

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.106

2 0 2 1

名古屋市工業研究所



# 名古屋市工業研究所 研究報告

No. 106(令和3年)

## 目次

### 論文

1. 樹脂劣化評価手法の開発  
…………… 山中基資、石垣友三、林英樹、名倉あずさ、相羽誉礼、岡本和明、小田三都郎、  
中野万敬、深谷聡、丹羽淳、大岡千洋…………… 1
2. デジタル画像相関法を用いた傾斜多孔質シリコン樹脂の圧縮特性評価  
…………… 吉村圭二郎、中野万敬、岩間由希、村田真伸…………… 9
3. 摩擦攪拌接合によるアルミニウム合金の接合  
…………… 岡東寿明、大橋芳明、玉田和寛、杉山周平、松井則男…………… 13
4. 外観検査学習システムの精度を向上させる高品質サンプル画像生成  
…………… 長坂洋輔…………… 17
5. ニッケル合金 NCF625 の共同分析結果  
…………… 大橋芳明、野々部恵美子、柴田信行、毛利猛…………… 21
6. 改質された園芸用パーライトによるアンモニウムイオンの吸着  
…………… 林朋子、柴田信行、岸川允幸、石垣友三、木下武彦、大岡千洋…………… 25
7. GFRP 試験片の切出しサイズと繊維長測定の実差に関する研究  
…………… 名倉あずさ、近藤光一郎…………… 29

### 技術ノート

1. キトサンナノファイバー/ポリプロピレン複合材料の機械的特性  
…………… 波多野諒、中野万敬、富永雄一、今井祐介…………… 33
2. X線光電子分光分析による微生物燃料電池の炭素電極材料評価  
…………… 宮田康史、片山新太…………… 36
3. シアン化銀めっき浴からのパルス電解による膜への影響  
…………… 三宅猛司、柴田信行…………… 39
4. 分散効果を利用した耐摩耗性銀合金めっきの開発  
…………… 加藤雅章…………… 42

## 既発表論文抄録

1. イミプラミンおよびデシプラミンの化学修飾  
..... 林英樹、小川匡之、妹尾洋、石垣友三、小田三都郎..... 45
2. 種々の重合度を持つフェナザシリン化合物の合成と性質  
..... 林英樹、石垣友三、小泉武昭..... 46
3. 動的共有結合化合物としての Bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl) trisulfide の加熱修復性を有する  
高分子架橋体への応用  
..... 相羽誉礼、小泉武昭、二村道也、岡本和明、山中基資、石垣友三、  
小田三都郎、大岡千洋、鶴岡あゆ子、高橋明、大塚英幸..... 47
4. 浸透探傷検査法を用いた CFRP 積層板の微視的損傷の観察  
..... 深谷聡、児島澄人、夏目勝之..... 48

## 特許抄録

1. 分光分析装置および方法  
..... 宮田康史、平泉健一、小田究..... 49
2. 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  
..... 吉村圭二郎、中野万敬..... 50

Research Reports  
of  
Nagoya Municipal  
Industrial Research Institute

No. 106 (2021)

CONTENTS

Papers

1. Development of Analysis Methods for Evaluation of Resin Degradation  
Motoshi YAMANAKA, Yuzo ISHIGAKI, Hideki HAYASHI, Azusa NAGURA, Motohiro AIBA, Kazuaki OKAMOTO,  
Mitsuo ODA, Kazunori NAKANO, Satoshi FUKAYA, Atsushi NIWA and Chihiro OOKA ..... 1
2. Evaluation of Compressive Properties of Graded Porous Silicone Rubbers Based on Digital Image  
Correlation  
..... Keijiro YOSHIMURA, Kazunori NAKANO, Yuki IWAMA and Masanobu MURATA ..... 9
3. Joining Technique of Aluminium Alloys by Friction Stir Welding  
... Kazuaki OKATO, Yoshiaki OHASHI, Kazuhiro TAMADA, Shuhei SUGIYAMA and Norio MATSUI ..... 13
4. High Quality Image Data Augmentation to Improve Accuracy of Machine Learning System for Visual  
Inspection  
..... Yosuke NAGASAKA ..... 17
5. Result of Co-Operative Analysis of Nickel Alloy NCF625  
..... Yoshiaki OHASHI, Emiko NONOBE, Nobuyuki SHIBATA and Takeshi MOHRI ..... 21
6. Adsorption of Ammonium Ions by Modified Perlite  
..... Tomoko HAYASHI, Nobuyuki SHIBATA, Nobuyuki KISHIKAWA, Yuzo ISHIGAKI,  
Takehiko KINOSHITA and Chihiro OOKA ..... 25
7. Investigation on the Relationship Between the Size of Cutout Specimen of GFRP and Error of Fiber-Length  
Measurement  
..... Azusa NAGURA and Koichiro KONDO ..... 29

Technical Note

1. Mechanical Property of Chitosan Nanofiber Reinforced Polypropylene  
..... Ryo HATANNO, Kazunori NAKANO, Yuichi TOMINAGA and Yusuke IMAI ..... 33
2. Evaluation of Carbon Electrode Materials for Microbial Fuel Cells by X-ray Photoelectron Spectroscopy  
..... Yasushi MIYATA and Arata KATAYAMA ..... 36
3. Effect of Pulse Electrolysis on Films from Silver Cyanide Plating Bath  
..... Takeshi MIYAKE and Nobuyuki SHIBATA ..... 39
4. Development of Wear-Resistant Silver Alloy Plating Using Dispersion Effect  
..... Masaaki KATO ..... 42

## Abstracts of Papers Published in Other Formals

1. Chemical Modification of Imipramine and Desipramine  
..... Hideki HAYASHI, Tadashi OGAWA, Hiroshi SENO, Yuzo ISHIGAKI and Mitsuo ODA..... 45
2. Preparation and Comparison of Chemical Properties of Phenazasiline Monomer, Dimer, Trimer, and Polymer  
..... Hideki HAYASHI, Yuzo ISHIGAKI and Take-aki KOIZUMI..... 46
3. Use of Bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)trisulfide as a Dynamic Covalent Bond for Thermally Healable Cross-Linked Polymer Networks  
Motohiro AIBA, Take-aki KOIZUMI, Michinari FUTAMURA, Kazuaki OKAMOTO, Motoshi YAMANAKA, Yuzo ISHIGAKI,  
Mitsuo ODA, Chihiro OOKA, Ayuko TSURUOKA, Akira TAKAHASHI and Hideyuki OTSUKA..... 47
4. Observation of CFRP Microscopic Damages by Penetrant Testing  
..... Satoshi FUKAYA, Sumito KOJIMA and Masayuki NATSUME..... 48

## Abstracts of Patents

1. Spectroscopy Equipment and Methods  
..... Yasushi MIYATA, Kenichi HIRAIZUMI and Kiwamu ODA..... 49
2. A Method for Producing a Graded Porous Polymer Compact, and a Polymer Composition Used for the Method  
..... Keiji YOSHIMURA and Kazunori NAKANO..... 50

## 樹脂劣化評価手法の開発

山中基資、石垣友三、林英樹、名倉あずさ、相羽誉礼、岡本和明、小田三都郎、  
中野万敬、深谷聡、丹羽淳、大岡千洋

Development of Analysis Methods for Evaluation of Resin Degradation

Motoshi YAMANAKA, Yuzo ISHIGAKI, Hideki HAYASHI, Azusa NAGURA, Motohiro AIBA, Kazuaki OKAMOTO, Mitsuo ODA, Kazunori NAKANO, Satoshi FUKAYA, Atsushi NIWA and Chihiro OOKA

Abstract : Correlation between outdoor weathering tests and accelerated weathering tests on PP resin was evaluated by calculating an acceleration factor based on results of thermal desorption gas chromatography /mass spectrometry (TD-GC/MS). The outdoor weathering tests were performed in Nagoya City, and the accelerated weathering tests were performed by using a sunshine weather meter with a carbon arc light source. Qualitative determination of volatile deterioration products from the test pieces was analyzed by an atmospheric pressure gas chromatography quadrupole-time-of-flight mass spectrometer equipped with a pyrolyzer. The acceleration factor was calculated by matching chart scales of the transition of the amounts of deteriorated products in aged samples on the outdoor weathering and the accelerated weathering tests. Another acceleration factor of the same aged samples was calculated by matching chart scales of the transition of inductive oxidation temperatures (IOT) measured by thermal analysis. The acceleration factors calculated from TD-GC/MS and IOT were in good agreement.

### 1. 緒言

樹脂材料は軽量性、量産性、加工性、意匠性、比強度などが優れているため、生活用品・雑貨をはじめ、電化製品、輸送機械、建材など日常の様々な製品に利用されており、十年以上の長期使用を見込んだ製品も数多い。一方で樹脂材料は製造時から実使用環境下において、紫外線(光)や熱、酸素、金属、水分との接触による自動酸化、加水分解などにより経時的な劣化が進行する<sup>1)-4)</sup>。そのため、製品を適切な期間、安全に使用できるよう樹脂材料には酸化防止剤、紫外線吸収剤など各種添加剤が練りこまれており、劣化への耐久性が付与されている<sup>5)</sup>。

これら材料の耐久性を調べる試験方法の一つに耐候試験があり、主に試料を自然環境に暴露する大気暴露試験(屋外暴露試験)と、光、温度などを人工的に制御した機器を用いて劣化を加速させる促進耐候性試験が知られている<sup>6)-8)</sup>。促進耐候性試験では、より短い期間で劣化試料が得られるが、屋外暴露試験との相関性の評価に課題がある<sup>9)-15)</sup>。

劣化の基準は仕様要件によって様々なため、一様に水準を設けることは困難であるが、例えば樹脂の酸化劣化に関する評価法として、樹脂中に含まれる酸化防止剤に

ついて、液体クロマトグラフ(LC)および液体クロマトグラフ質量分析(LC/MS)による残留量の測定や、熱分析による酸化誘導期間(OIT; Oxidative Induction Time)や酸化開始温度(IOT; Initial Oxidation Temperature)の測定による耐酸化性評価などが多数報告されている<sup>16)-19)</sup>。しかしながら、LCやLC/MSは前処理が煩雑であることが多く、OITやIOTでは活性評価のみであり詳細なメカニズムの解明は困難であるため、より簡便かつ詳細な情報が得られる分析方法が求められている。

そこで本研究では、試料中の劣化生成物の生成とその経時変化に着目し、今回は特に酸化防止剤の変化に焦点を合わせた。熱分解装置を備えた大気圧ガスクロマトグラフ-四重極飛行時間型質量分析計(Py-APGC QTOF-MS)を用いた熱脱着ガスクロマトグラフ質量分析(TD-GC/MS)により、各種耐候試験後のポリプロピレン(PP)樹脂試料における劣化生成物の解析および増減挙動を調査した。また、比較として電子顕微鏡(SEM)による形態観察および熱分析を用いたIOT測定を行い、耐候試験間の相関性について評価を行った。

### 2. 実験

## 2.1 試験片および劣化試験

市販のPP樹脂板(495 mm×495 mm×1 mm厚)を150 mm×10 mm×1 mmの短冊状に切り出し、それぞれ屋外暴露試験および促進耐候性試験の試験片とした。

### 2.1.1 屋外暴露試験

屋外暴露試験は直接暴露試験法を参考に、装置は図1のように当所管理棟3階屋上、曝露角度25°南向きに設置した。暴露期間は2019年5月に開始し、1ヶ月毎に試験片(各1試料)を回収し、12ヶ月間試験を行った<sup>6)</sup>。

### 2.1.2 促進耐候性試験

促進耐候性試験はサンシャインウェザメーター(スガ試験機製、S80HBBR)を用い、図2のように試験片を設置した。試験条件は照射強度78.5 W/m<sup>2</sup>(300~400 nm)、ブラックパネル温度63℃、相対湿度50%RH、水スプレーは60分中12分間で行い、照射時間は75 h, 150 h, 225 h, 300 h, 600 h, 900 hの6水準(各1試料)で行った<sup>7)</sup>。



図1 屋外暴露試験の設置の様子(最下段)



図2 促進耐候性試験機の設置の様子

## 2.2 機器分析

### 2.2.1 SEM観察

各耐候試験後の試験片の劣化状態を確認するため、環境制御型電子顕微鏡(FEI社製 Quanta 200)を用いて表面の形態観察を行った。

### 2.2.2 高分解能質量分析(Py-APGC QTOF-MS)

各耐候試験後の試験片に含まれる低分子量成分を調査するため、高分解能質量分析計(日本ウォーターズ社製 Xevo G2-XS QToF)を用いて分析を行った。各試料からのTD-GC/MSには、熱分解炉(Frontier Lab社製 PY3030D)およびガスクロマトグラフ(Agilent社製 7890B)を高分解能質量分析計に取り付けたPy-APGC QTOF-MSで行った。本方法では、汎用的なGC/MSで用いられる電子イオン化(EI)法ではなく大気圧イオン化(APCI)法を用いており、EI法に比べプロトンやラジカルカチオンが付加した分子([M+H]<sup>+</sup>や[M•]<sup>+</sup>)に相当する精密質量情報(*m/z*値)が観測されやすいことが知られている<sup>20),21)</sup>。また、得られる精密質量情報から分子の組成解析が可能である。試料作製は劣化深さの影響を抑えるため、厚みを一定(試験片表裏面を含む直方体試料)にて採取し、表1に示す条件で測定を行った。ただし今回は熱脱着過程においてクライオトラップは用いていない。PP樹脂中の酸化防止剤の分析には、高分解能質量分析計に大気圧固体試料分析プローブ(ASAP; Atmospheric pressure Solids Analysis Probe)を用い、樹脂の熱キシレン抽出溶液から直接導入し測定した<sup>22)</sup>。

表1 TD-GC/MSの条件

カラム	Restek社製 Rxi-5SiIMS (30 m x 0.25 mm x 0.25 mm)
試料量	1 mg
パイロライザ温度	280 °C
加熱時間	1 min
キャリアガス・流量	N <sub>2</sub> ・1.0 mL/min
スプリット比	100 : 1
カラムオープン温度	50 °C(2 min)→(20 °C/min)→320 °C(14.5 min)
取込条件	<i>m/z</i> 50-1200, MS <sup>E</sup> モード
分解能	>40,000
イオン化環境	2%アンモニア水をイオン化室内に設置 (Wet Condition), APGC positive mode

### 2.2.3 示差熱-熱重量分析(TG/DTA)

各耐候試験後の試験片の耐酸化性を評価するため、示差熱-熱重量分析装置(エスアイアイナテクノロジー社製 TG/DTA7200)を用いて、産業技術連携推進会議 第57

回高分子分科会会議資料記載の手法を参考に酸化条件下 (Air:200 mL/min, 昇温速度:10 °C/min) で測定を行い、Differential Thermal Analysis(DTA)曲線から IOT を求

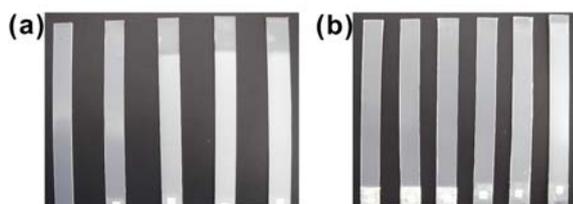


図3 耐候試験後の試験片外観(a)屋外暴露試験、左から未処理、3ヶ月、6ヶ月、9ヶ月、12ヶ月、(b)促進耐候性試験、左から75 h、150 h、225 h、300 h、600 h、900 h

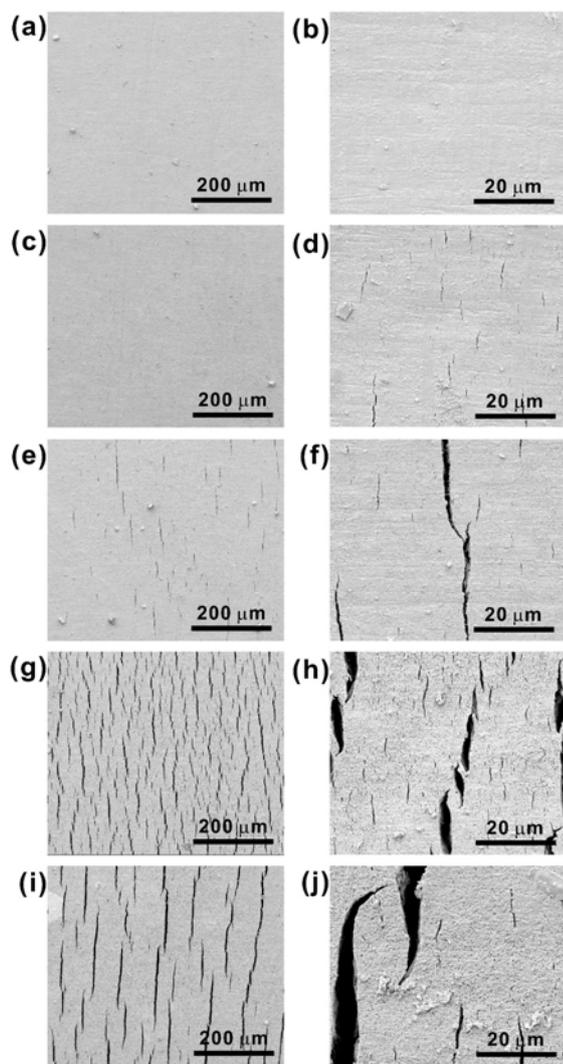


図4 屋外暴露試験片表面のSEM画像(a), (b)2ヶ月、(c), (d)3ヶ月、(e), (f)4ヶ月、(g), (h)6ヶ月、(i), (j)12ヶ月

めた<sup>23)</sup>。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 外観および表面観察による劣化評価

各耐候試験後の試験片の外観写真を図3に示す。屋外暴露試験では3ヶ月を過ぎてから月を追うごとに表面の白化が進行し、6ヶ月以降は顕著であった。促進耐候性試験では600 h以降は目視で白化が確認できた。続いて各試験片のSEM画像を図4、5に示す。屋外暴露試験片表面では、3ヶ月目から微細なクラックが確認され、暴露期間に伴い亀裂の伸展が見られた(図4(c)-4(j))。一方、促進耐候性試験片表面では600 hからクレーズ様の亀裂が確認された(図5(d))。900 hでは亀裂の伸展が見られたが、表面の亀裂の数は屋外暴露試験片に比べ全体的に少なかった(図5(e))。また、亀裂の内部には樹脂の細繊維(フィブリル)が確認された(図5(f))。フィブリルの形成を伴う亀裂の生成は緩慢な亀裂伸展であることが知られている<sup>24)</sup>。これらの表面状態の差異からは、それぞれの光源特性による表面劣化機構の違いの他、太陽熱、輻射熱の影響、昼夜における温度差や風雨等による外部負荷を受けやすい屋外暴露試験に対し、比較的静的な試験条件である促進耐候性試験の亀裂の伸展は相対的に遅いことが示唆される<sup>7)</sup>。上記から、表面観察のみでは耐

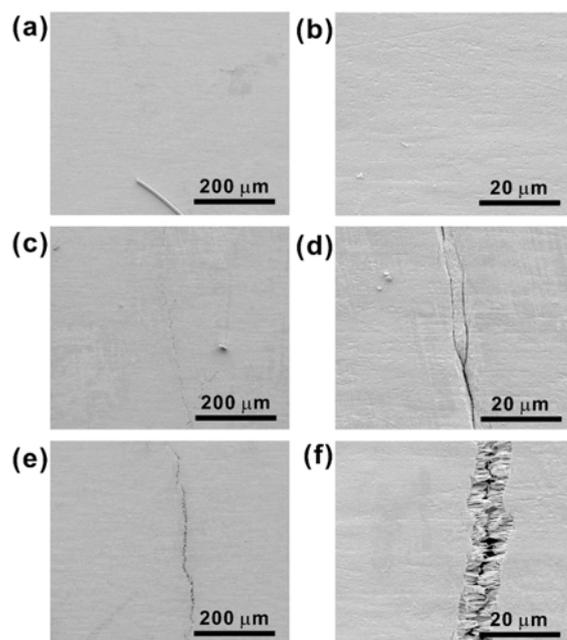


図5 促進耐候性試験片表面のSEM画像(a), (b)300 h、(c), (d)600 h、(e), (f)900 h

候試験の劣化評価は容易ではないことが予想される。

### 3.2 酸化防止剤の分析

#### 3.2.1 TD-GC/MS による酸化防止剤の推定

PP 樹脂に含まれる酸化防止剤の調査のため、未処理 PP 樹脂試料およびその熱キシレン抽出物の TD-GC/MS を行った。TD-GC/MS では、熱抽出温度を 280 °C、加熱時間を 1 分間に設定して行ったところ、熱分解法に比べ母材由来の熱分解成分による妨害ピークが少なく、添加剤およびその分解成分由来と考えられるピークを効率よく得ることができた。得られたトータルイオン電流クロマトグラム (TICC) から、ベースピーク (BP; 最も信号強度が高いピーク) 強度を用いて表示されたベースピーククロマトグラム (BPC) を図 6 に示す。BPC 中のいくつかのピークを構造解析の指標 (マーカー) とした。各マーカーにおけるマススペクトルの精密質量情報 ( $m/z$  値) から付属のソフトウェア (MassLynx™) を用いて組成式を定性解析した。得られた組成式から化学データベースサイト (ChemSpider など) や化学構造式描画ソフト (ChemDraw™ など) を利用して構造推定を行った。マーカー a, b および c1 の解析結果を図 7-9 に示す。マーカー c1 では  $m/z$  647.4599 が観測され、組成推定から  $C_{42}H_{63}O_3P$  が得られた (図 9)。得られた組成式のデータベースサイト検索から、式 1 に示す①の存在が示唆された。また、マーカー c2 (observed  $m/z$  663.4547) とマーカー c1 (observed  $m/z$  647.4599) は、酸素 1 原子分 (モノアイソトピック質量 15.9949) に相当する質量差があるため、①の酸化体と推定される。マーカー c1 が熱キシレン抽出物の BPC で確認されなかったのは、前処理の加熱過程で①が全て酸化されたためと考えられる (図 6(b))。

今回、取込条件に MS<sup>E</sup> モードを用いてデータを取得した。MS<sup>E</sup> モードとは一回の測定においてフラグメントの生成が少ない低エネルギー衝突誘起解離条件とフラグメントが生成しやすい高エネルギー衝突誘起解離条件の 2 種類のスペクトルデータを同時取得する方法である。フラグメントの解析により対象成分の部分構造についての知見が得られる。図 8 はマーカー b の高エネルギーイオン化条件で測定したマススペクトルであり、フラグメントに  $m/z$  91.0547 が観測されたことから、トロピリウムイオン ( $m/z$  91.0542,  $C_7H_7^+$ ) を生成しやすい構造 (芳香族骨格) であることが示唆された。ここから、マーカー b は図

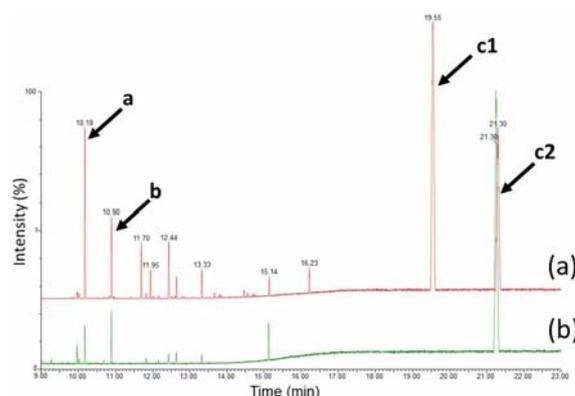


図 6 PP 樹脂試料の BPC (9-22 min), (a) 未処理、(b) キシレン抽出物) とマーカー

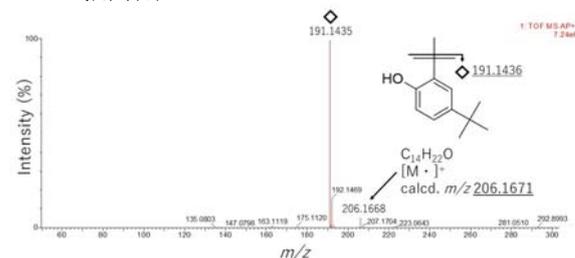


図 7 マーカー a のマススペクトルと構造推定

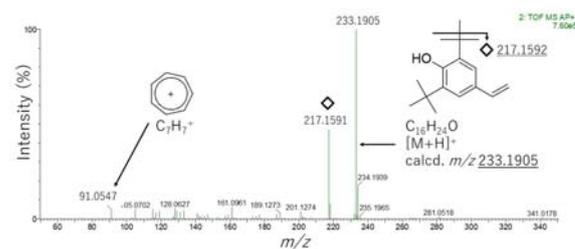


図 8 マーカー b のマススペクトルと構造推定

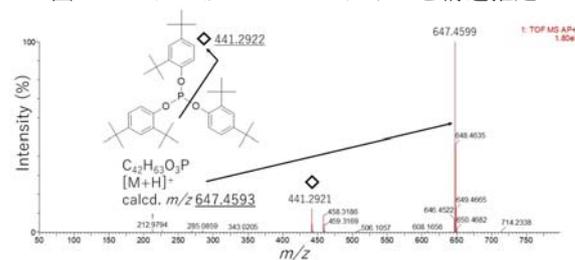
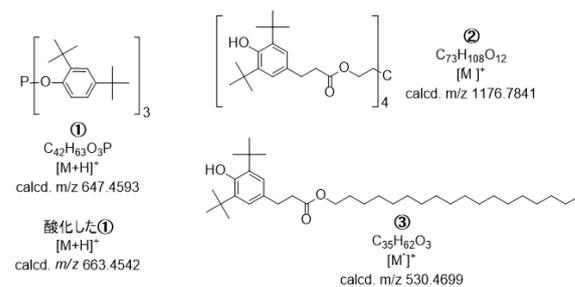


図 9 マーカー c1 のマススペクトルと構造推定



式 1 予想される化合物 (①-③)

8に示す組成式( $C_{16}H_{24}O$ )と構造が推定でき、式1の②、③のようなフェノール系酸化防止剤などに由来する生成物と予想される。マーカーa( $C_{14}H_{22}O$ )についてもマーカーbと同様に高エネルギー衝突誘起解離条件でトロピリウムイオンのフラグメントが見られ、その構造推定から、①の加水分解物が予想される(図7)。

### 3.2.2 ASAP 法による酸化防止剤の推定

PP樹脂試料に含有されている酸化防止剤について、ASAP法による定性分析を検討した。ASAP法では試料を急速加熱( $100\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )して直接イオン源に導入するため、カラムを通す必要のあるGC/MS法に対し、 $1000\text{--}1500\text{ Da}$ 程度の分子量成分が比較的感度良く分析できる。PP樹脂の熱トルエン抽出液の直接導入測定により得られたTICCおよびTICCから①-③に関する質量情報を抽出した抽出イオンクロマトグラム(EIC)を図10に示す。①に関しては酸化物のプロトン付加分子( $m/z\ 663.45$ )、②、③については各ラジカルカチオン( $m/z\ 1176.78, 530.47$ )に相当する $m/z(\pm 0.05\text{ Da})$ に相当するEICで緩やかなピークが確認されたことから、PP樹脂試料には①-③が含まれることが示唆された。

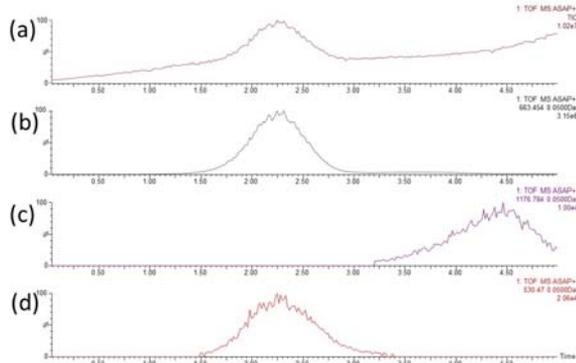


図10 ASAP法による樹脂抽出液の(a)TICCおよびEIC( $m/z$  (b)663.45, (c)1176.78, (d)530.47)(図中の各縦軸は信号強度、横軸は時間を表す)

### 3.3 耐候性試験間のTD-GC/MSによる劣化評価

屋外暴露試験片(1-3ヶ月)、促進耐候性試験片(75-300h)のTD-GC/MSのBPCを図11, 12に示す。図11, 12より、各クロマトグラムから強度が変化するピーク(d1-d6)をいくつか選び、劣化のマーカーとした。精密質量情報からそれぞれの組成推定を行ったところ、マーカーd1は

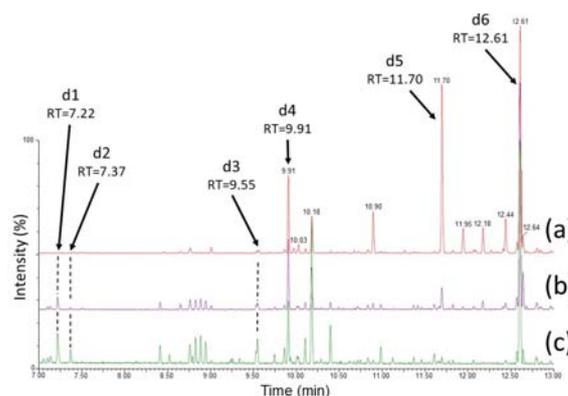


図11 屋外暴露試験片のBPC(7-13 min, (a)1ヶ月、(b)2ヶ月、(c)3ヶ月)とマーカー

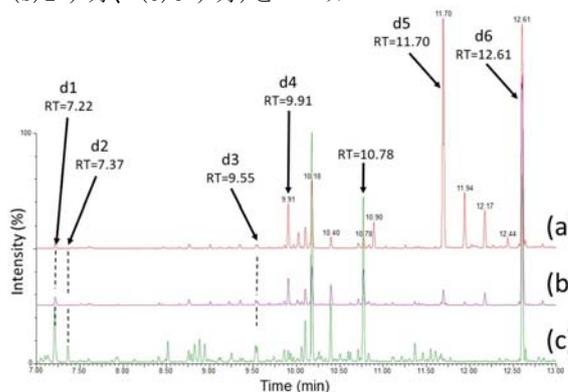


図12 促進耐候性試験片のBPC(7-13 min, (a)75 h, (b)150 h, (c)300 h)とマーカー

$C_8H_{10}O_2$ 、マーカーd2は $C_8H_{10}O$ 、マーカーd3は $C_{13}H_{18}O$ 、マーカーd4は $C_{13}H_{20}O_2$ 、マーカーd5は $C_{15}H_{22}O_2$ 、マーカーd6は $C_{17}H_{24}O_2$ と計算できた。また、MS<sup>E</sup>モードによるフラグメント解析から各マーカーにはトロピリウムイオン( $C_7H_7^+$ )またはベンジルカチオン( $C_6H_5^+$ )のフラグメントが確認できた。ここから芳香族骨格を有することが示唆され、酸化防止剤由来の分解物である可能性が高いと考えられる。また先述のマーカーa, b, c1, c2について、マーカーa, bは各耐候試験期間において信号強度に変化が見られた。一方、マーカーc1は本稿には掲載していないが屋外暴露試験で1ヶ月、促進耐候性試験で75h時点においてほぼ消失していた。マーカーc1は酸化体のマーカーc2へ変化したものと考えられる。マーカーc2は検出量が多く、飽和濃度域であったため、今回は評価を行わなかった。そこで、マーカーa, bおよびマーカーd1-d6について、未処理樹脂と各耐候試験片のTD-GC/MS結果より、各マーカーのBPに関するマスキロマトグラム

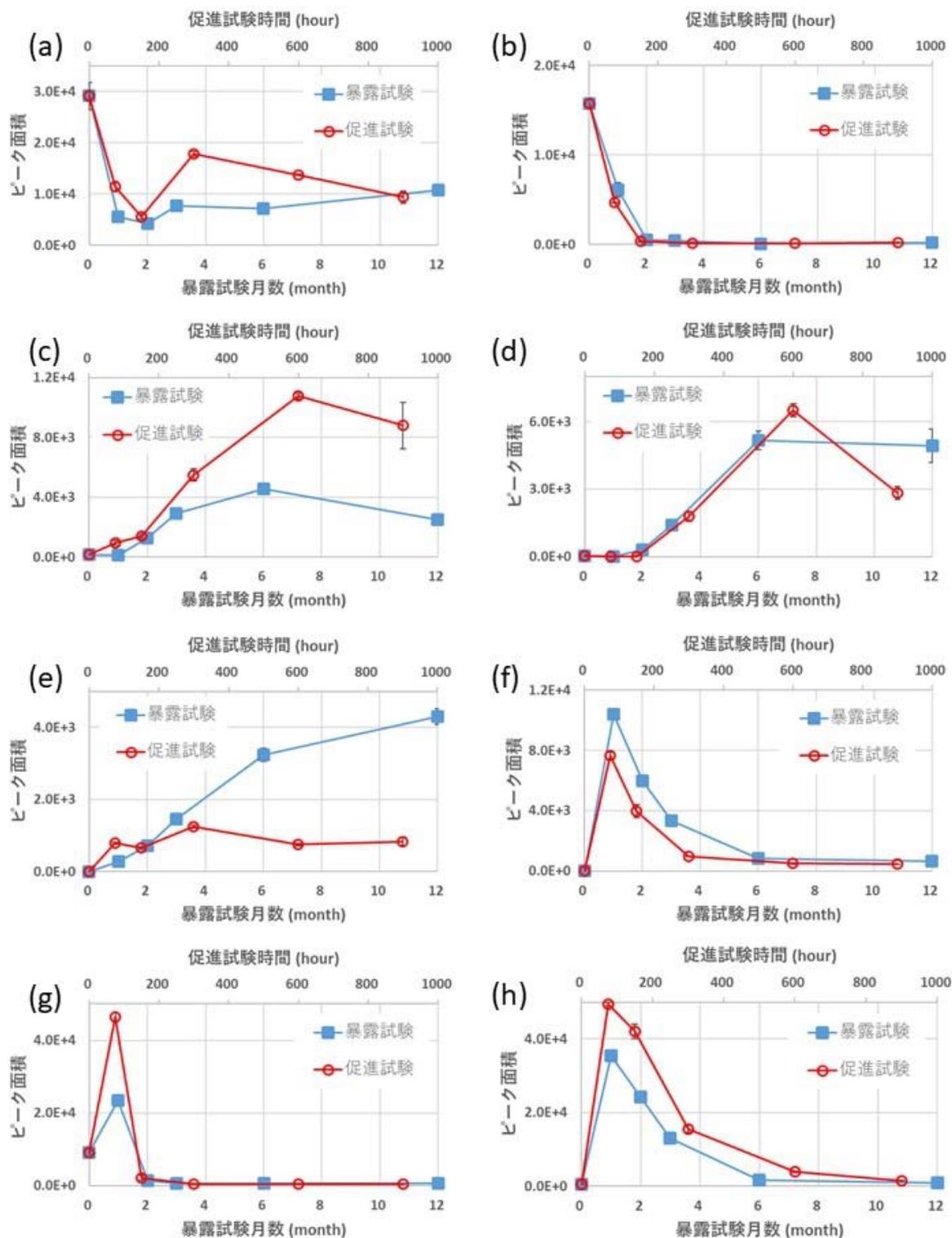


図13 各マーカー(BP)における耐候試験時間に対するピーク面積の推移 (a)マーカーa ( $m/z$  191.14)、(b)マーカーb ( $m/z$  233.19)、(c)マーカーd1 ( $m/z$  139.08)、(c)マーカーd2 ( $m/z$  123.08)、(e)マーカーd3 ( $m/z$  191.14)、(f)マーカーd4 ( $m/z$  209.15)、(g)マーカーd5 ( $m/z$  235.17)、(h)マーカーd6 ( $m/z$  261.19) (屋外暴露試験を暴露試験、促進耐候性試験を促進試験と省略して記載)

からピーク面積を求めた。測定は各3回行い、得られた各ピーク面積の平均値と標準偏差を各耐候試験の時間軸に対しプロットしたものを図13に示す。ここで各プロットの時間軸は、各マーカにおいて増減の挙動が極力重なり合うようにそれぞれのスケールを調整したところ、各マーカは共通のスケールで増減挙動がおおよそ一致した。特に屋外暴露試験3ヶ月目まで、促進耐候性試験300hまでの増減挙動は全てのマーカで類似していた。初期における各マーカのピーク面積値の推移は、減少後わずかに増加傾向を示すもの(図13(a))、単調減少するもの(図13(b))、単調増加するもの(図13(c)-13(e))、増加後減少に転ずるもの(図13(f)-13(h))など様々であった。各耐候試験間におけるマーカのピーク面積値が必ずしも一致しないのは光源の違いによる劣化機構の差によるものと考えられる。また、3ヶ月目以降と300h以降の増減挙動に違いが見られたのは、SEM観察結果から表面のクラック発生による劣化を受ける面積の増大、劣化生成物の流出などが原因と予想される(図4, 5)。マーカのスケールからは、今回の試験では屋外暴露試験1年(12ヶ月)に対し、促進耐候性試験1000時間程度(促進倍率約8.8倍)と計算された。

プラスチックの促進劣化の概算方法として、屋外暴露試験と促進耐候性試験での紫外線総量がそれぞれ等価となる時間を目安に、促進耐候性試験の促進倍率が計算できる<sup>7)</sup>。日本の太陽光の1年間の平均放射露光量(300~400nmの波長域の紫外線)から促進耐候性試験(サンシャインカーボンアーク灯式)で1年間に相当する試験時間を計算すると、1083時間(促進倍率約8.1倍)となる。耐候試験における環境・データのバラつきを考慮とすれば、TD-GC/MSによる劣化分解物の増減推移から得られた促進倍率と平均放射露光量からの計算値とおおよそ同程度であると評価できる。

一方で促進耐候性試験片のBPCに見られた保持時間(RT; Retention Time)10.78分のピークは屋外暴露試験片では各期間を通して一切検出されなかった(図11, 12)。これは各耐候試験環境と光源の違いによる劣化機構の差と考えられ、相関性評価の際には注意を要する。

### 3.4 IOTによる劣化評価

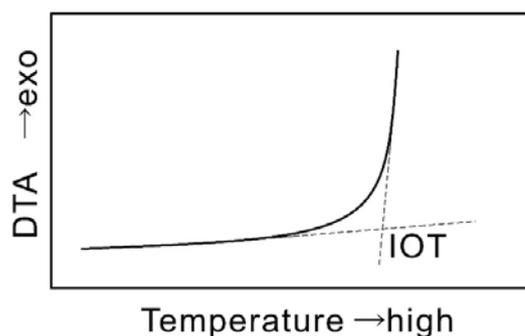


図14 DTA曲線からのIOTの求め方

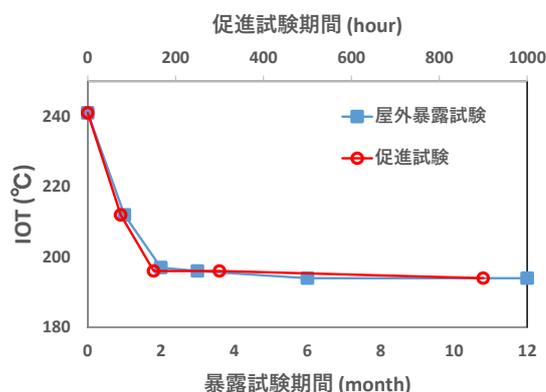


図15 各耐候試験期間とIOTの関係

樹脂のIOTは、母材樹脂や酸化防止剤の耐酸化性に関する指標を得ることができるため、樹脂劣化の尺度として利用できる<sup>23)</sup>。IOTは一般的に、示差走査熱量計(DSC)を用いたDSC曲線から求められるが、装置への汚染性が大きいことを考慮し今回はTG/DTAを用いて測定した。図14に示すようにDTA曲線で初期に発熱が始まる温度をIOTとして求め、各耐候試験試料のDTA曲線から求められたIOTと各耐候試験の経過期間との関係を図15に示す<sup>25)</sup>。屋外暴露試験3ヶ月目以降および促進耐候性試験300h以降は明確なIOTは見られなかったため、DDTA(Derivative DTA)の変曲点からIOTを求めた。各耐候試験の経過期間に対するIOTのプロットの推移が重なるようにスケールを調整すると、屋外暴露試験1年(12ヶ月)が促進耐候性試験1000時間程度(促進倍率約8.8倍)に相当し、TD-GC/MSの結果とおおよそ一致した。

## 4. 結言

本研究では酸化防止剤の変化に着目し、PP樹脂における屋外暴露試験と促進耐候性試験の劣化の相関性について、SEMによる形態観察、Py-APGC QTOF-MSによるTD-

GC/MS および熱分析による IOT 測定によって評価した結果、以下のことが明らかとなった。

1. Py-APGC QTOF-MS を用いた TD-GC/MS により、比較的簡便かつ再現良く樹脂試料の劣化生成物の分析が行えた。
2. 劣化マーカーを用いた各耐候性試験間における劣化生成物の増減推移の比較は、相関性評価に有用であった。
3. TD-GC/MS による劣化評価と IOT による劣化評価はおおよそ一致した。

本評価方法を用いることで、屋外暴露試験と促進耐候性試験における樹脂の初期劣化に関する相関性を、添加剤濃度や耐酸化性の尺度のみでなく、複数の劣化生成物の組成推定、生成過程から評価できる。耐候試験の相関性を適切に評価できることは、材料開発・添加剤開発における試験期間の短縮や配合設計の最適化につながる。本法は添加剤の種類や濃度が既知の材料を用いることでより詳細かつ定量的に解析できる。今後は他の樹脂やゴム材料についても同様な評価が可能か検討していきたい。

#### 参考文献

- 1) 角岡正弘：日本ゴム協会誌，**68**[5]，pp. 274-283(1995)
- 2) 高橋詢：油化学，**7**[5]，pp. 248-256(1958)
- 3) 山本連：高分子，**11**[6]，pp. 451-454(1962)
- 4) 飯塚智則、大武義人、田中敬二：材料，**66**[3]，pp. 238-243(2017)
- 5) 根岸由典：マテリアルライフ学会誌，**15**[4]，pp. 109-115(2003)
- 6) 大気暴露試験ハンドブック，(財)日本ウエザリングテストセンター(2007)
- 7) 促進暴露試験ハンドブック，(財)日本ウエザリングテストセンター(2009)
- 8) 高分子材料・製品の長寿命化技術・安定化技術，シーエムシー出版，pp. 192-200(2015)
- 9) 大石不二夫：高分子，**48**[11]，pp. 838-841(1999)
- 10) 大西章義：マテリアルライフ，**2**[4]，pp. 213-220(1990)
- 11) 金野克美、可児浩、吉田昌充、吉田光則：北海道立工業試験場報告，No. 304，pp. 63-69(2005)
- 12) 深谷憲男、丹羽昭夫、松本望、浅野春香：あいち産業科学技術総合センター研究報告，pp. 130-133(2016)
- 13) 平出真一郎、北野哲彦：長野県工技センター研報，No. 10，pp. E30-E32(2015)
- 14) 小河宏、林寛一、吉岡弥生：第 22 回高分子分析討論会講演要旨集，IV-05，pp. 155-156
- 15) 柴田貴史：第 23 回高分子分析討論会講演要旨集，I-12，pp. 45-46
- 16) 隅田憲武、福嶋容子：マテリアルライフ学会誌，**15**[3]，pp. 93-97(2003)
- 17) 春名徹：日本ゴム協会誌，**70**[1]，pp. 7-15(1997)
- 18) 菊地貴子、大武義人：日本ゴム協会誌，**79**[6]，pp. 335-341(2006)
- 19) 永谷聡：長野県工技センター研報，No. 6，pp. P58-P60(2011)
- 20) 佐藤信武、生方正章、岩崎了教、蕨澤崇、工藤寿治、杉立久仁代：日本農薬学会誌，**41**[2]，pp. 223-235(2016)
- 21) 荒井祥人、倉橋聡美、江崎達哉：第 23 回高分子討論会講演要旨集，III-05，pp. 125-126
- 22) 和田智史、河合貴士、高橋仁恵、宮下喜好：群馬県立産業技術センター研究報告，pp. 41-43(2010)
- 23) 大武義人、古川睦久：日本ゴム協会誌，**66**[12]，pp. 895-904
- 24) 100 事例でわかる プラスチック材料の破壊・破断面の見方，日刊工業新聞社(2015)
- 25) 仲山和海、渡邊智子、大武義人、古川睦久：日本ゴム協会誌，**81**[11]，pp. 467-472(2008)

# デジタル画像相関法を用いた 傾斜多孔質シリコーン樹脂の圧縮特性評価

吉村圭二郎、中野万敬、岩間由希、村田真伸

Evaluation of Compressive Properties of Graded Porous Silicone Rubbers  
Based on Digital Image Correlation

Keijiro YOSHIMURA, Kazunori NAKANO, Yuki IWAMA and Masanobu MURATA

Abstract: Silicone rubbers with gradually changing pore sizes within the range of 70-610  $\mu$  m were produced by an improved spacer method. The porous silicone rubbers were scanned using an X-ray computed tomography to evaluate their graded structure as compared to uniform porous silicone rubbers. Compressive tests and analysis results based on a digital image correlation revealed that the graded porous silicone rubbers had characteristic compressive properties different from uniform materials.

## 1. 緒言

自然界には傾斜構造が多数存在し、例えば竹や人骨などは進化の過程で自らの組成を傾斜化することにより、優れた特性を獲得している。近年ではこれに習って、内部の組成を傾斜化させた材料の開発が注目を集めている<sup>1)</sup>。金属やセラミックを素材とした傾斜機能材料に関する研究が多く行われている一方、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<sup>2)</sup>。本研究では、内部で空孔サイズが特定方向に向かい徐々に変化するシリコーン樹脂を開発した。この傾斜多孔質樹脂では低圧縮率では大径空孔を含有した部分が、高圧縮率では小径空孔を含有した部分が、主に變形すると考えられるため(図1)、既存の均一材料にない機械的特性が期待できる。本研究ではX線CTによる空孔解析、圧縮試験、DIC(デジタル画像相関法)によるひずみ解析を行い、均一な多孔質樹脂と比較しながら、傾斜多孔質樹脂の機械的特性について調べた。

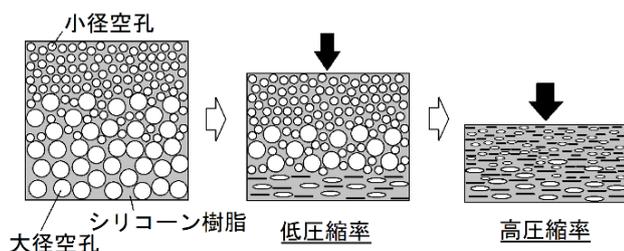


図1 傾斜多孔質樹脂の圧縮変形

## 2. 実験方法

マトリックスのプレポリマーに一樣なサイズの水溶性粒子をスペーサーとして添加して、プレポリマーが硬化した後にこの水溶性粒子を水洗して取り除くと、均一空孔を有する多孔質樹脂が作製できる。一方、サイズが異なる大小二種類の水溶性粒子を、粘度が低いプレポリマーに同時に添加した場合には、水溶性粒子が傾斜して沈殿するため、傾斜多孔質樹脂を作製することができる<sup>3)</sup>。この手法を用いて空孔を導入する場合には、用いる水溶性粒子のサイズが、作製される多孔質樹脂の空孔分布や空孔率に影響を与えると考えられる<sup>4)</sup>。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水溶性粒子として用いた。

マトリックスにはシリコーン樹脂(KE-108、信越シリコーン)を用いた。このプレポリマーの粘度を十分に低下させるため、溶媒として150vol%のヘキサンを加えた。これらに上述した塩化ナトリウム粒子を添加し、真空脱泡した後に室温で1日間放置して硬化させ、10 mm角の立方体形状に加工した。これを水洗し、スペーサーにしていた塩化ナトリウム粒子を取り除くことで、3種類の傾斜多孔質樹脂(N70-N610、N230-N610、N390-N610)、および4種類の均一多孔質樹脂(N70、N230、N390、N610)を作製した。

表1 塩化ナトリウム粒子の比率

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

※プレポリマーに対する体積比率

得られた多孔質樹脂を X 線 CT (TOSCANER-32252 μ hd、東芝 IT コントロールシステム) で撮影し、内部の空孔分布を観察した。また、万能材料試験機 (5582、INSTRON) を用いて速度 5 mm/min で平面圧縮試験を行い (図 2(a))、この際のひずみ分布の変化を DIC (デジタル画像相関法) による解析ソフト (VIC-2D、Correlated Solutions) で計測した。さらに緩衝材としての利用を想定し、試験片よりも幅の狭い圧縮子を用いた局所圧縮試験も実施し (図 2(b))、これらの機械的特性についてさらに調べた。

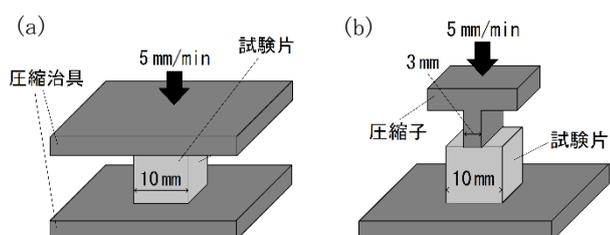


図2 機械的特性の評価 (a) 平面圧縮試験、(b) 局所圧縮試験

### 3. 結果と考察

#### 3.1 空孔分布

図3に多孔質樹脂の X 線 CT による撮影画像を示す。均一多孔質樹脂 (図3(d)-(g)) 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、サンプル全体にはほぼ均一に付与されていることがわかる。一方、傾斜多孔質樹脂においては、上端付近では小径空孔の比率が、下端付近では大径空孔の比率が、それぞれ高くなっている

ことがわかる (図3(a)-(c))。特に N70-N610 ではこの差が顕著であり、サンプルの中央付近で大径空孔と小径空孔の比率が大きく変化している。

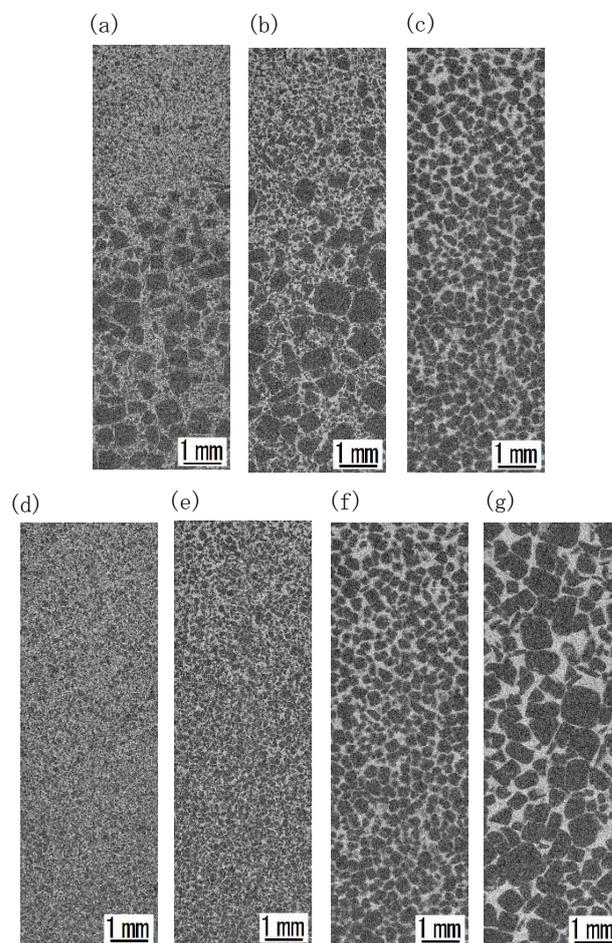


図3 多孔質樹脂の X 線 CT 写真 (a) N70-N610、(b) N230-N610、(c) N390-N610、(d) N70、(e) N230、(f) N390、(g) N610

#### 3.2 平面圧縮試験

これらの多孔質樹脂の平面圧縮試験における応力-圧縮率曲線を図4に示す。均一多孔質樹脂 (N70、N230、N390、N610) では空孔径の増加に伴い曲線の傾きが小さくなっており、弾性率が減少していることがわかる。これは本手法を用いて多孔質樹脂を作製する場合には、空孔径の増加に伴い空孔率が増加するためと考えられる<sup>4)</sup>。一方、傾斜多孔質樹脂 (N70-N610、N230-N610、N390-N610) の曲線は、低圧縮率では大径空孔の均一多孔質樹脂に近い小さな傾きであるが、高圧縮率では小径空孔の均一多孔質樹脂に近い大きな傾きになっている。このことから、傾

斜多孔質樹脂は低圧縮率では大径空孔の領域が、高圧縮率では小径空孔の領域が、それぞれ主に変形しているのではないかと推測される。このように傾斜多孔質樹脂では、均一多孔質樹脂と比較し、低圧縮率と高圧縮率の間で弾性率の差が大きくなっている。このような特性を有する材料が緩衝材として利用される場合には、対象物に合わせた剛性で緩衝作用を発揮できるため、幅広い用途で活用することができる<sup>5)</sup>。

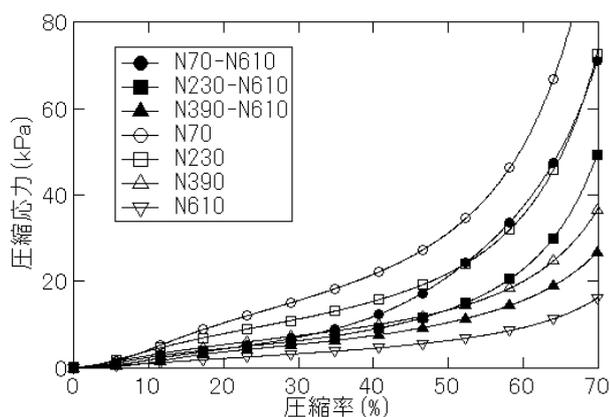


図4 平面圧縮試験における応力-圧縮率曲線

圧縮時の変形について考察するため、圧縮率 30%、50%、70%の傾斜多孔質樹脂、均一多孔質樹脂のひずみ分布をDICにより解析した結果を図5に示す。均一多孔質樹脂(図5(d))ではどの圧縮率においてもひずみの分布がほぼ一様であるのに対し、傾斜多孔質樹脂ではひずみの分布に偏りがあり、小径空孔側と比較し大径空孔側のひずみが大きくなっていることがわかる(図5(a)-(c))。特にN70-N610においてはひずみ分布の偏りが大きく、圧縮率70%においても、小径空孔側に圧縮ひずみが12%以下の領域が存在している。

圧縮率 50%のDIC解析結果から算出した各多孔質樹脂の上端からの距離に応じた平均圧縮ひずみの変化を図6に示す。均一多孔質樹脂(N70、N230、N390、N610)では上端からの距離に伴う圧縮ひずみの変動に特定の傾向が現れないのに対し、傾斜多孔質樹脂(N70-N610、N230-N610、N390-N610)では小径空孔側と比較し大径空孔側の圧縮ひずみが明らかに大きくなっていることがわかる。特にN70-N610においてはこの差が大きく、大径空孔側の圧縮ひずみは小径空孔側の4-5倍になっている。

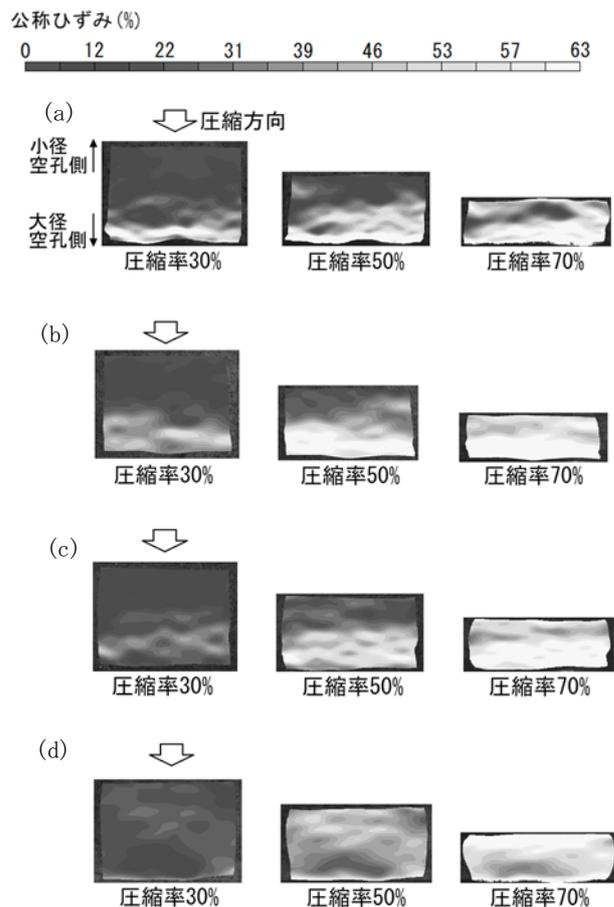


図5 圧縮試験時のひずみ分布 (a) N70-N610、(b) N230-N610、(c) N390-N610、(d) N70

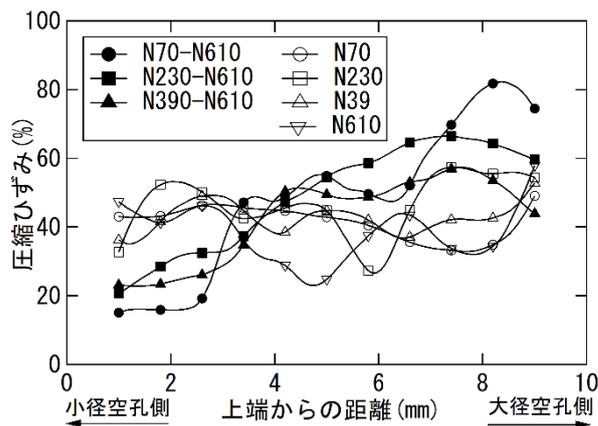


図6 上端からの距離に応じた平均圧縮ひずみの変化 (圧縮率 50%時点)

### 3.3 局所圧縮試験

傾斜多孔質樹脂、均一多孔質樹脂に局所的な圧縮荷重を加えた際の、荷重-圧縮率曲線を図7に、圧縮率 30%、50%、70%におけるDIC解析の結果を図8に示す。

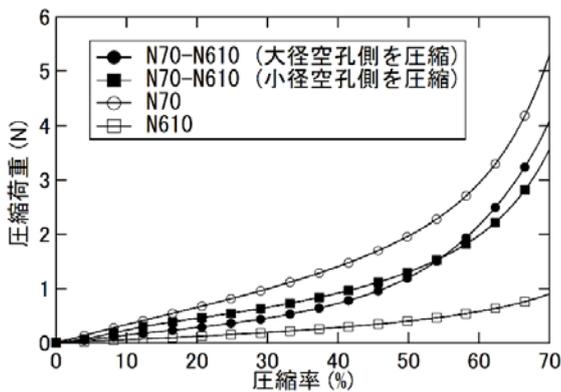


図7 局所圧縮試験における荷重-圧縮率曲線

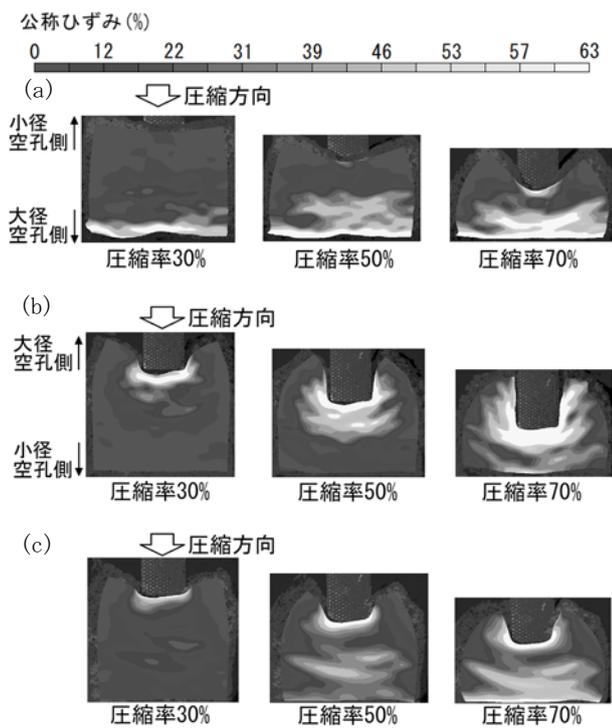


図8 局所圧縮試験時のひずみ分布 (a) N70-N610 の小径空孔側を圧縮、(b) N70-N610 の大径空孔側を圧縮、(c) N70

低圧縮率においては、傾斜多孔質樹脂の大径空孔側を局所圧縮した際の荷重-圧縮率曲線の傾きは、小径空孔側を圧縮した際よりも小さくなっている。これは図8(b)に見られるように大径空孔側を局所圧縮する際には、低圧縮率ではひずみの増加が、圧縮子の近傍に限られた領域にしか起こらないためと考えられる。圧縮率の増加に伴い、圧縮子から遠い小径空孔側にも高ひずみ領域が広がっていくことがわかる。逆に小径空孔側を局所圧縮した場合には、低圧縮率では圧縮子から遠い下側においてひずみが増加し、圧縮率の増加に伴い高ひずみ領域が圧

縮子に近い領域まで広がっていくことがわかる(図8(a))。一方、均一多孔質樹脂を局所圧縮した場合には、圧縮率30%の時点では圧縮子近傍でひずみが増加しているが、圧縮率50%以上では圧縮子側から下端側にかけて、ほぼ均等にひずみが生じている(図8(c))。これらのことから傾斜多孔質樹脂が局所圧縮される場合には、小径空孔側を圧縮した場合と、大径空孔側を圧縮した場合でひずみ分布が異なり、それぞれ均一多孔質樹脂とは違った機械的特性を示すことがわかった。

#### 4. まとめ

傾斜多孔質樹脂を作製し、均一多孔質樹脂と比較しながら空孔解析、圧縮試験、ひずみ解析を行った。傾斜多孔質樹脂は、作製の際に用いるスペーサー材料(塩化ナトリウム粒子)のサイズの組み合わせにより、傾斜の程度が変化することがわかった。また、傾斜多孔質樹脂では圧縮率の増加に伴い変形領域が大径空孔側から小径空孔側に広がっていくため、均一多孔質樹脂とは異なる、緩衝材として有利な機械的特性を示すことがわかった。さらに傾斜多孔質樹脂が局所圧縮される場合には、小径空孔側を圧縮した場合と、大径空孔側を圧縮した場合で圧縮特性が異なることがわかった。

今後は、このような傾斜多孔質樹脂の均一多孔質樹脂とは異なるユニークな機械的特性を積極的に活用していくことで、緩衝材やセンサ材料など、様々な用途開発に取り組んでいく予定である。

#### 参考文献

- 1) 上村誠一、渡辺義見： 図解傾斜機能材料の基礎と応用、コロナ社 (2014)
- 2) Y. Hangai, T. Morita and T. Utsunomiya: *Mater. Sci. Eng. : A*, **696**, pp. 544-551 (2017)
- 3) 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、特許 6802956号 (特開 2018-039862)
- 4) K. Yoshimura, K. Nakano, T. Nishiwaki, Y. Iwama, M. Murata: *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **57**[16], pp. 1033-1042 (2019)
- 5) M. Esmailzadeh, H. D. Manesh, S. M. Zebarjad: *Polym. Adv. Technol.*, **29**[1], pp. 182-189 (2018)

# 摩擦攪拌接合によるアルミニウム合金の接合

岡東寿明、大橋芳明、玉田和寛、杉山周平、松井則男

Joining Technique of Aluminium Alloys by Friction Stir Welding

Kazuaki OKATO, Yoshiaki OHASHI, Kazuhiro TAMADA, Shuhei SUGIYAMA and Norio MATSUI

Abstract: Friction stir welding (=FSW) is a solid-state joining technique. This technique can join materials without melting. Therefore, FSW is considered to be effective for materials that are difficult to join by conventional welding. In this study, heat-treatable aluminum alloys (A2024, A6061, A7075) which are considered difficult to weld and non-heat-treatable aluminum alloy (A5052) are used to investigate the effectiveness of FSW. The optimum joining conditions for each combination of the same alloys or different alloys were examined. As a result, the joining strength of FSW was equal to or higher than that of laser joining which has small heat-affect zone.

## 1. 緒言

金属材料を溶接で接合した場合、溶融部におけるミクロ組織の変化による強度低下や、局所的な加熱冷却によるひずみ・残留応力に伴う応力集中に注意が必要になる。

材料を溶融させずに接合する方法として、固相接合である摩擦攪拌接合(FSW : Friction Stir Welding)が1991年に英国で開発された<sup>1)</sup>。FSWは、金属またはセラミックス製で先端に突起のある円筒状の接合ツールを、高速回転させながら接合する材料同士の境界部に加圧・挿入することにより、摩擦熱と回転による材料の塑性流動(攪拌)を利用することで、境界部を一体化して接合する方法である。

FSWは、材料を溶解させずに接合する固相接合であり、従来の溶接が困難な材料でも有効な接合方法と考えられている。本研究では、溶接困難とされる熱処理型アルミニウム合金(A2024、A6061、A7075)、および非熱処理型アルミニウム合金(A5052)を用い、同種材料および異種材料にてFSWの最適な条件を調査した。また、溶融接合の中では熱影響の小さいレーザー接合との比較検証を行い、FSWの有用性を検討した。

## 2. 実験方法

接合用材料は熱処理型アルミニウム合金 A2024-T3、A6061-T6、A7075-T651、および、非熱処理型アルミニウム合金 A5052-0 の厚さ 3 mm の圧延材とし、圧延方向が短辺と平行になるように 45×190×t3 mm に加工した。こ

れらの試験片を FSW、あるいは比較用レーザー接合にて長辺を突き合せ接合した。同種材料には A2024 および A7075、異種材料には A5052×A6061 および A2024×A7075 を用いた。得られた接合試験片は外観観察および接合部を切出しての引張試験、顕微鏡組織観察等を行った。試料の作製方法を図1に示す。引張強度は n=3 の平均値とした。

FSWによる試験は、東海テクノ(株)製5軸FSW装置を用い、ツール回転速度は1500 rpm、ツール挿入深さ2.8 mm、ツール前進角4度で固定し、接合速度を200、400 mm/minの二通りで変化させて接合条件の検討を行った。接合ツールは材質SKH56相当品、ショルダー直径:15 mm、プローブ直径:5 mm、プローブ長:2.8 mmで、プローブには右ネジが切ってある。

比較実験として、溶融接合法の中では入熱量が小さいとされるレーザー接合について検証した。パナソニック

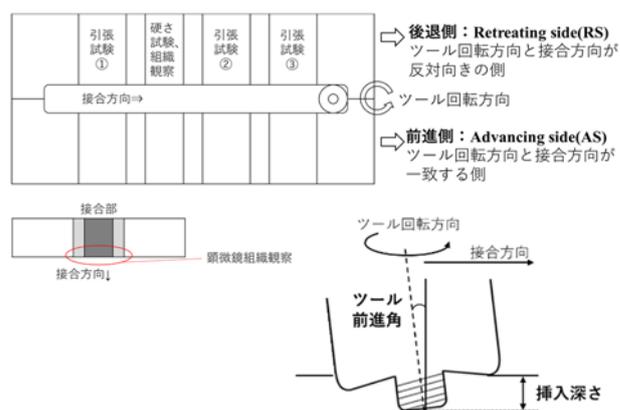


図1 接合試験片の評価方法

(株)製ロボットレーザー溶接システム LAPRISS を用い、レーザー発振器：YL-G40AA1、出力：3.5 kW、ビーム径：0.7 mm、N<sub>2</sub>ガス流量：25 L/min の条件で、走査速度のみ 2.5-4.0 m/min で変化させて実験を行った。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 同種材料接合

##### 3.1.1 外観観察

A2024-T3、A7075-T651 同種材料で FSW およびレーザー接合によって作製した接合試験片の外観を図 2、図 3 に示す。FSW では、接合速度が速い 400 mm/min でバリや表面剥離が観察されたが、200 mm/min では良好な外観となった。レーザー接合では今回の接合条件ではいずれも良好な外観であった。

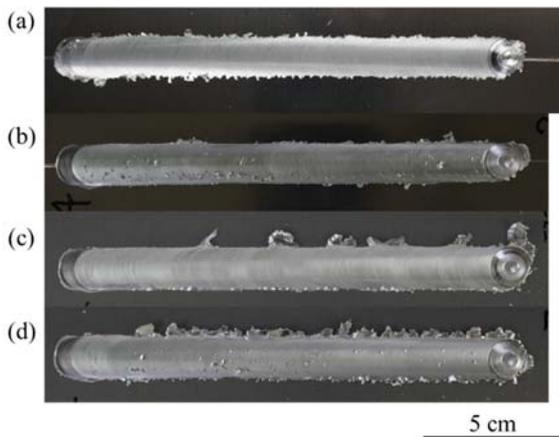


図 2 FSW による同種材料接合の外観写真  
A2024-T3：接合速度 (a)200 mm/min、(b)400 mm/min  
A7075-T651：接合速度 (c)200 mm/min、(d)400 mm/min

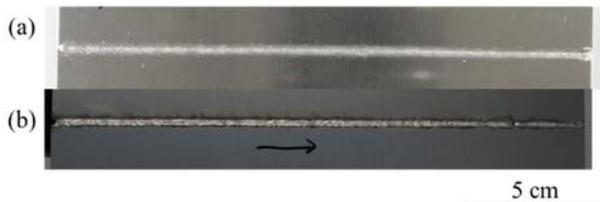


図 3 レーザー接合による同種材料接合の外観写真  
(a)A2024-T3、走査速度：2.5 m/min  
(b)A7075-T651、走査速度：3.0 m/min

##### 3.1.2 引張試験

引張試験結果を表 1 に示す。FSW 接合試験片の引張強度は母材強度には劣るが、レーザー接合試験片の引張強度よりも高い強度を示した。

##### 3.1.3 断面観察

引張強度の最も高い FSW 同種材料接合試料について、断面の顕微鏡組織観察を行ったところ、A2024、A7075 とともに、内部欠陥は観察されなかった。(図 4)

一方、レーザー接合試験片 (A2024-T3、図 5) では、接合自体は問題ないが、円内に示すように裏面から溶けた金属が飛散して減肉している様子が観察される。外観上不良が見られない場合でも、接合断面積が小さくなり引張強度の低下に繋がることに注意が必要である。

また、FSW：接合速度：200 mm/min およびレーザー接合：接合速度 2.5 m/min の A2024-T3 同種接合試験片で断面



図 4 FSW による同種材料接合の断面顕微鏡組織観察  
(a)A2024-T3、接合速度：200 mm/min  
(b)A7075-T651、接合速度：200 mm/min

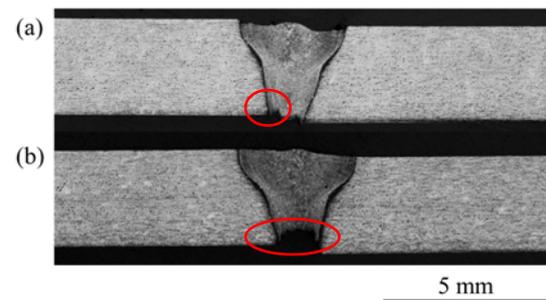


図 5 レーザー接合による A2024-T3 同種材料接合の断面顕微鏡組織観察  
(a)走査速度：2.5 m/min、(b)走査速度：3.0 m/min

表 1 同種材料接合試験片の引張試験結果

材料		接合速度 mm/min	引張試験 N/mm <sup>2</sup>	破断位置	比較用レーザー接合 N/mm <sup>2</sup>	母材強度 N/mm <sup>2</sup>
前進側	後退側					
A2024-T3	A2024-T3	200	358	接合部	295 (2.5 m/min)	502
A7075-T651	A7075-T651	200	364	接合部	352 (3.0 m/min)	557

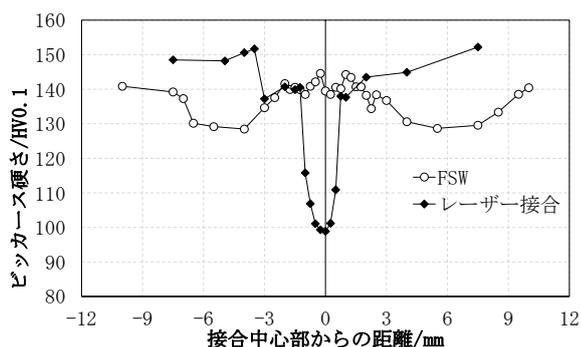


図6 A2024-T3 同種材料接合におけるFSWとレーザー接合の硬さ分布

の厚さ方向中央部分の硬さ分布を測定した(図6)。その結果、レーザー接合では接合部は一度完全に熔融するため硬さの低下が著しいが、FSWでは接合部中央付近は硬さが維持され、周囲の熱影響部でのみ硬さ低下が起きていることがわかった。また、その低下度合いもレーザー接合に比べ小さい。図5で見られた断面積の減肉や熔融部の大きな硬さ低下が起こらないことが、熱処理合金であるA2024-T3やA7075-T651で、FSWがレーザー接合よりも引張強度に優れている理由だと考えられる。

以上の結果から、FSWで内部欠陥がなく引張強度の優れた熱処理型アルミニウム合金の同種材料接合が可能であった。しかし、母材強度に比べるとかなり強度は低い。引張試験時には、硬さ分布の結果からすると硬さが低い(強度が弱い)熱影響部で破断すると考えられるが、硬さが高い接合部で破断していることから、観察できていない内部欠陥の存在や加工組織の影響などが疑われる。入熱量増加など接合条件を調整することでさらに改善できる可能性がある。

## 3.2 異種材料接合

### 3.2.1 外観観察

強度の低い非熱処理合金A5052-0と強度が中程度の熱処理合金A6061-T6の組み合わせにおいては、接合速度など広い接合条件で良好な外観となった(図7)。また、強度の高い熱処理合金同士であるA2024-T3とA7075-T651の組み合わせでも、複数の条件で良好な外観を示した(図8)。

レーザーで接合した場合は、同種材料接合同様に今回の条件範囲で外観不良は見られなかった。



図7 FSWによる異種材料接合(A5052-0×A6061-T6)の外観写真

- (a)AS:A5052-0,RS:A6061-T6、接合速度:200 mm/min  
 (b)AS:A5052-0,RS:A6061-T6、接合速度:400 mm/min  
 (c)AS:A6061-T6,RS:A5052-0、接合速度:200 mm/min  
 (d)AS:A6061-T6,RS:A5052-0、接合速度:400 mm/min

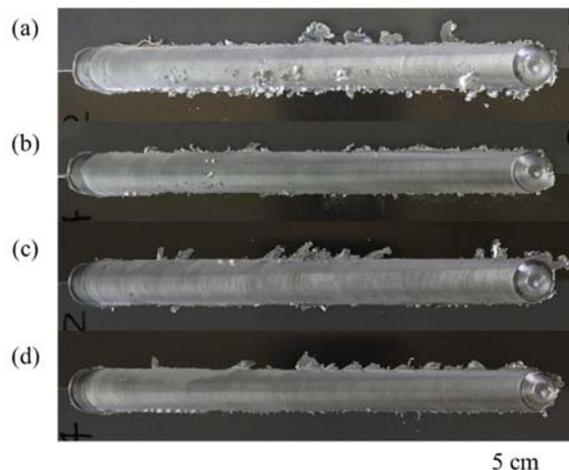


図8 FSWによる異種材料接合(A2024-T3×A7075-T651)の外観写真

- (a)AS:A2024-T3,RS:A7075-T651、接合速度:200 mm/min  
 (b)AS:A2024-T3,RS:A7075-T651、接合速度:400 mm/min  
 (c)AS:A7075-T651,RS:A2024-T3、接合速度:200 mm/min  
 (d)AS:A7075-T651,RS:A2024-T3、接合速度:400 mm/min

### 3.2.2 引張試験

FSWにおいて外観が良好であった条件の引張試験結果を表2に示す。比較的強度の低い材料同士であるA5052-0とA6061-T6では広い条件で接合可能で、引張試験では、より強度の低いA5052-0側で母材破断した。そのため、接合部の強度は得られている。熱処理合金であるA2024-T3とA7075-T651の異種材料接合では、同種材料接合同様に、レーザー接合では熔融部で硬さの低下が著しく、引張試験ではこの熔融部で破断した。それに対し、FSWでは接合部中央付近は硬さが維持され、周囲の熱影響部でのみ硬さ低下が起きている。そのため、引張試験では硬

表 2 異種材料接合試験片の引張試験結果

材料		接合速度 mm/min	引張試験 N/mm <sup>2</sup>	破断位置	比較用レーザー接合 N/mm <sup>2</sup>	母材強度 N/mm <sup>2</sup>
前進側	後退側					
A5052-0	A6061-T6	200	205	母材破断 A5052 側	197 (2.5 m/min)	A5052-0 : 206 A6061-T6 : 308
A5052-0	A6061-T6	400	205	母材破断 A5052 側		
A6061-T6	A5052-0	200	206	母材破断 A5052 側		
A6061-T6	A5052-0	400	207	母材破断 A5052 側		
A2024-T3	A7075-T651	200	246	接合部	288 (3.0 m/min)	A2024-T3 : 502 A7072-T651 : 557
A7075-T651	A2024-T3	200	377	接合部		
A7075-T651	A2024-T3	400	334	接合部		

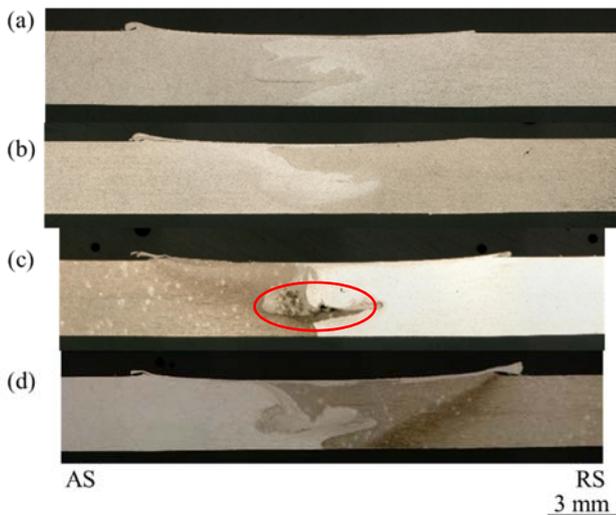


図 9 FSW による異種材料接合の断面顕微鏡組織観察  
 (a)AS:A5052-0、RS:A6061-T6、接合速度:400 mm/min  
 (b)AS:A6061-T6、RS:A5052-0、接合速度:400 mm/min  
 (c)AS:A2024-T3、RS:A7075-T651、接合速度:400 mm/min  
 (d)AS:A7075-T651、RS:A2024-T3、接合速度:200 mm/min

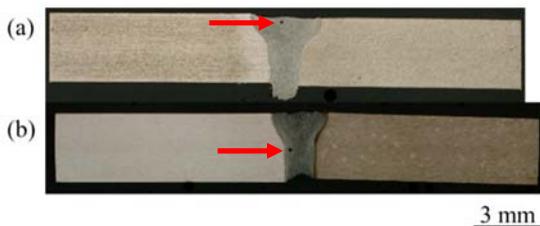


図 10 レーザー接合による異種材料接合の断面顕微鏡組織観察  
 (a)A5052-0×A6061-T6、接合速度:2.5 m/min  
 (b)A2024-T3×A7075-T651、接合速度:3.0 m/min

さの低い熱影響部で破断すると考えられるが、実際には接合部で破断した。これは、同種材料接合同様に、本研究では観察できていない内部欠陥の存在や加工組織の影響などのためと考えられる。

また、FSW 異種材料接合の場合、前進側と後退側を入れ替えることが引張強度に大きく影響する。A2024-T3 と A7075-T651 の組み合わせでは、前進側(AS)を A7075-T651

にするとレーザー接合よりも高い引張強度を示した。

### 3.2.3 断面観察

FSW で作製した異材接合試料の断面観察の結果を図 9 に示す。また、レーザー接合の断面観察結果を図 10 に示す。外観は良好であったが、図 9(c)や図 10 では内部に欠陥が観察された。外観から判断することが難しく、異材接合の場合は引張強度からも判断できない場合があるため注意が必要である。

## 4. 結 言

- 同種材料の接合において、一般に溶接が難しいとされる熱処理型アルミニウム合金 A2024-T3、A7075-T651 で、FSW 接合条件を確立し、比較用レーザー接合よりも優れた引張強度を得た。
- 異材接合において、比較的強度の低い材料同士である A5052-0×A6061-T6 では広い条件で接合可能である。引張試験で、より強度の低い A5052-0 で母材破断するため、接合部は十分な引張強度であった。
- 高強度の熱処理合金である A2024-T3×A7075-T651 の FSW でレーザー接合同等以上の引張強度を得た。熱処理合金はレーザー接合では溶融部で硬さの低下が著しいので、FSW が強度的に優位である。
- FSW、レーザー接合共に外観から判断の難しい内部欠陥が生じている場合があり、十分な強度が得られない恐れがあるため注意が必要である。

### 参考文献

1) Thomas, W. M., Nicholas, E. D., Needham, J. C., Murch, M. G., Temple-Smith, P. & Dawes, C. J. : International Patent Application PCT/GB/02203 and GB Patent Application No. 9125978.9, (1991)

# 外観検査学習システムの精度を向上させる 高品質サンプル画像生成

長坂洋輔

High Quality Image Data Augmentation to Improve Accuracy of Machine Learning System  
for Visual Inspection

Yosuke NAGASAKA

Abstract: In recent years, to improve a production efficiency, an inspection system with an artificial intelligence has been garnering attention. The artificial intelligence achieves the good recognition using a lot of instructive data, but it is not good with small-scale dataset. In this paper to solve the problem, I tried to generate substitute sample images that can be used instead of the original images by applying an image morphing in the computer, and experimented an automatic image inspection of chip parts on circuit boards with the artificial intelligence. In the results, the accuracy of classification by training the original dataset and the generated images was higher than only original dataset. Moreover, in an anomaly detection using only normal samples, the score was improved with the generated images by the image morphing.

## 1. 緒言

近年では、人が行っている製品の外観検査を画像処理システムで自動化する試みが増えている。しかし、製品ごとに不良の判断基準が異なることから、システムを製品ごとに設計する必要がある。したがって、少量生産の製品ではシステムの開発コストに見合った効率化が得られない場合が多い。この問題を解決するため、深層学習を応用することが注目されている。深層学習は学習用のサンプルデータからパラメータを自動で推定する仕組みを持つため、設計作業の簡略化が期待されている。しかし、深層学習は多量のサンプルデータが要求されるため、サンプルデータを補う手法が求められている。

その手段のひとつとして、Data Augmentation と呼ばれる、本物の代替となり得る疑似サンプルの利用が知られている。対象が画像である場合の Data Augmentation では、画像に対して微小な変形や平行移動・明るさの変動などを加えることで作成する。しかし、適切な変化量を試行錯誤で見つけることになるため手間がかかる。

本研究では1枚の画像を加工するのではなく、画像間で対象の形状および色を連続的に変化させられる画像モーフィングに着目し、複数の画像を合成する Data Augmentation を試みた。検証では、回路基板上の電子部品画像データセットを使用し、位置ずれや欠品について判別するシステムを深層学習にて構築し、その精度を確認した。

## 2. 画像モーフィングによる Data Augmentation

### 2.1 処理を効率化する必要性和本研究のアプローチ

深層学習では Data Augmentation の結果を効率的に学習していくために、各サンプルで反復処理の度に異なる変化を適用することが多い。一方で、画像モーフィングでは対象となる画像間で対応する位置情報が必要となるが、対応位置の探索を自動化するには対象物や画像の映り方に応じて処理を設計する必要がある。さらに、探索処理は計算コストが高く時間がかかるため、学習処理中に探索処理を行うのではなく予め探索結果を得ておくことが望ましい。しかし、データセット内の画像数が増加すると、組み合わせ数は膨大に増加することから、汎用コンピュータで全組み合わせの対応位置を記憶することは現実的ではない。

そこで、本研究ではキーポイントレスマッチング法<sup>1)</sup>を応用して、基準となる中間画像の生成と中間画像から各画像への対応探索を行い、その対応位置を記憶するアプローチを採用した。これにより、対応位置の一方の画像が中間画像に固定されるため、画像枚数分だけ対応位置を記憶すれば十分となる。また、学習ステップ中は選択した2画像それぞれの対応位置情報から直接に画像モーフィングを行うことはできないが、2つの位置情報をもとに効率よく計算が可能となる。2.2節では前処理となるキーポイントレスマッチング法について述べ、2.3節では学習中の生成処理について述べる。

## 2.2 前処理

キーポイントレスマッチング法を使用してデータセットから中間画像の生成と中間画像から各画像への対応位置を計算する。キーポイントレスマッチング法の処理は図1に示す手順となる。本研究ではアルゴリズム中の反復処理回数となる  $K$  は 10 とした。

## 2.3 学習ステップ中の生成処理

学習ステップ中に画像モーフィング結果を得られるよう近似処理により画像を生成する。近似処理は座標  $p$  ごとに並列演算が可能なよう独自に設計した。設計した近似処理を図2の疑似コードに示す。本研究では反復処理回数  $M$  を 20、反復時の混合パラメータ  $\alpha$  を 0.8 とした。画像間の加重平均パラメータである入力  $g_a$  を学習ステップの反復ごとにランダムに設定することで、各入力画像への類似度合いが反復ごとに異なる画像モーフィング結果が出力される。

## 3. 実験

### 3.1 実験環境

画像モーフィングによる Data Augmentation の効果を検証するために、図3に例示する回路基板上の抵抗とコンデンサが混在した画像のデータセットを使用した実験を行った。データセット内の画像は縦 45 ピクセル×横 80 ピクセルで統一されている。データセット内の良品・不良品および学習用と検証用の内訳は表1に示す通りで

	<p><b>Input:</b> image set <math>I_n, n \in S,  S  = N</math></p> <p><b>Output:</b> corresponding vectors <math>w_n</math></p> <p><b>Let</b> <math>f_{ZNCC}</math> be corresponding vectors based on template matching with image pyramid</p> <p><b>Let</b> <math>f_{trans}</math> be averaged image and corresponding vectors to generate averaged it based on input corresponding vectors</p>
1:	$\bar{I}_0(p) \leftarrow \sum_{n \in S} I_n(p)$
2:	for $k = 1$ to $K$
3:	$\bar{w}_k = f_{ZNCC}(\bar{I}_{k-1}, I_n)$
4:	$\bar{I}_k, w_{n,k} = f_{trans}(\bar{w}_k, I_n)$
5:	end for
6:	$w_n \leftarrow w_{n,k}$

図1 キーポイントレスマッチング法のアルゴリズム

ある。

## 3.2 分類問題として学習する実験

畳み込みニューラルネットワークの VGG16<sup>2)</sup> について、入力サイズを実験対象の画像サイズに変更した構造を使用し、学習用の良品と不良品の画像から正しい分類先のラベルを出力するように学習させた際の精度を検証する実験を行った。学習アルゴリズムには Adam<sup>3)</sup> を使用し、学習率を 0.0001、バッチサイズを 64、エポック数を 300 とした。

	<p><b>Input:</b> synthesized pair <math>a \in A</math></p> <p><b>Input:</b> image <math>I_a</math> and its corresponding vectors <math>w_a</math>, mixing ratio <math>g_a</math></p> <p><b>Output:</b> synthesized image <math>I_{out}</math></p>
1:	$w_{a,0}(p) \leftarrow w_a(p)$
2:	for each $p$
3:	for $m = 1$ to $M$
4:	$p'_m = p - \sum_{a \in A} \{g_a w_{a,m-1}(p)\}$
5:	for each $a$
6:	$w_{a,m}(p) = (1 - \alpha)w_{a,m-1}(p) + \alpha w_a(p'_m)$
7:	end for
8:	end for
9:	for each $a$
10:	$w_{a,out}(p) = w_{a,M}(p) - \sum_{a \in A} \{g_a w_{a,M}(p)\}$
11:	end for
12:	$I_{out}(p) = \sum_{a \in A} [g_a I_a \{p + w_{a,out}(p)\}]$
13:	end for

図2 画像生成処理



良品 不良品

図3 実験対象の画像例

表1 サンプル画像数

用途	良品	不良品
学習用	914	405
検証用	223	107

実験では画像モーフィングによる合成の際にランダムで決定する加重平均パラメータを利用して mixup<sup>4)</sup>と同様に良品と不良品のラベル情報を合成する場合についても合わせて検証した。また、画像モーフィングの画像ペアについて制約を設けた場合についても検証した。さらに、比較として実験的に定めた変化範囲の幾何学的変換（平行移動5ピクセル、回転5°、拡大縮小0.9~1.1倍の範囲、上下左右反転）、mixup、Random Erasing<sup>5)</sup>についても同様に検証した。検証用のデータを分類した際の精度を表2に示す。精度は初期値から学習した結果について5回分を平均した数値である。

実験の結果、画像モーフィングを利用した Data Augmentation では不良品同士のペアを使用せずにラベル情報を合成した際に最も精度が高くなった。これは、画像モーフィングの際に不良品同士の対応についての品質が悪かったことが要因と考えられる。今回の分類では不良品をひとつのラベルとしているが、実際には欠品や上下左右の様々な方向への位置ずれなどが含まれており、キーポイントレスマッチング法では正しい対応が得られなかったサンプルが多かったと思われる。また、他の手法と比較してみると、適切な変化量が設定された幾何学的変換には若干及ばなかったが、mixup と Random Erasing より高い精度を達成できた。

画像モーフィングによる Data Augmentation で生成さ

表2 分類問題として学習した結果

手法	精度(%)
なし	94.67
画像モーフィング (ペア制限なし)	97.64
画像モーフィング (ペア制限なし、ラベル情報合成)	97.70
画像モーフィング (良品不良品ペアなし)	96.85
画像モーフィング (良品同士ペアなし)	96.79
画像モーフィング (良品同士ペアなし、ラベル情報合成)	97.03
画像モーフィング (不良品同士ペアなし)	97.39
画像モーフィング (不良品同士ペアなし、ラベル情報合成)	98.30
幾何学的変換	98.36
mixup	95.33
Random Erasing	96.36

れた画像の例を図4に示す。これらの画像は定性的な印象として、部品の画像として扱っても問題なさそうな画像となっている。特に良品同士では、ほとんど違和感なく高品質な画像となった。一方で、図5に示す不良品同士から生成された例では、かなり違和感のある画像が出力されている。不良品同士の組み合わせすべてが違和感のある画像ではないが、このような低品質な出力が精度の向上しない原因として考えられるため、キーポイントレスマッチング法の改良が課題となる。

### 3.3 異常検知として学習する実験

分類問題とは別に、良品の学習サンプルのみを使用した異常検知について、ニューラルネットワークで学習する実験を行った。異常検知にはVariational Autoencoder (VAE)<sup>6)</sup>を組み込んだ図6に示す構造を使用することとし、情報圧縮と再構成を行う形式とした。これは、未学習のサンプルを正しく再構成できないことを利用して異常検知を行う構造である。学習時はVAEの目的関数を最小化し、検証時には入力画像を再構成した際の二乗平均誤差を評価指標とした。学習アルゴリズムはAdamを使用し、学習率を0.001、バッチサイズを64、エポック数を1000とした。

実験ではData Augmentationを使わない場合と3.2節と同じ幾何学的変換を使用した場合、画像モーフィングで加重平均パラメータの上限を0.1、0.2、0.3、0.4、0.5(制限なし)とした各パターンを比較した。なお、mixupとRandom Erasingは画像の見た目を大きく変更するため、再構成にはふさわしくないことから実験から取り除いている。検証用のデータを再構成した際のROC(Receiver Operating Characteristic)曲線の線下面積(AUC: Area Under the Curve)は表3となった。表3の

良品同士 例					
良品と 不良品例1					
良品と 不良品例2					
加重平均 パラメータ	0.0 (入力)	0.3	0.5	0.7	1.0 (入力)

図4 画像モーフィング生成例



図5 不良品同士から生成された違和感のある画像例

ROC-AUC は 5 回の学習結果を平均した数値であり、潜在変数の次元数を 8、16、32 と変更して ROC-AUC の平均値が最も高かった結果を採用している。ROC 曲線は検査で得られた値をしきい値で陽性(不良品)と陰性(良品)に分ける際に、しきい値を変動させた際の偽陽性率(良品を不良品と分類する割合)と真陽性率(不良品を不良品として分類する割合)をプロットした曲線であり、その AUC が大きければ検査の性能が良いとされる。

幾何学的変換は何もしない場合よりも ROC-AUC が低下し、画像モーフィングでは若干ではあるがすべてのパターンで ROC-AUC が大きくなった。VAE は構造内で確率分布を扱うが、同じ入力データを反復して学習することを前提としているため、ランダムな幾何学的変換では性能が低下したと考えられる。一方で VAE を画像生成器として使用した場合には画像モーフィングと同様の結果が得られることから、加重平均のパラメータがランダムであっても効率よく学習できたと考えられる。以上から、VAE

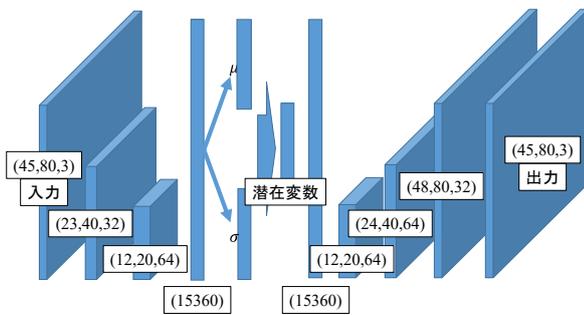


図6 VAEを含む構造

表3 ROC-AUC 平均

手法	ROC-AUC 平均
なし	0.9573
幾何学的変換	0.9422
画像モーフィング(上限 0.1)	0.9601
画像モーフィング(上限 0.2)	0.9592
画像モーフィング(上限 0.3)	0.9591
画像モーフィング(上限 0.4)	0.9574
画像モーフィング(上限 0.5)	0.9591

による異常検知では画像モーフィングによる Data Augmentation が有効に働くことが分かった。

#### 4. 結言

回路基板上の電子部品画像について、画像モーフィングを自動化し Data Augmentation として利用することで深層学習のデータ不足解消を試みた。良品と不良品の分類問題を学習した結果は高い精度となったが、理想的なパラメータを使用した幾何学的変換には及ばなかった。実用的な精度を達成するために、さらに高品質な疑似サンプルが得られるよう改良を試みていきたい。一方で、不良品を使用せずに学習する VAE による異常検知では、幾何学的変換を使用した場合に性能が低下したが、画像モーフィングでは性能が向上した。この要因を明確にして効率的に学習する仕組みについて考えていきたい。

#### 謝辞

この研究は公益財団法人人工知能研究振興財団の研究助成金を受けて実施した。

#### 参考文献

- 1) 長坂洋輔, 松原琢磨, 興水大和: 精密工学会誌, **84**[4], pp. 339-347 (2018)
- 2) K. Simonyan and A. Zisserman: "Very Deep Convolutional Networks for Large-Scale Image Recognition," *International Conference on Learning Representations* (2015)
- 3) D. P. Kingma and J. Lei Ba: "Adam: A Method for Stochastic Optimization," *International Conference on Learning Representations* (2015)
- 4) H. Zhang, M. Cisse, Y. N. Dauphin and D. Lopez-Paz: "mixup: Beyond Empirical Risk Minimization," *International Conference on Learning Representations* (2018)
- 5) Z. Zhong, L. Zheng, G. Kang, S. Li and Y. Yang: arXiv1708.04896 (2017)
- 6) D. P. Kingma and M. Welling: "Auto-Encoding Variational Bayes," *International Conference on Learning Representations* (2014)

# ニッケル合金 NCF625 の共同分析結果\*

大橋芳明、野々部恵美子、柴田信行、毛利猛

Result of Co-Operative Analysis of Nickel Alloy NCF625

Yoshiaki OHASHI, Emiko NONOBE, Nobuyuki SHIBATA and Takeshi MOHRI

Abstract: Co-operative analysis of nickel alloy NCF625 has been carried out. Principal components of alloy were determined by various procedures. As a whole, satisfactory results have been obtained.

## 1. 緒言

東海無機分析化学研究会の金属部会において、2017年12月から2020年3月まで実施した共同分析のうち、(株)大同分析リサーチ提供のニッケル合金 NCF625 の分析結果について報告する。

NCF625 は、低炭素のニッケルクロム合金にモリブデンとニオブを添加し固溶強化したニッケル合金である。様々な腐食性媒体に対して耐食性、耐酸化性に優れ、耐熱性も兼ね備えていることから、ジェットエンジン部品、化学工業部品、特殊海水装置、熱処理炉材、焼却プラント等の部材として使用されている。NCF625 の化学成分を表1に示す。

参加機関は、愛知製鋼(株)、三重県工業研究所金属研究室、(株)矢作分析センター、(株)大同分析リサーチ、日本軽金属(株)、日鉄住金テクノロジー(株)(現 日鉄テクノロジー(株))、(株)ユニケミー、あいち産業科学技術総合センター産業技術センター、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11機関である。なお名古屋市工業研究所では、2名の担当者が別個に分析結果を報告したため、総参加機関数は12となっている。

全機関が全元素について分析結果を報告したため、データ数は12である。以下、参加機関の名称は任意のアルファベットで示す。

\*本論文を「数種の試料の共同分析結果(第45報)」とする。

## 2. 結果と考察

### 2.1 概要

ニッケル(Ni)、クロム(Cr)、モリブデン(Mo)、ニオブ(Nb)、鉄(Fe)、チタン(Ti)、アルミニウム(Al)、ケイ素(Si)、コバルト(Co)、マンガン(Mn)、銅(Cu)、リン(P)の12元素を対象として、2017年12月から2020年7月まで9回の検討が行われた。微量元素以外については分析結果が良い一致を示したため、それらの平均値を代表値として決定した(表2)。

### 2.2 試料分解

本試料は溶液化が容易ではないため、分解に用いる酸の種類と量、添加順序等について検討が行われた<sup>1)</sup>。以下にICP発光法で用いられた分解法を中心に、その主な例を列挙する。なお、測定元素によって分解方法を変えている機関があるため、総数は12を超える。

- ①混酸(塩酸1+硝酸1+水2)20ml加熱分解、混酸(硫酸1+リン酸1+水2)20ml白煙処理
- ②王水20ml加熱分解、混酸(硫酸1+リン酸1+水2)20ml白煙処理、(1+1)塩酸20ml
- ③(1+1)塩酸20ml+(1+1)硝酸10ml加熱分解、(1+1)硫酸10ml+リン酸5ml白煙処理、(1+1)塩酸30ml
- ④塩酸40ml+硝酸2ml加熱分解、混酸(硫酸1+リン酸3+水2)20ml白煙処理
- ⑤混酸(塩酸7+硝酸1+水8)40ml加熱分解、(1+1)硫酸16ml+(1+1)リン酸10ml+水19ml白煙処理
- ⑥混酸(塩酸7+硝酸1+水8)20ml加熱分解、混酸

(硫酸 1+リン酸 1+水 2) 20ml 白煙処理、(1+1)

塩酸 20ml

⑦混酸 (硝酸 1+フッ化水素酸 1+水 1+塩酸 5) 15ml

加熱分解、20%酒石酸 2ml+飽和ホウ酸 15ml

⑧王水 15ml 加熱分解、混酸 (硫酸 1+リン酸 1+水 3)

20ml 白煙処理、20%酒石酸 10ml+塩酸 10ml

⑨混酸 (塩酸 8+硝酸 1) 40ml 加熱分解、混酸 (硫酸 1

+リン酸 1+水 3) 20ml 白煙処理、20%酒石酸 10ml

+塩酸 10ml

⑩混酸 (塩酸 7+硝酸 1+水 8) 40ml 加熱分解、(1+1)

硫酸 6ml+ (1+1) リン酸 6ml 白煙処理、(1+1) 塩酸

30ml+50%酒石酸 10ml

⑪王水 20ml 加熱分解、混酸 (硫酸 2+リン酸 2+水 6)

15ml 白煙処理、過酸化水素水 25ml

⑫混酸 (硝酸 1+フッ化水素酸 1+水 1+塩酸 5) 30ml

加熱分解、飽和ホウ酸 30ml

⑬ (1+1) 塩酸 25ml+ (1+1) 硝酸 5ml 加熱分解、混酸

(硫酸 1+リン酸 1+水 2) 20ml 白煙処理、(1+1)

塩酸 20ml

⑭混酸 (硝酸 1+フッ化水素酸 1+水 1+塩酸 5) 15ml

マイクロウェーブ加熱分解、20%酒石酸 10ml+飽

和ホウ酸 15ml

⑮硝酸 7ml+ (1+1) フッ化水素酸 2ml+5%塩化ナトリ

ウム 1ml マイクロウェーブ加熱分解

リン酸、酒石酸、過酸化水素水を添加することで、加水分解による沈殿を防ぐ効果があると報告があった。

また、酸分解の残渣をろ別・灰化し、融解処理を行った報告も多く見られた。その主な融剤の種類と量を以下に示す。

①炭酸ナトリウム 1.0g

②炭酸ナトリウム 1.0g+ホウ酸 0.5g

③炭酸ナトリウム 0.8g+ホウ酸 0.2g

④炭酸ナトリウム 0.6g+四ホウ酸ナトリウム 0.2g

⑤炭酸ナトリウム 1.5g+四ホウ酸ナトリウム十水和物 0.75g+四ホウ酸ナトリウム 0.75g

⑥二硫酸カリウム 2.0g

## 2.3 分析方法

### ニッケル(Ni)

ICP 発光法が 9 機関あり、測定波長は 231.604nm が 6 機関、221.716nm が 3 機関であった。ジメチルグリオキシム分離・EDTA 滴定法 (Cu-PAN 指示薬) が 2 機関あった。沈殿の加温熟成を充分に行うことが重要と報告があった。ジメチルグリオキシム重量法が 1 機関あった。沈殿の恒量には 1~2 時間を要すると報告があった。CV (変動係数) 値は 0.711% で、非常に良好な分析結果となった。

### クロム(Cr)

ICP 発光法が 11 機関あり、測定波長は 267.716nm が 7 機関、205.618nm が 2 機関、205.552nm が 1 機関、波長不明が 1 機関であった。硫酸アンモニウム鉄 (II) 酸化還元滴定法 (フェナントロリン指示薬) が 1 機関あった。CV 値は 0.679% で、非常に良好な分析結果となった。

### モリブデン(Mo)

ICP 発光法が 12 機関あり、測定波長は 202.030nm が 8 機関、202.905nm が 3 機関、204.598nm が 1 機関であった。CV 値は 1.52% で、良好な分析結果となった。

### ニオブ(Nb)

ICP 発光法が 12 機関あり、測定波長は 309.418nm が 5 機関、316.340nm が 3 機関、319.498nm が 2 機関、316.431nm が 2 機関であった。ニオブの沈殿はろ紙 5B を通り抜けると報告があった。酒石酸を添加すると加水分解を防止できると報告があった。硫酸・リン酸白煙処理を行い過ぎると、冷却時にニオブ、タンタル、タングステンの不溶性塩が析出すると報告があった。CV 値は 1.91% で、良好な分析結果となった。

### 鉄(Fe)

ICP 発光法が 12 機関あり、測定波長は 259.940nm が 7 機関、238.276nm が 3 機関、238.20nm が 1 機関、326.357nm が 1 機関であった。CV 値は 2.65% で、やや良好な分析結果となった。

### チタン(Ti)

ICP 発光法が 12 機関あり、測定波長は 334.941nm が 5 機関、337.280nm が 2 機関、335.037nm が 2 機関、336.121nm が 1 機関、334.904nm が 1 機関、336.217nm が 1 機関であった。酸分解残渣中に含まれるチタンは 0.005% 程度と

報告があった。CV 値は 3.85%で、やや良好な分析結果となった。

#### アルミニウム(Al)

ICP 発光法が 12 機関あり、測定波長は 394.403nm が 6 機関、237.312nm が 2 機関、167.079nm が 2 機関、237.336nm が 1 機関、394.512nm が 1 機関であった。第 1 波長の 396.153nm はモリブデンの正の干渉があると報告があった。CV 値は 4.38%で、ややばらついた分析結果となった。

#### ケイ素(Si)

ICP 発光法が 11 機関あり、測定波長は 251.612nm が 7 機関、251.687nm が 4 機関であった。モリブドケイ酸青吸光光度法が 1 機関あり波長 810nm で測定した。酸分解残渣中に含まれるケイ素は 0.008%程度と報告があった。CV 値は 18.9%で、ばらついた分析結果となった。

#### コバルト(Co)

ICP 発光法が 12 機関あり、測定波長は 228.616nm が 4 機関、238.965nm が 4 機関、238.892nm が 3 機関、237.862nm が 1 機関であった。CV 値は 3.82%で、やや良好な分析結果となった。

#### マンガン(Mn)

ICP 発光法が 12 機関あり、測定波長は 257.610nm が 6 機関、257.687nm が 3 機関、260.569nm が 1 機関、260.646nm が 1 機関、293.93nm が 1 機関であった。CV 値は 3.14%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、測定波長は 327.396nm が 8 機関、327.49nm が 1 機関、224.769nm が 1 機関、217.894nm が 1 機関、324.847nm が 1 機関であった。CV 値は 7.72%で、ややばらついた分析結果となった。

#### リン(P)

ICP 発光法が 9 機関あり、測定波長は 178.287nm が 8 機関、185.946nm が 1 機関であった。吸光光度法が 2 機関あり、DIBK 抽出・モリブドリン酸青吸光光度法 (640nm) が 1 機関、モリブドリン酸青吸光光度法 (825nm) が 1 機関あった。ICP 質量分析法が 1 機関あり、 $m/z$  31 で測定した。装置はコリジョン MS/MS 型と報告があった。CV 値は 32.5%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て取り扱うことにした。

### 3. 結 言

東海無機分析化学研究会の金属部会で共同分析試料にニッケル合金を取り上げるのは、2007 年 11 月から 2009 年 7 月に実施した (株)大同分析リサーチ提供のインコネル 718 以来である。分解が容易でない試料の溶液化は経験による部分が大きく、酸の種類と量、添加順序等の微妙な条件が問題となる。今回の試料についても、過去のニッケル合金に関する記録が非常に有用であった。なお、試料分解において数機関で用いられている混酸 (塩酸 7+硝酸 1+水 8) は、過去の共同分析事業において、当所の元職員であった酒井によって開発された混合比であることを補記しておく<sup>2)</sup>。

また、ろ過操作においても沈殿の熟成時間や適したろ紙の選択等に関する報告があり、分析実務に携わって初めて知ることができる貴重な情報が得られた。このように当研究会の共同分析活動では、細かな分析操作に関する検討が盛んに行われており、分析技術の共有や継承に非常に有益であると考えます。

#### 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に、深く感謝の意を表します。

#### 参考文献

- 1) 日本産業規格 JIS H-1279 「ニッケル合金中のクロム定量方法」など
- 2) 大橋芳明、酒井光生、伊藤初音、佐藤眞、桜井定人：名古屋市工業研究所研究報告, **79**, pp. 17-21 (1994)

表1 ニッケル合金NCF625の化学成分 (JIS G4901) 単位 (%)

Ni	Cr	Mo	Nb + Ta	Fe	Ti	Al
≥58.0	20.0~23.0	8.0~10.0	3.15~4.15	≤5.0	≤0.40	≤0.40
Si	Co	Mn	P	C	S	Cu
≤0.50	≤1.0	≤0.50	≤0.015	≤0.10	≤0.015	—

表2 ニッケル合金NCF625 ((株)大同分析リサーチ提供) 単位 (%) \*は参考値

	Ni	Cr	Mo	Nb	Fe	Ti
A	62.44 I	21.631 I	8.259 I	3.412 I	3.105 I	0.325 I
B	63.51 I	21.34 I	7.87 I	3.41 I	3.10 I	0.342 I
C	63.23 I	21.82 I	8.06 I	3.40 I	3.20 I	0.323 I
D	62.62 滴	21.48 I	8.181 I	3.381 I	3.237 I	0.320 I
E	62.13 滴	21.67 滴	8.03 I	3.28 I	3.08 I	0.300 I
F	62.12 I	21.68 I	7.99 I	3.39 I	3.08 I	0.319 I
G	62.28 重	21.81 I	8.081 I	3.361 I	3.242 I	0.32 I
H	63.03 I	21.644 I	8.10 I	3.35 I	3.21 I	0.318 I
I	62.47 I	21.7 I	7.95 I	3.25 I	3.084 I	0.321 I
J	62.99 I	21.70 I	8.041 I	3.297 I	3.058 I	0.3174 I
K	62.4 I	21.7 I	8.28 I	3.25 I	3.23 I	0.344 I
L	62.81 I	21.42 I	8.18 I	3.42 I	3.30 I	0.306 I
平均値	62.669	21.633	8.0852	3.3501	3.1610	0.3213
標準偏差	0.4457	0.1469	0.1228	0.0641	0.0836	0.0124
CV (%)	0.7112	0.6792	1.519	1.914	2.645	3.850

	Al	Si	Co	Mn	Cu	P
A	0.294 I	0.208 I	0.116 I	0.046 I	0.023 I	0.0062 I
B	0.285 I	0.290 I	0.114 I	0.050 I	0.0263 I	0.0043 I
C	0.276 I	0.292 I	0.119 I	0.0456 I	0.0290 I	0.0050 I
D	0.291 I	0.236 I	0.125 I	0.0443 I	0.0242 I	0.005 I
E	0.271 I	0.236 I	0.128 I	0.0472 I	0.0217 I	0.0038 I
F	0.262 I	0.214 I	0.126 I	0.0482 I	0.0237 I	0.00309 I
G	0.2873 I	0.1398 吸	0.1236 I	0.0456 I	0.0242 I	0.005 質
H	0.287 I	0.197 I	0.124 I	0.0470 I	0.0241 I	0.00681 I
I	0.262 I	0.195 I	0.115 I	0.047 I	0.0246 I	0.0017 吸
J	0.2915 I	0.2165 I	0.1238 I	0.04563 I	0.02242 I	0.00566 I
K	0.262 I	0.194 I	0.125 I	0.047 I	0.025 I	0.0031 吸
L	0.277 I	0.232 I	0.123 I	0.0463 I	0.0245 I	0.0062 I
平均値	0.2788	0.2209	0.1219	0.04665	0.02439	*0.00465
標準偏差	0.0122	0.0418	0.00466	0.00146	0.00188	0.00151
CV (%)	4.376	18.91	3.820	3.140	7.720	32.54

I:ICP発光法 滴:滴定法 重:重量法 吸:吸光度法 質:ICP質量分析法

# 改質された園芸用パーライトによるアンモニウムイオンの吸着

林朋子、柴田信行、岸川允幸、石垣友三、木下武彦、大岡千洋

Adsorption of Ammonium Ions by Modified Perlite

Tomoko HAYASHI, Nobuyuki SHIBATA, Nobuyuki KISHIKAWA,  
Yuzo ISHIGAKI, Takehiko KINOSHITA and Chihiro OOKA

Abstract: Inexpensive gardening perlite was treated with aqueous NaOH solution to prepare an adsorbent with increased specific surface area, and its ability to adsorb ammonium ions was evaluated. The adsorption amount of the modified perlite was superior to that of the raw one and was comparable to that of conventional zeolite. The adsorption mechanism is considered to be monolayer adsorption, because Langmuir model was found to show the best fit to the experimental data.

## 1. 緒言

環境省によるめっき排水規制では<sup>1)</sup>、表1に示すように平成28年7月以降に、ホウ素が40から30 mg/Lへ、フッ素が50から40 mg/Lへの暫定基準値の低減、窒素系成分は300から100 mg/Lへの一律排水基準値の低減が設定された(表1)。

表1 めっき排水における排水基準の改正

対象物質	改正前 [mg/L]	改正後 [mg/L]
ホウ素	40	30
フッ素	50	40
窒素系成分	300	100

めっき排水中の窒素系成分は平均120 mg/L程度と比較的低濃度であるが、処理容量が多量のため、排水基準値を満たすための安価な処理方法が求められている。

本研究では、安価な園芸用パーライト(主成分:SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)を水酸化ナトリウム(NaOH)水溶液で処理し(図1参照)、比表面積を約3倍(改質前8.6 m<sup>2</sup>/g、改質後23.7 m<sup>2</sup>/g)にしたパーライト(以下、改質材と表記)を作製し、アンモニウムイオン(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)に対する吸着能を評価した。

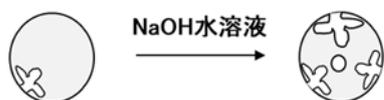


図1 NaOH処理前後のパーライト粒子のイメージ図

## 2. 実験方法

### 2.1 試料作製

改質材の作成方法を図2に示す。園芸用パーライトを4 M NaOH水溶液(1 Mは1 mol/Lの濃度を示し、以後同様の表記とする)で処理温度を約50℃、処理時間を72 hとして作製した(ただし、3.4節のみ処理時間が24, 48 hとしたものも実験試料として使用した)。

吸着実験対象の水溶液の各イオン(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>)の調製には、塩化アンモニウム水溶液、塩化ナトリウム水溶液、原子吸光分析用カルシウム標準液を用いた。



図2 改質材作製方法

### 2.2 元素分析

試料の元素分析は波長分散型蛍光X線分析装置(ZSX Primus IV, リガク(株))を用いて行った。

### 2.3 吸着実験

吸着実験の手順を図3に示す<sup>2),3)</sup>。改質材 1 g を 50 ml バイアルに投入し、100 mg/L の塩化アンモニウム水溶液 (pH = 7) を 25 ml 加え、振とう機 (UNITHERMO SHAKER NTS-1200, 東京理化器械 (株)) により 100 rpm で振とうさせた。吸着後のアンモニウムイオン濃度はインドフェノール青法により分光光度計 (U5100, (株) 日立ハイテクサイエンス) を用いて、637 nm の吸光度を測定し、あらかじめ作成した検量線を用いて計算して求めた。溶液の pH は pH メーター (pH METER AP-20, (株) エー・アンド・デイ) を用いて測定した。溶液量の少ない場合には、pH 試験紙 (MACHEREY-NAGEL) を用いた。

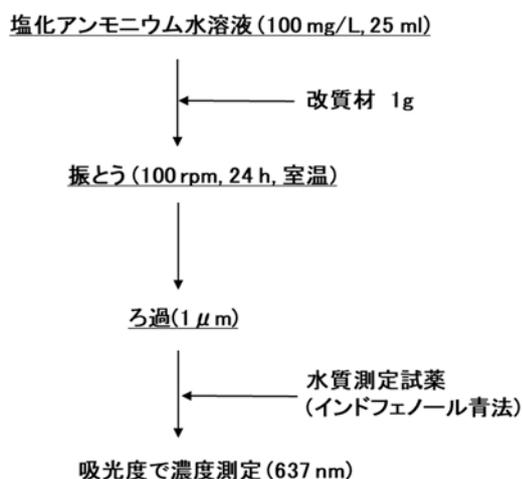


図3 吸着実験方法

### 2.4 吸着における pH の影響

100 mg/L の塩化アンモニウム水溶液に、0.1 もしくは 1.0 M の水酸化ナトリウム水溶液または、0.1 もしくは 1.0 M の塩酸を加え、吸着平衡時の pH を 3~11 で変化させた溶液で 2.3 節と同様の吸着実験を行った<sup>4)</sup>。

### 2.5 吸着材の CEC(陽イオン交換容量)の測定

CEC(陽イオン交換容量)とは、陽イオンを吸着・保持する能力の大きさを表す指標で、単位は meq/100 g(通常乾土 100 g 当りのミリグラム当量)で表す。今回は相対的な比較のため、改質材の CEC の測定には簡易測定方法(ピーチ変法)を用いた(図4)<sup>5)</sup>。

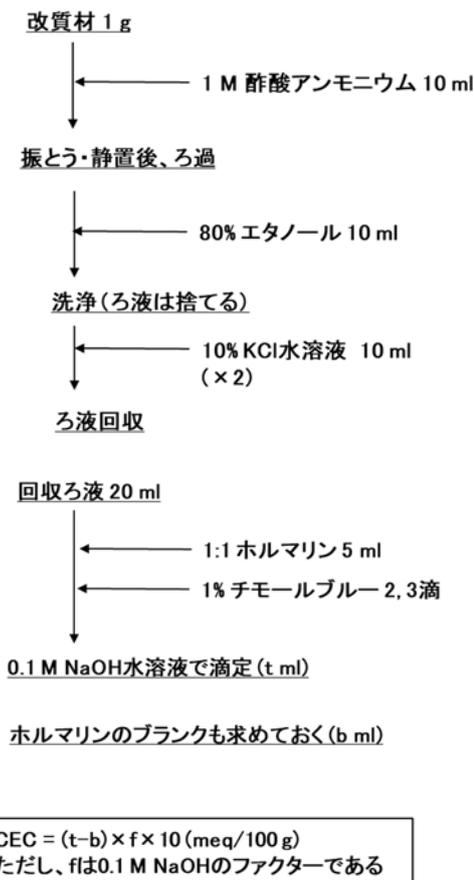


図4 CEC(陽イオン交換容量)の簡易測定方法 (ピーチ変法)

## 3. 結果と考察

### 3.1 元素分析

元の園芸用パーライトと改質材の主要元素の分析結果を表2に園芸用パーライトをAと改質材をBとして示す。

改質処理をする際に  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$  が水溶液中に共存する可能性があり、K, Na, Ca の濃度は若干の誤差があるが、改質処理することで元素割合は変化する。改質材で Al が増加するのは、 $SiO_2$  が  $Al_2O_3$  に比べて優先的に溶解しているためであると考えられる<sup>6)</sup>。

表2 園芸用パーライト(A)と改質材(B)の元素分析結果 (主要元素)

元素	O	Si	Al	Na	K	Fe	Ca	Mg
濃度 (mass%) (A)	50	35	7	4	2	0.6	0.5	0.07
(B)	49	22	13	9	2	1	1	0.2

### 3.2 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>吸着実験

前報<sup>7)</sup>の吸着実験で、24 hで平衡に達することが分かっているため、振とう時間は24 hで行った。また、吸着能評価をNH<sub>4</sub><sup>+</sup>の初期濃度100 mg/Lで行ったところ、元の園芸用パーライトの吸着率が29%であったのに対して、改質材の吸着率は89%まで向上することがわかっている<sup>7)</sup>。

図5に吸着等温線を示す。吸着等温線が上に凸の場合は、吸着材表面と吸着質間に吸着を促進させる引力が働いている。一方、下に凸の場合は、吸着材と吸着質間の引力が非常に弱い<sup>8)</sup>。改質材の吸着量は、高吸着量を誇るゼオライトや陽イオン交換樹脂に匹敵しており、吸着材表面と吸着質間に吸着を促進させる引力が働いていると考えられる。一方、元の園芸用パーライトは、吸着材と吸着質間の引力が非常に弱いと考えられる。改質材の吸着能が上がった理由は、NaOH処理により比表面積が大きくなり<sup>7)</sup>、吸着サイトが増加するためであると考えられる。

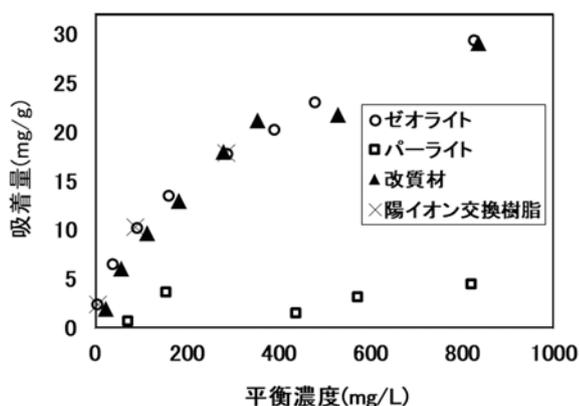


図5 吸着等温線

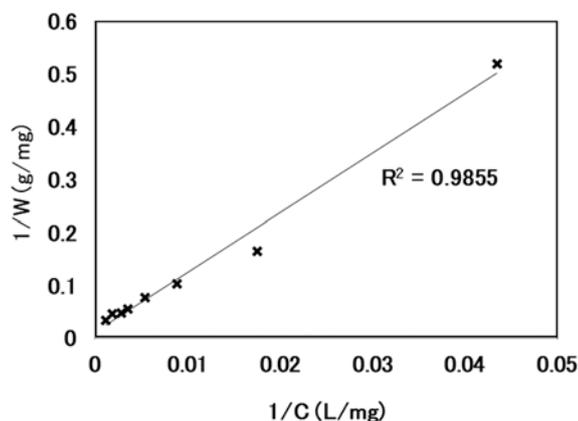


図6 Langmuirプロット

図6にLangmuirプロットを示す。Langmuirプロットの相関係数は0.9855であった。よって、本改質材によるNH<sub>4</sub><sup>+</sup>の吸着はLangmuir型で近似され、単分子層吸着と考えられる<sup>8)</sup>。

### 3.3 吸着におけるpHの影響

吸着平衡時のpHと吸着率の関係を図7に示す。吸着率はpH = 6~9の範囲で84%以上と良好であった。低pH領域では共存する陽イオンとNH<sub>4</sub><sup>+</sup>の競合が起こるため、高pH領域ではNH<sub>4</sub><sup>+</sup>がアンモニア分子として存在するため吸着率が低くなったと考えられる<sup>4)</sup>。低pH領域、高pH領域では吸着率が低下するが、実際の排水処理では中和処理が入るため、本改質材は使用できる可能性があると考えられる。

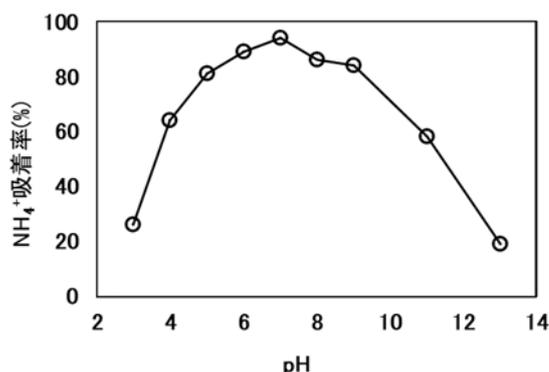


図7 pHとNH<sub>4</sub><sup>+</sup>吸着率の関係

### 3.4 CEC(陽イオン交換容量)と吸着率の関係

改質材のNaOH処理時間とCECと吸着率の関係を図8に示す。NaOH処理時間が長くなるにつれCECが増大した。またCECの増大に伴い、吸着率も向上していることから、本吸着材の吸着機構はイオン交換であると考えられる。

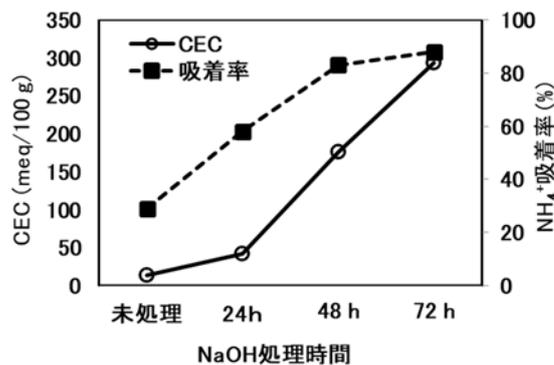


図8 改質材とCECとNH<sub>4</sub><sup>+</sup>吸着率の関係

### 3.5 共存陽イオンの影響

吸着時に共存する陽イオンの影響を検討するため、水溶液中に  $\text{NH}_4^+$  が 100, 250, 500, 750, 1000 mg/L 存在する際に、それぞれ  $\text{Na}^+$  が 500, 1000 mg/L、または、 $\text{Ca}^{2+}$  が 500 mg/L 共存した場合の 2.3 節と同様の吸着実験を行った。 $\text{Na}^+$  はめっき排水の中に多量に含まれ、 $\text{Ca}^{2+}$  はめっきの種類によってはめっき排水に含まれる。その結果を図 9 に示す。 $\text{NH}_4^+$  の吸着量は共存イオンがない場合に比べて  $\text{Na}^+$  が共存する場合には減少した。ただし、 $\text{Na}^+$  の濃度を倍にしても減少の度合いは大きく変わらなかった。一方、 $\text{Ca}^{2+}$  が共存する場合にも減少した<sup>2),9)</sup>が、減少の度合いは  $\text{Na}^+$  より  $\text{Ca}^{2+}$  の方が大きかった。これは価数の大きい  $\text{Ca}^{2+}$  の方が  $\text{Na}^+$  より静電気力が強く、陽イオン吸着力が大きいためであると考えられる<sup>10)</sup>。

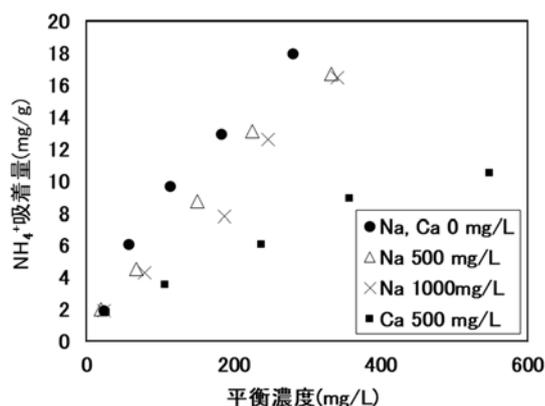


図9 吸着等温線(Na, Ca の影響)

## 4. 結言

$\text{NaOH}$  で処理した園芸用パーライトを用いて  $\text{NH}_4^+$  の吸着実験を行ったところ、 $\text{NH}_4^+$  の吸着材として適用できる可能性があることがわかった。ただし、共存陽イオンが存在すると吸着率は低下した。今後は、改質材の最適粒径の調査やモデルめっき排水を用いた吸着実験などを行う予定である。

### 参考文献

- 1) 環境省：工業分野の暫定排水基準の見直しに係る検討結果， <https://www.env.go.jp/press/files/jp/29579.pdf>
- 2) 土手裕、関戸知雄、元山健司郎、上田浩三、阪本亮一、鈴木敏征、佐野修司：廃棄物資源循環学会論文誌， **27**， pp. 23-29 (2016)

- 3) 村上崇幸、荒川浩輔、大島久満、桑原智之、佐藤利夫：日本海水学会誌， **62**[3]， pp. 152-156 (2008)
- 4) 浅岡聡、川合恵、青野求：日本土壌肥料学会雑誌， **77**， pp. 533-539 (2006)
- 5) 武藤和夫、桜井一男、伊藤明治：東北農業研究， **35**， pp. 271-272 (1984)
- 6) 富田克利：岩石鉱物鉱床学会誌， **58**， pp. 55-66 (1967)
- 7) 林朋子、柴田信行、石垣友三、木下武彦、小野さとみ、山口浩一：名古屋市工業研究所 研究報告 No. 105， pp. 18-21 (2020)
- 8) 安部郁夫：オレオサイエンス， **2**[5]， pp. 275-281 (2002)
- 9) S. E. Hale, V. Alling, V. Martinsen, J. Mulder, G. D. Breedveld, G. Cornelissen: *Chemosphere*, **91**[11], pp. 1612-1619 (2013)
- 10) 石黒宗秀、岩田進午：農業土木学会誌， **56**[10]， pp. 1017-1024 (1988)

# GFRP 試験片の切出しサイズと繊維長測定の誤差に関する研究

名倉あずさ、近藤光一郎

Investigation on the Relationship Between the Size of Cutout Specimen of GFRP  
and Error of Fiber-Length Measurement

Azusa NAGURA and Koichiro KONDO

Abstract: The higher mechanical properties of glass fiber-reinforced plastics (GFRP) have been demanded with the expansion of their application. However, as the fiber length shortens during the processing, the strength of GFRP decreases. As an essential step of improving the processes, the accurate method of fiber length measurement with high efficiency should be developed. In this study, we examined the fiber-length measurement method from the point of view of the size of the test piece. It was found that the measurement error was more than 10% when the size of the test piece was not enough large. In addition, it was suggested that the proper size was determined by the fiber length.

## 1. 緒言

ガラス繊維強化樹脂(以下、GFRP)は軽量かつ高強度、高剛性であることから様々な分野で活用されている。なかでも含有する繊維が比較的短い、いわゆる非連続繊維強化樹脂は、射出成形などに適用できる成形性に優れた材料である。一方、繊維が短いために連続繊維強化樹脂と比べて機械特性が相対的に低いという問題があり<sup>1)~5)</sup>、成形加工に伴う繊維の折損による短小化をいかに抑えるかが課題となっている。改善策として混練機や成形機のスクリーンの形状を変更する、金型の構造を修正する、材料の熔融温度や投入方法を調整するなどがある。そしてそれらの検討においては精度と再現性の高い繊維長測定方法が重要である。ISO 22314にはGFRP成形品の繊維長測定法が定められており<sup>6)</sup>、手順として①GFRPを強熱して繊維を抽出し、②繊維をガラス板上に分散したのち、③顕微鏡を使って測長することが記載されている。しかし、実際に繊維を測長するには曖昧な部分が多く、より詳細な共通ルールが必要である。そして共通ルールを定めるため、どのような場合に誤差が発生しうるか検証が必要と考えられる。

その一環として著者らは上述の手順①の前段階である供試された材料や成形体から試験片を切出す作業に注目した。供試体が小さい場合を除き、作業性や設備の制約により切出しは必須の工程である。そして、切出しの工程において、切断面をまたぐ繊維は切断される。すなわ

ち、切出し試験片から抽出した繊維を実測して得られた平均繊維長は、供試体の真の平均繊維長よりも常に短く、測定誤差が生じると考えられる。繊維長測定を実施した報告は数多あるが、試験片を切出す作業について詳細に記述しているものは少なく、これまで検討が進められてこなかったと考えられる。そこで、本研究では試験片の切出しによる繊維の切断が平均繊維長の測定結果にいかに関与するか検討した。また、その影響の度合いが、繊維長、繊維含有率、成形品の大きさを変えた場合にどう変化するかを調べた。さらにこの結果から逆算して、誤差が十分に小さくなるような試験片切出しサイズについて検討した。

## 2. シミュレーションによる誤差の評価

はじめに、シミュレーションにより平均繊維長の測定誤差を評価した。平板成形品に見立てた一辺の長さが $L_1$ の正方形に、繊維に見立てた線分をランダムに $N$ 本配置した(図1)。またこの領域中央に切出し試験片に見立てた一辺の長さが $L_2$ の正方形を配置した。ここで、 $i$ 番目( $i=1\sim N$ )の線分の長さを $a_i$ 、図1内の拡大図のように $a_i$ のうち $L_2\times L_2$ の領域内に入った長さを $a_i'$ 、少なくとも一部が $L_2\times L_2$ の領域内に入った繊維の本数を $N'$ とする。なお、ここでは検討の簡略化のため $a_i$ は一定とした。このシミュレーションモデルから、 $L_1\times L_1$ 領域内の線分の数平均長 $a_{ave}$ および $L_2\times L_2$ 領域内の線分の数平均長 $a_{ave}'$

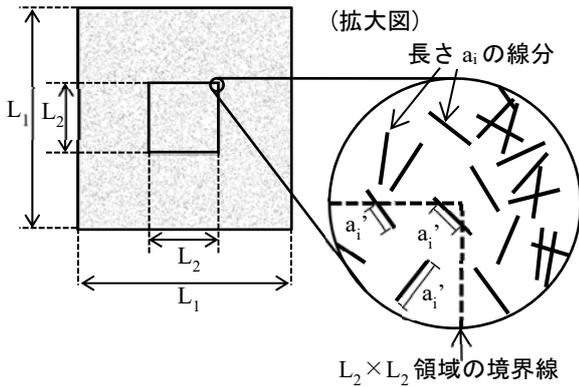


図1 平均繊維長測定シミュレーションのモデル例

を式(1)、(2)より求め、相対誤差  $\epsilon$  を式(3)より算出した。

$$a_{ave} = \sum a_i / N \quad (1)$$

$$a_{ave}' = \sum a_i' / N' \quad (2)$$

$$\epsilon = (a_{ave} - a_{ave}') / a_{ave} \quad (3)$$

$L_2$ 、 $a_i$ 、 $L_1$ 、 $N$ を表1のように変えて3回ずつモデルを作成し、 $\epsilon$ の数平均を算出した。結果を以下に示す。図2は各パラメータと相対誤差  $\epsilon$  の数平均の関係である。図2(a)の  $L_2=3$ (#1)のように、条件によっては  $\epsilon$  が10%以上と無視できない大きさであることがわかった。これは試験片切出しに伴う繊維の切断が平均繊維長の測定結果に大きく影響しうることを示す結果である。また  $L_2$  が長くなるほど、 $a_i$  が短くなるほど  $\epsilon$  は小さくなった(図2(a)、(b))。このように試験片切出しサイズや繊維の長さは誤差に影響することがわかった。一方、 $L_1$  や  $N$  を変えても

表1 シミュレーションのパラメータ(繊維長一定)

#	$L_2$	$a_i$	$L_1$	N	
1	3	0.3	30	10000	
2	6				
3	10				
4	12				
5	15				
6	10	0.1			15
7		0.2			30
8		0.3			50
9		0.4			100
10		0.5			
11	30	0.3	2500		
12			5000		
13			10000		
14			20000		
15					
16					
17					
18					

$\epsilon$  はほとんど変わらず、成形品の大きさや繊維含有率は影響が小さいことが示唆された(図2(c)、(d))。これらの結果を用いて、さらに  $\epsilon$  と  $a_{ave}/L_2$  の関係を図3にプロットした。両者の間には比例関係があり、最小二乗法から求めた回帰直線の式は  $\epsilon = 1.1 \times 10^2 a_{ave}/L_2 + 0.35$  (決定係数  $R^2 = 0.98$ ) であった。この式から、たとえば  $\epsilon < 5\%$  となる

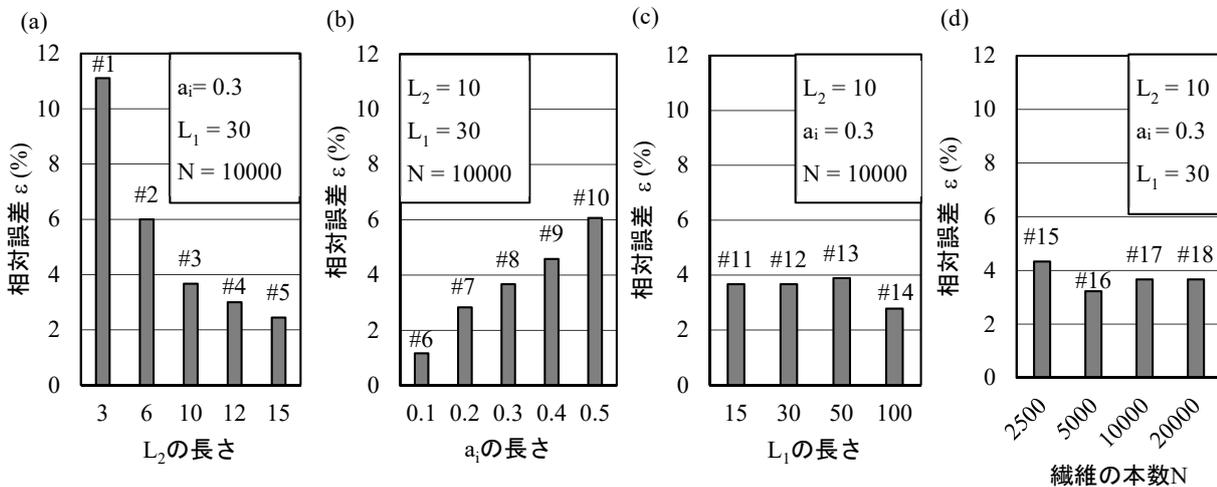


図2 (a) $L_2$ 、(b) $a_i$ 、(c) $L_1$ 、(d) $N$ と相対誤差  $\epsilon$  の関係

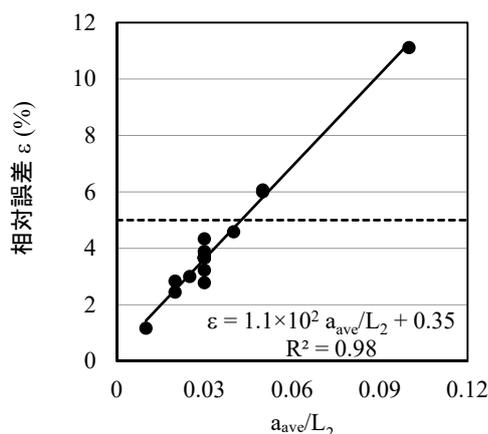


図3  $a_{ave}/L_2$  と相対誤差  $\varepsilon$  の関係

条件は  $a_{ave}/L_2 < 0.043$  であることがわかる。すなわち、切出し試験片の一边の長さ  $L_2$  が真の平均繊維長  $a_{ave}$  の24倍以上のとき、 $a_{ave}$  と切出し試験片の平均繊維長  $a_{ave}'$  の誤差は5%以下になると期待される。

### 3. 実際の成形品の繊維長測定

つぎに、実際の成形品の平均繊維長を測定した。内含する繊維長が異なる3種類のGFRP射出成形品の平板A、B、C (PP/GF、 $80 \times 80 \times 2$  mm)の中央部からディスクソーで5-30 mm角の試験片をそれぞれ切出した。電気炉で625℃、30分間強熱して繊維を抽出し、エタノール(米山薬品工業)と増粘剤(ジュリマーAC-10SH、東亜合成)の混合液を加えて攪拌し、140 mm径のガラス板上に広げた。風乾したのち、イメージスキャナ(GT-X 980、EPSON)で撮影し、画像解析ソフト(WinROOF 2015、三谷商事)を使って測長した。

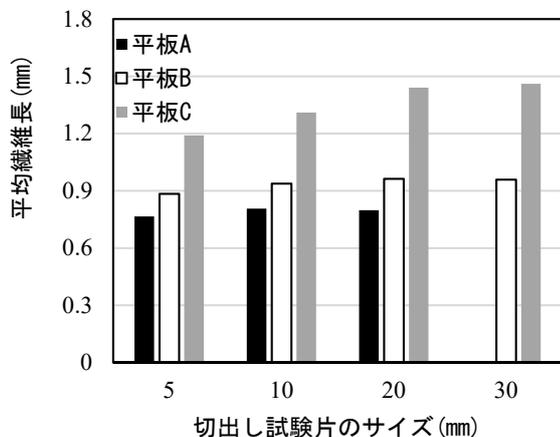


図4 切出し試験片のサイズと平均繊維長の関係

測定結果を図4に示す。平板A-Cのいずれにおいても、試験片切出しサイズが大きくなるほど実測平均繊維長は長くなり、シミュレーションと傾向が一致した。Aでは10 mm角、B、Cでは20 mm角以上で実測平均繊維長はほとんど変化しなくなった(このため、Aでは30 mm角の切出し試験片の繊維長測定を実施しなかった)。切出しサイズと平均繊維長の比はAで12、Bで20、Cで14であった。すなわち、平均繊維長に対し切出しサイズが12-20倍以上であれば、実測平均繊維長と真の平均繊維長の差は十分小さくなるといえる。この値はシミュレーションから見積もられた24倍という値よりも小さい。シミュレーションでは繊維長を一定としたが、実際の成形品中では繊維長分布に広がりがあることが、差異の原因となった可能性がある。

### 4. 繊維長分布を考慮したシミュレーション

そこで、繊維長に分布の広がりがある場合について、2章と同じモデルを使ってシミュレーションを行なった。繊維に見立てた線分の長さ  $a_i$  を、2章では一定としたが、ここではワイブル分布に従うものとした。使用したワイブルパラメータと  $a_i$  の平均、標準偏差を表2に、 $a_i$  の分布を図5に示す。表2のとおり  $a_i$  の平均はすべて0.5で、標準偏差が異なる。また図5のとおり、長さ分布の形状、広がり的大小が異なる。なお、#19は対照実験であり、 $a_i=0.5$  で一定である。 $L_1=50$ 、 $N=100,000$  とし、 $L_2=5, 10, 15, 20, 25, 30$  の各条件についてシミュレーションを実施し、式(1)-(3)から  $a_{ave}$  および  $a_{ave}'$  とその相対誤差  $\varepsilon$  を求めた。シミュレーションは5回ずつ行ない、その数平均を算出した。

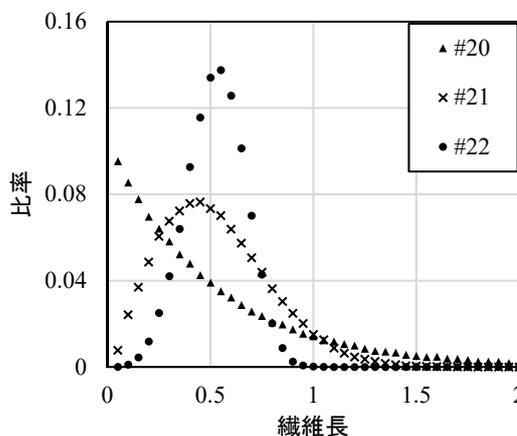
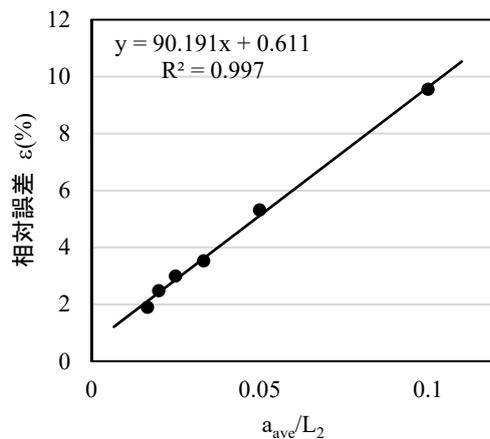


図5 シミュレーションに使用した繊維長分布

表2 ワイブルパラメータと  $a_1$  の平均、標準偏差

#	$m^*$	$\eta^{**}$	平均	標準偏差
19	-	-	0.5	0.0
20	1.0	0.50	0.5	0.50
21	2.0	0.56	0.5	0.26
22	4.0	0.55	0.5	0.14

\*形状パラメータ、\*\*尺度パラメータ

図6 #20の  $\varepsilon$  と  $a_{ave}/L_2$  の関係

#20の結果から得られた  $\varepsilon$  と  $a_{ave}/L_2$  の関係を図6に示す。繊維長分布に広がりがある場合も、 $a_{ave}/L_2$  と  $\varepsilon$  は正比例した。分布の異なる#21、22も、また、繊維長  $a_1$  が一定の#19も同様の結果であった。そこで、#19-22でそれぞれ得られた回帰直線から  $\varepsilon < 5\%$ となる  $L_2$  と  $a_{ave}$  の比を求めた。その値は、#19で23.5倍、#20で20.5倍、#21で23.0倍、#22で23.6倍となり、平均繊維長が同じでも繊維長分布によって異なった。また、繊維長一定の#19では繊維長分布に広がりがある#20-22よりも概ね大きい結果となった。これは、2章の繊維長を一定としたシミュレーションから見積もられた、誤差を5%以下にする試験片切出しサイズが、3章の繊維長分布に広がりのある実際の成形品から求めた試験片切出しサイズよりも大きくなったことと矛盾しないものである。このように、繊維長分布の広がり小さい場合は、繊維長分布の広がり大きい場合と比べ、より大きな試験片を切出す必要があることが示された。

## 5. 結言

GFRP成形品中の平均繊維長測定において、サンプル調製時の試験片切出しに伴う繊維の切断によって、平均繊維長が過小評価されることを示した。また、ここで生じる測定誤差を小さくするための試験片切出しサイズについてシミュレーションと実測によって検討した。シミュレーションでは平均繊維長の24倍以上、実測では平均繊維長の12-20倍以上の大きさにすることで、測定誤差を5%以下と小さくできることがわかった。さらに、シミュレーションと実測の結果の差異は、繊維長分布の広がりや起因する繊維長測定の誤差について検討を進め、精度と再現性の高い繊維長測定手法の確立に努めていく所存である。

謝辞 本研究は公益財団法人内藤科学技術振興財団の2020年度研究助成金交付により遂行されたものである。ここに記し深謝の意を表す。

## 参考文献

- 1) J. C. Halpin and J. L. Kardos : *Polym. Eng. Sci.*, **16**[5], pp. 344-352 (1976)
- 2) H. Fukuda and T.-W. Chou : *J. Mater. Sci.*, **17**[4], pp. 1003-1011 (1982)
- 3) S.-Y. Fu and B. Lauke : *Compos. Sci. Tech.*, **56**[10], pp. 1179-1190 (1996)
- 4) J. L. Thomason and M. A. Vluc : *Compos. Part A: Appl. Sci. Manuf.*, **27**[6], pp. 477-484 (1996)
- 5) J. L. Thomason : *Compos. Part A: Appl. Sci. Manuf.*, **33**[12], pp. 1641-1652 (2002)
- 6) ISO 22314 : 2006. *Plastics - Glass-fibre-reinforced products - Determination of fibre length*

# キトサンナノファイバー/ポリプロピレン複合材料の 機械的特性

波多野諒、中野万敬、富永雄一\*、今井祐介\*

Mechanical Property of Chitosan Nanofiber Reinforced Polypropylene

Ryo HATANO, Kazunori NAKANO, Yuichi TOMINAGA and Yusuke IMAI

## 1. 緒言

近年、低環境負荷型樹脂材料に関する研究が盛んに行われており、自然界で最も存在量が多い多糖類であるセルロースを含有した複合材料は特に注目を集めている材料の一つである。このセルロースを解繊して得られるセルロースナノファイバー(CeNF)は、繊維強度が2-3 GPa程度<sup>1)</sup>、弾性率が130-150 GPa程度と見積もられており<sup>2)</sup>、ポリエチレン(PE)やポリプロピレン(PP)などと複合化した報告例がある<sup>3,4)</sup>。しかし、親水性のセルロースと疎水性の樹脂の化学的な親和力は低く、複合化においてCeNFの凝集が起こりやすいため、期待されているほどの強度は出ていない。

セルロースの次に存在量の多い多糖類は、カニやエビなどの甲殻類や昆虫の構成成分であるキチンであり、キチンを脱アセチル化するとキトサンが得られる。キトサンも機械的解繊処理によってナノファイバーを得ることができる<sup>5)</sup>。セルロースとキトサンの化学的な構造はグルコース環の2位の置換基がヒドロキシ基かアミノ基かという違いのみであり類似している。従ってキトサンのナノファイバーもCeNFに近い繊維強度を有することが期待されるが、樹脂複合材補強繊維としての報告例はほとんどない。

そこで、本研究ではキトサンナノファイバー(CsNF)の樹脂補強性能について調べるため、CsNFをPPと複合化し、機械的特性を評価した。また、CsNFの解繊方法や乾燥方法についても検討を行い、複合材の機械的特性に与える影響を調べた。

## 2. 実験

CsNF2wt%水分散体(スギノマシン、BiNF-i-s EFO-08002)を蒸留水で1wt%に希釈し、回転ディスクミル(DM)で解繊処理した。DMの条件は、ディスク間距離0.12 mm、回転速度3000 rpmで5回、10000 rpmで20回処理を行った。次に、遠心分離を用いてt-BuOHへの溶媒置換を10回行った後、凍結乾燥を行った。得られたCsNF乾燥体を乾式ボールミルにて微細化し、二軸押出機にてPP(日本ポリプロ、ノバテックPP MA3)と複合化し、ペレット化した。CsNFの含有率は1wt%とし、相溶化剤としてマレイン酸変性PP(三洋化成、ユーメックス1010)を4wt%添加した。このCsNF/PP複合体ペレットをJIS K7139型短冊試験片に射出成形し、2 mm/minの速度で曲げ試験を行った。また、試験片を液体窒素で凍結後に脆性破壊させ、断面のSEM観察を行った。

工程の違いによる強度や繊維の分散性への影響を調べるため、DM処理やボールミル処理を行わないサンプルや、凍結乾燥の代わりにろ過・自然乾燥によって得たサンプルを作製し、同様に曲げ試験及びSEM観察を行った。

## 3. 結果と考察

CsNFは水中で高い分散性を保つため、通常は水分散体として扱われるが、二軸押出機でPPと混練するには乾燥させる必要がある。乾燥による繊維の凝集度合いを確認するため、ろ過・風乾を行ったCsNFと凍結乾燥を行ったCsNFのSEM観察を行った(図1)。その結果、ろ過・風乾を行ったCsNFは大部分が凝集して数十 $\mu\text{m}$ 以上の粒子となっていた(a)。一方、凍結乾燥を行ったサンプルでも

\*国立研究開発法人産業技術総合研究所

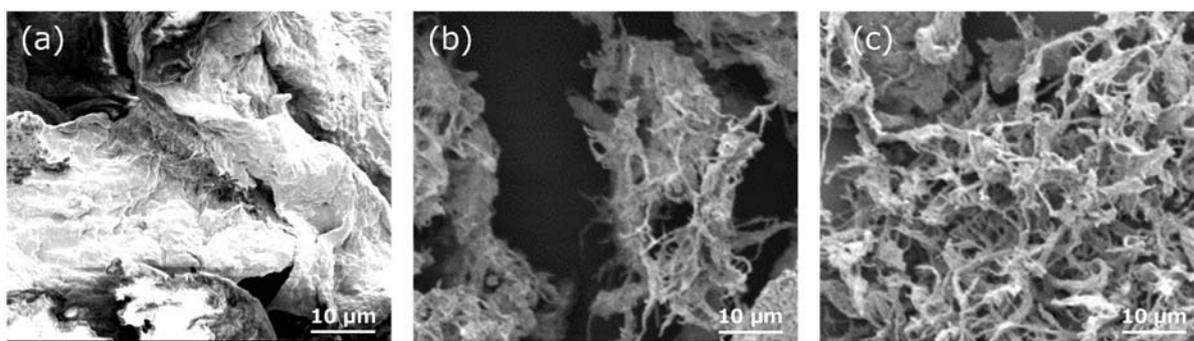


図1 CsNF 乾燥体の SEM 観察

(a) ろ過・風乾、(b) 凍結乾燥、(c) DM 処理+凍結乾燥

凝集は見られたが、表面は繊維形状を維持していた(b)。また、凍結乾燥前に DM 処理を行ったサンプルは大部分が繊維状であり、幅 100 nm 以下の繊維も確認された(c)。よって、DM 処理は CsNF の解繊によるアスペクト比向上に、凍結乾燥は CsNF の再凝集の抑制に効果的であることがわかった。

次に、表 1 に記載の条件で CsNF1%含有 PP 複合材料を作製し、曲げ特性を評価した(図 2)。その結果、どの条件で作製したサンプルも、PP のみの曲げ強さ(39.7 MPa)、及び曲げ弾性率(1.31 GPa)を共に上回り、CsNF が PP の補強に有用であることがわかった。

サンプル A~D の曲げ強さ及び曲げ弾性率の比較から、DM 処理及び凍結乾燥はいずれも物性向上に効果的であり、両方を行ったサンプル D の曲げ強さは元の PP より約 7%、曲げ弾性率は約 10%向上した。

サンプル A とサンプル D の断面を SEM によって観察したところ、サンプル D では CsNF の繊維構造が見られたが、サンプル A では確認されなかった(図 3)。このことから、二軸混練等の成形段階でのせん断力ではほとんど解繊は進まず、図 1 に示したサンプル調整段階での CsNF の分散・凝集状態は複合化後にも影響し、補強性能にも差を与えたと考えられる。

一方、凍結乾燥後にボールミル処理を行ったサンプル E は、曲げ強さ、曲げ弾性率ともにサンプル D より低下した。これは、ジルコニアボールによる衝撃によって繊維が押しつぶされ、逆に CsNF の凝集が生じたのではないかと考えられる。

表 1 CsNF1wt%/PP 複合材料の作製条件

サンプル	DM 処理	乾燥方法	ボールミル処理
A	なし	風乾	なし
B	あり	風乾	なし
C	なし	凍結乾燥	なし
D	あり	凍結乾燥	なし
E	あり	凍結乾燥	あり

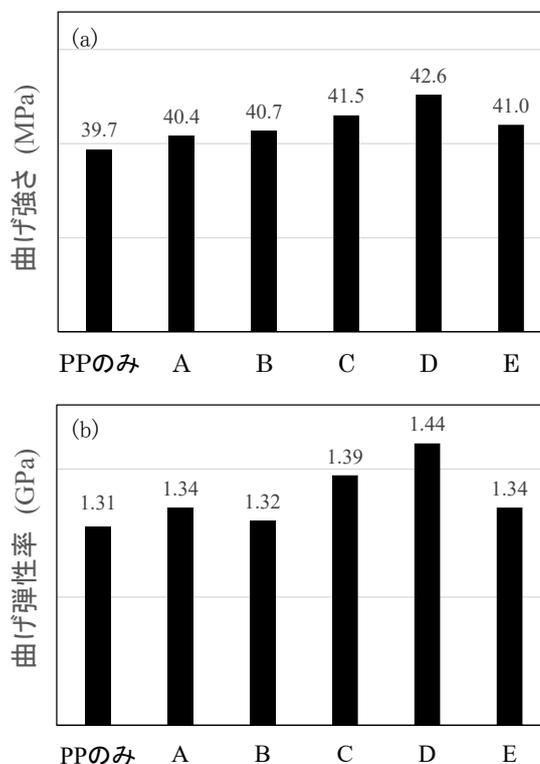


図2 CsNF1wt%/PP 複合材料の曲げ特性

(a) 曲げ強さ、(b) 曲げ弾性率

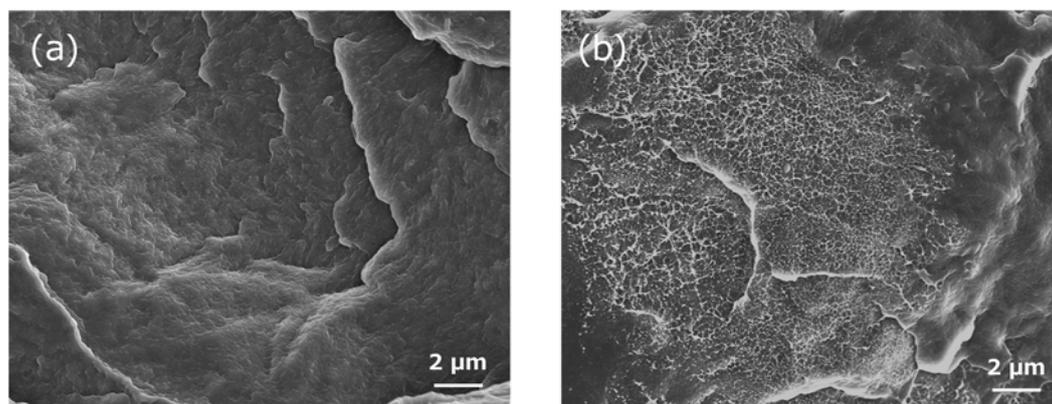


図3 CsNF1wt%/PP 複合材料の断面のSEM観察 (a) サンプルA、(b) サンプルD

#### 4. 結言

CsNF を PP と複合化し、曲げ特性を評価した。その結果、CsNF は PP の補強に効果的であることが分かった。補強効果は CsNF の繊維状態に影響され、DM 処理による解繊や凍結乾燥による再凝集の抑制によって複合体の曲げ強さは約 7%、曲げ弾性率は約 10%向上した。CsNF は大量に廃棄されるエビやカニの殻を原料として得ることができる。そのため、廃バイオマスを活用した新しい低環境負荷型の素材として、さらなる機能性開発に取り組んでいく。

#### 参考文献

- 1) T. Saito, R. Kuramae, J. Wohlert, L. A. Berglund, A. Isogai: *Biomacromolecules*, **14**[1], pp. 248-253(2013)
- 2) S. Iwamoto, W. Kai, A. Isogai, T. Iwata: *Biomacromolecules*, **10**[9], pp. 2571-2576(2009)
- 3) Y. Igarashi, A. Sato, H. Okumura, F. Nakatsubo, H. Yano: *Chem. Eng. J.*, **354**, pp. 563-568(2018)
- 4) A. Sato, D. Kabusaki, H. Okumura, T. Nakatani, F. Nakatsubo, H. Yano: *Composites: Part A*, **83**, pp. 72-79(2016)
- 5) K. Ohkawa, K. Minato, G. Kumagai, S. Hayashi, H. Yamamoto: *Biomacromolecules*, **7**[11], pp. 3291-3294(2006)

# X線光電子分光分析による微生物燃料電池の炭素電極材料評価

宮田康史、片山新太\*

Evaluation of Carbon Electrode Materials for Microbial Fuel Cells by X-ray Photoelectron Spectroscopy

Yasushi MIYATA and Arata KATAYAMA\*

## 1. 緒言

地球温暖化対策へ世界的な関心が高くなり、カーボンニュートラルを目指す動きが顕著になっている。米国で開催された気候サミットの 2050 年目標と整合性をとった目標として、我が国は 2030 年度に温室効果ガスを 2013 年度実績から 46%削減することを目指し、その後も 50%削減を目標とすることを表明した。

日本が排出する温室効果ガスのうち約 9 割が CO<sub>2</sub> であり、CO<sub>2</sub> の排出量の約 4 割が電力部門であるため、太陽光発電や風力発電など再生可能エネルギーの導入拡大が進められている。さらに水素を利用した燃料電池の利活用が注目され、自動車のみならず、様々な分野への適用が検討されている。そこで名古屋大学と名古屋市工業研究所は共同で燃料電池の電極に微生物を組み込んだ、新しい燃料電池の開発を進めている。開発している燃料電池を下水処理などに適用すれば処理場で使用する電気エネルギーを削減することが可能となり、CO<sub>2</sub> の排出量の削減に寄与することができる。そのため、組み込んだ微生物が活性化する場となる固定化電極と電池装置の材料開発を行っている。固定化電極は、市販および当所で開発した炭素材料を主とする電極材料を検討している。開発では電極材料の組成や炭素結合を詳細に把握する必要があるため、X線光電子分光 (X-ray Photoelectron Spectroscopy, 略して XPS と表記する) を用いた評価を行っている。本技術ノートでは量子化学計算を取り入れた XPS 測定結果の解析法について紹介し、微生物燃料電池の炭素電極材料評価に適用した結果を報告する。

## 2. XPS スペクトル解析

### 2.1 XPS スペクトルの原理

X線を物質に照射すると光電効果により電子が放出される。このときに発生する電子をX線光電子と呼び、そ

\*名古屋大学 (未来材料・システム研究所)

のエネルギーおよび強度分布を測定するのがX線光電子分光法である。X線光電子の運動エネルギーは真空順位から測定することができ、このエネルギー強度分布をXPSスペクトルとして得ることができる。(図1)

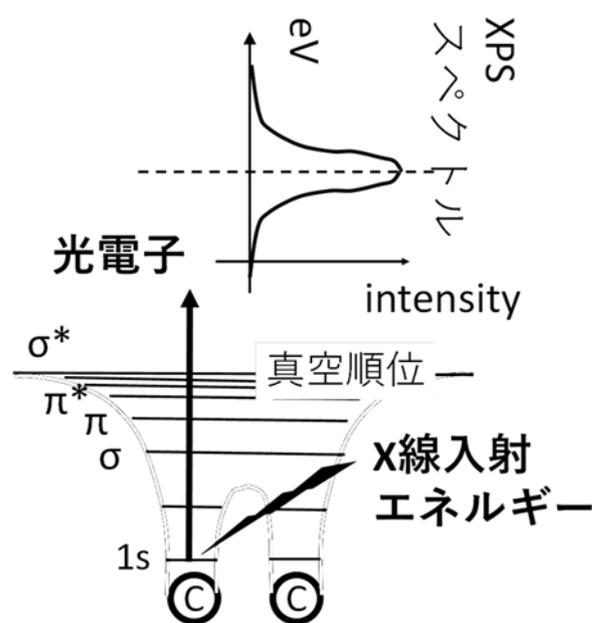


図1 炭素 1s の X線光電子放出過程

この X線光電子のエネルギー分布は測定原子の内殻や価電子帯の情報をもっている。各軌道電子の結合エネルギーは元素ごとに異なるため、元素の同定が可能となる。また、同一元素の同一軌道の結合エネルギーは、注目している原子のまわりの状態や環境、すなわち隣接する元素の種類や単結合や二重結合など結合状態によりその値は変化するため、解析対象元素の化学結合状態を解析することができる。

今回の解析では、量子化学計算から求めた炭素系化合物の XPS スペクトルを実測したスペクトルと比較することで正確な解析を行うことを目的としている。実際には、XPS スペクトルのみで解析は困難であるため、ラマン分

光分析や赤外分光分析、核磁気共鳴分光分析等を組み合わせて総合的に判断することになる。

## 2.2 計算による XPS スペクトルの予測

炭素化合物の化学結合状態をシミュレートするために様々な有機分子の炭素 1s 軌道に由来する XPS スペクトルを Gaussian 98 を用いた量子化学計算によって算出した。ここではプロピオン酸を例として説明する。

プロピオン酸の分子構造は、 $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COOH}$  であり、含まれる 3 つの炭素原子はそれぞれ結合している元素やその個数が異なり化学状態は同じではない。そこでプロピオン酸分子の量子化学計算を行うとともに 3 つの炭素原子における 1s 電子エネルギーを算出した。本研究では、軌道緩和等を加味せずにこの 1s 軌道エネルギーを XPS のエネルギーとした。実際の XPS 測定では 1s 電子エネルギーが測定装置により幅を持ちながら測定される。そこで得られた XPS スペクトルに実際の測定結果から算出した半値幅を与える。こうしてプロピオン酸の XPS スペクトルシミュレーション結果を得た。図 2 にそれぞれの炭素原子の 1s-XPS スペクトルと分子のスペクトルを示す。

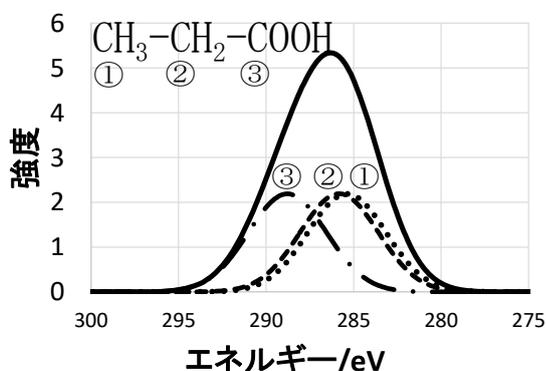


図 2 プロピオン酸の C1s-XPS スペクトル  
(実線=実測値、点線①~③=半値幅を考慮した計算値)

実線で示した実測値の XPS スペクトルはひとつのピークに見えるが、それぞれの炭素からなる 3 つのスペクトルの合成であることがわかる。

同様の計算を 11 種類の有機化合物 ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ ,  $\text{C}_6\text{F}_6$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ ,  $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$ ,  $\text{CH}_2=\text{CHCHO}$ ) に対して行った。合わせて実際の XPS 測定から求めたピーク値を論文から調べ、計算値と比べた。

結果を図 3 に示す。計算では前述の軌道緩和効果などを考慮していないこと、実測では装置ごとの X 線光電子計測値に誤差を含むことなどからバラつきは見られ、完全な一致はないもののここで得られた相関式を用いた解析で満足な結果を得ることができる。

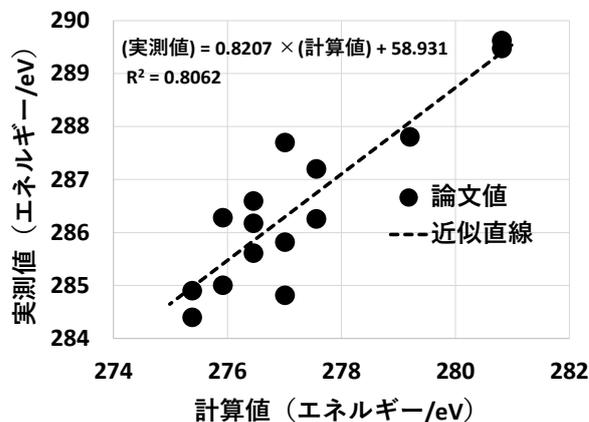


図 3 各種有機化合物の C1s-XPS スペクトル値  
計算値と実測値の相関

## 3. 微生物燃料電池の電極材料への適用

### 3.1 土壌から作製した電極材料の XPS 解析における目的

我々の研究グループでは前述の微生物燃料電池の電極材料に微生物と親和性の高い土壌由来の物質を用いている。これは微生物が生息する土壌から採取した物質を化学処理して電極化した炭素材料で微生物との間で高効率に電子授受ができることがわかっている。本研究では電子授受に関与している有機物の探索を目的とし XPS 測定を行い、炭素原子 1s エネルギー準位の解析から有機物の解析を行った。

電極材料は土壌から作製しているため多種類の有機物を含んでいる。今回は炭素 1s の XPS 測定と量子科学計算を用いた解析により、飽和炭化水素化合物、不飽和炭化水素化合物、芳香族炭化水素化合物の構成割合を見積もることを目的とした。

### 3.2 微生物燃料電池の電極材料の XPS 測定

電極材料の XPS 測定はいちシンクロトロン光センターのビームライン 7U を用いた。シンクロトロン光は、真空排気されたリング内を周回している電子がその軌道を磁場によって曲げられた所で発生する電磁波である。今回は電子の進行方向に垂直に対をなして設置された永久磁石 (アンジュレーター) によるシンクロトロン光を光

源として用いた。回折分光器を用いて得た単色光を試料に照射し、発生する光電子を分光器 (MB Scientific AB 製 MBS A-1 Analyzer) を用いてエネルギーを計測した。測定装置図を図 4 に示した。今回は電極材料中に含まれる炭素 1s に注目して光電子エネルギーを 280 - 298 eV の範囲で測定を行った。

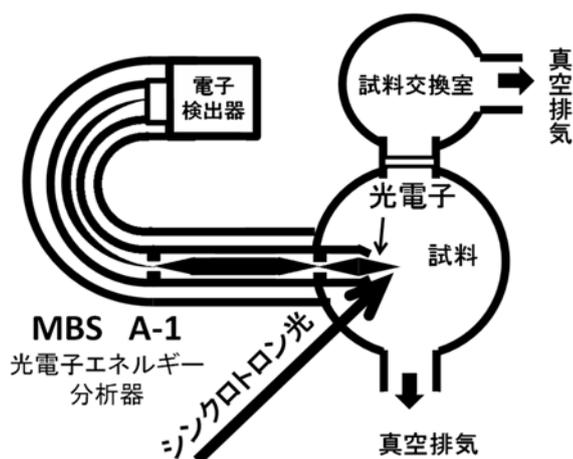


図 4 光電子分光装置図

### 3.3 微生物燃料電池の XPS スペクトル解析

解析に用いる有機化合物の XPS データを量子化学計算から求めた。電子授受の有機物候補として、代表的な飽和炭化水素 ( $C_nH_{2n+2}$ )、不飽和炭化水素 ( $C_nH_{2n}$ 、 $C_nH_{2n-2}$ 、 $C_nH_{2n-4}$ ) および芳香族炭化水素、さらにこれらの有機物に各種官能基 (-OH、-CHO、-COOH) を付加した酸化体について計算を行った。構成する炭素全ての 1s 軌道のエネルギーを量子化学計算で求め、前述の相関式から補正を行いエネルギー値とした。計算結果から飽和炭化水素では、284.8 - 287.1 eV、不飽和炭化水素では、285.0 - 287.7 eV、芳香族炭化水素では、285.3 - 286.3 eV となった。-OH 基が結合する炭素では 286.5 - 287.7 eV、-CHO 基では 287.5 - 288.8 eV、-COOH 基では 288.4 - 290.2 eV となることがわかった。

これらの計算結果を用いてシンクロトロン光での XPS 測定結果を解析した。実測値と計算値を合わせて図 5 に示す。電極材料は飽和炭化水素、-OH 基を持つ飽和炭化水素、不飽和炭化水素、-OH 基を持つ不飽和炭化水素、芳香族炭化水素、-CH<sub>3</sub> 基を持つ芳香族炭化水素の混合体

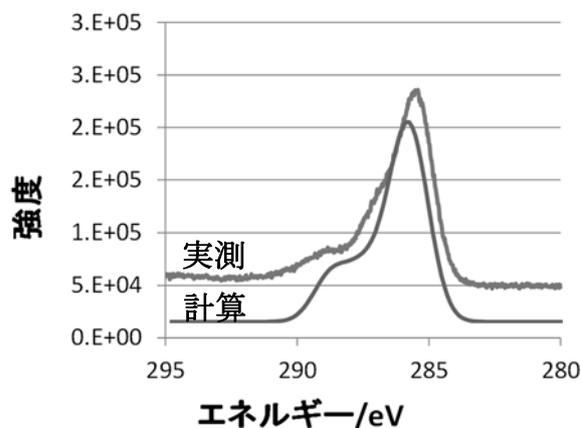


図 5 微生物燃料電池用電極材料の C1s-XPS 実測結果と Gaussian 98 を用いて算出した計算結果の比較

が主な構成組成であることがわかった。電極に含まれる炭素原子に注目すると飽和炭化水素：不飽和炭化水素：芳香族炭化水素 = 5 : 3 : 1 (炭素数比) となった。

## 4. 結 言

XPS 測定において得られたスペクトルに対し、量子化学計算を用いた解析を行うことで構成化学種を推定することが可能となった。この解析法を土壌から作製した微生物燃料電池用電極材料に適用し、C1s-XPS 測定結果から飽和、不飽和および芳香族炭化水素の構成比を明らかにすることができた。電極材料の作製においては酸化処理や還元処理など、いくつかの製法がある。今後はそれぞれの製法と今回開発した XPS 解析法を用いて電極を構成する炭素化合物の構成組成にも注目し、燃料電池特性との関連を調べながら高性能な電極材料の開発を進めていきたい。

また、今回の解析に用いている量子化学計算の精度を向上させるとともに、電子相関や散乱などの影響を取り入れた XPS スペクトル解析手法の検討を進めていきたい。

### 参考図書

A. D. BAKER *et al.* (2013), PHOTO ELECTRON SPECTROSCOPY Chemical and Analytical Aspects, Pergamon Press

# シアン化銀めっき浴からのパルス電解による膜への影響

三宅猛司、柴田信行

Effect of Pulse Electrolysis on Films from Silver Cyanide Plating Bath

Takeshi MIYAKE and Nobuyuki SHIBATA

## 1. 緒言

地球温暖化防止のため、全世界がカーボンニュートラルといった環境政策を取り組み始め、当地域に大きな影響を及ぼすのが自動車産業である。その1つとして自動車の電動化がある。電動化に伴い自動車に搭載される大電流・高電圧機器を接続する大電流・高電圧向けのコネクタ端子に銀めっきが適用され始めている。

銀めっきは、高い電気伝導率、低い接触抵抗値などの優れた特性を有する。車載に向けた銀めっきでは、繰り返しON-OFF操作に対する耐久性、つまり摺動によるめっき膜の摩耗が小さいことと同時に接触抵抗が低いことが重要になる。

現状の銀めっき部品にはシアン浴が用いられている。既述したような摺動によるめっき膜の摩耗を小さくするためには、高硬度の銀めっきにする必要がある。そのためめっき浴にアンチモン塩やセレン塩を加えることでめっき膜の結晶配向や膜組織サイズを制御し、膜硬度を調整している<sup>1)-3)</sup>。ところが、アンチモン塩やセレン塩は毒物に指定されており、可能ならば使用を避けたい物質である。

我々は、めっき膜組織の微細化や結晶配向性の制御を目指し、パルス電解の有用性について検討しているが、シアン化銀めっき浴からのパルス電解による膜への影響について検討した報告は少ない。本研究では、シアン化銀めっき浴にパルス電解を試み、得られるめっき膜の表面形態、膜組織、膜硬度への影響について検討する。

## 2. 実験方法

### 2.1 めっき膜の作製

本実験で用いる銀ストライクめっき浴および銀めっき浴組成を表1に示す。基板には銅板(0.2dm×0.2dm)を用い、めっきする基板表面を整えるために、リン酸液(リン酸:水=2:1)に銅板を浸漬後、電解研磨(電

圧1.35V-処理時間900s)を行った。続いて、銀ストライクめっき、銀めっきの順でめっきを行った。ここでの銀ストライクめっきは析出電流密度1.5A/dm<sup>2</sup>-電析時間10s、銀めっきはパルス電解を行い、通電量0.1C/dm<sup>2</sup>で行った。表2にパルス電解条件を示す。各パラメータはT<sub>on</sub> time(通電時間)、T<sub>off</sub> time(通電休止時間)、I<sub>p</sub>(ピーク電流密度)、I<sub>av</sub>(平均電流密度)であり、これらは式(1)で示される。またDuty比は全時間中の通電時間の割合であり式(2)で示される。

$$I_{av} = (T_{on} \text{ time} / (T_{on} \text{ time} + T_{off} \text{ time})) \times I_p \quad (1)$$

$$\text{Duty 比} = (T_{on} \text{ time} / (T_{on} \text{ time} + T_{off} \text{ time})) \quad (2)$$

表1 各めっき浴組成

試薬	銀ストライクめっき	銀めっき
シアン化銀カリウム (g/L)	8	
シアン化ナトリウム (g/L)	80	
シアン化銀 (g/L)		45
シアン化カリウム (g/L)		115
炭酸カリウム (g/L)		25
陽極	SUS	Ag

表2 パルス電解条件

T <sub>on</sub> time (ms)	Duty 比	I <sub>av</sub> (A/dm <sup>2</sup> )
0.1	0.05, 0.1, 0.2, 0.33	1, 3, 5
1		

### 2.2 めっき膜の表面形態および断面組織観察

各条件で作製しためっき膜の表面形態および断面組織を電子顕微鏡で観察した。ここでの断面組織観察では、各条件で作製しためっき膜の中心部分から0.05dm×0.1dmサイズに切り出す。切り出した試料をエポキシ樹脂に包埋後、耐水研磨紙#240から#1200まで順次研磨を行い、最後にアルゴンイオンによる断面ミリング装置を用いて断面調整を行った。

### 2.3 膜硬度測定

各条件で作製しためっき膜の表面を平滑にするために市販の研磨剤を用い、研磨を行った。その後、表面からナノインデントにより試験荷重 30mN で硬度を測定した。

## 3. 結果および考察

### 3.1 表面形態

パルス電解条件がめっき膜の表面形態に影響を及ぼすことが想定される。そこで、観察した表面形態の一例として  $I_{av}=3A/dm^2$  での  $T_{on}$  time および Duty 比が及ぼす影響を調べた (図 1)。 $T_{on}$  time=0.1ms では、Duty 比に関係なく、全体的に針状に成長した析出物が多数認められた。一方で、 $T_{on}$  time=1ms では Duty 比=0.2 以上では針状の析出物が認められ、Duty 比=0.1 以下では針状の析出物が少なくなった。シアン化銀めっき浴からのパルス電解で Duty 比=0.033 以下において、平滑なめっき膜を得るとの福本らによる報告があるが<sup>4)</sup>、本研究でのパルス電解条件ではめっき膜が平滑化することはなかった。

### 3.2 膜硬度

各条件で得られためっき膜硬度について調べた。図 2(a)には、 $T_{on}$  time=0.1ms での Duty 比と  $I_{av}$  が及ぼす硬度への影響を示す。この結果から、硬度は Duty 比および  $I_{av}$  の影響は受けないことが分かった。次に、図 2(b)には、 $T_{on}$  time=1ms での Duty 比と  $I_{av}$  が及ぼす硬度へ

の影響を示す。この結果から、 $I_{av}=1A/dm^2$  では Duty 比が小さくても硬度の著しい変化は認められず、約 1200MPa の値を示した。 $I_{av}=3A/dm^2$  以上では、Duty 比が 0.33 から 0.1 へと小さくなるにつれ硬度は高くなり、Duty 比=0.1 で最も高い硬度を示し、さらに、Duty 比=0.05 と小さくすると硬度は低下した。また、ここでの  $I_{av}=3A/dm^2$  と  $5A/dm^2$  での硬度を比較すると、

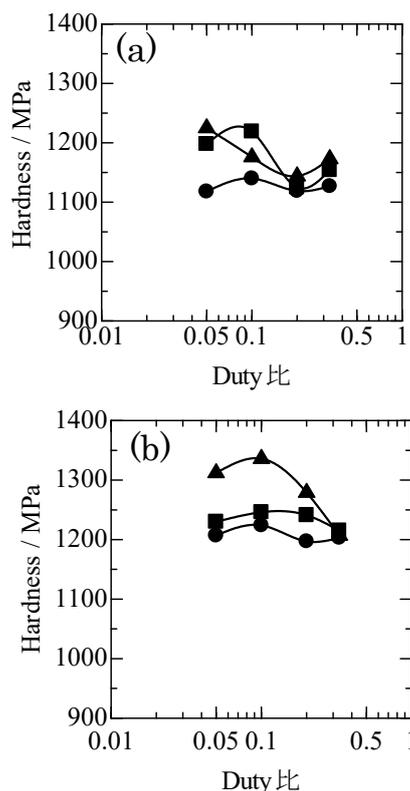


図2 パルス電解がめっき膜硬度に及ぼす影響 (a)  $T_{on}$  time=0.1ms、(b)  $T_{on}$  time=1ms ● :  $I_{av}=1A/dm^2$ 、▲ :  $I_{av}=3A/dm^2$ 、■ :  $I_{av}=5A/dm^2$

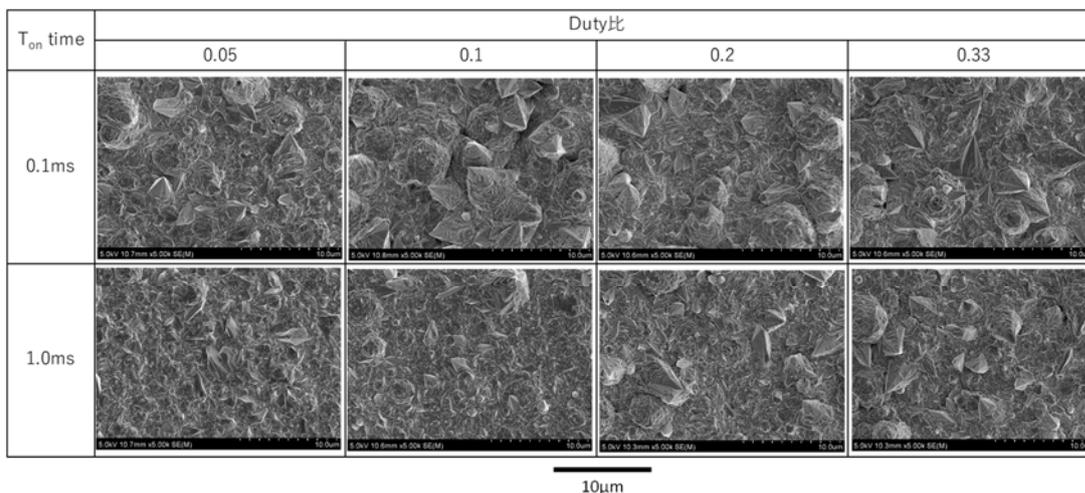


図 1 パルス電解が表面形態に及ぼす影響

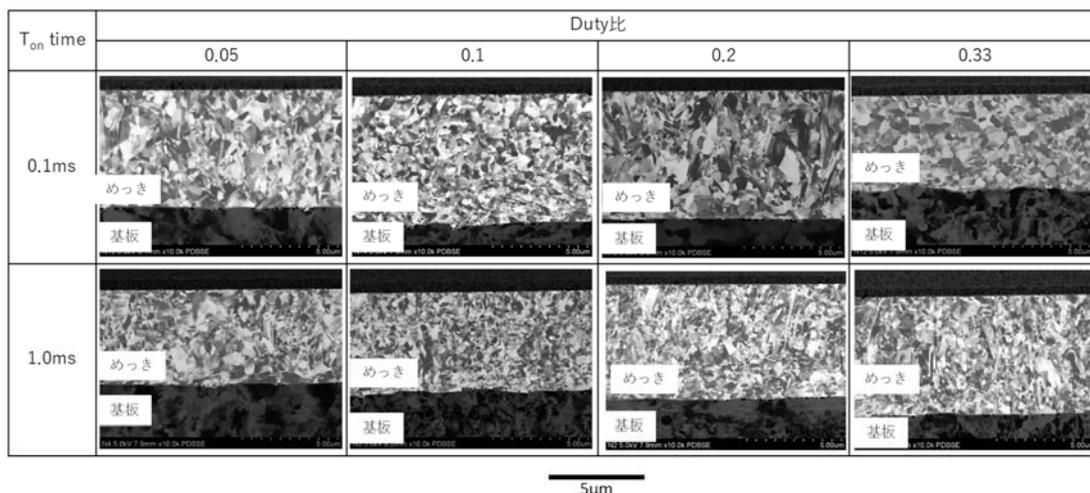


図3 パルス電解がめっき膜断面組織に及ぼす影響

$I_{av}=3A/dm^2$  の方が Duty 比による硬度変化が著しく、Duty 比=0.1 で最も高い硬度 1350MPa を得た。以上より、パルス電解条件がめっき膜硬度に影響を及ぼすことが分かった。

### 3.3 断面組織

めっき膜の断面組織を電子チャネリングコントラストイメージング (ECCI) 法を用いて調べた。図 3 に  $I_{av}=3A/dm^2$  での  $T_{on}$  time と Duty 比の影響を示す。一般に、結晶サイズと硬度には、Hall-Petch の関係が成り立つことが知られている<sup>5),6)</sup>。そこで図 3 から算出した結晶サイズと硬度の関係をプロットした結果を図 4 に示す。 $T_{on}$  time に関係なく、Duty 比=0.1、0.2、0.33 に対応する硬度をプロットしたものを図中の●印、Duty 比=0.05 に対応する硬度をプロットしたものを▲印で示す。●印では、ほぼ直線で近似することができることから Hall-

Petch の関係を有する。一方、Duty 比=0.05 では、Hall-Petch の関係から外れていることから、硬度は結晶サイズ以外の要因が関与しているものと推察されるが、詳細については更なる検討が必要である。

### 4. まとめ

シアン化銀めっき浴にパルス電解を試み、得られるめっき膜の表面形態、膜組織、膜硬度への影響について検討した結果を以下にまとめる

1. パルス電解によりめっき膜表面の平滑化は認められなかった。
2. パルス電解により銀めっき膜の組織は微細化した。特に、 $T_{on}$  time=1ms、 $I_{av}=3A/dm^2$ 、Duty 比=0.1 で最大硬度 1350MPa を得た。

#### 参考文献

- 1) 右田泰治、中島清、斎藤明夫：表面技術、**43**[1], pp.41-47(1992)
- 2) 若林信一、竹内昌子、中沢昌夫、金子紀男、根津弘幸：表面技術、**44**[3], pp.254-259(1993)
- 3) 宮澤寛、篠原圭介、尾形雅史、菅原章：まてりあ、**54**[1], pp.21-23(2015)
- 4) 福本幸男、北西弘幸、林忠夫：金属表面技術、**32**[6], pp.302-308(1981)
- 5) E. O. Hall : *Proc. Phys. Soc. London, Sect B* **64**, pp.747-753(1951)
- 6) N. J. Petch : *J. Iron Steel Inst.* **174**[1], pp.25-28(1953)

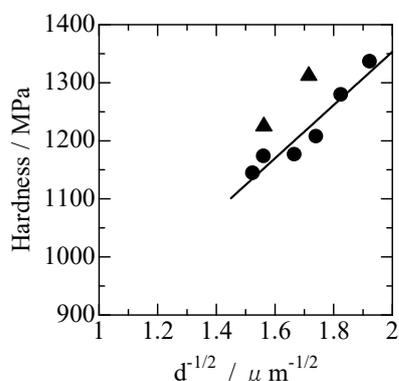


図4 硬度と結晶サイズの関係  
● : Duty比=0.1、0.2、0.33  
▲ : Duty比=0.05

# 分散効果を利用した耐摩耗性銀合金めっきの開発

加藤雅章

Development of Wear-Resistant Silver Alloy Plating Using Dispersion Effect

Masaaki KATO

## 1. 緒言

PHV、FCV、EV等のモーター駆動自動車の普及とともに、モーターとバッテリー間のコネクターやバッテリーへの充電プラグには数百アンペアもの大電流を流すことが目標となっている。現状、挿抜を繰り返す充電プラグのような部品に対しては耐摩耗性を向上させるために銀とアンチモンを合金化した硬質銀めっきが採用されている<sup>1)</sup>。アンチモンは銀に固溶する元素であり、めっき皮膜の硬さが上がり耐摩耗性が向上する反面、比抵抗は銀めっきに比べて3~4倍も増大してしまい、大電流で使用すると抵抗発熱に伴う溶損等で車両火災などの重大な事故を招きかねない。この課題を克服するには、銀と固溶体を形成しない元素との合金めっき化が有効であり、その中でもニッケルが最も有望と考えられる。ニッケルは全組成領域で銀と固溶体も化合物も形成しない<sup>2)</sup>。めっき皮膜中でニッケル析出物を微細かつ均質な粒子として分散させることができれば、比抵抗の増大を最小限に抑えつつ耐摩耗性を向上させることができると考えられる。比抵抗の増大を抑える目的から、ニッケル含有量が3~20wt%程度の銀ニッケル合金めっき皮膜の作製を目標とした。

めっき皮膜に微細な粒子を分散させる方法には電析により合金化させる合金めっき法と、微粒子をめっき液中に分散させて電解中にめっき皮膜に取り込ませる分散めっき法がある。電析によって銀ニッケル合金めっきを得るには銀とニッケルの析出電位の差が大きく、共析させるのは難しいが、銀を錯化させて析出電位を下げることで共析が可能となる。過塩素酸塩浴<sup>3)</sup>、クエン酸浴<sup>4)</sup>等が検討されている。近年、銀の錯化剤としての安定性が分子軌道計算によって調べられており、5,5-ジメチルヒダントインおよびニコチン酸が有望であるとの報告がある<sup>5),6)</sup>。そこでこれらの物質を錯化剤とした銀ニッケル

合金めっき浴を作製し、合金めっきの作製を試みた。

また、分散めっき法についても、ニッケルナノ粒子(平均径200nm)を分散させたアルカリ銀めっき浴を用いてニッケル粒子の複合化についても検討したので報告する。

## 2. 実験方法

ニコチン酸について検証した結果、ニコチン酸は水に難溶であるが、炭酸カリウムを含む溶液にすれば可溶となった。硝酸銀を0.01~0.02M、ニコチン酸0.10~0.30M、炭酸カリウム0.10~0.20Mとしたものに、ニッケル塩の溶解を試みた。炭酸ニッケル、硫酸ニッケル、硝酸ニッケルについて試験したが、いずれも青色の沈殿物が生成した。ニコチン酸浴では銀ニッケルめっき液を得ることができなかった。

表1 銀ニッケル合金めっき浴の組成と電解条件

成分	濃度
硝酸銀	0.01M
5,5-ジメチルヒダントイン	0.30M
チオ尿素	0.30M
硫酸ニッケル	0.40M
陽極	酸化イリジウム
pH	4.0

次に5,5-ジメチルヒダントインを錯化剤とした銀ニッケル合金めっき浴について検討した。5,5-ジメチルヒダントインのみでは置換めっきが顕著であり、置換反応の抑制にはチオ尿素が効果的であった。検証の結果、両剤を0.30Mとしたときに浴安定性が良好であるため、これを基本組成とした(表1)。硝酸銀0.01~0.03M、硫酸ニッケルは0.20~0.60Mと変化させてめっき皮膜の作製を行った。陽極には酸化イリジウム電極を使用し、陰極

には銅板を用いた。pH は 4.0 とした。

電気化学測定は HZ-5000 (北斗電工) により行い、参照電極には銀/塩化銀電極を用いた。走査電子顕微鏡観察は S-4800 (日立ハイテク) により行った。X 線回折は Empyrean (パナリティカル) で測定した。光電子分光は X-tool (アルバック・ファイ) で測定した。

分散めっき法については、アルカリシアン化銀めっき浴<sup>1)</sup>に 100g/L のニッケルナノ粒子 (平均径 200nm) を分散させためっき浴を用いて分散めっき皮膜を作製した。

### 3. 実験結果および考察

図 1 は銀ニッケル合金めっき浴のカソード分極曲線である。硫酸ニッケル濃度を 0.40M 一定として、硝酸銀濃度を 0, 0.01M, 0.02M と変化させた時のものを示す。硝酸銀を含まないときは、-0.6V から電流が増加し始め、-0.7V 付近から急激な立ち上がりが見られた。ニッケルの析出電位に対応すると考えられる。銀を含有すると -0.3V 付近から電流の増加が見られ、平坦な領域を示したのち、-0.7V 以下になるとニッケルの析出に伴い電流が急激に増加した。平坦領域の電流値は硝酸銀濃度とともに増加しており、銀の析出によるものと考えられる。

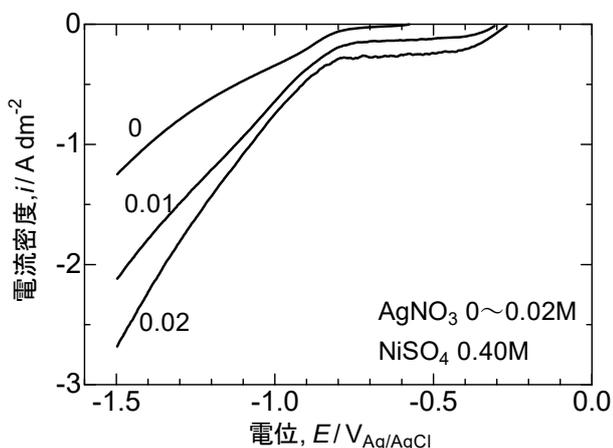


図 1 銀ニッケルめっき浴のカソード分極曲線

図 2 は表 1 のめっき浴で作成しためっき皮膜の元素組成の電流密度による変化である。0.2A/dm<sup>2</sup> 以下の電流密度で作製した皮膜においてはニッケルの共析は認められず、銀のみであった。図 1 における平坦領域に対応する。0.2A/dm<sup>2</sup> 以上になると皮膜にニッケルの共析が確認され、電流密度の増加とともにニッケル含有量は増加した。同時に皮膜には硫黄も検出され、硫黄の含有量も電流密

度の増加とともに増加した。ニッケルの増加と相関があり、硫化物として析出している可能性が考えられる。

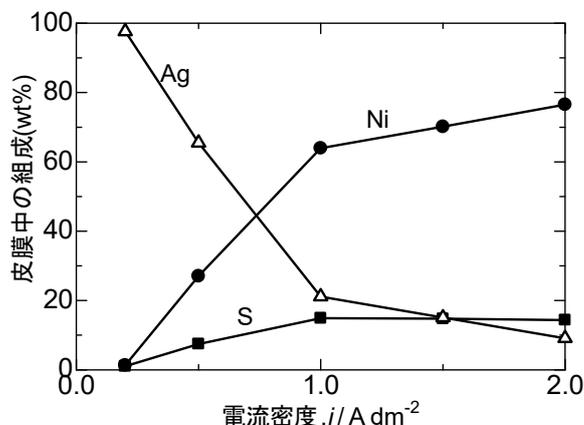


図 2 銀ニッケルめっき浴 (硝酸銀 0.01M、硫酸ニッケル 0.40M) で作製しためっき皮膜の元素組成の電流密度による変化

図 3 は各電流密度で作製した皮膜の表面形態で、(a) は 0.2A/dm<sup>2</sup>、(b) は 0.5A/dm<sup>2</sup> のものである。この電流域では比較的平滑で析出粒子は微細であるが、電流密度がこれ以上に高くなると粉状の析出物の割合が増加し、マットな黒色外観の皮膜となった。

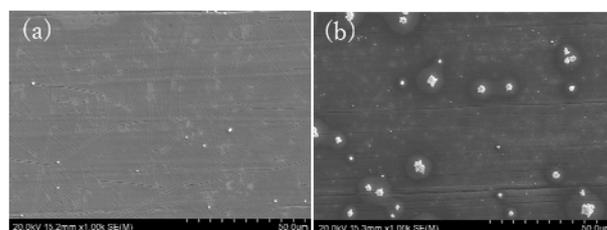


図 3 各電流密度で作製しためっき皮膜の表面形態 (a) 0.2A/dm<sup>2</sup>、(b) 0.5A/dm<sup>2</sup>

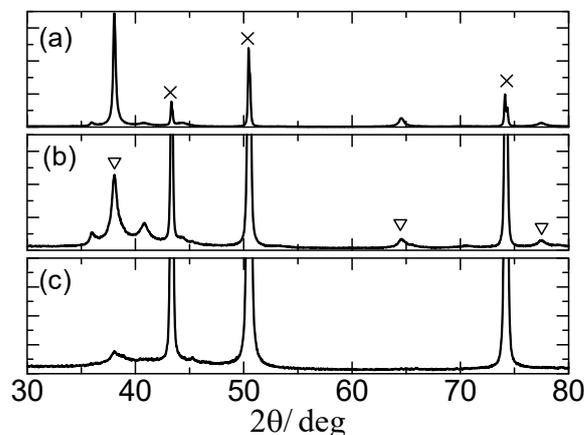


図 4 めっき皮膜の X 線回折パターン (a) 0.2A/dm<sup>2</sup>、(b) 0.5A/dm<sup>2</sup>、(c) 1.0A/dm<sup>2</sup>

図 4 は各電流密度での X線回折である。×は銅基板、▽は面心立方の銀による回折線であり、低い電流密度 ( $0.5\text{A}/\text{dm}^2$  以下) で作製した皮膜では銀のピークが明瞭に検出された。一方、電流密度が高くなる ( $1.0\text{A}/\text{dm}^2$  以上) と銀のピークが減少し、基板以外に明瞭な回折線が見られなくなった。めっき膜自体が薄くなった影響も考えられるが、ニッケルまたは硫黄の化合物が結晶性を有していないものと考えられる。

作製しためっき皮膜の各元素の化学状態を光電子分光分析で調べた。図 5 は  $0.5\text{A}/\text{dm}^2$  で作製しためっき皮膜の光電子分光分析の結果である (ニッケルのみ)。銀の  $3d_{5/2}$  は  $368.4\text{eV}$  にピークを示しており、金属状態で存在していると考えられる。一方、ニッケル  $2p_{3/2}$  には  $852\text{eV}$ 、 $856\text{eV}$  にピークが見られた ( $862\text{eV}$  はサテライトピーク)。 $852\text{eV}$  は金属状態、 $856\text{eV}$  は有機化合物塩であり、ニッケルは硫化物 ( $853\text{-}854\text{eV}$ ) として共析していないことを示している。ピーク強度比から共析したニッケルのおよそ 20%が金属状態で存在していると考えられる。

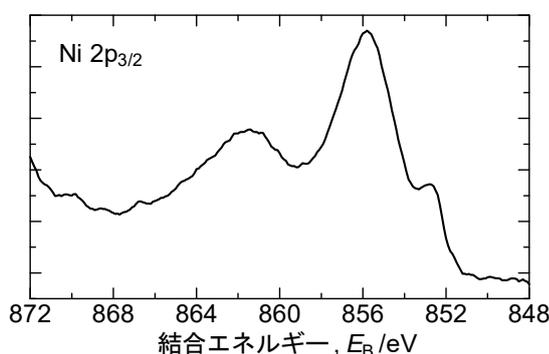


図 5 銀ニッケルめっき皮膜におけるニッケルの光電子分光スペクトル

分散めっき法による銀ニッケル合金めっきの作製を試みた。比重差が大きくニッケル粒子が沈殿するため強い攪拌状態でめっき処理したが、攪拌が強くなるほどニッケル粒子の取り込みが起りにくくなった。沈殿することを利用して静置状態でめっきをすると  $0.1\sim 0.2\text{A}/\text{dm}^2$  で  $1\sim 3\text{wt}\%$  のニッケル粒子の共析が確認された。図 6 は  $0.1\text{A}/\text{dm}^2$  で作製したニッケル粒子複合めっきの断面観察の結果である。銅基材上に  $1\mu\text{m}$  の銀めっきを施したものに銀ニッケル分散めっきを施したもので、表面付近に球状のニッケル粒子の共析が確認された。多量のニッケルが分散しためっきを得ることができなかつ

たが、本法を用いることでニッケル粒子分散めっき皮膜が得られることが分かった。

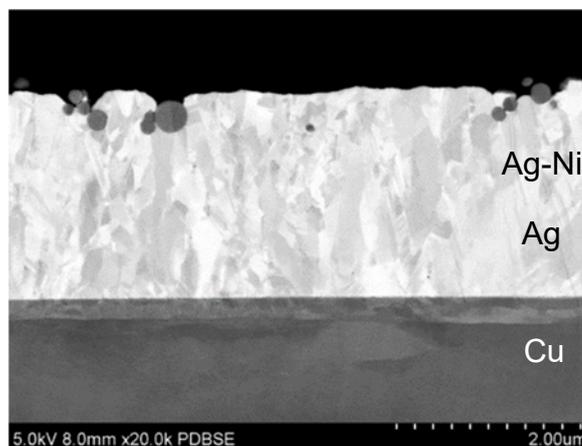


図 6 銅基材上に銀めっきを  $1\mu\text{m}$  処理したものに銀ニッケル分散めっきを  $1\mu\text{m}$  施したサンプルの断面観察結果

#### 4. 結言

銀めっきの耐摩耗性の向上を目的に新しい銀ニッケル合金めっき浴を検討した。5,5-ジメチルヒダントインとチオ尿素を複合しためっき浴においてニッケルの共析が認められた。共析したニッケルの一部が金属状態で存在していることが明らかとなった。ニッケルナノ粒子による分散めっきではめっき方法を工夫することで分散めっき皮膜を作製できた。

#### 謝辞

本研究は令和元年度 内藤科学技術振興財団の研究助成金の交付により遂行することができました。この場を借りて御礼申し上げます。

#### 参考文献

- 1) 秦朋美：表面技術、**70**[9], pp.441-445(2019)
- 2) 青木薫：合金めっきⅢ、p.65, 槇書店(2002)
- 3) M. Matsunaga, A. Ablimit, Y. Tsuru, K. Hosokawa: *DENKI KAGAKU oyobi KOGYO BUTSURI KAGAKU*, **61**[10], pp.1200-1205(1993)
- 4) H. Eom, B. Jeon, D. Kim, B. Yoo: *Mater. Trans.* **51**[10], pp.1842-1846(2010)
- 5) A. Liu, X. Ren, B. Wang, J. Zhang, P. Yang, J. Zhang and M. An: *RSC Adv.*, **4**[77], pp.40930-40940(2014)
- 6) 朝川隆信、鎗田聡明：表面技術、**50**[1], pp.68-71(1999)

## イミプラミンおよびデシプラミンの化学修飾

林英樹、小川匡之\*、妹尾洋\*、石垣友三、小田三都郎

三環系抗うつ薬として知られているイミプラミン (**Imip**, 図 1(a)) およびその活性代謝物であるデシプラミン (**Desi**, 図 1(a)) は、ジフェニルアミンのベンゼン環同士がエチレンで架橋している化学構造をしているため、医薬関連のみならず、色素などの様々な分野における機能性材料への展開も期待できる。そこで、**Imip** および **Desi** の化学修飾による機能性材料への展開を目的として研究を行った。

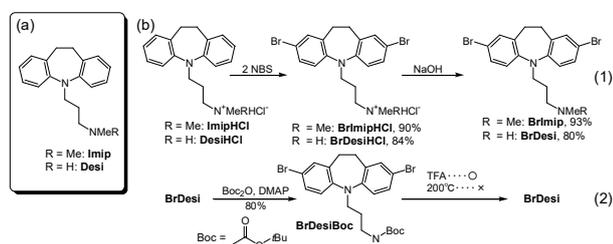


図 1 (a)Imip および Desi の化学構造および(b)ImipHCl および DesiHCl からの種々のジブロモ体への合成経路

**Imip** および **Desi** の化学修飾として、まず、ジブロモ体への変換を図 1(b)の要領で行った。出発物質として、市販の塩酸塩 (**ImipHCl** および **DesiHCl**) を用いた。**BrImipHCl** および **BrDesiHCl** は、原料化合物と NBS との反応により合成した。また、これらのジブロモ体は塩基との反応によりアミン化合物 (**BrImip** および **BrDesi**) へと変換できた (図 1(b)式(1))。さらに、**BrDesi** から **BrDesiBoc** を誘導した (図 1(b)式(2))。

ジブロモ体の化学構造は、対応する質量数の位置に分

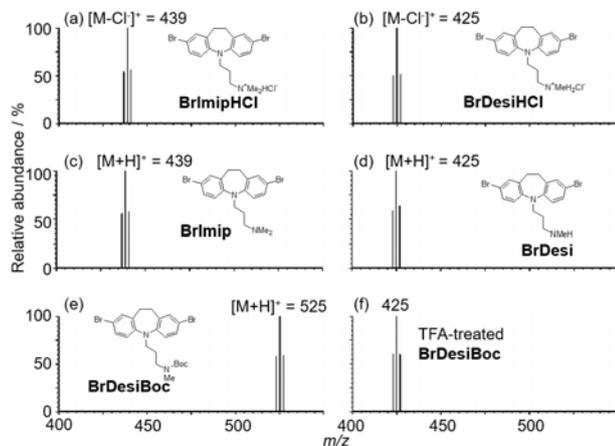


図 2 各ジブロモ体の ESI-MS

子量 2 おきに 1 : 2 : 1 の強度比でシグナルが観測されたところからも確認できた (図 2)。 **BrDesiBoc** は、熱による Boc の脱離は起こらなかったものの、TFA との反応では Boc の脱離による **BrDesi** の生成が確認できた (図 2(f))。

**BrImip** および **BrDesiBoc** は、Ni 錯体との反応により重合反応が進行し、対応するポリマー (**PImip** および **PDesiBoc**) へと変換できた (図 3 式(3))。合成の結果を表 1 に示す。**PImip** および **PDesiBoc** はクロロホルムや THF に高い溶解性を示した。また、**PDesiBoc** は、TFA による脱 Boc 化による **PDesi** への変換が可能であった (図 3 式(4))。 **PDesi** の溶解性は **PImip** や **PDesiBoc** のそれよりも低かった。

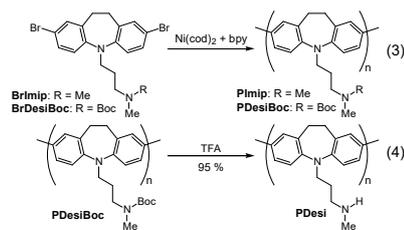


図 3 **Imip** および **Desi** を主鎖に持つポリマーの合成経路

表1 重合の結果

R	モノマー	ポリマー	収率%	$M_w \times 10^{-3}$ <sup>a</sup>	$M_n \times 10^{-3}$ <sup>a</sup>	$M_w/M_n$
Me	<b>BrImip</b>	<b>PImip</b>	62	2.6	2.1	1.2
Boc	<b>BrDesiBoc</b>	<b>PDesiBoc</b>	90	10.1	6.5	1.5

<sup>a</sup> ポリスチレン換算 GPC、 溶離液=THF

ポリマーの特性を表 2 に示す。ここに示した通り、ポリマーの吸収極大波長はモノマーのそれよりも長く、ここからも重合反応の進行が確認できた。

表2 合成したポリマーの特性

R	ポリマー	UV $\lambda_{max}$ / nm <sup>a</sup>	FL $\lambda_{max}$ / nm <sup>a,b</sup>	対応する単量体	UV $\lambda_{max}$ / nm <sup>a</sup>
Me	<b>PImip</b>	321	410	<b>Imip</b>	256
H	<b>PDesi</b>	321 <sup>c</sup>	406 <sup>c</sup>	<b>Desi</b>	259
Boc	<b>PDesiBoc</b>	321	404	<b>DesiBoc</b>	259

<sup>a</sup> クロロホルム溶液 <sup>b</sup> UV  $\lambda_{max}$  で励起 <sup>c</sup> CHCl<sub>3</sub> 可溶部

これらの結果は、**Imip** や **Desi** から種々の化学修飾による機能化が可能であることを示しており、バイオマテリアルとの複合化が可能な材料など、さらなる機能性材料の開発が期待できる。

掲載誌 : *Medical Mass Spectrometry*, **44** [1], pp. 50-57 (2020)

Chemical Modification of Imipramine and Desipramine

Hideki HAYASHI, Tadashi OGAWA, Hiroshi SENO, Yuzo ISHIGAKI, and Mitsuo ODA

\*愛知医科大学

# 種々の重合度を持つフェナザシリン化合物の合成と性質

林英樹、石垣友三、小泉武昭\*

ケイ素架橋型ジフェニルアミンであるフェナザシリン (図1) は、ジフェニルアミンおよびジフェニルシランの構造を併せもつことから、機能性材料としての応用が期待される。そこで、種々の重合度を持つフェナザシリン化合物を合成し、それらの物理的・化学的特性について評価した。フェナザシリン化合物として、図1に示す各化合物を合成した。

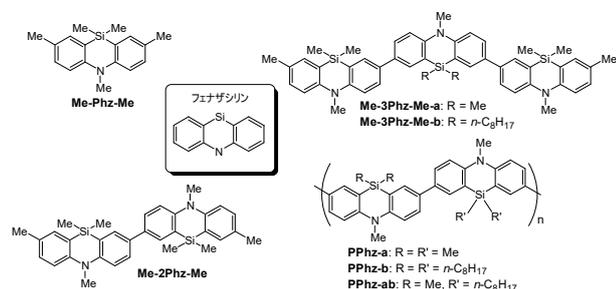


図1 フェナザシリン (枠内)および種々の重合度をもつフェナザシリン化合物の化学構造

フェナザシリン三量体の前駆体として、ジボロン酸エステル (**B-Phz-B**) を図2の方法により合成した。ボロン酸エステルへの変換により、吸収極大波長は長波長側に、蛍光極大波長は短波長側にそれぞれシフトした。

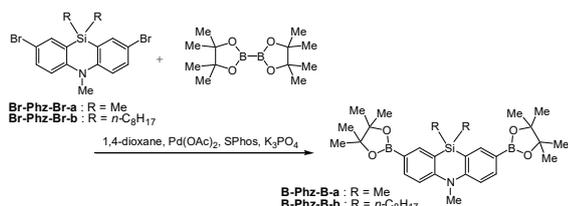


図2 **B-Phz-B** の合成経路

図3に示した方法で、**B-Phz-B** を原料とした Suzuki-Miyaura カップリング反応を行った。モノブロモフェナザシリンとの反応により、三量体 (**Me-3Phz-Me**) を、**Br-Phz-Br** との反応によりポリマー (**PPhz-ab**) を合成した。表1に種々の重合度のフェナザシリン化合物の特性を示す。重合度が増加するに従い、吸収極大波長の長波長シフトが確認できた。しかしながら、分光特性に対する側鎖の置換基の影響はほとんどなかった。

電気化学測定では、一量体 (**Me-Phz-Me**) は可逆な一段階の酸化還元対を示したのに対し、二量体 (**Me-2Phz-Me**) およびポリマー (**PPhz**) では可逆な二段階の、三量

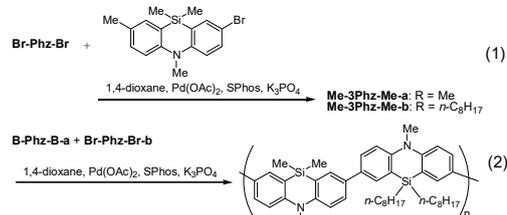


図3 **B-Phz-B** とハロゲン化フェナザシリンとの反応

表1 合成した化合物とその特性

化合物	種類	重合度	UV $\lambda_{max}$ / nm <sup>a</sup>	FL $\lambda_{max}$ / nm <sup>b</sup>	酸化電位 / V vs. Fc/Fc <sup>+</sup>		
					$E_{ox1}^{1/2}$	$E_{ox2}^{1/2}$	$E_{ox3}^{1/2}$
<b>Me-Phz-Me</b>	一量体	1	290, 336	362, 460	0.41	c	c
<b>Me-2Phz-Me</b>	二量体	2	336 <sup>d</sup>	385	0.33	0.44	c
<b>Me-3Phz-Me-a</b>	三量体	3	349	397	0.20	0.41	0.62
<b>Me-3Phz-Me-b</b>	三量体	3	350	399	0.21	0.41	0.63
<b>PPhz-a</b>	ポリマー	6.5 (1.9) <sup>d</sup>	361 <sup>d</sup>	403 <sup>d</sup>	e	e	e
<b>PPhz-b</b>	ポリマー	6.7 (1.6)	366	405	0.24	0.62	c
<b>PPhz-ab</b>	ポリマー	18.2 (1.4) <sup>d</sup>	364	404	0.26	0.67	c

[a]クロロホルム溶液 [b]UV  $\lambda_{max}$ で測定 [c] 観測されなかった [d] クロロホルム可溶部 [e] 溶解性が低く測定できなかった [f] フェナザシリンの数として計算

体 (**Me-3Phz-Me**) の場合は可逆な三段階の酸化還元対をそれぞれ示した (図4)。各化合物の酸化還元電位を比較すると、三量体とポリマーの第一酸化電位がほぼ同じであり、**Me-3Phz-Me** と **Me-2Phz-Me** の第二酸化還元がほぼ同じであった。さらに、**Me-3Phz-Me** の第三酸化電位と **PPhz** の第二酸化電位がほぼ同じであった。

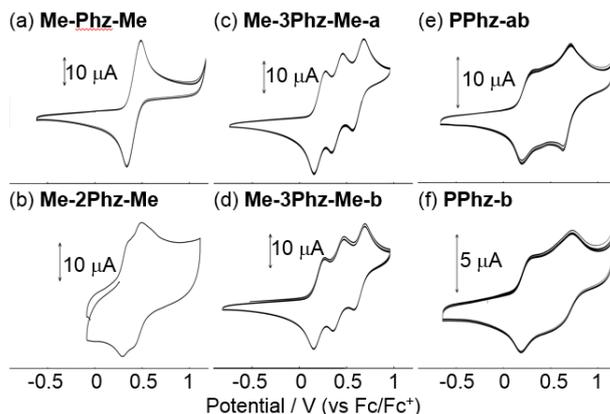


図4 各化合物のサイクリックボルタモグラム

これらの結果から、分子設計により用途に応じた様々な機能性材料が開発できる可能性が示された。

掲載誌: *ChemistrySelect*, 5 [38], pp. 11961-11967 (2020)

Preparation and Comparison of Chemical Properties of Phenazasilin Monomer, Dimer, Trimer, and Polymer

Hideki HAYASHI, Yuzo ISHIGAKI and Take-aki KOIZUMI

\*東京工業大学(現所属: 静岡理科大学)

# 動的共有結合化合物としての Bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)trisulfide の 加熱修復性を有する高分子架橋体への応用

相羽誉礼、小泉武昭\*、二村道也、岡本和明、山中基資、石垣友三、小田三都郎、  
大岡千洋、鶴岡あゆ子\*、高橋明\*\*、大塚英幸\*

「動的共有結合(Dynamic Covalent Bond ; DCB)」は、一定条件下において選択的且つ可逆的な「組み替え反応」を実現する為、近年注目を集めている(図 1)。組み替え反応を応用して、自己修復性、形状記憶性、異種材料融合等の性質を付与することが可能となり、自動車等への意匠性保持可能な塗装材料等への用途が期待できる。

Bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)disulfide (BITEMPS-S2) (図 1) が比較的温和な加熱で好気下においても可逆的な組み替え反応を実現し、BITEMPS-S2 部位を架橋点として架橋体に導入した際、自己修復性を付与出来ることが知られている。一方、BITEMPS-S2 に対して硫黄が 1 個増加した trisulfide 結合系類縁体である BITEMPS-S3 (図 1) は、BITEMPS-S2 を合成する際に副生成物として得られるが、その性質は不明であった。本論文では、DCB 化合物としての BITEMPS-S3 の性質と自己修復性材料への応用について述べた。

まず、大気安定な 2 種類のラジカル(thiyl or dithiyl radical)によって駆動し、硫黄数不均化反応を起こす BITEMPS-S3 の DCB としての性質を明らかにした。続いて、trans/cis 体間の異性化反応では比較的高いエネルギー差が見られたことから立体障害効果を確認した。ヘキシルメタクリレート架橋体をラジカル重合によって合成する際、連鎖移動反応は disulfide 結合よりも trisulfide 結合の方が起こり易いことから、作製される架橋体の結合交換性は BITEMPS-S3 を含む架橋体の方が低いことを応力緩和測定から確認した。結果として、BITEMPS-S3 のメタクリレート系架橋体の自己修復性は温度・時間依存性でも BITEMPS-S2 と比較して僅かに低下するが、一方で BITEMPS-S2 と同等の自己修復性を持つことを明らかにした(図 2)。

以上より、BITEMPS-S2 だけでなく BITEMPS-S3 も温和

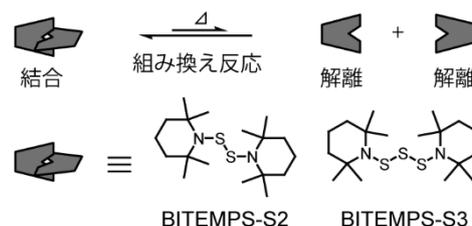


図 1 DCB の組み替え反応と BITEMPS-S2 及び BITEMPS-S3

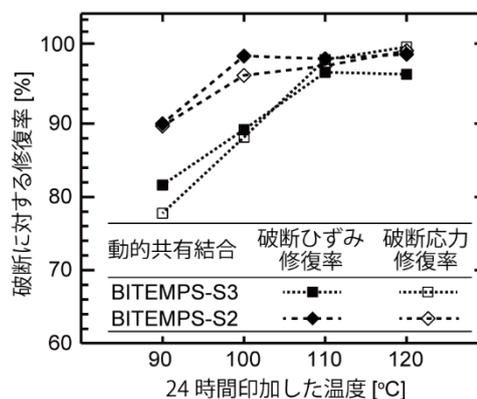


図 2 BITEMPS-S2 または BITEMPS-S3 を 5 mol% の割合で架橋点に含む架橋ポリヘキシルメタクリレートにおける自己修復性の比較

な条件で駆動する DCB であることを証明し、簡易な加熱条件で自己修復性を発現できる化合物であることを明らかにした。

掲載誌: *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2**[9], pp. 4054-4061 (2020)

Use of Bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)trisulfide as a Dynamic Covalent Bond for Thermally Healable Cross-Linked Polymer Networks

Motohiro AIBA, Take-aki KOIZUMI, Michinari FUTAMURA, Kazuaki OKAMOTO, Motoshi YAMANAKA, Yuzo ISHIGAKI, Mitsuo ODA, Chihiro OOKA, Ayuko TSURUOKA, Akira TAKAHASHI and Hideyuki OTSUKA

\*東京工業大学、\*\*神奈川大学

## 浸透探傷検査法を用いた CFRP 積層板の微視的損傷の観察

深谷聡、児島澄人、夏目勝之

炭素繊維強化プラスチック（CFRP）に繰り返し引張り荷重が加わるとトランスバースクラックやスプリッティングと呼ばれる微視的損傷が発生し、これらが強度低下の要因である層間剥離の起点となりうるため、その発生及び進展挙動の解明が喫緊の課題となっている。従来、微視的損傷の観察には軟 X 線透過法等様々な手法が用いられてきたが、機器の導入コスト、安全性、高度な熟練技術を要するなど課題を有していた。そこで、本研究において筆者らは安価かつ簡便に表面探傷が可能な浸透探傷検査法を CFRP 表面に適用して、微視的損傷の観察を行った。

本研究で使用した試験片の積層構成を図 1 に示す。円孔を有する CFRP 試験片に静的引張試験で得られた最大荷重値の約 94% である 15 kN を繰り返し最大荷重値として応力比  $R=0.1$ 、サイクル数を 100 サイクルで繰り返し引張試験を行った。繰り返し荷重を加えた後、蛍光浸透探傷検査法を試験片表面に適用した時の顕微鏡画像を図 2 に示す。蛍光浸透探傷検査法を適用することでトランスバースクラックやスプリッティングが発生している様子が確認でき、これまで検出が困難であった微視的損傷を明瞭に検出できることを示した。

図 2 の A-A 断面をダイヤモンドカッターで切断し、その断面に蛍光浸透探傷検査法を適用した画像が図 3 である。内部にもスプリッティングが生じており、さらにスプリッティングに層間剥離が接続して生じている様子が確認されたことから、これらの微視的損傷は相互に影響を及ぼして発生しているとみられる。また、スプリッティングは円孔のような一様な応力分布を遮る空洞が存在するとその断面を投影して内部の  $0^\circ$  繊維層を進展することを明らかにした。さらに、内部の  $90^\circ$  繊維層ではトランスバースクラックが発生していることも確認した。

このように、CFRP に蛍光浸透探傷検査法を適用することで迅速かつ簡便に表面損傷部位の特定をすることが可能になる。また、内部損傷の検出に有用な超音波探傷法等と併用することで CFRP の表面から内部に至るまでの損傷の早期発見につなげていくことが可能となり得る。

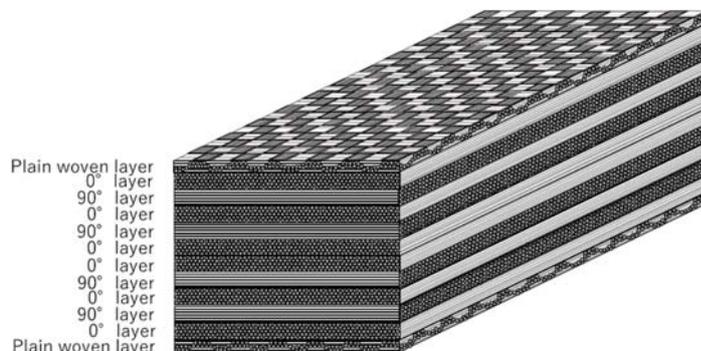


図 1 試験片の積層構成

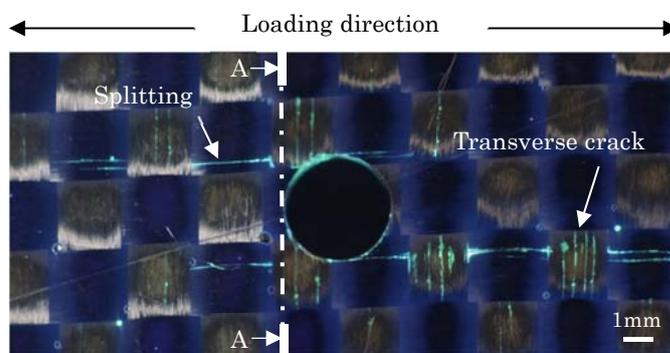


図 2 浸透探傷検査法適用後の CFRP 表面の顕微鏡画像

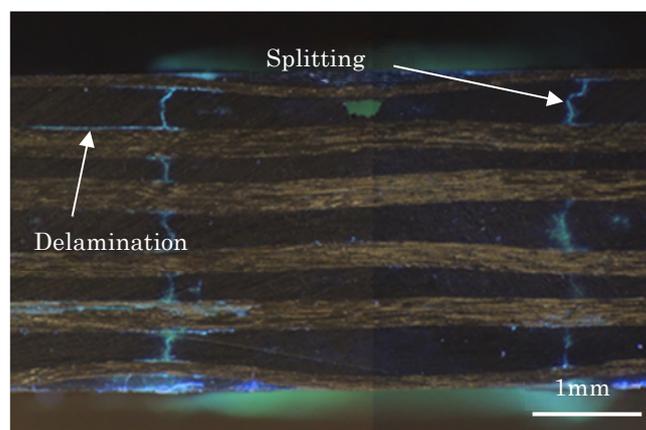


図 3 図 2 の A-A 断面の顕微鏡画像

掲載誌: 日本機械学会論文集, **86**[888], 20-00191 (2020)  
 Observation of CFRP microscopic damages by penetrant testing  
 Satoshi FUKAYA, Sumito KOJIMA and Masayuki NATSUME

## 分光分析装置および方法

宮田康史、平泉健一\*、小田究

### 1. 発明の背景

農産物の食品表示情報は消費者の信頼を確保するうえで重要である。また、野菜や果物のブランド化が進むにつれ、含有組成や濃度にも関心が高くなっている。例えば高品質ミカンには、糖度が12.0%を超え、酸度が1.0%以下とされ、販売時にそれらを数値化して表示している。出荷時にこれらを計測することが必要であるため、迅速かつ安価に糖度と酸度が計測できる手法を開発した。

### 2. 発明の内容

ミカンなど果実については集荷場に集まる数が多いことや商品に傷をつけないために光センサーによる非破壊測定で全数検査を行うことになる。特に内部品質となる糖度の計測では適度な透過性と反射特性が必要となるため800nm~1200nm帯における溶質の電子吸収遷移による吸収・透過を利用することとした。

700nm~1100nmにおける濃度を変えたショ糖およびクエン酸水溶液の吸光度を測定した。ショ糖およびクエン酸の吸収波長は950nm~1000nmにあり両者が接近しているため吸光度から溶液種を特定して濃度を計測することは難しいことがわかった。そこで糖と酸それぞれの濃度計測を可能にするために電磁波を利用した新しい分光法を開発した。水溶液に電磁波を照射することで溶質の周囲を取り囲んでいる水分子に電磁波のエネルギーを吸収させ、近接する溶質に一部のエネルギーが移行することによって生じる近赤外光の吸光度の変化を利用した。電磁波の吸収量や吸収波長は溶質分子とその濃度により異なるため、近赤外光の吸光度が溶質と濃度に依存した変量となる。

開発手法を実証するため、被測定試料に2.45GHzのマイクロ波を照射し、直交して近赤外光を照射した。透過した近赤外光を測定して吸光度を求めた。試料は各種溶質の濃度を変えて溶解させた水溶液とした。マイクロ波照射後、吸光度を一定時間ごとに測定し、時間変化を記録した。

図1および図2に示すようにマイクロ波照射後、1.5秒後からクエン酸、ショ糖それぞれの濃度における吸光度に差が生じている。従来の近赤外のみを用いる測定法

では吸光度スペクトルの差は少なかったが、マイクロ波照射を行うことで溶質や濃度に依存する差を明確に確認することができ、マイクロ波照射効果を実証することができた。

### 3. 発明の効果

この発明はショ糖やクエン酸溶液に限定されるものではなく、懸濁液や果汁、生体液、化学工業の原材料や製品など幅広く適用することができる。また、実証では溶液を石英容器に入れて、マイクロ波と近赤外光を透過させたが、電磁波印加と分光測定が同時に行えるプローブを用いることも可能である。こうして汎用性の広い計測手法を提供することが可能となった。

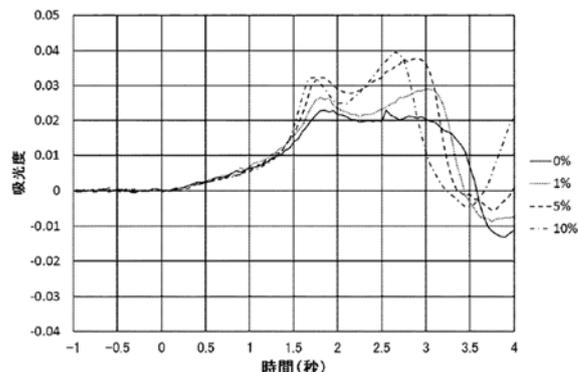


図1 マイクロ波照射後のショ糖水溶液吸光度変化

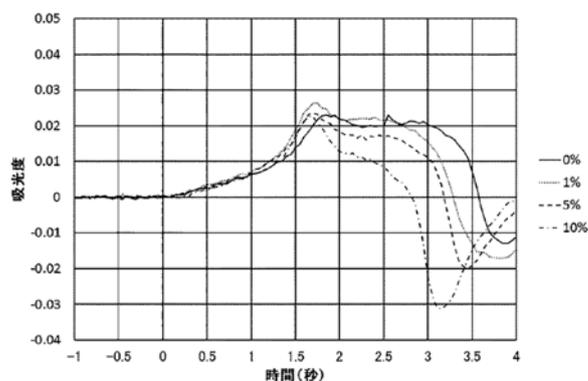


図2 マイクロ波照射後のクエン酸水溶液吸光度変化

出願番号：2015-114639（出願日：2015年6月5日）

特許番号：6687217（登録日：2020年4月6日）

出願人：三井金属計測機工株式会社、名古屋市

\* 三井金属鉱業株式会社

# 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

吉村圭二郎、中野万敬

樹脂材料は多孔質化することにより、柔軟性、軽量性、断熱性等を付与することができるため、これを利用した様々な工業製品が開発されている。多孔質化の1つの手法であるスパーサー法においては、プレポリマーに水溶性粒子を混合し、硬化後にこれを水洗して除去することで、連続空孔を有した樹脂の作製を行う。我々はこの手法を応用し、空孔のサイズが特定方向に向かい徐々に変化する多孔質樹脂の作製手法を考案した。

一般に流体内の粒子の沈降速度は粒子径の二乗に比例する。これを利用し、粒子径が異なる大小二種類の水溶性粒子を、溶媒により十分に粘度を低下させたプレポリマーに同時に添加し攪拌することで、プレポリマー下部にこれらの水溶性粒子が規則的に傾斜して分布した沈殿層が形成される。これを硬化させた後に、水溶性粒子を溶出除去することで、空孔サイズが傾斜して分布した多孔質樹脂が作製できる(図1)。

図2に本手法で作製した傾斜多孔質シリコン樹脂、およびスパーサーに用いた平均粒子径700  $\mu\text{m}$ の塩化ナトリウム粒子、200  $\mu\text{m}$ のグラニュー糖粒子の写真を示す。傾斜多孔質シリコン樹脂の大径空孔側、小径空孔側にそれぞれ塩化ナトリウム粒子、グラニュー糖粒子と同程度のサイズの空孔が付与され、これらの比率が材料内部で徐々に変化していることがわかる。このような傾斜空孔を有した材料が圧縮される際には、低圧縮率では大径空孔側が、高圧縮率では小径空孔側が主に変形することがわかっている。この変形領域の移動により、傾斜多孔質樹脂は高圧縮率において応力が急激に増加する、均一材料とは異なる圧縮特性を有することがわかっている。

また、これに炭素材料を複合化することで、導電性を有した傾斜多孔質複合材が作製できる。この傾斜多孔質複合材の電気抵抗率は圧縮変形時に減少するため、ひずみセンサ材料として用いることができる。傾斜多孔質複合材の電気抵抗率は、均一な空孔が導入された多孔質複合材と比較し、高圧縮率において大きく減少することがわかっている(図3)。これには上述した圧縮時の変形領域の移動が影響していると考えられる。この特性を利用することで、傾斜多孔質複合材を用いた、広い圧縮率の範囲において精度の高いセンシングが可能とみられる。この特性を利用することで、傾斜多孔質複合材を用いた、広い圧縮率の範囲において精度の高いセンシングが可能とみられる。

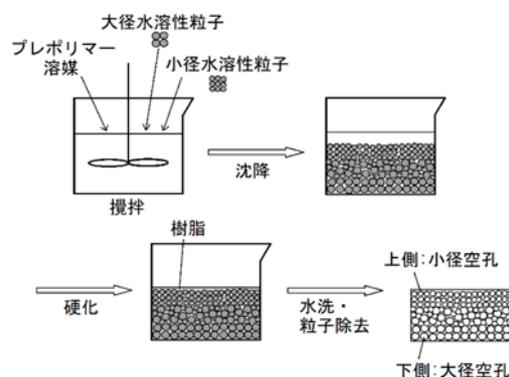


図1 傾斜多孔質樹脂の作製方法

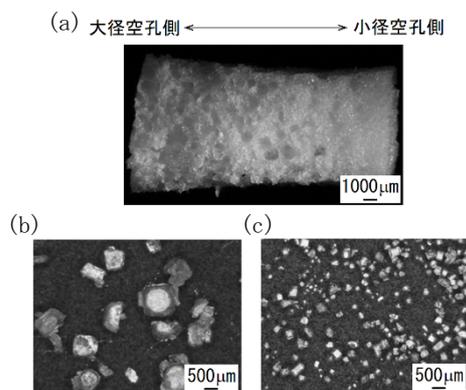


図2 本手法で作製した(a)傾斜多孔質シリコン樹脂、および作製に用いた(b)塩化ナトリウム粒子、(c)グラニュー糖粒子

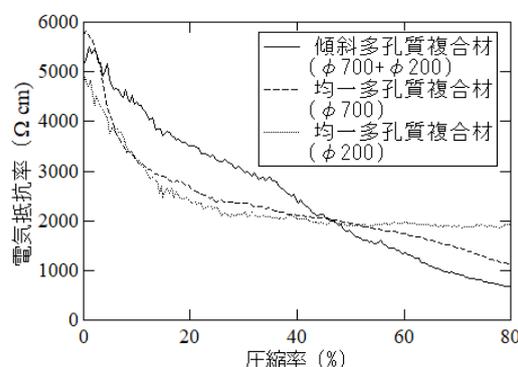


図3 傾斜多孔質複合材の電気抵抗率変化

出願番号：2016-172638 (出願日：2016年9月5日)

特許番号：6802956 (登録日：2020年12月2日)

出願人：名古屋市

名古屋市工業研究所研究報告No.106

令和3年11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

