

コロイダルシリカ配列構造を有する新規な生体物質反応基板の開発 免疫反応阻害抑制方法の検討

浦川 稔寛^{*1} 吉永 耕二^{*2}

Adsorption Behavior of Protein to PMMA Plate which Coated SiO₂ Particles

- Control of the immunological reaction inhibition. -

Toshihiro Urakawa and Kohji Yoshinaga

新たなタンパク質吸着抑制剤の開発を目的として、コロイダルシリカを二次元界面上へ被覆した基板の非特異的吸着抑制機能評価をELISA法で行った。被覆基板は固相化抗体が埋没し、免疫反応が立体的な阻害を受け免疫反応率が低下するため、固相化抗体の分子径を変えることで反応阻害を抑制する検討を行った。固相化抗体にIgMを用いた検討では免疫反応率は改善しなかった。互いに反応する抗体同士を反応させた複合抗体は粒径が増大した。この複合抗体を固相化抗体に用いた反応基板を調製し免疫反応率を求めたところ反応率が改善した。したがって、複合抗体を用いる反応系ではコロイダルシリカをブロッキング剤として用いることが可能であり、免疫反応を阻害することなく、未反応抗体の基板上への非特異的吸着を抑制できることが分かった。

1 はじめに

一般的にタンパク質は疎水的な界面に吸着する事が知られており、材料表面の親水性を高めることで吸着が抑制される^{1)~10)}。例えば、酵素結合免疫測定法(ELISA)では予めアルブミンやスキムミルクなど反応に関与しないタンパク質を免疫反作用基板上に吸着させ、界面に親水性を与えることで未反応の抗体が非特異的に吸着することを防いでいる^{11)~14)}。しかしながら、生体由来材料を吸着抑制剤として用いる場合、抗体との交差反応を常に考慮する必要があるため操作が煩雑となる。一方、親水性高分子は分子構造を任意に変化させて目的の機能を付与でき、交差反応も起こらないため界面の親水性を与える有力な手段となりうる。さらに親水性高分子の界面被覆によるタンパク質吸着抑制機能は、親水被膜による表面ぬれ性向上とは異なる分子鎖の立体構造による作用も指摘されており、表面改質材料としての利用が期待されている^{15)~18)}。

筆者らは比表面積を大幅に拡大でき、立体的に高い親水性微粒子のコロイダルシリカに着目し、異なる粒径のそれを被覆した界面の調整方法を検討した。さらに、被覆基板界面が示すタンパク質の吸着挙動の変化を調べた。その結果、コロイダルシリカを被覆した界面は、粒径が小さいほど被覆密度が高まることが分かった。また、被覆密度の増大に伴って界面に吸着す

るタンパク質吸着量が減少することが分かり、コロイダルシリカは既存の吸着抑制剤(ブロッキング剤)と比較して高い吸着抑制機能を有することが分かった。

一方、ELISA法による非特異的吸着抑制機能の評価を行ったところ、固相化抗体がコロイダルシリカ被覆層に埋没するため、一次抗体との免疫反応が立体作用によって阻害を受けることが分かり、コロイダルシリカのブロッキング剤として利用に向けた障害となることが分かった。そこで、免疫反応の立体的阻害を低減する方法の検討を行った。本稿ではその検討結果について報告する。

2 実験方法

2-1 実験に使用する試薬

コロイダルシリカは触媒化成工業(株)製の粒径が異なる2種(粒径12.5nm:SI-15, 33.0nm:SI-30)の材料を用いた。エタノール、りん酸水素二ナトリウム、りん酸二水素ナトリウム、塩化ナトリウム、ポリオキシエチレン(20)ソルビタンモノラウレート(Tween20)、過酸化水素水、o-フェニレンジアミン(OPD)、硫酸はいずれも和光純薬工業(株)製を用いた。ウシ血清アルブミン(BSA)はシグマアルドリッチ製を用いた。ウサギIgG(IgG)、抗ウサギIgG(Anti IgG)、ウサギIgM(IgM)、ヒト血清アルブミン(Alb.)、抗ヒト血清アルブミン(Anti Alb. IgG)、ペルオキシダーゼ標識抗ヤギIgG(HRP-Anti goat IgG)、ペルオ

*1 化学繊維研究所

*2 九州工業大学

キシダーゼ標識抗ヒト血清アルブミンIgG (HRP-Anti Alb. IgG) はコスモバイオ(株)製を用いた。96穴マイクロタイタープレートはNunc社製イムノモジュールマキシソープを用いた。

2-2 測定機器

粒度分布測定はシスメックス社製粒度分布測定装置(ゼータサイザーナノ Nano-ZS)を用いた。酵素免疫測定法における吸光度測定はデイドベリング社製プレートリーダー(BEP analyzer)を用いて行った。インキュベーターはセントラル科学社製(CB-4)を用いて行った。表面状態の観察はSEM(走査型電子顕微鏡:日本電子製 JSM-840F)を用いて行った。

2-3 測定用基板の調製とタンパク質吸着評価方法

抗原と抗体の特異的免疫反応を利用した測定手法のELISA法(酵素結合免疫吸着検定法)をタンパク質吸着評価手法として用い、未反応抗体の非特異的吸着現象をOPDを用いた比色法によって調べた。なお、実験は以下の手順により調製した96穴マイクロタイタープレート(基板)を用いて行った。

PBSおよびPBS-Tweenの調製:りん酸水素二ナトリウム,りん酸二水素ナトリウムを用いて調製した緩衝溶液(pH7.4)に塩化ナトリウムを0.9%となるよう加えて、PBSを調製した。また、PBS溶液にTween20を0.05%となるよう添加し、これをPBS-Tweenとした。

抗体固相化処理:Anti IgG,またはIgMのPBS溶液(50ng/ml)を基板上の8ウェルにそれぞれ100 μ l分注し、40℃に調整したインキュベーター内で1時間静置して一次抗体を基板に固相化した。その後、PBS-Tweenで3回洗浄して抗体固相化処理基板を調製した。なお、抗体固相化処理をしない基板(0ng/ml)は非特異的吸着抑制機能評価用基板として用い、以降の処理を行った。

ブロッキング処理:抗体を固相化した基板にコロイダルシリカのPBS分散液を300 μ l/ウェルの割合で分注し、インキュベーター内で40℃,1時間静置し測定基板上へコロイダルシリカを被覆処理した。反応終了後、PBS-Tweenで3回洗浄した。また、比較として0.5%ウシ血清アルブミン(BSA)/PBS-Tweenを300 μ l/ウェルで分注し、同様の方法で被覆処理と洗浄を行った基板を調製した。

標識抗体処理:ペルオキシダーゼ標識抗ヤギIgGのPBS-Tween溶液(1000,500,250,100,50,25,10,0ng/ml)

を各々のブロッキング剤で処理した基板の8ウェルにそれぞれ100 μ l分注し、インキュベーター内で25℃,1時間静置して標識抗体と1次抗体を反応させた後、PBS-Tweenで5回洗浄した。

発色反応:o-フェニレンジアミン(OPD)を0.5mg/ml溶解したクエン酸リン酸緩衝溶液(0.03%過酸化水素含有)(pH4.5)を調製し、標識抗体処理を行った各ウェルに100 μ l/ウェルで分注し、抗体に標識されたペルオキシダーゼとOPDを正確に30分間反応させた。次に2N硫酸を50 μ l/ウェルで分注して反応を停止させ、各ウェル内で発色した溶液の吸光度(492nm)をプレートリーダーで各々測定した。

3 結果と考察

一般的にELISAでは調製の簡便性からIgGが用いられる。分子量はおよそ140,000~170,000であり、大きさは数nm程度である。したがって、IgGを固相化処理した界面に数10nmのコロイダルシリカを高密度に被覆した場合、IgGが被覆層に埋没し、免疫反応は立体的な阻害を受けることが分かった。そこで、免疫反応の立体阻害を防ぐため、固相化抗体の粒径を増大させて反応阻害を抑制する検討を行った。

3-1 IgMを用いた検討

IgMの分子量は約900,000であり、IgGと比べて約6倍の分子量を有する。したがって、IgMを固相化抗体に使用した場合、IgGより分子径の増大し、コロイダルシリカをブロッキング剤として使用した際、固相化抗体がシリカブロッキング層へ埋没して免疫反応が阻害を受ける現象を抑制する効果が期待できる。そこで、IgMを固相化抗体に用いた基板の免疫反応率を評価した(図1)。

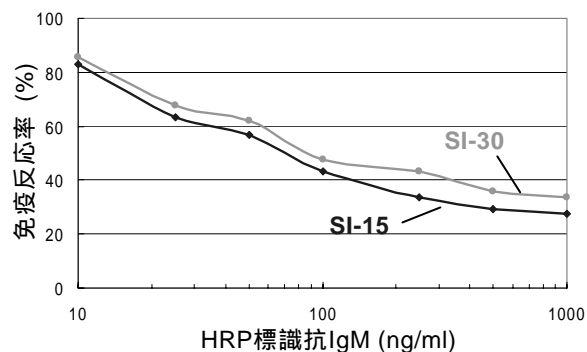


図1 IgMを固相化した基板の免疫反応率

免疫反応率は式1により算出した。

$$[Abs_{.SI}] / [Abs_{.BSA}] \times 100 \quad (\text{式1})$$

Abs_{.SI} : シリカ被覆基板で測定した吸光度

Abs_{.BSA} : 既存処方では測定した吸光度

その結果、IgMを固相化した基板の免疫反応率は、HRP標識抗IgMの添加量の増加に伴って減少する傾向が確認された。したがって、この方法は反応阻害を受けていることが認められ、IgMには立体的反応阻害の抑制する効果は乏しいことが分かった。

IgMに立体的反応阻害の抑制効果が無かった原因を解明するため、粒度分布を測定してIgGのそれと比較を行った(図2)。

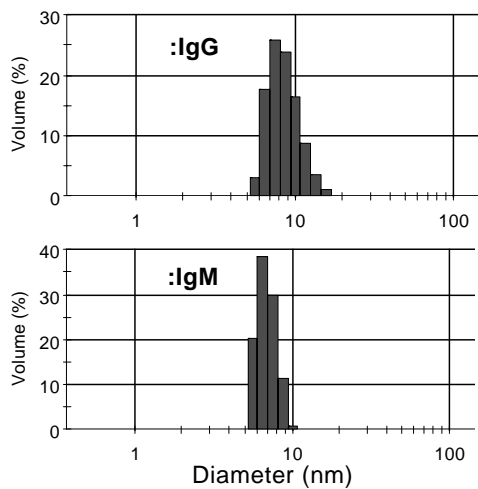


図2 粒度分布測定結果

測定の結果、平均粒径は IgG : 9.7nm, IgM : 8.2nmであることが確認され、両者の粒径に大きな違いは認められなかった。したがって、IgMはIgGと比べて分子量は増加するものの、分子径には変化がなかったため立体的反応阻害の抑制効果が現れなかったものと考えられる。

3-2 複合抗体の調整

抗体分子径の増大させるため、互いに免疫反応する抗体同士を結合させた複合抗体を調製する検討を行った。

まず、IgGとAntiとIgGを反応させた複合抗体(IgG複合抗体)およびAnti Alb. IgGとAlb.を反応させた複合抗体(Albumin複合抗体)を調製し、各々の粒度分布を測定した(図3,4)。その結果、各々の反応液には原料と異なる粒径を示す新たなピークが観察され、複合抗体が生成していることを確認した。したがって、複合抗体を調製する手法を用いることで、抗体分子径を増大できることが分かった。

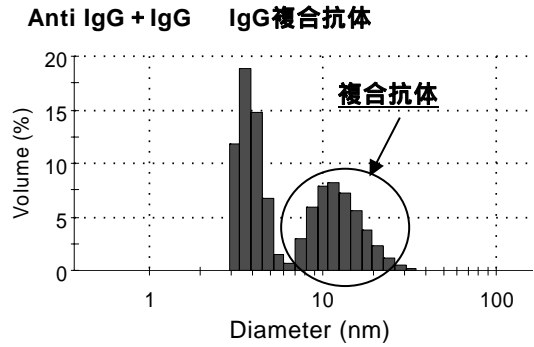


図3 調製したIgG複合抗体の粒度分布

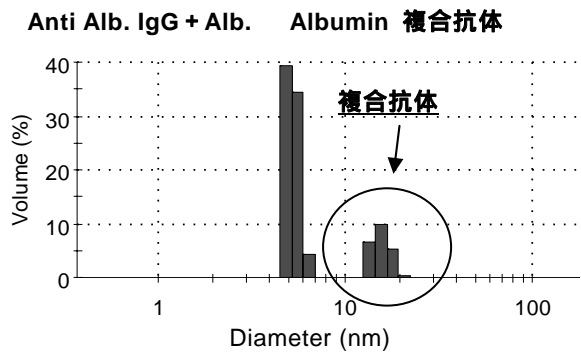


図4 調製したAlbumin複合抗体の粒度分布

3-3 複合抗体の免疫反応率評価

調製した複合抗体を固相化抗体に用いて、ブロッキング剤による免疫反応の立体的反応阻害を抑制し、反応率を正規の状態に維持できるか確認を行った(図5)。

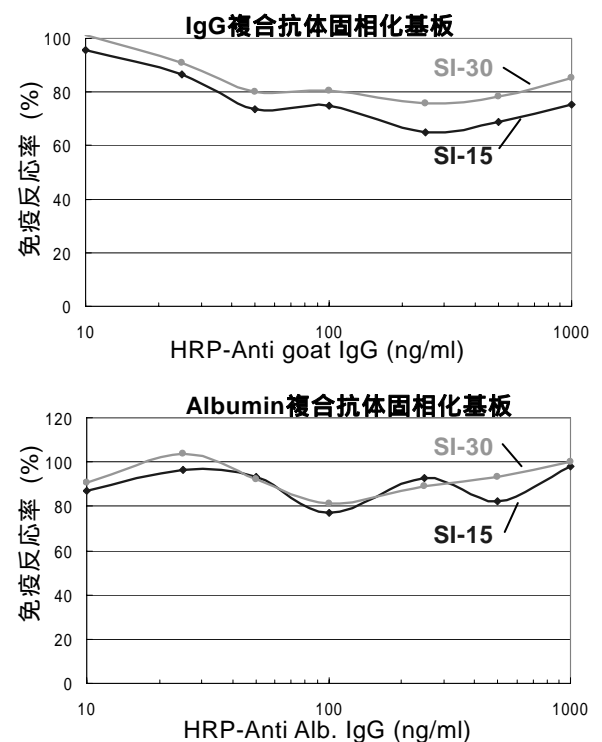


図5 複合抗体を固相化した基板の免疫反応率

複合抗体を用いた評価の結果，免疫反応率が回復することが確かめられた。これは複合抗体の分子径が増大したことにより，コロイダルシリカのブロッキング層から受ける免疫反応の立体的阻害が抑制されたものと示唆され，複合抗体の有効性を示したものと考えられる。

4 まとめ

コロイダルシリカを用いるタンパク質吸着抑制剤の開発を目的として，それを被覆した基板に固相化抗体が埋没して起こる免疫反応阻害の抑制方法を調べた。反応阻害の原因は立体的な阻害によることから，固相化抗体の分子径を増大させて免疫反応率を回復させる検討を行った。はじめに，IgGに比べて分子量が約6倍大きなIgMを用いて検討したところ，両者の抗体径には変化がなく，免疫反応率も回復しなかった。次に，互いに反応する抗体同士を反応させた複合抗体を調製し，それを固相化抗体として用いた実験系での検討を行った。調製した複合抗体の抗体径を測定したところ，粒径の増大が確認された。この複合抗体を用いた反応基板を調製し免疫反応率を求めたところ，反応率が回復することが分かった。したがって，複合抗体を用いる反応系ではコロイダルシリカをブロッキング剤として用いることが可能であり，免疫反応を阻害することなく非特異的吸着を抑制できることが分かった。

5 参考文献

- 1) C.L. Bel, N. Peppas, *Biomaterials*, 17, pp.1203-1218 (1996)
- 2) E. Karadağ, D. Saraydin, S. Çetinkaya, O. Güven, *Biomaterials*, 17, pp.67-70 (1996)
- 3) A. Gutowska, Y.H. Bae, H. Jacobs, J. Feijen, S.W. Kim, *Macromolecules*, 27, pp.4167-4175 (1994)
- 4) D. Horák, M. Metalová, F. Rypáek, *J. Biomed. Mater. Res.*, 34A, pp.183-188 (1997)
- 5) D. Schwendel, R. Dahint, S. Herrwerth, M. Schloerholz, W. Eck, M.Grunze, *Langmuir*, 17, pp.5717-5720 (2001)
- 6) S.J. McClellan, E.I. Franses, *Colloids Surf. A*, 260, pp.265-275 (2005)
- 7) I.C. Gonçalves, M.L. Martins, M.A. Barbosa,

- B.D. Ratner, *Biomaterials*, 26, pp.3891-3899 (2005)
- 8) J.H. Lee, G. Khang, J.W. Lee, H.B. Lee, *J. Colloid Interface Sci.*, 205, pp.323-330 (1998)
- 9) B. Kasemo, *Surf. Sci.*, 500, pp.656-677 (2002).
- 10) D. G. Castner, B. D. Ratner, *Surf. Sci.*, 500, pp.28-60 (2002)
- 11) J. L. Klotz, *Methods Enzymol.*, 84, pp.194-201 (1982)
- 12) D. Kozber, J. C. Roder, *J. Immunol.*, 127, pp.1275-1280 (1981)
- 13) D. A. Johnson, J. W. Gautsch, J. R. Sportsman, J. H. Elder, *Gene. Anal. Techn.*, 1, pp.3-8 (1984)
- 14) W. K. Miskimins, M. P. Roberts, A. McClelland, F. H. Ruddle, *Proc Natl. Acad. Sci. USA*, 82, pp.6741-6744 (1985)
- 15) M. Tanaka, A. Mochizuki, N. Ishii, T. Motomura, T. Hatakeyama, *Biomacromolecules*, 3, pp.36-41 (2002)
- 16) H. Kawaguchi, A. Asai, Y. Ohtsuka, H. Watanabe, T. Wada, H. Handa, *Nucleic Acids Res.* 17, pp.6229-6240 (1989)
- 17) S. Herrwerth, W. Eck, S. Reinhardt, M. Grunze, *J. Am. Chem. Soc.*, 125, pp.9359-9366 (2003)
- 18) A. R. E. Holmlin, et al., *Langmuir*, 17, pp.2841-2850 (2001)

博多織新商品用素材開発に関する研究

パリ・コレクション用ドレス生地試作開発

清水 宏昭^{*1} 泊 有佐^{*1} 堂ノ脇 靖巳^{*1} 岡崎 暘^{*2}

Material Development of Hakataori Fabrics Applied to New Products

- Trial Manufacture that Aimed at the Dresses for Paris Collections -

Hiroaki Shimizu, Arisa Tomari, Kiyoshi Donowaki and Akira Okazaki

760 余年の歴史を有する博多織は、近年の国民の和装離れにより著しい減産に陥っている。そこで本研究では、和装以外の新しい用途開拓を目指す博多織工業組合企業と工業技術センターとの共同により新商品用素材を開発し、もって新規事業展開に資することを目的とする。本年度は岡崎織物との共同により、岡崎織物が製造する博多織「手織り」ドレス用地と同様の生地を品質を落とさず、かつ低コストを目指し機械織りでアパレルに対応できる広幅で提供可能とするための技術開発を行った。製織した広幅生地を、パリで 10 月に開催された展示会へ出展し、顧客の反応を確認した。また、広幅生地の物性（曲げ剛性等）評価を行い、市販ドレス生地と比較検討した。

1 はじめに

本年(2008 年)は、奈良時代、満田彌三右衛門が南宋から織物等の技術を習得し聖一国師とともに仁治2(1241)年帰国し、さらに南宋の模倣ではなく独自に改良を行い現在の博多織献上柄の元を織出して 760 余年になる。¹⁾

博多織は、昭和 51 年に国から伝統的工芸品の指定（昭 51.6.14 通商産業省告示第 277 号）を受け、昭和 52 年には生産高 187 億円、博多織工業組合（以下、工業組合）組合員数 168 名とピークを迎えたが、現在は、生産高 33 億円、組合員数 44 名（平成 19 年度データ）と激減している。

衰退の原因は和服離れにあり、再び和装品の生産を回復させることは困難であると考えられる。

そこで本研究では、和装以外の新しい用途開拓を目指す工業組合企業と工業技術センターとの共同により新商品用素材を開発し、もって新規事業展開に資することを目的とした。年度当初、工業組合が組合員に提案を募り選定、選定された企業と工業技術センターとが実施計画を協議し事業を実施、結果を工業組合へ報告するというスキームとした。

本年、工業組合の企画委員会において岡崎織物（糸島郡二丈町）が選定され、工業技術センターとの共同研究サブテーマ名を「パリ・コレクション用ドレス生地試作開発」と決定、開発目標を、10月開催のパ

リ・コレクションへ出展する手織りドレス用地と同様の広幅生地の試織、広幅生地出展、広幅化における課題抽出と対応策検討、試織見本作成、織物物性評価とした。

2 研究、実験方法

2-1 織物企画・設計、仕掛け

岡崎織物は、(社)日本デザイナークラブ(NDC)会員デザイナーがパリ・コレクションへドレスを出展するに当たり、手織り生地を提供した。生地は、絹 100% (21 中 8 双) 糸を用い、博多織(帯)の製織技術のみでは硬いものとなるため、ドレス生地に見合った風合いを持たせる織物組織(モザイク紋細工織)とした。その特徴は、経緯糸の交差を可能な限り少なくした(経糸浮かし、緯糸浮かしを多用した)織物としたため、生地の収縮が想定され、その対策として写真 1 に示すとおり幅出しを考慮しながら緯糸一本一本製織している。

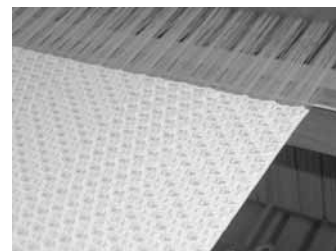


写真 1 手織りの様子

この方法では一日およそ 1m しか織ることが出来ないため、高コスト商品となる。また、手織りでの小幅

*1 化学繊維研究所

*2 岡崎織物

自体も高コスト要因である。したがって、品質を維持し、かつコストを抑えるためには、手織りと同等の生地をレピア織機等の広幅織機で製織する必要がある。今回、工業技術センターに既設のジャカードレピア織機（片側バンドレピア、津田駒工業(株)製（写真2））を用い、ヤール幅（91.44cm 幅）以上を製織するための設計、仕掛けとした。仕掛けの詳細は以下の通りである。

箆 幅：1,100mm

仕掛け幅：930mm（24.55 鯨寸）

総羽数：箆密度 88 羽/鯨寸×24.55 鯨寸=2,160 羽

総糸数：2,160 羽×4 ヲ入り=8,640 ｽｼﾞ

（2 段（地経・浮経）=4,320 ｽｼﾞ）

ジャカード：900 ノ口

釜 数：8,640 ｽｼﾞ ÷ 960 本=9（通じ糸 9 本下り）



写真2 工業技術センター既設レピア織機

2-2 基本組織の試織

広幅織物は、モザイク紋細工織を杉綾にした柄（杉綾モザイク紋細工織）を基本組織とし、1 完全を 80×80 とした。糸使いは、経緯とも絹 100%（21 中 4 双，21 中 8 双）糸とした。

仕掛け完了後、10 月 22 日開催のパリ・コレクションへの広幅生地サンプル出展を目指し、写真 3 に示すとおり基本組織を試織した。



写真3 試織風景

2-3 広幅化における課題と対応策

試織を行い、問題点、課題を抽出した。当初想定された課題は、織り縮み、緯密度（打ち込み）不足、折

りジワ、緯糸のスレ（緯糸搬送方法がレピアのため）、風合い、であったが、緯密度（打ち込み）不足については直織システム上のソフトにて巻き取り停止を用い対応した。織上り後の生機を観察すると、幅は 900mm で織縮み率 3.2% であり、問題はなかった。折りジワ、緯糸のスレ、風合いすべてについて大きな問題はなかった。

2-4 試作品の出展

手織り生地で作られたドレスとネクタイ、及び広幅生地サンプルは写真 4,5 に示すとおり、フランスの Hotel Meurice（オテル・ムーリス）のサロン・チュイルリー宮で平成 20 年 10 月 22 日（水）開催された『博多織・久留米絣コレクション in パリ』（主催：博多織・久留米絣コレクション in パリ実行委員会）に出展された。



写真4 ネクタイ



写真5 ドレス

また、広幅生地サンプルは写真 6 に示すとおり、平成 20 年 11 月 14 日（水）から 16 日（金）の間、勅賜承天禅寺において開催された『博多織求評会』にも参考出品した。



写真6 博多織求評会参考出品

2-5 試織サンプル、見本綴り

機仕掛けを変えず、写真 7～10 に示す通り、織物組織変更により数種の試織を実施した。



写真7 華紋



写真8 菱形



写真9 七宝

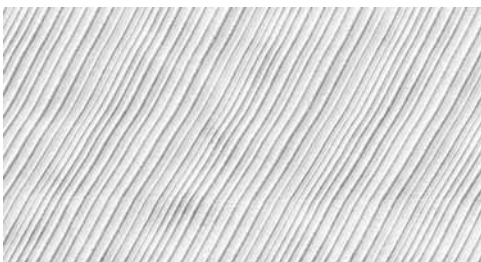


写真10 斜め

試織サンプルは、写真11に示す「見本ファイル」に綴った。



写真11 見本ファイル

2-6 織物物性評価

工業技術センターでは、岡崎織物の試織した広幅生地基本組織の織物物性について、市販のポリエステル製ドレス生地と比較した。試験項目は、質量、厚さ、曲げ剛性、曲げ戻り性、圧縮仕事量、圧縮回復性、摩擦係数であり、質量以外の項目はカトーテック(株)製 KES-FB システム(風合い測定装置)で計測した。結果は以下の通りである。

・図1のとおり試織織物の質量は、市販生地と比べ約133%、また図2のとおり、厚さは市販生地と比べ約137%であった。

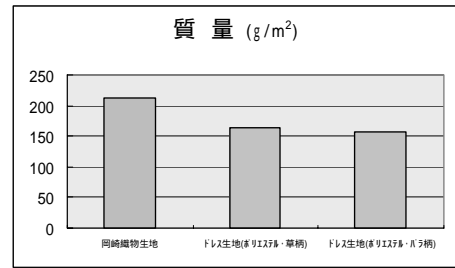


図1 質量

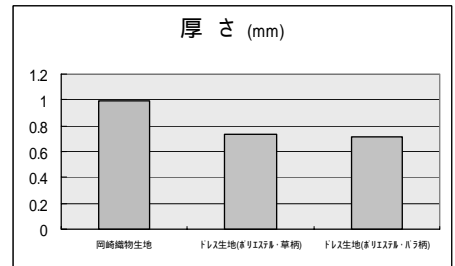


図2 厚さ

・曲げ剛性は、値が大きい程曲げ剛いことを示す。図3のとおり試織織物は、市販生地と比べ約2倍の値を示し、コシが強いことが明らかとなった。

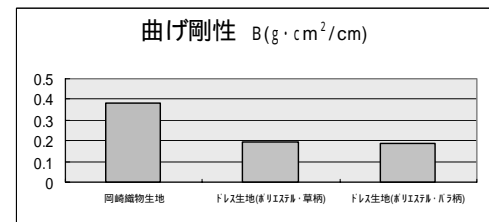


図3 曲げ剛性

・曲げ戻り性は、値が大きい程回復性が悪いことを示す。図4のとおり試織織物は、市販生地と比べ約3倍の値を示し、ここでもコシが強いことが明らかとなった。

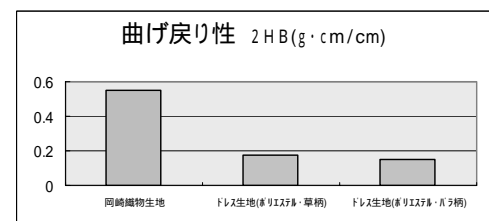


図4 曲げ戻り性

・圧縮仕事量は、値が大きい程圧縮されやすいことを示す。図5のとおり試織織物は、市販生地と比べ特に顕著な差は見られなかった。(地部と柄部で圧縮の差もある。)

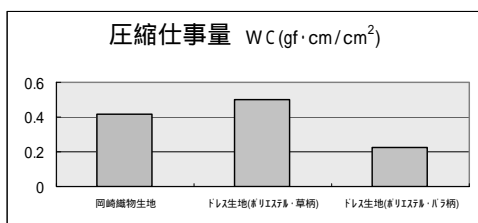


図5 圧縮仕事量

・圧縮回復性は、値が 100%に近い程回復性が良いことを示す。図 6 のとおり試織織物は、市販生地と比べ特に顕著な差は見られなかった。

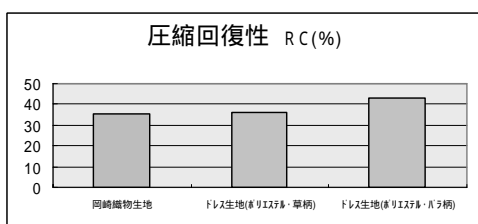


図 6 圧縮回復性

・摩擦係数は、値が大きい程滑りにくいことを示す。図 7 のとおり試織織物は、市販生地と比べ約 1/13 の値を示し、絹織物の持つなめらかな素材感を呈することがわかった。

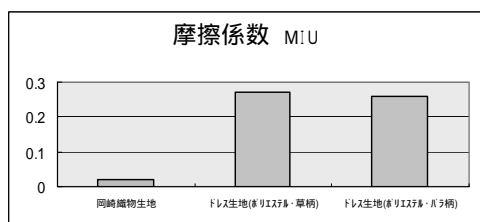


図 7 摩擦係数

これらの物性評価結果を参考とし、今後織物設計にフィードバックしていく予定である。

3 まとめ

3-1 結果

本事業では、当初計画した開発目標である、10月開催のパリ・コレクションへ出展する手織りドレス生地と同様の広幅生地の試織、広幅生地出展、広幅化における課題抽出と対応策検討、試織見本作成、織物物性評価、をすべて実施し、完了した。

3-2 来年度へ向けて

本事業は、次年度(21年度)についても本年度同様

のスキームで実施し、新規事業展開の道筋を拡大していく予定である。

4 参考文献

- 1) 博多織工業組合：伝統的工芸品「博多織」概論，pp.63-66

液相法による Al_2O_3 -ナノTiCコアシェル粒子の開発

山下 洋子^{*1} 牧野 晃久^{*1} 内山 直行^{*1} 原 勇介^{*2} 古賀 三井^{*2} 皆本 鋼輝^{*2}

Development of the Nanosized Titanium Carbide/Alumina Particles with Core-shell Structure by Chemical Solution Process.

Yoko Yamashita, Teruhisa Makino, Naoyuki Uchiyama, Yusuke Hara, Mitsui Koga and Koki Minamoto

Al_2O_3 マトリックスにTiC粒子を分散させた Al_2O_3 -TiC焼結体は、切断時の耐チップング性、鏡面加工性、耐摩耗性や硬度に優れた特性をもっておりHDD用薄膜磁気ヘッド基板や切削工具に用いられている。焼結体の諸特性の向上には、分散粒子であるTiCの微粒化が効果的であり、ビルドアップ法によるTiCナノ粒子の合成技術の開発が望まれている。一方、ナノ粒子は強固な凝集体を形成しやすく、これを回避するためには分散相となるナノ粒子が母相となる粒子を被覆したコアシェル型粒子が有効である。本研究では、チタンアルコキシドと炭素源となるサリチル酸のキレート溶液をアルミナ粉末とボールミル混合し、乾燥および乾燥粉末の焼成を行うことで、約30nmのTiCナノ粒子が Al_2O_3 を被覆しているコアシェル型粒子が合成できたので報告する。

1 はじめに

炭化チタン(TiC)はセラミックスとの複合焼結体として用いられることが多く、とくに、アルミナ(Al_2O_3)との複合(Al_2O_3 -TiC)焼結体は、切断時の耐チップング性、鏡面加工性、硬度や耐摩耗性に優れた特性をもっており、ハードディスクドライブ(HDD)用薄膜磁気ヘッド基板や切削工具として用いられている。これらの諸特性は、焼結体組織の結晶粒径の減少、特に分散粒子であるTiCの微粒化により向上することが知られている。焼結体組織の微粒化には、微細な原料粉末が必要不可欠である。TiCをはじめとした金属炭化物のナノ粉末は市販されておらず、機械粉碎による微粒化が行われてきた。しかしながら、硬度の高いTiC粉末を機械粉碎によりサブミクロン以下にすることは困難であるとともに、粉碎媒体によるコンタミが問題となっている。このため、ビルドアップ法による100nm以下のTiCナノ粒子合成技術の開発が望まれている。ビルドアップ法は、気相法と液相法に分類できる。気相法はナノ粒子合成に適しているが大量生産には不向きである。

液相法は気相法に比べると量産性が高い手法であり、金属ナノ粒子や金属炭化物ナノ粒子の研究は活発に行われている。一方、金属炭化物粒子の液相合成は完全炭化の難しさからSiCを除くと研究例が少なく、その殆どが炭素源としてフェノール樹脂等の高分子化合物

を使用している。我々は、より微細なナノ粒子合成を目指し、低分子有機化合物であるサリチル酸を炭素源として用いることにし、チタンアルコキシドとのキレート溶液(TiC前駆体溶液)を調製し、乾燥させた後に乾燥粉末を真空焼成することで、平均粒径が約35nmかつ化学量論比のTiC粒子を開発した¹⁾。

一方、粒子径が小さくなると比表面積が増え凝集力は大きくなるため、ナノ粒子は強固な凝集体を形成しやすく、複合焼結体を作製するためには解砕する必要がある。しかしながら未解砕部分が残った粉末を用いた場合、焼結体中に凝集部分として残ることがある。これを回避するためには分散相となるナノ粒子が母相となる粒子を被覆したコアシェル型粒子の利用が効果的である。そこで、本研究では Al_2O_3 -TiCナノ粒子コアシェル型の粒子の合成を試み、より高分散な焼結体組織の作製技術を検討した。

2 研究,実験方法

図1はTiCナノ粒子の作製方法を示したものである。炭素源となる有機化合物を2-メトキシエタノールに加えて攪拌溶解し、次いでチタンイソプロポキシドを加え、攪拌させて赤褐色のTiC前駆体溶液を調製した。焼成後の組成が Al_2O_3 :TiC = 75 : 25wt%となるように前駆体溶液と市販の Al_2O_3 粉末(平均粒径0.5 μm)を秤量した後、 Al_2O_3 ボールを用いてボールミル混合を24時間施した。得られたスラリーを乾燥・粉碎した後、乾燥粉末を真空雰囲気下1400℃で4時間熱処理

*1 化学繊維研究所

*2 日本タングステン(株)

(焼成)した。加熱後の焼成粉末は、X線回折測定 (XRD: Panalytical 製 X'Pert PRO MPD) により構成相を同定し、透過型分析電子顕微鏡 (TEM: Philips 社製, TECNAI - 20) を用いて、加速電圧 200kV で構造を観察をした。

焼成粉末を用いて加熱加压(ホットプレス)焼結した焼結体は、研磨処理した後に表面状態を走査型電子顕微鏡 (SEM: 日本電子製 JSM-840F) で観察した。

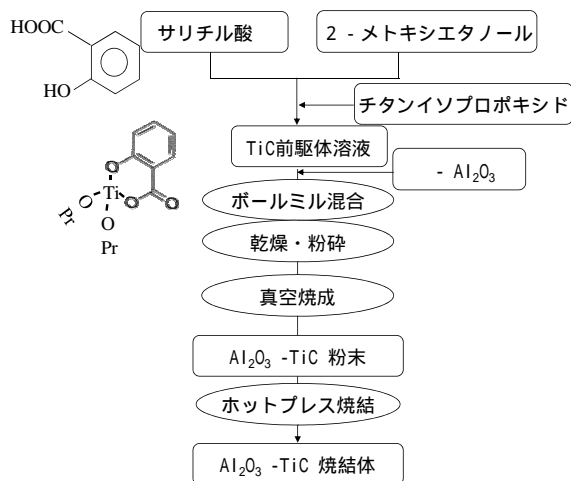


図1 Al₂O₃-TiC 粉末及び焼結体の作製方法

3 結果と考察

3-1 焼成粉末の評価

TiC前駆体溶液と Al₂O₃をボールミル混合したスラリーは、乾燥作業中に相分離することはなく、良好な分散状態が得られていた。乾燥試料を乳鉢で粉碎した後、真空雰囲気下で1400℃かつ4時間焼成した試料のXRDパターンを図2に示す。Al₂O₃およびTiCのみが検出され、TiC以外の金属Tiや酸化チタン等の結晶質の不純物は含まれておらず、強度比から算出されるTiC

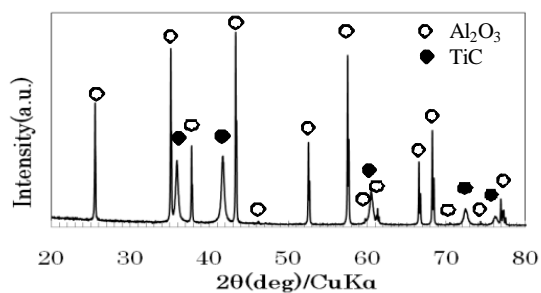


図2 Al₂O₃-TiC 粉末のXRD 測定結果

割合は、仕込み組成比と一致した。TiCは化学量論比以外の炭素欠陥や酸素を含みやすい化合物で、XRD測定結果を元に算出した格子定数と化学量論組成の関係が調べられている²⁾。本研究で得られたTiCの格子定数は4.327 Åで化学量論比の化合物ができていることが確認された。

図3に焼成粉末のTEM写真を示す。図3(a)から、約0.5 μmのAl₂O₃粒子の周りに最大粒子径が50nm以下の微細なTiC粒子が被覆したコアシェル型構造が観察された。比較のために、図3(b)に、ボールミル処理をせず、TiC前駆体溶液と Al₂O₃粉末を攪拌機で混合したときの焼成粉末の写真を示す。攪拌だけではTiCの被覆率が低く、ボールミル処理によるメカノケミカル反応が効果的であることが明らかとなった。Al₂O₃とTiCの結合メカニズムについては、Al₂O₃の表面水酸基とチタンアルコキシドの加水分解重合反応によるAl-O-Ti結合が関与していると推定しており、アルコキシドがコアシェル構造の形成に寄与していると考えられる。

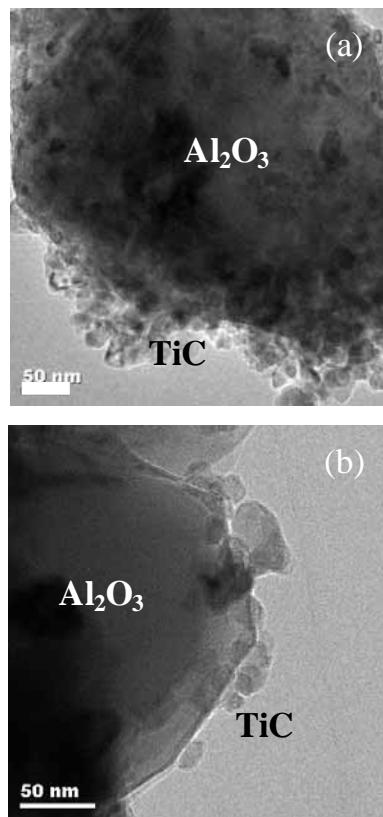


図3 Al₂O₃-TiC 粉末のTEM 写真
(a)ボールミル混合
(b)攪拌機混合

3-2 焼結体の評価

Al₂O₃-TiC粉末を用いてホットプレス焼結を行って作製した焼結体試料を研磨し、表面のSEM写真を行った結果を図4(a)に示す。黒色部分がAl₂O₃相で、白色部分はTiC相である。相対密度が99%に到達し、TiC相が高分散した微細粒からなる焼結体組織が得られた。焼結が進むとコアシェル構造が確認できなくなったため、(a)に比べて低圧でホットプレス焼結した試料を作製した。焼結は十分に進行しておらず、相対密度は94.1%であった。研磨後の表面のSEM写真を図4(b)に示す。TEM写真に示したTiC粒子がAl₂O₃の周りを覆った構造が、焼結体全体で観察されていることから、コアシェル形成は一部だけでなく均等に起こっており、高分散な微細焼結体の形成に寄与していることが明らかとなった。

4 参考文献

- 1) 山下洋子 他3名：福岡県工業技術センター研究報告，No.17，pp.13-15 (2006)
- 2) ファインセラミックス辞典編集委員会：ファインセラミックス辞典，P.634，技報堂出版 (1987)

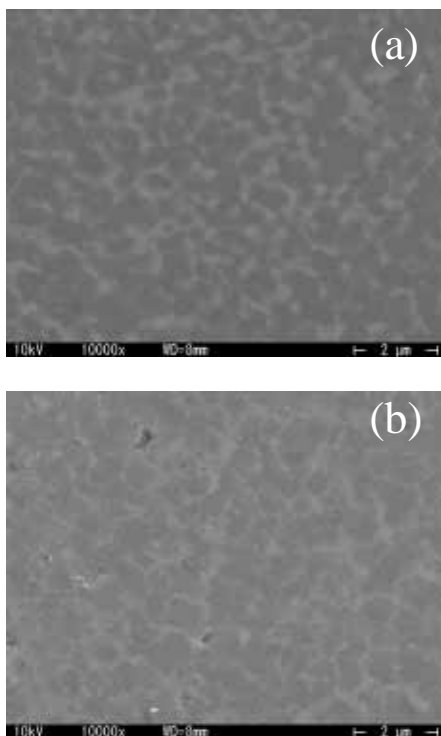


図4 Al₂O₃-TiC 焼結体の表面 SEM 写真

(a) 相対密度 99% の焼結体

(b) 低圧焼結による相対密度 94.1% の焼結体

謝辞

本研究の透過型電子顕微鏡観察は、文部科学省ナノテクノロジー総合支援プロジェクトの支援を受けて実施しました。

水平リサイクルのための廃プラスチック高品位化処理システムの開発

蓮尾 東海^{*1} 齋田 真吾^{*1} 土田 保雄^{*2} 有方 和義^{*2} 土田 哲大^{*2} 河濱 博文^{*3}

Development of Classification System of Discarded Plastics for Horizontal Material Recycling

Haruumi Hasuo, Shingo Saita, Yasuo Tsuchida, Kazuyoshi Arikata, Akihiro Tsuchida and Hirofumi Kawazumi

分別が困難であることより十分な再利用がされていないプラスチック廃棄物（雑プラ）を高精度に分別することは、水平リサイクル（製品から製品に戻す）の観点からも重要な技術である。本研究事業では、委託企業である（株）サイムが開発したラマン散乱を利用した高速識別・分別装置のグレードアップを目的に、各種無機充填材（炭酸カルシウム、タルク、シリカ）、及び臭素系難燃剤（DeBDE）を所定量含有するポリプロピレン（以下PP）標準試料を作製し、ラマン散乱スペクトルデータベースの拡充を行った。その結果、各種添加剤種によりラマンスペクトルに特定のピークが確認され、更に添加量に応じピーク強度が比例的に増加することが明らかとなり、雑プラからの高精度選別回収が可能である事が示唆された。

1 はじめに

家電や他のリサイクル事業等で排出される粉碎混合プラスチックは、リサイクルが容易な部品を回収した後の様々な材料が混在した選別困難な形態であるため、これまで再利用・資源化には全く手が付けられていない。しかし、省資源・省エネルギー、更に二酸化炭素排出抑制による地球温暖化対策のためには、これら粉碎混合プラスチックからプラスチック種別毎に選別回収し、マテリアルリサイクルにより有効利用することが不可欠であると考えられる。委託企業である（株）サイムでは、これまでにラマン散乱を利用した新規識別技術を導入した超高速分別システム（従来識別技術の約100倍の処理能力）の開発を行い^{1,2)}、現在実証試験を行っている。

しかし、これまでの実証試験の結果、判別不能となる樹脂粉碎品が10%程度発生する事が明らかとなっている。この判別不能樹脂は、無機充填剤や他の添加剤を大量に含有しているPP、及びウレタンフォーム付着のABSが大半を占めている。本識別技術の完成度を高める上で、これまで識別不能であった前述樹脂を識別可能にする事が求められる。

本研究事業では、委託企業である（株）サイム、近畿大学、及び化学繊維研究所の共同で、これまで識別不能であった樹脂の高品位分別技術の確立、及び検出

器系統の最適（適正）化による装置コストの低減を目的とする。高品位分別技術の確立については、無機高充填PP、臭素系難燃剤含有PP等の選別精度の向上を目的としたPP標準試料によるデータベースの拡充を化学繊維研究所、ウレタンフォーム付着ABSからのフォーム除去技術の確立を（株）サイム、ラマン検出器の最適化、及び装置コスト低減の検討を（株）サイム、及び近畿大学が行った。

2 実験方法

2-1 標準試料の作製

各種無機充填剤、及び臭素系難燃剤を所定量含有するPP標準試料は、試験用混練装置PL2100（ブラベンダー社製）を用い、混練温度180℃で作製した。炭酸カルシウム（CaCO₃）、及びタルクについては、含有率80mass%のマスターバッチペレットを使用し、その他の充填剤（シリカ、酸化チタン、臭素系難燃剤：Deca-Bromo Diphenyl Ether（以下DeBDE））については粉体試料を使用して作製し、ラマン散乱分析用試料とした（表1参照）。

2-2 標準試料の確認（TG/DTA、IRスペクトル）

標準試料のIR測定は、FT-IRシステム：MAGNA560及び赤外顕微鏡Centaurus（サーモフィッシャーサイエンティフィック（株）社製）を使用し、ATRプリズムにGeを使用した全反射（ATR）法により行った。

添加量確認のために行った熱分析（TG/DTA）測定はEXSTAR TG/DTA6300（エスアイアイナノテクノロジー社

*1 化学繊維研究所

*2 株式会社サイム

*3 近畿大学産業理工学部

表1 今回作製した標準試料

充填剤種	添加量 [%]
炭酸カルシウム	10, 20, 30, 40, 50
タルク	10, 20, 30, 40, 50
二酸化ケイ素	10, 20, 30
臭素系難燃剤	10, 20

製)を使用し,昇温速度10 ,室温~600 ,空気雰囲気下で測定を行った。

2-3 標準試料のラマン散乱スペクトル測定

ラマンスペクトル測定は,(株)サイムが開発した超高速ラマン散乱識別機,及びラマン散乱精密計測機器(Raman Spectrometer KAIZER製/九州大学中央分析センター)により行った。

3 結果および考察

3-1 標準物質の確認

今回作製した標準試料の熱分析(TG/DTA)を行い,

実際の添加量の確認を行った。その結果,今回作製した各種標準試料における添加量の誤差範囲は,±2%以内であった。また,作製した標準試料のFT-IR分析を行ったところ,各種添加剤による特定ピークが確認され,また特定ピーク強度と添加量の間には比例関係があることが確認された。

3-2 各種添加剤含有 PP 標準試料のラマン散乱スペクトル測定

(株)サイムが開発した超高速ラマン散乱識別機を用いて,今回作製した各種添加剤含有 PP 標準試料のラマン散乱スペクトルの測定を行った。

図1に臭素系難燃剤(DeBDE)含有PP標準試料のラマン散乱スペクトル,図2に添加量と特定ピーク高さの関係を示す。ラマン散乱スペクトル測定の結果,1350 cm^{-1} 付近,および500 cm^{-1} 付近に特定ピークが確認でき,そのピークの高さは添加量に比例した。また,低波数側のベースの高さも添加量に比例していること

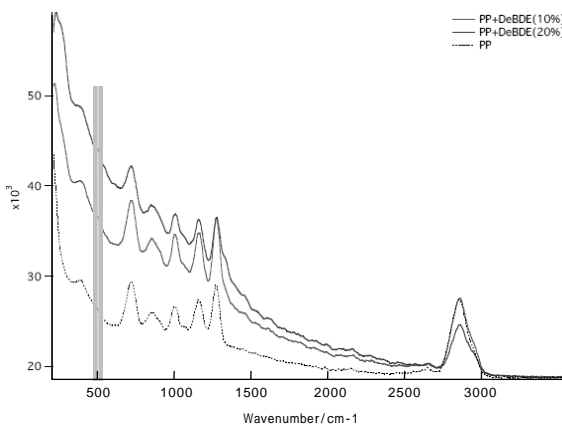


図1 臭素系難燃剤(DeBDE)含有PP標準試料のラマンスペクトル

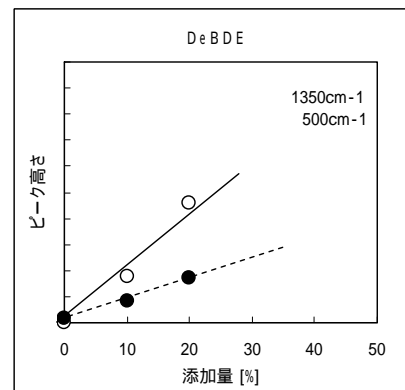


図2 DeBDE添加量とピーク高さの関係

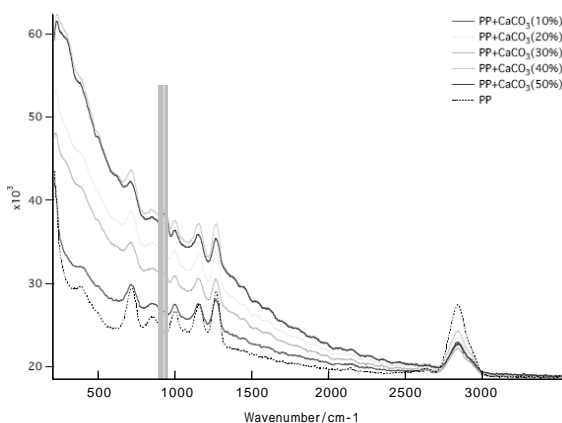


図3 炭酸カルシウム含有PP標準試料のラマンスペクトル

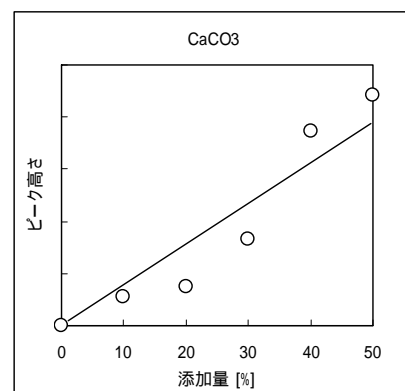


図4 炭酸カルシウム添加量とピーク高さの関係

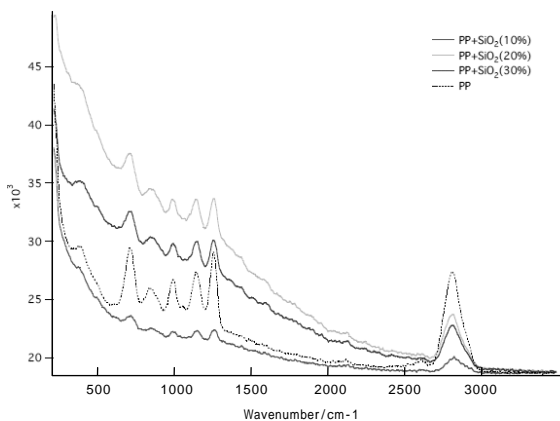


図5 シリカ含有PP標準試料のラマンスペクトル

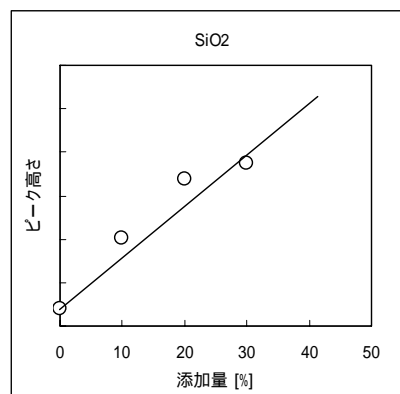


図6 シリカ添加量とピーク高さの関係

より、臭素系難燃剤の添加の有無およびその添加量も上記情報を利用することにより推定可能であることが示唆された。

炭酸カルシウム含有PP標準試料では、添加により 920 cm^{-1} 付近に特定ピークが確認され、そのピークの高さと添加量の間には比例関係があることが明らかとなった。また同様に低波数側のベースの高さも添加量に比例することが明らかとなった。このことから炭酸カルシウムの添加の有無およびその添加量を、推定可能であると考えられる(図3,4参照)。

シリカ含有PP標準試料の測定結果を図5,及び図6に示す。シリカに関してもその添加により 1450 cm^{-1} 付近に特定ピークが現れている。また、10%添加のデータを除くと低波数側のベースの高さが添加量に比例して大きくなる傾向が得られた。上記情報を利用することによりシリカに関しても添加の有無、及び添加量の推定が可能であると考えられる。しかし、シリカ由

来の特定ピークの強度は小さく、添加量が少ない樹脂における識別が懸念されるため、今後検討を行う必要があると考えられる。

次にタルク含有PP標準試料のラマンスペクトル測定を行った(図7,8参照)。タルクの場合、添加により 200 cm^{-1} 付近のピーク強度が顕著に変化することが確認された。しかし、添加量とピーク高さの間には比例関係が確認されず、現状ではタルク添加の有無しか識別出来ない。そこで、タルク含有樹脂の添加量別識別の可能性を探るために、ラマン散乱精密計測機器により測定を行った(図9,10参照)。その結果、開発識別機と同様に 200 cm^{-1} 付近の特定ピークが現れ、更に詳細分析では添加量の増加に伴いピーク強度が比例的に増加する傾向が確認された。この事より、開発中の識別装置の検出器等を更に最適化することにより、タルクに関してもラマン散乱による添加量に応じた識別が可能であると考えられる。

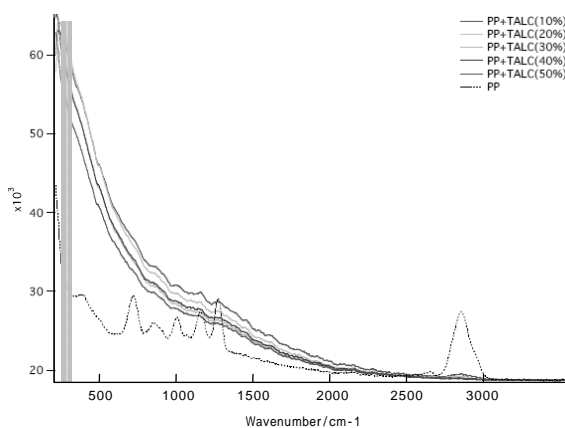


図7 タルク含有PP標準試料のラマンスペクトル

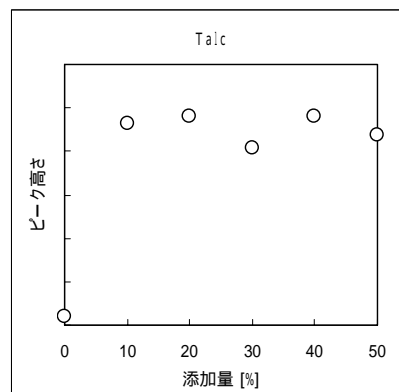


図8 タルク添加量とピーク高さの関係

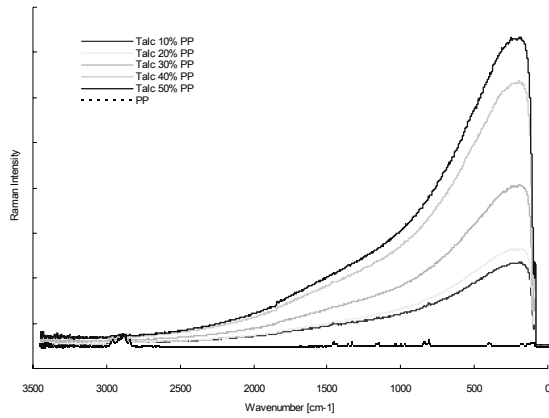


図9 タルク含有PP標準試料のラマンスペクトル
(精密計測機器による測定結果)

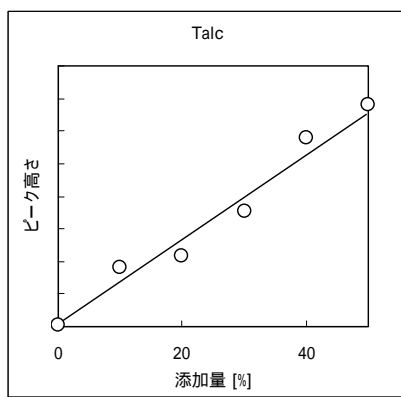


図10 タルク添加量とピーク高さの関係
(精密計測機器による測定)

4 まとめ

従来技術では分別回収が困難であるため、有効利用されていない雑プラの高品位分別処理を目的に、各種添加剤(無機充填材, 臭素系難燃剤)を所定量含有するPPの標準試料を作製し、ラマン散乱スペクトル測定を行い、データの拡充を行った。その結果、(株)サイムで開発したラマン散乱検出器でも充填材種に特有のピークが確認され、また添加量の変化に伴い、ピーク高さも増加する傾向が確認された。これらの情報をデータベース化することにより、これまで困難であった雑プラの高品位選別が可能になると考えられる。

5 参考文献

- 1) 特許 4203916
- 2) 特許 4260205

帯電防止機能を有するプラスチック材料の開発

齋田 真吾^{*1} 井手 誠二^{*1} 野見山 加寿子^{*1} 高田 康吉^{*1} 岩崎 義行^{*2}

Development of Plastic Materials with Antistatic Performance

Shingo Saita, Seiji Ide, Kazuko Nomiyama, Yasuyoshi Takata and Yoshiyuki Iwasaki

プラスチック材料は軽量で加工性に優れることから様々な製品に用いられている。しかし、プラスチック材料は電気をほとんど通さないために帯電しやすい。これまで、プラスチックに導電性を持たせ、帯電を防止するためにカーボンブラックなどが用いられてきた。しかしながら、カーボンブラックを添加すると材料の色が黒くなってしまい明色が不可能である。また、近年、カーボンブラックの欠落も問題視されてきている。本研究では、非カーボンブラック系で帯電防止機能を有するプラスチック材料の開発を行った。

1 はじめに

通常、絶縁体であるプラスチック材料には静電気が蓄積されやすい特徴がある。そのため、空気中の塵などが静電気を帯びたプラスチック表面に付着する現象が見られる。また、そのような埃はプラスチックへの塗装の弊害となりやすい。さらに、電子部品等を扱う環境では、埃の付着を非常に嫌う場合が多々存在する。そのため、プラスチック材料にある程度の導電性を付与させ、帯電防止機能を持たせる試みが行われている。これまでに、界面活性剤やカーボンブラックなどを添加することで、帯電を防止することが試みられた。カーボンブラックを用いると、材料の色が黒くなってしまうために、明色が不可能であるという弱点が存在する¹⁾。

近年、明色可能な様々な帯電防止剤が検討されている。酸化亜鉛、酸化チタンなどの無機フィラーは白色度が高く、明色可能な材料である。また、高分子型帯電防止剤についても、カーボンブラックとは異なり、材料の色を黒くすることなく長期に渡って帯電防止機能を付与させることが可能である。本研究では、高分子型帯電防止剤を中心とした各種有機材料および無機フィラーについて、その帯電防止機能を検討した。

2 実験方法

2-1 試験片の作成方法

ポリプロピレン、ポリエーテル系高分子型帯電防止剤、ノニオン系界面活性剤、酸化亜鉛ナノ粒子、酸化チタンナノ粒子などを、試作用混練装置（ブラベン

ダー社、PL-2100）を用いて混練し、樹脂に種々の添加剤を分散させた。得られた樹脂組成物を、熱プレス装置を用いてシート状に成形した。

2-2 強度試験用サンプルの作成

二軸押出機（神戸製鋼所(株)製 KTX-37）を用いることでペレットを作成し、続いて射出成形機（日本製鋼所(株)製 J110-AD）を用い試験片を作成した。

2-3 表面抵抗値の測定方法

抵抗測定装置（(株)川口電機製作所、超絶縁計：R503）および電極装置（(株)川口電機製作所、測定電極：P-616）を用いて測定を行った。測定方法は、二重リング電極法（JIS K 6911, JIS K 6271）に従い、項 2-1 の方法で作成した試験片について測定を行った。

2-4 機械的強度の測定

曲げ強さ、曲げ弾性率及び引張強さの測定は JIS K 7171 ならびに JIS K 7162 に従い、万能試験機（エー・アンド・ディー、RTC1350A）を用いて行った。シャルピー衝撃値は JIS K 7111 に従い、衝撃試験機（(株)安田精機製作所製）にて測定を行った。

3 結果と考察

3-1 無機フィラーを用いた検討

表1に各サンプルの組成を示す。用いた無機フィラーは、酸化チタン、酸化亜鉛、金属繊維状フィラーおよびその高アスペクト品である。ポリプロピレン100重量部に対して種々のフィラーを50重量部添加した。表2に各複合体の表面抵抗値を示した。酸化チタンおよび酸化亜鉛を用いた複合体では、若干の差は見られるものの、同程度の値を示した。

*1 化学繊維研究所

*2 九州大日精化工業(株)

表1 各プラスチック材料の組成(単位:重量部)

サンプルNo.	ポリプロピレン	高分子型帯電防止剤	ノニオン系界面活性剤	酸化チタン	酸化亜鉛	金属繊維フィラー	金属繊維フィラー(高アスペクト品)
1	100						
2	100	25					
3	100		2				
4	100	25	2				
5	100			50			
6	100				50		
7	100					50	
8	100						50
9	100	10			50		

次に金属繊維状フィラーについては、高アスペクト化になるほど、大幅な表面抵抗の低下が見られた。同じ添加量にもかかわらず、7桁もの差が見られたのは、高アスペクト品では導電ネットワークが効率よく形成されることから、複合体の導電性が向上し、低抵抗化が実現したと考えられる。

表2 表面抵抗値

サンプルNo.	表面抵抗値 /
1	$>10^{16}$
2	1×10^9
3	5×10^9
4	6×10^7
5	8×10^9
6	1×10^8
7	1×10^{14}
8	1×10^7
9	5×10^{12}

3-2 有機系添加剤を用いた検討

ノニオン系界面活性剤およびポリエーテル系高分子型帯電防止剤を併用し、イオン導電性の向上を試みた。各組成については表1に示した。ノニオン系界面活性剤と高分子型帯電防止剤をそれぞれ単独で用いた場合の表面抵抗値は、表2にも示されるように 10^9 程度である。しかしながら、これらを併用することで 10^7 程度の表面抵抗値の実現が可能であり、これらの併用によってイオン導電性が向上したものと考えられる。

また、イオン導電性のポリエーテル系高分子型帯電防止剤と電子導電性である酸化亜鉛を併用したサンプル9については、各フィラーや添加剤を単独で用いたものよりも表面抵抗値が大きいという結果が得られた。フィラーや添加剤の分散状態の影響も考えられるが、

異なる導電機構が混在する系において、異なる機構同士で相乗効果はないという可能性も考えられる。

3-3 機械的物性の評価

先述のサンプル1および4について、曲げ強さ、引張強さおよびシャルピー衝撃値の評価を行った。結果を表3に示す。ポリエーテル系高分子型帯電防止剤の添加により各強度は大幅に低下した。

表3 機械的物性値

サンプルNo.	曲げ強さ / MPa	引張強さ / MPa	シャルピー衝撃値 / kJ/m ²
1	84	47	16
4	48	29	6

4 まとめ

有機・無機系の導電助剤をプラスチックに複合化した材料を作成した。作成した材料の表面抵抗値および機械的物性を評価した。

無機系の導電性フィラーについては、導電ネットワークの構築が鍵となっており、フィラーの高充填もしくは高アスペクト比を有するフィラーの使用が必要であることが明らかとなった。また、金属種によっても導電性が異なることから、今後、より導電性の高い金属種による高アスペクト比を有したフィラーの開発などが必要である。

有機系の添加剤については、添加すると材料強度も低下するため、表面抵抗値とのバランスをとりながら添加量を最適化する必要がある。

本研究では、幾つかのイオン導電性の添加剤を組み合わせることで、 10^7 程度の表面抵抗値を有するプラスチック材料を開発することに成功した。今後は、さらに少ない添加量で表面抵抗を低くするために、高

イオン導電性の有機系添加剤の開発が必要である。そうすることで、材料強度の大幅な低下も抑制できると考えられる。

5 参考文献

- 1) 赤松清：帯電防止材料の技術と応用,シーエムシー出版(1996)

バイオマスからの高効率水素製造技術の開発

蓮尾 東海^{*1} 内山 直行^{*1}

Development of High Efficiency Hydrogen Generation Technology from Biomass

Haruumi Hasuo and Naoyuki Uchiyama

次世代エネルギーとして期待される水素を、再生可能資源であるバイオマスから高効率に製造する技術の確立を目的として、高活性水蒸気ガス化触媒の開発を行った。Ni-K/Al₂O₃多元担持触媒を使用したセルロースの水蒸気ガス化モデル反応を行ったところ、Ni-Kの順番で担持した逐次担持法〔 〕で調製した触媒は、Ni担持量が0.5mmol/g-support (金属換算で3mass%以下)の低Ni担持量でも水素収率60%以上を達成することが明らかとなった。

1 はじめに

近年、石油資源の枯渇に伴うエネルギー問題、及び化石燃料の使用による温暖化ガスの排出等の地球環境問題の深刻化に伴い、「次世代のクリーンエネルギー」として水素エネルギーが注目されている。今後の燃料電池の技術開発・普及により水素需要は急速に拡大し、2030年には約400億Nm³/年に達するという試算がなされている¹⁾。この需要拡大に対応するためには、効率の良い水素製造技術の確立が重要となるが、環境問題を考慮するとバイオマスのような再生可能資源からの水素製造技術の確立が必要であると考えられる。

バイオマス等の再生可能資源からの熱化学的水素製造方法としては、熱分解等ガス化-水蒸気改質-水性ガスシフト反応を経た後、精製分離するプロセスが検討されている。しかし、水蒸気改質反応は通常900程度と高温であるため、エネルギー効率の面で劣り、大規模化が必要となることから、原料であるバイオマスの収集・輸送コストの増加が懸念される。バイオマスを有効に利用するには、小規模分散型、いわゆるオンサイト型の転換技術の開発が重要となる。

本研究では、バイオマス資源の収集・輸送が不要な小規模分散型水素製造システムの開発を目的として、エネルギー効率が不利である高温反応を省略し、装置の高効率化、コンパクト化を目指す。

目標達成のためには低温反応でも高い水素収率を達成する高活性ガス化触媒の開発が不可欠である。本研究では、600前後の比較的低温で、高い水素生成能を有する触媒の開発を目的とし、Ni系担持触媒の開発を行った。

*1 化学繊維研究所

2 実験

2-1 触媒調製法

ガス化に用いた触媒は、カリウム塩として硝酸カリウム(KNO₃)、水酸化カリウム(KOH)、ニッケル金属塩として硝酸ニッケル・6水和物(Ni(NO₃)₂・6H₂O)を用い、水溶液あるいはメタノール溶液から蒸発乾固法により所定量担持した。ここで活性金属の担持量は金属換算で行い、K担持量を担体1gに対し1.5mmol(以下mmol/g-support)に固定し、Ni担持量を0.25, 0.75, 1.0, 1.5 mmol/g-supportと変化させて調製した。今回、触媒調整法として、同時担持法、逐次担持法の2つを検討した。同時担持法は所定量のKNO₃、及びNi(NO₃)₂・6H₂Oの水溶液中にアルミナ担体を分散し、40-3hr攪拌後、溶媒を除去し、120-12hr乾燥、及び600-3hr焼成を行う事により調製した。逐次担持法については2種の方法で調製した。一つは所定量のKNO₃水溶液中にアルミナ担体を分散、40-3hr攪拌後、溶媒除去、120-12hr乾燥した後600-3hr焼成することによりカリウムを担持し、焼成後のK₂O/Al₂O₃をNi(NO₃)₂・6H₂Oメタノール溶液中で同様の条件で担持、乾燥、焼成を行う事により調製した(以下逐次担持法〔 〕)。もう一つは、所定量のKOH水溶液中にアルミナ担体を分散、40-3hr攪拌後、溶媒除去、120-12hr乾燥したカリウム担持触媒の焼成なしに、Ni(NO₃)₂・6H₂Oメタノール溶液中で同様の条件で担持、乾燥し、600-3hr焼成を行う事により調製した(以下逐次担持法〔 〕)。また、使用したアルミナ担体は粒径106-212μmに選別したものをを用いた。

2-2 流動床ガス化装置によるガス化反応

ガス化反応は、モデル反応としてセルロースを用い、流動床型ガス化実験装置で行った(図1参照)。反応

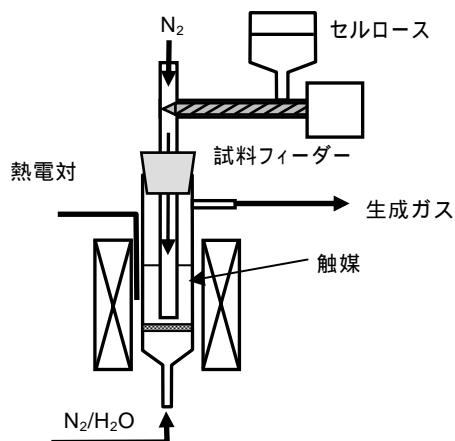


図1 流動床型ガス化実験装置概略図

器は石英ガラス製の反応管（内径 20mm），ガラスフィルター，試料供給管（内径 8mm）で構成され，バイオマス及びセルロースの供給は反応器上部のフィーダーにより試料供給管を通して流動媒体中に連続供給した。

今回の実験ではセルロース全供給時間を 10 分とし，9-10 分の 1 分間サンプリングを行った生成ガスをガスクロマトグラフにより分析を行った。CO，CO₂，CH₄ はメタンコンパート後 FID-GC（活性炭），C₂ 以上の炭化水素は FID-GC（Unipak-S），H₂，N₂，O₂ は TCD-GC（Molecular Sieve 13）により定性・定量を行った。

ガス化率，タール収率，チャー収率は式(1)～(3)により算出した。

$$\text{ガス化率 (mol\%)} = [\text{生成ガス中炭素 (mol/min)}] / [\text{導入炭素 (mol/min)}] \times 100 \text{---(1)}$$

$$\text{タール収率 (mol\%)} = [\text{全導入炭素} - \text{回収ガス中の全炭素}] / [\text{全導入炭素}] \times 100 \text{---(2)}$$

$$\text{カーボン収率 (mol\%)} = 100 - (\text{ガス化率} + \text{タール収率}) \text{---(3)}$$

また，今回式(4)で定義される水素収率を算出し，水素生成効率の評価を行った。

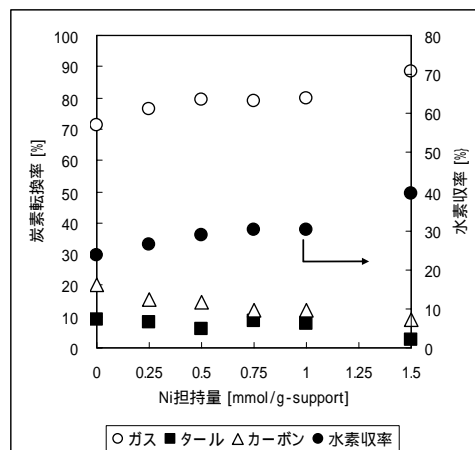
$$\text{水素収率 (\%)} = [\text{水素生成量 (mol/min)}] / [\text{理論水素生成量 (mol/min)}] \times 100 \text{---(4)}$$

理論水素生成量とは，水蒸気ガス化反応が理想的に進行した場合に生成する水素量で，導入試料中の炭素モル数の 2 倍モル量（C₆H₁₀O₅ + 7H₂O → 6CO₂ + 12H₂）に相当する。

3 結果及び考察

3-1 触媒調製法，及びニッケル担持量の影響

図2にカリウム担持量を 1.5mmol/g-support に固定



< 反応条件 >

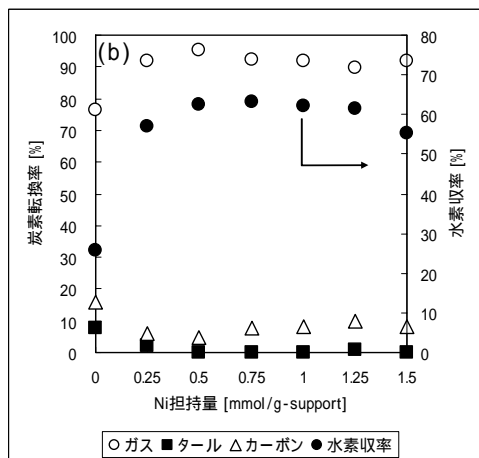
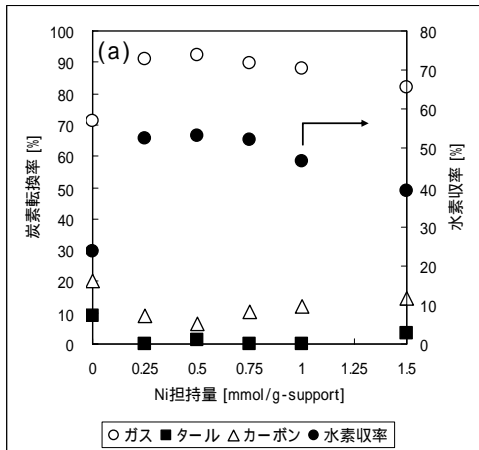
反応温度: 600，触媒量: 5cm³
[H₂O]/[C]=1, [O₂]/[C]=0,
セルロース供給速度: 100mg/min.

図2 同時担持法により調製した Ni-K/Al₂O₃ 触媒のセルロースガス化特性

した時の同時担持法により調製した Ni-K/Al₂O₃ 触媒のセルロース水蒸気ガス化反応結果を示す。同時担持法で調製した触媒では，共担持による相乗効果は見られず，Ni 担持量の増加に伴いガス化率，及び水素収率ともに単純に増加した。その結果，同時担持法により調製した触媒においては，Ni 担持量 1.5[mmol/g-support]の時に最大となり，ガス化率 88%，水素収率 39%を示した。

次に逐次担持法により調製した触媒のガス化特性を調べた（図 3,4 参照）。逐次担持法で調製した触媒では，同時担持法による触媒と異なり，Ni 担持量 0.5～0.75[mmol/g-support]付近に最適値を有し，低 Ni 担持量でも水素収率が飛躍的に向上することが明らかとなった。また，タール収率については 1%以下を示し，逐次担持法により調製した多元担持触媒がタールのガス化・改質反応に有効であることが示唆された。

カリウム塩等の異なる逐次担持法で調製した触媒について，その水蒸気ガス化活性を調べたところ，カリウム塩に KNO₃ を使用し，カリウム担持後に焼成を行う逐次担持法〔 〕では，ガス化率 92%，水素収率 54%の高い水蒸気ガス化活性を示した。これに対し，カリウム塩に KOH を用い，カリウム担持触媒の焼成を行わない逐次担持法〔 〕では，Ni 担持量が 0.5[mmol/g-support]（金属換算：約 3mass%）の低担持量でも水素収率 60%以上，ガス化収率 95%の高活性を有することが明らかとなった。



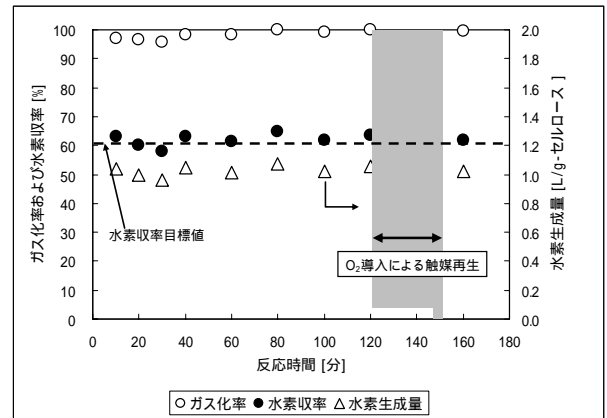
(a)逐次担持法〔 〕, (b)逐次担持法〔 〕

< 反応条件 >
 反応温度: 600 , 触媒量: 5cm³
 [H₂O]/[C]=1, [O₂]/[C]=0 ,
 セルロース供給速度: 100mg/min.

図3 逐次担持法により調製した Ni-K/Al₂O₃ 触媒のセルロースガス化特性

3-2 Ni-K/Al₂O₃ 触媒によるセルロース水蒸気ガス化反応における経時変化

逐次担持法〔 〕により調製した Ni-K/Al₂O₃ 触媒 (Ni:0.5mmol/g-support, K:1.5mmol/g-support) を用い、ガス化温度 600 , [H₂O]/[C]比 1.0 の条件で 120 分まで反応基質であるセルロースを導入 (供給速度: 100mg/min) し、その活性変化を追跡した。その後、酸素の導入により残存炭素を燃焼 (触媒再生工程) し、更に酸素供給停止とセルロース供給を開始し、同様にガス化率、水素収率の変化を調べた。その結果を図 4 に示すが、120 分までの反応では、ガス化率と水素収率は初期の収率 (ガス化率: 95%以上, 水素収率: 60%以上) を維持することが確認された。また、残存炭素の除去後も活性の変化は見られなかった。



< 反応条件 >

触媒種: Ni-K/Al₂O₃ (Method〔 〕)
 金属担持: K 1.5 [mmol/g-support]
 Ni-0.5 [mmol/g-support]
 反応温度: 600 , 触媒量: 5cm³
 [H₂O]/[C]=1, [O₂]/[C]=0 ,
 セルロース供給速度: 100mg/min.

図4 Ni-K/Al₂O₃ 触媒によるセルロース水蒸気ガス化反応における各収率の経時変化

この事より今回開発した触媒は、コーキング等による活性劣化が少なく、長寿命が期待できる。この理由として考えられるのは、逐次担持によって先にカリウムを担持することによりコーキングの起点となる担体酸性点が中和され、またカリウムの存在によって Ni 金属のシンタリングが防止されたためと推察される。

4 まとめ、および今後の方針

バイオマスのガス化による高効率水素製造技術の確立を目的として、600 の比較的低温でも高活性を有する水蒸気ガス化触媒の検討を行った。その結果、以下のことが明らかとなった。

カリウム ニッケルの逐次担持法による触媒調製により Ni 担持量 0.5mmol/g-support (金属換算で 3mass%以下) の低担持量でも水素収率 60%以上の高活性を達成した。

同触媒は 120 分までの連続反応でも、収率の変化が見られず、長寿命が期待できる。

今後、触媒の実用性評価のためには、更に長時間、あるいは DSS 運転を想定した繰り返し反応による寿命評価が必要であると考えられる。

5 参考文献

- 1) NEDO: 「平成 13 年度 WE-NET 第 期研究開発タスク 1 システム評価に関する調査・研究」, (2002)

フォトクロミック化合物を含む塗料の開発

齋田 真吾^{*1} 井手 誠二^{*1}

Development of Paint Including Photochromic Compounds

Shingo Saita and Seiji Ide

フォトクロミック化合物であるジアリールエテン誘導体は、照射により閉環・開環反応を引き起こす。様々な置換基を導入することで閉環体は黄色、赤色、青色など様々な色を発現する。本研究では、それぞれ黄色、赤色、青色を呈するジアリールエテン誘導体を任意の割合で混合し、透明塗料に溶かした。紫外光により着色し、可視光を照射することで消色可能な塗料の開発について検討を行った。

1 はじめに

ジアリールエテン誘導体は、紫外光・可視光の照射により可逆的にフォトクロミズムを示すフォトクロミック化合物である。さらにジアリールエテン誘導体は、繰り返し耐久性、熱安定性などの面で非常に優れており、光記録材料などへの応用に期待が寄せられている。また、紫外光を照射し発色する色は分子構造に由来しており、閉環体の 共役の長さ、存在する置換基の種類などにより黄色や赤色及び青色を発色させることが可能である。さらに、着色及び退色の反応速度も分子構造に起因しており、様々な置換基を導入することで反応速度の制御も可能である¹⁾。

本研究では、太陽光に含まれる紫外光やブラックライトで着色する塗料の開発を目指し、ジアリールエテン誘導体の合成を行った。さらに、合成した化合物を混合することにより様々な色を発現させることについて検討を行った。

2 研究, 実験方法

図1に示すジアリールエテン誘導体を合成した²⁻⁴⁾。合成した化合物は¹H-NMRおよびMassスペクトルにより同定した。また、図2に示す化合物については、市販のものを精製なしで用いた。

塗料の調製については、各種化合物を任意の割合で混合した色素10mgを、300mLのトルエン溶液に溶解させた。その後、透明塗料（大日本塗料(株)、ピニローゼ）150mLと混和し、これを塗料として用いた。

色の評価は、調製塗料をABSのプレート上にコーティ

ングし、乾燥させたもので行った。塗膜の着色には、ブラックライト（光源：National, FL4BL-B, 最大波長352nm）を用いた。30秒紫外光を照射し着色させたプレートを、スキャナにより測色し、色を評価した。

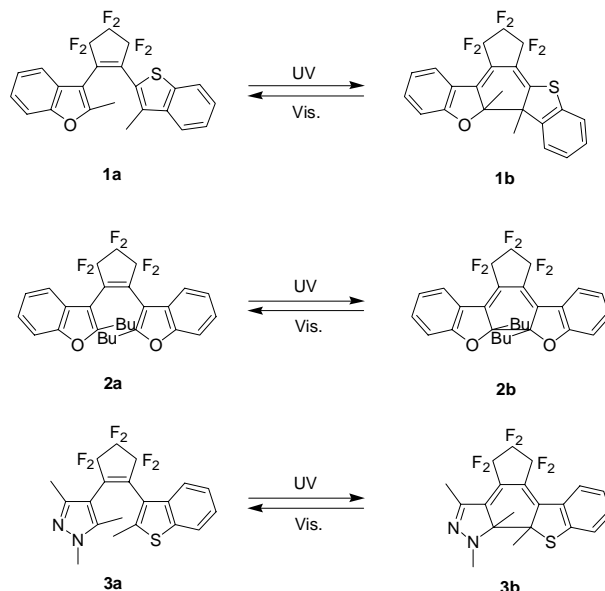


図1 ジアリールエテン誘導体

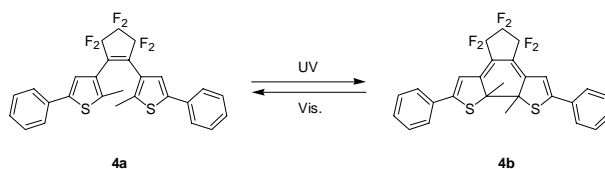


図2 フォトクロミック反応

3 結果と考察

3-1 フォトクロミック反応の評価

ジアリールエテン誘導体1a-3aのフォトクロミック反応について評価を行った。各化合物のアセトニトリル溶液に紫外光を照射することで着色し、可視光を照

*1 化学繊維研究所

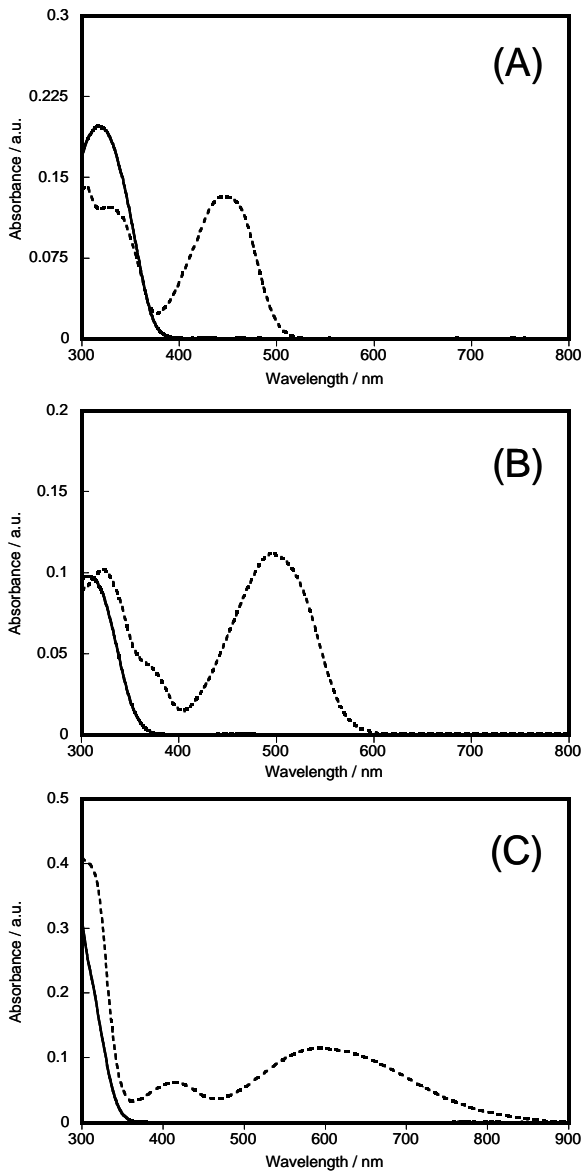


図3 吸収スペクトル(A: 1a, B:2a, C:3a)
実線：開環体，点線：光定常状態

射することで無色に戻る，可逆的なフォトクロミズムを示した。各化合物の吸収スペクトルを図3に示す。各閉環体の吸収極大波長は1bで445nm，2bで493nm，3bで593nmであった。

3-2 塗膜の色の評価

様々な割合でジアリールエテンを混合し，調製した塗料の評価を行った。プレートに塗布した膜に紫外光を照射すると，図4のように黄色や赤色，青色，オレンジ色，緑色などに着色した。各塗膜のLab値を以下の表1に示す。着色した塗膜は，屋内蛍光灯の元に15分程度放置しておくことで，元の無色な状態に戻ることが確認された。

表1 着色させた塗膜のLab値

No.	L	a	b
	79	-13	75
	58	4	-9
	69	8	62
	65	34	11
	65	-8	36
	60	24	-5

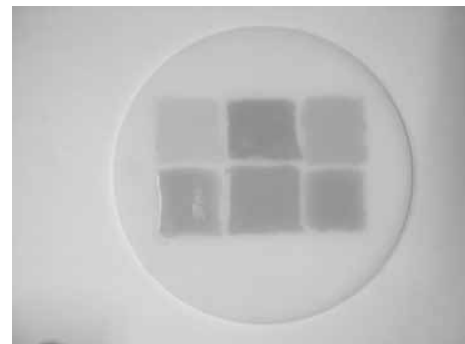


図4 着色させた塗膜

3-3 消色速度の比較

図2に示す化合物4aのように青色に着色する化合物は，開環反応量子収率が小さく，無色に戻るまでに長い時間を要する。しかしながら，本研究で開発した3aについては比較的早い時間で無色に戻る。図5に示すように，蛍光灯の元に15分程度放置しても4aについては完全に消色しないのに対して，3aについては完全に消色することが確認された。

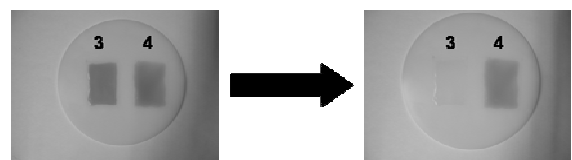


図5 青色フォトクロミック化合物の消色比較

4 まとめ

ジアリールエテン誘導体を用いた紫外光により着色する塗料について検討を行った。黄色，赤色，青色を発色する3種類のジアリールエテンを用いることで，3色以外に緑色や紫色など様々な色を表現することが可能であることが明らかとなった。さらに，本研究で開

発された青色に変化する化合物は，これまでの青色に変色する化合物に比べて早い消色反応を示すことが確認された。この化合物を用いることで，他の黄色や赤色に変化する化合物と併用した場合でも，青色だけが消えずに残ってしまうという問題が解決された。

5 参考文献

- 1) M. Irie: Chem. Rev., Vol. 100, p. 1685 (2000)
- 2) 山口承知，齋田真吾，諫山宗敏，泊有佐：特開 2009-79132
- 3) T. Yamaguchi, M. Irie: J. Org. Chem., Vol. 70, pp. 10323-10328 (2005)
- 4) 諫山宗敏，齋田真吾：WO 2009/016782 A1

プリント配線基板内蔵用高容量薄膜コンデンサの開発 XAFS測定による高濃度ゾルゲル法でのBaTiO₃低温結晶化挙動解析

藤吉 国孝^{*1} 牧野 晃久^{*1} 有村 雅司^{*1} 山下 洋子^{*1} 下岡 弘和^{*2} 岡島 敏浩^{*3}

Development of a Film Capacitor Embedded Printed Wiring Board with a High Capacitance Density

- Crystallization Behavior Analysis at Low Temperature of Sol-gel-derived Barium Titanate Using XAFS Measurement -

Kunitaka Fujiyoshi, Teruhisa Makino, Masashi Arimura, Yoko Yamashita,
Hirokazu Shimooka and Toshihiro Okajima

我々はこれまで、高濃度ゾルゲル法と呼ばれる独自の方法を用い、室温程度の温度でチタン酸バリウム(BaTiO₃)のナノ結晶粒子を合成してきた。本研究では、高濃度ゾルゲル法で合成したチタン酸バリウムナノ粒子と市販のチタン酸バリウム粉末のTi K端とBa L端のXAFS(X-ray absorption fine structure)測定を実施し、高濃度ゾルゲル法により低温でチタン酸バリウムが結晶化する際の挙動について検討した。その結果、ナノ粒子の結晶化の進行に伴い、Ti K端のXANES(X-ray Absorption Near Edge Structure)スペクトルとBa L端のEXAFS(Extended X-ray Absorption Fine Structure)スペクトルが、市販品チタン酸バリウム粉末のスペクトル形状に近づいた。高濃度ゾルゲル法で合成した粒子が市販品と同様のスペクトル形状を示すことが判った。

1 はじめに

チタン酸バリウムは、代表的な誘電体材料であり、コンデンサの主原料として用いられている。近年のコンデンサでは薄層化が進行しており、チタン酸バリウム粉末の微粒化が求められている。一般的にチタン酸バリウムの粉末は、1000 以上の熱処理を必要とする固相法で合成されており、ナノサイズ粒子の合成は難しい。一方我々は、高濃度ゾルゲル法と呼ばれる、ゾルゲル法を改良した独自の方法¹⁾を用い、低温でチタン酸バリウム(BaTiO₃)のナノ結晶粒子の合成に成功している。具体的には、Baアルコキシド、Tiアルコキシド、水と有機溶剤の混合溶液を-20 程度で調製した後、30 まで昇温させると溶液全体がゲル化する。この状態では結晶粒子はまだ生成していないが、その後エージング処理を行うと徐々にチタン酸バリウムへの結晶化が進行し、120h程度で高い結晶性を示す。このナノ粒子の結晶化挙動について、バリウム、チタン周囲の局所構造に関する情報が得られるXAFS(X線吸収微細構造:X-ray absorption fine structure)解析を軸に、ゲルの結晶化が進むエージング過程における局所

構造の変化を調べ、その結晶生成機構について検討した例がある²⁾。しかし、測定に時間のかかる装置(LaB₆カソード、Moターゲット)を用いたことに加え、ゲルを一度乾燥させてから測定しているため、ゲル乾燥時及び長時間の測定時に試料が変質した可能性がある。

そこで本研究では、ゲル状の試料について放射光を用いたTi K端のXANES(X線吸収スペクトル近傍構造:X-ray Absorption Near Edge Structure)測定とBa L端のEXAFS(広域X線吸収微細構造:Extended X-ray Absorption Fine Structure)測定を短時間で実施し、高濃度ゾルゲル法において低温でチタン酸バリウムが結晶化する際の挙動について検討した。

2 実験

既報¹⁾に従い、高濃度ゾルゲル法でチタン酸バリウムのナノ結晶粒子を合成した。なお、高濃度ゾルゲル法で合成したチタン酸バリウムナノ粒子は、ゲル状物として得られる。合成初期(エージング0h)の結晶化が不十分なナノ粒子、終期(エージング120h)の結晶化したナノ粒子と、市販のチタン酸バリウム粉末(堺化学工業(株)製のBT-02)について、Ti K端のXANESスペクトルとBa L端のEXAFSスペクトルを測定した。

*1 化学繊維研究所

*2 九州工業大学

*3 九州シンクロトロン光研究センター

なお、得られたゲルを厚さ2mmの銅板に開けた直径約4mmの穴に充填しポリエチレン製バッグに入れて測定した場合と、ゲルを約24時間真空乾燥させて得られた粉末を窒化ホウ素と混合しペレット状にして測定した場合とで、スペクトルの比較も行った。いずれの測定も、SAGA-LS15ビームラインを使用し、透過法で行った。Ba L 端のEXAFSスペクトルは、(株)リガク製のREX2000を用いて、バックグラウンド処理し、EXAFS振動データを抽出し、 k^2 の重み付けを施した。更に、第一近接ピークを抽出し、最小二乗法によるフィッティングを行い、構造因子である隣接原子間距離、デバイワラー因子を求めた。なおこの際、配位数は下岡らの報告²⁾から引用し、固定値として計算した。

また、合成したナノ粒子(エージング0h, 8h, 120h)について、乾燥後、パナリティカル製X Pert PROを用い、銅ターゲット、45kV、40mAの条件でX線回折(XRD)測定を行った。

3 結果と考察

3-1 エージングによる線回折(XRD)パターンの変化

高濃度ゾルゲル法でチタン酸バリウムのナノ結晶粒子を合成し、ゲル状物を得た。合成初期(エージング0h)、中期(エージング8h)、終期(エージング120h)のナノ粒子について、XRDパターンを測定した(図1)。その結果、エージング0hではほとんど結晶化していないが、エージング時間の延長に伴いチタン酸バリウム由来の回折ピークが大きくなり、チタン酸バリウムの結晶化が進行していることを示した。

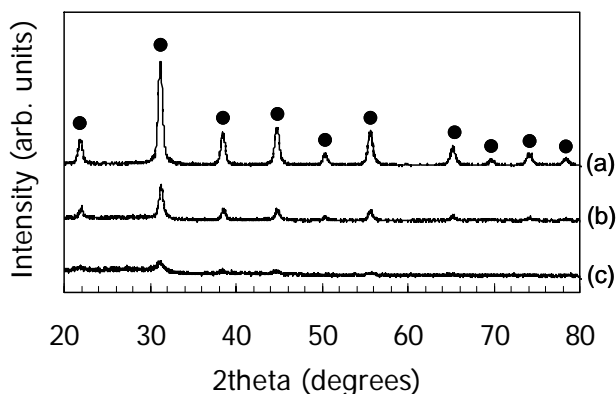


図1 合成したナノ粒子のXRDパターン
(a)エージング120h, (b)エージング8h,
(c)エージング0h; BaTiO₃(ICDD:00-031-0174)

3-2 エージングによるTi K端のXANESスペクトルの変化

合成初期の結晶化が不十分なナノ粒子を含むゲル(エージング0h)、合成終期の結晶化したナノ粒子を含むゲル(エージング120h)と、市販のチタン酸バリウム粉末のペレット試料のTi K端のXANESスペクトルを図2に示す。エージング0hのスペクトルには、4968eV付近にプリエッジピークと、4975~5010eVにブロードなピークが見られた。エージング時間の延長に伴い、4985eV付近に鋭いピークが現れ、エージング120hでは全体的なスペクトルの形状が市販チタン酸バリウム粉末のものと類似していた。

また、ゲルを約24時間真空乾燥させて得られた粉末を窒化ホウ素と混合してペレット状にして測定したTi K端のXANESスペクトルを図3に示すが、図2と同様の傾向を示した。よって、真空乾燥等の測定試料の調製操

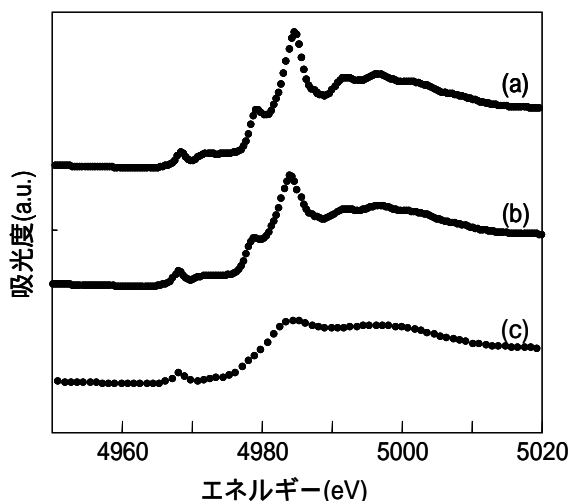


図2 BaTiO₃のTi K端XANESスペクトル(ペレット試料)
(a)市販品, (b)エージング120h, (c)エージング0h

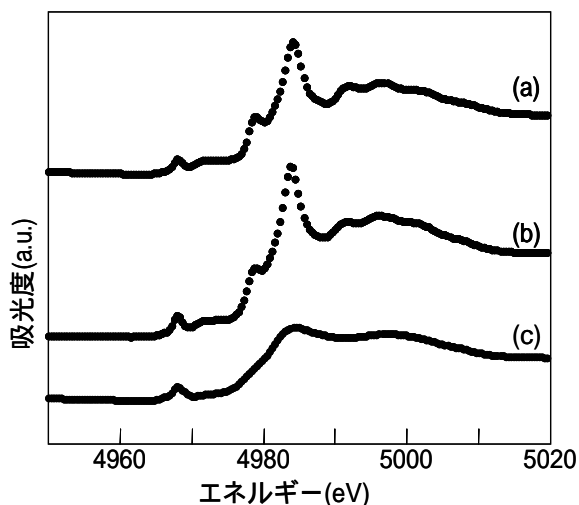


図3 BaTiO₃のTi K端XANESスペクトル(ゲル試料)
(a)市販品, (b)エージング120h, (c)エージング0h

作は、Ti K端のXANESスペクトルに影響を及ぼさないことが確認できた。

3-3 エージングによるBa L_{III}端のEXAFSスペクトルの変化

合成初期の結晶化が不十分なナノ粒子を含むゲル（エージング0h）、合成終期の結晶化したナノ粒子を含むゲル（エージング120h）と、市販のチタン酸バリウム粉末のペレット試料のBa L_{III}端のEXAFS振動 k^2 (k)を図4に示す。なお、ゲルを約24時間真空乾燥させて得られた粉末を窒化ホウ素と混合してペレット状にして測定したBa L_{III}端のEXAFS振動 k^2 (k)も図4中に示した。エージング0hでは振幅が小さく、高波数になるにつれて急速に減衰することが確認された。図4において、バリウム原子の周囲の原子配置が不規則なほど振幅は小さくなるので、エージング0hの試料中では原子配置の乱れが大きいことを示している。エージング時間の延長に伴い振幅が増大し、エージング120hでは全体的なベクトルの形状が市販チタン酸バリウム粉末のものと類似したものとなった。このことから、エージングに伴い、市販のチタン酸バリウムと同程度まで結晶化が進行していると考えられる。また、ゲル試料とペレット試料で特に大きな違いは見られなかった。

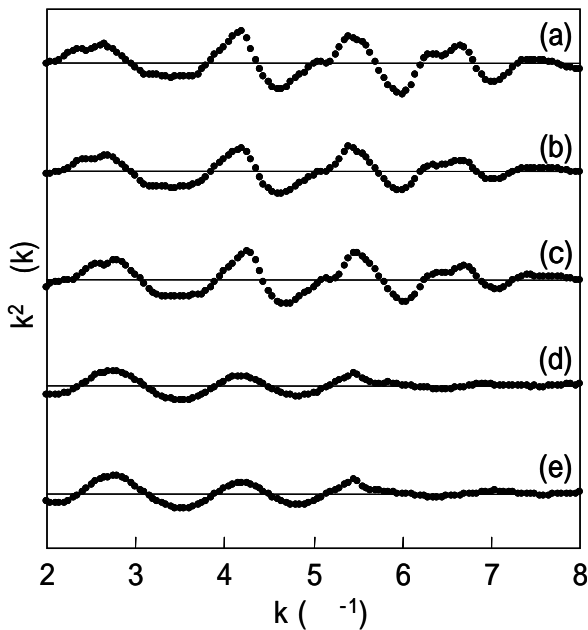


図4 Ba L_{III}端の k^2 重み付けEXAFSスペクトル

- (a)市販 BaTiO₃ ペレット
- (b)エージング 120h ペレット
- (c)エージング 120h ゲル
- (d)エージング 0h ペレット
- (e)エージング 0h ゲル

3-4 Ba L_{III}端のEXAFS解析

図5にEXAFS振動をフーリエ変換した動径構造関数を示す。この計算では位相シフトを考慮していないため、最近接酸素原子によるピークが2.3~2.5 Åと、後述する表1中の距離に比べて若干近距離側にシフトしている。エージング時間の増加とともに、最近接酸素原子によるピーク強度が増加し、ピークトップは2.3 Å

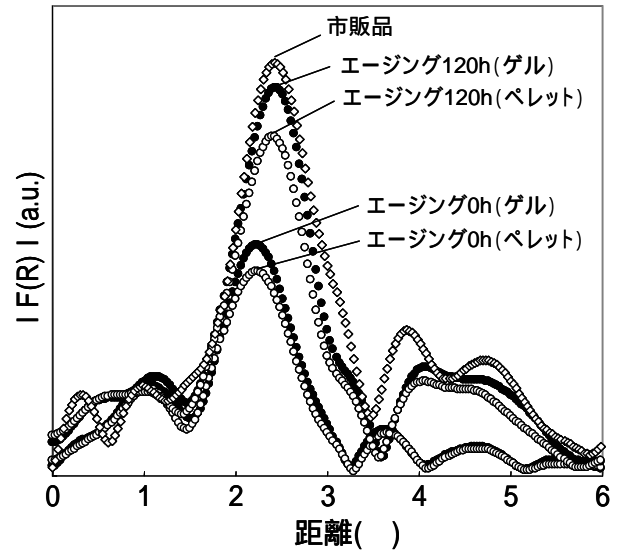


図5 EXAFS 振動をフーリエ変換した動径構造関数

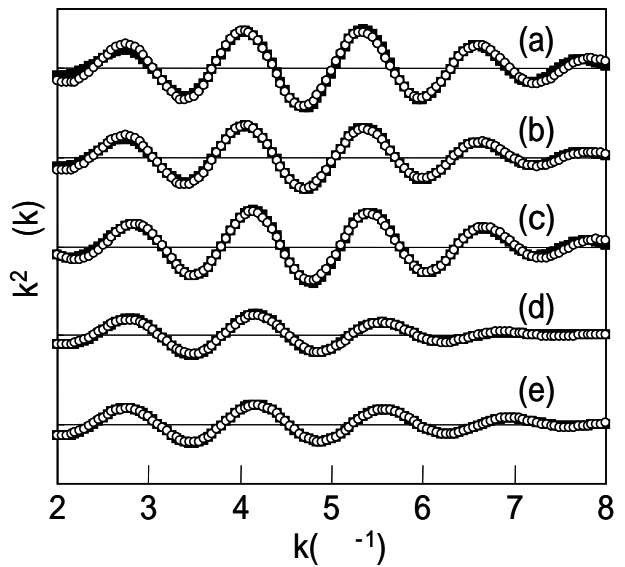


図6 最近接原子に対するフィッティング結果

(○ : 実測値, (—) : フィッティング)

- (a)市販 BaTiO₃ ペレット
- (b)エージング 120h ペレット
- (c)エージング 120h ゲル
- (d)エージング 0h ペレット
- (e)エージング 0h ゲル

表1 Ba L 端のEXAFSから求めた構造因子

	配位数 ²⁾	最隣接原子間距離()	デバイワラー因子(10 ⁻²)
エージング 0h(ペレット)	8.4(固定)	2.79(3)	14(2.0)
エージング 0h(ゲル)	8.4(固定)	2.78(3)	13(1.9)
エージング 120h(ペレット)	12(固定)	2.90(2)	10(2.2)
エージング 120h(ゲル)	12(固定)	2.90(2)	8.7(2.5)
市販BaTiO ₃ (ペレット)	12(固定)	2.91(2)	7.2(2.7)

ら2.5 Åへと長距離側へシフトし、市販のチタン酸バリウム粉末のものに近づいていった。

次に、最隣接酸素原子の局所構造について議論するため、第一近接ピークのみを取り出し、最小二乗法によるフィッティングを行い(図6)、更に、構造因子である最隣接原子間距離、デバイワラー因子を求めた(表1)。なおこの際、配位数は下岡らの報告²⁾から引用し、固定して計算を行った。その結果、エージング時間の延長に伴い、最隣接原子間距離は増加し、市販チタン酸バリウム粉末の値に近づいた。一方、エージング時間の延長に伴いデバイワラー因子は減少し、市販チタン酸バリウム粉末の値に近づいた。隣接酸素原子の位置のばらつきが小さいほどデバイワラー因子が小さくなることから、エージングに伴いバリウム原子の固定化が進行したためだと考えられる。

4 まとめ

高濃度ゾルゲル法で合成したチタン酸バリウムナノ粒子と市販のチタン酸バリウム粉末のTi K端とBa L端のXAFS測定を実施し、高濃度ゾルゲル法により低温でチタン酸バリウムが結晶化する際の挙動について検討した。その結果、ナノ粒子の結晶化の進行に伴い、Ti K端のXANESスペクトルとBa L端のEXAFSスペクトルが、市販品チタン酸バリウム粉末のスペクトル形状に近づいた。高濃度ゾルゲル法で合成した粒子が市販品と同様のスペクトル形状を示すことが判った。更に、EXAFSスペクトルから最隣接原子間距離とデバイワラー因子について計算したところ、最隣接原子間距離は増加し、市販チタン酸バリウム粉末の値に近づいた。一方、エージング時間の延長に伴いデバイワラー因子は減少し、市販チタン酸バリウム粉末の値に近づいた。以上のことから、エージングに伴いバリウム原子の固

定化が進行し、市販のチタン酸バリウム粉末と同程度まで結晶化が進行していると考えられる。

謝辞

本研究は、NEDO技術開発機構産業技術研究助成事業の助成を受けて実施しております。種々の有効なご助言やご協力をいただいた関係各位に感謝致します。

5 参考文献

- 1) 桑原誠, 倉田奈津子, 緒方道子, 山下洋子, 有村雅司: セラミックス, 36巻(6号), pp.412-416(2001)
- 2) H.Shimooka and M.Kuwabara: Journal of the Ceramic Society of Japan, 105[9], pp.811-814 (1997)

プリント配線基板内蔵用高容量薄膜コンデンサの開発 電気泳動堆積法によるチタン酸バリウムナノ粒子薄膜の作製

有村 雅司^{*1} 牧野 晃久^{*1} 藤吉 国孝^{*1} 桑原 誠^{*2}

Development of Film Capacitor Embedded Printed Wiring Board with High Capacitance Density

- Preparation of Dielectric Thin Films Composed of Barium Titanate Nanoparticles
by an Electrophoretic Deposition Method -

Masashi Arimura, Teruhisa Makino, Kunitaka Fujiyoshi and Makoto Kuwabara

電子機器の小型化・高機能化のため、プリント基板へ内蔵可能な高容量の薄膜コンデンサが必要とされている。本研究では、高濃度ゾルゲル法により調製したチタン酸バリウムナノ粒子分散液から、電気泳動堆積(EPD)法を用いて高容量のチタン酸バリウムナノ粒子薄膜の作製を行った。EPD法を用いた場合、スピニング等の塗布法と比較して、薄膜中の粒子充填率が増加する傾向が確認され、薄膜の誘電率もスピニング法では21であったのに対して、EPD法では40まで増加した。高濃度ゾルゲル法とEPD法を組み合わせたチタン酸バリウムナノ粒子薄膜作製技術は、高容量の薄膜コンデンサの形成方法として有望な方法の一つであることが示唆された。

1 はじめに

近年急速に進展している電子機器の軽薄短小および高機能化に対応するため、プリント基板へ薄膜化したコンデンサ等の受動部品を内蔵することが提案されている¹⁾。プリント基板内蔵用薄膜コンデンサの作製方法として、プリント基板に適合した常圧低温プロセスが期待されているが、チップコンデンサの代替となりうる高い容量密度を有した薄膜コンデンサは、常圧低温プロセスでは未だ実現できていない。我々はこれまで、プリント基板適合プロセスによる高容量の薄膜コンデンサの作製を目的として、ゾルゲル法²⁾である高濃度ゾルゲル法²⁾により合成したチタン酸バリウムナノ粒子(BT-NP)分散液を導電性基材上に塗布することで誘電体薄膜の作製を行い、内蔵用薄膜コンデンサとして実用化されているポリマーコンポジットフィルムと比較して、高容量の薄膜コンデンサを実現している³⁾。しかしながらチップコンデンサの代替となるためには、更なる高容量化が必要とされている。

電気泳動堆積(EPD)法は、図1に示す様に、液中で帯電分散した粒子へ電界を加え、帯電粒子を強制的に電極上へ引き寄せて堆積する手法であり、粒子膜の形成に利用されている。EPD法は、常圧室温で行える薄膜作製プロセスであり、また、装置が簡便であることが

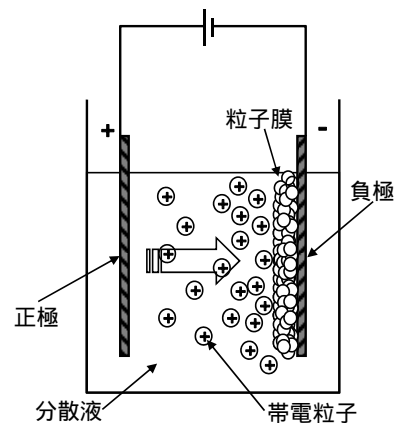


図1 電気泳動堆積(EPD)法の装置概略図

ら工業的にも利用しやすい方法である。加えて、EPD法により得られた粒子堆積物は、塗布や鑄込み形成を用いた場合と比較して、粒子充填密度が増加するとされている⁴⁾。EPD法によりBT-NP薄膜の作製を行うことで、薄膜中のBT-NPの粒子充填密度が向上し、容量密度の増加が期待できる。そこで本研究では、薄膜コンデンサの更なる高容量化を目的とし、高濃度ゾルゲル法とEPD法を組み合わせる手法によりBT-NP薄膜の作製を行った。

2 実験

2-1 高濃度ゾルゲル法によるBT-NP分散液の調製

乾燥窒素雰囲気中において、等モルのバリウムジエ

*1 化学繊維研究所

*2 九州大学

トキシド ($\text{Ba}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, 高純度化学研究所) とチタンテトライソプロポキシド ($\text{Ti}(\text{O}i\text{C}_3\text{H}_7)_4$, 高純度化学研究所) を、メタノールとエチレングリコールモノメチルエーテル (EGMME) の混合溶媒へ溶解させ、1.0Mの前駆体溶液を調製した。前駆体溶液を-50℃まで冷却した後、攪拌しながら所定量の水/メタノール混合溶液(体積比1:1)を滴下し、加水分解を行った。加水分解時の水添加量は、前駆体溶液のチタン量に対して、モル比で16倍および50倍とした。加水分解後、30℃でエージングを行い、水添加量が異なる2種の結晶化したBT-NPを得た。X線回折測定 (XRD, X Pert PRO, PANalytical) により、BT-NPの結晶相の同定を行った。また、(110)ピークの半値幅からシェラーの式⁵⁾を用いて結晶子径を算出した。

得られたBT-NPをEGMME中に投入して、超音波照射によるBT-NPの解砕および分散処理を行い、約2.4wt%のBT-NP分散液を調製した。動的光散乱法 (DLS, Zetasizer Nano-ZS, Malvern) により、分散液中のBT-NPの凝集粒径 (DLS径⁶⁾) および粒度分布を測定した。分散液中のBT-NPの帯電量の指標となるゼータ電位は、粒度分布測定と同じ装置 (Nano-ZS) に電気泳動用の電極 (ユニバーサルディップセルZEN1002, Malvern) を取り付け、レーザードップラー法により評価した。

2-2 BT-NP薄膜の作製

EPD法によるBT-NP薄膜の作製は、図1に示す装置で行った。正負の電極としてPt/Ti/SiO₂/Si基板のPt面を用いた。基板の電極面を平行に対向させた状態で、BT-NP分散液中に挿入し、直流電圧を所定時間印加することで基板上へBT-NPを堆積した。EPD後、基板を分散液から引き上げ、その後150℃で乾燥を行い、BT-NP薄膜を作製した。

また、比較のため、スピンコーティング法によるBT-NP薄膜の作製を行った。Pt/Ti/SiO₂/Si基板上にBT-NP分散液を滴下し、第一段：1000rpm×5秒、第二段：3000rpm×25秒の条件でスピンコーティングを行い、その後150℃で乾燥を行った。これらの工程を15回繰り返すことでBT-NP薄膜を作製した。

2-3 BT-NP薄膜の評価

作製したBT-NP薄膜の誘電特性は、薄膜表面に1mmのAl電極を蒸着し、基板のPt面とAl電極間に形成された微小の平板コンデンサをインピーダンスアナライザ

(HP4192A, Agilent Technologies)により評価した。

薄膜中のBT-NPの堆積状態を評価するために、SEM(JSM-840F, 日本電子)によりBT-NP薄膜の表面および破断面の観察を行った。

3 結果および考察

3-1 調製したBT-NPおよびBT-NP分散液

高濃度ゾルゲル法により調製したBT-NPのXRDパターンを図2に示す。得られたナノ粒子は、立方晶のチタン酸バリウム単相であった。水添加量を増加することで、回折ピークの半値幅が減少した。シェラーの式より求めたBT-NPの結晶子径は、水添加量16倍では18nmであり、50倍では49nmであった(表1)。

図3に、それぞれのBT-NPをEGMME中に超音波分散して調製したBT-NP分散液の粒度分布を示す。いずれの分散液も粒度分布は単一ピークであり、サブミクロンあるいはミクロンサイズの凝集粒子の存在は認められなかった。表1に示す様に、DLSにより測定されたBT-NPの凝集粒径と結晶子径の比である凝集度が概ね1に近いことから、分散液中でBT-NPは一次粒子の状態で単分散していると考えられる。最終的に、20nmおよび54nmのBT-NPが単分散した2種類のBT-NP分散液が得られた。

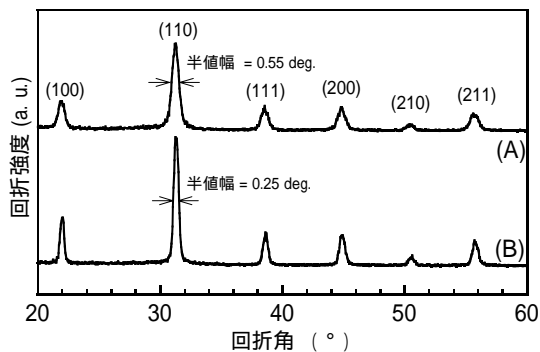


図2 調製したBT-NPのXRDパターン
(A)水添加量16倍、(B)水添加量50倍

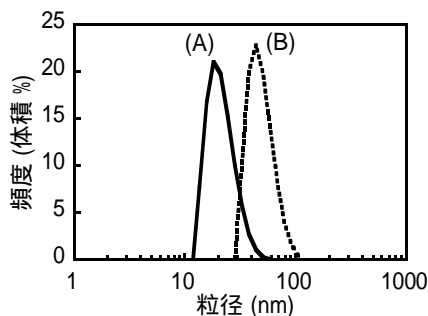


図3 BT-NP分散液の粒度分布
(A)水添加量16倍、(B)水添加量50倍

表 1 調製した BT-NP の結晶子径，凝集粒径，凝集度およびゼータ電位

水添加量 H ₂ O/Ti	16	50
結晶子径 D _c (nm)	18	49
凝集粒径 D _{DLS} (nm)	20	54
凝集度 D _c / D _{DLS}	0.90	0.91
ゼータ電位 (mV)	+66	+49

表 2 EPD 法とスピコーティング法で作製した BT-NP 薄膜の 1MHz における誘電率

	EPD法	スピコーティング法
20nm分散液(-)	40	21
54nm分散液(-)	38	23

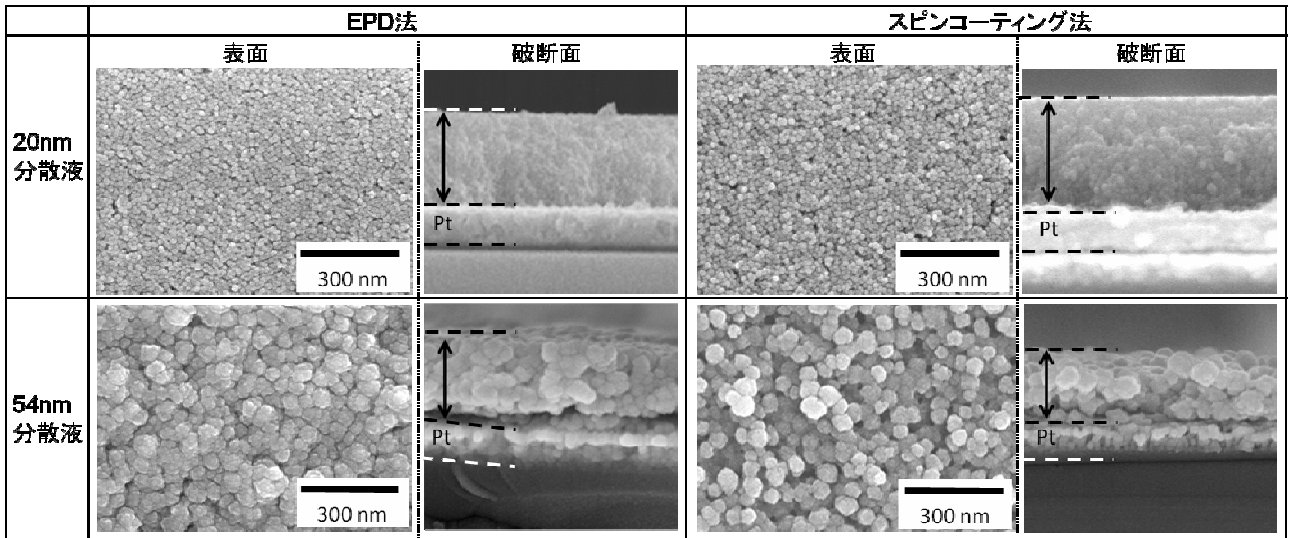


図 4 BT-NP 薄膜の表面および破断面の SEM 像

分散液中の BT-NP のゼータ電位は，20nm 分散液では +66mV，54nm 分散液では +49mV であった(表1)。いずれの BT-NP も分散液中で正に帯電しているため，EPD によって負極上に BT-NP の堆積が起こる。

3-2 BT-NP 薄膜の粒子堆積状態

20nm 分散液と 54nm 分散液を用いて EPD 法およびスピコーティング法により作製した BT-NP 薄膜の表面および破断面の SEM 像を，図4に示す。54nm 分散液を用いた場合，EPD 法により作製した BT-NP 薄膜は，塗布法と比較して，明らかに粒子の充填状態が緻密になっている様子が SEM 像から確認された。EPD 法は，電界によって強制的に基板上へ粒子の堆積を行うため，粒子充填密度が向上したと考えられる。20nm 分散液の場合も同様に，EPD を用いることで粒子充填密度が増加していると推測されるが，BT-NP のサイズが小さいために，SEM の解像度では明確な違いが確認できなかったと思われる。今後，分光エリプソメータ等の光学的手法による薄膜の密度解析を行う必要がある。

3-3 BT-NP 薄膜の誘電率

作製した BT-NP 薄膜の 1MHz における誘電率を表2に示す。どちらの粒径の分散液を用いた場合でも，EPD 法で作製した薄膜の誘電率は，高くなる傾向があった。BT-NP 薄膜は，高誘電率を有する BT-NP と，BT-NP の粒子間空隙すなわち空気との複合材料と見なすことがで

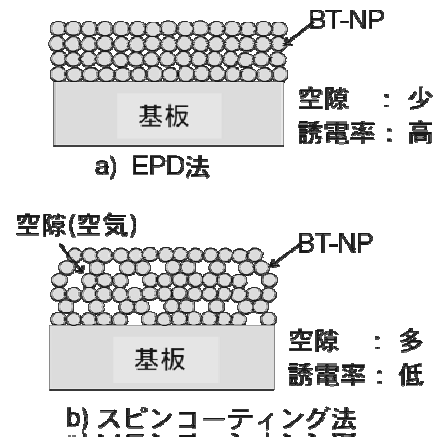


図 5 BT-NP 薄膜の構造概略図

- a) EPD 法により作製した薄膜
- b) スピコーティング法により作製した薄膜

きる(図5)。EPD法では、スピンコーティング法と比較して、粒子充填率が向上するため、薄膜中に高誘電率のBT-NPの含有割合が増加し、その結果、BT-NP薄膜の誘電率が増加したと考えられる。

3-4 BT-NP薄膜コンデンサの特性

作製したBT-NP薄膜は、前述した様に粒子間空隙を含んでいる。この空隙に吸着した水分によって、コンデンサ特性が低下することが報告されている⁷⁾。そこで、作製したBT-NP薄膜の表面に希薄なエポキシ樹脂溶液を塗布することで封孔処理を行い、薄膜コンデンサとした。図6に20nm分散液から作製したBT-NP薄膜コンデンサの容量密度と誘電損失を示す。EPD法を用いた場合、誘電率がスピンコーティング法と比較して増加するために、容量密度も高くなった。EPD法により作製した薄膜コンデンサの1MHzにおける容量密度は、約60nF/cm²であり、スピンコーティング法の約2倍の容量密度が得られた。誘電損失は、作製手法により大差は無いと考えられ、どちらも1MHzにおいて5%程度であった。これらの事から、高濃度ゾルゲル法とEPD法を組み合わせたBT-NP薄膜作製方法は、高容量の薄膜コンデンサを得るための有望なプロセスの一つであると考えられる。

図7に、作製した薄膜コンデンサのリーク電流特性を示す。20Vまでの印加電圧では10⁻⁸オーダーの小さなリーク電流であり、5V以下の低電圧で駆動する携帯電話等の電子機器のコンデンサとして、十分な絶縁性を有していると考えられる。

4 まとめ

EPD法により作製したBT-NP薄膜は、一般的な塗布法であるスピンコーティングと比較して、BT-NPの充填密度が増加し、薄膜の誘電率および容量密度が増加した。EPD法を用いた場合、容量密度約60nF/cm²、誘電損失5%の誘電特性を有する薄膜コンデンサが得られた。高濃度ゾルゲル法とEPD法を組み合わせた方法は、高容量の薄膜コンデンサを得るための有望なプロセスの一つであると考えられる。

EPD法を用いた薄膜コンデンサの作製技術の実用化に向けて、今後、更なる容量密度の増加、成膜面積拡大および連続成膜技術の検討を進めていく必要がある。

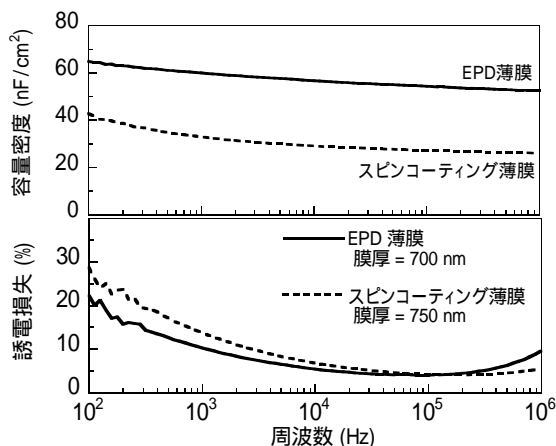


図6 BT-NP 薄膜コンデンサの容量密度および誘電損失の周波数依存性

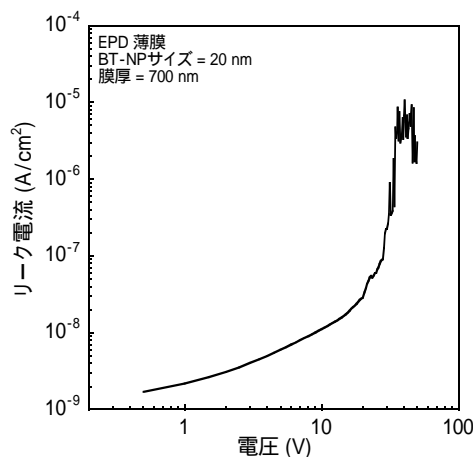


図7 BT-NP 薄膜コンデンサのリーク電流特性

謝辞

本研究は、NEDO技術開発機構平成19年度産業技術研究助成事業の助成を受けて実施したものです。

5 参考文献

- 1) 福岡義孝ら：エレクトロニクス実装学会誌，Vol.11，pp.260-265(2008)
- 2) 桑原誠ら：セラミックス，Vol.36，pp.415-416 (2001)
- 3) 藤吉国孝ら：日本セラミックス協会2007年年会講演予稿集，p.154(2007)
- 4) 小浦ら：表面，Vol. 42，pp. 20-31 (2004)
- 5) 加藤誠軌：X線回折分析，p.247，内田老鶴圃 (1990)
- 6) JIS Z 8226，日本工業規格 (2005)
- 7) 原義豪ら：エレクトロニクス実装学会誌，Vol.8，pp.573-579(2005)

プリント配線基板内蔵用高容量薄膜コンデンサの開発 粒子凝集現象を利用した誘電体薄膜の作製 牧野 晃久^{*1} 有村 雅司^{*1} 藤吉 国孝^{*1} 桑原 誠^{*2}

Development of Thin Film Capacitor Embedded Printed Wiring Board with High Capacitance Density

- Fabrication of Dielectric Thin Film Using Particle Cohesion Phenomenon -
Teruhisa Makino, Masashi Arimura, Kunitaka Fujiyoshi and Makoto Kuwabara

チタン酸バリウム (BaTiO_3) ナノ粒子分散液中において、 BaTiO_3 に対して凝集作用のあるポリアクリル酸 (PAA) や塩化カリウム (KCl) を添加した結果、見かけ上同様の凝集作用を示す PAA と KCl の凝集メカニズムは大きく異なっていた。PAA は粒子表面に吸着してゼータ電位を低下させることにより凝集し、KCl はスラリー中のイオン強度を増加させることにより電気二重層を圧縮し、粒子間反発力を低下させることにより凝集した。PAA をバッファ層に用いて薄膜を形成した場合、吸着した PAA 同士が堆積時に絡み合うために粒子充填率が低く、厚みのバラツキが大きい薄膜が形成されたのに対し、KCl をバッファ層とした場合、電気二重層が圧縮され、粒子間反発相互作用が低減したためにバッファ層を用いない従来の粒子塗布法よりも堆積性の良い緻密な膜が得られた。

1 はじめに

スラリー中で凝集している粒子は粒子間に間隙の多い大きな沈降体積を示し、よく分散した粒子は密に堆積した小さい沈降体積を示すことが報告されている^{1),2)}。一方、理論的な急速凝集 (粒子間反発力がない場合の凝集) の半減期は粒径に反比例し³⁾、粒子間反発作用が働けばさらに粒子堆積に時間を要する。つまり、よく分散したスラリーは粒子を密に堆積できるが、堆積に時間を要する。

通常粒子を堆積させる場合には、電場、遠心場などの外部場を利用して強制的に粒子を堆積させるか、加圧あるいは減圧ろ過や自然乾燥、加熱乾燥により溶媒を強制的に除去する手法が用いられる。電子デバイスに用いられる薄膜はスラリーを用いて塗布法により成膜し、加熱乾燥により粒子を堆積させる手法が一般的である。しかしながら粒子の微粒化に伴い、薄膜表面での毛管張力不均一に由来するクラックや乾燥不均一に由来する反りが発生するため、加熱乾燥が非常に難しくなっており、様々な工夫がなされている^{4,5)}。

そこで本研究では、粒子凝集作用のある物質を利用し、スラリーにおける粒子分散安定状態から効率的に粒子を堆積させる手法を検討した。具体的には、スラ

リーにイオン及び界面活性剤を加えて粒子のゼータ電位と凝集粒径の変化を評価し、これらをバッファ層として存在させた時のチタン酸バリウム (BaTiO_3) ナノ粒子の堆積性を評価した。そして、ナノ粒子の凝集挙動と粒子の堆積状態の関係について考察した。

2 実験方法

2-1 ナノ粒子凝集挙動の評価

BaTiO_3 は既報⁶⁾の方法により一次粒径 21 nm のナノ粒子を作製した。スラリーは、作製した BaTiO_3 ナノ粒子に、エチレングリコールモノメチルエーテル (EGMME) を 0.2 M となるように加え、超音波を照射することにより得た。

超音波照射後のスラリーにイオンとして塩化カリウム (KCl) 飽和 EGMME 溶液、もしくはイオン性界面活性剤として平均分子量 5000 のポリアクリル酸 (PAA) を 5 wt% 溶解させた PAA-EGMME 溶液をスターラー攪拌中のスラリーに加えた。

スラリー中におけるナノ粒子の粒径は動的光散乱法 (DLS (Dynamic Light Scattering), Zetasizer Nano-ZS; Malvern) により測定した。DLS はブラウン運動する粒子にレーザー光を当て、散乱光強度の時間的変動からその粒径と分布を求める方法である。粒子がスラリー中で凝集すると凝集サイズのブラウン運動を示すため、DLS では凝集粒径が測定される。本研

*1 化学繊維研究所

*2 九州大学

究では DLS により得られたキュムラント径（散乱光強度分布の調和平均粒径）を凝集粒径 D_A として表記することとする。

ゼータ電位はスラリーに電極を挿入し、電圧を印加して粒子を泳動させ、その泳動速度を PALS 法（Phase Analysis Light Scattering）により解析するゼータ電位測定装置（Zetasizer NANO-ZS; Malvern Instruments）を用いて測定した。粒子の無次元化した電気泳動移動度 E_m と粒子半径 $a(=D_A/2)$ 、電気二重層の厚み $1/\kappa$ の関係から電気泳動モデルを推定してゼータ電位を算出した。ゼータ電位の算出に必要なスラリーの粘度は低粘性液体を簡易的に測定できる振動式粘度計（VM-100; CBC マテリアルズ）により測定した。得られたゼータ電位から静電反発ポテンシャルを計算した。

2-2 誘電体薄膜作製

基板には Pt/Ti/SiO₂/Si を使用した。アセトンで超音波洗浄した後、EGMME で超音波洗浄し、乾燥させて実験に供した。

PAA バッファ層は、PAA-EGMME 溶液をスピコートにより塗布し、厚み 150 nm の層を形成した。次に、図 1 に示すような櫛歯型の磁性メタルマスク（厚み 70 μm）を基板裏面の磁石によって密着させ、スプレイコートによってウェット厚み（塗布したスラリーの厚み）が 7 μm となるように塗布した。

KCl バッファ層は、図 1 に示すメタルマスクを密着させ、KCl 飽和 EGMME をスプレイコートによりウェット厚みが 3 μm となるように塗布した後、引き続きスラリーをウェット厚みが 7 μm となるように塗布した。

薄膜表面及び薄膜断面は電界放射型電子顕微鏡（FESEM (Field Emission Scanning Electron Microscope), JEM-840F; 日本電子）を用い、加速電圧 5 kV で観察した。

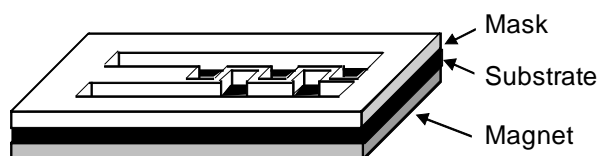


図 1 メタルマスクで覆われた Pt/Ti/SiO₂/Si 基板の模式図

3 結果および考察

3-1 PAA 添加によるナノ粒子の凝集挙動の変化

図 2 に BaTiO₃ ナノ粒子の凝集粒径とゼータ電位に及ぼす PAA 添加量の影響を示す。また、図 3 に PAA を添加したスラリーの写真を示す。PAA 添加量の増大とともに粒子は凝集し、ゼータ電位は低くなった。図 3 において PAA を 3% 添加したスラリーは凝集速度が速く、測定後写真撮影までに沈降した。PAA が粒子表面に吸着していることを確認しており、粒子表面に PAA が吸着することによりゼータ電位が低下したと考えられる。また、過剰に添加することにより負のゼータ電位となった。

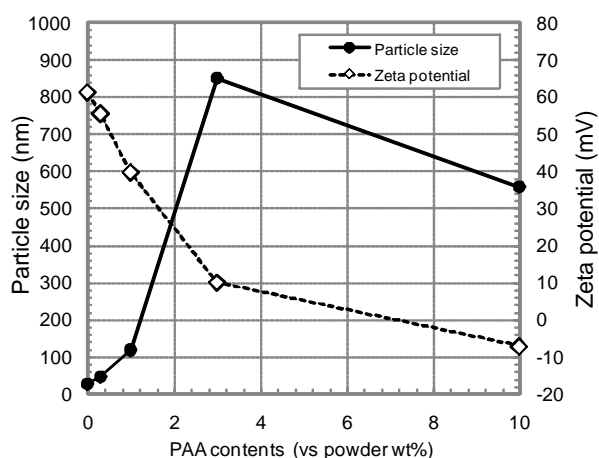


図 2 BaTiO₃ ナノ粒子の凝集粒径及びゼータ電位に及ぼす PAA 添加の影響（横軸は PAA の対粉末重量比率）

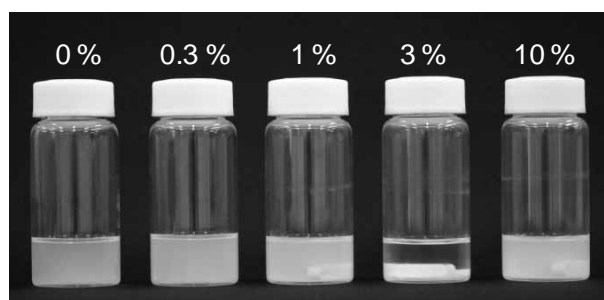


図 3 PAA を添加したスラリー（写真内数値は PAA の対粉末重量比率）

3-2 KCl 添加によるナノ粒子の凝集挙動の変化

図 4 に KCl イオン濃度が BaTiO₃ ナノ粒子の凝集粒径とゼータ電位に及ぼす影響を示す。また図 5 に KCl を添加したスラリーの写真を示す。KCl を添加しても凝集粒径は変化せず、ゼータ電位は添加とともに 75 mV から 60 mV まで若干低下した。KCl イオン濃度が

148 μM のサンプルは凝集速度が速く、粒径およびゼータ電位の測定がcaろうじてでき、測定後しばらくすると図5の一番右のサンプルのように沈降した。このように粒子が沈降するようなスラリーであってもゼータ電位はPAA添加の場合のように低下しなかった。また、沈降した粒子表面には Cl^- イオンは吸着していなかったことを確認しており、沈降は Cl^- イオンの吸着によるものではなかった。図6は静電反発ポテンシャルのKCl濃度による変化である。KCl添加量の増大によりスラリー中のイオン強度が増し、電気二重層が圧縮され、粒子間反発力が低下して粒子が沈降したと考えられる。

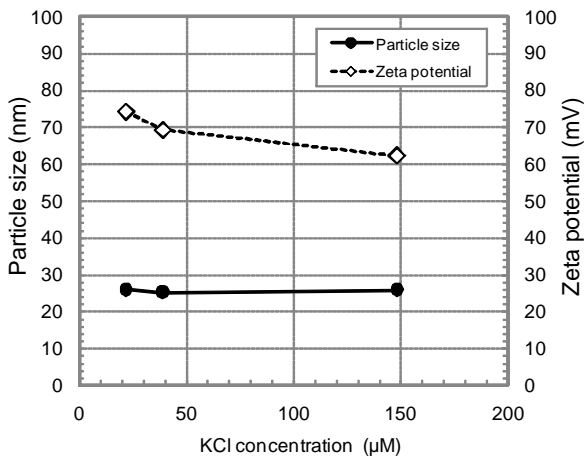


図4 BaTiO₃ ナノ粒子の凝集粒径及びゼータ電位に及ぼすKCl添加の影響

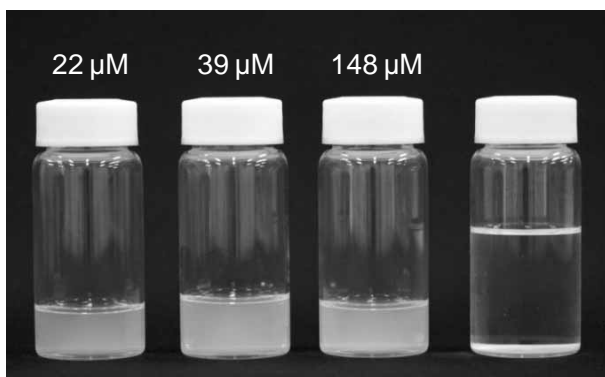


図5 KClを添加したスラリー（写真内数値はKClの濃度）

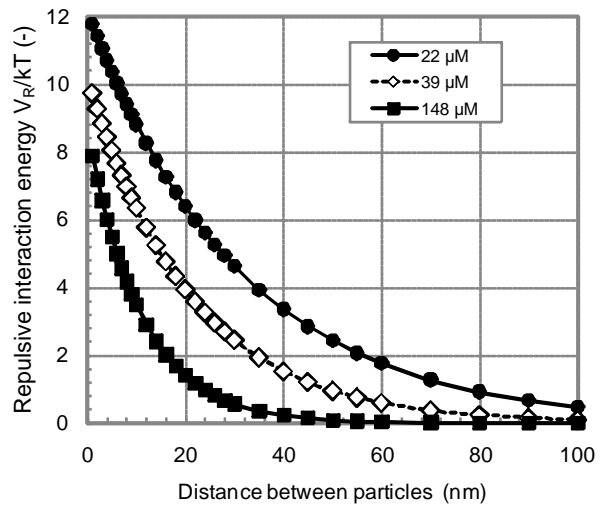


図6 KCl添加スラリーの静電反発ポテンシャル曲線

3-3 BaTiO₃ ナノ粒子周囲の環境が粒子堆積性に及ぼす影響

図7はバッファ層としてPAAおよびKClを用いて作製した薄膜の断面写真と凝集メカニズムをまとめたものである。同一スラリーを用いて同一塗布条件により薄膜を作製したため、薄膜の厚みが粒子の充填率と関係がある。バッファ層にKClを使った薄膜がもっとも薄く、450 nmであった。これに対し、バッファ層を使わない薄膜は560 nmであり、PAAをバッファ層として用いた薄膜は800 nmであった。バッファ層がKClの薄膜とバッファ層を用いない薄膜は厚みのバラツキがほとんどなかったが、PAAを用いた薄膜は厚みのバラツキが20%程度あり、バッファ層の有無やバッファ層の種類によって薄膜の品質が大きく変わることが判明した。

粒子の堆積メカニズムを考えると、バッファ層としてPAAを用いた場合には、粒子に吸着したPAA同士が堆積時に絡み合うために厚く（充填率が低く）、バラツキの大きな薄膜となったと考えられる。一方、KClをバッファ層として用いた場合には、BaTiO₃ ナノ粒子が塗布されると同時に粒子周囲の電気二重層が圧縮されて沈降し、粒子間の反発相互作用が低減されたと考えられる。しかしながらカウンターイオンの吸着はなく粒子のゼータ電位は低下していなかったため、不均一に凝集せずに再配列でき、バッファ層を用いない場合よりも厚みのバラツキがない緻密な膜になったと推察される。

このように凝集作用のあるイオンをバッファ層として存在させ、粒子を効率的に堆積させることにより、

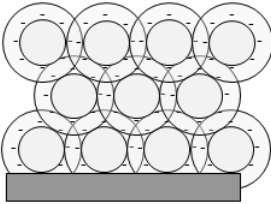
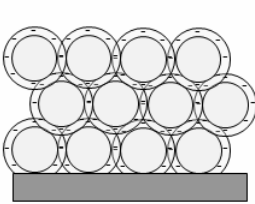
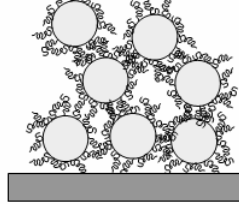
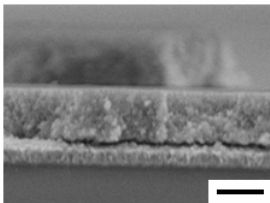
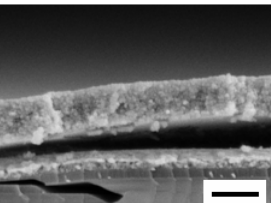
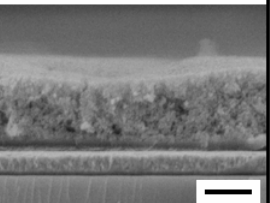
Buffer layer	Without buffer	KCl	PAA
Aggregate mechanism		Decreasing repulsive interaction energy derived from compressed electric double layer by counterions	Adsorbed PAA led to lowering zeta potential
Images of deposited particles on substrate before drying			
Thickness	560 nm	450 nm	800 nm
SEI			
Bar=500 nm			

図7 バッファ層が粒子堆積性に及ぼす影響

バッファ層を用いない通常の方法で作成した薄膜に比べて緻密な薄膜を形成できた。電気二重層を圧縮するという手法が緻密な薄膜を得る有効な手法である。今後、最終製品に影響を及ぼさないイオン種、イオン価数、イオン量、それに合わせたスラリーの粒子濃度を総合的に最適化することで、従来の塗布法によっても緻密な薄膜を得られる可能性がある。

4 まとめ

粒子の分散・凝集挙動が粒子の堆積状態に及ぼす影響を調査し、以下の知見が得られた。

- (1) PAAを添加するとBaTiO₃ナノ粒子の表面に吸着してゼータ電位を低下させた。ゼータ電位の低下とともにナノ粒子は凝集し、等電点付近で粒子が沈降した。過剰に添加すると負のゼータ電位となり、大きい凝集粒径を保ちつつ再分散した。
- (2) KClの添加に伴ってゼータ電位は低下したが高い値を維持しており、凝集粒径は変化せず、粒子表面にCl⁻イオンは吸着していなかった。サスペンション内のイオン強度が増したことにより電気二重層が圧縮され、粒子間反発力が低下したために粒子は沈降した。
- (3) PAAをバッファ層として用いた場合、BaTiO₃ナノ粒子にPAAが吸着し、吸着したPAA同士が堆積時に絡み合うために充填率が低く、バラツキの大きな薄膜が形成された。

- (4) KClをバッファ層として用いた場合、BaTiO₃ナノ粒子が塗布されると同時に粒子周囲の電気二重層が圧縮されて、粒子間の反発相互作用が低減されたためにバッファ層を用いない従来の粒子塗布法よりも緻密な膜が得られた。

謝辞

本研究は平成19年度NEDO技術開発機構産業技術研究助成事業の助成を受けて実施した。

5 参考文献

- 1) Y. Hirata *et al.*: J. Ceram. Soc. Jpn., 111, pp.232-237 (2003)
- 2) J. Gustafsson *et al.*: J. Coll. Interface Sci., 258, pp.235-243 (2003)
- 3) 日本化学会編：コロイド科学 I.基礎及び分散・吸着, pp185-186 (1995)
- 4) W.C.J. Wei *et al.*: J. Ceram. Soc. Jpn., 107, pp.313-317 (1999)
- 5) T. Shirai *et al.*: J. Ceram. Soc. Jpn., 114, pp.217-219 (2006)
- 6) T. Makino *et al.*: Key Eng. Mater., 269, pp. 109-112 (2006)

一塩基多型の簡易タイピングシステムの開発

一塩基多型判定のためのALDH2遺伝子の非対称PCRによる増幅

奥村 史朗^{*1} 楠本 賢一^{*1} 石川 智之^{*1} 黒田 理恵子^{*1} 古賀 慎太郎^{*1}

Development of a Commercially Available Method for SNP Typing - Asymmetric Polymerase Chain Reaction of ALDH2 Gene for SNP Typing -

Shiro Okumura, Ken-ichi Kusumoto, Tomoyuki Ishikawa, Rieko Kuroda and Shintaro Koga

薬剤の効果や副作用，病気になりやすさ，体質などヒトの個体間の差異に影響を及ぼす遺伝的因子として一塩基多型 (Single Nucleotide Polymorphism, SNP) が知られている。SNPは各個人の体質や健康に大きく影響することから，その判定には大きな需要があると予想されている。我々は特定のSNPをより簡易に短時間に判定できるシステムの開発を目的に研究を行っているが，我々のSNP判定法のためには当該するSNP部分を一本鎖DNAとして増幅する必要がある。そこで，今回はALDH2遺伝子の1459番目の塩基のSNPを対象に当該部分を非対称PCR法で一本鎖DNAとして増幅する条件を検討した。その結果，適切な非対称PCR条件を決定することが出来，それにより13名の被験者すべてからALDH2遺伝子のSNPを含む一本鎖DNA増幅物を得ることができた。

1 はじめに

2003年にヒトゲノム計画が完了¹⁾し，全ヒトゲノムの99%が解明された。今後は遺伝子から得られる全タンパク質の機能解析と同時に，より多く人のゲノムの解析が行なわれ，個体間の差異がどの遺伝子の影響によるものかについて解明が進められていくと考えられる。ある集団で1%以上の遺伝子の変異が観察されるものを多型といい，特に一塩基だけが変異したものを一塩基多型 (Single Nucleotide Polymorphism, SNP) と呼んでいる。ヒトの場合1,000bpに1ヶ所のSNPがあると予想されており，30億の塩基対からなるヒトゲノムでは300万箇所のSNPが存在することになる。SNPは薬剤の効果や副作用，病気になりやすさ，体質などヒトの個体間の差異に大きな影響を及ぼすことから，SNPの判定は大きな需要があると予想されている。SNPの判定方法としては，ダイレクトシーケンス法²⁾やTaqMan法³⁾など多くの方法があるが，現在では，より多くのSNPを同時に判定する方法が各方面で研究されている。しかし，多くのSNPを同時に判定するためには高度な機器と高いコストが必要となる。そこで我々は，医療の現場で簡単にSNP判定が可能となるような，特定のSNPをより簡易に短時間に判定できるシステムの開発を目的に研究を行っている。我々の開発しているこうした簡易迅速な判定法のためには，当該のSNP部分を一本鎖DNAとして増幅する必要がある。そ

こで今回はALDH2遺伝子⁴⁾の1459番目の塩基のSNPを対象に当該部分を非対称PCR法⁵⁾を用いて一本鎖DNAとして増幅することを検討した。

ALDH2遺伝子は，アルコール脱水素酵素によりエタノールから生じた有害なアルデヒドをエネルギー源である酢酸に変換する酵素であるアルデヒド脱水素酵素をコードする遺伝子である。前記の1459番目の塩基の型によりG型とA型があり，A型にはほとんど活性がないため，A型の遺伝子を持つ人はアルコールに弱い体質となる。日本人では，遺伝子の両方ともG型であるG/G型が56%，片方だけA型であるG/A型が38%，両方A型であるA/A型が4%の存在率と報告されている⁴⁾。

特定の遺伝子部分の増幅にはポリメラーゼ連鎖反応 (Polymerase Chain Reaction, PCR) を用いる。PCRでは，増幅対象の鋳型となるDNA，DNA合成酵素，および増幅の基点となる2種類のプライマーと呼ばれるオリゴヌクレオチドを混合し，「変性・アニーリング・伸張反応」を繰り返し行うことで，プライマーに挟まれた部分の遺伝子を増幅することが出来る。その際に2種類あるプライマーを異なる濃度とすると，濃度の高い側のDNA鎖が一本鎖DNA増幅物として得られるが，この手法を非対称PCRと呼んでいる。

今回はALDH2遺伝子の1459番目の塩基のSNPを対象として，プライマーの種類，濃度，PCR条件などを検討し，非対称PCRにより目的とする一本鎖DNAを得ることができたので報告する。

*1 生物食品研究所

2 研究, 実験方法

2-1 毛髪からの鋳型DNAの調製

13名の被験者から毛根部を含む毛髪2~4本を採取しISOHAIR(ニッポンジーン製)を用いて毛髪に含まれるDNAを20 μ LのTE buffer(10mM Tris-HCl, 1mM EDTA, pH 8.0)中に抽出した。この抽出液10 μ Lを鋳型とし, 終濃度1 μ MのF37(5'-ATTTCTGCAATCTCGTTTCAAATTA-3')およびR41(5'-TCTTGTCACTTCTCAGGCTTAAAT-3')をプライマーとし, 総量50 μ LでPremix Taq(タカラバイオ製)を用いてPCRを行った。プライマーの設計はPrimer3のサイト⁶⁾を利用して行った。PCR反応はTakara PCR Thermal Cycler MP(タカラバイオ製)を用いて, 95 5min加熱後に94 30s, 55 30s, 72 60sの処理を35サイクル繰り返して, 429bpのPCR反応増幅物を得た。こうして得た増幅物をQIAquick PCR Purification Kit(キアゲン製)で精製し, 260nmの吸光度を測定してDNA濃度を決め, 2%アガロースゲルで電気泳動して解析した。

2-2 各種プライマーによる非対称PCR

2-1で得た増幅物を鋳型とし, リバース側プライマーとしてR122(5'-CAGGTCCCACTCAGTTT-3')を20nMで, フォワード側プライマーとして表1に示す6種類のプライマーを1 μ Mで用いて非対称PCRを試みた。鋳型にはNo.6のサンプルをDNA量として700fg用い, 総量50 μ Lで2-1と同様にPCRを行った。PCR反応は95 5min加熱後に94 30s, 55 30s, 72 20sの処理を35サイクル繰り返した。こうして得た増幅物を20%ポリアクリルアミドゲル(Novex polyacrylamide 20% TBE Gel, インビトロジェン製)で電気泳動し, GelStar(タカラバイオ製)で染色して解析した。

表1 非対称PCRで用いたフォワード側プライマー一覧

名称	配列	増幅物の長さ ^a
F121	5'-TACGGGCTGCAGGCATAC-3'	50 bp
F149	5'-GGAGTTGGGCGAGTACGG-3'	63 bp
F146	5'-TTGGTGGCTACAAGATGTCG-3'	95 bp
F147	5'-GATGTGTTTGGAGCCCAGTC-3'	119 bp
F39	5'-ATTACAGGGTCAACTGCTATGATGT-3'	139 bp
F37	5'-ATTTCTGCAATCTCGTTTCAAATTA-3'	150 bp

^a R122をリバース側プライマーとしてPCRした際に得られる増幅物の長さ。

2-3 非対称PCRの条件検討

2-1で得た増幅物を鋳型とし, R122とF147をプライマーとし, その濃度比を1:1から1:50の範囲で非対称PCRを行った。サンプルごとのプライマーの濃度を表2に示した。鋳型はNo.11のサンプルをDNA量として300fg用い, 総量50 μ LでPCRを行った。PCR反応は95 5min加熱後に94 30s, 55 30s, 72 15sの処理を35サイクル繰り返した。こうして得た増幅物5 μ Lを20%ポリアクリルアミドゲルで電気泳動し, ナイロン膜(Hybond N+, GEヘルスケア製)に転写し, Crosslinker XL200(タイトック製)を用いて312nmの紫外線を0.6J/cm²照射してDNA鎖をナイロン膜に固定化した。これにビオチン修飾したフォワード鎖に相補的なプローブR50-B(5'-Biotin-TTTTTTCACACTCAGTTTTCACCTT-3'), もしくはリバース鎖に相補的なプローブF135-B(5'-Biotin-TACGGGCTGCAGGCATAC-3')を終濃度で50nM加えて42 16時間インキュベートし, 4%BSAと0.05% tween20を含む生理的リン酸緩衝液で500,000倍に希釈したアビジン-HPR(Dako製)を加えて, 室温で30minインキュベート後, 0.05% tween20を含む生理的リン酸緩衝液で3回洗浄して, SuperSignal West Femto Maximum Sensitivity Substrate(Pierce Biotechnology製)を基質として発光させ, 増幅物中のフォワード鎖とリバース鎖をそれぞれ検出した。

表2 非対称PCRで用いたプライマーの濃度比

No.	F147 濃度	R122 濃度	プライマー比
1	200nM	200nM	1:1
2	1 μ M	200nM	5:1
3	1 μ M	50nM	20:1
4	1 μ M	20nM	50:1

2-4 非対称PCRによる被験者サンプルのDNA増幅

2-1で調製した13名の被験者の鋳型DNAを用いてプライマーの濃度比50:1で非対称PCRを行った。鋳型DNAを700fg用い, リバース側プライマーとしてR122を終濃度20nMで用い, フォワード側プライマーとしてF147を終濃度1 μ Mで用い, 総量100 μ LでPCRを行った。こうして得た増幅物を20%ポリアクリルアミドゲルで電気泳動して解析した。

3 結果と考察

3-1 毛髪からの鋳型DNAの調製

被験者から毛髪からISOHAIRを用いてDNAを抽出し、これを鋳型としてPCRした結果を図1に示した。バンドの濃さに若干のばらつきがあるが、すべてのサンプルについて429bpの増幅物を得ることが出来た。こうして得た増幅物をQIAquick PCR Purification Kitで精製し、紫外吸収を測定してDNA濃度を定量し、以下の実験の鋳型DNAとして用いた。

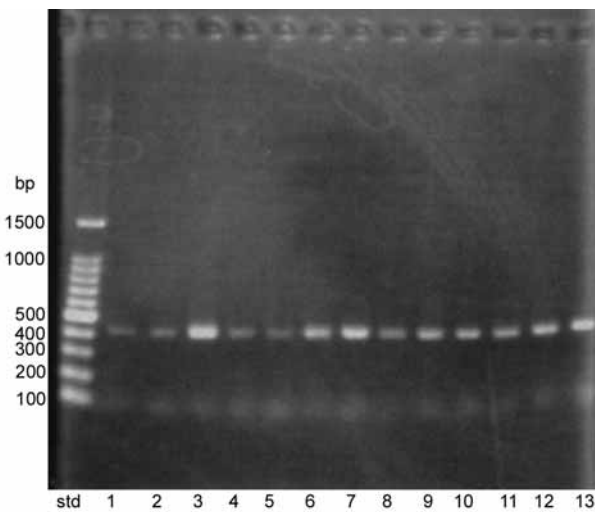


図1 毛髪から得たDNAを用いて得た429bp増幅物の2%アガロース電気泳動像： Lane No.は被験者番号を示す。

3-2 各種プライマーによる非対称PCR

3-1で得た429bpの増幅物を鋳型とし、リバーズ側プライマーにR122を使用し、フォワード側プライマーに6種類の異なるプライマーを用いて非対称PCRを行った結果を図2に示す。すべてのサンプルにおいて通常想定される2本鎖DNAのバンドの他にいくつかのバンドが見られた。想定された2本鎖DNAのバンド以外は、主に非対称PCRを行ったことによる一本鎖DNAと考えられるが、その他に、プライマーの非特異的な鋳型への結合による目的外のDNA増幅物である可能性もある。そこで、2本鎖DNA以外にも濃いバンドが得られたF147をフォワード側プライマーとして用いて非対称条件をプライマー比1：1から50：1の範囲で変え、その増幅物についてサザンハイブリダイゼーションにより解析を行うことにした。

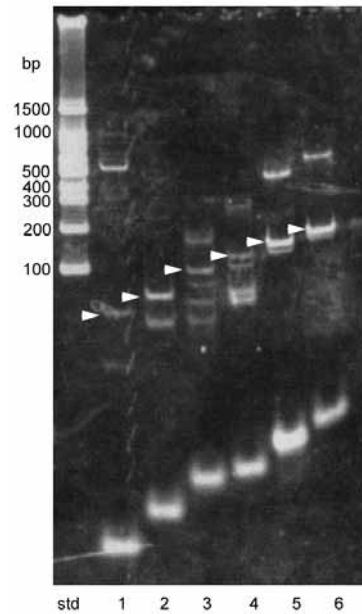


図2 異なったプライマーによる非対称PCR増幅物の20%アクリルアミド電気泳動像： Lane No.1～6はそれぞれ表1に示したF121, F149, F146, F147, F39, F37をフォワード側プライマーとして用いたPCR増幅物。白い矢頭は泳動位置から推定された2本鎖DNA増幅物のバンドを示す。

3-3 非対称PCRの条件検討

リバーズ側プライマーとしてR122を、フォワード側プライマーとしてF147を用いて、プライマー比を1：1から50：1の範囲で変更し、非対称PCRを行い、その増幅物についてサザンハイブリダイゼーションにより解析した結果を図3に示した。図3AはGelStarにより全バンドを染色した結果を、図3Bはフォワード鎖に相補的なプローブで染色した結果を、図3Cはリバーズ鎖に相補的なプローブで染色した結果を示している。BとCの両方で染色されたバンドは2本鎖DNA増幅物を、BとCのどちらかで染色されたバンドは一本鎖DNA増幅物を示している。プライマー比1：1のサンプルではほとんどが2本鎖DNA増幅物で、非特異的産物と思われるリバーズ鎖の一本鎖増幅物の薄いバンドが一本だけ見られた。5：1～50：1のプライマー比の増幅物ではフォワード鎖の一本鎖増幅物が見られ、フォワード側プライマーの濃度が増加するにつれてフォワード鎖の一本鎖のバンドが濃くなっていった。一方で、2本鎖増幅物のバンドは濃度比が大きくなるにつれて、薄くなっていった。この結果から、プライマー比を大きくするほど一本鎖増幅物の収量が増加すると考えられた。

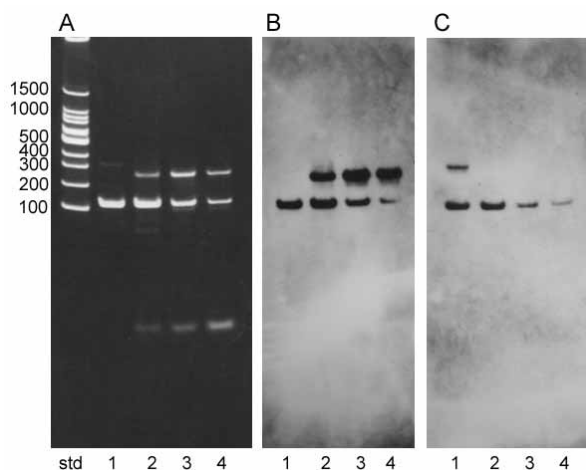


図3 非対称PCR増幅物のサザンハイブリダイゼーション解析： A GelStarによる染色ゲルを観察した像，
B フォワード鎖に相補的なプローブによる染色像，
C リバース鎖に相補的なプローブによる染色像。

3-4 非対称PCRによる被験者サンプルのDNA増幅

3-1で調製した13名の被験者からの鋳型DNAを用いて，R122とF147をプライマーとして，濃度比50：1で非対称PCRを行い，得られた増幅物を20%ポリアクリルアミドゲルで電気泳動した結果を図4に示す。すべてのサンプルにおいて，同じように2本のバンドが観察された。3-3の結果から上のバンドがSNP解析に必要な一本鎖DNA増幅物で，下のバンドが通常の2本鎖DNA増幅物と考えられた。

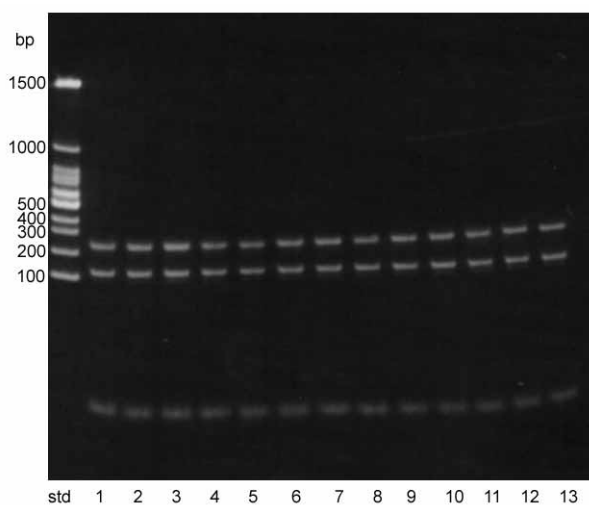


図4 13名の被験者の毛髪から得たDNAを鋳型とした非対称PCR増幅物の20%アクリルアミド電気泳動像：
Lane No.は被験者番号を示す。

4 まとめ

13名の被験者から毛髪を提供してもらい，この毛髪サンプルからDNAを抽出してこれを鋳型としてALDH2遺伝子の1459番目の塩基のSNPを含む429bpの増幅物を得た。この増幅物を鋳型としてR122をリバース側プライマーとして，F147をフォワード側プライマーとして用い，プライマー濃度比を変えてSNP同定のための一本鎖DNA増幅物のPCR条件を決定した。この条件を用いて，13名の被験者すべてから一本鎖DNA増幅物を得ることができた。今後は今回得た一本鎖DNA増幅物を用いてSNP判定を行う方法について検討を行い，シーケンスによるSNP判定と結果を比較する予定である。

5 参考文献

- 1) R.H. Waterston, E.S. Lander, J.E. Sulston: Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 100, pp.3022-3024 (2003)
- 2) A. Rosenthal, D.S. Charnock-Jones: DNA Seq., 3, pp.61-64 (1992)
- 3) A. Morita, T. Nakayama, N. Doba, S. Hinohara, T. Mizutani, M. Soma: Mol. Cell. Probe., 21, pp.171-176 (2007).
- 4) Y. Suzuki, M. Fujisawa, F. Ando, N. Niino, I. Ohsawa, H. Shimokata, S. Ohta: Neurology, 63, pp.1711-1713 (2004)
- 5) R.K. Wilson, C. Chen, L. Hood: Biotechniques, 8, pp.184-189 (1990)
- 6) <http://frodo.wi.mit.edu/cgi-bin/primer3/primer3.cgi>

骨代謝関連細胞の機能評価系の確立

古賀 慎太郎^{*1}

Establishment of Assay System Using Bone-metabolizing Cells

Shintaro Koga

骨粗鬆症に代表される骨関連疾患は年々増加の一途を辿っており、骨強化食品や骨代謝改善薬など新たな製品の開発が望まれている。そこで本研究ではこれらの製品開発に適した新たな素材を選抜することを目的として、骨代謝に関与する細胞を評価する実験系の確立を行った。骨代謝に関与する細胞の1つである破骨細胞について実験を行った結果、マウス由来の細胞を適切なタンパク質（サイトカイン）で刺激することにより多数の破骨細胞を形成させ、また破骨細胞の機能（骨分解能力）を定量的に評価することができた。本評価系を用いることにより破骨細胞の形成や機能を抑制するような素材をスクリーニングし、将来的には骨代謝を改善する製品開発への応用が期待できる。

1 はじめに

骨はリン酸カルシウム（ハイドロキシアパタイト）とコラーゲンを主成分とした組織であり、我々の体の支持のみならず、血中カルシウム濃度の維持や血液生産の場として重要な役割を果たしている。骨は形成と吸収（破壊）を生涯繰り返しており、この骨の代謝がバランスよく行われることにより正常に骨密度が保たれる。しかし近年の高齢化社会の進行や食生活の変化により、骨の脆弱化と骨疾患患者の増加が報告されている。骨関連疾患の代表例である骨粗鬆症は主に骨吸収の亢進による骨密度の低下がもたらす疾患であり、現在国内で約1000万人の患者が罹患していると言われている¹⁾。また歯周病や関節炎なども異常な骨の破壊と密接に関連しており、骨関連疾患は我々の身近に存在する疾患とも言える。このため丈夫な骨の形成・維持、罹患後の生活の質（Quality of Life: QOL）の向上など、骨に対する社会的関心が高まっている。

このようなニーズに対応するため、予防という観点から骨を強化する機能性食品、また治療という観点から骨代謝改善薬や人工骨の開発が進められており、今後も新たな素材の提供が求められている。これらに適した素材のスクリーニングには細胞レベルでの評価が不可欠と考え、本研究では骨代謝に関連した細胞の機能評価系の確立を行っている。今回代表的な骨代謝関連細胞の1つである、骨を吸収する破骨細胞に着目し

た評価系について検討を行ったので報告する。

2 研究, 実験方法

2-1 細胞, サイトカイン

破骨細胞に分化させるための前駆細胞として、マウスマクロファージ由来のがん細胞株であるRAW264.7細胞及びマウス大腿骨・脛骨由来の骨髄細胞を用いた。なおマウスを用いた実験は福岡県動物愛護推進計画に基づき、「実験動物の飼養及び保管並びに苦痛の軽減に関する基準」を遵守の上行った²⁾。

RANKLタンパク質は組換えタンパク質として大腸菌に発現させ、精製の上細胞培養に使用した。M-CSFタンパク質は市販の精製組換えタンパク質を購入した。

2-2 破骨細胞の培養

RAW264.1細胞は10%FBS-EMEM培地中でRANKLタンパク質を作用させ、破骨細胞へと分化させた。マウス生体由来の骨髄細胞を用いる場合は、まず10%FBS-MEM培地にM-CSFタンパク質を添加して予備培養後、培養プレートに付着した細胞を回収した。次いで10%FBS-MEM培地中でRANKL及びM-CSFタンパク質を作用させ、破骨細胞へと分化させた。破骨細胞は特異的に発現している酵素であるTRAPの活性を利用した染色法（TRAP染色）により染色後、顕微鏡観察および細胞数の計数を行った。

破骨細胞の骨吸収機能評価の場合、細胞をリン酸カルシウムでコートされたプレート上に播種し、上記同様に培養を行った。培養後細胞を除去し、リン酸カルシウムをvon Kossa染色により着色した。染色後のブ

*1 生物食品研究所

レートは風乾後、顕微鏡観察を行った。

3 結果と考察

3-1 破骨細胞の分化誘導とその評価

破骨細胞は単球・マクロファージ系の前駆細胞がRANKLやM-CSFなどのサイトカインの刺激を受けることにより分化する¹⁾。成熟した破骨細胞は多核の巨大な細胞となり、前駆細胞とは大きく異なった形態を示し、またTRAP染色により細胞が着色される(図1)。このことを利用して以下の実験を行った。

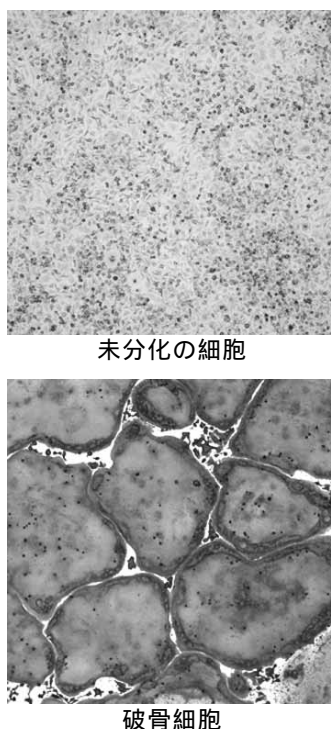


図1 破骨細胞の顕微鏡写真(×50)

まず破骨細胞の分化に最適なサイトカイン濃度を決定するため、RAW264.7細胞を約 1.4×10^4 個/cm²の細胞密度で播種後、RANKLタンパク質を各濃度で添加して分化刺激を行った。4日後に破骨細胞を計数した結果、培地中に1μg/mlのRANKL濃度で加えることにより十分に破骨細胞が形成された(図2)。続いてマウスから採取した骨髄細胞を用いた分化誘導を行った。RAW264.7細胞などのがん細胞株と異なり、骨髄細胞の増殖には限界があり、また培養にはM-CSFタンパク質が必須であることが知られている。そこで骨髄細胞を有効に利用するためにM-CSFの最適濃度を調べたところ100ng/mlであり、これよりも少ない場合、細胞の増殖

と破骨細胞への分化効率が顕著に低下することが分かった(データ省略)。

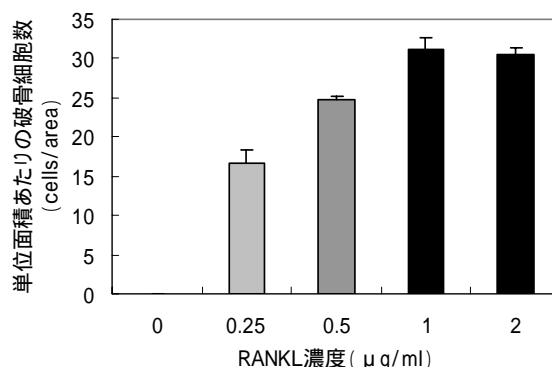


図2 破骨細胞分化に必要なRANKL濃度

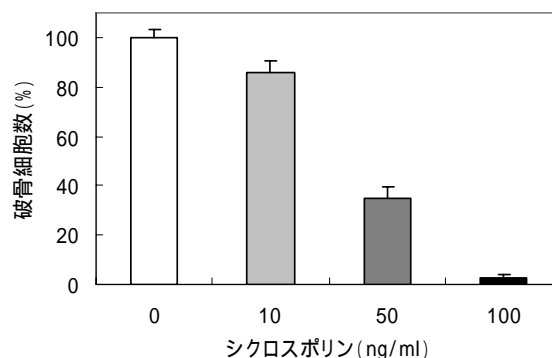


図3 シクロスポリンAによる破骨細胞の形成阻害

次に今回確立した分化誘導系が破骨細胞形成を阻害する素材のスクリーニング方法として有効であるか検証するために、既知の阻害薬を用いて破骨細胞分化への影響を調べた。免疫抑制剤であるシクロスポリンAは前駆細胞に作用し、多核破骨細胞の形成を阻害することが知られている³⁾。RAW264.7細胞に対してRANKLタンパク質と同時にシクロスポリンAを添加し、4日目に分化した破骨細胞を計数した。その結果シクロスポリンAの濃度に依存して破骨細胞の形成が顕著に阻害された(図3)。マウス骨髄細胞を用いた実験においても同様の結果が得られ、これらの結果は適切に破骨細胞の分化能力を評価できる系であることを示している。今回の評価系を用いることで、分化誘導開始後4日目には破骨細胞の形成阻害能を有する候補素材のスクリーニングが可能であると考えられる。

3-2 破骨細胞の骨吸収機能の評価

生体内において分化した破骨細胞は骨に密着して酸や各種タンパク質分解酵素を分泌することにより、骨の成分であるハイドロキシアパタイトやコラーゲン等のタンパク質を分解することが知られている¹⁾。このため細胞培養によりハイドロキシアパタイト分解能力を調べることは、破骨細胞の骨吸収能力を測る1つの指標となる。

本実験では人工的にリン酸カルシウムをコーティングした石英プレート（市販品）を使用した。前述の破骨細胞分化誘導の条件に基づいてプレート上で破骨細胞を形成させ、その後プレートに残存するリン酸カルシウムを染色によって着色して顕微鏡観察した。この方法によりリン酸カルシウムが分解された部位は染色されずに白い穴として観察され、明確に見分けることができた（図4）。

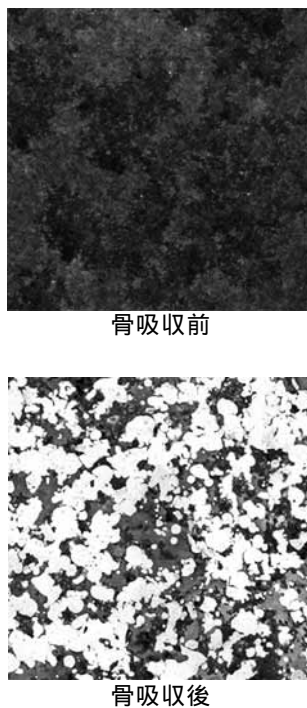


図4 破骨細胞によるリン酸カルシウムの分解
(×25)

この方法を用いて骨吸収機能の評価する時期を検討するため、各培養時間における骨吸収面積の定量化を行った。定量化は画像中の非染色部を二値化処理により抽出し、その割合をScion imageソフトウェアにより算出することで行った。RAW264.7細胞を用いた実験で解析を進めた結果、単位面積に占める骨吸収面積の

割合は分化開始後3日目：0.18±0.04%，4日目：18.1±2.1%，5日目：41.2±5.2%であった（図5）。6日目以降は多数の破骨細胞が死滅するため、解析には適さなかった。このことからRAW264.7細胞を用いた骨吸収の評価には、分化開始後4日目あるいは5日目が適していることが分かった。4日目から骨吸収面積が顕著に増大するのは、成熟した破骨細胞が3日目以降に生じるためと考える。またマウス骨髄細胞を用いた評価系も同様に検討したが、分化開始後5日目の時点で10%以下の吸収であった（データ省略）。このことから、がん細胞株であるRAW264.7由来のものに比べて、骨髄細胞由来の破骨細胞はより緩やかにリン酸カルシウムを分解することが考えられる。またマウス骨髄細胞由来の破骨細胞はRAW264.7由来の破骨細胞よりも寿命が長い傾向があることから、今後は6日目以降の骨吸収の推移を解析する必要があると考えている。

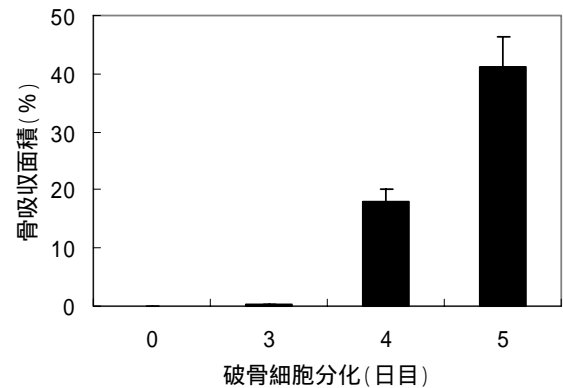


図5 破骨細胞による骨吸収機能の定量化

また、上記の評価系が骨吸収機能を阻害する素材のスクリーニング方法として有効であるか検証するために、既知の薬剤を用いて阻害実験を行った。ビスフォスフォネート系薬剤の1つであるアレンドロネートは破骨細胞に直接作用して骨吸収を阻害することが知られており、骨粗鬆症を始めとした骨疾患の治療に汎用されている薬剤である⁴⁾。RAW264.7細胞に対してRANKLタンパク質と同時にアレンドロネートを添加し、4日後に骨吸収面積を定量化した。その結果アレンドロネートの添加により、濃度依存的に骨吸収が阻害された（図6）。マウス骨髄細胞を用いた場合、薬剤添加後6日目に解析した結果、同様の阻害効果が観察された（データ省略）。これらの結果から今回の実験系を用

いた破骨細胞の骨吸収の定量化は、機能抑制作用を有する素材のスクリーニングを行う上で適切な手法であると考えている。

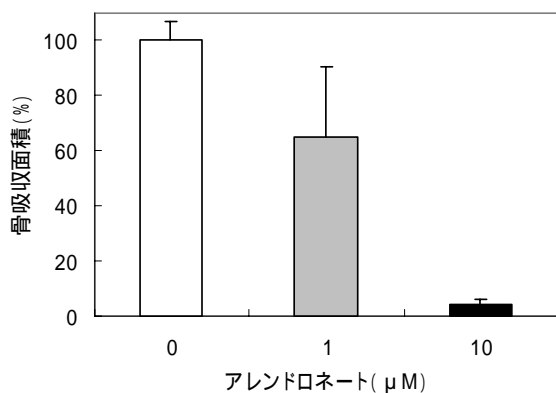


図6 アレンドロネートによる骨吸収機能阻害

4 まとめ

骨代謝関連細胞の1つである破骨細胞に着目し、その分化と機能の評価に適した手法を検討した。その結果、以下の成果を得た。

破骨細胞の分化能評価法

RAW264.7細胞とマウス骨髄由来細胞において、RANKL, M-CSF添加後4日目に染色し、細胞を計数することで可能である。

破骨細胞の骨吸収機能評価法

リン酸カルシウムコーティングのプレートを用いて、RAW264.7細胞の場合は分化開始後4～5日目に、吸収した面積を画像処理により定量化することで可能である。マウス骨髄由来細胞の場合も同様であるが、6日目以降での定量化を検討する必要がある。

さらに破骨細胞の分化に関する評価は48穴マルチウェルプレートで、骨吸収機能の評価は24穴マルチウェルプレートで行うことができ、今後多種類の候補素材を一度にスクリーニングすることが可能である。課題としては骨吸収機能の評価に用いるプレートのコストダウンがあり、より安価で実験に適した手法を検討中である。

骨に関連した代表的な疾患である骨粗鬆症は骨の脆弱化が主因であるが、その脆弱化は多くの場合、破骨細胞の骨吸収機能の亢進によるものである。本評価系を用いることで、破骨細胞の分化や機能を抑えて骨吸収を負に制御する素材の発見に結びつき、将来的には

骨強化に寄与する機能性食品や骨代謝改善薬の製品開発に貢献できるのではないかと考えている。

5 参考文献

- 1) 須田立雄ほか：新骨の科学，医師薬出版株式会社 (2007)
- 2) 平成18年4月28日環境省告示第88号
- 3) Ishida, N. et al.: Journal of Biological Chemistry, 277, pp. 41147-41156 (2002)
- 4) 折茂肇ほか：骨粗鬆症の予防と治療ガイドライン 2006年版，ライフサイエンス出版 (2006)

パラスポリンタンパク質の新規抗がん剤としての応用 パラスポリンタンパク質部分ペプチドの合成

片山 秀樹^{*1} 日下 芳友^{*1} 高山 京子^{*2} 安東 勢津子^{*2} 水城 英一^{*1}

Application of Parasporin Proteins for Novel Anti-cancer Reagent - Synthesis of Parasporin Partial Peptide -

Hideki Katayama, Yoshitomo Kusaka, Kyoko Takayama, Setsuko Ando and Eiich Mizuki

パラスポリンは特定の細胞株に対して毒性を示すタンパク質である。このパラスポリンの機能を利用することにより、新しい抗がん剤を開発することが期待できる。そこで、本研究ではパラスポリンタンパク質の部分構造を模倣したペプチド分子がパラスポリン機能を有するか否かを検討するため、パラスポリンの部分合成ペプチドを作製し、パラスポリン様の生物活性を見いだすことが可能か試みた。これまでにパラスポリン-2 の部分合成ペプチド 17 種類を合成し、その細胞毒性活性を培養細胞により検討したので報告する。

1 はじめに

パラスポリンタンパク質は生物食品研究所で発見した細胞株特異的な毒素タンパク質である¹⁾。これまでに発見されたパラスポリンタンパク質はその一次構造上の類似性から大きく 4 種類に分類される(パラスポリン-1 ~ -4)²⁾。これまでの研究からパラスポリン-1 と-2はその分子構造や毒性誘導機構が明らかにされている。パラスポリン-1は細胞膜上に存在する特定の受容体に結合した後、細胞質内のカルシウム濃度上昇をカルシウム流入により引き起こし、最終的に細胞にアポトーシスを誘導する³⁾。これに対してパラスポリン-2は受容体に結合後、細胞膜で複数の分子の集合体(オリゴマー)を形成する。このオリゴマーの中心部分はトンネル状の構造を有しており、標的細胞の細胞膜の物質透過性を亢進し、最終的に細胞の構造自体が破壊される⁴⁾。

パラスポリンタンパク質の機能(細胞選択性や作用機構)を利用することにより細胞選択性の高い抗がん剤が開発できる可能性があるが、パラスポリンタンパク質そのものを利用することは抗原性の問題があり、困難である。そこで本研究ではパラスポリンタンパク質の機能を利用した新規抗がん剤開発の可能性を検討するため、パラスポリンタンパク質の構造もつペプチド(パラスポリン部分合成ペプチド)を作製したので報告する。

2 研究, 実験方法

2-1 ペプチド合成

ペプチド合成はアブライドバイオシステムズ社のペプチド合成装置(431A)を用いて、Fmoc固相合成法により行った。合成反応後、脱保護反応により合成したペプチドを固相樹脂より切り出した。脱保護は以下の手順で行った。ペプチド合成が終了した固相樹脂を容器にいれ、m-クレゾール(0.3 ml)、エタンジチオール(0.9 ml)、チオアニソール(1.8 ml)、トリフルオロ酢酸[TFA](12 ml)を添加した。固相樹脂が入った容器を室温で4時間回転攪拌し樹脂からペプチドを脱落させた後、固相樹脂を濾過することにより、合成ペプチドを回収した。回収したペプチド溶液に窒素ガスを吹き付け、アスピレーターにより減圧することによりTFAを溶液から除去すると共に合成ペプチドを濃縮した。濃縮したペプチド溶液に冷ジエチルエーテルを加え、合成ペプチドを沈殿させた。ペプチドの沈殿後、上清を除き、さらに新しい冷ジエチルエーテルを加え脱保護反応における未反応試薬を除去した。最終的にジエチルエーテル中にペプチドを懸濁し、冷蔵庫中で一昼夜放置したのち、濾過することにより合成ペプチドを回収した。

2-2 合成ペプチドの精製

脱保護して得られた粗ペプチドをゲル濾過カラムにより分画し、未反応試薬を除去した。合成ペプチドの溶出は280 nmと215 nmの吸光度を測定することにより、検出した。得られた合成ペプチドを含む画分を回収し、エバポレーターにより合成ペプチドの濃縮を行った。

*1 生物食品研究所

*2 福岡大学・理・化学

2-3 MALDI-TOF 質量分析装置による分子量測定

得られた合成ペプチドをDMSOに可溶化し(50 mg/ml), アセトニトリルで100倍に希釈した。希釈したペプチド溶液に等量の飽和シナピン酸溶液を加え, 質量分析装置のサンプルプレート上で乾燥させた。合成したペプチドの分子量測定はMALDI-TOF質量分析装置(Bruker Daltonics社 Autoflex)を用いて行った。

2-4 細胞毒性活性測定

HeLa細胞, あるいはHepG2細胞を 2×10^4 cell/well で96 well プレートに播き込み, 炭酸ガスインキュベータ中で37℃, 一昼夜前培養した。前培養した細胞にパラスポリンを添加し, 37℃, 20 時間培養した。パラスポリン処理後, 光学顕微鏡下で細胞を観察し, 細胞毒性を見積もった。さらに, MTT試薬により生細胞を発色させ, 細胞生存率を吸光度より算定した。

3 結果と考察

3-1 パラスポリタンパク質部分ペプチド合成

活性型パラスポリン-2のアミノ酸配列から15~25残基のアミノ酸からなる17種類の合成ペプチドを合成装置により合成して得た。それぞれのペプチドのアミノ酸配列とパラスポリン-2における位置を図1にまとめた。合成産物の確認のため, 質量分析装置によりペプチドの分子量測定を行った。表2に合成したペプチドの理論分子量と実測値をまとめた。その結果, いくつかのペプチドについては分子量が異なっていた。理論値と実測値が一致しないペプチド(No. 7と14)は理

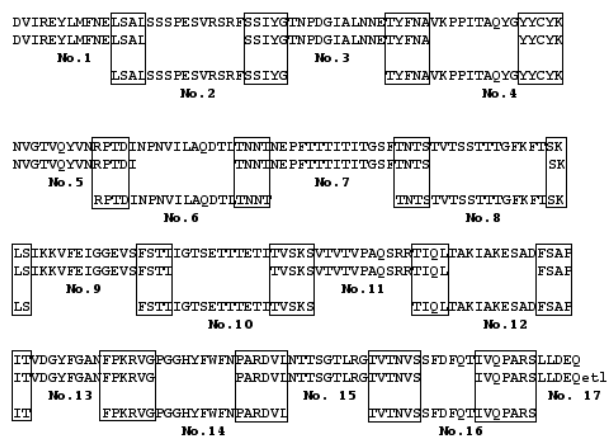


図1 合成したパラスポリン-2部分ペプチドの構造
ペプチド合成はFmoc法を利用したペプチド合成装置を用いることにより行った。図中の四角で囲まれた部分は合成ペプチドの重複領域を示す。

論値と実測値に10~20程度の分子量の差が認められた。理論分子量が実測値と異なる理由については不明であるが, 分子量の違いは目的のペプチドが合成されていないと考えられるため, No. 7と14については, 再度合成を実施する必要性があると考えられた。

3-2 合成ペプチドのパラスポリン毒性阻害活性

合成により得られたペプチドには脱保護に使用した試薬をはじめ目的のペプチドとは異なる不純物が含まれている。これらの不純物が細胞毒性を示した場合, 正確な実験ができないので, 合成ペプチドに含まれる不純物の細胞毒性について検討を行った。この結果, すべてのペプチドにおいて細胞毒性活性は認められなかった(データは示さない)。この結果は合成ペプチドに含まれる不純物に細胞毒性がないこと, 合成したパラスポリン-2部分合成ペプチドそのものについても細胞毒性がないことを示すものであり, 今回合成したペプチドそのものの抗がん活性は期待できないものと考えられた。

表1 合成したペプチドの分子量

No.	sequence	アミノ酸数	分子量	実測値
1.	DVIREYLMFNELSAL	15	1813.00	1812.573
2.	LSALSSSESVRSRFSIYG	20	2130.20	2129.581
3.	SSIYGTNEDGIALNNEYFNNA	21	2261.26	2260.537
4.	TYFNNAVKKPPIITAQYGYCYK	20	2390.64	2389.172
5.	GYCYKYNVGVTVVNRPTDI	20	2353.55	2352.285
7.	RFITINPNVILAQDTTINNF	20	2210.31	2095.487
8.	TNMTNEPFTTITITGSEFNNTS	22	2362.37	2361.369
9.	TNTSTVTSSTTGFKEFSKLS	21	2196.28	2195.190
10.	SKLSIKKVEIGGEVSEFSTT	20	2157.38	2156.428
11.	FSTTIGTSETTETITVSKS	20	2091.14	2090.573
12.	TVSKSVTVVPAQSRRTIQL	20	2171.42	2170.650
13.	TIQLTAKIAKESADFSAFIT	20	2105.28	2104.514
14.	FSAEFTVIGYFGANFEGVGS	20	2143.32	2124.283
15.	FPKRVGEGGHYFWFNARDVIL	21	2460.71	2459.752
16.	PARVLENTTSGTLRSTVTVNS	21	2159.27	2158.545
17.	TVTVVSSFDFTIIVQPARS	19	2097.21	2097.345
18.	IVQPARSLLDEQet1	15	1711.84	1711.454

合成したペプチドの分子量はMALDI-TOF質量分析装置により測定した。網掛けした配列は理論値と実測値が一致しないペプチドを示す。No. 18の小文字のアミノ酸はパラスポリン-2に含まれないアミノ酸残基を示す。

4 まとめ

パラスポリタンパク質を新規の抗がん剤として応用することを目的にパラスポリン-2の部分ペプチドを合成し, その細胞毒素活性を検討した。合成したペプチドそのものに細胞毒性を見いだすことはできなかった。今後は合成したペプチドの受容体への結合性を検討した後, これらのペプチドの利用方法を再検討する予定である。また, パラスポリン-1についても同様の部分ペプチドを合成し, 細胞毒性などの機能を検討し,

抗がん剤などへの応用の可能性も検討する予定である。

5 参考文献

- 1)E.Mizuki, M.Ohba, T.Akao, S.Yamashita, H.Saitoh and Y.S.Park: J.Appl.Microbiol., Vol.86, pp.477-486 (1999)
- 2)H.Katayama, H.Yokota, T.Akao, O.Nakamura, M.Ohba, E.Mekada and E.Mizuki: J.Biochem., Vol.137, pp.17-25 (2005)
- 3)H.Katayama, Y.Kusaka, H.Yokota, T.Akao, M.Kojima and O.Nakamura, E.Mekada, E.Mizuki: J. Biol.Chem., Vol.282, pp.7742-7752 (2007)
- 4)S.Kitada, Y.Abe, H.Shimada, Y.Kusaka, Y.Matsuo, H.Katayama, S.Okumura, T.Akao, E.Mizuki, O.Kuge, Y.Sasaguri, M.Ohba and A.Ito: J. Biol. Chem., Vol.281, pp.26350-26360(2006)

小豆煮汁の有効利用について

古田 正範*¹ 黒田 理恵子*¹ 塚谷 忠之*¹ 樋口 智子*¹ 廣藤 祐史*¹

Effective Use of The Stock of Azuki Beans

Masanori Furuta, Rieko Kuroda, Tadayuki Tsukatani, Tomoko Higuchi and Yushi Hirofuji

製餡工程で排出される小豆の煮汁について、機能性の検索を行い食品素材としての利用を検討した。分析の結果、小豆煮汁は凡そカテキン：2~3 mM濃度溶液（580~870mg/L）相当の抗酸化性を有すると推定され、抗酸化性を有する飲料素材として、濃縮ジュースの希釈水としての利用や味付け加工により飲料化が可能ではないかと考えられた。

1 はじめに

菓子製造業の製餡工程で排出される小豆煮汁について、食品機能性を検索し食品素材として利用の可能性を検討した。はじめに、成分、食品機能性について検討した。その結果、小豆の煮汁には栄養成分は0.1%以下と極微量しか含まれていないが、機能性試験では、高い抗酸化性（*in vitro*）が認められることなどを報告¹⁾した。そこで今回は抗酸化性の機能を有する素材として小豆煮汁の有効利用を検討した。

2 研究, 実験方法

2-1 小豆煮汁のグルタミン酸含有量の測定

F - キット - L グルタミン酸（ベーリンガーマンハイム株）を用い小豆煮汁中のグルタミン酸量を測定した。

2-2 ポリフェノール量及び抗酸化性の測定

小豆煮汁中にはカテキングルコシド、カテキン、ルチンなどのポリフェノールが含まれていることが報告されており²⁾、抗酸化性素材としての利用が期待できる。そこで、小豆煮汁中のフェノール性水酸基の(+)-相当ポリフェノール量を Folin-Ciocalteu 法により測定した。

またラジカル消去能を測定³⁾し、対照として同様に抗酸化性が高いと思われるカテキン水和物 (Catechin hydrate minimum) M.W. (290.27+18n) 12.5~400 μmol 濃度溶液のラジカル消去能を測定し検量線より相当量を推定した。

2-3 小豆煮汁の有効利用検討

2-3-1 濃縮ジュースの希釈還元水として利用

リンゴ 5 倍濃縮ジュース (Brix50) を Brix10 に希釈還元するのにオートクレープで滅菌 (105 , 5 分) した小豆煮汁を 50%, 30%, 10%, 0%量の割合で添加し残りを水で希釈し、煮沸殺菌してジュースを試作した。これらサンプルの DPPH ラジカル捕捉能, カロテンを用いた抗酸化性試験を行った。

2-3-2 味付けに加工よる飲料の試作

小豆煮汁に糖 (ショ糖) 及び有機酸 (レモン汁) を添加し味付け加工により飲料を試作した。

3 結果と考察

3-1 小豆煮汁中のグルタミン酸含量

小豆煮汁中のグルタミン酸量は 0.73mg/100ml と少量であった。

3-2 ポリフェノール量及び抗酸化性

Folin-Ciocalteu法により測定の結果、煮汁中の (+)-Catechin相当ポリフェノール濃度は1.3mMと見積もられた。次に小豆煮汁のDPPHラジカル消去能について、対照として同様にカテキン溶液についてDPPHラジカル消去能を測定、検量線を作成し相当濃度を求めた結果、カテキン溶液での検量線は

$Y = 0.1258X + 3.294$ (Y: ラジカル消去能(%), X: カテキン μM濃度) ($R^2 = 0.9857$)

と表された。煮汁の抗酸化性の測定結果を図1に示す。小豆煮汁のDPPHラジカル消去能測定値は4倍希釈液：71%, 5倍希釈液：59%, 10倍希釈液：46%で、この結果より2~3 mMカテキン濃度溶液相当と推測され高い抗酸化性を有することがわかった。

*1 生物食品研究所

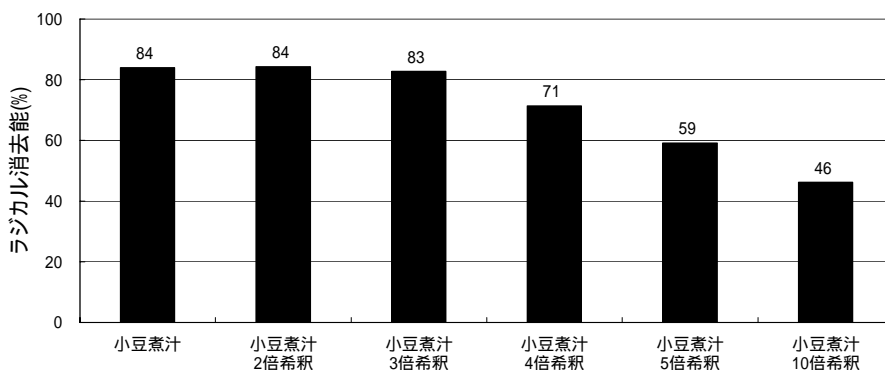


図1 小豆煮汁のDPPHラジカル消去能

3-3 小豆煮汁の有効利用

3-3-1 希釈還元水に利用した飲料の抗酸化性

小豆煮汁を濃縮ジュース（リンゴ）の希釈水として利用した還元ジュースの抗酸化性を測定した。DPPHラジカル捕捉能測定結果を図2に示す。リンゴ果汁にはポリフェノールが含まれることから、元々抗酸化性が高く、78.9%のラジカル捕捉能を示した。小豆煮汁の添加量が多いほど捕捉能も高いが10%量の添加でも捕捉能は84%と果汁自体の捕捉能78.9%より高くなった。図1に示したように小豆煮汁の10倍希釈液でも捕

捉能46%と抗酸化性は高く、濃縮ジュースの希釈還元水に利用すれば抗酸化性を高めることが出来ると考えられた。

また、-カロテン退色法による測定の結果を図3に示す。小豆煮汁は BHA50ppm 相当かそれよりも強い抗酸化性があり、一方リンゴ汁(brix10)は BHA10ppm 相当の抗酸化性が認められた。小豆煮汁 50%で還元したサンプルはほぼ BHA30ppm 相当の抗酸化性が認められ、煮汁の添加量が 10%と少なくとも BHA10ppm ~ 30ppm 相当の抗酸化性が認められた。

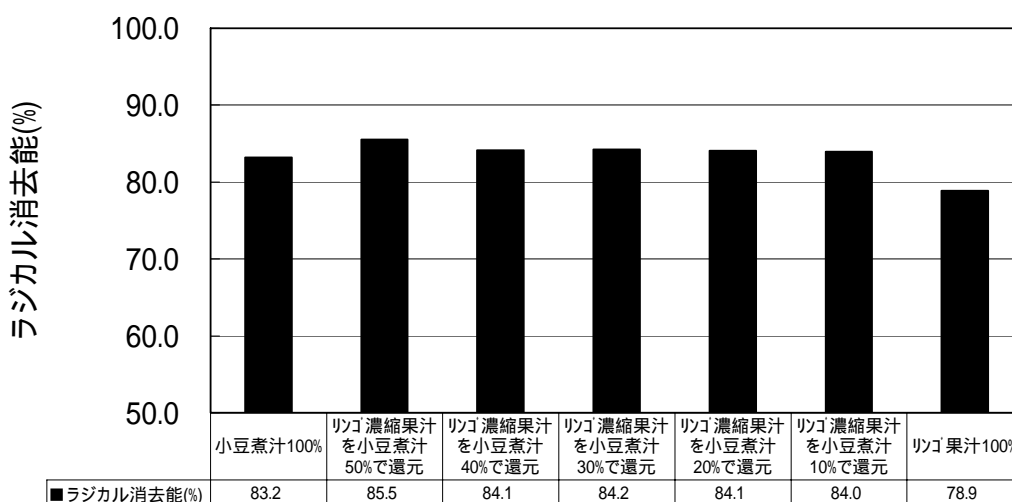


図2 DPPHを用いたラジカル消去能

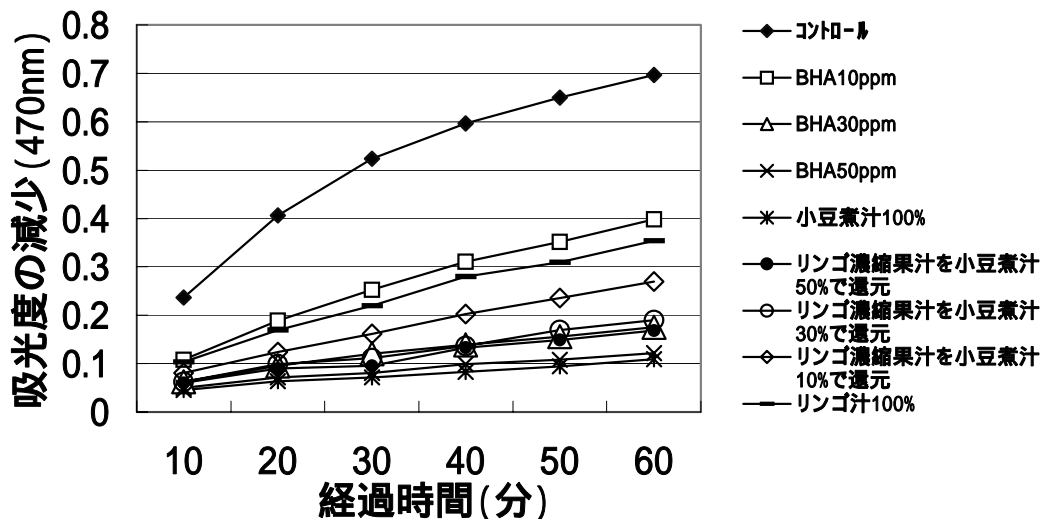


図3 -カロテン退色法による抗酸化性

3-2-3 味付け加工により飲料試作

市販のスポーツ飲料の糖酸比を参考に、添加するシヨ糖及びレモン汁の量を検討し、小豆煮汁飲料を試作した。その結果煮汁100mL当たりレモン汁凡そ6ml、シヨ糖5g程度の添加で雑味が緩和され飲みやすくなった。小豆煮汁にはカテキンなどのポリフェノール類に起因する渋み等が若干あるが、これを分解する酵素の利用や味付け加工により抗酸化性飲料の素材として利用が可能ではないかと考えられた。

4 まとめ

小豆煮汁について、機能性の検索、有効利用について検討した結果次のことがわかった。

- (1)小豆煮汁中のL-グルタミン酸量は0.73mg/100mlと少ない。
- (2)抗酸化性試験の結果、小豆煮汁にはDPPHラジカル捕捉能で比較し凡そカテキン：2～3 mM濃度溶液（580～870mg/L）の抗酸化性があると推定された。
- (3)小豆煮汁の高い抗酸化性を活用し、濃縮ジュースの希釈還元水として利用し抗酸化性を測定した。その結果抗酸化性を有する飲料素材として利用が可能では

ないかと考えられた。

5 参考文献

- 1)古田正範, 黒田理恵子, 塚谷忠之, 樋口智子, 廣藤祐史: 福岡県工業技術センター研究報告, No.15 pp.52-54 (2005)
- 2)加藤淳, 相馬ちひろ: 平成16年度食品試験研究成績・計画概要集(公立編), (独)食品総合研究所編, pp.5-6 (2005)
- 3)宮川雄太他4名: 流木木酢液ベンゼン抽出物の燻集成分とその抗酸化性, 日本食品工業学会誌, Vol.50, No.11, pp.531-532 (2003)

酒母からの *Leuconostoc mesenteroides* ssp. *mesenteroides* の分離

樋口 智子^{*1} 大場 孝宏^{*1}

Isolation of *Leuconostoc mesenteroides* ssp. *mesenteroides* from Shubo

Tomoko Higuchi and Takahiro Oba

清酒の製造における酒母には乳酸菌が生産する乳酸を利用する手法（生酏，山麩酏）があるが，現在は乳酸を添加する速醸酏がもっとも広く利用されている。蔵付きの乳酸菌を分離することにより，山麩作りを復活させる際の発酵制御に利用することが可能となる。福岡県内の酒造場の酒母から xylose による集積培養を行い，乳酸球菌を効率的に分離した。乳酸菌コロニーを 10 株分離し，4 株が hetero 発酵乳酸球菌であった。4 株の生成乳酸は D-乳酸であり，sucrose よりデキストランを生成し，arabinose を資化することから，*Leu. mesenteroides* ssp. *mesenteroides* と同定した。

1 はじめに

清酒の製造における酒母には乳酸菌が生産する乳酸を利用する方法（生酏，山麩酏）と乳酸を添加する方法（速醸酏）がある。現在は速醸酏がもっとも広く利用されている。昔からの酒造所には蔵付きの乳酸菌が僅かながらでも存在する可能性があり，以前の酒質の復活や，遺伝子資源保存の観点からも蔵付きの乳酸菌を分離することが急務である。山麩酏における微生物の遷移（図1）については一般に¹⁾，まず硝酸還元菌が増殖し，亜硝酸を生成する。その後，菌数は減少し，次に乳酸菌が増殖して乳酸が生成される。産膜酵母および野生酵母などは，高濃度の糖分，亜硝酸，乳酸による低pH，低温などの作用により死滅するとされる。このとき増殖する乳酸菌はまず球菌の *Leuconostoc mesenteroides* が増殖し，それに続き桿菌の *Lactobacillus sakei* が増殖するのが定説である^{2,3)}。

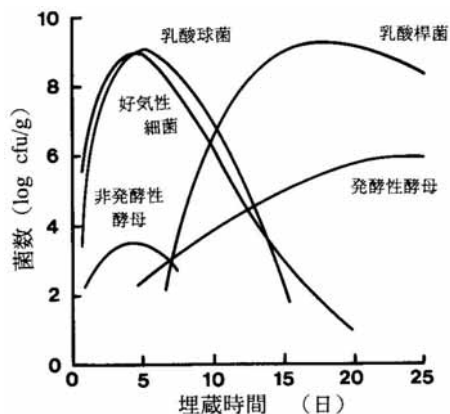


図1 山麩酏における微生物の遷移

今回福岡県内の酒造場の乳酸桿菌が優勢となった酒母から，糖の資化性の差を利用した集積培養により効率的に乳酸球菌の分離を行ったので報告する。

2 材料と方法

2-1 酒母

福岡県内にある，山麩酏で醸造を行っている醸造所の酒母を取得し，乳酸菌の分離を行った。

2-2 培地

乳酸菌の分離には酵母エキス (Difco) 10g/l，ポリペプトン (日本製薬) 5g/l，Na-acetate·3H₂O 2g/l，MgSO₄·7H₂O 200mg/l，MnSO₄·4H₂O 10mg/l，FeSO₄·7H₂O 10mg/l，NaCl 10mg/l，Tween80 2.5mg/l を基本培地とする，glucose 10g/l を添加した GYP 培地⁴⁾あるいは xylose 10g/l を添加した培地 (XYP 培地) を使用した。

2-3 分析

生成乳酸の光学活性は F-kit L-乳酸 / D-乳酸測定キット (株)J.K.インターナショナル製) を用いる酵素法で分析した。糖の資化性は API50CHL (biomerieux 製) を用いて評価した。

3 結果

3-1 酒母からの乳酸球菌の単離

持ち込まれた酒母は顕微鏡観察では圧倒的に桿菌の数が多く，そのまま分離しても球菌の単離は困難であった。

Leu. mesenteroides と *Lb. sakei* では糖の資化性において xylose の資化性に差異があるため^{5,6)}，xylose

*1 生物食品研究所

表1 分離株の生理試験

菌株	グラム染色	形状	ガス発生	発酵形式	生産乳酸の光学活性	糖資化性																	
						デキストラン生成	カタラーゼ活性	L-arabinose	fibrose	D-xylose	galactose	glucose	fructose	rhamnose	cellulose	raffinose	lactose	trehalose	sucrose	raffinose	starch	trehalose	
Leu-1	+	球	+	hetero	D(-)	+	-	++	+	+	++	+++	++	+++	+++	+++	+++	±	+++	++	+++	-	++
Leu-2	+	球	+	hetero	D(-)	+	-	+++	+	+	++	+++	++	+++	++	++	++	++	+++	++	+++	-	+++
Leu-3	+	球	+	hetero	D(-)	+	-	+++	++	+	++	+++	++	+++	++	++	++	++	+++	++	+++	±	++
Leu-4	+	球	+	hetero	D(-)	+	-	+++	++	+	++	+++	++	+++	++	++	++	++	+++	++	+++	±	++
<i>Leuconostoc citreum</i>	+	球	+	hetero	D(-)	不明	-	+++	-	-	-	++	+++	++	+++	+++	+++	-	+++	-	-	-	+++
<i>Leuconostoc lactis</i>	-	球	-	hetero	D(-)			±	±			-	-	±	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>Leuconostoc mesenteroides ssp. cremoris</i>	+	球	+	hetero	D(-)	-	-	-	-	-	++	+++	-	-	-	-	-	±	-	±	-	-	-
<i>Leuconostoc mesenteroides ssp. mesenteroides1</i>	+	球	+	hetero	D(-)	+	-	++	±	++	++	+++	+++	+++	+++	+++	+++	+	++	+++	+	-	+++
<i>Leuconostoc mesenteroides ssp. mesenteroides2</i>	+	球	+	hetero	D(-)	+	-	++	++	++	+	+++	+++	+++	±	+++	±	+++	+++	++	-	-	+++

糖源のXYP培地による集積培養を行った。集積培養培養液よりGYP白亜寒天培地にて乳酸菌コロニーを10株単離した。

分離した10株について顕微鏡観察を行ったところ4株が球菌であった。(図2)

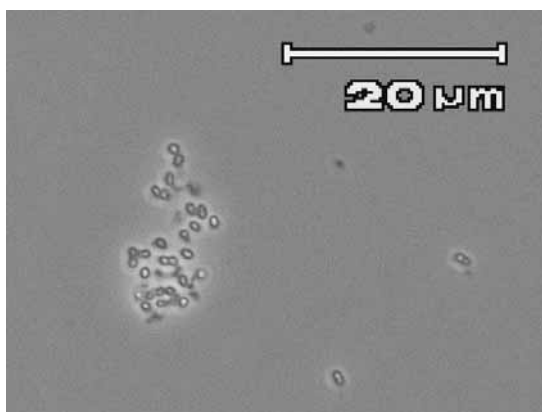


図2 分離菌株 (Leu-1) の顕微鏡写真

3-2 乳酸球菌の同定

分離した球菌4株は全てグラム陽性，カタラーゼ陰性，非運動性の酸産生嫌気性細菌であり，glucoseを発酵して炭酸ガスを発生するhetero発酵を行った。生産乳酸の光学活性はD-乳酸であった。このためhetero発酵乳酸連鎖球菌 (*Leuconostoc*属) と考え，以下の同定操作を行った。

基本培地に糖源としてsucroseを添加した寒天培地に分離菌を穿刺培養したところいずれも粘性物質を生成したため，sucroseからのデキストラン生成を陽性とした。糖資化性はAPIキットを用いて確認した。生

理試験結果は表1に示した。

乳酸菌同定手順に従い⁴⁾，hetero発酵連鎖球菌 (生成乳酸：D(-)) であること，sucroseよりの酸の生成陽性，sucroseからデキストラン生成陽性，arabinose資化性陽性であることから*Leuconostoc*属GroupIIIであると判定した。GroupIIIは*Leu. mesenteroides ssp. mesenteroides*であるため今回単離した4株をすべて本菌株と同定した。

表2 糖資化性による相同性 (%)

	<i>Leuconostoc citreum</i>	<i>Leuconostoc lactis</i>	<i>Leuconostoc mesenteroides ssp. cremoris</i>	<i>Leuconostoc mesenteroides ssp. mesenteroides1</i>	<i>Leuconostoc mesenteroides ssp. mesenteroides2</i>
leu-1	83.4	71.5	38.5	93.1	88.4
leu-2	78.7	76.2	43.6	91.8	87.8
leu-3	81.2	75.6	45.4	91.6	87.6
leu-4	80.7	72.3	39.5	91.4	86.2

また，表2に示す通りAPIキットを用いた同定でも*Leu. mesenteroides ssp. mesenteroides*と90%以上の相同性を示した。

4 考察

生酏や山麩酏などの酒母育成中に増殖する乳酸菌に

については、酒母中の微生物の遷移として報告された模式図(図1)が有名であり種々の文献¹⁾に紹介されている。模式図によると、まず球菌が増殖し、次いで桿菌に遷移する。乳酸球菌は酒母育成の初期に現れるためその分離は月日を重ねるほどに困難になっていくことが示唆される。*Leuconosotc*属乳酸球菌はヘテロ型発酵菌であり、1molのglucoseから1molの乳酸を生産する。また*Lactobacillus sakei*はホモ型発酵菌であり、1molのglucoseから2molの乳酸を生産する。

このため乳酸球菌が生育しない酒母では育成初期から大量の乳酸が生産されるため酒母経過が不安定になりやすいことも報告されている⁷⁾。酒母育成を正常に戻し、発酵制御を行うためには酒母育成用の乳酸球菌を再投入することも考えられ、このことから酒母からの乳酸球菌の単離保存が重要となる。

5 参考文献

- 1) 乳酸菌研究集談会編：乳酸菌の科学と技術，p.252，学会出版センター(1996)
- 2) 片桐英朗ら：農芸化学会誌，10, pp.965-969(1934)
- 3) 大林晃ら：農芸化学会誌，33, pp.839-843(1959)
- 4) 小崎道雄ら：乳酸菌実験マニュアル-分離から同定まで-，朝倉書店(1992)
- 5) Bergey's manual of Systematic Bacteriology vol.2, p.1072, p.1227, Williams & Wilkins(1986)
- 6) 片桐英朗ら：農芸化学会誌，10, pp.952-958(1934)
- 7) 芹沢長：醸造協会誌，60(10), pp.900-903(1965)

清酒関連分析・評価技術に関する研究 吟醸酒の成分について

末永 光^{*1} 一松 時生^{*1} 大場 孝宏^{*1}

Analysis and Evaluation Technology of the Sake

-Component Analysis of Japanese Sake-

Hikaru Suenaga, Tokio Ichimatsu and Takahiro Oba

吟醸酒の各種成分と酒質の相関を検討することを目的とし、当研究所で開催される春と秋の吟醸酒・純米酒研究会の出品酒（各社最低1品）の成分分析を行っている。今回、平成20年3月27日と9月26日に開催された吟醸酒研究会の成分分析を行った。その結果、吟醸酒（新酒）では、香気成分のカブロン酸エチルについては成績と正の相関、酢酸エチルについては負の相関を認めた。

1 はじめに

吟醸酒・純米研究会（福岡県杜氏組合久留米支部主催）と連携して研究会の成績と成分分析の相関について検討している。

H19 酒造年度の吟醸酒・純米酒について、平成20年3月27日及び平成20年9月26日に行われた上記研究会の出品酒の成分分析を行った。

そのデータと官能検査の結果について報告する。

2 方法

吟醸酒の成分分析は、国税庁所定分析法で行った。平成20年3月27日の研究会の出品状況は、場数38場、点数171点であった。平成20年9月26日の研究会の出品状況は、場数36場、点数209点（吟醸酒139点、純米酒70点）であった。

2-1 官能評価

酒造メーカー含め、計11名のパネラーで審査を行った。審査は、吟醸酒は、アンバーグラスを、純米酒はきき猪口を用い、1審で約半数に絞り込み、次に決審を行った。審査は3点法で行い、1点：優、2点：良、3点：可とし、パネラー11名の合計点数で評価した。

2-2 サンプリング

分析サンプルは、官能評価の点数に基づき、3区分（上位・中位・下位）に分けて行った。上位は、決審の点数の少ないもの、中位は決審の点数の多いもの、下位は一審の点数の多いものをそれぞれ10品以上

（それぞれの位で同じ酒造場の品は1品のみとした）となるように選んだ。

2-3 成分分析

香気成分¹⁾は、ガスクロマトグラフ（Hewlett Packard 5890 Series，使用カラム：TC-WAX, GL Sciences）にて、ヘッドスペース法・内部標準法にて分析した。有機酸は、高速液体クロマトグラフ（島津有機酸分析システム，使用カラム：Shim-pack SCR-102H），糖は、高速液体クロマトグラフ（Tosoh 8010，使用カラム：Aminex HPX-87H Ion Exclusion Column, Bio-rad）にて分析した。

3 結果と考察

3-1 吟醸酒（H20.3.27）新酒の成分分析結果

有機酸は、リン酸、クエン酸、ピルビン酸、リンゴ酸、コハク酸、乳酸、酢酸、ピログルタミン酸の8成分を定量し、総酸も算出した。香気成分は、酢酸エチル、酢酸イソアミル、カブロン酸エチル、n-プロパノール、イソブチルアルコール、イソアミルアルコールの6成分を定量し、E/A比（酢酸イソアミル/イソアミルアルコール×100）を算出した。糖は、グルコースとグリセリンの2成分を定量した。

上位、中位、下位の3区分それぞれでヒストグラム（度数分布）を作成した（図1、2）。縦軸に頻度（該当したサンプル数）、横軸に、各種成分濃度（ppm）で示している。これらのグラフにより、上位、中位、下位それぞれの分布の傾向が観察できる。図1のリン酸のグラフでは、上位・中位が、300ppm以下に分布し、下位は、すべての濃度に広く分布していた。ピルビン

*1 生物食品研究所

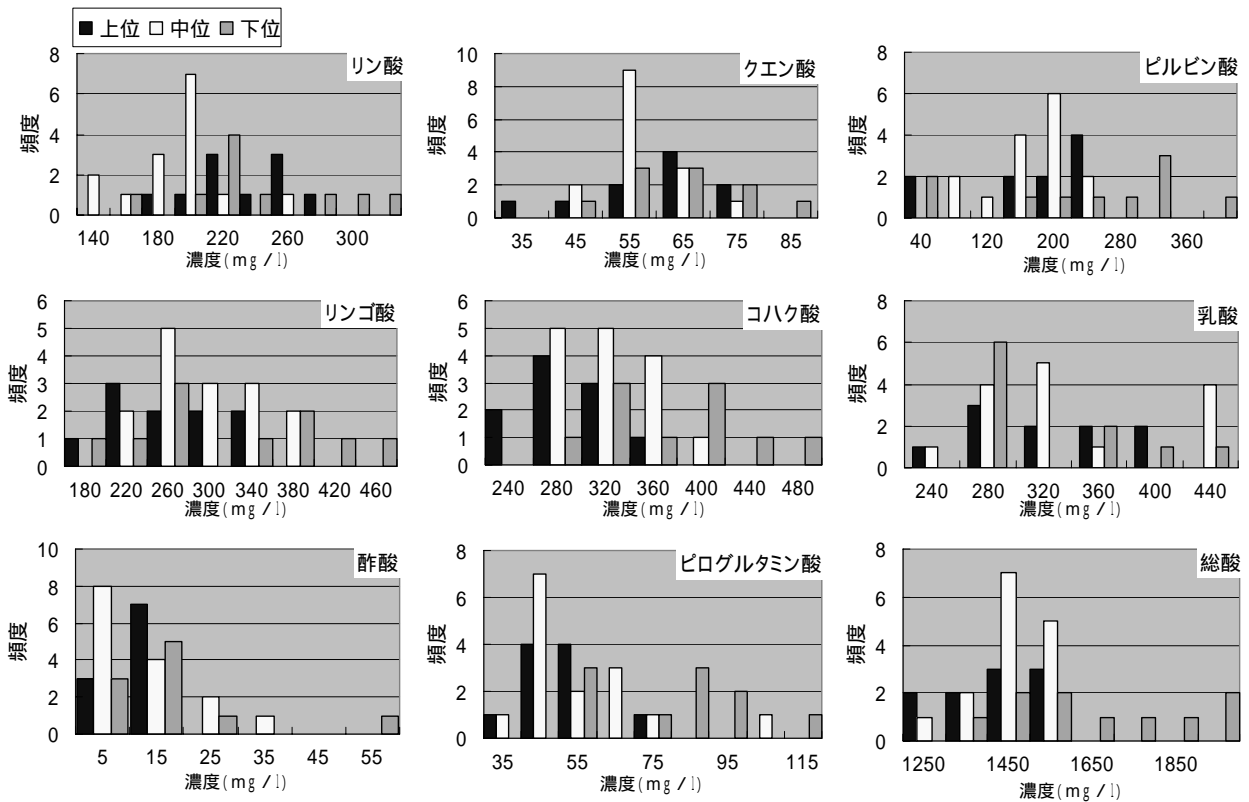


図1 H20.3.27 研究会 吟醸酒 有機酸濃度の上位・中位・下位の度数分布

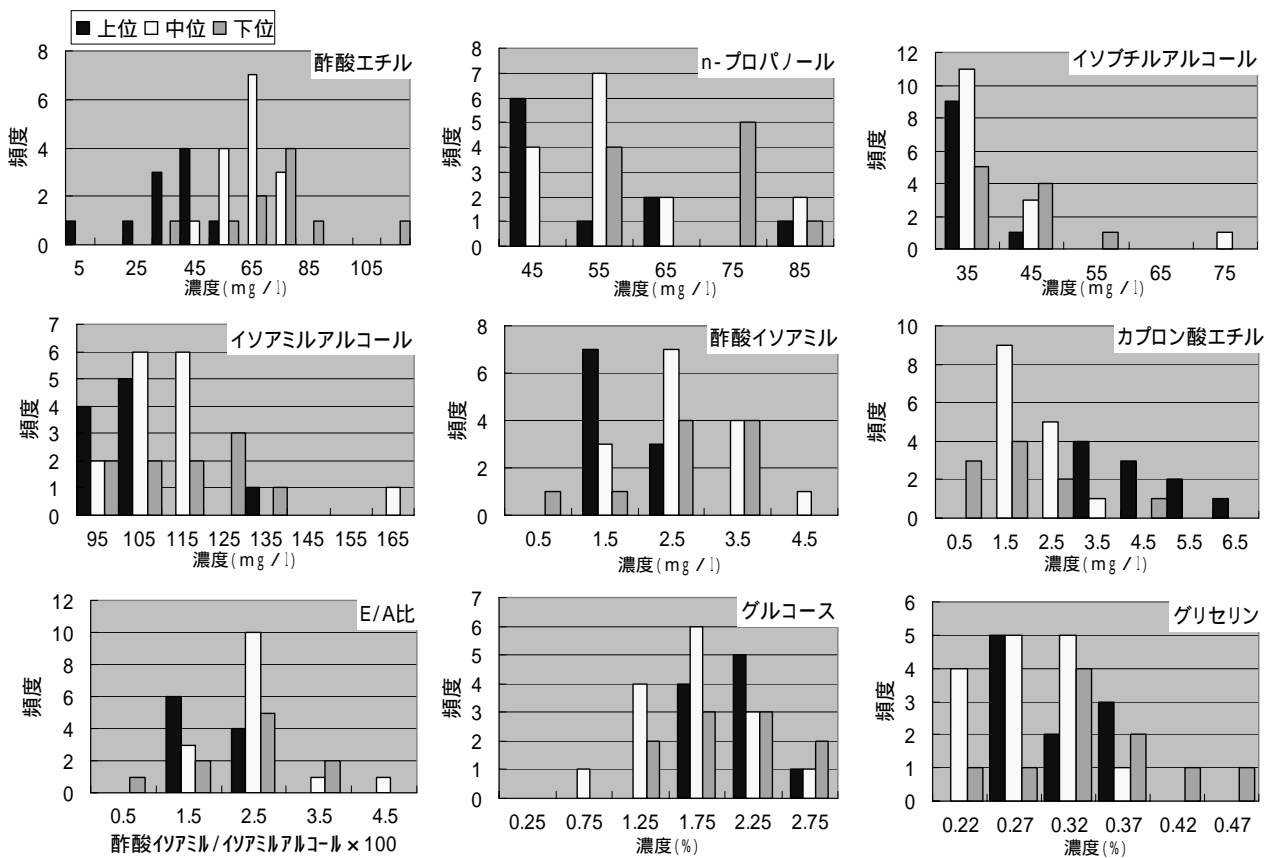


図2 H20.3.27 研究会 吟醸酒 香気成分と糖濃度の上位・中位・下位の度数分布

酸では，上位のサンプル濃度は少ない傾向にあった。

香気成分（図2）では，上位のサンプルは，酢酸エチル・イソアミルアルコールが少ない傾向にあり，カ

プロン酸エチルが多い傾向であった。糖（図2）については，グルコース・グリセリンとも，特に傾向はみられなかった。

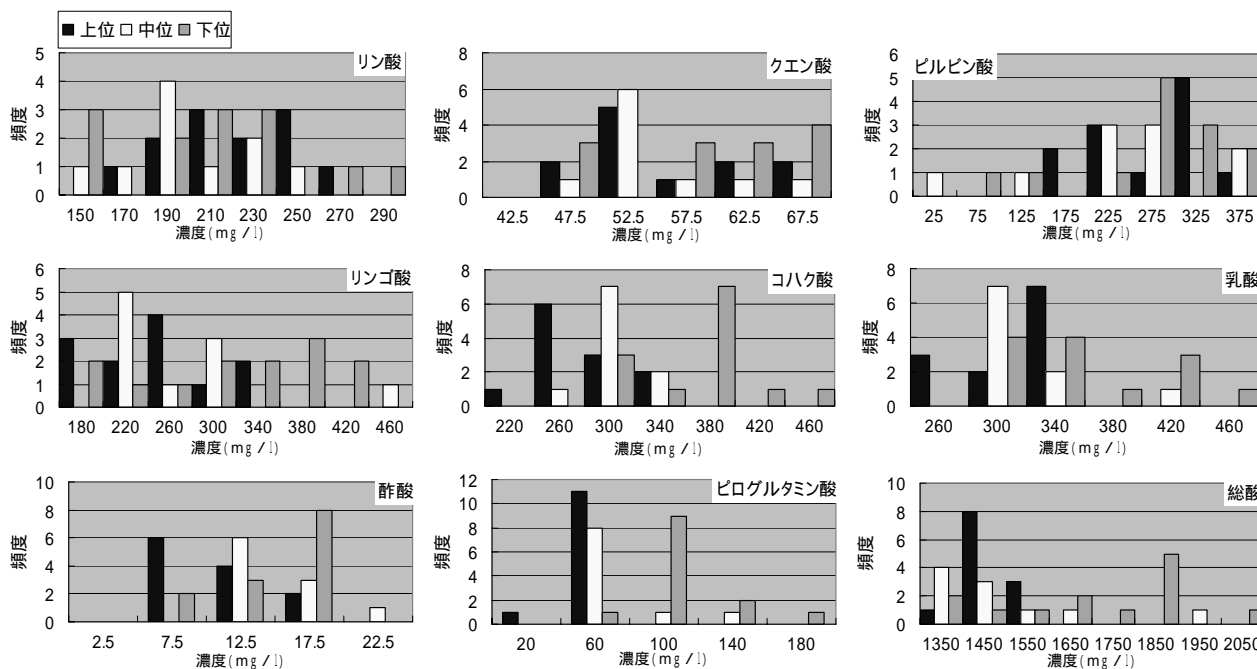


図3 H20.9.26 研究会 吟醸酒 有機酸濃度の上位・中位・下位の度数分布

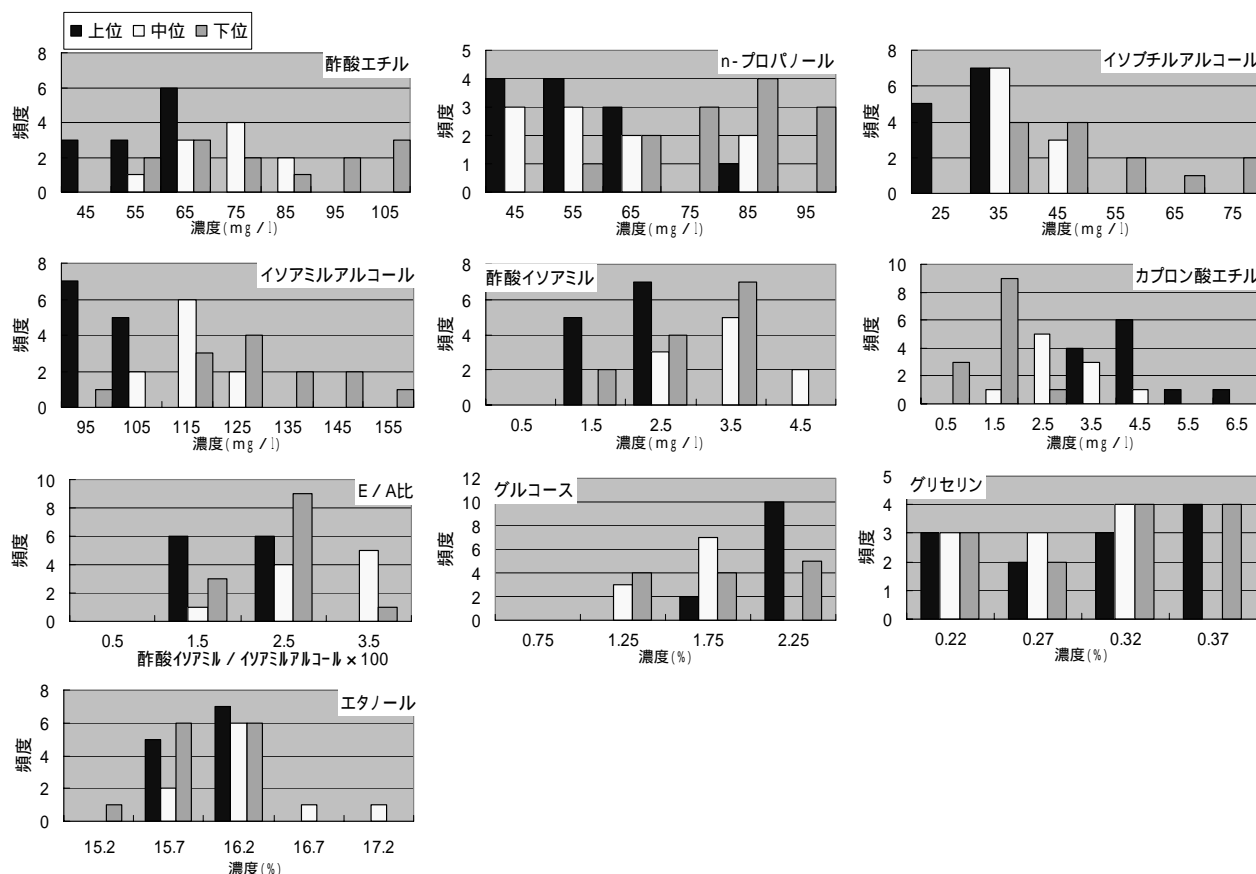


図4 H20.9.26研究会 吟醸酒 香気成分と糖濃度の上位・中位・下位の度数分布

3-2 吟醸酒 (H19.9.26) の成分分析結果

有機酸，香気成分，糖は上記(3-1)成分を定量した。結果を図3，4に示す。

リン酸・ビルビン酸・酢酸(図3)において，上位

のサンプルの濃度は低い傾向であった。香気成分(図4)では，上位のサンプルのカブロン酸エチル濃度が高い傾向であった。糖では，グルコースが2%前後，グリセリンが0.3ppm前後が上位・中位・下位を問わず，

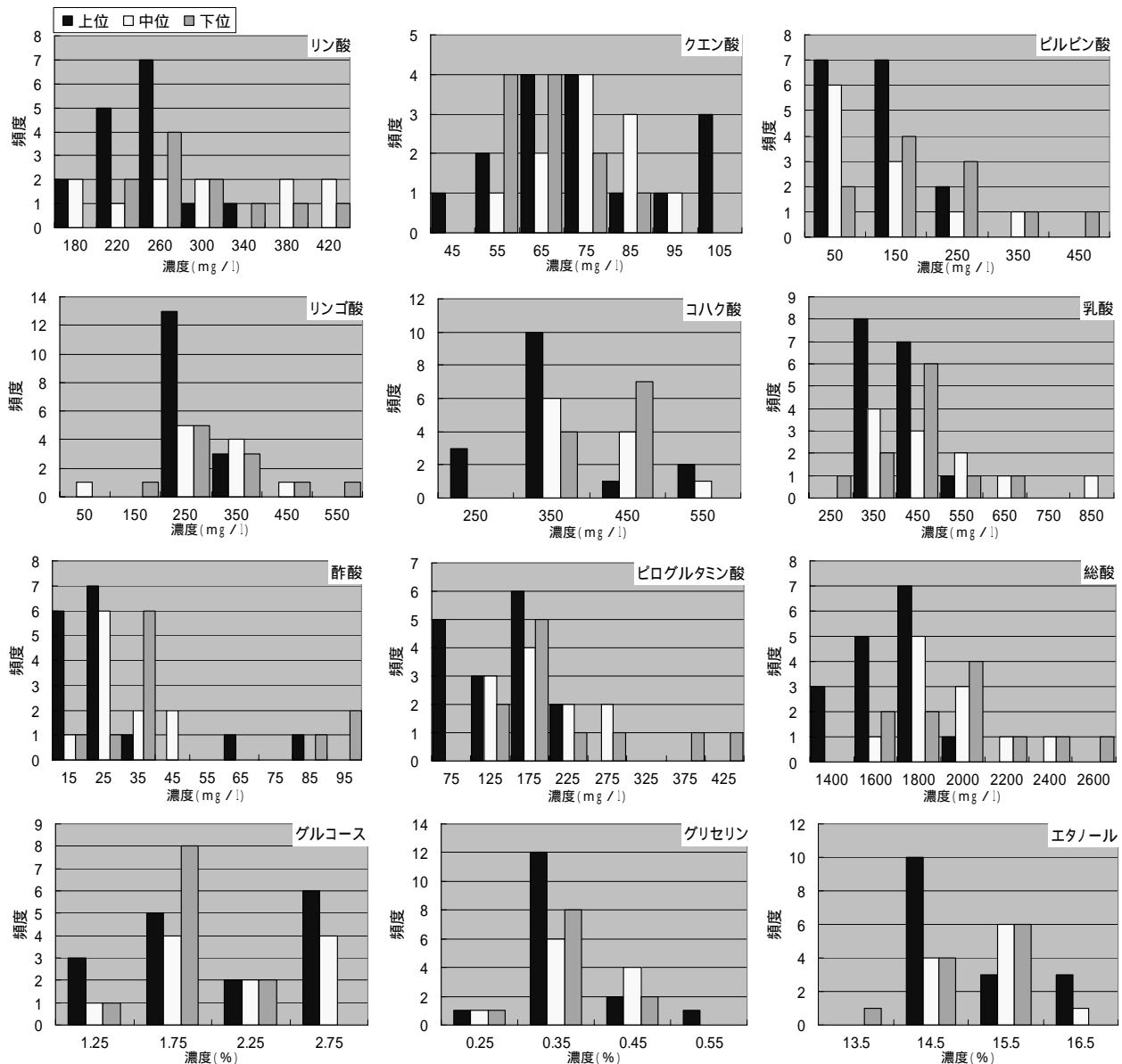


図5 H20.9.26 研究会 純米酒 有機酸濃度の上位・中位・下位の度数分布

多い傾向であった。

3-3 純米酒(H20.9.26)の成分分析結果

有機酸，糖は上記(3-1)成分を定量した。図5に結果を示す。

上位のサンプルは，リン酸濃度は，350ppm以下であった。また，リンゴ酸の濃度は，300ppm前後であった。香り成分では，上位サンプルは，カプロン酸エチル濃度が低い傾向であった。他の成分では，特に傾向が見られなかった。

4 まとめ

有機酸，香り成分，糖成分濃度と官能評価との相関を検討した。官能評価の成績で，上位・中位・下位に分類し，それらの結果を度数分布（ヒストグラム）で

示した。その結果，吟醸酒においては，香り成分では，上位は，酢酸エチル・イソamilアルコールが少ない傾向にあり，カプロン酸エチルが多い傾向であった。有機酸では，上位は，リン酸・ビルビン酸が少ない傾向にあった。純米酒においては，特に相関が見られなかった。

5 文献

- 1) 酒類総合研究所報告，178号，pp.1-12 (2006)

金属表面修飾セラミックス系担体を用いた細胞培養装置の構築

金沢 英一^{*1} 楠本 賢一^{*1} 緒方 貴弘^{*2} 坂井 孝則^{*2} 中谷 奈緒美^{*3} 吉川 義洋^{*3}

Construction of Cell Culture Device Using Metal Modified Ceramics Carrier

Eiichi Kanazawa, Kenichi Kusumoto, Takahiro Ogata, Takanori Sakai, Naomi Nakatani and Yoshihiro Yoshikawa

哺乳類細胞の高密度培養を小さなスペースで効率的に簡便・安全に行える新たな培養システムの開発が製薬企業や大学の研究室から求められている。そこで、本研究では当研究所で開発した付着系細胞の高密度培養を可能とする金属表面修飾セラミックス担体と密閉状態の培養環境を提供するガス透過性細胞培養バッグを組み合わせた新たな高密度細胞培養システムの開発を試みた。その結果、金属表面修飾セラミックス担体と培養バッグという両者の利点を活用した新たな細胞バッグ培養法により、ディッシュやTフラスコなどの一般的な培養法では困難な三次元高密度培養、外部汚染物質などからのリスク回避、培養スペースのコンパクト化が可能であるとわかった。様々な培養条件の検討結果を基に、細胞培養用バッグ、バッグ培養法を応用した細胞培養装置の試作品を完成させた。

1 はじめに

哺乳類細胞を利用した医療用生理活性タンパク質の生産技術や細胞の大量生産は、バイオ医療関連市場で最も注目されている分野の一つである。現在、製薬企業・大学での実験室から研究所レベルで主に使用されている大量細胞培養装置（ローラーボトルなど）は、自動化が困難、医薬品に一番深刻な外部生物汚染（カビ・大腸菌など）、大きな培養スペースが必要などの問題がある。そのため、医療用タンパク質などの物質生産や細胞の大量生産を安全に小スペースで自動化を可能にする高密度培養技術の開発が求められている。

これまで、当研究所では、哺乳類細胞に対する高い保持能力を示す新たな高密度培養担体（細胞の足場となる材料）の開発を行うために、哺乳類細胞の培養に適した担体材料の設計条件について様々な検討を試みてきた。その結果、特に貴金属である金の微粒子を金属酸化物セラミックスである二酸化珪素の粒子表面に修飾させた培養担体（Au-SiO₂ 担体）を用いると、一般的な培養担体（リン酸カルシウム、ガラス、セルロースなど¹⁾）に比べて高い細胞保持能力を示し、これまで困難であった付着系哺乳類細胞を高密度に培養できることを見出した²⁾。

そこで、この高機能培養担体を用いて付着系細胞を高密度に培養させるための新たな培養法を開発する上で、培養担体を挿入する培養容器として密閉状態で外

部汚染リスクの低減、酸素・炭酸ガス交換、簡便な培養操作についてガス透過性細胞培養バッグが非常に優れていることに着目した。この高機能培養担体および培養バッグという両者の利点を活用することで、ディッシュやTフラスコなどで行う一般的な細胞培養では困難な高密度細胞培養を迅速にかつ効率良く行えるため、培養面積の小スペース化を可能とし、さらに密閉状態ではない一般的な細胞培養法では回避し難い外部汚染物質（カビ・大腸菌など）のリスク抑制が可能となると考えられる。このように、培養担体と培養バッグを組み合わせたこれまでにない安全性、効率性、操作性を兼ね備えた新たな高密度細胞バッグ培養法を確立することにより、新たな細胞培養用の培養バッグ製品の商品化やバッグ培養法を応用した新たな細胞培養装置の実用化が行えるものと考えられる。

2 研究, 実験方法

2-1 金表面修飾シリカ担体の調製

哺乳類細胞培養担体のベース材料であるシリカ（SiO₂：平均粒子径約 140 μm（和光純薬工業（株）製））は、まず加熱処理として 1000 °C で仮焼成を行った。次に、第二成分である金超微粒子（Au コロイド溶液：コロイド粒子径約 15nm（田中貴金属工業（株）製））をベース材料の SiO₂ 表面上にコロイド法により高分散担持させた。第二成分の担持量は（担体の全重量に対する担持第二成分仕込み重量の割合（wt%））とした。その後、得られた試料は十分な乾燥および混合

*1 生物食品研究所

*2 (株)アステック

*3 ニプロ(株)

を行った後、電気炉を用いて空気雰囲気中 900 で 3 時間の焼結を行い、シリカの表面に金微粒子を固定化させて Au の担持量が 0.025wt% の Au-SiO₂ 担体 (図 1) を得た。

2-2 細胞培養バッグ

ガス透過性細胞培養バッグ (ニプロ (株) 製: 図 2) は、ポリオレフィン系透明フィルム製のバッグに細胞や培養液などの導入や回収を行うためのポートが取り付けられた構造となっている。培養バッグは細胞の生存に必要なガス (酸素, 炭酸ガス) を密閉された状態で交換できるという特長を持っているため、CO₂ インキュベーター内で完全閉鎖系の細胞培養が可能である。培養バッグは細胞培養用に無菌にする必要があるため、ニプロ (株) の協力によりバッグ内部に Au-SiO₂ 担体を導入した後、細胞培養バッグの 線滅菌処理を行った。バッグの容積は、50ml, 100ml, 350ml, 1000ml を準備した。

2-3 細胞培養能力およびサイトカイン生産量の評価

一般的にサイトカイン生産に利用されている哺乳類細胞 (CHO-EGFP 細胞: 蛍光タンパク質を発現させる CHO 細胞 (ハムスター卵巣細胞)) と血清培地 (FBS-DMEM) あるいは無血清培地 (EX-CELL, POAS01) を培養バッグに導入して CO₂ インキュベーター内で静置培養を行った。培養条件 (担体の種類, 担体重量, 播種細胞数, 培養時間) を設定して、一定の培養時間経過後の培養バッグ内の細胞数を測定することにより細胞培養バッグによる培養能力の評価を行った。評価実験は同様の培養条件下で繰り返し数回行い、バッグ培養能力を決定した。また、医療用サイトカイン産生 CHO 細胞株 (CHO-GMCSF 細胞, CHO-IL6 細胞) を用いてバッグ培養によるサイトカイン生産量の評価を行った。CHO 細胞以外の哺乳類細胞種 (HEK293 細胞 (ヒト胎児



図1 Au-SiO₂担体

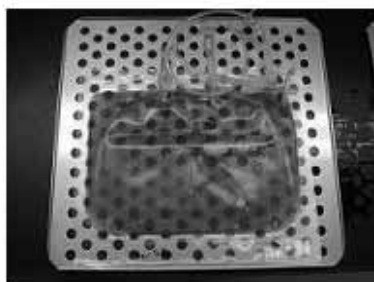


図2 ガス透過性細胞培養バッグ

腎臓細胞)) についても同様の方法によりバッグ培養能力の評価を行った。

3 結果と考察

3-1 細胞培養バッグを用いた CHO 細胞培養

Au-SiO₂ 担体とガス透過性細胞培養バッグを用いて、製薬企業や大学の研究室などの培養実験で一般的に良く使用されている付着系哺乳類細胞の CHO 細胞培養に関する条件検討を行った。まず、Au-SiO₂ 担体 (Au 担持量: 0.025wt%) を用いて、容積 100ml の培養バッグに対して必要な担体重量について検討を行った。その結果、担体量は 1.5g 程度あれば良いことがわかった。また、容積 100ml の培養バッグに対する播種 CHO 細胞数は、 1×10^7 個前後からの開始で特に細胞の増殖効率の高い培養が可能であることがわかった。

図 3 に 1.5g の Au-SiO₂ 担体を導入した 100ml 培養バッグによる CHO 細胞の増殖傾向を示す。これより、CHO 細胞は培養開始直後から順調に培養バッグ内で増殖しており、途中で培養液の交換を行わずに 3 日間の培養で培養開始時の細胞数 (1×10^7 個) の約 15 倍の細胞増殖が確認された。その後、5 日間の培養までは培養液の交換を行わなくても培養は可能であったが、細胞数の増加による栄養成分の著しい消費により細胞生存率が低下し始めるため、3 日間の培養後に培養液の交換を行った。その結果、培養液交換後のさらに 3 日間の培養で CHO 細胞数は 2 倍程度増加することがわかった。細胞は担体にその多くが付着しているため培養液の回収を容易に行うことができ細胞の損失も抑制できると考えられる。

図 4 に培養バッグ内の Au-SiO₂ 担体に付着した CHO 細胞の顕微鏡写真を示す。この写真より、培養の開始

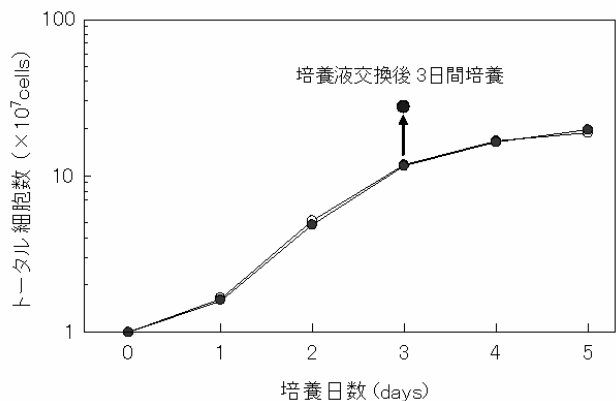
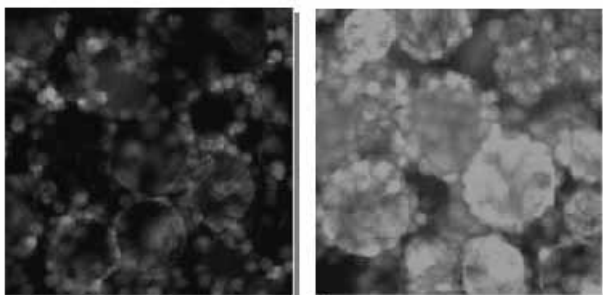
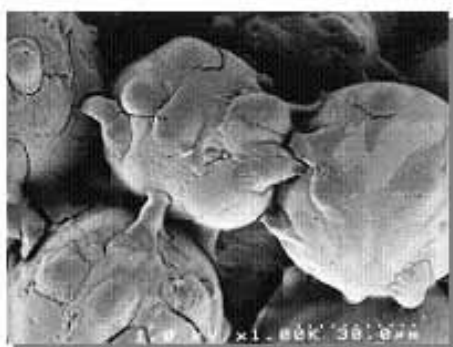


図3 バッグ培養による CHO 細胞の増殖傾向



培養 3 時間後 (200 倍) 培養 3 日後 (200 倍)

図 4 バッグ培養による担体への CHO 細胞の付着



培養 5 日後 (1000 倍)

図 5 担体に付着した CHO 細胞の SEM 写真

直後から担体の周囲に付着している CHO 細胞が観察された。さらに、培養時間の経過と共に担体への付着細胞数が著しく増加する様子が観察され、培養 3 日後には、Au-SiO₂ 担体表面上の CHO 細胞の増殖により担体の周囲を数多くの細胞が覆い付着している様子が観察された。

図 5 に培養バッグ内の Au-SiO₂ 担体に付着した CHO 細胞の電子顕微鏡写真 (SEM 写真) を示す。この写真から、CHO 細胞が Au-SiO₂ 担体の粒子表面や粒子間で強固に付着していることが明らかである。

以上、CHO 細胞のバッグ培養結果および培養中の細胞観察結果から、Au-SiO₂ 担体とガス透過性細胞培養バッグを用いた安定的な CHO 細胞の培養が可能であることがわかった。

また、CHO 細胞は医療用サイトカイン生産細胞として幅広く製薬企業などで使用されており、CHO 細胞を利用したサイトカインの高効率生産システムの開発が求められている。そこで次に、100ml 培養バッグによる CHO 細胞培養の条件検討結果を基に、350ml 培養バッグによるサイトカイン産生 CHO 細胞培養の評価を行った。培養バッグには、Au-SiO₂ 担体 5g を導入し

て 7×10^7 個の CHO-GM-CSF 細胞をバッグに導入した。これにより 1 週間の EX-CELL 無血清培地によるバッグ培養実験を行い、細胞の観察およびサイトカイン生産量を測定した。

図 6 に 350ml 培養バッグを用いた 1 週間の CHO 細胞培養によるヒト GM-CSF 生産量を示す。これより、培養開始後から順調に培養バッグ内でサイトカインの生産が行われており、バッグ培養による安定的なサイトカイン生産が可能であることがわかった。培養 1 週間の GM-CSF 生産量は 1.36mg であり、比較的良好な結果を示した。

また、同様にヒト IL-6 産生 CHO 細胞を用いた場合の 350ml バッグ培養と一般的な 10cm dish 静置培養における生産量の比較を行った。その結果を図 7 に示す。これより、バッグ培養、10cm dish 静置培養共に細胞が高密度まで到達した条件において 4 日間のサイトカイン生産量を測定したところ、無血清培地において 350ml 培養バッグでは 6.9mg、10cm dish では 0.088mg が生産され、350ml 培養バッグ 1 枚当たり 10 cm dish

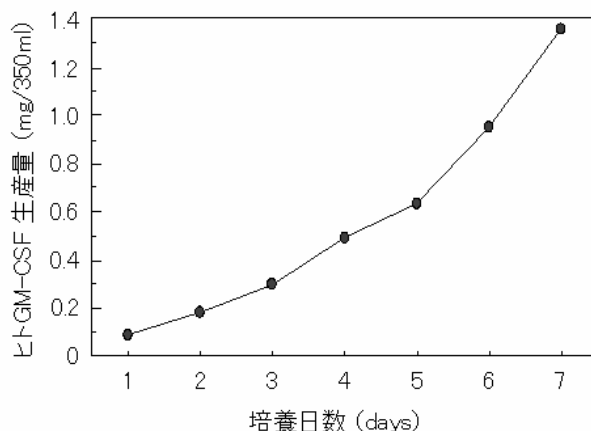


図 6 350ml 培養バッグを用いたヒト GM-CSF 生産量

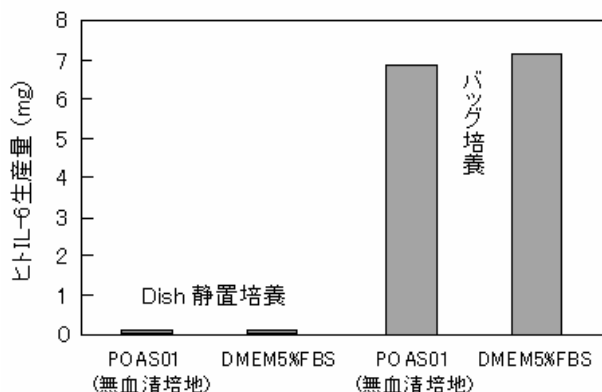


図 7 ヒト IL-6 生産量の比較

の約 80 枚分の生産量であった。血清培地による培養でもほぼ同様の結果が得られた。更に 1000ml 培養バッグを用いて同様の比較も行ったが、バッグ容積にほぼ比例したサイトカインの生産量が得られることが確認された。また、本バッグ培養法で培養液を交換しながら 40 日間まで安定な CHO 細胞培養が可能であることも確認しており、安全性の高い培養を長期間確保できることもわかった。以上の結果から、培養面積の小スペース化および培養操作の単純化が行える高密度細胞バッグ培養法により、CHO 細胞の高密度培養並びにサイトカイン生産の効率化が可能となることがわかった。

3-2 細胞培養バッグを用いた HEK293 細胞培養

HEK293 細胞は、CHO 細胞と同様に製薬企業などで非常に良く使用される生産用細胞株で、様々な開発場面で高密度大量培養が必要とされている。そこで、バッグ培養法でこの細胞を簡便かつ効率良く増殖できれば有益な培養法として立証できるため、その可能性について検討を行った。HEK293 細胞は、付着性があまり高くない性質であるが、バッグ培養法は静置培養で穏やかな培養環境を提供できるため、付着性の低い性質の細胞に対しても培養に適していると考えられる。そこで、50ml の培養バッグに細胞を 5×10^6 個導入して 1 週間の培養を行った。培養開始 1 週間後の細胞数を測定した結果、細胞数が約 4×10^7 個まで増加した。従って、HEK293 細胞に対してもバッグ培養は比較的安定に細胞を増殖できる可能性があり、バッグ容積の選択により培養の効率化が図れると考えられる。

3-3 細胞培養バッグおよびバッグ細胞培養装置の試作

医療用サイトカイン生産細胞の CHO 細胞や HEK293 細胞のバッグ培養法による条件検討結果を基に、金表面修飾シリカ担体を組み込んだ細胞培養用バッグの試作品（図 8）をニプロ（株）、（株）アステックと共同で完成させた。試作品は培養評価のため製薬企業や大学の研究室などに配布を行っている。

また、細胞バッグ培養法を応用した細胞培養装置の開発に向けた検討を（株）アステック、ニプロ（株）と行った。細胞培養装置は細胞培養バッグを複数枚装置内部に設置でき培養制御の自動化が可能な装置として開発を進めている。これまでに様々な制御条件に関



図 8 細胞培養用バッグの試作品



図 9 バッグ細胞培養装置の試作機

する検討を行い、バッグ細胞培養装置（図 9）の試作機を完成させた。試作培養装置は、性能評価のため要望に応じて研究室などに貸し出しを行っている。

4 まとめ

金表面修飾シリカ担体とガス透過性細胞培養バッグを組み合わせることで、高い安全性、効率性、操作性を兼ね備えた新たな高密度細胞バッグ培養法を開発し、担体を組み込んだ細胞培養バッグの試作品を完成させた。今後、試作評価、製造準備などを行い製品化する予定である。

また、細胞バッグ培養法を応用したバッグ細胞培養装置の試作機を完成させた。今後、要望に応じて装置の改良やアプリケーションの充実を行い製品化する予定である。

5 参考文献

- 1) Lagasse E, et al.: Immunity, 14(4), pp.425-436(2001)
- 2) 金沢英一, 山口 哲, 楠本賢一: 福岡県工業技術センター研究報告, No.17, pp.35-38(2007)

エアセル式車いすシートの開発

西村 博之*1 本 明子*1 石川 弘之*1

Development of the Air Cell-type Wheelchair Sheet

Hiroyuki Nishimura, Akiko Moto and Hiroyuki Ishikawa

高齢社会の進展や高齢者・障害者に対する社会的インフラの整備，車いす利用者に対する心理的バリアの減少などが要因となって，車いす利用者が年々増加している。しかしながら，車いす利用者にとって既存の車いすシートでは，床ずれの心配や長時間の着座による痛みや不快感等の不安・問題が発生しているようである。そこで，本研究では車いす利用者の生活の質の向上を目指して，以前開発した床ずれ防止マットレスの技術を応用した，エアセルが交互に膨縮を繰り返す新しい機能を持った車いすシートの開発を行った。開発品と市販品の体圧分散性を比較したところ，同等以上の性能を有していることが分かった。

1 はじめに

近年，高齢社会が進展し，2015年には高齢者(65歳以上)の割合が25%を超え，4人に1人が高齢者になるとの推計が出されている¹⁾。また，1994年には「高齢者，身体障害者等が円滑に利用できる特定建築物の建築の促進に関する法律(ハートビル法)」が，2006年には「高齢者，障害者等の移動等の円滑化の促進に関する法律(バリアフリー新法)」が施行され，高齢者や障害者に対する社会的インフラの整備も進んできている。さらには，2000年に介護保険法が施行され，車いす等の福祉用具のレンタルサービスも行われている。こういった状況から車いすの利用者が年々増加してきており，現在の車いす利用者は40万人以上と推定されている。

ところが，長時間車いすに乗っていると，床ずれが心配である，体がずれてしまう，痛みや不快感が生じるといった不安や問題が発生してくる。しかしながら，現在市販されている車いすシートは，一度着座するとその状態のままクッションが沈み込んでいく静止型がほとんどであり，上記の不安・問題が解決できているとは言い難い。

このような不安・問題を解決すべく，本研究では車いす利用者のQOL(Quality of Life:生活の質)の向上を目的とした。そこで，以前開発した床ずれ防止ハイブリッドエアマット「P-wave(ピーウェーブ)」の技術を応用して，エアセルが交互に膨縮を繰り返す新しい機能を持った車いすシートの開発を行った。

ここでは，市販品と開発品の体圧分布の測定を行い，開発品の体圧分散性について検討を行った結果を報告する。

2 実験方法

2-1 体圧分布測定

開発品の体圧分散性を市販品と比較するため，ニッタ(株)製タクタイルセンサシステム(圧力分布測定システム)を用いて体圧分布測定を行った。測定条件を下記に示す。

測定条件

被験者：12名(属性は表1 被験者の属性に示す)

測定時間：30分間

使用車いす：カワムラサイクル製介助型車いす

(図1参照)

使用シート：市販品，開発品(図2参照)

膝関節は90度にして，背中中は背もたれに接し，肘はアームレストに置き，安静状態で測定する。



図1 介助型車いす

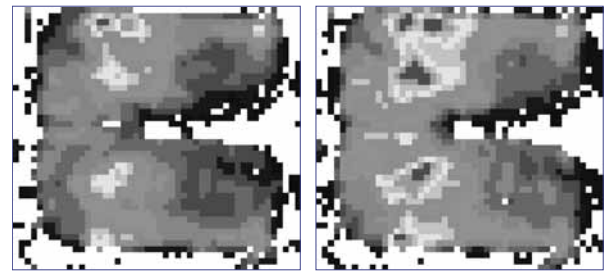
*1 インテリア研究所



図2 測定に使用した車いすシート

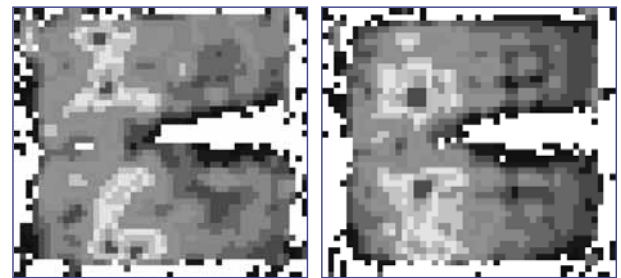
表1 被験者の属性

被験者	性別	年齢 (歳)	身長 (cm)	体重 (kg)	体脂肪 率(%)
A	男	59	168	61.2	28
B	男	47	171	71.2	22
C	男	31	173	62.0	20
D	女	57	153	48.6	26
E	男	70	162	62.0	24
F	男	39	177	84.2	30
G	男	40	179	79.0	21
H	男	31	172	76.2	18
I	男	31	166	52.0	17
J	男	32	171	86.8	30
K	男	36	166	67.4	24
L	男	36	165	70.2	27

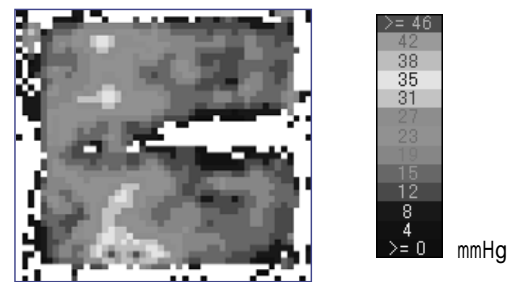


着座直後 着座30分後

図3 市販品の体圧分布図



着座直後 着座30分後



エアセル膨縮中

図4 開発品の体圧分布図

3 結果と考察

3-1 体圧分布測定結果

被験者Hの市販品の体圧分布測定結果を図3(体圧スケールは図4を参照)に、開発品の体圧分布測定結果を図4に示す。

一般的に、床ずれは、骨の出ているところ(骨突出部位)に体重が集中することによって、皮膚組織への圧迫が継続されることで発生するとされている。そのため、高い圧力が同じ部分に長時間かからないようにすることが床ずれの予防となる。

市販品は、着座直後はクッション性があるため、良好な体圧分散となっている。しかし、安静状態で着座していると徐々にクッションが沈み込んでいき、体圧分散性が悪化するため、座骨部において時間経過と共に圧力が高くなり、圧力が高い部分の面積も拡大している。よって、床ずれになる可能性も高くなっているといえる。

一方、開発品はエアセルが交互に膨縮するため、

圧力の高い部分が膨縮に合わせて入れ替わり、膨縮中においては圧力の高い部分が減少し、良好な体圧分散性を有している。この傾向は、着座30分後も変わりなく、床ずれ予防の効果が持続すると考えられる。

次に、被験者Hの左座骨部付近のピーク体圧の変化を図5に示す。

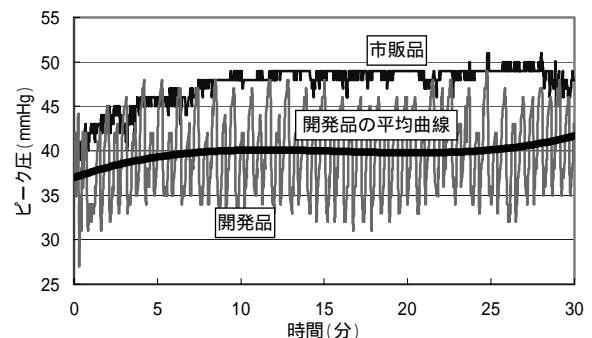


図5 左座骨部付近のピーク圧の変化

市販品は，時間経過と共にピーク圧が徐々に上昇し，変動がほとんどない。そのため，前述の通り，床ずれになる可能性も高くなっているといえる。

開発品は，膨縮に合わせてピーク圧が大きく変動しており，周期的に35mmHg以下の体圧が実現できているため，床ずれになりにくいと考えられる。また，開発品のピーク圧の平均曲線を見ると市販品と比較して10mmHg程度の体圧の低減ができており，市販品と比較して体圧分散性が良いといえる。

その他の 11 名の被験者に関しても，同様の傾向であった。

4 まとめ

本年度の研究では，開発品と市販品との体圧分散性の比較を行った。エアースルが交互に膨縮を繰り返すことにより，開発品が良好な体圧分散性を有し，ピーク体圧も市販品より低くなることが判明した。また，30分着座後も同様な傾向を示したことから，この良好な体圧分散性は長時間に渡って継続し，床ずれになりにくい環境を提供できていると考えられる。

5 参考文献

1)総務省統計局，統計トピックス(人口推計)，No.14

3次元成形可能な天然木化粧材料の開発

竹内 和敏^{*1}

Development of Sliced Natural Wood Material for Three-dimensional Molding

Kazutoshi Takeuchi

意匠性に優れた木材はスライスして薄板（突板）とし、他材料の表面に貼り付けることで化粧材料として用いられてきた。しかしながら突板を用いた表面化粧では、皺や割れが生じるため、基材はパネル等の平面に近いものに限られている。3次元成形が可能な天然木化粧材料を開発できれば、製品デザインの自由度が高くなり、木製部材の利用範囲が拡大すると期待される。そこで3次元成形が可能な天然木化粧材料を開発することを目的とし、本研究では前処理としての木材の圧縮性について検討を行った。その結果、圧縮過程における応力変化の挙動を把握することができた。また、飽水処理やPEG含浸処理による軟化処理試験片と気乾試験片における圧縮過程の違いが明らかになるなど、木材の圧縮性について基礎的な知見が得られた。

1 はじめに

天然木の意匠性を活かした木製部材は、家具、住宅内装部材、自動車用内装材や家電製品など、様々な場所で製品の差別化や高級感の演出のために用いられている。意匠性に優れた木材は希少であるため、スライスすることで突板として数量を増やし、他材料の表面に貼り付けることで化粧材料として用いられてきた¹⁾。従来の突板を用いた表面化粧では、皺や割れが生じるため、基材はパネル等の平面に近いものに限られている。そのため、木材への3次元形状の付与は主に切削加工によって行われてきたが、切削による加工は歩留まりが低いと製造コストが高く、使用範囲が限られるという問題があった。

木材は中空の細胞が集まって構成される天然の多孔質材料であるため、圧縮変形は容易である。木材を適切な条件で圧縮すると細胞壁は破壊することなく屈曲変形する。このとき細胞壁が屈曲変形した状態で、圧縮方向と平行方向にスライスすることで、細胞壁が屈曲した細胞から構成される突板を得ることができる。こうして作製された突板は、変形を受けた細胞壁が伸展あるいは屈曲することにより、巨視的な皺や割れの発生を抑制し、伸縮性が向上すると考えられる。伸縮性が向上した突板を用いれば、前述のような問題を解決することができるため、製品のデザインの自由度が向上し、木製部材の利用範囲が拡大すると期待される。

本研究では3次元成形が可能な天然木化粧材料を開

発するため、化粧材料として多く利用されているメープルとウォルナットの2樹種について、前処理としての圧縮性の検討を行った。

2 研究,実験方法

2-1 供試樹木

家具などの表面化粧材料としてよく用いられるメープルとウォルナットの2樹種を供試樹木として用いた。それぞれ供試樹木から半径方向(R方向)24mm、接線方向(T方向)20mm、繊維方向(L方向)30mmの試験片をL方向に連続して採取した。気乾比重はメープルが0.78、ウォルナットが0.62で、平均年輪幅はメープルが2.2mm、ウォルナットは2.6mmであった。なお、試験片は1試験条件につき3個とした。

2-2 軟化処理

上述の試料に軟化処理として飽水処理とポリエチレングリコール(PEG)含浸処理を行った。PEG含浸処理には平均分子量1,000のPEG(和光純薬工業製ポリエチレングリコール1,000)の30%水溶液を用いた。試料を蒸留水あるいはPEG水溶液に浸せきさせた状態で真空ポンプを用いて2時間減圧し、その後0.8MPaで2時間加圧して蒸留水あるいはPEG水溶液を含浸させた。

2-3 圧縮加工

圧縮加工には材料試験機（島津製作所製オートグラフAG-100kNX）を用いた。圧縮速度は2mm/minで行なった。圧縮は金型を用いて接線方向の変形を拘束し、半径方向に行った。

*1 インテリア研究所

2-4 組織観察

圧縮加工による細胞の変形の様子を把握するため、圧縮前および圧縮後の木口面の組織観察を行った。試験片の作製にはスライディングマイクロトームを用い、組織観察はデジタルマイクロスコープ（(株)ハイロックス製 KH-3000VD）を用いた。

3 結果と考察

3-1 圧縮過程における応力の変化

図1にメープルの気乾試験片の圧縮過程における応力の変化を示す。この図に示されるように、まず圧縮率の増加と共に直線的に増加するの弾性変形領域、次に降伏点を超えると圧縮率が増加に対して応力の増加が小さくなるのプラトー領域、続いて圧縮率の増加に対して急激な応力の増加が見られるのデンシフィケーション領域が現れた。の弾性変形領域では与えられたひずみは細胞壁内に弾性ひずみとして蓄えられていると考えられる。のプラトー領域では、降伏点から細胞壁の座屈が生じ始め、ひずみの増加とともに座屈した細胞壁を持つ細胞が増加していると考えられる。のデンシフィケーション領域では座屈した細胞壁同士が接触を始めるため急激に応力が増大していると考えられる。ただしのプラトー領域とのデンシフィケーション領域の境界は明確ではなく、細胞壁の座屈の増加と座屈した細胞壁同士の接触は同時に進行していると推察される。

本研究開発では圧縮により木材細胞壁に座屈変形を生じさせ、成形加工時に座屈した細胞壁が伸展することで引張に対する破壊ひずみを増大させ、成形性の向

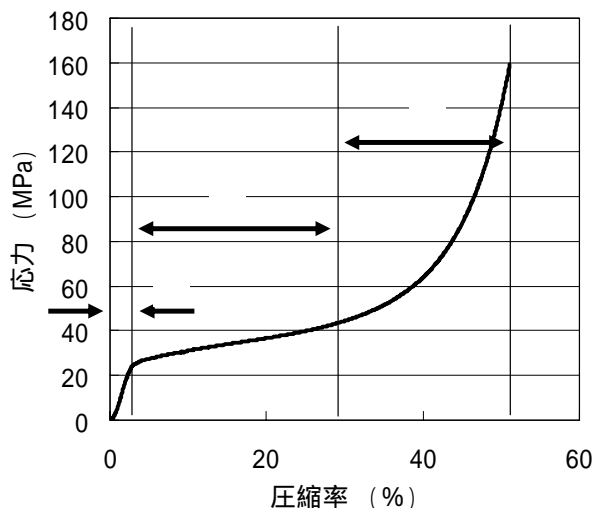


図1 メープル気乾試験片の圧縮過程の応力変化

上を図る。そのため成形性の向上のためには、より多くの細胞が座屈変形をしていることが望ましい。一方で のデンシフィケーション領域では圧縮に必要な応力が増加するため、現実には金型やプレスなどの装置での制限が生じる。そのため、実際に加工を行う際には、圧縮率と応力の関係から製品に応じて最適な圧縮率を求め、金型や装置の設計をする必要がある。

3-2 軟化条件による違い

図2に軟化条件の違いによる圧縮率と圧縮応力の変化を示す。図中に直線で示すように、メープル、ウォルナット共に、飽水処理とPEG含浸処理の試験片は弾性変形領域において気乾の試験片と比較して直線の傾きが小さく、細胞壁が軟化していることが確認された。その後、メープルでは気乾の試験片の40%程度の応力で、ウォルナットでは気乾の試験片の50%程度の応力で降伏が生じた。飽水処理およびPEG含浸処理では気

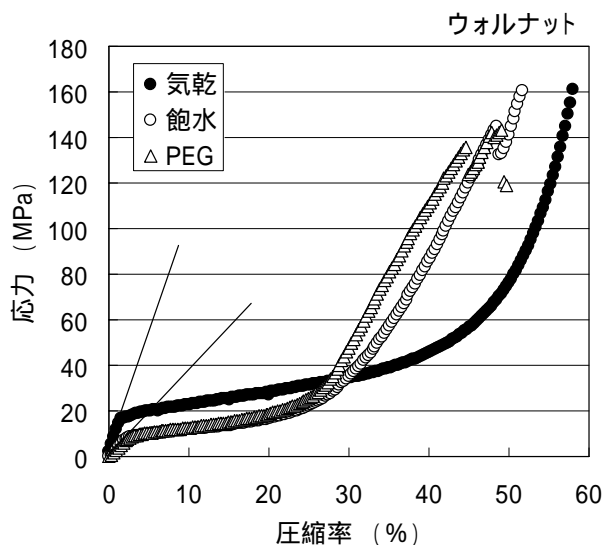
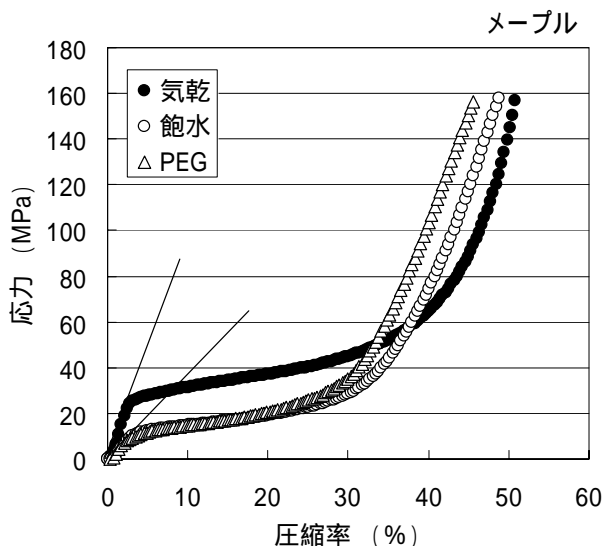
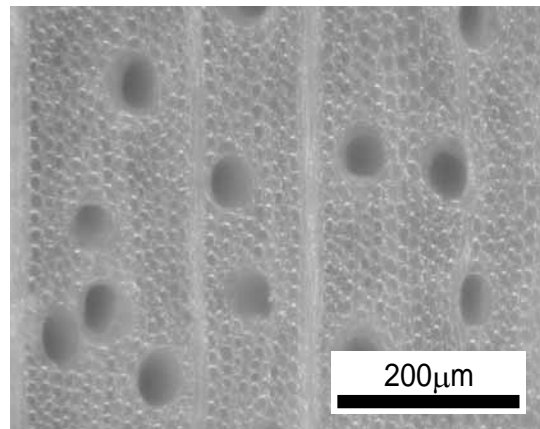


図2 軟化条件の違いによる圧縮時の応力変化

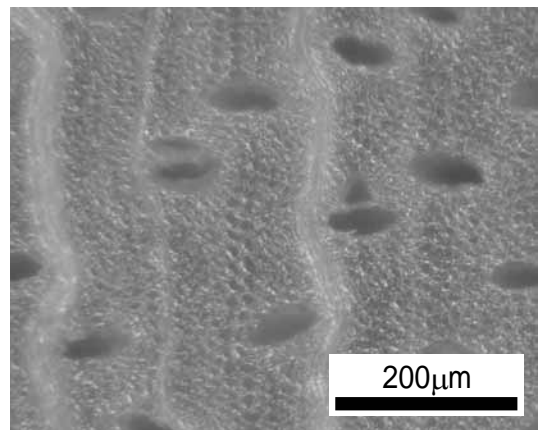
乾試験片と比べて小さな応力で細胞壁の変形が生じており、細胞壁が軟化していることが推察された。プラトー領域では、飽水处理およびPEG含浸処理試験片は同一圧縮率で比べるといずれも気乾試験片の50%程度の応力を示した。更に圧縮率が増加すると、飽水处理およびPEG含浸処理試験片では気乾試験片よりも低い圧縮率で圧縮応力の急上昇が始まり、メープルの飽水处理試験片では圧縮率38%、PEG含浸処理試験片では圧縮率34%で気乾試験片の応力を上回り、ウォルナットの飽水处理試験片で圧縮率31%、PEG含浸処理試験片で圧縮率28%で気乾試験片の応力を上回った。これは飽水处理およびPEG含浸処理試験片では細胞内腔に水およびPEG水溶液が満たされており、比較的圧縮率が低い間は細胞内腔に存在する水およびPEG水溶液が細胞間を移動できたが、圧縮が進行し、細胞壁同士が接触を始めると液体の移動が困難となり、急激に応力が増加するためであると考えられる。飽水处理とPEG含浸処理試験片を比較するとPEG含浸処理試験片の方が低い圧縮率から応力の上昇が始まるが、これはPEG水溶液の粘度が水よりも高いことによるものと思われる。

また、ウォルナットの飽水处理とPEG含浸処理の試験片では高圧縮域で試験片の破壊が生じた。これは圧縮によって細胞の内圧が上昇して細胞壁の強度を超えたためであると考えられる。メープルでは今回の試験条件範囲では破壊は見られなかった。これはメープルとウォルナットの組織構造の違いや、液体の移動の容易さによるものと考えられ、さらに圧縮率を上昇させていけばメープルもウォルナットと同様に破壊が生じるものと思われる。

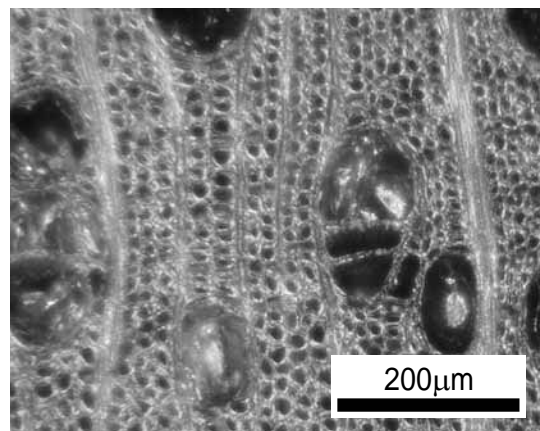
さらに、圧縮した試験片をプレスから取り出すと圧縮変形がいくらか回復するスプリングバックを生じた。このスプリングバック量は気乾試験片では小さく、与えた変形の多くは残留ひずみとして蓄積された。しかし、飽水处理およびPEG含浸処理試験片では解圧と同時に与えた変形のほとんどは回復した。これは水分子あるいはPEG分子が木材構成成分の水素結合による凝集力を低下させ、弾性回復が生じるためであると考えられる。そのため、与えた圧縮変形を残留ひずみとして残すためには試験片を乾燥してから解圧する必要がある。以上のことから、木材の圧縮に関して次のことが言える。圧縮加工において飽水处理やPEG含浸処理



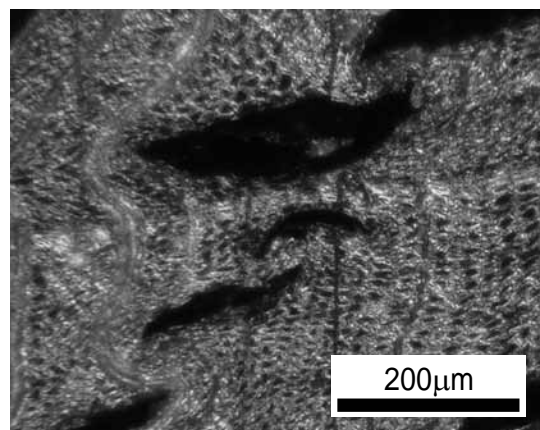
メープル圧縮前



メープル半径方向30%圧縮後



ウォルナット圧縮前



ウォルナット半径方向30%圧縮後

図3 圧縮前後の木口面組織

などの軟化処理は加工時の応力を低減させるのに有効であるが、細胞内腔に自由水が存在する場合、高圧縮域で応力が上昇し破壊を生じる可能性がある。軟化の点からは繊維飽和点で圧縮を行うのが理想的であるが、含水率が高くなると解圧時のスプリングバック量が多くなるため、与えたい残留ひずみ量に応じて圧縮率や含水率などの圧縮条件を定める必要がある。

3-3 組織観察

図3に気乾試験片における圧縮前後の組織の木口断面を示す。メープル、ウォルナット共に、主に道管細胞が大きく変形していることが明らかとなった。道管細胞と比較して木繊維や柔細胞は細胞の直径が小さく、圧縮による変形が小さかった。また、放射組織は道管細胞の変形に伴って座屈していることが分かった。メープル、ウォルナットいずれの樹種も細胞壁の破断や細胞間層のはく離などの巨視的な破壊は生じておらず、気乾状態の圧縮で細胞壁に座屈変形を与えることが可能であると確認された。

4 まとめ

3次元成形が可能な天然木化粧材料を開発することを目的とし、メープルとウォルナットの2樹種について、前処理としての圧縮性の検討を行い、以下の知見を得た。圧縮過程における応力変化は応力が直線的に増加する弾性変形領域、次に降伏点を超えた後にプラトー領域、続いて急激な応力の増加が見られるデンシフィケーション領域が現れ、低圧縮率域では飽水処理およびPEG含浸処理試験片の圧縮応力は気乾試験片のそれよりも小さかったが、高圧縮率域では気乾試験片の圧縮応力よりも高い値を示した。さらに圧縮後の組織観察の結果から、気乾状態の圧縮で細胞壁の破断や細胞間層のはく離などの巨視的な破壊は生じることなく、細胞壁に座屈変形を与えることが可能であった。

5 参考文献

1) 大関利之：木材工業，Vol.62(11)，pp.503-506 (2007)

自動車用内装部材の機能化に関する研究

—自動車内環境の清浄化に関する研究(1)—

古賀 賢一^{*1} 浦川 稔寛^{*2} 堂ノ脇 靖巳^{*2} 泊 有佐^{*2} 田村 貞明^{*2}

Study for the Functionalization of Automobile Interior Materials

- The Research on the Cleansing In-Vehicle Environments (1) -

Ken'ichi Koga, Toshihiro Urakawa, Kiyoshi Donowaki, Arisa Tomari and Sadaaki Tamura

2007年に始まった自動車内VOC(揮発性有機化合物)規制に対応する為、自動車内装部材のVOC評価方法を検討した。業界標準のバッグ法への対応を調査検討し、バッグ由来のVOC汚染と測定温度条件の問題点を明らかにした。更にバッグ法の問題を解決する為、より清浄な小形チャンバー法の実車VOC測定条件への適合を試み、バッグ法より優れた密閉チャンバー法を開発した。加えて密閉チャンバー法を用いた実車環境中のVOC濃度予測手法を検討した。

1 はじめに

当センターでは、これまで家具・建材のVOC評価に関する研究¹⁾を精力的に進め、地元企業に対し製品の安全性を確保する為の試験業務や技術普及を行ってきた。

自動車の分野でもVOC問題は重要で、2007年度以降の新型乗用車では「車室内のVOC低減に対する自主的な取り組み」²⁾がなされている。これは、日本自動車工業会の「車室内VOC試験方法(乗用車)」³⁾の試験で、実車の室内が厚生労働省の定めた13物質の室内濃度指針値を満足することを求めており、以降も更なる室内濃度低減に努めることとしている。

一方、当県は「北部九州自動車150万台生産拠点」プロジェクトを推進し、自動車部材の地元調達率70%への拡大を目標としているが、その達成には、地元企業の新規参入・生産拡大や県外企業の誘致が必要であり、我々には企業への技術的サポートが求められている。

本研究ではこの情勢を考慮し、当センターにおいて、自動車内装部材のVOC評価を可能とする為の研究開発を行った。最終的な目標は県内企業の製品のVOC評価・低VOC化対策の検討し、VOC安全性をセールスポイントとした福岡県発自動車用部材の採用拡大である。

2 研究、実験方法

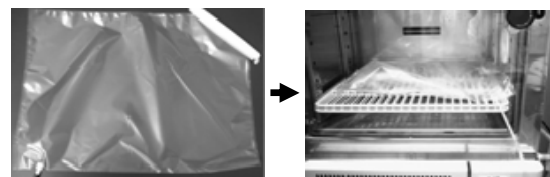
2-1 研究の方針

本研究では、県内の自動車用材料メーカーからの要望に応えるため、[自動車メーカーが一般的に行っているVOC試験への対応]を検討し、更に2007年の自動車

内VOC規制に対応できる[新規VOC評価方法]について検討を行った。

2-2 既存の自動車メーカーVOC試験への対応

自動車用部材のVOC試験は、サンプリングバッグを用いた方法(バッグ法⁴⁾)が一般的である(図1)。



樹脂製バッグ中に
試験体と窒素ガスを封入

バッグを恒温器で加熱
VOCを放散→VOC捕集

図1 バッグ法による測定概要

バッグ法は樹脂製バッグに、試験体と窒素ガスを封入し、加熱により放散したバッグ内VOC量を測定する。

測定条件(試験体サイズ・窒素ガス量・測定手順等)は自動車メーカーや試験機関によって異なっている。本研究では、仕様が公開されている自動車技術会の試験規格JSAO M902:2007⁴⁾を用いて測定を行った。測定条件は以下の通りである。

試験体サイズ:10×10cm(厚みは製品のまま)

バッグ:G社製AA-10 10 窒素ガス量:5

試験体設置前に、バッグを窒素ガスで3回洗浄

加熱温度:65 加熱時間:恒温2時間

VOC類:Tenax-TA捕集管にガス1 吸引

アルデヒド類:DNPHカートリッジにガス3 吸引

各成分の定量はJIS A1962,A1966によりHPLC

(高速液体クロマトグラフ)・GC-MS(ガスクロマトグラフ質量分析計)を用いて行う

*1 インテリア研究所

*2 化学繊維研究所

2-3 新規VOC評価方法の開発

バッグ法は簡易分析であるが、清浄空気を流通させ、排出汚染空気中のVOC量を測定する、より測定精度の高い小形チャンバー法⁵⁾も実施されている。



図2 小形チャンバー法による測定

但しこの方法は、測定温度28℃・換気回数0.5回/hと住宅室内条件を想定したものである。

そこで、本研究では、「車室内VOC試験方法(乗用車)」³⁾に小形チャンバー法を対応させることを目的に、条件を検討した。

日本自動車工業会が示している「車室内VOC試験方法(乗用車)」は以下の通りである。

通常の製造工程で生産され、組立・検査終了後4週間以内の車両を用いる

23℃の試験槽に車両を停止させ、ドアを全開し30分以上放置(この間、測定用機器等を設定)

全ドアを閉め、電熱ランプの照射により加熱し、車内温度40℃を4.5時間保持する

アルデヒド類測定の為、車内空気を30分間捕集する(密閉放置モード)

エンジン・エアコン(内気循環・23℃または最低温度設定)を作動させて密閉し、VOC類測定の為、車内空気を15分間捕集する(乗車モード)

分析方法はHPLC, GC-MSによる

の密閉放置モードが小形チャンバー法に対応することから、20℃小形チャンバーを用い以下の手順でガスを捕集した(以降、密閉チャンバー法と表記)。

- A) 洗浄後のチャンバーを28℃の恒温器に設置し、清浄空気を0.5回/hで流通させ、1昼夜以上保持
 - B) チャンバーに試験体を設置、A)条件で1時間保持
 - C) チャンバーの空気口を密閉し、40℃の恒温器に移動し、5.5時間保持
 - D) チャンバー上部の空気口より、チャンバー内空気をアルデヒド類・VOC類用に1ずつ捕集
- A), B)は「車室内VOC試験方法(乗用車)」ではなくJIS

法の条件としたが、予備試験の結果では共に違いはなく、測定機器保守の為にこのようにしている。またC)の5.5時間保持は、予備試験でチャンパー内温度28℃の加熱に1時間掛かることから設定した。

なお、「車室内VOC試験方法(乗用車)」の乗車モードでの測定は、車種ごとに冷房効率・通気状態の違いが大きく対応が困難である為、検討は行わなかった。

2-4 相関によるVOC濃度予想の検討

VOCの問題においては、材料と使用環境の兼ね合いを考慮することが不可欠であることから、過去のVOC研究¹⁾では、材料の測定値から、材料を使用した室内空間のVOC濃度を推測することを検討した。

自動車室内においても、部材の使用量・車内容積等は車種毎に違いがある為、環境変化に対応できる手法の確立が必須である。

前研究では、複数の異なる表面積の試験体を小形チャンパー法により測定した結果に、以下のHoetjer式(1)^{1,5)}を適用し、任意の条件(n, L)で室内空間のVOC濃度を求めた。

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_e} + \frac{1}{kC_e} \times \frac{n}{L} \quad (1)$$

C: 気中VOC濃度($\mu\text{g}/\text{m}^3$) n: 換気回数(/h)

L: 試験体表面積/空気容積(/m)

C_e: 換気が無い場合の平衡濃度($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

k: 物質移動係数(m/h) [C_e, kは正の値の実験定数]

2-3で挙げた密閉チャンパー法では、設定上、空気流通がない為、n=0となり(1)式を適用すると常にC=C_eとなってしまう。しかし、これはチャンパー内が完全に平衡状態であるとの仮定の場合であり、D)段階のチャンパー内の試験体のVOC放散は過渡状態と予想されることから、その場合には見かけ上n > 0である。

よって、Hoetjer式を(2)式のように変形しても相関が可能と考えられることから、表面積の異なる試験体を密閉チャンパー法で測定した結果について検討した。

$$\frac{1}{C} = a + \frac{b}{L} \quad (2)$$

C, L: (1)式と同様 a, b: 実験定数

3 結果と考察

3-1 既存の自動車メーカーVOC試験への対応

バッグ法はサンプリングバックの加熱により短時間測定が可能であるが、バッグからのVOC発生が危惧さ

れる。その為、フッ素樹脂製バッグが推奨されている。

2-2のJSAO M902:2007⁴⁾に従い、室温で洗浄したバッグに試験体を入れず、加熱してブランク濃度を測定した(表1)。JSAO M902では、バッグの加熱処理によるブランク濃度軽減の効果が挙げられている。そこで、65で洗浄した測定も行った(65 洗浄ブランク濃度,表1)。

表1 バッグ法のブランク濃度

成分	($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	ブランク濃度	65°C洗浄 ブランク濃度	参考(25°C) 室内濃度指針値
ホルムアルデヒド*		0.00	4.91	100
アセトアルデヒド*		7.98	16.67	48
トルエン		2.45	7.27	260
エチルベンゼン		0.36	0.00	3800
キシレン		0.39	0.00	870
スチレン		0.10	3.00	220

(JSAO M902:2007は上成分とTVOC[総VOC]量が対象
*の成分はHPLC・それ以外はGC-MSにより定量)

表1では、室温洗浄の方が、加熱洗浄より低い濃度となる場合が多い。更にGC-MSクロマトグラム(図3)では、N,N-ジメチルアセトアミド・フェノールのブランク成分が高濃度($\sim 60\mu\text{g}/\text{m}^3$)で検出され、加熱による洗浄効果は見られない。

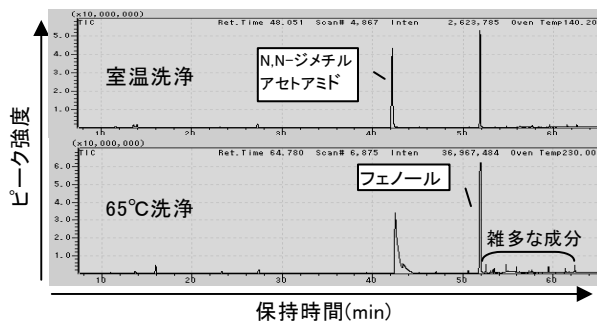


図3 バッグ法ブランク濃度のGC-MS測定

加えて、加熱洗浄時は高沸点成分が検出され、加熱のデメリットは明らかである。使用した窒素ガス及び恒温器にはブランク成分は検出されず、バッグより生じたと考えられる。バッグの耐熱温度は107 であるが、ブランク成分の沸点は160 以上で、加熱によるブランク成分除去の効果は見込めない。

JSAO M902には、ブランク濃度は試験に影響ない程度と記載されており、試験体入りの測定濃度との比較が必要である。

表2に企業提供の部材のバッグ法測定濃度を示す。

表2 自動車部材のバッグ法測定濃度

成分	($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	部材1	部材2	部材3	部材4
ホルムアルデヒド*		4.67	629.83	64.06	1919.65
アセトアルデヒド*		210.52	124.09	196.46	33.51
トルエン		6.73	1.23	0.00	57.17
エチルベンゼン		40.54	0.46	0.00	7.40
キシレン		46.01	0.87	0.00	30.62
スチレン		0.00	0.30	13.21	0.79

(本報では企業・製品の特定を避ける為、部材名称は伏せる)

表2の結果より、部材毎に揮発するVOCの種類と量が異なることがわかる。図4に部材1,2,3をブランクと比較したGC-MSクロマトグラムを示す。

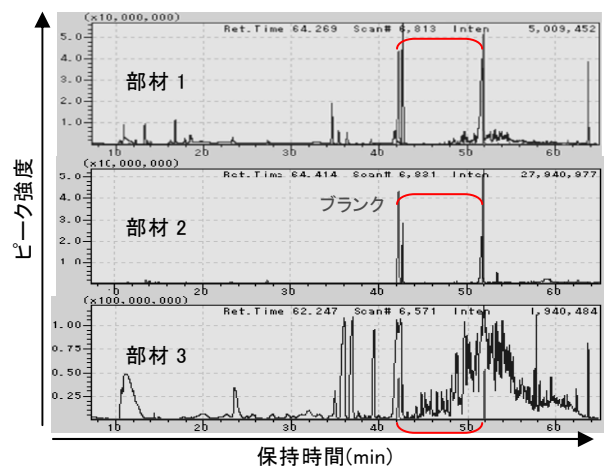


図4 自動車部材1,2,3のブランク比較GC-MS測定

表2では部材2,3に大差は無かったが、図4では全く異なる。部材2はブランク成分に比べて、僅かな測定対象VOCのみ検出されたが、部材3では多量のVOCが検出され、測定対象VOCの分離定量ができず、GC-MSでは測定対象のVOC量を0と判定していると考えられる。

図4より部材1は適正であるが、部材2はブランク濃度が高過ぎ、部材3は測定濃度が高過ぎで共に試験として成立していない。部材2はバッグを更に清浄にする・試験体の個数を増やす、部材3は試験体サイズを小さくする等の対処が必要と思われる。

適正条件での測定結果からは、サンプリングバック値(=[測定濃度-ブランク濃度]×窒素ガス量/試験体数・単位は【 $\mu\text{g}/\text{個}$])が求められる。

3-2 新規VOC評価方法の開発

チャンパー法においても、バッグ法と同様にブランク値が重要である。表3でA)段階終了時のチャンパー内空気と表1バッグ法のブランク濃度を比較した。

表3 チャンバー法・バッグ法のブランク濃度

成分	($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	チャンバー法	バッグ法
ホルムアルデヒド		2.23	0.00
アセトアルデヒド		2.72	7.98
トルエン		0.03	2.45
エチルベンゼン		0.00	0.36
キシレン		0.00	0.39
スチレン		0.00	0.10

この結果から、ホルムアルデヒドを除けばチャンバー法の方が清浄であることが判る。

また、密閉チャンバー法とJISチャンバー法・バッグ法による同一の自動車部材の測定結果を表4に示した。

表4 各種測定法による同一自動車部材の測定結果

成分	($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	密閉チャンバー法	JISチャンバー法 設置1日後	バッグ法
ホルムアルデヒド		81.01	0.02	0.03
アセトアルデヒド		166.51	0.05	0.02
トルエン		2.76	0.71	18.14
エチルベンゼン		0.98	1.03	5.84
キシレン		2.07	0.55	6.18
スチレン		4.07	0.24	3.86

表4の各測定値について検出成分の存在比から、密閉チャンバー法について以下の特徴が挙げられる。

(ア) アルデヒド類の値が非常に高い

(イ) その他VOCはJIS法とバッグ法の間程度の値

(ア)は、JIS法では最短設定の1日後時点でも相当量のアルデヒド類が排出されている事、バッグ法では測定温度65 の為、揮発性の高いアルデヒド類のDNPHカートリッジ捕集が不完全である事が要因である。

(イ)は、密閉チャンバー法の温度条件がJIS法とバッグ法の間のためである。

以上の点から、「車室内VOC試験方法(乗用車)」³⁾を想定する場合、温度・密閉条件が同一な密閉チャンバー法を用いた方が正確な測定結果となると考えられる。

3-3 相関によるVOC濃度予想の検討

密閉チャンバー法の測定結果について、(2)式による相関を行った結果を表5・図5に示す。

表5 密閉チャンバー法による自動車部材の相関係数

成分	相関係数	部材1	部材2	部材3	部材4
ホルムアルデヒド		—	—	—	0.999
アセトアルデヒド		0.999*	0.996	0.996	0.999
トルエン		0.998	0.985	—	—
エチルベンゼン		0.991†	—	—	0.988
キシレン		0.991	0.975	—	0.999
スチレン		—	—	—	—

部材は3-1-1表2と同様・各部材毎に4点測定・†は相関不能)

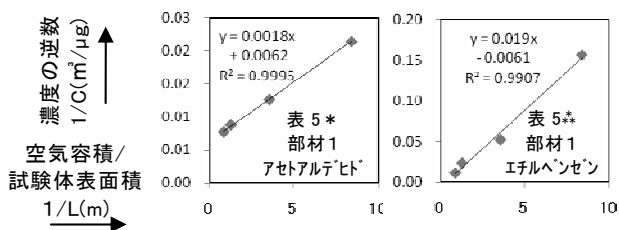


図5 密閉チャンバー法自動車部材測定値の相関結果

以上の結果は、それぞれの物質でほぼ相関関係が維持されていることを示している。更に、測定数の追加・試験体サイズの適切な設定を行うことにより適用範囲が向上し、実用可能な精度を確保できると考える。

4 まとめ

バッグ法、密閉チャンバー法を用いて自動車用部材のVOC測定を行った結果、

バッグ法は、バックからVOCが多量に発生する。密閉チャンバー法は、バッグ法よりも清浄な条件で試験可能であり、温度・密閉条件が実車測定条件と同じである為、自動車用部材の評価方法として、より適切である。

密閉チャンバー法のデータを用いて、部材の使用量・車内容積を任意の条件とする環境のVOC濃度の予想が可能である。

を明らかにすることが出来た。以降、この知見を用いた自動車用部材のVOC評価を進める予定である。

5 参考文献

- 古賀賢一:福岡県工業技術センター研究報告, No.15, pp.71-74 (2005), No.16, pp.43-46 (2006), No.17, pp.46-49 (2007)
- 日本自動車工業会:ニュースリリース2005年02月14日 車室内VOC低減に対する自主取り組みについて release.jama.or.jp/sys/news/detail.pl?item_id=668
- 日本自動車工業会:車室内VOC試験方法 www.jama.or.jp/eco/voc/voc_04.html
- JSAEオンデマンドライブラリー www.bookpark.ne.jp/cm/jsae/select.asp?pageno=0&pagenum=10&category=507&table=JSAP&lang=E
- 建築材料の揮発性有機化合物(VOC),ホルムアルデヒド及び他のカルボニル化合物放散測定方法-小形チャンバー法:JIS A 1901:2003法:JIS A 1901(2003)

自動車用内装部材の機能化に関する研究

自動車内環境の清浄化に関する研究(2)

古賀 賢一^{*1} 浦川 稔寛^{*2} 堂ノ脇 靖巳^{*2} 泊 有佐^{*2} 田村 貞明^{*2}

A Study for Functionalization of Automobile Interior Materials

- The Research on the Cleansing In-Vehicle Environments (2) -

Ken'ichi Koga, Toshihiro Urakawa, Kiyoshi Donowaki, Arisa Tomari and Sadaaki Tamura

2007年に始まった自動車内VOC(揮発性有機化合物)規制に対応する為、自動車内装部材のVOC評価方法を検討した。前報¹⁾で報告した、密閉チャンバー法を用いた実車環境中のVOC濃度予測手法を完成させる為、複数材料が混在する場合の計算モデルとして、単純積算・環境条件平均化の2モデルを検討した。各モデルでのVOC濃度予測値と小形チャンパー内での2種混在条件での実測値を比較した結果、環境条件平均化モデルの方が実測値と良く合致することが分かった。この環境条件平均化モデルを用い、軽ワゴン・ミニバンの実車内装材使用量実測値を使用して、各内装材のVOC濃度予想値を算出し、材料VOCリスク評価値を評価した。この材料VOCリスク評価値により、各材料が、車室内VOC濃度規制に与える影響度を定量的に評価できることを明らかにした。

1 はじめに

当センターでは、これまで家具・建材のVOC評価に関する研究²⁾を精力的に進め、地元企業に対し製品の安全性を確保する為の試験業務や技術普及を行ってきた。

自動車の分野でもVOC問題は重要で、2007年度以降の新型乗用車では「車室内のVOC低減に対する自主的な取り組み³⁾」がなされている。これは、日本自動車工業会の「車室内VOC試験方法(乗用車)」⁴⁾の試験で、実車の室内が厚生労働省の定めた13物質の室内濃度指針値を満足することを求めており、以降も更なる室内濃度低減に努めることとしている。

一方、当県は「北部九州自動車150万台生産拠点」プロジェクトを推進し、自動車部材の地元調達率70%への拡大を目標としているが、その達成には、地元企業の新規参入・生産拡大や県外企業の誘致が必要であり、我々には企業への技術的サポートが求められている。

本研究ではこの情勢を考慮し、当センターにおいて、自動車内装用部材のVOC評価を可能とする為の研究開発を行った。最終的な目標は県内企業の製品のVOC評価・低VOC化対策の検討し、VOC安全性をセールスポイントとした福岡県発自動車用部材の採用拡大である。

2 研究, 実験方法

2-1 部材のVOC測定方法

前報¹⁾において、JIS小形チャンパーを用いた密閉チャンパー法を提案し、既存法より優れた手法であることを紹介した(図1)。

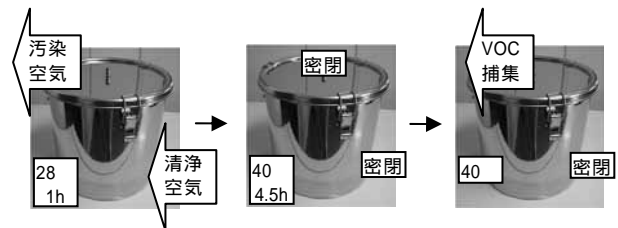


図1 密閉チャンパー法の測定概要

密閉チャンパー法のデータは、Hoetjer式(1)^{1,2,5)}を簡略化した(2)式により任意の条件(n,L)でVOC濃度の相関が可能となる事を前報¹⁾で示した。

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_e} + \frac{1}{kC_e} \times \frac{n}{L} \quad (1)$$

$$\frac{1}{C} = a + \frac{b}{L} \quad (2)$$

C: 気中VOC濃度(μg/m³) n: 換気回数(/h)

L: 試験体表面積/空気容積(/m)

C_e: 換気が無い場合の平衡濃度(μg/m³)

k: 物質移動係数(m/h) a, b: 実験定数

[C_e, k, a, bは正の値の実験定数]

本報では密閉チャンパー法測定と前式を用いた相関により、複数の材料が混在する自動車室内のVOC濃度の予想する為の手段を検討した。

*1 インテリア研究所

*2 化学繊維研究所

2-2 複数材料混在下でのVOC濃度予想モデルの検討

複数材料の混在下条件でのVOC濃度予想の為には、単独材料でのVOC濃度予測値を用い、簡便な計算モデルで算出する手法の開発が必要である。特に計算に使用する予想モデルの検討は、評価手法の良否に関わる部分であるので、小スケール実験結果との整合性により、妥当性を確認する必要がある。

実験は、2-1の密閉チャンバー法を用い、2種の材料を混在させた時のVOC濃度を測定する。得られた結果と、材料を単独に測定し(2)式に適用した結果を、いくつかの予想モデルに当てはめ、得られた2種材料混在下のVOC濃度予想値と比較して、より近い結果となる予想モデルを採用することとした。

予想モデルとしては単純なものから試すべきであるので、今回は以下の2つについて検討した(図2)。

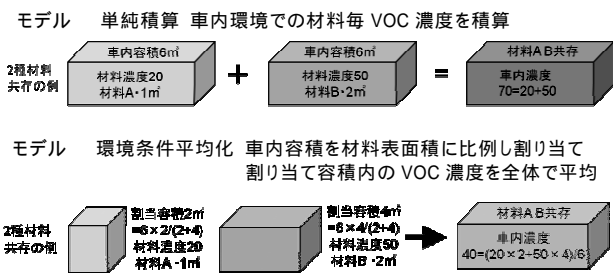


図2 検討した複数材料混在下VOC濃度予想モデル

モデルとして挙げた単純積算は、車内容積全体での各材料のVOC濃度を個別に算出し、最後に全材料のVOC濃度を合算して車内VOC濃度予想値とする、最も単純なモデルである。材料毎のVOC濃度は(2)式に以下の環境条件L(3)式を設定し算出する。車内VOC濃度予想値は(4)式で表せる。

単純積算モデルの各材料環境条件:

$$L_{\text{材料}} = \text{各材料の表面積} / \text{車内容積} \quad (3)$$

$$\text{車内VOC濃度予想値} = \sum_{\text{全材料}} \text{各材料の予想VOC濃度} \quad (4)$$

モデルとして挙げた環境条件平均化では、車内容積を各材料に環境条件Lが等しくなるように分割し、材料毎の割当容積内でのVOC濃度を算出する。これによって、表面積が大きく異なる材料間でも同じ環境条件で評価でき、最終的に車内VOC濃度を算出する際に表面積の差異の効果を取り込むことができると考えられる。車内VOC濃度予想値は各材料の割当容積内のVOC総量を車内容積で除算して算出する。材料毎の環境条

件は(5)式の通り共通であり、車内VOC濃度予想値は(6)式ようになる。

$$L_{\text{共通}} = \sum_{\text{全材料}} \text{各材料の表面積} / \text{車内容積} \quad (5)$$

$$\text{車内VOC濃度予想値} = \sum_{\text{全材料}} (\text{各材料の割当容積内VOC濃度} \times \text{各材料の割当容積}) / \text{車内容積} \quad (6)$$

2-3 実車室内材料の使用量の計測

実車室内のVOC濃度を予想する為には、車内容積とそこに使用されているVOC発生源の使用量の情報が必要である。その為、図3の2車種について、車内容積とVOC放散性内装材の表面積を、実測した寸法を元に、全ての表面が台形型になっていると近似し、その値を計算で求めた。



図3 実車モデルに使用した2車種

(㊤軽ワゴン・㊤ミニバン)

3 結果と考察

3-1 複数材料混在下でのVOC濃度予想モデルの検討

表1に2種材料混在下条件での密閉チャンバー法実測値と、各材料単独の密閉チャンバー法実測値を予想モデルに当てはめた場合の予想値を示す。

表1 2種材料混在下での

密閉チャンバー法実測値と予想モデル値の比較

VOC濃度(μg/m³)	ホルムアルデヒド	アセトアルデヒド	トルエン	エチルベンゼン	キシレン	スチレン	トリブチケ
材料・測定条件	材料表面積(m²)	ゴム	0.0015	シート表	0.0095	空気体積	0.0212
2種混在下 密閉チャンバー法実測値	85.85	110.97	43.80	14.21	22.09	0.78	3.56
予想モデル値	単純積算	151.79	-	29.28	42.87	1.50	4.78
	環境条件平均化	91.13	-	28.29	39.34	1.42	3.38
材料・測定条件	材料表面積(m²)	ゴム	0.0026	シート表	0.0042	空気体積(m³)	0.0212
2種混在下 密閉チャンバー法実測値	261.40	79.42	93.65	8.97	17.98	0.69	5.84
予想モデル値	単純積算	212.82	-	17.48	34.46	1.23	4.91
	環境条件平均化	158.26	-	16.64	31.17	1.17	3.64
材料・測定条件	材料表面積(m²)	ウレタン	0.0226	不織布	0.0775	空気体積(m³)	0.0208
2種混在下 密閉チャンバー法実測値	67.15	425.69	9.77	1.29	2.62	1.49	4.97
予想モデル値	単純積算	-	-	155.59	3.38	5.12	2.38
	環境条件平均化	-	-	706.96	3.10	3.70	1.17
材料・測定条件	材料表面積(m²)	ウレタン	0.0414	不織布	0.0341	空気体積(m³)	0.0208
2種混在下 密閉チャンバー法実測値	118.62	841.09	11.95	2.35	4.73	2.74	5.90
予想モデル値	単純積算	-	-	32.61	2.31	4.31	2.97
	環境条件平均化	-	-	65.82	2.03	3.27	1.98
材料・測定条件	材料表面積(m²)	ゴム	0.0068	ウレタン	0.0315	空気体積(m³)	0.0210
2種混在下 密閉チャンバー法実測値	181.63	214.99	98.13	5.91	15.80	5.35	4.47
予想モデル値	単純積算	-	-	15.85	47.95	9.76	7.94
	環境条件平均化	-	-	10.53	32.82	8.95	3.14
材料・測定条件	材料表面積(m²)	ゴム	0.0177	ウレタン	0.0118	空気体積(m³)	0.0211
2種混在下 密閉チャンバー法実測値	741.64	245.07	41.56	13.12	40.05	3.86	6.16
予想モデル値	単純積算	-	-	26.81	82.85	7.29	10.11
	環境条件平均化	-	-	22.15	68.48	6.47	6.67

-は(2)式での相関不能部分 塗漬は実測値に近い方

その結果、7~8割の確率で環境条件平均化の方が実測値により近い値となった。このことから、予想モデルとして環境条件平均化の方を採用することにした。

3-2 実車室内環境への環境条件平均化モデルの適用

2-3で計測した軽ワゴン・ミニバンの車内容積とVOC放散性内装材の表面積は表2の通りである。

表2 軽ワゴン・ミニバンの車内容積とVOC放散性内装材の表面積

	車内容積(m³)	表面積(m²)	合計	シート合皮	シート表布	シート裏布	天井不織布	足元不織布	プラスチック	ゴム	ウレタン
軽ワゴン	3.00	21.98	0.00	4.30	1.01	2.28	2.92	5.76	0.39	5.31	
ミニバン	6.32	43.62	9.48	2.15	0.00	5.32	5.40	8.45	1.18	11.64	

接着剤・塗料等は認識不能につき無視

表2には目に見える範囲の材料のみ記している(例外的にシート内ウレタンのVOCはシート布を通り抜けると考え、シート布合計と同じ表面積とした)。これに環境条件平均化モデルを適用した場合のイメージ図を図4に示す。

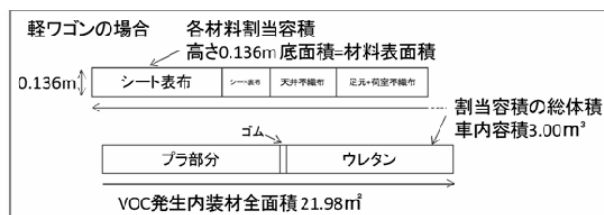


図4 軽ワゴン・ミニバンへの環境条件平均化モデル適用結果

図4は各車内環境についての各材料の割当容積を、材料表面積を底面とする直方体として図示したものである。その場合、直方体の高さは全て(5)式の逆数になる。よって、この高さは車種毎の環境パラメータを端的に表すものと言える。以後、環境条件平均化室内高と表記する。図4では環境条件平均化室内高が軽ワゴン・ミニバンでそれぞれ0.136, 0.144mとなった。

車内全体のVOC濃度予想値は、各材料の割当容積内のVOC総量を車内容積で除算して算出としているが、これを図4のイメージで表現すると、次のようになる。

各割当容積は完全に仕切られており、その内部

は密閉チャンバー法条件でVOC気化平衡にある各割当容積の仕切を外し、瞬間的に完全攪拌した直後のVOC濃度を車内VOC濃度予想値とする

この仮想的操作により、各材料間の混在下での相互作用(VOC放散大の材料のVOCを放散小の材料が吸収する等)を無視した場合のVOC濃度予想が可能となる。

実際の車内では、この材料間の相互作用の影響はかなり大きいと思われるが、この効果を実験的に解析することは材料の組合せが多様のため、不可能である。

材料毎の評価は、割当容積内のVOC濃度を算出し、これを室内VOC指針値と比較すると可能である。既報の研究手法²⁾を用いて、材料VOCリスク評価値[(7)式]と表現すると理解しやすい。

$$\text{材料VOCリスク評価値(\%)} = \frac{\text{割当空間内のVOC濃度}}{\text{室内VOC指針値}} \times 100 \quad (7)$$

材料VOCリスク評価値が100%以上なら、割当容積内のVOC濃度が指針値を超え、その材料は「車室内のVOC低減に対する自主的な取り組み」³⁾の障害になる可能性があるかと判断できる。

表3に環境条件平均化室内高0.144m(軽ワゴン・ミニバンの中間値)での、密閉チャンバー法測定材料算出VOC濃度・材料VOCリスク評価値を示す。

表3 材料の算出VOC濃度・材料VOCリスク評価値(軽ワゴン・ミニバン対応環境条件平均化室内高0.144m)

	ホルムアルデヒド	アセトアルデヒド	トルエン	エチルベンゼン	キシレン	スチレン	テトラヒカン
ウレタン							
1	濃度(µg/m³)	95	118	-	204	7	-
	リスク(%)	198	45	-	23	3	-
2	濃度(µg/m³)	112	-	-	1954	-	-
	リスク(%)	233	-	-	225	-	-
3	濃度(µg/m³)	184	243	-	-	-	2
	リスク(%)	184	506	-	-	-	1
4	濃度(µg/m³)	121	1153	9	2	4	-
	リスク(%)	121	2402	4	0	2	-
5	濃度(µg/m³)	-	545	154	56	-	23
	リスク(%)	-	1135	59	1	-	10
不織布							
1	濃度(µg/m³)	-	-	9	5	1	-
	リスク(%)	-	-	0	1	0	-
2	濃度(µg/m³)	-	-	58	2	-	-
	リスク(%)	-	-	22	0	-	-
3	濃度(µg/m³)	-	101	25	-	14	19
	リスク(%)	-	211	10	-	2	6
ゴム							
1	濃度(µg/m³)	799	-	-	62	190	13
	リスク(%)	799	-	-	2	22	6
2	濃度(µg/m³)	-	36	-	-	-	-
	リスク(%)	-	76	-	-	-	-
3	濃度(µg/m³)	-	114	-	23	124	-
	リスク(%)	-	237	-	1	14	-
4	濃度(µg/m³)	-	-	-	103	225	-
	リスク(%)	-	-	-	3	26	-
5	濃度(µg/m³)	140	-	41	-	578	-
	リスク(%)	140	-	16	-	66	-
6	濃度(µg/m³)	-	131	69	-	85	31
	リスク(%)	-	273	26	-	10	9
シート表							
1	濃度(µg/m³)	-	126	-	383	944	-
	リスク(%)	-	262	-	10	108	-
2	濃度(µg/m³)	-	208	126	-	-	33
	リスク(%)	-	433	48	-	-	10
3	濃度(µg/m³)	273	-	9	186	101	5
	リスク(%)	273	-	4	5	12	2
4	濃度(µg/m³)	-	108	12	123	175	-
	リスク(%)	-	224	5	3	20	-
5	濃度(µg/m³)	-	154	42	-	-	44
	リスク(%)	-	321	16	-	-	13
6	濃度(µg/m³)	-	89	38	2779	1256	-
	リスク(%)	-	186	14	73	144	-
7	濃度(µg/m³)	166	-	13	66	76	2
	リスク(%)	166	-	5	2	9	1

-は(2)式での相関不能部分 各 は別の材料

表3よりアルデヒド類，特にアセトアルデヒドのリスク値が高い。また，キシレンに100%超が数件ある程度であった。

表3において(2)式による相関が困難である箇所は-表記のブランクとしている。これは，材料のVOC放散が僅かであり，測定誤差が測定値に対して相対的に大きい・材料の部位毎にVOC放散のバラつきが大きい等の理由で，相関に利用できるデータ精度を確保できない事由の為であり，全材料について全VOCを相関可能とすることは非常に困難である。

この問題を回避する為には，車種(環境条件平均化室内高)を限定し，その条件での測定値を以って，環境条件平均化モデルの割当容積内濃度とする方法が採れる。多くの場合，自動車メーカーは車種限定で材料調達を行っていると考えられる為，その場合にはこの方法をとることが効果的である。

表4において環境条件平均化室内高0.14mでの密閉チャンバー法(1点法)評価結果と表3の結果を比較した。

表4 1点法と相関算出による評価結果の比較
(軽ワゴン・ミニバン対応環境条件平均化室内高0.14m)

	ホルムアルデヒド	アセトアルデヒド	トルエン	エチルベンゼン	キシレン	スチレン	テレフタリ酸
ウレタン 1							
1点法 濃度(μg/m ³)	0	403	119	35	65	2	25
リスク(%)	0	840	46	1	7	1	8
相関 濃度(μg/m ³)	-	95	118	-	204	7	-
算出 リスク(%)	-	198	45	-	23	3	-
不織布 1							
1点法 濃度(μg/m ³)	0	158	11	0	1	0	3
リスク(%)	0	328	4	0	0	0	1
相関 濃度(μg/m ³)	-	-	-	9	5	1	-
算出 リスク(%)	-	-	-	0	1	0	-
不織布 2							
1点法 濃度(μg/m ³)	0	127	11	0	1	0	5
リスク(%)	0	264	4	0	0	0	1
相関 濃度(μg/m ³)	-	-	58	2	-	-	-
算出 リスク(%)	-	-	22	0	-	-	-
不織布 3							
1点法 濃度(μg/m ³)	119	149	10	1	2	2	21
リスク(%)	119	310	4	0	0	1	7
相関 濃度(μg/m ³)	-	101	25	-	14	-	19
算出 リスク(%)	-	211	10	-	2	-	6
ゴム 4							
1点法 濃度(μg/m ³)	464	174	494	100	140	2	15
リスク(%)	464	362	190	3	16	1	5
相関 濃度(μg/m ³)	-	-	-	103	225	-	18
算出 リスク(%)	-	-	-	3	26	-	5
ゴム 6							
1点法 濃度(μg/m ³)	0	335	135	45	102	0	2
リスク(%)	0	698	52	1	12	0	1
相関 濃度(μg/m ³)	-	131	69	-	85	-	31
算出 リスク(%)	-	273	26	-	10	-	9

-は(2)式での相関不能部分 各 は表3と対応

表4では，1点法と相関算出値が比較的良く一致している事より，手法として共に妥当であることが証明できた。

用途・測定期間等の条件によって1点法と相関算出を使い分けることで，より適切な評価が可能であると判断できる。

4 まとめ

本報では簡易な自動車室内モデルを用い，県内自動車部材メーカーへの対応の為の新規評価法を提案した。成果として以下の2つが挙げられる。

自動車室内の予想モデルとして，環境条件平均化モデルが有効であることを示した。

環境条件平均化モデルを用いた材料VOCリスク評価値により，「車室内のVOC低減に対する自主的な取り組み」³⁾に対応した材料評価が可能となった。

今後は自動車メーカーとの情報交換により，自動車室内全体のより精度の高いVOCリスク評価に取り組み，自動車車内の安全性を確保・より車室内環境を清浄にする研究に取り組みたいと考えている。

5 参考文献

- 古賀賢一:福岡県工業技術センター研究報告, No.19, pp.69-72 (2009)
- 古賀賢一:福岡県工業技術センター研究報告, No.15, pp.71-74 (2005), No.16, pp.43-46 (2006), No.17, pp.46-49 (2007)
- 日本自動車工業会:ニュースリリース2005年02月14日 車室内VOC低減に対する自主取り組みについて release. jama.or.jp/sys/news/detail.pl?item_id=668
- 日本自動車工業会:車室内VOC試験方法 www.jama.or.jp/eco/voc/voc_04.html
- 建築材料の揮発性有機化合物(VOC),ホルムアルデヒド及び他のカルボニル化合物放散測定方法-小形チャンバー法: JIS A 1901(2003)

人間工学に配慮した自動車用シートパッドの評価

石川 弘之^{*1} 本 明子^{*1} 西村 博之^{*1} 今井 景太^{*2} 近藤 哲史^{*2}

The Evaluation of the Seat Pad for the Car in Consideration of the Ergonomic Technique

Hiroyuki Ishikawa, Akiko Moto, Hiroyuki Nishimura, Keita Imai and Satoshi Kondo

本研究は、表層部がプロファイル形状を有する自動車用シートパッドの座り心地を評価することを目的とし、プロファイル形状を有さない従来品のパッドとの比較実験を実施し検証した。その結果、プロファイル形状を有するパッドは従来品と比して、着座中のパッドとシートカバーの温度が上昇しにくいこと、表面皮膚温度が低いこと、着座初期と着座30分後に臀部と大腿部に加わる荷重が低いことが分かった。また、臀部と座部に加わる荷重は、皮膚表層の毛細血管の血流を阻害するほど大きくはないことが推察された。これらより、プロファイル形状を有するパッドはプロファイル形状を有さない従来品と比して、着座時の座面の温度上昇が遅いことや、体圧分散性が高く着座時の疲労が少ないことが検証できた。

1 はじめに

車内の快適性はどの自動車においても普遍的に求められる基本的性能であり、シートに関しては長時間運転時の疲労軽減が重要視される傾向にある。平成19年度の研究¹⁾において、特徴の異なる3種類の自動車のシートを用い、座り心地の評価に関係する要因の抽出をおこなった。その結果、臀部や大腿部のフィット感やサポート性および軟らかさに関する主観評価項目が座り心地の評価に大きく寄与することが認められた。よって、臀部や大腿部が接触する座面クッション材(以下パッド)の物理的要因はシートの座り心地に影響を及ぼすと考えられる。木戸ら²⁾は、乗り心地性能の高いシートに必要な条件として、長時間着座時における臀部の痛みや不快な振動を乗員に与えないクッション特性を持つことや、シートヒーティング機能やベンチレーション機能により快適な環境を維持できること等を挙げている。市販車の中には、座り心地向上のために、圧縮特性の異なる複数のウレタンフォームで構成されたパッドを有するシートや、シート内部にファンを設置し、熱や湿気を強制的に外部へ排出する機能を有したシートも存在する。

本研究を当所と共同でおこなっている(株)イノアックコーポレーションは、プロファイルモールド加工と称される表層部に任意の凹凸形状(以下プロファイル形状)が施されたパッドの製造技術を有している。

プロファイル形状の違いによって、圧縮特性や熱伝導率が可変できれば、着座時の体圧分散性や吸放熱性へも影響を及ぼすことが出来るのではないかと考えられる。今年度の研究では、プロファイル形状を有したパッドの座り心地に関する性能を評価することを目的とし、パッドの吸放熱性評価実験(実験)と、安静状態での座り心地評価実験(実験)を実施した。

2 研究, 実験方法

2-1 パッドの特性と被験者について

評価した3種類のパッドは図1に示すパッドB, S, Pであり、パッドの特徴と物性値は表1の通りである。各パッドは、臀部と大腿部が接触する部分の形状が各々異なっている。パッドBは平らであり、市販車に使用されているパッドの多くはこれと同様の形状を有する。パッドSは、パッドBの表層を10mm切削し、そこにパッドとは異なる圧縮特性の10mm厚のウレタンスラブを有している。パッドPはプロファイル形状を有し、中心からサイド部分に向かって斜めに向かう深さ10mmの溝を有する。被験者は、健康な19歳の男子大学生8名とした。被験者の属性は表2に示す。



図1 パッドの概観図

*1 インテリア研究所

*2 (株)イノアックコーポレーション

表1 パッドの特徴と物性値

パッド名称	B(blank)	S(slab)	P(profile)
形状	プロファイル形状なし	Bにスラブを積層	プロファイル形状あり
25%硬度 (N/314cm ²)	240.1	237.2	233.2
ヒステリシスロス (%)	22.7	27.6	22.6
熱伝導率 (W/m/k)	0.0415	0.0429	0.0619

表2 被験者の属性

被験者	身長(cm)	体重(kg)	体脂肪率(%)	被験者	身長(cm)	体重(kg)	体脂肪率(%)
A	179	75.2	24	E	168	54.8	13
B	171	75.2	19	F	167	57.0	21
C	171	72.0	20	G	175	55.6	13
D	162	56.2	21	H	177	60.6	20

2-2 方法(吸放熱性評価:実験)

評価したパッドはSとPの2条件とした。シートカバーを被せたパッドをシートフレームに取り付け、25%RHに制御した室内に設置した。パッド内部の温度が室温と同程度になると同時に、被験者がシートに着座し、室内を35%RHに制御した。30分着座(section1)後、室内を25%RHにし30分着座(section2)した。その後、パッド内部の温度が室温と同程度になるまで放置(section3)した(図2)。

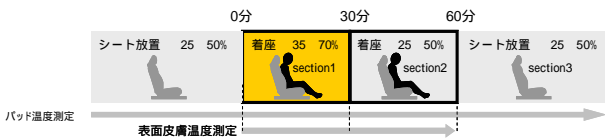


図2 実験のタイムスケジュール

測定項目は、()パッドの温度、()表面皮膚温度とした。温度測定は超小型温湿度センサ(エイムアイ・テクノ社AMI-TH/3m)を用い、測定箇所はシートカバー表面2箇所、パッドの内・外部4箇所の計6箇所とした。表面皮膚温度は皮膚温度測定器(グラム社LT-8)によって、臀部、両大腿部裏側、両ふくらはぎの計6箇所測定した(図3)。

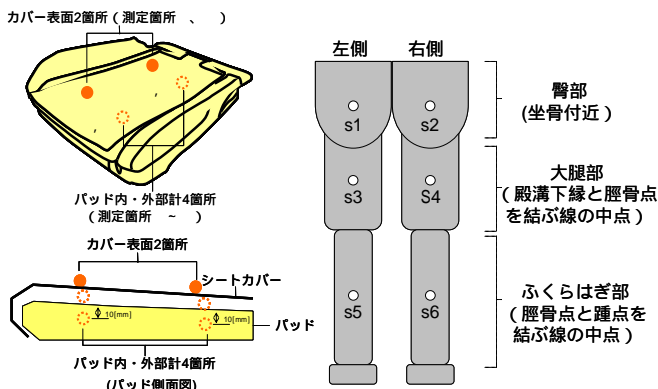


図3 シート温湿度測定箇所と皮膚温測定箇所

2-3 方法(座り心地評価:実験)

評価したパッドはB, S, Pの3条件とした。室温22 ~ 23 に制御した室内に、パッドがセットされたシートを設置し、被験者は30分間安静状態で着座した。測定項目は、()体圧分布、()血流量とした。体圧分布は体圧分布測定装置(ニッタ社BIGMAT)を用いて、シートカバーの上に設置したセンサで測定し、着座開始から3分間は0.1秒毎に行い、以降は60秒毎に行った。血流量はレーザードップラー血流計(Advance社ALF21R)を用いて、両ふくらはぎ部で測定した(図4)。これらの測定項目をもとに、着座初期の座り心地や長時間着座による座り心地の変化を検証した。

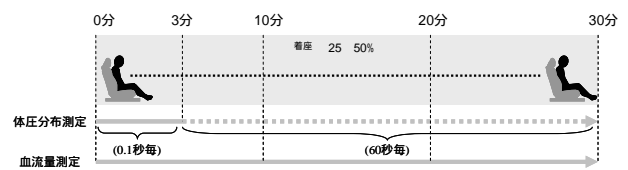


図4 実験のタイムスケジュール

3 結果と考察

3-1 パッドの温度変化について(吸放熱性評価:実験)

section1 ~ 3における各測定箇所での温度について、被験者8名の平均値を求めた。各測定箇所におけるパッドSとパッドPの平均温度の差を表3に示す。

表3 各sectionの測定箇所 ~ のパッド間温度差

	section1	section2	section3
臀部	0.0	-0.4	-0.2
大腿部	-0.5	-0.5	-0.2
ふくらはぎ部	-0.3	-0.5	-0.4

・数値=パッドPの平均温度-パッドSの平均温度
・単位は

その結果、測定箇所 と では、全sectionにおいてパッドSと比してパッドPの温度が低い傾向がみられた。一例として測定箇所 のデータを図5に示す。その他の測定箇所でもパッドPの温度が低い傾向がみられた。

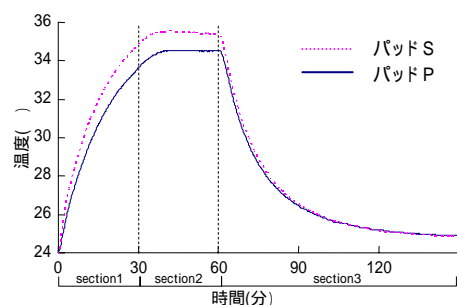


図5 測定箇所の平均温度

表面皮膚温度は、section1における各測定箇所において、着座した瞬間の温度からの変化量を算出し、被験者8名の平均値を求めた。各測定箇所におけるパッドSとパッドPの平均温度の差を表4に示す。その結果、測定箇所S1以外の全ての箇所においてパッドSがパッドPよりも温度が高い傾向がみられた。一例として測定箇所S2のデータを図6に示す。

表4 section1の測定点S1～S8のパッド間温度差

S1	S2	S3	S4	S5	S6
0.0	-0.4	-0.5	-0.4	-0.2	-0.3

・数値=パッドPの平均温度-パッドSの平均温度

・単位は

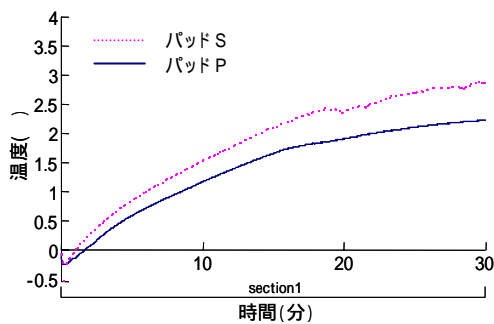


図6 測定箇所S2の温度変化量

熱伝導率において、表1に示すようにパッドPはパッドSよりも高い値を示したが、この結果に反してパッドPの各測定箇所における温度は低かった。特に、臀部の測定箇所にあたる、 S_2, S_3, S_4 よりも、大腿部の測定箇所にあたる S_5, S_6 において温度差が大きい傾向がみられた。これは、大腿部が接触する両側にある隙間から、凹凸形状の溝を通して熱が放出された可能性を示すものであり、熱の吸収以上に熱の放出が大きく作用したことによるものであると考えられる。よって、 S_2, S_3, S_4 においてパッドPの温度が低い傾向がみられたと考えられる。また、実験中において着座時の臀部と大腿部の接触面の熱さについて聞き取り調査を行った。その結果、プロファイル形状の有無による熱さの感じ方に違いはないという回答が多数であった。よって、主観的にパッドの温度が低いことを実感できるほど、各パッドの温度差はないと考えられる。

3-2 着座初期の体圧分散性について

(座り心地評価:実験)

被験者は、実験者が指定する方法(臀部をゆっくりとパッドに接した後、背部を背もたれに接し、両足を指定

の場所に位置させる)で着座した。臀部がパッドに接した瞬間を着座開始とみなした。各パッドの着座開始から3秒間の臀部および大腿部の接触している範囲の総荷重値を求め、被験者8名での平均値を求めた。その結果、パッドSとパッドPがパッドBと比して荷重値の上昇が遅い傾向がみられた(図7)。この結果において、パッドPはパッドSと同等の荷重値の推移を示したことから、凹凸形状を有することで、実際に人間が着座した瞬間に臀部と大腿部に加わる荷重を低減させる効果があると考えられる。

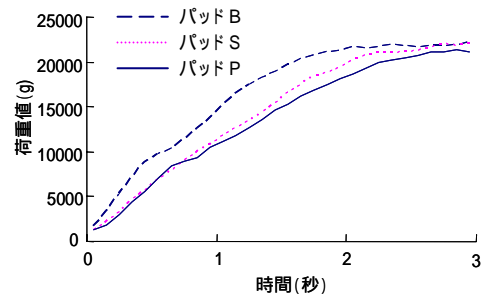


図7 着座開始3秒間の各パッドの荷重値

3-3 着座開始30分後の体圧分散性について

(座り心地評価:実験)

着座開始30分後の臀部および大腿部の接触している範囲の総荷重値の被験者8名での平均値を求めた。その結果、パッドB、パッドS、パッドPの順に荷重値が低くなる傾向にあった(図8)。これより、パッドPは、圧力分散性能に優れており、臀部や大腿部が接触する面の着座中の痛みを低減することができると考えられる。

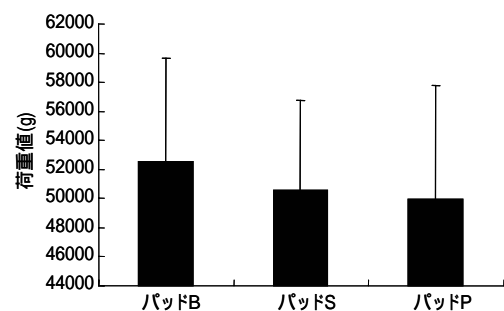


図8 各パッドの30分着座後の座面の荷重値

3-4 血流量について(座り心地評価:実験)

血流量データは、測定時間中の全データの平均値を求め、被験者8名での平均値を求めた。その結果、両ふくらはぎ部においてパッドSが他のパッドと比して値が高い傾向がみられた(図9)。一般的には、接触荷荷が増加

すると血流が阻害され血流は減少する。だが、着座30分後の荷重値が最も高かったパッドSにおいて、最も血流量が多かった。平尾ら³⁾は長時間運転時の肉体疲労を生理学的計測により定量的に検証するため、接触負荷の直接指標として、左足首の後頸骨整脈の血流を計測した。その結果、血流量は接触負荷に応じて亢進し不安定になる傾向が見られた。この現象は接触負荷が血流阻害を起こすほど大きいものではなく、むしろ接触負荷による血流抵抗に対する身体側の補償反応であると考えられると考察している。本実験においても、臀部と大腿部への荷重は血流を阻害するほど大きいものではなかった可能性がある。

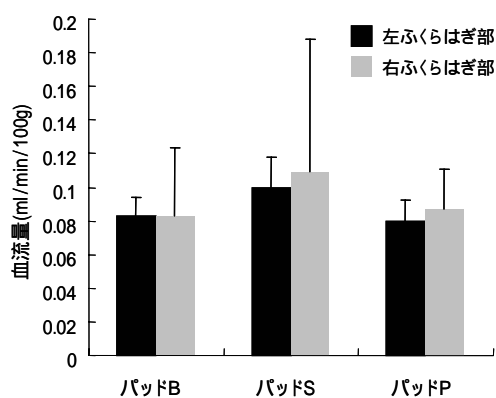


図9 各パッドの左右脛脛血流量の平均値

4 まとめ

本研究は、パッド表層部のプロファイル形状の有無によって、座り心地がどのように変化するかを検討した。実施した実験より、プロファイル形状を有するパッドについて得られた知見は以下の通りである。

- 1) 着座時のパッド内部やシートカバー表面の温度、および表面皮膚温度が低いことが分かった。特に、大腿部において温度差が大きい傾向にあった。だが、主観的に温度が低いことを実感できるほどの違いはないことが分かった。
- 2) 着座開始3秒間の臀部と大腿部の接触範囲の荷重値の結果より、着座初期の座面や大腿部に加わる荷重を軽減することが可能であることが分かった。
- 3) 着座開始30分後の臀部と大腿部の接触範囲の荷重値の結果より、臀部と大腿部が接触する面の荷重が低く、体圧分散性が高いことが分かった。
- 4) 両ふくらはぎ部の血流量の結果より、臀部と大腿部への荷重は、血流阻害を起こすほど大きいものではないことが考えられた。

5 参考文献

- 1) 石川弘之、本明子、西村博之：福岡県工業技術センター研究報告、No.18, pp51-54 (2008)
- 2) 木戸秀樹ら：自動車技術Vol.61, pp.104-109 (2007)
- 3) 平尾章成ら：自動車技術会 学術講演会前刷集 No.138, pp.1-6 (2007)

木工部材計測システムの開発

2次元座標計測システム

刈谷 臣吾^{*1} 楠本 幸裕^{*1}

Development of Measurement System for Wooden Materials

-Measurement System of Point Coordinates on the Plane-

Shingo Kariya and Yukihiro Kusumoto

近年、製造物責任法などの施行により、家具の製品性能が重要視されるようになってきている。実際、新製品開発以外においても家具の出荷・納入などに際し、製品性能試験が課せられるケースが多くなっている。当所でも、家具の製品性能試験の依頼件数が年々増加しており、試験分析・技術指導業務の効率化・高度化が重要課題となっている。本研究で取り組む計測システムは、近接写真測量技術をもとにしたもので、市販デジタルカメラ、市販パーソナルコンピュータをベースにハードウェア的に手を加えることなく、ソフトウェアによって寸法計測を実現し、試験分析の効率化・高度化に寄与できる。本報では3次元計測の前段階として2次元的に座標を求め、2点間の距離を求めるシステムを構築し、システムの有効性を確認した。

1 はじめに

近年、家具の生産供給量は減少傾向にある^{1),2),3)}。しかしながら、国民生活センターに寄せられる家具・寝具に関する危険・危害相談件数は、年間2,000件近くにのぼり、その数は年々増加しており⁴⁾、家具の製品性能に対して厳しい眼が注がれている。

当所でも、家具の製品性能試験の依頼件数が年々増加している⁵⁾。当所で行なう試験は、主に日本工業規格などに沿ったものであるが、現状では、ノギスやスケール(直尺)・ダイヤルゲージ・メジャー(コンベックス)を用いて試験を行っている。これらの道具は「簡単に」「すばやく」2点間距離を計測するにはとても優れた道具である。しかし、

(i) 2点間の距離計測に限られるため

(i)- 衝撃試験や耐久性試験などで瞬間的または長期間に及んで試験体全体にゆがみが生じた時に数値的評価が難しい。

(i)- ドアの反り試験など曲面の変位やうねりの評価が難しい。

といった問題点がある。また、

(ii) 計測対象に接触して測定を行うため、試験中の予想外に大きな変形や破壊などにより、

(ii)- 計測機器の測定範囲から外れてしまう。

(ii)- 計測機器が破壊されてしまう。

といった問題をかかえている。このような現状の中、問題の解決は計測方法の転換にある。最も有効な手段としては、対象全体を一度に計測でき、非接触で3次元計測が出来る非接触3次元計測システムが良いと考えられる。しかし、既存の非接触式3次元計測は専用のハードウェアやシステムを要し、大変高価であるため簡単に導入できるものではない。そこで、本研究では機器操作面でもコスト面でも導入を容易にするため、基本ハードウェアシステムに市販デジタルカメラと市販パーソナルコンピュータを用いた非接触3次元計測システムを構築する。計測システムは近接写真測量の技術を用いる。本報では3次元計測システムの構築に必要な2次元座標計測システムを構築し、平面上の2点間の距離を求めシステムの有効性を確認した。

2 研究, 実験方法

1で述べたように、導入を容易にするため専用ハードウェアの開発および、市販機器へのハードウェアの付加は行わず、市販デジタルカメラと市販パーソナルコンピュータ、計測ソフトウェアで構成する(図1)。

2-1 ハードウェアシステム概要

市販デジタルカメラはデジタル一眼レフカメラまたはコンパクトデジタルカメラを使用する。本研究ではデジタル一眼レフカメラ PENTAX K10D (レンズ: SIGMA 社製デジタル一眼レフカメラ専用レンズ 18-50mm F2.8 EX DC MACRO) を使用した。パーソナルコンピュータはアブ

*1 インテリア研究所

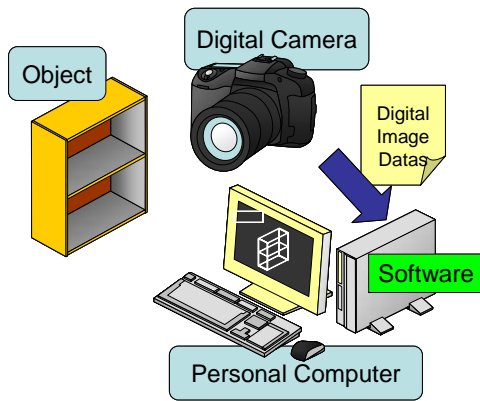


図1 システム構成

ライド社製 CERVO CLIA Type VM (CPU: Intel Core 2 Duo E6850, Memory: 3GB, G/B: NVIDIA Quadro FX 560) を使用した。

2-2 計測ソフトウェア

計測ソフトウェアの主たる機能としては「カメラのキャリブレーション」と「撮影画像からの計測」が挙げられる。この計測ソフトウェアの開発が本研究の中心となる。計測ソフトウェアは Windows 上で動くものとする。Visual Studio 2005 を用いて C/C++ 言語で開発を行い、Intel 社で開発された画像処理向けライブラリである OpenCV (Open Source Computer Vision Library)⁶⁾ を用いてプログラミングを行った。

2-2-1 キャリブレーション

キャリブレーション (Calibration) とは、撮影画像からカメラの位置姿勢や内部特性 (カメラパラメータ) を推定することである。カメラの位置する 3 次元空間と、撮影画像である 2 次元平面の幾何学的関係を求める。求めるパラメータは外部パラメータと内部パラメータの 2 種類あり、それぞれ以下のとおり。

- 外部パラメータ (カメラの位置姿勢)
 - 回転 (レンズの光軸方向)
 - 平行移動 (レンズの中心座標)
- 内部パラメータ (3 次元空間を 2 次元平面に投影するためのパラメータ, カメラの特性)
 - 焦点距離 (レンズ中心から投影画像平面までの距離)
 - レンズの歪み係数 (レンズによる光の歪みを表すパラメータ)
 - 画像主点位置 (レンズの中心を通り、投影画像平面に垂直に交わる光線と投影画像面との交点)

ここでは、Zhang によるキャリブレーション手法⁷⁾を使った。この手法は、チェスボードパターン (図 2) のような幾何特性が既知の平面パターンを多方向から撮影し、得られた画像中の特徴点を基にカメラパラメータを推定するものである。

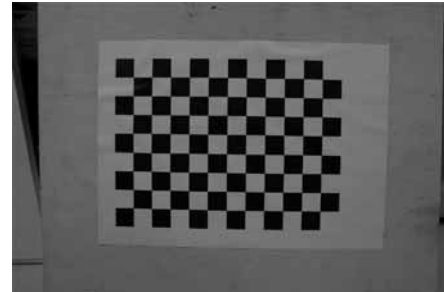


図2 チェスボードパターン

2-2-2 撮影画像からの計測

撮影したデジタル画像からの計測には、単写真標定の手法を用いる。1 枚の写真の中に写された 3 点以上の基準点に成り立つ共線条件を用いて、写真座標位置と地上座標系 XYZ の間の関係を確立する⁸⁾ (図 3, 式 1, 式 2)。

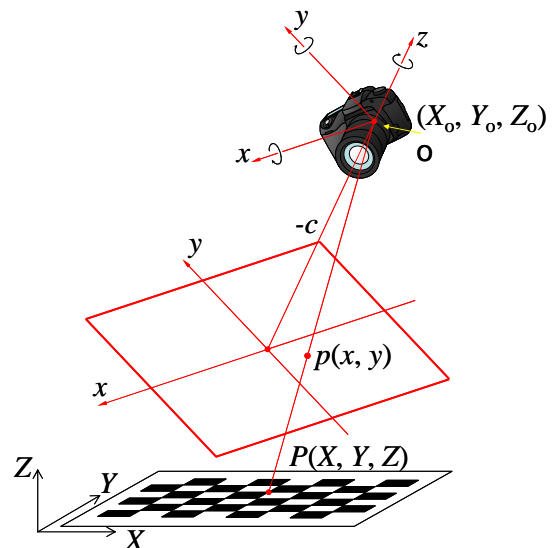


図3 単写真の幾何学

$$\left. \begin{aligned} X &= (Z - Z_0) \frac{a_{11}x + a_{21}y - a_{31}c}{a_{31}x + a_{23}y - a_{33}c} + X_0 \\ Y &= (Z - Z_0) \frac{a_{12}x + a_{22}y - a_{32}c}{a_{31}x + a_{23}y - a_{33}c} + Y_0 \end{aligned} \right\} \quad (\text{式 1})$$

$$\left. \begin{aligned} a_{11} &= \cos \phi \cos \kappa \\ a_{12} &= -\cos \phi \sin \kappa \\ a_{13} &= \sin \phi \\ a_{21} &= \cos \omega \sin \kappa + \sin \omega \sin \phi \cos \kappa \\ a_{22} &= \cos \omega \cos \kappa - \sin \omega \sin \phi \sin \kappa \\ a_{23} &= -\sin \omega \cos \phi \\ a_{31} &= \sin \omega \sin \kappa - \cos \omega \sin \phi \cos \kappa \\ a_{32} &= \sin \omega \cos \kappa + \cos \omega \sin \phi \sin \kappa \\ a_{33} &= \cos \omega \cos \phi \end{aligned} \right\} \quad (\text{式 2})$$

(X, Y, Z) : 対象物 P の地上座標

(X_0, Y_0, Z_0) : カメラの地上座標

c : 焦点距離

(x, y) : 対応する写真像の写真座標

a_{ij} : 回転行列の要素

ϕ, ω, κ : X_0, Y_0, Z_0 軸における傾き

ただし、ここで P は基準面上の点なので $Z=0$ とする。

2-3 実験

以下の手順で距離計測の実験を行った。

各々異なる方向からチェスボードパターンをデジタルカメラで 26 枚撮影し、パソコンに取り込む。

取り込んだ 26 枚のうち 25 枚を用いてキャリブレーションを行い、内部パラメータを求める。

求めた内部パラメータを用いて、残り 1 枚の画像から歪みを取り除く。同時に外部パラメータを求める。

歪みを取り除かれた画像に写るチェスボードパターン上の任意の 2 点の座標を求め、その座標から 2 点間の距離を求める。(チェスボードパターンについて : A3 サイズ【297mm × 420mm】の紙に 9 × 12 の白と黒のマスが格子状に描かれており、1 マスは 27mm × 27mm)

3 結果と考察

まず、キャリブレーションより求めた内部パラメータを用いて写真の歪みを取り除いた(図 4)。生の画像と補正を行なった画像を比較すると、放射状に広がる歪みが取り除かれたことが確認できる。

次に歪みを取り除いた写真から、図 5 に示すように任意の格子の交差点 2 点を選択し、それぞれ写真座標を求めた。ただし、写真座標の原点は o で画像の左上、 x 軸は画像の幅方向右にプラス。 y 軸は画像の高さ方向下に

プラスである。求めた 2 点の写真座標 $p_1(x_1, y_1)$, $p_2(x_2, y_2)$ とキャリブレーションで求めた外部パラメータ【カメラの地上座標 $o(x_0, y_0, z_0)$, x_0 軸における傾き ϕ , y_0 軸における傾き ω , z_0 軸における傾き κ 】、内部パラメータ【焦点距離 c 】、と式 1, 式 2, より各点の地上座標 $P_1(X_1, Y_1)$, $P_2(X_2, Y_2)$ を求める。

その地上座標から、2 点間の距離を求めた。ここで、点 p_1 の写真座標は (2081, 839)、点 p_2 の写真座標は (2423, 823) であった。座標の単位は pixel である。計算の結果、2 点間の距離は 54.29mm と得られた。

2 点間の実測距離は 54mm。実測距離と写真計測の距離は 0.29mm のずれを生じている。 p_1, p_2 間を 54mm とすると、点 p_1 の座標と点 p_2 の座標から 1 画素の幅は約 0.16mm となり、写真計測の結果は 2pixels はずれていた。近接写真測量では、0.1pixel が計測可能距離といわれている。今回のように交差点の画素を探し、単純な共線条件の適用では低精度な結果しか得られないことが分かった。

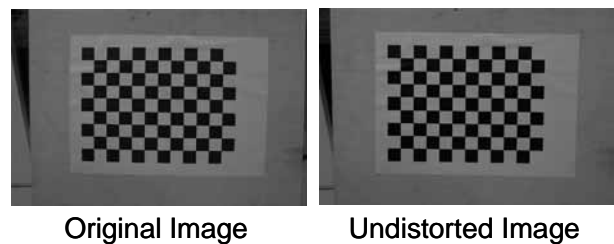


図 4 歪み補正

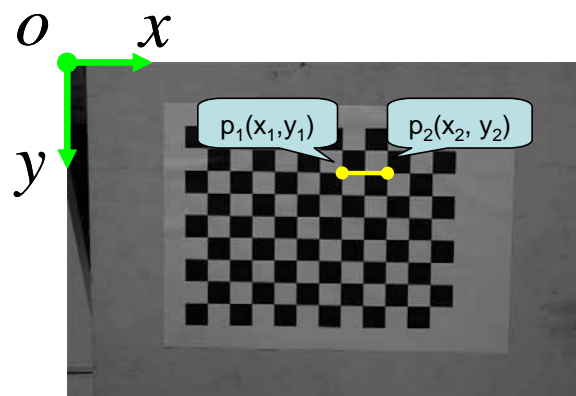


図 5 任意の 2 点

4 まとめ

市販デジタルカメラと市販 PC、写真測量技術を利用した非接触 3 次元計測システムを実現するに当たって、その前段階である平面上の 2 点の座標を求め、その 2 点間の距離を求めるシステムを構築することが出来た。

しかし、これは精度の良い結果といえず、これを
0.1pixel のサブピクセル精度で高精度計測を行うには、

正確なキャリブレーション

- チェスボードパターンの精度

計測対象に対する適切な撮影計画

- カメラレンズ種類、絞り、CCD サイズ、画素数、
画素サイズ、撮影距離、3次元計測になると基
線長（ステレオ撮影のカメラ間の距離）の決定

基準点の正確な座標値の取得

- 基準尺

座標計測のターゲットに円形のレトロターゲット

（反射板）を用いる

- サブピクセル計測

が必要であることが分かった。これらの課題を解決し、
また、実際の部材計測を行うには3次元計測が必須である
ので、今後は、3次元計測への拡張を行なっていかな
ければならないと考えている。

5 参考文献

1) 社団法人 国際家具産業振興会 統計データ 国内家
具出荷額(2007)

<http://idafij.or.jp/pages/89/file20090114.pdf>

2) 経済産業省 工業統計調査 平成19年 確報 品目編

[http://www.meti.go.jp/statistics/tyo/kougyo/
result-2/h19/kakuho/hinmoku/excel/
h19-k2-data-j.xls](http://www.meti.go.jp/statistics/tyo/kougyo/result-2/h19/kakuho/hinmoku/excel/h19-k2-data-j.xls)

3) 経済産業省 経済産業省生産動態統計 繊維・生活用
品統計 pp.102-116 (2007)

[http://www.meti.go.jp/statistics/tyo/seidou/
result/ichiran/resourceData/05_seni/nenpo/
h2dff2006khc.pdf](http://www.meti.go.jp/statistics/tyo/seidou/result/ichiran/resourceData/05_seni/nenpo/h2dff2006khc.pdf)

4) 国民生活センター データベース、

http://datafile.kokusen.go.jp/jpl_menu_s.asp

5) 平成十五年度～平成十九年度 業務報告、福岡県工業
技術センター

6) OpenCV

[http://www.intel.com/technology/computing/opencv/
/](http://www.intel.com/technology/computing/opencv/)

7) Z. Zhang: A flexible new technique for camera
calibration. *IEEE Transactions on Pattern
Analysis and Machine Intelligence*, 22(11),
pp.1330-1334 (2000)

8) 社団法人 日本写真測量学会、解析写真測量 改訂版、
pp.46-56 (社)日本写真測量学会 (1997)

ネオジム系永久磁石の残留磁束密度に及ぼす応力と温度の影響

小川 俊文^{*1} 間内 透^{*2} 榎園 正人^{*3}

Effect of Stress and Temperature on Remanence of Neodymium Permanent Magnet

Toshifumi Ogawa, Thoru Mauchi and Masato Enokizono

開発中の高集束化高密度発電機では、ネオジム系永久磁石の磁気特性を可能な限り劣化させない設計、加工・組立方法の確立が非常に重要である。そこで、採用するネオジム系永久磁石の残留磁束密度に及ぼす圧縮応力と雰囲気温度の影響について検討を行った。圧縮荷重の増加に伴い、ネオジム系永久磁石の表面近傍における圧縮残留応力が増加し、平均残留磁束密度は減少した。また、今回採用したネオジム系永久磁石は、423Kで1ヶ月間保持しても減磁は見られず、423Kを越えた温度域で減磁が見られた。

1 はじめに

世界中で自然エネルギーの利用が活発になってきている昨今、得られるエネルギーから、できるだけロスが少なく発電できる高効率な発電機の開発が待ち望まれている。このような中、現在、産学官連携で新タイプの高集束化高密度発電機の開発に取り組んでいる。本発電機は、「良い材料を使って、良いモノを作ろう」といったコンセプトに基づいて開発が進められおり、従来発電機では採用されていない方向性電磁鋼板と市販レベルで最強の磁束密度を有するネオジム系永久磁石を採用していることが特徴の一つである。

良い材料を使っても、その特性を最大限活用出来なければあまり意味が無いことから、良い材料の特性を極力劣化させない加工・組立方法を確立させることは、非常に重要である。方向性電磁鋼板の特性を劣化させにくい加工方法・条件については、以前検討を行った^{1,2)}。今回は、ネオジム系永久磁石の優れた特性を可能な限り低下させない、設計、加工・組立方法を確立することを目的に次のことを行った。発電機ロータにネオジム系永久磁石を貼り付ける際、所定の位置までハンドリングする時に外部応力が負荷され、接着剤等で確実に固定されるまで固定ジグにより圧縮応力が負荷されることが考えられる。そこでまず、ネオジム系永久磁石の磁気特性に及ぼす外部応力の影響について検討を行った。また、発電機稼働中、発電機内部の雰囲気温度上昇による減磁が生じるとスペックダウンするため、その冷却機構を設計する上で使用するネオジ

ム系永久磁石の減磁が生じる温度を把握しておくことが重要である。そこで、雰囲気温度がネオジム系永久磁石の磁気特性に及ぼす影響について検討を行った。

2 圧縮応力が残留磁束密度に及ぼす影響について

ネオジム系永久磁石の円柱状試験片(直径 10mm×長さ 10mm)を窒化ケイ素製パンチで挟んで、一軸方向に30ton 万能試験機(株島津製作所製)を用いて圧縮応力を負荷させた(図1参照)。試験片が破壊する荷重を調べた結果、93000Nで破壊されたので、安全をみて圧縮荷重は、10000, 20000, 40000, 80000Nに変化させることにした。圧縮荷重は5分間保持させた後、解除させた。

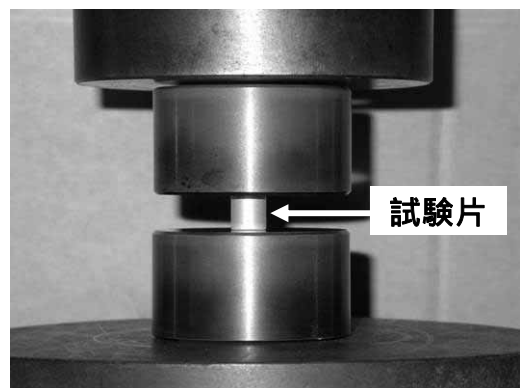


図1 試験片のセット状況

試験片端面における残留応力は、X線残留応力測定装置(株島津製作所製, DX-10)を用いて、両端面で圧縮応力負荷前・後の測定を行った。測定面にはマスキングをしないでX線を照射させた。応力測定方式は、側傾法による \sin^2 法、X線管球のターゲットはクロムである。

*1 機械電子研究所
*2 赤司電機株式会社
*3 大分大学

図2に圧縮荷重と圧縮残留応力変化量との関係を示す。この結果よりN極面とS極面の両面とも、圧縮荷重の増加に伴い、圧縮残留応力変化量は、ほぼ単調に増加していることがわかる。

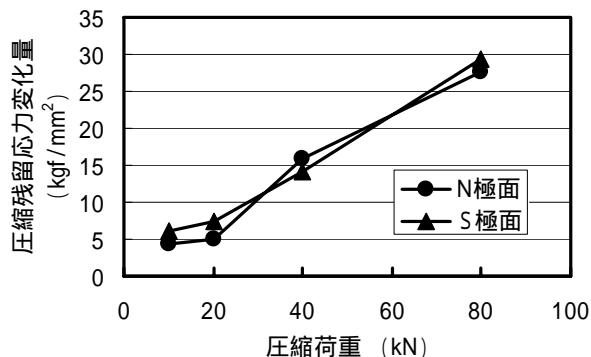


図2 圧縮荷重と圧縮残留応力変化量の関係

3次元磁界ベクトル分布測定装置MTX(株)アイエムエス製、大分大学所有)を用いて、試験片の端面における残留磁束密度の測定を行った。試験片を360度回転させながら試験片端面中心から半径方向0.5mmピッチおきに測定を行った。ここで、半径4mmの範囲で測定した残留磁束密度全ての値を平均したものを平均残留磁束密度とする。圧縮荷重と極面の平均残留磁束密度変化量との関係を図3に示す。圧縮荷重10000Nの時、S極面で平均残留磁束密度が圧縮荷重をかける前よりも増加しているが、それ以外では、両極面とも平均残留磁束密度が圧縮荷重をかける前よりも減少している。圧縮荷重20000N時のN極面の平均残留磁束密度が大きく減少しているが、全体的に見ると、圧縮荷重の増加に伴い、平均残留磁束密度の減少量が増加する傾向が見られた。この結果より、1000MPa以下の圧縮応力であれば、平均残留磁束密度の変化量は、0.01T未満であることがわかった。

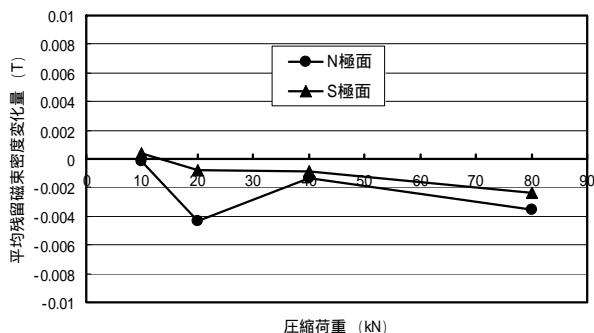


図3 圧縮荷重と平均残留磁束密度変化量の関係

3 雰囲気温度が残留磁束密度に及ぼす影響について

3-1 ネオジム系永久磁石の成分の比較

開発する発電機には、当初、国内製のネオジム系永久磁石(呼称: J社製とする)を採用する予定であったが、諸事情により、同程度の磁気特性を有した国外製のネオジム系永久磁石(呼称: C社製とする)を採用することになった。同程度の磁気特性を有しているとは言え、組成が同じとは限らない。組成が違えば、減磁が生じ始める温度に違いが出てくる可能性がある。そこでまず、ネオジム系永久磁石の成分分析を行った。分析は、蛍光X線分析装置(株)リガク製、RIX3001)で行った。X線照射領域は、直径10mmとした。分析は装置内蔵の検量線による半定量分析である。成分分析結果を表1に示す。

表1 ネオジム系永久磁石の成分分析結果

検出元素	J社製	C社製
鉄(Fe)	66	68
ネオジム(Nd)	22	22
プラセオジム(Pr)	5.2	5.4
ジスプロシウム(Dy)	1.5	0.55
ホウ素(B)	0.92	1.1
コバルト(Co)	0.87	1.1
ガリウム(Ga)	0.13	0.16
ケイ素(Si)	0.12	0.077
銅(Cu)	0.092	0.11
ニオブ(Nb)		0.40
テルビウム(Tb)		1.10
イオウ(S)		0.012
リン(P)		0.004
ジルコニア(Zr)		0.020

(単位: mass%)

両方のネオジム系永久磁石で検出された元素の中で、明らかな違いが見られた元素は、ジスプロシウムであった。ジスプロシウム含有量は、J社製1.5mass%、C社製0.55mass%であり、J社製にはC社製の約3倍のジスプロシウムが含有されていた。一方、J社製では検出されず、C社製に含有されていた元素は、ニオブ、テルビウム、イオウ、リン、ジルコニアであった。中でも、ニオブは0.40mass%、テルビウムは1.1mass%含有されていた。ここで、ジスプロシウムとテルビウムは、保磁力を高めるために添加される希土類元素であることが知られている。J社製は、ジスプロシウム1元素で含有量が1.5mass%であるのに対し、C社製は、

ジスプロシウムとテルビウムとの2元素合計で含有量が1.65mass%である。これらの含有量からすると、2つの永久磁石には、保磁力の著しい違いは見られないのではないかと考えられる。しかしながら、減磁が生じ始める温度が同じであるのかどうかは、実際に加熱実験を行い確認する必要がある。

3-2 永久磁石の化合物の種類・形態について

成分分析の結果、両社のネオジム系永久磁石の間で、含有量は少ないが検出元素に違いがみられた。そこで、ネオジム系永久磁石の化合物の種類・形態に違いがあるのか検証するために、X線回折測定を行った。測定には、X線回折装置（パナリティカル製、X Pert PRO MPD）を使用した。測定試料は、磁化前のネオジム系永久磁石素材を振動ミルで粉砕し、さらに乳鉢で粉体状にしてから測定に用いた。図4にJ社製、図5にC社製の測定結果を示す。測定結果を比較すると、得られた回折ピークは両結果とも殆ど同じであった。個々の回折ピーク強度については、J社製の方が強い傾向が見られた。この結果より、両永久磁石において、永久磁石を構成している化合物の種類・形態の違いは殆ど無いと考えられるが、化合物の純度はJ社製の方が高いと言える。この結果は、成分分析結果を考慮すると妥当な結果である。また、化合物の種類を検討したところNd₂Fe₁₄Bであった。

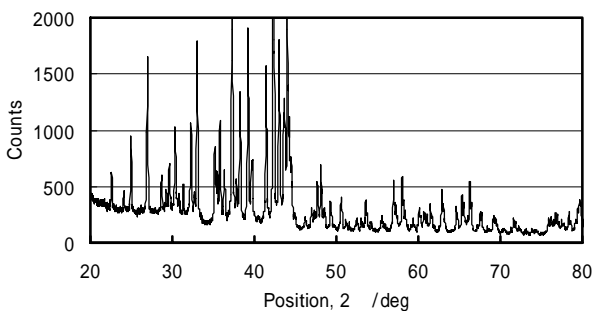


図4 J社製のX線回折測定結果

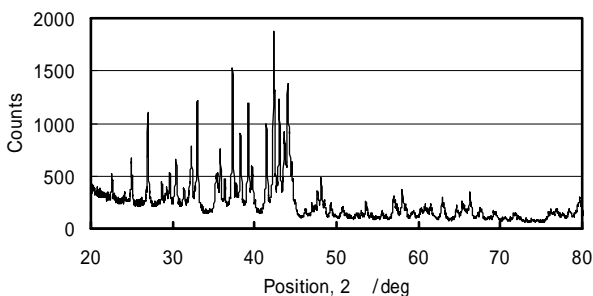


図5 C社製のX線回折測定結果

3-3 雰囲気温度が残留磁束密度に及ぼす影響

J社製とC社製のネオジム系永久磁石について、X線回折測定の結果、化合物の種類・形態には違いが殆ど見られなかったが、成分分析結果では、検出元素の違いが見られたことから、減磁が生じ始める温度に違いが見られる可能性がある。そこで、両社のネオジム系永久磁石試験片（直径10mm×長さ10mm）をセラミックスポートに1個に載せて（図6参照）、電気抵抗管状炉に投入し、任意の温度で5時間保持した後、室温まで空冷してから残留磁束密度を測定することで、減磁が生じ始める温度の調査を行った。加熱保持温度は、373、393、413、423、434、453、473、493Kの8点とし、加熱雰囲気は、大気雰囲気とした。

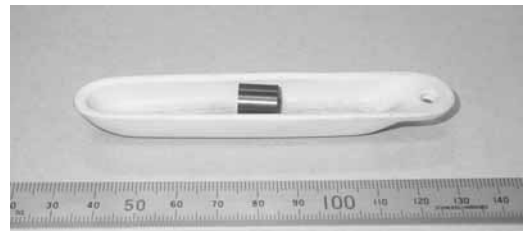


図6 セラミックスポートに載せた試験片

試験片の磁気特性は、ガウスメーター（㈱エーデーエス製、型式:HGM-3000P-3V）を用いて残留磁束密度の測定を行った。プローブは、アキシタルタイプで、材質:GaAs、感磁面積:0.165×0.165mm、ホール素子の位置:先端から0.2mm以下である。残留磁束密度の測定は、試験片の加熱前後において、試験片温度が室温状態で行った。測定は、プローブを試験片端面に直接垂直に当て、端面中心部分で行った（図7参照）。

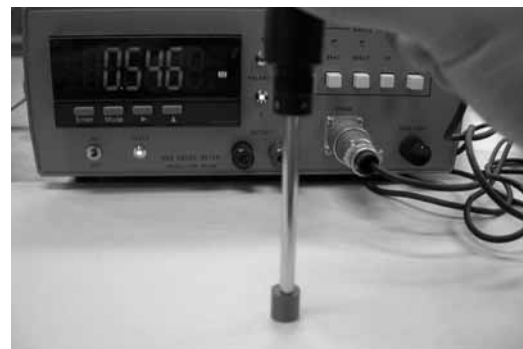


図7 残留磁束密度の測定状況

図8に、加熱温度と残留磁束密度の残存率との関係を示す。ここで残留磁束密度の残存率とは、試験片の

加熱する前の残留磁束密度を100%とした場合の加熱後の残留磁束密度の割合である。本事業で開発中の発電機で使用したC社製のネオジム系永久磁石は、423Kまで減磁が見られなかった。一方、当初使用予定であったJ社製のネオジム系永久磁石は、393Kを越えると減磁が見られる結果となった。

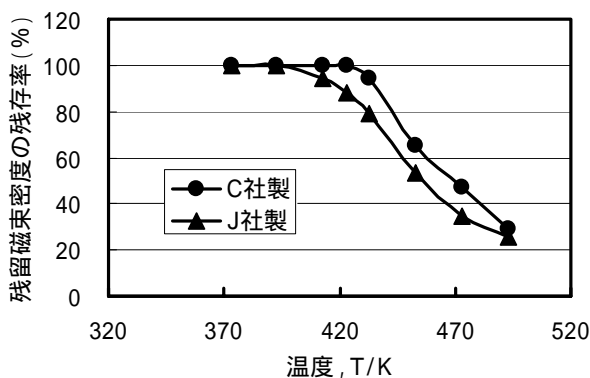


図8 加熱温度と残留磁束密度の残存率との関係

この結果から、C社製のネオジム系永久磁石を使用すれば、J社製のネオジム系永久磁石を使用した場合よりも、発電機の冷却機構の上限温度を約30K高く設計しても大丈夫であるということがいえる。成分分析結果とX線回折測定結果から、C社製よりもJ社製の方が、純度が高いと言えた。よって、ネオジム系永久磁石は、純度が高くなれば減磁が生じ始める温度が低温側にシフトすると考えられる。これは、純度が高くなると磁壁が動き易くなる、言い換えると、不純物が多くなると磁壁が動きにくくなるということに起因していると考えられる。

4 まとめ

高集束化高密度発電機の開発において、ネオジム系永久磁石の磁気特性を可能な限り劣化させない設計、加工・組立方法の確立が非常に重要であることから、採用するネオジム系永久磁石の残留磁束密度に及ぼす圧縮応力と雰囲気温度の影響について検討を行った。その結果、下記の指標を得ることができた。

- 1)ネオジム系永久磁石をロータに貼り付ける際の圧縮応力が、1000MPa以下であれば、残留磁束密度の減少量は、0.01T未満である。
- 2)今回採用するネオジム系永久磁石は、雰囲気温度が423K以下であれば急な減磁が見られないことから、冷却機構の設計は、これを目安にすべきである。

5 参考文献

- 1)小川俊文：福岡県工業技術センター研究報告，No.15，pp.86-88(2005)
- 2)小川俊文，下地広泰，間内透：福岡県工業技術センター研究報告，No.16，pp.66-68(2006)

マグネシウム合金への表面処理技術の開発 樹脂被覆マグネシウム合金上へのめっき技術に関する研究

南 守^{*1} 猪口 真規^{*1}

Development of Surface Treatment for Magnesium Alloy - Research on Plating Process on Resin Coated Magnesium Alloy -

Mamoru Minami and Shinki Inokuchi

イオン交換樹脂粉砕粉を顔料とする樹脂を被覆したマグネシウム合金上へ無電解めっき処理を施し、樹脂被覆マグネシウム合金に対するめっき処理の問題点および実用化の可能性について調査検討した。基材にはAZ91D鋳造用マグネシウム合金板材を用い、表面処理には無電解銅めっき、無電解ニッケルめっきを採用した。試験の結果、イオン交換樹脂粉砕粉を顔料とする樹脂を用いることで密着性、耐食性に優れためっき皮膜形成は可能だが、樹脂層の凹凸を低減する、あるいはめっき皮膜の膜厚を増加する等の対策を講じない限り、マグネシウム合金上へ意匠性の高い皮膜を形成することは難しいことが分かった。

1 はじめに

マグネシウムは実用金属の中で最も軽量であり、さらにその合金は、比強度が高く、鋳造性、寸法安定性、振動吸収性、電磁波シールド性、リサイクル性に優れた特性を有している^{1), 2)}。そのため各種産業において、マグネシウム合金の適用が拡大しており、特に自動車を始めとする輸送機器関連分野では、省エネルギーに寄与する軽量化材料として大きな期待が寄せられている³⁾。しかしながら、マグネシウム合金は実用金属中最も卑な電位を示し、化学的に活性で他の金属材料よりも耐食性が劣るという欠点を有している¹⁾。そのため、マグネシウム合金を実用部材として用いる場合は、何らかの表面処理を施し耐食性を向上させる必要がある⁴⁾。このような背景を踏まえ、当所では耐食、意匠、耐摩耗性に優れるマグネシウム合金表面処理法に関する研究を行っている。

表面処理の中でも、金属光沢を有する外観や耐摩耗性付与といった理由から、マグネシウム合金表面へのめっき処理に対する要求は極めて高い。しかし、めっき膜とマグネシウム基材との密着性が低いことや皮膜のピンホール欠陥に起因するマグネシウム素地の腐食といった問題から、マグネシウム合金上へのめっきは実用化が遅れているのが現状である。そこで当所では、密着性やピンホール欠陥に影響されないめっき処理技

術としてマグネシウム合金上へ樹脂を被覆し、その上に無電解めっき皮膜を形成する手法に着目した。

通常、樹脂などの非導電性基材表面に無電解めっき処理を施す際には、めっき皮膜と非導電性基材との密着性を向上させるために有害なクロム酸などによるエッチング処理が必要となる。また、無電解めっき反応前処理として触媒化行程が必要であり、通常は高活性なパラジウム塩を用いることからめっき処理コストも高くなるという問題点を有している。これに対して御幡ら⁵⁾が開発したイオン交換樹脂粉砕粉を利用する新規な無電解めっき処理法では、有害なクロム酸などによるエッチング処理やパラジウム塩を用いた触媒化前処理を必要としない等の特徴を有しているため、安全かつ安価に非導電性基材表面に無電解めっき処理を施すことが可能となることを明らかにしている。

本研究では、AZ91D 鋳造用マグネシウム合金にイオン交換樹脂粉砕粉を顔料とする樹脂を被覆し、その上に無電解めっき処理を行った際の、樹脂被覆マグネシウム合金に対するめっき処理の問題点および実用化の可能性について調査検討を行った。

2 研究、実験方法

2-1 基材

基材には、AZ91D鋳造用マグネシウム合金材を用いた。化学組成を表1に示す。試験片形状は20×50×2mmの平板とし、エメリー研磨紙にて600番まで研磨後、

*1 機械電子研究所

アセトン中で超音波洗浄したのち樹脂被覆処理に供した。

表1 化学組成 (mass%)

Al	Zn	Mn	Na	Cl	Si	K	Mg
9.59	0.57	0.18	0.11	0.07	0.06	0.01	bal.

2-2 樹脂層

樹脂原料には、陽イオン交換樹脂粉碎微粉を顔料とする無電解めっき用前処理剤（室町ケミカル（株）製CRプライマー-B100）を用いた。マグネシウム合金との付着性を向上させる中間層形成後、上記前処理剤をシンナーで希釈しスプレー塗装して、60℃、1時間乾燥させ、樹脂被覆基板とした。

2-3 めっき前処理および無電解銅めっき

樹脂被覆基板を40℃の塩化銅2水和物3.0g/100ml水溶液中に15分浸漬し、基板表面にイオン交換反応により銅イオンを吸着させた。水洗後、40℃の水素化ホウ素ナトリウム0.38g/100ml水溶液（水酸化ナトリウムによりpH14に調整）中に5分間浸漬し、吸着銅イオンの化学還元処理を行った。さらに、水洗後、無電解銅めっき液（メルテックス（株）製メルプレートCU-390）中に投入し、25℃で45分間めっき処理を行い、銅めっき処理基板を作製した。

2-4 無電解ニッケルめっき

銅めっき処理基板を触媒液（奥野製薬工業（株）製キャタリストC-7）中に浸漬しパラジウムを樹脂表面に付与後、無電解ニッケルめっき液（奥野製薬工業（株）製化学ニッケルSEP）中に投入し、40℃、1時間のめっき処理を行った。引き続き水洗後、60℃、1時間の乾燥処理を行い銅/ニッケルめっき処理基板の作製を行った。

2-5 試料評価

試料表面及び断面の観察には走査型電子顕微鏡（（株）エリオニクス製 ERA8800）を用いた。なお、銅/ニッケルめっき皮膜の膜厚測定を試料断面の電子顕微鏡観察から試みたが、イオン交換樹脂の凹凸による影響から正確な値は測定できず、概ね銅めっき膜厚は約1μm、ニッケルめっき膜厚は約4μmであった。めっき皮膜と樹脂被覆基板との密着性は、JIS K 5600に準拠したクロスカット法により評価した。耐食性は、JIS Z 2371に準拠した塩水噴霧試験（スガ試験機（株）製 STP-120）により評価した。試験時間は24

時間とし、試験前後の外観観察から耐食性を評価した。なお、マグネシウム基板上に直接約15μmの無電解ニッケルめっき皮膜を形成した試料を比較材として使用した。

3 結果と考察

3-1 表面観察及び皮膜密着性

樹脂被覆基板表面、銅/ニッケルめっき処理基板表面の電子顕微鏡写真を図1に示す。未処理材は、イオン交換樹脂粉碎微粉が微細に分散して凹凸のある表面を呈していることが分かる。銅/ニッケルめっき処理材は、下地の影響を引き継いだ凹凸のあるめっき皮膜が形成されていることが観察できる。クロスカット法によりめっき皮膜と樹脂被覆基板との密着性を評価した結果を図2に示す。皮膜の剥離箇所は観察されず、密着性は良好であることが分かる。以上の結果より、イオン交換樹脂粉碎微粉を顔料とする樹脂層を用いることで密着性に優れたマグネシウム合金上へのめっき皮膜形成は可能であることが明らかとなった。ただし、めっき皮膜の意匠性の向上に関しては今後の検討を要する課題であり、樹脂層の凹凸を低減する、あるいはめっき皮膜の膜厚を増加する等の対策を講じ表面平滑化を目指す予定である。

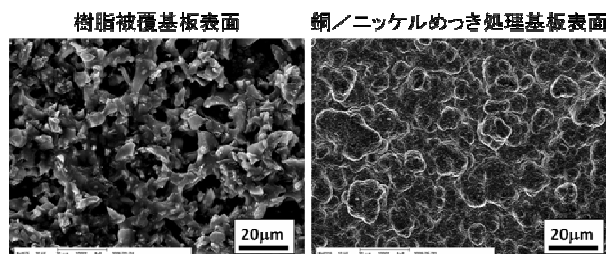


図1 樹脂被覆基板表面と銅/ニッケルめっき処理基板表面の電子顕微鏡写真

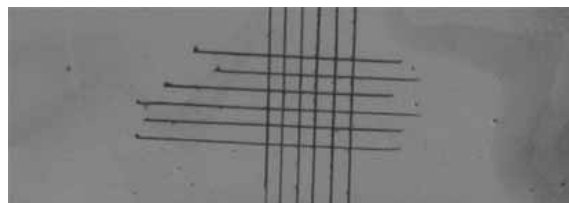


図2 密着性評価試験結果

3-2 耐食性評価

塩水噴霧試験前後の比較材及び銅/ニッケルめっき処理材の外観観察結果を図3に示す。なお、樹脂被覆のみの試験片は、塩水噴霧240時間でも樹脂の剥離、

マグネシウム合金の腐食等は生じないことを確認している。塩水噴霧試験後の比較材からは、表面全体にめっき皮膜の剥離、ふくれ、素地の腐食が観察される。これは、無電解めっき皮膜の欠陥を通して塩水が基板まで浸透し、マグネシウム合金とめっき皮膜の異種金属接触による腐食の促進効果により基材が著しく腐食し、形成されるマグネシウム水酸化物の堆積により膜の破壊と剥離が起こるからではないかと推察される。その一方で、銅/ニッケルめっき処理材は、若干の変色は見られるもののめっき皮膜の剥離、ふくれ、基材の腐食は皆無であり、耐食性が著しく向上していることが分かる。これらの結果から、マグネシウム基材とめっき皮膜との間に樹脂層を形成することにより、無電解めっき皮膜の欠陥を通して浸入する腐食溶液とマグネシウム合金との接触を遮断することが可能となり、環境遮断性、耐食性に優れたマグネシウム合金上めっき皮膜を形成できることが判明した。

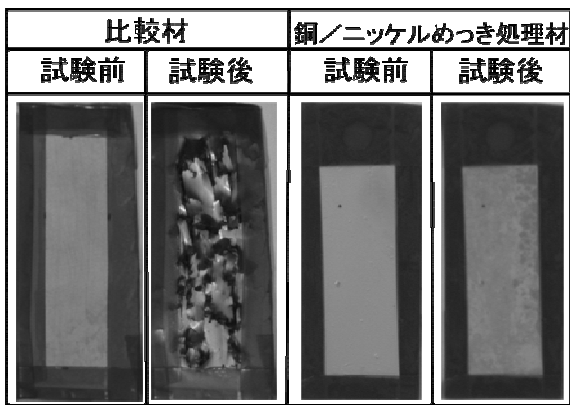


図3 塩水噴霧試験結果

4 まとめ

本研究において、樹脂被覆マグネシウム合金上へのめっき処理について検討を行った結果、以下の知見を得た。

- 1) イオン交換樹脂粉碎粉を顔料とする樹脂層を用いることで密着性に優れたマグネシウム合金上へのめっき皮膜形成は可能であることが明らかとなった。
- 2) マグネシウム基材とめっき皮膜との間に樹脂層を形成することにより、マグネシウム合金めっき処理材の耐食性は著しく向上することが分かった。これは基板とめっき皮膜界面に緻密な中間層が形成され、腐食媒体からの環境遮断性が向上したことによるものと推察される。

終わりに、本研究を遂行するにあたり有益なご助言

を賜りました室町ケミカル(株)田中知樹氏に感謝の意を表します。

5 参考文献

- 1) マグネシウム加工技術, pp.12-33, コロナ社 (2004)
- 2) マグネシウム技術便覧, pp.55-65, カロス出版 (2007)
- 3) 板倉浩二: 金属, 75巻(12号), pp.36-43 (2005)
- 4) 高谷松文: 材料と環境, 48巻(8号), pp.476-483 (1999)
- 5) 御幡弘明, 田中知樹: 福岡県工業技術センター研究報告, No.14, pp.107-108 (2004)

マグネシウム合金への表面処理技術の開発

ノンクロム化成処理における浴組成に関する研究

中野 賢三^{*1} 古賀 弘毅^{*1}

Development of Surface Treatment for Magnesium Alloy

-Research on Bath Composition for Chromium-free Conversion Treatment-

Kenzo Nakano and Hiroki Koga

マグネシウム合金へのノンクロム化成処理として、リン酸およびFe, Ni, Zn, Mn, Caの各種金属塩を添加して調製した浴を用いてマグネシウム合金に化成処理を施し、皮膜微細構造を調査するとともに耐食性を評価した。その結果、リン酸Ca皮膜は最も高い耐食性を示し、さらに浴中リン酸濃度の低下によりクラックのない緻密な化成皮膜が形成され、耐食性が向上することが明らかとなった。

1 はじめに

近年、地球温暖化防止の観点からCO₂排出ガス削減が要求されており、自動車等の車両部材へのマグネシウム合金の適用による軽量化等の省エネルギー化技術が注目されている。また、携帯電話やノートパソコン等の電子機器の筐体にもマグネシウム合金が一部適用されている¹⁾。マグネシウムは比重1.74g/cm³と実用金属中で最も軽く、マグネシウム合金は高い比強度を示すものの、他の金属材料に比べ耐食性が劣るといった問題がある。そのため、実用に際しては表面処理による防食が必要となっている。

現在、マグネシウム表面処理のうち塗装下地として利用される化成処理では、RoHSやELVといった欧州指令を受け、従来からの六価クロム化成処理より耐食性が劣る三価クロム化成処理やノンクロム化成処理が施されている²⁾。クロムを使用しないため将来的に規制対象となる可能性が低いノンクロム化成処理については、リン酸系、シュウ酸系、スズ酸塩系、フッ化物系、マンガン系等、多数の化成浴が研究されており、現在、リン酸Mn系が主流³⁾となっている。本研究では、比較的安価なリン酸塩化成処理について、高耐食性に適した化成浴組成の検討を行った。

2 研究, 実験方法

マグネシウム合金基材には15cm×7cmのAZ91板材(日本マグネシウム協会)を用い、前処理としてエメ

リー紙800番で表面を研磨した。化成処理を施さない箇所にはテープでマスキングすることにより化成処理面積を60cm²とし、これを化成浴に浸漬することで化成皮膜を形成させた後、水洗、乾燥を行った。

化成皮膜の裸耐食性は塩水噴霧試験24時間後の糸状腐食および白さびを目視により観察、評価した。また、化成皮膜の深さ方向の成分分析にはグロー放電発光表面分析装置(JY-5000RF, HORIBA)を、化成皮膜表面の微細構造観察および成分分析にはSEM(ERA-8800, ELIONIX)-EDX(EDAX32, EDAX)を用いた。

3 結果と考察

3-1 各種リン酸塩化成処理の検討

まず、pHが3程度で溶存し、かつpHの上昇によりリン酸塩を形成する金属成分としてFe, Ni, Zn, Mn, Caを選択し、それぞれの化成浴について、化成皮膜の耐食性を検討した。各リン酸塩化成浴の基本組成は、リン酸および各種金属塩(FeSO₄・7H₂O, NiSO₄・6H₂O, ZnSO₄・7H₂O, MnSO₄・5H₂O, CaCl₂)をそれぞれ0.10mol/L、0.01mol/Lとなるように添加し、NaOHを加えて浴pHを3に調製した。なお、化成処理に際し、浴温度は室温、浸漬時間は3分とした。

図1に各種リン酸塩化成皮膜の表面SEM像を、図2にそれらの塩水噴霧試験後の外観写真を示す。図1において、いずれの試料も平面部においてクラックが発生するものの、P, Oおよび各種金属がEDXにより検出されたことから、リン酸塩皮膜が形成することがわかった。また、Fe, Ni, Zn, Mn系において、皮膜表面に数マイク

*1 機械電子研究所

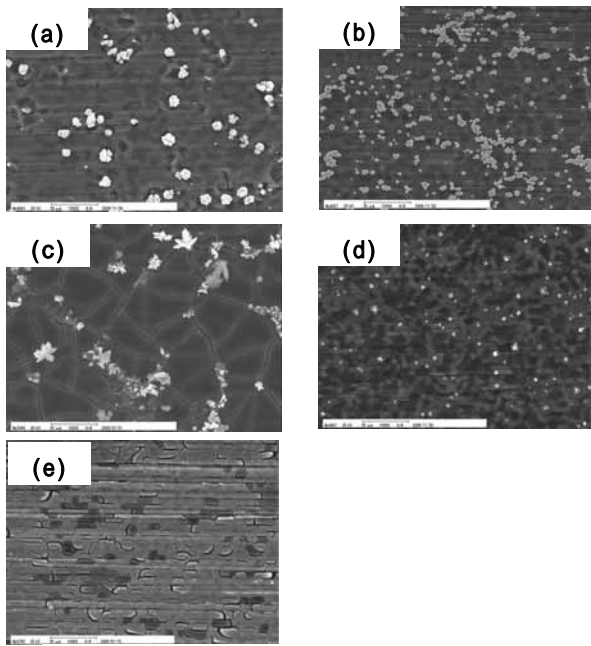


図1 各種リン酸塩化成皮膜の表面 SEM 像：
(a)Fe, (b)Ni, (c)Zn, (d)Mn, (e)Ca

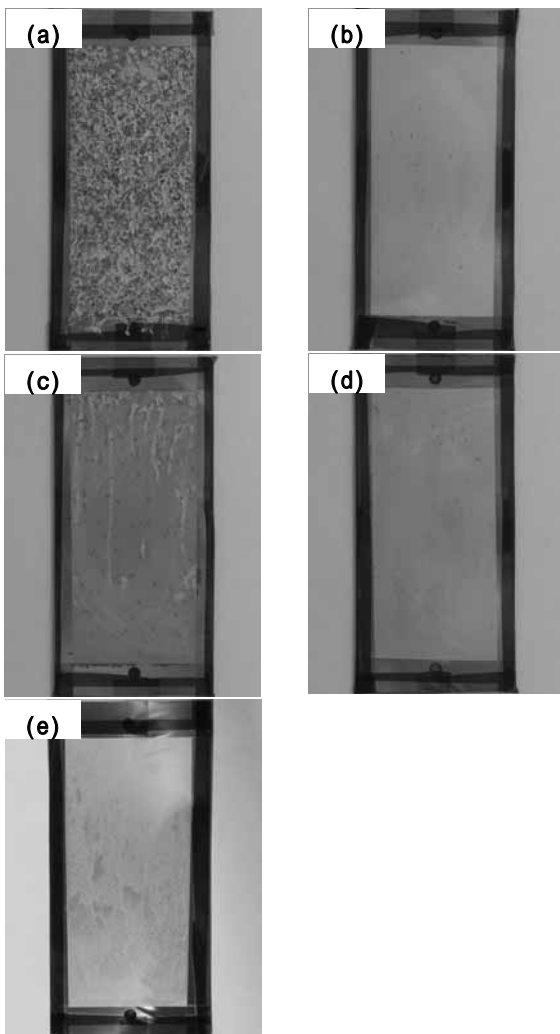


図2 塩水噴霧試験 24 時間後の各種リン酸塩化成皮膜の外観写真：(a)Fe, (b)Ni, (c)Zn, (d)Mn, (e)Ca
ロメートル程度の大きさの付着粒子が点在しており、

EDX分析結果から、金属粒子あるいはリン酸塩粒子であると考えられる。化成皮膜の耐食性については、図2よりFeおよびZn系では腐食とともに膜の剥離が観察された。一方、NiおよびMn系では糸状腐食が点在したが比較的耐食性が良く、特にCa系では糸状腐食が少なく、最も高い耐食性を示した。

3-2 リン酸濃度の検討

高耐食性を示すリン酸Ca浴処理について、浴中リン酸濃度が化成皮膜に与える影響について検討した。図3、図4にそれぞれ異なるリン酸濃度の化成浴を用いて得られた皮膜のGDS深さプロファイルおよび表面SEM像を、また図5に塩水噴霧試験後の外観写真を示す。図3よりいずれにおいてもAZ91基材表面にP, Ca, Oが検出されたことからリン酸Ca皮膜が形成されており、その膜厚は濃度とともに増加することがわかった。また、図4より0.10mol/L以上の比較的高濃度のリン酸を用いた場合、皮膜表面にクラックが発生し、濃度増加とともにクラックが大きくなるのに対し、0.01mol/Lおよび0.05mol/Lの低濃度浴の場合、表面にクラックのない緻密な皮膜が形成されていることが明らかとなった。また、図5より0.10mol/L以上の比較的高濃度のリン酸を用いた場合、糸状腐食が発生しているのに対し、0.01mol/Lおよび0.05mol/Lの低濃度浴の場合、糸状腐食がなく、特に、0.05mol/Lでは白さびの発生数も少ない高耐食性皮膜が得られた。これらの結果から、高濃度リン酸Ca浴では膜厚が厚いためクラックが発生しやすく、それが糸状腐食発生を促進する要因になると

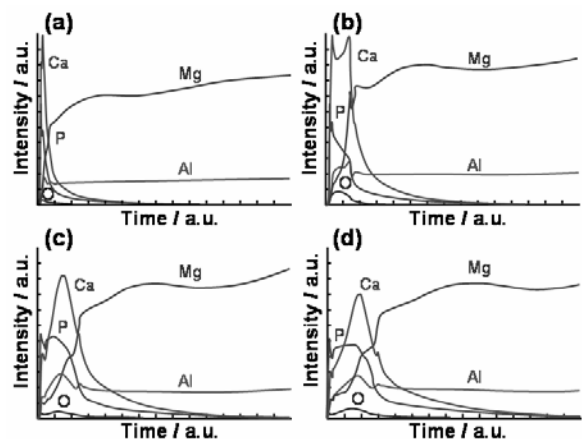


図3 異なるリン酸濃度の化成浴を用いて得ら

れた皮膜の GDS 深さプロファイル：

- (a)0.01mol/L, (b)0.05mol/L,
- (c)0.10mol/L, (d)0.20mol/L

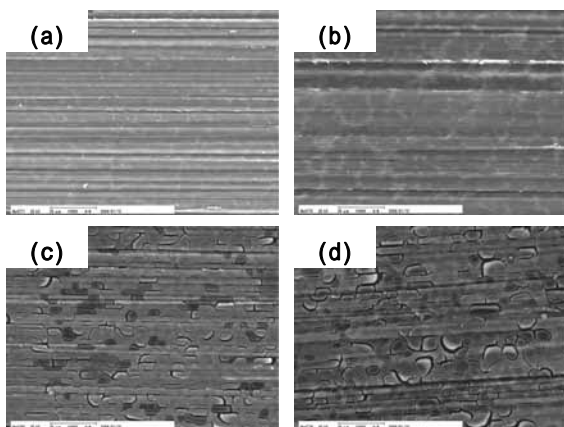


図 4 異なるリン酸濃度の化成浴を用いて得られた皮膜の表面 SEM 像 : (a)0.01mol/L, (b)0.05mol/L, (c)0.10mol/L, (d)0.20mol/L

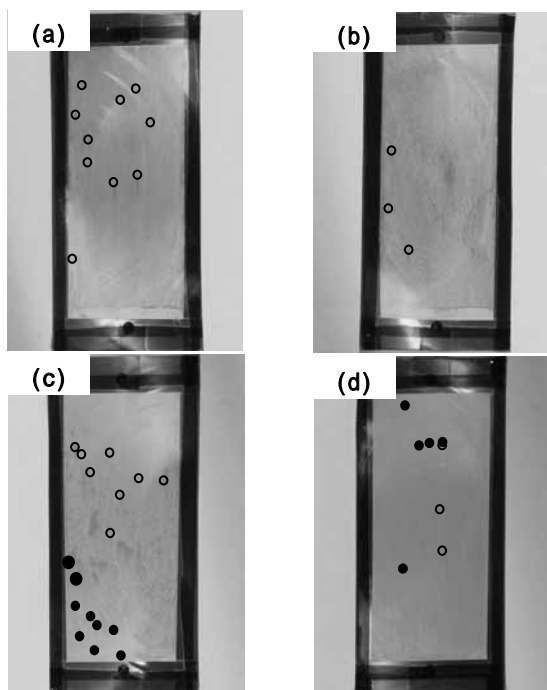


図 5 塩水噴霧試験 24 時間後の異なるリン酸濃度の化成浴を用いて得た皮膜の外観写真(: 糸状腐食、 : 白さび) : (a)0.01mol/L, (b)0.05mol/L, (c)0.10mol/L, (d)0.20mol/L

考えられ、リン酸濃度を低くすることにより糸状腐食を抑制して耐食性が向上することがわかった。

4 まとめ

マグネシウム合金基材において、Fe, Ni, Zn, Mn, Ca の各種金属塩をそれぞれ添加したリン酸塩浴を用いて化成処理を施し、化成皮膜の裸耐食性を評価した。塩水噴霧試験の結果、リン酸Ca化成皮膜が最も高い耐食

性を示した。また、リン酸Ca浴におけるリン酸濃度が化成皮膜に与える影響について検討した結果、高濃度浴では化成皮膜にクラックが発生し、低濃度浴ではクラックのない緻密な化成皮膜が形成されることから糸状腐食がなく高耐食性を得られることが明らかとなった。

今後は、リン酸Ca化成浴条件についてさらに検討することにより、地域化成処理ユーザーのニーズに対応できる高耐食性ノンクロム化成処理浴の開発を行う予定である。

5 参考文献

- 1) 難波信次：日本パーカライジング技報, No. 21, pp. 52-56 (2009)
- 2) 森田良治：表面技術, 53巻(3号), pp. 182-184 (2002)
- 3) 日野実：MATERIAL STAGE, Vol. 4, No. 8, pp. 33-40 (2004)

マグネシウム合金への表面処理技術の開発

マグネシウム合金用3価クロム化成処理技術の開発(第1報)

古賀 弘毅^{*1} 中野 賢三^{*1} 宅野 千秋^{*2}

Development of Surface Treatment for Magnesium Alloy

- Development of Conversion Treatment Using Trivalent Chromium for Magnesium Alloy (1st report) -

Hiroki Koga, Kenzo Nakano and Chiaki Takuno

マグネシウム合金は大変反応活性な金属であることから表面に腐食生成物を生じやすく、塗装密着性を得るためには下地処理として化学的に安定な皮膜を付与する化成処理が必要不可欠である。本研究では自動車部材等へ使用可能な高耐食性化成処理法を開発するため、リン酸、硫酸クロムカリウム等を使用した3価クロム化成処理方法を検討した。リン酸量、クロム()量等を最適化することにより、24時間塩水噴霧試験において腐食生成物の生じない処理条件を得ることができた。また、一般的に使用されるアクリル系塗料との塗装密着性についても十分な密着性が得られた。

1 はじめに

マグネシウム合金は、軽量でかつ高強度であることから、ノートパソコンや携帯電話等の筐体などに使用されており、今後、さらに使用量が増加するとされている¹⁾。

一方、自動車産業においても二酸化炭素排出量低減のため、車体重量の軽量化が必要不可欠であり、マグネシウム合金の利用が有効であるとされている²⁾。しかしながらマグネシウム合金は実用金属中で最も卑な金属であることから耐食性に劣るため、その利用もシートフレームやステアリングホイール等のコクピット内の部材への利用に限られている。今後、マグネシウム合金の利用拡大のためには高耐食性の表面処理が必要不可欠である。

現在、採用されているマグネシウム合金の表面処理は塗装が一般的であり、その下地処理として低コストな化成処理が採用されている。過去には6価クロムを使用した化成処理が一般的であったが、昨今の欧州指令(RoHS, ELVなど)の影響を受け、6価クロムを使用しない化成処理方法が使用されるようになっている。

近年の化成処理の開発動向は、クロムを使用しないいわゆるノンクロム化成処理に関するものが中心であるが、これらの処理は一般的に6価クロム化成処理の

耐食性に及ばないため、携帯端末等の商品寿命が短く、かつ、腐食環境の緩やかなものに適用されている。自動車部材として使用するためにはさらなる高耐食性が必要不可欠である。

本研究では、自動車部材として使用可能な高耐食性化成処理法を開発を目的として、リン酸、硫酸クロムカリウム等を使用した3価クロムを用いた化成処理方法を検討した。

2 実験方法

2-1 供試料

実験には社団法人日本マグネシウム協会製のAZ91D標準試験片(150mm×60mm×t3mm)を使用した。化成処理のための試験片は研磨紙により600まで湿式研磨して試験に供した。

塗装密着性試験では、化成処理した試験片について、実際に二輪車部材について行われるアクリル系樹脂を塗装をしたものを使用した。塗装条件を表1に示す。

表1 塗装条件

操作	条件
脱脂	なし
下塗り	アクリル-アルキッド系樹脂, 刷毛塗り
乾燥	常温, 5~10分間
上塗り	アクリル-メラミン-エポキシ系樹脂, 刷毛塗り
乾燥	160℃, 20分間

*1 機械電子研究所

*2 ケイアンドエムテクノロジー(株)

2-2 化成処理方法

マグネシウム合金に限らずあらゆる金属への表面処理ではその前処理方法が重要であるが、今回は化成処理剤とその処理方法の開発に重点をおくため、湿式研磨したサンプルを用いることで前処理工程を省略した。

今回、化成処理剤の健浴には、硫酸クロム()カリウム12水和物(関東化学(株) 特級)、リン酸(関東化学(株) 特級)、硫酸アンモニウム(和光純薬工業(株) 特級)等を使用した。処理方法は単純な浸漬法で行った。基本的な化成処理条件を表2に示す。組成構成試薬量は最適組成を探索するため、適宜、変更した。処理後は流水で軽く水洗し、エアブローで乾燥した。

表2 化成処理基本条件

項目	条件
CrK (SO ₄) ₂ · 12H ₂ O	1g/L (Crとして)
(NH ₄) ₂ SO ₄	1g/L (NH ₄ ⁺ として)
H ₃ PO ₄	10g/L (PO ₄ ³⁻ として)
pH	3.0
浴温	40
処理時間	1分間

2-3 評価方法

本法により得られた化成皮膜組成および深さ方向元素分布の測定には、グロー放電発光分析装置((株)堀場製作所 JY-500RF型, GD-0ESと略す。)を使用した。また、皮膜表面の観察にはX線分析機能付き走査型電子顕微鏡((株)エリオニクス ERA-8800型, SEM-EDXと略す。)を使用した。耐食性評価には、塩水噴霧試験機(スガ試験機(株) STP-120型)を使用して24時間の中性塩水噴霧試験³⁾を実施した。中性塩水噴霧試験の試験条件を表3に示す。

表3 塩水噴霧試験条件

項目	条件
噴霧塩水組成	50g/L 塩化ナトリウム
pH	7.0
試験温度	35
塩水噴霧量	1.5ml/hr (水平採取面積80cm ² 当り)
試験片角度	20° (鉛直線に対し)
試験時間	160 , 20分間

塗装密着性の評価は、基盤目試験⁴⁾により実施した。塗装後そのまま試験を行う一次密着性評価と、温水に浸漬した後試験を行う二次密着性評価を実施した。二次密着性評価を実施した際の温水浸漬試験の条件を表4に示す。

表4 温水浸漬試験条件

項目	条件
水	イオン交換水
温度	40
試験時間	120時間

3 実験結果および考察

3-1 化成皮膜の組成分析結果

表2に示す基本条件による化成皮膜をGD-0ESにより深さ方向の元素分析を行った結果を図1に示す。クロム、リン、窒素については本来の濃度を5倍して表示している。この結果から本処理ではクロム、リン、酸素、窒素およびマグネシウムからなる化成皮膜が形成されていることが明らかとなった。なお、本処理により得られた化成皮膜の膜厚は定量計算によると約1μmであった。この基本条件をベースにクロム濃度を変化させたところ、クロム濃度が少ない条件では膜厚が減少し、多い条件では膜厚が増大した。このことから化成処理剤中にクロム濃度が多いと反応速度が増すと考えられる。なお、基本条件により得られる化成皮膜中のクロム濃度は深さ方向により増減があるが概ね10%前後、リン濃度も同様に10~15%程度であった。なお、化成皮膜中のリン濃度は化成処理剤中のクロム量を増やすと減少する傾向が見られた。

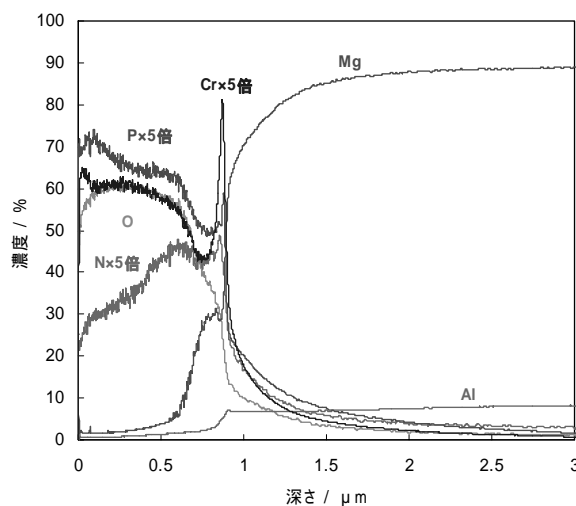


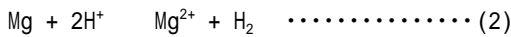
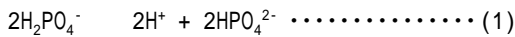
図1 基本条件における化成皮膜のGD-0ES分析結果

3-2 化成皮膜表面のSEM観察

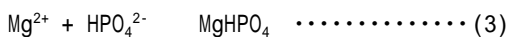
化成皮膜表面をSEM-EDXにより観察した結果を図2および図3に示す。図2は基本条件により得られた化成皮膜表面、図3は基本条件のクロム濃度を5倍にしたものである。図2より基本条件ではクロム、リン、酸素からなる2~3μm程度の粒状析出物が無数発生した。その他の箇所の点分析ではマグネシウム、酸素、リン、クロムが検出された。一方、図3ではほぼ全面にわたってマグネシウム、酸素、リン、クロムからなる化成皮膜が観察され、図2で見られた粒状析出物は個数こそ減少しているが、ひとつひとつの析出物がより大型化して観察されている。また、クロム、リン、酸素の濃化部では皮膜にクラックが発生した。

ここで、リン酸および3価クロムを用いた化成処理の反応メカニズムを次式のとおり整理する。

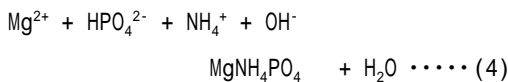
- ・ マグネシウムの溶解反応



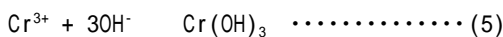
- ・ リン酸水素マグネシウムの生成反応



- ・ Mg溶解によるpH上昇とリン酸マグネシウムアンモニウムの生成反応



- ・ Mg溶解によるpH上昇と水酸化クロムの生成



- ・ リン酸クロムの生成反応



化成皮膜を構成する不溶性塩の生成は(3)~(6)式の反応によると考えられる。化成皮膜はまず(3)式及び(4)式による皮膜が形成されると考えられ、その後、皮膜欠陥からの水素発生に伴い(5)式による水酸化クロムを生じ、次いで(6)式によるリン酸クロムが発生すると考えられる⁵⁾。図2に見られる粒状析出物は(6)式の反応によるリン酸クロムであると考えられる。一方、図3では化成処理液中のクロム量が基本条件の5倍と多く、成膜速度も速いことから(3)~(6)式で示される不溶性塩が複合的に成長したのではないかと考えられる。

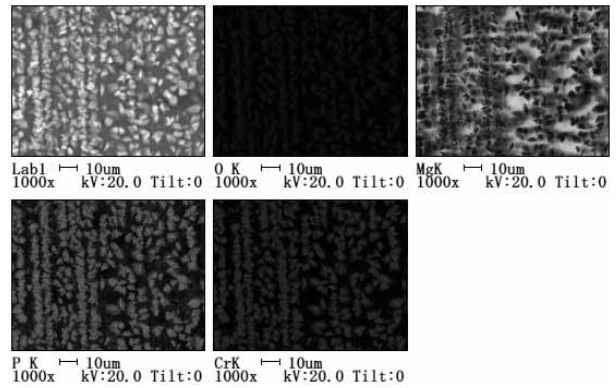


図2 基本条件による化成皮膜表面のSEM観察結果

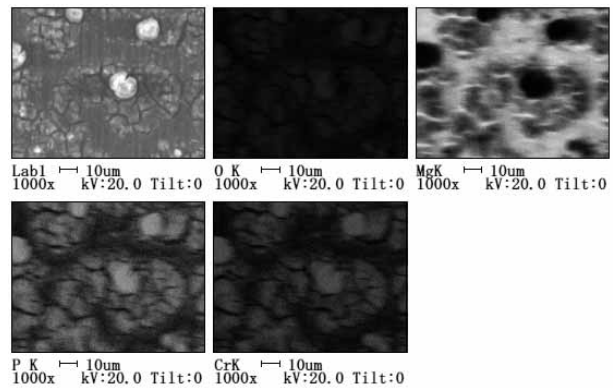


図3 基本条件にクロムを増量した場合の化成皮膜表面のSEM観察結果

3-3 塩水噴霧試験結果

表2の基本条件をベースに、クロム濃度およびアンモニウムイオン濃度を変化させて化成処理を行った試験片について、24時間の塩水噴霧試験を行った。試験片は化成処理後、端部をマスキングテープで覆い、試験面の有効面積を100mm×50mmとした。試験後の試験片外観を図4に示す。全ての試験条件において白錆びの発生はなかったが、全ての条件で糸状腐食が発生した。糸状腐食部をSEM-EDXで点分析すると、アルミニウムを多く含んだ腐食生成物であることがわかる。AZ91合金はAlリッチな相が金属組織中に析出しており、この相付近は化成皮膜が形成しにくく化成皮膜の欠陥が発生しやすいと考えられるため、この欠陥を基点とした腐食ではないかと推察される。なお、クロム濃度0.5g/Lの条件において、アンモニウムイオン濃度が1g/L以上では比較的糸状腐食の発生は少なかった。また、クロム濃度5g/Lの条件でアンモニウムイオン濃度10g/Lでは糸状腐食の発生はわずか1箇所であった。

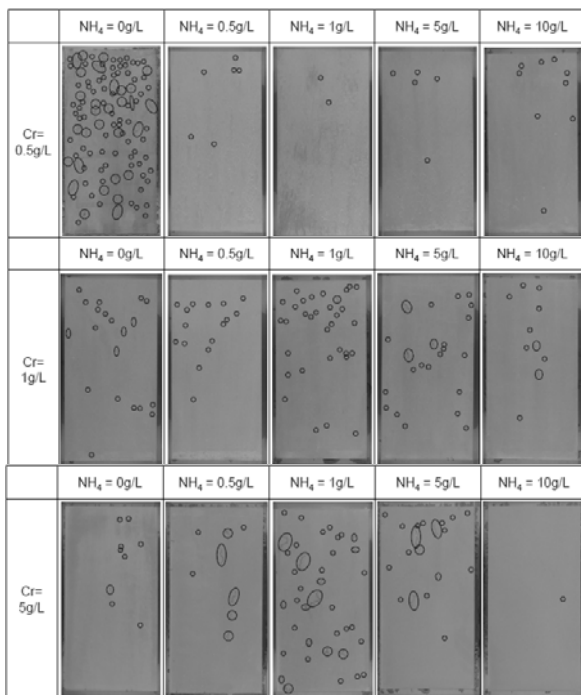


図4 24時間塩水噴霧試験後の試験片外観
(丸印：糸状腐食発生箇所)

3-4 塗装密着性試験結果

本法により最も耐食性が良かったクロム濃度5g/L，アンモニウムイオン濃度10g/Lの条件において化成処理を実施した試験片に表1の条件により塗装したものについて，100マスの碁盤目試験による塗装密着性を評価した。この結果，一次密着性，二次密着性ともに剥離は皆無であり，本処理による化成皮膜が良好な塗装密着性を示すことが明らかとなった。

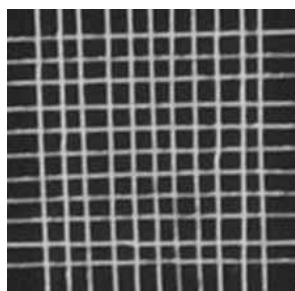


図5 二次密着性試験後の塗膜試験部外観

3-5 6価クロム溶出試験結果

基本条件により製作した化成処理品について，6価クロムの溶出試験を行った。試験方法はマグネシウム合金用の規格が見あたらないため，JISで制定されている「電気亜鉛めっきおよび電気カドミウムめっき上のクロメート皮膜 (JIS H8625)」の中の「クロメート

皮膜の6価クロム定量試験「ジフェニルカルバジッド比色法」を用いた。試験の結果，6価クロムの溶出は $0.05 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以下であった。このことから6価クロムの溶出量に規制のある欧州指令について対応していることが明らかとなった。

4 まとめ

リン酸，硫酸クロムカリウム等を使用した3価クロム化成処理方法を検討した結果，以下の知見を得た。

基本条件による化成皮膜はクロム，リン，窒素，マグネシウム，酸素等から構成されることがわかった。

基本条件をベースとした化成処理では，クロム濃度5g/L，アンモニウムイオン濃度10g/Lにおいて最も優れた耐食性を示した。また，この条件で処理した化成皮膜はアクリル系塗料に対し良好な密着性を示すことが明らかとなった。

6価クロムの溶出試験を実施したところ，6価クロムの溶出は確認されず，欧州指令に対応していることが明らかとなった。

5 参考文献

- 1) 井手浩樹：日本パーカーライジング技報，No.16，pp.60-64 (2004)
- 2) 武林慶樹：神戸製鋼技報，Vol.47 (No.2)，pp.69-72 (1997)
- 3) JIS Z2371 中性塩水噴霧試験
- 4) JIS K5600-5-6 クロスカット法
- 5) 軽部健志：表面技術，Vol.55 (No.11)，pp.710-714 (2004)

炭素クラスターイオンによる PCD 製工具のイオン研磨技術の開発

池田 健一^{*1} 仙波 卓弥^{*2}

Development of the Ion Abrasion Technology of the PCD Tool with the Carbon Cluster Ions

Kenichi Ikeda and Takuya Senba

超合金等の硬い材料の加工用工具の素材として、PCD (Polycrystalline Diamond) が注目されている。しかし、PCD は耐摩耗性に優れており、機械加工で工具表面を平滑に成形するのは容易ではない。そこで、本研究では、プラズマ状態にしたクラスターイオンによる研磨技術の開発を行い、板状及び半球形状の PCD を平滑にすることができた。

1 はじめに

現在、超精密加工を必要とするマイクロ金型は、プラスチック成型にしか対応できない銅メッキやニッケルメッキ等の柔らかい材料への加工が主流である。一方、通信機器や車載機器等に利用する光学部品は、耐環境性や光の短波長化の観点からガラス製が要求されている。そこで、ガラス成型に対応できる超合金等の硬い材料の金型が必要になっている。

超合金等の硬い材料の加工用工具の素材としては、PCD (Polycrystalline Diamond) が注目されている。これは、微粒径ダイヤモンドをコバルトで焼結したものであり、ダイヤモンドの硬さには及ばないが、単結晶ダイヤモンドのような劈開性がなく、様々な形状の工具への応用が期待されている。しかし、PCDは耐摩耗性に優れており、機械加工で工具表面を平滑に成形するのは容易ではない。

そこで、イオンビームを用いて高硬度材料を加工する研究が行われている¹⁾。この方法では、材料の硬さには関係なく加工できるため、PCDのように硬い材料でも加工可能である。しかし、通常の単原子イオンによる加工では、原子毎の加工速度の違い(選択的スパッタ)のため、PCDの面粗さは大きくなってしまい、イオン研磨は困難である。

一方、近年では、クラスターイオンビームで平滑化する技術が普及しつつある²⁾。クラスターイオンは、被加工物へ照射されると衝突で解離し、被加工物表面に対して水平方向への運動が顕著となる。その結果、

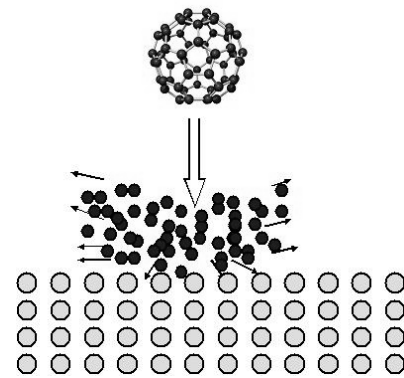


図1 クラスターイオンの衝突過程の模式図

被加工物表面に沿った加工が進展し、原子レベルの研磨ができる²⁾。その現象を模式的に表現すると図1のようになる。しかし、イオンビームであるため、加工に時間がかかるだけでなく、3次元形状を有する被加工物に対しては複雑な制御機構を必要とする。

そこで、本研究では、プラズマ状態にしたクラスターイオンによる研磨技術の開発を行った。この方法では、3次元形状を有する被加工物であっても容易に平滑化できる。

また、クラスターとしては、フラーレン(C₆₀, C₇₀等)を用いることとした。フラーレンは、常温で固体の物質であるが、300 程度から昇華させることができる³⁾ので、比較的容易に真空槽内に供給でき、フラーレンをプラズマ化して様々な研究が行われている⁴⁾。しかし、ほとんどの研究は、異原子内包フラーレンの製造やイオンビームを生成するための装置である。そのため、フラーレンのみを真空槽内に供給し、プラズマ化する装置を新規に開発する必要がある。

*1 機械電子研究所

*2 福岡工業大学

2 研究方法

2-1 装置作製

図2に、装置全体の概略図を示す。

真空槽は、真空ポンプで 1×10^{-3} Pa以下に到達するまで排気する。所定の圧力到達後、グラファイト製の容器に入れたフラーレンをハロゲンランプで加熱する。フラーレンの圧力は、フラーレンの温度と排気系のバルブ開度で調節する。

なお、フラーレンはフロンティアカーボン(株)製の nanom mix (C_{60} :約60%, C_{70} :約25%, その他の高次フラーレン)を用いた。

所定の圧力に調節後、RF 電源(13.56MHz)を作動させ、フラーレンをプラズマ化させる。

次に、フラーレンプラズマを生成した状態で、負の高電圧パルス電源(平和電源(株)製)を作動させ、フラーレンイオンを被加工物に照射し平滑化する。

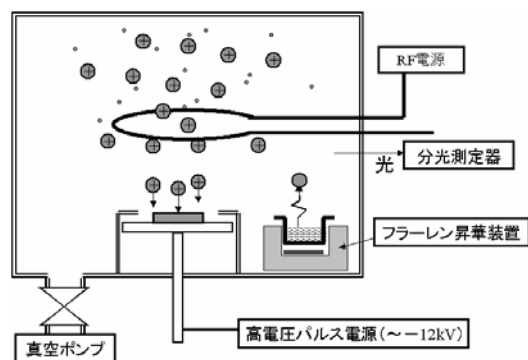


図2 装置の概略図

2-2 PCDの平滑化

PCDはトーメイダイヤ(株)製のTDC-GM(ダイヤモンド平均粒径: $3 \mu\text{m}$, 鏡面仕上げ)を用いた。このPCDをアセトン中で超音波洗浄した後、真空槽内に設置した。

2-2-1 平板のPCD

フラーレンプラズマで加工した部分の粗さと深さは、接触式表面形状測定器(テラーホブソン(株)製 フォームタリサーフ S5)で測定した。なお、深さは、マスキングした部分との段差から求めた。また、表面状態は走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した。

2-2-2 工具形状のPCD

工具形状は、先端の曲率半径が $50 \mu\text{m}$ である。作製手順は、レーザで粗加工、放電で中仕上げ、研削で仕上げである。

このPCDをフラーレンで平滑化した。表面状態は走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した。

3 結果と考察

3-1 装置作製

フラーレンのプラズマを発生させたときの分光測定の結果を図3に示す。本研究と同様な分光測定の結果が無いため比較するものが無いが、 C_2 からの発光波長(516.52nm , 558.55nm , 605.97nm , 659.92nm)⁵⁾と一致するピークが確認できた。フラーレンは、電子衝撃を受けると分解($C_{60} \rightarrow C_{58} + C_2$)しやすい⁶⁾ため、このようなピークが現れたと考えられる。

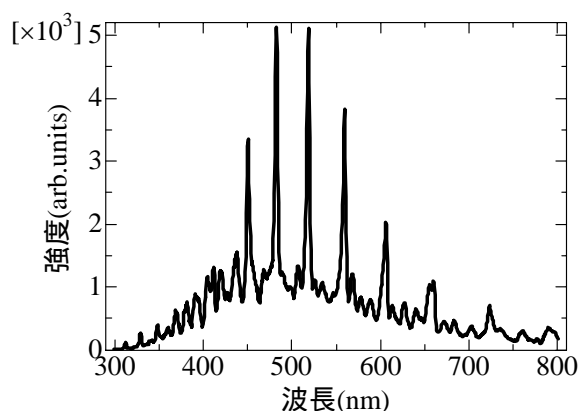


図3 分光測定の結果

[この時の条件は、フラーレン温度: 600°C , 同圧力: 15Pa , RF電源出力: 300W である。]

3-2 PCDの平滑化

3-2-1 平板のPCD

実験結果の一例として、図4および図5に、加工前後のSEM像および粗さ曲線を示す。ただ、粗さ曲線は完全には同一の場所を測定できないため、完全な比較はできない。また、このときの加工深さは約 60nm であった。

図4から、表面の細かな傷が消えていることが分かる。一方、図5の粗さ曲線では、ほとんど差がない。これは、加工前後の粗さがいずれも小さいことに加え、PCDの空隙を多く検出するか否かが、粗さを大きく左右しているためだと考えられる。

3-2-2 工具形状のPCD

工具形状に成形したPCDをフラーレンで平滑化した。基本的に条件は図4の場合と同じであるが、PCD工具の先端部に熱が溜まることを避けるため、5分加工、5分

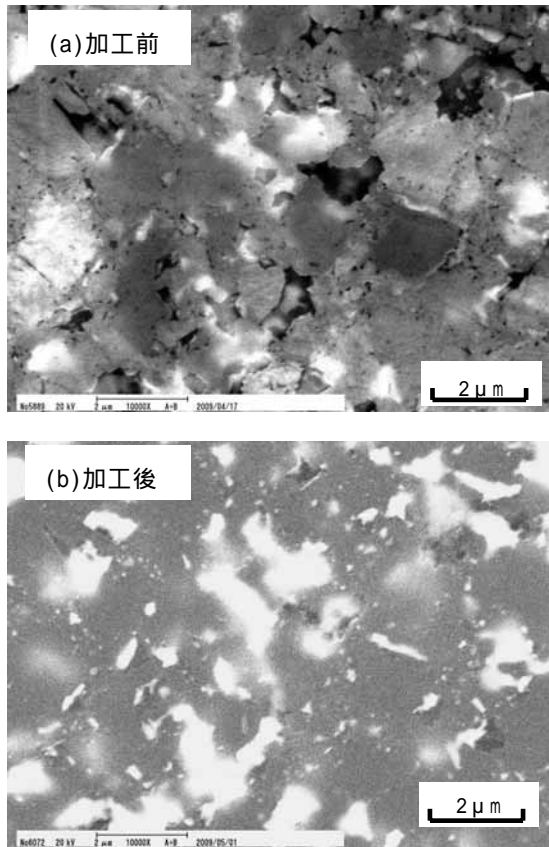


図4 PCD(平板)の加工前後のSEM像

[加工条件は、フラーレン圧力：0.09Pa，RF電源出力：25W，パルス電圧：5kV，周波数：1kHz，パルス幅：10 μ s，加工時間：20分である。加工深さは約60nm。]

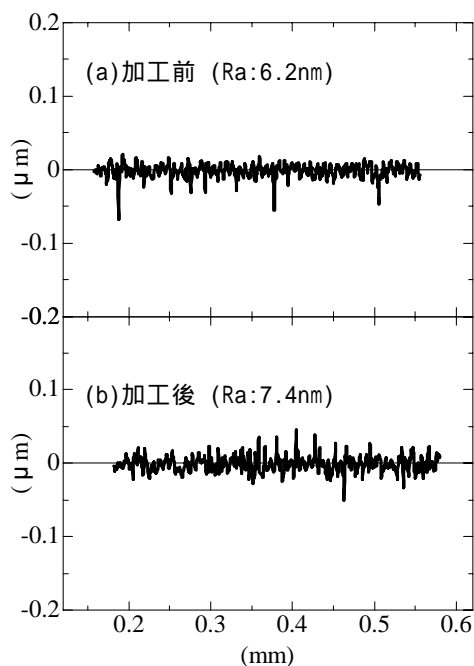


図5 PCD(平板)の加工前後の粗さ曲線

[カットオフ：0.08mm，加工条件は図4と同じである。]

冷却を4回繰り返した。

この加工の前後のSEM像を図6に示す。表面の細かな傷が消えていることが分かる。また，図4と同じ条件で，正味の加工時間も同じことから，加工深さは約60nmであると推測できる。

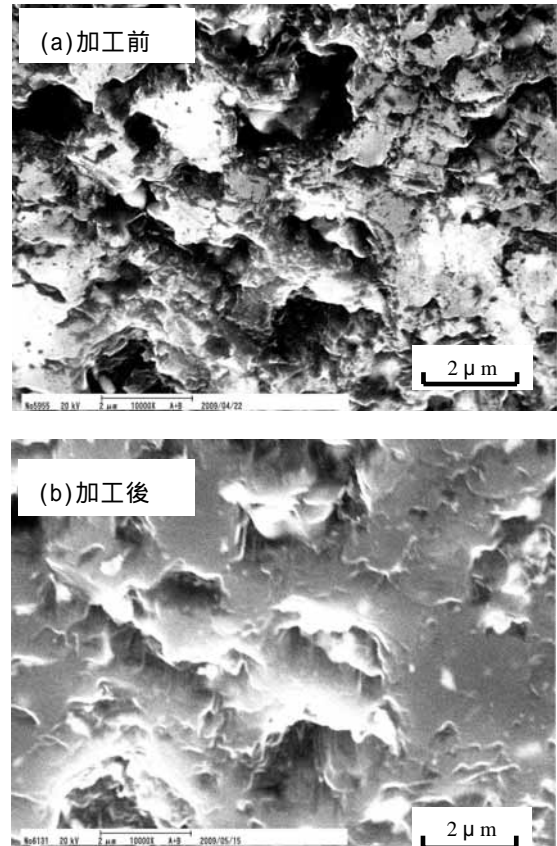


図6 PCD(工具形状)の加工前後のSEM像

[加工条件は、フラーレン圧力：0.09Pa，RF電源出力：25W，パルス電圧：5kV，周波数：1kHz，パルス幅：10 μ s，加工時間：20分(5分加工，5分冷却を4回繰り返し)である。]

4 まとめ

フラーレンプラズマを生成できる装置を作製した。また，そのプラズマを使って，PCDの板及び工具形状(半球形状)を平滑にすることができた。

本研究は，(財)金型技術振興財団の研究助成事業の一環として行われたものであり，ここに謝意を表す。

5 参考文献

- 1) 細川 裕之，中嶋 剛，下島 康嗣：粉体および粉末冶金，53(2)，pp.187-191 (2006)

- 2) I. Yamada et al.: Mater.Sci.Eng.R, 34, pp.231-295 (2001)
- 3) K.M.Kadish and R.S.Ruoff: FULLERENES Chemistry, Physics, and Technology, pp.482-488, JohnWiley & Sons, Inc. (2000)
- 4) 畠山 力三: 日本物理学会誌, 57(11), pp.804-812 (2002)
- 5) P.W.B.Pearse and A.G.Gaydon: The Identification of Molecular Spectra (Fourth Edition), Chapman and Hall Ltd., London (1984)
- 6) V.Foltin et al.: Chem.Phys.Lett., 289, pp.181-188 (1998)

光学的手法を利用した鏡面の形状計測法の開発

レーザ干渉計測法の検討と装置開発

内野 正和^{*1} 谷川 義博^{*1}

Development of Measurement Method of Mirror Surface Figure Using Optical Method - Investigation of Laser Interferometry Method and Equipment Development -

Masakazu Uchino and Yoshihiro Tanigawa

近年、レンズ金型などの鏡面を持つものの形状を短時間で高精度に計測する技術が求められている。レンズ金型は成形品の性質上、滑らかな表面特性を持ち、高精度な寸法精度で加工・仕上げが行われている。そのためレンズ金型表面でレーザ光を反射させた場合、光学設計通りの反射特性を有しており光学計測法を利用した形状評価に適した測定対象物である。本研究開発ではレンズ金型表面形状を簡便に計測することを目的として、レーザ干渉により得られる干渉縞を用いて形状評価技術開発の研究を行った。計測用の光学系を検討し、検証実験を行い、金型製作用加工機上での計測を可能とするために小型の試作機を製作した。

1 はじめに

レンズ用金型は光学的配光特性を考慮した設計による公差の極めて小さい加工が求められる製品である。また、金型表面の粗さはレンズの透過特性に影響が大きいいため表面が鏡面状に仕上げられている。このようなレンズ金型の形状評価はレーザプローブ方式の非接触式の計測機や接触式の三次元計測機などが利用されている。しかしながらこれらの装置は非常に高額であり、測定は基本的に点計測で、点計測の結果から数式補完等を利用して表面のプロファイルを求める手法である。更に計測するためには工作機械テーブルから金型を取り外す必要があるため高精度に形状の計測を行っても、形状のズレ修正を行うことは基本的に困難で、最終評価にしか使うことができないのが現状である。そこで簡便な計測法で形状の分布状態が把握でき、工作機械上での計測が可能な評価装置の開発を目標としてレーザ干渉を利用した評価法の検討を行い、試作機を製作する。

2 計測手法の原理¹⁾

計測法には鏡面の形状が干渉縞分布として簡便に得られ、その縞分布から形状の定性的な評価が可能なレーザ干渉法を用いた。図1に基本となるレーザ干渉法の光学系の概略図を示す。また、図2に測定物として平面ミラーを少し傾けて計測した時の干渉縞分布を示

す。図1は平行なレーザ光をハーフミラーで2分割し、一方を測定物（平面ミラー）に、もう一方を参照体（平面ミラー）にそれぞれ照射させ、両者で反射したレーザ光をカメラの素子上で干渉させ、干渉縞を得る光学系となっている。図2の干渉縞は測定物と参照体

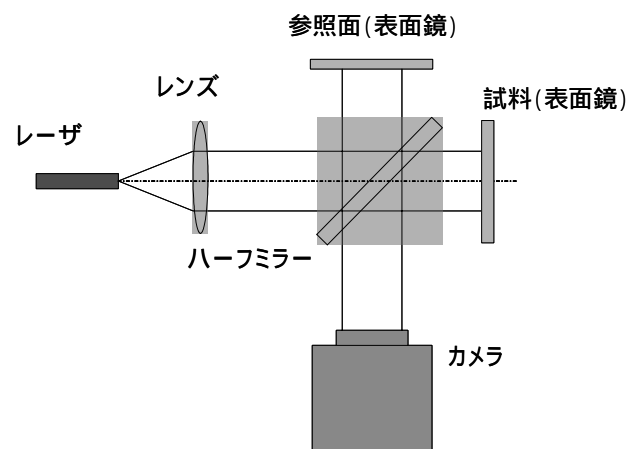


図1 基本となるレーザ干渉計測の光学系の概略図

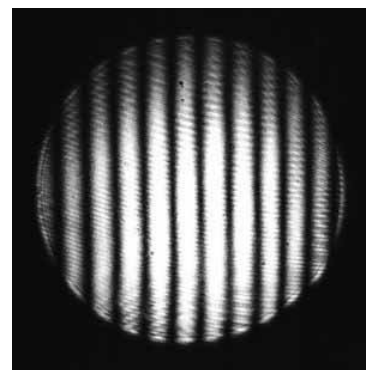


図2 傾斜した平面ミラーによる干渉縞分布

*1 機械電子研究所

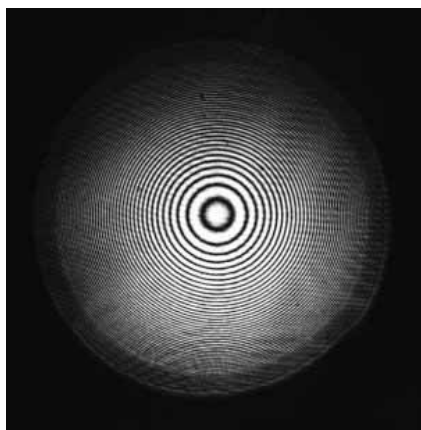


図3 凹面ミラーを計測した時の干渉縞分布

の平面ミラーの向きが一致した状態（干渉縞がほとんど見られない状態）から測定物の平面ミラーを傾斜（垂直軸周りの回転）させた時に得られたもので、傾きに応じて干渉縞が発生している。図3は測定物である平面ミラーの代わりに凹面ミラーを用いた時の計測例で凹面ミラーの曲率に応じて干渉縞が得られ、中心から外側に向かって縞間隔が狭くなっている同心円状の干渉縞分布が観察できる。凹面ミラーの形状精度が高いため非常に綺麗な同心円状の干渉縞が得られている。しかしながら曲率が大きなレンズ金型を計測する場合は干渉縞が密になり過ぎ、このままでは干渉縞分布の評価は不可能となる。そこで、レンズを利用した曲率の大きな測定物の計測法について説明する。

ベアリングのような凸形状の鏡面を計測するための計測系の概略図を図4に示す。図4に示すように対物レンズを利用して平行光がベアリングの中心に集光するように測定物を配置する。この時、レーザー光はベアリングの表面に対して垂直に入射するため、反射光は入

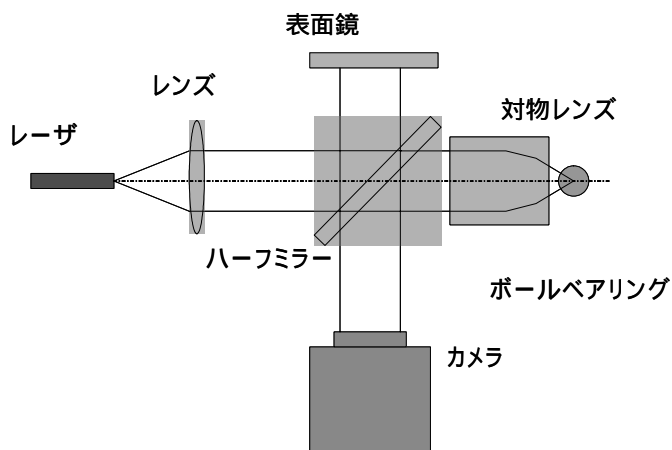


図4 凸面状鏡面の計測光学系の概略図

射光の光路を反対に戻り、レンズで再び平行光となり、カメラに照射される。その結果、参照対から反射した平行光とベアリングで反射した平行光による干渉となり、図5に示すように干渉縞はほとんど得られない。しかしながら図6に示すようにレーザの集光する位置をベアリングの中心から少しずらすと同心円状の干渉縞が多数現れる。これはベアリングからの反射光が微妙に平行光ではなくなるためである。測定物の形状が軸対象であれば、干渉縞は綺麗な同心円状になり、縞間隔は内側から外側に向かって疎から密になっていく。このような位置で現れる干渉縞分布を観察することで測定物表面の形状が評価できる。

次に、レンズ金型のような凹面形状の計測を行う場合の光学系の概略図を図7に示す。この光学系ではレンズを利用して平行光を集光させ、一旦焦点を結んだ後、金型表面に照射させる。焦点を結ぶ位置は金型の設計曲率と一致する円（球）の中心で、この位置に集

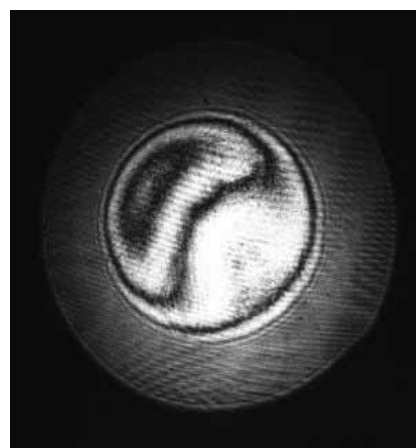


図5 ベアリングを計測した時の干渉縞分布

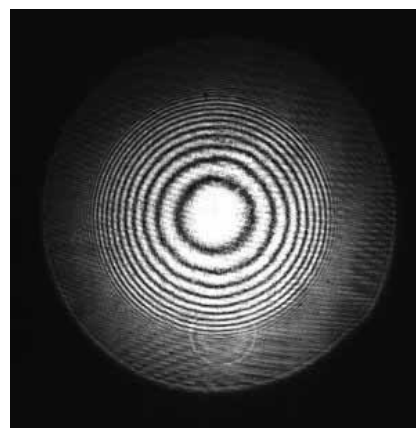


図6 図5の状態から少し測定位置をずらして計測したベアリングの干渉縞分布

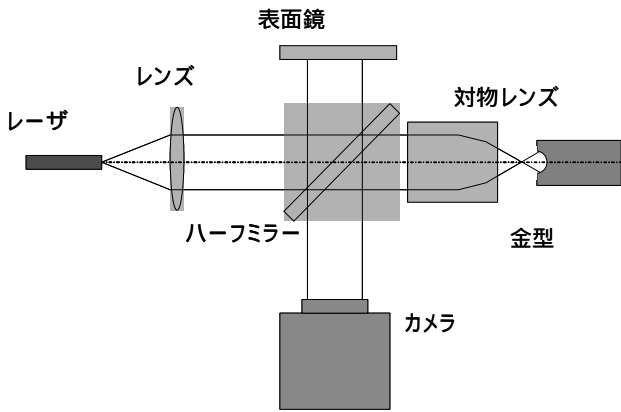


図7 凹面状金型の計測光学系の概略図

光させた場合、金型表面に対して垂直にレーザ光が入射することになり、反射光は入射した光路を逆に進み、レンズを透過すると再び平行光となる。ベアリングの計測と同様に焦点の位置を若干ずらすことである程度の数の干涉縞分布を得ることができ、軸対象の球形状金型の場合、干涉縞は中心部の間隔が広く、外側に向かって狭くなる分布となり、干涉縞分布の様子を観察することで、形状の評価が可能となる。

3 金型の計測実験

計測に使用した装置の写真を図8に示す。レーザはHe-Neレーザを使用し、光ファイバーで装置まで導き、レンズを利用し、平行光にする。キュービク型ビームスプリッターを用いてレーザ光を分割し、一部は参照用平面ミラー（平坦度 $\lambda/10$ の面精度、 λ : 633nm）に、一部は対物レンズを使用して金型に照射する。カメラ（Lumenera製）は解像度が660万画素のCMOSカメラである。USBケーブルでパソコンに接続可能で、画

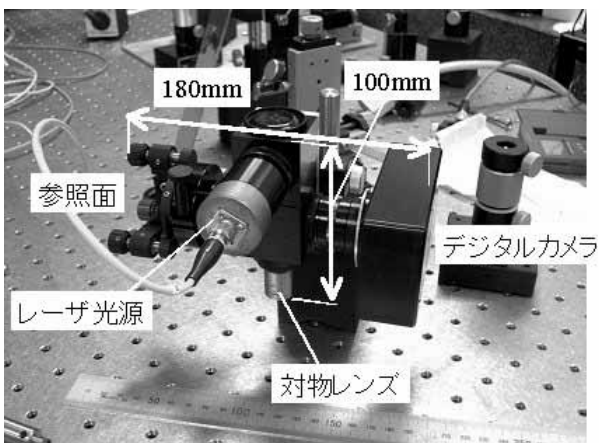
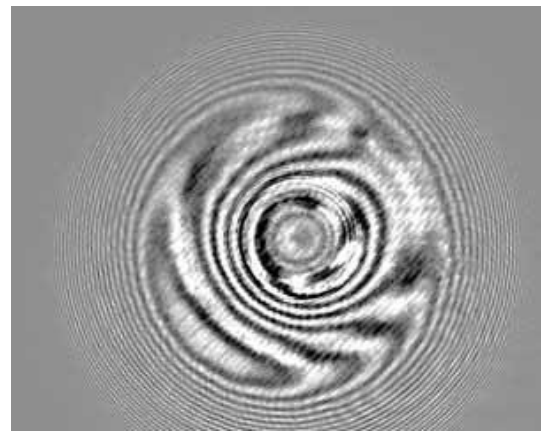
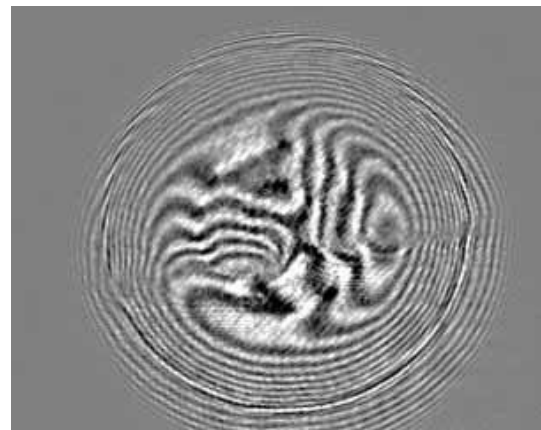


図8 装置の写真



(a)



(b)

図9 転写金型を計測した時の干涉縞分布

像表示や取り込みができる仕様となっている。装置は高さが100mm、幅が180x100mmで、加工機上での計測が可能なサイズである。

試作した干涉計測機を用いて転写金型²⁾の計測実験を行った。図9に2種類の転写金型を計測した時の干涉縞分布図を示す。図9(a)の金型計測では干涉縞分布が中心から少し外側の干涉縞が疎になるように装置と金型の位置を調整している。疎になる部分はレーザ光の金型表面への入射光路と反射光路がほぼ同じであることを意味し、レーザ光をレンズで絞った焦点位置から金型までの距離が、疎になっている部分の金型の曲率に一致する。そのため金型と装置の位置関係を精度良く求めることで金型表面の形状を数値化することも可能である。また、図9(a)では疎になっている部分から中心部までの干涉縞の数が5~6本、外側に向かっては4~8本程度観察できる。よって干涉縞1本当たり300nm程度の光路差となるので、計測範囲(3.2mm)の

曲率は最大5 μ m程度の差しかないことが分かる。

一方、図9(b)の金型計測では中心近傍の干渉縞分布が同心円状になっていない様子が観察できる。これは中心部分で形状が滑らかな球面形状ではなく、凸凹となっていることが考えられる。また、外側の干渉縞も円状ではなく、歪んだ形状をしており、設計通りの形状とはなっていない。従来の形状計測では、高価な計測装置で断面のプロファイル計測を行っていたが、本計測装置を使用することで簡便に合否の判断ができ、形状の評価が可能となることが確認できた。

4 まとめ

金型表面形状を簡便に計測することを目的として、レーザ干渉法による形状評価装置を試作した。凹面を持つレンズ金型を計測するために対物レンズを使用しレーザ光を集光させ、計測する光学系を試作し、装置開発を行った。干渉縞の発生する位置を調節することで、複数の干渉縞を発生させ、干渉縞分布の様子から金型表面の形状評価が可能である。計測例として転写金型の計測を示し、精度良く転写されたものと転写できていないものの違いが明確に確認でき、本装置を利用して簡便に評価が可能であることが確認できた。

5 参考文献

- 1)大澤敏彦，小保方富夫：レーザ計測，5章，pp.71-82，裳華房(1994)等
- 2)谷川義博他7名：2008年度精密加工学会秋季大会学術講演会，pp.73-74(2008)

高速・高品質液体濃縮装置の開発

林 伊久^{*1} 平野 吉男^{*2} 相浦 正文^{*3} 塚本 敏朗^{*3} 墨田 雅彦^{*4}

Development of Concentrator Realizing High Speed and High Quality

Tadahisa Hayashi, Yoshio Hirano, Masafumi Aiura, Toshiro Tsukamoto and Masahiko Sumida

本研究では品質を維持したまま液体の状態でも20倍以上に高速濃縮することができる革新的な技術の実用化を行った。本濃縮技術は蒸発圧力と蒸発温度の相関関係に注目して高精度圧力制御を行うことにより低温で液体を沸騰させることなく高速に濃縮する。本稿ではこれまでに開発した圧力制御式減圧濃縮技術¹⁾を基に1000Paの減圧容器内で生じた突発的な圧力変動でも発生した水蒸気を瞬時に吸収して圧力を一定に保ち液体を沸騰させない圧力吸収条件と蒸発フィルターを用いた蒸発面積拡大によって蒸発を促進して濃縮時間を短縮する機構を検討したので報告する。

1 はじめに

液体濃縮は、食品加工分野、健康食品加工分野や製薬分野で活用されている。最近では、ビールや焼酎廃液からのエキス回収にも使用されている。液体濃縮機には、加熱式、真空加熱式、真空冷凍式や逆浸透膜式などがある。加熱式や真空加熱式は、設備費および運転費とも安価であるため生産現場でよく使われている。しかし液体を加熱して沸騰させながら濃縮を行うため苦みや焦げ付きが増すと共に香りを失ってしまう。味および香りなどの品質を維持しながら濃縮を行う方法として凍結式²⁾および逆浸透膜式³⁾が用いられている。凍結式は、設備費および運転費が高いため香りがよいインスタントコーヒーなど付加価値が高い食材によく使われている。また、逆浸透膜式は、加熱を一切せずに濃縮が出来るため、特に香りの維持が必要な濃縮に使用される。ただし濃縮度は2~4倍程度が限界である。

本濃縮方式では、濃縮容器内の圧力を1000Paに維持することにより過冷却域(-4~0)での低温濃縮を行い、味・香り成分の分子運動を抑制し、成分の揮発を抑えて20倍まで濃縮することが可能である。ただし濃縮工程での液体の低温化は、1000Pa以下の圧力を安定維持させることにより実現できる。圧力1000Paでは、飽和蒸気温度が約7℃であるため熱バランスから液体温度を4~6℃に低温化することが可能である。このため精度良く圧力を制御することが重要となる。濃縮

容器内の圧力が設定圧力に対して±100Paで変動すれば飽和蒸気温度が液体温度以下になり沸騰を生じる。濃縮工程中に沸騰すれば味と香りが急激に低下する。また、濃縮の高速化は液体上部に蒸発フィルターを設けて蒸発促進を行うことにより実現した。蒸発フィルターは樹脂繊維製の多孔質体である。

今回の濃縮では濃縮容器底部でヒーターにより熱エネルギーを与えられた液体を蒸発フィルター上部に移送させ蒸発フィルターに散布する。散布された液体は繊維に水滴として付着するとともに繊維間に表面張力により液膜を形成しながら蒸発フィルター内を落下して蒸発する。

さらに蒸発フィルター内に形成された水滴と液膜は蒸発フィルター下部から上部に流れている窒素ガスと接触することにより蒸発が促進される。これにより液体表面だけの蒸発に比べて1.5~2倍程度の蒸発速度を得ることができるため濃縮の高速化を実現できる。

また、蒸発フィルターを落下しながら蒸発するために液体から熱が奪われ液体温度が0℃まで急冷し、蒸発フィルター下部で液体の一部が凍結する。以上の結果から低温高速濃縮と蒸発フィルターでの凍結により味・香り成分を氷内に封じ込めることで味・香り成分の揮発を最小限に抑える。

本研究では、最適な圧力吸収条件および蒸発促進機構の検討を行った。具体的には、圧力吸収変動による圧力吸収特性と蒸発フィルターによる濃縮特性について調べた。また得られた研究結果を基に2Lの液体を濃縮できる濃縮装置の設計試作を行い大型化の可能性について検討した。

*1 機械電子研究所

*2 生物食品研究所

*3 ㈱ワコー

*4 ㈲かほり

2 実験方法

2-1 実験装置

実験装置は、図1に示したように減圧容器、濃縮容器、蒸発フィルター、循環ポンプ、圧力変動吸収容器と真空ポンプによって構成されている。減圧容器は、径 300mm、高さ 350mm の円筒形である。蒸発フィルターは径 300mm、高さ 50mm の円筒形である。

液体は、循環ポンプにより濃縮容器底部から蒸発フィルター上部に移送して循環水受皿で受けて皿底部の径 1mm 程度の穴から蒸発フィルターに落下させる。熱供給は電気ヒーターにより行い、出力を 0~100V の間で調整する。減圧容器内の圧力は 0.8kPa~101kPa の間で調整することが出来る。圧力の測定はピラニ式真空計で行った。また圧力変動吸収容器は径 140mm、高さ 250mm の円筒形であり約 2L の容量を有する。圧力変動吸収容器内の圧力はデジタル式圧力計で測定を行った。液体等の温度は濃縮容器の中部と底部と蒸発フィルター内の 3 箇所に K 型熱電対を設置して行った。窒素の導入は減圧容器上部側面に直径 5mm の配管により流量計で調整した窒素を減圧容器内へ旋回させるように流入させる。窒素の供給元は、窒素ボンベ(15MPa)を用いた。

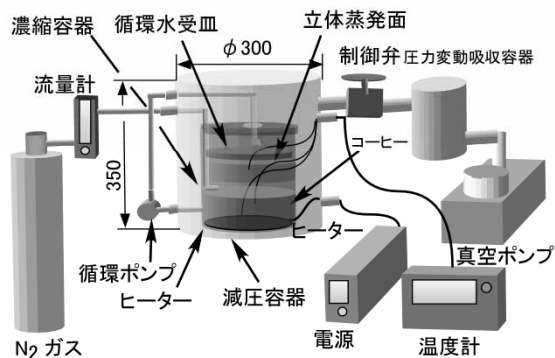


図1 実験装置

2-2 実験方法

濃縮実験では、圧力変動吸収容器による圧力吸収特性と蒸発フィルターによる濃縮特性について調べた。

圧力変動吸収容器による圧力変動吸収特性に関する実験では、圧力変動吸収容器の容積を1L、1.5L、2L、3Lと3.6Lの5種類用意して行った。圧力変動実験では、減圧容器内の圧力を1500Paに安定させた状態で、蒸発面積0.015m²の濃縮容器に入った質量500gのコーヒーに対してヒーターで90Wを供給して瞬間的に大量(2.5g/min)の蒸気

を発生させることにより圧力を変動させて、圧力変動吸収容器での圧力の変動率を調べた。圧力変動率は、各容積に対する圧力の過渡変化を調べて平均圧力変動を求め、設定圧力1500Paで割った値である。

蒸発フィルターによる濃縮特性実験では、圧力1000Pa、ヒーター出力50Wおよび蒸発面積0.07m²で行った。コーヒーは、質量500gおよび初期温度60℃に調節した。濃縮実験では、コーヒー質量およびコーヒー温度と蒸発フィルター内のコーヒー温度の過渡変化を調べた。また、蒸発フィルター内の状態をデジタル顕微鏡で観察を行った。

本研究では、500g濃縮実験機での基礎実験データを基に2000g濃縮への拡大について考察した。考察では、基礎データからコーヒー2000gを2.5時間で濃縮濃度20倍に約10℃以下の低温で濃縮できる熱供給量と蒸発面積を求めた後に、濃縮を実施して濃縮拡張の最適条件について検討を行った。具体的には、初期温度約55℃の抽出コーヒー2000gを圧力調整によりコーヒー温度を低下させて、圧力が1000Paおよびコーヒー温度が10℃に達したら、ヒーター出力333Wを供給して濃縮を行った。濃縮実験では、2000g濃縮時のコーヒー質量と温度の過渡変化を調べた。

3 結果と考察

3-1 圧力変動吸収容器による圧力特性

圧力制御は制御弁と圧力変動吸収容器によって行った。圧力の調整は制御弁で行い、急激な蒸気および制御弁の開閉によって生じる微小な圧力変動については圧力変動吸収容器で吸収して圧力を安定化させた。

図2は、圧力変動吸収容器の容積に対する圧力変動の時間変化を示している。図2から各容積に対する平均変動による最大圧力は、設定圧力1500Paに対して容

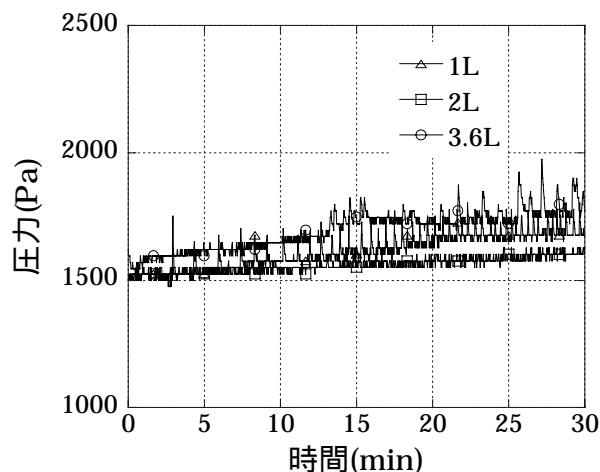


図2 圧力変動吸収容器による圧力の過渡変化

積1Lでは約1700Paであり，容積2Lでは約1600Paであり，容積3.6Lでは1800Paであった。図3は各容積に対する平均変動圧力から求めた変動率を示す。図3から各容積に対する変動率が極小値を示すことを確認した。

本装置での最低変動率が，容積2Lであることも確認した。蒸発面積0.015m²での蒸発速度は2.5g/minであるから1500Pa時の蒸発量に換算すれば220L/minである。

容積が2Lより小さい場合は，突発的に発生する蒸発量に対して全ての蒸気を吸収することができずに変動率が高くなっていると考えられる。また，容積が2Lより大きい場合は，突発的に発生する蒸気量に対して発生した蒸気を吸収することは可能であるが吸収した蒸気量と排気量のバランスが崩れて変動率が高くなっていると考えられる。容積が2Lであれば蒸発量をすべて吸収でき蒸発量と排気量のバランスも維持できる。したがって圧力変動吸収容器1Lあたりで吸収できる蒸発量は110L/L・minと考えられる。

濃縮処理を増量するためには，突発蒸気発生量に対して吸収蒸発量110L/L・minに見合う容積を確保できれば圧力変動を小さく抑えることが可能である。たとえば，本実験での蒸発量の4倍の440L/min(2L濃縮処理)に対して圧力変動吸収容器の容積は8Lとなる。したがって本実験の結果により濃縮能力に対する最適な圧力変動吸収容器の容積を求めることが可能になった。

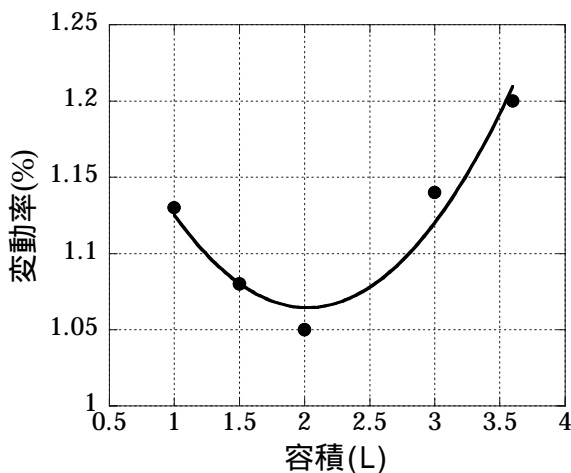


図3 容積に対する変動率

3-2 蒸発フィルターによる濃縮特性

図4は，コーヒー抽出後の初期温度60 から濃縮実験を行った際のコーヒー質量およびコーヒー温度と蒸発フィルター内のコーヒー温度の過渡変化を示してい

る。初期温度約60 から約10 までは，ヒーターによる熱供給がなくコーヒーの持つ内部エネルギーにより蒸発フィルターで蒸発を行う。このためコーヒー温度は蒸発により低下する。さらにコーヒー温度が10 以下まで低下した時点でヒーターによる熱供給を開始することで蒸発量が増し，コーヒーは蒸発フィルター下部で0 まで低下する。0 まで低下したコーヒーの一部は図5に示すように蒸発フィルター下部で凍結する。

また，蒸発フィルターを設置した場合の濃縮時間は蒸発促進により蒸発フィルターが無い場合に比べて約1.5時間短縮できることを確認した。

味・香りの揮発抑制による高品質化は，濃縮時間の短縮と過冷却域での低温濃縮が重要因子であると考えられる。蒸発フィルターはこの2つの因子を同時に実現できる方法であることを本実験により確認した。

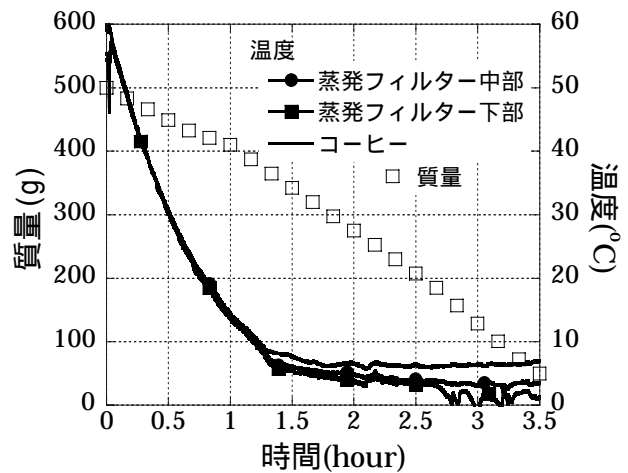


図4 コーヒー質量と温度の過渡変化

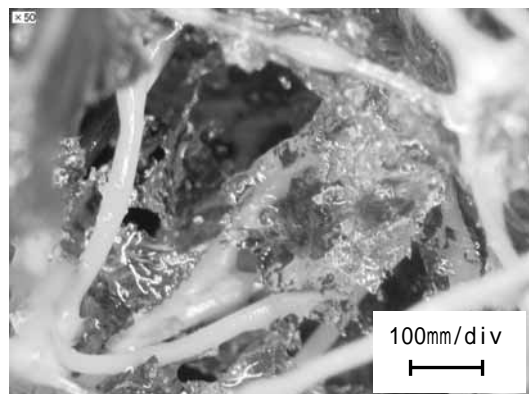


図5 蒸発フィルター内の凍結

3-3 2000g濃縮機の濃縮実験について

図6は試作した2000g濃縮実験装置である。図7は，

2000g濃縮時のコーヒー質量と温度の過渡変化である。図7から濃縮時間は約2時間25分であり、コーヒー温度は約6.5であった。実験での濃縮時間は、計画した濃度時間の2時間30分とほぼ同じであった。循環ポンプで循環されるコーヒーは、蒸発フィルター上部の皿で一度受けて1mm径の40個の穴から蒸発フィルターに落下させた。実際に設置した蒸発フィルターは約7.5m²である。しかし、蒸発量から試算すると利用した蒸発フィルター面積は0.102m²となり全体の蒸発面積の1.4%程度となる。蒸発フィルターの使用面積が0.102m²より拡大できればさらに蒸発量が増え濃縮時間を短縮できる。今後はコーヒーが均等に蒸発フィルターに落下する機構とコーヒーの落下流量および落下粒子径などの検討を行い、さらなる蒸発促進を図る。



図6 2000g濃縮機実験装置

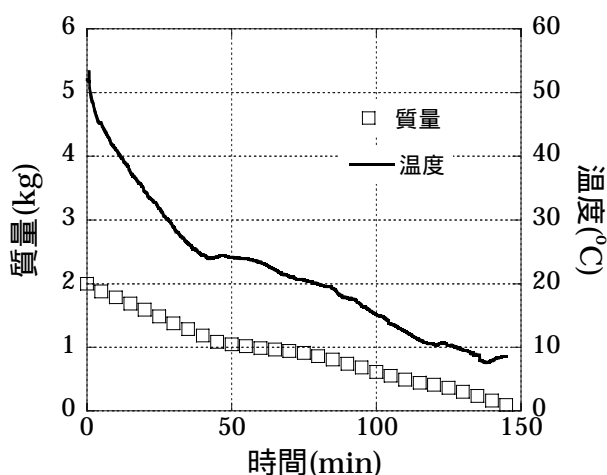


図7 2000g濃縮時のコーヒー質量と温度の過渡変化

4 まとめ

本研究では濃縮の促進機構について検討を行った。その

結果、次の知見を得た。

- 1) 圧力変動吸収容器の最適吸収蒸発量は110L/L・minであった。
- 2) 味・香り成分の揮発防止には、濃縮の高速化と液体の過冷却域までの低温化が重要であることを確認した。
- 3) 濃縮の高速化は、蒸発フィルターの蒸発促進効果により実現できることを確認した。蒸発促進により濃縮時間を約30%短縮することに成功した。
- 4) 本研究では蒸発フィルターによる濃縮特性等の実験結果から2000g濃縮実験装置を設計試作して実証試験を行い計画通りの性能を得た。従って今後の課題である大型濃縮機の設計の準備ができた。

5 参考文献

- 1) 林伊久, 平野吉男: 福岡県工業技術センター研究報告, No18, pp.90-93 (2008)
- 2) 中山哲夫: 北陸電力株式会社地域総合研究所研究開発報告, 5巻, pp.27-34 (1999)
- 3) 佐々木武: FOOD & FOOD Ingredients Journal of Japan, 181巻, pp.28-32 (1999)

絶縁ゲート型電界効果トランジスタにおける実装応力の影響

樹脂封止実装によるDC特性の変動

小金丸 正明^{*1} 池田 徹^{*2} 宮崎 則幸^{*2} 友景 肇^{*3}

Effects of Packaging Stress on Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistors - DC Characteristics Shifts Induced by Resin Molding -

Masaaki Koganemaru, Toru Ikeda, Noriyuki Miyazaki and Hajime Tomokage

樹脂封止等の実装時に生じる残留応力により、半導体デバイスの電気特性が変動することが知られている。したがって実装工程では、実装時の残留応力とそれともなう半導体デバイスの電気特性変動を適切に見積もる必要がある。本研究では、樹脂封止実装時におけるnタイプ絶縁ゲート型電界効果トランジスタ(nMOSFET)のDC特性変動を実験的に評価した。Quad Flat Package(QFP)樹脂封止実装時におけるnMOSFETのDC特性変動を計測した結果、ペアチップ状態の計測結果と比較してドレイン電流は減少した。また、相互コンダクタンスの変化率にはゲート長さ依存性が見られた。これらの測定結果は、nMOSFETの1軸応力感度および実装応力評価結果から、ピエゾ効果モデルを用いて見積もることができた。

1 はじめに

半導体デバイスの実装工程では、主に構成材料間の線膨張係数差に起因して半導体チップに大きな残留応力が発生することが知られている。半導体チップ(デバイス)に生じた残留応力は、デバイス特性を変動させるため、半導体機器製品に不具合を生じさせる原因となる。したがって、実装時の残留応力を適切に見積もり、残留応力による半導体デバイスのデバイス特性変動を評価しておく必要がある。しかしながら、これらの問題に対処できる汎用的な評価手法は未だ確立されていない。

本研究では、実際の樹脂封止実装工程で発生するnMOSFET(n-type Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor)のDC特性変動評価を目的とした。これまで、曲げ負荷試験を用いた1軸応力感度の評価と比較して、実際の実装工程における特性変動評価に関する報告は少ない。すなわち、定量的かつ汎用的な評価手法を確立する上での情報提供および検討が十分になされているとは言い難く、さらなる評価結果の蓄積および考察が必要とされている。

そこで本研究では、実際のQFP樹脂封止工程で生じる残留応力に起因したnMOSFETのDC特性変動を評価した。すなわち、4点曲げ負荷試験によりDC特性値の応

力感度が計測されているnMOSFETを、半導体(シリコン)チップ上に生じる残留応力が評価されている樹脂封止工程で実装し、樹脂封止実装に起因したnMOSFETのDC特性値変動を評価した。具体的には、ドレイン電流およびしきい値電圧の変化、相互コンダクタンスの変動について評価した。また、計測結果を4点曲げ試験により得られた1軸応力感度と残留応力評価結果を用いて評価することを試みた。

2 研究, 実験方法

2-1 nMOSFETの1軸応力感度

2-1-1 nMOSFET試験デバイス

本研究では、試験デバイスとしてゲート長さが異なる4種類のnMOSFETを用いた。具体的には、ゲート長さ： $L(\mu\text{m})=24, 12, 6, 0.8$ の4通りである。また、ゲート幅： W はいずれも $24\mu\text{m}$ である。

図1に、本研究の評価対象であるnMOSFETの断面構造を模式的に示す。nMOSFETはシリコン(001)結晶面に形成

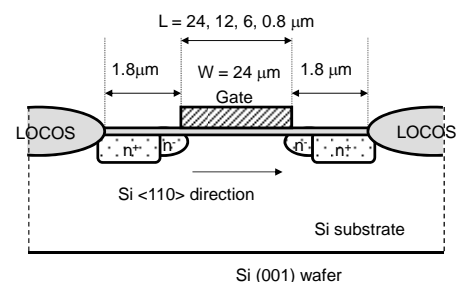


図1 試験デバイス(nMOSFET)の断面模式図

*1 機械電子研究所
*2 京都大学
*3 福岡大学

表1 nMOSFETの応力感度(Gm)

W/L	Unit: $\times 10^{-4}/\text{MPa}$	
	Longitudinal (dGm^L)	Transverse (dGm^T)
24/24	5.3	3.3
24/12	4.9	3.1
24/6	4.5	3.1
24/0.8	3.7	2.1

W: Gate width, L: Gate length
Longitudinal: drain current direction // load direction
Transverse: drain current direction \perp load direction

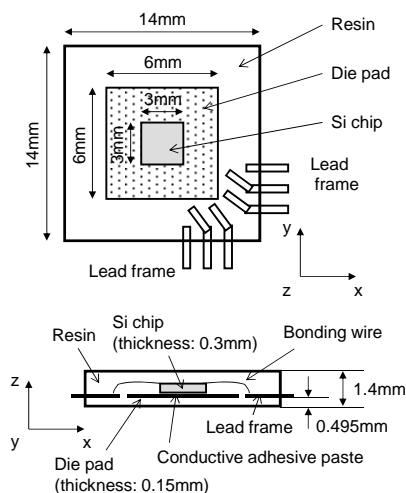


図2 QFP試験片

表2 封止樹脂材の特性

	Young's Modulus (GPa)	Poisson's Ratio	Coefficient of thermal Expansion ($\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)
Resin A	24	0.25	12.2
Resin B	15.6	0.24	30.1

されており、ソース・ドレイン方向(すなわち電流方向)はシリコン<110>方向である。本研究で用いた4種類のnMOSFETは、ゲート長さが異なる以外は全て同じ構造を有している。

2-1-2 応力感度の評価結果

本研究で用いたnMOSFETのDC特性における1軸応力感度は、4点曲げ試験により測定した¹⁾。すなわち、4点曲げジグにより応力が負荷された状態のnMOSFETに所定の電圧を印可し、DC特性を計測した。具体的には、ソース・ドレイン間の電圧を0.1Vに固定し、ゲート電圧を0Vから5Vまで掃引してソース・ドレイン間の電流を測定した。このとき、はりの曲げ理論で算出される試験片表面の曲げ応力を、nMOSFETに負荷される公称応力としてDC特性変動値に対応させた。

表1には、本研究で用いたnMOSFETの応力感度、具体

的には無負荷での値を基準にした相互コンダクタンス： Gm の変化率(%)をまとめて示す。ここに示す Gm は、ゲート電圧・ドレイン電流曲線において、ゲート電圧2Vにおける接線の傾きとして定義している。表1では、電流方向と負荷方向が平行な場合の応力感度を dGm^L 、垂直な場合を dGm^T として示している。表1から明らかなように、4点曲げ試験による1軸負荷では、 Gm 変化に負荷方向依存性が存在する。また、ゲート長さ依存性、すなわちゲート長さが短くなると応力感度が減少する傾向が見られた。

2-2 QFPの残留応力

2-2-1 QFP試験片

QFP試験片中の残留応力は、ピエゾ抵抗ゲージによる実測と有限要素法熱弾性解析を組み合わせた方法により評価した²⁾。すなわち、残留応力評価用のQFP試験片は、応力測定用のピエゾ抵抗ゲージが形成されているテストチップ(日立超LSIシステムズ社製)をQFPに実装して作製した。図2に、QFP試験片の形状を示す。シリコンチップの形状は、 $3\text{mm} \times 3\text{mm} \times 0.3\text{mm}$ である。成形条件は、ダイボンディング後のダイボンディングペースト材のキュア温度が 180°C (昇温時間を含め2時間)、樹脂封止の際の金型温度が 175°C 、ポストキュアが 180°C で5時間である。本研究では、封止樹脂材として線膨張係数が2倍以上異なる2種類の樹脂を用いた。これは、樹脂封止によってシリコンチップに発生する残留応力が異なる2種類のQFP試験片を作製するためである。樹脂封止に用いた材料の特性を表2に示す。線膨張係数が小さい方の樹脂をResin A、大きい方の樹脂をResin Bとして表記する。

本研究で実施した樹脂封止によるDC特性値の変動計測は、ピエゾ抵抗ゲージの代わりにnMOSFETが形成されたシリコンチップ($3\text{mm} \times 3\text{mm} \times 0.3\text{mm}$)を上記と全く同じ条件で実装したQFP試験片を用いて行った。すなわち、残留応力評価試験片とDC特性値変動試験片は、両者の構造、材料、寸法および実装工程(条件)が全て同じである。したがって、次節で示す残留応力の評価結果をnMOSFETに生じている残留応力とし、DC特性値変動値に対応させた。

2-2-2 残留応力の評価結果

図3には、ピエゾ抵抗ゲージのテストチップ上での配置、およびDC特性値の変動を計測したnMOSFETの相対的な位置を同時に示している。残留応力評価結果と

して、図4(a)にResin A, 図4(b)にResin Bで樹脂封止した場合の結果を示す。なお、 σ_{ii} は*i*方向の垂直応力を表し、 τ_{ij} は*i-j*面内でのせん断応力を表す。図4には、図3に示した piezoresistive ゲージ#1および#2によるゲージ長手方向の垂直応力実測値、piezoresistive ゲージ位置での有限要素法解析 (FEM) 結果およびシリコンチップ上でL=6, L=12およびL=24デバイスが形成されている位置での有限要素法解析結果を示している。なお、L=0.8位置の有限要素法解析結果に関しては、piezoresistive ゲージ#1位置での結果と同じと見なした。図4の結果において、Resin Bでの残留応力の方がResin Aよりも大きいのは、Resin Bの線膨張係数がResin Aより2倍以上大きい、すなわちシリコンチップとの線膨張係数差が大きいことに対応している。

本研究では、次章に示す樹脂封止によるDC特性変動値に対応させる応力値を、残留応力がより大きなResin B (図4(b)) に示す結果の考察から以下のように決定した。nMOSFETが配置されている位置ではチップ厚さ方向の垂直応力 σ_{zz} およびチップx-y表面内のせん断応力 τ_{xy} が無視できる。また、面外のせん断応力 τ_{yz} および τ_{zx} も最大で3MPa程度と非常に小さく、無視できる。次に、x-y表面内の垂直応力に関して、ゲージ#1位置 (L=0.8デバイス位置) およびL=24デバイス位置では、ほぼ $\sigma_{xx}=\sigma_{yy}$ である。L=6デバイス位置およびL=12デバイス位置で σ_{xx} と σ_{yy} に多少の差があるものの、4種類のデバイス位置においてそれぞれの σ_{xx} と σ_{yy} の平均値はほぼ同じである。したがって本研究では、実験事実であるpiezoresistive ゲージ#1 (σ_{xx}) の値を定量的な真値として用いることとして、 σ_{yy} が実測できないことから全てのデバイス位置で $\sigma_{xx}=\sigma_{yy}$ と見なした。以上から3章において、nMOSFETの残留応力値としてResin Aでは $\sigma_{xx}=\sigma_{yy}=-77\text{MPa}$, Resin Bでは $\sigma_{xx}=\sigma_{yy}=-152\text{MPa}$ を用いる。

2-3 樹脂封止によるDC特性変動評価方法

まず、特性変動をゼロと見なす基準状態で計測を行った。すなわち、nMOSFETが形成されているシリコンチップをダイボンディングした後、nMOSFETの電極パッドにプローブを直接接続し、ゲート、バックゲート、ソースおよびドレイン電極に所定の電圧を印可してソース・ドレイン間の電流を計測した。この電圧印可条件は応力感度の計測と同様である。このあと、ワイヤボンディングを行い、Resin AまたはResin Bで樹脂封

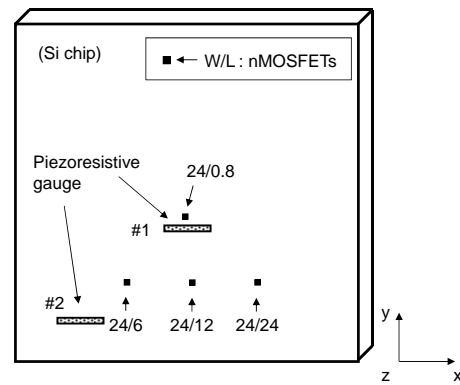


図3 チップ上でのnMOSFETとpiezoresistive ゲージの配置

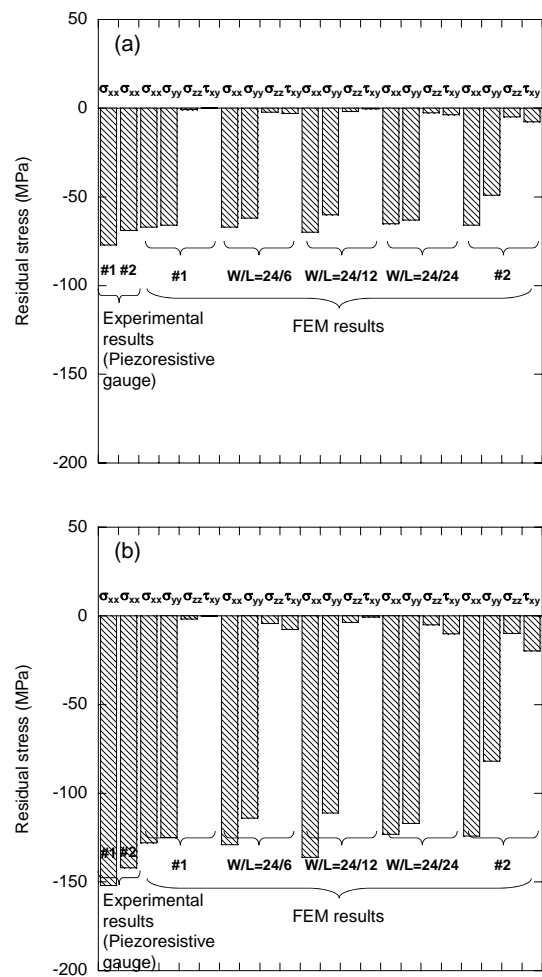


図4 チップ上の残留応力評価結果

止した。樹脂封止後のQFP試験片のリードに可変電源・電流計を接続し、ダイボンディング後の計測と同条件でソース・ドレイン間の電流を計測した。

3 結果と考察

ゲート電圧の変化に対するドレイン電流変化の測定結果として、図5(a)(b)にL=24デバイスでの測定結果を例示する。図5(a)がResin Aでの結果、図5(b)がResin Bでの結果を示している。今回計測を行いたい

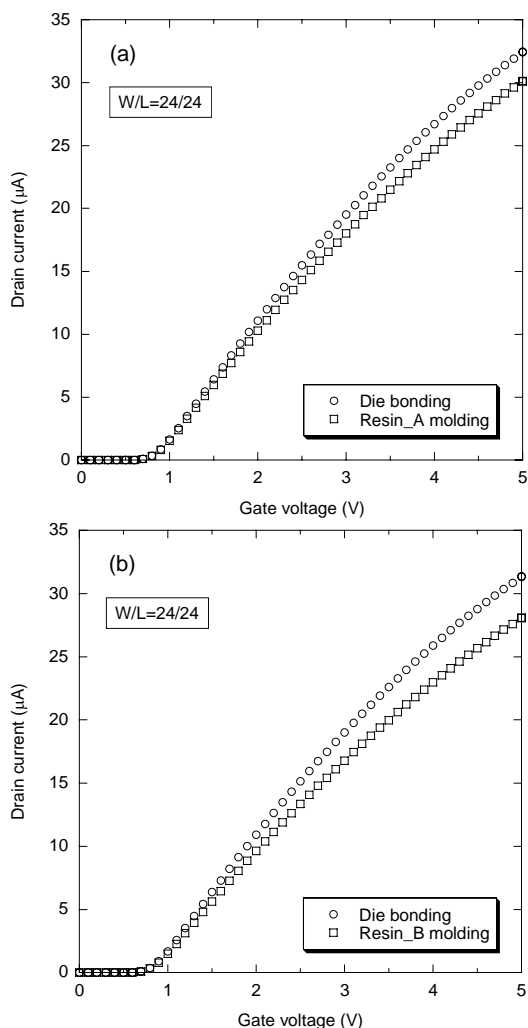


図5 ドレイン電流変化の実験結果(L=24)
(a) Resin A, (b) Resin B

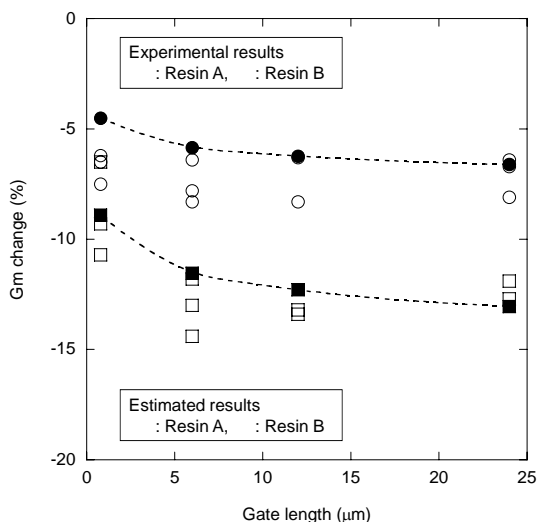


図6 Gm 変化率の実験結果と予測結果

ずれの試験片形状の場合も、図5に示す結果同様に樹脂封止によりドレイン電流が減少し、顕著なきい値電圧の変動は見られなかった。また、Resin Bでの変動量の方がResin Aでの変動量よりも大きくなった。これは、Resin Bを用いたQFPの方がResin Aを用いた

QFPよりも試験チップに生じる残留応力が大きいこと(図4)に対応している。図6には、Gm変化率(%)をnMOSFETゲート長さ(L)に対して図示している。この結果、表1で示した1軸負荷によるGm変化率の応力感度同様に、ゲート長さ依存性が見られた。

次に、表1で示した1軸負荷によるGm変化率の応力感度と残留応力の見積もり結果を用い、図6に示した樹脂封止工程にともなうGm変化率の測定結果を評価した。ピエゾ効果モデル³⁾から、チップ表面内の2軸応力負荷によるGm変動量は、電流方向のみの応力を考えた場合の変動量と電流方向と垂直な方向のみの応力を考えた場合の変動量の和で見積もられる。すなわち、Gm変化率 $\Delta Gm/Gm$ を次式(1)で見積もる。

$$\frac{\Delta Gm}{Gm} = dGm^L \sigma^L + dGm^T \sigma^T \quad (1)$$

ここで、 σ^L は電流方向の応力値、 σ^T は電流方向と垂直な方向の応力値である。本研究では2-2-2節で示したとおり、Resin Aの場合 $\sigma^L = \sigma^T = -77\text{MPa}$ 、Resin Bの場合 $\sigma^L = \sigma^T = -152\text{MPa}$ とした。図6には、このそれぞれの応力値と表1に示したGm変化率の応力感度(dGm^L および dGm^T)を用い、式(1)から樹脂封止工程におけるGm変化率を予測した結果も同時に示している。この結果、ピエゾ効果モデルを用いて、樹脂封止工程に起因するnMOSFETのDC特性変動を見積もれることが分かった。

4 まとめ

本研究では、実際の樹脂封止工程におけるnMOSFETの応力に起因したDC特性変動を評価した。樹脂封止工程におけるnMOSFETのDC特性変動が、有限要素法応力解析結果とnMOSFETの1軸応力感度を用いて予測できることを示した。本研究で得られた結果は、応力に起因する半導体デバイスの電気特性変動評価手法の確立に有用な知見となる。

5 参考文献

- 1) 小金丸正明, 池田徹, 宮崎則幸, 友景肇: 電子情報通信学会論文誌(C), J90-C巻(4号), pp.351-362 (2007)
- 2) 小金丸正明, 池田徹, 宮崎則幸: エレクトロニクス実装学会誌, 9巻(3号), pp.186-194 (2006)
- 3) C. S. Smith: Physical Review, Vol.94, No.1, pp.42-49 (1954)

天然由来食品・バイオ原料の抽出技術に関する研究

林 伊久^{*1}

Study on Extraction Technology of Natural and Bioengineered Food

Tadahisa Hayashi

本調査では、既存の抽出・濃縮技術の抱えている課題を調査するとともに、現在開発中の非加熱式抽出濃縮技術の有効性を試作装置による現地調査を交えながら実施し、市場性を調査した。具体的には調査先の企業が取り扱う食材を対象に抽出・濃縮実験を行い、本抽出・濃縮技術が市場に貢献できる可能性について実験結果を基に企業と検討を行った。本稿では、開発した試作装置を用いた抽出試験で特に良好な結果を得た緑茶の抽出に関して緑茶の抽出特性および抽出圧力や抽出温度などの最適な抽出条件と本抽出装置で抽出した緑茶に含まれる成分について調べたので報告する。

1 はじめに

食品素材から抽出される成分は、飲料水だけでなく化粧品、医薬品から染料まで幅広く活用される。しかし各業界とも化学合成添加物を使わずに天然素材から高品質で抽出・濃縮した成分を加工製品に添加することで、安全で付加価値の高い新製品の開発を模索している。

抽出装置にはドリップ式¹⁾、浸漬式²⁾や加圧式などがある。主に普及しているドリップ式は、布製のフィルターに被抽出物を入れ90～100の熱水をスプレーして抽出する方法である。しかし高温で抽出するため苦みや渋みが出るなど、品質の低下が課題である。そこで品質を維持する抽出方法として低温抽出が可能な浸漬式などがある。浸漬式は20～40の低温の水槽に被抽出物を入れ8時間以上浸漬させ抽出する。このため品質は良いが抽出時間が長い。また抽出時間が長いと酸化による多少の雑味が生じる。さらに短時間で品質を改善する抽出方法として加圧式がある。加圧式はフィルターに被抽出物と約100の熱水を入れて被抽出物上部より加圧して抽出する。熱水による抽出であるが、短時間で行えるためドリップ式より味と香り成分を抽出することが可能である。しかし熱水を用いるため品質低下は生じる。なお、浸漬式はドリップ式と同様に90～100の熱水で抽出する場合もある。

本抽出方式³⁾は、従来抽出方式の技術課題である品質低下と抽出時間を解決して10以下の低温で5～10分程度の短時間で抽出する事が可能である。具体的には被抽出物外部で急激な圧力変化を発生させて、被抽

出物内外に大きな圧力差を生じさせ、被抽出物内外の水の移動を強制的に行い、短時間に成分を抽出する方法である。被抽出物外部の圧力が急激に上昇すると被抽出物内部の圧力が被抽出物外部の圧力より少々遅れて上昇する。このため被抽出物内外に圧力差が生じて水が被抽出物内部に深く浸水する。逆に被抽出物外部の圧力が急激に低下すると被抽出物内部の圧力が高く外部が低いいため有用成分を含んだ水相が被抽出物内部から外部へ押し出される。本抽出技術では急激な圧力上昇を水撃力によって発生させている。水撃による圧力上昇は、循環ポンプにて水を装置内で循環させ、瞬間的に弁を遮断することによって生まれる衝突エネルギーを利用して生じさせる。これにより循環ポンプの最大吐出圧力に対して約2倍以上の圧力を瞬間的に得ることが出来る。

本調査では緑茶を対象として水撃に対する圧力変化による抽出特性を実験により調べるとともに、抽出温度を変化させて抽出した緑茶の成分分析を行い、抽出条件に対する各成分の抽出量の変化を調べた。

2 実験方法

2-1 実験装置

実験装置は、図1に示すように抽出容器、循環容器、循環ポンプと遮断弁で構成されている。抽出容器と循環容器は径100mm、高さ200mmの円筒形である。抽出容器と循環容器は径6mmの樹脂製チューブで結ばれている。被抽出物

は網状のケースに入れ抽出容器内に設置する。また10以下の水を循環容器に入れ循環ポンプで抽出容器に注入する。その後、抽出容器内が満水(900mL)になった状態

*1 機械電子研究所

で水の循環を開始する。水撃作用は水が循環した状態で遮断弁の全閉を1秒間行って急激な圧力上昇を発生させ、逆に全開を1秒間行うことによって急速に圧力を低下させる。遮断弁の開閉を連続的に行い、圧力の上昇降下をパルスの発生させ抽出を行う。抽出容器内の圧力は抽出容器上部に圧力計を設置して測定する。また、循環水の流量は循環容器内に流入する水をコップで5秒間受けて質量を計って求めた。

2-2 実験方法

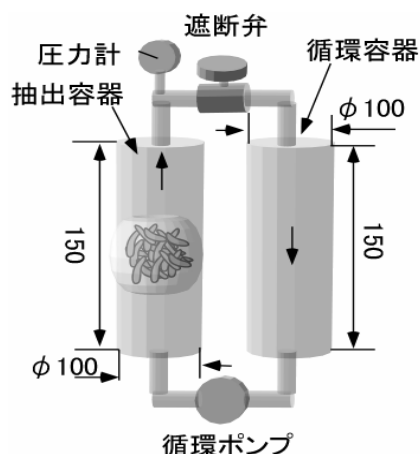


図1 実験装置概要

緑茶の抽出特性実験では、循環流量の変化に伴う圧力と抽出緑茶の濃度を測定した。

循環流量変化に伴う圧力と濃度の測定はスライダックで電圧を調整して循環流量を91.4 mL/s, 69.4 mL/s, 47.7 mL/s及び20.9 mL/sと変えた4つのケースで行った。各循環流量に対する圧力は抽出容器上部の圧力計により遮断弁が全閉になった瞬間からの過渡変化を測定した。また、濃度は2分おきに14分間測定した。

抽出温度に対する各成分の含有量測定実験では、本抽出法と従来方式である浸漬式抽出法との比較実験を表1の抽出条件で行い、カテキンの抽出量を分析した。本抽出装置での実験は900mLの水と20gの緑茶を用いて行った。また、浸漬式抽出は水600mLと緑茶10gの条件で行った。カテキンはエピカテキン(EC), エピガロカテキン(EGC), エピカテキンガレート(ECG)とエピガロカテキンガレート(EGCG)の4種類を分析した。さらに抽出温度の変化に対する抽出実験を表2の抽出条件で行い、カテキン、カフェインとアミノ酸の含有量を分析した。

表1 比較実験に対する抽出条件

温度()	時間(分)	備考
90	5	本抽出法
90	1	浸漬式抽出法

表2 抽出温度の変化に対する抽出条件

温度()	時間(分)
90	5
25	5
10	5

3 結果と考察

3-1 循環流量の変化に伴う圧力と緑茶の濃度の測定

図2は、循環流量91.4mL/sで遮断弁を全閉1秒、全開1秒のサイクルで抽出した場合の圧力の過渡変化である。最大圧力は約1.1MPaであり循環ポンプの揚程0.3MPaの約3.6倍の圧力を水撃作用で発生させることが出来る。

図3は流量に対して水撃作用により発生した最大圧力を示している。水撃作用により発生した最大圧力は、流量の増加に伴い線形的に上昇する。これは圧力上昇の最大値 h_{max} が式(1)に示すように循環水の流速に比例するためである。

$$h_{max} = \frac{a \cdot v}{g} [m] \quad (1)$$

ここで a は圧力波の伝わり速度であり、 v は弁を閉鎖する前における管内の水の流速である。

図4は各流量時の圧力の過渡変化を示している。図5は流量に対する圧力上昇勾配(kPa/ms)を示している。また、図6は抽出圧力に対する濃度の過渡変化を示している。

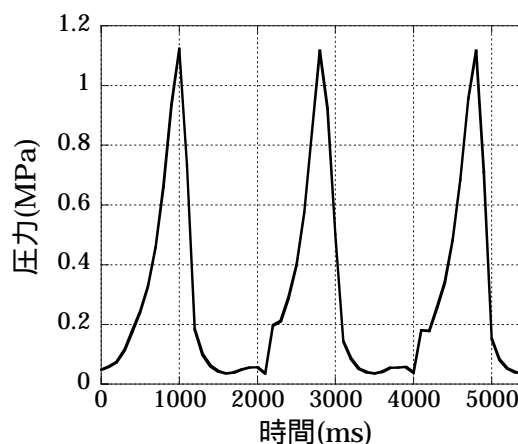


図2 圧力の過渡変化

図4から流量が大きいほど水撃作用による圧力上昇が高くなると共に圧力の上昇勾配も大きくなる。図5から流量の増加と共に圧力の上昇勾配も線形的に大きくなる結果を得た。具体的には、流量91.4mL/sの圧力上昇勾配が20.9mL/sに比べて約8.1倍大きくなり、47.7mL/sに比べて約3倍大きくなっている。また図6から圧力の上昇勾配が大きいほど濃度が短時間で高くなっていく。流量91.4mL/s時の濃度は約2分で最大濃度0.6Brix%に達している。従来方式の浸漬式で約90 の熱水で抽出した場合、濃度は約1分後に0.6 Brix%に達していることから0.6Brix%が最大濃度と考えられる。圧力流量47.7mL/sでは、14分で0.5 Brix%に達している。このことから流量91.4mL/sは流量47.7mL/sの約1/3.5の時間で最大濃度に達することが出来る。これは、被抽出物内外の圧力差が瞬間的な現象であるため水撃作用による圧力の上昇勾配が大きい方が、圧力差が大きく被抽出物内への水の浸透性も大きいと考えられる。このため濃度も高くなると考えられる。従来方式の浸漬式で約10 の水を使って行った場合は、14分後に約0.3Brix%まで

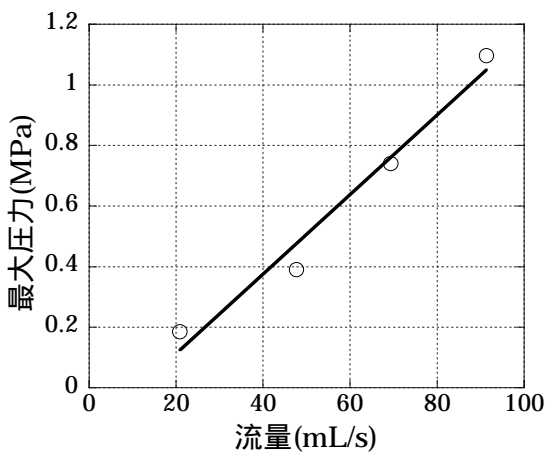


図3 流量に対する最大圧力

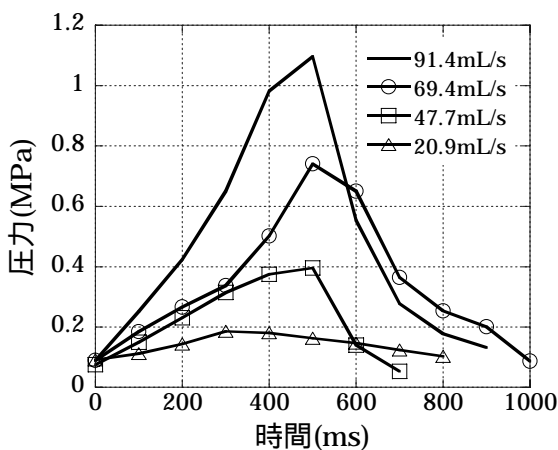


図4 循環水量に対する圧力の過渡変化

しか上昇せず、0.6Brix%まで上昇するのに約2時間を要した。本抽出技術は10 以下の低温抽出で従来方式に比べて約1/60の時間で抽出を終えることが可能である。

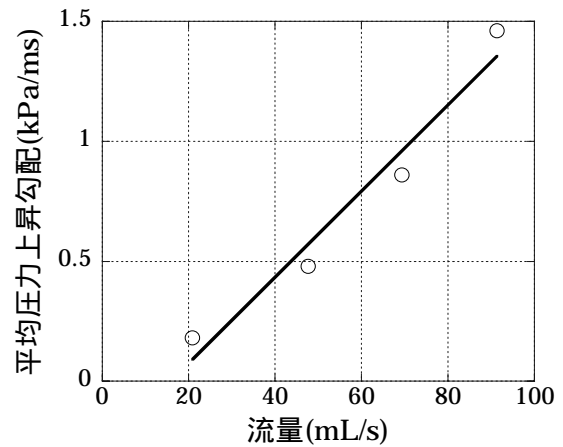


図5 流量と平均圧力上昇勾配

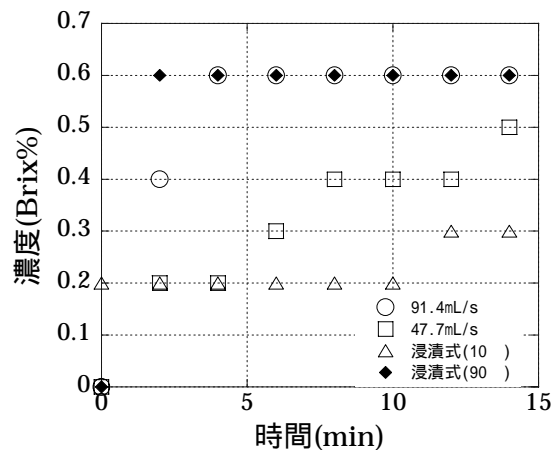


図6 抽出圧力に対する濃度の過渡変化

3-2 成分分析

図7は緑茶に含まれるカテキンの成分分析の結果である。抽出緑茶の濃度は本抽出式および浸漬式とも0.6Brix%である。抽出温度 90 においては本抽出式によるカテキン抽出量が浸漬式の約4倍多く抽出できることを確認した。

図8は緑茶の抽出温度に対するアミノ酸、カフェインとカテキンの抽出量である。カテキンとカフェインは抽出温度の上昇とともに抽出量が上昇して抽出温度 90 での抽出量が抽出温度10 の抽出量の約4倍になることを確認した。また、アミノ酸の抽出量は抽出温度による影響は少なく、10 , 25 , 90 とも抽出量がほぼ等しいことを確認した。この結果から抽出温度

により選択的に成分を抽出出来る可能性を確認した。
今後は抽出時に常に一定の抽出温度を保つことで、高精度な成分の選択的抽出を目指す。

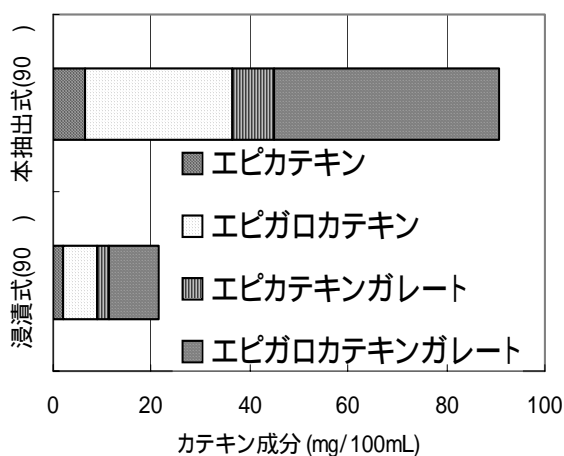


図7 カテキンの成分分析比較(緑茶濃度 0.6Brix%)

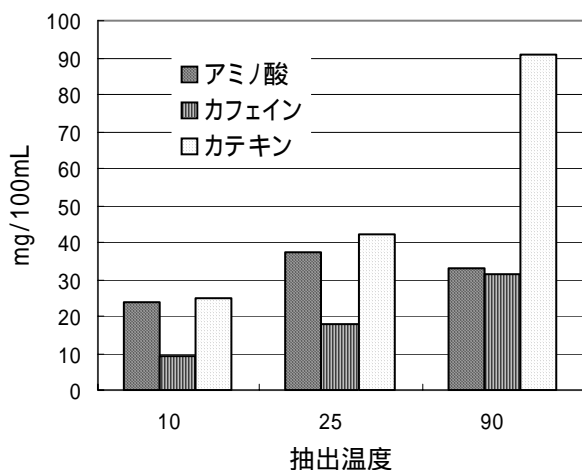


図8 抽出温度に対する抽出成分(緑茶濃度 0.6Brix%)

4 まとめ

本研究において次の知見を得た。

- (1)本抽出方式では、循環水量の増加により抽出圧力を上昇させることで短時間に高濃度の緑茶を抽出できることを確認した。
- (2)水撃作用による急激な圧力上昇と圧力降下により 10 以下の低温水で抽出が可能であることを確認した。
- (3)本抽出方式では水撃作用により循環ポンプの最大吐出圧力に対して約3.6倍の圧力を得られることから、装置の小型化と省エネ化を図ることができる可能性を得た。
- (4)被抽出物外部で生じる圧力上昇において、その勾

配が本抽出方式にとって重要な要素であることを確認した。

(5)本抽出装置でのカテキン抽出量が従来方式(浸漬式抽出)の約4倍多いことから、本抽出装置の効率が高いことを確認した。

(6)抽出温度と抽出時間により、選択的に成分を抽出できる可能性を確認した。

本調査は、平成20年度九州産業技術イノベーション創出共同体形成事業における広域連携事業調査「天然由来食品・バイオ原料の抽出・濃縮技術に関する市場調査」の調査委員会の調査委員として実施したものである。

5 参考文献

- 1) 苅田邦久：Beverage Japan，28巻(7号)，pp.52-53 (2005)
- 2) 栗栖敏朗：月刊フードケミカル，7巻(11号)，pp.65-70 (1991)
- 3) 林伊久，相浦正文：特願2009-61439 (2009)

プリント配線板のスルーホールメッキ検査技術の開発

古賀 文隆^{*1}

A New Inspection Technique for Through Holes of Printed Wiring Boards

Fumitaka Koga

プリント配線板は電子機器・装置の主要な部品の一つである。現在プリント配線板の検査は、外観検査装置等により自動化が進んでいる。しかし、自動外観検査装置は、表面の欠陥を検出するのみでスルーホールの欠陥は検出できない。そこで、スルーホールの自動検査装置の実現を目的とし、背面に白色の反射板を密着させて撮影したプリント配線板の画像からスルーホール部の色情報を抽出して欠陥を検出する方法を開発した。本方法は、プローブコンタクトによる導通検査でも検出できない部分的な断線でも検出が可能である。また、機構が簡単で既存の外観検査装置への導入も容易である。

1 はじめに

プリント配線板は電子機器・装置の主要な部品の一つであり、その不良は電子機器・装置の不良に直結する。そのため、プリント配線板の検査は重要であり、現在外観検査装置等により検査の自動化が進んでいる。しかし、プリント配線板の自動外観検査装置は、表面の欠陥を検出するのみでスルーホールの欠陥は検出できない。そこで、スルーホールの自動検査装置が望まれており、スルーホール内に円錐状の鏡を挿入し鏡に映る画像を撮影する方法¹⁾、スルーホールの片端部をふさいで光を照射し、反対端に漏洩してくる光を検出する方法²⁾、光軸を傾けて配置したカメラによりスルーホール壁面を撮影する方法^{3),4)}等が開発されているが、いずれも機構が複雑で実用化には至っていない。

本稿では、背面に白色の反射板を密着させて撮影したプリント配線板の画像から、スルーホール部の色情報を抽出して欠陥を検出する方法を開発し、その有効性を確認したので報告する。本方法は既存の自動外観検査装置への導入も容易に可能な簡単な機構で実現でき、検査時間の増加もほとんどないという特徴を持つ。

2 検査方法

背面に白色の反射板を配置した状態でプリント配線板をカメラやラインセンサで撮影する。そのようにして得られた画像の各スルーホール部の中心部分の明るさや色情報（RGB成分）を抽出し、同一配線板上の複数の同一直径のスルーホールにおける値と相対的な比

較を行うなど、正常なスルーホールにおける値との比較を行う。

スルーホールを通して見える背面の反射板にはスルーホール内部で反射した光が到達するが、スルーホールメッキに部分的な欠損があると、その部分で反射光の減少やRGB成分の比率の変化が生じる。そのため、撮影された画像上においても欠陥のあるスルーホール部では明るさやRGB成分に正常値との違いが生じることから、欠陥検出を行うことができる。

3 実験

背面に白色の反射板を配置した状態でのプリント配線板の画像の撮影は、フラットヘッドスキャナを使用して行った。また、スルーホール部の色情報を抽出する際は、画像のノイズの影響を低減させるために、中心を含む複数画素の領域における平均値を取った。

3-1 RGB成分の絶対値による比較

図1に 0.5mmスルーホールを持つプリント配線板から得られた画像を示す。配線板の厚さは約1.1mmである。この配線板には150個の 0.5mmスルーホールがあり、全スルーホールに1～150の番号をつけた。その中のNo. 83, 84, 95, 100にはフェムト秒レーザによりスルーホールの一部に傷を付加した。これらのスルーホールは電気的には導通している。また、No. 120はドリルにより穿孔したもので、メッキ部が全く存在しない貫通穴である。図1の画像から、スルーホール部のRGB成分を抽出して150個全てのスルーホールに対し各成分の値をプロットした結果を図2に示す。RGB成

*1 機械電子研究所

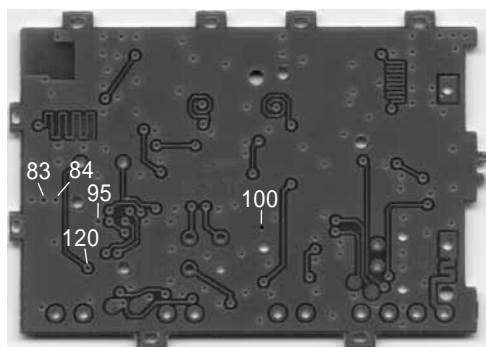
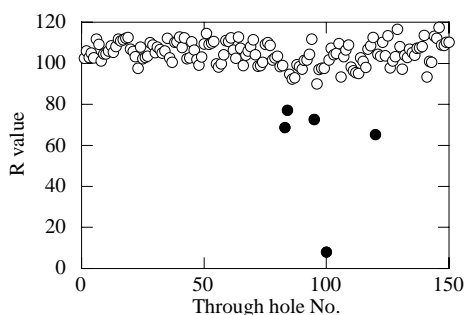
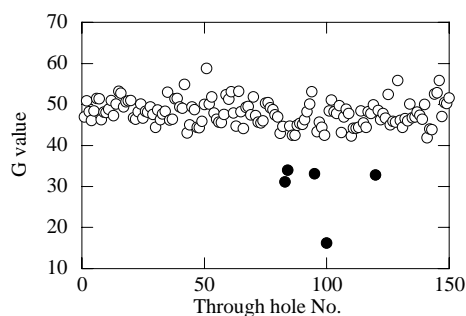


図 1 0.5mm スルーホールを持つプリント配線板から得られた画像

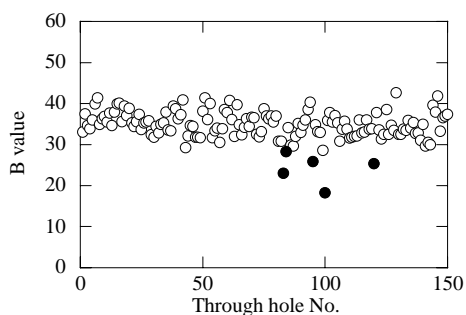
分のレベルは8ビットの情報で表されており、スルーホールの中心を含む64画素の平均値である。図2で、
は正常なスルーホール、
は傷を付加したスルーホールである。R成分とG成分において欠陥のあるスルー



(a) R 成分



(b) G 成分



(c) B 成分

図 2 0.5mm スルーホールを持つプリント配線板の画像から得られたスルーホール部の RGB 値

ホールを明確に分離，検出できていることがわかる。

プリント配線板には，複数の径のスルーホールが混在する 경우가ほとんどであることから，0.25mmと1.3mmのスルーホールが混在する配線板について同様の検証を行った。この配線板から得られた画像を図3に示す。なおこの配線板は，外層パターン形成前の未完成品で，厚さは1.5mmである。図3の画像の領域内には0.25mmのスルーホールが98個，1.3mmのスルーホールが16個あり，それぞれ独立に番号をつけた。0.25mmスルーホールのNo. 27, 42と1.3mmスルーホールのNo. 4にはフェムト秒レーザーによりスルーホールの一部に傷を付加した。0.25mmスルーホールのNo. 65はドリルで穿孔したメッキ部が全く存在しない貫通穴である。図4に全ての0.25mmスルーホールに対するRGB成分の値，図5に全ての1.3mmスルーホールに対するRGB成分の値を示す。図4の値はスルーホールの中心を含む36画素の平均値，図5の値はスルーホールの中心を含む900画素の平均値である。図4，図5共に図2と同様に傷を付加したスルーホール(●)を正常なスルーホール(○)から明確に分離，検出できていることがわかる。スルーホールの径が異なればRGB成分の値は大きく異なるが，図4，図5のように同じ径のスルーホールだけで値を相対的に比較することで，複数の径のスルーホールが混在する配線板の検査が可能である。

3-2 明度で正規化したRGB成分による比較

スルーホールの欠陥の状態によっては，3-1節で示したRGB成分の絶対値で直接比較したのでは検出できないものがある。そこで，そのような欠陥に対してRGB成分を明度 ($Brightness = 0.299R + 0.587G + 0.114B$) で除して正規化した値による比較，検証を行った。

図6に，実際の製造過程で発生した，エッジ切れと

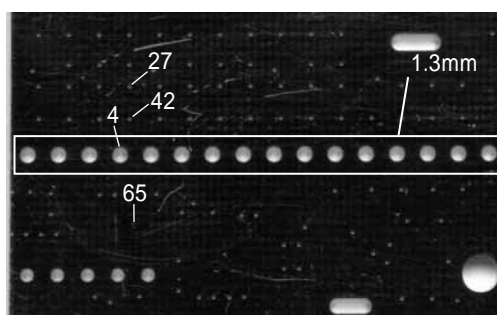
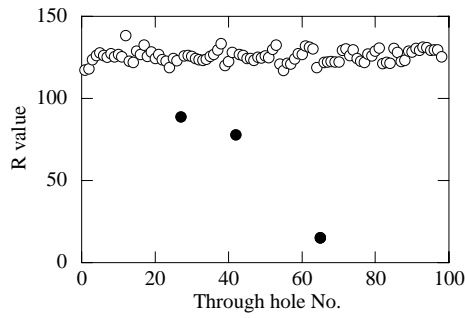
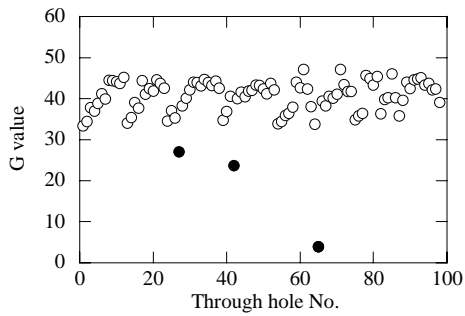


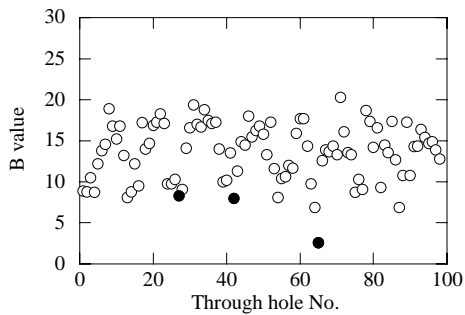
図 3 0.25mm と 1.3mm のスルーホールが混在する配線板から得られた画像



(a) R 成分



(b) G 成分

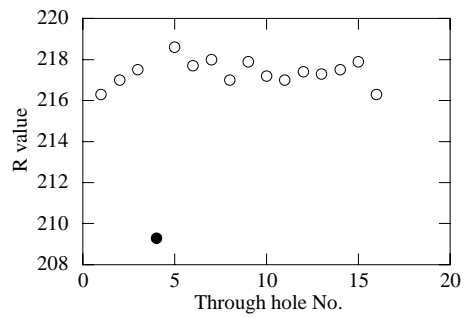


(c) B 成分

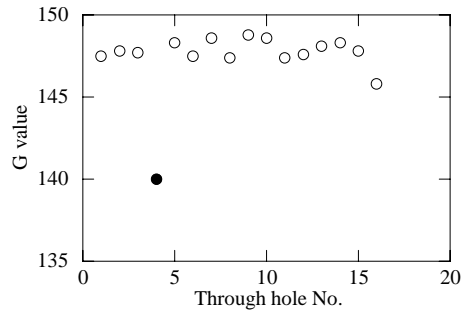
図 4 0.25mm と 1.3mm のスルーホールが混在する配線板の画像から得られた 0.25mm スルーホール部の RGB 値

呼ばれる表面との境界部のメッキが欠損したスルーホールを持つ配線板から得られた画像を示す。この欠陥は、RGB成分の絶対値による評価では検出できなかったものである。図6の画像の領域内には 0.37mmのスルーホールが68個あり、No. 18がエッジ切れのスルーホールである。この画像からスルーホール部のRGB成分を抽出して、各成分を個々のスルーホールの明度で除することで正規化し、全スルーホールに対してプロットした結果を図7に示す。図7の値は、スルーホールの中心を含む64画素の平均値を基に算出したものである。エッジ切れのスルーホール()は相対的にR成分の比率が減少、G成分の比率が増加しており、分離、検出することができた。

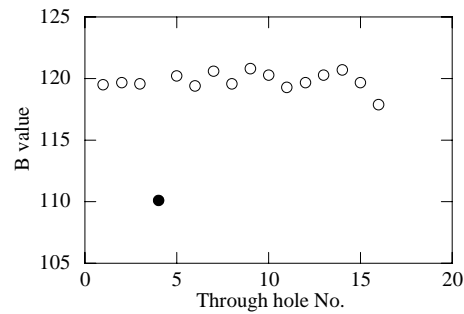
図6と同じ領域を裏面から撮影した画像を基にスル



(a) R 成分



(b) G 成分



(c) B 成分

図 5 0.25mm と 1.3mm のスルーホールが混在する配線板の画像から得られた 1.3mm スルーホール部の RGB 値

ーホール部の色情報を抽出し、RGB成分を明度で正規化した結果を図8に示す。図7と同様にR及びG成分においてエッジ切れのスルーホールの分離、検出が可能で、エッジ切れが配線板の表裏どちらにあっても検出できることが確認できた。

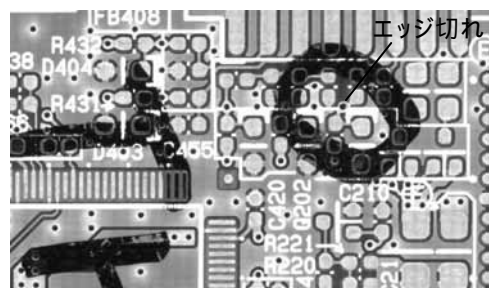
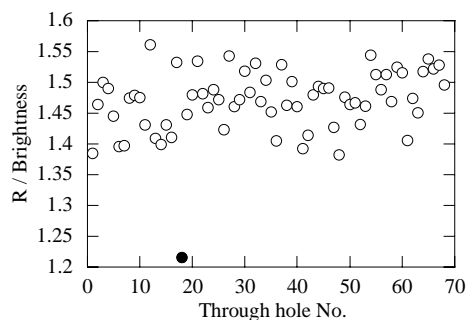
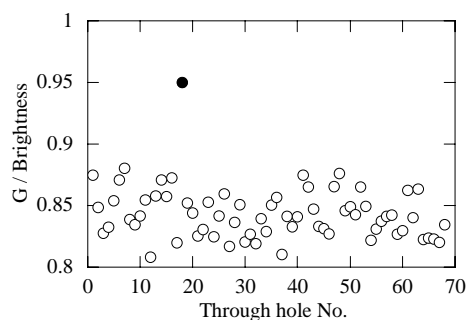


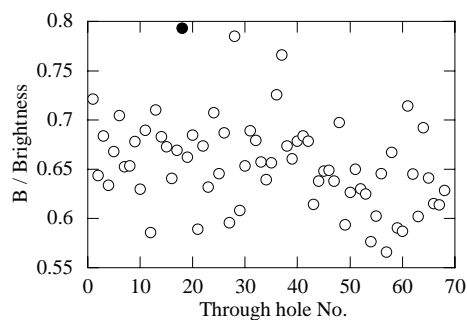
図 6 0.37mm のエッジ切れスルーホールを持つ配線板から得られた画像



(a) R 成分



(b) G 成分



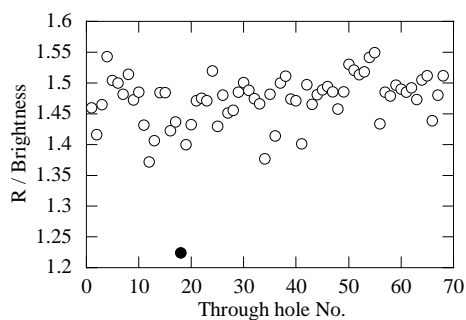
(c) B 成分

図 7 0.37mm のエッジ切れスルーホールを持つ配線板の画像から得られた明度で正規化した RGB 値

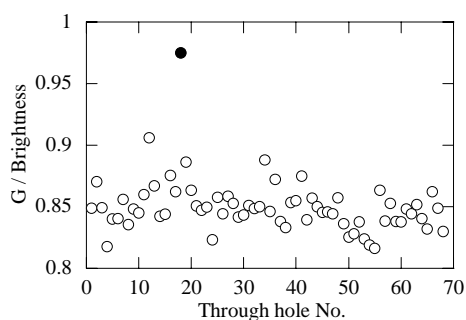
スルーホールの欠陥の状態によっては、明度で正規化したRGB成分より、RGB成分の絶対値で直接比較した方が良い場合もあり、同時に両方の評価を行うことで検査精度を向上できると考えられる。

4 まとめ

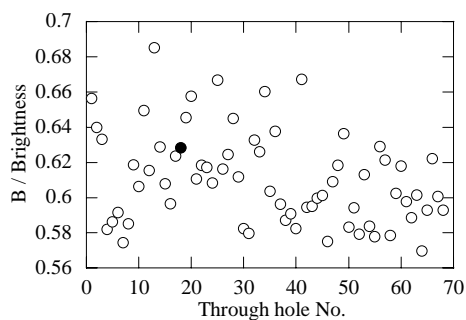
背面に白色の反射板を配置した状態でプリント配線板を撮影し、得られた画像の各スルーホール部の中心部分の色情報（RGB成分）を抽出し、同一配線板上の複数の同一直径のスルーホールにおける値と相対的な比較を行うなうことで欠陥を検出できることを示した。欠陥の状態により、色情報の評価を行う際にRGB成分の絶対値を用いた方が良い場合と、明度で正規化したRGB成分を用いた方が良い場合があることから、両者を組み合わせることで検査精度が向上できることがわ



(a) R 成分



(b) G 成分



(c) B 成分

図 8 0.37mm のエッジ切れスルーホールを持つ配線板の裏面の画像から得られた明度で正規化した RGB 値

かった。

本方法は、ハードウェアの構成がシンプルであり、既存の自動外観検査装置への導入も容易であると考えられる。

5 文献

- 1) 特開平9-251129
- 2) 特開2001-174420
- 3) 特開2006-177847
- 4) 特開2007-127486

6 謝辞

本研究の実験試料作製は、(財)JKA補助物品の光ファイバー回折格子作製装置を用いて行いました。

siRNAデリバリーシステムのための グルタミン酸骨格脂質材料の構造的特徴

楠本 賢一^{*1}

Structural Features of Glutamate-based Lipidic Materials for Small Interfering RNA Delivery System

Ken-ichi Kusumoto^{*1}

がんやウイルス感染に対する治療法として RNA 干渉は最も注目される機構の 1 つである。がん・ウイルス遺伝子を破壊するためには、siRNA を外部から標的細胞に導入する siRNA デリバリーシステムの開発が必須である。しかし医療分野での応用が期待されているにもかかわらず、siRNA のデリバリーを担う効果的な人工材料の構造的知見は僅かにしか知られていない。そこで本研究では、細胞膜を構成する生体脂質を分子モデルにデザインされた人工脂質分子 didodecylacetylglutamatetrimethylammonium (TMA-C2-Glu-C12) とそのアナログ化合物を用いて、人工材料の分子構造と siRNA デリバリー機能間の相関を明らかにし、効果的な人工脂質材料の創出を試みた。

1 はじめに

RNA 干渉は小さな一本鎖/二本鎖 RNA に対して相補的な塩基配列を持つ mRNA を分解する機構である¹⁾。生物は RNA 干渉により細胞活動や発生過程で正常な遺伝子を調節するとともに、何らかの原因により変異した有害遺伝子を排除している。この RNA 干渉の持つ特異的な遺伝子抑制機構を利用して、がんやウイルス感染に対する RNA 療法が注目されている。RNA 療法の進展のために多くの研究が siRNA デリバリーシステムに着目して、ウイルス²⁾、リボソーム³⁾、ポリカチオン⁴⁾などの材料の有効性を報告している。その中でもウイルスを用いたシステムは効率性も高く特に優れたものであるが、一方でウイルスの持つ病原性(発がん性)が大きな問題となり⁵⁾、RNA 療法においては安全で非病原性材料による完全人工システムの開発が強く望まれている。本研究では、ウイルスや動物由来成分を含まない非病原性材料からなるカチオン性人工脂質分子のシリーズを用いて、人工脂質材料の分子構造と効率的な siRNA 導入機能の相関を明らかにした。

2 方法

2-1 人工脂質分子

TMA-C2-Glu-C12は、標的となる細胞膜を構成するリン脂質やスフィンゴ脂質を分子モデルとして⁶⁾、グルタミン酸を骨格に2本のドデシル脂質側鎖とRNA結合領

域としてトリメチルアミン(TMA)を持つ人工脂質分子である。以下はTMA-C2-Glu-C12のアナログ化合物：TMA-C4-Glu-C12, TMA-C6-Glu-C12, TMA-C11-Glu-C12, TMA-C2-Glu-C14, TMA-C4-Glu-C14, TMA-C6-Glu-C14, アスパラギン酸骨格化合物；TMA-C2-Asp-C12, TMA-C2-Asp-C14, TMA-C4-Asp-C14, TMA-C6-Asp-C14, TMA-C2-Asp-C16, TMA-C6-Glu-C14。

2-2 siRNA導入・評価法

CHO-EGFP 細胞(蛍光タンパク質 EGFP を恒常的に発現する CHO 細胞株)を 24-well plate 上で 10%FBS-DMEM 培養液で培養を行い、抗 EGFP-siRNA (50 pmol/well) を TMA-C2-Glu-C12 およびアナログ化合物と結合・複合体を形成させ、CHO-EGFP 細胞の培養液中に添加した。導入 24 時間後、フローサイトメトリー法により細胞内 EGFP の発現量を測定した。人工脂質分子の siRNA デリバリー能は EGFP 抑制効率として評価した。

3 結果と考察

TMA-C2-Glu-C12と11種類のアナログ化合物を各濃度で抗EGFP-siRNAと複合体を形成させ、細胞内EGFPの発現量を評価した結果(表1)、TMA-C2-Glu-C12とTMA-C4-Glu-C12, TMA-C6-Glu-C12, TMA-C11-Glu-C12のデリバリー機能を比較すると、TMAとグルタミン酸骨格の間にあるスペーサー(C2~C11)を長くした場合、siRNA導入効果は著しく低下した。次に、TMA-C2-Glu-C14, TMA-C4-Glu-C14, TMA-C6-Glu-C14を用いて検討

*1 生物食品研究所

した結果, TMA-C2-Glu-C12のドデシル側鎖(C12)をTMA-C2-Glu-C14のようにテトラデシル側鎖(C14)に変えることにより, そのデリバリー機能は1.5倍減少した。これらの結果は, 脂質分子の持つsiRNAを標的細胞に導入する機能が僅かな分子レベルの変化により大きく影響を受けることを示している。さらに, アスパラギン酸骨格を持つアナログ化合物を利用したデリバリー評価の結果から, グルタミン酸骨格とアスパラギン酸骨格の僅かな分子構造の差異(エチレン基とメチレン基)がデリバリー機能に影響を及ぼした。このように, 分子構造とデリバリー機能の相関を明らかにすることは非病原性の完全合成人工材料を創出する上で必須であると考えられ, 僅かな分子構造変化がsiRNAへの結合, 細胞膜通過, 細胞内でのsiRNA遊離などデリバリー機能を制御するために大きく影響を及ぼしていることが示唆された。TMA-C2-Glu-C12の持つ分子構造は, siRNAを細胞内に効率よく輸送するための特長を有していた。将来, 本研究で得られた結果を基盤に, 合理的な人工脂質材料の分子デザインを提供し, RNA治療のための効果的な人工脂質材料を創出することができるかもしれない。

- 2) Brummelkamp TR et al., *Cancer Cell*, Vol.2: pp.243-247 (2002).
- 3) Sorensen DR et al., *J.Mol.Biol.*, Vol.327: pp. 761-766 (2003).
- 4) Thomas M et al., *Proc.Natl.Acad.Sci. USA*, Vol.102: pp.5679-5684 (2005).
- 5) Marshall E., *Science*, Vol.286: pp.2244-2245 (1999).
- 6) Kunitake T et al., *J.Am.Chem.Soc.*, Vol.99: pp.3860-3871 (1977).

5 掲載論文

J.Biomed.Mater.Res., Vol.89A (3): pp.739-750 (2009)

表1 人工脂質分子によるsiRNA導入効果

人工脂質分子	EGFP 発現量
未処理	100%
TMA-C2-Glu-C12	42.5% ± 9.86%
TMA-C4-Glu-C12	84.5% ± 3.06%
TMA-C6-Glu-C12	78.4% ± 3.13%
TMA-C11-Glu-C12	89.8% ± 6.73%
TMA-C2-Glu-C14	63.7% ± 8.12%
TMA-C4-Glu-C14	75.9% ± 5.35%
TMA-C6-Glu-C14	75.2% ± 4.01%
TMA-C2-Asp-C12	55.7% ± 7.08%
TMA-C2-Asp-C14	67.8% ± 8.18%
TMA-C4-Asp-C14	71.1% ± 7.14%
TMA-C6-Asp-C14	74.3% ± 7.03%
TMA-C2-Asp-C16	79.1% ± 4.99%

4 参考文献

- 1) Couzin J., *Science*, Vol.298: pp.2296-2297 (2002).

分裂促進因子制限と骨形成形態タンパク質-4刺激による EGF依存性神経幹細胞 (SFME細胞) の神経発生

楠本 賢一^{*1} Parton Angela^{*2} David Barnes^{*2}

Mitogen Limitation and Bone Morphogenetic Protein-4 Promote Neurogenesis in SFME cells, an EGF-Dependent Neural Stem Cell Line

Ken-ichi Kusumoto^{*1}, Angela Parton^{*2} and David Barnes^{*2}

組織性幹細胞である神経幹細胞は、あらゆる脳細胞への分化能を有し、個体では損失した脳組織を補うべく厳密に制御されている。そのため神経幹細胞の分化能を解明することは細胞学の実態を理解するだけでなく、神経疾患において何らかの原因により損失している神経細胞を外部から補充するといった再生医療分野においても注目されている。本研究では、マウス胎児の正常脳組織から樹立した SFME 細胞が分裂促進因子である EGF / FGF-2 の低刺激において、骨形成形態タンパク質 BMP-4 により神経細胞に分化することを明らかにした。さらに BMP-4 刺激は、神経伝達抑制機能を担う GABA 作動性神経細胞への成熟分化を導いた。このように、SFME 細胞は中枢神経系にみられる多分化能幹細胞と同様な機能を有する細胞株であることが示された。

1 はじめに

SFME (serum-free mouse embryo) 細胞は、無血清培養により細胞老化や染色体異常、悪性形質転換を引き起こすことなく無限増殖可能な正常神経幹細胞である¹⁾。SFME細胞は、マウス胎児の正常脳組織からEGF (epidermal growth factor) 存在下で樹立され²⁾、これまでに血清³⁾や TGF- β (transforming growth factor β)⁴⁾の刺激により神経細胞の保護を担うグリア細胞に分化することが分かっている。本研究では、どのようなサイトカイン刺激により神経分化を促すのかを検討し、SFME細胞が幹細胞であることを証明した。

2 方法

2-1 神経分化アッセイ

SFME細胞は24-well plate上でDMEM/F-12培養液を用い、低濃度 (0.5 ng/ml) の EGF および FGF-2 (fibroblast growth factor-2) 存在下で、100 ng/ml BMP-4 (bone morphogenetic factor-4)、アクチビン、CNTF (ciliary neurotrophic factor)、500 nM レチニン酸の刺激を4日間行った。

2-2 免疫染色法による分化評価

分化刺激後、細胞はアルデヒド固定し、各種の神経マーカーにより免疫染色を行った；high-molecular-

weight neurofilament protein (NF-H)、GABA (gamma-aminobutyric acid)。

3 結果と考察

3-1 BMP-4による神経細胞への分化誘導

SFME細胞は、検討した分化刺激の中でBMP-4により神経マーカーNF-Hの発現を誘導した(図1)。さらにこの神経誘導はEGFとFGF-2が低濃度の場合でのみ観察された(図2)。この結果から、BMP-4は増殖シグナルの低下状態においてのみ神経への分化スイッチを開始させ、増殖シグナルの強化はBMP-4の神経分化誘導を抑制させた。BMP-4による神経幹細胞の神経分化誘導は、増殖シグナルによって厳密に制御されていることが示唆された。

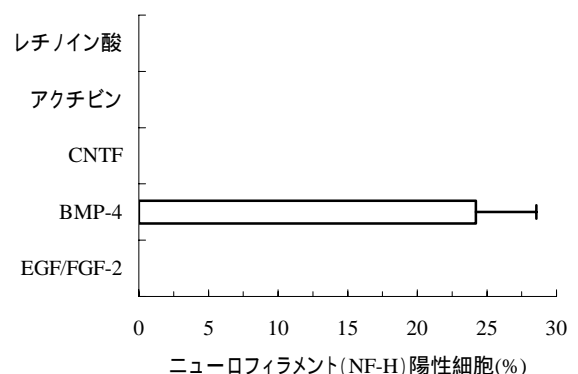


図1 BMP-4による神経細胞への分化誘導

*1 生物食品研究所

*2 Mount Desert Island Biological
Laboratories, USA

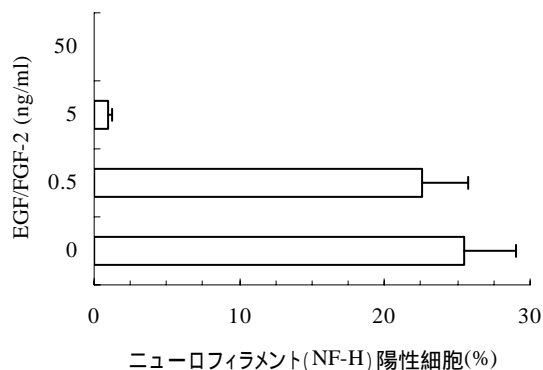


図2 EGF/FGF-2による神経分化の抑制効果

3-2 BMP-4によるGABA作動性神経細胞への分化誘導

BMP-4による神経細胞の分化誘導は、GABA作動性神経細胞への成熟を促進させた(表1)。一方、BMP-4刺激による他の神経細胞種への成熟分化は観察されなかった。この結果は、これまで知られていなかったSFME細胞の神経分化能力を明らかにし、SFME細胞が脳組織内で神経幹細胞として存在しつつ、何らかの原因により神経細胞が失われた際には、BMP-4などの刺激により中枢神経系の大脳活動の抑制作用を担っている大脳皮質GABA作動性神経細胞のような神経細胞種の再生を行っているのかもしれない。以上の結果から、SFME細胞は中枢神経系にみられる多分化能幹細胞と同様な機能を有する細胞株であることが示された。将来、SFME細胞を用いた神経分化解明やGABA作動性神経細胞による機能評価アッセイなどの応用が期待される。

表1 BMP-4によるGABA神経細胞への分化誘導

成熟神経細胞種	BMP-4 刺激
GABA ニューロン	41.7% ± 14.6%
Glutamate ニューロン	0.6% ± 0.65%
TH ニューロン	0%
ChAT ニューロン	0%
TPH ニューロン	0%

GABA; ガンマ アミノ酪酸, Glutamate; グルタミン酸, TH; チロシン水酸化酵素, ChAT; コリンアセチルトランスフェラーゼ, TPH; トリプトファン水酸化酵素

4 参考文献

- 1) Loo DT et al., *J.Cell Physiol.*, Vol.139: pp. 484-491 (1987).
- 2) Loo DT et al., *Science*, Vol.236: pp. 200-202 (1987).
- 3) Loo DT et al., *J.Neurosci.Res.*, Vol.42: pp. 184-191 (1995).
- 4) Loo DT et al., *Neuroreport*, Vol.5: pp.1585-1588 (1994).

5 掲載論文

In Vitro Developmental Biology, Animal Vol. 45(1-2): pp.55-61 (2009)

水溶性テトラゾリウム塩を用いた微生物増殖アッセイ

塚谷 忠之^{*1} 末永 光^{*1} 樋口 智子^{*1} 赤尾 哲之^{*1} 石山 宗孝^{*2} 江副 公俊^{*2} 松本 清^{*3}

Colorimetric Cell Proliferation Assay for Microorganisms in Microtiter Plate Using Water-soluble Tetrazolium Salts

Tadayuki Tsukatani^{*1}, Hikaru Suenaga^{*1}, Tomoko Higuchi^{*1}, Tetsuyuki Akao^{*1}, Munetaka Ishiyama^{*2}, Takatoshi Ezoe^{*2} and Kiyoshi Matsumoto^{*3}

本研究では、微生物によるメディエータ代謝活性を利用した水溶性テトラゾリウム塩還元法による微生物簡易検出法の開発を試みた。発酵微生物 5 種類及び食中毒菌 6 種類を検出対象として、これらの微生物を培養した標準培地に電子メディエータ（ベンゾキノン類、ナフトキノン類、アントラキノン類、フェナジン類）及び水溶性テトラゾリウム塩（WST-1, 4, 5, 8, 9, XTT）を添加し、一定時間反応後、マイクロプレートリーダーで吸光度を測定した。検討の結果、微生物によるメディエータの代謝活性、電子メディエータとテトラゾリウム塩との反応性、培地成分の影響を考慮して、2-methyl-1,4-naphthoquinone(NQ)及び WST-8 の組み合わせが最適であった。2-Methyl-1,4-NQ/WST-8 系を用いた手法により各種微生物を定量的に検出することができた。

1 はじめに

薬剤感受性試験や抗菌性物質スクリーニング、食中毒菌検査など微生物の生存率測定は様々な分野で注目されている技術である。微生物の生存率測定は一般的にコロニー形成能で目視評価されるが、長い時間がかかったり操作に熟練を要したりと煩雑な点が多い。そこで、微生物の生存率を迅速かつ簡便に測定することを目的として、水溶性テトラゾリウム塩を用いた微生物検出法を開発し、各種微生物の増殖アッセイへ適用した。

2 研究、実験方法

2-1 測定原理

NADH(NADPH)はエネルギー代謝活動に関与する補酵素であり、生命体の活動をつかさどっている。微生物はこの補酵素を利用することで外部から供給されたキノン化合物を還元し、ヒドロキノンを生産することができる。ここへ還元発色試薬である水溶性テトラゾリウム塩が共存すると、生成したヒドロキノンにより還元を受けてホルマザン色素が生成する（図1）。この一連の反応は微生物の代謝反応を介して起こることから、生成した色素量は微生物の代謝活性に比例する。

2-2 増殖アッセイ

各種微生物を最適な培地、温度で18時間培養し、標

準培地を用いて種々の菌体密度の菌懸濁液を作製した。次に96ウェルマイクロプレートに各密度の菌液を190 µlずつ分注した。さらに各ウェルへ検出試薬10 µlを添加し、吸光マイクロプレートリーダーで460nmにおける吸光度を15分おきに24時間まで経時的に測定した。

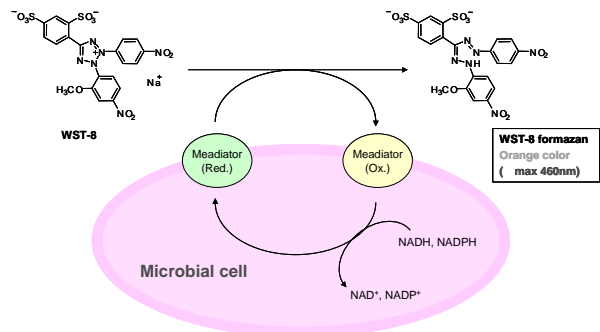


図1 測定原理

3 結果及び考察

3-1 最適条件の確立

図1の測定原理を利用した微生物検出法の最適化を行った。最適化については、様々な微生物をオールラウンドに検出できること、感度良く微生物を検出できること、培地成分の影響を受けないことを考慮して最適な電子メディエータと水溶性テトラゾリウム塩の組み合わせの選抜を行った。

まず、電子メディエータの選抜については、様々な微生物をオールラウンドに検出できることを考慮して検討を行った。キノン類及びフェナジン類の誘導体27

*1 生物食品研究所、*2 (株)同仁化学研究所

*3 九州大学

種類の電子メディエータに対する各種微生物（発酵微生物5種類及び食中毒菌6種類）の代謝活性を比較したところ、2-methyl-1,4-NQにおいてすべての微生物に良好な代謝がみられた。

水溶性テトラゾリウム塩の選抜については、感度と精度の両面を考慮して検討を行った。水溶性テトラゾリウム塩としては同仁化学研究所製のWST-1,4,5,8,9及び市販品であるXTTを検討に用いた。感度については電子メディエータ2-methyl-1,4-NQとの反応性が高いことを指標に、精度については培地成分による非特異的な水溶性テトラゾリウム塩の還元、すなわちバックグラウンドの上昇が抑えられることを考慮して選抜を行った。清酒酵母（真菌）、サルモネラ菌（グラム陰性菌）及び黄色ブドウ球菌（グラム陽性菌）を用い、各種水溶性テトラゾリウム塩による発色度を比較したところ、WST-8及びXTTが高い発色を示すことがわかった（図2）。次に水溶性テトラゾリウム塩としてWST-8及びXTTを用いて各種培地成分や種々の市販培地の影響を検討したところ、XTTではいくつかの培地成分や市販培地においてバックグラウンドの上昇が見られた。特にペプトンと糖類から生成するメイラード反応物がXTTの非特異的還元大きく関与していた。一方、WST-8では培地の共存成分による非特異的還元は低く抑えられた。

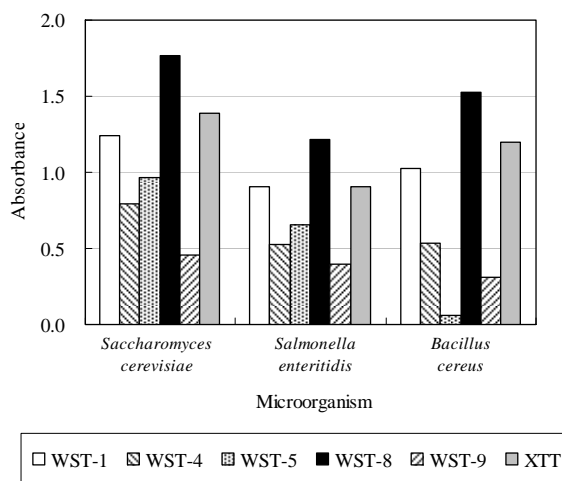


図2 水溶性テトラゾリウム塩の比較（代謝効率）

以上の結果より、電子メディエータ2-methyl-1,4-NQと水溶性テトラゾリウム塩WST-8を用いる検出系が微生物検出に対する汎用性、感度及び精度の面から最適であることがわかった。

3-2 各種微生物の増殖アッセイ

本法を酵母3種類、グラム陽性菌9種類、グラム陰性菌10種類の検出へ適用した。表1は1時間あるいは4時間のインキュベーションで吸光度変化0.5を示すに必要な菌体密度を比較したものである。グラム陽性菌はグラム陰性菌に比べて1桁高い検出感度を示した。また、すべての菌種において検出時間と菌体密度の間に直線関係が得られ、本法による定量性が確認された。

4 まとめ

電子メディエータとして2-Methyl-1,4-NQ、水溶性テトラゾリウム塩としてWST-8を用いた測定法により、培地の影響を受けることなく、感度良く各種微生物を定量的に検出することができた。本法は迅速な薬剤感受性試験や抗菌性物質のスクリーニングへ適用可能であると考えられる。

表1 各種微生物に対する検出感度

Microorganism	Cell density(CFU/ml) ^a		
	1h	4h	
Yeast			
<i>Candida utilis</i>	NBRC0626	5.53×10 ⁷	6.18×10 ⁶
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	NBRC2347	8.70×10 ⁵	2.65×10 ⁵
<i>Zygosaccharomyces rouxii</i>	NBRC0505	1.65×10 ⁵	2.47×10 ⁴
Gram-positive bacteria			
<i>Bacillus cereus</i>	NBRC13494	6.70×10 ⁵	6.77×10 ⁴
<i>Bacillus subtilis</i>	JCM1465	2.45×10 ⁶	6.71×10 ⁵
<i>Corynebacterium glutamicum</i>	NBRC12168	1.69×10 ⁶	2.47×10 ⁵
<i>Enterococcus faecalis</i>	JCM5803	5.18×10 ⁷	1.76×10 ⁶
<i>Lactobacillus casei</i>	NBRC15883	8.40×10 ⁷	2.34×10 ⁶
<i>Listeria monocytogenes</i>	ATCC15313	5.07×10 ⁶	6.46×10 ⁵
<i>Micrococcus luteus</i>	NBRC13867	8.29×10 ⁵	1.29×10 ⁵
<i>Staphylococcus aureus</i>	NBRC12732	5.30×10 ⁵	5.43×10 ⁴
<i>Staphylococcus epidermidis</i>	NBRC12993	5.53×10 ⁶	1.12×10 ⁶
Gram-negative bacteria			
<i>Acetobacter sp.</i>	NBRC3283	2.53×10 ⁷	7.39×10 ⁶
<i>Escherichia coli</i>	NBRC3972	1.31×10 ⁷	2.86×10 ⁵
<i>Klebsiella pneumoniae</i>	NBRC3512	1.76×10 ⁷	5.59×10 ⁵
<i>Proteus mirabilis</i>	NBRC13300	7.42×10 ⁶	1.35×10 ⁶
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	NBRC13275	1.76×10 ⁸	1.78×10 ⁷
<i>Salmonella enteritidis</i>	NBRC3313	2.55×10 ⁷	1.06×10 ⁶
<i>Salmonella typhimurium</i>	NBRC12529	1.73×10 ⁷	2.60×10 ⁶
<i>Serratia marcescens</i>	NBRC102204	7.15×10 ⁷	5.08×10 ⁶
<i>Vibrio parahaemolyticus</i>	NBRC12711	2.90×10 ⁷	1.03×10 ⁷
<i>Yersinia enterocolitica</i>	JCM7577	1.92×10 ⁷	5.46×10 ⁶

^a Viable cell density that gives the absorbance change of 0.5 during the reaction time of 1 and 4 h.

5 掲載論文

Journal of Microbiological Methods, Vol.75, 109-116 (2008).

大豆煮汁の乳酸菌による γ -アミノ酪酸の生産

古田 正範*¹ 黒田 理恵子*¹ 塚谷 忠之*¹ 樋口 智子*¹ 廣藤 祐史*¹
宮川 浩*² 牟田 誠一*² 州崎 収*²

The Production of γ -Amino butyric Acid by Lactic Acid Bacteria in Soybean Broth

Masanori Furuta, Rieko Kuroda, Tadayuki Tsukatani, Tomoko Higuchi, Yushi Hirofuji
Hiroshi Miyagawa, Seiiti Muta and Osamu Suzuki

味噌製造の蒸煮工程で副産され廃棄されている大豆煮汁の有効な利用方法を検討した。当研究所で保有している乳酸菌 1500 株の中から GABA を効率良く生産する乳酸菌を選定し、大豆煮汁にこの乳酸菌を添加し、乳酸発酵により 36mg/100ml の GABA を生産した。更に大豆煮汁にグルタミン酸を添加 (0.05~0.1%(w/v)で試験) することにより、多くの GABA が生産された (46~79mg/100ml)。機能性試験においては、高い ACE 阻害活性と DPPH ラジカル消去能があり、 α -グルコシダーゼ阻害活性や α -アミラーゼ阻害活性の機能性も有することが分かった。GABA を含む乳酸発酵液を添加して、パンを試作することにより、食品素材として利用することを試みた。

1 はじめに

味噌製造の蒸煮工程で副産され、排水処理装置により処理、廃棄されている大豆煮汁について、機能性検索、乳酸菌による GABA (γ -アミノ酪酸：血圧降下をはじめ、様々な健康効果をもたらすことが確認されている) の生成を行い、食品素材として利用法を検討した。大豆煮汁の成分分析、機能性 (*in vitro*) 検索を行うとともに、当所で有する約 1500 株乳酸菌ライブラリーより GABA を高率に生成する乳酸菌を選定し、乳酸発酵により GABA を生成付加した大豆煮汁を調製し食品素材として利用を試みた。

2 研究, 実験方法

2-1 供試大豆煮汁

試験に供した大豆煮汁は、水を加え一晚浸漬後、排水、再び水を加え (大豆 1600kg に対し凡そ水 2.5m³)、内部圧 1kg で泡が吹くまで蒸煮加熱後排水された煮汁である。

2-2 GABA 生産乳酸菌

当所で有する乳酸菌株の中より GABA 高生産菌株として既知の NBRC12005 株を対照に、高生産株のスクリーニングを行った。GABA は酵素法により 96 穴マイクロプレートを用いた塚谷らの測定法により行った。

2-3 大豆煮汁から乳酸発酵による GABA 生成試験

味噌製造工場現地での GABA 生成試験を 3 回行った。選定した GABA 高生産乳酸菌株 3 株 (59-2, 59-23, 95-2) の各スターターを 1% (v/v) 量添加、約 5 日間室内に放置し乳酸発酵した。2 回目の試験ではグルタミン酸を 0.05% (w/v)、3 回目は 0.1% (w/v) 量添加し同様に試験を行った。サンプリングし pH、ブリッククス、菌数、有機酸、GABA を測定した。

2-4 機能性試験 (*in vitro*)

2-4-1 DPPH ラジカル捕捉能

対照として抗酸化性が高いと思われるカテキン (Catechin hydrate minimum) M.W. (290.27+18n): 12.5~400 μ mol 濃度溶液のラジカル消去能を測定し検量線よりカテキン相当量を推定した。

2-4-2 ACE (アンジオテンシン変換酵素) 阻害活性

ACE 阻害活性は Lieberman 変法によって測定した。

阻害率 (%) =

$(\text{Control O.D.} - \text{Sample O.D.}) / \text{Control O.D.} \times 100$

なお、以下の検討したすべての活性について、阻害率はこの式に準じて求めた。

2-4-3 α -アミラーゼ阻害活性

豚膵臓由来 α -アミラーゼを酵素として、p-Nitrophenyl- α -D-maltopentaoside を基質として用い、リン酸緩衝液 (pH7) 中で反応させた。37 $^{\circ}$ C 60min 反応後の生成物を 405nm の吸光で測定した。

*1 生物食品研究所

*2 ニビシ醤油株式会社古賀工場

2-4-4 α -グルコシダーゼ阻害活性

基質はp-Nitrophenyl- β -D-glucopyranosideを用い、 α -アミラーゼと同様に阻害活性を求めた。

2-5 食品素材への利用の検討

GABAを含有した大豆煮汁を使用しパンを試作し、発酵及び焼き上げによるGABAの損失について検討した。

パン1個(約42g)当たり、(a)パン酵母0.48g添加発酵、焼き上げ(b)パン酵母添加無し、焼き上げ(c)パン酵母添加無し、練ったまま焼き上げせずの3種類サンプルを調製し焼き上げ及びパン酵母発酵によるGABAの損失量を検討した。

3 結果と考察

3-1 供試大豆煮汁成分

分析の結果、水分 96.5、たんぱく質 0.9、脂質 0.01以下、灰分 0.4、炭水化物 2.2、L-グルタミン酸 8mg/100mlであった。

3-2 GABA生産乳酸菌

GABA高生産菌株をスクリーニングし起源が食品由来の菌株で、発酵液の官能試験でも良好に思われた59-2、59-23、95-2の3株を選定した。

乳酸菌の生物学的同定の結果、59-2乳酸菌：Lactococcus lactis ssp. Lactis、59-23乳酸菌：Leuconostoc属(Leuc. paramesenteroides/Leuc. mesenteroidesssp.mesenteroides DNA-DNAホモロジーによる確認が必要)、95-2乳酸菌：Lactococcus lactis ssp. Lactisと分類された。

3-3 大豆煮汁から乳酸発酵によるGABA生成

GABA測定の結果、大豆浸漬により生成したと考えられるGABAが煮汁に17~19mg/100mlのGABAが含まれていた。更に乳酸発酵によりL-グルタミン酸がGABAへ変換された。発酵5日後のGABA生成量はグルタミン酸無添加の煮汁では36mg/100ml、一方、グルタミン酸0.05%(w/v)添加で最大46mg/100ml、0.1%(w/v)の添加で最大79mg/100mlであった。グルタミン酸からGABAへの変換率は乳酸菌59-2で87~90%(w/v)、59-23で84~85%(w/v)、95-2で78~84%(w/v)と計算された。

3-4 機能性試験結果(in vitro)

3-4-1 DPPHラジカル捕捉能

初発煮汁のDPPH消去能測定値は52%で0.39mMカテキン濃度溶液相当と推測され抗酸化性を有することがわかった。また5日経過後発酵煮汁のDPPH消去能測定値

は平均57%で0.43mMカテキン濃度の溶液相当のDPPHラジカル補足能と推測され、発酵による有為差は認められなかったが、発酵後も高い抗酸化性を維持していることがわかった。

3-4-2 ACE阻害活性

100倍希釈した場合でも、大豆煮汁には80%程度の阻害活性が認められ、強い阻害効果を有していることが示唆され、また、発酵処理した場合も阻害効果の著しい低下は認められなく、大豆煮汁および発酵液サンプルについて、血圧上昇を抑制する効果が期待された。

3-4-3 α -アミラーゼ、 β -グルコシダーゼ阻害活性

α -アミラーゼ、 β -グルコシダーゼともに阻害活性

が確認され、乳酸発酵後も阻害活性の減少は見られなかった。血糖値の上昇を緩やかにする効果が期待され、その有効性については、さらに検討が必要である。

3-5 食品素材への利用の検討

GABAを生成させた大豆煮汁の応用例としてパンを試作した。大豆煮汁にグルタミン酸を0.1%(w/v)の添加した試験では最大79mg/100mlのGABAが生成され、パン1個に添加する乳酸菌発酵煮汁が15mlとすると11.8mgのGABAが含まれ、パン酵母発酵と焼き上げによる損失を40%としてもパン2個を食すれば14mgのGABAを摂取出来ると計算された。

4 まとめ

GABAは血圧が高めの人(軽症高血圧や正常高値の人が毎日10mgの飲食を継続すれば血圧降下の効用があると言われている(特定保健用食品PR等))。大豆煮汁からは選定した乳酸菌株の使用により36mg/100mlのGABAを生成でき、グルタミン酸の添加で更に多くのGABAを生成(46~79mg/100ml)できた。また煮汁そのものに大豆浸漬により生成したと考えられるGABAが17~19mg/100ml含まれていた。更に大豆煮汁に高いACE阻害活性、DPPHラジカル消去能があり、 β -グルコシダーゼや α -アミラーゼ阻害活性の機能性もあること、乳酸発酵後もその機能を有していること等を明らかにした。

5 掲載論文

日本食品工業学会誌, Vol. 55, No. 6, pp299-303(2008)

シリカエレクトロスピンナノファイバーの細胞培養への応用

山口 哲^{*1} 境 慎司^{*2} 川上 幸衛^{*2}

Application of Silicate Electrospun Nanofibers for Cell Culture

Tetsu Yamaguchi, Shinji Sakai and Koei Kawakami

ゾルゲル反応を利用して作製されるシリカは純度が高く安定性が高いことから様々な用途に用いられる素材である。本研究ではエレクトロスピング法で作製されたシリカナノファイバー不織布を動物細胞の培養分野への応用性について検討を行った。物質生産として一般的に用いられる CHO-K1 細胞および薬物シミュレータとして用いられる HepG2 細胞の 2 種類の細胞を用いてシリカナノファイバー上で 2 週間培養し、性能を評価した。培養の結果、両細胞ともシリカナノファイバー上で旺盛な増殖能を示し、既存の細胞培養担体であるヒドロキシアパタイト-パルプシート(HAPS)と比較すると極めて高い性能を発揮したことから、シリカナノファイバーの細胞培養担体としての極めて高い有用性が示された。

1 はじめに

ゾルゲル反応を利用して作製されるシリカは純度が高く安定性が高いことから、様々な用途に用いられる素材である。また生体適合性が高いため細胞培養担体や骨再生置換材料など多くの生体材料への応用が期待されている。

一方で、近年エレクトロスピング法が注目されてきている¹⁾。本方法は高粘性流体に高電圧を印加させることで直径がサブミクロン-ナノオーダーの繊維を作製することが可能な方法である。既存の紡糸方法と比較すると常温常圧で紡糸することが可能であり、様々な素材を紡糸することが可能であることから、新しい素材開発が期待されている。

そこで本検討では、エレクトロスピング法を用いて作製されるシリカナノファイバー(Silicate nonwoven fabrics: SNF)上で細胞を培養し評価することで細胞培養担体としての応用性を検討することを目的とした。

2 実験手法

2-1 シリカナノファイバーの作製

テトラエトキシシラン (TEOS), エタノール, 精製水, 塩化水素をそれぞれ 1:2:2:0.01 のモル比にて混合して得られるゾルに、10 kV の電圧を印加させることで直径約 300 nm のシリカナノファイバーからなる不織布を作製した(図 1 a)。

2-2 培養担体処理および培養条件

作製した不織布を 1 cm×1 cm に細切後、チャイニーズハムスター卵巣細胞 CHO-K1 およびヒト株化肝細胞 HepG2 をそれぞれ 5×10^5 cells/cm² の濃度で播種し、培養開始から 14 日間の細胞数および細胞機能の経時的变化を評価した。また、本研究所で開発した細胞培養担体であるヒドロキシアパタイトをセルロースパルプと複合させたアパタイトシート(Hydroxyl apatite-pulp composite sheet: HAPS)に同様の処理を施し、比較として用いた(図 1 b)。

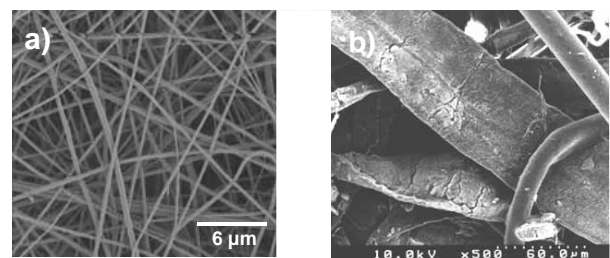


図 1 細胞培養前の SNF および HAPS の形態

3 結果および考察

3-1 SNF上の細胞形態

SNFおよびHAPSの物性値の比較を表1に示す。SNFは繊維径が300 nm 前後であるため空隙率が93.2 %以上の値を示している。更に培養開始直後のSNFおよびHAPS上に播種されたHepG2細胞の形態写真を図2に示す。HAPS上のHepG2細胞は細胞がパルプ上に付着伸展しているのに対し(図2 a, b),SNF上では細胞が凝集し

*1 生物食品研究所

*2 九州大学大学院工学研究院化学工学部門

ている様子が観察された(図2 c, d)。その後、培養時間の経過と共にHepG2細胞は増殖した。HAPSと対照的に、SNF上のHepG2細胞は、培養3日目以降から細胞が自発的に細胞凝集塊を形成し、培養14日目には直径100 μm 以上の球状組織体「スフェロイド」の形成が見られた(図3 a, b)。

表1 SNFおよびHAPSの物性値

	Thickness[μm]	Basis weight[g/m^2]	Vacancy [%]
SNF	409.5	55.4	93.2
HAPS	410.0	85.0	77.6

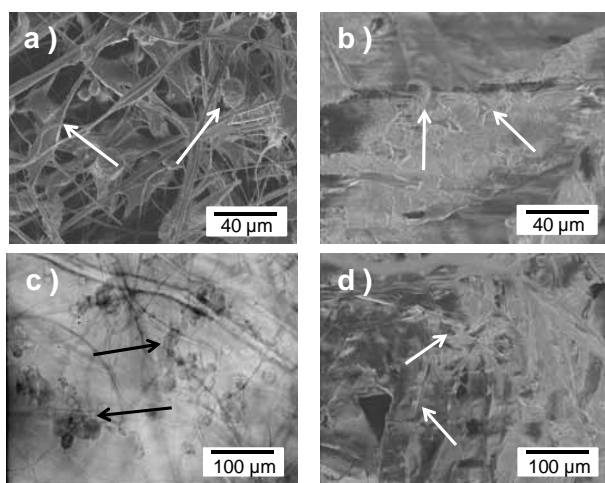


図2 細胞播種直後のHepG2細胞の形態写真

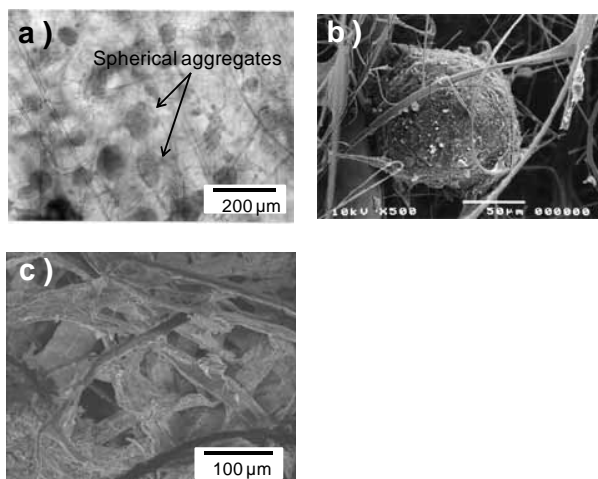


図3 細胞播種14日後のHepG2細胞の形態写真

3-2 細胞増殖能および細胞機能

SNF上に播種されたCHO-K1細胞は増殖し、培養14日目にはHAPSの3倍以上高い 3.6×10^7 cells/ cm^3 の細胞密

度を達成した(図4 a)。HepG2細胞も同様に 1.5×10^8 cells/ cm^3 の高密度培養を達成していた(図4 b)。

肝細胞特異機能であるHepG2のアンモニア除去能およびアルブミン分泌能の変化をそれぞれ図5に示した。HAPSと比較するとSNF上のHepG2細胞はアンモニア除去能で5倍以上、アルブミン分泌能で7倍以上の高機能発現をしていた。

細胞への酸素供給および栄養素の供給、細胞からの老廃物の除去など細胞培養には物質透過性が大きな影響を与えている²⁾。そのためSNFの生体適合性および空隙率の大きさがこれら細胞増殖能・細胞機能の向上に寄与していると考えられる。

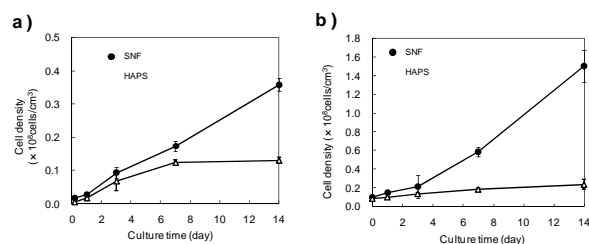


図4 a) CHO-K1細胞 b) HepG2細胞の細胞密度変化

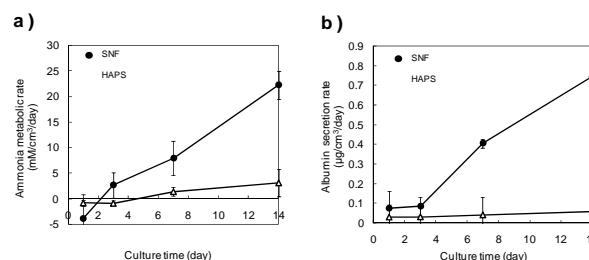


図5 HepG2細胞の細胞機能変化

4 まとめ

本検討の結果、エレクトロスピニング法を用いて作製されるシリカナノファイバーは、細胞培養担体として有効であることが示された。今後再生医療や物質生産など幅広い用途が期待できる。

5 参考文献

- 1) Formahals A: US Patent, 1975504, (1934)
- 2) Fukuda J et al.: Cell Transplantation, Vol. 12, pp.51-58, (2003)

6 掲載論文

- J. Sol-Gel Sci. Technol., 48, pp.350-355, (2008)

Fe-25%Cr合金線材の窒素吸収に伴う組織変化

小野本 達郎^{*1} 土山 聡宏^{*2} 高木 節雄^{*2} 阿部 幸佑^{*1} 山口 淳二^{*3} 荒木 信仁^{*3}

Microstructural Change with Nitrogen Absorption in Fe-25%Cr Alloy Wire

Tatsuro Onomoto, Toshihiro Tsuchiyama, Setsuo Takaki, Kousuke Abe, Junji Yamaguchi and Nobuhito Araki

Fe-25%Cr フェライト(以下, α)合金に固相窒素吸収処理(1473K-0.1MPa(N₂))を施せば, 約 1.1%の窒素が鋼中に吸収され, Ni-free 高窒素オーステナイト(以下, γ)系ステンレス鋼を製造することができる。そのプロセスは, 窒素吸収に伴って誘発される $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態によるもので, $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態により生成した γ 相では, 鋼表面から中心部に向かって窒素の濃度勾配が存在し, 鋼表面では約 1.1%N(平衡濃度), α/γ 界面では約 0.9%N で常にほぼ一定である。一方で, 材料サイズが増大するに伴い, 材料全体が平衡窒素濃度に到達するまでの所用時間は著しく増大する。

1 はじめに

γ 系ステンレス鋼は, 耐食性や冷間加工性, 低温靱性に優れるため, 構造部材から民生品, 医療・生体材料などに使用されている。一方で, 多量に含有する Ni は, 価格変動が激しく, γ 系ステンレス鋼の価格高騰の要因となっている。また, 本鋼種を生体材料に適用した場合, Ni 溶出による皮膚アレルギー発症の危険性が指摘されている。これらの問題を改善する手段として, 侵入型固溶元素である窒素の添加が注目されている。窒素は γ 生成能が極めて高く, Ms 点を著しく降下させるため, Ni の低減あるいは代替として活用することができる。最近では資源の有効利用, リサイクル促進など環境問題への取り組みが, あらゆる分野で重要な課題であり, 材料開発も例外ではない。その点, 窒素は豊富に存在し, スクラップ溶解時の障害が少ないことも大きな魅力である。

窒素を鋼に添加する手法として固相窒素吸収法が知られている。本法は窒素ガス中で鋼を焼鈍するといった極めて簡便なものであり, 工業的な利用価値は高い。例えば, Fe-25%Cr 合金に本法を適用すれば, 約 1.1%の窒素が鋼に吸収され, Ni-free 高窒素 γ 系ステンレス鋼を製造することができる。そのプロセスは, 鋼表面から内部への窒素原子の固相内拡散に伴って $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態が進行し, 最終的に鋼全体が雰囲気中の窒素と鋼表面での界面平衡に依存した平衡窒素濃度に達して窒素吸収は完了する。しかし, $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態を伴う窒素吸収挙動は複雑であり, 固溶窒素量と $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態挙動の

関係は不明な点が多い。本研究では, Fe-25%Cr 合金に対して固相窒素吸収法を適用した際の窒素の固相内拡散による濃度変化, それに伴う $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態による組織変化などを調査した。

2 実験方法

1 および 3mm の Fe-25%Cr 合金線材に対して, 1473K-0.1MPa の窒素ガス雰囲気中にて種々の時間, 固相窒素吸収処理を施した。得られた試料は, 組織観察, 窒素分析, 硬さ試験に供した。

3 結果および考察

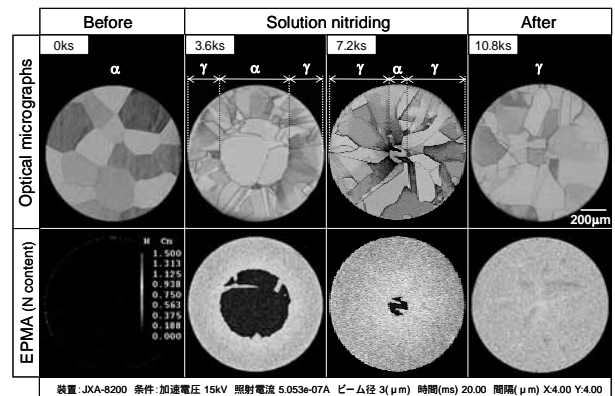


図1 1473K-0.1MPa 窒素ガス中での固相窒素吸収処理に伴う Fe-25%Cr 合金線材(1mm)の組織と窒素濃度分布の変化

図1は, 窒素吸収に伴う Fe-25%Cr 合金線材の組織と EPMA により分析した鋼中の窒素濃度分布の変化を示す。 α 単相組織の Fe-25%Cr 合金に固相窒素吸収処理を施すと, 窒素ガスと接する鋼表面にて γ が核生成し, その後窒素を吸収して材料内部へ γ 粒の成長が開

*1 機械電子研究所

*2 九州大学

*3 安田工業(株)八幡工場

始する。やがて明瞭な α/γ 界面が観察されるようになり、それが γ 相中の窒素の拡散に律速されて中心部に向かって移動していく。そして、最終的に鋼全体が γ 単相組織となる。また、 α/γ 界面は平滑ではなく α/γ 粒界部で γ 相が突出している様子が観察される。これは、窒素の拡散が粒内よりも粒界にて顕著であったことを物語っている。

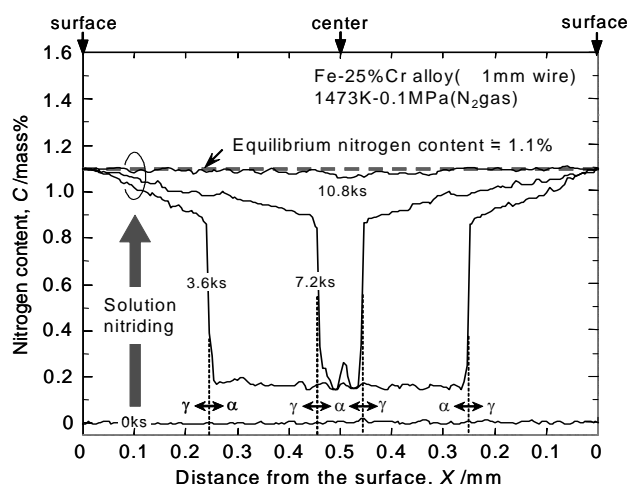


図2 線径方向における窒素濃度分布の変化 (EPMA)

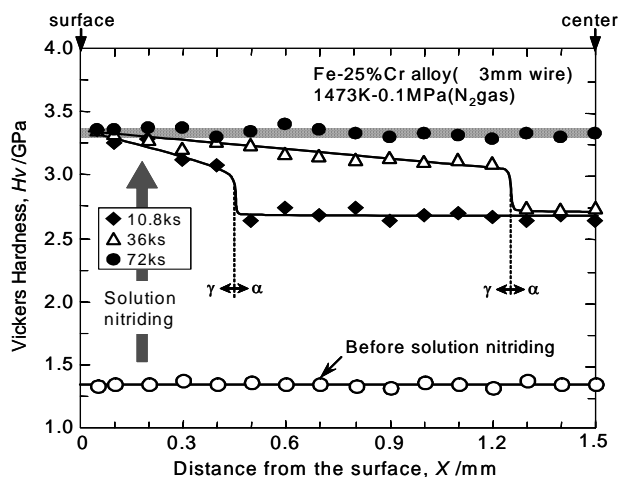


図3 線径方向における硬さ分布の変化

図2は、線径方向における鋼中の窒素濃度のEPMA線分析結果を示す。 $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態により生成した γ 相では、鋼表面から中心部に向かって窒素の濃度勾配が存在するが、処理時間によらず鋼表面では約 1.1%N、 α/γ 界面では約 0.9%N でほぼ一定となっている。これらの値は、窒素ガス中と材料 (γ) 中における窒素間の界面平衡、および α 相中と γ 相中における窒素間の界面平衡でそれぞれ決定されていると考えられる。最

最終的に α/γ 界面が材料中心部に達すると、鋼全体が平衡窒素濃度 (約 1.1%N) に達して均一な濃度分布となる。

図3は、3mm線材における窒素吸収に伴う線径方向における硬さ分布の変化を示す。処理前の Fe-25%Cr 合金は約 1.35GPa の低硬度である。窒素吸収に伴う硬さの変化は、鋼中の窒素濃度分布に対応した挙動を示しめしている。鋼全体が平衡窒素濃度に達すると硬さは、約 3.3GPa でほぼ一定の値となり、窒素の固溶強化が顕著である。

以上のように得られた Fe-25%Cr-1.1%N 合金は、Ni 無添加で γ 単相組織を有するだけでなく、著しく高強度化されている。一方で、固相窒素吸収処理は窒素の固相内拡散に律速されて進行するため、鋼全体を高窒素化するには長時間処理が必要となる。例えば、図4は、異なる線径の Fe-25%Cr 合金線材に対して固相窒素吸収処理を種々の時間施した試料について、燃焼法により分析した平均固溶窒素量と処理時間の関係を示す。この結果から明らかのように、本法による Ni-free 高窒素 γ 系ステンレス鋼の製造は、実用的な観点から比較的短時間の処理が可能な微小部材や線材への適用が現実的であると考えられる。

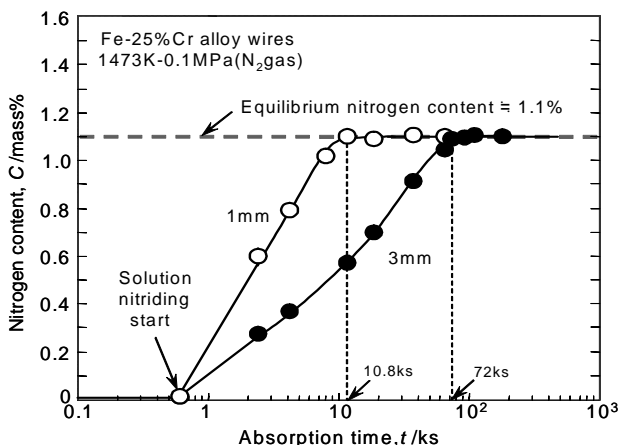


図4 平均固溶窒素量と窒素吸収処理時間の関係

4 謝辞

本研究は、平成17年度産業技術研究助成 (NEDO) による研究成果の一部であることを付記して謝意を表す。なお、線材横断面の窒素分析は、(財) JKA補助物品の EPMAにて実施した。

5 掲載論文

日本熱処理技術協会誌「熱処理」: 49, pp.1-2 (2009)

液滴衝突法によるナノ粒子の解砕

牧野 晃久^{*1} 周善寺 清隆^{*2} 加藤 隆司^{*3} 森光 孝典^{*3} 吉村 勉^{*3} 田河内 浩^{*3}

Deflocculation of Nanoparticles by Collision of Droplets Accelerated to Supersonic

Teruhisa Makino^{*1}, Kiyotaka Shuzenji^{*2}, Takashi Kato^{*3}, Takanori Morimitsu^{*3}, Tsutomu Yoshimura^{*3}
and Yutaka Tagawachi^{*3}

様々な分野でナノサイズのものへの要求が高まっているが、微粒化とともに効果的な分散が難しくなるという問題がある。本研究では、新規な湿式解砕手法としてナノ粒子含有スラリーを気体流れによって液滴にすると同時に加速し、衝突板に衝突させる方法（液滴衝突法）を検討した。従来のジェットミルによる乾式粉碎では粒子の空気流れへの追従や衝突板上の空気境界層による減速などにより、ナノサイズまでの粉碎は困難であった。それに対し本方法は、粒子がナノサイズになったとしても 10 μm 程度の大きさの液滴内に閉じ込めることにより空気流れや空気境界層の影響を受けずに高速で衝突板へ衝突させることが可能となった。代表的な電子材料であるチタン酸バリウムについて解砕処理を行い、一次粒子（30 nm）近くまで解砕したスラリーを得た。

1 はじめに

インクや化粧品、電子材料、触媒、医薬品など様々な分野でナノサイズのものへの要求が高まっている。ナノ粒子はブレイクダウン方式やビルドアップ方式によって製造され、各々の方式に長所、短所があるが、いずれの製造方法においても粒子サイズがナノサイズ化するとブラウン運動による移動速度が速くなり、効果的な粉碎が難しくなることが問題となっている。

粒子の微粉碎は、転動ボールミルや振動ミル、遊星ミルなどにより粒子に加速度を与え、媒体との衝撃力や摩擦力を利用することが多く、ナノサイズの粒子では、媒体攪拌ミルや湿式ジェットミルなどの湿式粉碎により分散に成功した例が報告されている。

本研究では、新規湿式解砕手法として超音速エアジェットを利用し、スラリーを液滴にして衝突板に衝突させる方法（液滴衝突法）の特長と、ナノ粒子を用いた解砕テストの結果について報告する。

2 液滴衝突法の特長

液滴衝突法では、超音速エアジェットの発生にラバルノズルを用い、ノズル内にスラリーを供給する方法を検討した。ラバルノズル内に供給されたスラリーは圧縮空気の断熱膨張により微粒化されると同時に加速

され、衝突板へ高速で衝突する。本装置のノズルから噴霧された液滴の平均速度は 383 m/s であった。また、算術平均径は 9.6 μm であり、超音速かつ微細な液滴が形成されていた。

従来、ラバルノズルを利用したジェットミルは乾式粉碎について多く報告されているが、粒子の噴射速度は亜音速（100～200 m/s）にとどまっていた。気流を利用した粒子の粉碎能力は粒子の速度に比例することから、本方法では従来のジェットミルに比べて2倍以上の粉碎能力を有すると期待される。

また、従来のジェットミルによる乾式粉碎では数 μm が限界と言われている。その原因としては、粒子の空気流れへの追従や衝突板上に形成される空気境界層による粒子の減速などが考えられる。超音速エアにより噴射された液滴が衝突板に衝突する速度を数値解析により求めた結果（図 1）、衝突板上に形成された空気境界層による減速により粒径が小さいほど短い距離で液滴は失速し、直径 1 μm の粒子の衝突速度はほぼゼロであった。したがって、1 μm 以下の液滴あるいは粒子を衝突板に高速で衝突させることが難しいことがわかる。

本方法では液滴を衝突させることから、粒子がナノサイズになったとしても液滴の平均粒径は 10 μm 程度であるため液滴はほとんど減速されず、高速で衝突板へ衝突させることが可能になる。したがって、ナノサイズの粒子であっても十分な粉碎能力が確保できると期待できる。

*1 化学繊維研究所

*2 機械電子研究所

*3 リックス株式会社

本方法ではエアジェットにスラリーを供給し、メディアレスで粉碎を行うため、各シール部材やメディアの磨耗によるコンタミネーションを抑制できることが期待できる。さらには、ノズル内部に供給された液滴は空気の断熱膨張により加速されると同時に冷却されるため、粉碎に伴う発熱を抑えることができ、冷却ユニットを不要にできる可能性がある。次に、本方式によるチタン酸バリウムの解砕テスト結果を示す。

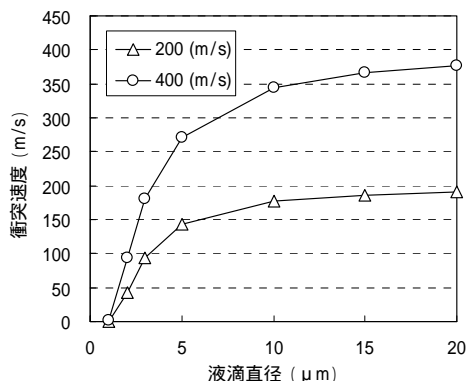


図1 液滴のサイズと衝突速度

3 チタン酸バリウムナノ粒子の解砕

解砕テストにはゾルゲル法により合成した一次粒子径が約 30 nm のチタン酸バリウムを用いた。溶媒には 2-メトキシエタノールを用いた。解砕後の粒径は動的散乱法 (DLS; マルバーン製 NANO-ZS) により測定し、粒子は透過電子顕微鏡 (TEM; 日本電子製 JEM-3200FSK) により観察した。

図2はエア供給圧を 0.2 から 0.4 MPa まで変化させたときの解砕処理回数と凝集粒径の関係である。エア供給圧 0.3 MPa の場合、処理回数の増加に伴い平均粒径は小さくなり、5 回処理において平均粒径は一次粒子径 35 nm と同程度まで分散できた。さらに処理回数を重ねると再凝集により平均粒径は大きくなった。一方、エア供給圧が 0.2 MPa では処理回数を重ねても一次粒子径に到達せず、0.4 MPa では一次粒子まで解砕が進む前に再凝集し、エア供給圧に最適値が存在した。TEM 観察したところ、1 回処理後のスラリーには比較的大きな凝集体が存在し (図 3(A)), 5 回処理することにより凝集体は解砕されていた (図 3(B))。

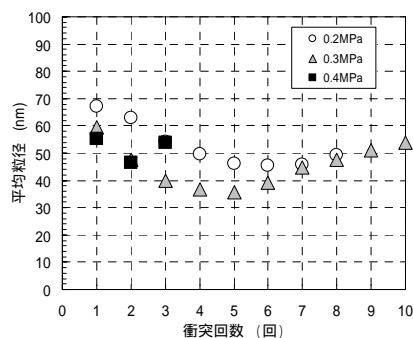


図2 解砕処理回数と粒径

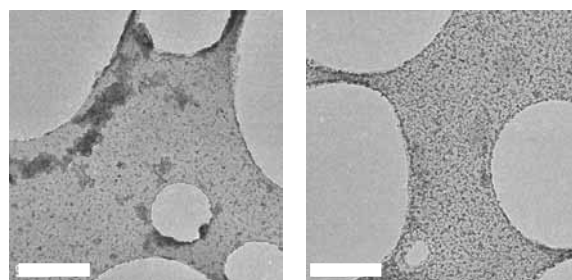


図3 解砕処理後のナノ粒子凝集状態; (A)1 回処理後、(B)5 回処理後 (写真内白線は 1μm)

4 まとめ

本研究では、超音速エアジェットを利用した新規な粒子解砕手法について検討した。代表的な電子セラミック材料であるチタン酸バリウムについて解砕処理を行い、一次粒子まで解砕したスラリーを得た。今後は各種材料について解砕テストを行い、本装置の解砕能力を見極める。また、本装置の特長である解砕時に発熱しないことを利用し、弱熱性材料の解砕装置としての展開も図る予定である。

謝辞

本研究の一部は平成19年度NEDO技術開発機構産業技術研究助成事業の助成を受けて実施した。また、TEM 観察は九州地区ナノテクノロジー拠点ネットワークの支援を受け実施した。

5 掲載論文

牧野晃久 他: 2008年度粉体工学会秋期研究発表会講演論文集, p.61 (2008)