

3. 主な研究成果と今後の予定

- ・粒子線医療研究室
- ・エネルギー材料グループ
- ・生物資源グループ
- ・エネルギー開発グループ
- ・加速器グループ

粒子線医療研究室の研究活動

山本 和高、丸山 市郎、福田 茂一、久米 恭、横濱 則也
長谷川 崇*、鍵谷 豪*

I. 緒言

粒子線医療研究室は、若狭湾エネルギー研究センターに設置された加速器を多目的に利用する種々の研究の一環として、陽子線がん治療臨床研究を実施することを主な目的としており、粒子線がん治療に関連する機器装置の開発、画像処理ソフトの作成、新規の陽子線照射法の実験等、粒子線がん治療高度化のための基礎的な研究テーマも実施している。また、陽子線照射の細胞への影響の遺伝子レベルでの解析など、陽子線がん治療の作用機序を解明するための研究にも取り組んでいる。

II. 研究活動等の実績

1. 前臨床試験

陽子線がん治療のための照射コースは 2001 年度に完成した。臨床研究に使用する前に、陽子線がん治療用照射コースの調整、試験を行い、陽子線ビームの性状、品質、安定性等の評価を行った。陽子線エネルギー、拡大ブラッグピーク (SOBP) 等の条件を変えて種々の照射野を形成し、水中飛程、線量率、平坦度、Distal fall-off、線量分布等の様々な項目を測定し、臨床研究に使用するための照射条件について検討した。培養細胞や実験動物(マウス)に陽子線を照射し RBE (相対的生物学効果比) を測定し、ほぼ 1.1 と、これまでに報告されてきたのと同様の結果を得た。若狭湾エネルギー研究センターでは、陽子線照射ポートに隣接して CT を設置し、CT 撮影用ベッドと陽子線照射用ベッドを共通化して、CT による病巣の位置確認後に引き続いて陽子線照射を行えるようにしているが、ファントムを用いた検討では、このシステムの位置決め精度は、誤差 0.6mm 以内と良好な結果が得られ、その後、前立腺がんの陽子線照射において臨床研究に利用している。

2. 陽子線がん治療臨床研究

厚生労働省との協議の結果、まず、陽子線がん治療システムの有効性と安全性を評価するための臨床試験を実施することとなり、2002 年 6 月よりがん患者への照射を開始した。2003 年度より臨床研究に移行し、倫理委員会において前立腺がん、肝細胞がんに対する臨床研究計画 (プロトコール) の承認を得て、2003 年度には、前立腺がん 7 例、肝細胞がん 1 例の計 8 例に対し陽子線照射を実施した。その後、非小細胞肺癌、副鼻腔がんに対するプロトコールも承認され、2008 年 9 月現在で照射中の患者も含めて 55 例 (前立腺がん 49 例、肝細胞がん 5 例、非小細胞肺癌 1 例) に対して陽子線照射を実施した。これまでのところ、局所制御率は良好で、問題となるような副作用は報告されていない。

3. 陽子線がん治療高度化研究

陽子線がん治療臨床研究と並行して、粒子線がん治療高度化のための基礎的研究にも取り組んでおり、福井大学、富山大学、京都大学などとの協同研究にも積極的に取り組んでいる。主な研究テーマについて簡単に紹介する。

*以前に在籍

(1) 光 CT システムの開発

患者への陽子線照射開始前に、水ファントムでの3次元線量分布を測定し、治療計画の計算結果との線量比較を行うが、現在は、小型線量計を水中で走査して1点ずつ計測するため、精度の高い結果を得るためには非常に長時間の測定が必要である。ファントム中の陽子線3次元線量分布を効率的に測定する装置として光 CT システムを開発した。陽子線を液体シンチレータに照射した時に発生する可視光を CCD カメラで計測し、X 線 CT と同様の原理で陽子線の線量分布を3次的に計算する方法であり、特許を取得した。

(2) 光造形技術によるリッジフィルターの製作

SOBP 形成に使用されるリッジフィルターを光造形技術により液状感光性樹脂を用いて簡便に作成する方法を検討した。光硬化樹脂で製作したリッジフィルターは設計目標とした SOBP を形成することが実験により確認され、基礎データ収集等の実験要素の強い使用には十分に採用できると結論された。

(3) スポットスキニング法による陽子線3次元照射野形成

細い陽子線ビームを電磁石で走査して照射野を形成するスポットスキニング法について、モデルを構築し、その基礎的特性についてシミュレーション解析を行った。そして、スポットスキニング実験用電磁石や制御システムを設計、作成し、高速カメラを用いた QA システムの検証等、スポットスキニング法の実用化に向けた研究を行っている。

(4) 陽子線治療計画システムの高度化

陽子線治療計画作成に使用される医用画像のアーチファクトの軽減、がん病巣や臓器の辺縁を明瞭にする画像処理ソフトを作成した。また、がん治療に関連する多量の画像データを効率的に、かつ、安全に管理保存することを目的として、負荷分散を実装した医用画像管理システムや、グリッドストレージ技術を用いた広域情報共有型陽子線治療情報システムを作成した。現在の陽子線治療計画システムに用いられているペンシルビーム法よりも高精度なアルゴリズムとしてモンテカルロ法があるが、この方法を臨床で利用できるようにするにはスーパーコンピュータ並みの演算能力が必要となる。そこで、パーソナルコンピュータ (PC) 17 台より構成される PC クラスタを構築し、Linpack ベンチマーク試験で 34.6 Gflops を記録した。これは、富士通 VPP700(38.6 Gflops)や NEC SX-4(38.8 Gflops)と同等の演算速度である。現在、モンテカルロ法を実装した治療計画システムの開発に向けて研究を続けている。

(5) 陽子線作用の遺伝学的研究

陽子線照射に応答する遺伝子の研究として、まず、酸化ストレスに反応して発現量を変えるヘムオキシゲナーゼ-1 (HO-1)の定量的検出システムを構築し、陽子線照射での変化を X 線と比較した。陽子線の RBE は X 線と同程度と考えられてきたが、HO-1 の発現誘導率は X 線照射の約 40%しかなく、遺伝子応答には違いのあることが示唆された。さらに、遺伝子研究の展開として、放射線の照射により活性化して、がん治療に関連する遺伝子を制御する放射線応答性人工プロモータを構築した。陽子線照射では 11 種類中 3 種類、X 線照射では 7 種類で、活性化の評価のために導入したルシフェラーゼの有意な発現増強が認められ、両者を組み合わせることで、より効率的ながん治療が可能になるものと期待される。

(6) がん培養細胞に対する陽子線照射効果の研究

ヒト悪性黒色腫由来皮膚がん培養細胞に対して X 線と陽子線を照射し、その効果を比較した。細胞の生存率は、X 線と陽子線とで差がなかったが、壊死的細胞損傷の割合は X 線の 2 倍で、陽子線の方が、がん治療には効果的であることが示唆された。さらに、前立腺がん細胞を実験用マウスに移植し、in vivo での陽子線と X 線との照射効果の比較を行っている。

(7) 陽子線によるラジカル生成

放射線と細胞との間接相互作用の指標となるフリーラジカルの生成量を測定した。陽子線の単位線量あたりのフリーラジカル生成量はX線の約1/2であり、細胞との相互作用のメカニズムは陽子線とX線とは異なることが示唆された。

(8) 加速器中性子捕捉療法に関する基礎的研究

中性子捕捉療法には原子炉から発生する熱外中性子が利用されているが、その普及を目指して、加速器からの陽子をベリリウムターゲットに照射して発生する中性子を利用する中性子捕捉療法について基礎的研究を行っている。

4. 福井県陽子線がん治療施設

2005年3月に策定されたエネルギー開発拠点化計画において、陽子線がん治療を中心とした施設の整備が項目としてかけられ、2005年10月には福井県陽子線がん治療施設（仮称）が福井県立病院の敷地内に併設することが表明された。粒子線医療研究室では、新しい陽子線がん治療施設設立構想の取りまとめ、機器・装置の仕様の作成、メーカーからの提案内容の評価、選定等に、これまでの経験を生かして協力した。CT自動位置決めや積層原体照射法などの新しい試みが順調に実現されるように、福井県健康福祉部医務薬務課陽子線がん治療施設建設準備室や担当メーカーと協議を繰り返している。2011年3月の治療開始が予定されているが、新しい施設に予定されている医学物理士や診療放射線技師の育成、研修にも協力している。また、陽子線がん治療を医師や一般の方々にも広く知っていただくための広報活動にも努力している。

III. 粒子線医療研究室の今後

新しい施設で陽子線がん治療が開始されると、若狭湾エネルギー研究センターでは臨床研究を終了し、陽子線がん治療の高度化に関連する研究のみを実施することになる予定である。陽子線がん治療を実施する医療機関は他にもあり、今後も増えていくと予想されるが、培養細胞や実験動物に対する陽子線照射実験を実施することができるのは若狭湾エネルギー研究センターのみと考えられる。陽子線がん治療が普及していけば、より高度な新しい照射法が試みられる機会も増加し、基礎的な実験の必要性も増えていく。そのため、陽子線がん治療高度化研究については、外部の様々な関係機関（医療施設、大学等）との共同研究の依頼にも適切に対応していけるような体制を構築しておくことが必要である。

【粒子線医療研究室員(平成20年9月現在)】



エネルギー材料グループの研究活動

安田 啓介、石神 龍哉、チュルーンパートル バトチュルーン
鈴木 達也*、川端 誠司*
伊藤 慶文*

I. 活動の概要

当グループは粒子線理工学グループとして発足し、平成16年にエネルギー材料グループと改称した。研究内容は粒子線、特にイオンビームを用いた材料創生、材料分析で、主にタンデムおよびシンクロトロン加速器、200kV イオン注入装置、および多目的成膜装置を用いてこれらの研究を行っている。

材料創生研究は主に200kV イオン注入装置、および多目的成膜装置を用いて行われている。200kV イオン注入装置では大電流イオン注入法によって次世代半導体のための炭化シリコン基盤生成に成功した。多目的成膜装置では材料の耐摩耗性向上を目指した結晶性薄膜生成技術開発や多層薄膜による強力磁性体生成の研究が行われている。

材料分析研究はタンデム加速器からのイオンビームを用いて行われている。加速器施設稼働当初よりビームラインの整備を行い、これによって粒子励起X線分光(PIXE)、ラザフォード後方散乱法(RBS)、弾性反跳粒子検出法(ERDA)といった手法によるイオンビーム分析を当施設において実施することが可能となった。その後はマイクロビーム、大気中測定、核反応を用いた分析法開発などの新しい技術の開発を行っている。いくつかの技術については実用に供され、内部ユーザー、共同研究、外部ユーザーによって利用されている。

II. 主要な成果等

1. 結晶性薄膜生成技術開発

近年、エネルギー資源の枯渇、原材料価格の高騰が問題となり、様々な機械で省エネルギー化と効率の向上が必要とされている。また機械部品同士の摩擦・磨耗の低下は、機械の稼働率を上げることに繋がる。そのため材料表面の低摩擦化、耐摩耗性向上は現在重要な課題の一つである。本研究では、硬さ、耐摩耗性、耐食性、低摩擦係数など保護膜として優れた性質を持つ膜を、炭素鋼、ステンレス鋼などの実用材表面に成膜する技術を開発する。

高周波マグネトロンスパッタ法により窒化炭素(CN_x)膜をシリコン(Si)基板上に形成する条件を探し、ピッカース(押し込み)硬さ約22 GPaの膜を作製することができた。また同様の手法で窒化ホウ素(BN)膜をSi基板上に形成する条件を探した。その結果、SiとBN膜の間にBの層を入れ、また成膜の途中に熱処理を行うことにより、厚さ0.36 μm、ピッカース硬さ48.7 GPaのBN膜を作製することができた。この膜はアルミナ粒子スラリーの衝突試験で耐摩耗性を持つことが確認された。この膜をステンレスなど実用材に成膜する技術を確立することで、現在注目されているDLCより優れた保護膜が作製できると期待される。

2. 大気圧気体中 ERDA 法による水素同位体測定

大気圧気体中での分析手法は試料の状態を保存するために必須であるが、イオンビームは物質中を通過するとエネルギー損失、エネルギー及び角度の広がりによりビームの質が落ちるため、大気中でのイオンビーム分析、特に弾性反跳粒子検出(ERDA)法は開発が遅れていた。本研究では、ERDA法によりリアルタイムで大気

*以前に在籍

圧気体中に置かれた金属中の水素同位体密度を測定する手法を開発することを目的とした。

プローブとして用いた 15 MeV の ^4He イオンビームを大気中に取り出し、Ti 箔中の水素同位体密度を測定した。また、ビーム取り出し口と試料との距離及び検出角についてエネルギー分解能を計算し、実験とよく一致することを確認した。水素同位体を吸蔵させた Pd 板を真空中または大気中で昇温しながら ERDA 測定を行い、水素同位体が抜ける過程を観察することに成功した。大気中の方が真空中よりも低い温度で放出することを確認し、真空中で水素同位体が抜ける時の見かけの活性化エネルギーを求めることができた。この手法は、水素吸蔵合金の水素吸蔵・放出特性の観察、燃料電池に用いられるプロトン伝導固体電解質中の水素密度測定などに用いることができる。

3. 希土類永久磁石の照射損傷

Nd-Fe-B 系磁石、Sm-Co 系磁石等の希土類永久磁石は、強い残留磁界、大きなエネルギー積を有し、小型でも極めて強い磁界を発生する。ビーム制御のためイオン加速器及び電子加速器において希土類磁石を使用している、または使用が検討されており、今後ますます高放射線環境場で希土類磁石を使用することが予想される。本研究では 200 MeV のプロトンビーム照射による Nd-Fe-B 系磁石及び Sm-Co 系磁石の損傷の評価を行った。約 10^2 Gy から 2×10^5 Gy までの範囲で 200 MeV のプロトンを照射した。その結果、Nd-Fe-B 系磁石の磁束は照射ドーズ量とともに急速に変化したが、Sm-Co 系磁石の磁束は変化しなかった。Nd-Fe-B 系磁石では、保磁力が大きいほどイオン照射に対して減磁率が小さかった。また、磁石が厚くパーミアンス係数が大きいほど減磁率は小さかった。イオン照射により減磁した Nd-Fe-B 系磁石は再着磁することにより、未照射磁石と同じ減磁曲線を示すことが分かった。これらの結果は高照射線場における希土類磁石の取り扱いに関するデータとなる。

4. マイクロアクチュエータ開発に関する基礎研究(強磁性薄膜作製研究)

高度なロボットの製作には様々な要素技術の開発が不可欠であり、そのひとつがマイクロアクチュエータである。このマイクロアクチュエータには強力な静磁界を発生する薄膜強磁性体が必要である。センターでは、これまで実施してきた薄膜創成技術を適用し、Fe-Pt を用いたナノコンポジット膜強磁性体を開発している。

5. マイクロビーム技術開発

微小領域のイオンビーム分析のためのマイクロビーム生成技術開発を行った。磁気レンズのアライメント、ビーム調整方法の改良、測定系の開発を行い、真空中で $1\mu\text{m}$ 以下の大きさのビームを生成することに成功した。これに続いて大気取り出しマイクロビームの開発を行い、大気中で $4\mu\text{m}$ 程度のビームが得られた。本技術は特に真空中での測定が困難な生物・生体試料の測定に用いられている。

6. 散乱陽子-ガンマ線同時計測による元素分析法の開発

イオンビームを用いた分析で広く用いられているラザフォード後方散乱法は重元素に対しては高精度で測定ができるものの、炭素・酸素などの軽い元素に対しては感度・精度ともにあまり良い結果が得られない。我々はこれらの元素に対して高精度で測定が可能な散乱陽子-ガンマ線同時計測による元素分析法の開発を行った。この手法は比較的高いエネルギー(8-10MeV)の粒子を入射粒子として用い、散乱粒子と同時に発生するガンマ線を同時に測定する。ガンマ線のエネルギーは元素に固有なため、これによって測定したい元素を選択的に検出することが可能である。この手法を炭化シリコン、および鉄試料中の炭素分析に応用し、定量的な分析が可能であることを確認した。

7. TOF-ERDA (Time of Flight Elastic Recoil Detection Analysis) 法による水素および軽元素分析法の開発

イオンビームを用いた ERDA 法は水素の深さ方向定量分析が可能のため広く用いられているが、深さ分解能が 50-60nm 程度であり、水素吸蔵合金等に重要な多層薄膜の分析には応用が難しい。この困難を克服するために TOF-ERDA 法による水素分析法の開発を行っている。この手法では従来の ERDA 法と比べて深さ分解能が数倍向上することが期待される。現在、測定に必要な検出器の開発を行っている。

8. 高効率電力デバイスのための基礎研究

GaN 等の III 族窒化物半導体に対し、非平衡プロセスであるイオン注入法を積極的に適用し、高効率化が期待される太陽電池や高温で安定かつ高効率に動作するサイリスタ等の新機能デバイスの実現に資するとともに、原子力発電所等で使用されるデジタル制御装置やプロセスモニタ等の半導体機器への適用が可能な材料開発を目的として研究開発を行った。イオン注入法によってシリコン基板に 3c-SiC 層を作成し、この上に窒化ガリウム膜をエピタキシ成長させ性能を評価し、その結果、残留応力が 0.45GPa とこれまでで報告されている残留応力の最小値を実現した。現在のところ窒化ガリウム膜の基板には主に高価なサファイアが用いられているが、本技術は安価なシリコンをイオン注入によって改質し、これを基板として用いることができる可能性を示した。実際に作成した基板上に GaN/In_{0.13}Ga_{0.87}N/GaN pn 接合構造を作製し、デバイスとして動作することを確認した。

III. 今後の研究の展開

エネルギー材料グループの研究活動は前述のように材料創生、材料分析の2つに分けられる。材料創生研究については、多目的薄膜生成装置、200kV イオン注入装置を用いた表面改質が中心となる。超硬度、あるいは耐摩耗性が高いといった付加価値が高く実用性が高い材料の開発を行う。

材料分析研究では加速器を用いた分析手法の開発とその材料分析への適用を行う。イオンビームの特徴を生かして、大気中での非破壊測定、水素・ヘリウムなどの軽元素分析などを積極的に進めていく。また、大電流ビームが得られるタンデム加速器、あるいは高エネルギービームが得られるシンクロトロン加速器の特徴を生かし、前者では中性子ビームや陽電子ビームなどの二次ビームを用いた先進的な分析研究、後者では高い透過力を用いた材料内部のイメージングなどを検討している。技術的な開発の後、内部および外部のユーザーによる利用に供し、共同研究などを通して幅広い分野への応用を推進していきたい。

【エネルギー材料グループ員(平成 20 年 9 月現在)】



生物資源グループの研究活動

高城 啓一、田中 良和、畑下 昌範、遠藤 伸之

小川 良平*、丸山 忠司*、埜田 昭夫*

亀田 貴之*、長友 仁郎*、池澤 一浩*

桂本 麻木*、藤田 英夫*

要約

生物資源グループでは、イオンビームを利用した生物品種改良研究、及び、未利用生物資源の有効利用研究を中心に研究を行ってきた。今後も、関係研究機関と緊密な連携を取ってこれらの研究を推進する。

I. 活動概要

生物資源グループは、イオンビームを用いた生物の品種改良、及び、未利用生物資源の有効活用を主要な研究テーマとしている。

イオンビームを用いた生物品種改良研究では、外部の試験研究機関や大学、種苗会社などと共同で園芸作物などの品種改良を行っている。また、イオンビームの特性をさらに生かすため、イオンビームによる突然変異形成メカニズムに関する研究を行っている。センター開所当初は、品種改良に活用できるイオン種が陽子線だけに限られていたが、平成17年からは、よりイオンビームとして性質が顕著である炭素線の利用が可能となった。共同研究先も、当初は福井県内の試験研究機関、大学に限られていたが、現在は石川、富山、新潟、岐阜、愛知と徐々に範囲が広がっている。

未利用生物資源の活用研究は、開所当初は遺伝子改変の効率的手法の探索など基礎的な項目に重点が置かれていたが、社会的ニーズの高まりに応じ、木質バイオマスの有効利用や湖沼環境浄化など、より実用に近いテーマへと研究テーマをシフトさせてきた。

現在は、未利用生物資源有効利用にイオンビーム照射による品種改良を用いる研究にも着手している。

II. 主要な成果

イオンビームを用いた品種改良研究では、種苗会社等との共同研究によって、トゲなしナス、*in vitro* 特化した観葉セントポーリア等様々な品種・系統の作出に成功しており、ペチュニア4品種、ピンカ2品種、コリウス4品種、ネメシア2品種の品種登録申請が受理された。また、糖度や耐病性などの品質が改善された単為結果性トマト、粒径が改善されたエダマメについて品種登録を申請する予定である。福井県農業試験場との共同で行ったソバの品種改良研究では、従来自家不和合性(自分の花粉で受粉することができない性質)を持つことにより品種改良が難しく、ま



図-1 品種登録を行ったペチュニア(上)とピンカ(下)
いずれもハクサンインターナショナル株式会社との共同開発

*以前に在籍

た、収穫量が制限されていた従来品種から自家和合性のものを作り出すことに成功した。このソバに関しては、現在農業試験場においてより実用性の高い品種へと改良が続けられている。観賞用無菌栽培植物開発研究では、派生的に行った培養法開発から、疎水性ゲルを用いた新規の無菌封入方法の特許申請を行った。

イオンビーム照射による突然変異形成メカニズムに関する研究では、イオンビームによる DNA 損傷や、DNA 修復関連遺伝子の発現に関する研究を行っており、炭素線照射では X 線とは異なる DNA 二重鎖切断分布が見られること、陽子線照射が X 線照射とは違った損傷を形成する可能性があること、動物細胞、植物細胞ともに DNA 二重鎖切断の修復様式の違いによって関連する遺伝子の発現が異なることを見出した。また、福井大学医学部との共同で、放射線バースタンダー効果や放射線適応応答に関する研究を行っており、いくつかの重要な知見を得ている。

未利用生物資源の活用を目的とした研究では、化学的手法と生物学的手法を効率的に組み合わせた木質バイオマスのアルコール類への転換手法の開発を行っており、従来手法のような強酸、強アルカリを用い、生物処理を行わせるためには精製が必要となる従来法に変わる方法を開発し、試験管レベルでのテストに成功した。また、福井大学との共同研究では、抗ガン作用を示す物質を生産する菌類(冬虫夏草類)に関して、イオンビーム照射による突然変異誘導によって生産性の高い系統を作り出すことに成功した。

III. 今後の研究展開

生物資源グループの活動は、前述したように 2 つのカテゴリーに大別できる。これらのうちのイオンビームを用いた品種改良研究に関しては、西日本において唯一の品種改良目的に使用できるイオンビーム照射施設という特徴を生かし、近隣地域の試験研究機関や種苗会社との緊密な協力体制の元に品種改良事業を推進していきたい。また、これまでは花卉等園芸植物を主たる品種改良対象としてきた。今後もこういった方面での利用は広がっていくと思われるが、さらに、品種改良の対象を植物だけではなく、バクテリアや菌類等他の生物種にも広げ、イオンビーム照射による品種改良の適用範囲を有用生物生産や環境改良のための品種改良などへも展開して行こうと考えている。さらに、イオンビーム照射による突然変異は、 γ 線や X 線と比較して突然変異誘導率が高く、広い突然変異スペクトルを持つとされているが、必要な変異体を得るために、他の手法と比較して数を減らすことはできるものの、多数の検体をスクリーニングする必要がある点ではこれまでの突然変異育種と同様であり、さらに効率が良い突然変異誘導の方法が強く望まれている。突然変異形成のメカニズムに関しては解明されていない点が多くあり、こういったメカニズムを明らかにすることによって、イオンビーム照射を用いたより効率の高い品種改良方法を開発する。

未利用生物資源の活用研究に関しては、最近石油資源の枯渇や CO₂による地球温暖化問題から、石油代替資源開発の重要性が社会に認識され始めており、その中でも生物を用いたエネルギー生産手段はゼロエミッションであることなどから大きな注目を集めている。土壤汚染や水質悪化などの環境汚染に対する低環境負荷の対抗手段としても生物を用いた手段が有効であると考えられる。したがってエネルギー・有用物質生産や環境浄化への生物利用法の開発、特にこれらの手法を用いる際にこれまで問題となっていたエネルギー・物質生産における効率性の向上や、環境浄化における浄化産物の有効活用法開発に関して力を入れて研究を推進して行きたい。

【生物資源グループ員】
(平成 20 年 9 月現在)



エネルギー開発グループの研究活動

安 隆己*、鳥取 章二、笹瀬 雅人、小野 真宏、西尾 繁、重田 達雄
 吉岡 譲*、岡田 修身*、橋本 和興*
 小泉 真範*、熊木 修*、杉本 智也*、埴山 昇*
 伊藤 晴夫*、上田 隆*、宮川 俊一*、室岡 裕之*

I. 活動の概要

エネルギー開発グループは、エネルギーの有効利用、原子力・新エネルギーの研究開発を担っている。海洋に面し、近隣に原子力発電所及び火力発電所が立地し、周囲には山間地が広がり冬季には積雪がある、このような立地と地勢の特徴を生かした地域振興に寄与する研究開発に取り組んでいる。

センター開所当初は、発電所温排水等未利用エネルギーの有効利用研究、自然エネルギーである雪冷熱エネルギーの有効利用の研究等に取り組んだ。現在は太陽エネルギー利用技術、エネルギー利用高度化技術、原子力関連先端技術の分野において多様なテーマの研究開発に取り組んでいる。

II. 主要な成果等

1. 太陽エネルギー利用技術開発

(1) 太陽炉開発研究

太陽エネルギー利用については、2005年度から開始した太陽炉を用いた研究開発の進展が顕著である。フレネルレンズ(平板型凸レンズ)を用いて集光し、焦点部の高温度を利用して、鉄系酸化物の還元、水素製造物質の創製、二酸化炭素の分解、製鉄工程における炭素使用量低減などの原理実証、石炭灰、チタン残材等の廃材処理等への応用を目指して研究を進めている。2005年度には縦1.4m、横1.05mのフレネルレンズを用いた太陽炉によって、1600℃以上の高温が得られることを確認し、鉄系酸化物を熱還元して、この還元物質で水を分解して水素を製造する事に成功した。2006年度には縦3.3m、横3.3mのフレネルレンズを取り付けた10KW大型太陽炉を開発し、2007年5月に竣工した。当太陽炉は太陽自動追尾装置を装備して太陽光を効率よく集光し、2000℃以上の高温を維持することが可能である。この太陽炉を用いて水素製造物質創製技術の高度化の他、二酸化炭素分解の原理実証に成功した。又、石炭灰、チタン残材等の廃材処理等への応用研究も進めている。太陽炉の原理を応用して小型太陽炉加熱調理器「はんたか」を製作し、2008年6月には青森県で開催された青森サミットエネルギー大臣会合のエコ&エネルギー展示会に出品した。太陽炉は各地の催事において展示・実演等に供されている。

(2) 太陽エネルギー変換材料等の開発

太陽エネルギー利用研究として、太陽光エネルギーを使って水を水素と酸素に直接分解する光触媒材料の開発、半導体 $Ba_{1-x}Sr_xSi_2$ の結晶成長と薄膜太陽電池への応用研究等を実施している。

2. エネルギー利用高度化技術開発

(1) 発電所温排水等有効利用研究

原子力発電所の温排水等の有効利用の観点から、ヒートポンプによる温排水からの熱回収を検討し、海水からヒートパイプを用いて熱回収する装置の性能試験等を実施し、長期運転の為の信頼性評価データを取得した。

*以前に在籍

その他、原子力発電所の温排水を直接利用して植物を育成するシステムを、福井農業試験場や関西電力高浜発電所の温排水利用センターの協力を得て試験し、小型温熱ハウスによる育成環境の基礎的試験を実施した。また、海洋深層水の低温熱を利用する為のプレート型熱交換装置の伝熱特性試験を実施した。

(2)熱備蓄・熱輸送技術開発

A. 化学反応を利用した蓄熱サイクルの開発

低温から高温まで様々な熱源に対応できる化学蓄熱・熱輸送システムの開発として、シミュレーションによる化学蓄熱輸送の検討や、化学蓄熱コンテナのモデル実験を実施し、敦賀市で利用できる廃熱を有効利用するシステムの適用を検討している。

B. 小型伝熱装置・ヒートパイプの開発

気泡の膨張力と浮力を駆動力とする「泡ポンプ原理」を利用した循環式ヒートパイプを開発し、水、アルコール、冷媒及びそれらの混合液を作動流体として使用した伝熱実験によって、その熱輸送特性と起動条件を評価した。

このヒートパイプは動作原理が簡単で視覚化が容易であり、室内装飾用オブジェとしての試行も行われている。

C. 雪冷熱利用システムに関する実証試験

1998 年度から雪冷熱エネルギーの有効利用を目的とした氷温貯蔵システムの研究を実施した。福井地方の湿った雪性状を考慮し、塩化カルシウムを雪と混合して得られる -20°C 程度の低温で雪を再氷結し、保有冷熱量を高めた低温冷熱利用システムの有効性を評価した。2003 年度には NEDO 公募事業「バイオマス等未活用エネルギー実証試験事業・同事業調査」の雪冷熱エネルギー分野の実証試験事業として採択され、以後 5 年半にわたり実証試験事業を実施した。福井県大野市和泉のマイタケ工場の協力を得て、工場の空調システムの夏期冷房の一部に、雪冷熱システムの冷熱を使用し、冷房効果、省エネ効果を検証した。

3. 原子力関連技術開発と応用技術開発

(1)原子力炉設備基盤技術開発

高速炉の伝熱管内の伝熱挙動、原子炉容器カバーガス中の揮発性元素の移行挙動、制御棒材料の照射影響に関する研究、解体廃棄物の有効利用に関する研究などを実施してきた。現在は、原子力による水素製造に関連して、製造される水素の精製に関する要素技術研究、原子炉構造材の中性子照射試験を模擬した加速器照射によるスエリング特性評価、原子炉解体に係わる作業安全評価用データの取得等の研究を実施している。

(2)若狭湾における海洋環境モニタリングシステム等に関する調査研究

若狭湾内での海洋環境の連続的な計測と、陸域から湾内に流入する物質の拡散・移行状況を予測する若狭湾海洋環境モニタリングシステムを構築するための調査研究を実施した。若狭湾及び周辺の日本海の海洋について、海水流動調査、水質調査、沈降粒子量調査等を実施し、海水循環機構を明らかにするとともに、低次生態系(プランクトン等)の状況を調査した。

2007 年度からは新たな計画として、若狭湾の放射能のバックグラウンド値を把握するために、平常時の詳細な元素分布図を作成するとともに、陸域起源物質が海底で堆積・移動する状況を地域別に推定すること、原子力発電所等での万一の事故に備え、放射性物質の中長期的な移行、堆積状況を推定できるモデル開発を行っている。

(3)高分解能の透過型電子顕微鏡を用いた共同研究

高分解能の透過型電子顕微鏡(HRTEM)の利用については、大学・研究機関だけではなく地域企業の開発研究への寄与が期待されている。

HRTEM を利用した共同研究としては、加速器のイオン照射と HRTEM による微細構造解明を組み合わせた新しいシリサイド半導体機能性材料の創製研究、原子炉材料の照射損傷評価手法の開発など原子炉材料研究、酸化チタン薄膜の微細構造の解明等による光機能性材料創製研究、その他金属ナノ結晶の構造物性評価などナノ材料創製研究等を実施している。

B. ズワイガニの年齢評価研究

海産資源の資源量評価に役立てることを目的として、現状では解明されていない日本海に生息するズワイガニ属の年齢及び寿命を、極微量天然放射性同位体の分析によって明らかにする技術を開発している。ズワイガニ属の外骨格に含まれる放射性同位体元素ラジウム 228、トリウム 228 等をゲルマニウム検出器を用いて測定し、年齢評価モデルの基礎となる甲殻、筋肉、肝すい臓、体液中のカルシウム存在割合の評価と組み合わせて最終脱皮後の年齢を評価する。

III. まとめ

当グループでは、自然エネルギー源である太陽エネルギー、雪冷熱エネルギーの他、原子力発電所の温排水、プラント廃熱などのエネルギーの有効利用と原子力関連の先端技術等に関連する研究開発に主として取り組んできた。

又、一連の課題に対する研究事業とともに、近年は透過型電子顕微鏡を利用した企業・大学・研究機関の共同研究がグループの事業の大きな割合を占める様になってきている。今後とも、共同研究等を含んで多様なテーマに取り組んで行く事としたい。

【エネルギー開発グループ員(平成 20 年 9 月現在)】



若狭湾エネルギー研究センター加速器施設のこれまで

羽鳥 聡、栗田哲郎、垣内俊二*、猪股 亨*
 林 豊、山田政信*、山田裕章、土手雅人*、森 順一*、濱地寿和、木村 忍*、橋本鉄也、
 霜田 勉*、廣戸 慎、島田麻亜久、小田桐哲也*、金井 清、中田吉則、山口文良
 富永 恭*、山本久雄
 大谷暢夫、近藤道也*、福本貞義*

I. 緒言

1998年、若狭湾エネルギー研究センター開所とともに、タンデム加速器およびシンクロトロンを中心とする加速器施設もその建設をスタートした。1999年7月にシンクロトロンからのファーストビームをえたが、2000年の実験利用開始までには、デザイン的大幅変更を含む、改良、開発を繰り返さなければならなかった。ユーザーへのビーム供給の一方で開発を続け、加速器システムの安定運転の実現と性能向上をはかった。また、運転スタッフの増員と技術力向上をはかり、運転期間中の3交代制の実現によるマシンタイムシェアリング、性能維持のみならず高い開発能力をえるに至った。現在では、加速器システムは、粒子線による材料研究、生物学、農学、医療や元素・同位体分析への応用目的で運用され、タンデム加速器の年間運転時間は4500時間を越えるようになってきた。

本稿では、建設・ビームコミッショニング期における開発研究、共同利用の効率化のための運用体制の充実化、10年を経た現在の運転状況などについてのべる。

II. 加速器施設の建設と開発

図1は加速器施設の概要を示したものである。タンデム加速器とそのビームライン、タンデム加速器を入射器とするシンクロトロン、およびそのビームラインの建設は1998年より開始され、2002年のイオン分析コース設置をもって一応の完了をみた。

タンデム加速器は直流高電圧を加速に用いる。高電圧ターミナル内に荷電変換装置を設けることにより、大地電位より負イオンを入射加速、正イオンに変換した後にさらに大地電位に向かい加速を行う。この二段階加速がタンデムの所以である。我々の加速器はカスケード倍電圧整流回路により高周波を整流することで高電圧を発生させるタイプであり、このタイプでは建設当時世界最高の5MVを達成した。

タンデム加速器はその単純な加速原理によりエネルギー可変性に優れ、また、負イオン入射採用にもより、加速粒子の可変性でも優れる。しかし、建設当初、耐高電圧絶縁や荷電変換装置の設計が不十分であり、最高電圧による運転に不安がもたれたり、荷電変換性能が劣るため加速効率が劣悪であり、畢竟、負イオン源の高負荷運転を強いられることとなっていた。このため、絶縁設計を見直すことで安定な高電圧発生を行うようにし、また、荷電変換効率をほぼ完全なものにする設計変更を行い、加速効率の向上、イオン源負荷の大幅低減を実現した。

絶縁や高電圧発生機構の性能の維持、向上はタンデム加速器の安定運転の必要条件である。またタンデム加速器システムの保全性能を決めていたイオン源に関しては、平均保全間隔時間を大幅に改善する設計変更も行われた。

*以前に在籍

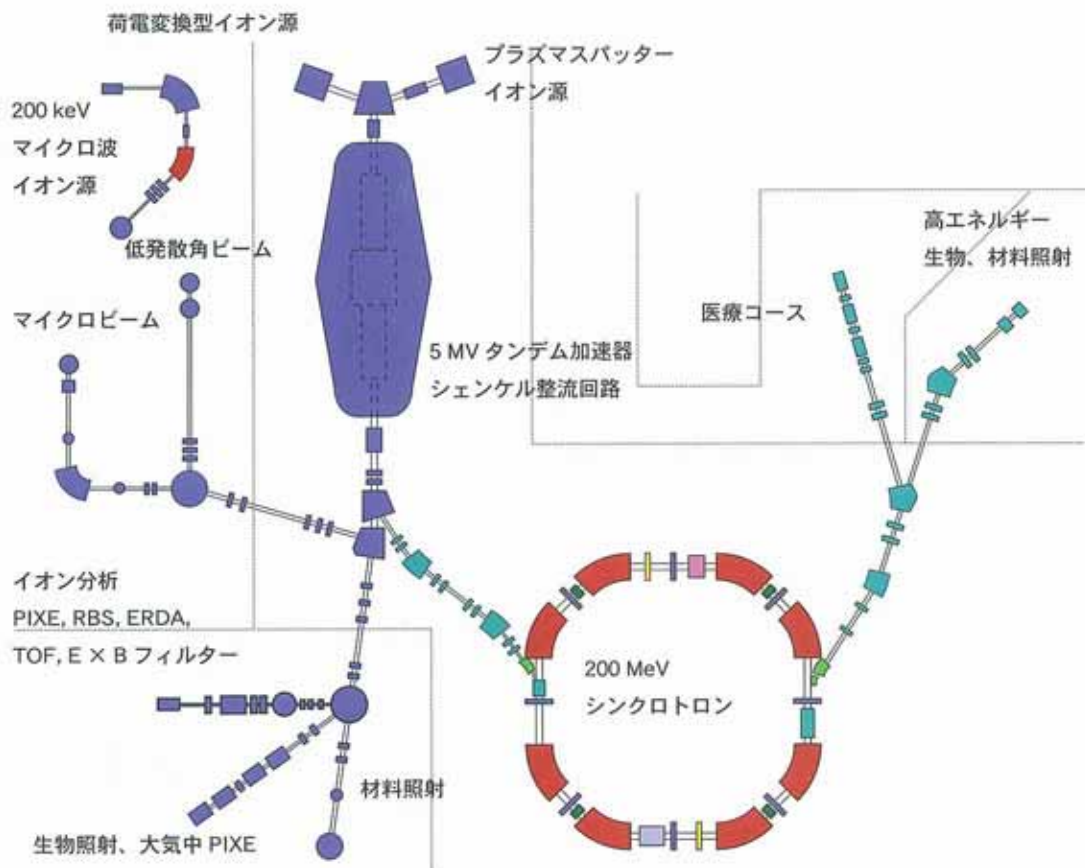


図1 若狭湾エネルギー研究センター加速器施設

タンデム加速器が直流高電圧を2回用いて加速するのに対し、シンクロトロンでは一周 33.2 m の軌道上に設けられた高周波加速間隙を何度も通過するように周回し加速する。タンデム加速器からえられる 10 MeV の陽子を 200 MeV まで加速するまでに、周回周波数は約 1.2 から 5.1 MHz まで変化し、エネルギー上昇にあわせて周回軌道を形成する電磁石強度を増してゆく。周回軌道のビームダイナミクス特性の探索、向上を常に心がけているが、ビーム軌道や加速位相検出による加速高周波へのフィードバックを行えるようにすることで、ビーム強度を向上させることが可能となった。さらに、ビーム取り出しの時間構造制御を行うことが可能となり、医療照射用ビーム品質が向上し、カウンター実験への応用の道も開けてきた。

III. 運用体勢

加速器システムは、一目的に特化した装置とは違い、研究内容の進歩や変化にあわせてつねに開発され続けるものである。加速器システムを維持し、開発し、運用していく上で、加速器に携わるスタッフには質・量ともの充足が求められる。研究員数2は満足できる人数ではないが、運転員の増員（現在9）はそれを補うものではある。タンデム加速器の絶縁性能維持、高圧発生機能維持、イオン源維持のための技術向上が運転員によりなされ、定期的に行われる検査内容は年々充実してきている。

運転員の増員はマシンの運転利用時間の高効率化に貢献している。2人一組3交代制は夜間のイオン源、加速器やビームラインの準備、始業時間からの利用、一日における複数テーマによるシェアリングを可能とした。図2にタンデム加速器の運転時間の推移を示す。運転時間はいまや4500時間を越えている。年間約2ヶ月のメンテナンス期間、週休2日を考慮すれば、上限に近い運転時間である。

医療に用いられる時間は近年あまり変化はしていないが、運転時間は2004年に急増し、その後、漸

増を続けている。現在の運転体勢がほぼ整った時期であり、マシンタイムの複数テーマによるシェアリングが恒常的に行われるようになった結果である。

IV. 今後

2005年、福井県が「エネルギー研究拠点化推進計画」を打ち出す。この中で、2009年より「陽子線がん治療を中心としたがんの治療研究施設の整備」を行うことがうたわれており、具体的には、県立病院における陽子線がん治療施設建設である。図2からわかるように、現在、運転時間の約1/3を占め、主要な研究テーマとなっている陽子線がん治療臨床研究はこの計画により終了することとなる。

また、拠点化計画の中で、「県内企業の製品化をめざした開発研究」、「県内外の企業や大学への施設設備の開放」などを担うことが求められている。

とかく「実」を生むことが重要視される昨今の風潮ではあるが、図2にも見えるようにタンデム加速器を用いた実験研究では、イオンビーム分析や放射線照射損傷の研究が軌道に乗りつつあり、今後もかかるテーマを維持しつつ、新たな分析手法やシミュレーション手法を開発していくことは重要なテーマの一つと考える。

「製品化」においては、現在、生物、農業分野での応用がその目的に最も近く、実際、種苗改良において製品化されたものもあり、これも一つのテーマとなりうる。

2008年7月、加速器施設の将来計画に関するワークショップを開催し、上記のような議論も含め、多くの提案を受けた。今後、加速器やイオン源本体の改良も視野に含めることで、研究テーマの開拓を幅広い分野で検討していく必要がある。

まとめ

加速器室、加速器グループの実働期間はほぼ開所以来の10年と一致する。その以前にデザインに関わった形跡がないことは異常なことではあるが、加速器施設の建設、開発、運用に関して積極的な働きを行ってきた。医療照射終了をうけた今後のテーマ開拓、それに伴う、加速器施設の改良に主導的な役割を担うことがグループの重要課題となろう。

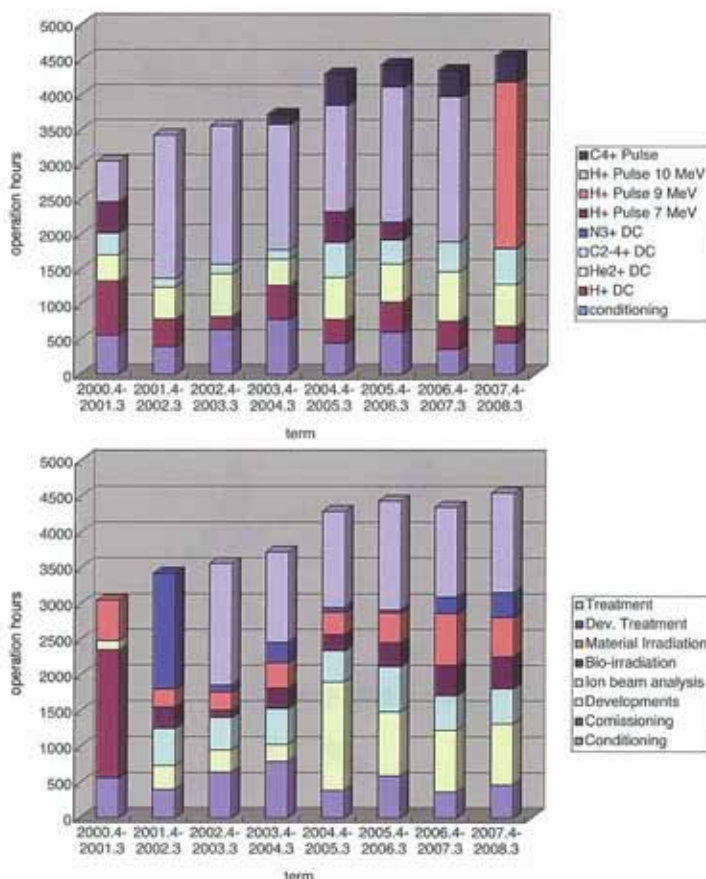


図2 タンデム加速器運転時間

タンデム加速器はすべての実験において必ず用いられる。

上は運転時間を加速粒子・エネルギーごとに、下はテーマごとにまとめたものである。運転時間には実験準備のための待機・調整時間、夜間の高圧コンディショニング時間も含む。

【加速器グループ員(平成20年9月現在)】



V 研 究 報 告
(平成19年度)

動的照射野形成法 QA/QC ツール QUALITY の開発

Development of QUALITY QA/QC Tool for Active Formation of Irradiation Field

福田茂一*¹、久米恭*¹、岸本慎*²

Shigekazu FUKUDA, Kyo KUME and Shin KISHIMOTO

Abstract

We developed "QUALITY", the QA/QC tool for the active formation of irradiation fields. QUALITY is composed of a high-speed camera and a fluorescent screen and can measure proton distributions with time resolution of about 1.5 ms and spatial resolution of less than 1mm.

要約

動的照射形成法の検証ツール QUALITY を開発した。QUALITY は高速カメラと蛍光板を組み合わせたシステムで約 1.5ms の時間分解能、1mm 以下の空間分解能で陽子線分布を測定することが可能である。

I. はじめに

1. 線量集中性の向上

放射線治療の基本的な戦略は正常臓器への線量を抑えて腫瘍ターゲットに必要な高線量を与えることである。陽子線がん治療で用いられている高エネルギー陽子線はエネルギーによって決まる最大飛程手前で最大の線量を与え、それより深部には線量を与えないという優れた物理特性を持っている。この特性を生かして従来の X 線による放射線治療よりも腫瘍への線量集中性を高めることができ、陽子線治療が X 線治療よりも優れているという根拠とされてきた。一方で、IMRT(強度変調放射線治療)の登場によって、X 線を用いた放射線治療においても線量集中性を実現できるようになり、症例によっては従来の陽子線治療法による線量分布に勝るとも劣らない状況にある。このような状況で、陽子線の線量集中性をより高めるために、スキヤニング法などの動的照射野形成法が開発され一部実用化の段階にある。動的照射野形成法では、従来の散乱体法とは異なり、高速に陽子線を電磁石で操作して照射野を形成するため時々刻々不均一に線量が付与されていくのが特徴である。

2. 動的照射野形成法 QA/QC ツールの必要性

陽子線治療を含む放射線治療において、意図するように線量を付与できているかどうか検証することが必須である。通常は人体を模擬したファントムにおいて治療計画から出力される線量分布と測定結果とを比較する。従来の散乱体法による照射野形成では時間的に一様に線量を付与するため積算線量の空間分布のみを計測すれば十分であったが、動的照射野形成法では線量付与に時間構造があるため十分高速な時間分解能をもった計測システムが必要である。そこで本研究では高速カメラと蛍光板を組み合わせた QA/QC ツール QUALITY(Quality Assurance using Lumino-Intensity)を開発し高エネルギー陽子線を用いて動作試験を実施した。

II. 動的照射野形成 QA/QC ツール QUALITY

1. 仕様

QUALITY の主な構成は高速カメラと蛍光板である。表-1に示すような開発仕様に基づき機器を選定した。測定可能範囲は福井県陽子線治療センター(仮称)の最大照射野サイズ15cm φを含む15cm×15cmとし

*¹研究開発部・粒子線医療研究室、*²福井大学

た。

空間分解能は陽子線治療で必要とされる精度1mmを検証できるように1mm以下とした。また、時間分解能は現状のスポットスキヤニングの操作速度が1kHz程度であることを考慮して1ms以下としている。また、一連の照射が終わるのが1分程度と期待されるので、積算線量を測定するためには連続測定可能時間を1分とした。

表-1 開発仕様

測定可能範囲	15cm×15cm
位置分解能	1mm以下
時間分解能	1ms以下
連続測定可能時間	1分以上

2. 構成

上記仕様を満たすために、高速カメラには FASTCAM-1024PCI(フォトン製)を採用した(図-1右)。この高速カメラはグレイスケール、フレームレート 1000frame/sec、素子解像度 1024×1024 ピクセル、AD 変換は 10bit(16bit の下位 6bit 切り捨て)もしくは 8bit で行うことができる。シャッターの方式は電子式であり、シャッタースピードは水平方向の素子解像度に依存する。最大シャッタースピードは 256×256 の時に、1/657000 sec である。また、連続撮影時間は80秒である。蛍光版には Gd₂O₂S:Tb 蛍光体の化成オプトニクス社製 F-5 を使用した(図-1左)。この蛍光板の大きさは 20×15cm で放射線によりピークスペクトルは 545nm の緑蛍光を発する。高速カメラの映像素子 CMOS は半導体であるため、放射線耐性が非常に弱いことが予想される。そこで、鉛及びポリエチレンブロックを用いた遮蔽をして、高速カメラの故障を防止した(図-2左)。また、蛍光板を暗箱(32×20×47cm)に酸化アルミニウム製の鏡と共に取り付けた(図-2右)。暗箱の下面に 18×25cm の穴をあけて、下方から蛍光を撮影できるようにし、カメラをビームライン上から遠ざけるようにした(図-3)。

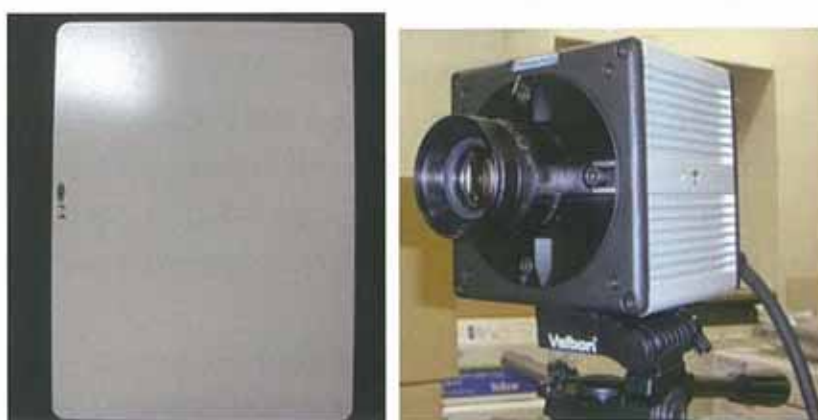


図-1 (左) 蛍光板 F-5(化成オプトニクス社製)、(右) 高速カメラ FASTCAM-1024PCI(フォトン製)

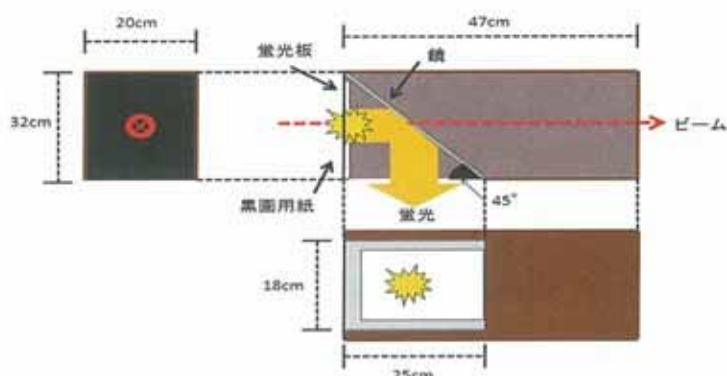
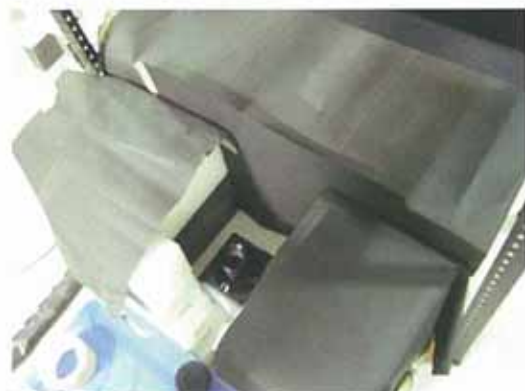


図-2 (左) 高速カメラの遮蔽、(右) 暗箱の概略図

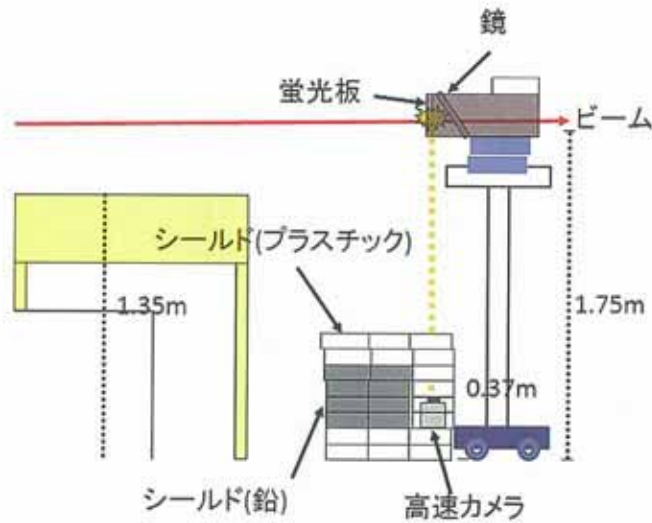


図-3 QUALITY システムセットアップ例

III. 試験

1. ビーム時間構造測定実験

ビームの時間構造に対する応答性を調べるため、若狭湾エネルギー研究センターのシンクロトロンで200 MeV に加速された陽子線を高エネルギー生物照射コースに図-3のようにセットアップした QUALITY システムで計測し電離箱による計測結果と比較した。シンクロトロンの出射タイミングで、陽子線による蛍光を高速カメラで撮影し、連続画像の蛍光からビーム蛍光の時間構造を確認した。同時に、電離箱信号の画像を取得した。これらをビーム時間分布のグラフにして比較し、ビーム時間構造の確認を行った。図-4にビーム強度 0.69nA の時の結果を示す。ビーム強度の立下り時間が電離箱の測定に対して QUALITY による測定の方が若干長いことがわかる。この原因としては蛍光板の残光の影響が考えられる。そこで、残光の影響について次の試験を実施した。

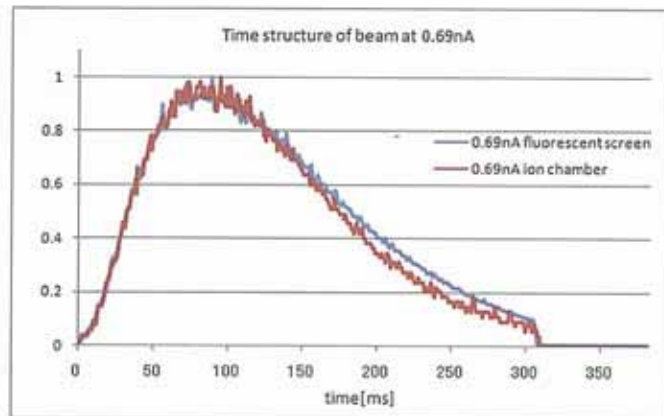


図-4 ビーム構造の測定例

ビーム強度 0.69nA、青線が QUALITY による測定、赤線が電離箱による測定

2. 残光影響測定実験

原理的に QUALITY の時間分解能および位置分解能はフレームレートとピクセル長で規定される。しかしながら蛍光の残光により、その分解能が悪くなると予想される。そこで、ワブラー電磁石で陽子線を円形に走査させた様子を QUALITY で測定した。走査半径6cmの場合の測定結果を図-5に示す。青線が走査していない場合の陽子線の水平方向の分布で、赤線が走査した場合の陽子線の分布である。シャッタースピード(1/3000 秒)の間に陽子線は移動するため、分布の幅は広がる。また、残光の影響により分布が左右非対称になる。走査速度等を考慮して残光による影響は 0.5ms 程度あることが判明した。これにより QUALITY の時間分解能は約 1.5ms と見積もることができた。

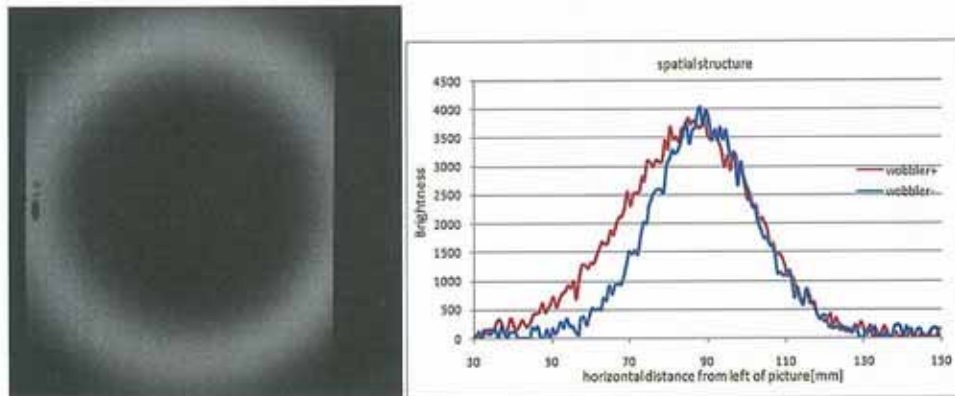


図-5 ワブラー電磁石によって走査した陽子線の測定例

(左)陽子線が円形に走査されているのがわかる。(右)青線は走査しない場合の陽子線の水平方向分布、赤線は走査した場合の分布、幅広くなり左右非対称であることがわかる。

IV. まとめ

動的照射野形成法の検証ツールとして、高速カメラと蛍光板を組み合わせた検証システム QUALITY を開発した。位置分解能 1mm、時間分解能 1ms での線量分布測定を目標としているが蛍光の残光により時間分解能が 1ms よりも悪くなることが判明した。今後、残光時間が短い蛍光物質の探査およびスポットスキニング照射野形成法の検証試験への適用を行う。また、IMRT の照射野検証への適用も検討する。

30MeV 陽子 Be(p,n)反応を用いた NCT 用加速器中性子源に関する研究

Study on Accelerator-based Neutron Source Using Be(p,n) Reaction with 30 MeV Protons for Neutron Capture Therapy

田中浩基^{*1}、高田卓志^{*1}、櫻井良憲^{*1}、福田茂一^{*2}、久米恭^{*2}、畑中吉治^{*3}、福田光宏^{*3}、依田哲彦^{*3}、
高久圭二^{*3}、納富昭弘^{*4}、丸橋晃^{*1}

Hiroki TANAKA, Takushi TAKATA, Yoshinori SAKURAI, Shigekazu FUKUDA, Kyo KUME,
Kichiji HATANAKA, Mitsuhiko FUKUDA, Tetsuhiko YORITA, Keiji TAKAHISA,
Akihiro NOHTOMI and Akira MARUHASHI

Abstract

To generate epithermal neutrons for Boron Neutron Capture Therapy (BNCT), we proposed the method of moderating fast neutrons, which are emitted from the reaction between a beryllium target and 30 MeV protons accelerated by a cyclotron accelerator. It is necessary to experimentally evaluate the neutron yield from a beryllium target for design of the moderator. In this article, the comparisons between the measurements of activation ratio of gold foils and aluminum sheest in water phantom and the results of Monte Carlo simulation are reported. The reflection effect of lead material for increasing the neutron flux is also presented.

要約

近年、京都大学原子炉実験所ではサイクロトロンからの 30MeV陽子とベリリウムターゲットを用いた熱外中性子発生システムの研究開発を行っている。熱外中性子へ減速させるシステムの設計のためにはターゲットにおける中性子発生の性能の実験的検証が不可欠である。本研究では Be(p,n)反応で発生する高速中性子を水ファントムに入射させ、水ファントム中での金箔及びアルミニウムの比放射能の測定を行い、シミュレーション計算と比較したことを報告する。また、加速器の電流負荷を減らすための中性子束向上を目指した、鉛反射体の効果について測定を行ったので報告する。

1. 緒言

京都大学原子炉実験所ではこれまでに京都大学研究用原子炉(KUR)の重水照射設備¹⁾を用いて275例の中性子捕捉療法の臨床試験を行ってきた。従来の脳腫瘍、悪性黒色腫に加えて頭頸部がん、肺がん、肝がんへと適応症例を拡大してきた。その一方、KURは燃料を高濃縮ウランから低濃縮ウランへ移行するために2009年中旬まで休止中である。

中性子捕捉療法の有効性を示すためには症例数の拡大は不可欠であり、安定した中性子源の供給が望まれている。ここ20年間その要求に応えるべく中性子捕捉療法のための加速器を用いた中性子源の開発研究は世界中で行われてきた。その種類は加速される陽子もしくは重水素のエネルギーによって次の大きく三つに分類される。(1)D-D、D-T 反応を用いた中性子源²⁾、(2)低エネルギー(<3 MeV)加速器、(3)中高エネルギー(>10MeV)加速器を用いた中性子源である。さらにターゲットの種類によって、以下のように分けられるが、次に

^{*1}京都大学原子炉実験所、^{*2}研究開発部・粒子線医療研究室、^{*3}大阪大学核物理研究センター、

^{*4}近畿大学原子力研究所

本研究は、(財)若狭湾エネルギー研究センターと大阪大学の共同研究として実施した。

示す理由により実機として動作するまでに到っていない。

(1)の加速器ではD-DもしくはD-T反応を用いるが治療に十分な中性子束を得るために必要な電流値は5000mA (200kW)、1000mA(120kW) であり、ターゲットで発生する熱のため電流値を上げることができない。(2)の低エネルギー加速器とターゲットとしてLiを用いた反応においては、Liと陽子の反応の閾値(1.88MeV)に近いエネルギーを用いることで発生中性子のエネルギーを低くし、減速体が必要でなくなることからコンパクトなシステムを構築することが可能である³⁾。また共鳴領域の反応を用いることで発生中性子数を増加させる方式も行われている⁴⁾。しかしながら、Liをターゲットとして使用する場合その融点の低さ(180℃)とターゲット厚さが薄いことから、ターゲットを健全に保つのが困難であることが指摘されている。その一方ビーム径を広げることで熱負荷を低下させ、熱除去が可能であるとの報告がなされている⁵⁾。しかしながら治療に必要な電流値を供給可能な加速器がまだ実現していないのが現状である。(3)の中性子源の検討はウプサラ大学がサイクロトン加速器を用いて72MeV陽子を用いた検討を行い100 μ Aの電流値で治療可能であると報告している⁶⁾。日本では東北大学のグループが50MeVの陽子と重核との核破砕反応により発生する蒸発中性子を90度方向で取り出し、鉄、フルエンタル(フッ化アルミ、アルミ、フッ化リチウムの混合体)によって減速させる方法を検討した。1時間程度の照射時間で治療するためには300 μ A程度の電流値が必要とされている⁷⁾。重核を用いるため、ターゲットの放射化があり保守管理上の困難さが伴う。

一方、我々のグループではターゲットにおける高い中性子生成量、良い熱伝導率、低いガンマ線生成量、ターゲットの放射化の低さといった観点からベリリウムをターゲットとして選択し、30MeV陽子用いた熱外中性子発生システムを提案している。その際に重要となるのはターゲットからの発生中性子の特性であり、シミュレーション計算と実験値との比較を行う必要がある。さらに加速器の電流負荷を低減する必要があることから、中性子束の増加を考慮した減速体系設計の基礎データとなる鉛反射の効果について測定を行うこととした。本稿では大阪大学核物理研究センターのWコースにおいて30MeV陽子をベリリウムターゲットに入射させ、発生する中性子を水ファントム中で減速させ、金およびアルミニウムの放射化法により比放射能の評価を行ったことについて報告する。

II. 方法

実験は大阪大学核物理研究センターWコースのビームラインで行った。実験の概略図を図-1に示す。AVFサイクロトン加速器で30MeVまで加速された陽子は真空チューブを通して終端に設置されたベリリウムターゲットまで輸送される。30MeV陽子の飛程が5.8mmであるので、ベリリウムの厚さは陽子が完全に停止する6mm厚とした。ターゲットにおける熱負荷を軽減させるために陽子ビームを約 ϕ 1cmに広げ、蛍光板においてそのプロファイルを確認した。

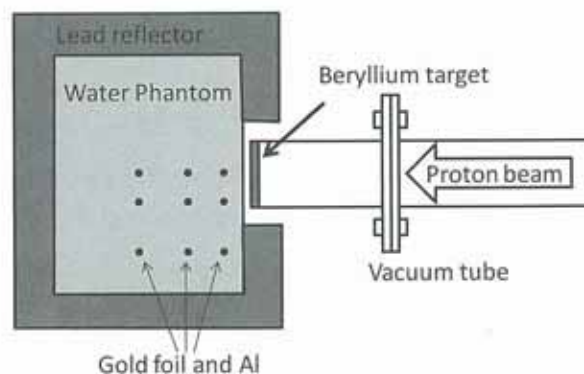


図-1 30MeV陽子とベリリウムターゲットによる中性子生成実験の概略図

ベリリウムと30MeV陽子との反応により0度方向には最大28MeVの中性子が発生する。水ファントム内に入射させることにより、高速中性子は熱化され、金の放射化により中性子量を評価できる。また同時に厚さ2mm、直径7mmのアルミニウム板を設置することにより高速中性子の評価も行った。アルミニウムは $^{27}\text{Al}(n,p)^{24}\text{Mg}$ (しきいエネルギー:1.89MeV)、 $^{27}\text{Al}(n,\alpha)^{24}\text{Na}$ (しきいエネルギー:3.26MeV)の反応断面積を有する。また半減期が9.4分、15時間であるが、照射直後から、Ge半導体検出器で測定開始するまでに数十分の時間がかかることから、強度の減衰を考慮して $^{27}\text{Al}(n,\alpha)^{24}\text{Na}$ (しきいエネルギー:3.26MeV)反応を評価に用いた。さらにファントム中の軸に垂直方向の分布を測定するために軸から2、5cm離れた位置にも放射化検出器をそれぞれ設置した。放射化された金箔及びアルミニウム板はGe半導体検出器によって放出ガンマ線を測定し、それぞれの比放射能を同定した。また図-1に示すように厚さ5cmの鉛反射体を設置して、鉛の効果についても評価した。

III. 結果

図-2に鉛反射体を設置しない時の、ファントム中の軸上・軸から2cm・軸から5cm離れた位置における金箔及びアルミニウムの比放射能とファントム深さの関係を示す。熱中性子に起因する金箔の比放射能は軸上・2cm・5cm離れた位置のいずれにおいてもファントム表面よりも5cm深さの方が高くなることが示された。一方、高速中性子に起因するアルミニウムの比放射能はファントム表面の方が高く、深くなるほどに低くなることが示された。また、lateral0cm,2cm,5cmのデータからわかるように軸上分布の比放射能が最も高く、軸から離れるに従い、熱中性子、高速中性子ともに低くなることが分かる。このことから30MeV陽子とベリリウムとの反応から放出される中性子は前方方向成分が強く、特に高速中性子において顕著であることが示された。

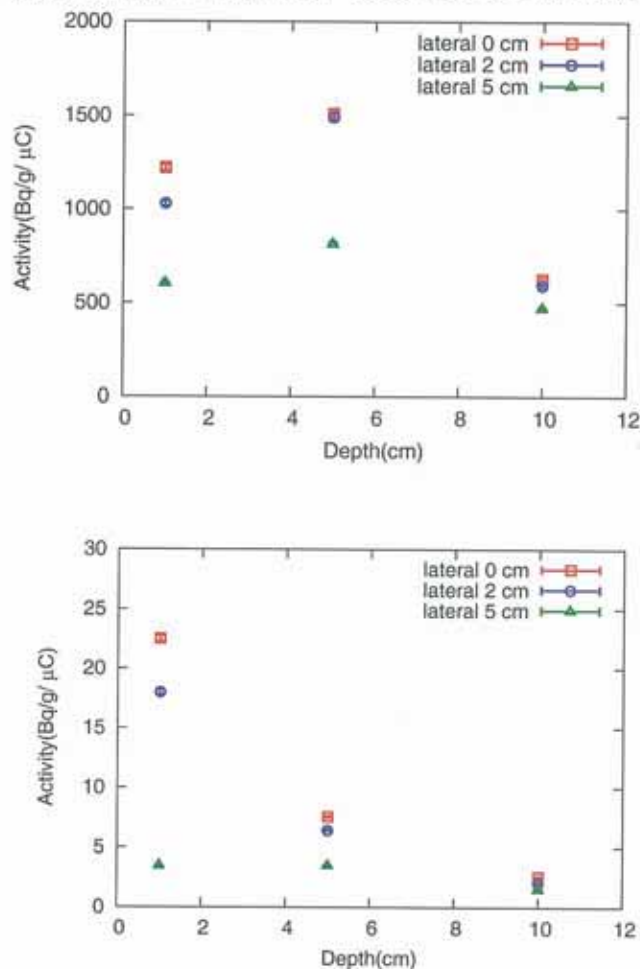


図-2 ファントム内における金箔(上図)及びアルミニウム(下図)の比放射能のファントム深さとの関係

図-3 にファントム内における金箔の比放射能の測定値とシミュレーション計算の比較を示す。シミュレーション計算は中性子輸送計算コードMCNPを用いて行った。その際の30MeV陽子とベリリウムとの反応により発生する中性子の線源パラメータのうち、蒸発過程の近似は運動源モデルを用い、直接過程の近似はENDF/B-VIIを用いた。中性子強度は今回の測定結果のうち1cm深さの比放射能で規格化した。5cm深さ、10cm深さともに計算結果とよい一致を示しており、シミュレーション計算はファントム内の金箔の比放射能分布をよく再現していることが分かる。

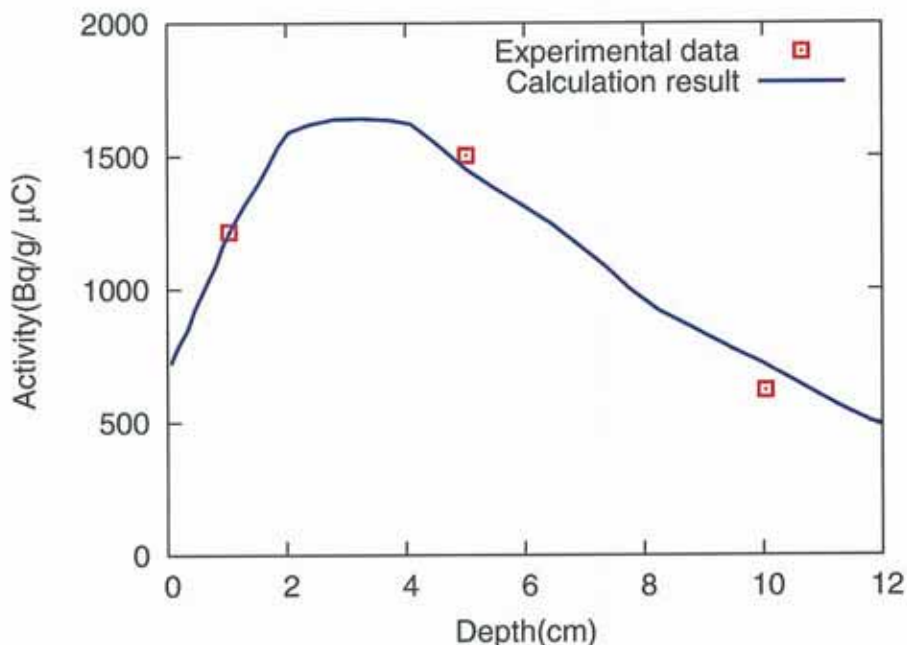


図-3 ファントム内における金箔の比放射能の実験データとシミュレーション計算結果の比較

図-4に水ファントムの周りに厚さ5cmの鉛反射体を設置した場合と、そうでない場合の、金箔の比放射能のファントム内深部分布の比較を示す。いずれの深さにおいても鉛反射体を設置した時の比放射能が向上しており、深さ1cmのところでは2割増加している。この結果は反射体を設置することによって中性子強度が増加していることを示しており、加速器の電流を低減できることを実験的に実証することができた。

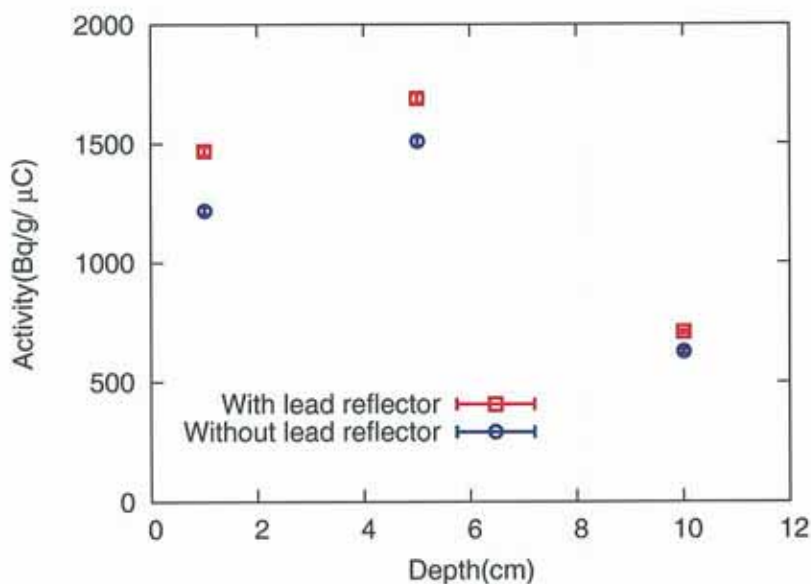


図-4 ファントム内における深部比放射能分布に関する、鉛反射体の有無の比較。

IV. 結語

30MeV陽子とベリリウムとの反応によって放出される中性子の特性を評価するために、水ファントムを用いた金箔およびアルミニウムの比放射能の測定を行った。前方成分の中性子生成量が多く、高エネルギー中性子になるほど顕著であることが分かった。金箔のファントム内の比放射能はシミュレーション結果とよい一致を示し、減速体系の最適化に有用な結果を得た。また、鉛反射体の効果をファントム内の比放射能分布によって実験的に評価し、鉛 5cmを設置することにより、中性子生成量を最大で 2 割増加できることが分かった。

上記結果は現在京都大学原子炉実験所に建設中であるサイクロトロンベースの熱外中性子源の設計において非常に有用な基礎データとなった。

参考文献

- 1) Y. Sakurai, and T. Kobayashi, : Nucl. Instrum. Methods, A453 569-596,(2000)
- 2) J.M Verbeke et. al.: 8th Int. Symp. On NCT for Cancer, 13-18 (1998)
- 3) K. Tanaka et al. :Phys. Med. Biol. 47,3011-3032(2002)
- 4) D.L Bleuel et al. : Med. Phys.25,(9), 1725-1734 (1998)
- 5) C.L. Lee et al. : Med. Phys.27,(1),192-202(2000)
- 6) H. Conde et al. : Nucl. Instrum. Methods, A261, 587-590(1987)
- 7) S. Yonai et al. : Med. Phys. 30,(8),2021-2030(2003)

IBSD- β -FeSi₂薄膜内に含まれる規則性を持つ欠陥の生成メカニズムの研究Aligned Defects Behavior of β -FeSi₂ Thin Film on Si(100) Substrate Prepared by Ion Beam Sputter Deposition

笹瀬雅人*

Masato SASASE

Abstract

β -FeSi₂ is one of the most possible candidates for a compound semiconductor. Epitaxial β -FeSi₂ films grown on a Si substrate are technologically important for microelectronic and silicon-based optoelectronic applications. In earlier studies, we clarified that the treatment of the Si substrate surface greatly influences the crystal structure of the film. Among several surface treatment procedures, it has been reported that the sputter etching (SE) of the substrate with subsequent thermal annealing is fairly effective in obtaining a film that has a favorable epitaxial orientation relationship of β -FeSi₂(100)//Si(100) with atomically smooth interface by choosing better conditions. Even though the obtained films had good quality, anomalous patterns were sometime observed in the dark field image of the epitaxial film by cross-sectional TEM observation. They formed a horizontal line along the β -FeSi₂/Si interface. Higher magnification image shows that these spots are aggregates of the defects. These "lines" tend to appear in the samples, which are irradiated in higher energy. However, they are also occasionally observed in 1 keV Ne⁺ irradiated samples. It can be related to the diffusion process of the silicon atoms and the defects formed in the silicon through Ne⁺ irradiation. Formation behavior of these "aligned" defects will be discussed more precisely in the presentation.

要約

イオンビームスパッタ蒸着法による薄膜成長では、基板のイオン照射による表面処理が簡便でかつ非常に効果的であることを報告してきた。併せてその最適条件から Si(100)基板上に高配向 β -FeSi₂(100)薄膜成長を実現した。一方、最近それらの膜中に、照射条件により界面に対し、平行に欠陥が存在する場合があることが確認された。1 keV, Ne⁺にて Si(100)を表面処理し、 β -FeSi₂ 薄膜成長後の暗視野像から、2 nm程度の大きさを持つ欠陥種の存在が明確に観察された。これらの欠陥の発生原因は、特定されていないが、成膜時における熱処理の間に生じたものと考えられる。また、界面から約 40 nm の位置に規則的に並んでいることは、イオン照射により基板中に導入された欠陥が熱処理によって薄膜内に拡散したことを示唆している。

1. 緒言

鉄とシリコンから構成される β -FeSi₂は多くの優れた特性を示すことから非常に注目されている材料である¹⁻⁶⁾。一方、実用的な観点からは、優れた結晶性を持ち、連続膜であり、なおかつ十分な膜厚の β -FeSi₂を作製することが非常に重要な課題である。

我々の今までの研究成果から、スパッタ膜の結晶成長において、イオンビームを用いた基板の表面処理が非常に重要であることが明らかとなり、もっとも良い条件で膜作製を行うと原子層レベルで急峻な界面が得られた⁷⁻¹⁰⁾。一方、最近良質だと思われていた薄膜内で界面に並行にならぬ規則性のあるパターンが観察された¹¹⁾。いままで明視野像にもかすかなコントラストの違いが見られていたが、暗視野像ではより鮮明に観察され、これは

*研究開発部・エネルギー開発グループ

本研究は、日本原子力研究開発機構との共同研究の一部である。

膜内での欠陥種の存在を示唆している。この欠陥は、おそらく基板の表面処理時にシリコン中へのイオン照射によって入った欠陥がシリサイドの薄膜成長の間に現れたものと考えられる。もともとシリコン中にランダムに存在していた欠陥が、成膜後に集合したものであれば、ランダムに存在することが予想されるが、この欠陥は規則性を持つため、前処理時に混入したものと推察できる。

本研究では、膜内に生成した規則性の高い欠陥の集合体について、高分解能の透過型電子顕微鏡による微細構造観察を通して欠陥種の同定や基板の処理条件との関係などについて検討した。

II. 実験方法

基板には、1 cm 角に切断した、面指数(100)、p dope n 型 Si 単結晶 (ニラコ製)を用いた。基板に対して、アセトン・エタノールの順で各 10 分間超音波洗浄をかけ、基板表面の洗浄を行った。

次に、イオン種をネオン、照射量を 3×10^{20} ions/m²と一定にして、入射エネルギーを 1.4 keV と変化させ、スパッタ処理による基板表面の改質を行った。さらに照射後、スパッタによる損傷及び結晶性の回復、ネオン原子の吐き出しのため、1073 K、1h. のアニール処理を行った。基板前処理の後、イオンビームスパッタ蒸着法により成膜を行った。RF イオン源により生成した Ar⁺イオンを、加速電圧 35 kV、イオン電流 250 μ A で、Fe ターゲットに照射しスパッタ蒸着を行った。成膜速度を 0.007 nm/sec、膜厚を 33 nm で一定とし、成膜中に Fe 原子の拡散及び反応を促進させるため、基板を 973 K で加熱しながら成膜をした。成膜終了後にアニーリング処理は行なわず試料温度を速やかに室温まで下げた。基板温度については放射温度計及び Si 基板に直接取り付けられた熱電対により測定した。

作製した薄膜の断面構造については透過型電子顕微鏡 (TEM: JEOL 3000F)を用いて観察した。

III. 実験結果

図-1 に 1 keV, Ne⁺で Si(100)基板を表面処理した後、 β -FeSi₂ 薄膜を成長させた試料の断面明視野像を示す。界面の電子線回折像も併せて示す。明視野像から、基板である Si と β -FeSi₂ 薄膜との界面が非常に急峻であり、 β -FeSi₂ (100)/Si(100)のエピタキシャル関係での成長が確認できた。さらに、薄膜内の中心付近にかすかな格子歪みが観察された(矢印)。そこで、この格子ひずみを詳細に観察するために暗視野法で電顕観察を行った。

図-2 に図-1 と同一条件で表面処理し、 β -FeSi₂ 薄膜成長後の暗視野像を示す。その結果、界面から約 40 nm の位置に欠陥が規則的に並んでいることが確認できた。さらにこの欠陥種の同定のために、高分解能観察を行った。

結果を図-3 に示す。この電顕像から点欠陥の集合した大きさ 2 nm 程度のクラスター状の欠陥が観察され、欠陥の周りは格子歪みを伴っていることがわかる。この欠陥の発生原因について、鉄シリサイド界面の格子不整合がもたらす格子歪みによるものと、成膜前のスパッタ処理により導入された欠陥が膜内に残り、熱処理により凝集したものが考えられる。もし格子ひずみであれば、膜内縦方向に多くの転位が観察されるはずであるが、図-1 に示す明視野像からはその存在は認められなかった。このため熱処理による凝集の効果を明確にするため、

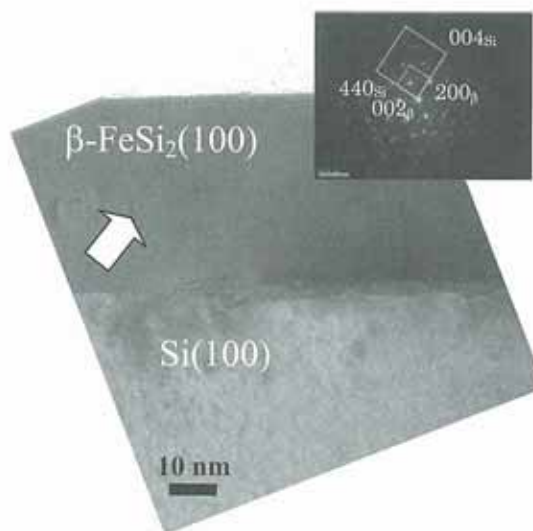


図-1 IBSD - β -FeSi₂ 薄膜の断面明視野像及び界面の電子線回折像。

スパッタ処理の照射エネルギーを変化して、シリサイド薄膜の成長を試み、膜内に存在する欠陥構造について評価した。この結果、すべての前処理条件において膜内に欠陥種が観察され、すべて同様に界面と平行に規則正しい配列を示しているのを確認した。さらに欠陥が並んだ位置について界面からの距離と、その欠陥サイズについて検討した。

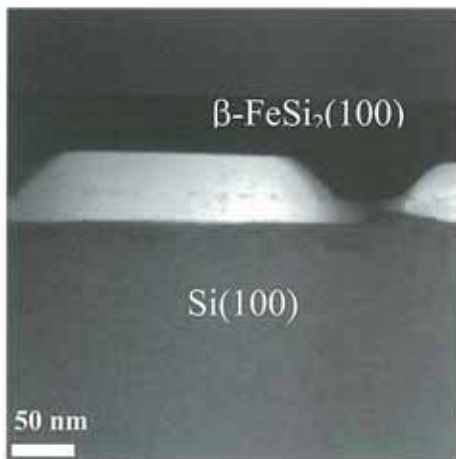


図-2 β -FeSi₂ 薄膜成長後の断面暗視野像

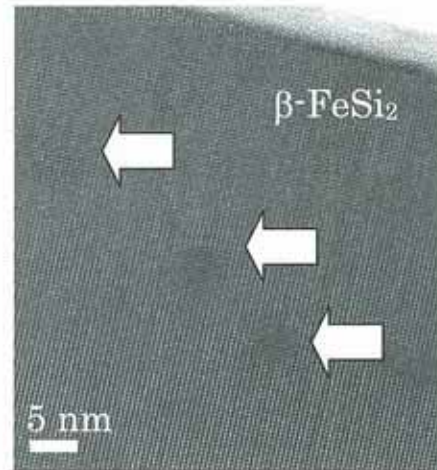


図-3 β -FeSi₂ 薄膜中に存在する凝集欠陥の断面明視野像 (矢印の部分が欠陥)

図-4 に欠陥の界面からの距離と、そのサイズについて、照射エネルギーとの関係を示した。この結果、照射エネルギーを 1 から 4 keV に増加すると欠陥サイズは、2 nm から 15 nm に増加し、さらに界面からの欠陥の深さも、40 nm から 24 nm へと減少することが明らかとなった。これらの結果から、前処理により生成した欠陥が相互拡散過程を経て、成膜後の膜内に拡散したことを示すものと考えられる。一般的に照射されたイオンがシリコン表面から静止するまでに発生する点欠陥の数は、注入イオン種や注入エネルギーにより異なる。TRIM コードの計算結果は¹²⁾、照射エネルギーの増加とともに点欠陥量は増加し、注入深さも増大することを示している。従って、電顕像からえられた欠陥位置の距離及び大きさとの関係は、前処理条件に依存するものであるといえる。照射エネルギーが大きい 4 keV では、24 nm と界面から浅いところにあり、欠陥サイズも 15 nm と非常に大きく、照射エネルギーが小さい 1 keV では、40 nm と界面から深く、2 nm と欠陥サイズも非常に小さい。これらの結果は、定性的ではあるが前処理でできた欠陥が膜内に混入していることを示唆している。さらにこのことは、イオンビームスパッタ蒸着法の成膜プロセスにおいて、相互拡散の促進が前処理により生成した点欠陥によっていることを示している。

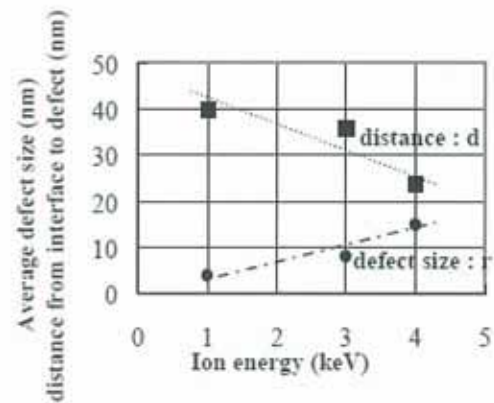


図-4 欠陥の界面からの距離及びそのサイズの照射エネルギー依存性

IV. まとめ

最適条件により得られた膜内において、界面に平行に存在する欠陥が観察された。この規則的なパターンは、点欠陥の凝集したカスケード欠陥と考えられ、その距離・大きさは、前処理の照射エネルギー依存性を示した。この結果は定性的ではあるが、前処理でできた欠陥が膜内に拡散し、成膜中に移動することを示唆している。さらに、基板の表面処理でできた点欠陥がこのスパッタ成膜のプロセスにおいては相互拡散を促し、反応を促進する役目を果たしているといえる。

成膜プロセスにおける拡散と、それに伴う反応の制御の可能性が示唆されたことで、今後、より欠陥の少ない薄膜創製を目指し、さらに条件の最適化を進める。

参考文献

- 1) D. Leong, M. Harry, J. K. Reeson, K. P. Homewood, *Nature*. **387**(1997)686.
- 2) K. P. Homewood, J. K. Reeson, R. M. Gwilliam, A. K. Kewell, M. A. Lourencio, G. Sho, Y. L. Chen, J. S. Sharpe, C. N. McKinty, T. Butler, *Thin Solid Film*. **381**(2001)188.
- 3) Y. Maeda, Y. Terai, M. Itakura, *Opt. Mater.* **27**(2005)920.
- 4) H. Uono, Y. Aoki, H. Suzuki, I. Kikuma, *J. Cryst. Growth* **292**(2006)290.
- 5) T. Sunohara, K. Kobayashi, T. Suemasu, *Thin Solid Films* **508**(2006)371
- 6) K. Shimura, K. Yamaguchi, M. Sasase, H. Yamamoto, S. Shamoto, K. Hojou, *Vacuum* **80**(2006)719
- 7) M. Sasase, T. Nakanoya, H. Yamamoto, K. Hojou, *Thin Solid Films* **401**(2001)73.
- 8) H. Yamamoto, K. Yamaguchi, K. Hojou, *Thin Solid Films* **461**(2004)99.
- 9) M. Haraguchi, H. Yamamoto, K. Yamaguchi, T. Nakanoya, T. Saito, M. Sasase, K. Hojou, *Thin Solid Films* **B206**(2004)313.
- 10) M. Sasase, K. Shimura, H. Yamamoto, K. Yamaguchi, S. Shamoto, K. Hojou, *Jpn. J. Appl Phys.* **45**(2006)4929.
- 11) M. Sasase, K. Shimura, K. Yamaguchi, H. Yamamoto, S. Shamoto, K. Hojou, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **257**(2007)186.
- 12) J. F. Ziegler, "Handbook of Stopping Cross Section for Energetic Ions in All Elements" (Pergamon Press, New York) 1980.

バナジウム酸化物担持非晶質シリカの感湿材料への応用

Application of Vanadia-loaded Amorphous Silica to Novel Humidity Indicators

西尾繁*

Shigeru NISHIO

Abstract

To improve repeatability of vanadia-loaded silica based humidity indicator, effect of pore size of supports on humidity indication was investigated via combination of Raman, NIR and VIS spectroscopy. It was found that its repeatability is dramatically improved by decreasing the pore size.

要約

バナジウム酸化物担持非晶質シリカ感湿材料の再生不良を抑制することを目的として、シリカ担体の細孔径がバナジウム酸化物担持非晶質シリカの感湿特性に及ぼす効果を分光学的に調査した。その結果、細孔径を小さくすると再生不良を大幅に抑制出来ることが分かった。

I. 緒言

バナジウム酸化物担持非晶質シリカ有機物の選択酸化触媒として長年にわたり検討されてきた物質である。この物質の特異な感湿性は触媒研究の副産物として1970年代に見出された。

乾燥状態の非晶質シリカ担体上でバナジウム酸化物は monovanadate (無色) のかたちで担体と完全に一体化する。ここに水分を作用させると、monovanadate は担体から離れ、今度はバナジウム同士が互いに結びついて $V_2O_5 \cdot nH_2O$ なる高分子 (赤色) を生成する。この状態でバナジウム酸化物担持非晶質シリカは赤色である。加熱脱水すると $V_2O_5 \cdot nH_2O$ は分解し、monovanadate として再びシリカ上に担持される。

このようにバナジウム酸化物担持非晶質シリカ感湿材料は(1)本質的に揮発する成分を持たない(2)酸素以外の陰性元素(塩素、硫黄)を含まない、という従来型感湿材料(塩化コバルト担持シリカゲルなど)にはない優れた特性を持っている。この感湿材料は汚染物質の混入を極端に嫌う精密工業製品の品質管理用途に好適である。

しかし、バナジウム酸化物担持非晶質シリカ感湿材料は加熱脱水時に再生不良が極めて起こりやすい欠点を持っている。これは $V_2O_5 \cdot nH_2O$ を加熱脱水したときに、結晶 V_2O_5 への不可逆的な構造変化が同時に起こることが原因である。

今回、シリカ担体の細孔径がバナジウム酸化物担持非晶質シリカの感湿性に及ぼす効果を分光学的に調査し、ここで得られた知見を利用して、再生不良を殆ど起こさないバナジウム酸化物担持非晶質シリカ感湿材料を開発することに成功したので報告する。

II. 実験

バナジウム酸化物担持非晶質シリカ前駆体は、非晶質シリカ担体(市販品)を $H_2V_2O_7(C_2O_4)_3$ 水溶液に含浸し、24時間攪拌したのち、シリカ分をろ別し、室温で風乾することによって調製した。今回、細孔径の異なる3種類の非晶質シリカ担体を用いた。各担体の平均細孔径はそれぞれ2.5、6.5、10.0nmである。 $H_2V_2O_7(C_2O_4)_3$ 水溶液の濃度は各シリカ担体表面のV密度が約0.5 atom/nm²となるように調節した。

*研究開発部・エネルギー開発グループ

本研究は、(財)若狭湾エネルギー研究センターが福井県の受託研究として実施した。

前駆体の焼成から分光学的な評価までを一切に外気に触れさせずに実施するために、試料容器として透明溶融シリカ管を用いた。試料の評価には近赤外ラマン分光法、可視拡散反射分光法、近赤外拡散反射分光法を併用した。

III. 結果と考察

まず、各サンプルについて3サイクル室温吸湿-400°C加熱脱水試験を実施した。乾燥状態と吸湿状態の可視拡散反射スペクトルを1サイクル目と3サイクル目を比較して図-1に示す。担体の細孔径が小さくなるほど、(1)乾燥状態の吸収端波長が短い(2)吸湿-加熱脱水を繰り返しても吸収端がシフトしないことが分かった。つまり、細孔径の小さい担体を用いることにより再生不良を抑制出来ることが分かった。最も細孔径の小さい担体(2.5nm)を用いたサンプルは 100 サイクル室温吸湿-300°C加熱脱水試験後も殆ど再生不良を起こさないことも分かった(図-2)。

IV. まとめ

今回、シリカ担体の細孔径がバナジウム酸化物担持非晶質シリカの感湿性に及ぼす効果を分光学的に調査し、ここで得られた知見を利用して、再生不良を殆ど起こさないバナジウム酸化物担持非晶質シリカ感湿材料を開発することに成功した(図-3)。この感湿材料は汚染物質の混入を極端に嫌う精密工業製品の品質管理用途に好適である。

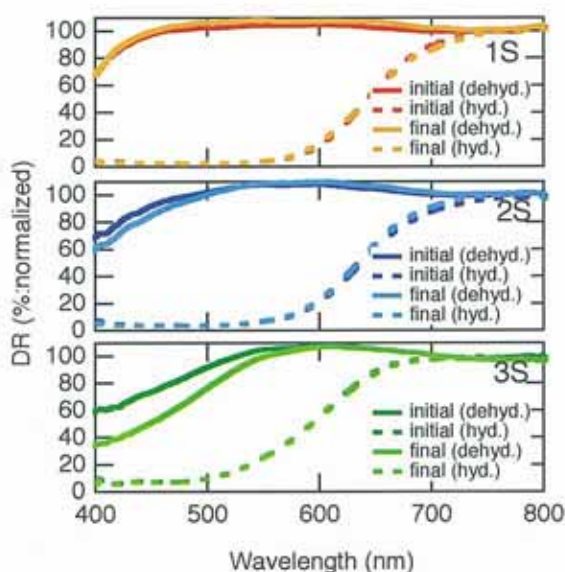


図-1 3サイクル室温吸湿-400°C加熱脱水試験時の各サンプルの可視拡散反射(DR)スペクトル(実線、破線がそれぞれ乾燥、吸湿状態に、濃線、淡線がそれぞれ1、3サイクル目に対応する。サンプルの平均細孔径は1S、2S、3Sの順に2.5、6.5、10.0nmと大きくなっている)

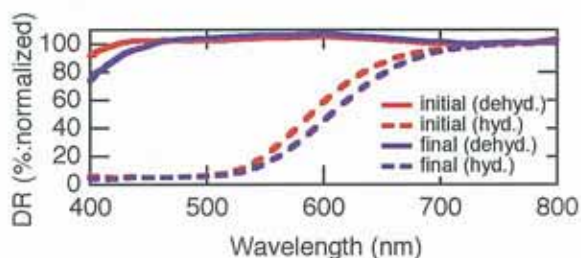


図-2 100 サイクル室温吸湿-300°C加熱脱水試験時の1Sサンプル(平均細孔径2.5nm)の可視拡散反射(DR)スペクトル。実線、破線がそれぞれ乾燥、吸湿状態に、赤、紫線がそれぞれ1、100 サイクル目に対応する。



図-3 バナジウム酸化物担持非晶質シリカ感湿材料の動作: (a) 乾燥状態 (b) 吸湿中 (c) 吸湿後

ERDA 測定におけるストッパーフォイルからのノイズ評価

Estimation of Noises Generated by Stopper Foils in ERDA Measurements

石神龍哉*

Ryoya ISHIGAMI

Abstract

In a conventional elastic recoil detection analysis (ERDA), a probing ion beam is incident at an angle of about 10° to 15° to sample surfaces, and atoms recoiled by the ions are detected. Stopper foils are placed in front of a charged particle detector for prevention of the scattering ions from entering the detector. In case materials containing hydrogen atoms are used as the stopper foils, a noise arises from the hydrogen atoms recoiled by the scattering ions in the foils. In this study an energy spectrum of the hydrogen atoms incident to the detector is calculated. The calculated spectrum of the noise agrees with an experimental one. A tendency that the intensity of the noise increases as the energy decreases is reproduced well.

要約

通常の弾性反跳粒子検出法では、試料の表面に対して斜め方向からイオンビームを入射し、反跳された原子を検出する。散乱したイオンが検出器に入射しないように、検出器の前にはストッパーフォイルが置かれるが、ストッパーフォイルに水素を含む材料を使用するとその水素が反跳されて検出器に入射し、ノイズとなる。この研究ではそのノイズを計算によって求めた。計算値は実験値と一致し、低エネルギーになるほどノイズが多くなる様子もよく再現された。

1. 緒言

材料中の元素分布を測定する手法は、化学的な手法から物理的な手法まで非常に数多く存在するが、水素は全ての元素の中で最も軽く、結合している電子の数も少ないため検出が難しく、固体内の水素の密度を測定できる手法は少ない。その中で、数 MeV のイオンを対象試料に照射し、弾き出された原子を検出する弾性反跳粒子検出(Elastic Recoil Detection Analysis, ERDA)法は、物質中の水素同位体の密度を非破壊で測定できる数少ない手法の一つである。この手法は定量性に優れ、深さ方向の分解能があるという長所がある。この手法はこれまでに、水素吸蔵合金及び燃料電池の固体電解質材料、核融合炉壁の候補に挙げられている黒鉛及び高融点材、宝石及び岩石などの中における水素同位体密度の測定に用いられている。

ERDA 法においてよく使われる反射形の配置では、試料で散乱した入射イオンが荷電粒子検出器に入射するのを防ぐため、検出器の前にストッパーフォイルと呼ばれる、入射粒子は透過できないが反跳粒子は透過できる厚さの膜が置かれる。この膜に水素を主要元素として含む素材を使うと膜中の水素が散乱イオンにより反跳され検出器に入射する。しかし、散乱粒子によるストッパーフォイル中の水素の反跳は 2 次的効果であるためこれまでほとんど問題視されることはなく、イオンビームの教科書的な書籍でもストッパーフォイルとして水素を含むマイラー(ポリエチレンテレフタレート)膜を使用している¹⁾。だが、Tripathiらは ppm オーダーの濃度の水素を検出するときマイラー膜とアルミニウム箔を比較し、マイラー膜ではノイズが増加することを定性的に確かめている²⁾。ストッパーフォイルには水素を含まない物質を使うのが理想であるが、マイラーなど水素を含む有機物の膜は、厚さが

*研究開発部・エネルギー材料グループ

本研究は、(財)若狭湾エネルギー研究センターが関西電力、北陸電力、日本原子力発電の 3 社の受託研究として実施した。

均一である、粒界が無い、柔軟で折れ目が付きにくい、安価であるなどの利点がある。試料からの反跳水素原子の数と比較してこれらの膜からの反跳水素原子の数が十分少ないことを示すことができれば、利点の多い有機物の膜を使うことができる。水素を含む膜をストップフォイルとして用いたときに生じるノイズの量を計算する手法があれば、試料の測定を行う前に有機物膜が使用可能かどうか判断できる。本研究では試料で散乱した入射イオンによって反跳された有機物中の水素による信号を実験により測定し、計算結果と比較した。

II. 実験装置

実験は放射線研究棟照射室2のイオン注入コースで行った。図-1に実験装置の概略図を示す。タンデム加速器で発生した2.0 MeVの ${}^4\text{He}^{2+}$ ビームを直径1 mmのアパーチャーを2つ通過した後、真空チェンバーに入射させた。測定試料には、Tiを成膜した20 mm×10 mm×0.5 mmの大きさのSiウェハ―を用いた。Siは ${}^4\text{He}$ の散乱断面積が小さいため、Tiが成膜された。試料表面に対して ${}^4\text{He}$ ビームを垂直に入射してラザフォード後方散乱(Rutherford Backscattering Spectrometry, RBS)測定を行うことで、Ti原子の面密度は 3.72×10^{17} atoms/cm²であることが分かった。RBS用の検出器の検出角は124.1°とした。

ERDA測定では、入射ビームが試料面に対して10°で入射するように試料を傾けた。ERDA用検出器の検出角は20°とした。この検出器の前のアパーチャーと試料との距離は73 mmであった。このアパーチャーの上にストップフォイルが貼り付けられた。2.0 MeVの ${}^4\text{He}$ イオンを止めるため、水素を含まない膜としては厚さ3 μmのTi箔を2枚重ねて使用し、水素を含む膜としては厚さ7.5 μmのカプトン箔と厚さ2 μmのTi箔を重ねて使用した。このとき、カプトン箔が試料に近い方、Ti箔が検出器に近い方とした。カプトンは分子式が $(\text{C}_{22}\text{O}_5\text{N}_2\text{H}_{10})_n$ で表される、比重が1.42 g/cm³の有機物である。検出器の前に置かれたアパーチャーの直径は5 mm、検出器の有感領域の直径は約8 mmであり、アパーチャーと検出器の表面との距離は約1 mmであった。

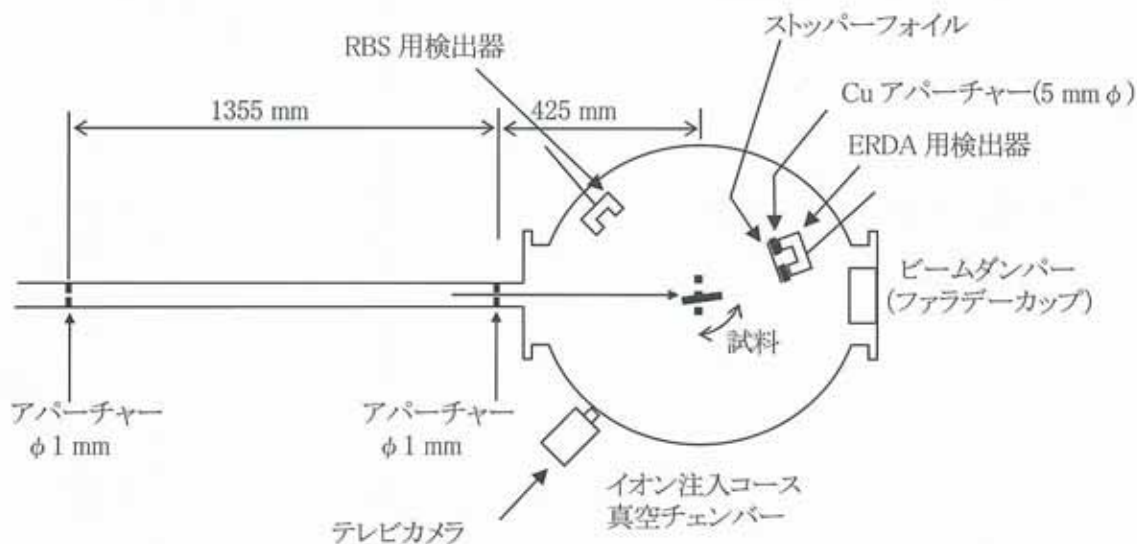


図-1 実験装置内の機器配置図

III. 計算結果

実験に用いた試料と同様に、表面にTi原子が 3.72×10^{17} atoms/cm²の面密度で存在するSiを仮定し、実験と同様の条件で ${}^4\text{He}^{2+}$ イオンビームを試料に入射したときの、ストップフォイルに入射する散乱 ${}^4\text{He}$ イオンのエネルギー分布を計算した。次に、そのエネルギー分布を持った ${}^4\text{He}$ イオンビームがストップフォイルに垂直に入射す

るとして、フォイル内で反跳された水素原子が検出器に入射するときのエネルギー分布を計算した。図-2 にストッパーフォイル周辺の拡大図を示す。実験では、ストッパーフォイルは図-2 (a)のように Cu アパーチャーに対して検出器の反対側に取り付けられていたが、この配置では Cu アパーチャーのエッジ付近で反跳した水素原子は反跳方向によってはアパーチャーに衝突して検出器に入射できない。しかし、反跳位置がアパーチャーの中心に近いほど、反跳角が大きくならなければアパーチャーに衝突しないことは幾何学的配置から分かる。また、反跳粒子が衝突粒子から受け取る運動エネルギーは反跳角 ϕ に対して $\cos^2 \phi$ に比例するため反跳角が大きいほど受け取る運動エネルギーは減少し、さらにストッパーフォイルを通過する距離は $1/\cos \phi$ 倍になるため、エネルギー損失量も増加する。入射 ^4He イオンのエネルギースペクトルは連続であるが、最大のエネルギーを持った ^4He イオンがストッパーフォイルに入射した直後に反跳した水素原子であっても、この計算により反跳角が 38° 以下でなければ検出器に入射できないことが分かっている。そのため計算ではエッジによる効果は小さいとして、図-2 (b)の配置を仮定し、エッジの効果は無視した。

カプトン箔内からの反跳水素原子のエネルギースペクトルを計算するには、通常のイオンビーム分析と異なり反跳角の広がり非常に大きいため、 ^4He イオンのエネルギーと水素原子の反跳角に対して連続的に微分反跳断面積が分からなければならない。ここでは、エネルギーと反跳角に関する多項式を文献値³⁾にフィッティングして断面積を決定した。断面積の値を、 ^4He イオンのエネルギーと水素の反跳角に対して描いたグラフを図-3 に示す。図-3 では離散的になっているように見えるが、グラフに示されたエネルギーと反跳角の範囲で断面積の値は連続的に求めることができる。

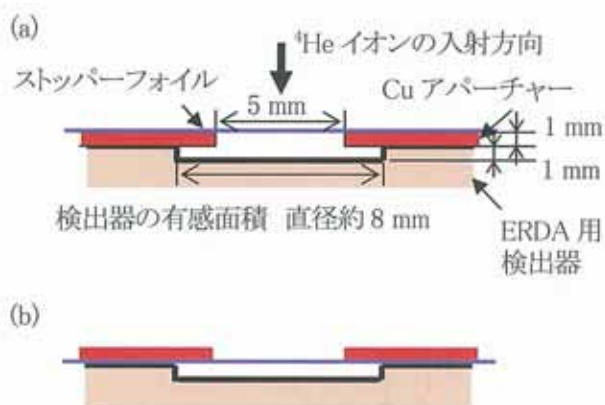


図-2 ストッパーフォイル付近の拡大図 (a) 実際の配置と(b) Cu アパーチャーのエッジによる反跳水素原子の遮蔽効果を無視したときの配置

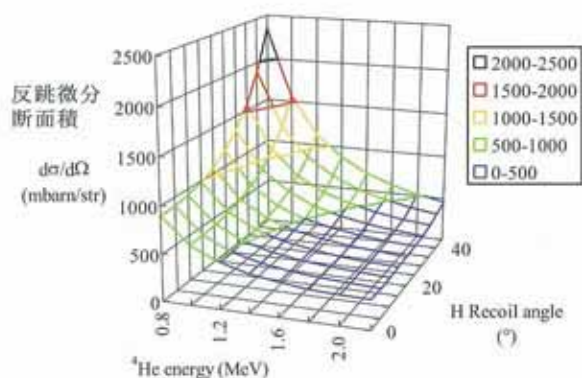


図-3 水素原子の微分反跳断面積を、 ^4He のエネルギーと水素原子の反跳角に対してプロットしたグラフ (多項式のフィッティングには Hong ら³⁾の値を用いた)

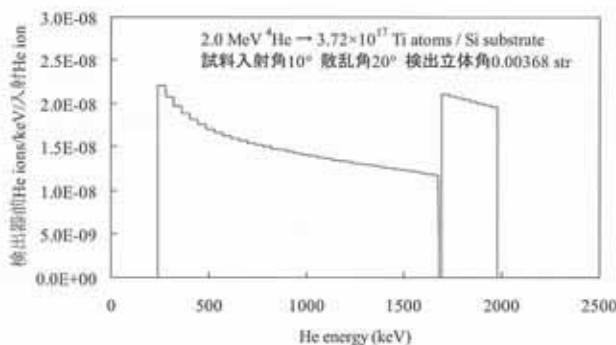


図-4 計算で得られた、ストッパーフォイル前面における ^4He イオンのスペクトル

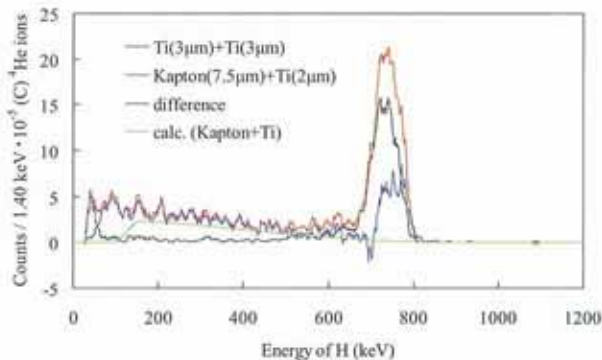


図-5 実験で得られたスペクトルとそれらの差のスペクトル、および計算で得られたスペクトル

計算で得られた、ストップァーフォイルに入射する ^4He イオンのスペクトルを図-4に示す。縦軸は、試料に入射した ^4He イオンの個数で規格化されている。このスペクトルは通常のRBSスペクトルの解析方法で得られた。このスペクトルを持った ^4He 粒子束が図-2 (b)に示されたストップァーフォイル(7.5 μm のカプトン+2 μm のTi)に垂直に入射し、その ^4He によってカプトン箔内で弾き飛ばされ検出器に入射した水素原子のエネルギーを計算した。計算では ^4He 粒子束の方向とのなす角(方位角)を 2° ずつに分割し、カプトン箔は厚さ方向に300分割した。弾き飛ばされた水素原子の粒子束を積分することで、検出される水素原子のスペクトルを求めた。

IV. 実験結果

図-5に、ストップァーフォイルに厚さ3 μm のTi箔を2枚重ねたものを使った場合と、厚さ7.5 μm のカプトン箔と2 μm のTi箔を重ねたものを使った場合に得られたスペクトル、それらの差のスペクトル及び計算で得られたスペクトルを重ねて示す。それぞれのスペクトルは黒、赤、青及び緑で描かれている。縦軸は試料に入射した ^4He イオンビームの電荷量で規格化されている。実験で得られたスペクトルはカウント数の統計的なばらつきが多かったため、横軸のそれぞれの座標(エネルギー)を中心に12.6 keVの範囲の平均値としてスムージングした。

赤のスペクトルでは、600 keV以下の領域に、エネルギーが低いほどカウント数が大きくなるノイズが現れている。これの主な成分が、ストップァーフォイルからのノイズである。黒のスペクトルにも、600 keV以下の領域にノイズが表れている。これは、Si基板中の水素、チェンバー内壁及びサンプルホルダーに付着している水素からの信号と考えられる。黒、赤及び青のスペクトルに現れている730~740 keV付近のピークは、試料の表面に付着した水からの信号である。

計算結果の緑のスペクトルと青のスペクトルを比較すると、計算値がやや小さめであるものの比較的良い一致を示しており、低エネルギーになるほどノイズが多くなる様子もよく再現されている。計算値と実験値の差は、微分反跳断面積の誤差、多重散乱による反跳角の広がり、試料内での ^4He イオンの複数散乱による検出器前での ^4He イオン粒子束の増加、などと考えられる。

IV. 結語

ERDA測定において、ストップァーフォイルとして水素を含む材料を使用したときに発生するノイズを計算によって求め、実験と比較した。試料に入射するイオンの前方散乱スペクトルは通常のRBS測定の解析方法で計算された。散乱イオンによってストップァーフォイル内で反跳した水素原子のスペクトルは、反跳角を 2° ずつに分割し、フォイルを300分割してそれぞれの方向に反跳した水素原子の粒子束を積分することで得られた。実験値と比較すると、計算値がやや小さめであるもののよく一致しており、低エネルギーになるほどノイズが多くなる様子もよく再現された。

ストップァーフォイルに含まれている水素によるノイズが定量的に計算可能であることが示されたことで、実験条件により水素を含む有機物薄膜が使用可能か、含まない金属薄膜しか使えないのかが予測できることが分かった。

参考文献

- 1) Handbook of Modern Ion Beam Material Analysis, J. R. Tesmer, M. Nastasi, J. C. Barbour, C. J. Maggiore and J. W. Mayer, Material Research Society, Pittsburgh (1995).
- 2) A. Tripathi, O. Kruse and H. D. Carstanjen, Nucl. Instr. Meth. B219-220 (2004) 435-439.
- 3) W. Hong and Z. G. Qing, Nucl. Instr. Meth. B34 (1988) 145-151.

TOF-ERDA のための透過型イオン検出器の開発

Development of Transmission Type of Ion Detector for TOF-ERDA Measurement

安田啓介^{*1}、日比章五^{*2}

Keisuke YASUDA and Shogo HIBI

Abstract

A transmission type of ion detector for the TOF-ERDA measurement is developed. Detection efficiencies for hydrogen, helium and carbon ions were measured using ion beams from a tandem accelerator. The detection efficiency was improved when a thicker carbon foil coated with CaF_2 was used for the secondary electron production foil. However, some events were lost by the effect of the multiple scattering at the foil in this case.

要約

TOF-ERDA 測定のための透過型イオン検出器の開発を行っている。加速器からのイオンビームを用いて水素、ヘリウム、炭素に対する検出効率を実験的に求めた。検出効率は二次電子放出用炭素薄膜を厚くしてフッ化カルシウムを蒸着することによって改善するが、これによって多重散乱による影響とみられるカウントロスが増大することがわかった。

1. 緒言

水素は次世代エネルギーとして注目されており、その分析は水素吸蔵合金などの開発に重要な役割を果たす。加速器からのイオンビームを用いた弾性反跳粒子検出法(Elastic Recoil Detection Analysis, ERDA)は水素の定量的な深さ方向分析が可能のため、水素分析に広く用いられている。ERDA 法では He などの水素より原子量が大きい粒子をビームとして試料に照射し、反跳される水素をシリコン半導体検出器で検出する。通常の ERDA 法の測定では、ビーム粒子と水素を分離するために検出器の前に数 μm の薄膜(ストップパーフォイル)を設置し、ビーム粒子のみをこのストップパーフォイルで停止させる。水素はこのストップパーフォイルを通過して検出器で検出されるが、通過する際にエネルギーを失う。エネルギー損失量には分布があるために、通過後のエネルギーには不定性が生じる。これは深さ分解能の低下の原因となる。He ビームを用いた場合のストップパーフォイル ERDA 法での深さ分解能は 60nm 程度であり、薄膜分析に用いるには深さ分解能が十分とは言えない。ストップパーフォイルを用いない ERDA 法としては TOF-ERDA 法がある。この方法では粒子のエネルギーとともにその速度を測定し、速度とエネルギーの関係から粒子弁別を行ってビーム粒子と反跳粒子の分離を行う。TOF-ERDA 法ではシリコン半導体検出器の 500mm ほど前に透過型検出器を設置し、2台の検出器での粒子検出の時間差を測定する。この方法ではストップパーフォイルを用いないために測定の深さ分解能が向上することが期待される。これによってこれまで分析が困難であった厚さが数十 nm の薄膜の分析が可能になり、水素吸蔵合金などの開発にも多大な貢献ができる。透過型検出器には検出効率が高く、さらにエネルギー損失を抑えるためにイオン通過軌道上の物質量が小さいことが必要である。本報告では TOF-ERDA に用いるためのイオン透過型検出器の開発状況について報告する。

^{*1}研究開発部・エネルギー材料グループ、^{*2}豊田中央研究所

本研究は、(財)若狭湾エネルギー研究センターと豊田中央研究所の共同研究として実施したものである。

II. 透過型検出器

透過型検出器は二次電子放出薄膜、静電ミラー、マイクロチャネルプレート(MCP)検出器 (HAMAMATSU、F4655-12)によって構成される。図-1に検出器の概念図、図-2に写真を示す。荷電粒子が薄膜を通過した際に発生する二次電子を MCP 検出器で検出する。薄膜での二次電子発生量が多いほど検出効率は高くなる。一方、ERDA 測定の際の深さ分解能向上には薄膜でのエネルギー損失が小さいことが要求される。一般的には二次電子発生量はエネルギー損失と正の相関があるので、薄膜の厚さ、材質を最適化し、小さい物質で十分な二次電子を発生する薄膜を選択することが重要となる。

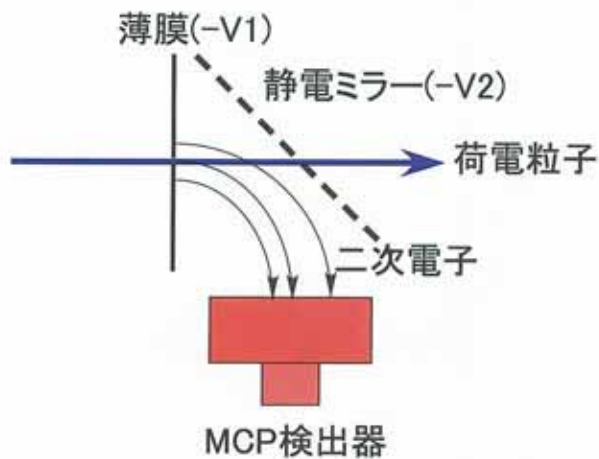


図-1 透過型検出器の概念図。



図-2 透過型検出器の写真

III. テスト実験

タンデム加速器を用いて水素、ヘリウム、炭素イオンに対する透過型検出器の検出効率を測定した。測定のセットアップを図-3に示す。厚い Au ターゲットで散乱したビーム粒子を透過型検出器とシリコン半導体検出器 (SSD、CANBERRA PD25-11-300AM)で測定した。薄膜には面密度が $3\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、大きさが 2ϕ の炭素フォイル、および面密度が $10\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、大きさが 10ϕ の炭素フォイルに $16\mu\text{g}/\text{cm}^2$ の厚さのフッ化カルシウムを蒸着したものをを用いて比較を行った。SSD で検出された粒子数に対する透過型検出器と SSD で同時に検出された粒子数の比を検出効率として、これを SSD で測定されたエネルギーの関数として表した。図-4に測定結果を示す。面密度が $3\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、大きさが 2ϕ の炭素フォイルを用いた場合には、エネルギーが炭素でおよそ 3MeV 以上、ヘリウムでおよそ 1MeV 以上、水素では測定範囲全体でエネルギーとともに検出効率が低下する。二次電子放出量は阻止能と正の相関があることが分かっているが¹⁾、阻止能はこの領域ではエネルギーが大きくなると減少する。このため、二次電子放

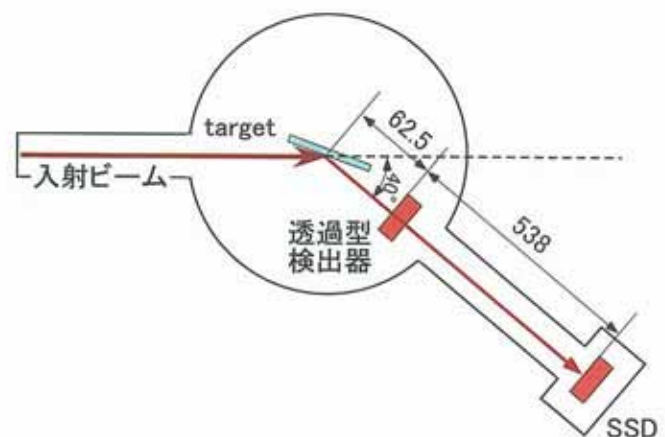


図-3 セットアップ

出量がエネルギーの増加に伴って減少し、検出効率が低下すると考えられる。面密度が $10\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、大きさが 10ϕ の炭素フォイルに $16\mu\text{g}/\text{cm}^2$ の厚さのフッ化カルシウムを蒸着した薄膜を用いた測定では面密度が $3\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、大きさが 2ϕ の炭素フォイルを用いたときと比べて全体的に検出効率が增大している。これは炭素薄膜が厚くなったのと、フッ化カルシウムを蒸着したことにより、二次電子放出量が増大したためと考えられる。ただ、炭素についてはエネルギーが 5MeV 以下で検出効率が減少している。また、水素ではビームエネルギーを変えて行った測定の結果が一致していない。この原因については現在検討中である。

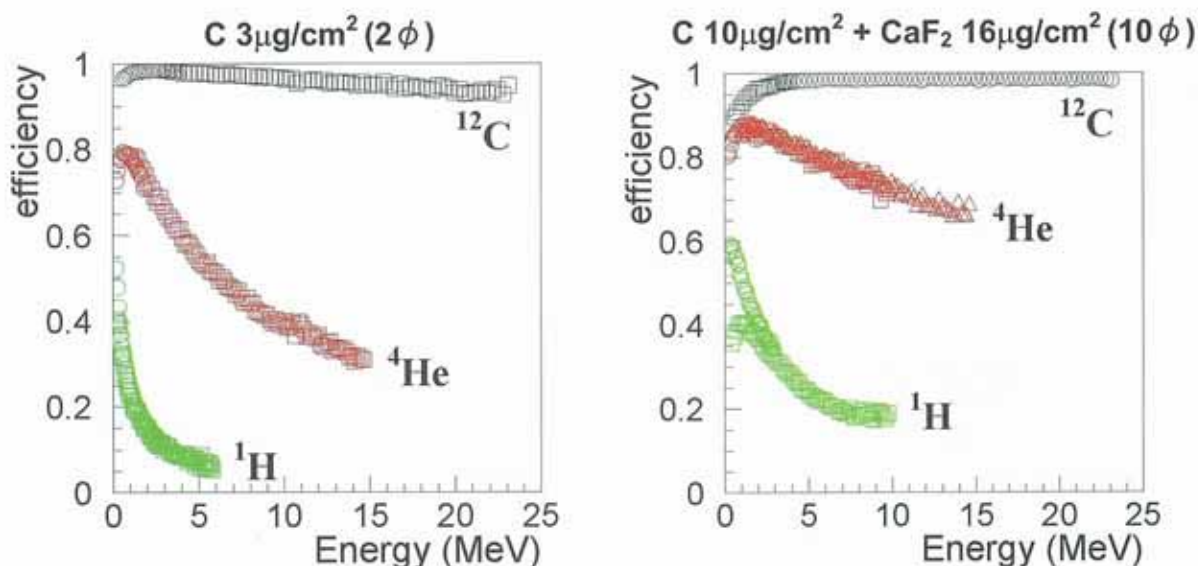


図-4 水素、ヘリウム、炭素に対する透過型検出器の検出効率（左は面密度が $3\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、大きさが 2ϕ の炭素フォイルを用いた測定で、右は面密度が $10\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、大きさが 10ϕ の炭素フォイルに $16\mu\text{g}/\text{cm}^2$ の厚さのフッ化カルシウムを蒸着した薄膜を用いた測定でそれぞれ得られたものである。）

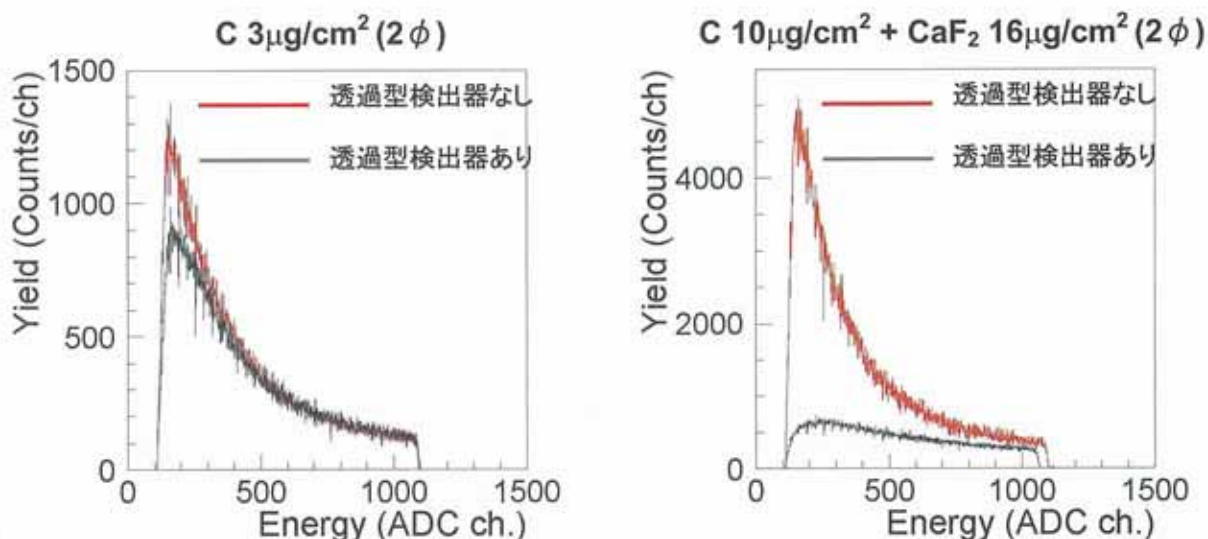


図-5 2MeV のヘリウムビームを Au ターゲットで散乱させて得られた SSD のエネルギースペクトル（黒線が図-3と同一のセットアップで測定したもの、赤線は透過型検出器を移動させて SSD だけで測定したもの。左は面密度が $3\mu\text{g}/\text{cm}^2$ の炭素フォイルを用いた測定、右は面密度が $10\mu\text{g}/\text{cm}^2$ の炭素フォイルに $16\mu\text{g}/\text{cm}^2$ の厚さのフッ化カルシウムを蒸着したのものを用いた測定でそれぞれ得られたものである。）

次に 2MeV のヘリウムビームを用いて得られた SSD のエネルギースペクトルを図-5に示す。それぞれ黒線が上と同一のセットアップで測定したもの、赤線は透過型検出器を移動させて SSD だけで測定したもので、ビーム量で規格化してある。透過型検出器のフォイルには面密度が $3\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、大きさが 2ϕ の炭素フォイルおよび面密度が $10\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、大きさが 2ϕ の炭素フォイルに $16\mu\text{g}/\text{cm}^2$ の厚さのフッ化カルシウムを蒸着した薄膜を用いた。前者を用いた場合は 300ch 以下でスペクトルに差が見られるが、違いは最大で 40% 程度である。これに対して後者ではスペクトル全体にわたって透過型検出器があるときのカウント数がない時のそれに比べて少なくなっており、その違いは最大で 10 倍に達する。これは、透過型検出器に入射したヘリウムが薄膜での多重散乱によって方向を変えられて SSD に到達できないもの(カウントロス)が発生するためと推察される。多重散乱の影響は薄膜の物質質量が大きいほど大きくなるため、後者でよりその影響が強く出ていると考えられる。

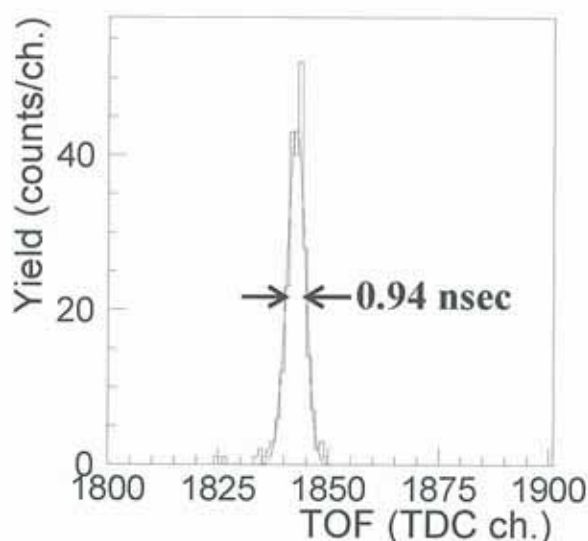


図-6 25 MeV 炭素ビームを用いて厚さ 2nm の Au 層で散乱された炭素の測定で得られた透過型検出器と SSD の時間差スペクトル (赤線はガウス関数でフィッティングした結果である)

図-6に 25 MeV 炭素ビームを用いて、厚さ 2nm の Au 層で散乱された炭素の測定で得られた透過型検出器と SSD の時間差スペクトルを示す。この測定から測定系の時間分解能は半値全幅(FWHM)で 0.94nsec と求められた。これは文献での値と同程度だった²⁾。MCP 検出器の時間分解能は 200psec 程度であることが知られており、測定系の時間分解能については SSD の寄与が大きいと考えられる。

IV. 考察とまとめ

透過型検出器の検出効率は二次電子放出薄膜として面密度が $10\mu\text{g}/\text{cm}^2$ の炭素フォイルに $16\mu\text{g}/\text{cm}^2$ の厚さのフッ化カルシウムを蒸着した薄膜を用いたほうが、面密度が $3\mu\text{g}/\text{cm}^2$ の炭素フォイルを用いた場合よりも大きな値となった。しかし、ヘリウムの測定から特に前者では薄膜での多重散乱の影響で SSD でのカウントロスが生じることがわかった。水素測定の場合でも多重散乱の影響が生じることが予想され、検出効率の向上とともに多重散乱によるカウントロスを減少させることが課題である。TOF-ERDA による水素分析の場合、透過型検出器で散乱粒子を 100%に近い検出効率で検出できれば散乱粒子と反跳水素を分離することができる。現状では炭素に対する検出効率はかなり高い値が得られているがまだ十分ではない。さらにヘリウムについてはさらに検出効率を上げないと水素の定量的な測定は困難である。今後、二次電子発生用薄膜の材質、厚さ、および蒸着物質を最適化し、ヘリウムに対しても高効率で検出できるようにすることを目指す。

参考文献

- 1) Y. Zhang, H. J. Whitlow et al., Nucl. Instr. and Meth. B 149 (1999) 477.
- 2) A. Razpet, P. Pelicon et al., Nucl. Instr. and Meth. B 201 (2003) 535.

γ 線照射によって生じる安定フリーラジカルの挙動

Analyze the Dynamics of Stable Free-Radicals Generated by Gamma-ray Irradiation.

遠藤 伸之*

Nobuyuki ENDO

Abstract

This report describes experiments directed toward to establish the tool for quantitative radiation analysis using the electron spin resonance (ESR) technique. As basis research, stable free-radicals generated in a bone by gamma-ray irradiation were measured with ESR equipment, precise signal analysis was performed, and the dose evaluation characteristic of having purpose at higher sensitivity was investigated.

要約

電子スピン共鳴法を用いた放射線線量計測法の確立を目指し、基礎的な研究として鶏骨に γ 線を照射することで生成する安定フリーラジカルの挙動をESR装置で測定した。

I. 緒言

通常、物質に γ 線を照射すると物質を構成している分子の結合が切れて反応性の高いフリーラジカルが生成するが、すぐに切断された分子同士が結合して元に戻ったり、他の分子に結合したりして、不安定なフリーラジカルは消滅する。他の分子との結合で生じる化合物も γ 線照射で特異的に生成するものは少なく、照射前後での変化を捉えることは難しい。しかしながら、一部の固体試料では γ 線照射によって生じたフリーラジカルが他者と反応することなく閉じ込められ、安定に長期間存在することが知られている。動物の骨や貝などにこの作用が見られることから、食品の滅菌のための γ 線照射歴の追跡や、ヒトや動物の放射線被ばく量の算出などを、残留した安定フリーラジカルを計測することで行うことが試みられている。電子スピン共鳴法(ESR法)は物質中のフリーラジカルを測定できる測定法で、信号の形状からフリーラジカルの種類を、信号強度からその量を計測することができる。 γ 線照射で生じる安定フリーラジカルを、ESR法を用いて測定を行い、 γ 線照射量を推定する手法を確立するための研究を実施している。本年度は鶏骨に γ 線照射を行い生成する安定フリーラジカルの挙動について調査した。

II. 実験方法

試料として、市販若鶏肉足の骨を用いた。 γ 線照射は社団法人日本アイソトープ協会甲賀研究所の γ 線照射サービスを利用した。骨は肉を除去し、直径10mmのプラスチックシャーレに1本ずつ分けて入れたものを、粉末試料は20mlのプラスチックボトルに1gずつ分けたものを梱包用ダンボール箱に紙製の緩衝材とともに詰めた。梱包用ダンボールごと γ 線照射された後、返送されてきたものを測定した。ESR測定は、若狭湾エネルギー研究センターに設置されている日本電子製JES-TE300型X-band/Q-band電子スピン共鳴装置を用いてX-band(約9GHz)で室温下において実施した。スペクトルの取り込みと積分計算などの信号解析はラジカルリサーチ社製ESRデータアナライザWIN-RADおよび、WIN-EKSを使用した。照射後の試料は破砕して髓の部分をかきとり、50℃で12時間乾燥したのち乳鉢で破砕した。500 μ m以下の試料を直径5mmの石英製ESR測定管に50mgとなるよう入れ、室温でESR測定を実施した。ESR装置条件は、マイクロ波周波数(Freq.)約9.2GHz

*研究開発部・生物資源グループ

(試料によって異なる共鳴周波数に合わせた)、マイクロ波出力(Power)1 mW、測定磁場(Field)330.00±5.0mT、磁場変調(Mod.)100kHz 0.02mT、測定時定数(Time C.) 0.03sec、掃引時間(Sweep Time) 4min で、日本電子製デジタルマーカ―を使用して一定量のマンガンを挿入し、信号強度の基準マーカ―として使用した。比較用試料として、鶏骨と似た構造をもつヒドロキシアパタイト(ナカライテスク社製、カラム用特製試薬)と、成分として含まれる炭酸カルシウム(ナカライテスク社製、特級)を使用し、同様の照射を実施した。

照射後試料の加熱は1500Wの電気炉を用い、プラスチックシャーレに試料を入れ、50°Cから120°Cの10°C刻みの各温度で光が当たらないよう静置した。

III. 結果と考察

鶏骨試料に1kGy照射した試料から観測されたESR信号を図-1に示した。 $g_{\perp}=2.002$, $g_{\parallel}=1.997$ と解析できる異方性のある明瞭な信号で、既に報告のあるヒトの歯エナメル質に γ 線を照射して得られる信号と同一で、市販ヒドロキシアパタイトとも全く同じ信号であった。この信号は主成分が磷酸カルシウムからなる歯や骨のヒドロキシアパタイト結晶中に微量含まれる炭酸カルシウムによるものだと考えられている。 γ 線照射した同量の炭酸カルシウムのESR測定信号を図-1中に示したが、信号の位置は一致しているが、強度とその線形は大きく異なっている。これは純物質ではフリーラジカルの濃度が高く、近接しているため、スピン間の相互交換作用によってスペクトルが先鋭化しているものと考えられる。 γ 線照射で生じるESR信号強度は、照射する γ 線の線量に依存して大きくなり、概ね直線性が認められたが、ばらつきが大きい結果となった。同一線量であっても、試料によって信号強度は大きく変動しており(図-2)、固体差が大きい。但し、強度は異なるものの得られた信号波形は全く同じものであった。線量を推定するには、試料重量だけでなく、密度や化学組成などを考慮する必要がある。

γ 線を照射した試料の湿分安定性について検討した。低湿度状態(20%)で放置しても観測される信号強度はほとんど変化せず、2ヶ月後でも2%程度の減衰であり、信号波形は変化しなかった。しかしながら高湿度状態(60%)で放置すると10%程度の減衰が見られた。 γ 線照射-測定後の試料を水に4時間浸漬したのち、50°Cで24時間乾燥してESR測定を行ったところ、浸漬前に比べて信号強度が約80%に減衰した(図-3)。この場合も信号の波形には変化

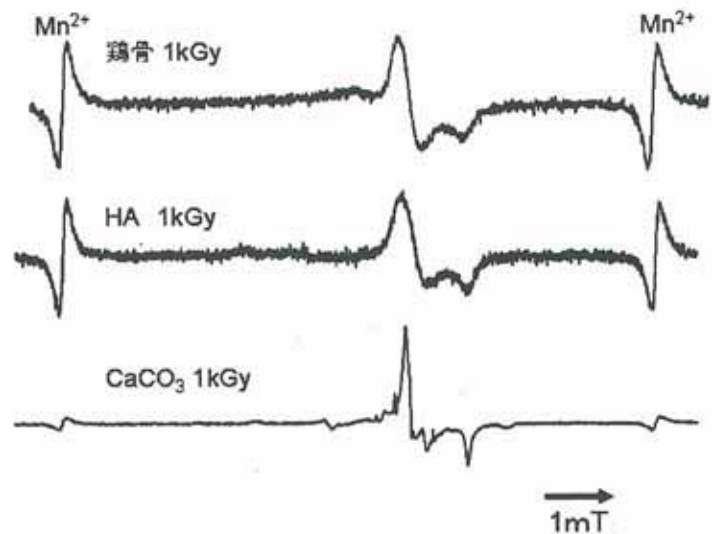


図-1 鶏骨、ヒドロキシアパタイト(HA)、炭酸カルシウム(CaCO₃)に γ 線照射(1kGy)した試料から得られたESRスペクトル

照射する γ 線の線量に依存して大きくなり、概ね直線性が認められたが、ばらつきが大きい結果となった。同一線量であっても、試料によって信号強度は大きく変動しており

(図-2)、固体差が大きい。但し、強度は異なるものの得られた信号波形は全く同じものであった。線量を推定するには、試料重量だけでなく、密度や化学組成などを考慮する必要がある。

γ 線を照射した試料の湿分安定性について検討した。低湿度状態(20%)で放置しても観測される信号強度はほとんど変化せず、2ヶ月後でも2%程度の減衰であり、信号波形は変化しなかった。しかしながら高湿度状態(60%)で放置すると10%程度の減衰が見られた。 γ 線照射-測定後の試料を水に4時間浸漬したのち、50°Cで24時間乾燥してESR測定を行ったところ、浸漬前に比べて信号強度が約80%に減衰した(図-3)。この場合も信号の波形には変化

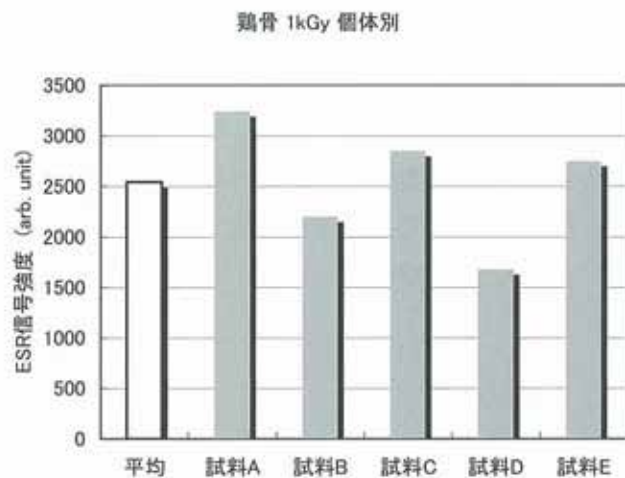


図-2 鶏骨に1kGyの γ 線を照射した後に観測されるESR信号の試料別強度

はなかった。 γ 線照射した炭酸カルシウムの純品では、水に浸漬すると信号は消失したの、水と接触することで信号は消失するが、骨では水に浸漬しても大半の安定フリーラジカルは水と接触しないため著しい信号の消失はなかったと考えられる。

続いて熱安定性について検討した。 γ 線を 1kGy 照射した試料を測定後に加熱し、信号の変化を観察した。48 時間までの加熱では 70°C 以下では信号の変化は認められないが 80°C 以上で、 γ 線照射によって生じた信号の減衰が認められ、新たに $g=2.007$ を頂点とした非常にブロードな信号が観測され、時間とともに上昇した。図-4に 120°C で加熱した際に観測された信号を示す。この新たに観測された信号は、 γ 線を照射しない骨試料でも加熱により観測された。また、試薬の市販ヒドロキシアパタイト、炭酸カルシウムでは加熱によって新たに観測できる信号はなかったことから、鶏骨に付着したタンパク質などの有機物ではないかと推測される。信号は減衰するものの 120°C で 48 時間の加熱でも 50% 程度の信号は残存しており、非常に安定なフリーラジカルであることが示された。

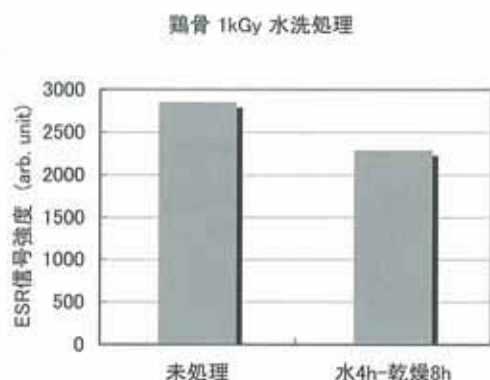


図-3 鶏骨に 1kGy の γ 線を照射した後に観測される ESR 信号の試料水洗による強度の影響

IV. まとめ

電子スピン共鳴 (ESR) 法を用いた放射線線量計測法の確立を目指した研究を実施した。鶏骨に γ 線照射を行い生成する安定フリーラジカルを ESR 装置で測定し、信号解析を行い、物質の放射線照射暦の測定、線量評価法の可能性について調査を実施している。現在、日本国内で流通する食品への放射線照射はほとんど認められていないが、国外では一般的であり、今後拡大する可能性が高い。ただし、国外でも照射品とそうでないものを選択できるようになっており、信頼性を高めるため履歴を監視できる技術は重要になっている。今回測定した鶏骨については γ 線照射することで生じるフリーラジカルは非常に安定であり、通常の保管や調理で消失せず、骨付き肉に限っては、照射痕を追跡することができることがわかった。今後調査対象を増やしていく予定である。

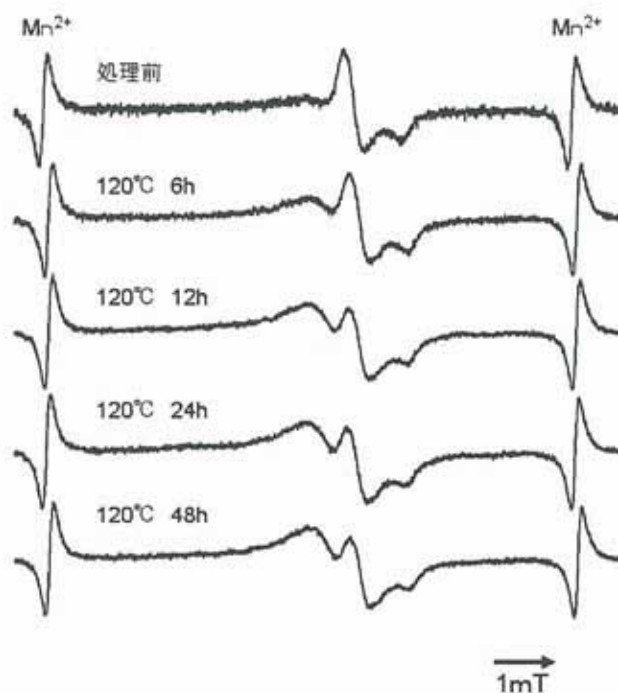


図-4 鶏骨に 1kGy の γ 線を照射した試料を加熱処理した後、観測された ESR スペクトル

シンクロトロン Flat Base でのリング内のビームの状況

Development of a Beam Current Monitor

栗田哲郎^{*1}、羽鳥聡^{*1}、二宮重史^{*2}、安達利一^{*2}、福本貞義^{*1}

Tetsuro KURITA^{*1}, Satoshi HATORI^{*1}, Shigeshi NINOMIYA^{*2}, Toshikazu ADACHI^{*2}
and Sadayoshi FUKUMOTO^{*1}

Abstract

We performed tune survey, emittance and loss measurements of the beam for the flat base of the synchrotron at the accelerator system of WERC. These investigations indicate the lack of the vertical tolerance of the beam ducts causes beam loss at the initial acceleration period.

要約

若狭湾エネルギー研究センターのシンクロトロンは、捕獲タイミングから加速初期にかけて、ビームをロスする。その原因を探る為に、Flat Base でのエミッタンス、ビームロスの位置分布の測定およびチューンサーベイをおこなった。それらを通して、垂直方向へのビームの広がりがビームロスの原因と推定し、その対策を検討した。

I. 緒言

若狭湾エネルギー研究センターのシンクロトロンは、捕獲タイミングから加速初期にかけて、ビームをロスする。図-1 は H⁺ 9MeV 入射、200MeV 出射の場合のリング内の電荷の時間変化である。捕獲直後から 200msec までの領域で急激にビームをロスしているのが分かる。この原因を推定する為に、以下のことを行った。

- エミッタンスを測定してビームサイズを評価し、ダクトサイズと比較
- シンチレーションファイバーのロスモニタより、ビームロスの位置分布の測定
- チューン(ベータトロン振動数)を系統的に変化させて、ビームの残存率を測定。

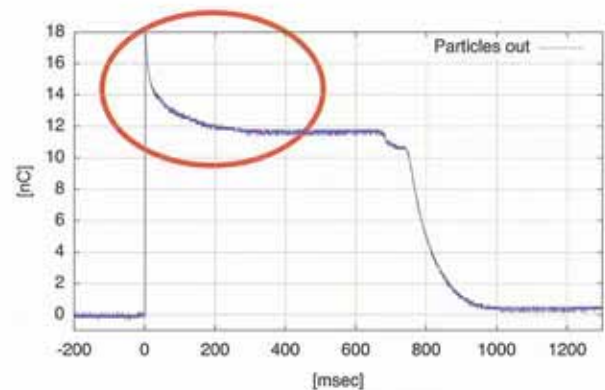


図- 1 リング内の電荷の時間変化

II. ビームサイズとダクトサイズの比較

Flat Base でのエミッタンスの測定にはスクレーパを用いた。スクレーパを徐々に挿入して捕獲電荷が減少し始める位置をビームサイズとする。垂直方向の場合、ビームサイズ r_y とエミッタンス ϵ_y の関係は、スクレーパの位置での垂直方向ベータ関数 β_y を用いて、

$$r_y = \sqrt{\epsilon_y \beta_y} \quad (1)$$

と書くことができる。水平方向は、運動量広がり $\Delta P/P$ と分散 η を考慮して、

$$r_x = \left| \eta \frac{\Delta P}{P} \right| + \sqrt{\epsilon_x \beta_x} \quad (2)$$

^{*1} 研究開発部・加速器グループ、^{*2} 高エネルギー加速器研究機構

となる。運動量広がり、パンチ波形から評価した。

ベータ関数と分散は計算値を用いた。Flat Base でのベータatron振動数の測定値 ($\nu_x=1.691, \nu_y=0.782$) を再現する四極電磁石の収束力を最小自乗法によって求め、ベータ関数と分散を計算した(図-2)。

以上の方法によって、エミッタンスを以下のように評価した。

- 垂直方向 : $\epsilon_y = 33 [\pi \cdot \text{mm} \cdot \text{mrad}]$
- 水平方向 : $\epsilon_x = 378 [\pi \cdot \text{mm} \cdot \text{mrad}]$

エミッタンスを求めると、式(1),(2)を使って、リング全周でのビームサイズを評価できる。ビームサイズとダクトサイズを比較をしたものが図-3,4 である。水平方向のビームサイズは、マルチターン入射によってエミッタンスペインティングを行うためビームサイズは大きい、ビームダクトも十分余裕を持って製作されており、ダクトとビームの間の距離は cm オーダの余裕があった。一方、垂直方向は、数 mm の余裕しかなかった。とくに、QF3 の位置ではほとんど余裕がなかった。加速中に何らかの原因でエミッタンスのブローアップがあった場合、ビームロスの原因になりうる。

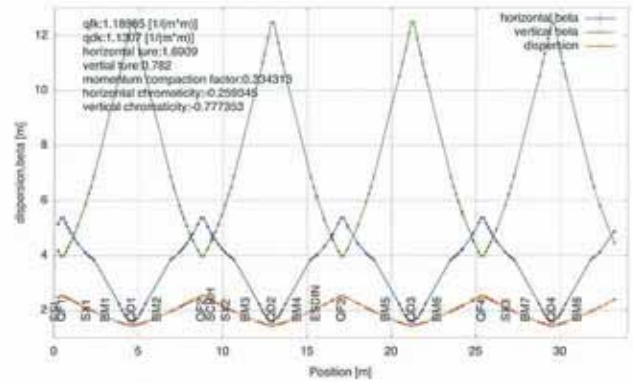


図-2 Flat Base でのベータ関数と分散

エミッタンスを求めると、式(1),(2)を使って、リング全周でのビームサイズを評価できる。ビームサイズとダクトサイズを比較をしたものが図-3,4 である。水平方向のビームサイズは、マルチターン入射によってエミッタンスペインティングを行うためビームサイズは大きい、ビームダクトも十分余裕を持って製作されており、ダクトとビームの間の距離は cm オーダの余裕があった。一方、垂直方向は、数 mm の余裕しかなかった。とくに、QF3 の位置ではほとんど余裕がなかった。加速中に何らかの原因でエミッタンスのブローアップがあった場合、ビームロスの原因になりうる。

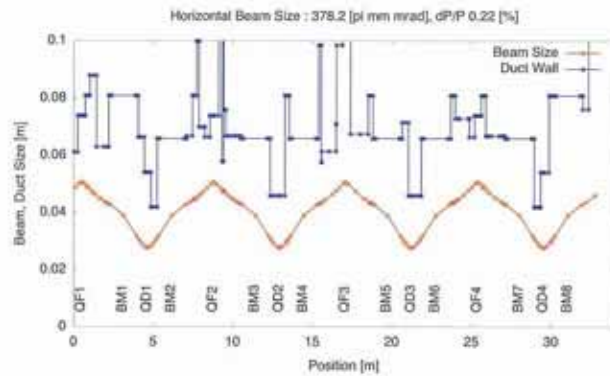


図-3 水平方向のダクトサイズとビームサイズ

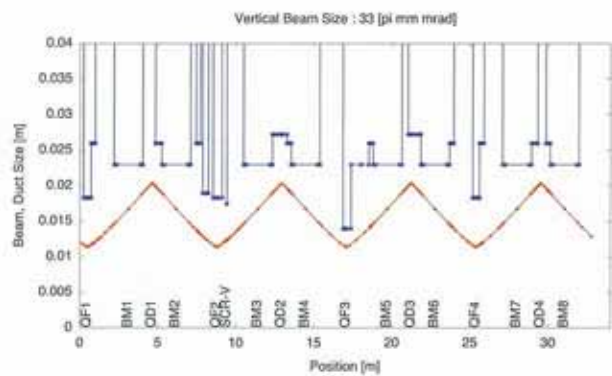


図-4 垂直方向のダクトサイズとビームサイズ

III. ビームロスの分布

シンクロトロン真空ダクトに沿って配置したシンチレーションファイバーによって、ビームがダクトに衝突したときの放射線を検出し、ビームロスの位置分布を測定した。シンチレーションファイバーの両端で検出される信号の時間差を測定することにより、シンチレーションファイバーに入射した放射線の位置情報を求めることができる。

図-5 に 10MeV 入射 160MeV 出射の運転パターンで、0(捕獲開始) msec-200msec にゲートを設定したときのロスモニタの位置スペクトラムと、0-490msec にゲートを設定したときの位置スペクトラムを示す。0-200msec の領域は、最もビームロスが問題になる領域であるが、粒子のエネルギーが低い為にロスモニタの感度が非常に低い。しかし、垂直方向のダクトの余裕が最も少ない QF3 付近でピークの形成が確認できる。0-490msec にゲートを設定した位置スペクトラムは、もっぱら加速後期(200-490msec)のビームロスを反映している。加速後期では、蓄積電荷モニタではビームロスは確認できないが、エネルギーが高いためビームロスモニタの感度が高い。QF4 の位置でピークが確認された。いずれも、QF の位置でのビームロスが確認できた。ここは、垂直方向のビームダクトが狭くなっている箇所である。

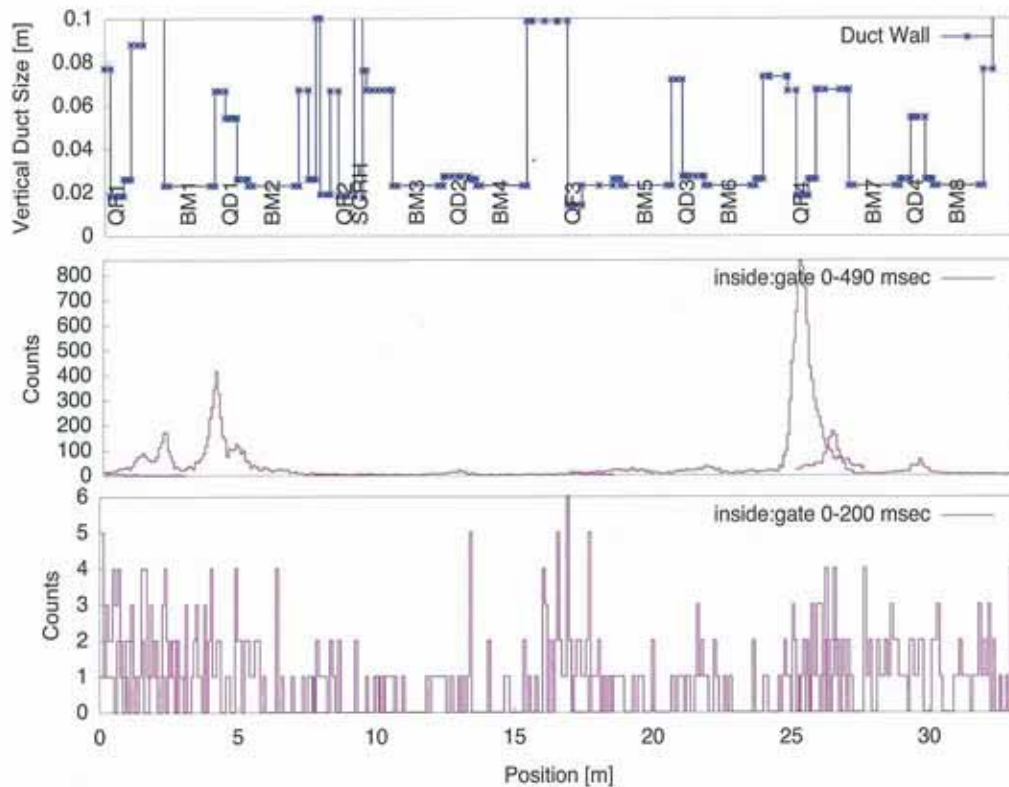


図-5 ビームロスの位置スペクトラム

IV. チューンサーベイ

チューン(ベータatron振動数)は、シンクロトロンでは基本的には調整パラメータである。共鳴線から十分離れたチューンを選択しないとビームロスの原因になる。また、チューンの変更はベータ関数を変化させることと同義であるので、ビームサイズを調整することにもつながる。

図-6 に運転チューン付近のチューンダイアグラムを示す。図-6 の(1),(2),(3)で示したラインに沿ってチューンを変化させ、ビームの残存率の変化を測定した。ビームの残存率は、 H^+ 10MeV を入射した時、加速せずに入射から 10msec と 200msec のタイミングでの電荷量の比で定義した。

ライン(1)では、運転チューンから $v_x - 2v_y = 0$ の共鳴線に近づくにつれ、ビームをロスしているのが分かった。ライン(2),(3)では、特に共鳴線の影響は見られなかった。また、ライン(1),(2),(3)の順番で垂直方向のベータ関数が小さくなるが、それに従いビームの残存率も大きくなった。すなわち、垂直方向のビームサイズが小さくなったことにより、ビームロスが少なくなったと考えることができる。

V. まとめ

エミッタンスの測定によるビームサイズの評価及びビームロスの位置分布の測定より、QF3 のビームダクトの垂直方向のトレランスが少なく、この位置でのビームロスの可能性が示唆された。根本的な対策として QF 電磁石の真空ダクトの垂直方向への拡張を検討している。

また、チューンを変更することにより垂直方向のビームサイズを変化させ、ビームロスを低減できる可能性があることも分かった。

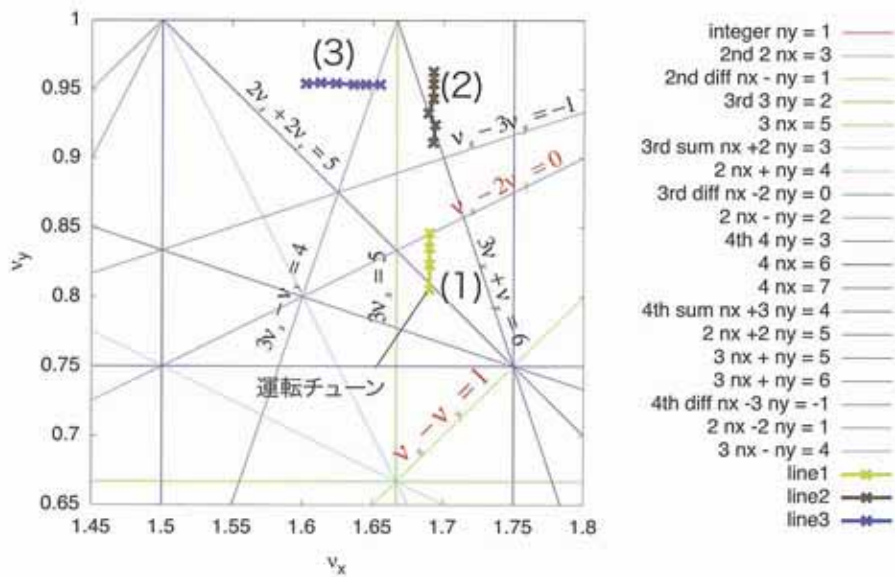


図-6 チューンダイアグラム

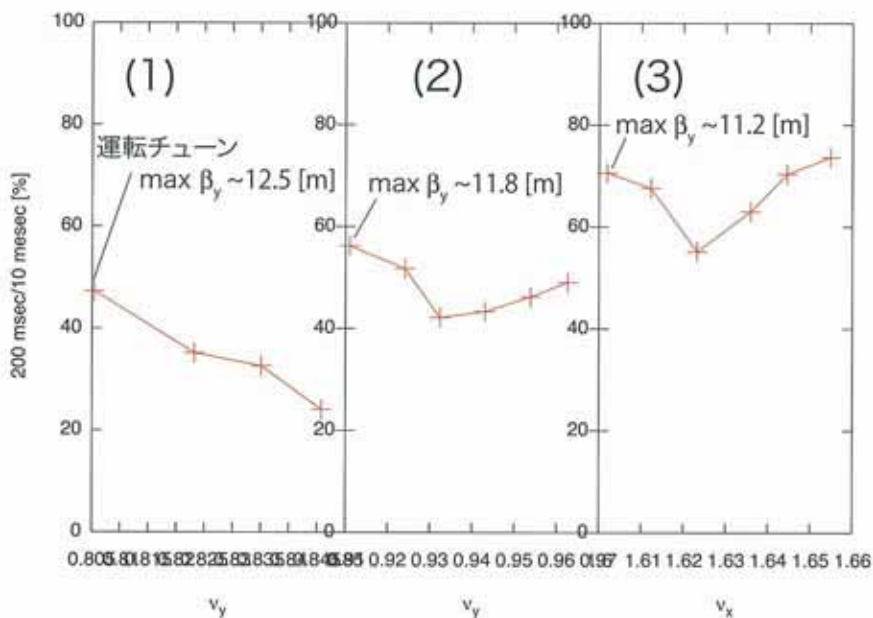


図-7 チューンを変化させたときのビームの減衰率の変化

化学処理法を用いた金属中ヘリウム量計測の開発(2)

Absolute Measurements of He in Metals using Chemical Treatments

チュルーンバートル ノバチュルーン^{*1}, 安田啓介^{*1}, 石神龍哉^{*1}, 遠藤伸之^{*2}, 伊藤慶文^{*1}

Batchuluun CHULUUNBAATAR, Keisuke YASUDA, Ryoya ISHIGAMI, Nobuyuki ENDO and Yoshifumi ITO

Abstract

GC/MS (Gas Chromatography/Mass Spectrometer) with the help of Chemical treatments has been applied to measure amount of helium (He) atoms in metals. A 200kV ion implantation machine was used for preparing He containing metal samples. The metal used for samples were Cu of 0.1 mm thick and 0.008 mm thick. Quantitative He measurements with chemical processing were performed for these two kinds of samples. The analysis was also carried out with ERDA method for the samples of 0.008 mm thickness before the measurements using the GC/MS. The GC/MS device was calibrated with commercial standard gases. Measured He contents were 12%~15% higher than those obtained by the integrated beam currents at the He implantation.

要約

金属中に含まれる He 原子の量を、化学処理を併用した GC/MS 法を用いて計測した。He を含有した金属試料として、厚さ 0.1 mm と 0.008 mm の Cu 試料を用意して、200kV イオン注入装置を用いて作製した。これらの試料に対し化学処理を用いた He 量絶対計測を行い、薄い試料に関しては予め ERDA 法による He 量の測定を行った。GC/MS 装置の He に対する感度校正には市販の標準ガスを用いた。測定で求められた He 含有量はイオン照射時の電流計測から求めた値より 12%~15% 高かった。

I. 緒言

原子炉における燃料、材料等の照射試験では、中性子照射量を精度良く評価することが重要であり、 $B(n, \alpha)$ 反応などで生成する He 量の測定が利用されている。日本原子力研究開発機構大洗研究開発センターの高速実験炉「常陽」では、高速炉での照射試験に対する中性子照射量の測定精度向上と、構造材中の He 生成量の直接測定を目的として、He 蓄積型中性子フルエンスモニター (Helium Accumulation Fluence Monitor: HAFM) の開発を進めている。HAFM 法は原子炉内に適当な期間設置した B や Be を含むキャプセル (HAFM キャプセル) を電気炉加熱によって溶解し、発生する気体中の He 量を測定することによって中性子照射量を評価する方法である。装置の感度校正は He 含有量が既知である標準金属試料を溶解して行っており、精度の良い金属試料が求められている。

若狭湾エネルギー研究センターでは、昨年度から化学処理を用いた金属中 He 量の測定手法の開発を開始し、今年度は He の絶対量測定を実施した。

II. 実験

1. He 含有金属試料の作製

若狭湾エネルギー研究センターにある 200kV イオン注入装置を用いて He 含有金属試料を作製した。金属試料は、5 mm × 25 mm × 厚さ 0.1 mm、12 mm × 25 mm × 厚さ 0.008 mm の 2 種類の大きさの Cu に He イオンを注入した。イオン照射面積はそれぞれ 3 mm × 6 mm、10 mm × 10 mm であり、He を 190keV で照射した。He イオン照射電流はカ

^{*1} 研究開発部・エネルギー材料グループ、^{*2} 研究開発部・生物資源グループ

本研究は、若狭湾エネルギー研究センターと日本原子力研究開発機構の共同研究として実施した。

レントインテグレーター(ORTEC 製 439 digital current integrator)により測定された。イオン照射電流の積分値から求めた He 照射個数は、前者が 1×10^{16} 、 2×10^{16} 、 4×10^{16} 、 8×10^{16} 、 1×10^{17} 個、後者は 1×10^{16} 、 2×10^{16} 、 4×10^{16} 、 8×10^{16} 、 1×10^{17} 、 1.2×10^{17} 個であった。厚さ 0.008 mm の薄い試料については、化学処理による測定の前には、タンデム加速器からの炭素ビームを用いて ERDA(Elastic Recoil Detection Analysis)法で He 量の測定を行った。

2. 化学処理による金属中 He 量の測定

化学処理による金属中 He 溶解系は反応容器、排気ポンプ、1 気圧窒素ガスサーバーから構成される。He 含有金属試料溶解実験装置の概念図を図-1 に示す。

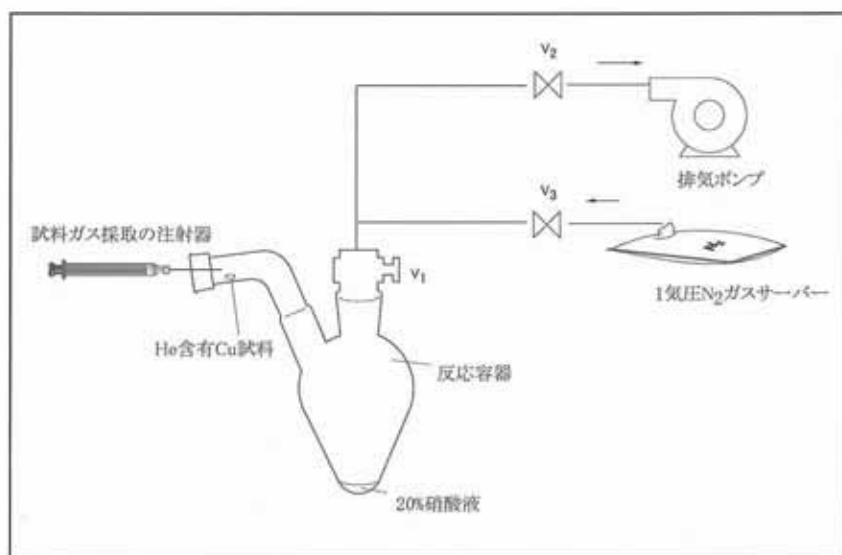
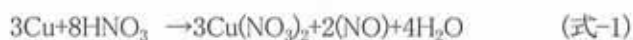


図-1 化学処理による金属中 He 溶解

反応容器の容積は94.6mlであり、シリコン製のふた付曲型連結管、バルブ付排気管で密閉される。曲型連結管部分に金属試料を入れて、中に 20%硝酸水溶液を 0.5ml 入れる。1 気圧の窒素と排気ポンプを用いて反応容器を窒素で置換した後に、反応容器を傾けて硝酸水溶液に金属試料を入れた。これによって次式で表示される反応が起こり、Cu が溶解し、一酸化窒素 NO が発生する。



NO は、無色の水に溶けにくい気体で、空気中では容易に酸化され、赤褐色の NO_2 になる。今回の実験に使用した Cu 試料は大きさが 2 種類あり、厚さ 0.1 mm の試料の重さは 0.038g、厚さが 0.008 mm の試料は 0.004g である。反応によって発生する気体量を一定にするため、薄い試料に 0.034g の Cu 小片を加えて、全ての試料の重さを 0.038g に調整した。Cu 試料は約 35 分で完全に溶解した。金属中の全ての He を反応容器の中で窒素ガス中に放出させた後、反応容器のシリコン製のふたの部分に注射針を挿入し、反応後の He を含む試料ガスを 0.5ml 採取した。注射器につけたディスペンサーのプッシュボタンの操作で、0.05ml ずつ 5 秒毎に 10 回 GC/MS 装置に導

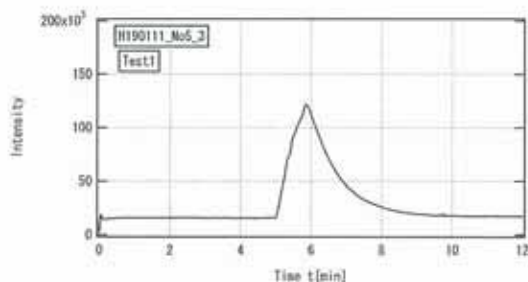


図-2 GC/MS へ He 導入による He 信号の例

入した。GC/MS に導入した時に得られた He 信号強度の時間変化を図-2 に示す。ディスペンサーを用いて GC/MS にガスを導入することにより、抽出動作時間の再現性、導入量の読み取り精度が改善した。一つの金属試料を溶解した試料ガスについて 3 回採取し、測定を行った。

3. GC/MS 装置の感度の校正

GC/MS 装置感度の校正には窒素ベース He 標準ガスを用いた。10ppm、100ppm、200ppm の標準ガスと 0ppm のガスとして高純度の N₂(99.9999%)ガスの He 量を測定した。

He 含有金属試料と同一条件で測定を行うために、反応容器に 1 気圧の標準ガスを入れて、He 注入していない同じ重さの Cu 金属試料(ブランク試料、0.038g)を硝酸水溶液で溶解した。金属試料が溶解した後、注射器により反応容器内のガスを採取し、GC/MS に導入した。導入量は 0.5ml とした。標準ガスごとに試料ガスを作製して、同じ試料ガスから 3 回採取し He 量の測定を行った。同じ試料ガスの測定で GC/MS の He に対する出力信号強度には 9% のバラツキが見られた。ガス中の He 原子数は理想気体方程式を用いて求めた。

$$n = PV/RT \quad (式-2)$$

ここで、
 P-気体の圧力(1 気圧、101.325 kPa)
 V-気体が占める体積 (導入量 0.5ml)
 T-気体の温度(25℃、298K)
 R- 気体の定数 R = 0.08206 [L・Pa/(K・mol)]

である。

図-3 に GC/MS 装置に導入した He 量と信号強度の関係(感度校正直線)を示す。

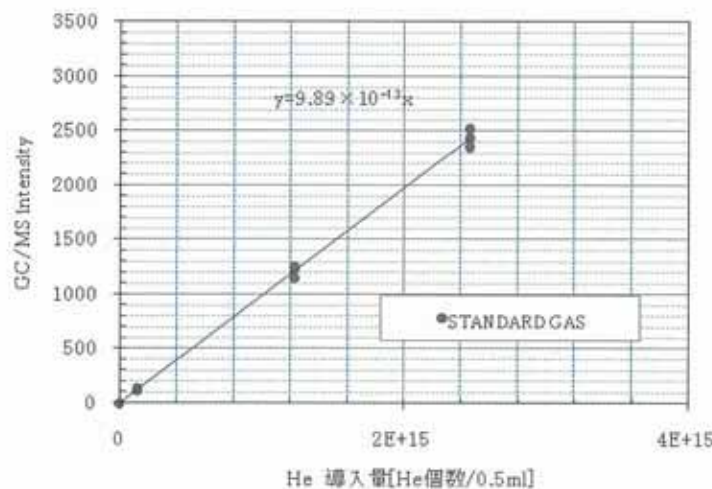


図-3 GC/MS 装置の感度校正直線

最小二乗法を用いて感度校正直線を引き、導入した He 個数と He 信号の強度は下記の関係式になった。

$$\text{導入個数} = \text{intensity} / (9.89 \times 10^{-13}) \quad (式-3)$$

III. データ分析および実験結果

試料ガスを GC/MS 装置に導入したとき発生するパルス状の信号の面積を He 信号の intensity とした。Intensity から、金属中にあった He 個数は下記の式で求められる。

$$\text{導入個数} = \text{intensity} / (9.89 \times 10^{-13}) \quad (式-3)$$

$$\text{金属中 He 個数} = \text{導入個数} \times 96.4 \text{ml} / 0.5 \text{ml} \quad (式-4)$$

図-4 に厚さが 2 種類の Cu 金属試料に対して He 量を分析した実験結果を示す。

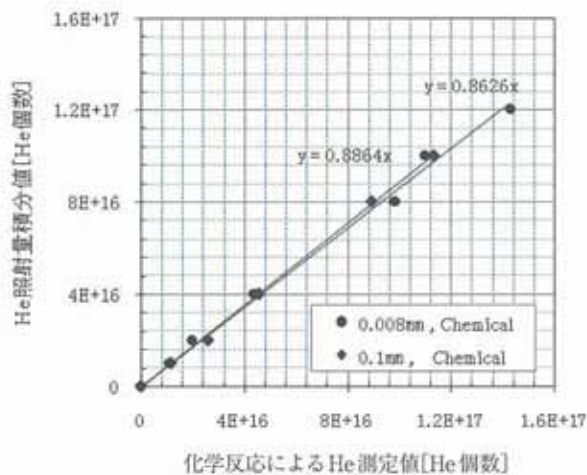


図-4 化学反応を用いた He 分析結果

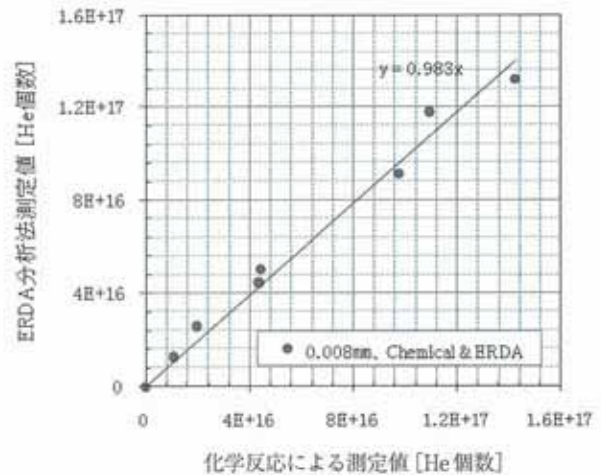


図-5 0.008 mm 厚さの金属試料に対する化学用いた分析と ERDA 分析の比較

グラフの近似直線の傾きから分かるように、化学反応による He 測定値がビーム量計測から求めた He 量より 12%～15% 高いという結果が得られた。これは照射時の電流計測が二次電子の影響を受けているのが原因と考えられている。厚さ 0.008 mm の試料に行った ERDA 分析の結果と比較したグラフを図-5 に示す。同じ金属試料に対して ERDA と化学分析法の結果はほぼ一致した。

IV. まとめ

イオン注入法で He 含有金属試料を作成し、化学反応を併用した GC/MS 法を用いて、金属試料中 He の絶対量測定を行った。市販の標準ガスを用いて、GC/MS の校正を行った。実験結果は ERDA 分析の結果と一致した。今回の実験結果によって、化学処理を用いた計測は、He 含有標準金属試料の評価に適用できる見通しを得た。

GC/MS 装置に He 導入した際の、パルス状の信号は導入する速度によって大きく変化する。この信号の面積を intensity としているため、導入する速度を一定にすれば、バラツキ誤差を減らせる可能性がある。ガス導入速度を一定にするために、GC/MS へ試料ガス導入する過程を自動化にすることを検討している。

その他に測定精度の向上を図るためには、感度校正に用いられている市販の標準ガスの精度をどう評価するかが課題である。

参考文献

- 1) 伊藤主税、関根隆、他、日本原子力学会和文論文誌、Vol. 1、48、(2002)

高エネルギー重イオン照射によるシリサイド半導体中へのナノ金属相作製

Semiconductor - Metal Phase Transition of Iron Disilicide
(β -FeSi₂) Thin Films by High Energy Heavy Ion Irradiation

笹瀬雅人*

Masato SASASE

Abstract

β -FeSi₂ was irradiated by various ions with a fluence of 1.0×10^{12} ions/cm² at room temperature using a tandem accelerator. It has been confirmed that the size of the columnar defects grows up as a function of the energy deposition (S_e) by present experiments. The deposited energy contributes to the columnar defects formation.

要約

鉄シリサイドに対し様々な高エネルギー重イオンビームを照射することで、高密度電子励起状態を作りナノ構造変化を引き起こし、半導体中にナノオーダーの改質層を作製した。その結果、ナノ領域微細構造変化では、高密度電子励起効果による円柱状欠陥の生成が確認され、電子励起効果によるエネルギー付与量とともに欠陥サイズの増大が確認できた。すなわち、電子励起によるエネルギー付与量と円柱状欠陥との相関が明らかとなった。

I. 緒言

シリコン高速電子素子(Si-ULSI)の高集積化・極微細化に伴い、問題となっている信号伝達の遅延を抜本的に解決する方法の一つとしてオールシリコン一体型デバイスの開発が挙げられる。これを実現するためには、既存の Si-ULSI 内に半導体相だけでなく絶縁物相、金属相の作製を可能とする手法の開発が必要である。

最近、いわゆる「環境半導体」(資源豊富でかつ毒性の少ない元素からなる半導体)として注目されている鉄シリサイドは、金属的性質を持つ α 相と、半導体的性質を持つ β 相の結晶相を持つため、条件により金属相と半導体相を作り分けることが可能である¹⁻⁴⁾。さらに β -FeSi₂の格子定数は Si に極めて近いために Si-ULSI や Si の受光素子 SiO₂ 光導波路や SiO₂ 絶縁膜との一体化が容易であるなどの特徴を持つため、オールシリコン一体型デバイスとして極めて有力な材料である。

本研究では、このシリサイドに対し様々な高エネルギー重イオンビームを照射することで、高密度電子励起状態を作り構造相転移を引き起こさせ、半導体中にナノオーダーの金属相を作製する。併せて高分解能透過型電子顕微鏡を用いて高エネルギー重イオン照射によるナノ領域の微細構造観察を行い、シリサイド半導体中での高密度電子励起効果と構造相転移との相関について調べた。

II. 実験方法

試料には、イオンビームスパッタ蒸着(IBSD)法により作製した半導体 β -FeSi₂ 薄膜を用いた⁵⁾。Si(100)を基板とし、 β -FeSi₂の膜厚はおおよそ 100 nm とした。この薄膜試料に対し、原子力機構・タンデム加速器を用いて、95 MeV Ni⁹⁺、180 MeV Fe¹¹⁺、200 MeV Xe¹⁴⁺、240 MeV Au²⁴⁺の各イオンを照射量 1×10^{12} ions/cm² で、a 軸方向に平行に室温照射した。各イオンの飛程は、95 MeV Ni⁹⁺イオンでおおよそ 8 μ m、180 MeV Fe¹¹⁺イオンで 2 μ m、200 MeV Xe¹⁴⁺イオンで 12 μ m、240 MeV Au²⁴⁺イオンで 12 μ m である⁶⁾。照射後のナノ領域の構造変化については、高分解能透過型電子顕微鏡(TEM: JEOL JEM3000F)により観察した。

*研究開発部・エネルギー開発グループ

本研究は、日本原子力研究開発機構との共同研究の一部である。

III. 実験結果及び考察

高エネルギー重イオン照射によりシリサイド中に非晶質化が導入されれば、微細構造を観察した電顕像になんらかの構造変化が起こると考えられる。Fig. 1に240 MeV Au²⁴⁺イオンを照射した後の電顕明視野像を示す。照射欠陥に起因するコントラスト変化が確認できた。照射方向に対して平行に平均直径6 nm程度の円柱状欠陥が観察され(矢印)、さらに欠陥内における組織変化、すなわち非晶質化を確認することができた。

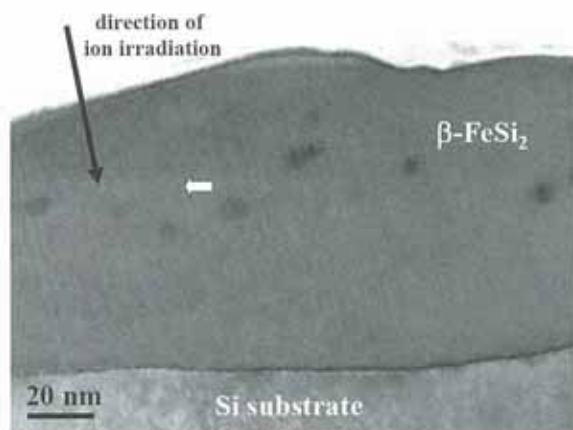


Fig.1 Columnar defects introduced with 240 MeV Au²⁴⁺ in β -FeSi₂ thin films

イオンの照射条件を変えることによって、形成される円柱状欠陥の形状・構造も変化する。この欠陥形状は、金属配線の電気的特性に影響を与えると考えられる。このため、次のステップとして電気的特性向上のための最適条件とそのときの欠陥形状を明らかにする必要がある。同様に鉄シリサイド薄膜試料に対して、180 MeV Fe¹¹⁺, 200 MeV Xe¹⁴⁺, 240 MeV Au²⁴⁺の各イオンを照射量 (1.0×10^{12} ions/cm²)で一定として、a軸に平行に室温照射した。照射により導入された円柱状欠陥の形状及び欠陥構造について電顕を用いて観察した。その結果をTable 1に示す。あわせて薄膜内に与える電子励起効果によるエネルギー付与量 (S_e)についてTRIMコードを用いて計算した⁶⁾。Table 1に示すように S_e が12.3 keV/nmから34 keV/nm増加するとともに、円柱状欠陥の直径は、2 nmから6 nmに増加した。また、全ての条件において生成した円柱状欠陥内部の微細構造は、Fig. 1と同様に中心部がアモルファス相で占められていた。

Table 1 The relationship between irradiation condition and diameter of columnar defects.

Ion	Energy (MeV)	S_e (keV/nm)	Range (μ m)	Size of columnar defects (nm)
Ni	95	6.5	8.00	-
Fe	180	12.2	2.04	2
Xe	200	26.5	12.41	4
Au	240	34.1	11.89	6

一般的に高エネルギー重イオンは、物質中でほとんど電子励起過程によりエネルギーを失う。その電子励起効果により生成した二次電子は、イオンの通過した狭い領域に束縛される。この時に、二次電子がもっているエネルギーが有効に格子に伝達されることにより、その領域の温度が物質の融点を超え、この結果、ビームの通過した領域が溶けたり、または再結晶化して連続した飛跡を残す。従って、電子励起によるエネルギー損失量 (S_e)は、

飛跡、つまり円柱状欠陥ができるかどうかを決める重要な因子の一つとなる。また、 S_e が大きくなれば電子から格子に伝達されるエネルギーが大きくなり、その結果、温度が融点以上に上昇する領域も広がる。このことは、筆者らの実験結果からも認められ、イオンの S_e が大きくなるに従い、円柱状欠陥の平均直径が大きくなるという結果を説明する。これらの結果から S_e の値から円柱状欠陥のサイズを推定することが可能であることが明らかとなった。

IV. まとめ

本研究では、イオン照射により引き起こされるナノ構造変化を観察し、半導体相(β -FeSi₂)中への金属相、すなわち非晶質相の導入による物性変化の可能性について検討を行った。この結果、ナノ領域微細構造変化では、高密度電子励起効果による円柱状欠陥の生成が確認され、電子励起効果によるエネルギー付与量とともに欠陥サイズの増大が確認できた。これらの結果から、電子励起によるエネルギー付与量と円柱状欠陥との相関が明らかとなった。

今後、さらに詳細な微細構造観察により、円柱状欠陥生成のメカニズムを明らかにする。

参考文献

- 1) K. Yamaguchi and K. Mizushima, Phys. Rev. Lett., **25**(2001)6006.
- 2) K. Miyake, Y. Makita, Y. Maeda and T. Suemasu(Eds.), Thin Solid Films, **381**(2001)2.
- 3) H. Lange, Phys. Stat. Sol., **B 201**(1997)3.
- 4) K. Max and M van Rossum, Properties of Metal Silicides, INSPEC-IEE, London, 1995.
- 5) M. Sasase, T. Nakanoya, H. Yamamoto and K. Hojou, Thin Solid Films, **401**(2001)73.
- 6) J. F. Ziegler, "Handbook of Stopping Cross Section for Energetic Ions in All Elements" (Pergamon Press, New York) 1980.

散乱陽子-ガンマ線同時計測による鉄試料中の炭素量の測定

Measurement of Carbon Concentration of Iron Samples by Means of Coincidence Detection of Scattered Proton and Gamma Ray

安田啓介*

Keisuke Yasuda

Abstract

Depth profile of carbon in a steel sample was determined by an ion beam analysis using a $^{12}\text{C}(\text{p},\text{p}')$ reaction. Quantitative analysis of the carbon was performed for the steel sample which contained carbon of about 1 wt% with a good signal-to-noise ratio. A steel sample annealed at 800 °C for 1 hour was also measured. This measurement showed that the carbon concentration was clearly reduced by the annealing.

要約

陽子-炭素非弾性散乱を用いたイオンビーム分析法で鉄試料中の炭素の分析を行い、深さ方向に対する炭素密度分布を測定した。市販の炭素鋼について測定を行い、1wt%程度の炭素を含む試料について良好な信号雑音比(S/N)で定量的に測定ができることを示した。試料を 800°Cで1時間加熱した試料の測定も行い、試料中の炭素が加熱により顕著に減少することを確認した。

I. 緒言

物質中の炭素の分析は材料科学、生物学、冶金学などのさまざまな分野で重要であるにもかかわらず、その分析手法は限られている。我々はこれまでにイオンビームを用いた新しい炭素分析法として、陽子-炭素非弾性散乱からの散乱陽子とガンマ線を同時計測することによって炭素を分析する手法を開発してきた¹⁻³⁾。 $^{12}\text{C}(\text{p},\text{p}')$ $^{12}\text{C}(4.4\text{ MeV})$ 反応は散乱断面積が大きくガンマ線のエネルギーが高いため炭素の分析に適している。この反応からの散乱陽子とガンマ線を同時計測することによって材料中の炭素を選択的に分析することが可能となる。また、散乱断面積が広いエネルギー範囲に渡って調べられているため、定量的な分析が可能である。また、高エネルギー(8~10MeV)の陽子を入射粒子として用いることによって、表面から20 μm 程度までの深い領域までを非破壊で分析することが可能になる。我々は本手法を高エネルギー炭素イオン注入試料、あるいは鉄鋼材料の浸炭、脱炭の観察に適用することを考えている。本研究では、鉄試料中の炭素の分析への応用の可能性を検討するために、市販の鉄試料およびこれを加熱して脱炭を行った試料について分析を行った。

II. 実験

1. イオン注入模擬試料の作成

測定のための試料には市販のカッターナイフの刃(オルファ社製 SK-2 炭素工具鋼)を用いた。試料の写真を図-1に示す。試料は1000番のサンドペーパーで研磨した後にアルコールで洗浄した。

SK-2 炭素工具鋼試料については、脱炭による炭素量の変化の測定も試みた。鉄鋼材料は空気中で加熱すると、中に含まれる炭素が空気中の酸素と反応して二酸化炭素となって放出され、内部の炭素が失われることが知られている。そこで、電気炉を用いて空気中で SK-2 炭素工具鋼試料を加熱した試料を作成した。設定温度

*研究開発部・エネルギー材料グループ

本研究は、(財)若狭湾エネルギー研究センターが電力3社(関西電力、北陸電力、日本原子力発電)の受託研究として実施した。

は800°C、加熱時間は1時間とした。加熱後の試料はサンドペーパーで研磨して光沢面を露出させ、アルコールで洗浄した。



図-1 試料の写真

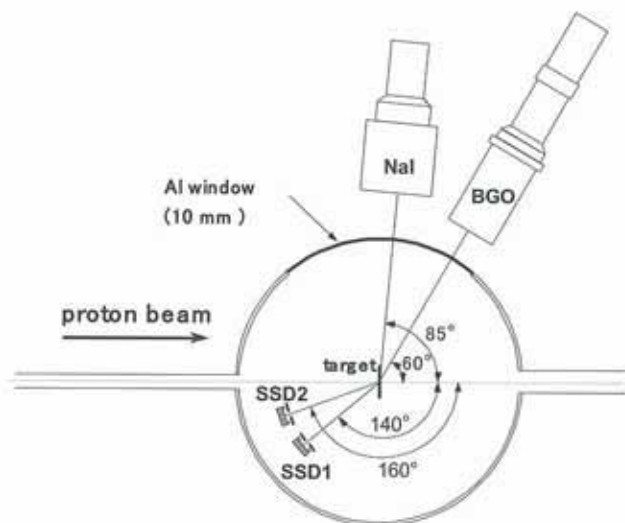


図-2 分析実験のセットアップ

2. 試料のイオンビーム分析

実験は若狭湾エネルギー研究センターW-MAST (The Wakasa Wan Multi-purpose Accelerator with Synchrotron and Tandem)のイオン分析コースで行われた。図-2 にセットアップの概略図を示す。入射ビームにはタンデム加速器で加速された8 MeV水素ビームを用いた。荷電粒子検出器には有感領域300 mm²、空乏層厚さ1 mmのシリコン半導体検出器(ORTEC TA-017-300-1000-S)および有感領域300 mm²、空乏層厚さ0.5mmのシリコン半導体検出器(ORTEC TA-014-300-500-S)を1台ずつ用いた。以後、前者をSSD1、後者をSSD2と記す。シリコン半導体検出器は検出器ホルダーに取り付けられ、このホルダーを大型散乱室内に設置されているターンテーブルに取り付けた。検出器ホルダーの前面には11.5mm × 11.5mmの穴が開いたコリメータを取り付け、これによって測定試料上ビーム中心を望むシリコン半導体検出器の立体角を制限した。測定試料とコリメータの距離は151.5mmであり、これから立体角は5.76 msrと計算される。シリコン半導体検出器の設置方位角度は、ビーム方向に対しSSD1が140°、SSD2が160°となるようにターンテーブルを調整した。ガンマ線検出には76 mm × 76 mm × 152 mmのBGOシンチレーション検出器(SAINT-GOBAN社製)およびφ102 mm × 102 mmのNaIシンチレーション検出器(ORTEC社製)を1台ずつ用いた。角度はBGO検出器が60°、NaI検出器が85°とした。陽子ビームを試料に照射した際に発生するガンマ線は、散乱槽のアルミニウム板(厚さ10 mm)を通して散乱槽の外で検出した。測定試料とBGO検出器の距離は280 mm、NaI検出器の距離は301mmであり、これらから立体角はBGO検出器が74 msr、NaI検出器が90 msrと計算された。試料測定の際のビーム電流はターゲット電流を計測することによって測定した。ビーム電流はおおよそ1nAであった。検出器からの信号処理にはNIMおよびCAMACモジュールを用いた。荷電粒子とガンマ線の同時計数事象についてそれぞれの粒子のエネルギーおよび検出器への到着時間差を測定した。

III. データ解析及び結果

図-3に加熱していない試料の測定で得られたガンマ線のエネルギースペクトルを示す。BGO検出器のスペクト

ルの2200ch付近、NaI検出器のスペクトルの2400ch付近に $^{12}\text{C}(p,p')^{12}\text{C}^*(4.4\text{ MeV})$ 反応からのガンマ線のイベントがピークを形成している。 $^{12}\text{C}(p,p')^{12}\text{C}^*(4.4\text{ MeV})$ 反応からのイベント光電ピークのみならずコンプトン散乱を含むイベントを含むように図中の点線内のイベントを選択してSSDのエネルギースペクトルを作成した(図-4)。統計誤差が大きいものの、陽子のエネルギーが2.1 MeVより低いところに $^{12}\text{C}(p,p')^{12}\text{C}^*(4.4\text{ MeV})$ 反応からの散乱陽子のイベントが見られる。

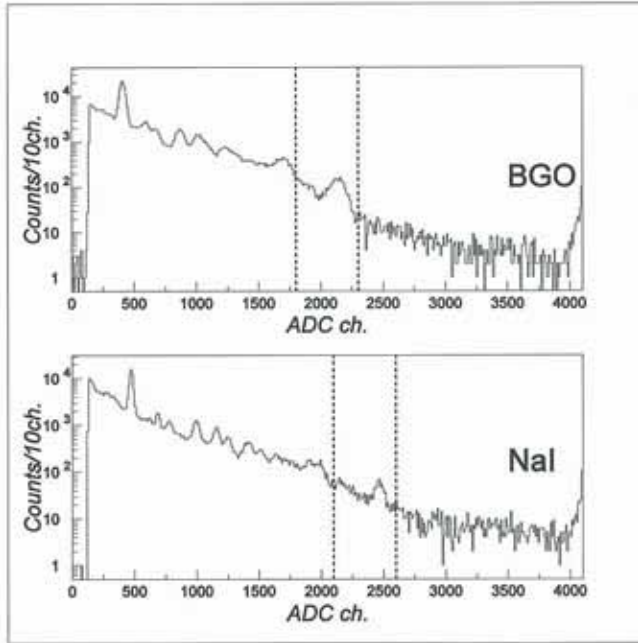


図-3 加熱していないSK-2試料を測定したときのガンマ線エネルギースペクトル(炭素による事象を選択するために、点線内のイベントを選別した)

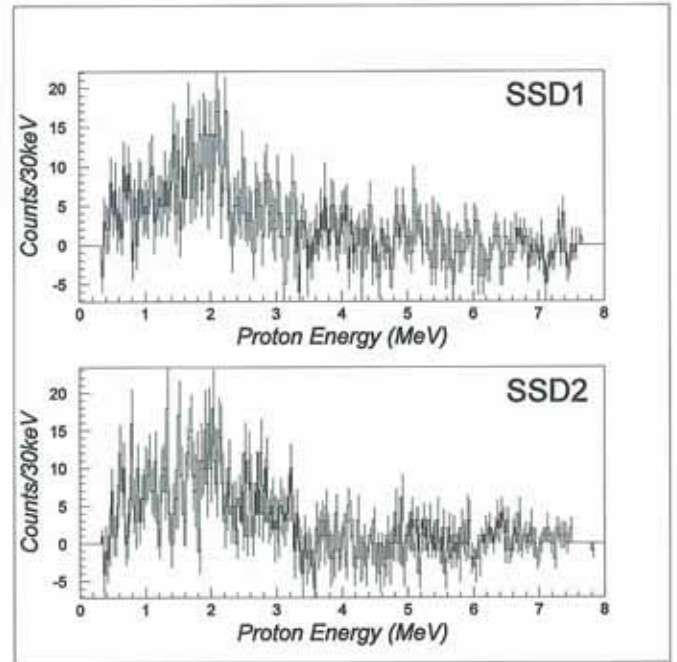


図-4 加熱していないSK-2試料測定で得られた、同時計数事象の散乱陽子のエネルギースペクトル(誤差棒は統計誤差を表す。負の計数は偶然同時経緯数事象と考えられるものを減産したためである)

深さ x での炭素の数密度は以下の式で求められる。

$$n_{^{12}\text{C}}(x) = \frac{1}{\frac{d\sigma}{d\Omega} N_{\text{beam}} \Delta\Omega_p \Delta x \varepsilon_{\text{COIN}} \varepsilon_{\text{DAQ}}} N_{^{12}\text{C}(p,p')\gamma}(x) \quad (\text{式-1})$$

$$n_{\text{C}}(x) = \frac{n_{^{12}\text{C}}(x)}{0.989} \quad (\text{式-2})$$

ここで、 $d\sigma/d\Omega$ は $^{12}\text{C}(p,p')^{12}\text{C}^*(4.4\text{ MeV})$ 反応の微分散乱断面積、 N_{beam} は入射ビーム数、 $\Delta\Omega_p$ はシリコン半導体検出器の立体角、 Δx は深さ分布を求める際のヒストグラムの幅、 $\varepsilon_{\text{COIN}}$ は同時計数効率、 ε_{DAQ} はデータ収集効率である。荷電粒子検出器の立体角は $\Delta\Omega_p = 5.76 \times 10^{-3}$ srであり、深さ分布を求める際のヒストグラムの幅は $\Delta x = 1 \times 10^{-4}$ cm (1 μm)とした。同時計数効率 $\varepsilon_{\text{COIN}}$ は炭素薄膜ターゲットの測定からSSD1については 0.00585 ± 0.00007 、SSD2については 0.00524 ± 0.00006 と求められた。また、入射ビーム数とデータ収集効率はそれぞれ

$N_{\text{beam}}=8.57 \times 10^{13}$ 個、 $\epsilon_{\text{DAQ}}=0.99$ だった。微分散乱断面積は Swint *et al.*⁴⁾ の値を用いた。炭素密度の深さ分布を求めるには測定された陽子のエネルギーを深さに変換する必要がある。ここでは試料の組成がすべて鉄であると仮定してこの変換を行った。

非加熱および 800°C 加熱した SK-2 試料の炭素密度の深さ方向分布を図-5、図-6 にそれぞれ示す。ここで、誤差は統計誤差である。これらのスペクトルは2つの SSD で得られた結果について重み付き平均を取ったものである。図-5 では深さが 0 μm より深い部分で炭素密度が急激に増大しており、この部分に炭素が含まれていることが分かる。これは散乱陽子エネルギーと深さ変換がうまくいっていることを示している。炭素が存在しない深さが -10 μm から 0 μm の部分に見られるものはバックグラウンドの影響であると考えられる。バックグラウンドの影響を除くために、深さが -10 μm から 0 μm、及び 0 μm から 13 μm の2つの領域について炭素密度の平均値を求め、前者の値をバックグラウンドによるものとみなして後者の値から差し引いて炭素密度の値を求めた。加熱していない試料では炭素密度が $(0.46 \pm 0.05) \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ という値が得られたのに対し 800°C で加熱した試料では炭素は $(0.02 \pm 0.04) \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ と測定下限以下という結果となった。加熱していない試料の炭素の組成比は $1.1 \pm 0.1 \text{ wt}\%$ となるが、これは JIS 規格⁵⁾ に記されている SK2 鋼の炭素組成比 (1.15 ~ 1.25 wt%) と矛盾しない値だった。

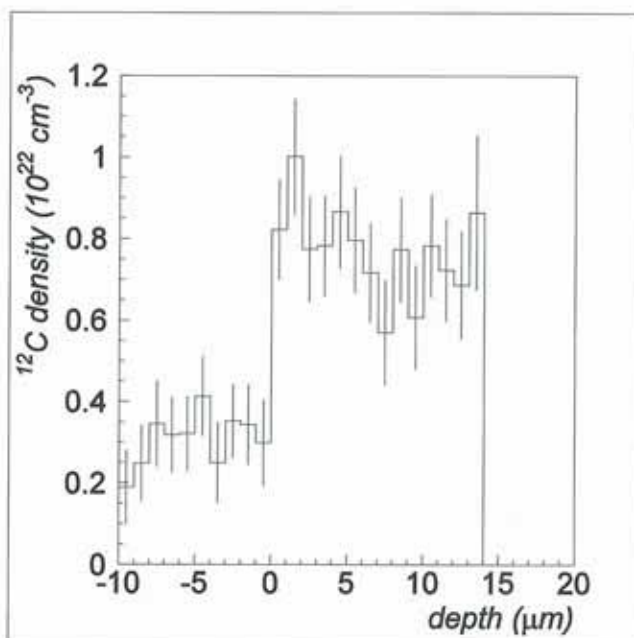


図-5 加熱していない試料の炭素密度の深さ方向分布

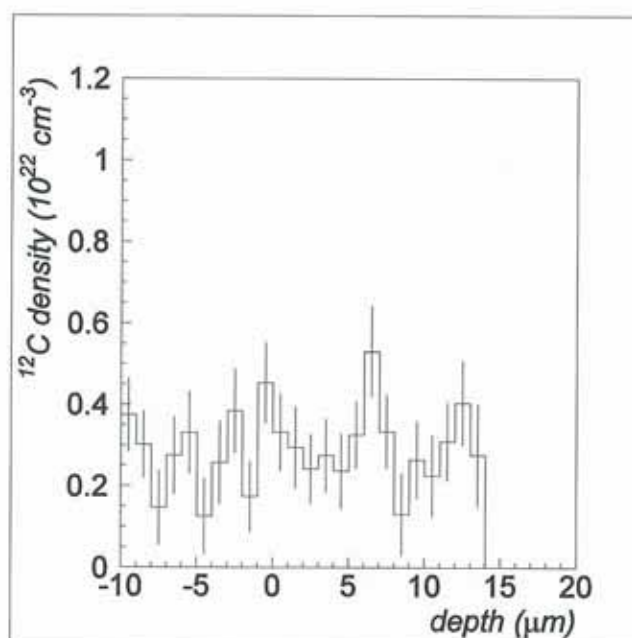


図-6 800°Cで加熱した試料の炭素密度の深さ方向分布

IV. まとめ

散乱陽子-ガンマ線同時計測法を用いて鉄鋼試料中に含まれる炭素密度の測定を行った。SK2 鋼に含まれる炭素の組成比は $1.1 \pm 0.1 \text{ wt}\%$ と測定されたが、これは JIS 規格⁵⁾ に記されている SK2 鋼の炭素組成比 (1.15 ~ 1.25 wt%) と一致した。SK2 鋼を空气中で加熱した試料の測定も行い、加熱温度が 800°C 以上では脱炭によって炭素が測定限界以下となるという結果が得られた。この測定から炭素濃度が 1wt% 程度の鉄試料について良好な信号雑音比 (S/N) で炭素の定量的な測定が可能であり、また、脱炭の様子を測定できることが示された。

最後に本分析手法と他の分析手法との比較について述べる。JIS 規格には鉄及び鋼に含まれる炭素定量方法が定められている⁶⁾。この中で記載されている手法は、すべて試料を燃焼させて分析を行う破壊的分析法である。検出下限は手法によって異なるが 0.0003% から 0.1% の間である。測定誤差に関しては、たとえば高周波誘

導加熱炉燃焼—赤外線吸収法では 1wt%の炭素に対しておよそ 0.01wt%程度である。本手法はこれらの方法に比べると測定感度の面では劣るものの、非破壊で分析できるという大きな利点がある。脱炭層深さ測定方法としては、化学分析による方法、発光分光測定による方法、電子線マイクロアナリシス(EPMA)による方法の3つがある⁷⁾。このうち前者2つは深さ方向の分解能が 0.1mm 程度であり、脱炭による炭素分布変化を詳細に調べることは困難である。EPMA による方法は断面上で電子ビームを走査して測定するもので、深さ方向の分解能は 1 μ m 程度と本手法と同程度であると考えられる。ただし、この方法ではエネルギーの低い炭素の K X 線を測定するので測定部位の表面状態に測定結果が大きく左右される。これを避けるために測定面を研磨する必要があり、試料調整に時間と技術を要する。本手法は表面の錆を落とすだけで脱炭深さ分布の測定が可能であり、試料処理の簡便さという面で有利である。

参考文献

- 1) K. Yasuda, S. Hatori et al., Nucl. Instr. and Meth. B 219-220, 425 (2004).
- 2) K. Yasuda, R. Ishigami et al., Nucl. Instr. and Meth. B 266, 1416 (2008).
- 3) 安田啓介、平成 15 年度若狭湾エネルギー研究センター成果報告集, p16
- 4) J. B. Swint, A. C. L. Barnard et al., Nucl. Phys. 86, 119 (1966).
- 5) JIS G 4401
- 6) JIS G 1211
- 7) JIS G 0558

大気中マイクロビームの開発(2)

Development of In-air Microbeam System (2)

安田啓介^{*1}、菅谷頼仁^{*2}、能町正治^{*2}、山本洋子^{*3}、小松久憲^{*4}

Keisuke YASUDA, Yorihiro SUGAYA, Masaharu NOUMACHI, Hiroko YAMAMOTO and Hisanori KOMATSU

Abstract

A new X-ray detector has been installed for the estimation of the number of the incident beam in the in-air microbeam measurement system. The detector detects X-rays from a silicon-nitride beam exit window, and the number of the incident beam can be estimated from X-ray counts. Precise measurements of the number of the incident beam, which is necessary for the quantitative analysis, can be carried out using this detector. An online monitoring of the beam intensity can also be performed.

要約

大気中マイクロビーム装置においてビーム量測定のための X 線検出器を設置した。この検出器はビーム取り出し窓の窒化シリコン薄膜からのシリコンの特性 X 線を測定し、その数からビーム量の相対値が求められる。これによって定量的な元素分析に必須であるビーム量を精度よく求められた。また、ビーム量のオンラインモニターができるようになった。

1. 緒言

若狭湾エネルギー研究センターにおいて大気中マイクロビームの開発を行ってきた¹⁻³⁾。その結果、大気中で 3mm×3mm の範囲を 4 μ m の空間分解能で測定することができるようになった。今年度は定量的な分析に必要なビーム量をモニターするための X 線検出器を追加したので、これについて報告する。

イオンビーム分析において元素濃度の定量的な測定を行うには、一般的に入射ビームの数あるいはその相対値を精度良く測定する必要がある。このためにはファラデーカップによるビーム電流の測定や試料からの散乱粒子数の測定などが用いられる。しかし、前者は大気中原子とビームとの相互作用によって発生する二次電子の影響を受けるため、大気中では測定が困難である。また、後者はビーム量が数 nA 以上でないと、十分な統計精度が得られないという問題がある。大気中マイクロビーム測定では、大気中で数十 pA のビームを用いて測定を行うため、ビーム粒子数を求めるのに、ファラデーカップ、散乱粒子測定のどちらの方法も用いることが困難である。そこで、我々は PIXE 測定用の

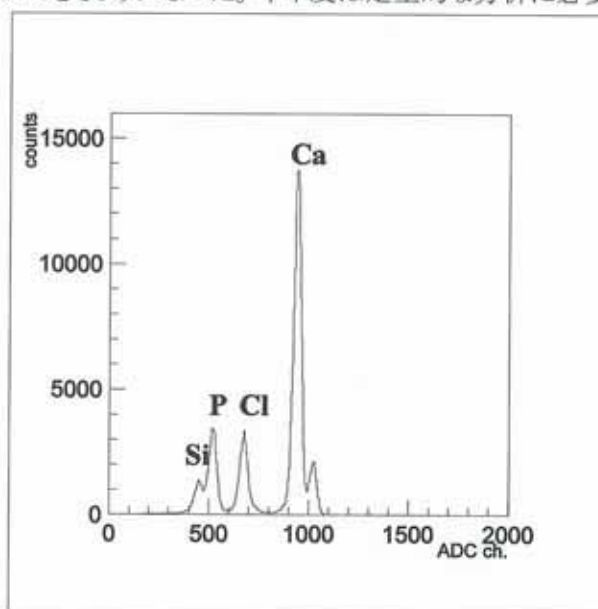


図-1 フロルアパタイト($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$)試料の PIXE スペクトル

^{*1}研究開発部・エネルギー材料グループ、^{*2}大阪大学理学研究科、^{*3}大阪大学歯学研究科、^{*4}北海道大学歯学研究科

本研究は、(財)若狭湾エネルギー研究センターと大阪大学の共同研究として実施した研究の一部である。

X線検出器で、ビーム取り出し窓の窒化シリコン薄膜からのシリコンの特性X線を測定して、これからビーム量を求めてきた。しかし、この方法では測定試料にシリコン、あるいは特性X線のエネルギーがシリコンのそれに近い値の原子(アルミニウム、リンなど)を含む時は、窒化シリコン薄膜からのX線と試料からのX線を分離できないという問題があった。図-1にフロルアパタイト($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$)試料を測定した時のX線のエネルギースペクトルを示す。この測定では、Pのカウント数がSiの2~3倍あり、Pのピークの裾がSiのピークに被っている。Siのカウント数を求めるためにはフィッティングを用いたスペクトル解析が必要であり、その精度がビーム量の見積りに大きな影響を与える。さらに、オンラインでビーム量をモニターすることは困難であり、実験中のビーム量変動のモニターやビーム調整にも支障があった。

上記の問題点を改善しビーム量の高精度な測定を行うために、窒化シリコン薄膜からのX線を測定するためのX線検出器を追加した。ビーム取り出し窓と検出器の幾何学的な配置を工夫することによって、窒化シリコン薄膜からのX線のみを検出するようにした。これによってビーム量をフィッティングの誤差なしで見積もることが可能になり、また、オンラインでビーム量のモニターができるようになった。本報告では、装置の概要、改良点、及びビームを用いた性能評価試験について報告する。

II. 実験のセットアップ

使用するビームラインは照射室1の元素分析・結晶構造解析コースである。図-2に大気中マイクロビームのセットアップを示す。マイクロビームは $3\text{mm} \times 2\text{mm} \times$ 厚さ 200nm の窒化シリコン薄膜を通して大気中に取り出され、試料ステージに取り付けられた試料に照射される。照射によって発生するX線を2台のX線検出器(Ge検出器、Si-PIN検出器)で、ガンマ線をBGO検出器でそれぞれ測定する。Ge検出器はビームに乗って左側 130° 、Si-PIN検出器は右側 130° 、BGO検出器は 0° に設置される。ビーム取り出し部付近の拡大図を図-3に示す。窒化シリコン薄膜は $10\text{mm} \times 10\text{mm} \times$ 厚さ 0.2mm の SiO_2 フレームに取り付けられている。試料は窒化シリコン薄膜より 0.7mm 下流側に設置する。試料で発生したX線をGe検出器で測定する。試料で発生したX線がGe検出器に到達する前に SiO_2 フレームで吸収されるのを避けるために、窒化シリコン薄膜の中心をビーム軸から 0.8mm ほどずらして設置する。これによってGe検出器では試料からのX線は窒化シリコン薄膜を通して検出される。また、この配置では、Si-PIN検出器では試料からのX線は SiO_2 フレームで吸収されてしまい、窒化シリコン薄膜からのX線のみが検出されるようになる。

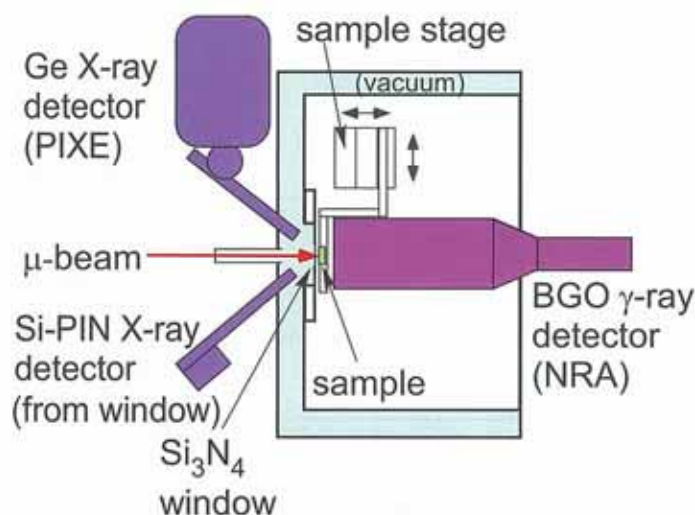


図-2 大気中マイクロビームのセットアップ

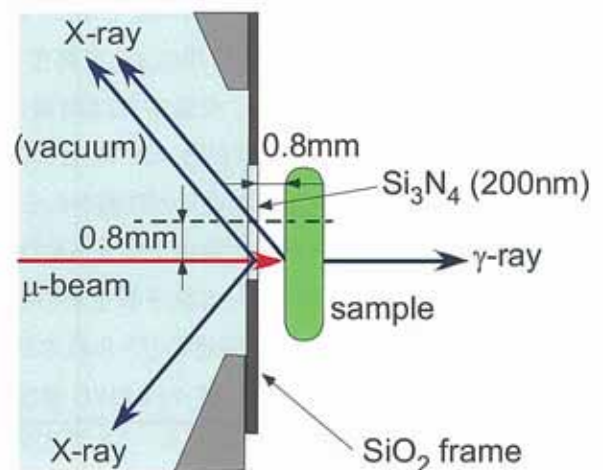


図-3 ビーム取り出し部付近の拡大図

III. ビームテスト

ここでは 2.5MeV の陽子マイクロビームを用いてハイドロキシアパタイト($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$)試料を測定したときの結果を示す。ビームの大きさはおよそ $10\mu\text{m}$ で、ビーム走査範囲は $1\text{mm} \times 1\text{mm}$ とした。図-4、図-5に Ge 検出器および Si-PIN 検出器で測定された X 線のエネルギースペクトルをそれぞれ示す。Ge 検出器では Si、および P と Ca の特性 X 線が測定された。これに対し Si-PIN 検出器で測定されたのはほとんどが Si の特性 X 線である。Ge 検出器で測定されたスペクトルでは、試料からの Ca のピークの高さは Si のピーク高さのおよそ 10 倍であるが、Si-PIN 検出器で測定されたスペクトルではピーク高さの比は 1/100 程度であり、Si-PIN 検出器では試料からの X 線がほとんど検出されないことが確認された。700ch 付近にイベントが見られるが、これは空気中の Ar の X 線と考えられる。Si と Ar の特性 X 線のエネルギーは 1 keV 以上の違いがあり、エネルギー分解能が 220 eV の Si-PIN 検出器でも分離して測定することが可能である。すなわち Si-PIN 検出器では適当なチャンネルの間のイベントを選択すれば Si の X 線のイベント数を求めることができる。Ar の X 線のイベント数は Si の数の数%であり、ビーム量のオンラインモニターとしては Si-PIN 検出器のカウント数を用いても実用上は問題ない。

次に Si-PIN 検出器で測定された Si の2次元分布およびこれを x、y 方向へ射影したものを図-6、図-7に示す。Si の X 線は測ビーム走査範囲で一様に検出されていることが分かる。Si の X 線のカウント数は入射ビーム数と比例するが、上の結果はこの比例定数がビーム位置に依存しないことを示している。これはビーム走査を行った場合でも、Si-PIN 検出器で測定されたシリコンのカウント数をビーム量のモニターとして用いることができることを示している。菌質中のフッ素分析測定にこの方法を適用してビーム量のモニターを行い、ビーム強度をリアルタイムでモニターした。その結果、ビーム量が減少した場合は測定の合間に加速器側の微調整を行うことによってビーム強度を復旧させ、効率よく測定を行うことができた。また、オフライン定量解析でも Si-PIN 検出器の Si のカウント数をビーム量の相対値として用いて各元素の濃度分布を求めることが可能であった。

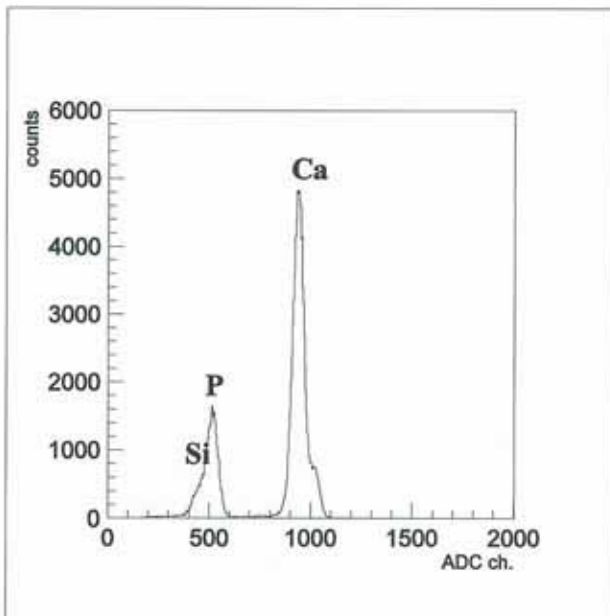


図-4 Ge 検出器で測定された X 線のエネルギースペクトル

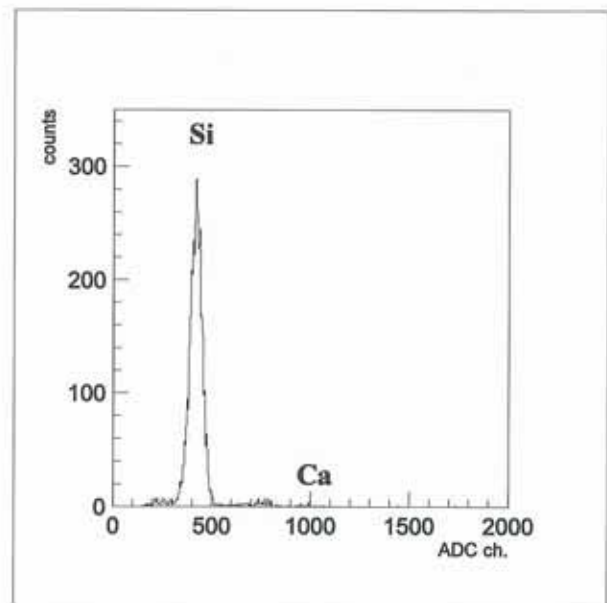


図-5 Si-PIN 検出器で測定された X 線のエネルギースペクトル

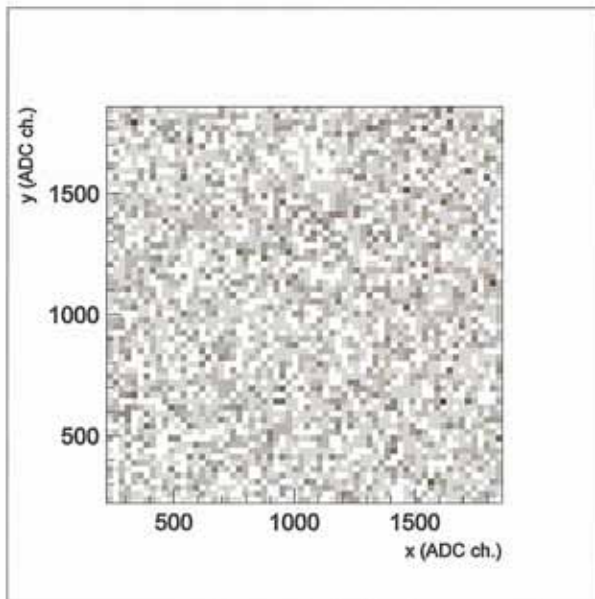


図-6 Si-PIN 検出器で測定された Si の2次元分布

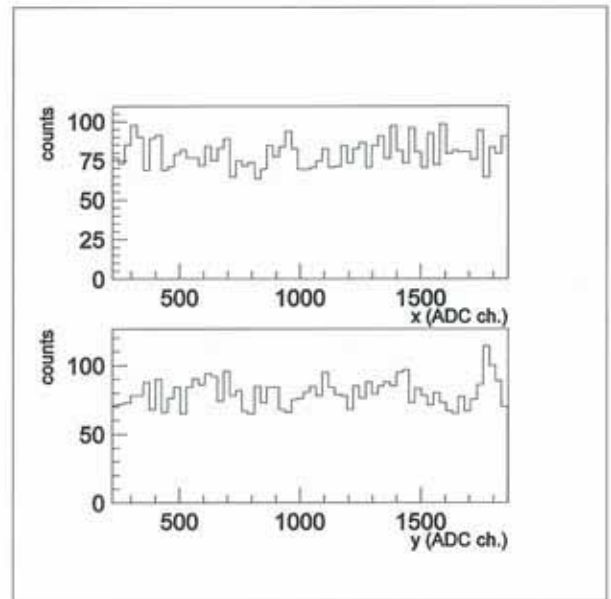


図-7 Si-PIN 検出器で測定された Si の2次元分布の射影スペクトル(上が X 方向、下が Y 方向)

IV. まとめ

大気中マイクロビーム装置においてビーム量測定のための Si-PIN X 線検出器を設置した。試料からの X 線が検出器に入射しないように検出器、およびビーム取り出し窓を配置した。これによって Si-PIN 検出器を用いて $1\text{mm} \times 1\text{mm}$ のビーム走査範囲でビーム取り出し窓の窒化シリコン薄膜からの Si の X 線を選択的に検出することができた。また、この範囲で検出効率がビーム位置に依存しないことが確認され、Si-PIN 検出器のカウント数をビーム量のモニターとして使用できることがわかった。大気中マイクロビームを用いた実験で Si-PIN 検出器のカウント数をビーム量のモニターとして使用し、ビーム量の変動に対して測定の合間に微調整を行うことで、測定を効率よく行うことができた。また、ビーム量に比例する量である窒化シリコン薄膜からの Si の X 線のカウント数をフィッティングの誤差なしで求めることができ、定量分析の精度向上および解析方法の簡便化を果たすことができた。このシステムでのビーム走査範囲はビーム走査用電源の最大出力電圧および機器配置の幾何学的な制限により最大で $1\text{mm} \times 1\text{mm}$ 程度である。より広い範囲の測定にはビーム走査と試料ステージ移動を組み合わせることにより対応し、ステージの稼動範囲($20\text{mm} \times 20\text{mm}$)内の測定が原理的に可能である。

参考文献

- 1) K. Yasuda, M. Hatashita et al., Nucl. Instr. and Meth. B 210 (2003) 27.
- 2) K. Yasuda, V. H. Hai et al., Nucl. Instr. and Meth. B 260 (2007) 207.
- 3) 安田啓介、菅谷頼仁、能町正治、V.H.Hai、山本洋子、平成18年度若狭湾エネルギー研究センター成果報告集、p36

放射分析によるズワイガニの外骨格年齢

Radiometric Skeletal Ages of the Snow Crab, *Chionoecetes opilio*小野真宏^{*1}、今 攸^{*2}、大間憲之^{*3}

Masahiro ONO, Toshi KON and Noriyuki OMA

Abstract

In premolt stage, the pubescent (final immature instar) female snow crab, *Chionoecetes opilio*, withdrew 5.9 % of the calcium (Ca) from the old exoskeleton, and stored 30.9 % of the Ca in the hepatopancreas. In premolt and molt stages, the pubescent female eliminated 94.3 % of all the Ca mainly as the exuviae. Even if all the Ca stored was reused to calcify the new exoskeleton of the adult, the rate of the Ca was only 1.0%. In the case of young crabs within two years after the terminal molt, there were almost no differences between radiometric and subjective ages. In the case of old crabs over nine and half ages, however, the radiometric ages were only a half of the subjective ages. We presumed that the addition of Ca to the exoskeleton and the elimination of Ca from the exoskeleton might practically be able to be disregarded for intermolt stage of two years after the terminal molt. On the contrary, over the two years after the terminal molt, the addition and the elimination of Ca might affect largely to the radiometric ages as an underestimation or overestimation.

要約

未成体の最終脱皮齢にあるズワイガニ雌は、脱皮前期に外骨格中カルシウム(Ca)の5.9%を回収し、その30.9%を肝臓に蓄積し、脱皮前期と脱皮期に全Caの94.3%を主に脱皮殻として廃棄した。もし、蓄積したCaのすべてを脱皮後の成体の外骨格に再利用したとしても、その割合は1.0%と僅かであった。外観などから推定された外骨格形成後の期間が最終脱皮から2年以内であれば、放射分析から推定された期間と大きな違いが認められなかった。しかし、外観などから9.5年以上と推定された個体の放射分析年数はほぼその半分であった。したがって、脱皮後の2年以内は外骨格へのCaの追加や外骨格からのCaの喪失を無視できるが、より長期間になると放射分析値を過小評価もしくは過大評価する方向で大きな影響を与える可能性が示唆された。

I. 諸言

カニ類は、脱皮を繰り返しながら成長する。脱皮直後の外骨格にはまだカルシウム(Ca)が蓄積されていないため軟らかいが、時間の経過と共にCaを蓄積させ外骨格を硬化させる。ラジウム(Ra)(Caと同じ第2族のアルカリ土類金属)の放射性同位元素である²²⁶RaはCaとともに取り込まれるが、²²⁶Raは放射線を放出しながら時間とともにトリウム228(²²⁸Th)に壊変する。本研究では外骨格から放出される²²⁶Raと²²⁸Thの放射線放出量を測定することによって、新しい外骨格形成後の期間を求めようとするものである。この分析の前提には、①脱皮によって、体内にある総てのCaとその関連核種が実質的に失われる(脱皮前のCaなどが脱皮後の外骨格形成に再利用されると、外骨格形成後の期間が過大評価される)、②新しい外骨格へのCaの蓄積は脱皮後直ちに行われる(蓄積に長期間を要すると、その期間だけ過小評価される)、③脱皮間期に関連核種の外骨格への追加や外骨格からの喪失がない(追加や喪失があると期間が過小・過大評価される)、ことが条件となる。

これまでの研究で、最終脱皮を終えたズワイガニ雌の生存期間は、外骨格の放射分析から最大約4年¹⁾、ズワイガニおよびオオズワイガニ雄では6.60-6.85年と報告されている^{2),3)}。しかし、これらいずれの報告においても、Caの挙動については調査されていない。

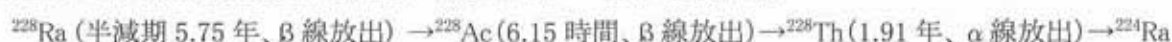
*1 研究開発部・エネルギー開発グループ、*2 協力研究員、*3 (財)越前海遊公社

日本におけるズワイガニ成体雌への標識放流によると、採捕までの期間が7年以上の記録があり⁴⁾、放射分析結果をそのまま最終脱皮後の生存期間とすることには問題を残している。したがって、脱皮とCaの挙動を把握することによって、放射分析の前提条件を確認し、放射線測定値を補正する必要があると考えている。

初年度の平成19年度は、若齢および高齢とみられる個体の外骨格の²²⁸Raと²²⁸Thの放射線放出量を測定し、測定値の精度を確認するとともに、雌ガニの最終脱皮とCaの挙動を追跡した。

II. 放射分析による年齢推定の原理

²²⁸Raは次のような放射壊変過程を経て、時間とともに²²⁸Thに変化する。



²²⁸Raが²²⁸Thに変化する量的比率と時間との関係は次の式で求められる。

$$\frac{A_{^{228}\text{Th}}}{A_{^{228}\text{Ra}}} = 1.4925(1 - e^{-0.2444t})$$

Aは放射線量、tは年で示される時間の長さ

そこで、最終脱皮を終え、最も高齢とみられるズワイガニ雌雄の外骨格に含まれる²²⁸Raと²²⁸Thの放射線放出量を測定し、最終脱皮後の生存期間を求める。

III. 材料と方法

1. 外骨格の放射分析

供試材料は、福井県水産試験場の調査船と独立行政法人水産総合センター日本海区水産研究所によって西部日本海から採集された雌雄、越前がにミュージアムで飼育された雌および越前町漁業協同組合に水揚げされた雌雄である。これら個体の外骨格を80℃で24時間乾燥後に粉末とし、V-1容器(約80ml)に密封した。その後、古い鉛材を基本遮蔽、放射性不純物をほとんど含まない約200年前の古い鉛材を内張りとした極低バックグラウンド仕様のプレナ型ゲルマニウム半導体検出器(CANBERRA製EGMP-60-30-R)で放射線量を測定した。

2. 脱皮に伴うCaの挙動

供試材料は、福井県水産試験場の調査船によって、若狭湾沖から採集された最終未成体(第10脱皮齢)の雌で、脱皮間期にある13個体と脱皮前期にある7個体、および、成体雌(第11脱皮齢)で脱皮間期にある18個体である。これらの甲幅を測定したのち、2ml前後の血リンパを採取し、肝臓のすべてを取出して重量を測定した。その後、骨格(胃、鰓を含む。以下では外骨格と記す)とそれ以外の部分(血リンパ、筋肉、消化管、心臓などの内臓と神経を含む。以下では筋肉と記す)に分離した。外骨格は80℃で24時間乾燥させ、重量を測定した。筋肉は生のまま重量を測定し、ミキサーで混合粉碎した。血リンパ、肝臓、筋肉については生のまま0.5g前後を、外骨格については乾燥後に粉碎機で粉碎混合したのち、0.05g前後を取出し、高純度硝酸(60%)8mlを加え、マイクロ波試料前処理装置(Milestone General製START D)を用いて高温高压下で溶解した。室温に冷却後、純水を加えて50mlに定容した。この試料溶液に内標準としてイッテルビウムを0.1ppmとなるように加え、2%硝酸で5倍希釈したものを測定試料とし、誘導結合プラズマ発光分光分析装置(ICP-AES: PERKIN ELMER製Optima3300RL)でCa量を測定した。その後、測定試料の抽出割合から元の各組織に含まれるCa量を算出した。

IV. 結果

1. 外骨格の放射分析

放射分析および外観などから推定された外骨格形成後の推定年数が、2年以内であれば、表-1の分析個体1~6にみられるように、両者に大きな違いは認められなかった。外観などから推定される2.5~6.5年の間(分析個体7~13)では、年数の小さい個体(7,9)でほぼ一致している例もみられた。しかし、多くは放射分析値による推定年齢の方が小さかった。この傾向は外観などから推定した年数が9.5年以上と推定した個体(14,15)ではその違いが顕著であり、ほぼ半分の年数であった。

表-1 西部日本海から入手したズワイガニの放射分析と外観の汚れなどから推定された外骨格形成後の年数比較

分析個体	甲幅 (mm)	推定年数		備 考
		放射分析	外観など	
1	104.8	0.00	0	脱皮直前の新外骨格
2	144.1	0.49	0.5	脱皮間もない水ガニ
3	104.8	1.12	1	脱皮直前の旧外骨格
4	104.8	1.44	1	同上(同じ個体を二度分析)
5	136.4	1.19	1.5	硬ガニ
6	136.4	1.16	1.5	硬ガニ
7	69.9	2.99	2.5	脱皮間期の成体を1年間飼育
8	91.5	4.92	2.5~4.5	外観から2.5から4.5年と推定
9	81.9	3.08	3.5	脱皮間期の成体を2年間飼育
10	71.0	2.22	4.5	脱皮間期の成体を3年間飼育
成体雌	11	71.9	2.35	脱皮間期の成体を4年間飼育
12	84.0	4.98	4.5~6.5	外観から4.5から6.5年と推定
13	84.9	4.86	4.5~6.5	外観から4.5から6.5年と推定
14	81.2	4.79	9.5	標識放流8年1ヶ月後に採捕個体
15	70.3	5.46	9.5	外観の汚れが上記14と似た個体

2. 脱皮に伴うCaの挙動

(1) 最終未成体雌

脱皮間期と脱皮前期にある最終未成体雌(試料の甲幅範囲 60.7mm~82.1mm)それぞれの外骨格(図-1)、筋肉(図-2)および体全体(図-3)に含まれるCa量(Y_{1-6} ・g)は、甲幅(X_{1-6} ・mm)に対して正比例し、次の式で示された(R^2 は相関係数、 X_a は若狭湾沖に生息する最終未成体雌の平均甲幅⁵⁾)。しかし、肝臓について、甲幅との間に相関が認められなかった(脱皮間期 $R^2=0.23$ 、脱皮前期 $R^2=0.09$)が、肝臓1g中の平均Ca量は脱皮間期で 0.0135 ± 0.0067 g(範囲 0.0275~0.0048g)であるのに対し、脱皮前期では 0.0381 ± 0.0221 g(0.076~0.017g)であり、脱皮前期の方が多かった(2.82倍)。血リンパ1g中の平均Ca量は、脱皮間期で 0.0819 ± 0.0114 g(範囲 0.1014~0.0619g)であるのに対し、脱皮前期では 0.0906 ± 0.0093 g(範囲 0.1033~0.0093g)であり、脱皮前期の方が僅かに多かった(1.11倍)。

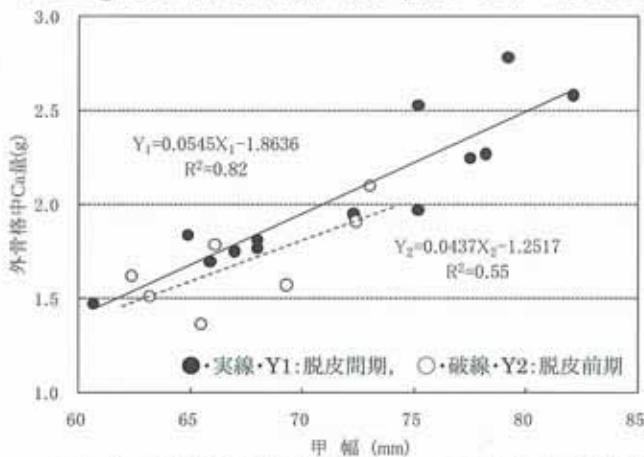


図-1 最終未成体雌ズワイガニの甲幅と外骨格中Ca量の関係

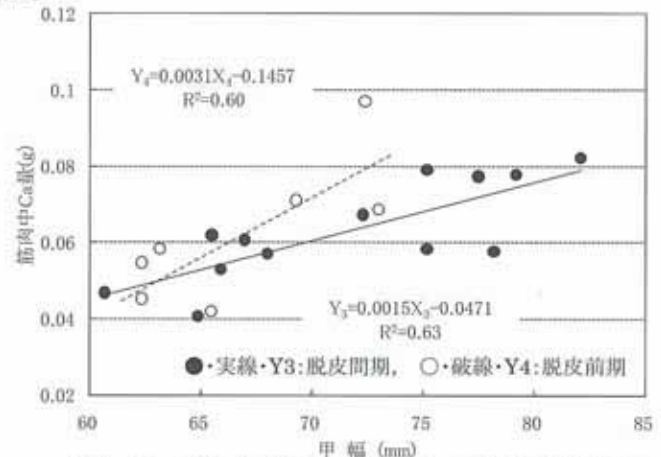


図-2 最終未成体雌ズワイガニの甲幅と筋肉中Ca量の関係

$$\text{外骨格 脱皮間期 } Y_1 = 0.0545X_1 - 1.8636 \quad \text{①}$$

$$(R^2 = 0.82, N = 13) (60.7\text{mm} \leq X \leq 82.1\text{mm}) (X_a = 66.2\text{mm}, Y_1 = 1.7443\text{g})$$

$$\text{脱皮前期 } Y_2 = 0.0437X_2 - 1.2517 \quad \text{②}$$

$$(R^2 = 0.55, N = 7) (62.4\text{mm} \leq X \leq 73.0\text{mm}) (X_a = 66.2\text{mm}, Y_2 = 1.6412\text{g})$$

$$\text{筋肉 脱皮間期 } Y_3 = 0.0015X_3 - 0.0471 \quad \text{③}$$

$$(R^2=0.63, N=13)(60.7\text{mm}\leq X\leq 82.1\text{mm})(X_a=66.2\text{mm}, Y_3=0.0552\text{g})$$

$$\text{脱皮前期 } Y_4=0.0031X_4 - 0.1457 \quad \textcircled{4}$$

$$(R^2=0.60, N=7)(62.4\text{mm}\leq X\leq 73.0\text{mm})(X_a=66.2\text{mm}, Y_4=0.0595\text{g})$$

$$\text{体全体 脱皮間期 } Y_5=0.0556X_5 - 1.8648 \quad \textcircled{5}$$

$$(R^2=0.82, N=13)(60.7\text{mm}\leq X\leq 82.1\text{mm})(X_a=66.2\text{mm}, Y_5=1.8159\text{g})$$

$$\text{脱皮前期 } Y_6=0.0492X_6 - 1.5169 \quad \textcircled{6}$$

$$(R^2=0.61, N=7)(62.4\text{mm}\leq X\leq 73.0\text{mm})(X_a=66.2\text{mm}, Y_6=1.7401\text{g})$$

(2) 成体雌

脱皮間期にある成体雌(76.0mm~98.3mm)の体全体に含まれるそれぞれのCa量(Y_7 ・g)は甲幅(X_7 ・mm)に正比例し、次の式で示された(X_b は若狭湾沖に生息する成体雌の平均甲幅⁵⁾(図-4)。

$$\text{外骨格 } Y_7=0.1301X_7 - 6.8312 \quad (R^2=0.90, N=18) \quad (X_b=77.4\text{mm}, Y_8=3.2385\text{g}) \quad \textcircled{7}$$

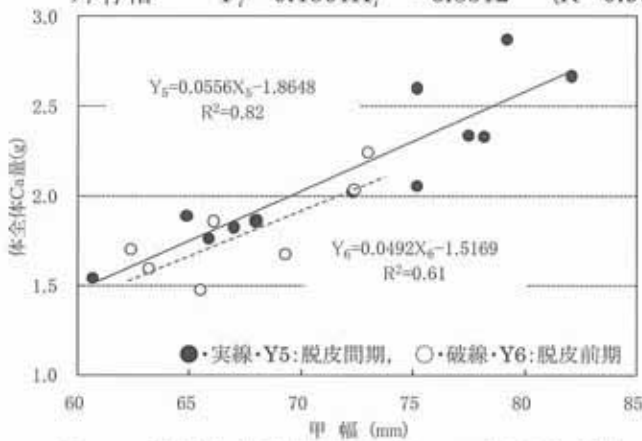


図-3 最終未成体雌ズワイガニの甲幅と体全体のCa量の関係

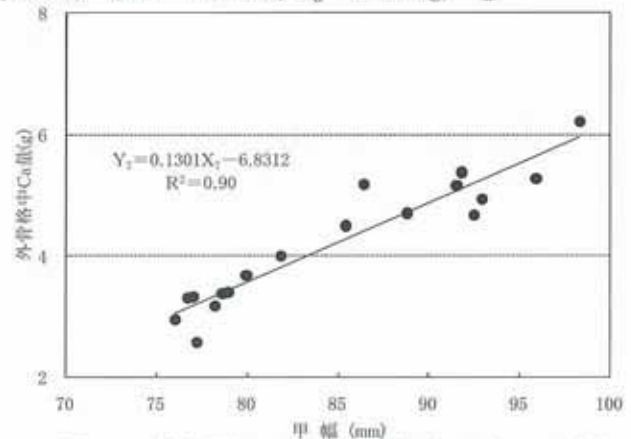


図-4 脱皮間期にある成体雌ズワイガニの甲幅と外骨格中Ca量(g)の関係

V. 考察

平均甲幅にある最終未成体雌(以下では単に最終未成体雌と記す)の外骨格中Ca量は、脱皮間期で①式から1.7443g、脱皮前期で②式から1.6412gと計算され、脱皮前期の方が少なかった。したがって、その差0.1031gは脱皮前に外骨格から体内に回収されたCa量と考えられる。回収率は、脱皮間期の外骨格中Ca量(1.7443g)の5.9%にあたる。甲幅との間に関係が認められなかった肝臓1g中の平均Ca量は、脱皮間期で0.0135gであるのに対し、脱皮前期では0.0381gであり、脱皮前期の方が多かった。したがって、その差である0.0246gは外骨格から回収されたCaのうち、肝臓に蓄積された量とみられる。最終未成体雌の筋肉中Ca量は、脱皮間期で③式から0.0522gと計算されるが、脱皮前期では④式からそれよりも多い0.0595gと計算される。したがって、その差である0.0073gが外骨格から回収され、筋肉中に蓄積された量とみることができる。肝臓と筋肉中に貯えられたCa量の合計は0.0319gであり、この量が外骨格から回収され、体内に蓄積されたCaの総量と考えられる。なお、脱皮間期にある最終未成体雌の筋肉中Ca量は0.0552gであるのに対し、脱皮前期では0.0595gであり、脱皮前期の方が1.08倍多い。この倍率は血リンパ中Ca量の倍率1.11倍に近似している。したがって、筋肉中Ca量の増加は、筋肉そのものに含まれるCa量の増加ではなく、筋肉として測定された血リンパ中Ca量の増加による可能性が高い。また、脱皮前期における血リンパ中Ca量の増加率(1.08倍)が肝臓中のそれ(2.82倍)に比べて低いこと、および、血リンパ中Ca濃度の上昇がそもそも僅かであることから、血リンパがCaの蓄積場所になっていると考えるよりは、外骨格から回収したCaを肝臓へ運搬中であると考えた方が妥当である。なお、外骨格からは0.1031gが回収されているから、蓄積量は回収量の30.9%にあたる。脱皮前期に回収されたCaの一部は消化管、尿、および鰓から捨てられることが知られてい

る⁶⁾。したがって、本種においても蓄積されなかった残り0.0712g(69.1%)は捨てられたものと推察される。この値は、⑤式から計算される体全体が脱皮間期に持つCa量1.8159gと⑥式から計算される脱皮前期に持つCa量1.7401gの差0.0758gに近似している。

脱皮前期の最終未成体雌が外骨格から回収しながら廃棄するCa(0.0712g)と脱皮殻として廃棄するCa(1.6412g)の合計は1.7124gであり、脱皮間期に体全体が持つCa量の94.3%である。脱皮前期に外骨格から回収し、蓄積したCa量は0.0319gである(図-5)。一方、平均甲幅にある成体雌の外骨格中Ca量は⑦式から3.2385gと計算される。したがって、蓄積したCa量0.0319gの総てが外骨格に再利用されたとすれば、その割合は1.0%と計算される。

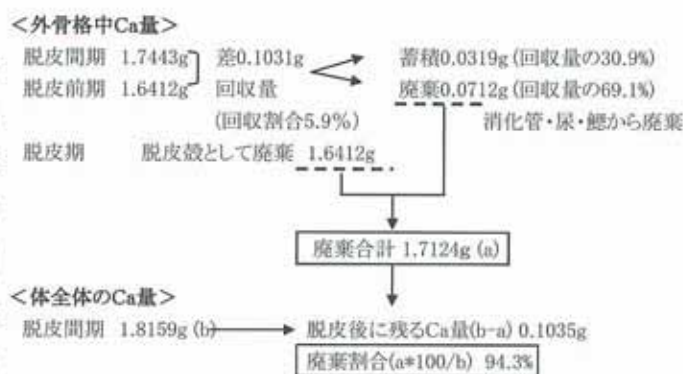


図-5 最終未成体雌ズワイガニが脱皮前期および脱皮期に廃棄するCa量とその割合

本研究によって、脱皮間期に持つCaのほとんど(94.3%)を脱皮前期と脱皮期に廃棄し、しかも、脱皮前期に体内に蓄積したCaを、脱皮後の外骨格形成にそのすべてを再利用したとしても、その割合は無視できる程度(1.0%)であることが明らかになった。したがって、先に放射分析の前提条件として述べた「①脱皮によって、体内にある総てのCaとその関連核種が実質的に失われる。」はCaについてほぼ満たされている。また、外観などから推定された外骨格形成後の期間が2年以内であれば、放射分析から推定された期間と大きな違いが認められなかった。したがって、前提条件として述べた「③脱皮間期に関連核種の外骨格への追加や外骨格からの喪失がない。」は外骨格形成後の2年間は少ないと推察される。外観などから9.5年以上と推定された個体の放射分析年数はほぼその半分であった。このことは前提条件として述べた「②新しい外骨格へのCaの蓄積は脱皮後直ちに行われる。」が満たされていないことと、年数が増加するにつれて、③の条件が大きく影響している可能性を示唆している。

今回の報告は、分析数が少ないため予報的な域をでない。今後は放射分析およびCa分析の試料数を増やして精度を高めるとともに、放射分析値の補正が可能になるような知見を得る方向で研究を進める必要がある。

VI. 謝辞

本研究に供した材料の一部は福井県水産試験場、独立行政法人水産総合センター日本海区水産研究所、財団法人越前がにミュージアムから提供いただいたことを記し、感謝申し上げます。

VII. 引用文献

- 1) Comeau, M., Conan, G. Y., Robichaud, G., and Jones, A., Tech. Rep. Fish. Aquat. Sci. 1817: ix+73p (1991)
- 2) Nevissi, A., Orensanz, J. M., Paul, A. J., and Armstrong, D. A., // High latitude crabs: biology, management and economics. Alaska Sea Grant Rep. AK-SG-96-02, University of Alaska, Fairbanks, Alaska. pp.389-396.(1996)
- 3) Ernst, B., Can. J. Fish. Aquat. Sci. 62: 250-268 (2005)
- 4) Yamasaki, A., Fish. Sci., 68(Supp. II) : 1699-1702 (2001)
- 5) 今攸、丹羽正一、山川文男、日水誌、34: 138-142 (1968)
- 6) Greenaway, P., Biol. Rev. 60: 425-454 (1985)

若狭湾における海底堆積物調査

Marine Sediment Investigation in the Wakasa Bay

小野真宏*、安隆己*

Masahiro ONO and Takami YASU

Abstract

The seabed in Wakasa Bay was occupied by sand or sand mud, the back of a bay and outside from the entrance of a bay was mud. There was much silica acid of living thing origin (Opal) outside of a bay and near the entrance of a bay. Opal showed little tendencies at the shallow place in a bay. On the other hand, there was little calcium outside of a bay and near the entrance of a bay. Calcium showed many tendencies at the shallow place in a bay. This calcium and inorganic carbon were positive correlation. Only cesium 137 was detected as artificial radioisotope. This was change within the limits of the measured value of the past in the circumference of power plant. The average deposition speed of Wakasa Bay was able to be estimated at $0.154\text{g cm}^{-2}\text{y}^{-1}$ and 0.369cm y^{-1} .

要約

若狭湾内の底質は、概ね砂質または砂泥質で占められており、湾奥および湾口中央部から湾外にかけては、泥質が卓越していた。生物起源のケイ酸塩(オパール)は、湾内の浅海域で少なく、湾外および湾口部周辺に多い傾向を示した。カルシウムは、湾外および湾口部周辺で少なく、湾内の浅海域に多い傾向を示した。このカルシウムと無機態炭素には、正の相関が認められた。海底土より検出された人工放射性元素は、セシウム 137 のみであり、その値は発電所周辺における過去の測定値の変動範囲内であった¹⁾。鉛 210 年代測定法による若狭湾湾口部の平均堆積速度は $0.154\text{g cm}^{-2}\text{y}^{-1}$ 、 0.369cm y^{-1} と見積もることができた。

I. 緒言

若狭湾は、丹後半島先端の経ヶ岬と越前岬とを結んだ線を境界として外洋と区分され、表面積 $2,657\text{ km}^2$ 、容量 264 km^3 の日本海に面した外洋性内湾であり、水深 200 m 以深には、低温で栄養塩に富む日本海固有水が存在する。丹後半島沿いには、対馬暖流水が流れ、その流向と流速の変化が若狭湾内の流動に大きな影響を与えることが指摘されている。また、若狭湾の沿岸部には、多数の原子力発電所が運転しており、我が国の原子力発電所立地地域として先駆的な役割を果たしてきた。

本研究は、各種モニタリング技術を駆使し、若狭湾地域における放射能のバックグラウンド値の把握と、万一の原子力発電所事故等に備えた海洋での中長期放射性物質の移行・拡散状況を予測するシミュレーションモデルを開発することにより、若狭湾における海洋環境モニタリングシステムを構築することを目的としている。また、これらの海洋環境モニタリングで得られるデータを用いて、若狭湾における海流や水質情報を提供することにより、水産資源の保護、育成、変動予測等への活用が期待され、若狭地域の産業振興に資することができる。

本報告では、これまで段階的に進めている海洋環境モニタリングブイの設計、海洋調査、モデル開発のうち、海洋調査によって得られた若狭湾における元素分布特性と海底堆積物の堆積速度について述べる。

*研究開発部・エネルギー開発グループ

本研究は、文部科学省のエネルギー対策特別会計委託事業による委託業務として、(財)若狭湾エネルギー研究センターが実施した平成 19 年度「若狭湾における海洋環境モニタリングシステム等に関する調査研究」の成果の一部である。

II. 調査方法

1. 元素分布特性

海底堆積物調査については、若狭湾全域を対象とした25測点(MS-1~MS-23)において、河床堆積物調査は、若狭湾に流入する由良川を代表点とした5河川(SS-1~SS-5)の下流域において実施した(図-1)。海底堆積物はスミス・マッキンタイヤ採泥器(離合社:小型標準型)にて採取し、河床堆積物は、スコップにて川底の表層土および泥を採取した。海底堆積物の25試料および河床堆積物の5試料の計30試料について、粒度組成、含水比、元素分析(安定元素・放射性元素)、有機態炭素、無機態炭素、オパール態ケイ酸の分析・測定を実施した。

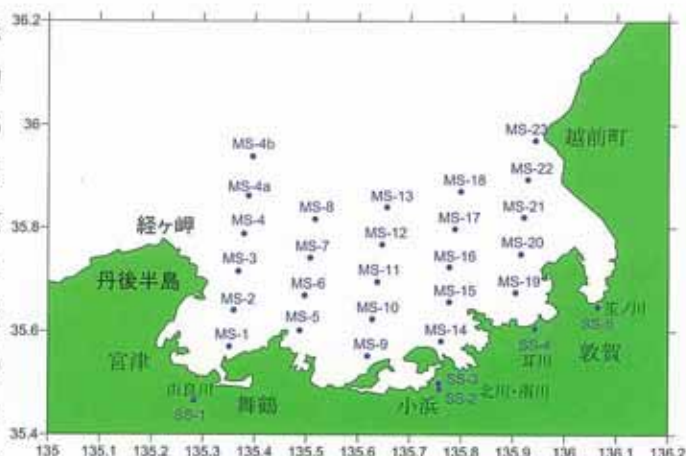


図-1 堆積物調査地点

元素分析、有機態炭素、無機態炭素、オパール態ケイ酸に供する堆積物試料は、70℃で乾燥した後、めのう乳鉢で80メッシュ(180μm)以下に粉砕して分析試料とした。また、河床堆積物試料については、粉砕後の試料を薄くのばして磁石を用いて磁鉄鉱などの明らかな磁性鉱物を取り除いた。

粒度組成は、ふるい法、含水比は、湿重量を測定した後110℃で乾燥して乾重量を求めた。安定元素(Cu, Al, Ba, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, Sr, Ti, V, As, Bi, Cd, Co, Cr, Cs, Ga, Hg, Li, Ni, Pb, Rb, Th, Tl, U, Zn)の28元素は、フレイムレス原子吸光分析装置(FLAA)、誘導結合高周波プラズマ発光分光分析装置(ICP-AES)、誘導結合高周波プラズマ質量分析装置(ICP-MS)を用い、放射性元素は、ゲルマニウム半導体検出器を用いて測定した。有機態炭素は、塩酸蒸気下で炭酸塩を溶解後、CHNコーダーにて定量し、無機態炭素は、CHNコーダーにて定量した全炭素と有機態炭素の差から算出した。オパール態ケイ酸は、アルカリ溶液で抽出後、モリブデンイエロー法にて比色定量した。

2. 海底堆積物の堆積速度

海底堆積物の堆積速度を求めるためには、堆積物を柱状(コア)試料として採取する必要がある。本調査では、上記調査地点のMS-1(51m)およびMS-13(218m)の2測点において柱状試料採取を実施した。

採取方法は、元素分布特性用堆積物試料採取と同じスミス・マッキンタイヤ採泥器にて海底堆積物を採取し、採泥器にて採取された表層堆積物の上からφ50mmのアクリル管を垂直に突き刺して複数本採取した。この柱状試料を海底境界面から1cm刻みで切り取り、複数のコアの同一層を混合して層別試料とした。採取コアの長さは、採泥器の採取許容深度と泥質に依存するため、今回の採取方法では表層から約8cmまでの深さまで採取可能であった。

沿岸の堆積物中の堆積速度を求めるためには、一般的に比較的半減期の短い放射性同位体を用いた年代測定法が使われている。具体的には半減期22.3年の²¹⁰Pbを用いた鉛-210法と半減期30.3年の¹³⁷Csを用いたセシウム-137法が挙げられる。

¹³⁷Csは、熱核反応の副生成物であり、1950~60年代前半の大気核実験により生成され地表や海面に降下し、土壌や堆積物微細粒子に特異吸着している。降下量のピークは1962年から1965年に出現するため、堆積物中の¹³⁷Cs濃度深度分布を解析することにより、年代を決定するためのトレーサーとして広く用いられている。

²¹⁰Pbは²³⁸U系列の崩壊過程で²²⁶Raの壊変によって生じた²²²Rnが大気中に拡散し、それから生じた²¹⁰Pbがエアロゾルなどに付着して降下し、湖水や海水中で堆積物とともに埋積し、その後半減期にしたがい減少していく。堆積物中の²¹⁰Pb濃度深度分布解析により半減期減衰曲線から平均堆積速度が求められる。

鉛-210の定量法には大きく分けて次の3方法がある。

(1) β線計測法

^{210}Pb はβ壊変核種であるのでβ線を測定する。しかしそのβ線のエネルギーが低いため、その娘核種の ^{210}Bi のβ線を測定する。この ^{210}Bi は半減期が5日なので、1ヶ月ほどして放射平衡になってから低バックグラウンドのガスフローカウンターでβ線を測定する。

(2) α線計測法

^{210}Pb の孫娘核種である半減期138日の ^{210}Po を計測する。スパイクとして既知量の半減期2.9年の ^{208}Po を添加し、銀板上に電着して放射平衡になった後にそのα線をガスフローカウンターもしくはシリコン表面障壁型半導体検出器等で測定する。

(3) γ線計測法

^{210}Pb はβ壊変核種であるが、微弱ながらγ線を放出する。このγ線をゲルマニウム半導体検出器で計測する。この方法の利点は化学的な前処理が不要ということである。

本研究では、沿岸堆積物における堆積速度推定に広く用いられており、化学的前処理が不要なγ線計測法による鉛-210法にて堆積速度の推定を試みた。

層別に分けて保存した試料は解凍後、文部科学省「ゲルマニウム半導体検出器を用いる機器分析のための試料の前処理法」²⁾にしたがい、70℃で乾燥した後に、2mmのふるいを用いて石礫、貝殻、植物根等を除去した。これを古い鉛材を基本遮蔽、放射性不純物をほとんど含まない約200年前の古い鉛材を内張りとした、極低バックグラウンド仕様のプレナ型ゲルマニウム半導体検出器(CANBERRA製EGMP-60-30-R)で測定した。ガンマ線計測は、文部科学省「ゲルマニウム半導体検出器によるガンマ線スペクトロメトリー」³⁾にしたがった。

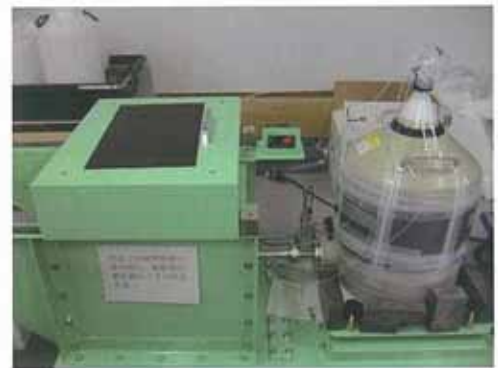


図-2 極低バックグラウンド仕様のGe半導体検出器

III. 結果および考察

1. 元素分布特性

<粒度組成・含水比・含泥率>

粒度組成の平均値は、礫(≥2.0mm)、粗砂(0.425~<2.0mm)、細砂(0.075~<0.425mm)、シルト(0.005~<0.075mm)、粘土・コロイド(<0.005mm)の順に海底堆積物で0.6、8.5、44、25、22%、河床堆積物で20、34、33、7.3、6.6%であった。海底堆積物は細砂が最も多く、続いてシルト、粘土・コロイドの順に含まれていた。河床堆積物では粗砂と細砂がほぼ同程度で高く、続いて礫が多く含まれていた。

含水比(含水重量/乾燥重量×100)の平均値は、海底堆積物で72%、河床堆積物で30%であった。水深100m付近までは50%前後の含水比であるが、それ以深では水深とともに大きくなり、大陸棚縁辺に相当する水深250m付近では200%近い値であった。

含泥率(シルトおよび粘土・コロイドの和)は、若狭湾の内湾である舞鶴湾の湾口付近で含泥率が70~90%と高いが、水深150m以浅では50%以下であった。水深200m以深および若狭湾湾口中央部付近は90%以上の高い含泥率を示した。これらの結果は先の報告^{4),5),6),7)}とほぼ一致しており、ここ20年程度の期間では底質分布の変化はほとんどみられないことを示唆している。

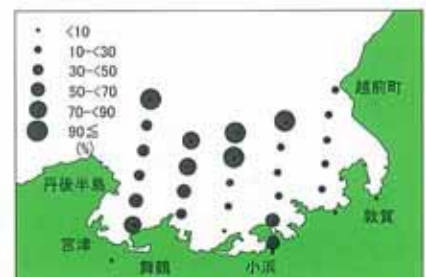


図-3 含泥率

<安定元素>

マンガン(MnO)は、含泥率分布とは対照的に水深 200m 以深で濃度が 0.05%以下と低く、河床堆積物中で 0.1%以上の高い濃度がみられた。マンガンは還元されやすい金属元素の一つで、還元的環境下では酸素が奪われて+2 価のマンガンとなり、容易に間隙水中へと溶解して堆積物中から抜け出してしまう。このことから含泥率の高い堆積物は、マンガン濃度が低いこと推察される。

アルミニウム(Al_2O_3)は、湾口付近のシルト・粘土質が多く含まれる堆積物中に高い濃度の分布が集中しているのに対し、湾奥などの砂質が多く含まれる堆積物で低濃度であった。この要因として、本分析法において石英質の多い堆積物では溶解しきれないことが指摘されている⁸⁾。比較的粒子の大きい砂質は石英成分が多く、酸分解でも溶け残った可能性がある。また、石英が多い砂質は、ケイ酸濃度が高く、アルミニウムは粘土やシルトなどの他の粒子成分に比べて低いことが報告されている⁹⁾。

鉄(Fe_2O_3)は、湾口および湾外で低く、由良川河口付近および湾奥で高い分布を示している。粒度組成と化学組成の関係においてアルミニウムと同様に鉄も粒度が大きいほど濃度が低くなる傾向が知られている⁹⁾。しかしながら、粒度の大きい砂質が多く含まれる海域において、鉄濃度はむしろ高く、先の知見と矛盾することになる。今回、試料の前処理において、河床堆積物では強力磁石により磁鉄鉱を極力除去したが、海底堆積物については除去処理を行わなかった。しかし、粉碎処理済みの海底堆積物に強力磁石を近づけると、砂鉄が浮き上がる現象を確認した。このことは、河川の影響の強い湾奥域において、磁鉄鉱を除かなかつたために鉄濃度が高くなった可能性を示唆する。

チタン(TiO_2)は、湾奥および湾口で低く、その中間付近のシルト質または砂泥質で高い傾向を示した。チタンは磁鉄鉱にも含まれるが、その分布は鉄濃度と同調していない。このことから砂質よりも粒径が小さく風化の進んだ砂泥において、鉄よりも溶出し難く、アルミニウムよりも溶出し易い可能性を示唆する。

カルシウム(CaO)は、含泥率が低く砂質が多く含まれる湾中央から岸寄り浅海域に多く含まれているのに対し、由良川河口および湾口中央部付近で低い傾向を示した。また、河床堆積物試料にほとんど含まれなかった。このことからカルシウムの供給源は陸側ではなく、海側であることが推察される。

<放射性元素>

堆積物試料から検出された人工放射性元素は ^{137}Cs のみであり、河床堆積物で 0.8~6.1Bq/kg、海底堆積物で 5.5Bq/kg 以下であった。この濃度範囲は発電所周辺における過去の測定値の変動範囲内であった¹⁾。

表-1 放射性元素分析結果

	試料数	人工放射性核種 (Bq/kg乾土)		天然放射性核種 (Bq/kg乾土)				
		^{137}Cs	その他の核種	7Be	^{208}Tl	^{214}Bi	^{228}Ac	^{40}K
海底堆積物	25	ND ~ 5.5	ND	ND	13 ~ 37	11 ~ 20	15 ~ 37	319 ~ 696
河床堆積物	5	0.8 ~ 6.1	ND	ND ~ 24	17 ~ 56	11 ~ 30	18 ~ 61	438 ~ 1070

※検出された人工放射性核種は ^{137}Cs のみであった(^{54}Mn , ^{60}Co , ^{134}Cs , ^{144}Ce は検出されなかった)。

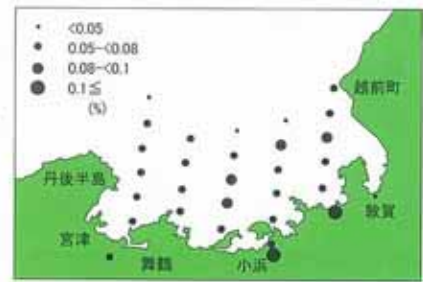


図-4 マンガン(MnO)

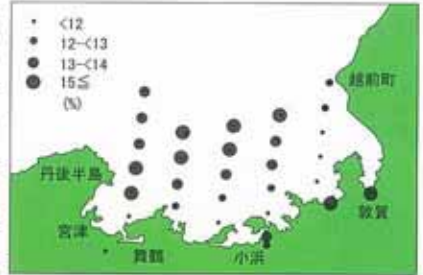


図-5 アルミニウム(Al_2O_3)

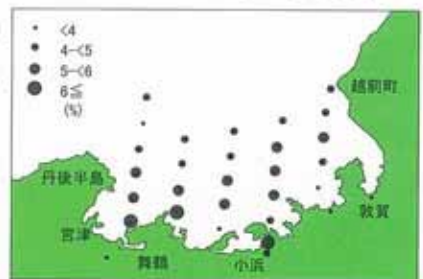


図-6 鉄(Fe_2O_3)

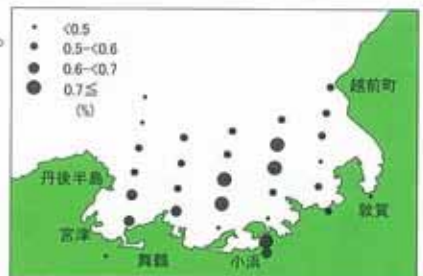


図-7 チタン(TiO_2)

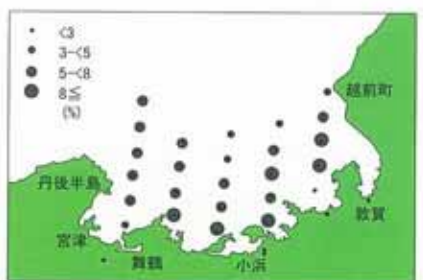


図-8 カルシウム(CaO)

<有機態炭素・無機態炭素>

堆積物中に含まれる炭素は、有機態炭素と無機態炭素に分けられる。有機態炭素は体細胞組織や糞粒といった有機物から、無機態炭素は主に貝殻や有孔虫等の炭酸カルシウムの殻をもつ生物の遺骸がその起源となっている。有機態炭素の平均値は海底堆積物で約1.0%、河床堆積物で約1.4%と河床堆積物でやや大きかった。しかし、その範囲は、海底堆積物と河床堆積物ともに最小値で0.2%程度、最大値で2.7%程度であった。無機態炭素の平均値は海底堆積物で1.0%であったのに対し、河床堆積物にはほとんど含まれていなかった。このことから先述のカルシウムと同様に無機態炭素の供給源は陸側ではなく、海側であることが推察される。この無機態炭素とカルシウムの関係をみてみると、正の相関関係が認められる(図-11)。

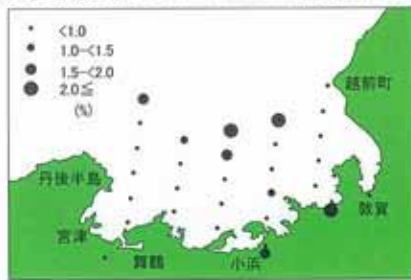


図-9 有機態炭素

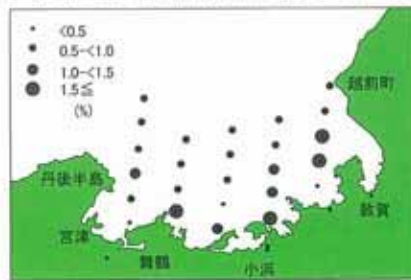


図-10 無機態炭素

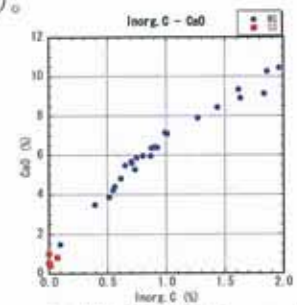


図-11 無機態炭素とカルシウムの関係

<オパール態ケイ酸>

堆積物中に含まれる生物起源ケイ酸塩(オパール)は、主に珪藻類などの植物プランクトンや放射虫、海綿虫等のケイ酸塩の殻をもつ生物の遺骸がその起源となっている。オパール態ケイ酸の平均値は海底堆積物で2.6%、河床堆積物で1.1%と海底堆積物で大きかった。また、オパール態ケイ酸の最小値が海底堆積物と河床堆積物でそれぞれ0.4%、0.7%とほぼ同じであったのに対し、最大値はそれぞれ8.8%、1.6%と海底堆積物は河床堆積物の5倍以上高い値を示した。

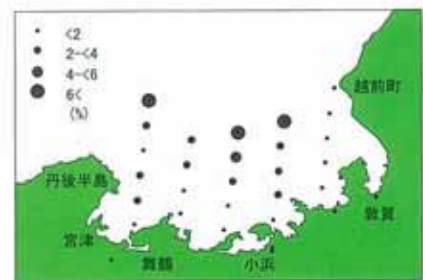
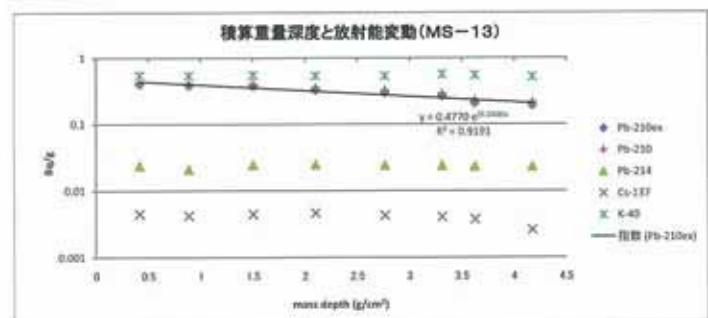


図-12 オパール態ケイ酸

2. 海底堆積物の堆積速度

沿岸部の MS-1 では、採取した層までの層別による ^{210}Pb 量の有意な変動は認められず、堆積速度を算出することはできなかった。一方、湾口部の MS-13(図-13)では、深度方向に ^{210}Pb 量は一定の傾きをもって減少した。この傾きから層別の堆積年数を算出したところ、0-1cm 層で2.7年、1-2cm 層で5.8年、2-3cm 層で9.8年、3-4cm 層で13.6年、4-5cm 層で17.9年、5-6cm 層で21.5年、6-7cm 層で23.5年、7-8cm 層で27.1年であった。平均堆積速度は、1年間当たり0.369cmと見積ることができた。

	0-1cm	1-2cm	2-3cm	3-4cm	4-5cm	5-6cm	6-7cm	7-8cm
堆積速度 $\text{cm} \cdot \text{a}^{-1}$	0.418	0.369	0.303	0.241	0.194	0.158	0.132	0.110
Pb-210ex	0.4922	0.3881	0.3124	0.2574	0.2092	0.1653	0.1285	0.1017
Pb-210	0.471	0.4012	0.4019	0.3544	0.3139	0.279	0.239	0.188
Pb-214	0.5212	0.5088	0.444	0.349	0.2418	0.2232	0.1811	0.1262
Ce-137	0.78449	0.54224	0.30431	0.1861	0.06131	0.04039	0.02122	0.01159
R-40	0.5474	0.5498	0.5488	0.5374	0.5262	0.5042	0.5006	0.4104



層	堆積年数(年)
0-1cm	2.7
1-2cm	5.8
2-3cm	9.8
3-4cm	13.6
4-5cm	17.9
5-6cm	21.5
6-7cm	23.5
7-8cm	27.1

値	0.005
平均質量堆積速度	0.154 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$
平均堆積速度	0.369 $\text{cm} \cdot \text{a}^{-1}$

図-13 堆積速度検討(MS-13)

沿岸部の MS-1 では、深度方向に9cm 程度まで ^{210}Pb 量の層別の変動は認められなかった。この地点の底質は、先の含泥率等の分布特性で述べたとおり、「シルト」および「粘土・コロイド」が8割以上占めており、若狭湾の湾中央から湾奥の中では堆積物が比較的蓄積しやすい地点であった。にもかかわらず層別の ^{210}Pb 量の変動が認められなかった要因としては、表層から少なくとも9cm までは、自然現象および人為的影響により日常的に海

底堆積物が攪乱され、均一化されている可能性が示唆される。

湾口部に位置する MS-13 では層別による ^{210}Pb 量の有意な変動が認められ、平均堆積速度は $0.154\text{g cm}^{-2}\text{y}^{-1}$ 、 0.369cm y^{-1} と見積もることができた。この値は東京湾湾央 $0.2\sim 0.4\text{g cm}^{-2}\text{y}^{-1}$ 、湾央西部の荒川、江戸川および多摩川沖の $0.5\text{g cm}^{-2}\text{y}^{-1}$ 以上と比較して低かった¹⁰⁾。しかし東京湾湾央の底質は泥質から砂泥質であり、海底堆積物の供給源が主に河川等からの陸域であると考えられるのに対し、若狭湾湾央の底質はおおむね砂質で覆われていることから、湾口部の海底堆積物の供給源は陸域から輸送もしくは湾内で生産されたものではなく、外洋に起源をもつ可能性を示唆している。

IV. 結語

若狭湾に注ぐ 5 河川からの河床堆積物と、湾内全域における海底堆積物について、物理的性質および各種化学成分について調査・分析を行った。この結果から、湾外および由良川近接の浅海域に泥質が存在し、湾内の大部分は砂質あるいは砂泥質が広がっていることが分かった。但しその元素分布特性は解釈困難な場合が少なくない。そこで、海底堆積物および河床堆積物のデータを同格に評価するためには、試料の前処理方法も含めて両者で統一した分析法を確立し、そのデータの品質を向上させることが今後の課題と考えられる。また、スミス・マッキンタイヤ採泥器による海底堆積物の柱状試料採取方法では、海底面から約 8cm 程度までの深さまでコア試料を採取することができた。その層別試料を用いて ^{210}Pb 年代測定ガンマ線計測法により堆積速度を算出した結果、採取できた最大深度 7~8cm 層の堆積年数は約 27 年であることが分かった。この年代測定結果の信頼性を確認するためには、 ^{137}Cs (半減期 30.3 年) 年代測定ガンマ線計測法によるクロスチェックを同時に行うことが必要であり、そのためには大気核実験等により、セシウム 137 の堆積が初めて確認できる 1950 年およびセシウム 137 の降下量のピークが出現する 1960 年代前半の堆積層の深さ(今年度の年代測定結果から少なくとも 15cm 以上の柱状試料が必要)まで試料を採取し、堆積物中のセシウム 137 濃度深度分布を解析することにより、若狭湾の堆積速度を高精度に見積もることが今後の課題である。

V. 参考文献

- 1) 文部科学省、海洋環境放射能総合評価事業(2005,2006)
- 2) 文部科学省、ゲルマニウム半導体検出器を用いる機器分析のための試料の前処理法 (1982)
- 3) 文部科学省、ゲルマニウム半導体検出器によるガンマ線スペクトロメトリー(1992)
- 4) 林勇夫、志岐常正、若狭湾(1)地質、日本全国沿岸海洋誌、日本海洋学会沿岸海洋研究部会編、東海大学出版会、947-957 (1985)
- 5) 志岐常正、西田史朗、海洋地質、日本の地質、日本の地質「近畿地方」編集委員会編、共立出版、183-191 (1987)
- 6) 片山肇、池原研、山陰-北陸沖の表層堆積物、「南西日本周辺大陸棚の海底地質に関する研究」昭和 62 年度研究概要報告書-経ヶ岬沖・ゲンタツ瀬海域-、地質調査所、69-105 (1988)
- 7) 池原研、山陰-北陸沖海底表層堆積物の物理的性質、地質調査所月報、40、239-250 (1989)
- 8) 今井登、誘導結合プラズマ発光分析法による河川たい積物の分析、分析化学、36、T41-T45 (1987)
- 9) 北野康、第IV編浅海堆積物 第4章ケイ酸塩堆積物、海洋科学基礎講座<12> 堆積物の化学、257-270 (1972)
- 10) 松本英二、沿岸環境調査マニュアル[底質・生物篇]、堆積年代測定、日本海洋学会編、恒星社厚生閣、37-42、118-119(1986)

イオンビーム照射による花卉園芸植物の品種改良

Development of Commercial Varieties of Flowering Plants by Ion Beam Breeding

畑下昌範^{*1}、高城啓一^{*1}、鈴木勝久^{*2}

Masanori HATASHITA, Keiichi TAKAGI and Katsuhisa SUZUKI

Abstract

Since ion beam, in contrast to other mutagenic techniques, efficiently changes target phenotypes and confers a broad spectrum of new traits without affecting other agronomical traits, it is an effective technique for mutation breeding to produce new cultivars in a relatively short span of time. Ion beams were applied to *Petunia hybrida* seedlings and *Catharanthus roseus* seeds. To evaluate the effect of irradiation, germination rate and survival rate were examined in M1 plants. Over 200 flowering plants were then investigated for visible phenotypes. Five mutant lines such as variegated leaf and variegated flower were isolated.

要約

イオンビームは、他の変異原に比べて突然変異率が高く、また変異スペクトルが広いことがモデル植物について明らかにされており、新品種を短期間で作出・育成することが求められている園芸植物の突然変異育種において新しい変異原として期待されている。本研究では、ペチュニアの植物体及びピンカの種子にイオンビームを照射し、照射された植物体の生存率や種子の発芽率などについて調査を行いながら、その後の変異体の選抜を行うことにより、新品種の作出を試みた。その結果、斑入り葉や花に条斑の入った変異体を5系統選抜した。

I. 緒言

花卉園芸植物においては、消費者の多様化するニーズに応えるため、大量に生産される従来品種との差別化が可能な新品種の開発が求められている。さらに、花卉園芸植物の商品サイクルは早く、短期間での新品種の育成が望まれている。イオンビームは、他の変異原に比べて突然変異率が高く、また変異スペクトルが広いことがモデル植物について明らかにされており、植物の突然変異育種において新しい変異原として期待されている。また、栄養繁殖系の確立ができている植物では、照射当代において変異体を選抜し、得られた変異体を挿し木や組織培養等の方法により形質が安定な状態で増殖することが可能である。本研究では、自家交配したペチュニア (*Petunia hybrida*) の植物体及び自家交配したピンカ (*Catharanthus roseus*) の種子に、イオンビームを照射し、その後の変異体の選抜を行うことにより新品種の作出を試みた。

II. 方法

1. 材料

育種材料として、ペチュニア自家交配株及びピンカ自家交配種子を用いた。これらの材料は日本の自然環境では一年草として扱われているが、温度管理によって長期にわたって株を維持、育成することが可能であり、また栄養繁殖により容易に増殖可能であることを確認している。

2. イオンビーム感受性試験

ペチュニアのイオンビーム感受性を調べるため、200MeVのプロトンビームを固化培土に植栽した植物体に照

^{*1}研究開発部・生物資源グループ、^{*2}ハクサンインターナショナル株式会社
本研究は、ハクサンインターナショナル株式会社との共同研究として実施した。

射した。照射を行った植物体は、翌日 9cm ポリポットに移植し、最低気温 18℃に設定した温室にて自然光の下で栽培を行い、3か月後に生存率の調査を行った。ピンカのイオンビーム感受性を調べるため、24 時間吸水した種子に 660MeV のカーボンビームを照射した。照射を行った種子は、翌日播種し、最低気温 18℃に設定した温室にて外光による照明下で栽培を行い、発芽率の調査を行った。

3. 変異体選抜試験

感受性試験の結果を参考に適正照射線量を設定し、同様の方法を用いて他系統のペチュニアにも照射を行い、有望変異個体の選抜を行った。生長した照射個体から見つかった有望な変異枝は、切り落として挿し木を行い、同じ性質を備えた枝の挿し木を繰り返すことで表現形質の固定を試みた。ピンカについては、播種後生育した実生苗を 9 cmポリポットに移植し、有望変異個体の選抜を行った。生長した照射個体から見つかった有望な変異枝は、ペチュニアと同様の方法を繰り返すことで形質の固定を試みた。

III. 結果及び考察

1. ペチュニア

ペチュニア植物体のプロトンビーム照射に対する感受性を調べるため、系統‘014’および‘S614-1’の植物体にプロトンビームを照射した。その結果を図-1に示す。両系統とも 30Gy 以降で明らかな生存率の低下が認められ、系統‘014’では 50Gy ですべて枯死した。また、両系統とも 30Gy 以上の線量において、生育に著しい遅延が認められた。同時に 20Gy、30Gy 照射区において、斑入り葉および花色変化の芽条変異が確認できた。

他系統のペチュニアに同様の方法でプロトンビームを種々の照射したところ、他系

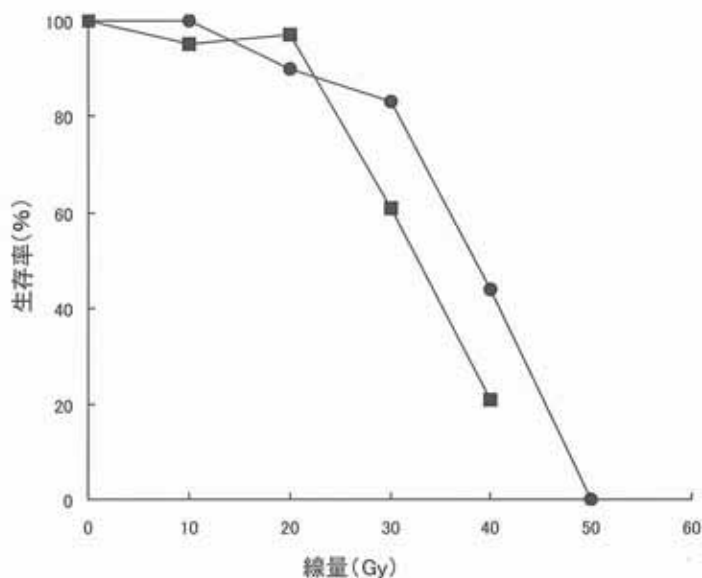




図-1 ペチュニア植物体のプロトンビーム感受性
●:014系統、■:S614-1系統

表-1 選抜したペチュニア変異体

原品種	照射後選抜した変異体
	
	
	

統でも‘014’や‘S614-1’と同様に 10-30Gy 照射区で斑入り葉や花色の変化した枝変わりが確認できた。

確認された芽条変異の中で商品価値が高い性質を備えていると考えられるものに関しては、切り戻しを繰り返して性質の固定を試みた。その中で、白色ペチュニアの斑入り葉個体、紫色ペチュニアの斑入り葉個体、紫の八重咲きの花弁に不規則にピンク色の条斑が入った個体をそれぞれ選抜した(表-1)。

これらの選抜期間は8ヶ月～1年であり、通常の交配育種の3年～5年の育種期間と比べても非常に短期間であった。今回、我々の用いた方法では、植物体に直接、プロトンビームを照射することにより、腋芽を含む生長点部分に芽条変異を引き起こすことができた。また、その後の生長過程において、早ければ2次枝において変異を選抜することが可能であったため、照射から数か月という短期間で、新品種の育成が可能になったものと考えられる。

2. ピンカ

ピンカ吸水種子のカーボンビーム照射に対する感受性を調べるため、24 時間吸水した種子にカーボンビームを照射した。その結果を図-2に示す。50Gyの照射区では発芽が認められなかった。また、30Gy以上の線量において、展開した双葉子葉の形態が正常ではないものや生育に著しい遅延のあるものが見られた。

開花したものの中で、30Gy 照射区より、開花枝の中に花に刷毛目状の斑が入るものが2 個体見られた(図-3, 4)。これらは挿し木繁殖を行い、増殖し、性質の固定をはかった。

これらの選抜期間は8ヶ月～1年であり、従来の育種期間に比べても非常に短期間であった。また、実生交配では出現しない条斑という花色を育成することができた。

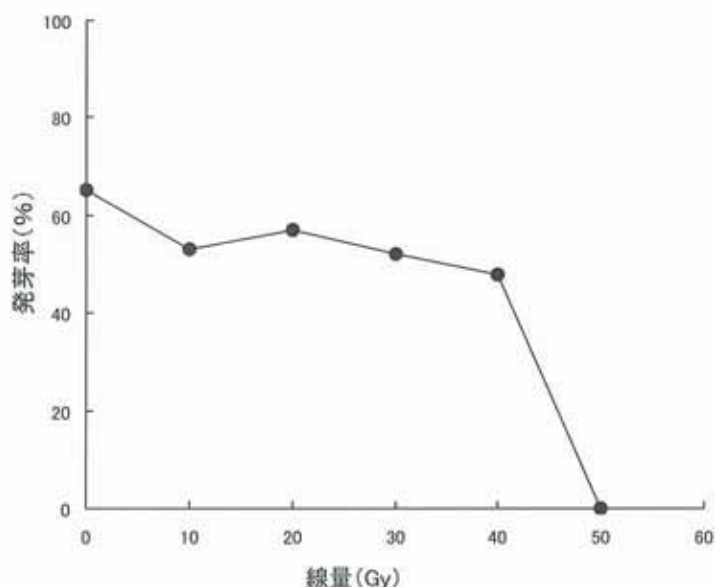


図-2 ピンカ吸水種子のカーボンビーム感受性



図-3 花に刷毛目状の斑が入ったピンカ変異体(1)



図-4 花に刷毛目状の斑が入ったピンカ変異体(2)

IV. 結語

ペチュニア植物体へのイオンビーム照射により、芽条変異を誘発し、変異体の選抜を試みた。その中から、白色ペチュニアの斑入り葉個体、紫色ペチュニアの斑入り葉個体、紫の八重咲きの花卉に不規則にピンク色の条斑が入った個体を選抜した。

ピンカ種子へのイオンビーム照射により、照射当代での変異誘発を試みた。その中から、開花枝の中に花に刷毛目状の斑が入るものを2個体選抜した。

本報告では、花卉の育種方法において、栄養繁殖系植物材料にイオンビーム照射を用いることで特徴的な新品種を短期間で育成できることが示された。今後は、より効率的な照射方法の検討および対象植物種を増やしながら、更なる新品種の開発を行う予定である。

プロトンビーム照射により誘導されるシロイヌナズナ細胞周期関連遺伝子の遺伝子発現

Cell-cycle Related Gene Expression Profiles of *Arabidopsis thaliana* Cells Following Proton Beam Irradiation

畑下昌範*, 高城啓一*

Masanori HATASHITA and Keiichi TAKAGI

Abstract

Cell cycle involves steps crucial to the cell, including detecting and repairing DNA damage, and various checks to prevent uncontrolled the cell division. The molecular events which control the cell cycle are ordered and systematic. Two key classes of regulatory molecules, cyclins and cyclin-dependent kinases, determine a cell's progress through the cell cycle. If a deregulation of the cell cycle components occurred, it may lead to cell death or mutation. That is to say, the regulation of cell cycle was closely related to mutation induction. However, the relationships between ionizing irradiation and cell cycle related gene expression remain unknown. In the present study, the transcript profiles of an *Arabidopsis thaliana* cell-cycle related genes following irradiation were determined by RT-PCR.

要約

細胞周期は DNA 損傷の検出及び修復や細胞分裂が正確に行われるための様々なチェックポイントを含んでおり、細胞にとっての重要なステップである。この細胞周期を制御する分子レベルの動態は秩序だっており、組織的であるとされている。細胞周期の2つの主要な制御分子であるサイクリンとサイクリン依存性キナーゼは、細胞周期を通じて細胞の分裂や増殖を決定している。細胞周期関連分子による制御が正確に行われない場合、多くは細胞死もしくは突然変異が引き起こされる。すなわち、細胞周期の制御は突然変異の誘発と関連している。しかし、放射線照射と細胞周期関連遺伝子の遺伝子発現との関係については依然不明である。そこで、本研究では、シロイヌナズナの細胞周期関連遺伝子について、放射線照射後の遺伝子発現状況を RT-PCR 法により解析した。

I. 緒言

細胞周期とは正確な遺伝子の複製と分配により、1個の細胞から全く同じ2個の娘細胞を作り出す過程である。細胞周期の制御は個体の恒常性を維持し、遺伝情報を正確に伝えるのに必須の細胞機能であると考えられる。制御された細胞分裂は遺伝情報を後代に正確に伝え、さらに広げていくことで種を繁栄させ、その種が生き残っていく可能性を高めることができる。こうした制御には、主にサイクリン、サイクリン依存性キナーゼといった分子やサイクリン依存性キナーゼインヒビターといった補助分子が関与している¹⁾とされているが、これらが放射線照射によってどのような動態を示すのかについてはまだ知見が得られていない。

生物に放射線が照射されたときに、細胞内では DNA の損傷、すなわち鎖切断が引き起こされる。この損傷は鎖切断を検知するタンパク質によって検知され、その後の細胞周期停止や DNA 修復タンパク質の動員へと情報が伝達されていく。突然変異はその過程において生成されると考えられている²⁾。したがって、変異誘発率を高める方法を開発するためには、放射線照射後に起こるこれらの細胞周期関連のタンパク質や遺伝子発現の動態を正確に把握する必要がある。本研究では、細胞周期に関わるサイクリン、サイクリン依存性キナーゼ、サイクリン依存性キナーゼインヒビターの各遺伝子群に着目し、シロイヌナズナの幼苗に対する放射線照射後の遺

*研究開発部・生物資源グループ

本研究は、(財)若狭湾エネルギー研究センターが福井県の受託研究として実施した。

伝子発現状況を RT-PCR 法にて継時的に調べた。

II. 方法

1. 材料

Arabidopsis thaliana の種子を播種し、発芽5日目の幼苗を用いた。

2. 照射実験

発芽した *Arabidopsis thaliana* の幼苗に対し、200MeV のプロトンビームを 5Gy 照射した。

3. RNA 抽出

照射後 3, 6, 10 時間後の試料から RNeasy Plant Mini Kit (QIAGEN 社) を用いて、各々 RNA を抽出した。また、非照射の試料からも RNA を抽出した。

4. 逆転写反応

Reverse transcriptase と random 6-mer を用いて、上記の各々の RNA から cDNA を合成した。

5. 逆転写後の PCR と電気泳動

試験した遺伝子は、サイクリン遺伝子 (CYCB1;1, CYCD2;1, CYCD3;1)、サイクリン依存性キナーゼ遺伝子 (CDKA;1, CDKB1;1, CDKB2;1)、サイクリン依存性キナーゼインヒビター遺伝子 (KRP1, KRP2, KRP3) で、いずれも細胞周期に関わる遺伝子である。また、ハウスキーピング遺伝子は UBQ10 を用いた。上記の各々の cDNA に対し、各遺伝子毎に設定したプライマーを用いて PCR 反応を行った。PCR 産物を 2% アガロースゲルにアプライし、100V、30 分電気泳動した。エチジウムブロマイド染色による蛍光を CCD カメラで撮影した。

III. 結果及び考察

今回調査した遺伝子は 10 種類であり、1 つはハウスキーピング遺伝子、残りは細胞周期に関わる遺伝子 9 つである。これらの遺伝子に対して、エクソンを跨いだ形でプライマーを設計した。遺伝子発現はこれらの設計したプライマーを用いて RT-PCR 法により解析した。

非照射時の cDNA を鋳型にして PCR 反応を行い、その増幅産物に対し電気泳動を行った結果の一例を図-1 に示す。いずれの遺伝子の場合においても DNA 増幅ができたこと及び得られた DNA 断片の分子量が予想されたものと一致していることから、目的とする遺伝子の発現を確認できていると考えた。今回調べた遺伝子群は非照射時において、いずれも検出可能なレベルでの遺伝子発現を示した。

ハウスキーピング遺伝子の発現量を内部標準として、これらの遺伝子発現量に対する細胞周期関連遺伝子の発現量を求めることにより、遺伝子発現量の較正を行った。さらに、遺伝子発現量をノーマライズするために、非照射時の発現量を 1 とした場合の各遺伝子の発現量変化を求め、それらの二例を図 2, 3 に示した。

CYCB1;1 遺伝子は照射後高い発現を示した。6 時間まで上昇が続き約 3 倍の発現が認められた (図-2)。10 時間後にはやや



図-1 RT-PCR による遺伝子産物
(非照射時の cDNA を鋳型に PCR 反応を行い、その増幅産物を電気泳動にかけた。左レーンより、サイズマーカー、KRP1、KRP2、KRP3、サイズマーカー)

下がったものの約2倍の高値を維持した。CYCD2;1 及び CYCD3;1 遺伝子は照射による遺伝子発現の変動をあまり認めなかった。CDKA;1 遺伝子は徐々に遺伝子発現がみられ、照射後6時間後には2倍近い発現を示した(図-3)。10時間後においても1.5倍以上の発現が維持されていた。CDKB1;1 遺伝子は照射による遺伝子発現の変動をあまり認めなかった。CDKB2;1 遺伝子は照射後3時間後に若干ではあるが、放射線応答がみられた。しかし、照射後6時間後には元の発現レベルに戻っていた。KRP1 遺伝子は照射後6時間後に若干の遺伝子発現がみられたが、大きな変動は認められなかった。KRP2 遺伝子は照射後応答を示し、2割程度の遺伝子発現が10時間まで続いた。KRP3 遺伝子は照射による遺伝子発現の変動をあまり認めなかった。

以上をまとめると、サイクリン遺伝子に関しては、G2 期制御に関わる CYCB1;1 遺伝子が、サイクリン依存性キナーゼ遺伝子に関しては、G1 期及びG2 期の両方に関与する CDKA;1 遺伝子が、照射により著明な遺伝子発現を示すことが明らかになった。サイクリン依存性キナーゼインヒビターは顕著な遺伝子発現を示さなかった。細胞周期位相別に整理すると、G1 期にのみ関わる遺伝子群は照射による明確な発現誘導を示さなかった。一方、G2 期に関わる遺伝子群の中には、照射後数時間以内で発現誘導する遺伝子が見られた。これらの結果は、哺乳細胞に見られる G1 期制御(主に G1 期停止)機構の作動³⁾が、植物ではあまり起こらないことを示唆している。植物においては、照射による DNA 損傷及びその後の検出、修復の過程において、細胞周期の主に G2 期に関与する遺伝子群の発現が誘導されることが示され、照射後の G2 期制御の作動

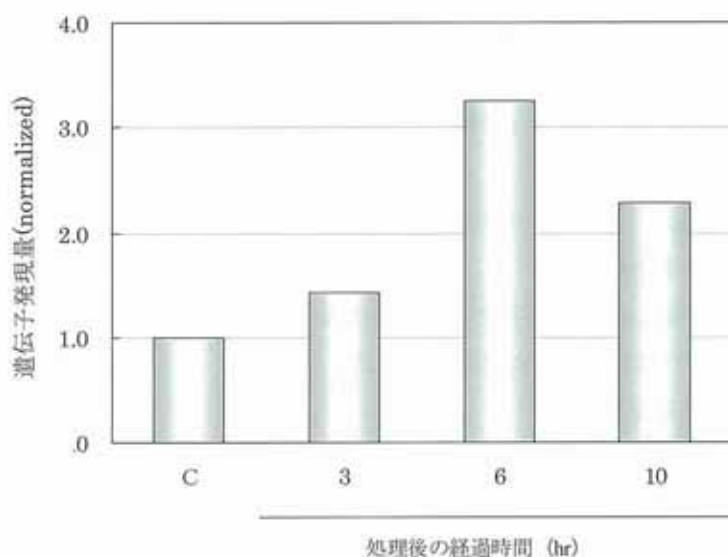


図-2 CYCB1;1 遺伝子の発現パターン

横軸は5Gyのプロトンビームを照射した後の経過時間を表し、縦軸は非照射時(C)の発現量を1としたときの相対発現量を示す

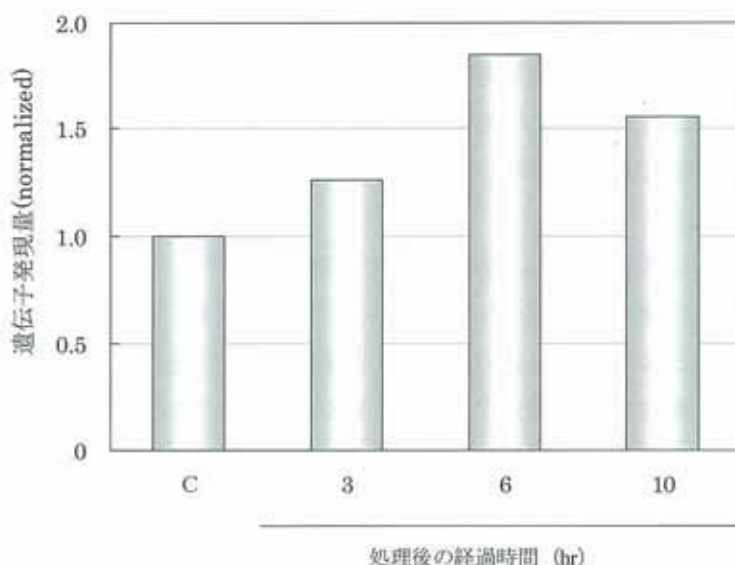


図-3 CDKA;1 遺伝子の発現パターン

横軸は5Gyのプロトンビームを照射した後の経過時間を表し、縦軸は非照射時(C)の発現量を1としたときの相対発現量を示す

が DNA 修復の重要なステップであることが示唆された。

IV. 結語

シロイヌナズナの幼苗を用い、細胞周期制御に関わる遺伝子群のプロトンビーム照射後の遺伝子発現状況を RT-PCR 法により継時的に調べた結果、プロトンビーム照射は主に G2 期に関与する遺伝子群の発現を誘導することが示された。今後はさらに詳細な解析を行い、イオンビーム照射による植物の突然変異誘発機構を解明していく予定である。

参考文献

- 1) T. Akiyama: Nippon Rinsho, **54**(4), 1031 (1996)
- 2) E.J. Bernhard, A. Maity et al.: Radiat. Environ. Biophys., **34**(2), 79 (1995)
- 3) S.I. Reed, E. Bailly et al.: J. Cell Sci. Suppl., **18**, 69 (1994)

気泡駆動型循環式ヒートパイプによる熱輸送

Heat Transport of Bubble-Activated Circulating Heat Pipe (BACH)

鳥取章二^{*1}、永井二郎^{*2}、大西東洋司^{*1}、室岡裕之^{*1,*3}

Shouji TOTTORI, Niro NAGAI, Toyoji ONISHI and Hiroyuki MUROOKA

Abstract

Bubble-Activated Circulating Heat Pipe is a new type of heat pipe which has been invented in Wakasa Wan Energy Research Center. In order to grasp the fundamental data for discussing the heat transport characteristics, heat transport rates were measured under various conditions.

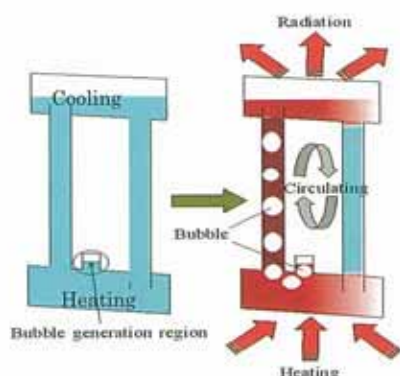
要約

若狭湾エネルギー研究センターにおいて新たに気泡駆動型循環式ヒートパイプが開発された。この熱輸送特性を把握するため実験を行い、熱輸送量のオーダー等を明らかにした。

I. 緒言

1. 目的

無動力で熱を輸送するヒートパイプは、各種熱制御やエネルギー有効利用のため重要な機器であり、ウィック式と自励振動式のヒートパイプが実用化されている。本研究が対象とする気泡駆動型循環式ヒートパイプ(Bubble-Activated Circulating Heat Pipe: BACH)は、若狭湾エネルギー研究センターが近年発明⁽¹⁾したもので、作動原理が従来のものと異なり、これまで予備実験を進めてきた。図-1 にBACHの概念及び予備実験から推察される作動原理を示す。図中の加熱部に設置される気泡発生部は、過熱度が小さくても、気泡が安定的に生成されるようにするためのものである。また、BACH は、従来のヒートパイプの欠点である上部加熱・下部冷却系でも比較的良好に作動する可能性が見出された。しかし BACH の詳細な作動原理は把握されておらず、その熱輸送特性は未知である。そこで本研究では、様々な条件下でBACH の熱輸送特性を計測し、作動原理把握と将来の実用化のための基礎データを得ることを目的とする。



- ①真空にされた密閉ループ配管内に作動液が高い割合で充填。
- ②加熱部と冷却部の間に温度差。
- ③気泡発生部より安定的・連続的に気泡が発生。
- ④発生気泡の浮力により一方向の液循環が誘起。
- ⑤潜熱輸送に加え、液循環による顕熱輸送が実現。

図-1 BACH の概念図及び推察される作動原理

II. 研究方法

熱輸送量計測、流動観察等の実験を行い、また、気泡生成部の沸騰理論による解析などの解析を実施した。図-2に熱輸送量計測のための実験装置概略を示す。BACH 本体は、外径・内径それぞれφ15mm・φ14mm

^{*1}研究開発部・エネルギー開発グループ、^{*2}福井大学、^{*3}現在、日本原子力発電
本研究は、福井大学との共同研究として実施した。

の鉛直ステンレス管(断熱部)2本と、直径50mm・長さ100mmの水平に設置された円筒型加熱・冷却部から構成される。加熱・冷却部はそれぞれ水槽内に設置され、その水温は恒温槽からの循環水により制御される。断熱部の鉛直ステンレス管は交換可能で、長さ $L=200, 500, 1000\text{mm}$ の3通り変化させた。冷却部の水槽内に流入する冷却水の入口・出口温度とその流量を計測し、定常状態での熱輸送量 $Q[\text{W}]$ を求めた。また、加熱部・冷却部側面、加熱恒温槽の水の温度測定も行い、冷却部上部には、内部流動状態を観察するための窓を設置した。断熱部の流動観察の際には、断熱部の一部をガラス管に交換した。

本実験におけるパラメータを以下に示す。

- ・作動流体の種類 純水, エタノール
- ・作動流体の封入率 $\alpha=30\sim90\%$
- ・冷却部の水温 $T_c=10^\circ\text{C}, 20^\circ\text{C}$
- ・加熱部の水温 $T_h=50^\circ\text{C}, 60^\circ\text{C}, 70^\circ\text{C}, 80^\circ\text{C}, 90^\circ\text{C}$
- ・断熱部の管長 $L=200\text{mm}, 500\text{mm}, 1000\text{mm}$
- ・断熱部の管径 $\phi=15\text{mm}, 20\text{mm}$

III. 結果及び考察

1. 熱輸送量及び作動流体の影響

図-3に、水及びエタノールを用い、 $T_c=10^\circ\text{C}, 20^\circ\text{C}$ の各場合における熱輸送量を示す。本実験範囲内でのBACH熱輸送量は、水・エタノール共に $100\sim350\text{W}$ であることが分かる。BACHは顕熱輸送支配であると思われる、従来の潜熱輸送支配ヒートパイプと比較して熱輸送量が非常に小さいことが危惧されたが、従来のウィック式ヒートパイプ($\phi=20\text{mm}$)は $T_h=50^\circ\text{C}, T_c=0^\circ\text{C}$ でおよそ $Q=400\text{W}$ 、 $T_h=60^\circ\text{C}, T_c=0^\circ\text{C}$ でおよそ $Q=700\text{W}$ である⁽²⁾ので、BACHはそれに比べ50%程度の熱輸送量を有していることが分かる。また同図より、加熱部水温 T_h

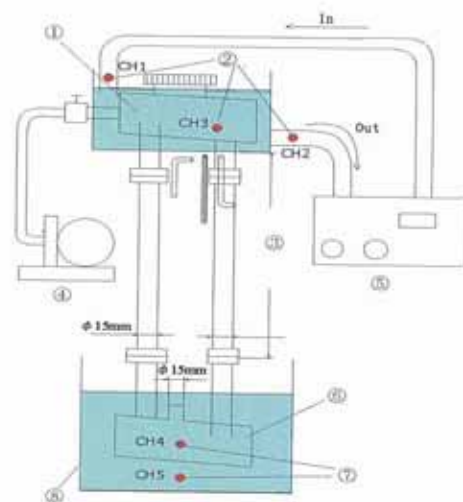
(温度差 ΔT)の増大に伴い熱輸送も単調に増大すること、同じ温度差 ΔT で比較すると冷却部温度 $T_c=20^\circ\text{C}$ での熱輸送量が $T_c=10^\circ\text{C}$ のそれより大きいこと、また、水とエタノールでの熱輸送量にそれ程大きな違いが無いことが分かる。これらの結果は、BACHが顕熱輸送支配であることと矛盾しない。

2. 封入率の影響

冷却部水温 20°C 一定で作動液に水を用いた場合の、封入率と熱輸送量の関係を調べた。図には示さないが、熱輸送量は封入率30%で最も高い値を示し、封入率が上がるにつれ輸送量は減少していくが、75%から再び増加に転じた。これは75%以下では作動液の循環が起こらないために従来式のヒートパイプとして作動しているが、75%以上では液の循環による顕熱輸送が行われるようになりBACHとして作動しているためと考えられる。

3. 断熱部管長の影響

図-4に、断熱部管長と熱輸送量の関係について示す。断熱部管長を $L=200, 500, 1000\text{mm}$ と変化させ、作



- ①Cooling section ②Thermocouples
- ③Adiabatic section $L(\text{mm})$
- ④Vacuum pump
- ⑤Thermostatic bath of heating water
- ⑥Heat section ⑦Thermocouples
- ⑧Thermostatic bath of cooling water

図-2 熱輸送量測定のための実験装置

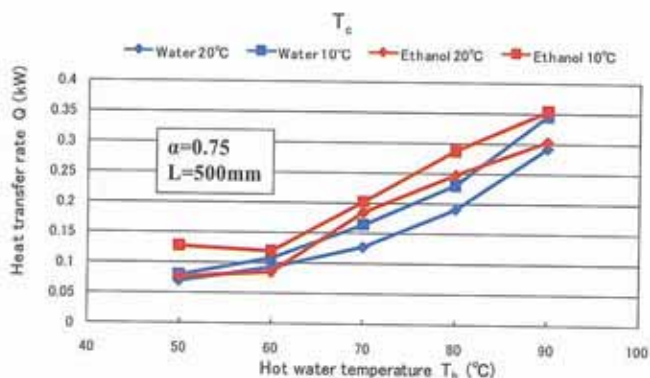


図-3 BACHの熱輸送量
(加熱部水温・作動液の影響)

動流体を水、 $T_c=20^\circ\text{C}$ 、 $\alpha=75\%$ として T_h を変化させた時の熱輸送量を求め以下の結果を得た。

・長さを変えても加熱部温度 T_h 上昇にともなう熱輸送量増大の傾向は変わらない。

・ $L=500\text{mm}$ と $L=1000\text{mm}$ を比較すると、各 T_h で熱輸送量にはほとんど差が無く、 $L=200\text{mm}$ のみ他より最大で50W程高い値となった。これは、 $L=200\text{mm}$ で作動流体の循環速度が何らかの理由により大きくなるためと思われるが、今後流動速度計測等による検証実験が必要である。

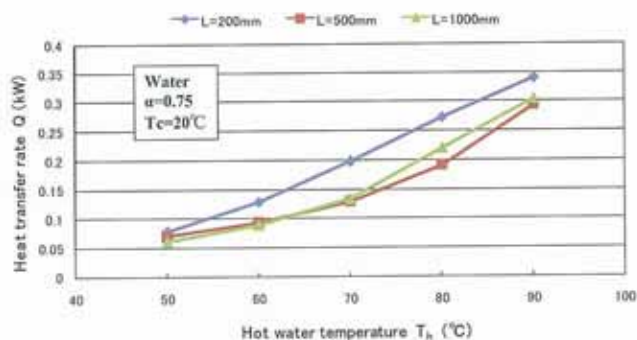


図-4 BACHの熱輸送量 (管長の影響)

4. 管径の影響

図には示さないが、管径 $\phi=15, 20\text{mm}$ について、作動流体を水、 $L=500\text{mm}$ 、 $T_c=20^\circ\text{C}$ 、 $\alpha=75\%$ において熱輸送量を求めた。本実験範囲内では、熱輸送量は、管断面積に比例している。

5. 流動観察

図-5に流動観察の一例を示す。作動液はエタノールで、封入率85%の場合の画像である。液中に金箔粉を入れて観察したところ、内径14mmの管内を、液は約40~50cm/sの速度で流動していることが分かった。このように外部動力無しで液体が比較的高速で流動しており、BACHが顕熱輸送支配であることが示唆される。

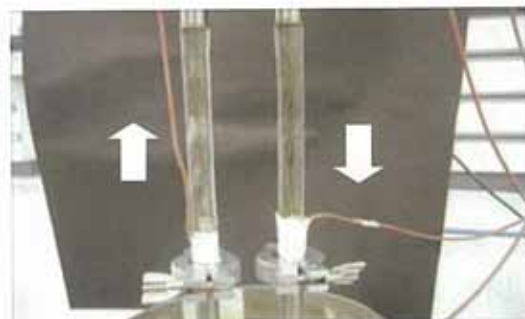


図-5 流動観察

6. 解析による考察

流動に関して、比較のため、熱輸送がすべて対流熱伝達(乱流)により行われたと仮定して、冷却部の管内流速を推算した。推算においては、Dittus-Boelterの整理式を用いた。作動液がエタノールの場合に求められた流速(0.1~0.2m/s)は、流動観察結果により確認された流速と矛盾しないと考えられる。

また、熱力学・伝熱学的解析や気泡生成部の沸騰理論による解析を行い、液体中の気泡半径と周囲の液体の温度(過熱度)の関係等を調べた。この結果、BACHの気泡発生部の直径を15mm程度にすれば、加熱部壁の過熱度が非常に小さくても気泡が安定的・継続的に生成できることが示された。

7. 熱抵抗

BACH自体の熱抵抗 R_w を、次式より求めた。図-6は R_w と加熱部水温の関係を示したものである。

$$R_w = \Delta T / Q$$

(ただし、 $\Delta T = T_{wh} - T_{wc}$ 、 T_{wh} : 加熱部壁面温度、 T_{wc} : 冷却部壁面温度)

熱抵抗 R_w は0.1~0.3K/Wの値を示し、 T_h の増大に伴い減少傾向を有することが分かる。この熱抵抗値は、従来型ヒートパイプと比較すると少し高い値であり、前述の通り、従来型ヒートパイプの熱輸送量の50%程度であることと対応している。

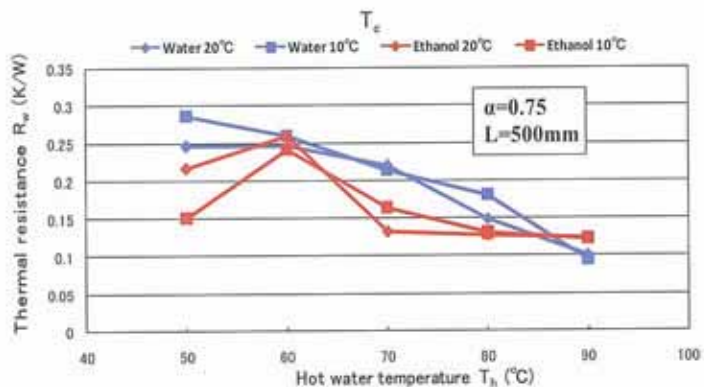


図-6 BACHの熱抵抗 (加熱部壁 T_{wh} と冷却部壁 T_{wc} の間の温度差で評価)

BACHの熱抵抗は、加熱部水温 T_h (あるいは加熱部と冷却部間温度差) が增大するにつれて減少する。また、加熱部水温・冷却部水温間の全熱抵抗を求めた結果、BACH 自体の熱抵抗は全熱抵抗の約半分となり、加熱・冷却部壁面と周囲の水との対流熱抵抗とほぼ同程度であることが分かる。この結果は、BACH 内の熱抵抗の主要因は管内強制対流熱抵抗であることを示唆している。今後、BACH 自体の熱抵抗減少(すなわち熱輸送量向上)のためには、管内にフィンを設置することが効果的だと考えられる。

8. 有効熱伝導率

BACH のように作動液が移動する場合には、厳密には熱伝導率は定義できないが、BACH に対して、有効熱伝導率(見かけの熱伝導率) λ_{eff} を次式で定義した。

$$\lambda_{eff} = QL / (A * \Delta T)$$

(ただし、L:断熱部の管長さ、A:断熱部管の断面積(2本分)、 $\Delta T = T_{wh} - T_{wc}$)

図-7に $T_c = 10^\circ\text{C}, 20^\circ\text{C}$ で作動流体に水、エタノールを用い、 $\alpha = 75\%$ の場合の λ_{eff} と T_h と

の関係を示す。また、図-7中には、比較のため銅の熱伝導率($386\text{W/m}\cdot\text{K}$, 20°C)を示している。この図より、本実験範囲内での BACH 有効熱伝導率 λ_{eff} は $5 \sim 20\text{kW/m}\cdot\text{K}$ であることが分かる。特に水の λ_{eff} は銅の熱伝導率に比べ最大でおよそ 55 倍になった。また、ループ型細管ヒートパイプ⁽³⁾に比べて有効熱伝導率はエタノールで最大でおよそ 4 倍になった。断熱部管長を変えた場合、 $L = 1000\text{mm}$ の場合で λ_{eff} が最も大きくなり、銅の熱伝導率に比べおよそ 90 倍となる結果を得た。

IV. 商品開発

上記のように BACH の熱輸送特性の研究を進めているが、気泡の駆動を利用した応用が進められ、ガラス細工による室内装飾用オブジェが開発されている。(図-8)

V. まとめ

気泡駆動型循環式ヒートパイプ(BACH)を対象として、実験による温度測定や熱輸送量計測、及びそれらをふまえた、熱力学・伝熱学的解析や気泡生成部の沸騰理論による解析を行い、以下の結果を得た。

- BACH の熱輸送量は $50 \sim 350\text{W}$ 程度であり、対応して熱抵抗は $0.1 \sim 0.3\text{K/W}$ 程度、有効熱伝導率は $5 \sim 35\text{kW}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 程度である。これらの値から判断すれば、従来型のヒートパイプと比較して、熱輸送能力は同程度から $1/2$ 程度となる。
- BACH の熱輸送は、発生した気泡の浮力により誘起される液循環(顕熱輸送支配)であることが強く示唆された。
- BACH の気泡生成部は、気泡発生に必要な過熱度を非常に小さくする役割を果たしており、安定的・効率的な気泡生成のため必要不可欠な構造である。

参考文献

- (1)新宮秀夫、大谷暢夫、ループ型ヒートパイプ、特願 2007-5429(特開 2008-170017)
- (2)実用ヒートパイプ、日本ヒートパイプ協会(編)、(1985)
- (3)宮川ら、機械学会北海道支部第 44 回講論集、2005、p.116

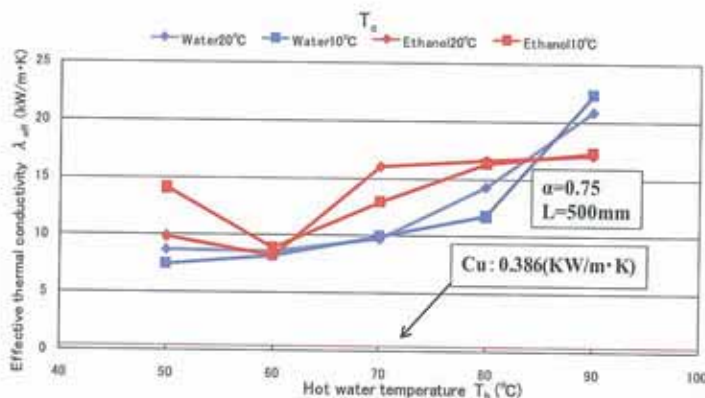


図-7 BACHの有効熱伝導率
(作動液・加熱部水温の影響)



図-8 室内装飾用オブジェ

雪と寒剤の混合による低温冷熱利用システムに関する実証試験
Field Test on the Test Plant of Cold Thermal Utilization System

Obtained by Mixing Cryogen with Snow

重田達雄^{*1}、鳥取章二^{*1}、室岡裕之^{*1, *2}、安隆己^{*1}

Tatsuo SHIGETA, Shouji TOTTORI, Hiroyuki MUROOKA and Takami YASU

Abstract

The effective use method of snowy cold thermal energy has been studied at The Wakasa Wan Energy Research Center since 1998. In 2003 fiscal year, we started the five (changed to six later) years field test on the test plant which uses cold thermal energy obtained by mixing cryogen with snow. This field test was performed in cooperation with New Energy and Industrial Technology Development Organization(NEDO). From the result, we understood ①The snow cooling work delayed melting of the stored snow for 40 days, ②83% of the stored snow was remained at July 2, and ③3,570 kWh electric power (it is equal to 89,000 yen) was saved by the performance of the 51 days snow cooling operation of Maitake growing facility this year.

要約

当センターでは 1998 年より雪の冷熱エネルギー利用に関する研究を行ってきた。2003 年度には独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO 技術開発機構)との共同研究により、雪と寒剤の混合による低温冷熱利用システムのフィールドテスト(FT)を開始し、2008 年度までの予定で継続実施中である。今年度の試験では、①雪の冷却により自然融雪開始は約 40 日間遅くなり、②7 月 2 日時点の残雪量は当初貯雪量の約 83%であり、③マイタケ工場における 51 日間の雪冷房連続運転による電力削減量は約 3,570kWh(金額換算量は約 89 千円)であることが分かった。

1. 緒言

スキー等ウィンタースポーツの場を提供し、春の訪れとともに豊かな河川水の供給源となる「雪」も、雪国で生活する人々にとってはほとんど厄介ものでしかない。この厄介ものである雪を冷熱エネルギー源として利用していこうという試みが雪国各地で行われているが、冬季に雪または氷を貯えて夏季にその冷熱を冷房や農作物貯蔵に利用するシステムが主流であり、雪の場合はそのまま貯える例がほとんどである。

当財団では 2002 年度に実証試験事業調査として、この貯雪中の水分を雪と寒剤の混合により生成する冷熱で相変化させて氷とし、保有冷熱量を高めて夏季に利用するというシステムの調査を行い、設備基本設計から事業化可能性までの検討を行った。2003 年度には、実証試験事業として試験施設の建設を行い、初年度分の雪入れ及び雪冷却作業を行った。翌 2004 年度には、断熱性能試験、冷房・省エネ試験及びデータ解析を行い、2 年目分としての雪入れ及び雪冷却作業を実施したが、改善の必要な部分も抽出された。

2005 年度と 2006 年度は、冷房戻り散水配管等の要改善項目に手を加えながら、内容的には同様の試験を実施し、2007 年度には従来の半分量の寒剤で冷却した雪を使って、主に夏季の冷房運転を行った。

^{*1} 研究開発部・エネルギー開発グループ、^{*2} 現在、日本原子力発電
本研究は、NEDO 技術開発機構との共同研究として実施した。



H19.3.1 雪冷却作業完了
(貯雪量 147ton、残雪率 100%)



H19.7.2 冷房運転開始時
(外部排水量累計 26ton、残雪率 83%)



H19.7.25 冷房運転継続中
(外部排水量累計70ton、残雪率54%)



H19.8.22 冷房運転停止
(外部排水量累計139ton、残雪率5%)

図-2 貯雪状況の変化

(3)雪冷房運転／省エネ評価試験

7月3日から8月22日まで51日間の雪冷房連続運転を実施して、冷房効果については問題ないことを確認するとともに、従来とおりの定量的な評価を実施した。冷房対象施設であるマイタケ工場発生庫の一日の最高温度と最低温度の差を比較する方法である。当該雪冷房期間の温度差平均値は1.8℃であり、その前後各1か月間の電気冷房期間の平均値は1.8℃及び1.1℃であった。この1.1℃は従来にない優秀な数値ではあるが、1.8℃という数値はほぼ従来並みである。数値的にも、雪冷房は電気冷房と同等の「品質」を有すると言える。一方、今年度の電力削減量は約3,570kWhであり、金額換算量は約89千円となった。

(4)第4回目の雪入れ・雪冷却作業

2008年2月に雪入れ作業を実施し、ほぼ前年同様量を貯雪した。最終年度となる今回については、寒剤による雪冷却作業は行わずに寒剤効果の差を観察することとし、7月からの冷房運転を予定している。

(5) 低温寒剤溶液配管及びポンプ調査

雪の冷却に使用する低温寒剤混合溶液は塩化カルシウム 20%程度の高濃度溶液であり、液温も時には -20°C 近くに達する。配管材料メーカーやポンプメーカーでのデータも存在しないため、それまでの予備実験等の経験からこれらを選定し、結果的には 4 シーズンの使用に問題なく耐えた。この使用を終えた配管とポンプについて、閉塞具合(塩化カルシウムが固着していることを予想した)や摩耗具合を確認することを目的として、秋に調査を実施した。なお、この 4 シーズンの総運転時間はおよそ 1,675 時間である。その結果、配管・ポンプともに何ら異常は認められず、接液部の外観はほとんど初期の状態を保っていたし、ポンプ吐出性能も新品同等であった。図-3 に切断した配管と分解したポンプの写真を示す。



貯雪室冷却配管(垂直部)



ポンプハウジング(下)とインペラー(上)

図-3 配管及びポンプ調査

III. 結言

本事業は、2003 年度 NEDO 技術開発機構公募「バイオマス等未活用エネルギー実証試験事業・同事業調査」の実証試験事業として採択されたものであり、施設の建設からまる 5 年が経過した。冬に雪を貯えて更に寒剤を利用して冷却し夏に冷房に利用するという実証試験を繰り返し、雪冷房運転を問題なく遂行するとともに各種データを採取してきた。研究期間は更に一年間延長されることになったので、2008 年度は寒剤の効果を定量的に把握して、最終年度としての総まとめを行う予定である。

大型太陽炉の製作と太陽熱エネルギー利用研究

Manufacturing of Large-sized Solar Furnace and the Research about Utilization of Solar Thermal Energy

鳥取章二^{*1}、重田達雄^{*1}、大西東洋司^{*1}、室岡裕之^{*1,2}

Shouji TOTTORI, Tatsuo SHIGETA, Toyoji ONISHI and Hiroyuki MUROOKA

Abstract

The hydrogen production was tried by the reaction of the material and the water generated by the material reaction at the ultrahigh temperature. A clean, unlimited sunlight is collected with a large-sized Fresnel lens and "Solar furnace" produces ultrahigh temperature. As a result, the knowledge about the material reaction and the hydrogen reaction has been expanded.

要約

フレネルレンズをもちいてクリーンで無尽蔵な太陽光を集光し、超高温を作り出す大型の「太陽炉」を使用して、物質反応によって鉄系酸化物を生成し、これを用いて水との反応による水素製造等を行った。この結果、物質反応および水素製造に関する知見をこれまでより拡充することが出来た。

I. 緒言

地球上には、クリーンで無尽蔵な太陽光が降り注いでいる。近年、化石燃料の大量消費による地球温暖化や資源枯渇が大きな問題となっている。太陽光を利用することにより、エネルギー資源や材料開発が可能となる。なかでも、フレネルレンズを用いて太陽光を直接収集し、短時間で、超高温の場を作り出す「太陽炉」は、エネルギー源や材料開発の有力な手段である。

鉄酸化物の一つであるウスタイト (FeO)は、水素製造や炭酸ガスの還元剤として知られている。これまで、ウスタイトは、鉄鉱石(Fe_2O_3 , Fe_3O_4)をコークス等の炭素を用いて高温で還元して製造されるため、大量の二酸化炭素を発生するという問題があった。一方、熱力学からは、 Fe_3O_4 は大気中で2300℃程度の高温で還元されウスタイトに変わることが知られており、「太陽炉」を用いるとウスタイトの製造が可能である。そこで本研究では、10kWに大型化し、操作性の向上した「太陽炉」を用いて、熱還元反応によるウスタイトの製造、これを用いた水分解による水素生成、炭酸ガスの分解を行った。

II. 実験方法

1. 太陽炉を用いたFeO生成(熱還元反応実験)

本実験では、これまで用いてきた1kW規模の太陽炉(以下「1kW太陽炉」という)に加え平成18年度に完成した10kW規模の大型太陽炉(以下「10kW大型太陽炉」という)を使用した。図-1に10kW大型太陽炉の外観を示す。太陽炉は、主に二つの部分から構成され、集光部分であるフレネルレンズと反応炉心ボックスからなる。フレネルレンズはプラスチック板の表面に凸レンズ断面の一部分に相当する溝を切り、全体としてレンズの働きをするようにしたものである。そのため広い面積にもかかわらず薄いレンズが作れ、効率的に太陽光を集光することが可能である。レンズの仕様を1kW太陽炉と比較して表-1に示す。なお、10kW大型太陽



図-1 10kW大型太陽炉
(一般公開の風景)

^{*1} 研究開発部・エネルギー開発グループ、^{*2} 現在、日本原子力発電

本研究は、(財)若狭湾エネルギー研究センターが福井県の受託研究として実施した研究を含んでいる。

陽炉のレンズは9分割されている。また、反応炉心ボックスは、ステンレス容器で構成されており、その仕様等を表-2に示す。

表-1 Spec of Fresnel lens

Type of Solar furnace	Size a×b (mm×mm)	Material	Thickness (mm)	Focal Length (mm)
10kW	3300×3300	Acrylic resin	5	3500
1kW	1050×1400	Acrylic resin	3	1200

表-2 Data of reaction boxes.

Solar Furnace	Reaction core box size			Material of heat resistance brick
	Length (mm)	Width (mm)	Depth (mm)	
10kW	255	255	185	Magnesia
1kW	255	255	140	Alumina

この実験では、 Fe_2O_3 のみの試料、 Fe_3O_4 のみの試料、あるいは、それらの酸化鉄の還元温度を変化させるためにMnO、NiO、またはMgOを混合した試料を使用した。試料の組成、等を表-3に示す。

手順としては、試料をアルミナ

表-3 Samples Data

坩堝に入れて反応炉心ボックス内に装填する。試料の装填後、レンズの仰角、方位角を制御して反応場を焦点位置に一致させ、照射により試料を最高温度まで上昇させる。試料が溶融し球状にまとまった後相変化を起こし、坩堝の底に広がるまで照射する。熱還元反応により生じた生成物の同定・定量分析には粉末 X 線回折装置 (XRD)を用いた。

Mixing materials	Mixing ratio (mol)	Percentage of Fe_2O_3 or Fe_3O_4	Amount of dissolution	Using solar Furnace	Atmosphere		
Fe_2O_3	$Fe_2O_3=1.0$	100	10~20	10kWs.f.	Argon		
			1.7	1kWs.f.	Air		
Fe_2O_3 , NiO, MnO	$Fe_2O_3:NiO:MnO=0.25:0.5:0.5$	20	1.4~1.8	1kWs.f.	Air		
				$Fe_2O_3:NiO:MnO=0.5:0.5:0.5$	33	1kWs.f.	Air
				$Fe_2O_3:NiO:MnO=1.0:0.5:0.5$	50	1kWs.f.	Air
				$Fe_2O_3:NiO:MnO=1.5:0.5:0.5$	60	1kWs.f.	Air
				$Fe_2O_3:NiO:MnO=2.0:0.5:0.5$	66	1kWs.f.	Air
Fe_3O_4	$Fe_3O_4=1.0$	100	4	1kWs.f.	Argon		
Fe_3O_4 , MgO	$Fe_3O_4:MgO=0.33:1.0$	25	4	1kWs.f.	Argon		

2. 水素生成

熱還元反応生成物と水との反応による水素生成に際しては、生成物の表面活性度を上げる必要があり、ボールミル装置を用いて熱還元反応生成物の粒子サイズをナノサイズまで微小化した。手順としては、ミルポットにアルミナ球石と蒸留水 500ml 入れ、さらにあらかじめ乳鉢で粉末にしておいた熱還元反応生成物 30g を加えた。次にミルポット内をアルゴンガスで置換・密封し、ミルポットをボールミル回転台に載せメカニカルアロイング (MA) を行った。水素の発生確認は検知管 (50ml の水素検知管: 測定濃度範囲 0.05~0.8%) を用いた。

また、二酸化炭素分解反応実験もほぼ同じ方法で行った。

III. 実験結果

1. FeO の生成 (熱還元反応)

熱還元反応実験時の反応炉心ボックスにおける観察結果の概要を以下に示す。

1) Fe_2O_3 試料または Fe_2O_3 、MnO、NiO 混合試料 (10kW 大型太陽炉または 1kW 太陽炉)

Fe_2O_3 のみの試料については、1 kW 太陽炉及び 10 kW 太陽炉の両方の実験で、脱酸素現象と思われる気泡の発生が確認できた。1 kW 太陽炉の実験の試料は、2200 K を超えない温度であったが、10 kW 太陽炉の実験の試料は、どの試料も 2200 K 以上の温度になった。1 kW 太陽炉では、溶解できる試料の質量はせいぜい 4 g が限度であったが、10 kW 太陽炉では、20 g でも容易に溶融し得た。太陽炉を大型化することで、加熱温度の上昇と、試料の溶解量の増大が狙えることがわかる。太陽炉を大型化することにより、試料の到達温度が坩堝

の原料であるアルミナの融点(2293 K)よりも高くなることもあり、10kW 大型太陽炉を実験に使用する際には坩堝が溶けないようにする工夫が必要である。

酸化鉄と固溶体を形成しやすい NiO, MnO を添加して、合金化による融点降下により、還元温度を低下することを狙った Fe₂O₃, NiO, MnO の混合試料では、温度が 2000 K を超える試料は少なかった。しかし、気泡の発生がどの試料でも確認できた。また、Fe₂O₃ の割合が少ない試料では溶解に要する時間が短く、Fe₂O₃ の割合が多い試料では溶解に要する時間が長かった。

2) Fe₃O₄ のみの試料または Fe₃O₄, MgO 混合試料(1kW 太陽炉)

Fe₃O₄ のみの試料では、温度が 2200 K 以上の高温が得られず、また熔融時に気泡の発生は確認できなかった。また、試料自身の融点を上げることで、試料の温度上昇を狙うために MgO を混ぜた試料は、多くの場合 2300 K 以上の高温を維持することができたが、同様に気泡の発生は確認できなかった。

3)XRD 測定結果

Fe₂O₃ のみの試料または Fe₂O₃, MnO, NiO 混合試料についての熱還元反応生成物を粉末化し、X 線回折装置 (XRD) による測定を行った。概要は以下である。

Fe₂O₃ の配合割合が少なくなるにつれて、FeO のピークは、高まっていく。半定量分析結果からも、Fe₂O₃ の割合が少ないほど簡易定量値が高く、Fe₂O₃ の割合が 33% の簡易定量値が高かった。Fe₂O₃ のみの試料も FeO ピークは確認できた。Fe₂O₃ の割合が 33% の試料の X 線回折スペクトルを図-2 に示す。

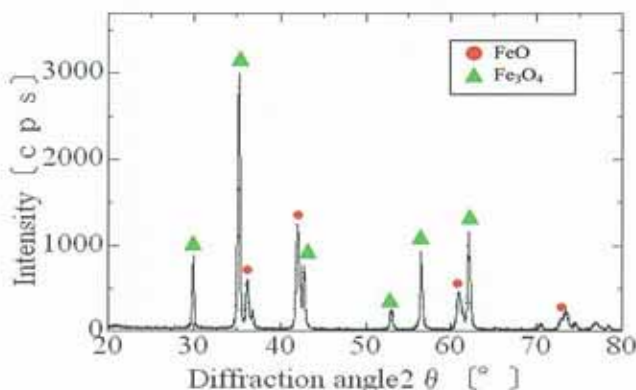


図-2 XRD result for sample containing 33% Fe₂O₃, NiO and MnO after thermal reduction

後述する水分解反応の実験結果からは、Fe₂O₃ の割合が 50% の試料が一番多く水素が発生するという結果が得られたため、Fe₂O₃, MnO, NiO 混合試料は、熱還元反応実験の際に Mn と Ni が FeO に置換型固溶体として固溶され、それが XRD による測定結果に影響を与えていることが考えられた。別途、FeO, MnO, NiO の固溶に関する検討を行ったところ、熱還元反応に使われる試料の中の Fe₂O₃ の割合が変わっても、固溶体の中の FeO の割合は一定(11%)であり、このことを考慮すれば、XRD による各試料間の FeO の生成量の比較ができることが分かった。これにより、Fe₂O₃ の割合が 33% の試料が多く Fe₂O₃ を生成していると推察される。

2. 水素生成

熱還元反応生成物について水分解反応実験を行った結果得られた水素発生量を図-3 に示す。図の横軸は、実験時の MA 時間を示す。Fe₂O₃ のみの試料及び Fe₂O₃, MnO, NiO 混合試料の熱還元反応生成物については、1kW 太陽炉での Fe₂O₃ のみの試料、10kW 太陽炉での Fe₂O₃ のみの試料、1kW 太陽炉での Fe₂O₃, MnO, NiO 混合試料からの熱還元反応生成物の順で水素発生量が多くなった。また、Fe₃O₄ のみの試料及び Fe₃O₄, MgO 混合試料について 1kW 太陽炉での熱還元反応生成物からは水素の発生は確認されなかった。これらのことから、太陽炉の大型化は有効な手段である

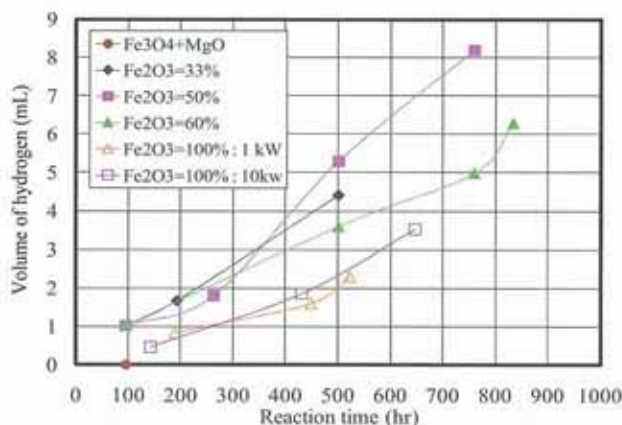


図-3 Experimental result of water decomposition reaction using thermally reduced samples.

こと、また、FeO を多く発生させるためには、MgO を混合するより、MnO、NiO を混合する方が効果がある。酸化鉄の各試薬で熱還元反応を経ずに直接水分解反応実験を行った結果から、FeO に比べ化学的に安定な Fe₃O₄ や Fe₂O₃ の試薬でも、水素の生成が確認された。このことより、水素生成量は FeO だけでなく Fe₃O₄ や Fe₂O₃ も関与していることが考えられる。

また、酸化炭素分解反応実験では、太陽炉で熱還元した鉄系酸化物を二酸化炭素と反応させ、30g の鉄系酸化物で 1.7 l (3.3g) の二酸化炭素を炭素と酸素に分解できることがわかった。

IV. 大型太陽炉の製作

約 10m² のレンズ表面積を持つ 10kW 大型太陽炉は平成 18 年度末にほぼ完成し、平成 19 年 5 月 12 日には市民講演会と併せて一般公開を実施した。当日は晴天に恵まれて、多数の一般市民や報道関係者が見守るなか、3,000°C 近くの超高温デモンストレーションを行った。(図-1 参照)

この時点では、方位角と仰角の調整は手動に頼る方式であったが、9 月には太陽自動追尾制御装置の追加設置を完了した。電動機→減速機→ピニオン→リングギア方式で駆動する方位角調整、及び電動機→減速機→ボールネジ方式で駆動する仰角調整について、一定時間間隔ごとに制御用 PC を用いて自動調整を行うシステムであり、地元業者の協力を得て製作したものである。

地図上の位置と年月日・時刻により特定される太陽位置データについては市販の天体ソフトを使用し、太陽炉本体の方位角については駆動電動機部分に設けたエンコーダで検出することとし、仰角については特注した傾斜計で検出している。なお、現時点での自動調整間隔は 10 秒ごととしている。(図-4 参照)この自動追尾装置により、実験者は各種の超高温利用実験に集中することが可能となったが、炉本体の微妙なたわみに起因すると思われる多少のずれが発生する場合もあり、その分を補正する学習モードも備えている。

太陽炉本体は設置からほぼ一年間が経過したが、トラブルとは一切無縁であり、順調に稼働していると言える。平成 20 年度には、メンテナンスを予定している。

V. まとめ

本研究では太陽熱エネルギーを直接用いる太陽炉(1kW 及び 10kW)を用いて太陽光を鉄系酸化物に照射し、酸素を放出する熱還元反応により物質創製を行い、その生成物質を用いた水の分解による水素製造を行った。この結果、太陽炉の大型化は、FeO を生成するためにより有効な手段であること、熱還元反応を促進するために酸化鉄に添加する試料としては、酸化鉄の加熱温度を上昇させる物質より、酸化鉄の熱還元温度を下げる物質を添加した方が効果的であること、FeO 以外にも Fe₃O₄ や Fe₂O₃ も水と反応し、水素を生成すること、水素生成量の増加を狙うためには、酸化鉄の加熱温度を上げるよりも、酸化鉄に NiO、MnO を加えて、酸化鉄の熱還元温度を下げた方が効果的であることなどがわかった。

また、太陽炉で熱還元した鉄系酸化物を二酸化炭素と反応させ、二酸化炭素の分解を確かめた。

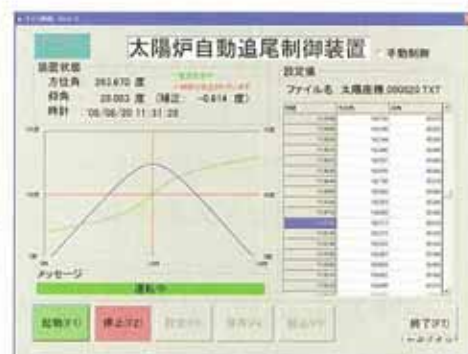


図-4 Automatic pursuing of the sun

近赤外拡散反射分光法を用いた非晶質シリカの表面分析

Characterization of the Surface of Amorphous Silica by NIR Diffuse Reflectance Spectroscopy

西尾 繁*

Shigeru NISHIO

Abstract

Surface hydroxyl group of amorphous silica was investigated by NIR diffuse reflectance spectroscopy. It is found that a part of hydroxyls on large-pored silicas can not be accessed externally.

要約

様々な非晶質シリカに対して、乾燥状態から吸湿状態に至る変化を近赤外拡散反射分光法でその場分析した。その結果細孔径の大きなサンプルで、表面水酸基の一部が外部から接触できない部分に存在することが分かった。

I. 緒言

非晶質シリカは現代社会を支える重要な精密構造材料、光学材料の一つである。通信用光ファイバーや精密光学材料の殆どは非晶質シリカから製造されており、また、非晶質シリカ製化学部品は精密化学合成に必要不可欠である。これは、バルクの非晶質シリカが紫外域から赤外域に至る広いエネルギー範囲で光学的に透明でなおかつ化学的に不活性であることによる。

しかし、バルクとは対照的にシリカの表面はどちらかと言えば化学的に活性が高い。これはシリカの表面が活性な末端基(表面水酸基)を持つことによる。よって、微粒子や多孔質体ではこの性質が強まることとなる。例えば、代表的な乾燥剤であるシリカゲルはこの表面活性を利用した水分吸着剤である。

シリカ表面の活性は表面水酸基の表面密度、分布状態に依存する。よって、表面水酸基の状態を詳細に知ることは、シリカ表面を利用した材料の開発に非常に重要である。そこで今回、様々な非晶質シリカに対して、乾燥状態から吸湿状態に至る変化を近赤外拡散反射分光法でその場分析したので報告する。

II. 実験

今回使用したサンプルは粒状シリカ Unibeads 1S, 2S, 及び 3S(平均粒径 80-100 mesh; GL Sciences Inc.)である。平均細孔径はそれぞれ 2.5, 6.0, 10.0 nm である。まず、水分をはじめとする吸着物を取り除くために 300cm³/min の乾燥酸素気流中 400℃で熱処理したのち室温まで冷却した。この処理に要した時間は 135 分である。続いて水蒸気で飽和した酸素を通じながら、近赤外拡散反射スペクトルの変化を観察した。測定には FT-NIR 分光器(Spectrum2000; Perkin-Elmer Corp.)を用いた。分解能は 4cm⁻¹である。一回の測定に要した時間は 10 分であった。測定は 30 分間隔で行なった。

III. 結果と考察

サンプルのその場近赤外拡散反射スペクトルを図-1に示す。~7320cm⁻¹に見えるバンドが表面水酸基 O-H 伸縮振動の2倍音による吸収である(以下 2ν(SiO-H)と略)。水分を導入すると、2ν(SiO-H)バンドが急速に小さくなり、代わりに物理吸着水分子の関係する2つのブロードなバンド(グループ I: ~5050-5350cm⁻¹、グループ II: ~6800-7200cm⁻¹;以下 ν(H₂O)と総称)が現れた。面白いのは十分に水分を通じた後でも、2S, 3S サンプルでは、

*研究開発部・エネルギー開発グループ

2ν(SiO-H)バンドが完全に消失しなかったという点である。このことは、2S、3S サンプルでは、表面水酸基の一部が外部から接触出来ない場所、例えばポイドの中などにあることを意味している。詳細は現在解析中である。

IV. まとめ

新規光機能材料の開発研究に資することを目的として、近赤外拡散反射分光で多孔質シリカの表面水酸基の分析を行なった。その結果細孔径の大きなサンプルで、表面水酸基の一部が外部から接触出来ない部分に存在することが分かった。詳細は現在解析中である。

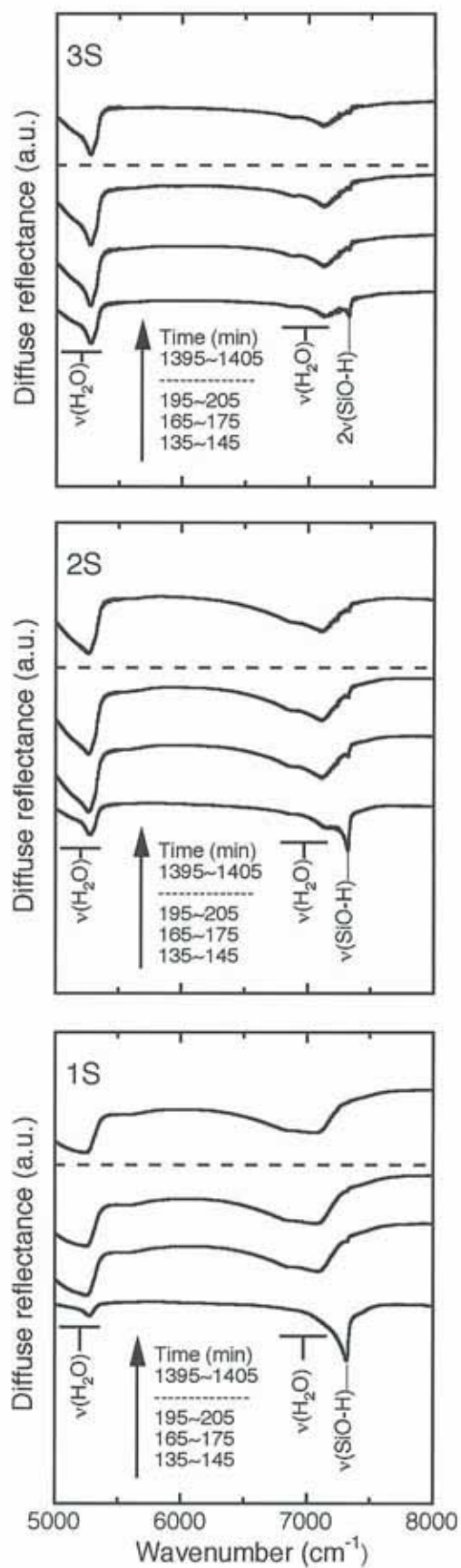


図-1 多孔質シリカ「Unibeads」のその場近赤外拡散反射スペクトル

高速炉を用いた水素製造に関する研究

Research on Purification System of Hydrogen Generated by FBR

小林重忠^{*1}、長友仁郎^{*2}、安 隆己^{*3}

Shigetada KOBAYASHI, Jinro NAGATOMO and Takami YASU

原子炉の熱を利用した水素製造に関する種々の研究が進められている。そのうち、硫酸溶液を用い熱化学反応と電気分解を組合せて水を分解する水素製造法は、高速炉運転温度相当の約 500℃の比較的低温で可能であり、日本原子力研究開発機構において研究が進められている。その硫酸溶液を用いた水素製造法における水素生成の過程で、不純物として硫化水素など硫化物の水素への微量の同伴が懸念される。そのため、これら不純物を除去して水素を精製するための要素技術として、経済的で簡略な方法として適用性のある吸着剤による不純物の分離除去法に係る開発研究を実施している。

2007 年度は可燃性の水素ガスの代わりに特性を模擬できるヘリウムガス、腐食性を持つ硫化水素に代わる代用ガスとして、前年度の試験結果から吸脱着特性の近い-40℃の二酸化炭素、吸着剤として活性炭を用い、流量、濃度、圧力をパラメータとして、試験を行い吸脱着特性について調べた。

二酸化炭素濃度 5ppm~1000ppm、圧力 100kPa~1Mpa、試験温度-40℃において吸着平衡係数の変化として得られた関係を図に示す。濃度が 10ppm では圧力による差は現れなかったが、1000ppm では、圧力の影響が現れた。これは、吸着平衡係数が平衡分圧の上昇に伴い下がってくるからであるが、データを踏まえて設計上注意して扱う必要がある。

その他、1MPa(gage)で吸着させ、100kPa で脱着させる圧力スイングによる試験法を探るため予備試験を実施した。習熟により比較的安定な脱着流量が得られ、濃縮できることが分かった。濃度分析のためのサンプル法を連続サンプル方式にすることで、試験精度がより向上することが期待された。

また、本水素製造方法で生成される水素に混入する硫黄化合物を活性炭により硫黄化合物を除去回収し、再生後触媒により硫酸に変化させて再利用するシステムの概念についても検討を行った。

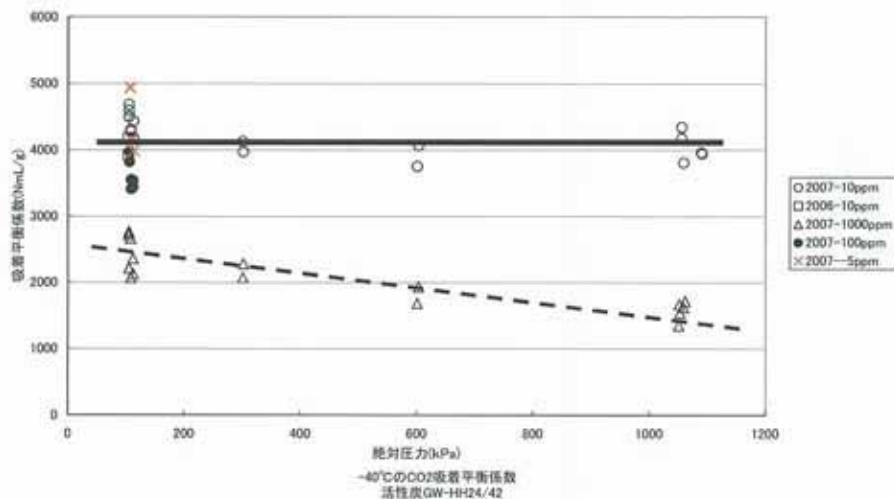


図 二酸化炭素の吸着平衡係数の濃度・圧力による変化
試験温度-40℃、活性炭 GW-HH24/42

^{*1}研究開発部・協力研究員、^{*2}エネルギー研究開発拠点化推進組織、^{*3}研究開発部・エネルギー開発グループ

本研究は、(財)若狭湾エネルギー研究センターが日本原子力研究開発機構の受託研究として実施した。

加速器照射による原子炉構造材の中性子照射スエリング予測研究

Research on Swelling Behavior of Ion Irradiation for Fuel Cladding in Fast Reactor

笹瀬雅人*、安隆己*

Masato SASASE and Takami YASU

Abstract

A feasibility study of irradiation experiments were carried out on radiation effect of oxide dispersion strengthened (ODS) steels which are to be used in Fast Reactor.

Void swelling on the ion irradiation of 9Cr-ODS, 12Cr-ODS and annealing-ODS steels was investigated. The samples were irradiated at between 450 and 650 °C to doses up to 100 dpa using 10 MeV C^{3+} and 3 MeV He^{2+} ions continuously. Transmission electron microscopy (TEM) examination was conducted to evaluate the swelling and microstructure. From the observation of void sizes and densities, void swelling was estimated. The swelling of 9Cr-ODS and 12Cr-ODS steel was 0.16 % at swelling peak temperature of 500 °C and 0.2 % at swelling peak temperature of 450 °C, respectively. A reproducibility of irradiation experiment is confirmed in our system. The evidence has been given that both 9Cr-ODS and 12Cr-ODS steel has good swelling resistance under our experimental condition.

要約

高速増殖炉「もんじゅ」の高度化炉心に対応した炉心構造材である酸化物分散強化型ステンレス鋼(以下 ODS 鋼)について、加速器照射によるスエリング特性を明らかにするために、イオン照射試験を行った。10 MeV 炭素イオン及び 3 MeV ヘリウムイオンを連続的に照射した 9Cr-ODS 鋼、12Cr-ODS 鋼の照射挙動を高分解能透過型電子顕微鏡により評価した。はじき出し損傷量を 100 dpa で一定とし、照射温度を 450~650 °C まで変化して、9Cr-ODS 鋼及び 12Cr-ODS 鋼の照射試料の最大スエリング率のピーク温度を調べた。その結果、9Cr-ODS 鋼は、ピーク温度 500 °C で最大スエリング率 0.16 %を示し、12Cr-ODS 鋼は、ピーク温度 450 °C で最大スエリング率 0.20 %を示した。その結果、9Cr-ODS 鋼及び 12Cr-ODS 鋼どちらも、非常に低いスエリング率を示し、耐スエリング特性に優れた材料であることが証明された。

1. 緒言

高速増殖炉「もんじゅ」の高度化炉心に対応した炉心構造材である酸化物分散強化型ステンレス鋼(以下 ODS 鋼)¹⁾や高 Ni オーステナイト系ステンレス鋼の開発が進められているが、いずれにおいても重要なスエリング特性データの取得については、中性子照射では 10 年以上の長大な時間を要する。一方、もんじゅの高度化炉心の設計研究では少しでも早く各候補材のスエリング特性の傾向を把握する必要があり、中性子照射より早く傾向を把握できる高電流値の加速器イオン照射によるシミュレーションへの期待が高い。

本研究では、9Cr-ODS 鋼及び 12Cr-ODS 鋼試験片に対して、若狭湾エネルギー研究センター多目的イオン加速器システム(W-MAST)にて、3 MeV のヘリウムイオンを予注入した後、10MeV の炭素イオンで連続的に照射損傷を与え、注入領域でのナノ領域の微細組織やスエリング率の変化について高分解能透過型電子顕微鏡により評価を行った。

*研究開発部・エネルギー開発グループ

本研究は、(財)若狭湾エネルギー研究センターが日本原子力研究開発機構の受託研究として実施した。

II. 実験方法

照射試料には、日本原子力研究開発機構 (JAEA) (旧核燃料サイクル開発機構)から支給された 9Cr-ODS マルテンサイト鋼棒、12Cr-ODS フェライト鋼棒を照射試験片として用いた。

イオン照射実験は、若狭湾エネルギー研究センター多目的イオン加速器システム(W-MAST)のイオン注入コースを用いて行った。照射量(損傷量)を一定にして、照射温度を 450 °C~650 °C の範囲で 50 °C ずつ変化させてイオン照射実験を行った。照射温度の変動は、±10 °C 以下に抑えた。照射は、まず He イオン照射で、ODS 鋼中にヘリウムを導入し、その後カーボンイオンによりヘリウムが導入された領域に損傷(0.7 ppm/dpa)のみ導入した。ヘリウム領域へのカーボンの注入をさけるために、照射エネルギーを 10 MeV に設定した。

イオン照射前後の微細構造観察を高分解能透過型電子顕微鏡 (High resolution transmission electron microscopy : HRTEM)を用いて行った。

III. 実験結果

損傷量 100 dpa (0.7 ppm/dpa)、照射温度 550 °C で照射した 9Cr-ODS 鋼及び 12Cr-ODS 鋼について、照射後組織評価を目的に微細組織観察を、TEM により行った。

9Cr-ODS 鋼及び 12Cr-ODS 鋼中の損傷領域の微細組織の明視野像を図 1(a), (b)に示す。両試料とも表面からおよそ 4 μm の深さに幅 1 μm 程度のコントラストの異なる層が確認された。これは、TRIM 計算²⁾から得られたヘリウムの注入深さとほぼ等しいことから、損傷領域と同定した。

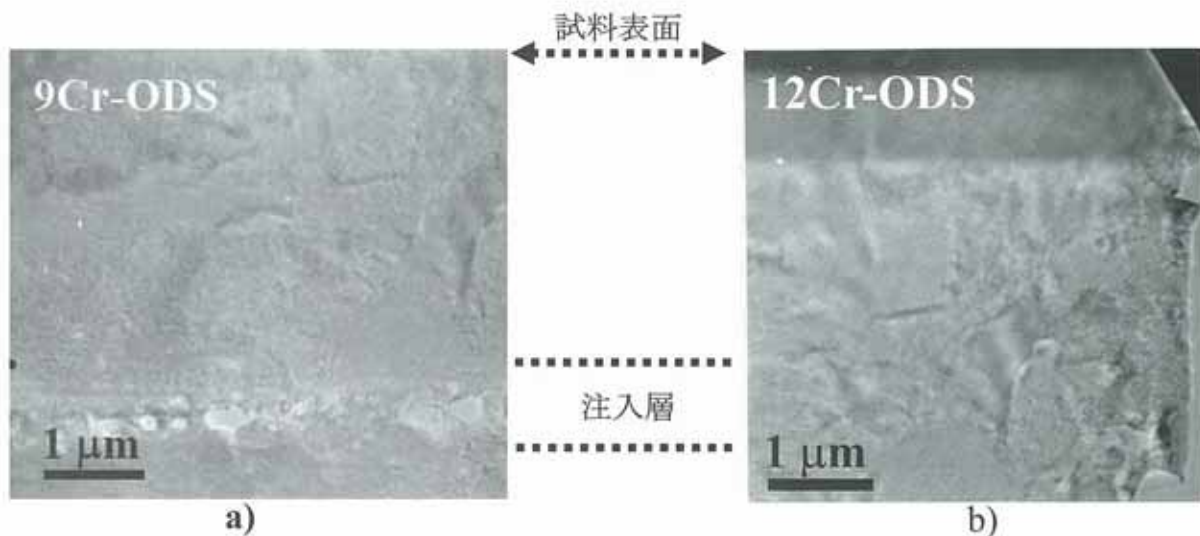


図-1 a) 9Cr-ODS 鋼及び b) 12Cr-ODS 鋼の注入領域の微細組織の明視野像

損傷領域がミクロスコピック的に観てどのような構造をしているか、さらにボイド、バブル、転位などの欠陥組織の存在を明らかにするために HRTEM 観察を行った。その結果を図 2(a), (b)に示す。その結果、両試料ともに母相は完全に非晶質化していないが、ボイド組織が確認された。ボイドは注入領域で大きさに分布をもち、注入領域が深くなるほどボイドサイズの増加が認められた。9Cr-ODS 鋼では、ボイドサイズは損傷領域で 2 nm~20 nm、平均で 10 nm の大きさを持つ。一方、12Cr-ODS 鋼では、非常に微細で、均一な大きさのボイドの生成が確認できた。ボイドサイズは、およそ 3-4 nm と見積もられた。さらに、同試料、同照射条件で作製した損傷領域の電顕観察結果も同じ結果がえられており、本システム (タンデム照射・電顕試料作製・電顕観察)におけるイオン照射実験の再現性が確認できた。



a)

b)

図-2 a) 9Cr-ODS 鋼 ($T_s=500^\circ\text{C}$) 及び b) 12Cr-ODS 鋼 ($T_s=450^\circ\text{C}$) のバブルの明視野像

また、照射後の各照射条件における明視野像(図 2(a), (b)はその一例)からボイドの数密度及び大きさを見積もることで、スエリング率の評価を行った³⁾。体積を計算するにあたり、電顕試料の厚みを 50 nm、ボイドを球状であると仮定した。ただし、これはすべてのケースで当てはまることではなく、高温及び高照射量の場合は不規則な形状を示すこともある。従って、今回の照射条件でのスエリング率は、通常より高く見積もられていると考えられる。

その結果、9Cr-ODS 鋼では、ピーク温度 500°C で最大スエリング率 0.16 %を示し、12Cr-ODS 鋼は、ピーク温度 450°C で最大スエリング率 0.20 %と見積もられた。9Cr-ODS 鋼及び 12Cr-ODS 鋼は、最近中性子照射による損傷が格段に小さい被覆管として研究開発が進められており、現在原子炉内における燃料ピンの振る舞いを確認している最中である。そこで今回は 9Cr-ODS 鋼、12Cr-ODS 鋼と比較する対象データがなく、模擬が正確に行われたかどうか判断できない。ただ、当初の思惑通り、非常にスエリング率が小さく、スエリングが起こりにくい、被覆管材料として期待できることが明らかとなった。今後中性子照射後の試験結果を待つ必要がある。

IV. まとめ

本研究では、9Cr-ODS 鋼及び 12Cr-ODS 鋼のスエリング特性を明らかにするために、イオン照射損傷実験を行った。損傷量 100 dpa (0.7 ppm/dpa)で一定とし、温度を変化して照射した 9Cr-ODS 鋼及び 12Cr-ODS 鋼について、照射後の明視野像からボイドの数密度及び大きさを見積もることで、スエリング率の評価を行った。その結果、9Cr-ODS 鋼及び 12Cr-ODS 鋼それぞれの最大スエリング率は 0.16 %、0.20 %と見積もることができた。

ODS 鋼は、最近中性子照射による損傷が格段に小さい被覆管として研究開発が進められたものであり、大きな期待のもとに照射実験が行われた。ODS 鋼と比較する対象データはなく、模擬が正確に行われたかどうか判断できないが、従来使われている PNC316 鋼に比べて、はるかに優れた耐スエリング性が確認された。

参考文献

- 1) 水田俊治、藤原優行, JNCTN9400 2001-103(2001).
- 2) J. F. Ziegler, "Handbook of Stopping Cross Section for Energetic Ions in All Elements" (Pergamon Press, New York)1980.
- 3) 石野稔, "照射損傷"
- 4) 吉武庸光, サイクル機構技法, No. 10(2001)67

原子炉解体粉塵の抑制に関する研究

Study of the Cutting Dust Reduction Method for Decommissioning of Fugen

重田達雄*1、安隆己*1、遠藤伸之*2、長友仁郎*3

Tatsuo SHIGETA, Takami YASU, Nobuyuki ENDO and Jinro NAGATOMO

(独)日本原子力研究開発機構、新型転換炉原型炉施設(以下、「ふげん」という)の廃止措置において、放射能レベルが比較的高い原子炉は水中解体することとしており、原子炉解体時における粉塵をいかに抑制していくかという点が、作業安全上重要となる。また、「ふげん」は、炉心を構成する圧力管(Zr-2.5%Nb 合金)、カランドリア管(Zry-2)等に特徴的な材料が使用されているが、それらの材料の水中切断時における粉塵挙動に関する知見が乏しい。このため、これら材料の水中解体を模擬できる水中切断時粉塵挙動評価試験システムを昨年度に整備した。今年度は、本システムの確認試験を行って要求される性能を有していることを確認するとともに、圧力管と比較用に圧力管模擬材(SUS304 製)を対象とした水中プラズマ切断試験を実施し、次のような成果を得た。

- ① 切断速度や使用ガス等 7 種類のパラメータを変化させて試験を行った結果、気中や水中への粉塵移行率については主に切断速度とプラズマガス種の影響が大きいことが分かった。
- ② 圧力管と圧力管模擬材の気中粉塵移行率は、ほぼ一致することを確認した。また、ステンレス鋼を対象とした(財)電力中央研究所の先行試験¹⁾で得られた評価式を用いることにより、圧力管の気中粉塵移行率を保守側に評価できることを確認した。

水中切断されたジルコニウム圧力管の外観を図-1に示し、本試験と先行試験の比較結果を図-2に示す。今後は、カランドリア管で同様の試験を行い、その後は水中プラズマ切断に替えて水中アブレシブウォーターージェット切断試験を実施して、解体粉塵の抑制に反映できる試験データを整備していく予定である。



図-1 切断後のジルコニウム圧力管

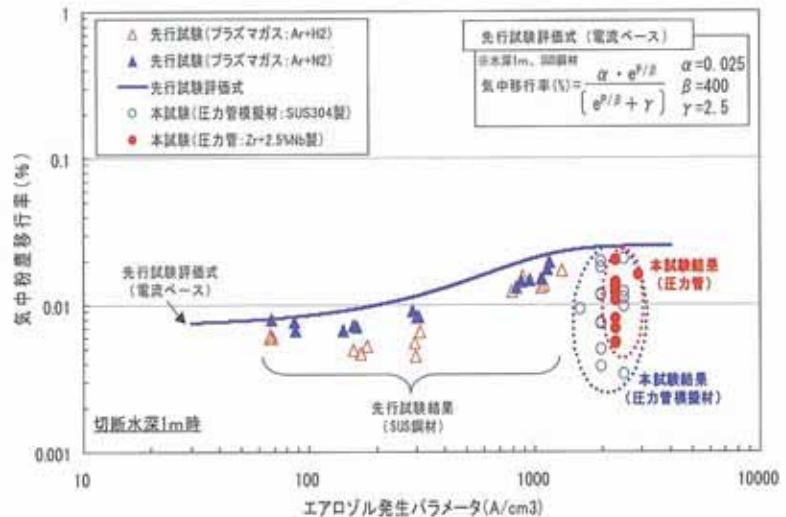


図-2 試験結果と先行試験結果との比較

「参考文献」

- 1) 財団法人電力中央研究所、「実用発電用原子炉廃止措置工事環境影響評価技術調査(環境影響評価パラメータ調査研究)」(平成18年度経済産業省委託調査)

*1 研究開発部・エネルギー開発グループ、*2 研究開発部・生物資源グループ、*3 エネルギー研究開発拠点化推進組織

本研究は、(財)若狭湾エネルギー研究センターが(独)日本原子力研究開発機構の受託研究として実施した。

透過型電子顕微鏡を利用した共同研究(企業編)

The Joint Research for Transmission Electron Microscopy

笹瀬雅人*

Masato SASASE

要約

若狭湾エネルギー研究センターに設置された高分解能透過型電子顕微鏡を用いて、地域企業との共同研究を行ったので、その成果を報告する。

I. ゼオライト-セメント系硬化体の微細組織評価法の研究

天然ゼオライトは価格が低廉であることや自然環境における耐久性や耐熱性に優れた特性があり、これを生かした新たな用途開発が進められている。ゼオライトはその結晶空孔のサイズからも吸湿性が強いが、中湿度域で調湿性能が低いため、ゼオライトとパルプ、セメント等との複合によって調湿特性を向上する研究開発が行われている。一方、ゼオライトとセメントとの反応や機能発現メカニズムなどの基礎的知見が不足しているため、本研究では反応性と硬化体組織構造と調湿性等の関連を明らかにし、それらの制御を可能とする技術の構築を研究目的とする。

その結果、以下のデータを得ることができた。

- (1) カチオン系・アニオン系ポリマーをそれぞれ複合化させたケイ酸カルシウム水和物を合成し、細孔分布の測定を行った。共沈法による合成の後、100℃、12hの水熱処理を行うことによって、カチオン系ポリマー複合ケイ酸カルシウム水和物においてマクロポアが増大することを確認した。
 - (2) オルガノシランを複合化させたケイ酸カルシウム水和物を合成し、ベンゼン吸着能の測定を行った。合成物は疎水性を示したが、複合化を進めるとベンゼンに対する吸着能は減少した。
- 本研究は、福井県工業技術センター及びホクコンとの共同研究で実施した研究の一部である。

II. 電池用材料の物性及び電気化学的評価・解析

電池材料において、素材の電子状態や化学結合状態は性能に直接影響することが知られている。従来は粒径や形状・結晶構造など素材としての物理的な特徴と、実用としての電気化学的評価を比較することで開発を行ってきた。物質の電子状態を測定する装置は存在するが、得られる情報が複雑であるため、直接電池性能に結びつけることは困難である。多種多様な素材とその製造技術を有する(株)田中化学研究所が素材と電気化学的性能に関する因子を提供し、本研究センターの XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)装置、TEM (Transmission Electron Microscopy)装置などを用いて電子状態などを解析する。この相関関係の評価・解析することによって共同で電池材料の分析試料及び評価技術の確立を目指した。

(株)田中化学研究所では湿式及び乾式で電池素材粉末を製造している。3元系と呼ばれるニッケル・コバルト・マンガンから構成されるリチウムイオン電池用素材を XPS 及び TEM 装置を使用し電子状態・結晶状態を分析した。XPS 測定においては充電前後の素材中のニッケル・コバルト・マンガン原子スペクトルだけでなく、酸素原子のスペクトルに興味深い変化が観察された。これは充電により酸素の電子状態が変化していることを示しており、充放電機構に酸素原子が大きな役割を果たしていることが確認できた。

TEM 測定については充電前素材の観察を実施した。EDS (Energy Dispersive X-ray Spectrometer)マッピ

*研究開発部・エネルギー開発グループ

ング観察においてニッケル・コバルト・マンガン原子が粒子内に偏在していないことが確認できた。また、この素材は約 0.5 μ m 程度の 1 次粒子が集まり直径 10 μ m 程度の球状となっていること、その一次粒子には更に微細な粒界が存在する事が明らかとなった。

本結果より、XPS 測定がリチウムイオン電池用素材の充放電状態解析に有効なこと、TEM 観察が粒子結晶状態の解析に有効である事が判明した。さらにこれらの方法を組み合わせることにより充放電に伴う粒子状態の変化を解析できる可能性が示唆された。

本研究は、(株)田中化学研究所との共同研究で実施した研究の一部である。

III. アルミナゾルの粒径・形状制御技術の研究

アルミニウムアルコキシドを原料とするゾルゲル法によって得られるアルミナゾルは、粒径約 10 nm で球形に近い形状のため透明性が高く、蒸留精製したアルミニウムイソプロピレートが原料であることから化学的純度が高いという特徴がある。これまで粒子形状制御への応用を目的として、種々の合成条件の検討を行ってきた。その結果、粒状粒子だけでなく、排気ガス浄化用触媒担体用のバインダーとして評価を得ている柱状粒子を選択的、且つ高濃度で合成することが可能になった。そこで、柱状粒子よりもアスペクト比の高い繊維状粒子に着目し、ゾルゲル法による繊維状粒子を有するアルミナゾルの製法技術の確立を目的として、研究開発を実施した。

川研ファインケミカル(株)との共同実験によって、繊維状粒子を得る為に酢酸解膠アルミナゾルの加水分解条件および解膠剤添加温度、解膠条件についての検討を重点的に行った。その結果、合成条件と物性値との相関性について以下に示す定性的な知見が得られた。

- ①解膠剤である酢酸添加量をこれまでの 5~10 倍に増やすことで、目的とする繊維状粒子を有するアルミナゾルが得られた。
- ②解膠剤である酢酸は、加水分解時に全量を添加することで高アスペクト比を有する繊維状粒子が得られた。
- ③繊維状粒子を得る為の解膠温度は 95 $^{\circ}$ C 以上であり、特に 150 $^{\circ}$ C で 1 時間の解膠反応で、最も粒子の分散安定性が良いアルミナゾルが得られた。

本研究は、川研ファインケミカル(株)との共同研究で実施した研究の一部である。

IV. 透明導電性酸化チタン薄膜の微細構造に関する研究

透明導電材料において導電性や光透過性などを決定する重要な要因として、組成と並んで微細組織は非常に重要である。本研究では微細組織、界面状態の酸化チタン系透明導電膜の特性への影響を調べる。以下の点について、信越化学とともに研究開発を進めた。

- ①スパッタリング成膜による酸化チタン透明導電薄膜の微細構造の観察
- ②酸化チタン透明導電膜と基板との界面の状態と付着機構の解明
- ③成膜条件と膜の特性の関係における微細構造の影響を探る

信越化学研究グループは、石英ガラス基板上にマグネトロンスパッタリングにより、Nb を含有する酸化チタン (TiO₂:Nb) の薄膜を成膜するプロセスの検討を進め、成膜後に熱処理をすることにより、透明で導電性の膜を得ることに成功した。膜の導電性の大小に影響を及ぼす成膜条件上の因子や、膜の微細構造と特性の関係などについて、H20 年度から解明を進めている。

今年度は、代表的な条件で成膜した Nb 添加、非添加の膜の熱処理前後の電顕用試料の作成条件について、最適化を試み、高倍率まで観察可能な電顕試料作製に成功した。

本研究は、信越化学工業株式会社との共同研究で実施した研究の一部である。

若狭湾エネルギー研究センターでは、センターに設置されている最先端の分析機器を地域企業等の要望に対して積極的に活用し、その実用化開発に協力している。

透過型電子顕微鏡を利用した共同研究(大学及び研究機関編)

The Joint Research for Transmission Electron Microscopy

笹瀬雅人*

Masato SASASE

要約

若狭湾エネルギー研究センターに設置された高分解能透過型電子顕微鏡を用いて、大学及び研究機関との共同研究を行ったので、その成果を報告する。

I. 半導体 $Ba_{1-x}Sr_xSi_2$ の結晶成長と薄膜太陽電池への応用研究

近年太陽電池は様々なところで使われているが、更に一般家庭に普及させるためには、普及している多結晶 Si よりも高効率で安価な材料を開発する必要があり、原料である Si の使用量を抑えることが重要なポイントになっている。資源が豊富な元素からなり、光吸収係数が Si よりも 100 倍以上大きなアルカリ土類シリサイド半導体 $BaSi_2$ は非常に有望な材料であるが、 $BaSi_2$ は禁制帯幅が約 1.2eV と太陽電池に使うには少し小さいのが欠点である。他のアルカリ土類元素を混ぜて混晶化することで、禁制帯幅を 1.4 - 1.5eV に近づけられれば、安価で高効率の太陽電池が実現できる。

本研究では Molecular Beam Epitaxy 法(MBE 法)により禁制帯幅 E_g を制御した $Ba_{1-x}Sr_xSi_2$ 薄膜を作製し、Si 太陽電池よりも安価で高効率の太陽電池を開発するための研究を行った。 $BaSi_2$ は、Si 基板上にエピタキシャル成長可能であり、また、電子親和力が 3.2eV と通常の半導体に比べて小さい。このため、2007 年度では、Si 基板上にエピタキシャル成長可能な金属である $CoSi_2$ を用いた、 $BaSi_2/CoSi_2$ ショットキー接合型の太陽電池構造を提案し、この構造を作製した。MBE 法により、Si(111)基板上に $Si/CoSi_2/Si(111)$ 構造をエピタキシャル成長し、さらに、Ba を照射して表面を $BaSi_2$ 膜とし、この膜をテンプレートとして MBE 法により厚さ 250nm の $BaSi_2$ 膜を形成した。断面 TEM 観察から、 $BaSi_2/CoSi_2/Si(111)$ 構造がエピタキシャル成長していることを実証した。これは、半導体シリサイドと金属シリサイドの初めての積層エピタキシャル成長である。2008 年度は、光を実際に照射して、太陽電池特性を評価する予定である。

本研究は、筑波大学との共同研究で実施した研究の一部である。

II. 透過型電子顕微鏡を用いた金属ナノ結晶の構造安定性に関する研究

結晶粒径が 10 nm オーダーの金属ナノ結晶は、サイズが小さいことから生じる特異な性質を示すため、触媒、センサー、磁気記録等への応用研究が数多く行われている。一方、金ナノ結晶はその著しい活性のため酸化や凝集を起こしやすく、その利用には新しい技術開発が必要である。

ガスデポジション法で作製した金ナノ結晶では良好な熱的安定性を示す場合がある。このようなナノ結晶の特徴として、特異な配向をもつ柱状晶であることや結晶粒径が均一なことなどが確認されているが、熱的安定性との関連は不明である。ガスデポジション法で作製した金ナノ結晶の安定化機構を明らかにすることは、ナノ結晶の実用化において極めて重要である。

本研究では、ガスデポジション法により作製した熱的に安定な金ナノ結晶の結晶粒や粒界構造、マイクロツインの存在などを透過型電子顕微鏡観察により明らかにした。また、X 線回折法により見積もった平均粒径および粒径分布、内部歪などと合わせて結晶粒の安定化機構を検討した。ガスデポジション

*研究開発部・エネルギー開発グループ

法の作製条件と作製される金ナノ結晶の平均粒径との関連も明確にした。

ガスデポジション法で作製した金ナノ結晶では、平均粒径が約 10 nm で配向が強い結晶ほど熱的安定性が高い傾向にあることが示された。このような平均粒径が約 10nm の金ナノ結晶は、ナノ結晶薄膜の堆積速度が低い条件下で作製され易い。さらに透過型電子顕微鏡観察により、熱的に安定な金ナノ結晶の粒内および粒界に He ガスが存在すること (He バブル) が明らかにされ、粒成長がまだ起こらない 300℃焼鈍において、He バブルが増大しながら粒界へ移動する傾向も確認された。また X 線回折測定では、熱的に安定な試料において焼鈍による粒内歪の低下が認められ、焼鈍にともなう He バブルの存在状況の変化と対応している。したがって、He バブルの存在も金ナノ結晶の熱的安定性に関連している可能性がある。

本研究は、茨城大学との共同研究で実施した研究の一部である。

III. 摩擦を利用したナノ結晶微細構造表面膜の創製と評価

摩擦の影響を受けた材料表面は、材料表面突起同士の凝着と相手材への移着、塑性ひずみエネルギーの蓄積、真実接触点での熱の発生により、バルク (母材) と異なる特異な物性を持つ。即ち、摩擦層は、ナノ結晶化、非晶質化により微細構造を持ち、高強度で耐摩耗性・耐耐食性に優れた高機能な膜であると期待される。

本研究では、この摩擦により生じた表面膜の物性 (組成・結晶構造・組織・硬さ) を高分解能透過型電子顕微鏡により調査し、微細組織化のメカニズムや生成条件を明確にすることを目的とした。

その結果、大気中のピンオンディスクすべり摩擦を施した炭素鋼 (S45C) では、摩擦速度 0.5 m/s 以上、荷重 19.6 N 以上、純銅 (Cu) では、摩擦速度 0.1 m/s 以上、荷重 19.6 N 以上で、摩擦面に母材組織とは異なる微細組織が確認された。炭素鋼 (S45C) の摩擦断面組織では、(1) SEM (Scanning Electron Microscope) では結晶粒界が全く観察できない超微細組織領域 (厚さ約 18 μm)、(2) 摩擦方向にせん断変形を受けて結晶粒が層状に分断され粒界が認められなくなった超微細組織領域 (厚さ約 22 μm)、(3) 母材のフェライト・パーライト組織が摩擦方向に曲げられた塑性流動領域 (厚さ約 24 μm)、(4) 摩擦の影響を受けていない領域、の 4 つに分けることができた。この領域の中で(1)の最表面 (摩擦表面から 5 μm の位置) を電顕観察した結果、粒径サイズが 30 から 50 nm の結晶粒が認められ、摩擦によりナノ構造化が観察された。さらに、摩擦表面層のピッカース硬さは、母材より上昇し、炭素鋼(S45C)で母材硬さの 4 倍、純銅(Cu)では、約 2 倍に達した。摩擦によるナノ結晶化及び高硬度化を見出した。

本研究は、福井工業高等専門学校との共同研究で実施した研究の一部である。

IV. 金属ガラスへのイオン注入法の研究

イオン注入は、材料を構成する原子との衝突(原子核との弾性衝突及び電子励起)によって、材料表面近傍にのみエネルギーを与えかつ異種の元素を埋め込むことができる点が特徴である。すなわち、表面構造変化を制御するとともに、非熱平衡状態で添加された元素の化学的効果も期待されることから、材料形成後の表面改質プロセスとして興味深い方法である。

金属ガラスは、強度、耐食性、磁性などにおいて優れた特性を示す非晶質金属であり、この要因は、金属ガラス中の特殊な局所構造の存在だと考えられる。非晶質金属が優れた軟磁気特性を示すことが見出されてから、磁性材料として注目され、テープレコーダーのヘッドやトランスの磁芯材料として実用化されている。

本研究では、イオン注入を任意に制御可能な局所構造生成法として積極的に応用することで、金属ガラス合金へのイオンによる構造・組成変化や、相安定性に与える影響を調べ、元素添加、原子衝突効果を明らかにすることを目的とした。

2007年度は、イオン注入による金属ガラスの構造・微細組織・組成変化や、相安定性に与える影響を明らかにすることを目的として、 $Zr_{55}Ni_5Al_{10}Cu_{30}$ 板状金属ガラス試料に 0.5-1.5 MeV の Au および Pt イオンを最大 4×10^{20} ions/m² まで注入し、構造・組成および結合状態のキャラクタリゼーションを行った。イオン注入による X 線回折パターン変化は現れず、長周期的な非晶質構造は保たれている一方、透過電子顕微鏡による局所構造観察では、ナノサイズ結晶の形成が認められた。注入元素はイオンの投影飛程の終端（最大 200 nm）近傍で捕捉され、室温ではほとんど拡散しない。また、XPS 分析では、注入 Au 原子はバルク Au に比べ価電子帯の Au5d 分裂幅が小さくなり、かつ Au4f 電子の結合エネルギーが増加することから、注入された Au および Pt が Zr あるいは Cu と強く結びついていることを示唆している。このような注入元素の局所的な結合の強さも非晶質構造の安定性に寄与しているものと予想され、イオン注入法による原子衝突と添加元素の双方の効果が局所構造制御に重要な役割を果たすと考えられる。本研究は、東北大学・金属材料研究所との共同研究で実施した研究の一部である。

木質バイオマス試料の酵素分解反応に適した前処理法の検討

Research on Appropriate Preprocessing for Enzymatic Degradation of Woody Biomass

遠藤 伸之*

Nobuyuki ENDO

バイオマス資源は、化石燃料資源の代替として利用することで二酸化炭素排出が抑制でき、環境調和型の新エネルギーとして期待されている。特に木質系バイオマスは、県土の75%を森林が占める福井県において重要な資源であり、木質バイオマスを利用した環境立県の実現を目指している。しかし、現状では木質系バイオマスのエネルギー化は直接燃焼して熱源として利用する以外には実用化段階がなく、利便性が高いメタン・アルコール等への変換技術開発が強く求められている。木質バイオマスを分解するには熱化学的処理や薬品による処理方法が存在するが、投入するエネルギーが大きく、環境負荷も大きい。そこでエネルギー投入量が少なく、環境負荷の小さい生物反応によって、木質バイオマスからエネルギー物質を高効率に生産することを目的とした研究を実施している。本研究では、杉、松、ヒノキなどの木片からのバイオエタノール生産を目的とし、有用な微生物資源の検索とバイオテクノロジーによる高機能化微生物の開発を実施しているが、それに併せて微生物が利用しやすい反応生成物を生じ、効率の高いエネルギー生産に適した前処理方法の検索を実施している。

平成19年度は、前処理方法の検索として、ヒノキ、杉、クスギ木片、草試料に対して、試料に水を加えて活性酸素を反応させる処理(図-1)を実施したのち、酵素処理を実施して糖の生成を評価した。比較した複数の前処理方法のうち、オゾン処理、過酸化水素処理は糖化反応を促進する方向に働いた(図-2)。また、従来の酸アルカリに比べて簡単に除去できることから、非常に有用な前処理となりうるということがわかった。今後は改良した微生物による反応と組み合わせ、連続した分解・発酵システムの構築を進める予定である。



図-1 前処理反応試験

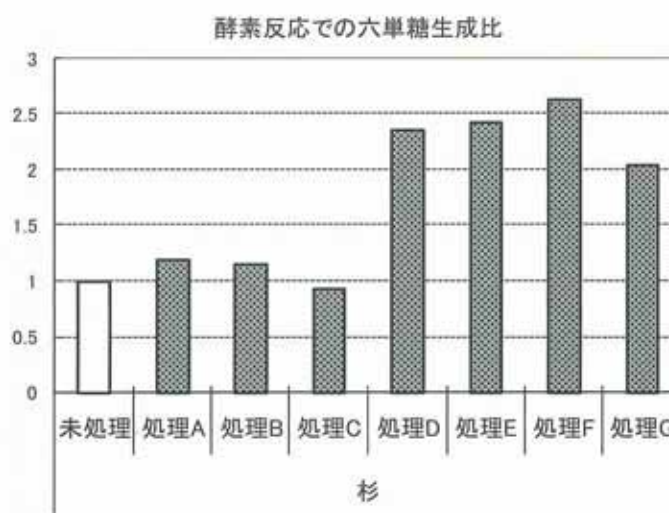


図-2 酵素分解反応に対する前処理の効果
(未処理に対する酵素反応での糖生成比)

*研究開発部・生物資源グループ

本研究は、(財)若狭湾エネルギー研究センターが福井県の受託研究として実施した。

スピントラッピング・ESR 法による食品中成分の抗酸化能評価 (2)

Evaluation of Anti-oxidation Activity of Food by Spin-trapping ESR Measurements.

遠藤 伸之*

Nobuyuki ENDO

要約

新しい5員環ニトロ化合物 CYPMPO をスピントラッピング剤として用いるスピントラッピング・ESR 法は、スーパーオキシドアニオンラジカルの測定に対して、DMPO を用いる従来法よりも優れた方法であることがわかった。今後、食品中に含まれる成分の抗酸化活性を評価する方法として確立する予定である。また、スナック菓子に含まれる油脂類の酸化によって生じる過酸化脂質を ESR で測定する方法は抗酸化機能の簡便な評価法として有望であった。

1. 緒言

食品の機能性の中でも、抗酸化機能は生活習慣病や老化との関連性が示唆される活性酸素¹⁾などの酸化ストレスを抑制する能力として特に注目されており、抗酸化機能の高い食品は付加価値が高まる例が多い。このため、抗酸化成分を含む食品の検索が進められているが、抗酸化機能を簡便に評価する方法は少ない。

既存法としては安定なフリーラジカルである 1,1-diphenyl-2-picryl-hydrazyl (DPPH) を食品と反応させて、DPPH 由来の吸光度の減少を測定する方法²⁾が用いられるが、反応する化学成分を特定することができないなど問題点も多い。

フリーラジカルを特異的に同定する測定法としてスピントラッピング・ESR 法³⁾がある。これは直接測定することのできない不安定で短寿命なフリーラジカルを非ラジカルであるスピントラッピング剤と反応させ、安定で長寿命のスピニアダクトに変換し、これを電子スピン共鳴装置(ESR)で測定する方法である(図-1)。スピニアダクトの構造は付加したフリーラジカルの種類によって異なるため、観測されたESR信号の形状から発生したフリーラジカルの種類を同定することが可能で、信号強度から定量が可能である。これまでスピントラッピング・ESR法のスピントラッピング剤としては、5員環ニトロ化合物の 5,5-Dimethyl-1-pyrroline-N-oxide (DMPO)が生体内で重要な働きを担っていると考えられているヒドロキシルラジカル($\cdot\text{OH}$)やスーパーオキシドアニオンラジカル($\cdot\text{O}_2^-$)と反応して特徴のある信号を示すことから、活性酸素研究で多用されてきた。しかしながら、DMPOは $\cdot\text{O}_2^-$ との反応が遅いうえ、生成されるスピニアダクトの寿命が短いため、

ESR の測定には熟練した操作が必要とされる。また DMPO はフリーラジカル捕捉反応ではない酸化反応と水の求核付加反応によってラジカル捕捉反応と同じ生成物を生じ、同じESR信号を出すことがあり⁴⁾、得られたデータの解釈を誤る可能性のあることが問題とされている。本研究ではこれらの従来法にかわる、簡便で精度の高い抗酸化能評価の手法を確立することを目的とした。

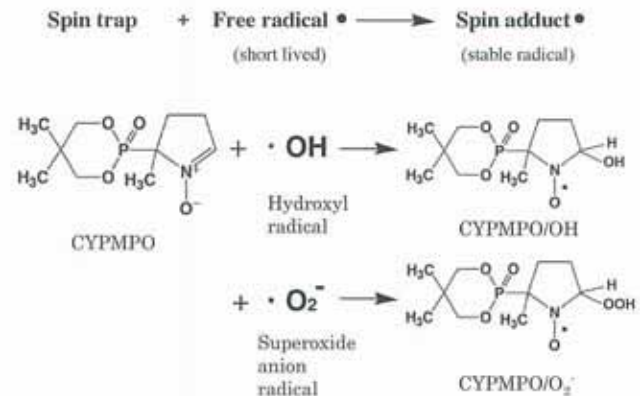


図-1 CYPMPO を用いたスピントラッピング・ESR 法

*研究開発部・生物資源グループ

II. 活動内容

DMPO に変わるスピン捕捉剤として、近年、5員環ニトロ化合物側鎖に環状リン構造をもつ CYPMPO (図-1)が報告された⁵⁾。CYPMPO は DMPO の最大の弱点であった・O₂⁻との反応が速く、生成されるスピニアダクトは半減期が DMPO の場合に比べて 10 倍と長く安定であった。また、DMPO では・O₂⁻のスピニアダクトが減衰すると同時に OH ラジカルを捕捉

した際に観測される信号と同じものが観測されるという問題点があるが、CYPMPO では観測されない(図-2)。このことは、性急な測定操作が不要となり、測定が容易になるだけでなく、フリーラジカルの種類の同定の解釈を誤る可能性が減少するという大きな利点となる。CYPMPO は新規化合物であることから、種々のフリーラジカルとの反応性やスピニアダクトのスペクトルの形状や、それ

ぞれの安定性などのデータがほとんどない。現在これらの標準的なデータを蓄積しており、今後、汎用性の高いフリーラジカル測定法および抗酸化能評価法としての地位を確立する予定である。

また、今年度は油脂の酸化で生じる過酸化脂質の抑制作用の評価につながる手法についても検討した。図-3

左は市販スナック菓子を開封し、経時的に ESR で観測したスペクトルである。開封後の酸化によって生じた過酸化脂質に由来すると見られる信号が増強している。一方、抗酸化物質を塗布した試料では信号は増大しない(図-3右)。これは塗布した物質が酸化反応を抑制したことを示唆している。この測定法は脂質酸化の抑制作用の簡便な評価に利用できる可能性があり、今後も研究開発を進めていく。

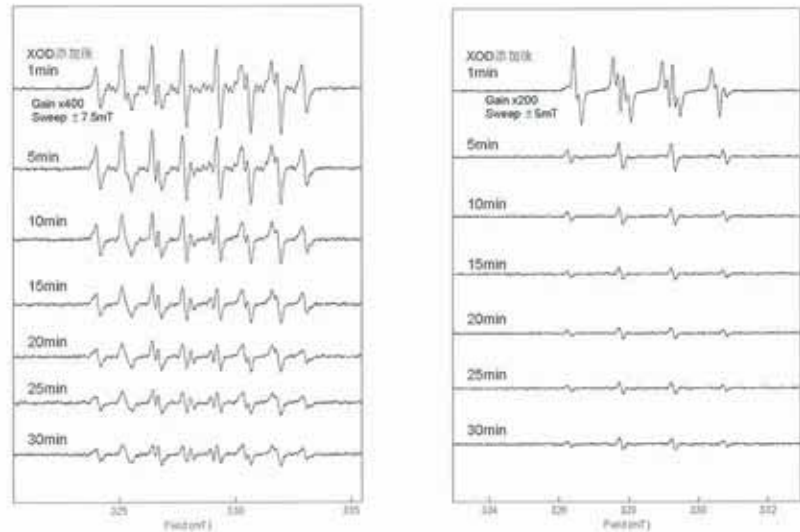


図-2 CYPMPO-O₂ アダクトの ESR スペクトルの経時変化 (左) と DMPO-O₂ アダクトの経時変化 (右)

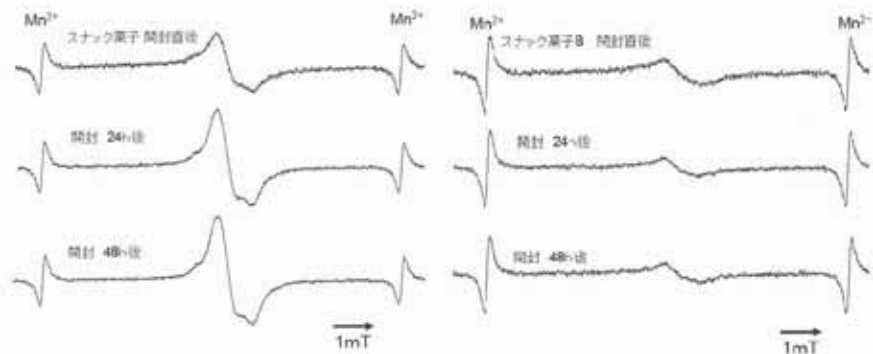


図-3 スナック菓子に含まれる油脂の酸化反応で生じた過酸化脂質の ESR スペクトル

左：抗酸化物質を含まない菓子の開封直後、24 時間後、48 時間後
右：抗酸化物質を塗布した菓子の開封直後、24 時間後、48 時間後

参考文献

- 1) J.M. McCord, I. Fridovich: J. Biol. Chem. 244 (1969) 6049-6055.
- 2) 戸高大介, 竹中陽子他: 日食工誌 46 (1999) 34-36.
- 3) E.G. Janzen, B.J. Blackburn: J. Am. Chem. Soc. 91 (1969) 4481-4490.
- 4) K. Makino, A. Hagi: Can. J. Chem. 70 (1992) 2818-2827.
- 5) M. Kamibayashi, S. Oowada et al.: Free Radical Research 40 (2006) 1166-1172

バイオ応用技術開発

高城啓一*、田中良和*、遠藤伸之*、畑下昌範*

Keiichi TAKAGI, Yoshikazu TANAKA, Nobuyuki ENDO and Masanori HATASHITA

活動要旨

バイオ応用技術開発では、イオンビームを用いた品種改良、および、生物技術を用いたエネルギー・環境制御技術開発を行っている。

イオンビームを用いた品種改良では、県内外の企業、大学、公設試験場と協力して、イオンビーム照射による突然変異を利用した農産物等の品種改良を行うとともに、品種改良のさらなる高効率化に向け、イオンビームによる突然変異形成機構に関する研究を行っている。

生物技術を用いたエネルギー・環境制御技術開発では、未利用バイオマスエネルギーの有効利用法の開発や、植物、微生物などを用いた湖沼富栄養化物質の吸収と有用物質への転換法に関する開発を行っている。

I. イオンビームを利用した品種改良の高度化研究

イオンビーム照射時や温熱ストレス付与時において、動物培養細胞の DNA 2 本鎖切断検知メカニズムに関して複数の制幅株を用いた検討を行った。その結果 DNA 2 本鎖切断時に形成されるリン酸化ヒストン 2AX の分布の違いから、細胞周期の状態によって異なるメカニズムによる損傷検知が行われている可能性を示唆する結果を得た。

動物培養細胞のイオンビーム感受性における各種 DNA 修復阻害剤の効果について検討し、それらの薬剤を照射と併用することで、イオンビームに対する感受性が変化することを明らかにした。感受性の増感比が 1.2 以上を示す薬剤および亜致死損傷修復を消失させる薬剤を見出した。

これらの結果や、昨年度までに得られた DNA 修復関連遺伝子発現パターンの違いなどから、細胞周期の調節や適切な薬剤の投与により、DNA 修復の種類や、修復自体を起りにくくすることによる、突然変異頻度制御の可能性が示された。

モデル植物の根端茎頂分裂組織の分裂活性におけるイオンビーム感受性に与える薬剤あるいは物理的処理の併用効果について検討を行い、イオンビーム感受性を高める薬剤を見出した。一方、物理的処理では、併用による顕著な感受性の変化は認められなかった。

II. イオンビームを利用した新品種開発

栄養繁殖可能な観賞用植物の品種改良を行い、ペチュニア 4 品種、ピンカ 2 品種、コリウス 4 品種、ネメシア 2 品種の品種登録を行った。

単為結果性トマトの品種登録に向けた特性調査を行った。候補品種を対照品種 2 品種（セフティ、コルト）と比較したところ、対照品種の 1 個あたりの平均重量は 180g 前後であるのに対し、候補品種は 120g 前後とやや中玉の形質を示した。また、糖度は対照品種に比べて 0.5~1 程度高かった。裂果性に関しては、18 年度の結果とは異なり、候補品種においても高頻度の裂果が認められた。これについては、20 年度にも再度栽培試験して形質の確認をする予定である。

*研究開発部・生物資源グループ

18年度に選抜したとげなしナスの照射第2世代の栽培試験を行った。一部の苗では、茎頂部から枯れ出し、開花まで進まないものがあった。開花、結実まで進んだものについては、とげは認められなかった。系統別に第3世代の採種を行った。来年度の栽培試験においてとげが認められなければ、品種登録候補とする予定である。

III. 塩生植物の耐塩性機構の解明に関する研究

本研究は、高塩濃度の土壌で生育が可能なアッケシソウを材料として、その耐塩性機構を明らかにし、得られた情報を利用して塩害に強い植物品種の作成を行うものである。昨年度に実施したアッケシソウのDNAマイクロアレイ解析に引き続き、本年度はcDNAサブトラクション法を用いてNaCl処理区とNaCl無処理区の各々で発現している遺伝子に着目し、耐塩性あるいは好塩性に関連する遺伝子の単離を試みた。各処理区のアッケシソウからTotal RNAを抽出後、cDNAライブラリーを作成した。サブトラクトハイブリダイゼーションを行い、各処理区で特異的あるいは多量に発現している遺伝子を単離し、DNA塩基配列を決定した。その結果、NaCl処理区で特異的に発現した遺伝子としてK⁺ transporter、glutathione S-transferase、ABC transporterなどを見出した。NaCl無処理区で特異的に発現した遺伝子としてspermidine synthase 類似遺伝子、ABC Fe³⁺ siderophore transporter、biotin synthase、glutathione S-transferaseなどを見出した。これらの耐塩性候補遺伝子を植物に導入し、高塩濃度条件下での評価を行っているところである。

IV. イオンビームを用いた観賞用植物の品種改良研究

福井大学教育地域科学部がマイクロフローラと名付けて商品展開を考えている無菌密閉容器内での観賞用植物に関して、福井大学教育地域科学部と共同で、密閉無菌環境下で鑑賞価値の高い植物の開発を行っている。平成19年度は酷暑期の車中への設置を目標とした耐暑性トレニアの作出を目指し、トレニア葉片からの再生個体形成時のプロトンビーム、カーボンビームに対する感受性を調査するとともに、試験的に耐暑性選抜を行い、3系統の候補を獲得した。

また、稀少植物のマイクロフローラへの適用を目的として、福井県特産の希少種であるエチゼンダイモンジソウの無菌増殖法確立を試み、必要な植物ホルモン条件を決定して栄養繁殖による大量増殖法を確立した。

V. 積算型線量計の測定手法に関する研究

放射線取り扱い作業の場における安全管理に関連して、放射線の生物学的効果を直接反映する簡易な測定装置ならびにその測定法を開発することを目的として、放射線に対して反応する遺伝子の挙動を検出・利用したバイオセンサーの開発を実施している。本年度は、過去2年に実施したDNAマイクロアレイについて再解析を行うとともに、放射線感受性と思われる遺伝子群について酵母菌体からの遺伝子単離を試み、約120個の独立した遺伝子についてプラスミドDNAへのクローニングを行った。得られたクローンについて、そのDNA塩基配列を決定した。

VI. バイオマスエネルギー技術開発研究

木質系バイオマスを利用した国際的に競争力のあるバイオエタノール生産を可能にするため、セルロース分解酵素並びにリグニン分解酵素の高性能化を実施した。本年度はリグニン分解酵素の活性中心を

含む DNA 領域に対してランダム突然変異を導入して、これを元に WholePlasmid PCR 法を行った。約 1kbp の DNA プライマーを使用した PCR の増幅効率は低かったものの、*DpnI* 消化を併用することによって適切な変異導入ライブラリーを作成することができた。同時に高性能化酵素遺伝子を、木材腐朽菌を含む糸状菌に導入するためのベクター系の選択、並びに糸状菌の形質転換法についての検討を行った。

また、反応が遅い微生物による分解を加速・高効率化するため、難分解性の木質バイオマス資源に簡単な化学反応を実施する前処理技術の研究を併せて実施した。松、杉、ヒノキなどの木片を活性酸素で処理することによって、酵素分解による糖化を促進できることがわかった。

Ⅶ. バイオ技術による環境浄化研究

近年問題化している三方五湖、北潟湖などの湖沼の富栄養化を抑制し、富栄養化の原因となる水中のリン分や窒素分を吸収してエネルギー源や工業原体として有効利用するための植物や微生物を利用したシステムの構築を目的としている。

植物を利用した浄化法に関しては、プロトンおよびカーボンビームを照射した種子の耐暑性選抜を試み、照射当代の幼苗に対して塩ストレスを付与することにより、耐塩性を示す可能性のある 6 系統を選抜した。

微生物を用いた水質浄化に関する検討では、光合成液体培地を用いた集積培養により、光合成能を有する微生物の選抜を行った。さらに、光合成寒天培地上でコロニーを形成させることにより、光合成微生物の分離を行った。得られた光合成能を有する微生物は 42 系統であり、そのうちの 8 系統について模擬液による浄化能の評価を行った。その中で、硝酸イオン除去能の高い微生物やリン酸イオン除去能の高い微生物の存在を確認した。