

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.104

2 0 1 9

名古屋市工業研究所

名古屋市工業研究所 研究報告

No. 104(令和元年)

目次

論文

1. ポリビニルブチラール含有メチルトリエトキシシラン溶液による耐水・耐食コーティング
..... 小野さとみ、林朋子、岸川允幸、川瀬聡、小田三都郎、石垣友三..... 1
2. デジタル画像による射出成形品の繊維長評価
..... 近藤光一郎、名倉あずさ、山中淳彦、寺田真利子、堀田裕司、島本太介..... 5
3. モード解析による制振複合板の振動減衰特性評価
..... 山田博行、山内健慈..... 9
4. 高ひずみ速度における金属の応力-ひずみ曲線の評価
..... 谷口智、村田真伸..... 13
5. 数種の試料の共同分析結果(第43報)
..... 大橋芳明、野々部恵美子、柴田信行、山口浩一..... 18
6. 親和性によるフィラーの偏在化を利用した強化複合材料の研究
..... 岡本和明..... 24
7. 連続向流泡沫分離法による希薄溶液からの希少金属の回収
..... 木下武彦、柴田信行、小野さとみ..... 28
8. 炭化ケイ素の共同分析結果
..... 野々部恵美子、大橋芳明、柴田信行、小野さとみ..... 33
9. ガラスビード法を用いた蛍光X線分析法による微量有害元素の定量分析
..... 野々部恵美子、川瀬聡、柴田信行、林朋子、松村大植、小野さとみ..... 37

技術ノート

1. 低環境負荷材料を用いた高機能表面処理についての研究
..... 八木橋信..... 42
2. 顕微ラマン分光とデジタル画像相関法を組み合わせたCFRPの微小部ひずみ測定技術の開発
..... 二村道也..... 44
3. 非破壊検査に向けたテラヘルツ波透過データの処理方法
..... 村瀬真、川瀬晃道..... 48

4. マッチング液を用いたテラヘルツ波 CT 技術	村瀬真、宮田康史、竹内満、月東充、川瀬晃道.....	50
5. 傾斜多孔質シリコーン樹脂の開発	吉村圭二郎、中野万敬、岩間由希、村田真伸.....	52
6. 接触式・非接触式による表面粗さ測定結果の比較	奥田崇之.....	55

既発表論文抄録

1. 複数画像間のキーポイントレスマッチング法	長坂洋輔、松原琢磨、輿水大和.....	58
2. プラズマ処理による炭素繊維-ポリプロピレン樹脂界面の密着性向上とその経時変化	名倉あずさ、富永雄一、今井祐介、堀田裕司、伊藤美智子、高島成剛.....	59
3. 銅/2-置換ピリジン類触媒による <i>o</i> -cresol の酸化カップリング重合	相羽誉礼、Xiao-Cheng Sun、芝崎祐二、小田三都郎、大岡千洋、福田斉二郎、 東原知哉、安藤慎治、上田充、Wen-Chang Chen.....	60
4. ポリ（ジベンズアゼピン）の合成、特性、および機能性添加剤としての応用	林英樹、村上恵次、尾之内千夫、小田三都郎、中尾秀信.....	61
5. 流動電位測定によるポリオキシエチレン鎖を有する非イオン性界面活性剤と金属イオン間の相互作用の解析	朝田皓、北川慎也、大谷肇、木下武彦、石垣友三、柴田信行、二井晋、岡野泰則.....	62
6. 連続向流泡沫分離法による硫酸溶液からのインジウムの選択回収 I - リン酸界面活性剤の金属捕収剤としての適用	木下武彦、石垣友三、柴田信行.....	63
7. リン酸塩による飛灰中の鉛の固定化	林朋子、小野さとみ.....	64

6.	Comparison of Surface Roughness Measurement Results by Contact Type and Non-contact Type	Takayuki OKUDA.....	55
----	---	---------------------	----

Abstracts of Papers Published in Other Formals

1.	Keypoint-Less Iterative Matching among Image Data Set	Yosuke NAGASAKA, Takuma MATSUBARA and Hiroyasu KOSHIMIZU.....	58
2.	Investigation on the Stability of Plasma-Modified Carbon Fiber Surface and Its Improved Interfacial Adhesion in a Polypropylene Matrix Azusa NAGURA, Yuichi TOMINAGA, Yusuke IMAI, Yuji HOTTA, Michiko ITO and Seigo TAKASHIMA.....		59
3.	Synthesis of Poly(o-cresol) by Oxidative Coupling Polymerization of o-Cresol	Motohiro AIBA, Xiao-Cheng SUN, Yuji SHIBASAKI, Mitsuo ODA, Chihiro OOKA, Seijiro FUKUTA, Tomoya HIGASHIHARA, Shinji ANDO, Mitsuru UEDA and Wen-Chang CHEN.....	60
4.	Preparation, Properties and Use for Functional Additive of Poly(dibenzazepine)s	Hideki HAYASHI, Keiji MURAKAMI, Yukio ONOUCHI, Mitsuo ODA, and Hidenobu NAKAO.....	61
5.	Evaluation of Interaction between Metal Ions and Nonionic Surfactants Containing Polyoxyethylene Chain by Measurement of Streaming Potential	Akira ASADA, Shinya KITAGAWA, Hajime OHTANI, Takehiko KINOSHITA, Yuzo ISHIGAKI, Nobuyuki SHIBATA, Susumu NII and Yasunori OKANO.....	62
6.	Selective Recovery of Indium via Continuous Counter-Current Foam Separation from Sulfuric Acid Solutions I - Application of Anionic Organophosphate Surfactant as Metal Collector	Takehiko KINOSHITA, Yuzo ISHIGAKI and Nobuyuki SHIBATA.....	63
7.	Immobilization of Lead in Fly Ash by Phosphate Compounds	Tomoko HAYASHI and Satomi ONO.....	64

ポリビニルブチラール含有メチルトリエトキシシラン溶液 による耐水・耐食コーティング

小野さとみ、林朋子、岸川允幸、川瀬聡、小田三都郎、石垣友三

Water and Corrosion Resistant Coating by Polyvinylbutyral-contained Methyltriethoxysilane Solution

Satomi ONO, Tomoko HAYASHI, Nobuyuki KISHIKAWA,
Satoru KAWASE, Mitsuo ODA and Yuzo ISHIGAKI

Abstract : We investigated water and corrosion resistance of the coating films prepared by methyltriethoxysilane (MTES) solutions containing various kinds of polyvinylbutyrals (PVBs). In the water-resistance, the filter paper coated with the MTES solution containing PVB2000 of the highest polymerization degree showed the lowest water absorption. The addition of titanium tetrakisopropoxide to the PVB-contained MTES solution enabled to form the dense film with higher water-resistance, but which showed a slightly lower corrosion-resistance on stainless. Compared PVB2000 with SlecBH-3, the filter paper coated with PVB2000-contained MTES solution was superior in water-resistance, and the coating film prepared by SlecBH-3-contained MTES was superior in corrosion-resistance on stainless.

1. 緒言

コーティングにより材料表面に高い耐水性や耐食性を付与するためには、バリア性を有した緻密な皮膜を作製することが重要である。これまでに、メチルトリエトキシシラン (MTES) とポリビニルブチラール (PVB) から調製したコーティング溶液に微量のチタンテトライソプロポキシド (TTIP) を添加すると、耐水性の高い透明コーティングが可能であり、コンクリート基材の耐水性や防汚性を向上できることを明らかにした¹⁾。そこで、本研究では、耐水性の高いコーティング皮膜がステンレス (SUS304) など金属表面の耐食性の向上においても有効であるのかどうかを調べた。

PVB は図 1 に示すようなビニルブチラール、酢酸ビニル、ビニルアルコールの共重合体である²⁾。PVB 含有 MTES コーティング溶液より作製したゲル皮膜は加水分解、重縮合反応、乾燥過程を経て最終的には図 2 に示すような $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$ の形成するネットワークと PVB 分子とが絡み合った緻密なコーティング皮膜になるのではないかと推定している。

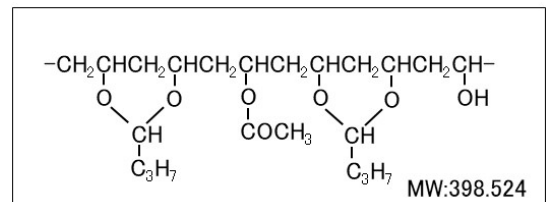


図 1 PVB の構造

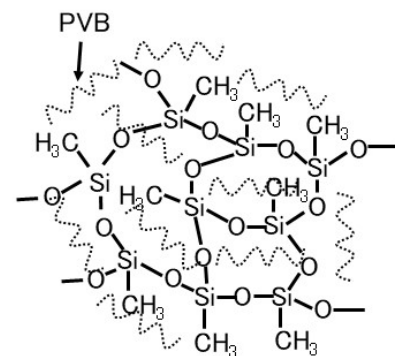


図 2 PVB 含有 MTES コーティング皮膜の構造

2. 実験

2.1 コーティング溶液の調製

MTES を出発原料とし、1 モルの MTES に対して 4 モル量の水と硝酸（最終濃度 10^{-4} mol/L）を透明な均一溶液になるまで混合・攪拌した後、PVB を固形分比率 $(\text{PVB}/(\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}+\text{PVB}) \times 100 \text{ mass}\%)$ で 15 mass% 添加、エタノール溶媒で希釈することにより濃度を調整した。PVB は、重合度の異なる PVB300、630、1000、2000 及び S1ecBH-3 を用いた。TTIP を添加する場合には、エタノール溶液で希釈した TTIP を MTES に対して 1 mol% となるように添加し、室温下で 1 時間攪拌した。PVB のみのコーティングには、5 mass% PVB エタノール溶液を用いた。

PVB2000 と S1ecBH-3 の 2 種類の PVB については、赤外分光測定 (FT-IR イメージング顕微鏡、パーキンエルマー Frontier Gold Spotlight 400) 及び GPC による分子量測定 (Shodex GPC101) を行い、2 者の分子構造や分子量の違いを調べた。

2.2 コーティング皮膜の作製

SUS304 基板上へのコーティング皮膜の作製は、ディップコーティング装置を用いて行った (引き上げ速度: 4 mm/sec)。ろ紙 (26 mm × 38 mm) をコーティングする場合には、コーティング溶液中に浸漬したろ紙をピンセットで引き上げるにより全体をコーティングした。コーティング試料は、常温で 30 分間乾燥後、110°C で 1 時間加熱処理した。

2.3 コーティング皮膜の評価

2.3.1 耐食性評価

耐食性評価は塩化第二鉄腐食試験-JIS G 0578 (以下腐食試験) により行った。コーティング試料を 50°C の塩酸性 6% 塩化第二鉄溶液に 24 時間浸漬した後、蒸留水で洗浄、常温乾燥し、浸漬前後の重量変化より、(1) 式を用いて腐食度 ($\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{h}$) を計算した。

腐食度 = (浸漬後の重量 - 浸漬前の重量) / (試料の面積 × 浸漬時間) (1)

2.3.2 吸水率の測定

コーティングしたろ紙を 1 分間水中に浸漬した後、余分な水をキムタオルで軽くふき取り、ただちに重量測定し、浸漬前後の重量変化より、(2) 式を用いて吸水率を

計算した。

吸水率 = (浸漬後の重量 - 浸漬前の重量) / 浸漬前の重量 × 100% (2)

コーティングによる皮膜付着率はコーティング前後の試料の重量変化より、(3) 式を用いて計算した。

皮膜付着率 = (コーティング後の重量 - コーティング前の重量) / コーティング前の重量 × 100% (3)

3. 結果及び考察

3.1 コーティング溶液の調製

PVB 含有 MTES コーティング溶液のポットライフは 1 ヶ月程度である。しかしながら、そこに TTIP を添加すると、ポットライフが 3 日以内に短くなるので、溶液調製後、直ちに使用することが望ましい。

3.2 コーティング皮膜の評価

表 1 に PVB300、630、1000、2000 を添加して調製した MTES コーティング溶液にろ紙を含浸して作製したコーティング試料の皮膜付着率と吸水率を調べた結果をまとめた。コントロールであるろ紙の吸水率を 100% としたとき、PVB 未含有 MTES 溶液でコーティングしたろ紙の吸水率が 49% であったのに対し、最も高い重合度である PVB2000 含有 MTES 溶液でコーティングしたろ紙では 9.3% と最も低い吸水率を示した。それぞれの試料の皮膜付着率は 38% と 40% でほぼ同等であった。

表 1 ろ紙コーティング試料の吸水率

種類		皮膜付着率 (%)	吸水率 (%)
コントロール	ろ紙	-	100
MTES 4.0 mol/L	PVB未含有	38	49
MTES 2.7 mol/L	15 mass% PVB300含有	32	55
	15 mass% PVB630含有	36	54
	15 mass% PVB1000含有	36	53
	15 mass% PVB2000含有	40	9.3

表 2 に、PVB2000 と S1ecBH-3 の 2 種類の PVB エタノール溶液を用いてそれぞれコーティングしたろ紙試料における皮膜付着率と吸水率を示す。いずれの PVB においてもコート回数が増加するに従い、皮膜付着率が増加し、

吸水率は低下する傾向が見られた。4回コートでは、PVB2000でコーティングしたろ紙試料の方が、S1ecBH-3を用いてコーティングしたろ紙試料の吸水率(4.2%)の3倍低い吸水率(1.4%)を示した。

表2 2種類のPVB皮膜における吸水率の比較

	コート回数	皮膜付着率 (%)	吸水率 (%)
PVB2000	1	9	72
	2	21	19
	3	35	10
	4	53	1.4
S1ecBH-3	1	8	68
	2	18	11
	3	32	4.4
	4	46	4.2

表3にPVB2000やS1ecBH-3をそれぞれ添加したMTES溶液とそれらの溶液にTTIPを添加した溶液を用いてコーティングしたろ紙の吸水率を調べた結果を示す。PVB2000含有MTES溶液より作製したろ紙試料がS1ecBH-3含有MTES溶液を用いたときの吸水率(50%)よりも6倍程度低い値(8.5%)を示した。また、TTIPを添加すると、PVB2000含有の場合で2倍程度(8.5%から3.5%)、S1ecBH-3含有の場合では10倍(50%から5%)吸水率が低下した。S1ecBH-3含有溶液でコーティングしたろ紙が高い吸水率(50%)を示したのは、110℃での加熱処理では皮膜を十分に硬化できなかったことによると考えられる。一方、TTIP添加によりPVB2000を使用した場合(3.5%)とほぼ同等の吸水率(5.0%)を示したのは、皮膜の硬化が促進されて緻密な皮膜となったためと考えられる。

以上の結果より、PVB含有MTES溶液へのTTIPの添加は、MTESの重縮合反応を促進して、吸水率の低い緻密な皮膜を形成するのに有効に働くと考えられる。

表3 コーティング溶液へのTTIPの添加効果

種類		皮膜付着率 (%)	吸水率 (%)
コントロール	ろ紙	-	100
MTES 2.7 mol/L	PVB2000	36	8.5
	PVB2000+TTIP	44	3.5
MTES 2.3 mol/L	S1ecBH-3	40	50
	S1ecBH-3+TTIP	31	5.0

これらの溶液を用いてコーティングしたSUS304試料について調べた結果を表4にまとめた。

SUS304上に作製したコーティング皮膜は全て無色透明でテープによるピーリング試験により剥離しない密着性の高い皮膜であった。

鉛筆硬度を調べた結果では、PVB2000含有MTES溶液より作製した皮膜(~H)の方がS1ecBH-3含有MTES溶液より作製した皮膜(HB)より高い鉛筆硬度を示した。また、TTIPを添加したコーティング溶液を用いて作製した皮膜においても、PVB2000含有MTES溶液より作製した皮膜(~4H)の方がS1ecBH-3含有MTES溶液より作製した皮膜(H)より高い鉛筆硬度を示した。

腐食試験では、PVB2000含有MTES溶液でコーティングしたSUS304試料の腐食率が1.5 g/m²・hと6.4 g/m²・h(TTIP添加)であったのに対し、S1ecBH-3含有MTES溶液を用いた場合では、0.7 g/m²・hと1.1 g/m²・h(TTIP添加)と2倍以上低い腐食率を示した。

表4 PVB含有MTES溶液によるSUS304コーティング試料の評価

試料	試験前				試験後	
	皮膜重量 (mg)	外観	鉛筆硬度	ピーリング	皮膜剥離	腐食度 (g/m ² ・h)
未コーティング	0	-	-	-	-	100
PVB2000含有 MTES:2.7 mol/L	19.1	無色透明	~H	剥離なし	なし	1.5
PVB2000含有 MTES:2.7 mol/L+TTIP	17.3	無色透明	~4H	剥離なし	なし	6.4
S1ecBH-3 MTES:2.3 mol/L	14.7	無色透明	HB	剥離なし	剥離無し 白濁	0.7
S1ecBH-3含有 MTES:2.3 mol/L+TTIP	12.7	無色透明	H	剥離なし	剥離無し 透明	1.1

図3に腐食試験前後の試料写真を示す。S1ecBH-3含有MTES溶液でコーティングしたろ紙試料では腐食試験後に白濁が見られた(図3(d))。これは、皮膜が吸水したことによるもので、110℃での加熱処理では皮膜が完全に硬化しなかったことが考えられる。これはろ紙のコーティングにおいて高い吸水率(50%)を示した結果(表3)とも一致する。

全ての試料において腐食試験後に皮膜の剥離は見られなかったが、テープによるピーリング試験をしたところ、全ての試料において皮膜は剥離した。

図4にPVB2000とS1ecBH-3のFT-IRスペクトルを比較

した結果を示す。両者のスペクトル間で大きく異なる点は、PVB2000 のスペクトルにおける $970\text{--}994\text{ cm}^{-1}$ の構造中のアセタール環の振動に起因する吸収³⁾が小さいことと、PVB2000 の有する水酸基量が SlecBH-3 に比べて 20% 程度少ないという 2 点である。

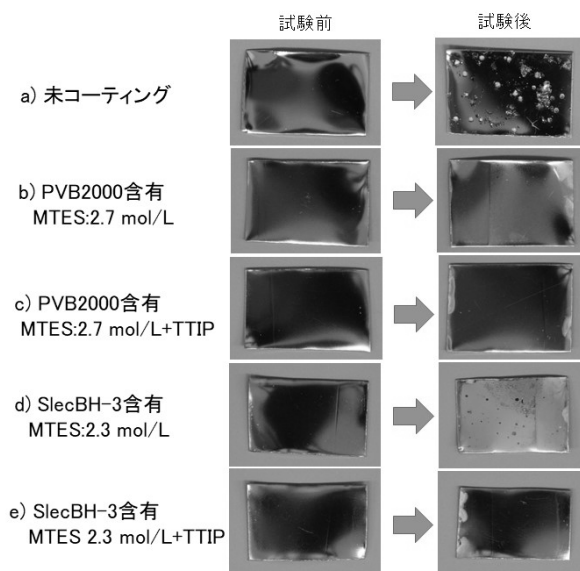


図 3 腐食試験前後の試料写真

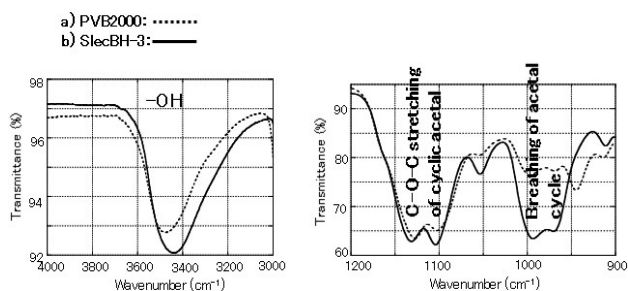


図 4 FT-IR スペクトルの比較

GPC による分子量測定では両者の数平均分子量 (M_n) は 10-11 万で、SlecBH-3 の分散度 (M_w/M_n) が 27.90 であったのに対し、PVB2000 の分散度 (M_w/M_n) は 5.59 と狭い分布幅を示した (図 5)。

以上の結果より、エタノール溶媒中において、構造中

に水酸基を有する重合度の高い PVB は MTES と相溶し易く、安定で均一なコーティング溶液となる。そのコーティング溶液が高い耐食性と耐水性を示す緻密な複合皮膜の形成を可能にしていると考えられる。

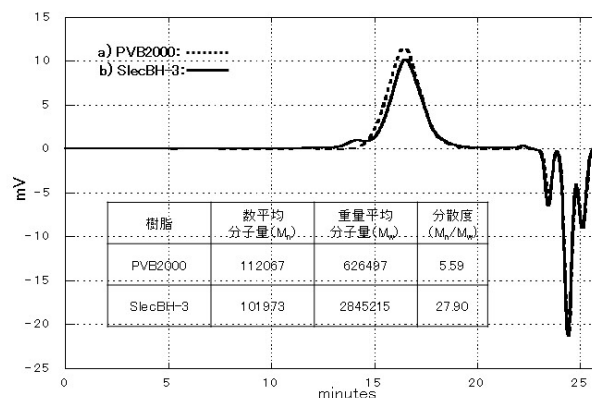


図 5 GPC による分子量測定

4. 結論

PVB 含有 MTES 溶液にろ紙を含浸して作製したコーティング試料の吸水率測定では重合度の最も高い PVB2000 含有 MTES 溶液に浸漬したコーティング試料が最も低い吸水率を示した。PVB 含有 MTES 溶液に TTIP を添加することにより、吸水率の低い緻密な皮膜が得られたが、SUS304 コーティング試料においては TTIP 添加により耐食性は若干低下した。PVB2000 と SlecBH-3 を比較するとコーティング皮膜の耐水性では PVB2000 が、耐食性においては SlecBH-3 がより優れた性質を示すことが分かった。

参考文献

- 1) 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研究報告, **102**, pp. 23-28 (2017)
- 2) 化学大辞典 8、化学大辞典編集委員会編、共立出版、p. 769 (1964)
- 3) E. Corroyer, M.-C. Brochier-Salon, D. Chaussy, S. Wery, and M. N. Belgacem: *International Journal of Polymer Anal. Charact.*, **18**, pp. 346-357 (2013)

デジタル画像による射出成形品の繊維長評価

近藤光一郎、名倉あずさ、山中淳彦*、寺田真利子*、堀田裕司**、島本太介**

Evaluation of Fiber Length of Injection Molded Products by Digital Images

Koichiro KONDO, Azusa NAGURA, Atsuhiko YAMANAKA*, Mariko TERADA*

Yuji HOTTA** and Daisuke SHIMAMOTO**

Abstract : Fiber reinforced thermoplastics (FRTP) have been attracting attention for use in aircraft, aerospace, automobile, and other industries because of their light weight, good mechanical properties and good recyclability. Fiber length is very important for determining mechanical properties. We researched reasonable number of fiber length measurements and factors that related to measurement accuracy using an optical image scanner. The reasonable number of fiber length measurements was calculated by using RSS. The measurement accuracy of fiber length was affected by mapped noises in digital images rather than the number of crossing fiber.

1. 緒言

不連続繊維強化樹脂の繊維長は機械特性と密接な関係にあることが一般的に知られている¹⁾。また、CFRPの廃材から炭素繊維を回収するリサイクル技術の開発も活発に行われている。従って不連続繊維の繊維長測定を正確に行うことは製品品質の向上や品質管理の観点から今後より重要になると考えられる。これまでに成形条件や製品形状と平均繊維長の関連性について議論した報告例は多い^{2),3)}。しかし、平均繊維長を算出するために必要な測定本数について詳細に検討した事例は少ない。また、昨今では平板上に分散した繊維をイメージスキャンし、これを画像解析することで繊維長を測定するスキャナー法により、繊維長測定を高効率で行うことが可能となった^{4),5)}。しかし、繊維同士の交差や試料調整中に混入する異物が測定精度に及ぼす影響についてはほとんど報告されていない。そこで本研究では

1. 繊維長測定における妥当な測定本数
2. スキャナー法による繊維長測定精度の向上について調査した結果について報告する。

2. 繊維長測定における測定本数の導出

2.1. 成形品の成形条件

不連続繊維強化樹脂を用いた射出成形品は成形工程に

おける背圧の設定により、繊維長分布が異なる⁶⁾。そこで本項では表1に示すように背圧を0.5、20MPaの2種類に設定し異なる繊維長分布を有する成形品を作製した。材料はガラス繊維30wt%含有PP(日本ポリプロ製、FUNCSTER)を使用した。

表1 成形条件

樹脂温度	230 °C
射出速度	10 mm/s
金型温度	60 °C
冷却時間	20 sec
スクリーン回転数	150 rpm
背圧	0.5/20 MPa

2.2. 測定手法及び試料調製

成形品の繊維は電気炉で樹脂を熱分解し回収した。分散媒にはエタノール(上野化学工業製)にポリアクリル酸(東亜合成製、ジュリマー AC-10SH)を溶解したものを使用した。この媒体に繊維を投入し、分散液を作製後、分散液を透明なガラス板に散布し、分散媒を乾燥させスキャナーGT-X980(EPSON製)でスキャンすることでデジタル画像を取得した。

2.3. 繊維長測定

スキャンにより得られたデジタル画像より画像解析ソフト WinR00F2015(三谷商事製)を用いて手動計測で繊維

*名古屋大学 **産業技術総合研究所

1 本毎の繊維長を測定した。次に測定結果から測定本数と平均繊維長の関係を調査した。平均繊維長を算出するための測定本数は背圧 0.5MPa のサンプル(以下 A)は 100 本から始めて 130、170 本…と凡そ 1.3 倍となるように増やし、背圧 20MPa のサンプル (以下 B) も同様に 95 本から始めて 135、185 本…と凡そ 1.4 倍となるように増やした。各測定本数における数平均繊維長 L_n を(1)式から求めた。ここで L_i は実測した繊維長を示す。

$$L_n = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n L_i \dots (1)$$

また、各測定本数における繊維長のヒストグラムの収束状況を以下の式から検証した。

$$RSS = \sum_{j=1}^n \{y_j - k_j\}^2 \dots (2)$$

j はヒストグラムの各階級を示し、 y_j は相対度数を示している。また、 k_j は y_j の 1 つ前に測定した測定本数の相対度数である。従って(2)式より測定本数が不十分な範囲ではヒストグラムが安定せず、各階級で相対度数の差が生じるため、RSS の値は大きくなりかつその変化も大きい。逆に測定本数が十分であれば各階級の相対度数は収束するため、RSS の値や変化は小さくなると考えられる。従って RSS の値が小さくなり収束すれば、繊維長のヒストグラムの形状は十分な測定本数のヒストグラムとほぼ一致すると考えられるため、そのときの測定本数から算出される数平均繊維長は真値の数平均繊維長に十分近似するといえる。図 1, 2 に各測定本数における数平均繊維長と RSS を示す。

2.4. 測定本数の検証

妥当な繊維の測定本数を検証するにあたりこれを定義する規格を調査したところ JIS P 8226⁷⁾ が該当した。そこで JIS P 8226 が定義する「平均繊維長が 0.01mm 以内の変動内に収まる状態となる本数とする」に準じて図 1, 2 より測定本数を導き出した結果、A は 1070 本、B は 500 本となった。次にこの測定本数における数平均繊維長が 0.01mm 変動した場合の変化率を算出すると A は約 0.2%、B は約 1.2% となり A と B の変化率には約 6 倍の差があることになる。この変化率の違いは図 1, 2 より平均繊維長が異なることが原因として考えられる。つまり JIS P 8226 の測定本数の定義は対象繊維の繊維長や繊維長分布を考慮していないため、繊維の状態により測定本数の過不足が懸念される。一方、RSS より測定本数を算

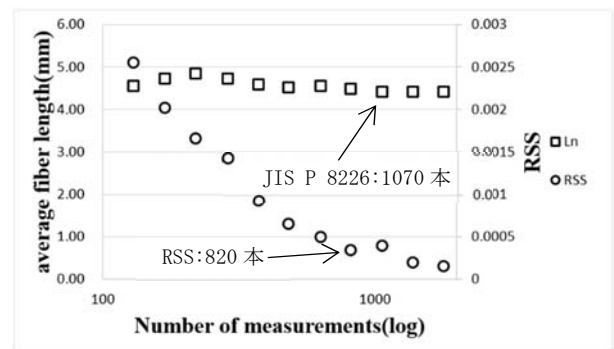


図 1 背圧 0.5MPa における平均繊維長と RSS

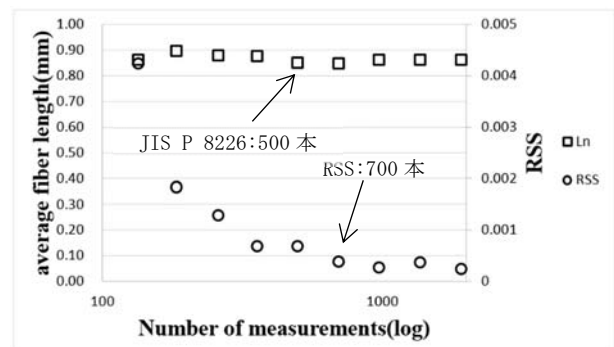


図 2 背圧 20MPa における平均繊維長と RSS

出した場合、A は 820 本、B は 700 本程度で RSS の変化が小さくなっていく。従って、今回提案する RSS を判断基準とした場合、この本数が平均繊維長算出に最低限必要な本数と考えられる。次に RSS の測定本数以降の数平均繊維長を用いて最大変化率を算出した。その結果、A は約 1.6%、B は約 1.2% となった。以上のことから RSS を用いることで繊維長や繊維長分布に依存せず、ある一定の変化率となる測定本数を導くことができた。

2.5. RSS の妥当性

RSS より求めた測定本数の妥当性を統計学における信頼水準から検証した。信頼水準とは母平均がある区間の範囲に収まっている確率を示し、(3) 式の Z はある信頼水準における確率変数を意味する⁸⁾。

$$n = \left(Z \cdot \sigma \cdot \frac{1}{e \cdot L_n} \right)^2 \dots (3)$$

e : 許容誤差、 L_n : 数平均繊維長

n : 測定本数、 σ : 標準偏差

ここでは母平均を保圧 0.5、20MPa それぞれで測定した繊維全数の数平均繊維長と定義する。無作為に抽出した繊維の数平均繊維長 (標本平均) のバラツキは測定本数が十分であれば中心極限定理より全測定本数から算出した数平均繊維長 (母平均) を中心とする正規分布になる

と考えられる⁹⁾。従って信頼水準を95%とした場合、(3)式の確率変数Zは正規分布表から1.96となる。また、全

表2 繊維長測定結果

保圧 (MPa)	数平均繊維長 (mm)	標準偏差 (mm)
0.5	4.36	2.55
20	0.90	0.59

測定本数から得られた数平均繊維長と標準偏差を表2に記す。表2の結果をもとに(3)式より信頼水準95%における許容誤差±5.0%時の必要測定本数を算出した。(3)式より算出された測定本数は0.5MPaで527本、20MPaで652本という結果となった。図1,2と(3)式から求めた値を比較するとRSSより求めた測定本数はいずれも安全側に算出している結果となった。また、RSSは図1,2に示すように数平均繊維長の収束性を直接確認できるため、繊維長測定における妥当な測定本数をRSSから判断することは有効であると考えられる。

3. スキャナー法の測定精度検証

3.1. スキャナー法に使用する画像の取得

本項ではスキャナー法を用いた繊維長測定精度に関して報告する。寺田らは炭素繊維を用いたスキャナー法による繊維長測定について報告している⁴⁾。しかし、交差した繊維や異物が測定精度に及ぼす影響については言及していない。そこで筆者らはこれら要因が測定精度にどのような影響を与えるのか炭素繊維を用いて検証を行った。繊維長測定には炭素繊維40wt%含有PP(ダイセルポリマー製、プラストロン)を繊維含有率が30wt%となるようにPPで調製した射出成形品を使用した。繊維抽出方法、試料調製、スキャン画像の取得は2.2の項と同じ手順で行った。分散液の繊維濃度は繊維と分散媒の重量比が1:30000、1:90000、1:180000となるように混合し作製した。

3.2. 濃度と交差繊維の相関性

得られたスキャン画像から全体に占める交差繊維の割合を(4)式より求め評価した(図3)。

$$CR(\%) = C_f / T_f \times 100 \dots (4)$$

T_f :測定した繊維の総数 C_f :交差した繊維の本数

図3より繊維濃度が上がるほど交差繊維は増えることが確認できた。

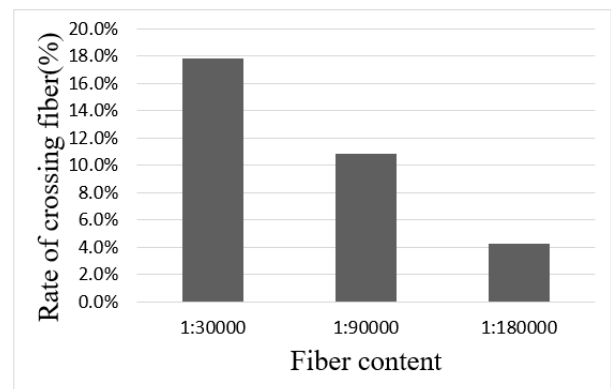


図3 各繊維濃度における交差繊維の割合

3.3. 画像解析条件

繊維長測定は画像解析ソフトWinROOF2015(三谷商事製)の交差した繊維を分離して測定する針状分離機能を使用した。3.1で得られた各濃度のスキャン画像に対して下記の2条件で繊維長測定を行った。

- ①得られたスキャン画像にそのまま解析を行う
- ②得られたスキャン画像から異物の陰影(以下ノイズ)を手作業で除去し、その後解析を行う。

3.4. 測定結果の検証

上述した2条件の解析結果より数平均繊維長を算出した。次にスキャン画像の繊維を手動計測した数平均繊維長を基準値とし、各条件における相対誤差を算出した(図4)。

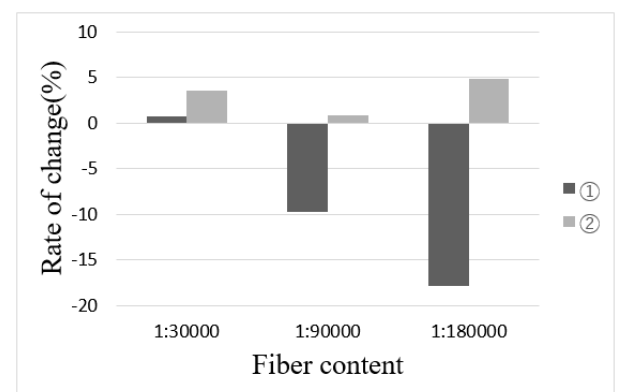


図4 各繊維濃度における数平均繊維長の相対誤差

精度が低下する結果となった。一方、ノイズを手動除去した②の結果では全ての繊維濃度において良好な結果を得ることが出来た。従ってスキャナー法による測定精度の低下は交差した繊維よりノイズに起因すると考えられる。そこでノイズ量をノイズの除去前後における測定本数の変化率と定義し、その変化率を求めた(図5)。その結果、本研究に使用したスキャン画像におけるノイズが

占める割合は分散液の繊維濃度が低いほど増えていることがわかった。図 4, 5 から数平均繊維長の相対誤差とノイズの量には相関があり、ノイズを除去することでより

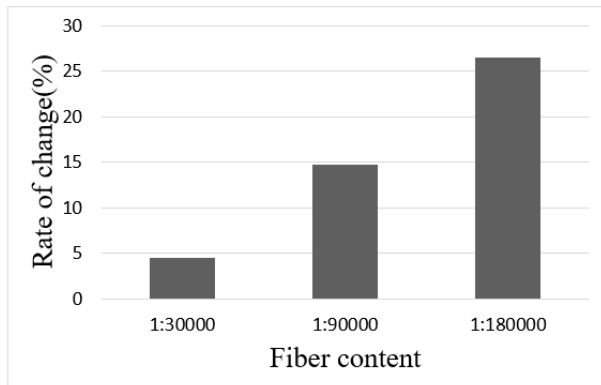


図 5 各繊維濃度におけるノイズの割合

精度の高い繊維長測定が可能となることが示唆された。しかし、数平均繊維長の相対誤差は偶然小さくなることもあり、それだけでは測定精度の良否が判断できないことがわかっている¹⁰⁾。そこで、(5)式を用いて繊維長のヒストグラムにおける各階級の相対度数を反映した数値を算出した。(5)式よりRSの値が小さいほど手動計測と画像解析から得られた繊維長のヒストグラムが一致し、誤差が小さいといえる。画像解析結果のRSを図6に示す。

$$RS = \sum_{i=1}^n |y_i - k_i| \cdots (5)$$

y_i : 画像解析における繊維長分布の各階級の相対度数

k_i : 手動計測における繊維長分布の各階級の相対度数

ノイズのある①よりもノイズを除去した②のほうが概ねRSの値が小さく、ノイズの除去により誤差が小さくなったことがわかる。1:30000 では逆の結果となったが、こ

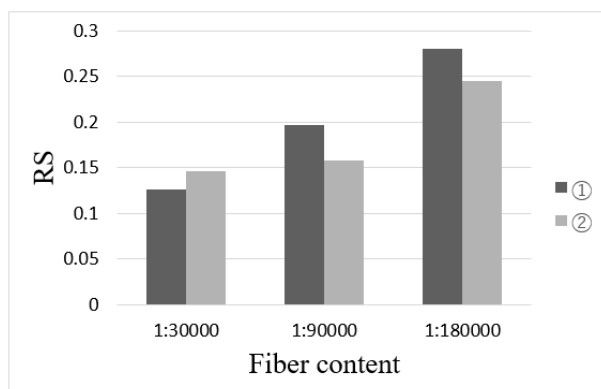


図 6 各繊維濃度におけるRSの値

れはもともとノイズが少ない(図5)ことが原因と考えられる。このようにRSの結果からも、相対誤差の原因が

ノイズであったことが確認された。

4. 結言

本研究では繊維長測定における妥当な測定本数及びスキヤナー法の測定精度について検証を行った。その結果、測定本数においては既存のJIS規格に準じた方法では繊維の状態により測定本数の過不足が発生する懸念が生じるが、RSSを用いることで繊維長や繊維長分布に依存せず一定の変化率で測定本数を導き出せることが示唆された。また、スキヤナー法による繊維長測定精度はスキヤニングに使用する分散液の繊維濃度よりノイズを適切に処理することが重要であることが示された。ただし、さらに繊維含有率が高い場合、より複雑に繊維が交差し、画像解析により正常に分離できない繊維の割合が増えることで測定精度が低下する可能性があるため、最適な繊維含有率について今後も検討を進める所存である。

参考文献

- 1) 坂上: プラスチックエージ、**56**[2], p. 99 (2010)
- 2) 小川、美馬、田矢: 成形加工、**7**[5], pp. 315-320 (1995)
- 3) 佐藤、山部、古橋: 成形加工、**18**[3], pp. 227-234 (2006)
- 4) M. Terada, A. Yamanaka, Y. Kimoto, D. Shimamoto, Y. Hotta, T. Ishikawa: *Advanced Composite Materials*, **27**[6], pp. 605-614 (2018)
- 5) V. Kunc, B. Frame, B. N. Nguyen, C. L. Tucker, G. Velez-Garcia: *SPE Automotive and Composites Divisions - 7th Annual Automotive Composites Conference and Exhibition, ACCE 2007-Driving Performance and Productivity*, **2**, pp. 866-876 (2007)
- 6) 近藤、名倉: 成形加工、成形加工シンポジウム'17 予稿集、pp. 373-374 (2017)
- 7) 日本産業規格 JIS P 8226、パルプ-光学的自動分析法による繊維長測定方法
- 8) 豊田利久ほか: 基本統計学(第2版)、p. 67 (2002)、東洋経済新報社
- 9) 村上: なるほど統計学、p. 81 (2002)、海鳴社
- 10) 近藤、名倉: 成形加工、成形加工シンポジウム'18 予稿集、pp. 273-274 (2018)

謝辞

ジュリマー AC-10SH をご提供頂きました東亜合成(株)様に感謝申し上げます。

モード解析による制振複合板の振動減衰特性評価

山田博行、山内健慈

Evaluation of Vibration Damping Property in Damped Composite Plate using Modal Analysis

Hiroyuki YAMADA and Kenji YAMAUCHI

Abstract : This paper presents evaluation of vibration damping property in damped composite plate using experimental modal analysis. Experimental modal analysis is a process of determining the modal parameters (natural frequency, damping ratio, and mode shape) of a structure from measured frequency response functions, which are measured by random vibration test with mini-shaker. The modal parameters are extracted using curve fitting method. Loss factor is one of the indexes of vibration damping property, and is calculated from the damping ratio. The frequency characteristic of loss factors indicated similar tendency between the damped composite plate using experimental modal analysis and the damped composite beam using beam testing method.

1. 緒言

静音化・低振動化は、製品の高品位化を図る上で重要な項目である。一方、製造コスト削減や製品の軽量化が進んでいることで、製品は騒音・振動が発生しやすい構造となっている。そのため、製品の静音化・低振動化の重要性が増すとともに、その騒音・振動対策のニーズが高まっている。

騒音・振動対策を講じるための主要な技術としては、吸音・遮音・制振が考えられる。その中の制振は、対象に振動減衰性能を付加することであり、対象全体の振動特性を決定する重要な要素の一つである。この制振による簡単で効果的な騒音・振動対策は、制振材料を使用する方法である¹⁾。そのため、制振材料およびそれを使用した製品の振動減衰特性の把握が重要となってくる。

制振材料を使用した非拘束形制振複合材料および制振鋼板の振動減衰特性評価指標として損失係数があり、それぞれ JIS K 7391²⁾および JIS G 0602³⁾にその測定方法が規定されている。その JIS K 7391 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。一方、実製品・部品等のはり試験方法では測定できない対象物に対しての損失係数評価方法としては、実験モード解析によって得られるモード特性⁴⁾より推定する方法が考えられる。しかしながら、実験モード解析から推定された結果は、は

り試験方法との試験片形状や試験方法の違いにより、同じ材料構成であっても損失係数が異なることが懸念される。

本研究では、文献⁵⁾で使用した短冊形試験片と同じ材料構成とした板状試験片を測定対象物として、実験モード解析より損失係数を推定し、その結果を JIS K 7391 に準拠したはり試験方法によって得られた短冊形試験片の損失係数⁵⁾と比較する。

2. 試験片

板状試験片の積層構成は、文献⁵⁾の短冊形試験片と同様とした。具体的には、基材を厚さ 0.8mm の鋼板 (SPCC)

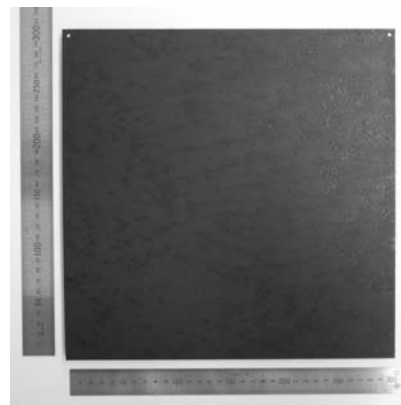


図1 板状試験片の外観（制振材料側）

とし、それに厚さ約 1.3mm の制振材料（トヨタ純正部品 67811-12010）を張り合わせた非拘束形制振構造の複合板とした。試験片寸法は、縦 300mm、横 300mm とした。図 1 に制振材料側から撮影した板状試験片を示す。

3. 加振方法

予備実験において、一般的に実施されているインパルスハンマによる加振方法では十分な加振エネルギーが与えられず、解析に必要な大きさの振動が得られないことが分かった。本試験片は薄板構造かつ高減衰特性であるため、実験モード解析における測定対象物の難易度としては非常に高いと考えられる。そのため、このような対象物を効率よく励振させる加振方法を適用する必要があることが分かった。

そこで本研究では、小型加振器（ブリュエル・ケアー 4810）による加振方法を適用した。さらに本加振方法では、加振器による加振時に使用される駆動棒を使用せず、小型加振器に取り付けられた力変換器（ブリュエル・ケアー 8230-001）と板状試験片を、磁石と鋼球を使用して接続した。これにより、インパルスハンマによる加振方法のような手軽さと、加振器の持つ安定した加振エネルギー付与の両立を実現した。

4. 実験方法

図 2 に加振点、測定点および測定番号を示す。板状試験片の設置方法は、木綿糸を使用して宙吊りとした。解析には、ブリュエル・ケアー PULSE Reflex Modal Analysis を使用した。加振実験では、ランダム波を加振信号として小型加振器により加振点（図 2 の 7）を加振し、加速度ピックアップ（ブリュエル・ケアー 4517）により各測定点の面に垂直な方向の加速度を順次測定することで、周波数応答関数を求めた。次に、得られた 9 カ所の周波数応答関数を用いて、カーブフィット機能により固有振動数および減衰比を推定した。最後に、得られた減衰比に着目し、下記の関係式により損失係数を算出した。

$$\eta = 2\zeta \quad (1)$$

ここで、 η は損失係数、 ζ は減衰比である。

5. 結果および考察

図 3 から図 7 に、代表的な測定点 1、3、5、7、9 の周



図 2 板状試験片の加振点、測定点および測定番号

波数応答関数を示す。各図より、測定点 1、3、7、9 については測定データとカーブフィットが非常に近い結果となることが確認できた。しかしながら、測定点 5 を始めとするその他の測定点では、特に高周波帯域においてカーブフィット結果の精度が悪い。その理由としては、これらの測定点がモードによって節となることや、高周波帯域まで加振されにくい測定対象物であるために十分な大きさの加速度信号が得られていないことが考えられる。

表 1 に、実験モード解析より推定された板状試験片の固有振動数および損失係数を示す。図 8 に、表 1 で示した実験モード解析による板状試験片の損失係数、および 2 種類のはり試験方法による短冊形試験片の損失係数⁵⁾の周波数特性を示す。図 8 より、本実験条件においては、はり試験方法による短冊形試験片の損失係数より板状試験片の損失係数は大きい値であったが、周波数特性の変化傾向は概ね同じであることが確認できた。このことから、はり試験方法では測定できない対象物の損失係数を実験モード解析より推定できる可能性が示された。また、小型加振器による加振は、高減衰特性対象物への加振方法として有効であることが確認できた。

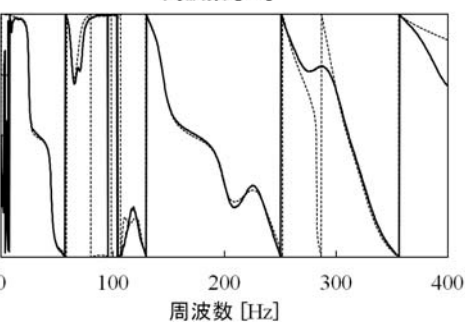
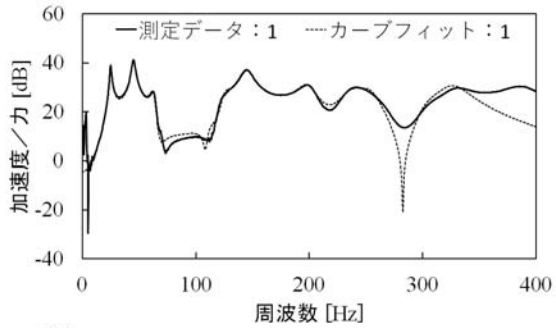


図3 測定点1の周波数応答関数

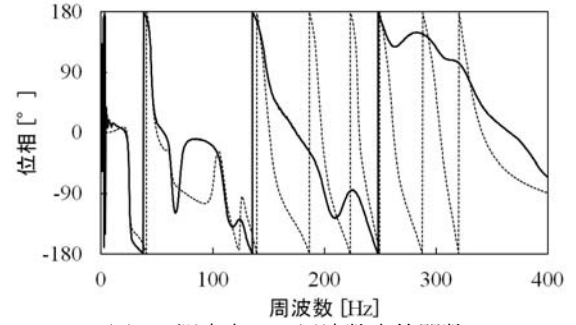
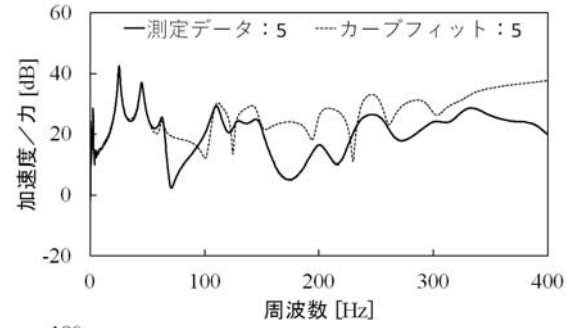


図5 測定点5の周波数応答関数

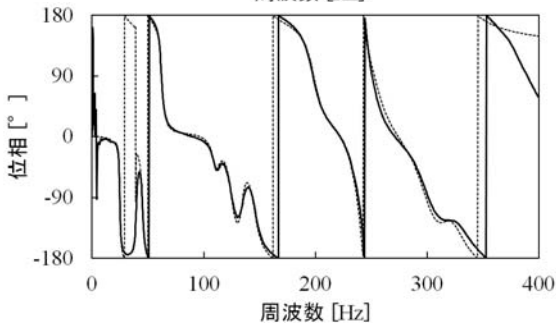
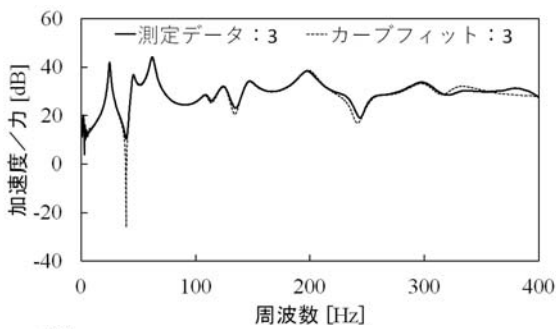


図4 測定点3の周波数応答関数

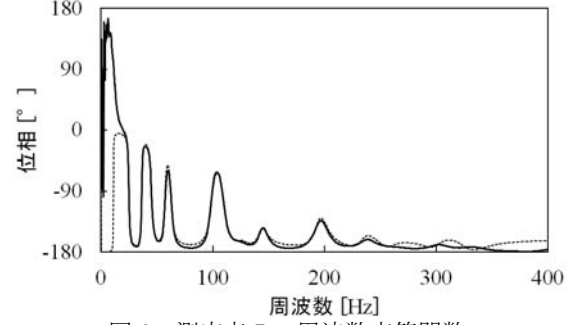
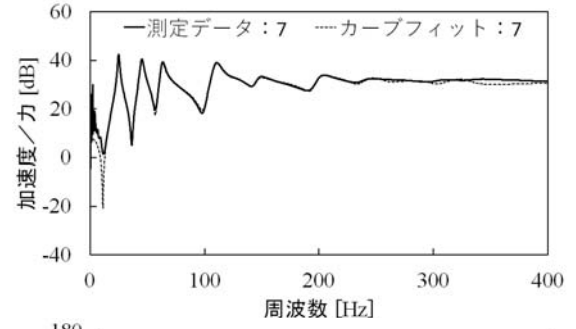


図6 測定点7の周波数応答関数

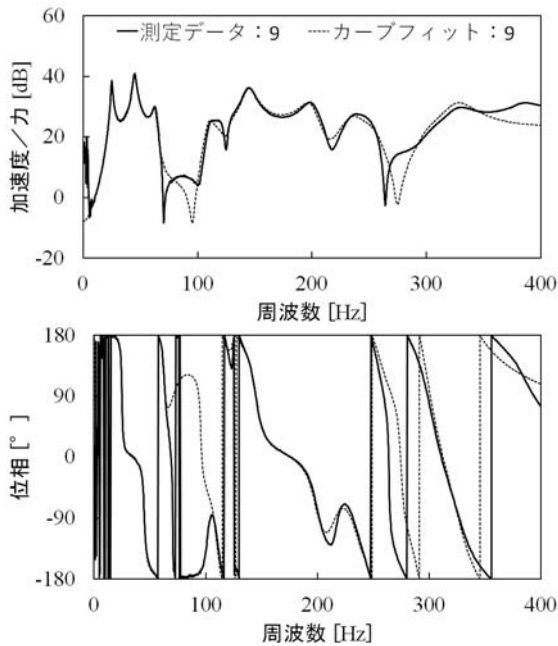


図7 測定点9の周波数応答関数

表1 実験モード解析より推定された固有振動数および損失係数

固有振動数 (Hz)	損失係数
25.0	0.0534
45.2	0.0622
62.5	0.0614
110	0.0719
125	0.0673
145	0.0755
199	0.0746
235	0.0895
255	0.0838
299	0.0826
327	0.0843

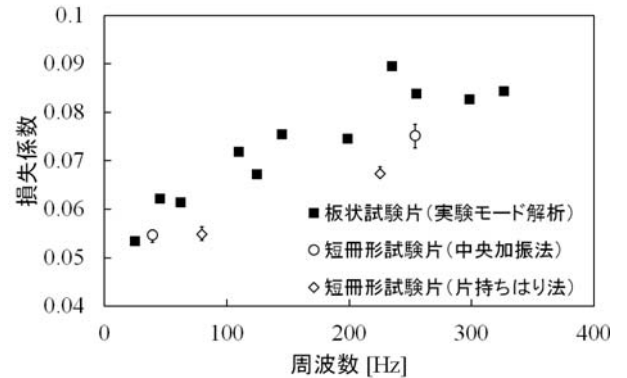


図8 板状試験片の損失係数および短冊形試験片の損失係数の周波数特性

6. 結言

本研究では、実験モード解析により制振複合板の損失係数を推定し、はり試験方法による短冊形試験片の損失係数と比較した。その結果、損失係数の周波数特性の変化傾向は概ね同じであることが確認できた。また、小型加振器による加振は、高減衰特性対象物への加振方法として有効であることが確認できた。本研究により、はり試験方法では測定できない対象物の損失係数を実験モード解析より推定するための知見が得られた。

参考文献

- 1) 長松：「モード解析による制振技術」、制振工学研究会 会報 第24号、13[2]、pp. 1-13 (2001)
- 2) 日本産業規格 JIS K 7391:2008 非拘束形制振複合はりの振動減衰特性試験方法 (2008)
- 3) 日本産業規格 JIS G 0602-1992 制振鋼板の振動減衰特性試験方法 (1993)
- 4) 長松：モード解析入門、p. 120 (1993)
- 5) 山田、山内：名古屋市工業研究所 研究報告、No. 103、pp. 6-9 (2018)

高ひずみ速度における金属の応力-ひずみ曲線の評価

谷口智、村田真伸

Evaluation of Stress-Strain Curves of Metal at High Strain Rate

Satoshi TANIGUCHI and Masanobu MURATA

Abstract : In recent years, the demand of material property evaluation in a large strain and high strain rate region for CAE analysis is increasing. However, it is difficult to measure the deformation of the local large strain region after the necking in the high strain rate region and correct the stress state due to the deformation. We tried to measure a true stress-strain curve in the large strain and high strain rate region using high speed tensile test machine and digital image correlation (DIC). It was clarified that more accurate analysis results can be obtained by using the true stress-strain curve corrected for stress state due to the deformation by the same formula as the static test.

1. 緒言

近年、CAE の高度化により自動車衝突解析を始めとした高速変形を伴う解析が一般化しており、解析精度向上のために、大ひずみ域かつ高ひずみ速度域まで包括した単軸応力状態の応力-ひずみ曲線（以後流動応力曲線）の評価技術の確立が必要とされている。

これまで、くびれ発生以降の大ひずみ域の流動応力を精度よく同定するためには、大きく2つの課題が考えられてきた。1つは、従来用いられてきたひずみゲージでは、金属材料のくびれ後の拡散くびれと局所くびれが発生するため、大ひずみ域における金属材料のひずみ計測が難しいことである。もう1つは、CAE 解析においては材料物性として単軸引張における応力-ひずみ線図が必要とされているが、引張試験においては試験片にくびれが発生したあと試験片の形状の変化により多軸応力状態となるため、本来取得したい単軸応力状態での計測ができないことである。

村田らの先行研究¹⁾では、前者の課題については、切欠き付き丸棒型試験片を用いた引張試験と DIC(Digital Image Correlation)を用いた画像解析によりひずみ計測をすることで、後者の課題については、逆解析による応力補正を適用することで、くびれ発生以降の大ひずみ域の単軸応力状態となる準静的な流動応力曲線を取得することに成功している。本研究では、その応力補正を高速引張試験結果に適用することで、高速かつ大ひずみ域における単軸応力状態の流動応力曲線を取得することを試みた。

2. 実験方法および実験結果

試験片は図1に示す寸法の初期切欠き半径 $R_0=16$ mm となる切欠き付き丸棒形状の一般構造用圧延鋼材 SS400 を使用した。SS400 の化学組成を表1に、機械的性質¹⁾を表2に示す。試験片のくびれ部に白色の水性スプレーをベースとして塗布し、その上に黒色の水性スプレーを用いてランダムパターンを塗布し DIC での解析ターゲットとした。ランダムパターンを塗布した試験片の外観写真を図2に示す。

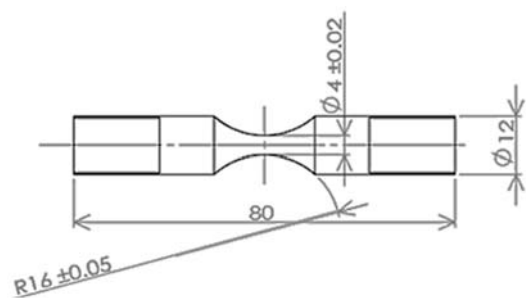


図1 試験片の寸法

表1 SS400 の化学組成(質量%)

C	Si	Mn	P	S
0.07	0.16	0.6	0.024	0.041

表 2 SS400 の機械的性質¹⁾

引張り強さ	降伏点	伸び
MPa	MPa	%
473	357	19



図 2 ランダムパターンを塗布した
切欠き付き丸棒試験片

試験には油圧式高速引張試験機 HITS-T10 (島津製作所製) を用い、引張速度 0.1, 0.5, 5, 50 および 500 mm/s で引張試験を実施した。引張開始から破断までのくびれ部の変形の様子を高速度カメラ Phantom V310 (Vision Research 社製) で動画撮影し、DIC 解析ソフトウェア Vic-2D (Correlated Solutions 社製) を用いて図 3 に示すくびれ底断面半径 a の計測を実施した。くびれ底断面半径 a は、図 4 に示す DIC で計測したくびれ底断面半径評価に用いた距離の初期からの減少率 r を用いて、式(1)のように初期のくびれ底断面半径 a_0 に r を掛けることにより求めた。

$$a = ra_0 \quad (1)$$

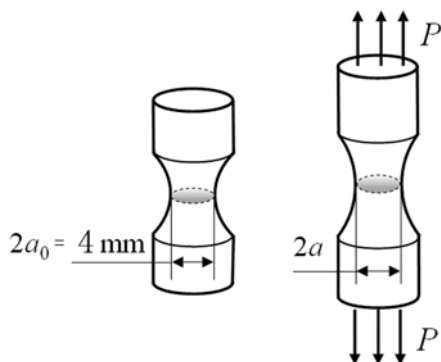


図 3 試験片のくびれ底断面半径 a

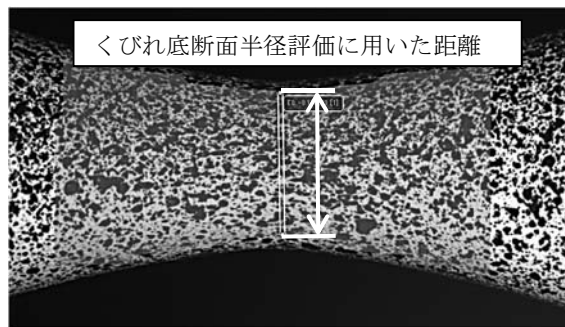


図 4 DIC 計測におけるくびれ底断面半径 a の評価位置
(DIC では試験片のエッジを直接計測できないため、この距離を用いて式(1)よりくびれ底断面半径を算出した)

くびれ発生後に多軸応力状態となる引張軸方向の平均応力 (以下、平均引張応力と称する) σ_{ave} は引張試験により得られた引張荷重 P と、式(1)で計算したくびれ底断面半径 a より、下記の式(2)から計算した。

$$\sigma_{ave} = \frac{P}{(\pi a^2)} \quad (2)$$

引張軸方向のひずみ ϵ_{log} は対数ひずみとなるように試験片体積一定の仮定の基、初期くびれ底断面半径 a_0 とくびれ底断面半径 a を用いて、くびれ底断面内に分布するひずみを下記の式(3)で平均的に計算した。

$$\epsilon_{log} = 2 \ln \left(\frac{a_0}{a} \right) \quad (3)$$

試験により得られた各引張試験速度の荷重-対数ひずみ曲線を図 5 に示し、荷重を式(2)で平均引張応力に変換した平均引張応力-対数ひずみの関係を図 6 に示す。DIC を用いることにより、各引張速度においてひずみ 1.0 程度の領域までの結果を得ることができた。また、引張速度毎に平均引張応力-対数ひずみのひずみ速度依存性を評価することができた。

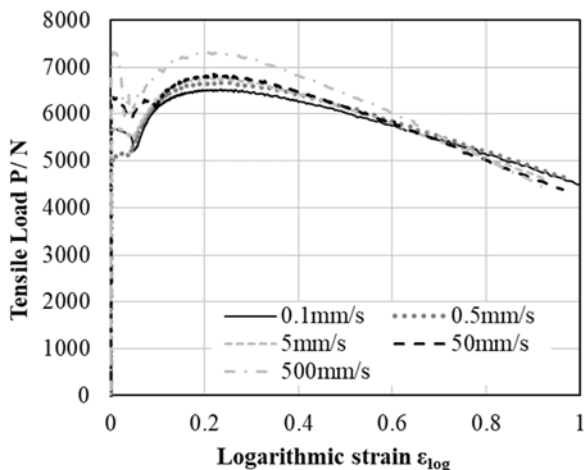


図5 各引張速度における高速引張試験結果

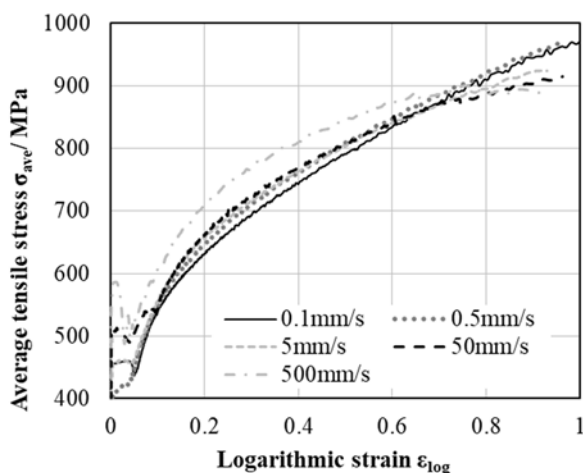


図6 各引張速度における平均引張応力-ひずみ線図

3. 数値解析方法および数値解析結果

先行研究¹⁾では、同材料の準静的な切欠付引張試験結果に対して、逆解析を利用することで、多軸応力状態である平均引張応力を単軸応力状態である流動応力に補正した。高ひずみ速度域においても同補正量があるまま利用可能であることを検証する目的で、FEMによる数値解析を実施した。

図7に先行研究¹⁾で得られたSS400を対象とした準静的な引張試験での応力補正係数 c と対数ひずみ ϵ_{log} の関係を示す。この結果の中で、今回の試験片と相似形状である $R_0/a_0=8$ の結果を最小二乗法により線形近似し式(4)

を得た。

$$c = -0.2006\epsilon_{log} + 0.9892 \quad (4)$$

多軸応力状態から単軸応力状態へと変換するための補正として、流動応力 σ_{flow} を平均引張応力 σ_{ave} から式(5)により計算した。

$$\sigma_{flow} = c \times \sigma_{ave} \quad (5)$$

数値解析には、高速引張試験で得られた図6の平均引張応力-対数ひずみ曲線そのものと、その平均引張応力に対し式(4)の応力補正を行った流動応力-対数ひずみの2つを多点近似した応力-ひずみ曲線の2パターンを用いた。今回数値解析に用いた引張速度5および500mm/sの平均引張応力-対数ひずみ曲線を図8に、流動応力-対数ひずみ曲線を図9に示す。

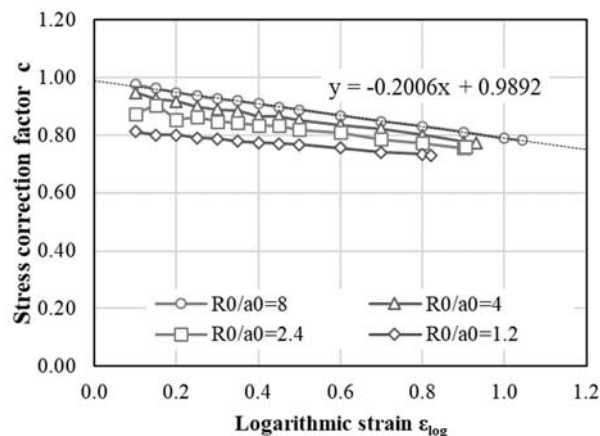


図7 FEM逆解析により得られた応力補正係数と対数ひずみの関係¹⁾ (今回の試験片と相似形状である $R_0/a_0=8$ の関係を、線形近似した値を補正係数として用いた)

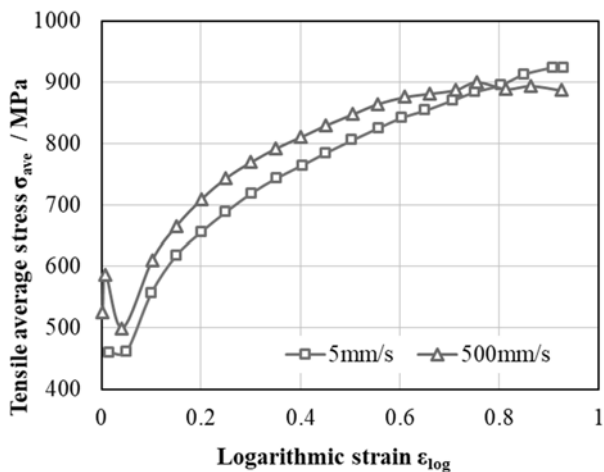


図8 数値解析に用いた平均引張応力-対数ひずみ曲線

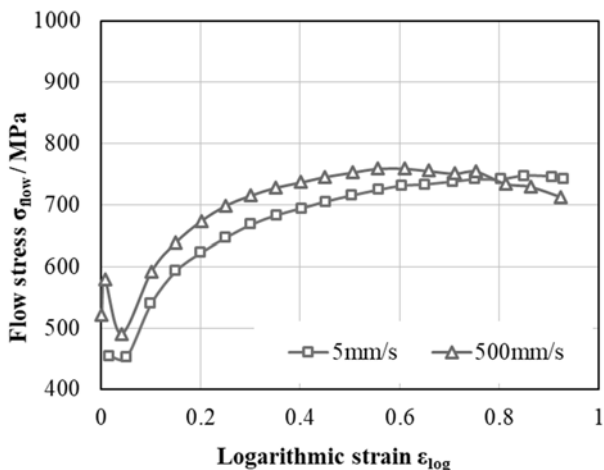


図9 数値解析に用いた流動応力-対数ひずみ曲線

解析モデルは軸対象かつくびれ底断面对称を仮定した1/4のシェルモデルとした。メッシュは切欠き部メッシュ幅が25分割となる0.8mmに分割した。材料モデルは等方弾塑性体を用いた。引張試験を模擬するための拘束条件としてモデルのY軸方向先端の節点に対し、Y軸方向の強制速度として引張速度を与え、くびれ底断面の節点はY軸方向変位を固定し、Y軸対称となる節点にはX軸方向変位を固定とした。解析モデルのメッシュおよび拘束条件を図10に示す。今回、引張速度は5および500mm/sの2つの解析を実施した。

FEM解析ソルバにはLS-DYNA 971を用いて動的陽解法にて計算を行った。

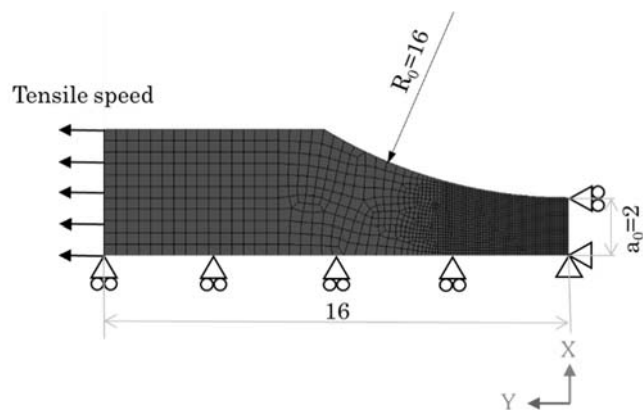


図10 解析モデルおよび拘束条件

この数値解析結果と高速引張試験の結果を、縦軸を荷重、横軸を対数ひずみとしてプロットした引張速度5および500mm/sのグラフをそれぞれ図11および図12に示す。荷重Pは高速引張試験結果では実験により得られた荷重をそのまま用い、数値解析結果では解析モデルのY軸方向先端の節点にかかる力の合計値Fを、下記の式(6)より2次元モデルの荷重から実験と同じ3次元の荷重へと変換した値を用いた。

$$P = 2\pi F \quad (6)$$

対数ひずみは数値解析、高速引張試験結果ともに式(3)で計算した値を用いた。

高速引張試験結果から得られた平均引張応力-対数ひずみをそのまま応力-ひずみ線図として用いた場合には解析結果と高速引張試験結果の荷重を比較すると、最大20-30%程度の相違があったが、式(5)を用いて準静的試験と同等の応力状態の補正を実施した流動応力-対数ひずみを用いた場合には荷重の相違は最大で8%程度となり、試験結果により近い解析結果が得られた。

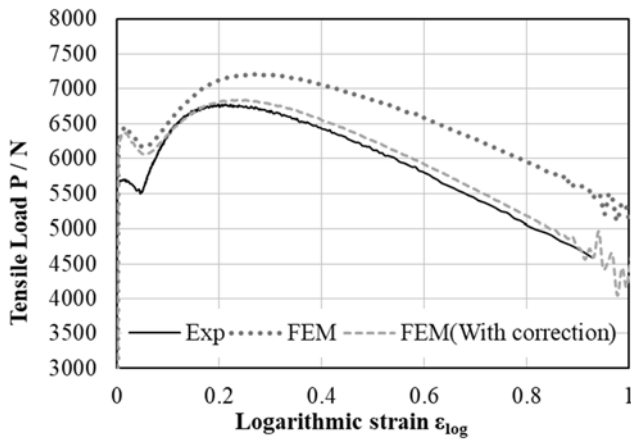


図 11 引張速度 5mm/s における数値解析結果および実験結果の比較

(FEM は、数値解析に用いる応力ひずみ曲線に、平均引張応力-対数ひずみの関係を用いた場合、FEM(With correction)は、式(5)により応力補正を施した流動応力-対数ひずみの関係を用いた場合)

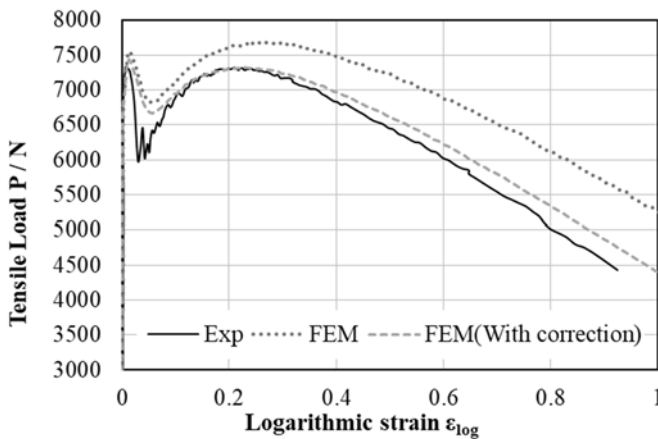


図 12 引張速度 500mm/s における数値解析結果および実験結果の比較

(FEM は、数値解析に用いる応力ひずみ曲線に、平均引張応力-対数ひずみの関係を用いた場合、FEM(With correction)は、式(5)により応力補正を施した流動応力-対数ひずみの関係を用いた場合)

4. 結言

本研究では、一般構造用圧延鋼材 SS400 を対象に、大

ひずみ域かつ高ひずみ速度域まで包括した流動応力曲線を得ることを目的として高速引張試験および DIC を用いた計測を実施した。

高速引張試験においては、高速度カメラと DIC を用いることにより、500 mm/s までの引張速度においてひずみ 1.0 程度までの応力-ひずみ曲線を得ることができた。

数値解析においては、準静的な引張試験で得られた応力状態の補正を高速引張試験の結果に用いることにより、高ひずみ速度域においても実験結果と解析結果がより近くなることが判明した。このことから、SS400 においては準静的な引張試験で得られた応力状態の補正式を適用することにより、高ひずみ速度かつ大ひずみ域における単軸応力状態となる流動応力を取得することが可能であることが明らかになった。

一連の材料試験および応力状態の補正によって得られた材料パラメータを用いることにより、今後 CAE 解析の精度向上につながるものと期待される。

参考文献

- 1) 村田真伸、西脇武志、吉田佳典：塑性と加工，57[669]，pp. 977-982(2016)

数種の試料の共同分析結果(第43報)

大橋芳明、野々部恵美子、柴田信行、山口浩一

Result of Co-operative Analysis (Part43)

Yoshiaki OHASHI, Emiko NONOBE, Nobuyuki SHIBATA, and Koichi YAMAGUCHI

Abstract: Co-operative analysis of stainless steel SUS304 and spheroidal graphite cast iron FCD600 has been carried out.

Principal components of alloys were determined by various procedures. As a whole, satisfactory results have been obtained.

1. 緒言

2015年7月から2019年3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ステンレス鋼 SUS304 および(株)矢作分析センター提供の球状黒鉛鋳鉄 FCD600 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)、中部鋼鉄(株)、および名古屋市工業研究所の12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12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 ステンレス鋼 SUS304(表1)

2.1.1 概要

クロム(Cr)、ニッケル(Ni)、マンガン(Mn)、ケイ素(Si)、銅(Cu)、モリブデン(Mo)、コバルト(Co)、アルミニウム(Al)、バナジウム(V)、リン(P)、炭素(C)、硫黄(S)の12元素を対象として2015年7月から2017年7月まで6回の検討が行われた。アルミニウム、炭素、および硫黄を除いて総データ数は14であった。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Al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。

2.1.2 分析方法

クロム(Cr)

ICP 発光法が10機関あり267.716nm、205.618nm、266.6nm、276.654nmで測定した。硫酸アンモニウム鉄(II)添加過マンガン酸カリウム逆滴定法が3機関、1,10-フェナントロリン指示薬硫酸アンモニウム鉄(II)滴定法が1機関あった。残渣処理に炭酸ナトリウムと四ホウ酸ナトリウムを用いると、炭酸ナトリウムとホウ酸を用いた場合よりも融解物が溶解しやすいと報告があった。CV(変動係数)値は0.619%で、非常に良好な分析結果となった。

ニッケル(Ni)

ICP 発光法が11機関あり231.604nm、216.556nm、217.467nm、221.716nm、231.675nmで測定した。ジメチルグリオキシム分離滴定法が2機関あり、内訳は銅-PAN(1-(2-ピリジルアゾ)-2-ナフトール)指示薬EDTA滴定法が1機関、EDTA添加亜鉛逆滴定法が1機関であった。ジメチルグリオキシム分離重量法が1機関あり、沈殿のろ過時に加温ろ過操作を行わないと正の誤差を生じると報告があった。CV値は0.647%で、非常に良好な分析結果となった。

マンガン(Mn)

ICP 発光法が13機関あり257.610nm、257.687nm、225.76nm、260.569nmで測定した。過ヨウ素酸酸化吸光度法が1機関あり、530nmで測定した。CV値は1.02%

で、良好な分析結果となった。

ケイ素(Si)

ICP 発光法が 12 機関あり 251.611nm、251.687nm で測定した。二酸化ケイ素重量法が 1 機関あった。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。CV 値は 1.89% で、良好な分析結果となった。

銅(Cu)

ICP 発光法が 14 機関あり 327.396nm、324.754nm、324.847nm で測定した。CV 値は 1.76% で、良好な分析結果となった。

モリブデン(Mo)

ICP 発光法が 14 機関あり 202.030nm、202.096nm、204.598nm で測定した。CV 値は 2.48% で、やや良好な分析結果となった。

コバルト(Co)

ICP 発光法が 14 機関あり 228.616nm、228.687nm で測定した。230.786nm はモリブデンの干渉があると報告があった。CV 値は 2.27% で、やや良好な分析結果となった。

アルミニウム(Al)

不参加が 2 機関あり総データ数は 12 であった。ICP 発光法が 11 機関あり 309.403nm、308.215nm、394.512nm、396.152nm で測定した。396.152nm はモリブデンの干渉があると報告があった。エシエル分光器と半導体検出器を用いたマルチ型の場合、394.401nm はクロムのブルーミングによる干渉があると報告があった。原子吸光法が 1 機関あり、亜酸化窒素炎 309.3nm で測定した。CV 値は 47.1% 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。

バナジウム(V)

ICP 発光法が 14 機関あり 311.071nm、309.311nm、309.401nm、292.402nm で測定した。CV 値は 2.25% で、やや良好な分析結果となった。

リン(P)

ICP 発光法が 11 機関あり 178.287nm、213.618nm、185.891nm で測定した。塩化クロミル揮散除去モリブドリン酸青吸光光度法が 3 機関あり 825nm で測定した。CV 値は 2.32% で、やや良好な分析結果となった。

炭素(C)

不参加が 3 機関あり総データ数は 11 であった。燃焼赤外吸収法が 11 機関あった。助燃剤にはタングステンおよびスズが使用された。管状炉型の装置を使用している機関から、ニッケルおよびクロムの含有量が多い試料では、燃焼温度を高くするために助燃剤の量を増やす必要があると報告があった。CV 値は 7.14% で、ややばらついた分析結果となった。

硫黄(S)

不参加が 3 機関あり総データ数は 11 であった。燃焼赤外吸収法が 11 機関あった。助燃剤にはタングステンおよびスズが使用された。CV 値は 4.41% で、ややばらついた分析結果となった。

2. 2 球状黒鉛鉄 FD600(表2)

2. 2. 1 概要

マンガン(Mn)、リン(P)、クロム(Cr)、銅(Cu)、ケイ素(Si)、マグネシウム(Mg)、アルミニウム(Al)、チタン(Ti)、モリブデン(Mo)、ニッケル(Ni)、バナジウム(V)、炭素(C)、硫黄(S)、スズ(Sn)、ランタン(La)、セリウム(Ce)、カルシウム(Ca)の 17 元素を対象として、2016 年 7 月から 2019 年 3 月まで 9 回の検討が行われた。炭素および硫黄を除いて総データ数は 13 であった。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。

2. 2. 2 分析方法

マンガン(Mn)

ICP 発光法が 12 機関あり 251.610nm、257.686nm、311.075nm で測定した。過ヨウ素酸酸化吸光光度法が 1 機関あり 530nm で測定した。CV 値は 1.58% で、良好な分析結果となった。

リン(P)

ICP 発光法が 10 機関あり 178.287nm、185.891nm、213.618nm で測定した。モリブドリン酸青吸光光度法が 3 機関あり 825nm で測定した。CV 値は 5.94% で、ややばらついた分析結果となった。

クロム(Cr)

ICP 発光法が 13 機関あり 267.716nm、205.624nm、

267.795nm、276.654nm で測定した。CV 値は 3.00%で、やや良好な分析結果となった。

銅(Cu)

ICP 発光法が 12 機関あり 327.396nm、324.754nm、324.849nm で測定した。ネオクプロイン-1,2-ジクロロエタン抽出吸光度法が 1 機関あり 460nm で測定した。CV 値は 2.12%で、やや良好な分析結果となった。

ケイ素(Si)

ICP 発光法が 4 機関あり 251.611nm、288.158nm で測定した。二酸化ケイ素重量法が 9 機関あった。残渣中のケイ素は 0.06%と報告があった。CV 値は 0.98%で、非常に良好な分析結果となった。

マグネシウム(Mg)

ICP 発光法が 12 機関あり 259.553nm、280.270nm、279.635nm で測定した。残渣中のマグネシウムは 0.002%と報告があった。酸化ランタン添加原子吸光法が 1 機関あり 285.2nm で測定した。CV 値は 4.46%で、ややばらついた分析結果となった。

アルミニウム(Al)

ICP 発光法が 12 機関あり 396.152nm、394.403nm、396.264nm で測定した。原子吸光法が 1 機関あり、亜酸化窒素炎 309.3nm で測定した。CV 値は 6.26%で、ややばらついた分析結果となった。

チタン(Ti)

ICP 発光法が 13 機関あり 334.941nm、337.280nm、335.037nm で測定した。過塩素酸 CV 値は 6.60%で、ややばらついた分析結果となった。

モリブデン(Mo)

ICP 発光法が 13 機関あり 202.030nm、202.096nm、204.598nm で測定した。CV 値は 13.2%で、ばらついた分析結果となった。

ニッケル(Ni)

ICP 発光法が 13 機関あり 231.604nm、221.716nm で測定した。ケイ素の加水分解防止に酒石酸の添加が有効であると報告があった。CV 値は 3.44%で、ややばらついた分析結果となった。

バナジウム(V)

ICP 発光法が 13 機関あり 311.071nm、309.311nm、

309.401nm、311.838nm で測定した。試料分解に過塩素酸を用いると残渣を減らすのに有効であると報告があった。CV 値は 5.53%で、ややばらついた分析結果となった。

炭素(C)

不参加が 2 機関あり総データ数は 11 であった。燃焼赤外吸収法が 11 機関あった。分析試料に切削片を用いると炭素が脱落して 0.1~0.2%低値となるため、切り出し小片を用いた方が良いと報告があった。助燃剤にはタングステン、スズ、および純鉄が使用された。CV 値は 0.54%で、非常に良好な分析結果となった。

硫黄(S)

不参加が 2 機関あり総データ数は 11 であった。燃焼赤外吸収法が 11 機関あった。助燃剤にはタングステン、スズ、および純鉄が使用された。CV 値は 25.9%で、非常にばらついた分析結果となった。

スズ(Sn)

ICP 発光法が 12 機関あり 189.989nm で測定した。原子吸光法が 1 機関あり、ヨウ化物トリ-n-オクチルホスフィンオキシド-メチルイソブチルケトン抽出法により 286.3nm で測定した。CV 値は 32.4%で、非常にばらついた分析結果となった。

ランタン(La)

ICP 発光法が 13 機関あり 408.671nm、333.749nm、333.845nm、379.478nm、408.787nm で測定した。塩化鉄メチルイソブチルケトン除去法による報告が 1 機関あった。CV 値は 3.94%で、ややばらついた分析結果となった。

セリウム(Ce)

ICP 発光法が 13 機関あり 413.765nm、418.660nm、344.275nm、394.386nm で測定した。塩化鉄メチルイソブチルケトン除去法による報告が 1 機関あった。CV 値は 3.94%で、ややばらついた分析結果となった。

カルシウム(Ca)

ICP 発光法が 12 機関あり 393.366nm、396.847nm、393.47nm で測定した。酸化ランタン添加原子吸光法が 1 機関あり 422.7nm で測定した。CV 値は 20.1%で、ばらついた分析結果となった。

3. 結 言

ICP 発光等の機器分析の発達によって、ややもすると酸分解を行って溶液を分析装置に入れさえすればデータが得られると考えがちである。しかしながら今回の鉄鋼系の2試料では、酸分解残渣中に含まれる元素量を無視することができず、いかに適切な処理方法を行うかが問題となる。このように東海無機分析化学研究会の共同分析活動では、単に分析試料の代表値を決定するのみに留まらず、分析操作に関する詳細な検討が行われており、分析技術の共有や、昨今危惧されているノウハウの継承に非常に有益な事業であると考ええる。

謝辞

試料提供、共同分析、および分析結果検討会にご協力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、深く感謝の意を表します。また、球状黒鉛鋳鉄 FCD600 の金属組織観察では、三重県工業研究所金属研究室の近藤義大様にお世話になりました。併せてお礼を申し上げます。

参考文献

- 1) 日本産業規格 JIS G-1217 「鉄及び鋼—クロム定量方法」など

表1 ステンレスSUS304 (名古屋市工業研究所提供)

単位 (%) *は参考値

	Cr	Ni	Mn	Si	Cu	Mo
A	18.16 I	8.04 I	1.35 I	0.428 I	0.426 I	0.303 I
B	18.19 I	8.015 I	1.354 I	0.4182 I	0.420 I	0.308 I
C	18.26 滴	8.09 滴	1.32 I	0.407 重	0.422 I	0.290 I
D	18.13 滴	8.090 滴	1.334 I	0.431 I	0.419 I	0.308 I
E	18.15 滴	8.08 I	1.33 I	0.418 I	0.418 I	0.304 I
F	18.16 I	8.103 I	1.342 I	0.4203 I	0.4204 I	0.3033 I
G	18.19 I	7.96 I	1.33 I	0.4082 I	0.4151 I	0.2941 I
H	18.07 滴	8.012 重	1.319 吸	0.4220 吸	0.4279 I	0.3064 I
I	18.40 I	8.12 I	1.34 I	0.420 I	0.427 I	0.303 I
J	18.04 I	8.054 I	1.344 I	0.422 I	0.438 I	0.309 I
K	18.04 I	8.02 I	1.31 I	0.4075 I	0.406 I	0.297 I
L	18.26 I	8.125 I	1.33 I	0.410 I	0.4188 I	0.320 I
M	18.4 I	8.09 I	1.31 I	0.426 I	0.423 I	0.311 I
N	18.21 I	7.98 I	1.33 I	0.425 I	0.415 I	0.299 I
平均値	18.190	8.056	1.332	0.4188	0.4212	0.3040
標準偏差	0.1126	0.05209	0.01360	0.00790	0.00740	0.00750
CV(%)	0.6190	0.6466	1.024	1.886	1.764	2.479

	Co	Al	V	P	C	S
A	0.152 I	0.0016 I	0.0575 I	0.0392 吸	0.050 赤	0.0252 赤
B	0.154 I	0.0029 I	0.0567 I	0.0392 I	0.0505 赤	0.0259 赤
C	0.148 I	0.0026 I	0.0566 I	0.0391 I	—	—
D	0.149 I	0.001 I	0.0582 I	0.0372 I	0.0500 赤	0.0238 赤
E	0.151 I	0.0009 I	0.0589 I	0.0369 I	0.049 赤	0.0242 赤
F	0.1487 I	0.001511 I	0.05908 I	0.03796 I	0.0520 赤	0.0243 赤
G	0.1506 I	0.001654 I	0.05610 I	0.03968 I	—	—
H	0.1448 I	0.00104 I	0.0593 I	0.0380 吸	0.0488 赤	0.0260 赤
I	0.151 I	0.0032 I	0.060 I	0.039 I	—	—
J	0.149 I	0.0016 原	0.0594 I	0.0378 I	0.0487 赤	0.02517赤
K	0.141 I	—	0.0566 I	0.0381 I	0.0603 赤	0.0272 赤
L	0.1505 I	—	0.0570 I	0.0388 I	0.049 赤	0.0256 赤
M	0.153 I	0.0013 I	0.0594 I	0.0370 I	0.0477 赤	0.0238 赤
N	0.152 I	0.0009 I	0.0578 I	0.0382 吸	0.047 赤	0.024 赤
平均値	0.1496	*0.0017	0.0580	0.0383	0.0503	0.0250
標準偏差	0.00339	0.00079	0.0013	0.00089	0.00359	0.0011
CV(%)	2.265	47.11	2.247	2.321	7.143	4.405

I:ICP発光法 滴:滴定法 重:重量法 吸:吸光光度法 原:原子吸光法 赤:赤外吸収法

表2 球状黒鉛鋳鉄FCD600 ((株)矢作分析センター提供)

単位 (%)

	Mn	P	Cr	Cu	Si	Mg
A	0.302 I	0.0136 吸	0.0458 I	0.393 I	2.38 重	0.0353 I
B	0.301 I	0.0133 I	0.0434 I	0.399 I	2.44 重	0.0352 I
C	0.304 I	0.0141 I	0.0454 I	0.390 I	2.40 重	0.0310 I
D	0.2953 I	0.0159 I	0.0470 I	0.3988 I	2.39 重	0.0336 I
E	0.309 I	0.0146 I	0.0466 I	0.401 I	2.41 I	0.0334 I
F	0.2968 I	0.01414 I	0.04498 I	0.4090 I	2.412 I	0.0321 I
G	0.306 I	0.0133 I	0.0460 I	0.4100 I	2.46 I	0.0323 I
H	0.2936 吸	0.0154 吸	0.0453 I	0.4056 吸	2.402 重	0.0334 I
I	0.300 I	0.0135 I	0.0467 I	0.408 I	2.43 I	0.0337 I
J	0.304 I	0.0148 I	0.0436 I	0.400 I	2.400 重	0.0325 原
K	0.2967 I	0.01469 I	0.04257 I	0.3798 I	2.410 重	0.03586 I
L	0.307 I	0.0155 I	0.0462 I	0.405 I	2.43 重	0.0332 I
M	0.299 I	0.0146 吸	0.0454 I	0.399 I	2.38 重	0.0314 I
平均值	0.3011	0.0144	0.0453	0.3999	2.411	0.0333
標準偏差	0.00476	0.00086	0.0014	0.0085	0.0235	0.0015
CV(%)	1.582	5.942	3.000	2.120	0.9766	4.460

	Al	Ti	Mo	Ni	V	C
A	0.0146 I	0.0040 I	0.0040 I	0.0094 I	0.0021 I	3.662 赤
B	0.0132 I	0.0038 I	0.0044 I	0.0093 I	0.0025 I	3.632 赤
C	0.0124 I	0.0044 I	0.0047 I	0.0096 I	0.0024 I	3.62 赤
D	0.0134 I	0.0040 I	0.0044 I	0.0098 I	0.0025 I	3.616 赤
E	0.0131 I	0.00451 I	0.00468 I	0.00989 I	0.00222 I	3.63 赤
F	0.0134 I	0.00407 I	0.00435 I	0.0103 I	0.00228 I	3.66 赤
G	0.0129 I	0.00382 I	0.00446 I	0.00977 I	0.00218 I	3.629 赤
H	0.0134 I	0.00370 I	0.00454 I	0.0102 I	0.00241 I	—
I	0.0140 I	0.0044 I	0.0064 I	0.0104 I	0.0025 I	—
J	0.0151 原	0.0044 I	0.0044 I	0.0101 I	0.0023 I	3.650 赤
K	0.01489 I	0.004316 I	0.003848 I	0.0098 I	0.0024 I	3.636 赤
L	0.0149 I	0.0039 I	0.0046 I	0.0097 I	0.0024 I	3.64 赤
M	0.0140 I	0.00403 I	0.00453 I	0.00956 I	0.00226 I	3.68 赤
平均值	0.0138	0.00410	0.00456	0.00983	0.00234	3.641
標準偏差	0.00086	0.00027	0.00060	0.00034	0.00013	0.0196
CV(%)	6.256	6.595	13.23	3.440	5.527	0.5380

	S	Sn	La	Ce	Ca
A	0.0046 赤	0.0020 I	0.0056 I	0.0109 I	0.00156 I
B	0.0051 赤	0.0014 I	0.0056 I	0.0108 I	0.0011 I
C	—	0.0040 I	0.0062 I	0.0117 I	0.0019 I
D	0.0042 赤	0.0015 I	0.00574 I	0.0122 I	0.0018 I
E	0.0061 赤	0.0031 I	0.0056 I	0.0114 I	0.0013 I
F	0.0055 赤	0.00278 I	0.00581 I	0.0115 I	0.00198 I
G	0.00969 赤	0.00183 I	0.00551 I	0.0109 I	0.00130 I
H	0.00550 赤	0.00384 I	0.00605 I	0.0119 I	0.00108 I
I	—	0.0027 原	0.0055 I	0.0111 I	0.00155 I
J	0.0063 赤	0.00273 I	0.0055 I	0.0112 I	0.0015 原
K	0.0058 赤	0.0040 I	0.0060 I	0.01144 I	0.0011 I
L	0.0050 赤	0.0033 I	0.0057 I	0.0117 I	0.0015 I
M	0.0048 赤	0.0027 I	0.0058 I	0.0114 I	0.0016 I
平均值	0.00569	0.00276	0.00574	0.0114	0.00148
標準偏差	0.00147	0.00089	0.00023	0.00042	0.00030
CV (%)	25.86	32.30	3.936	3.643	20.11

I : ICP発光法 吸:吸光光度法 重:重量法 原:原子吸光法 赤:赤外吸収法

親和性によるフィラーの偏在化を利用した 強化複合材料の研究

岡本和明

Effects of Hydrophilic Additives on Morphology of Polymer/Clay Nanocomposite

Kazuaki OKAMOTO

Abstract : A series of poly(butylene succinate) (PBS)/layered silicate (clay) nanocomposites (PBSCNs) were prepared by simple melt mixing of PBS, organically modified layered silicates (OMLS) and hydrophilic polymers as additives. The structure of the nanocomposites was characterized by using wide-angle X-ray diffraction (WAXD) analyses and 3D X-Ray Computed Tomography (3D-XCT) observations. The effect of hydrophilic additives in nanocomposites was investigated by focusing on structural analysis, mechanical properties. These additives changed morphology of nanocomposites, and some additives exhibited improvements of mechanical properties, when compared with PBSCNs without additives. Dispersion process of clay in extruder also was investigated with 3D-XCT.

1. 緒言

近年、海洋中に放出されたプラスチックが誤食による海洋生物の健康被害にとどまらず、日光などによる浸食により細かい破片となった後も海洋中の汚染物質を吸着・濃縮しながら浮遊し、汚染物質がそれを食べた小魚などの海洋生物に取り込まれ、食物連鎖により濃縮されるマイクロプラスチック汚染が問題となっており¹⁾、生分解性が重要な特性の一つとなりつつある。生分解性プラスチックの代表であるポリ乳酸 (PLA) は、植物由来のでんぷんから生産されることから、地球温暖化防止に貢献するカーボンニュートラルな材料として、石油に頼らないプラスチック材料として注目され、家電や自動車などの耐久消費財にまでその利用が広がったがコンポスト以外の環境での分解は遅い。

ポリブチレンサクシネート (PBS) は、生分解性プラスチックの中でも比較的高い融点 (114℃) をもち、コンポストなどの特異な条件下だけでなく土中でも生分解される²⁾。また、加工性、熱安定性、耐薬品性にも優れている。その原料のコハク酸は植物資源から生産することも可能であり、カーボンニュートラル、すなわち再生可能資源としての性質も有している。PBS はクレイとのナノコンポジット (PBSCNs) とすることで弾性率が大幅に向上し、クレイの添加量が増えたときにクレイが樹脂中で

直線状に凝集 (フロキュレーション) する時に補強効率が向上することが分かっている³⁾ (図1)。本研究では添加剤を加えることによる樹脂中のクレイの分散制御、特にPBSに非相溶でクレイとの親和性がPBSより高い添加剤を加えてクレイの濃度を局所的に高めることでフロキュレーションを促進し、補強効果が向上できないか検討を行った。

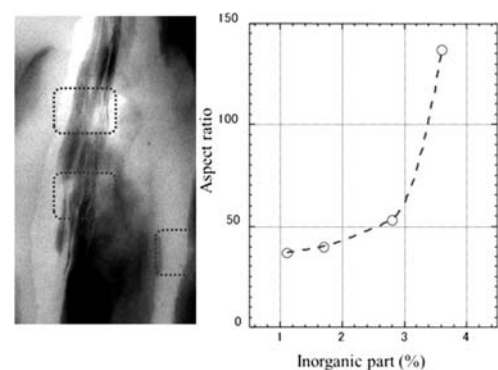


図1 PBSCNs 中でフロキュレーションしたクレイと、フロキュレーションに伴うフィラーの見かけのアスペクト比の増加

2. 高分子量添加剤(ポリアミド、マレイン酸変性PP)の補強向上効果

インターナルミキサー (ラボプラストミル 4C150 R60

ブレード、東洋精機製)を用いて、PBS(ビオノーレ#1020、昭和電工)に高分子添加剤として、ポリアミド(PA6、PA11、PA610)を1-10%加えて240℃で混練した後、有機化ナノクレイ(Nanmer I30T、Nanocor社)を4%添加してPBSCNsを得た。X線回折装置(Empyrean、Panalytical社)で $2\theta = 1-10^\circ$ のX線回折プロファイルを測定しPBSCNs中のクレイの層間の状態評価を行った。X線回折のスペクトルにおいてクレイの層間構造に由来するピークがポリアミドの添加により、小さくかつブロードになることからこれらの添加剤が層間に侵入していると考えられた

(図2)。補強効果を調べるためPBSCNsを厚さ約1mmの板状にプレス成形して、幅12.5mm、長さ50mmの矩形サンプルを切り出し、回転レオメーター(ARES-G2 TA Instruments社)を用いて室温でのせん断貯蔵弾性率(Storage Modulus G')を測定した。すべてのポリアミドについてPBS/クレイナノコンジットのみの場合に比べ G' が10%ほど向上し、ポリアミドの添加量が1%でも弾性率の向上が確認された、逆に10%添加時でも著しい弾性率の向上は見られなかった(図3)。

PA6、PA610の融点はそれぞれ222℃、225℃であり、PBSの融点115℃に比べかなり高い。また、ポリエステルであるPBSはエステルアミド交換反応によりポリアミドと反応する可能性があり、PBSとPA6の混練では時間とともに分子鎖切断によるものと思われる粘度低下が見られた。そこで、融点が低く極性基を持つマレイン酸変性ポリプロピレン(MAPP)を同様に添加しその効果を調べた。MAPPの添加による貯蔵弾性率の増加は5%ほどに留まった。またポリアミドと異なり添加量が増えると弾性率が低下した(データは省略)。

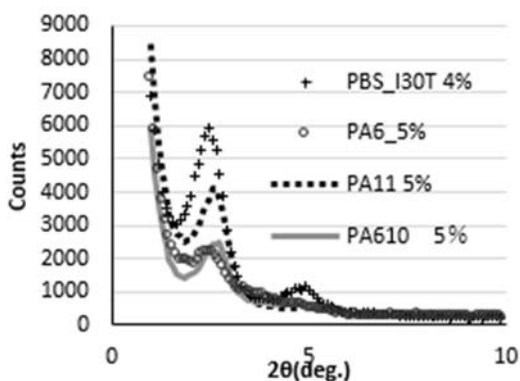


図2 各種ポリアミドを添加した時のPBSCNsの回折プロファイル

以上の実験からMAPPおよびポリアミドともに少ない添加量でもクレイの層構造に変化が見られたことから、クレイの周辺に添加した極性高分子が偏在しているものと考えられた。補強増大効果はMAPPよりポリアミドの方が高かった。

しかしその補強向上効果は期待したほど大きくなかった。これは高温での混練によりマトリックス樹脂の劣化、高温での混練による粘度低下のため分散構造の微小化およびクレイの層状構造のせん断剥離がうまくいかなかったためと考えられる。

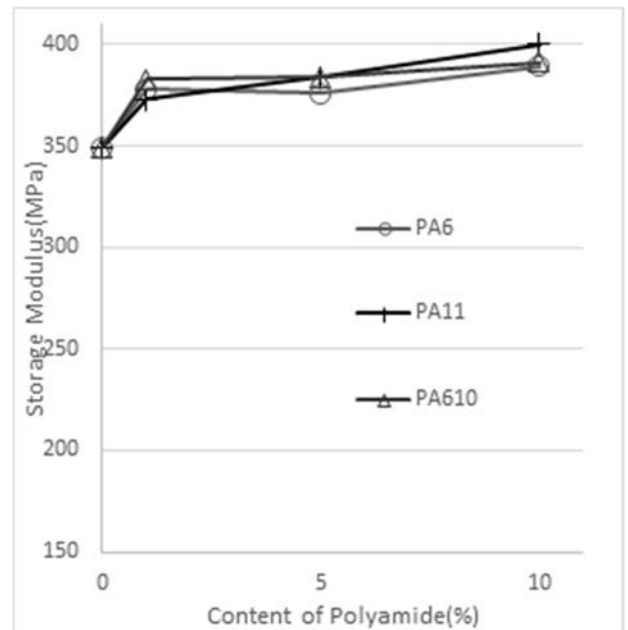


図3 各種ポリアミドを添加した時のPBSCNsの弾性率の変化

3. リアクティブプロセッシングによる新規極性高分子添加剤の創成の検討

ポリアミドは添加効果が高いが融点が高く、高温下での混練でエステルアミド交換反応による分子鎖切断が起こりやすい。MAPPは融点が低い添加効果はあまり高くない。そこで水酸基、カルボキシル基、アミノ基と反応性を持つイソシアネート基の反応性を利用しリアクティブプロセッシングによりポリアミドのユニットを持つPBSおよびMAPPが作製可能か検討した。

インターナルミキサーを用いて、PA6とMAPPあるいはPBSを混練した後、ヘキサメチレンジイソシアネート(HMDI)を添加し、鎖長延長に伴うとみられる粘度上昇がなくなるまで混練した(図4)。

PBS、PA6 の混練時に少量のオクタデシルアミン (ODA) を加えて加水分解を進行させた後、HDMI を加えてさらに混練した。得られた混合物をクロロホルムに溶解し、0.2 ミクロンの PTFE フィルターでろ過した後、乾燥しキャストフィルムを調製した。このフィルムの吸収スペクトルを測定したが、アミド結合の 1530 cm^{-1} の吸収ピークは未反応のものと同程度であり異分子間の結合はほとんど起きてないと考えられた。そこで未乾燥の PBS を 280°C で混練して加水分解し、それを 140°C で HDMI と反応させて PBS にアミド結合を導入することを試みたところ、PA6 との反応時より多くのアミド結合を PBS 分子鎖に導入できた (図 5)。

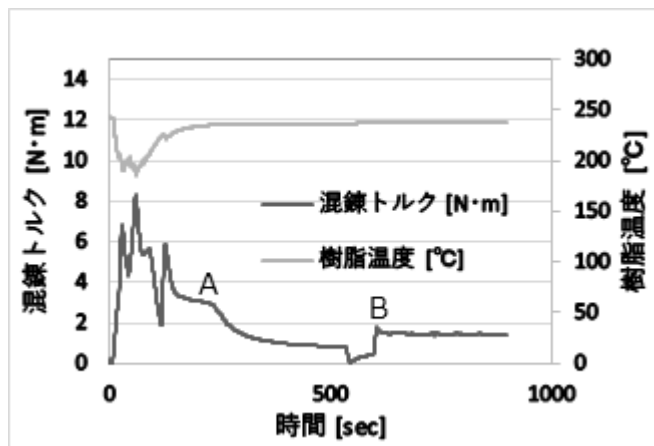


図 4 リアクティブプロセッシングによるアミド基導入におけるインターナルミキサーの混練トルクの変化 (A : アミン添加 B : HDMI 添加)

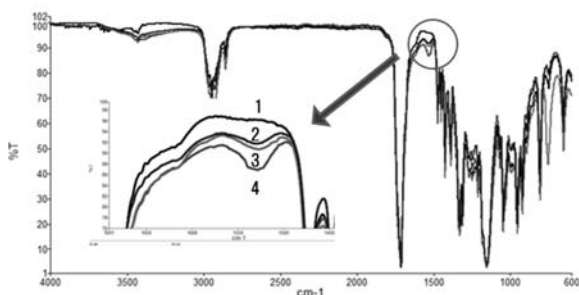
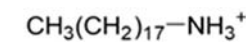


図 5 1 回反射 FT-IR スペクトルによるアミド I のピーク (1530 cm^{-1} の比較) 1 : 他社イソシアネートを含まない PBS 2 : PBS/PA66/ODA/HDMI=50/50/05/1 で混練 3 : 本実験で使用した PBS 4 : PBS/HDMI=50/1 で混練

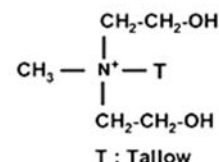
4. PBSCNs の混練条件と X 線回折、X 線 CT を用いたモルフォロジー観察

熔融混練法におけるナノコンポジットの調製において、

混合状態の指針として X 線回折によるクレイの層間のナノオーダーの距離の変化が第一に挙げられる。しかし前項のポリアミドの添加でも見られるように、X 線回折で観察されるクレイ層間の距離や規則性といったナノスケールのモルフォロジーと弾性率などの機械物性に相関が見られないことがある。そこで X 線 CT (inspeXio SMX-225CT FPD HR、島津製作所) により 10 ミクロン単位の分散の様子を併用して観察した。また、今後のスクリー構成の参考とするために二軸押出機での分散過程の観察も同様に試みた。PBS/クレイナノコンポジットの分散剤としてグリセリンあるいは、分子量約 3000 のポリエチレングリコール (PEG3K) を、全体に対して 2% 加え約 80°C で PBS ペレット表面に塗布した後、Octadecyl ammonium で有機修飾したクレイ (ODA-MMT) あるいは N-methyl tallow bishydroxyethyl quaternary ammonium で有機修飾したクレイ (MTBHA-MMT) (図 6) を全体に対して 4% となるように加えてドライブレンドした後、二軸押出機 (KZW-15/30 テクノベル製) で滞留時間が約 4 分となるよう吐出量を調整して 180°C で混練を行った。



Octadecyl ammonium (ODA)



N-methyl tallow bishydroxyethyl quaternary ammonium (MTBHA)

図 6 クレイの有機化処理剤

ナノクレイに MTBHA-MMT を使用した PBSCNs の X 線回折測定結果を図 7 に示す。

添加剤を加えることによりクレイに由来するピークは低角側にシフト、あるいはピーク強度の低下、ピークがなだらかになるなど、層間が乱れていることがわかる。PEG3K ではピークはかなり低くなっており、親水性の高いグリセリンよりも層間を開く効果が高いと考えられる。

また、クレイの有機修飾剤に水酸基を含む MTBHA-MMTの方が水酸基を含まない ODA-MMT よりも添加効果が高かった。これら PBSCNs のペレットを X 線 CT を用いて X 線出力 90 kV 、 $100\ \mu\text{A}$ 、1 画素の大きさが約 $3\ \mu\text{m}$ の条件で三次元 CT 撮影を行い全体の分散状態を評価した。その

結果 X 線回折では良好な分散が予想された PEG3K を添加した系において、添加剤を加えない系よりも多数の凝集塊が見られた (図 8)。

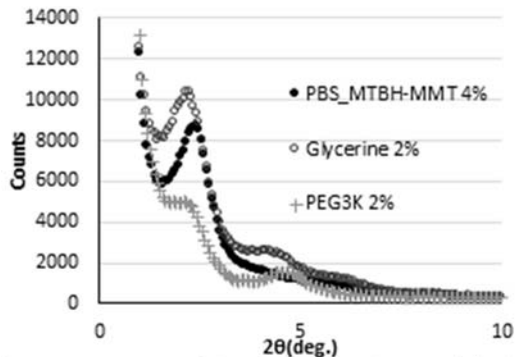


図 7 PBSCNs にグリセリンおよび PEG3k を加えたとき

の X 線回折プロファイルの変化

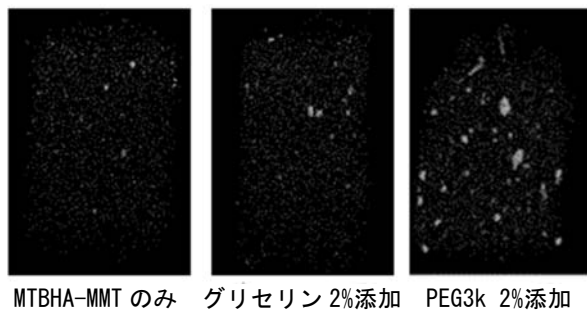


図 8 PBSCNs にグリセリンおよび PEG3k を加えたときの X 線 CT による分散評価

そこでクレイが押出機ホッパー直後の未熔融ゾーンで圧縮されて凝集されることなく樹脂と混ざり合うよう、PBS と添加剤をホッパーから投入し、クレイは樹脂熔融後にあるベント孔から投入してペレット化し、それを再び押し出して所定のクレイ添加量となるようにした結果、X 線 CT での観察における凝集塊の割合は大幅に減少した。

また、混合がどこで起きているか調べるため、混練中に装置を急停止させて直ちにスクリーを引き抜いて水槽につけて樹脂を急冷固化した後、スクリー各部の樹脂を採取し、各部分の X 線 CT 観察を行ったところ、ニーディングディスクの手前にクレイが分散しないまま圧縮されたと思われる部分が見られた。その後の分散の様子は X 線 CT の分解能とコントラストでは明確な違いを見出すことができないことから最初のニーディングゾーン

で数十ミクロン程度のオーダーでの分散はほぼ完了していると考えられる (図 9)。

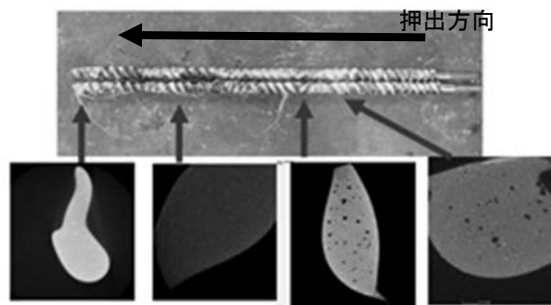


図 9 抜き取ったスクリーとスクリー各部の樹脂の X 線 CT 画像

以上のように X 線 CT を用いて樹脂の混練プロセスの可視化ができることから混練手順やスクリー構成の検討に役立つことができると考えられる。二軸押出機で得られた PBSCNs の貯蔵弾性率は低分子である PEG 3 K だけでなく、PA6 を加えた系でも添加しない場合に比べて同等か低かった。X 線回折と X 線 CT では観察できない 10 ナノ～数ミクロンオーダーの構造が物性に強く影響を与えており、ナノコンポジットの物性には TEM 等によりクレイの二次構造を直接観察する必要があることがわかった。

5. まとめ

高分子添加剤によるナノコンポジットの補強効果の向上はわずかであったが、リアクティブプロセッシングによる添加剤の合成、X 線回折と X 線 CT によるモルフォロジー評価、X 線 CT を利用した混練プロセスの改良について知見を得ることができた。

6. 謝辞

この研究は内藤科学技術振興財団の研究助成金を受けて実施した。

参考文献

- 1) ARC レポート No. 1019 “海洋プラスチックごみと マイクロプラスチック (上)”, (2017)
- 2) 平成 13 年度 宮崎県工業技術センター・宮崎県食品開発センター研究報告 p. 53
- 3) *Macromolecules*, **36**, pp. 2355-2367 (2003)

連続向流泡沫分離法による希薄溶液からの希少金属の回収

木下武彦、柴田信行、小野さとみ

Selective Recovery of Rare Metal via Continuous Counter-Current Foam Separation from Dilute Solutions

Takehiko KINOSHITA, Nobuyuki SHIBATA and Satomi ONO

Abstract : Continuous counter-current foam separation with simultaneous injection of metal and surfactant solutions into rising foam bed was performed to gallium recovery from hydrochloric acid solutions. With strong affinity to gallium (III) and good foaming property, nonionic surfactant, poly(oxyethylene) nonylphenyl ether (PONPE), was employed in this study as the metal collector and foam producer. Satisfactory results were obtained under optimized conditions in a single stage, even from leaching solution of zinc refinery residue.

1. 緒言

泡沫分離法は、簡便な操作、低コストや簡素な装置構成を特徴とし、低濃度溶液からの有害物もしくは有価物の除去・回収法として、下水や工場からの排水処理などの様々な産業分野に用いられている。その分離回収対象は、界面活性剤、プラスチック、タンパク質、色素、バクテリア等の有機物のみならず、金属イオン、鉱石、コロイド粒子等と幅広く展開されている¹⁾。

同法は、界面活性剤・捕収剤や粒子・溶質を含むバルク液に空気導入し、気液界面上に連続発生する泡沫を回収して、泡沫表面へ吸着する粒子・溶質を分離濃縮する回収法である。泡沫ならびにその間隙に存在する同伴水から構成される泡沫相においては(図1参照)、捕収剤や界面活性剤と相互作用する粒子・溶質(回収物)は泡沫表面と同伴水へ分配し、その一方で相互作用しない物質(夾雑物)は同伴水にのみ滞留する。泡沫相の上昇過程において、重力による下方排水のため泡沫相が濃縮されていく。泡沫表面に吸着した回収物は泡沫と共に上昇し、破泡を経て泡沫液として濃縮回収される。その一方で、同伴水中の夾雑物は重力により下方へ洗い流される。ところが塔上部では、水分量低下に起因する下方排水の減衰に伴って夾雑物の残留を解消できず、相互分離が抑制される。還流、多段化、内壁や充填物の設置、超音波などの併用等においても高度分離に至らず、同法は主分離工程の前処理から脱却できていない。

一般に泡沫分離法は、析出・沈殿物や固体粒子を含む

系を浮選(フローテーション)、含まない系を泡沫分別に区別される¹⁾。浮選の回収対象は固体であり、系は気体・液体・固体の3相となる。一方、泡沫分別の回収対象はイオン等の溶存物であり、系は気体・液体の2相となる。

これまでイオン・錯体を含めた金属を対象とした泡沫分離はほとんど浮選に属する。浮選において、鉱物浮選、沈殿浮選およびコロイド浮選は溶液中の固体粒子や沈殿を扱う。しかしイオン浮選は、水溶液中のイオンと界面活性剤等との作用により、不溶性もしくは難溶性の沈殿を生成させてから浮き上がらせる点で、上記とは異なる。

既往の研究では、レアメタルを含む希少金属の泡沫分離は溶液清澄化と選択分離回収に大別できる。ここでの分離向上の主題は捕収剤等の選定・開発である。溶液清澄化の事例では、対象有害物以外の夾雑物が含まれても問題にならず、実用例も豊富である。しかし選択分離回収の事例では、先述した塔上部での重力効果の減衰による不十分な排水に伴う低分離に陥る事と、連続操作ではバルク液中での回収物と界面活性剤等との会合効率が低いために、十分な回収率も得られない事が報告されている¹⁾。残念ながら捕収剤の選定・開発だけでは、これらの欠点を克服できない。

そこで本稿では、これらの欠点を補う連続向流泡沫分離法(Continuous counter-current foam separation, CCFS)^{2,3)}を開発し、そのガリウム(Ga)の分離回収事例を報告する。ちなみに本法は浮選ではなく、系に沈殿や固形物を含ま

ない泡沫分別に属する分離法である。

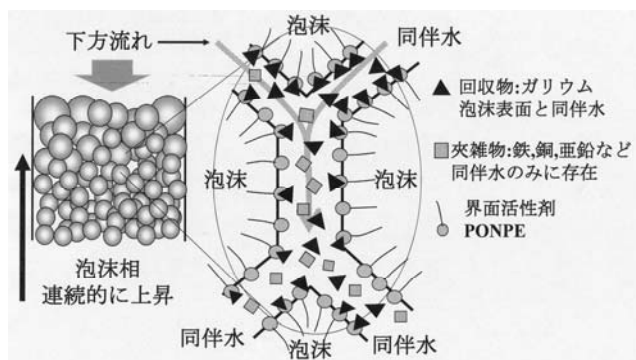


図1 泡沫相の様子

2. 実験

実験装置の概略図を図2に示す。界面活性剤には非イオン性PONPE 20(ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、エチレンオキシド平均付加モル数20)を用いた。分離実験は全て連続操作で行った。分離塔の塔高は960mm、塔径30mmとした。従来法に比べて本装置の特徴は、泡沫相へ各溶液を滴下するデバイスを加えた事にある。

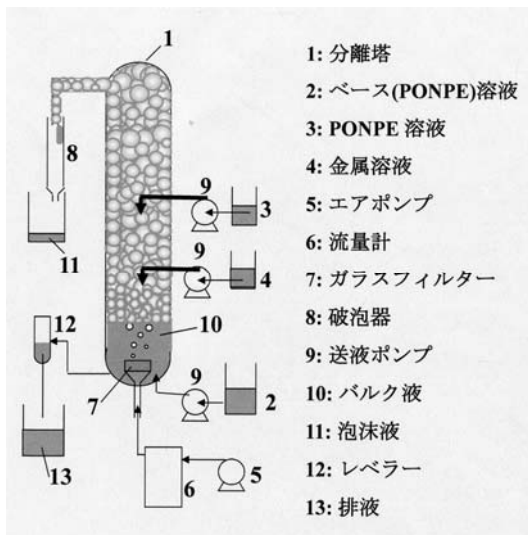


図2 装置図

分離実験では、泡沫相へPONPE溶液ならびに金属溶液を同時かつ個別に滴下し、回収率と分離度(分離係数とも言う、両金属の初濃度に対する回収泡沫液の濃度比)の

両立について検討した。金属溶液はGa(III)、Fe(III)、Cu(II)、Zn(II)を20ppm含み、PONPEを含まない6N塩酸溶液を用いた。ベース液は0.10wt%のPONPEを含む6N塩酸溶液であり、送液ポンプを介して塔下部のバルク液を形成し、その流量を2.5ml/minとした。バルク液に導入する空気流量は40ml/minとした。泡径は写真撮影より1.5mmであった。実験はすべて室温にて行い、定常状態に達した後に測定を開始した。泡沫液および排液を一定の間隔で採取して希釈後に、ICP発光分光分析装置にて各溶液中の金属濃度を測定した。

3. 実験結果および考察

連続向流泡沫分離法は、上昇する泡沫相に金属溶液ならびにPONPE溶液を個別かつ同時に滴下する手法により、先述の欠点を同時に克服して、高回収率と高選択分離を両立させる新規分離法である。

a) 金属溶液の滴下により、回収物と泡沫表面との向流接触が連続的にごく短距離で起こり、高速・高効率な吸着を実現して回収率が著しく向上する。

b) その上部でのPONPE溶液の滴下により、下方排水の促進に伴って夾雑物洗浄を増進させるため選択分離も飛躍的に向上すると同時に、泡沫相の安定化にも寄与する。

その結果、相内の下方流と連続的に上昇する泡沫とによる連続向流多段抽出を実現し、高度な相互分離を達成できる。またここで、泡沫と下方流をそれぞれ固定相と移動相として見なすと、本法は多量・連続処理の可能かつ固定相の再生不要な、疑似移動床型高速液体クロマトグラフィーとも見なす事もできる。この系において、相内に沈殿物や固形物が入り込むと分離性能の攪乱要因でしかなく、液体クロマトと同様の高度分離は実現できない。

さらに、本法を溶媒抽出法(金属の代表的な湿式相互分離法であり、水相と油相を混合攪拌して回収物を油相に抽出する方法、SX)と比較すると、界面の移動現象を利用する点は同じであるが、泡沫表面を分離媒体とした本法は、泡沫相への金属溶液滴下(上記a)がSXの正抽出、PONPE溶液の滴下(上記b)がスクラビング(洗浄工程)に相当し、SXプロセスの各工程を泡沫相内に組み込

表1 PONPEを用いたCCFSを含む泡沫分離ならびに溶媒抽出の分離結果

Run	A	B	C	D	E	F	G	H
分離法	Con	NS	CCFS	CCFS	CCFS	SX正抽出	CCFS	SXプロセス
塔径	3 cm	←	←	←	6cm	NA	3cm	NA
PONPE濃度	$9.1 \times 10^{-5} \text{M}$	←	←	←	←	0.05 M	$9.1 \times 10^{-5} \text{M}$	0.05 M
金属溶液	合成溶液	←	←	←	←	←	実液	←
添加剤	無	←	←	アスコルビン酸	←	無	アスコルビン酸	←
Ga回収率	33%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	71%
Ga濃縮比	5.1	5.3	3.6	3.1	66	1	3.2	0.7
Ga/Fe分離度	3.9	2.8	67	120	1300	1.2	860	72
Ga/Zn分離度	5.0	5.2	1040	1400	NA	33	25000	62000
Ga/Al分離度	NA	NA	NA	NA	NA	NA	20000	7700
Ga/As分離度	NA	NA	NA	NA	NA	NA	15000	240
Ga/In分離度	NA	NA	NA	NA	NA	NA	5100	∞
Ga/Cu分離度	4.9	5.6	1250	1210	10000	172	3300	∞

んでいると見なせる。そのため、単一装置でSXの連続多段抽出を実現できる。

本実験では、連続操作での従来の泡沫分離法 (Con)、CCFSでのPONPE溶液滴下を行わない操作 (NS)、およびCCFSによるGaの分離回収を実施し、その結果をそれぞれ表1のRun A~Cに示す。ここで本系の主な夾雑物はFeである。

まず、Run A(Con)ではGa回収率は33%と低い。またGa/Fe分離度は3.9であり、その他の金属との分離度も同様に低い結果となった。次にRun B(NS)では、泡沫相へ金属溶液のみを滴下したところGa回収率が100%まで向上して、その効果が確認された。しかしGa/Fe分離度は2.8であり、他金属との分離度も同様に低いままである。

そこでRun C(CCFS)では、金属溶液に加えてPONPE溶液も滴下した事で、Ga回収率を100%に維持したままGa/Fe分離度を67までに向上させている。加えてGa/ZnおよびGa/Cuの分離度もそれぞれ1040、1250と十分高く、PONPE溶液導入による泡沫相の洗浄効果は大きい事が分かる。以上から、CCFSは従来の泡沫分離法(Con、Run A)に対して、高い回収率と分離度を両立させる簡便かつ高効率な分離手法である事が示された。

またPONPEは3価の特定金属のみに相互作用を示すため、金属溶液にアスコルビン酸を添加しFe(III)をFe(II)へ還元して、分離への影響を調べた (Run D)。その結

果、Ga回収に影響することなくGa/Fe分離度は67から120まで向上し、本添加の有効性を確認した。さらには分離塔径を3 cmから6 cmへ拡大し、添加剤含めて同様の実験を行ったところ (Run E)、より均一な下方流の相内形成領域が広がった事でGa回収率100%を維持したままGa/Fe分離度1300およびGa濃縮比66もの著しい向上を得て、本法の優れたスケールメリットを確認した。

一般にプロセス工学の単位操作では、塔径を含めた装置のスケールアップ時の系内温度や濃度等の分布発生や拡大に伴う反応・物質移動の分布・ムラの存在により、顕著な性能低下に陥る事が良く知られている。これに対して近年では、これらの分布生成の極小化を目的としたマイクロデバイス開発が取り組まれており、その並列・積層化によるスケールメリット発現が報告されている⁴⁾。本系が単位操作でありながら上述の優れたスケールメリットを生み出しているのは、個々の泡単位でのマイクロ抽出が分離塔内において鉛直方向に積層化(多段化)しているため、と言える。

また表1では載せていないが泡径の拡大は、相内の泡沫総表面積の減少に伴う回収率低下につながるが、その一方でPONPE溶液の滴下による夾雑物洗浄をより容易にし、また泡沫に伴う水分も少なくなるため、分離と濃縮を同時に向上させる事が分かっている。そこで、金属溶液の滴下流量調整を行う事で高回収率を維持したま

表2 Run Gでの残渣、塩酸浸出液と泡沫液の各成分

	精錬残渣 (wt%)	浸出液(ppm)	泡沫液(ppm)
Zn	10	3100	0.35
Fe	7.6	1500	4.6
Al	5.3	1400	0.18
As	2.1	600	0.11
In	1.1	320	0.17
Cu	0.3	87	0.07
Ga	0.03	12	31

ま、泡沫相の安定維持可能な限度まで塔径ならびに泡径拡大を同時に行えば、さらなる性能向上も可能となる。

次に、Run FにPONPEを抽出試薬としたSXの正抽出を示す。CCFSにおける泡沫の金属イオン捕収はSXと類似の機構と推測され、Ga抽出率は100%に達した。しかしFeとの分離度は1.2と極めて低く、その相互分離には抽出の多段化を要する。それに対して、CCFS (Run E) のGa/Fe分離度は1300と、1080倍以上もの向上を示した。このようにSXでは多段抽出を必要とする系でも、CCFSは単一装置で行えるポテンシャルを持つ事がわかる。

さらに実液への適用として、亜鉛精錬残渣の塩酸浸出液を用いたCCFS分離結果をRun Gに示す。また表2に、亜鉛精錬残渣、残渣の塩酸浸出液ならびにCCFS分離後に回収した泡沫液の各金属成分を示す。なお、残渣と浸出液の各値はそれぞれの平均値である。残渣の主成分であるZnやFeに対しGaはそれぞれ0.03 wt %および12 ppmとごく僅かであり、Gaの選択分離に厳しい組成である。この浸出液にアスコルビン酸を添加してGa分離を実施した。Ga回収率と濃縮比はそれぞれ100%と3.2に達し、Run Dと同等の結果を得た。また夾雑物の高い初濃度にも関わらず、各分離度もRun Dと比べて非常に高い。Run Gで得られた泡沫液(表2)からも分かるように、多種・高濃度の夾雑物を含む実液についても、微量のGaを高純度の濃縮液として完全回収できた。以上の結果は泡径1.5 mm、塔径3 cmの条件で得られたが、先述の、系の成立可能な限度まで泡径と塔径の拡大を実施すれば、残渣からのGaの単離達成も可能と思われる。

GaはCuやZnの精錬副産物として生産され、世界消費量に占める日本の消費量の割合も70%近くに達する⁵⁾。一

般にGaを乾式処理で回収しようとする、低沸点のAsとの分離が困難なため、工程スクラップ(湿式分離で実施)以外に廃製品等からの回収は進んでいない。しかし、本法によるGa回収は、Asとの分離も非常に良好であり、Run GにおいてGa/As分離度は15000にも達する。それに対して同じ湿式処理であるSXを用いても、後述するRun HのGa/As分離度では250にすら達していない。この事からも本法は、現状では環境問題等の観点から避けられているGa回収において、有力な解決法の一つと言える。

最後に比較として、同浸出液からのSX分離結果⁶⁾を表1のRun Hに示す。SX操作は、PONPE含有のジクロロメタンを油相とした正抽出に続き、抽出油相と洗浄水相の体積比1:3としたスクラビング5回を経て、脱イオン水による逆抽出を実施した。Gaの回収率と濃縮比はそれぞれ72%と0.7であり、CCFSのRun Gの結果と比べて低い。また主夾雑物のFeならびにAlやAsとの分離度も低く、CCFSの分離には及ばなかった。さらには分離に要するPONPE濃度も、SXでは0.05 mol/Lであるのに対して、優れた試薬利用効率を誇るCCFSでは 9.1×10^{-5} mol/Lと極めて薄く、投入試薬と排水処理の低コスト化の観点からも、本法は有利である事が分かる。

回収された泡沫液からのGaの精製に関しては、加温して曇点抽出後にPONPE/Ga濃縮相の焼却等によるGa回収、もしくは希釈・アルカリ添加によるGa-PONPE間の相互作用の解除後に溶液中からのPONPE除去(回分式泡沫分離など)を経て、沈殿分離や電解析出などの採用が考えられる。

4. 結言

近年、廃家電製品からの希少元素回収のシステムとして都市鉱山からの回収が始まっている。しかし実際の統計データ等はないものの、生産工程などから水域へ散逸される低濃度の希少元素は常時大量に発生しており、元素によっては輸入量の数割に及ぶ、と言われている⁷⁾。今後、国内での持続可能な希少元素のリサイクル構築を考える上でも、これらからの回収は避けて通れない課題である。

しかしながら一般的に、低濃度の排水や廃液からの有

価物の選択的分離回収は、工程の多段化を含む複雑なプロセス構成となり、実施される事は採算性等の観点から全くと言って良いほど無い。数多くの分離操作の中で唯一、回分操作の泡沫分離法は希薄溶液からの分離濃縮に優れる、という特異的な特徴が知られている。

そこで筆者らはこの分離法に着目し、泡沫表面を分離媒体とした疑似移動床型液体クロマトグラフィーである連続向流泡沫分離法を提案し、希薄溶液からのガリウムの選択分離事例を報告した。脱有機溶媒である本法は、溶媒抽出のグリーン代替法としての可能性を示した。加えて本法は送液ポンプレス化も可能であり、空気ポンプ、酸溶液、界面活性剤および分離塔のみの最少構成要素で、先述の高度分離を発揮し得る。

実機を展開する場合には、泡径・塔径を含めた最適分離条件を基に、その分離塔を多数束ねて運用する、もしくは水槽の中をハニカム状に最適塔径で区切る等の方法で要求処理量に対応できる。その場合、装置のポータブル化も可能であり、消費電力の最少化、高いスケールメモリットと低い設置コストにより採算性向上に寄与できる。さらには、本分離前後における溶液中の固形物除去や界面活性剤の回収等の処理に関しても従来法(回分式)を用いる事で、泡沫分離のみでプロセスを完結できるポテンシャルを持ち得る。

オンサイトの簡便な希少元素の高度分離法が、全国に分散する排出拠点に確立・展開されれば、国内での資源自給の可能性が拡がり、わが国の経済活動の安定化や生産拠点の国内回帰はもとより、資源外交においても寄与するところが大きいと言え、本法はその候補の一つとして挙げる事ができる。

今後は、金やガリウムのみならず、他の希少元素も選択分離の対象として本法での展開が可能となる様、鋭意検討を継続していく予定である。

本研究は平成 21 年度～30 年度まで名古屋大学エコトピア科学研究所(現 未来材料・システム研究所)との共同研究として実施された。

本研究の一部ならびにその関連研究は、内藤科学技術振興財団・環境省科研費(K22011, K2325, 3K123006)、東

北大学多元研(東北発素材技術先導プロジェクト 希少元素高効率抽出技術拠点)、独立行政法人 石油天然ガス・金属鉱物資源機構(JOGMEC、平成 29～30 年度 金属資源の生産技術に関する基礎研究)によって行われた。

本分離法は平成 28 年度リサイクル技術開発本多賞(第 21 回)を受賞した。

最後に本研究を遂行するにあたり、名古屋大学エコトピア科学研究所の鈴木憲司教授、伊藤秀章教授、市野良一教授、神本祐樹准教授、工学研究科の二井晋准教授(現鹿児島大学教授)、名古屋工業大学の北川慎也准教授、大阪大学の岡野泰則教授、ならびに当所の秋田重人氏、石垣友三氏、山口浩一氏および岸川允幸氏のご協力・ご助言の下に実施された。ここに記して謝意を表する。

参考文献

- 1) *Solv. Extr. Res. Dev. Jpn.*, **19**, pp. 1-15 (2012)
- 2) 名古屋市工業研究所 研究報告 **101**, pp. 30-34 (2016)
- 3) 特許第 4500910 号
- 4) R&D 神戸製鋼技報 **63**[2], pp. 28-32 (2013)
- 5) 週間エコノミスト 10/27 号, pp. 18-31 (2019)
- 6) *Sep. Purif. Technol.*, **37**, pp. 127-133 (2004)
- 7) 水環境学会誌 **37A**[2], p. 41 (2014)

炭化ケイ素の共同分析結果*

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 Silicon Carbide

Emiko NONOBE, Yoshiaki OHASHI, Nobuyuki SHIBATA and Satomi ONO

Abstract : Co-operative analysis of silicon carbide has been carried out. The analyzed components were Total-Si, Total-C, Fe, Al, Ca, Mg, Ni, Ti, K, Zr 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、2016年12月から2017年12月まで4回にわたり、炭化ケイ素の共同分析を行った。

炭化ケイ素は、ダイヤモンドとシリコンの中間的な性質を持ち、硬度、耐熱性、化学的安定性に優れることから、研削材、耐火物、発熱体など工業的に広く使用されている。その純度は、焼結の過程や焼結物の性質などに影響する重要な因子となるため、化学組成を決定する化学分析方法は重要である。

炭化ケイ素は代表的なファインセラミックスであるため、東海無機分析化学研究会では、過去にも何度か共同分析試料として採り上げている¹⁾。前回共同分析を行ってから10年程度経過して、参加者も交代している事業者が多いため、共同分析対象試料として、採用することにした。

今回共同研究を行った炭化ケイ素は研削材として利用される比較的粒子径が大きく光沢のある緑色の粉末試料である。

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(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、7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2名が別個に分析結果を報告したため、総データ提出数は8である。以下、機関名は任意のアルファベットで示す。

2. 関連する規格および標準物質

炭化ケイ素の分析方法のJIS(日本産業規格)には、平均粒子径 $1\mu\text{m}$ 以下の粉末を対象試料としたJIS R 1616「ファインセラミックス用炭化けい素微粉末の化学分析方法」²⁾、耐火物を対象試料としたJIS R 2011「炭素及び炭化けい素含有耐火物の化学分析方法」³⁾、研削材を対象試料としたJIS R 6124「炭化けい素質研削材の化学分析方法」⁴⁾がある。日本産業規格以外には、社団法人日本セラミックス協会規格 JCRS 110「ファインセラミック用炭化けい素微粉末中の環境影響成分の化学分析方法」⁵⁾がある。今回の共同分析試料は、粒子径の大きな研削材であるが、JIS R 6124には、表面鉄、表面酸化アルミニウムなどの分析方法についての記載のみで試料の完全分解についての記載がないため、JIS R 1616やJIS R 2011の附属書2(規定)「炭化けい素含有耐火物のICP発光分析方法」等を参考にしながら、共同分析を行った。

炭化ケイ素の標準物質としては、NMIJ(国立研究法人産業技術総合研究所 計量標準総合センター)から頒布されているNMIJ CRM 8001-a(ファインセラミックス用炭化けい素微粉末(α 型))およびNMIJ CRM 8002-a(ファインセラミックス用炭化けい素微粉末(β 型))、JIS R 1616に沿って分析が行われた公益社団法人日本セラミックス協会の認証標準物質であるJCRM R024、R025、R026、耐火物技術協会の炭素分析装置校正用標準物質JRRM 1001-1009等がある。特に全炭素の分析や今回の共同分析では取り上げなかったが遊離炭素の分析では、検量線作成用に炭素含有率が既知の炭化ケイ素標準物質や炭素含有試薬等が必須である。測定試料と燃焼プロファイルや燃焼に要する時間が近い標準物質を検量線用試料として選択することが重要である。

* 本論文を「数種の試料の共同分析結果(第44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、JIS R 1616 の分析項目である全ケイ素(Total-Si)、全炭素(Total-C)、鉄(Fe)、アルミニウム(Al)、カルシウム(Ca)、マグネシウム(Mg)に加え、蛍光X線分析装置による予備測定で検出されたニッケル(Ni)、チタン(Ti)、カリウム(K)、ジルコニウム(Zr)、硫黄(S)を合わせた11項目とした。

今回の共同分析試料は、粒子径が比較的大きな研削材用の炭化ケイ素である。粉砕を行ってから分析に供する場合もあるが、粉砕による汚染の可能性があるので、今回は粉砕せずに分析試料とした。粒子径確認のため、共同分析試料の電子顕微鏡観察(日立ハイテクノロジーズ製S-4800)および粒度分布測定(堀場製作所製LA-910)を行った。電子顕微鏡写真を図1に示す。

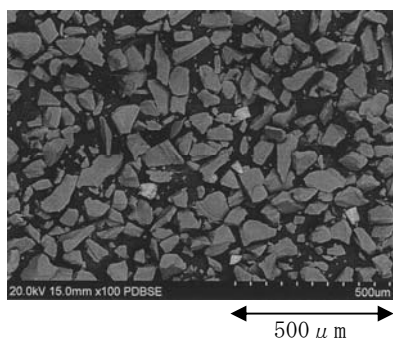


図1 共同分析試料(炭化ケイ素)の電子顕微鏡写真

粒度分布測定結果より、メジアン径が $80\mu\text{m}$ であることがわかった。電子顕微鏡写真と粒度分布測定結果を合わせて考えると、 $80\sim 100\mu\text{m}$ 程度の粒子径のものが多く、 $10\mu\text{m}$ 程度の細かな粒子も混在していることがわかった。

共同分析結果を表1-1(全けい素～マグネシウム)および表1-2(ニッケル～硫黄)に示す。

全けい素

データ数は8で、分析方法はJIS R 1616の方法である凝集重量ICP発光分光併用法が3件、凝集重量モリブデン青吸光光度併用法が1件、脱水重量ICP発光分光併用法が2件、JIS G 1312-1「フェロシリコン分析方法—第1部:けい素定量方法」⁶⁾の方法であるアルカリ融解後塩酸溶解し、過塩素酸白煙処理をする方法が2件であった。

標準偏差の値(0.442)およびCV%(0.6)は前回の共同分析時¹⁾とほぼ同じ値(標準偏差:0.427、CV%:0.6)であった。フェロシリコンの分析方法に沿った過塩素酸白

煙処理を行った方法のデータ2件は、69.18%と69.20%と良く揃っていた。しかし、脱水重量法の2件のデータ(69.01%、69.72%)と凝集重量法の4件のデータ(69.07%、69.74%、68.40%、68.83%)は若干ばらついていた。フェロシリコンの分析方法を採用した2機関は日常的にケイ素の重量法を行っていると思われる。ケイ素の重量法で正確な値を算出するためには、試料調整におけるシリカの損失を防ぐことや、ろ過時の十分な洗浄などの点で熟練が必要だと考えられる。

炭酸ナトリウムによる融解処理では、炭酸ナトリウムが熔融する前に予備加熱を十分に行う必要がある。JIS R 1616に沿った方法(700°C 1時間、 800°C 2時間、 1000°C 20分)で予備加熱を行った機関やさらに長時間(750°C 12時間、 1000°C 3時間)加熱を行った機関もあった。

全炭素

データ数は5で、分析方法は燃焼赤外線吸収法が4件で、JIS R 6124⁴⁾の方法である燃焼容量法が1件である。燃焼赤外線吸収法の加熱方式は、高周波加熱が3件で抵抗加熱が1件である。抵抗加熱の加熱温度は、 1350°C である。高周波加熱方式での助燃剤は、タングステン+鉄、タングステン+スズ+銅、鉄+銅のところがあった。抵抗加熱方式での助燃剤は、スズのみであった。JIS R 1616での燃焼赤外線吸収法での試料採取量は 0.1g となっているが、 $0.02\text{g}\sim 0.05\text{g}$ と試料量を減らして測定した機関が多かった。各装置に適した試料量および助燃剤の種類と使用量を選択することが必要である。市販の燃焼赤外線吸収法の装置は、金属材料中の炭素の定量に用いられることが多く、炭化ケイ素の全炭素定量は試料のはかり取り量が少ないなどの理由から、同一機関での繰り返し測定でも測定値がばらつき精度が悪い場合があった。

鉄

データ数は8で、分析方法はすべてICP発光法である。試料分解方法は、JIS R 1616の炭酸ナトリウム融解(ケイ素分析時のろ液を測定した場合も含む)のデータが6件、加圧酸分解が2件であった。加圧酸分解法では、試料の粒子径が大きいため、24時間の加熱では溶け残り72時間に延長して加熱した機関があった。JIS R 2011では、加圧酸分解法で試料の粒子径が $5\mu\text{m}$ 以上の場合は、酸での分解が難しいと考えられる一部の元素の定量は行わないことになっている。

測定値は、若干ばらついている。この原因として、炭

表 1-1 共同分析結果

単位%

	Total-Si	Total-C	Fe	Al	Ca	Mg
A	69.18 重	29.59 燃赤	0.244 I	0.049 I	0.005 I	0.001 I
B	69.01 重	30.04 燃赤	0.130 I	0.028 I	0.005 I	0.001 I
C	69.20 重	29.92 燃容	0.252 I	0.026 I	0.006 I	0.002 I
D	69.07 重	29.51 燃赤	0.241 I	0.028 I	—	0.004 I
E	69.74 重	—	0.182 I	0.034 I	0.004 I	0.001 I
F	69.72 重	—	0.163 I	0.030 I	0.005 I	0.001 I
G	68.40 重	—	0.195 I	0.039 I	0.004 I	0.002 I
H	68.83 重	29.86 燃赤	0.212 I	0.030 I	0.007 I	0.002 I
平均	69.14	29.78	0.202	0.033	0.005	0.002
標準偏差	0.442	0.225	0.043	0.008	0.001	0.001
CV%	0.6	0.8	21.3	23	20	57

重：重量法、燃赤：燃焼赤外線吸収法、燃容：燃焼容量法、I：ICP 発光法

表 1-2 共同分析結果

単位%

	Ni	Ti	K	Zr	S
A	0.022 I	0.042 I	0.005 I	0.005 I	—
B	0.014 I	0.034 I	0.006 原	0.004 I	0.046 燃
C	0.023 I	0.039 I	0.004 I	0.004 I	—
D	0.026 I	0.042 I	0.004 I	—	—
E	0.018 I	0.040 I	—	0.004 I	—
F	0.023 I	0.038 I	—	0.005 I	—
G	0.015 I	0.034 I	—	0.004 I	—
H	0.020 I	0.039 I	—	0.003 I	0.050 燃
平均	0.020	0.038	0.005	0.004	0.048
標準偏差	0.004	0.003	0.001	0.001	0.003
CV%	22	7.8	17	18	5.9

I：ICP 発光法、原：原子吸光法、燃：燃焼赤外線吸収法

酸ナトリウム融解法では、白金容器と合金化して捕集され低値になる場合や白金容器と合金化した鉄が融成物中に溶出して高値になる場合が考えられる。また、加圧酸分解法の場合は、鉄製の容器からの汚染が考えられる。今回の共同分析試料は粒子径が大きなものであったため、炭酸ナトリウム融解の時間や加圧酸分解時間が長くなる傾向にあった。そのため、白金容器や加圧酸分解容器の汚染の影響が大きくなった可能性がある。白金容器や加

圧酸分解容器の洗浄などの対策が必要である。

アルミニウム

データ数は8で、分析方法はすべてICP発光法である。試料分解方法は鉄と同じである。加圧酸分解法の方が炭酸ナトリウム融解法より分析値が大きい傾向があったが、原因は不明である。

カルシウム

データ数は7で、分析方法はすべてICP発光法である。

試料分解方法は鉄やアルミニウムと同じである。融剤に使用する炭酸ナトリウムにカルシウムが含まれる場合があるため、注意が必要だという意見があった。

マグネシウム

データ数は8で、分析方法はすべてICP発光法である。試料分解方法は鉄、アルミニウム、カルシウムと同じである。低値であるため、データは若干ばらついている。

ニッケル

データ数は8で、分析方法はすべてICP発光法である。試料分解方法は、鉄等と同じである。ニッケルは鉄と同じように白金と合金化する可能性があるため、白金容器の洗浄等の対策が必要である。

チタン

データ数は8で、分析方法はすべてICP発光法である。試料分解方法は、鉄等と同じである。分析値は揃っており、特に問題はなかった。

カリウム

データ数は4で、分析方法はICP発光法が3件で原子吸光法が1件である。試料分解方法は、鉄等と同じである。ICP発光法では感度不足のため測定ができないとの意見があった。

ジルコニウム

データ数は7で、分析方法はすべてICP発光法である。試料分解方法は、鉄等と同じである。分析値は揃っており、特に問題はなかった。

硫黄

データ数は2である。分析方法は、燃焼赤外線吸収法である。加熱方式は、高周波加熱が1件、抵抗加熱が1件である。抵抗加熱の加熱温度は1450℃で燃焼時間は180秒である。助燃剤にはスズ粉末を使用し、試料に覆いかぶせ測定を行っている。硫黄の分析に助燃剤に銅を使用すると低値になるため、高周波加熱の助燃剤には、タングステン+スズ+鉄を使用している。硫黄の分析方法は、JIS R 1616 や JIS R 2011 に規定されていない。硫黄の定量には高温での加熱が必要で、高温まで加熱できる装置がない場合もあるためと考えられる。

今回は、高周波加熱の装置を使用した場合と抵抗加熱を使用した場合で同等の値が得られた。

4. 結 論

今回の共同分析では、炭化ケイ素を共同分析試料として採り上げて検討を行った。炭化ケイ素は、硬度、耐熱

性、化学的安定性において優れた特性を有するため、工業的に重要な材料であり、広く使用されている。そのため、それらの特性を左右する化学組成を正確に定量することが必須である。最近では、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線分析で正確な定量値を算出するためには、分析値が保証された標準物質を用いて検量線を作成することが必要である。標準物質の各元素の分析値の値付けは、酸分解等で試料分解後、重量法、容量法、ICP発光分光分析法などの湿式分析で行われる。特に炭化ケイ素の分析では、含有量の多いケイ素の分析で古典的な重量法が必要になるため、その原理・原則を理解した分析技術者の育成のほか、技術継承の観点からも共同分析の場等における相互研鑽は有効である。

東海無機分析化学研究会のセラミックス部会では、今後も湿式分析を中心として、さらに蛍光X線分析法や炭素・硫黄分析のような機器分析についても測定条件等の検討を行い、共同分析を通してそれぞれの分析機関で行っている方法や規格に沿った方法における各種材料中の元素の定量分析の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ご心から感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 野々部恵美子ら：名古屋市工業研究報告 No. 94, pp. 13-16(2009)
- 2) 日本産業規格 JIS R 1616:2007「ファインセラミックス用炭化けい素微粉末の化学分析方法」
- 3) 日本産業規格 JIS R 2011:2007「炭素及び炭化けい素含有耐火物の化学分析方法」
- 4) 日本産業規格 JIS R 6124:2006「炭化けい素研削材の化学分析方法」
- 5) 日本セラミックス協会規格 JCRS110:2007「ファインセラミックス用炭化けい素微粉末中の環境影響成分の化学分析方法」
- 6) 日本産業規格 JIS G1312-1:2011「フェロシリコン分析方法—第1部けい素定量方法」

ガラスビード法を用いた蛍光X線分析法による 微量有害元素の定量分析

野々部恵美子、川瀬聡、柴田信行、林朋子、松村大植、小野さとみ

Quantitative Analyses of Harmful Trace Elements by an X-ray Fluorescence Spectrometer
using the Fused Bead Method

Emiko NONOBE, Satoru KAWASE, Nobuyuki SHIBATA,
Tomoko HAYASHI, Daiki MATSUMURA and Satomi ONO

Abstract : X-ray fluorescence (XRF) analysis is widely applied for quality control as well as research and development because of its capability to rapidly obtain analytical results. For accurate analysis of trace elements in a sample, it is required to generate a reliable calibration curve with reference materials. However, suitable reference materials for XRF analyses of harmful trace elements are difficult to obtain. In this work, the fused bead method was applied to preparing reference materials for analyzing harmful trace elements in ceramic materials, fly ashes and copper alloys. In the preparation of bead samples, Pb, Cd and Cr were selected as harmful trace elements for ceramic materials and fly ashes, while Sb was selected for copper alloys. Satisfactory accurate calibration curves have been successfully obtained with the beads prepared from the mixture of harmful element(s) and a base material. Furthermore, it was confirmed that quantitative values of Sb in the copper alloys examined showed good accordance with the validated ones. These results indicate that the fused bead method is applicable for rapid and accurate analysis of harmful trace elements in various samples.

1. 緒言

蛍光X線分析法は、元素組成を迅速・高精度に分析できることから、研究開発や品質管理において活用されている¹⁾。標準物質を使用せずFP（ファンダメンタルパラメーター）法で簡易的な定量値を得ることも可能だが、精確な定量分析を行うためには、検量線作成用の標準試料として未知試料と良く似た組成のものを数点用意する必要がある。蛍光X線分析法は、ICP 発光分光分析法のように試料を溶液化するなどの複雑な前処理が不要であるというメリットがあるが、反面、標準試料が作製しにくいという短所がある。均質な試料に対しては、微量域から高含有率まで広範囲で精確な分析が可能だが、不均質な成分偏在には注意が必要である。例えば、鉄鋼試料では、炭化物を形成しやすいクロム(Cr)、タングステン(W)、バナジウム(V)、チタン(Ti)などの元素を定量分析する場合は、測定試料と検量線用標準物質の熱処理条件等の冶金的履歴が近似していることが必要になる²⁾。また、銅合金の蛍光X線分析法に関する JIS H 1292「銅合

金の蛍光X線分析方法」³⁾には、試料が展伸材の場合は展伸材の標準試料を用い、試料が鋳物材の場合は鋳物材の標準試料を用いることとの規定がある。

近年、電気・電子機器の特定有害物質の使用禁止令である RoHS 指令や環境への影響の少ない製品を優先的に購入するグリーン調達制度の推進等により、製品や材料に対する安全性や有害物質の環境影響への懸念が増加している。蛍光X線分析法での精確な定量には、検量線用の標準物質が必要だが、特に微量有害元素を所定量含有する標準物質は入手が困難なことが多い。

上記のように検量線作成用の標準物質は未知試料と良く似た組成のもので、特に金属試料では熱履歴が等しいことなどの条件が必要であること、そもそも有害微量元素を所定量含有する標準物質を検量線作成に必要な数量入手するのが困難であることという問題点に加え、蛍光X線分析法で精確な定量分析を行うには、測定試料の形状の問題がある。測定試料は標準試料と同じ面積の測定に適した平面が必要だが、特に製品では、ネジやナット

など不定形試料であることが多い。この対策としてX線管球から発生するロジウム(Rh)のレイリー散乱線やコンプトン散乱線を利用して形状補正を行う方法が考案されており、検量線定量分析の精確さが改善されている⁴⁾が、さらに複雑な形状の試料にも適用可能かどうかは不明である。

上記のいくつかの問題点を解決するために、ガラスビード法による試料調製を利用して、セラミックス材料中や金属材料中の微量有害元素を迅速・高精度に定量分析する方法について検討を行った。蛍光X線分析法の試料調整方法の1つであるガラスビード法は、試料と融剤を混合及び加熱を行い、ガラス状試料を作製することにより、試料の成分や粒子径の不均一による測定誤差を軽減可能で、主に酸化物セラミックス材料に適用される⁵⁾。試薬調合により、検量線用試料を作成しやすいというメリットもあるため、頻繁に使用されている⁶⁻⁹⁾。

本研究では、試料中の微粒有害元素を迅速に定量分析するために、次の3件について取り組んだ。

① 微量有害元素を所定量含有する認証標準物質が必要数入手できないことという問題の解決のため、数種の酸化物セラミックス測定試料に原子吸光用標準溶液を添加して検量線の作成を検討した。

② 標準物質の種類が少ないため、未知試料と組成が異なる場合が多いこと、また、共存元素による補正を行うと測定時間が長くなるという問題の解決のため、焼却飛灰を仮定した試料に後述するバックグラウンドレシオ法の検量線の適用を検討した。

③ 特に金属試料では、熱処理などの冶金的履歴が近似した標準物質の入手が困難であることやセラミックスのように粉碎処理により粉末を得ることができず形状の影響を受けてしまうという問題の解決のため、通常はガラスビード法を適用しない銅合金中の微量有害元素の定量分析を検討した。

上記の3点について、蛍光X線分析装置(RIGAKU製 Primus IV)を用いて検討を行い、元素組成を迅速・高精度に分析できるという蛍光X線分析装置のメリットをさらに有効活用する可能性について考察した。

2. セラミックス材料中の有害元素の測定

2.1 実験方法

セラミックス材料としてシリカ(SiO_2 , 純度 99.9%)、アルミナ(Al_2O_3 , 純度 99.999%)、ジルコニア(ZrO_2 , 純度

99.99%)を使用し、試料 0.7g に対して 7g の混合融剤($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{LiBO}_2=2:1$, SPEX 社製)を混合した。有害元素として鉛(Pb)、カドミウム(Cd)、クロム(Cr)の濃度が 0~1000ppm の範囲で 6 点の検量線用試料となるように、原子吸光用標準溶液を所定量添加した。ここで、マイクロピペットにより標準溶液を採取したが、700 μL の採取で 5 回の再現性に最大 0.8% の誤差があったため、以後は電子天秤による重量で管理することとした。乾燥後、剥離剤として臭化リチウム(LiBr)の 30% 溶液を 100 μL 添加し、ガラスビード作製装置(Katanax 社製, X-300)にセットした。シリカおよびアルミナでは、1050 $^{\circ}\text{C}$ 、7 分半の加熱でガラスビードを作製できたが、ジルコニアでは溶け残りがあったため、加熱温度を 1100 $^{\circ}\text{C}$ とし、加熱時間を 13 分にした。

2.2 結果及び考察

セラミックス材料のうちアルミナの微粉(粒子径 2~3 μm)は混合融剤とうまく混合せず融解中に試料が浮いている様子が確認でき、融解後に白金のつぼに試料が付着して溶け残っていた。そこで、窒化ホウ素微粉末の湿式分析の方法¹⁰⁾を参考にして、白金のつぼに試料を採取後、エタノール—20%水酸化ナトリウム等容混合溶液を添加し、白金のつぼに密着するように乾固させたのち、融剤を加えてガラスビードを作製することができた。この方法は、アルミナ以外のセラミックス材料にも応用できると考えられる。

シリカ、アルミナ、ジルコニア中の Pb、Cd、Cr について 0~1000ppm の濃度範囲ですべて正確度の良い検量線が得られた。例として、シリカ中の鉛の検量線を図 1 に

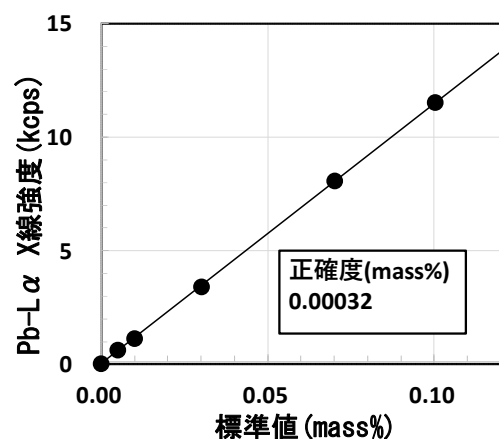


図 1 シリカ中の鉛の検量線

示す。

今後は、これらの検量線を使用し実試料中の微量有害元素の定量分析を行い、試薬調合による微量有害元素の定量方法について、規格等で標準化を進めていくことを検討する必要がある。

3. バックグラウンドレシオ法の検量線による焼却飛灰を仮定した材料中の有害元素の測定

3.1 実験方法

αB～αUまでの範囲で焼却飛灰の半定量分析を行ったところ、PbやCrを含む29元素が検出された。蛍光X線分析による検量線は、共存元素による吸収および励起の影響を受けるため、共存元素の濃度が変わることによって直線性が得られない場合がある。そのため、共存元素（マトリックス）による吸収励起補正が必要となる。多元系の場合のマトリックス補正式を式(1)に示す。

$$W_i = X_i(1 + \sum d_j w_j) \quad \text{式(1)}$$

X_i : 基準検量線による定量値

d_j : 吸収励起補正係数

W_i : i 元素 (定量元素) の含有量

W_j : j 元素 (共存元素) の含有量

つまり、i 元素の含有量を定量するためには、j 元素の含有量が必要になる。共存元素が多い場合は、測定時間が2倍、3倍と長くなってしまふことになる。

そこで、焼却飛灰を仮定した試料中の有害元素の定量分析についてバックグラウンドレシオ法の適応を試みた。焼却飛灰はもともと廃棄物であり含有元素は日々変動する。鉛などの重金属を多く含むため、管理が必要である。

バックグラウンドレシオ法とは、バックグラウンドX線の波長は、ピークX線（例えば、Pb-La）の波長に近いので、共存元素からの影響がほぼ等しいとみなし、マトリックス影響を補正するものである。軽元素が主成分の試料中の微量な重元素成分の分析に有効な方法である。エネルギー分散型の装置を使用し、医薬品不純物元素分析へ応用した例が報告されている¹¹⁾。測定元素やマトリックスの変化にどこまで対応可能なか不明な点があるため、今回、波長分散型の装置で焼却飛灰を仮定した試料への適用を試みた。レシオ法の原理をPb-Laを例にとり、図2および式(2)に示す。

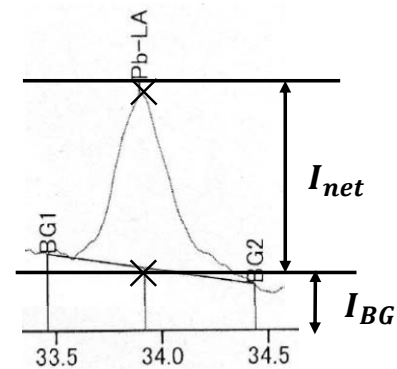


図2 バックグラウンドレシオ法の原理

$$I_c = \frac{I_{net}}{I_{BG}} \quad \text{式(2)}$$

I_c : 補正後の X 線強度 (強度比)

I_{net} : 標準化前のネット X 線強度

I_{BG} : バックグラウンド X 線強度

焼却飛灰を仮定した材料として、SiO₂:CaO=70:30 および SiO₂:CaO=30:70 の比で混合した試料を使用し、試料 0.7g に対して 7g の混合融剤を混合した。

有害元素として、Pb、Cd、Cr の各濃度が 0~1000ppm の範囲で 6 点の検量線用試料となるように、原子吸光用標準溶液を所定量添加した。以後、2.1 のシリカおよびアルミナと同様にガラスビードを作製した。

3.2 結果及び考察

焼却飛灰を仮定した試料 (SiO₂:CaO = 70:30 および SiO₂:CaO = 30:70) 中の Pb、Cd、Cr の検量線は、バックグラウンドレシオ法を用いることにより、共存元素の影響を減少することができた。例として、鉛の通常の検量線 (縦軸: Pb-La X線強度(kcps)) を図3に、バックグラウンドレシオ法の検量線 (縦軸: Pb-La/BG 強度比) を図4に示す。

図3および図4より、バックグラウンドレシオ法を用いることにより、検量線の正確度が 0.0054mass% から 0.00089% に改善され、SiO₂:CaO = 70:30 と SiO₂:CaO = 30:70 の鉛の測定値が 1 本の検量線で表せることがわかった。バックグラウンドレシオ法の検量線を使用することにより焼却飛灰を仮定した試料中の有害元素の定量分析で共存元素の影響が減少し、測定時間の短縮が可能になる。

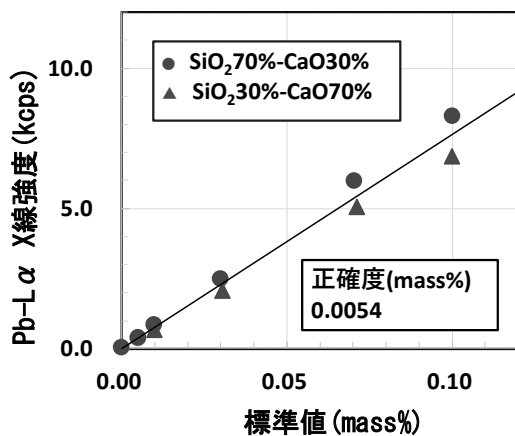


図3 シリカーカルシウム中の鉛の検量線

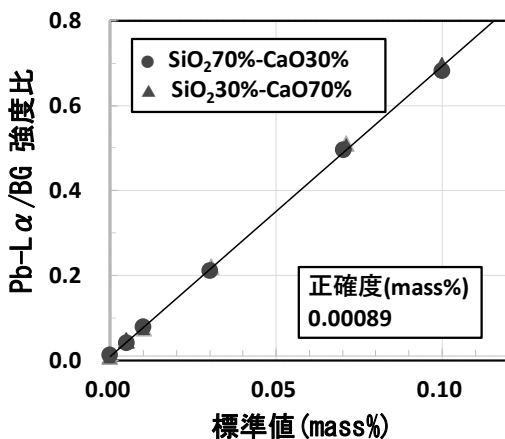


図4 シリカーカルシウム中の鉛の検量線 (バックグラウンドレシオ法)

4. 銅合金中の有害元素の検量線作成および認証標準物質の定量分析

4.1 実験方法

白金るつばに純銅(99.99%)を0.35g秤量し、硝酸(1+1)5mLを加えて溶解後乾固し、融剤6.5g、酸化剤として硝酸リチウム(LiNO₃)0.5g、剥離剤として臭化リチウム(LiBr)0.4gを添加した。有害元素としてアンチモン(Sb)の濃度が0~0.4mass%の範囲で6点の検量線用試料となるように、原子吸光用標準溶液を所定量添加した。ガラスビード作製の昇温条件として、1050℃、7分加熱の前に、試料の酸化を目的に550℃~750℃まで20℃/minでゆっくり昇温するプロセスを設けた。次に、銅合金の認証標準物質を同じように硝酸に溶解後乾固し、検量線用試料と同様にガラスビードを作製した。作成した検量

線を使用して認証標準物質中のSbの定量分析を行った。

4.2 結果及び考察

銅合金の認証標準物質に硝酸(1+1)5mLを添加して溶解したところ、スズ(Sn)やケイ素(Si)を多く含有する試料(C32X SEB50, Sn:5.28%, C31X WSB40, Si:4.40%)では、多量の残渣が認められたが、乾固後白金るつばに混合融剤および剥離剤を添加し融解することにより、透明なガラスビードを作製することができた。ICP発光分光分析法等では、ろ過および洗浄し、さらにろ過後のろ紙の残渣を灰化後融解処理するなどの処理が必要になるが、今回のガラスビード法では乾固した白金るつばに混合融剤を入れてそのままガラスビード作製が行えるので、試料調整時間の短縮になる。

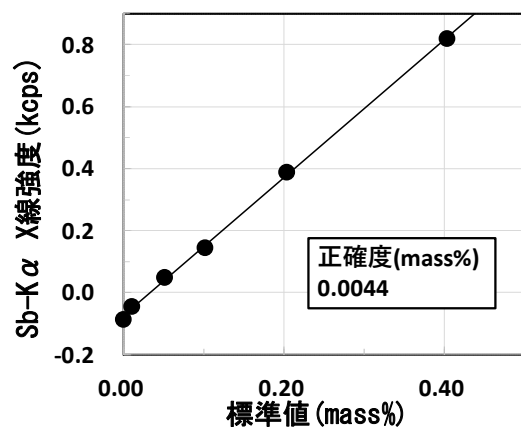


図5 銅合金中のアンチモンの検量線

表1 銅合金中のアンチモンの定量分析結果

	mass%			
認証標準物質	C32X WSB60	C31X WSB40	C32X SEB10	C32X SEB50
認証値	0.003	0.0335	0.358	0.0344
測定値	0.004	0.034	0.364	0.035

銅合金中のアンチモンの検量線作成結果を図5に、認証標準物質の定量分析結果を表1に示す。図5より、銅合金中のSbについて、0~0.4mass%の濃度範囲で正確度0.0044mass%の検量線が得られた。この検量線を使用し、各認証標準物質中のSbの定量分析を行ったところ、表1に示すように、全ての測定値について認証値に近い値が得られた。銅合金中のSbの定量分析について、硝酸で溶

解後、ガラスビードを作製する方法が有効であることが分かった。今後は、その他の元素についても、同様の方法が適用可能かどうか検討する予定である。

5. 結 言

ガラスビード法を用いた蛍光X線分析法による微量有害元素の定量分析について3件の検討を行い、セラミックス材料中および金属材料中の微量有害元素の迅速・高精度な定量分析法について以下の有益な結果が得られた。

①各種酸化物セラミックス中の有害元素について、正確度の良い検量線が得られた。ガラスビード試料の調整方法の問題点についても解決することができた。

②焼却飛灰を仮定した試料中の有害元素について、バックグラウンドレシオ法の検量線を使用することにより共存元素の影響が減少され、測定時間を大幅に短縮することができた。組成が異なる試料でも同一の検量線を使用できる可能性があることが分かった。

③通常はガラスビード法を適用しない銅合金中の有害元素の定量分析について、簡単な酸分解を組み合わせ透明なガラスビード試料を得ることができた。純銅に所定量の有害元素を添加した数点のガラスビード試料を用いて良好な検量線を作成できた。この検量線を使用し、認証標準物質中の有害元素の定量分析を行ったところ、全ての試料で認証値に近い値が得られた。この結果、冶金的履歴や形状が異なる試料も同一の検量線で定量分析が行えることがわかった。

以上の結果を基に今後は、測定対象試料の種類および測定元素の範囲拡大を進め、迅速・高精度な測定が行える蛍光X線分析法をさらに活用することにより、研究開発や品質管理を効率よく行えるように貢献したいと考えている。

参考文献

- 1) 例えば、平井昭司 [監修]、社団法人日本分析化学会 [編]: “現場で役立つ金属分析の基礎” 第10章 蛍光X線分析法, オーム社, p. 223 (2009)
- 2) 日本産業規格 JIS G 1256:2013 「鉄及び鋼—蛍光X線分析方法」
- 3) 日本産業規格 JIS H1292:2018 「銅合金の蛍光X線分析方法」
- 4) 松田賢士、水平 学、山本信雄: X線分析の進歩, **37**, pp. 121-132 (2006)

- 5) 渡辺 充: リガクジャーナル, **45**, pp. 19-24 (2014)
- 6) 日本産業規格 JIS M 8205:2000 「鉄鉱石—蛍光X線分析方法」
- 7) 日本産業規格 JIS R 2216:2005 「耐火物製品の蛍光X線分析方法」
- 8) 日本産業規格 JIS R 5204:2019 「セメントの蛍光X線分析方法」
- 9) 高原晃里、森山孝男、山田康治朗: X線分析の進歩, **47**, pp. 271-277 (2016)
- 10) 日本セラミックス協会規格 JCRS108:2005 「ファイレンセラミックス用窒化ほう素微粉末の化学分析方法」
- 11) 中尾隆美、市丸直人、古川博朗、鈴木桂次郎、寺下衛作、西埜 誠、越智寛友: X線分析の進歩, **48**, pp. 249-265 (2017)

低環境負荷材料を用いた高機能表面処理についての研究

八木橋信

High Performance, Low Environmental Impact Surface Treatments

Makoto YAGIHASHI

1. 緒言

本稿では、平成 28 年度から平成 30 年度にかけておこなった国立研究開発法人産業技術総合研究所(以下、産総研と呼ぶ)との共同研究について報告する。本共同研究では、産総研が持つ技術シーズを中小企業向けの産業応用へと結び付けることを目的とした。産総研では、各種構造物材料に機能性被膜をコーティングして高機能化する研究を進めており、特に環境負荷の高い有機フッ素化合物に依存しない環境負荷の低いユビキタス(汎用)元素を用いることを特徴としている。ここでは、本研究で目指した防汚・防食という機能に必要な要件と、表面に求められる化学的な性質について解説し、産総研と共同で実施した基礎研究についての概要を報告する。

2. 汚れがつかない・落ちやすい表面

古来から「蓮は泥より出でて泥に染まらず」と例えに出るほど、蓮の葉(図 1 参照)の自浄作用は広く知られ、近年は自己浄化性の代表例として取り上げられる。表面に付着したゴミは降り注いだ雨にからめとられ、球状に丸まり容易に滑落する。この現象は一般に超撥水と呼ばれており、明確な定義はないが、材料表面と水滴の表面が成す角(接触角: θ)が $\theta > 150^\circ$ となる状態とされている。超撥水表面は、最表面が水を退ける撥水性をもち、さらに数~数百 μm 程度の微細構造が組み合わさることで実現される。蓮の葉の場合には、表面から分泌されるワックスがピラー状に並ぶことで、撥水性と微細構造が同時に構築されている。微細構造は摩擦などの機械的衝撃に弱い、自然界であれば継続的に供給されるワックスで自己修復されるため、機能が維持される。しかしながら、微細構造が無い平滑な表面の方が透明性・耐摩耗性等を確保でき、より幅広い活用範囲を期待できる。

3. 表面に求められる化学的性質

蓮の葉のような微細構造を持たない平滑な表面では、有機フッ素化合物で表面を覆っても接触角は 120° 程度、フッ素を用いない場合では 110° 程度が限度で、超撥水と呼ばれる 150° 以上を実現することは困難である。それでは、表面に付着した液体をスムーズに滑落させることのできる平滑な面は実現できないのであろうか。実は液滴の滑落し易さは、動的接触角と呼ばれる、液体が濡れ広がる時と、逆に収縮していく時の接触角がポイントとなる。図 2 (a) に拡張収縮法と呼ばれる動的接触角の測定方法を示す。液滴が拡張する際の接触角を前進接触角 (θ_A)、液滴を収縮させる際の接触角を後退接触角 (θ_R) とし、この差を接触角ヒステリシス ($\Delta\theta = \theta_A - \theta_R$) と呼ぶ。 $\Delta\theta$ が大きい表面では、図 2 (b) に示すように液滴が材料表面にピン止めされて滑落しづらくなる。一方、 $\Delta\theta$ が極めて小さい表面では、接触角が大きくなっても液滴は重力による変形をほぼ起こさず、スムーズに滑落する。つまり、超撥水表面のように微細構造を付与したり、より低い表面エネルギーとなるよう環境負荷の高い有機フッ素化合物を用いなくても、液滴の除去性が高い表面は形成できるのである。

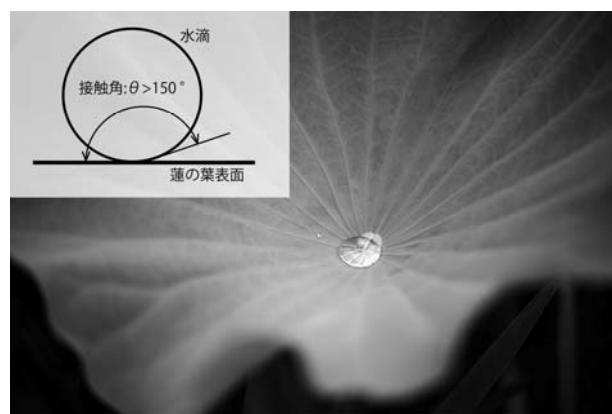


図 1 超撥水性を示す蓮の葉

それでは、表面をどれくらいの厚みで修飾すれば動的接触角を制御できるのか。一般的な塗装では、数十～百数十 μm の皮膜が形成されるが、表面に機能を付与するには、材料最表面のわずか数 nm を修飾すれば十分である。図 3 は表面を 2 nm 程度の単分子膜(n-オクタデシルトリメトキシシラン:ODS)と、UV オゾン洗浄を施した領域でパターンニングした純アルミニウム板(A1050)である¹⁾。単分子膜は可視光の波長と比べて十分に薄いため、図 3 (a)のように見た目にはまったく変化がないが、水をかけると図 3 (b)のように濡れ性の違いが顕在化する。ODS は A1050 表面へ共有結合で強固に結合し、母材が剥ぎ取られるような機械的な損傷がなければ機能は維持される。

4. 様々な液体に対して低ヒステリシスを示す様々な金属への表面処理²⁾

ポリメチルヒドロシロキサン(PMHS)を用いて、アルミニウム、チタン、鉄、ニッケル、銅など、様々な金属表面を処理し、様々な液体(水、ジヨードメタン、n-ヘキサデカン、2-プロパノール)に対して、極めて低い接触角ヒステリシス ($\leq 5^\circ$) を呈する、厚さ 2~10 nm のごく薄い皮膜を形成することに成功した。金属基板表面は n-ヘキサと純水で洗浄し、UV オゾン洗浄(UVU/172 nm)によって親水化した。基板表面に 2 滴の PMHS 溶液を滴下し、基板表面全体に広げた後、容器に密閉し、0.5~48 時間、60~100 $^\circ\text{C}$ に設定したオープン内に静置した。表面に形成された皮膜の膜厚は 2~10 nm 程度であり、前述の様々な液体に対して、 $\Delta\theta \leq 5^\circ$ かつ低い転落角($\leq 8^\circ$)を示した。有機フッ素化合物を必要とせず、簡便で環境負荷の低い新しい表面処理手法を確立した。

5. 昆虫を滑落させる表面の研究³⁾

平滑面への処理は自然環境、昆虫の付着防止などにも有効か。代表として、てんとう虫で調査した。てんとう虫の足の表面には、表面からアルコール、脂肪酸、炭化水素類を分泌する絨毛の生えたパッドがあり、逆さまの状態でもガラス面を歩くことができる。表面を有機フッ素化合物などで化学的な修飾を施したり、平滑な面から凹凸をつけたものなど 8 種類の試料を用意し、それら表面での、てんとう虫の牽引力を調べた。化学的な修飾の影響はほとんどみられなかった一方で、表面に凹凸構造をつけると、牽引力が低下することがわかった。

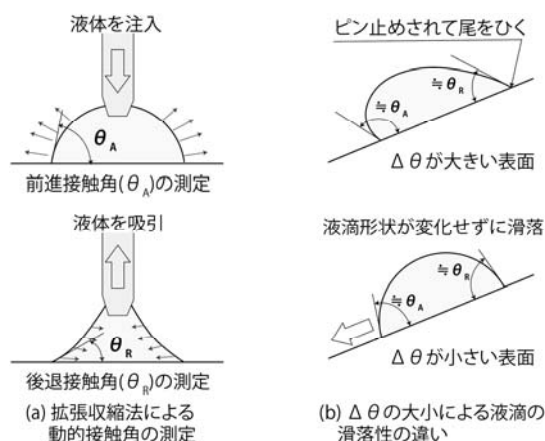


図 2 動的接触角の測定とその影響

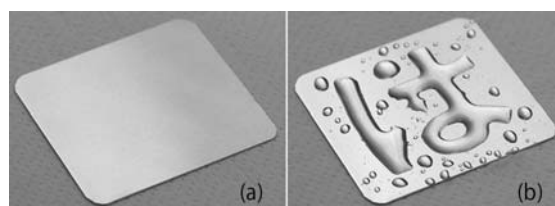


図 3 単分子膜でパターンニングした純アルミニウム板

6. 結言

表面を低接触角ヒステリシス化し、平滑な面でも様々な液体が滑落しやすくする表面処理を開発した。一方で、自然の昆虫を対象としたような場合には、平滑面の化学的修飾ではなく、凹凸構造等が必要であることもわかり、また別のアプローチが必要であることも示唆された。

参考文献

- 1) 八木橋信: 「単分子膜による表面修飾」, 防錆管理, **61**[1], pp. 17-26, 一般社団法人日本防錆技術協会 (2017)
- 2) Narendra Singh, Hiroshi Kakiuchida, Tomoya Sato, Roland Hönes, Makoto Yagihashi, Chihiro Urata, and Atsushi Hozumi: “Omniphobic Metal Surfaces with Low Contact Angle Hysteresis and Tilt Angles”, *Langmuir*, **34** [38], pp. 11405-11413 (2018)
- 3) Matt W. England, Tomoya Sato, Makoto Yagihashi, Atsushi Hozumi, Stanislav N. Gorb and Elena V. Gorb: “Surface roughness rather than surface chemistry essentially affects insect adhesion”, *Beilstein J. Nanotechnol*, **7**, pp. 1471-1479 (2016)

顕微ラマン分光とデジタル画像相関法を組み合わせた CFRP の微小部ひずみ測定技術の開発

二村道也

Development of Microarea Strain Measurement Technique in CFRP using Micro Raman Spectroscopy
with Digital Image Correlation

Michinari FUTAMURA

1. 緒言

顕微ラマン分光を用いたひずみ測定技術は、非接触で μm オーダの高い空間分解能を持つことが特徴である。当所は、この技術で炭素繊維強化プラスチック (CFRP) の炭素繊維一本毎のひずみを測ることにより、繊維応力や繊維・樹脂界面を評価する技術を有している。本稿では、この技術とデジタル画像相関法 (DIC) を組み合わせた新しい取り組みについて報告する。

顕微ラマン分光を用いたひずみ測定技術は、光と物質が相互作用して発せられるラマン散乱光の波数が、ひずみに比例して変化する性質に基づいており、励起レーザを対物レンズで数 μm に絞って照射することで、微小部に限定したひずみ測定を実現している。照射点は、顕微鏡画像を観察しながら位置決定するため、直径 $5\mu\text{m}$ の炭素繊維でもピンポイントでひずみが測定できる¹⁻³⁾。

一方、DIC は対象物表面のランダムパターンの移動量を画像解析してひずみを求める技術である。DIC は、視野全域で十分なコントラストを得る難しさやレンズの収差が測定精度に悪影響を及ぼす欠点がある一方、全視野のひずみを一度に視覚化できる利点がある。上述のように、顕微ラマン分光は顕微鏡観察を伴う測定のため、その画像を DIC に利用できれば、顕微ラマン分光装置上で局所ひずみと面内ひずみの同時測定が実現する。

顕微ラマン分光は、炭素繊維一本毎のひずみが測定できる希少技術であるが、この技術だけで CFRP の評価を完遂するのは現実的でない。DIC を相補利用し、応力集中部や損傷箇所を特定した上で、顕微ラマン分光を集中的に活用すれば、効果的、効率的な評価が可能となる。

本研究では、顕微ラマン分光装置の顕微鏡画像を利用して DIC を試み、CFRP 試験片の繊維ひずみと面内ひずみの同時測定の可能性を検証した。

2. 顕微ラマン分光装置

顕微ラマン分光装置には、He-Ne レーザ (波長 633nm) を搭載した (株) 堀場製作所製 SuperLabram を使用した。装置の落射型の顕微鏡は、図 1 に示すように、光路切替えユニットを備えており、白色光で撮影した CCD カメラ画像をモニターで観察しながら位置決定した後、光路をレーザに切替えると、視野中央にレーザが照射される仕組みである。通常の操作手順で、測定点周辺の画像が得られることから、本研究では位置決定時に白色光で撮影した顕微鏡画像を DIC に利用した。

顕微鏡の XY ステージには、小型材料試験機 (株) 三弘製 ISL-T300 を設置した。図 2 に示すこの試験機は、両側のチャックが同期して駆動する構造のため、観察点がずれにくい特徴がある。顕微鏡画像は視野が狭く、通常の片側駆動の試験機では、試験片の変形に連動して観察点が移動するため、視野から外れ見失う可能性が高い。DIC は変形前後の画像に同一観察点が存在することがパターン追跡の要件であることから、観察点が視野から外れるのを防ぐため、両側駆動の材料試験機を使用した。

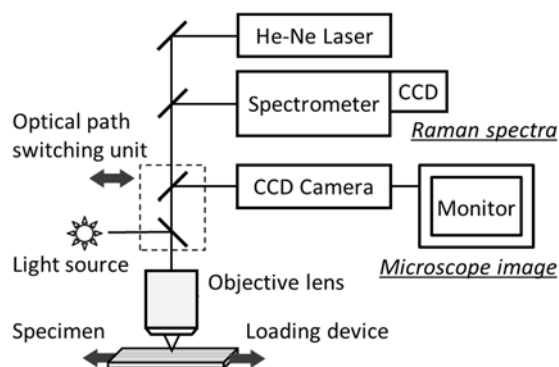


図 1 顕微ラマン分光装置

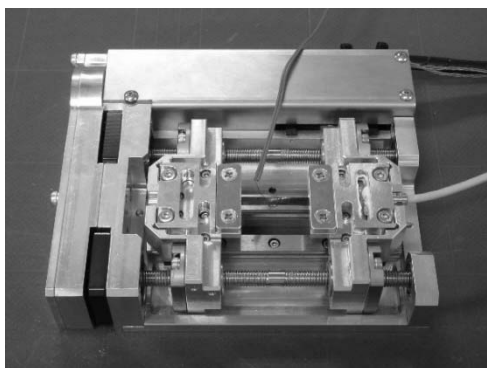


図2 小型材料試験機

3. 試験片および検証方法

3.1 試験片

試験片は、エポキシを含浸した炭素繊維の一方方向プリプレグ（三菱レイヨン（株）製 HRX350G）を加熱プレスして製作した。形状を図3に示す。

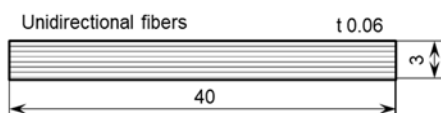


図3 試験片

3.2 顕微ラマン分光による繊維のひずみ測定

試験片の表面近傍の炭素繊維を対象として測定したラマンスペクトルを図4に示す。図中には、プリプレグをアセトンで洗浄し、エポキシを除去した繊維のスペクトルも示した。繊維単体のスペクトルとの比較から、試験片の1330、1600、2650 cm^{-1} 付近のピークは炭素繊維に由来し、その他のピークはエポキシに由来することが分かる。このひずみ測定技術は、炭素繊維のラマンピークがひずみに比例してシフトすることを利用し、ピーク波数をカーブフィットして求める。エポキシ由来のピークが重畳し、独立性や対称性が低い場合、カーブフィットが難しく、ひずみの測定精度に悪影響を及ぼすため、本研究ではエポキシの影響が少ない2650 cm^{-1} 付近のピークをひずみ検出に利用した。

試験片の炭素繊維に発生するひずみは、事前に繊維単体で求めたピーク波数とひずみの比例関係式を利用して求めた。同種の炭素繊維に所定のひずみを加えながらラマンスペクトルを測定した結果、図5に示すひずみ ϵ とピーク波数 ν の関係が得られた。以下では、この比例関係式を利用して繊維のひずみを算出した。

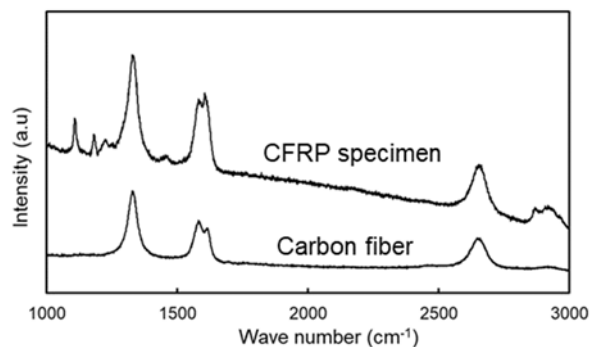


図4 炭素繊維のラマンスペクトル

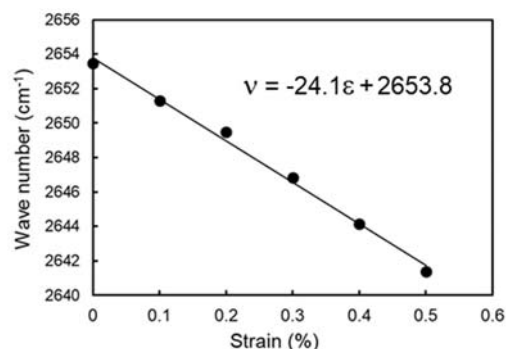


図5 ひずみとピーク波数の関係

3.3 DICによる試験片の面内ひずみ測定

DICは、対象物表面のランダムパターンを追跡してひずみを測定する技術であり、通常はスプレーした塗料の飛沫をパターンに利用することが多く、CFRPに適用した例もある⁴⁻⁶⁾。しかし、本試験片は、表面近傍の繊維や凹凸が構成する不規則な濃淡像がランダムパターンに利用できると考えられたことから、特別な処理はしなかった。変形前後で撮影した画像は、解析ソフトGOM Correlateでひずみに変換した。

3.4 引張試験による同時測定の検証

試験片に接着したひずみゲージの値を基準に、小型材料試験機で試験片を引っ張り、ひずみを一定に保持した状態で、繊維に発生するひずみを顕微ラマン分光で、測定点周辺のひずみ分布をDICで測定した。繊維のラマンスペクトルを測定する際は、100倍の対物レンズでスポット径を1 μm に絞ったレーザを繊維一本毎に照射した。DICに利用する顕微鏡画像は、被写界深度やパターンの質を考慮し、10倍の対物レンズで撮影した。その際の観察視野は720 \times 540 μm であった。引張試験の様子を図6、各々のひずみ測定部位および範囲の概略を図7に示す。

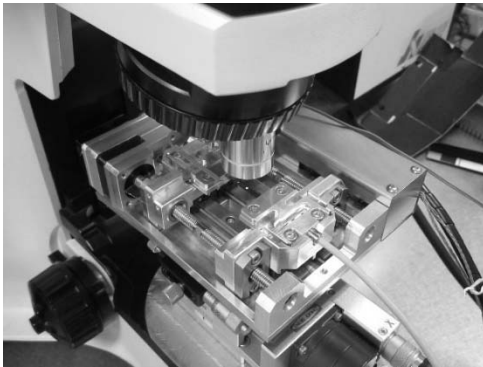


図6 XY ステージ上での引張試験

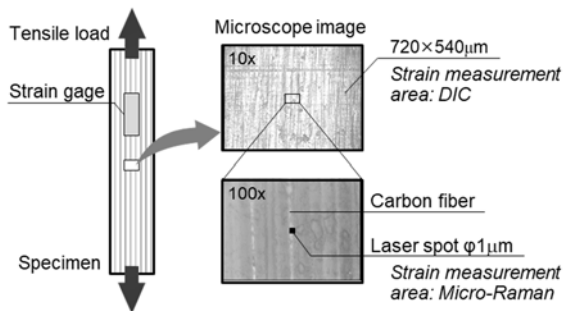


図7 ひずみ測定部位および範囲

4. 検証結果

ひずみゲージの値を基準に試験片をひずみ 0.1%まで引っ張った際の炭素繊維のラマンスペクトルを図8に示す。繊維の 2650cm^{-1} 付近のピークは、引っ張りにより低波数側にシフトしている。ピーク波数をカーブフィットして求め、上述した比例関係式に代入してひずみに換算した。近接する繊維3本の測定結果を表1に示す。

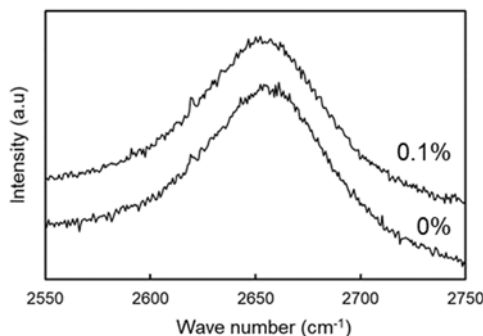


図8 引張時のラマンスペクトル

試験片の繊維には、無負荷でも 0.05~0.08%の圧縮ひずみが発生している。これは、試験片を製造する際の加熱冷却過程で繊維に加わった圧縮の残留ひずみを検出したものである。ひずみゲージの値を基準に試験片を 0.1%に引っ張ると、繊維のひずみもおおよそ 0.1%増えている。

試験片は、繊維が引張方向に配向していることから、界面はく離や繊維破断が起こらなければ、繊維のひずみは、試験片に加えたひずみの分だけ増加するはずであり、実験ではこの予想通りに変化した。

表1 引張時の繊維ひずみ

ひずみゲージ (%)	繊維の引張ひずみ (%)		
	Fiber A	Fiber B	Fiber C
0	-0.05	-0.08	-0.07
0.1	0.04	0.04	0.04
変化量	0.09	0.12	0.11

試験片の変形前後の顕微鏡画像を使用し、DIC 解析ソフトで引張方向のひずみに変換、平均化処理した結果を図9に示す。また、顕微ラマン分光で繊維のひずみを測定した中央部を含む断面のひずみ分布を図10に示す。

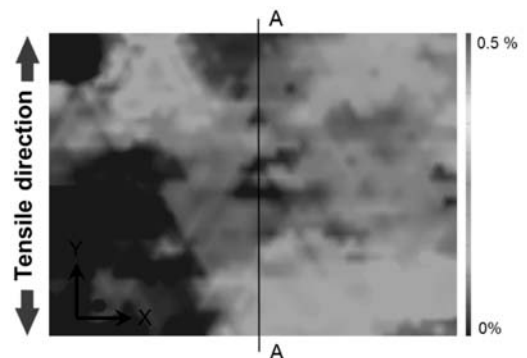


図9 引張方向のひずみ分布

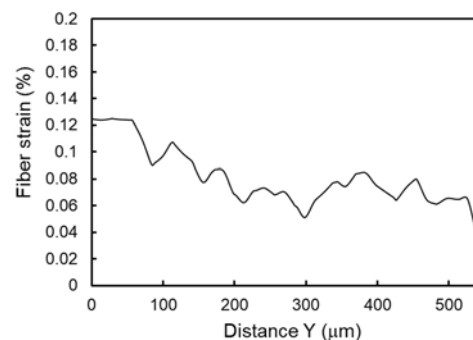


図10 A-A 断面のひずみ

A-A 断面のひずみはやや変動しているが、中央付近の平均値は 0.08%を示した。試験片に加えたひずみとほぼ等しいことから、顕微ラマン分光装置の顕微鏡画像をDICに利用すれば、CFRPの繊維ひずみと面内ひずみの同時測定が可能なが分かった。

5. まとめ

顕微ラマン分光装置上で DIC と組み合わせてひずみを測定する技術の開発を目的に、CFRP 試験片の繊維ひずみと面内ひずみの同時測定を試みた。

試験片の繊維や凹凸が構成する不規則な濃淡像をランダムパターンとして認識させ、これを DIC により追跡することで面内ひずみが測定できた。ひずみゲージの値を基準に試験片を 0.1% に引っ張った状態で、顕微ラマン分光と DIC で測定した中央付近のひずみはほぼ等しく、同一装置上で顕微ラマン分光と DIC によるひずみの同時測定が実現した。

しかし、DIC に利用した顕微鏡画像は、10 倍の対物レンズを使用しても視野全域で焦点を合わせるのが難しく、解像度も低かった。画像の解像度や質を向上させ、DIC の解析精度を高めることが課題であるが、顕微ラマン分光と DIC を組み合わせた CFRP の新しいひずみ測定技術の可能性を示すことができた。

6. 謝辞

本研究は、公益財団法人内藤科学技術振興財団の平成 28 年度の研究助成金を受けて実施しました。ここに記して謝意を表します。

参考文献

- 1) C. Galiotis, D. N. Batchelder: *Journal of Materials Science Letters*, **7**[5], pp. 545-547 (1988)
- 2) 三宅卓志, 大野信忠, 水野衛, 山川太一郎: 日本機械学会論文集 A, **64**[620], pp. 1375-1385 (1998)
- 3) 二村道也, 三宅卓志, 藤吉俊希, 福澤瞬, 大野信忠: 材料, **57**[5], pp. 442-447 (2008)
- 4) Z. Y. Wang, H. Q. Li, J. W. Tong, M. Shen, F. Aymerich, P. Priolo: *Composites Science and Technology*, **68**[9], pp. 1975-1980 (2007)
- 5) 平野義鎮: 可視化情報学会論文集, **38**[138], pp. 26-31 (2015)
- 6) 高田雄太, 三宅卓志, 鳥羽景介, 二村道也: 日本機械学会 M&M 材料力学カンファレンス 2016, OS12-10 (2016)

非破壊検査に向けたテラヘルツ波透過データの処理方法

村瀬真、川瀬晃道*

Processing Method of THz Wave Transmission Data for Non-destructive Testing

Makoto MURASE and Kodo KAWASE*

1. 緒言

テラヘルツ (THz) 波は、電波と光の境界領域にあり、両方の技術を応用できる興味深い電磁波である。光や電波は、波長に合わせて様々な分野に応用されており、技術も発達している。しかし、その中間に位置する THz 波帯ではこれまで、技術的な課題から未開拓の電磁波帯であり、このことを「テラヘルツ・ギャップ」と呼ぶこともある。しかし近年、THz 波の発生器の出力や検出器の感度が劇的に向上してきているとともに、より電波側に位置するミリ波帯の技術も普及してきたため、この帯域の実用化に向けた動きが活発化し、通信、セキュリティ、医療・バイオ、農業・食品など様々な分野への応用が期待されている。THz 波は、可視光域で不透明な紙や木材、プラスチック、乾燥食品などに対して適度な透過性を有し、また、電波帯では最も波長が短く分解能でも有利なことから、非破壊検査への応用も期待されている。

THz 波は、可視光のような測定系を構築できることが特徴の 1 つであるが、複数量度の投影像から断面像を再構成する CT (Computed Tomography) 解析などの非破壊検査への応用では、屈折などの影響が障害となる恐れがある。厚みの薄い試料では、比較的鮮明な投影像が得られるが、厚い試料では屈折による光路の変化を無視できず、理想的な投影像が得られないため、再構成しても実際の断面像は得られない。

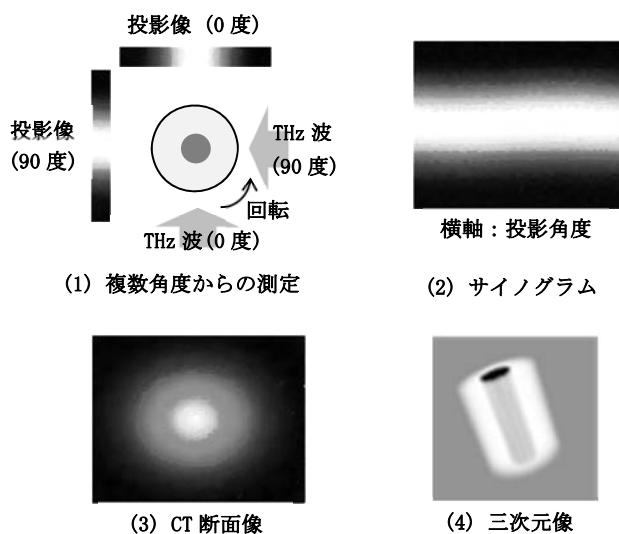
このような背景から、屈折の影響を無視できない試料に対する、非破壊検査に向けた測定方法、及び、データ処理方法の開発が望まれる。本研究では、CT 断面像の再構成技術の点から、屈折を無視できない厚みのある試料への応用を検討した¹⁾。

2. 実験方法

2.1 測定系

実験には、高出力・高ダイナミックレンジであることから THz 波帯の有力な発生器である、光注入型 THz 波パラメトリック発生器 (injection-seeded THz-wave Parametric Generator : is-TPG) を用いた。測定に用いた周波数は 0.9THz とした。

投影像の測定から三次元像の作成までの手順を、図 1 に示す。この図では、外周部よりも中心部で THz 波の吸収が大きい円柱試料を 1 次元的にスキャンして、特定の高さでの投影像を測定する (1)。データは透過波の強度として得られるため、これを吸光度に変換する。試料を円柱中心で回転させ、180 度、又は、360 度範囲から測定することで、投影角度と吸光度の関係をあらわす (2) のサイングラムが得られる。サイングラムに対して、後述する再構成処理を行うことで、測定した高さでの (3) のような CT 断面像が得られる。複数の高さで断面像を作成し積層することで、(4) の三次元像が得られる。



*名古屋大学

2.2 断面像の再構成

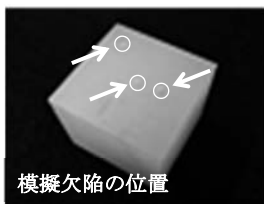
CT では、断面像はサイノグラムから再構成して得られる。現在、最も普及している再構成法は、フィルタ補正逆投影 (Filtered Back Projection : FBP) 法である。近年、医療分野では、少ない投影角度数からも鮮明な断面像が得られる、圧縮センシングを用いた逐次近似法が注目されている。

2.3 実験内容

屈折を無視できない厚みのある試料として、図 2 のような欠陥に見立てた $\phi 1\text{mm}$ の穴を 3 個有する、ブロック試料を用いた。このような試料では通常、屈折などの影響から、CT 断面像は実際とは大きく異なるものとなる。しかし、試料に対して垂直入射する条件 (0 度、90 度、180 度、270 度) では屈折の影響が小さいため、この 4 角度からの投影のみを用いることで、より実際に近い断面像を得られることが期待できる。投影角度数が少ないため、再構成方法には、圧縮センシングを用いた逐次近似法を用いた。求めたい断面像を \mathbf{x} 、測定した投影データを \mathbf{y} 、断面と投影間の関係を係数行列 \mathbf{C} として、解くべき問題を、「方程式 $\mathbf{C}\mathbf{x} = \mathbf{y}$ を \mathbf{x} について解く」とした。投影角度数から解が一意に定まらないため、次の目的関数 $Q(\mathbf{x})$ を導入し、これを最小化する \mathbf{x} を、共役勾配法で求めた。

$$Q(\mathbf{x}) = \frac{1}{2} \|\mathbf{C}\mathbf{x} - \mathbf{y}\|_2^2 + \lambda_{TV} \|TV(\mathbf{x})\|_1 + \lambda_{WL} \|WL(\mathbf{x})\|_1$$

($\|\cdot\|_2$: L2 ノルム, $\|\cdot\|_1$: L1 ノルム, $TV(\mathbf{x})$: \mathbf{x} の全変動によるエッジ画像, $WL(\mathbf{x})$: \mathbf{x} のウェーブレット変換, $\lambda_{TV} \cdot \lambda_{WL}$: 定数)



材質: ポリプロピレン
屈折率: 1.51 (@0.9THz)

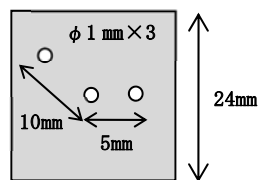


図 2 測定に用いた試料

3. 結果と考察

結果を図 3 に示す。(a)は、360 度範囲・5 度間隔で測定した投影像から再構成した結果である。実際の試料断

面は四角形であるが、FBP 法、逐次近似法ともに円形となってしまう。なお、内部の 3 個の点は、模擬欠陥を示している。(b)は、垂直入射の 90 度間隔で測定した投影像から再構成した結果である。FBP 法では試料形状の把握が難しいが、逐次近似法では、実際に近い形状が得られた。内部に模擬欠陥が 6 個出ているが、これは投影角度数の極端な不足から、偽の欠陥が出現してしまっている。逐次近似法の、(a)と(b)の再構成像では、実際の模擬欠陥位置が重なるため、比較することで、図 4 のように欠陥位置を絞り込むことができた。

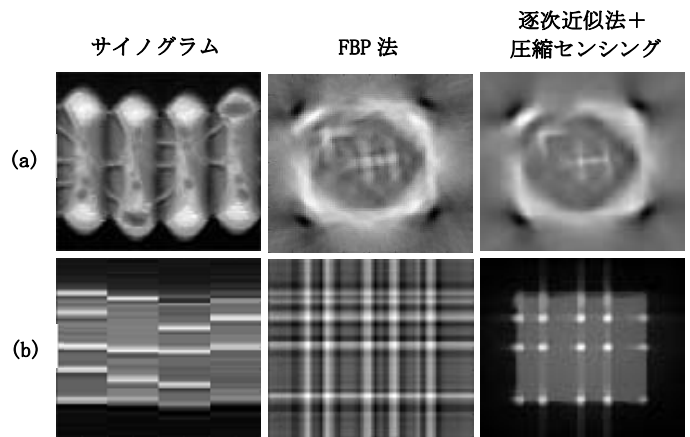


図 3 THz 波 CT による断面像
(a) 5 度間隔・72 投影 (b) 90 度間隔・4 投

4. 結言

屈折の影響を無視できない試料に対する、THz 波 CT の再構成方法を検討した。本手法は、屈折の影響が小さい投影角度が存在する試料で欠陥位置を絞り込める可能性がある。しかし、屈折の影響が小さい投影角度が存在しない試料も多いため、より多くの試料に適用可能な測定方法、及び、データ処理方法の開発が望まれる。なお、本研究の一部は、平成 28 年度研究助成事業 (人工知能研究振興財団) の助成を受けたものである。

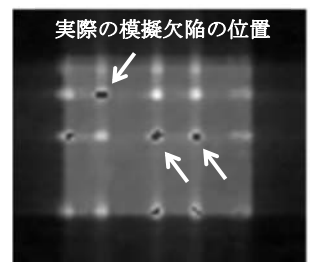


図 4 欠陥位置の絞り込み

参考文献

- 1) 「令和元年度人工知能研究成果発表資料」, 公益財団法人人工知能研究振興財団, pp. 13-23

マッチング液を用いたテラヘルツ波 CT 技術

村瀬真、宮田康史、竹内満、月東充、川瀬晃道*

THz-CT Technique using Matching Liquid

Makoto MURASE, Yasushi MIYATA, Mitsuru TAKEUCHI, Mitsuru GATTO and Kodo KAWASE*

1. 緒言

テラヘルツ (THz) 波は、通信、セキュリティ、医療・バイオ、農業・食品など様々な分野への応用が期待されており、プラスチックの非破壊検査への応用も期待されている。しかし、屈折の影響を無視できない試料に対する、非破壊検査に向けた測定方法、及び、データ処理方法の開発が望まれる¹⁾。

可視光域の分野で屈折率を補正した測定を行う場合、試料と同程度の屈折率を持つ、透明な水などの液体 (マッチング液) に浸す技術が用いられることがある。しかし水は、THz 波帯では不透明なため、マッチング液に用いることができない。本研究では、THz 波帯でのマッチング液を用いた CT 技術について検討した。

2. マッチング液の選定

測定試料は、プラスチック製品を想定した。マッチング液は、試料と比較して吸収が極めて小さいことが望ましい。THz 帯で比較的吸収の小さい液体として、油が挙げられる。プラスチックや油の物性に関するデータベースは、現時点で充実していると言えない。そこで、マッチング液の選定にあたり、まずは様々なプラスチック、及び、油の屈折率や吸光度を、THz-TDS (THz Time Domain Spectroscopy) を用いて調べた。油は、ポリエチレン容器に入れて、厚みを 14.5mm に調整して測定した。プラスチックは、主に 1mm 厚の板を用いた。結果を図 2 に示す。なお、図中の吸光度は、主に吸収による減衰であると仮定して、1mm 厚あたりの吸光度に換算した。

マッチング液は、試料と同程度の屈折率である必要があり、吸光度は小さいことが望ましい。結果として、これを満たすのは、プラスチック試料に PTFE、マッチング油には、鉱油系であるミシン油やタービン油、流動パラフィンの組み合わせであった。食用油であるキャノーラ油も、屈折率は比較的近いが、吸光度が大きく、マッチング油には不向きである。匂いなどの点から、実験では流動パラフィンを用いた。ただし、吸光度が PTFE に近いいため、測定では吸収のわずかな差を捉える必要がある。

3. マッチング液を用いた THz 波 CT 測定

マッチング液を用いた CT 測定を行うため、図 1 のように、試料をマッチング液に浸した状態でラスタースキャン、及び、回転ができる構造とした。測定系には、高出力・高ダイナミックレンジ測定が可能な is-TPG (injection-seeded THz-wave Parametric Generator) を用いた²⁾。測定試料は、図 3 のような、φ2、4、6mm の 3 つの模擬欠陥を有する円柱状の PTFE 試料とした。図 4(1) は、空気中で THz 波 CT 測定を行った場合の CT 断面像である。このような円柱試料では屈折の影響で、レン

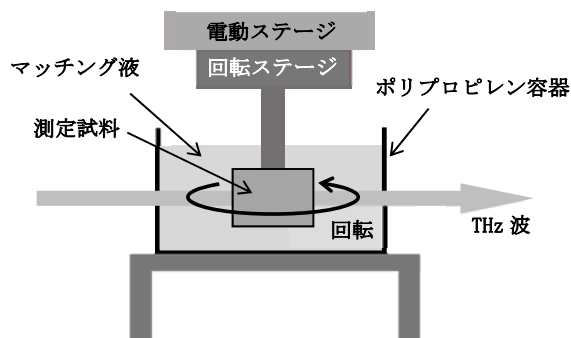


図 1 マッチング液を用いた THz 波 CT

*名古屋大学

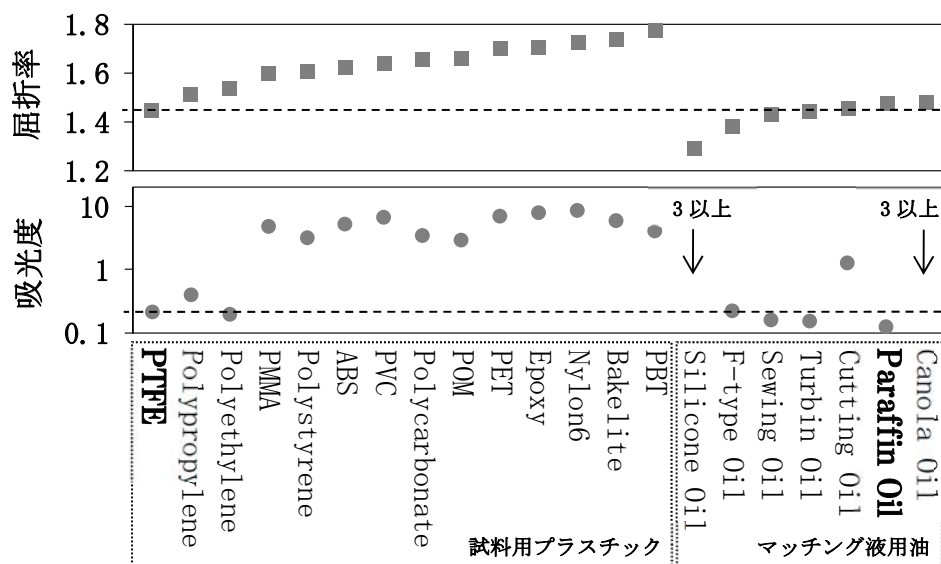


図2 プラスチック・油の屈折率、及び、吸光度

ズのように透過する THz 波を集光するため、取得した透過データから再構成した CT 断面像では、内部構造が分からない。図 4(2)は、マッチング液中で測定した時の CT 断面像である。空気中の測定と比較して、明らかに内部構造が分かりやすくなり、マッチング液の効果を確認できた。しかし、試料の輪郭が強調されていること、3つの模擬欠陥が実際には存在しない線で繋がっているなどの問題もみられた。これは、PTFE は撥油性であることから、マッチング液との界面に空気層がみられ、この部分での反射などによる減衰の影響が出ているためと考えられる。

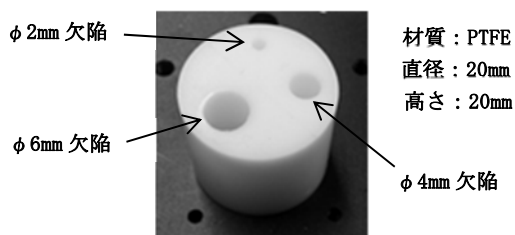
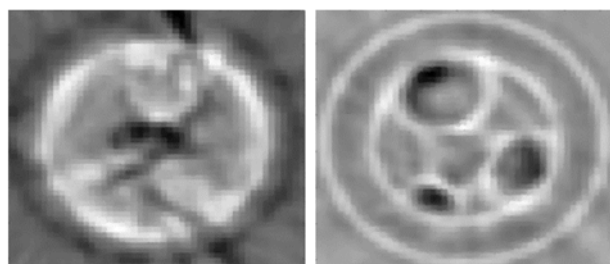


図3 THz 波 CT に用いた試料



(1) 空気中での測定 (2) マッチング液を用いた測定

図4 CT 断面像

4. 結言

屈折の影響を無視できない試料に対して、マッチング液を用いた THz 波 CT の測定方法を検討した。空気中では測定が難しい試料も、マッチング液を用いることで内部構造が分かりやすくなった。マッチング液として、鉱油系は PTFE と屈折率が近いが、基油が同じ場合、屈折率の変化幅も小さい。他の材質の試料への応用については、基油が異なる合成油などで屈折率の幅を広げることが望まれる。今回検討した油では、吸収が十分に小さいとは言えず、また、撥油性の試料では界面に空気層ができるため、これらの点についても対策が必要である。

参考文献

- 1) 村瀬真、川瀬晃道：名古屋市工業研究所 研究報告 No. 104 「非破壊検査に向けたテラヘルツ波透過データの処理方法」掲載予定
- 2) K. Kawase, H. Minamide, K. Imai, J. Shikata and H. Ito : *Appl. Phys. Lett.*, **80**[2], pp. 195-197 (2002)

傾斜多孔質シリコン樹脂の開発

吉村圭二郎、中野万敬、岩間由希、村田真伸

Development of Graded Porous Silicone Rubber
Keijiro YOSHIMURA, Kazunori NAKANO, Yuki IWAMA and Masanobu MURATA

1. 緒言

近年、材料の内部組成を傾斜化させることにより、優れた特性を付与する傾斜機能材料の開発が注目されている^{1, 2)}。こうした材料の1つに、内部で空孔径が特定方向に向かい徐々に変化する、傾斜多孔質材料がある。材料に空孔を付与することで、軽量性、緩衝特性、断熱性、吸音特性等の向上が期待できるが、与える空孔の直径を傾斜化することで、より優れた特性をこれらに新しく付加することができる。このような傾斜多孔質材料に関しては、金属やセラミックを素材とした研究が比較的多く報告されているが³⁾、樹脂やゴムを素材とした研究に関しては先行例が少ない。

我々は過去の研究でシリコン樹脂からなる多孔質樹脂材料の開発に取り組んできた⁴⁾。シリコン樹脂は軽量性、耐振性、耐熱性等に優れた材料であり、これらに空孔を付与することで、柔軟性に優れた生体材料やロボット材料としての応用が期待されている。この材料の空孔径を傾斜化することができれば、空孔の段階的な力学的変形により、均一材料とは異なるユニークな特性を与えることができ、シリコン樹脂多孔質材料の用途をさらに広げることが期待できる。しかし、シリコン樹脂は接着性が悪く、一般的に用いられる積層化の手法で、十分な耐久性を有する傾斜材料を作製することは難しい。そこで我々はスペーサー法を改良し、内部で空孔径が特定方向に向かい連続して変化する、傾斜多孔質シリコン樹脂を開発した⁵⁾。この材料を圧縮した場合には、低い応力・ひずみの領域では直径の大きな空孔が、高い応力・ひずみの領域では直径の小さな空孔がそれぞれ主に潰れるため、均一空孔の材料では実現できない緩衝特性、肌触りを有する材料の開発が期待できる。また、空孔径が連続して変化するため、特定の部分で応力集中が起こることなく、十分な耐久性も確保することができる。本研究では、様々な条件で傾斜多孔質シリコン樹脂を試作し、その空孔分布を解析した。

2. 実験

2.1 材料

密度が 0.98 g/cm^3 のシリコン樹脂（信越化学工業（株）：KE-108）をマトリックスに用いた。これに空孔を付与するためのスペーサーとして、平均粒子径が 70、230、390、610 μm の塩化ナトリウム粒子を用いた。

2.2 作製方法

プレポリマー中の粒子の沈降速度の差を利用したスペーサー法⁶⁾により、傾斜多孔質シリコン樹脂を作製した。一般に液体中における固体粒子の沈降速度は、粒子径の2乗に比例する。そのため粒子径が異なる大小2種類の水溶性粒子を同時にプレポリマーに添加した場合、大径の粒子は下側に、小径の粒子は上側にそれぞれ傾斜して沈殿する。プレポリマーが硬化した後にこれらの粒子を水洗して除去することで、目的とする傾斜多孔質樹脂が得られる（図1）。本研究では表1に示す組み合わせの塩化ナトリウム粒子を用いて4種類の均一多孔質樹脂（N70、N230、N390、N610）、3種類の傾斜多孔質樹脂（N70-N610、N230-N610、N390-N610）を作製した。得られたサンプルにおいて組成が不均一になる上下層を取り除き、高さ10 mmに加工して評価を行った。

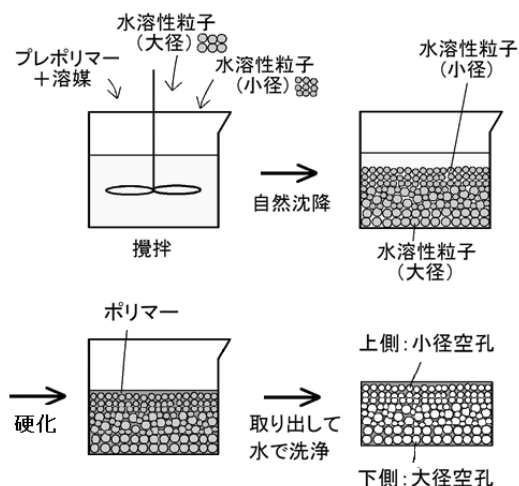


図1 傾斜多孔質樹脂の作製方法

表1 塩化ナトリウム粒子の組み合わせ

Sample Name	小径粒子		大径粒子	
	直径 (μm)	添加率 (vol%)*	直径 (μm)	添加率 (vol%)*
N70	70	190	-	-
N230	230	190	-	-
N390	390	190	-	-
N610	610	190	-	-
N70-N610	70	95	610	95
N230-N610	230	95	610	95
N390-N610	390	95	610	95

*マトリックス(シリコン樹脂)に対する添加率

2.3 評価方法

多孔質シリコン樹脂の内部の空孔分布をX線CT(東芝ITコントロールシステム(株):TOSCANER-32252μhd)で撮影した。得られた画像をソフトウェア((株)ニコンインステック:NIS-Elements)で解析し、空孔径の変化を定量的に評価した。

3. 結果と考察

作製した多孔質シリコン樹脂のX線CTによる撮影画像を図2に示す。均一多孔質シリコン樹脂においては、用いた塩化ナトリウム粒子と同程度のサイズの空孔が、サンプル全体にほぼ均一に付与されていることがわかる(図2(a)-(d))。一方、傾斜多孔質シリコン樹脂においては上端からの距離が増加するに伴い、付与されている空孔の直径が徐々に大きくなっていることが確認できる(図2(e)-(g))。

多孔質シリコン樹脂の上端からの距離の増加に伴う空孔径の変化を図3に示す。N70、N230、N390、N610においては空孔径の変化率は少なく、また変化の傾向も不規則になっている。この結果はこれらの多孔質シリコン樹脂の均一な空孔組成を表している。

これに対し傾斜多孔質シリコン樹脂(N70-N610、N230-N610、N390-N610)では、上端からの距離の増加に伴い、空孔径がほぼ単調に増加している。この空孔径の増加率はサンプルごとに異なり、N70-N610では上端からの距離が3-6mmの範囲で空孔径が3.3倍に急激に増加している。また、N230-N610では0-6mmの比較的広い範囲

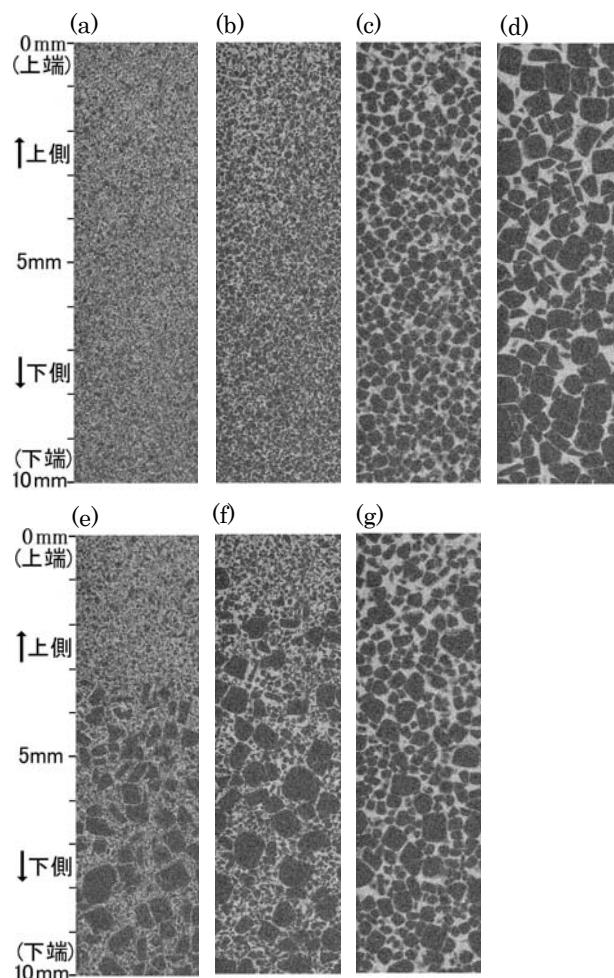


図2 多孔質シリコン樹脂のX線CTによる撮影画像 (a)N70、(b)N230、(c)N390、(d)N610、(e)N70-N610、(f)N230-N610、(g)N390-N610

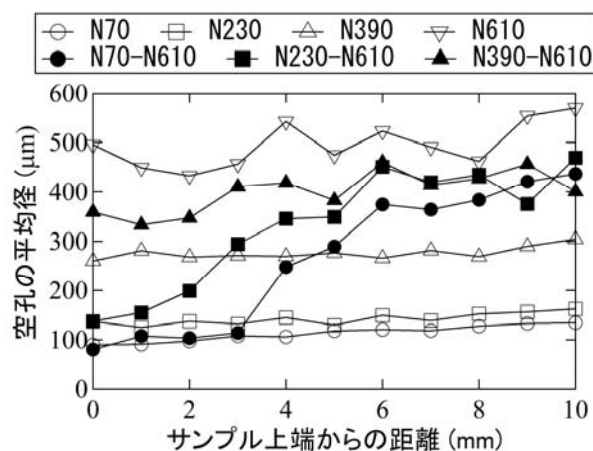


図3 多孔質シリコン樹脂の空孔径の変化

で、空孔径が 3.3 倍に増加している。一方、N390-N610 では空孔径の増加率は低く、0-6 mm の範囲で 30 %程度増加している。これらは、用いる塩化ナトリウム粒子の組み合わせを変えることにより、多孔質シリコーン樹脂内部の空孔傾斜の強弱を制御できることを示している。これにより、この傾斜多孔質シリコーン樹脂では、均一な空孔を有する材料とは異なる力学的特性を、制御して付与することが期待できる。今後はこの傾斜多孔質シリコーン樹脂の力学的特性評価を行い、用途開発を進めていく予定である。

参考文献

- 1) D. K. Jha, T. Kant and R. K. Singh : *Composite Structure*, **96**, pp. 833-849 (2013)
- 2) Y. Watanabe and H. Sato : *Nanocomposites with Unique Properties and Applications in Medicine and Industry*, pp. 133-150 (2011)
- 3) Y. Hangai, T. Morita and T. Utsunomiya : *Materials Science and Engineering A*, **696**, pp. 544-551 (2017)
- 4) K. Yoshimura, K. Nakano and Y. Hishikawa : *Composites Science and Technology*, **123**, pp. 241-249 (2016)
- 5) K. Yoshimura, K. Nakano, T. Nishiwaki, Y. Iwama and M. Murata : *Journal of Polymer Science Part B*, **57**, pp. 1033-1042 (2019)
- 6) 吉村 圭二郎、中野 万敬 : 傾斜多孔質樹脂成形体の製造方法、及びそれに用いる樹脂組成物、特開 2018-039862

接触式・非接触式による表面粗さ測定結果の比較

奥田崇之

Comparison of Surface Roughness Measurement Results by Contact Type and Non-contact Type

Takayuki OKUDA

1. 緒言

対象物の表面粗さを測定・評価するには、接触式による方法が規格^{1), 2)}も整っているため古くから広く活用されてきたが、近年多様化している材料や微細な傷も困る部材に対して、非接触式による表面粗さ測定のニーズが高まってきている。しかし、両者では測定原理が異なり、測定データから得られる表面粗さの結果に違いが生じることが考えられる。現在、非接触による表面粗さの測定方法は国際規格化が進められているが、測定現場では様々な方式で行われており、公設試験研究機関においても接触式と非接触式による測定結果の比較検証が報告されている^{3), 4)}。

当研究所では、JIS に基づいた接触式の表面粗さ測定機と、オートフォーカス式レーザ顕微鏡による非接触式形状測定機を保有しており、本研究では両者で同一試料の表面粗さを測定し、それぞれの結果を比較検証した。

2. 実験

2.1 測定試料

測定試料の表面写真を図1に示す。今回はほぼ平坦な鋼製ゲージブロック、周期溝形状の校正標準片、ランダム形状の放電加工面をもつ材料を測定対象とした。校正標準片と放電加工面の材料については、粗さに関してそれぞれ大小2種類を準備した。

2.2 測定装置

接触式：サーフコム 1800D（東京精密製）

非接触式：非接触三次元測定装置 NH-3（三鷹光器製）

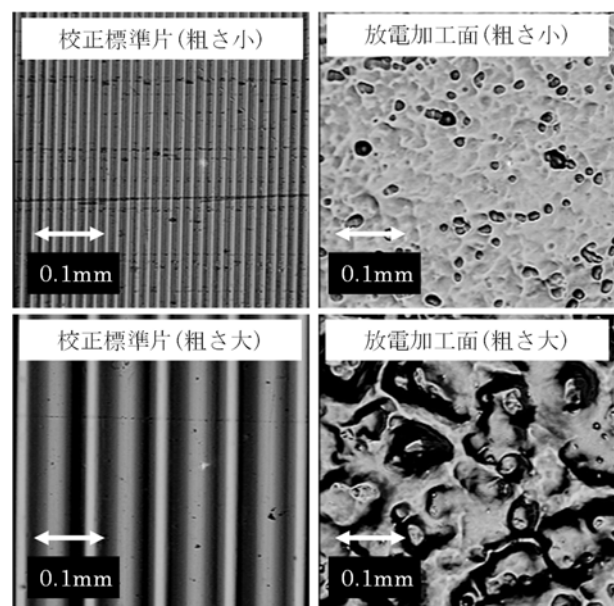


図1 測定試料の表面写真

2.3 測定方法

測定は 20℃に設定された測定室で行った。接触式は JIS に準拠した方法で、ダイヤモンド材質先端半径 2 μm の触針を用い、測定力は 0.75mN、測定速度は 0.30mm/s に設定した。非接触式はレーザスポット径約 1.5 μm とし 0.5 μm のサンプリング間隔で都度オートフォーカスさせながら測定した。測定条件などを表1に示す。基準長さは、粗さが極めて小さいゲージブロックは 0.25 mm、その他は 0.8 mm に設定し、評価長さについては JIS に基づきそれぞれ基準長さの 5 倍とした。

測定箇所に関して、接触式・非接触式を同一にすることはほぼ不可能であるため、それぞれの試料に対し任意の場所を各 3 回測定した。

表1 測定条件および評価パラメータ

材料	ゲージブロック	その他測定試料
基準長さ	0.25mm	0.8mm
評価長さ	1.25mm	4.0mm
λcカットオフ値	0.25mm	0.8mm
評価パラメータ	算術平均粗さ Ra 最大高さ粗さ Rz	

3. 結果及び考察

接触式・非接触式で各試料を測定した結果を表2に示す。結果は算術平均粗さ Ra および最大高さ粗さ Rz で表示している。図2には、校正標準片(粗さ大)と放電加工面(粗さ大)を測定したプロファイル例を示す。

Ra に関しては、ゲージブロックのような粗さがかなり小さい領域において、非接触式の測定値が接触式に比べ3~4倍大きい値となったが、粗さがある程度大きくなると校正標準片と放電加工面ともに両装置の間に大きな差はみられなくなった。粗さが小さい領域においては、非接触式のZ方向精度の限界や微小な外乱要因の影響を受けやすいため、大きな差が発生したと考えられる。

Rz に関しては、どの材料においても非接触式の測定値が大きい値となっている。特に放電加工面において、そ

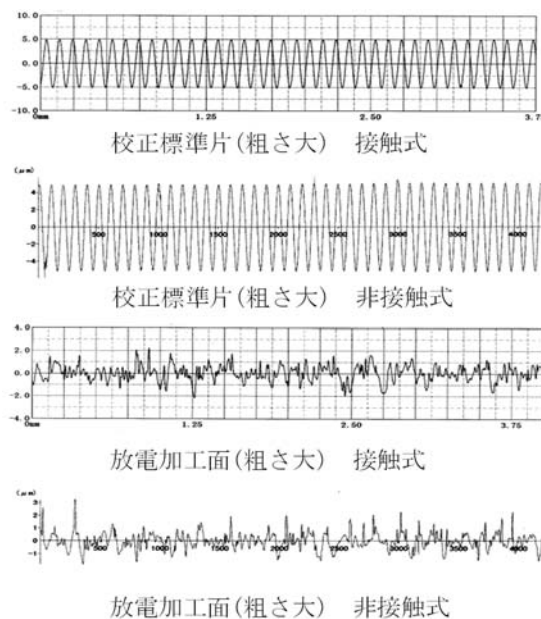


図2 表面粗さのプロファイル例

の差が大きくなる傾向がみられた。これは、レーザ光の乱反射等が発生しやすく、測定誤差が大きくなるためと考えられる。

非接触式の測定においては、さらに粗さが大きくなると、周期溝形状面ではオートフォーカスが追従して測定できるが、ランダム形状面では急激な変化によるエラーが発生して測定不能となる現象がみられた。

表2 表面粗さ測定結果

測定試料	測定法	Ra(μm)				Rz(μm)			
		1回目	2回目	3回目	平均値	1回目	2回目	3回目	平均値
ゲージブロック	接触式	0.004	0.003	0.004	0.004	0.032	0.033	0.037	0.034
	非接触式	0.013	0.015	0.013	0.014	0.120	0.134	0.144	0.133
校正標準片(粗さ小)	接触式	0.40	0.40	0.41	0.40	1.49	1.51	1.53	1.51
	非接触式	0.41	0.41	0.42	0.41	1.70	1.85	1.90	1.82
校正標準片(粗さ大)	接触式	3.18	3.19	3.20	3.19	10.05	10.09	10.10	10.08
	非接触式	3.23	3.16	3.20	3.20	10.68	10.15	10.17	10.33
放電加工面(粗さ小)	接触式	0.51	0.47	0.54	0.51	3.67	3.62	3.34	3.54
	非接触式	0.47	0.47	0.51	0.48	3.94	3.70	4.08	3.91
放電加工面(粗さ大)	接触式	2.65	2.87	2.81	2.78	15.30	14.97	13.56	14.61
	非接触式	2.81	2.85	2.65	2.77	15.62	22.09	16.36	18.03

4. まとめ

当研究所が保有する接触式・非接触式測定機を用いて、加工方法と粗さが異なる金属試料に対して表面粗さを測定した。その結果、以下の知見が得られた。

(1)算術平均粗さ Ra は、粗さが極端に小さい領域を除いて、両装置の測定値に大きな違いがみられなかった。

(2)最大高さ粗さ Rz については非接触式において外乱が発生しやすく、接触式に比べて大きな値となった。試料がランダム形状面の場合、さらにその差が大きくなる傾向がある。

(3)非接触式の測定においては、ランダム形状面の粗さが大きくなるとオートフォーカスエラーが発生し、測定不能となる場合がある。

今回の測定は、各試料とも金属材料で行った結果であり、今後は樹脂等試料を測定してデータを蓄積していく予定である。

参考文献

- 1) 日本産業規格 JIS B 0651:2001 製品の幾何特性仕様(GPS)-表面性状:輪郭曲線方式-触針式表面粗さ測定機の特性
- 2) 日本産業規格 JIS B 0601:2001 製品の幾何特性仕様(GPS)-表面性状:輪郭曲線方式-用語,定義及び表面性状パラメータ
- 3) 関根俊彰他:埼玉県産業技術総合センター研究報告, **6**, p. 158(2008)
- 4) 児野武郎:長野県工技センター研報, **7**, p. 19(2012)

複数画像間のキーポイントレスマッチング法

長坂洋輔、松原琢磨*、奥水大和*

コンピュータを用いて画像間で共通する箇所を自動で見つけることは、製品の外観検査や画像のパラメータ解析では必要不可欠であり、画像処理における基本課題である。画像間で共通箇所を見つけることは、共通箇所の位置を合わせて比較する目的で使用され、目的ごとに様々な手法が提案されている。

最も基本的な画像間の位置合わせ方法としてテンプレートマッチングが挙げられる。テンプレートマッチングは対象画像とテンプレート画像を重ね合わせ、重なった領域内の画素値（例えば、色や濃淡）が似ているかどうかを評価し、最も似ている箇所を採用する。しかし、テンプレート画像の画素値は撮影環境の影響を大きく受けるため、対象物の見え方のぶれを考慮してテンプレート画像を選択しなければならない。対象の見え方の変化に対して頑健にするために、画素値を直接比較するのではなく、同一画像内で周辺領域とは異なる特徴的な局所領域（キーポイント）のみを用いて領域内の特徴を表現する値を比較するアプローチが提案されているが、このアプローチはキーポイント部分の位置のみを合わせることであり、他の部分のずれや歪みを取り除くことはできない。したがって、キーポイントでない部分では画像間の正確な比較はできない。

本論文ではテンプレートやキーポイントを事前に定めずに複数画像間の密な対応を得る基本手法を提案する。提案手法は複数の画像間の対応について、対応の基準となる画像を自動で生成し、生成した画像をテンプレートと同様に扱うことで各入力画像への対応を得る。本論文での実装により画像間で大域的に対象の陰影が類似している部分については局所的な歪みが存在していても画像間で密な対応情報を得られる。

提案手法は基準となる画像（中間画像）を対応探索と合成の繰り返しにより生成する。そして、生成した中間画像から各入力画像への対応を得ることで画像間の対応を得る。提案手法の中間画像の初期値は入力画像すべてを単純に重ね合わせた平均とする。対応探索では中間画像と各入力画像間で対応する位置をテンプレートマッチングベースに探索し、中間画像から各入力画像への対応

を得る。次に、合成では中間画像と各入力画像の対応関係から、画素値と位置それぞれの平均を算出し、平均の画素値で平均の形となるように中間画像を更新する。以上の反復処理の概念図を図1に示す。

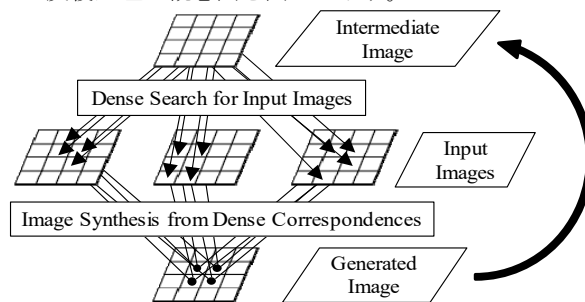


図1 提案手法の概念図

実験ではホモグラフィのパラメータが公開されている、レンガが積まれた壁を様々な方向および距離から撮影した画像6枚(文献¹⁾)を対象として検証した。検証では、ホモグラフィのパラメータによる対応を正解とした際に、1枚の画像から他の画像への対応について画素ごとに正解と不正解を判定し、各画像に対する正解率を調べた。レンガ積み壁は対応誤りが起きやすい難しいパターンであるが、提案手法は見え方の変化が大きい画像の正解率がテンプレートマッチングなどの他手法で対応を得た場合よりも高かった。また、全画像間で正解した位置が共通であった割合は、他手法では0%であったのに対し提案手法は14.1%であった。提案手法は入力画像に極端な回転や拡大縮小が含まれる場合には適用できない性質があるが、画像間で正解した位置が共通している場合が多く、複数の画像間で共通の対応位置を求める場合に提案手法が有用であることを示した。

参考文献

- 1) K. Mikolajczyk and C. Schmid: "A Performance Evaluation of Local Descriptors", *IEEE Transaction on Pattern Analysis and Machine Intelligence*, **27**[10], pp.1615-1630 (2005)

掲載誌：精密工学会誌, **84** [4] pp.339-347

Keypoint-Less Iterative Matching among Image Data Set
Yosuke NAGASAKA, Takuma MATSUBARA and Hiroyasu KOSHIMIZU

*中京大学

プラズマ処理による炭素繊維-ポリプロピレン樹脂界面の密着性向上とその経時変化

名倉あずさ、富永雄一*、今井祐介*、堀田裕司*、伊藤美智子**、高島成剛**

炭素繊維強化プラスチック (CFRP) は比強度・比剛性が高いことから軽量素材として注目されている。CFRP の機械特性は CF-樹脂間の界面の密着性に強く影響される。界面密着性を向上させる方法としてプラズマ処理による CF 表面への置換基の導入が知られている。この方法は乾式プロセスであるため後処理を必要とせず、他の方法と比較して有害な廃棄物を生じにくい利点がある。

一般に表面処理を施したフィラー材料の表面は必ずしも安定ではないため、経時変化によって母材との密着性が低下することがある。そこで、著者らは大気圧プラズマによる PAN 系 CF の表面処理を行い、母材との密着性と表面置換基の経時変化を 6 ヶ月間調べた。母材の無水カルボン酸変性ポリプロピレンとの密着性は界面せん断強度 (IFSS) で評価し、表面置換基の比率は X 線光電子分光法 (XPS) により求め、その相関について検討した。以下、プラズマ処理直後の CF を CFP-0 とし、1 日間、1 週間、2 週間、1 ヶ月間、2 ヶ月間、6 ヶ月間保管した CF をそれぞれ CFP-1、CFP-7、CFP-14、CFP-30、CFP-60、CFP-180 と称する。

IFSS の経時変化を図 1 に示す。未処理 CF の IFSS は 8.7 MPa であるが、CFP-0 は 11.7 MPa となりプラズマ処理により IFSS は 34% 向上した。その後、時間経過に伴い IFSS は徐々に低下し、CFP-180 では 10.4 MPa となったが、未処理 CF と比較すると 6 か月間経過後も 20% 程高い値となった。

XPS で測定した CF 表面の置換基の変化を図 2 に示す。極性置換基 (C-OR, C=O, COOR) の比率の総和はプラズマ照射によって 36% から 59% に増大するが、その後徐々に減少した。例えば COOR 基は CFP-0 の 20.6% に対し CFP-14 では 18.0%、CFP-60 では 14.4%、CFP-180 では 13.0% となった。

極性置換基の比率の低下と比較して、IFSS の低下は緩やかであった。このことは極性置換基以外に IFSS の向上に寄与する因子があることを示している。CF 表面を電子顕微鏡で観察した結果、プラズマ処理によって CF 表面

の粗さの増大が認められた。CF の表面積の増大やアンカー効果が IFSS の向上に寄与したと推定している。

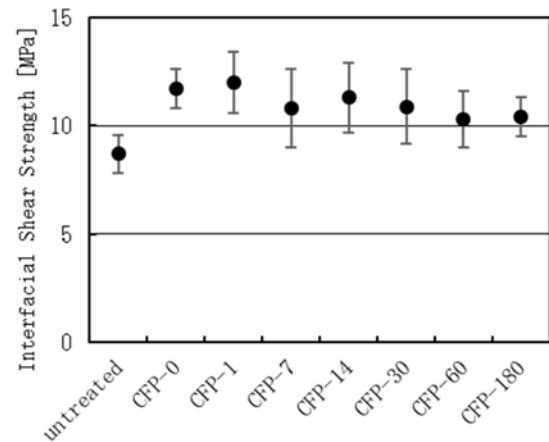


図 1 プラズマ照射後の CF-樹脂間の IFSS の変化

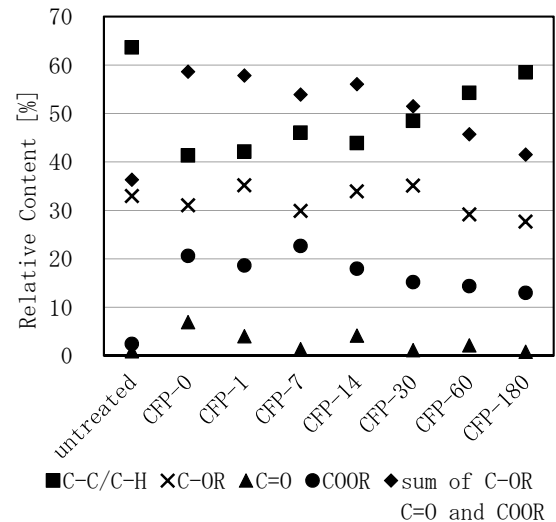


図 2 プラズマ照射後の CF 表面置換基の比率変化

本研究は平成 27~29 年度まで産業技術総合研究所との共同研究として実施されました。

掲載誌：成形加工，30 [9], pp. 475-478 (2018)

Investigation on the stability of plasma-modified carbon fiber surface and its improved interfacial adhesion in a polypropylene matrix

Azusa NAGURA, Yuichi TOMINAGA, Yusuke IMAI, Yuji HOTTA, Michiko ITO and Seigo TAKASHIMA

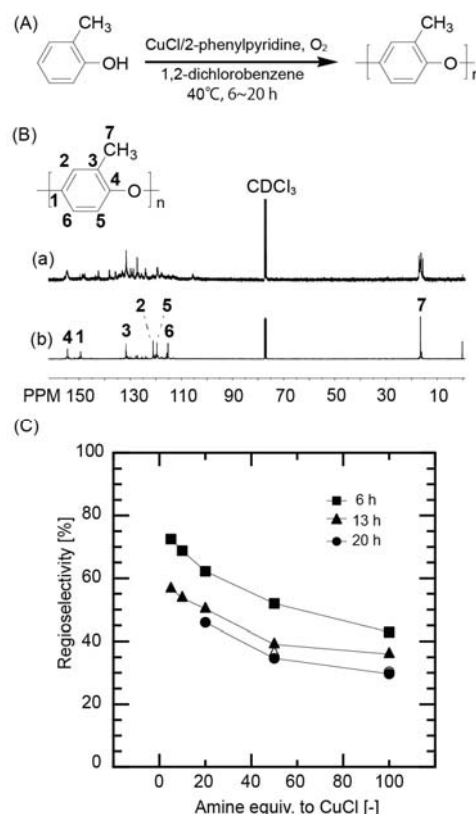
*産業技術総合研究所 **名古屋産業振興公社

銅/2-置換ピリジン類触媒による *o*-cresol の酸化カップリング重合

相羽誉礼、Xiao-Cheng Sun*、芝崎祐二**、小田三都郎、大岡千洋、福田斉二郎***、
東原知哉***、安藤慎治****、上田充***、Wen-Chang Chen*

エンジニアリングプラスチックとして知られる Poly(phenylene ether) (PPE) は、2,6-dimethylphenol の酸化カップリング重合によって合成される。酸化カップリング重合は、特殊なハロゲン等の官能基を必要としないことに加え、副生成物は水だけのクリーンな重合プロセスである。酸化カップリング重合が他のフェノール類に対しても適用可能であれば、PPE とは異なる性質を有する高分子を与えるため、市場拡大に繋がると考えられる。本既発表論文では、新たなモノマーとして期待される *o*-cresol に対して銅/2-置換ピリジン類を触媒として利用し酸化カップリング重合を行い (図(A))、得られたポリマーの分子量、反応位置選択性、熱物性を評価した。

重合は、1,2-dichlorobenzene 中で、Cu 触媒及び配位子 (pyridine、2-methylpyridine、2-propylpyridine、2-amylpyridine、2-phenylpyridine、2-(*p*-tolyl)pyridine) を利用して行った。まず、これらの配位子の選定を行った。¹³C NMR におけるメチル基のピークに対して、想定される三連子の DFT 計算から見積もられる化学シフト値によってピークを分割し、面積比から反応位置選択性を評価したところ、pyridine は最も反応位置選択性が低く、2-alkylpyridine 類は若干の構造制御が達成できていると伺えたがアルキル鎖長の影響は見られなかった。対して、2-phenylpyridine 及び 2-(*p*-tolyl)pyridine は高い反応位置選択性を与えることが判った。そこで、これらの配位子を利用した際の反応時間と配位子添加量が得られるポリマーの構造に与える影響を詳細に調査した。結果として、¹³C NMR において直鎖状の構造が主のピークとなり (図(B))、反応位置選択性が 72.5 %、数平均分子量 2600 のポリマーを得ることに成功した。また、重合時間の経過とともに分岐や架橋構造を形成すること及び配位子添加量の減少が反応位置選択性を向上させることが



図(A) 反応式、(B) ¹³C NMR スペクトル ((a) pyridine、(b) 2-phenylpyridine)、(C) 位置選択性の配位子添加量と反応時間の相関 (配位子: 2-phenylpyridine)

明らかとなった (図(C))。これらのポリマーは 5% 重量減少温度が最大 406 °C、ガラス転移温度が最大 151 °C であり、分子量と反応位置選択性との相関が伺えた。

掲載誌: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **57**[8], pp. 878-884 (2019)

Synthesis of poly(*o*-cresol) by oxidative coupling polymerization of *o*-cresol

Motohiro Aiba, Xiao-Cheng Sun, Yuji Shibasaki, Mitsuo Oda, Chihiro Ooka, Seiji Fukuta, Tomoya Higashihara, Shinji Ando, Mitsuru Ueda, Wen-Chang Chen

*台湾大学、**岩手大学、***山形大学、****東京工業大学

ポリ(ジベンズアゼピン)の合成、特性、 および機能性添加剤としての応用

林英樹、村上恵次*、尾之内千夫*、小田三都郎、中尾秀信**

架橋ジフェニルアミン化合物(図1)は、機能性材料として盛んに研究がなされている。本研究においては、エチレン架橋型ジフェニルアミン(ジベンズアゼピン, X = -CH₂CH₂-)に着目した。ジベンズアゼピンにおいては、骨格化合物が市販されており、様々な置換基への展開が容易となると考えられる。

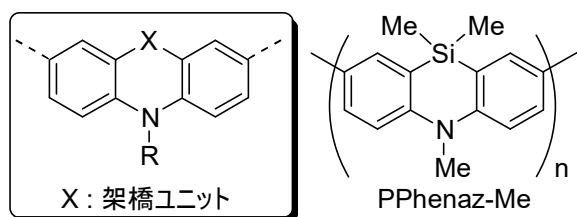


図1 架橋ジフェニルアミンと関連ポリマーの例(PPhenaz-Me)

そこで、図2の要領で、ポリ(ジベンズアゼピン)(PAzep)を合成し、得られたポリマーの特性評価を行った。PAzepの分光特性はN上の置換基により変化した。また、N上の置換基をそろえた場合、架橋ユニットが変化することにより分光特性が変化することも確認された。

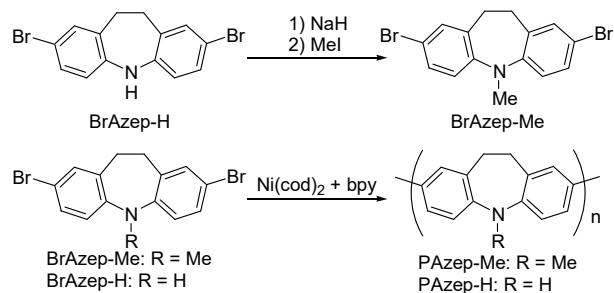


図2 PAzepの合成経路

PAzep-Meのキャストフィルムのサイクリックボルタモグラム(CV)は、図3のように得られ、ポリ(フェナザリン)(PPhenaz-Me: 図1)のそれと違い、キャスト溶媒の依存性はなかった。これは、PAzep-MeとPPhenaz-Meの溶媒に対する相互作用の違いによると考えられる。このことは、PAzep-MeおよびPPhenaz-Meのトリフルオロ酢酸にキャストによるIRスペクトルの変化からも示唆された。また、一般に、ポリ(ジフェニルアミン)系ポリマーは、二段階の可逆な酸化還元挙動を示すことが知られているが、PAzepのフィルムは一段階であった。これは、

PAzepの一段階目と二段階目の酸化還元電位が近いためであると考えられる。

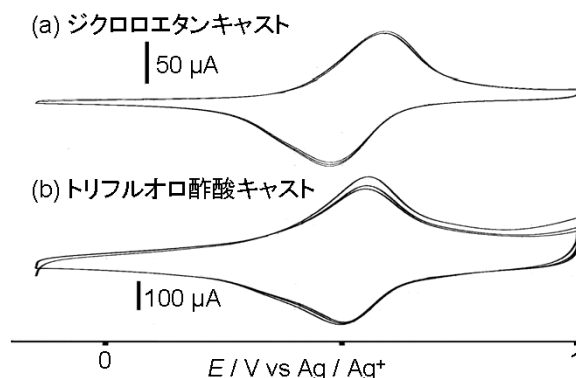


図3 PAzep-MeのキャストフィルムのCV

また、図4に示したように、PAzepをプラスチックに添加した試験片は強い蛍光を示したことから、機能性添加剤としての有効性が示唆された。

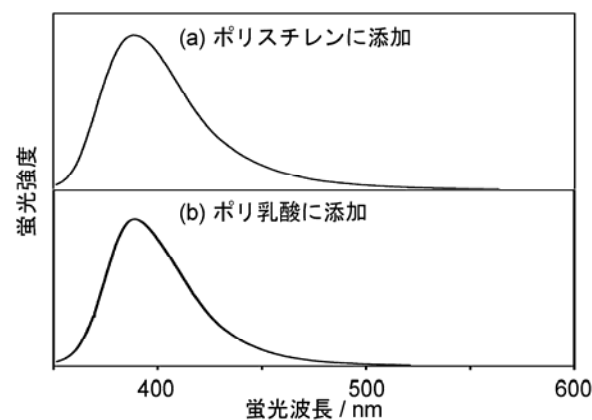


図4 PAzep-Me (0.005 phr)を添加した試験片の蛍光スペクトル

今回合成したPAzepは、酸化重合で得られたそれよりも結合位置が制御されている。このことにより、分光特性および蛍光性添加剤としての効率に違いがみられた。また架橋ユニットやN上の置換基などにより特性を変えられることから、化学修飾などによるさらなる機能性材料への展開が期待できる。

掲載誌: 色材協会誌 92 [1], pp. 2-6 (2019)

Preparation, properties and use for functional additive of poly(dibenzazepine)s

Hideki HAYASHI, Keiji MURAKAMI, Yukio ONOUCHI, Mitsuo ODA, and Hidenobu NAKAO

*愛知工業大学 **物質・材料研究機構

流動電位測定によるポリオキシエチレン鎖を有する非イオン性 界面活性剤と金属イオン間の相互作用の解析

朝田皓*、北川慎也*、大谷肇*、木下武彦、石垣友三、柴田信行、
二井晋**、岡野泰則***

当所と名大で開発した連続向流泡沫分離法(CCFS)では、試料成分と界面活性剤との相互作用の大きさの違いを利用して、目的物を選択的に回収する。CCFSの適切な分離回収の条件設定には、試料成分-界面活性剤間の相互作用の理解が極めて重要である。クロマトグラフィーで得られる保持係数は相互作用の大きさの評価に用いられるが、実際には複数の保持機構の組合せの結果であるため、この系での評価には向かない。

固体表面に接触する溶液の流動時に発生する流動電位は、固体の表面電荷密度(ゼータ電位)に依存する。固体に吸着する化学種の電荷に応じて表面電荷密度は変化するため、流動電位を測定することで吸着量や吸着種の電荷情報を容易に知る事ができる。

本研究では、CCFSにおいて起泡剤と金属イオン捕収剤を兼ねる非イオン界面活性剤(ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、PONPE)を被覆したオクタデシルジメチルクロロシラン(ODS)修飾中空キャピラリーのほかに比較として未修飾とODS修飾(PONPE被覆無し)のキャピラリーを用意した。金属イオン数種を含む溶液を加圧により通液した時にキャピラリー両端間に発生する流動電位を測定して表面電荷密度の推定を行い、得られた結果からPONPE-金属イオン種間の相互作用評価を試みた。

実験では、PONPE被覆キャピラリーの表面電荷密度は塩酸濃度の増加に伴い増加し、約100mM程で一定の値となった。PONPE被覆を行う事で表面電荷密度はODS修飾表面の約2倍となった。これにより酸性条件下においては、PONPEのオキシエチレン(EO)鎖に対してプロトン付加が起こる事で、EO鎖は静電相互作用の場として働く事が確認された。

Au(III)を試料として用いた場合、負電荷を有する金塩化錯体が、プロトン化したEO鎖と相互作用する事を確認できた。さらにODS修飾キャピラリー通液時には、錯体が負電荷を有したままODS表面と非静電相互作用により

吸着していることも明らかとなった。これは、流動電位測定法が吸着種の電荷を容易に判別できる特徴を有する事による。

次に、中性条件でのEO鎖とアルカリ金属イオンとの相互作用について測定を行ったところ、Na⁺よりもK⁺が強く相互作用し、最大吸着量が約3倍異なる事が確認された。最大吸着量は、CCFSにおける有価金属回収効率に影響を与える重要な因子であり、流動電位法がその簡便な推定に効果的である事を示した。

以上のことから、流動電位法は多様な条件下での種々の相互作用を評価できる重要な手法であり、特に吸着種の電荷情報を直接的に得る事ができる有用性の高い手法である事が分かった。また本法は、CCFSにおける界面活性剤-金属イオン間の相互作用評価のみならず、多くの物質間の相互作用評価を比較的少ない試料溶液量で行う事ができる優れた手法であると言える。

謝辞：本研究の一部は、環境研究総合推進費補助金研究事業(3K123006)の支援によって行われた。

掲載誌：分析化学, **67** [8], pp. 453-459 (2018)

Evaluation of interaction between metal ions and nonionic surfactants containing polyoxyethylene chain by measurement of streaming potential

Akira ASADA, Shinya KITAGAWA, Hajime OHTANI, Takehiko KINOSHITA, Yuzo ISHIGAKI, Nobuyuki SHIBATA, Susumu NII and Yasunori OKANO

*名古屋工業大学 **鹿児島大学 ***大阪大学

連続向流泡沫分離法による硫酸溶液からのインジウムの 選択回収 I - リン酸界面活性剤の金属捕収剤としての適用

木下武彦、石垣友三、柴田信行

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。我々はこれまで非イオン界面活性剤(ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、PONPE)を用いて、Au (III) や Ga (III) の希薄溶液からの選択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。

過去に、溶媒抽出法において代表的な抽出試薬であるジ(2-エチルヘキシル)リン酸(D2EHPA)にも着目したが、その高い疎水性のために界面活性剤等を添加しても、水溶液から安定した泡沫を得る事は困難であった。ここで、界面活性剤と抽出試薬はどちらも界面で機能する試薬であるが、前者は気液界面において、後者は油水界面において、機能する。もし抽出試薬の構造を有する界面活性剤が存在するならば、気液界面で金属イオンの抽出機能を有する可能性も考えられる。市販の非イオン界面活性剤では見当たらなかったが、弱酸性のリン酸界面活性剤の中には D2EHPA の構造を有するリン酸エステルも幾つか見られた。

そこで本研究では、これらの市販品を入手し、本法への適用可能性の検討、ならびに分子構造の差異による分離性能への影響を調査した。

予備実験において、本法への適用可能性の有る界面活性剤は以下の点を満たす必要がある事が既に判明している。

- 1) 抽出試薬と同様に、幅広い金属種の抽出を水溶液酸濃度の操作などで制御できること
- 2) 泡沫相での空隙発生や突発的な破泡・消泡を回避するべく、金属イオンとの会合においても十分な泡沫安定性を有すること
- 3) 泡沫相内で金属イオンとの会合後に沈殿物や析出物などの固形物生成を回避できること

既往の研究において、D2EHPA を用いた金属抽出の対象

はインジウム抽出例が多いため、本研究でもインジウムを回収対象とした。また、試薬の種類と投入量を低減するにはリン酸界面活性剤の単独適用が望ましかったが、残念ながら入手した市販品では泡沫相形成に難があるため、泡沫安定剤としての非イオン界面活性剤との併用が必須であった。本研究で用いた試薬は市販のリン酸界面活性剤7種と非イオン界面活性剤7種であり、それぞれエチレンオキシド(EO)鎖長やアルキル基の構造が異なるものを用意した。

分離実験では、インジウムや卑金属を含む硫酸溶液を用いて、回分式の泡沫分離ならびに連続向流泡沫分離法を、リン酸と非イオンとの両界面活性剤の組み合わせで試し、その分離性能を比較検討した。その結果、EO鎖長が長くアルキル基にベンゼン環構造の無いリン酸界面活性剤と、EO鎖長とアルキル基の両方が長い非イオン界面活性剤の組合せで一番高い分離性能を示した。この系での経時変化も調べたところ、安定してインジウムの高回収率と高分離度を得る事ができ、泡沫の不安定な挙動も殆ど見られなかった。

謝辞：本研究の一部は、東北大学 多元研(東北発素材技術先導プロジェクト 希少元素高効率抽出技術拠点)、名古屋大学 エコトピア科学研究所(現 未来材料・システム研究所)、ならびに内藤科学技術振興財団の支援によって行われた。

掲載誌：*Separation and Purification Technology*, **212**, pp. 564-571 (2019)

Selective recovery of indium via continuous counter-current foam separation from sulfuric acid solutions I - Application of anionic organophosphate surfactant as metal collector

Takehiko KINOSHITA, Yuzo ISHIGAKI and Nobuyuki SHIBATA

リン酸塩による飛灰中の鉛の固定化

林朋子、小野さとみ

廃棄物処理施設において発生する飛灰は鉛などの有害金属の含有率が高いため、廃棄物処理法により有害金属が溶出しないように中間処理した後に埋立することが義務づけられている。現状ではキレート剤を用いて有害金属を固定化しているが、キレート剤は有機化合物であるため、無機化合物に比べてコストが高い、安定性が低いなどの課題がある。

本研究では、一般廃棄物処理施設において発生する飛灰についてリン酸塩（リン酸アルミニウム (AlPO_4)、リン酸二水素カリウム (KH_2PO_4)、リン酸二水素ナトリウム二水和物 ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、リン酸水素マグネシウム三水和物 ($\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、リン酸三カルシウム ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$)）を添加することによる鉛の固定化試験を行った。固定化は飛灰にリン酸塩と水を加えて混ぜた後、風乾させて行った。その後の溶出試験は固定化物に対して液固比 (mL/g) が 10 または 100 となるように水を加えて 6 時間振とうし、ろ過水の鉛濃度を ICP 発光分光分析装置で測定した。

液固比 10 では、リン酸アルミニウム、リン酸二水素カリウム、リン酸二水素ナトリウム二水和物でそれぞれ鉛の溶出濃度が基準値 (0.30mg/L) 以下の $<0.01\text{mg/L}$ 、 $<0.01\text{mg/L}$ 、 0.04mg/L となったのに対し、リン酸水素マグネシウム三水和物とリン酸三カルシウムはそれぞれ溶出濃度が基準値以上の 1.03mg/L 、 3.60mg/L となった (表 1)。次に、液固比を 100 として埋立期間の長期化を想定した長期安定性試験を行ったところ、用いたリン酸塩すべてにおいて鉛の溶出濃度が基準値以下の $<0.01\text{mg/L}$ (溶出液の $\text{pH}8\sim9$) となった。また、埋立後に土壌の pH が変化する場合を想定し、リン酸塩の中で固定化能力の高かったリン酸アルミニウム、リン酸二水素カリウム、リン酸二水素ナトリウム二水和物を用いた pH 依存性試験を行った結果、溶出液の pH が 3~5 の場合は、いずれのリン酸塩においても鉛の溶出濃度は $>450\text{mg/L}$ と基準値を大きく上回った。 pH が 6~7 の場合は、リン酸アルミニウムは 1.02mg/L と基準値を上回ったが、リン酸二水素カリウム、リン酸二水素ナトリウム二水和物は 0.161mg/L 、 $<0.01\text{mg/L}$ となり基準値を下回った。 pH が 8

~9 の場合は、いずれのリン酸塩においても基準値以下の $<0.01\text{mg/L}$ となった (表 2)。

以上の結果より、リン酸二水素カリウムおよびリン酸二水素ナトリウム二水和物は $\text{pH}6\sim9$ の領域で高い鉛固定化能力を有することがわかった。

また、飛灰の代わりに塩化鉛、炭酸カルシウム、塩化ナトリウム、塩化カリウムの混合物を用い、リン酸塩を添加剤としてモデル試験を行ったところ、飛灰と同様、リン酸二水素カリウムとリン酸二水素ナトリウム二水和物が高い固定化能力を示した。これらのリン酸塩は加水分解で遊離する PO_4^{3-} が多いことから、鉛の固定化は従来から報告されているように、大部分が $5\text{Ca}^{2+} + \text{Cl}^- + 3\text{PO}_4^{3-} \rightarrow \text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ (Ca^{2+} 、 Cl^- は飛灰中の成分由来、 PO_4^{3-} はリン酸由来) と反応し、その後 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl} + 5\text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl} + 5\text{Ca}^{2+}$ の反応により、難溶性の鉛化合物が形成されるためと考えられる。

表 1 溶出試験結果

No	リン酸塩	Pb 濃度 [mg/L]	溶出後の pH
1	AlPO_4	<0.01	8~9
2	KH_2PO_4	<0.01	8~9
3	$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.04	8~10
4	$\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	1.03	10~12
5	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	3.60	10~12

表 2 pH 依存性試験結果

No	リン酸塩	0.5mol/L 硝酸溶液		0.01mol/L 硝酸溶液	
		Pb 濃度 [mg/L]	溶出後の pH	Pb 濃度 [mg/L]	溶出後の pH
1	AlPO_4	1.02	6~7	<0.01	8~9
2	KH_2PO_4	0.161	6~7	<0.01	8~9
3	$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	<0.01	6~7	<0.01	8~9

掲載誌：分析化学, **68**[1], pp. 65-69 (2019)

Immobilization of Lead in Fly Ash by Phosphate Compounds

Tomoko HAYASHI and Satomi ONO

名古屋市工業研究所研究報告No.104

令和元年10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