

平成 22 年度
原子力機構施設利用総合共同研究
成果報告集

東京大学大学院工学系研究科
原子力専攻 共同利用管理本部

目次

課題番号	研究課題名	所属	研究代表者名	頁
1.	原子核をプローブとする物理・化学研究			
10188	^{197}Au メスバウアー分光による Au ナノクラスターの研究(3)	京都大学	小林 康浩	5
2.	放射線とイオンビームによる物質構造の研究と改質・合成			
10104	地球環境における物質移動の指標として石英中の常磁性格子欠陥を用いる試み	岡山理科大学	豊田 新	8
10105	先端半導体材料とデバイスの放射線損傷	熊本電波工業高等専門学校	大山 英典	16
10106	イオン注入による金属ガラスのナノ結晶形成メカニズム	東北大学	永田 晋二	22
10117	中性子照射による半導体機器の誤作動の検証*	札幌医科大学	高田 純	26
3.	放射線を用いた生物科学研究			
10123	抗癌剤カクテル併用型中性子捕捉療法に向けた基礎的研究	大阪市立大学	長崎 健	30
10124	中性子捕捉療法の難治性癌治療への適応拡大に関する基礎的・臨床的研究	東京大学	柳衛 宏宣	34
10125	ボロンデリバリーシステムの難治性治療への適応拡大に関する中性子ラジオグラフィーの応用	東京大学	柳衛 宏宣	41
10189	胸膜中皮腫に対する新規ホウ素製剤を用いたホウ素中性子捕捉療法の治療効果の検討	大阪大学	李 千萬	49
4.1	中性子利用分析を用いた自然科学の究明			
10129	元素組成に基づく南極隕石の宇宙化学的研究	首都大学東京	海老原 充	54
10130	堆積岩の微量元素組成から読み取る海洋における環境変動(Ⅱ)生物大量絶滅イベントの要因解明へ向けて	筑波大学	丸岡 照幸	60
10131	火口湖底質試料の放射化分析	上智大学	木川田 喜一	63
10132, 10164	九州の上部四万十層群に関する放射化分析とFT年代測定	鹿児島大学	鈴木 達郎	69
10133	K-Ar年代形成過程と岩体上昇過程の研究Ⅰ	岡山理科大学	兵藤 博信	74
10140	葉の生体物質中の特定元素の取り込み	北海道大学	久下 裕司	78

*: タイトル変更

課題番号	研究課題名	所属	研究代表者名	頁
10149	元素組成に基づく月隕石試料の地球化学的研究	早稲田大学	唐牛 譲	82
10151	PGAA, INAA による鉱石試料及び鉱石含有日用品中の鉱石の体系化	お茶の水女子大学	古田 悦子	86
4.2 中性子利用分析によるライフサイエンスへの応用				
10155	化粧品の中性子放射化法を用いた微量元素分析による国際的安全性の確保	お茶の水女子大学	古田 悦子	91
10156	トリチウム標識卵殻膜のラット投与後の体内動態	東京大学	井尻 憲一	95
4.3 中性子利用分析の多極化利用				
10165	α トラックエッチング法による鉄鋼材料のボロン存在形態に関する研究	東京大学	小関 敏彦	100
10191	放射化分析法を用いた農作物の産地判別技術の開発	東京大学	田野井 慶太朗	110
5. 中性子ラジオグラフィーによる構造解析				
10166	JRR-3M 熱中性子を利用した混相流の動態計測法の高度化－Ⅲ	京都大学	齊藤 泰司	115
10167	樹木の水分状態と防御反応との関係	東京大学	山田 利博	119
6. 中性子残留応力測定装置による材料評価				
10174	中性子回折による複合ニオブ 3 スズ線材の 3 次元ひずみ測定	東北大学	淡路 智	126
10175	その場中性子回折実験による TWIP 鋼の変形挙動の解明	兵庫県立大学	土田 紀之	130
10176	中性子応力測定による粗大粒応力評価法の開発*	新潟大学	鈴木 賢治	134
10180	エリアディテクタ方式の中性子残留応力分布測定法の開発	金沢大学	佐々木 敏彦	140
10182	中性子回折による鋼材の塑性変形及び損傷分布の定量評価技術	東京大学	伊山 潤	144
10183	中性子回折による局在ひずみ伝搬型の塑性変形と加工誘起マルテンサイト変態($\gamma \rightarrow \alpha'$ 、 ε)の検討	茨城工業高等専門学校	富永 学	149

* : タイトル変更

課題番号	研究課題名	所属	研究代表者名	頁
10184	発電所実用ベアリングの余寿命評価のための 残留応力測定*	東京大学	上坂 充	153

1. 原子核をプローブとする物理・化学研究

¹⁹⁷Au メスバウアー分光による Au ナノクラスターの研究 (3)

¹⁹⁷Au Mössbauer study of Au nano-clusters (3)

京都大学原子炉実験所 小林康浩

東北大学金属材料研究所附属量子エネルギー材料科学国際研究センター 本間佳哉

Au ナノクラスターは Au 原子が数個から数十個集まったもので、医薬品や触媒といった実用面だけでなく、純粋な物理的・化学的な見地からも注目されている。Au 原子のみでクラスターや微粒子を作成した場合は室温に於いても Au クラスター同士が融合してしまうため、クラスター表面を保護材と呼ばれる分子（表面活性剤）で覆うことによって融合を防止しクラスターとして安定させる。このようなクラスターや微粒子を作成する手法としていくつかの手法があるが、我々が測定しているクラスターは溶液還元法によって作製されている。この手法は Au イオンと保護材となる物質を溶解させた液体中に還元剤を加え Au を金属状態にすると同時に保護材で覆うことにより安定した Au クラスターを作成する。この手法は一度に比較的大量の粒子を作成できるという長所がある一方で、生成するクラスターサイズの調整が難しい。大きさを厳密にコントロールしたクラスターを得るためには、合成後に何らかの方法で分離を行う必要がある。他らのグループでは作成した Au クラスターを電気泳動によって質量毎に分離し、Au 原子 1 個のレベルまで大きさをコントロールした粒子を得ることに成功した[1]。このようなクラスター

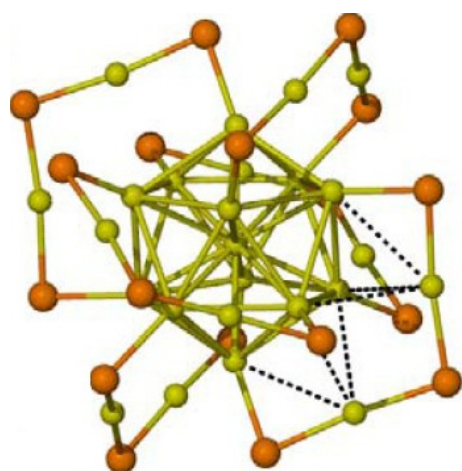


図 1 Au₂₅SG₁₈ クラスターの構造

の構造を調べるために我々のグループでは他グループから試料を提供していただき、¹⁹⁷Au メスバウアー分光測定を行った[2][3]。メスバウアー分光ではそのスペクトルの分裂の様子やサブスペクトルの面積比から Au 原子の状態やその状態にある原子数の割合をすることができるので、それを手がかりに構造を予測することができる。構造を測定するための手法として X 線回折が行われているが、クラスター試料の構造を得るためには単結晶試料での測定が必要になるため、単結晶を得ることが難しい試料に於いてメスバウアー分光は有力な手段となる。

メスバウアー分光測定の線源は 163 mg の金属 ¹⁹⁶Pt に対して JRR-3 HR2 水力照射設備装置での照射にて作成した。この線源を専用便で茨城県大洗町にある東北大学金属材料研究所附属量子エネルギー材料科学国際研究センター（以下 大洗センター）に送りそこに設置されているメスバウアー分光用クライオスタットを用いて測定を行った。

図 2 に一連の課題で得られたメスバウアースペクトルを示す。スペクトルの中心（速度ゼロ）は Au 箔のスペクトルのピーク位置である。Au クラスター

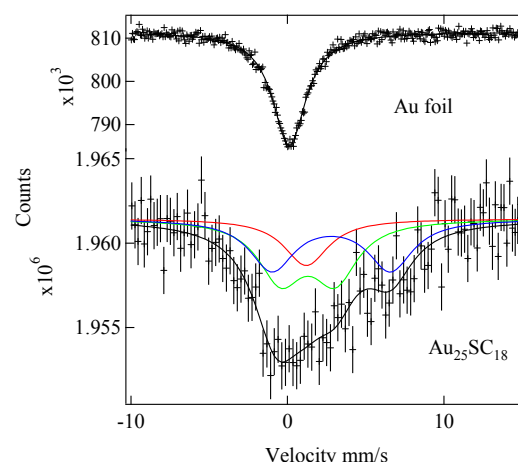


図 2 Au 箔と Au₂₅ クラスターの ¹⁹⁷Au メスバウアースペクトル

($\text{Au}_{25}\text{SG}_{18}$) のスペクトルは Au foil のスペクトルと比べてばらつきが大きい、これはスペクトルの吸収率が小さいためである。メスバウアー分光の吸収率は試料中の Au の量と無反跳分率の積で決まるが、Au 量については十分な量があることが確認できたため、吸収面積が小さい原因は無反跳分率が非常に低いためと考えることができる。無反跳分率はメスバウアー効果が起こる確率であり、反跳が無い、すなわちフォノンを励起しない共鳴吸収が起こる確率である。無反跳分率はメスバウアー線のエネルギーが低い場合や共鳴原子の結合が強くフォノン励起エネルギーが高い（デバイ温度が高い：固い）場合に高くなる。図 3 に ^{197}Au メスバウアー分光における複数のデバイ温度における無反跳分率の温度変化を示す。

図 2 のスペクトルに於いて試料中の Au の量とスペクトル吸収面積の比較から見積もった Au クラスターの無反跳分率はバルク Au のおよそ 1/10 であった。これは我々の予想以上に小さな値であり、今後はこの原因について調べていきたいと考えている。無反跳分率は Au クラスターの結合状態を反映したパラメーターなので、これについて調べることは良いスペクトルを得るという目的だけでなく物理としても非常に興味深い。

具体的な方針としては無反跳分率の正確な評価と温度変化の測定、そして無反跳分率のクラスターサイズ依存性の測定を予定している。 Au メスバウアー分光は半減期 18 時間という比較的短寿命の線源を

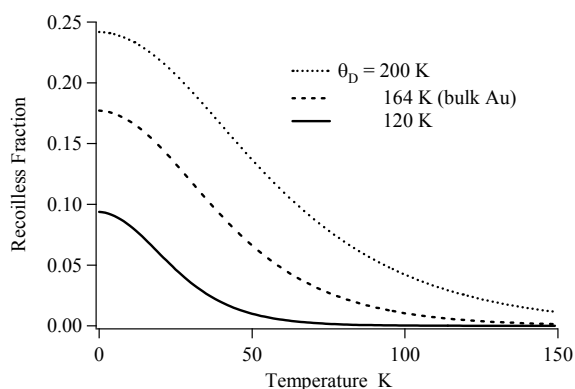


図 3 ^{197}Au メスバウアー分光における様々なデバイ温度での無反跳分率の温度変化

用いるため、検出器が飽和したり線源強度の低下によりバックグラウンドの割合が変化したりするため、単純にスペクトル吸収面積の絶対量から無反跳分率を見積もることは難しい。そこで、Au クラスター試料に既知の厚さの Au 箔を重ねて測定を行い、得られたスペクトルをフィッティングにより Au クラスターと Au 箔の成分に分離し、その面積比と各成分に属する Au 原子数との比較から Au バルクとの相対値として無反跳分率を求めることができる。また、図 3 に示すとおり、デバイ温度により無反跳分率の温度変化は異なるため、複数の温度で測定しその相対値の変化を測定することにより正確に無反跳分率の振る舞いを知ることができる。さらにクラスターの大きさと無反跳分率の関係を測定することができれば、今回測定された非常に小さな無反跳分率がクラスター内の運動によるものかクラスター全体の運動によるものを判別できるはずである。

無反跳分率は低温で大きく上昇するため、できるだけ低温で測定を行うことによりスペクトル吸収面積を上げ、測定精度を向上させることができる。大洗センターに設置されているメスバウアー用クライオスタットは試料温度 3.3 K まで冷却でき、原子炉実験所に設置されている物（最低温度 11K）に比べると高性能であり、今後は 3~12 K での測定を大洗センターで、12 K 以上の測定は原子炉実験所で行うといったような使い分けを行っていきたい。

参考文献

- [1] Y. Negishi et al., J. Am. Chem. Soc., 127 (2005) 5261-5270
- [2] K. Ikeda et al., J. Am. Chem. Soc., 129 (2007) 7230
- [3] T. Tsukuda et al., Chem. Lett., 40 (2011) 1292-1293

成果の公表

未だ十分な結果を得ることができていない状態であり、論文としての公表は行っていない。

2. 放射線とイオンビームによる物質構造の研究と改質・合成

地球環境における物質移動の指標として石英中の常磁性格子欠陥を用いる試み

Paramagnetic defects in natural quartz as indicators of transportation on the surface of the Earth

岡山理科大学理学部 豊田新・山本裕哉 気象研究所 五十嵐康人
海洋研究開発機構 長島佳菜 東京大学大学院理学系研究科 多田隆治

(1) はじめに

地球環境の研究において、風成堆積物、河川堆積物や海成堆積物の運搬経路の解明が、古気候における大気循環や河川争奪、テクトニクスの変動と関連した剝削速度の変動などを議論する上で重要な情報となることが多い。これまで、こうした議論に用いる物質移動の指標として、バルクや希元素の化学組成、同位体比が用いられてきた。しかし、これらの指標は、地球環境中で起きる風化に伴う化学的な溶解による元素移動という要素を常に考慮しなければ正確な議論を行うことができない。これに対し、申請者らはこうした堆積物に含まれる主要な鉱物である石英（水晶）の格子欠陥に注目し、酸素空孔が年代と相関があることを見出したことを基礎に、風成堆積物や河川堆積物の起源を同定できることを報告してきた。

(2) 測定法の原理

電子スピン共鳴 (Electron Spin Resonance: ESR) とは、物質中の不対電子が静磁場中でマイクロ波を吸収する性質を利用して、不対電子を検出する方法である。不対電子が磁場中に置かれると、ゼーマン効果により、そのスピンの向きによってエネルギーレベルが2つに分裂する。この2つのエネルギーレベルに相当するマイクロ波が照射されるとこれを吸収し、2つのエネルギー準位間の遷移が起こる。これが電子スピン共鳴である。

ESR 測定で検出される常磁性格子欠陥 (不対電子) は試料が吸収する自然放射線の線量と共に増加する。そのため、ESR 測定によって試料の自然放射線の総被曝線量を求めることができる。試料が1年に受ける年間線量率でこの値を割ることによって年代を求めるのが ESR 年代測定法である。

一方、ESR によって検出できる石英中の信号を、同位体のように用いて、石英の起源地を求めようとする試みが行われるようになった。酸素の欠損に関連した E_1' 中心は、10 億年までの範囲でその母岩の

年代を反映している (Toyoda and Hattori, 2000) ことを用いて、MIS1 及び 2 に日本列島に堆積した風送堆積物中の起源地が南側と北側で異なっていることが見出された (Toyoda and Naruse, 2002)。また、日本海堆積物を連続的に分析することで、その変動を時間的に追うこともできた (Nagashima et al., 2007)。

本研究では、これらのことを踏まえて、日本列島への最近数十年の風送降下物についてその起源地の変動を調べることを試みた。また、石英中に不純物として含まれるアルミニウムに関連して生成するアルミニウム中心 (石英中のケイ素を置き換えたアルミニウムがホールをとらえているもの) について、独立した別の指標として用いられるかどうかについて検討した。石英中のアルミニウム中心については、一定量のガンマ線を照射して生成する量が石英中のアルミニウムの量と相関している (宇佐美, 2010) ことが報告されており、アルミニウム中心の ESR 信号強度を測定することは、石英中のアルミニウムの量を反映した指標を議論することになる。

(3) 試料と実験方法

福岡地方気象台及び秋田地方気象台で採取された 1969 年及び 1971 年の 2 月と 4 月それぞれ 1 カ月間の降下物、また、1964 年から 1988 年にかけて秋田で毎月採取された降下物のうち 3 月と 6 月の分を、保管されていた気象研究所から提供いただいた。

また、風送塵は、黄砂によって主には中国から飛来すると考えられるので、中国の主な砂漠 (タクラマカン、ゴビ、テンゲル、ウランブホ、ホビ) の表層の細粒堆積物を採取した。

試料を 20% 酢酸でスターラーで攪拌しながら 8 時間処理したのち、1M の炭酸水素ナトリウムにヒドロサルファイドを加えた 80℃ の溶液で 8 時間、60℃ の 20% 過酸化水素水で 8 時間、最後にヘキサフルオロケイ酸で 1 週間処理して、試料から石英を抽出した。その後沈降法で各粒径に分けた。

調製した試料に対して、日本原子力研究開発機構

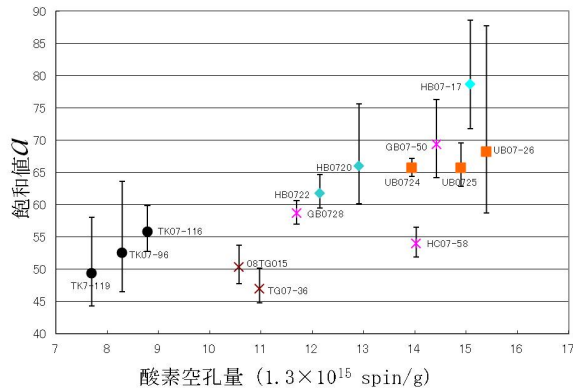


図 1 中国の砂漠表層堆積物の石英に見られる酸素空孔量とアルミニウム中心の生成量との相関
TK: タクラマカン GB: ゴビ TG: テンゲル
UB: ウランブホ HB: ホブチ

高崎量子応用研究所ガンマ線照射施設においてガンマ線照射を行った。照射線量率を 4C/kg/h とし、石英の吸収線量が最大で 2.5kGy になるよう、10 段階程度の線量とした。

E S R 測定には、岡山理科大学総合機器センターの電子スピン共鳴測定装置 JES-PX2300（日本電子）及び液体ヘリウム冷却装置 CT-470（オックスフォード）を用いた。酸素の欠損に関連した E_1' 中心については、2.5kGy 照射した試料を 300℃で 15 分の加熱処理を行った後に、室温で E_1' 中心の E S R 信号強度をマイクロ波出力 0.01mW で測定し、酸素空孔量とした (Toyoda and Ikeya, 1991)。冷却装置を液体窒素で使用して 81K として、アルミニウム中心の E S R 信号強度をマイクロ波出力 5mW で測定した。

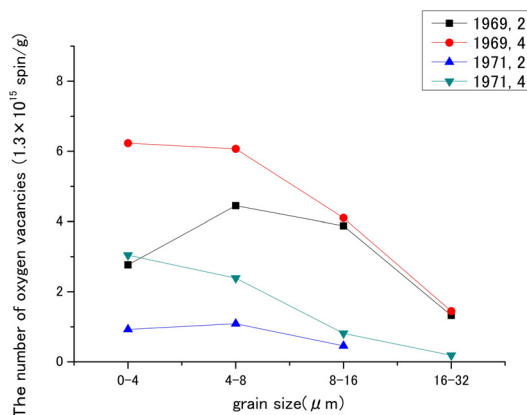


図 2 秋田への降下物の石英中の酸素空孔量の粒径依存性

(4) 結果と議論

数個の試料についてアルミニウム中心の信号強度の線量応答を調べたところ、2.5kGy ではほぼ飽和していることがわかったので、2.5kGy 照射した試料でアルミニウム中心の生成量を評価することにした。

中国の砂漠の試料に対する測定結果について、酸素空孔量に対して、アルミニウム中心の生成量（飽和値）をとると図 1 のようになった。同じ砂漠の試料については、ほぼ近い場所にプロットされている。また、酸素空孔量とアルミニウム中心の生成量にはほぼ正の相関があり、誤差の大きさに対してアルミニウム中心の生成量に大きな差が見出せないことから、酸素空孔量の方がリザーバーとしての砂漠を区別するために適した指標であることがわかった。また、正の相関があることは、端成分の混合で説明できることを意味するが、このグラフからだけで、混合があったと議論するのは無理であろう。

このことを踏まえて、日本列島への降下物についての測定では、酸素空孔量のみを議論した。1969 年と 1971 年のそれぞれ 2 月及び 4 月の、秋田及び福岡における降下物に含まれる石英の酸素空孔量を、試料の粒径別に調べたところ図 2 及び図 3 のようになった。いずれも、細粒のフラクションで酸素空孔量の値が高くなっている。細粒のものが中国の高い酸素空孔量の値をもつ砂漠から飛来しているのに対し、粗粒のフラクションは酸素空孔量の値の低い日本の現地の石英に起源をもつと考えれば、この傾向は説明できる。一方、どちらの地点でも、1969 年の方が 1971 年よりも全体として値が高くなっている。2 月と 4 月を比べると、秋田ではどちらの年も 4 月が高くなっているのに対して、福岡では 1971 年には逆になっている。なお、試料の量が少なかったために、福岡の 1969 年 2 月の測定はできなかった。酸素空孔

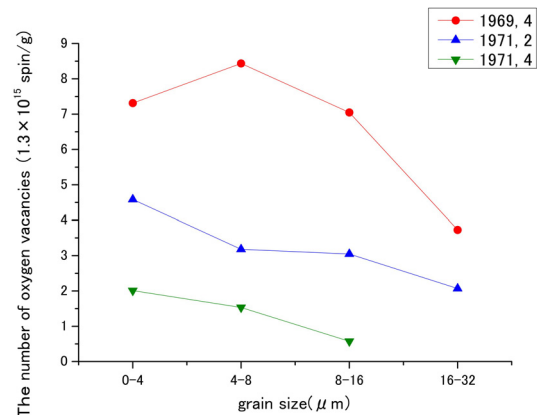


図 3 福岡への降下物の石英中の酸素空孔量の粒径依存性

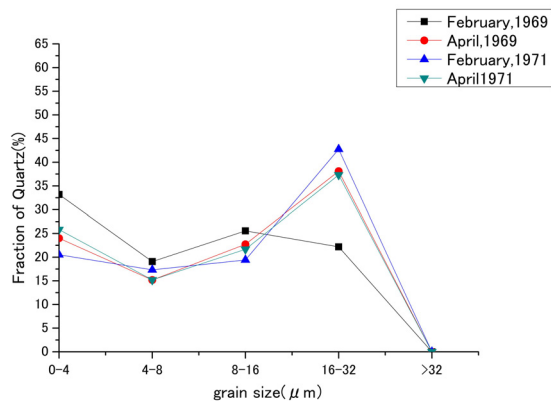


図4 秋田の降下物石英（質量）の粒径分布

量の時間変動、特に細粒フラクションの時間変動に関しては、飛来した風送塵の時間変動を反映している可能性と、値の低い現地性の石英の混合割合の変動を反映している可能性がある。そこで、試料から抽出された石英の粒径フラクション別の量（質量）の割合を調べたところ、図4及び図5に示すようになった。これらの図では、いずれの試料についても16-32 μm と4 μm 以下の2つのピークがあること、また、それらの粒径分布に時間的に大きな変動がないことを示している。8-16 μm を境に、粒径の大きいものに現地性、粒径の小さいものに中国からの風送塵が多く含まれていると考えられるので、もし、これらの混合割合が変動しているのなら、粒径分布に差が生じると考えられるが、そのような結果にはなっていない。中国からの風送塵の石英と、日本の現地性石英との混合割合に大きな変動がないのに、細粒の酸素空孔量に変動があることは、飛来する風送塵中の石英の酸素空孔量が時間と共に変動したことを意味することになる。

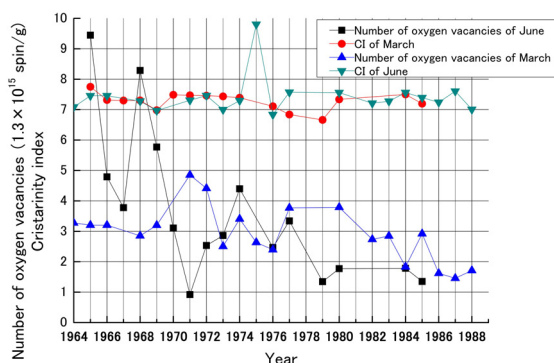


図6 秋田の降下物石英中の酸素空孔量及び結晶化度の年変動

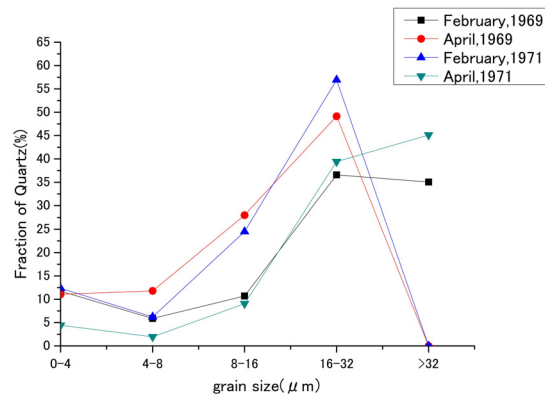


図5 福岡の降下物石英（質量）の粒径分布

1964年から1988年の秋田への降下物の16 μm 以下のフラクションについての測定結果を図6に示す。酸素空孔量は全体として少しずつ低下していることがわかる。また、1969年以前は6月の方が酸素空孔量の値が高く、1976年まではほぼ同様に変動、1977年以降は3月の試料の方が高くなっている。この間の石英の結晶化度がほぼ一定であることは、日本の現地性の石英の寄与がほぼ一定であることを支持している。上記の議論からすれば、中国に起源をもつ風送塵の石英の酸素空孔量の値の変動を反映して図6のように変動していることになる。風送塵の起源であると思われる砂漠は大きくザンザールとなっていて値が一定なのであれば、起源となる砂漠の場所が時間的に変動することを意味することになる。これがIgarashi et al. (2009) で ^{90}Sr と ^{137}Cs の比の変動から議論されているような、乾燥化と関連しているのかどうかについては、今後の検討が必要である。

(5) まとめ

石英中のESR信号をトレーサーとして、日本への降下物中の風送塵の起源についてその変動の議論を行った。その結果、飛来する風送塵の起源地が時間的に変動している可能性が示された。その起源地の同定、またそれを引き起こした可能性のある気候変動について議論することが今後の課題である。

引用文献

- Igarashi, Y., Inomata, Y., Aoyama, M., Hirose, K., Takahashi, H., Shinoda, Y., Sugimoto, N., Shimizu, A., and Chiba, M. (2009) Possible change in Asian dust source suggested by atmospheric anthropogenic radionuclides during the 2000s, *Atmospheric Environment*, 43, 2971-2980.
- Nagashima, K., Tada, R., Matsui, H., Irino, T., Tani, A.,

and Toyoda, S. (2007) Orbital- and Millennial-scale variations in Asian dust transport path to the Japan Sea, *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 247, 144-161.

Toyoda, S. and Hattori, W. (2000) Formation and decay of the E_1' center and of its precursor, *Applied Radiation and Isotopes*, 52, 1351-1356.

Toyoda, S. and Ikeya, M. (1991) Thermal stabilities of paramagnetic defect and impurity centers in quartz: Basis for ESR dating of thermal history, *Geochem. J.* 25, 437-445.

Toyoda, S. and Naruse, T. (2002) Eolian dust from the Asian deserts to the Japanese Islands since the Last Glacial Maximum; the basis for the ESR method, *Transactions, Japanese Geomorphological Union*, 23, 811-820.

宇佐美輝朗 (2010) 石英中の常磁性格子欠陥の相互作用及び地球科学的圧力条件の影響, 学位論文, 岡山理科大学.

成果の公表

論文等

S. Toyoda (2011) The E_1' center in natural quartz: Its formation and applications to dating and provenance researches, *Geochronometria*, 38(3), 242-248.

K. Nagashima, R. Tada, A. Tani, Y. Sun, Y. Isozaki, S. Toyoda, H. Hasegawa (2011) Millennial-scale oscillations of the westerly jet path during the last glacial period, *Journal of Asian Earth Sciences*, 40, 1214-1220.

D. Banerjee, S. Toyoda, M. Takada, A. Shimada (2011) Component resolved optically stimulated luminescence investigations and age determination for a quartz sample from marine terrace sediments in Fukui region, Central Japan, *Advances in ESR Applications*, 27, 7-10.

S. Toyoda, F. Sato, D. Banerjee, and J. Ishibashi (2011) Characteristics of the Radiation Induced ESR Signals in Barite, *Advances in ESR applications*, 27, 4-6.

K. Nagashima, R. Tada, S. Toyoda (2010) Provenance study of the Asian dust based on crystallinity and electron spin resonance signal intensity of quartz, *Proceedings of the Eleventh Workshop on Environmental Radioactivity*, 10-18, *in Japanese with English abstract*.

T. Okumura, S. Toyoda, F. Sato, A. Uchida, J. Ishibashi,

and S. Nakai (2010) ESR dating of marine barite in chimneys deposited from hydrothermal vents, *Geochronometria*, 37, 57-61.

Y. Yamamoto, S. Toyoda, K. Nagasima, Y. Igarashi, and R. Tada (2010) The grain size influence of the E_1' centre observed in quartz of atmospheric deposition at two Japanese cities, *Geochronometria*, 37, 9-12.

R. Tada, H. Zheng, N. Sugiura, Y. Isozaki, H. Hasegawa, Y. Sun, W. Yang, K. Wang, and S. Toyoda (2010) Desertification and dust emission history of the Tarim Basin and its relation to the uplift of northern Tibet, In, P. D. Clift, R. Tada and H. Zheng eds. *Monsoon Evolution and Tectonics-Climate Linkage in Asia*, Geological Society of London, Special Publications 2010, 342, 45-65.

石橋純一郎, 中井俊一, 豊田新, 熊谷英憲, 野口拓郎, 石塚治 (2009) 地球化学的手法による熱水活動変遷の解析, *地学雑誌*, 118(6), 1186-1204.

T. Usami, S. Toyoda, H. Bahadur, A.K. Srivastava and H. Nishido (2009) Characterization of the E_1' center in quartz: Role of aluminum hole centers and oxygen vacancies, *Physica B: Condensed Matter*, 404(20).

S. Toyoda, K. Hosogi, K. Nagashima, Y. Isozaki, Y. Sun and R. Tada (2009) Paramagnetic defects in quartz as the proxies for provenance of Aeolian and fluvial sediments, *Proceedings for the International Conference on Luminescence and its Applications (ICLA-2008)*, 18, 165-167.

T. Usami, S. Toyoda, H. Bahadur (2009) The effect of Al center to the formation of E_1' center in Quartz, *Luminescence and its Applications (ICLA-2008)*, Vol-18, 162-164.

山本裕哉, 豊田新, 磯崎裕子, Youbin Sun, 多田隆治, 長島佳菜, 谷篤史 (2009) 石英中の不純物中心の ESR 信号を用いた風送塵起源地の分別の可能性, *ESR 応用計測*, 第 25 巻 2009 年 3 月, pp 7-12.

S. Toyoda, H. Miura, and H. Tissoux (2009) Signal regeneration in ESR dating of tephra with quartz, *Radiation Measurements*, 44(5-6), 483-487.

Y. Isozaki, R. Tada, Y. Sun, K. Nagashima, H. Zheng, S. Toyoda and A. Tani (2008) Provenance changes of eolian dust at Lingtai section in the Chinese loess plateau since 7 Ma and its implication for desert development in East Asia, *Climate of the Past Discussions*, 4, 335-374.

学会発表

豊田新, 山本裕哉, 鳥田明典, 吉田知紘, 多田隆治, 長島佳菜, 石英中の酸素空孔量と結晶化度の測定方法の確立 : 堆積物起源地推定への応用
日本第四紀学会 2011 年大会 2011 年 8 月 26 日～27 日, 鳴門教育大学, 徳島.

Y. Yamamoto, S. Toyoda, K. Nagashima, Y. Isozaki, R. Tada, Y. Igarashi, Temporal change of the sources of aeolian dust delivered to East Asia revealed by electron spin resonance signals in quartz, 13th International Conference on Luminescence and Electron Spin Resonance Dating, July. 10-14, 2011, Toruń, Poland.

S. Toyoda, F. Sato, H. Nishido, J. Ishibashi, The alpha efficiency of ESR signals in barite, 13th International Conference on Luminescence and Electron Spin Resonance Dating, July. 10-14, 2011, Toruń, Poland.

F. Sato, S. Toyoda, D. Banerjee, A. Uchida, J. Ishibashi, S. Nakai, A. Takamasa, The ESR measurements and dating of deep sea hydrothermal barite, 13th International Conference on Luminescence and Electron Spin Resonance Dating, July. 10-14, 2011, Toruń, Poland.

S. Toyoda, M. Takada, A. Shimada, Physical properties of quartz as indicators of provenance and transportation of river sediments: Applications of electron spin resonance thermoluminescence and optically stimulated luminescence, 2 nd Annual Symposium of IGCP-581 Evolution of Asian River Systems: Tectonics and Climates, June. 11-14, 2011, Hokkaido University, Sapporo, Japan.

Debabrata Banerjee1, 豊田新, 佐藤文寛, 三好陽子, 石橋純一郎, 高田将志, 野口拓郎, 山中寿朗, 沖縄トラフ中部及び南部熱水域堆積物のルミネッセンス年代測定、日本地球惑星科学連合 2011 年大会、2011 年 5 月 22 日(日) -27 日(金)、幕張メッセ国際会議場、千葉.

豊田新, Debabrata Banerjee, 佐藤文寛, 熊谷英憲, 渡部裕美, 浅田美穂, 宮崎淳一, 石橋純一郎, 望月伸竜, 中井俊一, 賞雅朝子, 南部マリアナ海底熱水域の海底放射線線量、日本地球惑星科学連合 2011 年大会、2011 年 5 月 22 日(日) -27 日(金)、幕張メッセ国際会議場、千葉.

豊田新, 山本裕哉, 吉田知紘, 多田隆治, 長島佳菜, 石英中の酸素空孔量と結晶化度測定の標準化 : 起源地推定への応用に向けて、日本地球惑星科学連合 2011 年大会、2011 年 5 月 22 日(日)

-27 日(金)、幕張メッセ国際会議場、千葉.

山本裕哉, 豊田新, 長島佳菜, 磯崎裕子, 多田隆治, 五十嵐康人, 日本列島降下物中の石英の ESR 信号の特徴とその起源、日本地球惑星科学連合 2011 年大会、2011 年 5 月 22 日(日) -27 日(金)、幕張メッセ国際会議場、千葉.

佐藤文寛, 豊田新, Debabrata Banerjee, 内田乃, 石橋純一郎, 中井俊一, 賞雅朝子, 海底熱水活動による熱水沈殿物の ESR 年代測定、日本地球惑星科学連合 2011 年大会、2011 年 5 月 22 日(日) -27 日(金)、幕張メッセ国際会議場、千葉.

島田愛子, 高田将志, 豊田新, 石英粒子の ESR 信号特性と TLCI を用いた堆積物の供給起源推定、日本地球惑星科学連合 2011 年大会、2011 年 5 月 22 日(日) -27 日(金)、幕張メッセ国際会議場、千葉.

豊田新, 高田将志, 年代測定と地球惑星科学におけるルミネッセンスと ESR、日本地球惑星科学連合 2011 年大会、2011 年 5 月 22 日(日) -27 日(金)、幕張メッセ国際会議場、千葉.

高田将志, 島田愛子, 豊田新, 竹村恵二, 相馬秀廣, 琵琶湖 1400 m コアから得られた石英粒子の熱ルミネッセンス感度変化特性、日本地球惑星科学連合 2011 年大会、2011 年 5 月 22 日(日) -27 日(金)、幕張メッセ国際会議場、千葉.

佐藤文寛, 豊田新, 奥村輔, Debabrata Banerjee,, 内田乃, 石橋純一郎, 中井俊一, 海底熱水性重晶石を用いた ESR 年代測定と信号の熱安定性ブルーアース'11, 2011 年 3 月 7 日-8 日、東京海洋大学、東京.

豊田新, Debabrata Banerjee,, 佐藤文寛, 熊谷英憲, 渡部裕美, 浅田美穂, 宮崎淳一, 石橋純一郎, 望月伸竜, 小島茂明, 中井俊一, 南部マリアナトラフ海底熱水域の海底放射線量 ブルーアース'11, 2011 年 3 月 7 日-8 日、東京海洋大学、東京.

中野健一郎, 豊田新, 高田将志, 竹村恵二, 琵琶湖堆積物中の石英に観測される ESR 信号の特徴 (2) 第 27 回 ESR 応用計測研究会/2010 年度ルミネッセンス年代測定研究会, 2011 年 3 月 2 日~4 日, 海洋研究開発機構, 横浜.

山本裕哉, 豊田新, 長島佳菜, 磯崎裕子, 多田隆治, 五十嵐康人, 日本列島降下物中の石英の ESR 信号の特徴とその起源 第 27 回 ESR 応用計測研究会/2010 年度ルミネッセンス年代測定研究会, 2011 年 3 月 2 日~4 日, 海洋研究開発機構, 横浜.

浅越光矢, 豊田新, C. Falgueres,, H. Tissoux, P.

- Voinchet, 石英の不純物中心の Dose Recovery Test 第 27 回 ESR 応用計測研究会/2010 年度ルミネッセンス年代測定研究会, 2011 年 3 月 2 日～4 日, 海洋研究開発機構, 横浜.
- D. Banerjee, S. Toyoda, F. Sato, J. Ishibashi, N. Mochizuki, H. Kumagai, H. Watanabe, M. Asada, J. Miyazaki, S. Kojima, S. Nakai, and A. Takamasa, Estimation of dose-rates for Mariana hydrothermal sites and comparisons with laboratory measurements, 第 27 回 ESR 応用計測研究会/2010 年度ルミネッセンス年代測定研究会, 2011 年 3 月 2 日～4 日, 海洋研究開発機構, 横浜.
- 佐藤文寛, 豊田新, Debabrata Banerjee,, 内田乃, 石橋純一郎, 中井俊一, 賞雅朝子, 海底熱水活動による熱水性沈殿物の ESR 年代測定 第 27 回 ESR 応用計測研究会/2010 年度ルミネッセンス年代測定研究会, 2011 年 3 月 2 日～4 日, 海洋研究開発機構, 横浜.
- Y. Yamamoto, S. Toyoda, K. Nagashima, Y. Isozaki, Y. Sun, R. Tada, Y. Igarashi, Temporal change of the sources of aeolian dust delivered to East Asia revealed by electron spin resonance signals in quartz. 2010 AGU (American Geophysical Union) annual meeting, Dec. 13-17, 2010, Moscone Convention Center, San Francisco, CA, USA.
- S. Toyoda, F. Sato, T. Okumura, J. Ishibashi, S. Nakai, and H. Kumagai, ESR dating of barite formed by sea floor hydrothermal activities, EPRBioDose 2010 International Conference, Oct. 10-14, 2010, Mandelieu-La-Napoule, France.
- S. Toyoda, A. Kondo, K. Zhumadilov, M. Hoshi, C. Miyazawa, Background ESR doses of Japanese residents to be subtracted from retrospective accidental doses, EPRBioDose 2010 International Conference, Oct. 10-14, 2010, Mandelieu-La-Napoule, France.
- S. Toyoda, ESR dating of quartz: Present status and perspective, 12th National conference in Luminescence and ESR dating, 平成 20 年 7 月 19 日～20 日, Yilong Binhai Hotel, 中国雲南省大理.
- 山本裕哉, 豊田新, 長島佳菜, 五十嵐康人, 多田隆治, 磯崎裕子, Y. Sun, 日本列島降下物中の石英の ESR 信号の特徴とその起源, 日本地球惑星科学連合 2010 年大会, 2010 年 5 月 23 日(日)～28 日(金), 幕張メッセ国際会議場, 千葉.
- 吉田知紘, 多田隆治, H. Zheng, 豊田新, 長谷川精, 磯崎裕子, 杉浦なおみ, 中新世における中国西部の乾燥化: タリム盆地南西からの証拠, 日本地球惑星科学連合 2010 年大会, 2010 年 5 月 23 日(日)～28 日(金), 幕張メッセ国際会議場, 千葉.
- 高田将志, 島田愛子, 嘉味田裕樹, 豊田新, 竹村恵二, 琵琶湖とその周辺域に分布する石英粒子の ESR/TL 信号特性, 日本地球惑星科学連合 2010 年大会, 2010 年 5 月 23 日(日)～28 日(金), 幕張メッセ国際会議場, 千葉.
- 佐藤文寛, 奥村輔, 豊田新, 石橋純一郎, 熱水性重晶石の ESR 信号の熱安定性, 日本地球惑星科学連合 2010 年大会, 2010 年 5 月 23 日(日)～28 日(金), 幕張メッセ国際会議場, 千葉.
- 浅越光矢, 豊田新, 鈴木毅彦, 内田乃, クリストフ・ファルゲー, ピエール・ボワンシェ, エレン・ティス, 複分画信号再生付加線量法を用いた石英の ESR 年代測定, 日本地球惑星科学連合 2010 年大会, 2010 年 5 月 23 日(日)～28 日(金), 幕張メッセ国際会議場, 千葉.
- 豊田新, 奥村輔, 佐藤文寛, 内田乃, 石橋純一郎, 中井俊一, 千葉仁, 重晶石を用いた深海熱水活動の ESR 年代測定, 日本地球惑星科学連合 2010 年大会, 2010 年 5 月 23 日(日)～28 日(金), 幕張メッセ国際会議場, 千葉.
- S. Toyoda, F. Sato and M. Asagoe, Electron spin resonance as a technique for dating of volcanic activities in Quaternary, International Field Conference and Workshop on Tephrochronology, Volcanism and Human Activity, Active Tephra in Kyushu, 2010, May 9-17, 2010, Kagoshima, Japan.
- 高田将志, 島田愛子, 豊田新, 竹村恵二, 相馬秀廣, 起源の異なる石英粒子の TL・ESR 信号特性ー土砂供給源の推定に向けた予察的研究ー, 日本地理学会 2010 年春季学術大会, 2010 年 3 月 27 日～29 日, 法政大学, 東京.
- 島田愛子, 高田将志, 豊田新, 異なる火山噴出物からみる石英の ESR 信号・TLCI 特性, 第 26 回 ESR 応用計測研究会/2009 年度ルミネッセンス年代測定研究会, 2010 年 3 月 5 日～6 日, 函館五島軒.
- 佐藤文寛, 奥村輔, 内田乃, 豊田新, 石橋純一郎, 中井俊一, 海底熱水性重晶石を用いた ESR 年代測定, 第 26 回 ESR 応用計測研究会/2009 年度ルミネッセンス年代測定研究会, 2010 年 3 月 5 日～6 日, 函館五島軒.
- 浅越光矢, 豊田新, 内田乃, C. Falgueres, P. Voinchet, H. Tissoux, 鈴木毅彦, 複分画信号再生付加線

- 量法による石英の ESR 年代測定, 第 26 回 ESR 応用計測研究会/2009 年度ルミネッセンス年代測定研究会, 2010 年 3 月 5 日～6 日, 函館五島軒.
- 嘉味田裕樹, 豊田 新, 高田将志, 竹村恵二, 琵琶湖堆積物中の石英に観測される ESR 信号の特徴, 第 26 回 ESR 応用計測研究会/2009 年度ルミネッセンス年代測定研究会, 2010 年 3 月 5 日～6 日, 函館五島軒.
- 豊田 新, 山本裕哉, 長島佳菜, 五十嵐康人, 多田隆治, 日本列島大気降下物試料中の石英にみられる ESR 信号の特徴とその起源, 第 26 回 ESR 応用計測研究会/2009 年度ルミネッセンス年代測定研究会, 2010 年 3 月 5 日～6 日, 函館五島軒.
- S. Toyoda, Y. Yamamoto, K. Nagashima, Y. Isozaki, Y. Sun, R. Tada, Y. Igarashi, Temporal change of the sources of aeolian dust delivered to East Asia revealed by electron spin resonance signals in quartz, 2009 AGU Fall Meeting, 14-18 December 2009, San Francisco, USA.
- S. Toyoda, Formation and decay of the E1' center and oxygen vacancies in crystalline quartz, NPL Seminar series, Nov. 17, 2009, India.
- D. Banerjee, S. Toyoda and M. Takada, Component-resolved blue-stimulated luminescence studies for a Japanese MIS 5 quartz sample, Second Asia Pacific Conference on Luminescence and Electron Spin Resonance Dating (APLED-2), November 12-15, 2009, Physical Research Laboratory, Ahmedabad, India.
- T. Okumura, F. Sato, A. Uchida, S. Toyoda, J. Ishibashi, and S. Nakai, ESR signals in marine barite and its application to dating, Second Asia Pacific Conference on Luminescence and Electron Spin Resonance Dating (APLED-2), November 12-15, 2009, Physical Research Laboratory, Ahmedabad, India.
- M. Takada, A. Shimada, S. Toyoda, K. Takemura and H. Sohma, Characteristics of ESR signals from quartz grains in and around Lake Biwa : Preliminary study on estimating provenance of sediment, Second Asia Pacific Conference on Luminescence and Electron Spin Resonance Dating (APLED-2), November 12-15, 2009, Physical Research Laboratory, Ahmedabad, India.
- S. Toyoda, Paramagnetic lattice defects in quartz and their applications to dating and provenance researches, Second Asia Pacific Conference on Luminescence and Electron Spin Resonance Dating (APLED-2), November 12-15, 2009, Physical Research Laboratory, Ahmedabad, India.
- S. Toyoda, A. Ivannikov, H. Tissoux and C. Falgueres, Separation of the Ti center signals in quartz, Second Asia Pacific Conference on Luminescence and Electron Spin Resonance Dating (APLED-2), November 12-15, 2009, Physical Research Laboratory, Ahmedabad, India.
- Y. Yamamoto, S. Toyoda, Y. Isozaki, Y. Sun, R. Tada, K. Nagasima, A. Tani, Y. Igarashi, Characterization of the eolian dust sources by ESR of impurity centers in quartz, Second Asia Pacific Conference on Luminescence and Electron Spin Resonance Dating (APLED-2), November 12-15, 2009, Physical Research Laboratory, Ahmedabad, India.
- T. Okumura, A. Gucsik, H. Nishido, K. Ninagawa, S. Toyoda, Raman and cathodoluminescence spectroscopic microcharacterization of Planar deformation features in shocked quartz from Ries impact crater (Germany), 2009 GSA Annual Meeting, 18-21 October, Portland, Oregon, USA, Oregon Abstracts with Programs, 41(7), p.308
- 奥村輔, 佐藤文寛, 内田乃, 豊田新, 石橋純一郎, 中井俊一, 海底熱水性重晶石の ESR 年代測定の実現に向けて, 2009 年度日本地球化学会第 56 回年会, 2009 年 9 月 15 日～17 日、広島大学, 広島.
- 山本裕哉, 豊田新, 磯崎裕子, Y. Sun, 多田隆治, 長島佳菜, 谷篤史, 五十嵐康人, 石英中の不純物中心の ESR 信号を用いた風送塵起源地の分別, 2009 年度日本地球化学会第 56 回年会, 2009 年 9 月 15 日～17 日、広島大学, 広島.
- 佐藤文寛, 奥村輔, 豊田新, 石橋純一郎, 重晶石中の ESR 信号の熱安定性, 2009 年度日本地球化学会第 56 回年会, 2009 年 9 月 15 日～17 日、広島大学, 広島.
- 浅越光矢, 豊田新, 鈴木毅彦, H. Tissoux, C. Falgueres, P. Voinchet, 信号再生法によるテフラの ESR 年代測定, 2009 年度日本地球化学会第 56 回年会, 2009 年 9 月 15 日～17 日、広島大学, 広島.
- 豊田新, 山本裕哉, 磯崎裕子, Y. Sun, 多田隆治, 長島佳菜, 谷篤史, 五十嵐康人, 石英中の不純物中心の ESR 信号を用いた風送塵起源地の分別, 日本地質学会第 116 年学術大会(岡山大会), 2009 年 9 月 4 日～6 日, 岡山理科大学, 岡山.
- 高田将志, 島田愛子, 豊田新, 竹村恵二, 相馬秀廣, 琵琶湖とその周辺域に分布する石英粒子の ESR 信号特性－後背地からの土砂供給動態の

解明に向けた基礎研究一，日本第四紀学会 2009 年大会，2009 年 8 月，滋賀県立琵琶湖博物館，滋賀。

豊田新，浅越光矢，H. Tissoux，C. Falgueres，鈴木毅彦，信号再生法によるテフラの石英の ESR 年代測定の高精度化の試み，日本第四紀学会 2009 年大会，2009 年 8 月，滋賀県立琵琶湖博物館，滋賀。

山本裕哉，豊田新，磯崎裕子，Y. Sun，多田隆治，長島佳菜，谷篤史，石英中の不純物中心の ESR 信号を用いた風送塵起源地の分別，日本第四紀学会 2009 年大会，2009 年 8 月，滋賀県立琵琶湖博物館，滋賀。

豊田新，菊池豪太，石橋純一郎，鈴木遼平，海底熱水起源の重晶石の ESR 年代測定の試み，日本地球惑星科学連合 2009 年大会，2009 年 5 月 15~20 日，幕張メッセ国際会議場，千葉。

山本裕哉，豊田新，磯崎裕子，Sun Youbin，多田隆治，長島佳菜，谷篤史，石英中の不純物中心の ESR 信号を用いた風送塵起源地の分別の可能性，日本地球惑星科学連合 2009 年大会，2009 年 5 月 15~20 日，幕張メッセ国際会議場，千葉。

山本裕哉，豊田新，磯崎裕子，Y. Sun，多田隆治，長島佳菜，石英中の不純物中心の ESR 信号を用いた風送塵起源地の分別の可能性，第 25 回 ESR 応用計測研究会-2008 年度ルミネッセンス年代測定研究会，2009 年 3 月 2 日~4 日，浜松アクトシティ，静岡。

豊田新，菊池豪太，石橋純一郎，鈴木遼平，海底熱水起源の重晶石の ESR 年代測定の試み，第 25 回 ESR 応用計測研究会-2008 年度ルミネッセンス年代測定研究会，2009 年 3 月 2 日~4 日，浜松アクトシティ，静岡。

山本裕哉，豊田新，長島佳菜，磯崎裕子，多田隆治，Y. Sun，石英中の不純物中心の ESR 信号を用いた風送塵起源地の分別の可能性，東京大学海洋研究所共同利用研究集会 2008 年度古海洋学シンポジウム，2009 年 1 月 8 日-9 日，東京大学海洋研究所，東京。

S. Toyoda, T. Usami, Y. Yamamoto, K. Nagashima, Y. Isozaki, Y. Sun and R. Tada, Formation and decay of the E1' center in quartz, basics and applications to paleoenvironmental research, Fourteenth APAM Conference on State of Materials Research and New Trends in Materials Science, 18-20 November 2008, National Physical Laboratory, New Delhi, India.

S. Toyoda, H. Tissoux, H. Miura, Signal regeneration for

dose determination of quartz of Japanese tephra. 12th International Conference on Luminescence and Electron Spin Resonance Dating; 18-22 September 2008, Peking University, Beijing, China.

S. Toyoda, E. Tieliewuhan, S. Endo, K. Tanaka, K. Shiraishi, C. Miyazawa, A. Ivannikov, M. Hoshi, K. Fujimoto, M. Akashi, ESR Dosimetry of Enamel and Dentin Taken from Victims of JCO Accident, Bio Dose 2008; September 7-10, 2008, Dartmouth Medical School, Hanover, New Hampshire USA.

山本裕哉，豊田新，磯崎裕子，長島佳菜，Y. Sun., 多田隆治，石英中の不純物中心による中国の砂漠堆積物の特徴化，日本第四紀学会 2008 年大会，2008 年 8 月 22 日-2 日，東京大学，東京。

「先端半導体材料とデバイスの放射線損傷」

Radiation damage of advanced semiconductor materials and devices

熊本高等専門学校情報通信エレクトロニクス工学科 大山英典 葉山清輝 高倉健一郎
米岡将士

1. 研究目的と意義

半導体デバイスの高機能化に伴う利用範囲の拡大は日々進んでおり、原子力反応炉や高エネルギー粒子加速器、人工衛星といった高放射線環境下での利用も世界中で増加している。⁽¹⁾ こうした用途のデバイスについては、高放射線環境下におけるデバイス動作への影響を検証する必要がある、これまで Si 及び Ge を材料とするデバイスの高放射線環境下におけるデバイス動作についての報告は数多くなされてきた。また、近年では $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ の基板を用いたデバイスでの報告もなされてきている。⁽²⁾

一方で、スケーリングによる超微細 CMOS の性能向上が限界を迎えていることに伴い、新しい技術としてひずみ Si 技術が注目されている。これは MOSFET におけるチャネル部分の Si 層に応力を加えてひずませることでキャリア移動度を高める技術である。チャネル部分に応力を加える方法は大きく分けてグローバルひずみとローカルひずみに分けられる。コストや製造プロセスの利便性の観点よりローカルひずみ技術を利用したデバイス開発が注目されており、本研究では SiGe を S/D ストレッサとして使用する埋め込み SiGe (embedded SiGe : eSiGe) S/D MOSFET に着目している。高速デバイス動作において従来と比較し優位性を持つ構造であるが、ひずみ構造をもつ eSiGe S/D MOSFET の放射線環境下でのデバイス動作については、Si, Ge, $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 基板のデバイスとの比較を含め十分に検証されていない。

本報告では eSiGe S/D pMOSFET を評価対象のデバイスとする。また、ひずみ構造による特性への影響を検証する為に、S/D 部分の構造と同一構造である SiGe/Ge ヘテロ接合ダイオードも同様に評価する。対象デバイスに放射線として 2 MeV の電子線を照射することによる電気的特性

の劣化傾向及び照射後の熱処理による回復傾向より、電子線による損傷について評価を行った。

2. 実験

2. 1 試料

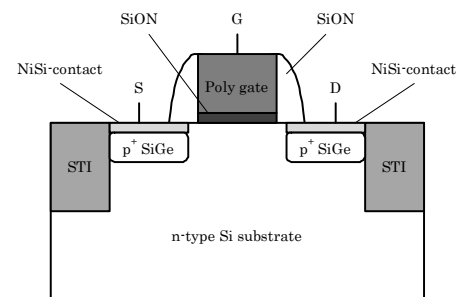


図1. eSiGe S/D pMOSFET の断面構造

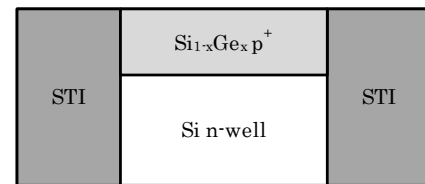


図2. SiGe/Ge ヘテロ接合ダイオードの断面構造

評価試料としては前述したとおり eSiGe S/D pMOSFET 及び SiGe/Si ヘテロ接合ダイオードを使用した。各々の試料は共同研究機関である imec より提供を受けたものである。

図1は eSiGe S/D pMOSFET の断面構造を示したもので、S/D 部分の Si と Ge の比が 8 : 2 の試料を用いた。ゲート絶縁膜は SiON で作製されており、厚さは 1.5 nm である。ゲート長 L は 0.3 μm 、ゲート幅 W は 10 μm である。

図2は SiGe/ Si ヘテロ接合ダイオードの断面構造である。n 型 Si 上に p 型 SiGe を成長させた構造で SiGe 層の Si と Ge の比は 7.5 : 2.5 である。

2. 2 電子線照射方法

電子線照射は、群馬県高崎市にある日本原子力研究開発機構・高崎量子応用研究所の1号加速器

を用いて行った。照射条件は常温で加速エネルギー2MeV の電子線を用い、照射量としては表1 の通り MOSFET で6種類、ダイオードで3種類を照射した。

表1. 電子線照射条件

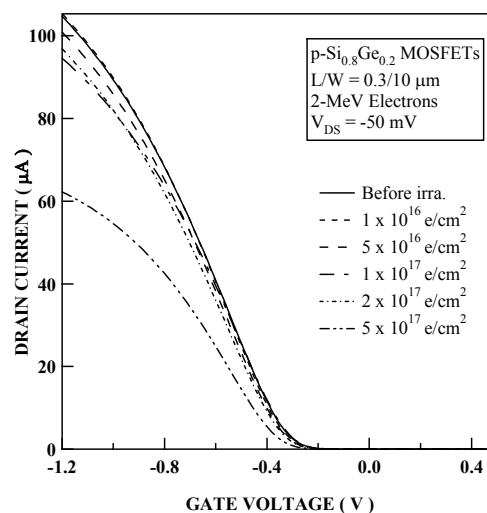
線源		電子線
照射施設		日本原子力開発機構 高崎量子応用研究所
加速エネルギー		2 MeV
照射温度		室温
照射線束量		$4.68 \times 10^9 \text{ e/cm}^2\text{s}$
照射量 e/cm^2	MOSFET	1×10^{16} , 5×10^{16} , 1×10^{17} , 2×10^{17} , 5×10^{17}
	ダイオード	1×10^{13} , 1×10^{15} , 1×10^{16}
照射 方向	MOSFET	電極面に垂直方向から
	ダイオード	pn 接合面に垂直方向から

2. 3 測定及び評価方法

放射線照射によるデバイスへの損傷評価手段として MOSFET については入力(I_D - V_{GS})特性を $V_{DS} = -50 \text{ mV}$, $V_{GS} = -1.2 \sim 0.4 \text{ V}$ で、出力(I_D - V_{DS})特性を $V_{GS} = -0.6 \text{ V}$ と -1.2 V , $V_{DS} = 0 \sim 1.2 \text{ V}$ で測定した。また、その測定結果より正孔移動度と相互コンダクタンス(g_m), 及び閾値電圧を求めた。ダイオードについては電流・電圧(I - V)特性及び静電容量・電圧(C - V)特性の測定を各々 $-1 \text{ V} \sim 0.9 \text{ V}$ と $0 \text{ V} \sim -2 \text{ V}$ で行った。その後、熱処理による損傷回復の振る舞いを観察するために、窒素雰囲気、無バイアス状態において $100^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ の熱処理を15分間行い、熱処理後の I - V 特性を電子線照射後と同様に測定した。上記測定及び熱処理に関してはすべて熊本高専所有の設備を用いて実施した。電流・電圧特性である I_D - V_{GS} 特性と I_D - V_{DS} 特性、 I - V 特性について Agilent 社製半導体パラメータアナライザ 4156C を用いて測定を行った。 C - V 特性は BIORAD 社製の DL8000 にて測定を行った。

3. 実験結果と考察

(a)



(b)

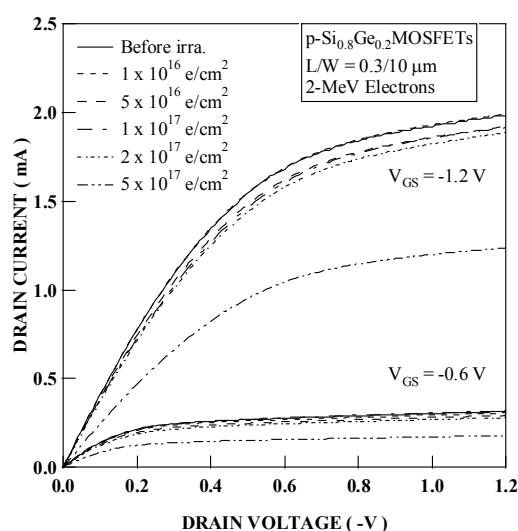


図3. 電子線照射量 SiGe p-MOSFET の入力(a)及び出力(b)特性

図3の(a), (b)は電子線照射量 SiGe p-MOSFET の入出力特性を測定した結果である。入出力各々の特性において電子線照射前後でドレイン電流が減少し、照射量の増加と共に電流の減少量も増加することが確認された。特に、 $5 \times 10^{17} \text{ e/cm}^2$ 照射試料について、他と比較し大幅な減少が見られた。

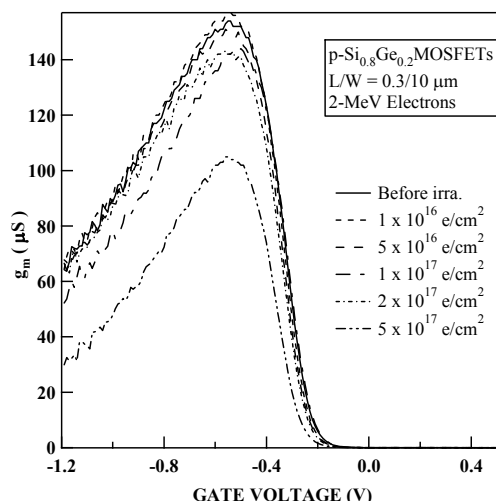


図4. 電子線照射量に対する相互コンダクタンス (g_m) の変化

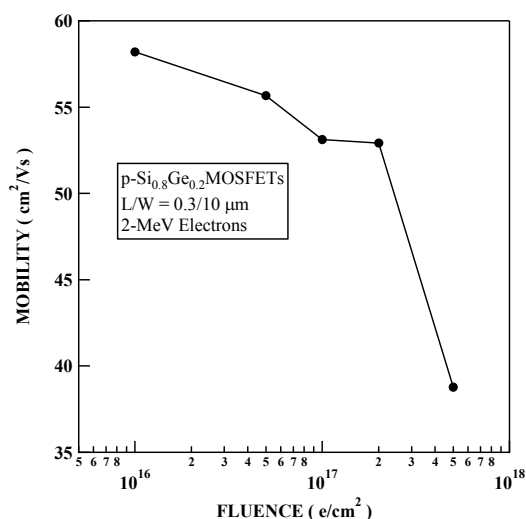


図5. 正孔移動度の電子線照射量依存性

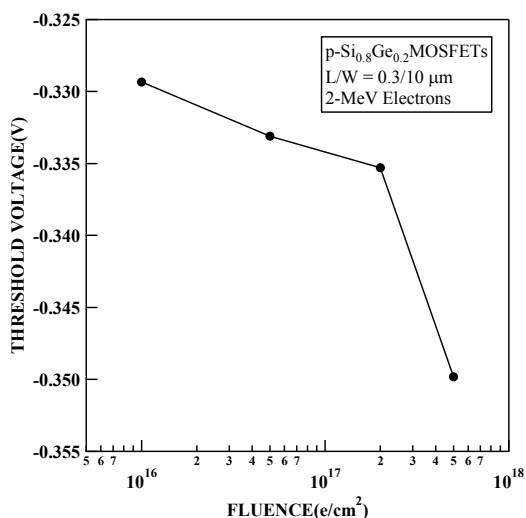


図6. 閾値電圧の電子線照射量依存性

図4, 5 および 6 はそれぞれ測定結果より求めた電子線照射における相互コンダクタンス(g_m), 正孔移動度および閾値電圧の変化を示す. 図4 及び図5の結果より, 電子線照射量の増加に合わせて相互コンダクタンス(g_m)の及び正孔移動度が減少している. 入出力特性同様に $5 \times 10^{17} \text{ e/cm}^2$ のときに大幅な減少が見られ, 相互コンダクタンスの最大値 $g_{m\max}$ および正孔移動度が照射前と比べ65%程度まで劣化している. この結果より電子線照射による欠陥に起因した正孔移動度の減少が発生し, チャネル抵抗の増加(相互コンダクタンスの減少)につながり, ドレイン電流の低下を招いたと推定できる.

また, 閾値電圧においては電子線照射量の増加に伴い, 負方向へシフトしていることがわかる. MOSFETの閾値電圧のシフトに関しては酸化膜内部の正のトラップ電荷の増加による変化(ΔV_{ot})とゲート界面の負電荷の増加による変化(ΔV_{it})のバランスで決定付けられることが知られている. ⁽³⁾ 入力特性より, 閾値電圧のシフト(ΔV_{th})を ΔV_{ot} と ΔV_{it} に分類した結果を図7に示す.

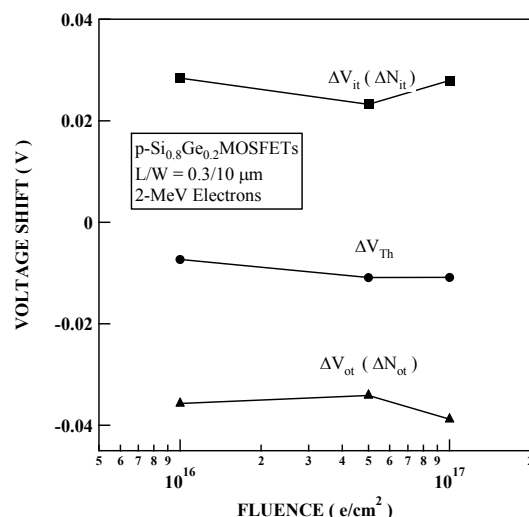


図7. 照射量による閾値電圧変化と分類

電子線照射により増加したゲート酸化膜内部のトラップ電荷の密度(ΔN_{ot})とゲート界面の電荷密度(ΔN_{it})は ΔV_{ot} と ΔV_{it} より以下の式で求めることができる.

$$\Delta N = \Delta V C_{ox} / q \quad (1)$$

C_{ox} は酸化膜中の電荷密度を表す。(4) 図7より電子線照射により閾値電圧が負方向へシフトしているのは、 ΔN_{ot} が ΔN_{it} よりも大きく増加したためであると判断できる。 $1 \times 10^{17} \text{ e/cm}^2$ の照射量における ΔN_{ot} と ΔN_{it} を算出すると、 $7.8 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ と $4.7 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ であることがわかった。

次に本評価素子における特徴であるS/D部のひずみ構造に対する電子線照射の影響を評価するために行ったSiGe/ Siヘテロ接合ダイオードの電子線照射後、熱処理後におけるI-V特性を図8に示す。

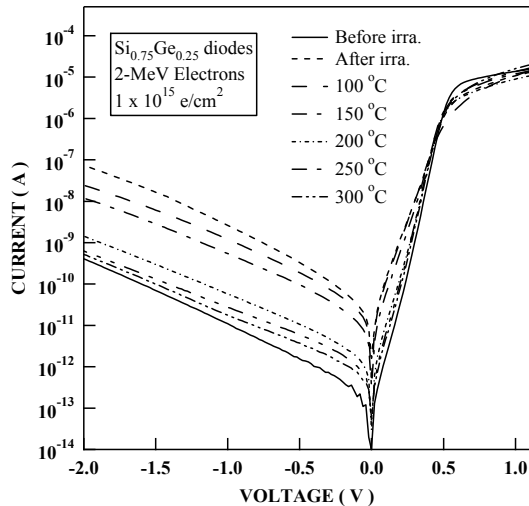


図8. 熱処理によるヘテロ接合ダイオードのI-V特性回復

図8の結果から、電子線照射により逆方向電流、順方向電流が共に増加していることが観察された。また、特徴的な点として $V=0.7 \text{ V}$ 以上の領域において順方向電流の減少が見られた。これはSi基板の抵抗率が電子線照射による不純物の不活性化により増加したためであると推定することができる。また、熱処理による効果としては $1 \times 10^{15} \text{ e/cm}^2$ の電子線を照射している評価サンプルのI-V特性は、 250°C の熱処理でほぼ照射前の特性にまで回復することが確認できた。この回復の振る舞いを、照射前、照射後、熱処理後の電流 I_B , I_A ,

I_{AA} 及びボルツマン定数(k)、周波数定数($\square\square$)、熱処理温度(T)、非回復係数 (f)、熱処理時間($\square$)、活性化エネルギー(E_a)と定義して表すと以下の式で示される、(5)

$$f = \frac{I_{AA} - I_B}{I_A - I_B} = \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right) \quad (2)$$

$$\frac{1}{\tau} = \nu_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (3)$$

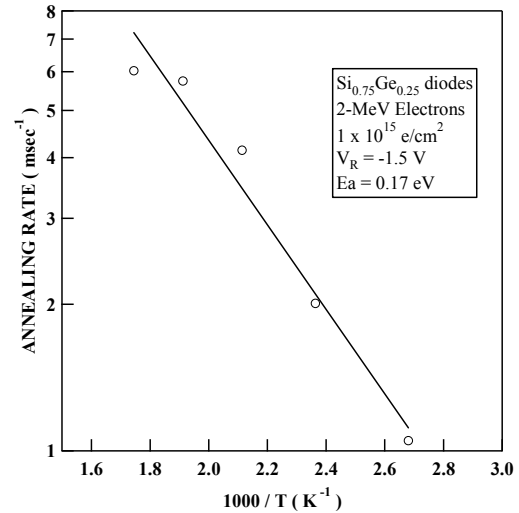


図9. I-V特性の熱回復アレニウスプロット

式(2)を利用してアレニウスプロット図9を作成すると、熱処理での回復における活性化エネルギーが 0.17 eV であることがわかった。SiGe/Si ダイオードにおける逆方向電流の増加は主にSiGe/Si 界面へのダメージによるものであることが報告されている。(6, 7)

ダイオードでの評価において電子線照射による順方向及び逆方向電流の増加が観察された。また $V=0.7 \text{ V}$ 以上の領域において順方向電流が減少した。照射量 $1 \times 10^{15} \text{ e/cm}^2$ のサンプルへの熱処理では 250°C の熱処理で特性が回復し、その活性化エネルギーが 0.17 eV であることを算出した。MOSFETにおいては電子線照射後に入出力のドレイン電流、相互コンダクタンス、正孔移動度が各々低下し、閾値電圧が負方向へシフトした。閾値のシフトに関しては、その因子を分類し検証した結果、ゲート酸化膜中の正のトラップ電荷によるものであることが判明した。

4. 今後の方針

今後の研究として MOSFET の照射後の熱処理による回復機構の評価を行い、ダイオードでの評価結果と照らし合わせてひずみ構造での電子線照射による影響を検証する。

成果の公表

1. J. M. Rafi, C. Boulord, K. Hayama, H. Ohyama, F. Campabadal, G. Pellegrini, M. Lazano, E. Simoen and C. Claeys, "Degradation of high-resistivity float zone and magnetic Czochralski n-type silicon detectors subjected to 2-MeV electron irradiation", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A, **604**, pp. 258-261 (2009).
2. C. Londos, A. Andrianakis, D. Aliprantis, H. Ohyama, "Radiation-induced defects in Czochralski-grown silicon containing carbon and germanium", Semicond. Sci. Technol., **24**, pp. 75-82 (2009).
3. C. Londos, A. Andrianakis, D. Aliprantis, H. Ohyama, "Radiation effects on the behavior of carbon and oxygen impurities and the role of Ge in Czochralski Si upon annealing", Journal of Applied Physics, **105**, pp. 76-83 (2009).
4. H. Ohyama, K. Takakura, K. Hayama, M. Motoki, K. Matsuo, H. Nakamura, M. Sawada, H. Midorikawa, S. Kuboyama, B. Jaeger, E. Simoen, C. Claeys, "Radiation damage of Ge on Si devices", Materials Science in Semiconductor Processing, **11**, pp. 217-220 (2009).
5. H. Ohyama, K. Takakura, K. Hayama, M. Motoki, K. Matsuo, H. Nakamura, M. Sawada, H. Midorikawa, S. Kuboyama, M. Gonzalez, E. Simoen, C. Claeys, "Effect of electron irradiation on embedded SiGe source/drain diodes", Materials Science in Semiconductor Processing, **11**, pp. 310-313 (2009).
6. K. Hayama, H. Ohyama, K. Takakura, A. Meruch, E. Simoen, C. Claeys, "Radiation damage in proton-irradiated strained Si n-MOSFETs", Materials Science in Semiconductor Processing, **11**, pp. 319-323 (2009).
7. H. Ohyama, K. Takakura, M. Motoki, K. Matsuo, H. Nakamura, M. Sawada, H. Midorikawa, S. Kuboyama, M. Gonzalez, E. Simoen, C. Claeys, "Effects of electron irradiation on SiGe devices", proceeding of E-MRS 2009 Spring Meeting, Congress center Strasbourg France, June 8-12, symposium J-23 (2009).
8. H. Ohyama, K. Takakura, M. Motoki, K. Matsuo, H. Nakamura, M. Sawada, H. Midorikawa, S. Kuboyama, M. Gonzalez, E. Simoen, C. Claeys, "Device performance of Ge-p-MOSFETs at liquid nitrogen temperature", proceeding of E-MRS 2009 Spring Meeting, Congress center Strasbourg France, June 8-12, symposium J-56 (2009).
9. H. Ohyama, K. Takakura, K. Yoshino, M. Motoki, K. Matsuo, H. Nakamura, M. Sawada, H. Midorikawa, S. Kuboyama, M. Gonzalez, E. Simoen, C. Claeys, "Degradation of GaN KED by electron irradiation", proceeding of the 3rd International Conference on Science and Technology for Advanced Ceramics (STAR3C), Yokohama, June 16-18, pp.16aPO18 (2009).
10. H. Ohyama, K. Takakura, K. Yoshino, M. Motoki, K. Matsuo, H. Nakamura, M. Sawada, H. Midorikawa, S. Kuboyama, M. Gonzalez, E. Simoen, C. Claeys, "Radiation damages of Ge devices and their recovery behavior", proceeding of the 3rd International Conference on Science and Technology for Advanced Ceramics (STAR3C), Yokohama, June 16-18, pp.16aPO19 (2009).
11. H. Ohyama, K. Takakura, J. M. Rafi, J. Vanhellemont, E. Simoen, C. Claeys, "Comparison of electron irradiation effects on diodes fabricated silicon and on germanium doped silicon substrates", proceeding of the 25th International Conference on Defect in Semiconductor, ICDS-25, St. Petersburg, Russia, July 20-24, pp.212 (2009).
12. C. Londos, A. Andrianakis, V. Emtsev, H. Ohyama, "Effects of germanium doping on the behavior of oxygen and carbon impurities and impurity-related complexes in silicon", proceeding of the 25th International Conference on Defect in Semiconductor, ICDS-25, St. Petersburg, Russia, July 20-24, pp.140 (2009).
13. M. Nakabayashi, H. Ohyama, K. Takakura, J. M. Rafi, J. Vanhellemont, E. Simoen, C.

- Claeys, "Effects of irradiation induced lattice defects on standard trench and fine pattern trench IGBT characteristics", proceeding of the 25th International Conference on Defect in Semiconductor, ICDS-25, St. Petersburg, Russia, July 20-24, pp.130 (2009).
14. K. Takakura, J.M. Rafi, D. Koga, Y. Kayamoto, M. Shibuya, H. Yamamoto, J. Vanhellemont and H. Ohyama, "Evaluation of the crystalline quality of b -Ga₂O₃ films by optical absorption measurements, proceeding of the 25th International Conference on Defect in Semiconductor, ICDS-25, St. Petersburg, Russia, July 20-24, pp.114 (2009).
 15. H. Ohyama, K. Takakura, J. M. Rafi, J. Vanhellemont, E. Simoen, C. Claeys, "Comparison of electron irradiation effects on diodes fabricated silicon and on germanium doped silicon substrates", Physica B, **404**, pp. 4671-4673 (2009).
 16. C. Londos, A. Andrianakis, V. Emtsev, H. Ohyama, "Effects of germanium doping on the behavior of oxygen and carbon impurities and impurity-related complexes in silicon", Physica B, **404**, pp. 4693-4697 (2009).
 17. M. Nakabayashi, H. Ohyama, T. Kaneko, K. Hanano, J. M. Rafi, J. Vanhellemont, E. Simoen, C. Claeys, "Effects of irradiation induced lattice defects on standard trench and fine pattern trench IGBT characteristics", Physica B, **404**, pp. 4674-4677 (2009).
 18. K. Takakura, J.M. Rafi, D. Koga, Y. Kayamoto, M. Shibuya, H. Yamamoto, J. Vanhellemont and H. Ohyama, "Evaluation of the crystalline quality of b -Ga₂O₃ films by optical absorption measurements, Physica B, **404**, pp. 4854-4857 (2009).
 19. H. Ohyama, K. Takakura, M. Motoki, K. Matsuo, M. Gonzalez, E. Simoen, C. Claeys, "Device performance of p-Ge MOSFETs at liquid nitrogen temperature", Thin Solid Films, **404**, pp. 2513-2516 (2010).
 20. H. Ohyama, K. Takakura, M. Motoki, K. Matsuo, H. Nakamura, M. Sawada, H. Midorikawa, S. Kuboyama, M. Gonzalez, E. Simoen, C. Claeys, "Effects of electron irradiation on SiGe devices", Thin Solid Films, **404**, pp. 2517-2520 (2010).
 21. H. Ohyama, K. Takakura, M. Hanada, T. Nagano, K. Yoshino, T. Nakashima, S. Kuboyama, E. Simoen and C. Claeys, "Degradation of GaN LEDs by Electron Irradiation", Materials Science and Engineering B, **173**, pp. 57-60 (2010).
 22. K. Takakura, M. Motoki, K. Matsuo, H. Nakamura, M. Sawada, H. Midorikawa, S. Kuboyama, M. Gonzalez, E. Simoen, C. Claeys, "Device performance of p-Ge MOSFETs at liquid nitrogen temperature", H. Ohyama, Thin Solid Films, **404**, pp. 2517-2520 (2010).
 23. H. Ohyama, K. Sakamoto, H. Sukizaki, K. Takakura, M. Tsukamoto, K. Matsuo, I. Tsunoda, I. Kato, E. Simoen, B. De Jaeger and C. Claeys, "Damages of Ge devices by 2-MeV electrons and their recovery", Microelectronic Engineering, **88**, pp. 480-483, (2011).
 24. H. Ohyama, N. Naka, K. Takakura, M. Bargallo Gonzalez, E. Simoen and C. Claeys, "Evaluation of electron irradiated embedded SiGe source/drain diodes by Raman spectroscopy", Microelectronic Engineering, **88**, pp. 484-487, (2011).
 25. T. Nakashima, T. Idemoto, I. Tsunoda, K. Takakura, M. Yoneoka, H. Ohyama, K. Yoshino, M.B. Gonzalez, E. Simoen, and C. Claeys, "Radiation damage of Si_{1-x}Ge_x S/D p-type metal oxide semiconductor field effect transistor with different Ge concentrations", to be published in Thin Solid Films.

「イオン注入による金属ガラスのナノ結晶形成メカニズム」

Ion implantation induced nano-crystallization of metallic glasses

東北大学金属材料研究所 永田 晋二

1. はじめに

金属ガラスは結晶化前にガラス遷移と過冷却液体域を示す非晶質材料であり、この特徴によって、すぐれた機械的・磁気的特性を持つバルク非晶質材料として注目されている。金属ガラスの相安定性にはその局所構造が大きく影響を及ぼしていると考えられており、様々な要因でナノ結晶が析出することが知られている。これらナノ結晶構造の析出・分散により金属ガラスの機械的特性や機能性の著しい向上がみられることから、金属ガラス中のナノ結晶形成機構を明らかにすることは重要な課題となっている。金属ガラスに量子ビームを入射させると、材料を構成する原子との衝突（原子核との弾性衝突および電子励起）によってナノ結晶を形成させることができると期待され、とくにイオンは標的原子との相互作用が電子線やガンマ線にくらべはるかに大きいので、材料表面近傍にのみ局所的にエネルギーを与え、核的衝突によって強制的に原子を混合することが出来る点が特徴である。局所的なエネルギー付与に加え、非平衡状態で添加された元素の化学的効果と原子の強制的な混合過程も期待されることから、金属ガラス casting 後の表面改質プロセスとして有望である。

本研究では、イオン注入をナノ分散結晶を表面に作り出す表面改質方法として積極的に応用するための基礎的研究として、イオン注入によるナノ構造変化・相転移の機構を明らかにすることを目的とする。具体的には、ガラス形成能が高いとされる Zr 基金属ガラス表面のイオン注入によるナノ結晶生成過程を、電子顕微鏡によってその場観察し、そのメカニズムを検討する。さらに注入元素、原子衝突、電子励起のそれぞれの効果について考察を行うために、イオン注入のほかγ線による金属ガラス相の局所構造変化を調べ比較

することにより、量子ビームを用いた金属ガラスのナノ組織制御の可能性を探る。

2. 実験方法

試料として $Zr_{65}Ni_{10}Cu_{17.5}Al_{7.5}$ 金属ガラスリボンおよび、薄膜を準備した。金属ガラスリボンはアーク溶解にて得られた $Zr_{65}Ni_{10}Cu_{17.5}Al_{7.5}$ 合金を単ロール急冷法により吹き出すことで、厚さ約 200 μm のリボン状試料とした。また、薄膜試料は Ar ガスを用いた RF マグネトロンスパッタリングによって $Zr_{65}Ni_{10}Cu_{17.5}Al_{7.5}$ 合金をターゲット材として岩塩基板上に 100 - 300 nm 堆積させたものである。イオン注入は原子力機構高崎応用量子研究所低エネルギーイオン照射装置用い、IA1 ポートにおいて Mg, P, Bi イオンによるイオン注入実験を行うとともに、IXA ポートを用いてこれらの試料のイオン照射下における透過電子顕微鏡その場観察を行った。Mg, P, Bi イオンの加速エネルギーは 200 -700 keV、注入量は最大 8×10^{20} ions/ m^2 までとした。Mg, P, Bi, イオンの投影飛程はそれぞれ約 250, 200, 50 nm であり、Bi ではほとんどの注入イオンが金属ガラス薄膜中でエネルギーを失う。イオン注入時の試料は試料背面からの水冷却により 320 K 以下に保った。構造変化を調べるためには、X線回折 (XRD) 実験および走査および透過電子顕微鏡観察 (SEM, TEM) を行った。ラザフォード後方散乱法 (RBS) で注入表面における深さ方向の元素濃度分布を測定した。リボン状金属ガラス試料に対してはナノインデントを用いた微小押し込み試験を行った。

3. 実験結果

薄膜非晶質試料に Mg, P, Bi イオンを約 $4 \times 10^{16}/cm^2$ 注入した場合の電子線回折像を Fig. 1 示す。Mg イオン注入では非晶質特有のハローパターンが得られたが、P 注入ではデバイリングが見られ、さらに Bi 照射の場合にはスポット

400kV イオン注入装置、Co⁶⁰ 照射施設 (高崎)、IXA, IA1 ポート、無機材料

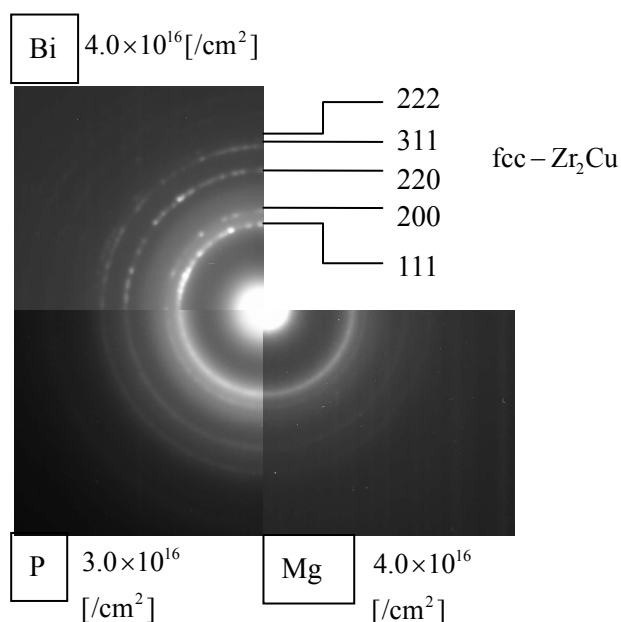


Fig. 1. Diffraction patterns obtained from $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5\text{Cu}_{30}$ films irradiated by 350 keV Bi, 250 keV P, and 200 keV Mg ions at $3\text{--}4 \times 10^{16}$ ions/ cm^2 .

が観察された。350 keV Bi イオンイオンの投影飛程は約 50 nm であるので、ほぼすべての注入 Bi イオンは膜厚内に埋め込まれる条件である。未照射試料では明視野像のコントラストはスパッタ試料に特有な柱状構造を示し、回折像ではハローパターンが観察された。 4×10^{15} Bi/ cm^2 以下の注入量では Mg, P イオンと同様な球状の析出物の形成が確認されるが、 2×10^{16} Bi/ cm^2 の注入量では全体を覆いつくすような大量の析出物が観測され、回折像には明瞭なリングさらにスポットが現れた。一方、250 keV の P イオンの投影飛程は約 180 nm であり、入射量の半分以上のイオンは試料薄膜を通過する。250 keV の P イオンを $3 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ 注入した後の高分解能電子顕微鏡像を Fig. 2 に示す。金属ガラスに特有なメイズパターンに加え結晶相に起因する格子縞が現れており、微細な結晶相がランダムに非晶質相中に埋め込まれた組織が形成されていることがわかる。注入イオン種によらずデバイリングの半径比率は fcc 構造を示しており、カメラ長等を考慮すると fcc- Zr_2Cu と同定される。高分解能像をさらに詳しく観察すると、Fig. 2 に示すように正三角形で囲まれた部分は 3

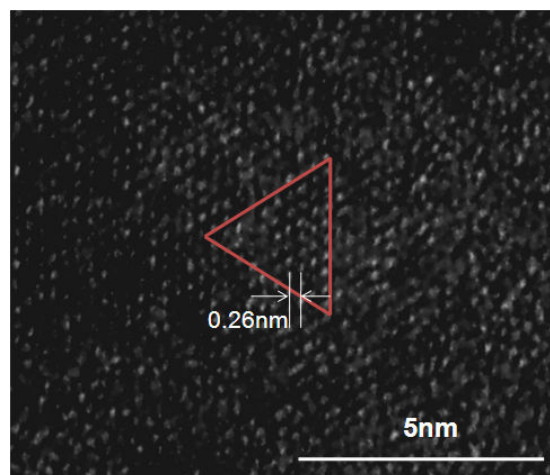


Fig. 2. HR-TEM images obtained from the $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5\text{Cu}_{30}$ film irradiated by 250 keV P ions at $3 \times 10^{16}/\text{cm}^2$

回対称性を持ち、面間隔 0.26 nm と評価できることから、fcc- Zr_2Cu の (1 1 1) 面に対応すると考えられる。今回用いた Mg, P, Bi イオンでは fcc- Zr_2Cu の析出のみが認められ、bcc- Zr_2Cu , fcc- Zr_2Ni , $\text{Zr}_6\text{Al}_2\text{Ni}$ などの相の析出は観察されなかった。

イオン注入量の増加とともに析出物の数密度は増加し、電子顕微鏡観察によって評価した析出物の体積分量を二体衝突モデルによって計算したはじき出し量に対してプロットすると、Fig. 3 に示すように Mg と P イオン照射による数密

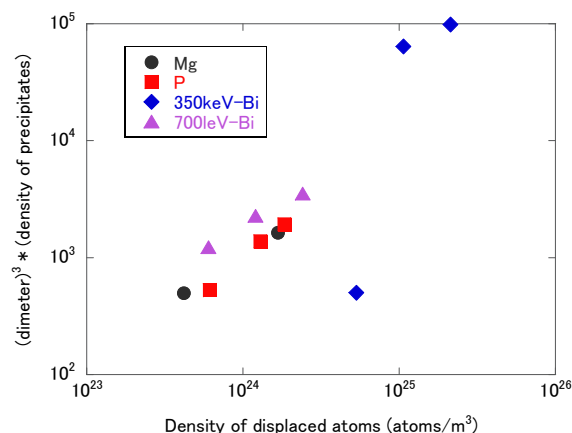


Fig. 3. Integrated volume of precipitates observed the $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5\text{Cu}_{30}$ films plotted as a function of number of displacements estimated by the Binary-collision model.

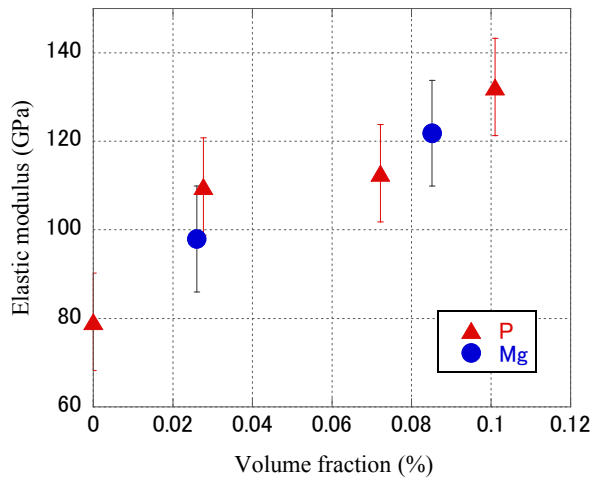


Fig. 4. Elastic modulus of the $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ film evaluated nan-rradiated by 250 keV P ions at $3 \times 10^{16} / \text{cm}^2$.

度の変化は同一直線で表される。また Fig. 4 に示すように、ナノインデントによって評価した弾性率はイオン注入によって生成される析出物の体積分率に比例する結果が得られた。ナノ結晶の析出によるせん断変形への抵抗と非晶質層の構造緩和がこのようは機械的特性変化として現れていると考えられる。一方、Bi ではこれらとは異なった挙動を示すが、析出物は同じ fcc- Zr_2Cu であることを考慮すると、膜中に埋め込まれた Bi や高いエネルギー付与による温度効果などの影響があると予想される。IXA ポートを用いて、薄膜金属ガラス試料に対する 250keV P イオン照射下における透過電子顕微鏡その場観察を試みたところ、比較的厚い試料 (200 nm 以上) では析出同士が合体し、より大きな析出物へと変化する様子が観測された。ただし、試料が薄い (100 nm) 場合には析出物が動きにくく、析出物の動きやすさは試料内部の応力にもおおきく依存すると考えられる。イオン照射によるナノ結晶核の形成および成長に対しては、核的衝突のよる照射欠陥の生成にともなう原子移動速度の増大が寄与していると予想される。このような核的衝突効果に対して、結晶析出への電子励起作用の有無を検証するため、ガンマ線照射試料について、加熱処理による結晶の析出挙動観察と電気伝導度測定を行った。

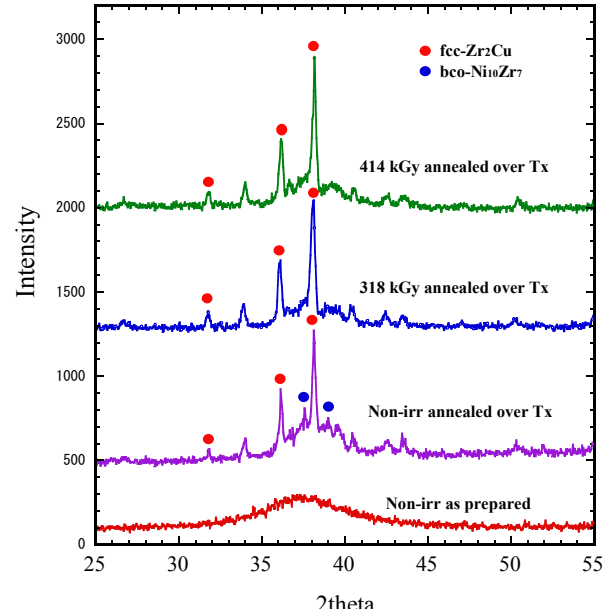


Fig. 5. X-ray diffraction patterns for $ZrAlNiCu$ metallic glass ribbon samples irradiated by Co60 gamma-ray to various doses, after the heat treatment at 700K for 600 s

熱処理後に得られる X 線回折パターンはナノ結晶すなわち初晶を反映していると考えられる。Fig. 5 に示すように、ガンマ線を照射した試料では、fcc- Zr_2Cu の成長が促進され、これはイオン照射試料の電子顕微鏡観察結果と一致する。一方で、bcc- $Ni_{10}Zr_7$ 結晶の形成が抑制される特徴があらたに見出された。電気伝導特性の温度依存性については、ガラス転移温度、結晶化温度の変化によるとみられる電気伝導度特性への影響が観測

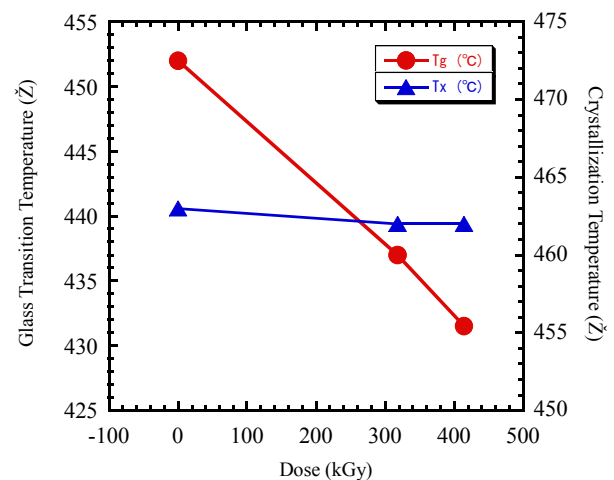


Fig. 6. Glass transition temperature and crystallization temperature of gamma-ray irradiated $ZrAlNiCu$ glassy metal samples, evaluated from electrical conductivity.

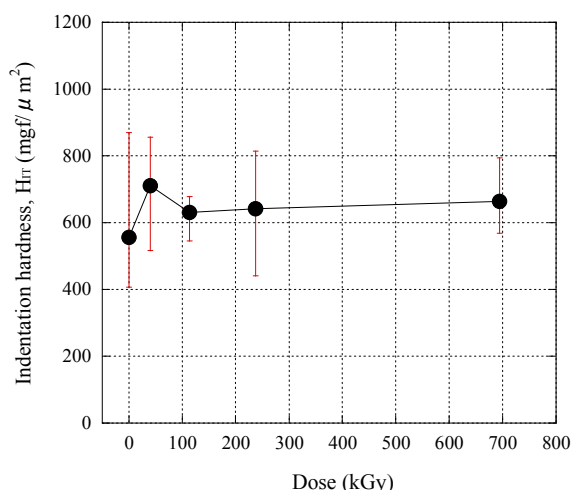


Fig. 7. Indentation hardness for various gamma-ray irradiation doses up to 700 kGy

された。Fig. 7 にガンマ線照射量に対する結晶化温度とガラス転移温度の変化を示す。結晶化温度はほとんど照射による影響が見られないが、ガラス転移温度は照射量とともに減少する傾向が現れた。これはガンマ線照射によるエネルギー付与によって過冷却液体領域が広がることを意味しており、極めて興味深い現象である。今後、示差熱分析によって詳細を確認する予定である。また、イオン照射では機械的特性にも大きな影響が表れたが、Fig. 7 に示すようにガンマ線照射直後室温ではほとんど硬さに変化は見られない。

以上、金属ガラスへイオン、ガンマ線を照射した場合のナノ結晶の析出挙動を電子顕微鏡観察、X線回折、電気伝導度測定により調べた結果、はじき出し損傷による原子移動速度の増加がナノ結晶の成長過程に重要な役割を果たしていると考えられる。一方、ナノ結晶の形成初期、すなわち初晶の析出段階では電子励起が核形成過程に影響する可能性も示唆された。

謝辞

本研究を2年間遂行するにあたり多大な協力をいただきました。東京大学原子力研究総合センター・大学開放研究室、日本原子力研究所高崎研究所および東北大学金属ガラス総合研究センターの関係各位に感謝いたします。

成果の公表

[学会発表]

- (1) S. Nagata, M. Sasase, K. Takahiro, B. Tsuchiya, A. Inouye, S. Yamamoto, T. Shikama, “Structural modification of Zr-Al-Ni-Cu metallic glasses by ion irradiation”, 16th International Conference on Ion Beam Materials Modification, 2008, September, Germany.
- (2) 村山、永田、土屋、四竈、山本 “Zr 基金属ガラスのイオン照射による構造変化と機械的特性の変化” 日本金属学会秋期大会、2008年9月、熊本市
- (3) L.H. Ahmad Shah, B. Tsuchiya, S. Nagata, T. Shikama, “The effects of gamma-ray irradiation on electrical resistivity of Zr-based bulk metallic glass” 15th International Conference on Radiation Effects in Insulators, 2009, August, Padova.
- (4) L.H. Ahmad Shah, B. Tsuchiya, S. Nagata, T. Shikama, “The effects of gamma-ray irradiation on physical properties of Zr₅Ni₅Al₁₀Cu₃₀ bulk metallic glass” 14th International Conference on Fusion Materials, 2009, September, Sapporo.
- (5) S. Nagata, M. Sasase, S. Yamamoto, B. Tsuchiya, T. Shikama, “Ion implantation effects on structural changes and mechanical properties of Zr-Cu-Al-Ni metallic glasses, 17th International Conference on Ion Beam Modification of Materials, 2010, August, Montreal.

[学術論文]

- (1) S. Nagata, M. Sasase, K. Takahiro, B. Tsuchiya, A. Inouye, S. Yamamoto, T. Shikama, “Ion induced structural modification and nano-crystalline formation of Zr-Al-Ni-Cu metallic glasses”, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B 267, (2009) 1514.
- (2) 笹瀬雅人、永田晋二、若狭湾エネルギー研究センター年報(平成22年度)“金属ガラスのイオン注入法の研究”、若狭湾エネルギー研究センター年報(平成22年度) P106
- (3) L.H. Shah, B. Tsuchiya, S. Nagata, T. Shikama, “The effect of gamma-rays on the electrical properties of Zr₅Ni₅Al₁₀Cu₃₀ bulk metallic glass”, J. Nucl. Mater. 417 (2011) 822.

中性子照射による半導体機器の誤作動の検証

高田純、 田中憲一

札幌医科大学医療人育成センター物理学教室

Inspection of malfunction of semiconductor equipment by neutron irradiation

Jun Takada, Kenichi Tanaka

Div. of Physics, Medical Education Center, Sapporo Medical University

はじめに

核災害時には、中性子および γ 線等の放射線の人体への影響だけでなく、コンピュータ等の半導体機器への影響も懸念される。コンピュータによる管理・制御に頼る部分の多い現代社会においては、災害時の放射線による半導体機器の誤作動により、交通網、ライフライン等に大きな被害を及ぼす可能性がある。この誤作動を実験的に検証することが本研究の目的である。本研究では、フラッシュメモリ等の小型の半導体記憶媒体に中性子や高エネルギー光子を照射し、誤作動の有無の確認、ならびに、その発生率の線量・線量率および線質依存性の評価を行う。本研究の成果は災害時の被害規模の見積もりだけでなく、核災害に対する防護対策にもつながると考えている。

目的

本研究の目的は、小型半導体機器への中性子照射時の「オンラインの状態」での誤作動の実験的な検証である。USBケーブルを介して、照射中に半導体と照射室外のPCとの間で読み取りおよび書き込み等のデータのやりとりを行い、専用の解析ソフトを用いて誤作動の検証を行う。また、照射終了後、解析ソフトを用いてファイルの破損等のソフト的なエラーの確認も行う。核放射線の線量・線量率やエネルギーにより効果が異なることが推測されることから、それらの条件を変えた照射も行い、誤作動の発生率について線量・線量率および線質依存性の評価を行う。これまでの光子照射では、最大線量 2.8kGy まで、ソフトエラーは発生していない。高速中性子照射では、3.4Gy でソフトエラーを観察した。

本研究では、人体組織等価で 5 Gy 程度、

可能であれば 10Gy 程度の中性を照射することを考えている。熱中性子および熱外・高速中性子との間で、線質についての比較を行う。線量率については、複数の試料を照射面からの距離を変えて配置することにより調整を行う。従って、照射設備の条件としては、中性子線質の調整・変更が可能である。照射室が比較的広く、照射野の均一性の高いものがよい。また、 γ 線の混在は低い方が望ましい。JRR-4 の中性子ビーム設備は、これらの希望条件に適う照射設備である。また、比較のため、高崎量子応用研究所の照射施設を利用する。特にこれまでの病院リニアックでは発生できない高線量照射が可能であるので、影響研究に適している。

合計 2 回の照射実験を計画している。1 回目は熱外中性子の照射実験であり、2 回目は Co-60 光子の照射実験である。熱外中性子照射では「熱外中性子照射モード」を使用する。2 時間の照射で 3Gy 以上に達すると見積もられる。可能であれば、最大 6 時間の照射を希望している。光子照射では、12kGy/h の高線量率でのハードおよびソフトエラーの発生現象を観察する。

現在予定している半導体機器はフラッシュメモリである。複数のフラッシュメモリを、照射室内にある距離を置いて配置する。各フラッシュメモリは USB ケーブルを介して、持参する PC に接続する。照射中にデータの読み取りおよび書き込みを行い、解析ソフトで誤作動の確認およびその発生率の評価を行う。また、照射終了後、ソフトエラーの有無の確認も行う。

試料の放射化が少なからず懸念されるため、放射化確認用のフラッシュメモリを用意し、照射中、適宜取りだして、放射化の程度の確認を行いながら実験を遂行する。なお、生成R IとしてSi-31、Mn-56、Ni-65等が予想される。これらは半減期が2～3時間程度であり、半日程度経過すると、放射能は一桁以下に減ずる。

本年度の実験はJRR4による中性子照射を計画し、予定の半導体メモリーに対して実施した。試料はSONY製のUSM1GHポケットビットミニ1GBである。

方法と試料

日本原子力研究開発機構東海村JRR-4中性子ビーム設備を用いて、試料へ中性子照射を行った。

照射条件：

熱外中性子モード (照射野直径15cm、3500kW、2007年6月照射の値を踏襲)。線量値は、公称データからの推定で、線量については人体組成で換算した値である。

熱中性子束 $4.4 \times 10^8 \text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ 、0.38Gy/h
熱外中性子束 $1.8 \times 10^9 \text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ 、0.43Gy/h。
高速中性子束 $8.0 \times 10^7 \text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ 、1.7 Gy/h。
 γ 線 2.9 Gy/h。

試料は、USB半導体メモリSONY USM2GHポケットビットミニ2GB(緑)4個である。240MBのCSVファイル2個および10MBのCSVファイル24個、ならびに、3MBのBMPファイル(24ビット、1000ピクセル×1000ピクセル)白黒各24個をあらかじめ書き込んだ。

各ファイルのエラー解析は、照射直後および(または)帰札後、Project1およびフリーソフトウェア「バイナリエディタ Ver.1.24」を「FC.exe」を用いて行った。

1個のメモリーのうち、2個(①③)を動的、残り2個(②④)を静的照射とした。3,500kWでの照射が5時間13分経過後、照射後の試料は原研で保管している。

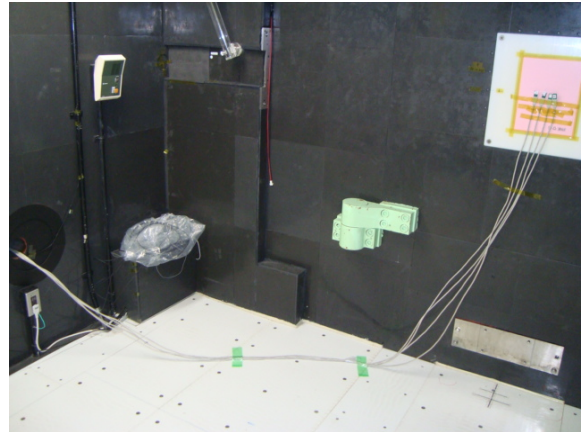


図1 照射体系の写真

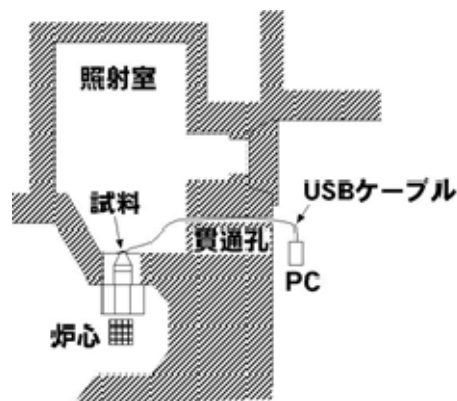


図2 実験配置

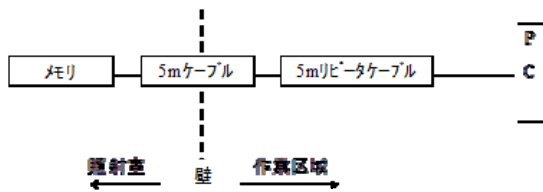


図3 動的照射時の結線の概略

実験経過と結果：

実験経過：

09:30 実験準備
 10:03 JRR-4 起動開始
 10:36 20W。①③のデータ移動(10MB の CSV ファイル1つおよびBMP ファイル2つ)。ともに問題なし。
 10:47 1kW。①③のデータ移動。ともに問題なし。
 10:49 85kW。①③のデータ移動。ともに問題なし。途中、①は一時的に移動不能。
 10:51 100kW。①のデータ移動、問題なし。③は移動不能。
 10:57 200kW。③のデータ移動、問題なし。①は移動不能。
 11:02 200kW。①のデータ移動、問題なし。③は移動不能。
 11:04 3,500kW 到達。①はアクセスできたがデータ移動しようとするアクセス不能に。③はアクセス不能。
 以降、11:10、11:20 にアクセステストをしたが、アクセス不能。
 ここで撤収した。夕方 16:17 に照射終了。

まとめ

- (1) 2007 年 6 月の照射と同じく、動的照射では、1kW 以下では問題が無かった。85kW～820kW ではアクセスが不安定になった。3500kW に到達すると、アクセス不能になった。
- (2) 照射終了後のデータの読み取りテストは、今後の課題である。

成果の公表

- 1 田中憲一、加茂憲一、高塚伸太郎、高田純. 半導体素子の γ 線照射による損傷、放射線防護医療 第5巻 32-35, 2009.
- 2 田中憲一、櫻井良憲、加茂憲一、高塚伸太郎、高田純. 半導体素子の中性子 γ 線混合照射による損傷、放射線防護医療 第6巻 41-44, 2010.

3. 放射線を用いた生物科学研究

抗癌剤カクテル併用型中性子捕捉療法に向けた基礎的研究 大阪市立大学大学院工学研究科化学生物系専攻 長崎 健

【研究の目的と意義】

現在、がん化学療法ではがん細胞の薬剤耐性獲得が大きな問題点の一つとして指摘されている。この問題点を克服するために、まず中性子捕捉療法（BNCT）で多くのがん細胞を叩き、その後作用機序の異なる薬剤を併用したアポトーシス誘導によるがん細胞死の制御を行う。さらにそのアポトーシス誘導効率を高めるために抗アポトーシス因子の RNA 干渉によるノックダウンを目指す。このような二重三重の抗癌剤カクテルを併用した BNCT は理想的がん治療システムとなりうる魅力的がん療法である。本研究は BNCT を集学的がん療法の一つとして確立・発展させるために抗癌剤カクテル併用に関する基礎的知見を得ることを目的とする。

これまでの BNCT 用ホウ素薬剤デリバリーシステムにおいては、腫瘍標的化はホウ素化合物そのものががん集積性に依存しており、キャリアを用いるシステムはほとんど研究されていないのが現状である。つまり、*p*-Borylphenylalanine (BPA) や sodium mercaptoundecahydrododecaborane (BSH) などの低分子ホウ素化合物が主に用いられており（図 1）、それらを用いたプロトコルの最適化に関心が集まっていた。最近では高分岐高分子である dendrimer 化合物やオリゴ DNA 類縁体などへのホウ素クラスターのコンジュゲート化によるデリバリーシステム開発の試みが若干報告されているが、抗がん剤との併用や siRNA との併用はこれまでに報告例がほとんどなく抗癌剤カクテル併用 BNCT は画期的ながん治療法につながっていくと期待される（図 2）。

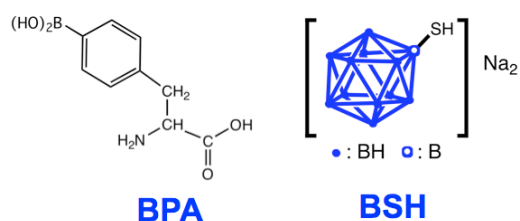


図 1. 現在臨床で使用されているホウ素薬剤

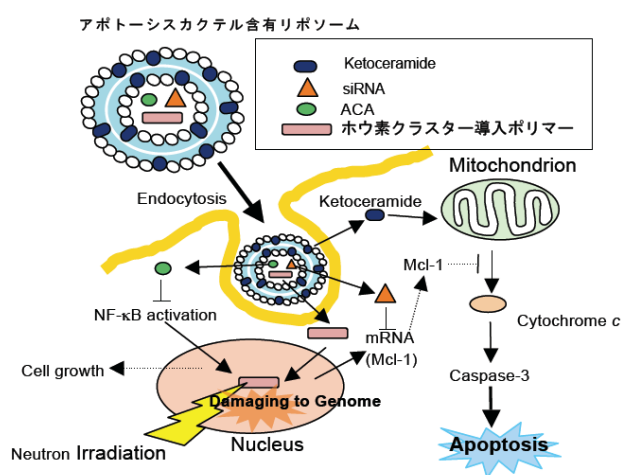
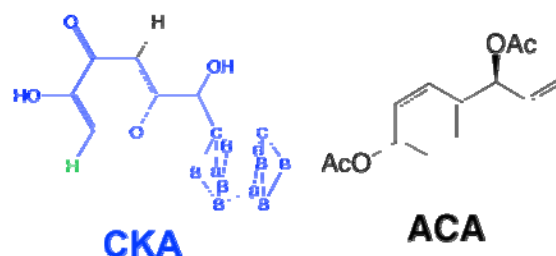


図 2. アポトーシスカクテル併用中性子捕捉療法における細胞障害機序

BNCT 臨床研究において最も適用されている悪性グリオーマと共に、悪性度の高いメラノーマに対しても、効果的 BNCT の開発に大きな期待が寄せられている。コウジ酸は強い美白効果により臨床にも利用されている化合物で、メラノサイトに対する親和性が示唆されている[1]。そこで本研究では、BNCT の大きなターゲットの一つである悪性メラノーマ BNCT に用いる、メラノーマ細胞選択的ホウ素薬剤の開発を目指し、大阪府立大学切畑教授らが合成したコウジ酸構造を有するカルボラン誘導体（CKA）を使用した（図 3）。

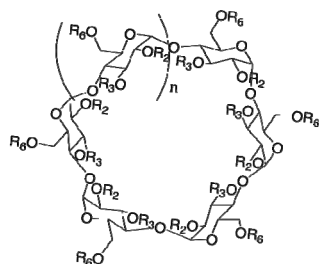


3)。近年、ACA の優れた薬理効果の医薬品への応用が試みられている。しかしながら、ACA は難水溶性、水溶液中での不安定性などの問題点を有している。我々は水溶性であるシクロデキストリン (CD) がもつ包接能・水溶化能を利用し、高速振動粉碎法によって ACA/CD 複合体を効率的に作製することで、ACA の水への可溶化及び安定性の向上に成功している。更に得られた ACA/CD 複合体を用い、がん細胞に対するアポトーシス活性及び担がんマウスを用いた腫瘍増殖抑制効果を評価した。その結果、作製した ACA/CD 複合体の中でヒドロキシプロピルβ-CD (HP-β-CD) との複合体が最も高活性であることを見出している。また、担がんマウスを用いた腫瘍増殖抑制評価でも ACA/ HP-β-CD 複合体が ACA 単独の場合と同等の効果を示すことを明らかにしている[2]。

そこで、本研究では、BNCT の集学的がん治療としての効率化を目指し、メラノーマ親和性が期待されるコウジ酸構造を有する CKA をホウ素薬剤とし、アポトーシス誘導を高め腫瘍細胞死の高効率化が期待される ACA を併用した BNCT を検討する。

【実験操作】

・CKA 水溶性複合体の調製：CKA (2.84 mg) に対して等モル量のシクロデキストリン類縁体 (図 4) を加え、Retsch 社製高速振動ミキサー (MM-200)



α-CD: $n=1$, $R_2=R_3=R_6=H$

β-CD: $n=2$, $R_2=R_3=R_6=H$

γ-CD: $n=3$, $R_2=R_3=R_6=H$

Me-β-CD: $n=2$, $R_2=R_3=R_6=CH_3$

HP-β-CD: $n=2$, $R_2=R_3=R_6=CH_2CH_2CH_2OH$

図 4. 水溶化剤として使用したシクロデキストリン類縁体

を用い、25 Hz, 20 min の条件で混合し、複合化を行った。純水 (10 ml) を加え、ボルテックスミキサーで可溶化成分を溶解後、不溶成分を遠心 (25°C, 10000 g, 10 min) により沈降させ、上清を分離し CKA 水溶液とした。ICP-AES によりホウ素濃度を決定した。

・ACA 水溶性複合体の調製：ACA (10 mg) に対して 5 モル量の ACA を加え、Retsch 社製高速振動ミキサー (MM-200) を用い、25 Hz, 60 min の条件で混合し、複合化を行った。純水 (10 ml) を加え、ボルテックスミキサーで可溶化成分を溶解後、不溶成分を遠心 (25°C, 10000 g, 10 min) により沈降させ、上清を分離し ACA 水溶液とした。水溶液の一部を凍結乾燥し、重量濃度を求めた後、重水に溶解し 1H -NMR を測定することで、ACA とシクロデキストリン類縁体の量論比を決定した。

・ACA の水中での安定性評価：各種水溶性 ACA (2 mM) 複合体の PBS (pH7.4) 溶液を調製後、吸収スペクトルを測定し、260 nm の吸光度変化を追跡した。

・CKA/HP-β-CD 複合体の細胞傷害性評価：Colon26 (マウス直腸がん) 細胞を 96 穴プレートに 1×10^4 cells 播種し、24 時間培養した後、CKA/ HP-β-CD 包接錯体水溶液を培地中に加え、22 時間培養した。培養後、WST 試薬を加え、さらに 2 時間培養した。プレートリーダーで吸光度 (620, 450 nm) を測定し、細胞生存率を求めた。

・担がんマウスに対する BNCT 効果の評価：Colon26 細胞を 1×10^5 cells 背部皮下に移植し 20 日間飼育した担がんマウス (Balb/c、メス、9 週齢) に CKA/ HP-β-CD 複合体水溶液 (300 Bppm, 200 μ l) 単独もしくは ACA/ HP-β-CD (60 μ g) を共存溶解させた溶液を尾静脈注射にて熱中性子照射 12 時間前に投与した。そして、JRR-4 中性子ビーム照射装置を用い、熱中性子 (2×10^{12} フルーエンス) を照射した。その後、照射後の体重及び腫瘍体積 (短軸 x 短軸 x 長軸 x 0.5 cm^3) を測定し、経時変化を追った。

【実験結果と考察】

・CKA/CD 複合体： α -CD、 β -CD、メチル β -CD (Me β -CD)、ヒドロキシプロピル β -CD (HP β -CD) をホスト分子として用い CKA の可溶化を試みた結果、Me β -CD 及び HP β -CD が有効な可溶化剤であり、最適条件では 4000 Bppm を越える高ホウ素濃度水溶液を調製可能であることがわかった。

・ACA/CD 複合体：HP- β -CD と 1 : 1 錯体を形成することが、 $^1\text{H-NMR}$ 測定明らかとなった。ACA は水溶液中では変性し抗腫瘍活性が消失することが明らかとなっている[3]。そこで、変性によりモル吸光係数が増大することに着目し、260 nm の吸光度をモニタリングすることで、水中での安定性を評価した (図 5)。その結果、空孔サイズが大きすぎる γ -CD 以外のシクロデキストリンで大きく安定性が向上していることが明らかとなった。

・細胞毒性：CKA/HP β -CD 複合体について、24 時間後の細胞毒性を評価した結果、濃度依存的な細胞毒性が確認された (図 6)。CKA 単独での毒性に CD の毒性が加味されたものと考えられる。

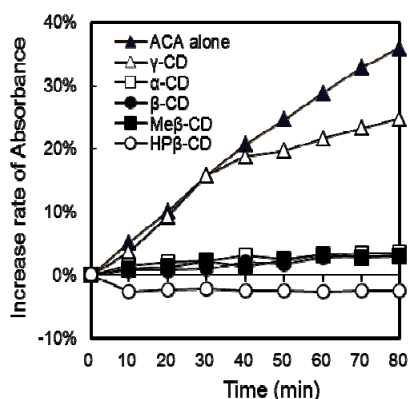


図 5. 各種 ACA/CD 複合体の水中での安定性評価

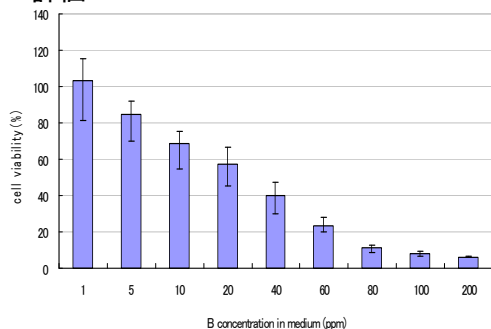


図 6. CKA/HP β -CD の細胞毒性

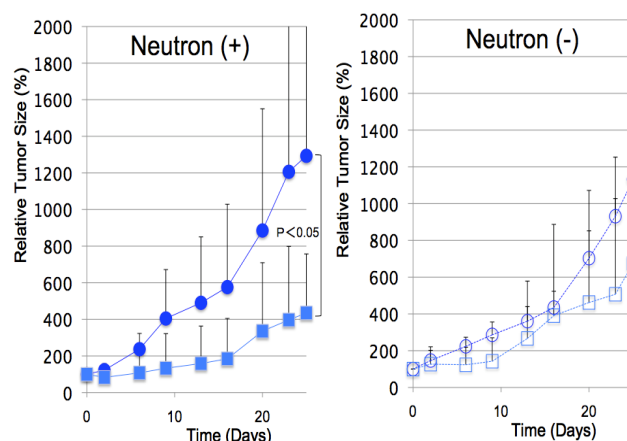


図 7. 担がんマウス BNCT 処理における CKA と ACA の併用効果 (左：中性子照射時、右：中性子未照射時、●, ○ : CKA/HP- β -CD のみ、■, □ : CKA/HP- β -CD と ACA/HP- β -CD 併用)

・BNCT 処理による腫瘍増殖抑制効果：HP- β -CD 複合体水溶液 (60 B ng) 単独を熱中性子照射 12 時間前に尾静脈投与した場合、熱中性子照射を行っても腫瘍増殖抑制効果は見出せなかった。(図 7 の●と○)、一方、HP- β -CD 複合体水溶液 (60 B ng) と共に ACA/ HP- β -CD (60 μ g) を熱中性子照射 12 時間前に尾静脈投与した場合、HP- β -CD 複合体水溶液 (60 B ng) 単独と比較し統計学的に有意な腫瘍増殖抑制効果を見出した。

【結論】

BNCT の集学的がん治療としての効率化を目指し、メラノーマ親和性が期待されるコウジ酸構造を有する CKA をホウ素薬剤とし、アポトーシス誘導を高め腫瘍細胞死の効率的惹起が期待される ACA を併用し、担がんマウスに対する腫瘍増殖抑制効果を評価した。今回使用した CKA は中性子と反応する 10-B 同位体比が天然状態で 20% の状態であるにもかかわらず、ACA と併用時に BNCT 効果を示し、BNCT とアポトーシス誘導物質との併用効果が有用であることが明らかとなった。

本研究で使用した腫瘍細胞は直腸がん細胞であり、CKA のコウジ酸構造と親和性が期待されるメラノーマ細胞を使用した実験ではない。しかし、別途メラノーマ移植担がんマウスを作製し、BNCT 処理後の延命効果を評価したところ、CKA 投与群では未投与群

と比較し中性子照射時に明確な延命効果が見出されており、コウジ酸構造のメラノーマに対する有効性が示唆されている。

今後、メラノーマ細胞を用いた担がんマウスにおいてACAやその他の抗癌剤カクテルを併用したBNCT処理を行い、BNCTの高効率化を進めていく予定である。

【謝辞】

本研究の動物実験を遂行するに当たり、協力して頂いた東京大学大学院工学系研究科・柳衛宏准教授、筑波大学大学院数理物質科学研究科・長崎幸夫教授、堀口諭吉博士、京都大学原子炉実験所・増永慎一郎准教授、小野公二教授にこの場を借りてお礼申し上げます。

【参考文献】

- [1] Y. Mishima, *Pigment. Cell Res.*, **14**, 47 (2001).
- [2] H. Azuma, Y. Aizawa, N. Higashitani, T. Tsumori, A. Kojima-Yuasa, I. Matsui-Yuasa, T. Nagasaki, *Bioorg. Med. Chem.*, **19**, 3855 (2011).
- [3] H. Azuma, K. Miyasaka, T. Yokotani, T. Tachibana, A. Kojima-Yuasa, I. Matsui-Yuasa and K. Ogino, *Bioorg. Med. Chem.*, **14**, 1811 (2006).

「成果の公表」

(Publications)

- Tumor Accumulation of ϵ -Poly-Lysines-Based Polyamines Conjugated with Boron Clusters. M. Umamo, K. Uechi, T. Uriuda, S. Murayama, H. Azuma, A. Shinohara, Y. Liu, K. Ono, M. Kirihata, H. Yanagie, T. Nagasaki, *Appl. Radiat. Isot.*, **69**, 1765-1767 (2011).
- Biological activity of water-soluble inclusion complexes of 1'-acetoxychavicol acetate with cyclodextrins. H. Azuma, Y. Aizawa, N. Higashitani, T. Tsumori, A. Kojima-Yuasa, I. Matsui-Yuasa, T. Nagasaki, *Bioorg. Med. Chem.*, **19**, 3855-3863 (2011).

(学会発表)

- ホウ素クラスター修飾ポリアミンからなるナノ粒子の作製と腫瘍集積性、長崎 健・上地一広・柳衛宏宣、第 58 回高分子討論会 (2009 年 9 月、熊本)
- BSH 修飾ポリアミンナノ粒子の腫瘍集積性、長崎 健・上地一広・毛戸香織・柳衛宏宣・切畑光統、第 6 回日本中性子捕捉療法学会学術大会 (2009 年 9 月、京都)
- Tumor Accumulation of ϵ -Poly-Lysines-Based Polyamines Conjugated with Boron Clusters, T. Nagasaki, K. Uechi, H. Azuma, H. Yanagie, A. Shinohara, M. Kirihata, 14th International Congress on Neutron Capture Therapy (2010 Dec, Buenos Aires)
- カルボラン修飾麩酸/シクロデキストリン抱接錯体の BNCT キャリアとしての評価、瓜生田 貴聡・馬野正幸・相澤結・長崎健・劉 勇・桜井良憲・鈴木実・増永慎一郎・小野公二・切畑光統・柳衛宏宣、第 45 回京都大学原子炉実験所学術講演会 (2011 年 1 月、熊取)
- ホウ素クラスター修飾ポリアミンナノ粒子の中性子捕捉療法薬剤としての評価、長崎 健・馬野正幸・瓜生田貴聡・村山さゆり・切畑光統・柳衛宏宣・桜井良憲・劉勇・増永慎一郎・鈴木 実・小野公二、第 27 回日本 DDS 学会 (2011 年 6 月、東京)
- ホウ素クラスター融合ポリアミンを含むナノ粒子の腫瘍集積性と中性子捕捉反応による腫瘍増殖抑制効果、長崎 健・朱 宇翔・馬野正幸・切畑光統・柳衛宏宣・増永慎一郎・小野公二・東 秀紀、第 60 回高分子討論会 (2011 年 9 月、岡山)
- Potential of polyion complex nanoparticle composed of mercaptoundecahydrododecaborane-appnded high molecular weight polyamine as a boron carrier for neutron capture therapy, T. Nagasaki, M. Umamo, H. Yanagie, M. Kirihata, S. Masunaga, K. Ono, 2011 MRS Fall Meeting (2011, Nov, Boston)

中性子捕捉療法の難治性癌治療への適応拡大に関する基礎的・臨床的研究
Basic & Clinical Research for Expanding of Application on Neutron Capture Therapy
to Therapy Resistant Advanced Cancers

- Inhibition of Tumor Growth of Mouse Colon Cancer Cell Line by Gadolinium Neutron Capture Therapy & Immunotherapy
- Neutron Dosimetry of Neutron Capture Therapy for Breast Cancer Case

H. Yanagie^{1,2}, K. Kakimi^{2,3}, A. Hosoi^{2,3}, Y. Sakurai², K. Mouri², Y. Morishita⁴,
A. Shinohara⁵, H. Kumada⁶, T. Nakamura⁶, H. Horiguchi⁶, N. Iyomoto¹, D. Novriana¹,
M. Umano⁷, T. Uryuda⁷, S. Sumitani⁸, Y. Horiguchi⁸, T. Nagasaki⁸, Y. Nagasaki⁷,
S. Higashi⁹, K. Seguchi⁹, I. Ikushima¹⁰, Y. Furuya¹¹, M. Ono^{2,12},
M. Eriguchi^{2,13}, and H. Takahashi^{1,2}

¹Department of Nuclear Engineering & Management, Graduate School of Engineering, The University of Tokyo, ² Cooperative Unit of Medicine & Engineering, The University of Tokyo Hospital, ³Department of Immunotherapeutics (Medinet), The University of Tokyo Hospital, ⁴Department of Human & Molecular Pathology, Graduate School of Medicine, The University of Tokyo, ⁵Institute of Humanity, Seisen Woman's University, Tokyo, ⁶Japan Atomic Research Institute, Ibaraki, ⁷Department of Bioengineering, Osaka City University, Osaka ⁸ Department of Bioengineering, Tukuba University, Ibaraki, ⁹Department of Surgery, Kojinkai Medical City East Hospital, Miyazaki, ¹⁰Department of Radiology, Miyakonojo Metropolitan Hospital, Miyazaki, ¹¹Department of Surgery, Satukidai Hospital, Chiba, ¹²Department of Cardiothoracic Surgery, The University of Tokyo Hospital, Tokyo, ¹³Department of Surgery, Sin Yamate Hospital, Anti-Tuberculosis Association, Tokyo, JAPAN

Corresponding Author: Hironobu Yanagie, MD, PhD ; TEL: +81-3-5800-9194 ;
FAX: +81-3-5800-9195 ; E-mail: yanagie@n.t.u-tokyo.ac.jp

1. Introduction

The cytotoxic effect of BNCT is due to a nuclear reaction between ^{10}B and thermal neutrons ($^{10}\text{B} + n \rightarrow ^7\text{Li} + 4\text{He} + 2.31 \text{ MeV} (93.7 \%) / 2.79 \text{ MeV} (6.3 \%)$). The resultant lithium ions and α particles are high linear energy transfer (LET) particles which give important biological effect. Their short range in tissue (5 - 9 μm)

restricts radiation damage to those cells in which boron atoms are located at the time of neutron irradiation. Liposomes can contain a large amount of ^{10}B compound, which can be delivered to tumor cells. We have reported that ^{10}B atoms delivered by immunoliposomes are cytotoxic to human pancreatic carcinoma cells (AsPC-1) with thermal neutron irradiation *in vitro* (Yanagie, 1991), and

JRR4, Thermal Neutron Irradiation Facility of Reactor, JCDS, BNCT

intratumoural injection of boronated immunoliposomes can increase the retention of ^{10}B atoms in tumour cells, and suppress tumour growth *in vivo* under thermal neutron irradiation (Yanagie, 1997).

The use of gadolinium as neutron capture therapy (NCT) agent has been getting attention because of its highest neutron cross section (255 000 barns) which is around 65 times larger compared to boron thermal neutron cross section. Gd-NCR (gadolinium neutron capture reaction) also produces γ -rays, internal conversion electrons, X-rays and Auger electrons with total kinetic energy about 3 times of that produced by boron in BNCT (α particles and Li ions). So, Gadolinium compounds become new candidate for NCT.

We would like to apply BNCT & GdNCT, to radioresistant conditions as recurring & advanced breast cancer, hepatocellular carcinoma, liver metastases, or lung cancer.

In our study, we prepared the cationic liposome (COATSOME-EL) as the effective Gadolinium (Gd) carrier to deliver the Gd atoms into the cancer cells by intravenous injection, and we evaluated the anti-cancer effects of GdNCT. We also evaluate neutron dosimetry (two directions irradiations) on BNCT for a breast cancer patient with MRI images using JAERI Computational Dosimetry System (JCDS) at Japan Atomic Energy Research Institute.

2. Materials & Methods

Chemicals : ProHance (Gadoteridol : $(\pm)$ -10-(2-hydroxypropyl)-1,4,7,10-tetraazacyclo-dodecane-1,4,7-triacetatogadolinium [III] , MW : 558.69 ($\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{GdN}_4\text{O}_7$)) is a nonionic contrast medium for magnetic resonance imaging (MRI), Each ml of ProHance contains 279.3 mg

gadoteridol.

Preparation of Liposomes containing Gd: A cationic empty liposome (COATSOME EL-01-N : Nichiyu liposome Co.Ltd.) is composed with L- α -dipalmitoyl phosphatidylcholine (26 μmoles), cholesterol (20 μmoles), and stearylamine (4 μmoles). Two ml of Gd solution (279.3 mg/ml) was added to the COATSOME EL-01-N, and made the Gd liposome solution (Yanagie, 1999). The Gd concentration entrapped in COATSOME-EL vesicles was determined by ICP-Mass spectroscopy of Jyuntendo University.

NCT procedure : The Colon26 (1×10^6) cells were injected subcutaneously into the back of the male BALB/C mice (Nihon SLC). Ten days after injection, when an average diameter of 10 mm was reached , 200 μl of Gd-liposome solution were injected by intravenously. The mice injected with Gd-liposome solution were irradiated with thermal neutrons ($2 \times 10^{12} \text{ n/cm}^2$) at JRR4 reactor of Japan Atomic Energy Research Institute.

Animal Ethics : The procedures for the tumor implantation and the sacrifice of the animals were in accordance with approved guidelines of the Institution's Animal Ethics Committee.

Neutron dosimetry with JCDS for a breast cancer patient: BNCT was simulated in a breast cancer patient with 5 cm tumor in the center of right mammary gland. LiF collimation was used to selectively irradiate the tumor while sparing the adjacent normal organs (lung, heart). The Neutron Beam Facility at JRR4 enables to carry out boron neutron capture therapy with epithermal neutron beam. JCDS , which can estimate distributions of radiation doses in a patient's head by simulating in order to support the treatment planning for epithermal neutron

beam BNCT, was developed. We applied this JCDS for evaluation the neutron dosimetry for this case.

3. Results & Discussion

ICP-MS calculation showed that the highest accumulation of gadolinium in tumor site is 2 hours after injection, so we performed thermal neutron irradiation 2 hours after gadolinium injection.

In order to evaluate that NCT can inhibit primary tumor growth, BALB/c mice were injected s.c. with Colon26 tumor cells. On day 10, the tumors reached an average diameter of 10 mm, GdNCT on intravenous injection with Gd entrapped liposome was done. Figure 1. showed that the tumor growth in Gd-liposome injected group was significantly suppressed compared to the control group. No significant weight loss observed has proved the low systemic toxicity of this compound. Based on these results, we conclude that liposome-encapsulated gadoteridol is a potential agent for Gd-NCT.

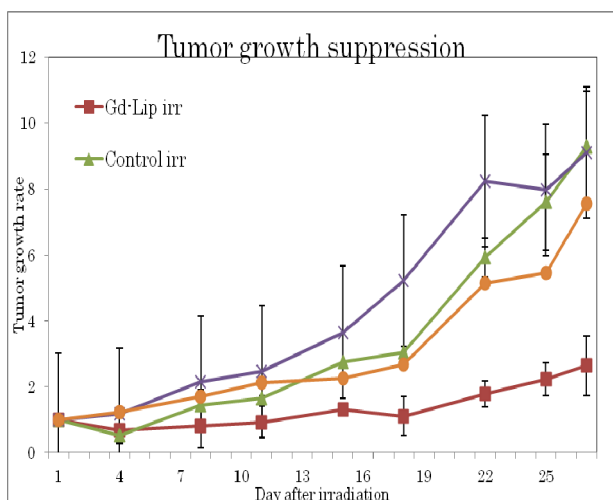


Figure 1. Tumor growth suppression by GdNCT

Kumada et al had reported that JCDS is a software that creates a 3-dimensional head

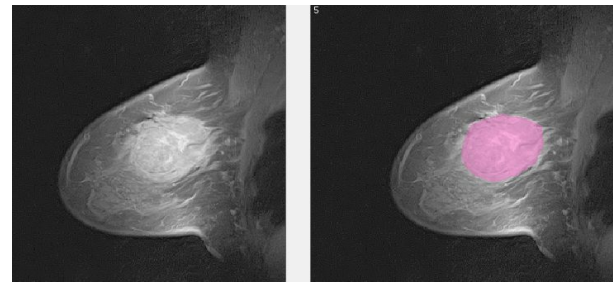


Figure 2. Case of Breast Cancer Patient : Simulation was performed with JCDS according to the mammary MRI

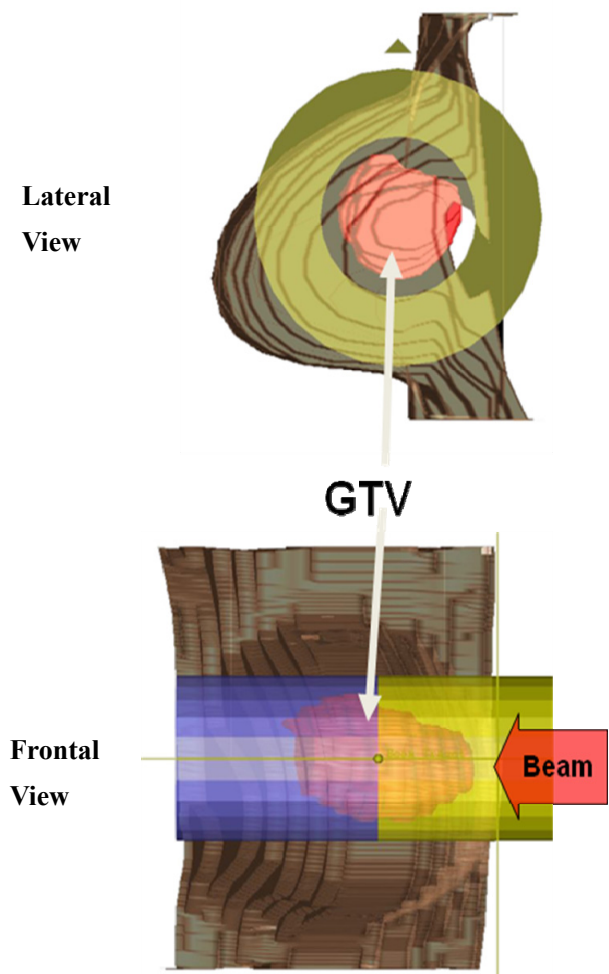


Figure 3. Schema of calculation for neutron dosimetry

model of a patient by using CT scan and MRI images, and that generates a input data file automatically calculation of neutron flux and gamma-ray dose distributions in the brain with the Monte Carlo code MCNP, and that displays these dose distributions on the head

model for dosimetry by using the MCNP calculation results (Kumada, 2001).

We performed the dosimetry with JCDS in the condition of BNCT using epithermal neutron beams to breast cancer patient using MRI image. To decrease the skin side effects, the skin RBE dose limited to 10Gy-Eq. Conditions were as below; Epithermal Neutron mode, Beam colimation : $\phi 7\text{cm}$, intravenous concentration of BPA : 24ppm, T/N=3.5, Restriction : Skin RBE dose as 10Gy-Eq (Figure 2,3).

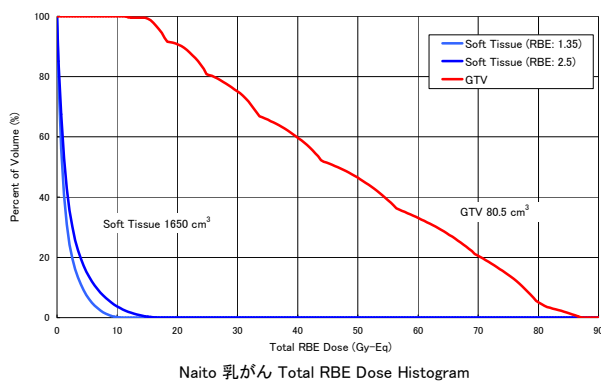


Figure 4. Total RBE Dose Histogram on neutron dosimetry for breast cancer patient case

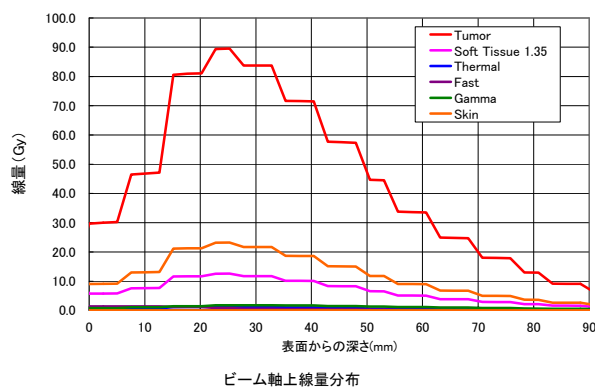


Figure 5. Neutron beam fluence from the beam port

In this simulation, maximum tumor RBE dose is 87.5 Gy-Eq, mean tumor RBE dose is 48.3 Gy-Eq, and minimum tumor RBE dose is 11.5 Gy-Eq. The tumor diameter of this case

is long in the beam direction, so the RBE dose is low (11.5 Gy-Eq)(Figure 4,5). The maximum skin RBE dose is 11.1 Gy-Eq (RBE=1.35). Irradiation time : 33 min.

To increase the tumor dose, we performed the dosimetry with beam colimation : $\phi 8\text{cm}$, beam direction from oblique side and other same conditions. In this situation, maximum tumor RBE dose is 86.6 Gy-Eq, mean tumor RBE dose is 46.1 Gy-Eq, and minimum tumor RBE dose is 19.3 Gy-Eq. The minimum tumor RBE dose was increased to 19.3 Gy-Eq from 11.5 Gy-Eq with the epithermal neutron in this oblique direction(70% up).

We will perform the neutron dosimetry according with the tumor size and site in the mammary gland to achieve most effective BNCT and to decrease side effects in adjacent normal tissues.

4. Conclusion

We evaluated gadoteridol entrapped with liposome as neutron capture therapy agent by intravenous injection into Colon 26 with thermal neutron irradiation at JRR-4 reactor of Japan Atomic Energy Research Institute in Tokaimura. The experimental results showed that the tumor growth suppression on treated group with GdNCT was revealed up to 7 times higher compared to the control groups.

We applied the JCDS to evaluate dosimetry of epithermal neutron, direction of neutron beam, and patient's positioning on BNCT. JCDS will be very useful to evaluate the epithermal neutron dosimetry, so we can select the most suitable fluence of epithermal neutron and the beam direction on BNCT to cancer patients in the concept of personalized medicine.

Acknowledgements

This work was supported in part by a Grant-in-Aid from the Ministry of Education, Science and Culture, Japan (No. 21659316 to Hironobu Yanagie). The thermal neutron irradiation was carried out using the JAEA (Tokai) JRR4 facility supported by the Inter-University Program for the Joint Use of JAEA Facilities.

5. Publications

1. Ogata A, Yanagie H, Ishikawa E, Morishita Y, Mitsui S, Yamashita A, Hasumi K, Takamoto S, Yamase T, Eriguchi M.: Antitumour effect of polyoxomolybdates: induction of apoptotic cell death and autophagy in in vitro and in vivo models. *Br J Cancer* 98(2), 399-409, 2008
2. Sakae M, Ito T, Yoshihara C, Iida-Tanaka N, Yanagie H, Eriguchi M, Koyama Y. : Highly efficient in vivo gene transfection by plasmid/ PEI complexes coated by anionic PEG derivatives bearing carboxyl groups and RGD peptide. *Biomedecine & Pharmacotherapy*. 62(7):448-53, 2008
3. Yanagie H, Kumada H, Sakurai Y, Nakamura T, Furuya Y, Sugiyama H, Ono K, Takamoto S, Eriguchi M, Takahashi H : Dosimetric evaluation of neutron capture therapy for local advanced breast cancer. *Appl Radiat Isot*. 67 (7-8) S63-66 2009
4. Furuya Y, Yanagie H, Wakahara T, Mishina Y, Akimoto H, Quang L.M, Hiroshima K, Yasuhara H : Improved survival in patients with breast rhabdoid tumors with multi-agent adjuvant chemotherapy combined with irradiation. *Cancer Chemother Pharmacol*. 64, 3, 623-627, 2009
5. Yanagie H, Tanabe T, Sumimoto H, Sugiyama H, Matsuda S, Nonaka Y, Ogiwara N, Sasaki K, Tani K, Takamoto S, Takahashi H, Eriguchi M : Tumor growth suppression by adenovirus-mediated introduction of a cell- growth-suppressing gene to in a pancreatic cancer model. *Biomed Pharmacother*. 63(4), 275-286 , 2009
6. Yanagie H, Hisa T, Ogata A, Miyazaki A, Nonaka Y, Nishihira T, Osada I, Sairennji T, Sugiyama H, Furuya Y, Kidani Y, Takamoto S, Takahashi H, Eriguchi M : Improvement of sensitivity to platinum compound with siRNA knockdown of upregulated genes in platinum complex-resistant ovarian cancer cells in vitro. *Biomed Pharmacother*. 63(9), 553-560, 2009
7. Yanagie H, Kakimi K, Hosoi A, Ogata A, Sakurai Y, Mouri K, Eguchi K, Morishita Y, Shinohara A, Sugiyama H, Takamoto S, Eriguchi M, and Takahashi H : Tumour Growth Suppression of Mouse Colon Cancer Cell Line by Boron Neutron Capture Therapy & Dendritic Cell Derived Immunotherapy *European J cancer* 72 , S116, 2009
8. Mikado S, Yanagie H, Yasuda N, S. Higashi S, Ikushima I, Mizumachi R, Murata Y, Morishita Y, Nishimura R, Shinohara A, Ogura K, Sugiyama H, Iikura H, Ando H, Ishimoto M, S. Takamoto S, Eriguchi M, Takahashi H, Kimura M : Application of neutron capture autoradiography to Boron Delivery seeking techniques for selective accumulation of boron compounds to tumor with intra-arterial administration of boron entrapped water-in-oil-in-water emulsion *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 605(1), 171-174, 2009

9. Yanagie H, Kumada H, Nakamura T, Higashi S, Ikushima I, Morishita Y, Shinohara A, Fujiwara M, Suzuki M, Sugiyama H, Kajiyama T, Nishimura R, Ono K, Eriguchi M, and Takahashi H : Feasible Evaluation of Neutron Capture Therapy for Hepatocellular Carcinoma using Selective Enhancement of Boron Accumulation in Tumour with Intra-arterial Administration of Boron-Entrapped Water-in-Oil-in-Water Emulsion. Proceedings of 14th International Congress of Neutron Capture Therapy, pp 157-160, 2010
10. Yanagie H, Higashi S, Ikushima I, Mizumachi R, Murata Y, Morishita Y, Shinohara A, Yokoyama K, Fujiwara M, Iyomoto N, Novriana D, Sakurai Y, Mouri K, Sugiyama H, Nishimura R, Yanagawa M, Iizuka T, Sakurai Y, Suzuki M, Ono K, Nakajima J, Ono M, Eriguchi M, and Takahashi H : Enhancement of Gadolinium Accumulation in Tumour with Intra-arterial Administration of Gd-DTPA-Entrapped Water-in-Oil-in-Water Emulsion as Novel Gadolinium Carrier in VX-2 Rabbit Hepatic Cancer Model for Neutron Capture Therapy. Abstracts of 14th International Congress of Neutron Capture Therapy, pp 36, 2010
11. Yanagie H, Kumada H, T Nakamura T, Higashi S, Ikushima I, Morishita Y, Shinohara A, Fujiwara M, Suzuki M, Sugiyama H, Kajiyama T, Nishimura R, Ono K, Eriguchi M, Takahashi H: Dosimetric Evaluation for Neutron Capture Therapy to Hepatocellular Carcinoma using Intra-Arterial Administration of Boron- Entrapped Water-in-Oil-in-Water Emulsion

IASTED Bioengineering 2010 Innsbruck, AUSTRIA Innsbruck, AUSTRIA pp126-130, 2010

Presentation

1. Yanagie H, Higashi S, Ikushima I, Terao T, Morishita Y, Nishimura R, Nagata M, Nagasaki T, Kakimi K, Imagawa T, Nakashima T, Arimori K, Eriguchi M, & Takamoto S :Application of Epirubicin Entrapped WOW Emulsion by Double Emulcification Technique to Arterial-Injection-Chemotherapy for Hepatocellular Carcinoma. 100th Annual Meeting AACR. Denver, CO, USA. April, 2009
2. Yanagie H, Takahashi H : Boron Neutron Capture Therapy. -Application of Drug Delivery System- : Bench to Bed Side, UCB-UT 2nd Advanced Summer School 2009, Kiyosato, Yamanashi, JAPAN August, 2009
3. Yanagie H, Kakimi K, Hosoi A, Ogata A, Sakurai Y, Mouri K, Eguchi K, Morishita Y, Shinohara A, Sugiyama H, Takamoto S, Eriguchi M, Takahashi H : Tumour Growth Suppression of Mouse Colon Cancer Cell Line by Boron Neutron Capture Therapy & Dendritic Cell Derived Immunotherapy. Joint ECCO15-34 ESMO, Berlin, Germany September, 2009
4. Yanagie H, Kumada H, Nakamura T, Higashi S, Ikushima I, Morishita Y, Shinohara A, Fujiwara M, Suzuki M, Sugiyama H, Kajiyama T, Nishimura R, Ono K, Eriguchi M, Takahashi H: Dosimetric Evaluation for Neutron Capture Therapy to Hepatocellular Carcinoma using Intra-Arterial Administration of Boron- Entrapped

Water-in-Oil-in-Water Emulsion
IASTED Bioengineering 2010. Innsbruck,
AUSTRIA, February, 2010

5. Yanagie H, Higashi S, Ikushima I, Mizumachi R, Murata Y, Morishita Y, Shinohara A, Yokoyama K, Fujiwara M, Iyomoto N, Novriana D, Sakurai Y, Mouri K, Sugiyama H, Nishimura R, Yanagawa M, Iizuka T, Sakurai Y, Suzuki M, Ono K, Nakajima J, Ono M, Eriguchi M, and Takahashi H : Enhancement of Gadolinium Accumulation in Tumour with Intra-arterial Administration of Gadoteridol-Entrapped Water-in-Oil-in-Water Emulsion as Novel Gadolinium Carrier in VX-2 Rabbit Hepatic Cancer Model for Neutron Capture Therapy. 14 International Congress of Neutron Capture Therapy, Buenos Aires, ARGENTINE REPUBLIC, 26th October 2010,
6. Yanagie H, Kumada H, Nakamura T, Higashi S, Ikushima I, Morishita Y, Shinohara A, Fujiwara M, Suzuki M, Sakurai Y, Sugiyama H, Kajiyama T, Nishimura R, Ono K, Nakajima J, Ono M, Eriguchi M, and Takahashi H : Feasible Evaluation of Neutron Capture Therapy for Hepatocellular Carcinoma using Selective Enhancement of Boron Accumulation in Tumour with Intra-arterial Administration of Boron-Entrapped Water-in-Oil-in-Water Emulsion. : 14 International Congress of Neutron Capture Therapy, Buenosaires, ARZENTINE REPUBLIC, 25th October 2010.
7. Yanagie H, Kumada H, Nakamura T, Horiguchi Y, Higashi S, Ikushima I, Morishita Y, Shinohara A, Yokoyama K,

Iyomoto N, Novriana D, Yanagawa M, Iizuka T, Fujiwara M, Mizumachi R, Murata Y, Sakurai Y, Mouri K, Sakurai Y, Suzuki M, Masunaga S, Nishimura R, Ono K, Ono M, Eriguchi M and Takahashi H : Feasible Evaluation of Neutron Capture Therapy for Hepatocellular Carcinoma.

-Application of WOW emulsion as delivery systems of neutron capture agents.

GoNERI Symposium, The University of Tokyo, Tokyo, JAPAN, 8th December 2010

8. 柳衛宏宣、三角省二、安田仲博、東 秀史、生嶋一朗、水町涼治、村田雄二、垣見和宏、細井 亮、緒方亜弥、櫻井由里子、毛利きくえ、江口加代子、森下保幸、篠原厚子、杉山弘高、江里口正純、小倉紘一、高橋浩之 : 難治性癌に対する中性子捕捉療法の適応拡大へ向けた基礎研究 : 日本原子力研究開発機構原子炉設備利用に関するシンポジウム、東京大学武田先端知ビル、東京 2010年12月3日

ボロンデリバリーシステムの難治性癌治療への適応拡大に関する
中性子ラジオグラフィーの応用

Application of Neutron Capture Autoradiography
for Expanding of Boron Delivery Systems on Neutron Capture Therapy
to Therapy Resistant Advanced Cancers

Yanagie H^{1,2}, Mikado S³, Yasuda N⁴, Mizumachi R⁵, Murata Y⁵, Kakimi K^{2,6}, Hosoi A^{2,6},
Sakurai Y², Mouri K², Morishita Y⁷, Shinohara A⁸, Kumada H⁹, Nakamura T¹⁰,
Horiguchi H¹⁰, Iyomoto N¹, Novriana D¹, Umano M¹¹, Uryuda T¹¹, Sumitani S¹²,
Horiguchi Y¹², Nagasaki T¹¹, Nagasaki Y¹², Higashi S¹³, Seguchi K¹³, Ikushima I¹⁴,
Furuya Y¹⁵, Ogura K³, Nishimura R¹⁶, Ono M^{2,17}, Eriguchi M^{2,18}, and Takahashi H^{1,2}

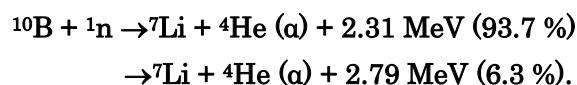
¹Department of Nuclear Engineering & Management, Graduate School of Engineering, The University of Tokyo, ²Cooperative Unit of Medicine & Engineering, The University of Tokyo Hospital, ³Department of Physics, College of Industrial Technology, Nihon University, Chiba, ⁴Department of Physics, National Institute of Radiological Sciences, Chiba, ⁵Department of Pharmacology, Kumamoto Institute Branch, Mitsubishi Chemical Safety Institute Ltd, Kumamoto, ⁶Department of Immunotherapeutics (Medinet), The University of Tokyo Hospital, ⁷Department of Human & Molecular Pathology, Graduate School of Medicine, The University of Tokyo, ⁸Institute of Humanity, Seisen Woman's University, Tokyo, ⁹Proton Beam Therapy Center, Tsukuba University, Ibaraki, ¹⁰Japan Atomic Research Institute, Ibaraki, ¹¹Department of Bioengineering, Osaka City University, Osaka, ¹²Department of Bioengineering, Tsukuba University, Ibaraki, ¹³Department of Surgery, Kojinkai Medical City East Hospital, Miyazaki, ¹⁴Department of Radiology, Miyakonojo Metropolitan Hospital, Miyazaki, ¹⁵Department of Surgery, Satukidai Hospital, Chiba, ¹⁶Department of Veterinary Surgery, The University of Tokyo Veterinary Hospital, Tokyo, ¹⁷Department of Cardiothoracic Surgery, The University of Tokyo Hospital, Tokyo, ¹⁸Department of Surgery, Sin Yamate Hospital, Anti-Tuberculosis Association, Tokyo, JAPAN

Corresponding Author: Hironobu Yanagie, MD, PhD ; TEL: +81-3-5800-9194 ;
FAX: +81-3-5800-9195 ; E-mail: yanagie@n.t.u-tokyo.ac.jp

1. Introduction

The cytotoxic effect of Boron Neutron Capture Therapy (BNCT) to tumors is caused by high linear energy transfer (LET) particles produced from a nuclear reaction between ¹⁰B and

thermal neutrons in the tissue. These nuclear interactions are mainly as follows:



These high LET particles (α and ⁷Li) destroy cells within about 10 μ m path length from the

site of capture reaction, therefore in ideally it is possible to kill tumor cells without affecting adjacent normal cells, if sufficient ^{10}B atoms can be selectively accumulated in tumor cells. Therefore, one of the most important concerns in BNCT is the accurate measurement of ^{10}B concentrations and distributions in biological samples, in order to evaluate the usefulness of various ^{10}B -delivery compounds (Yanagie, 1991, 1997, 2004, 2006a). BNCT has been used clinically in patients with malignant brain tumours and melanoma.

Hepatocellular carcinoma (HCC) is difficult to cure with operation, chemotherapy, or radiation therapy. Iodized poppy-seed oil (IPSO) has a property of depositing itself selectively in the cells of HCC. Higashi et al prepared a long term inseparable, water-in-oil-in-water emulsion (WOW) containing 8-60 mg of epirubicin for use in arterial injection therapy for patients with HCC (Higashi, 1993, 1995). Higashi et al had reported that tumour size of HCC was reduced in six of seven patients, and a 50% or greater decrease of initial alpha-fetoprotein (AFP) levels within 14 days was observed in all four patients who showed abnormal levels of serum AFP before treatment (Higashi, 1995).

According to the Higashi's clinical results, we would like to apply BNCT to treatment of HCC for increasing the selection of therapies of HCC's patients (Yanagie, 2006b). We develop BSH entrapped WOW emulsion and evaluate the emulsion as selective boron delivery carrier to cancer tissues.

We had employed a technique of neutron capture autoradiography (NCAR) using CR-39 (polyallyldiglycol carbonate) plastic nuclear track detectors and determined the ^{10}B -concentrations and distributions in whole body

sections of mice. CR-39 plastic track detectors have high potential ability for imaging analysis NCAR because of its easy handling and enough sensitivity to α - and Li-particles from $^{10}\text{B}(\text{n}, \alpha)^7\text{Li}$ reaction. These studies have been done by α -track counting in NCAR images using the semi-automated optical microscope equipped with CCD camera.

Recently, Yasuda et al developed a high speed imaging microscope and new software for nuclear track detector analysis. This analyzing system, named HSP-1000, is able to scan and analyze particle tracks (etch pits) with image acquisition speed of 50 ~ 100 times faster than conventional microscope analyzing systems.

In this study, the ^{10}B accumulations and distributions in VX-2 tumor and normal liver of rabbit were estimated by means of alpha-track density measurements using HSP-1000. An example that the injected ^{10}B atoms were selectively accumulated to the VX-2 tumor is shown using a digitized NCAR image constructed by alpha-track mapping.

2. Materials & Methods

2.1 Preparation of Boron entrapped WOW emulsion

Three hundred mg of $\text{Na}_2^{10}\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{SH}$ (^{10}BSH) was dissolved in 5 ml of 5% glucose solution, filtered through a controlled pore glass membrane emulsified into 5 ml of Iodinated poppy seed oil (IPSO) containing surfactant forming the water-in-oil emulsion (WO). The WO emulsion was emulsified again with an aqueous phase containing 5 ml of saline and surfactant. The ^{10}BSH entrapped water-in-oil-in-water (WOW) emulsion was prepared with this double emulsifying technique. The concentration of ^{10}B entrapped in WOW

vesicles was determined by ICP-Mass spectroscopy at Jyuntendo University.

2.2 Preparation of the sample for NCAR experiment

The nodules of VX-2 tumor were inoculated into the left hepatic lobe of the liver in a rabbit and the hepatic tumor models were constructed for 2 weeks. In order to examine the accumulations of the ^{10}B atoms, the VX-2 tumor bearing rabbits were sacrificed 3 days after the intra-arterial injection of ^{10}B entrapped WOW emulsion, and then the hepatic samples were frozen at -60°C . Subsequently, the frozen hepatic samples were cut sagittally into $40\text{ }\mu\text{m}$ thick sections mounted on a thin 3M Scotch tape, and freeze-dried at -20°C for two weeks and air-dried for one more week.

2.3 Neutron irradiation and Etching procedure

The CR-39 plastic (also known as PADC for polyallyl-diglycol carbonate) nuclear track detectors are sensitive to charged particles of LET greater than $5\text{ keV}/\mu\text{m}$. Eight samples of sliced hepatic sections were put in close contact with the CR-39 (HARZLAS TD-1; Fukuvi Chemical Industry, Japan) plastic plate ($93 \times 93 \times 0.95\text{ mm}$ thick) using thin adhesive tape (Scotch Transparent Tapes acetate film, type 810-3-18; 3M, USA). The CR-39 nuclear track detectors attached with the sliced hepatic sections were exposed to thermal neutrons in the thermal column of the JRR3 of Japan Atomic Energy Agency (JAEA).

The CR-39 detector plates were irradiated with thermal neutron fluencies of $2 \times 10^{10}\text{ neutrons}/\text{cm}^2$ for the track measurement. After the irradiation, these plates were etched in a 7N NaOH solution at 70°C for 2 hours to reveal

tracks for NCAR imaging.

2.4 Scanning procedure

A high-speed image acquisition microscope (HSP-1000) that uses a line sensor camera in place of a traditional CCD camera has been developed. The HSP-1000 is a new microscope system for capturing large images ($>1\text{ cm}^2$) in relatively short periods of time ($<1\text{ min}$). Continuous, automatic focusing of the microscope is achieved by means of an optical pick-up system that provides fast feedback for control of distance between the objective and the image surface. Using transmitted light illumination, the microscope is able to digitize a 1 cm^2 area at $0.35\text{ }\mu\text{m}/\text{pixel}$ resolution in $\sim 20\text{ s}$. Due to the continuous stage motion and continuous focusing, the HSP-1000 has a capability of image acquisition speeds that are $50 \sim 100$ times faster than conventional CCD-based microscope systems. The HSP-1000 is capable of accurate measurements of two dimensional track positions and the image of individual tracks recorded on a large area of CR-39 plate. The system is stored with scanning image data on a hard disk drive. The greyscale image is converted to a binary image based on a user-set greyscale threshold. The image is searched for features that possess the signature pattern of nuclear track etch pits. An ellipse is then fit to the opening of each etch pit with application software for the HSP-1000.

The CR-39 plates irradiated by $2 \times 10^{12}\text{ neutrons}/\text{cm}^2$ is useless for track analyses due to the overlapping of tracks. The visible NCAR images do not appear on the CR-39 plates irradiated by $2 \times 10^{10}\text{ neutrons}/\text{cm}^2$ due to less track densities. Therefore, referring to the NCAR images on CR-39 plates irradiated by $2 \times 10^{12}\text{ neutrons}/\text{cm}^2$, the tracks on CR-39 plates

irradiated by 2×10^{10} neutrons/cm² were automatically measured by using HSP-1000. The track area of the opening of each track as well as its position was analyzed. In this paper, we discuss and demonstrate the results only for the sample extracted from the rabbit 3 days after the injection of ¹⁰B-WOW emulsion.

3. Results & Discussion

An example of CR-39 image scanned with the HSP-1000 is shown in Fig. 1. The larger ellipse track images originated from α -particles, and the smaller ones from proton tracks. It is considered that the contribution of Li tracks is not so large because of its shorter range. The opening area sizes of each track (etch pit) were obtained using the ellipse fitting application software for the HSP-1000.

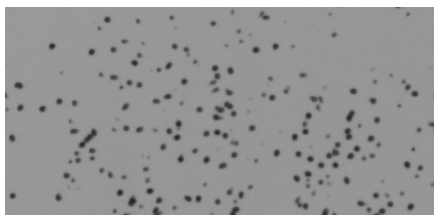


Fig.1 An example of CR-39 image ($350 \mu\text{m} \times 175 \mu\text{m}$) scanned with the HSP-1000 high speed image acquisition microscope system. The larger and the smaller ellipse images are α -tracks and proton tracks, respectively.

For the analyses of ¹⁰B accumulations and distributions in the tissues using α -tracks, major background tracks are proton tracks originated from (1) $^{14}\text{N}(n, p)^{14}\text{C}$; (2) $^1\text{H}(n, n)^1\text{H}$ reactions, (1) and (2) are of thermal and of fast neutron reactions, respectively. ¹H and ¹⁴N are biologically abundant nuclides. It is necessary to discriminate these background proton tracks from α -tracks. The LET values for the α - and Li particles expected from $^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$ reaction range between 100 and 400

keV/ μm and the LET values for protons originated in the $^{14}\text{N}(n, p)^{14}\text{C}$ and $^1\text{H}(n, n)^1\text{H}$ reactions are less than 100 keV/ μm . The area size of high-LET-particle tracks, such as α - and Li-tracks on CR-39 detector surface is relatively larger than protons'. Therefore, it is possible to separate background proton tracks and α -tracks.

Figure 2 shows the observed track area size distribution for the sample. There are two clearly separated peaks and lower one is due to proton tracks and higher one is due to α - and Li-particle tracks. But, it is considered that the contribution of Li tracks is not so large because of its shorter range. In this case, about 7.5×10^4 tracks were totally observed in the analyzed area of 2.3 cm^2 on the CR-39 plate.

From Fig. 2, we set $23 \mu\text{m}^2$ of track area size as the discrimination threshold level between proton and α - tracks. Then, the tracks of area size less than $23 \mu\text{m}^2$ were considered as proton tracks and subtracted from irradiated sample slice.

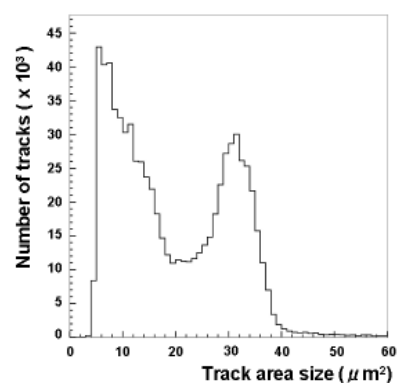


Fig.2 Track area size distribution of whole tracks appeared in irradiated sample slice. It is considered that the tracks larger than $23 \mu\text{m}^2$ of track area size are α - tracks and the tracks with area less than $23 \mu\text{m}^2$ are protons.

NCAR image" shown in Fig. 3 was only constructed by α - tracks and some Li tracks. It

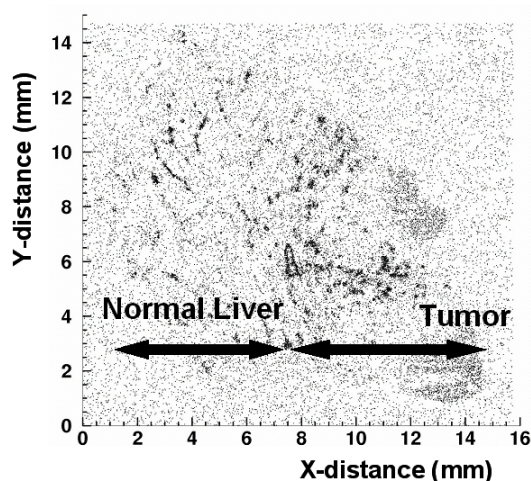


Fig.3 Image constructed using two dimensional scatter plot subtracted proton tracks (i.e. track mapping) of the coordinate of each track observed for whole sliced liver sections of the sample, which was extracted from the rabbit passed 3 days after the injection of ^{10}B -WOW emulsion. Tumor and normal tissue area in the liver are indicated in the figure.

is readily apparent that the α - track reveals the existence of ^{10}B atom delivered by WOW emulsion into the liver of rabbit. Several areas of dense α - track densities are recognized in the VX-2 tumor site in contrast to the normal liver section as seen in Fig. 3. This means that ^{10}B atoms delivered to the liver and selectively accumulated to the VX-2 tumor, even though the slice of sacrificed and frozen liver tissues was prepared 3 days after injection. Track density has been obtained as $557 \pm 24 \alpha/\text{mm}^2$ for the most concentrated region in the tumor section and $118 \pm 11 \alpha/\text{mm}^2$ for the normal liver part, respectively. Statistical errors indicated were given as 1 standard deviation.

However high LET tracks, probably α - tracks, were also observed at the outside region of the sliced liver section as seen in Fig. 3. The track density of that region is $63 \pm 8 \text{ tracks}/\text{mm}^2$. It is considered that adhesive tape used for fixing of the sample contained some α - emitter in its

compositions.

In this study, NCAR image produced by α - tracks enables us to analyze the ^{10}B accumulations and distributions in the target and to evaluate the effectiveness of ^{10}B carrier for BNCT. The newly developed high-speed image acquisition microscope (HSP-1000) enables us to reconstruct NCAR image by using a great number of neutron induced particle tracks. The quality of NCAR image is excellent for the precise analysis of BNCT studies and also verifies that the CR-39 track detectors have enough potential ability for NCAR analysis.

Acknowledgements

This work was supported in part by a Grant-in-Aid from the Ministry of Education, Science and Culture, Japan (No. 21659316 to Hironobu Yanagie). The thermal neutron irradiation was carried out using the JAEA (Tokai) JRR3 facility supported by the Inter-University Program for the Joint Use of JAEA Facilities.

5. Publications

1. Ogata A, Yanagie H, Ishikawa E, Morishita Y, Mitsui S, Yamashita A, Hasumi K, Takamoto S, Yamase T, Eriguchi M.: Antitumour effect of polyoxomolybdates: induction of apoptotic cell death and autophagy in in vitro and in vivo models. *Br J Cancer* 98(2), 399-409, 2008
2. Sakae M, Ito T, Yoshihara C, Iida-Tanaka N, Yanagie H, Eriguchi M, Koyama Y. : Highly efficient in vivo gene transfection by plasmid/ PEI complexes coated by anionic PEG derivatives bearing carboxyl groups and RGD peptide. *Biomedecine & Pharmacotherapy*. 62(7):448-53, 2008
3. Yanagie H, Kumada H, Sakurai Y,

- Nakamura T, Furuya Y, Sugiyama H, Ono K, Takamoto S, Eriguchi M, Takahashi H : Dosimetric evaluation of neutron capture therapy for local advanced breast cancer. *Appl Radiat Isot.* 67 (7-8) S63-66 2009
4. Furuya Y, Yanagie H, Wakahara T, Mishina Y, Akimoto H, Quang L.M, Hiroshima K, Yasuhara H : Improved survival in patients with breast rhabdoid tumors with multi-agent adjuvant chemotherapy combined with irradiation. *Cancer Chemother Pharmacol.* 64, 3, 623-627, 2009
 5. Yanagie H, Tanabe T, Sumimoto H, Sugiyama H, Matsuda S, Nonaka Y, Ogiwara N, Sasaki K, Tani K, Takamoto S, Takahashi H, Eriguchi M : Tumor growth suppression by adenovirus-mediated introduction of a cell- growth-suppressing gene tob in a pancreatic cancer model. *Biomed Pharmacother.* 63(4), 275-286 , 2009
 6. Yanagie H, Hisa T, Ogata A, Miyazaki A, Nonaka Y, Nishihira T, Osada I, Sairennji T, Sugiyama H, FuruyaY, Kidani Y, Takamoto S, Takahashi H, Eriguchi M : Improvement of sensitivity to platinum compound with siRNA knockdown of upregulated genes in platinum complex-resistant ovarian cancer cells in vitro. *Biomed Pharmacother.* 63(9), 553-560, 2009
 7. Yanagie H, Kakimi K, Hosoi A, Ogata A, Sakurai Y, Mouri K, Eguchi K, Morishita Y, Shinohara A, Sugiyama H, Takamoto S, Eriguchi M, and Takahashi H : Tumour Growth Suppression of Mouse Colon Cancer Cell Line by Boron Neutron Capture Therapy & Dendritic Cell Derived Immunotherapy *European J cancer* 72 , S116, 2009
 8. Mikado S, Yanagie H, Yasuda N, S. Higashi S, Ikushima I, Mizumachi R, Murata Y, Morishita Y, Nishimura R, Shinohara A, Ogura K, Sugiyama H, Iikura H, Ando H, Ishimoto M, S. Takamoto S, Eriguchi M, Takahashi H, Kimura M : Application of neutron capture autoradiography to Boron Delivery seeking techniques for selective accumulation of boron compounds to tumor with intra-arterial administration of boron entrapped water-in-oil-in-water emulsion *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 605(1), 171-174, 2009
 9. Yanagie H, Kumada H, Nakamura T, Higashi S, Ikushima I, Morishita Y, Shinohara A, Fujiwara M, Suzuki M, Sugiyama H, Kajiyama T, Nishimura R, Ono K, Eriguchi M, and Takahashi H : Feasible Evaluation of Neutron Capture Therapy for Hepatocellular Carcinoma using Selective Enhancement of Boron Accumulation in Tumour with Intra-arterial Administration of Boron-Entrapped Water-in- Oil-in-Water Emulsion. *Proceedings of 14th International Congress of Neutron Capture Therapy*, pp 157-160, 2010
 10. Yanagie H, Higashi S, Ikushima I, Mizumachi R, Murata Y, Morishita Y, Shinohara A, Yokoyama K, Fujiwara M, Iyomoto N, Novriana D, Sakurai Y, Mouri K, Sugiyama H, Nishimura R, Yanagawa M, Iizuka T, Sakurai Y, Suzuki M, Ono K, Nakajima J, Ono M, Eriguchi M, and Takahashi H : Enhancement of Gadtrinium Accumulation in Tumour with Intra-arterial Administration of Gd-DTPA-Entrapped Water-in-Oil-in-Water

Emulsion as Novel Gadolinium Carrier in VX-2 Rabbit Hepatic Cancer Model for Neutron Capture Therapy. Abstracts of 14th International Congress of Neutron Capture Therapy, pp 36, 2010

11. Yanagie H, Kumada H, T Nakamura T, Higashi S, Ikushima I, Morishita Y, Shinohara A, Fujiwara M, Suzuki M, Sugiyama H, Kajiyama T, Nishimura R, Ono K, Eriguchi M, Takahashi H: Dosimetric Evaluation for Neutron Capture Therapy to Hepatocellular Carcinoma using Intra-Arterial Administration of Boron- Entrapped Water-in-Oil-in-Water Emulsion IASTED Bioengineering 2010 Innsbruck, AUSTRIA Innsbruck, AUSTRIA pp126-130, 2010

Presentation

1. Yanagie H, Higashi S, Ikushima I, Terao T, Morishita Y, Nishimura R, Nagata M, Nagasaki T, Kakimi K, Imagawa T, Nakashima T, Arimori K, Eriguchi M, & Takamoto S :Application of Epirubicin Entrapped WOW Emulsion by Double Emulcification Technique to Arterial-Injection-Chemotherapy for Hepatocellular Carcinoma. 100th Annual Meeting AACR. Denver, CO, USA. April, 2009
2. Yanagie H, Takahashi H : Boron Neutron Capture Therapy. -Application of Drug Delivery System- : Bench to Bed Side, UCB-UT 2nd Advanced Summer School 2009, Kiyosato, Yamanashi, JAPAN August, 2009
3. Yanagie H, Kakimi K, Hosoi A, Ogata A, Sakurai Y, Mouri K, Eguchi K, Morishita Y, Shinohara A, Sugiyama H, Takamoto S, Eriguchi M, Takahashi H : Tumour

Growth Suppression of Mouse Colon Cancer Cell Line by Boron Neutron Capture Therapy & Dendritic Cell Derived Immunotherapy. Joint ECCO15-34 ESMO, Berlin, Germany September, 2009

4. Yanagie H, Kumada H, Nakamura T, Higashi S, Ikushima I, Morishita Y, Shinohara A, Fujiwara M, Suzuki M, Sugiyama H, Kajiyama T, Nishimura R, Ono K, Eriguchi M, Takahashi H: Dosimetric Evaluation for Neutron Capture Therapy to Hepatocellular Carcinoma using Intra-Arterial Administration of Boron- Entrapped Water-in-Oil-in-Water Emulsion IASTED Bioengineering 2010. Innsbruck, AUSTRIA, February, 2010
5. Yanagie H, Higashi S, Ikushima I, Mizumachi R, Murata Y, Morishita Y, Shinohara A, Yokoyama K, Fujiwara M, Iyomoto N, Novriana D, Sakurai Y, Mouri K, Sugiyama H, Nishimura R, Yanagawa M, Iizuka T, Sakurai Y, Suzuki M, Ono K, Nakajima J, Ono M, Eriguchi M, and Takahashi H : Enhancement of Gadolinium Accumulation in Tumour with Intra-arterial Administration of Gadoteridol- Entrapped Water-in-Oil-in-Water Emulsion as Novel Gadolinium Carrier in VX-2 Rabbit Hepatic Cancer Model for Neutron Capture Therapy. 14 International Congress of Neutron Capture Therapy, Buenos Aires, ARGENTINE REPUBLIC, 26th October 2010,
6. Yanagie H, Kumada H, Nakamura T, Higashi S, Ikushima I, Morishita Y, Shinohara A, Fujiwara M, Suzuki M, Sakurai Y, Sugiyama H, Kajiyama T,

Nishimura R, Ono K, Nakajima J, Ono M, Eriguchi M, and Takahashi H : Feasible Evaluation of Neutron Capture Therapy for Hepatocellular Carcinoma using Selective Enhancement of Boron Accumulation in Tumour with Intra-arterial Administration of Boron-Entrapped Water-in-Oil-in-Water Emulsion. : 14 International Congress of Neutron Capture Therapy, Buenosaires, ARZENTINE REPUBLIC, 25th October 2010.

7. Yanagie H, Kumada H, Nakamura T, Horiguchi Y, Higashi S, Ikushima I, Morishita Y, Shinohara A, Yokoyama K, Iyomoto N, Novriana D, Yanagawa M, Iizuka T, Fujiwara M, Mizumachi R, Murata Y, Sakurai Y, Mouri K, Sakurai Y, Suzuki M, Masunaga S, Nishimura R, Ono K, Ono M, Eriguchi M and Takahashi H : Feasible Evaluation of Neutron Capture Therapy for Hepatocellular Carcinoma. -Application of WOW emulsion as delivery systems of neutron capture agents. GoNERI Symposium, The University of Tokyo, Tokyo, JAPAN, 8th December 2010
8. 柳衛宏宣、三角省二、安田仲博、東 秀史、生嶋一朗、水町涼治、村田雄二、垣見和宏、細井 亮、緒方亜弥、櫻井由里子、毛利きくえ、江口加代子、森下保幸、篠原厚子、杉山弘高、江里口正純、小倉紘一、高橋浩之 : 難治性癌に対する中性子捕捉療法の適応拡大へ向けた基礎研究 : 日本原子力研究開発機構原子炉設備利用に関するシンポジウム、東京大学武田先端知ビル、東京 2010年12月3日

「胸膜中皮腫に対する新規ホウ素製剤を用いたホウ素中性子捕捉療法の治療効果の検討」

大阪大学大学院医学系研究科 李 千萬

・研究の目的と意義

胸膜中皮腫はアスベスト暴露後 30～40 年後に発症する播種性の難治性悪性腫瘍である。アスベスト取扱の従業員等に発症することが報告されているが、工場周辺住民にも発症したことから、俄然社会的関心が高まり、その治療やハイスク群に対するサベ イアンスが注目されている。治療は化学療法、手術療法、放射線療法を組み合わせた集学的治療が行われる。化学療法は葉酸代謝拮抗剤の登場で、白金製剤との組み合わせによる化学療法が主流となっているが、化学療法単独での予後は、他の悪性腫瘍に比し、非常に悪く、難治性腫瘍と言われる所以である。また、予後の改善には、病変の完全切除が望ましいが、播種性病変であることから、完全切除は難しい。手術は胸膜肺全摘術という、非常に侵襲の強い術式であり、また難度の高い手術である。術後は片肺となり、残存肺機能は低下するので、その手術適応も限られている。また、手術を行っても、再発の可能性が高く、術後補助療法が必要である。術後補助療法としての化学療法や放射線療法が予後改善に寄与すると考えられている。放射線療法は、世界的には、これまでに術後補助療法として強度変調放射線治療（IMRT）が行われているが、術後残存肺の放射線性肺臓炎が問題となっており、また、手術不能症例での放射線療法も、肺臓炎のリスクが高く、放射線療法を行うことは容易ではない。集学的治療を行っても、再発の可能性が高い難治性の胸膜中皮腫に対し、既存の治療法以外の画期的な新規治療法が切望されている。これまでに遺伝子治療

などの新規治療法が検討されているが、われわれは、これまでに多くの瀰漫性腫瘍や浸潤性の高い腫瘍で高い治療効果が挙げられている BNCT に注目した。

鈴木らは、胸膜中皮腫に対し、ホウ素中性子捕捉療法（以下、BNCT）を行うことは、IMRT などの既存の放射線療法に比し、有害事象を生じる可能性が低く、また、胸腔に広範囲に進展した胸膜中皮腫に対し、放射線性肺臓炎のリスクが低いために、複数回の照射が可能であることを報告している。実際に、現在、胸膜中皮腫症例に対する既存のホウ素製剤を用いた BNCT による臨床研究が京都大学原子炉実験所 KUR にて行われているが、複数回の照射を行っている。

我々は胸膜中皮腫に対し親和性の高いホウ素製剤を開発し、これを用いた基礎研究を行った。既存のホウ素製剤を用いた BNCT は、これまでの他の腫瘍での治療法と同じで、静脈投与を行い、そののちに中性子照射を行っている。しかしながら、我々は、新規ホウ素製剤の特性である高い親和性に着目し、以下の基礎実験では、マウスの胸腔内に新規ホウ素製剤を投与し、BNCT を行った。

胸腔内投与に関しては、臨床において播種性病変に対し、特に癌性腹膜炎の場合には、脂溶性の高い化学療法剤を腹腔局所に注入する化学療法が行われている。胸膜中皮腫の場合に、難治性胸水などで胸腔ドレナージを行うことがあり、また胸膜中皮腫の確定診断には胸膜生検が必要であることから、また VATS を行う機会もあるために、比較的容易に新規ホウ素製剤を胸腔に注入する

ことが可能であると考えられ、問題は殆どないと考える。

BNCT が一般化し、多様な腫瘍 (特に深部臓器) に対する治療が行われた場合に、既存のホウ素製剤以上に腫瘍内ホウ素濃度が高く、腫瘍正常組織内ホウ素濃度比 T/N, 腫瘍血液ホウ素濃度比 T/B 比が高い製剤を用いることができれば、今まで以上に深部腫瘍に対する治療効果が高まり、BNCT の適応も広がると考えられ、今後の BNCT の普及に必要な研究であると考ええる。

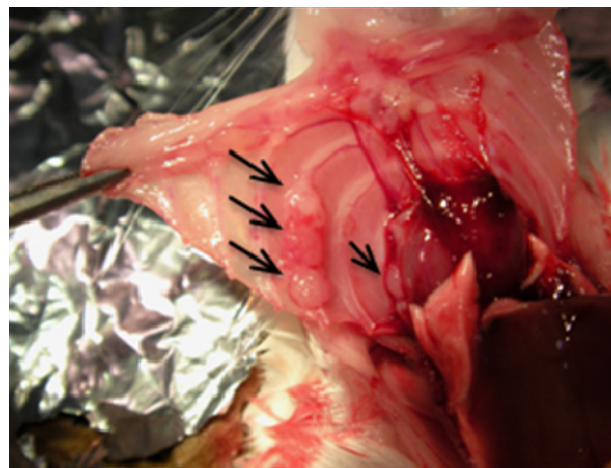
・その研究をどのように行ったか

- ① 新規ホウ素製剤の胸膜中皮腫細胞株への結合性を Fluorescein 標識物質の胸膜中皮腫細胞への結合阻害率より検討した。

マウス胸膜中皮腫細胞株を 96 well flat plate に培養後パラフォルムアルデヒドにて固定し、HA-DSBL-BSH や HA-BND-S BSH などの各新規ホウ素製剤、BSH との結合性を検討した。

- ② マウス胸膜中皮腫モデルを作製し、新規ホウ素製剤を用いた BNCT を行った。BNCT 後に予後を経過観察し、その生存率を検討した。

マウスモデルの作製：マウス胸膜中皮腫細胞株を 5×10^6 個/100 μL を BALB/c マウスの右胸腔に注入し、胸膜中皮腫モデルを作製した。胸膜中皮腫細胞注入後 8 日目の患側胸腔を観察すると、図の如く、壁側胸膜、臓側胸膜ならびに胸腔肺尖部近傍に腫瘍の形成を認めた。本モデルは腫瘍細胞注入後 16 日で全例腫瘍により死亡するモデルである。



上記マウス疾患モデルを用い、マウス胸膜中皮腫細胞を胸腔に注入後 6 日目に既存のホウ素製剤

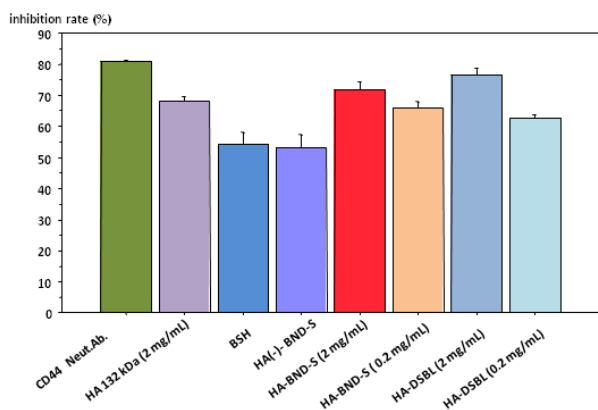
(BSH) を、5 日目に新規ホウ素製剤をマウス胸腔に注入し、JRR-4 において BSH 注入後 1 時間で $0.7 \sim 1.1 \times 10^{12} \text{ n/cm}^2$ の熱中性子を照射し、コントロール群を含めた各ホウ素製剤投与マウスを飼養、経過を観察し、その生存期間を検討した。

・どのような成果を得たか

- ① 新規ホウ素製剤の胸膜中皮腫細胞への結合性次図に結合阻害実験の結果を示す。

新規ホウ素製剤は、Fluorescein 標識物質の腫瘍細胞への結合を阻害し、新規ホウ素製剤の腫瘍細胞への親和性が BSH 等に比し、高いことが明らかとなった。

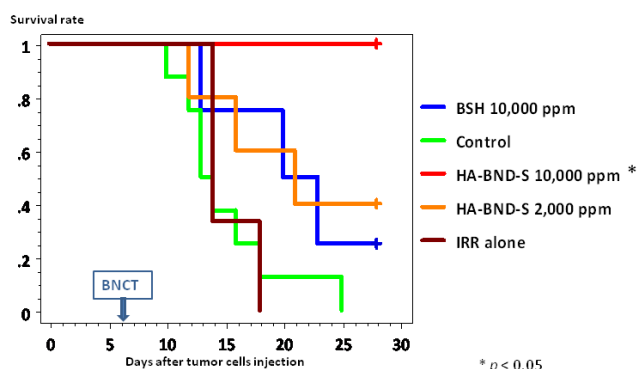
また、HA-BND-S BSH や HA-DSBL-BSH の Fluorescein 標識物質の腫瘍細胞への結合の阻害率は、濃度依存的に上昇し、ある一定の濃度範囲においては、HA-BND-S BSH や HA-DSBL-BSH は、マウス胸膜中皮腫細胞に対し、濃度依存的に結合することが明らかとなった。



② 新規ホウ素製剤を用いたホウ素中性子捕捉療法による治療実験

各群の平均生存期間は、コントロールが 15.1 日、中性子照射のみが 15.3 日であり、BSH 10,000 ppm 群が 19.8 日、HA-BSH DSBL 2,000 ppm (data not shown) と HA-BND-S BSH 2,000 ppm がともに 18.2 日であり、コントロールと差を認めなかったのに対し、HA-BND-S BSH 10,000 ppm 群は 28 日間の観察期間において 5 匹全例が生存しており、有意に生存率の延長を認めた ($p < 0.05$)。

また、28 日目に HA-BND-S BSH 10,000 ppm 群の胸腔内を観察すると 5 匹中 3 匹において腫瘍を認めず、ほぼ治癒させることに成功した。

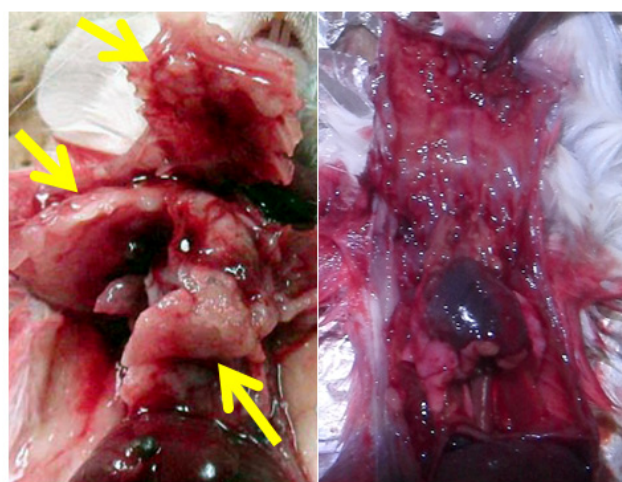


腫瘍細胞注入後の各ホウ素製剤投与マウスの生存率

Control 群、HA-BND-S BSH 10,000 ppm

投与群の胸腔内腫瘍の進展状態を次図に示す。

Control 群は、死亡直後のマウスの胸腔内で、矢印に示す胸膜中皮腫瘍が両側胸腔内から縦隔・心臓を覆い尽くしている。一方、HA-BND-S BSH 10,000 ppm 投与群では、腫瘍細胞注入後 28 日目 (BNCT 後 22 日目) での胸腔内においては、生存 5 匹中 3 匹で肉眼的に明らかな腫瘍を認めなかった。



Control

HA-BND-S 10,000 ppm

・その成果に対する評価

我々はこれまでの実験結果において、HA-BND-S BSH がマウス胸膜中皮腫モデルを用いた BNCT 実験において著明な治療効果を示し、コントロールに比し、有意に高い生存率を示した。

残念ながら、経過観察期間に限度があったため、最終的に照射後何日目まで生存可能であったかは不明であるが、5 匹中 3 匹には、照射後 22 日目で明らかな腫瘍を認めず、ほぼ治癒せしめることができた。

残り 2 匹では腫瘍細胞を認めたため、今後は、複数回の照射や、免疫療法との併用療法など、現在胸膜中皮腫治療でも臨床に応用できる方法を

模索する必要があると考えられた。

しかしながら、これまでの治療実験において、本モデルは腫瘍細胞注入後 16 日までで死亡する激烈なモデルにも関わらず、腫瘍細胞注入後 28 日目でも全例生存するという、非常に治療効果の高い結果を示した。

新規ホウ素製剤を用いた患側胸腔内投与ホウ素中性子捕捉療法では、本マウス胸膜中皮腫モデルにおいて、本製剤による毒性を本製剤投与後 23 日目までに示さず、また、非常に高い治療効果を示した。

今後は、毒性試験など GLP 試験を含めた前臨床試験を行い、現在行われている conventional なホウ素製剤による胸膜中皮腫に対する BNCT の臨床研究を注視しつつ、臨床研究への準備を進めることを検討している。

研究成果の記述

現在、追加実験を行い投稿準備中である。

4.1 中性子利用分析を用いた自然科学の究明

海老原充, 大浦泰嗣, 白井直樹, 篠塚一典, Wee Boon Siong, M. A. Islam, 伊佐純子, 橋詰二三雄,
長谷川雅人, 日原健, 田村麻衣, 日高義浩, 渡辺良, 栗飯原はるか, 伊佐美紀, 大井誠, 浜中芳文,
麻生和弥, 熊谷和也, 箕輪はるか*

M. Ebihara, Y. Oura, N. Shirai, K. Shinotsuka, Wee Boon Siong, M. A. Islam, J. Isa, , F. Hashizume, M.
Hasegawa, K. Hihara, M. Tamura, Y. Hidaka, R. Watanabe, H. Aihara, M. Isa, M. Ohi, Y. Hamanaka, K. Aso,
K. Kumagai and H. Minowa*

首都大学東京大学院理工学研究科, *東京慈恵会医科大学

Graduate School of Science and Jikei University Medical School (*)

1. はじめに

平成 20 年度から 22 年度にかけて、標記課題で原子力研究開発機構（以下、原子力機構と略記）施設を利用した共同研究を行った。これまで原子力機構の前身の日本原子力研究所の施設を利用して中性子放射化分析に関する様々な研究を実施してきたが、その研究は放射化分析法の方法論的からは 2 つに分類できる。1 つは宇宙物質の非破壊中性子放射化分析（機器中性子放射化分析）（INAA）であり、もう一つは目的元素を絞って高感度な分析を行う放射化学的中性子放射化分析（RNAA）である。当該年度における共同研究もこの両方の手法を用いて実施した。どちらの手法を用いる研究においても、いくつかの異なる種類の隕石について、その元素含有量を正確に求め、その元素存在度に基づいて、それらの隕石が形成された太陽系初期の物質の進化について考察することを目的とした。中性子放射化分析法は宇宙物質の元素分析法としてはもっとも有効な分析法であり、隕石試料に加えて宇宙探査計画で地球に持ち帰られる地球外試料の分析に威力を発揮した。我が国は世界に冠たる隕石保有国である。その多くは南極大陸から回収されたもので、国立極地研究所に保管されている。本研究では主にこの南極隕石

を用いて実施した。また、本研究実施中にはやぶさ探査機が小惑星イトカワから地球に向かって飛行していた。最終的にはやぶさは平成 23 年 6 月に地球に帰還し、イトカワ表面から試料を持ち帰ったことが確認された。こうした宇宙探査による地球外試料の回収、およびその分析も近い将来、その機会が増すと予想される。本研究期間においてはそうした状況を想定して、中性子放射化分析法の有効性を確認するための実験も行った。

本報告では 2 つの研究成果について述べる。一つは中性子放射化分析を隕石試料に適用した例として、火星隕石の INAA についてその成果を紹介する。もう一つは、NAA における分析感度を高める目的で、中性子照射後目的元素を放射化学的に精製して γ 線測定を行う放射化学的中性子放射化分析（RNAA）法に述べる。

2. 火星隕石の非破壊中性子放射化分析

南極大陸からは多くの隕石試料が回収されているが、その中にはこれまで余り発見されていなかったような稀少な隕石が少なくない。例えば月から飛来した月隕石は南極大陸で初めて発見されたし、火星からきたと考えられている SNC 隕石（以下、火星隕石とする）も、少な

らぬ数が南極大陸で発見され、回収されてきた。一方、これまでもかなりの数の隕石の落下があったが、南極隕石によってその多様性がさらに明らかになった隕石グループもある。本研究では南極大陸の大和山脈から回収された火星隕石 Y-000097 とアラン高原から回収された同じく火星隕石 ALH 77005 について、その元素組成を中性子放射化分析法と中性子誘導即発 γ 線分析 (PGA) で求めた。さらに、データを補完する為に、機器光量子放射化分析 (PAA) 法も利用した。

上記 2 つの火星隕石について、まず JRR-3 の即発 γ 線分析装置を用いて、主成分、副成分について元素組成を求めた。PGA 分析では粉末試料を調整して、分析に供した。PGA 終了後、充分冷却の後、粉末試料の一部を清浄なポリエチレン袋に封入し、INAA を実施した。INAA は照射時間を変えて 2 度実施した。始めに JRR-3 の気送管照射施設 PN-3 を利用して 10 秒間照射し、約 5~10 分冷却後、短寿命放射性核種の放出する γ 線を Ge 半導体検出器で測定した。これにより、Na, Mg, Al, Ca, Ti, V を定量した。PGA で利用した残りの試料の一部を別のポリエチレン袋に封入し、JRR-4 の T パイプにおいて 20 分照射し、数日冷却後、首都大学放射性同位元素実験施設において搬入した。搬入後、約 1 ヶ月に渡って 3~4 回、冷却時間を変えながら繰り返し γ 線測定を行った。その結果、約 15 元素について定量値を得ることができた。表 1 は PGA, INAA および IPAA によって得られた結果をまとめたものである。3 つの放射化分析を用いることによって、合計 29 の元素について定量値を得ることができた。ALH 77005 については文献値があり、表 1 では本研究で得られた値と文献値を比較しているが、塩素で 3 倍の違いが認められたが、それ以外の元素では両方で満足すべき一致が認められた。

火星隕石はその岩石・鉱物学的特徴からシャーゴッタイト、ナクライト、シャシナイトの 3 つに分類され、シャーゴッタイトはさらに 2 つに、またこれらの分類に属さない 1 隕石 (ALH 84001) に細分類されてきた。その後、我々のグループによって元素組成によっても、同様の分

類が可能であることが確認された。図 1 は元素組成による分類を示したもので、縦軸に Mg/Si、横軸に Ca/Si のそれぞれの元素組成比をプロットしたものである。この図に Y-000097 隕石の元素組成比をプロットすると、レルズライト質シャーゴッタイトの領域に入ることが分かる。

レルズライト質シャーゴッタイトの元素組成はある程度の幅を示すが、図 2 は Sc と Co を縦軸と横軸に取り、同隕石をプロットしたものである。この図で明らかなように、レルズライト質シャーゴッタイトは 2 つのグループに分類可能なことがわかった。この違いは隕石中の橄欖石と輝石の組成比が異なることに起因しており、この図から Y-000097 は LEW 88516 と Y-793605 と同じグループに属するものの、ALH77005 とは異なることが分かる。

3. 放射化学的中性子放射化分析による岩石試料中の希土類元素の定量

RNAA は中性子照射後に定量目的元素を放射化学的に分離・精製して γ 線測定する定量分析法である。これは破壊分析であり、試料を放射化後に化学分離するため、分析の効率は悪いが、妨害元素を含めたマトリックス元素を取り除くことができるので感度の高い分析が行える。また、放射化学分離を行う前に定量目的元素を一定量加え、化学分離後の量を定量することにより化学分離に伴う収率を正確に求めることができるので、得られる値の確度が高いという特徴をもつ。希土類元素 (REE) は宇宙・地球化学的に尤も重要な元素グループの一つであり、中性子放射化分析で比較的高い感度をしめす。しかし、一部の地球化学的、宇宙化学的試料では REE に枯渇するものも少なからず存在し、その様な試料の REE を正確に定量するには RNAA が最も信頼できる手法と言える。

ユレライト隕石は分化隕石であるエコンドライト隕石に分類されるが、始原的な特徴ももち、その起源については色々なモデルが提唱されているが、結論が出るに至っていない。そうした議論で重要な意味をもつ REE の存在度に関してもこれまで多くの研究が行われてきたが、その起源や保有鉱物層に関しては明確な結論が得ら

れていない。そこで本研究では RNAA を用いてユレライト中の REE の全岩存在度、および鉱物相関の分布を求め、ユレライト隕石の起源を考察することを目的とした。

アフリカ大陸で発見され、回収された 4 つのユレライト隕石 (NWA 2234, NWA 3222, NWA 4508, NWA 4519) について、RNAA に先立って PGA, INAA を実施した。PGA と INAA の実験操作は 2 に述べた火星隕石に適用した操作と同様である。これら非破壊分析終了後、REE の RNAA を行った。各隕石試料約 50 mg を石英管に封入し、原子力機構の研究用原子炉 JRR-3 の HR 照射孔において 24 時間の中性子照射を行った。照射後 5 日の冷却を経て試料を首都大学放射性同位元素研究施設に搬送し、直ちに REE の化学分離操作を行った。利用した放射化学分離操作は本研究室で開発した後、何度かの改良を重ねたもので、論文として公表されている (Minowa and Ebihara, Anal. Chim. Acta 489, 25, 2003)。REE の放射化学分離操作に伴う化学収率はすべての分離操作終了後、ICP-AES によって求めた。

今回得られたユレライト隕石 4 試料に関する REE の定量値を図 2 に示す。この図では REE 濃度を太陽系の元素組成を示す CI コンドライト隕石の濃度で規格した相対値で表してある。地表上の岩石の REE 濃度はこの表示法で示すと原子番号の小さい REE で数百、原子番号の大きな REE で約 50 であり、ユークライト隕石中の REE 濃度が約 2 桁低い値であることが分かる。この濃度レベルの REE の定量には高感度機器分析法として利用されている ICP-MS を用いることも可能であるが、隕石試料の様に、限られた試料で分析せざるを得ず、かつ、繰り返し分析が難しい場合には ICP-MS よりも RNAA の法が得られた値の信頼性は高い。また、化学分離操作に先立って定量目的元素 (ここでは REE) の担体を一定量加えることによって化学収率を求めることが可能で、かつ、汚染レベルが加える担体量に無視できる程度であれば、化学分離操作中の汚染も分析値に影響を与えない。従って、一般に、RNAA による定量値は ICP-MS による定量値より確度が高いといえる。このことは、定量目的元素の濃度が低くなればなるほど、その

程度は大きくなり、RNAA の優位性が高まる。

本研究では REE の RNAA にとって誤差要因となる ^{235}U の中性子誘導核分裂片の寄与を直接見積もる方法を検討した。 ^{235}U の中性子誘導核分裂片としては ^{140}La , ^{141}Ce , ^{147}Nd の寄与が憂慮される。そこで、U の濃度を ^{235}U の中性子誘導核分裂片 ^{140}Ba の生成放射能から見積り、同一試料について REE, U の定量を行い、あわせて U の REE への寄与を求めた。この方法によって REE のより正確な定量値を得ることができた。

さらに、RNAA 法と化学溶出法を組み合わせ、ユレライト隕石中の REE の分布について調べた。中性子照射後の試料を EDTA および塩酸で段階的に侵出し、それぞれの溶液に可溶の鉱物相と不溶の相に分離して、それぞれの相について REE の定量を行った。得られたデータを用いて、宇宙化学的考察をおこなった。

研究成果 (発表論文)

(共同研究の期間に JRR-3, JRR-4 を用いて得られた成果報告)

1. N. Tanaka, Y. Oura and M. Ebihara (2008). Determination of iridium and gold in rock samples by using pre-concentration neutron activation analysis. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 278, 603-606.
2. M. Ebihara, Y. S. Chung, H. M. Dung, J. H. Moon, B.-F. Ni, T. Otoshi, Y. Oura, F. L. Santos, F. Sasajima, Sutisna, B. S. Wee, W. Wimolwattanapun, A. K. B. H. Wood (2008). Application of NAA to air particulate matter collected at thirteen sampling sites in eight Asian countries: A collaborative study. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 278, 463-467.
3. A. Yamaguchi, A. A. Barrat, R. C. Greenwood, N. Shirai, C. Okamoto, T. Setoyanagi, M. Ebihara, I. A. Franchi and M. Bohn (2009). Crustal partial melting on Vesta: Evidence from highly metamorphosed eucrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 7162-7182.
4. N. Shirai and M. Ebihara (2009). Chemical characteristics of ilmenitic shergottites Yamato 000097 and the magmatism on Mars inferred from chemical compositions of shergottites. *Polar Science* 3, 117-133.
5. A. Yamaguchi, H. Takeda, L. E. Nyquist, D. Bogard, Y. Karouji, M. Ebihara, C.-Y. Shih, Y. Reese, D. Garrison and G. McKay (2010). The variety of lithologies in the Yamato-86032 lunar meteorite: Implications for formation processes of the lunar crust. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74,

4507-4530.

表1 火星隕石Y-000097とALH77005の元素組成。(酸化物は%, それ以外の元素はppmで表記)

	ALH 77005				Y000097			
	This work ^a		Literature ^b		This work ^a			
			Min	Max				
SiO ₂	41.3	± 1.1	41.3	- 43.08	45.6	± 2.0		
TiO ₂	0.532	± 0.014	0.3	- 0.46	0.38	± 0.02		
Al ₂ O ₃	3.27	± 0.06	2.19	- 3.14	2.24	± 0.04		
Cr ₂ O ₃	1.02	± 0.01	0.83	- 1.05	1.01	± 0.01		
FeO	21.4	± 0.1	18.13	- 20.71	19.89	± 0.03		
MnO	0.460	± 0.016	0.439	- 0.500	0.51	± 0.01		
CaO	3.96	± 0.15	2.83	- 3.95	4.17	± 0.47		
MgO	28.7	± 2.6	25.2	- 29.69	25.8	± 1.7		
Na ₂ O	0.592	± 0.007	0.37	- 0.597	0.408	± 0.001		
K ₂ O	0.0322	± 0.0060	0.025	- 0.059	0.0282	± 0.0023		
Cl	42.7	± 9.9	14		39.6	± 14.2		
Sc	22.5	± 0.1	19.0	- 22	24.66	± 0.02		
V	138	± 6	132	- 166	180	± 8		
Co	77.5	± 0.6	67.2	- 78	68.3	± 0.2		
Ni	336	± 3	100	- 370	290	± 9		
Zn	53.4	± 2.0	49.4	- 71	58.0	± 0.9		
Ga	10.4	± 1.6	6.07	- 9.3	7.11	± 0.47		
Rb	1.23	± 0.12	0.626	- 0.828	-			
Sr	15.9	± 1.3	6.2	- 100	9.69	± 0.73		
Y	9.00	± 0.28	6.18		5.67	± 0.16		
Zr	23.4	± 0.6	13.87	- 19.5	12.7	± 0.4		
La	0.459	± 0.027	0.1812	- 0.614	0.299	± 0.011		
Ce	1.26	± 0.14	0.742	- 1.6	0.719	± 0.059		
Sm	0.738	± 0.009	0.226	- 0.77	0.417	± 0.002		
Eu	0.343	± 0.014	0.1187	- 0.373	0.204	± 0.008		
Tb	0.344	± 0.093	0.16	- 0.296	0.174	± 0.014		
Yb	0.864	± 0.073	0.315	- 0.919	0.603	± 0.034		
Lu	0.101	± 0.007	0.0461	- 0.127	0.0767	± 0.0036		
Hf	0.940	± 0.064	0.51	- 0.951	0.479	± 0.029		

^aErrors are due to counting statistics (1σ) in γ -ray counting.

^bThe range for ALH 77005 (Meyer, 2007).

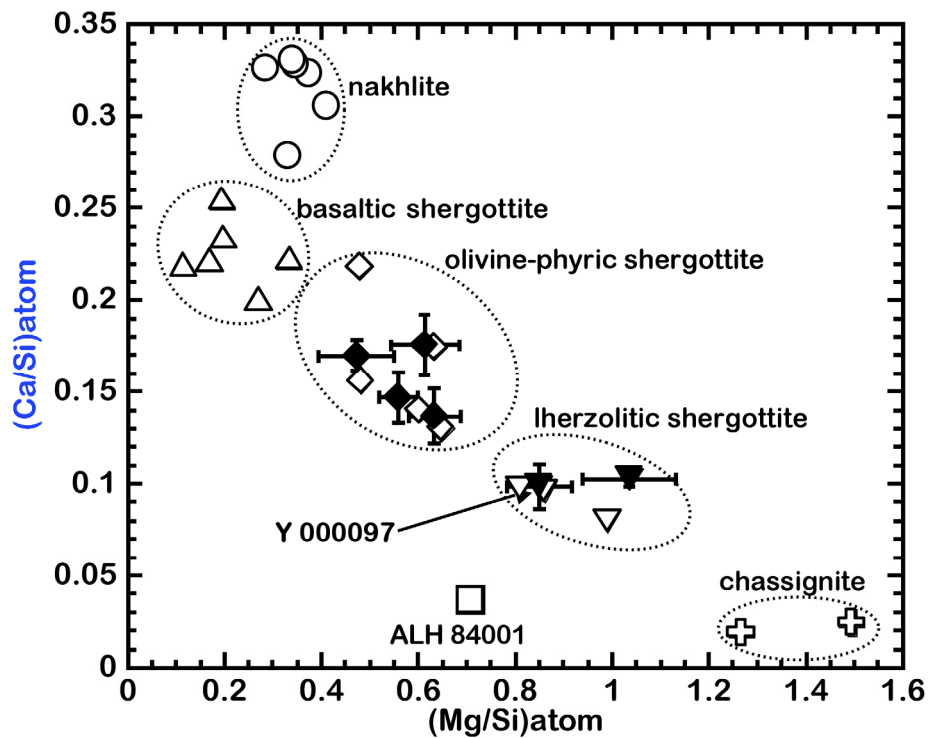


図1 Mg/Si 比と Ca/Si 比（ともに原子数比）による火星隕石の分類

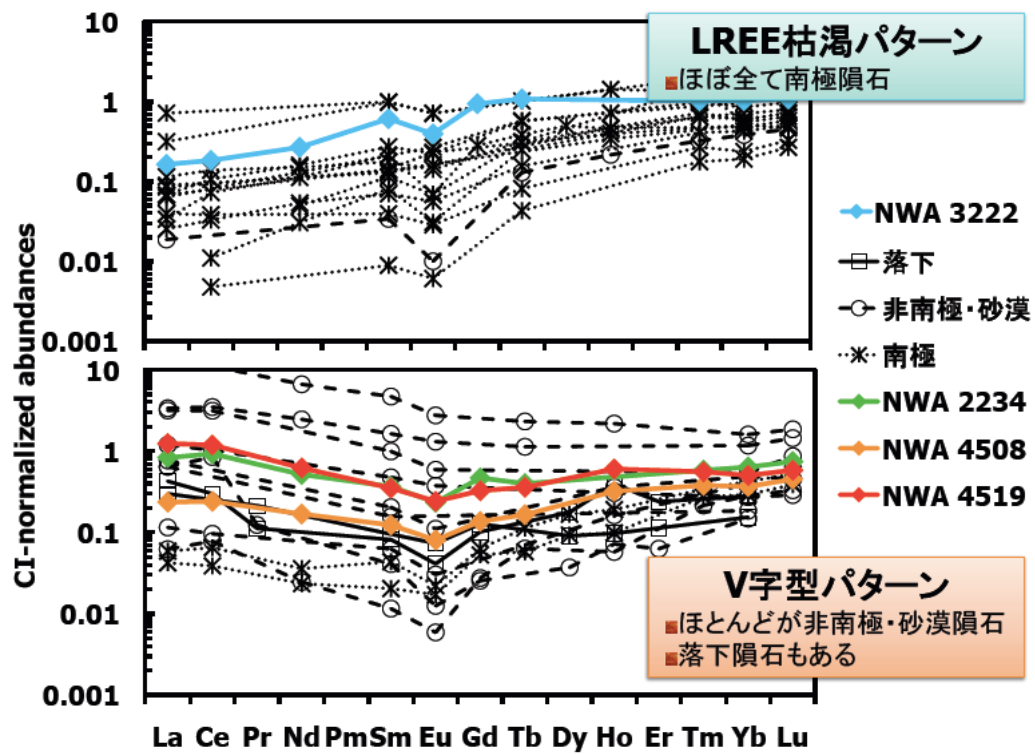


図2 ユレライト隕石の REE 存在度パターン（CI 隕石で規格化した相対存在度）

「堆積岩の微量元素組成から読み取る海洋における環境変動(II)
生物大量絶滅イベントの要因解明へ向けて」

Environmental perturbation in ocean understood from trace element compositions of
sedimentary rocks (II)

筑波大学・生命環境系 丸岡 照幸

(1) 研究目的と意義

堆積岩にはその物質が堆積した当時の情報が含まれており、うまく選ぶことで微量元素濃度や同位体比、さらに化学種組成などの地球化学的な指標により堆積環境を推定することが可能である。本研究では特に生物大量絶滅イベントに対応する堆積岩を研究対象とし、それを引き起こした環境変動を読み取ることを目的として研究を進めた。特に、本研究では白亜紀-古第三紀境界(Cretaceous-Paleogene boundary)と呼ばれる地質境界に関する研究を進めた。

ある短期間に多数の生物が絶滅したことが化石の不連続性から示され、このような事象は大量絶滅イベントと呼ばれる。生物史において顕著なものは5回知られており、先の白亜紀-古第三紀(K-Pg)境界もそのような大量絶滅イベントのひとつであり、恐竜など大型爬虫類をはじめとする多数の生物が絶滅した。このK-Pg境界は「紀」よりも大きな地質区分である「代」の境界(中生代-新生代境界)にも対応しており、その規模が大量絶滅イベントの中においても際立ったものであったと考えられている。「代」における境界には古生代-中生代の境界に相当する、ペルム紀-トリアス紀境界があり、これは地球史において最大の絶滅イベントであったと考えられている。)。

ここで議論する白亜紀-古第三紀境界における大量絶滅イベントは隕石衝突後の環境激変により引き起こされたと考えられている。現在では隕石衝突イベントは一般的に認められているが、提案された当時は「異端」と扱われていた。この仮説はK-Pg境界粘土層にイリジウムの濃縮が見出されたことをもとに提案された。イリジウムは親鉄元素と呼ばれる一群の元素に属している。地球にコア・マントル・地殻という層構造が形成され

るときに、これらの元素は地球中心部にある金属鉄を主成分とするコアに取り込まれた。したがって、地球表層物質には極微量にしか存在していない。一方、隕石や彗星のような層分化を経ていない地球外天体にはその存在量が多い。したがって、明らかに表層でできたと考えられる粘土層にイリジウムを含め親鉄元素が多量に存在することは、その中に地球外天体によりもたらされた成分が含まれていることを示している。

このイリジウムの研究に触発されて、多くの研究者がK-Pg境界の絶滅イベントに関する問に取り組みようになった。これらにより隕石の衝突を示す衝撃石英やダイヤモンドの存在など様々な証拠が集められるようになり、さらにK-Pg境界にできたと考えられる衝突クレーターも見出されるに至り、「異端」として扱われていた学説も現在では一般的に広く認められるようになっていく。

しかし、隕石衝突はあくまでも大量絶滅の「引きがね」にすぎず、実際に大量絶滅を引き起こしたのは、隕石衝突後の「環境変動」のはずである。しかし、実際にどのような環境変動が絶滅の直接的な要因であったのかは定かでは無い。

本研究ではイリジウムとともに他の元素の濃度分析をもとに、隕石衝突のあとにどのような環境変動が起き、大量絶滅につながったのかを議論する。

(2) 研究方法

本研究で使用した試料はデンマーク王国 Steven Klint において採取した白亜系-第三系の堆積岩で、境界に粘土層を含んでいる。本試料は独立行政法人海洋研究開発機構・西尾嘉朗博士に提供していただいた。

イリジウム含有相を認識するために境界粘土

層を過酸化水素・硝酸で酸化処理し、その上澄み液を乾固させた試料も一部準備した。この酸溶解成分の分離は東京大学地震研究所・賞雅朝子博士に協力していただいた。

岩石試料は粉碎後、石英ガラスに 100~200mg 程度封入した。数本ごとに JRR-3・水力照射にて 48 時間照射し、1 ヶ月程度後に多重ガンマ線検出装置“GEMINI”において放射能測定を行った。(分析に関しては量子ビーム応用研究部門・中性子産業利用技術研究ユニット・中性子イメージング・分析研究グループ所属の初川雄一博士指導のもとに行った。) 照射は 2 回行った。照射条件は以下の表に示す。

	照射開始		照射終了		設備位置	受付番号	サイクル
第一回	2009/1/13	13:30	2009/1/15	13:30	HR2-L	K1150	R3-20-06
第二回	2009/2/17		2009/2/19		HR2	K1187	R3-20-07

標準試料として、地質調査所(GSJ)において作製された岩石標準試料 JP-1 を用いた。照射ごとに各 1 本の標準試料を岩石試料とともに照射した。各試料は JP-1 のイリジウム濃度を 2ppb として規格化した。

(3) 結果およびその評価

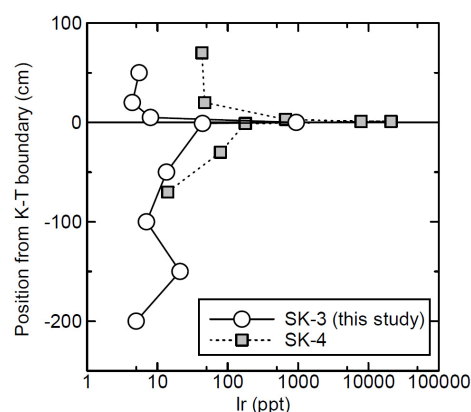
(a) SK-3A~3I

本試料はデンマーク王国 Steven Klint にある一箇所の露頭から連続サンプリングしたものである。SK3-F は K-Pg 境界粘土層である。この試料におけるイリジウム濃度を以下に示す。

試料名	境界からの位置 (cm)	試料重量 (mg)	イリジウム濃度 (ppt)
JP-1		98.7	2000 (標準)
SK-3A	-200	95	5 ± 1
SK-3B	-150	116.6	21 ± 4
SK-3C	-100	112.3	7 ± 2
SK-3D	-50	105.7	13.5 ± 1.5
SK-3E	-1	106.1	44.0 ± 2.5
SK-3F	0	99.7	943 ± 35
SK-3G	5	129.1	8.0 ± 0.5
SK-3H	20	126.8	4.4 ± 0.4
SK-3I	50	104	5.5 ± 0.6

測定結果を図示すると下のようになる。K-T 境界付近でイリジウム濃度が上昇していることが分かった。これはこれまでの報告と同様である。図には前回 (2006-2007) に報告した SK-4 試料におけるイリジウム濃度も示した。それに比べると全体的にイリジウム濃度は低く、露頭の違いでは

らつきが存在することを示している。



(b) SK-2, SK-4

前回測定した試料と同じ露頭から採取した試料の分析により、露頭内での局所的な不均質性があるのかどうか調べた。

K-Pg 境界粘土イリジウム濃度には同じ露頭内でも cm ずれた試料でも濃度に違いがあることが分かった。

試料名	Description	試料重量 (mg)	イリジウム濃度 (ppb)
SK-2D1a*	Upper Boundary Clay	85.4	4.57 ± 0.05
SK-2D1b	Upper Boundary Clay	30.9	3.55 ± 0.12
SK-2D2a*	Upper Boundary Clay	113.6	3.04 ± 0.03
SK-2D2b	Upper Boundary Clay	49.4	2.32 ± 0.08
SK-4D1a*	Lower Boundary Clay	151.6	21.0 ± 0.1
SK-4D1b	Lower Boundary Clay	29.5	45.3 ± 0.6
SK-4D3a*	Upper Boundary Clay	144.2	7.9 ± 0.1
SK-4D3b	Upper Boundary Clay	23.9	29.3 ± 0.5

(こここで*の付いたものが前期の分析結果、付いていないものが今回の分析結果である。)

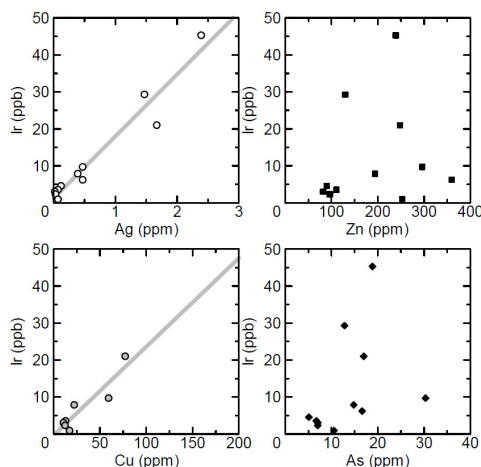
露頭の違いによるばらつきよりも、露頭内でのばらつきの大きなものがあり、これらのばらつきの原因は堆積環境の違いよりも、風化などに伴う後に被った損失の結果であると考えられる。

(c) イリジウム以外の元素濃度との比較

今回及び前回に測定した K-Pg 境界試料と同じ試料に対してイリジウム以外の微量元素濃度測定を行っている。この測定は海洋研究開発機構・西尾嘉朗博士により同高知コア研究所に所有 ICP-MS による分析結果である。

微量元素のなかで Cu および Ag との相関が高いことが分かった。これらは親銅元素と呼ばれる硫化物を形成しやすい元素に区分されるが、同じ親

銅元素である、Zn や As などの元素との相関は低かった。



Ir 濃度の変位は堆積環境よりも、堆積後の風化などによる損失の影響と見ることができる。そういった過程において、この相関性の高さは Ag や Cu が Ir と挙動をとともにしていることを示すとともに、Ag や Cu が Ir 同様に隕石衝突と同時期に海洋にもたらされたことを示唆している。K-Pg 境界粘土層の親鉄元素の元素比は始源的な隕石であるコンドライトの組成に一致するが、Ag/Ir、Cu/Ir は一致しない。

Ag/Ir = 60 (CI コンドライトは 0.41)

Cu/Ir = 4000 (CI コンドライトは 273)

と 1 桁以上の開きがあり、Ag や Cu が隕石を起源としているとは考えにくい。別の現象が関わっていると考えべきである。

Ag や Cu は硫化鉱物を形成する親銅元素であり、これらは酸により抽出可能である。K-Pg 境界において隕石は堆積岩に衝突した。そこには CaSO_4 が含まれており、その分解で生じた SO_2 から隕石衝突直後に酸性雨が生じた可能性が示されており、これらの元素はそうした酸性雨により海洋にもたらされたと考えられる。

(d) イリジウムの担体の探索

イリジウムがどのような成分に含まれているのかを調べることを目的に、硝酸・過酸化水素を加える酸化処理を行った。Ag や Cu は硫化鉱物に存在する可能性が高く、酸化処理で硫化鉱物を溶解させ、イリジウムが溶け出すのか、とけ残るの

かを調べるためである。

試料名	初期試料 (mg)	試料全体の イリジウム濃度 (ppb)	乾固試料 (mg)	乾固試料に対する イリジウム濃度 (ppb)	回収したイリジウムの 全質量に対する濃度 (ppb)
SK-2C1	254.8		130.5	12.5 ± 0.49	6.40
SK-2D2	364.6	3.04, 2.32	136.4	1.45 ± 0.07	1.90
SK-4D1	248.4	21.0, 45.3	226.6	14.52 ± 0.24	13.25
SK-4D1a	241.8	21.0	197.5	14.75 ± 0.36	12.05
SK-4D2	238.3		177.4	11.07 ± 0.27	8.24

イリジウムの濃度に試料ごとにばらつきがもともと存在するので、どれだけの比率酸化処理で溶解したのかを正確に見積もるのは難しいが、全量が溶解しているわけではなく、半分程度が溶解している。

(4) 今後の方針

Ir との相関性の高さから K-Pg 界層に濃縮している Ag や Cu も隕石衝突直後にもたらされたものであることが分かった。堆積岩は様々な時間に堆積した物質の混合であるので、となりあう粒子でも同時期に堆積したものかどうかは不明である。しかし、同じ硫化鉱物でも Ag や Cu が濃縮しているかどうかを局所分析で調べることで、その粒子が隕石衝突後にもたらされたのか、それよりも前もしくはずっと後（イリジウムが海洋から除去される程度後）にもたらされたのかを区別することができる。硫化鉱物は硫黄同位体比測定が可能であり、これは環境に敏感に反応する。Ag や Cu の濃度を時間の指標として、粒子の同位体比を局所分析すれば、環境変遷を読み取ることができる。

このような目的で現在 Spring-8 において局所領域での蛍光 X 線分析を用いて、Ag や Cu の存在を調べる研究を始めている。

局所分析と同時に化学処理における、Ir、Ag、Cu の挙動も調べ、これらがどういう形態で存在するのかを調べる研究も行っていく必要がある。

(5) 成果の公表

賞雅朝子, 中井俊一, 西尾嘉朗, 丸岡照幸, 谷水雅治, Sahoo YuVin, K-T 境界粘土層試料における微量元素濃度とタングステン同位体比, 日本地球惑星連合大会, 2009/05/19, 幕張丸岡照幸, 西尾 嘉朗, 小木曾 哲, 鈴木 勝彦, 白亜紀-第三紀(K-T)境界粘土層に含まれる硫化鉱物のマイクロビーム蛍光 X 線マッピング, 日本地球化学, 2010/09/07, 立正大学

「火口湖底質試料の放射化分析」

Activation Analysis of Sediments from Crater Lakes

上智大学理工学部物質生命理工学科 木川田 喜一

1. はじめに

群馬県北西部、長野県との県境に位置する草津白根火山は、現在も活動を続ける活火山である。その山頂には北東から南西にかけて、「水釜」、「湯釜」、「涸釜」と名付けられた 3 つの火口が並び、何れも火口湖となっている(図 1)。1976 年には「水釜」において、1982 年から 1983 年にかけては「湯釜」において水蒸気爆発が生じた。近年では 2008 年夏に、湯釜火口と水釜火口との境界において新たな熱活動が確認され、その後、熱活動の範囲は徐々に広がっている[1]。このように草津白根山は、常時水を湛えた火口湖内において火山活動が継続的に観測されており、その山頂火口湖は、活動的火口湖として世界的に知られた存在である。

草津白根火山に限らず、一般に活動的火口湖においては、湖水に対して火山活動に由来するさまざまな供給物があることから、湖水の化学組成は火山活動に応じて変動し、火山活動の評価やモニタリングに利用することが可能である。その水質は、湖底からの火山ガスや温泉水のような熱水由来の成分の付加と、湖水と底質との間の固液平衡に支配されており、湖水の水質形成・変動機構を正しく理解し、火山活動の評価へと繋げるためには、火口湖の底質環境に対する知識を深めることが不可欠である。

そこで本研究では、草津白根火山の山頂火口湖の中で、現在表面的には噴気活動が認められず、湖水の酸性度も低いことからその水質が底質と湖水との固液平衡に大きく依存していると考えられる「涸釜」を対象に、底質のコア試料と間隙水の化学組成の深度プロファイルを求め、火口湖水質の形成に対する底質の寄与を検討した。

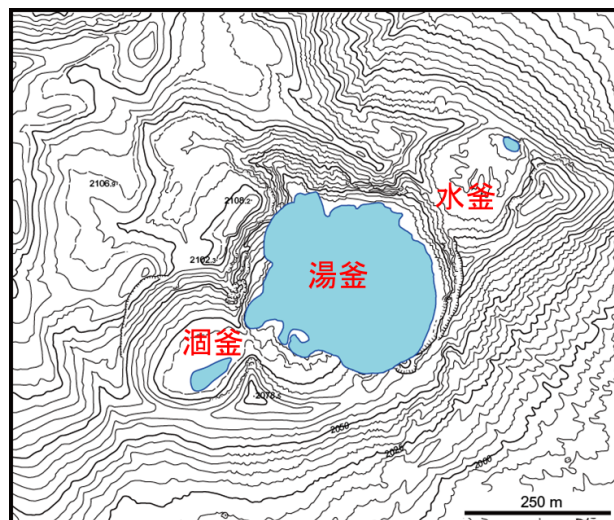


図 1 草津白根火山の山頂火口湖の位置関係

2. 草津白根山の山頂火口湖

草津白根火山の 3 つの山頂火口湖の中では、中央に位置する「湯釜」が最大（直径約 300 m）かつ最深（最大深度 20～30 m）である。その湖底からは常時火山ガスが噴出しており、すり鉢状の最深部には、溶融硫黄の存在が知られている[2]。このため、pH が 1 前後、塩化物イオンならびに硫酸イオン濃度が数千 mg/L に達するきわめて酸性度の高い湖水を湛えている。一方、湯釜の両隣に位置する「水釜」と「涸釜」は、現在、火口内における噴気活動は見られず、その湖水の酸性度は湯釜湖水に比べて低く、pH は水釜湖水で 2～3 程度、涸釜で 3～4 程度となっている。特に涸釜の湖水の場合は塩化物イオン濃度が数 mg/L、硫酸イオン濃度が数十 mg/L に過ぎず、活火山の山頂火口湖としてはきわめて希薄な湖水と言える。しかしながら、水釜はもちろんのこと、涸釜においても火山活動の盛衰に対応したものと見られる水質変動は観測されており、その湖水の水

質形成に現に火口下で行われている火山活動が作用していることは間違いない。水釜および涸釜は、その湖底レベルが湯釜の湖面レベルよりも数 10 m は高いため、湯釜湖水の漏水の影響を受けることはなく、水釜、涸釜の火口内において独自の水質形成機構が働いているはずである。

3. 涸釜底質コア試料の採取

涸釜は湿地状の火口底に長径約 100 m ほどの細長い湖面を持ち、湖底はほぼ平坦で、最大深度は約 50 cm である。火口内に明瞭な噴気や湧水は認められず、わずかに植生を有している。本研究では涸釜底質のコア試料を用いた。涸釜の湖内ほぼ中央地点において、ボート上から湖沼用ハンドコアサンプラーを用いて直径 5 cm、長さ 30 cm の底質コア試料を採取した。得られたコア試料は深さ方向に 5 cm ごとに切り分けて、各種分析に供した。

4. 底質コア試料のキャラクタリゼーション

コア試料の一部を風乾し、解粒・均一化して粉末 X 線回折(XRD)により鉱物組成に関する情報を得た。また、同じく風乾試料を用いて、バルク化学組成を求めた。主要元素については風乾試料をフッ酸分解し、炎光光度法、ICP 発光分析法、イオンクロマトグラフィーにより分析し、ヒ素とアンチモンについては風乾試料を JRR-3 の PN-1, 2 および JRR-4 の T パイプを用いた中性子放射化分析に供して求めた。

XRD の結果を図 2 に、バルク組成分析結果を表 1 にそれぞれ示す。

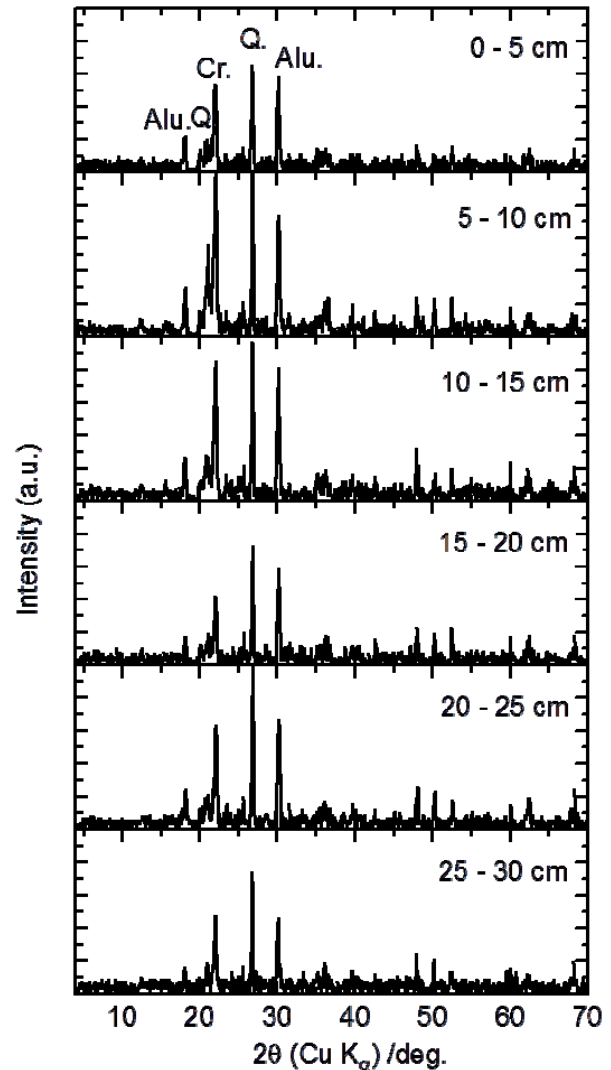


図 2 涸釜底質試料の XRD パターン

Q. は石英, Cr. はクリストバライト, Alu. は明礬石の代表的回折ピークを示す。

図 2 の XRD パターンからは、基本的に深度に応じたパターン差異は見られず、シリカ鉱物の石英とクリストバライト、ならびに明礬石の明瞭な回折ピークが確認された。明礬石は硫酸酸性下も

表1 涸釜底質の化学組成

Depth /cm	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	SO ₃	As	Sb
	(wt.%)									(mg/kg)	
0~5	0.78	0.85	0.38	0.36	12.8	8.9	0.70	0.03	0.76	30	3.7
5~10	0.87	0.97	0.41	0.51	11.6	6.3	0.63	0.03	0.61	27	4.4
10~15	0.76	0.98	0.41	0.41	13.0	7.5	0.69	0.03	0.62	28	10.2
15~20	0.76	0.98	0.39	0.37	12.6	7.7	0.70	0.03	0.63	32	5.7
20~25	0.74	0.81	0.40	0.39	12.7	7.3	0.65	0.02	0.59	32	4.5
25~30	0.77	0.85	0.42	0.41	12.0	6.5	0.74	0.03	0.64	32	4.7

しくは硫気雰囲気下で生じる二次鉱物である。この明礬石は、主として涸釜を覆っている過去の火山噴出物中に含まれていたものであると考えられるが、涸釜の湖底環境下で現に生成したものも含まれている可能性もある。

表1の底質の化学組成を見ると、主要成分においては XRD パターンと同様に深度による大きな差異は認められない。しかし、アンチモンにおいては、深度 10～15 cm にその上下に比べて 2 倍近く高い濃度を有する層の存在が認められた。一方で、同族元素であり、しばしばアンチモンと相伴うヒ素においては、表層から最深の 30 cm までほぼ均一の濃度であり、両元素の挙動には明らかな違いが存在する。

5. 底質コア試料の抽出実験

底質と湖水組成との関係を検討する上で、底質の間隙水の水質はきわめて重要な情報である。しかしながら、コア試料採取時には十分な量の間隙水を得ることができなかったため、その代替として、コア試料の表層(0～5 cm)、中層(15～20 cm)、下層(25～30 cm)について抽出実験を行った。樹脂製密閉容器に湿泥 5 g を入れ、湿泥と合わせて全量が 40 g となるように純水を加えた後、震盪機で 3 時間震盪し、孔径 0.45 μm のメンブランフィルターでろ過したろ液(抽出液)を分析に供した。この際、鉄については、2, 2'ビピリジンを用いた比色法による 2 価、3 価イオンの分別定量を試みた。また、底質間隙に含まれる硫化水素量を知るために、別途、湿泥を酢酸ナトリウム-酢酸カド

ミウム水溶液による抽出操作に供した。ここでは抽出液中のカドミウムイオンの減少量を硫化水素と反応した硫化カドミウムの生成量と見なし硫化水素量を求めた。

得られた抽出液の分析結果を、底質採取時に採水した湖水試料の分析結果とともに表 2 に示す。また、底質中の水溶性硫黄化学種の含有量を表 3 に示す。

図 2 を見ると、抽出液の化学組成は上層ほど硫酸イオン濃度が高く、その分 pH も低くなっているようである。また、表層および下層における抽出液は鉄の 2 価と 3 価とがほぼ同濃度であったのに対し、上層の抽出液は全てが 3 価である。これは表層がその下の層よりも酸化的环境にあることを示しており、表層の抽出液の硫酸イオン濃度が、中層や下層の抽出液や湖水そのものよりも一桁高い値となるのは、底質中に含まれる含硫黄鉱物の酸化溶解によるものであると予想される。しかしながら表 3 からは表層ほど硫化水素含有量が高い傾向にあり、表層ほど酸化の環境であるとの考えとは単純には相容れない結果となった。

表3 湿泥中の水溶性SO₄²⁻とH₂S濃度

Depth /cm	SO ₄ ²⁻ (mg/kg) (H ₂ O抽出)	T-H ₂ S (mg/kg) (酢酸Cd処理)
0～5	821	1.13
5～10	---	0.96
10～15	---	---
15～20	137	---
20～25	---	0.80
25～30	75.1	---

表2 涸釜底質抽出液の化学組成(mg/L)

Depth /cm	pH	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Al ³⁺	Mn ²⁺	T-Fe	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
0～5	3.9	0.01	0.54	0.16	0.33	0.07	0.3	0.17	0.01	0.16	1.6	117
5～10												
10～15												
15～20	4.8	0.25	0.26	0.15	0.61	0.00	0.2	0.10	0.10	0.00	1.8	19.6
20～25												
25～30	4.9	0.40	0.83	0.06	0.27	0.00	0.0	0.10	0.10	0.00	2.5	10.7
涸釜湖水	4.57	0.00	0.95	0.11	0.50	0.42	0.0	0.18	0.09	0.09	0.3	13.1

6. 底質コア試料への逐次溶解法の適用

底質中の酸化還元環境に関する情報を得ることを目的に、風乾したコア試料に3段階の逐次溶解法を適用した。ここでの逐次溶解法は、STEP1で弱酸(酢酸-酢酸アンモニウム)を用いて水溶性塩(間隙水)およびイオン交換態を抽出し、STEP2でSTEP1の残渣に対して還元剤(塩化ヒドロキシルアンモニウム)を用いて酸化物態を抽出し、さらにSTEP3でSTEP2の残渣に対して酸化剤(過酸化水素水)を用いて還元物態と有機物態を抽出するものである[3,4]。各STEPでの抽出量と抽出挙動からそれぞれの元素の存在形態を類推するが可能である。ここでは特に、環境中で異なる酸化数を取り、酸化還元環境の指標となり得るヒ素、アンチモン、鉄に着目した。

図3に得られたヒ素、アンチモン、鉄の3段階逐次抽出における抽出量の深度プロファイルを示し、図4~6に元素ごとの抽出量の積み上げグラフを示す。

図3からは深度5~10 cmの層を境に、その上下でヒ素、アンチモン、鉄の何れの抽出挙動も大きく変化していることがわかる。これら3元素はredox sensitiveな元素であることから、深度5~10 cm近傍には、内的あるいは外的に酸化還元環境を大きく変化させる要因が存在していることを示す。

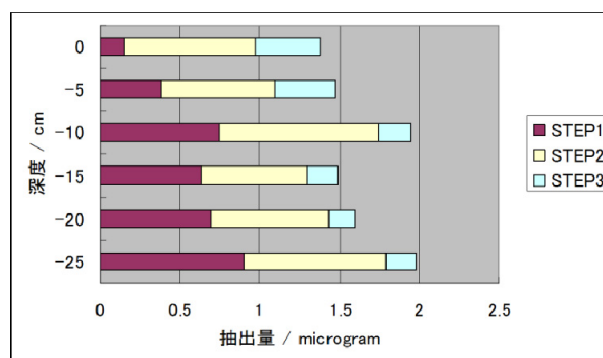


図4 逐次溶解によるヒ素の抽出量

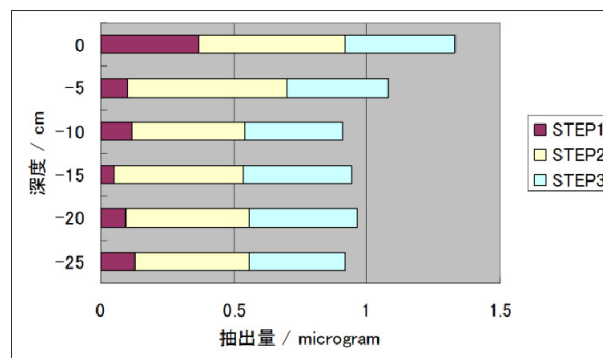


図5 逐次溶解によるアンチモンの抽出量

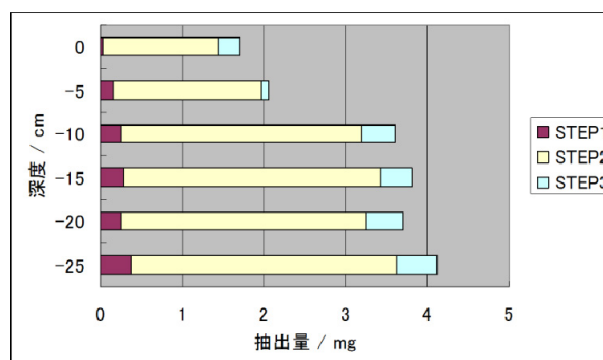


図6 逐次溶解による鉄の抽出量

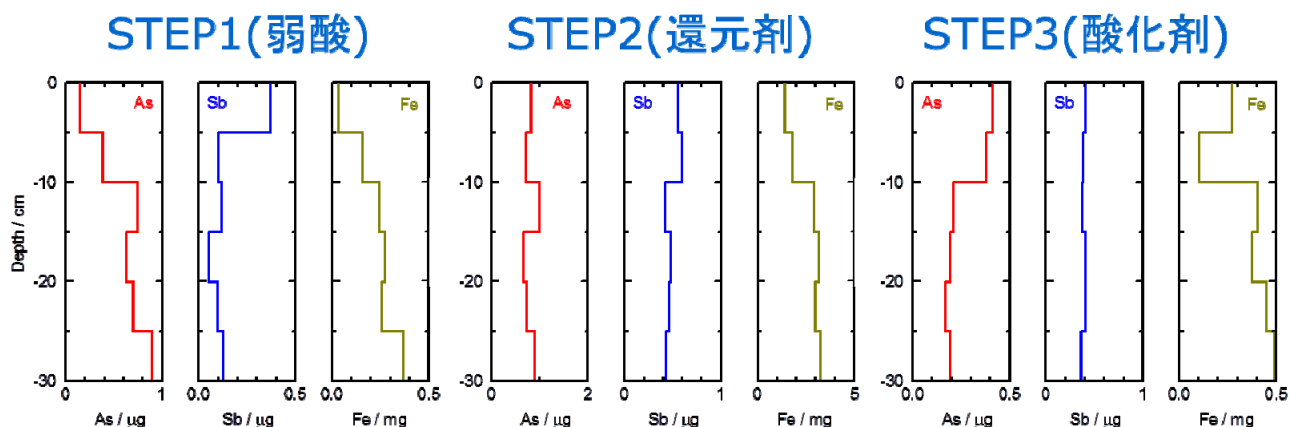


図3 逐次溶解によるヒ素、アンチモン、鉄の抽出プロファイル

風乾底質試料 1 g 当たりの抽出量として計算

一方、図 4～6 の元素ごとの個別の抽出挙動を見ると、ヒ素(図 4)の場合、全抽出量はバルク組成の数%であり、抽出形態は概して易溶性(STEP1)と酸化物態(STEP2)が主体ではあるが、上層で易溶性ヒ素(STEP1)が少なく、還元態ヒ素(STEP3)が多いことがわかる。すなわち、上層ほど還元的であることが示唆される。アンチモン(図 5)の場合は、全抽出量はバルク組成の 10～20%程度と高く、酸化物態(STEP2)と還元態(STEP3)とが同程度であるが、易溶性(STEP1)のアンチモンは表層でのみ高い抽出量が認められた。鉄(図 6)の場合は、全抽出量はバルク組成の数%であり、抽出は酸化物態が主体である。

7. 涸釜底質中の酸化還元環境の見積

ここではこれまでに得た実験、分析結果を踏まえ、涸釜底質の環境を酸化還元状態に着目して検討する。

底質の抽出実験からは、上層ほど水溶性の硫酸イオン、硫化水素濃度が高い結果が得られ、逐次抽出からは上層において還元態のヒ素が多く、易溶性のヒ素が少ない結果が得られた。また逐次溶解の結果、抽出される鉄は上層から下層まで酸化物態が主体であった。さらに、逐次溶解での抽出プロファイルからは、深度 10 cm 付近に酸化還元環境の差異に対応すると思われるギャップが認められた。このような事象を統合すると、次のような、浅部(10 cm 以浅)の亜酸化的環境における硫化鉄の酸化と硫化ヒ素の生成を考えることができるかもしれない。

- $4\text{FeS} + 11\text{O}_2 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{Fe}_2\text{O}_3$
- $\text{FeS} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{S}$
- $\text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{H}_3\text{AsO}_3 + 3/2\text{H}_2\text{S} \rightarrow 1/2\text{As}_2\text{S}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$

すなわち底質中の火山噴出物に含まれる硫化鉄が表層で酸化溶解し、硫酸イオンと酸化鉄(III)を生じる。生じた硫酸はさらに硫化鉄と反応し、硫化水素を生じるとともに、ヒ素化合物から硫化ヒ素を生じさせることで、表層付近に酸化的でありながら、硫化水素と還元態ヒ素とが共存する亜酸

化的環境を構築するとの考えである。

一方、逐次抽出に見られた表層での高い割合での易溶性アンチモンの存在は、アンチモンの水への溶解度が 3 価のアンチモンよりも 5 価のアンチモンが遙かに大きいことから、亜酸化的環境における Sb(III)から Sb(V)への酸化と Sb(V)オキシアニオンの生成で説明することが可能である。このように考えれば、バルク組成における深度 10～15 cm における高いアンチモン濃度も、表層の酸化的環境下で溶存態へと移行したアンチモンが底質中を流動・拡散する際に、一定の深度の還元的環境で再び不溶態へと移行し濃集したものと解釈することも可能である。

8. まとめ

涸釜底質は、30 cm 以浅では化学組成的にはほぼ一様であったが、逐次溶解の結果からは深度 5～10 cm に酸化還元境界があり、これより上層は亜酸化的環境、下層は還元的環境である。上層では、硫化物の酸化に伴う硫酸と硫化水素の生成が考えられ、これが湖水の硫酸イオンの起源と見ることが可能である。水質形成機構の完全な解明には至らなかったが、これまで涸釜火口における底質の化学的環境に関する研究は全く行われておらず、本研究によりきわめて貴重なデータを得ることができたと言える。

本研究は、涸釜火口のみならず、その他の火口湖も研究対象に含める予定でいたが、2008 年の草津白根火山の活動活発化を受け、火口域への立ち入り規制が強化されたため、本来予定していた火口内の広域調査を諦めざるを得なかった。火山活動の安定が確認された後には、再度広域調査を計画し、本研究成果を踏まえての継続研究を行いたい。

引用文献

- [1] 気象庁 (2009) 平成 20 年(2008 年)の草津白根山の火山活動、気象庁「月報(防災編) 年間の日本の主な火山活動」参考資料
- [2] 宇都浩三ほか (1983) 草津白根火山地質図、

地質調査所

- [3] Rauret et al. (1999) “Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials”. *J. Environ. Monit.*, 1, pp.57-61
- [4] 木川田喜一ほか (2007) 逐次溶解法を用いた火山性海底堆積物の微量元素形態別分析, 海水学会誌, 61, 286-292.

成果の公表

学会発表

- (1) 木川田喜一, 内田麻美, 大井隆夫 (2008) 「草津白根山火口湖「涸釜」の底質間隙水の化学組成」 日本火山学会 2008 年度秋季大会
- (2) 木川田喜一, 鈴木美沙子 (2009) 「草津白根山火口湖「涸釜」底質の酸化還元環境」 日本火山学会 2009 年度秋季大会
- (3) Yoshikazu KIKAWADA, Aya INOUE, Kozue IKEHATA, Misako SUZUKI, Ayaka NISHIMOTO, Takao OI (2010) “Monitoring of Volcanic Activity of Kusatsu-Shirane Volcano Using Water Chemistry of Its Crater Lakes” Cities on Volcanoes 6th Conference, Tenerife.

九州の上部四万十層群に関する放射化分析と F T 年代測定 とくに放射化分析による元素組成とその分布について

Geochemical characteristics of sandstones of the Upper Shimanto Group,
Kyushu, southern Japan, from the composition and the spatial distribution
of elements obtained by instrumental neutron activation analysis

鈴木達郎・中村和人・北村教浩・大野尚行・七夕弘和・千代田 卓・坂本達則

鹿児島大学教育学部地学教室

1. 緒言

本研究では西南日本に分布する新生代古第三紀～新第三紀の堆積物とされる上部四万十層群の砕屑岩についての蛍光 X 線分析・放射化分析による元素分析と砕屑性ジルコン・アパタイトのフィッシュン・トラック年代測定を系統的に実施して九州における四万十帯南帯での多くの元素の時空分布を明らかにすることを目的とする。地質学ではその分野の特質により大量の分析値が必要であり、正確な分析値が多数の試料について容易に得られる元素分析法が望まれるが、放射化分析法はその目的にかなう現在でも数少ない方法のひとつである。同時に実施する蛍光 X 線分析とあわせると多元素定量を多数の試料で可能になる。その結果、堆積環境の変遷や、後背地の影響による元素組成の地域性があるのか、などの検討が可能になると考えられる。またジルコン・アパタイトのフィッシュン・トラック年代測定は、比較的若い地質試料のとくに砕屑性物質が同時に含まれる試料の年代測定において他に替わるべき方法も少なく、熱的影響も検討できる方法として、そのルーティン確立も重要であり、その四万十層群に介在する凝灰岩などの放射年代測定により四万十層群中の多元素の時空分布を明らかにできると期待されるからである。

先の課題として九州地域の四万十帯北帯の佐伯亜層群と蒲江亜層群の相当層について 200 以上の地点で砂質岩を採取し、蛍光

X 線分析による主成分、放射化分析による微量成分の元素組成を明らかにした（鈴木ほか、2009）。主成分からは従来の鉱物組成による区分が確認でき、微量元素組成からはさらに細分できる見通しを得た。本研究ではさらに四万十帯南帯の北川層群・日向層群・日南層群の第三紀堆積岩とさらに宮崎層群の新第三紀～第四紀堆積岩のおおよそ 100 点以上の試料を採取し、前課題を発展させるべく分析を実施した。現在まだ進行中の部分も多いが、現在までに得られた主として砂質岩についての放射化分析による元素分析の結果をここに報告する。

2. 地質概略と分析試料

九州南部は地質学的に西南日本外帯に属し、秩父帯と四万十帯からなる。四万十帯は下記のようにさらに区分される（例えば村田、1998；斎藤・阪口、1997；など）。これらはおおよそ西北から東南方向に配列し、地質年代ではおおよそ東方上位に分布している。しかしその詳細な地質区分や地質構造についての解釈は必ずしも一致していない。ここでは寺岡(2004)にまとめられている産業総合研究所の近年の図幅調査などにおける基本的立場に従い、下記に示すように九州の四万十帯の上部四万十層群の北川層群、日向層群、日南層群と、宮崎層群から 100 点以上の試料を採取した。

[九州の四万十累帯構成層]

四万十累帯北帯

諸塚層群

佐伯亜層群 (後期白亜紀前期)

蒲江亜層群 (後期白亜紀後期)

四万十累帯南帯

北川層群

神門層

日向亜層群 (始新世前期) ~ 始新世中期 ~ (始新世後期)

日南亜層群 漸新世前期 ~ 中新世初期

宮崎層群

3. 分析方法

試料 10 個から 20 個に標準岩石試料をその上下に加えて照射用キャプセルに詰めて、日本原子力研究機構東海研究所の研究用原子炉 JRR-3M・JRR-4 の中性子フルエンスに合わせて時間を調節し JRR-4 の T パイプ 350 k W 出力時では 90 分、100 k W 出力時で 5 時間、また JRR-3M PN1 あるいは PN2 では 10~15 分間の照射をおこなった。照射後 1 週間ないし 10 日程度冷却後、中寿命核種定量のため、また 2 週間から 1 ヶ月後に長寿命核種の定量のための測定をおこなった。多くの場合同一試料 2 個を測定してその平均値をとっている。

ガンマ線スペクトロメトリーによる元素定量計算は、ネットカウント計算 (GSPAN: 鈴木, 2001 を改訂 WINDOWS Version, 未公表), 放射能計算 (ACTCLQ15: 半自動, 鈴木, 未公表), 元素定量計算 (CNTDT12A・CNTDT 34B: 半自動, 鈴木, 未公表) の計算プログラムを順次使用しておこなった。これらの計算プログラムは Windows 上でメニューからスペクトルデータのあるディレクトリー, スペクトルデータのフォーマットの種類, 分析の種類 (中寿命核種, 長寿命核種, の区別) などを指定するとあとは自動的に分析を進めることができる。また標準試料として GSJ (通産省工業技術院地質調査所, 現 産業技術総合研究所) の標準岩石試料 JR1・JB1a (推奨値: Imai et al., 1995a, 1995b) を使用した。

主成分として $\text{Na}_2\text{O}(\%)$, 全 Fe [Fe_2O_3] ($\%$), 微量成分として, Sc, Co, Rb, Cs, Ba, La, Ce, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu, Hf, Ta, Th, U の 18 素を定量し, そのうちの 12 元素 (あるいは成分) について検討対象とした。

4. 分析結果と考察

九州の四万十帯の上部四万十層群から得られた分析結果を北川層群, 日向層群, 日南層群, 宮崎層群の現在の平均値として第 1 表に示す。また比較のために前報の佐伯亜層群, 蒲江亜層群についての分析結果を第 2 表に示した。

$\text{Na}_2\text{O}(\%)$, 全 Fe [Fe_2O_3] ($\%$) の主成分や, 微量成分の La/Sc, Th/Sc 比とその関係 (Fig. 1), あるいは Masuda-Coryell プロットの全体の傾きの比較値に相当する La/Yb 比などからは, 従来の鉱物組成 (寺岡・奥村, 1992) などから知られる下部四万十層群の佐伯亜層群, 蒲江亜層群の砂岩との相違が認められる。従ってこれらの分析値は複雑な断片的になった地層分布の調査においても有効かつ簡便な岩相を特徴づけるパラメータとしても使用できる。

今後さらに分析値を集積し元素分布の空間分布にも地域的特徴がないかどうかを検討するだけでなく, このような違いを生じた地質学的意味を明らかにするならば, 西南日本の造構史の解析において寄与することが大きいと考えられる。

Table 1. 北川層群，日向層群，日南層群，宮崎層群についての分析結果

Constituents or Elements	宮崎北部(延岡)地域		中部	宮崎南部地域		
	北川層群 (2)	日向層群 (2)	日向層群 (20)	日向層群 (13)	日南層群 (8)	宮崎層群 (5)
Na ₂ O %	2.16	1.91	2.25	2.86	2.14	2.07
Sc ppm	6.08	5.35	5.18	5.33	5.08	6.85
Fe ₂ O ₃ *	1.8	2.59	2.82	2.25	2.54	3.19
Co ppm	2.32	6.12	6.26	3.54	5.12	5.50
Rb ppm	84.2	80.7	72.4	67.82	63.40	79.59
Cs ppm	5.28	3.24	2.5	1.97	1.89	2.77
Ba ppm	366		322	312.10		
La ppm	23.4	29.1	27.7	21.22	26.52	20.60
Ce ppm	36.8	57	51.4	39.21	51.62	40.08
Sm ppm	3.23	4.62	4.5	3.07	3.94	3.07
Eu ppm	0.744	0.938	0.89	0.54	0.75	0.63
Tb ppm	0.472	0.626	0.55	0.53	0.69	0.49
Yb ppm	1.675	1.685	1.66	1.47	1.61	1.41
Lu ppm	0.247	0.239	0.24	0.20	0.22	0.21
Hf ppm	4.75	7.15	5.9	3.91	7.35	5.87
Ta ppm	0.665	0.82	0.9	0.71	0.84	
Th ppm	8.73	7.64	7.96	6.67	6.97	6.88
U ppm				1.54	1.50	1.76
La/Sc	3.85	5.44	5.35	3.98	5.22	3.01
Th/Sc	1.44	1.43	1.54	1.25	1.37	1.00
La/Yb	13.97	17.27	16.69	14.39	16.47	14.59

* Total Fe as Fe₂O₃

Table 2. 佐伯亜層群，蒲江亜層群についての分析結果（鈴木ほか，2009）

	佐伯亜層群		蒲江亜層群	
Na ₂ O (%)	4.04	± 0.65	3.37	± 0.34
Sc (ppm)	8.08	± 0.43	8.77	± 1.18
Fe ₂ O ₃ (%)	3.58	± 0.15	2.93	± 0.84
Rb (ppm)	64.51	± 14.3	93.02	± 7.47
Cs (ppm)	2.4	± 0.95	4.15	± 0.82
La (ppm)	25.04	± 6.98	21.74	± 5.58
Ce (ppm)	43.69	± 0.95	38.88	± 1.71
Sm (ppm)	3.69	± 1.24	3.7	± 0.61
Eu (ppm)	1.05	± 1.58	0.89	± 0.18
Yb (ppm)	1.34	± 0.14	1.88	± 0.12
Hf (ppm)	3.77	± 0.3	3.98	± 0.35
Th (ppm)	7.34	± 0.76	8.59	± 0.59
La/Sc	3.1		2.48	
Th/Sc	0.91		0.98	
La/Yb	18.7		11.57	

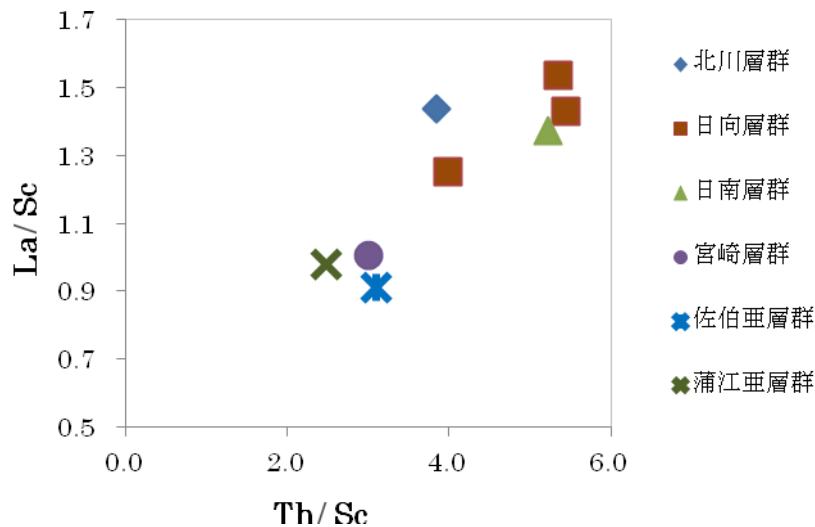


Fig. 1 La/Sc – Th/Sc プロット

5. 結論

南九州の四万十帯南帯の新生代第三紀砂岩の放射化分析による元素組成分析をおこなって、分析値を検討した。成分元素からは、下部四万十層群の佐伯亜層群と蒲江亜層群との鉱物組成から従来知られる相違を確認できた。さらに微量成分元素の分布からは、この地域のそれらの地層群の地域的特徴が明らかにできる可能性がある。これは南九州の四万十帯層群の碎屑性堆積物の供給源に関わる問題検討に有効な資料となると考えられる。

今後これらの調査・研究を継続して南九州四万十帯の地質学的特徴、中生代白亜紀以降の堆積史・造構史を明らかにしていきたい。

6. 引用文献

- Imai, N., Terashima, S., Itoh, S. and Ando, A. (1995a): 1994 compilation values for GSJ reference samples, "Igneous rock series". *Geochemical Journal*, 29, 91-95.
- Imai, N., Terashima, S., Itoh, S. and Ando, A. (1995b): 1994 compilation of analytical data for minor and trace

elements in seventeen GSJ geochemical reference samples, "Igneous rock series", *Geostandards Newsletter*, 19, 135-213.

村田明広 (1998) : 宮崎県の四万十帯の地質 --宮崎県地質図第 5 版説明書 (20 万分の 1 地質図). 宮崎県.

鈴木達郎 (2001) : GSPAN : ガンマ線スペクトル解析プログラム. 鹿児島大学教育学部研究紀要 (自然科学編), Vol.52, p.33-44.

鈴木達郎・中村和人・宮田哲生・新原洋也・大石 誠・田中智博・大野尚行・七夕弘和 (2009) : 九州四万十層群堆積岩類に関する放射化分析と FT 年代測定 : とくに下部四万十層群砂岩の放射化分析による元素組成とその分布について. 平成 19 年度原研炉利用共同研究成果報告会ポスター.

寺岡易司 (2004) : 九州の四万十帯層群. 地質ニュース, 599, p.40-48.

寺岡易司・奥村公男 (1992) : 四万十帯北帯の構造区分と白亜紀砂岩組成. 地質学論集, 38, p.261-270.

斎藤 真・阪口圭一 (1997) : 20 万分の 1 地質図「宮崎」. 通産省地質調査所.

7. 成果の公表

Suzuki, T. (2011): Fission-track dating of apatite: an attempt of absolute evaluation without reactor neutron irradiation. Absts. 25th Internat. Conf. Nucl. Tracks in Solids, Puebla, Mexico, p.40.

Suzuki, T. (2011): Fission-track dating of moldavite using an improved procedure for absolute evaluation. Absts. 25th Internat. Conf. Nucl. Tracks in Solids, Puebla, Mexico, p.151.

Suzuki, T. (2010): Fission-track dating of obsidian from Kyushu, Japan: an approach using gamma-ray spectrometry and effective track length measurement. Absts. Thermo2010: 12th Intern. Conf. on

Thermochronology, Glasgow, UK, p.175.

Suzuki, T. (2008): FT-alpha dating: a convenient radiometric dating method for geological glasses using natural fission track measurements and alpha-ray spectrometry with CR-39 nuclear track detectors. Absts. 24th Internat. Conf. Nucl. Tracks in Solids, Bologna, Italy, p.37. (2008)

Suzuki, T. (2008): U and Th content determination of IAEA Reference Material by alpha-ray spectrometry for thick sources using CR-39 nuclear track detectors. Absts. 24th Internat. Conf. Nucl. Tracks in Solids, Bologna, Italy, p.147.

研究課題名：K-Ar 年代形成過程と岩体上昇過程の研究 I （課題番号：10133）

岡山理科大学自然科学研究所 兵藤 博信

岡山理科大学自然科学研究所 板谷 徹丸

岡山理科大学オープンリサーチセンター 郷津 知太郎* *現在の所属 蒜山地質年代研究所

Hironobu, Hyodo, Research Insititute of Natural Sciences, Okayama University of Science

Tetsumaru Itaya, Research Insititute of Natural Sciences, Okayama University of Science

Chitaro Gouzu*, Open Research Center, Okayama University of Science, *present address

*Hiruzen Institute for Geology and Chronology

目的と意義	をするため拡散により鉱物内での分布が生じていた場合には年代がそれらの平均値となる.
造山帯の形成過程は一般に複雑で複数の地質事象が重なる. それぞれの過程で形成された岩石・鉱物や変成を受けた岩石には同位体の拡散移動の結果、その記録が元素分布として残り、特に放射性崩壊をする同位体系ではそれを事象ごとの時計として活用し、形成年代や変動年代とともにそれらが起きた物理条件を推定することができる. ^{40}K を利用した K-Ar 年代測定法は、外部からの熱による鉱物中のアルゴン拡散の物理パラメータがよく研究されており拡散系が実質上閉鎖されたと考えることができる温度を閉止温度と定義された. しかし通常の地質事象では単純な熱的影響にとどまらず鉱物の物理化学的变化を伴うことが多い.	それを改良した原子炉での放射化を用いる $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 法はそのような場合に段階加熱法を用いることで一度閉鎖系になった岩石がその後、熱的・鉱物学的変化をうけているかを判断する基準を提供する.
K-Ar 年代法では段階的加熱は行わず、融解だけ	この研究の目的は複数の事象が記録されると予想される主として造山帯の岩石に対し $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 段階加熱法を適用することにより精細な熱的履歴の解析を行うことにある. それにより従来のように測定して得られたひとつの年代値を扱うのではなく、年代スペクトルに表れるアルゴン同位体の拡散特性から岩体の削剥・上昇過程あるいは一度鉱物が形成された後でおきた二次的事象を解明する一助とする.

JRR-3、HR-2 パイプ、地球科学試料放射化分析

JRR-4、TB パイプ、地球科学試料放射化分析

実験

試料と照射実験

段階加熱実験には北イタリア・アルプス・チニャーナ湖周辺の高圧・超高压変成岩に含まれる黒雲母を用いた。アルプス一帯は様々な手法を用いて造山帯の構造地質や地質年代の研究がよく行われている。しかしアルプスの高圧・超高压変成岩では一般に K-Ar 系年代の一致は良くなく、そればかりか U-Pb 系や Rb-Sr 系の年代と比較してもばらつきが多い。過剰アルゴンの存在と鉱物内での分布と分離が真の年代情報の分離を左右する。

試料をこぶし大の大きさに採取し、60 メッシュ程度の細粒に砕き、造岩鉱物の黒雲母および長石をハンドピッキングにより分離した。対象とする鉱物を 2 ミリ径のドリル孔があいた高純度アルミトレイにのせ、4 ～ 5 段積みにしてボルトナットで固定する。この試料ホルダを簡易アルミ容器に封入し、JRR-3 で 6 時間照射を 1-4 サイクル行った。各アルミトレイには未知試料の他に中性子照射量をモニターするための標準年代試料として hb-3gr を中性子束密度の偏りの有無をある程度評価できるようにトレイの外側対角に 1 個ずつ、中心に 1 個配置した。

年代測定実験

大きさ約 0.5 ミリの鉱物試料を赤外放射温度計

によって温度をモニタしながら連続レーザーで段階的に温度を上昇させ目的温度に達した後 30 秒間加熱し、ゲッター剤によって反応性ガスを精製・除去する。温度測定の精度は $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 以下であるが、試料ごとに実現される温度の確度は $\pm 10^{\circ}\text{C}$ 程度である。試料ガスは希ガス質量分析計で各ステップごとの $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 年代測定を行った。

結果および成果

測定した黒雲母の年代スペクトルは通常江らつるプラトーでなく図 1 および図 2 に示すような複雑な形状を示す。試料は近接した地域から採取され、同じ熱履歴を経験しているのであるから単純な上昇過程できまるひとつだけの閉止温度であればプラトーを示すことが期待される。

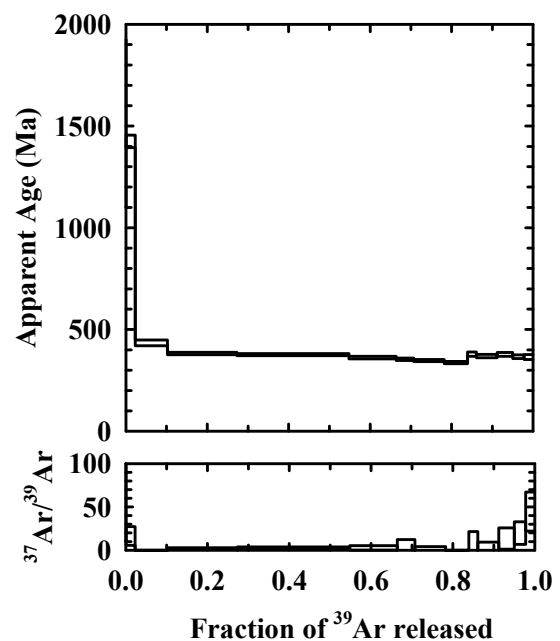


図 1 高圧変成岩中の黒雲母試料 1
(北イタリア、チニャーナ湖周辺)。

特に最初の加熱温度 500℃で多量の ^{40}Ar が放出されその傾向はわずかであるが高温まで継続しているように見える。これはおそらく高压変成帯でみられる過剰アルゴンの存在を示唆している。

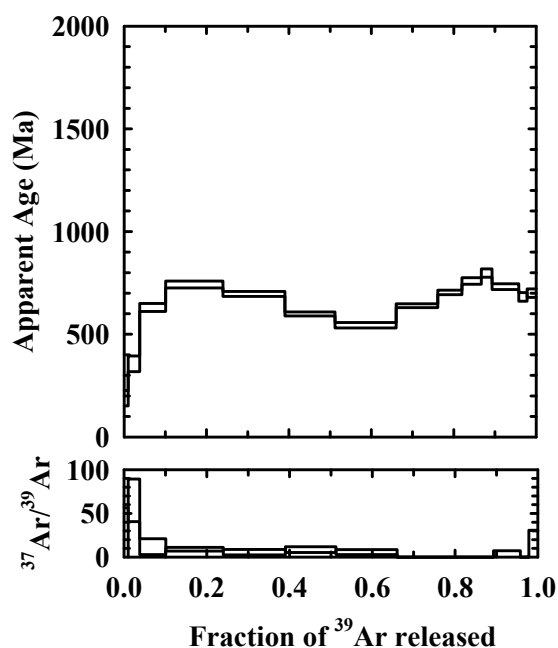


図 2 高压変成岩中の黒雲母試料 2
(北イタリア、チニャーナ湖周辺)

図 2 の黒雲母試料では変質の度合いの指標である $^{37}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 比が年代スペクトルとの相関を示している。この傾向は特に低温部で顕著であるので黒雲母の形成後上昇過程で鉱物が何らかの物理化学的影響を受けたものと考えられる。また図 1 および図 2 のどちらも融解する直前の数フラクションで ^{37}Ar に反映される Ca 成分の増加がみられそれが年代スペクトルの値にも影響していることから、低温だけでなく高温でも何らかの事象により本来 Ca を含まない黒雲母に Ca を拡散させる鉱物化学的事象があったと考えられる。これ

らの結果は分析試料の量が十分でないため岩体の上昇過程を詳しく論じる段階までは達していない。しかしこれらの結果と測定された試料の地域的分布から岩体の上昇過程が少なくとも単純なプロセスではなく、その事象も広域的ではなく局所的性格の強いものであることを示している。今後、鉱物化学的な面に注目しながら研究を進める予定である。

まとめと評価

この研究では $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 年代測定において高压・超高压変成岩で問題となる過剰アルゴンの原因は特定できていない。その手がかりはおそらく鉱物化学的变化であろう。広範囲のサンプリングと測定が必要であると予見できる反面、採集試料の地域的な限界（露頭の状況）などにより全体的解釈にはまだ時間が必要である。また近接した地域で $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 年代スペクトルの形状が大きく異なる結果を示した。この原因として局所的性格を強く反映する熱流体の関与が推察される。

試料は速中性子による元素変換を必要とし、そのため本来不要である強く放射化された元素の冷却に照射後 3 ヶ月以上の期間をおく必要がある。使用する質量分析計のマシントイムが限られていることや測定時間そのものの長さなどにより研究の進行は遅い。従って多くの測

定は平成21-22年度の試料を1年後に測定するようスケジュールとなり、発表の機会を得ていないものが多い。今後、学会や論文誌などで発表していく予定である。

研究の性格上、同じ年度内に具体的業績を報告することは著しく困難である。今回の共同利用による照射実験の直接的結果とは無関係ではあるが、参考として21-22年度以前に原子力機構と京都大学原子炉で行った中性子照射による $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 年代測定の結果から発表された論文を列挙する。このうち1,5と6のデータおよび解釈について原子力機構施設利用共同研究の結果を一部使用している。

発表論文 ($^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 法を用いたもの。

直接的関与は1, 5と6のみ)

- 1) マルチ年代測定による信頼性の高い火山活動年代の推定：小豆島に分布する瀬戸内火山岩類への適用 (2010) 巽好幸・谷健一郎・佐藤佳子・壇原徹・兵藤博信・川畑博・羽生毅・Dunkley, D.J., 地質学雑誌 116, No12, 661-679.
- 2) Nuong, N.D., Itaya, T., Hyodo, H. and Yokoyama, K. (2009) K-Ar and $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ phengite ages of Sanbagawa schist clasts from the Kuma Group, central Shikoku, SW Japan. *Island Arc*, **18**, 282-292.
- 3) Itaya, T., Hyodo, H., Tsujimori, T., Wallis, S., Aoya, M., Kawakami, T. and Gouzu, C. (2009) Regional-Scale Excess Ar wave in Barrovian type metamorphic belt, eastern Tibet. *Island Arc*, **18**, 293-305.

- 4) Miki, M., Taniguchi, A., Yokoyama, M., Gouzu, C., Hyodo, H., Zaman, H. and Otofujii, Y. (2009) Paleomagnetism and geochronology of the Proterozoic dolerite dyke from southwest Greenland: indication of low paleointensity, *Geophysical Journal International*, **179**, 18-34.
- 5) 兵藤博信 (2008) 研究炉JRR3で得られたJ値および干渉同位体補正值, 岡山理科大学自然科学研究所研究報告 第34号, 39-42.
- 6) 内野隆之・川村信人・郷津知太郎・兵藤博信 (2008) 根田茂帯礫岩から得られた含ザクロ石泥質片岩礫の白雲母 $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ 年代. 地質学雑誌 **114** (6) 314-317.

葉の生体物質中の特定元素のとり込み
Uptake of phosphorus into Clethraceae leaves

笠原 茂、久下 裕司
Shigeru Kasahara, Yuji Kuge

北海道大学アイソトープ総合センター
Central Institute of Isotope Science, Hokkaido University

1. はじめに

リョウブ (*Clethra barbinervis*) はコバルトをはじめとするいくつかの元素を特異的に濃集することが知られており[1]、その機構、分布状況に興味が持たれている。そこで、我々は、植物の元素動態、特に生育状況と元素の取り込み、分布状況を明らかにすることを目的として、金属元素を中心に研究を進めてきた。この過程で、コバルト、亜鉛が季節経過に従い、落葉直前まで、葉に蓄積していくことを明らかにした。一方、植物の生長の必須元素であるカリウムと同族のルビジウムおよびセシウムは、亜鉛、コバルトの集積の様子とは異なり、植物の成長速度に合わせて、吸収量が増加することを明らかにした。

しかし、植物の成長因子であるリン等の非金属元素に関しては、その取り込み・分布状況、あるいは季節との関連性についても不明のままである。リンは根の成長を促進し、開花を促すことが知られている。そこでリョウブの葉の成長とリンの葉内取り込みとの関連性を明らかにすることは、様々な金属元素の植物体内の動態解明の観点から有意義なものと考えられる。

そこで今回、我々は自然に生育しているリョウブの葉を放射化した試料を作成し、

- 1) 試料中のリンの測定方法
 - 2) リンのリョウブ葉内分布
 - 3) リンの取り込みの季節経過
- について検討したので報告する。

2. 実験

- a) 北海道大学北方生物圏フィールド科学センター植物園に生育しているリョウブの葉を6月から11月まで、月に1度の頻度で採取した。
- b) 採取したリョウブの葉は、洗浄、乾燥後に放射化して試料とした。
- c) 放射化は、日本原子力研究開発機構原子力科学研究所(日本原子力研究所)(JRR-4) Tパイプを用い、中性子束密度 5.0×10^{12} n/cm²s、照射時間6時間の条件で行った。
- d) 放射能測定は、イメージングプレート(IP, 富士フィルム)を用いるオートラジオグラフィ(AVG)により行った。
- e) 露光時間は、全て8時間とし、混在する画像から核種の分離を行うため、以下の2種類の遮蔽材を用いた。
遮蔽材A: プラスチック厚0.11 mm
遮蔽材B: プラスチック厚0.6 mm
- f) IP画像の解析は、フルオロ・イメージアナライザー(富士フィルム, FLA-7000)で行った。

3. 結果

1) 試料中のリンの測定方法

a) 遮蔽材Aによる測定

リョウブ葉中の含有元素の同定及び分別のため、試料の測定値の経時変化を遮蔽材毎に求めた。採取日11月、遮蔽材Aを用いたARG画像の中から、放射化後の経過時間が21日、94日、222日の画像を図-1に、放射化後の経過

時間による測定値の変化を図-2に示した。

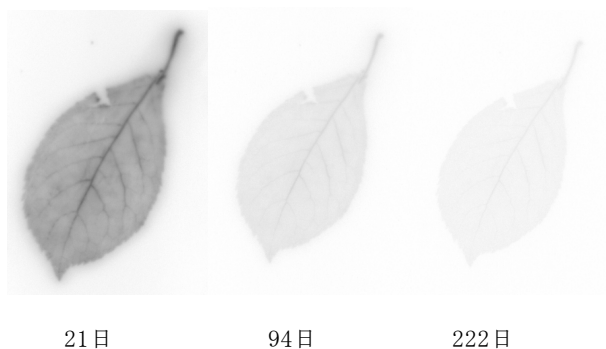


図-1 リョウブ葉内の放射能分布（遮蔽材A）

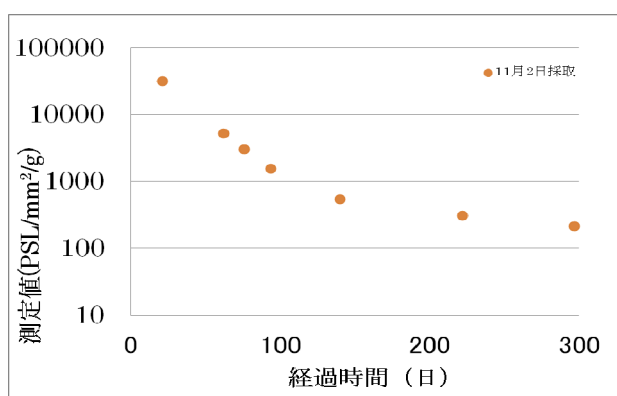


図-2 放射化後の経過時間による測定値の変化
(遮蔽材A)

図-1において、放射能は葉全体に分布しており、放射化後の経過時間と共に放射能レベルは低下した。

図-2の減衰曲線から、放射化後の経過時間が、20～100日はリン-32 (P-32)、200～300日はカルシウム-45 (Ca-45) の減衰率にほぼ一致していた。これらの結果は照射によるP-32の生成が圧倒的に多く、P-32の減衰後（200日以降）はCa-45が支配的になることを示している。本減衰曲線から、放射化後経過時間が21日の時点で、P-32に対するCa-45の割合は2.2%と推定された。

b) 遮蔽材A+遮蔽材Bによる測定

より正確にP-32とCa-45を分離するため、遮蔽材Aに遮蔽材Bを加えて、同様に露光・ARGを行った。ARG画像を図-3に、放射化後の経過時

間による測定値の変化を図-4に示した。



図-3 リョウブ葉内の放射能分布（遮蔽材A+B）

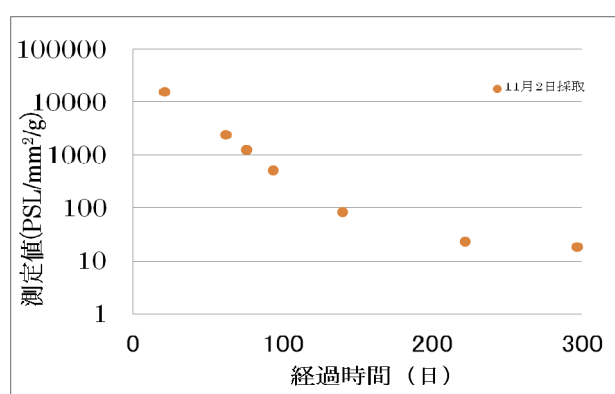


図-4 放射化後の経過時間による測定値の変化
(遮蔽材A+B)

図-3の3枚は図-1の画像と比べ、葉全体において放射能レベルが低かった。また、解像度（鮮明度）も低く、葉脈の識別がやや困難であった。図-4の減衰曲線から、P-32に対するCa-45の比は0.3%と推定され、P-32とCa-45の分離は、より良好に行われていた。

以上のことから図-3に示した、放射化後の経過時間21日、遮蔽材AとBの測定条件で得た画像は、図-1に比べて解像度は劣るものの、P-32の葉内分布をより正確に示すことがわかった。

2) リンのリョウブ葉内分布

放射化後の経過時間21日、遮蔽材AとBの測定条件で得た、P-32の葉内分布を図-5(a)に示す。P-32は葉全体に存在するが、葉柄、葉脈（主脈、側脈）に多く存在していることがわ

かった。

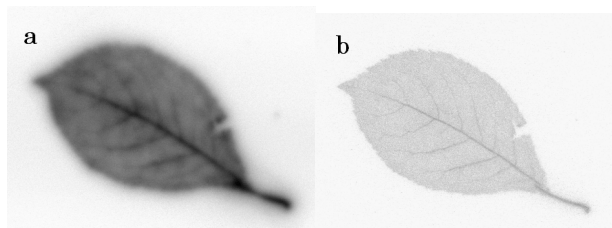


図-5 P-32(a)とCa-45(b)の葉内分布

図-2の結果から、P-32の減衰後（200日以降）には、Ca-45が支配的になることが示された。そこで、放射化後297日の時点で、遮蔽材Aのみを用いたARGを行った（図-5(b)）。この画像は、主にCa-45の葉内分布を示している。この結果から、Ca-45は葉全体に存在するが、葉柄、葉脈（主脈、側脈）に多く存在していることが示唆された。

3) リンの取り込みの季節経過

季節毎のリンの定量のため、採取日が6月、8月、11月のリュウブの葉を用い、放射化後の経過時間76日、遮蔽材A+遮蔽材Bの条件における測定値をリンの取り込み量として求めた（図-6）。また、リンの葉内取り込み量の季節経過を図-7に示した。図-6から、6月、8月、11月の葉の分布状況は同一傾向であるが、その放射能レベルは明らかに6月が高かった。図-7においても、リン（P-32）が6月の若葉に多く存在しており、それ以降は低下し11月まではほぼ一定あることがわかった。

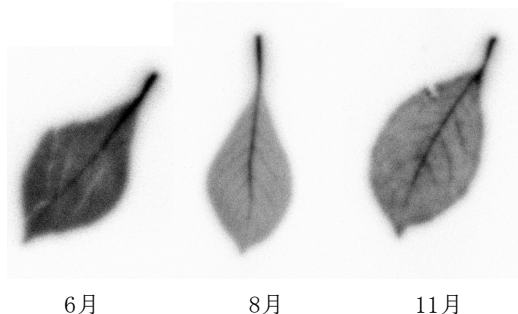


図-6 リンの葉内分布の季節変化

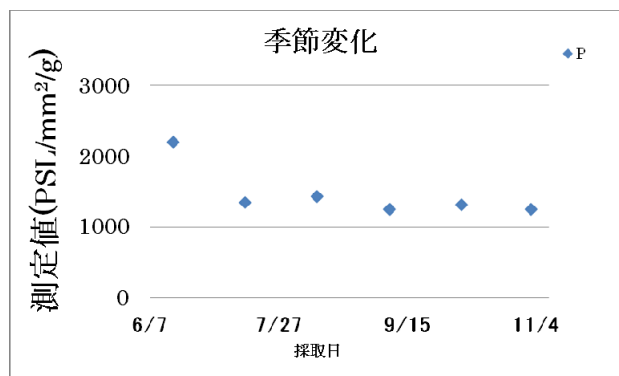


図-7 リンの取り込み量の季節変化

4. 考察

1) 試料中のリンの測定方法

リュウブの葉にはP-32のみならず、 γ 放出核種であるコバルト-60 (Co-60)、亜鉛-65 (Zn-65)、セシウム-134 (Cs-134)、 β 放出核種であるCa-45、硫黄-35 (S-35)等も含まれていることが報告されている[2]。放射化による様々な放射性核種が存在する中からP-32の選択的ARG画像を得る方法として、物理的前処理法（放射能の半減期を利用した減衰処理及び放射線を遮蔽材に吸収処理）を行った。すなわち、P-32の β 線のエネルギーはS-35やCa-45よりも大きいことから、遮蔽材を用いてS-35やCa-45由来の放射線を吸収させ、解像度の高いP-32選択的分布画像を得ることを検討した。図-2,4の減衰曲線結果から、S-35は葉内分布に影響せず、得られた画像はP-32とCa-45の2種類であると判断した。また、P-32（半減期14日）とCa-45（半減期163日）の分別は、半減期の差を利用した減衰処理により可能である。すなわち、今回の実験では、放射化後の経過時間20～100日では主にP-32、経過時間200日では主にCa-45の葉内分布が得られると考えられる。また、P-32の葉内分布の精度は放射化後の経過時間が短い程高いと考えられる。

さらに、今回の試みでは、遮蔽材が厚いと解像度は悪くなるが、Ca-45の混入比は小さくなり、P-32の精度（選択性）が高くなること

が示された。P-32とCa-45の混合比と解像度は相反する関係となり、画像の解析と核種分離の精度を両立させる遮蔽材の選択は困難である。しかし、目的・解析対象に応じて、材質、厚さを変えることで、測定の精度を向上できると期待される。また、今回の様に得たP-32及びCa-45の2種類の画像を差し引きして解析することで、より高精度な分布画像を作成できると期待される。

2) リンのリョウブ葉内分布

今回の放射化分析の結果から、葉の全体にリン、カルシウムが分布していることが示された。その中でも葉柄・葉脈（主脈、側脈）の放射能レベルが高いことが示唆された。リンの存在形態としてはATPやリン酸カルシウム等いくつかの形態が知られているが、今回は存在形態についての解析は実施しなかった。存在形態や、コバルトや亜鉛等の金属元素の動態との関連については、今後の検討課題であるが、我々のこれまでの研究[3]から、金属元素としてCo、Zn、Csの存在が確認されている。我々は、Co、Znの葉中分布を報告しているが、生成量は極めて少なく、今回の画像化への影響は無視できるものと思われる。しかし、Csについては生成量が少ないものの、Ca-45の分布への影響を完全に否定することはできず、今後の検討を予定している。

他方、葉柄・葉脈（主脈、側脈）の放射能レベルが高かったことに関しては、試料の厚さの影響も考慮しなくてはならない。今回のARGの画像解析では、試料（葉）の厚さを考慮していないため、葉柄・葉脈（主脈、側脈）の厚さが他の部分に比べて厚く、測定値に影響した可能性も考えられる。

3) リンの取り込みの季節経過

今回の検討により、葉の成長が最も活発な春季にリンの含有量が多くなることが示された。今後、種々金属元素の取り込み・分布状況、あるいは季節変動との関連性を比較検討していく予定である。

5. まとめ

- 1) 半減期を利用した減衰処理及び遮蔽材による吸収処理により、P-32選択的なARG画像化が可能であった。
- 2) P-32は、葉全体に存在するが、葉柄、葉脈（主脈、側脈）に多く存在していた。
- 3) リンは、6月の若葉に多く存在し、それ以降は低下し11月まではほぼ一定であった。

参考文献

- [1] Noboru Yamagata, Sadao Murata, Koshu Eiseiin Kenkyu Hokoku (1964) 13(3) 170-5.
- [2] Kensaku OKAMOTO Research Report from The National Institute for Environmental Studies No.18, 1980
- [3] 原子力機構施設利用総合共同研究成果報告集 P144-146

謝辞

本実験にあたり、貴重な試料を提供して頂いた、北海道大学北方生物圏フィールド科学センター植物園大野祥子技術専門職員、および試料調整等の技術指導して頂いた、大学共同利用開放研究室の澤幡 浩之氏、川手 稔氏、石本 光憲氏に厚くお礼申しあげます。

「元素組成に基づく月隕石試料の地球化学的研究」

早稲田大学理工学術院総合研究所 唐牛 譲

(1) 研究の目的と意義

今から 46 億年前の太陽系固体惑星の形成初期過程は、固体惑星の多様性を生むための重要な初期段階であるにも関わらず、その詳細については理解されていない。これは地球型惑星の形成初期についての情報があまりにも少ないためである。地球のように大型の惑星は内部の熱的活動により地殻物質の始原的な情報が失われているため、惑星形成初期の情報を得ることは困難である。

月は地球から最も近い天然の天体であり、唯一人類が訪れ地質探査が行われた地球外の天体である。月は地球よりも小型であるために熱的活動を比較的初期に終息させており、アポロ計画で得られた試料の放射性年代値からも 45 億年に近い値が複数得られている。そのため、月は生成初期の情報を非常に多く保存しており、月の形成過程を明らかにすることで固体惑星の初期形成プロセスを解明する糸口になると期待できる。

アポロおよびルナ計画によって、これまで約 382kg の試料が地球に持ち帰られ、様々な手法で研究が行われた。これにより、月地殻の形成過程について詳しくわかりつつある。例えば、月の白く見える地殻は高地とよばれ、斜長岩質な組成をしていることが明らかとなった。この斜長岩地殻は、月形成初期のマグマオーシャンの中で、メルトよりも比重の小さい斜長石が浮き上がり、地殻を形成したと考えられている。

これに加えて近年行われた遠隔探査観測によって得られた知見として重要なことは、表側の中心付近に分布する高 Th 濃度地殻の発見である。この Th に富む領域は Procellarum KREEP Terrane (PKT) と呼ばれ、裏側にはその存在を確認することができない。KREEP 物質とは、液相濃集元素（マグマが冷えて結晶を晶出していく過程で、結晶中には取り込まれずに液相中に濃集していく元素の総称で、Th はその中の代表例）である K, REE（希土類元素）、P に富む岩石とい

う意味で、月マグマオーシャンの固結末期のメルトに関係して生成したと考えられている。

また月面には Fe に富む玄武岩質マグマが多く噴出しており、この玄武岩の多くはベースンと呼ばれる直径数 100km 以上の巨大衝突クレータ内を埋めるように分布している。かぐやによる遠隔探査の結果、これら表層に噴出している玄武岩の中にはアポロ計画で持ち帰られたもの（最も若いもので結晶化年代は、31 億年前。）よりも明らかに若いものも存在することが報告されている。その結果、月の火成活動はアポロ時代に考えられていたよりも、さらに長い期間継続していた可能性が示唆された。またこの玄武岩マグマの噴出は、月の裏側と比較して、圧倒的に月の表側で多く観察され、若い玄武岩はほぼ PKT 内に分布している。

このような表側と裏側の地殻の“非対称性”の存在は、月の地殻形成機構と密接に関係している可能性がある。しかしながら、アポロおよびルナ計画の着陸地点はすべて表側の PKT に近い地域に集中しており、前述の非対称性を明らかにすることは困難である。

一方、1982 年の南極での発見以来、現在までに南極や砂漠から 50 個以上（総量約 50kg）回収されている月隕石は、化学組成の多様性から、衝突によって月の表面から無作為に放出された岩石であると考えられる。これらの月隕石の中には、アポロやルナ計画によって直接サンプリングされていない裏側起源のものも存在すると考えられる。月隕石が月面の広い範囲からもたらされた試料であるならば、遠隔探査観測データとあわせて、岩石タイプの分布と地殻の組成をより正確に把握するための重要な情報源であると言える。そこで本研究では、月隕石の化学組成および鉱物組成を求め、その隕石の形成過程を考察することで月地殻の形成過程に対して新しい制約を与えることを目的とした。

ただし、月隕石試料は極めて貴重な試料であるため、分析に利用できる試料量に大きな制限を受ける。このため、元素分析に関しては高感度な分析法を用いる必要がある。また、同様の理由により、同一試料に対して複数の分析法を適用することも現実的には難しいために、確度の高い分析法が望ましい。このような要請から、放射化分析法、中でも中性子を用いる放射化分析法は月隕石試料の化学組成分析には最適な分析法であり、これまで多くの研究に利用されてきた。本研究では新たに発見され、化学組成データの報告例がない月隕石 (Dhofar 461, NWA 2200, NWA 2727, NWA 2977, NWA 5000) を分析対象とし、その元素組成を求め、それぞれの月隕石の形成過程やその後の変成過程等に関する化学情報を求めた。

(2) その研究をどのように行ったか

本研究では、非破壊放射化分析である即発ガンマ線分析、機器中性子放射化分析を用いて隕石の詳細な化学組成を求めた。

まず、JRR-3 の即発ガンマ線分析装置を用いた即発ガンマ線分析 (PGA) により対象隕石試料の主要元素組成を求めた。次に、即発ガンマ線分析終了後に適当期間冷却させたのちに、照射時間の異なる 2 回の機器中性子放射化分析 (INAA) を行った。一度目は JRR-3 の PN-3 で 10 秒間の中性子照射を行い、照射後できるだけすぐにガンマ線測定を行った。10 秒照射終了後の試料を適当期間冷却させたのちに、JRR-4 の T パイプで 20 分間中性子照射を行い、照射後 1 か月間にわたり複数回のガンマ線測定を行った。このように複数回の照射時間の異なる INAA を実施することで半減期の異なる核種の定量が可能となった。これらの非破壊放射化分析の組み合わせにより、試料量約 10 mg の月隕石試料に対して 25 から 35 元素について定量値を得ることができた。

また元素組成データに加えて、光学および電子顕微鏡を用いた組織観察、EPMA による局所定量分析を行い、対象月隕石試料のさらなる詳細データを取得した。月試料はほとんどが角礫岩である

ため、不均質な組成を示す。そのため鉱物分析と化学分析を同一試料で行うことは、その隕石の形成過程を推定するために極めて重要であると考えられる。

上記の分析により得られた化学、鉱物学および岩石学データをもとに、これまでに報告されているアポロ・ルナ試料および月隕石試料のデータと比較することにより、対象月隕石試料の特徴を記載し、形成過程の考察を行った。

(3) どのような成果を得たか

本研究で分析に用いた月隕石の中でも、特に考察の進んでいる 2 つの月隕石試料 NAW 2200 および NAW 2977 について記述する。

NWA 2200 :

NWA 2200 は、2002 年 8 月にモロッコで発見された月高地由来の隕石で、鉱物観察の結果から、鉄に富む苦鉄質鉱物を含む斜長岩 (ferroan anorthosite, FAN) を源物質とした岩石片を含んでいることが報告されていた。本研究では、この石について先行研究よりもさらに詳細な特徴づけを行った。

今回の PGA と INAA を組み合わせた中性子放射化分析を用いて 29 元素について定量値を得た。NWA 2200 の全岩化学組成は、この隕石が高地由来の隕石であることを示した。さらに他の月隕石やアポロ・ルナ試料と比較すると、NWA 2200 は Mg 濃度に比べて、Fe 濃度に富んでいることが判った。NWA 2200 の全岩化学組成は、アポロ 16 号によって持ち帰られた FAN (ferroan anorthosite; 月に特異的に存在する鉄に富む斜長岩) の中でも特に苦鉄質鉱物に富むグループの組成範囲に含まれることがわかり、この岩石の起源について言及することができた。また NWA 2200 岩石試料の一部から薄片試料を作成し光学顕微鏡・電子顕微鏡を用いて観察した結果、全岩化学組成から導きだされた結果と一致する結果が得られ、化学分析・鉱物分析からこの石の起源物質を特定することができた。

また鉱物観察の結果からこの石は月高地表面に広く分布している月表層物質（レゴリス角礫岩）に分類されることが新たに判った．微小隕石衝突やkmスケールのクレータを作るような大きな隕石の衝突による角レキ化作用を受けたレゴリス角礫岩は，月外部の隕石物質からの汚染を受けて親鉄元素の含有量が高くなることが報告されている．NWA 2200 に含まれる親鉄元素の存在量は，高地隕石の中でも明らかに高く，レゴリス角礫岩の範囲に含まれており，鉱物観察の結果と化学組成分析の結果は一致を示した．

また，NWA 2200 中に含まれる液相濃集元素の含有量はアポロで持ち帰られた FAN よりも明らかに高いことも判り，混合計算を用いることで PKT に存在する KREEP 物質が数%程度，レゴリスの角礫化作用の結果混合されていることを明らかにした．

NWA 2977 :

月隕石 NWA 2977 はアポロ計画で回収された火成岩よりもさらに若い結晶化年代（約 30 億年前）をもっており，かぐやの画像データから示唆された月の若い火成活動の起源を探る手がかりになると期待される．本研究では，中性子放射化分析と電子顕微鏡観察を用いてこの隕石の成因を探った．

鉱物観察の結果から，この岩石は月の玄武岩と比較して圧倒的にカンラン石に富んでおり，さらにその組織は地球でいうところの深成岩的な特徴を示している（等粒状組織）．しかし月の深成岩はアポロ計画で少量持ち帰られているものの，その結晶化年代はどれも古く，その火成活動は 40 億年よりも前に終わったものと推測されていた．

アポロ計画により持ち帰られた月の苦鉄質元素に富む岩石は，ある特定の元素組成比（例えば Ti/Sm, Sc/Sm, molar Mg/(Fe+Mg)）を用いると幾つかの種類に分類することが可能である．この隕石については，PGA と INAA を組み合わせた中性子放射化分析によって 29 元素について定量値を得ることができた．得られた元素組成について，

いくつかの元素組成比を調べ，アポロ試料と比較することで，NWA 2977 の元素組成比は Mg-suite と呼ばれる Mg に富む深成岩に類似していることがわかった．

約 40 億年前には，月の深成岩を形成する火成活動は収束したと考えられていたが，本研究により，火山岩だけでなく，深成岩を形成させるような火成活動も長期間にわたり継続していたことが示唆された．このような深成岩が，月の下部地殻に最近まで貫入していたことが今後の月探査などからも明らかになれば，月の下部地殻の構造モデルについてもることができるであろう．

（４） その成果に対する評価

NWA 2200 の成果に対する評価

NWA 2200 がアポロ 16 号によって持ち帰られた FAN (ferroan anorthosite ; 月に特異的に存在する鉄に富む斜長岩) を起源としたレゴリス角礫岩であり，少量の KREEP 物質が含まれていることを明らかにした．これらの成果については 2010 年 3 月にマカオでおこなわれた国際学会

International Symposium on Lunar Science (ISLS2010)にて口頭発表を行った．またその発表内容については，この学会の査読付プロシーディングスとして掲載された．

本研究結果は，レゴリスの前駆物質が FAN である月隕石を初めて報告したものであり，多くの月科学研究者からコメントをいただいている．

NWA 2977 の成果に対する評価

NWA2977 の元素性は月の玄武岩より Mg 存在量が高く，さらに鉱物学的調査からカンラン石に富み，この隕石が深成岩であることを明らかにした．この研究成果については，2010 年 7 月にニューヨークで開かれた国際学会 73rd Annual Meeting of the Meteoritical Society にてポスター発表を行った．

次にこの隕石の元素組成比や鉱物の晶出状況から，詳細な特徴づけを行い，その形成過程を明らかにした．その成果については，2011 年 3 月

にヒューストンで開かれた 42nd Lunar Planetary Science Conference (LPSC 2011)にて、ポスター発表を行った。また、これらの成果については査読付き論文誌に投稿するべく現在執筆中である。

この研究では、月の熱的活動の期間についてのこれまでの知見を新たにする結果を得ることができており、世界中の月科学研究者より評価していただいている。

(5) 継続する場合は、今後の方針

継続しない。

(6) 研究成果の公表

論文誌, プロシーディングス (査読有)

- H. Nagaoka, Y. Karouji, N. Hasebe, T. Arai, M. Ebihara, “Chemistry and Mineralogy of Ferroan feldspathic lunar meteorite Northwest Agrica 2200”, NEW ADVANCES IN LUNAR EXPLORATION (Proceedings of International Symposium on Lunar Science (ISLS2010)), 140-148, 2010.
- H. Nagaoka, Y. Karouji, T.J. Fagan, H. Takeda, M. Ebihara, N. Hasebe, “MINERALOGICAL INVESTIGATION OF THE NORTHWEST AFRICA 2977, LUNAR OLIVINE GABBRO”, Proceedings of International Symposium of the Science and Utilization of the Moon, 2011 (accepted).

国際学会での発表

- H. Nagaoka, Y. Karouji, N. Hasebe, T. Arai, M. Ebihara, “Chemistry and Mineralogy of Ferroan feldspathic lunar meteorite Northwest Africa 2200”, International Symposium on Lunar Science, Macau, March 25-26, 2010.
- H. Nagaoka, Y. Karouji, H. Takeda, M. Ebihara and N. Hasebe, “Chemical Signatures in Bulk Element Composition for Northwest Agrica 2977”, 73rd Annual

Meeting of the Meteoritical Society, abstract No. 5182, New York, July 26-30, 2010.

- H. Nagaoka, Y. Karouji, H. Takeda, T.J. Fagan, M. Ebihara, N. Hasebe, “CO-EXITING PYROXENES IN THE NORTHWEST AFRICA 2977 WITH REFERENCE TO THE SOURCE REGION”, 42nd Lunar Planetary Science Conference (LPSC 2011), abstract No. 1864, The woodlnads, Texas, march 7-11, 2011.

PGAA, INAA による鉱石試料及び鉱石含有日用品中の鉱石の体系化
Classification of ores used for the radiation source in NORM as consumer products by
PGAA and INAA

お茶の水女子大学人間文化創成科学研究科 古田 悦子

申請期間；平成 21 年-22 年(課題番号 10151)
 ただし、平成 20 年度に行った研究(課題番号 8152)
 を発展させたものであり、目的・方法などの基本
 部分は、同研究と、同一である。

研究目的；

天然放射性同位元素を含む原材料・製品は
 NORM; Naturally Occurring Radioactive Materials
 と呼ばれている。この内、一般消費財に放射性
 の鉱石を添加した NORM は、広く生活圏内にお
 いて流通している。これらは、ホルミシス効果、
 遠赤外線効果、消臭・脱臭効果、健康増進効果
 などが謳われている場合が多い¹⁾。多くは、
 T.D.Lucky²⁾ 氏の「ホルミシス効果」を引用して
 説明しているが、中には「放射性物質」含有で
 あることに触れて居ないものもある。

欧州では、ラジウムが分離された後に消費財
 にラジウムなどが添加された製品が製造された。
 しかしその後、被ばく影響が明らかになり、徐々
 に製造が中止され、いまではアンティーク市場
 にあるのみと考えられている³⁾。被ばく影響が出
 始めた頃に、「国際 X 線およびラジウム防護委員
 会」が設立され、その後、現在の国際放射線防
 護委員会；ICRP へと発展した。現在 ICRP が出
 す勧告は、世界各国の放射線障害防止に関する
 法令の基礎にされており、日本もこの勧告を取
 り入れてきている。一般消費財 NORM の現在の
 欧州での規制は、EUROTAM に明記⁴⁾ されてお
 り、これを受けて 6 カ国が、法律で、次の 6 品
 目への鉱石試料の故意の添加を禁止している；
 食料品、飲料水、飼料、個人装飾品、玩具、化
 粧品である。国際原子力機関；IAEA⁵⁾ や、
 ICRP-2007 年の勧告⁶⁾ にも同様の内容が明記さ
 れている。また、OECD/NEA においても NORM
 問題を取り上げ、専門家グループによる会議が

2010 年にパリで開催された。ICRP-2007 では、
 特に「Unjustified Exposure」として上記 6 品目に
 言及している。

こうした動きにもかかわらず、日本では
 NORM ガイドライン⁷⁾ が 2009 年 6 月に発行さ
 れ、濃度限度以下であって、推奨使用例におけ
 る被ばく線量評価値が 1mSv/年の消費財は、鉱石
 の有効利用とみなされた。

放射能濃度の高い NORM の存在が、ここ数年、
 毎年数件程度内部告発により明らかになってき
 ている。これらは、流通しなかったわけだが、
 実際に流通した場合、外部・内部被ばくの原因
 となる危険性があり、実態は不明であり、NORM
 は国際的な問題となってきた。添加の有効
 性が、製品そのもので証明できていないこのよ
 うな一般消費財 NORM は、生産を中止すべきで
 あると考える。放射線源である鉱石は、国内へ
 の流入を止めるべきであるとの立場から、これ
 ら鉱石由来成分を含む NORM の原材料である鉱
 石が、どこで産出された物であるのかを知ること
 を最終目的とした。

NORM 試料に Sm, Gd が多く含まれることは、
 平成 20 年度に測定した「ホルミシス化粧品」^{8,9)}
 で得られた特徴である。PGAA により鉱石由来
 成分の Sm, Gd を測定し、本来 NORM が含有し
 ている放射能である Th, U 比を測定すること
 により、鉱石ごとの特徴が平成 20-21 年の研究成果
 として得られた。

この方法は、鉱石学の立場からは、無限の可
 能性がある中の 1 点を見つけられたとしても他
 の可能性が有り意味がない、とのご指摘をいた
 だいている。しかし、NORM の放射線源を見つ
 けるという意味においては、その可能性は輸入
 実態と照らし合わせるにより無限ではない
 ことから、平成 21-22 年度も続行し、「NORM 一

般消費財 (Radioactive Consumer Products; RCP) の放射線源となる鉱石の体系化を」目的とした。

研究方法；

① 試料；購入した RCP と考えられる消費財は、HPGe を用いた γ 線スペクトロメトリーにより、その放射能濃度を確かめ、あまりにも低濃度のものは放射化試料から除外した。Ti 鉱石は、放射線医学総合研究所の米原氏・岩岡氏が「インダストリアル NORM」の研究のために企業より譲り受けたものの一部を譲り受けた物である。鉱石は、「希土類鉱石」として(株)ホリミネラロジーに依頼し、アメリカ・ツーソンで開催された国際ミネラルショーにおいて、産地の判明している鉱石を購入したものである。また、一部は宝石の原石として、宝石店から購入した。鉱石の内、4 試料は、モナザイトであると書かれている標本資料であるが、産地は不明であった。2 カ年を通し、RCP が 25 試料、鉱石が 50 試料であった。

② 試料調整法；鉱石、固体の RCP は、粉碎機もしくはメノウ乳鉢などを用いて粉碎し、粉末状とした。ただし、一部鉱石は、微細片をそのまま用いた。液体、またはクリーム状の RCP および標準試料としての原子吸光用試薬(和光純薬)は、ろ紙 (ADVANTEC 5A, ϕ 16 mm、東洋濾紙、最大 5 枚) に吸収させ、赤外線ランプを用いて乾燥させ、下記のフィルムを用いて封入した。鉱石標準試料は、JR-2, JA-2 の 2 種類とした。

PGAA 用； FEP フィルムを用いて 2 重に封入した。試料サイズは、5×5 mm 以内とした。

INAA 用；試料は高純度ポリエチレンフィルムを用いて 2 重に封入した。

各 3 試料を作製した。

③ 放射化条件、測定機器等

PGAA；JRR-3, PGAA (熱中性子束； 1.6×10^8 n/cm²·sec) において照射、Ge 検出器と

Spectrum Navigator(SEIKO EG&G)を用いて、 γ 線を解析した。測定時間は Sm, Gd の強度により 300～50,000 秒とした。

INAA；JRR-3, PN-1 (熱中性子束； 5.2×10^{13} n/cm²·sec) において各 3 試料を 10 分間中性子照射し、約 1 カ月後に開封した。試料外袋を取り、別途用意したポリエチレンの袋に再封入し、 γ 線測定用試料とした。同軸型高純度 Ge 検出器とサンプルチェンジャー ASC-20 を用いて γ 線のスペクトルを測定した (いずれも開放研実験施設に設置済み機器)。当初の測定時間は放射能強度により、500～7,200 秒とした。

④ 解析対象とした元素；(HPGe; Th, U)

PGAA； Sm, Gd, Ti

INAA； 標準試料に含まれる全ての元素であって、中、長半減期核種

研究成果；

本研究は 2 カ年計画ですすめた。各々の年度における結果を記し、最後にまとめる。

【平成 21 年度の結果】

- 1) Th と U 濃度の関係は、鉱石の種類ごとに特徴があった。これに対し、RCP は、分布幅が広く、以下の鉱石とはまったく一致しないことが、分かった；Betafite, Davidite, Euxenite, Samarskite, Stillwellite, Thorianite, Uranite。しかし、Th/U の比率だけでは、「上記鉱石ではない」以外の結論は付けられなかった。
- 2) Sm と Gd は、RCP および殆どの鉱石中で一定の比率を示し直線関係が得られた。ただし、Xenotime は Gd の比率が高く、全く他の比率とは違っていた。また、Zr も若干違う比率を示していると考えられるが、Gd/Sm の比率だけでは結論付けられなかった。
- 3) Th/U 比と Gd/Sm 比をグラフ化することで RCP に使用されたであろう鉱石の種類を絞り込むことが出来た。すなわち、

(1) Zirconium, Xenotime では、Gd/Sm 比が極めて大きい。(ただし、この 2 鉱石の Th/U 比は、まったく異なる)

(2) Bastnesite では、Th/U 比が極めて大きい。

(3) 1) に記した Th と U 比が異なる鉱石類は、当然、Th/U 対 Gd/Sm 比も異なる。

以上の結果から、RCP に近い比を持つ鉱石として、Monazite, Allanite, 工業用 Ti 鉱石の 3 種類が挙げられた。しかし、Allanite は、鉱石としての産出量が少なく、RCP の原材料にはなり得ないと考えられる。また、PGAA の γ 線スペクトルから、工業用 Ti 鉱石の場合も排除できた。(Ti, Sm, Gd の PGAA における感度¹⁰⁾から、RCP には、Ti が含まれていないと判断出来た。)

【平成 22 年度の結果】

平成 21 年度の結果を受けて、モナザイト 11 種類、念のためにアラナイト、アラナイトとジルコニウム、モナザイトとゼノタイムが主成分とされる 3 種類の鉱石、RCP13 種類の 27 試料を INAA により分析した。鉱石試料および鉱石を添加した RCP であるため、一般の鉱石成分は、当然検出された。すなわち濃度に幅はあるものの、 $Sc < Cr$, $Zn < Mn < Zr < Fe$ の順であった。一方、この試料の特徴と考えられる、ランタノイド元素等は、(Sm, Gd, Th からの Pa を除き) La, Ce, Nd, Eu, Tb, Yb, Tm, Lu (Hf, Ta) が検出された。これらのランタノイド元素の傾向としては、 $La > Tb > Tm$ は試料間に差がなく、この順に濃度は減少したが、他の元素は、試料間で 100 倍程度の差が存在した。特に Eu, Yb の差が顕著であり、これらと Th/U, Gd/Sm の比を取ることでアラナイトが全く異なる比を示すことが認められた。

【成果まとめ】

- 1) 傾向が有ることは、つかめた。
- 2) 体系化するには、比較のための鉱石の入手が

困難であった。産総研などでは資料の一部譲渡制度が有るものの、Th, U を含む鉱石は対象外であり、個人レベルでは限界があった。

- 3) モナザイトに絞った鉱石の入手法を検討する必要がある。

最後に；平成 22 年度最後には、JRR-4 において照射し、大学へ試料の送付をお願いし、解析を行ったものの、その後の震災、原発事故により、Ge の使用ができず、結果として繰り返し測定ができなかった。このため、平成 22 年度の結果は、一部データは 2 回の繰り返しデータである。

まとめ

RCP の放射線源が、モナザイトであることを科学的に証明した。放射化分析という、一度に多数の試料の放射化が、有効であった。特徴的な鉱石において、幾種類かの元素に着目して解析する手法は、実際に可能であると思われる。一方、対象とする試料の入手には問題があり、個人レベルでは困難な面もあった。今後も RCP には着目していく予定であり、機会があれば、続行していくつもりである。

参考文献

- 1) 古田悦子；NORM 最前線、Isotope News, 666, 69-72 (2009)
- 2) T.D. Luckey, Physiological benefits from low levels of ionizing radiation, Health Phys., 43, 771-789 (1982)
- 3) J. Shaw et al., A review of consumer products containing radioactive substances in the European Union, Radiation Protection, 146, 14 (2007)
- 4) EU; Council Directive 96/29/EURATOM, official Journal of the European Community (L159) 7 (1996)
- 5) IAEA Safety Guide; Justification of Practices, IAEA DS401, 2/10/2006.
- 6) ICRP Publ. 103; Recommendation of ICRP, Annals

of ICRP 37, 90 (2007)

- 7) NORM ガイドライン：ウランまたはトリウムを含む原材料、製品等の安全確保に関するガイドライン、文部科学省、2009.6.26.
- 8) E.Furuta et al., Neutron activation analysis of trace elements in Japanese hormesis cosmetics, J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 278(3), 553-557 (2008)
- 9) E.Furuta et al., Neutron activation analysis of Japanese cosmetics declaring hormesis effects, 12th MTAA abstracts, 5B02 (2007)
- 10) 米沢伸四郎、原子炉中性子による即発ガンマ線分析、分析化学、51、61-96 (2002)

「成果の公表」

Publications

1. Classification of ores used for the radiation source in NORM as consumer products by PGAA; E.Furuta, H.Minowa, H.Nakahara, K.Iwaoka and H.Yonehara, Proc.Radiochimca Acta 1, 219-225 (2011)
2. NORM as consumer products: issue of their being; E.Furuta, Radiation Protection Dosimetry, 146, 178-182(2011)

国内学会誌

- 1) 個人装飾品に含まれる放射性物質-放射能濃度と被ばく線量の検討; 古田悦子、Jpn.J. Health Phys.,45(3)、253-261 (2010)

Presentation

1. 4th Asia-Pacific Symposium on Radiochemistry'09 (APSORC09), 29, Nov.-4, Dec. 2009, Napa valley, USA, "Classification of ores used for the radiation source in NORM by PGAA", **E. Furuta**, H. Minowa, H. Nakahara, K. Iwaoka and H. Yonehara, PO-1-8-5
2. The Third Asian and Oceanic Congress on Radiation Protection (AOCRP-3), 24-28 May 2010, Tokyo, Japan "NORM as consumer products-issue of their

being", **E. Furuta**, 6-P-2, p139, poster only

学会発表等

1. 日本放射化学会第 53 回放射化学討論会、平成 21 年 9 月 28-30 日、東京
「NORM 放射線源として用いられる鉱石の識別法の検討」古田悦子、箕輪はるか、中原弘道、岩岡和輝、米原英典 (3A02) 109
2. 化学生物総合管理学会第 7 回学術大会、平成 22 年 9 月 28 日、東京
「個人装飾品に含まれる放射性物質の検証と国際放射線防護委員会の勧告に関する考察」古田悦子 (参考資料として示した)

4.2 中性子利用分析によるライフサイエンスへの応用

「化粧品の中性子放射化法を用いた微量元素分析による国際的安全性の確保」

Securing of International Safety by Trace Element Analysis using

Neutron Activation of Cosmetics and Toiletries

お茶の水女子大学人間文化創成科学研究科 古田 悦子

申請期間；平成 20 年-22 年(課題番号 10155)

研究目的；

化粧品には、安全性の確保のために、化粧品基準である「ネガティブリスト」が存在する¹⁾。これは、不純物も含めた添加禁止リストであり、さらに防腐剤、紫外線吸収材及びタール色素の配合制限である「ポジティブリスト」も存在する。これに対し、「医薬部外品原料規格 2006」には 82 種類の一般試験法と試薬が指定されている²⁾。さまざまな添加物を含む化粧品の成分についての日常的な試験においては、高速液体クロマトグラフィー、ガスクロマトグラフィー、吸光度法などによる定性・定量分析、及び質量分析、核磁気共鳴などによる化合物の構造決定が主に行われてきている。さらに、不純物の混在に対しては重金属試験法、砒素試験法などの純度試験や乾燥減量試験法が行われている。しかしこの試験法には、ネガティブリスト、ポジティブリストに挙げられた元素の濃度や絶対量の基準が殆どない。砒素試験法の場合についてのみ 2ppm を検出限界とすることが記載されているが、他の有害と考えられる金属元素等に関しては、限界値が示されていない。近年、試験法は進化し、微量成分の分析が可能となっており、限度値を示さずに不純物も添加禁止することは、実効性がないと考えられる。

一方、極微量の定量分析法として定着してきている ICP-MS 法では、試料の前処理が必ず必要で得あり、有機無機化合物が混在している化粧品の分析は容易とは言い難いと考えられる。これに対し、中性子放射化分析法を用いた場合、種々の形態の試料を少量で多元素同時分析が可能であると考えられる。化粧品に中性子放射化分析法を用いた例としては、アイシャドウに関

する Fe と Zn にしぼった解析例等がある³⁻⁵⁾ が、中性子放射化分析法を用いることで、3 元素以上の多元素同時分析が可能であると考えられる。特に本研究において目的とする諸外国で禁止されている金属元素 As, Cd, Sr, Al, Mg に対し、中性子放射化分析法は高感度な定性定量が可能である。

さらに、ネガティブリスト、ポジティブリストの内容は、国などの規制当局によって異なる。例えば日本の規制では、平成 13 年より、化粧品は全成分表示が義務付けられている。しかし、不純物も含めた全成分、特に金属元素が全て表示されているとは考えにくい。実際、平成 19 年度に行った化粧品の中性子放射化分析^{6,7)}では、EU では添加が禁止されている放射性同位元素が添加された「ホルミシス化粧品」の存在を明らかにした。こうした化粧品が実在する以上、化粧品の国際的安全性の確保のためには、国内産は勿論のこと、輸出入に際して各国のリストに掲載された物質が含まれていないか試験する必要がある。このため、不純物も含めた微量成分の簡易分析法が必要である。

本研究の目的は、国内外の化粧品に含まれる不純物も含めた微量金属元素の定性定量分析による添加規制元素の存在の有無とその量の確認にある。

研究方法；

① 試料

平成 20 年度；基礎化粧品であって白金、金、銀を添加したと謳われている、化粧水、乳液、クリーム等 16 試料。

平成 21 年度；アイシャドウの 30 試料。アイシャドウは、眼粘膜の直ぐ脇で使用するため、放射性元素や諸外国の添加規制元素、

特に Zr, As, Cd, Sr 及び短半減期核種 Mg, Al が含まれているか否かに注目した。

平成 22 年度；リキッドファンデーションを除くファンデーション、粉おしろい、およびファンデーションの原材料の 22 試料。

② 試料調整方法(3 カ年同一)

液体・粘性試料の前処理；化粧品および標準試料としての原子吸光用試薬試料はろ紙 (ADVANTEC 5A, $\phi 16$ mm、東洋濾紙、最大 5 枚) に吸収させ、赤外線ランプを用いて乾燥させ、高純度ポリエチレンフィルムを用いて 2 重に封入した。

粉体試料；化粧品および岩石標準試料 (JA-2, JR-2) は高純度ポリエチレンフィルムを用いて 2 重に封入した。

各 3 試料を作製した。

③ 放射化条件、測定機器等(3 カ年同一)

中長半減期核種；JRR-3, PN-1 (熱中性子束； 5.2×10^{13} n/cm²・sec) において各 3 試料を 10 分間中性子照射し、2 日間冷却後に開封した。試料外袋を取り、別途用意したポリエチレンの袋に再封入し、 γ 線測定用試料とした。同軸型高純度 Ge 検出器とサンプルチェンジャー ASC-20 を用いて γ 線のスペクトルを測定した (いずれも開放研究施設に設置済み機器)。当初の測定時間は放射能強度により、300～10,000 秒とした。約 15 日後、6 ヶ月後に再測定した。

短半減期核種(2 年目のみ)；JRR-3, PN-3 (熱中性子束； 1.5×10^{13} n/cm²・sec) においてアイシャドウの各 3 試料を 5 秒間中性子照射し、100-200 秒後、および 4 - 6 時間後に 2 回にわたって測定した。測定時間は 300 秒とした。

④ 解析対象とした元素；

平成 20 年度；Pt, Ag, Au, Sr, Zr, Zn, As, Cr、平成 21 年度；Ti, Al, Mg, Fe, Zn, Mn, Cs, V, Cr, Sc, Ta, Co

平成 22 年度；Ti, B, Mg, K, Si, Al, Sm, Gd, Ca, Zn, Sc, Cr, Co, Rb, Zr, Ba, Cs, La, Ce, Nd, Eu,

Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, Pa(²³²Th), Np(²³⁸U)

⑤ 平成 20 年度試料(基礎化粧品)の ICP-MS による比較検討(共同研究者による試料調整、分析)

基礎化粧品 6 種類と種々の純度と考えられる「金」4 種類と「銀」1 種類について分析を依頼し、結果について共に検討し、INAA との比較を行った。

検量線作成のための標準試料は XSTC-7, 13 の 2 種類の混合試薬を 0, 32 ppt, 160 ppt, 800 ppt, 4 ppb, 20 ppb に調整して使用した。

試料はテフロン容器に秤量し、硝酸および塩酸 (多摩化学工業、超高純度試薬 AA-100) を添加して 3 日間で溶解させた。対象金属試料は 0.1～4 mg 程度を、化粧品試料は 0.13-0.62 g 程度を溶解し、100～10,000 倍希釈し、測定用試料とした。

ICP-MS は、アジレントテクノロジー社製 7500a である。化粧品試料は各 3 種類、対象金属試料は 2 種類を用意し、4 回の測定を行い、測定された各ピークを 20 分割し、最も高いピーク 3 点を選んで定量値とした。

⑥ 平成 20 年度試料(基礎化粧品)の SEM-EDX による、「ナノサイズ」の確認 (JAEA 協力者による、画像取得、定性分析)

基礎化粧品試料の INAA による分析結果を受けて、3 試料に含まれる「ナノサイズ」と謳われている Au, Ag 金属片の大きさを確認した。

SEM-EDX は Model JSM 6700F であり、カーボンプレート上の試料を乾燥後、加速電圧 15kV で観測した。

⑦ 平成 22 年度試料 (ファンデーション等) の PGAA による比較検討

JRR-3, PGAA において、ファンデーション等に含まれる Fe 濃度等を測定し、INAA の定量結果との比較をおこなった。

試料および標準試料 (JA-2, JR-2) は、FEP フィルムに 2 重に封入した。測定は、500-3,000 秒とした。

研究成果；

本研究は3ヵ年計画ですすめた。各々の年度における結果を記し、最後にまとめる。

【平成20年度の結果】

Pt,Ag,Auを含むとする基礎化粧品のうち、Ptは一部検出限界以下の試料もあったものの、添加したと謳われているAu,Ag,Ptの各々の金属元素を検出した。一方、添加したと称するAgの濃度以上にAgを含むAuのみを添加したと称する化粧品が存在した。この理由として、添加されているAuの不純物としてのAgの存在が考えられた。このため、INAAでは、高感度すぎるAuを分析するためにICP-MSを用いた。標準金属のAuには、不純物としてのAgがAuの純度に従って約0.1~5%、Agには不純物としてのAuが約2%含まれていた。さらに、ネガティブリストに記載されているSr(Pb)が一試料から検出された。一方、INAAにより検出可能な「添加禁止リスト」の元素は、いずれも検出限界以下であった。また、「ナノサイズ」を謳った目に見ることのできる添加物のない化粧品では、SEM-EDXによりPtの存在と、そのサイズは1辺が約200nmであることが確認できた。

【平成21年度の結果】

アイシャドウに含まれる12元素を定量した。Fe, Mn, Coには、明らかな相関がみられた。CrはFe, Mn, Coと緩やかな相関がみられた。これらの金属元素は、色見の濃さを出すために加えられているものと考えられた。アイシャドウの主成分である「タルク」、「マイカ」、「酸化チタン」に含まれるAl, Ti, Mgは数%~数十%含まれていた。また、Zn含有量は試料間で100倍程度の差があった。抗菌・紫外線散乱剤として使われ、この強化を謳った試料には多く含まれていた。

【平成22年度の結果】

ファンデーションの分析をPGAAおよびINAAにより行った。ウェットタイプのファンデーションもそのままの状態、試料として照射すること

が出来た。Feの濃度から、PGAAとINAAを比較した結果、定量値に差はなかった。ただし、測定精度はINAAの方が良かった。TiはINAAでは、短半減期であるため、照射直後の測定解析が必要であるが、化粧品の場合は、主要成分であり、その存在量は多く、PGAAで十分測定可能であった。B, Si, La, Euの各元素が%オーダーで含まれている試料が多く存在した。1%以上の添加成分は多い順に記載することが義務付けられているが、これらの記載はなかった。「鉱物」が主成分となるファンデーションでは、主要添加物に共存し、混入している可能性が高いと考えられる。しかし、Bは化学形によっては、ネガティブリストに挙げられる。これも化合物の確認が必要である。また、同一銘柄であっても、Ca, Feの濃度が極端に違っていた。これは色味を変えるために加えられているものと考えられる。

【成果まとめ】

- 1) 化粧品試料は、殆ど前処理を行うことなく、放射化法により分析できた。
- 2) 添加したと称する金属元素の中には、その存在が確認できないものもあった。
- 3) 添加したとは記載されていないAg元素が含まれた化粧品の存在は、製品製造後の不純物確認試験が行われていないことを証明する結果となった。
- 4) ICP-MSは優れた分析手段ではあるが、化粧品のような有機・無機物が混在する試料では、均質に溶解することが難しかった。このため、INAAと一致しない解析結果も存在した。前処理を殆ど行わないで済むINAAの優位性が明らかとなった。
- 5) アイシャドウに、Crが比較的多く含まれているものが存在した。Crは通常、3価もしくは6価で存在する。安全性確認のためには、毒性の強い6価ではないことの確認が必要である。同様に、ファンデーションには、Bが含まれている。これもBNであれば良いが、他の化学形ではないことを確認する必要がある。

- 6) 化粧品は1%以上の添加成分は多い順に記載することが義務付けられているが、記載がない1%以上の成分が存在した。他の結果からも、製造後の試験が行われていない一部の化粧品の存在が明らかとなった。

多元素同時分析法であるINAAおよびPGAAは、化粧品の分析に有効であった。化粧品は、国毎に規制が違うが、国内外で販売されている化粧品に多種類の問題点が存在することが判明した。

参考文献

- 1) 医薬審発第百六十三号；化粧品の成分表示の表示法について（21001）
- 2) 医薬部外品原料規格 2006 I、薬事日報社（2006）
- 3) G.Misra et al, Neutron activation analysis of lipsticks using γ -ray spectrometry, J. Appl. Spectrosc., 71, 270-274（2005）
- 4) E.A.A.El-Shazly at al., Simultaneous multi-element determination in some cosmetic samples of different origins using neutron activation analysis, Radiochim. Acta, 92, 111-117（2004）
- 5) G.D.Kanias, Anal.Chem. 327, 351-（2004）
- 6) E.Furuta et al., Neutron activation analysis of trace elements in Japanese hormesis cosmetics, J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 278(3), 553-557（2008）
- 7) E.Furuta et al., Neutron activation analysis of Japanese cosmetics declaring hormesis effects, 12th MTAA abstracts, 5B02（2007）

「成果の公表」

Publications

1. Heavy metal elements in toiletries analyzed by INAA, ICP-MS and SEM-EDX; E.Furuta, H.Minowa, Y.Okada, K.Tagami and H.Nakahara, Proc.Radiochimca Acta 1, 393-398（2011）
2. Analysis of some heavy metallic elements added in toiletries; E.Furuta, Jpn. Japan Health Physics, 45(4), 388-389(2010)

国内学会誌

- 1) 化粧品の中性子放射化分析を通して考える成分表示法の問題点；古田悦子、化学生物総合管理、5(1)、83-89（2009）

Presentation

1. 4th Asia-Pacific Symposium on Radiochemistry '09 (APSORC09), 29, Nov.-4, Dec. 2009, Napa valley, USA
“Heavy metal elements in toiletries analyzed by INAA and ICP-MS”, E. Furuta, H. Minowa, Y. Okada, K. Tagami and H. Nakahara, PO-2-11-11 (Poster)

学会発表等

- 1) 日本放射化学会第52回放射化学討論会、平成20年9月25-27日、広島
「化粧品の放射化分析」古田悦子、中原弘道、岡田佳子、箕輪はるか、p 4
- 2) 日本放射化学会第54回放射化学討論会、平成22年9月27-29日、大阪
「中性子放射化分析法によるアイメイク化粧品の金属元素の定量」箕輪はるか、古田悦子、岡田佳子（1P24）p 89
- 3) JRR-3 シンポジウム、平成23年2月28日、東京「化粧品の放射化分析-1」古田悦子、箕輪はるか、岡田佳子、中原弘道
- 4) JRR-3 シンポジウム、平成23年2月28日、東京「化粧品の放射化分析-2」古田悦子、箕輪はるか、岡田佳子、中原弘道

「トリチウム標識卵殻膜の Maus 経口投与後の体内動態」

Metabolic Disposition of ³H Labeled Eggshell Membrane after oral administration to Mice

東京大学アイソトープ総合センター 井尻 憲一

1. 研究の目的

卵殻膜は、卵殻と卵白のあいだにある不溶性の二重膜である。卵殻膜は発生中の胚を保護するために抗菌活性を有し(Ahlborn and Sheldon, 2005, Burley and Vadehra, 1989)、バイオミネラリゼーションによる卵殻形成のための足場としての役目を果たしている(Rose and Hincke, 2009)。近年、卵殻膜を含む化粧品やサプリメントが広く市場に出ているが、それにはアジアの国々で民間薬として伝統的に使われてきたという歴史が背景にある。卵殻膜は 400 年以上前から創傷治癒に使われてきているが、その処方については中国の薬局方である本草綱目に書かれている。日本でも、相撲部屋ではごく普通のこととして卵殻膜が傷の手当に天然医薬として使われてきた。これらのことは、卵殻膜が創傷治癒を促進するという根拠になっているが、どのようにして効くかなどのメカニズムの解析は全くなされていなかった。最近、Ohto-Fujita らは細胞の接着や増殖、分化、運動、遺伝子発現等の組織特異的な細胞機能をサポートする素材として有用な、MPC-BMA-MEONP (poly(2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine (MPC)-*co*-*n*-butyl methacrylate (BMA)-*co*-*p*-nitrophenyloxy-carbonyl poly(oxyethylene) methacrylate (MEONP)))から構成される人工細胞膜表面素材としての特殊な MPC ポリマー(PMBN) (Konno, et al., 2004)を利用し、含塩基性水有機溶剤加水分解卵殻膜(alkaline water miscible organic solvent hydrolyzed soluble eggshell membrane)成分を選択的に培養皿上に捕捉して、卵殻膜の生理活性を培養細胞を用いて評価する実験系を作成した(Ohto-Fujita, et al., 2011)。卵殻膜ペプチドを特異的に細胞に作用させる条件により、ヒト皮膚繊維芽細胞活性を測定すると、接着・増殖し、III 型コラーゲン発現量が増加した。生体成分由来の卵殻膜は皮膚に対する作用ばかりではなく、サプリメント

として摂取され消化吸収された場合にも様々な改善効果が見られる。したがって、卵殻膜は消化吸収され代謝された後においても生体内で何らかの活性を持っている可能性があるが、その代謝機構は明らかにされていない。

卵殻膜はニワトリ胎内での卵形成途中、バイオミネラリゼーション(生体内鉱質形成)によって殻が作られその後産卵される前に輸卵管で作られる(Rose and Hincke, 2009)。卵殻膜は線維構造を有しているが、それは構成成分(Wong, et al., 1984, Ha, et al., 2007, Osuji, 1971)である I 型、V 型、X 型コラーゲン、グルコサミン、デスモシン、ヒアルロン酸などがリシルオキシダーゼの働きにより互いに結合してできる(Harris, et al., 1980)。コラーゲンの分解物であるゼラチンを経口摂取するとヒトの体内で消化吸収されジペプチドとなり、血中に移行する(Iwai, et al., 2005)。このジペプチドは皮膚細胞の増殖を促進する効果があることが明らかになっている。卵殻膜の構成成分はコラーゲンなどのタンパク質成分だけでなく、脂質も含まれ、コラーゲンの経口摂取時とは異なるペプチドとして消化後に体内で機能している可能性がある。

本研究では放射性標識した卵殻膜を Maus に経口投与し、卵殻膜粉末が消化吸収された後の組織分布と代謝を検討する。消化吸収された卵殻膜がどのような分子形態になっているかは不明で合成標識化合物を作成することができないため、卵殻膜タンパク質を直接標識する方法をとった。卵殻膜は主に、コラーゲン等のタンパク質(微量な脂質や糖も含む)から構成されており、タンパク質への標識は ¹²⁵I により行う方法もあるが、¹²⁵I を付加することにより消化された卵殻膜由来物の化学構造が変化してしまうなどの問題点があるため卵殻膜をトリチウム化することが望ましいと考えた。タンパク質などの含窒素化合物を炭酸リチウムと混合し中性子照射すると、

Li^6 (n, α) ^3H 反応で生成したトリチウムにより標識される。このようにして得られたトリチウム標識卵殻膜の代謝や機能を研究することにより、これまで食材から除去され廃棄されていた卵殻膜の新しい機能を解明できると期待できる。

2. 研究方法

2.1 卵殻膜の標識

卵殻膜粉末 0.32 g (EM パウダー, キューピー) と炭酸リチウム 0.65g を十分に混合し石英管に減圧封入後、日本原子力研究機構原子力科学研究所 (JRR4 原子炉) で 20 分間中性子照射した。照射試料を石英管から取り出し、水と混合して未反応の炭酸リチウムを溶解した。卵殻膜粉末は水に不溶であるので濾過して回収し、卵殻膜に未結合のトリチウムを除去するため、濾液の放射能が十分に減少するまで水で洗浄した。

2.2 実験動物

オリエンタル酵母より 6 週齢で購入した C57BL/6J マウスを 1 週間程度の予備飼育 (温度 $23 \pm 2^\circ\text{C}$ 、相対湿度 $55 \pm 10\%$ 、12 時間明暗サイクルの環境下) 後、7 週齢時に実験を行った。マウスをスギヤマゲンの代謝ケージ (メタボリカ MM) ($86.5 \text{ cm}^2 \times 14.5 \text{ cm}$ 、スペース約 2000 cm^3) 内で 1 匹ずつ飼育し、固形飼料 (MF、オリエンタル酵母) と水道水を自由摂取させた。

2.3 投与方法

投与前 16 時間絶食させたマウスに水で懸濁した標識卵殻膜を、プラスチック製ディスポーザブルゾンデを用いて胃内に単回強制経口投与した。投与放射能は、約 4.5 MBq/kg ($122 \mu\text{Ci/kg}$) 体重とし、投与量は 250 mg/kg 体重とした。

2.4 放射能の測定

放射能の測定は、調製された放射能測定試料にシンチレーターを加え、液体シンチレーションカウンタ (Packard, 2200CA) により行った。クエンチングの補正は外部標準線源比法により行った。

2.5 血液中放射能濃度測定

標識卵殻膜投与後 0.25、0.5、1、2、4、6、9、12、24 時間ならびに 2、3、4、5、6 日に尾静脈より血液 $5 \mu\text{l}$ を採取した。この試料に組織可溶化剤 (Soluen-350 (Perkin Elmer) / イソプロピルアルコール (1:1)) 1 ml を加え、 50°C で 3 時間加温振盪した後、30% 過酸化水素水 $500 \mu\text{l}$ を加えた。この試料にシンチレーター (Hionic fluor, Perkin Elmer) 10 ml を加え、放射能を測定した。

2.6 尿・糞および呼気中放射能排泄

標識化合物投与後、マウスを代謝ケージ (メタボリカ MM、スギヤマゲン) に入れ、投与後 1 日ごとに 6 日間、尿・糞を分離して採取した。採取した糞の一部を精秤し、これに組織溶解剤 2 ml を加え、3-4 時間、 50°C で加温し、その後イソプロパノール 1 ml を加え、 50°C で 2 時間加温した。この試料に 30% 過酸化水素水を 0.5 ml 加え、シンチレーター (Hionic Fluor, Perkin Elmer) を 10 ml 加え、放射能を測定した。尿は、各画分の 1 ml にシンチレーター (ウルチマゴールド LLT) 5 ml を加え、放射能を測定した。

3 研究結果

3.1 卵殻膜のトリチウム標識

炭酸リチウムと卵殻膜の混合物を中性子照射した。20 分間の照射により、試料混合物は当初の薄い黄色の粉末から、石英管の壁に近い外側部分は濃い褐色、管の中心部分では褐色の塊状の粉末になった。卵殻膜粉末は水に不溶であるが、照射後の濃い褐色の卵殻膜粉末試料も水に不溶であった。濾紙上に照射後の卵殻膜試料をのせ、卵殻膜に未結合のトリチウムを 50 ml の水で 9 回洗浄した。濾液中の放射能は濾過を繰り返す毎に減少した。標識卵殻膜を可溶化剤 Soluen-350 で溶解後、シンチレーターを加え、放射能を測定したところ、 18.6 MBq/g であった。

3.2 血液中放射能濃度

図 1 に、トリチウム標識した卵殻膜投与後の血中放射能濃度を時間経過に従って示した。投与後 1

5 分には血中の放射能濃度が上昇し始め、6 時間後に最大になった。その後、約 70 時間で投与前の放射能レベルに低下した。

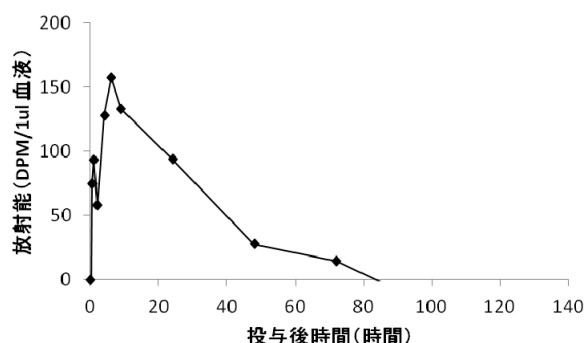


図 1. マウスへの標識卵殻膜投与後の血中放射能濃度

3.3 糞・尿放射能濃度

糞・尿中の放射能は投与後 3 日後までで投与量全体の 61.5%であった（表 1）。

表 1. マウスへのトリチウム標識卵殻膜投与 3 日後までの糞・尿中放射能

	³ H放射能(投与量に対する割合(%))		
	1日後	2日後	3日後
糞中	14.78	33.02	11.93
尿中	0.47	0.50	0.35

4 研究結果の評価

炭酸リチウムと有機物との混合物を原子炉内で中性子照射すると、その有機物は ${}^6\text{Li}(n, \alpha){}^3\text{H}$ 反応で生成した反跳トリチウム原子によりトリチウム化される(Wolfgang, et al., 1955)。この方法で標識された有機化合物は生体組織の代謝測定に用いられている(Suhadolnik, et al., 1957)。今回、卵殻膜と炭酸リチウムの混合物を中性子照射することにより、トリチウム標識卵殻膜を得た。放射能測定の結果、この試料は十分トリチウム標識されており、マウスへの経口投与後の血中放射能濃度は検出可能なレベルであった。従って、本研究の方法により卵殻膜のトリチウム標識が可能になり、代謝評価に有用な方法であることが明らかになった。今回の 20 分の

照射後に卵殻膜粉末の状態は濃い褐色になった

標識卵殻膜は投与後すぐに吸収され始めるが、大部分は消化に時間がかかるため、トリチウム水投与に比べて血中の放射能ピークが遅れたと考えられる。卵殻膜は主にコラーゲン等の線維性のタンパク質からできており、ペプシンやカルボキシペプチダーゼ等の酵素で消化されアミノ酸やペプチドの状態になって小腸で吸収されたと考えられる。Oesser らによると、マウスに ${}^{14}\text{C}$ 標識したゼラチン（コラーゲンの分解物）を経口投与すると、投与 6 時間後に血漿中放射能濃度が最大になり、その後急速に減少し投与 24 時間後には最大放射能の 12%程度になる(Oesser, et al., 1999)。標識卵殻膜もコラーゲンと同じく投与の 6 時間後に血中放射能が最大になるので、卵殻膜中のコラーゲンなどの線維性のタンパク質がこのピークの由来なのかもしれない。6 時間後以降の放射能の減少の仕方は、ゼラチンと比べると緩やかで 24 時間後にピーク時の約 60%であったので、コラーゲン線維がより分解された状態になるまで時間がかかっているか、またはコラーゲン以外の別の物質がこのピークに関与していると考えられる。

5. 今後の展望

本研究で用いた標識方法は、単一の化合物ではなく、タンパク質・糖質・脂質等の物質の混合物である食品の消化吸收後の体内分布を調べるのに適した方法である。今後は不溶性の卵殻膜の標識条件検討だけでなく、化粧品材料に使用されている加水分解卵殻膜にも標識し皮膚への吸収効果と機能に関しても研究したい。原子力分野基礎研究発展のために東日本大震災の影響により運転停止中の JRR4 原子炉の復旧を期待している。

また、消化後の組織分布や、消化後の卵殻膜由来物質がどのような物質であるか不明であるため、今後血液や組織内の放射性物質を液体クロマトグラフィー等を用いて分画し、物質を特定する予定である。

6. 成果の公表

本研究の成果は、第 49 回アイソトープ・放射線研究発表会で発表予定である他、論文発表予定である。

(本研究成果は、跡見順子（東京大学アイソトープ総合センター）、藤田恵理（東京大学大学院情報理工学研究科）、清水美穂（東京大学大学院情報理工学研究科）、野川憲夫（東京大学アイソトープ総合センター）、江口星雄（東京大学大学院工学系研究科）、らとの共同研究により実施された。）

7. 参考文献

- Ahlborn G and Sheldon BW (2005) Enzymatic and microbiological inhibitory activity in eggshell membranes as influenced by layer strains and age and storage variables. *Poult Sci* 84:1935-1941
- Burley RW and Vadehra DV (1989) The egg shell and shell membranes: Properties and synthesis. John Wiley, New York
- Rose ML and Hincke MT (2009) Protein constituents of the eggshell: eggshell-specific matrix proteins. *Cell Mol Life Sci* 66:2707-2719
- Konno T, Watanabe J and Ishihara K (2004) Conjugation of enzymes on polymer nanoparticles covered with phosphorylcholine groups. *Biomacromolecules* 5:342-347
- Ohto-Fujita E, Konno T, Shimizu M, Ishihara K, Sugitate T, Miyake J, Yoshimura K, Taniwaki K, Sakurai T, Hasebe Y and Atomi Y (2011) Hydrolyzed eggshell membrane immobilized on phosphorylcholine polymer supplies extracellular matrix environment for human dermal fibroblasts. *Cell Tissue Res* 345:177-190
- Wong M, Hendrix MJ, von der Mark K, Little C and Stern R (1984) Collagen in the egg shell membranes of the hen. *Dev Biol* 104:28-36
- Ha YW, Son MJ, Yun KS and Kim YS (2007) Relationship between eggshell strength and keratan sulfate of eggshell membranes. *Comp Biochem Physiol A Mol Integr Physiol* 147:1109-1115
- Osuoji CI (1971) Acid glycosaminoglycan of eggshell membranes. *Biochim Biophys Acta* 244:481-483
- Harris ED, Blount JE and Leach RM, Jr. (1980) Localization of lysyl oxidase in hen oviduct: implications in egg shell membrane formation and composition. *Science* 208:55-56
- Iwai K, Hasegawa T, Taguchi Y, Morimatsu F, Sato K, Nakamura Y, Higashi A, Kido Y, Nakabo Y and Ohtsuki K (2005) Identification of food-derived collagen peptides in human blood after oral ingestion of gelatin hydrolysates. *J Agric Food Chem* 53:6531-6536
- Wolfgang R, Rowland FS and Turton CN (1955) Production of Radioactive Organic Compounds with Recoil Tritons. *Science* 121:715-717
- Suhadolnik RJ, Stevens CO, Decker RH, Henderson LM and Hankes LV (1957) Species variation in the metabolism of 3-hydroxyanthranilate to pyridinecarboxylic acids. *J Biol Chem* 228:973-982
- Oesser S, Adam M, Babel W and Seifert J (1999) Oral administration of (14)C labeled gelatin hydrolysate leads to an accumulation of radioactivity in cartilage of mice (C57/BL). *J Nutr* 129:1891-1895

4.3 中性子利用分析の多極化利用

α 線トラックエッチング法による鉄鋼材料のボロン存在形態に関する研究 Research on boron existence form of various steel by α -particle track etching method

東京大学大学院工学系研究科マテリアル工学専攻

朝倉健太郎、小関敏彦

Department of Materials Science, Faculty of Engineering, The Univ. of Tokyo
K. Asakura and T. Koseki

I. 研究の目的と意義

I-1. 研究の目的

近年、地球環境問題からCO₂排出量の削減、化石燃料の節約や高騰を背景に高効率（高温高压化）な火力発電プラントが注目されており、超々臨界圧（USC）火力発電プラントボイラ用高クロム系フェライト鋼における高強度化が急がれている。ここではモデル合金を用いてボロンの局在（存在）形態を明らかにした。さらに9Cr-W系鋼の長時間強度に影響を及ぼすC、NおよびNiの影響についてボロンの存在形態とミクロ組織との関連性についても明らかにした。

I-2. 研究の手段と意義

ボロンのような軽元素を可視的に観察することは容易ではない。軽元素を分析するには電子線を利用した透過電子顕微鏡（EDS、EELS）、オージェ分光分析法、電子線マイクロアナライザー（EPMA）が用いられている。またイオンビームを用いたイオンマイクロアナライザー（IMMA）、二次イオン質量分析（SIMS）法などが用いられているが、分析精度は低く 0.3~0.1mass%程度である¹⁾。他方、ATE法はボロン元素のみが ppm オーダの高感度で検出できるというメリットがある反面、定量や存在形態がわかりにくいなどのデメリットもある。

ボロンに関しては ATE 法を用いて、ボロンの析出形態、分布および局在状態について調べた。ATE 法は、熱中性子照射によってボロン中に含まれている同位体の ¹⁰B と中性子の核反応により瞬間的に発生する α 線が、試料表面に貼り付けた硝酸セルロースフィルムにつけた痕跡を、2.5N-NaOH 液でエッチングした後、光学顕微鏡を用いてボロン分布状態を観察することができる（¹⁰B+¹n→⁷Li+⁴He（ α ）反応）。このように ATE 法はボロンの存在位置（粒界、粒内）や存在形態（偏析、析出）を観察でき、感度も 1ppm オーダのボロンを検出することができる。中性子照射は日本原子力研究開発機構の原子炉 JRR-4（3.5MW）と JRR-3（20MW）を用いた。

II. 研究成果

研究1：ATE-SEM 法による B 含有低 C-15Cr-Mo-W-V-Nb 鋼におけるボロンの可視化と局在観察

1. はじめに

本研究では中性子照射を利用したアルファ線トラックエッチング（ATE）像の観察と、SEM 観察を併用することによりボロンの可視化と局在状態を検討した。またカーボン抽出レプリカ膜を作成し、電子回折像から析出物の種類を同定し、比較検討した。

2. 実験方法

モデル合金は 90ppmB 含有 0.0007C-15Cr-0.6-Mo-2W-0.2V-0.06Nb（mass%）鋼を用いた。マトリックスはフェライト単相である。熱処理条件の溶体化処理は 1200℃で 5h 後、空冷し、その後 650℃で 200~10,000h まで時効処理を行った。

各種時効処理後の試料を、おおよそ 5mm（横）×10mm（縦）×1mm（厚さ）に切り出した後、ATE 像観察のため所定の中性子フラックスを照射した。またカーボン抽出レプリカ膜を作製し、析出物を電子回折し、析出物の種類を同定した。さらに析出物を TEM-EDS 分析して元素濃度を求めた。最後に ATE-SEM によって時効材のボロン局在について分類した。ATE は図 1 に示す手順から作製し、光学顕微鏡で観察した。

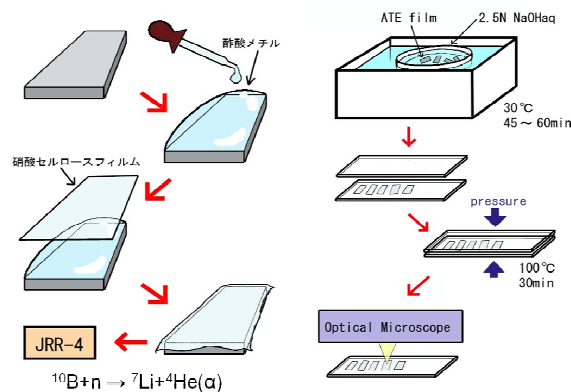
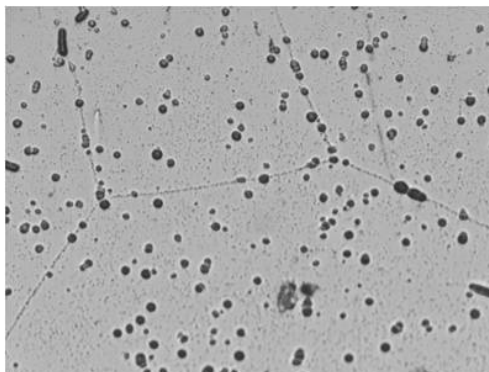


図1 ATE 観察手順

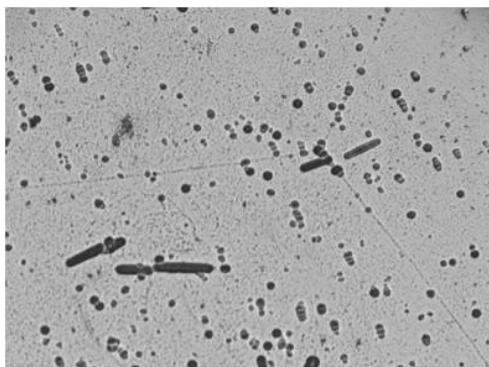
3. 実験結果

3.1 ATE 観察

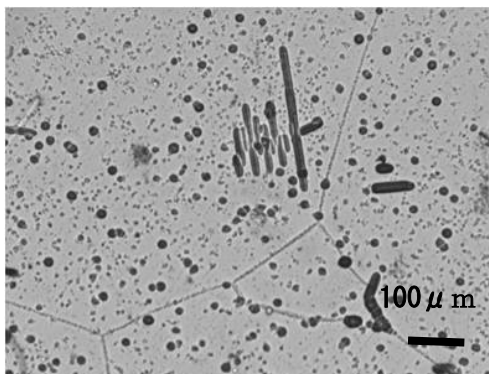
図2は650℃・200～10,000h時効材のATE像である。この結果、200h時効材では微細なほう化物は少なかったが、500h時効材になると微細ほう化物が増える傾向を示した。さらに10,000h時効になると微細ほう化物が増加することが明らかになった。ほう化物の形態としては大小の球状ほう化物、棒状(あるいは球状が連なった形態)ほう化物が観察できた。また結晶粒界にはボロンの偏析が確認できた。なお、この黒い球状や線状のコントラストはすべてボロン由来のものである。



(a) 650℃×200h 時効材の ATE 像



(b) 650℃×500h 時効材の ATE 像

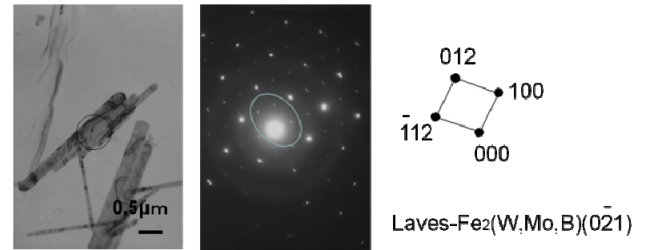


(c) 650℃×10,000h 時効材の ATE 像

図2 650℃・200～10,000h時効材のATE像

3.2 カーボン抽出レプリカ像による電子回折パターンの解析

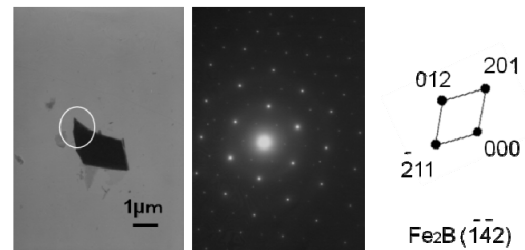
650℃×200h時効材の代表的なほう化物の電子回折パターンを図3に示す。図3(a)は棒状もしくは針状ほう化物である、電子回折パターンを解析すると Laves-Fe₂(W, Mo, B)(0-21)であった。また電子回折パターンの白枠スポットを解析した結果は Laves-Fe₂(W, Mo, B)(25-4)であった。また図3(b)の塊状ほう化物は典型的な Fe₂Bであった。



×20,000

白枠領域: Laves-Fe₂(W, Mo, B)(254)

(a) 650℃×200h 時効材の棒状ほう化物

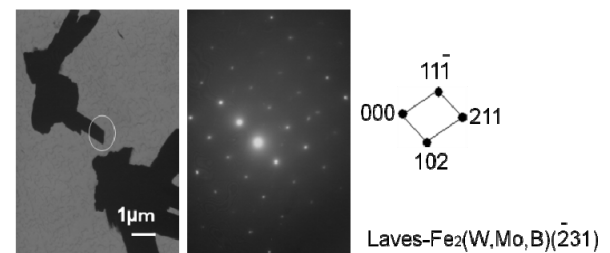


×10,000

(b) 650℃×200h 時効材の塊状ほう化物

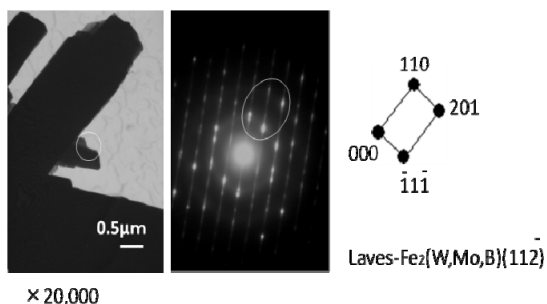
図3 650℃×200h時効材のほう化物、電子回折パターンとキーダイアグラム

650℃×10,000h時効材の代表的なほう化物の電子回折パターンを図4に示す。図4(a)は塊状ほう化物の電子回折パターンを解析した結果、Laves-Fe₂(W, Mo, B)(-231)であった。また図4(b)は Laves の特徴である streak が観察された。電子回折パターンから Laves-Fe₂(W, Mo, B)(-112)であった。



×10,000

(a) 650℃×10,000h 時効材の塊状ほう化物



×20,000

(b) 650°C×10,000h 時効材の塊状ほう化物

図4 650°C×10,000h 時効材のほう化物、電子回折パターンとキーダイアグラム

3. 3 カーボン抽出レプリカによる EDS 分析

650°C-200h 時効材からカーボン抽出レプリカ像を作製し、EDS 分析した結果を図5に示す。図5に示した結果はCr量が多いCr₂(BN)タイプであった。その他にLaves-Fe₂(W,Mo,B)タイプ、Fe₂Bタイプが確認できた。もちろんBは分析されていないが、図2に示したATE像からの識別も考慮している。

650°C-10,000h 時効材の EDS 分析結果を図6に示す。結果はLaves-Fe₂(W, Mo, B)タイプであった。

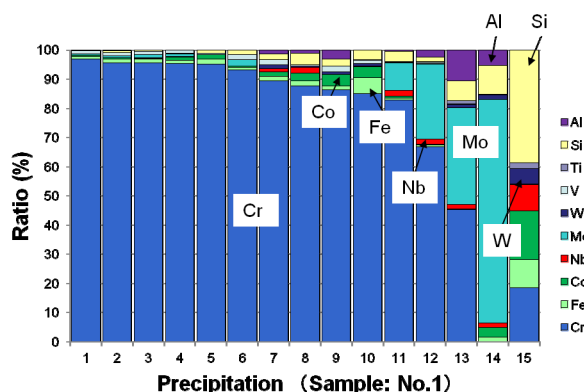


図5 650°C-200h 時効材の EDS 分析結果

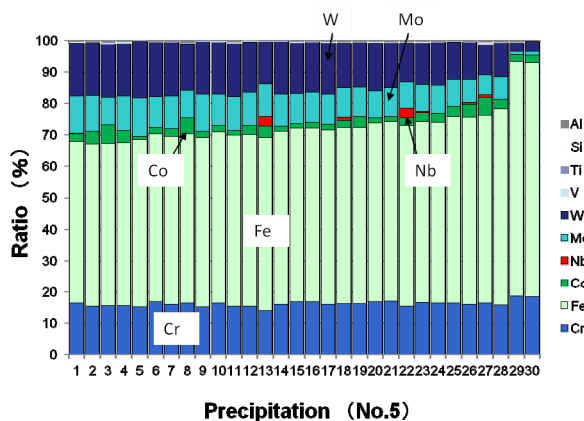


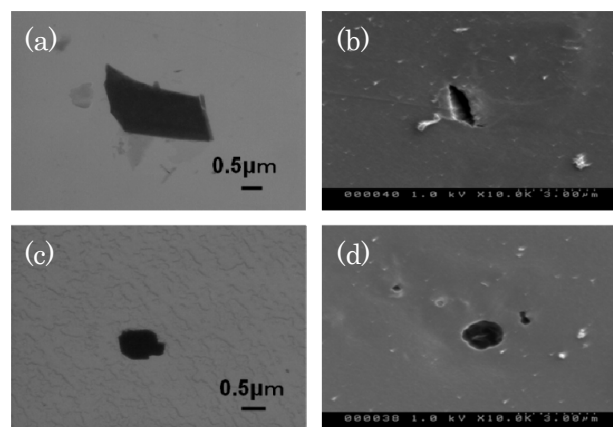
図6 650°C-10,000h 時効材の EDS 分析結果

3. 4 ATE-SEM 法における 650°C×200h～10,000h 時効材のボロン局在

これまで ATE 像を光顕によって観察することによってボロンの形態ないしは分布を調べてきた。一方で析出物ないしはほう化物の何処にボロンが存在（偏析）するのかの詳細な情報はわからなかった。そこで SEM で ATE 像を観察することによってボロンの存在形態（局在化）について検討した。

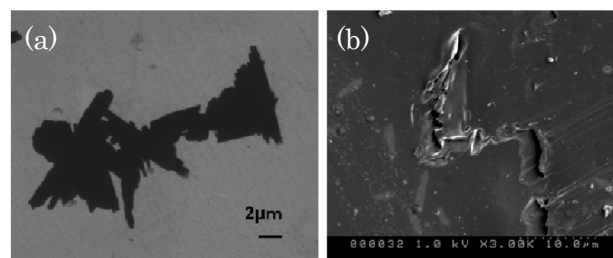
図7および図8は ATE 像と SEM-ATE 像の相似形態を比較した。この結果からわかることは、硝酸セルロースフィルムに中性子があたると、¹⁰B(n,α)⁷Li 反応によって、¹⁰B のみから α 線が発生し、2.5N-水酸化ナトリウムのエッチングによってフィルムの結合が切られるため、SEM によってミクロ的に観察すると穴（暗部）があいて見える。これを撮影したのが図7(a),(c)および図8(a)である。暗部に見えるのが穴であり、SEM 観察すると図7(b),(d)および図8(b)のように観察できる。

これら一連の観察結果を整理したのが図9である。これによると C-15Cr-Mo-W-V-Nb 鋼においては B が均一に含有しているほう化物、表面層のみに B が濃化しているほう化物、さらに B 含有析出物を含む



(a),(c): ATE 像 (b),(d): SEM-ATE 像

図7 ATE 像と SEM-ATE 像の比較



(a): ATE 像 (b): SEM-ATE 像

図8 ATE 像と SEM-ATE 像の比較

が存在することが明らかになった。

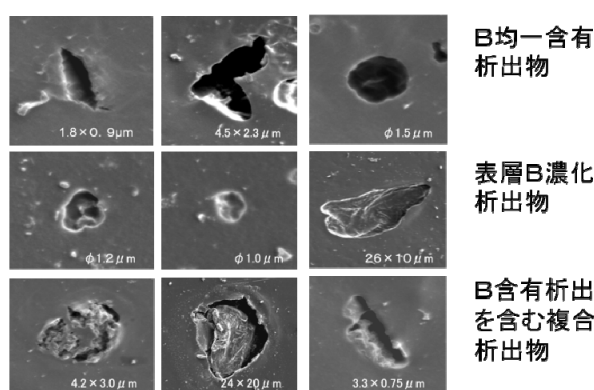


図9 ATE-SEM法における650℃、200～10,000h 時効材のボロンの局在分布

4. まとめ

- (1) 析出物中のボロンは、ATE像から旧 γ 粒界に偏析すると共に、球状・塊状析出物と棒状析出物中に認められた。
- (2) カーボン抽出レプリカ膜の電子回折像から、析出物は主として $\text{Cr}_2(\text{Nb})$ 、 Fe_2B 、 $\text{Fe}_2(\text{W}, \text{Mo}, \text{B})$ であった。
- (3) 短時間時効(200h)で析出物は、 $\text{Cr}_2(\text{Nb})$ 、 Fe_2B 、Laves- $\text{Fe}_2(\text{W}, \text{Mo}, \text{B})$ の多種類が認められた。長時間時効(10,000h)では、 $\text{Fe}_2(\text{W}, \text{Mo}, \text{B})$ が主流を占めた。
- (4) 650℃-200～10,000h 時効材に対して、ATE-SEM法を用いることによって、析出物中のボロン分布をB均一含有析出、表層B濃化析出物、B含有析出を含む複合析出物に分類することができた。
- (5) ATE-SEM法を用いることにより、ボロンの局在を観察できる手法を確立した。

研究2：ボロン含有10Cr系耐熱鋳鋼の長時間クリープ破断強度に及ぼすC、NおよびNiの効果とボロン添加の関連性

1. はじめに

従来600℃級USCプラントに使用されているMoおよびWを添加したフェライト系鋼に対し、W比率を高めるとともに、フェライト生成傾向を釣り合わせるためCoを添加し、さらに析出物の安定化を狙いとしたB(ボロン)を添加している¹⁻⁴⁾。9～12Cr鋼の析出物は M_{23}C_6 、MX(X=C,N)を主とする炭

窒化物、Laves相($\text{Fe}_2(\text{Mo}, \text{W})$)、Z相($\text{Cr}, \text{Nb}, \text{V}, \text{N}$)などの金属間化合物により構成されており、組織安定性と高温強度に着目した多数の報告がされている。なかでもC、Nは主要な析出物(金属間化合物を含む)の生成に影響を与えるばかりでなく、焼入れ特性、 δ フェライトの生成抑制にも影響する重要な元素である。また、Bは析出物中に濃化し、析出物の組織安定性を増すことが報告され、高温強度の向上にはCおよびNに並ぶ重要な元素である。

一方、フェライト系耐熱鋼の主要構成元素としてNiが挙げられる。600℃級USCの材料開発において、Ni添加量と高温強度・靱性の関係を調査した報告では、Niの靱性向上効果と δ フェライト抑制の視点から0.5%Ni以上の添加が有効であるとしている。しかし、Niは変態点を下げる効果があり、多量の添加は強度・靱性に優れる焼戻しマルテンサイト単相組織とするための熱処理の観点から好ましくない。また600℃超級のさらなる高温環境においては、Niは0.5%以下の微量添加でも高温強度を低める影響があると近年報告され、Niと析出物形態の相関が指摘されている。

しかしながら9～12Cr鋼の組織因子は複雑であり、B含有鋼の長時間クリープ特性に及ぼすC、N、およびNi添加の関係は明らかではない。そこで本研究では、B含有10Cr系耐熱鋼の長時間クリープ破断強度に及ぼすC、NおよびNiの効果を明らかにすることを目的とし、長時間クリープ破断試験材の組織観察を行い、高温強度と微視組織に及ぼすC、NおよびNiの効果をボロンの関連性から調べた。

2. 実験方法

2.1 供試鋼および熱処理条件

Hシリーズ鋼の化学組成を表1に示す。10%Cr-2.6%W-0.2%Mo-2.7%Co-V-Nb-B鋼を基本とし、C量を0.09%および0.05%、Ni量を無添加および約0.25%、N量を0.02%および0.05%とした4種をVIMでそれぞれ50kg溶製した。Cr当量は10を超えると δ フェライトを生成する可能性が高くなるが、HA鋼が7.1、HB鋼が5.4、HC鋼が8.1、HD鋼が7.3でそれぞれ10以下であり、 δ フェライトを生成

する可能性は低い。1150℃に加熱後鍛伸し、断面積 90mm×30mm の平角にしたのち、1050℃×5h 保持後焼入れ、570℃、700℃でそれぞれ 20h 保持する 2 回の焼戻し処理を行った。これら平角材から引張試験片、クリーブ破断試験片を採取した。

	C	Ni	Cr	W	Co	N
HA	0.09	<0.01	9.9	2.6	2.7	0.02
HB	0.09	0.24	9.9	2.6	2.7	0.05
HC	0.05	0.26	9.9	2.6	2.7	0.02
HD	0.05	<0.01	9.9	2.3	2.7	0.05

表 1 H シリーズ鋼の化学成分 (mass%)
0.2V-0.07Nb-0.011B-0.001Al

2. 2 機械的性質

室温引張試験およびクリーブ破断試験は、平行部直径 6mm、平行部長さ 30mm の丸棒試験片を用いた。クリーブ破断試験は、650℃を中心に 78～196 MPa の範囲で実施した。

2. 3 析出物の評価と組織観察

調質まま、およびクリーブ破断材の平行部を供試材として、ミクロ観察を行った。薄膜法およびカーボン抽出レプリカ法を用いて透過電子顕微鏡 (TEM) 観察を行い、クリーブ破断強度に及ぼすミクロ組織、析出物との関係について検討を行った。析出物の同定は制限視野電子回折とエネルギー分散型 X 線分光分析 (EDS) を用いた。さらに、析出物の同定は、クリーブ破断材を 3%塩酸+メタノール溶液中で電解抽出分離し、未溶解残渣の X 線回折 (XRD) を行った。軽元素 B の分析は、定量的な分析ができないものの、B の可視化技術として 1ppm 以下の添加量でも検出可能な中性子を利用した Alpha-particle Track Etching (ATE) 法^{5,6)}を用いた。

3. 結果および考察

3. 1 マクロ組織と機械的性質

調質まま材の代表的な光顕組織 HA 鋼を図 1 に示す。旧 γ 粒径はオーステナイト結晶粒度番号 4～5 で、鋼種間の大きな差は認められず、すべての鋼においてマルテンサイト単相組織であった。変態点測

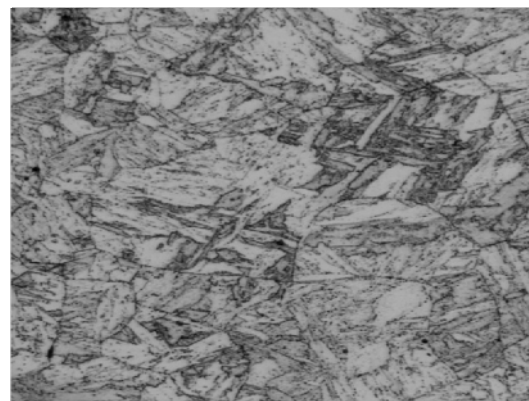


図 1 QT 処理した HA の光顕組織

定の結果から Ac1 変態点は、焼戻し温度 700℃より十分高いことを確認した。

室温引張試験の結果を図 2 に示す。低 N 添加 (0.02%) の HA 鋼、HC 鋼が、高 N 添加 (0.05%) の HB 鋼、HD 鋼よりわずかに高い室温引張強さを示した。クリーブ破断試験の結果を図 3 に示す。破断時間 9,000h 未満の短時間側においては低 N 鋼と高 N 鋼の二つのグループに分かれ、低 N 鋼が高いクリーブ破断強度を示した。高 N 鋼では N と B の相互作用により BN 化合物を形成するため、N の固溶強化、B の析出物安定化、それぞれの強度向上効果が減少すると考えられる。破断時間 10,000h 近傍では、強度の急激な低下が HB 鋼、HC 鋼および HD 鋼で認められ、特に低 N・低 C の HC 鋼で低下が大きく、破断時間 15,000h 近傍では HB 鋼、HC 鋼および HD 鋼の 3 鋼種はほぼ同等の破断強度であった。一方、HA 鋼では急激なクリーブ破断強度の低下は認

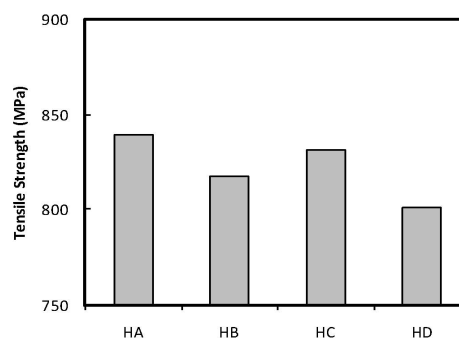


図 2 H シリーズ鋼の室温における引張強度

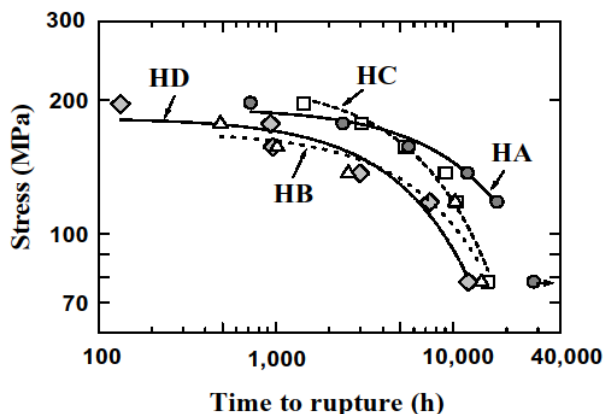


図3 Hシリーズ鋼の650°Cクリープ破断強度

められず、4 鋼種の中ではもっとも優れたクリープ強度を示し、650°C、78MPa の条件において 27,000h を超えて未だ試験継続中である。HD 鋼は HA 鋼と同じ Ni 無添加であるが、クリープ破断強度は HA 鋼より低く、0.24%Ni 添加の HB 鋼と同程度である。これらの結果から、長時間試験における組織安定性には B、N の添加バランスに加えて C が影響し、Ni の影響は小さいと推定される。

3. 2 TEM 組織観察

調質まま、およびクリープ破断材平行部におけるマトリックスの回復状態および析出物分布、種類などについて TEM 薄膜法によって観察した結果を Fig.4 に示す。調質まま材の HA 鋼(Fig.4a)、HB 鋼(Fig.4e)、HC 鋼(Fig.4i)、HD 鋼(Fig.4m)はいずれも典型的なラスマルテンサイト組織で、比較的高い転位密度を有する。調質ままの組織はラス、ブロック、パケットから成り、旧 γ 粒界には多くの析出物が認められた。また鋼種間の組織に大きな差異は認められなかった。応力 187MPa で、破断時間 5,000h 超の HA 鋼(Fig.4b)、HC 鋼(Fig.4j)を比較すると、HC 鋼では転位密度の減少、ラス幅の拡張および局所的な組織の回復が観察された。他方、破断時間 1,000h 前後の HB 鋼(Fig.4f)と HD 鋼(Fig.4n)では、局所的な組織の回復が観察され、HD 鋼は析出物の粗大化が顕著であった。HA 鋼(Fig.4b)、HB 鋼(Fig.4f)および HD 鋼(Fig.4n)はほぼ同様のマトリックス組織を示しているが、HA 鋼の破断時間は HB 鋼と HD 鋼に比べて長く、約 5 倍もある。

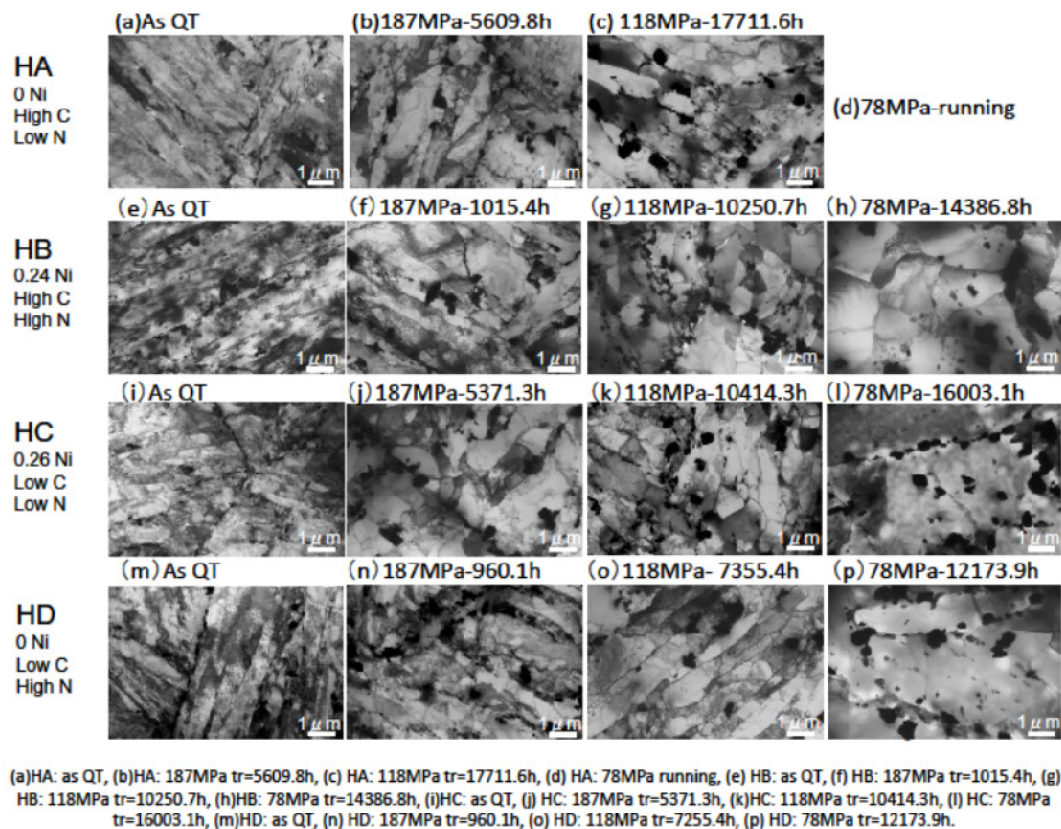


図4 調質まま材と650°Cクリープ破断材のTEM組織

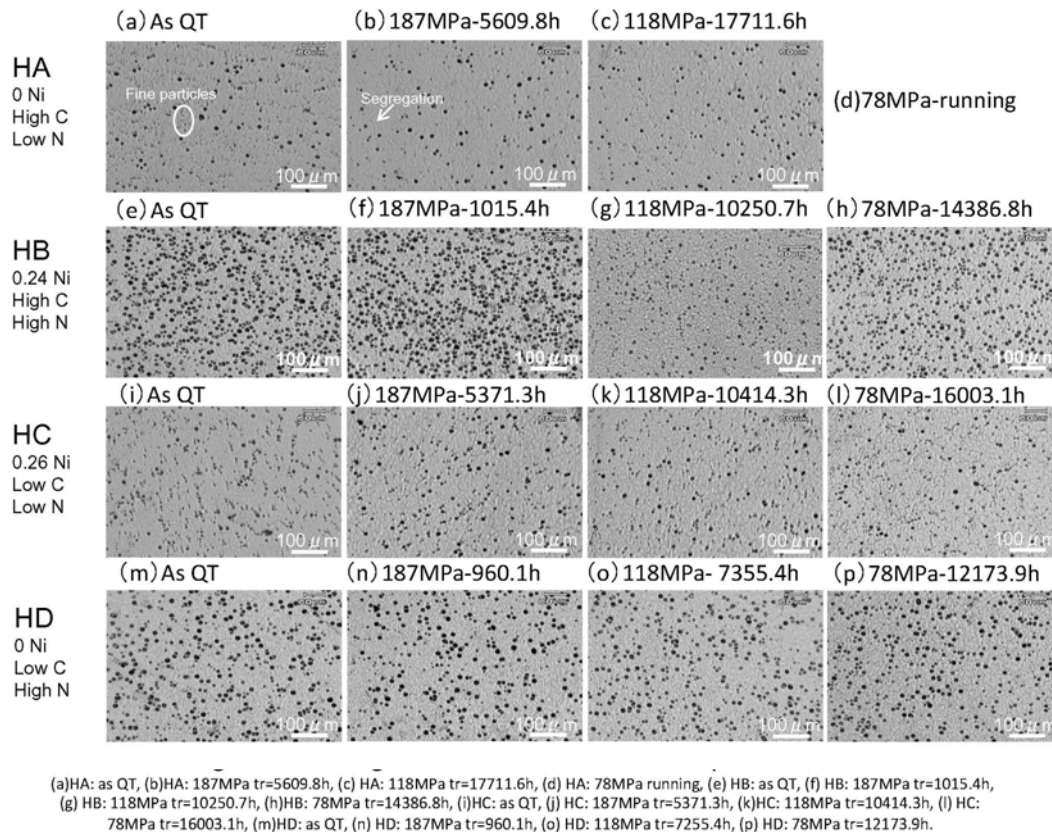


図5 調質まま材と650℃クリープ破断材のATE像

応力 118MPa では、HB 鋼(Fig.4g)に示すように局所的な下部組織の回復が進み、ラスの形態はほぼ消失していた。HA 鋼(Fig.4c)、HC 鋼(Fig.4k)およびHD 鋼(Fig.4o)はラスの形態が残存しており、転位組織も同様に観察され、いずれの鋼においても析出物の粗大化が認められたが、他鋼に比べて破断時間の長い HA 鋼の組織安定性が高かった。

応力 78MPa では、HB 鋼(Fig.4h)、HC 鋼(Fig.4l)および HD 鋼(Fig.4p)は、ほぼ同等の破断時間であり、等軸化した回復組織および析出物の粗大化傾向が同様に認められ、鋼種間の組織的な差異は小さかった。なお前述したように、HA 鋼の応力 78MPa 材は未だ破断に至っていない。

3. 3 ATE 観察

析出物の粗大化に及ぼす B 添加の効果について検討した。ATE 像の観察結果を図 5 に示す。ATE 像は硝酸セルロースフィルムに残された α 線粒子の痕跡を光学顕微鏡によって観察したものである。黒い

コントラストが B の存在サイトを示し、黒点は B 化合物、マトリックスの微細なコントラストは固溶状態の B、線状のコントラストは B 単体による B 偏析とも考えられるが、本報では示していないがレプリカ像と重ね合わせて比較すると、旧 γ 粒界への $M_{23}(C,B)_6$ などの微細 B 化合物の凝集と考えるのが妥当である。ATE 像ごとの照射条件およびエッチング条件を揃えているため、黒点の大きさについて相対比較は可能であるが、絶対値の評価ではないので注意が必要である⁶⁾。

B 添加量はほぼ同程度であり、黒点がいずれも存在するが、図 5(a)、(e)、(i)、(m)に示したように、調質まま材に観察された黒いコントラストは、N 添加量に依存して大きく異なっていた。0.05%N 添加の HB 鋼、HD 鋼は黒点の数が多く、B 化合物がより多く形成されていると判断できる。HA 鋼および HB 鋼の熱処理まま材から抽出した残渣を用いて、XRD 解析により析出物を同定した結果、いずれの鋼においても $M_{23}C_6$ 、Laves、MX、BN が認められた。

Sakuraya ら⁷⁾は、B と N を複合添加した 9~12Cr 鋼で熱間加工中や高温熱処理中に粗大な BN が生成しやすいことを明らかにし、焼ならし温度において BN と平衡する固溶 B 濃度[%B]と固溶 N 濃度[%N] の関係を次のように求めている。

$$\log[\%B] = -2.45 \times \log[\%N] - 6.81 \quad \dots (1)$$

(1)式を用いて 0.05%N と 0.02%N 添加した鋼の B 固溶量を算出すると、0.05%N の場合、B は数 ppm しか固溶できないが、0.02%N では 1 桁多く固溶する。N 添加量の増加により減少した B 固溶量のほとんどが BN の形成に消費されると仮定すれば、図 5 の HB 鋼、HD 鋼で観察された黒いコントラストの多くは主として $M_{23}(C,B)_6$ であるが、HA 鋼および HC 鋼で観察された差分が BN に対応していると考えられる。

クリープ試験時間の増加に伴って黒点の数密度は、いずれの鋼においてもわずかに減少する傾向を示した。数密度の減少は、析出物に B が濃化した粒子数の減少に対応しており、析出物の凝集・粗大化を表している。HA 鋼の調質まま (図 5a) では、○域で示した非常に微細な黒点 (B 化合物) が多数観察される。187MPa-5,610h (図 5b) では矢印で示した線状コントラスト (旧 γ 粒界への微細 B 化合物の凝集) も観察される。118MPa-17,711h (図 5c) では B 化合物の数密度が減少し、B 化合物の粒界析出が明瞭になった。HC 鋼の調質まま (図 5i) では、HA 鋼の調質まま材に観察された微細 B 化合物は認められなかったが、微細 B 化合物がわずかにライン状に凝集して観察された。HC 鋼はクリープ試験時間の増加に伴って HA 鋼とほぼ同様の傾向を示した。HC 鋼の 118MPa-5,371h (図 5j) では微細 B 化合物の粒界析出が認められ、HC 鋼 (図 5l) では粒界析出がより明瞭になった。

HB 鋼および HD 鋼でも微細な B 化合物の粒界析出が認められたが、粗大 B 化合物の比率が多かった。Abe ら⁸⁾は、B 添加 9Cr 鋼のクリープ破断材を用いたオージェ分析により B 濃度分布を求めた結果、 $M_{23}(C,B)_6$ 中に濃縮する B は特に粒界近傍で顕著であり、高 N 鋼 (650ppm) では添加した B の大部分が BN として析出して $M_{23}(C,B)_6$ 中に濃縮する B 濃

度が減少するため、低 N 鋼 (15ppm) の $M_{23}(C,B)_6$ 中の B 濃縮がより顕著であったことを報告している。図 5 に示した低 N 添加の HA 鋼および HC 鋼の ATE 像の線状コントラストは旧 γ 粒界への B 析出 (凝集) に対応し、Abe らの結果と同様の傾向を示した。HA 鋼および HC 鋼は、BN の形成によって消費される B 量が少ないためマトリックス中の B 量が多い。特に $M_{23}(C,B)_6$ の微細安定化に寄与する固溶 B 量が多くなるため、長時間試験した後も微細析出物が観察され、さらに析出物の粗大化が抑制されていると考えられる。

3. 4 C、N、Ni 添加量と析出物の安定性

クリープ破断材の析出物は TEM-EDS 分析から、C、N の添加量によって生成比率が異なり、高 C 添加によって $M_{23}(C,B)_6$ が主体となり、低 C 添加では Laves 相が主体となる。また N 添加量が増加すると Z 相の生成比率が高くなることが明らかになった。Ni は HB 鋼 (高 C・高 N 鋼) の $M_{23}(C,B)_6$ にわずかに含まれるが、析出物の成長挙動に及ぼす効果は小さい。

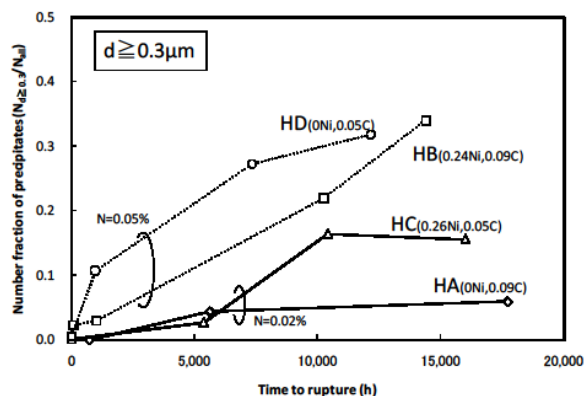


図 6 650°Cクリープ破断材の析出物成長挙動

析出物の成長挙動をより明確にするため、析出物の平均粒径をもとに、観察した全粒子数に占める $d \geq 0.3 \mu m$ の粗大粒子数の比を求め、クリープ破断時間との関係を図 6 に示した。破線で示した 0.05%N の HB 鋼および HD 鋼が、比較的早い破断時間から粗大粒子の比率が高く、HD 鋼の粗粒化がより顕著であった。全体としてクリープ試験時間の増加に伴

って粗大粒子の比率は高まるが、10,000～15,000h 付近で HB 鋼と HD 鋼はほぼ同等の比率となる。実線で示した 0.02%N の HA 鋼および HC 鋼では、粗大粒子の比率が比較的小さく、5,000h 付近まではほぼ同様の比率を示した。HC 鋼では、10,000h 付近になると急激に粗粒化比率の増大傾向を示し、図 3 の 10,000h 近傍で観察されたクリープ破断強度の急激な低下に対応するものと考えられる。逆に、HA 鋼では 17,000h を超えても粗粒化比率は小さく、高い組織安定性が認められた。

0.05%N 鋼においては、N と B の相互作用により BN 化合物を形成し、析出物の微細安定化に寄与する固溶 B 量が減少するため粗大粒子の増加傾向が比較的早い。一方、0.02%N 鋼では固溶 B 量が多いため、粗大粒子の増加傾向が小さいことが説明できる。Ni 添加量の違いはあるものの、N 添加量ごとに比較すると、C 添加量の多い HB 鋼、HA 鋼の粗大粒子の比率が小さかった。粗大粒子数の比が小さいことは、析出物の微細安定化と Laves 相などの粗大粒子の生成抑制のいずれか、または両方の可能性があることを示しており、析出物の生成、粗大化に果たす C 添加の影響が大きいと考えられる。図 6 に示したように、低 C・高 N の HD 鋼は粗大粒子である Laves 相および Z 相の比率が高く、高 C・高 N の HB 鋼は $M_{23}C_6$ の比率が高いため、HB 鋼の粗大粒子数の比率増加は HD 鋼に比べて長時間側になったと考えられる。低 C・低 N の HC 鋼では Laves 相の比率が高くなるため 10,000h 付近で急激に粗大粒子の比率が増加した。

高 C・低 N の HA 鋼では $M_{23}C_6$ の比率が高く、かつ固溶 B 量が多くなるため、粗大粒子の増加傾向はほとんど認められず、高い組織安定性を示したと考えられる。このように HA 鋼のクリープ破断強度が優れた理由は、約 0.1%の C 添加で $M_{23}C_6$ が十分に析出して Laves 相の生成を抑え、かつ N 添加量の 0.02%への低減によって炭化物の微細安定化に寄与する固溶 B が増加したことに起因する。

4. 結 言

ボロン含有 10Cr 系耐熱鋼の長時間クリープ破断

強度に及ぼす C、N および Ni の効果を明らかにすることを目的とし、長時間クリープ試験材の組織観察を行い、高温強度と微視組織の関係を調べ、以下の結論を得た。

- (1) クリープ破断強度は低 N 鋼が優れ、低 N・高 C 鋼では長時間強度の急激な低下は観察されない。650℃、約 10,000h を超える長時間側では低 N・低 C 鋼の強度低下が大きく、高 N 鋼と同等の強度になった。
- (2) TEM 観察の結果、高 N 鋼は組織の回復が早く、比較的早い時間から析出物の粗大化が顕著であった。一方、低 N 鋼は長時間試験後も微細な析出物が観察された。高 N 鋼はより多くの BN 形成により、固溶 B 量が減少するため、析出物の微細化効果が減少したと推定される。
- (3) ATE 観察の結果、低 N 鋼のクリープ破断材では旧 γ 粒界への微細 B 化合物が明瞭に認められたが、高 N 鋼には微細 B 化合物が認められなかった。低 N 鋼ではマトリックスの固溶 B 量が多く、析出物に B が固溶するため、析出物の成長、凝集化を抑制すると推定される。
- (4) 低 C 鋼では $M_{23}C_6$ が減少し、Laves 相の析出量が増加した。低 N・低 C 鋼では、10,000h を超えるクリープ破断材において、析出物の平均粒径は粗大となるためクリープ破断強度の急激な低下を説明できる。
- (5) Ni は Ac1、Ac3 変態点を下げるが、Thermo-Calc の計算の結果⁸⁾、析出物のモル分率と温度の関係に変化はなかった。また、各平衡相に含まれる主要元素の含有量も影響は小さかった。TEM-EDS 分析により、Ni は高 C・高 N 鋼の $M_{23}C_6$ に最大約 0.3at% が検出され、Laves 相および Z 相には検出されなかった。また、低 C・低 N 鋼では、いずれの析出物にも Ni は検出されず、析出物の形成に C、N、Ni が相互に関与することが示唆される。

参考文献

- 1) R.Kaneko, S.Nakamura, Y.Watanabe, Y.Tanaka and T.Fujita: Therm. Nucl. Power, 46(1995), 968
- 2) M.Arai, H.Doi, Y.Fukui, T.Azuma and T.Fujita: Materials for Advanced Power Engineering, Julich

(2002), III-1269

- 3) M.Arai, H.Doi, Y.Fukui, T.Azuma and T.Fujita: 15th International Forge Master Meeting, Tokyo (2003), 261
- 4) M. Staubli, R.Hanus, T.Weber, K.H.Mayer and T.U.Kern: Materials for Advanced Power Engineering, Julich (2006), P.II-855
- 5) K.Asakura, K.Shibata, H.Sawahata, M.Kawate and S.Harasawa: Tetsu-to-Hagane, 89(2003),369
- 6) K.Asakura, T.Koseki, M.Kawate and M.Ishimoto: Tetsu-to-Hagane, 93(2007),634
- 7) K.Sakuraya, H.Okada and F.Abe: Tetsu-to-Hagane, 90(2004),819
- 8) M.Arai, K.Asakura, H.Doi, K.Kawanaka, T.Koseki and T.Horiuchi: Microstructure and precipitates of creep ruptured specimens were investigated in order to understand the effects of carbon (C), nitrogen (N) and nickel (Ni) on long-term creep rupture strength of 10Cr heat resistant steels containing boron. Tetsu-to-Hagane, 97,5(2011),295-304

Ⅲ. 結果の公表

- 1) K.Asakura, T.Koseki, T.Fujita and T.Sato: Effects of Al and Ni on long term creep rupture strength of high Cr heat resistant steels and strengthening mechanisms, CAMP-ISIJ, 20, 549(2007)
- 2) K.Asakura, T.Koseki, M.Kawate and M. Ishimoto: Establishment and problem of the Observing System for Boron in Steels by Alpha-particle Track Etching Method Using Pneumatic Tube of JRR-3 and JRR-4. Tetsu-to-Hagane, 93(2007) 634-641
- 3) K.Asakura and T.Koseki: Establishment and problem of the observing system for Boron in steels by Alpha-particle track etching method using pneumatic tube of JAEA, CAMP-ISIJ, 93(2007)
- 4) K.Asakura, T.Koseki, T.Fujita, Y.Kodama, K.Tamura and T.Sato: 9-10Cr Effects of very small amount of Ni and Al on long term creep rupture strength of 9-10Cr heat resistant steels, CAMP-ISIJ, 21, 580,(2008)
- 5) M.Arai, K.Kawanaka, H.Doi, K.Asakura and T.Koseki: Effect of cobalt and boron on long term creep rupture strength of 12Cr cast steels, CAMP-ISIJ,22,571,(2009)
- 6) M.Arai, K.Kawanaka, H.Doi, K.Asakura and T.Koseki: Effect of nickel, carbon and nitrogen on long term creep rupture strength of 10Cr steels containing boron, CAMP-ISIJ, 22, 1367,(2009)
- 7) K.Asakura, T.Koseki, M.Arai and T.Sato: Effects of boron content variation and heat

treatment on creep rupture strength of ferritic heat resistant steels : CAMP-ISIJ, 23,1151 (2010)

- 8) M.Arai, H.Doi, K.Asakura and T.Koseki: Effect of nickel and aluminum on long term creep rupture strength of 10Cr heat resistant steels, CAMP-ISIJ, 23, 1152 (2010)
- 9) M.Arai, K.Asakura, H.Doi, K.Kawanaka, T.Koseki and T.Horiuchi: Effect of cobalt and boron on long-term creep rupture strength of 12Cr cast steels, Tetsu-to-Hagane,96,10 (2010) 620-628
- 10) K.Asakura, T.Koseki, T.Sato, M.Arai, H.Tamura and T.Fujita: Effect of chromium, aluminum and nickel on microstructure and reverse-S type creep rupture strength of Cr ferritic heat resisting steels, Tetsu-to-Hagane, 96,11 (2010) 665-672
- 11) M.Arai, K.Asakura, H.Doi, K.Kawanaka, T.Koseki and T.Horiuchi: Microstructure and precipitates of creep ruptured specimens were investigated in order to understand the effects of carbon (C), nitrogen (N) and nickel (Ni) on long-term creep rupture strength of 10Cr heat resistant steels containing boron. Tetsu-to-Hagane, 97,5(2011),295-304
- 12) K.Asakura, T.Koseki, and T.Azuma: Visible and localization observation of boron in low C-15Cr-Mo-W-V-Nb steel containing B by ATE-SEM method : JIM,(2011)

謝辞 :

JRR-3 および JRR-4 中性子照射に関しては東京大学大学院原子力専攻の石本光憲氏の多大なる協力によった。また高強度フェライト系耐熱鋼の試料とデータの一部は日立製作所(株)日立研究所、新井将彦氏(共同研究)、また日本製鋼所の東 司氏の好意により掲載した。ここに感謝の意を表します。

「放射化分析法を用いた農作物の産地判別技術の開発」

Determining origin of agricultural products of geographic origin by the instrumental neutron activation analysis.

東京大学生物生産工学研究センター 田野井慶太郎

課題番号【10191】

研究期間 H22 年度～H22 年度

・研究の目的と意義

<概要>

植物の元素濃度を非破壊状態で定量する方法として、放射化分析法は多元素同時分析できる利点がある。本研究では、元素による農産物の産地判別技術に放射化分析を用いた。

近年、複数の元素濃度パターンや同位体比などを駆使し、統計処理をすることにより産地を特定する技術開発が試みられ、一部の農産物については判別が可能になってきている。この元素パターンによる判別システムでは、通常 ICP-AES もしくは ICP-MS が利用されるが、対象とする元素の範囲を拡大できれば、産地特定の精度の向上が期待できる。そこで、本研究では、次の利点を持つ放射化分析法を導入した；1) ICP-MS 等の前処理である溶液化が必要ないことから、極微量元素の混入が最小限に抑えられる。2) 高感度に定量できる元素が多くある。3) 多元素同時分析を行うことができる。これらの利点を最大限活かし、サンプル中の元素検出を試み、そのデータから産地特定法の開発を試みた。

・その研究をどのように行ったか

これまで、牛肉やタマネギ、サトイモについて判別を試みてきた。今回は、冷凍サトイモの判別を行った。冷凍サトイモは一度茹でてから冷凍されたものである。

外国産の農作物が日本産に偽装されることが問題となる中、簡便で高精度な産地判別手法の確立が求められている。そこで、中性子放射化分析

とイオンクロマトグラフィ (IC) を用いて日本および中国産の生鮮サトイモの成分分析を行ったところ、Co と H_2PO_4^- 濃度が産地の特定に有効であることが示された。さらに生鮮品ならびに冷凍品に関する成分についても検討を行い、産地判別についての成分指標の検討結果を示す。

【試料・分析手法】

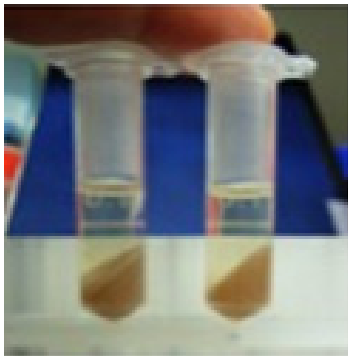
サトイモ試料； 産地が明確であるサトイモおよび、冷凍サトイモは、主に農林水産消費安全技術センターが収集し、分譲していただいた。分譲を受けたサトイモは、洗浄し皮をむいた可食部をホモジェナイズした状態であった。それをフリーズドライで脱水し、粉末化した。

放射化分析 INAA；粉末約 0.35g を錠剤成型機で錠剤化した後、試料を、高純度ポリエチレン袋で二重に封入し、同じく高純度ポリエチレンのキャプセルに封入した。試料の照射は、(独)日本原子力研究開発機構・東海研究開発センター・原子力科学研究所内研究炉、JRR-3 で行った。20 分間中性子を照射 (total neutron flux : $5.2 \times 10^{13} (\text{n}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec})$) 後、1 週間以上の冷却期間をおいた後、ゲルマニウム半導体検出器で 30,000 秒ガンマー線を測定した。得られたガンマー線スペクトルから、各核種に該当するガンマー線エネルギーのピーク面積を算出し、半減期補正を行った。同様にして測定した認証標準物質のデータおよび測定値を比較することで、サトイモ中元素濃度を測定した。

イオンクロマトグラフィ (IC)；抽出方法については、水やエタノール、0.1% tritonX 等抽出溶液の検討を行った結果、最も上清が得られやすい

JRR3、中性子利用元素分析、ライフサイエンスへの応用

0.1% tween20 水溶液で熱湯抽出することに決定した。サンプル約 50mg を 0.1% tween20 により 100℃で抽出し、遠心後、上清中の陰イオンを定量した。



※遠心後の様子。下の沈殿がサトイモ。

統計処理；判別分析(Canonical Discriminant Analysis)にはソフトウェア JMP version6. 3. 0 を用いた。

【結果と考察】

長半減期核種を対象にサトイモで放射化分析した結果、5 元素 (Co, Cr, Fe, Rb, Zn) が定量できた (図 1a)。それぞれ定量に用いた核種と検出した γ 線のエネルギーは、Co-60 (1173.2keV), Cr-51 (320.1keV), Fe-59 (1099.3keV), Rb-86 (1076.7keV), Zn-65 (1115.5keV) であった。Co, Rb, Fe に関しては、国産と中国産の間で有意な差が認められた。Co に関しては、生鮮品のサトイモでも有用な指標であることが、以前の我々の研究から明らかとなっており、加工した冷凍サトイモにおいてもその有用性が変わらないことがわかった。

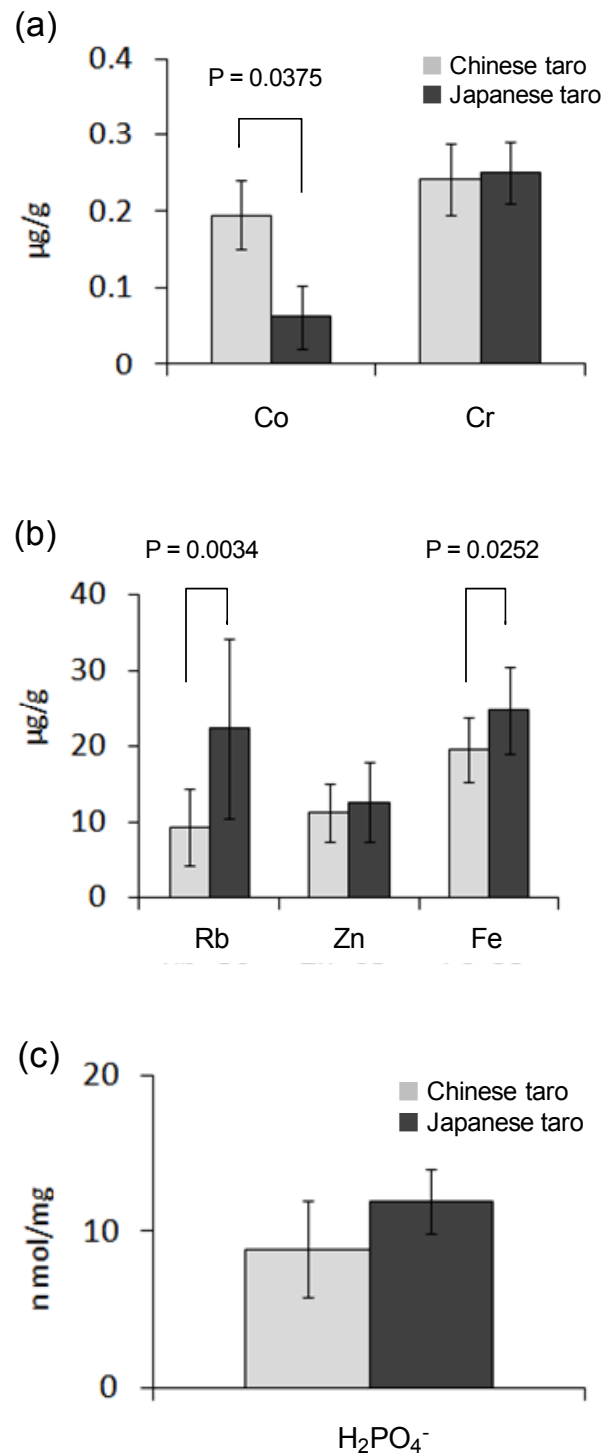


図 1 放射化分析およびイオンクロマトグラフィ法による元素およびイオンの定量

(a) 極微量元素濃度 (Co, Cr)

(b) 微量元素 (Rb, Zn, Fe)

(c) リン酸イオン

イオンクロマトグラフィ法では、サトイモ注の

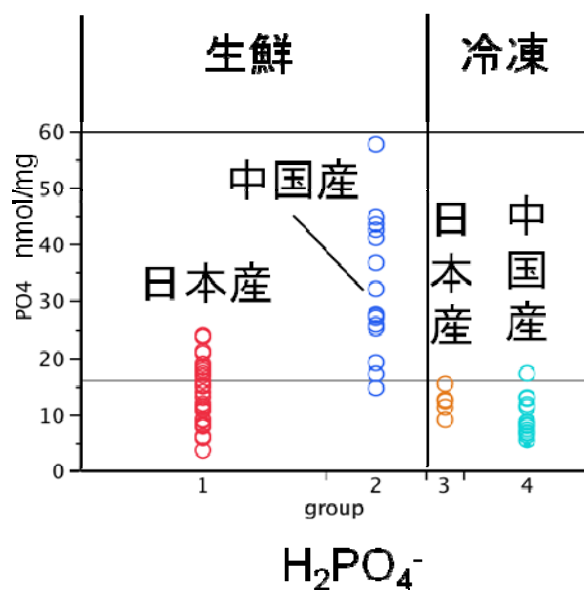
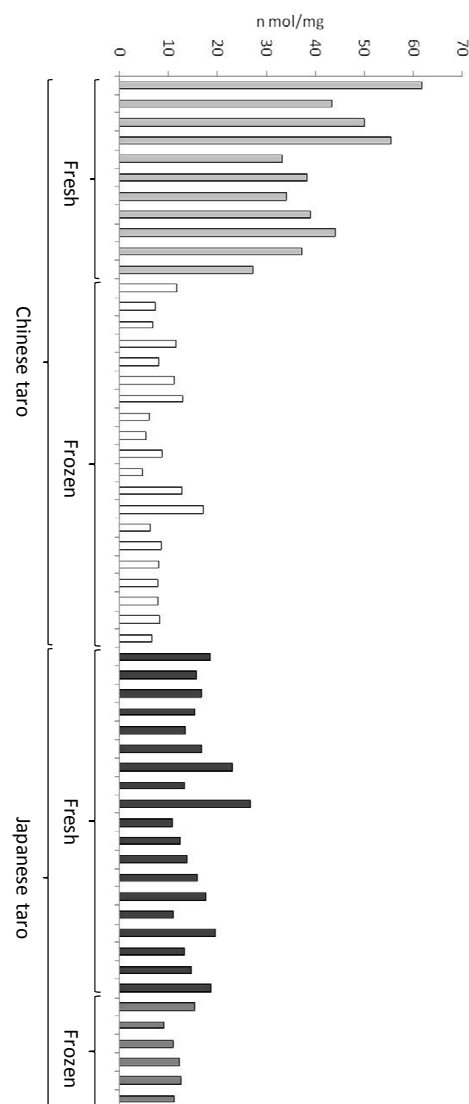
リン酸の濃度を測定した（図1c）。その結果、冷凍サトイモ中のリン酸濃度は、国産と中国産ともに10nmol/mg程度であった。産地間で有意差はなかった。

そこで、生鮮品と冷凍品について比較するために、国産と中国産で当該サンプルを入手しリン酸イオンを測定した（図2）。その結果、生鮮品では既報どおり中国産のリン酸濃度が高く、国産は低い傾向があったが、冷凍品ではともに濃度は低くなった（図3）。このことから、冷凍サトイモは加工過程でリン酸が溶脱することが示唆された。おそらく、ゆでる工程において溶脱するものと推察される。これらのことから、リン酸は冷凍サトイモでは指標となりえないことが示された。

イオンクロマトグラフィ法は汎用性が高いので、生鮮品サンプルにおいては、得られた H_2PO_4^- の知見は判別の現場へ応用が十分可能である。一方、放射化分析法で見出された Co の測定は、ICP-MS においても添加回収率が悪く、存在量も超微量であるため大変むずかしい。 Co 検出の汎用性を高めるには、 Co を濃縮する等、測定技術開発が必要であると考える。

以上のことから、冷凍サトイモにおいては Co が有用な指標であることが放射化分析の結果から明らかとなった。しかし、現時点では冷凍サトイモの元素濃度による判別として Co しか指標となる元素を見いだせておらず、より判別の精度を上げるためには他の指標を探索する必要がある。

図2 イオンクロマトグラフィ法によるサトイモ内のリン酸イオン濃度



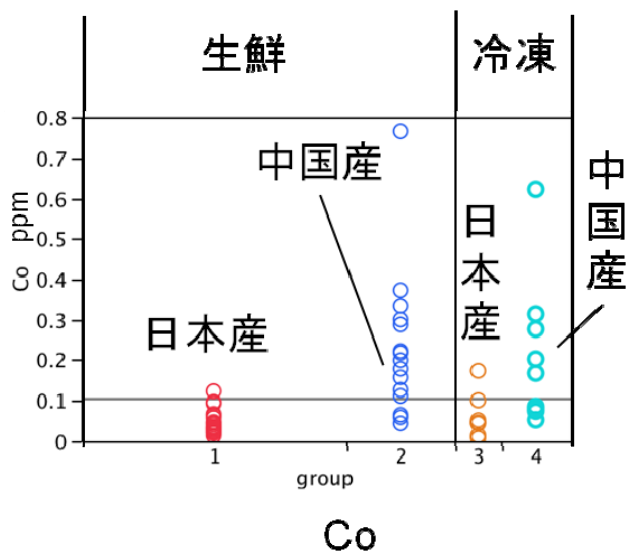


図 3 生鮮及び冷凍サトイモの H_2PO_4^- 、Co の濃度分布

・成果の公表

<学術論文>

原著論文 1 本

Yoshimi Ohmae · Natsuko I. Kobayashi · Keitaro Tanoi · Atsushi Hirose · Takayuki Saito · Akihiko Noda · Naoko Iwata · Akimasa Nakano · Satoru Nakamura · Tomoko M. Nakanishi.
Mineral composition of frozen taro for determination of geographic origin
J Radioanal Nucl Chem (2012) 291:241-244

<学会発表>

国際会議 1 つ

Ohmae, Y. ; Kobayashi, N. I. ; Tanoi, K. ; Hirose, A. ; Saito, T. ; Noda, A. ; Iwata, N. ; Nakano, A. ; Nakamura, S. and Nakanishi, T. M.,
“Mineral Composition of Frozen Taro for Determination of Geographic Origin”
13th International conference on Modern Trends in Activation analysis (Texas University USA) (2011, Mar 15).

国内会議 1 つ

大前 芳美；小林 奈通子；田野井 慶太郎；廣瀬 農；齊藤 貴之；野田 章彦；岩田 直子；中野 明正；中村 哲；中西 友子，
“放射化分析およびイオンクロマトグラフィを利用した生鮮および冷凍サトイモの産地判別”，
JRR-3 改造 20 周年記念シンポジウム（独立行政法人 日本原子力研究開発機構 日本科学未来館 7 階 みらい C A N ホール）（2011, Feb 28）.

5. 中性子ラジオグラフィーによる構造解析

JRR-3M 熱中性子を利用した混相流の動態計測法の高度化-III

Development of Measurements for Multiphase Flow Dynamics

by Using Neutron Beam of JRR-3M (III)

京都大学原子炉実験所 齊藤泰司

(1) 研究目的

沸騰や凝縮を伴う混相流は、多くの動力・化学プラントおよび空調・冷凍装置内に見られ、これらの機器を最適に設計する上で極めて重要である。近年、気液二相流や固液二相流に関しては様々な数値解析手法が発達し、解析対象によっては極めて精度の高い予測が可能となってきた。しかしながら、非定常性の強い過渡的な現象については必ずしも理解は十分ではなく、さらに実験的研究を積み重ねる必要がある。

これまでの研究でも明らかなように、中性子ラジオグラフィは X 線（あるいは γ 線）ラジオグラフィと相補的な性質を有し、混相流計測に貴重な情報を提供する有力なツールの一つとなっている。しかし、時間平均ボイド率や定常状態を仮定した CT 解析の技術はほぼ確立しているものの、混相流の動態計測法に至っては数多くの課題が残っている。課題の一つは、高速度で中性子画像を得た場合の画質の劣化である。これは、中性子の計数誤差に起因した統計誤差と撮像系のノイズによるが、今後、中性子源の中性子束の増大が望めないとすれば撮像系を改良することにより、画質を向上させることが必要である。また、もう一つの課題としては、得られた画像から混相流の理解に対して有益な情報を抽出する計測処理手法を開発することである。本研究では、これまでに開発してきた撮像系を用いて混相流計測に適用し、ノイズを含んだ画像から有益な情報を抽出することを目的とする。

対象とする混相流としては、液体金属二相流を取り上げた。液体金属流は、鉄鋼精錬プロセス等に対して重要であるばかりでなく、液体金属炉や加速器駆動未臨界炉のような液体重金属を利用した新しいエネルギーシステムに関連して、その流動伝熱特性を理解することが極めて重要である。

本研究では、混相流の動態計測法の確立と応用を主目的とし、液体金属中の分散液滴の直接接触蒸発現象に関する実験を行い、液体重金属中における蒸気泡の動態計測を行った。

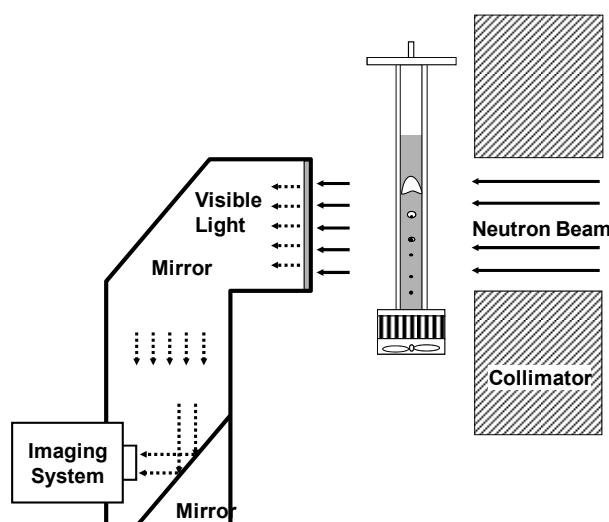


Fig.1 Schematic of High frame rate NR.

(2) 高速度撮像システム

Fig.1 に中性子ラジオグラフィによる高速度撮像系の概要を示す。高速度撮像法では、高感度の画像増幅器（以下 I.I.）を備えた高速度カメラと蛍光コンバータが必要であるが、高い画質を得るためには、蛍光コンバータと I.I. との最適の組み合わせを工夫する必要がある。本研究では、前回までの共同研究において開発した撮像システムを用いた。このシステムでは、蛍光コンバータに ${}^6\text{LiF/ZnS:Ag}$ コンバータ（化成オプトニクス NR コンバータ）と、コンバータの蛍光スペクトルと光電面の量子効率とのマッチングを考慮した第三世代の I.I. を採用した。光電面は、GaAsP である。また、空間分解能を高くするために、マイクロチャンネルプレート (MCP) は 1 枚とし、高速度カメラにマッチングするように MCP の光出力をさらにブースタにより増倍した。

高速ビデオカメラは、Motion Pro X4（日本 IDT 社製、512×512 ピクセル）を用いた。なお、撮像条件は、200fps で行い、I.I.のゲート時間（露光時間）は 1.6ms とした。

（３）実験装置及び実験方法

Fig.2 に実験装置の概略を示す。試験部はアルミニウム製矩形容器（高さ 400 mm、幅 80 mm、奥行き 20 mm）であり、試験部底部には水滴噴射用のステンレス製ノズルが設けられている。試験部上部はシーヒータにより加熱し、底面はアルミ製フィンを通じて空冷ファンにより冷却し、上部で温度が高く、下部で温度が低い安定な密度成層を形成した。試験部全体は断熱材で覆い、高さ方向の温度分布を 6 本の熱電対で計測した。作動流体には、低融点合金としてニュートン合金（組成比 Bi- Pb-Sn(50:31.2:18.8 wt%)、融点 94 ℃）と蒸留水を用いた。蒸留水はチューブポンプにより、試験部に注入した。実験条件を Table 1 に示す。

Table 1 Experimental conditions.

Run No.	TC1 [°C]	TC2 [°C]	TC3 [°C]	TC4 [°C]	TC5 [°C]	TC6 [°C]	Temperature Gradient ($\Delta T/\Delta y$) _{ave} [K/m]	Comments
Run 4	104.4	105.8	106.2	106.1	103.7	100.1	25	Non boiling
Run 5	107.4	109.0	108.2	107.2	104.2	100.2	40	Non boiling
Run 6	111.2	111.7	110.3	107.5	103.9	100.0	64.5	Non boiling
Run 7	115.3	115.3	112.0	108.5	104.0	100.0	80.5	Boiling
Run 8	120.2	118.7	115.3	110.0	104.5	100.0	107.5	Boiling
Run 9	125.0	124.3	119.6	112.2	105.3	100.6	142.5	Boiling
Run 10	125.0	125.2	124.7	121.7	111.0	102.0	137	Boiling
Run 11	130.2	129.6	128.8	121.8	109.9	102.4	188.5	Boiling
Run 12	134.8	134.7	133.7	129.5	111.4	101.8	223	Boiling
Run 13	140.5	140.2	139.1	136.2	115.2	101.4	239	Boiling
Run 14	144.1	144.0	143.0	138.2	121.6	104.1	213.5	Boiling

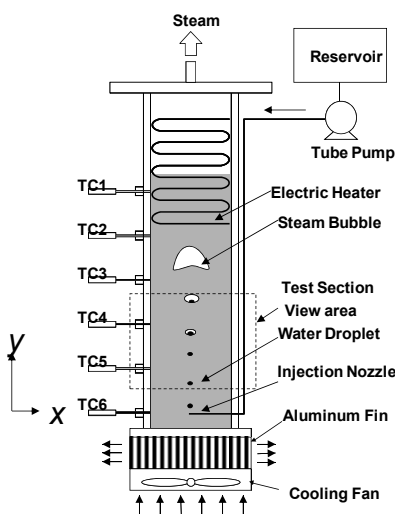


Fig.2 Schematic of experimental apparatus.

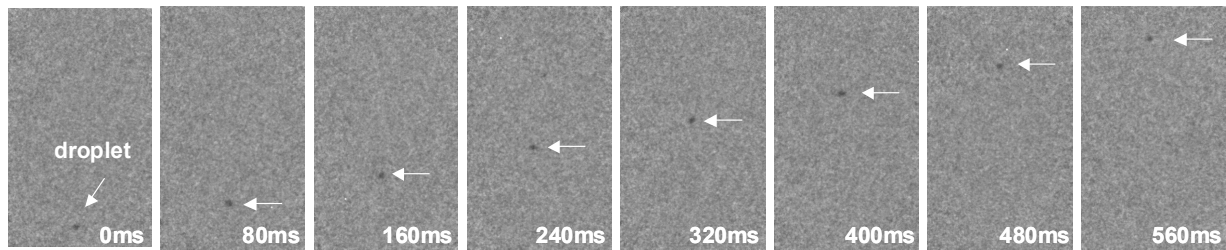
（４）実験結果及び考察

Fig.3(a)～(c)に得られた連続画像の例を、Fig.4 には各実験条件における液体金属中の垂直方向の温度分布を示す。Fig.4 から計測領域では、ほぼ直線的な温度勾配が得られていることがわかる。Fig.3 の画像は左から 80ms ごとの画像であり、黒い部分が液滴を、灰色の部分が液体金属を、白い部分が蒸気泡を示している。Fig.3(a) は Run4 の実験条件におけるものであり、液相の温度は最大 106℃程度であり、液滴の沸騰は起こらず液体金属中に楕円液滴が上昇していく様子が見える。また、Fig.3(b)は Run11 の実験条件で、このときの最大温度は 130℃であり、 $t=480$ ms において大きな蒸気泡が形成されていることがわかる。Fig.3(c)では、さらに上下の温度差をつけた場合であるが、 $t=160$ ms 付近で蒸気泡が形成されていることがわかる。

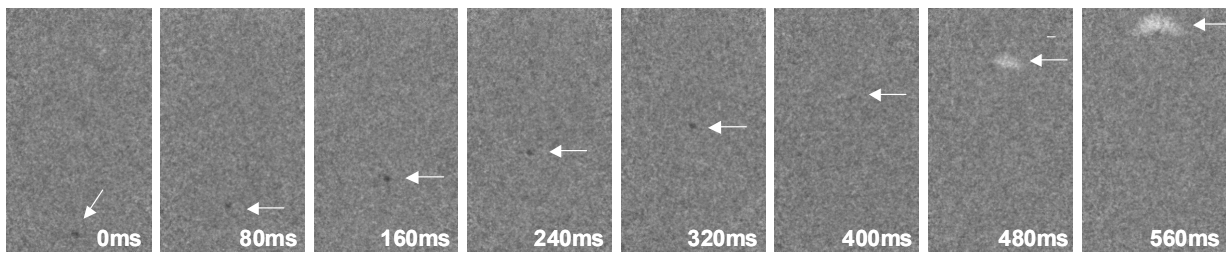
これらの動画は静止画で確認すると計測中性子数の少なから、統計ノイズが多く、液滴や気泡の形状はあまり明確ではない。しかしながら、動画として見た場合には十分に蒸発の様子を認識できた。そこで、画像処理においては液滴あるいは液滴を含む蒸気泡の重心を画像処理により求め、その周辺領域における蒸気量を画像処理により算出し、蒸気泡の球相当直径を求めた。これは、時間空間での平均操作は行っていないが、ある時刻での空間平均をとることにより統計誤差を低減させることを目的としている。また、動画観察から蒸発過程においては、Fig.5 に示すように蒸発が開始した後、未蒸発の液滴が蒸気泡の中で左右に揺動する様子も観察できた。

Fig.6,7 は液滴あるいは蒸気泡の重心位置の時間変化を示し、Fig.6 が水平方向を、Fig.7 が垂直方向変化を表している。これらの結果から、液滴はジグザグ運動をしながら、浮力の影響で垂直に上昇していることがわかる。また、垂直方向の重心位置の変化はなめらかで、重心位置の計測誤差は大きくないことがわかる。

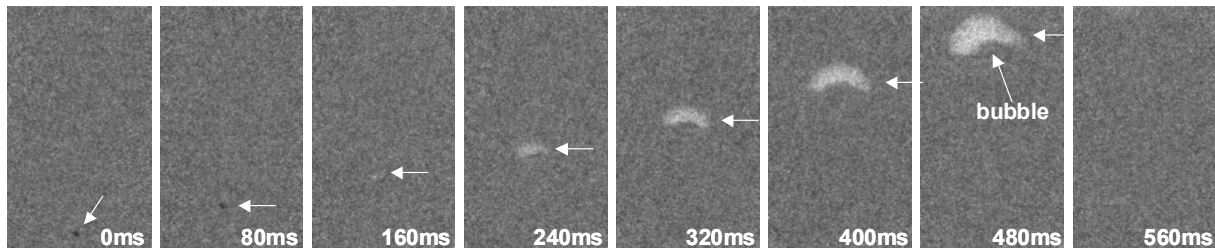
Fig.8 は、蒸気泡の体積変化を示す。この図からは沸騰開始点後の蒸気泡の体積変化が明確に示されており、空間平均操作により統計誤差に起因するノイズを低減できていることがわかる。



(a) Run 4



(b) Run 11



(c) Run 13

Fig.4 Water droplet evaporating in Newton's alloy taken by neutron radiography.

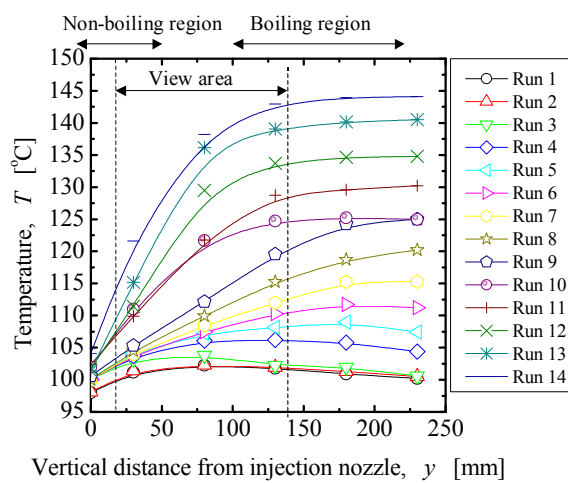


Fig.4 Temperature distributions.

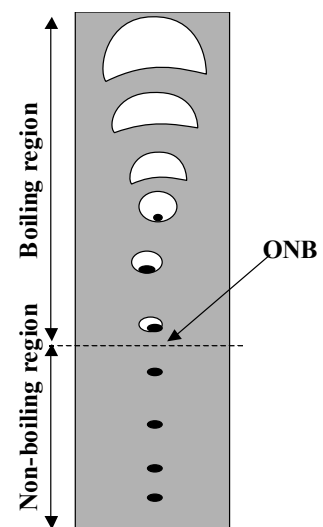


Fig.5 Boiling behavior of two-phase bubble.

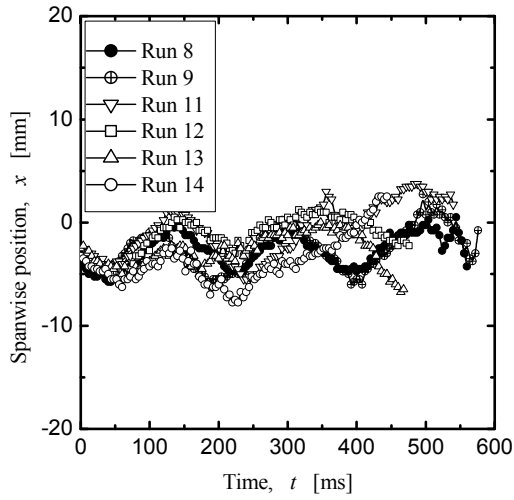


Fig.6 Horizontal position of bubble.

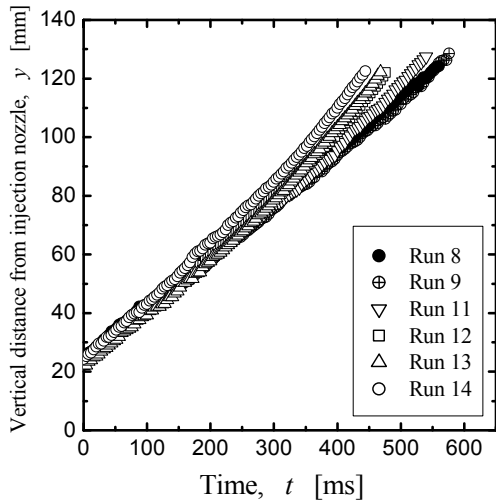


Fig.7 Vertical position of bubble.

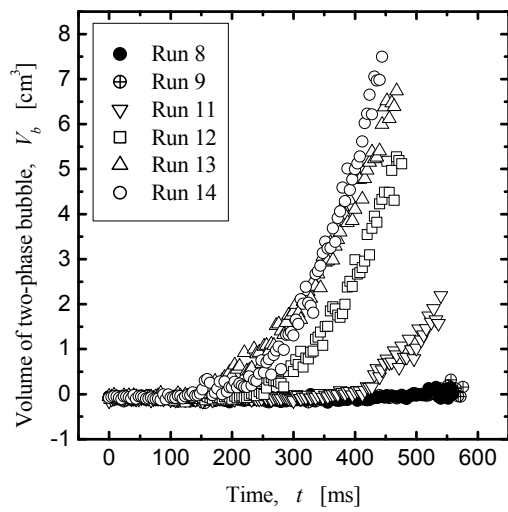


Fig.8 Volume of two-phase bubble.

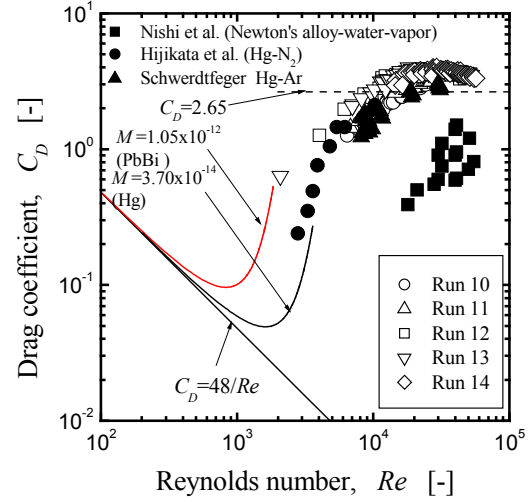


Fig.9 Drag coefficient of two-phase bubble.

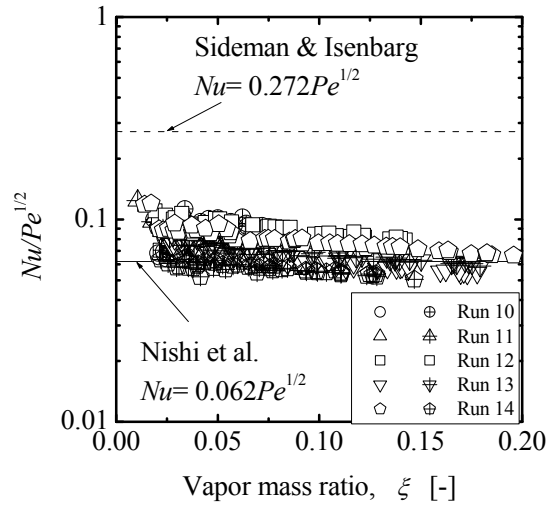


Fig.10 Dimensionless heat transfer coefficient.

Fig.9 および Fig.10 は、二相気泡の抵抗係数と界面熱伝達率であり、いずれも統計誤差の影響を空間平均処理により低減可能であり、熱伝達研究に資する定量的な実験データが得られていることがわかった。

(5) 結論

中性子ラジオグラフィを用いてより詳細な混相流観察を行うために、これまでに開発した高速度撮像システムを用い、中性子計測の統計誤差を低減させる一つの方法として、空間平均処理を用いる処理法を提案した。今後は時間平均処理を加えた時空間画像処理を開発し、伝熱二相流研究に役立てたい。

樹木の水分状態と防御反応との関係

Relationships of Water Status of Trees with Defense Responses

東京大学大学院農学生命科学研究科 山田利博

I. 研究の目的と意義

中性子線は水素中での減衰率が大きいことから、中性子ラジオグラフィ (NRG) 法は樹木の材内をはじめとする植物体内の水の分布を非破壊的に知る有用な手法である。

樹木の傷害や感染ではさまざまな面で水が関わってくる。これまでに、通導阻害部の形成、水ストレスによる病変部の拡大促進、木部の防御組織である反応帯の形成と水の分布との関係について NRG を用いて観察してきた。

非破壊的に水分分布の変化を捉えることができれば、樹木の診断や管理上もさまざまな応用が考えられる。例えば、野外における樹木の倒壊の危険度診断に音響波伝達速度や γ 線の透過率測定が用いられているが、これら腐朽部、空洞部を捉えるための非破壊診断法は水の分布の影響を受ける。材変色部、腐朽部の水分分布のパターンは樹種によって異なり診断の確度を低くする要因となるため、水の分布パターンを明らかにすることは診断技術の向上に役立つ。また、病変部の拡大や防御反応と水分状態との関連が明らかになれば樹木の管理に有用である。

今回は、傷害部の水分分布との関連を調べてきた防御反応、すなわち反応帯形成について補足的な解析を行うとともに、水ストレスによる樹木内部の水分状態によって、あるいは傷口の水分状態を外部から人為的に制御した場合に病変の進行や防御反応がどう変わるか調べることにより、病傷害と水との関係についてさらに追求することを目的とした。

なお、以下の実験はすべて JRR-3M 7R の TNRF を利用して行った。

II. 水ストレスが苗木の含水量および傷害後の防御反応と水の分布に及ぼす影響

1. 緒言

水ストレスがかかると生理活性の低下により防御反応の強度も低下するとされ、実際に病変部の拡大が顕著になる現象が知られている。この現象は NRG によってもスギを用いて観察されている。また、強度の水ストレスの場合は野外のスギで全身的に水分量が減少することが示されている。そこで水ストレスが含水量や防御反応に及ぼす影響を調べるため、針葉樹、広葉樹の苗木を用い NRG による観察を行った。

2. 実験

ケヤキ (環孔材樹種)、イロハモミジ (散孔材樹種)、スギ (通導組織: 仮道管) の苗木を 8 月 7 日に人工土壌 (パーライト: バーミキュライト、1:1、w/w) を入れたポットに植栽し、灌水間隔を変えて土壌含水率を調整して異なる水分状態にした。2~5 日間隔で十分灌水 (土壌の飽水含水率 250% 前後) した湿潤処理と、同じ間隔で灌水時含水率 180% に調整した乾燥処理を設けた。苗木の水分生理状態については、適時、プレッシャーチャンバによって苗木の水ポテンシャルを測定した。

8 月 15 日にドリルで主軸を突き抜ける人為傷害を与え (傷口は開放)、9 月 3 日に試料採取し冷凍保存した。冷凍したままの新鮮試料を NRG

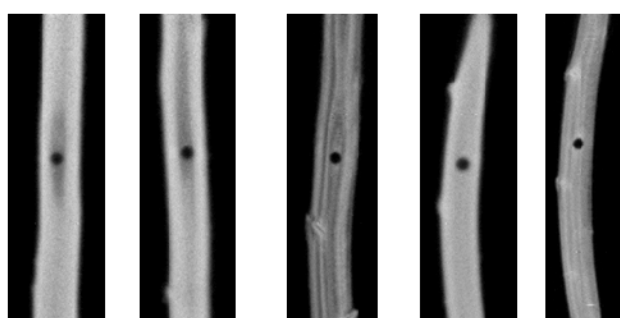
(105mm レンズを装着した CCD カメラで撮像し CT 像を構成) で観察した後、乾燥器 (105°C) で絶乾状態にして再度同じ条件で NRG で観察した。

3. 結果

針葉樹のスギでは乾燥処理によって順当に水ポテンシャルの低下がみられたが、イロハモミジでは乾燥に対する適応から乾燥処理の方が水ポテンシャルが高かった。ケヤキでは落葉のため水ポテンシャルの比較は不可能であった。含水率はどの樹種も湿潤処理と乾燥処理とで差異はな

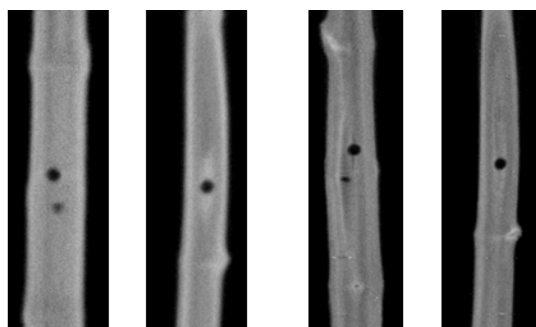
かった。

NRG で得た CT 像の観察結果は以下の通りである。スギでは傷の周囲に紡錘形の乾燥帯が形成され、その大きさは乾燥処理の方が大きかった。防御反応としての反応帯形成は乾燥試料の観察で検出できるが、今回は傷害後 20 日足らずなので形成は限定的である。ケヤキでは反応帯形成はまだ認められなかった。イロハモミジでは水ポテンシャルの高い乾燥処理で、スギでは水ポテンシャルの高い湿潤処理で反応帯が明瞭な個体があったものの、一貫した傾向はみられなかった。



湿潤処理 乾燥処理 湿潤処理 乾燥処理
新鮮試料 新鮮試料 乾燥試料 新鮮試料 乾燥試料
スギ スギ ケヤキ

図 1. 水ストレス下での傷害に対する反応 (1)
スギ新鮮試料の傷の周囲の暗色の部分が乾燥帯を示す。
乾燥試料でみられる傷の周囲の明色の部分は物質の集積
＝反応帯を示す。



湿潤処理 乾燥処理 湿潤処理 乾燥処理
モミジ (新鮮試料) モミジ (乾燥試料)

図 2. 水ストレス下での傷害に対する反応 (2)
新鮮試料でみられる傷の周囲の明色の部分は水や物質の
集積を示す。
乾燥試料でみられる傷の周囲の明色の部分は物質の集積
＝反応帯を示す。

4.まとめ

土壌含水率を定量的に制御することを重視して、苗木の成長を無視できるよう、苗のポットへの移植や傷害後の早い時期に NRG 観察を行ったため、含水率の変化や反応帯形成が不十分であり、移植のストレスによる生理的变化の影響が大きかった。今後、含水率や水ポテンシャルの影響を明確にするためには長期間の処理が必要である。

III. 人工物円柱を用いた CT 像の特性解明

1.緒言

これまで樹木の枝や苗木の主軸の NRG による透過像や CT 像の観察を行ってきたが、樹木組織の内部構造は不均一なため、実際の内部の密度が像に正確に反映されていないことが推測されるものの、どの程度の誤差があるのか不明である。そこで、均一な構造をもつ人工物の円柱の CT 像で検討した。

2.実験

人工物として、水を満たしたアルミパイプ (内径 8.5mm、外径 11.8mm)、直径 9.1mm、7.1mm、5.25mm のケミフロン (ポリクロロトリフルオロエチレン)、直径 12.5mm、10.1mm、8.05mm のジュラコン (ポリアセタール樹脂)、直径 9.9mm、6.1mm のアクリル (メタクリル樹脂) を用いた (図 3)。照射、撮像の条件は II. と同じである。

3.結果

水素を含まないケミフロンでは円柱内の CT 像の濃度は均一であった (図 4、5)。しかし、水素を含み中性子の透過率の低いジュラコン (図 4、6)、テフロン、水 (図 4、7) では中央部の濃度が低くなる傾向にあった。また、円柱の直径が大きくなるほど濃度の低下が著しかった。

4.まとめ

透過率の低い物質では内部への中性子の到達しにくさが CT 像に表れた。補正する再構成法が必要であらう。

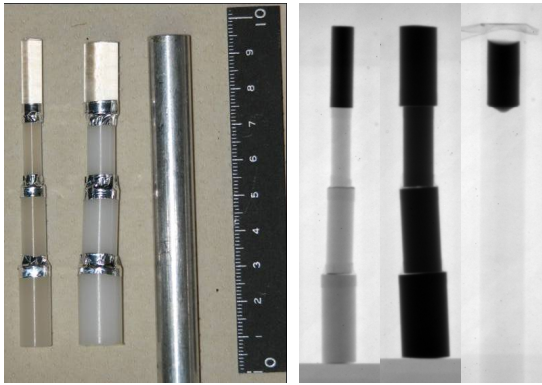


図 3. 観察に用いた人工物円柱と透過像 (右)

左の下3段：ケミフロン、上1段：テフロン

中の下3段：ジュラコン、上1段：テフロン

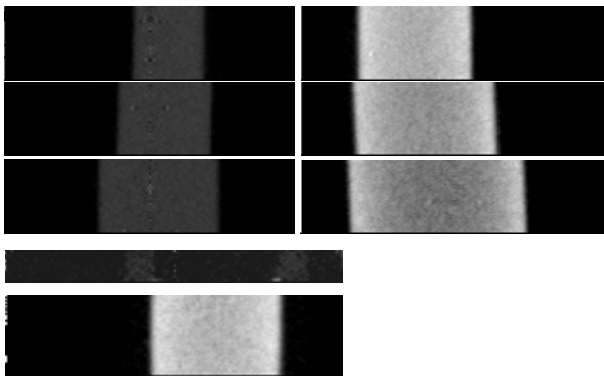
右の上：上部に水を入れたアルミ管

ケミフロンの CT 像

ジュラコンの CT 像

上から径 5.25、7.1、9.1mm

上から径 8.05、10.1、12.5mm



アルミ管のみ (上) と水を入れたアルミ管 (下) の CT 像
内径 8.5mm 外径 11.8mm

図 4. 人工物円柱の CT 縦断像

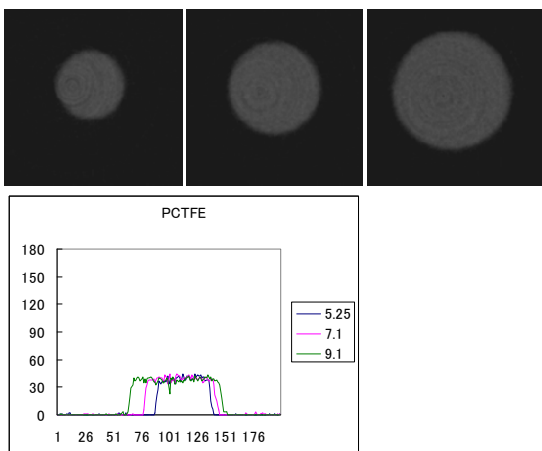


図 5. CT 横断像と直径に沿った像の濃度変化 (ケミフロン)

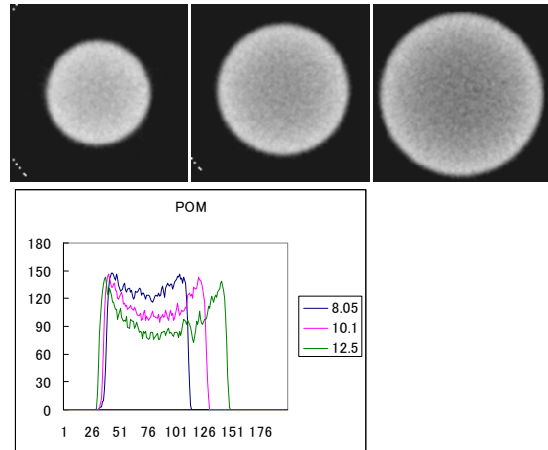


図 6. CT 横断像と直径に沿った像の濃度変化 (ジュラコン)

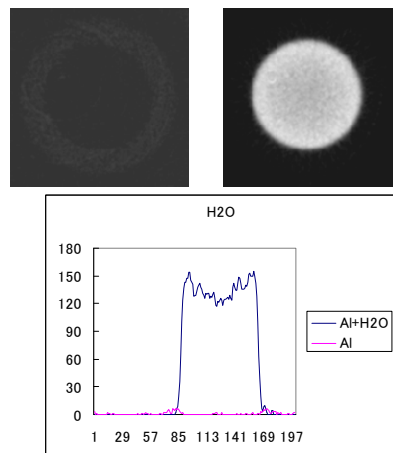


図 7. CT 横断像と直径に沿った像の濃度変化 (水)

左：アルミ管のみ、右：水の入ったアルミ管

IV. 傷害初期の反応帯形成

1. 緒言

樹木の木部は傷害や感染に対し防御反応を起こして反応帯という障壁を形成する。十分な時間が経過した後の患部や反応帯の形状、一部の樹種における抗菌性物質を始めとする反応帯構成物質については知見があるが、反応帯形成の時空間的観察、すなわち形状や物質集積を経時的に観察した例はない。反応帯形成過程を可視化することは傷害樹木の管理を考える上で有用である。そこで、反応帯形成過程を、非破壊、3 次元、経時的に明らかにするために、人為的に傷害を与えた樹木について NRG を用いた CT 観察を行った。結果を、反応帯形成と、樹種、材組織構造、水分分

布、防御反応の性質との関係で考察する。

2.実験

千葉県袖ヶ浦市にある（株）富士植木長浦園場で、夏季に人為傷害処理を行った。用いた樹種は、裸子植物で通導組織として仮道管のみのイチョウ、カヤ、被子植物（広葉樹）では放射孔材樹種のマテバシイ、シラカシ、散孔材～半環孔材樹種のサルスベリ、散孔材樹種のヒメシャラ、タブノキ、サクラ（品種：関山）の8樹種である（表1）。

8樹種の苗木主軸あるいは成木の枝の直径1cm程度の部位を径2.5mmのドリルで穿孔し、1週間、2か月、1年、3年後に試料を採取、NRGによるCT像を得て、反応帯形成過程を調べた。撮像はCCDカメラ（105mmレンズ）で行った。水分や防御関連物質の分布パターンを明らかにするため、上記試料のいずれも新鮮試料と絶乾試料の観察を行った。

本研究結果の一部は平成19年の報告書で述べたが、未解析であった初期の反応帯形成を中心に報告する。

表1. 用いた樹種

樹種	材構造	落葉/常緑
イチョウ	仮道管	落葉樹
カヤ	仮道管	常緑樹
マテバシイ	放射孔材	常緑樹
シラカシ	放射孔材	常緑樹
サルスベリ	散孔材 (半環孔材)	落葉樹
ヒメシャラ	散孔材	落葉樹
サクラ(関山)	散孔材	落葉樹
タブノキ	散孔材	常緑樹

3.結果

(1) 反応帯形成開始

傷害1週間後では殆どの樹種で反応帯は不明瞭であったが、穿孔傷に隣接して何らかの不揮発性

物質の集積が認められた（図8）。これと反応帯形成との関係は今後検討する必要がある。2か月後になると殆どの樹種で紡錘形の反応帯の形状が確認できるようになった（図9）。材構造の違いによる反応帯形状の差異はみられなかった。

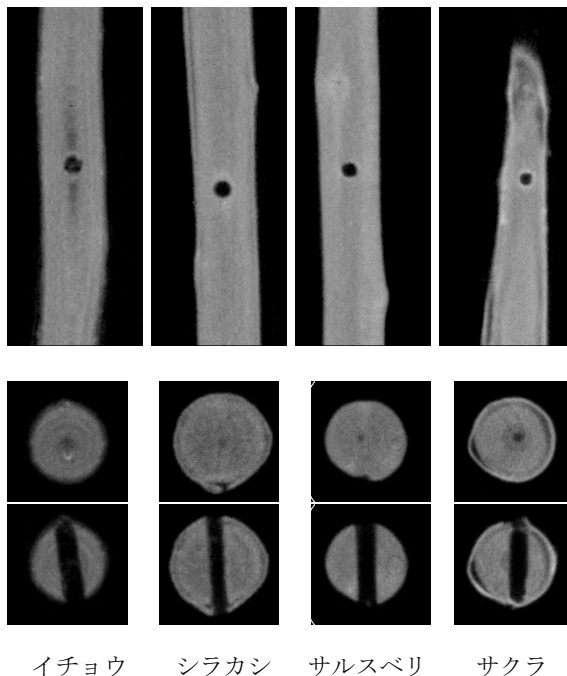


図8. 傷害1週間後の反応帯形成状況（乾燥試料）
縦断面（上）、孔の2mm上（中）と孔中心（下）の横断面

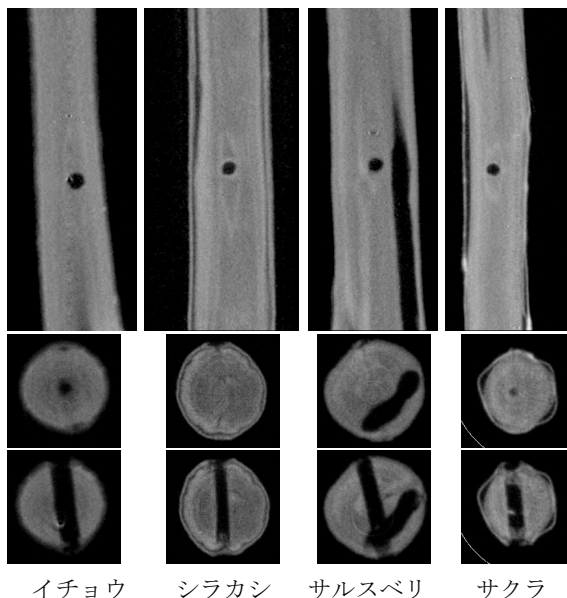
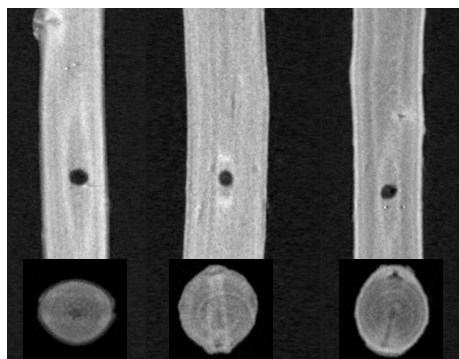


図9. 傷害2か月後の反応帯形成状況（乾燥試料）
縦断面（上）、孔の2mm上（中）と孔中心（下）の横断面

(2) 反応帯形成停止

反応帯における物質の集積は2か月以降も進んだが、1年後までには停止したようであった（図10）。



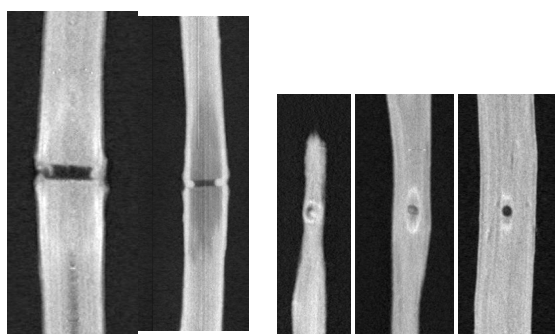
イチョウ シラカシ タブノキ

図10. 傷害1年後の反応帯形成状況（乾燥試料）

(3) 反応帯の形状

針葉樹では、内部ほど病患部の軸方向の範囲が大きくなり反応帯の位置は傷から離れるが、広葉樹では必ずしもそのような傾向は認められなかった（図11）。

また、反応帯形成は形成層に近い部位や傷の側方で早く明瞭になる傾向があり、防御反応の強度と部位との関係が示唆された（データ省略）。



（新鮮参考） 外層 中層 内層

イチョウ シラカシ

図11. 傷害1年後の反応帯の形状（乾燥試料）

4.まとめ

樹木反応帯の3次元形状はNRGによるCTで捉えることができたが、今回、透過像では困難であった早い時期の反応帯の形成状況もCTにより明らかにすることができた。

V. 傷害部に与える水分が材変色腐朽の進行に及ぼす影響

1.緒言

樹木が幹に傷害を受けると材変色が生じ、さらに進行して腐朽に至ることもある。材変色は宿主の防御反応によって局限されるが、防御反応は宿主の素因のほか環境条件の影響を受ける。また、傷口表面の状態によっても材変色腐朽の進行が異なる可能性があるが、研究例は少なく、樹木管理手法として相反する説が存在している。そこで人為的な傷害を与え、傷口表面の状態を変えて材変色腐朽の進行が異なるかどうか検討した。

2.実験

3月に(株)富士植木長浦圃場（千葉県袖ヶ浦市）において株立ちのケヤキ（幹数8本）にドリルで穿孔傷害を与えた。これらの幹は同一個体であるため遺伝的に同一である。幹は大小それぞれ4本で、大径の幹は径24mmのドリルで深さ8～10cmまで、小径の幹は径18mmのドリルで深さ5～7cmまで穿孔した。排水孔は径7.5mmのドリルで穿孔した。

1本の幹に7か所穿孔し、それぞれの穿孔部の乾燥等の処理状態を表2のように調節して、1年3か月後、3年7か月後に大小の幹1本ずつ伐採・解体し、材変色腐朽の進行状況を調査した。処理状態は1～2か月毎に清掃や注水等によって維持し、年2回程度、開口部の閉塞防止のため傷口材をドリルで再切削し腐朽防止剤トップジンMペースト処理区では再塗布を行った。

表2. 処理法と傷口の水分の状況

処理法No.	穿孔方向	傷口処理	傷口の主な状況
1	下向き	注水（水苔充填）	カバー 表：乾～濡、奥：濡～湿
2	下向き	注水（傷害1か月後から）	シール 乾～満水（滞水多し）
3	下向き	注水（傷害直後から）	シール 乾～満水（滞水多し）
4	下向き		カバー 乾～水位1/2（乾多し）
5	下向き	排水孔	乾～底水溜（乾多し）
6	やや上向き	トップジンMペースト	乾～濡（乾多し）
7	やや上向き		乾～濡（乾多し）

最初の半年は1か月毎、その後は1～2か月毎に傷口の状態を記録、清掃、注水、年に2回ほど入口の傷口材をドリルで除去

小径の幹の方が傷口に保持される水分は少ない傾向

3.結果

変色の範囲（長さ）、色（着色の濃さ）は、乾燥する処理を行った部位、特に排水孔を設けた場合に顕著で、注水処理では材変色の範囲、程度とも小さかった（図 12、13）。特に 1 年後の注水処理では変色の色はほとんど着かなかった。これらの傾向は傷害 1 年後も 3 年後も同じであったが、3 年後は注水と乾燥する処理との間の差は縮まった。

腐朽への進行は、1 年後はみられなかったが、3 年後は傷口が乾燥する処理、特に排水孔設置および上向孔処理で認められた。

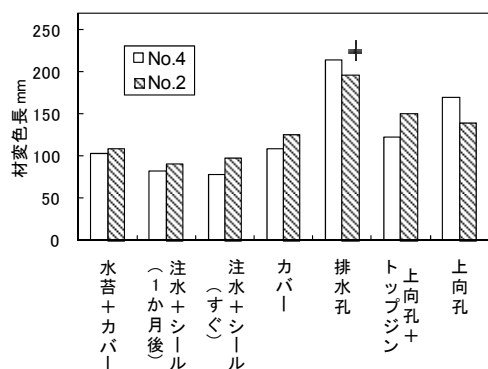


図 12. 傷口処理による材変色長の差異（3 年後）

No. は幹の番号で、斜線が大径幹、白地が小径幹を示す。

材変色長は傷を差し引いた大きさ。

+ は材変色が採取丸太の範囲を超えていた。

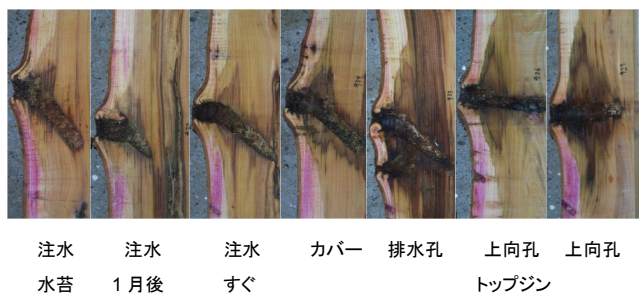
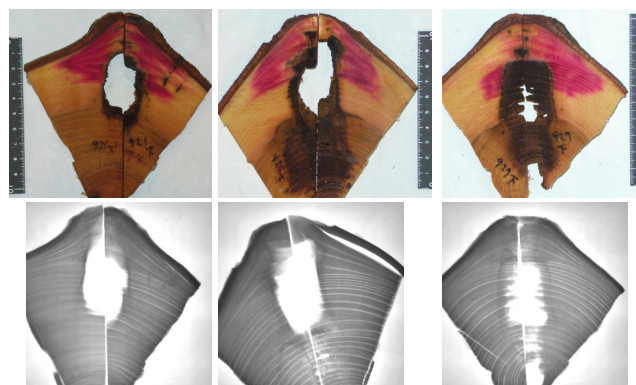


図 13. 3 年後の材変色の様子（幹 No.2）

傷害 3 年後の各傷害部から円板を採取し NRG で透過像を観察した。新鮮な円板を観察後、乾燥して再度観察した。新鮮な円板の写真と同じ円板を乾燥した後の NRG 透過像を図 14 に示す。腐朽に進行していない個体（写真左）では材構造がし

っかり残っていることが確認されたが、腐朽に至った個体（写真中、右）では透過像で材構造が部分的に崩壊していることが観察された。



注水（水苔）

排水孔

上向孔

図 14. 3 年後の横断面の材変色腐朽（幹 No.2）

傷からの材変色の水平方向への広がりには処理による差異はみられない。

4.まとめ

傷害後の傷口表面の状態によって材変色の範囲や程度だけでなく、腐朽への進展に差異が生じたことから、樹木管理に生かすことが可能である。NRG によって円板内部の腐朽状況を確認することができた。

VI. 成果の公表

山田利博 (2008) 樹木の材変色と腐朽. 樹の生命 6 号:8-13

山田利博・永石憲道・山下得男・小山常夫・神庭正則・飯倉 寛 (2011) 数種樹木木部における傷害後の反応帯形成の NRG による検出. 122 回日本森林学会学術講演集:Pa2-88

山田利博 (2011) 樹木の防御機構再考. 樹の生命 9 号:1-8

山田利博・村田政穂 (2011) 数種樹木の自然傷害枝の NRG および組織化学的観察. 樹木医学研究 15(4):177-179

6. 中性子残留応力測定装置による材料評価

「中性子回折による複合ニオブ 3 スズ線材の 3 次元ひずみ測定」

3-Dimensional Strain Measurements of Nb₃Sn Composite Wires

by Neutron Diffraction

東北大学 金属材料研究所 淡路 智

(1) 研究の目的と意義

実用 Nb₃Sn 超伝導線材はすでに多くの超伝導機器に用いられているが、超伝導特性の歪み依存性の理解と制御は、未だ未解決の問題として残っている。これは、複合材である Nb₃Sn 線材の内部歪みを高精度で 3 次元的に評価する手段が無かったからである。一方で、実用超伝導線材の臨界電流密度や上部臨界磁場の一軸引っ張り依存性は、多くのグループにより詳細に測定が行われており、いくつかのモデルによって定量的な記述が可能となっている、しかし、そのときのパラメータは試料作製プロセスなどで異なっていることが、問題となっており、統一的な歪み依存性のモデルはまだ確立されていない。本研究では、内部歪み状態に影響を与えると予想される線材構造、作製プロセス、複合材料などのパラメータを変化させた実用 Nb₃Sn 線材に対して、内部歪み状態を直接測定し、超伝導特性と比較検討することで、実用 Nb₃Sn における超伝導特性（臨界電流密度、臨界温度、上部臨界磁場）の歪み依存性の統一的なモデルを構築する事を目的とする。さらに、内部歪みを制御することで、超伝導特性の最適化への展開を図る。これらの結果から、超伝導特性の歪み依存性のメカニズムを解明するとともに、超伝導を制御する新たなパラメータとして歪みをとらえることが可能となる。

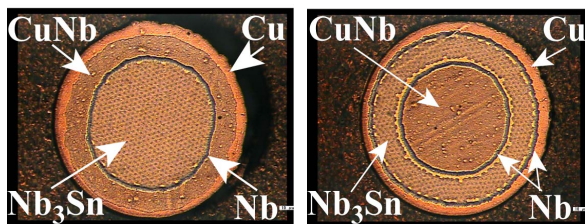


図 1, CuNb/(Nb,Ti)₃Sn 線材の断面構造。(a)CuNb 外側(IS2-type), (b)CuNb 内側(IS1-type)

(2) 研究方法

試料は、CuNb を補強として配置した断面構造をもつ CuNb/(Nb,Ti)₃Sn 線材である。その断面を図 1 に示す。円形部分は、超伝導部分超伝導部分から CuNb 領域へ Sn の拡散を防ぐための Nb バリアである。超伝導部分は、ブロンズ法によって作製され、約 3.3μm 径のフィラメントが約 10000 本埋め込まれた構造をしている。フィラメント周りは CuSn ブロンズである。この線材は、図から分かるように複合材であるため、Nb₃Sn には残留歪みが発生する。この歪みが超伝導特性を大きく変化させるが、本研究では、内部ひずみを変更するために、室温で繰り返し曲げを行った。これを事前曲げ処理と呼んでいる。事前曲げ処理を行った Nb₃Sn 線材は、その内部ひずみの変化により、図 2 に示したような臨界電流密度の引っ張り歪み依存性が大きく変化することが知られている。本研究では、この残留歪みを線材長手方向から横方向までの角度依存性を測定することから始めた。この測定によって、試料内部の残留歪みを 3 次元的に評価する手法を確立する。また、引っ張り応力下における 3 次元ひずみ状態を測定した。これらの結果を、臨界電流の歪み依存性の結果と比

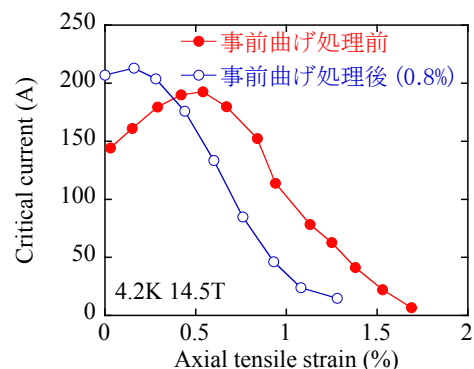


図 2, IS2 タイプ線材の、4.2K, 14T における臨界電流の一軸引っ張りひずみ依存性。繰り返し曲げ (prebend) 印加前後の結果を示した。

較することで、Nb₃Sn の歪み依存性の起源を明らかにする。用いた装置は、JRR3 の残留応力測定装置 RESA と、低温用引っ張り試験器である。

(3) 成果

10 K における線材の内部歪みの角度依存性を図 3 に示す。この測定では、1 cm 長さに切った直径 1 mm の線材 100 本を立方体状に積層してワニスで固めたものを、冷凍機のコールドヘッドに直接取り付け測定した。図の $\phi = 0^\circ$ が線材長手方向に相当する。長手方向でディップ状に圧縮歪みが大きくなり、横方向($\phi = 90^\circ$)では引っ張り歪みとなっている。この振る舞いは、主に材料の熱収縮率の違いとポアソン比に起因しているが、弾塑性変形のため単純なポアソン比とは異なっている。本研究では、線材構造と内部ひずみの異なる 2 種類の線材を測定した。内部ひずみの角度依存性を、長手方向の残留歪みと横方向の残留歪みを用いた以下のような式を用いて記述した結果が、図中の実線である。

$$\varepsilon(\theta) = \sqrt{(1 + \varepsilon_z)^2 \sin^2 \theta + (1 + \varepsilon_r)^2 \cos^2 \theta} - 1 \quad (1)$$

ここで、 ε_z , ε_r はそれぞれ長手方向と横方向の歪みで

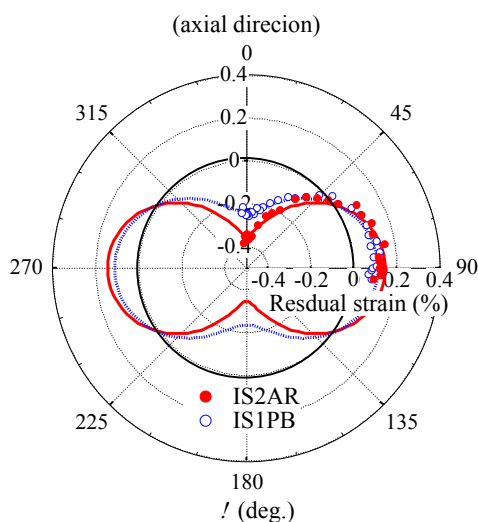


図 3, IS2 タイプ線材 (事前曲げ無し) と IS1 タイプ線材 (0.8%事前曲げ後) の, 10 K における内部ひずみの角度依存性。 $\phi = 0^\circ$ が線材長手方向。

ある。図から分かるように計算結果と実験結果が良く一致する。この結果は、少なくとも丸線の内部ひずみは、長手方向と横方向と 2 つの歪みを評価することで 3 次的に理解できることを示唆している。

次に、線材に事前曲げ歪みを与える前後の内部ひずみを、一軸引っ張り応力下で測定した結果を図 4 に示す。引っ張り試験に関しては、6 本の線材をバンドルして引っ張ることで、中性子回折の強度を確保した。測定した Nb₃Sn の格子ひずみは、伸び計で同時測定した線材の伸びと良い一致を示したことから、測定範囲内で Nb₃Sn は弾性変形していることが分かる。室温の結果に着目すると、軸方向に関して約 -0.16% の圧縮歪みが、0.8% の事前曲げ処理によって約 0.14% の引っ張り歪みへと変化する一方で、-0.1% 付近の横歪みは大きく変化していない。さらに、事前曲げ前後の応力-歪み曲線は、引っ張り応力印加時と解放時の応力-歪み曲線の関係と類似している。これは、事前曲げ処理によって経験した歪みにより、銅が塑性変形を起こすことで、残留歪みが増加している事を意味している。このことが、事前曲げ効果の機構において重要となっている。さらに温度を 7 K まで下げた場合には、熱収縮によって残留歪みの絶対値が圧縮側にシフトしているが、事前曲げ前後の関係はおおむね室温と類似している。こ

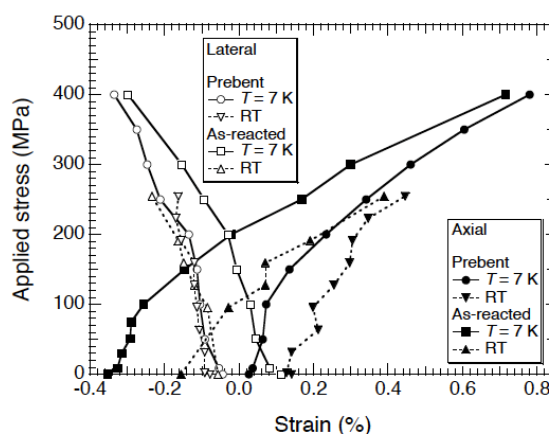


図 4, 室温および低温(7 K)における IS2 タイプ線材の内部ひずみの引っ張り応力依存性。Prebent は 0.8% 事前曲げ処理, As-react は事前曲げ処理前を意味している。

のことから、事前曲げによって変更された残留歪みは、低温でも相対的に維持されていることを示唆している。このため、次に示すように、低温の臨界電流特性が事前曲げ処理で大きく変化することとなる。図5に、同じ試料の4Kにおける臨界電流の一軸引っ張り歪み依存性を示す。図には、図2に示した同じ構造の別試料の結果も合わせて示した。図の横軸は、外部から印加した歪みをとっているため、中性子で決定した正味の歪みとは異なっていることに注意してほしい。経験的に、臨界電流の一軸引っ張り歪み依存性は、軸方向の圧縮残留歪みと引っ張り歪みがキャンセルするところで、臨界電流が最大となることが知られている。これは、Nb₃Sn が受けている実質的な歪みが、そこでゼロとなるためである。すでに図4から、中性子で測定した線材の7Kの残留歪みは、事前曲げ前で約-0.353%，事前曲げ後で約+0.026%であることが分かった。これらの歪みの値は、図5に示した臨界電流が最大となる歪みと良好一致が見られている。

Nb₃Sn の臨界電流の一軸歪み依存性は、実は一軸歪みだけで決まっている訳ではない。図5に示すように、事前曲げ処理により、臨界電流が最大となる歪み（残留歪み）が変化するだけではなく、その最大値も変化しているからである。したがって、Nb₃Sn 線材の一軸歪み依存性を理解するためには、3次元歪みに基づく Nb₃Sn 線材の臨界電流の歪み依存性モデルが必要である。3次元歪みモデルはいくつか

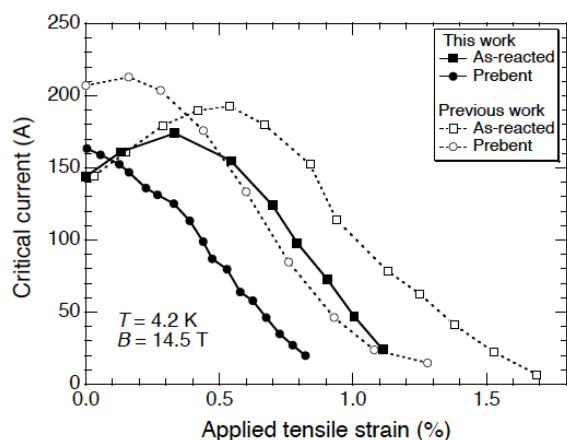


図5、4.2K、14.5Tにおける、IS2タイプ線材の一軸引っ張り応力依存性。今回中性子回折に用いた試料と、以前に測定した別試料の結果。

提唱されているが、いずれも結晶格子の変形を表す偏差歪み(Deviatric strain)と、変形を伴わない体積変化である静水圧歪み(Hydrostatic strain)の2つによって表される。これらの重要な歪みは、中性子回折によって測定した軸方向歪みと横歪みを用いて定量的に計算することが可能となるが、その際に重要なパラメータは、軸方向歪みと横方向歪みの比 ν である。弾性変形の場合には、 ν はポアッソン比となるが、複合材であり、構成材の一部が塑性変形するNb₃Sn線材の場合には、通常の単体のポアッソン比とは異なる。この比を見るために、測定で得られた軸歪みと横歪みの関係を図6に示す。図から、測定した範囲内では、 $\nu \approx 0.37$ となり事前曲げにより大きく変化しないことがわかる。また、軸方向歪みがゼロとなる点における横方向歪みは、事前曲げ前後ではほぼ同じとなっている。このことは、臨界電流の一軸引っ張り歪み依存性の最大値が、ほぼ同じとなることを意味しており、図5の結果をおおむね説明する。図5に同時に示した、臨界電流の最大値が事前曲げ処理によって向上する場合には、軸方向歪みゼロに対する横方向歪みの値が異なっていると予想される。

以上のように、中性子回折によって、複合Nb₃Sn線材の歪みの絶対値を3次元的に測定できたために、その臨界電流の歪み依存性の挙動を理解することができた。Nb₃Sn線材の臨界電流は、軸方向歪みだけで無くそれによって誘起される横歪みによっても大きく左右される。このため、3次元歪みを理解し制

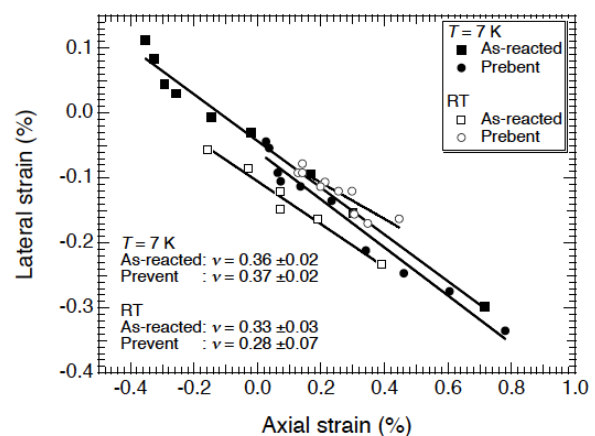


図6、IS2タイプNb₃Sn線の軸歪みと横歪みの関係。

御することが、応用上重要となる。事前曲げ処理は、そのための有効な手段となり得ることが、実証できた。

(4) 成果に対する評価

残留歪みの角度依存性（図3）に関しては、同じ解析手法を用いて異なる Nb₃Sn でも歪みの角度依存性を良く表すことが可能であることが、他のグループからも発表されている。これらの一連の我々の研究によって、3次元歪みの重要性が認識されるようになり、実用 Nb₃Sn 線材の歪み効果についての理解が進むとともに、標準化においても測定上発生する横歪みの影響を考慮する必要性が認識されるようになってきている。

(5) 成果の公表

論文発表

- 1) H. Oguro, S. Awaji, G. Nishijima, K. Takahashi, K. Watanabe, S. Machiya, H. Suzuki, Y. Tsuchiya, K. Osamura, “Residual strain measurement using neutron diffraction for practical Nb₃Sn wires under a tensile load.” Supercond. Sci. Techn. 23 (2010) 025034 (4pp).
- 2) S. Awaji, H. Oguro, G. Nishijima, K. Takahashi, K. Watanabe, H. Suzuki, S. Machiya, “Angular dependence of residual strain in CuNb/(Nb, Ti)₃Sn wires.”, Supercond. Sci. Technol. 23 (2010) 105010 (4pp)
- 3) K. Takahashi, H. Oguro, S. Awaji, K. Watanabe, S. Harjo, K. Aizawa, S. Machiya, H. Suzuki, K. Osamura, “Prebending effect on three-dimensional strain in CuNb/(Nb, Ti)₃Sn wires under a tensile load.”, IEEE Trans. Appl. Supercond. (2012) Accepted for publication.
- 2) 高橋弘紀, 「中性子回折を用いた Nb₃Sn 線材の低温における歪み測定」, 2010 年度秋季低温工学・超電導学会, 2010 年 12 月 2 日, 鹿児島県民交流センター.
- 3) 小黒英俊, 「放射光を利用した Nb₃Sn 線材の残留ひずみ測定」, 2010 年度秋季低温工学・超電導学会, 2010 年 12 月 2 日, 鹿児島県民交流センター.
- 4) 高橋弘紀, 「Nb₃Sn 線材バンドル試料の中性子回折を用いた歪み測定」, 2010 年度春季低温工学・超電導学会, 2010 年 5 月 12 日, 川崎市産業振興会館.
- 5) 小黒英俊, 「中性子回折を用いた内部拡散法 Nb₃Sn 線材の熱ひずみ測定」, 2010 年度春季低温工学・超電導学会, 2010 年 5 月 12 日, 川崎市産業振興会館.
- 6) 淡路 智, 「中性子回折による複合ニオブ 3 スズ線材の 3 次元ひずみ測定」, JRR-3 改造 20 周年記念シンポジウム, 2011 年 2 月 28 日, 日本科学未来館.

学会発表

- 1) 淡路 智, 「中性子回折による高強度 Nb₃Sn 線材における低温内部歪み状態の角度分布」, 2009 年秋期低温工学・超電導学会, 2009 年 11 月 20 日, 岡山大学

「その場中性子回折実験による TWIP 鋼の変形挙動の解明」

In-situ Neutron Diffraction Study of a High-Mn TWIP Steel during Tensile deformation

兵庫県立大学大学院工学研究科 物質系工学専攻 土田 紀之

1. 研究の目的と意義

近年 Mn を 30mass%ほど含んだオーステナイト鋼において、引張変形中にオーステナイトより変形双晶が現れることによって強度と延性のバランスが向上する現象が注目されている。これは TWIP(Twinning Induced Plasticity)効果と呼ばれている。TWIP 鋼は、同じくオーステナイト組織の一部が変形中にマルテンサイト変態する、いわゆる TRIP(Transformation Induced Plasticity)鋼と並んで優れた強度-延性バランスを示す鉄鋼材料として注目されている。さらに TWIP 鋼は、Al や Si を含んでいることから軽量化に繋がり、その優れた機械的特性も合わせて自動車用材料としての利用が期待されている。

TWIP 効果は、変形中に発生する変形双晶が関係していると言われ、この点に着目した研究が報告されている。しかしながらこれらは理論的な検討が中心であり、TWIP 効果と変形双晶の関係を解釈できる実験データはまだまだ少ないのが現状である。中性子線は高い透過能をもち、試料内部の変形挙動をバルク平均として評価できる点が特徴である。このため、構成相や結晶粒単位で生じる不均一変形挙動(第二種応力)を知ることができ、引張試験のようなマクロな変形挙動との関係を検討する手段としては大変有効である。そこで本研究では、引張変形を加えながらの「その場中性子回折実験」を行い、変形に伴うピーク位置や強度、半価幅といった基礎データを取得した。得られたデータを整理することで「TWIP 鋼の変形特性におよぼす変形双晶の影響」を明らかにすることを目的とする。

2. 実験方法

本研究では、高 Mn TWIP 鋼(Fe-30Mn-3Al-3Si (mass%))と安定オーステナイト鋼である SUS310S 鋼を用いた。いずれも初期オーステナイト粒径は

約 50 μm である。これらの試料より、平行部長さ 25 mm、平行部幅 5 mm、厚さ 1.2 mm の平板試験片を作製し、常温 296 K、初期ひずみ速度 $3.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ にて静的引張試験を行った。引張試験は破断まで行い静的引張特性について整理するとともに、TWIP 鋼については様々なひずみ量を加えた試料を準備し、SEM-EBSD 法によりそれらの組織を観察した。

その場中性子回折実験は日本原子力研究開発機構の残留応力解析装置 RESA を用いて行った。本実験では、平行部長さ 80 mm、平行部幅 3 mm、厚さ 1.2 mm の試験片を用いた。装置に取り付けた引張試験機により試験片に引張強さ付近までの種々の荷重条件で変形を加え、荷重一定の状態でオーステナイト相の(111), (200), (311)各格子面の回折プロファイルを得た。回折プロファイルからは格子面間隔を求め、各負荷応力における格子ひずみを算出した。

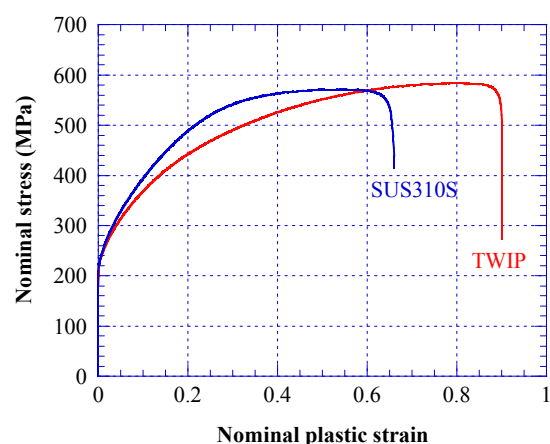


Fig. 1 Nominal stress-strain curves of the TWIP and SUS310S steels obtained by static tensile tests.

3. 結果と考察

Fig. 1 に引張試験で得られた公称応力-ひずみ曲線を示す。各試料の機械的特性は、Table 1 に整理した。0.2%耐力と引張強さはほとんど同じであるが、TWIP 鋼の方が良い均一伸びを示した。この

優れた均一伸び(延性)は, TWIP 鋼の引張特性における大きな特長と言える. Fig. 2 には, 真応力-ひずみ曲線と加工硬化率曲線を示す. TWIP 鋼の方が同じ真ひずみにおける加工硬化率が大きく, また, ひずみ 0.2 以降でわずかであるが加工硬化率が再び増大した. このような加工硬化率の変化により, 塑性不安定条件を満足する真ひずみが大きくなり優れた均一伸びが得られたと説明することができる.

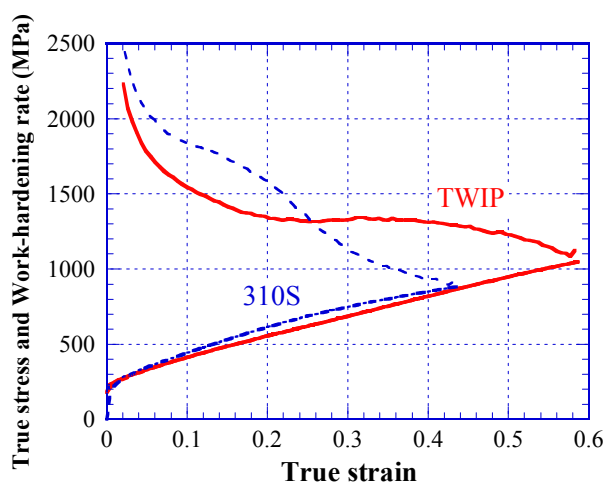


Fig. 2 True stress and work-hardening rate as a function of true strain.

Table 1 Mechanical properties of the TWIP and SUS310S steels.

	0.2% proof stress (MPa)	Tensile strength (MPa)	Uniform elongation (%)
TWIP	221	583	79.9
310S	225	571	54.5

Fig. 3 に, その場中性子回折実験から得られた負荷応力に対する格子ひずみの変化を示す. いずれも図における 0.2%耐力(YS)付近までは格子ひずみと負荷応力はほぼ直線関係であり, その傾きや YS 以降の挙動も結晶方位に依存して違いが見られた. つまり, 同じオーステナイト相であっても結晶粒群により変形が異なることがわかる. 今回測定した 3 つの結晶粒群のうち, [111]結晶粒群は格子ひずみが小さいため塑性変形しやすい軟質粒であると言え, [200]結晶粒群の格子ひずみは

大きくこれは変形しにくい硬質粒であることを示している.

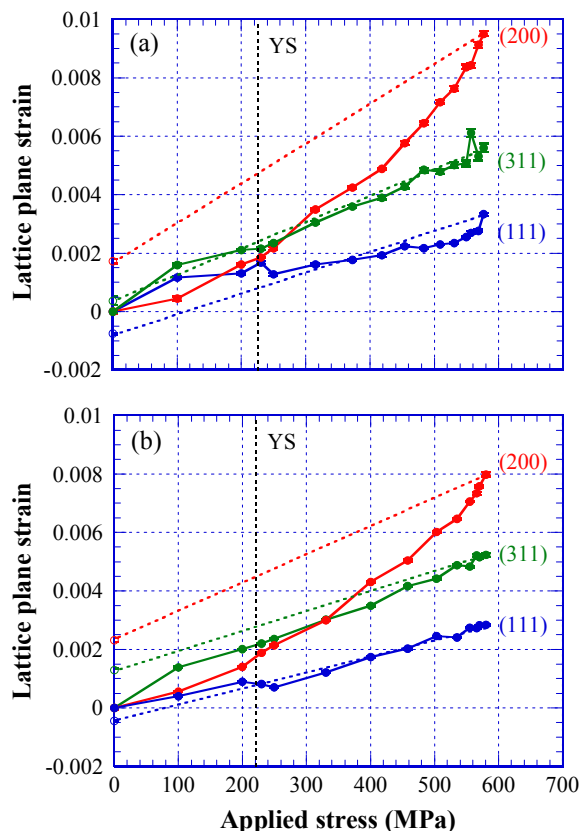


Fig. 3 lattice plane strain vs. true strain in the TWIP steel (a) and SUS310S one (b).

硬質粒と軟質粒の格子ひずみの差は, 結晶粒間の塑性変形差に起因する応力分配の大きさを意味し, 粒応力と呼ばれる. この粒応力の大きさは, 各オーステナイト鋼の加工硬化挙動と大きく関係する. 本研究では, Fig. 3 に示した格子ひずみと各結晶粒群の弾性変形中の傾きより, 残留格子ひずみを求め, 真ひずみに対して整理した. この結果を Fig. 4 に示す. [200], [111]結晶粒群の残留格子ひずみはそれぞれプラス(引張)とマイナス(圧縮)の値を示し, TWIP 鋼の絶対値の大きさは SUS310S 鋼よりも大きく, [200], [111]結晶粒群の残留格子ひずみ差も同様に大きいことがわかる. さらに残留格子ひずみ差はひずみとともに大きくなることもわかった. つまり, TWIP 鋼は SUS310S 鋼よりも変形とともに結晶粒間の応力差が大きくなっていることがわかり, このような

不均一変形の大きさが Fig. 2 に示したような加工硬化挙動と関係していることが推察される。

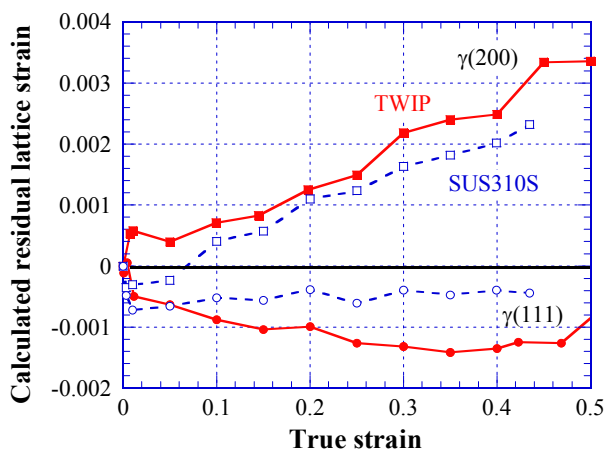


Fig. 4 Calculated residual lattice plane strain for $\gamma(200)$ and $\gamma(111)$ as a function of true strain in the TWIP and SUS310S steels.

Fig. 5 には、SEM-EBSD 観察による真ひずみ 0.1, 0.3, 0.5 における TWIP 鋼の組織写真を示す。TWIP 鋼は変形を加えると変形双晶を生じ、その体積率はひずみとともに増加することがわかった。また、図における黒い太線は 15° 以上の大角粒界を示しており、変形双晶は大角粒界であることがわかる。これより、変形双晶は結晶粒界と同じ働きをすることが予想され、ひずみ量とともに変形双晶の体積率が増加することは変形とともに組織の微細化が起こっていると考えられる。

以上のことから、高 Mn オーステナイト鋼の TWIP 効果による優れた均一伸びは、高い加工硬化率に関係している。これをその場中性子回折実験により結晶粒間の不均一変形の観点より考えると、変形とともに結晶粒間の応力分配、つまり粒応力が大きくなることが大きな理由として考えられる。さらに、粒応力が大きい理由として、TWIP 鋼の場合変形中に変形双晶が発生し、その体積率はひずみ量とともに増加した。この変形双晶による組織の微細化が粒応力の増大、そして高い加工硬化率に大きく影響をおよぼしていると結論づけられる。

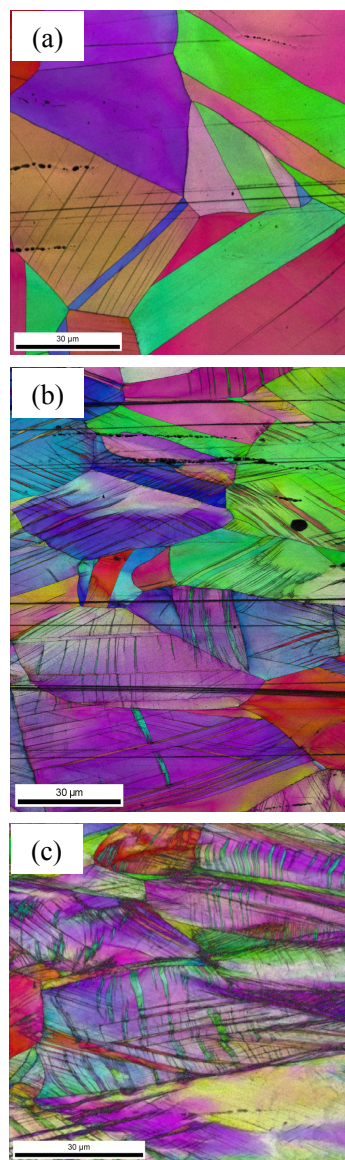


Fig. 5 Orientation color maps in the TWIP steels with various true strains of 0.1 (a), 0.3 (b) and 0.5 (c).

4. まとめと今後の方針

本研究では高 Mn オーステナイト鋼における TWIP 効果について、安定オーステナイト鋼である SUS310S 鋼を比較材に用い、静的引張試験によりマクロな機械的特性を調べた。また、その場中性子回折実験により結晶粒群ごとに生じる不均一変形挙動を測定した。さらに SEM-EBSD により組織観察を行った。得られた主な結論は以下のとおりである。

- (1) 静的引張試験結果から、高 Mn TWIP 鋼は SUS310S よりも優れた均一伸びを示すことがわかった。

- (2) TWIP 鋼は変形が進行しても加工硬化率が減少しにくく、SUS310S 鋼よりも高ひずみ域側まで高い加工硬化率が維持された。これが TWIP 鋼の大きな均一伸びと関係している。
 - (3) 中性子回折実験結果から、結晶方位に依存して格子ひずみの変化に違いが見られ、[hkl]結晶粒群によって変形応力の大きさが異なることがわかった。また、残留格子ひずみの差から求めた粒応力は TWIP 鋼の方が SUS310S 鋼よりも大きく、さらにその差はひずみ量とともに大きくなった。
 - (4) SEM-EBSD による組織観察から、引張変形を受けた TWIP 鋼には変形双晶が観察され、その体積率は変形とともに増加した。また、変形双晶境界は大角粒界であることもわかった。このことから、TWIP 鋼では変形双晶の発生によって組織の微細化が起こっていると考えられる。このような変形に伴う変形双晶の増加と組織の微細化が粒応力の増大と関係し、TWIP 鋼の高い加工硬化に繋がったと考えられる。
 - (5) 本研究成果は、オーステナイト鋼の強化機構として注目されている TWIP 効果を不均一変形挙動の点より明らかにした点において非常に意義がある。また、これまでに報告されている準安定オーステナイト鋼の TRIP 効果や高窒素オーステナイト鋼など他のオーステナイト鋼の変形挙動の相互理解にも大きな役割を果たすことが期待できる。
 - (6) 今後は、TWIP 効果に影響をおよぼすと考えられる初期粒径の影響について同様の実験を行うことを計画している。
- (2) Effect of Grain Size on Work Hardening Behavior and Deformation Twinning of High-Manganese Austenitic Steels, R.Uejii, G.D.Torkamani, N.Tsuchida and K.Kunishige, Proceedings of the 2nd International Symposium on Steel Science (ISSS2009) (2009), pp. 293-296.
 - (3) その場中性子回折実験による高 Mn オーステナイト鋼の TWIP 効果の考察, 長田悠, 土田紀之, 深浦健三, 上路林太郎, 殷福星, 材料とプロセス, 23 (2010), 1258.

5. 成果の公表

- (1) Static Tensile Deformation Behaviors of an Fe-30Mn-3Al-3Si TWIP Steel studied by in-situ Neutron Diffraction, N.Tsuchida, R.Uejii, F.Yin and Y.Tomota, Journal of Iron and Steel Research International, 18 (Supplement 1-1) (2011), pp. 178-182.

中性子応力測定における粗大粒応力評価法の開発

Internal Stress Measurement for Materials with Large Grains using Diffraction Technique

Faculty of Education, Niigata University

新潟大学教育学部 鈴木 賢治

1. はじめに

発電設備における溶接による引張り残留応力は応力腐食割れの原因となる。その改善を目的として、レーザー、ウォータージェットなどを利用して表面部の引張り残留応力を圧縮に変えるピーニング法が提案されている [1,2]。これらのピーニング処理された部材の残留応力を把握することは発電設備の安全において重要である。

一方、オーステナイト系ステンレス鋼およびその溶接部は粗大粒であるために回折環が得られず、スポット状になることも多い。特に、シンクロトン放射光のように高指向性、高輝度および高エネルギーの光源は、空間分解能がよく、内部の応力測定に優れているが、粗大粒の影響を強く受けるために、回折法による応力測定には困難を伴う。これに対して、JRR-3の残留応力測定装置RISAを利用した中性子回折法では、強度・空間分解能では放射光に劣るが、透過力と粗大粒に対する適用性では優位性を持つことが期待される。

本研究では、放射光および中性子のそれぞれの優位性を利用した相補的応力測定方法をピーニング部材の残留応力測定に適用したので、その結果を報告する。ひずみスキャンニング法においては表面効果が問題となりその補正方法も提案されている [3]。しかし、アナライザーなどの利用は回折強度の低下を招き、偏向電磁石による放射光源や原子炉中性子源では有効な方法とは言い難い。これに対して、ひずみスキャンニング表面効果の自動補正機構および粗大粒に対する対策も含めた手法として回転ひずみスキャンニング法を提案してきた [4]。本研究では、回転ひずみスキャンニング法の結果についても報告する。

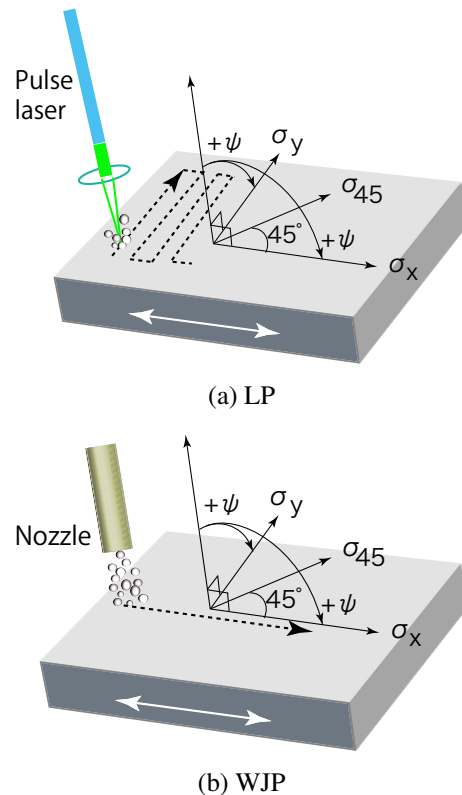


Fig. 1. Peening direction and coordinate system.

2. 実験方法

2.1 試験片

試験片の寸法は、板厚 8mm で $20 \times 20 \text{ mm}^2$ の板の表面（研削面）にレーザーピーニングを施した。図 1 (a) に、連続蛇行したレーザーピーニングの方向と座標の定義を示す。レーザーピーニング条件は、パルスエネルギーは 60 mJ、スポット径 0.7 mm、照射回数 70 パルス/ mm^2 である。以下、レーザーピーニング材は LP 材と称する（試験片番号は #LP2）。

一方、ウォータージェットピーニングは、板厚 8mm、大きさ $200 \times 2000 \text{ mm}^2$ の平板（研削加工面）の中心線に沿って施工された後、施工方向に $20 \times 20 \text{ mm}^2$ の

寸法に放電加工にて切り出した。図 1 (b) に施工方向 (破線矢印) と座標の取り方を示した。また、LP 材と同様に施工ままの試験片を用意した。以下、ウォータージェットピーニング材を WJP 材と称する。ウォータージェットピーニングの条件は、1 パスで噴射距離 140 mm, 噴射流量 48 l/min, 噴射角度 90°, 噴射時間 40 min/m である。

2.2 中性子応力測定

応力測定は、日本原子力研究開発機構研究炉 JRR-3 の残留応力測定装置 RESA-II を利用した。原子炉の核分裂に伴い発生する中性子を減速し、さらにモノクロメータで回折させることで、一定の波長を持つ中性子を取り出して、スリットで構成されるゲージ体積中の結晶に入射させる。波長を λ は、回折角 2θ を測定し、次のブラッグ条件

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

により結晶の格子面間隔 d を求める。無ひずみの格子面間隔 d_0 を用いて、

$$\varepsilon = \frac{d - d_0}{d_0} \quad (2)$$

の式から格子ひずみ ε を測定できる。

ピーニング方向のひずみ ε_x , ピーニング方向垂直のひずみ ε_y , 板厚方向のひずみ ε_z を測定すると 3 軸応力の関係から次の各方向の応力が得られる。

$$\left. \begin{aligned} \sigma_x &= \frac{E}{1+\nu} \left[\varepsilon_x + \frac{\nu}{1-2\nu} (\varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z) \right] \\ \sigma_y &= \frac{E}{1+\nu} \left[\varepsilon_y + \frac{\nu}{1-2\nu} (\varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z) \right] \\ \sigma_z &= \frac{E}{1+\nu} \left[\varepsilon_z + \frac{\nu}{1-2\nu} (\varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z) \right] \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

ピーニング残留応力の分布においては、 $\sigma_z = 0$ の平面応力状態であることが知られているので [5], 本研究においても平面応力状態を仮定して、上式は以下のようなになる。

$$\left. \begin{aligned} \sigma_x &= \frac{E}{1-\nu^2} (\varepsilon_x + \nu \varepsilon_y) \\ \sigma_y &= \frac{E}{1-\nu^2} (\varepsilon_y + \nu \varepsilon_x) \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

図 2 に中性子回折を利用したひずみスキャンニング法の様子を示す。スリットを通過した入射中性子が治具

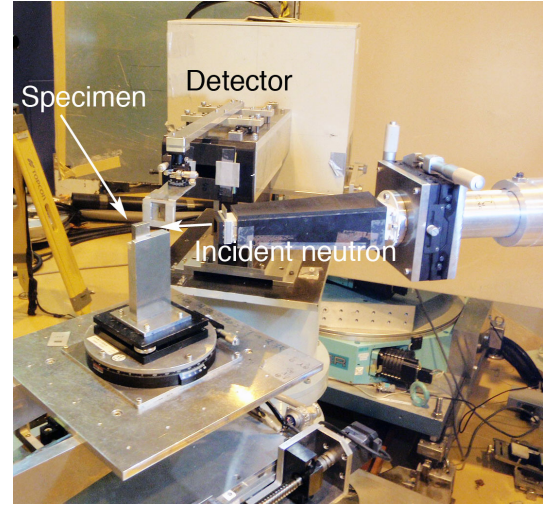


Fig. 2. Experiment of strain scanning with thermal neutrons.

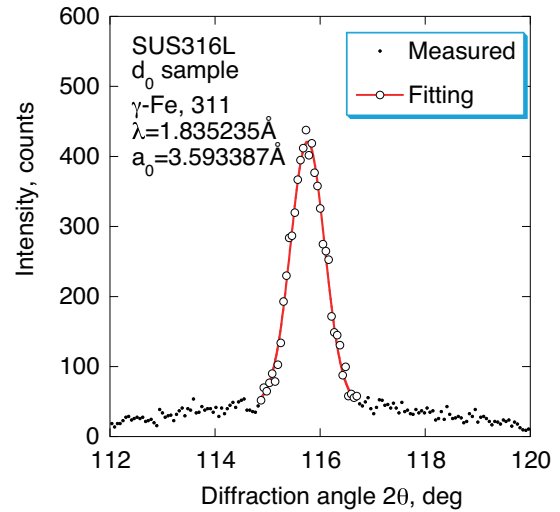


Fig. 3. Diffraction profile of strain-free specimen.

の上にセットされた試験片で回折し、回折した中性子を一次元検出器にて測定した。無ひずみの格子面間隔 d_0 を測定するための無ひずみ試料として同一材の焼鈍試験片を用意した。図 3 は無ひずみ材のプロファイルと格子定数を決定した結果を示している。中性子回折曲線がきれいに得られ、ガウス関数でよく近似されている。

表 1 に中性子測定条件をまとめた。大凡の目安として、回折ピークを Gauss 関数で近似したときの回折ピーク高さが 150 カウントになるように測定時間を決定した。ひずみスキャンニングによる測定深さは、ピーニング面から裏側まで透過法で残留応力を測

Table 1. Conditions for stress measurement of LP and WJP specimens.

Nuclear reactor	JRR-3 (Tokai, Japan)
Apparatus	RESA-II
Neutron wavelength	1.835235 Å
Linear detector	256 ch, 0.053614°/ch
Slit sizes	1 × 10 mm ²
Material	SUS316L (LP and WJP)
Specimen sizes	20 × 20 × 8 mm ³
Diffraction	γ-Fe, 311
Diffraction angle 2θ ₀	115.7614°
Lattice constant a ₀	3.593387 Å
Diffraction elastic constants	E ₃₁₁ = 182.47 GPa ν ₃₁₁ = 0.3067
Measured depth (mm)	0.5, 1, 1.5, 2, 3, 4, 5, 6 and 7

定した。測定位置は、表 1 にあるように 0.5, 1, 1.5, 2, 3, 4, 5, 6 および 7 mm の計 9 点で測定した。

測定に利用した回折弾性定数は、SUS316 の単結晶のスティフネス [6] を用いて Kröner モデル [7] から導いたものである。

2.3 放射光実験

LP 材および WJP 材の深さ方向の残留応力分布を得るために、大型放射光施設 SPring-8 にて高エネルギー放射光 X 線を用いてひずみスキャン法にて残留応力を測定した。利用したビームラインは日本原子力研究開発機構の専用ビームライン BL22XU であり、挿入光による高輝度かつ高エネルギー X 線を利用できるビームラインである。放射光実験の条件を表 2 に示す。放射光ビームは発散が少なく、かつゲージ体積が小さいので、測定においては内部の粗大粒の影響を極力避ける必要がある。また、ピーニング直下の残留応力測定を行うので、試料表面の影響でゲージ体積の形状が変わり回折角が変化する表面効果を避ける必要がある。その対策として、回転ひずみスキャン法で測定を適用した [4]。使用した回折は γ-Fe の 331 回折で、SUS316 の単結晶のスティフネスを用いて Kröner モデルから計算してヤング率 E₃₃₁ = 217.4 GPa およびポアソン比 ν₃₃₁ = 0.269 を得た。

Table 2. Conditions for strain scanning method with hard synchrotron X-rays.

Beam line	BL22XU
Wavelength	66.40 keV (18.660 pm)
Divergent slit	1.0×0.2(mm)
Receiving slit 1, 2	1.0×0.2(mm)
Rotation speed	0.2 Hz
Method	Strain scanning method
Diffraction	331
d ₀	0.8218515 Å

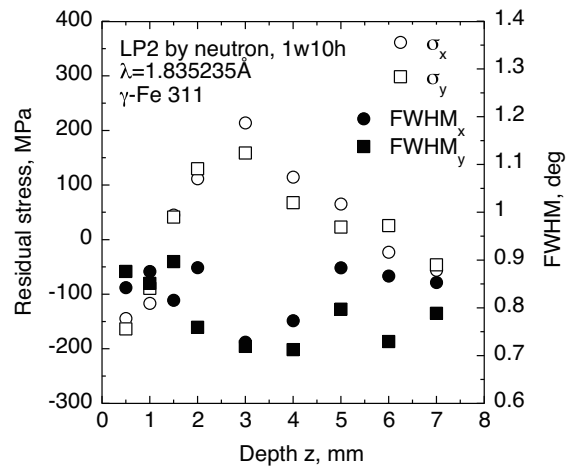


Fig. 4. Residual stress distributions for laser-peened SUS316L measured by neutrons.

3. 実験結果および考察

3.1 レーザーピーニングの残留応力分布

レーザーピーニングした SUS316L の深さ方向の残留応力分布および半価幅 (FWHM) の分布を中性子で測定した結果を図 4 に示す。残留応力は、表面部に約 -150 MPa の圧縮を示し、深さ 1.5 mm 当たりから引張り側に変化し、背面に向かい再び引張り側になる。d₀ の値の影響があるが、残留応力の分布形としては概ね測定できている。ゲージ体積が 1 × 10 mm² であることから、残留応力の変化の激しい表層部において空間分解能が足りない。しかし、表面下のピーニングの影響を受けていない内部の残留応力については、粗大粒であっても十分測定できている。また、中性子測定の結果からは、レーザーピーニング方向と垂直方向で残留応力の差があまりみられない。

図 4 からピーニングにより塑性変形を受け半価幅

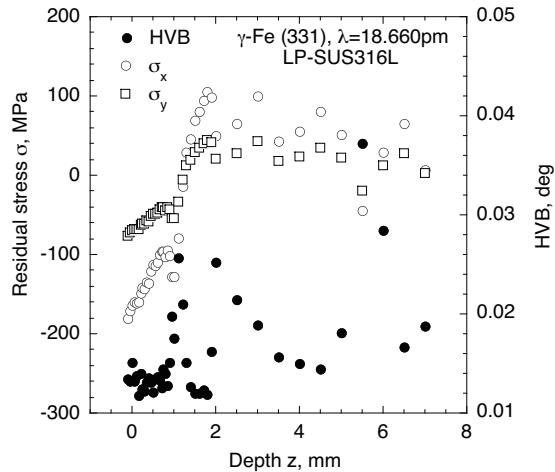


Fig. 5. Residual stress distributions for laser-peened SUS316L measured by synchrotron X-rays.

が増加している厚さは 2 mm 程度であることがわかるが、ゲージ体積の寸法を考慮するとそれよりも薄いようである。また中性子では、レーザーピーニングの影響が、半価幅の変化に顕著に現れない結果となっている。

一方、レーザーピーニングした同一試験片を放射光で測定した結果を図5に示す。放射光による測定ではゲージ体積が小さいので、空間分解能が高い。加えて、X線強度も大きいので、ピーニング表面下の応力分布が詳細に測定できる利点がある。回転ひずみスキャン法で測定しているので、表面効果が自動的に補正され、表面の応力が高精度で測定されている。しかし、結晶粒がピーニングにより微細化している所では回折プロファイルが測定できるが、内部になると結晶粒径が大きくなる上に、放射光ビームの発散が小さいので、粗大粒の影響が顕著に現れる。その結果、内部の残留応力分布には変動が多い。回転ひずみスキャン法を採用しても内部の応力測定に困難があった。

ピーニングの方向と残留応力についてみると、ピーニング方向の応力 σ_x の方が、ピーニング方向垂直な応力 σ_y よりも大きい圧縮となり、中性子の結果と異なる。これは、中性子応力測定の場合、高い空間分解能で測定していないために、平均化されるために互いに近い値を示すものと考えられる。

放射光で測定した半価幅 (HVB) は、レーザーピーニ

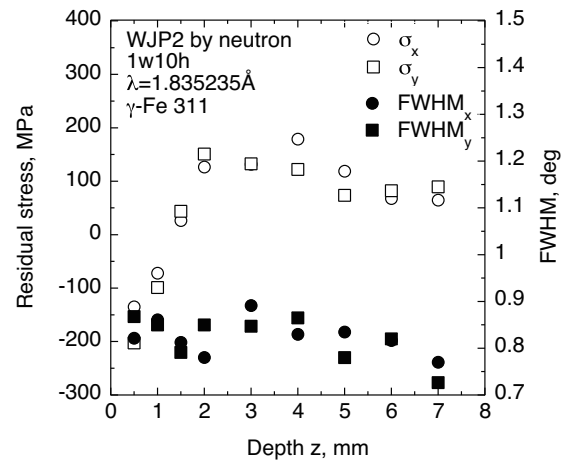


Fig. 6. Residual stress distributions for water-jet-peened SUS316L measured by neutrons.

ング面で小さく、深さ 1 mm に当たりで急激に増えたが、それ以降は粒の影響で強弱が現れる。結晶粒が微細化しているにもかかわらず、半価幅がレーザーピーニング面で減少している。これは、レーザーピーニング特有の現象であり、熱的影響も受けながら塑性変形が進行している可能性を示唆している。半価幅が粗大粒の影響を受ける所では、当然のことながら回折角度の値もばらつきやすく、誤差を含むことになる。

中性子および放射光による応力測定の結果を総合すると、表面から約 1 mm の深さに圧縮残留応力層がある。表面の残留応力はピーニング方向で -180 MPa であり、ピーニング方向垂直の残留応力が小さく -80 MPa である。内部では 200 MPa の引張り残留応力が生じている。半価幅の変化については、中性子よりも放射光の方がレーザーピーニングの影響を検出しやすい。

3.2 ウォータジェットピーニングの残留応力分布

ウォータジェットピーニング試料の残留応力分布を中性子回折によりひずみスキャン法で測定した結果を図6に示す。残留応力の分布を見るとレーザーピーニングの試料と同様に、表面に約 -150 MPa の圧縮残留応力が形成され、ウォータジェットピーニングによる影響層は、応力分布から深さ約 1.5 mm と思われる。ただし、中性子回折曲線の半価幅 (FWHM) の変化では明瞭に判断することができない。この原

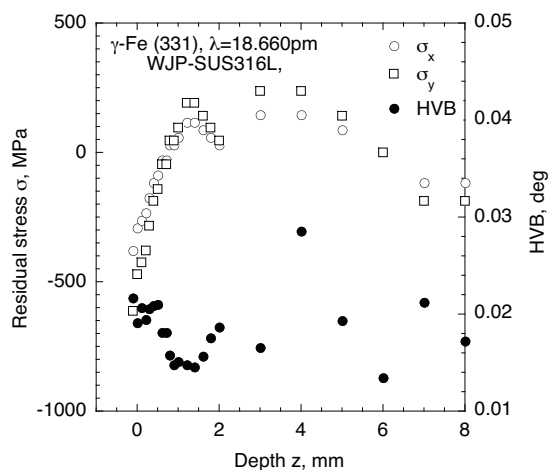


Fig. 7. Residual stress distributions for water-jet-peened SUS316L measured by synchrotron X-rays.

因は、中性子ビームの発散が大きいため結晶子の乱れによる回折線の拡がりの変化を捉えにくいためと考えられる。

一方、ウォータージェットピーニングした同一試験片の放射光による測定結果を図7に示す。ウォータージェットピーニング面には、レーザーピーニングに比較して大きな圧縮残留応力が導入され、残留応力は内部に向かい引張り側に変化し、さらに背面に向かい圧縮側へと変化している。ただし内部においては、半価幅(HVB)は大きなばらつきがあるので、正確なピーク決定ができていないことも考えられる。また、ピーニング方向による差が少ないこともウォータージェットピーニングの特徴である。

半価幅を見ると、表面から深さ1 mm程度がウォータージェットピーニングによる影響層である。深さ1.5 mm以降においては、回折プロファイルの乱れがあり、放射光による測定のばらつきがある。

中性子および放射光による測定を総合すると、ウォータージェットピーニングの残留応力は、表面で約-500 MPaの圧縮があり、圧縮残留応力層は表面から約1.0 mmの深さとなる。内部には150 MPa程度の引張りが生じ、背面に向かい圧縮が生じている。また、ピーニング方向による残留応力の差は小さく、等2軸応力状態に近い。

4. まとめ

ピーニングされた部材は、急激な塑性変形により微細化された表面部に急激な残留応力勾配を持ち、

一方内部には粗大粒を持つ。このような応力状態と結晶粒の変化を持つ部材の残留応力測定においては、シンクロトロン放射光と中性子を相補的に利用した応力測定が最も適している。急激な応力分布を表面部に生じる所をシンクロトロン放射光により高空間分解能で測定し、内部の粗大粒の影響のある所は、中性子ビームの持つ透過力とある程度の発散を利用して応力測定する方法が有効である。また、粗大粒および表面効果に対する手法として回転ひずみスキャン法は有効である。

レーザーピーニングおよびウォータージェットピーニングの残留応力分布を測定すると、両者とも表面から1 mm程度の圧縮残留応力層を持つ。また、レーザーピーニングはピーニング方向と垂直で残留応力の大きさが異なる傾向を示した。これについては、レーザーピーニングの施工方法の影響を受けるものと思われる。

一方、ウォータージェットピーニングの残留応力については、ピーニング方向と垂直方向では大きな残留応力の差は見られず、等2軸応力状態に近い。ピーニング面の放射光半価幅については、ウォータージェットピーニングは大きな半価幅を持ち、レーザーピーニングは半価幅の増加が見られず、それぞれのピーニング手法の差があることがわかった。

謝辞

本研究は、平成22年度原子力機構施設利用総合共同研究一般共同研究(No. 10176)の援助によるものである。中性子回折実験に際して原子力機構施設利用共同研究大学開放研究室の支援をいただいた。また、放射光実験は平成20年度原子力機構施設共用利用課題(No. 2008A-E12)の援助を得た。以上、記して心より感謝申し上げます。

参考文献

- [1] 佐野雄二, 小畑稔, 山本哲夫, レーザピーニングによる溶接部の残留応力改善, 溶接学会誌, Vol. 74, No. 8, pp. 525-528 (2005).
- [2] 大城戸忍, 椿正昭, 千葉篤志, 佐川渉, 松田徹, 新プラント炉心シュラウドへのウォータージェットピーニング(WJP)施工後の残留応力測定, 保全学, Vol. 9, No. 1, pp. 26-31 (2010).

- [3] P.J. Withers, M. Reuss, P.J. Webster, D.J. Hughes, and A.M. Korsunsky, "Residual strain measurement by synchrotron diffraction", *Materials Science Forum*, Vols. 404-407, pp. 1-12 (2002).
- [4] 鈴木賢治, 菖蒲敬久, 柴野純一, 上杉圭吾, 高エネルギー放射光を利用した粗大粒の応力評価法, 新潟大学教育学部研究紀要自然科学編, Vol. 1, No. 2, pp. 157-163 (2009).
- [5] 秋庭義明, 田中啓介, 鈴木賢治, 柳瀬悦也, 西尾光司, 楠見之博, 尾角英毅, 新井和夫, 放射光によるショットピーニング材の残留応力分布評価, *材料*, Vol. 52, No. 7, pp. 764-769 (2003).
- [6] H.M. Ledbetter, "Predicted single-crystal elastic constants of stainless-steel 316", *British Journal of NDT*, Vol. 23, pp. 286-287 (1981).
- [7] E. Kröner, "Berechnung der elastischen Konstanten des Vierkristalls aus den Konstanten des Einkristalls", *Zeitschrift Physik*, Vol. 151, pp. 504-518 (1958).

エリアディテクタ方式の中性子残留応力分布測定法の開発
金沢大学人間社会学域人間科学系
(金沢大学大学院自然科学研究科機能開発科学専攻・システム創成科学専攻)
佐々木 敏彦

1. 諸言

鉄道レールや軸受部品では転動疲労が重要視されている。また、これらにおいては接触により発生する深さ方向(これを以後、 z 軸とする)に関するせん断応力成分、すなわち、 τ_{xz} および τ_{yz} 、の影響が重要である可能性が考えられる。たとえば、鉄道におけるレールや車輪においてはレールと車輪との間の摩擦係数に依存して表面から数 mm 前後の深さ付近に最大せん断応力値が発生することが知られている。しかし、その実態についてはこれまで有効な測定方法が無く不明な点が多い。

接触面の表面部分に対しては Dölle と Hauk が提唱した X 線三軸解析法の適用が有効であると考えられる。また、数 $10\mu\text{m}$ 以上の内部に関しては近年発展してきた中性子応力解析法が有力と考えられるが、中性子法によるせん断応力測定に関しては実施例が著者らの知る限り見当たらない。その原因には、現在の中性子応力測定研究が垂直応力の評価を主としていることや、一般工業部材においてせん断応力測定の重要性が高くないことなどが関係していると思われる。

著者らは、二次元検出器を適用した X 線および中性子応力測定法を検討してきたが、回折環の二次元データを利用することでディフракトメータ方式の標準法には無い特長が幾つか明らかになりつつある。その一つとして、せん断応力の評価に適している点が挙げられる。すなわち、単一方向からの入射ビームによって得られる 1 個の回折環のみから τ_{xz} および τ_{yz} が得られる。また、中性子法の最大の課題である d_0 値の精密な精度の要求が無く、X 線 $\sin^2\psi$ 法と同様に実用的な応力測定が可能となる。

本報では、このような二次元検出器によるせん断応力評価法について、転動接触疲労損傷を受けた鉄道レール試料の解明に適用した結果について報告する。

2. 実験方法

まず、簡単なコンカルスリットを試作し、スリットによる中性子回折ビームの挙動および佐々木らの方法(以下、STSK 法)による応力測定結果について検討した。本スリットは中心部の直径が 60mm で、幅は 1mm (または 3mm)の円形の溝を有し、さらに、その中央部に直径 5mm の円形の穴を有するものである。厚さ 1mm のアルミニウム板からワイヤカット加工によって製作した。その片面には入射および回折中性子を遮断する目的で Gd の粉末をニスと混合してコーティングした。用いた中性子ビームは、波長約 0.22nm 、試料への入射ビーム径 5mm (円形断面)である。回折はレール鋼のフェライト相の 211 回折($2\theta=140.11^\circ$)である。次に、試作したスリットに対する本回折条件における gauge volume の大きさ(深さ方向の距離)と入射ビーム径の関係を求めた。このとき、2 種類のスリット幅 S_w について検討した。

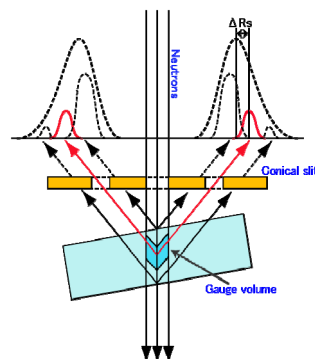


Fig.1. Experimental set-up for neutron stress analysis using neutron image plate.

このような測定において、本実験で用いた条件（入射ビーム径 5mm, スリットの溝幅 Sw=1mm）では gauge volume の大きさは深さ方向に関して 7.6mm であることが判明している。中性子回折測定に用いた中性子イメージングプレート(NIP)は、寸法が 250mm×200mm, 1 個のピクセルが 1 辺 100 μ m の正方形, 1 個の画像の容量 10MB, 輝度分解能 16bit である。IP との比較および gauge volume の位置の特定用として 1 次元検出器による測定も併せて実施した。試料内部における gauge volume の位置の設定は、スリット位置の移動を通して行った。図 1 に光学系を示す。

測定試料は、営業線で使用されたレール（長さ 200mm）および未使用のレールを焼鈍したもの（長さ 60mm）の 2 種類である。前者の使用レールは推定 16mm のき裂を内部に有しているものであった。レールの種類は JIS E 1101 60kg 普通レールである。中性子照射位置は、使用レールについてはレール踏面の中央部とともに、gauge corner (GC)側および field corner (FC)側に中央からそれぞれ 10mm の位置とし、焼鈍レールでは踏面の中央部のみとした。gauge volume の位置は、NIP に

Table 1. Experimental conditions.

Diffraction	α Fe211, $2\theta=126^\circ$
Wave length of neutron beam	0.20888 nm
Distance from NIP to specimen	56 mm (20 mm)
Insident angle of neutron beam	27° (0°)
Irradiated time	4.5 hr
Irradiated area	ϕ 3mm
Thickness of specimen	15 mm
Thickness of s.m.	1.0 mm
NIP used	Fuji Film, BAS-ND2025
NIP reader	Fuji Film, BAS-1800

(note: figures in parenthesis indicate for standard material (s.m.))

関しては深さ方向に 6mm の範囲について 4 種類（gauge volume の中心の深さが 2.8mm から 8.8mm の範囲）、1 次元検出器に関しては同 10mm の範囲について 11 種類(-1.8mm から 8.8mm の範囲)についてそれぞれ検討した。表 1 に測定条件を示す。

3. 実験結果

レールの頭頂面の中心部について、スリットを用いて gauge volume の深さを変化させた場合について検討した。また比較のため、スリットを使用しない場合についても検討した。スリットの位置を IP 面とスリットの中心との距離(IP-cs とする)が 40, 42, 44, 46 とした場合、および、スリットを用いない場合について垂直入射に対する中性子回折環を測定し、STSK 法を適用してせん断応力 τ_{xz} および τ_{yz} を解析した。まず、測定された各回折環画像データを図 2 に示す。画像解析を経て回折環から格子ひずみ ϵ_a を回折環全周に対して中心角 α が 1° 間隔で求め、次いで a_1 線図(図 3(a))および a_2 線図を求めた。それぞれのグラフの傾きからはせん断応力 τ_{xz} , τ_{yz} が決定できる。図 2 の回折環画像から計算された応力をスリットの取り付け位置に対して図示した結果を図 3(b)に示す。同図では、gauge volume の深さごとに対する残留応力の分布を表している。

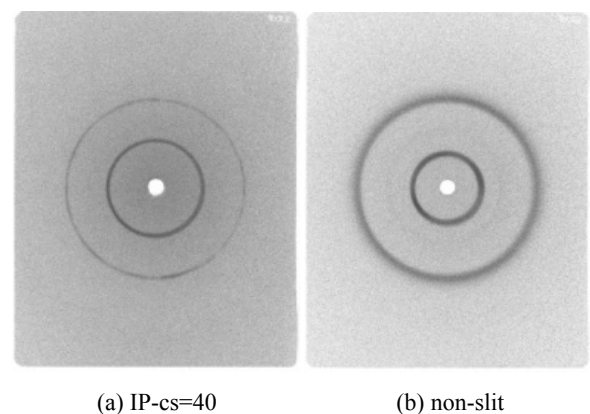
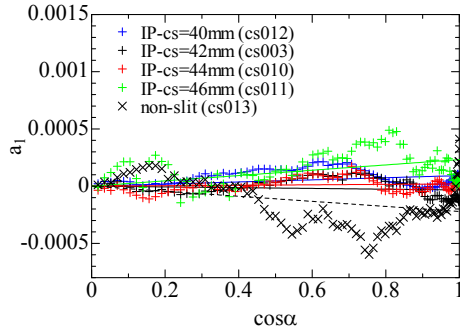
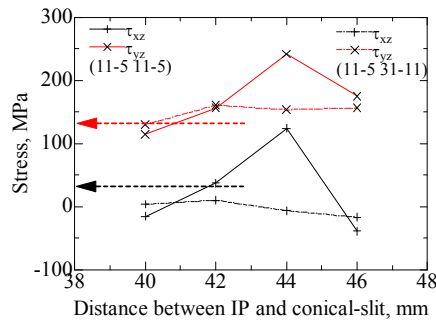


Fig.2 Debye rings obtained from the used rail. Each gauge volume lies under the center of the rail.



(a) a_1 vs. $\cos \alpha$ plot

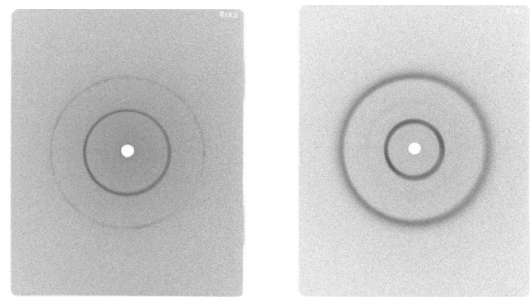


(b) Depth profiles of shearing stresses.

Fig.3 Shearing stresses under the center of the rail.

レール中央から GC 側に 10mm 離れた位置および FC 側に 10mm 離れた位置において、スリットを使用して表面から 3mm の深さに gauge volume の最表面側が位置する場合（そのときの IP-cs は 44mm），および、スリットを使用せずに gauge volume を設定しない場合についてそれぞれ垂直入射に対する回折環を測定して検討を行った．それぞれの場合から得られた中性子回折環を図 4 に示す．各回折環に対してせん断応力 τ_{xz} および τ_{yz} を解析した．まず，画像解析を経て回折環から格子ひずみ ε_a を回折環全周に対して中心角 α が 1° 間隔で求めた．平均的な回折環半径が異なる原因は，回折プロフィールにおける両者のおおよそのピーク位置の差と関係している．次いで a_1 線図（図 7）および a_2 線図を求めた．比較のためレールの幅方向に関する 3 種類の位置（中央，GC 側，FC 側）について比較した．それぞれのグラフの傾きはせん断応力 τ_{xz} ， τ_{yz} に比例するが， a_1 では

傾きの変化がやや顕著であり， τ_{xz} がレールの幅に関して変化していることを示唆している．図 4 の回折環画像から計算された応力 τ_{xz} および τ_{yz} を測定位置（レール頭頂面の幅方向）に対して図示した結果を図 5 に示す．スリットを使用しない場合の測定応力は試料表面から中性子侵入深さである約 5mm までの領域の平均応力(Laplace 応力)である．図 5 より，レールの中心から FC 側の間はほぼ同程度のせん断応力値を示しているが，GC 側ではマイナス側に転じている．GC 側には車輪との接触面が存在し接触応力を受けていると考えられる．図 5 にはスリットを用いた場合（IP-cs=44mm, gauge volume の中心位置の深さ 6.8mm）の測定結果も示されている．レールの中央部においては，スリットを用いたときのせん断応力はスリット無しするときよりもプラス側の値を示したが，GC10mm の結果では τ_{xz} はマイナス側の値を示しており，深さ方向の応力分布がレールの幅方向に関して異なる可能性が考えられる． a_1 線図および a_2 線図において，スリットを使用した場合に比べ，スリット未使用の結果では曲線分布となっている傾向が見られていた．スリット未使用により測定領域が深くなるので，その間における深さ方向の応力勾配が影響していることが考えられる．



(a) with slit (GC10mm) (b) without slit (GC10mm)

Fig.4 Debye rings obtained from the used rail with (left) and without (right) slit. Measurement locations are 10 mm away to gauge corner from the center of the rail. The top of gauge volume for left experiment lies under 3 mm from the surface.

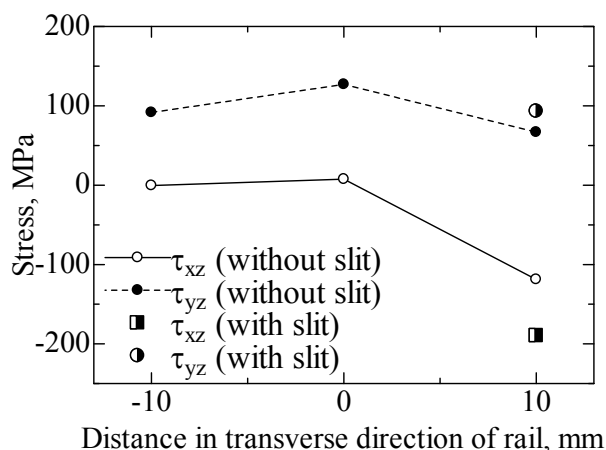


Fig.5 Shearing stresses in transverse direction in case of without slit comparing to with slit..Distribution of shearing stress in rail used for service.

4. まとめ

(1) IP による回折環からは多数のひずみデータが利用可能になり、現在の標準法より応力決定の精度向上に有利になる。

(2) 単一入射法のため、試料の幅および厚さなどの寸法や形状に影響を受けにくい。このため、標準法では試料の形状寸法の制約が原因で測定が困難となる大型サンプルに対しても本法では適用できる可能性がある。

(3) 標準法の課題の一つであるせん断応力測定が、比較的容易に決定できる。

(4) せん断応力の決定では d_0 の精度が不要であり、信頼性の高い測定が可能である。

(5) σ_x - σ_z , σ_y - σ_z に関しても d_0 の精度はとくに

必要ではなく、精度良く実用的な測定が可能である。

(6) スリットを用いない場合は、材料の表面から中性子侵入深さまでの範囲の加重平均応力が得られる。鋼材に対する標準的な条件では中性子侵入深さは数 mm 程度である。この範囲は、鉄道レールの転動接触疲労損傷においてき裂の挙動が問題となる領域とほぼ等しく、この問題に対する有用な評価手法となる可能性がある。

(7) スリットを用いることで gauge volume を制限した応力測定が可能になる。測定可能な深さは標準法と概ね同等であると考えられる。

(8) 測定装置が比較的シンプルであり、装置に関するコストを大幅に下げることが可能である。また、機械的精度も標準法に比べると低くできる。これは装置の精度を回折環画像の解析においてソフトウェア的にカバーできることによるためであると考えられる。

(9) 単一入射法のため、応力計算に用いるひずみごとに gauge volume の位置がずれる心配が少なく、測定位置の精度が高くなる。

成果の公表

(1) 中性子 Debye 環によるせん断応力の測定、佐々木敏彦、佐藤嘉洋、石田 誠、鈴木裕士、江尻正一、廣瀬幸雄、日本材料学会 X 線材料強度に関するシンポジウム講演論文集、2011 年、7 月

中性子回折法による鋼材の塑性変形および損傷分布の定量評価技術
Quantitative Evaluation Method of Large Plastic Deformations and Damage
Distributions in Structural Steel Using Neutron Diffraction
東京大学大学院工学系研究科建築学専攻 伊山 潤

1. 研究の目的

1.1 研究の背景

鋼は塑性変形能力に富んでおり、地震により大きな塑性変形を受ける建築構造物の材料として極めて優れている。しかし、大地震により繰り返し大きな塑性ひずみが加わると、いずれは亀裂の発生や断面の破断といった被害が生じる。これまでの地震被害のなかにもこのようなものは数多く観察されている。耐破壊設計という観点から、鋼の残存性能を測定する潜在的ニーズは大きい。

また近年、地球環境問題の観点からも、建築構造物の長寿命化や材料の再利用性向上が望まれるようになってきており、構造材を有効に長期間活用するためにも、構造材の残存性能を適切に測定・評価する必要性が高まっている。

1.2 既往理論と本研究の位置付け

中性子回折角は、結晶格子面間隔に対応したものとなる。例えば結晶内部に微視的な圧縮力が生じて結晶面間隔が小さくなると、回折角は増加する[1]。この回折角の分布を調査し内部の微視的な応力あるいはひずみの情報を得ようとするのが中性子回折法である。

金属に塑性変形を与えると、結晶格子の転位が生じる。これにより結晶回転が生じ、特定の格子面が一定の方向にそろうようになる。このため、この格子面による中性子線回折強度が強くなり、回折角分布のピーク強度が大きくなる[1]。

また、塑性変形による結晶格子の転位は、不均一な大きさの微視ひずみの増加をもたらす。前述したように微視ひずみの大きさは回折角の大きさに対応しているから、微視ひずみの不均一さは、回折角分布のひろがりとして観察される。このひろがりの程度は半値幅という指標で定量化されることが多く、既往研究[2][3]によれば半値幅と

転位密度との間には理論的な関係性があることが示されている。

このように、塑性変形量あるいは転位密度をX線回折および中性子回折により評価する試み自体はかならずしも新しいものではない。しかし、転位密度そのものは微視的な領域での変形状態をあらわすものであり、実大構造物の塑性変形や損傷、あるいは残存性能との直接的また定量的な関係は明確ではないこと、実地震動による建築鉄骨構造物に生じる塑性ひずみ量は2%から最大20%程度と、既往研究による検討範囲を大きく越えるものであり、さらに繰り返しの影響を考慮しなければならないこと、等の点で応用上の課題が数多く残っている。

本研究は、より実大に近い部材、実際に近い塑性変形状態を模擬した試験体の計測・評価を行い、中性子回折法による塑性ひずみ分布評価技術、あるいは残存性能評価技術の確立を目指すものである。

2. 研究の方法

2.1 回折分布のフィッティング

中性子回折試験より得られた回折分布はガウス分布で近似し、回折強度、分布、平均の移動は近似したガウス分布のものを使用している。

2.2 丸棒試験片の中性子回折試験

本試験は、日本建築学会若手奨励特別研究委員会「中性子利用技術の建築分野への応用」（主査：兼松 学）の協力を得て、文部科学省「平成20年度（下期）中性子利用技術移転課題」（課題番号 S12）の一部として、JRR-3 に設置されている RESA-II により行ったものであるが、本年度の計測結果との比較を示すためにここで説明しておく。

この丸棒試験片の形状を図1に示す。試験片は

平行丸棒試験片とし、軸部直径は12mm、平行部長さ80mm、材料はSN400B材である。試験体は9体用意し、試験片に貼付したひずみゲージによるひずみがそれぞれ、0%(引張試験無し)、0.2%、1%、2%、3%、4%、5%、10%、20%に達するまで引張変形を加え、その後除荷した。引張試験が終了した後の試験片をそれぞれ、RESA-IIを利用して中性子回折試験を行なった。試験は平成20年12月19日から21日にかけて行なった。

2.3 接合部試験体の中性子回折試験

この試験体は、建築構造物の柱梁接合部の新しい接合法のために開発されたものであり、引張試験を行った結果ボルト孔縁から破断を生じたため、試験を終了した後のものである。引張試験終了後の試験体の写真を図2に、試験体形状図面を図3に示す。引張試験時にはひずみゲージにより残留塑性ひずみを計測しており、これとRESA-1による計測結果との比較を行う。この中性子回折試験はRESA-1により、平成22年5月21日から24日にかけて行った。

2.4 平板試験体の中性子回折試験

この試験体は建築構造物に用いられる鋼材(SN400)の平板試験体から切り出したものである。塑性ひずみ量を変化させるため、板にテーパー(幅の変化)を与えた「テーパー付き試験片」と、通常の方法試験に用いる「材料試験片」の2種類を用いた。それぞれの試験体形状を図4に示す。板厚はいずれも6mmである。

まず、この試験体を用いて引張試験を行い、塑性ひずみを与えた。各部のひずみ量はあらかじめひずみゲージで計測し、残留ひずみを求めた。この計測結果と、RESA-2での回折試験の結果との比較を行う。中性子回折試験はRESA-2により、平成22年10月12日から15日にかけて行なった。

3. 実験結果

3.1 残留ひずみと回折分布形状の関係

ここでは、平板試験体(テーパー付き試験片および材料試験片)を用いた中性子回折試験により引張方向の格子ひずみを計測した結果に基づき、残

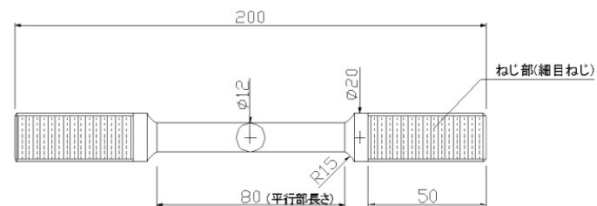


図1: 丸棒試験片形状



図2: 接合部試験体写真

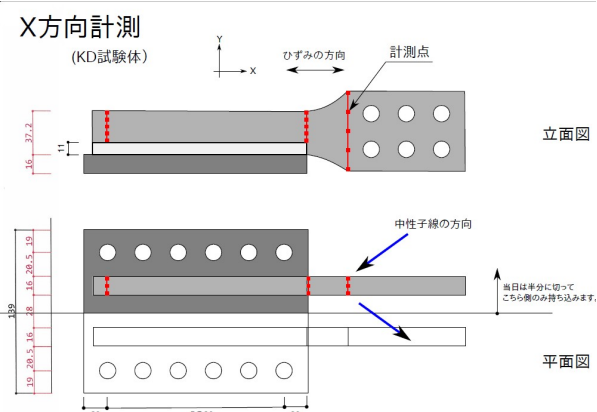


図3: 接合部試験体詳細図および計測点

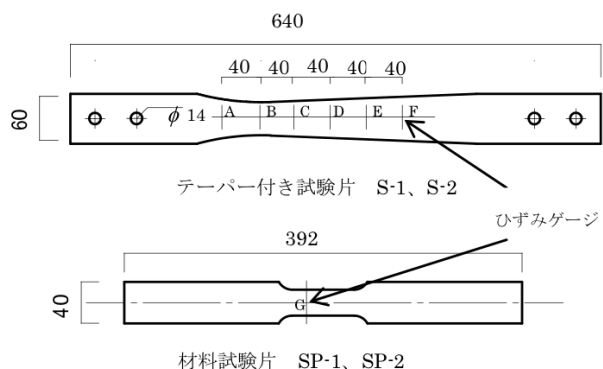


図4: テーパー付き平板試験体形状

留ひずみと回折分布形状との関係を示す。図5、図6および図7はそれぞれ、ピーク強度、ピークシフトおよび半値幅と残留ひずみの関係を示したものである。図中の、(110)、(200)、(211)というのは

回折面を表す。

図5は残留ひずみとピーク強度の関係を表している。ここで CPM は中性子回折強度を照射時間で割り時間の影響を除いた値である。この図より残留ひずみと回折強度の間には非常に強い線形関係があることがうかがえる。また、(200)面、(211)面と異なり、(110)面では 正の相関関係がうかがえる。これは、残留ひずみの進行とともに(110)面が回転し材軸の直交方向に揃っていくことを示している。そのため、他の回折面は材軸の直交方向からずれていき負の相関関係が観察される。

図6はガウス分布の平均の移動量を示している。各回折面とも、残留ひずみが 0%のときの 2θ からどれだけ移動したかを示している。三つの回折面全てで正の相関関係がみられ、残留ひずみによって結晶が圧縮されていることが分かる。しかし、強度や半値幅と異なり、線形関係が見られるのは残留ひずみが 0~7%の間だけで、それ以上のひずみになるとピークシフトはほぼ一定になる傾向が見られる。これは、結晶格子の弾性ひずみには限度があることを示しており、残留ひずみが一定値を超えると弾性ひずみが増大しなくなり、平均の移動からは残留ひずみを評価できなくなることを示唆している。

図7は残留ひずみと半値幅の関係を表している。3つの回折面とも強い正の相関関係を示しており、半値幅から残留ひずみを評価できる可能性が期待されるが、回折面ごとに値が異なっており、応用にあたっては無ひずみ試験体によるキャリブレーションが必要となる可能性を示唆している。

3.2 試験体による違いについて

前節では半値幅と残留ひずみの相関関係が特に強いことがわかった。そこで、2.2~2.4節で説明した3種の試験体について、半値幅と残留ひずみとの関係をまとめて表示したものが図8である。図中の(a),(b),(c)はそれぞれ、(110), (211), (200)の3面を用いた場合の結果である。また、異なる形状のプロットは異なる試験体の結果を示しており、凡例の「round steel」「KD」および「steel plate」はそれぞれ、丸棒試験片、接合部試験体、および平板試験

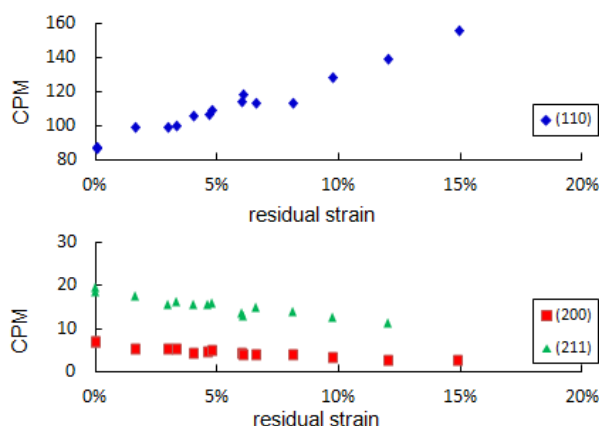


図5: ピーク強度と残留ひずみの関係

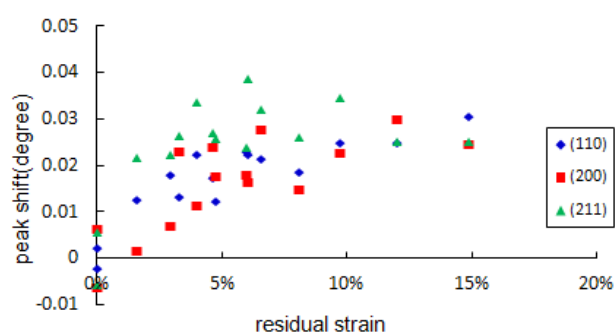


図6: ピークシフトと残留ひずみの関係

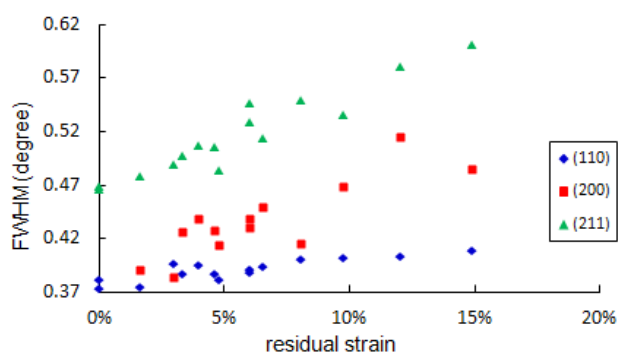


図7: 半値幅と残留ひずみの関係

体のことを示している。なお、平板試験体の(200)を用いた計測時については、面法線方向の格子ひずみも計測しているので、これを「steel plate B」としてあわせて表示している。

いずれの回折面においても、右上がりの傾向を示しており、線形関係が強いことを示している。その傾きはいずれも同程度であるように見えるが、y軸切片は試験体形状によって違いがある。また、丸鋼試験片および平板試験片についてはおよそ回帰直線上にのり、良い相関を見せている。ま

た平板試験体の(200)を用いた計測結果については、軸方向の計測結果(「Steel plate A」)も面法線方向の計測結果(「Steel plate B」)もおおよそ同様な相関関係を示しており、どの方向の格子ひずみを計測しても同程度の計測結果が得られることを示唆している。一方、接合部試験体についてはばらつきが大きい。

プロットのy軸切片が試験体によって異なる要因の一つとして、異なる鋼材は生産時に異なる塑性加工を受けるため、初期状態における塑性変形の程度が異なることが考えられる。この要因に対しては、「無ひずみ」試験体(引張試験を行う前の試験体)との比較により、どの程度の塑性ひずみが生じているかはおよそ推定が可能であると考えられる。

もう一つの要因として、ひずみゲージによる計測値と、微小範囲におけるひずみが異なる可能性が考えられる。接合部試験体は形状が複雑であり、内部の応力やひずみ分布も複雑なものとなる。一方、今回用いたひずみゲージのゲージ長は5mmであり、計測結果はこの領域における平均値を与える。しかもひずみゲージが計測できるのは鋼材の表面だけであり、内部のひずみ分布とは異なる可能性もある。

4. 結論

4.1 得られた成果

ピーク強度、半値幅、平均の移動の全てについて、残留ひずみと何らかの相関関係が観察された。特に半値幅は残留ひずみと強い相関関係があることが示され、また材の厚さにも依存しないことが知られていること[3]からも、残留ひずみを知る最も有力な指標である。計測に用いる回折面については、(110),(200),(211)のいずれの回折面でも相関関係が観察されたが、計測効率(ピーク強度、計測時間短縮)のためには(110)が、精度(相関性、計測方向の影響)のためには(200)が、良い傾向があることがわかった。

ただし、初期残留ひずみにも大きく影響を受けること、また分布が複雑な場合には、局所的なひ

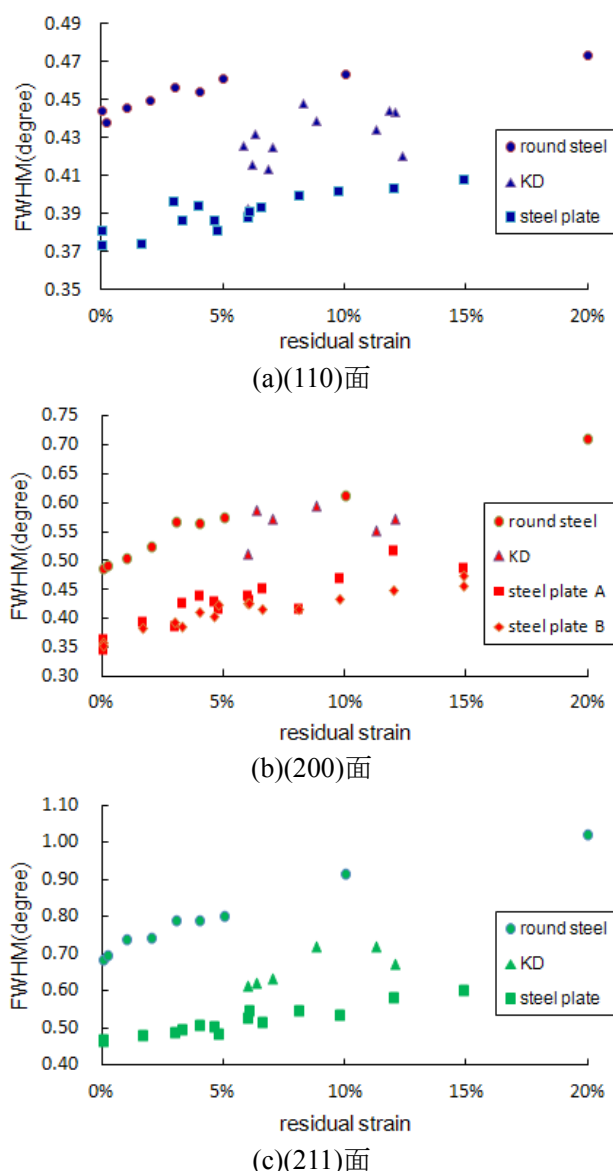


図8: 試験体ごと、半値幅と残留ひずみの関係

ずみを計測してしまう可能性があり、部材としての性能を評価するためには、より広範囲を計測する必要がある。現状の RESA-1 および RESA-2 では、同定に十分な回折強度を得るのに、一点に対して数分から数十分の時間がかかり、多数の箇所を計測することが困難である。より実用に近づくためには、計測を高速化し、多数の計測点を計測できるようにする必要があるように思われる。

4.2 今後の研究方針について

序章にも述べたように、本研究の目標は地震被害を受けた鉄骨構造物の損傷評価である。平成 20

年度以降の研究により、単調載荷された鋼材の大ひずみ計測は、ある程度の定量化が可能であることを示した。これが地震外力のように繰り返しを受けた場合について、検討したい。

参考文献

- 1) B.D.CULLITY 著、松村源太郎訳、新版 X 線回折要論、アグネ出版、1983.6
- 2) 諸岡ら: EBSD と中性子回折によるマルテンサイト鋼の階層的不均一変形挙動の解析、鉄と鋼 vol.94, 2008.8
- 3) 龍福進,鈴木徹也,鈴木裕士,友田陽 中性子回折角度: 分散法による塑性加工を受けた鋼の応力・組織因子解析システムの開発, 鉄と鋼 vol.94, 2008.4.
- 4) 日本材料学会著, X 線応力測定法, 養賢堂出版,1966.1

成果の公表

本成果報告書は、船橋信吾氏(建築学科4年生)および荒木景太氏(修士課程1年生)の協力のものにとりまとめたものである。また、成果の多くは下記論文にて公表されている。

- a) 船橋信吾: 中性子を用いた残留ひずみ解析, 東京大学卒業論文、2010年12月
- b) 船橋信吾、伊山潤: 中性子を用いた残留ひずみ解析, 2010年度日本建築学会関東支部研究報告集、No.2001、pp.97-100, 2011年3月
- c) 船橋信吾、伊山潤: 中性子を用いた残留ひずみ解析、日本建築学会大会学術講演梗概集(関東), No.22506, pp. 1101 - 1102 2011年8月

中性子回折による局在ひずみ伝搬型の塑性変形と 加工誘起マルテンサイト変態 ($\gamma \rightarrow \alpha'$ 、 ϵ) の検討

Investigation of Plastic Deformation with Propagating Localized Strain and Strain
Induced Martensitic Transformation ($\gamma \rightarrow \alpha'$, ϵ) by Neutron Diffraction

茨城工業高等専門学校機械システム工学科、富永 学

【はじめに】

加工により誘起されるオーステナイト鋼中のマルテンサイト変態の研究は基礎的な面だけでなく、応用の面においても重要である。特に、鋼のじん性向上と深く関係しているため、比較的古くから多くの研究がなされてきたが、充分な解明がなされているわけではない。本課題の目的は、レーザスペックルによる動的光波干渉法（動的電子スペックルパターン干渉法：DESPI）と材料の磁性測定により見出した 10^{-4} 以下の低ひずみ速度域の加工において発現する局在ひずみの繰り返し伝搬による新しい変形モードの変態誘起塑性を結晶構造解析により明らかにすることである。そのために、中性子回折を用いてオーステナイト相 γ から加工により発現したマルテンサイト相の空間マッピングを行う。このことによって、X線回折や磁性評価では得られないバルクとしての情報から、新しい変形モードのメカニズム解明を目標としている。

【研究方法】

（１）DESPI、X線回折および磁気測定による評価

室温近傍において、オーステナイト系ステンレス鋼 SUS304 が変態誘起塑性現象を示すことはよく知られている。我々は DESPI により、 10^{-4} 以下の低ひずみ速度域での引張試験において、図 1 および図 2 に示すような新しいモードの変形過程があることを明らかにした^{1,2)}。図 1 は公称応力ひずみ線図の後半部分を示したもので、曲線上に突起上の応力変動が見て取れる。この現象は 10^{-4} 以上のような通常のひずみ速度域では現れず、低ひずみ速度での試験に特有なものである。図 2 は、図 1 の公称応力ひずみ線図に示されている各点

での変形状態を表す相関縞である。この相関縞は、単位時間当たりの変形量を光の波長を目盛りとしたコンターマップで、縞密度が高い所はひずみが局在している。この局在ひずみの挙動が公称応力ひずみ線図上の突起の出現と対応していることが分かる。

図 3 は、80%の塑性変形を受けた試験片から切り出した試料を Cu ターゲット K_{α} で測定したとき X 線回折図形である。塑性変形により、オーステナイト (γ) 相の一部がマルテンサイト (α') 相へ変態していることが分かる。測定試料は前処理などの加工は行わず、試験片からそのまま切り出したものである。また、微弱ではあるが、稠密六方晶のマルテンサイト相 (ϵ) も現れている。

図 4 は、図 2 で示されている相関縞から局在ひずみ帯の挙動を追跡したもので、試験片上をほぼ一定速度で 3 回繰り返し伝搬していることを示している。図 5 (a) は、3 回目のひずみ帯が試験片の中央付近を通過した時の相関縞である。この時点で試験を停止し、その後試験片を取り出して、この試験片に対して後述の表面形状測定や磁気測定、あるいは中性子回折の実験を行った。

図 5 (b) は磁気測定からマルテンサイト相の体積分率分布を測定した結果で、相関縞の挙動と符合していることが分かる。すなわち、試験片上部は局在ひずみ帯が通過したためにマルテンサイト相の分率は多く、逆に下部は未通過であるために少ない。また、ひずみ帯の部分では、相関縞が示す変形量に対応して上部と下部の中間的な分率になっている。また、X 字状の空間分布までよく符合していることも分かる。

以上のことから、局在ひずみの伝搬を伴う変形はマルテンサイト変態の空間分布と符合していることが明らかになった。

(2) 中性子回折による評価

前節の DESPI および磁気センサによる両手法ではあくまでも表面近傍の評価である。もちろん、試料を破壊することにより材料内部の評価を行うことは可能であるが、バルク平均のデータを高い空間分解能で測定するのは極めて難しい。それに対して、中性子回折ならばこれらの課題が解決できる。

前述の X 線回折データから、新しい変形モードでは、母相の γ 相から誘起されるマルテンサイト相には体心立方晶の α' と稠密六方晶の ε が考えられる。従来の報告では、 $\gamma \rightarrow \varepsilon$ の変態様式は塑性変形の初期には見られるが、塑性変形の進んだ変形の後半では見られないとしている。そのため、図 3 の X 線回折図形に現れている ε (002) と ε (101) のピークは表面だけのものなのか、それともバルクとしても同様なのかを調査する必要がある。

本実験で利用した中性子残留応力測定装置 (RESA) の主な条件は以下の通りである。

○回折装置：RESA-1、RESA-2 (JRR-3)

○波長：0.22157nm

○ゲージボリューム：2mm×10mm

○X 軸スキャン：2mm ステップ (試験片長手引張軸方向)

図 6 (a) に RESA-1 の回折光学系の全景、(b) に測定試料をセットアップした状態の写真を示す。

測定は検出器がカバーできる回折角範囲と γ 、 α' 、 ε のそれぞれの相からのブラックピークを考慮して、 α' (110) と γ (111) は同時測定とし、 ε (002) は個別測定とした。

【結果と考察】

図 5 (c) に α' (110) のブラックピークの積分強度の分布を示す。また、図 5 (d) に同じ測定試料の幅測定から求めた横ひずみの分布を示す。(c) と (d) は互いによく符合していることが分かる。(a) と (b) は 2 次元分布であるのに対して、(c) と (d) は試験片の幅方向に各物理量を積分したものになっているため直接的な比較はできないが、

(a) から (d) は互いに符合しているといえるだろう。従って、バルクとしてのマルテンサイト相の分布も表面の分布のそれと同様であると考ええる。

一方、 ε (002) のブラックピークは回折強度が他の γ (111) や α' (110) に比べて極めて弱く、定量評価が行えるようなデータを取得することはできなかった。しかし、ピーク強度比で比較すると、 γ あるいは α' との ε の比は、X 線の場合が 30 対 1 であるのに、中性子の場合が 100 対 1 であった。 ε 相は表面付近で多少発現しやすいことも考えられるが、バルクのそれと大きな違いはないと考えるのが妥当であろう。

【おわりに】

中性子回折により、局在ひずみ伝搬型の塑性変形と加工誘起マルテンサイト変態の評価を行った。このことによって、塑性変形とマルテンサイト変態の関係をバルクとして計測でき、表面近傍での従来評価との関係が検討できた。取得したデータの中には透過だけでなく反射の回折データもあるが、解析が十分進んでいない。今後の検討課題としたい。

【参考文献】

- 1) 富永学、豊岡了、門野博史、低ひずみ速度域における SUS304 ステンレス鋼の特異な変形挙動の全視野観察、日本金属学会誌 第 71 巻 第 8 号 (2007) p565-570
- 2) 富永学、豊岡了、低ひずみ速度域における SUS304 ステンレス鋼の特異な変形挙動と加工誘起マルテンサイト変態、日本金属学会誌 第 72 巻 第 8 号 (2008) p620-628

【成果の公表】

富永学、郡司光「低ひずみ速度域における SUS304 ステンレス鋼の特異な変態誘起塑性」日本機械学会 M&M2010 材料力学カンファレンス CD-ROM 論文集、No. 10-9、pp. 372-374 (2010 年 10 月)

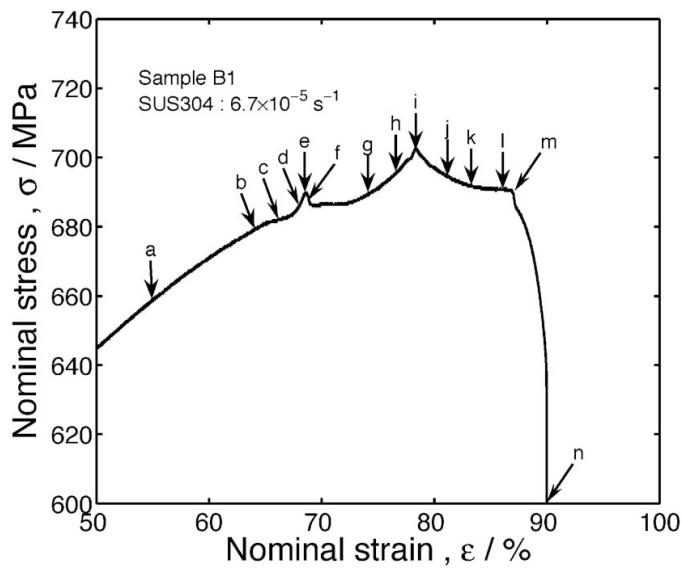


図1 低ひずみ速度 (6.7×10^{-5}) での SUS304 鋼の公称応力ひずみ線図

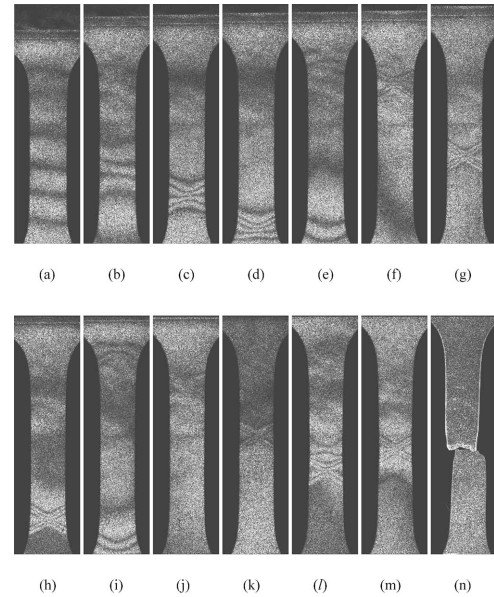


図2 動的電子スペックルパターン干渉法によって得られたステンレス鋼の面内変形状態を表す相關縞、(a)から(n)の相關縞は、それぞれ図1中の(a)から(n)の変形状態に対応

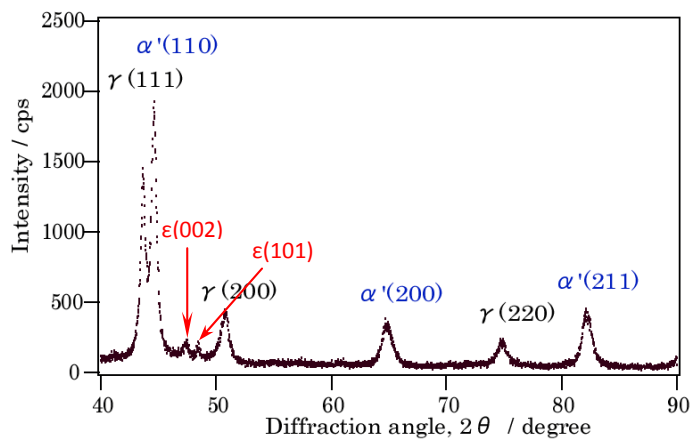


図3 80%塑性変形したオーステナイト系ステンレス鋼 SUS304 のX線回折強度 (X線源: Cu- K_{α})

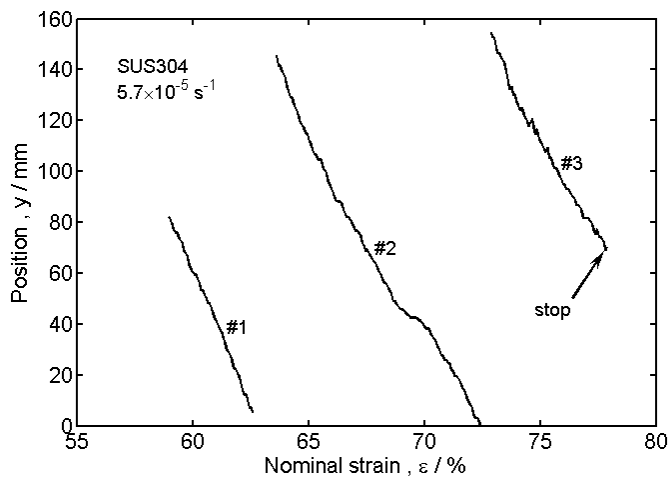


図4 低ひずみ速度 (5.7×10^{-5}) 試験時に発生した公称ひずみに対する局在ひずみ帯の伝搬軌跡

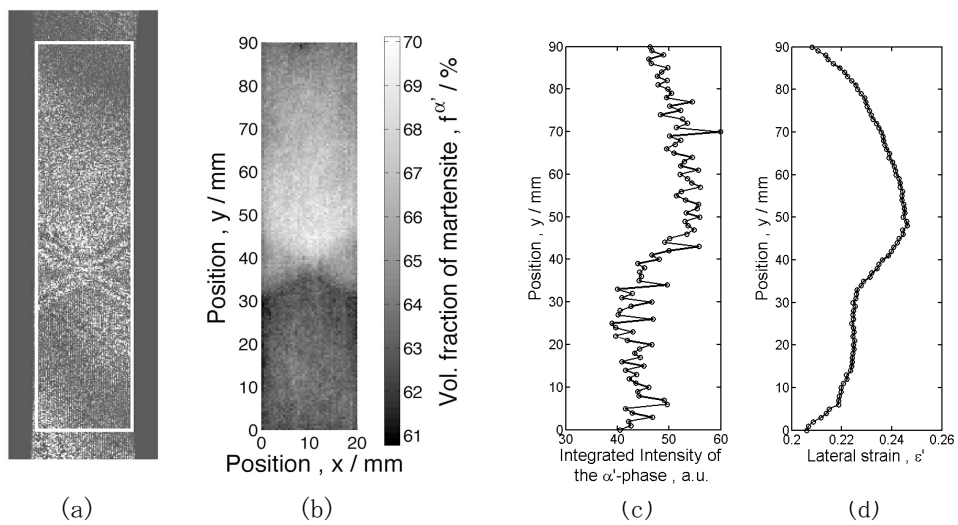


図5 (a)局在ひずみが繰り返し伝搬している時(図4の STOP に対応)の面内変形のコンターマップを表す相関縞、(b)フェライトスコープで測定した α' -マルテンサイト相の分布、(c) α' (110)マルテンサイト相の中性子回折の積分強度、(d)試験片の幅測定から求めた横ひずみ分布

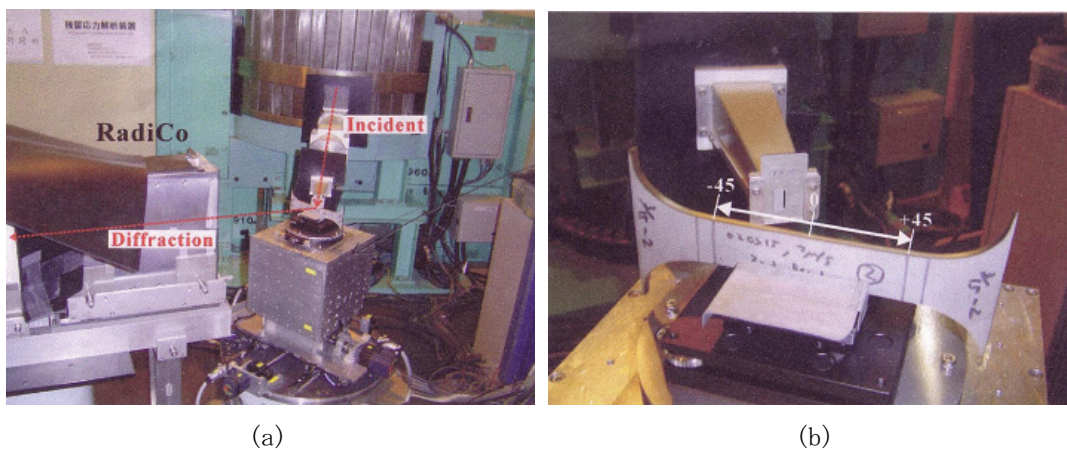


図6 中性子残留応力測定装置 (RESA-1)、(a)回折光学系全景、(b)測定試料

「発電所実用ベアリングの余寿命評価のための残留応力測定」

Bearing fatigue analysis by residual stress measurement with neutron diffractometer

東京大学大学院工学系研究科原子力専攻 上坂 充

(概要)

本研究は転がり軸受の1つである深溝玉軸受の転動体球を対象に、中性子線による回折を利用して、内部にかけての残留応力を測定し、物体内で起きている破壊・劣化現象を高精度に分析する。残留応力は部材の疲労を示す有力なパラメータであるが、実際の回転機器診断において測定されている外部から得られるパラメータ（軸受の劣化によって生じるノイズである Acoustic Emission(AE)信号、振動加速度信号、及び軸受中の油膜内摩耗粒子数）と応力変化を複合させることでそれぞれのパラメータの相関を解明し、信頼度の高い診断手法の確立を目指すものである。

1. 目的

本研究では軸受の中でも最も広く使われている転がり軸受(図1)の正確な余寿命評価の手法を検討した。高炭素クロム鋼製の転動体球は製造工程で表面に高周波焼入れを施されており強い圧縮応力を有している。そこで加速劣化試験により作成した異なる劣化度の軸受の回転部分である転動体球に対し放射線回折で表面から内部にかけての残留応力測定を行うことで、繰り返し応力による転動体の疲労破壊現象を残留応力の変化で捉え、Acoustic Emission(AE)法や油膜内摩耗粒子法などとの相関を考慮することで疲労メカニズムを解析し正確な余寿命予測の手法の確立を目指す。また、転動体の残留応力測定は従来あまり行われておらず、中性子線や放射光による測定で相補的に結果を議論する点も重要である。本研究では、従来よりも正確な軸受の余寿命評価のために、最終的には転動体の疲労曲線において現場で観測可能な事象と残留応力の相関を検証し、高精度な診断手法を確立することを目的とする。

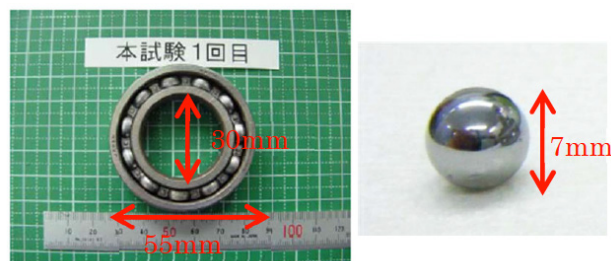


図1. 試験片として使用した転動体

2. 方法

中性子線は物質に対し強い透過力を持っているので、実験室 X 線では測れない物質内部まで侵入し、その回折ピーク角度またはピークエネルギーを測定することで応力ひずみ状態を調べることができる。ビームサイズに依存する測定領域(ゲージ体積)内の平均値を求めている。エネルギーか回折角を固定し、他方の値を測定することで、Miller 指数で表される回折面における格子間隔 d を求められる。残留応力を計算するには Hooke 則から導かれる式(1)に示すように 3 方向の格子ひずみが必要である。本研究で使った転動体のサンプルは、直径 7mm の高炭素クロム鋼で、トライボテックス社による加速劣化プロセスを用いて、劣化度の違う 3 つの試験体を用意した。それぞれ New (新品)、AEpeak (Acoustic Emission の発生数がピークになった状態)、Broken (振動加速度信号がピークに達した直後の状態) の 3 つの試験体について内部の残留応力の分布状態を JRR-3 RESA の熱中性子線を用いて測定した。残留応力分布は球の周方向、径方向について測定し、ここではそれぞれ Hoop 方向、Radial 方向と呼ぶ。

本研究では、原子力発電所のタービンや自動車など幅広く使われている回転機器の重要な部品である、軸受の疲労に着目する。軸受は摩擦を減らし回転機器の正常な動作に不可欠な部品であり²⁾、機器によっては常時強い負荷を受けているため重点的な点検が必要な部品である。軸受の種

類は多様であるが、本研究では最も広く使われている典型的な転がり玉軸受を対象とした。これは、軌道輪(外輪・内輪)、及びそれらの間を公転する転動体により構成される(図 4)。

軸受は転がり面の接触により生じる転動疲労により劣化が進み、剥離が発生すると使用不能になる。これまで軸受の寿命を判断する方法として、き裂発生や進展を音響的に検知できる Acoustic Emission(AE)信号計測や、荷重や潤滑度をパラメータ化した寿命計算式が用いられてきたが⁴⁾、前者は実際に起きている材料学的変化を直接観察できず、後者は統計的手法であり個別の軸受に疲労の推量には適していないなど、改良の余地がある。軸受のより正確な疲労と寿命の関係を得るため、転動による材料疲れの研究がされてきたが^{5, 6)}、主に内輪と外輪が対象であり、同様に強い荷重を受ける転動体の研究は十分とは言えない。実際に、図 4 に示すような転動体の剥離が先に起こるケースもあり、軸受全体の寿命を考慮するには転動体の転動疲労研究が必要である。よって、本研究では転がり玉軸受の転動体球を対象に転動疲労の解明を目指す。

材料の疲労を解析する際は、それに負荷される外力と内力、すなわち残留応力の和を考慮することが重要である。転動体は軌道輪との接触応力を受け、その影響は内部にまで及ぶ。これは Hertz の理論により解析解を得られるが、実際に測定することは困難である。そこで本研究では、残留応力を指標として転動体の疲労解析を行う。劣化前後の表面から内部にかけての残留応力の変化を比べることで、転動体に加わる荷重やその応力分布、塑性ひずみなどの材料学的変化を評価できる。

内部の残留応力を正確に測定するため、中性子線および放射光による高エネルギー X 線の回折法を用いた。これらの量子ビームは高い透過力を持ち金属内部にまで侵入し、さらに非破壊であるため転動体の外面から内部まで高精度な測定ができる。これにより正確な転動疲労の評価が可能になる。また、球体の転がりによる残留応力研究はこれまで少なく、中性子と放射光で相補的に結果

を議論する点も重要である。最終的には AE 計測や寿命計算式と合わせて精密な軸受の寿命評価が目標であるが、本研究では転動体に働く外力と形成される残留応力を比較検討することで、転動体の転動疲労の影響を解析することを目的とする。

2.理論

2.1 ヘルツの接触応力

転動体と軌道輪の間に働く接触応力は Hertz 理論により、転動体径と溝の曲率半径により接触楕円面の形状が決まり、それと軸受に負荷される荷重の関係から表面面圧分布および内部応力分布が決まる。なお、軸受は適切な潤滑が施されており、摩擦による接線方向成分は無視できる。結果的に転動体内部では 3 方向主応力はすべて圧縮になるが、図 2 に示すように接触楕円の単軸 $2b$ により決まる深さ z_0 に最大せん断応力 $(\tau_1)_{max}$ が発生する。せん断応力は材料の塑性変形を進行させるため、この深さにおいてもっとも材料変形が進むと考えられ、一般的な転動疲労の主要因とされている。

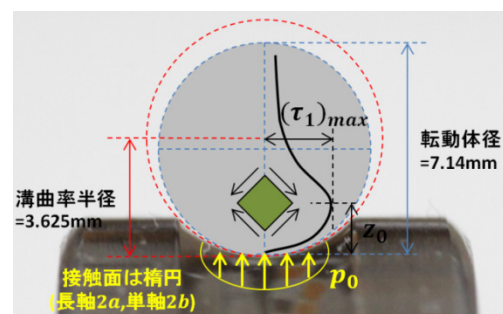


図 2 転動体に働く接触応力

2.2 回折によるひずみスキャン法⁸⁾

放射線を用いた回折法で最も重要な式は、結晶回折法に基づくブラッグの法則である。

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (1)$$

d は結晶の格子面間隔、 θ は回折角、 λ は入射線の波長であり、散乱線の光路差が波長の整数倍のときに強めあう。 $n=1$ のときに最も強い回折線が

得られ、測定に使われる。ここで、上式を変形し全微分し整理すると次式が得られる。

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{\Delta \lambda}{\lambda} - \cot \theta \cdot \Delta \theta \quad (2)$$

右辺において波長か回折角の片方を固定し、他方の変化量を測定することで、左辺の格子面間隔の変化率つまり格子ひずみを求めることができる。放射光や中性子は物質に対し強い透過力を持っているため、特性 X 線などでは測定できない材料内部の構造情報を得ることができる。

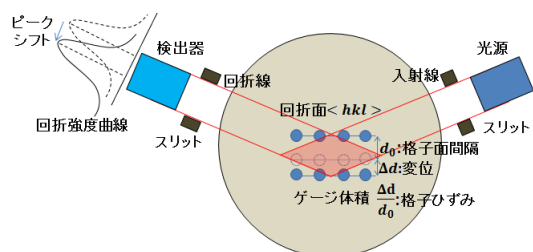


図3 ひずみスキャンニング法

図3のように、入射線と回折線の幅と回折角により測定体積が決まり、回折線の強度ピークの変化を測定することで、式(2)から測定領域の平均の格子ひずみが得られる。回折面はミラー指数により定義されるが、結晶間に働く粒間ひずみの影響が少なく、マクロ応力と格子ひずみの直線性が良い回折面を使用する。また、ひずみの絶対値を決めるには無ひずみ状態の格子面間隔の値が必要であり、同じ元素であっても加工方法や添加物により異なるので、試料ごとに値を定める。通常、3軸状態の応力値を求めるには6つのひずみ成分が必要だが、多くの部材は対称性により主軸が判明しているので、直接3方向の主ひずみを求め、以下のフックの法則により3方向の応力を計算できる。

$$\sigma_{ij} = \frac{E_{hkl}}{(1 + \nu_{hkl})} \left[\varepsilon_{hkl ij} + \frac{\nu_{hkl}}{(1 - 2\nu_{hkl})} (\varepsilon_{hkl 11} + \varepsilon_{hkl 22} + \varepsilon_{hkl 33}) \right]$$

(3)

ここで、 E_{hkl} , ν_{hkl} は機械的弾性定数と異なり Kröner の多結晶弾性変形モデルで計算される回折弾性定数であり、回折面ごとに異なる値を持つ。

3. 実験・結果

3.1 株式会社不二越製 深溝玉軸受

本研究で対象とした軸受は(株)不二越製の呼び番号 6006 深溝玉軸受である(図4)。寸法は、内径 $r_i=15\text{mm}$ 、外径 $r_o=27.5\text{mm}$ 、転動体直径 $D_w=7.14\text{mm}$ 、転動体ピッチ径 $D_{pc}=19.57\text{mm}$ である。転動体の成分は JIS 規格 SUJ2 の高炭素クロム鋼であるため、質量 1%の炭素、1.5%程度のクロムが含まれている。なお転動体数は 11 個である。

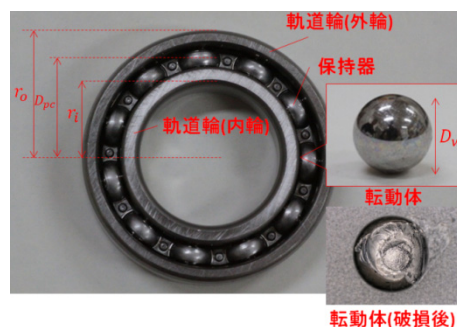


図4 (株)不二越製深溝玉軸受

転動体は、フェライト相の線材を丸く成型し、完全焼き入れをして組織全体をマルテンサイトにし、お互いをぶつけ合わせ表面硬化処理をしたのち洗浄・研磨するという工程を経る。ぶつけ合わせる処理はショットピーニングと同じ効果があり、結果として極表面に強い圧縮残留応力が与えられる。これには表面付近のき裂進展速度を抑える働きがある。

3.2 加速劣化試験

劣化前後の試料を作成するため、(株)トライボテックスにおいて同軸受の加速劣化試験を行った。径方向に定格の 1.24 倍の 16.4kN の荷重を与え、1500/min.の速度で回転させた。AE、振動加速度信号を同時に計測し、試験を 3 回行った。最終的

にAE信号のピーク発生直後(回転時間 420 分)と、振動加速度信号のピーク直後(同 430 分)まで回転させた軸受の転動体試料を作成し、それぞれ AEpeak と Broken と称した(図 4)。酸化した油が表面に付着し黒く変色している。また、表面の傷に特定の方向性がないため、転動体の自転方向はランダムであることがわかる。

回転時間に差はないが、両者は別々の軸受を用いて作成された。転動体 11 個のうち、Broken の 1 つは剥離現象が起きており、また AEpeak では転動体の損傷はなかったが、内輪に大きな圧痕が見られた。これらの異なる劣化メカニズムは、最初に起きるミクロな剥離が材料疲れのランダム性に影響していると考えられる。結局、未使用の New と上記の AEpeak、Broken の 3 つ残留応力測定に使用した。

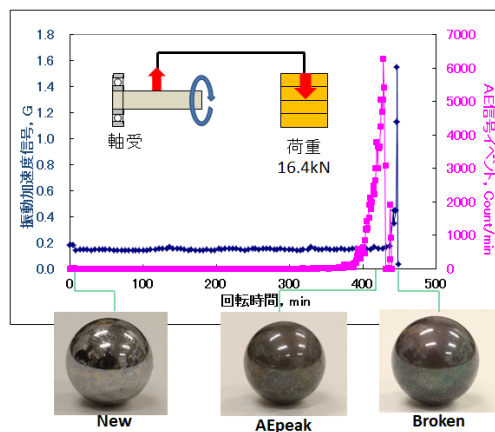


図 4 加速劣化試験と作成試料

3.3 転動体の残留応力測定

3.2 で作成した試料を中性子および放射光による回折法で測定を行った。中性子法は JAEA 東海の原子炉熱中性子を利用した中性子回折装置 RESA-1(Diffractometer for REsidual Stress Analysis)と、パルス中性子源 J-PARC を利用した工学材料回折装置「匠」を使用した。RESA-1 は単色中性子を用いて回折角の変化を測定する角度分散法であり、一方で匠は回折角を固定し、白色中性子の飛行時間差を計測し格子面間隔を測定する飛行時間法を利用している。New と AEpeak を測定した。ピーニング効果は内部まで

及ばない前提から、New の内部の値を無ひずみ値とした。転動体球内部は 3 軸応力状態であるが、対称性から周方向(hoop)と径方向(radial)の 2 成分で表すことができる。また自転のランダム性から応力分布は径方向のみに依存するとする。

AEpeak 試料の周方向の<110>回折面格子ひずみ分布を図 5 に示す。横軸は球の中心からの距離を示す。それぞれの値にはかなりのバラつきが見られるが、中央が引張、表面に近づくにつれ緩やかに圧縮に転じる傾向が見られる。また、匠は 2 方向の回折線を同時に測定できるため、周方向と径方向のひずみを同時に測定した。それらの値から式(3)より計算した残留応力値を図 6 に示す。周方向、径方向ともに内部引張、表面圧縮になっている。

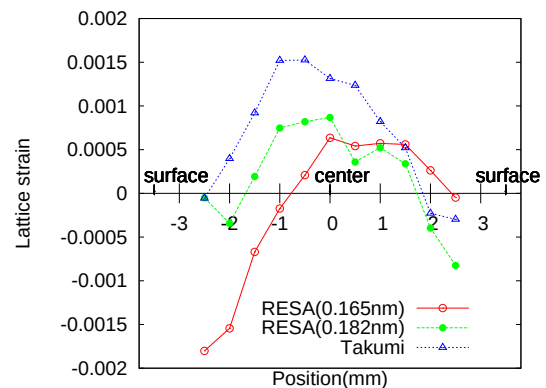


図 5 RESA、匠による AEpeak 試料の周方向、<110>回折面の格子ひずみ

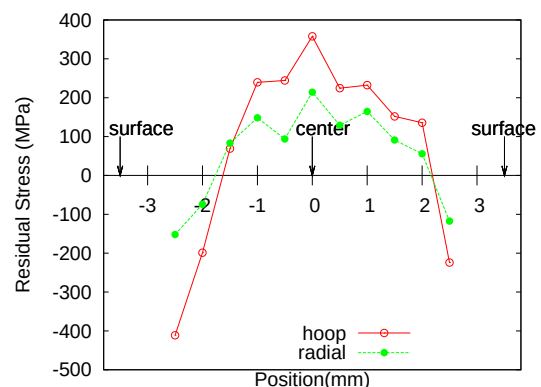


図 6 匠による AEpeak 試料の周方向、径方向残留応力分布

4. 考察

中性子による測定結果は大まかな傾向は分析

できたもののバラつきが大きく、転動体内部の広い領域の値が平均化され測定されている。これはビームサイズが起因しており、これは現在ある中性子源の強度や回折強度が放射光に比べて弱いことが原因である。本研究で対象とした試料は7mm径で、ビームサイズと差があまりないため、その傾向が顕著になった。よって、現在よりも高強度の中性子源を使うことができれば、小さいビームサイズにより高い空間分解能で残留応力測定が可能である。

放射光による測定結果から、New は表面付近に強い周方向圧縮応力が存在しているが、これが表面付近のき裂進展速度を抑えていると考えられる。約 0.3mm 深さに生じている圧縮残留応力のピークは、計算の結果転動体に加わる接触面圧により生じる内部の最大せん断応力の発生深さと一致した。また、回折強度曲線の半価幅は結晶の転位密度と反比例関係にあるが⁸⁾、応力の変化が激しい表面付近では半価幅が減少していた。つまり、せん断応力により結晶のすべりが進行し、転位密度の上昇および塑性変形の進行により残留応力が形成されたと考えられる。これらの残留応力変化は他の転動疲労の例⁶⁾と似ており、球体に働く転動疲労でも同様の傾向があることが判明した。内部では転位密度やせん断ひずみの増加は見られなかったため、内部に生じている引張応力は球内のひずみの不釣り合いにより弾性力学的に生じていると分かった。

5. 結論・展望

本研究では、従来行われていなかった軸受転動体の転がり疲れによる材料学的変化を、非破壊的手法である中性子・放射光の回折法により残留応力を測定し、AE 法との相関も含め評価した。その結果、放射光での測定では高い位置分解能により明瞭な応力分布が得られた。それらの値とヘルツの接触応力により生じる外力との相関性を考察することで、接触面下の最大せん断応力により顕著な残留応力変化が生じていることが分かった。

本研究により、深溝玉軸受転動体の転動疲労の影響を解析することができたが、転動体の寿命はき裂発生までの時間とき裂が進展し表面に至るまでの時間の和と考えられるので⁴⁾、剥離した試料の観察によるケーススタディが必要であり、また残留応力形成の有限要素法シミュレーションや、加速劣化試験の初期・中期における試料の測定も必要である。本研究により測定した残留応力値は、き裂進展や残留応力形成シミュレーションの精度を保証することができ、最終的に信頼性の高い軸受の寿命評価をすることができると考えられる。

6. 参考文献

- 山本智彦, 可搬型高エネルギーX線源の原子力保全応用, Dissertation (2010)
- Paul S. Prevéy, X-ray Diffraction Residual Stress Techniques, American Society for Metals, 380-392 (1986)
- 秋庭義明, 新しい光源による応力評価 中性子回折による応力測定, J. Soc. Mat. Sci Japan, Vol54, No. 7, pp. 780-790 (2005)
- 菖蒲敬久, 柴野純一, 回折法による材料評価の新しい展開 高エネルギー放射光による応力測定, J. Soc. Mat. Sci Japan, Vol58, No. 11, pp. 948-954 (2009)