

(日本APECエネルギー大臣会合開催記念)

第11回研究報告会

予稿集

日時：平成21年12月9日(水)13時～16時20分

場所：福井大学 総合研究棟 I 13階会議室

《主催》

財団法人若狭湾エネルギー研究センター

《共催》

福井大学

ふくい未来技術創造ネットワーク推進協議会

新型ヒートパイプBACHの開発研究

永井二郎（福井大学）、新宮秀夫（若狭湾エネ研）、大西東洋司、鳥取章二

1. 緒言

未利用熱エネルギー利用や各種熱管理向上のため、効率的な熱輸送技術の開発が求められている。このような背景の下、若狭湾エネルギー研究センターでは、従来のヒートパイプの課題であった熱輸送量限界や作動条件を克服できる可能性のある新しい作動原理のヒートパイプ「気泡駆動型無動力循環式ヒートパイプ」（以下、「BACH」という）を近年発明した（特開 2008-170117）。

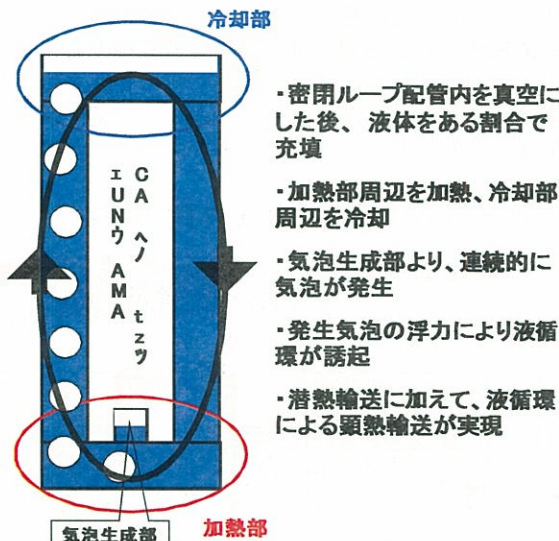


図1. BACHの基本動作状況

図1にBACHの基本動作状況を示す。密閉ループ管内を真空にした後、所定の流体を高体積充填率で充填する。加熱部には蒸気泡が発生しやすい構造「気泡生成部」を設けてある。加熱部と冷却部の間に温度差が生じると、気泡生成部から蒸気泡が連続的に生成される。発生気泡の浮力により液循環が誘起され（泡ポンプ効果）、加熱部から冷却部に向かう方向に、蒸発・凝縮による潜熱輸送に加えて、液体循環による顕熱輸送が実現される。

BACHの特徴は次のようにまとめられる。

- (1) 作動液として、水・アルコール系・代替フロン等の冷媒系などを使用可能。単成分だけでなく、それらの混合液を用いることで、作動条件・作動特性が可変。
 - (2) サイフォンの原理により、トップヒート（上部加熱下部冷却の設置姿勢）の可能性（従来型ヒートパイプの欠点克服）
 - (3) 管径や管長を比較的大きくできる可能性（従来型自励振動式ヒートパイプの欠点克服）
 - (4) 条件によっては、従来型ヒートパイプより高い熱輸送効率が期待できる。
- このような利点が挙げられる一方、次のような課題が指摘されていた。
- (5) 熱輸送特性や作動原理が正確には把握がなされていない。そのため、設計や性能予測が出来ない。
 - (6) 具体的なBACHの応用事例がない。

これら(1)~(6)の状況をふまえて、都市エリア産学連携推進事業<ふくい若狭エリア>における3カ年の研究では、

BACHを用いた新しい熱輸送システムを開発するため、実用化に必要な特性把握と高性能化・最適化を図り、その上でBACHの設計・製造にかかる各種要因の検討並びにBACHの事業化を目指した実証試験を行う。

初年度（平成20年度）では、まず熱輸送・流動特性計測用のBACH設計・製作を行い、これを用いた実験をもとに、作動原理の解明と熱輸送特性の把握を行った。さらにBACHを用いた防火水槽融雪システム的设计・施工を行った。この都市エリア事業と並行して、若狭湾エネルギー研究センターと福井大学の共同研究として、BACHの作動流体種類が熱輸送特性に及ぼす影響と、BACHの特徴である気泡生成部有無の影響を検討した。これらの研究成果の概要を報告する。

2. BACH作動原理検討

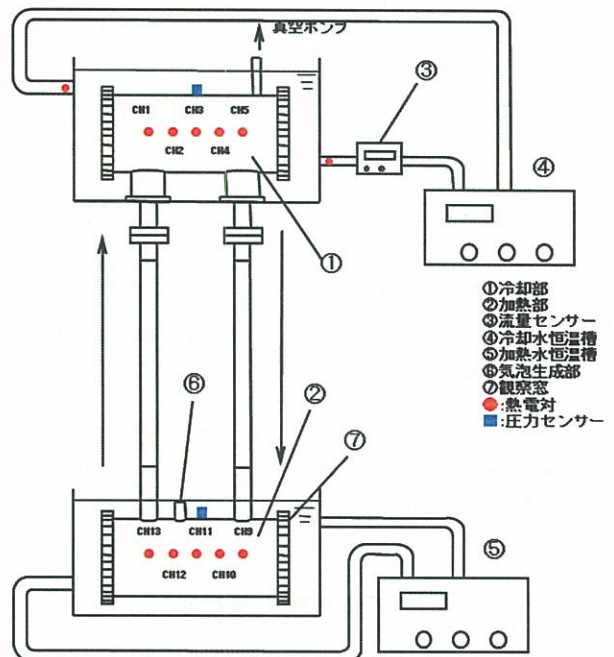


図2. 熱輸送・流動特性計測の実験装置

図2に示す装置で、BACHの熱輸送・流動特性を計測し、作動原理を検討した。装置は、計測用のBACHと加熱部・冷却部の温度をコントロールするための恒温水槽とセンサー類から構成されている。BACHの加熱部・冷却部壁温は、恒温水槽から供給される水でそれぞれ温度を一定に保持されている。冷却部の周りを通る冷却用の水について、冷却部入口・出口の温度と体積流量を計測する。これらの計測値から、(質量流量)×(比熱)×(入口・出口の温度差)としてBACH熱輸送量[W]が算出できる。また、加熱部内・冷却部内の作動液圧力と、BACH内部5ヶ所の温度を計測し、作動原理把握のためのデータを得る。加熱部・冷却部の側面は透明な観察窓が設置されており、内部の発泡の様子が観察できる。加熱部・冷却部間の中間パイプは透明なポリカーボネイト製であり、流動様相が観察できる。特に、作動液中にφ300μmのナイロン粒子を混入させ、作動液循環流速も計測した。

実験条件は以下の通りである。

- 加熱部と冷却部（ステンレス）管内径： $\phi 40\text{mm}$
- 作動流体： 水、エタノール、HFE-7100
- 流体充填率： 86%、43%（体積割合）
- 中間パイプ長さ： 250、500、1000mm
- 中間パイプ管径： $\phi 9\text{mm}$ 、 $\phi 22\text{mm}$
- 加熱部周囲水温： $30^{\circ}\text{C}\sim 80^{\circ}\text{C}$
- 冷却部周囲水温： 20°C
- 気泡生成部： 有、無

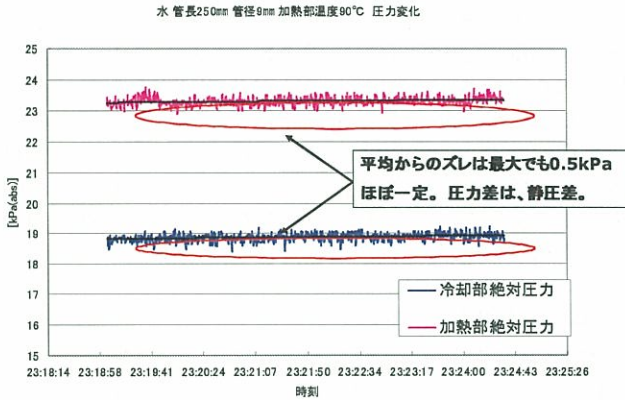


図3. BACH内部圧力 測定結果

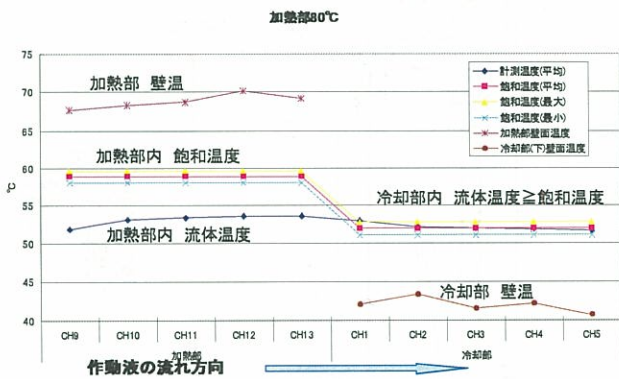


図4. BACH内部温度分布 測定結果

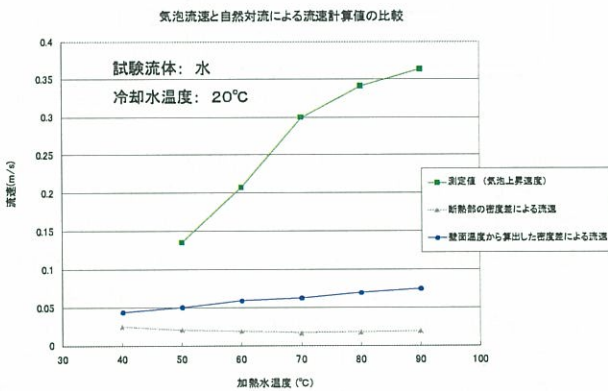


図5. BACH内部液循環流速 測定結果

図3～図5に得られた結果の一例を示す。図3は、作動流体が水の場合におけるBACH内部の圧力測定結果である。図4は、同じく水の場合でのBACH内部各部の温度分布測定結果である。図5は、内部液循環流速の測定結果と、温度差による自然対流に誘起される自然循環流速（計算値）を比較したものである。これらの結果から、次のこ

とが分かる。

- ① 加熱部の気泡生成部から蒸気泡が断続的に生成されているが、加熱部・冷却部内の圧力にはそれ程大きな時間変動は見られない。また、加熱部と冷却部の圧力差はヘッド差（静水圧差）にほぼ等しく、冷却部の圧力から加熱部圧力を算出できる。
- ② ほぼ全ての実験条件で次の関係が成り立つことを確認（冷却槽水温）<（冷却部壁温）<（冷却部内飽和温度） \leq （冷却部内液温）<（加熱部内液温）<（加熱部内飽和温度）<（加熱部壁温）<（加熱槽水温）
この情報は、今後のBACH熱輸送モデル化に適用される。
- ③ 発泡場所については、気泡生成部のみならず、中間パイプの途中から発泡する実験条件も見られた。この結果も、モデル化に適用される。
- ④ BACH内部の液循環流速は、熱輸送量の上昇に従い増大している。この流速は、自然対流に誘起される自然循環流速より有意に大きく、BACH内部の流動が発生蒸気泡の浮力に起因する流動であることが判明した。

3. BACHを用いた防火水槽周辺融雪システム

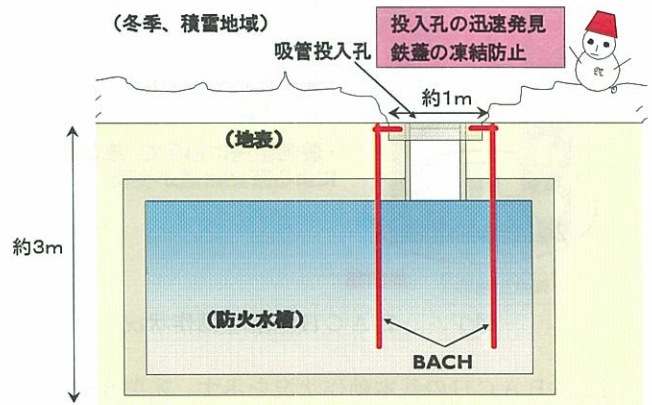


図6. BACHを用いた防火水槽周辺融雪システム

BACHによる未利用熱エネルギー活用例として、図6に示すような防火水槽周辺融雪システムの設計・施工を行った。寒冷・多雪地域に設置される防火水槽については、冬季には吸管投入孔部分の鉄蓋が凍結したり積雪による投入孔発見遅れ等の問題が生じている。一方、地下数mに埋設されている防火水槽内の水温は、冬季でも福井地域では $10\sim 15^{\circ}\text{C}$ が期待できる。そこで、防火水槽内の水からBACHにより熱を輸送し、 0°C 近くまで温度が低下している吸管投入孔部分の鉄蓋周囲のみを加熱できれば、前述の問題が解決できる。

まず、これまでの研究成果をふまえて、温度差 $5\sim 10^{\circ}\text{C}$ で作動すると思われる全長4m程度のBACHを設計し、都市エリア事業の責任企業である（株）共和製作所が製作し、同じく責任企業である（株）ホクコンが自社武生工場内の防火水槽に図6の実証設備を施工した。比較のため、従来型ヒートパイプ（サーモサイフォン式）も施工し、両者の性能を比較できるようにした。平成21年度～22年度末まで継続的に温度データの収集と冬季の融雪・凍結防止状況を観察する予定である。並行して、図6に示すシステム全体の温度変化・融雪状況を、気象台提供の気象データのみから予測する熱収支計算プログラムを作成した。

4. 気泡生成部設置効果の理論的・実験的検討

BACHの加熱部には、蒸気泡を安定的かつ低過熱度で生成するために気泡生成部を設ける。この気泡生成部は、液体充填率の高い通常のBACHのみならず、液体充填率の小さい通常のサーモサイフォン式ヒートパイプにおいても、加熱部の熱抵抗を低減させる効果が期待できる。そのため、気泡生成部設置効果の理論的検討と、BACHおよびサーモサイフォン式ヒートパイプの熱輸送量に気泡生成部の有無がどの程度影響を及ぼすのかを実験的に検討する。

4-1. 気泡生成部が低過熱度での発泡を実現する理論的根拠

BACHには気泡生成部が加熱部に取り付けられており、ここから低過熱度の条件下で安定的・継続的に気泡が生成されると期待される。この事を沸騰理論により検討する。

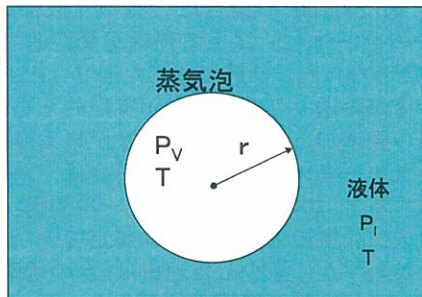


図7. 液中に蒸気泡が平衡する条件

図7のように、液中に蒸気泡が平衡して存在する条件を考える。ここでは、液体も蒸気も同じ温度 T (等温系) であると仮定し、蒸気泡の圧力を p_v 、液体の圧力を p_l とする。気液界面に働く表面張力 σ により、蒸気泡の圧力は液体圧力より高くなる。この圧力差 Δp は気泡の半径を r とすると次のラプラスの式より与えられる。

$$\Delta p = p_v - p_l = \frac{2\sigma}{r} \quad (1)$$

このとき、系の温度 T は蒸気泡圧力 p_v に対応する飽和温度なので、周囲液体の圧力 p_l は飽和圧力より小さいことになる。つまり周囲液体はその圧力 p_l に対応する飽和温度 T_{sat} よりも高くなっている。飽和温度と飽和圧力について成り立つクライペロン・クラウジウスの式より、この過熱度 $\Delta T (= T - T_{sat})$ は次式で与えられる。

$$\Delta T = T - T_{sat} = \frac{(\rho_l - \rho_v) T_{sat}}{\rho_l \rho_v L_{lv}} \Delta p \quad (2)$$

(ただし、 ρ_l, ρ_v は液体、気体の密度であり、 L_{lv} は蒸発潜熱) 式(1),(2)より、図7のように気泡が平衡存在する条件は以下のように表される。

$$r = \frac{2\sigma T_{sat}}{\rho_v L_{lv} \Delta T_{sat}} \quad (3)$$

この r が過熱液中に平衡して存在する気泡の半径であり、臨界半径と呼ばれる。

式(3)を、飽和温度 $T_{sat}=320\text{K}$ (約 54°C) の場合を例として、プロットしたものが、図8である。図および式(3)から分かるように、過熱液中に平衡して存在する気泡の半径 r は過熱度 ΔT_{sat} に反比例する関係がある。また同じ過熱度で比較する場合、臨界半径 r は、水の方がエタノールより大きい。一般に金属表面の細かな凹みの大きさは数 μm ~ 数十 μm 程である。図8から判断すると、通常の固体表面で沸騰(発

泡)をおこすには、水の場合過熱度 ΔT_{sat} は数 10K 必要であり、エタノールの場合でも数 K 必要ということになる。BACHの加熱部に当てはめれば、過熱度 $T_w - T_{sat}$ が最低限度 K から数 10K 必要となり、効率の良い発泡・熱輸送が実現できなくなると思われる。

この過熱度 ΔT_{sat} 小さくするのがBACHの気泡生成部の働きである。BACHの気泡生成部の出口直径は、図2の装置では 15mm に設定してある。この気泡生成部から生成・離脱する気泡半径は約 7mm ということになる。図8から判断すれば、 $r=7\text{mm}$ の場合に必要な過熱度 ΔT はほとんど0に近く、加熱部壁面温度 T_w は加熱部内飽和温度 T_{sat} よりほんのわずかが高ければ ($\Delta T_{sat}=0.1\text{K}$ 程度で) 十分である。逆に気泡生成部がなければ加熱部壁面温度の過熱度は数 K ~ 数十 K 必要であり、BACHの性能を著しく低下させる恐れがあることが分かる。

補足として、気泡生成部が液体で充満された場合は、安定的・継続的に気泡が生成されなくなるため、その場合は何らかの方法(局所的な電気ヒータによる過熱など)により気泡生成部内に気体層を一度は形成する必要がある。

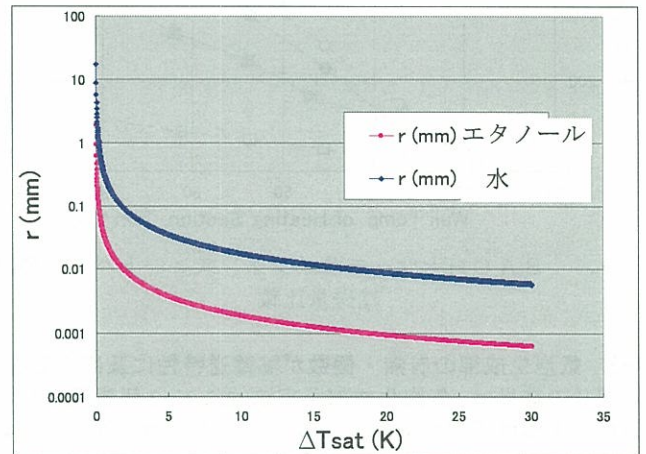


図8. 過熱度 ΔT_{sat} と臨界半径 r の関係 ($T_{sat}=330\text{K}$)

4-2. BACHとサーモサイフォン式ヒートパイプの熱輸送量比較

気泡生成部の有無が熱輸送特性に及ぼす影響を調べる前に、BACHとサーモサイフォン式ヒートパイプの熱輸送特性の比較を行った。図9は、同条件(断熱部(中間パイプ)長さ $L=250\text{mm}$ 、管径 22mm 、冷却部温度 20°C) 下でのBACHとサーモサイフォン式ヒートパイプの熱輸送量測定結果を示している。気泡生成部は、全ての条件において実質的に2個設置されている(1つは圧力センサー設置部、もう1つが付加した気泡生成部)。液体充填率が $\alpha=42\%$ の条件は、液体は加熱部にのみ存在し、断熱部には液体は無いため、実質的にサーモサイフォン式ヒートパイプと捉えることができる。液体封入率が $\alpha=84\%$ の条件は、液体は冷却部の約半分まで充填されており、液体が循環するBACHと捉えることができる。

図9より、水の場合はBACHとサーモサイフォン式ヒートパイプの熱輸送量にはそれ程大きな違いが見られず、わずかにBACHの方が小さいことが分かる。それに対して、HFE-7100(大気圧下の沸点約 60°C) の場合は、BACHの方がサーモサイフォン式ヒートパイプより約4倍大きい。別の見方をすれば、サーモサイフォン式ヒートパイプでは水とHFE-7100の熱輸送量の違いが大きい、BACHの場合はその違いが小さい。

これらの結果は、BACHが潜熱輸送に比べて顕熱輸送が支配的であることを示唆している。つまり、水のように蒸発潜熱が大きい流体（大気圧下で 2256kJ/kg）では、ほぼ全ての熱輸送が潜熱輸送であるサーモサイフォン式ヒートパイプで良好な熱輸送特性を示す。一方、HFE-7100のように蒸発潜熱が小さい流体（大気圧下で 112kJ/kg）では、サーモサイフォン式ヒートパイプでは熱輸送量が大幅に低下し、逆に、顕熱輸送が支配的なBACHの方が高い熱輸送を実現するものと考えられる。

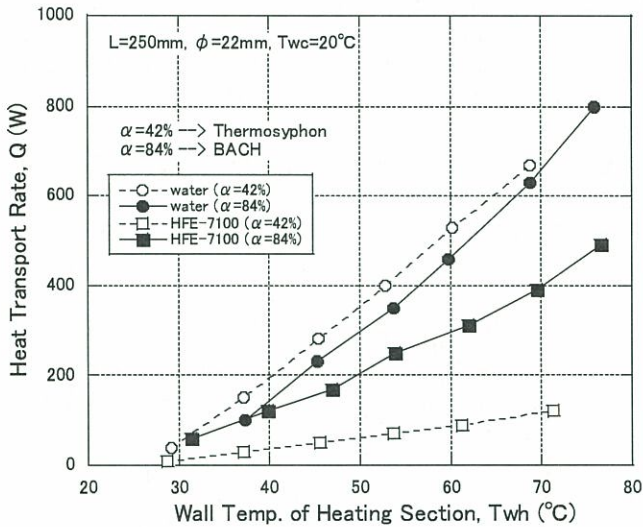


図9. BACHとサーモサイフォン式ヒートパイプの熱輸送量比較

4-3. 気泡生成部の有無・個数が熱輸送特性に及ぼす影響

図9の結果は、気泡生成部が実質的に $N=2$ 個設置されていた（1つは圧力センサー設置部、もう1つが付加した気泡生成部）。そこで、付加した気泡生成部を取り外し、実質的に気泡生成部を $N=1$ 個（圧力センサー部のみ）とした場

合の熱輸送量と、全ての気泡生成部を取り外し $N=0$ 個とした場合の熱輸送量を測定した。その結果は、次のようにまとめられる。

- サーモサイフォン式ヒートパイプの場合、気泡生成部の数の増加 ($N=1 \rightarrow N=2$) による熱輸送量促進効果は、0~数%程度である。この効果は小さく感じられるが、気泡生成部という簡易な構造物の数をわずかに増やすだけで熱輸送量が数%増大することは、ある意味注目に値すると思われる。今回の実験では、時間の都合上、気泡生成部無し ($N=0$) での計測結果が無かったが、今後計測を行う予定である。
- BACHの場合、作動流体が水の場合は、気泡生成部の数の増加 ($N=1 \rightarrow N=2$) による熱輸送量促進効果は無く、逆に0~マイナス10%程度となった。逆に、作動流体が HFE-7100 の場合は、気泡生成部の数の増加 ($N=0 \rightarrow N=1 \rightarrow N=2$) による熱輸送量促進効果は、0~10%程度となった。前節で述べた通り、HFE-7100 の場合は、潜熱輸送より顕熱輸送が支配的と思われる、気泡生成部の数増加に伴い発生気泡数が増え液循環流量が増えたためと考えられる。水の場合は、別の研究結果を参照すると、加熱部内はサブクール沸騰状態となり、気泡生成部設置の効果があまり想定できない。逆に熱輸送量がわずかに減少した理由は、今の所不明である。
- ヒートパイプ内部の可視化結果から、サーモサイフォン式ヒートパイプの場合でも、気泡生成部の有無は作動液の流動状態に大きな影響を及ぼしていた。つまり、気泡生成部を設置すると、上昇管内を激しく液体が吹き上げられる様相が観察された。これは、加熱部内の発泡が促進されたためと思われる。
- 結局、気泡生成部の有無・個数は、BACHとサーモサイフォン式ヒートパイプの熱輸送特性に大きな影響は及ぼさない。ただし、数%~10%程度の熱輸送促進効果がある場合があり、今後の更なる検討が必要である。

飽和水蒸気雰囲気におけるシリカ上担持 $V_2O_5 \cdot nH_2O$ の構造変化

Structural Rearrangement of $V_2O_5 \cdot nH_2O$ on Amorphous Silica Support under Water-Saturated Condition

西尾繁*

Shigeru NISHIO

要約

バナジウム酸化物担持非晶質シリカ感湿材料は、明瞭な視認性や原理的に発色材が揮発しないなど優れた特長を持つ感湿材料だが、吸湿状態 ($V_2O_5 \cdot nH_2O$ の生成によって赤色を示す) で放置すると、以後元の無色状態に再生出来なくなる問題がある。この性能低下メカニズムを解明するために、今回飽和水蒸気雰囲気でその場近赤外ラマン分光分析を行った。その結果、飽和水蒸気雰囲気放置中にシリカ上 $V_2O_5 \cdot nH_2O$ の構造が孤立単層リボン構造から、(一般に $V_2O_5 \cdot nH_2O$ の構造として知られる) 多層リボン構造に変化することが分かった。

1. 緒言

バナジウム酸化物担持非晶質シリカ感湿材料(以下 V-SiO₂ 感湿材料と略)は、シリカ上のバナジウム酸化物化学種が乾燥状態で無色 (VO₄:四面体分子)、吸湿状態で赤色 ($V_2O_5 \cdot nH_2O$:リボン状高分子)を示すことを利用した感湿材料である。シリカ上に担持したバナジウム酸化物化学種が感湿性を示すことそのものは古くから知られていたが、極めて簡単に性能が落ちる(乾燥させても無色状態に戻らない)する欠点があるために、実用材料として検討されたことはなかった。当センタでは最近、製法、組成などを再検討し、少なくとも 100 回の再生が可能な V-SiO₂ 感湿材料を合成することに成功した[1,2]。

しかし、その後の調査によって V-SiO₂ 感湿材料を吸湿状態で長時間放置すると、それまで繰り返し再生出来ていたサンプルでも、再生出来なくなってしまうことが分かった。このことは放置中にシリカ上の $V_2O_5 \cdot nH_2O$ の構造が、再生可能なかたちから再生不能なかたちに徐々に変化することを暗示している。

そこで、今回飽和水蒸気雰囲気で $V_2O_5 \cdot nH_2O$ がどのように構造変化するか解明するために、その場近赤外ラマン分光分析を行った。

2. 実験

V-SiO₂ 感湿材料前駆体は、非晶質シリカ担体(平均細孔径 2.5nm)を H₂V₂O₇(C₂O₄)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。H₂V₂O₇(C₂O₄)₃ 水溶液の濃度はシリカ担体表面のバナジウム原子密度が約 0.5 atom/nm² となるように調節した。

この前駆体を 400°C 乾燥酸素中で焼成しサンプルとした。ここに水蒸気で飽和した酸素を通気しながら、近赤外ラマンスペクトルを測定した。通気時間は 1260 分(21 時間)とした。測定は 400°C の乾燥酸素中加熱による再生を挟み、3回繰り返した。実験の精度を確保するため、前駆体の焼成から分光学的な評価まで一切外気を遮断した環境で行った。

こうして得られたスペクトルの 600-1100cm⁻¹ の区間についてピーク分解を行い、バルク $V_2O_5 \cdot nH_2O$ のラマンスペクトル [3]と比較することによって構造変化を考察した。

3. 結果と考察

実験の結果、以下のことが明らかとなった(図1、2)。

- $V_2O_5 \cdot nH_2O$ のリボン構造は飽和水蒸気通気のごく初期に形成され、以後安定に存在する。
- リボンと強く相互作用する水分子の数は飽和水蒸気雰囲気放置中に徐々に増える。

*エネルギー開発グループ

・飽和水蒸気雰囲気放置中にリボン間の距離が徐々に縮む。

これらの観測結果は、飽和水蒸気雰囲気放置中に $V_2O_5 \cdot nH_2O$ の構造が、孤立単層リボン構造から多層リボン構造（一般に知られる $V_2O_5 \cdot nH_2O$ の構造）に変化することを意味している。V-SiO₂ 感湿材料の再生不良は、加熱再生時に $V_2O_5 \cdot nH_2O$ を構成する各リボンが加熱脱水時に互いに「接着」し、結晶性 V_2O_5 が析出することによって起こると考えられている [1-3]。今回の実験結果は、これら既往の研究とも矛盾しないものである。

4. まとめ

V-SiO₂ 感湿材料を吸湿状態で放置することによって生ずる性能低下のメカニズムを解明するために、飽和水蒸気雰囲気におけるその場近赤外ラマン分光分析を行った。実験の結果、飽和水蒸気雰囲気放置中に $V_2O_5 \cdot nH_2O$ の構造が、孤立単層リボン構造から多層リボン構造に変化することが分かった。

今回の実験によって、V-SiO₂ 感湿材料の放置中劣化防止の問題は、 $V_2O_5 \cdot nH_2O$ 多層化防止の問題に変わり、改善目標が明確になった。今後、本研究で得られた知見をもとに多層化を食い止める措置を講ずることによって、V-SiO₂ 感湿材料の放置中劣化の問題が実際に解消されるものと期待される。

文献

- [1] 西尾繁, (財)若狭湾エネルギー研究センター第9回研究報告会予稿集 (2007).
- [2] 西尾繁, 特願 2008-185490
- [3] L. Abello, E. Husson, Y. Repelin, and G. Lucazeau, *J. Solid State Chem.* 56(1985)379.

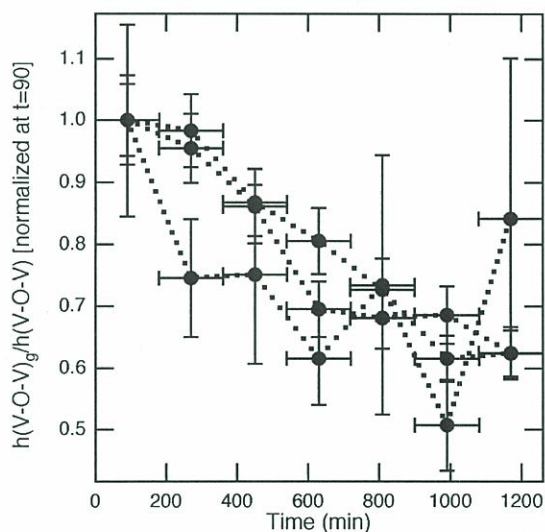


図1 $\nu(V-O-V)_g$ バンドの $\nu(V-O-V)$ バンドに対する相対散乱強度の放置時間依存性。減少はリボン間距離の減少に対応する

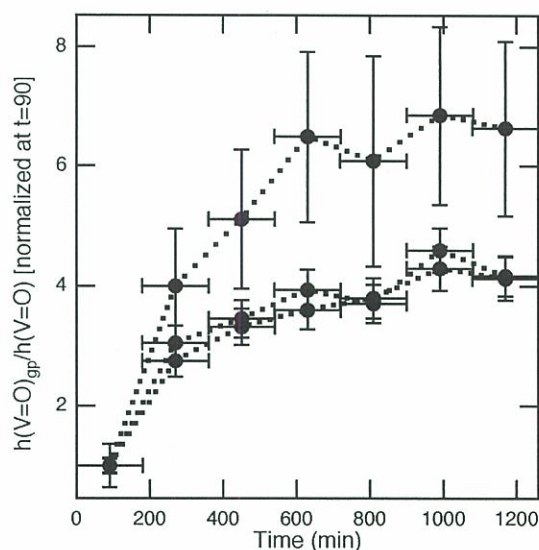


図2 $\nu(V=O)_{gp}$ バンドの $\nu(V=O)_g$ バンドに対する相対散乱強度の放置時間依存性。増大はリボンと強く相互作用する水分子数の増大に対応する

ポータブル蛍光 X 線分析装置の開発

Development of a portable X-ray Fluorescence Analysis equipment

安田啓介*1、チュルーンバートル バトチュルーン*1、川越光洋*2

Keisuke YASUDA, Batchuluun CHULUUNBAATAR and Mitsuhiro KAWAGOSHI

要約

可搬型で屋外でも使用可能なポータブル蛍光 X 線分析装置の開発を行った。本装置は焦電結晶型の X 線発生装置、液体窒素冷却が不要な小型 X 線検出器、およびノートパソコンを組み合わせることによって電池のみで駆動することが可能である。機器の幾何学的な配置の最適化、および標準試料測定による感度の評価を行った。

I. 緒言

蛍光 X 線測定は非破壊で簡便に測定できるため広く用いられているが、比較的大型の装置が必要であり、測定できる試料の形状も限定されてしまう。一方、文化財調査、野外での鉱物や植物の調査などでは、可搬型測定装置を用いて現場で測定することによって、スクリーニングなどに威力を発揮すると考えられる。また、文化財研究施設などに装置を持ち込んで測定することができれば、保存されている資料を持ち出すことなく分析することが可能になる。本研究は可搬型で屋外でも使用可能なポータブル蛍光 X 線分析装置の開発を行い、文化財試料や野外での鉱物や植物の分析に供することを目的とする。

II. 測定装置

測定装置は焦電結晶型の X 線発生装置、液体窒素冷却が不要な小型 X 線検出器とマルチチャンネルアナライザー (MCA) ユニット、およびノートパソコンからなる。X 線発生装置には Amptek 社の COOL-X を使用した。これは焦電結晶型と呼ばれる新しいタイプの X 線発生装置で、従来の X 線管とは異なる動作原理で作動する。図1に COOL-X の写真を示す。X 線発生部は先端のおよそ 1 cm ほどの部分に取り付けられており、四角の箱の中は制御用の電子機器と電池が入るスペースで占められている。X 線発生部には焦電結晶とこれの温度を調整するヒーター、および Cu ターゲットが含まれている。

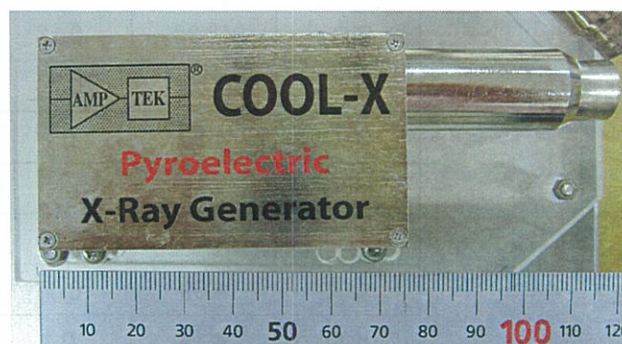


図1 X 線発生装置(COOL-X)の写真

焦電結晶は温度を変化させると結晶内に電場勾配が生じる。これを利用して電子を加速し、電子が Cu ターゲット、あるいは結晶中の Ta を衝撃したときに発生する X 線を使用する。X 線検出器には Amptek 社の XR-100CR、MCA ユニットには同社の PX4 を用いた。XR-100CR は Si-PIN フォトダイオードを用いた検出器で、液体窒素冷却を必要としない。電源は PX4 から供給される。PX4 はデジタル信号処理、XR-100CR への電源供給、マルチチャンネルアナライザー (MCA) 機能を持つモジュールである。PC とは USB で接続され、5V の外部

*1研究開発部エネルギー材料グループ、*2福井県立一乗谷朝倉氏遺跡資料館

本研究は、(財)若狭湾エネルギー研究センターと福井県立一乗谷朝倉氏遺跡資料館の共同研究として実施した。

電源により動作する。

III. 実験

3. 感度測定

測定可能元素と感度を評価するために NIST1412マルチコンポーネントガラス標準試料の測定を行った。表1に試料の成分と成分比を示す。この標準試料には Ca、Mg、Na、K、Li、B、Sr、Ba、Zn、Pb、Cd の酸化物が 4-5%含まれており、測定された元素からおおよそどの範囲の元素が測定可能かを見積もることができる。元素の酸化物の重量比は 4-5%なので、測定されれば感度は最低でもこの程度であるといえる。試料中に含まれる元素からの X 線としては Si K α (1.74 keV)、Cd La (3.13 keV)、K K α (3.31 keV)、K β (3.59 keV)、Ca K α (3.69 keV)、K β (4.01 keV)、Ba L α (4.47 keV)、L β (4.83 keV)、Zn K α (8.64 keV)、K β (9.57 keV)、Pb L α (10.55 keV)、L β (12.61 keV)が測定された。また、これ以外の X 線としては Ar K α (2.69 keV)、Ni K α (7.48 keV)、Cu K α (8.05 keV)、K β (8.90 keV)が測定された。Ar は空気中に含まれているものに由来し、Cu は X 線発生器からのものである。Ni はターゲットなしの状態でも測定されることから、検出器、あるいは X 線発生器に由来するものと考えられる。特性 X 線の発生断面積、および空気や検出器の Be 窓での X 線吸収量は特性 X 線のエネルギーに対して緩やかに変化すると考えられる。これを考慮すると感度が数 wt%で測定可能な元素は K から Zn の間の元素(原子番号 19-30)、および Cd から Pb の間の元素(原子番号 48-82)ということがわかる。また、Si についても 20 wt%程の濃度があれば測定可能であることがわかった。

表1 NIST1412 の成分表。-はデータシートに記述がないことを示す。

成分	重量%	不定性	成分	重量%	不定性
SiO ₂	42.38	0.18	Li ₂ O	4.5	-
Al ₂ O ₃	7.52	0.24	B ₂ O ₃	4.53	0.17
CaO	4.53	0.1	BaO	4.67	0.16
MgO	4.69	-	ZnO	4.48	0.12
SrO	4.55	0.09	PbO	4.4	0.17
Na ₂ O	4.69	0.07	CdO	4.38	0.08
K ₂ O	4.14	0.1	Fe ₂ O ₃	0.031	-

4. 測定例

小浜市黒駒遺跡からの出土品を分析した例を示す[1]。出土品は図2に示すように大きさが 10mm 角以下、厚さが 1mm 以下の多数の細片であり、その材質が不明であるということで元素分析を依頼された。ポータブル蛍光 X 線装置で測定したところ、Sn のピークが見られスズ製品であることが強く示唆された。さらに詳細な分析を行うために、加速器を用いた PIXE 法による測定も行い、本出土品は Sn の含有量が 70~90%であるスズ製品であることが判明した。

IV. まとめ

ポータブル蛍光 X 線分析装置の開発を行った。機器配置の最適化を行い、K から Zn の間の元素(原子番号 19-30)、および Cd から Pb の間の元素(原子番号 48-82)を数 wt%の感度で測定できることを示した。また、本装置を用いた埋蔵文化財等の科学的調査への応用を開始した。

文献

- [1] 福井県埋蔵文化財調査報告 第 108 集 稲葉山城跡・黒駒遺跡 (2009)



図 2 黒駒遺跡出土品の写真

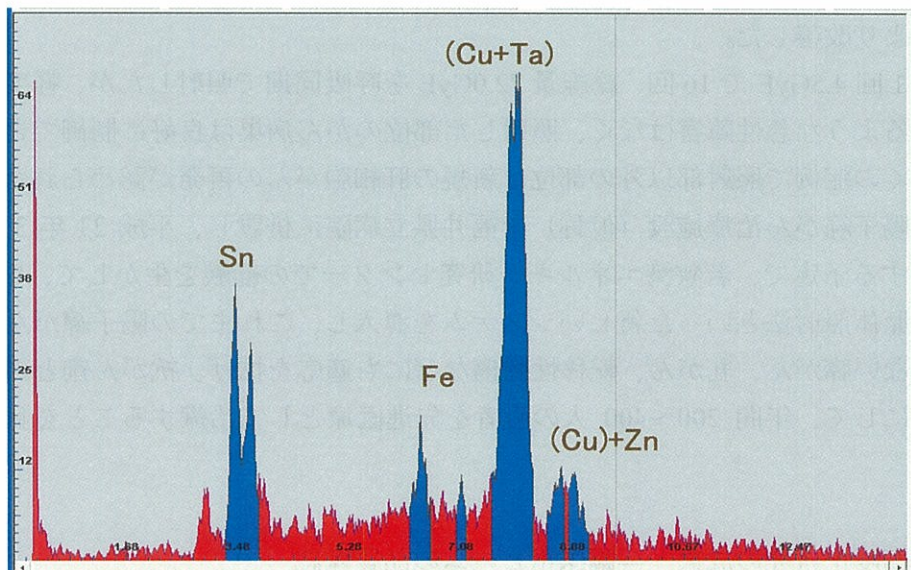


図 3 黒駒遺跡出土品の蛍光 X 線スペクトル

陽子線がん治療の臨床研究と高度化基礎研究の成果

Present Status of Proton Therapy Clinical Trials and Engineering Developments

山本和高、久米恭

Kazutaka YAMAMOTO and Kyo KUME

要旨

若狭湾エネルギー研究センターでは、これまでに、前立腺がん、肝細胞がん、非小細胞肺がんの患者、計 63 名に対して陽子線照射を実施し、経過観察を行っている。現状でのこれらの治療結果について紹介する。

臨床研究に並行して、粒子線治療高度化に関する開発研究も実施している。今回は、その中から臨床用ビームの品質保証について二点報告する。第一点は、インターロックに使用する線量モニタシステムの高度化であり、これによってより確実な線量制御を実現した。第二点は日常的な線量変動の報告であり、これによって加速器や照射機器の日常の挙動を把握し、確実な線量制御を実現した。今回はこれらについて述べる。

1. 陽子線がん治療臨床研究の実績概要

若狭湾エネルギー研究センターでは、平成 14 年 6 月より陽子線がん治療装置の臨床試験を行い、平成 15 年度より陽子線がん治療臨床研究を実施してきた。平成 21 年 11 月までに陽子線照射を行った対象は総計 63 例（前立腺がん 56 例、肝細胞がん 6 例、非小細胞肺がん 1 例）である。

前立腺がんに対しては、1 回 2.5GyE で左右 2 方向(9.5 度下向き)より、通常 27 回、総線量 67.5GyE を照射した。前立腺は、直腸や膀胱などの影響により数 mm 程度は移動することがあるので、毎回の照射直前に CT を撮影して前立腺の位置を確認して、陽子線照射の精確な位置決めを試みた。照射期間中には軽微な皮膚変化のみで、問題となるような急性障害は認めなかった。これまでに、Phoenix 基準で前立腺がんの再発と判定される PSA 値の再上昇が認められた症例は 1 例のみである。陽子線照射の晩発性障害と考えられる直腸出血が 6 例で、血尿が 1 例で認められたが、いずれも軽症で、外来治療等により改善した。

肝細胞がんには、1 回 4.5GyE で 16 回、総線量 72.0GyE を呼吸同期で照射したが、軽度の皮膚変化のみで、問題となるような急性障害はなく、照射した部位のがん病巣は良好に制御できたが、経過観察を続けると多くの症例で照射部以外の部位に新規の肝細胞がんの再発が認められた。

福井県は、新しい陽子線がん治療施設（仮称）を福井県立病院に併設し、平成 23 年 3 月には陽子線がん治療を開始する予定で、若狭湾エネルギー研究センターでの経験を生かして、CT による自動位置決めや積層原体照射法といった新しいシステムを導入し、これまでの陽子線がん治療臨床研究の対象としていない膵がん、乳がん、転移性腫瘍などにも適応を拡げ、抗がん剤との併用療法等も実施できるようにして、年間 200～400 人の患者を先進医療として治療することを目指している。

2. 陽子線がん治療高度化研究の成果 —臨床用ビームの品質保証

当センターでは臨床研究に並行して、粒子線治療高度化に関する開発研究も実施している。内訳

は臨床治療品質保証技術の開発、高度照射法に関する技術開発、陽子線の生物作用の研究などである。今回は、臨床治療品質保証技術開発の一部について紹介する。

2-1 線量モニタシステムの高度化

陽子線がん治療は、加速器と照射機器から構成される巨大なシステムを使用する治療法である。医師に処方される治療内容を確実に実施するため、この巨大なシステムの効率的運用が必要で、システム全体の稼働率を向上させることが肝要である。今般、線量モニタシステムの高度化を実施したので報告する。

当センターの陽子線がん治療研究装置(PT)では、患者への照射線量が計画値に達すると、加速器の高周波出射制御器(RFK)が停止されるとともにビームシャッター(BS)がビームラインに挿入され、ビーム出射が完全に停止される。患者への照射線量は、PTに設置されている電離箱を通過する陽子線の信号を電荷量に変換し、照射制御室のパーソナルコンピュータ(PC)に線量として表示する。PTシステム全体の稼働率はPCの健全性と深く関係しており、PTの線量モニタシステム(DM)を高度化することでPTシステム全体の稼働率向上が可能である。

今般、PCを介さずに別系統でRFKを停止するようにDMを高度化した。方法としては、別に用意したNIMスケーラをダウンカウンタとして使用し、NIMスケーラへ照射線量を手動入力し、照射中の測定値が入力値に達するとNIMスケーラからRFKへの接点信号が閉となってビーム出射を停止するようにした。

今回の改良により、PCにおいて予期せぬ計画外停止が発生しても、患者への照射が継続できるようになり、PTシステム全体の稼働率向上に寄与した。

2-2 臨床ビームの日常管理

現在、陽子線がん治療は世界的に普及が進んでいる。これはブロードビーム法と呼ばれる静的照射野形成技術の成功に立脚するものである。

当センターでは、ブロードビーム法として、リッジフィルタを用いたビーム進行方向の照射野形成、およびウオブラー電磁石と散乱体の組み合わせを用いたビーム断面方向の照射野形成を行って臨床に使用している。原理的には、このブロードビーム法は加速器の運転状況によらず、安定した照射を可能とする照射法であるが、実際にはビームの時間変動や被照射物の位置不定性などの要因により、日常的にビームの質が変動する。定常的に臨床照射を実施するため、日常的に線量測定を実施し、ビームの変動を管理している。今回はこの経過について報告する。

日々の臨床照射前に、患者照射位置に二次標準線量場で校正されたファーマ型標準線量計(IC)を設置し、臨床用の陽子線を出射し、ICの指示値と、PTシステムのDMの指示値を計測した。この指示値の比を日毎に記録し、期間全体のトレンドと比較することで、ビームの変動管理用のデータとした。この変動管理用データを図1に示した。

図1に示されたように、ICとDMの指示値比の変動幅はおおむね、0.5%程度の範囲におさまっていることがわかる。これは汎用に用いられている医用電子加速器のガイドライン¹⁾に準拠した数値であり、治療用ビームとして必要十分な日常変動範囲内にあることがわかる。結果として、臨床ビームの日常管理を実施することにより、継続的に安定した治療実施を可能とした。

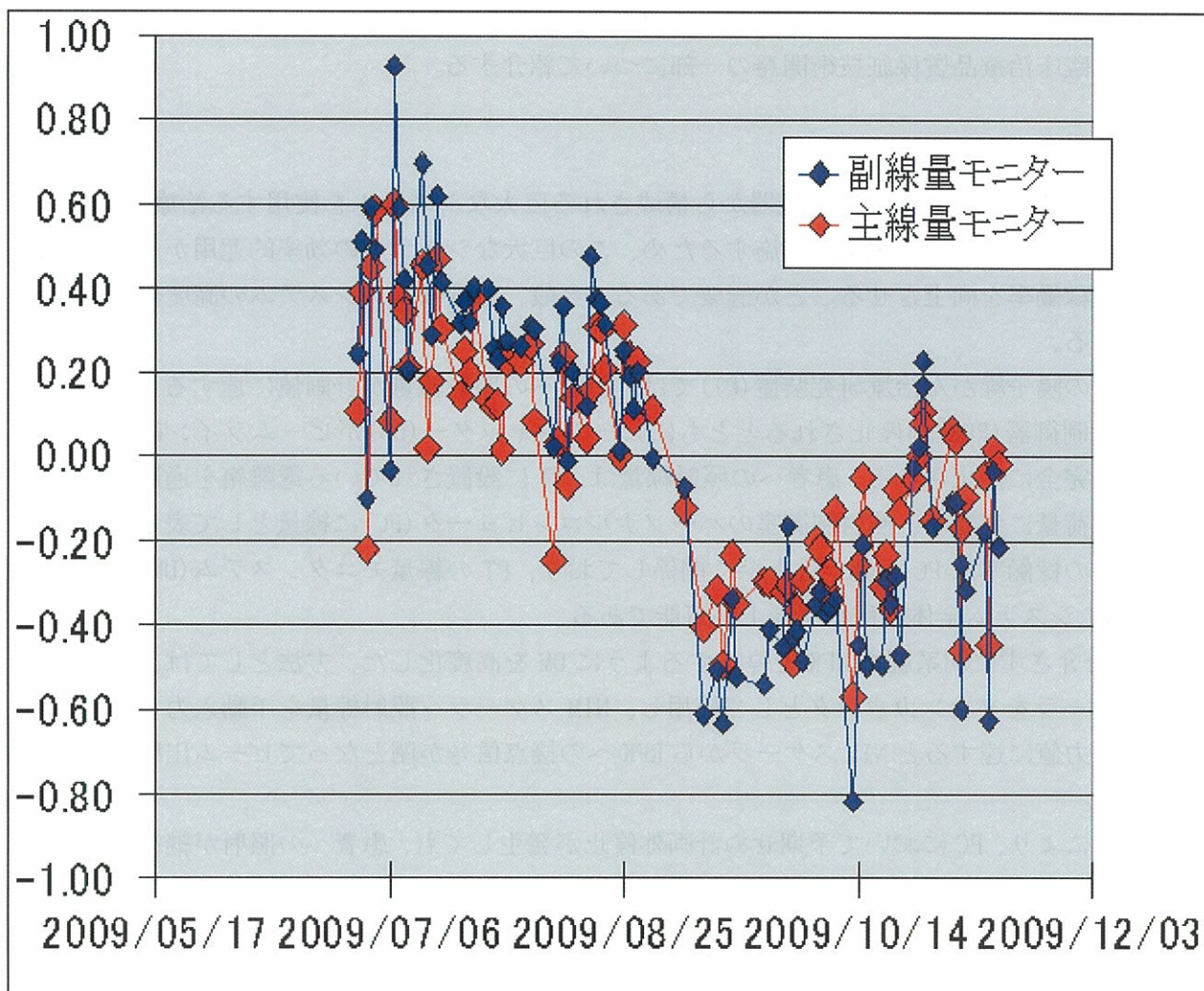


図 1 標準線量計と線量モニタシステム測定値の比の日常変動。

文献

[1] 日本放射線腫瘍学会 QA 委員会, 日本放射線腫瘍学会誌 11(2) (2000).

イオンビーム照射によって変異誘発された冬虫夏草菌による生理活性物質の効率的な生産法の開発
Development of an Effective Method of Producing of cordycepin using the *Cordyceps militaris* mutant
induced by ion beam irradiation

榊原三樹男*¹、増田美奈*¹ 畑下昌範*²

Mikio SAKAKIBARA, Mina MASUDA and Masanori HATASHITA

Abstract

Cordycepin, one of the most bioactive compounds found in *Cordyceps* species exhibits antimicrobial, antitumour, antimetastatic effects. In the present state, the production of cordycepin from *Cordyceps militaris* is not likely to reach a industrial level owing to some practical limitations regarding production, and therefore, the mutation using a new technique will be expected to allow its production reach a industrial level. Ion beams, among many mutation breeding methods, are powerful and efficient mutagenic tools. In this study, ion beam irradiation was applied to get *Cordyceps militaris* mutants that have higher productivity of cordycepin. 8-Azaguanine and 8-azaadenine resistant mutants were selected. Composition of C source and N source in the medium were optimized and effect of additives such as nucleoside on production of cordycepin was examined. The mutant G81-3 showed much higher production of cordycepin than that of wild type (8.6 g/L for mutant and 2.5 g/L for wild type).

要約

コルジセピンは冬虫夏草菌が生産する生理活性物質のひとつであり、抗菌、抗腫瘍性、転移抑制作用を示す。現状においては、冬虫夏草菌のコルジセピン生産能は十分とはいえず、実用的な生産レベルにするためには新たな変異手法による高生産株の作出が望まれる。突然変異育種法の中でも、イオンビームは高頻度な変異を与える変異原として期待されている。本研究では、コルジセピン高生産株の作出を目的として、冬虫夏草菌へのイオンビーム照射を行った。照射された菌株から8-アザグアニンおよび8-アザアデニン耐性株を選抜した。これら耐性株について培地組成の最適化を行った。さらに、添加物の効果についても調査した。その結果、耐性変異株 G81-3 は野生株(2.5g/L)よりも高いコルジセピン生産能(8.6g/L)を示した。

1. 緒言

キノコは、食物繊維、ビタミン、ミネラルなどの栄養素が豊富であり、薬理活性成分を含む場合も多いため、古くから漢方薬や民間薬として利用されてきた。健康長寿志向が高まり、予防医学の重要性がクローズアップされる昨今、キノコの利用価値はますます増大してきている。なかでも、アガリクス・ブラゼイ、ハタケシメジ、ヤマブシタケ、メシマコブ、カバノアナタケ、冬虫夏草などは健康食品素材や薬用キノコとして特に注目を集めている。

これまでに知られている冬虫夏草の生理活性作用には、抗菌、抗腫瘍性を始めとして、抗アレルギー、免疫調節、血糖降下作用などがある。また、生理活性を示す代謝産物には、オフイオコルジジン、ミリオシン、コルジセピン、多糖および糖蛋白質などが報告されている。冬虫夏草菌 *Cordyceps militaris* から得られる抗菌・抗腫瘍性物質コルジセピンは、医薬品への展開が期待されている物質である。しかしながら、チベットの高原地帯に自生する天然の冬虫夏草を採集収穫することは極めて困難であり、高まりつつある需要を十分に満たすために、新たな生産手段の開発が求められているのが現状である。そこで、本研究においては、コルジセピンの生産能を向上させることが可能な新たな変異手法-冬虫夏草 *Cordyceps militaris* の菌糸体にイオンビーム(炭素イオン、プロトン)を照射し、突然変異を誘発させ、コルジセピン高生産株を誘導する方法-を導入し、コルジセピンの大量生産法の確立を目指した。

II. 方法

1. 使用菌株

冬虫夏草菌として *Cordyceps militaris* NBRC 9787 を用いた。コルジセピンの抗菌性の確認のために、*Bacillus subtilis* NBRC 3134 を使用した。

2. イオンビーム照射

植菌した菌糸体がプレート全体に成長した状態で、200MeV のプロトンビームまたは 660MeV のカーボンビームを照射した。

3. アナログ耐性菌株の取得

アナログとしてアデニンのアナログである 8-アザアデニンとグアニンのアナログである 8-アザグアニンを使用した。これらが 200 mg/L となるように加えた培地プレートを作成した。このプレートに、菌糸体懸濁液 0.1 mL を塗布し、コロニーの生育を調べた。

4. 抗菌試験

コルジセピンが *Bacillus subtilis* に対して抗菌性を示すことから、*B. subtilis* を塗布したプレートにコルジセピンが作用すると、*B. subtilis* の生育が阻害される。その阻止円の大きさを指標にコルジセピン高生産株のスクリーニングを行った。

5. コルジセピン生産能の測定

コルジセピン濃度の測定には、HPLC を使用した。グルコース濃度は、ムタロターゼ・グルコースオキシダーゼ法により測定した。

6. 最適培地の検討

実験計画法のひとつである応答曲面法を用いた。応答は培養終了時のコルジセピン濃度、ファクターは、窒素源(酵母エキス)濃度と炭素源(グルコース)濃度とした。

7. 添加物の検討

培地添加物としてアデノシンを添加した培地で、変異株によるコルジセピンの生産性向上を試みた。

III. 結果及び考察

1. イオンビーム照射後の菌糸体の成長速度

プロトンビーム照射後の菌糸体を、新たなプレートに移植して成長速度を調べた(図-1)。200、400 Gy では野生株の成長速度との相違は見られなかったが、600、800 Gy の一部のプレートでは明らかに成長速度に変化が見られた。この結果をもとに、特に変化が明確に現れている 600、800 Gy のプロトンビーム照射菌体を以後のスクリーニングに使用することにした。

カーボンビームを照射した菌糸体については、750 Gy より低い線量では野生株と比較して成長速度に全く変化は見られず、それより高い線量では菌体が死滅することが明らかになった。

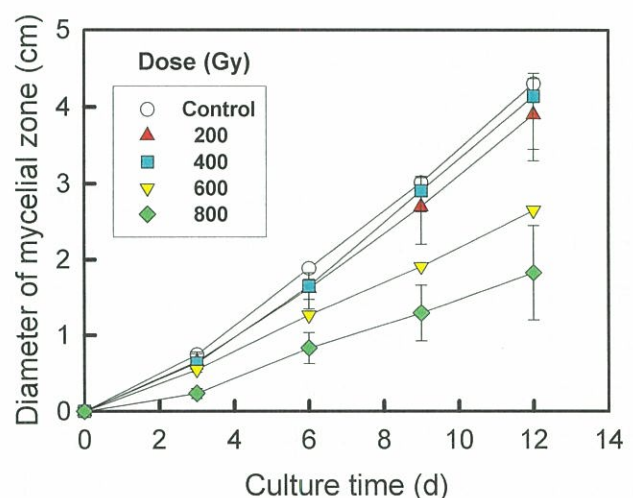


図-1 イオンビーム照射後の菌糸体の成長速度

2. アナログ耐性菌株のコレジセピン生産能

成長速度に変化を生じたプロトンビーム照射菌から、8-アザアデニン、8-アザグアニン耐性菌株の取得を試みた。8-アザアデニン、8-アザグアニン添加培地において生育が確認されたコロニーを、8-アザアデニン、8-アザグアニンを添加したスラントに植え継いだ。最終的に、8-アザアデニン耐性菌株 30 種類、8-アザグアニン耐性菌株 28 種類を取得した。

野生株をコントロールとして、8-アザアデニン耐性菌株 30 種類、8-アザグアニン耐性菌株 28 種類の抗菌試験を行った。抗菌試験の結果、8-アザグアニン耐性菌株である G81-3 および G82-4 のみ野生株と比較して有意に明確な阻止円が確認できた。明確な阻止円はできなくても、野生株と比較して阻止円径の大きいものなどを含め、選択した菌株は 7 種類であった。

選択した 7 種類の変異株を基本培地で培養した。そのうちの 3 種類の変異株について図-2 にコレジセピン濃度とグルコース消費の経時変化を示した。G81-3 はコレジセピンの生産量、生産速度ともに野生株を上回っていることが分かった。

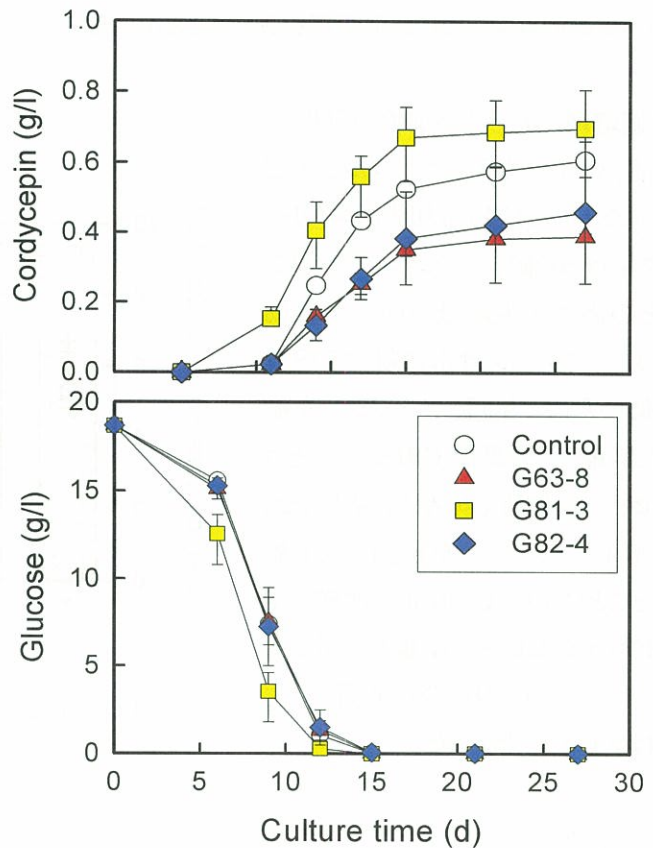


図-2 耐性変異株のコレジセピン生産とグルコース消費の経時変化

3. コレジセピン生産用最適培地における検証

応答曲面法を用いて培地の最適化を行ったところ、G81-3 の最適培地条件はグルコース 86.2 g/L、酵母エキス 93.8 g/L で、この時のコレジセピン生産量は 6.8 g/L であると推定された。

一方、野生株については、グルコース 62.6 g/L、酵母エキス 72.5 g/L の時、推定コレジセピン生産量 2.5 g/L という最適ポイントが見いだされた。

この最適条件下で液体表面培養を行った。図-3 は G81-3 のコレジセピン生産の経時変化を示している。変異株によるコレジセピン生産の最大値は 6.84 g/L、野生株では 2.43 g/L となり、いずれの場合も推定値をよく再現していることが確認された。結論として、プ

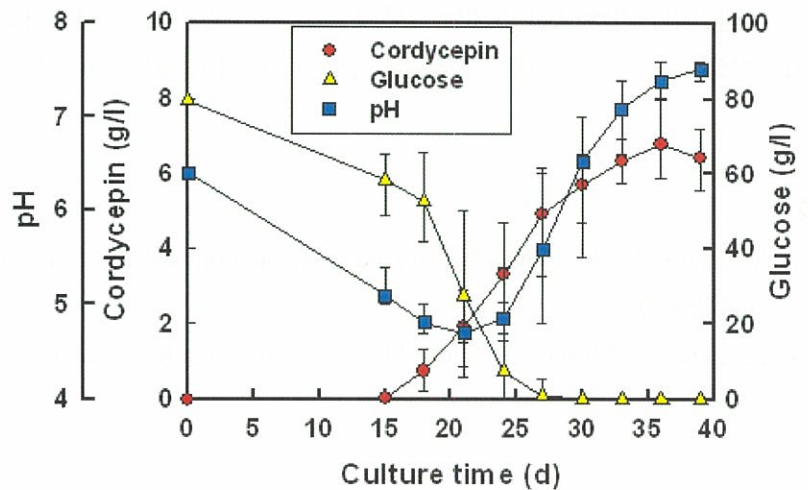


図-3 最適培地条件における G81-3 のコレジセピン生産の経時変化

ロトンビーム照射により得られたコルジセピン高生産株 G81-3 は野生株 *C. militaris* NBRC 9787 の約 2.8 倍というきわめて高いコルジセピン生産能を有することが明らかとなった。

4. 最適培地における添加物の効果

以前、野生株を用いて、コルジセピン生産のための培地添加物のスクリーニングを行った際、アデニン、アデノシンなどの添加が生産量の向上に有効であった。アデニンは水に対する溶解度が低いため、今回、アデノシンを添加した培地で、変異株 G81-3 によるコルジセピンの生産を試みた。結果を図-4 に示す。アデノシンを 6 g/L 以上添加することにより、Control と比較して有意にコルジセピン生産量が上昇した。アデノシン 6 g/L の場合が最高で、生産量は 8.6 g/L となった。

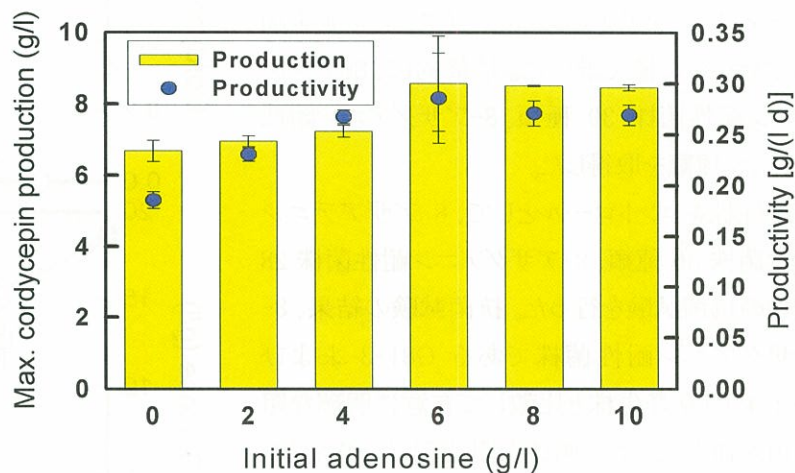


図-4 最適培地条件におけるアデノシンの添加効果

IV. 結語

本研究では、冬虫夏草菌による抗腫瘍性物質“コルジセピン”の大量生産法の確立を目的として、まず、野生株 *Cordyceps militaris* を親株として、イオンビーム照射による変異の誘導およびコルジセピン高生産株のスクリーニングを行った。次に、得られたコルジセピン高生産株に対する最適培地条件と添加物の効果を検討した。

Cordyceps militaris 野生株に対しプロトンビーム 600 Gy、800 Gy を照射した菌株の中から、8-アザアデニン耐性菌、8-アザグアニン耐性菌を 58 種類分離した。抗菌試験の結果から、コルジセピン高生産株と推測される菌株を7種類選抜した。これら菌株のコルジセピン生産量を定量し、このうちもっとも生産量の高い G81-3 を用いて、培地の最適化および添加物の効果を検討したところ、培地条件:酵母エキス 93.8 g/L、グルコース 86.2 g/L、アデノシン 6 g/L の場合が最高で、その時の生産量は 8.6 g/L となった。

文献

- 1) S.K. Das, M. Masuda, M. Hatashita, A. Sakurai and M. Sakakibara *Letters in Applied Microbiology* 47, 534-538 (2008)
- 2) S.K. Das, M. Masuda, M. Hatashita, A. Sakurai and M. Sakakibara *Process Biochemistry* 45, 129-132 (2010)

実験前立腺がんに対する陽子線効果の共同研究

研究概要

若狭湾エネ研との2年目の共同研究で実験前立腺癌モデルによる陽子線とホルモンの併用治療効果は、3種のモデル癌組織の形態に依存し、照射の順序や線源(陽子線、炭素線、X線)を適宜選択する必要のあることが明らかになった。

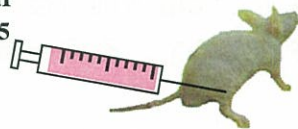
従って今後、照射前の癌組織診断によるオーダーメイドの陽子線併用治療法プログラムの開発を行い、臨床応用に貢献したい。

研究成果

前立腺癌モデルマウス作成

ヒト前立腺癌由来培養細胞

PC3
LNCaP
DU145

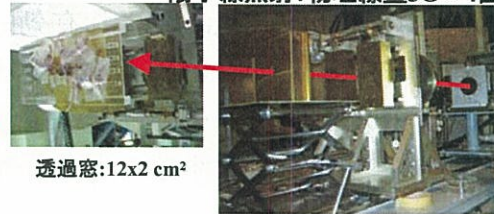


大腿部の皮下に植え付ける

2-4W

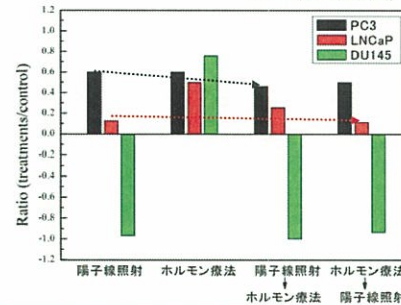
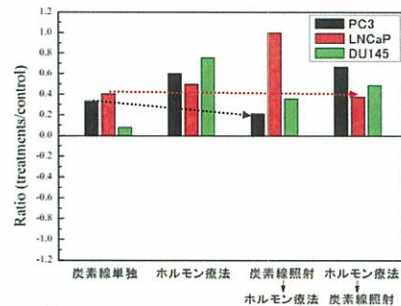
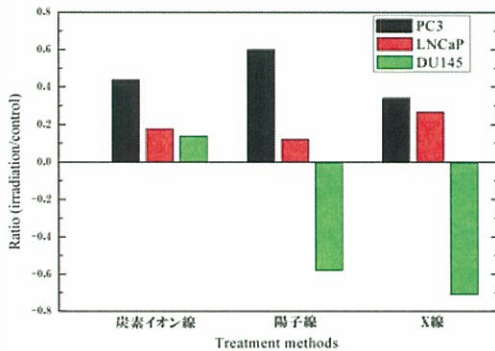
がんモデルマウスに陽子線照射

陽子線照射:物理線量5G×4回



透過窓:12x2 cm²

陽子線照射ステージ



まとめ

- (1) LNCaPの移植培養細胞系(ホルモン依存型前立腺癌)では、C線やX線に比して陽子線照射前のホルモン併用が効果的治療であった。
- (2) X線と陽子線照射効果が最も強く出た前立腺癌の移植培養細胞系(低分化癌:DU-145)は、照射後のホルモン併用が効果的治療であった。
- (3) しかし、陽子線照射治療効果の低い樹立前立腺癌培養細胞系は、PC-3であったが、炭素線照射後のホルモン併用で治療効果が改善できた。今後照射前の組織診断によるオーダーメイド治療が期待される。

研究名「実験前立腺癌の陽子線とホルモン併用療法」 三好 憲雄、福永 幸裕 (福井大学)
 福田 茂一 (若狭湾エネルギー研究センター)
 久米 恭 (若狭湾エネルギー研究センター)

【結論と考察】

平成20年度は上述の概要の如く、同じヒト由来前立腺癌培養細胞の悪性度に従い、X線や炭素線、陽子線の線源によって治療効果が異なることも判明してきた。それはがん細胞核 DNA 量のヒストグラムや細胞核の大きさとの相関性を調べることにより、より詳細な悪性度や治療する線源の種類に対する抵抗性にも関係していることも明らかとなってきた。総じて悪性度の高い腫瘍モデルに対してはどの線源に対しても抵抗性を示し、治癒させにくいものと思われる。

しかしながら、このような線源に対しても抵抗性の腫瘍に対しても根治を目指して治療モデルを組み、より有効的な併用照射条件を見つけていく必要がある。そこで、今回平成21年度に行われた共同研究では、あまり大がかりな装置を必要としないレーザーと腫瘍組織選択性を有する光増感剤の経口投与による光線力学的治療を併用することを提案し採択されたので、その一端をご紹介します。

プラズマ処理による高強度炭素繊維/プラスチック複合材料の創製

京都工芸繊維大学大学院 工芸科学研究科 奥林里子
エネルギー材料グループ 石神 龍哉

1. 緒言

炭素繊維は引張強度、引張弾性率が高く、耐熱性、耐薬品性、疲労特性、耐摩耗性などの優れた特徴を有している。炭素繊維を補強材繊維とした炭素繊維強化複合材料においてもその特性を保持し、幅広く使用され、用途展開が期待されている。現在、炭素繊維はエポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂をマトリックス材料とすることが主流となっているなか、近年では、リサイクル性、高速成型性の観点から熱可塑性樹脂に注目が集まり、その中でも安価で耐水性、耐薬品性、電気絶縁性などの優れた性質を有しているポリプロピレン (PP) に代替が期待されている。しかし、PP 樹脂が結晶性であり、極性基を持たないことや、炭素繊維がアルキル基を有さないことなどから PP と炭素繊維の接着性が低く、PP をマトリックスとした複合材料の機械的特性を向上させることは難しいという問題がある。

本研究では、炭素繊維を水素プラズマ雰囲気中に晒すことで、繊維表面に水素を導入してアルキル基を合成する表面改質を試みた。この表面改質により炭素繊維と PP との界面せん断応力を向上させ、従来の熱硬化性樹脂複合炭素繊維材料と同等あるいはそれ以上の炭素繊維/PP 複合材料の創製を目的とした。

2. 実験

炭素繊維 (T800SC 24k) を 5cm 程度の長さに切断し、電気炉にて 400°C で 30 分加熱しサイジング剤を除去した。この炭素繊維を、多目的材料表面改質装置・マクロン加速装置 (Hitachi High-Technologies Corporation) を用いて水素濃度 50sccm とアルゴン濃度 16.5sccm の雰囲気下で所定の加速電圧にて所定時間処理した。処理した炭素繊維表面のモルフォロジーは、Au を蒸着 (4A で 5 分間) 後、電界放射型走査電子顕微鏡 (S-4200 : HITACHI 製作所) にて観察した。また、水素導入の確認のため X 線光電子分光スペクトル (JOEL JPS-9010MC/S ; 線源 Mg, 加速電圧 10keV, 電流値 10mA, パスエネルギー 20eV) も併せて測定した。

プラズマ照射による繊維へのダメージを評価するため、処理した炭素単繊維の引張り強度を測定した (圧縮引張試験機 (KES-G5)、引張り長 1 cm)。PP 樹脂と炭素繊維の界面せん断応力は以下に記す 2 種類の異なる方法で測定した。1. マイクロドロレット法 ; 炭素繊維上に融点以上に加熱した PP を滴下し冷却することで樹脂滴を調製する。これを複合材界面特性評価装置 (マイクロドロレット装置 : ㈱東栄産業) にセットし、樹脂滴を繊維から引き剥がす時の荷重および顕微鏡観察により測定した樹脂滴の直径とからせん断応力を算出した。2. 引抜法 : プラズマ処理炭素繊維を PP フィルム (500 μ m : オリオン製) で挟み、卓上型テストプレス機 (SA-303 : テスター産業) にて 135°C、圧力 20MPa、成形時間 2 分の条件により加熱圧縮成形を行なった。成形試料を引張せん断試験機 (KES-FB1 : カトーテック) にて、片方に PP フィルム部分を掴み、炭素繊維部分を引張った。繊維が引抜かれた時のときの荷重からせん断応力を算出した。

3. 結果と考察

3-1. 炭素繊維表面のモルフォロジー

加熱処理炭素繊維およびプラズマ処理炭素繊維の FE-SEM 像を図 1 から図 4 に示す。



図 1 加熱処理炭素繊維



図 2 加熱処理/水素プラズマ照射炭素繊維 (200V, 30 分)

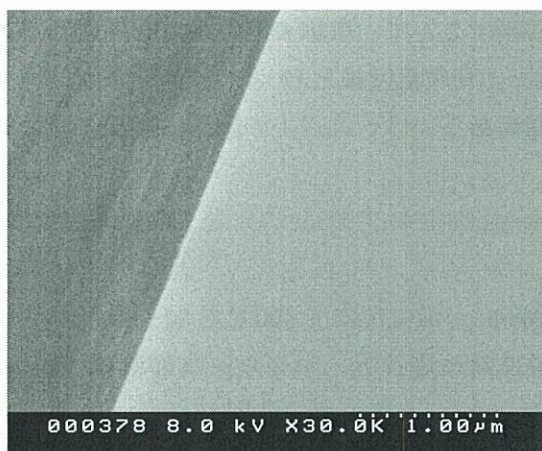


図 3 加熱処理/水素プラズマ照射炭素繊維 (650V, 10 分)

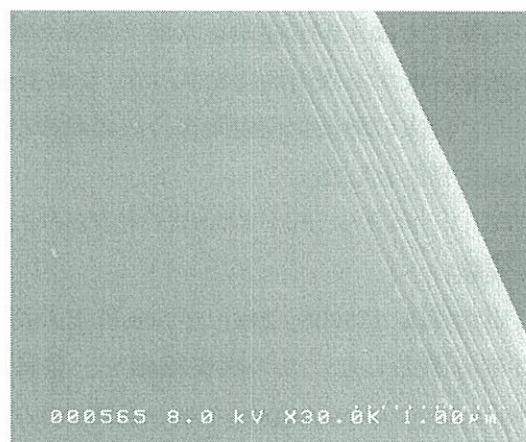


図 4 加熱処理/水素プラズマ照射炭素繊維 (650V, 30 分)

試料によっては、繊維方向の縦溝のようなものが確認できるが、各サンプル間で大きな差がなく、200V から 650V の加速電位ではエッチングはほとんどなかったと思われる。

3-2. XPS 測定

加熱処理した未照射炭素繊維の XPS スペクトルを図 5 に、200V で 30 分間水素プラズマ照射処理した炭素繊維の XPS スペクトルを図 6 に示す。また、XPS スペクトルから、炭化水素に由来する 285.0eV の C1s ピーク強度のグラファイト炭素に由来する 284.5eV の C1s ピーク強度に対する比を算出し、照射条件とともに表 1 にまとめた。水素プラズマを照射することで、ピーク強度比が未照射の 0.491 から最大で 1.434 の 3 倍近くまで増加した。この結果から、プラズマ照射により炭素繊維に水素が導入されたことは明白である。未照射の炭素繊維において炭化水素に由来するピークが見られる理由は良く分からないが、空気中の浮遊物の付着によるか、チャンバー内の水と思われる。

興味深いのは、550V よりも 200V の低い加速電圧で水素プラズマ照射した炭素繊維で、より

大きなピーク強度比、すなわち多量の水素導入が見られたことである。これは、加速電圧を高くすると、表層に生成した炭化水素が水素イオンにより剥がされてしまうためと考える。

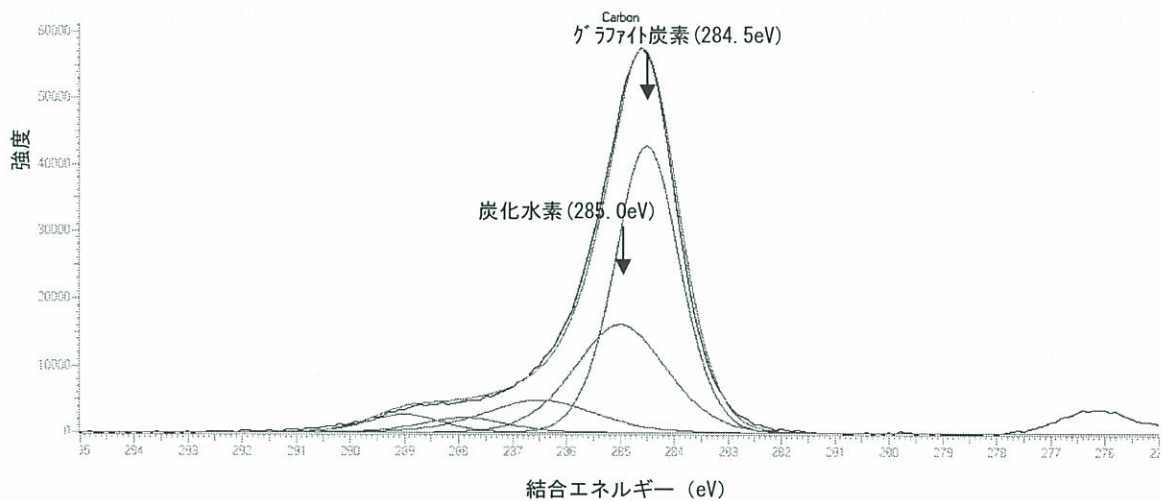


図5 加熱処理/プラズマ未照射炭素繊維のXPS スペクトル

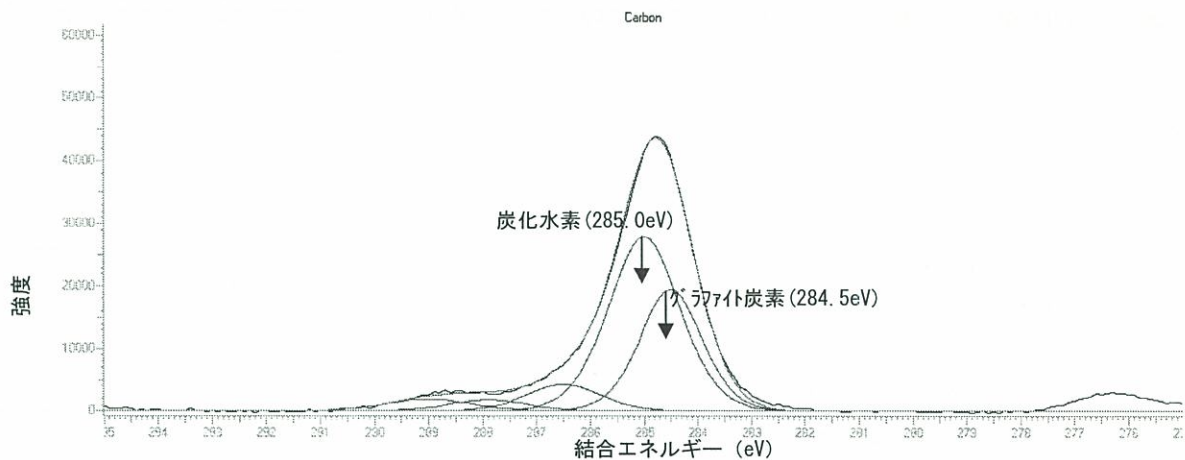


図6 加熱処理/プラズマ照射(200V, 30分)炭素繊維のXPS スペクトル

表1 水素プラズマ処理炭素水素のXPS測定におけるグラファイト炭素に対する炭化水素のピーク強度比

炭素繊維処理	条件	C1s ピーク強度 Hydrocarbon (285.0 [eV])	C1s ピーク強度 Graphite (284.5 [eV])	ピーク強度比 (285.0 / 284.5)
加熱処理	—	19459	39643	0.491
プラズマ処理	550V、10min	23241	35581	0.653
プラズマ処理	550V、30min	16423	31994	0.513
プラズマ処理	550V、60min	20231	26003	0.778
プラズマ処理	200V、30min	27993	19515	1.434

3-3. 引張り強度

それぞれの試料炭素繊維について 550V、30 分、水素 50sccm で処理した 15 本の引張り強度測定結果の平均値と標準偏差を表 2 に示した。プラズマ照射により炭素繊維の強度は低下したが、標準偏差を考慮すると有効な変化とはいえない。プラズマ照射が繊維束の一方向からのみであるため、繊維間のバラツキが大きいと考えられる。今後は試料の固定方法を再検討する必要がある。

表 2 炭素繊維の引張り強度の平均値

	引張り強度値 (MPa)	標準偏差 (MPa)
未処理炭素繊維	6090	1236
プラズマ照射炭素繊維 (550V-30min)	5383	1079

3-4. 界面せん断応力

1. マイクロドロプレット法：マイクロドロプレット法にて得られた炭素繊維/PP 界面せん断応力の結果を表 3 に示す。今回の結果では、界面せん断応力に差は生じていた。しかし、同処理のサンプル間で平均値にばらつきが見られ、標準偏差も大きく、処理の違いによる明確な影響は分からなかった。

表 3 炭素繊維の処理が PP との界面せん断応力に及ぼす影響

炭素繊維処理	条件	測定点数	界面せん断応力 [MPa]	標準偏差値
加熱処理のみ	—	25	20.2	5.9
加熱処理+プラズマ照射	650V、30min	26	19.0	2.5
加熱処理+プラズマ照射	200V、30min	21	23.8	4.5
プラズマ照射のみ	550V、30min	34	20.7	10.5

2. 引抜法：引抜法によるせん断応力測定の結果を表 4、表 5 に示した。引抜法による界面せん断応力がマイクロドロプレット法による測定値の 100 分 1 であることを考慮すると、引抜法用の試料を作製する際、繊維 1 本 1 本に均一に PP 材料が接着していないことが考えられる。このため、1600 本の未処理炭素繊維で得られた結果（表 8）と 800 本のプラズマ処理炭素繊維で得られた界面せん断応力（表 9）とは、直接比較できない。今後は、試料の調製について検討する必要がある。

表 4 未処理炭素繊維/PP の界面せん断応力値（測定試料数：6）

サンプル	測定最大値		表面積 (mm ²)	繊維数 (本)	界面せん断応力	
	(V)	(kgf)			(kgf/mm ²)	(MPa)
平均	1.3750	2.7500	0.0654	1600	0.0257	0.252
標準偏差	0.4743	0.9486			0.0062	0.061

表5 プラズマ照射処理 (550V, 30分) 炭素繊維/PPの界面せん断応力値 (測定試料数: 16)

サンプル No	測定最大値		表面積 (mm ²)	繊維数 (本)	界面せん断応力	
	(V)	(kgf)			(kgf/mm ²)	(MPa)
平均	1.7281	3.4563	0.0962	800	0.0457	0.448
標準偏差	0.4968	0.9936			0.0150	0.147

4. まとめ

本研究では、炭素繊維の表面を改質し高分子フィルムとの接着性を向上させることで、高強度な炭素繊維/プラスチック複合材料を調製することを目的とした。炭素繊維の表面改質には、水素プラズマを照射することでC-C結合間に水素を導入し、グラファイトカーボンを炭化水素カーボンに変換し、これにより炭化水素構造を有するポリプロピレン材料との接着性向上を検討した。

サイジング剤を除去した炭素繊維には、プラズマが発生する最大の水素濃度 (50sccm)、200V-650V、10分-60分の条件でプラズマを照射し、その表面についてXPS, FE-SEMさらには繊維一本の引張強度を測定した。その結果、XPSスペクトルでは炭化水素に帰属する結合エネルギーのピーク面積の増加が見られ、水素が導入されたかのように考えられたが、繊維間でのバラツキが大きく、加熱処理炭素繊維にも存在しないはずの炭化水素帰属ピークが見られたので、今後更なる研究が必要である。一方、繊維表面のモルフォロジーには変化が見られず、エッチング現象は見られなかったが、引張強度は少し低下した。

次に、水素プラズマ処理した炭素繊維とPPとの接着性 (界面せん断応力) を評価するため、PP滴を繊維上に形成し、これを剥がす力を測定するマイクロドロレット法と、PPフィルムと熔融接着させた炭素繊維/PP複合材料から炭素繊維を引抜く際に生じる力を測定する引抜き法を検討した。その結果、マイクロドロレット法では顕著な差は見られず、引抜き法では水素プラズマ処理繊維において2倍弱までせん断応力が向上したが、引抜き後に繊維の残渣があったり、チャック切れがあったり、個数によるバラツキが大きく再現性に問題があった。