

# 色素退色抑制技術を用いたウレタン黄変防止剤の開発

堂ノ脇 靖巳\*1 浦川 稔寛\*1 杉山 渚\*2 久家 彩\*2 泉田 博志\*2 織田 博則\*3

## Development of Urethane Yellowing Inhibitors Which Applied Pigment Fading Restraint Technology

Kiyoshi Donowaki, Toshihiro Urakawa, Nagisa Sugiyama, Saya Kuga, Hiroshi Izumida and Hironori Oda

ウレタンは強度物性が高い有用な材料であるが、光による黄変が課題である。本研究では新規な一重項酸素クエンチャーを従来の耐光処方に加えた新しいウレタン黄変防止技術の開発を行った。各耐光剤の最適な配合を調査し、キセノンフェードメーター耐光試験で従来手法よりも最大 88% の黄変防止を達成した。

### 1 はじめに

ウレタンは車両、寝具、家具・インテリアなど多くの分野で使用されている汎用の樹脂材料であり、日本ウレタン工業協会の調査では出荷量は増加傾向を示している（図 1）。

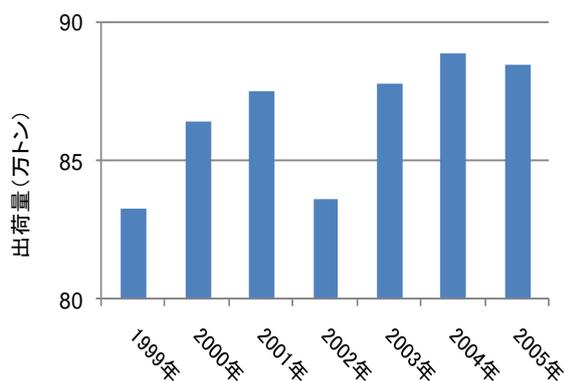


図 1 ポリウレタン需要動向

ウレタンは材料の中でも摩耗強度などの物性が高いため、材料の量や厚みが少なくでき、軽量化にもなるため有用な材料として注目されている。しかしながら、ウレタンは光による酸化反応で黄変することが知られており、外観の意匠性を損ねることが問題となっている。この黄変メカニズムは図 2 に示すように、光によってジフェニルメタン部分にラジカルが生じ、有色物質であるキノンイミド構造に変化して黄変すると言われている<sup>1)</sup>。さらに、この構造から加水分解反応でウレタンの劣化が進行することから、黄変防止は意匠性

のみならず、ウレタンの物性保持のためにも必要な研究課題である。

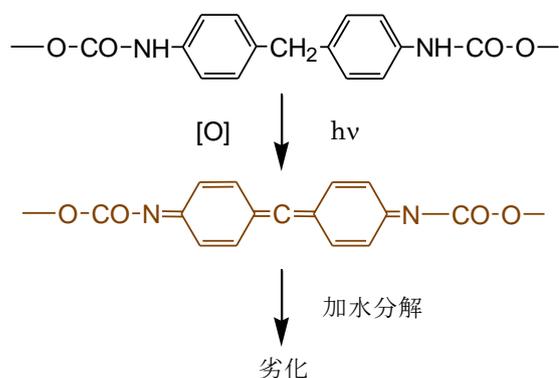


図 2 ポリウレタンの劣化メカニズム

この黄変を防止するために様々な研究がなされている。例えば、図 2 に示すウレタンのジフェニルメタン部分の芳香環を脂肪環や脂肪族で置換した無黄変ポリウレタンが開発、市販されている<sup>2)</sup>。しかしながら、一般的な 4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを原料としたウレタンよりも数倍高価になり、一般的な材料としては使えない。またコストアップを比較的少なく抑えるための手法として様々な耐光剤の開発が行われている。例えば、紫外線吸収剤、酸化防止剤、過酸化剤抑制剤が開発されたが、黄変防止に効果的な添加剤はない。

そこで、我々は酸化反応の酸化剤の一つである一重項酸素( $^1O_2$ )に着目した。 $^1O_2$ は色素などが光照射によって励起した三重項状態から基底状態に移行する際に発生して酸化剤となるもので、可視光照射によっても発生するのが特徴である。ウレタンは本来、僅かに黄

\*1 化学繊維研究所  
\*2 (株)ピラミッド  
\*3 大阪教育大学

色になっていることから他の材料よりも可視光を吸収しやすいために、可視光に対応した酸化防止技術は必要である。しかしながら、 $^1\text{O}_2$ クエンチャーは、一般的にニッケル錯体が使われており、この耐光剤は濃色であるため材料の意匠性を損なう問題があった。そこで、本研究では  $^1\text{O}_2$ クエンチャー能が高く、無色に近い4-トルエンスルホン酸ニッケル塩<sup>3)</sup>を用いて、図3に示すように既存の耐光剤と併用することでウレタンの黄変防止技術を確立することを目的として検討を行った。

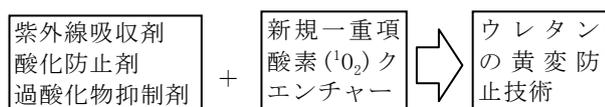


図3 黄変防止技術の概要

## 2 実験方法

### 2-1 一重項酸素クエンチャーの合成

ここで用いた  $^1\text{O}_2$ クエンチャーの構造式を図4に示す。既に色素の退色防止効果が明らかとなっている4-トルエンスルホン酸ニッケル塩(2)を基に4位の置換基を変化させたベンゼンスルホン酸ニッケル塩(1)、4-エチルベンゼンスルホン酸ニッケル塩(3)を合成した。合成は既報に従って行った<sup>4)</sup>。

また、用いた従来の耐光剤は図5に構造式を示す。紫外線吸収剤として2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン(4)、2-(2-ベンゾトリアズリル)-4-クレゾール(5)、酸化防止剤としてヒンダートフェノール系のIRGANOX 1135(BASF製)(6)、TINUVIN 765(BASF製)(7)、過酸化剤抑制剤としてビス(2,4-ジ-*tert*-ブチル-6-メチルフェニル)エチルホスフィン(8)を用いた。

### 2-2 ウレタン試料の作成

ウレタン試料の作成はBASF(株)製のエラストラン® ET685-10を用い、グレー顔料を2部、各種耐光剤は適量添加して、ブランバンダー社製の試験用混練装置 PL2100にて温度200℃にて混練りし、厚さ約2mmのフィルムを成型した。

### 2-3 耐光試験

耐光試験は紫外線量が多い促進試験をスガ試験機(株)製の紫外線フェードメーター U48HBRRを用いて、温度は63℃±5℃、湿度は50%にて行った。また太

陽光の波長分布に近い促進試験として強エネルギーロングライフキセノンフェードメーター SC700-FAを用いて、照射エネルギーは150 W/m<sup>2</sup>、温度は63℃±5℃、湿度は50%にて行った。各照射時間での耐光性評価は、日本電色工業(株)製 SE2000にて照射部分と未照射部分を測定し、Lab\*表色系の色差値ΔEab\*にて行った。

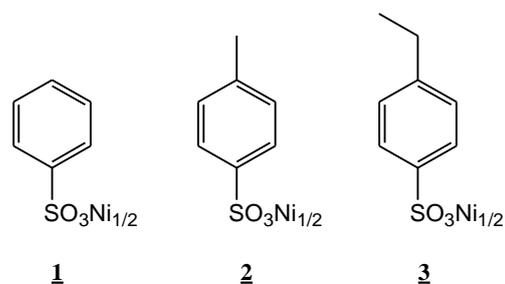


図4 新規な一重項酸素( $^1\text{O}_2$ )クエンチャー

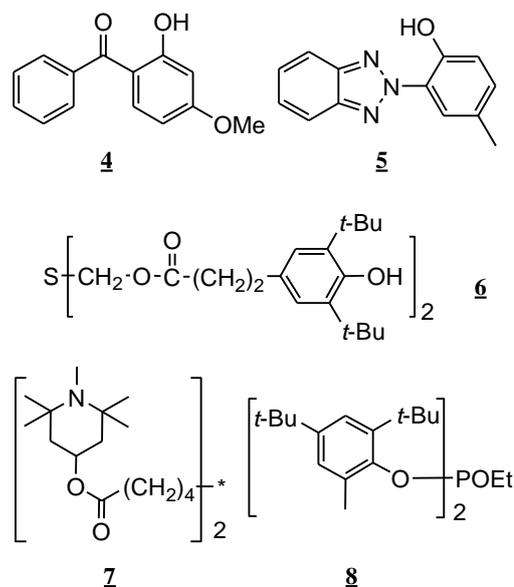


図5 検討した従来の耐光剤

## 3 結果と考察

### 3-1 一重項酸素クエンチャーの添加効果

まず、紫外線吸収剤の効果を確認するために化合物4と5を添加して紫外線フェードメーター20時間照射の耐光試験を行った。この結果を図6に示すが、ベンゾトリアゾール系の5の効果が大きく、今後の実験では5を用いて行った。次に、 $^1\text{O}_2$ クエンチャーを加えたサンプルを作製し、同様に耐光試験を行ったところ、既報にて色素退色抑制効果が明らかとなっている2がΔEab\*を4低減させてウレタン黄変防止でも効果が高いことが明らかとなった。また、4位への疎

水性置換基効果は見られず、この結果も色素退色抑制と同様であった。色素の退色機構は色素の構造によって異なるが、主に不飽和結合を有する発色団の-N=N-, -N=O, >C=O, などへの<sup>1</sup>O<sub>2</sub>の攻撃であり、これを<sup>1</sup>O<sub>2</sub>クエンチャーが抑制していると考えられている。従って、ウレタンでも同様な二重結合性が高いウレタン結合(-N-COO)への<sup>1</sup>O<sub>2</sub>の攻撃を<sup>1</sup>O<sub>2</sub>クエンチャーの2が効果的に抑制していると考えられる。

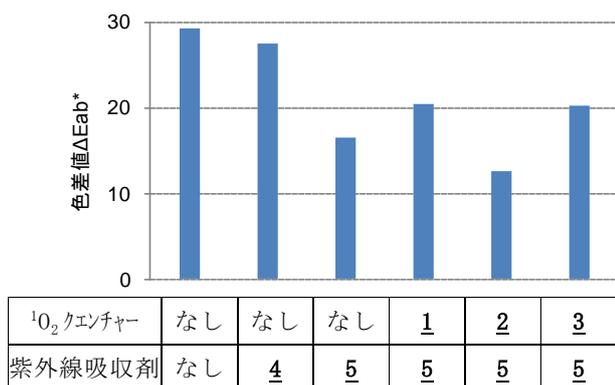


図 6 新規一重項酸素クエンチャーと紫外線吸収剤の添加効果

### 3-2 その他の耐光剤の添加効果

2と5の組み合わせでの酸化防止剤、過酸化物抑制剤の添加効果を検討した。紫外線フェードメーター40時間照射後の結果(図 7)から、酸化防止剤の添加効果は大きく、ΔEab\*を7.6低減させた。さらに過酸化物抑制剤の添加効果を行ったところ、ΔEab\*の低減率は60~80%と高く、ここでも添加効果が明らかとなった。この結果は先に示したウレタン黄変機構と矛盾なく、光で生じるラジカルを効果的に抑制していると考えられる。以上の結果から既存耐光剤と新規な<sup>1</sup>O<sub>2</sub>クエンチャーの組み合わせを2-5-6-8とした。

### 3-3 キセノンフェードメーターを用いた耐光試験

最適な配合の試料を作製し、キセノンフェードメーターによる耐光試験を実施した。この結果を図 8 に示す。<sup>1</sup>O<sub>2</sub>クエンチャーの添加による黄変防止効果は最大で88%もあり、本手法がウレタン黄変防止に大きく寄与することが明らかとなった。先の紫外線フェードメーターの結果よりも効果が高いのは、本実験は可視光が多く照射されており、可視光でも発生する<sup>1</sup>O<sub>2</sub>を効果的に抑制したためであると考えられる。

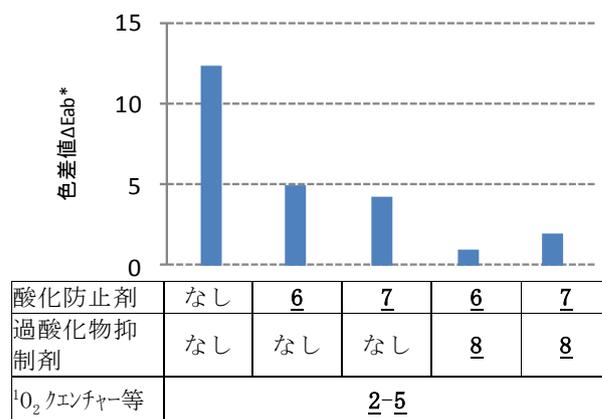


図 7 酸化防止剤、過酸化物抑制剤の添加効果

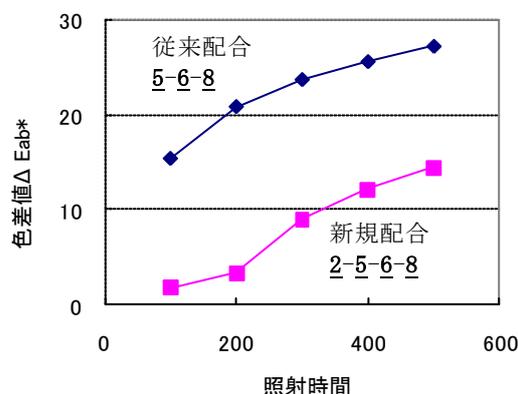


図 8 キセノンフェードメーターによる耐光試験結果

## 4 まとめ

従来の耐光手法に加えて新たな<sup>1</sup>O<sub>2</sub>クエンチャーの添加によってウレタン黄変防止効果が高まることを明らかとした。今後は商品化を目指したスケールアップを行う予定である。

## 5 参考文献

- 1)(財)化学物質評価研究機構: CERI NEWS, 49 巻, p.5(2005)
- 2)DIBATTISTA G., PEERLINGS H. W. I. and KAUFHOLD W.: Pap Meet Rubber Div Am Chem Soc, Vol.162, No.42, P.14(2002)
- 3)織田博則: 機能性色素の合成と応用技術, pp.321-338, シーエムシー出版刊(2007)
- 4)Oda H. and Kitao T., *J. Soc. Dyers. Colour.*, 101, p.177(1985)

# 博多織新商品用素材開発に関する研究

## — 縞り織り組織を活用した各種シート生地試作開発 —

清水 宏昭\*<sup>1</sup> 泊 有佐\*<sup>1</sup> 堂ノ脇 靖巳\*<sup>1</sup> 岡崎 暘\*<sup>2</sup>

### Material Development of Hakataori Fabrics Applied to New Products

- Trial Manufacture that Aimed at the Chair Sheets Applied “Mojiri-ori” -

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、汎用機械・汎用原糸で製織し低コスト化でき、かつ他者・他企業が真似できない技術を開発することを念頭に、シート生地を目的として伝統的な縞り織り技術を広幅で提供可能とするための技術開発を行った。試作生地については物性評価（耐摩耗性等）を行い、物性データを付記した試作生地を見本帳としてまとめた。

#### 1 はじめに

本年(2009 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<sup>1)</sup>。

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 28.6 億円、組合員数 42 名(平成 21 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働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事業で、本年度が 2 年目となる。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(※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「縞り織り組織を活用した各種シート生地試作開発」と決定、開発目標を、①ポリエステル

テル糸を用いた縞り織り広幅生地の試織、②課題抽出と対策、③織物物性評価、④試織見本作成とした。

#### 2 研究, 実験方法

##### 2-1 シート生地調査

試作開発に先立ち、シート生地、とりわけ自動車用シート生地に求められる一般的な仕様を調査した。

文献の一つ<sup>2)</sup>には、直射日光が当たる部品にはポリエステル以外使えない、耐久性(耐熱性、耐光性、耐摩耗性)が最重要、さらに静電気防止、防水・撥水・透湿機能、抗菌機能、環境負荷低減等を考慮した素材の選定が必要、とある。他の文献<sup>3)</sup>には、織物品種別の需用構成は織物系から編物系へ移行しており、その原因は張り映えに影響する伸び特性と生産性(低コスト化)である。ただし意匠性は織物が上。シート表皮材に求められる性能は難燃性、耐摩耗性、縫製性、染色堅牢度等、とある。また、「博多織技術のシート生地への応用」について、繊維技術新書を著されている専門家に直接ヒアリングしたところ、自動車用シート生地はポリエステル編物が主流。昔は織物のモケットが使われていたが、シートへの追随性から、最近では編物が主体で、高級車はスエード調素材等もある。博多織で狙うとすると、上記の理由から高級車になるが、素材はポリエステルが妥当だろう。摩擦に強いナイロンで検討してみるのも面白いが、ポリエステルより高くなる。なお価格の安い素材は、アクリルがある。博多織で狙うのであれば、価格ではなく、高級

\*1 化学繊維研究所

\*2 岡崎織物

感、デザイン性でないと勝負にならない、といった意見をいただいた。

## 2-2 織物企画・設計、仕掛け

岡崎織物は、織物企画として、①汎用機械・汎用原糸で製織し低コスト化できるもの、②他者・他企業が真似できないもの、をコンセプトに、上記情報を盛り込み、ポリエステル糸を用いた広幅レピア織機による縞り織物の設計を行った。試織に先立ち懸念される課題は、ポリエステル糸を用いることによる整経、製織時の静電気、広幅での縞り織りが製織可能か、審美的のある縞り織りが製織可能か、シート生地に求められる基本物性、とりわけ耐摩耗性が損なわれないか、等である。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、津田駒工業製 図1）を用い、仕掛け幅1m以上を製織するための設計、ジャカード仕掛けとした。仕掛けの詳細は以下の通りである。

箆 幅：1,100mm

仕掛け幅：1,010mm（26.67 鯨寸）

箆 密 度：18 羽/鯨寸・6（600D\*5, 900D\*1）本入（縞り）

9 羽/鯨寸・12（600D\*11, 900D\*1）本入（網掛け縞り）

総 本 数：2,880 スジ（地糸 1,920, 縞り糸 960）

ジャガード：900 口

釜, 畦吊り：4 釜 5 釜混ぜ把吊り



図1 工業技術センター既設レピア織機

## 2-3 試織及び課題抽出

地たて糸（ポリエステル 200D\*3）及び縞り糸（ポリエステル 200D\*3）をそれぞれビームセット（2ビーム）し、縞り織製織時に生じる張力緩みを取り除くイーキング装置を取り付け、ダイレクトジャカード広幅レピア織機で、よこ糸にポリエステル 600D を用いて試織を開始した。当初、静電気の影響等の懸念は解消し、製織できることは確認されたが、期待する生地風合い、審美性が得られず、改良を重ねながら3種の生地を製織した。（図2-4）

次に、本年度本格的な縞り織りを完成させるには時間が十分ないことから、テストとして「網掛け」縞りを検討した。箆を変更し当初 18 羽/鯨寸・6 本入れとしたものを 9 羽/鯨寸・12 本入れとし、網掛け用のたて糸に金色のポリエステル糸（150D\*2\*3）を加え整経し、製織した（図5-11）。



図2 ア. 網代紋



図3 イ. 斜紋



図4 ウ. 縷れ風市松紋

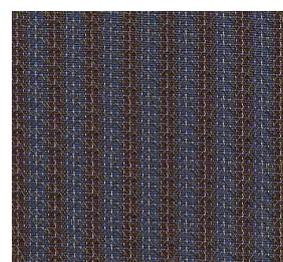


図5 エ-1. 菱亀甲網掛け縞り縞紋



図6 エ-2. 菱亀甲網掛け縞り市松紋



図7 オ-1. 稻妻網掛け縞り横段縞紋



図8 オ-2. 稻妻網掛け縞り市松紋



図9 カ-1. 菱綾網掛け縞り段縞紋

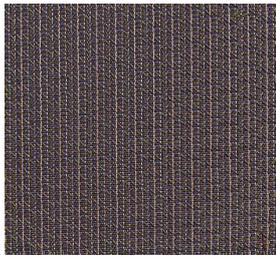


図10 カ-2. 菱綾網掛け縋り細縞紋

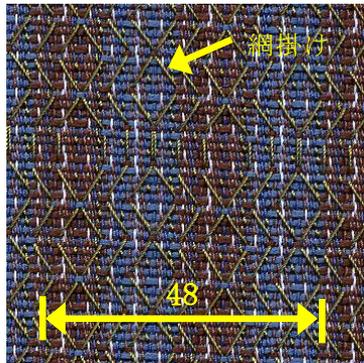


図11 エ-1. 菱亀甲網掛け縋り縞紋の拡大写真

## 2-4 生地物性評価

工業技術センターでは、岡崎織物の試織した生地  
の織物物性について、平地組織を参照用として比較評  
価した。試験項目は、見掛け目付、密度、厚さ、摩耗  
性（ユニバーサル法）、生地強度及び伸び率であり、  
結果は表1に示す通りである。

表1 縋り織り生地物性

	参照用	ア.	イ.	ウ.	エ-1.
目付 (g/㎡)	389.1	397.9	394.7	389.7	388.0
タテ密度本インチ	78	81	78	78	75
ヨコ密度本インチ	80	80	80	80	70
厚さ (mm)	0.930	0.974	0.924	0.960	1.098
摩耗性(回)	1108.8	1081.4	1083.2	1067.4	877.4
タテ強度(N)	1938	1845	1895	1909	2029
伸び率(%)	123	122	127	123	128
ヨコ強度(N)	1162	1214	1106	1165	972
伸び率(%)	96	98	92	91	85

	エ-2.	オ-1.	オ-2.	カ-1.	カ-2.
目付 (g/㎡)	388.4	384.5	387.8	384.9	398.6
タテ密度本インチ	75	75	75	75	75
ヨコ密度本インチ	70	70	70	70	72
厚さ (mm)	1.108	1.072	1.086	1.116	1.080
摩耗性(回)	833.8	965.6	886.6	1046.8	1038.8
タテ強度(N)	2084	2050	2056	2042	1958
伸び率(%)	131	138	132	125	124
ヨコ強度(N)	963	964	919	977	1007
伸び率(%)	84	78	80	85	81

## 2-5 試織見本帳作成

試織生地の見本については、取り扱いの利便性を考  
慮しA4サイズの台紙を基本とした。生地は辺がほつれ  
ないように縫製し、触って風合いを確認することがで  
きるよう上方綴じとした。下部には、名称、糸使い、  
見掛け目付、厚さ、密度、生地強度及び伸び率、摩耗  
性、及び用途を記載したものを4セット作成した(図  
12)。

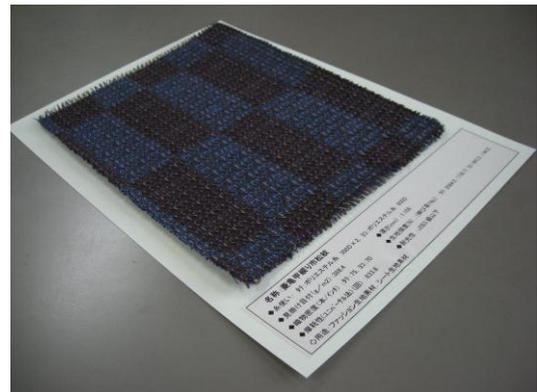


図12 試織生地見本台紙

## 3 まとめ

### 3-1 結果

本事業では、当初計画した開発コンセプトの①汎用  
機械、汎用原糸で製織し低コスト化できるもの、②他  
者、他企業が真似できないもの、を念頭におき、調査  
情報に基づきポリエステル糸を用いた広幅レピア織機  
による広幅の縋り織物の実験的な9種類の試織を実現  
した。必ずしも審美性の高い縋り織の試織はできな  
かったが、当初の目的を達成した。

### 3-2 今後について

今後は試織見本を各方面の想定ユーザーへ持参し、  
このような織物が製織可能なことを提案し、商品開発  
ニーズ抽出のきっかけにする予定である。

なお、本事業は平成 21 年度をもって終了するが、  
博多織業界には用途展開に対応できる織技術者の養成  
または導入が不可欠であると考える。

## 4 参考文献

- 1)博多織工業組合:伝統的工芸品「博多織」概論, p.63
- 2)間瀬清芝:織維学会誌, Vol.64, No9, pp.276-278(2008)
- 3)松本全博:織維学会誌, Vol.64, No9, pp.291-294(2008)

# FRP廃棄物を原料に用いたケミカルリサイクルの実用化技術開発 —グリコール分解条件と分解物の分析—

野見山 加寿子\*1 大崎 徹郎\*1 蓮尾 東海\*1 坂本 準\*2 村尾 正義\*3

## Technical Development of Chemical Recycling Using FRP Waste — The Condition of Glycol Decomposition and Analysis of the Resolvents. —

Kazuko Nomiyama, Tetsuro Oosaki, Haruumi Hasuo, Jun Sakamoto and Masayoshi Murao

これまでに、繊維強化プラスチック（FRP）廃棄物のグリコール分解によるケミカルリサイクルが検討され、FRPからFRPへのリサイクルが可能であることが分かっている。本研究では、分解生成物を用いて合成する再生不飽和ポリエステル樹脂の保存安定性・硬化特性の安定性を制御管理するために、分解反応のロット別で生じる分解生成物のばらつきについての分析手法を確立し、分解回収率の向上に向けた分解条件の最適化を行った。

### 1 はじめに

FRPは軽量で高強度の材料として船舶、自動車ならびに浴槽などの構造材料として多用されている反面、廃棄物となった際、そのマトリックス樹脂が熱硬化性のため処理困難物として埋め立てられることが多い。近年、FRP廃棄物のリサイクルについて様々な研究が行われており、パナソニック電工（株）の垂臨界流体法<sup>1)</sup>、日立化成（株）の常温溶解法<sup>2)</sup>、和歌山県工業技術センターのグリコール分解法<sup>3)</sup>が主なケミカルリサイクルである。

（株）京屋を主とした当グループでは、和歌山県のグリコール分解法を利用したFRP製マネキンのケミカルリサイクルについて検討し<sup>4),5)</sup>、分解生成物を用いて合成した不飽和ポリエステル樹脂からマネキンへのリサイクルを可能にした。しかし、分解・合成ロットにより再生不飽和ポリエステル樹脂の保存性や硬化特性にばらつきがあった。ケミカルリサイクルシステムの実用化のためには、この課題を解決するため、（財）飯塚研究開発機構の研究開発事業を活用した技術開発を行った。本報告では分解段階での分解条件が分解生成物に及ぼす影響について検討した結果を報告する。

### 2 実験方法

#### 2-1 分解条件の検討

FRP廃棄物として、廃マネキン粉砕物・パイプ成形時の切削粉・廃FRP船粉砕物を用いた。

分解条件としては、分解温度を290℃とし、分解時間を2および10時間、分解触媒として水酸化ナトリウム（NaOH）、酸化カルシウム（CaO）、酸化マグネシウム（MgO）を用いて各々検討した。

分解反応は廃棄物量1g、エチレングリコール2gに固定し、容量6mLの小型反応管で行った。

#### 2-2 分解生成物の分析

種々の条件で分解した分解液については、島津製作所製GCMS-QP2010により生成物の分析を行った。また、その分解液から、溶媒であるエチレングリコールを水洗で除いた分解生成物について、ゲルパーミエーションクロマトグラフ（GPC）法（カラム：ウォーターズ製Styragel®HR4E（7.8×300mm）、Styragel®HR2（7.8×300mm）、Styragel™ 100 Å 15 μm（7.8×300mm）、検出器：日本分光製830-RI、溶媒：テトラヒドロフラン、流速：1mL/min）により分子量測定（ポリスチレン換算）を行った。

### 3 結果と考察

#### 3-1 分解条件の最適化

ケミカルリサイクルの効率向上のために、分解回収率（式1）が高く、分解物の分子量が小さくなるように分解条件（温度、時間および触媒など）を最適化する必要がある。

$$\text{分解回収率(\%)} = \frac{\text{FRP廃棄物(g)} - \text{分解残さ(g)}}{\text{FRP廃棄物中の全有機分(g)}} \times 100 \quad (\text{式1})$$

#### 3-2 分解生成物の分析

\*1 化学繊維研究所

\*2 （株）京屋

\*3 日本ユピカ（株）

分解反応で得られた生成物をGC-MSにより分析すると、大部分は溶媒として用いるエチレングリコールであった。その他副反応で生成していると思われるジエチレングリコールやトリエチレングリコール等のエチレングリコールからの重合物が多量に含まれていた。これらの物質を水洗で取り除いた後のGC-MS分析においても、過酸化合物等の不安定要因は確認されなかった。

廃FRPの違いの影響については、原料の不飽和ポリエステル樹脂の主鎖構造が異なること、マネキンの場合には表面に塗料樹脂が付いていることなどから、分解生成物は必ずしも一致しないが、再生不飽和ポリエステル樹脂合成の妨げとなるような物質は検出されなかった。

分解回収率と分解物の分子量変化について、触媒種と触媒量を変えて分解試験を行った結果の一例を図1及び図2に示す。

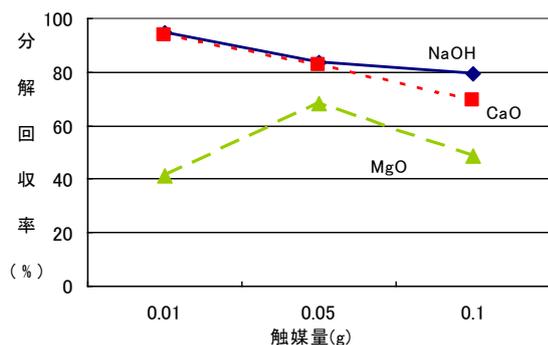


図1 触媒と分解回収率

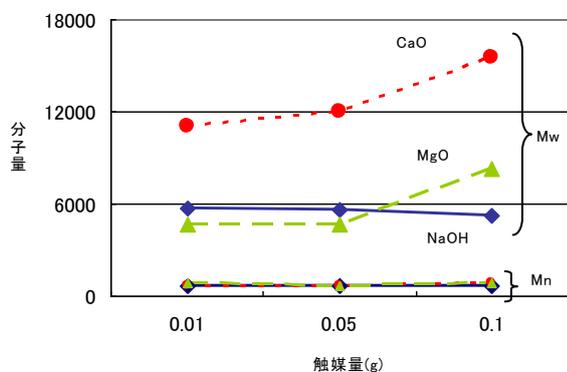


図2 触媒と分解物の分子量

分解回収率については、NaOHとCaOで約80%と良好で、MgOを用いた場合には約50%と好ましくなかった（図

1）。数平均分子量(Mn)は600～800程度で、どの触媒を用いてもほぼ同等であったが、重量平均分子量(Mw)では、NaOHとMgOで小さくなっていった（図2）。但し触媒量を増加させると、分解回収率も下がり、分子量も大きくなるという傾向があることが分かった。これはGC-MSの結果からも裏付けられるように、分解反応と同時に副反応も進行している可能性がある。

分解時間の長さの影響を表1に示す。分解時間を2時間から10時間に延ばすと重量平均分子量(Mw)は小さくなるが、副反応の進行によりアセトンで回収できない物質が増加し、分解回収率が低下するため、長時間の分解は好ましくないと考えられる。

表1 分解時間の影響

分解時間 (hrs)	Mn	Mw	分解回収率 (%)
2	645	5614	83.7
10	666	4622	79.5

反応温度：290℃，触媒：NaOH 0.05g

#### 4 まとめ

本研究では、分解反応によって生成する物質の分析を行った。廃棄物の種類によって分解物の組成は変化するものの、再生不飽和ポリエステル樹脂の合成を阻害するような物質は確認されなかった。

現在行われているオートクレーブを使用した分解反応は、エチレングリコールをFRP廃棄物粉末の5倍量加え、水酸化ナトリウムを触媒として290℃、2時間の反応条件を用いることで再現性よく行われている。そのため、このまま再合成反応に用いてよいと考えられる。

再生不飽和ポリエステル樹脂の保存安定性向上と硬化特性の制御のためには、やはり合成段階での分子量制御と重合禁止剤の選択が重要になってくる。今年度日本ユピカ（株）の協力もあり、再生不飽和ポリエステル樹脂に添加する安定剤を選択することで保存安定性が向上し、硬化特性も問題ないことが明らかになった。

今後は、共同研究企業である（株）京屋を中心に、廃棄物の処理ロットの最適化、回収システムの確立を行うことによって、統合的なFRP廃棄物リサイクルシ

システムの構築が期待できる。

## 5 参考文献

- 1)松下電工:地球環境保全関係産業技術開発促進事業  
平成14年度研究成果報告会要旨集, p.85(2003)
- 2)柴田勝司:工業材料, vol.54, no.4, pp.58-61(2006)
- 3)久保田静男, 伊藤修:平成6~8年度技術開発補助事業  
成果普及講習会テキスト, 6-1(1998)
- 4)吉海和正, 山口雅裕, 原田智洋:福岡県工業技術セン  
ター研究報告, No.14, pp.22-25(2004)
- 5)久保田静男, 前田拓也, 橘熊野, 吉海和正, 堀雅美,  
坂本準:特許第4096000号, 有機繊維強化プラスチック  
廃棄物の再生方法

# プリント配線基板内蔵用高容量薄膜コンデンサの開発 -BaTiO<sub>3</sub>ナノ粒子堆積薄膜の粒子充填率に及ぼす粒径, 粒子分散性の影響-

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

- Effect of Particle Size and Dispersibility on Particle Packing Density of Thin Film Deposited Barium Titanate Nanoparticles -

Teruhisa Makino, Masashi Arimura, Kunitaka Fujiyoshi and Makoto Kuwabara

近年の電子機器の小型化・高機能化に対応するため、コンデンサをプリント基板内部に集積した部品内蔵基板が開発されている。我々はプリント基板に内蔵可能な薄膜コンデンサを200°C以下で作製することを試みており、この条件では薄膜中の粒子充填率が薄膜の誘電特性に大きく影響を及ぼす。本研究ではナノ粒子の粒径, 分散性が薄膜の粒子充填率に及ぼす影響を明らかにした。粒子充填率は粒子分散性が向上する程, また微粒化する程高くなった。薄膜の誘電率は粒子分散性に比例して向上したが, 微粒化に対しては29nmをピークにそれ以下では低下する傾向を示した。微粒化に伴う粒子充填率の向上と粒子誘電率の低下がバランスしたところでピークが現れたと考えられ, ナノ粒子を用いた薄膜コンデンサでは粒子充填率と粒子誘電率を考慮した微構造設計が必要である。

### 1 はじめに

パソコンや携帯電話, 光通信機器, 各種ディスプレイなどに代表される情報通信機器は年々小型・軽量化, 高機能・多機能化されており, それに伴い情報通信機器に搭載される電子部品には, 特性を向上させつつ軽薄短小化することが求められている。この要求に応える手法の1つとしてプリント配線基板内部にコンデンサや抵抗などの受動部品を配する部品内蔵化技術が検討されており, コンデンサについては積層セラミックコンデンサを直接基板内部に埋め込む方法と基板内部に薄膜形状のコンデンサ(ポリマーコンポジットフィルム)を形成する方法が主に検討されている。

ポリマーコンポジットフィルムはプリント基板の絶縁層と同じ成膜プロセスで製造できるため, プリント基板製造プロセスとの適合性が高いが, 容量密度が低いという課題があった。容量密度は単位面積あたりに蓄えられる電荷量であり, 材料の誘電率に比例し, 膜厚に反比例する物性値である。従来のポリマーコンポジットフィルムは, 使用しているチタン酸バリウム(BaTiO<sub>3</sub>)粒子がミクロンオーダーであるため薄膜化が困難であり, 加えて薄膜中で粒子間空隙の占める割

合が高く, フィルム形状とするために低誘電率のポリマーが多量に必要であり高誘電率化が困難であった。そこで我々は, BaTiO<sub>3</sub>粒子をナノサイズ化することで1μm以下の薄膜を実現し, さらに粒子充填率を向上させることによりポリマー量を低減させ, 80nF/cm<sup>2</sup>以上の容量密度を有した薄膜コンデンサをポリマーコンポジットフィルムと同様の200°C以下で連続的に形成するプリント基板製造プロセスとの適合性の高いプロセスにより実現することを目標に様々な検討を行ってきた<sup>1)</sup>。

本研究では高誘電率であるBaTiO<sub>3</sub>粒子を高密度に充填させることが重要であるため, 厚み1μm以下の薄膜の密度を定量的に評価し, そこから得られる薄膜中の粒子充填率に及ぼすBaTiO<sub>3</sub>ナノ粒子の一次粒径, 分散状態の影響を明らかにすることを目的とした。

### 2 実験方法

#### 2-1 BaTiO<sub>3</sub>ナノ粒子及びナノ粒子分散サスペンションの作製と評価

BaTiO<sub>3</sub>ナノ粒子とそのサスペンションは既報<sup>2)</sup>の方法に従って作製した。サスペンションには界面活性剤を用いず, エチレングリコールモノメチルエーテル中でナノ粒子を0.2mol/Lの濃度で分散させた。透過電子顕微鏡により直接観察した粒子の大きさと, X線回

\*1 化学繊維研究所

\*2 九州大学

折装置 (XRD; PANalytical 製 X'Pert Pro) により測定した XRD プロファイルの (110) 面回折ピークの半価幅から Scherrer の式により算出した結晶子径  $D_c$  の大きさがほぼ一致することを確認しており<sup>1)</sup>,  $D_c$  を BaTiO<sub>3</sub> ナノ粒子の一次粒子径とした。

サスペンション中における BaTiO<sub>3</sub> ナノ粒子の粒度分布は動的光散乱法 (DLS; Malvern 製 Zetasizer Nano-ZS) 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り、粒子がサスペンション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  $D_A$  として表記した。

$D_A$  を  $D_c$  で除した数値を凝集度  $D_A/D_c$  として表記した (以後、凝集度を  $D_A/D_c$  とする)。 $D_A/D_c$  が 1 に近づくほどサスペンション中で一次粒子単分散した状態であることを示している。

## 2-2 薄膜の作製と評価

種々の大きさの BaTiO<sub>3</sub> ナノ粒子を分散させたサスペンションを Pt/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 基板上に 1000rpm × 5sec + 3000rpm × 25sec の条件でスピコートし、5 回コート毎に 150°C で 5 分間乾燥させ、最大 15 回コートした。

薄膜中の粒子充填率は、X 線反射率測定 (XRR; PANalytical 製 X'Pert Pro) により求めた。図 1 は Si ウエハ上に成膜した BaTiO<sub>3</sub> ナノ粒子堆積膜の XRR プロファイルである。XRR 測定からは薄膜の厚みや密度、表面粗度などを定量的に評価することができ、薄膜の密度  $\rho$  は、図 1 に示す全反射臨界角  $\theta_c$  から (1) 式に

より求めることができる<sup>3)</sup>。

$$\rho = \frac{\theta_c^2 \pi}{r_e \lambda^2 N_0} \frac{\sum X_i M_i}{\sum X_i (Z_i + f_i)} \quad (1)$$

ここで、 $r_e$  は古典的電子半径、 $\lambda$  は X 線の波長、 $N_0$  はアボガドロ数、 $X_i$  は構成原子のモル比、 $Z_i$  は構成原子の原子番号、 $M_i$  は構成原子の原子量、 $f_i$  は構成原子の原子散乱因子である。得られた密度を理論密度 (6.02g/cm<sup>3</sup>) で除して得られる相対密度を粒子充填率とした。

薄膜の表面は電界放射型走査電子顕微鏡 (FESEM; 日本電子製 JEM-840F) により観察した。薄膜の誘電率は、既報の方法<sup>4)</sup>により薄膜表面にエポキシ樹脂を塗布し、粒子間空隙を封止した後、1mm φ の Al 上部電極を真空蒸着により形成し、基材の Pt を下部電極としてインピーダンスアナライザ (アジレント・テクノロジー製 HP4192A) により周波数 10 kHz で測定した容量から求めた。

## 3 結果及び考察

### 3-1 粒子分散性が薄膜の粒子充填率に及ぼす影響

図 2 は粒子充填率の膜厚及び凝集度依存性である。サスペンションには、 $D_c$  が 18nm のナノ粒子を  $D_A/D_c$  が 1.2 から 3.2 となるように分散性を変えたものを用いた。薄膜中の粒子充填率は  $D_A/D_c$  が 1 に近づくほど高くなった。また、厚みが 200nm より薄い場合や、500nm よりも厚くなると充填率は低下する傾向を示した。図 3 は  $D_A/D_c$  が 1.2 と 3.2 のサスペンションを用いて作製した厚み 250, 750nm の薄膜表面の SEM 写真である。厚みが 250nm の場合、薄膜表面は分散状態に

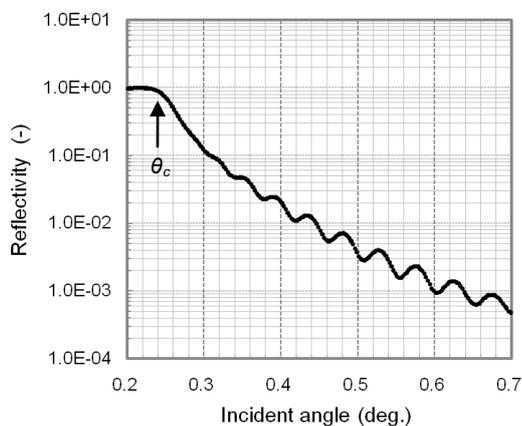


図 1 BaTiO<sub>3</sub> ナノ粒子堆積膜の XRR プロファイル

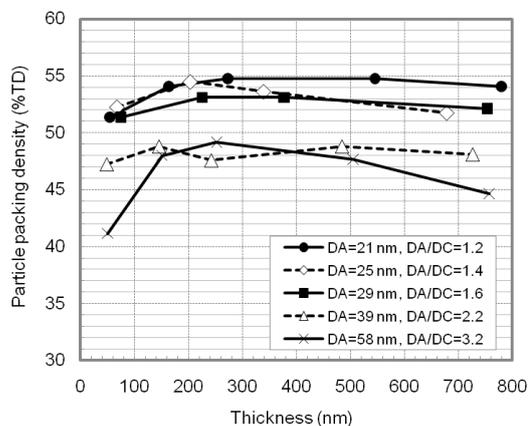


図 2 粒子充填率の膜厚及び凝集度依存性

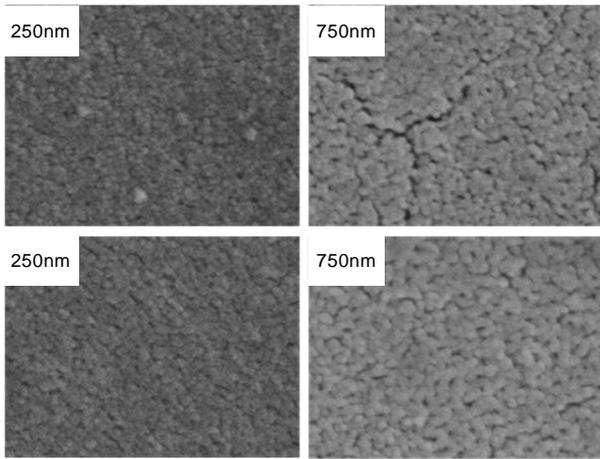


図3 薄膜表面 SEM 観察結果 (上段:  $D_A/D_C=1.2$ , 下段:  $D_A/D_C=3.2$ , 数値は膜厚, 黒線は 700nm)

よる差はほとんどないが、厚みが 750nm になるといずれの薄膜表面にも粒子間に空隙が存在し、 $D_A/D_C$  が 1.2 の分散性の良いサスペンションから作製した薄膜表面には幅 20nm 程度のヘアクラックも観察された。分散性の良いサスペンションから粒子を堆積させると、より高密度で堆積するため、乾燥時に溶媒が揮発するパス（経路）が少なく、応力不均一に起因してクラックが発生したと考えられる。図 2 に示した 250 nm 以下の領域において厚みが薄くなるほど粒子充填率が低下した理由について、現象論的には基材の種類や粒子のゼータ電位、電気二重層厚みなどが影響を与えていた。したがって、塩添加により電気二重層を圧縮したり<sup>5)</sup>、電場を加えることによって粒子充填率を向上でき、薄膜の高容量化が図れるものと推測される。

図 4 は厚み 500nm の薄膜の誘電率及び粒子充填率の凝集粒径依存性である（一次粒子径  $D_C=18\text{nm}$ ）。 $D_A$  が小さくなるほど、すなわち分散性が良くなるほど、粒子充填率は向上し、空隙がなくなるために薄膜の誘

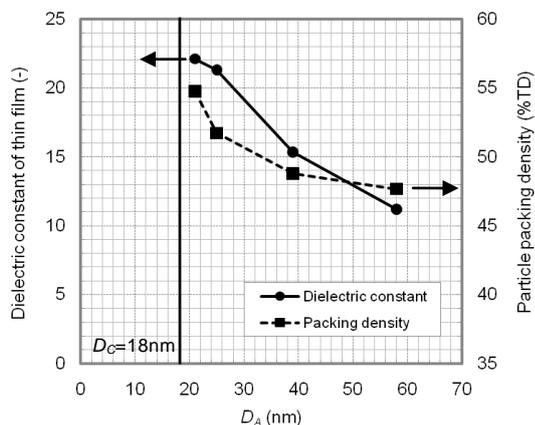


図4 薄膜の誘電率及び粒子充填率の凝集粒径依存性

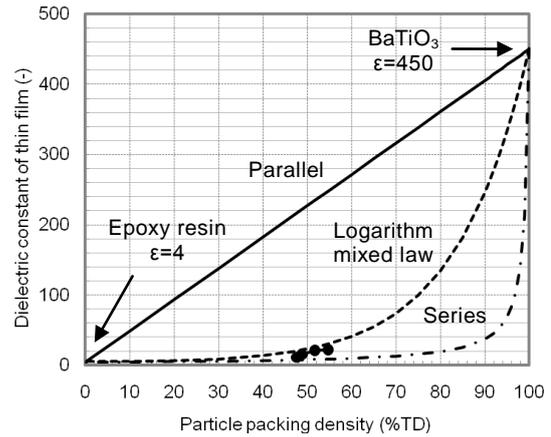


図5 薄膜の粒子充填率と誘電率の関係

電率も向上した。図 5 は薄膜中粒子充填率と薄膜の誘電率の関係である。粒子充填率が 0% のときの誘電率をエポキシ樹脂の誘電率である 4 とし、粒子充填率が 100% のときの誘電率を 18nm の  $\text{BaTiO}_3$  ナノ粒子の誘電率である 450<sup>1)</sup> とした。本実験結果は、エポキシ樹脂と  $\text{BaTiO}_3$  ナノ粒子の混合物として考えた場合の経験的関係式である対数混合則<sup>6)</sup>に良い一致を示した。 $D_A/D_C$  が 1.2 のサスペンションを用いて作製した薄膜は粒子充填率 55%、誘電率 22 であり、この誘電率から算出される薄膜の容量密度は約  $40\text{nF}/\text{cm}^2$  であった。本研究の最終目標とする容量密度  $80\text{nF}/\text{cm}^2$ （薄膜の誘電率：45）の薄膜を 18nm の粒子を用いて実現するためには粒子充填率を 63% 程度以上にする必要があり、現状よりも更に約 10% 向上させる必要がある。

### 3-2 粒径が薄膜の粒子充填率に及ぼす影響

図 6 は  $D_C$  を 12nm から 47nm まで変化させたナノ粒子を一次粒子単分散させたサスペンション ( $D_A/D_C$ : 1.0~1.3) を用いて作製した厚み 500nm の薄膜の誘電

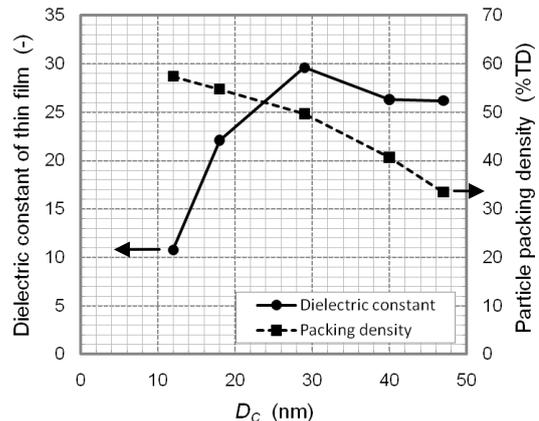


図6 薄膜の誘電率及び粒子充填率の一次粒径依存性

率と粒子充填率の一次粒径依存性である。薄膜の粒子充填率は  $D_c$  が小さくなるにつれて向上した。図 4 においても  $D_A$  が小さくなるほど粒子充填率が向上したことから、 $D_A$ 、 $D_c$  に関わらず、微粒化するほど薄膜中の粒子充填率は向上することが判明した。薄膜の誘電率は  $D_c$  の微粒化とともに高くなるが 29nm をピークに微粒化とともに低下した。BaTiO<sub>3</sub> ナノ粒子は 100nm 以下になると誘電率に粒径依存性が現れ、微粒化とともに誘電率が低下することが報告されている<sup>7)</sup>。従って、 $D_c$  が 29~47nm の領域では、粒子充填率の向上が支配的となり薄膜の誘電率が増加したと考えられ、 $D_c$  が 12~29nm の領域では、粒子充填率の向上よりも粒子自身の誘電率の低下が支配的となり薄膜の誘電率が低下したと考えられる。ナノサイズの粒子を用いた薄膜形成においては粒子充填率と粒子誘電率を考慮して微構造を設計する必要がある。

#### 4 まとめ

一次粒子単分散サスペンションからナノ粒子が基材上に堆積する挙動について、ナノ粒子の分散状態、一次粒子径が薄膜の粒子充填率に及ぼす影響を定量的に明らかにした。凝集粒径  $D_A$  が小さくなるほど、すなわち分散性が良くなるほど、粒子充填率は向上し、空隙が低減されたために薄膜の誘電率は向上した。一次粒子径、凝集粒径に関わらず、微粒化するほど薄膜中の粒子充填率は向上した。

薄膜の誘電率は  $D_c$  の微粒化とともに高くなるが 29nm をピークに微粒化とともに低下した。これは、微粒化に伴う粒子充填率の向上と粒子誘電率の低下がバランスしたところでピークが現れたものと考えられる。よって、ナノサイズの粒子を用いた薄膜形成においては粒子充填率と粒子誘電率を考慮して微構造を設計する必要がある。

#### 5 参考文献

- 1) 牧野晃久ら: NEDO 技術開発機構産業技術研究助成事業成果報告書「プリント配線基板内蔵用薄膜コンデンサの開発」(2010)
- 2) Makino T., et al.: Key Eng. Mater., Vol.269, pp.109-112(2004)
- 3) 松尾隆二ら: 表面・界面工学大系 上巻 基礎編, フジ・テクノシステム, pp.600-607(2005)

- 4) 藤吉国孝ら: エレクトロニクス実装学会誌, Vol.13, pp.52-57(2010)
- 5) 牧野晃久ら: 福岡県工業技術センター研究報告, Vol.19, pp.33-36(2009)
- 6) Kingery W. D., et al.: Introduction to Ceramics (Second Edition), John Wiley & Sons, pp.947-960(1976)
- 7) Wada S., et al.: Jpn. J. Appl. Phys., Vol.42, pp.6188-6195(2003)

#### 謝辞

本研究は平成 20 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。

# プリント配線基板内蔵用高容量薄膜コンデンサの開発

## —電気泳動堆積法を用いた連続薄膜作製—

有村 雅司\*1 牧野 晃久\*1 藤吉 国孝\*1 桑原 誠\*2

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

- Continuous Thin Films Preparation Using the 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、高容量の薄膜コンデンサの形成が可能な電気泳動堆積 (EPD) 法を工業的に適した技術とするために、roll to roll プロセスでの EPD が可能な連続 EPD 装置を作製し、EPD による連続成膜技術について検討を行った。作製した連続 EPD 装置により、市販の銅箔ロールへ 500~3000nm の任意の厚みを有した薄膜コンデンサの連続形成が可能となった。薄膜コンデンサの原料であるチタン酸バリウムナノ粒子分散液の粒度分布を適切に制御することで、連続 EPD 装置により 90nF/cm<sup>2</sup> を超える薄膜コンデンサの連続形成が可能となった。

#### 1 はじめに

今後、更に進展すると予想される電子機器の軽薄短小化ならびに高機能化の要求に応えるため、現在、プリント基板の表面へ多量に実装されているチップコンデンサ等の受動部品を薄膜形状とし、これをプリント基板へ内蔵した「部品内蔵化プリント基板」が必要とされている<sup>1)</sup>。内蔵用薄膜部品の形成方法として、現行のプリント基板の材質および工程に適合した常圧低温プロセスが必要とされているが、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、ゾルゲル法の一つである高濃度ゾルゲル法<sup>2)</sup>により合成したチタン酸バリウムナノ粒子 (BT-NP) を原料粉末として、粒子膜形成技術の一つである電気泳動堆積 (EPD) 法による薄膜コンデンサの作製について検討を行ってきた<sup>3)</sup>。これらの検討の中で、BT-NP と EPD 法を組み合わせることで、現在上市されている薄膜コンデンサの数十倍の容量密度を有する薄膜が、常圧低温プロセスで得られる可能性を見出している<sup>3)</sup>。

EPD 法は、図1に示す様に、分散液中に分散した帯電粒子を、外部電界の力により強制的に電極上へ引き寄せて堆積する手法である。常圧低温での成膜が可能で

あり、また、装置構造も簡便な特徴を有する薄膜作製プロセスであるため、EPD 法は工業的に有利な手法と言われている<sup>4)</sup>。通常の研究室レベルでの EPD 法による成膜は、図1に示すようなバッチ形式で行われることが多いが、工業的に利用価値の高い手法とするには連続成膜に対応可能でなければならないと考えられる。そこで本研究では、プリント基板の作製に利用される銅箔ロール上に直接かつ連続的に薄膜形成が可能な連続 EPD 装置を作製し、同装置を用いて BT-NP 薄膜の連続形成を行うことを目的とした。

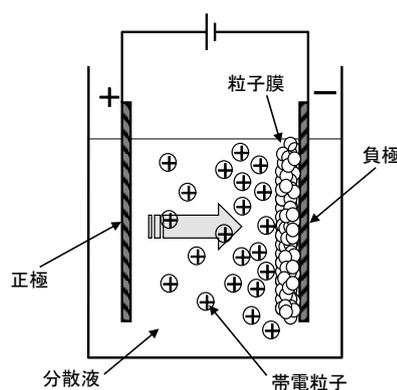


図1 電気泳動堆積 (EPD) 法の概略図

#### 2 実験

##### 2-1 連続EPD装置

EPD 法により大面積および roll to roll プロセスによる連続成膜が可能な連続 EPD 装置を作製した。装置

\*1 化学繊維研究所

\*2 九州大学

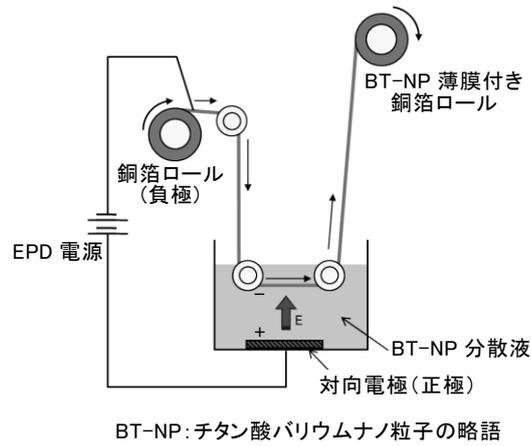


図2 作製した連続 EPD 装置の外観写真(左)および装置概略図(右)

の作製は、九州計測器(株)(所在地：福岡県福岡市)に依頼して行った。作製した連続EPD装置の外観写真および概略図を図2に示す。この装置は、銅箔供給部に設置したロール状の銅箔(銅箔ロール)を、BT-NP分散液を潜らせる様に配置して、銅箔巻取部において再びロール状に回収する機構となっている。分散液を入れる液槽内にはEPDのための対向電極が配置されており、銅箔と対向電極間にEPD電源から電界を加えることで銅箔上にBT-NPの堆積を行うことができる。銅箔を巻き上げながらEPDを行うことで、roll to rollでの成膜が可能となる。銅箔供給部には各銅箔メーカーから供給されている銅箔ロールを紙管ごと取り付けることができ、銅箔の幅は30cmまで対応可能である。銅箔の引上げ速度は得られる薄膜の膜厚や厚みの均一性等に影響を与えるため、所望の薄膜を得るために任意の引上げ速度の設定が可能である。引上げ速度の制御は巻取部ローラーの回転数で行っており、また同時に、銅箔に弛みが生じないように供給部ローラーでトルク調整を行い銅箔にテンションが加わるようにした。

## 2-2 BT-NP分散液の調製

EPDに用いるBT-NP分散液として、BT-NPの粒径が異なる2種類(20nm, 100nm)の分散液を調製した。粒径が約20nmのBT-NPは、既報<sup>5)</sup>に従って高濃度ゾルゲル法により調製した。100nmのBT-NPは、堺化学製のBT-01を利用した。いずれかの粒子を分散媒である2-メトキシエタノールに加え、その後、超音波照射による分散処理を行うことで所望の分散液を得た。得られた分

散液の一次粒径および二次粒径(分散液中における凝集粒径)を表1に示すが、どちらの粒径においても一次粒径と二次粒径の比である凝集度が1に近く、BT-NPは分散液中で概ね一次粒子の状態で分散していた。

## 2-3 連続EPD装置によるBT-NP薄膜の作製

図2の連続 EPD 装置を用いて、ロール状態で供給された銅箔上に BT-NP 薄膜の作製を行った。銅箔は、古河電気工業より提供された電解銅箔 NC-WS(厚み 15 $\mu$ m, 幅 210mm, ロール品)を用いた。分散液中で BT-NP は正に帯電(ゼータ電位が正(表 1))しているため、図2の様に銅箔を負極として銅箔と対向電極間へ EPD 電源(BP4610, エヌエフ回路)から電界を印加した。電界を印加しながら銅箔を所定の速度で巻き上げ、EPDにより形成された BT-NP 薄膜付きの銅箔をロール状態で回収した。

## 2-4 BT-NP薄膜の評価

薄膜中の BT-NP の堆積状態および膜厚を評価するため、FE-SEM(S-4800, 日立)により薄膜の表面および破断面の観察を行った。誘電特性は、BT-NP 表面への水分吸着による特性劣化を防ぐために薄膜表面から樹脂による粒子間空隙の封孔処理を施し<sup>6)</sup>、この表面に直径 1mm のアルミ電極を蒸着することでアルミ電極-BT-NP 薄膜-銅箔(MIM 構造)の平行平板コンデンサを形成し、インピーダンスアナライザー(HP4192A, Agilent Technologies)で評価した。

## 3 結果と考察

### 3-1 連続EPD装置の成膜条件

連続EPD装置を用いて、各種成膜条件が作製したBT-NP薄膜へ与える影響について検討を行った。一般的なバッチ式のEPDでは、得られる薄膜の厚さや形状等に

表1 分散液中のBT-NPの分散状態

	一次粒径 $D_1$ (nm)	二次粒径 $D_2$ (nm)	凝集度 $D_2/D_1$	ゼータ電位 (mV)
20nm分散液	18	22	1.2	60
100nm分散液	105	140	1.3	3.4

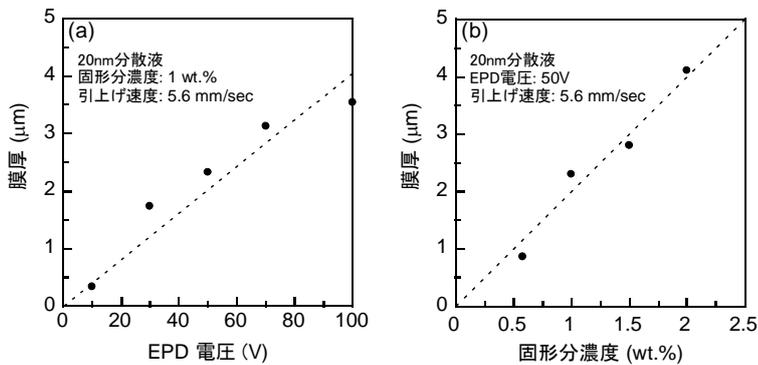


図3 連続EPD条件によるBT-NP薄膜の膜厚の変化  
(a) EPD電圧, (b) 分散液中の固形分濃度

影響を与える要因として、EPD電圧、EPD時間、分散液の固形分濃度が重要とされている<sup>4)</sup>。本研究で作製した連続EPD装置の場合、EPD電圧および固形分濃度はバッチ式EPDと同様な影響を及ぼし、例えば膜厚は図3に示す様にこれらの要因と共に増加した。

上記の要因に加えて本装置では、銅箔の引上げ速度がBT-NP薄膜の膜厚および誘電率に大きく影響した。引上げ速度を増加させた場合、銅箔の分散液中での滞在時間、つまりバッチ式EPDにおけるEPD時間の減少により、膜厚も減少することが予想される。しかし、図4から分かるように、比較的小さな引上げ速度(3~6mm/sec)の領域では、引上げ速度の増加により膜厚は減少し、それ以上では、その速度に依存せず概ね一定になる傾向が見られた。また、得られたBT-NP薄膜の誘電率は、引上げ速度の増加により減少する傾向が認められた。

EPDは、分散液中で粒子膜を形成し、その後、薄膜を形成した基材を分散液から引き上げるため、EPDに加えてディップコーティングによる成膜も行われる<sup>7)</sup>。バッチ式EPDでは、EPD時間と基材の引上げを独立して制御するために、ディップコーティングの影響を抑制することが可能であったが、連続EPDでは、これらを独立して制御することが不可能であるため、ディップコーティングの影響を無視することができないと考えられる。ディップコーティングでは、引上げ速度と共に膜厚が増加し<sup>8)</sup>、また、得られる薄膜の誘電率はEPDにより形成された薄膜と比較すると小さくなる<sup>3)</sup>ことが予想されている。つまり、連続EPD装置において、基材の銅箔の引上げ速度を増加させた場合、EPDによって形成された比較的高い誘電率を有するBT-NP薄膜の量は減少するが、ディップコーティングにより形成される低誘電率の薄膜の量が増加すると考えられ、

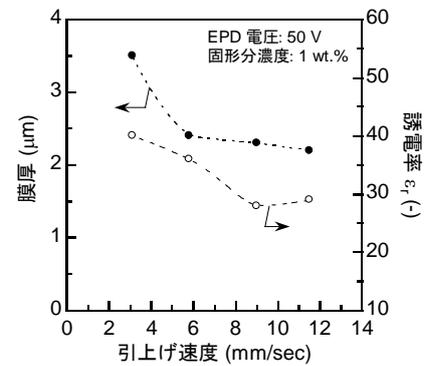


図4 引上げ速度によるBT-NP薄膜の膜厚および誘電率の変化

その結果、膜厚は引上げ速度に依然せず概ね一定となり、誘電率が減少したと推測される。

これらのことから、高い誘電率を有するEPD薄膜を得るためには、比較的低速の引上げ速度とすることが重要であることが分かった。引上げ速度を低速に固定して、固形分濃度およびEPD電圧により膜厚を制御することで、図5の様な長さ数mのBT-NP薄膜の連続形成が可能になった。この長さ以上の成膜も可能であるが、分散液の固形分濃度の低下による膜厚減少などの問題が確認されている。この問題は、連続型メッキラインに利用されているめっき液自動管理システム<sup>9)</sup>と同様の、固形分濃度の自動調整機構を組み込むことで対応可能と考えられる。

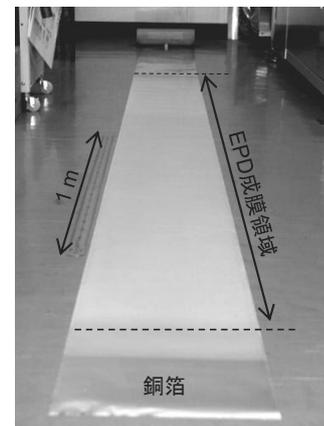


図5 連続EPD装置により作製したBT-NP薄膜の外観写真

### 3-2 作製したBT-NP薄膜の誘電特性

BT-NP粒径が20nm, 100nm, およびこれら2種類の粒子を混合した分散液から、連続EPD装置を用いて膜厚が約800nmのBT-NP薄膜を作製し、誘電特性の評価を行った。その結果を図6に示す。

粒径がサブミクロン以下のBT-NP自身の誘電率は、そのサイズとともに増加する粒径依存性を示した

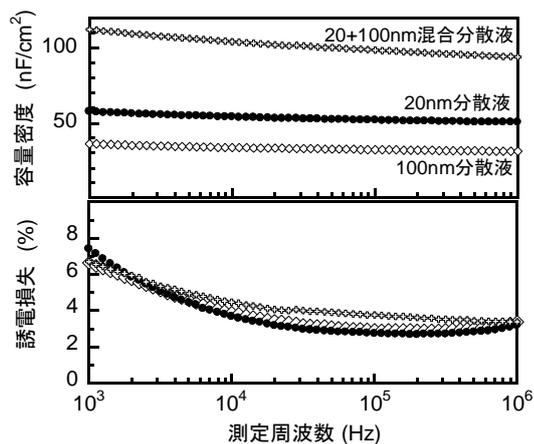


図 6 BT-NP 粒径の異なる分散液を用いて連続 EPD 装置により作製した BT-NP 薄膜の誘電特性

め<sup>10)</sup>、100nm 粒子が 20nm 粒子より大きいと予測される。しかし、100nm 粒子のみで構成された BT-NP 薄膜の容量密度は 20nm 粒子のみの薄膜より低くなっていた。図 7 の SEM 像から分かるように、100nm 粒子で構成された薄膜は、20nm 粒子の場合と比較して粒子間の空隙が明らかに多いことから粒子充填率の低下が予想され、これが原因で薄膜の容量密度が減少したと考えられる。よって、より高い容量密度の薄膜コンデンサを得るためには、高濃度ゾルゲル法で調製した BT-NP が必要と考えられ、本研究で調製した 20nm 粒子を用いた場合、得られた BT-NP 薄膜の容量密度は 1MHz において約 50nF/cm<sup>2</sup> であった。この値は、現在上市されている薄膜コンデンサの十倍以上に相当する。

これら 2 種類の粒子を適切な割合で混合した分散液から得られた BT-NP 薄膜は、100nm 粒子の間に 20nm 粒子が充填した構造となっており(図 7(c))、100nm 粒子のみの場合と比較して粒子充填率が増加していると推測される。そのため BT-NP 薄膜の誘電率および容量密度が増加し、90nF/cm<sup>2</sup> を超える薄膜が実現した。市販の BT-NP の利用は、その価格が高濃度ゾルゲル法による BT-NP の合成にかかる製造コストより安価であるため、高容量化と同時に製造コストの削減も期待できる。

#### 4 まとめ

本研究では、roll to rollプロセスに対応した連続 EPD装置を作製し、90nF/cm<sup>2</sup>を越える容量密度を有したBT-NP薄膜の連続形成を可能にした。これによりEPD法は、薄膜コンデンサ製造手法の有力な候補の一つで

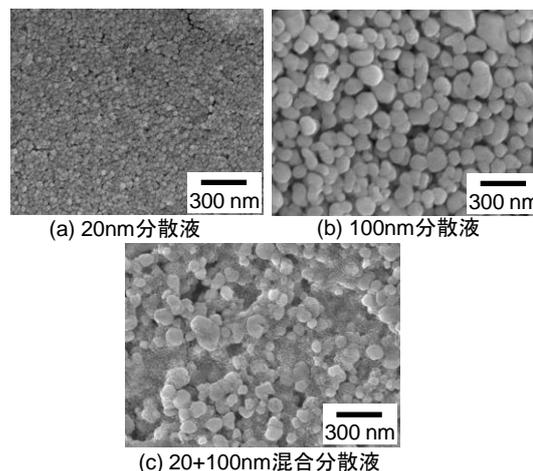


図 7 BT-NP 粒径の異なる分散液を用いて連続 EPD 装置により作製した BT-NP 薄膜の表面 SEM 像

あることが証明された。その原料として、高濃度ゾルゲル法により調製したBT-NPが必要不可欠であり、薄膜中の粒子充填率を向上させる様にBT-NPの粒径および粒度分布を最適化することで、更なる容量密度の増加が期待できる。

#### 5 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た成果です。電解銅箔は古河電気工業(株)より提供されたものです。

#### 6 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, p.260(2008)
- 2) 桑原誠ら:セラミックス, Vol.36, p.415(2001)
- 3) 有村雅司ら:福岡県工業技術センター研究報告, NO.19, p.29(2009)
- 4) 小浦延幸ら:表面, Vol. 42, p.20(2004)
- 5) Arimura M., et al.:Key Engineering Materials, Vol.350, p.11(2007)
- 6) 藤吉国孝ら:エレクトロニクス実装学会誌, Vol.13, NO.1, p.52(2010)
- 7) Matthews D., et al. : Aust. J. Chem., Vol.47, p.1869(1994)
- 8) 作花済夫:ゾルゲル法の科学, p.90, アグネ承風社 (1999)
- 9) 田高寛:表面技術, Vol.58, p.113 (2007)
- 10) Tsurumi T., et al. :J. Am. Ceram. Soc., Vol.89, p.1337(2006)

# 福岡・相島産アコヤガイ貝殻の有効利用法に関する研究

藤吉 国孝\*<sup>1</sup> 川田 美和\*<sup>1</sup> 立花 瑞夫\*<sup>2</sup> 森川 照\*<sup>3</sup> 舌間 常雄\*<sup>4</sup>

## Study on Recycle of Shells of Akoya Pearl Oyster

Kunitaka Fujiyoshi, Miwa Kawata, Mizuo Tachibana, Teru Morikawa and Tsuneo Shitama

福岡・相島産アコヤガイは、無病、大型、高品質という優れた特徴を有しており、今後の養殖の拡大が予想されることから、貝殻の有効利用法について検討した。貝殻を各種分析した結果、大型であること以外一般的なアコヤガイ貝殻と同様であった。また、貝殻が大きいことから螺鈿細工には適しており、厚いことから彫刻加工も可能であった。貝殻粉碎方法について検討したところ、必要寸法が数 mm であればカッターミル等の剪断方式が適しており、必要寸法が数  $\mu\text{m}$  であればハンマーミル等の衝撃方式が適していた。更に、ハンマーミルは、貝殻の含水率が比較的高くても微粉碎可能であり、また、生産性に優れることから、石灰質肥料への応用に対して特に適していることが明らかとなった。

### 1 はじめに

アコヤガイは真珠貝とも呼ばれ、真珠が採れる貝である。真珠の産地としては、三重県、愛媛県や長崎県が有名であり、これまで福岡県でアコヤガイの養殖は行われていなかった。しかし、数年前、福岡県の新宮町沖に位置する相島で、アコヤガイの自生が確認された。この相島産アコヤガイについて調査したところ、無病、大型、高品質という優れた特徴を有していることが明らかとなり、平成19年から本格養殖を開始した。

一方、真珠生産海域では、平成8年頃から、赤変病と呼ばれるアコヤガイの大量死を引き起こす原因不明の感染症が蔓延して真珠の生産量は大幅に減少している。相島は赤変病が発生していない全国で唯一の真珠生産海域であり、養殖貝の活力が高く、挿核後の長期間の養殖が可能のため、大珠真珠を生産可能である。

また、相島以外の真珠生産海域では、中国産アコヤガイと掛け合わせ、赤変病に強い品種を開発してきた。しかし、中国産アコヤガイの真珠層はやや黄色味を帯びていることから、開発したハーフ貝も黄色味を帯びることが多く、その結果、真珠の品質が低下したとも言われている。一方、相島産アコヤガイは純国産の天然貝であることから、高品質の真珠が養殖可能である。

この様に、相島での真珠産業は有望な事業であり、今後の持続的生産については生産拡大が予想される。そこで本研究では、真珠の生産拡大に伴い排出量の増大

が予想される貝殻を有効に利用するため、まず、相島産のアコヤガイ貝殻の特性を把握し、次に螺鈿細工（貝殻装飾品）への応用性について検討した。更に、粉碎方法について検討し、石灰質肥料としての応用可能性を検討した。

### 2 研究, 実験方法

#### 2-1 試料

本研究で用いた貝殻試料は、2004年と2005年に相島で天然採苗により得たアコヤガイを、同漁場で2年半又は3年半養殖したものである。試料は、挿核手術を施して約半年または1年半養殖し、2008年1月に真珠を収穫した養殖貝から採取した。なお、比較として三重県で2006年に日本在来種を親貝として人工採苗で生産したアコヤガイを英虞湾で約2年9ヶ月養殖したものをを用いた。比較試料は、挿核手術を施して約半年養殖し、2008年12月に真珠を収穫した養殖貝から採取した。

#### 2-2 貝殻の前処理方法

真珠、貝肉および貝柱を除去したアコヤガイ貝殻を土嚢袋に入れ、30日以上屋外に放置した。臭気が減少したところで、必要に応じて貝殻表面のフジツボや海藻といった付着物を除去し、水洗した。

#### 2-3 貝殻寸法および重量の測定

表面の付着物を除去し水洗した貝殻を、快晴の日に、1日天日干した後、寸法と重量を測定した。なお、貝殻端部（図1(a)）は薄くもろいことから、寸法は殻頂からの真珠層の長さ（図1中L）とした。

#### 2-4 蛍光X線分析およびX線回折測定

\*1 化学繊維研究所

\*2 (有)カラープラネット

\*3 (有)万徳屋

\*4 シタマ石灰(有)

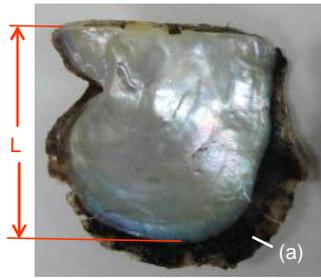


図1 アコヤガイ貝殻の外観写真

リガク製蛍光X線分析装置3270を用いて、ファンダメンタル・パラメータ法による貝殻の半定量分析を行った。また、パナリティカル製X線回折装置X' Pert PROを用いて、貝殻のX線回折パターンを測定し、結晶相の同定を行った。

### 2-5 貝殻断面のSEM観察

日本電子製走査型電子顕微鏡 (SEM) JSM-840Fを用いて、相島産アコヤガイ貝殻の切断面観察を行った。

### 2-6 アコヤガイ貝殻の衝撃粉砕

#### 2-6-1 振動ミルを用いた衝撃粉砕

アコヤガイ貝殻を金槌で2cm角以下に粗粉砕した。炭化タングステン製の粉砕容器に炭化タングステン製ボールと粗粉砕した貝殻を入れ、スペックス製ミキサーミル8000Mを用いて15分間高速振動させることで貝殻を粉砕した。

#### 2-6-2 ハンマーミルを用いた衝撃粉砕

三庄インダストリー製ハンマーミルNH-34を用い、粗粉砕したアコヤガイ貝殻の衝撃粉砕を行った。ハンマーミルは試料に回転ハンマーで衝撃を与えて粉砕する装置であり、試料は目開き0.7mmのメッシュスクリーンを介して排出・回収した。なお、試料の全量がメッシュを通過するまで粉砕を行った。

#### 2-7 カッターミルを用いたアコヤガイ貝殻の剪断粉砕

三庄インダストリー製カッターミルKT-1614を用い、アコヤガイ貝殻の剪断粉砕を行った。カッターミルは鋭利な回転刃と固定刃により試料の剪断を行う装置であり、試料は目開き5mmのメッシュスクリーンを介して排出・回収した。なお、試料の全量がメッシュを通過するまで粉砕を行った。

#### 2-8 アコヤガイ貝殻の粉砕物の粒度分布測定

静かにふるいを回しながら、粉砕したアコヤガイ貝殻約30gを通過させた後、片手で10秒間約25回の速さでふるい枠をたたき、1分間の各ふるいの通過量が0.1g以下となった時ふるいのをやめて、ふるい上残分

の重量を量り、貝殻重量の百分率を式(1)によって小数点以下1桁まで算出した。なお、ふるいには、東京スクリーン製の目開き寸法5.6mm, 4.0mm, 2.0mm, 1.7mm, 600 $\mu$ m, 425 $\mu$ mの網ふるいをを用いた。ここで、P: 貝殻重量百分率(%),  $M_2$ : ふるい上残分の重量(g),  $M_1$ : 試料の重量(g)とした。

$$P = (1 - M_2 / M_1) \times 100 \quad (1)$$

### 2-9 アコヤガイ貝殻の含水率測定

アコヤガイ貝殻もしくはその粉砕物の重量を正しく量り取り、恒温乾燥器に入れ、105~110℃で恒量になるまで乾燥した後、デシケータ中で室温まで冷却後、重量を量った。含水率は式(2)によって有効数字1桁で算出した。ここで、A: 含水率(%),  $M_2$ : 乾燥後の重量(g),  $M_1$ : 試料の重量(g)とした。

$$A = (1 - M_2 / M_1) \times 100 \quad (2)$$

### 2-10 貝殻粉末のアルカリ分の測定

肥料分析法 4.5.2.1 塩酸法に準拠し、分析試料100部を中和するのに要する標準塩酸液の量に相当する標準水酸化ナトリウム液の量を算出し、その量を酸化カルシウムの量に換算してアルカリ分とした。

## 3 結果と考察

### 3-1 相島産アコヤガイ貝殻の特性把握

#### 3-1-1 重量, 寸法測定

アコヤガイは2枚貝であり、厚く湾曲の大きい貝殻と、薄く平らな貝殻がある。薄く平らな方のアコヤガイ貝殻の寸法分布を図2に、検体数および寸法と重量の平均を表1に示す。測定検体数が十分多いとは言えないが、相島産は三重県産と比較して、平均寸法では6.2mm(約1.1倍)大きく、平均重量では8.8g(約1.5倍)重かった。相島産の貝殻真珠層の長さに対する貝

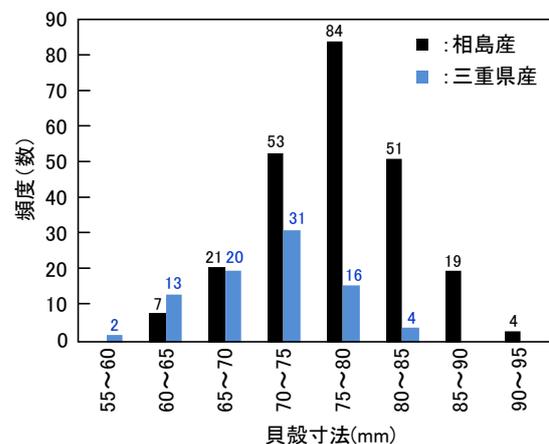


図2 アコヤガイ貝殻の寸法分布

表1 アコヤガイ貝殻の平均寸法と平均重量

	三重県産	相島産
検体数	86	243
平均寸法 (mm)	70.8	77.0
平均重量(g)	17.5	26.3

殻重量の比率は、三重県産に比較して顕著に大きいことから、相島産の貝殻真珠層は三重県産に比べて厚いものが多いと推察される。

### 3-1-2 貝殻成分等の分析

アコヤガイ貝殻を表面から削って稜柱層を除去し、得られた真珠層について、蛍光X線分析、X線回折測定および断面のSEM観察を行った。SEM観察の結果、真珠層に特有の約400nm厚みの周期構造が見られ、X線回折測定の結果、炭酸カルシウムのアラゴナイト型構造が確認できた。また、蛍光X線分析の結果、98%はCaであり、その他Na, Sr, S, Si, P, Kが微量検出された。いずれの結果も、一般的なアコヤガイ貝殻について報告されているものと同じ結果であった<sup>1)</sup>。三重県産アコヤガイ貝殻についても同様に測定したが、同様の結果が得られた。更に、有害元素であるAs, Cd, Pbの微量分析を行ったところ、いずれの元素も検出限界以下であった（御木本製薬(株)調べ；Asは原子吸光法（検出限界0.5ppm）、Cdは原子吸光法（検出限界0.1ppm）、Pbは硫化Na比色法（検出限界5ppm）にて測定）。

また、フジツボ等が付着したままの相島産アコヤガイ貝殻について蛍光X線分析を行った。その結果、97%はCaであり、真珠層のみの場合とほぼ同様の結果であったが、表面付着物の影響として、Mg, Alの検出とSi含有量とSr含有量の若干の増加が確認された。

### 3-2 アコヤガイ貝殻の螺鈿細工への応用

アコヤガイ貝殻は真珠層を有するため、一般的に螺鈿細工の原料として用いられる。そこで実際に福岡県内の螺鈿細工業者である(有)万徳屋と(有)カラープラネットへ螺鈿細工の試作を依頼した。その結果、相島



図3 相島産アコヤガイ貝殻を用いた螺鈿細工

産アコヤガイ貝殻には大きいものがあり（図2）、この大型貝殻は取り扱い易く、厚いことから割れ等が生じにくいと、螺鈿細工に適していることが明らかとなった。更に、一般的にアコヤガイ貝殻は薄いことから彫刻には向かないとされているが、相島産の大型アコヤガイ貝殻は厚いため彫刻加工も可能であった（図3）。

### 3-3 アコヤガイ貝殻の粉碎方法の検討

貝殻の有効利用法として、鶏用飼料、菌床や石灰質肥料等、多数考えられる。いずれの用途でも粉碎が必要であるが、必要寸法は異なる。例えば、鶏用飼料としては啄みやすい様に数mm角の寸法が適している。一方、石灰質肥料としては、速やかに土壤に吸収されて効果を発揮するため微細な方が好ましく、また肥料取締法上、肥料の種類によっては全体が1.7mm未満かつ0.6mm未満が85重量%以上である必要がある。

ここで各種粉碎方式について調査したところ、数mm程度の寸法であれば剪断方式が、1mm以下の寸法であれば衝撃方式が適していることが明らかとなった。そこで実際に、剪断方式としてカッターミル（5mmメッシュ）、衝撃方式としてハンマーミル（0.7mmメッシュ）で粉碎テストを実施したところ、粉碎方式によって粉碎物の粒度を調整可能ことが確認できた（表2）。

表2 粉碎方式とアコヤガイ貝殻粉碎物の粒度分布

粒度	粒度分布（重量%）	
	剪断方式	衝撃方式
5.6mm以上	0	0
4.0mm以上5.6mm未満	1.3	0
2.0mm以上4.0mm未満	69.5	0
1.7mm以上2.0mm未満	9.9	0
0.6mm以上1.7mm未満	18.0	1.7
0.425mm以上0.6mm未満	0.7	15.8
0.425mm未満	0.6	82.5

剪断方式：カッターミル（5mmメッシュ）

衝撃方式：ハンマーミル（0.7mmメッシュ）

### 3-4 アコヤガイ貝殻の石灰質肥料への応用

#### 3-4-1 貝殻含水率の検討

アコヤガイ貝殻を石灰質肥料とする場合、上述した様に、粉碎方法はハンマーミル等の衝撃方式が適していたが、ここでは衝撃粉碎方式である振動ミルとハン

マーミルを用い、貝殻の含水率が粉碎に与える影響について調査した。具体的には、平均重量に近い約26gの相島産アコヤガイ貝殻を、含水率7%（貝殻を12h水中に浸漬後取り出し余分な水分を濡れタオルで拭いた）、5%（貝殻を12h水中に浸漬後取り出し、室内で3h放置）、2%（貝殻を110℃で3h乾燥）になるように調整した。これらについて、振動ミル粉碎およびハンマーミル粉碎を行い、粒度分布測定を行った。

その結果、振動ミル粉碎した場合、含水率7%では粉碎物が粘着・凝集し、粒度分布測定では粗大物が多くなった（表3）。具体的なデータは示していないが、含水率5%でも同様の粉碎物の粘着凝集が起こったが、含水率2%まで乾燥させると大幅に改善され、試料全量を概ね微粒化できた（表4）。一方、ハンマーミル粉碎では、含水率が7%と高くても微粉碎可能であった（表3）。これは、振動ミルでは密閉容器中で衝撃粉碎が行われるが、ハンマーミルではハンマーの回転によって生じた気流が装置外へ排出される構造となっているためであると考えられる。更にこの結果は、特に乾燥工

表3 含水率7%アコヤガイ貝殻粉碎物の粒度分布

粒度	粒度分布（重量%）	
	振動ミル	ハンマーミル
5.6mm以上	76.1	0
4.0mm以上5.6mm未満	3.4	0
2.0mm以上4.0mm未満	4.5	0
1.7mm以上2.0mm未満	1.2	0
0.6mm以上1.7mm未満	4.7	3.2
0.425mm以上0.6mm未満	1.4	6.6
0.425mm未満	8.7	90.2

表4 含水率2%アコヤガイ貝殻粉碎物の粒度分布

粒度	粒度分布（重量%）	
	振動ミル	ハンマーミル
5.6mm以上	0	0
4.0mm以上5.6mm未満	0.8	0
2.0mm以上4.0mm未満	0.3	0
1.7mm以上2.0mm未満	0.3	0
0.6mm以上1.7mm未満	3.6	0.2
0.425mm以上0.6mm未満	7.8	3.9
0.425mm未満	87.3	95.9

程を設けなくても、ハンマーミルで粉碎することで、全体が1.7mm未満かつ0.6mm未満が85%以上という肥料取締法の規定を満足できることを意味している。また、ハンマーミルは大型装置も市販されており、短時間で大量の粉碎が可能で生産性に優れることから、アコヤガイ貝殻の石灰質肥料への応用に対して特に適した方法であると考えられる。

### 3-4-2 アルカリ分の検討

田畑で作物を育てると土壌が徐々に酸性になるため、一般的には石灰質肥料等の散布により中和し土壌を改良している。肥料分析法ではアルカリ分という指標が規定されており、アルカリ分が高い方が土壌改良効果に優れる。そこで、アコヤガイ貝殻粉碎物のアルカリ分を測定したところ52であり、牡蠣殻粉碎物（シタマ石灰製有機石灰）のアルカリ分51と同等であった。

## 4 まとめ

相島産アコヤガイ貝殻の有効利用法について検討した。貝殻を各種分析した結果、大型であること以外は一般的なアコヤガイ貝殻と同様であった。また、貝殻が大きいことから螺鈿細工には適しており、厚いことから彫刻加工も可能であった。貝殻粉碎方法について検討したところ、必要粒度が数mmであれば、カッターミル等の剪断方式が適しており、必要粒度が数 $\mu$ mであれば、ハンマーミル等の衝撃方式が適していた。更に、ハンマーミルは、貝殻の含水率が比較的高くても微粉碎可能であり、また、生産性に優れることから、石灰質肥料への応用に対して特に適していることが明らかとなった。

## 5 参考文献

- 1) 和田浩爾: 真珠の化学－真珠のできる仕組みと見分け方－, pp.123-128, 真珠新聞社(1999)

## 6 謝辞

本研究の実施に際し、有益なご助言、ご支援を賜りました、(株)ミキモト、御木本製菓(株)、シタマ石灰(有)、三庄インダストリー(株)、(有)万徳屋、(有)カラープラネット、福岡県農業総合試験場、福岡県森林林業技術センター、福岡県水産海洋技術センターならびに福岡県農林水産部の関係各位に深く感謝致します。

# 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、骨代謝改善薬や人工骨材料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つである骨芽細胞について実験を行った結果、マウス細胞株及びヒト間葉系幹細胞を適切な分化因子下で培養することにより骨芽細胞へと分化させ、骨形成を観察することができた。本評価系を用いることにより骨芽細胞の形成や機能を促進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や人工骨などの人工材料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<sup>1)</sup>。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た。今回代表的な骨代謝関連細胞の1つである、骨を形成する骨芽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

骨芽細胞に分化させるための前駆細胞として、マウス頭蓋骨由来細胞株であるMC3T3-E1細胞及びヒト間葉系幹細胞を用いた。MC3T3-E1細胞は理研バイオリソースセンターから購入した株（以下RCB株と呼ぶ）、あるいはATCC社から購入した株(subclone. 4, 以下ATCC株と呼ぶ)を実験に使用した。ヒト間葉系幹細胞はLonza社から購入した。

#### 2-2 細胞培養と骨芽細胞への分化

MC3T3-E1細胞は10%FBS-MEM $\alpha$ 培地で通常培養した。骨芽細胞分化の場合、10%FBS-MEM $\alpha$ 培地中にアスコルビン酸および $\beta$ -グリセロリン酸を添加して細胞培養を行った。ヒト間葉系幹細胞はLonza社の間葉系幹細胞専用の増殖用培地で通常培養した。骨芽細胞分化の場合、Lonza社の分化専用培地キットあるいは分化因子（アスコルビン酸、 $\beta$ -グリセロリン酸、デキサメタゾン）を添加した増殖用培地を用いて細胞培養を行った。BMP-2 (Bone morphogenetic protein-2)は市販のヒト組換えタンパク質を購入して使用した。

骨芽細胞分化はアルカリフォスファターゼ（ALP）の活性を指標とし、Leukocyte Alkaline Phosphatase Kit (Sigma社)を用いて細胞をALP染色、評価した。骨形成の評価はアリザリンレッド染色によりカルシウムの沈着を観察した。

### 3 結果と考察

骨芽細胞は生体内において、間葉系に属する前駆細胞がホルモンやサイトカインなど種々の分化誘導因子

\*1 生物食品研究所

の刺激を受けて分化，成熟することが知られている<sup>1)</sup>。骨芽細胞への分化に伴って酵素であるALPが顕著に発現し，成熟した骨芽細胞はI型コラーゲンなどの骨基質の産生とヒドロキシアパタイトの結晶化を通して，細胞外に石灰化基質の形成（骨形成）を行う。*in vitro* においては前駆細胞を分化因子であるアスコルビン酸と石灰化基質の1つであるβ-グリセロリン酸で処理することにより，骨芽細胞へと分化させることが可能である。これらの知見を踏まえて以下の実験を行った。

### 3-1 MC3T3-E1細胞を用いた骨芽細胞分化

まず適切な前駆細胞株の検討を行った。MC3T3-E1 RCB株を24ウェルあるいは48ウェル培養プレートに約 $2.6 \times 10^4$ 個/cm<sup>2</sup>の細胞密度で播種し，翌日50 μg/mlアスコルビン酸，10mM β-グリセロリン酸を含む培地で分化を開始した。以後3日毎に培地交換を行い，分化開始後7日目と14日目に分化の指標としてALP染色，骨形成の指標としてアリザリンレッド染色を行った。その結果ALP染色は7日目以降から顕著な染色が観察でき，またアリザリンレッド染色は14日目から染色が認められた。どちらの染色方法においても，骨芽細胞分化・骨形成時には培養ウェル全体の染色像として容易に観察できる（図1）。

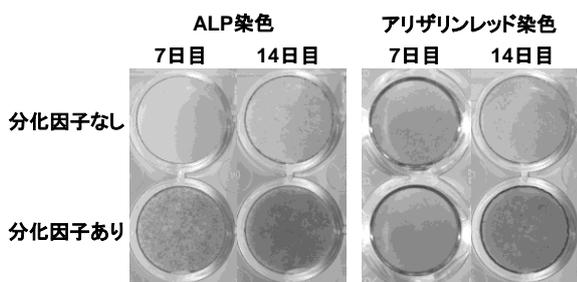


図1 MC3T3-E1 RCB株の骨芽細胞分化・骨形成

次に，生体内で重要な骨芽細胞の分化・骨形成誘導分子として知られているBMP-2の効果についても検討した。上記の培養条件にヒト組換えBMP-2を添加し，同様にアッセイを行った結果，BMP-2添加により顕著なALP活性の亢進と骨形成が認められた（図2）。このことは，本培養条件においてMC3T3-E1 RCB株が既知の骨形成促進因子に適切に反応していることを示している。

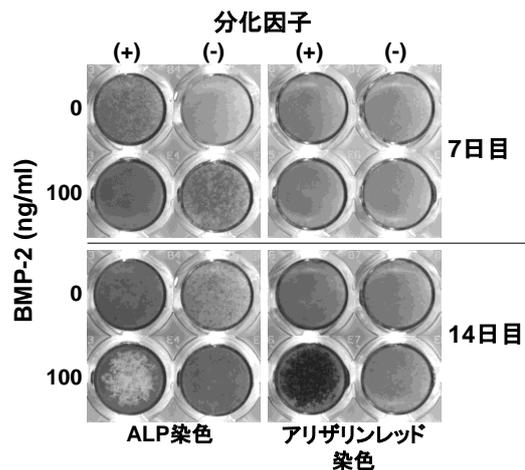


図2 BMP-2による骨芽細胞分化・骨形成の促進 (MC3T3-E1 RCB株)

また前駆細胞としてMC3T3-E1 ATCC株についても同様に検討したが，分化因子に応答した適切な分化と骨形成が認められなかった（データ省略）。細胞培養の過程で細胞株の性質が変化してしまったか，本研究で用いている培地条件等が適当でなかった可能性がある。

これらの結果から，今回確立したMC3T3-E1 RCB株を用いた方法により，適切に骨芽細胞への分化能力と骨形成能力を評価することが可能であると考えている。

### 3-2 ヒト間葉系幹細胞を用いた骨芽細胞分化

間葉系幹細胞（図3）は体性幹細胞の1つであり，骨髓や脂肪組織を始めとした間葉由来の組織に広く分布している<sup>2)</sup>。骨芽細胞，軟骨細胞，筋細胞，脂肪細胞といった多様な細胞への分化能力を有しており，このため組織工学，再生医療分野への応用が期待されている。これらの背景から，ヒト間葉系幹細胞を用いた評価系を確立することは今後の製品開発において有用なツールになると考え，以下の実験を行った。

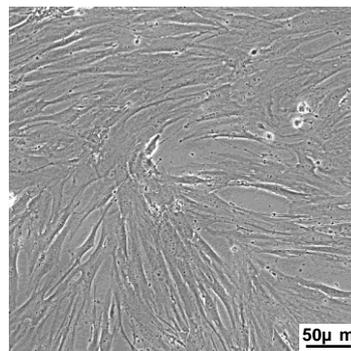


図3 ヒト間葉系幹細胞の顕微鏡写真

最適な細胞の播種密度や培地条件を見出すため、ヒト間葉系幹細胞を $3.1 \times 10^3$ ,  $6.2 \times 10^3$ ,  $12.4 \times 10^3$ 個/cm<sup>2</sup>の細胞密度で24ウェルあるいは48ウェル培養プレートに播種し、翌日に分化用培地あるいはコントロール培地に交換して分化誘導を開始した。分化培地は市販のキット化された骨芽細胞分化専用培地に加え、今後の研究開発への応用を考えて、既知濃度の分化因子（ $50 \mu\text{g/ml}$  アスコルビン酸,  $10\text{mM}$   $\beta$ -グリセロリン酸,  $100\text{nM}$  デキサメタゾン）を添加した増殖培地も検討した。その結果、細胞を $12.4 \times 10^3$ 個/cm<sup>2</sup>で播種の上、増殖培地に分化因子を添加した条件において、ALP染色は分化開始7日目以降、アリザリンレッド染色は14日目以降に顕著な染色像が認められ、効率的に骨芽細胞へと分化、骨形成機能を有することがわかった（図4）。分化開始14日目の細胞を顕微鏡で観察すると、未分化細胞と比較して細胞の表面にカルシウム（ hidroキシアパタイト）の結晶が多数認められる（図5）。

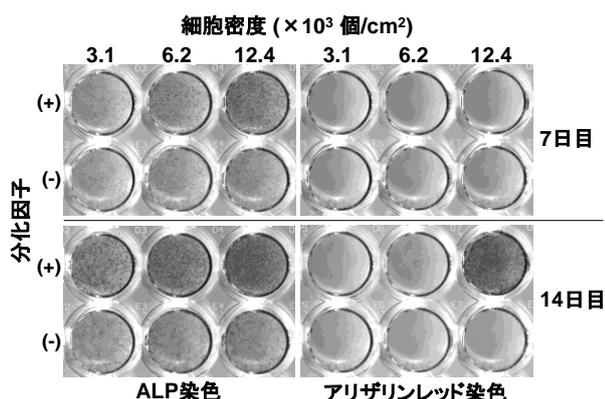


図4 ヒト間葉系幹細胞の骨芽細胞分化・骨形成

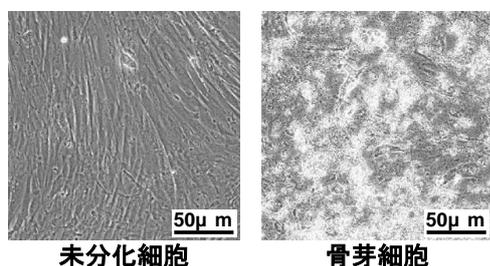


図5 分化誘導14日目の顕微鏡写真

右写真中の白い部分はカルシウムの結晶。

また市販の骨芽細胞分化専用培地においても骨芽細胞の分化と骨形成が認められた。しかし実験を重ねた結果、前述した増殖培地+分化因子の条件の方が分化は安定かつ効率的であり、さらに骨芽細胞分化専用培

地中では細胞の生存が培養環境に大きく左右されることが分かった（データ省略）。このため、ヒト間葉系幹細胞を用いた骨芽細胞の分化・機能の評価系には、増殖培地をベースとした培養方法が適切であると判断した。

ヒト間葉系幹細胞は正常細胞のため、*in vitro*における細胞の増殖能力や分化能力は有限であることが知られている。そこで継続して細胞培養を行い、評価系に適した細胞の培養期間を検討した。その結果、増殖率は約10回の継代後顕著に低下し始めることが分かった（図6）また細胞増殖の低下と分化能力の低下は相関しており、このことからヒト間葉系幹細胞は継続培養の期間（継代回数）に注意を払って評価系に用いることが重要である。

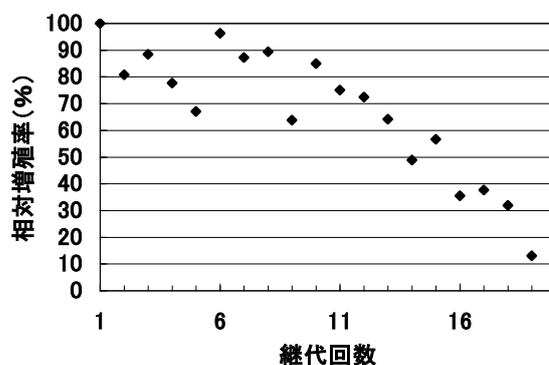


図6 ヒト間葉系幹細胞の継続培養と増殖率の変化

#### 4 まとめ

骨代謝関連細胞の1つである骨芽細胞に着目し、その分化と機能の評価に適した細胞と培養条件を検討した。その結果、以下の成果を得た。

##### ①MC3T3-E1細胞を用いた評価法

MC3T3-E1 RCB株を $2.6 \times 10^4$ 個/cm<sup>2</sup>の細胞密度で播種し、アスコルビン酸,  $\beta$ -グリセロリン酸を添加した培地で分化させる。分化能力は7日目以降にALP染色、骨形成能力は14日目以降にアリザリンレッド染色を行うことで評価が可能である。

##### ②ヒト間葉系幹細胞を用いた評価法

細胞を $12.4 \times 10^3$ 個/cm<sup>2</sup>で播種し、分化因子（アスコルビン酸,  $\beta$ -グリセロリン酸, デキサメタゾン）を添加した増殖培地で分化させる。分化・骨形成能力の評価法はMC3T3-E1細胞を用いた場合と同様であるが、細胞は継続培養期間（継代回数）に注意

を払って評価系に用いる。

株化細胞であるMC3T3-E1細胞だけでなく、正常細胞である間葉系幹細胞の評価系を確立したことにより、今後のスクリーニングの信頼性を高めることが期待できる。またどちらの細胞においても、骨芽細胞の分化・骨形成機能に関する評価は24ウェルあるいは48穴ウェル培養プレートで行うことができ、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。

骨芽細胞は骨代謝改善薬などの標的だけでなく、人工骨開発や骨再生技術といった組織工学、再生医療分野においても注目され、利用が進められている。本評価系を用いることで、骨芽細胞の分化や骨形成能力を高めるような素材の発見につながり、将来的に骨代謝を改善する食品・医薬品や、生体組織との親和性が高い人工材料などの製品開発に発展させることができると考えている。

## 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)Rosenbaum A. J., et al.: Organogenesis, 4(1), pp.23-27(2008)

# 地域資源の活用を目指したサザンカの生理活性評価並びに香粧品の開発

石川 智之\*<sup>1</sup> 百武 稔郎\*<sup>1</sup> 齋藤 浩之\*<sup>1</sup> 楠本 賢一\*<sup>1</sup> 水城 英一\*<sup>1</sup>

## Evaluation of Biological Activity of *Camellia Sasanqua* and Development of Cosmetic Products Using Their Original Resources in Kurume Area

Tomoyuki Ishikawa, Toshio Hyakutake, Hiroyuki Saitou, Ken-ichi Kusumoto and Eiichi Mizuki

久留米市は日本一のツバキ生産量を誇り、耳納連山の長岩山には県指定天然記念物あるツバキ科のサザンカ自生林が存在する。この地域資源を背景にして、久留米市を中心とした久留米ツバキ研究開発プロジェクトと連携し、地域資源を活用した久留米ツバキブランドを全面に押し出した地域産業振興を目指している。本研究では、このプロジェクトと連携し、サザンカの機能性を探索することを目的としている。具体的には、細胞を用いた生理活性評価及び衛生害虫に対する忌避効力評価を調べるとともに、平成22年3月に久留米市にて開催された国際ツバキ会議に向けて、サザンカを用いた記念品を開発した。

### 1 はじめに

一般に、大量生産により製造される汎用品は、付加価値を高め、他の類似品との差別化を行うことが難しい。それに対して地域資源は、その土地特有の産物であり、他では絶対に真似ができないオリジナルの強みがあり、さらに地場の産業と結びつきやすいといった利点がある。そのため、全国各地でその地域の特長を生かした様々な特産品が開発されている。また、地域資源を活用した産業の振興を積極的に推奨し、それによって県内の中小企業を支援することで地域の活性化へと繋げる社会的な動向もある。

久留米市はツバキ苗木・植木の生産量が日本一であり、その知名度は高い。また、耳納連山の長岩山には6000本のツバキ属であるサザンカの自生林があり、県指定の天然記念物にもなっている。さらに、平成22年3月には国際ツバキ会議が久留米市にて開催され、久留米ツバキにちなんだ記念品開発についての久留米市からの要望がある。

そこで本研究では、これらの久留米市の地域資源を活用して、久留米ツバキのブランド化及びPRを行うことを目的とした久留米ツバキ研究開発プロジェクトと連携し、国際ツバキ会議の記念品を開発するとともに、サザンカの生理活性評価を行い、その機能性を活かした香粧品の開発を行った。

### 2 研究、実験方法

#### 2-1 耳納サザンカのサンプリング方法

国際ツバキ会議の記念品作製の原料の調達ならびにサザンカの生理活性評価に用いるサンプルを入手するため、耳納連山の長岩山に自生するサザンカ(図1)から種子の採集及び葉のサンプリングを行った。



図1 長岩山に自生する県指定天然記念物のサザンカ

#### 2-2 サザンカ種子からの搾油方法

平成20年度は、乾燥させたサザンカの種子を搾油機((株)サン精機, K3-4000型)を用いて搾油した。用いた搾油機を図2に示す。平成21年度のサザンカ種子の搾油については、平田産業(有)に委託した。



図2 搾油機K3-4000型

\*1 生物食品研究所

### 2-3 サザンカ石鹸の開発方法

久留米ツバキ研究開発プロジェクトでは、サザンカ種子から搾油したサザンカ油を用いて、まるは油脂化学（株）と共同でサザンカ石鹸を開発した。試作品完成後、20代から50代までの女性に対して、世代別に各5名のモニター調査を行った。調査内容は、洗い心地・使用后感・洗浄力・香り・色・形・現在使用している石鹸との比較である。

### 2-4 衛生害虫を用いたサザンカの忌避効力試験方法

サザンカの生理活性を評価するため、衛生害虫を用いた忌避効力試験を行った。測定器を図3に示す。アクリル板を用いて一辺が30cmの立方体の2つの箱を製作し、その2つの箱をガーゼを用いて衛生害虫が移動できるように連結した。本測定器内では、衛生害虫に対して忌避効力を示す成分を片方の箱の中に投与した場合、衛生害虫は通路を通して反対側の箱へ移動する。この性質を利用して、両方の箱の衛生害虫を計数することにより、忌避効力を測定する。衛生害虫は、ネッタイシマ蚊を用いた。それぞれの箱の中にネッタイシマ蚊の蛹を50匹程度ずつ投入し、測定器内で羽化させた。忌避効力試験のサンプルについては、サザンカの葉、外側の実ならびに種子のエタノール抽出液（5%濃度）を用いた。比較対照としては、蚊に対して忌避効力が知られているDEET<sup>1)</sup>を用いた。各抽出液1mlをろ紙に吸収させ、一方の箱の中に設置した。反対側の箱には、溶媒であるエタノールを同様に設置し、24時間後、各箱のネッタイシマ蚊を計数した。



図3 忌避効力試験の測定器

## 3 結果と考察

### 3-1 耳納サザンカのサンプリング

耳納連山の長岩山に自生するサザンカより、サザンカ油の搾油用の種子及び生理活性測定用の葉をサンプリングした。搾油用の種子は平成20年度及び平成2

1年度の2年間に渡り採集し、外側の殻付き種子約250kgから乾燥した種子約80kgを得た。乾燥した種子の写真を図4に示す。この乾燥した種子を用いて搾油を行った。



図4 採集し乾燥させた耳納サザンカの種子

### 3-2 サザンカ油の搾油結果

平成20年度ならびに平成21年度の2年間で合計約2.2Lのサザンカ油を搾油した。搾油したサザンカ油は国際ツバキ会議の記念品であるサザンカ石鹸の原料として用いた。

### 3-3 サザンカ石鹸の開発

久留米ツバキ研究開発プロジェクトにおいて、まるは油脂化学（株）と共同で、石鹸原料の50%に搾油したサザンカ油を用いたサザンカ石鹸を開発した。開発した「山茶花日和」を図5に示す。開発したサザンカ石鹸は、「山茶花日和」として国際ツバキ会議の記念品として配布した。事前に行ったモニター調査の結果、各項目において60%から85%の「満足」との回答を得た。使用后感についても、肌に馴染みやすくしっとりしているなどの評価を得た。



図5 開発した「山茶花日和」

### 3-4 衛生害虫を用いたサザンカの忌避効力試験

衛生害虫に対する忌避効力試験のための評価系を構築した。DEETを用いた場合では、ネッタイシマ蚊は、DEETの入っていない方の箱の方へ移動した。サザンカ

の葉、外側の実、種子のエタノール抽出物を用いた測定結果を図6に示す。

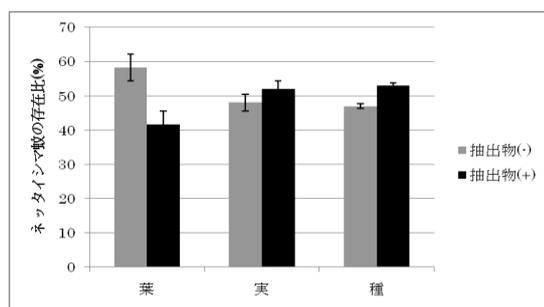


図6 ネットイシマ蚊に対するサザンカの忌避効力試験結果

図6のグラフにおいて、縦軸のネットイシマ蚊の存在比は、2つの箱全体に存在するネットイシマ蚊の総数に対して、各箱に存在するネットイシマ蚊の割合を示している。外側の実や種の抽出物を投与した条件では、両方の箱のネットイシマ蚊の分布には大きな差が見られなかった。しかし、葉の抽出物を投与した条件では、DEETと同様、ネットイシマ蚊の分布に偏りが生じた。両箱における分布の偏りの度合いは存在比にして40%/60%（葉の抽出物/コントロール）であった。この結果から、サザンカの葉にはネットイシマ蚊に対する忌避効力を持つことが示唆された。

#### 4 まとめ

本研究テーマは、久留米市（商工労働部・農政部）を中心に農工連携を目的として活動を行っている「久留米ツバキ研究開発プロジェクト／地域農業資源活用産学連携研究会」と連携し、または油脂化学（株）、（株）久留米リサーチ・パーク、福岡県農業総合試験場果樹苗木分場と共同で行った。その中で、平成22年3月に久留米市にて開催される国際ツバキ会議での記念品の開発、さらには、サザンカの生理活性評価を目指して研究を行った。

国際ツバキ会議の記念品については、耳納連山の長岩山よりサザンカを採集、その種子からサザンカ油を搾油し、それを原料としたサザンカ石鹸「山茶花日和」を開発した。また、サザンカの生理活性評価については、ネットイシマ蚊をモデルとした衛生害虫の忌避効力試験を行った。その結果、サザンカの葉のエタノール抽出物に忌避効力があることを示した。現在、

細胞を用いた生理活性評価も行っており、今後、これらの生理活性機能を明らかにして久留米ツバキの有用性を示していきたいと考えている。

#### 5 参考文献

- 1) Zainulabeuddin Syed and Walter S. Leal: PNAS, vol. 105, no. 36, pp. 13598-13603 (2008)

# 新規ハチミツ酒の開発

大場 孝宏\*1 末永 光\*1 二ノ宮 啓輔\*2

## Development of Novel Mead

Takahiro Oba, Hikaru Suenaga and Keisuke Ninomiya

近年、消費者ニーズの多様化からさまざまな原料や製法を用いたアルコール飲料が開発されている。そこで、我々は清酒製造を応用し、従来からある生薬や香料を使ったハチミツ酒とは全く異なる新規のハチミツ酒の開発を試みた。生物食品研究所が開発したリンゴ酸高生産酵母を使用した酒母を製造し、それにハチミツを加えて発酵することで、既存のハチミツ酒とは異なったタイプでかつ高品質なハチミツ酒が開発できた。

### 1 はじめに

近年、清酒業界は消費者ニーズの多様化などの理由で生産量が減少している。このような状況において、清酒の多様化や新製品の開発で現状を打開しようとしている。他方、さまざまな原料や製法を用いたアルコール飲料が上市され、注目されつつある。今回、清酒需要の落ち込みが激しいため、「おいしい」だけではなく何か話題性を持った新規な酒類の商品化を考え、今までにない新しいタイプのハチミツ酒の開発を試みた。

### 2 材料と方法

#### 2-1 既存ハチミツ酒<sup>1)</sup>

従来の方法で製造されている市販のハチミツ酒13種類を購入した。

#### 2-2 ハチミツ酒の製造

酵母は生物食品研究所が開発したリンゴ酸を多く作るリンゴ酸高生産酵母<sup>2)</sup>を使用した。麴米には乾燥麴（徳島製麴（株）製TG-50）を使用し、掛米には $\alpha$ 化米（徳島製麴（株）製YA-50）を用いた。また、ハチミツは百花蜜とレンゲ100%ハチミツを用いた。仕込配合は表1に示す配合を基本として、ハチミツの量を増減させ、1Lのスケールでハチミツ酒製造を行った。7°Cで仕込んだ後、1日あたり1°Cずつ品温を上げ、10°Cになった時点で上槽まで一定とした。さらに、評価がよかった1Lスケールの製造条件（配合）を10倍にスケールアップし、久留米産100%レンゲハチミツを用いたハチミツ酒製造も行った。

### 2-3 成分分析

ハチミツ酒の有機酸分析は、高速液体クロマトグラフィー（島津有機酸分析システム、使用カラム：Shim-pack SCR-102H）で行った。また、グルコース及びエタノールの分析は、高速液体クロマトグラフィー（TOSOH 8010、使用カラム：Aminex HPX-87C、検出器：RI）で行った。

表1 1Lスケールのハチミツ酒の仕込配合

原料	酒母	仕込	計
ハチミツ(g)		120	120
蒸米(g)	80		80
麴(g)	40		40
水(ml)	150	250	400
酵母(ml)	0.5		0.5
乳酸(ml)	0.85		0.85

### 3 結果

#### 3-1 既存ハチミツ酒の成分分析

従来の方法で製造されている市販のハチミツ酒13種類を購入し、成分分析を行った。結果を表1に示す。糖類及び有機酸の含有量はさまざまであったが、中にはクエン酸、乳酸を多く含み、これらで酸味の特徴づけているものが見られた。一方オフフレーバーの原因となるピルビン酸や官能的に好ましくない酢酸が多く含まれるものもあった。

#### 3-2 1Lスケールでのリンゴ酸高生産酵母を用いたハチミツ酒製造

リンゴ酸高生産酵母を用い、表1に示す配合を基本としハチミツの量を増減させ、1Lのスケールでハチミツ酒製造を行った。ハチミツの添加量はそれぞれ120g、

\*1 生物食品研究所

\*2 比翼鶴酒造株式会社

100g, 140gである。まず、定法に従いリンゴ酸高生産酵母を用いた酒母の製造を行った。仕込んで7日目で、酸度8.1, ポーメ6.7, エタノール11.6%となり、酸度、エタノールともに正常の値であり、健全な酒母が製造できた。できた酒母へのハチミツ添加を次の3条件で行った。ここで用いたハチミツは多種多様な花から採取したハチミツ、いわゆる百果蜜である。区分①, ②, ③の添加量はそれぞれ120g, 100g, 140gであり、それ以外は同じである。図1に発酵経過を示す積算炭酸ガス減量を示す。

表2 従来型ハチミツ酒の成分分析結果

A: エタノール及び糖類 (単位: %)

番号	グルコース	フルクトース	エタノール
1	0.7	1.3	10.3
2	2.4	4.0	14.0
3	2.6	5.8	10.8
4	0.6	4.2	11.0
5	0.2	3.6	11.3
6	1.5	4.0	9.8
7	0.7	3.0	10.6
8	0.4	2.3	11.5
9	0.2	1.8	11.2
10	0.1	0.4	10.9
11	0.1	7.5	12.8
12	0.7	3.8	13.0
13	0.5	2.0	11.8

B: 有機酸 (単位: ppm)

番号	クエン酸	ピルビン酸	リンゴ酸	コハク酸	乳酸	酢酸
1	3360	102	340	744	142	426
2	464	2789	355	672	134	623
3	37	775	95	920	3406	960
4	21	330	74	820	4030	1693
5	15	492	0	710	4933	2281
6	1612	237	165	812	581	488
7	1602	231	202	854	710	467
8	1607	241	240	886	915	461
9	43	1839	413	623	183	634
10	0	1665	260	610	219	508
11	1036	449	240	266	1061	246
12	520	623	341	320	451	538
13	0	2895	1125	517	147	1698

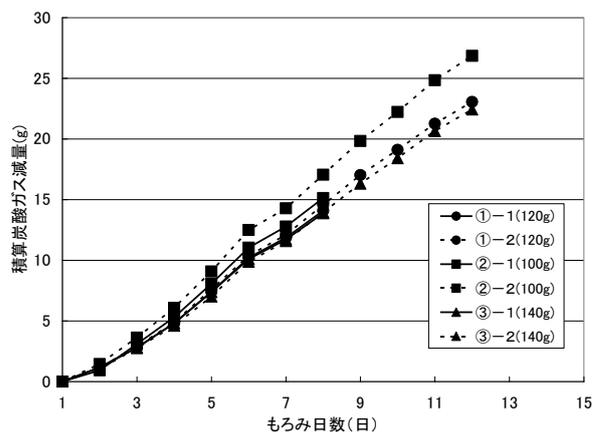


図1 積算炭酸ガス減量

各区分とも順調に発酵していることがわかる。もろみ8日目及び12日目で上槽を行い、成分分析を行った(表3)。

表3 製造したハチミツ酒の成分分析結果

A: エタノール及び糖類 (単位: %)

区分	ハチミツ(g)	発酵日数(日)	グルコース	フルクトース	エタノール
①-1	120	8	7	10.3	7.1
②-1	100	8	4.8	6.9	7.9
③-1	140	8	6	8.9	7.5
①-2	120	12	4.1	7.8	9.3
②-2	100	12	2.7	6.2	9.8
③-2	140	12	5.4	9.3	8.7

B: 有機酸 (単位: ppm)

区分	クエン酸	ピルビン酸	リンゴ酸	コハク酸	乳酸	酢酸
①-1	57	544	282	457	1833	221
②-1	57	545	304	466	1868	181
③-1	58	555	267	464	1793	248
①-2	58	482	428	570	1874	252
②-2	62	477	471	620	1943	232
③-2	58	496	402	553	1809	276

官能試験を行った結果、全て官能的に好ましく、ハチミツの添加量が多いほど甘く、発酵期間が長いほど甘さが抑えられてものとなった。全体的な味の特徴として既存のハチミツ酒に比べ味に幅があるのが特徴の一つである。また、リンゴ酸の酸味の特徴も出ていた。

各区分ともかなり甘口であったため、②-2（ハチミツの添加量が一番少なく発酵期間が長い）を基本にしてハチミツの添加量を少なく、発酵期間を長くする条件で次の仕込を行うこととなった。

区分②のハチミツ添加量100gより10g少ない条件（④）、さらに10g少ない条件（⑤）で、ハチミツ酒の製造を行った。成分分析結果を表4に示す。

表4 製造したハチミツ酒の成分分析結果

A: エタノール及び糖類（単位：%）

区分	ハチミツ(g)	発酵日数(日)	グルコース	フルクトース	エタノール
②-3	100	13	2.3	4.3	9.9
④-1	90	13	2.1	4.1	9.9
⑤-1	80	13	1.9	3.6	10.2
②-4	100	17	1.6	3.9	11.3
④-2	90	17	1.4	3.5	11.4
⑤-2	80	17	1.1	3.1	11.7

B: 有機酸（単位：ppm）

区分	クエン酸	ピルビン酸	リンゴ酸	コハク酸	乳酸	酢酸
②-3	60	451	479	630	1840	237
④-1	63	446	490	644	1885	229
⑤-1	63	446	502	645	1894	199
②-4	64	400	608	706	1851	263
④-2	63	400	620	719	1863	237
⑤-2	64	386	616	721	1878	225

官能試験を行った結果、②-3及び④-1が好ましい結果となり、この2つの条件でスケールアップすることとした。また原料のハチミツに久留米市内にある養蜂場製の100%レンゲハチミツを使うこととした。

### 3-3 中規模スケールでのハチミツ酒製造

久留米産100%レンゲハチミツを用い、②-3及び④-1をスケールアップした条件、⑥及び⑦のハチミツ酒製造を行った。表5に配合を示す。1Lスケールと同様に、リンゴ酸高生産酵母を用いた酒母の製造を行った。仕込んで3日目で、酵母数が約 $10^8$ 個/mlとなっており、6日目でエタノールが11.8%と正常の値を示したので、健全な酒母が製造できたと判断した。仕込んで8日目のエタノール濃度を測定（⑥6.8%、⑦8.1%）し、

表5 中規模スケールでのハチミツ酒製造配合

A: 区分⑥

原料	酒母	仕込	計
ハチミツ(g)		1000	1000
蒸米(g)	800		800
麴米(g)	400		400
水(ml)	1500	2500	4000
酵母(ml)	5		5
乳酸(ml)	8.5		8.5

B: 区分⑦

原料	酒母	仕込	計
ハチミツ(g)		900	900
蒸米(g)	800		800
麴米(g)	400		400
水(ml)	1500	2500	4000
酵母(ml)	5		5
乳酸(ml)	8.5		8.5

その濃度を基にそれぞれ上槽日を12日目、11日目と設定し、上槽を行った。できたハチミツ酒の成分分析結果を表6に示す。

表6 中規模試験で製造したハチミツ酒の成分

A: エタノール及び糖類（単位：%）

番号	発酵日数(日)	グルコース	フルクトース	エタノール
⑥	12	2.4	4.3	8.8
⑦	11	1.9	3.7	9.6

B: 有機酸（単位：ppm）

番号	クエン酸	ピルビン酸	リンゴ酸	コハク酸	乳酸	酢酸
⑥	56	418	434	547	2011	191
⑦	56	421	425	533	2206	212

②-3及び④-1をスケールアップした⑥及び⑦において、発酵経過や成分的にもほぼ同等の結果が得られ、スケールアップに成功した。また官能的には、百花蜜を用いたものより風味がよくすっきりとした味わいのハチミツ酒となった。

#### 4 まとめ

我々は消費者ニーズの多様化に答えるために、清酒製造を応用し既存のハチミツ酒とは全く異なるタイプのハチミツ酒の開発を試みた。リンゴ酸高生産酵母を使用した酒母を製造し、それにハチミツを加えて発酵させ、清酒のイメージに一番近い製造条件を確立し、既存のハチミツ酒とは異なる高品質のハチミツ酒を開発できた。さらにスケールアップしたハチミツ酒の製造も行い、発酵経過や成分的にもほぼ同等の結果が得られた。

#### 5 参考文献

- 1)寺本祐司:日本醸造協会誌, 96巻(5号), pp. 314-318(2001)
- 2)大場孝宏ら:日本醸造協会誌, 99巻(12号), pp. 878-881(2004)

# 福岡県特産高菜漬の乳酸発酵特性解明のための調査

樋口 智子\*<sup>1</sup> 平野 吉男\*<sup>1</sup> 塚谷 忠之\*<sup>1</sup>

## Research of Lactic Acid Fermentation of Traditional Pickles in Fukuoka Prefecture, “Takana-zuke”

Tomoko Higuchi, Yoshio Hirano and Tadayuki Tsukatani

福岡県の伝統的発酵漬物である高菜漬は3月ごろ収穫された三池高菜を塩とウコン、鷹の爪等と漬けこみ半年から1年の熟成ののち出荷される。古くは木製樽を使用し、木樽表面に常住する乳酸菌によって安定した製品を作り出していたと考えられる。しかしながら現在主流である表面加工コンクリートタンクでは常住乳酸菌の働きが期待できず、乳酸発酵のタンク間差異が存在することが懸念されてきた。今回高菜漬製造工場のコンクリート製タンク（容量約8t）68基の同時期の漬け汁を採取し測定したところ pH は 3.7~7.4(平均 4.9)、NaCl 濃度は 7.20%~12.45% (平均 9.4%)、 $\gamma$ -アミノ酪酸濃度は 0.87mM~3.62mM(平均 2.5mM)であり、かなりのばらつきがあることが明らかとなった。

### 1 はじめに

高菜はアブラナ科アブラナ属カラシナの変種であり広く西日本で栽培されるが、高菜漬としては主に三池高菜と阿蘇高菜が用いられる。阿蘇高菜は熊本県の阿蘇地方で栽培される品種で、平成19年4月に地域団体商標制度に「阿蘇たかな漬」が熊本県の阿蘇たかな漬協同組合より登録されている。一方、福岡県の特産である高菜漬は三池高菜を用いて製造される。三池高菜は根元が広く肉厚であることが特徴で、特に福岡県南の瀬高地区で栽培が盛んである。3月ごろに収穫された三池高菜を塩とウコン、鷹の爪等と交互に仕込み重石をかけ、半年から1年の熟成ののち出荷される。工業規模で生産される高菜漬の漬け樽は、半地下に埋め込まれることで樽内部温度を一定に保ち、古くは木樽を用いることで木樽表面に優良乳酸菌が棲みつき、安定した乳酸発酵が行われてきたと考えられる。しかしながら最近では、木樽は貴重となり、一般的には表面加工を施したコンクリート製のタンクが用いられるようになってきた。こうしたタンクは四角い形状なので無駄なく高菜を漬けることができるという利点があるが、常住乳酸菌による安定した乳酸発酵は期待できない。

現在も昔ながらの木樽を所有し、使用している例は少なくなっており、新規導入の際はコンクリートタンクへ移行せざるを得ない。これまでと同様な品質

を維持、さらには向上させるためには、実際の高菜漬生産における乳酸発酵特性を明らかにする必要がある。

今回、高菜漬乳酸発酵の現状把握を目的として、瀬高地区高菜漬生産工場のコンクリートタンクの漬け汁を採取し測定を行ったので報告する。

### 2 研究、実験方法

#### 2-1 サンプルの採取

高菜と塩、ウコン、鷹の爪で16週漬けこんだ仕込みタンク(8t)68基より漬け汁を1mlずつピペットで採取した。採取したサンプルを遠心分離し、上清を各測定に供した。

#### 2-2 NaCl濃度測定

NaCl濃度測定はTwin Cond conductivity meter B-173(株式会社堀場製作所製)を用いて導電率より塩分濃度換算した。

#### 2-3 pH測定

pHはShindengen pH BOY-2(新電元工業株式会社製)を用いて測定した。

#### 2-4 $\gamma$ -アミノ酪酸(GABA)

$\gamma$ -アミノ酪酸(GABA)濃度は酵素法<sup>1)</sup>を用いて測定した。

### 3 結果と考察

#### 3-1 NaCl濃度

工業的に生産する高菜漬は半年から1年の熟成期間を持つため比較的塩濃度は高く10%程度を目安として

\*1 生物食品研究所

いる。実際に漬けこみを行う際は厳密に食塩量を管理しているわけではなく、収穫後1日程度乾燥させた高菜をタンク内に敷き詰め、塩、ウコンおよび鷹の爪を混合したウコン塩を振りまくことを交互に繰り返して漬けこむため、高菜の生育状態や乾燥状態により最終塩濃度にばらつきが生じることが推察できた。実際の測定結果は測定幅7.20%~12.45%で、平均9.39%で中心値9.30%であった(図1)。図1のヒストグラムからも塩濃度が制御されているとは言い難く、かなりのばらつきがあることが明らかとなった。

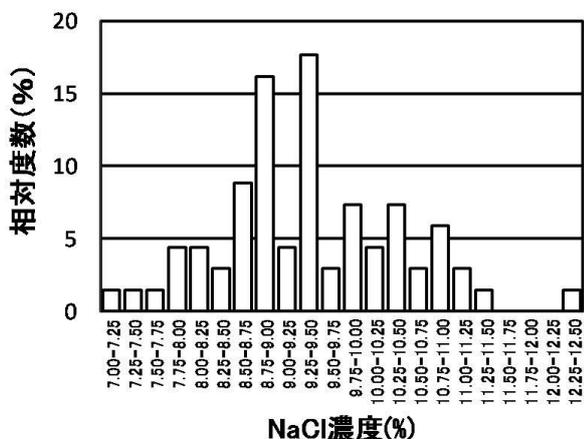


図1 タンク内漬汁NaCl濃度(%)のヒストグラム

### 3-2 pH

一般的に乳酸菌が生育するとpHは酸性側へ推移し、十分に乳酸発酵が進めばpH4.0程度まで低下する。逆にpHがアルカリ側に推移する場合は種々の要因が考えられるものの*Bacillus*属細菌などの増殖が疑われる。

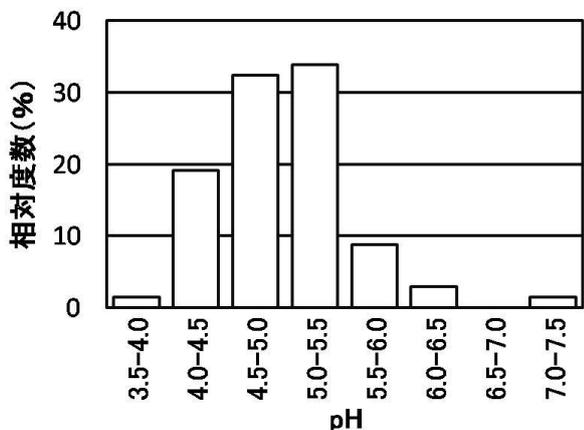


図2 タンク内漬汁pH測定結果のヒストグラム

図2に全サンプルのpH測定結果を示した。全体とし

て酸性を示したが、十分なpHの低下が見られるタンクとまだ発酵の進行が中程度であると考えられるタンクとがあり、乳酸菌の生育速度にかなりの差があることが示唆された。

### 3-3 GABA濃度

乳酸菌の中には、基質中のグルタミン酸を脱炭酸しGABAを生産する菌がある。こうしたGABA生産菌が高菜漬生産の乳酸発酵に関与した際には、製品にGABAが含まれることになり、商品に付加価値が生まれる。そこで採取サンプルのGABA濃度を測定した。

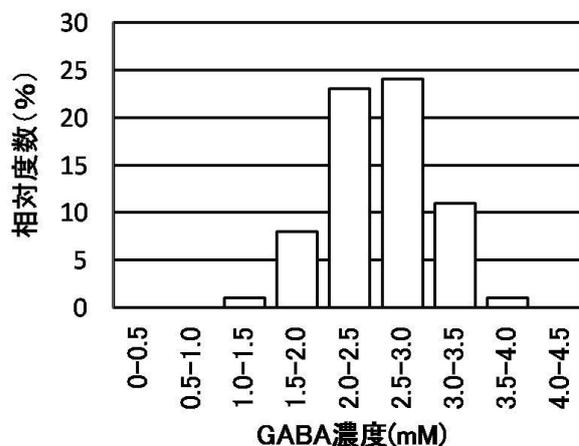


図3 タンク内漬汁GABA濃度のヒストグラム

漬け汁中のGABAは平均2.51mMで採取したサンプルの87%は2mM以上のGABAを含んでいた。このことから高菜漬にはかなりの高頻度でGABAが含まれることが示唆された。しかしながら、商品企画としては不安定であるため、GABA含有商品としての商品展開を行うためには、GABA高生産株をスターター株とする製造法の確立が不可欠である。

68基のタンク内より漬け汁を採取し測定を行ったが、各サンプルのNaCl濃度(%), pH, GABA生産(mM)に相関は見いだせなかった。

## 4 まとめ

福岡県みやま市を中心とする瀬高地区で製造される高菜漬は、製造工場においては毎回同様の手順を踏んで漬けこみ作業が行われるものの、原料となる高菜の気候や天候に左右される生育状態や乾燥状態により、最終的な漬けこみ塩濃度に大きな差が生じていると考えられた。基質の塩濃度は細菌の生育に大きな影響を

およぼすため、乳酸発酵に関与する乳酸菌株や増殖速度が異なりpHやGABA濃度の差が生じていることが示唆された。

昔ながらの木樽を用いた製造では、こうした環境に適した乳酸菌株が木樽表面に定着し、安定した高菜漬生産に寄与していたと考えられる。現在では、木樽を用いた高菜漬生産は木樽の確保が困難になっているため、減少することは必至である。遺伝子資源の保存の観点からも、目的に即した乳酸菌株を収集し、スター株を確立することが急務であると考えられる。

## 5 謝辞

本調査は福岡県漬物工業協同組合ならびに同組合加入漬物製造所の方々のご協力により行うことができました。ここに謝意を表します。

## 6 参考文献

1)Tsukatani T., et.al.: Analytica. Chimica. Acta., 540, pp293-297(2005)

# 未利用柿を活用したピューレ及びシロップの製造並びに成分特性

平野 吉男\*<sup>1</sup> 塚谷 忠之\*<sup>1</sup> 樋口 智子\*<sup>1</sup> 黒田 理恵子\*<sup>1</sup> 山下 聡子\*<sup>1</sup> 上田 京子\*<sup>2</sup> 林 伊久\*<sup>3</sup>  
富田 和夫\*<sup>4</sup> 須田 博\*<sup>4</sup> 井上 忠男\*<sup>4</sup> 林田 武\*<sup>5</sup> 岩永 伸一\*<sup>5</sup> 右田 英訓\*<sup>5</sup>

## Characterization of Food Materials from Unused Persimmons

Yoshio Hirano, Tadayuki Tsukatani, Tomoko Higuchi, Rieko Kuroda, Satoko Yamashita, Kyoko Ueda, Tadahisa Hayashi, Kazuo Tomita, Hiroshi Suda, Tadao Inoue, Takeshi Hayashida, Shinichi Iwanaga and Hidenori Migita

福岡県内で年間6000トンにも及ぶと推測されている未利用柿の有効活用を目的とし、350kgスケールで柿ピューレ及び柿シロップを作製すると共に、これらの成分特性を明らかにした。ピューレ、シロップ共に成分としてアミノ酸類が多く含まれ、特にアルギニン、GABAの含有量が高かった。またそれぞれ抗酸化活性やキサンチンオキシダーゼ阻害活性など *in vitro* レベルにおける機能性が認められた。抗酸化活性は比較的シロップで高かったが、シロップには抗酸化成分としてカロテノイドが含まれておらず総ポリフェノール量もピューレと比較して大差がなかった。一方、総アスコルビン酸量も同様に大差なかったがシロップでは含有総アスコルビン酸に占める還元型アスコルビン酸の比率が高く、これが比較的高い抗酸化活性を示した原因であろうと推察された。

### 1 はじめに

福岡県は甘柿の一つ‘富有’の生産を中心とした柿の一大産地でその生産量は全国第2位である<sup>1)</sup>。しかしながら産地では柿が規格外等の理由により大量に廃棄されており、その廃出量は年間6000トンにも及ぶと推測されている。これらは産業廃棄物として処分が必要であり、処分にかかるコストが農業経営を圧迫し、一方では農業事業者の高齢化や離農により果樹の伐採が進んでおり、柿産地としての衰退が懸念されている現状である。本研究開発ではこれら未利用柿を用いた食品素材を開発し食品工業素材として付加価値を生み出すことで、未利用柿の有効活用並びに柿生産農家の担い手の育成や確保につながるものと考え、食品素材として柿ピューレ及びシロップを実用スケールで生産し、その成分特性を明らかにした。

### 2 実験方法

#### 2-1 柿ピューレ及び柿シロップの製造

富有柿は洗浄、ブランチング後、ヘタ、種、皮部を取り除き、水溶液を真空減圧濃縮ニーダーでBrix35～

45程度に濃縮、酸味調整等を施し柿ピューレとした。一方、柿シロップはpH調整を行った水溶液をペクチナーゼで処理し、これを真空減圧濃縮ニーダーでBrix55～65程度に濃縮して得た。

#### 2-2 ペクチン分析<sup>2)</sup>

##### 2-2-1 アルコール不溶画分(Alcohol Insoluble Solid : AIS)の調製

試料約100gに70%以上の濃度となるようにエタノールを加え、15分加熱還流した。4℃で一晩放置後吸引濾過しさらに残渣は70%エタノール500mlで洗浄し、続いて同様に80%、90%、99.5%エタノール及びジエチルエーテルで順次洗浄した。残渣は105℃で乾燥し、これをAISとした。

##### 2-2-2 水溶性ペクチンの調製

約200mgのAISを精秤し、これに蒸留水200mlを加え、低温室(4℃)で30分攪拌後、そのまま12時間静置した。これを蒸留水で250mlに定容後濾過し、その濾液を水溶性ペクチン試料とした。

##### 2-2-3 塩類結合型ペクチンの調製

水溶性ペクチン調製時の残渣をすべて回収し、蒸留水で洗浄後、残渣に蒸留水と4%ヘキサメタリン酸ナトリウムを加え、終濃度0.4%ヘキサメタリン酸ナトリウム(全量200ml)とした。これを室温で10分攪拌後、2時間放置し、さらに0.4%ヘキサメタリン酸ナトリウムで250mlに定容後濾過し、その濾液を塩類結合型ペクチン試料とした。

\*1 生物食品研究所

\*2 生物食品研究所、現福岡県工業技術センター企画管理部

\*3 機械電子研究所

\*4 バイオボックス株式会社

\*5 株式会社元山

#### 2-2-4 プロトペクチンの調製

塩類結合型ペクチン調製時の残渣をすべて回収し、同様に 0.4%ヘキサメタリン酸ナトリウムで洗浄した。洗浄後の残渣は三角フラスコに移し蒸留水と 1N 塩酸を加え、終濃度 0.05N 塩酸とした（全量 200ml）。1 時間加熱還流後、0.05N 塩酸で 250ml に定容後濾過し、その濾液をプロトペクチン試料とした。

#### 2-2-5 ペクチンの定量

各ペクチン画分をペクチンが 20~80  $\mu$ g 程度となるよう段階希釈し、希釈液 250  $\mu$ l と 2%塩化ナトリウム 250  $\mu$ l を試験管に取り氷冷しながら濃硫酸 4ml を加えた。混合後ガラス玉を乗せ、70°C 10 分間加熱、室温に冷却後、0.1% 3,5-ジメチルフェノール酢酸溶液（発色試薬）を 200  $\mu$ l 加え、可視光 450nm の吸光度から 400nm の吸光度を減じた数値を求めた。同時に標準物質として 2~20  $\mu$ g/250  $\mu$ l に調製したガラクトuron酸から同様の操作で得た検量線からペクチン量を算出した。

#### 2-3 有機酸分析

試料約 5g を精秤し、約 10ml の蒸留水で懸濁後、これを 3000rpm で 10 分間遠心分離し、上清を回収した。さらにこの操作をもう一度繰り返し、上清を回収し合わせた上清は蒸留水で 25ml に定容した。これを Shim-Pack SCR-102H 300  $\times$  8mm I.D. を装着した HPLC (SHIMADZU LC-10A) を用いてポストカラム pH 緩衝化電気伝導度検出法により分析を行った。

#### 2-4 遊離アミノ酸分析

測定試料の調製は有機酸分析に準じた。遊離アミノ酸の分析は酵素法<sup>3)</sup>を用いて測定した GABA を除き、すべて全自動アミノ酸分析機 (JEOL JLC-500/V2) を用いた。

#### 2-5 抗酸化活性測定<sup>4)</sup>

総ポリフェノール測定時に調製した試料の 80%エタノール抽出液に 20%エタノールを等量加え、適宜 50%エタノールで希釈した溶液 100  $\mu$ l を 96 穴マイクロプレートに分注した。これに pH6.0 に調整した 200mM 2-morpholinoethanesulphonic acid (MES) を 50  $\mu$ l, 800  $\mu$  M 1,1-diphenyl-2-picrylhydrazyl (DPPH) を 50  $\mu$ l 加え反応をスタートした。室温で 20 分間放置後、プレートリーダーで 520nm の吸光度を計測した。抗酸化活性は DPPH ラジカル補足能としてポジティブコントロールとして用いた (±) -6-hydroxy-2,5,7,8-tetramethylchroman-2-carboxylic acid

(Trolox) 相当量として算出した。

#### 2-6 カロテノイド分析<sup>5)</sup>

試料約 10g を精秤し、その 10 倍量のアセトンで抽出した。残渣については同様の操作をもう一度繰り返し、それぞれ回収したアセトン抽出物を濃縮した。これに、適宜蒸留水、*n*-ヘキサンを加え分液漏斗でヘキサン層に色が付かなくなるまで分配を繰り返した。濃縮後、再度 *n*-ヘキサンに溶解させメスフラスコで 10ml に定容した。この 20  $\mu$ l を COSMOSIL 5C<sub>18</sub>-AR-II 250  $\times$  4.6mm I.D. を装着した HPLC を用いてアセトニトリル：メタノール：酢酸エチル=88:10:2 を移動相として可視光 436nm の吸収を測定した。

#### 2-7 総ポリフェノール測定<sup>6)</sup>

試料約 20g を精秤し、これに終濃度約 80% となるようにエタノールを加え 15 分間加熱還流した。これを濾過し残渣は再度 80ml の 80%エタノールで 15 分間加熱還流し、濾液を得た。それぞれの濾液を合わせロータリーエバポレーターで濃縮し、エタノールで 500ml に定容した。試験管にこの液 1ml, 蒸留水で 2 倍希釈したフォーリン・チオカルト試薬 1ml を加えて攪拌した。3 分後、0.4M 炭酸ナトリウム水溶液 5ml を加え攪拌した後、試験管を 50°C の恒温槽に入れ、5 分間インキュベートした。試験管を 1 時間水冷した後、分光光度計で 765nm の吸光度を測定した。総ポリフェノール含有量は没食子酸を用い作成した検量線から没食子酸相当量として算出した。

#### 2-8 アスコルビン酸分析<sup>7),8)</sup>

##### 2-8-1 還元型アスコルビン酸

試料約 5g を精秤し、約 20ml の 5%メタリン酸を加え、攪拌した。これを 3000rpm, 10 分間遠心分離し、上清を回収した。さらにこの操作をもう一度繰り返し、合わせた上清は 5%メタリン酸で 50ml に定容した。この 10  $\mu$ l を COSMOSIL 5C<sub>18</sub>-AR-II 250  $\times$  4.6mm I.D. を装着した HPLC で 0.02M リン酸を移動相とし UV254nm の吸収を測定した。

##### 2-8-2 酸化型アスコルビン酸

還元型アスコルビン酸 HPLC 分析用に調製した 5%メタリン酸溶液 1ml に 1ml の 5%メタリン酸、数滴の 0.2%ジクロロフェノールインドフェノール溶液、2ml の 2%チオ尿酸-5%メタリン酸溶液及び 0.5ml の 2% 2,4-ジニトロフェニルヒドラジンを加え 50°C, 1.5 時間反応させた。反応後 2ml の酢酸エチルを加え密栓しチューブローテ

ーターで1時間攪拌し、静置後上層に分離した酢酸エチル層をSenshu pak. Silica-1100-N 4.6φ×100mmを装着したHPLCを用いて酢酸エチル：ヘキサン：酢酸=3:2:0.25を移動相として可視光495nmの吸収を測定し総アスコルビン酸含有量として算出した。さらに酸化型アスコルビン酸含有量は総アスコルビン酸含有量から還元型アスコルビン酸量を差し引いて求めた。

### 2-9 キサンチンオキシダーゼ阻害活性の測定<sup>9)</sup>

試料の遠心上清を凍結乾燥しエタノールで濃度1000ppmになるよう溶解した。この試料 10 μ l に 12.5mM リン酸カリウム緩衝液 120 μ l, 終濃度 200 μ M のキサンチンを溶解した緩衝液 50 μ l, 37℃, 5 分ブレインキュベートした。これに 10mU 相当のキサンチンオキシダーゼ緩衝液 20 μ l を加え、反応を開始した。37℃, 10 分反応後 3%過塩素酸溶液を加え反応を停止した。反応液は COSMOSIL 5C<sub>18</sub>-AR-II 4.6×250mmI. D. を装着した HPLC で 0.02M リン酸を移動相とし UV280nm の吸収からキサンチンから尿酸への変換率を測定した。

## 3 結果と考察

### 3-1 柿ピューレ及び柿シロップの成分特性

原料として用いた福岡県産‘富有柿’並びに今回作製した柿ピューレ及びシロップのpHはそれぞれ5.48, 5.49及び4.29であった。Brix濃度はそれぞれ16, 37及び58であった。ピューレ、シロップの製造では液状画分の濾別や濃縮工程が含まれるため、加工物の粘度のコントロールが製品の品質や収率に大きく影響を与えられ、柿の粘度に大きく影響を与える因子としてペクチンの組成が挙げられ、ピューレでは富有柿に比べ塩類結合型ペクチンが多く含まれているが、我々の分析では、塩類結合型ペクチンは皮部に比較的多く含まれていた（データ表示せず）。このことから、工程の中で皮部から溶出した塩類結合型ペクチンが多く含まれている可能性が考えられた。一方、シロップでは粘度に大きく影響を与えられ、塩類結合型ペクチン画分やプロトペクチン画分は認められず（図1）ペクチナーゼ処理が有効に作用していることが伺えた。

また柿は風味の乏しい食材であるが、シロップではpH調整等の用途に添加したリンゴ酸、クエン酸の含有量が大きく（図2）、これらがほどよい酸味を加えている

ものと考えられる。さらにシロップはアミノ酸類の含有量が高く、特にアルギニンとGABAが多く含まれていた（図3）。

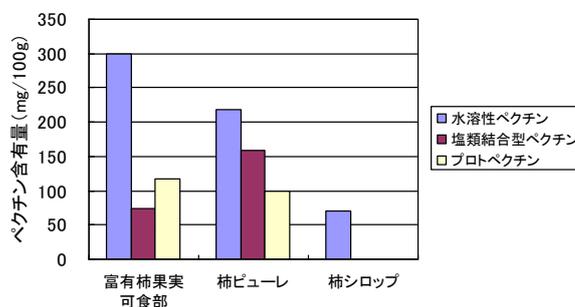


図1 柿及び柿製品のペクチン組成

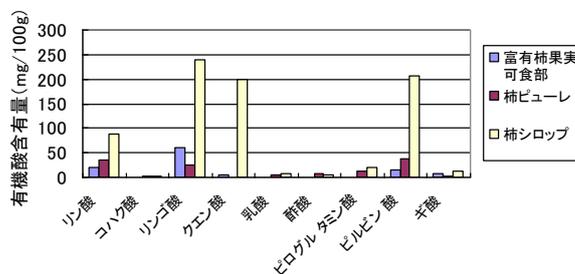


図2 柿及び柿製品の有機酸組成

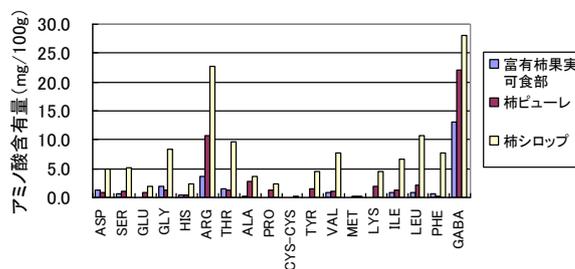
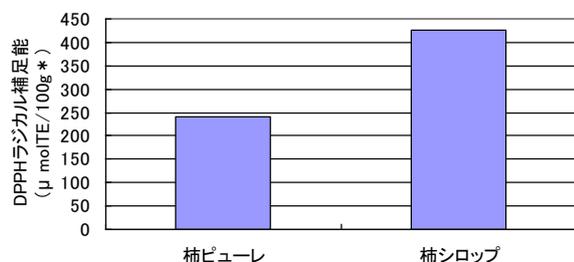


図3 柿及び柿製品のアミノ酸組成

### 3-2 柿ピューレ及び柿シロップの機能性特性・成分

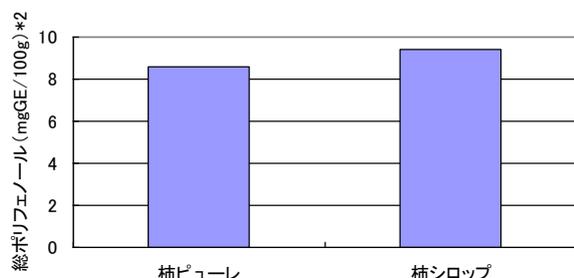
柿製品の機能性としてDPPHラジカル補足能について検討した結果、ピューレと比較してシロップが高い抗酸化活性を示した（図4）。ピューレではα-カロテン、β-カロテン、β-クリプトキサンチン及びリコペンがそれぞれ1 μ g/100g, 179 μ g/100g, 29 μ g/100g及び115 μ g/100g含まれており、含有量、組成共に果実と同等であったのに対し、シロップではカロテノイドが粗繊維と共に濾過工程で除かれるため、検出されなかった。また、同様に抗酸化成分としてポリフェノールの定量を行ったが、共に同程度（図5）であった。一方、ピューレとシロップでは含まれる総アスコルビン

酸量に大差はなかったが、シロップでは含有総アスコルビン酸に占める還元型アスコルビン酸の比率が高く(図6)、シロップの抗酸化活性が比較的高かった一因として、含まれるアスコルビン酸の質が大きく影響したものと考えられた。



\*: Trolox相当量 (TE: Trolox equivalent)

図4 柿製品の抗酸化活性



\*2: 没食子酸相当量 (GE: Gallic acid equivalent)

図5 柿製品の総ポリフェノール含有量

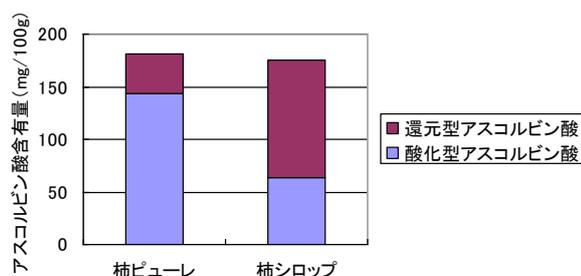


図6 柿製品のアスコルビン酸組成

柿ピューレ及びシロップについて高尿酸値血症の予防や治療に効果が期待できるキサンチンオキシダーゼの阻害活性について *in vitro* レベルでの検討を行った結果、濃度50ppmにおいてそれぞれ52.4%、78.0%の阻害活性が確認された。ピューレ、シロップ共に試料の逆相HPLC分析を行った結果、既知の阻害活性成分であるエラグ酸<sup>10)</sup>が検出されたため、この成分が阻害活性の発現に関わっていると考えられた。

#### 4 まとめ

柿は熟しやすく、保存性が悪い。またフレーバーが少ないなど風味が乏しく、食品加工用原料としては非常に扱いにくい食材である。しかしながら柿にはアスコルビン酸、β-カロテン、リコペン、β-クリプトキサンチン、アミノ酸類などの成分が豊富に含まれており栄養価が高く、規格外柿が有効活用されず廃棄されることは非常に残念である。加工等による安定供給あるいは保存性の確保をしつつ、食品素材として新たな活路を見出す必要がある。今回作製したピューレ及びシロップは最終製品としてのみならず、新たな食品工業用の調味素材としての活用も見据えて開発されたものである。今後、これら柿製品を用いた食品のレシピ開発など新たな用途や市場の開拓が望まれる。

尚、今回データとして示していないが、我々の検討ではアスコルビン酸、カロテノイド、ポリフェノール類などの成分は比較的皮部に多く含まれておりこれらの有効活用は今後の課題である。

#### 5 参考文献

- 1)平成20年度福岡県食料・農業・農村の動向(平成20年度福岡県農業白書)
- 2)(社)日本食品科学工学会編:新・食品分析法, pp.575-583, 光琳(1996)
- 3)Tsukatani T., et.al.:Analytica. Chimica. Acta., 540, pp.293-297(2005)
- 4)食品機能性評価支援センター技術普及資料等検討委員会編:食品機能性評価マニュアル集第Ⅲ集, pp.1-7, (社)日本食品科学工学会(2009)
- 5)(社)日本食品科学工学会編:新・食品分析法, pp.316-325, 光琳(1996)
- 6)食品機能性評価支援センター技術普及資料等検討委員会編:食品機能性評価マニュアル集第Ⅱ集, pp.71-78, (社)日本食品科学工学会(2008)
- 7)(社)日本食品科学工学会編:新・食品分析法, pp.439-454, 光琳(1996)
- 8)安本教傳ほか:五訂増補日本食品標準成分表分析マニュアル, pp.132-135, 建帛社(2006)
- 9)Nagao A., et al.:Biosci. Biotechnol. Biochem., 63(10), pp.1787-1790(1999)
- 10)Unno T., et al.:J. Ethnopharmacol, 93(2-3), pp.391-395(2004)

# 創傷ケアを目的とした機能性ナノファイバーの開発

山口 哲\*<sup>1</sup>

## Development of Functionality Nano-fiber for Wound Healing

Tetsu Yamaguchi

近年、高齢化社会の進行により床ずれや褥瘡治療が必要とされる患者数は増加の一途をたどっている。本研究では、静電紡糸法を用いて作製したナノファイバーの創傷ケア用基材への応用性を評価した。創傷ケア製品には、傷に直接接触するケア部、ならびにケア部を保護する補助固定部に分かれている。そこで本研究では、まず補助固定部用ナノファイバーの試作検討を行った。その後、ケア部用機能性ナノファイバーの試作を行い、ナノファイバー不織布の創傷ケア用品への応用可能性を評価した。

### 1 はじめに

近年の高齢化社会の進行に伴い、褥瘡や床ずれ疾患患者が増大している。富士経済グループ富士キメラ研究所が発表した「2009年メディカルマテリアル市場の現状と将来展望」によると、日本国内における創傷被覆材の市場規模は約390億円であり、増加傾向にある。その創傷被覆材には様々な種類が開発されている。これまで、創傷治療には薬物を徐放させる機能を付与した創傷被覆材が有効とされてきた。しかし、創傷治療における近年の傾向としては、自家体内から滲出する体液を被覆材に吸収・保持させ、その滲出液により治療を促す方法が主流とされている<sup>1)</sup>。

一方で、近年、簡便にナノレベルの直径の繊維を作製可能な静電紡糸法が注目されており、本研究所ではそのナノファイバーからなる不織布の応用性に関する研究を行っている。

本研究では、静電紡糸法にて作製されたナノファイバー不織布の創傷ケア部材への応用可能性を評価することを目的とした。創傷ケア部材は傷口に直接接触し滲出液を吸収するケア部と、そのケア部を保護する補助固定部に分かれている。それぞれの部材における静電紡糸ナノファイバーの応用可能性を評価した。

### 2 実験方法

#### 2-1 補助固定部用静電紡糸ナノファイバーの試作

健康皮膚に直接接触する補助固定部に必要とされる要素は、伸縮性と通気性である。静電紡糸法により作製されるナノファイバー不織布の特性は、ナノレベル

の繊維直径がもたらす高い空隙率である。そのため、伸縮性が高いウレタン系材料を用いて静電紡糸を行い、ナノファイバーの試作を行った。

#### 2-1-1 ポリウレタン系素材を用いた静電紡糸

ポリウレタン系素材として、J社製EXCELIN (3700N, 3600N, 3400N)の3種、D社製レザミンP-2597の1種、N社製ミラクトラン(P-22SRNAT, P-395SRNAT)の3種の計6種の素材を用いた。濃度については、それぞれ10, 13, 15, 18, および20wt%となるように各ポリウレタンを*N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF) に溶解した。溶液に17kVの電圧を印加し紡糸した。

#### 2-1-2 引張り応力評価

伸縮性を評価するため、作製した各静電紡糸ナノファイバー不織布を厚み1mm、幅25mm、長さ150mmに切断した。切断したサンプルについては、万能試験機 (島津製作所, AGS-100D) を用いて300mm/minの速度で引張り応力を測定した。

#### 2-2 ケア部用静電紡糸ナノファイバーの試作

創傷部に触れるケア部用部材には、創傷部からの滲出液を吸収・保持する機能が求められる。近年のケア部用部材は、ハイドロゲルが用いられることが多い。そのハイドロゲルの素材としては、ポリビニルアルコール、キチン・キトサン、ゼラチン、およびカルボキシメチルセルロースなどが使われており、その形状は主にフィルム状である。フィルム形状であることは、容易に製造可能であるという利点があるが、その通気性は膜を介する物質交換性に依存するという問題がある。仮に静電紡糸法を用いて同様の部材が作製可能であれば、本不織布の特性である90%以上の空隙率を利用した極めて通気性の高いケア部用部材の開発が期待

\*1 生物食品研究所

できる。

そこで本研究では、吸水性を示す素材として知られるポリビニルアルコール(PVA)を基として静電紡糸ナノファイバーを作製した。また、本不織布に更なる吸水機能を付与するため、ポリ- $\gamma$ -グルタミン酸( $\gamma$ -PGA)に注目し、ポリビニルアルコール溶液に添加することで高吸水性ナノファイバーの試作を行った。

#### 2-2-1 $\gamma$ PGA-PVA混合溶液を用いた基礎的検討

静電紡糸を行うための基礎的検討として、 $\gamma$ PGA-PVA混合溶液の吸水能を評価した。PVA(和光純薬、分子量148,000-168,000)を用いて2, 4, 6, 8, および10wt%の水溶液を準備した。各溶液に $\gamma$ PGA粉末(福岡県醤油工業協同組合より提供、分子量,200,000以上)を溶液全量に対し0.1, 0.5, および1wt%となる重量で混合した。

混合した溶液を5mlアンプル管に注入し、40°Cで1昼夜乾燥処理を施した。乾燥した内容物の重量を測定後、2mlの蒸留水を注入し、24時間吸水反応を行った。吸水率については、測定した24時間経過後のゲル重量を乾燥重量で割ることによって求めた。

#### 2-2-2 $\gamma$ PGA-PVA静電紡糸ナノファイバー不織布の試作ならびに架橋による不溶化処理の検討

2-2-1にて作製した $\gamma$ PGA-PVA混合溶液に15kVの電圧を印加することで静電紡糸を試みた。作製した $\gamma$ PGA-PVAナノファイバーには、150°Cで3時間、ならびに50°Cのグルタルアルデヒド蒸気中で1昼夜の2種類の不溶化処理を施した。それぞれの不織布を1cm角で厚み1mmに細切し、重量を測定後、2mlの蒸留水を添加した。添加24時間後に吸水した不織布の重量を測定することで本不織布の含水率を求めた。

### 3 結果および考察

#### 3-1-1 補助固定部用静電紡糸ナノファイバーの試作

図1に各条件で紡糸した静電紡糸ポリウレタンナノファイバー不織布の走査型電子顕微鏡写真を示す(図1-9)。EXCELIN(3700N, 3600N, 3400N)の3種、ならびにD社製レザミンP-2597については、溶液濃度や印加電圧を変化させても紡糸することができなかった。しかし、ミラクトラン(P-22SRNAT, P-395SRNAT)の2種のポリウレタンは紡糸可能であった。特にP-22については15wt%(図3)、P-395については10wt%の紡糸条件でポリウレタンナノファイバーを作製できた(図7)。

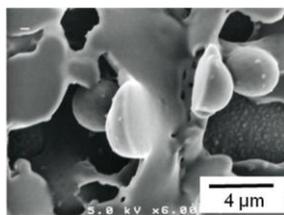


図1 P22 10wt%-17kV

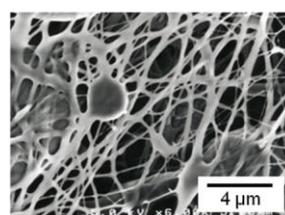


図2 P22 13wt%-17kV

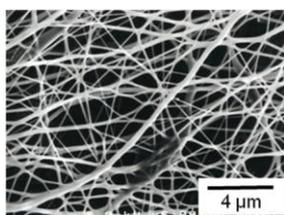


図3 P22 15wt%-17kV

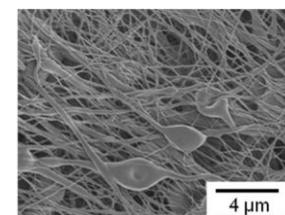


図4 P22 18wt%-17kV

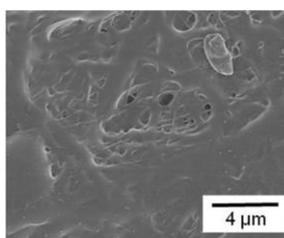


図5 P22 20wt%-17kV

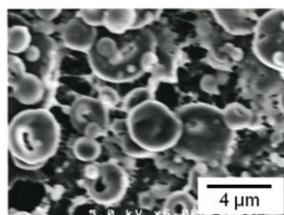


図6 P395 5wt%-17kV

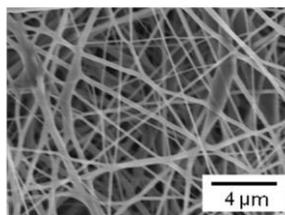


図7 P395 10wt%-17kV

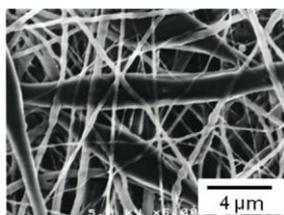


図8 P395 15wt%-17kV

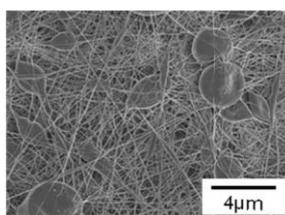


図9 P395 18wt%-17kV

#### 3-1-2 補助固定部用静電紡糸不織布の引張強度

次にこれらのポリウレタンナノファイバー不織布の引張強度を分析した。図10および11に、紡糸可能であったP-22ならびにP-395各々の引張強度の比較を示す。P-22の引張強度の比較については、18wt%の濃度で紡糸した条件で最も高い値を示した(図10)。また、P-395については、15wt%の紡糸条件で最も高い引張強度を示したが、その値はP-22の値の約30%と低いものであった。

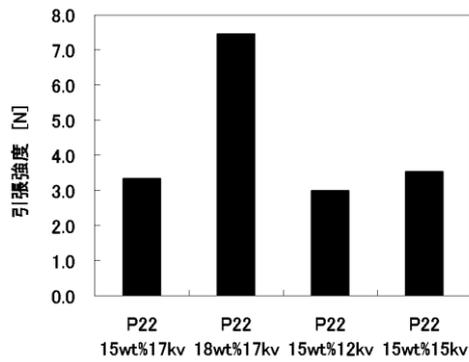


図10 P22ポリウレタンナノファイバーの引張特性試験結果

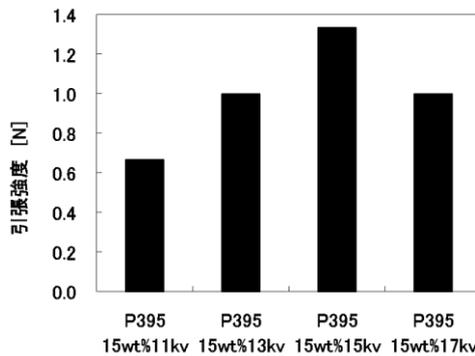


図11 P395ポリウレタンナノファイバーの引張特性試験結果

補助固定部には、3-5Nの引張応力が必要といわれている<sup>2)</sup>。本実験の結果、ポリウレタンP22を用いた条件において上記条件を越えることができた。今後、さらに紡糸条件を詳細に設定することによって更なる引張強度の向上が期待できる。

### 3-2 ケア部用静電紡糸ナノファイバーの開発

#### 3-2-1 $\gamma$ PGA-PVA混合溶液を用いた基礎的検討

$\gamma$ PGA-PVA混合ナノファイバーの開発にあたり、基礎的検討として $\gamma$ PGA-PVA混合比と吸水度との相関を調べた。図12にそれぞれの混合比からなる $\gamma$ PGA-PVA混合物の吸水度を示す。

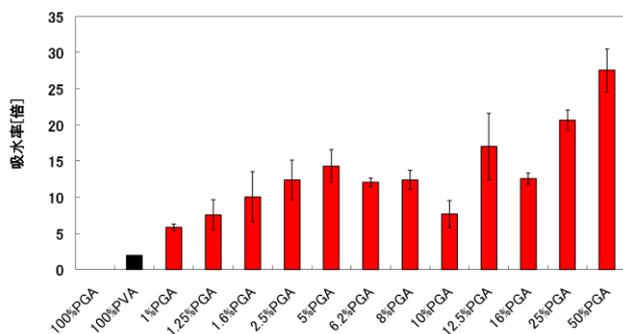


図12 PVAに各濃度の $\gamma$ PGAを添加した混合物の吸水度の比較

PVAに対して添加する $\gamma$ PGAの濃度の上昇に伴い吸水度も向上する傾向が見られた。また、乾燥直後の各混合物はサンプル管に膜を形成していた(図13)。しかし、2mlの蒸留水を添加すると $\gamma$ PGAを添加した全ての条件で吸水ゲルの形成が見られた(図14)。これらの結果から、PVAと $\gamma$ PGAとの混合比は8:1, 4:1, 2:1において吸水度が20倍を超えることがわかった。

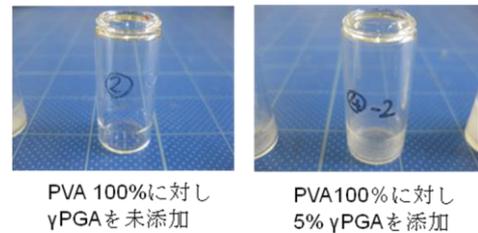


図13 40℃一昼夜乾燥直後 $\gamma$ PGA-PVA混合物

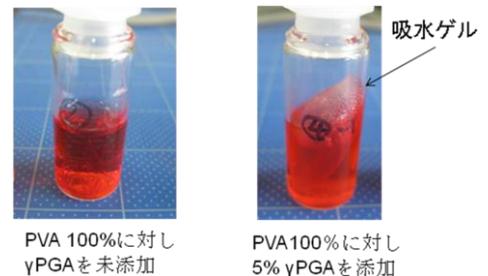


図14 蒸留水添加24時間後の $\gamma$ PGA-PVA混合物

#### 3-2-2 $\gamma$ PGA-PVA混合溶液の静電紡糸

これまでの研究で、本分子量のPVAを単独で静電紡糸するには、その溶液は2-8wt%水溶液を用いることが望ましいという結果が得られている。そこでPVA濃度に対して3-2-1にて求めた混合条件を用いて17kVの印加電圧を用いて静電紡糸を行った。各条件で紡糸した結果について図15から18に示す。 $\gamma$ PGA-PVA混合比が4:1となる条件では、直径が約0.1 $\mu$ mの繊維で構成された不織布を作製することができた(図15, 16)。また、それ以外の混合比では、静電紡糸が困難であるか、もしくは繊維化は可能であったが、その収率は極めて悪いという結果が得られた(図17, 18)。

静電紡糸法は、溶液に高電圧を印加することにより電子が集積し、電子の反発力により溶液中の溶媒を瞬時に蒸発させるという原理である<sup>3)</sup>。その紡糸の可否は、溶液の粘度、溶媒の沸点、溶質の分子量に大きな影響を受けると考えられる。本研究ではPVAを基材としその溶液に $\gamma$ PGAを添加することにより混合ファイ

バーの試作を行った。本研究で用いた  $\gamma$ PGA は、17kV の印加電圧を用いた場合、PVA と  $\gamma$ PGA が4:1の混合比の場合においてナノファイバー化可能であることがわかった。

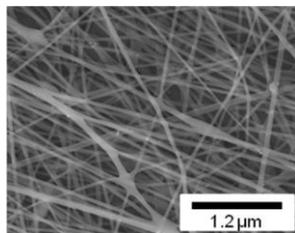
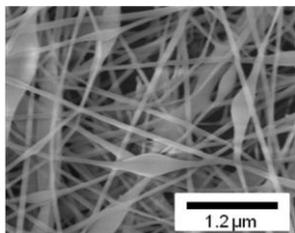


図15 2wt%PVA-0.5wt%  $\gamma$ PGA

図16 4wt%PVA-1wt%  $\gamma$ PGA

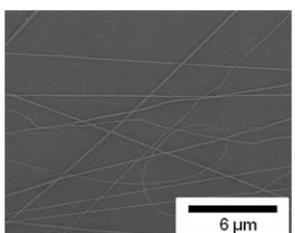
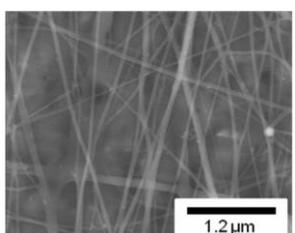


図17 6wt%PVA-0.5wt%PGA

図18 8wt%PVA-0.1wt%PGA

### 3-2-3 $\gamma$ PGA-PVAナノファイバー不織布の吸水試験

3-2-2にて作製した  $\gamma$ PGA-PVAナノファイバー不織布について、吸水度試験を行った。本不織布はナノレベルの直径の繊維で構成されるため、瞬時に水分を吸収するが、同時に繊維の溶解も起こるといった特性も有していた。そこで各不織布に150℃の加熱処理ならびにグルタルアルデヒド (GA) 蒸気を用いた架橋処理を施し、繊維の溶解防止を試みた。

図19に加熱処理を施した不織布の吸水率の比較を示す。加熱架橋反応を施すと、繊維の溶解は認められなかったが、その吸水率は繊維化前の吸水率と同等であった。一方で、GAによる化学的な架橋反応による不溶化処理を施した場合は、繊維の溶解も見られず、さらに最大約80倍の極めて高い吸水率を有することが認められた (図20)。これは  $\gamma$ PGA-PVA混合物の本来の吸水能に加え、ナノファイバー化することにより繊維の表面積が向上したことで、また、本不織布は空隙率が高いため、水分吸収による繊維の膨張が可能な空間を有していたことが起因したものと考えられる。

以上の結果から、ケア部用静電紡糸不織布としての  $\gamma$ PGA-PVA不織布の有用性が示唆された。

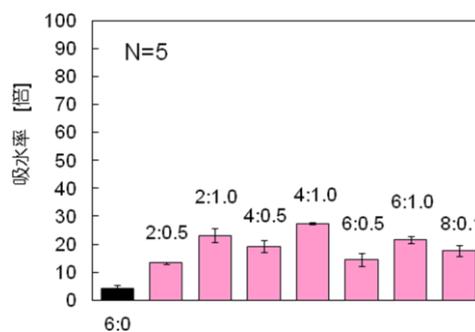


図19 150℃加熱処理を施した各不織布の吸水度 (項目はPGAと  $\gamma$ PGAの濃度 (wt%))

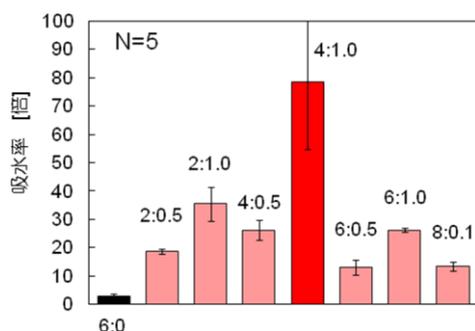


図20 GAによる架橋処理を施した各不織布の吸水度 (項目はPVAと  $\gamma$ PGAの濃度 (wt%))

## 4 まとめ

本研究では、創傷ケア用部材としての静電紡糸不織布の有用性を評価した。その結果、補助固定部用部材としてポリウレタンナノファイバー不織布は一定の引張応力を有していることが分かった。また、ケア部用部材として  $\gamma$ PGAに注目し、約80倍の吸水率を有する機能性ナノファイバー不織布を開発した。今後、更なる紡糸条件の最適化ならびに架橋反応の検討を行うことによって、創傷ケア用部材としての静電紡糸不織布の有用性を評価する必要があると考えられる。

## 5 参考文献

- 1)NPO法人創傷治癒センターHP:  
<http://www.woundhealing-center.jp>
- 2)北崎寧昭ら:特願平8-271554
- 3)Doshi J., and Reneker D H.: J Electrostat , 35 , pp.151-160(1995)

# 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\*<sup>1</sup> 本 明子\*<sup>1</sup> 西村 博之\*<sup>1</sup> 今井 景太\*<sup>2</sup> 近藤 哲史\*<sup>2</sup>

## 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、自動車用シートの座面クッション材（以下パッド）の座り心地を評価することを目的とし、パッド表層部にプロファイルモールド加工を施し貫通穴をあけ、通気度の高いシートカバーを用いた試作シートと、これらの条件を有さない従来品のシートの比較実験を実施した。その結果、車室内温度が高温から低下する環境において、試作シートは従来品のシートと比して、パッドとシートカバー表面の温度および着座時の臀部と大腿部の表面皮膚温度が低下した。また、人間が着座したシートフレームに、不快に感じやすい20, 25, 30Hzの振動を与えたとき、表層部にZ状の凹凸形状を有するパッドは、着座した人間の振動を軽減することにより振動に対しての不快度を軽減できる可能性があることが示唆された。

### 1 はじめに

自動車運転時の車内の快適性は、どのような自動車においても普遍的に求められる基本的性能である。特に、着座中のシートの熱さや蒸れ、体圧分散性は座り心地を評価する上で重要である。共同研究者である(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加工方法で、パッド表層部に任意の凹凸形状（以下プロファイル形状）を施す製造技術を有している。また、プロファイル形状の違いにより、熱伝導率や圧縮特性、振動伝達率を変化させることができることが分かっている。筆者らは平成19年度より、パッドのプロファイル形状の有無と、シート着座時における座り心地の関係について研究を行ってきた。これまでの研究において、プロファイル形状を有するパッドは、それを有さない従来品のパッド（blank条件）と比して、着座時のパッド内部やシートカバー表面の温度、表面皮膚温度が低いこと、および着座時の体圧分散性が高いことが分かった<sup>1)</sup>。しかしながら、blank条件との着座時の温度差は1℃未満であり、その温度の違いは着座した被験者が主観的に低いと認識できなかつたため、blank条件と比して、より大きい温度低下を実現する必要がある点が課題となった。また、プロファイル形状が振動伝達率を変化させることから、人間がこのシートに着座した際のプロファイル形状と振動吸収性の関係についても検討する

必要があった。そこで、本年度はこの2点について検証することを目的とし、パッドの放熱性評価実験（実験Ⅰ）と、振動吸収性評価実験（実験Ⅱ）を実施した。

### 2 研究, 実験方法

#### 2-1 パッドの放熱性評価実験(実験Ⅰ)

##### 2-1-1 実験に用いたパッド

シートの放熱性を向上させるには、人間が着座した際にシートに蓄積する熱をシートの外へ放出する機能を付与することが必要と考えられる。そこで、放熱性向上へ寄与すると考えられる以下のaまたはbの加工を施したパッドと、aとbの両方の加工を施したパッドを製作し、実験に用いた。

##### a プロファイルモールド加工

パッドの熱を、プロファイル形状の溝によってできる空隙にパッド内の熱を逃がすことを目的とする。各パッドのプロファイル形状を図1に示す。



図1 各パッドのプロファイル形状

##### b 貫通穴加工

着座した際にパッドに蓄積される熱を、穴を通じてシートの外へ放出することを目的とし、パッド表面か

\*1 インテリア研究所

\*2 (株)イノアックコーポレーション

ら裏面まで貫通する穴を一定間隔で設けた。放熱のイメージは図2の通りである。

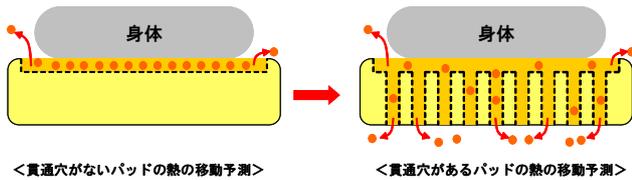


図2 貫通穴の有無による放熱予測イメージ

### c 通気度の高いシートカバーの使用

予備実験として、従来品のシートカバーを被せた、a加工のみ、b加工のみ、およびaとb両方の加工を施したパッドと、従来品のパッドの着座時の放熱性を比較した結果、有意な違いはみられなかった。そこで、放熱性を向上させる効果が期待される通気度の高いシートカバーを用いて放熱性を評価した。実験に用いたシートの概要を表1に示す。

表1 各条件のパッドとシートカバーの特徴

条件名	blank	Z	逆Z	直線
プロフィール形状の特徴	プロフィール形状なし	パッド中央部から、左右前方に向かったジグザグ状の溝を有する	パッド中央部から、左右後方に向かったジグザグ状の溝を有する	パッド後方から前方に向かって複数の直線状の溝を有する
貫通穴	なし	あり	あり	あり
シートカバーの通気度 (cc/cm <sup>2</sup> /sec)	1.4	187	187	187

### 2-1-2 実験方法

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°C30%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温度となったことを確認後、被験者を室内に入室させ、入室10分後にシートに着座させた。その後、室内を夏季の車内環境を想定した35°C80%RHにし30分間着座(section1)させた後、室内を夏季の車内でエアコンディショナー稼働させた環境20°C50%RHに30分間着座(section2)させた。各sectionにおける室内設定温湿度への到達時間は5分であった。計60分間着座させた後、シートから離れ、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3)。温度測定箇所はパッド内2カ所とシートカバー表面2カ所、表面皮膚温度2カ所とした(図4)。被験者は2名(A:35歳男性、B:32歳男性)とした。

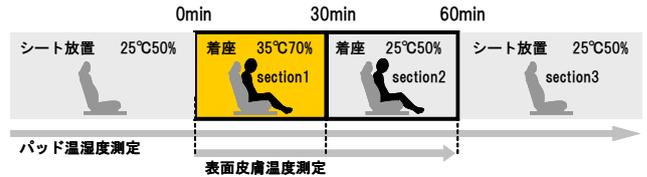


図3 実験 I のタイムスケジュール

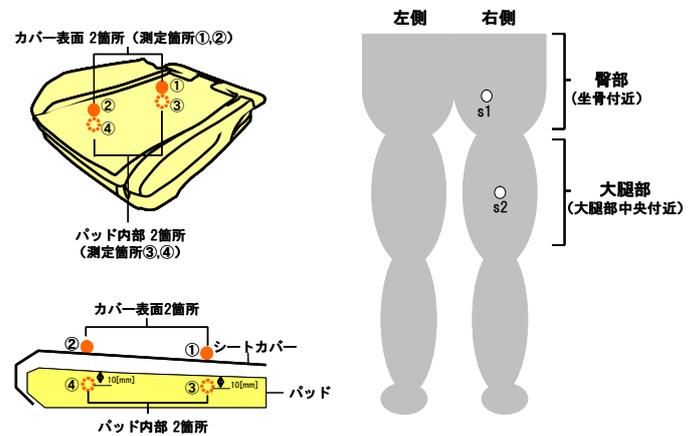


図4 温度測定箇所

### 2-2 パッドの振動吸収性評価実験(実験 II)

#### 2-2-1 実験に用いたパッド

既に我々は、プロフィール形状の違いで、4Hz加振時の振動伝達率が変化することを確認している。そこで、人間が着座した状態において、プロフィール形状の違いが、着座した被験者の身体の振動の大きさに影響をもたらすかについて検証した。実験には、Z形状とドット形状のプロフィール加工をしたパッドおよび従来品のパッド(blank条件)の3種類を用いた(表2)。

表2 各条件のパッドの特徴

条件名	blank	Z	ドット
プロフィール形状の特徴	プロフィール形状なし	パッド中央部から、左右前方に向かったジグザグ状の溝を有す	パッド表層部に、直径10mm深さ10mmの穴を等間隔に有する
4Hz振動時における振動伝達率	データなし	3.8	2.6

#### 2-2-2 実験方法

鉛直方向のみに振動する振動盤に固定されたシートフレームに、シートカバーを被せたパッドを取り付けた。振動は3軸加速度計(バイオメトリクス社製ACL300)で測定し、測定箇所は被験者の額部とした

(図5)。振動条件は、加速度は0.5G、振動周波数は5, 6, 7, 8, 9, 10, 15, 20, 25, 30Hzの10通りである。被験者は2名(B: 32歳男性, C: 40歳男性)とし、被験者がシートに着座した10秒後に、それぞれの周波数で20秒間振動盤を振動させた。

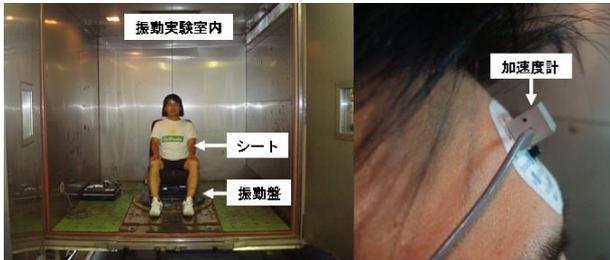


図5 実験の様子と加速度測定箇所(額部)



図6 実験IIのタイムスケジュール

### 3 結果と考察

#### 3-1 パッドの放熱性(実験I)

section1からsection2までの各測定箇所について、パッドの違いによる温度の経時変化を比較した。その結果、被験者A, B共にblankと比して他の3条件はいずれもsection2の開始から終了までの温度が低い傾向がみられた。一例として、被験者Bの温度測定箇所④の温度変化を示す(図7)。また、各温度測定箇所におけるsection2終了時の被験者A, Bの平均温度を見ると、プロファイル加工をしたパッド(Z, 逆Z, 直線条件)は、プロファイル加工のない従来のパッド(blank条件)に比べ、ほとんどの測定箇所において温度が低かった(表3)。これは、着座中のパッド内部の熱を、貫通穴を通じてパッド外へ放熱しているだけでなく、シートカバーの通気度が高いことが、プロファイル形状による放熱性能をより高めていると考えられる。また、プロファイル形状の違いについて比較すると、大腿部測定箇所(測定箇所②, ④, s2)においては、直線条件よりもZ条件と逆Z条件の温度差が大きかった。これは、直線条件では放熱がパッド前端からしかできないが、Z条件と逆Z条件は左右大腿部の間からも放熱できるためと考えられる。

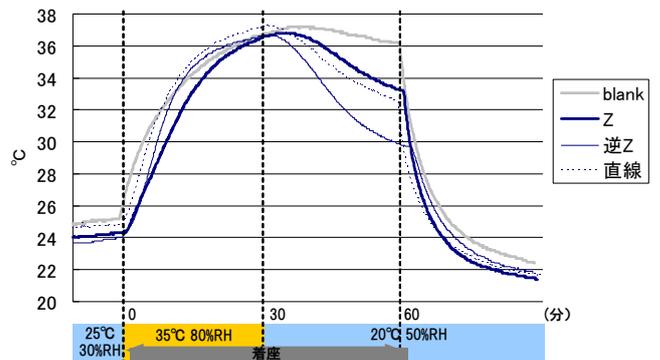


図7 被験者Bの温度測定箇所④の温度変化

表3 section2終了時の各温度測定箇所におけるblank条件とその他の条件との温度の差

Z条件-blank条件					
臀部			大腿部		
測定箇所①	測定箇所③	s1	測定箇所②	測定箇所④	s2
-1.05	-0.55	-1.16	-3.60	-0.75	-0.92
逆Z条件-blank条件					
臀部			大腿部		
測定箇所①	測定箇所③	s1	測定箇所②	測定箇所④	s2
-1.15	-0.25	-1.03	-5.55	-1.75	-0.52
直線条件-blank条件					
臀部			大腿部		
測定箇所①	測定箇所③	s1	測定箇所②	測定箇所④	s2
-0.55	0.30	-0.83	-2.25	0.35	0.19

数値の単位は℃

#### 3-2 パッドの振動吸収性(実験II)

被験者の額部の振動波形を周波数解析し、振動波形を複数の周波数波形に分類した後の、任意の周波数波形の振幅の大きさを反映する数値であるパワー値を求め(図8)、被験者BとCのパワー値の平均を算出した。その結果、20, 25, 30Hzの周波数帯域において、Z条件とドット条件はパワー値が小さい傾向がみられた(図9)。赤津は、自動車用シートに着座した人間において、全身上下加振振動に対する不快度の周波数依存性は20~30Hzにピークが存在すると述べている<sup>2)</sup>。従って、パッド表層部にZ形状とドット形状のプロファイル加工を施すことで、着座時の振動に対しての不快度を軽減できると考えられる。

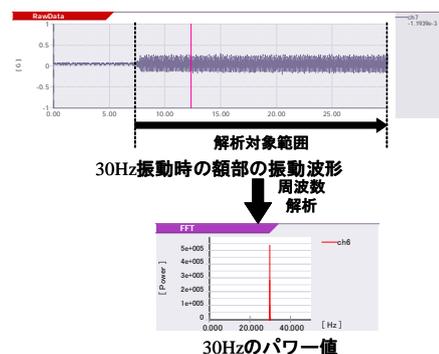


図8 振動波形とパワー値の算出方法

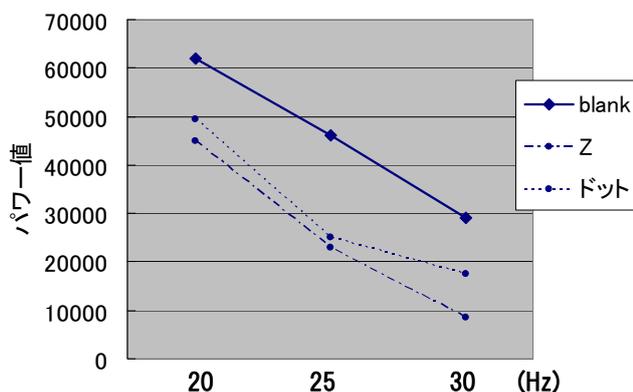


図9 各周波数振動時における額部のパワー値の比較

#### 4 まとめ

本研究では、パッド表層部のプロファイル形状、貫通穴の有無およびシートカバーの通気度の違いが、着座時のシート内部の温度や表面皮膚温度変化に及ぼす影響について検討した。加えて、プロファイル形状の違いが、着座時の振動吸収性に及ぼす影響について検討した。本研究により得られた知見は以下の通りである。

- 1) Z形状もしくは逆Z形状のプロファイルモールド加工と貫通穴加工を施し、通気度の高いシートカバーを用いると、パッドとシートカバー表面および臀部と大腿部の表面皮膚温度が低くなり、従来品と比して着座時の放熱性も高くなると考えられる。
- 2) パッド表層部にZ形状およびドット形状を有するパッドは、プロファイルモールド加工を施さないパッドと比して、シートに着座した人間の振動を軽減させることができ、着座時の振動に対しての不快感を軽減することができると考えられる。

#### 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, pp.51-54(2008)
- 2) 赤津洋介: 自動車技術Vol.52, pp.47-52(1998)

# エアセル式車いすシートの評価

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

近年、車いす利用者が増加すると共に、車いすの利用時間が長くなり、活動範囲が広がっている。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、蒸れによる不快感等の不安・問題が発生している。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張・収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。市販品と開発品の体圧分散性を比較した結果、開発品の方が良好な体圧分散性を有していること、またシート内の温湿度を比較した結果、開発品の方が温度・湿度共に上昇しにくいことが分かった。

### 1 はじめに

近年、高齢社会が進展し、2009年には高齢者(65歳以上)の人口が約2,900万人になり、全人口に対する割合は22.7%となっている<sup>1)</sup>。また、高齢者および身体障害者を取り巻く社会情勢の変化にしたがって、車いす利用者が年々増加しており、従来に増して利用時間が長くなり行動範囲も拡大してきている。

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」、「臀部が蒸れてしまう」、「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する。

現在市販されているエアクッション、ウレタンクッション、ゲルクッション等の車いすシートは、一旦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。

そこで、このような不安・問題を解決し、車いす利用者の生活の質を向上させるために、エアセルが交互に膨張・収縮を繰り返す新しい機能を持った動的な車いすシートを、(株)九州日立マクセル等と共同で開発した。本開発には、以前、(株)九州日立マクセルと協力して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)」の技術を応用した。

本報告では、体圧分散性の簡易的な測定方法を検討し、市販品と開発品との体圧分散性の比較を行った。また、着座時のシート内の温湿度を測定し、エアセルの膨張・収縮によるベンチレーション機能について

検証した。

### 2 実験方法

#### 2-1 体圧分布測定

実際に被験者が着座しないで、車いすシートの体圧分散性を簡易的に測定するため、ウレタン製のジグを作製した。その上に人間の上半身相当の重りを載せ、ニッタ(株)製タクト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〉

測定時間 : 60分間

使用車いす : カワムラサイクル製介助型車いす

使用シート : 開発品, 市販品(図1)

ウレタン製の臀部を模したジグの上に40kgの重りを載せる(図2)。

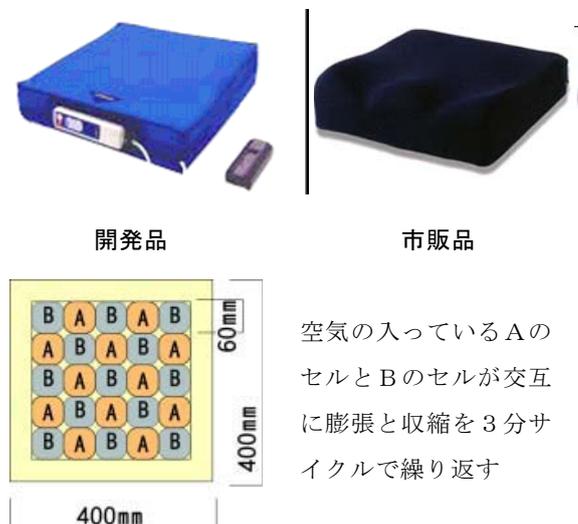


図1 測定に使用した車いすシート

\*1 インテリア研究所

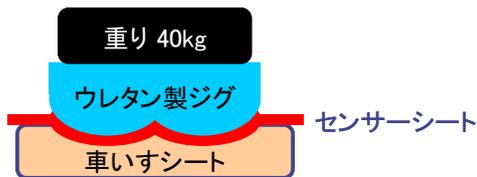


図2 測定方法

## 2-2 シート内温湿度測定

エアセルの膨張・収縮によるベンチレーション機能について検証するために、被験者を用いてシート内の温湿度を測定した。測定条件を下記に示す。

〈測定条件〉

被験者 : 5名(表1)

測定箇所 : 臀部及び大腿部

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

使用シート : 市販品, 開発品(図1)

被験者は、シートを置いた車いすに安静に着座した状態で、膝関節を90度にし、背中中は背もたれに接し、肘はアームレストに置き測定する。

表1 被験者の属性

被験者	性別	年齢 (歳)	身長 (cm)	体重 (kg)
A	男	41	179	77.0
B	男	33	172	76.2
C	男	32	166	52.0
D	男	33	171	86.8
E	男	37	166	68.2

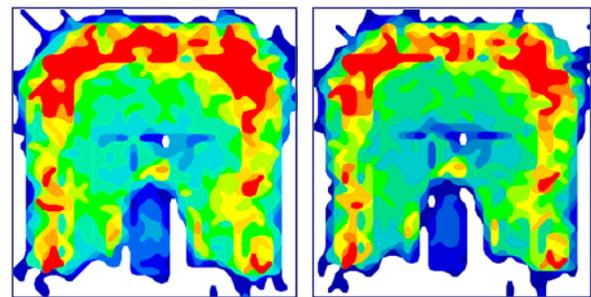
## 3 結果と考察

### 3-1 体圧分布測定結果

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言われている。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。

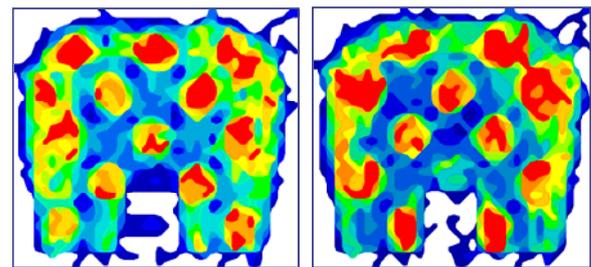
測定の結果、市販品は着座直後も30分後もほとんど体圧分散に変化がなく、同じ箇所に高い圧力が長時間かかっている状態であった(図3)。そのため、床ずれ



測定開始直後

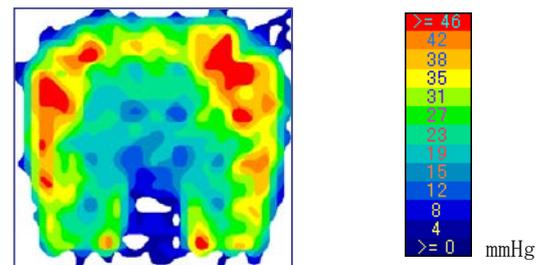
60分後

図3 市販品の体圧分布図



Aセル収縮/Bセル膨張

Aセル膨張/Bセル収縮



エアセル切替中

図4 開発品の体圧分布図

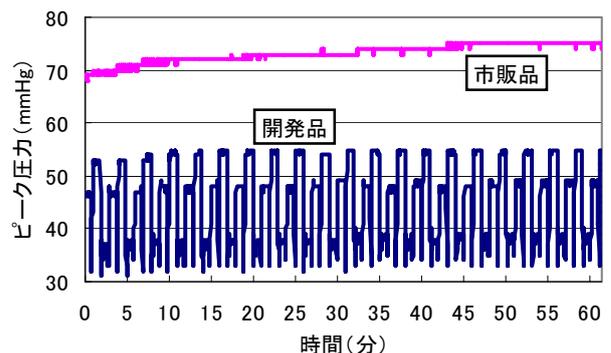


図5 ピーク圧力の変化

になる可能性が高いと考えられる。

一方、開発品はエアセルが交互に膨張・収縮するため、圧力の高い部分が膨張・収縮に合わせて入れ替わり、収縮中においては圧力の高い部分が減少し、同じ箇所に高い圧力がかかっていたいなかった(図4)。この傾向は60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、ピーク圧力の変化を図5に示す。市販品は、開発品と比較してピーク圧力が高い上、時間経過と共に圧力が徐々に上昇し、変動がほとんどなかった。そのため、前述の通り、床ずれになる可能性が高いと考えられる。

一方、開発品は、膨張・収縮に合わせてピーク圧力が大きく変動しており、周期的に低い圧力が実現でき

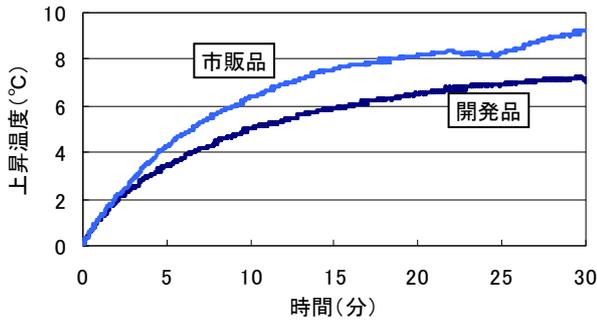


図6 臀部の温度変化

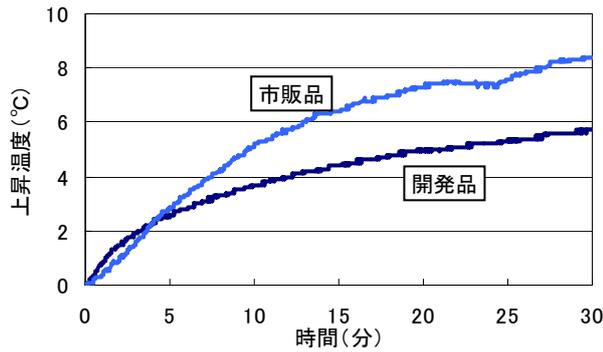


図7 大腿部の温度変化

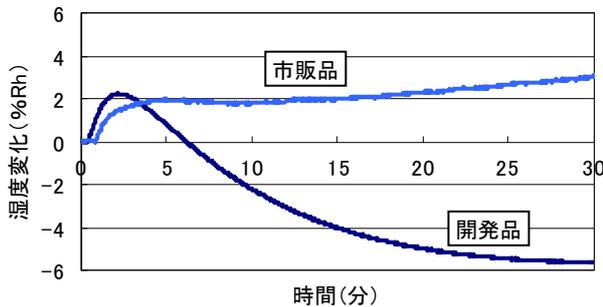
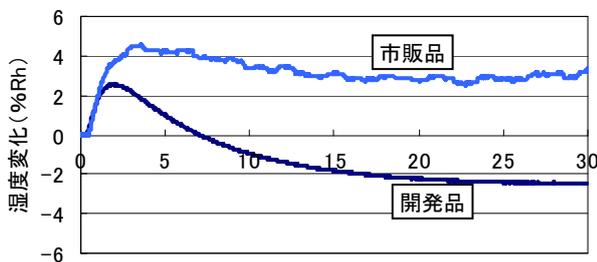


図8 臀部の湿度変化



ていたため、床ずれになりにくいと考えられる。

以上の結果は、昨年度実施した被験者を用いた体圧分布測定実験<sup>2)</sup>と同様であり、本実験において検討したジグを用いた簡易的な測定方法で、人に負担をかけずに体圧分布測定ができることが分かった。

### 3-2 シート内温湿度測定結果

着座時のシート内の温湿度を、測定開始時からの温度変化および相対湿度変化として表した。これらの変化は、各測定箇所<sup>2)</sup>で30分間測定した被験者5名の平均値から求めた。臀部における温度変化を図6に、大腿部における温度変化を図7に示す。臀部における湿度変化を図8に、大腿部における湿度変化を図9に示す。

市販品と比較すると開発品の方が臀部、大腿部共に2°C程度低く、温度の上昇が抑えられていた(図6, 7)。また、相対湿度の変化において開発品の方が湿度が減少していた(図8, 9)。このことからエアセルの膨張・収縮により、シート内の空気の入れ換えが起き、長時間着座しても蒸れが生じず快適な状態を保つことができると考えられる。

## 4 まとめ

本年度の研究では、体圧分散性の簡易測定方法について検討し、被験者を用いなくてもジグと重りで代替的に実験が行えることが分かった。

エアセルが膨張・収縮を繰り返すことにより、シート内の空気の入れ換えが生じ、その結果温度・湿度共に低減され快適な着座を提供できることが分かった。

今後は製品化に向けて、車いす利用者にシートを使用してもらおう臨床実験を行う予定である。

## 5 参考文献

- 1) 総務省統計局, 統計トピックス(人口推計), No. 41
- 2) 西村博之, 本明子, 石川弘之: 福岡県工業技術センター研究報告, No. 19, pp. 62-64(2009)

# マイクロフォーカスX線CTによる マグネシウム合金スタッド溶接部のボイド率計測の検討

糸平 圭一\*1 貝田 博英\*1 内野 正和\*1 森 和也\*2 山口 晃生\*2

## The Study of the Void Fraction Measurement in Magnesium Alloy Stud Welding By Micro Focus X-Ray CT

Keiichi Itohira, Hirohide Kaida, Masakazu Uchino, Kazuya Mori and Teruo Yamaguchi

モバイル機器の筐体に利用されているマグネシウム合金の薄肉プレス成形品は、取付部を成形するためにマグネシウム合金スタッドをスタッド溶接している。一般的にマグネシウム合金は溶接が難しく、スタッド溶接においては同一条件で溶接しても溶接状態に差が生じ、溶接部の評価法が課題となっている。本研究では、マイクロフォーカスX線CTを用いてスタッドの断面積に対する溶接部のボイドの投影面積率を計測するが、今回はCT画像特有のノイズや輝度ムラを低減するメディアンフィルタ処理やCVE（一定分散強調）処理等の画像処理法について検討した。

### 1 はじめに

近年、ノートパソコンや携帯電話等のモバイル機器は軽量化のため、筐体にマグネシウム合金の薄板プレス成形品の採用が進んでいる。薄板プレス成形は、鋳造やチクソモールドイングによる成型に比べ、筐体の軽量化とコスト低減ができるが、筐体に電装品を取付けて組み立てるためのボス等の取付部を成形することが困難である。そのため、薄板プレス成形した筐体に、ネジ部を有するボルトやナット等の形状をしたマグネシウム合金スタッドを溶接することが不可欠となる。

しかし、マグネシウム合金は表面が酸化しやすく溶接面間で電流が安定しにくいなどのため、溶接は容易ではない。スタッド溶接においては、同一条件で溶接を行っても溶接状態に差が生じ、信頼性が求められる部位においては、溶接部の評価法が課題となっている。

本研究では、マグネシウム合金スタッド溶接部の非破壊検査法を検討する際の定量的な基礎データとして活用するために、マイクロフォーカスX線CT装置（テスコ（株）：HMX225-Actis+3）で溶接部をCT撮影し、得られたCT画像に画像処理を行うことで、ボイド率（スタッドの断面積に対する溶接部のボイドの投影面積率）を計測した。

計測は、CT画像に映った溶接部とボイドを2値化で分けることにより行うが、CT画像には特有のノイ

ズやビームハードニング効果などによる輝度ムラが現れる。現在のところ、ノイズに対しては、選択的にメディアン・フィルタを適用しノイズを低減する手法<sup>1)</sup>や適応型ウィナーフィルタによるノイズ除去法<sup>2)</sup>等のフィルタ処理法に関する報告が医療分野で多数なされている。輝度ムラ対策では、適応ファジークラスタリング法で関心領域を抽出する報告<sup>3)</sup>があるが、CVE（一定分散強調処理）を用いてムラ対策を行った報告は著者の知る限り皆無である。

本研究では、ボイド率の計測に影響を及ぼす輝度ムラとノイズを低減するために、CVE処理、動的2値化処理、Max/Minimumフィルタ、メディアンフィルタ<sup>4,5)</sup>等の画像処理実験を行い、ボイド率の計測に適した画像処理法を検討した。

### 2 実験

#### 2-1 試験片

試験片は、OK品（最適溶接条件で溶接した試験片）と、NG品（溶接のエネルギーを故意に小さくした試験片）をそれぞれ48個ずつ準備した（図1）。

#### 2-2 X線CT画像

準備した試験片は、全て表1の条件でCT撮影を行った。溶接部のCT画像（画像サイズ512×512pixel、色数8bit）の1例を図2に示す。CT画像には、輝度値が極端に高い、もしくは低い突発的な点状のノイズと、リングアーチファクト（CT画像の中心周りに表れる同心円状のノイズ）、輝度ムラの3つの影響が見

\*1 機械電子研究所

\*2 熊本大学

られた。突発的なノイズとリングアーチファクトは、CT 画像特有のノイズである。図 3 の 2 値化画像は、図 2 の CT 画像をスタッドの外径の大きさに切り取り、フィルタ処理等することなく 2 値化し、溶着金属部を白色、ボイド部と未溶着部を黒色で表現しようとした画像である。ノイズや輝度ムラによりボイドが溶着金属の様に表れる箇所や、未溶着部が溶着金属の様に見える箇所があることから、前処理なしで溶着金属部とボイドを 2 値化で正確に区別することが難しいことが分かる。

### 2-3 画像処理実験

検討した画像処理法について以下に示す。それぞれの画像処理結果画像は、注目画素の付近の局所領域の形状により変わる。一般的に局所領域の形状は、正方形形状となるが、CT 画像には同心円状のノイズが発生するため、半径方向の局所領域でも検討した。

#### 2-3-1 CVE処理(輝度ムラの低減)

CVE処理は、画像内のすべての領域で輝度分散と輝度平均を一定にし、最適なコントラストで画像を表現する処理法である。計算式は (1) 式の通りで、 $f(x, y)$  と  $g(x, y)$  は注目画素値と出力画素値、 $D$  は局所領域、 $M$  は局所領域内のピクセル数である。

$$g(x, y) = \frac{f(x, y) - \frac{1}{N} \sum_{x, y \in D} f(x, y)}{\sqrt{\frac{1}{N} \sum_{x, y \in D} (f(x, y) - \frac{1}{N} \sum_{x, y \in D} f(x, y))^2}} \quad \dots (1)$$

#### 2-3-2 動的2値化処理(輝度ムラの低減)

動的2値化処理は、2値化の閾値を固定せず、注目位置の場所で閾値を変化させる2値化処理法である。局所領域内の平均値を閾値とする適応2値化処理と、直前の処理結果によって局所領域の平均値に任意の値  $W$  を与えた値を閾値とする可変閾値処理を検討した。それぞれの計算式は (2) ~ (4) 式のとおりで、 $T(x, y)$  は閾値、 $M$  は画素数、 $D$  は局所領域、 $W$  は任意の値である。(3) 式と (4) 式は直前の画素が黒画素の時と白画素の時に用いる。

・適応2値化処理

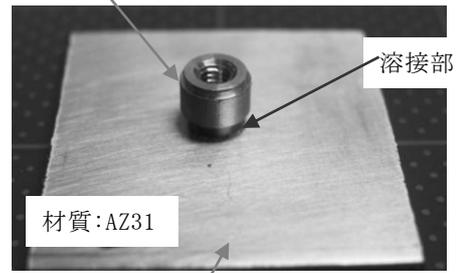
$$T(x, y) = \frac{1}{N} \sum_{x, y \in D} f(x, y) \quad \dots (2)$$

・可変閾値処理

$$T(x, y) = \frac{1}{N} \sum_{x, y \in D} f(x, y) + W \quad \dots (3)$$

$$T(x, y) = \frac{1}{N} \sum_{x, y \in D} f(x, y) - W \quad \dots (4)$$

Mg 合金スタッド (外径  $\phi$  5mm)



Mg 合金基材 (30mm x 30mm x 0.6mm)  
図 1 マグネシウム合金スタッド溶接試験片

表 1 X線 CT 撮影条件

項目	設定値
管電圧 (KV)	157
管電流 ( $\mu$ A)	98
幾何倍率 (SID/SOD)	600/32
スライス幅 (mm)	0.02
ビュー数	800
積分回数	4

ノイズ (リングアーチファクト)

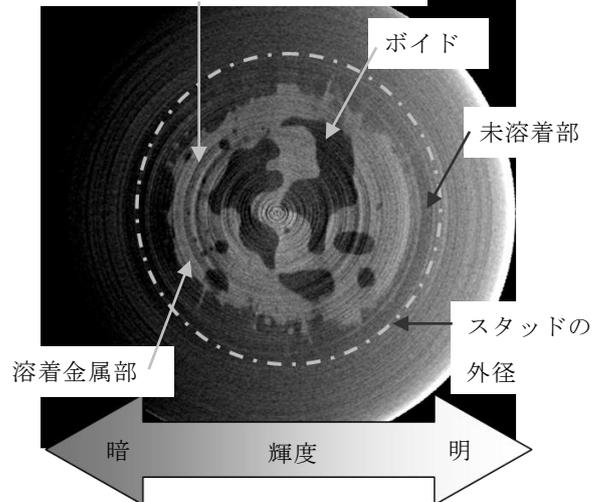


図 2 X線 CT 画像

スタッドの外径

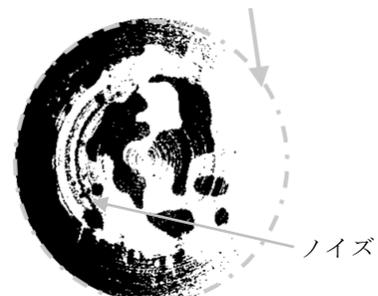


図 3 前処理なし2値化画像 (閾値:70)

### 2-3-3 メディアンフィルタ(ノイズの低減)

メディアンフィルタは、注目画素の周りの局所領域の画素の値を昇順に並び替え、その中央値を注目画素に置き換える操作である。画像に含まれる輪郭をぼかすことなく突発的なノイズによる影響を除去できる特徴をもつ。

### 2-3-4 Max/Minimum フィルタ(ノイズの低減)

このフィルタは、局所領域内の最大値を注目画素と置き換える Max 処理と局所領域内の最小値を注目画素と置き換える Minimum 処理をセットで行うフィルタである。この処理法は、Opening 処理 (Max 処理後 Minimum 処理) と Closing 処理 (Minimum 処理後 Max 処理) があり、主に 2 値化画像に適用され、ラベルの連結もしくは切り離しに有効である。

## 3 結果と考察

輝度ムラ対策として、CT 画像からスタッドの直径を切り抜いた画像に適応 2 値化処理、可変閾値処理、CVE 処理後 2 値化処理を適用した結果画像を図 4 に示す。図中の丸線内は、ノイズが強く表れている箇所を示している。CVE 処理結果画像 (図 4 (c)) は、他の

画像 (図 4 の (a), (b)) に比べて図中の丸線内にあるノイズが少なく、検討した輝度ムラ対策の画像処理法の中では輝度ムラを最も低減できることが分かった。

次に、CVE 処理とフィルタ処理を組み合わせた実験結果画像を図 5 に示す。図 5 の (a) と (b) は、局所領域を正方形とした Closing 処理とメディアンフィルタ処理を行った結果であるが、共にノイズの影響が明らかに残っている箇所 (丸線内) があることが分かった。図 5 (c) は、同心円状に現れるノイズ対策に局所領域を半径方向としたメディアンフィルタ処理を行った実験結果である。他の画像処理結果に比べてノイズの影響を低減でき、溶着金属やボイドのエッジ形状を比較的正確に抽出した 2 値化画像を得ることができた。

ボイド率は、図 6 の手順で画像処理を行って計測した。CVE 処理は輝度ムラの影響を明らかに受けている画像のみ適用した (図 6 の例では中央の画像のみ)。図 7 に各試験片のボイド率を示す。OK 品と NG 品の平均値は、それぞれ 33%と 64%となり有意差が認められ、妥当な結果と言える。

この画像処理法は、リングアーチファクトが強く現



図 4 輝度ムラ低減の画像処理実験結果

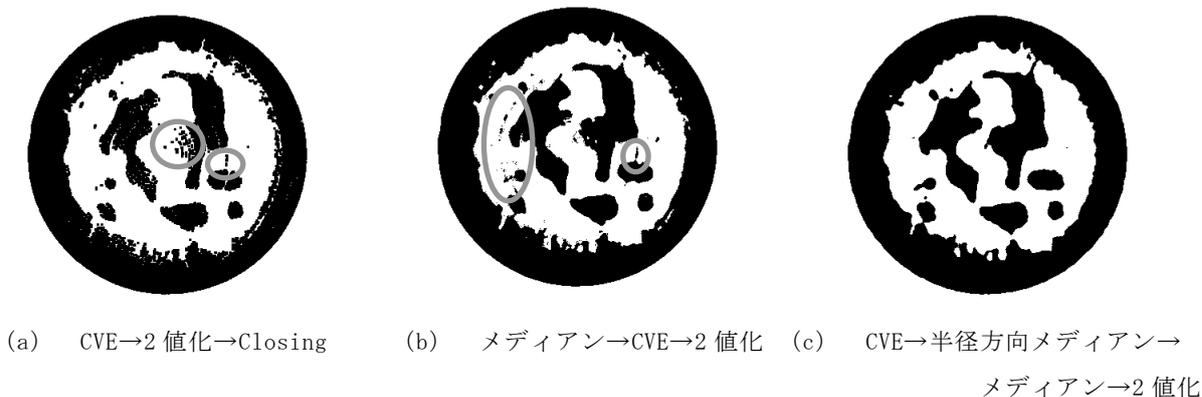


図 5 CVE 処理とフィルタ処理を組み合わせた実験結果

れたCT画像に対しても手動で処理条件を変えることでリングアーチファクトを十分に低減することができる。しかし、フィルタ処理の効果を強くするほど、影響の大きいノイズでも低減できる反面、亀裂や微小なボイドが除去されてしまう弊害が発生する。また、エッジの部分が鈍ってしまう現象が起こり易く、溶着金属とボイド部を正確に2値化抽出するのが難しくなる。したがって、画像処理で明確にしたい情報と、画像処理で失われる情報との兼ね合いを十分に考慮しながらこの画像処理法を用いれば、ボイドやキズなどを対象にした2値化処理による数値化に適した画像が得られ、CT画像のノイズを低減した高品位なCT画像の作成が可能であると考えられる。

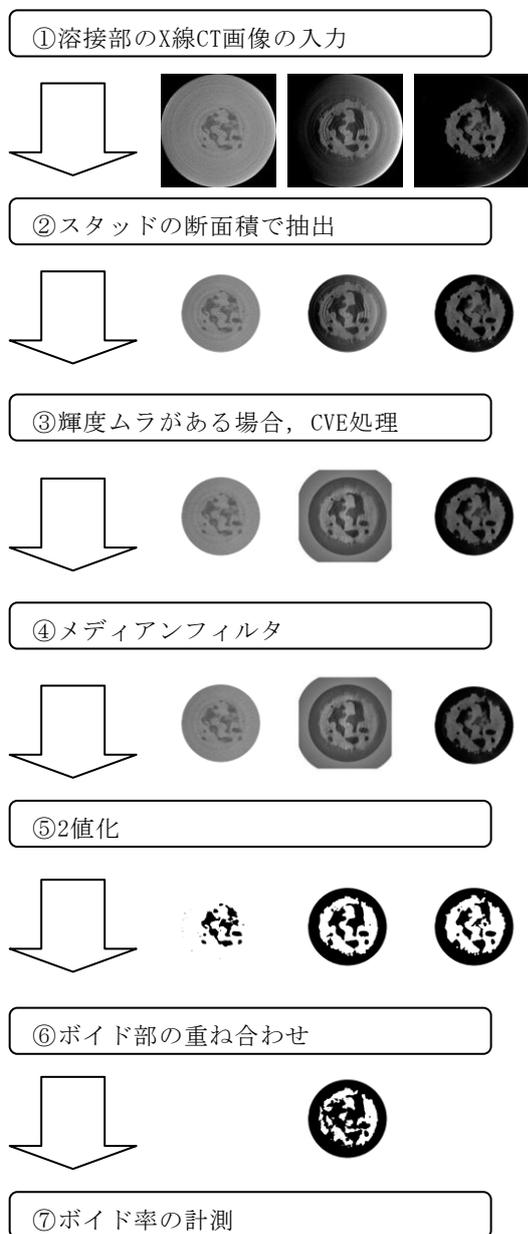


図6 ボイド率計測までの画像処理の流れの例

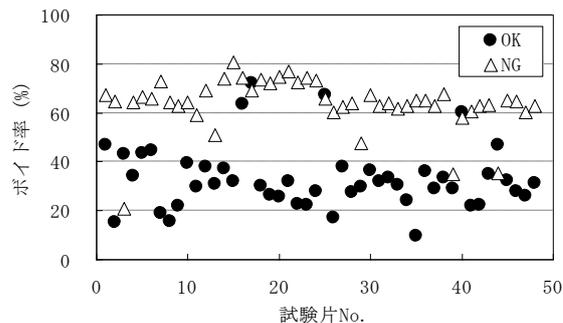


図7 ボイド率の計測結果

#### 4 まとめ

マグネシウム合金スタッド溶接部のボイドを2値化抽出して計測するための画像処理法を検討した。その結果、CT画像の輝度ムラ対策としてCVE処理を行い、突発的なノイズとリングアーチファクトを低減するために局所領域を正形状と半径方向とした2種類のメディアンフィルタを適用する方法が有効であることが明らかになった。

#### 謝辞

本研究で用いたマグネシウム合金スタッド溶接試験片はアジア技研(株)の溝口純一社長から提供して頂いた。ここに感謝の意を表します。

#### 5 参考文献

- 1)李鎔範, 他 2 名:電子情報通信学会技術研究報告, pp.19-24(2006)
- 2)田淵真弘, 他 2 名:日本放射線技術學會雑誌, pp.563-572(2008)
- 3)山田信廣, 他 10 名:電子情報通信学会技術研究報告, pp.13-17(2002)
- 4)高木幹雄, 下田陽久:画像解析ハンドブック, pp.539-540, 東京大学出版会(1991)
- 5)河田聡, 南茂夫:科学計測のための画像データ処理, p.111-117, CQ 出版(1994)

# 天然植物からの有用成分高効率抽出技術の研究開発

林 伊久<sup>\*1</sup> 安田 みどり<sup>\*2</sup> 相浦 正文<sup>\*3</sup> 塚本 敏朗<sup>\*3</sup>

## Development of Technology to Extract an Effective Ingredient from a Natural Plant in High Efficiency

Tadahisa Hayashi, Midori Yasuda, Masafumi Aiura and Toshiro Tsukamoto

本研究では、水が細胞壁内外の圧力差(浸透圧)によって細胞内外を出入りすることに着目し、細胞壁周りの圧力の急速上昇および急速下降を繰り返すことにより細胞壁を往復する水流を発生させ、天然植物内の有用成分を高効率に抽出する新しい抽出技術を開発した。本稿では本抽出技術の抽出機構および抽出特性を調べ、その結果に基づいて抽出装置を試作、緑茶を対象とした抽出実験において良好な結果を得たので報告する。

### 1 はじめに

抽出技術は、食品・飲料分野、医薬分野や化粧品分野など幅広く用いられている。近年は、各業界とも天然植物から有効成分を抽出し、天然有用成分を用いた新商品の開発を活発に行っている。

各業界では、破壊した天然植物を90℃以上の熱水(溶媒)に浸漬しスクレーパーで攪拌する浸漬抽出法が一般的であるが、有用成分の熱変性等による劣化など技術課題も多い。そのため、天然植物からの有用成分を高品質に抽出できる新しい抽出技術が求められている。

高品質に天然植物から有用成分を抽出する方法としては、膜式抽出法<sup>1)</sup>と超臨界流体抽出法<sup>2)</sup>がある。

膜式抽出法は、有機膜を使用し、圧力を駆動力として膜に抽出液を通過させることで濃縮、分離、精製、除菌を行うため、加熱せずに抽出できる。技術課題は、膜の寿命の短さによるコスト面と抽出の迅速性である。

超臨界流体抽出法は、臨界圧力を超えた高圧域で成分を抽出する。技術課題は、超臨界流体は溶解力が小さいので多量の抽出液を必要とすることと、高圧を取り扱うために設備費が割高になることなどが挙げられる。

本抽出技術<sup>3)</sup>では、細胞壁内外の圧力差を利用することで、水、エタノール、酢酸等を溶媒として簡単な装置で高効率な抽出を可能にした。具体的には水が細胞壁内外の圧力差(浸透圧)によって細胞内外を出入りすることに着目した。すなわち、細胞壁周りの圧力の急速上昇および急速下降を繰り返すことにより壁を往

復する水流を発生させ抽出を行う。細胞周りの急速加圧・減圧には溶媒の衝突エネルギーを圧力エネルギーに変換する水撃作用を応用する。

本研究では、緑茶を対象として水撃作用による圧力伝播特性、水撃作用による抽出圧力および抽出温度に対する抽出特性を調べると共に抽出機構の解明を行い、高効率に抽出できる小型抽出装置を試作した。さらに試作装置で緑茶を用いた実証試験を行い、質量濃度の測定および成分分析によって抽出効率を評価した。

### 2 実験方法

#### 2-1 実験装置と原理

実験装置は、図1に示したように抽出容器、循環容器、循環ポンプと電磁弁で構成されている。抽出容器と循環容器は径100mm、高さ100mm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おり、その間に電磁弁を配置している。被抽出物(茶葉)は径90mmの球形の網状ケースに入れ、抽出容器内に設置する。水を溶媒として循環容器に入れ、循環ポンプで抽出容器に注入する。

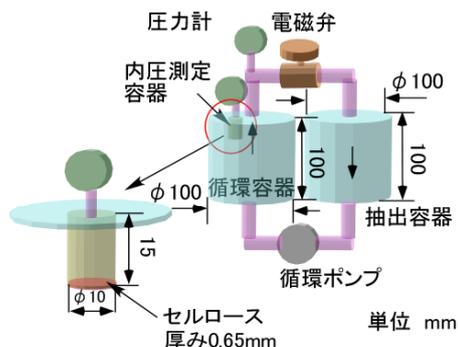


図1 実験装置

\*1 機械電子研究所

\*2 西九州大学

\*3 (株)ワコー

注入完了後に抽出容器内が満水になった状態で水の循環を開始する。水が循環した状態で電磁弁を全閉することで水撃作用を発生させ、抽出容器内の圧力を急速に上昇させる。電磁弁全閉後に全開することで抽出容器内の圧力を急速に降下させる。この電磁弁の開閉を連続的に繰り返し、圧力の上昇降をパルス的に発生させ抽出を行う。抽出容器内の温度と圧力は、抽出容器に K 型熱電対とデジタル圧力計を設置して測定した。

## 2-2 実験方法

水撃条件と抽出特性との関係に関する調査では、水撃作用による圧力伝播特性、水撃作用による抽出圧力および抽出温度に対する抽出特性、抽出機構の解明の3項目について実験を行った。

水撃作用による圧力伝播特性では、抽出容器内の圧力伝播について抽出容器内の圧力の過渡変化を測定した。抽出条件は、抽出温度25℃、抽出圧力700kPaとした。また、抽出容器の縦方向に25mm間隔に3箇所設置したデジタル圧力計で、抽出容器内の圧力測定を行った。さらに、水撃作用による発生圧力が茶葉の組織に与える影響を調べるため、茶葉の組織観察を行った。

抽出技術の解明では、植物の細胞壁を構成するセルロースを用いて細胞壁を模擬した内圧測定容器を製作し、水撃時の抽出物内外の圧力差を測定することで水撃作用による抽出機構を調べた。内圧測定容器は径10mm、高さ15mmの円筒容器で、容器底部に厚さ0.65mmのセルロースを配置した。

抽出圧力に対する抽出特性では、抽出温度25℃の条件下で循環ポンプの電力調整により循環流量を調整して、抽出圧力を750kPa、700kPa、650kPa、450kPaおよび350kPaと変化させて実験を行った。各循環流量に対する圧力は抽出容器に設置したデジタル圧力計により電磁弁が全閉になった瞬間からの過渡変化を測定した。また、抽出温度25℃、抽出時間5分における各圧力時の緑茶の質量濃度も測定した。質量濃度は100gの抽出緑茶を乾燥させ有機物の質量を測定して抽出液100g中の質量として求めた。

実証試験では緑茶を対象物として抽出圧力700kPa、抽出温度10℃での抽出実験を行い、抽出時間に対する緑茶の質量濃度の過渡変化および成分分析による抽出濃度を測定して試作装置の抽出効率を評価した。なお、比較のため質量濃度および成分分析とも浸漬式抽出法でも行った。浸漬式抽出は、質量濃度測定では抽出温

度90℃と10℃、抽出時間120分で行い、成分分析では抽出温度5℃、抽出時間5分で行った。

## 3 結果と考察

### 3-1 水撃作用による圧力伝播特性

図2は抽出容器に縦方向に50mm間隔で3箇所測定した圧力の過渡変化である。図2から電磁弁が全閉になった瞬間に抽出容器内の圧力が急激に上昇し、電磁弁が全開になった瞬間に抽出容器内は大気開放となり急激に抽出容器内の圧力が低下することを確認した。

抽出容器内の最大圧力は約700kPaであり、循環ポンプの吐出圧力300kPaの約2.3倍に抽出圧力を水撃作用で上昇できることを確認した。この抽出容器内での急激な圧力上昇は、水が非圧縮性であるため循環水を弁に衝突させると衝突エネルギーが圧力エネルギーに変換され生じたと考えられる。また、抽出容器内の圧力は、すべてほぼ均等に圧力が上昇し降下している。このことから被抽出物の周りの圧力が均一に上昇降下するため、効率よく抽出することが可能であると考えられる。

図3は従来方式である浸漬式抽出法と本抽出法で抽出を行った後の茶葉組織の縦断面写真である。浸漬式抽出法により抽出温度90℃で抽出した茶葉は柵状組織

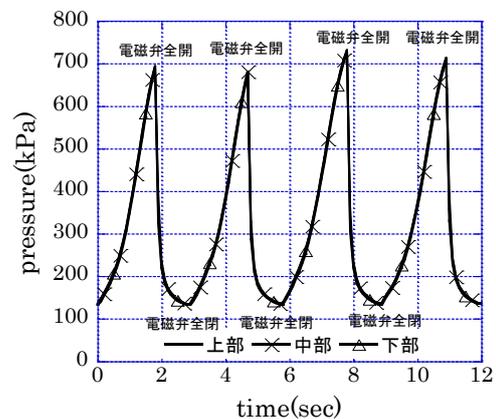
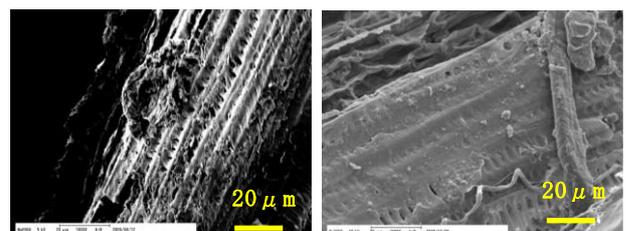


図2 温度と圧力の過渡変化



浸漬式抽出法 (90℃ 90分) 本抽出法 (10℃ 40分)

図3 茶葉の組織の縦断面写真

に複数の穴が空くなど茶葉が傷んでいるに対し、本抽出法により抽出温度10℃で抽出した茶葉は温度と圧力の影響を受けず柵状組織に穴が空くなど傷ついていないことを確認した。

### 3-2 水撃作用による抽出圧力および抽出温度に対する抽出特性

図4は、抽出温度10℃の抽出圧力に対する圧力の過渡変化である。図4から最大抽出圧力が高くなるのに従って抽出圧力上昇時の勾配が大きく、抽出圧力降下時の勾配も大きくなることがわかった。図5は抽出温度10℃、抽出時間10分の最大抽出圧力に対する緑茶の質量濃度である。図5から最大抽出圧力に対して質量濃度が線形的に上昇することを確認した。

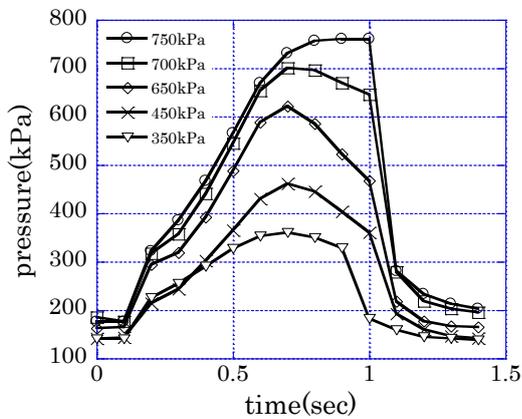


図4 抽出圧力に対する圧力の過渡変化

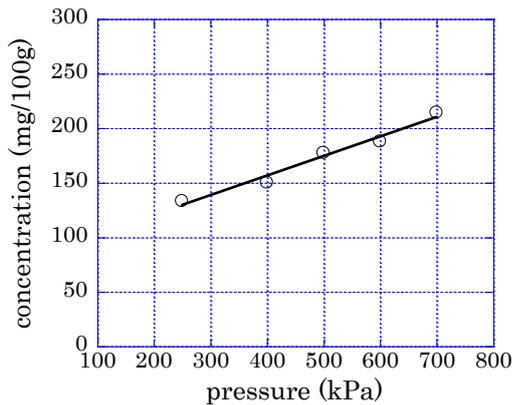


図5 最大抽出圧力に対する質量濃度

### 3-3 抽出機構の解明

図6は細胞壁を構成する主成分の1つであるセルロースを模擬的に植物の細胞壁と仮定し、セルロース内外の圧力の過渡変化を示したものである。水撃作用により圧力が上昇する際はセルロースの外側の圧力が内側より高く、圧

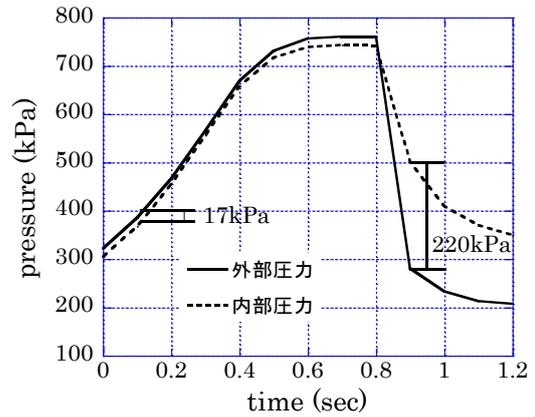


図6 セルロース内外の圧力の過渡変化

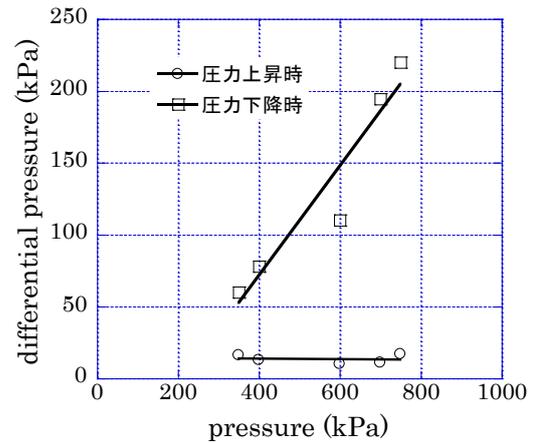


図7 最大抽出圧力に対するセルロース内外圧力差の相関

力が下降する際はセルロースの内側が外側より高くなっている。このことから、植物の細胞壁を境に圧力上昇時に外側から水の流入が生じ、圧力降下時に内側から成分を含んだ水の流出が行われると考えられる。

図7は抽出圧力に対するセルロース内外圧力差である。セルロース内外圧力差は、抽出圧力上昇時はほぼ一定であるのに対し、抽出圧力降下時に線形的に増加している。このため抽出時の緑茶の質量濃度には、圧力降下時の植物内外圧力差が大きく関係していると考えられる。

### 3-4 小型抽出装置の試作と抽出試験結果

以上の実験で得られた知見により、図8に示す小型抽出装置を試作した。また、試作装置を用いて抽出試験を行った。

図9は緑茶を対象物とした本抽出法と浸漬式抽出法による抽出試験時の緑茶の質量濃度の過渡変化である。

抽出温度10℃の条件で本抽出法により得られた緑茶の抽出濃度は、抽出温度10℃、抽出時間180分の浸漬式抽出で得た質量濃度130mg/100gに対し、抽出時間20

分で約4.5倍(567mg/100g)になることを確認した。また、抽出温度90℃、抽出時間180分の浸漬式抽出法で抽出した緑茶の質量濃度(抽出緑茶最大質量濃度と仮定した)630 mg/100gに対しても抽出時間20分で80%以上に到達したことを確認した。

図10は緑茶のアミノ酸溶出率の過渡変化である。本抽出法で抽出条件を抽出圧力700kPa、抽出温度を5℃、10℃と25℃として20分間抽出した結果、緑茶内のアミノ酸を抽出温度5℃で約63%，抽出温度10℃で約66%，抽出温度25℃で約78%抽出したことを確認した。

図11は本抽出法と浸漬式抽出法の抽出緑茶の成分分



図8 小型抽出装置

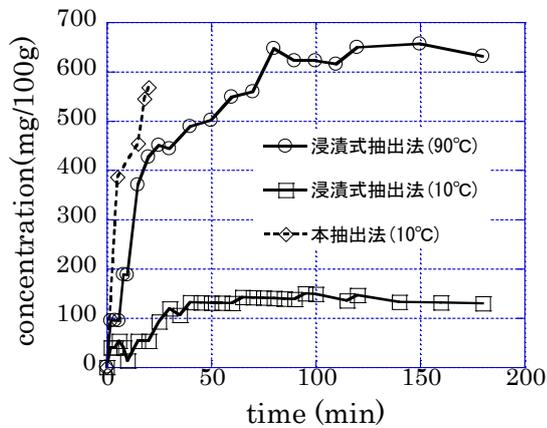


図9 抽出緑茶の質量濃度の過渡変化

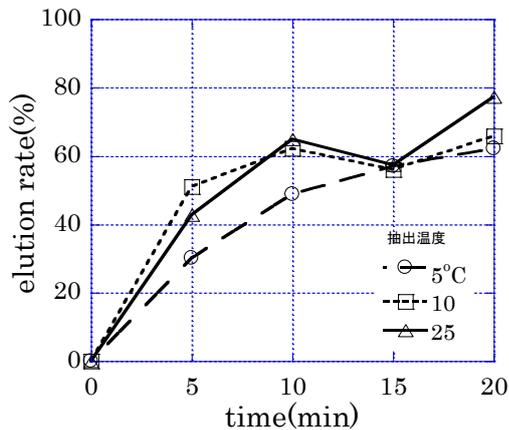


図10 抽出緑茶のアミノ酸溶出率の過渡変化

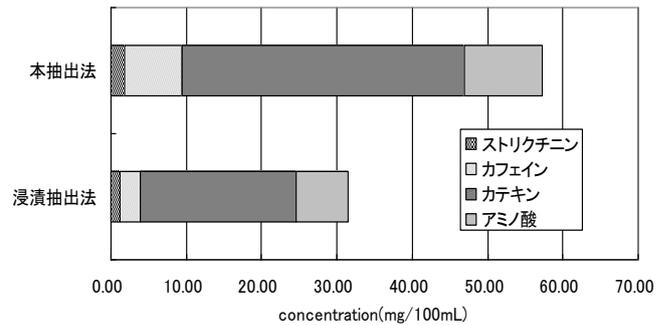


図11 抽出成分分析結果(抽出温度 5℃, 抽出時間 5分)

析結果である。本抽出温度5℃、抽出時間5分の抽出条件では本抽出法での抽出濃度が浸漬抽出法に比べてアミノ酸で約1.5倍、カテキンで約1.8倍、カフェインで約2.9倍、ストリクチニンで約1.6倍多いことが確認できた。

#### 4 まとめ

本研究では、植物から有効成分を高効率に抽出できる抽出方式について検討を進め、以下の知見を得た。

- (1) 水撃作用による最大抽出圧力は、抽出温度25℃、抽出圧力700kPa時に循環ポンプの揚程の約2.3倍であることを確認した。これにより小動力で高圧力を発生できるため、省エネが可能である。
- (2) 植物から抽出できる質量濃度が、最大抽出圧力と抽出圧力上昇時および下降時の植物壁面内外の圧力差の大きさに依存することを確認した。このため抽出圧力を高めることにより低温でも植物から有用成分を高効率に抽出することが可能である。
- (3) 緑茶を試験対象とした抽出温度25℃以下の低温抽出試験を行い、20分の短時間で質量濃度およびアミノ酸溶出率が約80%に達したことを確認した。

#### 5 参考文献

- 1)大坊淳一:高砂香料時報, 155巻, pp.10-14(2005)
- 2)佐古猛, 佐藤真士:油脂, Vol.43 No.6, pp.30-46(1990)
- 3)林伊久:福岡県工業技術センター研究報告, No19, pp.115-118(2009)

# 高窒素鋼線材の製造技術(第1報)

## — 固相窒素吸収法による高窒素鋼線材の連続製造装置の開発 —

小野本 達郎\*<sup>1</sup> 山口 淳二\*<sup>2</sup> 荒木 信仁\*<sup>2</sup> 土山 聡宏\*<sup>3</sup> 高木 節雄\*<sup>3</sup>

### Manufacturing of High Nitrogen Steel Wire (1<sup>st</sup> report)

#### - Continuous Manufacturing Equipment of High Nitrogen Steel Wire by Solution Nitriding -

Tatsuro Onomoto, Junji Yamaguchi, Nobuhito Araki, Toshihiro Tsuchiyama and Setsuo Takaki

高濃度の窒素を鋼に添加する方法として、加圧溶解法や固相窒素吸収法が提案されているが、いずれも生産性(設備や生産量)の課題が高窒素鋼の実用製造における大きな障壁となっている。本研究では、独自の連続固相窒素吸収処理システムを考案し、生産性の優れた製造装置の開発を行った。

#### 1 はじめに

オーステナイト( $\gamma$ )系ステンレス鋼への窒素添加は、力学特性<sup>1)</sup>や耐食性<sup>2)</sup>を著しく改善し、さらに窒素は熱力学的に強力な $\gamma$ 安定化元素であるため、 $\gamma$ 系ステンレス鋼の主要元素のNi量を低減することが可能である<sup>3)</sup>。しかし、大気圧下でのステンレス溶鋼における窒素の溶解度は小さく、高濃度の窒素を鋼に添加することは容易ではない。そのため商用 $\gamma$ 系ステンレス鋼の窒素濃度は、最大でも0.3mass%程度に留まっている。このような事情から、高濃度の窒素を鋼に添加する方法として、加圧溶解法<sup>4)</sup>や固相窒素吸収法<sup>5)</sup>が提案されている。加圧溶解法は高压窒素ガス中でステンレス鋼を溶製する方法であり、比較的大きな高窒素鋼塊を製造できる利点があるが、高価な特殊溶解設備が必要であるため普及していない。一方で固相窒素吸収法は高温窒素ガス中に鋼を保持して、鋼の表面近傍あるいは全体を高窒素化する化学的熱処理法の一つである。これは、鋼の表面近傍に窒化物を析出させて表面硬化する窒化とは本質的に異なり、固相窒素による相の制御や固溶強化を図ることが主目的である。鋼種としては、窒素と親和力の大きいCrを多量に含有するステンレス鋼に対して、焼鈍のみで高濃度の窒素を添加することができ、商用材の改質や部品形状にも適用できる簡便さから工業的な利用価値は高い。しかし、本法は鋼表面から内部への窒素の固相拡散に律速されて窒素の吸収が進行するため、鋼全体が平衡窒素濃度に到達するまでの所用時間は、材料サイズや形状に依

存して大きく変化する<sup>6,7)</sup>。つまり、材料サイズが大きくなるに伴い所用時間は著しく急増することや、サイズ(例えば、板厚と線径)を同一とした場合は、板材よりも線材の方が短時間で処理することが可能である。以上を踏まえると、本法を高窒素鋼の実用製造法として活用するための最も有効な方針は、生産性の優れた小径の線材を対象とし、それを連続処理できるシステムを構築することである。本研究では、高窒素鋼線材を実用製造することを目的として、線材の連続固相窒素吸収処理システムを考案し、装置開発ならびに得られた高窒素鋼線の特性等を評価したので報告する。

#### 2 装置開発およびその評価方法

装置開発にあたっては、①生産性に優れ、②省スペースで、③高品質な高窒素鋼線材を製造できるシステムを基本構想とした。装置機構の開発は、主に市販SUS304線材を用いて実施し、得られた高窒素SUS304線材の特性評価から開発装置の検証を行った。

#### 3 結果および考察

##### 3-1 連続固相窒素吸収処理装置の開発

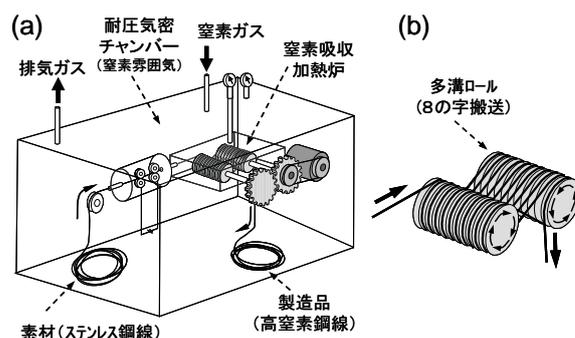


図1 線材の連続固相窒素吸収処理装置の概念図<sup>8)</sup>

\*1 機械電子研究所  
\*2 安田工業(株)  
\*3 九州大学

図 1<sup>8)</sup>は、線材の連続固相窒素吸収処理装置の概念図を示す。本装置は耐圧気密チャンパー内に窒素吸収加熱炉および素材、各種機構を全て収納し、外環境から遮断された容器内で線材の連続固相窒素吸収処理を完結させる構造である(a)。最大の特徴は、加熱炉内に1対の多溝ロール(b)を設置した点であり、線材はロール溝を8の字状に幾度も周回した状態で順次搬送され、その間に線材は固相窒素吸収処理を施される。この機構により本装置は、省スペースであるにも関わらず、連続的な線材の長時間加熱保持を可能とし、高速処理が実現される。図 2<sup>8)</sup>は、開発装置の外観(a)および内部(b)を示す。装置全長は約5mであり、チャンパー内には液体窒素を気化して製造した高純度窒素ガスを導入する。図 3 は多溝ロール(a)および巻かれた線材の様子(b)を示す。多溝ロール15溝の場合は、長さ約50mの線材に対して順次に固相窒素吸収処理を施すことが可能である。さらに多溝ロールの溝数を増やすことで、より高速処理が可能となる。

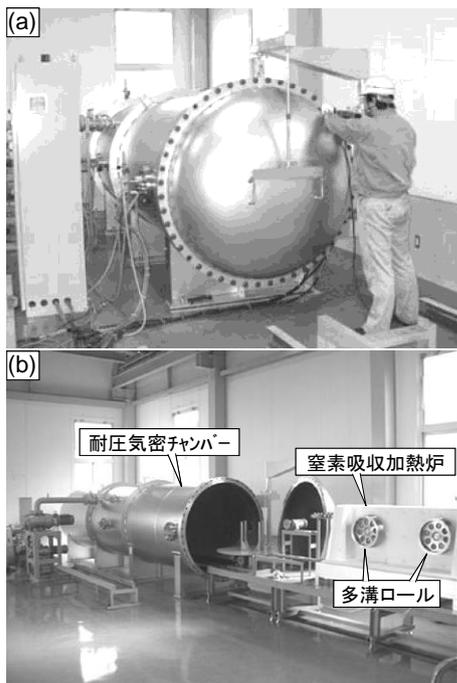


図 2 開発した線材の連続固相窒素吸収処理装置<sup>8)</sup>

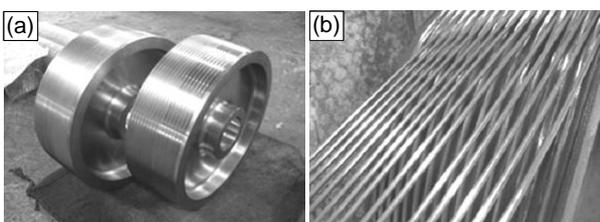


図 3 多溝ロール(15溝型)

### 3-2 高窒素鋼線材の評価

#### 3-2-1 窒素吸収挙動

固相窒素吸収処理において炉内雰囲気露点制御は極めて重要である。圧力一定で気体を冷却し、水蒸気が飽和して結露が起こる温度を露点といい、露点が低ければ雰囲気中の水分量が少少ないことを意味する。図4は、1473K-0.1MPa(N<sub>2</sub>gas)にて連続固相窒素吸収処理を試みた線材(φ1mm-SUS304)の表面状態およびEDX(エネルギー分散型X線分析)を用いて、線材表面を元素分析した結果である。研究初期(a)の露点は高く(-25℃)、線材表面は黒灰色で肌荒れが激しい状態であったが、現在(b)では露点を-39℃以下にすることで銀白色の金属光沢を有する高品質な線材が得られている。なお、元素分析から表面変質は酸化によるもので、雰囲気中の水分(酸素)の影響であることは明らかである。

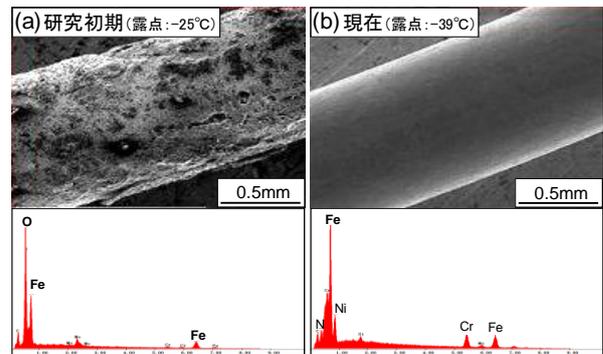


図4 線材の表面状態に及ぼす露点の影響

図5は、1473K-0.1MPa(N<sub>2</sub>gas)にて種々の時間、連続固相窒素吸収処理を施した線材(φ1.5mm-SUS304)の断面線径方向についてEPMA(電子プローブマイクロアナライザー)を用いて分析した鋼中の窒素濃度を示す。

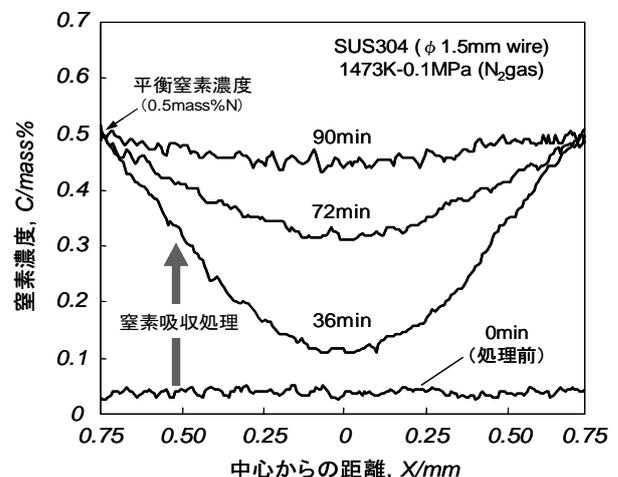


図5 線径方向における窒素濃度プロファイル

窒素吸収処理を開始すると線材表面では約0.5mass%Nの平衡濃度になり，表面から中心部に向かって傾斜的な窒素濃度勾配が存在する。処理時間の増加に伴い中心部への窒素の固相拡散が進行するため，濃度勾配は徐々に緩やかとなり，多溝ロール15溝の場合，約90minで鋼全体が平衡窒素濃度に達して，表面から中心部まで均一な窒素濃度分布を有する線材が得られる。

### 3-2-2 機械的性質

図6<sup>8)</sup>は，固相窒素吸収処理を施した線材(φ0.5mm-SUS304)における窒素吸収処理時間と機械的性質の関係を示す。黒いプロット(●▲◆)はバッチ処理(実験室)で作製した線材の結果であり，白いプロット(○△◇)は開発装置で連続処理した線材の結果である。バッチ処理した線材(黒いプロット)に着目すると，保持時間の増加に伴い窒素の固溶強化により0.2%耐力と引張強度は上昇し，伸びは低下するもののいずれも約30min.(平衡窒素濃度(約0.5mass%N)に到達する時間)以上ではほぼ一定の値となる。一方で，データ数が少ないが連続処理した線材(白いプロット)は，バッチ処理した線材と同等の機械的性質を示すことが確認された。以上の材料評価(表面状態，窒素濃度，機械的性質)の結果から，開発装置での高窒素SUS304線材の連続製造は，その処理過程，線材の品質および材料特性を十分に満足することが明らかとなった。

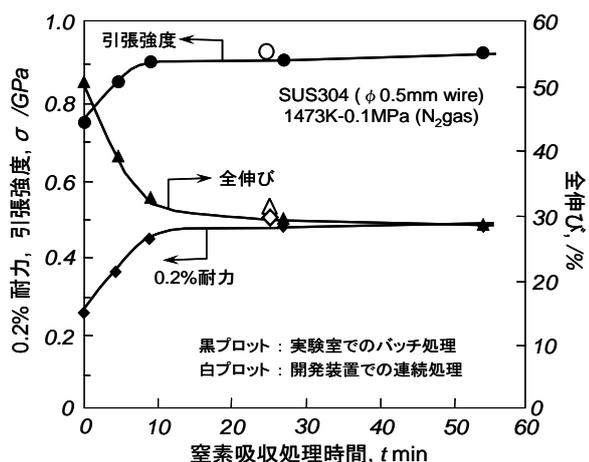


図6 窒素吸収処理時間と機械的性質<sup>8)</sup>

### 4 実用化に向けて

図7は，開発装置で製造した高窒素SUS304線材の試作品の一例を示す。実用化を目指している安田工業(株)では，既に医療器具関連，食品製造関連，精密機

械関連のユーザーを中心にサンプル提供を積極的に行っている。その一方で高窒素SUS304線材の付加価値をより高めることを目的に，極細伸線加工や時効処理などの研究を実施している。さらに，次世代型ステンレス鋼として期待されるNi-free高窒素γ系ステンレス鋼の製造にも着手しており，安定した製造技術の確立に向けて研究が進行中である。



図7 高窒素SUS304線材の試作品

### 5 参考文献

- 1) 増本健，今井勇之進：日本金属学会誌，33，p.1369(1969)
- 2) 遅沢浩一郎：熱処理，36，pp.206-212(1996)
- 3) Nakamura N. and Takaki S., :ISIJ Int., 36, pp.922-926 (1996)
- 4) Sagara M., Katada Y. and Kodama T., :ISIJ Int., 43, pp.714-719(1996)
- 5) Tsuchiyama T., Ito H., Kataoka K. and Takaki S., : Metall. Mater. Trans. A, 34A, pp.2591-2599(2003)
- 6) 小野本達郎，土山聡宏，高木節雄，阿部幸佑，荒木信仁，山口淳二：熱処理，49，p.2(2009)
- 7) Tsuchiyama T., Fukumaru T., Egashira M. and Takaki S., :ISIJ Int., 44, pp.1121-1123(2004)
- 8) 山口淳二，荒木信仁，小野本達郎，土山聡宏，高木節雄：CAMP-ISIJ., 22, pp.1127-1129(2009)

### 6 謝辞

本研究の一部は，平成H16年度中小企業産学官連携開発事業((財)北九州産業学術推進機構)，平成17年度産業技術研究助成(NEDO)，平成18年度(財)谷川熱技術振興基金の研究助成および平成19年度地域新生コンソーシアム研究開発事業(経産省)により実施したものであり，ここに謝意を表す。なお，窒素分析は当センターにある(財)JKA補助物品のEPMAを用いて実施した。

# 高窒素鋼線材の製造技術(第2報)

## -Ni-free高窒素オーステナイト系ステンレス鋼線の高品位化熱処理プロセスの開発-

小野本 達郎\*1 山口 淳二\*2 荒木 信仁\*2 土山 聡宏\*3 高木 節雄\*3

### Manufacturing of High Nitrogen Steel Wire (2<sup>nd</sup> report)

#### - High Quality Heat-treatment Process of Nickel-free High Nitrogen Austenitic Stainless Steel Wire -

Tatsuro Onomoto, Junji Yamaguchi, Nobuhito Araki, Toshihiro Tsuchiyama and Setsuo Takaki

固相窒素吸収法で製造した Fe-25Cr-1N 組成の Ni-free 高窒素オーステナイト( $\gamma$ )系ステンレス鋼は、製造時の高温加熱により粗大組織を呈する。これに起因して本鋼は、塑性加工時に早期破断や肌荒れが生じるなどの深刻な課題を抱えている。第1報にて報告した線材の連続固相窒素吸収処理装置で本鋼を製造する場合、窒素吸収処理後の冷却過程で( $\gamma \rightarrow \alpha + Cr_2N$ )共析変態が生じて、 $Cr_2N$ 析出による粒界脆弱化が懸念される。これらの品質課題を改善するために、本研究では2つの相変態からなる結晶粒微細化技術を応用した高品位化熱処理プロセスを検討した。

#### 1 はじめに

Niの価格高騰<sup>1)</sup>や生体での金属アレルギー発症の危険性<sup>2)</sup>から、Niを窒素で代替したNi-free高窒素 $\gamma$ 系ステンレス鋼が注目されている。通常、室温で $\gamma$ 単相組織を得るには高濃度のNi添加が不可欠であるが、窒素はNiと同様に熱力学的に $\gamma$ 安定化作用が強く、Fe-Crフェライト( $\alpha$ )合金に高濃度の窒素を添加すれば、 $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態を生じてNi-freeでも $\gamma$ 単相組織が形成される<sup>3)</sup>。固相窒素吸収法で高窒素鋼を得るための処理時間は、材料サイズや形状だけでなく、合金成分と窒素ガス雰囲気(圧力・温度)で決定される平衡窒素濃度や相変態の有無にも依存して著しく変化する。例えば、板厚1mmのFe-25Cr( $\alpha$ )合金に対して、1473K-0.1MPaの窒素ガス中で固相窒素吸収処理を施すと、材料全体が平衡窒素濃度(1mass%N)に達するのに12hour.の長時間が必要である<sup>4)</sup>。同一条件下でSUS304を処理した場合は、僅か1/8の処理時間(1.5hour. : 理論計算値)<sup>5)</sup>で平衡窒素濃度(0.5mass%N)に達する。このように長時間の高温加熱で得られたFe-25Cr-1N( $\gamma$ )合金は粗大組織を呈し、塑性加工時に早期破断や肌荒れが生じるなどの課題がある。この改善策として結晶粒微細化が有効であり、著者らは結晶粒微細化技術として二段相変態法<sup>6,7)</sup>を提案している。図1<sup>8)</sup>は、二段相変態法の熱処理パターンと組織変化の模式図を示す。二段相変態法とは、固相窒素吸収処理で得られた粗大な $\gamma$ 粒組織(a)に

ついて、先ず( $\alpha + Cr_2N$ )二相域で恒温変態( $\gamma \rightarrow \alpha + Cr_2N$ )させ、次に( $\alpha + Cr_2N$ )共析組織(b)を $\gamma$ 単相域で逆変態( $\alpha + Cr_2N \rightarrow \gamma$ )(c)させて $\gamma$ 粒を微細化(d)する手法である。

一方で、高窒素鋼線材の実用製造を目的として、第1報ではSUS304線材を供試材として生産性の優れた連続固相窒素吸収処理装置について報告した。本装置でFe-25Cr( $\alpha$ )合金線材に窒素を吸収させてFe-25Cr-1N( $\gamma$ )合金線材を製造する場合、SUS304線材と比べて処理時間が長くなるため、線材の送り速度を小さくして窒素吸収加熱炉内での保持時間を稼ぐ必要がある。そのため、窒素吸収加熱炉(高温:1473K)から炉外(低温:室温)へと線材が搬送される際の線材の冷却速度が小さくなり、冷却過程で( $\gamma \rightarrow \alpha + Cr_2N$ )共析変態が生じ易く、 $Cr_2N$ 析出が粒界脆弱化を引き起こす要因となる。著者らは、この連続冷却過程で生成する( $\alpha + Cr_2N$ )共析組織を逆に線材の高品位化に活用出来ないかと発想した。本研究では、図1に示した手法を基礎技術として図2に示すような連続冷却変態(Step①)と逆変態(Step②)からなる「Ni-free高窒素 $\gamma$ 系ステンレス鋼線の高品位化熱処理プロセス」の可能性を検討し、2ステップ連続熱処理プロセスの開発を行った。

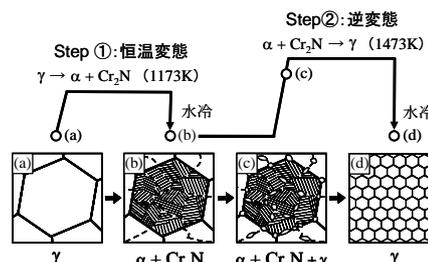


図1 二段相変態法の模式図<sup>8)</sup>

\*1 機械電子研究所

\*2 安田工業(株)

\*3 九州大学

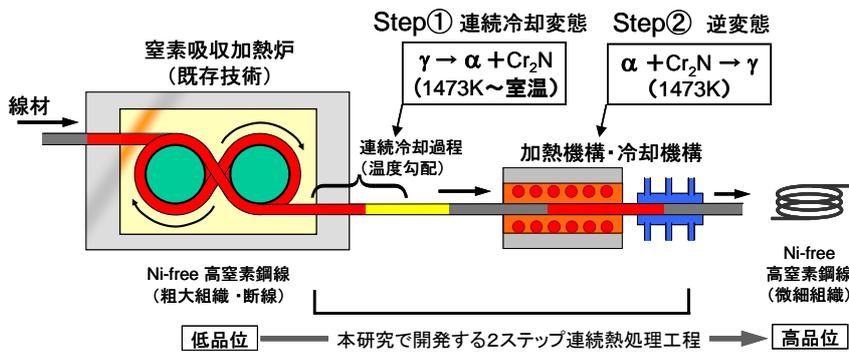


図2 高品位化熱処理プロセスの構想図

## 2 実験方法

供試材には、窒素ガス雰囲気実験炉で作製した線径1mmのFe-25Cr-1N( $\gamma$ )合金を用いた。Step①における連続冷却変態( $\gamma \rightarrow \alpha + \text{Cr}_2\text{N}$ )による組織変化は、実験炉にて供試材を種々の冷却速度(2.5~25.0K/sec.: 5水準)で冷却して得られた試料を用いて検討した。なお、本研究での冷却速度は、第1報・図3で示した多溝ロール15巻を使用した際の実際の線材送り速度および窒素吸収加熱炉から炉外に向かう雰囲気温度の実測値から概算した。

## 3 実験結果および2ステップ連続熱処理プロセスの開発

### 3-1 連続冷却における( $\gamma \rightarrow \alpha + \text{Cr}_2\text{N}$ )共析変態

図3は、供試材の顕微鏡組織(a)およびX線回折パターン(b)を示す。供試材は、結晶粒径が約300 $\mu\text{m}$ にまで著しく粗大化した $\gamma$ 単相組織を呈している。

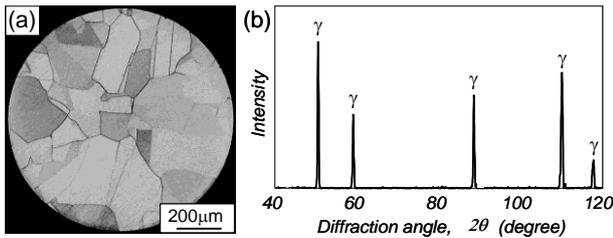


図3 供試材の顕微鏡組織(a)およびX線回折パターン(b)

図4は、供試材を連続冷却した試料の一例として、本実験において最も小さい冷却速度: 2.5K/sec. (a)および中程度の冷却速度: 8.3K/sec. (b)で冷却した試料の顕微鏡組織を示す。冷却速度: 2.5K/sec. の試料(a)では、明瞭な( $\gamma + \alpha + \text{Cr}_2\text{N}$ )混合組織を呈し、( $\gamma \rightarrow \alpha + \text{Cr}_2\text{N}$ )共析変態により $\gamma$ 組織の約50%が( $\alpha + \text{Cr}_2\text{N}$ )共析組織に変化している。一方で冷却速度: 8.3K/sec. の試料(b)では、 $\gamma$ 粒界に僅かに( $\alpha + \text{Cr}_2\text{N}$ )共析組織が生成している程度である。さらに、冷却速度が大きい(11.6, 25.0

K/sec.)試料では、( $\alpha + \text{Cr}_2\text{N}$ )共析組織が観察されておらず、( $\gamma \rightarrow \alpha + \text{Cr}_2\text{N}$ )共析変態が殆ど生じていないと考えられる。Step①において完全な( $\alpha + \text{Cr}_2\text{N}$ )共析組織を得るためには、冷却速度を2.5K/sec.よりも更に小さくして( $\gamma \rightarrow \alpha + \text{Cr}_2\text{N}$ )共析変態が完了するまでの時間を稼ぐ必要があるが、生産性を考慮すると線材送り速度を極端に小さくすることは現実的に困難である。以上のことから、当初発案した線材が窒素吸収加熱炉から炉外に搬送される際の温度変化の活用のみでは、完全な( $\alpha + \text{Cr}_2\text{N}$ )共析組織を得られず、その後のStep②において( $\alpha + \text{Cr}_2\text{N} \rightarrow \gamma$ )逆変態処理を施しても、均一微細な $\gamma$ 単相組織は得られないことが予想される。参考までに、図5は、前掲図4(a)で示した( $\gamma + \alpha + \text{Cr}_2\text{N}$ )混合組織を窒素ガス雰囲気実験炉(1473K-0.1MPa)で30sec.加熱保持して水冷した試料の顕微鏡組織を示す。得られた組織は粗大 $\gamma$ 粒と微細 $\gamma$ 粒が混在した $\gamma$ 単相混粒組織を呈しており、微細 $\gamma$ 粒は旧( $\alpha + \text{Cr}_2\text{N}$ )共析組織に対応する領域が( $\alpha + \text{Cr}_2\text{N} \rightarrow \gamma$ )逆変態して形成されたものである。

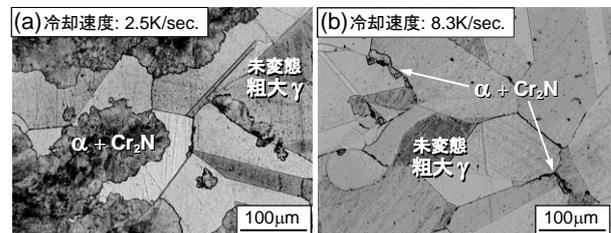


図4 ( $\gamma \rightarrow \alpha + \text{Cr}_2\text{N}$ )共析変態挙動に及ぼす冷却速度の影響

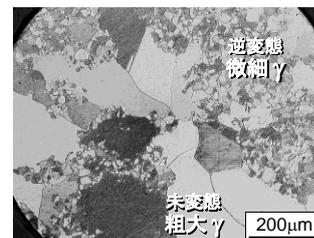


図5 ( $\alpha + \text{Cr}_2\text{N} \rightarrow \gamma$ )逆変態による組織形成

### 3-2 2ステップ連続熱処理プロセスの開発

#### 3-2-1 プロセス設計および装置製作

前節3-1の結果から、前掲図2で示した窒素吸収加熱炉から炉外に搬送される際の温度変化の活用のみでは、均一微細な $\gamma$ 単相組織は得られないとの結論に至った。高品位化熱処理プロセスの確立には、窒素吸収加熱炉の直後に( $\gamma \rightarrow \alpha + Cr_2N$ )共析変態を促進させるための新たな加熱工程が必要であると考えられる。そこで、Step①では( $\alpha + Cr_2N$ )共析組織を100%生成させた後、Step②の( $\alpha + Cr_2N \rightarrow \gamma$ )逆変態と急冷が連続的に実施できるような独立ゾーン型管状熱処理装置を設計した。図6は、装置外観(a)、急冷機構(b)および炉内を2ステップ温度域に制御した際の温度分布(c)を示す。本装置は、炉内雰囲気気を3ゾーンに分割して温度制御する仕様とし、ゾーン毎に任意の温度設定を行うことが可能である。実際に2ステップ熱処理を想定して制御した炉内の温度分布(c)は良好であり、1173K域(Step①域)：約0.8m、1473K域(Step②域)：約0.3mの均熱域が実現した。

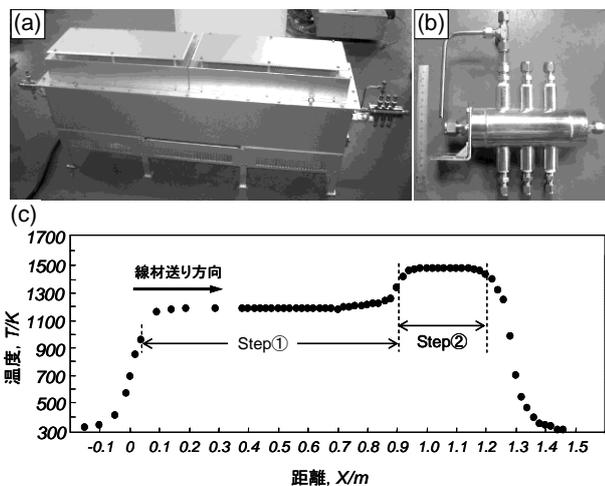


図6 独立ゾーン型管状熱処理装置  
装置外観(a)、ガス急冷機構(b)、炉内温度分布(c)

#### 3-2-2 2ステップ連続熱処理プロセスによる結晶粒微細化

製作した独立ゾーン型管状熱処理装置を前掲図6(c)で示した温度に制御し、前掲図3(a)で示した粗大な $\gamma$ 単相組織を有する線材に2ステップ連続熱処理を施した。なお、線材の送り速度は、実際に線径1mmを窒素吸収加熱炉(多溝ロール15巻)で搬送する際の送り速度(0.25m/min.)を基準として、その前後を含めて0.15~0.30m/min.の4水準を選定した。図7は、

2ステップ連続熱処理を施した試料の光顕組織を示す。送り速度の大きい試料(a)0.30m/min.では、前掲図5で示した組織と同様に $\gamma$ 単相混粒組織を呈し、均一微細な $\gamma$ 単相組織が得られていない。つまり、Step①域を線材が搬送される際の加熱保持時間が短いため、( $\gamma \rightarrow \alpha + Cr_2N$ )共析変態が完了せずに線材芯部において未変態 $\gamma$ 粒(粗大 $\gamma$ 粒)が残存したものと考えられる。微細 $\gamma$ 粒の領域は、Step①域での( $\gamma \rightarrow \alpha + Cr_2N$ )共析変態に続いて、Step②域で( $\gamma \rightarrow \alpha + Cr_2N$ )逆変態を生じて形成されたものである。一方で、送り速度：0.25~0.15m/min.の試料(b, c, d)では、いずれも均一微細な $\gamma$ 単相組織を呈している。これは、Step①域において( $\alpha + Cr_2N$ )共析組織が100%生成し、次いでStep②域での( $\gamma \rightarrow \alpha + Cr_2N$ )逆変態が順調に実施されたことを意味している。 $\gamma$ 粒径に着目すると、(b)送り速度：0.25m/min.の試料の $\gamma$ 粒径は約20 $\mu$ mと最も微細であり、送り速度が小さくなるに伴い加熱保持時間が長くなるため $\gamma$ 粒は粒成長している。なお、最も微細化効果が大きい(b)送り速度：0.25m/min.は、前工程にあたる窒素吸収加熱炉(多溝ロール15巻)で1mm線材を処理する際の線材送り速度と同じ速度であり、このことは、既存の窒素吸収加熱炉と今回開発した2ステップ連続熱処理プロセスの接続する上でも非常に好都合な結果である。

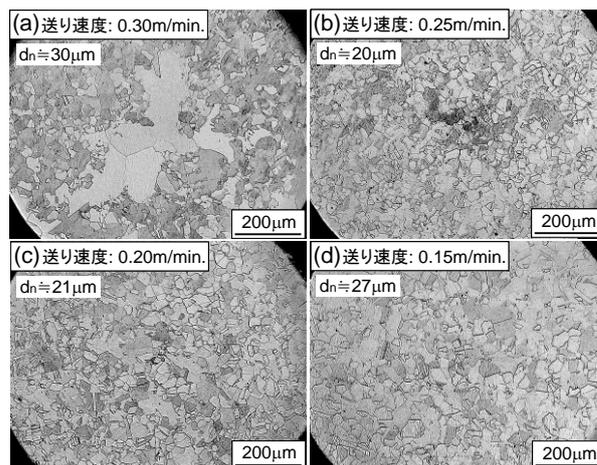


図7 2ステップ連続熱処理後の試料の光顕組織

図8は、結晶粒微細化による加工性評価として実施した微細化前の試料(前掲図3(a))および微細化した試料(前掲図7(b))における伸線加工に伴う硬さの変化を示す。微細化前の粗大な $\gamma$ 単相組織を呈する試料は、断面減少率が約40%で早期破断に至るのに対して、

微細化後は、断面減少率が約 70%に達するまで著しく伸線加工性が改善されている。さらに好都合なことに、著しい加工硬化により最終的に微細化材は、硬さ 7GPa レベルに達するまで高強度化が図られている。

図 9 は、結晶粒微細化による品質評価の一例として、30%引張変形を付与した試料表面の光顕像 (a, b) および SEM 像 (c, d) を示す。粗大な  $\gamma$  単相組織を呈する試料 (a, c) は、結晶粒径に対応した表面起伏が顕著であり、激しい肌荒れを生じている。また、亀裂が発生している箇所が観察され、加工性は劣悪であることがわかる。一方で、均一微細な  $\gamma$  単相組織である試料 (b, d) は、 $\gamma$  粒径に対応した表面起伏は観察されるものの、その程度は結晶粒微細化により著しく軽減されている。以上の伸線加工性および塑性変形後の試料における表面状態の観察から、結晶粒微細化は加工性や肌荒れを著しく改善することが確認された。

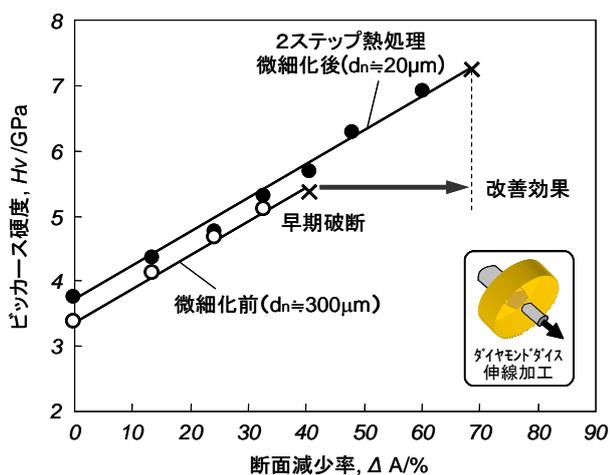


図8 伸線加工性に及ぼす結晶粒微細化の影響

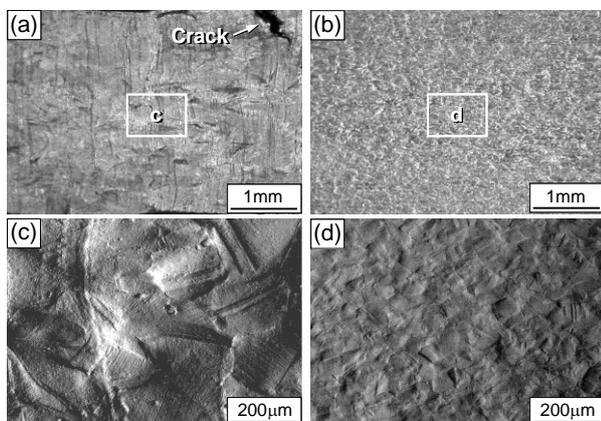


図9 30%引張変形を付与した試料表面(微細化前(a, c), 微細化後(b, d))の光顕像(a, b)およびSEM像(c, d)

#### 4 まとめ

- (1) 窒素吸収加熱炉から炉外に線材が搬送される際の温度変化のみでは、完全な  $(\alpha+Cr_2N)$  共析組織を得られず、当初発案した高品位化熱処理プロセスの実現は事実上不可能である。プロセスの実現には、窒素吸収加熱炉の直後に  $(\gamma \rightarrow \alpha+Cr_2N)$  共析変態を促進させるための新たな加熱工程が必要である。
- (2) 高品位化熱処理プロセスを実現に向けて、 $(\gamma \rightarrow \alpha+Cr_2N)$  共析変態、次いで  $(\alpha+Cr_2N \rightarrow \gamma)$  逆変態が連続的に実施可能な 2 ステップ連続熱処理装置を製作した。本装置で処理した線材は、均一微細な  $\gamma$  単相組織を呈し、加工性が改善されるなど著しい高品位化が達成される。

#### 5 参考文献

- 1) London Metal Exchange, <http://www.lme.co.uk/nickel.asp> (3.Oct. 2008)
- 2) Menzel J., Kirschner W. and Stein G., : ISIJ Int., 36, p.893(1996)
- 3) Nakamura N. and Takaki S., : ISIJ Int., 36, pp.922-926(1996)
- 4) 小野本達郎, 土山聡宏, 高木節雄, 阿部幸佑, 荒木信仁, 山口淳二: 熱処理, 49, p.2(2009)
- 5) Tsuchiyama T., Fukumaru T., Egashira M. and Takaki S., : ISIJ Int., 44, pp.1121-1123(2004)
- 6) Nakada N., Hirakawa N., Tsuchiyama T. and Takaki S., : Scr.Mater., 57, pp.153-156(2007)
- 7) 特開2007-126709, 高窒素ステンレス鋼の結晶粒微細化熱処理方法及び高窒素ステンレス鋼
- 8) Onomoto T., Terazawa Y., Tsuchiyama T. and Takaki S., : ISIJ Int., 49, pp.1246-1252(2009)

#### 6 謝辞

本研究は、(財)内藤泰春科学技術振興財団の平成21年度調査・研究開発助成により実施したものであり、ここに謝意を表す。

# クラスタープラズマによる表面加工技術の開発

池田 健一\*1 谷川 義博\*1 竹下 朋春\*1 安部 年史\*1 中村 憲和\*1 内野 正和\*1

## The Development of the Surface Processing Technique by the Cluster Plasma

Kenichi Ikeda, Yoshihiro Tanigawa, Tomoharu Takesita, Toshifumi Abe, Norikazu Nakamura and Masakazu Uchino

従来、イオン照射によるスパッタリング現象を利用した様々な表面加工技術が開発されている。しかし、選択的スパッタのために、平滑に加工することは困難であった。そこで、本研究ではクラスタープラズマによる表面加工装置の開発を行った。クラスターイオンは、固体表面に衝突すると多体衝突が生じ、その結果として表面に沿った方向に散乱する。この現象により、表面に沿ったスパッタリングが顕著になり、平滑な面を得ることができる。この報告では、クラスタープラズマの発生方法および加工実験の結果について報告する。

### 1 はじめに

イオンをある程度のエネルギー以上で照射すると、スパッタリング現象が生じる。この現象は、全ての物質で生じるため、高硬度材料の加工も可能である。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<sup>1)</sup>。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、面粗さは大きくなってしまふ。さらに、入射イオンが材料内部に残留したり、欠陥を生じたりする。そのため、入射角度を大きくする等の対応が必要となる<sup>1)</sup>。

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<sup>2)</sup>。クラスターイオンは、1価あるいは少数の電荷で加速されるため、クラスターを構成する1原子当たりの運動エネルギーは極めて低い値となる。また、クラスターと固体との衝突では、多数のクラスター構成原子と固体構成原子が高密度で相互作用し、多体衝突が起きる。従来のイオンには無いこれらの特長を活用し、表面の平坦化<sup>3)</sup>、高効率スパッタリング<sup>4)</sup>、極浅イオン注入<sup>5)</sup>、高品位薄膜形成<sup>6)</sup>、低ダメージ表面処理<sup>7)</sup>の応用開発が進められている。

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表面加工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均一

に加工することが容易である。

クラスターとしては、フラーレン(C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub>等)、またはオクタフルオロシクロブタン(C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>)を使用できる装置を作製した。C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>は小さなクラスターではあるが、この程度であってもクラスター効果がある<sup>8)9)</sup>。

クラスターとしてフラーレンを使用した場合<sup>10)</sup>は、真空排気系への悪影響があることや真空度の調整が困難であることから、実用は困難であると考え、この報告ではC<sub>4</sub>F<sub>8</sub>を使用した結果を報告する。

また、被加工物としては、樹脂製光学部品の金型等に使われているSUS440C系(ウッデホルム(株)製, Elmax)およびガラス製光学部品の金型等に使われている超硬合金(富士ダイス(株)製, J05)を用いた。

### 2 研究方法

#### 2-1 装置作製

図1に、装置全体の概略図を示す。

真空槽は、真空ポンプで1×10<sup>-3</sup>Pa以下に到達するまで排気する。次に、C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>を導入する。C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>は常温で気体なので導入流量と排気系で圧力を調節する。

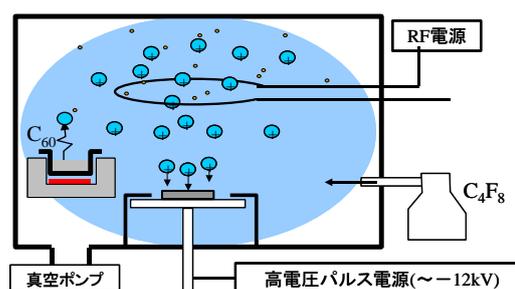


図1 装置の概略図

所定の圧力に調節後、RF電源(13.56MHz)を作動させ、 $C_4F_8$ をプラズマ化させる。

次に、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、クラスターイオンを被加工物に照射し加工する。

## 2-2 加工実験

### 2-2-1 被加工物

SUS440C系はウツドホルム(株)製のElmax,超硬合金は富士ダイス(株)製のJ05を用いた。形状は、平面と凹んだ球形状(表1参照)にした。

平面形状のものは、算術平均粗さ(Ra)で5~6nm程度に研磨して加工実験を行った。

球形状のものは、SUS440C系は樹脂製レンズ用の金型を参考とした形状であり、放電加工により成形した。また、超硬合金はガラス製レンズの実製品を考慮した形状であり、Raで5~6nm程度に研磨した。

表1 加工条件

		SUS440C系	超硬合金
C <sub>4</sub> F <sub>8</sub> 圧力(Pa)		1Pa	同左
RF出力		100W	同左
パルス電源	電圧(kV)	2.5, <u>5.0</u> , 7.5	2.5, <u>5.0</u> , 7.5
	周波数(kHz)	0.2, <u>1.0</u> 1.5, 2.0	<u>1.0</u>
	パルス長(μs)	1, <u>10</u> , 20	<u>10</u>
レンズ形状(mm)		開口径 1.3 深さ 0.5	開口径 5.0 深さ 0.8

### 2-2-2 加工条件

加工実験の条件は、C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>の圧力:1Pa, RF出力:100Wは固定とした。平面を加工する場合は、その条件下で、パルス電源の電圧,周波数およびパルス長は、5kV,1kHzおよび10μsを基本とし、1つだけを変化させた。ただし、超硬合金に対しては、プラズマ状態の安定している周波数とパルス長を固定し、電圧のみを変化させた。(表1参照)

レンズ形状に関しては、いずれの材料に対しても、電圧,周波数およびパルス長は、5kV,1kHzおよび10μsとした。

### 2-2-3 評価方法

平面形状に対しては、Raと加工深さは、接触式表面形状測定器(テーラーホブソン(株)製,フォームタリサ

ーフS5)で測定した。なお、加工深さは、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。さらに、超硬合金に対しては走査型白色干渉法での評価も行った。

レンズ形状は、粗さや加工深さの測定が困難だったため、SEMでの観察のみである。

## 3 結果と考察

### 3-1 平面のSUS440C系

Raで5~6nm程度に研磨したSUS440C系に対して加工実験を行い、加工深さとRaの電圧依存性、周波数依存性およびパルス長依存性を測定した。

#### 3-1-1 電圧依存性

電圧に対する依存性を図2に示す。

ガスクラスターイオンビームでは、この程度の電圧では、加工深さは電圧に対して単調増加の傾向を示すことが知られている<sup>2)</sup>が、本研究のクラスターイオンでも同じ傾向になることが分かった。

また、アルゴン(Ar)プラズマ(電圧:5kV,その他の条件は同一)と比較すると非常に深く加工されている。このことから、C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>は小さなクラスターではあるが、クラスター効果が発現したことが分かる。

粗さは、5.0kV以下ではほとんど変わっていない。しかし、7.5kVの場合は明らかに大きくなっている。これは、介在物の加工速度が遅いため、加工深さが大きくなると介在物が浮き出るようになったためだと考えられる。さらに、プラズマの照射が過剰なために、図3に見られるような微細なホールが生じたためだと考えられる。

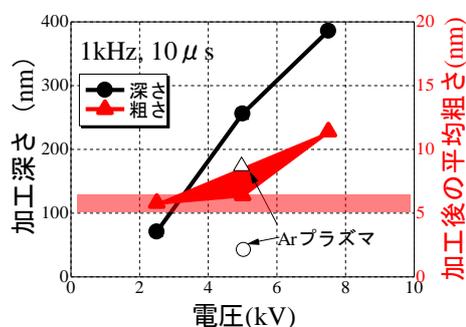


図2 SUS440C系の加工結果(電圧依存性)

[パルス周波数:1kHz,パルス長:10μs,加工時間:2時間,網掛け部分は加工前の粗さの値]

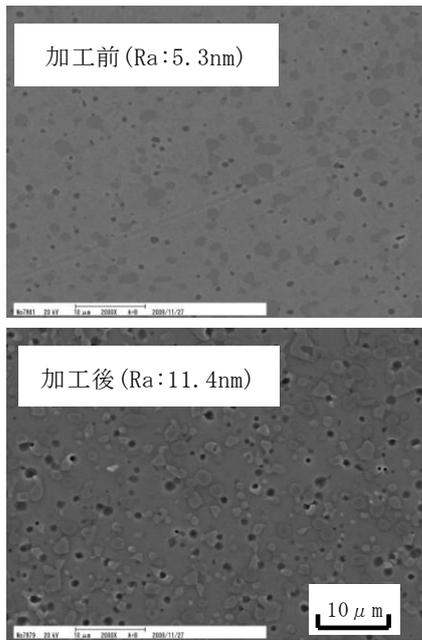


図3 SUS440C系の加工前後のSEM像

[電圧：7.5kV，パルス周波数：1kHz，パルス長：  
10 μs，加工深さ：385nm]

### 3-1-2 周波数依存性

周波数に対する依存性を図4に示す。

周波数が大きくなるにつれて，加工深さは大きくなると予想していたが，そうならなかった。これは，1.5および2.0kHzの場合に微細なアーク放電が生じており，十分に電圧が印加できなかったためだと考えられる。

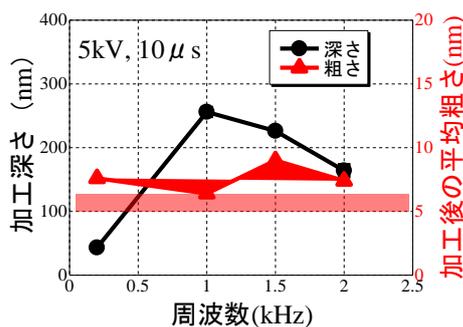


図4 SUS440C系の加工結果(周波数依存性)

[電圧：5kV，パルス長：10 μs，加工時間：2時間，  
網掛け部分は加工前の粗さの値]

### 3-1-3 パルス長依存性

パルス長に対する依存性を図5に示す。

パルス長が大きくなるにつれて，加工深さは大きくなると予想していたが，そうならなかった。これは，

パルス印加から10 μs程度で入射するイオンが無くなり，それ以降は電圧を印加していても加工が進展しないためと考えられる。

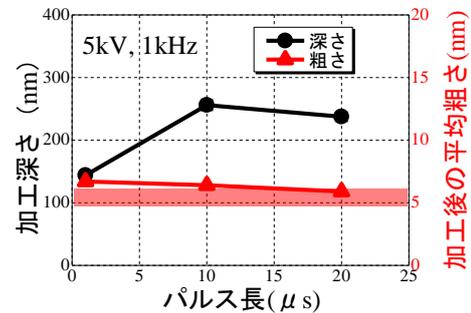


図5 SUS440C系の加工結果(パルス長依存性)

[電圧：5kV，周波数：1kHz，加工時間：2時間，  
網掛け部分は加工前の粗さの値]

### 3-2 レンズ形状のSUS440C系

形状の作製は放電加工で行ったものであり，平面形状のSUS440C系の結果から，粗さが大きくなり難い範囲で加工速度が大きくなる条件として，電圧，周波数およびパルス長は，5kV，1kHzおよび10 μsを選択した。その結果を図6に示す。開口部より少し中に入ったところから付着物が確認できた。開口径に対して深い形状であるため，再付着が生じたと考えられる。

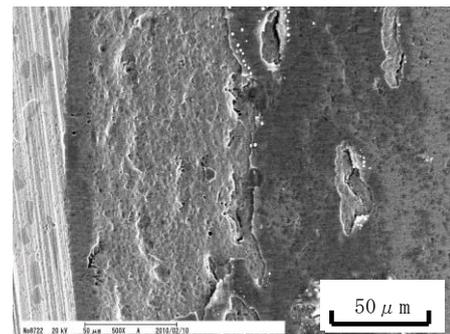


図6 レンズ形状のSUS440C系の加工結果(SEM像)

[電圧：5.0kV，パルス周波数：1kHz，パルス長：  
10 μs，図の右側がレンズ中央側]

### 3-3 平面の超硬合金

Raで5~6nm程度に研磨した超硬合金に対して加工実験を行い，Raの電圧依存性を測定した。しかし，接触式の粗さ測定では全く差が無かったため，走査型白色干渉法(Zygo製，NewView7300)で測定し，面の平均粗さ

(Sa)で評価した。その結果を図7に示す。狭い領域の測定ではあるが、粗さが小さくなっていることが分かる。また、図8にSaの電圧依存性を示す。いずれの電圧でもSaが小さくなっている。図7および8の結果から、クラスターイオンで加工すると、接触式では測定できないような微細な傷が消えると考えられる。

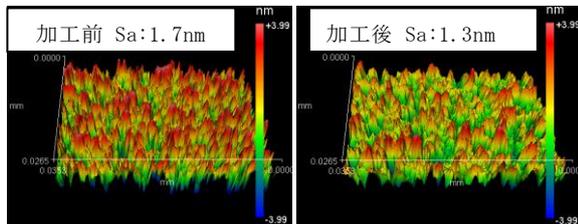


図7 加工前後の超硬合金の粗さ測定結果

[電圧：5.0kV，パルス周波数：1kHz，パルス長：10 $\mu$ s，加工時間：20分間，測定領域：35.3 $\times$ 26.5 $\mu$ m<sup>2</sup>，加工深さ：60nm]

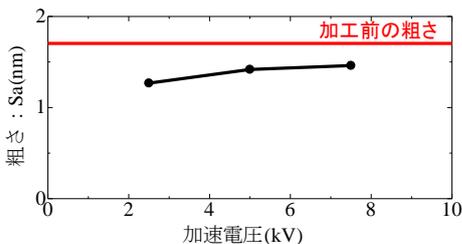


図8 超硬合金の加工結果(電圧依存性)

[パルス周波数：1kHz，パルス長：10 $\mu$ s，加工時間：20分間，測定領域：35.3 $\times$ 26.5 $\mu$ m<sup>2</sup>]

### 3-4 レンズ形状の超硬合金

Raで5~6nmに仕上げた形状に対して、レンズ形状のSUS440C系と同一条件である電圧：5kV，周波数：1kHz，パルス長：10 $\mu$ sで加工した。接触式の粗さ測定ではほとんど差がなく、走査型白色干渉法でも傾斜部はノイズが多く良好な測定ができなかったため、レンズ中央部のSEMによる観察結果のみを図9に示す。付着物が無く加工されており、微細な傷が消えかけていることが分かる。

## 4 まとめ

クラスタープラズマを使って、表面を加工できる装置の開発を行った。そして、その装置を使って実験を行い、次のような結論を得た。

(1) 単原子プラズマよりも高速，且つ粗くなりにくい

加工ができる。

- (2) 走査型白色干渉法およびSEMの結果から、接触式の粗さ測定では検出できないような微細な傷を消すことができる。
- (3) レンズの形状は、開口径に比して浅い形状ならば加工できる。

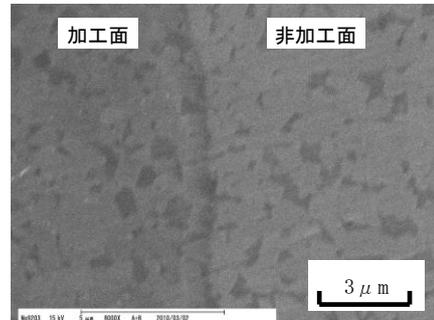


図9 レンズ形状の超硬合金の加工結果(SEM像)

[電圧：5.0kV，パルス周波数：1kHz，パルス長：10 $\mu$ s，加工時間：20分間，場所：レンズ中央部]

## 5 参考文献

- 1) 細川裕之 他：粉体および粉末冶金，53(2)，pp.187-191(2006)
- 2) Yamada I., et al.: Mater. Sci. Eng. R, 34, pp.231-295(2001)
- 3) Kitani H., et al.: Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res., B121, pp.489-492(1997)
- 4) Seki T., et al.: Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res., B257, pp.666-669(2007)
- 5) Shimada N., et al.: J. Mat.Chem. and Phys., 54, pp.80-83(1998)
- 6) Kakuta S., et al.: Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res., B257, pp.677-682(2007)
- 7) Tokioka H., et al.: Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res., B257, pp.658-661(2007)
- 8) Weibel D., et al.: Anal. Chem. 75, pp.1754-1764 (2003)
- 9) Aoki T., et al.: Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res., B153, pp.264-269(1999)
- 10) 池田健一 他：福岡県工業技術センター研究報告，19，pp.99-102(2009)

# 静電気の遠隔測定技術の開発

林 宏充\*1

## Development of Remote Measurement Technology for Static Electricity

Hiromitsu Hayashi

現在、静電気は様々な工業分野で問題になっている現象であり、その効果的な対策のために静電気の測定ニーズが高まっている。現用の表面電位計<sup>1-3)</sup>は高い精度での測定が可能であるが、センサヘッドと測定対象との距離が離れると精度が著しく低下するため、センサヘッドを近距離で固定する必要がある。一方、高所や巻き込まれる危険のある箇所など、静電気を遠隔で測定する必要がある際、センサヘッドから本体までケーブルを繋いで測定を行う必要がある。そのため、配線の取り回しが困難な場合や保安上の観点から、測定を行わずに除電を行っている場合が多く、その結果、静電気対策の効果が不十分等の問題が発生している。そこで導体の薄板をセンサとし、センサヘッド部をCCDカメラなどで光学的に遠隔測定することによって、静電気を遠隔測定する技術を開発した。

### 1 はじめに

静電気の測定は、発生箇所の把握や効果的な除電に対して有効であるため、ニーズが高まってきている。

現用の表面電位計は高い精度での測定が可能であるが、センサヘッドを近距離で固定する必要がある。一方、高所や巻き込まれる危険のある箇所など、静電気を遠隔で測定する必要がある際、センサヘッドから本体までケーブルを繋いで測定を行う必要がある。そのため、配線の取り回しが困難な場合や保安上の観点から、測定を行わずに除電を行っている場合が多く、その結果、静電気対策の効果が不十分等の問題が発生している。

そこで導体の薄板をセンサとし、センサヘッド部をCCDカメラなどで光学的に遠隔測定することによって、静電気を遠隔測定する技術を開発した。

### 2 測定方法

図1に本測定技術の測定原理図を示す。まず、基準電極、バネ部、可動電極、スペーサから構成されるセンサを測定対象近傍に予め貼り付けておく。測定対象が帯電した時、帯電により発生するクーロン力によってセンサの可動電極が動く。その変位量をCCDカメラ等で観測し、画像処理によって静電気量に変換して、静電気を測定する。

基準電極は、可動電極にかかる電界の基準となるよ

うにシールドしてあり、アースをとらない構成とした。また、スペーサによって測定対象との距離を調整できる構造となっている。

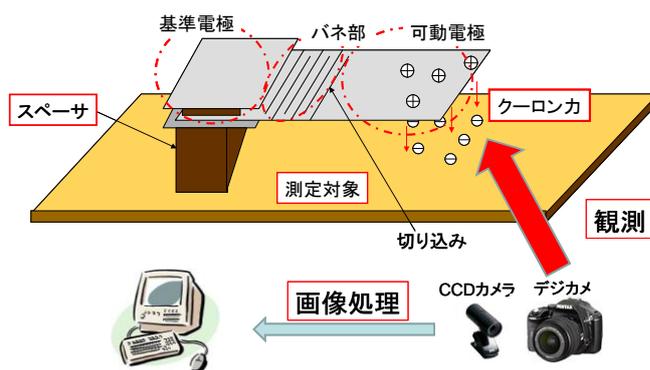


図1 静電気測定原理

### 3 実験

開発した測定センサの性能を検証するために、ダイナミックレンジ、測定分解能、センサ形状による感度比較などを行った。なお、測定分解能、ダイナミックレンジに関しては、精確に測定するために、カメラではなく、レーザを用いて測定を行った。

#### 3-1ダイナミックレンジ、測定分解能

図2に、ダイナミックレンジと測定分解能の検証に用いた装置を示す。センサーの形状は、長さ(電極部分)8mm、横幅8mm、高さ(測定対象との距離)5mmで測定を行った。

\*1 機械電子研究所

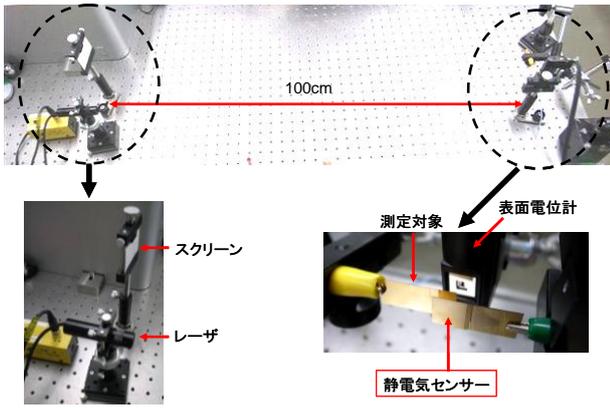


図2 ダイナミックレンジおよび測定分解能の検証

開発した静電気センサまで1mの距離からレーザを照射して、静電気センサからの反射光をスクリーンに投影する。測定対象として電極を配置しておき、その電圧の大きさによってセンサが変位するため、スクリーンに投影される反射光も変位する。それを測定することによって、電圧を測定することができる。

図3に10kVまでの高電圧を測定した結果を示す。横軸が印加電圧、縦軸が変位量の平方根である。非常に線形性の高いデータが得られたことから、10kVまでの測定分解能があることが分かった。さらに、スペーサのサイズを変更することによって、ダイナミックレンジは変更可能であるため、現用の表面電位計と同等の、30kV程度までは測定可能であると考えられる。

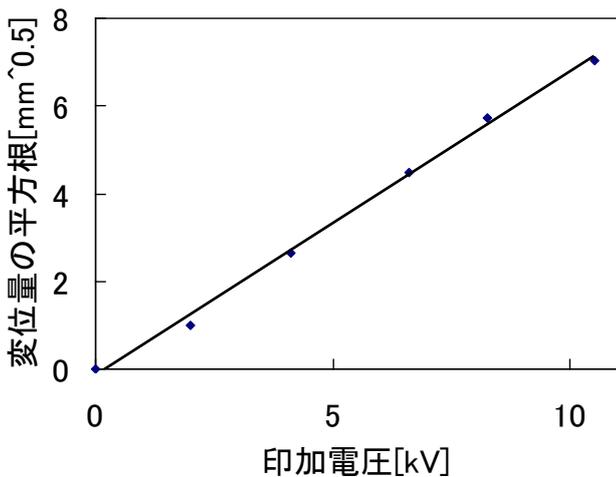


図3 10kVまでの高電圧測定結果  
(ダイナミックレンジ検証)

図4に1kVまでの電圧を測定した結果を示す。横軸が印加電圧、縦軸が変位量の平方根である。この測定結果を元に標準偏差から、30V程度の測定分解能を持つと算出される。現用の表面電位計の分解能は10Vであることから、ほぼ同程度の性能を示すことがわかった。

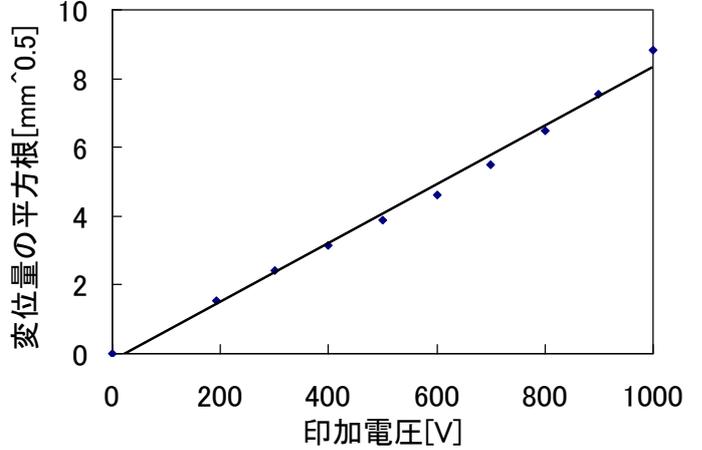


図4 1kVまでの電圧測定結果  
(測定分解能検証)

### 3-2 センサ形状の検証

図5にセンサ形状の検証のための、装置構成を示す。測定対象となる電極近傍に本開発センサを配置しておき、測定対象となる電極に、1kVかけた時の変位量を、カメラで測定した。センサの長さ、横幅、および高さ（測定距離）を変えた時の変位量を読み取ることによって感度を比較した。

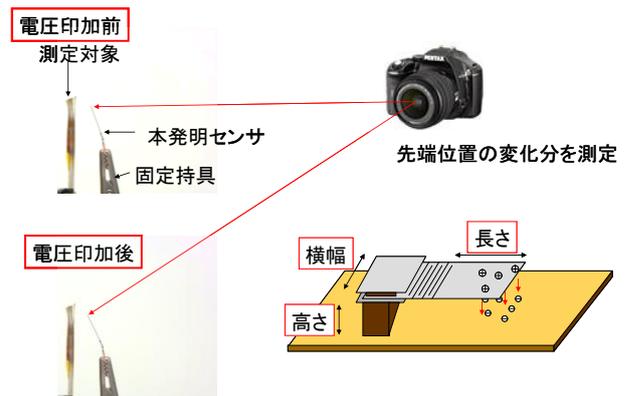


図5 形状による感度比較のための装置構成

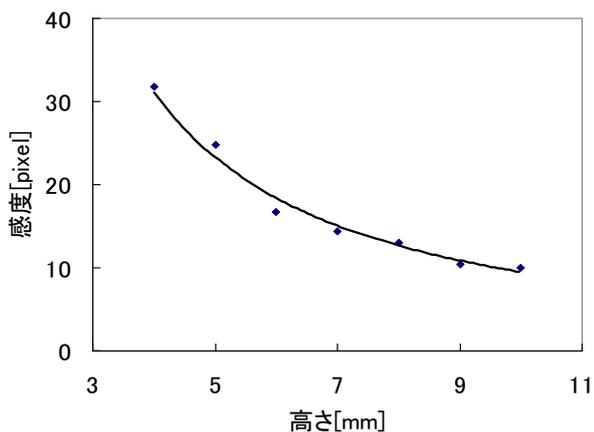


図6 高さ-感度特性

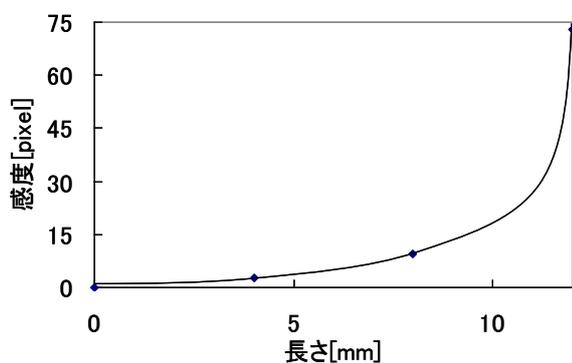


図7 長さ-感度特性

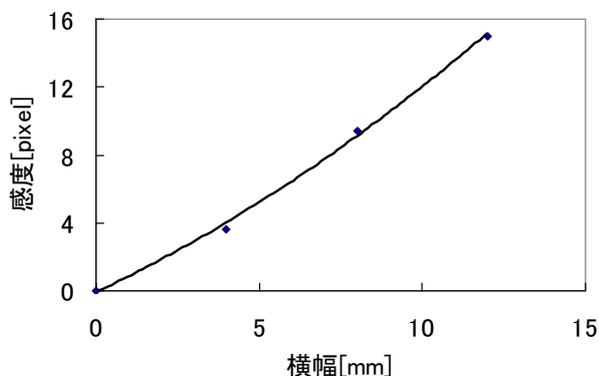


図8 横幅-感度特性

図6に高さ-感度特性のグラフを示す。横軸が高さ、縦軸が感度としてカメラから読み取った変位量(pixel数)である。高さを高くするにしたがって、感度が低くなっていることが読み取れる。

図7に長さ-感度特性のグラフを示す。横軸が長さ、縦軸が感度である。長さを長くするにしたがって、感度が急激に高くなっていることが読み取れる。特に長さ12mmにおいては75pixelの感度があり、測定分解能に換算すると13.3Vを示すことになる。

図8に横幅-感度特性のグラフを示す。横軸が横幅、

縦軸が感度である。横幅を長くするにしたがって、感度が高くなっていることが読み取れる。

これらの結果から、長さや横幅を長く、高さを低くすることによって、感度が高くなることがわかり、逆に長さや横幅を短く、高さを高くすると、感度が低くなることが分かった。感度を低くするという事は、逆にダイナミックレンジを大きくすることにもつながるため、測定対象に応じて形状を変えることによって、非常に広い適用範囲について、静電気を測定できることが分かった。

### 3-3画像測定による誤差の検証

本開発手法では、センサの真横から画像を取り込み、センサの変位量を測定することによって、静電気を測定する方法が、最も精確に静電気を測定できる。しかし、現場において、センサの真横に画像取り込み機器を、設置できるスペースがあるとは限らない。そのため斜めから画像を取り込んだ場合に、どの程度誤差が生じるか、検証を行った。実験方法を図9に示す。

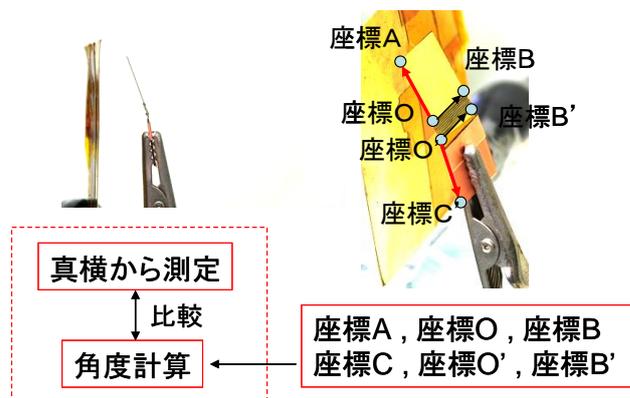


図9 画像測定による誤差の検証

画像処理手法として、OAベクトルとOBベクトルの内積が0になり、外積が既知の面積になることから、座標Aの奥行き方向の座標を算出できる。同様に、座標Cの奥行き方向の座標を、算出することによって、OAベクトルとOCベクトルの値から、角度AOCを算出した。

結果として、真横から測定した角度は162.085度、計算値は162.586度であった。誤差は4%であり、静電気測定においては、十分な測定精度を示すことが分かった。

#### 4 まとめ

導体の薄板をセンサとし、センサヘッド部をCCDカメラなどで光学的に遠隔測定することによって、静電気を遠隔測定する技術を開発し、様々な検証を行った。

3-1のダイナミックレンジ、測定分解能での実験結果では、本測定技術を用いることによって、測定分解能に関しては30V程度、ダイナミックレンジは10kV以上の性能を示すことが分かった。測定分解能、ダイナミックレンジともに、現用の表面電位計と比較しても、遜色ない性能であった。

3-2のセンサ形状の検証に示すように、形状を変えることによって、分解能やダイナミックレンジを、対象に合わせて調整可能であることが分かった。長さを調整することによって、劇的に感度が高くなり、12mm長さにおいて75pixelの感度を示した。これを分解能に換算すると13.3Vの性能を示す。この検証においても、本測定技術は現用の表面電位計と比較して、同程度の測定分解能を示すことが分かった。

3-3の画像測定による誤差の検証からは、画像取り込み機器の設置条件の緩和のために、画像取り込みを斜めから行った場合の、測定結果に対して検証を行った。その結果、測定誤差4%程度であり静電気測定においては、十分な測定精度を示すことが分かった。

以上の結果から、現用の表面電位計と比べて、測定分解能、ダイナミックレンジともに、遜色ない性能を示すことが分かった。

#### 5 文献

- 1)上原利夫:クリーンテクノロジー, Vol.7(No.4), pp.59-60(1997)
- 2)上原利夫:計測技術, Vol.25(No.3), pp.72-74(1997)
- 3)秋山修, 山田博章:NEC 技報, Vol.41(No.1), pp.66-71(1988)

# Roll to Rollプロセスを用いたBaTiO<sub>3</sub>ナノ粒子分散液塗布による 薄膜コンデンサの形成と樹脂封孔効果

藤吉 国孝\*<sup>1</sup> 牧野 晃久\*<sup>1</sup> 有村 雅司\*<sup>1</sup> 山下 洋子\*<sup>1</sup>

## Fabrication and Resin Coating Effect of a Thin Film Capacitor Deposited by Roll to Roll Process Using Nano-Sized BaTiO<sub>3</sub> Particles Dispersed Suspension

Kunitaka Fujiyoshi, Teruhisa Makino, Masashi Arimura and Yoko Yamashita

我々はこれまで、チタン酸バリウムのナノ粒子分散液を調製し、この液を塗布および乾燥させることでチタン酸バリウムナノ粒子堆積薄膜を作製してきた。今回は、プリント配線板内蔵用高容量薄膜コンデンサの開発を目的に、現在工業的に用いられている roll to roll プロセスで、銅箔上にチタン酸バリウムナノ粒子堆積薄膜を連続形成した。得られた薄膜はクラックなどが無く概ね平滑であり、1MHz での容量密度は 39nF/cm<sup>2</sup>、誘電損失は 7.2%であった。さらに、得られた薄膜表面からエポキシ樹脂を塗布して封孔することで、誘電損失、耐電圧、抵抗率などの諸特性を向上させることができ、1MHz での容量密度は 36nF/cm<sup>2</sup>、誘電損失は 2.3%であった。

### 1 はじめに

我々はこれまで、高濃度ゾルゲル法と呼ばれるゾルゲル法を改良した方法でチタン酸バリウム(BaTiO<sub>3</sub>)のナノ粒子を合成し、バインダー樹脂(高分子分散剤)を用いることなく有機溶媒中に良分散させることを検討してきた<sup>1)</sup>。このBaTiO<sub>3</sub>ナノ粒子バインダレス単分散液をスピコートすると、低温で比誘電率の比較的高いBaTiO<sub>3</sub>ナノ粒子堆積薄膜が形成可能であるため、高容量密度の薄膜コンデンサへの応用が期待される。

しかし、これまで我々が用いてきたスピコート法では、塗液のロスが非常に多く、また1回で塗布可能な面積も小さい。そこで本研究では、量産化に適した大面積のBaTiO<sub>3</sub>ナノ粒子堆積薄膜を形成する方法について検討した。具体的には、基材として銅箔ロールを用い、我々がこれまで検討してきたBaTiO<sub>3</sub>ナノ粒子バインダレス単分散液を連続的に塗工し、誘電体薄膜付き銅箔を作製するプロセスについて検討した。さらに、表面から樹脂を塗布し、空隙を封孔することで、誘電損失などの特性の改善を検討した。

### 2 実験

既報<sup>1)</sup>に従い、高濃度ゾルゲル法でBaTiO<sub>3</sub>ナノ粒子を合成し、分散媒である2-メトキシエタノール中に投入後、分散処理してBaTiO<sub>3</sub>ナノ粒子バインダレス単分散液とした。roll to rollプロセスを用い、乾燥膜厚が700nm程度になるように、古河電気工業製の電解銅



図1 roll to rollプロセスで銅箔上に連続形成したBaTiO<sub>3</sub>ナノ粒子堆積薄膜の外観写真

箔F2-WS(厚み18μm,幅30cm,ロール状)の光沢面上にライン速度5m/minでBaTiO<sub>3</sub>ナノ粒子バインダレス単分散液を塗布し、150℃以下の温度で乾燥させることでBaTiO<sub>3</sub>ナノ粒子堆積薄膜を作製し、内径3インチの紙管にロール状に巻き取った(図1)。この薄膜はナノ粒子が堆積したものであり、内部に粒子間の空隙を有することから、BaTiO<sub>3</sub>ナノ粒子堆積薄膜表面にエポキシ樹脂の極薄層が形成されるように、作製したBaTiO<sub>3</sub>ナノ粒子堆積薄膜上からエポキシ樹脂溶液を塗布し、封孔を行った。塗工装置としては、BaTiO<sub>3</sub>ナノ粒子堆積薄膜を作製したものと同一のroll to rollプロセスを用い、ロール状に巻き取っておいたBaTiO<sub>3</sub>ナノ粒子堆積薄膜付き銅箔をライン速度5m/minで流しながら、BaTiO<sub>3</sub>ナノ粒子堆積薄膜表面にエポキシ樹脂溶液を塗工し、150℃以下の温度で乾燥させることで、樹脂封孔を行った。

作製したサンプル表面にメタルマスクを密着させて真空蒸着を行うことにより、直径1mmのアルミ上部電

\*1 化学繊維研究所

極を多数作製し、銅箔下部電極が密着するように銅板上に置いた。図2のように、銅板とアルミ上部電極にテスターの測定端子を接触させ、アルミ上部電極10点について抵抗率を測定し、1k $\Omega$ 未満をリークと定義しリーク率を算出した。さらに、アジレント・テクノロジー製のインピーダンスアナライザ4192Aならびにアジレント・テクノロジー製のpAメーター4140Bの測定端子を図2のように接続して、誘電特性ならびにリーク電流を評価した。

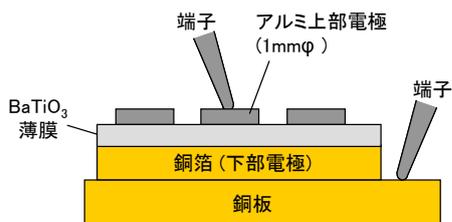


図2 BaTiO<sub>3</sub>ナノ粒子堆積薄膜の電気的特性測定方法の断面概念図

### 3 結果と考察

作製したBaTiO<sub>3</sub>ナノ粒子堆積薄膜の電気的特性を評価したところ、1MHzでの容量密度は39nF/cm<sup>2</sup>であったが、誘電損失は7.2%、リーク率は70%といずれも高い値を示した。ここで、空隙を有する膜では、大気中の水分を吸着することで、特に低周波数域の誘電損失が増大することが報告されている<sup>2)</sup>。また、リーク率が高い原因はBaTiO<sub>3</sub>ナノ粒子堆積薄膜中の空隙に由来すると考え、BaTiO<sub>3</sub>ナノ粒子堆積薄膜中の粒子間空隙のエポキシ樹脂による封孔を検討した。

すると、樹脂封孔したことで、リーク率は0%となり、誘電損失も低下し（1MHzでの誘電損失：2.3%）周波数依存性が小さくなった（図3）。更に、リーク電流は2桁以上低減し、耐電圧は増加して50V以上となり（図4）、いずれの特性も改善された。容量密度については、樹脂封孔することで若干低下し、1MHzで36nF/cm<sup>2</sup>となった。これは、表面に比誘電率の低いエポキシ樹脂の極薄層が形成されたことに起因すると考えられる。一方、誘電損失の場合と同様に、周波数依存性は小さくなり向上した。

### 4 まとめ

高濃度ゾルゲル法でBaTiO<sub>3</sub>ナノ結晶粒子を合成し、バインダー樹脂を用いることなく、有機溶媒中に分散させた。この液をroll to rollプロセスで銅箔上に連

続塗布・乾燥させ、BaTiO<sub>3</sub>ナノ粒子堆積薄膜を作製した。得られたBaTiO<sub>3</sub>ナノ粒子堆積薄膜は表面からエポキシ樹脂を塗布して封孔することで、誘電損失、耐電圧、抵抗率などの諸特性を向上させることができた。

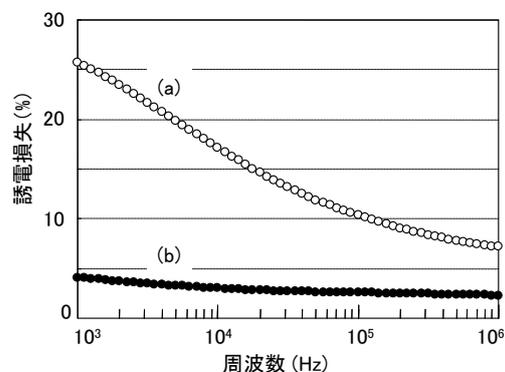


図3 (a)BaTiO<sub>3</sub>ナノ粒子堆積薄膜と(b)樹脂封孔BaTiO<sub>3</sub>ナノ粒子堆積薄膜の誘電損失の周波数依存性

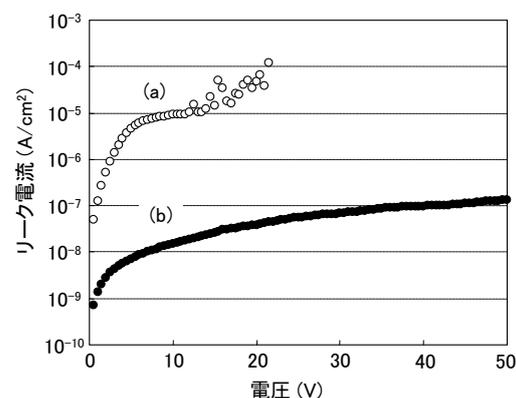


図4 (a)BaTiO<sub>3</sub>ナノ粒子堆積薄膜と(b)樹脂封孔BaTiO<sub>3</sub>ナノ粒子堆積薄膜のリーク電流の電圧依存性

### 5 参考文献

- 1)Arimura M., et al.:Key Engineering Materials, Vol.350, pp.11-14(2007)
- 2) 原義豪ら：エレクトロニクス実装学会誌，Vol.8(No.7),pp.573-579(2005)

### 6 掲載論文

エレクトロニクス実装学会誌 Vol.13(No.1), pp.52-57(2010)

### 7 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た成果です。

# 錯体溶液を利用した高純度WCナノ粒子の開発

山下 洋子\*<sup>1</sup> 原田 智洋\*<sup>1</sup> 藤吉 国孝\*<sup>1</sup> 牧野 晃久\*<sup>1</sup> 上野 修司\*<sup>2</sup> 古賀 三井\*<sup>2</sup>

## Development of the High Purity and Nano-Sized Tungsten Carbide Particles Using Chemical Complex Solution.

Yoko Yamashita, Tomohiro Harada, Kunitaka Fujiyoshi, Teruhisa Makino, Suji Ueno, and Mitsui Koga.

タングステン酸、クエン酸及びアンモニア水を用いて W-O-C 結合を含む錯体を液相合成し、乾燥させた後、Ar 気流下において熱処理する簡便なプロセスで、炭化タングステン (WC) ナノ粒子の合成に成功した。本手法では強粉砕工程を含まないため鉄及びコバルトの含有量が 10ppm 以下と少なく、原料のクエン酸/タングステン酸配合比率により全炭素量を制御することが可能となり、遊離炭素量が少ない高純度な WC 粉末が得られた。

### 1 はじめに

炭化タングステン (WC) は炭化珪素 (SiC) に次いで生産高の高い非酸化セラミックスで、WC-Co 系の超硬合金や WC 焼結体は切削工具や金型、耐摩耗部材として使われている。これらの焼結体の組織が微粒化するほど硬度の向上が図られるため、微細な WC 粉末の開発が期待されている。近年、液相法を利用した金属や金属酸化物のナノ粒子の開発は活発に行われているが、それに比べて金属炭化物のナノ粒子に関する研究事例は少ない。液中で分子レベルの W-O-C 結合を含む錯体を合成できれば、カーボン粉末と W または  $WO_3$  を反応させて WC を製造する一般的なプロセスに比べて、より低い熱処理温度で炭化反応が進行し、ナノ粒子が得られると考えられる。

液相法で WC を合成する場合、W のアルコキッドは非常に高価であるため実用的ではない。そこで本研究では、pH 制御により高い水溶性を付与することが可能なタングステン酸 ( $H_2WO_4$ ) やパラタングステン酸アンモニウム ( $5(NH_4)_2O \cdot 12WO_3 \cdot 5H_2O$ ) を W 原料として用いた。これらは鉱石から W を製造する工程の中間体<sup>1)</sup>であるため原料価格が安価である。カーボン (C) 源としては、1 分子中に 3 個の -COOH と 1 個の -OH を持つため高い錯体形成能力を示すクエン酸 ( $C_6H_8O_7$ ) を用い、更にアンモニア水を加えることで錯体溶液を合成し、乾燥させた後に非酸化雰囲気下で熱処理するだけの簡素なプロセスで高純度な WC ナノ粒子を合成したので報告する。

### 2 研究, 実験方法

#### 2-1 試料作製方法

蒸留水に 28% アンモニア水を添加し調製したアンモニア水溶液にタングステン酸を添加して溶解させた後、クエン酸一水和物を添加して攪拌することで錯体溶液を調製した。錯体溶液を乾燥させて、得られた固体 (前駆体) の錯体乾燥体を黒鉛製のるつぼに入れ、Ar 気流下において熱処理を行った。

#### 2-2 評価方法

前駆体の炭素量は Yanaco 製 CHN コーダー MT-5 により測定した。熱処理粉末の結晶相は粉末 X 線回折 (XRD: パナリティカル製 X'Pert Pro) により同定した。熱処理粉末は LECO 社製 WC-200 により全炭素量を測定し、電界放出型走査電子顕微鏡 (FE-SEM: 日本電子製 JSM-840F) により表面観察を行い、ICP 発光分光分析 (SHIMADZU 社製 ICPS-1000 III) により鉄およびコバルトの含有量を測定した。

### 3 結果と考察

タングステン酸の水への溶解度は低いが、pH が 11 以上のアンモニア水に溶かすことによってその溶解度は 10wt% 以上となり、高濃度な錯体溶液の調製が可能となる。このため、錯体溶液の合成手順としては、まずアンモニア水にタングステン酸を溶解させ、次いでクエン酸一水和物を溶解させた。本研究におけるアンモニア水の役割は、タングステン酸の溶解度向上だけではなく、タングステン酸と C 源であるクエン酸がアニオンであるため、カチオン成分として添加し電荷バランスをとることにある。錯体溶液は最適化された錯体調製条件下では安定であり、乾

乾燥段階でクエン酸が分離析出することなく、固体の前駆体が得られた。前駆体の炭素量分析結果を図1に示す。クエン酸/タングステン酸(モル比)の増加に伴い、前駆体の炭素量は単調増加しており、乾燥場所によるばらつきもないため、原料として配合したクエン酸は均質に前駆体に取り込まれていると考えられる。

Ar気流下において前駆体を1423Kで4時間熱処理した粉末の全炭素量の結果を図2に示す。クエン酸/タングステン酸の増加に伴い全炭素量は増加した。WCの全炭素量の理論値である6.13に最も近い値を示したのは、クエン酸/タングステン酸が1.0の粉末における6.10であった。また、最適なC/Wの条件で錯体を調製することにより、理論値に近い6.10から6.15wt%の微量の範囲で炭素量を制御できた。クエン酸/タングステン酸が1.0である熱処理粉末のSEM写真を図3に、XRDパターンを図4に示す。異常粒成長した粒子や不定形の未反応物は見られず、粒径は80nm程度でありサイズも揃っていた。熱処理後粉末の結晶相はW酸化物、W、 $W_2C$ などの中間体を含まずWC単相であった。

WC生成のメカニズムについて考察する。本実験ではクエン酸/タングステン酸=1.0、つまりC元素とW

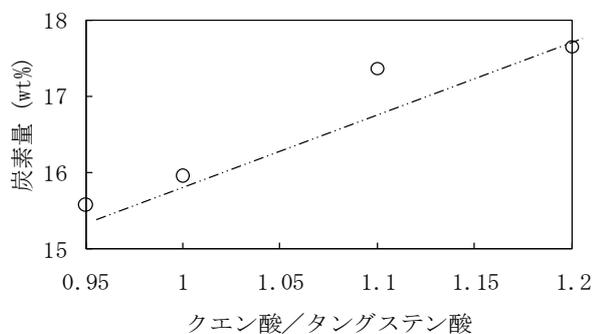


図1 前駆体の炭素量分析結果

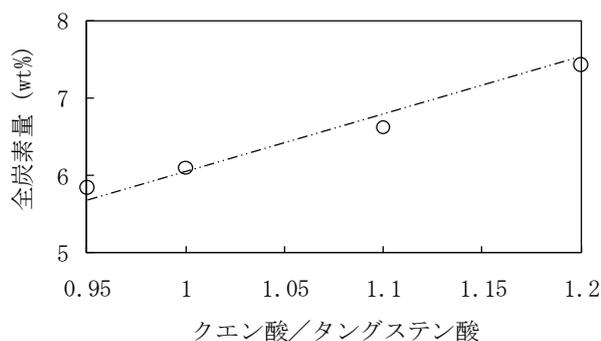


図2 焼成粉末の全炭素量分析結果

元素とのモル比が6:1である前駆体からはほぼ量論組成のWCが生成していた。熱処理時に発生するガスを質量分析するとCO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>やその他の有機ガスなどが検出されたことから、Wに対し過剰なCはCO, CO<sub>2</sub>ガスとしてAr気流で取り除かれ、結合炭素のCだけが残り、金属錯体中に炭素数以上に含まれる酸素も上記のガス成分として系外に排出されたと考えられる。また本製法では強力な機械粉碎工程を含まないため、WC粉末に含まれるFeおよびCoの不純物は分析限界値である10ppm以下であったことから、極めて高純度な粉末が得られた。

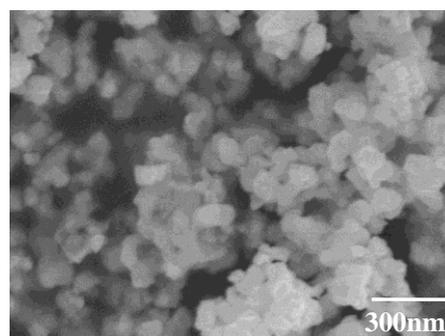


図3 焼成粉末のSEM写真

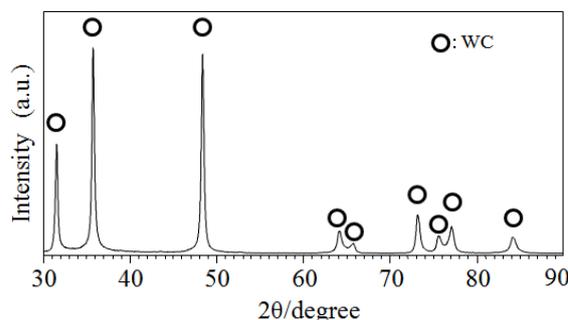


図4 焼成粉末のXRD測定結果

#### 4 まとめ

タングステン酸、クエン酸及びアンモニア水を用いてW-O-C結合を含む錯体を液相合成し、乾燥させた後Ar気流下において熱処理する簡便なプロセスで、WCナノ粒子の合成に成功した。原料のクエン酸/タングステン酸配合比率を最適化することで遊離炭素量が少ない高純度なWC粉末が得られた。

#### 5 参考文献

1) 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)

#### 6 掲載論文

粉体および粉末冶金，57，(No.5)pp.348 (2010)

# マウス胎児神経幹細胞への効果的遺伝子キャリアーとしての ジエタノールアミン骨格脂質材料のフィルム集合体

楠本 賢一<sup>\*1</sup> 山下 聡子<sup>\*1</sup> 永田 貴裕<sup>\*2</sup>

井土 剛志<sup>\*2</sup> 濱地 格<sup>\*3</sup> 赤尾 哲之<sup>\*1</sup>

## Thin-film Assembly of Diethanolamine-based Lipidic Material as Potential Gene Carrier in Mouse Embryonic Neural Stem Cells

Ken-ichi Kusumoto<sup>\*1</sup>, Satoko Yamashita<sup>\*1</sup>, Takahiro Nagata<sup>\*2</sup>,

Takeshi Ido<sup>\*2</sup>, Itaru Hamachi<sup>\*3</sup> and Tetsuyuki Akako<sup>\*1</sup>

神経幹細胞は胎児・成体の中枢神経系に存在する多分化能と自己複製能を有する細胞である。本研究では、人工脂質分子 ditetradecylacetyldiethanolaminetrimethylammonium (TMA-C2-DEA-C14) が発揮する神経幹細胞に対する遺伝子キャリアー機能を報告する。TMA-C2-DEA-C14 分子は水溶液中で自己組織化し集合体を形成した。このTMA-C2-DEA-C14 集合体は、マウス正常神経幹細胞に対して効果的な遺伝子導入機能を示した。一方、超音波処理により分子分散させた TMA-C2-DEA-C14 は、神経幹細胞への遺伝子導入機能を全く発揮できなかった。光学/電子顕微鏡観察から、TMA-C2-DEA-C14 分子の自己集合体がフィルム状の多角形態（平均 2.7 $\mu$ m）を示し、遺伝子と結合する際には多角形状をリボソーム状に大きく変化させ遺伝子を集合体内に保持することを明らかにした。

### 1 はじめに

神経幹細胞は、組織性幹細胞として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への遺伝子導入システムの確立は、神経疾患遺伝子治療、神経幹細胞を外部から補充する再生治療、神経機能・発達のための遺伝的機能解析など、多くの研究・治療分野において注目されている。しかしながら、神経幹細胞に対する脂質分子の遺伝子導入効率、ウイルスベクターと比べ非常に低い。ウイルスベクターは神経幹細胞に対して優れた遺伝子導入能を持っているが、個体での免疫応答や腫瘍形成などの課題がある。それ故、病原性を示さず遺伝子デリバリー機能が高い人工材料（脂質分子、ポリペプチド、アミノデンドリマー、ポリエチレンイミンなど）の研究開発が注目されている。本研究では、ウイルスや動物由来成分を含まないジエタノールアミン骨格脂質材料TMA-C2-DEA-C14が水溶液中で自己組織化しフィルム状集合体を形成することにより、遺伝子の導入が難しい神経幹細胞に対して効率よく遺伝子を運ぶことができる機能を持つことを報告する。

### 2 方法

#### 2-1 人工脂質分子TMA-C2-DEA-C14

TMA-C2-DEA-C14は、リン脂質やスフィンゴ脂質などの細胞膜脂質を分子モデルとして、ジエタノールアミンを骨格とし2本のテトラデシル脂質側鎖とDNA結合領域にトリメチルアミンを持つ人工脂質分子である。TMA-C2-DEA-C14は、シリカゲルカラムで95%以上の精製率で得た。TMA-C2-DEA-C14集合体は、水溶液中で1.3mM、1ヶ月間室温でゆっくりと自己組織化させ調製した。TMA-C2-DEA-C14の分子分散水溶液（分散体）は、1.3mM、1分間超音波処理を行い調製した。

#### 2-2 マウス胎児神経幹細胞と細胞培養

神経幹細胞は、Balb/cマウス胎生14日脳組織から樹立した。細胞は、DMEM/F12基本培地に増殖因子EGF/FGF2を添加した培養液により増殖させ、試験には分裂回数20-80のものを使用した。

#### 2-3 遺伝子導入と評価法

神経幹細胞を24-well plateで培養を行い、pCMV-IE hsGFP vectorをTMA-C2-DEA-C14と混合・複合体を形成させ、神経幹細胞に添加した。遺伝子導入24時間後、フローサイトメーターにより細胞内GFPを指標に発現効率を測定した。

#### 2-4 透過型電子顕微鏡観察

TMA-C2-DEA-C14自己集合体または遺伝子/脂質複合

\*1 生物食品研究所

\*2 (株)同仁化学研究所

\*3 京都大学

体は、カーボンコートグリッド上で5分間処理を行い、乾燥後、透過型電子顕微鏡により観察した。

### 3 結果と考察

マウス正常脳組織から樹立した神経幹細胞は、細胞内フィラメントタンパク質Nestin（神経幹細胞マーカー）の発現確認により、その細胞集団の94.6% ± 4.65%がNestin陽性であった。また、分化培養条件では神経細胞とグリア細胞へ分化することを確認し、神経幹細胞の特徴を有していることが明らかとなった。

神経幹細胞は24-well plateに播種し、自己組織化により調製したTMA-C2-DEA-C14集合体と超音波処理により調製したTMA-C2-DEA-C14分散体を蛍光遺伝子GFPと混合・複合体を形成させ、3時間トランスフェクションを行った。導入24時間後では、TMA-C2-DEA-C14集合体では32.2% ± 6.93%の導入効率を示し、一方TMA-C2-DEA-C14分散体では2.29% ± 2.02%であった。このように、TMA-C2-DEA-C14は自己組織化により、その遺伝子導入機能を飛躍的（約14倍）に高めることが明らかとなった。TMA-C2-DEA-C14集合体の遺伝子導入能は、さらにその最適化を行うことにより39.9% ± 4.38%まで高められた。また、このときの細胞死は1.89% ± 0.91%であり、TMA-C2-DEA-C14集合体は細胞にダメージを与えることなく遺伝子導入を実現した。

光学顕微鏡および透過型電子顕微鏡観察によると、TMA-C2-DEA-C14集合体はフラットなフィルム状多角体の構造的特徴を有し、その粒子サイズは2.73 ± 1.48 μmであった。遺伝子と集合体が結合する際には、その多角体を球体に変化させた。球体にはリボソーム様の形態が観察され、そのサイズは50-300nmであった（図1）。金コロイドによる遺伝子染色後の電子顕微鏡観察から、球体に多くの遺伝子が結合していることが明らかとなった。一方、超音波処理により調製したTMA-C2-DEA-C14分散体には多角体やフィルム状形態、リボソーム様の構造的特徴は全く観察されなかった。以上の結果から、TMA-C2-DEA-C14集合体は遺伝子との相互作用によりフィルム状形態からリボソーム複合体に構造を変化させることで、神経幹細胞に対して効率的に遺伝子を運ぶことが示唆された。TMA-C2-DEA-C14の化学構造が表すフィルム集合体とバイオ機能の特徴は、将来の非病原性人工材料のデザインと遺伝子デリバリーシステムの発展に寄与するものと期待される。

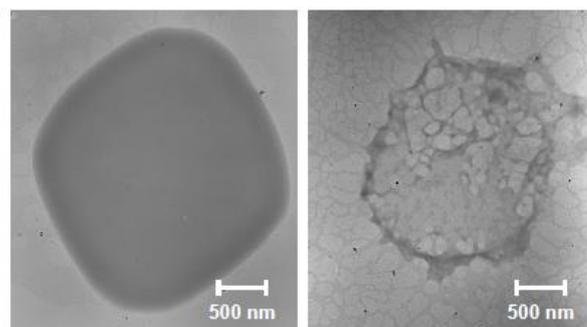


図1 TMA-C2-DEA-C14集合体の電子顕微鏡観察  
写真左：集合体のフィルム状構造，写真右：集合体／  
遺伝子の複合体（リボソーム様の構造体）

### 4 まとめ

この研究は、TMA-C2-DEA-C14が水溶液中で自己組織化しフィルム状の多角集合体を形成すること、このTMA-C2-DEA-C14集合体が神経幹細胞に対して低毒性で効果的に遺伝子を導入するための生理活性を有することを明らかにした。さらに、TMA-C2-DEA-C14集合体は遺伝子との相互作用により、フィルム形状から多くのリボソームを含む構造体に変化した。この構造変化が神経幹細胞に対して効果的に遺伝子を運ぶための機能に重要な役割を担っていると考えられる。我々は本研究で、人工脂質分子のフィルム集合体が生み出す遺伝子キャリア材料の新しい可能性について報告した。

### 5 掲載論文

J.Biomed.Mater.Res., Vol.91A(1): pp.1-10(2010)

# 水溶性テトラゾリウム塩を用いた微生物検出法の薬剤感受性試験 及び抗菌性物質スクリーニングへの適用

塚谷 忠之\*<sup>1</sup> 末永 光\*<sup>1</sup> 樋口 智子\*<sup>1</sup> 赤尾 哲之\*<sup>1</sup> 石山 宗孝\*<sup>2</sup> 江副 公俊\*<sup>2</sup> 松本 清\*<sup>3</sup>

## Colorimetric Microbial Viability Assay Based on Reduction of Water-soluble Tetrazolium Salts for Antimicrobial Susceptibility Testing and Screening of Antimicrobial Substances

Tadayuki Tsukatani\*<sup>1</sup>, Hikaru Suenaga\*<sup>1</sup>, Tomoko Higuchi\*<sup>1</sup>, Tetsuyuki Akao\*<sup>1</sup>, Munetaka Ishiyama\*<sup>2</sup>, Takatoshi Ezoe\*<sup>2</sup> and Kiyoshi Matsumoto\*<sup>3</sup>

水溶性テトラゾリウム塩及び電子メディエータを用いた微生物検出法を薬剤感受性試験及び抗菌性物質のスクリーニングへ適用し、その有用性を検討した。薬剤感受性試験では、本法（発色法、8時間）を用いて各種微生物に対する抗生物質の最小発育阻止濃度(MIC)を測定した。その結果、従来法である微量液体希釈法（目視判定法、24時間）を用いて測定したMIC値と良好な相関が得られた。乳酸菌が生産する抗菌性物質のスクリーニングでは、検定菌として4種類のグラム陽性菌を、被検試料としてナイシン及び乳酸菌培養上清を用いて抗菌活性を測定し、従来法(Spot-on-lawn method)との比較を行った。その結果、両者の抗菌活性には良好な相関性が認められた。また、従来法では検出に24~48時間を要するのに対して、本法では8時間と大幅に検出時間を短縮することができた。

### 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など微生物の生存率を指標とするバイオアッセイ法は様々な分野で注目されている技術である。しかし、これらの試験は一般的にコロニー形成や濁度で目視評価されるため、測定に長時間を要する。そこで、水溶性テトラゾリウム塩を用いた微生物検出法を薬剤感受性試験や抗菌性物質スクリーニングへ適用し、測定の迅速化を試みた。

### 2 研究, 実験方法

#### 2-1 微生物検出試薬

グラム陰性菌の測定時には、水溶性テトラゾリウム塩WST-8溶液と電子メディエータ原液を9:1の比率で無菌的に混合して検出試薬とした。グラム陽性菌の測定時には、電子メディエータ原液を水で8倍希釈した後WST-8溶液と同比率で混合して検出試薬とした。

#### 2-2 薬剤感受性試験

96ウェルマイクロプレートの各ウェルへ2倍希釈系列濃度に調製した抗生物質含有ミューラヒントンプロス(MHB)を180 $\mu$ l分注した。次に、各ウェルへ接種用菌液10 $\mu$ lを分注し(約10<sup>4</sup> CFU/we11), 35 $^{\circ}$ Cで6時間イ

ンキュベーションした。インキュベーション後、各ウェルに検出試薬を10 $\mu$ lずつ添加し、さらに35 $^{\circ}$ Cで2時間インキュベーションし、吸光マイクロプレートリーダーで460nmにおける吸光度を測定した。ブランクと比較して吸光度変化が0.05以上のウェルを生育、以下のウェルを阻止と判定した。一方、従来法はCLSIに準じた微量液体希釈法で行った。

#### 2-3 抗菌性物質スクリーニング

96ウェルマイクロプレート上でMHBを用いて乳酸菌培養上清調製液の2倍希釈系列溶液を作製した(各180 $\mu$ l)。次に、各ウェルへ検定菌調製液10 $\mu$ lを分注し、37 $^{\circ}$ Cで6時間インキュベーションした。各ウェルに検出試薬を10 $\mu$ l添加し、さらに2時間インキュベーションし、460nmにおける吸光度を測定した。一方、従来法はSpot-on-lawn methodで行った。

### 3 結果と考察

#### 3-1 薬剤感受性試験の迅速化

グラム陰性菌5種類及びグラム陽性菌5種類に対する各種抗生物質のMIC値を本法(発色法, 8時間)と従来法(目視判定法, 24時間)を用いて測定し、その相関性の検証を行った。表1に示すように、MIC値が一致したのは50試料中37試料で74%、許容範囲と考えられる1段階希釈のずれまで含めると一致率は94%となった。この結果から本法と従来法の高い相関性が示され、本

\*1 生物食品研究所、\*2 榊同仁化学研究所

\*3 九州大学

法の有効性が実証された。

本法を適用することにより、従来の薬剤感受性試験の測定時間を大幅に短縮することができることがわかった。また、従来法では菌の発育の有無を肉眼により判定してMIC値を決定するため、判定が非常に煩雑である。一方、本法は生きている微生物のみに反応が起こり着色するという非常に判別しやすい手法であり、さらにマイクロプレートリーダを用いることで客観的な数値でデータを得ることが可能である。

### 3-2 抗菌物質スクリーニングの迅速化

自然界や食品から分離した乳酸菌の培養上清51試料の抗菌活性を本法と従来法であるSpot-on-lawn法により測定した(表2)。従来法において“+”と判定された試料はすべて本法でも“+”と判定された。従来法で“±”と判定された試料も本法ではすべて“+”と判定された。以上の結果から、本法と従来法の間に高い相関性が認められると共に、本法は従来法より広く抗菌活性を捕らえていることがわかった。

従来法では測定に約24時間(場合によって48時間)を要するのに対して、本法では8時間と大幅に検出時間を短縮することができた。また、従来法では4検定菌に対する24試料の抗菌活性測定のために、シャーレ(8スポット/枚)が12枚必要であるのに対して、本法では96ウェルマイクロプレート1枚で済む計算になり、廃棄物の減量の面でもメリットがある。さらに、従来法では寒天培地への試料をスポットする際、表面張力の影響で上手くできない場合が多々ある。一方、マイクロプレート法ではウェルへの試料の分注は容易であり、操作性に関しても本法は格段に優れているといえる。

表2 本法と従来法による抗菌活性の比較

	<i>Bacillus cereus</i>		<i>Staphylococcus aureus</i>		<i>Listeria monocytogenes</i>		<i>Micrococcus luteus</i>	
	本法	従来法	本法	従来法	本法	従来法	本法	従来法
<i>Lactococcus lactis</i>								
NBRC12007	+	+	+	+	+	+	+	+
<i>Lactococcus lactis</i>								
NBRC108933	-	-	-	-	-	-	-	-
Sample								
1	+	+	+	+	+	+	+	+
2	+	±	+	+	+	±	+	+
3	-	-	-	-	-	-	-	-
4	-	-	-	-	-	-	-	-
5	±	±	+	+	+	+	+	±
6	-	-	-	-	-	-	-	-
7	-	-	-	-	-	-	-	-
8	-	-	-	-	-	-	-	-
9	-	-	-	-	-	-	-	-
10	-	-	-	-	-	-	-	-
11	-	-	-	-	-	-	-	-
12	-	-	-	-	-	-	-	-
13	-	-	-	-	-	-	-	-
14	-	-	-	-	-	-	-	-
15	-	-	-	-	-	-	-	-
16	-	-	-	-	-	-	-	-
17	-	-	-	-	-	-	-	-
18	-	-	-	-	+	+	-	-
19	-	-	-	-	+	+	-	-
20	-	-	-	-	-	-	-	-
21	-	-	-	-	-	-	-	-
22	±	-	+	+	+	+	+	+
23	-	-	-	-	-	-	-	-
24	-	-	-	-	-	-	-	-
25	-	-	-	-	-	-	-	-
26	-	-	-	-	-	-	-	-
27	-	-	-	-	-	-	-	-
28	±	-	+	+	+	+	+	+
29	+	±	+	+	+	+	+	±
30	+	-	-	-	-	-	-	-
31	-	-	-	-	-	-	-	-
32	-	-	-	-	-	-	-	-
33	-	-	-	-	-	-	-	-
34	-	-	-	-	-	-	-	-
35	-	-	-	-	-	-	-	-
36	-	-	-	-	-	-	-	-
37	-	-	-	-	-	-	-	-
38	-	-	-	-	-	-	-	-
39	-	-	-	-	-	-	-	-
40	-	-	-	-	-	-	-	-
41	-	-	-	-	-	-	-	-
42	-	-	-	-	-	-	-	-
43	-	-	-	-	-	-	-	-
44	-	-	-	-	-	-	-	-
45	-	-	-	-	-	-	-	-
46	-	-	-	-	-	-	-	-
47	-	-	-	-	-	-	-	-
48	-	-	-	-	-	-	-	-
49	-	-	-	-	-	-	-	-
50	-	-	-	-	-	-	-	-
51	-	-	-	-	-	-	-	-

本法: +, 8時間後に発色の完全阻害; ±, 発色の遅延(8時間後に発色は阻害されているが, 24時間後には発色); -, 8時間後に発色。  
従来法: +, 24時間後に発育の完全阻害; ±, 発育の遅延(24時間後に発育は阻害されているが, 48時間後には発育が認められる); -, 24時間後に発育が認められる。

### 4 まとめ

本法を用いることで様々なバイオアッセイ系における微生物検出の迅速性や操作性を改善することが可能であり、医薬、食品、農業、環境など様々な分野での利用が期待できる。

### 5 掲載文献

1) Analytical Biochemistry, Vol.393, 117-125 (2009).

表1 本法と従来法で得られたMIC値の比較

Antibiotics	<i>Escherichia coli</i>		<i>Klebsiella pneumoniae</i>		<i>Pseudomonas aeruginosa</i>		<i>Serratia marcescens</i>		<i>Salmonella enterica</i>	
	本法	従来法	本法	従来法	本法	従来法	本法	従来法	本法	従来法
ABPC	2	2-4	32	128	>256	>256	64	128	1	1-2
CTX	0.062-0.125	0.031-0.125	0.007	0.007-0.015	8	8	0.5	0.5	0.125	0.062-0.125
CP	8	16	2	2	32	64	32	32	16	16
GM	0.5-1	1	0.125	0.125-0.25	1	2-8	0.5	1	0.25	0.25-0.5
CPFX	0.062	0.031-0.062	0.062	0.062-0.125	0.062	0.062-0.125	0.062	0.062	0.031	0.015
Antibiotics	<i>Bacillus cereus</i>		<i>Enterococcus faecalis</i>		<i>Listeria monocytogenes</i>		<i>Staphylococcus aureus</i>		<i>Micrococcus luteus</i>	
	本法	従来法	本法	従来法	本法	従来法	本法	従来法	本法	従来法
ABPC	>256	>256	1	0.5-1	0.25	0.125	0.125	0.125-0.25	0.007	0.003-0.007
CTX	64	64	0.5-1	1	16	16	4	4	0.125	0.125
CP	4	4	8	8	8	4	8	8	2	4
GM	0.25	0.25	16	8-16	0.125	0.062-0.125	0.031	0.031-0.062	0.5	0.25-0.5
CPFX	0.125	0.125-0.25	2	2	16	2-4	1	0.25	4	2-4

Antibiotics: ampicillin, ABPC; cefotaxime, CTX; chloramphenicol, CP; gentamicin, GM; ciprofloxacin, CPFX.

(µg/ml)

# シリカナノファイバー細胞培養担体の熱処理による 細胞接着能および増殖能の向上

山口 哲<sup>\*1</sup> 境 慎司<sup>\*2</sup> 渡邊 理恵<sup>\*3</sup> 多羅尾 隆<sup>\*3</sup> 川上 幸衛<sup>\*2</sup>

## Heat Treatment of Electrospun Silicate Fiber Substrates Enhances Cellular Adhesion and Proliferation

Tetsu Yamaguchi, Shinji Sakai, Rie Watanabe, Takashi Tarao, and Koei Kawakami

静電紡糸法を用いて作製されるナノレベルの直径を持つナノファイバーは、その細さから様々な用途開発に期待されている素材である。本研究所では、再生医療や有用たんぱく質生産ならびに各種分析用途に展開するため、本方法で作製したナノファイバー不織布を用いた動物細胞用担体の開発を行っている。本論文では、シリカで作製されたナノファイバー不織布細胞培養担体に熱処理を加えることで、動物細胞と不織布との接着率ならびに不織布上における動物細胞の増殖率が向上することについて報告した。

### 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、また物理化学的な安定性に富むことから、様々な用途に用いられている。また、最近の研究で生体適合性も高いことが判明しており、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る素材である<sup>1)</sup>。

一方で、近年、簡便にナノレベルの直径の繊維を作製可能な静電紡糸法が注目されている<sup>2)</sup>。本方法は高粘性流体に高電圧を印加させることでサブミクロン-ナノオーダーの直径の繊維を作製することが可能な手法である。熔融紡糸などの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、さらに、可溶性素材であれば、紡糸可能であることから、高機能性フィルターや触媒、医療材料など多くの新製品開発が行われている。

本研究では、静電紡糸法を用いて作製されるシリカ不織布 (Silicate nonwoven fabrics: SNF) を用いて 3 次元的に動物細胞を培養可能な担体を開発している。そのなかでも、シリカの耐熱性を利用し、熱処理という簡便な手法を用いることで、シリカ不織布上における動物細胞の接着率、増殖率を操作可能であることを報告する。

### 2 実験手法

\*1 生物食品研究所

\*2 九州大学

\*3 日本バイリーン株式会社 研究所

#### 2-1 SNF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、10kV の電圧を印加させることで直径約 300nm のシリカナノファイバーからなる不織布を作製した (図 1a)。

ゾル-ゲル法を用いた生成物は、多くのシラノール基を有していることが知られている。このシラノール基はシリカ生成物に焼成処理を施すことにより脱水縮合反応が進行し、Si-O-Si の組成となる。一方で動物細胞は疎水的表面に付着しやすいとの報告があることから、本研究では未焼成の SNF (nSNF) ならびに 500°C で 3 時間の焼成処理を施した SNF (hSNF) をそれぞれ準備した (図 1a, b)。

#### 2-2 細胞培養条件

それぞれの SNF 上に肝細胞株 HepG2 を  $5 \times 10^5$  cells/ml の細胞懸濁液を 1ml 播種した。その後、14 日間の培養実験を行い、培養 1 日目の細胞接着率、培養期間における細胞増殖能を比較評価した。培養期間中における細胞の形態は走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いることで観察した。

### 3 実験結果および考察

#### 3-1 SNFの細胞接着率ならびに増殖能評価

図 2a に培養 1 日目の細胞接着率、図 2b に 14 日の培養期間における細胞増殖能の比較を示す。SNF に焼成処理を加えることで、未焼成の SNF と比較すると細胞接着率は約 55% から約 80% に向上した (図 2a)。細胞増殖

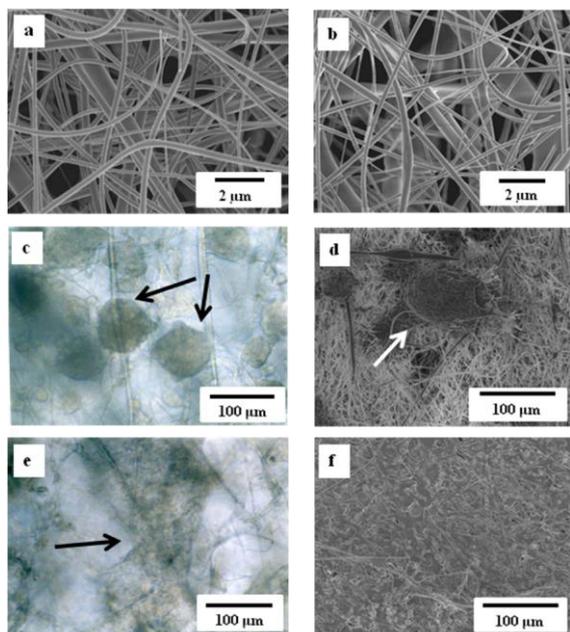


図1 nSNF および hSNF の形態写真

能については、培養7日目までは特に差異は見られなかったが、培養14日目ではnSNFはhSNFよりも2倍ほど高い細胞増殖能を示した(図2b)。細胞形態については、nSNF上のHepG2細胞は培養3日目から球状の細胞塊を形成していた(図1 c, e)。対照的にhSNF上のHepG2細胞はSNFの繊維に附着し、SNF全体を覆った(図1 d, f)。

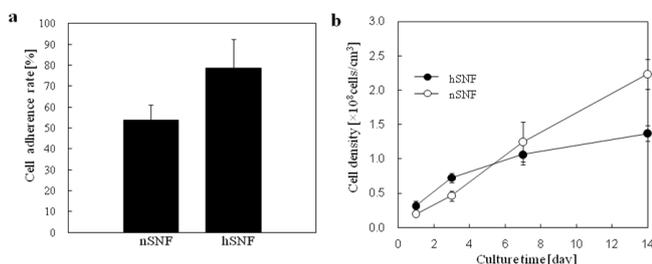


図2 nSNF および hSNF の細胞接着率(a) および細胞増殖能の比較

### 3-2 nSNFとhSNFの表面解析

肝細胞を細胞培養担体上で培養した場合、その担体の表面の親疎水性が細胞の形態に影響するとの報告がある<sup>3)</sup>。本研究で用いたSNFは、ゾル-ゲル反応を用いて作製している。そのため、SNF表面には未反応の水酸基が残存しており、その水酸基がSNF表面の親疎水性に影響を与えていると考えられる。そこで、nSNFを加熱した際に脱離すると予測される水分子の量を昇温熱脱離・熱分解-質量分析法(TPD-MS)を用いて分析した。また、中和滴定法を用いてnSNFおよびhSNFの表面水酸基量を分析した。

図3aにTPD-MS解析、図3bに中和滴定法による表面水

酸基の定量結果を示す。その結果、nSNFは加熱により水分子の脱離が起こることがわかった(図3a)。また、表面水酸基量については、nSNFと比較すると、hSNFの水酸基量は5%以下に減少していた(図3b)。これらの結果から、SNF表面水酸基の減少に伴い、表面がより疎水的に変化することによって、HepG2細胞とSNFとの接着性の向上、形態変化、ならびに増殖能に影響を与えたことがわかった。

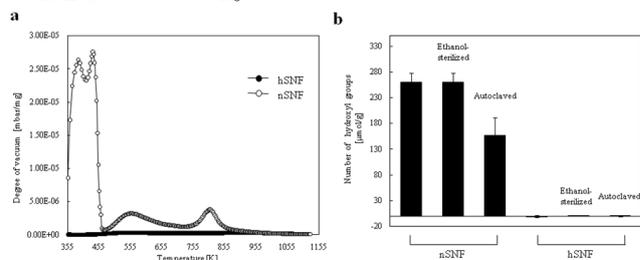


図3 TPD-MSを用いた脱離水分子の比較(a)ならびに中和滴定法を用いた表面水酸基の定量(b)

## 4 結言

本研究では、SNF表面の水酸基に注目し、シリカナノファイバー不織布に熱処理を与えるという簡便な作業によって肝細胞HepG2の接着性、増殖能、培養形態を操作可能であることを示した。このことは、動物細胞の3次元培養手法に関する新たな知見を得ることができたものと考えられる。

## 5 参考文献

- 1) Ahola M S et al., *Biomaterials*, Vol.22: pp.2163-2170(2001)
- 2) Travis J S and Horst A R, *Biomaterials*, Vol.29: pp. 1989-2006(2008)
- 3) Green J A and Yamada K M, *Advanced Drug Delivery Reviews*, Vol.59: 1293-1298(2007)

## 6 掲載論文

*Journal of Bioscience and Bioengineering*, Vol.109 (3): pp. 304-306(2010)

# マグネシウム合金スタッド溶接の振動解析による非破壊検査

貝田 博英\*<sup>1</sup> 糸平 圭一\*<sup>1</sup> 坂口 天章\*<sup>2</sup> 森 和也\*<sup>3</sup> 鳥越 一平\*<sup>3</sup> 岩本 達也\*<sup>4</sup>

## Non-destructive Inspection of Magnesium Alloy Stud Welding by Vibration Analysis

Hirohide Kaida, Keiichi Itohira, Takaaki Sakaguchi, Kazuya Mori, Ippei Torigoe and Tatuya Iwamoto

モバイル機器の筐体を利用されているマグネシウム合金の薄肉プレス成形品は、取付部を成形するためにマグネシウム合金スタッドをスタッド溶接している。一般的にマグネシウム合金は溶接が難しく、マグネシウム合金スタッド溶接においては同一条件で溶接しても溶接状態に差が生じ、信頼性が求められる部位においては溶接後の全数検査が望まれている。本研究では、非接触で簡便な非破壊検査法として磁気による振動現象の違いを利用した新しい検査法を検討した。最適溶接条件と溶接エネルギー不足の条件で溶接した2種類の試験片を用いて実験した結果、約90%の確率で溶接条件を判別できることが可能であった。

### 1 はじめに

パソコンや携帯電話といったモバイル機器の筐体として利用されているマグネシウム合金の薄肉プレス成形品は、電装類を固定するボスなどの取付部を成形するために、ねじ部を有するマグネシウム合金スタッドを筐体にマグネシウム合金スタッド溶接している。一般的にマグネシウム合金は、熱伝導率が高いため安定的な局所的熱上昇が得にくいことなどから溶接が難しい。スタッド溶接においては、同一条件で溶接しても溶接状態にしばしば差が生じ、信頼性が求められる部位においては溶接後に全検査を行うことが望まれている。

そこで本研究では、最適溶接条件と溶接エネルギー不足条件の2種類のマグネシウム合金スタッド溶接試験片を用いて、磁気による振動現象を利用した非接触で簡便な非破壊検査法による溶接条件の判別を試みた。

### 2 実験

#### 2-1 試験片

図1に、本研究で用いた試験片寸法を示す。スタッドおよび板材ともにマグネシウム合金 (AZ31) Mg-3Al-1Zn である。最適溶接条件(面に溶接痕が現れない限界の条件)と溶接エネルギー不足の条件(最適溶接条件から電圧を10V低下させた条件)で溶接した試験

片をそれぞれ48個準備した。

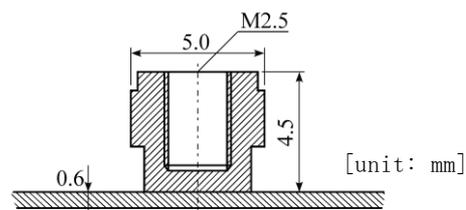


図1 マグネシウム合金スタッド溶接試験片

#### 2-2 溶接状態の定量化

振動現象を利用した非破壊検査法を検討する際の基礎データとするため、マイクロフォーカス X 線 CT 装置 (HMX225-ACTIS+3 テスコ社製) を用いて溶接部の断面の撮影し、画像処理によって溶接面積比  $R$  (スタッドの断面積に対する溶接部の投影溶接面積比) を測定した((1)式)。

$$R = \frac{\text{Welding area}}{\text{Cross sectional area of stud}} \quad \dots (1)$$

#### 2-3 スタッド溶接部の新しい非破壊検査法

本研究で提案するスタッド溶接の非破壊検査方法を図2に示す。磁束密度が変化する一定磁界中に試験体を配置し、スタッド外部にコイルを配置する。そのコイルにパルス状の電流を流す。するとスタッドには渦電流が発生し、密度差を持つ磁界との相互作用によってスタッドは垂直方向に振動する。そのスタッド上部の振動をレーザドップラー振動計によって計測する。溶接によって接合された面積の違いはスタッドの振動の差に現れ、振動を解析することによって接合状況を

\*1 機械電子研究所

\*2 熊本大学(現在南明寺)

\*3 熊本大学

\*4 有明工業高等専門学校

判断する。

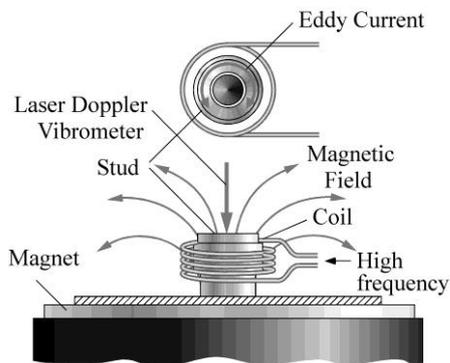


図2 磁気による振動現象を利用した非破壊検査法

### 3 結果と考察

図3は、X線CTにより測定したスタッド断面積に対する溶接面積比  $R$  の分布を示した図である。最適な溶接条件における溶接面積比  $R$  の平均は45%で、エネルギー不足の場合の面積比  $R$  は18%であった。

図4は、最適溶接条件とエネルギー不足のそれぞれ48個の振幅スペクトルを平均したものをプロットしたものである。実線が最適溶接条件時、点線がエネルギー不足時のデータである。約150kHzと約330kHzのピークは、それぞれ入力電流の変動によって生じた振動とスタッドの固有振動である。

図5に、図4の100kHz以下の部分を拡大したものを示す。図5において、最適溶接条件とエネルギー不足条件での試験体の振幅スペクトルの差異は、70kHz以下の部分で現れた。そこで、判別に用いるパラメーター  $K$  を次のように定義した。

$$K = \frac{A_{70}}{A_{\max}} \quad \dots (2)$$

ここで、 $A_{70}$  は周波数がゼロから70kHzまでの振幅の平均値、 $A_{\max}$  は500kHz以下での振幅の最大値である。

新たに導入したパラメーター  $K$  と溶接における溶接面積比  $R$  との関係を図6に示す。黒丸と白丸は、最適条件と溶接エネルギー不足の条件の時の実験データである。

図6から、本研究の条件では、

$$K = 0.10 \quad \dots (3)$$

を判定条件に用いれは、約90%精度で最適条件の溶接とエネルギー不足の溶接とを判別できることが分かった。

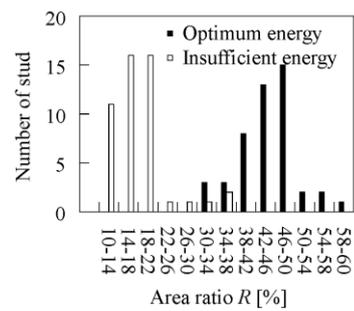


図3 溶接面積比の分布図

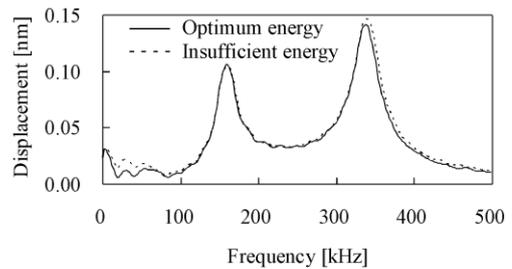


図4 スタッド上部の振幅スペクトル

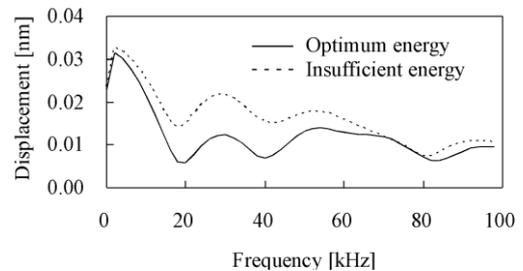


図5 0~100kHz までの振幅スペクトル

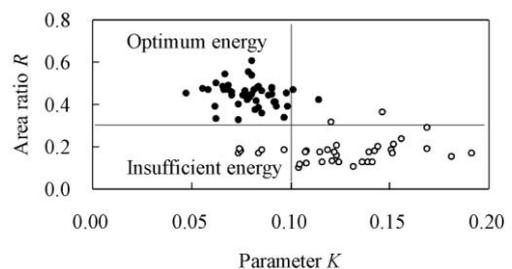


図6  $K$  と  $R$  の関係

### 4 まとめ

提案した磁気による振動現象を利用した非破壊検査法では、最適条件と溶接エネルギー不足条件で溶接した2種類のマグネシウム合金スタッド溶接試験片を約90%の精度で判別が可能であった。

### 5 掲載論文

日本非破壊検査協会誌, Vol.59, No.1, pp.33-37(2010)

# Fe-25Cr-1N合金の引張特性に及ぼす結晶粒微細化の影響

小野本 達郎\*1 寺澤 祐介\*2 土山 聡宏\*2 高木 節雄\*2

## Effect of Grain Refinement on Tensile Properties in Fe-25Cr-1N Alloy

Tatsuro Onomoto, Yusuke Terazawa, Toshihiro Tsuchiyama and Setsuo Takaki

固相窒素吸収法で製造した Fe-25Cr-1N オーステナイト( $\gamma$ )合金は、均一変形中に粒界破壊を生じて十分な延性が得られない。粒界破壊とそれに伴う低延性の改善を目的として、著者らは結晶粒微細化した本合金の引張特性について調査した。その結果、結晶粒微細化により粒界破壊は著しく抑制され、局部収縮が発現するまでに延性が著しく改善された。これは、結晶粒微細化により単一すべり面上の粒界での転位の滞積数が減少し、粒界応力集中が緩和されたことに起因していると結論づけた。

### 1 はじめに

Fe-25Cr( $\alpha$ )合金を固相窒素吸収処理して製造される Fe-25Cr-1N( $\gamma$ )合金(Ni-free高窒素 $\gamma$ 系ステンレス鋼)は、窒素による固溶強化と加工硬化により、通常の $\gamma$ 系ステンレス鋼に比べて格段に高い降伏強度と引張強度を有する。しかし、本合金は製造時の高温加熱に伴い組織が著しく粗大化し、それに起因して均一変形中に局部収縮を伴わずに粒界破壊を生じて十分な延性が得られないという問題を抱えている。本合金が粒界破壊を引き起こす要因の一つとして、導入される転位が交差すべりを生じ難く、プラナー転位列を形成する傾向にあることが挙げられる。つまり、粒界にpile-up(滞積)したプラナー転位列が粒界での顕著な応力集中を引き起こすことで粒界破壊が誘発されると考えられる。本合金で生じる粒界破壊とそれに伴う低延性の改善策の一つとして、結晶粒微細化が有効であると考えられる。転位のpile-up理論によれば、一つのすべり面上における転位の滞積数が結晶粒微細化により減少し、これに伴い粒界での応力集中が低減することが示されている。この原理に基づいて粒界での応力集中を緩和することができれば、結晶粒微細化は、単に降伏強度を増加させるだけでなく、粒界破壊の発現を高ひずみ・高応力側に移行させることにも有効に働くと考えられる。本研究では、固相窒素吸収法で製造した Fe-25Cr-1N( $\gamma$ )合金に発現する粒界破壊を抑制し、本合金の強度-延性バランスの改善を目的として、種々の結晶粒径に制御した試料を作製し、引張変形挙動や破壊形態に及ぼす結晶粒径の影響について検討した。

### 2 実験方法

出発材には固相窒素吸収法(1473K-0.1MPa( $N_2$ ))で製造したFe-25Cr-1N( $\gamma$ )合金板材(1mm)を用いた。 $\gamma$ 粒径の制御は二段相変態法により実施し、得られた種々の $\gamma$ 粒径を有する試料は、組織観察や引張試験に供した。

### 3 結果および考察

図1は、二段相変態法の熱処理パターンと組織変化の模式図を示す。二段相変態法とは粗大な $\gamma$ 粒組織(a)について、先ず( $\alpha+Cr_2N$ )二相域で恒温変態( $\gamma \rightarrow \alpha+Cr_2N$ )させ、次いで( $\alpha+Cr_2N$ )共析組織(b)を $\gamma$ 単相域で逆変態( $\alpha+Cr_2N \rightarrow \gamma$ )(c)させて $\gamma$ 粒径を微細化(d)する手法である。逆変態 $\gamma$ は主に( $\alpha+Cr_2N$ )共析組織のブロック境界で核生成するため(c)、旧 $\gamma$ 粒径に比べて著しく微細な $\gamma$ 粒組織が形成される。また、逆変態を長時間として粒成長させれば種々の $\gamma$ 粒径を有する試料が得られる。

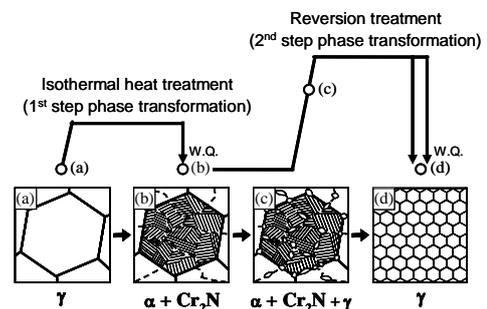


図1 二段相変態法の熱処理パターンと組織変化(模式図)

図2は、固相窒素吸収法で製造したFe-25Cr-1N( $\gamma$ )合金(a)と、それを二段相変態法(恒温変態(1173K-0.3ks.) $\rightarrow$ 逆変態(1473K-0.12ks.))で結晶粒微細化した試料(b)の組織を示す。いずれも $\gamma$ 単相組織を呈しているが、 $\gamma$ 粒径は約260 $\mu$ mから約20 $\mu$ mに著しく微細化している。

\*1 機械電子研究所

\*2 九州大学

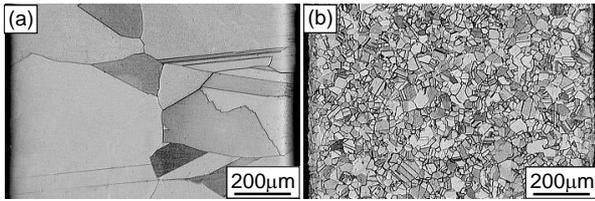


図2 固相窒素吸収まま材(a)および微細化材(b)の組織

図3は、固相窒素吸収まま材および微細化材における応力-ひずみ曲線、比較としてSUS316Lの結果も示す。Fe-25Cr-1N( $\gamma$ )合金は窒素の固溶強化によりSUS316Lと比べて著しく強度が増大し、加工硬化も大きい。Fe-25Cr-1N( $\gamma$ )合金の引張延性に着目すると、固相窒素吸収まま材は均一変形中に局部収縮を伴わず早期破断しているが、各微細化材ともに均一伸びが高ひずみ側まで著しく延長している。特に $\gamma$ 粒径を20 $\mu\text{m}$ に微細化した試料では、引張強度が約1.2GPaまで増大しているにも関わらず、局部収縮の発現に至るまで延性が改善している。図4は、引張試験後の破断面を示す。固相窒素吸収まま材(a)は、 $\gamma$ 粒界に対応した典型的な粒界破面を呈しているが、 $\gamma$ 粒径：20 $\mu\text{m}$ の微細化材(b)では、ディンプルに覆われた延性破面が広い領域で観察された。

図5は、破断面に占める粒界破面の面積率(粒界破壊率)と $\gamma$ 粒径の関係を示す。固相窒素吸収まま材の粒界破壊率は、約65%と格段に高い値であるが、微細化材のそれはいずれも約30%以下にまで低減している。結晶粒微細化の効果は、 $\gamma$ 粒径が50 $\mu\text{m}$ 以下になると再

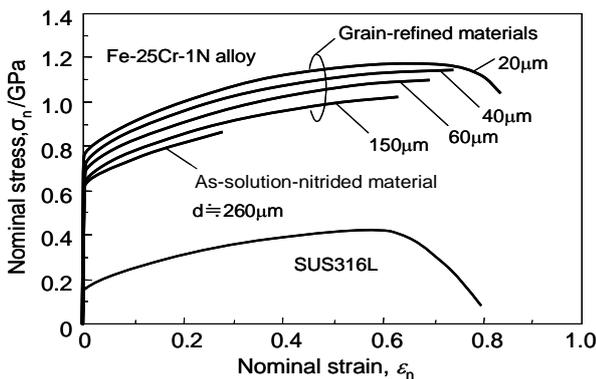


図3 公称応力-公称ひずみ曲線

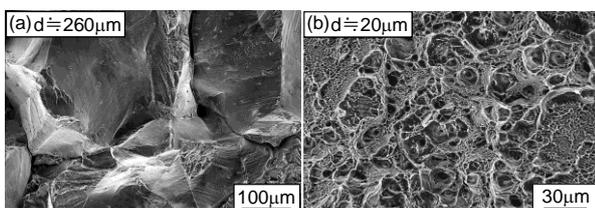


図4 引張試験後の試料破断面

び顕著となり、最終的に $\gamma$ 粒径が20 $\mu\text{m}$ になると粒界破壊率は、約10%にまで低減している。以上の結果から、結晶粒微細化による粒界破壊の抑制は顕著であり、それは本合金における均一伸びの著しい改善および局部収縮の発現と密接に関係していると考えられる。

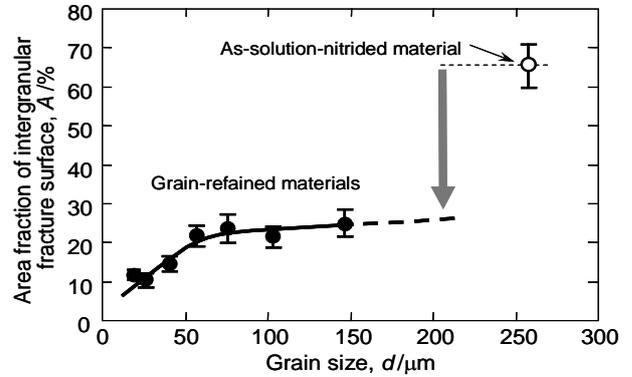


図5 粒界破面率と $\gamma$ 粒径の関係

図6は、30%引張変形を付与した固相窒素吸収まま材(a)および $\gamma$ 粒径：20 $\mu\text{m}$ の微細化材(b)の転位組織を示す。いずれも単一すべり面上に著しく発達したプラナーな転位列が観察され、交差すべりの頻度は低い。既述した転位のpile-up理論によると、粒界応力集中の程度(すべり面上の粒界せん断応力)は、結晶粒径に比例して増大する。しかし、本理論は降伏応力と結晶粒径の関係であり、塑性変形により多量の転位が導入された材料には厳密には適用できない。しかし、上谷らは結晶粒径の異なるAl合金について、引張変形により粒界に生じる段差を調査し、微細粒材は粗大粒材に比べて段差が小さくなる傾向にあると報告している。これは、引張変形により粒界近傍に導入される局所ひずみが、結晶粒径が微細なほど小さくなることを意味している。すなわち、本研究においても結晶粒微細化が粒界応力集中の緩和に寄与し、これに伴い粒界応力集中が低減して粒界破壊が抑制されたものと考えられる。

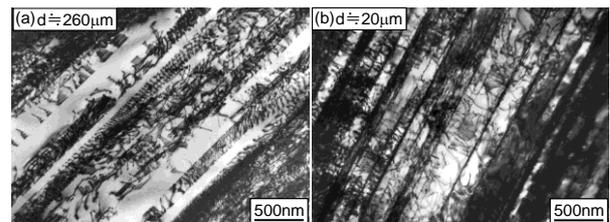


図6 30%引張変形を付与した試料のプラナー転位列

#### 4 掲載論文

ISIJ International, 49, pp.1246-1252(2009)