

Research Reports of Nagoya
Municipal Industrial Research Institute

ISSN 0369-3333
CODEN:NASKAR

名古屋市工業研究所
研究報告
No.103

2 0 1 8

名古屋市工業研究所

名古屋市工業研究所 研究報告

No. 103(平成 30 年)

目次

論文

1. 低減衰遮音材の垂直入射音響透過損失測定におけるフィルムを利用した試験片設置方法の考察
..... 山内健慈 1
2. 損失係数測定装置による振動減衰特性評価
..... 山田博行、山内健慈 6
3. 難接合材料の接合技術に関する研究
..... 岡東寿明、毛利猛、松井則男 10
4. 数種の試料の共同分析結果 (第 41 報)
..... 大橋芳明、野々部恵美子、柴田信行 14
5. ニッケルめっき皮膜中の微量硫黄の XAFS 状態解析
..... 加藤雅章、松本宏紀、三宅猛司 18
6. ナノセルロースブレンドによるポリプロピレンカーボネートの物性改良
..... 高木康雄、松下聖一、小田三都郎 22
7. ナノセルロースへの化学修飾とその物性
..... 高木康雄、中野万敬、林英樹、加藤雅章 26
8. 鉄錯体担持酸化タングステンを用いた可視光応答型光触媒の開発
..... 岸川允幸、川瀬聡、林朋子、浅野成宏、松村大植、小野さとみ 31
9. 高炉スラグの共同分析結果
..... 野々部恵美子、大橋芳明、柴田信行、小野さとみ 35

技術ノート

1. 炭素材料を用いた燃料電池用電極の開発と物性評価
..... 宮田康史、片山新太 40
2. 浸透探傷検査法の CFRP 積層板への適用に関する検証
..... 深谷聡、夏目勝之、丹羽淳 44
3. セメントを含む酸化チタン皮膜のリートベルト法を用いた組成分析
..... 川瀬聡、岸川允幸、林朋子、小野さとみ 48

既発表論文抄録

1. イミプラミン含有ポリマーを添加したポリエステルブレンドの相容性の蛍光測定による評価
…………… 林英樹、前田雅将、鳴尾泰希、尾之内千夫、原田征、石垣友三 …… 50
2. ポリ（フェナザシリン）のプラスチックブレンドへの添加が蛍光特性および耐衝撃性に与える効果
…………… 林英樹、原田征、前田雅将、尾之内千夫 …… 51
3. 部分的 *N*-メチル化芳香族ポリアミドランダム共重合体の構造及び透過性能の相関
…………… 相羽誉礼、伊藤賢志、徳山尊大、富岡洋樹、東原智哉、上田充、松本英俊 …… 52
4. 界面活性剤処理を施したカーボンナノチューブ添加によるポリベンズイミダゾール半透膜の透過流速の向上
相羽誉礼、張紹玲、Tuguldur Davaajargal、赤坂修一、芦沢実、鶴岡秀志、古月文志、松本英俊 …… 53
5. 酸化チタン光触媒粉体を用いたコンクリートブロックの安価な防汚コーティング方法
…………… 小野さとみ、岸川允幸、川瀬聡、林朋子、浅野成宏 …… 54
6. 抽出試薬を用いた連続向流泡沫分離法によるパラジウムの選択的分離回収の検討
…………… 木下武彦、石垣友三 …… 55

特許抄録

1. 「パーフルオロポリエーテル油の拡散防止剤、並びにフッ素系潤滑剤」および「非拡散性フッ素系潤滑剤組成物」
…………… 山中基資、中野万敬、松村裕介、棚橋徹彦 …… 56

Research Reports
of
Nagoya Municipal
Industrial Research Institute

No. 103 (2018)

CONTENTS

Papers

1. Considerations of Specimen Mounting Method Using a Film for Normal Incidence Sound Transmission Loss Measurement of Low Damping Acoustic Insulation Materials
..... Kenji YAMAUCHI 1
2. Evaluation of Vibration Damping Property Using Loss Factor Measurement System
..... Hiroyuki YAMADA and Kenji YAMAUCHI 6
3. Material Properties of Difficult-to-Weld Materials Welded by Laser Beam
..... Kazuaki OKATO, Takeshi MOHRI and Norio MATSUI 10
4. Result of Co-operative Analysis (Part 41)
..... Yoshiaki OHASHI, Emiko NONOBE and Nobuyuki SHIBATA 14
5. XAFS Analysis of Sulfur in Nickel Plating
..... Masaaki KATO, Hiroki MATSUMOTO and Takeshi MIYAKE 18
6. Improving Physicality of Polypropylene Carbonate (PPC), Blended with Various Nano-celluloses
..... Yasuo TAKAGI, Seiichi MATSUSHITA and Mitsuo ODA 22
7. Study of Several Kinds of Chemically Modified Nano-cellulose and their Properties
..... Yasuo TAKAGI, Kazunori NAKANO, Hideki HAYASHI and Masaaki KATO 26
8. Development of Visible Light-responsive Photocatalyst using Iron Complex-loaded Tungsten Oxide
..... Nobuyuki KISHIKAWA, Satoru KAWASE, Tomoko HAYASHI, Narihiro ASANO,
Daiki MATSUMURA and Satomi ONO 31
9. Results of Co-operative Analysis of Blast Furnace Slag
..... Emiko NONOBE, Yoshiaki OHASHI, Nobuyuki SHIBATA and Satomi ONO 35

Technical Note

1. Development and Characterization of Electrode for Fuel Cells Using Carbon Materials
..... Yasushi MIYATA and Arata KATAYAMA 40
2. Verification of Penetrant Testing for CFRP Laminates
..... Satoshi FUKAYA, Masayuki NATSUME and Atsushi NIWA 44
3. Composition Analysis using Rietveld Method for TiO₂ Film Containing Cement
..... Satoru KAWASE, Nobuyuki KISHIKAWA, Tomoko HAYASHI and Satomi ONO 48

Abstracts of Papers Published in Other Formals

1. Fluorescent Additive for Estimation of Compatibility of Polyester Blend by Imipramine-containing Polymer
Hideki HAYASHI, Masanobu MAEDA, Taiki NARUO, Yukio ONOUCHI, Masaki HARADA and Yuzo ISHIGAKI ··· 50
2. Effect of Addition of Poly(phenazasiline) to Plastic Blends for Fluorescent Properties and Impact Strength
·····Hideki HAYASHI, Masaki HARADA, Masanobu MAEDA and Yukio ONOUCHI ····· 51
3. Structure-property Relationships of Random Aromatic Copolyamide Membranes by the Partial N-methylation of Amide Linkages
·····Motohiro AIBA, Kenji ITO, Takahiro TOKUYAMA, Hiroki TOMIOKA, Tomoya HIGASHIHARA ·····
Mitsuru UEDA and Hidetoshi MATSUMOTO ····· 52
4. Enhancing Water Flux through Semipermeable Polybenzimidazole Membranes by Adding Surfactant-treated CNTs
Motohiro AIBA, Shaoling Zhang, Tuguldur Davaajargal, Shuichi AKASAKA, Minoru ASHIZAWA ·····
Shuji TSURUOKA, Bunshi FUGETSU and Hidetoshi MATSUMOTO ····· 53
5. Low-cost Preparation Method for Anti-dirt Coating on Concrete Block using Titanium Oxide Photocatalytic Powder
·····Satomi ONO, Nobuyuki KISHIKAWA, Satoru KAWASE, Tomoko HAYASHI and Narihiro ASANO ····· 54
6. Continuous Counter-current Foam Separation of Pd(II) in the Presence of Thiodiglycolamide Extractant
····· Takehiko KINOSHITA and Yuzo ISHIGAKI ····· 55

Abstracts of Patents

1. Diffusion Preventing Agent for Perfluoropolyether Oils
·····Motoshi YAMANAKA, Kazunori NAKANO, Yusuke MATSUMURA and Tetsuhiko TANAHASHI ····· 56

低減衰遮音材の垂直入射音響透過損失測定における フィルムを利用した試験片設置方法の考察

山内健慈

Considerations of Specimen Mounting Method Using a Film for Normal Incidence Sound Transmission Loss Measurement of Low Damping Acoustic Insulation Materials

Kenji YAMAUCHI

Abstract : A specimen installation method combining a resin film in the measurement of normal incidence sound transmission loss is newly devised. This method can prevent low damping acoustic insulation materials such as aluminum from being strongly influenced by the vibration characteristics determined by the constraint condition. Experiments using this method demonstrate that the results close to the mass law can be obtained and the difficulty of material comparison can be reduced.

1. 緒言

音響管での音響透過損失測定は、小型の試験片にて垂直入射条件での測定が比較的簡便に行える。そのためポーラス体などの通気性の良い材料において音響特性評価に用いられている¹⁾。しかし、遮音材と呼ばれる材料は一般に非通気性であることが多い。音響透過損失の値は材料特性に依存するだけでなく材料を設置する際の固有の境界条件（拘束方法）にも強く依存した結果になる¹⁾と言われており、遮音材のような非通気性の材料の測定や小型の試験片を使用する音響管での測定では特に注意を要するものと思われる。真田ら²⁾は、周辺固定された通気性のない弾性板において、材料の曲げ振動に注目し、質量則に近い結果が得られるような、周波数範囲と試料サイズ・損失係数の関係を導き、損失係数が大きいほど共振による音響透過損失への影響が小さくなることを明らかにしている。しかし、内部減衰の小さい非通気性材料に関しては、拘束条件で決まる振動特性の影響を抑えることが困難なため、小型の試験片で質量則³⁾に近い結果を報告した事例が見当たらないのが現状である。

質量則は音響透過損失の予測によく利用されており、大変有用な理論である。ただし、無限大板を仮定しているため、有限大板への適用は適切ではない場合がある。すなわち、有限大板の測定値が質量則による予測と大きく異なるからといって必ずしも正しく測定ができていないと判断することはできない。特に低減衰の非通気性材料が拘束の影響を強く受けた場合には、曲げ共振等の影

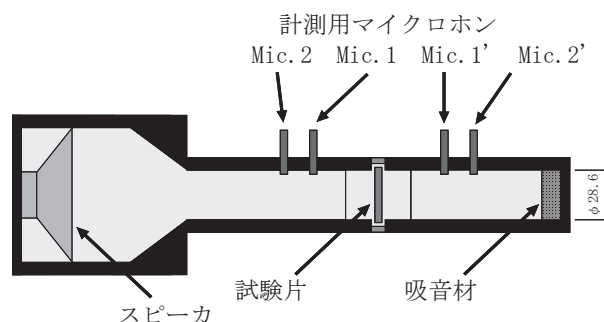


図1 垂直入射音響透過損失測定装置概略図

響があり特別な条件下での測定とみなすことができる。そのため測定結果は質量則から大きく外れ、一般性に乏しく、他材料との比較が困難なデータとなる。しかし、有限大板でも無限大板に近い状態の設置条件を実現し、質量則に近い結果が得られるならば、各種材料間の比較が容易になり、材料選定時に役立つと考えられる。

本研究では、低減衰で非通気性の遮音材について、試験片の周囲からの音漏れを防止し、かつ、拘束の影響を強く受けない設置条件を実現するため、樹脂フィルムを利用した試験片の設置方法を考案し、実験を中心にその有効性を確認した。

2. 音響透過損失測定装置

2.1 測定装置の概要

垂直入射音響透過損失の測定には、日東紡音響エンジ

ニアリング (株) (現日本音響エンジニアリング (株)) 製の WinZac MTX を使用した。その概略を図 1 に示す。測定管の両端は閉管で、一方の端にスピーカが配置され、もう一方の端は吸音処理されている。この測定管の中央付近に試験片を設置し、スピーカからランダムノイズを発生させて、試験片の両側において各々 2 箇所マイクロホンにより音圧を測定する。ただし本装置は 2 チャンネルの分析システムのため、一本のマイクロホンを参照点として固定し、もう一本の位置を変え、3 箇所にて順次測定を行う。さらに終端条件を変えてもう一巡測定し、同一試験片につき 2 通りの測定を行うことで、試験片部分の伝達マトリクスを求め、音響透過損失を計算する。

2.2 試験片設置部

試験片は緩支持用リングに収める。図 2 のように、緩支持用リングの内径は 30.6mm で、測定管の内径 28.6mm よりも 2mm 大きく、少し大きめの試験片をセットすることができる。これを測定管と同じ内径のリングで両側から挟み込むことで、管壁と試験片との間に生じる隙間からの音漏れを抑制する構造となっている。

3. フィルムを用いた試験片設置方法の考案

3.1 フィルムを用いない方法でのアルミニウム板の測定

厚さ 0.995mm、直径 30mm のアルミニウム板について、図 2 のように設置して垂直入射音響透過損失を測定した。結果を図 3 に示す。さらに図中には、質量則として知られている予測値も直線で示す。質量則の式は無限大の薄板での音響透過損失を表しており、垂直入射の場合の音響透過損失 TL_0 は、周波数を f Hz、面密度を m kg/m² とすると、次式によって表される³⁾。

$$TL_0 = 20 \cdot \log_{10}(f \cdot m) - 43 \quad [\text{dB}] \quad (1)$$

図中に白抜き菱形で示したデータは、試験片を拘束しないように緩く設置した場合の結果で、緩支持用リングに挿入し隙間を埋める処理を行わない状態で測定している。この場合には、質量則と比べると低周波域を除き全体に音響透過損失が低下していることがわかる。これは、隙間から音が漏れているためと思われる。また、黒塗りの四角で示した結果は、試験片をリングでしっかり挟み込んで固定した場合で、こちらは質量則から大きく

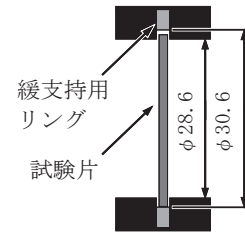


図 2 試験片設置部の断面の概略図

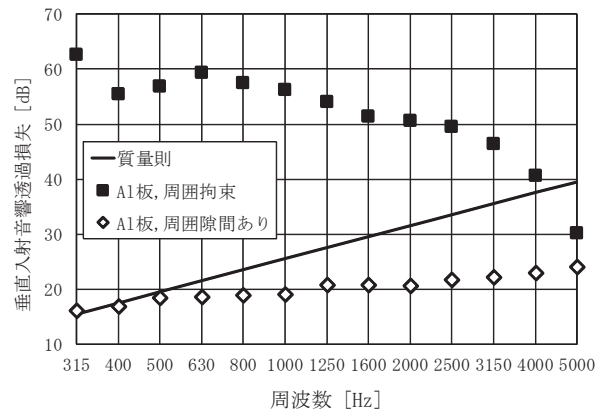


図 3 アルミニウム板(t=0.995mm)の垂直入射音響透過損失測定結果

外れた結果となっている。これは、試験片が周囲拘束された状態で振動するため、その拘束条件の影響が強く現れたものと考えられる。すなわち試験片の曲げ剛性により低周波域では音響透過損失が増加し、共振等の振動によって高周波域での音の透過が増大したと思われる。以上より、試験片の設置方法によって測定結果が大きく左右されることがわかった。また、隙間による音漏れが音響透過損失の低下を招くこと、試験片が拘束条件により決定される振動特性の影響を強く受けた場合に、特殊な条件での測定結果となり質量則とは合わず、材料間の比較が困難となることがわかった。

3.2 フィルムを用いた試験片設置方法の考案

試験片を過度に拘束せず、かつ、隙間の影響を低減する試験片設置方法として、樹脂フィルムを用いた方法を考案した。図 4 に示す。フィルムには厚さ 0.012mm のポリ塩化ビニリデン (PVDC) を使用した。フィルムを使用することで密封されるため、隙間からの音漏れの低減が期待できる。また、接着剤を使用しておらず、試験片はフィルムに密着した状態で保持され、周辺は少しはがれた状態で、強く拘束されないようになっている。

4. フィルムを使用した設置方法でのアルミニウム板の垂直入射音響透過損失の測定

フィルムを用いた設置方法によりアルミニウム板を測定した結果を図5に示す。図の通り3回の測定でもばらつきは少なく、また質量則と非常に近い結果を得ることができている。これにより試験片を過度に拘束せず、かつ、隙間の影響を低減することが実現できたと思われる。遮音材のような通気性の悪い材料においては、隙間があると音響透過損失が大きく低下する上、隙間が無いように設置すると過度に拘束された振動条件の影響が強くなることが多く、ゴムのような高減衰材料を除き有用なデータを得ることが難しいと思われるが、本研究で提案した方法によれば、低減衰の金属材料でも質量則に近い結果を得られることがわかった。

5. 予測計算によるフィルムを使った試験片設置方法の考察

5.1 予測計算方法

次に、本設置方法では試験片にフィルムを重ねた状態となるため、その影響、及び隙間の影響について、数値計算を用いて考察を行った。数値計算には日本音響エンジニアリング(株)製のSTRATI-ARTZ ver. 2.70を使用した。計算条件は、無限大板の垂直入射とし、大気圧は1013hPa、気温は25℃とした。計算モデルの例を図6に示す。なお、この計算に使用した各材料の物性値は表1の通りとした。

5.2 フィルムを組み合わせた影響

まずフィルムを組み合わせた影響について検討した。計算したモデルは3種類で、アルミニウム板単体の場合、フィルム単体の場合、隙間なく組み合わせた場合とし、結果を図7に示す。この図によると、フィルム単体での音響透過損失は非常に小さい。また、組み合わせた場合は、アルミニウム板単体の結果とほとんど重なっているように見え、組み合わせによる音響透過損失の上昇量は、5kHz以下において0.07dB以下にとどまっている。ゆえに、樹脂フィルムを組み合わせても大きな影響がないことがわかった。次に、フィルムとアルミニウム板に隙間がある場合について検討した。こちらはいわゆる二重壁の状態となるため、注意が必要と思われる。空気層の厚さを0.1mm、0.5mm、1.0mmと変えて計算した。その結果

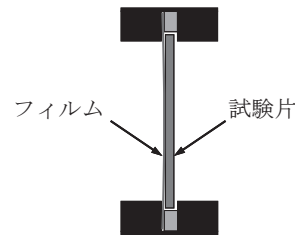


図4 フィルムを用いた試験片設置方法

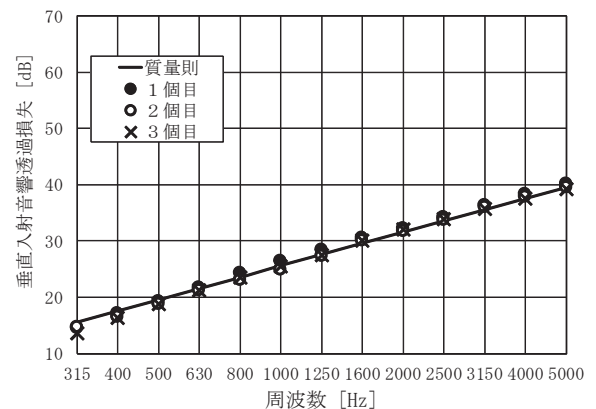


図5 フィルムを使用した試験片設置方法によるアルミニウム板(t=0.995mm)の音響透過損失測定結果

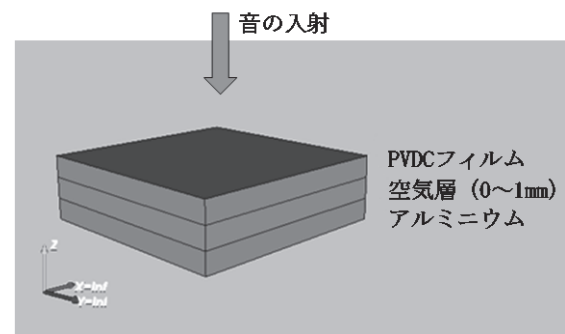


図6 予測計算モデルの例

表1 予測計算用物性値(1)

	アルミニウム	PVDCフィルム
厚さ [mm]	0.995	0.012
密度 [kg/m ³]	2690	1700
せん断弾性率 [MPa]	27 000	160
損失係数	0.001	0.094
ポアソン比	0.31	0.44

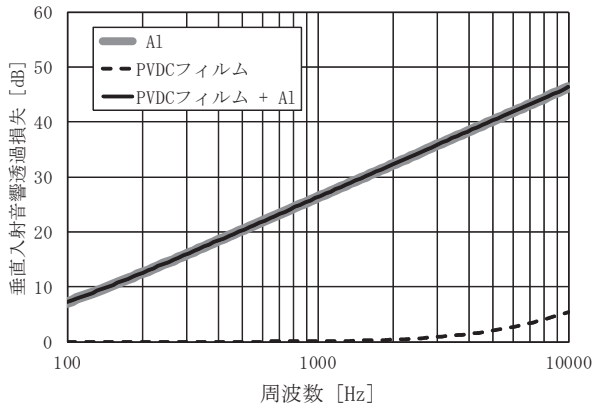


図7 垂直入射音響透過損失の予測計算結果

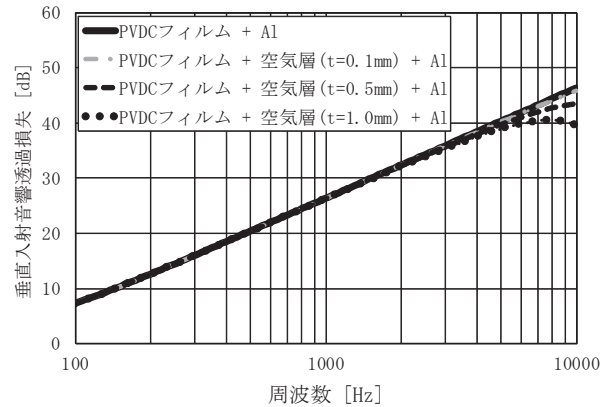


図8 フィルムとアルミニウム板との間の空隙の影響

は図8のようになり、これによれば、実際の測定範囲となる315Hz~5kHzにおいては、厚さ0.5mmまでの空気層であれば-0.7~+0.1dBの影響となっている。よって空気層が十分薄い場合には影響が軽微であることがわかった。

5.3 板厚方向の隙間の大きさの影響

次に試験片の厚さ方向に生じる測定管との隙間の影響について、計算と実験で比較を行った。ここで、測定管の緩支持用リングの厚さと試験片厚さの差をdとする。隙間が無いd=0mmの場合には試験片が測定管により拘束されてしまい実験が困難なことから計算値を使用し、隙間をあけた場合については実測したデータを用いて比較を行った。dをいくつか変化させたところ、音響透過損失の結果は図9のようになった。これによれば、dが大きくなるにつれて、高周波における音響透過損失の低下が大きくなっている。本研究では、d=0.005mmの条件が最適な結果となった。

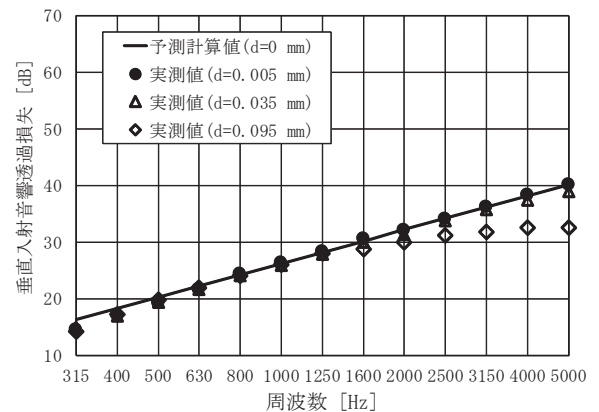


図9 試験片設置時の板厚方向のゆとりdと音響透過損失の関係

6. 他材料への適用

フィルムを利用した試験片設置方法を他材料の測定にも適用し、有効性を確認した。使用した材料はABS樹脂、アクリル樹脂、黄銅である。測定した結果を図10に示す。また、図には数値計算による予測値も示した。予測計算に使用した物性値は表2の通りである。図10によれば、ABS樹脂の面密度は1.1kg/m²でアルミニウムの2.7kg/m²よりも軽い特徴を持っているが、ABS樹脂でも予測値に近い実験結果が得られている。また、アクリル樹脂はアルミニウムよりも3倍程度厚いため面密度は3.6kg/m²であるが、同様に予測値に近い実験結果が得られている。

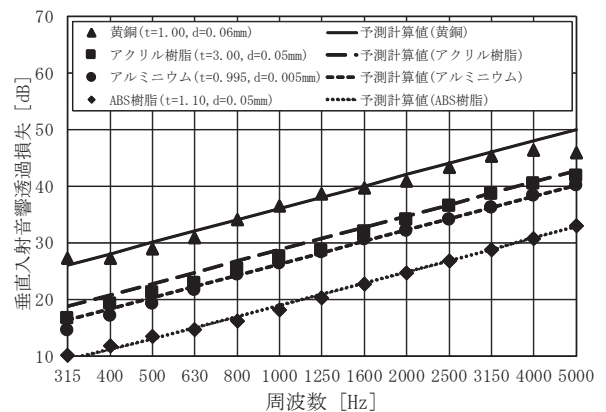


図10 各種遮音材の音響透過損失測定結果

表2 予測計算用物性値(2)

	ABS樹脂	アクリル樹脂	黄銅
厚さ [mm]	1.10	3.00	1.00
密度 [kg/m ³]	1040	1190	8320
せん断弾性率 [MPa]	700	880	38 000
損失係数	0.013	0.05	0.006
ポアソン比	0.36	0.39	0.35

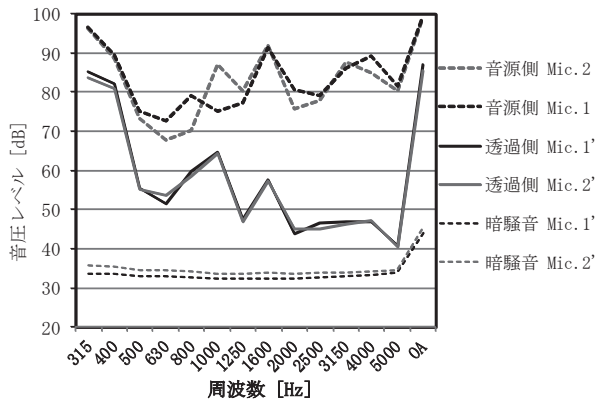


図 1 1 アルミニウム測定時の音圧レベルと暗騒音

黄銅については面密度が 8.3kg/m^2 と大きく重いため試験片の設置が難しかったが、低周波においては比較的予測値と近い結果が得られている。しかし高周波においては音響透過損失の低下が見られ、課題があることがわかった。

7. 暗騒音の影響

最後に測定時の暗騒音について確認した。図 11 にアルミニウム板を測定したときの 4 箇所マイクロホンにおいて計測された音圧レベルを示す。これによれば、高周波では音響透過損失が大きいため透過音がかなり小さくなっている。5kHz 帯では暗騒音との差が 10dB よりも小さく、測定時に暗騒音の影響をいくらか受けていたものと思われる。また同様に、他の材料の試験においても、音響透過損失がおおよそ 40dB 以上となるような周波数帯域では、暗騒音により透過音が正しく測定できていなかったことが予測される。したがって、図 10 で黄銅の音響透過損失が高周波で低下しているのは、音響透過損失が 40dB を超え、正しく測定できていなかった可能性が高いことがわかった。

8. 結 言

垂直入射音響透過損失の測定において、測定困難な非通気性かつ振動内部減衰の小さい材料について、フィルムを利用した試験片支持を行った結果、以下のことが明らかになった。

1. 質量則に近い結果が得られる。
2. 十分薄くて軽い樹脂フィルムを使用することで、試験片と組み合わせても大きな影響が生じないこと、及び、

試験片と測定管との隙間が十分小さければ、高周波での音漏れを抑制できる。

3. 面密度が大きく遮音性の高い材料では、高周波において音響透過損失の低下が見られ、課題がある。
4. 以上のことから、本試験方法は非通気性で平滑な試験片の測定の改善に活用可能であり、材料間の比較にも適用可能であると考えられる。

参考文献

- 1) ASTM E2611-17, (2017).
- 2) 真田明、下山力生：岡山県工業技術センター報告, **32**, pp. 23~27 (2006).
- 3) 前川純一：建築・環境音響学, pp. 106~107 (1990), 共立出版.

損失係数測定装置による振動減衰特性評価

山田博行、山内健慈

Evaluation of Vibration Damping Property Using Loss Factor Measurement System

Hiroyuki YAMADA and Kenji YAMAUCHI

Abstract : We evaluated the vibration damping property using loss factor measurement system. The vibration damping property of damped composite beam and ABS resin beam were estimated experimentally by cantilever method and central exciting method regulated in JIS K7391. In the case of cantilever method, the magnetic plates were bonded on the ABS resin beam. The experimental results of ABS resin beam indicated that the resonance frequencies decreased and the loss factors were hardly affected by the magnetic plates.

1. 緒言

制振材料等の振動減衰特性評価指標の一つである損失係数は、JIS K7391¹⁾に代表される複数の規格に測定方法が規定されている。そのJIS K7391には、2種類のはり試験方法（片持ちはり法および中央加振法）が規定されており、両試験方法ともに短冊形試験片の周波数応答関数を測定し、損失係数を算出する。理論上はどちらの試験方法で測定しても得られる結果は同じであるが、実際は各試験方法に起因する誤差により、結果が一致しないことが懸念される。

本研究では、JIS K7391 振動減衰特性試験方法による短冊形試験片の損失係数測定を実施し、測定結果の差異について検討した。具体的には、下記2点について実施した。

- ① JIS K7391 標準試験片の損失係数測定における片持ちはり法と中央加振法の比較
- ② 片持ちはり法における非磁性材料への磁性体貼り付けの影響検討

2. 片持ちはり法と中央加振法の比較

JIS K7391には、片持ちはり法および中央加振法が規定されており、各試験方法により損失係数が測定できる。本研究では、JIS K7391に準拠した標準試験片を使用し、各試験方法による測定結果を比較した。

2.1 試験片および試験方法

JIS K7391に準拠して作製した標準試験片を図1に示す。試験片の構成は、基材を厚さ0.8mmのSPCC板とし、それに厚さ約1.3mmの制振材料（トヨタ部品共販

67811-12010)を張り合わせた非拘束形制振複合はりとした。試験片の寸法は、片持ちはり法が幅10mm、有効長220mm、固定部30mm、中央加振法が幅10mm、有効長250mmとした。試験片本数は各3本とした。

試験装置（ブリュエル・ケアー 損失係数測定装置）の概略図を図2および図3に示す。測定する周波数応答関数は、図2に示す片持ちはり法では加振力と速度とのモビリティ（速度/力）を求めた。ここで、片持ちはり法では加振力を直接測定できないため、加振力に比例する増幅器（ブリュエル・ケアー 2706）への電圧で代用した。一方、図3に示す中央加振法では加振力と速度とのインピーダンス（力/速度）を求めた。ここで、インピーダンスヘッド（ブリュエル・ケアー 8001）からは加振力と加速度が得られるため、加速度を解析装置（ブリュエル・ケアー 3550他）内で積分することで速度を得た。また、中央加振法では周波数応答関数からコンタクトチップなど付加質量の影響を取り除くため、解析装置内で

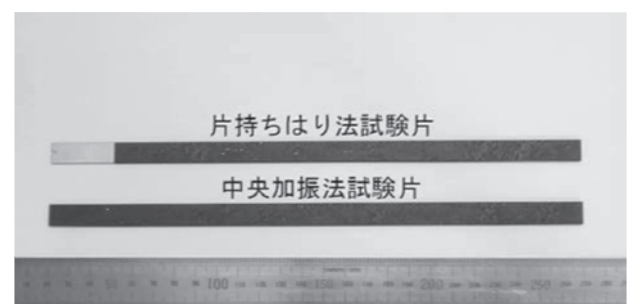


図1 JIS K7391 標準試験片

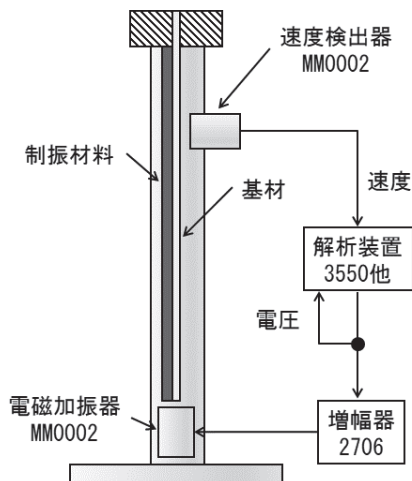


図2 片持ちはり法試験装置

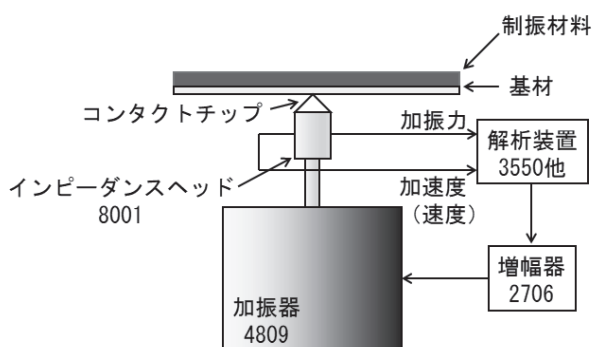


図3 中央加振法試験装置

マスキャンセルを行った。両試験ともに、恒温槽（いすゞ製作所 μ 302-R）内で 20°C に 1 時間以上保持した後、試験を実施した。各試験により得られた周波数応答関数について、片持ちはり法では共振周波数において、中央加振法では反共振周波数において、半値幅法によって試験片の損失係数を算出した。

2.2 結果および考察

片持ちはり法と中央加振法による損失係数測定結果を図4に示す。ここで、図中の結果は測定値の平均値であり、エラーバーは測定値における最大値・最小値に基づいて表示した。図中の数字はモードの次数を示す。片持ちはり法1次はJIS規格に準拠し測定しなかった。また、不要な共振等の影響により共振または反共振周波数近傍における周波数応答関数の形状が悪く、半値幅法による損失係数の算出精度が低いため、片持ちはり法5次および中央加振法4次の測定結果は採用しなかった。図より、

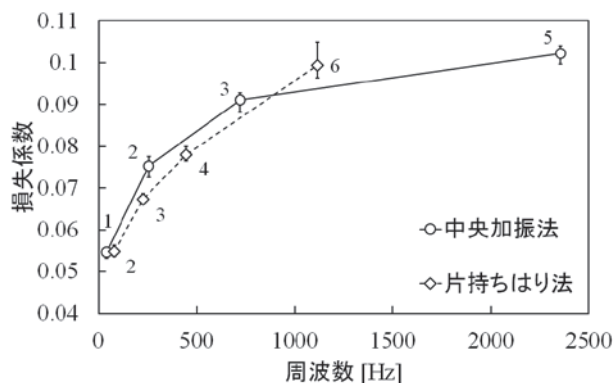


図4 JIS K7391 標準試験片において測定された周波数と損失係数

試験方法によりわずかに差があるが、総じて一致する結果が得られた。片持ちはり法は、固定部の減衰効果の影響により損失係数が中央加振法より大きくなることが考えられるが、本測定ではその影響は確認できなかった。一方で、中央加振法による結果の方が若干大きくなる周波数帯域があった。

3. 片持ちはり法における非磁性材料への磁性体貼り付けの影響検討

プラスチックの損失係数測定規格として JIS K7244-3²⁾ があり、本規格には片持ちはり法 (A 法) はじめ 2 種類の試験方法が規定されている。片持ちはり法により非磁性材料の損失係数を測定する場合は、加振器および検出器が電磁式であるため、試験片に磁性体を貼り付ける必要があり、これが測定誤差要因となることが懸念される。本研究では、磁性体貼り付けが不要である中央加振法を基準として、片持ちはり法における非磁性材料への磁性体貼り付けの影響を検討した。

3.1 試験片および試験方法

非磁性材料として ABS 樹脂を使用した。中央加振法試験片長さが片持ちはり法試験片長さの 2 倍である場合、片持ちはり法の共振モードと中央加振法の反共振モードは同じ振動モードとみなせる³⁾。このことを利用して結果を比較するため、試験片有効長は、片持ちはり法 150mm (固定部 30mm)、中央加振法 300mm とした。両試験片ともに幅は 10mm、厚さは 3 種類 (1mm、2mm、3mm) とした。

磁性体を貼り付けた片持ちはり法試験片を図5に示す。

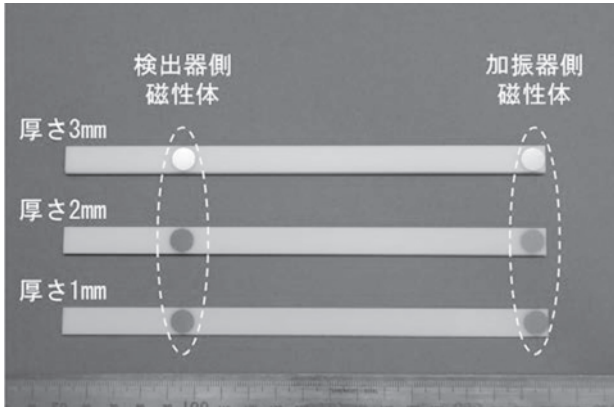


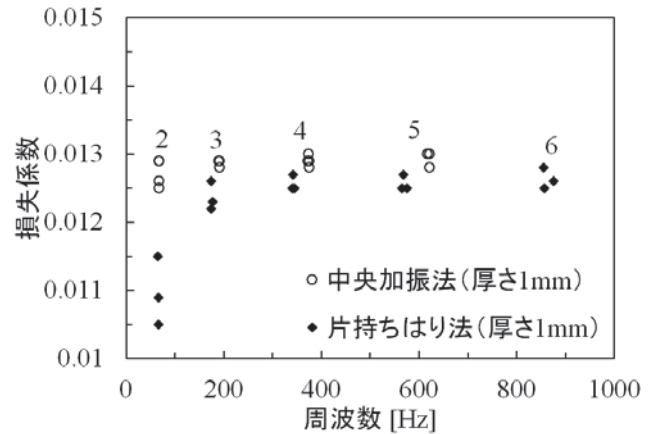
図5 磁性体を貼り付けた片持ちはり法試験片

磁性体(ブリュエル・ケアー ワッシャ)は、直径 8.85mm、厚さ 0.35mm、質量約 0.17g で、シアノアクリレート系瞬間接着剤を用いて試験片に接着した。磁性体貼り付け位置は、加振器側が試験片自由端近傍、検出器側が固定端より約 15mm (有効長の約 10%) の位置とした。

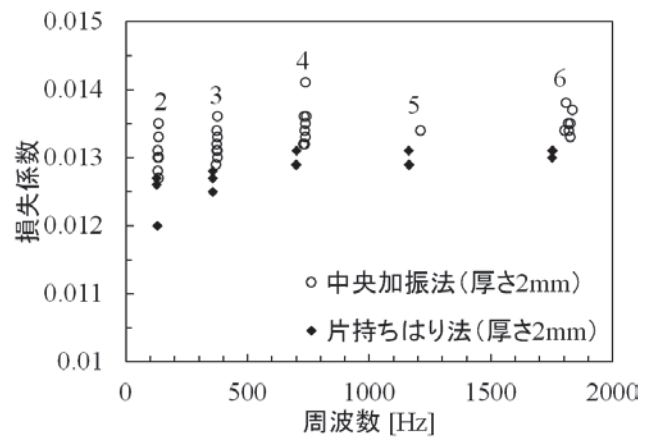
試験装置は 2.1 と同様とし、恒温槽内で 20℃ に 1 時間以上保持した後、試験を実施した。

3.2 結果および考察

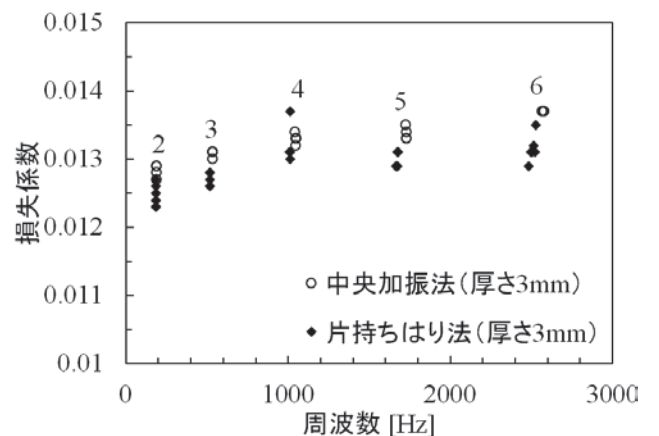
各試験片厚さにおける損失係数測定結果を図 6 に示す。図中の数字はモードの次数を示す。片持ちはり法 1 次は JIS 規格に準拠し測定しなかった。また、不要な共振等の影響により共振または反共振周波数近傍における周波数応答関数の形状が悪く、半値幅法による損失係数の算出精度が低いため、中央加振法 1 次、および図 6(a) 試験片厚さ 1mm における中央加振法 6 次等の測定結果は採用しなかった。これらの測定値のモード毎の平均値より、中央加振法を基準とした周波数差および損失係数差を算出した。これらの差における 2 次から 5 次モードまでの平均値を図 7 および図 8 に示す。図 7 の周波数差については、厚さ 1mm で片持ちはり法の共振周波数が約 7% 低くなった。磁性体貼り付けによる試験片の剛性増加より質量増加の影響が大きいため、片持ちはり法の共振周波数が低くなったと考えられる。また、試験片が厚くなると周波数差は小さくなった。これは、試験片質量に対する磁性体質量の影響が小さいためと考えられる。図 8 の損失係数差は試験片が厚くなると小さくなったが、本装置による損失係数測定範囲の目安は 0.001 から 0.2 程度であることから、0.001 未満と非常に小さい差となった本



(a) 試験片厚さ 1mm



(b) 試験片厚さ 2mm



(c) 試験片厚さ 3mm

図6 ABS樹脂の各試験片厚さにおいて測定された周波数と損失係数

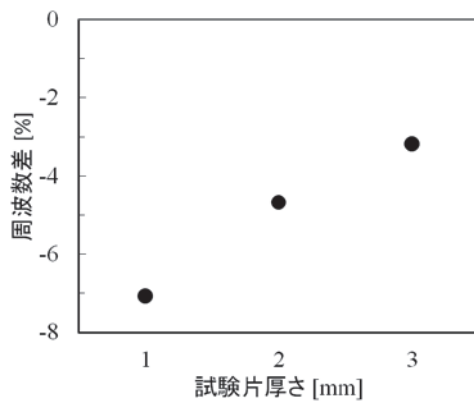


図7 中央加振法を基準とした周波数差における2次から5次モードまでの平均値

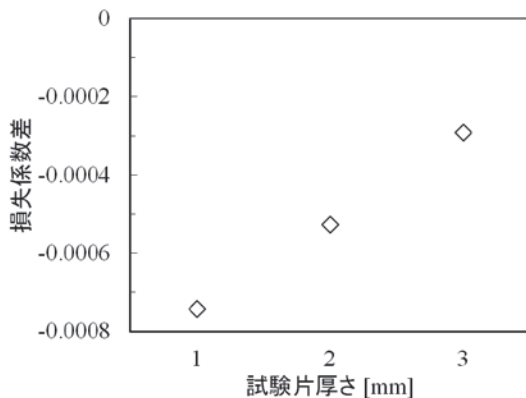


図8 中央加振法を基準とした損失係数差における2次から5次モードまでの平均値

結果より、磁性体貼り付けによる損失係数への大きな影響はないと考えられる。

4. 結言

本研究により、以下の結果を得た。

- 1) JIS K7391 標準試験片の損失係数測定における片持ちはり法と中央加振法の比較については、試験方法によりわずかに差があるが、総じて一致する結果が得られた。片持ちはり法は、固定部の減衰効果の影響により損失係数が大きくなることが考えられるが、本研究ではその影響は確認できなかった。
- 2) 片持ちはり法における非磁性材料への磁性体貼り付けの影響検討については、磁性体貼り付けにより片持ちはり法の共振周波数は低くなったが、損失係数への大きな影響はなかった。

参考文献

- 1) JIS K7391:2008 非拘束形制振複合はりの振動減衰特性試験方法(2008).
- 2) JIS K7244-3:1999 プラスチック—動的機械特性の試験方法—第3部：曲げ振動—共振曲線法(1999).
- 3) (株)小野測器, 技術レポート, pp.30-31 (2004).
https://www.onosokki.co.jp/HP-WK/c_support/new_report/damp/damp_techterm.pdf (参照 2018/08/06).

難接合材料の接合技術に関する研究

岡東寿明、毛利猛*、松井則男

Material Properties of Difficult-to-Weld Materials Welded by Laser Beam

Kazuaki OKATO, Takeshi MOHRI* and Norio MATSUI

Abstract : High tensile steel plate corresponds to difficult-to-weld material because material properties are deteriorated by heat. In this study, we focus on laser welding, which is considered to have small thermal influence in various welding methods, and investigate the influence of welding conditions on material properties. The change of microstructure in the heat-affected zone depends on the welding condition, and the material properties are excellent under the condition which exhibits the narrow heat-affected zone or the small change of microstructure.

1. 緒言

材料接合技術は多くの工業製品の製造に欠かせない技術である。中でも金属の溶接は広く普及しており、コスト・接合可能範囲などに優れている。一方で、溶接では一度金属を溶融して接合するため、材料特性に不具合が発生する場合もある。高張力鋼などでは接合時に特に注意が必要で、難接合材料に分類される。難接合材料では、十分な強度や靱性などを持つための接合には様々な条件が絡み、一部の企業のみがノウハウを有し、多くの中小企業では課題を抱えているのが現状である。

そこで本研究では、溶接の中でも接合時の熱影響が小さいとされるレーザー溶接に着目し、980 MPa 級高張力鋼に対して最適な接合条件の検討を行った。また、円形走査を行いながら直線走査するスピン溶接を行った場合についても調査した。

2. 実験方法

厚さ 1.4 mm の 980 MPa 級高張力鋼板に対し、レーザーの走査速度と出力を変化させたビードオン試験により溶接条件を検討した。得られた試験片から溶接部を切り出し、顕微鏡組織観察、硬さ分布試験を行った。レーザー溶接の条件として(1)直線走査によるレーザー溶接、(2)レーザースピン工法による溶接を行った。(1)の使用機器・条件は 2kW マルチモードファイバーレーザー YLR2000 (IGP フォトニクス)、スポット径 : 0.15 mm、サイドガス : N₂、

バックシールド : Ar、である。また、(2)の使用機器・条件は LAPRISS (パナソニック溶接システム)、レーザー発振器 : YL-G40AA1、レーザー出力 : 3000 W、ビーム径 : 0.7 mm、シールドガス : なし、である。

(1) 直線走査による高張力鋼レーザー溶接

厚さ 1.4 mm の 980 MPa 級高張力鋼板の溶接に対するレーザー条件を決定するために、ビードオン試験を行った。条件は表 1 の通りである。

表 1 ビードオン試験の条件

走査速度 mm/min	7000	5000	4000	3000	2000	1000	500
出力 W	1900	1700	1500	1400	1200	800	700
単位長さ当たりの電力量 (出力/走査速度) W·s/mm	18.3	20.4	22.5	23.0	36.0	48.0	84.0

さらに、条件①(2000 mm/min, 1200 W)と条件②(500 mm/min, 700 W)で突き合わせ溶接を行い、引張試験を行った。

(2) レーザスピン工法による高張力鋼レーザー溶接

レーザービームを平行平板でシフトさせ円形に走査可能なトレパニングヘッドを備えたレーザー溶接機を用いて、円形走査を行いながら直線走査するスピン溶接により以下の条件でビードオン試験を行った。

表 2 ビードオン試験の条件

走査速度 m/min	1.5	2.5	3.5	1.5	2.5	3.5	1.5	2.5	3.5
スピン周波数 Hz	なし	なし	なし	40	40	40	40	40	40
スピン半径 mm	—	—	—	0.75	0.75	0.75	1.5	1.5	1.5
単位長さ当たりの電力量 (出力/走査速度) W·s/mm	120	72.0	51.4	120	72.0	51.4	120	72.0	51.4

*公益財団法人 名古屋産業振興公社

これらの条件で、外観が良好なものはストレート(スピンなし)、走査速度 3.5 m/min、スピン半径 0.75 mm、走査速度 2.5 m/min、スピン半径 1.5 mm、走査速度 1.5 m/min の 3 条件であった。その内、ストレート、走査速度 3.5 m/min、スピン半径 0.75 mm、走査速度 2.5 m/min について、顕微鏡組織観察、硬さ分布試験を行った。

3. 結果および考察

3.1 直線走査による高張力鋼レーザー溶接

図 1 にレーザー溶接材(2000 mm/min, 1200 W)、図 2 にレーザー溶接材(500 mm/min, 700 W)の顕微鏡組織と硬さ分布を示す。

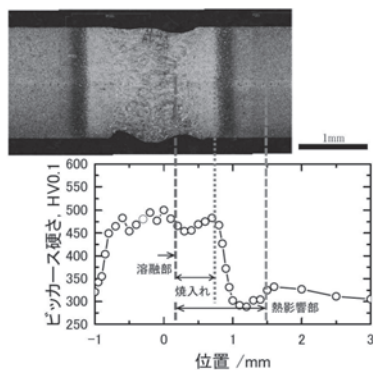


図 1 溶接材(2000 mm/min, 1200 W)の顕微鏡組織と硬さ分布

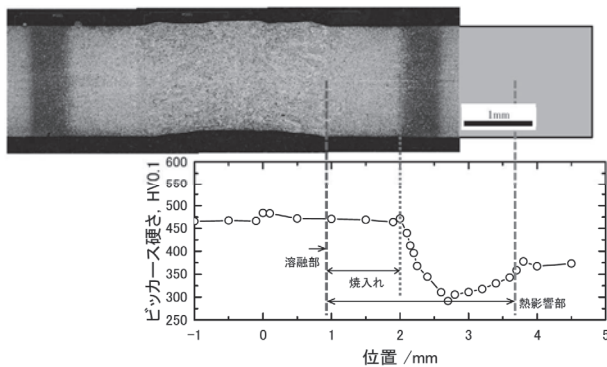


図 2 溶接材(500 mm/min, 700 W)の顕微鏡組織と硬さ分布

顕微鏡組織観察の結果、遅い走査速度ほど溶融部、熱影響部ともに幅が広いことが分かった。これは、表 1 に示すように、遅い走査速度ほど、単位長さ当たりの電力量(出力/走査速度)が大きく、入熱量が大きいためであると考えられる。

硬さ分布は、中央の溶融部、その隣の焼入部では硬く、さらに外側は徐々に軟らかくなり母材よりも軟らかくな

った軟化部があった。この硬さ分布の傾向は図 1, 2 に示した条件のみならず、表 1 に示した条件にて同じであった。溶融部は、溶融した鋼が急冷されることにより硬くなり、焼入部では、溶融まではしないが焼入温度以上に加熱され急冷されることにより焼入され硬くなったと考えられる。その外側は、焼入温度までは温度が上がらず、焼なまし温度程度の加熱にとどまった部分は軟化したと考えられる。

図 3(a)~(d)は、レーザー溶接材 条件①(2000 mm/min, 1200 W)の断面の顕微鏡組織である。図 3(a)は溶融部の顕微鏡組織で、マルテンサイトまたはベイナイト組織となっており、高い硬さを示したことが分かる。図 3(b)は、熱影響部の中の焼入部境界付近の顕微鏡組織である。図 3(c)は、熱影響部の中で最も軟らかくなった領域、図 3(d)は、熱影響をほとんど受けていない部分の顕微鏡組織である。図 3(c)と(d)を比較しても、顕微鏡組織には明確な差は見られない。図 3(c)の軟化は、加熱による回復や合金元素の析出、析出物の粗大化など、顕微鏡組織に現れにくい現象によって起きたのではないかと推測される。

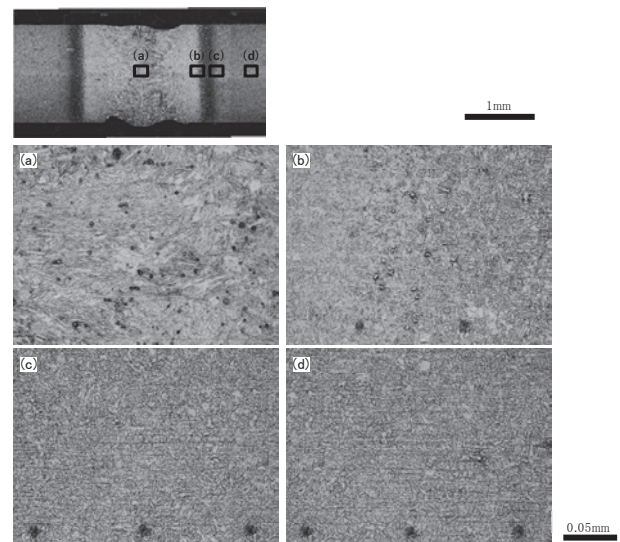


図 3 溶接材(2000 mm/min, 1200 W)の顕微鏡組織
(a)溶融部、(b)焼入部、(c)軟化部、(d)母材

図 4(a)~(d)は、レーザー溶接材 条件②(500 mm/min, 700 W)の断面の顕微鏡組織である。図 4(a)は溶融部の顕微鏡組織で、条件①と同じようにマルテンサイトまたは

ベイナイト組織となっているが、条件①と比べるとやや粗くなっている。図4(b)は、熱影響部の中の焼入部境界付近の顕微鏡組織である。図左側は焼入部で、条件①と同じマルテンサイト組織を呈しているが、やや粗い組織となっている。図4(c)は、熱影響部の中で最も軟らかくなった領域、図4(d)は、熱影響をほとんど受けていない部分の顕微鏡組織である。図4(c)と(d)を比較すると、(c)の方はフェライトと思われるやや白い部分が多くなり、地のベイナイト組織も崩れている。走査速度の速い条件①では熱影響は顕微鏡組織に現れにくかったが、速度が遅く入熱の大きい条件②では、顕微鏡組織の変化が起きたものと考えられる。

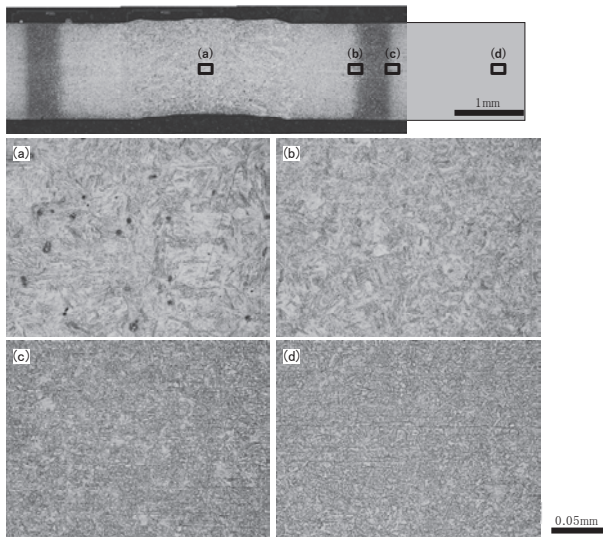


図4 溶接材(500 mm/min, 700 W)の顕微鏡組織

(a) 溶融部、(b) 焼入部、(c) 軟化部、(d) 母材

図5, 6に、条件①(2000 mm/min, 1200 W)および条件②(500 mm/min, 700 W)のレーザー溶接材の引張試験後の外観を示す。それぞれの最大応力は1031, 1036 N/mm²で、どちらの溶接材でも最大応力は980 N/mm²以上となり母材の強度の規格値をクリアしていた。しかし、条件①では最高荷重に到達したあと母材が徐々にくびれ、せん断帯が形成され破断した(図5)のに対し、条件②では最高荷重に到達したすぐ後に熱影響部でくびれが発生し破断した(図6)。

レーザー溶接材 条件②(500 mm/min, 700 W)断面の顕微鏡組織(図4)で、熱影響部の最も軟らかくなった領域で顕微鏡組織の変化が観察されたが、この顕微鏡組織が変

化した部分で局部的なくびれが発生し破断に至ったと考えられる。

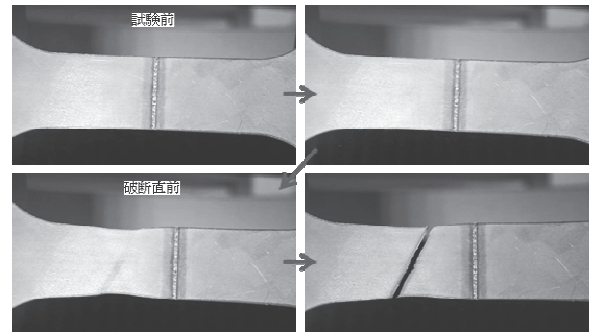


図5 溶接材(2000 mm/min, 1200 W)の引張試験結果

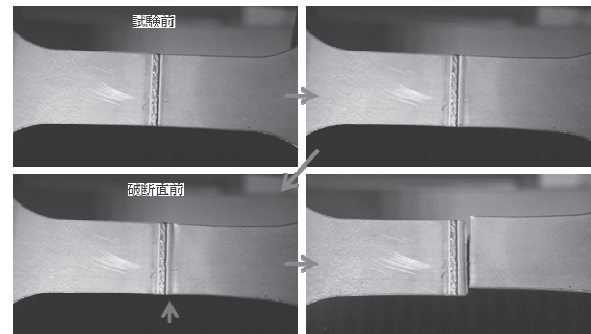


図6 溶接材(500 mm/min, 700 W)の引張試験結果

3.2 レーザスピニングによる高張力鋼レーザー溶接

図7, 8に、レーザースピニング溶接によるビードオン試験を行った高張力鋼板の断面の顕微鏡組織と硬さ分布を示す。なお、硬さ分布は表面より0.2 mmの位置の分布を測定した。硬さ分布の傾向は前項のレーザー溶接と同じで、中央の溶融部、その隣の焼入部では硬く、さらに外側は徐々に軟らかくなり母材よりも軟らかくなった軟化部があった。スピニング半径が大きくなれば、溶融部の幅は広がるが熱影響部の幅はそれほど広がっていないことが分かる。条件設定が悪く裏面まで溶融していないこともあるが、比較的溶融している表面付近でも熱影響部の幅はそれほど広くないことから、スピニングの効果の可能性がうかがえる。

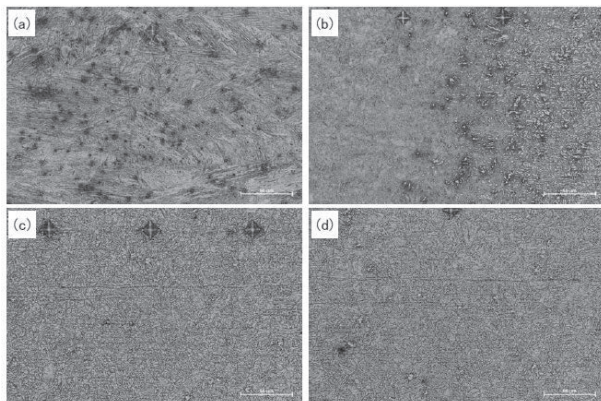
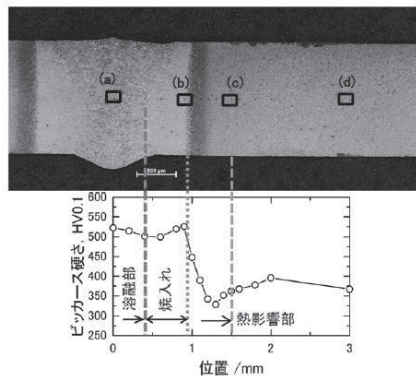


図7 溶接材(ストレート 走査速度 1.5 m/min)の顕微鏡組織と硬さ分布
(a)溶融部、(b)焼入部、(c)軟化部、(d)母材

図7(a)~(d)はレーザー溶接材(ストレート 走査速度 3.5 m/min)の断面の顕微鏡組織、図8(a)~(d)はスピン溶接によるレーザー溶接材(スピン半径 0.75 mm 走査速度 2.5 m/min)の断面の顕微鏡組織である。ともに前項のレーザー溶接と同様の顕微鏡組織であった。(a)は溶融部の顕微鏡組織で、マルテンサイトまたはベイナイト組織となっており、高い硬さを示したことが分かる。(b)は、熱影響部の中の焼入部境界付近の顕微鏡組織である。写真左側は焼入部でマルテンサイト組織を呈している。(c)は、熱影響部の中で最も軟らかくなった領域、(d)は、熱影響をほぼ受けていない部分の顕微鏡組織である。

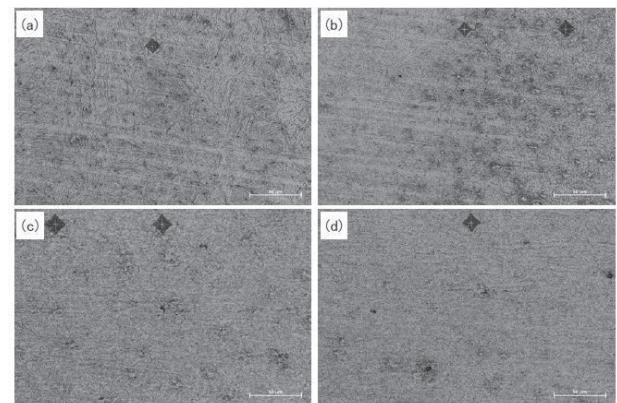
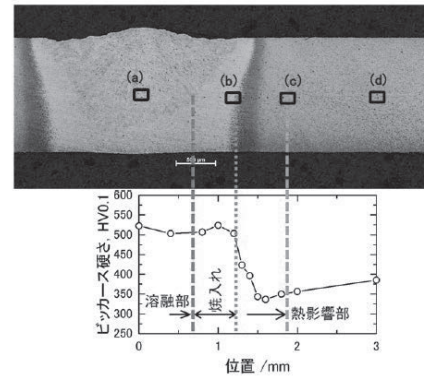


図8 スピン溶接による溶接材(スピン半径 0.75 mm 走査速度 2.5 m/min)の顕微鏡組織と硬さ分布
(a)溶融部、(b)焼入部、(c)軟化部、(d)母材

4. 結言

980 MPa 級高張力鋼板のレーザー溶接を行い、顕微鏡組織試験、硬さ分布試験、引張試験での評価から、適した条件を見出した。溶接中心に近い熱影響部の溶融部側は焼入組織となり、450~500 HV0.1 程度の硬さとなった。熱影響部の母材側に軟化部があり、250~300 HV0.1 程度であった。軟化部の顕微鏡組織は走査速度の速い条件では母材とほとんど変わらないが、走査速度が遅いと焼なましされ、マルテンサイトあるいはベイナイトが崩れていた。レーザースピン工法を用いた場合にはこの軟化部の幅が狭くなっていたため、今後応用が期待される。

引張強度は、今回試験した走査速度の異なる条件とともに母材の規格値を超えていたが、軟化部の幅が小さい走査速度の速い条件では母材で破断、軟化部の幅が大きい走査速度の遅い条件では熱影響部で破断したことから、熱影響部の範囲や組織変化の小さい、適した条件の選択が重要である。

数種の試料の共同分析結果(第 41 報)

大橋芳明、野々部恵美子、柴田信行

Result of Co-operative Analysis (Part 41)

Yoshiaki OHASHI, Emiko NONOBE and Nobuyui SHIBATA

Abstract: Co-operative analysis of magnesium alloy AZ91D and aluminium alloy A2014 has been carried out. Principal components of alloys were determined by various procedures. As a whole, satisfactory results have been obtained.

1. 緒言

2012年12月から2015年12月まで東海無機分析化学研究会の金属部会において行った共同分析のうち、名古屋市工業研究所提供のマグネシウム合金 AZ91D およびアルミニウム合金 A2014 の分析結果について報告する。参加機関は愛知製鋼(株)、三重県工業研究所金属研究室、(株)矢作分析センター、(株)大同分析リサーチ、日本軽金属(株)、日鉄住金テクノロジー(株)、JFE テクノリサーチ(株)、(株)ユニケミー、あいち産業科学技術総合センター、トヨタ自動車(株)および名古屋市工業研究所の11機関である。なお名古屋市工業研究所は3名の担当者が別個に分析結果を報告したので総データ数は11を超える場合がある。また元素によっては不参加の機関があるため、総データ数が異なる場合がある。以下、機関名は任意のアルファベットで示す。

2. 結果と考察

2.1 マグネシウム合金 AZ91D(表1)

2.1.1 概要

Al、Zn、Mn、Cu、Si、Fe、Ca、Be の8元素を対象として2012年12月から2014年7月まで6回の検討が行われた。微量元素以外については分析結果が良い一致を示したため、それらの平均値を代表値として決定した。

この試料は塩酸で容易に分解できるが、還元性雰囲気下では水素化物となって揮散する成分があるため、酸化剤を共存させる必要があることが議論された。またマトリックスマッチングに使用するマグネシウムについて、

4 Nの金属マグネシウムおよび特級塩化マグネシウム六水和物の両者による報告があったが、特に違いは見られなかった。

2.1.2 分析方法

アルミニウム

ICP 発光法が10機関あり 396.152nm、394.403nm、396.204nm で測定した。初回は水酸化アルミニウム沈殿分離 EDTA 亜鉛逆滴定法による報告があったが、低値であったため ICP 発光法による再分析が報告された。CV (変動係数) 値は 0.817% で、非常に良好な分析結果となった。

亜鉛

ICP 発光法が10機関あり 213.856nm、213.92nm、206.200nm で測定した。第二波長の 202.548nm は銅の干渉を受けると報告があった。CV 値は 1.86% で、良好な分析結果となった。

マンガン

ICP 発光法が10機関あり 257.610nm、257.687nm で測定した。塩酸のみで分解するとマンガンが揮散するため、過酸化水素を共存させたと報告があった。初回は鉄鋼中のマンガンの定量方法 JIS G-1213 を参考にした過マンガン酸吸光度法による報告があったが、高値であったため ICP 発光法による再分析が報告された。CV 値は 2.91% で、やや良好な分析結果となった。

銅

ICP 発光法が10機関あり 327.396nm、327.49nm、224.70nm、324.754nm、327.386nm で測定した。CV 値は

5.17%で、ややばらついた分析結果となった。

ケイ素

ICP発光法が9機関あり251.611nm、251.687nmで測定した。モリブドケイ酸青吸光光度法が1機関あり810nmで測定した。分解時に加熱しすぎるとケイ素が析出すると報告があった。内部標準元素にスカンジウム(361.384nm)を用いた報告があった。CV値は7.23%で、ややばらついた分析結果となった。

鉄

ICP発光法が10機関あり259.940nm、238.277nm、238.204nmで測定した。マトリックスマッチングにマグネシウムとアルミニウムの両方を使用した報告があった。検量線にMBH標準試料を用いた報告があった。CV値は12.4%で、ばらついた分析結果となった。

カルシウム

ICP発光法が10機関あり393.366nm、393.477nm、396.847nmで測定した。ブランク値を低減させるために、石英ビーカーやテフロンビーカー等が用いられた。また新品を酸洗浄した直後に使用した報告があった。CV値は含有量が低いため29.0%で、ばらついた分析結果となった。

ベリリウム

ICP発光法が10機関あり313.042nm、234.861nm、313.197nm、313.107nmで測定した。検量線にBCS(British Chemical Standards)標準試料を用いた報告があった。CV値は5.52%で、ややばらついた分析結果となった。

2.2 アルミニウム合金 A2014(表2)

2.2.1 概要

Si、Fe、Cu、Ti、Mn、Mg、Cr、Zn、V、Ca、Sr、Naの12元素を対象として、2014年7月から2015年12月まで5回の検討が行われた。微量元素以外については分析結果が良い一致を示したため、それらの平均値を代表値として決定した。ただしCaおよびSrについては、ばらつきが大きかったため、平均値を参考値とするに留めた。

マトリックスマッチングに使用するアルミニウム溶液を作製する際の、高純度金属アルミニウムの酸分解方法

について討議された。4Nであればコバルト塩等を添加することで分解時間の短縮ができるが、5Nでは時間短縮は困難と報告があった。

試料の洗浄方法について討議された。温水、酸(希塩酸、希王水等)、有機溶媒(アセトン、エタノール、ジエチルエーテル、n-ヘキサン等)、およびそれらと超音波洗浄機との併用法など多数が報告された。

2.2.2 分析方法

ケイ素

ICP発光法が9機関あり251.611nm、211.6nm、288.158nmで測定した。モリブデン黄吸光光度法が2機関あり420nm、400nmで測定した。二酸化ケイ素重量法が1機関あった。酸分解ではケイ素が完全には分解しないため、テフロンビーカーあるいはニッケルビーカーを使用した水酸化ナトリウム分解法が用いられた。希塩酸を用いて低温で時間をかけて分解する操作によって、ケイ素を相当量まで分解できるが、本試料については0.59%で低値を示したと報告があった。CV値は1.17%で、良好な分析結果となった。

鉄

ICP発光法が11機関あり259.940nm、259.910m、238.204nm、238.277nm、233.2nmで測定した。1,10-フェナントロリン吸光光度法が2機関あり510nmで測定した。CV値は2.36%で、やや良好な分析結果となった。

銅

ICP発光法が11機関あり327.400nm、324.754nm、324.847nm、221.8nmで測定した。電解重量法が1機関あった。ヨウ化カリウム添加-遊離ヨウ素チオ硫酸ナトリウム滴定法が1機関あった。CV値は1.82%で、良好な分析結果となった。

チタン

ICP発光法が11機関あり213.86nm、202.55nm、206.19nm、405.10nmで測定した。ジアンチピリルメタン吸光光度法が2機関あり390nmで測定した。CV値は1.82%で、良好な分析結果となった。

マンガン

ICP 発光法が 11 機関あり 334.941nm、336.12nm、336.217nm、337.2nm で測定した。過マンガン酸吸光度法が 2 機関あり 525nm、545nm で測定した。CV 値は 3.05% で、やや良好な分析結果となった。

マグネシウム

ICP 発光法が 12 機関あり 259.553nm、279.635nm、285.213nm、279.0nm で測定した。シアン化カリウムマスキング-EDTA 滴定法が 1 機関あった（カルシウムが微量のため補正は行っていない）。CV 値は 1.91% で、良好な分析結果となった。

クロム

ICP 発光法が 13 機関あり 267.716nm、205.55nm、205.618nm、267.795nm で測定した。CV 値は 2.28% で、やや良好な分析結果となった。

亜鉛

ICP 発光法が 13 機関あり 206.191nm、213.856nm、206.266nm、206.200nm、213.923nm で測定した。202.614nm および 213.856nm は銅の干渉を受けると報告があった。CV 値は 7.16% で、ややばらついた分析結果となった。

バナジウム

ICP 発光法が 13 機関あり 311.071nm、311.161nm、289.3nm、290.882nm で測定した。マトリックスマッチングにアルミニウムと銅の両方を使用した報告があった。分解時に加熱し過ぎるとバナジウムが析出すると報告があった。CV 値は 7.37% で、ややばらついた分析結果となった。

カルシウム

ICP 発光法が 11 機関あり 393.366nm、393.477nm で測定した。原子吸光法が 1 機関あり 422.7nm で測定した。干渉抑制剤としてランタン溶液を添加した。CV 値は含有量が低いため 45.6% で、ばらついた分析結果となったため平均値を参考値とした。

ストロンチウム

ICP 発光法が 12 機関あり 407.771nm、407.886nm、421.552 で測定した。CV 値は含有量が低いため 167% で、

非常にばらついた分析結果となったため平均値を参考値とした。

ナトリウム

ICP 発光法が 4 機関あり 588.995nm、589.592nm で測定した。原子吸光法が 4 機関あり 589.0nm で測定した。干渉抑制剤としてランタン溶液を添加した。炎光光度法が 2 機関あり 589.0nm で測定した。ICP 質量分析法が 1 機関あり質量数 23 で測定した。本試料について原子吸光法よりも炎光光度法の方が感度が高いと報告があった。ブランク値を低減させるために、石英ビーカーおよびポリエチレンメスフラスコ等が用いられた。CV 値は含有量が低いため 93.9% で、ばらついた分析結果となった。

3. 結言

今回の試料はいずれも試料分解が比較的容易であるため、ややもするとあまり注意を払わずに測定操作を進めてしまいがちである。しかしながら実際にはマグネシウム合金中のマンガンのように、分解条件によっては測定対象元素が揮散してしまう場合もある。また ICP 発光法による亜鉛の測定において、共存成分である銅の妨害を受ける測定波長について指摘があった。このように当研究会の共同分析活動では、細かな分析操作に関する検討が盛んに行われており、分析技術の共有や継承に非常に有益であると考えられる。

謝辞

共同分析および検討会にご参加くださいました東海無機分析化学研究会の会員各機関の皆様に、深く感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 日本工業規格 JIS H-1352 「アルミニウム及びアルミニウム合金中のケイ素定量方法」など
- 2) 日本工業規格 JIS H-1332 「マグネシウム及びマグネシウム合金中のアルミニウム定量方法」など

表1 マグネシウム合金 (名古屋市工業研究所提供)

単位 (%)

	Al	Zn	Mn	Cu	Si	Fe	Ca	Be
A	8.37 I	0.689 I	0.134 I	0.00223 I	0.0226 I	0.00361 I	0.00018 I	0.00085 I
B	8.31 I	0.697 I	0.143 I	0.00225 I	0.0234 I	0.00303 I	0.00019 I	0.00088 I
C	8.36 I	0.688 I	0.140 I	0.00237 I	0.0225 I	0.00376 I	0.00022 I	0.00088 I
D	8.47 I	0.709 I	0.141 I	0.00229 I	0.0256 I	0.00392 I	0.00022 I	0.00081 I
E	8.48 I	0.708 I	0.130 I	0.00226 I	0.0242 I	0.00280 I	0.00038 I	0.00085 I
F	8.36 I	0.700 I	0.137 I	0.00201 I	0.0244 I	0.00366 I	0.00026 I	0.00096 I
G	8.32 I	0.720 I	0.136 I	0.00219 I	0.0236 I	0.00382 I	0.00038 I	0.00080 I
H	8.48 I	0.677 I	0.141 I	0.00242 I	0.0267 吸	0.00382 I	0.00027 I	0.00087 I
I	8.44 I	0.684 I	0.136 I	0.00239 I	0.0210 I	0.00435 I	0.00039 I	0.00083 I
J	8.47 I	0.698 I	0.141 I	0.00229 I	0.0258 I	0.00338 I	0.00027 I	0.00091 I
平均値	8.406	0.6970	0.1379	0.002270	0.02398	0.0003615	0.000276	0.000864
標準偏差	0.0687	0.01299	0.01299	0.00012	0.001733	0.000447468	0.000080	0.000048
C V (%)	0.817	1.863	2.910	5.167	7.225	12.38	29.01	5.516

I : ICP発光法 吸 : 吸光光度法

表2 アルミニウム合金A2014 (名古屋市工業研究所提供)

単位 (%)

	Si	Fe	Cu	Ti	Mn	Mg
A	0.600 I	0.282 I	4.349 I	0.0176 I	0.420 I	0.418 I
B	0.601 I	0.278 I	4.48 I	0.0173 I	0.432 I	0.436 I
C	0.595 I	0.290 I	4.49 I	0.0186 I	0.422 I	0.431 I
D	0.611 吸	0.277 吸	4.487 電	0.0186 吸	0.423 吸	0.429 I
E	0.606 I	0.281 I	4.46 I	0.0183 I	0.429 I	0.430 I
F	0.608 I	0.280 I	4.449 I	0.0178 I	0.415 I	0.421 I
G	0.617 I	0.2875 I	4.309 I	0.01821 I	0.4492 I	0.4370 I
H	0.610 吸	0.283 吸	4.47 滴	0.018 吸	0.411 吸	0.414 滴
I	0.606 I	0.274 I	4.484 I	0.0182 I	0.434 I	0.422 I
J	0.594 重	0.284 I	4.444 I	0.0174 I	0.428 I	0.424 I
K	-	0.2954 I	4.2947 I	0.0176 I	0.4055 I	0.4274 I
L	0.609 I	0.279 I	4.454 I	0.0182 I	0.422 I	0.435 I
M	0.613 I	0.295 I	4.275 I	0.0182 I	0.449 I	0.442 I
平均値	0.6058	0.2835	4.4189	0.0180	0.4261	0.4282
標準偏差	0.00707	0.00669	0.08053	0.00043	0.0130	0.00817
C V (%)	1.167	2.360	1.822	2.389	3.047	1.908

	Cr	Zn	V	Ca	Sr	Na
A	0.0153 I	0.0093 I	0.0127 I	0.00012 I	<0.00001 I	<0.001 I
B	0.0159 I	0.0101 I	0.0124 I	0.0002 I	0.0000 I	-
C	0.0156 I	0.0099 I	0.0130 I	0.0004 I	<0.0001 I	<0.001 原
D	0.0156 I	0.0097 I	0.0131 I	<0.005 I	<0.0001 I	0.00053 原
E	0.0158 I	0.0095 I	0.0133 I	0.0001 I	ND I	0.0021 I
F	0.0153 I	0.0103 I	0.0127 I	0.00033 I	0.000003 I	0.0007 I
G	0.01591 I	0.00962 I	0.01264 I	<0.001 I	<0.00001 I	<0.001 I
H	0.0161 I	0.0113 I	0.0128 I	0.00039 I	0.00002 I	0.00051 炎
I	0.0156 I	0.0102 I	0.0132 I	0.0005 I	<0.0001 I	0.0004 原
J	0.0152 I	0.0114 I	0.0128 I	0.0003 原	<0.0001 I	0.0003 原
K	0.0155 I	0.0107 I	0.00970 I	<0.005 I	<0.005 I	<0.001 炎
L	0.0158 I	0.0091 I	0.0134 I	-	-	-
M	0.0165 I	0.00958 I	0.01261 I	0.0004 I	0.0000 I	0.00025 質
平均値	0.0157	0.0101	0.0126	0.00030	0.00001	0.0007
標準偏差	0.00036	0.00072	0.00093	0.00014	0.000010	0.00064
C V (%)	2.285	7.157	7.374	45.61	167.0	93.87

I : ICP発光法 吸 : 吸光光度法 重 : 重量法 電 : 電解重量法 滴 : 滴定法

原 : 原子吸光法 炎 : 炎光光度法 質 : ICP質量分析法

ニッケルめっき皮膜中の微量硫黄の XAFS 状態解析

加藤雅章、松本宏紀、三宅猛司

XAFS Analysis of Sulfur in Nickel Plating

Masaaki KATO, Hiroki MATSUMOTO and Takeshi MIYAKE

Abstract : In the nickel plating bath, sulfur compounds such as saccharin are used as additives, and a part of the sulfur is contained in nickel plating during electrolysis. Sulfur impurities affects the hardness and corrosion resistance of the nickel plating. We clarify the chemical state of sulfur in various nickel plating by XAFS method. It was found that sulfur is present as a solid solution in nickel in the case of the bright nickel plating and tri-nickel plating, and sulfur was present as a sulfuric acid in the case of the matt nickel plating and semi-bright nickel plating. The XAFS method was found to be useful as a method for analyzing the chemical state of impurities elements in the plating.

1. 緒言

めっきは素材表面に異なる金属皮膜を被覆することで、防錆・外観・硬さなどの機能を付与する技術であり、様々な製品の最終処理として幅広い分野に利用されている。めっき浴にはめっき種に合った様々な有機系・無機系化合物が添加され、ppm オーダーの微量な添加剤によってめっき皮膜の特性（光沢、硬さ、配向性、結晶の微細化、内部応力など）を大きく変化させることができる。めっき技術において添加剤の役割が非常に重要であるが、添加剤がどのように皮膜の特性に影響しているかを調べることは容易ではない。添加剤の影響を調べるには添加剤がめっき皮膜中にどのような形で存在しているかを知る必要がある。添加剤は有機分子のまま取り込まれる場合と、分解して原子状態で結晶格子中に取り込まれる場合とがある¹⁾。添加剤が分解せず比較的大きな分子のまま取り込まれた場合には透過電子顕微鏡による直接観察が行われていたり^{2,3)}、添加剤が原子状に分解した場合には放射線トレーサー法^{4,5)}により調べられている。しかし、微量にしか取り込まれていない添加剤を TEM 観察で見つけだすのは非常に困難であり、また放射性同位元素を用いた実験は汎用性に欠ける。本研究ではめっき皮膜中における添加剤の分析方法として X 線吸収微細構造 (XAFS) 分光法に着目した⁶⁾。

XAFS 分光法は物質を構成する特定元素のまわりの局所構造を調べる有効な手段として幅広く用いられている。特定元素の X 線吸収端のエネルギー位置、吸収端近傍の吸収係数の変化を調べることで特定元素の価数、配位元素の種類および数を推定することができる。XAFS 分光法の X 線源にはシンクロトロン光が用いられる。シンクロトロン光は加速器から放出された高速電子が磁場によって曲げられるときに発生する連続 X 線であり、高輝度（ラボ機の 100 倍以上の明るさ）であること、分光器によって任意の波長の X 線を取り出せること、平行ビームであることなどが特長である。このようなシンクロトロン光施設“あいちシンクロトロン光センター”が中部地域に新設され、2013 年に一般向けの利用が開始され、XAFS 分光法の実験を比較的容易に行える環境が整備された。この施設は産業利用を重視した共同利用施設であり、他のシンクロトロン光施設に比べて‘格段に’中小企業が気軽に利用できる施設である。シンクロトロン光による XAFS 分光法では数 ppm オーダーの微量元素であっても検出可能であり、また微量元素の存在状態の平均情報を得られるメリットがある。本研究では愛知県鍍金工業組合との共同研究として、シンクロトロン光を用いためっき皮膜における添加剤由来の微量元素の分析を XAFS 分光法により明らかにすることを目的とし、その

一例としてニッケルめっきにおける硫黄の存在状態を調べた。

ニッケルめっきは耐食性などの特性に優れためっきである。ニッケルめっきには硫酸ニッケルをベースとしたワット浴とスルファミン酸ニッケルを主成分とするスルファミン酸浴がある^{7,8)}。スルファミン酸浴は皮膜の内部応力を低く抑えられるため、厚付けが可能であり、電鍍用のめっき浴として使用される。ワット浴は汎用的なニッケルめっき浴として小物部品用などによく使用されている。ワット浴の光沢剤は習慣的に1次系光沢剤と2次光沢剤に分類される。本来の光沢、レベリング作用は2次光沢剤にある。2次光沢剤は金属表面に吸着しやすい有機化合物で、これだけ単独で添加しても無光沢、高応力で、脆いめっきになる。これに適量の1次光沢剤を加えると、2次光沢剤の悪影響が緩和され、レベリングのある光沢めっきとなる。1次光沢剤には硫黄を含む有機化合物が多用されており、電解中に添加剤の分解が生じ、硫黄成分がめっき皮膜に取り込まれる。これによって腐食電位が低下したり、めっきの硬さが高くなる一因となっている。硫黄の存在はニッケルめっきの特性に影響を及ぼしていることは明らかであるが、硫黄の含有量が少ないため、ラボ機のXPSなどでニッケルめっき皮膜中における硫黄の化学状態を調べることでできない。そこでXAFS分光法を用いたS-K吸収端XAFSを測定し、各種ニッケルめっき皮膜における硫黄の化学状態を調べた結果について報告する。

2. 実験方法

ニッケルめっきはワット浴とスルファミン酸浴で作製した。ワット浴では添加剤を入れない無光沢ニッケル、クマリン 1g/L (飽和) を添加した半光沢ニッケル、サッカリンナトリウム 3g/L とブチンジオール 0.2g/L を添加した光沢ニッケル、チオ尿素 0.1g/L を添加したトリニッケルを準備した。めっき条件は浴温を 45℃、pH を 4.2 に調整し、電流密度 3A/dm² で、膜厚が 10μm になるようにニッケルめっき皮膜を作製した。陽極には SK ニッケル (硫黄を含有するめっき陽極用ニッケル板) を用いた。

スルファミン酸浴では添加剤を含有しない無光沢浴と市販の硫黄系添加剤を含有する光沢浴を準備し、電流密度 10A/dm²、浴温 50℃ の条件で膜厚 10μm のニッケルめっき皮膜を作製した。陽極には電解ニッケルを用いてめっき皮膜を作製した。次に添加剤を含有しない浴で陽極を白金板に変更して、めっき皮膜を作製した。スルファミン酸浴において不溶性陽極を用いた場合、陽極表面でスルファミン酸の分解反応が起こり、めっき皮膜に悪影響を及ぼすことが知られている。この反応によって生じた硫黄化合物が皮膜中に取り込まれるのか、またその化学状態を分析した。

3. 実験結果および考察

硫黄(S)のK吸収端XAFSはBL6N1において計測した。リファレンスとしてニッケルめっきに使用される硫黄化合物の試薬のS-K吸収端XAFSを計測した結果を図1に示す。図2に各化合物の化学構造式を示す。図1の縦軸は低エネルギー側 (~2460eV) と高エネルギー側 (2530eV~) でそれぞれバックグラウンドの線を引き、それぞれを低エネルギー側が0、高エネルギー側が1になるように規格化してある。硫酸ニッケルでは2482eVに、スルファミン酸ニッケルでは2481eVに、サッカリンナトリウムでは2479eVに鋭い吸収ピークが現れた。これらは+6価の硫黄に起因するピークであるが、酸素のみと結合している硫酸とは異なり、スルファミン酸はアミド基と水酸基が結合し、サッカリンについては五員環の一部となっている。分子内の硫黄の電子分布の偏りに起因して吸収端の現れる位置に違いが現れると考えられる。

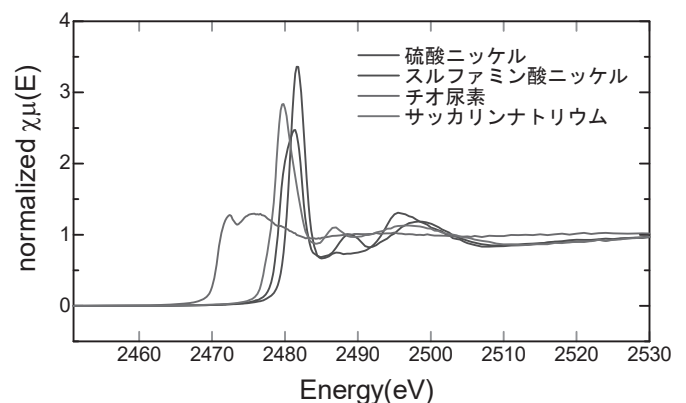


図1 ニッケルめっきの試薬のS-K吸収端XAFS

一方、チオ尿素では吸収の立ち上がり（吸収端）は 2471eV に現れた。チオ尿素は硫黄が炭素と 2 重結合で結ばれた分子構造で、イオン結合的には-2 価、共有結合的には 0 価となる。実際には、その中間的な状態であると考えられる。吸収ピークの位置からおおよその価数と分子状態がわかる。

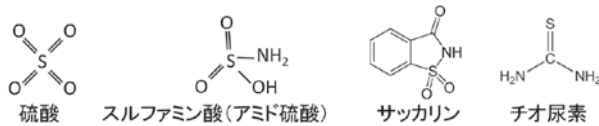


図 2 ニッケルめっきに利用される硫黄化合物の構造式

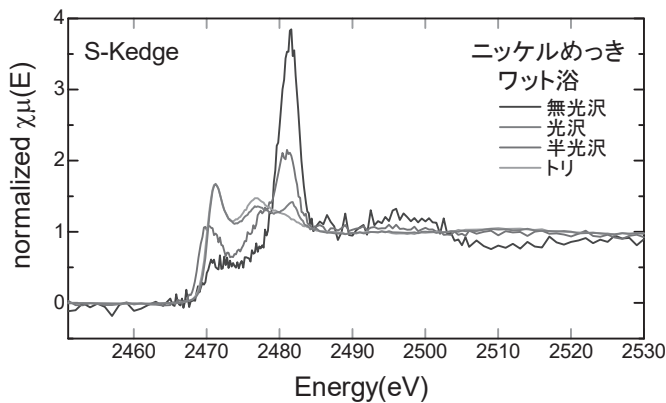


図 3 ワット浴ニッケルめっきの S-K 吸収端

図 3 はワット浴ベースのめっき浴から作製したニッケルめっきの硫黄の K 吸収端の XAFS を計測した結果である。1 次 X 線 (2550eV) を照射したときの硫黄の蛍光 X 線強度から硫黄の含有量を算出した。無光沢は 70ppm、半光沢は 210ppm、光沢は 1800ppm、トリニッケルは 2520ppm であった。硫黄系の有機化合物が添加されたトリと光沢では高い硫黄含有量を示す。図 3 から、各種のニッケルめっきにおける XAFS スペクトルには 2471eV における吸収端と 2482eV 付近に強い吸収ピークが見られるのが特徴である。試薬での測定 (図 1) から、2482eV のピークは硫酸根 SO_4 に起因するものと考えられる。2482eV のピークは無光沢、半光沢、光沢で確認され、硫酸根がめっき皮膜中に取り込まれたものと考えられる。

一方、光沢およびトリニッケルでは 2471eV の吸収の方が明瞭にみられる。図 1 のチオ尿素の吸収端の位置から、このピークは-2~0 価の硫黄に起因したものと推定さ

れる。図 4 に示すようにサッカリンやチオ尿素の電解によって生成した原子状硫黄が取り込まれたものと考えられる⁸⁾。ニッケル中において原子状硫黄は硫化物として存在する場合と原子としてニッケル結晶中に固溶して存在する場合が考えられる。純粋な硫化ニッケルの場合、硫黄の K 吸収端は 2469eV に見られる⁹⁾。このエネルギーに吸収端が現れるのは p-d 混成軌道の形成に起因していると考えられている。光沢ニッケル、トリニッケルにおける吸収ピークは 2471eV であることから、ニッケルめっき中の硫黄は原子状に固溶した状態で存在していると推測される。従来は光沢ニッケルめっきにおける硫黄は硫化ニッケルとして存在していると考えられており⁴⁾、硫黄原子の配位構造が異なっている可能性が示唆される。

また、本来なら原子状硫黄が取り込まれるはずのない無光沢、半光沢でも 2471eV 付近に吸収端が見られる。これは陽極の SK ニッケルに由来した硫黄が皮膜中に取り込まれたものと推測される。半光沢の吸収端はわずかに低エネルギーにシフトしていることから、一部が硫化物として存在していると推測される。

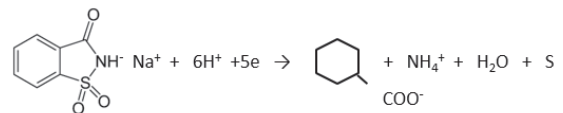


図 4 サッカリンの電解還元反応

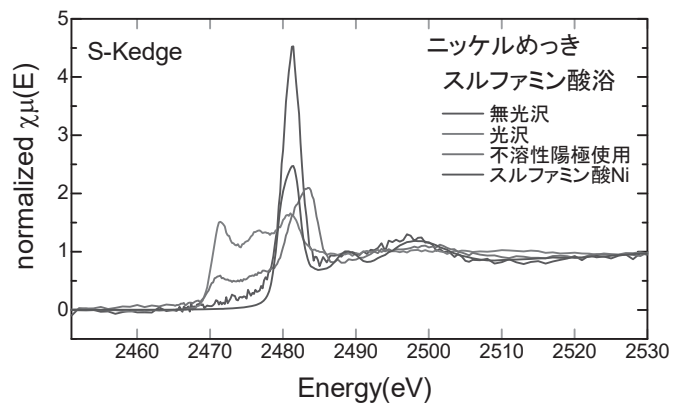
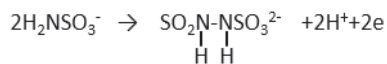


図 5 スルファミン酸ニッケルめっきの S-K 吸収端

図 5 はスルファミン酸浴からのニッケルめっきの硫黄の K 吸収端 XAFS である。硫黄の含有量は無光沢めっきが 100ppm、光沢めっきが 520ppm、不溶性陽極を使用

したものが 300ppm であった。無光沢めっきでは 2481eV のみに吸収ピークが見られた。この吸収ピークはスルファミン酸に起因するものと考えられる。図 3 のワット浴の無光沢の場合とは異なり、2471eV に吸収が無いのは陽極に電解ニッケルを使用したことで原子状硫黄の混入がなかったことに起因していると考えられる。一方、光沢めっきでは 2471eV と 2481eV に吸収ピークが見られた。2471eV はワット浴と同様に硫黄化合物の電解還元反応によって生成した原子状硫黄が金属ニッケル中に固溶したものと考えられる。一方、不溶性陽極を使用しためっきでは 2471eV と 2484eV に吸収ピークが見られた。スルファミン酸ニッケル浴において不溶性陽極を使用した場合、陽極でスルファミン酸が図 6 に示すような電解酸化反応によって生成したヒドラジスルホン酸を経由してアゾジスルホン酸が生成することが知られている⁸⁾。2484eV の吸収はアゾジスルホン酸がめっきに取り込まれたものと推測される。不溶性陽極を使用して作製しためっきは半光沢外観を示しており、アゾジスルホン酸がめっき時に取り込まれ不完全な光沢剤として機能したと考えられる。



速やかに酸化して、

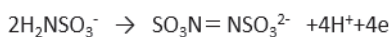


図 6 スルホン酸の電解酸化反応

4. 結言

シンクロトロン光を利用した XAFS 分析法によりニッケルめっきにおける硫黄の存在状態を調べた。ワット浴の場合、光沢ニッケルめっきおよびトリニッケルめっきにおいて硫黄はニッケル結晶に固溶した状態で存在していることが分かった。また無光沢ニッケルめっきや半光沢ニッケルめっきにおいて硫黄は主に硫酸として取り込まれた状態であることが分かった。

スルファミン酸ニッケル浴の場合、光沢ニッケルめっきにおいて硫黄はニッケル結晶に固溶した状態で存在し、無光沢ニッケルめっきではスルファミン酸として取り込んだ状態であることが明らかとなった。また不溶性陽極を使用した場合に陽極で生成するスルファミン酸の酸化物がニッケルめっき皮膜中に取り込まれることが分かった。

今回は添加剤の挙動が比較的良好に知られているニッケルめっきの硫黄に着目して XAFS 分光法の有用性を明らかにした。炭素-K-edge での XAFS 分光を測定することによって、その他のめっきにおける有機系添加剤の挙動についても同様に調べられると考えられる。

参考文献

- 1) 中原昌平：表面技術, **63**(2012)p. 200.
- 2) S. Steinmann, H. E. Hintermann: Schweiz. Arch. Angew. Wies. Tech., **26** (1960)p. 202.
- 3) R. Weil, H. Cool; J. Electrochem. Soc., **109** (1962) p. 295.
- 4) G. T. Rogers, K. J. Taylor :Electrochem. Acta, **13** (1968)p. 109.
- 5) J. Edwards: Trans. Inst. Metal Finish., **41** (1964) p. 169
- 6) 日本 XAFS 研究会：XAFS の基礎と応用、講談社, p. 106
- 7) 斎藤圃、本間英夫、山下嗣人：新めっき技術、関東学院大学出版会, p. 105.
- 8) 伊勢秀夫：電鍍と応用、槇書店, p. 108.
- 9) A. V. Soldatov, A. N. Kravsova, M. E. Fleet, S. L. Harmer: J. Phys: Condens. Matter, **16**(2004)p. 7545.

ナノセルロースブレンドによる ポリプロピレンカーボネートの物性改良

高木康雄、松下聖一、小田三都郎

Improving Physicality of Polypropylene Carbonate (PPC), Blended with Various Nano-celluloses

Yasuo TAKAGI, Seiichi MATSUSHITA and Mitsuo ODA

Abstract: The composites of biodegradable poly(propylene carbonate) (PPC) reinforced with chemically modified nano-cellulose were prepared by melt mixing followed by extrusion molding. The mechanical properties and thermal properties were studied via thermogravimetric analysis, and tensile testing, respectively. Tensile tests showed that the stiffness and tensile strength of the composites increased with an increasing nanofiber content. However, the elongation at break was dramatically decreased with the addition of nanofiber. The relationship between the experimental results and the compatibility or interaction between the PPC matrix and nanofiber was considerably correlated. Thermogravimetric analysis revealed that the introduction of chemically modified nanofiber led to an improved thermo-oxidative stability of PPC.

1. 緒言

近年、二酸化炭素排出量の増加による地球温暖化や環境中に長期残存する合成樹脂による海洋汚染等の問題等でグローバルな環境保全の必要性が求められている。そして、温暖化対策としては二酸化炭素排出の規制や排出量の相互取引等の枠組みが、また難分解性合成樹脂の問題には、それらの使用規制や生分解性樹脂等への代替材の検討等が行われている。その中で、環境負荷の軽減に寄与できる素材の研究開発が進められており、一つの候補としてポリプロピレンカーボネート (PPC) が注目されている。PPCは二酸化炭素とプロピレンオキシドから合成され、繰り返し構造中に、紫外線や酵素等で分解しやすいエステル基を含むため自然環境で分解可能な合成樹脂であるとともに、重量の43%に原料として二酸化炭素を使用しているため、二酸化炭素の回収と排出量低減が両方、実現できる素材である¹⁾ (図1)。

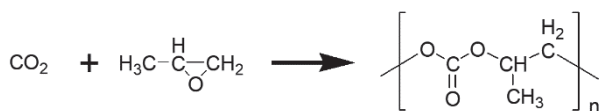


図1 二酸化炭素を原料とする
ポリプロピレンカーボネート (PPC) の製造

さらに、PPCは非結晶性の樹脂であり、類似系列のエンジニアリングプラスチックである芳香族ポリカーボネートとは異なり、低い温度で熱分解が可能であるだけでなく、二酸化炭素と水に完全に分解でき炭素残留物がないという長所も有している。PPCは、優れた弾性力、酸素遮断性などを有するが、成形体向けの成形材料として用いられる場合の機械特性、特に引張強度が十分でないことや、ペレットやフィルムの形態に加工する場合、ブロッキング現象が現れて取り扱いが容易でなく、寸法安定性が低下するなどの短所がある。それゆえに、PPCの物性を改善することができる他の種類の樹脂や配合物を組み合わせて物性を改良する検討が行われている。例えば、50~98%のPPCと2~50%のポリブチレンサクシネートと1%の無水マレイン酸と、0.5~3%の二酸化ケイ素をブレンドした組成物により、脆性及び耐熱性を改良する試みがされている²⁾。また、PPCにポリビニルアルコールを配合して複合材料とし、ガラス転移温度を上げて、引張強度及び衝撃強度を改良する試みもある³⁾。

一方、最近、セルロースの繊維束を人工的にナノサイズに解繊したナノセルロース (NC) も新素材として注目され研究開発が活発となっている。NCはナノサイズ

としての特性等を引き出すことができれば鋼鉄の1/5の軽さで5倍の強度、低熱膨張性、高いガスバリアー性等の性質⁴⁾を有しているからである。セルロースは、既存の人工の工業原料とは異なり、バイオマス由来であるため、再生資源として活用可能であり、生産時に二酸化炭素を吸収し、埋設時に水分および微生物により生分解されるなどの環境に優しい属性も有している。これらに加えて潜在的に優れた機械的強度を有する素材のNCは補強素材として開発研究が進んでおり、ナイロンやPP樹脂等にブレンドすることにより、強度や弾性率を向上する成果が得られている。しかしながら、セルロース材料は親水性であり、PPCにブレンドすると境界界面の親和性が充分でない場合が報告されている⁵⁾。これはセルロースの遊離水酸基に由来する親水性に起因しているものと考えられ、これら親水性の水酸基を疎水基で置換することが一つの問題解決方法である。そこで、今回、我々はナノセルロースおよび化学修飾したナノセルロースのブレンドによってPPCの物性改良を試みたので報告する。

2. 実験

2.1 ナノセルロース

実験で使用した市販のナノセルロースはスギノマシン(株)社製のウォータージェットでナノ化したセルロース「BiNFis[®]」のラインナップからBMa-10010(濃度10%:平均繊維径10~50nm)を選択した。

2.2 化学変性ナノセルロース

2.2.1 マレイン酸処理ナノセルロースの調製

ナノセルロースを含む状態で50g量り取り、アセトンに浸漬して膨潤させた後に圧搾することを2回繰り返した。その後、無水マレイン酸22gをジメチルスルホキシド/アセトン=1/3の混合溶媒500mlに溶解させた溶液とピリジン0.5mlを加えて、室温で攪拌しながら24時間反応させた。反応の進行を赤外スペクトル測定して確認した。

2.2.2 化学修飾ナノセルロース(mNC)

ナノセルロースを含む状態で50g量り取り、アセトンに浸漬して膨潤させた後に圧搾することを2回繰り返した。その後、アセトン500mlに懸濁し、無水酪酸36g、ピリジン1mlを加え、室温で攪拌しながら24時間反応

させた。反応の進行を赤外スペクトル測定して確認した後、溶媒と副生成物を水洗して除去した。

2.3 各種ナノセルロースのPPCとのブレンドの確認

ナノセルロース、あるいは化学変性ナノセルロース2種類をアセトンに浸漬し、24時間風乾した。その後、それぞれのナノセルロースをPPC樹脂に重量換算で3%ブレンドした。ブレンドは東洋精機製作所(株)ラボプラストミル4C150で行った。分散状態の簡易的な確認はブレンドのサンプルを熱加圧プレスによりフィルム状に加工し、顕微鏡で観察した。

2.4 ナノセルロースとPPCのブレンド

選択したナノセルロースをスケールアップして調製し、PPC樹脂と重量換算で3~20%ブレンドした。ブレンドは東洋精機製作所(株)ラボプラストミル4C150で行った。

2.5 ブレンドサンプルの引張強度と伸びの測定

物性試験に使用するダンベル片はCustom Scientific Instruments社製の研究用超小型射出成形機:CS-183MMX-209を用いて作製した。

2.6 ブレンドサンプルの熱重量示差熱測定

乾燥させたPPCと選択したナノセルロースブレンドのサンプルを10~30mg量り取り、室温~450℃まで空気を500ml/分流しながら、10℃/分で昇温させてTG/DTAを測定した。

2.7 測定機器

赤外分光スペクトル測定はDIGILAB社製FTS3000MXを使用して測定した。熱重量示差熱分析はエスアイアイナノテクノロジー社製TG/DTA7000を使用して測定した。引張試験は島津製作所(株)社製のオートグラフAG-50TBで引張速度10mm/分で行った。

3. 結果

3.1 化学変性ナノセルロースの調製

セルロースの化学修飾反応はC6位の1級水酸基を中心として反応が起こる。マレイン酸処理ナノセルロースの赤外スペクトルでは無水マレイン酸の2つのカルボン酸からの1つが反応したアシル基(1730cm⁻¹付近)と開環した未反応のカルボン酸基(1600cm⁻¹付近)のピークが観測され、反応の進行が確認された⁶⁾。無水酪酸のセルロースへの化学修飾はC6位を中心としたOH基へのエステル化反応であることから、赤外スペクトルの1730

cm^{-1} 付近のアシル基由来、 $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動由来のピークの出現によってブタノイルエステル化がおきていることが確認された。

3.2 ナノセルロースのブレンド性の比較

図2に3種のナノセルロースをPPCとブレンドしてフィルムに成形した後、透過光を使ってマイクروسコープで観察した写真を示す。

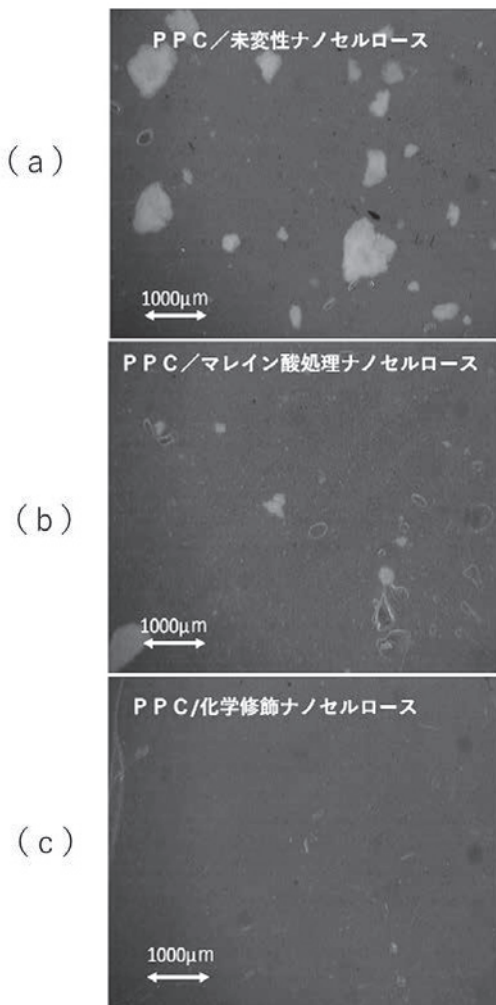


図2 PPCへのナノセルロース及び化学変性

ナノセルロースのブレンド (3%) の簡易評価

ナノセルロースは樹脂とのブレンド中に凝集をおこすことが知られている。PPCと未変性のナノセルロース (写真a) では、ブレンド中に一部、 $1000\ \mu\text{m}$ 程度の凝集塊ができてしまっているのが観察できた。マレイン酸処理ナノセルロースとのブレンド観察 (写真b) では、凝集塊の生成は減少したが、少量ながら凝集は観察された。これは、化学処理によって疎水性は付与できるものも、末端に親水基であるカルボン酸残基が存在するため

に疎水樹脂への相溶性が低下するため、ブレンド性向上の効果を打ち消すものと推測された。他方、アルキル基で疎水化した化学修飾ナノセルロースでは分子表面の疎水性が上がっているためブレンド性が改善されている。よって、この化学修飾したナノセルロースの重量ブレンド比率ごとのサンプルを作製して物性変化を調べた。

3.3 PPCと化学修飾ナノセルロースのブレンド

ブレンドの簡易評価の結果をうけて、PPCと化学修飾ナノセルロース (mNC) のブレンドは比率 (mNC/PPC) を3/97、5/95、10/90、20/80 (重量%) の4種としたブレンドしたサンプルはmNCが10%までは着色はほとんど見られなかったが、20%では茶色を帯びるようになった。

3.4 PPC/mNCブレンド成形体の引張強度と伸びの測定

図3に引張強度と伸び量のグラフを示す。

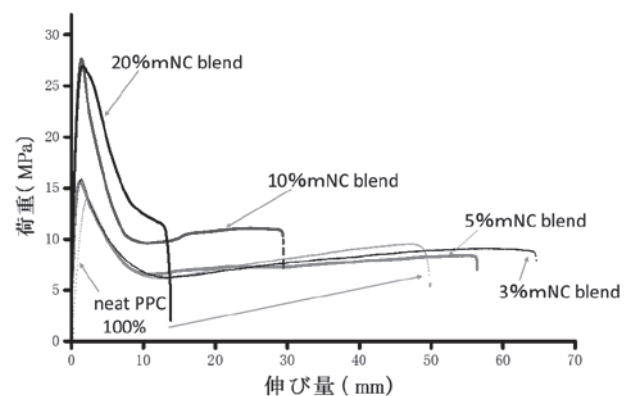


図3 PPC/化学修飾NC (mNC) ブレンド成形体引張強度と伸び

このグラフに示すように化学修飾ナノセルロース (mNC) の補強効果により、10% mNCをブレンドすると引張強度が $14\ \text{MPa}$ から $27\ \text{MPa}$ と約2倍となり、ナノセルロースの添加がPPCの物性の改良に効果があることが示された。ブレンド割合が3%や5%の場合、引張強度と伸びを2割弱ではあるが同時に改良できており、強度が向上すると脆く硬くなるというナノセルロースブレンドのトレードオフの関係に反し、両方が改良できた結果となった。しかしながら、20%ブレンドでは、引張強度がほとんど上がっておらず、伸び量の低下、すなわち硬くなっており、今回検討したブレンド系では10~20%ブレンドの間に引張強度が最大となる組成があると考えられる。

3.5 PPC/mNCブレンドの熱重量示差熱測定

図4にPPC/mNCブレンドの熱重量減少率を示す。

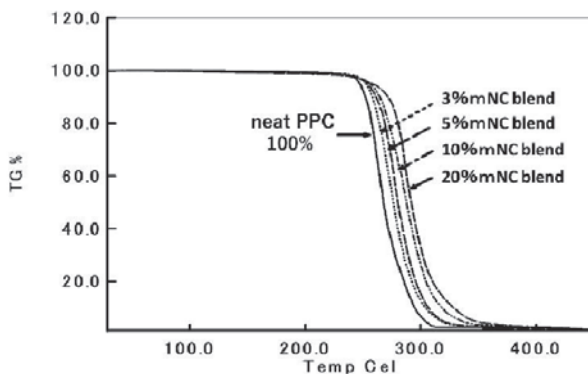


図4 PPC/化学修飾NC (mNC) ブレンドの熱重量分析

化学修飾ナノセルロースをブレンドすることにより、熱分解の開始温度がPPCの281°Cから、20%ブレンドでは298°Cまで上昇している。耐熱温度の上昇はブレンド割合と相関関係にあり、ブレンド割合増加の効果による熱分解温度の上昇の相関は引張強度の場合に比べ加算的であった。この系においては、ブレンド樹脂の耐熱性の向上にナノセルロースが寄与していると考えられるが、通常、ナノセルロースとPP等の一般樹脂のブレンド系ではブレンドする樹脂の熱分解温度が300°C以上の場合は、ナノセルロースの熱分解温度(約300°C)の方が低いため、成形温度に留意する必要がある。しかしながら、一般的な樹脂よりも耐熱性が劣るPPCにおいては、耐熱温度を向上させる効果があることで、成形を容易にすることができると考えられる。

図5にPPC/mNCブレンドの示差熱分析の結果を示す。

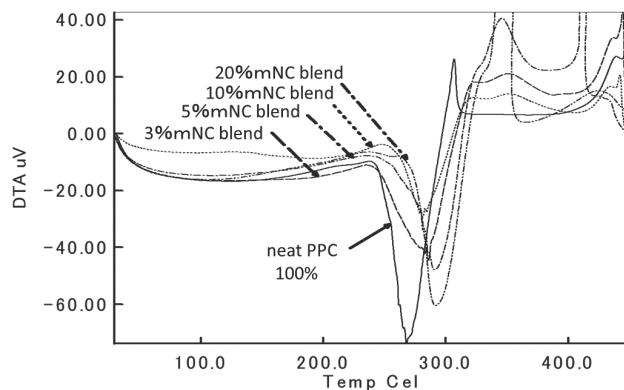


図5 PPC/化学修飾NC(mNC)ブレンドの示差熱分析

同様に各ブレンド系において、PPCのみの吸熱ピークと比較すると、それぞれブレンド割合に比例して吸熱ピーク温度の上昇がみられており、20%ブレンドしたPPCでは、一般樹脂に近い熱安定性が得られていた。

4. 結論

環境適合樹脂のPPCに化学修飾したナノセルロースを補強材としてブレンドすることにより、引張強度と耐熱性を向上させることに成功した。引張強度は最大でPPCのみに比べて約2倍、耐熱温度では約30°Cアップ、軽量化の改良を実現することができた。PPC樹脂中にmNCを10%導入したブレンド樹脂は汎用樹脂と同等程度の引張強度が得られており、成形材料としての性能を向上させることができた。また、数%のブレンドの領域において、PPCの伸びの特性を同等以上に保ったまま、引張強度を向上させることができることから、多層フィルムとして上市されている製品においても性能向上に貢献できるものと考えられる。

参考文献

- 1) S. Inoue et al.: *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **7**, 287(1969)
- 2) 中国特許出願公開第1793198号明細書
- 3) 中国特許出願公開第1687234号明細書
- 4) H. Yano: *Nanocellulose Symposium 2014* pp1-17(2014)
- 5) X. H. Li, et al.: *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **42**, p666-675(2004)
- 6) N. Watanabe, et al.: *Hokkaido University Collection of Scholarly and academic paper* **48**[1], p259-270(1991)

ナノセルロースへの化学修飾とその物性

高木康雄、中野万敬、林英樹、加藤雅章

Study of Several Kinds of Chemically Modified Nano-cellulose and their Properties

Yasuo TAKAGI, Kazunori NAKANO, Hideki HAYASHI and Masaaki KATO

Abstract: Cellulose has been studying for a long time. Recently, nano-cellulose defibrated from cellulose microfibril was attracted industrial world and tried to utilize plastic blends as a reinforcing material. Several kinds of chemically modified nano-cellulose were synthesized for characterizing physical properties. Thermogravimetric analysis revealed that nano-celluloses incorporating into carboxyl functional groups have lower thermal-degradation point than that of normal cellulose. The specific surface area of chemically modified nano-cellulose with bulky additional groups was decreased compared of original nano-cellulose.

1. 緒言

現在、ゴム・プラスチック成形品、プラスチックフィルム、塗料、接着剤等の配合材料としてセルロース系材料の用途が拡大している。セルロースは地球上でもっとも豊富な有機物であり、安価な環境適合物質であるため、今後も需要が増えていくと予想される。さらに最近では、セルロースの繊維束を人工的にナノサイズに解繊したナノセルロースも新素材として注目され研究開発が活発となっている。ナノセルロースはナノサイズとしての特性を引き出すことができれば鋼鉄の1/5の軽さで5倍の強度、低熱膨張性、高いガスバリアー性等の性質¹⁾を有しているからである。ところが、ナノセルロースはカーボンナノファイバー等の他のナノ繊維とは異なり、天然の不均一な有機化合物で親水性が強く、工業材料としての充填剤、顔料等の配合材料やゴム・プラスチックへの補強材料として使用すると界面剥離による強度の低下が問題になる。また、セルロース系材料が配合材料として用いられた場合、表面からの水分の浸透によって部材表面の白化がおこったり、凍結による劣化、耐カビ性の低下等が生じたりする。これはセルロース粉末と樹脂との親和性が充分でないことやセルロースの遊離水酸基に由来する親水性に起因している。したがって、親水性の水酸基を疎水基で置換することによって、上記問題の解決を図ることが行われている。例えば、セルロース系材料の疎水化としてはグルコースユニットのC6位をアシル

化剤等との反応によって有機エステル化を行いセルロースの水酸基を疎水基で置換する。木材化学の分野では、木材の改質として、木材中の水酸基を疎水基で置換し、材に耐朽性や寸法安定性を付与させる試みは古くから行われており、またアセチル化したパルプからシートを調製することで、シートの機械的強度を改善しようとする研究もある^{2,3)}。

これらの技術はナノセルロースの応用開発や研究の分野でも検討されており、多くの研究報告が行われている。そこで、我々はナノセルロースの多方面への用途展開を模索していくために、必須となるナノセルロースへの各種の化学修飾による物性の変化や、繊維同士の相互作用がナノセルロースの性質に与える影響について調べた。

2. 実験

2.1 セルロース試料

ナノセルロース試料として機械摩砕セルロース（モリマシナリー（株）製）、ウォータージェット解繊セルロース（スギノマシン（株）製「BiNF i-s[®]」BMA-10010）、ホモジナイザー解繊セルロース（ダイセルファインケム（株）製「セリッシュ[®]」KY100G）、針葉樹パルプを使用した。

2.2 ナノセルロースの化学修飾

2.2.1 TEMPO酸化ナノセルロース

TEMPO酸化ナノセルロースは針葉樹パルプを常法にしたがって調製することを得た⁴⁾。

2.2.2 ナノセルロースのエステル化

ナノセルロースを含水状態で50g量り取り、アセトンに浸漬して膨潤させた後に圧搾した。その後、アセトン/ジメチルスルホキシド(容量比3/1)300mlに懸濁し、グルコースの6位の水酸基に対し、3等量の各種の無水有機カルボン酸とピリジン1mlを加えて、攪拌しながら24時間反応させた。反応はエステル化に使用する試薬に合わせ室温~80℃で行った。反応の進行を赤外スペクトル測定により確認した後、溶媒と副生成物を水洗して除去し、エステル化されたナノセルロースを得た。

2.3 化学修飾ナノセルロースのエステル化度の測定

乾燥したナノセルロース試料500mgを精秤し、超純水/アセトン(容量比4/1)50mlに溶解した後、0.2N-水酸化ナトリウム水溶液50mlを添加し、25℃で2時間ケン化した。次に、0.2N-塩酸50mlを添加し、フェノールフタレインを指示薬として、0.2N-水酸化ナトリウム水溶液(0.2N-水酸化ナトリウム規定液)で、脱離した有機酸量を滴定した。また、同様の方法によりブランク試験を行った。そして、下記式にしたがってエステル化度(EV(%))を算出した。

$$EV(\%) = (A - B) \times F \times 1.201 / \text{試料重量 (g)}$$

[A: 0.2N-水酸化ナトリウム規定液の滴定量(ml), B: ブランクテストにおける0.2N-水酸化ナトリウム規定液の滴定量(ml), F: 0.2N-水酸化ナトリウム規定液のファクター]

2.4 ナノセルロースのt-ブチル凍結乾燥

ウォータージェット解繊ナノセルロース、このナノセルロースを化学修飾した数種のナノセルロースを水とt-ブチルアルコールの混合溶媒に浸漬し、圧搾した後、再度浸漬して圧搾することを5回繰り返した。回数を重ねるごとに徐々にt-ブチルアルコール濃度を上げ、最終的に100%のt-ブチルアルコールに浸漬した。次に溶媒中のナノセルロースを-20℃に24時間静置して完全に凍結させた後、真空デシケーターに入れ、真空ポンプで減圧状態を保ちながらt-ブチルアルコールを留去して乾燥させた。

2.5 機器分析

2.5.1 各種ナノセルロースの熱重量示差熱分析

乾燥させた各種ナノセルロースを10~30mg量り取り、室温~450℃まで10℃/分で昇温させてTG/DTAを測定した。

2.5.2 ナノセルロースの形態観察

上述のt-ブチル凍結乾燥したナノセルロースの微細構造をFE-SEMを用いて観察を行った。

2.5.3 ナノセルロースの比表面積測定

上述のt-ブチル凍結乾燥したナノセルロースの比表面積を窒素吸着法による測定(BET法)により測定した。

2.5.4 ナノセルロースのX線回析

上述のt-ブチル凍結乾燥したナノセルロースについて2θ=5~40度までX線回析法により測定を行った。

2.5.5 測定機器

赤外分光スペクトル測定はDIGILAB社製FTS3000MXを使用して測定した。熱重量示差熱分析はエスアイアイナノテクノロジー社製TG/DTA7000を使用して測定した。形態観察には、日立ハイテクノロジーズ社製のS-4800を使用した。比表面積測定は湯浅アイオニクス社製のAutosorb-1により、X線回析はPANalytical社のEmpyreanにより測定した。

3. 結果

3.1 ナノセルロースの化学修飾

化学修飾ナノセルロースとして(1)TEMPO酸化ナノセルロース(2)アセチル化ナノセルロース、(3)プロピオニル化ナノセルロース、(4)ブタノイル化ナノセルロース、(5)1,2,3,6テトラヒドロフタロイル化、(6)ベンゾイル化ナノセルロース、(7)マレイノイル

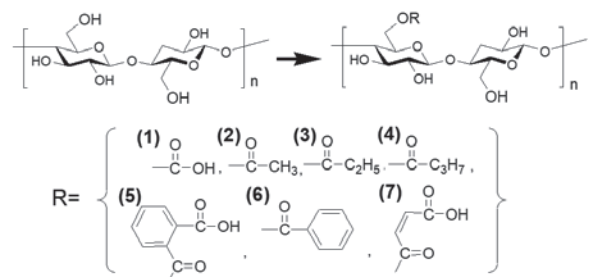


図1 検討したナノセルロースの化学修飾

化ナノセルロースを合成した(図1)。ナノセルロースはBiNF i-s[®]とセリッシュ[®]を使用した。

赤外スペクトル測定では、カルボン酸末端(-COOH)が導入されたナノセルロース(R:(1),(5),(7))は1600cm⁻¹付近のカルボン酸基に由来するピークとエステル結合のカルボニル基(1730cm⁻¹付近)とのピークを確認し、アルキル基のエステルで修飾されたナノセルロース(R:(2),(3),(4),(6))は1730cm⁻¹付近のピークを確認した。表1に検討したセルロース試料と反応の組み合わせを示す。一般的に天然物質であるセルロ

表1 検討したナノセルロースの化学修飾

図1の官能基	化学修飾	試料
(1)	TEMPO酸化	針葉樹パルプ
(2)	アセチル化	Cellish
(2)	アセチル化	BiNF i-s
(3)	プロピル化	BiNF i-s
(4)	ブタノイル化	Cellish
(4)	ブタノイル化	BiNF i-s
(5)	1,2,3,6テトラヒドロフタロイル化	Cellish
(6)	ベンゾイル化	BiNF i-s
(7)	マレイノイル化	Cellish
(7)	マレイノイル化	BiNF i-s

ースは化学的に安定であり、不均一な反応となるため、反応の進行時間は各反応系によって異なっていたが、アセチル化反応が安定的であった。

3.2 化学修飾ナノセルロースのエステル化度の測定

エステル化度の測定結果を表2に示す。ナノセルロー

表2 化学修飾ナノセルロースのエステル化度

図1の官能基	化学修飾	試料	エステル化度(%)
(2)	アセチル化	BiNF i-s	30.2
(2)	アセチル化	Cellish	18.3
(3)	プロピオニル化	BiNF i-s	28.8
(4)	ブタノイル化	BiNF i-s	25.8
(4)	ブタノイル化	Cellish	8.3
(6)	ベンゾイル化	BiNF i-s	15.3

ースの繊維幅が細いほどエステル化は進む傾向があるが、修飾する官能基がかさ高いほど、反応率は下がる傾向があった。さらに、ナノセルロースは粘度が高く反応条件の工夫が要であると考えられる。なお、エステル化度の測定においてカルボン酸末端を含む化学修飾ナノセルロースはエステル化度を測定するときのケン化反応でカルボン酸残基にもアルカリが消費されてしまうので測定不能であった。

3.3 各種ナノセルロースの熱重量示差熱分析

ナノセルロースはいろいろな方法で製造されており、多くの用途に使用されている。多くの需要が見込まれる合成樹脂の補強材としては、ブレンドする際に熱分解温度が高いものが好まれる。そこで、供試のナノセルロースについて熱分解温度に差があるかどうかを調べた(図2)。製造法に差があることからヘミセルロース等、他の成分に差があると推測されるものの、SEM観察において繊維幅、繊維長、枝分かれの程度が異なっても、熱分解の開始温度に大きな差は見られなかった。化学修飾で反応性に差があるのは、表面積の違いだと考えられた。

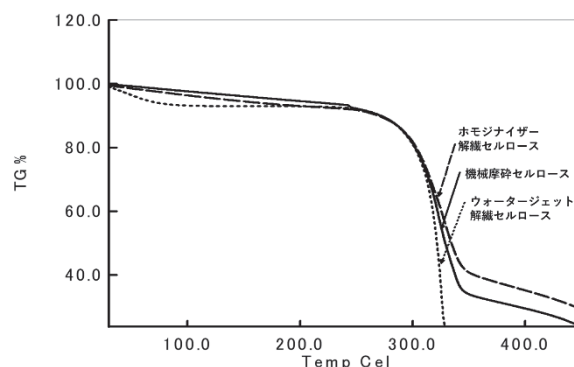


図2 各種ナノセルロースの熱重量分析

一方、化学修飾をおこなってカルボン酸末端を含む官能基が導入されたナノセルロースでは、熱分解の開始温度が著しく低くなった(図3)。これらのナノセルロース

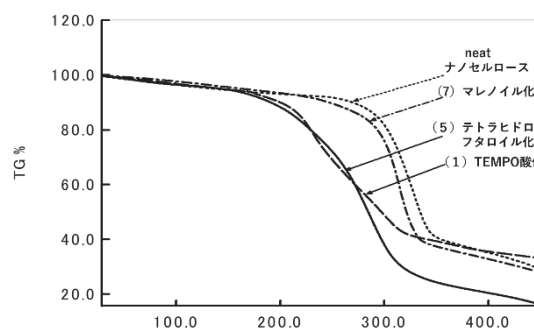


図3 カルボン酸末端を導入したナノセルロースの熱重量分析

はX線回折でセルロースIIの $2\theta = 11.6, 19.8, 20.9$ 付近のピークは見られず⁵⁾、すなわちセルロースIの結晶構造を保っていることを考慮すると、反応性の高いC6位の場所にフリーのカルボン酸末端が存在すると加熱によって脱炭酸がおり、これが熱分解の起点

となって連鎖的に低分子化してしまうことが推測される。カルボン酸末端を含むセルロースはすでに塗料等にも利用されており、ナノセルロースとして応用開発すれば架橋反応等の反応起点に利用できると考えられるが、耐熱性が要求される用途には末端を封止等する必要があると考えられた。

3.4 ナノセルロースの比表面積測定と形態観察

ナノセルロースは比表面積が大きいことが知られており、これを利用した吸着や脱臭の用途に使われている。これらの用途は親水・疎水性の両方の展開が考えられる。そこで、ナノセルロースの比表面積が化学修飾によりどのように変化するか調べた。なお、この測定ではスギノマシン (株) のウォータージェット法によるナノセルロース (BiNFis[®]) を化学修飾したナノセルロ

表3 各種ナノセルロースの比表面積測定

ナノセルロースの種類	比表面積 (m ² /g)
neat ナノセルロース	62.8
アセチル化ナノセルロース	43.0
プロピオニル化ナノセルロース	20.3
ブタノイル化ナノセルロース	25.1
ベンゾイル化ナノセルロース	54.5

ースを使用した。表3に窒素吸着法により、測定した各種ナノセルロースの比表面積の値を示す。

使用した neat ナノセルロースの比表面積は乾燥方法や乾燥機器が異なるため、カタログ値より低かったが全て同一条件で測定を行ったため比較ができると考えられ

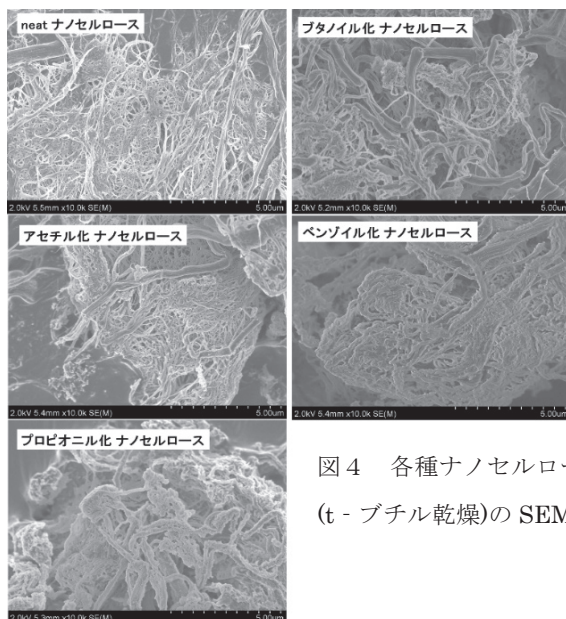


図4 各種ナノセルロース (t-ブチル乾燥)の SEM 写真

る。得られた結果では、化学修飾されていない neat ナノセルロースの比表面積が大きく、予想に反して化学修飾したナノセルロースは小さかった。

図4にそれぞれのナノセルロースをFE-SEMで観察した結果を示す。比表面積が大きかったアセチル化ナノセルロースやベンゾイル化ナノセルロースの一本一本の繊維幅は化学修飾前後でも大きな変化がなかったが、比表面積が小さかったプロピオニル化、ブタノイル化ナノセルロースでは形状が太くなったり、こぶ状の枝分かれが生じたりした繊維が観察された。図5に繊維表面をさらに拡大した写真を示す。比表面積の小さかったプロ

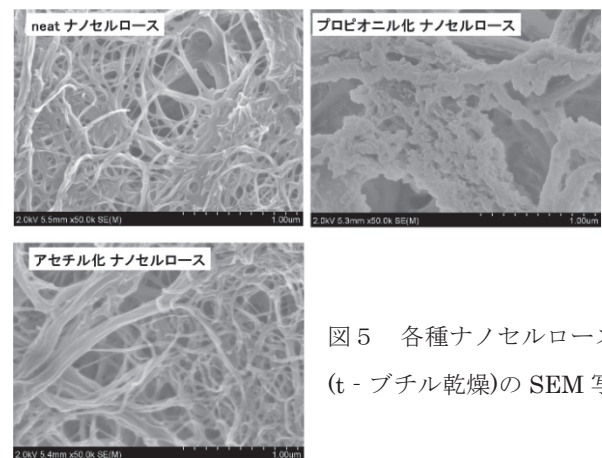


図5 各種ナノセルロース (t-ブチル乾燥)の SEM 写真

ピオニル化ナノセルロースは繊維の表面に大きな変形が見られた、この変形により、繊維間の間隔が減って比表面積が小さくなったものと推測された。また、エステル化度がアセチル化 (30.2%) とプロピオニル化 (28.8%) で同程度であったが、繊維のナノレベルでの変形がプロピオニル化の方が大きいのは官能基の大きさが影響している可能性があると考えられた。

4. 結論

セルロースの化学修飾は、従来から溶解性、耐水性や撥水性等を改良するために行われてきた。近年、ナノセルロースが注目され、ナノサイズとしての新たな用途や利用方法が模索されている。本研究では、ナノセルロースの化学修飾における反応の挙動や形態、耐熱性、比表面積を調べた。耐熱性の指標となる熱分解温度の開始点では、解繊方法による各ナノセルロースの差は見られなかったが、これら各ナノセルロースへの化学修飾反応においては、反応の程度に差がみられ、それぞれのナノセルロースの表面積の大きさの違いや修飾する試薬の官能

基の極性、大きさ等が関連しているものと考えられた。また、TG/DTA測定の結果により、ナノセルロース中にカルボン酸基を導入すると熱分解の開始温度が下がり、ナノサイズのセルロースでは、カルボン酸末端の存在が分解を促進していく傾向が現れていた。比較的大きな官能基により化学修飾したナノセルロースでは、比表面積が小さくなる傾向が見られ、SEM観察で確認すると間隔が不均一に膨らんでいる物理的な変化が見られた。

参考文献

- 1) H. Yano : *Nanocellulose Symposium 2014* p1-17 (2014)
- 2) T. Chou, et al. : 紙パ技協誌, 42(7), p659-668(1988)
- 3) Y. Nishio : *SENI GAKKAISHI* **62**(8) p232-236 (2006)
- 4) T. Saito and A. Isogai : *Biomacromolecules*, **5**(5), p1983-1989 (2004)
- 5) S. Kobayashi, et al. : *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 3079(1991)

鉄錯体担持酸化タングステンを用いた 可視光応答型光触媒の開発

岸川允幸、川瀬聡、林朋子、浅野成宏、松村大植、小野さとみ

Development of Visible Light-responsive Photocatalyst
using Iron Complex-loaded Tungsten Oxide

Nobuyuki KISHIKAWA, Satoru KAWASE, Tomoko HAYASHI,
Narihiro ASANO, Daiki MATSUMURA and Satomi ONO

Abstract : We investigated preparing condition of WO_3 photocatalyst including the loading amounts of iron cyano complex, Prussian blue (PB), to the WO_3 in order to improve its photocatalytic performance under visible light irradiation. The highest photocatalytic performance was obtained when the loading amount of PB was about 0.3–0.5 mass%. In the preparing condition of WO_3 , WO_3 prepared from ammonium paratungstate 11 hydrate as a precursor by heating at 480°C for 3 hours showed the best performance. This result was ascribed to the large number of active sites in the photocatalytic reaction owing to large specific surface area and small crystallite size. The reaction rate constant of CO_2 , which generated by acetaldehyde decomposition reaction under visible light irradiation, was $7.06 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ in PB loaded WO_3 prepared under optimum condition. This value was about 3.4 times larger than the one in the previous report.

1. 緒言

メンテナンスフリーで環境浄化性能を持つ材料として光触媒が知られている。特に有名な酸化チタン (TiO_2) 光触媒は防塵防汚を目的として建造物の外装材に広く用いられている¹⁾。 TiO_2 の光触媒性能は紫外光照射によって発揮されるため、紫外光が十分存在しない室内での利用は制限される。除菌や脱臭を目的とする室内環境での光触媒利用を進めるため、可視光で駆動する光触媒の開発が望まれている。

可視光応答型光触媒の研究は幅広く行われており、その中で酸化タングステン (WO_3) を用いた研究がある。 WO_3 は波長 400 nm 付近の可視光で光触媒作用を持つが、 WO_3 だけでは有機物を完全分解することができない。 WO_3 に白金、パラジウム、銅等の金属元素を助触媒として WO_3 上に少量担持することで、 WO_3 光触媒の性能が向上することが報告されている^{2)–4)}。これまでに、我々は金属の代わりに鉄-シアノ錯体であるプルシアンブルー (PB : $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$) を担持することで、アセトアルデヒドの完全分解が可能であることを報告した⁵⁾。本報告では、

担持する PB 量と WO_3 作製条件を最適化することで、PB 担持 WO_3 の更なる光触媒性能向上を目指した。

2. 実験方法

2.1 WO_3 の作製

市販されているパラタングステン酸アンモニウム 5 水和物 (APT) を純水に溶解し、室温で数日間静置して風乾することにより白色固体を得た。X線回折装置

(PANalytical, EMPYREAN) による測定で、得られた固体がパラタングステン酸アンモニウム 11 水和物 (APT') であることを確認した。この APT あるいは APT' を WO_3 前駆体とした。APT あるいは APT' をアルミナ製乳鉢で粉碎した後、 $450\text{--}500^\circ\text{C}$ の温度範囲で 3 時間加熱して WO_3 を得た。以後、所定の温度で加熱処理して得た WO_3 を前駆体の種類と温度の略号で表記した。例えば、APT' を 450°C で加熱して得た WO_3 の場合には、APT' 450 と表記した。

2.2 PBの作製

ヘキサシアノ鉄 (II) 酸カリウム水溶液と塩化鉄 (III) 水溶液を鉄のモル比 4 : 3 で混合し、生成した紺青色沈殿

物を遠心分離器で分離回収した。洗浄のため、純水に再分散させて分離回収する操作を3回行った。105°Cで3時間乾燥して紺青色粉末を得た。X線回折装置による測定で、得られた粉末がPBであることを確認した。

2.3 WO₃へのPB担持方法

PBの水への分散方法として、ヘキサシアノ鉄(II)酸イオンの添加が報告されている⁶⁾。ヘキサシアノ鉄(II)酸カリウムを含むPB分散液を作製し、所定量のPB分散液とWO₃を乳鉢上で均一に混合した。混合した後、105°Cで2時間加熱し水を蒸発させることでPB担持WO₃を得た。PBは0.1-0.7 mass%の範囲でWO₃に担持した。

2.4 WO₃の物性評価

作製したWO₃の結晶性を評価するため、X線回折装置(PANalytical, EMPYREAN)(管球:Cu)で測定を行った。また、ガス吸着量測定装置(Quantachrome, Autosorb-1)を用いて、窒素吸着測定を行い、分圧比0.10-0.30の測定点10点からBET多点法を用いて比表面積値を算出した。

2.5 WO₃の光触媒性能評価

光触媒の性能評価は、可視光照射下におけるアセトアルデヒド(CH₃CHO)分解反応の速度を調べることにより行った。反応装置の概略図を図1に示した。体積4.8 mLバイアル瓶の底に光触媒試料粉末30 mgを敷き詰め、更に濃度26 g L⁻¹のCH₃CHO水溶液(2.8 μL)を光触媒試料に滴下した後に密閉した。キセノンランプと紫外光カット

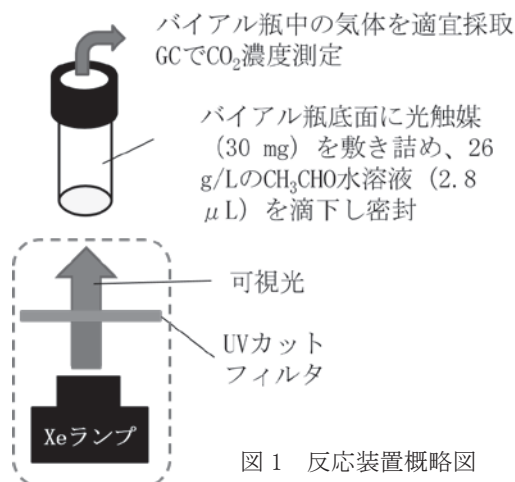


図1 反応装置概略図

フィルタを用いて可視光をバイアル瓶の底面より照射し、WO₃光触媒によるCH₃CHO分解反応を3時間行った。CH₃CHO分解反応により、バイアル瓶内の大気中に生成する二酸化炭素(CO₂)濃度の経時変化を、ガスクロマトグラフ分析装置を用いて測定した。

3. 実験結果および考察

3.1 WO₃前駆体の加熱処理によるWO₃生成とその評価

APTあるいはAPT'を各温度で加熱することで得た黄色粉末についてX線回折測定を行い、すべて単斜晶のWO₃と同定した。それぞれ得られた回折線のうち、002面(d:3.85 Å)、020面(d:3.77 Å)、200面(d:3.65 Å)に帰属されるピークの積分幅からシェラー法を用いて結晶子サイズを算出した。例としてAPT450およびAPT500の2θ:22.5-25°付近のXRDパターンを図2に示した。また、XRDスペクトルから計算した各種WO₃の結晶子サイズを表1および表2に示した。また、比表面積測定で得た各種WO₃の比表面積値Sを表3および表4に示した。

図2より、500°CでAPTを加熱した場合、450°Cで加熱したものとは比べてXRDピークの強度は増し、積分幅は狭くなった。この加熱温度の上昇による積分幅の狭化は

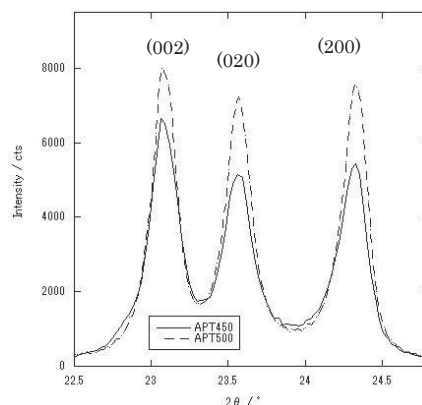


図2 APT450及びAPT500のXRDスペクトル

表1 APTより作製したWO₃の結晶子サイズ(Å)

	APT450	APT460	APT470	APT480	APT500
(002)	510	526	568	618	700
(020)	336	317	388	456	478
(200)	480	458	533	612	645

表2 APT' より作製した WO₃ の結晶子サイズ (Å)

	APT' 450	APT' 460	APT' 470	APT' 480	APT' 500
(002)	452	459	619	555	523
(020)	200	262	344	430	459
(200)	359	385	439	470	503

表3 APT より作製した WO₃ の比表面積 (m²/g)

	APT450	APT460	APT470	APT480	APT500
S	9.28	9.33	9.33	9.30	4.95

表4 APT' より作製した WO₃ の比表面積 (m²/g)

	APT' 450	APT' 460	APT' 470	APT' 480	APT' 500
S	9.32	9.55	9.43	9.60	5.12

APT' 加熱物でも同様の傾向があった。また、表1および表2より、高温で加熱処理する程、WO₃の結晶子サイズが大きくなることがわかった。

表3および表4より、480℃までの加熱であれば、WO₃の比表面積値は9.3-9.6 m²/gと大きく変化しないが、500℃で加熱した場合には、比表面積値が5 m²/g前後と減少しているのが分かった。APTおよびAPT'を加熱すると脱水および脱アンモニアが進行し、480℃付近で最後のアンモニアが脱離してWO₃になることが熱分析の結果より知られている⁷⁾。480℃ですべて脱アンモニアしたため、500℃で加熱したAPTおよびAPT'はWO₃結晶子の粒成長がより進行し、比表面積が減少したと考えられる。

3.2 PB 担持 WO₃ の光触媒性能評価

図1で示した反応装置を用いて、作製した各種PB担持WO₃の性能評価試験を行った。アセトアルデヒド分解反応によって生じるCO₂生成反応を擬一次反応と見なし、CO₂濃度の経時変化から反応速度定数*k*を算出した。その結果を表5および表6に示した。

WO₃作製時の加熱処理温度に注目すると、APT加熱物とAPT'加熱物いずれも470-480℃で加熱処理したものが高い反応速度定数を示した。450-460℃での前駆体加熱では、前駆体に存在したアンモニアの脱離が完全でないため⁷⁾、

表5 APT より作製した WO₃ を用いた CH₃CHO 分解反応により生成する CO₂ の生成反応速度定数 (10⁻² min⁻¹)

	<i>k</i> (APT450)	<i>k</i> (APT460)	<i>k</i> (APT470)	<i>k</i> (APT480)	<i>k</i> (APT500)
0.1mass% PB	3.59	3.05	4.34	3.74	4.34
0.3mass% PB	3.12	3.38	4.37	3.38	3.81
0.5mass% PB	3.42	2.01	4.03	5.08	3.44
0.7mass% PB	—	—	—	3.09	2.62

表6 APT' より作製した WO₃ を用いた CH₃CHO 分解反応により生成する CO₂ の生成反応速度定数 (10⁻² min⁻¹)

	<i>k</i> (APT' 450)	<i>k</i> (APT' 460)	<i>k</i> (APT' 470)	<i>k</i> (APT' 480)	<i>k</i> (APT' 500)
0.1mass% PB	3.55	5.00	5.60	3.80	5.53
0.3mass% PB	4.24	5.40	6.70	7.06	6.68
0.5mass% PB	1.96	4.41	4.76	4.45	2.92
0.7mass% PB	3.22	4.31	5.10	6.39	5.20

光触媒性能が若干劣る結果になったと考えられる。また、前駆体を500℃で加熱処理した場合には、WO₃結晶の成長により、比表面積が小さくなり、光触媒の活性点が減少して、性能が低下したと考えられる。

PB担持量を変えると、質量比0.3-0.5%の担持量のWO₃が最も高い反応速度定数を示した。これまでの報告において、0.5 mass%程度のPB担持量が優れた性能を発揮することを示唆したが⁵⁾、今回それを支持する結果となった。担持するPBが少ないと助触媒としての必要量に満たないため、また多いとWO₃表面に過剰に存在するPBが光を遮るために光触媒能が劣ると考えられる。

最も高い反応速度定数を示した、APT由来WO₃では0.5 mass% PB担持APT480が*k* = 5.08 x 10⁻² min⁻¹、APT'由来WO₃では0.3 mass% PB担持APT' 480が*k* = 7.06 x 10⁻² min⁻¹であった。これまでに報告したPB担持WO₃を用いた反応速度定数は2.07 x 10⁻² min⁻¹であったが⁵⁾、今回、PB担持量とWO₃の作製条件を最適化することにより、約3.4倍の反応速度定数を持つPB担持WO₃を得ることができた。

APT 加熱物と APT' 加熱物を比較すると、全体的に見て APT' 加熱物の方が、反応速度定数の値が若干高い結果となった。APT 加熱物と APT' 加熱物を比較すると、比表面積値に大きな差はなかったが (表 3、表 4)、結晶子サイズは APT' 加熱物の方が僅かに小さい値を示した (表 1、表 2)。APT' 由来の WO₃ は小さな結晶子を多く有するため光触媒反応時の反応活性点が多く、反応がより早く進行したと推測される。

4. 結論

鉄シアノ錯体である PB を担持した WO₃ 光触媒において、可視光照射下での光触媒性能を向上させるため、PB 担持量および WO₃ 作製条件の最適化を行った。その結果、PB 担持量としては 0.3-0.5 mass% 程度で最も高い光触媒性能を得ることができた。また WO₃ 作製条件としてはパラタングステン酸アンモニウム 11 水和物を前駆体として 480°C で 3 時間加熱処理して得た WO₃ が最も優れた性能を示した。これは大きい比表面積と小さな結晶子サイズを有することによる光触媒反応時の活性点の多さが要因と考えられる。最適条件で作製された PB 担持 WO₃ を用いて可視光照射下でのアセトアルデヒド分解反応によって生成する CO₂ の生成反応速度定数は $7.06 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ で、これまでに報告した値の約 3.4 倍を示した。

参考文献

- 1) 例えば、橋本和仁監修：“光触媒応用技術”，(2007)，(東京図書)。
- 2) R. Abe, H. Takami, N. Murakami, B. Ohtani, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, [25], pp. 7780-7781 (2008)。
- 3) T. Arai, M. Horiguchi, M. Yanagida, T. Gunji, H. Sugihara, K. Sayama, *Chem. Commun.*, **43**, pp. 5565-5567 (2008)。
- 4) T. Arai, M. Yanagida, Y. Konishi, A. Ikura, Y. Iwasaki, H. Sugihara, K. Sayama, *Appl. Catal. B*, **84**, [1-2], pp. 42-47 (2008)。
- 5) 岸川 允幸、柘植 弘安、川瀬 聡、小野 さとみ、分析化学、**63**、[11]、pp. 903-908 (2014)。
- 6) A. Gotoh, H. Uchida, M. Ishizaki, T. Satoh, S. Kaga, S. Okamoto, M. Ohta, M. Sakamoto, T. Kawamoto, H. Tanaka, M. Tokumoto, S. Hara, H. Shiozaki, M. Yamada, M. Miyake, M. Kurihara, *Nanotechnology*, **18**, [34], p. 345609 (2007)。
- 7) 山本 良治、松本 明英、本川 惺、志垣 憲良、粉体および粉末冶金、**40**、[8]、pp. 784-788 (1993)。

高炉スラグの共同分析結果*

野々部恵美子、大橋芳明、柴田信行、小野さとみ

Results of Co-operative Analysis of Blast Furnace Slag

Emiko NONOBE, Yoshiaki OHASHI, Nobuyuki SHIBATA and Satomi ONO

Abstract : Co-operative analysis of blast furnace slag has been carried out. The analyzed components were CaO, SiO₂, Al₂O₃, MgO, TiO₂, Fe₂O₃, K₂O, Na₂O, MnO, SrO, ZrO₂, B₂O₃, C and S. There was good correspondence among the analytical results obtained by various procedures in all components. Some problems in the analytical methods have been discussed.

1. 緒言

東海無機分析化学研究会のセラミックス部会では、2015年12月から2017年7月まで6回にわたり、高炉スラグの共同分析を行った。

高炉スラグは、製鉄所の高炉より副生される高炉水砕スラグを微粉碎して製造される水硬性の混和剤である。高炉スラグ微粉末は、主に高炉セメント¹⁾の原料として活用されてきたが、コンクリート混和材としての利用が始まり、JIS A 6206「コンクリート用高炉スラグ微粉末」²⁾が制定されている。

JIS A 6206には、高炉スラグ微粉末の品質として、酸化マグネシウム、三酸化硫黄、強熱減量、塩化物イオンの含有量が規定されている。また、塩基度を求めるためには、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、二酸化ケイ素の含有量が必要になる。

上記のように高炉スラグは、物理的・化学的特性を活かした用途が開発され、多方面での利用が進んでいるため、含有元素の分析が重要になっている。そこで、今回は高炉スラグを共同分析試料として採り上げることにした。

共同分析参加機関は、(株)大同分析リサーチ、(株)ノリタケカンパニーリミテド、日本軽金属(株)グループ技術センター、(株)矢作分析センター、日鉄住金テクノロジー(株)、(株)ユニケミー、岐阜県セラミックス研究所、JFEテクノロジーリサーチ(株)、三重県工業研究所、および名古屋市工業研究所の10機関である。共同分析参加機関のうち、8機関からデータの提出があった。なお名古屋市工業研究所は共同分析実施者3名が別個に分析結果を報告したため、総データ提出数は10である。以下、機

関名は任意のアルファベットで示す。

2. 関連する規格

高炉スラグの分析方法の規格は、湿式分析法としてJIS R 5202「セメントの化学分析方法」³⁾が、また、蛍光X線分析法としてJIS R 5204「セメントの蛍光X線分析方法」⁴⁾がある。

JIS R 5202³⁾の本体では、セメントを酸で溶解し、溶解した成分の含有率を測定する方法が規定されているが、その附属書A(参考)では、2009年に改正されたISO 29581-1⁵⁾の方法である過酸化ナトリウムによりセメントを完全に分解する手順(完全分析)が記載されている。分析方法は、二酸化ケイ素では重量法、酸化アルミニウムおよび酸化カルシウムでは滴定法、酸化鉄、酸化マグネシウム、酸化ナトリウム、酸化カリウムでは原子吸光法、酸化チタンおよび酸化リンでは吸光光度法、酸化マンガンでは原子吸光法および吸光光度法が規定されている。多元素同時定量が可能であるICP発光分光分析法は、規定されていない。

JIS R 5204⁴⁾では、ガラスビードを用いた蛍光X線分析方法について規定している。分析項目として12元素が規定されており、この方法を有効に利用することにより、化学分析の迅速化が可能である。蛍光X線分析法は、完全分析であるため、得られた分析値は酸に可溶性成分を分析するJIS R 5202の本体により得られた分析値ではなく、セメントを完全に分解する方法であるJIS R 5202の附属書A(参考)に従って得られた分析値と等価である。

上記の湿式分析法に関する規格や蛍光X線分析法に関する規格等を参考にしながら、高炉スラグの共同分析の検討会を進めた。

* 本論分を「数種の試料の共同分析結果(第42報)」とする。

3. 共同分析結果および討議内容

共同分析項目は、主成分である酸化カルシウム(CaO)、酸化ケイ素(SiO₂)、酸化アルミニウム(Al₂O₃)、酸化マグネシウム(MgO)および蛍光X線分析法による予備測定で検出された酸化チタン(TiO₂)、酸化鉄(Fe₂O₃)、酸化カリウム(K₂O)、酸化ナトリウム(Na₂O)、酸化マンガン(MnO)、酸化ストロンチウム(SrO)、酸化ジルコニウム(ZrO₂)、酸化ホウ素(B₂O₃)、炭素(C)、全硫黄(S)を合わせた14項目とした。これらの分析項目を第1回検討会：CaO、SiO₂、Al₂O₃、MgO、第2回検討会：TiO₂、Fe₂O₃、K₂O、MnO、第3回検討会：Na₂O、SrO、ZrO₂、B₂O₃、第4回検討会：C、Sに分けて行った。第2回検討会以降は、それまでの分析項目の再分析も並行して進めた。

共同分析結果を表1-1(酸化カルシウム～酸化カリウム)および表1-2(酸化ナトリウム～全硫黄)に示す。

酸化カルシウム

データ数は10で、分析方法はICP発光法が5件、滴定法が3件、蛍光X線分析法が2件である。ICP発光法および滴定法の試料溶液は、二酸化ケイ素分析時のろ液が7件、硝酸およびフッ酸で分解して調製した溶液が1件である。ICP発光法の測定波長は、393.366nmが3件、396.959nmが1件、317.933nmが1件であった。試料溶液を100倍～500倍に希釈して測定している。主成分で含有量が多いため、データが少しばらついた。

滴定法はすべてEDTA滴定法である。三価イオンのマスク剤としてトリエタノールアミン(1+1)を添加している。指示薬はすべてNN指示薬(2-ヒドロキシ-1-(2'-ヒドロキシ-4'-スルホ-1'-ナフチルアゾ)-3-ナフトエ酸0.5gと硫酸カリウム50gとを混合して均一にすり混ぜた市販品)を使用している。JIS R 5202では、カルセイン指示薬が規定されている。NN指示薬は、JIS R 9011⁶⁾で規定されている方法であり、粉末のまま0.05g添加する方法が記載されている。滴定法のデータは、比較的揃っていた。

蛍光X線分析法の試料調製方法は、2件ともガラスビード法である。融剤に四ホウ酸リチウムを使用して、高周波加熱炉でガラスビードを作製している。データがばらついているが、蛍光X線分析法のデータは、検量線に使用する標準物質等の影響を受けるため、蛍光X線分析法のデータを比較する際には、検量線用標準物質についてなどの詳細な測定条件の情報が必要である。今回の共

同分析では、蛍光X線分析法によるデータ数が少なく、詳細な測定条件についての検討は行っていない。蛍光X線分析法は、その迅速性や簡便性から各方面で多用されており、分析値の信頼性を高めるためには、今後、共同分析等での詳細な検討が必要であると考えられる。

酸化ケイ素

データ数は10で、分析方法は重量法が8件で蛍光X線分析法が2件である。重量法の試料分解方法は、試料に過塩素酸を加え溶解し、白煙が出るまで加熱して二酸化ケイ素を脱水したものが6件、炭酸ナトリウム等で融解後、過塩素酸脱水をしたものが1件、塩酸で加熱分解後、ろ過し残渣を炭酸ナトリウム等の融剤を用いて融解後、ろ液と合わせて過塩素酸脱水をしたものが1件である。JIS R 5202では、過塩素酸脱水後のろ過で得られたろ液中のケイ素の測定は行わないが、今回の共同分析では、ろ液中のケイ素をICP発光法で測定し重量法と合算したものが5件、ろ液をもう一度過塩素酸脱水し、合算したものが1件あった。重量法のデータは比較的揃っていた。蛍光X線分析法の試料調製方法は、酸化カルシウムと同様である。データは2件で、少しばらつきが見られた。

酸化アルミニウム

データ数は10で、分析方法はICP発光法が6件、滴定法が2件、蛍光X線分析法が2件である。ICP発光法および滴定法の試料溶液は、二酸化ケイ素分析時のろ液が6件、塩酸およびフッ酸で分解して調製した溶液が1件、硝酸およびフッ酸で分解して調製した溶液が1件である。ICP発光法の測定波長はすべて396.152nmである。滴定法は、過量のEDTAを加えて亜鉛標準液で逆滴定する方法が1件、Cu-PAN溶液を指示薬としてEDTA溶液で滴定したところが1件である。EDTA滴定では、試料溶液を煮沸し熱いうちに赤色の消えるまで滴定したが、再び煮沸すると赤色に戻ったので、さらに滴定を行う必要があった。

分析方法による値のばらつきに違いは見られなかった。

酸化マグネシウム

データ数は10で、分析方法はICP発光法が6件、蛍光X線分析法が2件、原子吸光法が1件、滴定法が1件である。ICP発光法、滴定法および原子吸光法の試料溶液は、二酸化ケイ素分析時のろ液が6件、硝酸およびフッ酸で分解して調製した溶液が1件、炭酸ナトリウム+四ホウ酸ナトリウムで融解し、塩酸で溶解して調製した溶

表 1-1 共同分析結果

単位%

	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	K ₂ O
A	42.48 滴	32.89 重	14.23 I	6.17 原	0.493 I	0.341 I	0.320 原
B	39.8 蛍	32.3 蛍	13.9 蛍	5.86 蛍	0.481 蛍	0.354 蛍	0.307 蛍
C	39.88 I	32.62 重	14.34 I	6.22 I	0.489 I	0.339 I	0.299 I
D	42.48 I	32.60 重	13.67 I	6.16 I	0.490 I	0.360 I	0.310 I
E	42.31 滴	32.67 重	13.50 滴	5.33 滴	0.475 I	0.313 I	0.327 I
F	41.98 I	32.41 重	14.24 I	6.17 I	0.448 I	0.359 I	0.275 炎
G	43.37 蛍	33.77 蛍	14.44 蛍	6.32 蛍	0.526 蛍	0.329 蛍	0.310 原
H	42.18 I	33.26 重	14.17 I	5.77 I	0.489 I	0.339 I	0.333 I
I	41.78 滴	32.74 重	14.22 滴	5.97 I	0.495 I	0.334 I	0.313 I
J	43.34 I	32.86 重	14.46 I	6.04 I	0.492 I	0.362 I	0.286 I
平均	41.96	32.81	14.12	6.00	0.488	0.343	0.308
標準偏差	1.23	0.429	0.323	0.290	0.019	0.016	0.018
CV%	2.9	1.3	2.3	4.8	4.0	4.6	5.7

滴：滴定法、蛍：蛍光 X 線分析法、I：ICP 発光法、重：重量法、原：原子吸光法、炎：炎光光度法

表 1-2 共同分析結果

単位%

	Na ₂ O	MnO	SrO	ZrO ₂	B ₂ O ₃	C	S
A	0.170 I	0.140 I	0.047 I	0.033 I	0.030 I	—	1.34 燃
B	—	—	—	0.034 蛍	—	—	—
C	0.174 I	0.141 I	0.039 I	0.026 I	0.020 I	—	1.26 燃
D	0.174 I	0.142 I	0.044 I	0.030 I	0.026 I	—	1.32 重
E	—	0.139 原	0.050 I	0.034 I	—	—	—
F	0.167 炎	0.135 I	0.045 I	—	0.027 I	—	—
G	0.182 原	0.156 蛍	0.048 I	0.035 I	0.030 I	0.105 燃	1.36 燃
H	0.182 I	0.141 I	0.044 I	0.033 I	0.019 I	—	—
I	0.177 I	0.143 I	0.048 I	0.031 I	0.022 I	0.105 燃	1.33 燃
J	0.205 I	0.157 I	0.050 I	0.022 I	0.028 I	0.105 燃	1.28 燃
平均	0.179	0.144	0.046	0.031	0.025	0.105	1.31
標準偏差	0.012	0.008	0.0034	0.0043	0.0043	0.0002	0.037
CV%	6.6	5.3	7.5	14	17	0.2	2.8

I：ICP 発光法、炎：炎光光度法、原：原子吸光法、蛍：蛍光 X 線分析法、燃：燃焼赤外線吸収法、重：重量法

液が 1 件である。滴定法のデータが低値であった。ICP 滴定法で正確な定量を行うためには、技術の習得が必要だと思われる。

発光法および原子吸光法のデータは比較的揃っていた。

酸化チタン

データ数は10である。分析方法はICP発光法が8件で、蛍光X線分析法が2件である。ICP発光法の試料溶液は、二酸化ケイ素分析時のろ液が3件、硝酸およびフッ酸で分解して調製した溶液が1件、塩酸およびフッ酸で分解して調製した溶液が1件、過塩素酸およびフッ酸で分解して調製した溶液が1件、炭酸ナトリウム+四ホウ酸ナトリウムで融解し、塩酸で溶解して調製した溶液が1件、(1:1)塩酸で分解したものが1件である。低値のデータも見られたが、比較的分析値は揃っていた。

酸化鉄

データ数は10である。分析方法はICP発光法が8件で、蛍光X線分析法が2件である。ICP発光法の試料溶液は、二酸化ケイ素分析時のろ液もしくは酸化チタンと同一溶液である。分析値は揃っており、特に問題はなかった。

酸化カリウム

データ数は10である。分析方法はICP発光法が6件、原子吸光法が2件、蛍光X線分析法が1件、炎光光度法が1件である。試料溶液は、二酸化ケイ素分析時のろ液もしくは酸化チタンと同一溶液である。分析値は揃っており、特に問題はなかった。

酸化ナトリウム

データ数は8である。分析方法はICP発光法が6件、原子吸光法が1件、炎光光度法が1件である。蛍光X線分析法では感度が低いので測定を行っていない。試料溶液は、二酸化ケイ素分析時のろ液もしくは酸化チタンと同一溶液である。分析値は揃っており、特に問題はなかった。

酸化マンガン

データ数は9である。分析方法はICP発光法が7件、原子吸光法が1件、蛍光X線分析法が1件である。試料溶液は、二酸化ケイ素分析時のろ液もしくは酸化チタンと同一溶液が8件、凝集重量法のろ液と残渣処理液の合液が1件である。分析値は揃っており、特に問題はなかった。

酸化ストロンチウム

データ数は9である。分析方法はすべてICP発光法である。試料溶液は、酸化ナトリウムと同一溶液である。分析値は揃っており、特に問題はなかった。

酸化ジルコニウム

データ数は9である。分析方法はICP発光法が8件、蛍光X線分析法が1件である。試料溶液は、二酸化ケイ素分析時のろ液もしくは酸化ナトリウムと同一溶液が8件、炭酸ナトリウム+四ホウ酸ナトリウムで融解し、塩酸で溶解して調製した溶液が1件であった。二酸化ケイ素分析時のろ液で測定を行うと分析値が低値になった機関があったが、アルカリ融解処理をした溶液で再分析を行ったところ、平均値に近い値が得られた。

酸化ホウ素

データ数は8である。分析方法はすべてICP発光法である。試料溶液は、塩酸で分解したところが4件、二酸化ケイ素分析時のろ液もしくは酸化ナトリウムと同一溶液が3件、王水で分解したところが1件である。1回目の測定で、塩酸、硝酸、フッ酸で分解し過塩素酸脱水を行ったところ、低値になった機関があった。この原因として、酸化ホウ素がフッ酸と反応してフッ化ホウ素として揮散してしまった可能性が考えられる。王水で分解して再分析したところ、平均値に近い値が得られた。

炭素

データ数は3で、分析方法はすべて燃焼赤外線吸収法である。データ数は少ないが値は揃っており、特に問題はなかった。

硫黄

データ数は6で、分析方法は、燃焼赤外線吸収法が5件、硫酸バリウム重量法が1件である。分析値は揃っており、特に問題はなかった。

4. 結論

今回の共同分析では、高炉スラグを共同分析試料として採り上げて検討を行った。最近、分析評価の迅速化が求められる場面が多くなり、蛍光X線分析法が多用されている。しかし、蛍光X線分析での定量分析に必要な標準物質の値付けには、滴定法や重量法、ICP発光法が必須である。東海無機分析化学研究会では、今後も湿式分析を中心とした共同分析を通して、問題点を明確にしていきたいと考えている。

謝辞

日常業務でお忙しい中、共同分析にご参加いただき、共同分析検討会の運営にご尽力いただきました東海無機

分析化学研究会の各機関の皆様に心から感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 日本工業規格 JIS R 5211:2009 「高炉セメント」
- 2) 日本工業規格 JIS A 6206:2013 「コンクリート用高炉スラグ微粉末」
- 3) 日本工業規格 JIS R 5202:2010 「セメントの化学分析方法」
- 4) 日本工業規格 JIS R 5204:2002 「セメントの蛍光X線分析方法」
- 5) ISO 29581-1 「Cement-Test methods-Part 1:Analysis by wet chemistry」
- 6) 日本工業規格 JIS R 9011:2006 「石灰の試験方法」

炭素材料を用いた燃料電池用電極の開発と物性評価

宮田康史、片山新太*

Development and Characterization of Electrode for Fuel Cells Using Carbon Materials

Yasushi MIYATA and Arata KATAYAMA*

1. 緒言

炭素材料は古代には木炭や石炭として使われ始め、現在ではダイヤモンドやグラファイト、活性炭など身近で使われている。炭素材料は、炭素という一種の元素で構成されながら様々な構造や物性を持っているので、幅広い応用範囲がある。この多様性は炭素原子の結合の種類による。炭素原子の電子配置には sp , sp^2 , sp^3 の三種類があり、代表的な構造体は sp 炭素ではカルベン、 sp^2 では黒鉛やグラファイト、 sp^3 ではダイヤモンドである。その中で、 sp^2 からなる炭素材料は電子伝導性を示し化学的にも安定であり電池材料として重要である。本研究ではこの電池材料への応用を目指した。

燃料電池では水素や炭化水素を原料として空気中の酸素と電力を電気化学反応により取り出す。この反応は白金を主とする金属微粒子触媒を用いる。これを固定しているのがカーボンブラックと呼ばれる直径数 100nm の導電性の高い炭素の粒である。さらに電子伝導性とガスや液体の透過性を有する炭素材料であるカーボンペーパーやカーボンフェルトを用いて燃料電池の電極とする。しかし、白金微粒子は貴金属であり高価で資源量も少ないため代替物質の探索が行われている。本研究ではカーボンブラックやカーボンペーパーといった炭素材料を白金微粒子触媒の代わりに使う革新的な技術開発を行っている。

白金微粒子を使わない炭素触媒の研究は、1964 年に Jasinski が熱処理を施していない Co フタロシアニンの酸素還元触媒の報告にまでさかのぼることができる¹⁾。その後、Jahnke らの Fe フタロシアニンの酸素還元触媒の研究²⁾ に続き、1976 年に Jahnke が CoN_4 大環状錯体を熱処理して得たグラフェン様物質の酸素還元触媒の開発に至った³⁾。

これらの触媒は、Fe、Co をはじめとする遷移金属とフタロシアニンやグラフェンを用いることで酸素還元性を得ている。しかし、長時間の耐久性に問題があり、遷移金属が溶出するとの報告がある⁴⁾。

そこで、本研究では遷移金属等の添加元素を用いない、炭素のみの酸素還元触媒を検討した。

また、本技術ノートでは白金微粒子の代わりに微生物を用いることで燃料電池反応を可能とする新しい電池システムについても取り上げる。

2. 実験

2.1 炭素触媒の作製

遷移金属等を用いない炭素のみの酸素還元触媒の作製には多様な作製条件による構造制御性に優れたプラズマ化学気相成長法 (P-CVD 法) を用いた。基板はステンレス板として表面に均一な炭素触媒を形成した。

作製にはメタンなどの気体原料を供給し、RF 印加によるプラズマ生成による触媒生成を行った。メタン、水素、を同時に供給し、基板温度は 600 °C で制御した。印加 RF は 13.56 MHz であり、プラズマ制御のための発光分光計測は石英観測窓を通じてマルチチャンネル分光器を用いた。真空チャンバー内には上下二枚の平板電極を備え、下部電極上に試料を固定した。プラズマ発光の測定波長範囲には、CH ラジカルおよび水素の発光波長が含まれている。メタン、水素のみの発光スペクトルも別途測定し、発光強度の強い遷移モードとして、CH 発光 [CH A2 Δ \rightarrow X2II] と水素発光 [H α] を参照として炭素成膜時のメタン、水素混合ガスからの発光強度を用いてプラズマを制御した。

*名古屋大学

2.2 炭素触媒の酸素還元性能評価

作製した炭素触媒および比較試料としてのカーボンペーパーについて3電極方式で酸素還元評価を行った。評価セルは参照極、対極、作用極の3電極方式とし、Ag/AgCl (飽和) 参照極を、対極には白金を用いた。電解液は1Mの塩化ナトリウム溶液を用い、酸素ガスをバブリングした。電極面積は 0.8cm^2 とし、 25°C で測定した。評価方法は、試料をセットし、電解液中に十分に酸素を溶存させたのち、発生電位(開回路電圧)を計測する。電位の安定を確認後、参照極と試料間の電圧を $1\text{mV}/\text{sec}$ の速度で減少させる linear sweep voltammetry (LSV)法を用いて電気化学評価とした。

比較試料であるカーボンペーパーは燃料電池の部材として使用されることの多い炭素材料である。高温で熱処理した炭素からなり不純物が少なく耐食性に優れており、炭素繊維が炭素により結着されているので導電性もある。今回は東レ製トレカを用いた。さらに、燃料電池の電極触媒として用いられている白金を性能比較として板状試料の酸素還元を測定した。

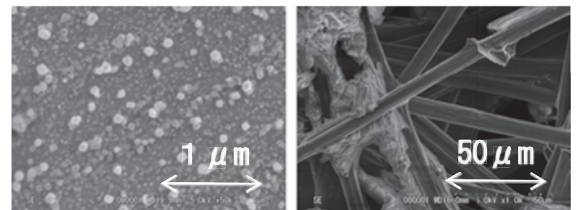
2.3 作製した炭素触媒の物性評価

成膜後の炭素触媒は電子顕微鏡にて表面形状を観察した。さらに炭素触媒表面の化学状態を調べるためにX線光電子分光法(XPS)を用いて内殻のC1sおよび価電子帯の2s、2pスペクトルを取得した。XPSについては比較試料として高結晶化グラファイトとカーボンペーパーも測定し、炭素触媒表面の差違を検討した。

3. 結果および考察

3.1 電子顕微鏡による形態観察

P-CVD法にて作製した炭素触媒と比較試料であるカーボンペーパーの電子顕微鏡観察結果を図1に示す。炭素触媒は5万倍、カーボンペーパーは1000倍拡大図である。炭素触媒は炭素薄膜上に直径が約数nmから100nmの粒状炭素が2次元状に形成されている。カーボンペーパーは直径約 $8\mu\text{m}$ の直線状の炭素繊維が部分的に結着されている多孔質構造である。



(a) 作製した炭素触媒 倍率: 50,000倍
(b) 比較試料のカーボンペーパー 倍率: 1000倍

図1 酸素還元特性評価に用いた炭素試料の電子顕微鏡観察結果

3.2 炭素触媒の酸素還元性能評価

今回用いたLSV測定法では、参照極と試料間の電圧を減少させながら発生する電流を計測する。これは燃料電池反応による発電電流を観測することであり、燃料電池触媒における酸素還元性能評価となる。すなわち、観測される電流が大きいほど燃料電池の発電性能に優れた触媒である。

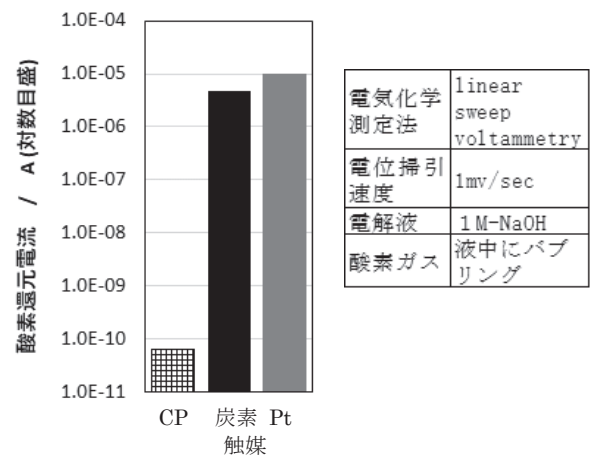


図2 炭素試料の酸素還元特性評価結果

CP…カーボンペーパー 炭素触媒…作製した炭素触媒
Pt…白金板

3電極方式によるNaOH溶液中の酸素還元性能について 400mV 分極電位における電流測定結果を図2に示す。縦軸に示した電流値は対数プロットである。作製した炭素触媒は白金に比べ、約5割の電流値を観測した。しかしカーボンペーパーではほとんど電流が観測できず、触媒性能に乏しいことがわかった。白金で観測された電流値は既報の白金板における酸素還元の交換電流密度⁵⁾から求めた電流値とほぼ一致し、実験手法の妥当性が確認できる。

3.3 炭素触媒の物性評価

作製した炭素触媒の炭素 1s 軌道の XPS 測定結果を図 3 に示す。参照試料としての高結晶化グラファイトの結果も併せて示した。グラファイト、炭素触媒はほぼ同じピーク形状を示し、作製した触媒は結晶化が進んだグラファイト構造であることがわかった。一方、カーボンペーパーは 284eV 付近の光電子強度が少なく sp^2 炭素が少ないことが既報の解析結果との比較からわかった^{6) 7) 8) 9)}。

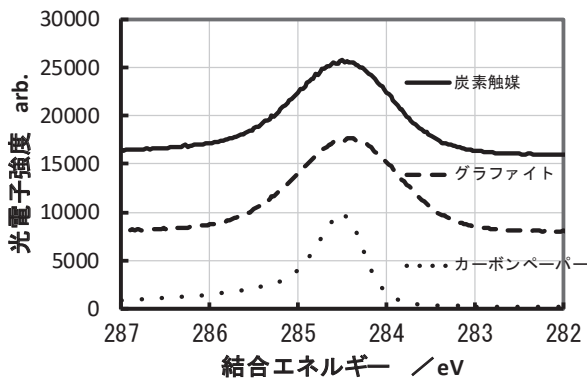


図3 炭素触媒の XPS 測定結果 (炭素 1s)
(参照試料として高結晶化グラファイト、比較試料としてカーボンペーパーを合わせて示した)

グラファイトと炭素触媒に関する価電子帯の XPS 測定結果を図 4 に示す。この領域では sp^2 、 sp^3 炭素による π 結合と σ 結合に関する情報が得られる。全体に信号強度が弱い、グラファイトは π 結合を多く含み、炭素触媒は π 結合に加えて σ 結合を含むことがわかった。

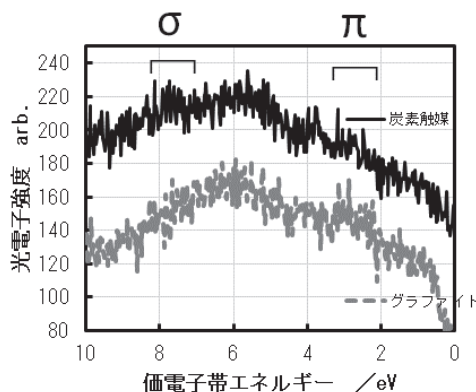


図4 炭素触媒の価電子帯 XPS 測定
(炭素 2s、2p の化学状態を測定。
 σ 結合、 π 結合を表すピーク位置を図示。)

3. 2 項における炭素触媒の酸素還元性能評価では炭

素触媒は触媒性能が認められたがカーボンペーパーでは乏しかった。両者では炭素材料の表面における sp^2 、 sp^3 の状態と酸化状態が異なり、触媒機能発現のメカニズムに関連していると考えている。

また、炭素触媒の LSV 測定を約 100 時間にわたり繰り返し継続し、試験前後での炭素 1s 軌道の XPS 測定結果を図 5 に示した。高エネルギー側に sp^2 炭素や炭素の酸化物を示すピークが生成し、炭素の酸化反応が進行していることが示唆された。今回の酸素還元特性には影響がなかったが酸素還元反応で炭素触媒表面の酸化反応が進行し、表面化学組成が変化することで特性に及ぼす影響が懸念される。今後、長時間にわたる試験で確認することが必要である。

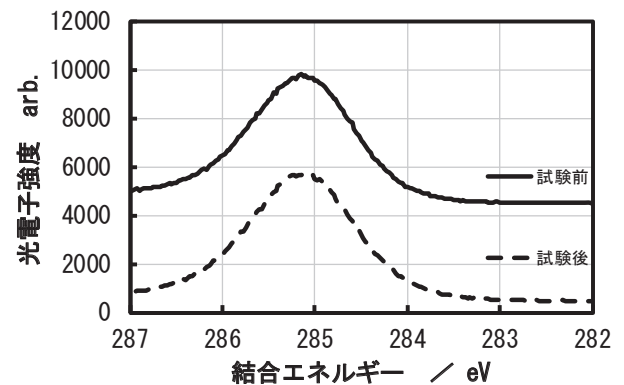


図5 炭素触媒の XPS 測定結果 (炭素 1s)
(50 時間の繰り返し LSV 測定前後の炭素 1s
スペクトル)

4. 今後の展開

従来の燃料電池は水素と酸素を燃料として電気化学反応を用いて電力を得ることを目的としているが、新しい取り組みとしてこの燃料電池を環境問題の解決法として応用することが試みられている。

下水中の有機物や土壌中の有害有機物の分解除去には微生物が関与している。下水処理場では曝気槽で下水に大気 (酸素) を吹き込むかわりに、電極を酸素のかわりに使う微生物の呼吸反応により有機物を分解し、BOD、COD を低下させることがわかってきた¹⁰⁾。

また、名古屋大学の研究グループでは土壌中で嫌氣的脱ハロゲン化を進行させる微生物群を見いだしている¹¹⁾。

我々の研究グループでは、これらの微生物による化学

反応を燃料電池反応と組み合わせ効率よく分解反応を進めさせる新しい燃料電池型デバイスについて研究を進めている。ここで重要なのが、分解反応を推進する微生物の選定とこれを組み込む燃料電池電極である。土壌中で有害物の分解活性を有する微生物が存在するが、土壌のない条件では活性を示さない。これは微生物が存在する土壌の特定な成分である固体腐植ヒューミン (HUMIN) が重要な役割を担っていることが共同研究者の片山教授により明らかにされた¹²⁾。

この HUMIN の役割の解明が微生物を燃料電池電極に組み込む際の鍵となる。そのために機器分析を用いた HUMIN の化学組成の同定や、土壌中の環境を模擬した乾燥、湿潤、水中における電気抵抗や電気容量について研究を進めている。溶液中でも微生物活性が得られるように炭素電極表面に HUMIN 層を形成し、その上に微生物を付着させる。すると電流あるいは電位を外部から制御することが可能となり、微生物の呼吸に要するエネルギーを外部から供給することもでき、効率的な反応を進めながら微生物活性を促進したり、エネルギーを取り出す燃料電池型の環境浄化システムの実用化につながるものと期待される。

5. 結言

本研究では燃料電池などの酸素還元触媒として炭素材料の応用を検討した。従来では触媒作用を得るために遷移金属を混合していたが炭素のみで触媒作用を得ることに成功した。これはプラズマ CVD を用いてナノレベルでの構造制御を行い、表面炭素の化学状態を最適化した効果によると考えている。今後はさらなる高性能化と耐久性の確認を行い、実用化に繋げたい。

HUMIN の研究は、微生物と電池電極との電子伝達による“電極呼吸”として基礎生物学としても関心の高い領域であると同時に土壌中の有害物除去システムとして実用化に対してグリーンイノベーションとして期待が大きい。まだ研究段階である現状では電池電極に白金を用いることが多いが、実用化にはコスト低減が求められるため上述の炭素材料を組み合わせることも選択枝となるであろう。

6. 謝辞

本研究は、名古屋大学未来材料・システム研究所における共同利用・共同研究および公益財団法人藤科学技術振興財団の研究助成として実施された。

ここに関係各位に深く感謝します。

参考文献

- 1) R. Jasinski: Nature **201** (1964) pp.1212-1213.
- 2) H. Jahnke and M. Schiinborn: Proc. Journ. Intern. Etud. Piles Combust., Brussels 1969
- 3) H. Jahnke, M. Schiinborn and G. Zimmermann: Top. Curr. Chem. **61** (1976) pp.133-181.
- 4) A. Van Der Putten, A. Elzing, W. Visscher, E. Barendrecht: J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. **205** (1986) pp.233-244.
- 5) J. P. Hoare: The Electrochemistry of Oxygen, Interscience (1968), p.143
- 6) J. F. Morar, F. J. Himpel, G. Hollinger, J. L. Jordan, G. Hughes, F. R. McFeely: Phys. Rev. B **33** (1986)p1340
- 7) K. Bobrov, G. Comtet, G. Dujardin, L. Hellner, P. Bergonzo, C. Mer: Phys. Rev. B **63**(2001) p165421
- 8) K. Bobrov, A. Mayne, G. Comtet, G. Dujardin, L. Hellner, A. Hoffman: Phys. Rev. B **68**(2003) p195416
- 9) O. Wessely and O. Eriksson: PHYSICAL REVIEW B **73**(2006) p075402
- 10) Naoko Yoshida, Yasushi Miyata, Ai Mugita, Kazuki Iida: Materials, **9**(2016) p742
- 11) Naoko Yoshida, Kiyotoshi Asahi, Yasushi Sakakibara, Katsuhide Miyake, Arata Katayama: Journal of Bioscience and Bioengineering, **104** (2007) p91
- 12) Chunfang Zhang, Arata Katayama: Environ. Sci. Technol. **46**, (2012) pp6657-6683

浸透探傷検査法のCFRP積層板への適用に関する検証

深谷聡、夏目勝之、丹羽淳

Verification of Penetrant Testing for CFRP Laminates

Satoshi FUKAYA, Masayuki NATSUME and Atsushi NIWA

1. 緒言

CFRP（炭素繊維強化プラスチック）は、炭素繊維に樹脂をあらかじめ含浸させ半硬化させた状態のシート状プリプレグを用いて製造するのが主流であり、積層や成形が容易であることから航空機や自動車等の材料として多用されている。CFRP積層板の検査は軟X線透過装置による検査法¹⁾や超音波による検査法²⁾が主に用いられるが、これらの手法では内部を含めた一定程度以上の損傷を検知することができるものの、微視的損傷の細部様相に関する観察は困難であった。著者らは先の報告^{3) 4)}において切り欠きや円孔を有するCFRP積層板に繰返し引張り負荷を加えると試験片表面に図1及び図2のようにCFRP特有の表面クラックが発生することを報告し、CFRP積層板への浸透探傷検査法が有効であることを示した。

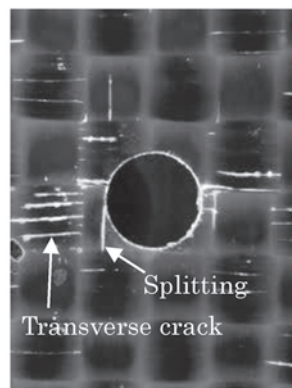
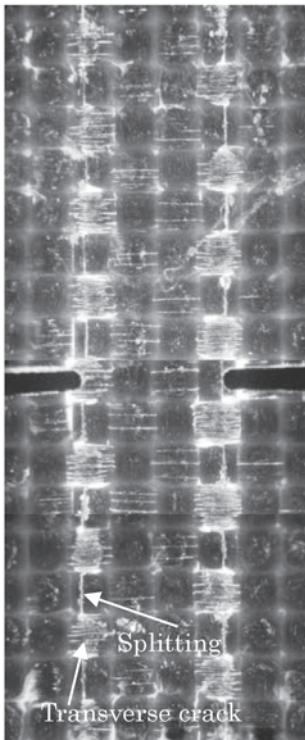


図1 切り欠きを有するCFRP 図2 円孔を有するCFRP

しかし、蛍光浸透探傷検査法の浸透処理及び後処理時に使用する蛍光浸透液やエタノールがCFRP積層板にどのような影響を及ぼすのか明らかでなかった。さらには、観察時におけるブラックライト(紫外線)の照射がCFRP積層板に影響を及ぼすのかどうかという点についても、静的機械特性に及ぼす影響は顕著でないという記述が一部資料で確認されたものの⁵⁾紫外線照射条件に関する詳細の記載はなく、検証が必要であった。したがって、この報告では前報の追加資料として、蛍光浸透探傷検査法のCFRP積層板への適用性を確認し報告する。

2. 試験方法

2.1 試験片

2.1.1 曲げ試験片

東邦テナックス社製の平織カーボン(W-3014)/エポキシ(#112)プリプレグを5プライ積層し、130℃の熱と0.4MPaの圧力で硬化させて成形したCFRP積層板、及び市販されているCFRP積層板(茨木工業社製)の2種類を用いた。曲げ試験に使用する試験片をこの成形板からダイヤモンドカッターを用いて切り出した。試験片サイズは幅12mm、長さ75mm、厚さ1mmを標準とした。

2.1.2 浸透液、エタノールによる溶解確認用試験片

東邦テナックス社製の平織カーボン(W-3014)/エポキシ(#112)のプリプレグを5プライ積層硬化させ縦50mm、横50mm、厚さ1mmのCFRP積層板を作成し使用した。

2.2 蛍光浸透探傷検査法

本研究における蛍光浸透探傷検査法の手順は水洗性蛍光浸透探傷試験の無現像法をベースに行った⁶⁾。CFRP積層板にカッターナイフで人工きずとして「工研」と文字を入れた試験片を使用して蛍光浸透探傷検査法を適用した様子が図3である。浸透処理では栄進化学社製の浸透

液 (F-4A-WE プラス) を使用した。浸透時間は約 5 分、水道水が強めに流れる程度の圧力で余剰浸透液を除去 (洗浄処理) した後にドライヤーで試験片を乾燥させた。観察には紫外線の波長が 365nm の紫外線ランプを使用し、試験片表面の紫外線強度が約 10.0W/m² となる状況で行った。紫外線強度は紫外線強度計を用いて測定した。人工きず部に浸透している浸透液はエタノールを用いた超音波洗浄により除去した。その後、水による超音波洗浄で試験片を洗浄した。

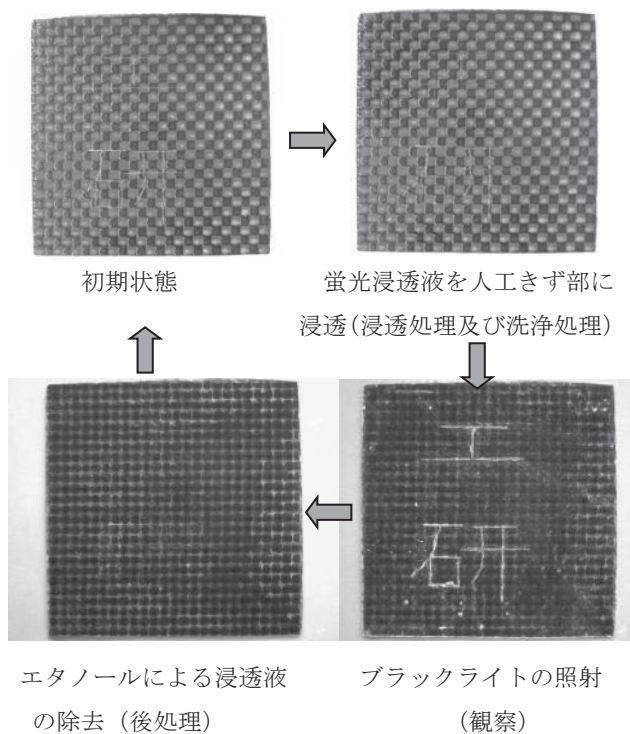


図3 蛍光浸透探傷試験の人工きずへの適用例

2.3 耐候試験

CFRP の紫外線劣化の有無を確認するため、曲げ試験片をサンシャインウェザーメーター (スガ試験機社製 S80HBRR) に入れて紫外線照射を行い、その後曲げ試験による強度評価を行った。放射照度は 78.5W/m² とし、照射時間は 100 時間と 380 時間で紫外線照射を行った。その他の試験条件は温度 63℃、湿度 50% とし、水の噴射は 60 分間照射中に 12 分の条件で行った。

2.4 曲げ試験

三点曲げ試験で強度評価を行った。万能試験機 (インストロン 4505 型) を使用し、試験速度 5mm/min、支点間

距離 50mm で下記の式を用いて曲げ強さとして評価した。

$$\sigma = \frac{3PL}{2bh^2} \quad \sigma : \text{曲げ強さ (MPa)}$$

P : 最大曲げ荷重値 (N) L : 支点間距離 (mm)

b : 試験片幅 (mm) h : 試験片厚さ (mm)

試験結果は n 数=5 の平均とした。また、耐候試験後の曲げ試験は紫外線照射面を引張り側 (下側) として曲げ試験を行った。さらに、市販 CFRP 試験片に対して図 3 の探傷手順を繰り返し行った後に曲げ試験を行い、強度変化の有無を行った。

2.5 表面粗さ測定

測定には Mitsutoyo 社製表面粗さ計 (SJ-301) を使用し算術平均粗さ Ra で評価を行った。測定箇所は曲げ試験で使用した試験片の荷重が加わっていない箇所で行った。

2.6 浸透液、エタノールによる CFRP 板の溶解確認

浸透液及びエタノールをそれぞれ入れた 2 つのシャーレに 2.1.2 で作成した CFRP 積層板を浸漬させ経時的に重量変化を電子天秤で測定した。この際、試験片の下に小さなナットを置き試験片裏面にも浸透液及びエタノールが浸るよう留意した。

3. 試験結果

3.1 曲げ試験

3.1.1 耐候試験後の曲げ強さ

初期状態及び 100 時間、380 時間の紫外線照射を行った後の曲げ強さの結果を図 4 に示す。

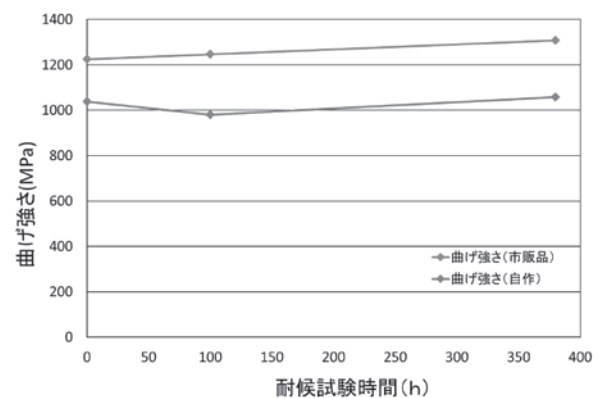


図4 耐候試験後の曲げ強さ

自作CFRP積層板の100時間耐候試験後における曲げ強さで若干強度低下がみられたが380時間では逆に初期状態より高い結果となった。一方、市販品について、耐候試験後の曲げ強度はやや右肩上がりとなった。しかし、いずれも大きな強度変化ではなかった。

3.1.2 探傷回数と曲げ強さ

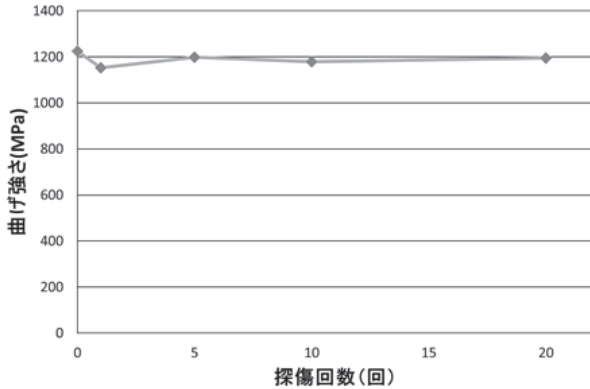


図5 探傷回数による曲げ強さの変化

探傷回数と曲げ強さの関係を図5に示す。品質の安定した市販品試験片に対して図3の探傷手順を繰り返し行い、曲げ強さを測定した。若干、探傷回数1回で強度低下が見受けられたが、全体として大きな曲げ強さの変化は見られなかった。

3.2 表面粗さ測定

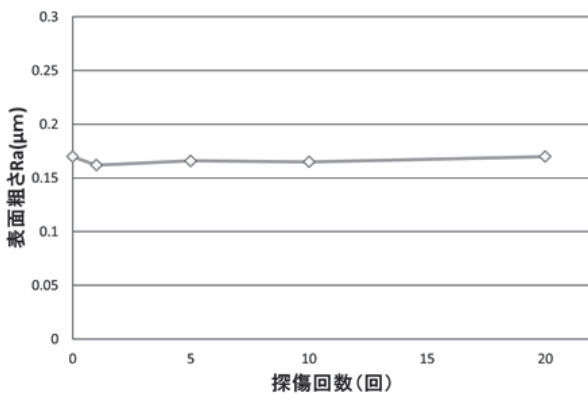


図6 探傷回数による表面粗さの変化

探傷回数と表面粗さの関係を図6に示す。探傷回数が増えても表面粗さに変化は見られなかった。

3.3 浸透液、エタノールによる溶解確認

3.3.1 浸透液による重量変化

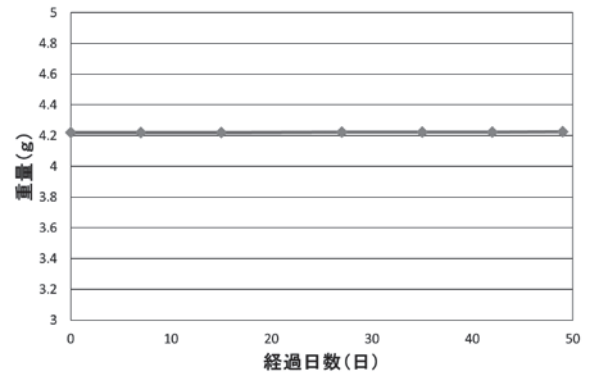


図7 浸透液によるCFRP積層板の重量変化

経過日数と浸透液による重量変化の関係を図7に示す。浸透液に1か月以上CFRP積層板を浸漬させても重量変化はなかった。

3.3.2 エタノールによる重量変化

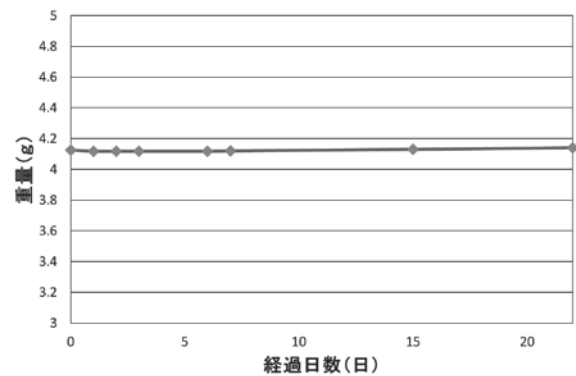


図8 エタノールによるCFRP積層板の重量変化

経過日数とエタノールによる重量変化の関係を図8に示す。エタノールについても3週間の浸漬ではCFRP積層板の重量は変化がなかった。

4. 考察

紫外線照射後の曲げ強さ、耐薬品性試験後の重量変化及び表面粗さとも初期状態から大きな変化は見られなかった。このことから、本研究における蛍光浸透探傷試験で用いた蛍光浸透液やエタノール及び紫外線がCFRP積層板に対して溶解劣化や強度劣化等の影響を及ぼさないことが分かった。実際の観察時における紫外線照射時間

や探傷回数等は本研究での試験に比べはるかに少ない状況であることを考慮すると、一連の手順の過程で CFRP 積層板が悪影響を受けることはほぼないと考えられる。

5. まとめ

本研究によって CFRP 積層板が、蛍光浸透探傷検査法で用いる蛍光浸透液やエタノールによる溶解及び紫外線劣化などの影響を無視しうることが確認できた。今後の展開として、本検査法を用いて CFRP 積層板に発生した微視的損傷のより詳細な進展挙動解明を進める予定である。

参考文献

- 1) 栗原謙, 細井厚志, 佐藤成道, 川田宏之: 日本機械学会論文集 (A 編) **79** [799] pp. 249-265 (2013)
- 2) 荻原慎二, 武田展雄, 小林訓史, 小林昭: 日本機械学会論文集 (A 編) **62** [602] pp. 2250-2255 (1996)
- 3) 深谷聡, 児島澄人, 丹羽淳, 二村道也:
名古屋市工業研究所報 NO. 101 pp. 6-9 (2016)
- 4) 深谷聡, 児島澄人, 夏目勝之: 日本機械学会
2017 年度年次大会講演論文集 J0440403 (2017)
- 5) 日本規格協会, 次世代複合材料技術ハンドブック
pp. 753-757
- 6) 社団法人日本非破壊検査協会, [非破壊検査シリーズ] 浸透探傷試験 I pp. 42-60 (2004)

セメントを含む酸化チタン皮膜の リートベルト法を用いた組成分析

川瀬聡、岸川允幸、林朋子、小野さとみ

Composition Analysis using Rietveld Method for TiO₂ Film Containing Cement

Satoru KAWASE, Nobuyuki KISHIKAWA, Tomoko HAYASHI and Satomi ONO

1. 緒言

河川等のコンクリート護岸では、黒ずみによる景観の悪化が問題となっている。一方、光触媒材料の一つである酸化チタンは、太陽光を利用して有機物を分解する機能を持つことから、建物の外壁のコーティング等で実用化されており、護岸の防汚にも期待できる。

我々はこれまでに、チタニウムテトライソプロポキシド、エタノール及び水を出発原料としたゾルゲル法¹⁾によって、酸化チタン Aeroxide® P25 (日本アエロジル) の70%程度の光触媒性能を有する酸化チタン粉体を調製した。この酸化チタン粉体とセメント及びメチルトリエトキシシランバインダーの混合物を表面にコーティングしたコンクリートブロックにおいて光触媒性能及び防汚性能を評価した。その結果、酸化チタン:30mass%、セメント:30mass%、バインダー:40mass%の皮膜組成において、光触媒性能と防汚性能を合わせ持つ皮膜が作製できた^{2),3)}。本研究では、コンクリートブロック表面に異なる組成で作製した皮膜の結晶相についてリートベルト法⁴⁾を用いて詳しく分析した。

2. 実験方法

2.1 結晶相の同定

コーティングを施したコンクリートブロック表面の結晶相はX線回折測定 (Empyrean, PANalytical) により評価した。X線源はCuK α 、X線出力は45 mA-40 kV、測定範囲は $2\theta=20-90^\circ$ とした。

2.2 リートベルト法

リートベルト法とは、X線回折測定によって得られた回折強度データを結晶構造等に関するパラメータから計

算された回折パターンでフィッティングすることにより、結晶構造等を精密化する構造解析手法である。

本研究での解析には、元名古屋工業大学セラミックス基盤工学研究センターの虎谷氏によって開発された解析ソフトPFLSを使用した。プロファイルモデルとなる関数について、バックグラウンド関数は5次の多項式とし、プロファイル関数は疑似ヴォイト関数を使用した。各物質の結晶学的データと原子パラメータ等の初期値には文献値⁵⁾⁻⁷⁾を用いた。原子座標、個々の温度因子及び席占有率は固定し、バックグラウンド、 2θ 零点補正、格子定数、半値幅、プロファイル形状等を精密化した。

3. 結果および考察

酸化チタン種はゾルゲル法によって調製した合成粉体及びP25とし、酸化チタン:セメント:バインダーの皮膜組成を40:20:40、30:30:40及び20:40:40とする合計6種のコーティングを施したコンクリートブロックのX線回折パターンを図1に示す。酸化チタンの結晶相であるアナターズとルチル、セメントに含まれるエーライト (Ca₃SiO₅) とアルミネート (Ca₃Al₂O₆) 及び炭酸カルシウムが全ての試料で確認された。炭酸カルシウムはセメント中のカルシウム成分が大気中の二酸化炭素と反応して生成したものと考えられる。

次に、X線回折測定で得られたスペクトルをもとに、リートベルト法により組成分析を行った。一例として、合成粉体30mass%サンプルのフィッティング結果を図2に示す。フィッティングの良さを示す信頼度因子 R_{wp} や S が十分に小さく、精密化が適切に行われていることが確認できた。また、各成分のスケール因子から、組成比

表1 コーティング試料の光触媒活性、防汚性及びリートベルト法による組成比

原料組成比 /mass%	TiO ₂ 種	光触媒 性能 κ	防汚性	総合評価	リートベルト法による組成比 /mass%				
					Anatase	Rutile	CaCO ₃	Ca ₃ SiO ₅	Ca ₃ Al ₂ O ₆
40 : 20 : 40	P25	0.54	×	△	64.3	8.7	22.9	1.2	2.8
	合成粉体	0.18	△	△	60.9	2.0	22.6	9.3	5.2
30 : 30 : 40	P25	0.38	△	○	51.8	6.9	30.0	3.7	7.6
	合成粉体	0.12	○	○	49.7	3.4	20.4	16.8	9.8
20 : 40 : 40	P25	0.29	○	×	37.7	4.3	32.4	17.9	7.7
	合成粉体	0.08	○	×	34.9	2.2	28.3	20.8	13.8

を算出した結果を表1に示す。同じ原料組成比では、合成粉体よりもP25を混合した方が炭酸カルシウムの生成量が多く、エーライトやアルミネートが少ない傾向が見られた。これは、P25が分散性の高いナノ粒子であることから、皮膜表面の吸着能が高くなり、セメントと大気中の二酸化炭素の反応が促進されたためと考えられる。一方、合成粉体の皮膜では、P25の皮膜に比べて吸着能が低く、そのため、光触媒性能は低くなったが、色素吸着は抑制され、高い防汚性能を示したと考えられる。

4. 結論

コンクリートブロック表面に作製した皮膜の組成を調べた結果、酸化チタン及びセメント成分の他に、炭酸カルシウムの生成が確認された。これらの成分の結晶相の割合をリートベルト法によって算出した。酸化チタン種にP25を用いた皮膜では、合成粉体を用いた皮膜比べて炭酸カルシウムの割合が多い傾向があった。これはP25の吸着能によって大気中の二酸化炭素を吸着して炭酸カルシウムの生成を促進したものと考えられる。また、吸着能が高いことが、光触媒性能の向上に寄与する一方で、防汚性能の低下につながったと考えられる。

参考文献

- 1) 作花 済夫 : “ゾルーゲル法の科学”, アグネ承風社, p.13 (1988).
- 2) 小野さとみ, 岸川允幸, 川瀬聡, 林朋子, 浅野成宏 : 名古屋市工業研究所報告, **102**, pp.23-28 (2017).
- 3) S. Ono, N. Kishikawa, S. Kawase, T. Hayashi, and N. Asano, *Proceedings of the 12th Pacific Rim Conference on Ceramics and Glass Technology: Ceramic Transactions*, **264**, pp.267-277 (2018).
- 4) H. M. Rietveld : *J. Appl. Cryst.*, **2** [2], p.65 (1969).
- 5) M. Horn, C. F. Schwerdtfeger, E. P. Meagher, *J. Am. Ceram. Soc.*, **53**, pp.124-126 (1970).
- 6) E. P. Meagher, G. A. Lager, *Canad. Mineral.*, **17**, pp.77-85 (1979).
- 7) B. G. Erenburg, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **4**, pp.859-861 (1959).

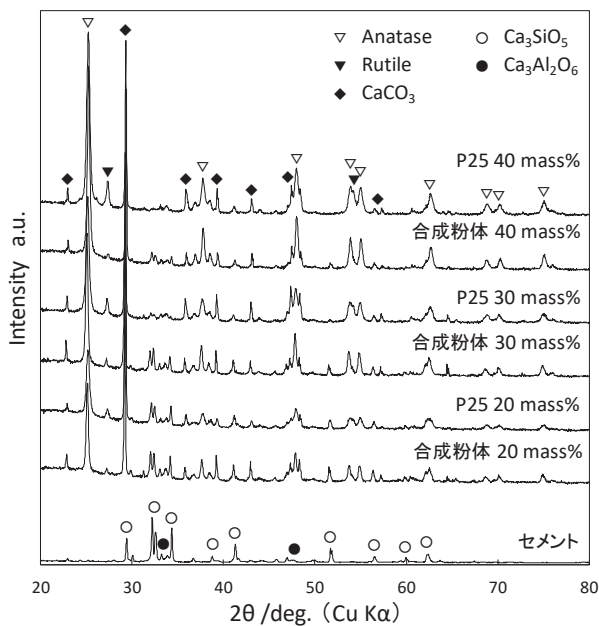


図1 X線回折パターン

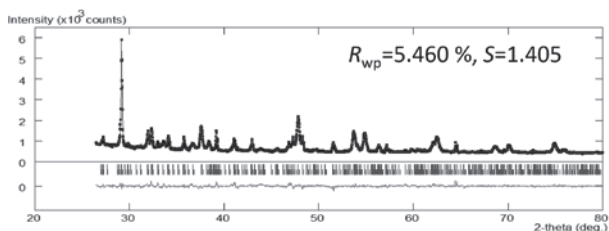


図2 フィッティング結果例

イミプラミン含有ポリマーを添加した ポリエステルブレンドの相容性の蛍光測定による評価

林英樹、前田雅将*、鳴尾泰希*、尾之内千夫*、原田征、石垣友三

プラスチック材料は、それ単体ではなく二種類以上の樹脂のブレンドを行うことにより特性の向上を行うことがある。一般に、プラスチックのブレンド状態は、電子顕微鏡や原子間力顕微鏡等を用いることにより調べることができるものの、これらの手法は、装置が高価であったり、前処理が複雑だったりするため、評価プロセスの簡略化が望まれる。筆者らは、感度が高い蛍光測定によるブレンド状態の検出法の開発を試みている。今回は、図1に示したポリ乳酸(PLA)/ポリ(ϵ -カプロラクトン)(PCL)/リジントリイソシアネート(LTI)のブレンド系に、蛍光性添加剤として新規合成したPImp-F1(図1)を表1の配合で添加した試験片を作製し、その蛍光スペクトルの測定を行うことにより、相容性の評価を行った。

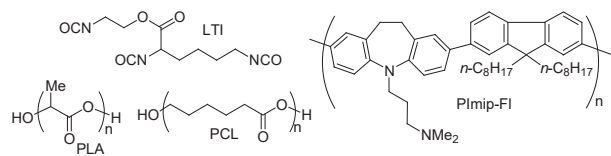


図1 本研究で用いた化合物

合成したPImp-F1のクロロホルム溶液の吸収極大波長は346 nm、蛍光極大波長は420 nm、PImp-F1のキャストフィルムの蛍光極大波長は434 nmであった。

PImp-F1をPLAまたはPCLに添加した試験片の蛍光特性を調べたところ、表1および図2に示したように、PLA中では蛍光極大波長はPImp-F1のクロロホルム溶液のそれに相当していたのに対し、PCL中ではキャストフィルムのそれに相当していた。これは、PImp-F1はPLAとPCL中で分散性が違うためであると考えられる。また、これ

表1 PImp-F1を0.01 phr含む試験片のブレンド比と蛍光特性

サンプル	PLA wt%	PCL wt%	LTI /phr	蛍光極大波長/nm ^a
PLA-1	100	0	0	421
PCL-1	0	100	0	438
PLA-L1	100	0	0.5	412
PCL-L1	0	100	0.5	429
Blend-1	90	10	0	436
Blend-2	85	15	0	436
Blend-3	70	30	0	436
Blend-L1	90	10	0.5	422
Blend-L2	85	15	0.5	426
Blend-L3	70	30	0.5	433

^a PImp-F1のCHCl₃溶液の吸収波長で励起

*愛知工業大学

らの系にLTIを加えたところ蛍光極大波長は短波長シフトした。これは、PImp-F1がPLAやPCLとLTIとの反応により発生した網目状構造の中に入り込むことにより凝集が若干解けるためであると考えられる。

PImp-F1/PLA/PCLのブレンドにおける蛍光特性の変化を調べたところ、図2及び表1に示したように、PLAまたはPCLのみに添加した場合と同様、LTI添加による蛍光極大波長の短波長シフトが確認された。また、試験片の耐衝撃性を測定したところ、PImp-F1の添加による特性の変化は見られなかった。

これらの結果は、PImp-F1は蛍光性添加剤の反応性がないにもかかわらず、試験片の特性を変えずにプラスチックブレンドの相容性を簡便に調べるための添加剤として有効であり、蛍光測定による相容性の評価法の適応範囲の広がりが期待できることを示している。

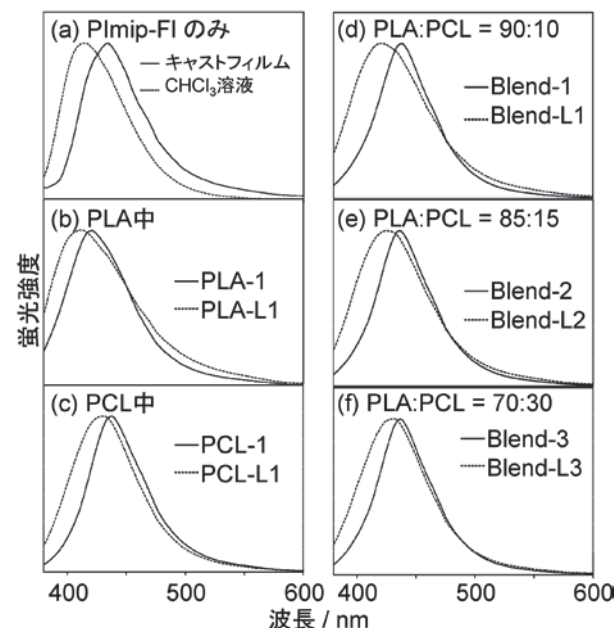


図2 PImp-F1の各状態における蛍光スペクトル

掲載誌: *International Journal of Polymer Analysis and Characterization* 22 [8] pp. 725-733 (2017).

Fluorescent additive for estimation of compatibility of polyester blend by imipramine-containing polymer Hideki HAYASHI, Masanobu MAEDA, Taiki NARUO, Yukio ONOUCHI, Masaki HARADA, Yuzo ISHIGAKI

ポリ（フェナザシリン）のプラスチックブレンドへの添加が 蛍光特性および耐衝撃性に与える効果

林英樹、原田征、前田雅将*、尾之内千夫*

一般に、プラスチック材料は、添加剤を加えることにより、高性能化高機能化が行われている。その一例として、ジフェニルアミンのベンゼン環同士が架橋されたモノマーユニットを主鎖に持つポリマーがポリ乳酸に蛍光特性を与える蛍光性添加剤として有効であることが示されている。その一方で、プラスチック材料に添加した π 共役化合物の特性評価については、主に蛍光特性を調べる人が多いものの、耐衝撃性などといった物理特性の評価をしているものは少ない。そこで、プラスチック中で蛍光を示すポリ（フェナザシリン）(PPhenaz, 図 1)のプラスチックブレンド中における挙動を調べることを目的として研究を行った。

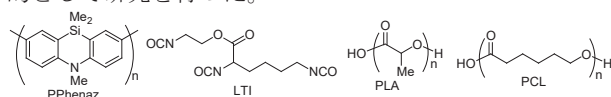


図 1 本研究で用いた化合物

本研究に用いた化合物を図 1 に示す。まず、PPhenaz を PLA/PCL ブレンドに添加した場合の蛍光特性を調べた。さらに、PLA/PCL ブレンドに PPhenaz を添加した場合の耐衝撃性に対する効果を調べた。PLA、PCL、LTI、PPhenaz を含む試験片の作製は、表 1 の配合で行った。

表 1 作製した試験片のブレンド比と試験片の特性

試験片	PLA wt%	PCL wt%	PPhenaz/ phr	LTI/ phr	シャルピー耐衝撃性/ kJm ⁻²
resin-1	90	10	0.01	0.5	5.0
resin-2	90	10	0.01	0	2.4
resin-3	90	10	0	0.5	3.6
resin-4	90	10	0	0	2.6
resin-5	100	0	0.01	0	
resin-6	0	100	0.01	0	

各状態における PPhenaz の蛍光スペクトルを図 2 に示す。PLA または PCL に PPhenaz を添加したところ、PLA に添加した場合はクロロホルム溶液(図 2 (a))とほぼ同じ波長に蛍光極大波長を示した(図 2 (c))が、PCL に添加した場合は PPhenaz のキャストフィルムの蛍光極大波長(図 2 (b))よりもさらに長波長側であった(図 2 (d))。PLA と PCL でのこの蛍光挙動の違いは、 π 共役化合物である PPhenaz の PLA と PCL 中での分散状態の違いによると考えられる。

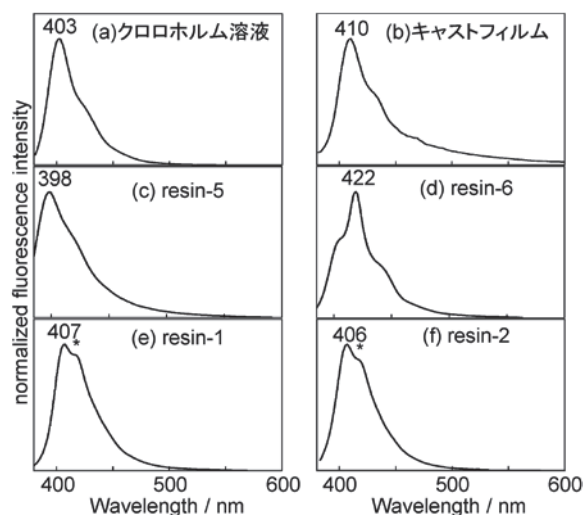


図 2 PPhenaz の各状態における蛍光スペクトル

PPhenaz は、PLA/PCL ブレンド試験片においても、その添加により、強い蛍光を示した。このことから、PPhenaz は、単一のプラスチック中のみならず、プラスチックブレンド中においても強い蛍光を示すことがわかった。また、図 2 に示したように resin-1 および resin-2 の蛍光極大波長は、PPhenaz のクロロホルム溶液のそれとほぼ同じであったものの、420 nm 付近にショルダーピーク(図 2 中*)が観測されていた。これは、PCL 中の PPhenaz の蛍光極大波長に相当していた。

PLA/PCL/LTI のブレンド試験片の耐衝撃性を比較したところ、PPhenaz のみの添加では耐衝撃性が向上しなかったのに対し、LTI と PPhenaz の両方を添加した場合には耐衝撃性の向上が確認できた。

これらの結果から、PPhenaz は PLA/PCL ブレンドに蛍光機能を与える添加剤および PLA/PCL/LTI ブレンドの耐衝撃性を向上させる添加剤として有効であることがわかった。

掲載誌：

色材協会誌 91 [1] pp. 13-16 (2018)

Effect of Addition of Poly(phenazasiline) to Plastic Blends for Fluorescent Properties and Impact Strength
Hideki HAYASHI, Masaki HARADA, Masanobu MAEDA and Yukio ONOUCHI

*愛知工業大学

部分的 N-メチル化芳香族ポリアミドランダム共重合体の構造及び透過性能の相関

相羽誉礼、伊藤賢志*、徳山尊大**、富岡洋樹**、東原智哉***、上田充***、松本英俊****

逆浸透膜を利用した膜分離プロセスは、水処理プロセスにおいて広く実用化されている。しかし、既存水処理膜による選択性と透過性の向上には限界が指摘されており、従来とは異なるアプローチの膜開発が求められている。そこで、**図 1** に示すような芳香族ポリアミドに第 3 級アミド結合を導入することで、高分子鎖間に形成される水素結合の抑制に基づいた輸送チャネルの形成法を提案し、各階層構造と透水性能の相関性を明らかとした。

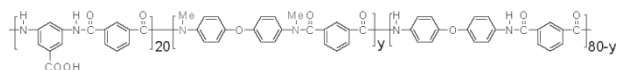


図 1 ポリマーの構造

陽電子消滅法を用いた構造解析から、ポリアミド鎖への第 3 級アミド結合の導入率の増加に伴い、膜中の自由体積 (V_3) を増加させ、これにより水及び塩 (NaCl) の拡散係数を向上させることができることを見出した (**図 2**) 水溶液中で、塩はイオンに解離し、水和イオンとし

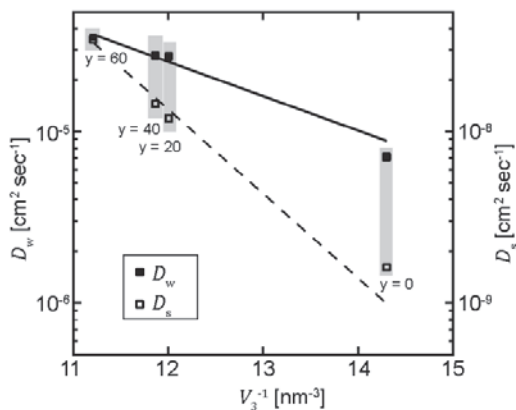


図 2 自由体積と拡散係数の相関関係

てふるまうため水分子よりサイズが大きくなる。その為、塩拡散係数は自由体積サイズの変化の影響を大きく受ける。実際、第 3 級アミド結合導入率の異なる膜 (y は高分子鎖の全ユニット数を 100 としたときの第 3 級アミド結合が導入されたユニット数を表す) について自由体積の逆数に対して水の拡散係数 (D_w) 及び塩 (NaCl) の拡散係数 (D_s) を対数プロットしたところ、 D_w よりも D_s

*産業技術総合研究所、**東レ

山形大学、*東京工業大学

の勾配が大きくなる結果が得られた。これは、第 3 級アミド結合の膜中の水素結合阻害性に起因している。

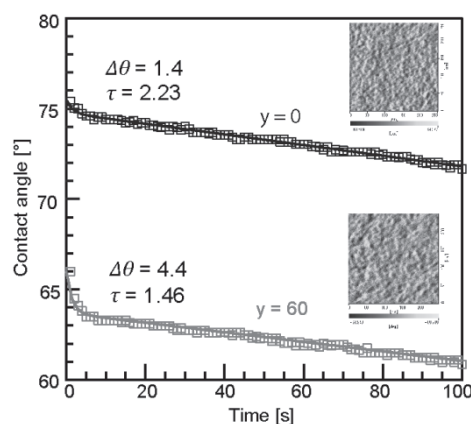


図 3 接触角経時変化及び原子間力顕微鏡像

また、水素結合形成能の低下は高分子膜表面の状態にも影響し、原子間力顕微鏡観察では第 3 級アミド結合の導入によって親水性ドメイン (図中の暗い部分) 形成が促進された (**図 3**)。この現象は、接触角経時変化によっても支持され、第 3 級アミド結合導入による初期接触角の低下及び水界面への親水性官能基の偏析量に由来する $\Delta\theta$ の増大が見られた。さらに、親水性官能基の水界面への偏析に要する緩和時間 τ の低下にも明確な差が表れ、膜表面での親水性官能基の運動性に増大が見られたが、溶解度係数には影響は確認されず、むしろ拡散係数を増加する効果として働くことが唆された。このように、分子間相互作用を制御することで芳香族ポリアミド膜の自由体積の制御及び水輸送チャネルの構築に成功した。

掲載誌: *Macromolecular Chemistry and Physics*, **219**, [6], pp.1700522/1-7, 2018(selected as front cover)

Structure-property relationships of random aromatic copolyamide membranes by the partial N-methylation of amide linkages

Motohiro Aiba, Kenji Ito, Takahiro Tokuyama, Hiroki Tomioka, Tomoya Higashihara, Mitsuru Ueda, and Hidetoshi Matsumoto

界面活性剤処理を施したカーボンナノチューブ添加による ポリベンズイミダゾール半透膜の透過流速の向上

相羽誉礼、張紹玲*、Tuguldur Davaajargal*、赤坂修一*
芦沢実*、鶴岡秀志**、古月文志***、松本英俊*

ナノテクノロジーによって生み出される多種多様な物質群の中でも、実用化に向けた開発が先行するカーボンナノチューブ (CNT) は、人工チャネルとしても注目を集めている。円筒状の1次元中空ナノ材料であるCNT内では、“スリップ・フロー”と呼ばれる低摩擦流による高速物質輸送の実現が予測されており、ナノ流体制御のプラットフォームとして既存分離膜より高い選択透過性を持つ分離膜への応用が期待されている。また、高強度・高難燃性高分子であるポリベンズイミダゾール (PBI) は、CNTへの相溶性が高いことが報告されている。本論文では、界面活性剤処理を施したCNTの様々な含有率のPBI/CNT膜を作成し、その透過性能への影響を調査した。

スピコート法によりCNT含有率2.5~15 wt%の膜厚約4 μm のPBI/CNT膜を作製した。図1に示す走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察により、作製した膜のCNT/PBI分散性を評価した。

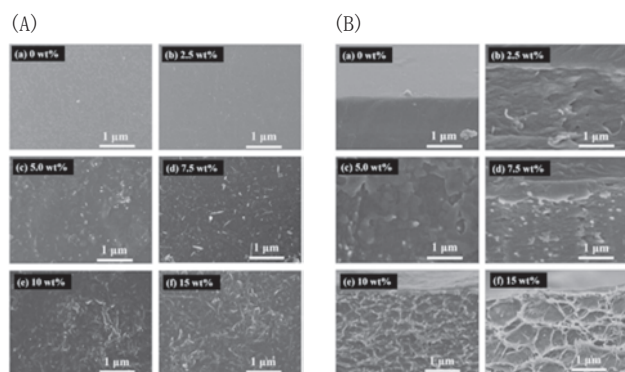


図1 PBI/CNT膜の(A)表面及び(B)断面のSEM像

表面像において、CNT含有率5.0 wt%では点在したCNTが見られ、7.5 wt%では孤立したCNTバンドル構造、10 wt%以上では凝集したCNTバンドル構造を確認した。一方、断面像において、CNT含有率7.5 wt%までCNT凝集体は見られず、PBIに対して良好な分散性を示したが、CNT含有率10 wt%以上ではCNT凝集構造から成るセルラー構造を形成し、PBIとの相分離が見られた。このようなCNT含有

率とCNT/PBI膜の分散性の相関に関しては、引張試験による力学物性、動的粘弾性測定によるガラス転移温度の評価によっても同様に支持された。

続いて、PBI/CNT膜の透水性能をdead-end式透水性能評価装置により評価した。図2に示すように、CNT含有率が7.5 wt%までは、NaCl除去率を95%程度に維持したまま透水量をPBI単一膜と比較して1.7倍まで増加させた。一方、CNT含有率が10 wt%以上においては透水量が低下し、NaCl除去率も減少した。これは、CNTがPBIに対して良好に分散している際はPBI/CNT界面が輸送チャネルとして働くため透水量を増大させたが、分散性が低下するとCNT凝集体が形成され、CNT/PBIの接触界面面積が減少し透水量を増大させられなかったと考えられる。NaCl除去率の維持に関しては、水分子よりも有効半径が大きく、CNT/PBI界面での輸送チャネルのサイズにおいては適切に分離できることに起因していると考えられる。

以上のように、適切にCNT含有量を調節することで、NaCl除去率を低下させることなく透水量を向上させることを見出した。

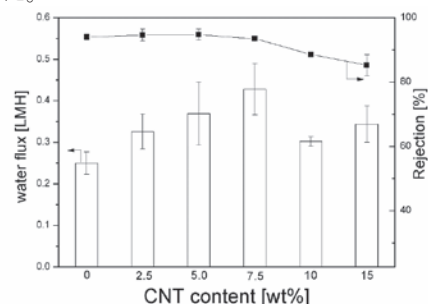


図2 PBI/CNT膜の透水量及びNaCl除去率

掲載誌: *Journal of Applied Polymer Science*, **135**, [7], pp. 45875/1-8, 2018

Enhancing water flux through semipermeable polybenzimidazole membranes by adding surfactant-treated CNTs

Motohiro Aiba, Shaoling Zhang, Tuguldur Davaajargal, Shuichi Akasaka, Minoru Ashizawa, Shuji Tsuruoka, Bunshi Fugetsu, Hidetoshi Matsumoto

*東京工業大学、**信州大学、***東京大学

酸化チタン光触媒粉体を用いたコンクリートブロックの 安価な防汚コーティング方法

小野さとみ、岸川允幸、川瀬聡、林朋子、浅野成宏

チタニウムテトライソプロポキシド、エタノール、水を出発原料とした簡易で安価な酸化チタン光触媒粉体の合成法を確立した。エタノールと水の体積比を変えて脱水縮合状態の異なる前駆体粉体を調製し、600 °Cで加熱処理して得られた酸化チタン粉体の光触媒活性を調べた結果、エタノールに対して体積比 1.4 倍の水により加水分解して合成した酸化チタン粉体が、Aeroxide® P25 の約 70%程度 (酸化チタン参照触媒 JRC-TiO-4 (2) の約 60%) の光触媒性能を有することが分かった。

合成した酸化チタン粉体 (水 1.4 倍) とセメントをメチルトリエトキシシランより調製したバインダーと混合してコンクリートブロック表面にコーティングした。図 1 にそれぞれ配合 20 (酸化チタン:20%、セメント:40%、バインダー:40%)、配合 30 (酸化チタン:30%、セメント:30%、バインダー:40%)、配合 40 (酸化チタン:40%、セメント:20%、バインダー:40%) と組成を変えてコーティングしたコンクリートブロックのメチレンブルー分解試験による光触媒活性評価前後の試料写真を示す。

配合 20 (図 1(a)) や配合 40 (図 1(c)) では、皮膜に亀裂や剥離が見られたが、配合 30 (図 1(b)) では、皮膜に亀裂や剥離は見られなかった。配合 30 の合成粉体 (水 1.4 倍) によるコーティング試料 (図 1(b) 右) では、光触媒活性は P25 のコーティング試料 (図 1(b) 左) の 30%程度であったが、メチレンブルー分解試験後の色素沈着を見ると、P25 コート試料 (図 1(b) 左) の色差が高い値 (dE:31) であったのに比べ、合成粉体 (水 1.4 倍) によるコーティング試料 (図 1(b) 右) での色素沈着は明らかに少なく、低い色差の値 (dE:12) を示した。

コーティング試料が示す光触媒性能は皮膜中の酸化チタン含有率に依存し、含有率が高いほど、高い光触媒活性を示した。また、コーティング剤にセメントを配合すると、皮膜表面の撥水性が高まり、色素吸着が低減することにより、防汚性が向上することが分かった。皮膜組

成を最適化することにより、コンクリート表面に亀裂や剥離なく、防汚性と光触媒活性を合わせ持つ皮膜を作製できた。

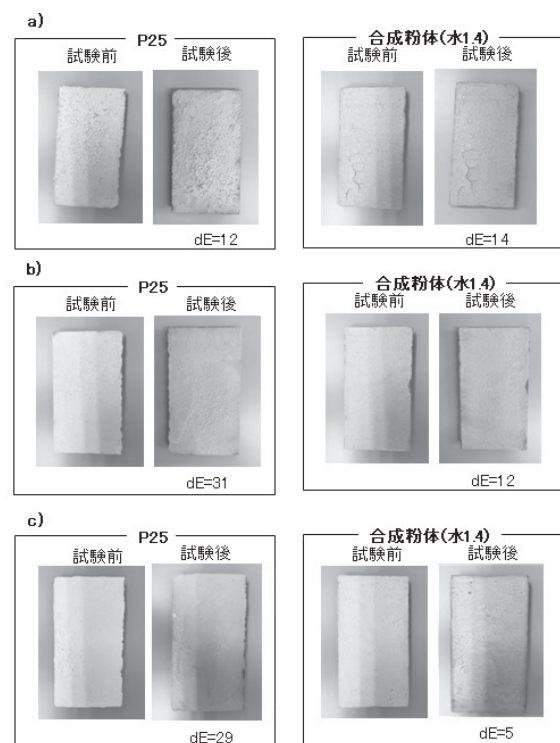


図 1 メチレンブルー分解試験前後の試料写真、a) 配合 20、b) 配合 30、c) 配合 40、それぞれ、左 : P25、右 : 合成粉体 (水 1.4 倍)

掲載誌 : *Proceedings of the 12th Pacific Rim Conference on Ceramics and Glass Technology: Ceramic Transactions*, **264**, pp.267-277 (2018)

Low-Cost Preparation Method for Anti-Dirt Coating on Concrete Block Using Titanium Oxide Photocatalytic Powder

Satomi ONO, Nobuyuki KISHIKAWA, Satoru KAWASE, Tomoko HAYASHI and Narihiro ASANO

抽出試薬を用いた連続向流泡沫分離法によるパラジウムの 選択的分離回収の検討

木下武彦、石垣友三

当所と名大で共同開発した連続向流泡沫分離法は、上昇する泡沫相に金属溶液と界面活性剤溶液とを個別かつ同時に滴下することで、対象イオンの飛躍的な高回収率と高分離度を両立できる手法である。これは、泡沫相内での重力による下方排水流と上昇する泡沫との気液向流接触を積極的に促進して、泡沫を媒体とした連続向流多段抽出を実現したことによる。我々はこれまでノニオン界面活性剤(PONPE)を用いて、Au(III)やGa(III)の希薄溶液からの選択的分離回収を実施した。しかし、PONPEは他の金属とは相互作用を示さず、この系での拡張・汎用化は困難であった。また、SDSに代表されるアニオン界面活性剤では、多種の金属イオンと相互作用して沈殿・析出物を形成するため、高度な選択的分離に至らなかった。

そこで、操作条件により幅広い金属種を選択的分離可能とする溶媒抽出法の抽出試薬に着目し、界面活性剤との混合による本法への適用可能性を探った。複数種の市販試薬を試したが、試薬との混合による泡沫の不安定化により、破泡を起点とする鬆の多発や突発的な泡沫相消滅などが頻発した。さらには、均一混合可能な濃度領域が本分離可能な領域を遥かに下回り、効果的な金属イオンの相互分離に至らない場合や、泡沫液中の試薬によるICP測定波長への干渉・トーチ消灯ならびに、卑金属との低分離度等の問題も見られ、検討継続が困難であった。そもそも抽出試薬は、抽出時のO/Wエマルジョン生成や水相への溶解を抑制するために、強い疎水性を付与されている。界面活性剤との混合とは云えども、試薬の水系分離法への適用は容易ではなく、本法における安定かつ広範囲の操作領域の確保は、試行錯誤の探索を経ない限り、解決できない。

本研究では、産総研で開発されたPd(II)抽出試薬TDGA(図1参照)を用いて本法による多成分溶液からのPd(II)の選択的分離回収を検討した。TDGAの溶媒抽出機構は下記に示す溶媒和型と報告されている。



この試薬を用いて多成分溶液からの溶媒抽出においては

Pd(II) 100%、Pt(IV) 0.53%、Fe(III) 0.55%、Cu(II) 1.2%、Zn(II) 定量下限値以下、と良好なPd(II)の選択的分離結果を得た。

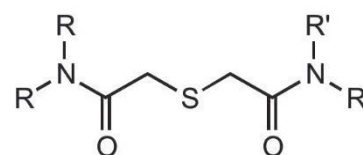


図1 TDGAの分子構造

つぎに予備実験において、TDGAとノニオン界面活性剤との組合せでの均一混合系を探索し、均一混合に至らずとも溶液中に安定して極微小油滴の分散可能な系を見出した。そして本法への適用を行った処、頻繁な鬆の発生に伴う泡沫相の分断によりPd(II)回収率は45%程度と低いものの、他の金属の回収率は1%以下に抑えられ、良好な選択的分離を維持した。既報のPONPE系では泡沫表面自体が分離媒体であるため、泡沫相が分断されると相内の下方流による夾雑物洗浄効果が薄れて選択的分離も著しく低下する傾向が見られた。しかし本系では、極微小油滴が泡沫表面上の分離媒体として周囲の同伴水との金属抽出を完了し、鬆の存在の影響を受け難いと推測される。このことは、泡沫をキャリアーとしたマイクロ抽出プロセスが相内で実現している、と考えられる。

また、より親水性の高い試薬を同条件で試した処、上述の高分離度を維持したままPd(II)回収率は95%にまで向上し、本法での良好な選択的分離を達成できた。

掲載誌：日本金属学会誌 **81**[4], pp. 186~191 (2017)
Continuous Counter-Current Foam Separation of Pd(II) in the Presence of Thiodiglycolamide Extractant
Takehiko KINOSHITA and Yuzo ISHIGAKI

「パーフルオロポリエーテル油の拡散防止剤、並びにフッ素系潤滑剤」および「非拡散性フッ素系潤滑剤組成物」

山中基資、中野万敬、松村裕介*、棚橋徹彦*

フッ素グリースとは、一般に基油にフッ素油(パーフルオロポリエーテル油)、増ちょう剤にポリテトラフルオロエチレン(PTFE)を用いたグリースである。フッ素グリースは、その基油や増ちょう剤に由来する潤滑性、耐熱性、酸化安定性、対樹脂性、対ゴム性、耐薬品性等の特性において、非常に優れた機能を発揮する。これらの特性から、製品のうちノーメンテナンスで取り扱う精密部品等に使用されることが多い。

しかしながら、フッ素グリースは上記のような優れた性質を持つものの、汎用されている石鹸グリースに比べて、油拡散(油しみ)が大きいといった欠点を有している。この油拡散によって電気接点部位や光学レンズ部位に油が付着すると、導通不良やくもり等のトラブル要因となる。そのため、これまでにフッ素油の油拡散の抑制を目的とした拡散防止剤が探索されてきたが、要求を十分に満たすものはみつかっていなかった。

我々はこれまでに分子内にパーフルオロエーテル鎖を有する種々の低分子化合物を拡散防止剤としてフッ素グリースに添加することで、基油の油拡散を効果的に抑制できることを見出している¹⁾。今回、多価エステル結合およびウレタン結合を有する化合物に拡散防止効果を示すものが見つかった。

具体的には拡散防止剤の一例を図1に、フッ素グリースの拡散性試験の結果を表1に示す。拡散性試験は、#2000のラッピングペーパー上に調製した各グリースを直径16mm、高さ2mmの円柱状に塗布し、60℃の恒温槽内で24時間静置して、円柱状のグリース外周部から外側にしみ出した油の端部までの平均距離を求めた。拡散防止剤を含まないフッ素グリース(比較例)は油の拡散距離が26.3mmであったのに対し、本拡散防止剤を加えたフッ素グリースは油のしみ出しが著しく抑えられた。また、低濃度で十分な効果があり、1wt%以上の添加量で顕著な拡散防止性能を示した。

本特許の拡散防止剤をフッ素グリースに配合することによって、従来成し得なかったパーフルオロポリエーテル油の拡散を効果的に防止する機能を付与することができる。これにより、フッ素グリースの高い性能を維持しつつ、基油の油拡散が嫌われる部位(例えば電気接点部位やレンズ部位等)に対しても好適に用いることができる。

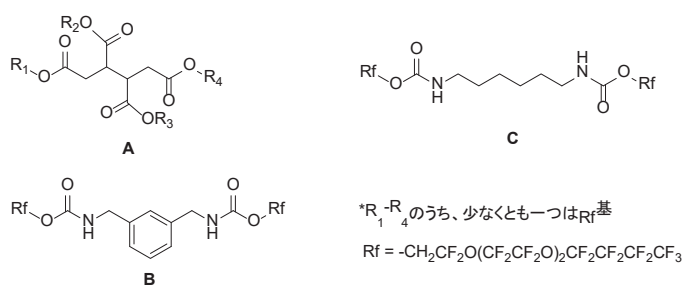


図1 拡散防止剤の化学構造式の一例

表1 フッ素グリースの拡散性試験とその配合量^{a)}

原料	例1	例2	例3	例4	例5	例6	比較例
基油 ^{b)}	69.9	69.0	69.9	69.0	69.9	69.0	70.0
PTFE	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
A	0.1	1.0	-	-	-	-	-
B	-	-	0.1	1.0	-	-	-
C	-	-	-	-	0.1	1.0	-
拡散距離 (mm)	23.5	0	19.8	0	12.7	0	26.3

^{a)}配合量: wt%

^{b)}基油: デムナム S-65(ダイキン工業株式会社製)

出願番号: 2014-143558 (出願日: 2014年7月11日)

特許番号: 6281084 (登録日: 2018年2月2日)

出願番号: 2014-143560 (出願日: 2014年7月11日)

特許番号: 6281085 (登録日: 2018年2月2日)

出願番号: 2014-143562 (出願日: 2014年7月11日)

特許番号: 6281086 (登録日: 2018年2月2日)

出願人: 名古屋市、住鋳潤滑剤株式会社

* 住鋳潤滑剤株式会社

¹⁾特許 6028200, 特許 6028201

名古屋市工業研究所研究報告No.103

平成30年12月発行

発行部数 450部

無料 特定配布

発行 名古屋市工業研究所
名古屋市熱田区六番三丁目4番41号
TEL 〈052〉 661-3161 (代表)
編集担当 名古屋市工業研究所支援総括室

