみで零吸収状態の信号レベル値を測定、これ

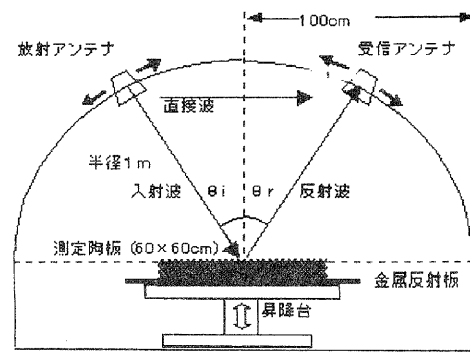
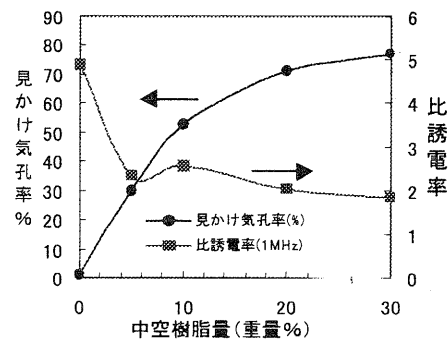


図3.反射測定装置

を参照値とし、試料を乗せた時の反射信号のレベル値とを比較して、電波吸収体の性能を求めた。使用したアンテナ系の測定範囲は8~12GHzであるが、中心波長10GHzの値で特性の目安とした。

この装置は電波の入射角・受信角を調整できるようになっており、垂直入射に近い10度から60度まで、5ないし10度刻みで測定した。しかし角度が大きくなると放射アンテナからの直接波が受信アンテナに入ってしまう現象(ダイレクトカップリング)が生じてしまうため、直接波成分を除去する方法として、試料をわずかに上下させて反射波を分離し、測定精度を向上させる、電界ベクトル回転法による測定を行っている。測定結果を以下に示す。

- a. 気孔率を変化させた時の誘電率の変化(LCR1MHzによる測定) 信楽焼セッ器質粘土に中空樹脂粉末を段階的に加え気孔率を変化させた物の誘電率は気孔率が増えるほど誘電率は低下した。図と表に示す。



中空樹脂量(%)	0	5	10	20	30
見かけ気孔率(%)	0.9	29.9	52.9	71.1	77.0
比誘電率(1MHz)	4.9	2.3	2.6	2.0	1.8

ロ. 主な試料の電気定数測定結果

試料名	コードNo	(1MHzの値)		(10GHzの値)	
		比誘電率 ϵ_r	誘電損失 $\tan \delta$	複素誘電率	誘電損失 $\tan \delta$
施釉陶板		3.90	0.055		
燻瓦		4.10	0.098		
大型陶板 1		5.20	0.050		
フェライト板		11.80	0.000		
多孔質陶板(気孔率4%)	K-1	2.21	0.004	2.15-j0.032	0.015
多孔質陶板(気孔率10%)	K-10	2.61	0.001	2.66-j0.007	0.025
多孔質陶板	K-11	3.89	0.004	3.27-j0.061	0.145
多孔質陶板スライス0		2.70	0.013		
多孔質陶板スライス1		2.59	0.025		
多孔質陶板スライス2		3.29	0.037		
多孔質陶板スライス3		25.72	0.210		

表2. 主な試料のLCRメーター(1MHz)と、透過法(10GHz)による電気定数の測定結果

測定方法の違い(1MHzと10GHz)による誘電率の値にはそれほど大きな差はみられなかったが、誘電損失の値は差が大きい。その理由は、損失は周波数依存性が大きいこと、損失層の厚み分布がマイクロ波の波長に近い計測条件に対する依存性が高いことなどが考えられる。いずれにしても、多孔質陶板を片面燻化することにより電氣的に傾斜化できることがわかった。

4-2 反射(吸収)特性の測定結果

4-2-1 単層の測定結果

表2の多孔質陶板の燻化前(k-10)と燻化後(k-11)の吸収特性を直接法(入射角10度と20度)で比較した。それを図5-1から図5-4に示す。燻化前においてはほとんど吸収されていないが、燻化後は明らかに吸収特性が向上している。しかしながら周波数による差が大きく、共振特性が現れているようにも見える。

図5-1. ~図5-4. に多孔質陶板(k-11)の吸収特性を5度から25度は直説法で、30度から60度は電界ベクトル回転法により測定した。各角度について10GHzにおける値を、横軸に入射角をとりプロットしたものが図5-5である。

表3 燻化多孔質陶板の吸収量測定結果

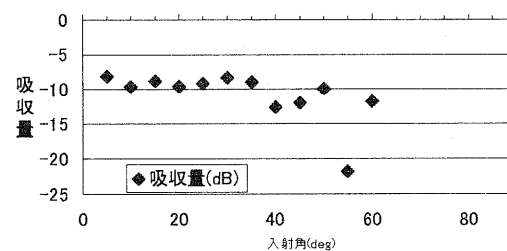
入射角(deg)	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60
吸収量(Db)	-8.1	-9.6	-8.8	-9.6	-9.1	-8.3	-8.9	-12.6	-11.9	-10.0	-21.8	-11.7

5. 多層電波吸収壁解析プログラムの開発

5-1. 多層構造の等価回路と漸化関係式

多層(傾斜)電波吸収材の解析計算プログラムは以下のような考えに基づいている。

導体板上に置かれた多層の損失性媒質からなる構造物に任意方向から平面波が入射した場合の反射係数(吸収量)の計算は、損失を考慮した終端短絡の多段接続伝送線路に置き換えることができる。この等価分布定数回路、および各線路接続部(すなわち各境界面)間の漸化関係式を用いて、多段接続伝送線路(多層の損失性媒質)の吸収特性が評価できる。



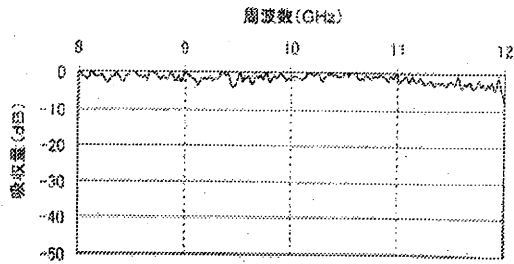


図5-1. 入射角10度におけるk-1 (燻化前) の吸収特性

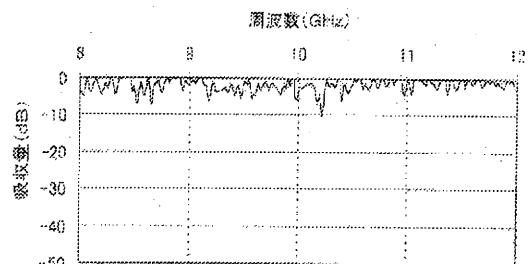


図5-2. 入射角20度におけるk-1 (燻化前) の吸収特性

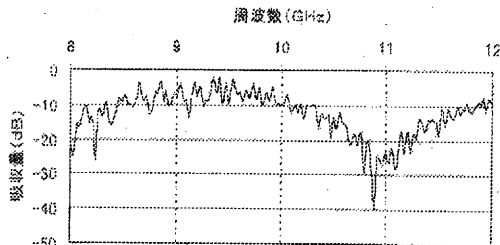


図5-3. 入射角10度におけるk-1i (燻化後) の吸収特性

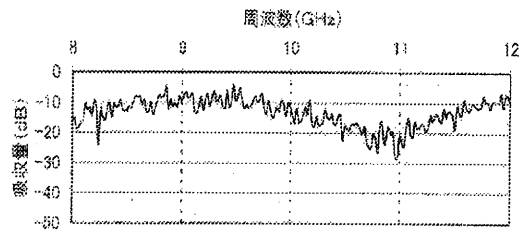


図5-4. 入射角20度におけるk-1i (燻化後) の吸収特性

5-2 解析シミュレーションソフトの作成

上記解析法に基づき、任意層数からなる電磁波吸収体のシミュレーションソフトの開発を行った。演算速度が速く、直感的な操作が可能なビジュアル環境の実現という観点から、言語ソフトはDELPHI Ver. 3 (Object Pascal) を選択した(9, 10)。なお、このソフトはFortranのように複素演算関数を持たないので、独自にライブラリを作成した。

ソフトウェアの実行外観は図のとおりであり、数値入力だけでなく、トラックバーによるアナログ入力も可能にしている。リアルタイムでグラフが変化するので、入力パラメータの変化がどのように特性に影響するかが判断しやすい。

まとめ

1. 斜め入射に対する吸収特性評価手順がほぼ確立できた。
2. 気孔率が大きいほど誘電率は小さくなり、気孔率と誘電率との関係式と一致した値が得られることが確認できた。
3. 開気孔多孔質セラミックスを片面から燻化すること

により電気的に傾斜した材料を作成できた。

4. これらを組み合わせて吸収特性を測定したところ10GHzで-18dbの吸収能が得られた。
5. 北澤教授の多層構造吸収壁計算プログラムを基にシミュレーションソフトを完成し、

これによるシミュレーション結果と実測データの比較を行ったところかなりの整合性が見られた。

6. 複数層(5層程度以上)等比級数的に誘電率を変化させた多層構造にすると広い周波数範囲にわたって平坦な特性の電波吸収体が実現できることがわかった。

今後の課題

1. 今後はミリ波40GHzでの測定を行う。
2. シミュレーションソフトにより材料設計を行う。
3. 多孔質材料の選択を行い、燻化による炭素の入り込みかたの違い(吸収量の違い)を明らかにして行く。
4. 炭化焼成・酸化焼成の試料を作成し特性を確認する。
5. 多孔質材料に高損失材料を含浸させ、それを燻化することにより吸収能のより優れたハイブリッド型吸収材料の開発めざす。
6. 耐浸水性表面層の形成手法の開発。

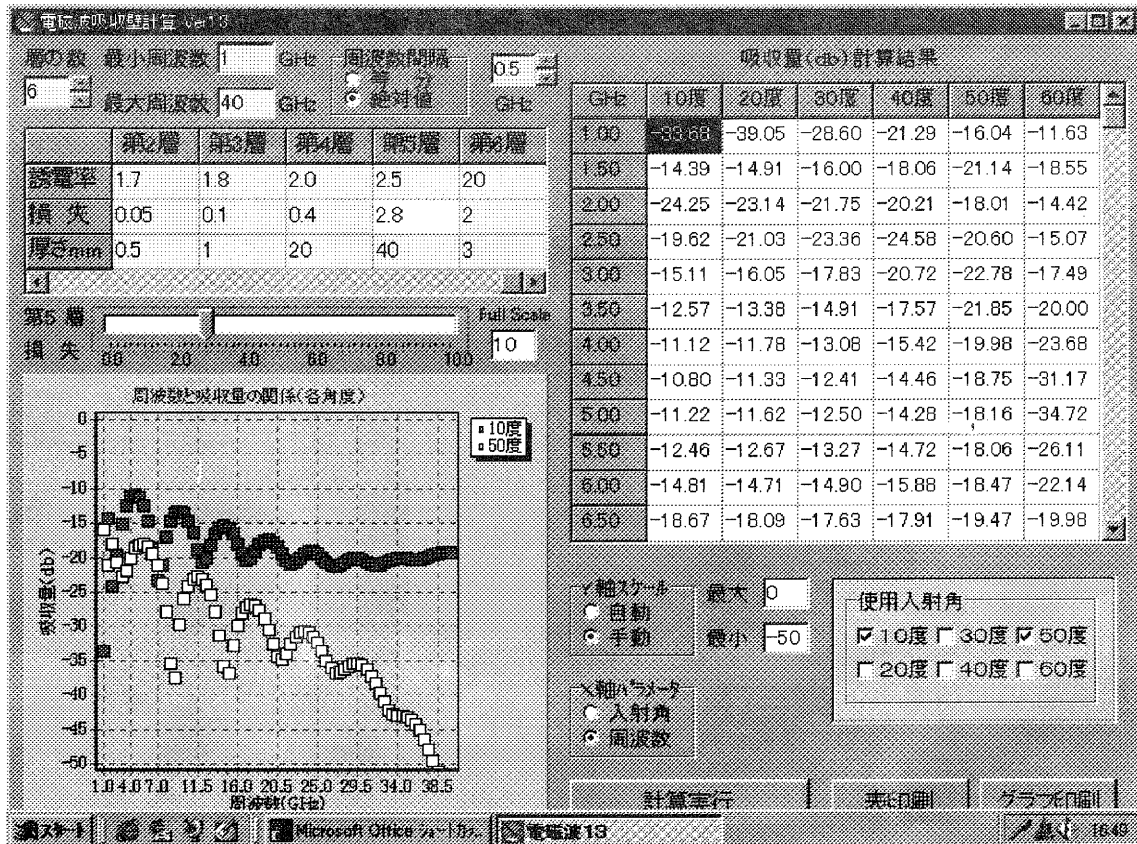


図5-5 電磁波吸収壁シミュレーションソフトの実行図

謝辞

本開発は立命館大学北澤教室との共同開発であり、当場はおもに試料提供を担当させてもらった。解析を行うには充分とは言えない試料にもかかわらず、測定と理論解析をされた学生諸君の努力に敬意を表します。また、ご多忙のところ早く燻化処理をしていただきました(協)八幡瓦製作所の皆様に謝意を表します。

参考文献

2) 岩城智之, 試作電波吸収体の電波吸収量測定, 立命館大学電気電子工学科卒業論文, 1999
 3) 富増佳晴他, 大型陶板を用いた不燃性電波吸収建材の研究, 平成 11 年電気関係学会関西支部連合大会講演論文集 G9-

1, 1999

5) 関 康雄, 電波吸収体と電波暗室, (株)CMC, 1985
 6) 川澄一司, 中空樹脂粉末を利用した多孔質軽量陶器の研究, 平成7年度信楽窯業試験場報告, p17-29, 1995
 7) 宮代他, 軽量陶器の開発研究, 平成8年信楽窯業試験場報告, p9-12, 1996
 8) 横井川, 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, p62-65, 1997
 10) 藤本 孝, Delphi で作る Window プログラム, 株式会社サイエンス社, 1996
 11) 河西朝雄, 入門「新世代言語」シリーズ Delphi2.0, 株式会社ナツメ社, 1997

ⁱ 水口真介, 不燃性多層電波吸収体の開発, 立命館大学電気電子工学科卒業論文, 2000
ⁱⁱ 田中 稔, 粘土瓦ハンドブック, 技報堂出版, P329-353, 1980
ⁱⁱⁱ 北澤敏秀他, 傾斜性(多層)電磁波吸収材の解析

実験レポート

電磁波遮蔽材料の特性評価に関する研究2

木村昌彦[†]

Masahiko Kimura

要旨 情報端末機器等が高周波数化する中で、電磁ノイズ対策もその対応が急務となっている。ノイズ障害を防止するための電磁波遮蔽の方法としては電磁シールド材料を用いるのが一般的である。この電磁シールド材の性能評価を従来の1GHzより高い周波数帯域で行うことを試みた結果、電波暗室内でのアンテナによる実規模の測定とテストピースによる測定との相関が明らかになった。

1 まえがき

OA情報機器の高速化や携帯電話の普及、無線LANの導入等、電子機器の性能向上のため動作周波数がますます高くなってきており、パソコンのクロックはすでに1GHzにまで上がった。これはもはや電磁ノイズと同じ帯域であり、他の機器から見ればノイズそのものである。これが機器外部に漏れ出せば他に障害を及ぼし、時には大きな事故につながる危険性を秘めている。すでに電磁ノイズによる障害が多く発生しており、世界的に規制が強化されてきているが、これをクリアするためにメーカーも苦慮しているのが現状である。

このような電磁波障害の対策に用いられるのが電磁シールド技術である。シールド材料としてかなりの種類のものが研究・開発されているが、その性能を評価する方法としては統一されたものがなく、現在いくつかの方法が提案されている。しかし、これらにはデータの互換性がなく、測定できる周波数も1GHzまでのものが多い。すでに電子機器は1GHz以上の周波数を使ったものが多く日常生活に入ってきており、ノイズ対策において、一刻の猶予もならない。

そこで、1GHz以上の帯域でシールド特性の評価をするために、電波暗室でアンテナによる方法と従来の各種方法との相関性を評価したので報告する。

2 試料

測定方法の違いによるデータの相違を見るため、以下の2種類の試料を使った。

- ①織布(Ni金属繊維を混紡し織ったもの)
- ②メッシュ(Cu+Niにかボンブラックで表面処理したもの)

ここでは、各種測定法間のデータの互換性や相関性を見るのが目的なので、試料の組成や配合は問題としない。

[†]技術第一科 電子情報係

(現(財)滋賀県産業支援プラザ)

3 実験

3.1 シールド効果測定方法

現在日本で用いられている主な測定方法には、アドバンテスト社が提唱する方法(これをアドバンテスト法と称することにする)と社団法人関西電子工業振興センター(略称KEC)で開発された方法(これをKEC法と称することにする)がある。

これらはどちらも測定周波数帯域はメーカー仕様で1GHzまでとなっている。それ以上の帯域での測定可能性は前報⁽¹⁾のとおりである。

今回どちらの方法においてもシールド性能の測定は次の機器構成で行った。

スペクトラムアナライザのT・G出力を同軸アッテネータを介してシールド評価器(これに試料がセットされる)入力端に入れ、この出力端から出た信号を同軸アッテネータを介してプリアンプにて増幅し、スペアナに戻して測定する。したがって、まず試料のない状態で測定系を校正しておき、次に試料をセットして伝送される信号がどれだけ減衰したかでシールド特性とした。

また、1GHz以上の測定ではアンテナを用いた方法を試み、従来の1GHz以下の上記方法との相関を調べた。

アンテナでの測定は、6面電波暗室と測定室との間のドアの枠の部分にそれぞれの部屋からアンテナを向かい合わせに置いて、その間に試料を遮るようにセットすることで行った(写真1)。

この測定にはネットワークアナライザを用い、送信アンテナから受信アンテナへの伝送特性(S21パラメータ)をみることで行った。この場合も、試料をセットしていない状態をリファレンスとし、これを基準に試料による減衰を測定した。

なお測定の基本的な考え方はMIL-Standardに準じた⁽²⁾。

また、このあと考察を行う際、電磁波の信号レベルの減衰を議論することになるので、本来はdBの数値にマイナスの符号が付くのであるが、これを了解の基に省略することにする。

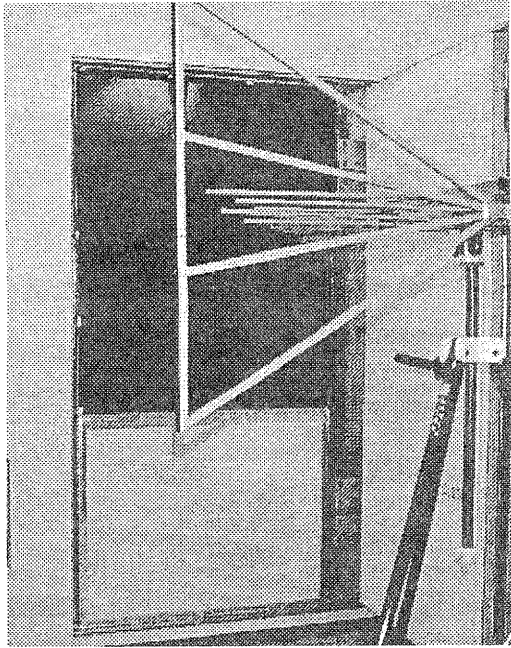


写真1 試料の装着状況

検証した周波数帯域と測定法またはアンテナの組み合わせを表1に示す。

表1 検証した周波数帯域

	～ 1GHz		1～ 2GHz		
	アドバンテスト法(遠方界)	バイコニログアンテナ	KEC法(電界)	バイコニログアンテナ	ダブルリッジトアンテナ
織布	○	○	○	○	○
メッシュ	○	○	○	○	○

4 結果と考察

4.1 1GHz以下での相関性

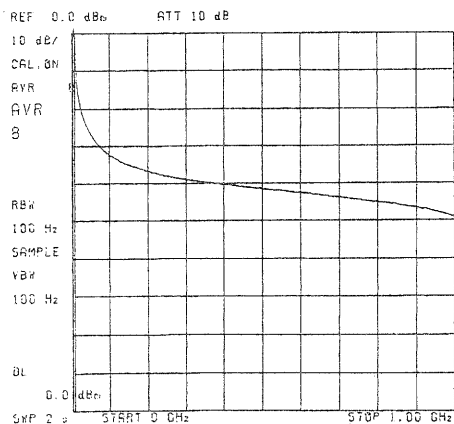


図1-1 アドバンテスト法(遠方界:織布)

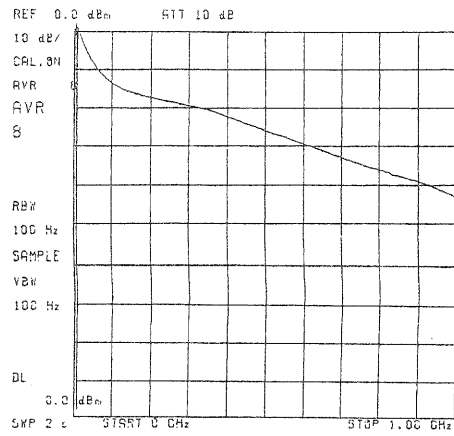


図1-2 アドバンテスト法(遠方界:メッシュ)

アドバンテスト法の遠方界での測定結果を図1-1、図1-2に示す。この遠方界治具は周波数特性が1GHz以上で暴れるため、測定は1GHzまでとした。

つぎにバイコニログアンテナによる1GHzまでの特性を図2-1、図2-2に示す。

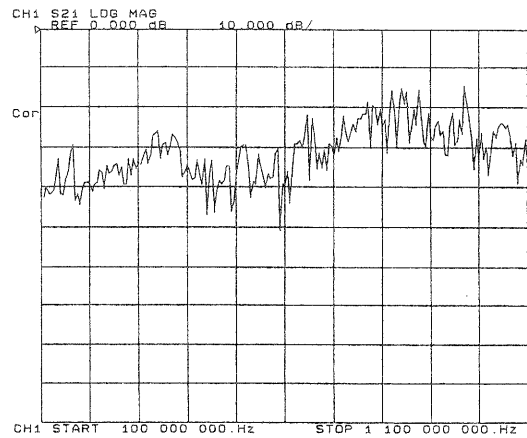


図2-1 バイコニログアンテナ(織布)

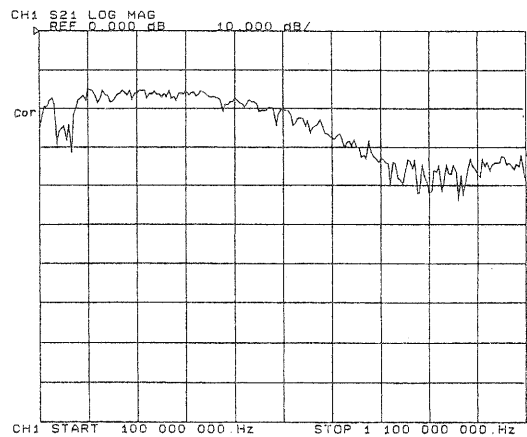


図2-2 バイコニログアンテナ(メッシュ)

この4つのデータを比較すると、図1-2と図2-2のメッシュの特性がよく似た傾向を示しており、相関があると言える。

一方織布に関しては、高い領域はメッシュほどデータは一致しないが、低い領域では減衰値は似た値を示しており、やや相関があると見られる。

4.2 1GHz以上2GHzまでの相関性

まずバイコニログアンテナとダブルリッジガイドアンテナの測定データを検討する(図3、図4)。

ここで、ダブルリッジガイドアンテナの設置状況を写真2に示す。

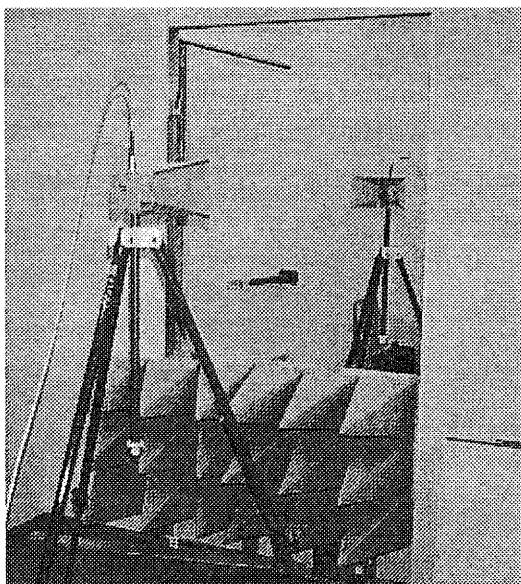


写真2 ダブルリッジガイドアンテナの設置状況

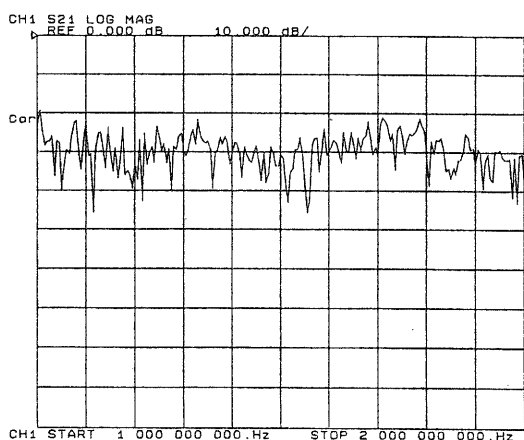


図3-1 バイコニログアンテナ(織布)

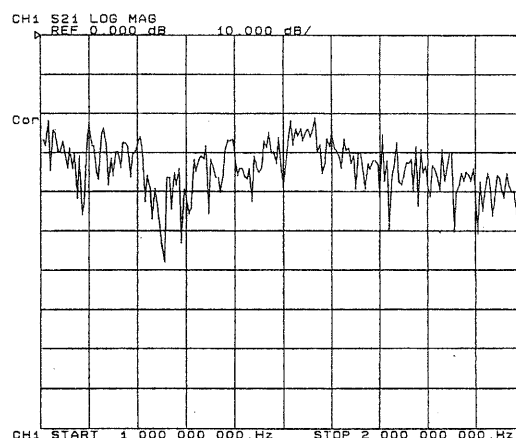


図3-2 バイコニログアンテナ(メッシュ)

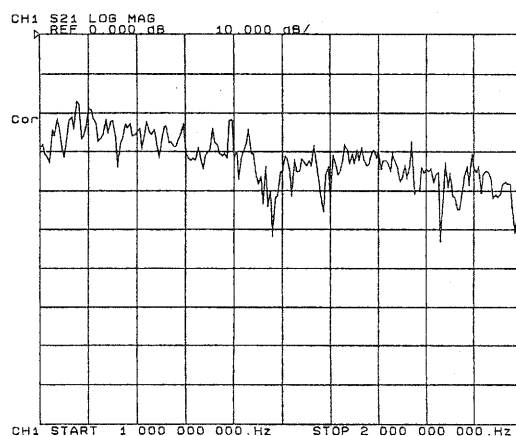


図4-1 ダブルリッジガイドアンテナ(織布)

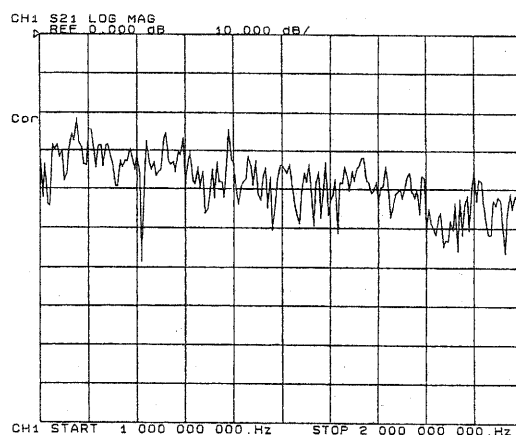


図4-2 ダブルリッジガイドアンテナ(メッシュ)

図3-1と図4-1の織布についてみると、バイコニログアンテナは30dBぐらいでフラットな特性であるのに対して、ダブルリッジガイドアンテナは30dBを中心に周波数が低い領域でこれより数dB悪く、高い領域では逆に数dB良いという、やや右下がりの傾きを持った特性を示しているのが分かる。どちらも中心値は30dBで、両者のデータは近いと言える。

図3-2、図4-2は試料がメッシュの場合である。周波数が1.2~1.3GHzにかけてバイコニログアンテナの方が7~8dB良い特性が出ているが、それ以外は全体的に一致した傾向となっている。

このことから、アンテナによる測定では、アンテナ個々の特性、すなわちアンテナファクタはそれぞれ異なるけれども、シールド特性の測定に先立ちノーマライズして、アンテナファクタをキャンセルしてやることでアンテナ個々の差異は吸収でき、アンテナの違いによるデータの相違は出なくなる。よって、どのアンテナで測定してもほぼ同じデータが得られることが分かった。

つぎに参考データとして、KEC法電界モードの1~2GHzの測定値を図5-1および図5-2に示す。本測定法の電界モードは2GHzまでほぼフラットで、この帯域まで評価可能なことは前報のとおりである。

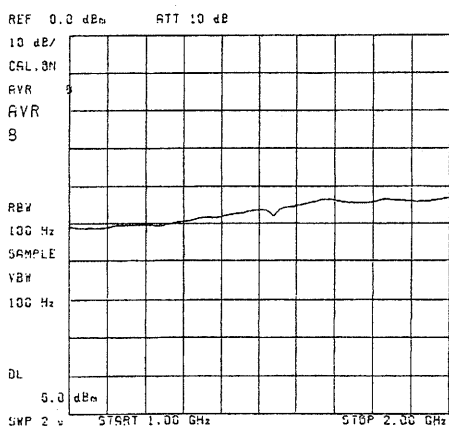


図5-1 KEC法電界モード(織布)

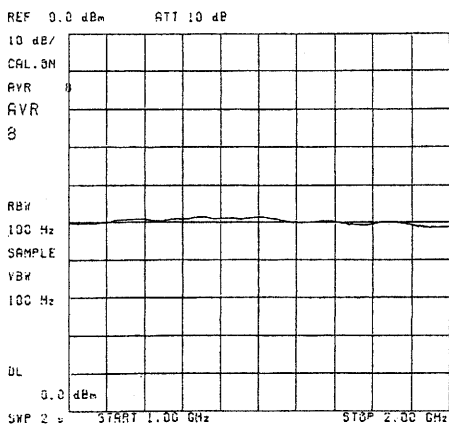


図5-2 KEC法電界モード(メッシュ)

KEC法の測定では織布、メッシュとも50dBぐらいのところまでフラットな特性を示しており、アンテナを用いた測定とは10~20dBほどの差異がある。やはり近接界での測定と遠方界での測定の相違がそのまま出たものといえる。

5 まとめ

今回の実験をとおして、次のことが分かった。

- ①アドバンテスト法(遠方界)とアンテナ法にはおよそその相関がある。
- ②アンテナの種類が異なってもその他の測定系が同じであれば、得られるデータはほぼ同じになる。
- ③KEC法(1GHz~2GHz電界モード)とアンテナ法には相関がない。

今後の課題としては、

- ①試料(テストピース)の小型化
 - ②テストピースの固定方法の改良
 - ③2GHz以上の測定方法の確立
- が、挙げられる。

文献

- (1)木村昌彦、滋賀県工業技術総合センター研究報告、1998
- (2)MIL-STD-285

電磁波ノイズ抑制に関する研究

高調波電流の抑制に関する実験

山本 典央*

Norio Yamamoto

要旨 時代は省エネルギー化の方向へ進んでおり、その傾向は今後ますます強まっていくであろう。低消費電力を実現することが出来る各種インバータやスイッチング電源の普及がそのよい例である。しかし、それらがあまりに普及してきたために今度はこれらの機器が発生する高調波電流というノイズの問題がクローズアップされてきた。折しも2001年1月1日からEU諸国では高調波電流の規制が本格的に施行される。我が国においても、EUの動向をふまえて近年中に規制の施行が始まるであろう。そこで、高調波電流抑制に関する各種対策手法に関する実験を行った結果、高調波電流抑制、および力率改善という点においては、アクティブフィルタが、また装置全体の消費電力という点においてはパッシブフィルタが優れているとすることが確認できたので、報告する。

1 まえがき

電気・電子機器の省エネルギー化を実現するためにインバータやスイッチング電源が多く利用されるようになってきた。これらの機器は商用周波数に同期した商用周波数の高次成分である高調波電流という低周波のノイズを発生してしまう。例えば50Hzの15次の成分があったとすれば、それは750Hzに相当する。これがオーディオ機器などの音声増幅装置などに侵入したとすると、人間の可聴帯域に当たり雑音障害となる。また、電力系統に設置されている進相コンデンサに大きな電流が流れ、内部損失が大きくなり発熱の結果損傷という社会問題を起こしてしまう。そこで、高調波電流を発生する代表的な機器としてコンデンサ・インプット型整流回路を持つモータ駆動用汎用インバータ（FR-E510W-0.2K：三菱電機製）を供試品に選び、高調波電流抑制のための対策手法別にその効果を高調波成分、力率、消費電力という観点から評価したので報告する。

2 各種対策手法と高調波成分および入力波形

2.1 未対策時

汎用インバータ（FR-E510W-0.2K）の構成概略図を図1示す。この汎用インバータは単相100Vを端子R、およびSに入力する、もしくは直流280Vを端子P、およびNに入力することにより動作するタイプのものである。出力は三相200Vである。また、今回は汎用インバータの負荷として1kΩの抵抗を使用した。

まず、図1に示す未対策回路構成で、この汎用インバータが発生する高調波成分を測定した。高調波成分

の測定には電源高調波アナライザ（PM3000：Voltech製）を使用し、この測定に際して我が国のガイドラインで規定されているリファレンスインピーダンスネットワーク（4151：エヌエフ回路設計ブロック製）も併せて用いた。高調波成分の測定結果を図2に示す。なお、図2中の限度値はIEC1000-3-2に規定されている高調波電流エミッションの限度値（クラスD）である。

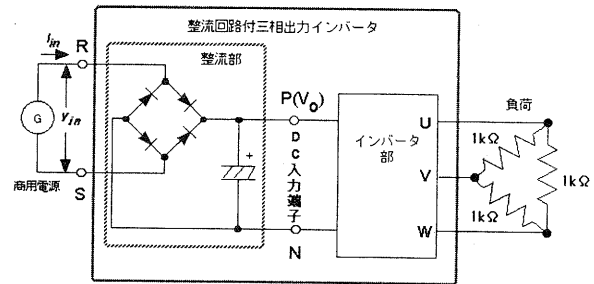


図1 汎用インバータ（FR-E510W-0.2K）の構成概略図

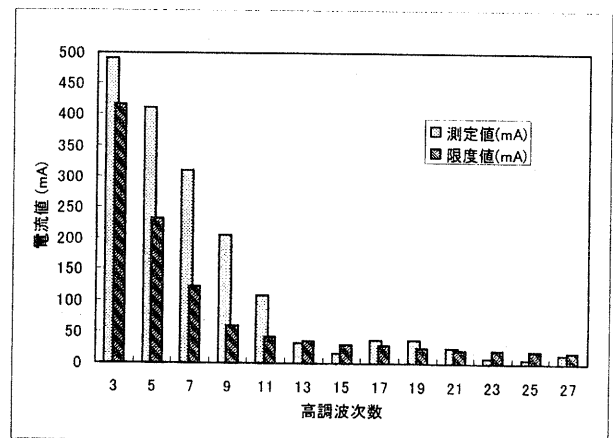


図2 未対策時の高調波成分

*技術第一科

未対策回路構成では、高調波成分が多く発生しており、限度値を満足できないことが確認された。次に、この回路構成での入力電圧波形 (V_{in}) と入力電流波形 (I_{in}) を測定した。なお、入力電圧波形は商用電源ラインを直接プロービングするために高電圧差動プローブ (P5205: ソニー・テクトロニクス製) で、また入力電流波形は電流プローブ (TCP202: ソニー・テクトロニクス製) を使い、デジタルストレージオシロスコープ (TDS784D: ソニー・テクトロニクス製) にて観測した。その時の波形を図3に示す。

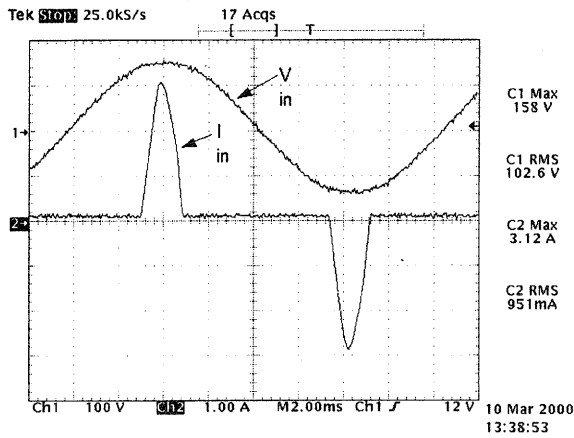


図3 未対策回路構成での入力電圧波形 (V_{in}) と入力電流波形 (I_{in})

図3より入力電流波形が鋭いパルス状になることが分かる。この鋭いパルス状の波形には多くの高調波成分が含まれている。このことが、高調波電流を発生させる諸悪の根元である。

2.2 パッシブフィルタによる対策時

コンデンサ・インプット型整流回路を持つ機器への比較的簡単な高調波電流抑制手法として、リアクタンスで構成されたパッシブフィルタを使用する方法がある。パッシブフィルタの構成図を図4に示す。

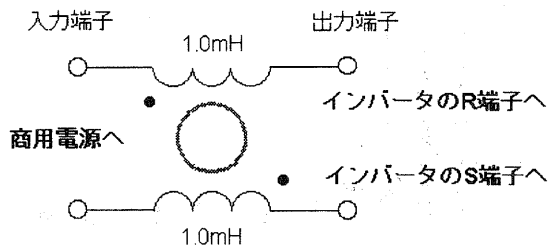


図4 パッシブフィルタ構成図

リアクタンスはパルス波形を鈍らせる働きがある。

この働きによって、高調波成分を低減しようとするものとして知られている。そこで、図4に示した 1.0mH のリアクタンスによって構成されたパッシブフィルタを図1の端子 R、および S に装着した。この時の高調波成分の測定結果を図5に、また入力電圧波形 (V_{in})、および入力電流波形 (I_{in}) を図6に示す。

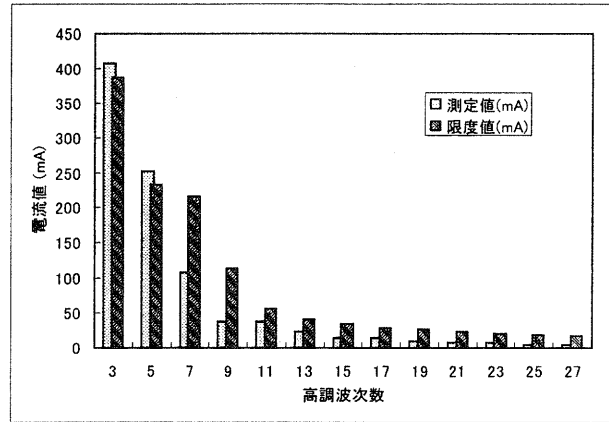


図5 パッシブフィルタによる対策時の高調波成分

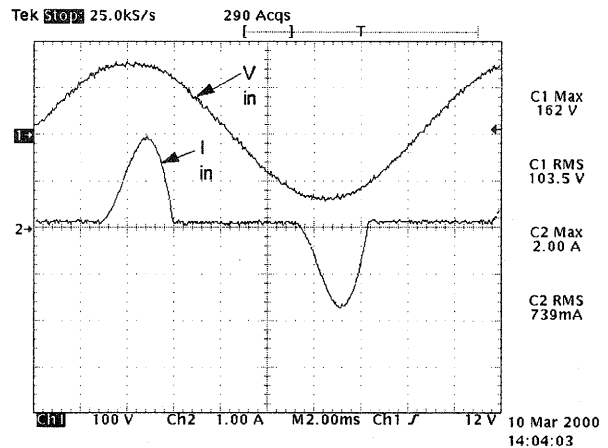


図6 パッシブフィルタによる対策時の入力電圧波形 (V_{in}) と入力電流波形 (I_{in})

図5より高調波成分がかなり抑えられており、限度値 (クラス D) に近づいていることが確認できた。また、図6より入力電流波形のパルス形状がが図3のものに比べてなだらかになっていることが確認できた。パルス形状がなだらかになることにより、高調波成分が減少したことが分かる。なお、この時の入力電流ピーク値は 2A (図6中の C2 Max) となり、図3の 3.12A (図3中の C2 Max) よりかなり減少していることも分かる。

2.3 アクティブフィルタによる対策時

パッシブフィルタよりもさらに高調波成分を抑制

する手法として、アクティブフィルタというもの知られている。今回は昇圧コイルとスイッチング素子からなる力率改善型 (Power Factor Controller) アクティブフィルタを採用し、測定をした。

力率改善型アクティブフィルタは昇圧型チョップ・コンバータ方式を採用し、実験回路基板を作製した。その概略回路図を図7に示す。

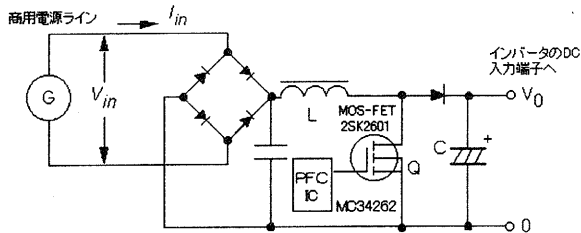


図7 試作した力率改善型 (PFC) アクティブフィルタの概略回路図

アクティブフィルタの制御用 IC は MC34262 (モトローラ製) を採用した。この IC は IC 駆動用の電源を別系統で供給する必要がないため、回路構成が比較的シンプルなものに出来る特長がある。供試品とした汎用インバータの DC 入力電圧が DC280V なので、回路定数はアクティブフィルタの出力が DC280V となるように決定した。またアクティブフィルタの入力電圧は単相 100V とした。このアクティブフィルタの出力を汎用インバータの DC 入力端子に接続し、アクティブフィルタの商用電源端子にて高調波成分の測定を行った。図8にその結果を示す。また、同端子で入力電圧波形 (V_{in})、および入力電流波形 (I_{in}) を測定し、その結果を図9に示す。

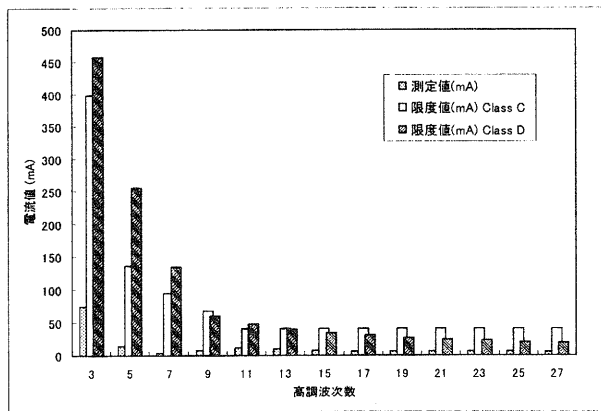


図8 アクティブフィルタによる対策時の高調波成分

図8から高調波成分がパッシブフィルタの時よりもさらに抑えられており、限度値 (クラス D) を十分満足することが確認できた。なお、図8には高調波次数

によってはクラス D よりもさらに厳しくなるクラス C の限度値も併せて表示したが、その限度値にも満足していることが確認できた。

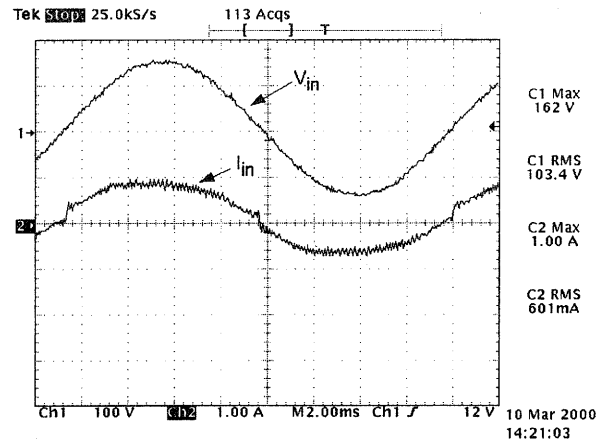


図9 アクティブフィルタによる対策時の入力電圧波形 (V_{in}) と入力電流波形 (I_{in})

図9から入力電流波形がかなり正弦波に近いものになっていることが確認できた。このことにより、商用周波数以外の高調波成分がかなり抑えられていると言いうことが確認できた。

3 各種対策手法と力率

上記に述べた各種高調波対策手法別による力率の測定結果を図10に示す。なお、力率の算出はデジタルストレージオシロスコープにインストールされているソフトウェア (TDSPWR1: ソニー・テクトロニクス製) を使用して行った。

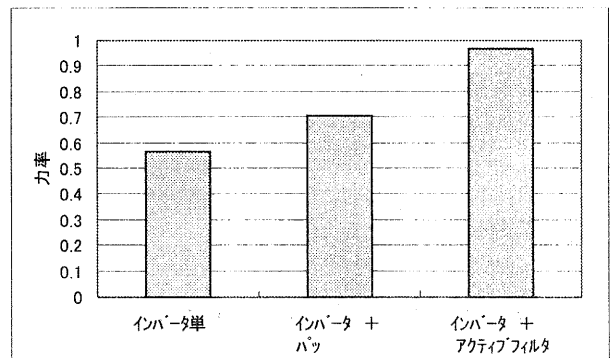


図10 各種対策手法別の力率測定結果

図10よりアクティブフィルタによる対策が力率の点において最も優れていることが確認できた。力率は、機器の消費電力/皮相電力で表される。皮相電力は、入力電圧の実効値と入力電流の実効値の掛け算で表される値である。入力電流波形のパルスが鋭くなり、ピーク値が高くなると入力電流の実効値が上がるので、

結果として力率が悪くなる。言い換えれば、入力電流波形のバルスを抑えて、入力電流の実効値を下げれば（正弦波に近づければ）力率が良くなり、結果として高調波成分も抑制される。力率が改善されると言うことは、電力システムの容量を下げられると言うことになるので、受電設備や電力配線などの省力化につながる。

4 各種対策手法と消費電力

上記に述べた各種高調波対策手法別による消費電力の測定結果を図11に示す。なお、消費電力の算出は力率と同じくデジタルストレージオシロスコープにインストールされているソフトウェアを使用して行った。

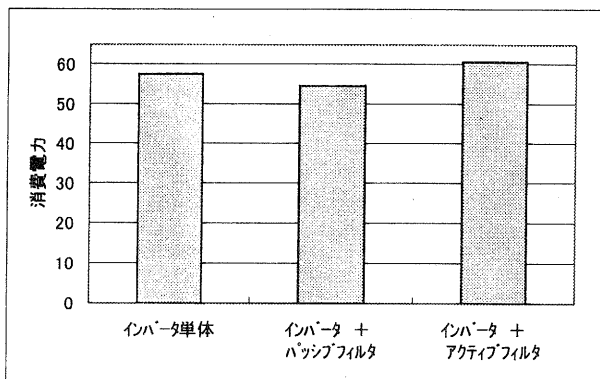


図11 各種対策手法別の消費電力測定結果

図11よりパッシブフィルタによる対策が消費電力の点ではアクティブフィルタによるものより優れていることが確認された。さらに、未対策のものよりも優れていることが分かった。これについては、今後検討していく。アクティブフィルタは力率の点では非常に優れているが、トランジスタなどの能動素子を使用しているので、フィルタ自身が電力を消費してしまい、装置全体として見た場合にその分消費電力が増加してしまう結果となった。現にアクティブフィルタのスイッチングトランジスタは、かなり発熱している。スイッチング回路の改良によりトランジスタでの損失を出来るだけ少なくする必要がある。

5 アクティブフィルタの高周波ノイズ

図7にあるアクティブフィルタは、トランジスタ(MOS-FET)を約50kHzでスイッチングしている。よって、図9を見れば分かるように、入力電流波形にこの50kHzでのスイッチングによる高周波ノイズ成分が現れている。このノイズは、雑音端子電圧測定においてノイズが現れることが推定される。このノイズの抑制に関して高周波ノイズ除去用のフィルタを追加する

などの措置が必要だと思われる。

6 まとめ

今回の実験より、以下のことが確認できた。

- ①高調波電流抑制にはパッシブフィルタよりアクティブフィルタの方が優れている。
- ②力率改善の点においてもパッシブフィルタよりアクティブフィルタの方が優れている。
- ③消費電力に関してはパッシブフィルタの方がアクティブフィルタよりも優れている。
- ④消費電力に関してパッシブフィルタは未対策の場合よりも優れていることが分かった。

今後の課題としては、アクティブフィルタの省電力化、高周波ノイズ除去、パッシブフィルタによる消費電力減少に関する検討などがあげられる。

文献

- (1) 原田耕介, "スイッチング電源の高調波対策", 日刊工業新聞社 (1997)
- (2) 正田英介, 橋本栄二, 坂下栄二, "電源系統における高調波歪規制と対策/測定技術", トリケップス (1993)
- (3) 杉中輝明, 元木義明, "高調波問題の現状と対策—機器への影響と対策—", 三菱電機株式会社 機器事業部 (1992)
- (4) "高調波抑制対策ガイドラインと特定需要家における高調波対策", 三菱電機株式会社 機器事業部 (1995)
- (5) 鈴木正太郎, "電源高調波対策と力率改善の基礎(トランジスタ技術)", CQ出版社 (1998)
- (6) 正田英介, 橋本栄二, 坂下栄二, "電源系統における高調波歪規制と対策/測定技術", トリケップス (1993)
- (7) 佐藤守男, "スイッチング電源設計入門", 日刊工業新聞社 (1998)
- (8) 戸川治朗, "実用電源回路設計ハンドブック", CQ出版社 (1996)
- (9) 佐藤守男, "スイッチング電源設計入門", 日刊工業新聞社 (1998)

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 -----

酒井 一昭* 中山 勝之* 柳本 和司** 長野 康弘** 大坪 武廣***
Kazuaki Sakai Katsuyuki Nakayama Kazushi Yanagimoto Yasuhiro Nagano Takehiro Otsubo

要旨： 生産ラインでは機械装置等が重要な役割を担っているため、装置の改良、運転の効率化や省エネ化に向けた取り組みは不可欠と考えられる。そこで、ここでは動力伝達に関連した一要素部品として非円形歯車を取り上げ、コンプレッサに応用した場合の省エネ効果の検討を行った。この結果、非円形歯車をコンプレッサに組み込んだ駆動実験により、非円形歯車の不等速比とセッティングポジションがともに大きく影響しており、消費電力量との関係では、それぞれ単一の効果ではあるが約 2 割低減できた。また電流、電力量等の経時変化を円形歯車と非円形歯車で比較観察したところ、非円形を採用することによって電流のピーク部分が緩和され、大きな変動が抑制されていること、そして、電力の変動量も小さくなっていることが分かった。

1. はじめに

生産時間の短縮や製品コストの低減は、企業にとって重要である。特に、生産ラインでは機械装置等が重要な役割を担っているため、装置の改良や運転の効率化、また省エネ化に向けた取り組みは不可欠となっている。ここでは、動力伝達に関連した一要素部品を取り上げることで省エネ化に向けた検討を進めた。

動力伝達法には、ベルト、チェーン、摩擦車、歯車など各種あるが、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場合より有利である。また、より確実に回転を伝達できるため、とりわけ歯車形状に特徴を待たせた利用効果が期待できると考えられる。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り、このようなものを不定速比歯車とも表現され、非円形歯車もこれに含まれる。非円形歯車自体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、加工技術が高度に進歩した今日においては、量産化を指向した非円形歯車の加工法が検討されることにより、産業装置へ応用展開が可能であろうと考えられる¹⁾。従来、規格歯車は NC ホブ盤やギヤシェーパー等の専用機で単品加工（歯車の量産化困難）されていたが、通常のインボリュート歯の円筒形歯車と異なり、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²⁾。そして、量産化を指向した設計・加工方法を可能とするため、

- ①量産向きコスト達成のための設計構想・設計手法の確立
- ②量産手法・生産管理手法の構想の完成
- ③塑性加工技術と金型設計構想の完成

* 滋賀県工業技術総合センター 技術第一科

** 株式会社昭和エンジニアリング

*** 熊本県立技術短期大学校

などの解決が求められる。

非円形歯車の応用には多くの問題もあるが、不等速回転運動が寄与する効果はいろいろな分野に潜在し、幅広い展開が期待できると想定される。例えば、非円形歯車のバレル研磨機への適用について、既に不等速回転の付与によって、今まで 1 時間要した加工が約半時間で可能というデータも得られている³⁾。そこで、今度は逆の発想から、コンプレッサにこの種の歯車を使用すれば、装置の特性に応じた伝達特性が与えられ、エネルギー伝達の効率が改善でき、消費電力の低減等で期待できると考えた。

本研究では、幾つかの技術課題のうち歯車の使用によるコンプレッサへの適応効果を把握する基礎データを得たので報告する。なお、ギヤとカムの併せた特性を持つ歯車ということで、このような歯車を「ギヤム」と名付け、本報告においても、以下、「ギヤム」の名称を用いることとする⁴⁾。

2. ギヤムの生産性

表 1. 加工方法の違いによるギヤムの生産性の比較

加工方法	加工時間/個	コスト 円/個
ワイヤカット	180~200 min	約 9,500
NC フライス盤	30~40 min	約 1,750
レザ-カット&粗仕上げ	3~5 min	約 200
プレス加工	3~5 sec	約 3
成形機(樹脂)	8~10 sec	約 8

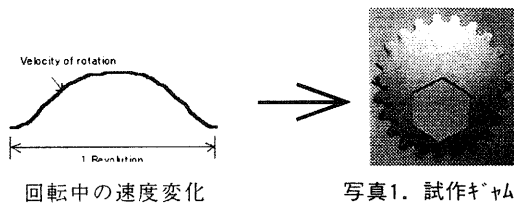
備考:ギヤム(ギヤとカムの複合要素)

表 1 中のワイヤカット、NC フライス盤、レザ-カット&粗仕上げにおける加工時間と加工コストは、試作歯車を実際に加工した時に得たデータである。また、プレス加工及び、樹脂成形については、同等条件におけるそれぞれのメーカーに検討依頼した場合の調査結果である。なお、コストは現在における加工時間の平均値×3,000 円/時として算出した概算値である。ワイヤカット、NC フライス盤での加工に比べ、他の加工方法がギヤムの加工上のメリットが理解される。

3. 試作ギヤムとギヤム付コンプレッサ実験装置の試作

3.1 試作ギヤムとコンプレッサへの組み込み

小型のエアコンプレッサはレシプロタイプが多く普及している。このタイプはピストンの上下運動により、吸入した空気を圧縮してシートバルブを開き、エアタンクに空気を蓄圧する。この場合、ピストンが上昇して空気を圧縮する時には、空気の圧縮抵抗が駆動負荷が大きく作用し、さらにピストンの上昇速度によって影響される。逆に、ピストンの降下時は吸気のための負荷が極端に少なくなると考えられる。



単純には、クランクが等速回転していれば、ピストンの上下運動時の速度は上下方向とも同じであり、その速度はサインカーブのように変化する。ここで、吸気した空気の圧縮時に動力負荷が集中すると考えられることから、圧縮時のピストンの押し上げ速度を吸気時の降下速度より遅くし、逆の行程をその分だけ速くさせれば、ピストンの上下運動時の動力が均衡されるであろう。即ち、ピストンの上昇時と降下時の速度を変化させることで動力がある程度均衡され、従来よりも動力を減した運転が可能ということである。このような観点から、写真1に示すギヤムを試作した。このギヤム1セットをギヤボックスにして、コンプレッサの回転軸部に組み込んだ(図1)。なお、図1の上部には内部にピストン・クランク機構を格納配置されている。

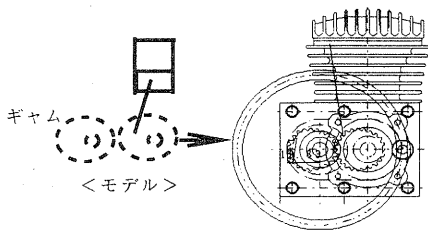
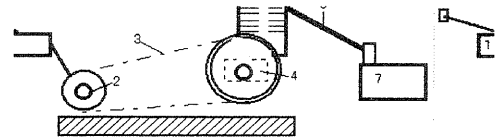


図1. ギヤムの圧縮機への組み込み状態

3.2 駆動実験の方法

図2に、駆動実験の方法を示した。インダクションモータ、ベルト車を介し、歯車装置へ動力を伝達させ、コンプレッサが機能するようにした。また、コンプレッサのエア排出口とエアタンクをパイプで接続し、コンプレッサを運転させた。この時、電源とモータ間に電力計を取り付けて、運転時の電力と

電力量を測定した。



1:Watt meter 2:Motor 3:Belt 4:Gear box
5:Compressor 6: Air pipe 7:Air tank

図2 駆動試験の方法

4. 試運転結果

4.1 ギヤムの不等速比の効果

図3に、ギヤムの減速比の違いとコンプレッサの消費電力との関係を示した。一回転中の不等速比を大きくすれば、消費電力が減少することが分かる。

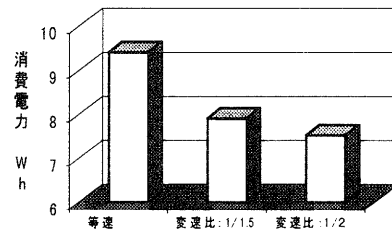


図3. 減速比の違いとコンプレッサの消費電力の低減効果

ここで言う減速比とは、1回転中に減速される速度比であり、ギヤムの変形度合いを意味する。等速の場合は通常の円形歯車で、回転中心から歯のピッチ円への距離は一定であるが、ギヤムの場合には回転中心からピッチ円への距離が逐次変化する。

図3の3種類の比較では、減速比 1/2 の時に最も効果が大きく、等速に対して約2割の電力量低減である。また、減速比 1/1.5 においては約1.6割の低減である。この測定を反復し表2の結果を得た。表から、減速比 1/1.5 が他の場合に比してより安定しており、逆に、等速とした場合には標準偏差が不等速に比べて約5倍の数値であり、安定性の点で大きな差がある。

表2. 減速比とデータの安定性の関係

	平均	標準偏差	範囲	信頼区間
等速	9.42	0.47	1.17	0.58
減速比1/1.5	7.91	0.08	0.22	0.10
減速比1/2	7.52	0.10	0.24	0.12

*電力量: Wh

4. 2 ギャムのセッティングポジションの影響

図4に、非円形歯車のセッティングポジションとコンプレッサの消費電力との関係を示した。消費電力の低減効果は、先に示した減速比以外に、同じ減速比の場合であってもセッティングポジションによって影響される。図から、2つの減速比において、ともにピストンが上端にくる位置（空気を圧縮する時）に速度が遅くなるように位置決めした場合に効果が大きい。逆に、下部に位置決めの場合には相反する結果を示している。

減速比 1/2 の場合に、1/1.5 の場合よりも効果が著しい。その程度は、ピストンが下部にきた位置を遅くするようにセッティングした場合に対して、減速比 1/1.5 と 1/2 では、それぞれ約 1 割と約 2 割の電力軽減である。また前項と同様、安定性に関するデータを表 3 のように得た。各減速比の比較から、安定性は 1/2 よりもむしろ 1/1.5 の方が良く、単に減速比を大きく取ればよいという訳ではないことが理解される。

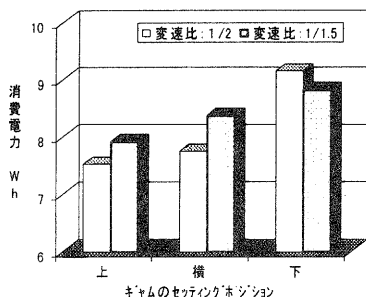


図4. ギャムのセッティングポジションとコンプレッサの消費電力について

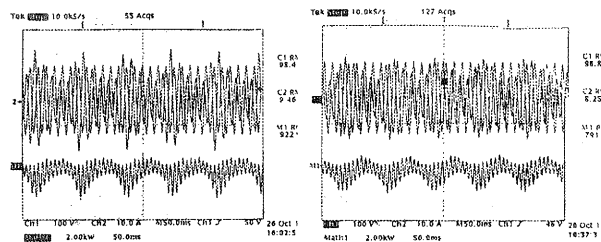
表3. セッティングポジションとデータの安定性の関係

		平均	標準偏差	範囲	信頼区間
1/1.5	上	7.91	0.08	0.22	0.10
1/1.5	横	8.37	0.05	0.10	0.06
1/1.5	下	8.82	0.09	0.22	0.11
1/2	上	7.52	0.10	0.24	0.12
1/2	横	7.74	0.09	0.23	0.11
1/2	下	9.15	0.19	0.42	0.24

* 電力量：Wh

4. 3 消費電力の傾向

図5は、ギャムの効果を経時的に捉えたものである。図中の上部の波形は電圧と電流の変化を同時に示したものであり、下部の波形が電力を示している。Aの円形歯車の場合、1回転中の電気的特性が大きく変動しているが、Bのギャムでは、ピーク部分が緩和されていることが分かる。また、電力の変化幅もギャムの場合には小さくなっている。



A: 円形歯車 B: ギャム(減速比1/1.5)

図5. 電力の経時変化の比較

5. まとめ

ギャムのコンプレッサへの適用効果を調べるため、試作ギャムをコンプレッサに組み込み駆動実験を行ったところ、以下の結果を得た。

(1) ギャムの減速比との違いとコンプレッサの消費電力との関連性では、一回転中の減速比を大きくした方が、より消費電力を減少させることができる。

その効果は、等速に対して約 2 割の消費電力量の低減となる。

(2) ギャムのセッティングポジションと消費電力量との関係では、前項(1)と同様、減速比が大きい程効果が著しい。歯車のセッティングポジションは、ピストンが上部にきた時を遅くするようにセッティングした方が大きな効果が認められた。その程度は、約 2 割の電力量低減であった。

(3) 電流と電力量の経時変化を観察したところ、円形歯車の場合に比較して、ギャムによる方が電流のピーク部分が緩和され、変動が抑制できることが分かった。

以上のように、コンプレッサへのギャムの適用効果が把握でき、各種の要因を考慮した適切な歯車設計と組み込み時のセッティング条件が最適化できれば、より一層、省エネが期待できると想定される。従って、今後はコンプレッサの機構や動力伝達特性、さらに空気の圧縮特性などを考慮し、ギャム形状との関連性を詳細に検討していく予定である。

【参考文献】

- (1)大坪、岡田、生産技術者のためのすぐ使える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)大坪、柳本、滋賀県、「ギャム」商標出願中

バッチ式ガス焼成炉における焼成工程の自動化に関する研究(第6報)

小川 栄司*

Eiji Ogawa

中島 孝**

Takashi Nakajima

要旨 多入力多出力で非線形な特性を備え熟練者が経験と勘により運転を行っているような制御対象にはファジィ制御の利用は有効な手段である。そこで、信楽焼の陶器焼成炉の制御にファジィ制御を適用した自動焼成システムの開発とその有効性の確認を行ってきた。ここでは、焼成現場における更なる利便性の向上を目指し、現在までに開発した制御システムをLAN接続し、既存のWWWサーバとの連携を図ることで、任意のWWWブラウザから現在の焼成状況をモニタ可能なシステムの構築を行った。

1 まえがき

信楽における陶器製品の製造業は、大半の企業が典型的な多品種少量の生産形態をとっている。これに適合する焼成炉として、現在もっとも数多く使用されているのが、液化石油ガス(LPG:Liquefied Petroleum Gas)を燃料としバッチ焼成を行なう、倒炎窯の一種である自然吸気式のシャトル窯である[1]。

自然吸気式のシャトル窯は、操炉や窯詰めが簡単で省力化を進め易い、設備コストが安価であるなど多くの利点を備えるが、その反面、ベンチューリー式ガスバーナによる自然吸気式であるが故に、炉内の温度と雰囲気との相互干渉によって燃焼特性が複雑に変化する非線形な特性を有し、その焼成工程の管理は容易ではない。このため、炉内温度の管理に関してはPID調節計などを利用した自動化が進んではいるものの、炉内雰囲気に関してはその多くが長年の経験から得られた操炉パターンをプログラム調節計によって実現したり、熟練者の手動操作によって管理されているのが実状である。従って、窯詰め品の量や風速などの気象条件により焼成条件は絶えず変化し、製品の均質化、高品質化、省力化、省エネルギー化などの達成のため、解決されねばならない問題は多い。

そこで、既設の自然吸気式のシャトル窯の有効利用を前提に、焼成工程の自動化に関する特性の改善によって前述の問題点の解決を図ることを目的として、焼成炉の制御にファジィ制御を適用した自動焼成システムの開発を行うとともに、同自動焼成システムを信楽窯業試験場内に設置し、その有効性の確認を行ってきた[2]。

今回、焼成現場における本システムの更なる利便性の向上を目指し、焼成状況の遠隔モニタ機能の実現を試みたので報告する。

2 組み込み機器とWWWサーバ機能

近年の飛躍的な情報システム技術の進展の中で、各種の制御システムや通信機器などの組み込み型システムにおける特徴的な動向として、TCP/IPプロトコルへの対応とWWWサーバ機能の搭載がある。

WWWサーバ機能を組み込み機器に搭載すると、専用の端末ソフトを作る必要がない、使い慣れたWWWブラウザをそのまま使うことができる、グラフィカルなユーザインタフェースを構築することができるなど、数多くのメリットを享受することができる。また、ユーザが行うことのできる操作も、機器の状態監視から制御まで、しかもTCP/IPの伝達が保証されておれば、世界中どこからでも当該機器のリモート操作が可能となる。

陶器製品の製造現場においても、遠隔操作や遠隔モニタへの要望は高く、十数時間を要する焼成工程を、オフィスに居ながら手元のパソコンから監視または制御できることのメリットは計り知れない。

自動焼成モデルシステムの開発当時にも、RS232C(モデム)経由での遠隔モニタ機能を開発していたが、PC-9801ベースのアプリケーションであったため、ハードウェアの入手が困難となったことと、Windows環境あるいは同等のGUIで利用したいとの要望に応えることが困難となったため、何らかの対応策を検討する必要性に迫られていた。

そこで、信楽窯業試験場に構築した自動焼成モデルシステムの今後のあるべき姿を探ることを目的に、本システム

* 技術第一科

** 信楽窯業技術試験場

のWWWブラウザによる遠隔監視機能の実現を試みた。

3 自動焼成システムへのTCP/IP通信機能の搭載

信楽窯業試験場内に構築した自動焼成モデルシステムは、平成6年当時の制御盤組込型パソコンにセンサやアクチュエータなどのI/Oを接続し構築したものであり、MS-DOSのアプリケーションとして動作している(図1)。

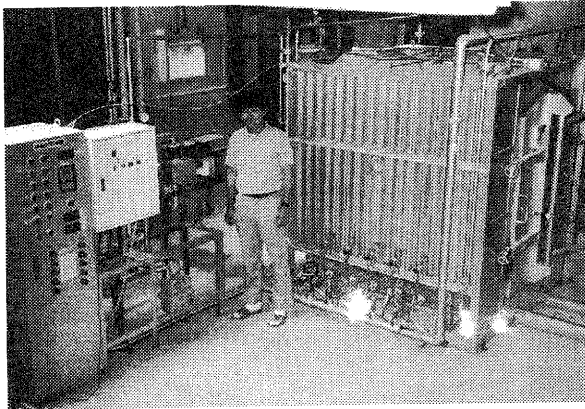


図1 自動焼成モデル炉の外観

今回開発を試みたシステムは、WWWサーバ機能を実装した自動焼成システムがユーザにもたらす効果と、今後の本システムのあるべき姿を探ることを主な目的としているため、短期的にはハードウェアおよびソフトウェアに大幅な変更を加えることなしに同機能を実現できることが望ましい。そこで、MS-DOSシステムにネットワークOSを搭載することによって、Ethernet LANへの接続とTCP/IPプロトコルによる通信機能を実現させ、アプリケーションからはネットワークOSを通じて他のコンピュータに接続することによって、制御システムのソフトウェアの改造を必要最小限に押さえるアプローチを選択することにした。

MS-DOSシステムにTCP/IPによる通信機能を実現する手法のひとつにLAN Managerがある。LAN Managerは、米Microsoft社と米3Com社が開発したネットワークOSである。従来は、LAN ManagerサーバとLAN Managerクライアント(MS-DOSなどで動作する)から成るシステム環境において動作していたが、後に発表されたWindows NTにLAN Managerサーバのサブセットが搭載され、これにLAN Managerクライアントが接続できるようになった。現在では、このWindows NTを中心としたネットワークは「Windowsネットワーク」と呼ばれ、Windows95/98にはクライアント機能とPeerサーバ機能が標準で搭載されている。基本的なプロ

トコルはNetBEUIであるが、TCP/IPを利用することもできる。この他にも、Network Client for DOSなどのクライアントシステムも存在するが、PC-9801シリーズのハードウェア上での動作が不可能であるため、今回はLAN Managerを利用してシステムの構築にあたることにした。MS-DOS上で動作する各種ネットワークOSのクライアントシステムの一覧を表1に示す。

表1 MS-DOS対応ネットワークOSクライアント一覧

	LAN Manager	Network Client for DOS	Workgroup Connection
NetBEUI	○	○	○
TCP/IP	○	○	×
IPX	×	○	×
ドメインへのログオン	○	○	×
Netwareへの接続	○	×	×
共有資源の公開	プリンタのみ	×	×
共有資源の参照方法	LMアナウンス	ブラウズマスタ	ブラウズマスタ

自動焼成システムをEthernetに接続するためのハードウェアは、制御盤組込型パソコンの備える拡張スロットにPC-9801用の汎用NICを搭載することにより実現した。また、LAN Managerクライアントの搭載は、システム起動用のシリコンディスク(EPROM: 4Mbit×2)に同ソフトウェアを書き込むことにより実現した。LAN Managerの搭載により、アプリケーションが利用可能なコンベンショナルメモリの容量は減少するが、自動焼成ソフトウェアの動作に支障は生じなかった。

4 自動焼成システムへのWWWサーバ機能の実現

自動焼成システムにLAN Managerを搭載したことによって、LAN上に接続された他のコンピュータとTCP/IPによる通信が可能となった。次は本システムにWWWサーバの機能を追加する必要があるが、ここでもソフトウェアに対する変更を必要最小限なものとするために、WWWサーバが動作する他のコンピュータのファイルシステムを自動焼成システムに共有させ、ファイルシステムを通じてこれらを連携して動作させることにした。

自動焼成システムとの連携を図るWWWサーバを動作させるコンピュータには、メンテナンスの自由度の高さからUNIXマシンを選定した。また、同コンピュータとLAN Managerクライアント間の通信を実現させるために、UNIXマシンには「Windowsネットワーク」におけるファイルサーバ

またはプリンタサーバとして機能させるためのソフトウェアであるSambaをインストールし動作させた。

自動焼成システムには、Sambaの公開する共有ディスクをマウントさせ、同ディスクに焼成時のログファイルを書き込ませることによって、WWWサーバとの連携を図るようにしている。

5 遠隔モニタ機能の実装

LAN上に接続された任意のパソコンから、WWWブラウザによって現在の焼成状況をモニタするためには、自動焼成システムがWWWサーバに書き込むログファイルを、準リアルタイムにHTML形式のデータに加工する必要がある。

そこで、同ログファイルから、炉内温度、雰囲気、ガス圧、ダンパー開度など現在の制御値を抽出する処理と、現在までのログデータから経時変化のグラフを描かせる処理を実行するスクリプトをPerlによって記述し、同スクリプトをCronによって定期的に起動させるようにした。

経時変化のグラフの描画には、Perl5のモジュールであるGDおよびGDGraphを利用した。GDモジュールは、C言語で書かれたグラフィックスイメージルーチンであるgdライブラリへのPerlインタフェースであり、GDGraphは、GDを利用したのグラフ描画のためのインタフェースである。

WWWブラウザがアクセスする最終的な遠隔モニタの情報は、Cronによって定期的(5分毎)に起動されたPerlスクリプトが出力する最新の情報を、SSI(Server Side Include)によってHTMLファイル内に挿入し生成している。

本システムによって実現したWWWブラウザによる遠隔モニタの画面の例を図2に示す。画面の最上部には、現在の炉内温度、雰囲気、ガス圧、ダンパー開度などの制御値を数値で、その下に、これらの数値の経時変化を自動制御の目標値とともに入出力別にグラフで表示している。

5 まとめ

自動焼成システムに、TCP/IPによる通信機能を搭載することによって、実験的かつ多少強引な手法ではあるが、WWWサーバによる制御データの遠隔監視機能を実現することができた。今回のシステムでは、WWWサーバによる標準的なHTMLファイルのHTTPプロトコルによる通信機能のみしか利用していないため、TCP/IPネットワークに接続されたパーソナルコンピュータとWWWブラウザさえあれば、焼成現場と離れたオフィスはもちろんのこと、世界中どこか

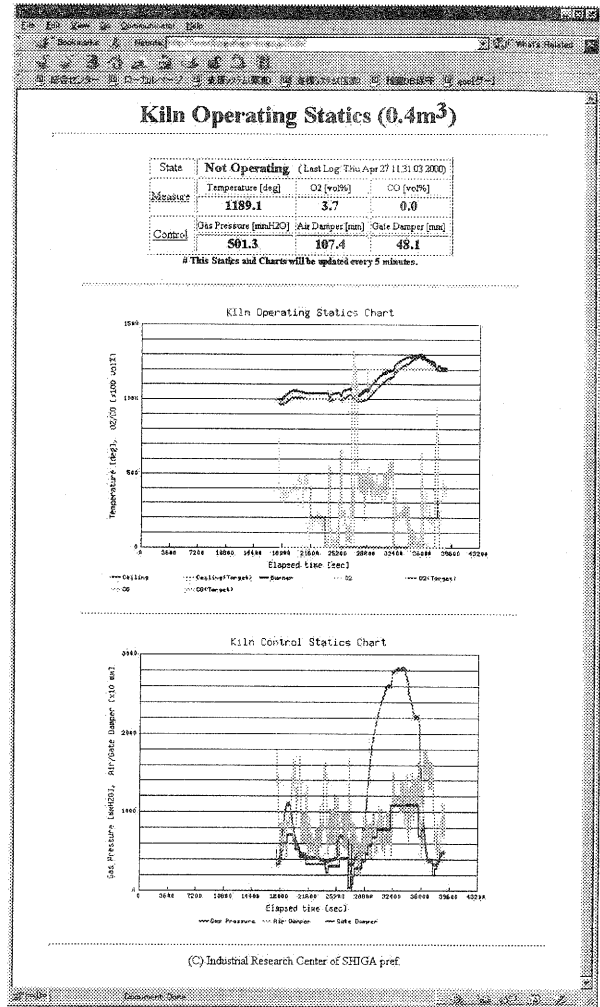


図2 自動焼成炉の遠隔モニタ画面

らでも焼成状況のモニタが可能である。

今回は自動焼成システムの運転状況の遠隔監視機能の実現までにとどまったが、自動制御/計測システムにWWWサーバ機能を搭載することの優位性を十分に確認することができた。HTTPプロトコルのPOSTメソッド等の活用により、制御目標データの転送や自動焼成システムの運転制御なども技術的には十分に可能である。今後、本システムへのWWWブラウザによる制御機能の実現と、WWWサーバ機能の実装手法についての検討を進めたい。

参考文献

- [1]今西康博ほか: LPG焚シャトル陶磁器焼成炉の効率的な燥炉方法の検討について、滋賀県立信楽窯業試験場業務報告, pp.33~41(1980)
- [2]小川栄司ほか: バッチ式ガス焼成炉における焼成工程の自動化に関する研究(第4報)、滋賀県工業技術センター研究報告, pp.61~64(1994)

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い形状のマイクロ部品の作製を可能とするLIGAプロセスの確立を目指し検討を実施した。このプロセスで利用される材料は金属、セラミックス、プラスチックなど選択範囲が広く、超精密部品、高性能マイクロセンサなどの開発に大いに期待されている。本年度はLIGAプロセスのリソグラフィ、電鍍および成形について実験を行い、それぞれについて有効性・問題点等について検討を実施した。

1 はじめに

LIGAプロセス¹⁾による超精密加工技術はSR光を用いる新しい技術である。また、本技術で利用される材料も金属・プラスチック・セラミックスと広範囲であり、超精密部品、高性能マイクロセンサなどの開発に大いに期待される²⁾。例えば工場のパイプの中を点検するロボットや体内で診断、撮影するロボットなど、多方向への応用が可能であり産業分野のみならず医療福祉など一般社会生活にも役立つ技術と予想される。しかし、LIGAプロセスは微細加工技術に有効な手段であることを確かめた段階であり、さらに詳細な検討が必要な分野である。

したがって、本研究はこれまでに得られたプロセス技術を用いて微細構造物(部品)の製作を行う応用化研究を立命館大学と共同で実施したものである。

2 LIGAプロセス

SR光を利用したLIGAプロセスは、図1に示すようにSR光で得られるX線を使ったリソグラフィと電気メッキで微細なパターンを有する金型を製作し、モールドによって各種材料の微細部品等が製作する技術である。その技術は直進性・解像度・透過性に優れたSR光で、微細なパターンを厚さ数百 μm の感光性樹脂(PMMA)等のレジストに転写し、現像することによりアスペクト比の大きい構造体を作製する³⁾。これに金属メッキを行い精密金属部品を作る。さらに、この金属メッキ層を型とし、例えば、プラスチックを成形して超小型プラスチック部品(例えば、超小型の歯車やコネクタなど)の作製を行う。このLIGAプロセスのX線リソグラフィには(立命館大学のSRセンターに設置・稼働している)超伝導小型SR装置に取り付けられているLIGA露光ビームラインBL-6を用いた。図2にLIGA用ビームラ

インの概要を示す⁴⁾。

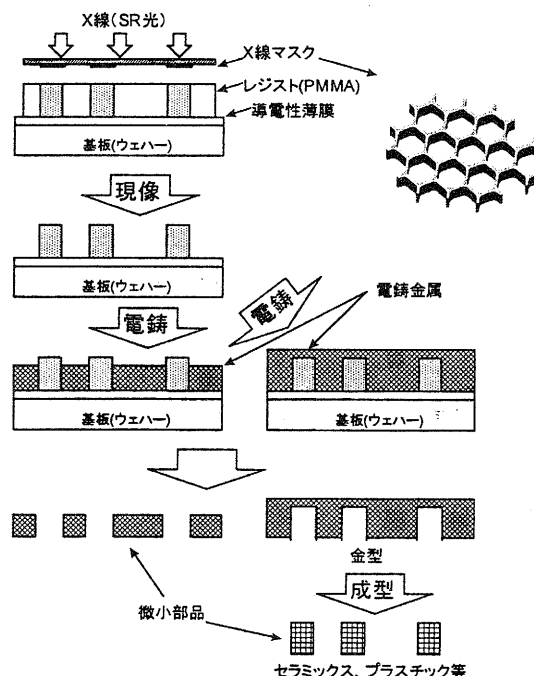


図1. LIGAプロセス。

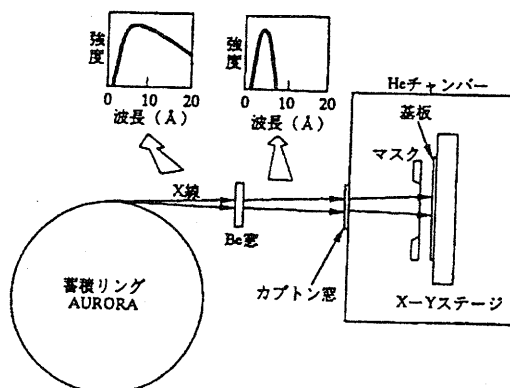


図2. LIGA用ビームラインの概要。

* 技術第一科電子情報係

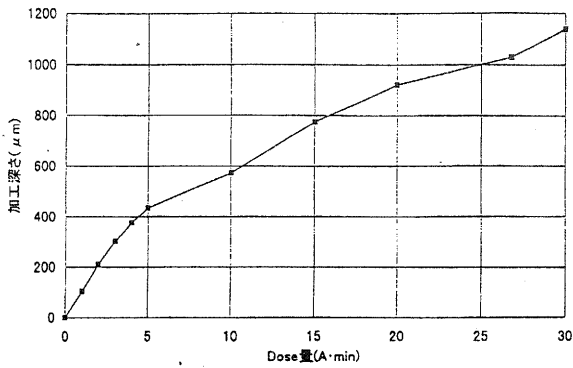


図 3. 加工深さとSR照射量の関係.

3 実験結果

3.1 PMMAレジスト

図1に示したように基板（シリコンウエハ）上に導電性薄膜としてチタン薄膜の蒸着し、さらに感光性樹脂、本研究ではポリメタクリル酸メチル（以後、PMMAと呼ぶ）を形成した。形成方法としては、アスペクト比の大きな形状の微細構造物の作製を可能とする一定の厚さ（ $200\mu\text{m}$ ～ $1000\mu\text{m}$ ）のPMMAシートを導電性基板上に接着させるボンディング法を用いた⁵⁾。

3.2 導電性薄膜

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

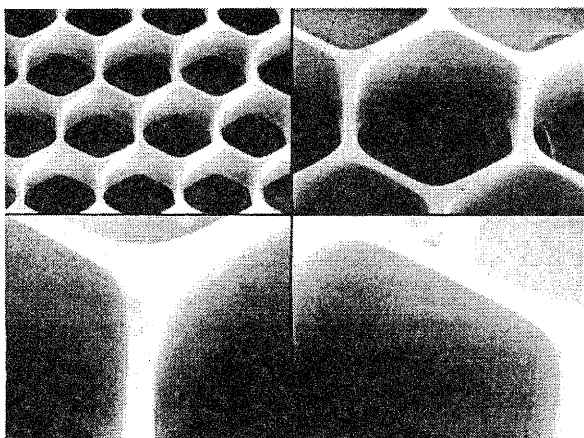
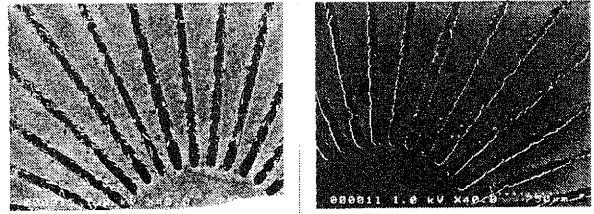


図 4. SR光で作成したPMMAの微細構造体（厚さ $1000\mu\text{m}$ ）



(a)マスク

(b)PMMA構造体

図 5. X線マスクおよびPMMAの微細構造体.

3.3 SR光の照射および現像

SR光の照射に際し必要なX線マスクとして、幅約 $30\mu\text{m}$ のCuメッシュ等数種類用いた。加工深さと照射dose量には図3⁵⁾に示すように関係があり、例えばレジスト厚さが $200\mu\text{m}$ の場合 $2\sim 1\text{A}\cdot\text{min}$ の範囲、レジスト厚さ $1000\mu\text{m}$ の場合は約 $25\text{A}\cdot\text{min}$ の照射dose量になる。なお、照射dose量が多いほど照射時間は長くなる。これらの照射条件によりSR光の照射を繰り返し行った。

照射後のレジストの現像には下記の現像液および停止液を用いて、現像液（ 37°C 、120分）→純水洗浄→停止液（ 37°C 、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(ホルソリン) (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%)

3.4 微細構造体

図4に現像後得られたレジスト厚さ $1000\mu\text{m}$ のPMMAの微細構造体の例を示す。

また、図5にマスク形状および現像後のPMMA構造体を示すが、明らかにマスク形状を忠実に再現していることが確認された。

3.5 電鍍（電気メッキ）技術

電鍍装置の概略図を図6に示すが、メッキ面のざらつき、ピンホールや密着不良を防ぐ目的で連続循環ろ過ができ、メッキ浴内を空気かく拌できる構造とした。なお、内部応力によるひずみ等の問題を考えpH、浴温、電流密度を制御できる様にしている。

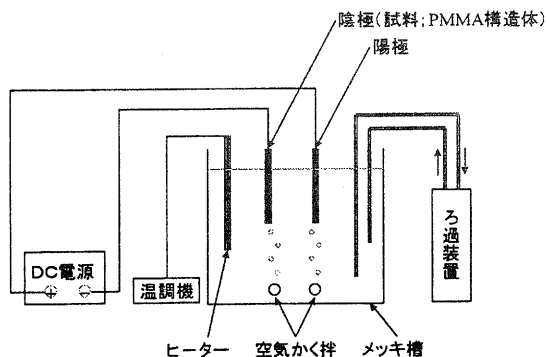
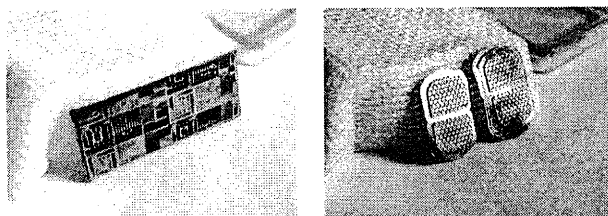
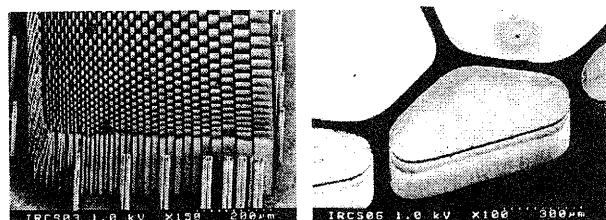


図6. 電鍍装置概略.



(a)柱形状 (b)ハニカム形状

図7. 製作したニッケル構造体.



(a)柱形状 (b)ハニカム形状

図8. 製作したニッケル構造体(図7)の拡大写真.

電気メッキの工程⁶⁾は、前処理、メッキ、後処理の3工程に大別できる。前処理では表面を活性化させ、不純物を取り除く(洗浄等)工程である。メッキ工程ではスルファミン酸ニッケル浴によるNメッキを実施するが、Niメッキは化学的に安定で、耐食性が強く硬度、機械加工性など優れた特性があり、メッキ皮膜の内部応力が小さいので厚づけに適している。また、密着性についても優れている。

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

今回は下記メッキ条件で実施した。

- メッキ液・・・スルファミン酸ニッケルメッキ液
スルファミン酸ニッケル 450 g/L

硼酸 35g/L

ピット防止剤 2g/L

・陽極・・・S含有ニッケル (%)

Ni+Co	S	Fe	Cu	Pb	Mn	C
99.98	0.017	0.0003	0.0009	0.0013	<0.0001	<0.001

・析出速度は $1\text{A}/\text{dm}^2$ (電流密度)・・・約 $0.1\mu\text{m}/\text{min}$
⇒ $200\mu\text{m}$ (約33時間)

図7に製作したニッケル構造体を示すとともに、図8にそれらの拡大SEM写真を示す。

これらより、電鍍により微細な金型および金属部品の作製が十分に可能であることが確かめられた。

3.6. 成形技術

アルミナ超微粉の遠心(加圧) 鑄込み成形

- 原料粉末(75%mass)・・・アルミナ (Al_2O_3) 粉末
平均粒径 $0.22\mu\text{m}$
純度 99.99%

- 分散剤(0.6%mass)・・・ポリカルボン酸
アンモニウム

- 結合剤(0.1%mass)・・・アクリルポリマー
- イオン交換水(25%mass)

- ↓
- ・ボールミル・・・2時間
- ↓
- ・遠心分離機・・・1時間、遠心力2865g
- ↓
- ・乾燥 (50°C)・・・6時間
- ↓
- ・仮焼成 (500°C)・・・2時間
- ↓
- ・本焼成 (1200°C および 1400°C)・・・7時間
- ↓
- ・炉冷



図9. 成形した Al_2O_3 構造体.

4 まとめ

前年度までに得られたLIGAプロセス技術を用いて微細構造物(部品)の製作を実施した結果、LIGAプロセスのX線を使ったリソグラフィおよび電気メッキで微細なパターンを有する金型が製作可能であることが確かめられた。また、最終工程であるモール

ド技術について研究を実施し、セラミックスの微細な構造物が作製できた。これらの結果をもとに次年度では、微細構造物（部品）の製作を行う応用化研究を実施する。

参考文献

- 1) W. Menz, W. Becher, M. Harmening and A. Michel, IEEE Proc., MEMS, pp.69 (1991).
- 2) 例えば、藤田博之、マイクロマシンの世界、(1992) 工業調査会.
- 3) 平田嘉裕、素形材'97.10、8 (1997).
- 4) 立命館大学SR Press, Vol.3, No.1, p.5 (1996).
- 5) 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).
- 6) 丸山 清、めっき実務読本、(1983) 日刊工業新聞社.
- 7) 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)

光触媒機能を応用した水質浄化技術の実用化研究 (第4報)

前川 昭・坂山 邦彦^{*1}

Akira Maegawa・Kunihiko Sakayama

英 奈津子・徳本 宏司・和田 憲幸・小島 一男^{*2}

Natsuko Hanabusa・Hiroshi Tokumoto・Noriyuki Wada・Kazuo Kojima

要旨 光触媒の持つ高い酸化力と還元力を利用すれば水中の有害物質や汚染物質の分解除去が可能であり、排水処理や半導体洗浄用の超純水の製造などに光触媒を利用する可能性が期待できる。現在は、光触媒機能を持つ半導体の研究が酸化チタンを中心に行われており、実用化されたものも多いが、より以上の高機能化が求められている。そこで、本研究では水処理分野に応用すべく取り扱いやすい光触媒薄膜の高機能化を検討した。その結果、酸化チタン薄膜に金微粒子を含有することにより光触媒機能が紫外光照射および可視光照射の双方で増加することがわかった。

1 まえがき

半導体はそのバンドギャップ以上のエネルギーを持った光を照射すると、半導体内部に電子・正孔が生成する。この電子、正孔を半導体表面に取り出し、吸着物質と反応させることができれば、電子による還元反応および正孔による酸化反応が進行する。これが光触媒反応である。

この光触媒の持つ高い酸化力と還元力を利用すれば水中の有害物質や汚染物質の分解除去が可能であり排水処理に光触媒を利用する可能性が期待できる。現在、酸化チタン系光触媒を用いる、有機ハロゲン化合物、農薬、フェノール類などの有機化合物、さらには水面上の原油の分解除去などを目的して、光触媒反応の高効率化や白金などの金属添加の効果など^{1,2)}が検討されている。

昨年度までの研究で光触媒活性を増加させる方法として、チタン酸化物に触媒活性のある金微粒子を含有させた薄膜が有効であることを報告してきた。³⁾そこで、本年度は金微粒子の含有量を変化させ、その光触媒活性について紫外光照射および可視光照射の双方について検討した。

2 実験方法

2.1 試料の調製

(1) 金微粒子含有酸化チタン薄膜の作製方法

コーティング溶液の調製は図-1に示した。原料はモル比でテトライソプロピルチタン(Ti(O-iso-C₃H₇))₄:ジエタノールアミン(NH(C₂H₄OH)₂):エタノール(C₂H₅OH):水(H₂O):塩化金酸ナトリウム(NaAuCl₄・2H₂O)=1:1:40:4:0~0.40調製した。この溶液は氷水で0℃に冷却しながら攪拌した。得られた溶液をディップコーティング法を用いて、0.3 mm/secの速度で石英ガラス基板上にコーティングし、100℃で乾燥

させる操作を2回繰り返して乾燥ゲルを作製した。その後、この乾燥ゲルを30分間で室温から500℃まで昇温し、500℃で60分間保持して焼結した。以上の操作を4回繰り返して、計8回コーティングして薄膜を作製した。

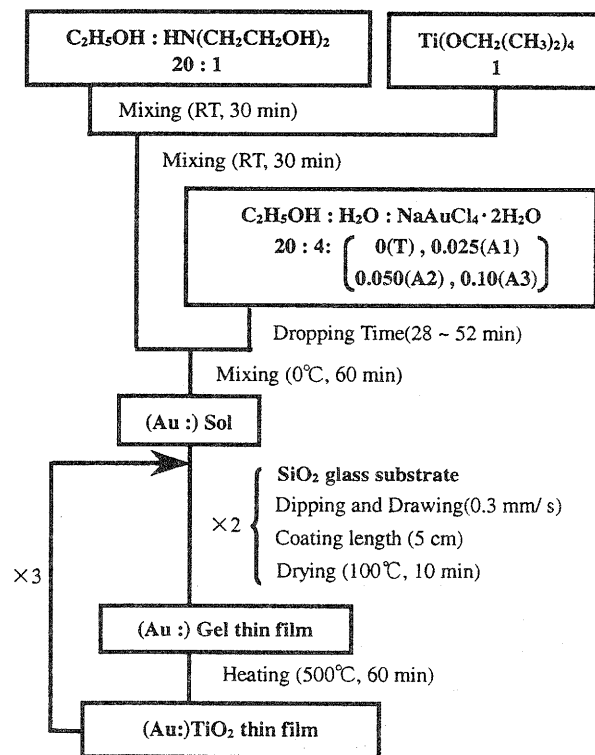


図-1. コーティングの概要

2.2 光吸収スペクトルの測定

試料の光吸収スペクトルは自記分光光度計(島津製作所製、UV-365)を用いて、190 nm~800 nmまでの範囲で測定した。

2.3 X線回折パターンの測定

試料のX線回折パターンはX線回折装置(リガク

*1 技術第二科無機材料係

*2 立命館大学理工学部化学科

製、RU-200B)を用いて、 $2\theta=20^{\circ} \sim 80^{\circ}$ の範囲で測定した。

2.4 光触媒活性の測定

作製した試料の光触媒活性は図2に示した装置を用いて水溶液の温度を 25°C に保持しながらメチレンブルー色素水溶液の分解性を測定した。紫外光照射は、ブラックライト(Spectronics製ENF-260C/J, 365 nm)を光源として用い、可視光照射は500 Wキセノンランプ(ウシオ電機製DSB-501A)に紫外光カットフィルター(MELLES GRIOT製03FCG061)と赤外光カットフィルター(HOYA製COLORED OPTICAL GLASS, HA5)で紫外光および赤外光を除去してほぼ430~900 nmの光を光源として用いた。

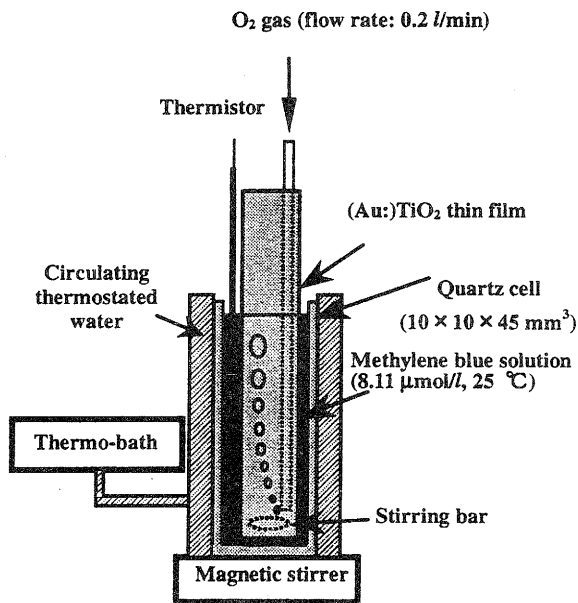


図-2. 光触媒活性測定装置
(図の正面からXeランプを照射)

3 結果および考察

3.1 作製したコーティング膜の特性評価

コーティング溶液に、従来の方法で、金イオンを加えるとコーティング溶液の攪拌中に、金イオンが還元され金微粒子が析出し、粒子が大きくなり溶液が紫色に着色したり、金色の粉末が析出したりした。このため、金イオンの還元を防止するために、コーティング溶液の温度を氷水で 0°C に冷却して攪拌すると、かなり長時間にわたり金微粒子の析出が抑えられ溶液が紫色に着色せず黄色のままであった。このため、今回の金含有コーティング溶液は、氷水で 0°C に冷却しながら攪拌し、コーティングした。

また、コーティング膜の焼結に際して、目的であるアナターゼ型酸化チタン結晶は、常圧で約 600°C 付近まで加熱されるとルチル型酸化チタン結晶に転移する、また低温で焼結するとコーティング膜中の有機物が残留してしまい酸化チタン薄膜が得られない。よってコーティング膜を 500°C で焼結することとした。さらに、 500°C で焼結する際に、膜を

室温から昇温せず直接 500°C で60分間焼結する場合と30分間で室温から 500°C まで昇温後 500°C で60分間焼結する場合を比較すると後者の方が結晶化が高いことが分かったので後者の焼結方法を採用した。

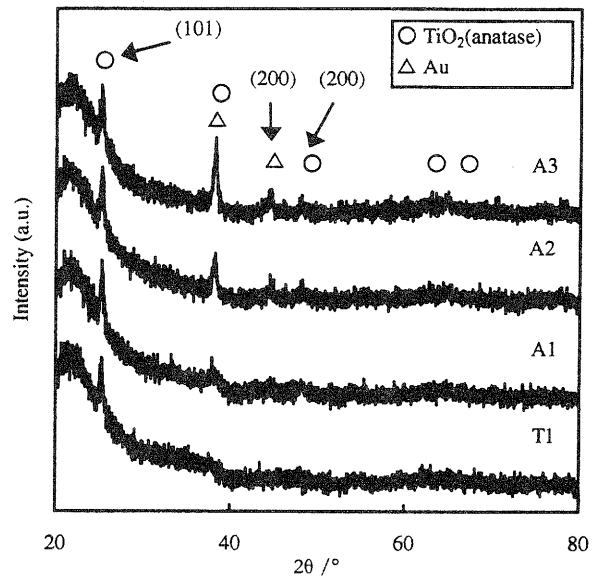


図-3. 薄膜のX線回折パターン

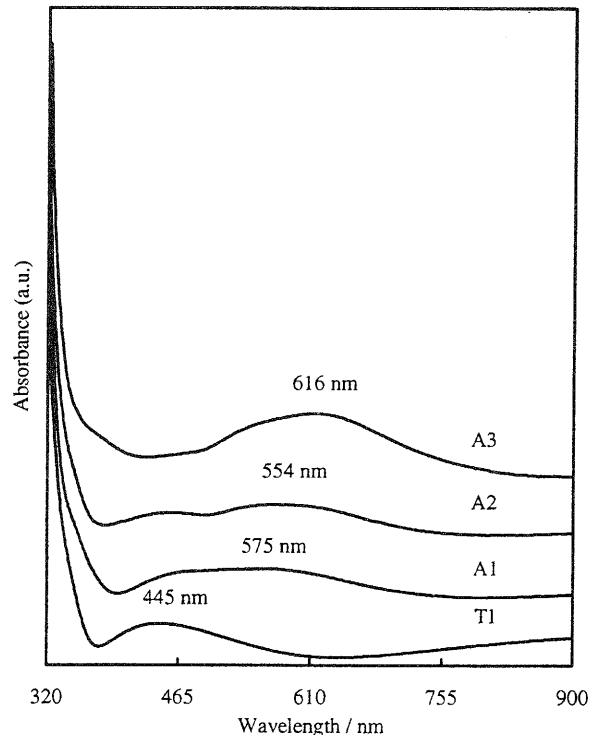


図-4. 薄膜の光吸収スペクトル

この方法で、作製した試料のうち酸化チタン:金比、1:0.10までは透明な深青色であったが、1:0.20以上になると不透明な紫色になって均質な膜はできなかつた。このため、今回検討した作成方法では、

透明な金微粒子含有酸化チタン膜の組成は酸化チタン:金比が1:0.10程度が限界であると考えられる。

次に得られた透明の薄膜試料(酸化チタン:金比0,0.025,0.05,0.10=T1,A1,A2,A3)のX線回折パターン(図-3)には、 $2\theta=25^\circ$ 、 48° 付近にアナターゼの特徴的なピークが認められた。また、 $2\theta=38^\circ$ 、 44° 付近に金の特徴的なピークが認められた。金の含有量の増加により金のピークの強度が強くなっている。

また、得られた透明の薄膜の吸収スペクトル(図-4)には、500から600 nm付近に金微粒子に基づくプラズモン吸収が認められた。このプラズモン吸収のピークは、金含有量が多くなるにつれ長波長側へシフトした。

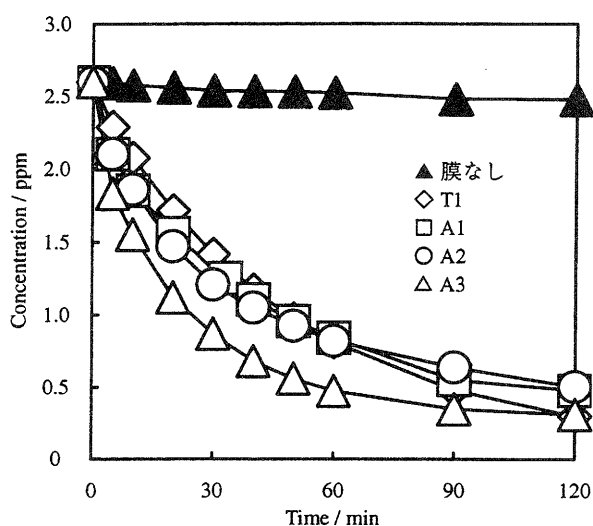


図-5. 紫外光照射によるメチレンブルーの分解

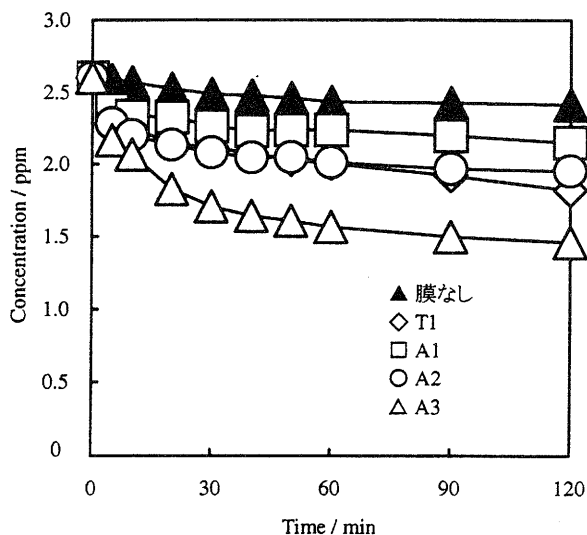


図-6. 金含有酸化チタン薄膜等によるメチレンブルーの分解

光触媒活性試験は、図-2の装置により有機物とし

てメチレンブルーを用いて評価した。メチレンブルーを初期濃度 $8.10 \mu\text{mol/l}$ になるように調整し、吸光度の変化から分解率を計算した。紫外光照射によりメチレンブルーの分解率を測定した結果を図-5に示した。この図からメチレンブルーの紫外線照射による光触媒による分解率は、金微粒子を含まない酸化チタン膜と金微粒子含有酸化チタン膜を比較すると金の含有比0.025と0.05が金を含まない酸化チタン膜よりそれぞれ低いほぼ同じ程度であるのに対して金の含有比0.10の場合金微粒子を含まない酸化チタン膜よりも高い分解率を示した。

また、可視光照射の場合も図-6に示したように同様な結果であった。

これらの結果から金微粒子の含有比が0.10以上でないと光触媒機能が向上しないと考えられた。

4 まとめ

金微粒子などを酸化チタンに分散する場合、その含有比が0.10以上で光触媒活性が向上することが分かり、光触媒薄膜の高機能化の可能性を示した。

5 参考文献

- 1) W. Choi, A. Termin, M. R. Hoffmann, J. Phys. Chem., 98, 136-169(1994)
- 2) M. Gao, W. Lee, R. Terhan, R. Kershaw, K. Dwight, A. Wold, Mat. Res. Bull., 26, 1247-1254(1991)
- 3) 前川昭他, 滋賀県工業技術総合センター研究報告, 13, 92-95 (1998)

薄膜による新素材開発に関する研究（その3）

— 薄膜技術を用いたものづくりモデル研究開発 —

坂山 邦彦* 佐々木 宗生*

Kunihiko Sakayama Muneo Sasaki

要 旨

平成10年度に実施された「ものづくり試作開発支援センター整備事業」で整備された高周波プラズマ支援マグネトロンスパッタを使って窒化ホウ素と窒化炭素の成膜を試みた。窒化ホウ素については、結晶相の成膜が認められたが、立方晶、六法晶およびウルツ鉱型に当てはまるものではなく、イオン密度を上げる工夫が必要であると考えられる。窒化炭素については、生成された膜の窒素含有量に着目し、評価を行った結果、約27の窒素含有量が認められた。

1 まえがき

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

そこで、本研究は、硬質膜として知られているボロン系、カーボン系の化合物について特に窒化ホウ素、窒化炭素の調査をし、平成10年度に実施された「ものづくり試作開発支援センター整備事業」で整備された成膜装置を利用して、試作研究をおこない成膜の条件をさぐることを目的とした。

窒化ホウ素はダイヤモンドに次ぐ硬度を有しており、ダイヤモンドよりも熱的に安定であるため、切削工具材料として利用されている。多くの研究者によって薄膜化が行われているが、実用化には至っていない。また、窒化炭素薄膜は理論的にダイヤモンドより、硬いと言われており、新しい材料として世界で注目されているが、成膜に成功し実用化されたという報告はない。

2 実験方法

成膜装置として高周波プラズマ支援マグネトロンスパッタ（日本真空技術(株)製）を利用した（図1）。この装置の特徴は、図2に示すようにコイルを利用し、プラズマを高指向性を持たせ、プラズマを制御することによって、基板をプラズマにさらすことなく、安定した膜を生成することが可能となることである。今回の成膜では、窒化ホウ素および窒化炭素ともに基板とターゲット間の距離は常に20cmとし、到達真空度が、 $10^{-5} \sim 10^{-7}$ Paオーダーに達した後、アルゴンガスと窒素ガスをチャンバ内へ導入し、成膜時の動作ガス圧を制御せずに、Ar/N₂のガス流量比を変化させて成

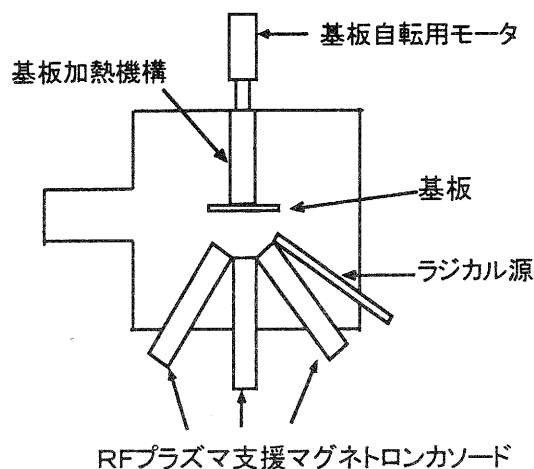


図1 RFプラズマ支援マグネトロンスパッタ装置概略図

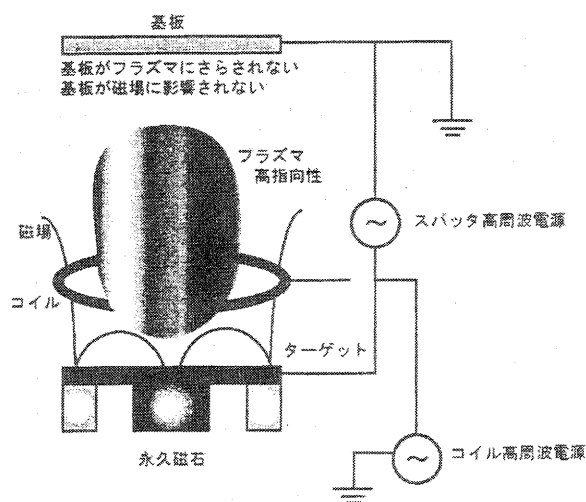


図2 装置原理概略図

* 技術第二科 無機材料係

膜実験を行った。

窒化ホウ素については、高周波出力を200W、成膜時間を1時間とし市販のBNターゲット（高純度化学研究所製）を利用した。基板には、シリコンウェハー（100）を用い、導入ガスAr/N₂の流量比、コイルおよびラジカル源の出力による違いについて検討した。

窒化炭素については、高周波出力を200W、コイルを150W固定、成膜時間を3時間とし窒化ホウ素同様に市販のカーボンターゲット（高純度化学研究所製）を利用した。基板にはシリコンウェハー（100）を用い、導入ガスAr/N₂の流量比、ラジカル源点灯の有無による違いを検討した。

表1 成膜条件

	BN	CNx
高周波出力 (W)	200	200
コイル出力 (W)	0,50 or 100	150
ラジカル源出力 (W)	0,50 or 100	50
ターゲット	BN	C
基板	Si(100)	Si(100)
基板サイズ (mmφ)	50.8	50.8
N ₂ /Ar ガス流量比	9/1,7/3,5/5,3/7	9/1,5/5,2/8
成膜時間 (時間)	1	3
基板温度	room	room

生成した膜の評価には、窒化ホウ素については薄膜X線回折装置（理学電機(株)製RINT2500VHF）を用い、窒化炭素はX線光電子分光分析装置（(株)アルバックファイ製ESCA5400）で行った。

3 結果

窒化ホウ素について、導入ガスAr/N₂流量比による成膜状態の違いは図3に示す通りで、どのガス圧による実験でも窒化ホウ素の結晶ができていたことは確認できた。Ar/N₂=9/1の場合、2θ=55°にピークがみられるが、窒素分圧を上げると若干ピークが低角度側にシフトしている。ピーク強度を比較するとAr/N₂=5/5の時が最も強度が強く、ピークも多くみられる。よって、コイルおよびラジカル源の出力による違いでは、Ar/N₂=5/5の分圧で検討を行うこととした。しかしながら、窒化ホウ素には一般的に、sp³結合をもつ立方晶とウルツ鉱型とsp²結合をもつ六方晶の3つの相が存在するがこの結果からはどの結晶相にも当てはまるものではなかった。コイル出力の違いについては、強度的には大きな違いはみられず、ピーク位置が僅かに低角度側にシフトしただけであった（図4）。また、ラジカル源の違いについては、出

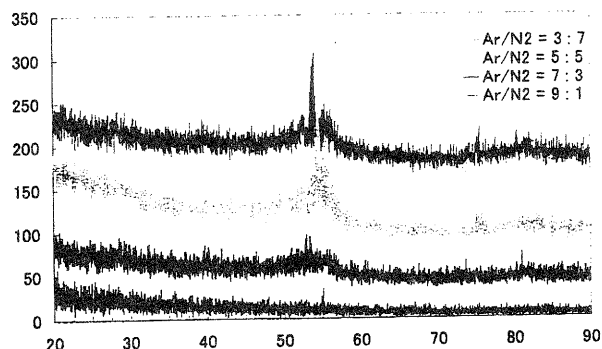


図3 Ar/N₂流量比の違いによるX線回折図

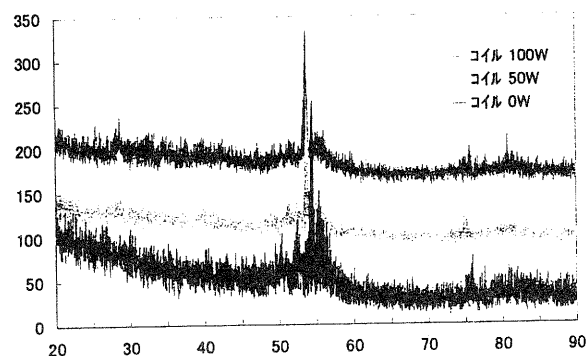


図4 コイル出力の違いによるX線回折図

力を上げると逆にピーク強度が小さくなった。さらに、コイル出力を50Wとし、ラジカル源の出力を変えて実験を行ったが、同様にラジカル源出力を100Wにするとピーク強度は小さくなった。これらすべての実験において、窒化ホウ素の結晶ピークは確認されたが、立方晶、ウルツ鉱型、六方晶に当てはまるものはみられなかった。膜の配向性等の問題から薄膜X線回折装置のみで結晶相を判断することは困難であるので、IRで確認する予定である。窒化ホウ素の膜をスパッタで成膜する際には、逆スパッタによる窒素の飛散が考えられるのである程度窒素分圧を上げる必要があると考えるが、文献では窒素分圧を過剰に上げることによって立方晶の窒化ホウ素の生成が阻害されるという報告がなされているものもある。立方晶の窒化ホウ素を成膜するには、多くの文献で基板バイアスをかけており、ある程度膜が成長した上でプラズマ密度を高めて大きなイオン衝撃が必要とされている。現在、実験に使っている装置については、これら文献に示されているのに十分なイオン密度を得ることができるとは考えられず、イオン密度を高める工夫が必要であると考えられる。

窒化炭素については、図. 5 に X 線光電子分光による作製窒化炭素薄膜の導入窒素流量比に対する膜中窒素濃度の変化を示す。

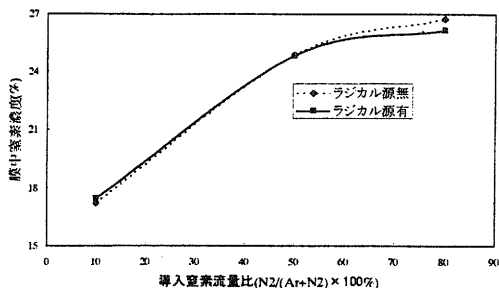


図 5 X 線光電子分光による窒化炭素薄膜中の窒素濃度

導入ガスの Ar/N₂ 流量比により薄膜中の窒素濃度が大きいほど膜中の窒素濃度が大きくなる傾向がある。膜中の窒素濃度は最大約 27% であった。またラジカル源の点灯の有無による変化では、有為な差は見られなかった。ラジカル化させる方が一般的には反応性が上がることが考えられるため、有為な差が見られなかった原因としてラジカル源点灯による成膜雰囲気への窒素原子・分子の供給量が減少、もしくはラジカル原子のエネルギーが大きすぎるため窒素原子が効率良く膜中に取り込まれないことが考えられる。本研究ではラジカル源の高周波出力を 50 W と固定した。しかし他の研究ではラジカル源の出力を増大させるほど膜中の窒素濃度が増大する傾向が見られることから、今後ラジカル源の出力を変化させて、その影響について詳細に検討していく必要がある。

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

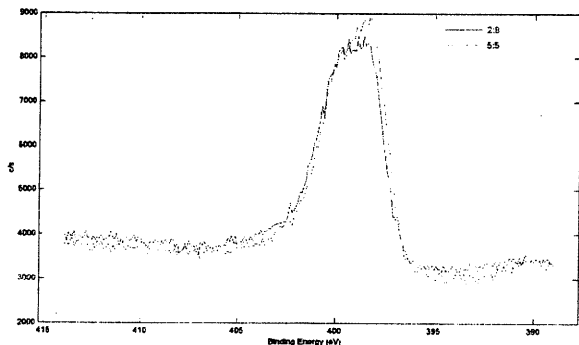


図 6 窒素 1s X 線光電子スペクトル

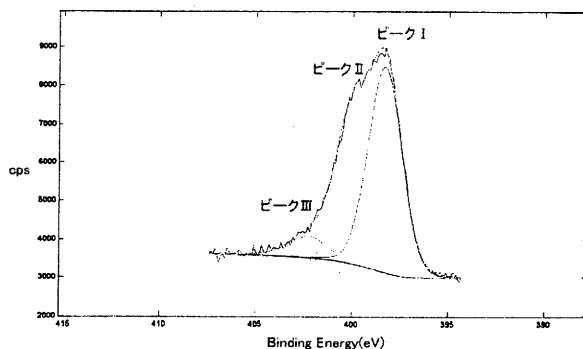


図 7 窒素 1s 光電子スペクトルの波形分離

図 6、図 7 より窒素流量比が増加するに従い、398 eV 付近のピークが増加することが分かる。波形分離したピークをそれぞれピーク I (398eV)、ピーク II (400eV)、ピーク III (402eV) とした時の、ピーク I の割合を図 8 に示す。ピーク I は N-が変化していることがわかる。図より導入時窒素分圧 sp³C 結合のピークであり図 8 より窒素流量比が増加するほど N-sp³C 結合の割合が増加することが分かる。

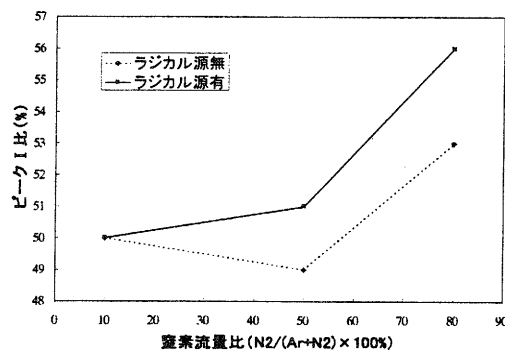


図 8 窒素流量比に対する N1s 光電スペクトルピーク I 面積の変化

4 まとめ

平成 10 年度に実施された「ものづくり試作開発支援センター整備事業」で整備された高周波プラズマ支援マグネトロンスパッタを使用して、窒化ホウ素と窒化炭素の成膜を試みた。窒化ホウ素については、結晶膜の確認はできたが、いずれも立方晶、六法晶およびウルツ鉱型の結晶相には成っておらず十分な結果は得られなかった。今回の結果では、高周波出力を 200 W で成膜を行った場合、Ar/N₂=5/5 のときが、最もピーク強度が大きく、ラジカル源は逆に利用しない方が良い結果となった。コイルに関しては、強度的には大きな違いはなかったが、本装置の特徴を考えた場合に、利用する方が良いと考えられるので、さらに

出力を上げた場合を検討する。窒化炭素についても、現時点では膜中に窒素が約27%取り込まれ、窒素流量が増加するに従い、N-sp³C結合が増加することが確認されているが、十分な結果とはいえ、さらに窒素含有率を上げる検討を行う必要がある。

謝 辞

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

文 献

- (1) B.Rother and C.Weissmantel,phys.stat.sol(a),87(1985), K119~K121
- (2) K.Bewilogua,J.Buth,H.Hubsch and M.Grischke,Diamond and Related Materials,2 (1993) p1206~121030
- (3) 津田 統,一木 隆範,吉田 豊信,まてりあ 第33巻 第9号(1994),1168~1177
- (4) A.Schutze,K.Bewilogua,H.Luthje,S.Kouptsidis and M.Gaertner,Surface and Coatings Technology 97(1997),33~38
- (5) 高井 治,まてりあ 第36巻 第8号(1997),786~790
- (6) M.Wakatsuchi,Y.Takaba,Y.Ueda and M.Nishikawa,電気学会プラズマ研究会資料(1997),p121~125
- (7) Y.Aoi,K.Ono and E.Kamijo,JOURNAL OF APPLIED PHYSICS,VOLUME 86,NUMBER 4(1999),p23181~2322

生物系廃棄物を原料とするバイオ燃料の開発に関する予備的研究

松 本 正、* 白 井 伸 明 *
Tadashi Matsumoto, Nobuaki Shirai

要旨：食用油のメチルエステル化によるバイオディーゼル燃料への転換は、水酸化カリウムを触媒とする化学法で行われているが、収率を向上させるために過剰に添加されるメタノールや水酸化カリウムを含む高濃度アルカリ廃水の処理が問題となっている。そこで、環境負荷の極力少ないメチルエステルの製造方法として、酵素（リパーゼ）を用いた生化学的な手法の可能性について予備的な検討を行った。その結果、酵素として Novozym 435 を用いればバッチ法において理論収量の95%以上の収率で食用油をメチルエステル化できることが判明した。また、Novozym 435 充填カラムによる連続生産システム構築や安価なリパーゼを利用した反応についても検討を加えた。本予備研究により酵素法によるバイオディーゼル燃料生産の可能性が確認できたので、平成12年度以降本格的な研究を推進していく。

1. 結 言

近年、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がクローズアップされており、環境にやさしく、資源のリサイクルを考慮した燃料の開発が急務となっている。このため、環境に配慮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^{1~3)}。滋賀県においても、愛東町や環境生協がすでに取り組みしており、県としての取り組みが検討されている。廃食用油はそのままでもディーゼル燃料となり得るが、動粘度が高いために既存のディーゼルエンジンのままでは使用することが困難であり、エステル交換反応により脂肪酸のモノメチルエステルとして動粘度を低下させようとして用いられる^{1~3)}。廃食用油をバイオディーゼル燃料（BDF）へと転換する技術、すなわち中性脂肪をメタノールと反応させ、脂肪酸のメチルエステルとグリセリンに転換する技術についてはかなり実用化が進んでおり、ほとんどが食用油とメタノールの反応に水酸化カリウム（KOH）を用いるアルカリ触媒法を採用している^{1~3)}。しかし、本方法では、食用油に過剰のメタノールを添加し、触媒として KOH を添加して60℃程度で反応させるため、過剰のメタノールが蒸発し大気汚染の原因になることや、触媒の KOH が水質汚染の原因になること、転換に熱エネルギーが多量に必要なこと等が懸念されている。

そこで、真に環境に配慮した BDF の製造方法として、酵素（リパーゼ）を用いて生物化学的に常温で反応を行う技術の確立を目標として研究を実施することとし、本年度は予備的な検討を実施したので報告する。

* 技術第2科 有機材料係（現機能材料担当）

2. 実験材料および実験方法

2.1 実験材料

酵素は、ノボノルディスクバイオインダストリー（株）から恵与された *Candida antarctica* 起源の固定化リパーゼ製剤 Novozym 435⁴⁾ および洛東化成工業（株）製の *Pseudomonas fluorescens* 起源の固定化リパーゼ製剤（ナカライテスク（株）より購入）を用いた。食用油は日清製油（株）製の食用なたね油を、メタノールは片山化学工業（株）製の試薬特級品を、オレイン酸メチルエステル標準品は和光純薬工業（株）製のガスクロマトグラフ用をそれぞれ使用した。

2.2 脂肪酸メチルエステルの定量分析

生成した脂肪酸メチルエステルは、反応混合物 100 mg を 3 ml の *n*-ヘキサンに溶解したものを分析試料とし、（株）島津製作所製ガスクロマトグラフ GC-9AM により定量分析を実施した。カラムは CG-235 を充填した 2 m ガラスカラムを、キャリアーガスには窒素ガスを、検出器は水素炎イオン化検出装置（FID）を用いた。カラム温度は 230℃、インジェクターおよび検出器温度は 270℃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 μl 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、標準との面積比で定量した。なお、すべてのメチルエステルのピーク面積と濃度の関係はオレイン酸メチルと同一と仮定して定量した。

生成した脂肪酸メチルエステルをガスクロマトグラフで定量する手法は、正確ではあるが前処理や測定に時間を要するため、実際のプラント等では少々不正確であっても、短時間で平易に分析できる手法が求められる。そこで、本研究においてはガスクロマトグラフ法に代わる

簡易的な定量手法として、アッペ屈折計による屈折率法の検討を行った。アッペ屈折計はアタゴ(株)製3T型を使用した。

2.3 バッチ法によるメチルエステル化反応実験

食用油を100%トリグリセリドとすれば、その1 moleをメチルエステル化するのにメタノールは3 mole要することとなるが、食用油に添加するメタノールのモル比が食用油に対して1.5以上になるとリパーゼは不可逆的に失活するという島田らの報告⁵⁾から、Fig.1に示すスキームのとおり食用油1 moleに対してメタノールを1 mole ずつ3段階に分けて反応させた。反応は、いわし

や生物科学(株)製の振トウ培養装置を用いて、30℃でレシプロ125rpmの条件で行った。3段階目の反応が終了後、固定化酵素以外の反応混合物を取り出し、新たに食用油とメタノールを添加して、次のエステル化反応を実施した。エステル化反応は、同一の酵素を使用して繰り返し10回行った。食用油はトリオレイン(オレイン酸3分子がグリセリンとエステル化したトリアシルグリセロール)、と見なして、添加するメタノール量を計算した。なお、メチルエステルの収量が、その段階における理論収量の90%に満たない場合は、酵素のメタノール失活を回避するため次の段階へ進まずにその時点で実験を終了した。

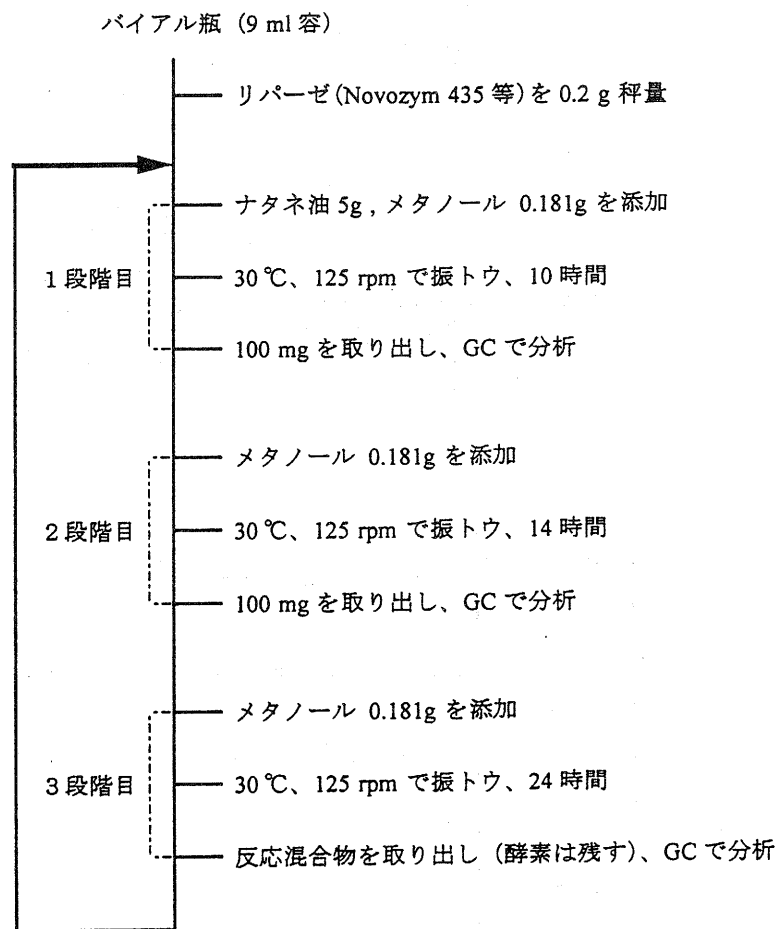


Fig.1. バッチ法による植物油のメチルエステル化反応実験スキーム

2.4 連続法によるメチルエステル化反応実験

Fig.2に示すように内径15mmΦ、長さ150mmのガラスオープンカラムにリパーゼ(Novozym 435)を4g充填した反応器(バイオリアクター)を作成し、Fig.3に示すスキームのとおり食用油1 moleに対してメタノ

ールを1 mole ずつ3段階に分けて反応させた。バッチ法と同様に、メチルエステルの収量がその段階における理論収量の90%に満たない場合は、次の段階へ進まずにその時点で実験を終了した。カラムの通過時間は、アトー(株)製のペリスタポンプを用いて制御した。

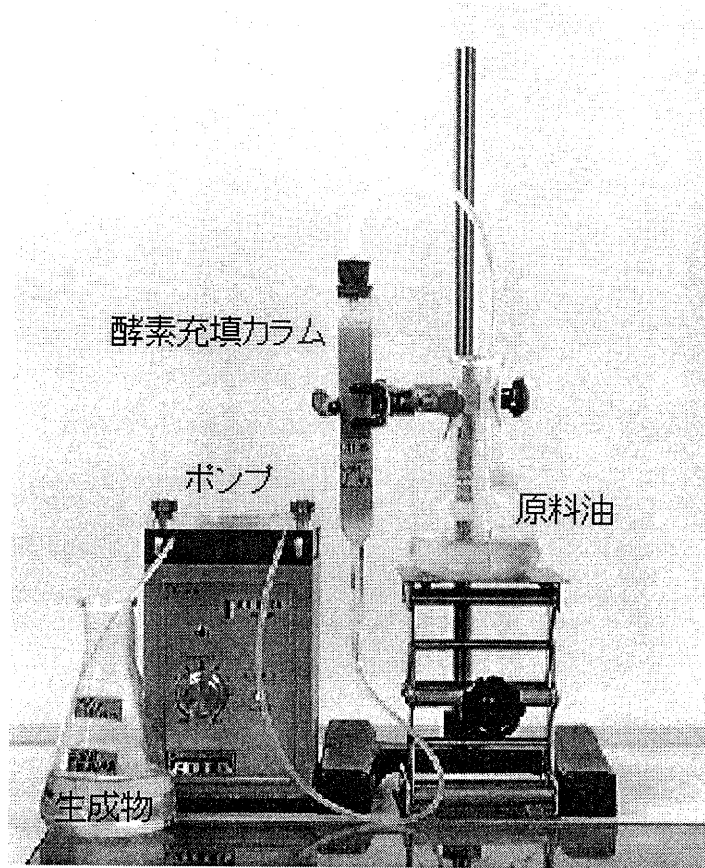


Fig.2. 連続法による植物油のメチルエステル化反応実験装置

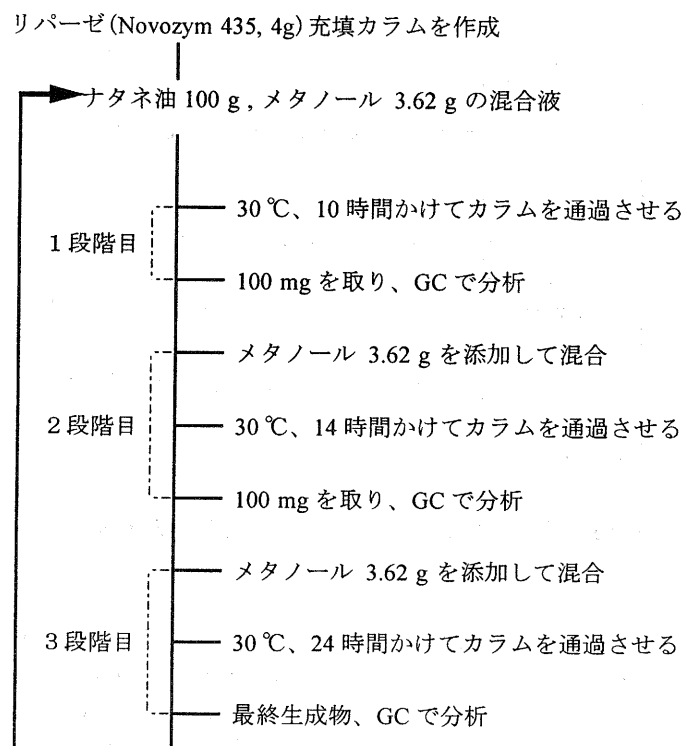


Fig.3. 連続法による植物油のメチルエステル化反応実験スキーム

3. 結果と考察

3.1 バッチ法でのNovozym 435 触媒によるメチルエステル化反応の収量

リパーゼとしてNovozym 435を使用し、バッチ法によりナタネ油のメチルエステル化を実施した際の収量をTable 2に示す。メチルエステル化は実験法でも述べたとおり、3段階に分けて実施し、繰り返し10回行った。また、試料は3個並行して実験に供した。その結果、反応混合物100 mg当たりの平均収量は、1段階目で32.0 mg (1段階目終了時の理論収量の99.1%)、2段階目で

62.1 mg (2段階目終了時の理論収量の99.5%)、3段階目で86.4 mg (3段階目終了時の理論収量の99.4%)と高収率で変換できることがわかった。また、10回の繰り返しによっても酵素の変換性能の低下はなく、最低10回は繰り返し使えることがわかった。実際のプラントにおいて採算のとれる手法として採用されるためには、100回以上の繰り返し使用に耐えることが必要であり、今後、長期間にわたる繰り返し実験を行い、酵素の寿命を確認する必要がある。

Table 2 リパーゼ(Novozym 435) 触媒によるナタネ油のメチルエステル化反応の収量 (バッチ法)
脂肪酸メチルエステル生成量
(mg / 100 mg 反応混合物)

繰り返し回数	1段階目			2段階目			3段階目		
	No.1	No.2	No.3	No.1	No.2	No.3	No.1	No.2	No.3
1	31.2	30.7	31.8	62.7	61.3	61.4	82.5	83.9	88.6
2	32.1	31.6	30.4	62.2	62.4	60.9	86.1	85.5	85.8
3	31.7	32.7	32.1	61.8	62.1	61.4	86.3	86.9	87.1
4	33.9	33.2	32.3	64.0	63.2	62.5	87.5	88.1	87.2
5	31.9	30.8	33.4	61.2	60.8	60.2	85.2	85.4	84.7
6	31.1	33.1	32.5	63.1	63.7	63.3	88.2	86.5	87.5
7	32.8	33.3	31.9	63.3	62.1	62.9	87.3	87.6	86.9
8	29.7	31.5	30.2	60.2	61.3	59.8	84.4	85.9	87.3
9	32.9	33.4	32.5	63.9	63.2	62.2	87.8	87.4	88.1
10	31.5	30.7	31.7	62.5	61.6	61.3	86.9	85.6	85.2
平均値	32.0			62.1			86.4		
理論値	32.3			62.5			90.6		
収率	99.1 %			99.5 %			95.4 %		

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

リパーゼとしてNovozym 435を使用して反応器を作成し、連続法によりナタネ油のメチルエステル化を実施

した際の収量は、1段階目で反応混合物100 mg当たりで平均16.6 mgと理論収量の51.4%しか生成しなかった。繰り返し回数実験を実施したが、多くても17.3 mgと収量が予想以上に低かった。反応時間が不足していること

も考え、1段階目の反応を終了した混合物をそのまま、再度反応器を通過させたが、反応混合物 100 mg 当たり、16.8 mg とほとんど変化しなかった。未反応メタノールが存在するため、このまま2段階目にはいると貴重な酵素を失活させてしまう恐れがあり、1段階目のみで実験を終了して原因を究明中である。カラムから取り出した酵素を用いて、バッチ法でメチルエステル化実験を行えば理論収量の 90 % 以上の収量があることから、酵素の半分以上が失活しているとは考えにくい。これはあくまで推測であるが、連続法で反応収率が増加しなかった原因は、反応生成物の1つであるグリセリンが反応器の中に溜まり、酵素の活性を阻害する現象、いわゆる生成物阻害が生じたのではないかと考えている。他に、反応器カラムへの固定化酵素の充填が不良で、植物油/メタノール混合物が、同一箇所のみを流れるため、接触面積が極端に低下したことも考えられる。

まずは1段階目の収量を増加させることが必要であるので、今後は理論収量の 95 % 以上を目指し、検討を加えていく。

3.3 一般的なリパーゼの利用

今回はノボノルディスクバイオインダストリー(株)よりサンプルの恵与を受けたリパーゼ Novozym 435 を使用して実験を実施した。Novozym 435 はエステル化反応に最適ナリパーゼとして開発されたものであり、今回の実験でも植物油とメタノールの混合物に本酵素を添加して反応させるだけで、高効率で脂肪酸のメチルエ

テルが生成し取り扱いの容易さの観点、環境への負荷の観点、性能の観点から考えて最適な酵素であるが、価格の点で(1kgあたりおおよそ20万円程度と推定される)で購入しにくい面がある。そこで、ここでは他の安価な酵素で代用できないかを検討することとした。酵素は同じ種類(名前)のものであっても、起源によって性質が大きく異なる。Novozym 435 は世界的な酵素メーカーがエステル交換反応を目的に開発したもの⁴⁾であり、同じ性能のものが容易に見つかるとは思えないが、一般に市販されている固定化リパーゼを用い、反応条件等を変化させることによって、エステル化反応をある程度向上できないか検討した。そして、本検討においては滋賀県内に工場を持つ洛東化成工業(株)製の *Pseudomonas fluorescens* 起源の固定化リパーゼを用いた。

まず、Fig.1 のスキームに従いバッチ法により第1段階目の反応を実施したところ、脂肪酸メチルエステルは反応混合物 100 mg あたり 5 mg 程度しか生成しなかった。すなわち、Novozym 435 と同じ反応条件ではほとんど反応しないことがわかった。そこで、反応への水の関与を考え Fig.1 のスキームに示す反応条件に水を 0 ~ 0.6 ml 添加して第1段階目の反応を実施したところ、Fig.4 に示すとおり水の添加量が 0.2 ml までは急激に収量が増加し、以後減少していくことがわかった。そして、水を 0.2 ml (4 %) 添加した場合がもっとも収量が高く、反応混合物 100 mg あたり 23 mg と、理論収量の約 70 % の収率で生成することがわかった。

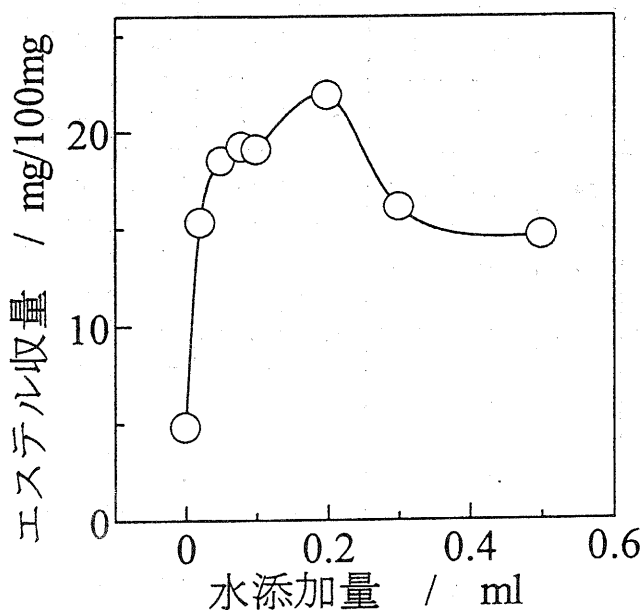


Fig. 4. *Pseudomonas fluorescens* 起源の固定化リパーゼによるナタネ油のメチルエステル化反応における脂肪酸メチルエステルの収量に及ぼす水の影響

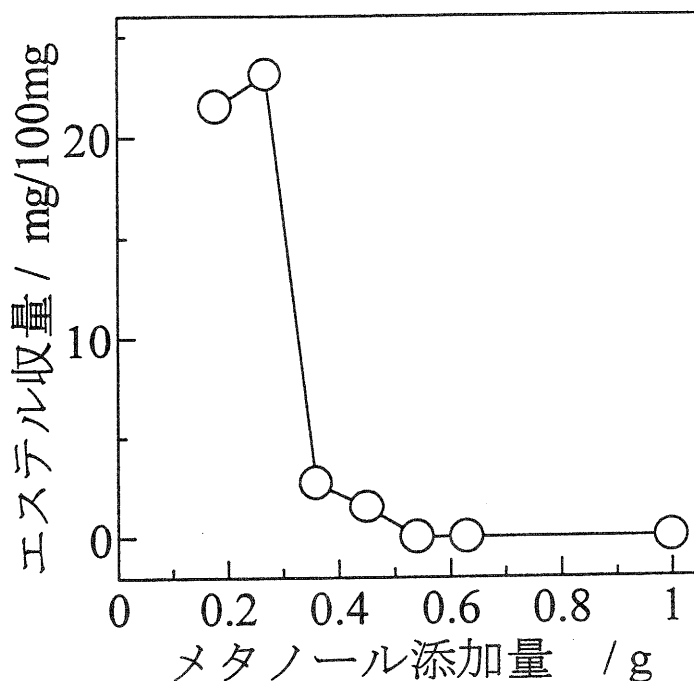


Fig. 5. *Pseudomonas fluorescens* 起源の固定化リパーゼによるナタネ油のメチルエステル化反応における脂肪酸メチルエステルの収量に及ぼすメタノールの影響

本リパーゼの場合、トリアシルグリセロールの状態
でメタノールを取り込むことが出来ず、水が関与して一旦遊離脂肪酸になり、次にメタノールと反応して脂肪酸のメチルエステルが生成するものと考えられた。

次に、水の添加によってメタノール濃度が低下するため、メタノールの濃度を増加させ収量に及ぼす影響を調べた。Fig.1のスキームに対して水を0.2 ml 添加するとともに、メタノールを0.18 ml～1 mlまで増加させて脂肪酸メチルエステルの収量を検討した結果をFig. 5に示す。その結果、メタノールの添加量を0.27 gに増加すると収量が少し増加する（反応混合物100 mgあたり24 mgまで）が、これ以上メタノール添加量を増加すると、急激に収量は低下することがわかった。これは、遊離のメタノールによりリパーゼが変性、失活したためと考えられる。メタノールの添加量を0.27 gまで増加させても収量はほとんど増加しないことから、メタノールは0.18 g（植物油の1/3モル量）で反応を実施するのが適切であると考えられた。

3.4 脂肪酸メチルエステルの簡易分析法の検討

生成した脂肪酸メチルエステルをガスクロマトグラフで定量する手法は、正確ではあるが前処理や測定に時間を要する。実際のプラント等では少々不正確になっても、短時間で平易に分析できる手法が求められる場合も多い。そこで、本研究においてはガスクロマトグラフ法に

代わる簡易的な定量手法として、アッペ屈折計による屈折率法の検討を行った。

まず、オレイン酸メチルおよびリノール酸メチルとナタネ油を任意の割合で混合し、混合割合（すなわち各脂肪酸メチルエステルの濃度）に対する屈折率の関係を検討した。その結果、ナタネ油100%のときの屈折率は1.4718であり、脂肪酸メチルエステル濃度の増加とともに直線的に屈折率が減少することがわかった。このように、脂肪酸メチルエステル濃度の増加とともに屈折率が減少するのは、他の脂肪酸メチルエステルも同様と推察され、直線の傾きすなわち濃度に対する屈折率の勾配は、純脂肪酸メチルエステルの屈折率に依存すると考えられた。ナタネ油の脂肪酸組成および各脂肪酸メチルエステルの屈折率はTable 2に示すとおりであることがわかっている^{6,7)}。このことから、屈折率により脂肪酸メチルエステルの濃度が推定できることがわかる。そこで、ナタネ油を構成する脂肪酸のメタノールによるメチルエステル化反応途中すべてにおいて、各脂肪酸メチルエステルは、各脂肪酸の構成割合に従って生成すると仮定すると、屈折率に対する脂肪酸メチルエステル濃度(%)を表す関係式は(1)式のとおり導出できる。

$$ME(\%) = (1.4718 - nd) / 0.000191 \quad (1)$$

しかし、(1)式においては反応途中に生成するジアシル

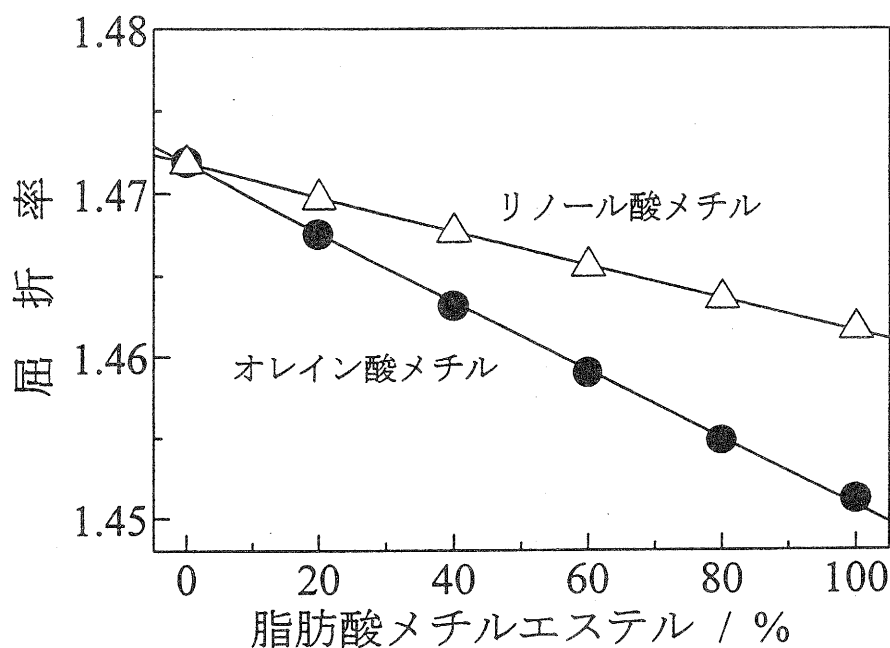


Fig. 6. ナタネ油と脂肪酸メチルエステルとの混合割合と屈折率との関係

Table 2 ナタネ油の脂肪酸組成とそのメチルエステルの屈折率

脂 肪 酸	比率 (%)	純メチルエステルの屈折率
パルミチン酸 (16:0)	5%	1.4512
ステアリン酸 (18:0)	2%	1.4516
オレイン酸 (18:1)	63%	1.4520
リノール酸 (18:2)	20%	1.4620
リノレン酸 (18:3)	9%	1.4710
エルシン酸 (22:1)	1%	1.4540

グリセロールやモノアシルグリセロール、あるいはグリセロールの屈折率については考慮されておらず、正確な定量のためには、これらの反応中間体や他の生成物をも考慮した式を提案する必要がある。屈折率の測定によっても脂肪酸メチルエステル収量の分析が出来る可能性が示唆されたが、今後は、実際の実験で生じた反応混合物の屈折率を測定するとともに、ガスクロマトグラフで脂肪酸メチルエステルの濃度を測定し、実験による関係式

を作成することが望まれる。

4. おわりに

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、県内で回収される廃食油等の植物油脂系バイオマス資源を、環境に負荷の少ない生物化学的手法によりバイオディーゼル燃料に転換する手

法を検討した結果、エステル交換反応用に開発された専用の酵素を用いれば、効率的に変換が可能であることが判明した。今回の予備実験では、連続法において収率が期待したほどあがらなかったが、今後の改良により連続法でも効率よく変換することが可能であると考えている。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を充填した反応器に通過させるだけで済み、取り扱いが極めて容易である。また、処理すべき廃棄物が生じないのも特徴である。

今後は、平成12年度以降本格的な研究段階に入り、さらなる高収率化を目指して検討を重ねるとともに、市販の安価なリパーゼでの検討を行う等、実用化に向けて研究を進めていく予定である。現在、未使用の植物油を用いて実験を行っているが、実用化の原料としては廃食油を予定しており、廃食油を試料とした実験も進めていく予定である。

謝 辞

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

参考文献

- 1) 平成8年度廃食油需要開拓緊急推進事業研究成果報告書、(財)政策科学研究所(1997).
- 2) 平成9年度廃食油需要開拓緊急推進事業研究成果報告書、(財)政策科学研究所(1998).
- 3) 平成10年度廃食油需要開拓緊急推進事業研究成果報告書、(財)政策科学研究所(1999).
- 4) Novozym 435 products Sheet ,Novo Nordisk A/S(1997).
- 5) Y. Shimada, Y. Watanabe, T. Samukawa, A. Sugihara, H. Noda, H. Fukuda, and Y. Tominaga, *J.Am.Oil Chem.Soc.*, 76,789(1999).
- 6) 科学技術庁資源調査会編、食品成分表、第一出版(1983).
- 7) 日本化学会編、化学便覧(改訂3版)基礎編Ⅱ、丸善(1984).

低温硬化セラミックスの開発

横井川正美*

Masami Yokoigawa

要 旨 従来、陶磁器は珪石、長石、粘土を基本3成分とし、1200～1300℃くらいで焼成するのが普通である。本研究では、骨材、樹脂、粘土を3成分にすることにより、可塑成形が可能であり、かつ150℃という熱処理で製品ができるという素材が開発できた。そこで、組成や処理温度による特性の違いについて報告する。

1 はじめに

近年、バブル経済崩壊後の不景気で陶磁器関連業界もその出荷量は低迷しており、新たな需要を喚起するような新製品に対するニーズは潜在的な購買欲はあるだけに強い。また、生産コストの低減や作業の効率化なども競争力のある製品を作るためのキーワードである。

一方、資源のリサイクル、リユース、さらにはCO₂の排出量の削減といった環境問題も21世紀の重要なテーマである。

本研究では、これらのことを考慮し、陶磁器企業が従来の成形設備を成形し、焼成は乾燥程度(150℃)で可能な骨材-樹脂-粘土系の素材について検討した。骨材には、陶磁器や瓦などの窯業系廃棄物、各種岩石くずなどが用いることができるため、資源の有効利用にも繋がる。

2 実験方法

2.1 使用原料

骨材には畑長石を乾式粉碎した新陶産業製無地クレー(50%径約23μm)、粘土には土岐口蛙目、樹脂は住友精化製の微粉末ポリエチレンUF-20(中位粒度20～30μm)を用いた。

骨材と粘土の化学分析値は表1に示す。

表1. 使用原料の化学分析値

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Ig.loss
無地クレー	77.8	12.7	0.16	0.03	0.41	0.01	4.69	3.54	0.61
土岐口蛙目	48.8	34.4	1.47	0.90	0.14	0.30	0.90	0.12	12.6

*信楽窯業技術試験場 研究開発係

2.2 調合割合

表2に示すように、調合範囲は粘土40～60%、ポリエチレン10～30%とした。

表2. 調合割合

	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨
無地クレー	50	40	30	40	30	20	30	20	10
土岐口蛙目	40	50	60	40	50	60	40	50	60
ポリエチレン	10	10	10	20	20	20	30	30	30

2.3 試験体作製方法

表2に示す調合物500gを自動乳鉢で10分間乾式混合した後、水を加え、適当な硬さの練り土とした。そして、100×15mmの金型に25g入れて手で圧力を加えて成形した。

2.4 加熱方法

島津製作所製熱風低温乾燥器STAC P-50Mを用いた。加熱温度は25℃刻みに100～175℃の範囲とした。なお、保持時間は1時間と4時間の2通りである。

2.5 物性試験方法

2.5.1 水壊試験と収縮率

水壊試験は試験体を水中に沈め、24時間後にその状態を目視することで評価した。また、収縮率は成形時の長さ方向の100mmを基準とし、加熱後にノギスでその寸法を測り求めた。

2.5.2 曲げ強さ

島津製作所製オートグラフAG-2000Aを用いた。測定条件は、スパン30mm、クロスヘッドスピード0.5mm/minである。

3 結果と考察

3.1 水壊試験の結果

100℃では1時間、4時間いずれも完全に崩壊していた。125℃のものも、1時間、4時間いずれも形状は維持していたが、持てる状態ではなかった。

また、150℃に加熱したものに形状も完全に維持しており、十分な強度を有していた。175℃でも問題はないが、200℃付近からは焦げて黒くなる。加熱し過ぎて焦がした場合は、非常に強い悪臭が発生するので温度制御には注意が必要である。

3.2 収縮率試験の結果

無地クレ－土岐口蛙目－ポリエチレン系の収縮率を図2に示す。なお、この系は加熱温度は低いため、収縮のほとんどが乾燥収縮であり、加熱温度による差はほぼ誤差範囲であったのでそれらの平均を収縮率とした。

傾向としては、粘土やポリエチレンの比率が高くなるにつれて大きくなっていることがわかる。

一般の陶磁器では、乾燥収縮と焼成収縮があり、両方で10～15%となる。収縮率が大きいと、乾燥時や焼成時に切れや割れなどが発生しやすくなる。このことから、低収縮性は歩留まり向上にも貢献できそうである。

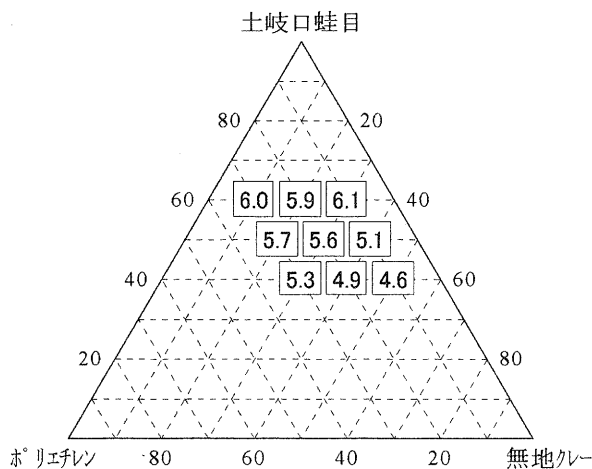


図2. 無地クレ－土岐口蛙目－ポリエチレン系の吸水率

3.3 曲げ強さ試験の結果

調査①～⑨の各加熱条件での曲げ強さを図3、図4に示す。なお、100℃と125℃の加熱試料は水壊試験で問題があったので図は割愛するが、100℃で2-5MPa、125℃で6-13MPa程度である。

水壊試験のパスした150℃加熱試料の曲げ強さは

12MPaと信楽焼の大物坏土の15MPaに近くなる。さらに175℃4時間の調査5や6はそれに匹敵するようになる。

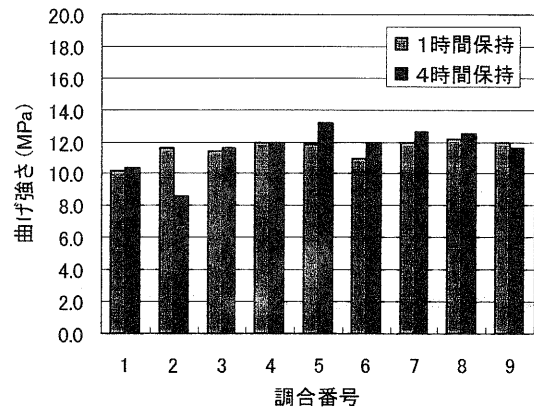


図3. 150℃加熱試料の曲げ強さ

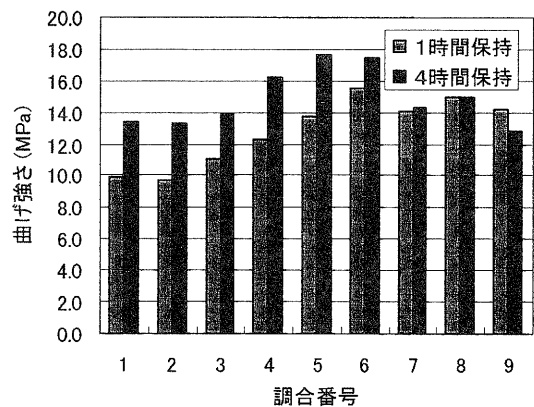


図4. 175℃加熱試料の曲げ強さ

4 まとめ

樹脂を配合の低温硬化セラミックスについて検討した結果、下記の知見が得られた。

- ・従来の陶磁器と同様の成形方法が可能である。
- ・焼成にかかる時間とエネルギーが大幅に低減できる。
- ・表面硬度は劣るが、弾性があるため、割れにくい。
- ・樹脂のように高価な金型や射出成形機は不要であるため、多品種少量に対応しやすい。
- ・陶磁器独特で、樹脂ではできない加飾が可能である。

このように、陶磁器と樹脂の良さを併せ持つ素材であり、樹脂についても生分解性プラスチックや廃ペットボトルなどへの展開が計れ、用途もガーデニング、置物、各種試作用途など幅広い分野に応用できそうである。

工業技術総合センター研究報告

第 14 号

平成12年11月 印刷発行

発 行 滋賀県工業技術総合センター
滋賀県栗太郡栗東町上砥山232

TEL 077-558-1500

FAX 077-558-1373

印 刷 (株)日興商会