Original Paper

Special articles: Biomass

特集：バイオマス

Effect of Converge Mill Grinding on the Enzymatic Saccharification Characteristics of Woody Materials

Takuya FUKUMURA, Mitsumasa OSADA, Kazuhide TOTANI, and Mitsuru NIKAIDO

(Received March 8, 2010)

木質原料の酵素糖化特性に及ぼすコンバージミル粉碎の影響

福村卓也, 長田光正, 戸谷一英, 二階堂満

The effect of the grinding of raw Japanese cedar chip as a model material of woody materials by a new type ball mill, namely converge mill, was studied for the effective enzymatic saccharification. We achieved almost 100% of saccharification degree from ground cedar powder prepared by the converge mill. The grinding time of the converge mill was shorter than that of a conventional tumbling mill. We found that the crystallinity index was more important factor than the mean diameter on the saccharification degree, indicating that the breaking of the micro fibril structure of cellulose is more essential than the downsizing of the bulk particle. We also studied the effect of media ball types of the converge mill and found that chromium steel ball was more effective to obtain high saccharification degree than SUS 304 and stabilized zirconia balls. We investigated an optimum grinding condition for the converge mill and found that higher rotation speed, lower amount of reactant charge, higher amount of media ball charge, and smaller size of media ball were optimum conditions for the saccharification. It was concluded that the grinding of Japanese cedar by the converge mill was an effective pretreatment to achieve high efficient enzymatic saccharification.

Key Words

Mechanochemical grinding, Bioethanol, Converge mill

1. 緒言

近年の大気中 CO₂ 増加による地球温暖化や国際的な化石資源獲得競争の高まりに伴い、植物由来のバイオエタノールやバイオディーゼルに代表される再生可能燃料に注目が集まっている。米国やブラジルでは、トウモロコシやサトウキビなどの食用農作物を原料としたバイオエタノールの大規模生産が既に行われ、世界全体での生産量も近年急速な増加傾向にあり¹⁾、バイオエタノールは21世紀の戦略物質として重要性を増している。しかし、上述の農作物は食料利用が可能であるため、燃料利用に対する抵抗感は根強く存在する。このような背景の下、非可食性の木材や稲わら等に含まれるセルロースを環境負荷の少ないセルラーゼ酵素を用いて糖化した後、発酵・蒸留を経てバイオエタノールを生産するグリーンプロセスの構築が望まれている。

天然のバイオマス原料中では、セルロース高分子は数10本

単位からなるマイクロフィブリルを構成して物理的・化学的に安定な状態で存在している²⁾と共に、ヘミセルロースやリグニンなどの高分子と複雑に相互作用しているため、酵素糖化性が非常に悪いことがよく知られている³⁾。このため、酵素糖化工程前に粉碎機によりセルロース系バイオマス原料にエネルギーを付加し、粉体物の分子集合構造を微視的レベルで変化させて、セルラーゼ酵素のセルロースへのアクセシビリティを高める必要がある。

これまでに、セルロース系バイオエタノールの効率的な生産を目指して、転動ミル、振動ミルおよび遊星ミルなどを用いて調製した粉碎産物の酵素糖化特性について種々の検討が行われている^{4)~7)}。近年、丹野ら^{8)~10)}は媒体ボールの持つ運動エネルギーを粉体物に効果的に与えることが可能な新型の高エネルギー付加型媒体ボールミル（コンバージミルと呼称）を開発し、セラミック材料や金属材料のメカノケミカル

Department of Chemical Engineering,
Ichinoseki National College of Technology
Hagisyo-Takanashi, Ichinoseki-shi, Iwate 021-8511, Japan

一関工業高等専門学校物質化学工学科
〒021-8511 岩手県一関市萩荘字高梨

合成に有効であることを示している。

本研究では、杉チップを対象に、コンバージミルが供する媒体ボールの強力な運動エネルギーを利用して、粉体構造を分子レベルで変化させた高反応性の木質粉碎産物を調製し、粉碎産物のセルラーゼ酵素糖化特性に及ぼすコンバージミル粉碎の効果について検討した。

2. 実験

2.1 回分粉碎実験および粉体物の特性評価

Fig. 1 に、コンバージミル ((株)アーステクニカ製、内径 150 mm、内容積 1 dm³) の模式図を示す。装置主要部は、回転するステンレス製円筒容器とその内部に設置した固定の超鋼製ガイドベーン (体積約 0.2 dm³) からなる極めてシンプルな構造である。円筒容器内に粉体原料ならびに媒体ボールを所定量投入して円筒容器を高速回転させると、遠心力の作用で粉体とボールは容器内壁面上に押しつけられ、円筒容器と同伴して回転方向に移動する。粉体は固定ガイドベーンと円筒容器内壁面との間に設けられた 0.5 mm のクリアランスを通過し、粉体層を形成して容器と同伴移動する。一方、媒体ボールは上述のクリアランスよりも十分大きいサイズであるためガイドベーンで運動方向を変えられ (点 A)、ミル内空間部に放出される。そして、高い運動エネルギーを持ったボールはミル内壁面 (点 B) の固定位置で粉体層に強く衝突する。従来の高速媒体ミルである遊星ミルでは、媒体ボールの運動エネ

ルギーがボール同士の接触で散逸するのに対して、コンバージミルでは媒体ボールのエネルギーがそのまま粉体物に効果的に加えられることが特長である。また、ミル容器内壁面に形成する粉体層の効果で、媒体ボールのミル内壁への直接衝突が回避され、粉碎産物へのボールおよび容器からの金属不純物の混入が少ないことも特長として挙げられる。

Table 1 に粉碎条件を示す。ここで、表中の原料充填率は、原料杉チップの高体積がミル内容積に占める割合と定義して算出した値である。原料粉体物として、自然乾燥させた和歌山県産の杉チップ (約 0.5 mm - 5 mm、湿潤重量基準含水率 12.6 wt%, 乾燥原料基準のセルロース含有率 39.6 wt%) を用いた。コンバージミルを用いた実験では、円筒容器の軸方向が鉛直線上となるように円筒容器をモーター駆動部に設置した。コンバージミルの他に、比較のために SUS304 製円筒状ポット (内容積 0.045 dm³) を 2 台設置可能な遊星ミル (Fritsch Co., Ltd. 製 P-7) ならびにアルミナ製円筒容器 (内径 135 mm、内容積 2 dm³) を備えた転動ミル (ヤマト科学 (株) 製、ユニバーサルミル UB32) を用いた粉碎実験も行った。遊星ミルの粉碎条件はメーカー推奨の値であり、転動ミルの粉碎条件は臨界回転数を考慮して設定した。なお、すべての粉碎実験は空気雰囲気下で行われた。各粉碎実験後、乾燥状態での粉碎産物表面の状態を走査型電子顕微鏡 ((株) キーエンス製、VE-7800) を用いて観察し、D50 平均粒径をレーザー回折式粒度分布測定装置 ((株) マイクロトラック社製、HRA X-100) を用いて測定した。ここで、平均粒径の測定に際して、前処理として粉碎産物をメタノール中に分散させて 5 分間超音波照射を施しており、フロック程度の粉碎産物は解砕されていると考えられる。このため、平均粒径は粉碎後の乾燥状態での SEM 観察結果での径よりも低い値として測定され得ることに注意する。また、粉碎産物中のセルロースの結晶性の評価には、光源を管電圧 30 kV、管電流 30 mA の Cu-K α 線とする X 線回折装置 (日本電子 (株) 社製、JDX-3530) を用いた。XRD 解析で得られたチャートを基に、粉碎産物中の結晶性セルロースの存在割合を Segal ら¹¹⁾ が提案した次式で表される結晶化度を用いて定量的に評価した。

$$\text{Crystallinity Index} = \frac{(I_b - I_a) \times 100}{I_b} \quad (1)$$

ここで I_b は (002) 面でのピーク強度、 I_a はセルロースの非結

Table 1 Grinding conditions for various mills

Mill type	Mill volume [dm ³]	Type of media ball	Ball charge [vol%]	Raw cedar chip charge [vol%]	Rotation speed [rpm]
Converge mill	1	Chromium steel ball (8 ϕ)*	2.7, 4.6, <u>5.7</u> , 6.9, 8.6	<u>19</u> , 25	700, 800
		Chromium steel ball (6 ϕ)	5.7	19	700
		SUS 304 (8 ϕ)	5.7	19	800
		Stabilized zirconia ball (8 ϕ)	5.7	19	800
					550
Planetary mill	0.045	Chromium steel ball (15 ϕ)	28	42	(revolution speed)
Tumbling mill	2	Alumina ball (17 ϕ)	19	32	98

* Underlined values of converge mill were used when comparing with the other mills (see Figs. 2 and 4).

晶部分である $2\theta = 18^\circ$ におけるピーク強度を表す。

2.2 酵素糖化実験

セルラーゼ酵素として合同酒精(株)製の粉末状の GODO TCD-H3 (*Trichoderma reesei* 由来, 公称比活性 13.8 U/mg) を用いた。本セルラーゼ酵素はセロビオハイドロラーゼやエンドグルカナーゼ等からなる粗酵素である。反応器として 0.3 dm³ 三角フラスコを用い, 純水を溶媒として粉碎産物濃度 75 kg/m³, セルラーゼ濃度 5 kg/m³, 反応体積 0.02 dm³ となるよう反応溶液を調製した。そして反応溶液の入った三角フラスコを温度 313.15 K, 振とう速度 120 spm に設定した振とう恒温水槽中(アドバンテック東洋(株)製, TS-300)に設置し, 2 日間回分糖化実験を行った。反応終了後, 三角フラスコ中の反応溶液を試験管に所定量採取し, 363.15 K に設定した恒温水内に 10 分間浸すことで酵素を熱失活させた。その後アドバンテック東洋(株)製の限外濾過膜 USY-1 (分画分子量 10,000) を用いて回収溶液中からセルラーゼを除去し, 得られた濾液中のグルコース濃度をアミノカラム(昭和電工(株), NH2P-50 4E) および示差屈折率検出器((株)日立ハイテクノロジーズ, L-3350)を備えた HPLC を用いて測定した。そして, セルロースからのグルコースへの糖化の度合いを次式で定義する糖化率を用いて評価した。

$$\text{Saccharification degree} = \frac{W_G \times 100}{W_R \times (1 - 0.126) \times C_C} \quad (2)$$

ここで, W_G は生成したグルコース量 [g], W_R は原料杉チップ重量 [g] であり, C_C は乾燥杉チップ基準のセルロース含有率を表す。なお, セルロース含有率を求めるために, Wise 法¹²⁾に基づいて乾燥杉チップ中のリグニンを分解してホロセルロースを抽出し, 続いて 17.5% NaOH 水溶液を用いてホロセルロースから α -セルロースを分離・回収した。そして, セルロース含有率を乾燥杉チップに対する α -セルロースの重量百分率として算出した。セルロース含有率が各原料で若干のバラツキがあることと, ヘミセルロース由来のグルコースも生成する可能性があるため, 式(2)で定義した糖化率は 100% を超える値を取り得ることに注意する。

3. 結果と考察

3.1 コンバージミルと各種媒体ボールミルとの粉碎性能の比較

Fig. 2 に各種ボールミルを用いた場合の粉碎時間と平均粒径の関係を示す。各ミルの粉碎条件は Table 1 に示す値を用いており, コンバージミルは Table 1 中の下線を引いた値を用いた。ここで, Fig. 2 の横軸は対数目盛りであることに注意する。転動ミルを用いた場合, 杉チップ原料を 30 μm 以下に微粒子化するためには 1000 分以上の長時間粉碎が必要であり, 遊星ミルおよびコンバージミルと比較して粉碎効率の面で大いに難点があることがわかる。これに対して遊星ミルとコンバージミルでは, いずれも約 20 分間の短時間粉碎で平均粒径は 30 μm 以下となり, 微粒子化が達成されている。また両粉碎機とも, 平均粒径は粉碎時間 30 分あたりで極小値を示した後,

Fig. 2 Relationships between the grinding time and the mean diameter of ground cedar powder prepared using (○) converge, (□) planetary and (△) tumbling mills

Fig. 3 SEM images for the ground cedar powders prepared using (a) planetary mill and (b) converge mill at the grinding time of 60 min

それ以上の粉碎時間では増大する傾向が顕れた。これは, 微粒子化した粉体表面に活性点が生じて, 粒子同士の再結合が起こったためと考えられる。

Fig. 3 に, (a) 遊星ボールミルと (b) コンバージミルで得られた粉碎時間 60 分における粉碎産物の SEM 写真を示す。ここで, 測定試料は粉碎後の乾燥状態の粉碎産物であることに注意する。Fig. 3(a) より遊星ミルでは強固な繊維状の粒子凝集体が形成されたのに対し, Fig. 3(b) のコンバージミルでは球形の粒子が凝集せず分散して存在している。遊星ミルではボール同士あるいはボール-ミル内壁間の接触により, 粉体物に磨砕力が働き凝集が促進される。これに対してコンバージミルでは, 粉体物に及ぼすボールの力が主として衝突力であるため, 粉碎産物の粒子分散性が良いと考えられる。この粉碎産物の特性は粉碎産物の回収工程でのハンドリング性にも強く影響し, 原料杉チップ投入重量に対する粉碎産物回収重量の百分率で定義する粉末回収率は, 遊星ミルで約 80% であるのに対し, コンバージミルでは約 90% と高い値を示した。このことから, コンバージミルは大量処理が求められる木質粉碎物の粉碎処理に適していると考えられる。

3.2 コンバージミル粉碎で発現するメカノケミカル効果の検討

Fig. 4 に, コンバージミルを用いて調製した粉碎産物に関する粉碎時間と平均粒径, 結晶化度, 糖化率の関係を示す。Fig. 4(a) を見ると, 平均粒径 (◇) が粉碎時間 30 分で極小値となった後も, 結晶化度 (□) は粉碎時間 120 分まで減少している。

Fig. 4 Dependence of the saccharification degree on the mean diameter and the crystallinity index of ground powder prepared using converge mill (Raw cedar chip charge = 19 vol%, 8 ϕ chromium steel ball charge = 5.7 vol%, Rotation speed of converge mill = 800 rpm)

これより、媒体ボールの運動エネルギーは、平均粒径が20 μm 程度になるまでは主として巨視的な結合の切断に利用され、その後は微視的なセルロースマイクロフィブリル構造の破壊へ利用されたと考えられる。粉砕時間30分について、Fig. 4(a)より平均粒径は極小値となるが結晶化度は30%強とセルロースの結晶構造が比較的保たれており、Fig. 4(b)に示す糖化率は40%強に過ぎない。これに対して120分粉砕では、凝集効果により平均粒径は30分粉砕の値よりも大きな値となる一方で、結晶化度は10%近くまで減少しており、糖化率は80%を超えた。これらの結果より、酵素糖化性は平均粒径よりも粉砕産物内部の微視的スケールでの化学的・物理的変化との関連性が強いと考えられる。

Fig. 5に媒体ボール材質を種々変えて調製した粉砕産物に関する粉砕時間と(a)結晶化度および(b)糖化率の関係を示す。用いたボールは球径8 ϕ のクロム鋼球、SUS304球およびジルコニア球の3種類であり、それぞれの密度と硬度をTable 2^{(13) (14)}に示す。Fig. 5より、いずれのボールについても結晶化度の減少と共に糖化率は増加し、Fig. 4と同様な傾向が観察された。しかし、粉砕時間120分における3つのボールの結晶化度は同程度の値(10%程度)であるにもかかわらず糖化率は大きく異なっており、特に密度が低く運動エネルギーの低いジルコニア球では糖化率は著しく低い値(20%弱)となった。これらの結果は、メカノケミカル効果のより詳細な把握のためには、セルロースの結晶性のみを検討するだけではなく、ヘミセルロースやリグニンなどの分子構造の変化を含めた多角的な解析が必要であることを示している。以後の検討事項では、

Fig. 5 Effect of grinding time of converge mill on (a) crystallinity index and (b) saccharification degree for various balls (Raw cedar chip charge = 19 vol%, 8 ϕ ball charge = 5.7 vol%, Rotation speed = 700 rpm)

Table 2 Physical properties of media balls

	Density [kg/m^3]	Hardness [HV]
Chromium steel ball	7800	700 - 900
SUS 304 ball	7900	280
Stabilized zirconia ball	6000	1250

媒体ボールとして高エネルギー付加が可能なクロム鋼球を使用した。

3.3 糖化挙動に及ぼすコンバージミル粉砕条件の影響

Fig. 6に糖化挙動に及ぼすコンバージミル容器回転数の影響を示す。いずれの粉砕時間においても、高回転数である800 rpmの方が糖化率は高く、特に粉砕時間が短時間である30分と60分で両条件の糖化率に差異が顕れた。コンバージミルにおける媒体ボールの運動エネルギーは、その原理上容器回転数の2乗に比例すると考えられ、800 rpmにおけるボール1個のエネルギーは700 rpmの場合と比較して概ね約1.3倍 ($= (800/700)^2$) 高いことになる。また、コンバージミルのもう一つの原理上の特徴として、媒体ボールと粉体物との衝突位置が1点のみであるため、800 rpmにおける単位時間あたりの媒体ボールと粉体物層の衝突回数は700 rpmの場合の約1.14倍 ($= 800/700$) と考えられる。よって、800 rpm条件における単位時間あたりに粉体層全体に加わるエネルギーの総和は、単純計算で700 rpmの場合の約1.49倍 ($= (800/700)^3$) と算出される。以上より、コンバージミル粉砕では回転数は極めて重要な操作因子であり、短時間粉砕を実現するためには回転数を高くすることが有効であると結論づけられる。

Fig. 6 Effect of rotation speed of converge mill on saccharification degree (Raw cedar chip charge=19 vol%, 8 ϕ chromium steel ball charge = 5.7 vol%)

Fig. 7に、糖化挙動に及ぼす原料充填率の影響を示す。どの粉砕時間においても、原料充填率25 vol%と比較して19 vol%の方が高い糖化率となった。これは原料充填率が低いと、ボールの運動エネルギーが効果的に粉体物に加えられ、短時間内に巨視的な結合の切断や微視的な粉体物の分子構造の変化が起こるためと考えられる。

Fig. 8に糖化挙動に及ぼすボール充填率の影響を示す。粉砕

Fig. 7 Effect of raw cedar chip charge on saccharification degree (8 ϕ chromium steel ball charge = 5.7 vol%, Rotation speed of converge mill = 700 rpm)

Fig. 8 Effect of ball charge on saccharification degree (Raw cedar chip charge = 19 vol%, Rotation speed of converge mill = 800 rpm, 8 ϕ chromium steel ball was used)

時間30分では、ボール充填率が高くなるほど糖化率も高くなる傾向が顕れた。この理由は Fig. 9 の模式図を用いて説明できる。低ボール充填率では、ミル容器が一回転する間にボールの運動エネルギーが付加されない粉体層領域が生じ得る。これに対して、高ボール充填率では間断なくボールが粉体層に衝突し、ミル容器が一回転する間に粉体層全体が受けるエネルギーは低ボール充填率の場合よりも大きいため、短時間粉砕でも高い糖化率が得られたと考えられる。再びFig. 8を見ると、ボール充填率が2.7~5.7 vol%の条件では、粉砕時間の増加と共に糖化率が増加しているのに対して、ボール充填率が6.9 vol%および8.6 vol%の条件では、極大値を持つ放物線状の傾向が顕れた。これは、過度の粉砕を行うとセルロース高分子が切断され、切断面での酸化反応¹⁵⁾や種々の化学的変化が起こるためと考えられる。以上より、コンバージミル粉砕ではボール充填率に応じて最適粉砕時間が存在することが明らかとなった。

Fig. 10に(a)粉砕挙動および(b)糖化挙動に及ぼすボール径の影響を示す。6 ϕ および8 ϕ ボール径の両条件ともボール充填率を5.7 vol%で同一とした。Fig. 10(a)より、今回検討した粉砕時間においては、6 ϕ および8 ϕ について平均粒径は20 μ m程度と両者に著しい差異は顕れなかったのに対して、結晶化度は6 ϕ の方が低い値となった。ボール充填率が同じ、すなわち同じ投入体積でも、6 ϕ の条件ではボールの投入個数は520個で8 ϕ の214個の2倍以上であり、ボールと粉体層との衝突頻度が高い。このため、ボール径の小さい6 ϕ の条件では、前述のボール充填率での議論と同様にミル一回転あたりに粉体層全体が受けとったエネルギーが高くなり、結晶化度の低下が比較的短時間で起ったと考える。また、Fig. 10(b)の糖化挙動はFig. 10(a)の結晶化度の変化挙動とよく対応し、いずれの粉砕時間においても6 ϕ を用いた場合の糖化率が高く、特に粉砕時間60分における糖化率は8 ϕ で40%弱なのに対して6 ϕ では90%近い糖化率を達成した。これより、電力消費の大きい粉砕工程のコスト低減化の観点から、コンバージミルではガイドベーン-ミル容器内壁間のクリアランスを十分考慮の上、ボール径を小さくすることが有効であると結論づけられる。

4. まとめ

本研究では、粉体物への高エネルギー付加を可能とするコンバージミルを用いて、杉チップを木質原料としたメカノケミカル粉砕を行い、粉砕条件と粉砕産物の酵素糖化特性との関連性について検討を行った。

コンバージミルと、従来の代表的な媒体ボールミルである遊星ミルおよび転動ミルとの粉砕性能の比較を行ったところ、コンバージミルは転動ミルよりも極めて短時間の粉砕で30 μ m以下の微粒子が得られ、高速媒体ミルである遊星ミルと同等の粉砕速度を示した。また、コンバージミルの粉末回収率は遊星ミルよりも高くなったことから、コンバージミルは大量処理が求められる杉チップの粉砕に適していることがわかった。

Fig. 9 Comparison of ball-impact on the powder layer between low and high ball charges for converge mill

Fig. 10 Dependence of the saccharification degree on the mean diameter and the crystallinity index of ground powder prepared using 6 φ and 8 φ balls (Raw cedar chip charge = 19 vol%, Chromium steel ball charge = 5.7 vol%, Rotation speed of converge mill = 700 rpm)

コンバージミル粉砕で得られた粉砕産物の平均粒径やセルロース結晶化度と酵素糖化実験で得られた糖化率との関係を検討したところ、i) 酵素糖化特性は平均粒径よりも結晶化度との関連性が強い、ii) 高い糖化率を達成するためにはセルロースの非晶質化のみならず粉砕産物全体の微視的スケールでの物理的・化学的変化が必要である、などが明らかとなった。

また、杉チップ原料の酵素糖化特性に及ぼすコンバージミ

ル粉砕条件の影響を検討したところ、i) 高回転数条件では短時間粉砕でも高い糖化率が得られる、ii) 高反応性の粉砕産物を調製するためにはボール充填率/原料充填率の比を高くすることが有効である、iii) ボール充填率が高いほど短時間粉砕で高い糖化率を達成する、iv) ボール径を小さくするとボールと粉体層との衝突頻度が高くなり高反応性粉砕産物が得られやすい、などの知見が得られた。

これらの成果を踏まえ、今後はFT-IRや固体NMRなどの分析手段を用いてコンバージミルで発現するメカノケミカル効果を詳細に把握して、酵素糖化特性との関連性をさらに検討すると共に、経済性の観点からもコンバージミル粉砕の有効性を検証していく。

謝 辞

本研究の遂行にあたり、有益かつ適切な御助言と御指導を頂いた、(独)産業技術総合研究所バイオマス研究センターの遠藤貴士先生、(独)国立高専機構仙台高専の佐藤友章先生、長岡技術科学大学の岡田宏文先生の各位に対して、ここに深く感謝の意を表する。

文 献：References

- 1) Licht, F. O., World Ethanol & Biofuels Report, (Agra Informa Ltd.), p. 319(2008)
- 2) 磯貝明, セルロースの科学, (朝倉書店), p. 1(2003): Isogai, A., Serurosu no Kagaku, (Asakura Syoten), p.1(2003)
- 3) Mosier, N., Wyman, C., Dale, B., Elander, R., Lee, Y. Y., Holtzapple, M., Ladisch, M., *Bioresource Technol.*, **96**, 673(2005)
- 4) Yoshida, M., Liu, Y., Uchida, S., Kawarada, K., Ukagami, Y., Ichinose, H., Kaneko, S., Fukuda K., *Biosci. Biotechnol. Biochem.*,

- 72(3), 805(2008)
- 5) 村上克治, 井上宏之, 矢野伸一, 滝村修, 澤山茂樹, 廃棄物資源循環学会論文誌, **20**(1), 74(2009) : Murakami, K., Inoue, H., Yano, S., Takimura, O., Sawayama, S., *Journal of the Japan Society of Material Cycles and Waste Management*, **20**(1), 74(2009)
- 6) 藤本真司, 井上宏之, 矢野伸一, 坂木剛, 美濃輪智朗, 遠藤貴士, 澤山茂樹, 坂西欣也, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **51**(5), 264(2008) : Fujimoto, S., Inoue, H., Yano, S., Sakaki, T., Minowa, T., Endo, T., Sawayama, S., Sakanishi, K., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **51**(5), 264(2008)
- 7) 村木永之介, 夜久富美子, 田中龍太郎, 越島哲夫, 木材学会誌, **36**(7), 584(1990) : Muraki, E., Yaku, F., Tanaka, R., Koshijima, T., *Mokuzai Gakkaishi*, **36**(7), 584(1990)
- 8) 丹野浩一, 佐藤友章, 丸山昌之, 山家勇一, 藤高裕史, 粉体および粉末冶金, **53**(1), 68(2006) : Tanno, K., Sato, T., Maruyama, M., Fujitaka, H., *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metal.*, **53**(1), 68(2006)
- 9) 佐藤友章, 丹野浩一, 浅田格, 武田光博, 粉体および粉末冶金, **53**(1), 62(2006) : Sato, T., Tanno, K., Asada, K., Takeda, M., *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metal.*, **53**(1), 62(2006)
- 10) 真壁英一, 丹野浩一, 二階堂満, 戸谷一英, 浅田格, 佐藤友章, 猪股尚治, 粉体および粉末冶金, **55**(1), 67(2008) : Makabe, E., Tanno, K., Nikaido, M., Asada, K., Sato, T., Inomata, S., *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metal.*, **55**(1), 67(2008)
- 11) Segal, L., Creely, J. J., Martin, Jr., A. E., Conrad, C. M., *Text. Res. J.*, **29**, 786(1959)
- 12) Wise, L. E., Murphy, M., and D'Addieco, A. A., *Pap. Trade J.*, **122**, 35(1946)
- 13) (社)日本セラミックス協会, セラミック先端材料—強度と微構造—, (オーム社), p. 384(1991) : The Ceramic Society of Japan, Seramikkusu Sentan Zairyo - Kyoudo to Bisai Kouzou -, (Ohmu Sya), p.384(1991)
- 14) Hong, I. T., Koo, C. H., *Mater. Sci. Eng. A*, **393**, 213(2005)
- 15) 葛谷昌之, 近藤伸一, 石川敬章, 古田陽司, 荒巻秀樹, 笹井泰志, 山内行玄, 薬学雑誌, **125**(4), 389(2005) : Kuzuya, M., Kondo, S., Ishikawa, T., Furuta, Y., Aramaki, H., Sasai, Y., Yamauchi, Y., *J. Pharm. Soc. Jpn.*, **125**(4), 389(2005)
-