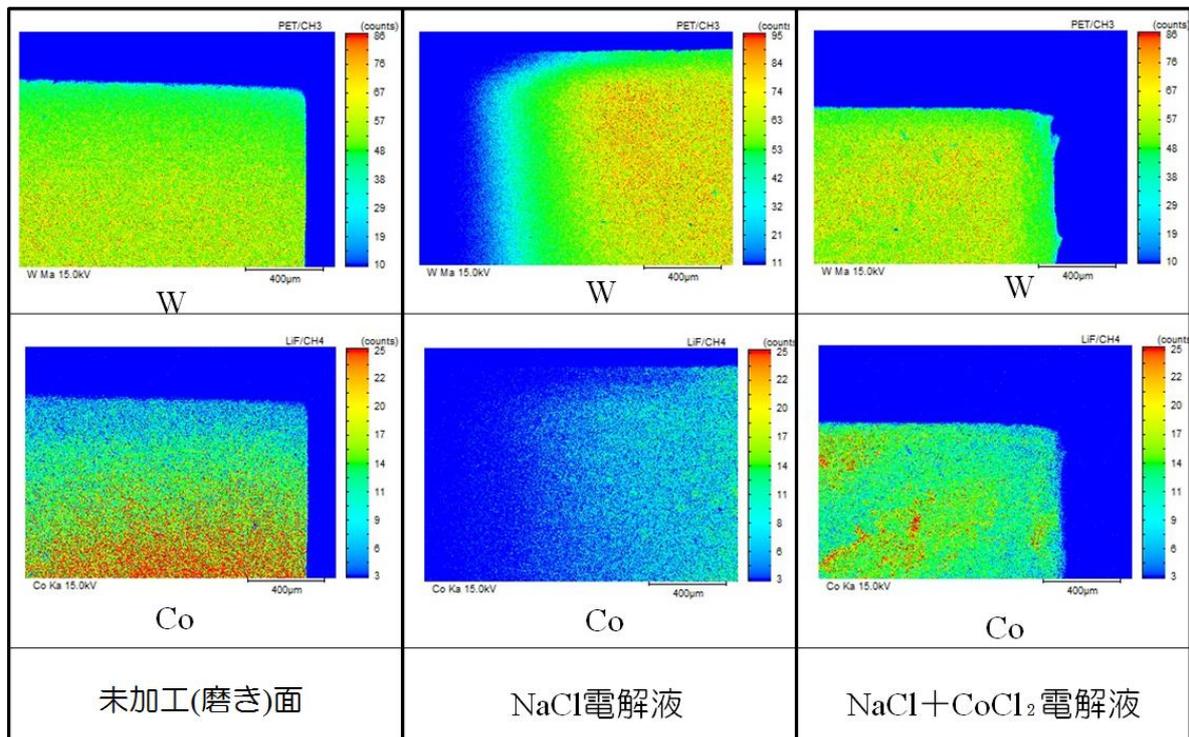




静岡理科大学 先端機器分析センター

平成 27 年度利用報告書



EPMA による超硬合金加工面の元素分析結果 (機械工学科 後藤研究室)

2016年3月 第6号

No. 6 March 2016

目次

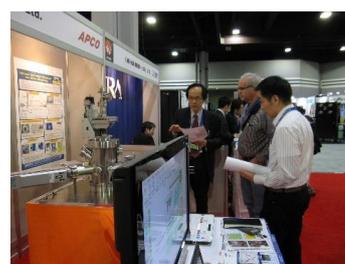
	ページ
巻頭言 — 静岡理科大学 先端機器分析センター センター長 吉田豊 —	P. 1
1. 研究紹介	P. 2
2. 修士論文研究報告	P.26
3. 機器利用状況報告	P.37
✓ 学内利用状況	
✓ 学外利用状況	
4. 分析機器紹介	P.38
✓ 示差走査熱量分析計(DSC)	
✓ 電子スピン共鳴装置(ESR)	
5. 分析事例	P.39
✓ 波長分散型蛍光 X 線分析装置 ZSX Primus 2 によるシリコン塗布量の測定	
✓ 走査型電子顕微鏡装置 JSM-5610LV による破断面の組成分析と破断原因の究明	
✓ 破断原因の解説	
6. 機器分析講座実施報告	P.44
✓ 「ICP 発光分光分析法の基礎」	
✓ 「多結晶試料の方位解析法」	
✓ 「材料の微細組織の観察」	
編集後記	

巻頭言

「先端機器分析センター」は、地域の研究拠点として、元素マッピング技術を中心とした基盤分析機器を27機種整備し、学内の研究・教育支援や、地域の方々に直接利用の機会を提供しています。地域のユーザーは「利用者協議会」に登録していただき、これまでに65の企業・教育機関が登録し、年間200件以上の利用があります。特に、地域の技術者を対象とした活動として、「機器分析講座」、「微量元素分析・マッピング技術研究会」、シリコン太陽電池や金属錯体などの分野における「学術講演会」、地域企業を対象にした「磁石材料」に関する研究会や「食品の安全 評価」に関する研究会など幅広い分野で開催しています。これら活動は静岡県や袋井市との連携協定のもと、「利用者協議会」や「袋井市産学官連携推進協議会」を通じ、メールやFAXなどで開催情報の広報を積極的に行っています。

さて、本年度は私たちが世界で初めて開発した「顕微メスバウア分光装置」が約10年の開発期間を経て完成し、JST 機器開発成果として世界最大の分析機器展 PITTCON2016 (<http://www.jst.go.jp/report/2015/160315.html>) で発表・展示いたしました。出展者数は約105カ国932社、来場者数は12,796人でした。今回の展示は日本貿易振興機構 (JETRO) のサポートのもとに、JETRO ブース (ジャパンパビリオン) の JST コーナーにて、日本発の研究成果および機器として効果的な PR ができました。本学で開発した機器が多くに興味を持たれたことから、今後の海外展開も期待されます。

当センターの活動は学内外のユーザーの積極的な機器活用とご支援により運営されています。開学から25年が経過し、老朽化した装置も一部見受けられます。しかしながら、機器更新や修理は容易ではありません。極めて小規模の予算で運営される当センターが将来に渡って、分析レベルの質を維持してゆくためには、外部予算獲得を含めたユーザーの皆様のご協力が不可欠です。そのための出発点としてこの成果報告書があり、ユーザーの皆様には必ず報告書の提出をお願いいたします。最後に、当センターの運営にご協力いただいた皆様の温かいご支援に心より感謝いたします。



世界最大の分析機器展 PITTCON
(3月6日～10日/Atlanta)
JETRO ブース/JST コーナーで機器開発成果「顕微メスバウア分光装置」を展示・発表。

平成28年3月吉日
先端機器分析センター・センター長
吉田 豊

1. 研究紹介

研究紹介リスト

先端機器分析センターの機器を利用して実施された研究は次の通りである。

「超硬合金の電界加工の研究」	機械工学科	後藤昭弘	教授	P. 3
「廃竹を用いる小型ペレットボイラーの開発」	機械工学科	十朱 寧	教授	P. 5
「固体触媒による BDF の合成」	機械工学科	十朱 寧	教授	P. 7
「液体窒素中放電によるアルミニウム表面への窒化アルミニウム皮膜の生成」	機械工学科	吉田昌史	准教授	P. 9
「永久磁石材料の研究」	物質生命科学科	小林久理眞	教授	P. 11
「蔞酸カルシウムの結晶成長」	物質生命科学科	志村忠夫	教授	P. 13
「ゼオライトの構造評価」	物質生命科学科	山崎誠志	准教授	P. 15
「新顕微メスバウア分光装置の開発」	物質生命科学科	吉田 豊	教授	P. 16
「環境調和型有機合成反応の開発と生物活性物質合成への応用」	物質生命科学科	桐原正之	教授	P. 19
「ウナギ種迅速 DNA 鑑定法の開発」	物質生命科学科	常吉俊宏	教授	P. 21
「土壌微生物によるキトサンの分解」	物質生命科学科	齋藤明弘	准教授	P. 24

超硬合金の電解加工の研究

後藤 昭弘 静岡理科大学 機械工学科 教授

1. 目的

ものづくりの生産性を上げるための方法として、金型材料の超硬合金（炭化タングステン WC とコバルト Co を主成分とした焼結材料）化が注目されている。超硬合金は大きな荷重を受けても変形・摩耗が少なく、高精度の金型を長期間稼働させるのに適している。金型材料が超硬合金に変わっていく傾向は、ますます加速していくものと予想されるが、一方でその高い硬さのため、加工が難しいという欠点がある。本研究では、電解加工に注目し、高速で高品位・高精度な加工技術確立することを目的とする。

2. 方法

超硬合金の電解加工が実際の用途に使用されるために重要な問題である Co の溶出現象を防止できるかどうかについて検討した。一般的な電解加工では、工作物プラスの極性の電流で金属の工作物を除去加工するが、超硬合金の場合には、金属炭化物である WC と金属 Co を除去する必要がある。WC を加工するためには WC を酸化させて WO₃ とし、これをアルカリに溶解させる。Co が過剰に溶解される傾向がある。Co が過剰に溶出すると材料の強度が著しく低下する。これを防止するために、電解液中に Co²⁺ イオンを添加し、直流の電流ではなく、両極性のパルス電流を用いて加工した（図1）

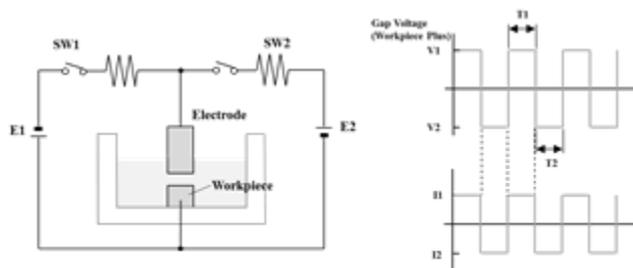


図1 電源回路

3. 結果

NaCl 電解液を用いた場合、NaCl+CoCl₂ 電解液（Co²⁺イオンを添加した場合）とで、加工面の比較を行った。図2はそれぞれの加工面の W と Co の元素量を示しており、暖色系の色が強いほど元素が多い。NaCl 電解液では Co が少ないが、CoCl₂ を添加した電解液では Co が多いことがわかる。Co の溶出を防止できていることが確認できた。

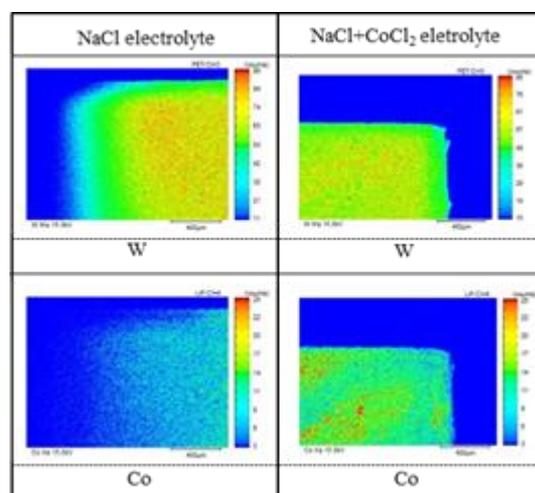


図2 加工面の分析比較

4. 謝辞

本研究の一部は、総合科学技術・イノベーション会議のSIP（戦略的イノベーション創造プログラム）「革新的設計生産技術」（管理人：NEDO）によって実施されました。ここに記して深く感謝いたします。

5. 使用機器

電子線プローブマイクロアナライザ、走査型電子顕微鏡、他

6. 発表資料

学術論文

1. 後藤昭弘, 諸井孝行, 植松政人, 齋藤長男, 毛利尚武, 湯澤隆 : 超合金の電解加工に関する研究 (第1報) - Co の溶出防止の方法 -, 電気加工学会誌, Vol.49, No.121, (2015)
2. A. Goto, A. Nakata, N. Saito : Study on Electrochemical Machining of Sintered Carbide, Proceedings of 18th CIRP Conference on Electro Physical and Chemical Machining (ISEM XVIII), (2016)

雑誌解説記事

1. 後藤昭弘 : 次世代型高性能電解加工機の研究開発 - 電解加工の技術動向と SIP テーマの紹介 -, 機械技術, Vol.63, No.11, (2015)
2. 国枝正典, 夏恒, 後藤昭弘 : 次世代型高性能電解加工機の研究開発, 精密工学会秋季大会シンポジウム「SIP (戦略的イノベーション創造プログラム/革新的設計生産技術における取り組み)」, (2015)

学会発表

1. 新井大奇, 後藤昭弘, 中田篤史, 齋藤長男 : 超合金の電解加工に関する研究, 型技術, Vol.30, No.7, (2015) (型技術者会議 2015 にて発表)
2. 森亮太, 鈴木優弥, 平野貴之, 後藤昭弘, 吉田昌史, 土肥稔 : パルス放電による絶縁材料付着の研究 - 電極への導電性付与 -, 電気加工技術, Vol.39, No.123, (2015)
3. 鈴木優弥, 森亮太, 平野貴之, 後藤昭弘, 吉田昌史, 土肥稔 : パルス放電による絶縁材料移送の研究 - 電極への導電性付与の方法 -, 精密工学会秋季大会学術講演会講演論文集, (2015)3-4
4. 野崎大督, 後藤昭弘, 中田篤史, 齋藤長男 : 超合金の電解加工に関する研究 - 電源の周波数と加工性能関係 -, 精密工学会秋季大会学術講演会講演論文集, (2015)21-22
5. 後藤昭弘 : 超合金の電解加工, 第8回 研究・開発成果発表会, 静岡県工業技術研究所, (2015)
6. 王思聰, 文佳宇, 野崎大督, 後藤昭弘, 中田篤史, 齋藤長男 : 超合金の電解加工における品質低下防止の研究, 精密工学会春季大会学術講演会講演論文集, (2016)
7. 野崎大督, 王思聰, 文佳宇, 後藤昭弘, 中田篤史, 齋藤長男 : 電解加工用両極性電源の製作, 精密工学会春季大会学術講演会講演論文集, (2016)
8. 松下真大, 鈴木優弥, 平野貴之, 後藤昭弘, 吉田昌史, 土肥稔 : パルス放電による絶縁材料移送の研究 - 電極の構造 -, 精密工学会春季大会学術講演会講演論文集, (2016)

廃竹を用いる小型ペレットボイラーの開発

十朱 寧 静岡理科大学 理工学部 教授

Chen HanXing 静岡理科大学大学院システム専攻

Can YanBo 静岡理科大学大学院システム専攻

1. はじめに

現在、エネルギーをはじめプラスチックで代表される様々な材料や工業原料を石油に依存した。化石資源の大量消費は大気、海洋汚染を生じ、生態系を乱し、地球温暖化等の環境問題を引き起こしたことも現実である。これらの問題を解決するために、バイオマスの利用されることが注目されている。

一方、静岡県の竹の量が多すぎることから、竹を燃料として利用することも考えられる。そこで、図1に示すように本研究は、静岡県に多く余っている廃竹を利用して、竹の直接燃焼が実現できる小型ペレットボイラーの開発と温室加熱システムの構築を研究目的とする。

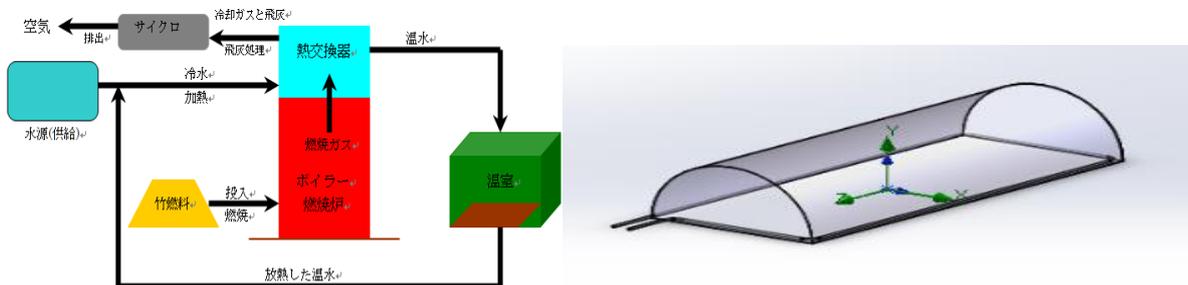


図1 小型ペレットボイラと温室加熱システム

2. 方法

基礎研究では、TG-DTA/MS 装置を用いて、様々な昇温速度と触媒 NaCl、Ca(OH)₂ の混入質量の条件下、竹粉の熱重量測定 TG への影響を調べる。この後、TG の測定値と活性化エネルギーの計算式をもとにして様々な条件下、活性化エネルギーを求めて、熱分解効率を比較する。一方、温室モデルを構築し、ボイラーの効率を 75% と設定し、Solidworks を用いて温室内の温度変化を解析し、様々な外気温度と太陽輻射量と入口の条件下において、温室モデルの温室を保つために、竹の成分)をもとに目標温度である温室内温度を 25~30℃とする際の燃料消費量を求めた。

3. 結果

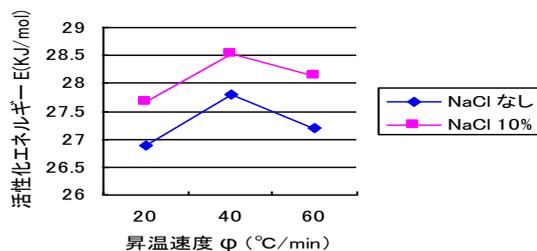


図2 活性化エネルギー変化の比較

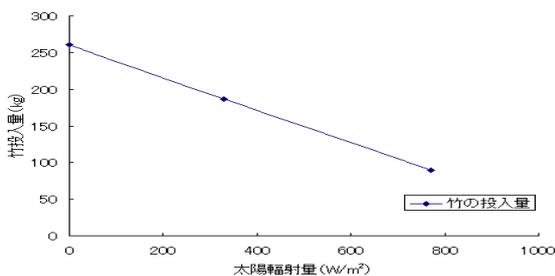


図3 竹消費量と太陽輻射量の関係

4. まとめ

- (1) 竹の熱分解実験では、昇温速度が低いほど、竹の活性化エネルギーが低く、熱分解性が良い。触媒を混入すると、熱分解性が若干改善した。
- (2) 外気温度が高いほど、太陽輻射量が大きいほど、竹の消費量が少なくなったと考えられる。
- (3) 外気温度 2℃、太陽輻射量 770W/m²、入口水 40,50,60℃の条件下、入口水温 40℃の時、竹の消費量が一番少なくなった。

5. 利用機器

走査型電子顕微鏡、X線回折装置

6. 発表資料

1. Y. Toake, W.Li, Pyrolysis of Discarded Bamboo, Proceedings of International Symposium on EcoTopia Science 2015-Innovation for Smart Sustainable Society-.No.144(Nagoya,2015)

固体触媒による BDF の合成

十朱 寧 静岡理科大学 理工学部 教授

Li wei 静岡理科大学大学院システム専攻工学

1. はじめに

近年、地球温暖化の影響で BDF の利活用に注目が集まっている。BDF の合成法では、酸化カルシウムの触媒活性が高いが、粒径が小さいため、分離しにくい。そこで、洗浄工程を必要とせず、合成ゼオライトを固体触媒としての BDF 合成法を提案・検証することを研究目的とする。

2. 方法

合成ゼオライトの組織観察・成分分析を調査したうえで、超音波照射法を用いて BDF 合成を行った。合成条件として、植物油とメタノールの割合を 5:1 で混合し、酸化カルシウムを 0.33wt%およびはゼオライトを 1.5 wt%をとる。なお、超音波周波数は 28kHz, 照射時間は 60 分である。

3. 結果

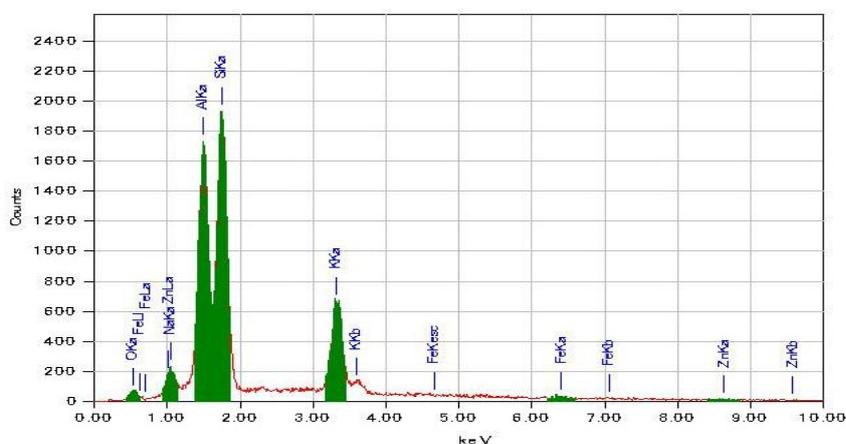


図1 合成ゼオライト SEM 分析

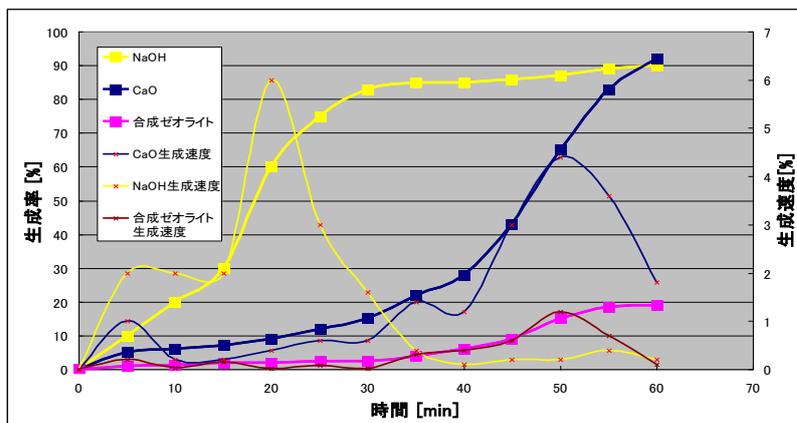


図2. BDF の成分分析

4. まとめ

- (1) SEM 分析で合成ゼオライトの表面凹凸の組織が分かった。また合成ゼオライトにイオンを含むことが判明した。
- (2)本研究において、合成ゼオライトを使用し、超音波照射による BDF 合成に成功したが、生成率が低いと確認した。

5. 利用機器

走査型電子顕微鏡, ガスクロマトグラフ質量分析計, X線回折装置

6. 発表資料

1. 十朱 寧、固体触媒による BDF 合成、天津理工大学招待講演(2015)
2. Y. Toake, W.Li, BDF Synthesis by Ultrasonic Irradiation Based on Solid Catalysis, Proceedings of International Symposium on EcoTopia Science 2015-Innovation for Smart Sustainable Society-.No.1153(Nagoya,2015)
3. W.Suzuki1, Y.Nakaya1, R.Sinzaki1, W. Li and and Y. Toake, BDF Synthesis based on Tube Flow Reactor by using Solid Catalyst, Proceedings of The 6th TSME International Conference on Mechanical Engineering, TSF014(Bangkok, 2015), Viewed.

液体窒素中放電によるアルミニウム表面への窒化アルミニウム皮膜の生成

吉田 昌史 静岡理科大学 機械工学科 准教授

1. 目的

窒化アルミニウム (AlN) は高い熱伝導率, 絶縁性など多くの優れた特性を有していることから, ヒートシンクや軽量構造材料としての応用が期待されている。これまでに, イオン窒化およびガス窒化法で Al 基材表面に AlN 皮膜を生成する試みが行われてきたが, 未だ AlN の成膜プロセスは確立されていない。本研究では, AlN 皮膜を生成するための新しいプロセスを開発することを目的として, 液中放電で AlN 皮膜の生成を試みた。

2. 方法

陽極に純 Al 棒, 陰極に純 Al 板をそれぞれ用い, 電極間に 350V を印加した。液体窒素中で放電を発生させ, Al 表面に AlN 皮膜の生成を行った。放電を維持するために電極を走査させ, 3 時間処理を行った。

3. 結果

図1は液中放電処理後の基材の外観である。放電が起こった箇所は黒色に変化していた。処理後の基材表面に対して X 線回折を行った結果が図2であり, 基材表面の黒色の生成物は AlN と $Al_{2.83}N_{0.5}O_{3.5}$ であった。図3は処理後の基材断面組織観察結果である。Al 基材表面には最大高さが約 $40\mu m$ の島状 AlN が生成されていた。島状に AlN が生成したのは放電が集中したためであり, 今後は放電を分散させ, 均一な AlN 皮膜を生成させるための放電最適条件を検討する必要がある。なお, AlN 皮膜の成長方向は, Al 基材よりも外側に成長しており, 成長メカニズムについても今後検討する予定である。

4. 使用機器

電子線プローブマイクロアナライザ, 走査型電子顕微鏡, 他

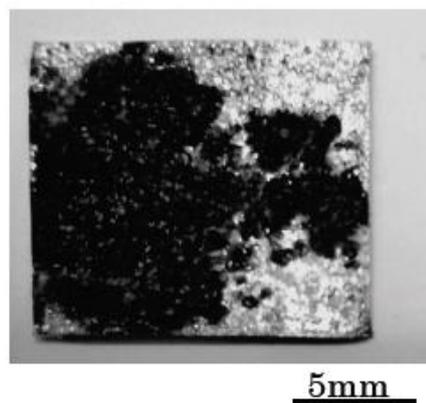


図1 処理後の基材表面

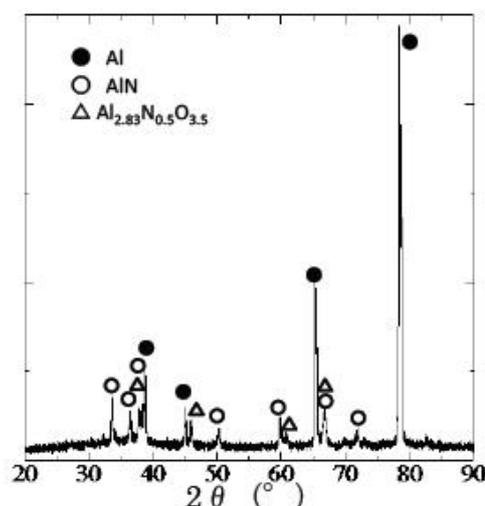


図2 X線回折結果

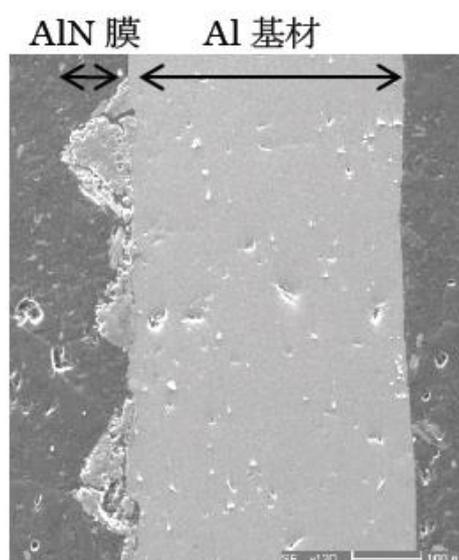


図3 処理後の基材断面

5. 発表資料

学術論文

1. 井上貴史, 市來龍大, 三谷将樹, 吉田昌史, 赤峰修一, 金澤誠司, 大気圧プラズマジェットによる浸窒焼入れの原理実証と温度特性調査, 熱処理, 第55巻, 3号, 2015, pp.165-171.
2. M.Yoshida, N.Utsumi, R.Ichiki, J.H.Kong, M.Okumiya, Surface Structure and Emissivity of Aluminum Nitride Films, Advanced Materials Research Vol.1110 (2015) pp.163-168.
3. K.Ito, N.Utsumi, M.Yoshida, Development of Forming Method for Aluminum alloy Channel with Curvature and Modified Cross-section Shape by Rotary Draw Bending, Advanced Materials Research Vol.1110 (2015) pp.130-135
4. Y.Yoshimitsu, R.Ichiki, K.Kasamura, M.Yoshida, S.Akamine, S.Kanazawa, Atmospheric-Pressure-Plasma Nitriding of Titanium Alloy, Japanese Journal of Applied Physics, Vol.54, 2015, 030302-1-4.

学会発表

- 1 R.Ichiki, Y.Yoshimitsu, R.Sannomiya, M.Yoshida, S.Akamine, S.Kanazawa, Creation of TiN Surface on Titanium by Nitrogen Diffusion from Atmospheric-Pressure Plasma Jet, The 10th Asian-European International Conference on Plasma Surface Engineering, September 20-24, 2015, in Korea.
- 2 岩崎亘, 吉田昌史, 山崎誠志, マグネシウムを利用したアルミニウムの低温ガス窒化法の検討, 日本熱処理技術協会中部支部講演会, 2016年3月
- 3 吉田昌史, 鈴木亮介, 奥田凌, 後藤昭弘, 液体窒素中放電によるアルミニウム表面への窒化アルミニウム皮膜の生成, 日本金属学会秋期講演大会, 2015年9月
- 4 岩崎亘, 吉田昌史, 山崎誠志, アルミニウムの回転バレル式ガス窒化处理における基材表面粗さ及び活性化粉末の影響, 日本金属学会秋期講演大会, 2015年9月
- 5 市來龍大, 吉光祐樹, 三宮竜二, 吉田昌史, 赤峰修一, 金澤誠司, 大気圧プラズマ窒化法における窒化チタン薄膜形成と律速の調査, 平成27年電気学会 基礎・材料・共通部門大会 (A部門大会), 2015年9月
- 6 吉田昌史, 鈴木佑亮, 奥田凌, 後藤昭弘, 液中放電による窒化物の合成, 電気加工学会, 第215回電気加工研究会, 2015年7月24日

永久磁石材料の研究

小林久理眞	静岡理科大学	理工学部	教授
鈴木 俊治	静岡理科大学		特別研究員
漆畑貴美子	静岡理科大学		特別研究員
久野 智子	静岡理科大学		特別研究員

1. 概要

現在、NEDO（経済産業省）管轄内の「高効率モーター用磁性材料技術研究組合（Mag-HEM）」から委託を受け、ネオジム磁石を凌ぐ物性値を有する磁石材料の研究開発を行っている。また、トヨタ自動車（株）、ミネベア（株）など数社から共同研究委託を受けて、それぞれのテーマについて研究を行っている。

2. 「新磁石材料の開発」

Mag-HEM プロジェクト関連の新磁石材料の研究では、 ThMn_{12} 型構造の $(\text{R}, \text{M1})(\text{Fe}, \text{Co})_{11-11.5}\text{M2}_{1.0-0.5}\text{N}_x$ 組成の化合物（ $\text{R}=\text{Nd}$ or Sm , $\text{M1}=\text{Zr}$, $\text{M2}=\text{Ti}$ or Mo , $x=0.6\sim 2.0$ ）で新規磁石材料を発明した。 $\text{R}=\text{Nd}$ の窒化化合物では、飽和磁気分極 (J_s) 1.67T、磁気異方性磁場 (H_a) 5MA/m 以上の物質を発明した。 $\text{R}=\text{Sm}$ 系では、窒化を必要としない $J_s=1.63\text{T}$, $H_a=5.9\text{MA/m}$ の物性値を有する新磁石材料を発明したが、これは窒化が必要ないため焼結磁石として調製することが可能である。現在、継続して物性向上と焼結体調製のための基礎的研究を行っている。

3. 「永久磁石材料の保磁力研究」

永久磁石材料物質の保磁力研究を継続的に行ってきた。最近、実験的には磁石試料内部の直接磁場計測を行う研究企業と共同研究を始め、このテーマが次年度から新たな展開を見せようとしている。また、それテーマに関しては大型電子計算機グループとの共同研究も予定され、次年度には大きな展開が期待される。

4. まとめ

本年度は以下の文献リストにあるように、実り豊かな年度であった。次年度、さらなる飛躍ができるように努力する所存である。

5. 利用機器

走査プローブ顕微鏡、電子線プローブマイクロアナライザ、振動試料型磁力計、X線回折装置、走査型電子顕微鏡、他

6. 発表資料

学術論文

1. [K.Kobayashi](#), [M.Nakamura](#), [K.Urushibata](#), *Journal of Applied Physics*, Vol.117, 173909, (2015)

2. S. Suzuki, T. Kuno, K. Urushibata, K. Kobayashi*, N. Sakuma, K. Washio, M. Yano, A. Kato, A. Manabe, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vol.401, 259-268 (2016) *Corresponding Author
3. T. Kuno, S. Suzuki, K. Urushibata, K. Kobayashi*, N. Sakuma, M. Yano, A. Kato, A. Manabe, *AIP advances*, Vol.6, 025221 (2016) *Corresponding Author
4. 小林久理眞, 工業材料, 2015年7月号(Vol.63 No.7), pp51-56, (2015)
5. 小林久理眞, 久野智子, 漆畑貴美子, 鈴木俊治, 高橋弘紀, 東北大学金属材料研究所強磁場超電導材料研究センター平成26年度年次報告, pp82-85 (2015)

学術論文

1. 小林久理眞, 『 ThMn_{12} 系新規磁石材料について』, 日本ボンド磁性材料協会 第87回技術例会「ボンド磁石の応用と新規磁石材料の開発動向」招待講演(2015/5/29)
2. 久野智子, 鈴木俊治, 漆畑貴美子, 小林久理眞, 佐久間紀次, 鷲尾宏太, 矢野正雄, 加藤晃, 真鍋明, 『 ThMn_{12} 系における窒化機構の解明』, 日本磁気学会第39回学術講演会(2015/9/10)
3. 漆畑貴美子, 久野智子, 鈴木俊治, 小林久理眞, 『 Tb 粒界拡散 Nd-Fe-B 系焼結磁石の微構造と磁区構造の相関』(ポスター), 日本金属学会2015年秋期講演大会(2015/9/16)
4. 久野智子, 鈴木俊治, 漆畑貴美子, 小林久理眞, 佐久間紀次, 横田和哉, 矢野正雄, 加藤晃, 真鍋明, 『 $(\text{Sm}_{0.8}\text{Zr}_{0.2})(\text{Fe}_{0.75}\text{Co}_{0.25})_{11.5}\text{Ti}_{0.5}$ 磁石材料の磁気特性』, 日本金属学会2016年春期大会(2016/3/24)

碳酸カルシウムの結晶成長

胡 徳 静岡理工科大学大学院 理工学研究科
志村 史夫 静岡理工科大学 物質生命科学科 教授

1. はじめに

尿路結石症（腎臓結石、尿管結石、膀胱結石、尿道結石）は、近年増加しており、1995年の統計では、男性11人に1人、女性26人に1人が、一生に一度はかかる病気と考えられている。尿路結石の要因のひとつが食習慣の欧米化だとされており、生活習慣病に分類される。一般に尿路結石の80%以上は碳酸カルシウム結石とされている。碳酸カルシウムは無色の結晶で水に難溶性であり、一水化物（COM）、二水化物（COD）、三水化物（COT）が存在する。

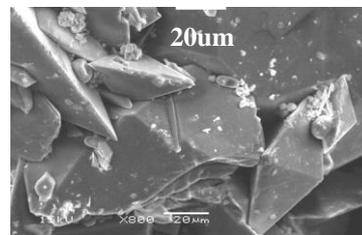


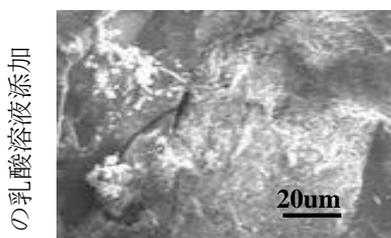
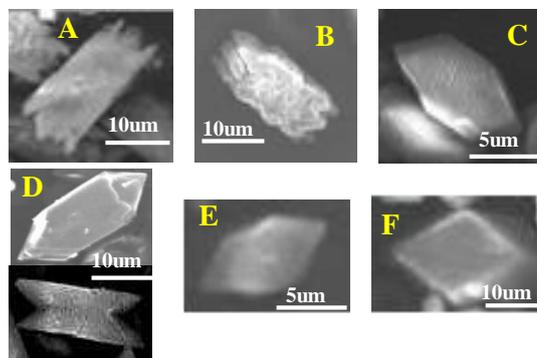
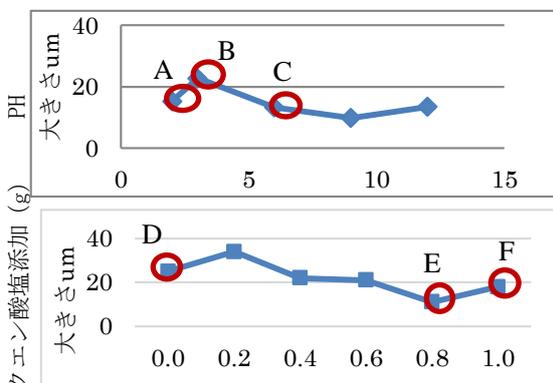
図1 腎臓から抽出した尿結石

COMは最も安定のため、尿路結石の70%~80%を占めている。COMは単斜晶系であり、主に(-101)面と(010)面の方向に成長し、形状は成長条件に影響される。クエン酸は多くの果物と野菜に含まれ、体内では尿中のカルシウムイオンとキレート結合を行い、溶解性の高い錯塩を形成し、カルシウム塩の析出を防止する働きを持つ結石の成長阻止に有効とされている。

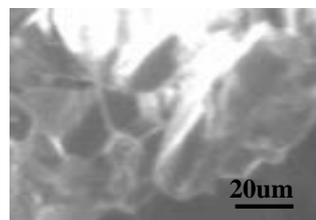
2. 方法

COMを溶液から成長させ、温度、pH、時間、クエン酸が与える影響を調べた。また、歯と尿路結石は同じ成分のヒドロキシアパタイトを含むため、虫歯形成原理を手本として乳酸が尿路結石に与える影響を調べた。

3. 結果



PH3の乳酸溶液添加 乳酸添加する前の尿結石表面



乳酸添加後、尿結石表面のCOM

4. まとめ

1. 弱酸性環境で成長する COM は大きくなると共に組織に引っかかり易い形になるため、結石が成長し易い。
2. クエン酸塩濃度が高くなると、COM は組織と接する表面積が小さい四角形になるため、結石が成長し難い。それは食生活で尿結石の予防法と治療法を示唆する。
3. 乳酸はリン酸カルシウム成分を溶かし易いため、尿結石治療の補助手段になると考えられる。

5. 使用機器

走査型電子顕微鏡、X線回折装置、他

6. 発表資料

学会発表

帝人21世紀フォーラム：蔞酸カルシウムの結晶成長

ゼオライトの構造評価

山崎 誠志 静岡理科大学 物質生命科学科 准教授

1. 概要

ゼオライトは、シリカ源、アルミナ源、アルカリ金属、および水の出発モル組成を変化させることで、目的とするゼオライト種が合成できる。合成した生成物は、しばしば副生成物をとまなうことがあり、この副生成物の有無を確かめる必要がある。先端機器分析センターの機器は、ゼオライトの構造評価に主に利用している。さらに、ゼオライトを適当な酸またはアルカリで分解した水溶液中の分解物は、ゼオライト合成のメカニズムを解明するために、重要な情報を与える。そのため、この水溶液中の分解物の構造評価にも、先端機器分析センターの機器を利用している。

2. 「組成を変化させて合成したゼオライトの同定」

図1は、出発モル組成を変化させて合成した生成物のXRDパターンである。LTA01は、LTAが得られる代表的な出発組成で合成した生成物であるが、図中の*で示す副生成物が認められた。そこで、出発組成および時間条件を変化させて合成した生成物が、LTA02~06である。時間を長くしたり、シリカ組成を変化させることで、副生成物の量が、変化していることが確認でき、最適組成と時間条件を決定できた。

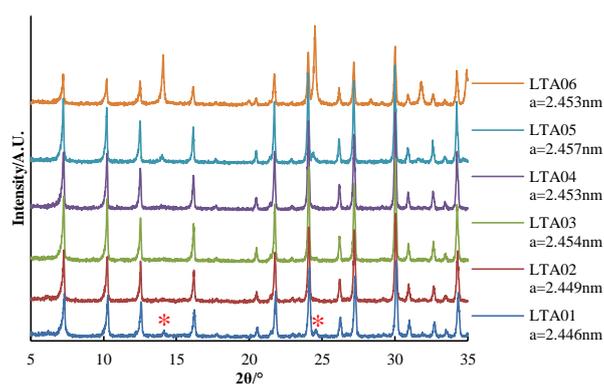


図1. 組成を変化させて合成したゼオライトのXRDパターン

3. 「ゼオライトの酸溶解—アルカリゲル化・再溶解した分解物の構造」

ゼオライトを酸で分解した後に、アルカリを加えると、ゲル化が起こる。さらに、過剰のアルカリを加えると、再溶解が起こる。図2は、アルカリで再溶解した分解物の液体²⁹Si NMRスペクトルである。-110 ppmに極大のあるブロードなピークは、NMRチューブの固体のガラスである。-72および-76 ppmにQ¹およびQ¹(Al)構造が観測され、分解物の同定ができた。

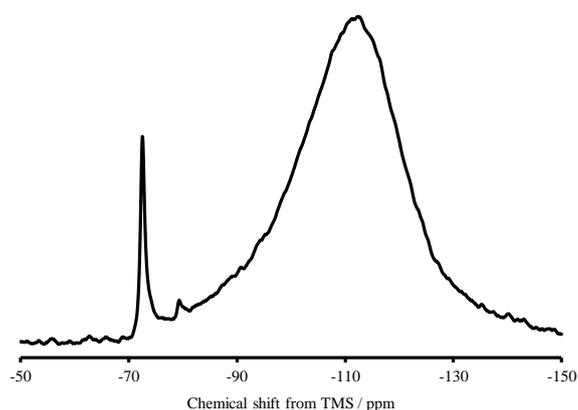


図2. ゼオライトを酸分解した分解物の液体²⁹Si NMRスペクトル

4. まとめ

以上のように、固体の構造には、XRD測定が有効な分析法であり、液体の構造には、NMR測定が適していることがわかる。

5. 利用機器

X線回折装置、核磁気共鳴装置

新顕微メスバウア分光装置の開発

代表研究者	吉田 豊	静岡理科大学	理工学部	教授
分担研究者	伊野裕司	静岡理科大学	総合技術研究所	研究員
	早川一生	静岡理科大学	先端機器分析センター	職員
	行平憲一	静岡理科大学	工作センター	職員
	副島啓義	静岡理科大学	総合技術研究所	客員研究員
	原田芳仁	(株) アプコ		
	小粥啓子	(株) アプコ		
	森口幸一	(株) アプコ		

1. 概要

顕微メスバウア分光装置は、鉄原子の状態分析・画像化（マッピング）のための世界で初めての非破壊の評価装置である。この装置は、半世紀以上に亘る「メスバウア効果」を利用した研究分野への幅広い応用が可能である。鉄を含有する材料は鉄鋼材料だけでなく、半導体、金属錯体、超電導、電池電極、非鉛系セラミックス、磁石、バイオ材料等、多くの機能性材料があり、鉄原子の電子状態や微細組織と物性との関連を明らかにすることは材料科学の重要な研究テーマとなっている。

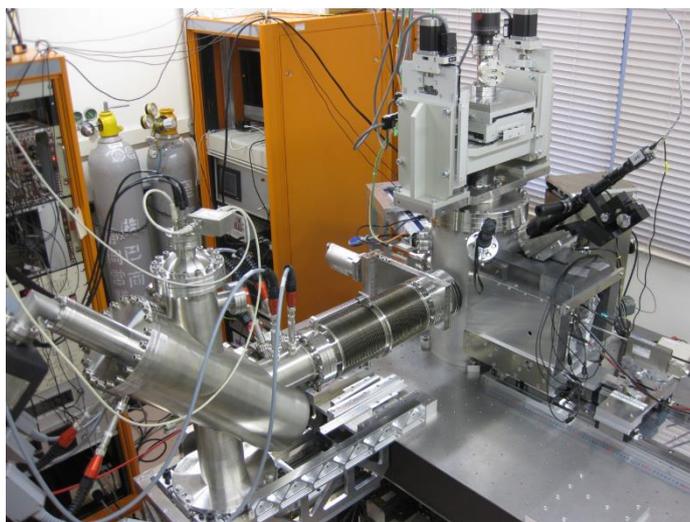


図1 開発中の新顕微メスバウア分光装置

今回の研究プロジェクトでは、特に、微量鉄不純物汚染が問題となっている多結晶シリコン太陽電池の高効率化・高信頼化確保を目指して、「顕微メスバウア分光装置プロトタイプ機」の開発を進めている。図1は開発中の装置で、顕微メスバウア分光装置に加えて、走査電子顕微鏡（SEM）、電子分光（HV-CSA）、電子線誘起電流（EBIC）、電子線後方散乱（EBSD）、光照射器などの装置を搭載しており、多結晶シリコン太陽電池中の微量鉄不純物および結晶・欠陥評価を同一視野で観察することを可能にしている。

多結晶シリコン太陽電池で最も深刻なボトルネックは、キャリア捕捉中心となる鉄不純物の問題であり、発電効率を低下させる大きな要因と考えられている。しかしながら、これまで、シリコン系太陽電池中に固溶した極微量鉄不純物を直接“見る”手段が存在せず、それを除去するためのゲッターリング技術も十分確立されていない。シリコン系太陽電池中の微量鉄不純物の問題を解決するためには、バルク材料中の鉄不純物の状態を結晶粒毎に、電気的・光学的活性を直接明らかにすることが極めて重要である。鉄不純物は様々な熱処理を含む製造過程で、鉄不純物は結晶粒界や粒内部に存在する転位などの

2. 「シリコン太陽電池の鉄不純物評価」

多結晶シリコン太陽電池で最も深刻なボトルネックは、キャリア捕捉中心となる鉄不純物の問題であり、発電効率を低下させる大きな要因と考えられている。しかしながら、これまで、シリコン系太陽電池中に固溶した極微量鉄不純物を直接“見る”手段が存在せず、それを除去するためのゲッターリング技術も十分確立されていない。シリコン系太陽電池中の微量鉄不純物の問題を解決するためには、バルク材料中の鉄不純物の状態を結晶粒毎に、電気的・光学的活性を直接明らかにすることが極めて重要である。鉄不純物は様々な熱処理を含む製造過程で、鉄不純物は結晶粒界や粒内部に存在する転位などの

格子欠陥と大きな相互作用を持ち、その分布や格子位置、電荷状態などが製造過程の進行とともに大きく変化する。さらに、光照射下でもシリコン系太陽電池内部の鉄不純物は格子位置や電荷状態が変化することが、我々のメスバウア分光実験で明らかになっている。

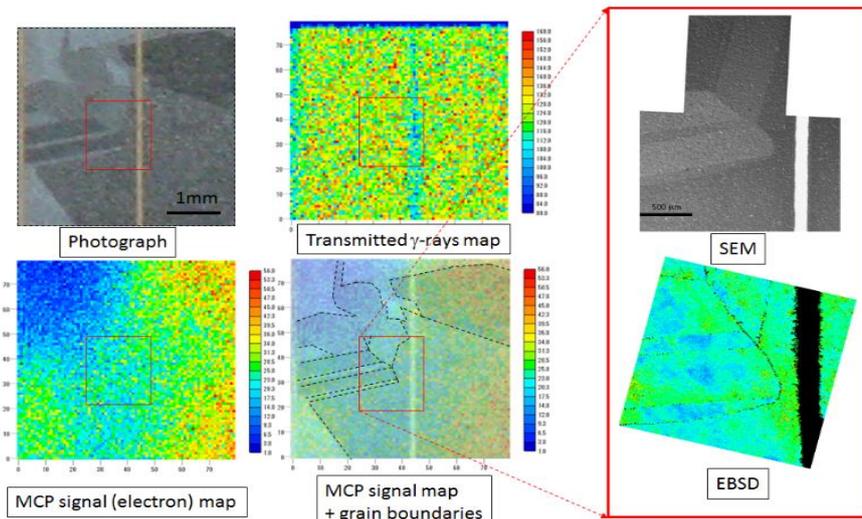


図2 多結晶シリコン太陽電池のメスバウア電子および透過 γ 線マッピングと比較したCMOS、SEM、EBSD像。

本開発では、多結晶シリコン太陽電池発電中のキャリア捕捉中心の ^{57}Fe メスバウア・プローブの結晶粒内分布、格子位置、そして電子状態などの変化を結晶粒毎に、キャリア捕獲過程をその場観察可能な3次元鉄原子マッピング計測分析システムを製作している。また、顕微メスバウア分光装置には、格子欠陥や格子歪に関する情報を得るために、SEM + EBSD + EBIC 装置用の電子銃を搭載している。図2は、顕微メスバウア分光装置により計測されたメスバウア・マップと同一視野のCMOS、SEM、EBSD像である。この結果により、当初目標とした多結晶シリコンの結晶方位および内部歪に関する情報を顕微メスバウア分光と同一視野で観察可能になった。しかしながら、多結晶粒内の残留歪と鉄不純物分布の関係を詳細に検討するためには、表面研磨した多結晶シリコン材料での実験も必要であることがこれまでに判明している。

3. まとめ

本研究プロジェクトは平成22年度から開始され、先端機器分析センターを開設し、環境新素材や食品化学の研究に必要な基盤評価装置を整備し、産学官連携による省エネ省資源型の地域産業創成のための先端研究開発の拠点形成を目指してきた。我々が開発した「顕微メスバウア分光装置」は鉄の状態分析のみならず、サブミクロンに至る微細組織を化学状態を区別してマッピングできる世界で唯一の評価装置である。平成28年度はこのプロジェクトの最終年度であり、顕微メスバウア分光装置利用した新しい材料研究や開発を行い、地域企業における新たな材料開発や分析技術向上に貢献できることを期待している。

3. まとめ

本研究プロジェクトは平成22年度から開始され、先端機器分析センターを開設し、環境新素材や食品化学の研究に必要な基盤評価装置を整備し、産学官連携による省エネ省資源型の地域産業創成のための先端研究開発の拠点形成を目指してきた。我々が開発した「顕微メスバウア分光装置」は鉄の状態分析のみならず、サブミクロンに至る微細組織を化学状態を区別してマッピングできる世界で唯一の評価装置である。平成28年度はこのプロジェクトの最終年度であり、顕微メスバウア分光装置利用した新しい材料研究や開発を行い、地域企業における新たな材料開発や分析技術向上に貢献できることを期待している。

4. 謝辞

本研究開発は平成20～23年度先端計測分析技術・機器開発事業「要素技術開発」、平成24～28年度研究成果展開事業 先端計測分析技術・機器開発プログラムの補助を受けて実施されました。また、平成22～26年度文部科学省・私立大学戦略的研究基盤形成支援事業「省資源型の地域産業創成を目指した微量元素分析・マッピング技術の開発と応用」からも一部補助を受けています。顕微メスバウア分光装置の開発は以下の方々との共同研究で実施しています：MCP電子検出計測およびMCX γ 線集光技術では浜松ホトニクス株式会社の鈴木章夫氏、内村直樹氏、酒井拓也氏、伊藤聡史氏、顕微メスバウア

分光装置と走査電子顕微鏡、EBIC の同時観察法開発は株式会社アプロの小粥啓子氏、神谷博道氏、森口幸一氏の協力のもと実施しました。

5. 利用機器

顕微メスバウア分光装置, フォトルミネッセンス分光装置, 電子線プローブマイクロアナライザ

6. 発表資料

書籍

1. Y. Yoshida and G. Langouche (Eds.), “Defects and Impurities in Silicon Materials- An Introduction to Atomic-Level Silicon Engineering” in Lecture Note in Physics, (2016), Springer, DOI 10.1007/978-4-431-55800-2; pp. 373, Chapter 8, G. Langouche and Y. Yoshida, “Nuclear Methods to study defects and impurities in Si materials”.

学術論文

1. Y. Yoshida, Y. Ino, and K. Tanaka: Solid State Phenomena 242, 211 (2016).
2. Y. Ino, H. Soejima, K. Hayakawa, K. Yukihiro, K. Tanaka, H. Fujita, T. Watanabe, K. Ogai, K. Moriguchi, Y. Harada, and Y. Yoshida: Hyperfine Interactions 237, 13 (2016).

学会発表

1. 伊野裕司, 田中清高, 坂田和正, 吉田豊: 「異なる Fermi 準位を有する Si 中 Fe 不純物のメスバウア分光」, 第 62 回応用物理学会春季学術講演会 (2015 年 3 月 11 日, 神奈川県平塚市).
2. Y. Yoshida: “Diffusion and point defects in metals and semiconductors (Tutorials)”, 33rd International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect (ICAME 2015), "13-Sep-15, Hamburg, Germany).
3. Y. Ino, H. Soejima, K. Hayakawa, K. Yukihiro, K. Tanaka, H. Fujita, T. Watanabe, K. Ogai, K. Moriguchi, Y. Harada, and Y. Yoshida: "3D-Mössbauer Spectroscopic Microscope for mc-Si solar cell evaluation", 33rd International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect (ICAME 2015), "18-Sep-15, Hamburg, Germany).
4. Y. Yoshida, Y. Ino, K. Tanaka: “Mössbauer Spectroscopy on Fe impurities in Si materials”, Gettering and Defect Engineering in Semiconductor Technology XVI (GADEST 2015) (22-Sep-15, Bad Staffelstein, Germany).
5. Y. Ino, K. Tanaka, K. Sakata, Y. Yoshida: “Direct observations of Fe impurities in Si with different Fermi levels by Mössbauer spectroscopy”, Gettering and Defect Engineering in Semiconductor Technology XVI (GADEST 2015) (22-Sep-15, Bad Staffelstein, Germany).
6. 伊野裕司, 副島啓義, 早川一生, 行平憲一, 藤田浩享, 渡辺富夫, 森口幸一, 小粥啓子, 原田芳仁, 吉田豊: 「多結晶 Si 太陽電池評価のための顕微メスバウア分光装置の開発」, 第 63 回応用物理学会春季学術講演会 (2015 年 3 月 21 日, 東京都目黒区).

環境調和型有機合成反応の開発と生物活性物質合成への応用

桐原 正之 静岡理科大学 理工学部 教授

1. 概要

環境汚染物質を排出しない、クリーンな有機合成反応の開発を行なうとともに、それらの反応を活用して、医薬品開発に繋がるような生物活性物質の合成研究を行っている。今年度は特に次亜塩素酸ナトリウム・5水和物結晶 ($\text{NaOCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) を用いる酸化反応・ハロゲン化反応の開発研究を中心に行った。また小員環の開裂を利用した新規反応の開発も行った。

2. 「 $\text{NaOCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を用いる酸化反応・ハロゲン化反応」

$\text{NaOCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を用いたアルコール類の酸化反応 (論文 4、学会 1, 2)、 $\text{NaOCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を用いた有機硫黄化合物の酸化反応 (論文 2, 3, 4、学会 1, 2, 5)、 $\text{NaOCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を用いたオキサジリジン合成 (学会 7)、ヨードアレーン触媒- $\text{NaOCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を用いたグリコール開裂反応 (学会 4, 6)、および $\text{NaOCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を用いた有機化合物の求電子的臭素化反応 (学会 9) を開発することに成功した。

3. 「小員環の開裂を利用した新規反応の開発」

ジハロシクロプロピルシリルエーテルの環開裂フッ素化反応 (学会 6) およびシクロプロピルメタノールやシクロプロピルカルバルデヒドの環開裂フッ素化反応 (学会 10) を見出すことができた。

4. その他

その他、酵素反応を利用した光学活性化合物合成法の開発 (論文 1)、過酸化水素を用いた環境調和型酸化反応の研究 (論文 5)、バナジウム触媒を用いた酸素酸化反応による炭素-炭素結合切断反応 (学会 3) についても発表した。

5. 利用機器

核磁気共鳴装置、赤外分光光度計、ガスクロマトグラフ質量分析計

6. 発表資料

学術論文

1. Y. Kawashima, T. Ezawa, T. Harada, T. Noguchi, M. Kawasaki, M. Kiri-hara, N. Imai, Preparation of the Monoacylates of 2-Substituted (Z)-But-2-ene-1,4-diols Using Porcine Pancreas Lipase, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2016**, 89, 257.
2. T. Okada, H. Matsumuro, S. Kitagawa, T. Iwai, K. Yamazaki, Y. Kinoshita, Y. Kimura, M. Kiri-hara, Selective Synthesis of Sulfoxides via Oxidation of Sulfides with Sodium Hypochlorite Pentahydrate ($\text{NaOCl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) Crystals. *Synlett* **2015**, 26, 2547.
3. T. Okada, H. Matsumuro, T. Iwai, S. Kitagawa, K. Yamazaki, T. Akiyama, T. Asawa, Y. Sugiyama, Y. Kimura, M. Kiri-hara, Efficient Method for Preparation of Sulfonyl Chlorides: Reaction of Disulfides or

Thiols with Sodium Hypochlorite Pentahydrate (NaOCl•5H₂O) Crystals. *Chem. Lett.* **2015**, *44*,185.

4. 杉山幸宏, 岡田倫英, 桐原正之, 木村芳一: 新しい酸化剤: 次亜塩素酸ナトリウム 5 水和物結晶とその有機合成への応用, *ファイナケミカル*, **2015**, *44(9)*, 53-60.
5. 桐原正之: 過酸化水素を共酸化剤として用いる触媒的酸化反応および関連反応の開発、有合成, **2015**, *73*, 372-385.

学会発表

1. Tomohide Okada, Masayuki Kirihara, Yoshikazu Kimura: Novel oxidation process for alcohols and sulfur compounds by sodium hypochlorite pentahydrate (NaOCl•5H₂O) crystals, The 3rd International Symposium On Process Chemistry, 7/13-15/2015, Kyoto, Japan.
2. 岡田倫英、松室宏明、岩井利明、木下由香里、北川紗央合、山崎研人、秋山智美、桐原正之、木村芳一: 次亜塩素酸ナトリウム 5 水和物 (結晶) を用いるアルコール類及び硫黄化合物の効率的酸化反応: 第 13 回次世代を担う有機化学シンポジウム、5/22-23/2015、滋賀
3. Masayuki Kirihara, Toshiaki Iwai, Ryoji Matsushima, Tomomi Akiyama, Rie Osugi, You Kikkawa, Risa Suzuki, Shinobu Takizawa : Carbon-Carbon Bond Cleavage by Vanadium-catalyzed Aerobic Oxidation : 62th Symposium on Organometallic Chemistry, 9/7-9/2015, 大阪
4. 松島諒二、山崎研人、米山心、大杉梨栄、吉川 葉、桐原正之: ヨードベンゼン触媒を用いる次亜塩素酸ナトリウム酸化によるグリコール開裂とその応用: 第 18 回ヨウ素学会シンポジウム、9/16/2015、千葉
5. 木下由香里、北川紗央合、秋山智美、山崎研人、岡田倫英、嶋津英夫、木村芳一、桐原正之: 次亜塩素酸ナトリウム・五水和物(NaOCl•5H₂O)を用いた有機硫黄化合物の酸化反応: 第 41 回反応と合成の進歩シンポジウム、10/26-27/2015、大阪
6. 村松由香利、岸田真里、北川 紗央合、吉川葉、鈴木千春、網井秀樹、関山秀雄、桐原正之: ジハロシクロプロピルシリルエーテルの環開裂フッ素化反応: 第 41 回反応と合成の進歩シンポジウム、10/26-27/2015、大阪
7. 北川紗央合、吉川葉、鈴木梨紗、滝澤忍、桐原正之: 次亜塩素酸ナトリウムを用いるイミン酸化によるオキサジリジン合成: 第 41 回反応と合成の進歩シンポジウム、10/26-27/2015、大阪
8. 松島 諒二・大杉 梨栄・関山 秀雄・桐原 正之: ヨードベンゼン触媒-次亜塩素酸ナトリウムを用いたグリコール開裂: 日本化学会第 96 春季年会、3/24-27/2016 (発表予定)、京都
9. 秋山 智美・鈴木 梨紗・木下 由香里・桐原 正之: 次亜塩素酸ナトリウム・5 水和物-臭化ナトリウムを用いる求電子的臭素化反応: 日本化学会第 96 春季年会、3/24-27/2016 (発表予定)、京都
10. 村松 由香利・吉川 葉・北川 紗央合・桐原 正之: シクロプロピルメタノール類の環開裂フッ素化反応: 日本化学会第 96 春季年会、3/24-27/2016 (発表予定)、京都

ウナギ種迅速 DNA 鑑定法の開発

常吉 俊宏 静岡理科大学 物質生命科学科 教授

1. 概要

当研究室では 1997 年に、当時シラスウナギ業者・養鰻業者間で問題になっていた、安い外国種ウナギをニホンウナギシラスと称して取引する食品偽装を見抜く、ウナギ種 DNA 鑑定法を国内外で初めて開発し当該分野をリードしてきた。この方法で用いたのは PCR-RFLP(制限断片長多型)法で DNA 抽出の完了から種名の判定までに 6 時間を要していたが、今回、リアルタイム PCR 法を用い、2 時間に短縮、DNA 抽出を含めた全体の鑑定時間でも 10 時間から 6 時間に短縮した。

2. 「ウナギ種迅速 DNA 鑑定法」

本法は、ウナギ種名を最も速く DNA 鑑定できる方法である。

3. まとめ

上記研究は(株)東海分析化学研究所の依頼を受け、同社が平成 27 年度 新あいち創造研究開発補助金助成事業に、「リアルタイム PCR 法を用いたウナギ加工食品の原料魚種判別に関する実証実験」として応募し、その採択のもとに行われた。

4. 使用機器

リアルタイム PCR、DNA シークエンサー

5. 発表資料

学会発表

大場基成、和田 昂、夏目訓良、大場恵史、常吉俊宏 「リアルタイム PCR を用いたウナギ種迅速 DNA 鑑定法の開発」第 21 回 LC テクノプラザで口頭発表(平成 28 年 1 月 22 日、横浜情報文化センター)

リアルタイム PCR を用いたウナギ種迅速 DNA 鑑定法の開発

(静岡理工科大学¹, ㈱東海分析化学研究所²)

○大場基成¹, 和田 昂¹, 夏目訓良², 大場恵史², 常吉俊宏¹

【目的】

我々はウナギを品種偽装した取引を抑止するため、市場に出回るウナギ蒲焼サンプルの mtDNA cytochrome b 遺伝子において種判別を行う目的で外国種や日本種(*A.japonica*)の対立遺伝子特異的(AS)-リアルタイム PCR 法を開発してきた。そして今回、従来より迅速に種判別できる AS-リアルタイム PCR 法を開発した。また、外国種と判定されたサンプルについてはさらに細かな種判別を可能とするため欧州種(*A.anguilla*)、米国種(*A.rostrata*)、インドネシア種(*A.bicolor bicolor*) の各種 AS-リアルタイム PCR 法を開発したので報告する。

【実験】

ウナギ属全 19 種の cytochrome b 全領域 1140 塩基対の配列を比較し、ウナギ全種でほぼ一致する配列から TaqMan プローブを作成した。それに加え、日本種のみ 3'末端の塩基が異なる外国種特異的プライマーと日本種以外 3'末端が異なる *A.japonica* 特異的プライマーを作成した。また、外国種 AS-リアルタイム PCR を行った際に誤った PCR 産物が出来るのを防ぐための日本種 DNA ブロック試薬を作成した。

外国種 AS-リアルタイム PCR を行う際に、外国種標準 DNA サンプルとして日本種 DNA 中に外国種 DNA 混入率を 100%、10%、1%、0.1%、0.01%、0.001%、0%のものを調製し検量線を作成した。静岡県で無作為に収集した蒲焼ウナギサンプルを 15 検体、愛知県で同様に収集した 20 検体について外国種 AS-リアルタイム PCR および日本種 AS-リアルタイム PCR を行った。ここで外国種と判定された検体をさらに細かく何種か判別するために *A.anguilla* 特異的プライマー、*A.rostrata* 特異的プライマー、*A.bicolor bicolor* 特異的プライマーを作成し、検量線作成、各種 AS-リアルタイム PCR を行った。

さらに従来より大幅に時間を短縮できる Fast 試薬を用いたリアルタイム PCR での実験も行った。

【結果】

外国種 AS-リアルタイム PCR によって得られた外国種標準サンプルの結果と検量線を図 1、2 に示した。図 2 を見ると外国種ウナギ混入の検出限界が 100 万分の 1 程度であることが分かる。

静岡県のウナギの蒲焼サンプル 15 検体を用いて外国種 AS-リアルタイム PCR によって得られた結果を図 3 に示す。図 3 を見ると外国種と日本種(*A.japonica*)を種判別することができていることが分かる。さらに、各種 AS-リアルタイム PCR を行った場合でも種を判別することができた(図 4)。また同領域と CO I 領域の塩基配列をシークエンスすることによって種判別の正確性を確認した。

PCR-RFLP で種判別する場合、DNA 抽出から判別まで 10 時間程必要であった。通常のリアルタイム PCR では DNA 抽出に 4 時間、リアルタイム PCR に 2 時間 45 分程度であり計 7 時間程の時間を要していたが、Fast 試薬を用いた場合はリアルタイム PCR の時間が 1 時間程まで短縮することができたため、計 5 時間程で日本種か外国種かの判定が可能となり、外国種名判定に要する 1 時間を含めても合計 6 時間程度で、PCR-RFLP 法に要する時間 10 時間に比べ約半分に短縮できた。

【考察】

本手法では、各種 AS-リアルタイム PCR 法ともに検出感度が 100 万分の 1、実用検出率として 10 万分の 1 程度が可能であるという良好な数値を示した。実際の市販されているウナギの蒲焼きから抽出した mtDNA から迅速かつ高感度に種判別を行うことができた。本手法では cytochrome b 遺伝子で種判別を行っているが、国際的にみると種判別は CO I 領域で行うのが一般的であるため CO I 領域での各種 AS-リアルタイム PCR 法の開発も進めている。

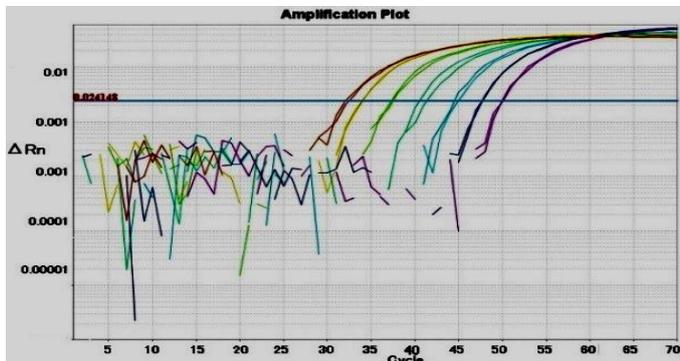


図 1. 段階希釈標準サンプル

外国種 AS-リアルタイム PCR による標準サンプル増幅曲線。左から欧州種 100%、日本種中欧州種 10%、1%、0.1%、0.01%、0.001%、0%の順。縦軸は蛍光強度の対数値。横軸は PCR サイクル

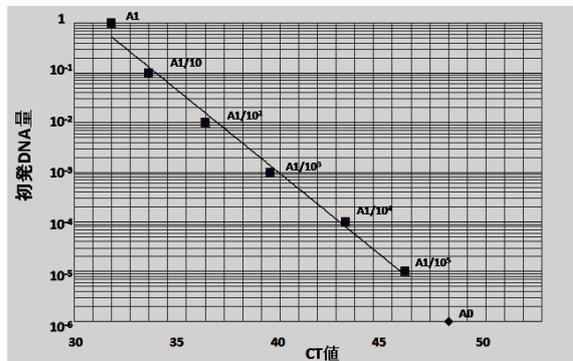


図 2. 図 1 の検量線

図 1 の欧州種ウナギ混入率の検量線。左上から欧州種 100%、日本種中欧州種 10%、1%、0.1%、0.01%、0.001%の順。横軸は閾値を越えたサイクル数(Ct 値)。

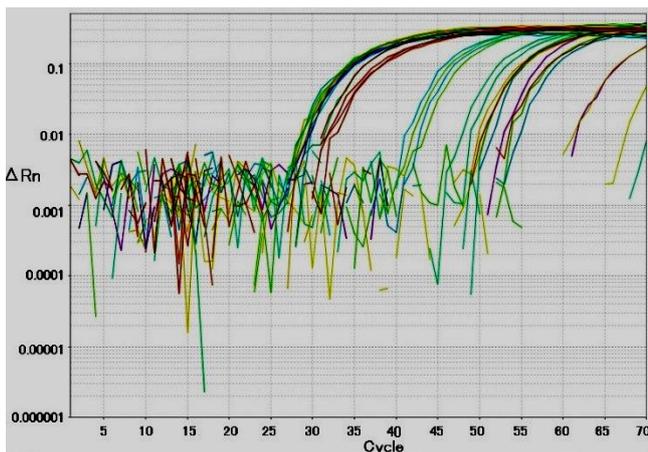


図 3. 静岡県 15 検体外国種 AS-リアルタイム PCR

30~33 サイクル付近で立ち上がっているサンプルは外国種と判定できた。40~45 サイクル付近以降に立ち上がっているサンプルは日本種と判定した。

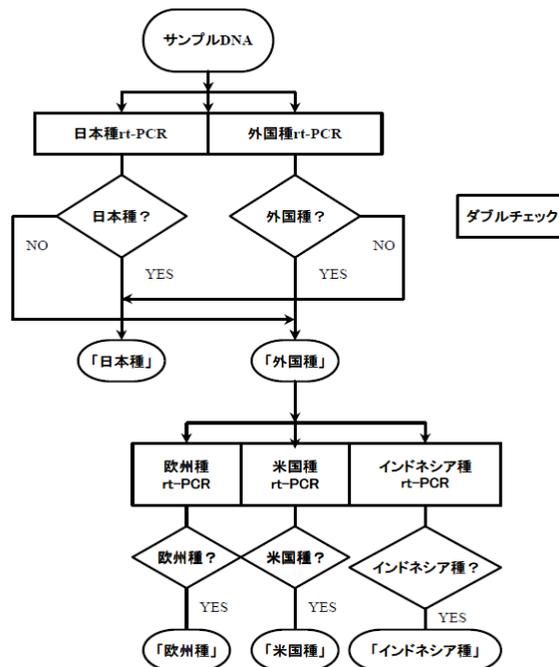


図 4. 種判別フローチャート

蒲焼ウナギサンプルについて AS-リアルタイム PCR により種判別を行う流れを示した。

土壤微生物によるキトサンの分解

Degradation of chitosan by soil microorganisms

齋藤 明広 静岡理工科大学 物質生命科学科 准教授

1. はじめに

キトサンは、グルコサミンが β -1,4結合した直鎖状のアミノ多糖である。主に、接合菌類に属する糸状菌や酵母の細胞壁成分として存在する。近年、昆虫の変態や、病原性真菌（糸状菌と酵母）の宿主細胞感染におけるキトサン生成の重要性が示されてきている。これまで、土壌から細菌に由来するキトサン加水分解酵素（キトサナーゼ）について分子構造や酵素学的特徴、さらには、抗菌効果に関する研究を行い、成果を公表してきた¹⁻³⁾。また、最近では、立体構造も決定されているMH-K1キトサナーゼ（細菌 *Bacillus circulans* MH-K1株に由来する）³⁾を用い、その抗糸状菌作用の詳細を解析した⁴⁾。また、変異型MH-K1キトサナーゼを利用し、キトサンを特異的に検出（染色）するためのプローブを開発した。本年度は、（1）土壌でのキトサンの分解過程の研究と（2）モデル放線菌 *Streptomyces coelicolor* A3(2)でのキトサン分解物輸送系の研究を行った。

2. 「成果概要」

（1）土壌でのキトサンの分解過程の研究

土壌に添加したキトサンの直接的定量方法を開発し、土壌でのキトサン分解過程を化学的、生物学的に評価した。生物量の少ない砂質土壌よりも生物量の多い黒ボク土壌でキトサンが速やかに分解されることを示すことができた他、土壌でのキトサン分解に関わる微生物が *Streptomyces* 属あるいは *Kitasatospora* 属の放線菌であることも示唆された。

（2）モデル放線菌 *Streptomyces coelicolor* A3(2)でのキトサン分解物輸送系の研究

キトサン分解物であるキトビオースの輸送に必須の因子としてMsiKタンパク質を同定した。MsiKタンパク質はABC輸送系のATPaseとして機能することは知られていた⁶⁾が、本年度の研究によってキトサン分解物であるキトビオースの細胞内への輸送に必須であることを示すことができた。

3. 謝辞

本研究は、千葉大学大学院園芸学研究科の安藤昭一教授と実施した。（1）は坂本一憲教授（千葉大学大学院園芸学研究科）と鮫島玲子准教授（静岡大学農学部）との共同研究として実施した。（2）の成果はカナダ・シエルブルック大学の Rizard Brzezinski 教授との共著論文で公表

4. 引用文献

1. Ando A*, Saito A, Arai S, Usuda S, Furuno M, Kaneko N, Shida O, Nagata Y (2008) *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry*. 72: 2074-2081.
2. Saito A*, Ooya T, Miyatsuchi D, Fuchigami H, Terakado K, Nakayama S, Watanabe T, Nagata Y, Ando A (2009) *FEMS Microbiology Letters*. 293: 79-84.
3. Hirano K, Watanabe M, Seki K, Ando A, Saito A, Mitsutomi M* (2012) 76: 1932-1937.
4. Saito J, Kita A, Higuchi Y, Nagata Y, Ando A, Miki K* (1999) *Journal of Biological Chemistry*.

274:30818-30825

5. Tomita M, Kikuchi A, Kobayashi M, Yamaguchi M, Ifuku S, Yamashoji S, Ando A, Saito A* (2013) *Antonie van Leeuwenhoek Journal of Microbiology*. 104:737-748.
6. Saito A*, Fujii T, Shinya T, Shibuya N, Ando A, Miyashita K (2008) *Microbiology*. 154: 3358-3365.

5. 使用機器

紫外可視吸光度計、ガスクロマトグラフ質量分析計

6. 発表資料

学術論文

1. Sawaguchi A, Ono S, Oomura M, Inami K, Kumeta Y, Honda K, Sameshima-Saito R, Sakamoto K, Ando A, Saito A* (2015) Chitosan degradation and associated changes of bacterial community structure in two contrasting soils. *Soil Science and Plant Nutrition*. 61: 471-480.
2. Viens P, Dubeau M-P, Kimura A, Desaki K, Shinya T, Shibuya N, Saito A, Brzezinski R* (2015) Uptake of chitosan-derived D-glucosamine oligosaccharides in *Streptomyces coelicolor* A3(2). *FEMS Microbiology Letters*. 362: DOI: <http://dx.doi.org/10.1093/femsle/fnv048>.

依頼講演

1. 齋藤明広. *Streptomyces* 属放線菌のキチン分解物トランスポーター. 日本キチン・キトサン学会.

学会論文

1. 増田航、畠中雄佑、齋藤明広. ナタマメ根粒菌の分類と収穫量への影響. 日本土壤微生物学会
2. 井浪かおり、小野翔太、糸田佑太、樽松愛理、大塚恵巳、鮫島（齋藤）玲子、齋藤明広. 畑土
3. 壤でのキチン分解とそれに伴う微生物群集構造と酵素活性の変化. 日本キチン・キトサン学会
4. 鈴木道彦、齋藤明広、小林麻理子、横山知史、大宮祥子、栗剣、杉田慶、三木邦夫、齋藤純一、安藤昭一. MH-K1 キトサナーゼの構造と反応機構. 日本キチン・キトサン学会
5. 井浪かおり、糸田佑太、鮫島（齋藤）玲子、○齋藤明広. キチン添加が畑土壌のキチン分解関連酵素と微生物に及ぼす影響 - キチン添加 90 日後までの影響-. 日本土壤肥料学会
6. Saito A, Inuma C, Ohnuma T *et al.* Uptake of a chitin- degradation product via the constitutive *N*-acetylglucosamine/ *N,N'*-diacetylchitobiose binding protein NgcE^{SCO} of an ABC transporter in *Streptomyces coelicolor* A3(2). 日本微生物生態学会

2. 修士論文研究報告

修士論文研究リスト

平成27年度、先端機器分析センターの機器を利用して実施された修士論文研究は次の通りである。

- | | | |
|--|------------------|-----------------|
| 1. 「次亜塩素酸ナトリウムを利用した有機合成反応の開発」 | 材料科学専攻
指導教員 | 北川 紗央合
桐原 正之 |
| 2. 「有機化合物の環境調和型参加反応及びハロゲン化反応」 | 材料科学専攻
指導教員 | 木下 由香里
桐原 正之 |
| 3. 「環境調和型グリコール開裂反応の開発とその応用」 | 材料科学専攻
指導教員 | 松下 諒二
桐原 正之 |
| 4. 「蔞酸カルシウムの結晶成長」 | 材料科学専攻
指導教員 | 胡 徳
志村 忠夫 |
| 5. 「窒素プラズマによるサファイヤ基板上への AlN 単結晶成長に関する研究」 | システム工学専攻
指導教員 | 濱川 和希
小澤 哲夫 |

次亜塩素酸ナトリウムを利用した有機合成反応の開発

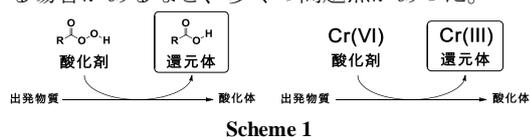
Environmentally Benign Oxidation Using Sodium hypochlorite

北川 紗央合

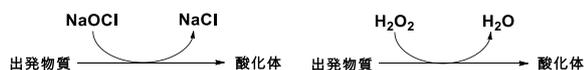
Saori KITAGAWA

1. はじめに

酸化反応は、有機合成上重要な反応である。しかしながら、従来の酸化方法は爆発性のある酸化剤や毒性の高い重金属などの試薬を化学量論量以上使用する場合が多く、反応終了後、酸化剤由来の還元体が大量の廃棄物として生成する場合がありますなど、多くの問題点があった。



当研究室では、以前より次亜塩素酸ナトリウム (NaOCl) を用いた酸化反応や、低濃度の過酸化水素 (H_2O_2) を用いた酸化反応の研究をおこなってきている。これらの試薬は、反応後に無害な食塩や水となるため、従来の酸化方法の問題点を解決する方法の一つである

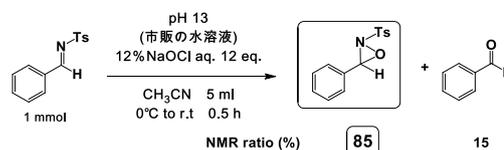


今回私は、NaOCl を用いたオキサジリジンの合成反応と、次亜塩素酸ナトリウム五水和物 ($NaOCl \cdot 5H_2O$) を用いたスルフィドのスルホキンドへの酸化反応を見出した。

2. 次亜塩素酸ナトリウムを用いたオキサジリジンの合成反応

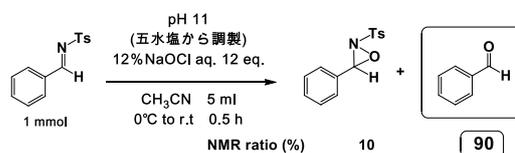
オキサジリジンは、炭素、窒素、酸素で三員環を形成している化合物で、たいへん歪んでいるため窒素と酸素の結合が切れることで、酸化反応や窒素官能基導入反応を行うことが出来る¹⁾。従来のオキサジリジンの合成法では、イミンに対して化学量論量の *m*-CPBA などの酸化剤を使って酸化する反応²⁾が主流だった。しかし、この反応で用いられる酸化剤には爆発性があり、還元体も廃棄物として残ってしまうという問題点があった。

今回、環境調和型オキサジリジン合成法の開発を目指して *N*-スルホニルイミンの酸化反応の検討を行った。その結果、12%NaOCl 水溶液 12 当量をアセトニトリル中で *N*-スルホニルイミンと反応させると、目的のオキサジリジンが NMR 比率で 85% で生成することを見出した (Scheme 3)。



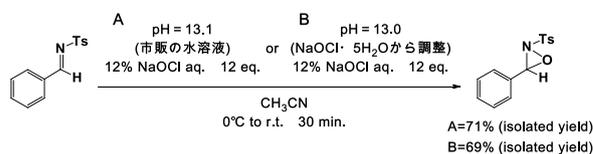
Scheme 3

一方、従来の 12%NaOCl 水溶液ではなくて、 $NaOCl \cdot 5H_2O$ 結晶を水に溶かして調製した 12%NaOCl 水溶液を用いるとオキサジリジンはわずかしか得られず、イミンが加水分解されたベンズアルデヒドが主に得られてきた (Scheme 4)。



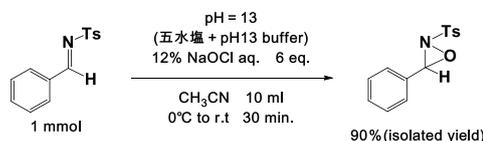
Scheme 4

12%NaOCl 水溶液と $NaOCl \cdot 5H_2O$ から調製した 12%NaOCl 水溶液との大きな違いは、それらの pH にある。12%NaOCl 水溶液の pH は 13 であるのに対して、 $NaOCl \cdot 5H_2O$ から調製した 12%NaOCl 水溶液の pH は 11 と低い。そこで、市販の 12%NaOCl 水溶液と $NaOCl \cdot 5H_2O$ から調製した 12%NaOCl 水溶液に NaOH または HCl を加えて、pH を変化させて検討を行った。その結果、pH を 13 にするとどちらの水溶液でも収率良く目的物が得られることがわかった (Scheme 5)。



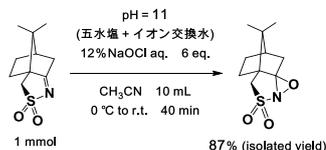
Scheme 5

さらに、収率の向上を目指して検討を行ったところ、基質 1 mmol に対してアセトニトリル 10 mL 中、 $NaOCl \cdot 5H_2O$ と pH 13 緩衝液から調製した 12%NaOCl 水溶液を用いる場合に、オキサジリジンを収率 90% で得ることが出来た (Scheme 6)。



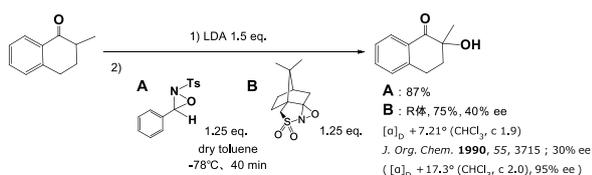
Scheme 6

また、キラルなオキサジリジンの検討も行った。(+) -カンファースルホニルイミン 1 mmol に対してアセトニトリル 10 mL 中、酸化剤として NaOCl · 5H₂O とイオン交換水から調整した pH 11 の 12%NaOCl 水溶液 6 当量を反応させるとキラルな Davis オキサジリジンを合成することができた (Scheme 7)。



Scheme 7

また、今回の方法で合成したオキサジリジンを用いて文献に従って³⁾ ケトンの α 位への水酸基導入反応を行ったところ、目的の化合物を得ることが出来た (Scheme 8)。



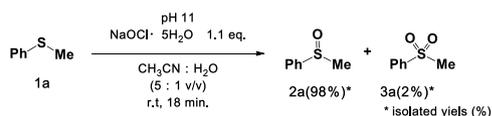
Scheme 8

3. 次亜塩素酸ナトリウム五水和物を用いたスルホキシド化反応

スルホキシドは、独特な化学的性質を有しており、導入や除去が行えるため有機合成化学的に有用な官能基である⁴⁾。

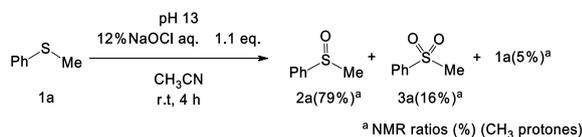
スルフィドからスルホキシドを選択的に合成する反応は数多く報告されているが、酸化剤に由来する大量の廃棄物が生じるなどの問題点が残っていた。一方、環境に優しく、安価な酸化剤として NaOCl は魅力的である。しかし、NaOCl を用いて選択的にスルホキシドを生成する反応としては TEMPO 触媒を使用した報告が一例あるだけであった⁵⁾。

そこでまず、原料のチオアニソールに対して、アセトニトリル : 水 = 5 : 1 の混合溶媒中、NaOCl · 5H₂O を加えて反応を行った。その結果、短時間かつ高収率でスルホキシドを選択的に合成することが出来た。(Scheme 9)。



Scheme 9

一方、市販の 12%NaOCl 水溶液を 1.1 当量用いて反応を行ったところ、NaOCl · 5H₂O を用いて反応を行った時よりも反応の進行が遅く、スルフィドが残り、スルホンがかなりの割合で副生成していた (Scheme 10)。



^a NMR ratios (%) (CH₃ protons)

Scheme 10

先ほど述べたように、市販の 12%NaOCl 水溶液は pH 13 であるのに対して、NaOCl · 5H₂O を水に溶かしても pH は 11 程度にしかならない。そこで次に NaOCl · 5H₂O を水に溶かして調製した 12%NaOCl 水溶液と市販の 12%NaOCl 水溶液の pH を変えて反応性をみた。その結果、本反応も pH によって生成物は異なり、市販の水溶液を用いても、NaOCl · 5H₂O を用いても、pH 10~11 とした時に最も高収率かつ高選択的にスルホキシドを得ることが出来た (Table 1)。

Table 1

Run	NaOCl	pH	Time	NMR ratios (%) (CH ₃ Protons)		
				1a	2a	3a
1	prepared from NaOCl · 5H ₂ O	11	20 min	1	99	0
2	conventional aqueous solution ^a +H	11	20 min	0	97	3
3	prepared from NaOCl · 5H ₂ O+NaOH	13	4 h	18	66	16
4	conventional aqueous solution ^a	13	4 h	5	79	16
5	prepared from NaOCl · 5H ₂ O+HCl	10	20 min	1	98	1
6	prepared from NaOCl · 5H ₂ O+HCl	9	20 min	8	88	4
7	prepared from NaOCl · 5H ₂ O+HCl	8	4 h	37	8	55
8	prepared from NaOCl · 5H ₂ O+HCl	7	4 h	38	7	55

^aNikkei Ziaso™.

チオアニソール以外の様々なスルフィドでもこの反応が進行するのか調べるために、各種スルフィドに対して、アセトニトリル : 水 = 5 : 1 の混合溶媒中で 1.1 当量の NaOCl · 5H₂O との反応の検討を行った。いずれの場合でもスルホキシドを選択的に高収率で得ることが出来た (Table 2)。

Table 2

R ₁	R ₂	time (min)	isolated yield(%)		R ₁	R ₂	time (min)	isolated yield(%)	
			2a	3a				2a	3a
Ph-	-CH ₃	18	98	2	PhCH ₂ -	-CH ₃	39	76	0
4-MeOC ₆ H ₄ -	-CH ₃	6	99	1	Me(CH ₂) ₉ -	-CH ₃	9	quant.	0
4-ClC ₆ H ₄ -	-CH ₃	11	93	5	Ph-	-Ph	25	95	5
4-O ₂ NC ₆ H ₄ -	-CH ₃	10	83	7		-CH ₃	23	84	7
Ph-		8	86	2		-	24	86	6
Ph-	-CH ₂ Ph	7	86	trace					
PhCH ₂ -	-CH ₂ Ph	7	86	trace					

^a Bu₄NHSO₄ (0.05 eq.), CH₂Cl₂ (2.5 ml)

参考文献

- Kevin. S. W, David. J. M, Tehshik. P. Y, *Chem. Rev.*, **2014**, *114*, 8016.
- Davis. F. A, Stringer. O. D, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 1775.
- Davis. F. A, Sheppard. A. C, Chen. B. C, Haque. M. S, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6679.
- 高田 十志和, 村井 利昭, 小川 智, 佐藤 総一, 化学同人, 現代有機硫黄化学, 2014
- Siedlecka. R, Skarzewski. J, *Synthesis*, **1994**, 401.

有機化合物の環境調和型酸化反応及びハロゲン化反応

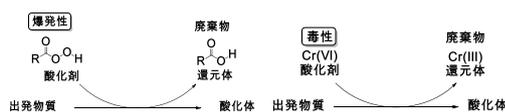
Environmentally Benign Oxidation or halogenation of organic compounds

木下 由香里

Yukari KINOSHITA

1. はじめに

酸化反応は、有機合成化学上重要な反応である。しかし、従来の酸化方法は毒性の強い酸化剤を使用する場合や、酸化剤由来の廃棄物が大量に生成する場合があります、多くの問題点があった(Scheme 1)。



Scheme 1

環境調和型酸化剤のひとつに次亜塩素酸ナトリウム (NaOCl)がある。これを酸化剤として用いた場合に生じる還元体は無害な食塩(NaCl)だけなので、環境に負担をかけることがない(Scheme 2)。また、NaOClは求電子ハロゲン化剤としての活用も期待できる。そこで、NaOClを用いた酸化反応の検討を行った。また、NaOClは求電子的ハロゲン化剤としても用いることができるので、これも併せて検討した。

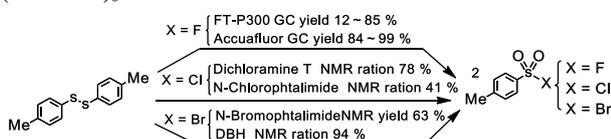


Scheme 2

2. 求電子ハロゲン化剤を用いたスルホニルハライドの合成法

筆者の研究室ではジスルフィドに対して、求電子的フッ素化剤である selectfluor を反応させると、チオスルホナートやスルホニルプロライドが合成できることを見出していた¹⁾²⁾。さらに、求電子塩素化剤である *N*-chloro-succinimide (NCS)³⁾を反応させるとスルホニルクロライドが合成でき、求電子的臭素化剤である *N*-bromo-succinimide)、NBS³⁾を反応させるとスルホニルブロマイドが合成できることも報告していた。

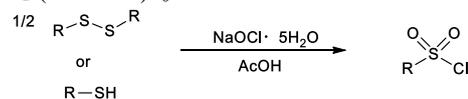
今回、これらの試薬以外の求電子的ハロゲン化剤を用いて、ジスルフィドからスルホニルハライドを合成する検討を行った。その結果、様々な求電子的ハロゲン化剤がスルホニルハライド合成に有効であることを見出した(Scheme 3)。



Scheme 3

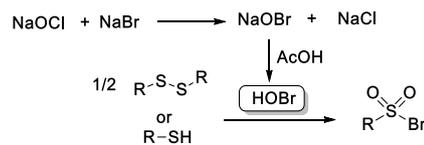
3. 次亜塩素酸ナトリウム・五水和物と臭化ナトリウム (NaBr)を用いたスルホニルプロマイド合成反応

上記のスルホニルハライドを合成するための求電子ハロゲン化剤は、安定性が高いため取り扱い易いが、これらの試薬は高価であり、大量に使用しなければならない問題点があった。筆者の研究室ではジスルフィドやチオールに対して、酢酸中で安価な試薬である NaOCl・5H₂O を反応させるとスルホニルクロライドを合成することも見出されている(Scheme 4)⁵⁾。



Scheme 4

この反応条件下で臭化ナトリウムが存在すれば、これとジア塩素酸ナトリウムと反応して次亜臭素酸が生じ、これがジスルフィドやチオールと反応することでスルホニルプロマイドが合成できるのではないかと考え、検討を行った(Scheme 6)。



Scheme 5

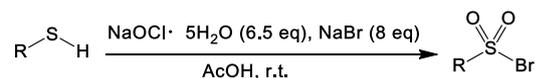
酢酸溶媒中に8当量の NaBr と 6.5 当量の NaOCl・5H₂O を加え 20 分間攪拌を行い、ここにジスルフィドを反応させた。芳香族ジスルフィドでも脂肪族ジスルフィドいずれの場合も、スルホニルプロマイドを収率良く合成することができた(Table 1)。

Table 1

Entry	R	Time (min)	Yield (%)
1	<i>p</i> -tol	80	85
2	<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄	30	62
3	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄	40	73
4	Cyclohexyl	40	92
5	CH ₃ (CH ₂) ₉	10	79

チオールも同様に反応させると、いずれの場合も収率良くスルホニルプロマイドを得ることができた(Table 2)。

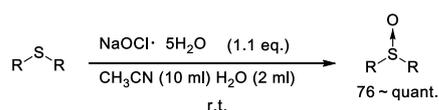
Table 2



Entry	R	Time (min)	Yield (%)
1	Ph	50	quant
2	<i>p</i> -tol	42	91
3	<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄	27	quant
4	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄	40	61
5	Cyclohexyl	27	quant

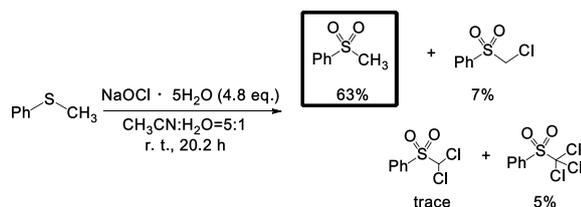
4. NaOCl · 5H₂O を用いたスルフィドからスルホンへの酸化反応

これまでに当研究室では、スルフィドに対して、含水アセトニトリル中で 1.1 当量の NaOCl · 5H₂O を反応させると、いずれの場合もスルホキシドが高収率で得られることも報告している(Scheme 6)⁶⁾。



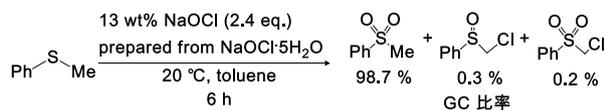
Scheme 6

そこで次に、同様の方法で過剰量の NaOCl · 5H₂O を用いればスルホンまで酸化できると考え、チオアニソールを含水アセトニトリル中で NaOCl · 5H₂O 4.8 当量と反応させた。しかし、対応するスルホンを得ることはできなかったが、メチル基が塩素化されたものも得られた(Scheme 7)。



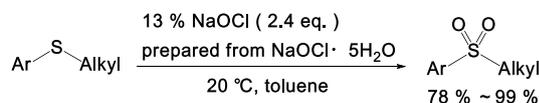
Scheme 7

そこで、塩素化体の副生を抑える反応条件を見つけるための溶媒検討を行った。その結果、溶媒をトルエンにすると目的のスルホン体を収率良く得ることができた(Scheme 8)。



Scheme 8

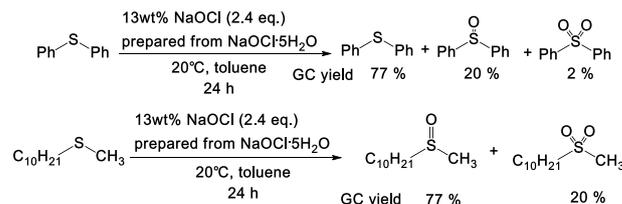
本反応は各種アリールアルキルスルフィドに対して有効で、トルエン溶媒中で NaOCl · 5H₂O から調製した 13wt% NaOCl 水溶液を反応させた場合、スルホン体を収率良く得ることができた(Scheme 9)。



Scheme 9

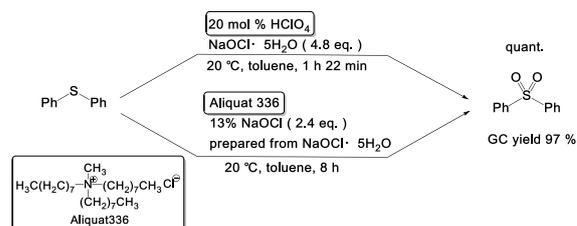
一方、ジアリールスルフィドとジアルキルスルフィドは

トルエン溶媒を用いて反応させても良い結果が得られなかった (Scheme 10)。



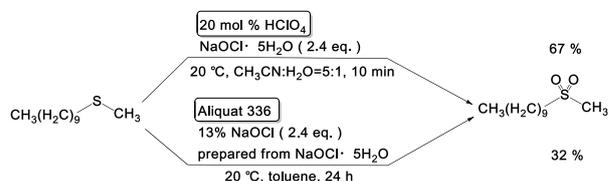
Scheme 10

そのため、酸触媒や相間移動触媒を用いて再検討を行った。ジアリールスルフィドに対して、トルエン溶媒中で酸触媒として過塩素酸を用いて NaOCl · 5H₂O を反応させると反応時間が短く収率良くスルホン体を得ることができた。また相間移動触媒として Aliquat336 を用いた場合も同様に、収率良く目的物を合成することができた(Scheme 11)。



Scheme 11

ジアルキルスルフィドに対して、酸触媒として過塩素酸塩を用いた場合、反応時間が短くなり、スルホンまで酸化が進行し、収率良くスルホン体を得ることができた。しかし、塩素化されたものも複数副生した。また相間移動触媒として Aliquat336 を用いた場合、反応時間を短縮することができ、スルホンまで酸化されたものも得られたが、この場合も塩素化された副生物が生成した (Scheme 12)。



Scheme 12

参考文献

- 1) 西村優希 静岡理科大学 理工学部 物質生命科学科 2009 年度卒業論文
- 2) 内藤小百合 静岡理科大学大学院 理工学研究科 材料科学専攻 2010 年度修士論文
- 3) M. Kiriara et al., *Tetrahedron Lett.* **2011**, 52, 3086-3089.
- 4) M. Kiriara et al. *Chem. Lett.*, **2015**, 44, 185
- 5) T Okada, H. Matsumuro, S. Kitagawa, T. Iwai, K. Yamazaki, Y. Kinoshita, Y. Kimura, M. Kiriara, *Synlett.* **2015**, 26, 2547-2552.

環境調和型グリコール開裂反応の開発とその応用

Environmentally Benign Glycol-Cleavage and Its Application

松島 諒二

Ryoji MATSUSHIMA

1. 環境調和型グリコール開裂反応

筆者の研究室で既に見出されていた、ヨードベンゼン(PhI)触媒と次亜塩素酸ナトリウム(NaOCl)を用いた触媒的グリコール開裂反応¹⁾の機構を明確にするため、筆者は今回この反応の詳細な検討を行った。ジオールの向きが固定化されているグリコールに対し、NaOCl 単独(無触媒条件)でも検討を行った。その結果、従来法では開裂の難しい *trans*-グリコールを速やかに開裂できることが分かった。一方、*cis*-グリコールの場合では NaOCl 単独では反応完結までに時間を要するが、PhI 触媒が存在すると反応が加速された。(図 1)。

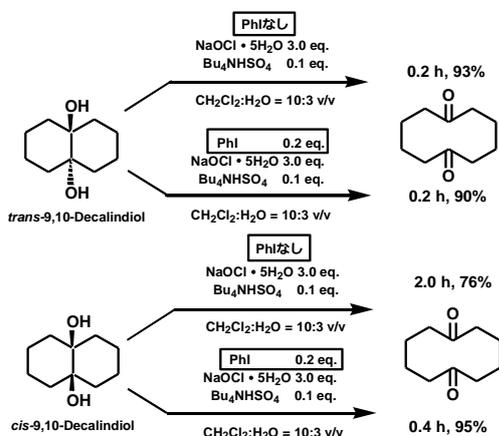


図 1 環状グリコールの開裂検討

trans-グリコールでは、ジオールがアンチペリプラナーの関係にある。NaOCl 単独での反応がすばやく起こったので、NaOCl は Grob 型の開裂反応が進行していると考えられる。まず、片方の水酸基に NaOCl が反応した後、電子の押し込みと引き出しにより開裂するというものである(図 2)。

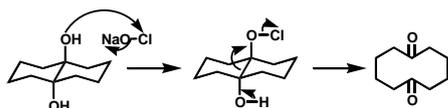


図 2 *trans*-グリコールの反応機構

cis-グリコールの場合では、ジオールはシンペリプラナーの関係にある。この場合、電子の押し出しによる Grob 型の開裂は起こりにくいため、反応完結までに時間がかかってしまう(図 3)。

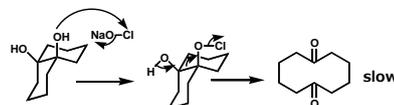


図 3 *cis*-グリコールの反応機構 1

一方、PhI 触媒が存在する場合は、これが NaOCl と反応して超原子価ヨウ素が生成する。*cis*-グリコールの場合は、これが五員環中間体を形成することができるので、すみやかに開裂反応が進行したと考えている(図 4)。

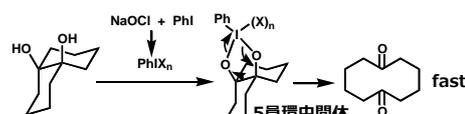
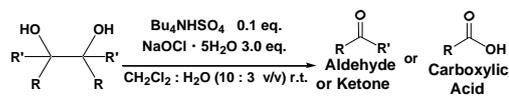


図 4 *cis*-グリコールの反応機構 2

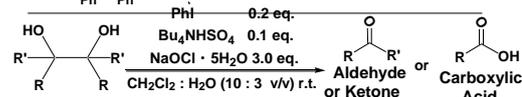
次に各種鎖状グリコールに対して NaOCl 単独の条件 (Table 1) と PhI 触媒と NaOCl の条件 (Table 2) で検討を行った。芳香族二級グリコール (Entries 1, 2) の場合、PhI 触媒がなくても NaOCl 単独で開裂反応は完結することが分かった。しかし、脂肪族や芳香族三級グリコール (Entries 3, 4) の場合、NaOCl 単独では極めて遅いが、PhI 触媒が存在すると反応は速やかに完結した。

Table 1 PhIなし



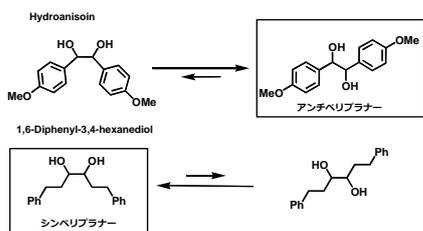
Entry	Glycol	Time (min)	Yield (%)		Total Yield (%)
			Aldehyde or Ketone	Carboxylic Acid	
1		18	97	-	97
2		10	47	-	47
3		155	7	89	96

Table 2 PhIあり



Entry	Glycol	Time (min)	Yield (%)		Total Yield (%)
			Aldehyde or Ketone	Carboxylic Acid	
1		18	84	-	84
2		10	63	-	63
3		30	18	73	91
4		25	89	-	89

これらの結果より、芳香族二級グリコール(Entries1,2)のような基質では、ジオールはアンチペリプラナーを、脂肪族や芳香族三級グリコール(Entries3,4)の基質ではシンペリプラナーをとりやすいのではないかと推測している。(図5)。



cis-グリコールの開裂を促進している、反応活性種である超原子価ヨウ素が何であるかを確認するために PhI と NaOCl を反応させた。その結果、ジクロロヨードベンゼン(PhICl₂)とヨードキシベンゼン(PhIO₂)が出来ることを確認した(図6)。また、PhIO₂はPhICl₂が加水分解して生じるヨードシルベンゼン(PhIO)を経て、生成している可能性があるため、PhI 触媒- NaOCl·5H₂O を用いるグリコール開裂の活性種は PhICl₂、PhIO、PhIO₂ である可能性がある。

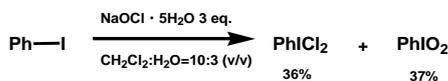


図6 超原子価ヨウ素の開裂検討

ジクロロメタン(CH₂Cl₂)中での検討では、PhICl₂とPhIOは *cis*-グリコールを開裂出来るが PhIO₂は溶媒に不溶で反応しなかったため、今回の触媒的グリコール反応の活性種は PhICl₂および PhIO であると推定している。

また、NaOClが不均化を起こすことで、NaClO₂、NaClO₃またはNaClO₄が生成する可能性があり、これらが活性種になっていることも考えられた。しかし、開裂反応を試みても全く反応は進行しなかったため、これらは活性種ではないと考えている。

2. グリコール開裂反応の応用

グリコール開裂の応用例として、各種環化反応を用いて二環性グリコールを合成し、これを開裂することで、環拡大を起こすことが出来ると考えた。そこで私は、分子内 Diels-Alder 反応とルテニウム触媒による[4+2]環化反応を利用して二環性グリコールを合成した後、グリコール開裂反応を利用して中・大員環化合物を合成する計画をした(図7)。

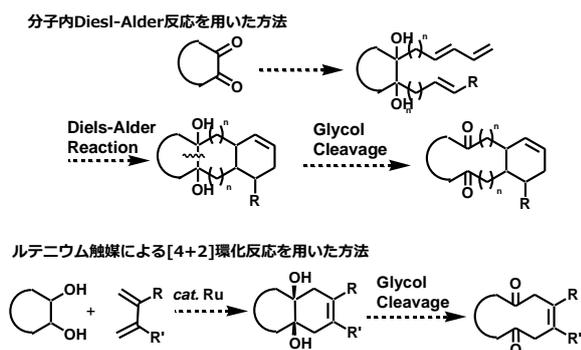


図7 中・大員環化合物合成計画

分子内 Diels-Alder 反応を用いた方法の場合、いくつかの環状基質を用いて検討を行った。しかし、ジエンを持つ炭素鎖を導入²⁾した後、アルケンを持つ炭素鎖を導入³⁾して Diels-Alder 反応前駆体の合成を試みた。しかし、複雑な生成物が得られるという結果に終わった(図8)。

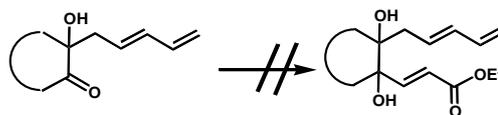


図8 分子内 Diels-Alder 反応を用いた方法

ルテニウム触媒を用いる方法⁴⁾では、ジオールとジエンをルテニウム触媒存在下で加熱を行うことにより、二環性グリコールを合成した。ついで、ヨードベンゼンジアセテートと PhI 触媒と NaOCl を用いた開裂を行うことで、10員環化合物を合成することに成功した。

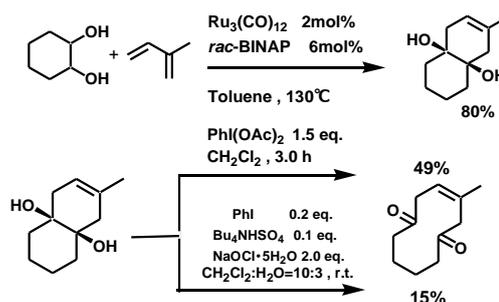


図9 ルテニウム触媒による[4+2]環化反応を用いた方法

3. シクロヘキサンのクロロアミド化

アルケンの *cis*-ジオール化の新しい方法として鉄触媒-次亜塩素酸酸化による方法を計画した。

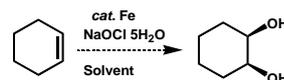


図10 *cis*-ジオール化合成計画

FeCl₃ 触媒存在下の含水アセトニトリル中でシクロヘキセンと NaOCl を反応させてみた。その結果、目的の *cis*-ジオールは得られなかったが、無色結晶を得ることができた。そこで、この結晶を良く解析したところ、シクロヘキセンがクロロアミド化された化合物であることが判明した。

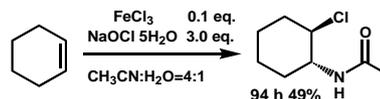


図11 クロロアミド化反応

この反応はアルケンのクロロアミド化の良い方法になるのではないかと考えている。

参考文献

- 1) 山崎 研人 静岡理科大学 材料科学専攻 2014 年度 修士論文.
- 2) D. Seyferth, et al., *Organometallics*, **1982**, 1, 1651-1658
- 3) S. F. Nelsen, et al., *J. Org. Chem.*, **1984**, 49, 1845-1848
- 4) M. J. Krische et al., *Chem. Comm.*, **2014**, 50, 7545-7547

蓚酸カルシウムの結晶成長

Crystal Growth of Calcium Oxalate

胡 徳

HU DE

1. はじめに

尿路結石症は、近年増加し続き、一生に一度はかかる病気と考えられている。一般に尿路結石の80%以上は蓚酸カルシウム結石とされている。蓚酸カルシウムは無色の結晶で水に難溶性であり、最も多く存在する一水和物は単斜晶系である。本研究は主に溶媒のpH、温度、クエン酸が蓚酸カルシウム結晶に与える影響について検討した。また乳酸は尿路結石に与える影響について調査実験を行った。

2. 実験

① 尿路結石の成分分析

走査型電子顕微鏡 (SEM)、粉末X線回折装置 (XRD)、電子プローブマイクロアナライザ (EPMA) で腎結石患者の体内から抽出した尿路結石 (図1) を分析した。

② pH、温度、時間と蓚酸カルシウムの結晶成長

0.01mol/L 蓚酸カルシウム、0.15mol/L 塩化ナトリウム、0.01mol/L 塩化カルシウム二水和物を使用し、蓚酸カルシウムを調合する。また、溶液 pH1~pH12、温度 10℃~90℃、成長時間 1日~11日、それぞれ条件で成長した蓚酸カルシウムの結晶を SEM で観察した。

③ クエン酸の影響

クエン酸薬はカルシウム塩の析出を防止する働きを持つため、幅広い結石に対しての治療薬として認可された。本実験では0.8L 溶液に添加したクエン酸製剤(0g~1.0g)が蓚酸カルシウムの結晶に与える影響を SEM で観察した。

④ 乳酸の影響

乳酸が歯の表面を腐蝕するのは虫歯になる一つの原因である。リン酸カルシウムは歯と一部尿路結石の共通成分であるため、乳酸は尿路結石に与える影響について調査実験した。



図1. 腎結石患者の体から抽出した尿路結石

3. 結果・考査

① 尿路結石の分析

観察された尿路結石は蓚酸カルシウムを含む規則形とリン酸カルシウムを含む不規則形がある (図2)。

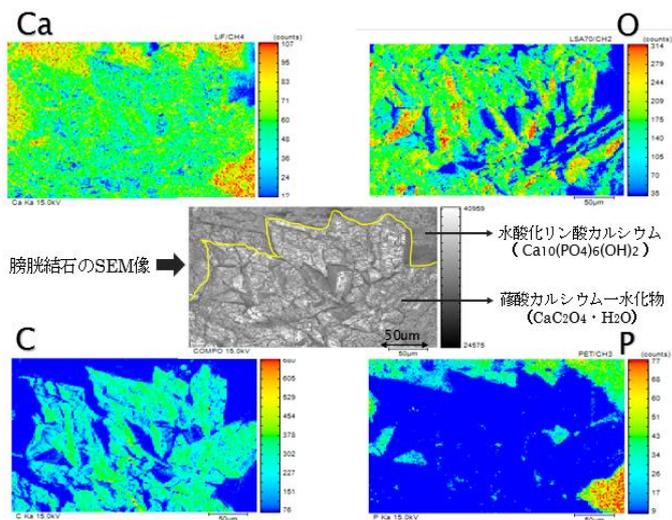


図2. 尿路結石のEPMA分析

② pH、温度、時間と蓚酸カルシウム結晶成長

実験中成長した蓚酸カルシウム結晶は主に体外に排泄し易い六角形と、生理組織に引っかかり易く排泄し難い形である。

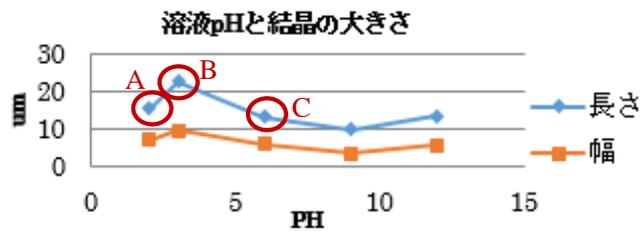
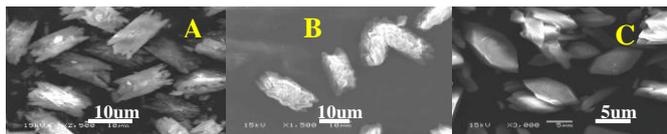


図3. pHが蓚酸カルシウム結晶に与える影響

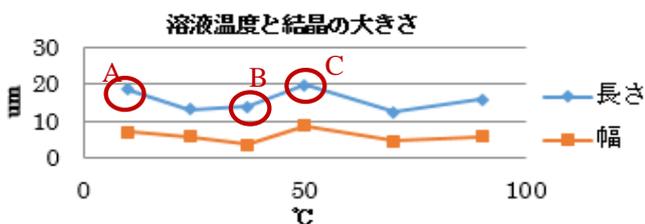
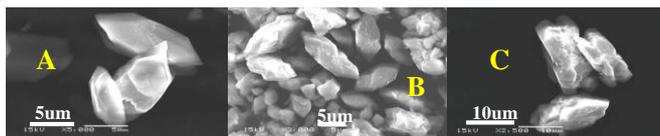


図4. 温度が蓚酸カルシウム結晶に与える影響

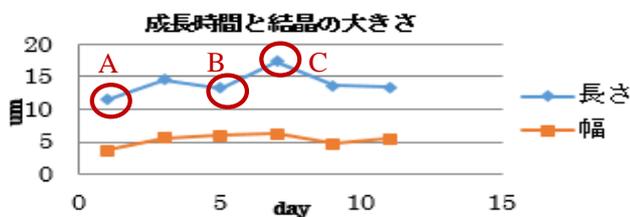
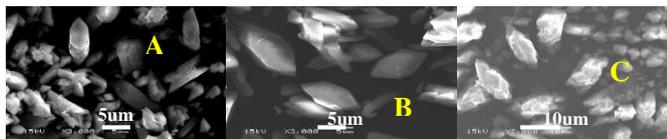


図5. 成長時間と蓚酸カルシウム結晶の関係

③ クエン酸の影響

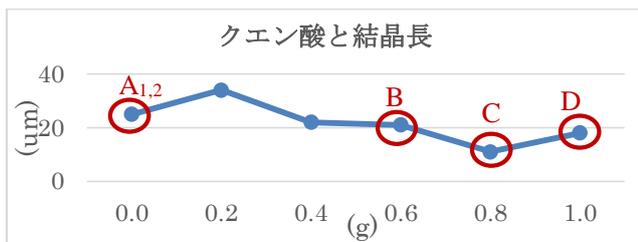
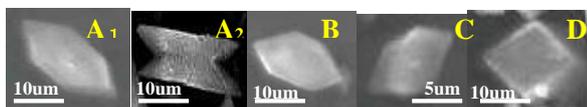


図6. クエン酸が蓚酸カルシウム結晶に与える影響

4. 結論

- 1) 蓚酸カルシウム結晶は溶媒環境に強く影響される。弱酸性の場合結晶が大きくなり、組織に引っかかり易い形で成長し、結晶凝集や結石化の確率が増加する (図3)。
- 2) 体温よりやや高い温度で成長した蓚酸カルシウム結晶は普通より大きく、組織に引っかかり易い形が多めになる (図4)。長期ストレスや高い基礎代謝などの原因で微熱が続く場合、尿路結石が出る可能性が高くなると考える。
- 3) 蓚酸カルシウム結晶の成長時間が長ければ長いほど組織に引っかかり易くなり、結晶凝集の危険があると考えられる (図5)。積極的に水分摂取と運動で結晶排出を促すことが重要である。
- 4) クエン酸濃度が高い尿液に存在する蓚酸カルシウム結晶は角が取れており、組織と接触する面積が小さくなり、結石になり難い (図6)。クエン酸は果物、野菜に多く含まれ、高蛋白質と高糖飲食はその吸収を阻止する。食事生活と尿路結石の深い関係を示している。
- 5) 乳酸はリン酸カルシウム結石を溶解する効果が高く、蓚酸カルシウム結石の材質も脆くさせるため、尿路結石治療に役に立つと考えられる。

参考文献

- 1) 片岡喜代徳：「尿路結石症患者における蓚酸カルシウム結晶形成に関する研究」、日泌尿誌、78巻、2号(1987)
- 2) 日本尿路結石症学会：『尿路結石症のすべて』医学書院 (2008)
- 3) 高崎悦司：「日本における尿路結石症の歴史」、泌尿器外科、25号 (2012)
- 4) 欧阳建明：「不同模拟体系中草酸钙结晶的比较研究」、高等学校化学学报、12号 (2002)

謝辞

本修士研究にご指導して頂いた志村史夫教授に心より御礼申し上げます。また、研究にアドバイスと指導をして頂いた吉川尚子講師と笠谷裕史教授、早川一生技術課長に深く感謝の意を示します。

窒素プラズマによるサファイア基板上への AlN 単結晶成長に関する研究

Study on AlN Single Crystal Growth on Sapphire Substrates under Nitrogen Plasma

濱川 和希

Kazuki HAMAKAWA

1. はじめに

窒化物半導体 GaN, InN, AlN やその混晶半導体は、0.8～6.3[eV](近赤外～遠紫外)の幅広いバンドギャップを有する。混晶半導体の混晶比を変化させることで、バンドギャップが可変可能であり、発光・受光デバイス材料として期待されている。しかし、窒化物半導体育成の問題点として、800℃～2200℃あるいは 10MPa～6GPa といった高温、高圧下での育成条件が必要である。また、窒化物半導体デバイス作成の基板となるサファイア(Al₂O₃)基板との格子不整合率が数十%と大きいため、多結晶化、転位が生じる。この問題を解決するために、Al₂O₃ 基板の表面に AlN 単結晶層を形成し、格子不整合の緩衝層とする方法を用いる。

本研究では Al₂O₃ 基板上への AlN 単結晶層の形成において、窒素プラズマにより、Al₂O₃ 基板中の酸素原子を窒素プラズマ中の活性化窒素原子により置換する窒素プラズマ AlN 転換技術を開発した。この技術によって、低温、低圧で高品質 AlN 転換層形成が期待できる。研究の目的は、(1)AlN 転換層形成における圧力依存性、(2)AlN 転換層における時間依存性、(3)窒素による酸素置換過程の検討、(4)CL により結晶品質の解析をし、さらに(5)AlN 転換層上への InAlN 混晶層形成を行った。

2. 実験方法

図1は窒素プラズマによる AlN 転換層の形成過程の原理図である。窒化ホウ素(BN)坩堝内に設置した Al₂O₃ 基板に窒素プラズマを照射すると、酸素原子が活性化した窒素原子により置換し、Al₂O₃ 基板の上に AlN 単結晶層が形成できる可能性がある。

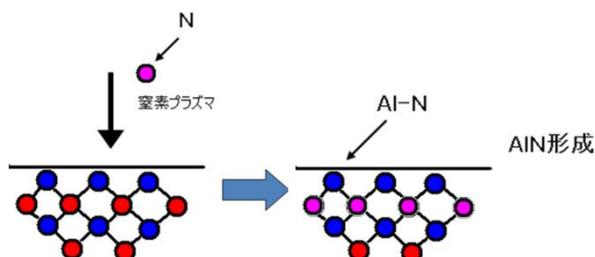


図1 AlN 単結晶層形成の過程

実験手順は、マイクロ波プラズマ CVD 装置を使用し、成長装置内を真空度 2.3×10^{-3} Pa 付近まで真空引きした。窒素ガスを導入し、マイクロ波により、窒素プラズマを発生させ、Al₂O₃ 基板上に照射した。窒化する基板は、単結晶 Al₂O₃(0001)ウエハーを 17×17mm に切断し、BN 坩堝に基板を水平に置き、装置内に設置した。窒化には窒素流量 100ccm、プラズマ照射時の圧力を 500～1500Pa、窒素プラズマ照射時間を 2～8 時間の間で順次変化させて試料を作成した。また、In_xAl_{1-x}N 混晶成長は窒素プラズマ溶液法を用いてプラズマ照射時間 3 時間、プラズマ照射時の圧力を 1000Pa とした。原料組成比は、In : Al=25:75, In : Al=50:50 [mol.%]とした。作成した試料は、EPMA による成分分析、表面観察を行い、CL で発光波長から結晶品質を解析し、結晶品質結晶構造解析は XRD を用いて行った。

3. 実験結果

図2には圧力 1000Pa におけるプラズマ照射時間 2～8 時間と変化させて成長させた試料の XRD 測定結果を示す。いずれの試料も AlN(0002)の回折ピークが検出された。この結果は Al₂O₃(0001)基板の面方位に対して同方向の AlN(0002)が成長していることを示唆しており、基板方位を受け継いだ AlN 転換層を得られることが確認された。

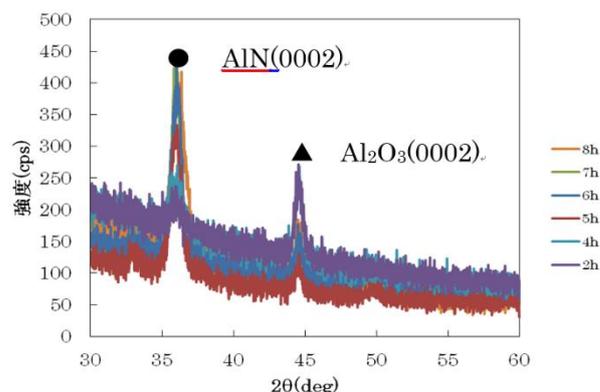
図2 Al₂O₃(0001)基板上へ形成した AlN 転換層の時間変化における XRD 測定結果

図3は、Al₂O₃(0002)回折ピークに対する AlN(0002)回折ピークの X線強度比とプラズマ照射時間の関係を示す。プ

ラズマ照射時間が 2h から 5h の間で、X 線強度比は急激に増加し、AIN(0002)回折強度ピークが増加することが確認できた。AIN 転換層には依存性がみられ、照射初期に転換層厚さが急激に成長し、その後飽和することが示唆された。

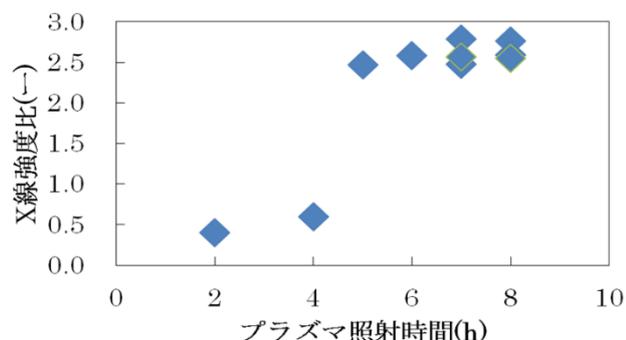


図3 Al₂O₃ ピークに対する AIN ピークの X 線強度比

図4に作成平均温度 525°C と 675°C のプラズマ照射時間の平方根と AIN 転換層の膜厚の関係を示す。時間の平方根に対して、AIN 転換層の膜厚が線形的に増加する傾向が見られた。拡散係数を求めた結果 525°C は、 $4.5 \times 10^{-12} [\text{cm}^2/\text{s}]$ 、675°C は、 $1.7 \times 10^{-11} [\text{cm}^2/\text{s}]$ となった。この値は Al への窒素プラズマ照射における窒素の拡散係数 $1.86 \times 10^{-13} [\text{cm}^2/\text{s}]^1$ 、 $4.6 \times 10^{-14} [\text{cm}^2/\text{s}]^2$ と比較して一桁から二桁大きいため、Al₂O₃(0001)基板中に活性化した窒素原子が高速で拡散していると考えられた。得られた拡散係数からアレニウスの式を用いて活性化エネルギーを算出した。525°C ~ 675°C の温度範囲で、活性化エネルギーは 13.3 kcal/mol となった。この結果は GaAs の As の自己拡散の活性化エネルギーである 236 kcal/mol³⁾ と比較すると 1/18 倍であった。GaAs に比べ高融点の Al₂O₃ における Al-O 結合を低い活性化エネルギーで切断し、Al-N 結合を形成したことが示唆された。

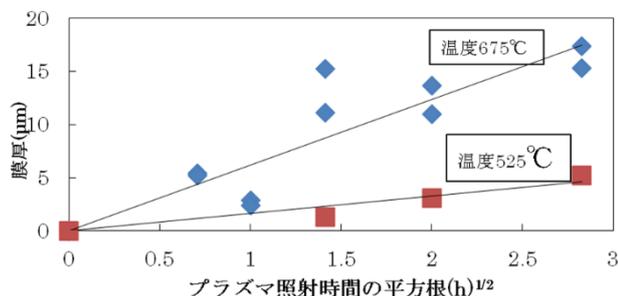


図4 プラズマ照射時間の変化による AIN 転換層の膜厚の変化

図5に AIN バンド端発光を含む準位の半値幅を示す。バンド端発光の半値幅は、0.60~0.63(eV)であり、圧力 100~2000Pa の間では、市販の PVT 法の半値幅と比較すると半分以下であり、結晶の品質としては、本研究の窒素プラズマによる AIN 転換層の方が勝っていることが分かった。

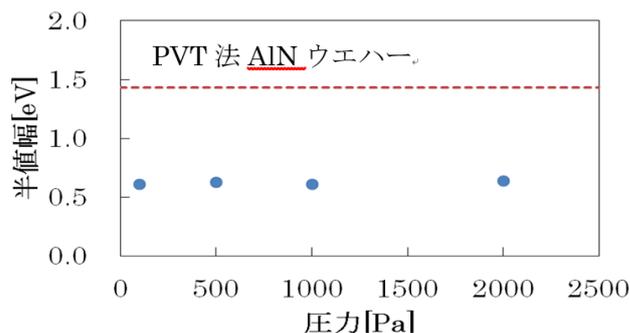


図5 AIN バンド端発光を含む準位の半値幅

図6には原料組成比を変化させた In_xAl_{1-x}N の XRD 解析結果を示す。In:Al=25:75, In:Al=50:50 とともに In_xAl_{1-x}N 混晶のピークが確認された。面間隔から混晶比 x を求めた結果 In:Al=25:75 は、x=0.61, In:Al=50:50 は、x=0.57 となった。混晶相は確認できたが、AIN 相も析出しており、非混和が生じ、In_xAl_{1-x}N が単相成長できなかったと考えられる。

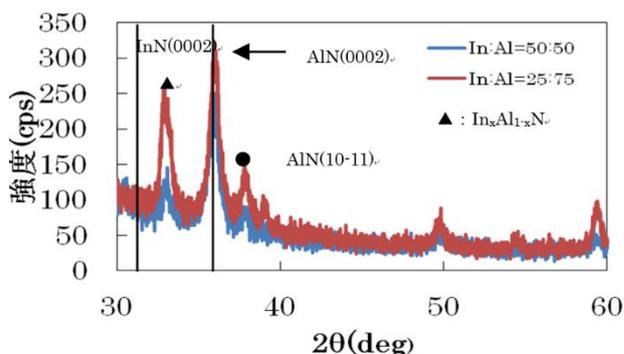


図6 原料組成比を変化させた InAlN の XRD 解析結果

4. まとめ

窒素プラズマを用いて Al₂O₃ 基板上に低温、低圧下で AIN 転換層の単結晶形成に成功した。プラズマ照射時間を増加させると共に、転換層膜厚が増加する傾向を確認した。拡散係数、活性化エネルギーを算出した結果、Al-O 結合が強固にも関わらず、低い活性化エネルギーで Al-N 結合へ転換させることができた。AIN バンド端発光を含む準位の半値幅から高品質な AIN 単結晶層の形成が確認された。AIN 転換層上に InAlN 混晶を成長させたが、多相成長となった。

5. 参考文献

1. P.Visuttiptikul, T.Aizawa, H.Kuwahara, Materials Transactions, Vol.44, No.7, pp.1412-1418(2003)
2. Y.Lu, G.Cong, X.Liu, D.C.Lu, Q.Zhu, X.Wang, J.Wu and Z.Wang, J.Appl. Vol.96, pp.4982-4988(2004)
3. 青山昌治, 徳山巍, “電子材料工学”, 電気学会(1982)

3. 機器利用状況

1. 学内利用状況

平成27年度に機器利用した研究室数： 19 研究室

平成27年度から、学内利用料金を一部変更した。

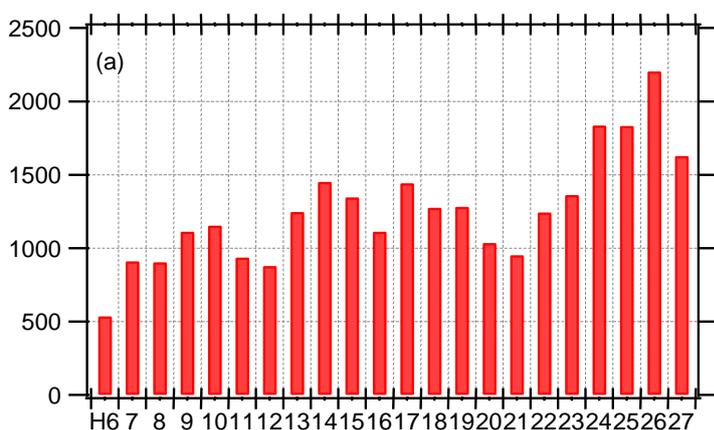


図1 (a) 学内利用件数の推移

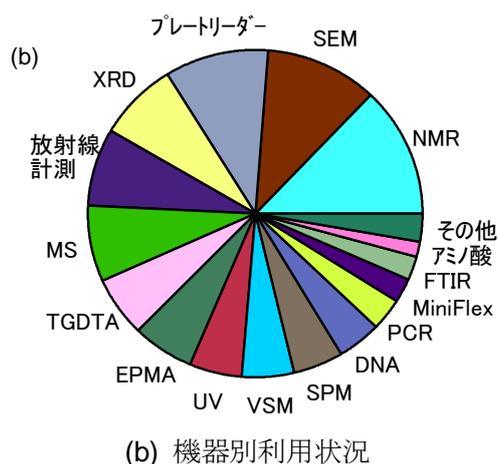


図1 (b) 機器別利用状況

2. 学外利用状況

平成27年度に機器利用した事業所数： 26 事業所

平成27年度から、学外利用料金を一部変更した。

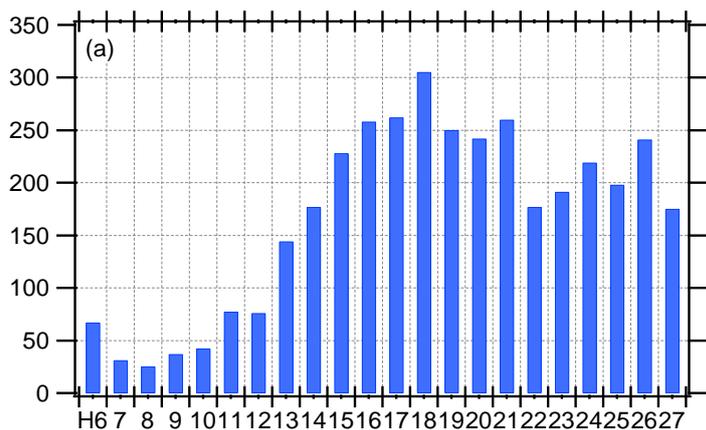


図1 (a) 学外利用件数の推移

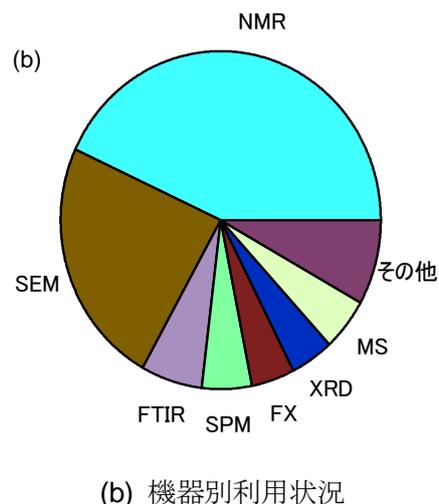


図1 (b) 機器別利用状況

4. 分析機器紹介：示唆走査熱量分析計(DSC)と電子スピン共鳴装置(ESR)

1. 示唆走査熱量分析計(DSC)

【機種】(株)島津製作所 DSC-60 Plus (図1参照)

【原理】DSCは、試料昇温時の吸熱および発熱に伴う熱量変化を検出する装置である。DSCは、高分子材料などの相転移や化学反応のエンタルピー、融解熱等熱物性を評価することができる。本年度導入したDSC-60 Plusは熱流束型DSCであり、測定温度は-140~600℃(液体窒素使用時)である。

【測定例】ポリエチレンテレフタレート(PET)の熱的挙動を測定した(図2)。73.8および145.0℃に、それぞれガラス転移および結晶化に伴う発熱ピークが観測されたことから、測定に用いたPETは非晶質であったことが分かる。また、252.5℃に融解に伴う吸熱ピークが観測された。以上のようにDSCを用いることで、相転移や融点など熱物性を測定することができる。



図1 DSC-60 Plus 外観。

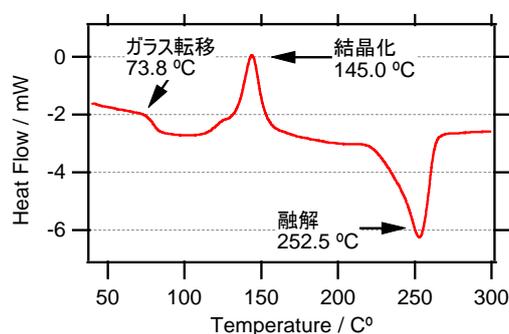


図2 PETのDSCチャート

2. 電子スピン共鳴装置(ESR)

【機種】(株)JEOL RESONANCE JES-RE1X (図3参照)

【原理】ESRは核磁気共鳴法(NMR)と同様の原理に基づく磁気共鳴法の一つであり、試料中のラジカルの定性および定量分析を行うことができる。不対電子(ラジカル)を有する試料に、静磁場下で特定周波数のマイクロ波を照射すると、マイクロ波の共鳴吸収(電子スピン共鳴)が観測される。本年度、自作した自動測定システムおよびスペクトルシミュレーションプログラムを整備し、従来装置の改善を行った。

【測定例】図4に、1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidine (TEMPOL、図4挿入図)溶液のESRスペクトルを示す。観測されたESRスペクトルは、同強度を有する3本のピークを示した。これは、 ^{14}N (核スピン $I = 1$)による超微細相互作用に起因し、分裂幅より超微細相互作用定数(a_{H}) 1.55 mTを見積もった。図4の黒線は、 $a_{\text{H}} = 1.55$ mT用いた理論曲線であり、実験値を良く再現している。以上のように、ESRは試料中のラジカルを選択的に分析することができる。



図3 RE-1X 外観。

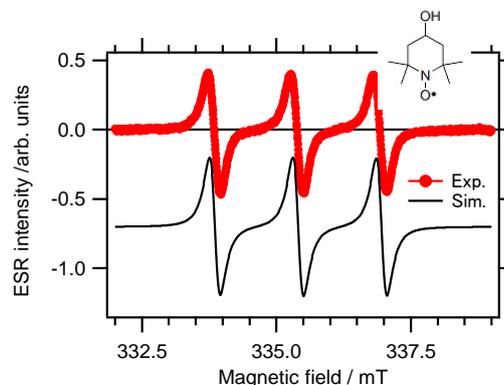


図4 TEMPOLのESRスペクトル。黒線はシミュレーションを表す。

5. 分析事例

1. 波長分散型蛍光 X 線分析装置 ZSX Primus 2 によるシリコン塗布量の測定



キーワード

- ✓ 元素分析
- ✓ 特定元素定量分析
- ✓ シリコン塗布量
- ✓ 蛍光 X 線
- ✓ 波長分散(高エネルギー分解能)

はじめに

本センターが有する波長分散型蛍光 X 線分析装置を用いて、基材上のシリコン塗布量を定量分析した事例を紹介する。蛍光 X 線分析装置 ZSX Primus 2 は、波長分散による高エネルギー分解能を実現しており、簡単な操作で元素分析(適用元素: B~U)および特定元素の定量分析を行うことができる。

実験

約 4cm 角に成型した試料を試料台(開口寸法 $\phi = 30$ mm, 図 1)に固定して、シリコンの蛍光 X 線スペクトルを測定した。測定条件を以下に示す。

X 線管 : Rh ターゲット,
 30 KV, 100 mA
 分光結晶 : PET
 測定径 : 30 mm
 測定雰囲気 : 真空
 測定時間 : 10 分

結果

図 2 の挿入図は、シリコンの蛍光 X 線スペクトルである。シリコン塗布量が既知である種々の標準試料を用いて、蛍光 X 線スペクトルのピーク強度を測定することで作成した検量線を図 1 に示す。求めた検量線の相関係数が高いことから、信頼性が高いことがわかる。表 1 に測定した未知試料のシリコン塗布量を示す。



図 1 試料固定治具

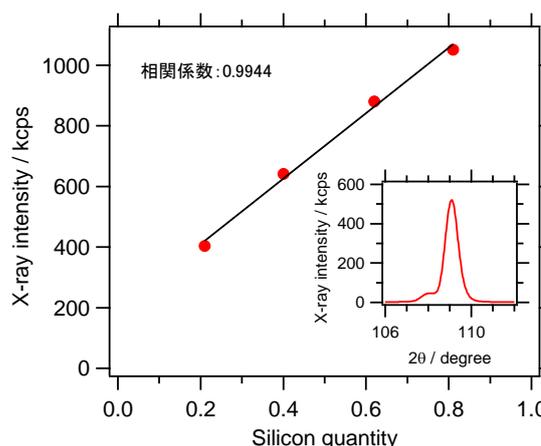


図 2 シリコン付着量の検量線。挿入図はシリコンの蛍光線スペクトルを表す。

表1 シリコン付着量の測定結果

試料番号	X線強度 (kcps)	塗布量
1	484.610	0.27
2	452.843	0.24
3	438.504	0.23
4	307.637	0.10
5	285.840	0.083

まとめ

蛍光X線分析装置 ZSX Primus 2 を用いて、迅速かつ簡単に特定元素の定量分析を行えることを紹介した。本センターの蛍光X線分析装置は、本稿で示した定量分析以外にも元素マッピング分析の機能を有しており、様々な分析に活用することができる。

2. 走査型電子顕微鏡装置 JSM-5610LV による破断面の組成分析と破断原因の究明

キーワード

1. 元素分析
2. 破断面
3. 疲労破壊
4. 疲労痕

装置 JSM-5610LV (JEOL)



はじめに

センターが有する走査型電子顕微鏡装置を用いて、破断面の組成分析と破断面を高解像度観察した事例を紹介する。本装置はエネルギー分散型X線装置(EDS)を付属しており、簡単な操作で迅速に元素分析(適用元素：B～U)を行うことができる。

実験

形状の試料を試料台に固定して、破断面の二次電子像の観察および元素分析を行った。測定条件を以下に示す。

加速電圧 : 15 kV 観察像 : 二次電子像
 測定雰囲気 : 高真空モード 倍率 : 7000 倍

結果

図2は、破断面の二次電子像である。破断面の外側(図2 a,b)では、典型的な疲労痕の特徴である縞模様が観察された。一方、破断面の中心部(図2 c)では、破断時に形成されるディンプル形状が観察された。このことから、定常的な低強度の負荷が破断原因であると断定した。(詳細は次項の解説記事参照。)

図3は、破断面の元素分析結果である。鉄製破断面にほとんど不純物が含まれていないことから、材質異常はないと結論した。

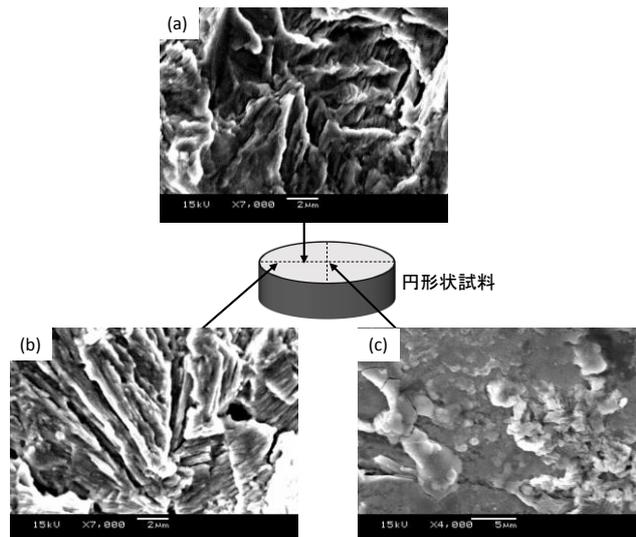


図2 破断面の二次電子像

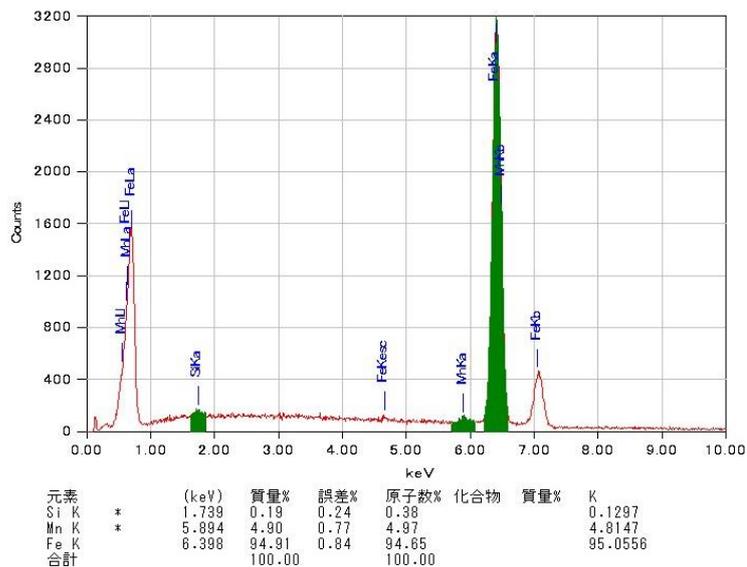


図3 組成分析結果。縦軸は特性 X 線強度、横軸はエネルギーを表す。

まとめ

走査型電子顕微鏡装置 JSM-5610LV を用いて、破断面の組成分析と判断原因の特定結果を紹介した。本センターの走査型電子顕微鏡装置は、本稿で示した組成分析および二次電子像の観察以外にも、低・高真空における反射電子像を観察可能であり、様々な分析に活用することができる。

謝辞

本稿で取り上げた内容は、材料力学の専門家である静岡理科大学 理工学部 機械工学科 服部敏雄 特任教授の助言のもとで行われた分析結果であり、深く感謝申し上げます。

破断原因の解説

服部 敏雄 静岡理科大学 機械工学科 特任教授

この種の破損解析は、

- ① 破損部位設計応力の確認と疲労限との比較。
- ② マクロ破断面の観察と設計応力との比較。
- ③ ミクロ破断面観察による詳細確認。

で行われる。

今回の事例では基本的な負荷はねじりであり、そのせん断応力 τ は

$$\tau = \frac{T}{\frac{\pi D^3}{16}}$$

で計算されるが、この値は素材の疲労限 τ_{w0} と比較して低いため、他の負荷の可能性が考えられた。

まずマクロ破面観察（肉眼、ルーペ）で、下図の図1のような皿状破面である場合、

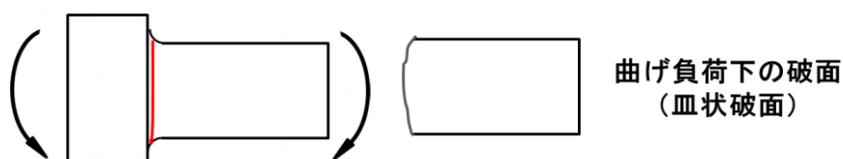


図1 繰返し曲げ負荷下の破面

破損の原因は、繰返しねじり疲労ではなく、繰返し曲げであることが分る。繰返しねじり負荷下の破面の特徴は、図2の如くギザギザ状破面となる。

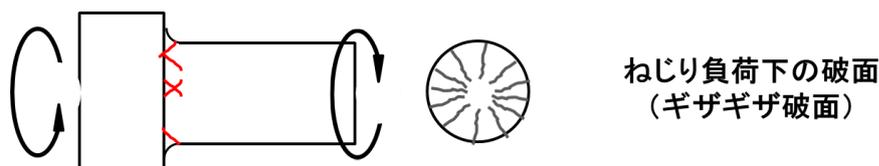


図2 繰返しねじり負荷下の破面

また、その負荷の大きさも、図3の負荷形態、応力レベルの事例からもわかるように低応力であったことも明白であり、疲労限あたりでなかったかと推測される。

次にミクロ破面であるが、これは分析センターのSEMで撮影いただいた、7000倍の破面写真からわかるようにストライエーションが観察され疲労破面であったことが観察されている。鋼材の代表的なストライエーションSEM写真は図4に示すがこの縞々一本当たりが負荷一回ごとのき裂進展となる。このき裂の進展の模式図を図5に示す。

この縞々の幅（ストライエーション幅）から負荷応力振幅を予測する方法はあるが詳細および前述の確認等は以下の参考文献（図6にも表紙）を参考に願いたい。

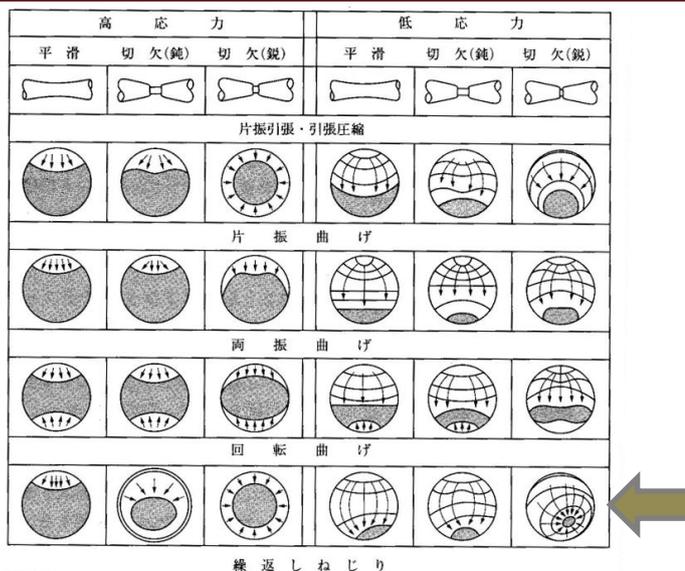


図3 負荷形態、負荷応力レベルと破面形態

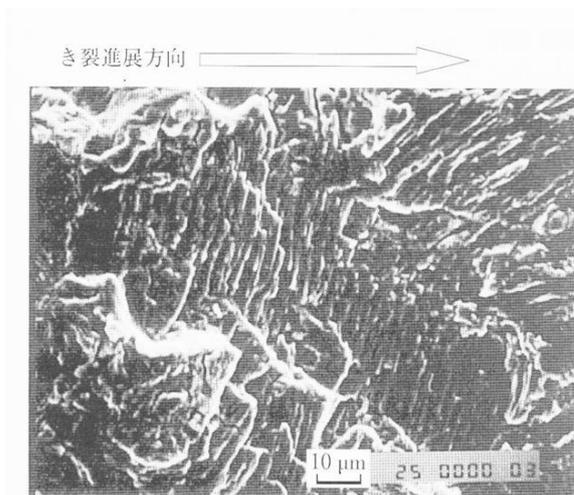


図4 S35C鋼の疲労破面SEM写真

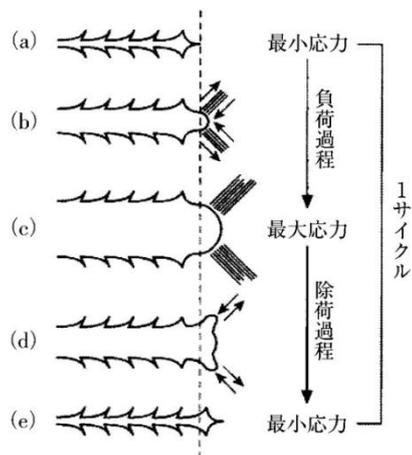


図5 ストライエーションの発生模式図

破面解析事例の教科書・参考書

- ・ N T S, 破壊力学体系
- ・ (株) テクノシステム、最新フラクトグラフィー各種材料の破面解析
- ・ 日刊工業新聞社、製品設計のための材料力学と疲労強度設計入門



図6 強度解析および破面解析の参考文献

6. 機器分析講座

1. はじめに

平成4年度から先端機器分析センターでは、学内の研究者や学生だけでなく地域の技術者を対象にした機器分析講座を開催しています。平成22～26年度の5年間、文部科学省・私立大学戦略的研究基盤支援事業「省資源型の地域産業創成を目指した微量元素分析・マッピング技術の開発と応用」の採択を機に、1年に複数回の機器分析講座を行ってきました。また平成26年度から静岡県工業技術研究所と共催で機器分析講座を行っており、静岡県の試験研究機関と連携を深めています。本年度は、以下に示す機器分析講座を開催しました。

① 「ICP 発光分光分析法の基礎」

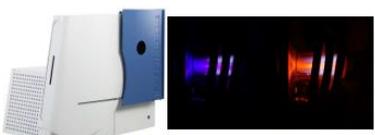
平成27年7月

第30回機器分析講座
「ICP 発光分光分析法の基礎」講座のご案内

静岡電気大学
先端機器分析センター センター長 吉田 豊

ICP 発光分光分析装置は水溶液中に含まれる微量元素の定性・定量を行う装置で、ppb から ppm 程度の濃度の試料を分析できます。今回はこの装置を使って、ICP 発光分光分析法を対象とした機器分析講座を静岡工業技術研究所と連携して企画しました。講座では、(株)日立ハイテクサイエンス夏井茂己氏が「ICP 発光分光分析法の原理」と題して講演を、また、本学 物質生命科学科 山崎誠志准教授が「固体材料の元素分析」と題し、さらに、静岡工業技術研究所 上原研究員の岡本志氏が「ICP 発光分光分析法の応用」と題して講演を行います。また ICP 発光分光分析装置のデモ実験も (株)日立ハイテクサイエンス社の協力により行います。

ご興味のある方は是非、ご参加下さいませよう、ご案内申し上げます。



SPECTRO BLUE (株)日立ハイテクサイエンス社カタログより

第30回機器分析講座「ICP 発光分光分析法の基礎」

日 時：平成27年 8月28日(金) 午前10時から午後5時まで

会 場：静岡電気大学 講 義：教養棟505講義室
講 師：先端機器分析センター

定 員：30名程度(定員になり次第締め切りいたします。)

参加費：無料

申 込：FAX (0538-45-0110) でお申し込み下さい
お問い合わせ先 静岡電気大学 〒437-8555 浜井市豊沢2200-2
先端機器分析センター 早川、藤川 (0538-45-0175)

共 催：静岡工業技術研究所 後 援：マッピング技術研究会

② 「多結晶試料の方位解析法」

平成27年10月

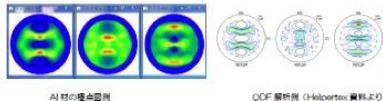
第31回機器分析講座
「多結晶試料の方位解析法」講座のご案内

静岡電気大学
先端機器分析センター センター長 吉田 豊

金属や高分子等の結晶性材料の方位分布や集合組織状態は、材料の機械的特性などの性能と強い関係があるので、方位やその比率等を定量的に解析することが材料の特性を活かす上で重要になっています。

そこで今回は、X線回折装置を使った、多結晶試料の方位解析を行うツール (GTR, LaboTex) の利用法を中心とした機器分析講座を企画しました。講座では、結晶方位測定解析技術アドバイザーの山田義行氏が「多結晶試料の方位解析ツール (GTR, LaboTex) の使用法」と題して講演を、また、午後には「SmartLab による計測実習」、さらに、そのデータを使っての「方位解析ツール (GTR, LaboTex) による解析実習」も行う予定です。

ご興味のある方は是非、ご参加下さいませよう、ご案内申し上げます。



AI 材の方位解析 ODF 解析例 (LaboTex 資料より)

第31回機器分析講座「多結晶試料の方位解析法」

日 時：平成27年11月26日(木) 午前10時から午後5時まで

会 場：静岡電気大学 講 義：先端機器分析センター セミナー室
講 師：先端機器分析センター 303室

定 員：20名程度(定員になり次第締め切りいたします。)

参加費：無料

申 込：FAX (0538-45-0110) でお申し込み下さい
お問い合わせ先 静岡電気大学 〒437-8555 浜井市豊沢2200-2
先端機器分析センター 早川、藤川 (0538-45-0175)

後 援：マッピング技術研究会

③ 「材料の微細組織の観察」

平成28年1月

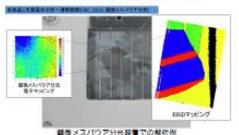
第32回機器分析講座
「材料の微細組織の観察」講座のご案内

静岡電気大学
先端機器分析センター長 吉田 豊

電子顕微鏡は拡大観察の手段にとどまらず、材料の組成や特性等を多角的に解析する手段として、近年著しい進歩を遂げています。

今回はこの電子顕微鏡を用いた「材料の微細組織の観察」を主とした機器分析講座を浜松工業技術支援センターと連携して企画しました。講座では、名古屋大学・超高温電子顕微鏡施設 殿島の武蔵教授を招き、「超高温電子顕微鏡施設による材料微細構造解析」と題して講演をしていただきます。また、本学 物質生命科学科吉田教授が「電子顕微鏡による材料の観察」と題し、さらに、浜松工業技術支援センター 上原研究員の吉岡氏が「電子顕微鏡を用いた材料の微細組織観察による不良原因解析事例」と題して講演を行います。また電子顕微鏡メーカーの日本電子株式会社から「電子顕微鏡の最新技術動向」(仮題)と題して講演を行います。電子顕微鏡施設の最新技術から日常の分析事例まで総合的に学べる講座になる予定です。

ご興味のある方は是非、ご参加下さいませよう、ご案内申し上げます。



電子顕微鏡による材料の微細組織観察

第32回機器分析講座「材料の微細組織の観察」

日 時：平成28年3月1日(木) 午前10時から午後5時まで

会 場：静岡電気大学 講 義：教養棟505講義室
講 師：先端機器分析センター

定 員：30名程度(定員になり次第締め切りいたします。)

参加費：無料

申 込：FAX (0538-45-0110) でお申し込み下さい
お問い合わせ先 静岡電気大学 〒437-8555 浜井市豊沢2200-2
先端機器分析センター 早川、藤川 (0538-45-0175)

共 催：浜松工業技術支援センター 後 援：微量元素分析・マッピング技術研究会

2. 第30回機器分析講座「ICP 発光分光分析法の基礎」

日時	【講義】平成27年8月28日(金) 午前10時より午後2時50分 【実習】平成27年8月28日(金) 午後3時より午後5時
会場	【講義】静岡理科大学 教育棟 505 講義室 【実習】静岡理科大学 先端機器分析センター2階
講師	日立ハイテクサイエンス(株)分析応用技術部 夏井克己 氏 静岡理科大学 物質生命科学科 准教授 山崎誠志 静岡県工業技術研究所 環境科 上席研究員 岡本哲志 氏
参加者	教職員 5名/学生 10名/学外参加者 15 事業所 16名/合計 31名

講義



実習



3. 第31回機器分析講座「多結晶試料の方位解析法」

日時	【講義】平成27年11月26日(木) 午前10時-午後11時30分, 午後3時10分-午後5時 【実習】平成27年11月26日(木) 午後1時-午後3時
会場	【講義】静岡理科大学 先端機器分析センター1階 【実習】静岡理科大学 先端機器分析センター3階
講師	結晶方位測定解析技術アドバイザー 山田 義行 氏
参加者	教職員 6名/学生 4名/学外参加者 2 事業所 2名/合計 12名

講義



4. 第32回機器分析講座「材料の微細組織の観察」

日時	【講義】平成28年3月1日(火) 午前10時-午後11時30分, 午後1時-午後4時30分 【見学】平成28年3月1日(火) 午後4時30分-午後5時
会場	【講義】静岡理科大学 教育棟 302 講義室 【見学】静岡理科大学 先端機器分析センター
講師	名古屋大学・未来材料・システム研究所・高度技術実践センター 武藤 俊介 教授 日本電子(株)SM 事業ユニット SM アプリケーション G 中嶋 香織 氏
参加者	教職員 8名 / 学生 12名 / 学外参加者 9名 / 事業所 13名 / 合計 33名

講義



見学



編集後記

若い力に期待して

24年ぶりに新しい職員が着任しました。やる気と馬力のある若い力は激動する社会環境の変化に適応する可能性やパワーを感じさせます。この若い力を活かした新たな技術サービスの提供を目指します。

技術課 先端機器分析センター担当課長 早川一生

編集後記改め自己紹介

先端機器分析センターに着任してから、まもなく一年が過ぎようとしています。私の生まれは新潟県の北に位置する粟島という小さな島で、生まれてから前職まで新潟県に住んでいました。冬場は特に悲惨な気候の新潟県から移り住んできたからか、静岡県の温暖な気候に日々感動しています(特に私の妻)。前職では新潟大学の産学地域人材育成センター 研究員として、スピン化学の観点から有機物質の光物性について実験的・理論的手法を用いて研究していました。先端機器分析センターに着任して驚いたことは、中小規模の大学ながら多種多様な分析機器が集約され、維持管理されている点です。また、ほとんどの機種を学外に開放おり、学内外利用率が高い全国的にも稀有な施設の一つだと思います。今後は、早川技術課長が築いた本センターを継承するだけでなく、自身の専門分野を活かして、先端機器分析センターの発展に邁進していきたいと思います。今後ともよろしくお願いします。

技術課 先端機器分析センター担当 脇川祐介





静岡理工科大学・先端機器分析センター

<http://www.sist.ac.jp/kiki>

TEL: 0538-45-0175

FAX: 0538-45-0176

〒437-8555 静岡県袋井市豊沢 2200-2