

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.99

2 0 1 4

名古屋市工業研究所

名古屋市工業研究所

研究報告

No. 99(平成 26 年)

目次

論文

1. X線CTによる3D形状測定およびモデリングと3Dプリンタへの活用
..... 岩間由希、飯田浩史、近藤光一郎、真鍋孝顕..... 1
2. 広域周波数の電磁波に対応した材料特性及び製品評価技術の開発
—ミリ波を用いた材料特性及び製品評価技術—
..... 小田究、宮田康史、二村道也、村瀬真、竹内満..... 5
3. 熱物性評価技術の向上に関する研究
..... 高橋文明、間瀬剛、近藤光一郎、梶田欣..... 9
4. SUS304への銅ストライクめっきが及ぼす密着性への影響
..... 三宅猛司、浅野成宏、加藤雅章、松本宏紀、山田隆志..... 13
5. 有機電子部材の開発
..... 林英樹、名倉あずさ、石垣友三、山中基資、村瀬真..... 17
6. 名古屋市堀川護岸の防汚に関する実地試験
..... 小野さとみ、岸川允幸、柘植弘安、川瀬聡..... 21
7. 酸化タンゲステン光触媒に利用可能な新規助触媒の探索
..... 岸川允幸、柘植弘安、川瀬聡、小野さとみ..... 25
8. チタンアルコキシドからの炭素複合酸化チタン粉体の合成と光触媒活性の評価
..... 川瀬聡、岸川允幸、柘植弘安、小野さとみ..... 29
9. 耐熱鋼の共同分析結果および分析方法についての検討
..... 野々部恵美子、大橋芳明、柴田信行、橋井光弥、小野さとみ..... 33

技術ノート

1. 溶接ビード外観評価装置によるアンダカットの評価
..... 山田博行、毛利猛、川尻欽二、夏目勝之、岡東寿明、山田隆志..... 39

既発表論文抄録

1. 微粒子酸化チタンの水中分散に関する液面プラズマの影響
..... 岡真佐人、浅野浩志、北原路郎、中田悟、伊藤美智子、高島成剛、浅見悦男、青木猛、
山口浩一、村瀬由明..... 42
2. 展示および教育分野への3次元データの活用方法の検討
..... 岩間由希、西本昌司、真鍋孝顕、近藤光一郎、門脇誠二、山中敦子..... 43

3.	読み取り用光源を持つシート型スキャナの実現に向けた検討 村瀬真、板垣元士、宮林毅、林英樹、中茂樹、岡田裕之.....	44
4.	種々の置換基を有するポリ（フェナザシリン）の合成と性質 林英樹、中尾秀信、宮林毅、村瀬真.....	45
5.	連続向流泡沫分離法による塩酸溶液からの金の分離回収 －泡径と塔径の分離への影響－ 木下武彦、石垣友三、柴田信行、秋田重人、近藤浩之、二井晋.....	46
6.	低抵抗ポリスチレンモノリスカラムによる低圧高速液体クロマトグラフィーを用いた高塩酸濃度域での金属 イオンと界面活性剤の相互作用評価 平野友彦、北川慎也、大谷肇、木下武彦、石垣友三、柴田信行、二井晋.....	47

Research Reports
of
Nagoya Municipal
Industrial Research Institute

No. 99(2014)

CONTENTS

Papers

1. Application of 3D Measurements and Modeling by X-ray CT to 3D Printing
..... Yuki IWAMA, Kouji IIDA, Koichiro KONDO and Takaaki MANABE..... 1
2. Development of Evaluation Technics in Material Properties and Industrial Productions Related on Electromagnetic Wave of Wide Frequency Range
- Evaluation Technics in Material Properties and Industrial Productions Related on Millimeter-Wave -
.. Kiwamu ODA, Yasushi MIYATA, Michinari FUTAMURA, Makoto MURASE and Mitsuru TAKEUCHI..... 5
3. Development of Technique for Measuring Thermophysical Properties
..... Fumiaki TAKAHASHI, Tsuyoshi MASE, Koichiro KONDO and Yasushi KAJITA..... 9
4. Effect on the Adhesion of Copper Strike Plating on SUS304
.. Takeshi MIYAKE, Narihiro ASANO, Masahiro KATO, Hiroki MATSUMOTO and Takashi YAMADA..... 13
5. Development of Materials for Organic Device
..... Hideki HAYASHI, Azusa NAGURA, Yuzo ISHIGAKI, Motoshi YAMANAKA and Makoto MURASE..... 17
6. Field Test for Anti-dirt on the River-wall of the Hori River in Nagoya
..... Satomi ONO, Nobuyuki KISHIKAWA, Hiroyasu TSUGE and Satoru KAWASE..... 21
7. Search of the New Co-catalyst Available for Tungsten Oxide Photocatalyst
..... Nobuyuki KISHIKAWA, Hiroyasu TSUGE, Satoru KAWASE and Satomi ONO..... 25
8. Preparation of Carbon Composite TiO₂ Powder Derived from Titanium Alkoxide and Evaluation of its Photocatalytic Activity
..... Satoru KAWASE, Nobuyuki KISHIKAWA, Hiroyasu TSUGE and Satomi ONO..... 29
9. Results of Co-operative Analysis of Heat-resistant Steel and Investigation of Analytical Method
..... Emiko NONOBE, Yoshiaki OHASHI, Nobuyuki SHIBATA, Mitsuya HASHII and Satomi ONO..... 33

Technical Note

1. Evaluation of Undercut using Appearance Evaluation System for Weld Bead
..... Hiroyuki YAMADA, Takeshi MOHRI, Koji KAWASHIRI, Masayuki NATSUME,
Kazuaki OKATO and Takashi YAMADA..... 39

Abstracts of Papers Published in Other Formals

1. Effect of Plasma on Liquid Surface on an Aqueous Dispersion of Titanium Dioxide Nanoparticles
..... Masato OKA, Hiroyuki ASANO, Michiro KITAHARA, Satoru NAKATA, Michiko ITO,
Seigo TAKASHIMA, Etsuo ASAMI, Takeshi AOKI, Koichi YAMAGUCHI and Yoshiaki MURASE..... 42
2. Application of Three Dimensional Data to Science Education and Exhibits
..... Yuki IWAMA, Shoji NISHIMOTO, Takaaki MANABE, Koichiro KONDO,
Seiji KADOWAKI and Atsuko YAMANAKA..... 43

3.	Approaches to Realizing Sheet-Type Scanner with Scanning Light Source Makoto MURASE, Motoshi ITAGAKI, Takeshi MIYABAYASHI, Hideki HAYASHI, Shigeki NAKA and Hiroyuki OKADA.....	44
4.	Preparation and Properties of Poly(Phenazasiline) with Various Substituents Hideki HAYASHI, Hidenobu NAKAO, Takeshi MIYABAYASHI and Makoto MURASE.....	45
5.	Selective Recovery of Gold(III) via Continuous Counter-current Foam Separation from Hydrochloric Acid Solution - Effects of Foam and Column Sizes on Separation Performance - Takehiko KINOSHITA, Yuzo ISHIGAKI, Nobuyuki SHIBATA, Shigendo AKITA, Hiroyuki KONDOU and Susumu NII.....	46
6.	Evaluation of Interactions Between Metal Ions and Nonionic Surfactants in High-concentration HCl using Low Pressure High Performance Liquid Chromatography with Low-flow-resistance Polystyrene-based Monolithic Column Tomohiko HIRANO, Shinya KITAGAWA, Hajime OHTANI, Takehiko KINOSHITA, Yuzo ISHIGAKI, Nobuyuki SHIBATA and Susumu NII.....	47

X線CTによる3D形状測定およびモデリングと 3Dプリンタへの活用

岩間由希、飯田浩史、近藤光一郎、真鍋孝顕

Application of 3D Measurements and Modeling by X-ray CT to 3D Printing

Yuki IWAMA, Kouji IIDA, Koichiro KONDO and Takaaki MANABE

Abstract: We studied the application of three dimensional (3D) data, with 3D scanning, geometric model creation, and 3D printing. We merged both the data measured by X-ray CT and the data formed by CAD, so we were able to create new models that were suitable for 3D printing.

1. はじめに

近年、高性能なコンピュータの普及やソフトウェアの進歩により、高精細な画像や3次元(3D)の立体形状データなど大容量データも、市販のコンピュータ程度で作成・処理が可能となってきた。そのような中で、当所では図1のように3次元データを活用した試作支援に取り組んでおり、3次元CADモデルを中心として、その取得(描画・スキャン)から利用(解析・造形など)まで様々な装置・技術を充実させてきた。例えば化石試料をX線CT装置で3Dスキャンし造形することで、効果的な展示方法の検討などを実施している¹⁾。個々の装置を導入していく中で、各装置の単独使用だけでなく連携することで工学的な可能性が広がった様々な事例を蓄積してきた。本稿ではそれらの中から、形状データの取得、そのデータを用いた形状モデル作成、そして造形と検証までの一連の流れを取り上げ報告する。

2. 使用装置とその特徴

今回の測定・データ作成・造形に使用した機器・ソフトウェアは以下のものである。

【X線CT装置】TOSCANER-32252 μ hd(東芝ITコントロールシステム製)

【X線CTデータ処理ソフト】VG Studio MAX (Volume Graphics製), Simpleware (Simpleware製)

【形状データ編集ソフト】Magics (Materialise製)

【CAD描画ソフト】solidworks (Dassault Systèmes SolidWorks製)

【3次元造形機】Fortus 400mc-L (Stratasys製)

【非接触3次元デジタル】ATOS III Triple Scan, ATOS Professional (GOM製)

X線CTは、X線の高い透過能力を活かして試料内部や隠れた部分の情報までを非破壊で取得できる利点を持つ装置である。当所では2009年度に装置を導入し、電子機器内部の断線調査や、金属・樹脂試料などの内部欠陥(ポイド)の調査などに多く使用している。

X線CTはコンピュータ上に3次元的数据を作成し観察・評価に利用できる装置であるので、当所ではこれを3次元形状計測ツールとしても活用している。

一方3次元造形機(3次元プリンタ、RP(Rapid Prototyping))は、3次元の形状モデルを作製する装置である。コンピュータ上のバーチャルモデルを元に、実際に手に取れる実物モデルを制作するものであり、形状確認や機能検証などに非常に効果的なツールとして、近年大きく注目されている。通常のプラスチック製品の製造と異なり金型が不要であるので、高速・低コストで造形でき、また金型形状の制約がないため造形形状の自由度が非常に高いという利点がある。なお、最初の3次元造形手法(光造形法)の特許出願は元当所職員の小玉秀男氏によるものである。

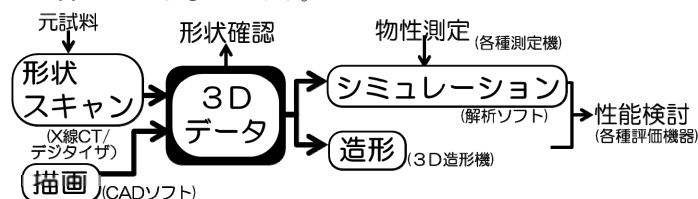


図1 3D試作支援の概要

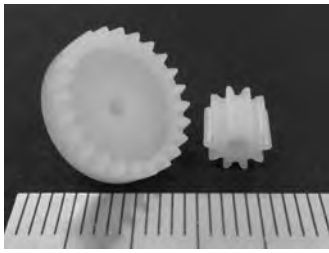


図2 形状取得の元試料 ※写真の1目盛1mm

当所では熱溶解積層法 (FDM) タイプの造形機を2010年度に導入し、試作支援に活用している。他のタイプの造形機と異なり、ABS など実製品に用いられる樹脂での造形が可能のため、強度・耐熱性などが求められる実際の性能試験にも使用できることが特長である。

本稿では、図2に示す試料 (樹脂製の小さなギア) からの形状データ取得とその利用の流れを対象に報告する。

3. X線CTによる3次元形状取得

最近ではシミュレーションや造形技術が普及してきているが、それらのためにはまず3次元データを用意しなければならない。CAD 図面の無いものについては、現物を3次的に形状測定しCAD化する手順が必要になる。

図3に、試料のX線CT装置での測定結果を示す。試料サイズが約5~10mmとかなり小さかったこと、樹脂製でありX線の吸収量が比較的少なかったことから、X線の管電圧50kV、電流80 μ A、xyz各方向の画素は約0.1mmという設定でCT撮影を実施したところ、試料形状をはっきりと取得することができた。

CTデータから、他のCADソフトや造形で扱える3次元形状データを出力する際には、対象物と周囲 (空気や固定具) との境界が明確であることが重要なポイントとなる。ノイズが多かったりX線の透過量が不十分だったりといった測定では、その境界があいまいとなり、出力するデータにも大きな悪影響を与えてしまう。後段階のデータ修正でもノイズ箇所を滑らかにすることはある程度

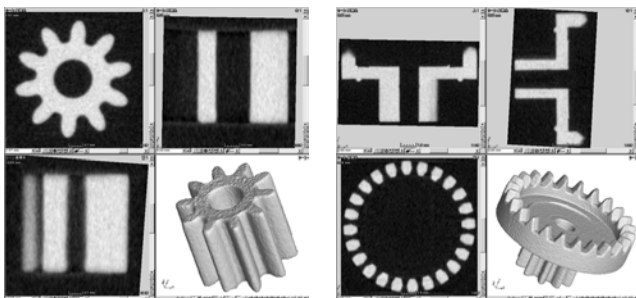


図3 X線CT測定結果

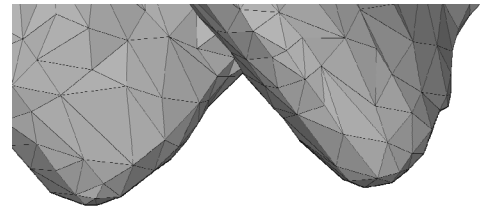


図4 表面形状の表現方法 (三角パッチの集合で表現)

可能であるが、基本的には最初の測定の時点で明瞭なデータを得よう努力することが重要である。

対象物の表面形状は図4のように三角形のパッチで敷き詰められた、STL という形式で出力し次段階へ受け渡した。三角形が細かいほど形状は詳細に表現できるが、各ソフトが実用的に取り扱えるファイルサイズに制限があることや、今回は最終的に3次元造形が目的なので造形機の表現できる精細度も考慮に入れて、図の程度に設定した。またX線CT装置自体も、検出器の画素数が1024 \times 1024と少ないため、詳細な測定には限界がある。(約10mmの試料に対し、0.05mm程度が現実的)

それぞれの次工程に適したデータ (形状表現精度・データサイズ・データ形式など) を用意することが、次工程の品質向上につながっていくため重要である。

4. 形状データの編集とCAD描画データとの融合

いったん3次元計測によりデータ化してしまうことで、現物を離れ、形状の変更や検討がコンピュータ上で容易にできるようになる。

今回は、まず取得データにノイズ低減・スムーズ化の処理を施した上で、別途CADソフトで描画した形状と一体化させ新たなギア部品形状を作成しようと試みた。大まかな流れを図5に示し、以下に詳細を述べる。

ギアは本来複雑な形状であるため、スムーズに噛み合わせるには、CADソフト上で一から描画するのは専門知識が無いと困難である。よって今回は図5(a)のように、CADソフトにおいてはギアの代わりに円筒形状を描画しておき、そこに3次元計測によって取得したギア形状を当てはめることを検討した。CADソフトの機能により、ギア自体を描画しなくても機構部の動作はおおよそ確認できた。

CAD描画した仮形状をSTL形式で出力してデータの修正・編集ソフトへ受け渡し、一方X線CTデータから作成したギアのSTLデータも同ソフトに読み込んだ。ソフト

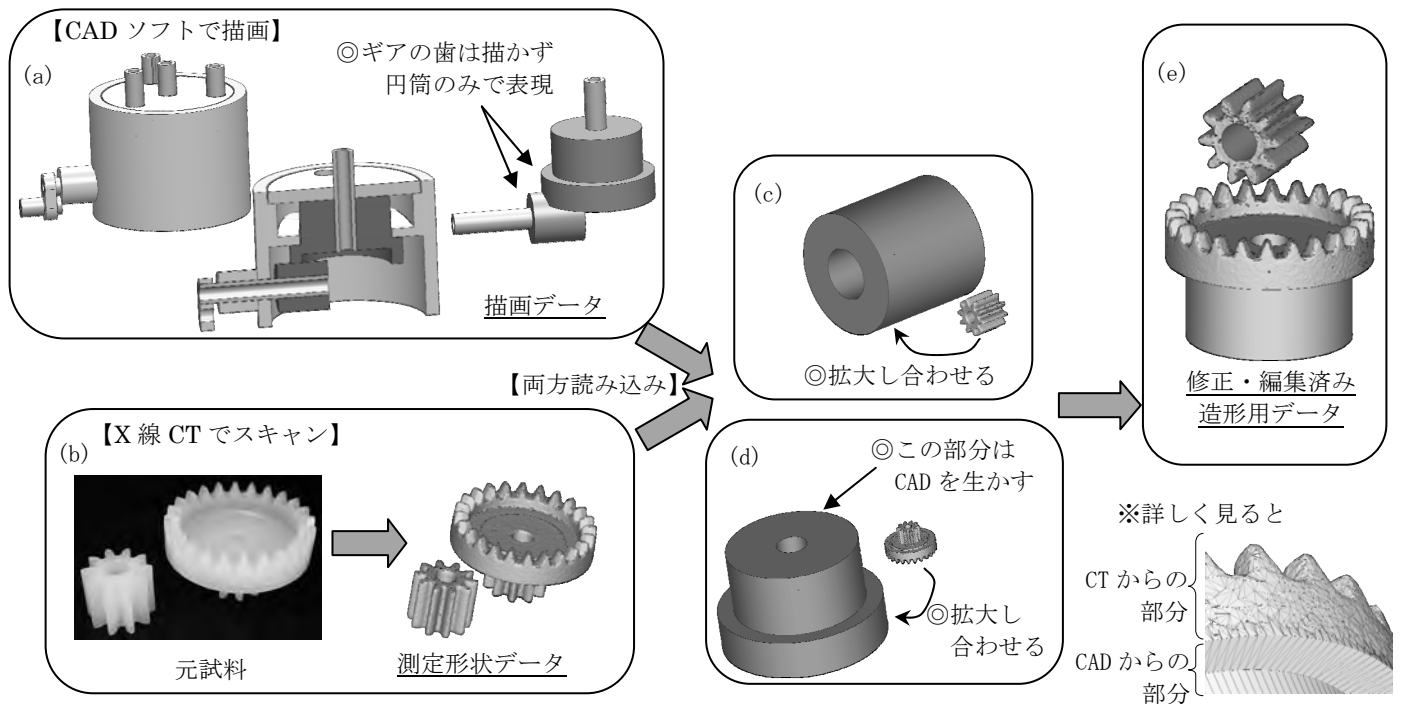


図5 形状データの作成・編集と統合の流れ

(a) 全体を描画 (b) ギア形状を元試料からスキャン (c)(d) 描画データとスキャンデータを統合 (e) ギア部造形用完成データ

上でギアの形状データを拡大・位置合わせし、目標形状に合わせた。(図 5(c)) 目標形状の一部は元試料の形状と大きく異なっていたため、その部分は CAD 描画データを生かし、測定データと描画データを一体化させる処理を実施した。(図 5 (d))

このように、3 次元データの作成は複数の手段を使い分けることで作成可能範囲を広げることができる。そのためにはそれぞれの手法の特徴を理解し利点を活かすことが重要であると言える。

5. 3次元造形と造形物の検証

前項で作成した各部品の形状データを全て STL 形式で保存し、3次元造形機で実物モデルを作製した。

3次元造形機には様々なタイプが存在するが、図6のように輪切り形状を1層ずつ積み上げて立体物を作製する原理は共通である。よって各層毎のデータが十分に形状を表現しているかチェックすることが、優れた造形物を得るためには必要であり、それには知識と経験も必要である。

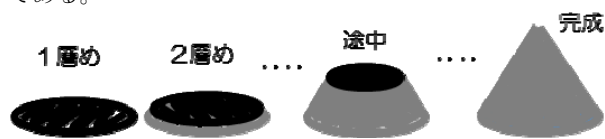


図6 3Dプリンタの原理 (1層ずつ積み重ね)

3次元造形機では本来、図7(a)のように全体が組み合わさった状態のモデルでも一度に造形することが可能である。各部品の間隙を「サポート材」という後から除去できる材質で造形しておくことで、組み合わさった形状でも造形することが可能である。今回のモデルについては、部品毎に色を変えたかったことと、一部部品(棒状のもの)は強度の面から通常の樹脂成形品を購入し用いることとしたため、図7(b)のように各部品を別々に造形し最後に組み合わせることとした。

造形した実物モデルを図8に示す。各部品が問題無く造形できていることを目視にて確認した。ギアについては、図9に元試料・作成データ・造形物を並べて示した。更に造形したギアの表面形状を3次元デジタイザで計測し、元試料の形状データと比較した結果を図10に示す。(サイズが同じになるよう画像の縮尺は変更した。)造形物はFDM法タイプの特性上、少し表面に凹凸が生じるが、それを除けば、複数のソフト間での受け渡し・造形を経ても、約5%以内とよく一致した形状であることが確認できた。

当所では、X線CTと非接触3次元デジタイザの2つの装置を目的によって使い分けることで、測定の幅を広げている。デジタイザは高精細な3次元形状測定が可能であり、一方でX線CTは内部空洞や深い穴など表面から見

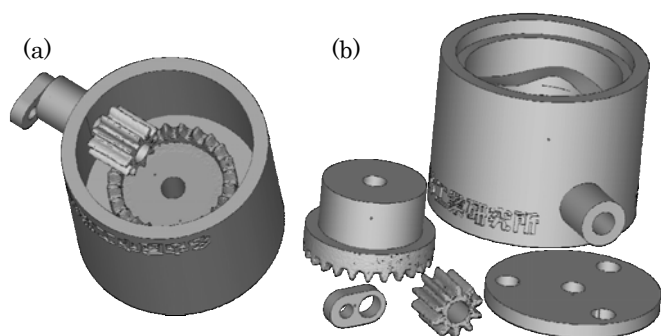


図7 3D造形用に作成した形状データ
(a) 全パーツ一体化 (b) 個別パーツ毎

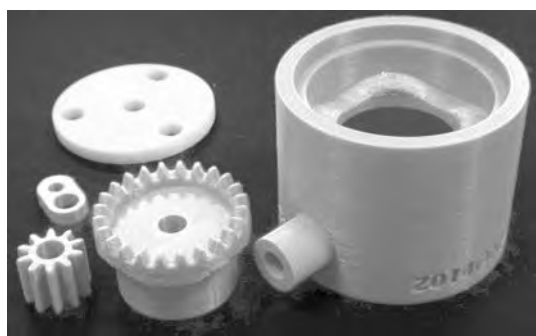


図8 3D造形結果

えない部分も測定できる利点がある。今回の図5(a)の測定においては、要求精度および元試料のサイズや形状から、X線CTでの測定を選択した。

造形物は表面の凹凸除去のため紙やすりで磨いた後、図11のように組み立てた。CAD描画ソフトで設計したとおりに機構部が動作することを確認できた。データ化し保存してあるので、同形状の複数個の造形も容易である。

作製時は^{うま}午年になる年末年始だったため、完成品に馬のモデルも追加し、メリーゴーランドのような楽しく動作する作品に仕上げた。

6. まとめ

3次元形状データの取得および活用方法について検討した。

X線CT装置を3次元形状測定装置として使用することで、3次元造形に用いるデータを取得できた。また測定装置から得られたデータとCAD描画ソフトで作成したデータを融合させることで、新たな形状データを簡易に作成できることも示した。

3次元デジタルツールの普及により、様々な活用が今後も期待されるが、各装置や技術の特徴をよく理解し使い分けることや連携して使用することが、それらをより

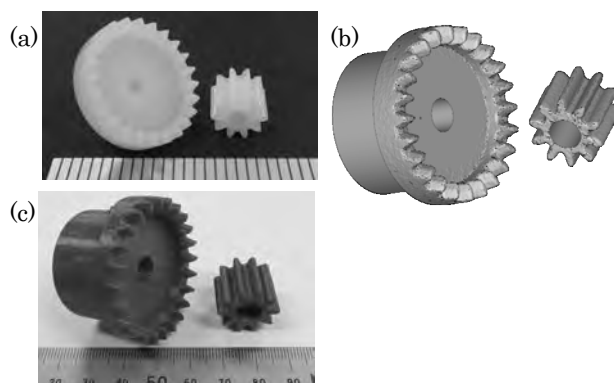


図9 ギア部分の比較

(a) 元試料 (b) 形状データ (c) 3D造形物

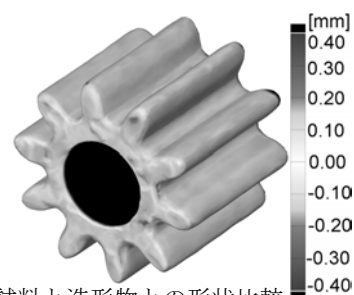


図10 元試料と造形物との形状比較

※色が濃い部分ほど、両者間に差がある

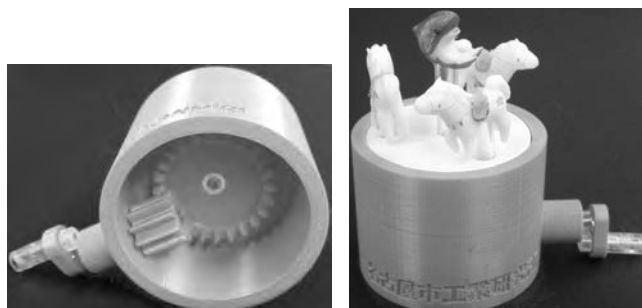


図11 組み付け完成品

活かしていくのに重要であるといえる。

謝辞

X線CT装置はH21年度(財)JKA補助事業により、3次元造形機はH22年度国の補助事業により、非接触3次元デジタル化はH24年度(財)JKA補助事業により導入されたものです。

参考文献

- 1) 岩間由希、西本昌司、近藤光一郎、飯田浩史、ヒシグシャウ=ツオクトバトル、鏗本武久、名古屋市科学館紀要、[39], pp. 39-43, (2013).
- 2) 水野操、初心者 Makers のための 3D プリンター&周辺ツール活用ガイド、(2012).

広域周波数の電磁波に対応した材料特性及び製品評価技術の開発 -ミリ波を用いた材料特性及び製品評価技術-

小田 究、宮田 康史、二村 道也、村瀬 真、竹内 満

Development of Evaluation Technics in Material Properties and Industrial Productions Related on
Electromagnetic Wave of Wide Frequency Range

- Evaluation Technics in Material Properties and Industrial Productions Related on Millimeter-Wave -

Kiwamu ODA, Yasushi MIYATA, Michinari FUTAMURA, Makoto MURASE and Mitsuru TAKEUCHI

Abstract: We studied evaluation technical methods for material properties and industrial productions related on electromagnetic wave of wide frequency range up to around 100 GHz, mainly focused in 2 unsolved technical subjects; Improvement evaluating electromagnetic properties of various kinds of industrial materials and development evaluation method related on millimeter-wave. We indicate as follows related on the latter problem in this report. Evaluations electronic materials interacted for millimeter-wave give information about changing states of molecular condensations, movements, orientations or intra-molecular rotations; for examples, solutions, resins and liquid crystals. We investigated and constructed evaluation systems related on millimeter-wave corresponding with detecting.

1. はじめに

筆者らは、100 GHz 付近までの周波数域の電磁波を利用した計測・分析技術を確立して体系付け、技術支援を充実させるため、当所において未解決だった後記 2 課題を抽出して本研究を実施した。

- (1) MHz までの周波数域での材料特性評価技術の向上
- (2) ミリ波を用いた製品・材料特性評価技術の開発

先ず本研究の位置づけと背景について述べる(図 1)。今日の電子産業において、電磁誘導加熱、インバータ、非接触給電機構等の電源・電力伝達回路や、RF-ID タグ、携帯電話、スマートフォン等のユビキタス社会を象徴する小型通信機器の開発が著しい背景もあって、kHz から GHz 帯域まで使用される工業製品・材料特性評価のニーズが高まってきている。特に、要素部分の透磁率・誘電率の測定や製品性能の評価を行うための電子計測機器は単一の計測器ではなく、複数種の計測器による帯域補完であり¹⁾、十分な精度度の検証及び対応できる周波数域の重なる複数種の計測器による相互確認を要する。更に、高周波帯域のミリ波、テラヘルツ波は測定物質と電磁的な相互作用を及ぼすが、発振器等デバイスが開発途上であることから応用技術が近年まで進んでいなかっ

た。最近では自動車衝突防止用レーダーにミリ波が利用されはじめ、発振器や伝送系(導波管等)、受信器(センサ)が比較的安価に入手できる状況になり、応用技術開発を進めることが容易になってきたので、当所においては、応用に可能性を秘めた周波数帯域として次世代技術と位置付けている。

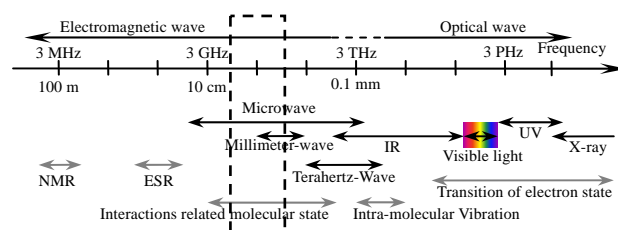


図 1 周波数軸から見た電磁波利用と本研究の位置づけ

本稿では、その内の前記課題(2)について、材料特性および製品評価について報告する。特にミリ波は水溶液、樹脂材、液晶剤など分子性凝集体の性状変化を評価する手法として有用である点を実験的に確認し、検出用途に応じた測定系の開発を行った。さらに結晶多形をとる液晶剤が温度相転移によりミリ波伝搬に影響を与えることを利用してミリ波測定による物性計測の可能性を示す。

2. ミリ波伝播実験の測定系

2.1 測定系の概略

ミリ波の材料透過、反射特性評価の基本形を図2に示す²⁾。ガンダイオードの発振部分から特定周波数(初期の検討では94 GHz)のミリ波(定格出力30 mW)を発生させ、送信側ホーンアンテナから誘電体レンズ(レンズ面は平面と真円の凸面)を通して自由空間に放射される。図2のレンズ配置の場合、送信側で導波管モードから平面波に変換されて試料側へ伝播する。試料を透過した電磁波は、受信側ではショットキーバリアダイオードの検出部分で透過電磁波の強度が電圧に変換される。一方、試料で反射された電磁波は、送信側ホーンアンテナへ戻るが、電磁波伝播逆流防止の働きを持つサーキュレータによって発振器には戻らず受信側と別系統の検波(電波検出)部分へ反射電磁波が伝達される。

本研究では、このミリ波測定系に対して、測定精度向上などの改善を施した。

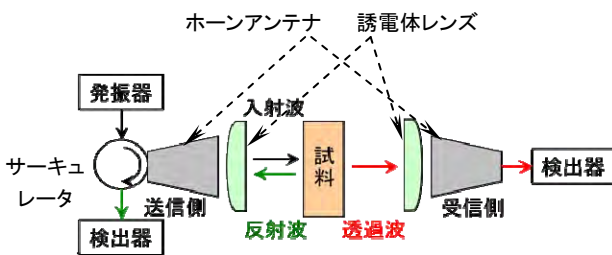


図2 初期に検討した測定系の基本形

2.2 測定上の留意点

本研究では、液晶剤の温度相転移がミリ波の透過特性に及ぼす影響を調べる実験を例に、上記測定系を基本形として、それに近い形でミリ波透過率の温度特性を観測するために、以下2点に留意して対処法を検討した。

- ・ 定在波の影響を考慮した測定試料位置の勘案
- ・ 希少試料であること

2.2.1 伝送系に生ずる定在波の影響への対処

送信側と受信側の間で電磁波が伝播する空間(以下「伝送系」と呼ぶ)では、入射波と反射波の干渉によって定在波が生ずる(図3)。これは伝送系内で電磁波強度が一樣ではなく、電磁波の伝播による散逸がなければ、伝送系内の位置に対して周期的に変化することを示しており、こうした妨害要因に応じて測定試料位置を考慮することが必要である。

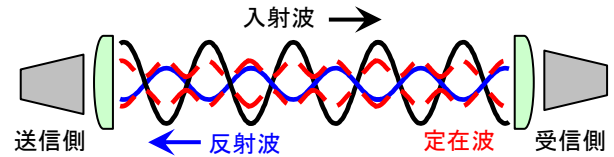


図3 伝送系に生ずる定在波

この対処として、入射する電磁波の面積を一定にしてミリ波が透過できる空の試料容器を電磁波伝播方向での位置を変えながら受信側で検出される電磁波強度を調べた結果を図4に例示する。ここでは94 GHzのミリ波を用いたが、自由空間内の波長3.2 mmの半分に相当する受信電磁波強度の周期性を持つことが認められる。このことから、受信電磁波強度の最大値と最小値を与える2つの試料位置を受信測定点に選び、受信電磁波強度の最大値と最小値の平均を測定試料の電磁波強度に代表させる方法を採用した。

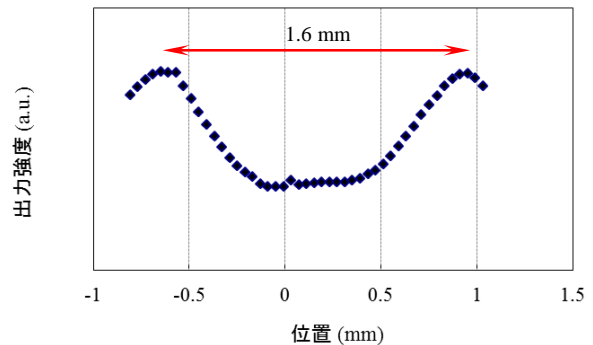


図4 透過電磁波強度の試料容器位置に対する特性

2.2.2 希少試料の測定への対処

希少或いは入手困難な試料では、試料容器を小型化するだけでなく、受信強度のS/N比を向上させるため、送信側から放射された電磁波が試料に到達する際に、エネルギーが凝集された形での入射が望ましい。これは、液晶剤に限らず生体試料や薬剤等も事情は同様であり、電磁波透過特性の温度依存性を調べる実験では試料温度の一樣性を確保することや、伝播する電磁波が伝送系から散逸することを防ぐ点からも要請される対処であると言える。

図2に示した誘電体レンズは送受信側とも凸面がアンテナに対向した位置関係になっており、伝送系に何も置かない状態での定格送信強度の電磁波に対する受信強度は77 mVであった。これに対して凸面が伝送系で対向したような位置関係では、同一送信強度の電磁波で受

信強度が 101 mV に向上していることが分かった。後者の位置関係ではレンズによる集光効果が電磁界解析によっても確認できており、こうしたことは、試料位置を相応に選ばば希少試料に適した小型の試料容器に入射電磁波を凝集させた上で入射させ、受信強度の S/N 比を向上させ得ることを示している。

筆者らは以上の 2 点を踏まえた対処の上で次項に述べる実験を行った。

3. 実測例

3.1 液晶試料剤の物理化学的特性

実測に選んだ液晶試料剤の持つ物理化学的特性について述べる。用いた試料は、4-シアノ-4'-アルコキシビフェニル系の液晶物質群（以下通称「*n*OCB」と呼ぶ）の $n=5, 6$ に相当する原剤粉末で、この物質群はビフェニル基のコア部とアルコキシ鎖 ($C_6H_{2n+1}O$) の片側末端鎖部からなり、シアノ基 (CN-) が正の誘電異方性をもたらす、物理化学的安定性に優れる点もあって、応用面で液晶ディスプレイの量産を可能にした物質として知られている（図 5）。この系統の $n \leq 7$ の液晶物質群は白濁したネマチック（Nematic = N）液晶相を持つことが報告されている³⁾。6OCB に関する熱分析の結果より、加熱時に見られる 58 °C 及び 77 °C での変化は、供試試料の結晶相から分子配向（異方性）を保ったまま融解した N 相への転移、及び更に分子配向を失い等方的液体（Isotropic Liquid = IL）相への転移を各々示す。冷却時では IL 相から N 相への転移は加熱時と同じ温度で起きるが、N 相は 35 °C まで持続し、相転移終了後の低温側では結晶相へ秩序化することが示されている（図 6）。同様に 5OCB に関しては、加熱時では供試試料の結晶相から N 相への転移が 48 °C で、N 相から IL 相への転移が 68 °C で各々起き、冷却時では IL 相から N 相への転移は加熱時と同じ温度で起きるが、N 相は 20 °C まで持続し、それより低温側では固相に転移することが示されている。

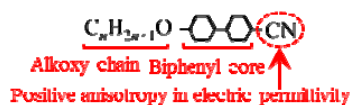


図 5 実測に用いた液晶試料剤 *n*OCB の構造式

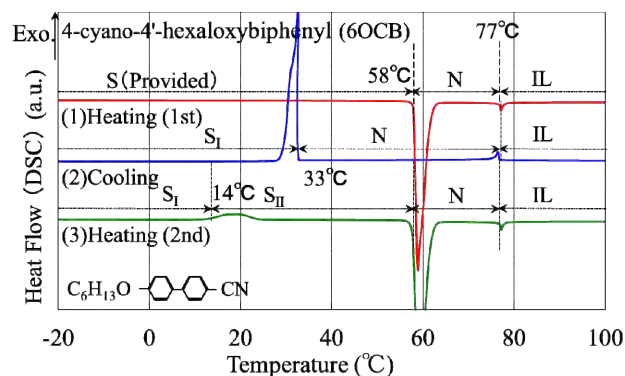


図 6 実測に用いた液晶試料剤 6OCB の熱特性

3.2 液晶剤のミリ波透過の温度特性実験

筆者らはこの様な性質を持つ液晶試料剤に対して、94 GHz のミリ波に対する透過特性の温度依存性について調べた。試料を加熱・冷却し、試料位置を可動させるために、可動台の上にラバーヒータを敷き、その上に耐熱樹脂製の直方体試料容器を電磁波が集光される位置に設置した。まず、(a) 供試粉末試料、(b) 75 °C から空冷する場合、(c) 90 °C から空冷する場合について、各温度におけるミリ波透過率を調べた結果、

- ・ 各相でわずかながら透過率に差が認められた。
- ・ 90 °C からの冷却を追試することによって IL 相と N 相の透過率の再現性が比較的良好な事が確認できた。
- ・ 供試状態と IL 相から空冷した状態の固相で透過率が異なる。

ことが実験的に確認された（図 7 及び表 1）。

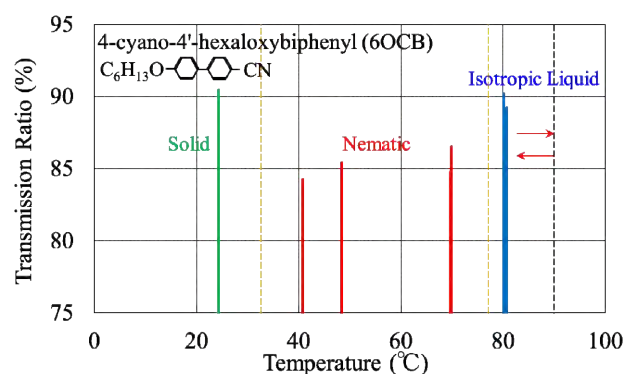


図 7 6OCB 各相での 94GHz 電磁波透過率

表1 60CB各相での94GHz電磁波透過率

	温度 (°C)	透過率 (%)	備考
(a) 供試粉末	24	74	固相
(b) 75°Cから空冷	41	84	N相
(c) 90°Cから空冷 (80, 70°Cは 2回実施)	81 / 80	89 / 90	IL相
	70 / 70	85 / 87	N相
	48	85	
	24	90	S _T 相

次に、60CBと50CBの液晶剤のミリ波透過率において、徐冷により温度特性を調べた実験結果について図8及び図9に示す。両者とも温度に対して透過特性が変化する振舞が現れており、特に加熱時に固相が持続する一方で冷却時にN相が持続するような温度範囲では透過強度が急減する傾向が認められる。この変化には冷却速度に依存するかどうかを実験的に調べる必要があるとあり、温度制御の自由度を高めるための改善が課題である。

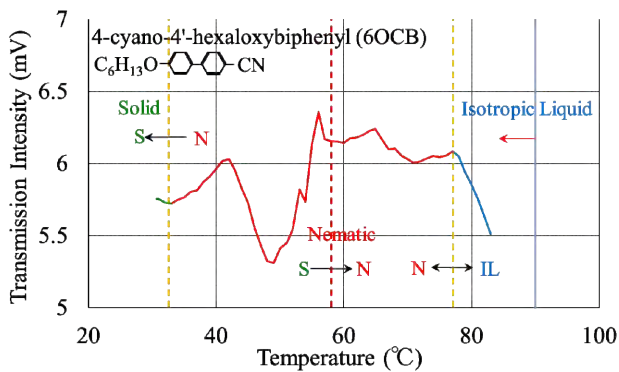


図8 液晶試料剤60CBのミリ波透過特性実験の結果

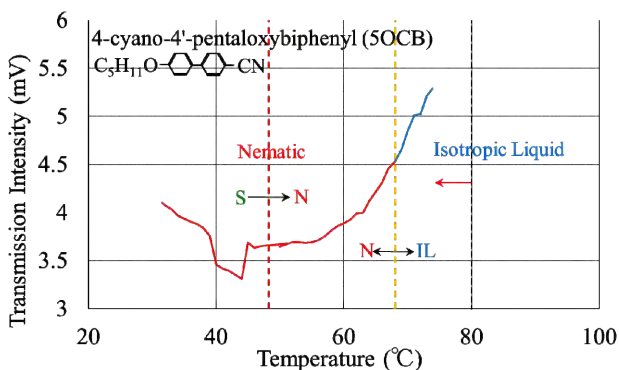


図9 液晶試料剤50CBのミリ波透過特性実験の結果

4. まとめと課題

広域周波数での電磁波測定技術のうち、ミリ波利用による開発について本稿に記した。ミリ波はその高域にあるテラヘルツ波とともに試料物質の分子運動などと相互作用を及ぼすことが知られており、電子材料であるサーモトロピック液晶剤の温度相転移に伴う影響の測定結果を示した。

この他、水溶液や樹脂材料の性状変化を検出するための手法の諸検討を行っており、製品としての評価と併せて、検出目的に応じた測定系の最適化検討に取り組んでいる。筆者らの現有の手段では特性周波数の送信、電磁波強度のみの受信であるが、試験体からの応答としてのミリ波伝播特性をSパラメータの連続した周波数のスペクトルとして実験的に獲得することができれば、電波利用の分光分析として更に広い知見が得られる可能性が期待される。また、MHzまでの周波数域での物性評価技術については次回報告したい。

謝辞

本研究では(公財)名古屋産業振興公社に事務局を置くテラヘルツ波産業応用研究会でのミリ波トライアル実験装置を使用させて頂いた。同研究会会長を務める名古屋大学教授 川瀬晃道先生はじめ関係者の助言と厚意に謝意を表す。

参考文献

- 1) 例えば、アジレントテクノロジー技術資料。
- 2) 例えば、橋本「高周波領域における材料定数測定法」(森北出版)。
- 3) K. Hori et al.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **69**, 891 (1996).

熱物性評価技術の向上に関する研究

高橋文明、間瀬剛、近藤光一郎、梶田欣

Development of Technique for Measuring Thermophysical Properties

Fumiaki TAKAHASHI, Tsuyoshi MASE, Koichiro KONDO and Yasushi KAJITA

Abstract : The flash method is a powerful tool for the thermal diffusivity measurement of materials from polymer to metal with a variety of thermal diffusivities. In this paper, we analyze one-dimensional temperature wave propagation in a sample under a measuring condition. We propose a new method to derive the thermal diffusivity in such a condition from eqs. (10) and (11). In this method, eq. (10) is useful for high thermal conductivity materials such as copper and aluminum. On the other hand, eq. (11) is useful for low thermal conductivity materials such as polymer and glass. We applied the present method to the thermal diffusivity measurement of the certified reference material (isotropic graphite). As a result, it was found that the obtained thermal diffusivity agrees with that of literature value within accuracy of 3%.

1. 緒言

近年の電子機器では、高性能化による発熱量の増加や小型化に伴う放熱面積の減少が深刻な問題になっている。実際、電子部品は熱に対して脆弱なものが多く、使用温度が 10 °C 上昇すると信頼性が半減するとまでいわれている¹⁻²⁾。これに対して、シミュレーション技術を導入した熱対策、いわゆる熱設計¹⁻⁵⁾を行うことで、開発期間の短縮や低コスト化が図られている。シミュレーションの結果は、入力値である熱物性値によって大きく左右されるため、精度の高い結果を得るためには、予め構成材料の熱物性値を的確に把握しておく必要がある。このような背景から、本研究では、電子材料（放熱材料）の熱物性評価に有効なレーザーフラッシュ法⁶⁾を対象として、評価技術の向上に関する検討を行った。

2. レーザーフラッシュ法

レーザーフラッシュ法とは、レーザー光を使って試料の表面を加熱したときの裏面の温度上昇過程から、熱拡散率ならびに比熱容量を測定するもので、「ファイナセラミックスのフラッシュ法による熱拡散率・比熱容量・熱伝導率の測定方法」として、日本工業規格 JIS R 1611 に規定されている⁷⁾。図 1 に示すように、厚さ l の円板状試料の表面を、①パルス（デルタ関数）状に、かつ、②均一の強度で加熱するとき、③試料からの放熱がない

（断熱条件）とすると、裏面の温度（図 2）は次式で与えられる⁶⁾。

$$T(l, t) = T_{\max} \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp \left(- \frac{n^2 \pi^2}{l^2} \alpha t \right) \right] \quad (1)$$

ここで、 t は時間、 α は熱拡散率、 T_{\max} は最高到達温度である。このとき、熱拡散率 α は、試料の厚さ l と最高到達温度の半分に達するまでに要した時間（ハーフタイム） $t_{1/2}$ より (2) 式で求められる。

$$\alpha = 0.1388 \times \frac{l^2}{t_{1/2}} \quad (2)$$

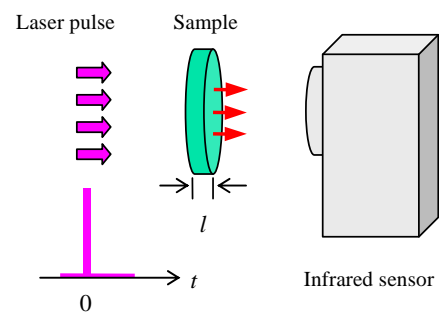


図 1 測定原理

また、比熱容量 c は、最高到達温度 T_{\max} 、試料の重量 m 、吸収熱量 Q より (3) 式で求められる。

$$c = \frac{Q}{mT_{\max}} \quad (3)$$

なお、ここでの最高到達温度 T_{\max} は、裏面温度の冷却過程を測定し、これをレーザー照射時間 ($t=0$) まで外挿することによって求める。また、吸収熱量 Q は、標準試料で校正した値を用いる⁷⁾。

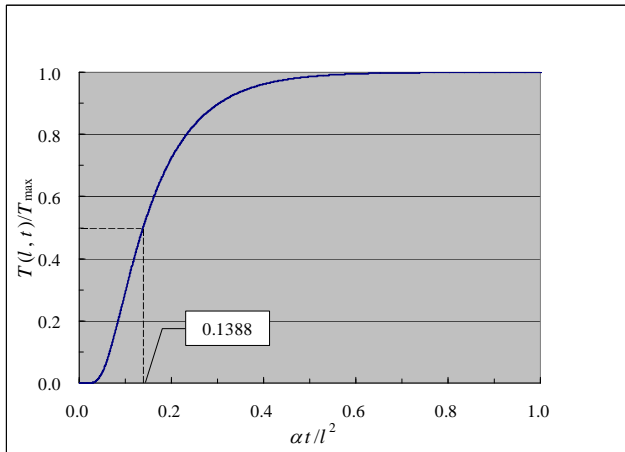


図2 温度応答曲線

3. 検討方法

ここでは、レーザーフラッシュ法によって求められる熱物性値のうち、熱拡散率評価技術の向上を目的として、以下の検討を行った。

3.1 測定精度に影響を及ぼす要因

実際の測定では、厳密には、先に示した①～③の条件を満たすことは難しい。装置で使用されているレーザー光は、有限のパルス幅を持ち、その強度も均一性が保たれているとは言い難い。また、試料台への熱伝導や、放射・対流による放熱も伴うため、断熱条件を実現することは難しい。ここでは、これらの要因が測定精度に及ぼす影響を見積もるため、はじめに、実際の測定条件を加味した理論式の導出を行った。つぎに、これに基づき、熱伝導性の異なる代表的な試料についての検討を行った。検討に用いた代表的な試料の熱物性値を表1に示す。

表1 検討に用いた試料の熱物性値

試料	熱伝導率 [W m ⁻¹ K ⁻¹]	比熱容量 [J g ⁻¹ K ⁻¹]	熱拡散率 [mm s ⁻¹]
等方性黒鉛	126	0.731	96.8
SUS304	16	0.499	4.07
MACOR	1.67	0.79	0.84
アクリル	0.21	1.4	0.12

3.2 理論式の導出

図3に示すように、半径 r_0 の円板状試料の表面に、パルス幅 t_w で軸対称な分布 $g(r)$ を持つ熱を加えるとき、試料からの放熱を考慮すると、裏面の温度は(4)式で与えられる⁸⁾。

$$T(l, r, t) = T_{\max} T_x(l, t) T_r(r, t) \quad (4)$$

$$T_x(l, t) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2}{\left(\frac{Bi_x^2}{\gamma_n^2} + 2Bi_x + 1\right) \frac{\sin \gamma_n}{\gamma_n} + \left(1 - \frac{Bi_x^2}{\gamma_n^2}\right) \cos \gamma_n} \times \exp\left(-\frac{\gamma_n^2}{l^2} \alpha t\right) \frac{l^2}{\gamma_n^2 \alpha t_w} \left[\exp\left(\frac{\gamma_n^2}{l^2} \alpha t_w\right) - 1\right] \quad (5)$$

$$T_r(r, t) = \frac{2}{r_0^2} \sum_{i=1}^{\infty} \frac{Z_i^2 J_0(Z_i r / r_0)}{(Z_i^2 + Bi_r^2) J_0^2(Z_i)} \int_0^{r_0} r g(r) J_0(Z_i^2 r / r_0) dr \times \exp\left(-\frac{Z_i^2}{r_0^2} \alpha t\right) \frac{r_0^2}{Z_i^2 \alpha t_w} \left[\exp\left(\frac{Z_i^2}{r_0^2} \alpha t_w\right) - 1\right] \quad (6)$$

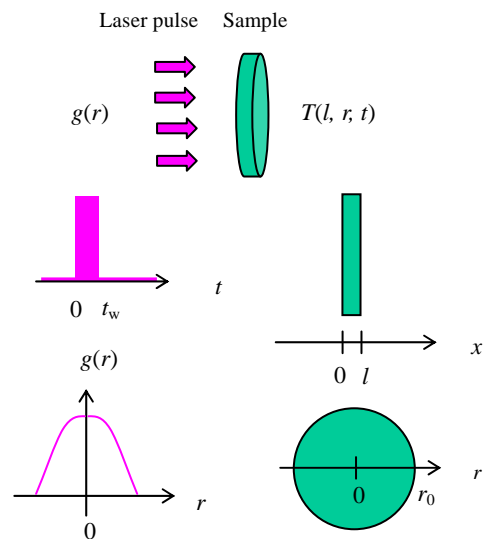


図3 理論式の導出

ここで、 Bi_x および Bi_r はビオ数とよばれ、試験体から外界への放熱（熱損失）の度合いを表す無次元数であり、対流・放射伝熱による熱伝達率 h 、試料の熱伝導率 λ 、試料の厚さ l と半径 r_0 から次式で定義される。

$$Bi_x = \frac{hl}{\lambda}, \quad Bi_r = \frac{hr_0}{\lambda} \quad (7)$$

ここで、 J_0 は0次のベッセル関数、 γ_n および Z_i は下記特

性方程式の根である。

$$\tan \gamma_n = \frac{2\gamma_n Bi_x}{\gamma_n^2 - Bi_x^2} \quad (8)$$

$$Z_i J_1(Z_i) - Bi_r J_0(Z_i) = 0 \quad (9)$$

ここで、 J_1 は1次のベッセル関数である。なお、以降の解析では、実際の試料形状を考慮して、 $r_0=5$ mmとした。

4. 検討結果

4.1 パルス幅の影響

実際の測定装置では、レーザー光のパルス幅 t_w が 1 ms 程度あるため、試料によってはパルス幅の影響が現れる。ここでは、パルス幅の影響のみを考慮するため、均一加熱かつ断熱条件下での解析を行った。 $t_w=1$ ms としたときの裏面温度の応答曲線から、(2)式のハーフタイム法を用いて熱拡散率を求めた。解析結果を図4に示す。なお、この図では、解析に用いた熱拡散率(標準値)で規格化した値と試料厚さとの関係で整理してある。図より、熱伝導性の大きい試料ほど標準値からのずれが大きいこと、また、この傾向は、試料厚みが小さいほど顕著に表れることが分かる。

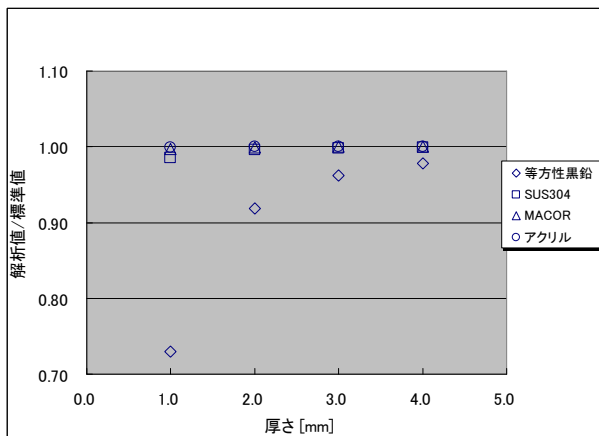


図4 解析結果 (パルス幅の影響)

4.2 レーザー光強度の不均一性の影響

一般的に、レーザー光は中心部の強度が高く、周囲方向の強度が弱い、ガウシアン分布を持つ。ここでは、不均一なレーザー光で試料を加熱したとき(不均一加熱)の影響のみを考慮するため、パルス幅ゼロかつ断熱条件下での解析を行った。山根らの結果⁹⁾に基づいて、強度分布を $g(r)=\exp(-r^2/0.25)$ とした時の裏面温度の応答曲線

から、ハーフタイム法を用いて熱拡散率を求めた。解析結果を図5に示す。図より、試料の厚みが2~3mmでは標準値からのずれが大きいこと、一方、熱伝導性の違いによる差異はほとんど認められないことが分かる。

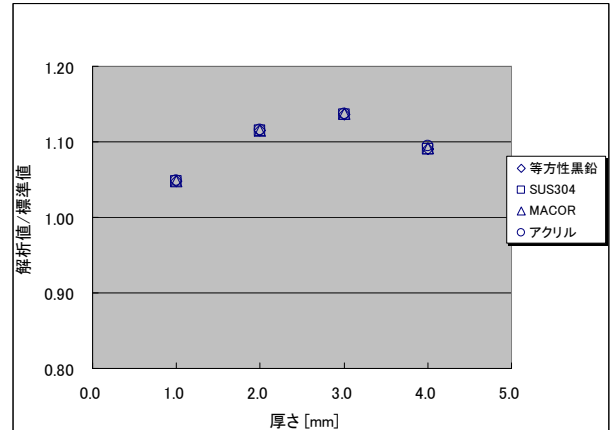


図5 解析結果 (レーザー光強度の不均一性の影響)

4.3 試料からの放熱の影響

測定時には、試料台への熱伝導や対流・放射によって、試料からの放熱(熱損失)が生じる。なお、自然対流を仮定した場合の対流・放射伝熱による熱伝達率 h の最大値は $10 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ である³⁾。ここでは、熱損失の影響のみを考慮するため、パルス幅ゼロかつ均一加熱条件下での解析を行った。 $h=10 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ とした時の裏面温度の応答曲線から、ハーフタイム法を用いて熱拡散率を求めた。解析結果を図6に示す。図より、熱損失の影響は、熱伝導性の大きな等方性黒鉛や SUS304 ではほとんど認められないが、熱伝導性が小さいMACORやアクリルでは、熱拡散率を大きめに見積もることが分かる。この傾向は、熱伝導性が小さく、かつ、厚いものほど顕著に表れる。

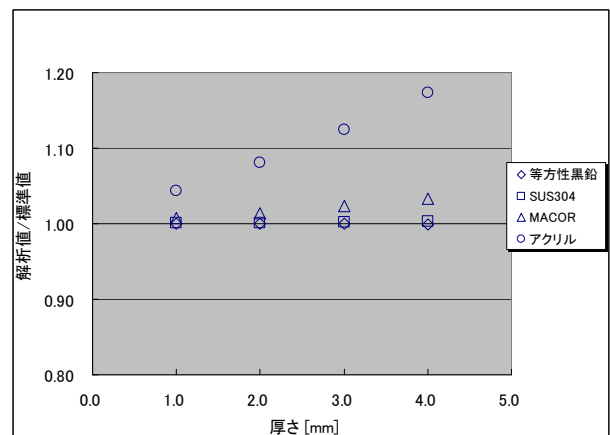


図6 解析結果 (試料からの放熱の影響)

5. 考察

測定精度に影響を与える3つの要因について理論的な検討を行った結果、以下の点が明らかになった。

- (1) 熱伝導性が大きく薄い試料では、パルス幅と不均一加熱の影響が現れる。
- (2) 熱伝導性が小さく厚い試料では、熱損失と不均一加熱の影響が現れる。

個々の要因については、それぞれに対応した補正法¹⁰⁻¹²⁾が既に提案されているが、実際の測定では、これらの要因が複合化しているため、分離して考えることは難しい。ここでは、これらの影響を同時に補正する方法として、パルス幅と不均一加熱の同時補正には(10)式を、熱損失と不均一加熱の同時補正には(11)式を考案した。

$$\alpha = K \times 0.1388 \times \frac{l^2}{t_{1/2} - t_g} \quad (10)$$

$$\alpha = K \times \alpha_{crv} \quad (11)$$

なお、 K は厚みの異なった標準試料の測定から求めた不均一加熱の影響を補正するための係数¹¹⁾、 α_{crv} は熱損失の影響を補正できるカーブフィッティング法¹²⁾によって求めた熱拡散率である。これらの補正式が適用できるか否かを検討するため、 $t_w=1$ ms, $g(r)=\exp(-r^2/0.25)$, $h=10$ W m⁻² K⁻¹とした時の裏面温度の応答曲線から、等方性黒鉛については(10)式、その他については(11)式によって熱拡散率を求めた。解析結果を図7に示す。図より、熱伝導性の大きな等方性黒鉛は、標準値にはほぼ一致することが分かる。一方、熱伝導性の小さいアクリルでは、標準値から若干のずれが認められるものの、3%以内の精度で熱拡散率を求めることができるといえる。

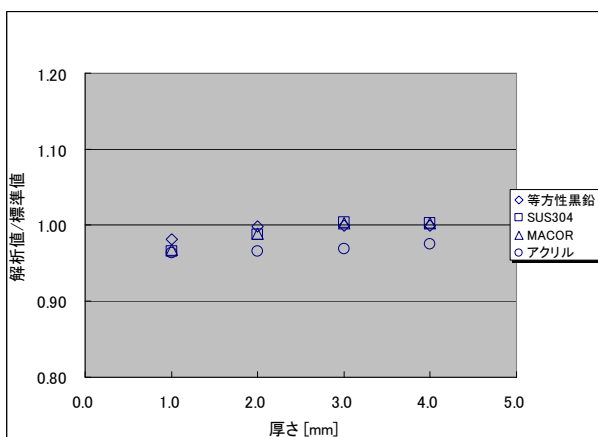


図7 解析結果 (同時補正)

6. 結言

本研究では、レーザーフラッシュ法によって求められる熱物性値のうち、熱拡散率評価技術の向上を目的として、①パルス幅、②レーザー光強度の不均一性 (不均一加熱)、③試料からの放熱 (熱損失) の各要因が測定精度に及ぼす影響についての理論的な検討を行った。その結果、以下の点が明らかになった。

- (1) 熱伝導性が大きく薄い試料では、パルス幅と不均一加熱の影響を同時に補正する(10)式が有効である。
- (2) 熱伝導性が小さく厚い試料では、熱損失と不均一加熱の影響を同時に補正する(11)式が有効である。

今後は、実測を通して、これらの補正式の有効性を確認して行く予定である。

参考文献

- 1) 伊藤謹司, 国峰尚樹: トラブルをさけるための電子機器の熱対策設計第2版 (日刊工業新聞社 2006) .
- 2) 国峰尚樹: 電子機器の熱流体解析入門 (日刊工業新聞社 2009) .
- 3) 中部エレクトロニクス振興会、名古屋市工業研究所: 電子機器の熱設計に関する研究 ~簡略温度予測式の検討~ (2004) .
- 4) 中部エレクトロニクス振興会、名古屋市工業研究所: 電子機器の熱設計に関する研究 ~シミュレーションモデルの簡略化に関する検討~ (2008) .
- 5) 中部エレクトロニクス振興会、名古屋市工業研究所: 電子機器の熱設計に関する研究 ~シミュレーションモデルの簡略化に関する検討 II~ (2011) .
- 6) W. J. Parker, R. J. Jenkins, C. P. Butler and G. L. Abbott: *J. Appl. Phys.* **32**, pp1679-1684 (1961).
- 7) JIS R 1611: ファインセラミックスのフラッシュ法による熱拡散率・比熱容量・熱伝導率の測定方法.
- 8) D. W. Watt: *Brit. J. Appl. Phys.* **17**, pp231-240 (1966).
- 9) 山根常幸, 片山眞一郎, 十時稔: 第13回日本熱物性シンポジウム講演論文集, pp9-12, (1992).
- 10) T. Azumi and Y. Takahashi; *Rev. Sci. Instrum.* **52**, pp1411-1412 (1981).
- 11) 安積忠彦, 高橋洋一, 菅野昌義, 第2回日本熱物性シンポジウム講演論文集, pp19-22 (1981).
- 12) T. Baba and A. Ono: *Meas. Sci. Technol.* **12**, pp2046-2057 (2001).

SUS304 への銅ストライクめっきが及ぼす密着性への影響

三宅猛司、浅野成宏、加藤雅章、松本宏紀、山田隆志

Effect on the Adhesion of Copper Strike Plating on SUS304

Takeshi MIYAKE, Narihiro ASANO, Masahiro KATO, Hiroki MATSUMOTO and Takashi YAMADA

Abstract : We investigated the effectiveness of the copper strike plating to replace the nickel strike plating for SUS304 substrate. It was revealed that the strike plating bath composed of sulfuric acid and copper sulfate was effective in this study. Current efficiency of the strike plating had a significant influence on the adhesion, and good adhesion was obtained when the current efficiency was less than 50%. The measurement by GDOES of oxygen contents originating from an oxidation film existing between SUS304 substrate and a plating film showed that detected intensity of oxygen increased with current efficiency. However, the intensity changed little in the case of current efficiency less than 50%.

1. 緒言

ステンレスはその表面に薄く強固な酸化皮膜が生成しているため錆びにくい、その反面、これら材料表面に密着性が良好なめっきを付与することは容易ではない。密着良好なめっき膜を得るためには酸化皮膜を除去する必要があるが、除去したとしても短時間にその膜は再生する。そのため酸化皮膜除去後、素早くめっきを行わなければならない。一般にステンレス基材を対象にしためっき前処理として酸化皮膜除去と同時にニッケルストライクめっきを行うウッドニッケル浴が知られている¹⁾。この浴は塩酸と塩化ニッケルのみの単純な組成であることから浴管理が容易であるため、広く用いられている。

ニッケルめっきは装飾めっき、電気・電子部品用めっきなどに多く用いられている。欧州ではニッケルめっきはアレルギーを発症させる金属物質として知られているため、その代替として銅-スズ合金めっきの使用が進め

られている。ステンレス上に銅-スズ合金めっきを行う際、ニッケルストライクめっきに代わる新しい処理技術が求められる。そこで、本研究では、ニッケルに代わる銅ストライクめっきに着目し、銅ストライクめっきの有効性と最適なめっき浴組成および電解条件について検討した。

2. 実験方法

2.1 めっき浴組成と電解条件

本実験で用いた銅ストライクめっき浴組成を表1に示す。電解条件は、陽極に白金板または白金クラッド電極、浴温 25°C、析出電流密度 $I=2, 5, 10\text{A}/\text{dm}^2$ でそれぞれ行った。試料には SUS304 を用い、所定の表面積 0.01dm^2 もしくは 0.09dm^2 になるようにマスキングを施した後、前処理として電解脱脂、水洗の順で行った。

表1 各ストライクめっき浴組成

Chemicals	A	B	C	D	E	F	G	H
H ₂ SO ₄ (mol/dm ³)	1.88							
CuSO ₄ ·5H ₂ O (mol/dm ³)	0.012	0.04	0.08	0.12	0.16	0.2		
HCl (mol/dm ³)							3.24	4.05
CuCl ₂ ·2H ₂ O (mol/dm ³)							0.06	
NiCl ₂ ·6H ₂ O (mol/dm ³)							1.01	

2.2 電流効率

表面積 0.09dm^2 、理論膜厚 $1\mu\text{m}$ に設定し、電析前後の質量差から電流効率を算出した。

2.3 電位測定

SUS304 を各ストライクめっき浴に 200s 浸漬し、その時の電位経時変化を測定した。測定時、参照電極に $\text{Ag}/\text{AgCl}(\text{sat. KCl})$ 電極、対極には白金板を用いた。

2.4 密着性評価

密着性評価を行うため、SUS304 上に銅ストライクめっき（理論膜厚 $1\mu\text{m}$ ）、光沢硫酸銅めっき（ $15\mu\text{m}$ ）、銅スズ合金めっき（ $1\mu\text{m}$ ）の順で行い、めっき試験片を作製した。ここで用いた各めっき浴組成および電解条件は以下に示す。光沢硫酸銅めっき浴組成は硫酸銅： $0.8\text{mol}/\text{dm}^3$ 、硫酸： $0.91\text{mol}/\text{dm}^3$ 、塩素イオン： $3.71 \times 10^{-3}\text{mol}/\text{dm}^3$ 、トッブルチナ適量（奥野製薬工業製）である。電解条件は陽極に含リン銅を用い、浴温 30°C 、析出電流密度 $4\text{A}/\text{dm}^2$ で行った。銅スズ合金めっき浴にはサダック（金属化工技術研究所製）を用いた。電解条件は陽極にカーボン板を用い、浴温 55°C 、析出電流密度 $1\text{A}/\text{dm}^2$ で行った。

作製しためっき試験片上にあらかじめ熱硬化性エポキシ樹脂が塗布（塗布面積 21.2mm^2 ）されたアルミニウム製スタットピン（フォトテクニカ製）を垂直に立て、熱処理（温度 150°C 、 3600s 保持）することでエポキシ接着剤を接着させ、密着試験片とした。その後、引張試験機により、引張速度 $0.05\text{mm}/\text{s}$ で密着強度を測定した。

2.5 めっき膜の断面観察

めっき試験片断面は電子顕微鏡（日立ハイテク、S-4800）を用いて観察した。切り出した試料をエポキシ樹脂で包埋し、観察箇所の断面をエメリー紙 #2400 まで順次湿式研磨を行った後、イオンミリング装置（日立ハイテク、E-3500）を用いて観察用試料を作製した。

2.6 めっき膜の深さ方向分析

グロー放電発光表面分析装置（堀場製作所、RY-5000）によりめっき皮膜表面からのスズ、ニッケル、クロム、鉄、酸素の深さ方向分布を測定した。

3. 結果および考察

3.1 銅ストライクめっき浴浸漬時の電位挙動

SUS 304 を B 浴、G 浴、H 浴に浸漬し、浸漬電位の経時変化を調べた。この結果を図 1 に示す。ここでの浸漬電位は卑であるほど表面が活性であることから、H 浴、G 浴、B 浴の順で表面活性が優れると考えられる。そこで、ウッドニッケル浴である H 浴の代替として有望であると思われる G 浴より析出電流密度 2 、 5 、 $10\text{A}/\text{dm}^2$ で SUS304 上に銅ストライクめっきを行った。しかしながら、析出電流密度に関係なく得られた銅めっき膜は水洗中に容易に剥がれ、密着性が乏しい結果となった。さらに塩化銅濃度を $6 \times 10^{-3}\text{mol}/\text{dm}^3$ に下げためっき浴においても銅ストライクめっきを試みたが同様な結果であった。次に、B 浴を用いて同様に銅ストライクめっきを試みたところ、SUS304 上に得られた銅めっき膜は水洗しても容易に剥がれないことを確認した。そこで、以降の実験では硫酸と硫酸銅を混合しためっき浴を用い、その組成比について検討する。

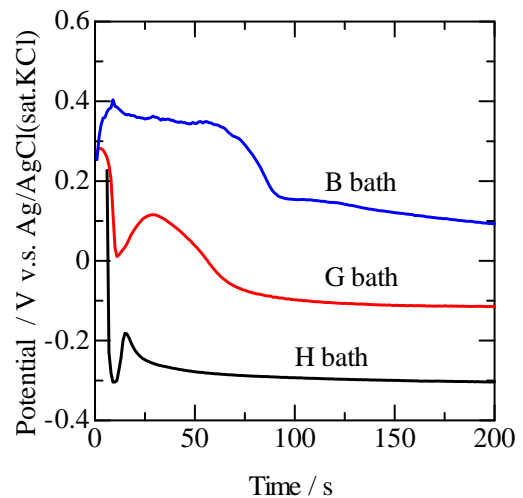


図 1 各種ストライクめっき浴での浸漬電位挙動

3.2 銅ストライクめっきの電流効率と密着性

SUS304 と銅ストライクめっきの密着性にストライクめっきの電流効率が影響すると思われる²⁾。そこで、硫酸濃度を固定し、硫酸銅濃度を $0.012\text{mol}/\text{dm}^3$ から $0.2\text{mol}/\text{dm}^3$ の範囲で変化させためっき浴を用いて析出電

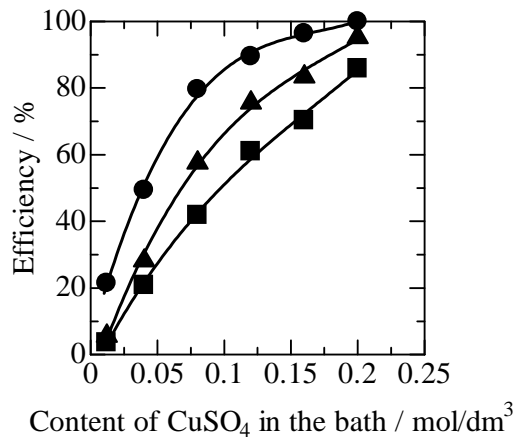


図2 電流効率に及ぼす硫酸銅濃度と析出電流密度の影響

- : 析出電流密度 2A/dm²、▲: 析出電流密度 5A/dm²、
- : 析出電流密度 10A/dm²

流密度 2、5、10A/dm の条件で銅ストライクめっき膜の作製を試みた。この時の電流効率をそれぞれ算出し、浴中の硫酸銅濃度との関係を図2に示す。この図に示されるように硫酸銅濃度が高くなるにつれ電流効率は増加した。また、硫酸銅濃度固定した条件下で析出電流密度を変化させた場合、析出電流密度が高いほど電流効率は減少した。次に、各濃度の銅ストライクめっき浴から析出電流密度を変化させて得た各銅ストライクめっきの密着強度を測定した。図3には同一条件で作製した複数の密着試

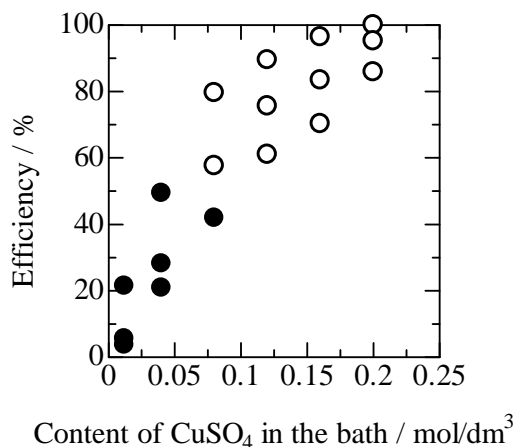
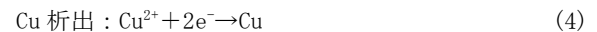
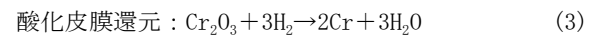
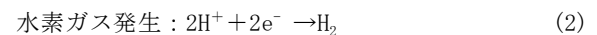


図3 密着性に及ぼす電流効率の影響

- : めっき膜が剥離しない
- : めっき膜が剥離した

験片の密着強度のうち最も強度が低い値をプロットした。

図中の●印は SUS304 とめっき膜は剥離することなく、めっき試験片とスタットピンを接着させたエポキシ樹脂接着剤が破壊した。このときの密着強度は 25~30MPa であった。一方、図中○印は SUS304 とめっき膜は剥離したことを示す。そこで、どこの界面で剥離したかを調べた結果、剥離した箇所はすべての SUS304 と銅ストライクめっきとの界面であることを確認した。これは、SUS304 表面の酸化皮膜が十分に除去されていないことが原因であると考えられる。通常用いられる H 浴では下記 (1) ~ (3) 式の反応が進行することによって、酸化皮膜（ここでの酸化皮膜組成を Cr₂O₃ と仮定）が除去されると考えられている³⁾。



本実験では、式(1)に代わり式(4)の反応が進行し、銅ストライクめっき電析時に発生する水素ガスによって酸化皮膜が除去されると考えられる。

銅ストライクめっきの電流効率と密着性の関係より、電流効率 50%以上でめっき膜剥離が認められ、50%未満ではめっき膜剥離は認められないという結果となった。

3.3 熱処理の影響

密着試験片作製時に熱処理を行っていることから、これが密着強度に影響を及ぼしている可能性がある。そこで、C 浴から析出電流密度 2A/dm² と 10A/dm² で得られた銅ストライクめっき膜におけるめっき試験片の熱処理影響を調べるために断面観察を行った。その結果を図4に示す。析出電流密度 2A/dm² で得られためっき膜では、熱処理のない場合、SUS304 表面の凹部のみにアンカー効果でめっき膜が密着しており、それ以外の箇所ではめっき膜が浮いていた (図 4a)。これは、図3の結果から分かるように電流効率 80%では十分に酸化皮膜が除去できず、この上にめっきがなされたためと考えられる。熱処理を行った場合は完全に SUS304 基材から剥がれた (図

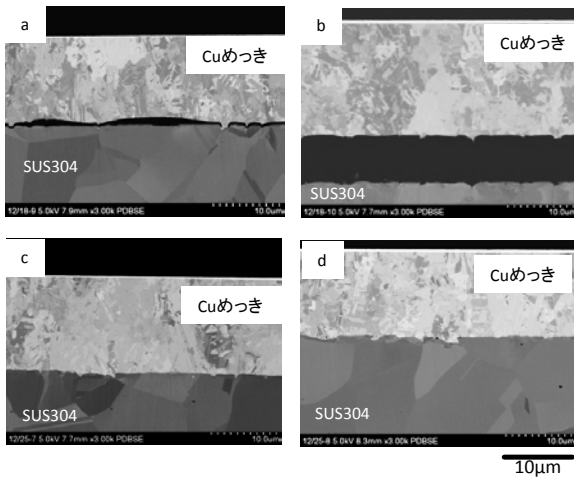


図4 異なる析出電流密度から得られためっき試験片界面に及ぼす熱処理の影響

- a : 析出電流密度 2A/dm²、熱処理なし
- b : 析出電流密度 2A/dm²、熱処理あり
- c : 析出電流密度 10A/dm²、熱処理なし
- d : 析出電流密度 10A/dm²、熱処理あり

4b)。析出電流密度 10A/dm² で得られためっき膜では、熱処理のない場合、SUS304 と銅めっき界面での剥がれは認められない (図 4c)。これは酸化皮膜が除去されたことを示し、この時の電流効率率は図 3 に示されたように 40% に相当する。熱処理を行った場合、SUS304 と銅めっき界面での剥がれは認められない (図 4d)。したがって、密着試験片作製時で熱処理の影響は無視できると考える。

3.4 界面での酸素検出

B、C、D 浴から各析出電流密度で得られためっき試験片を対象に SUS304 とめっき膜での界面に存在する酸化皮膜由来の酸素についてグロー放電発光表面分析装置により測定し、得られた酸素検出強度と電流効率の関係を図 5 に示す。この図より電流効率が高くなるにつれ、酸素検出強度が増加した。特に電流効率 50% 以下では 0.06 程度の強度を得たが、50% 以上では強度の著しい増加が認められる。これは SUS304 とめっき膜での界面に酸化皮膜が存在することを示唆する。また、図 3 で得られた結果と矛盾しない。

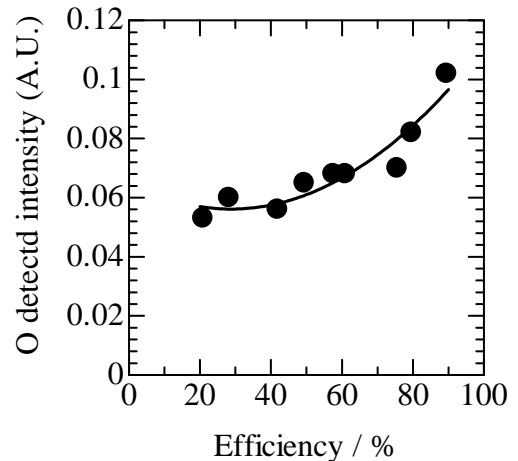


図5 酸素検出強度と電流効率の関係

4. まとめ

SUS304 上へのニッケルに代わる銅ストライクめっきの有効性とその最適な浴組成および電解条件に関して検討した結果、以下の知見を得た。

- 1) ニッケルに代わる銅ストライクめっきは有効で、その時の銅ストライクめっきの浴組成は硫酸、硫酸銅である。
- 2) 銅ストライクめっきの密着性に対して電流効率が大きく影響し、硫酸銅濃度および析出電流密度を変えても電流効率 50% 以下となる条件下では良好な密着性を得られる。

参考文献

- 1) 電気鍍金研究会編：めっき教本，p. 47，(1993)。
- 2) 全国鍍金工業組合連合会：新素材へのめっき技術の開発と合金めっきの新しい用途開発，pp97-110(1985)。
- 3) 角谷浩，河鱈実昌，大見裕司：デンスーテクニカルレビュー，6[2]，pp59-65(2001)。

有機電子部材の開発

林英樹、名倉あずさ、石垣友三、山中基資、村瀬真

Development of Materials for Organic Device

Hideki HAYASHI, Azusa NAGURA, Yuzo ISHIGAKI, Motoshi YAMANAKA and Makoto MURASE

Abstract : Various novel polymers were prepared for electric applications aiming at organic devices. First, phenazasiline–thiophene type copolymers with various contents were prepared and transistor properties of the polymers were investigated. Second, poly(styrene) including Li salt based on aliphatic oligoether dendron structure were obtained by polymer reaction. The polymer had ionic conductivity at ambient temperature.

1. 緒言

有機材料は無機材料と比較して、軽い、膜形成がしやすい、フレキシブルであるといった特徴を有している。そのため有機材料を用いた電子デバイスに関する研究は、現在盛んに行われている。特に、電子デバイスの構成材料として有機系高分子材料を用いた場合、低分子のそれと異なり、真空蒸着装置等の高価な機器を用いなくても塗布等による簡便な方法での膜形成が可能となるため、製品の製造コストが軽減できる。上記実情に鑑み、本研究では二次電池やECD素子などの有機デバイスを目指した材料開発を行い、得られた化合物を用いた素子への展開を試みることを目的とした。

2. 電子伝導性有機材料の合成と評価

2.1 フェナザシリン含有ポリマーについて

筆者らは、図1に示したフェナザシリン化合物に着目して、研究を行ってきた^{1,2)}。この化合物は、モノシランで架橋されたジフェニルアミン化合物であり、ケイ素および窒素上に様々な置換基を導入することによる機能化が期待できる。また、フェナザシリンおよびその関連ポリマーは、その架橋構造により耐熱性を示すことが知られており^{3,4)}、筆者らも、プラスチック材料に蛍光特性

を与える添加剤として有効であることを報告している^{2,5)}。その一方で、フェナザシリン関連ポリマーは、デバイス材料としての研究もなされている⁶⁻¹⁰⁾。ポリ(フェナザシリン)は、対応するジブromo体の脱ハロゲン化重縮合で得られるため、モノマーの選択により、種々のπ共役系コポリマーへの展開も可能^{5,9,10)}であり、様々な材料展開が可能となることが期待できる。本研究では、モノマーの調達が割合と容易なチオフェン化合物に着目し、図1に示した種々のフェナザシリン-チオフェンコポリマー(PAR-Th)の合成を行ない、これを用いたトランジスタ素子の特性評価を行った。

2.2 実験

2.2.1 試薬

モノマーである2,8-ジブromo-5-メチル-5,10-ジヒドロフェナザシリン(Phenaz)は、文献⁸⁾を参考に合成した。合成反応に用いたその他の試薬は市販品をそのまま用いた。

2.2.2 Stilleカップリングによる共重合 (method A, PAR-Th-a)

窒素雰囲気下で、Phenaz 300.9 mg (0.51 mmol)、2,5-ジブromoチオフェン(R = H: 図2 Method A) 61.6 mg (0.26 mmol)と2,5-ビス(トリメチルスタニル)チオフェン(m=1: 図2 Method A) 312.1 mg (0.76 mmol)をトルエン5 mLに加えて攪拌した。次に、Pd(PPh₃)₄を44.5 mg加え、90℃に昇温して48時間攪拌した。この溶液をメタノールに注いで得られた粉末をKF水溶液、水、メタノール、ヘキサンで洗浄することにより152.3 mgのPAR-Th-2a-2を得た。同様の方法で、種々のモノマー比

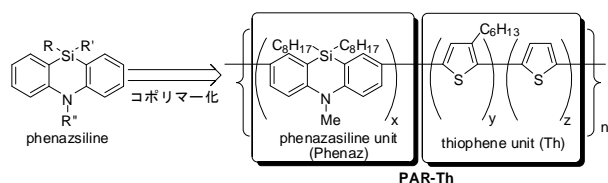


図1 フェナザシリンおよび本研究で合成したポリマーの化学構造

でPhenaz、2,5-ジブロモチオフェン誘導体、2,5-ビス(トリメチルスタニル)チオフェンを反応させることにより、他のPAR-Th-aを得た。

2.2.3 脱ハロゲン化重縮合による合成 (method B, PAR-Th-b)

窒素雰囲気下で、Ni(cod)₂ 800 mg (2.9 mmol)、cod 1 mL、bpy(450 mg (2.9 mmol))をトルエン 10 mLに加えて攪拌した。更にPhenaz 593.4 mg (1.0 mmol)、5,5'-ジブロモ-2,2'-ピチオフェン 323.7mg (1.0 mmol) (m=2, R=H: 図2 Method B)を加え、60°Cに昇温して48時間攪拌した。この溶液をメタノールに注いで得られた粉末を2M HCl水溶液、水、メタノール、ヘキサンで洗浄することにより354.8 mg のPAR-Th2b-1を得た。同様の方法で、種々のモノマー比でPhenaz、2,5-ジブロモチオフェン誘導体を反応させることにより、種々のPAR-Th-bを得た。

2.2.4 トランジスタ素子の作製

ガラス基板にアルミニウムを50 nm厚で真空蒸着し、ゲート電極とした。次に、オゾン洗浄を行った後、ゲート電極上にポリイミド前駆体をスピコート法にて成膜し、200°Cでバークして厚さ270 nmのゲート絶縁層とした。その後、背面露光を用いてゲート電極の上方のゲート絶縁層表面にレジストを形成し、その上から金を50 nm厚で真空蒸着し成膜した後、リフトオフを行うことで、ソース電極とドレイン電極を形成した。この上からPAR-Thをスピコート法で成膜することで半導体層とした。

2.3 結果と考察

PAR-Thは、図2の要領で、Stilleカップリング反応(method A)⁵⁾ およびニッケル錯体を用いる脱ハロゲン化重縮合(method B)⁷⁾ にて合成した。合成の結果を表1に示す。得られたポリマーの色調は、チオフェンユニットの導入率によって様々に変化した。

Rがヘキシル基のポリマーは、高い溶解性を示したのに対し、Rが水素原子のポリマーは、導入の方法により溶解

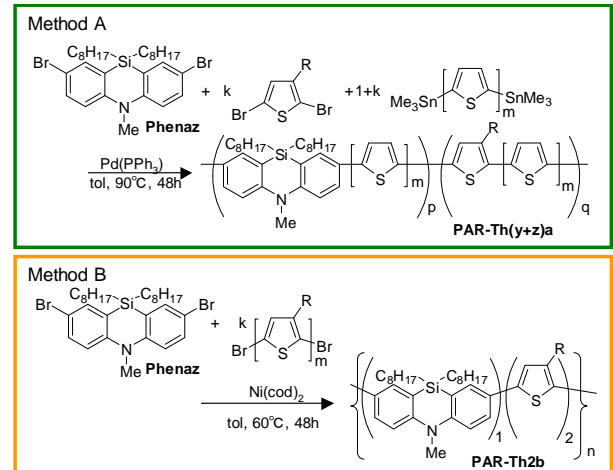


図2 PAR-Thの合成経路

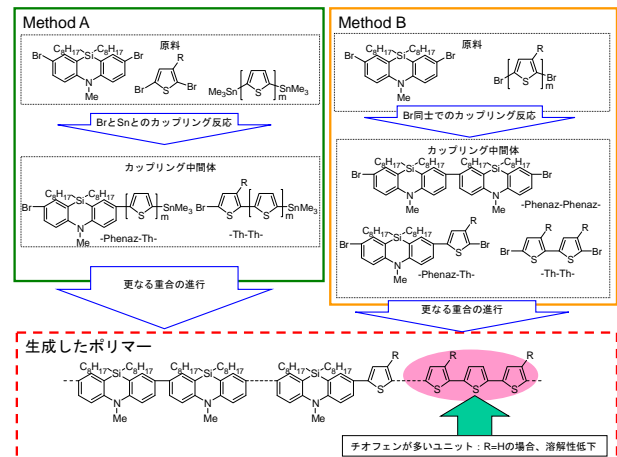


図3 想定される PAR-Thの化学構造

性が変化した。ポリマーのランダム性が高くなることにより、溶解性の低下が見られたが、これは、図3に示したように、チオフェンとフェナザシリンが交互にあるだけでなく、溶解性の低いチオフェンオリゴマーユニットが生成しているためと考えられる。

ポリマーのクロロホルム溶液の分光特性を表1に示す。ポリマーの色調は黄色から紫色まで変化しており、また、チオフェンの導入率が高くなることにより、吸収および蛍光極大波長の長波長シフトが確認できた。

表1 合成したPAR-Thおよびその特性

polymer	x ^a	y ^a	z ^a	method ^b	R ^b	k ^b	m ^b	Phenaz : Th	yield %	color	Solubility (CHCl ₃) ^c	M _w /10 ³ (M _w /M _n) ^{d,e}	optical properties		transistor properties		
													UV λ _{max} /nm ^d	PL λ _{max} /nm ^{d,f}	Mobility/cm ² Vs ⁻¹	ON-OFF ratio	Threshold/V
PAR-Th1a	1	0	1	A	-	0	1	1:1	91	yellow	○	5.3 (1.3)	405	460	h	h	h
PAR-Th2a-1	1	0	2	A	-	0	2	1:2	82	orange	○	6.9 (1.7)	429	488,522	1.22×10 ⁻⁵	10 ^{2.01}	-4.1
PAR-Th2a-2	1	0	2	A	H	1	1	1:2	33	red	△	1.8 (1.4) ^g	417 ^g	454, 530 ^g	h	h	h
PAR-Th2a-3	1	1	1	A	hex	1	1	1:2	65	red	○	4.9 (1.4)	411	457, 546	h	h	h
PAR-Th3a-1	1	0	3	A	H	1	1	1:3	76	red	△	2.0 (1.5) ^g	427 ^g	531 ^g	h	h	h
PAR-Th3a-2	1	1	2	A	hex	1	1	1:3	87	red	○	4.9 (1.5)	407	556	h	h	h
PAR-Th2b-1	1	0	2	B	H	1	2	1:2	59	violet	△	2.6 (1.5) ^g	352 ^g	403, 486, 522 ^g	3.67×10 ⁻⁷	10 ^{1.85}	-7.7
PAR-Th2b-2	1	0	2	B	H	2	1	1:2	60	red	○	2.4 (1.5)	423	514	h	h	h
PAR-Th2b-3	1	2	0	B	hex	2	1	1:2	24	red	○	7.4 (2.0)	402	543	h	h	h

^a図1を参照のこと。^b図2を参照のこと。^c○:可溶, △:部分可溶。^dCHCl₃。^eGPCで測定(ポリスチレン換算)。^f吸収極大波長で励起。^g溶媒可溶部。^hトランジスタ特性は得られなかった。

PAR-Thは比較的溶解性が高かったので、電子素子への展開が期待できる。そこで、得られたPAR-Thを用いて、図4の構造のトランジスタ素子の作製を行ない、特性評価を行った。その結果、表1に示したように、ピチオフェンをモノマーとしたポリマー (PAR-Th2a-1, PAR-Th2b-1) はトランジスタ特性が得られていたものの、それ以外のポリマーについては、トランジスタ特性は得られなかった。ピチオフェン-フルオレンコポリマーが有機トランジスタ材料として有効であることが知られていることから¹¹⁾、ピチオフェンユニットがトランジスタ材料として有効であると考えられる。

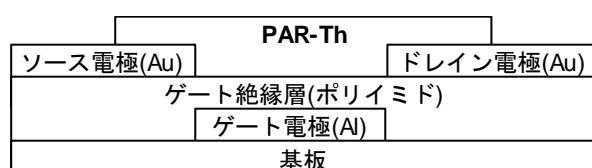


図4 PAR-Thを用いたトランジスタの素子構造

3. イオン伝導性有機材料の合成と評価

3.1 イオン伝導性有機材料について

近年、スマートフォンなどの携帯機器には小型で高い容量・出力を発揮できるリチウムイオン二次電池が広く利用されている。しかし、一般にリチウムイオン電池用の電解質には有機溶媒が用いられており、液漏れやショート時には発火の危険性が高く、安全性の向上が求められている。そのため、有機溶媒電解質より安全性の高いゲル電解質、有機・無機固体電解質、イオン液体など代替材料の開発が盛んである¹²⁻¹⁴⁾。しかしながら、例えばポリエチレンオキシド等を用いた高分子固体電解質が検討されているが、ガラス転移温度以下でのイオン導電性の著しい低下が課題となっている¹⁵⁾。

我々はこれまでに、リチウムイオン電池用の新規固体高分子電解質の開発を目指し、オリゴエーテル dendron 構造を有する高分子の設計・合成の検討を行っている^{16,17)}。本研究では低温時でも高い導電率が得られることを目指して、側鎖に分岐オリゴエーテル鎖を有したポリマーを合成し、このポリマーをマトリックスとした電解質のイオン導電性を評価した。

3.2 実験

本研究で用いた化合物の合成スキームを図5に示した。まず、エチレングリコールモノメチルエーテルとエピクロロヒドリンを用いて、オリゴエーテル dendron (1)

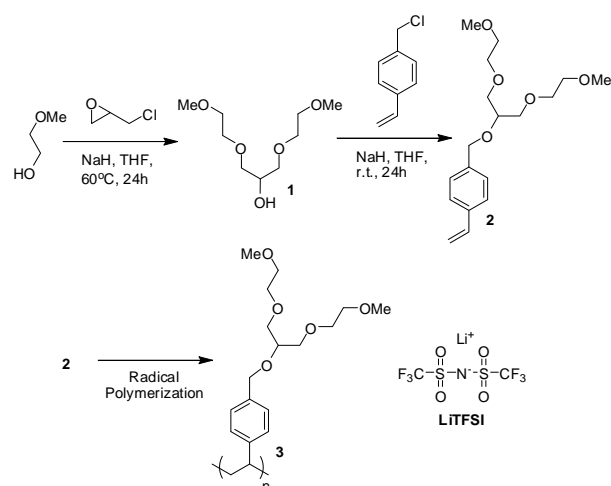


図5 ポリマー 3 の合成スキームおよび LiTFSI の化学構造

を合成した(収率 55%)。さらに、*p*-クロロメチルスチレンと 1 を用いて、オリゴエーテル dendron モノマー (2) を合成した(収率 84%)。

続いて、得られた 2 をトルエン中、2, 2'-アゾビス(イソ酪酸)ジメチルを開始剤としてラジカル重合を行い、オリゴエーテル dendron ポリマー (3) を得た。

アルゴン雰囲気下、3 とリチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(LiTFSI)を脱水アセトン中で数日静置後、攪拌混合した。その後真空ポンプを用いて溶媒を除去・加熱乾燥し、SUS 板を電極とした密閉セル(電解質: 厚さ 0.5 mm, 直径 5 mm)を作製した。3 と LiTFSI を所定の比率で混合したセルの 80°C から 0°C における導電率を、インピーダンスアナライザを用いて測定した。

3.3 結果と考察

3 は M_n が 36,000、 M_w/M_n が 2.70 の粘稠なポリマーであった。3 と LiTFSI を混合して得られた電解質は室温でゴム状であった。

各比率で調製した電解質のイオン導電率と温度の関係を図6に示した。LiTFSI を 10wt%, 20wt%, 40wt% 添加した 3 の導電率は、室温側(25°C)でそれぞれ $4.3 \times 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$, $8.7 \times 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$, $6.4 \times 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$ であり、塩濃度の増加とともに導電率も増加したが、塩濃度による導電率の差はあまり大きくなかった。40wt% 添加した系は高温側(80°C)では、最も高い導電率を示した一方、低温側(0°C)では最も低い値となった。これは、高温下ではポリマーの運動性が向上するため添加した塩の Li⁺ イオンが多いほど導電率に寄与するが、低温下では側鎖 dendron のエチレンオキシド鎖同士が Li⁺ イオンを介して擬似的に

架橋し、Li⁺イオン輸送に関与するポリエーテル鎖の運動性が低下したためではないかと推察される。また、全体を通して高い導電性が得られなかったのは、主鎖ポリスチレン骨格の剛直性の影響を受けたのではないかと推測される。

今回得られた電解質は、実用に十分な導電性を示さなかったが、塩濃度にはあまり影響を受けなかった。図 6 より、**3** と LiTFSI との最適な混合比率は、室温での導電率が最も高い 20wt% 付近と考えられる。

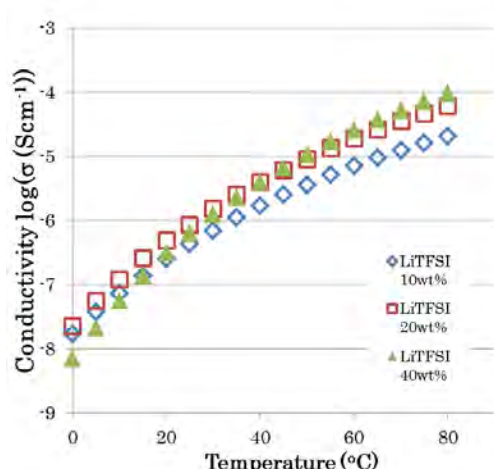


図 6 各比率で LiTFSI を添加した **3** の温度-イオン導電率プロット

4. まとめ

有機デバイスを目指した新規ポリマーの合成を行い、得られた化合物を用いた素子の作製を行い、特性評価を行った。

架橋ジフェニルアミン系ポリマーにおいては、フェナザシリンとチオフェンとの共重合体 (PAR-Th) について報告したが、PAR-Th を用いた素子のトランジスタ特性は、ホモポリマーであるポリ(フェナザシリン)を用いた場合⁷⁾よりも特性が低くなっていたことから、さらに分子設計への工夫が必要となる。

続いて、主鎖にポリスチレン骨格、側鎖にオリゴエーテルデンドロン構造を有する電解質を合成し、LiTFSI と混合してその導電率を測定した。得られた電解質はゴム状であり、液漏れの心配の無い電池材料として利用できる。今回の検討では、室温で 10^{-7} S/cm オーダーと実用には十分な導電率ではなかったが、塩濃度が導電性に与える影響が小さいことから、低い塩濃度でも性能が発揮できる電解質として期待できる。

参考文献

- 1) 林英樹, 中尾秀信, 日本接着学会誌, **49** [3], pp. 98-105 (2013).
- 2) 林英樹, 中尾秀信, 飯田浩史, 分析化学, **60** [3], pp. 215-222 (2012).
- 3) C. Tamborski, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **125**, pp. 242-248 (1965).
- 4) H. Kondo, M. Sato, and M. Yokoyama, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **21** [1], pp. 165-173 (1983).
- 5) 林英樹, 原田征, 飯田浩史, 平野幸治, 粟生雅人, 名古屋市工業研究所 研究報告, **93**, pp. 29-32 (2008).
- 6) M. Mastragostino, A. Zanelli, G. Casalbore-Miceli, and A. Geri, *Synth. Met.*, **68** [2], pp. 157-160 (1995).
- 7) H. Hayashi, H. Nakao, T. Miyabayashi, M. Murase, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **52** [5], p. 05DA13 (2013).
- 8) H. Hayashi, M. Murase, T. -a. Koizumi, K. Ohara, T. Miyabayashi, and M. Kojima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **83** [10], pp. 1282-1284 (2010).
- 9) K. Ono, T. Kobayashi, Y. Sato, K. Eguchi, S. Kato, N. Kishi, and T. Soga, *Heterocycles*, **83** [9], pp. 1977-1982 (2011).
- 10) W. Lu, J. Kuwabara, T. Iijima, H. Higashimura, H. Hayashi, and T. Kanbara, *Macromolecules*, **45** [10], pp. 4128-4133 (2012).
- 11) H. Sirringhaus, T. Kawase, R. H. Friend, T. Shimoda, M. Inbasekaran, W. Wu, E. P. Woo, *Science*, **290**, pp. 2123-2126 (2000).
- 12) K. Xu, *Chem. Rev.* **104** [10], pp. 4303-4417 (2004).
- 13) A. Nishimoto, K. Agehara, N. Furuya, T. Watanabe, M. Watanabe, *Macromolecules* **32** [5] pp. 1541-1548 (1999).
- 14) G. Liu, C. L. Reeder, X. Sun, J. B. Kerr, *Solid State Ionics* **175** pp. 781-783 (2004).
- 15) C. D. Robitaille, D. Fauteux, *J. Electrochem. Soc.* **133** [2], pp. 315-325 (1986).
- 16) J. Zhao, Y. Ishigaki, M. Yamanaka, H. Fukuda, K. Aoi, *J. Power Sources* **189** [1], pp. 359-364 (2008).
- 17) 林英樹, 石垣友三, 山中基資, 名古屋市工業研究所 研究報告, **96**, pp. 46-49 (2011).

名古屋市堀川護岸の防汚に関する実地試験

小野さとみ、岸川允幸、柘植弘安、川瀬聡

Field Test for Anti-dirt on the River-wall of the Hori River in Nagoya

Satomi ONO, Nobuyuki KISHIKAWA, Hiroyasu TSUGE and Satoru KAWASE

Abstract :Blackening of the river-wall of the Hori River damages the scenery, and is taken up as one of the environmental issues in Nagoya. So, we conducted the field test to examine whether or not the photocatalyst coating using titanium oxide could be effective for anti-dirt on the river-wall of the Hori River. The results indicated that two out of the eight coated samples had clearly anti-dirt performance. The main components of the blackish dirt were inorganic compounds as iron sulfide, quartz, albite, carbonate, and an organic compound as hydrocarbon. The mechanism for blackening the river-wall was caused by the adhesion of the black iron sulfide which was formed by iron hydroxide reacting with hydrogen sulfide derived from the bottom sludge.

1. 緒言

名古屋市の堀川護岸に多く見られる黒ずみ (図 1(a)) は、著しく景観を損なうことより、環境問題の一つとして取り上げられている。そこで、酸化チタン光触媒を用いたセルフクリーニング機能により、このような黒ずみを防ぐことが可能であるかどうかを調べるため、様々な酸化チタン光触媒塗装したコンクリート基材を堀川護岸の満潮時に川の中に水没する位置に設置して、汚れの程度を評価する実地試験を行った。光触媒として知られている酸化チタンは水の光分解反応である本田・藤嶋効果¹⁾が発見されてから飛躍的に注目が集まり、精力的に研究がなされてきた。白金担持した酸化チタン粉末による水や有機物の分解における光触媒活性については古くから調べられている²⁾。最近では光が当たることで光触媒の表面が濡れやすくなる「超親水性」³⁾を利用した酸化チタンコーティングによる窓ガラスや鏡の曇り防止や、油等の汚れを付き難くするセルフクリーニング機能が実用化されている⁴⁾。

2. 実験

2.1 試料の作製と設置

名古屋国際会議場南公園内の堀川護岸 (名古屋市熱田区熱田西町) の手すりに試料設置のためのフレームを取り付けた。名古屋市工業研究所と光触媒塗装業者 6 社とで、コンクリート基材の表面 (210mm×300mm) に 8 種類の

光触媒塗装した試料を、それぞれ 2 枚ずつ作製し、試料 A~H とした。参照試料としては、R1 (塗装なし) と R2 (白色塗装あり) の 2 種類を用意した。光触媒塗装した各種 2 枚の試料のうち、1 枚を満潮時に完全に水没する下段に、もう 1 枚を水に全く浸ることのない上段に設置した (図 1(b))。試験は、まず、浸漬試験開始後 120 日で防汚性能を示した試料を選別した。防汚性能ありとして選別した試料について、その後、1392 日 (約 3 年 10 ヶ月) まで試験を継続した。



図 1 堀川護岸での試験状況 a) 護岸の黒ずみ、b) 参照 R1、R2 及び試料 A~試料 H

2.2 防汚性能の評価

各試料表面の目視による観察と、試料の上部・中部・下部での色差の経時変化において、色差の経時変化グラフの傾きや数値変動の上限値を参照試料のそれらの値と比較することにより、防汚性能の有無を判断した。色差

はハンディカラー色差計（コニカミノルタ製カラーリーダー CR-10）を用いて計測した。また、試料の黒ずみ度は、試料写真における黒色部分の面積率を色抽出・2 値化による画像処理（三谷商事製 WinRoof Ver. 6. 6. 0）により求め、参照試料の黒色部分の面積率との相対比率（%）で示した。

2.3 汚れ物質の解析

黒ずみのメカニズムを解明するために、参照試料に付着した黒色汚れの組成分析を行った。比較のため、堀川より採取した水を 120℃で加熱乾燥して得られた粉体やコンクリート基材についても組成分析を行った。元素分析は、蛍光 X 線分析装置（XRF）（リガク製 RIX2000）を用いたファンダメンタルパラメーター法により行った。また、黒色汚れに含まれる化学物質を同定するため、X 線回折装置（XRD）（リガク製 RINT2000）及びフーリエ変換赤外分光光度計（IR）（日本分光工業製 FT/IR-410）による測定も行った。

3. 結果及び考察

3.1 防汚性能の評価

120 日間の浸漬試験により、試料 B、試料 G、試料 H の 3 試料が防汚性能を示し、その中で、試料 B が最も良い性能を示した⁵⁾。参照 R1、試料 B、試料 H については、年単位での防汚性能を追跡するため、さらに試験を継続した。試料 G には試料表面に剥離が見られたので、試験継続試料より除外した。図 2 に参照 R1、試料 B、試料 H の 1 日から 1392 日までの外観写真を示す。浸漬ありの下段に設置した試料では、日数の経過に従って、汚れていく過程がよくわかる。参照 R1 は試料 B や試料 H よりも、全体的に黒ずみ度が強い。それぞれ、840 日の試料の下部が 443 日の試料よりも白っぽく見えるのは、多量の砂が付着したためである。そのため、840 日の試料については、下部の色差の測定ができなかった。このような砂の付着は一時的に色差の値が低下し、見かけ上、汚れが低下したように見えるので注意が必要である。一方、浸漬なしの上段に設置した試料では、参照 R1、試料 B、試料 H の 3 試料ともに、顕著な汚れは見られず、違いはなかった。

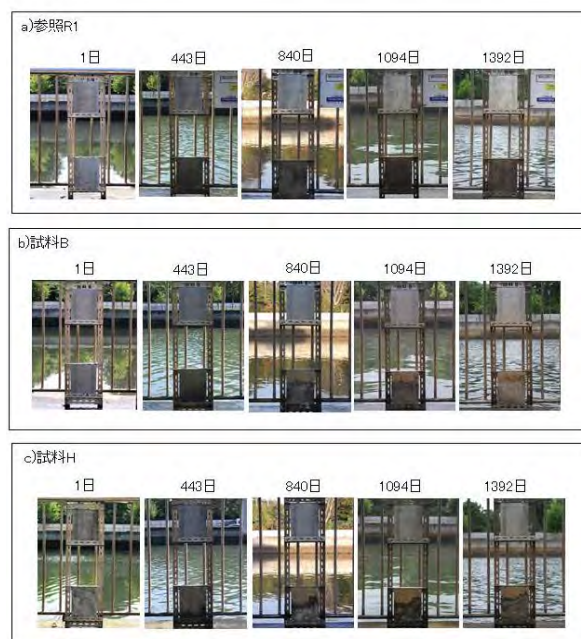


図 2 1 日～1392 日における試料写真、a) 参照 R1、b) 試料 B、c) 試料 H

図 3 にこれらの試料の色差の経時変化のグラフを示す。色差の数値変動は、上部、中部、下部により、変動のばらつきはあるものの一定の値に収束しているように見える。色差の数値変動の上限値に着目すると、浸漬なし（上部、中部、下部）の試料では、参照 R1：0～8、試料 B：0～11、試料 H：0～8 と、上限値の差は 3 以内で同程度の値を示した。一方、浸漬あり（上部、中部、下部）の試料では、参照 R1：0～43、試料 B：0～31、試料 H：0～29 で、試料 B と試料 H の上限値は、両者とも参照より 12 以上低い値を示し、汚れの度合いが低いことがわかった。

図 4 に 1392 日後の参照 R1、試料 B、試料 H の試料表面の接写写真を示す。参照試料 R1 では全面に黒ずみが見られたが、試料 B 及び試料 H では、試料上部に赤みがかつた領域が見られる。全試料のよごれ方を注視したところ、まず、試料表面は赤みがかつた状態になり、その後に黒ずみが生じていることがわかった。試料の全表面積に対する黒色部分の面積率を色抽出・2 値化による画像処理により求めたところ、参照 R1 の黒ずみ度を 100%とした場合、試料 B で 36%、試料 H では 45%と、半分以下の黒ずみ度であった。これにより、目視による観察により感覚的に得られた黒ずみの程度を数値化することができた。

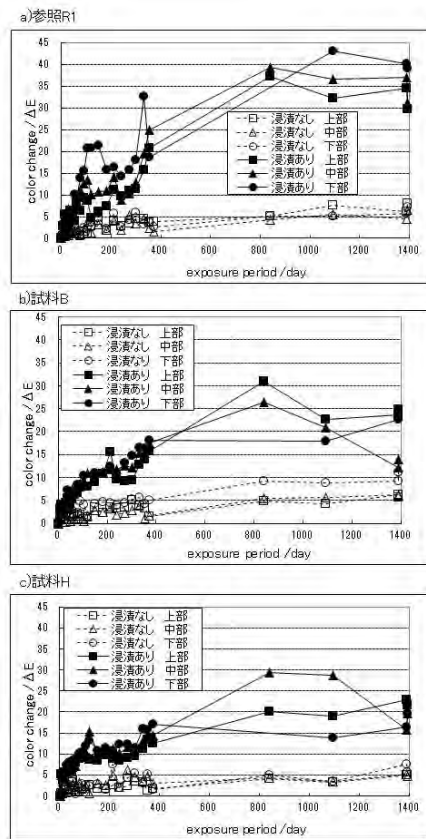


図3 色差の経時変化、a) 参照 R1、b) 試料 B、c) 試料 H

以上の結果より、試料 B と試料 H は明らかに防汚性能を有していると判断した。最も高い防汚性能を示した試料 B は酸化チタン光触媒とフッ素樹脂を組み合わせて塗装された試料である。よって、堀川のような汚れた川の護岸で防汚効果を発揮させるためには、親水性よりも水の汚れが付きにくい撥水性を利用する方が好ましいと考えられる。撥水性を利用しても防止できず試料表面に付着してしまった少量の汚れを光触媒の有機物分解反応により分解することが防汚に効果的であると考えられる。

3.2 汚れ物質の解析

黒色汚れ、コンクリート基材及び堀川より採取した水の元素分析を行った結果、黒色汚れでは、酸素、炭素、ケイ素、塩素、鉄、アルミニウム、カリウム、ナトリウム、カルシウム、硫黄、マグネシウム、リンが主要元素として検出された(表1)。これらの元素の含有率をコンクリート基材や堀川の水で検出された元素の含有率と比較して考え合わせると、明らかに鉄と硫黄の含有率が高

く、硫化鉄の存在が示唆された。

表1 元素分析結果

試料	主成分 (mass%)	微量元素 (mass%)
黒色汚れ	O(40.896), C(19.293), S(19.512), Cl(1.042), F(3.073), Al(0.072), K(0.056), Na(0.214), Ca(0.158), Si(1.124), Mg(1.041), P(1.152)	Mn(0.205), Ti(0.182), Zn(0.058), B(0.001), Sr(0.004), Cr(0.002), Rb(0.021), Pb(0.020), Ni(0.018), Zr(0.017), Cu(0.010)
コンクリート基材	O(41.328), Ca(21.730), Si(14.294), C(6.120), Al(2.900), Fe(2.906), K(1.954), Mg(1.182)	Na(0.629), Sr(0.437), Ti(0.106), S(0.102), Cr(0.068), Pb(0.047), Mn(0.044), Zn(0.036), P(0.024), Ni(0.014), Cu(0.013), Rb(0.007), Ni(0.006)
堀川の水	O(38.800), C(21.108), N(17.580), B(14.040), Mg(3.762), Cl(1.453), S(1.284)	Ca(0.783), K(0.442), Sr(0.081), Br(0.040), Si(0.003), P(0.002), Fe(0.005), Ni(0.001), Zn(0.001)

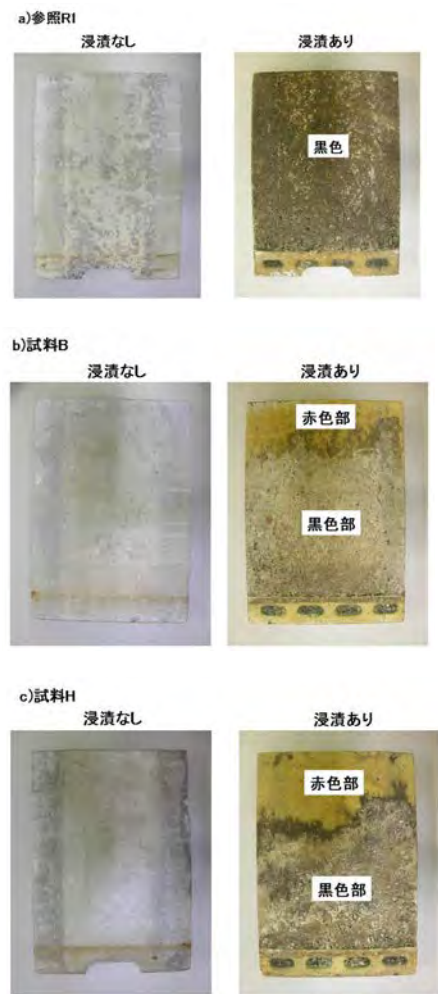


図4 試料の近影写真 (1392 日後)、a) 参照 R1、b) 試料 B、c) 試料 H

図5に黒色汚れのXRDパターンを示す。検出された主要ピークは石英 (SiO₂; JCPDS 46-1045) 及び曹長石 (NaAlSi₃O₈; JCPDS 10-393) のピークに帰属された。これらの物質は試験中に試料に付着した砂由来と考えられる。

硫化鉄に帰属されるピークは観察されなかったことより、XRF で存在が示唆された硫化鉄は非晶質と考えられる。

図 6 に黒色汚れの IR スペクトルを示す。IR スペクトルには、水の O-H 伸縮振動 ($3600\sim 3100\text{cm}^{-1}$)、アルカンの C-H 伸縮振動 ($3000\sim 2840\text{cm}^{-1}$)、炭酸イオンの CO_3^{2-} 伸縮振動 ($1450\sim 1410\text{cm}^{-1}$)、ケイ素化合物の Si-O 伸縮振動 ($1100\sim 1000\text{cm}^{-1}$) の吸収が見られた。これらの結果より、XRD で同定された石英や曹長石の他に、炭酸塩、炭化水素などの有機物も含有していると考えられる。

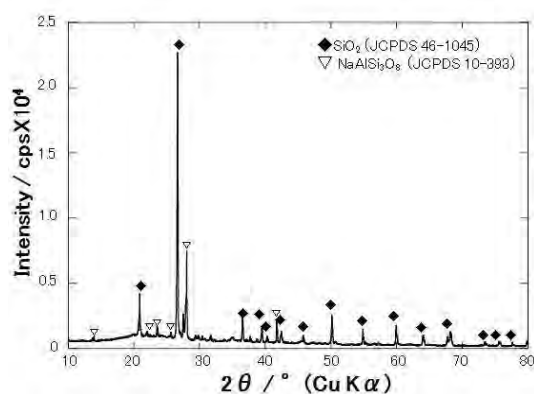


図 5 黒色汚れの XRD 図

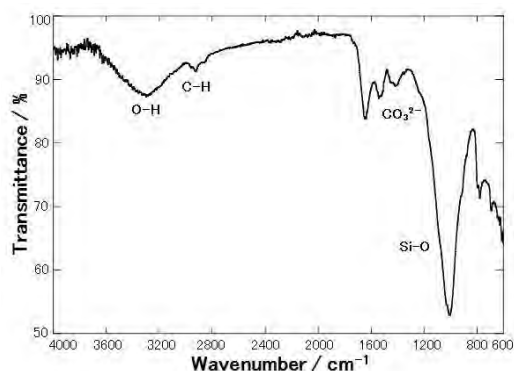


図 6 黒色汚れの IR スペクトル

堀川のように、有機物を含む河川水と硫酸イオンを含む海水とが混合しているような川底では、硫酸還元菌により硫酸イオンが還元されて硫化水素が発生する。この硫化水素が水中に存在する鉄イオンと反応して非晶質の硫化物を生成することが、多摩川の事例でも報告されている⁶⁾。このことは黒色汚れの XRD パターンで硫化鉄のピークが検出されず非晶質であった結果と一致する。よって、黒ずみのメカニズムとしては、図 7 に示したよう

に、まず、化学反応式 (1) で示したように、水中の鉄イオンが赤色の水酸化鉄としてコンクリート表面に吸着し、次に、化学式(2)~(4)で示したように、コンクリート表面に吸着した水酸化鉄(III)が川底の堆積しているヘドロから発生した硫化水素と反応して黒色の硫化鉄(II)や硫化鉄(III)として付着するために黒ずみが発生するのではないかと推測される。

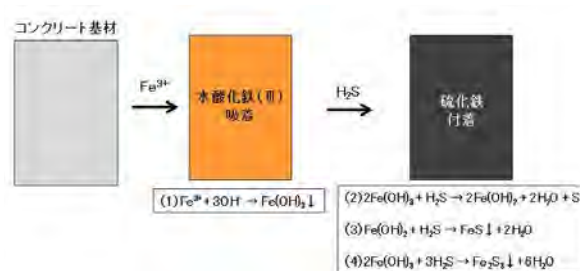


図 7 黒ずみのメカニズム

4. 結論

堀川護岸での約 3 年 10 ヶ月にわたる実地試験の結果、光触媒塗装した試料 B 及び試料 H が明らかに防汚性能を示し、試料 B が最も高い防汚性能を示した。黒ずみの原因物質は硫化鉄と推測される。黒ずみのメカニズムとしては、まず、水中の 3 価の鉄イオンが試料表面に赤色の水酸化鉄(III)として吸着し、その後に、その水酸化鉄(III)が水中のヘドロから発生した硫化水素と反応して硫化鉄となって付着するのではないと考えられる。

参考文献

- 1) A. Fujishima, K. Honda: *Nature*, **238**, p.37 (1972)
- 2) 山口経一, 佐藤真理: *日本化学会誌*, **2**, p.258 (1984)
- 3) R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi, T. Watanabe: *Nature*, **388**, p.431 (1997)
- 4) 橋本和仁, 入江寛: *表面科学*, **25**, p.252 (2004)
- 5) 小野さとみ, 岸川允幸, 川瀬聡, 柘植弘安, 安田良: *名古屋市工業研究所研究報告*, **96**, p.28 (2011)
- 6) 松尾基之: *財団法人とうきゅう環境浄化財団研究助成報告書*, **34**[250], p.1 (2006)

酸化タングステン光触媒に利用可能な新規助触媒の探索

岸川允幸、柘植弘安、川瀬聡、小野さとみ

Search of the New Co-catalyst Available for Tungsten Oxide Photocatalyst

Nobuyuki KISHIKAWA, Hiroyasu TSUGE, Satoru KAWASE and Satomi ONO

Abstract : We prepared tungsten oxide (WO_3) supported with various compounds by kneading method in order to search new co-catalysts for WO_3 photocatalyst. We examined the photodegradation of acetic acid under visible light using them. As a result, acetic acid was degraded completely using WO_3 supported with Prussian blue (PB- WO_3), and the formation rate constant of carbon dioxide in PB- WO_3 was about three times as much as that in WO_3 . The optimal amount of Prussian blue in PB- WO_3 photocatalyst was 0.5 mass%.

1. 緒言

光触媒は環境浄化材料として有名であり、光が照射されればメンテナンスフリーで浄化作用を発揮する。最も代表的な光触媒として酸化チタン(TiO_2)が挙げられるが、その優れた光触媒性能と比較的安価なことから世の中に幅広く用いられている¹⁾。 TiO_2 の光触媒性能は紫外光照射によって生じるため、防塵防汚の目的で外壁等によく利用されている。しかしながら、 TiO_2 は可視光では光触媒性能を発揮できない。よって、除菌や脱臭を目的とする室内環境での TiO_2 光触媒の利用は難しく、可視光で駆動する可視光応答型光触媒の開発が望まれている。また、これらの性能を評価するためのJIS試験も制定され²⁾、実用化に向けて準備が進んでいる。

可視光応答型光触媒の研究は幅広く行われており、その中の一つとして酸化タングステン(WO_3)を用いた研究がある。 WO_3 は波長400 nm付近の可視光で光触媒作用を持つ半導体だが、 WO_3 単体では有機物を完全に分解することができないため、光触媒としてあまり重要視されなかった。近年、白金(Pt)、パラジウム(Pd)、銅(Cu)等の金属元素を助触媒として WO_3 上に少量担持することで、 WO_3 光触媒の性能が向上することが報告された³⁾⁻⁵⁾。既に報告されている WO_3 へ担持された物質と助触媒性能の有無を表1に示した。助触媒担持により、光触媒性能が向上し、有機物の完全分解が可能となるので、 WO_3 は環境浄化に対して有用な光触媒として認知されたが、その助触媒が高価だとコストの問題で実用化が難しくなる。PtやPdは WO_3 の助触媒として高い性能を示すが高価な貴金属

である。既に、Cuを担持した WO_3 が市販されているが、性能面でPtやPdを担持したものに劣る⁵⁾。

本研究ではより安価で性能の良い WO_3 光触媒の新しい助触媒を探索することを目的とし、表1に記載されている物質以外のものを WO_3 に担持させて光触媒性能を評価し、担持物質に助触媒性能があるかどうかを調べた。具体的には、可視光下において酢酸分解反応を進行させ、酢酸分解量あるいはそれによって発生する二酸化炭素(CO_2)生成量から光触媒性能が向上したかどうかを判断した。また、本実験により助触媒性能を有すると判断した物質について、 WO_3 に対する助触媒担持量の最適値を調べた。

表1 各物質の WO_3 光触媒に対する助触媒性能の有無⁵⁾

助触媒性能 有	助触媒性能 無
Pt, Pd, WC Cu, CuO, CuBi ₂ O ₄	Ru, Rh, Ag, Ir, Au, V ₂ O ₅ , Cr ₂ O ₃ , MnO ₂ , Fe ₂ O ₃ , CoO, NiO, ZnO, PdO, Ag ₂ O, RuO ₂

2. 実験方法

2.1 物質担持 WO_3 の作製

WO_3 は市販されている WO_3 粉末(関東化学)を使用した。本研究で調査した WO_3 光触媒に担持した物質を表2に示した。用いた物質については、プルシアンブルー(PB: $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$)を除いて市販品を使用した。PBは以下の方法で合成した。ヘキサシアノ鉄(II)酸カリウム水溶液と塩化鉄(III)水溶液を鉄のモル比4:3で混合し、生成した紺青色沈殿物を遠心分離器で分離回収した。それを

105°Cで3時間乾燥して紺青色粉末を得た。X線回折装置（リガク、RINT2000）による測定で、得られた粉末がPBであることを確認した。

WO₃上へ各物質を担持する方法としては、遊星ボールミルを使用した乾式混練を用いた。担持量は作製試料の重量比2.0%になるように調整した。WO₃と担持物を安定化ジルコニア製ポットに入れて、100 rpmで16時間乾式混練することにより各物質担持WO₃を作製した。

表2 本研究でWO₃に担持した物質

Fe ₃ O ₄ 、NaI、Na ₂ SO ₄ 、Ce(OH) ₄ 、GaO、SnO ₂ 、MnO、Co ₃ O ₄ 、Nd ₂ O ₃ 、La ₂ O ₃ 、Nb ₂ O ₅ 、Bi ₂ O ₃ 、GeO ₂ 、Ta ₂ O ₅ 、Y ₂ O ₃ 、In ₂ O ₃ 、Fe ₄ [Fe(CN) ₆] ₃ (PB)

2.2 物質担持WO₃の光触媒性能の評価

物質担持したWO₃の光触媒性能を調べる方法として、光触媒製品技術協議会・光触媒性能評価試験法IIb(2001年度版)ガスバッグB法を改良して用いた。測定方法を図1に示す。物質担持WO₃約0.30gを少量の水に分散させ、直径90mmのガラスシャーレ上に広げて105°Cで乾燥させたものを測定試料として用いた。測定試料を容量5Lのポリフッ化ビニル(PVF)製ガスバッグに入れて密封し、更に約30ppmの酢酸ガス3Lを入れ、暗条件で2時間静置した。バッグ中の酢酸濃度が吸着平衡状態であることを確認後、波長420nm以下の光を遮光した照度6000luxの蛍光灯光を試料上部から照射した。光照射開始から4時間後と20時間後にガスバッグ中の酢酸濃度を測定し、初期酢酸濃度からの分解率を求めた。なお、酢酸濃度の測定はガス検知管(ガステック、No.81)を用いて行った。

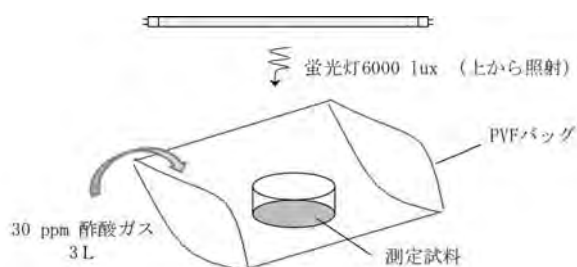


図1 WO₃光触媒を用いた酢酸分解反応

2.3 酢酸分解反応によって生成するCO₂の定量

酢酸分解反応の評価において、酢酸を完全に分解した

と判断するには、分解によって生じるCO₂生成反応も確認する必要がある。PB-WO₃を用いた可視光照射下での酢酸分解反応におけるCO₂生成反応を以下のように調べた。

試料はWO₃および担持量の異なる重量比0.1、0.5、1.0、2.0%のPB-WO₃を作製した。各試料約0.10gを少量の水に分散させ、直径90mmのガラスシャーレ上に広げて105°Cで乾燥させたものを測定試料とした。測定試料に濃度1.0mol/Lの酢酸水溶液0.50mLを滴下したものを空気1Lと共に容量3LのPVF製バッグに入れて密封し、暗条件で2時間静置した。2.2と同様の光源と照射方法を用いて酢酸を分解し、それによって生じるCO₂の濃度経時変化を測定し、CO₂生成反応速度定数を算出した。CO₂濃度の測定はガスクロマトグラフ(島津製作所製GC2010-TCD)を用いた。得られた測定値は大気中のCO₂濃度の値も含むため、光触媒反応開始前に測定したガスバッグ中のCO₂濃度の値を経過時間毎の各測定値から差し引くことで補正を行った。

3. 実験結果及び考察

3.1 物質担持WO₃の光触媒性能

物質担持WO₃の光触媒性能試験の結果を図2に示した。物質担持していないWO₃を用いて可視光下で酢酸分解反応を行うと、光照射開始から4時間後の酢酸分解率は20%、20時間後は30%だった。WO₃を用いた光触媒反応ではアセトアルデヒドの酸化物である酢酸を完全分解できないことが既に報告されており³⁾⁻⁵⁾、本研究結果もその報告と一致した。しかしながら、PtやCuなどの助触媒を担持したWO₃を用いた光触媒反応では、酢酸の完全分解ができることが報告されている³⁾⁻⁵⁾ので、本研究で用いた物質の助触媒性能の有無の判定は、酢酸の完全分解を判断基準とした。

MnO、NaI、Na₂SO₄、TaO₅、GaO、SnO₂、In₂O₃、Nd₂O₃、Y₂O₃、GeO₂を担持したWO₃を用いた場合、無担持のWO₃と比べて同等あるいはそれ以下の酢酸分解率だった。Bi₂O₃、Co₃O₄、Ce(OH)₄、Fe₃O₄、Nb₂O₅、La₂O₃を担持したWO₃を用いた場合、無担持WO₃よりも若干酢酸分解率が上昇したが、光照射開始から20時間後においても酢酸の完全分解には至らず、分解率も50%に満たなかった。PBを担持したWO₃(PB-WO₃)については、光照射4時間後に42%、20時間後に100%の分解率を示した。PBの存在によって酢酸が完全に分解したことから、PBがWO₃光触媒の助触媒

として機能することがわかった。

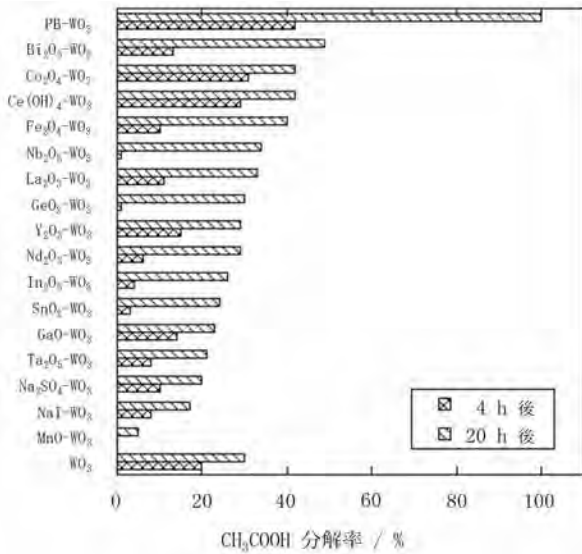


図2 物質担持 WO₃ を用いた可視光照射 4 時間後および 20 時間後のガスバッグ中の酢酸分解率

3.2 酢酸分解反応によって生成する CO₂ の定量

WO₃ と PB-WO₃ を用いた可視光下酢酸分解反応によって生じる CO₂ 濃度の経時変化を図 3 に示した。反応開始 187 時間後のガスバッグ中の CO₂ 濃度は、WO₃ のみを用いた場合に約 660 ppm、PB-WO₃ を用いた場合に約 2600 ppm だった。それらの値を比較すると、約 4 倍の CO₂ 生成量の差があり、PB を担持することによって WO₃ 光触媒の性能が向上することが改めてわかった。

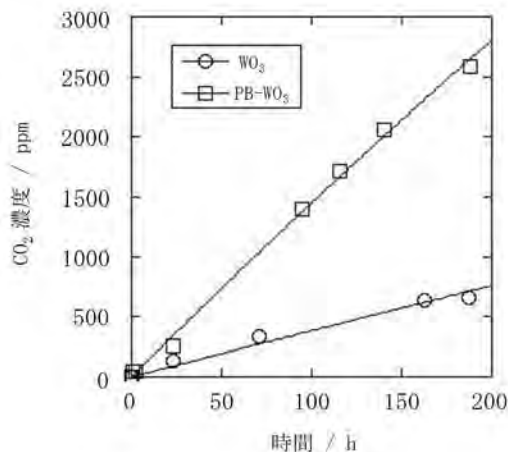
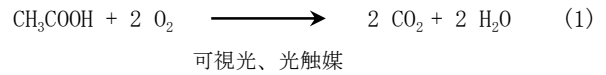


図3 酢酸分解反応によって生成される CO₂ 濃度の経時変化

光触媒を用いた有機物の分解反応は多段階反応ではあ

るが⁶⁾、今回は光触媒の優劣を調べるために最終生成物のみで考えた。簡略化した酢酸分解反応の反応式を(1)式に示した。



光量は一定であり、空気中の酸素と生成する水を考慮しなければ、(1)式は一次反応式と見なすことが出来、(2)式に当てはめることができる。

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{COOH}]_0 (e^{-kt}) \quad (2)$$

ここで、[CH₃COOH]は酢酸濃度、[CH₃COOH]₀は酢酸初濃度、kは一次反応速度定数、eは自然対数、tは時間を表す。(1)式より CO₂ は 2 等量生成するので、(3)式となる。

$$[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{COOH}]_0 - 1/2[\text{CO}_2] \quad (3)$$

ここで、[CO₂]は二酸化炭素濃度を表す。(3)式を(2)式に代入すると、(4)式が成り立つ。

$$[\text{CO}_2] = 2[\text{CH}_3\text{COOH}]_0 (1 - e^{-kt}) \quad (4)$$

濃度 1.0 mol/L の酢酸水溶液 0.50 mL に含まれている酢酸が全て分解した場合、1 L の空気を含むガスバッグ中の CO₂ 濃度は 22400 ppm となる。(4) 式の 2[CH₃COOH]₀ が 22400 ppm に相当し、図 3 の結果に (4) 式を用いて非線形最小自乗法で k を算出したところ、それぞれの値が 6.7 x 10⁻⁴ h⁻¹ および 1.7 x 10⁻³ h⁻¹ となった。PB を担持することで、WO₃ 光触媒を用いた酢酸分解による CO₂ 生成反応速度定数が 3 倍近く向上した。

光触媒を用いた有機物分解反応において、酸化による分解反応は主に電子の光励起で生じる正孔によって進行する⁷⁾。しかし励起電子と正孔は対であり、正孔を用いた酸化反応と同時に励起電子を用いた還元反応がなければ、励起電子と正孔の再結合反応が優先的に進行し有機物の分解反応は停滞する。PB が WO₃ の助触媒として機能する要因として、PB の存在が励起電子と正孔の再結合反応を抑制すると考えられる。PB の化学式は Fe^{III}₄[Fe^{II}(CN)₆]₃ で示される紺青色の鉄混合原子価錯体であり、これが 4 電子還元されると Fe^{II}₄[Fe^{II}(CN)₆]₃ となる。PB 錯体の Fe^{III}Fe^{II} / Fe^{II}Fe^{II} の 4 電子酸化還元電位は約 +0.12 eV vs. 1/10 NCE であり⁸⁾、標準酸化還元電位に換算すれば +0.46 eV vs. NHE となる⁹⁾。WO₃ の伝導帯下端の電位が +0.3-0.4 eV vs. NHE であるため⁷⁾、エネルギー準位差から光照射によって生じた励起電子が

PB へ移動し、これによって WO_3 内での励起電子と正孔の再結合を防ぐことができる。よって、正孔を効率良く使えるため、PB- WO_3 を用いた酢酸分解反応がより良く進行したと考えられる。

PB 担持量の異なる PB- WO_3 を用いた酢酸分解実験から得られた各々の CO_2 生成反応速度定数 k を PB 担持量に対してプロットしたものを図 4 に示した。今回用意した PB- WO_3 を用いた場合の反応速度定数の値は全て WO_3 単体を用いた場合の値を上回った。その中で、PB 担持量が 0.5 % の場合に最も反応速度定数の値が大きいことから、この担持比率が WO_3 光触媒に対する PB 助触媒担持量の最適値と判断した。

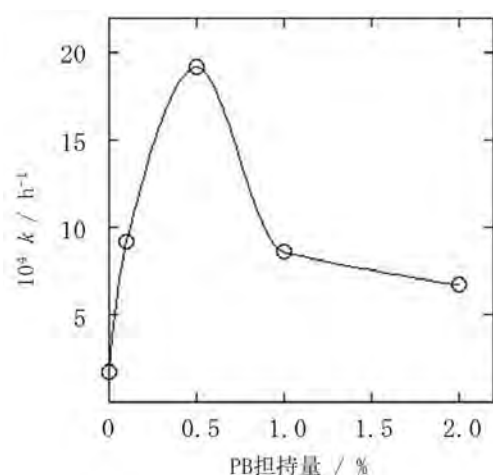


図 4 酢酸分解実験によって得られた CO_2 生成反応速度定数の PB 担持量依存性

PB 担持量が少量の場合、 WO_3 を用いた光触媒反応の性能向上に寄与できる PB 助触媒の絶対量が不足しているため、担持量 0.5 % までは PB を担持するほど光触媒活性が向上すると考えられる。逆に PB 担持量が 0.5 % を超えた場合、 WO_3 表面に付着した多量の PB が光を遮蔽したり WO_3 の触媒活性点を塞いだりするため、光触媒活性が最適値のものに比べて抑制されたと推定される。

4. 結論

WO_3 光触媒に対する未知の助触媒について探索するため、まだ報告例の無い各物質を WO_3 へ担持して各々の光触媒性能について調査したところ、PB を担持した WO_3 (PB- WO_3) を用いた可視光下での光触媒反応において酢酸が完全分解した。また PB- WO_3 を用いた可視光下での酢

酸分解反応によって生じる CO_2 の濃度経時変化も測定し、PB の助触媒性能について確認した。更に WO_3 に対する PB 担持量の最適値を探るため、担持量の異なる PB- WO_3 を用いた酢酸分解実験を行った。 CO_2 生成反応速度定数を比較した結果、PB 担持量 0.5 % が WO_3 の助触媒として最適であることが分かった。

参考文献

- 1) 例えば、橋本和仁監修：“光触媒応用技術”，(2007)，(東京図書)。
- 2) 例えば、JIS R 1757，ファインセラミックスーアセトアルデヒドを用いた可視光応答形光触媒の完全分解性能試験方法 (2013)。
- 3) R. Abe, H. Takami, N. Murakami, B. Ohtani, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, [25], pp.7780-7781 (2008)。
- 4) T. Arai, M. Horiguchi, M. Yanagida, T. Gunji, H. Sugihara, K. Sayama, *Chem. Commun.*, **43**, pp. 5565-5567 (2008)。
- 5) T. Arai, M. Yanagida, Y. Konishi, A. Ikura, Y. Iwasaki, H. Sugihara, K. Sayama, *Appl. Catal. B*, **84**, [1-2], pp. 42-47 (2008)。
- 6) 日本化学会編：“光触媒”，p. 46 (2005)，(丸善)。
- 7) 野坂芳雄，野坂篤子：“入門光触媒”，(2004)，(東京図書)。
- 8) A. A. Karyakin, *Electroanalysis*, **13**, [10], pp. 813-819 (2001)。
- 9) 電機化学会編：“電気化学便覧”，第 5 版，(2000)，(丸善)。

チタンアルコキシドからの炭素複合酸化チタン粉体の合成と光触媒活性の評価

川瀬聡、岸川允幸、柘植弘安、小野さとみ

Preparation of Carbon Composite TiO₂ Powder Derived from Titanium Alkoxide and Evaluation of its Photocatalytic Activity

Satoru KAWASE, Nobuyuki KISHIKAWA, Hiroyasu TSUGE and Satomi ONO

Abstract : Various kinds of carbon composite TiO₂ powders were prepared using the sol-gel method. TiO₂ powder derived from titanium isopropoxide was mixed with activated carbon by three different ways. The photocatalytic activity of the carbon composite TiO₂ powder was evaluated by the photodegradation of methylene blue. The result indicated that the photocatalytic activity was remarkably improved in the carbon composite TiO₂ powder which was crystallized after mixing with activated carbon. Carbon composite TiO₂ containing 16 mass% of activated carbon showed the highest photodegradation rate. In contrast, the graphene nano-plate or graphite composite TiO₂ powder showed little improvement in the photocatalytic activity.

1. 緒言

近年、様々な環境問題への取り組みが重要性を増しており、光触媒技術への注目度が高まっている。太陽光エネルギー変換を利用した光触媒反応は日本発の環境浄化技術として、広範囲にわたって研究されている。その中でも酸化チタンは安定・安全・安価である上に、強力な酸化還元力を持つことなどから最も研究が進んでいる光触媒材料である。酸化チタンに白金や銅化合物などの助触媒を担持することにより、光触媒活性を向上させることができるが^{1), 2)}、活性炭などを複合化して、光触媒活性を高効率化した研究も行われている^{3), 4)}。特に汚染物質の濃度が低い環境では、複合化した活性炭などの吸着能によって、酸化チタン近傍に汚染物質を濃縮することにより、汚染物質の分解効率を高めることが期待できる。

我々は、これまでにゾルゲル法⁵⁾により複数のチタンアルコキシドを出発原料とした酸化チタン粉体を作製し、その光触媒活性を調べた。その結果、チタンイソプロポキシドを出発原料とし、600°Cで加熱処理した粉体の光触媒活性が最も高いことを報告している⁶⁾。本研究では、この酸化チタン粉体に炭素を複合化することにより、光触媒活性をさらに高めることができるかどうかを調べるため、メチレンブルーの分解反応を

用いて評価した。

2. 実験

2.1 試料調製

試料調製の手順を図1に示す。室温下において、0.4 mol/L 程度のチタンイソプロポキシド（関東化学㈱）エタノール溶液を、500 rpm で攪拌した水中にゆっくりと滴下した。チタンイソプロポキシドを加水分解して生じた白色沈殿の懸濁液をろ紙5種Cを用いて吸引ろ過し、風乾して酸化チタンのゲル粉体を得た。酸化チタンへの炭素の複合化は、活性炭（関東化学㈱）を用いて、次の3種類の方法で行った。A) 水中にあらかじめ活性炭を分散させて加水分解を行う。B) ゲル粉体に活性炭を乾式混合したのち加熱処理を行い、酸化チタンを結晶化させる。C) 先に酸化チタンのみを加熱処理し結晶化させたのち活性炭を乾式混合する。活性炭は酸化チタン粉体に対して、4、8、16、32 mass%の割合で混合した。さらに、グラフェンナノプレート（和光純薬工業㈱）及びグラファイト粉末（和光純薬工業㈱）についても、製法Bを用いて、同様に酸化チタンへの複合化を行った。粉体を結晶化させるための加熱処理は、真空中600°Cで行った。

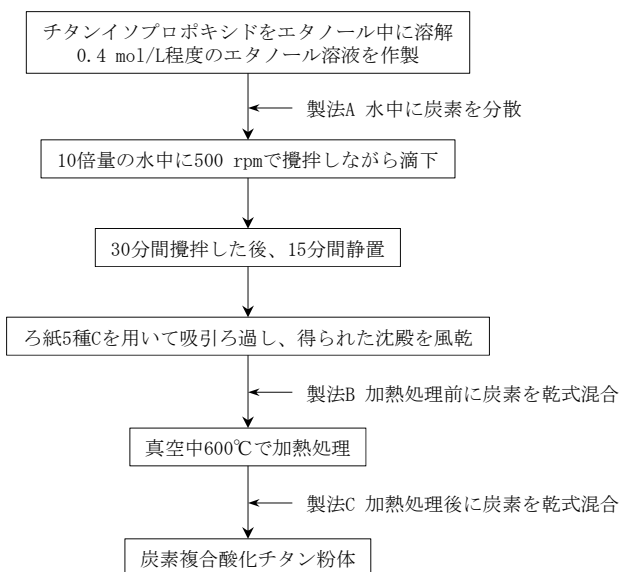


図1 炭素複合酸化チタン粉体の調製手順

2.2 結晶相及び特性評価

作製した炭素複合酸化チタン粉体の結晶相はX線回折測定 (RINT2000、(株)リガク) により評価した。粉体の形態観察はFE-SEM (S-4800、(株)日立ハイテクノロジーズ) を用いて行った。また、比表面積をBET法による窒素ガス吸着法により測定した (AUTOSORB-1、カンタクローム社)。

2.3 光触媒活性評価

酸化チタン粉体の光触媒活性は、メチレンブルー (MB) 分解試験により評価した。参照試料としてJRC-TIO-4 (触媒学会) についても評価を行った。MB水溶液 50 mL に粉体試料 5.0 mg を懸濁させ、超音波分散を行ったあと、暗所にてマグネチックスターラーで十分な時間攪拌してMBの吸着を飽和させた。その後、ブラックライト蛍光灯 (FL20S BL-B) を用いて 1.0 mW cm^{-2} の照射強度で紫外光を照射した。分光光度計 (PD-303、(株)アペレ) を用いて、紫外光照射前と照射開始から0.5時間毎に2.5時間までの664 nmにおける吸光度を測定した。吸光度の経時変化から、MB分解の反応速度定数 k を式 (1) から算出し、光触媒活性を評価した。

$$\ln(c/c_0) = -kt \quad \dots (1)$$

ここで、 c は紫外光照射後のMB濃度、 c_0 は初期のMB濃度、 t は紫外光照射時間である。

一方、遮光した暗条件でMBの分解が起こらないことを確認した。

3. 結果と考察

3.1 異なる製法における光触媒活性

製法A-Cで活性炭を複合化した酸化チタンは灰色の粉体であり、炭素量が増えるに従って色が濃くなる傾向が見られた。製法A及びBについては、真空中での加熱処理により、炭素を燃焼させることなく酸化チタンを結晶化させることができた。SEMによる形態観察の結果を図2に示す。粒径は酸化チタンが数十nm、活性炭が数十 μm であり、酸化チタンが活性炭表面の広範囲に付着していることがわかる (図2 a-c)。また、X線回折測定を行った結果、全ての試料においてアナタースのピークが観察された。製法Aを用いて作製した粉体のX線回折パターンを図3に示す。微量のルチルのピークが観察された粉体もあるが、得られた回折パターンを用いてリートベルト解析⁷⁾を行った結果、結晶相は全ての試料においてアナタースが95%以上であることがわかった。結晶相と形態について、製法A-Cによる違いは認められなかった。

活性炭を複合化した酸化チタン粉体の光触媒活性を調べた結果を図4に示す。活性炭を複合化した全ての

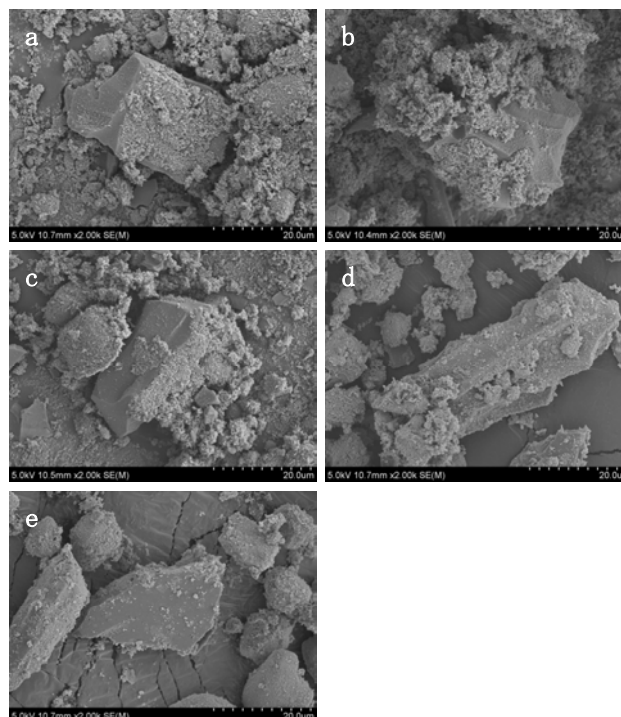


図2 活性炭を複合した炭素複合酸化チタン粉体のSEM像
a)製法A、b)製法B、c)製法C、d)製法B光触媒活性評価後、
e)製法C光触媒活性評価後

粉体においてMB分解性能が向上し、複合量が16 mass%のときに光触媒活性が最大となった。製法A及びBによって作製した粉体は、活性炭の複合量が16 mass%

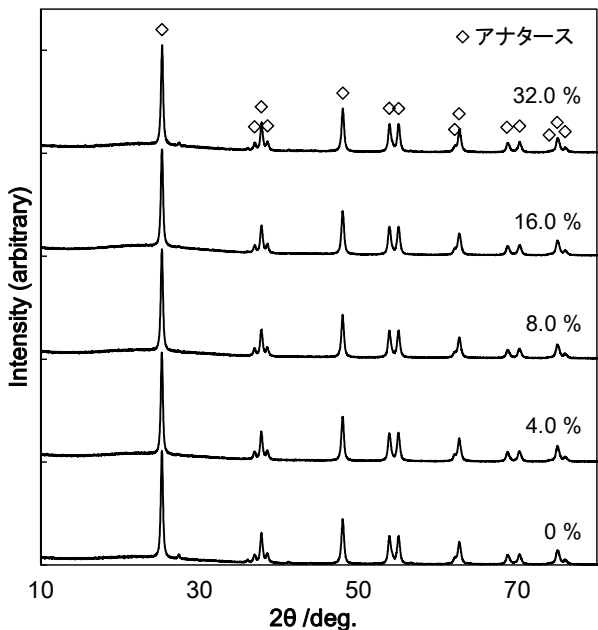


図3 製法 A を用いて異なる量の活性炭を複合した炭素複合酸化チタン粉体のXRDパターン

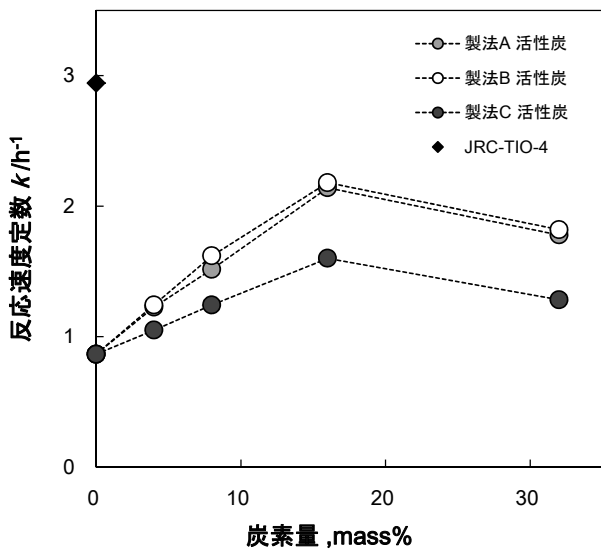


図4 異なる製法で活性炭を複合した炭素複合酸化チタン粉体における光触媒反応速度定数の炭素量依存性

とき、複合化していない粉体に比べ反応速度定数がおよそ2.5倍向上した。しかしながら、それは参照試料JRC-TiO-4の活性には及ばなかった。一方、製法Cによって作製した粉体における光触媒活性の向上は1.9倍となり、製法A及びBに劣る結果となった。光触媒活性評価後の形態を図2 d及びeに示す。製法Bの粉体は光触媒活性評価後も酸化チタンの活性炭への付着量が維持されているが、製法Cの粉体では活性炭上の酸化チタンの付着量が減少しており、酸化チタンが剥離したものと考えられる。したがって、製法A及びBのように酸化チタンを結晶化させる前に活性炭を混合することで、酸化チタンの活性炭への付着性を高める

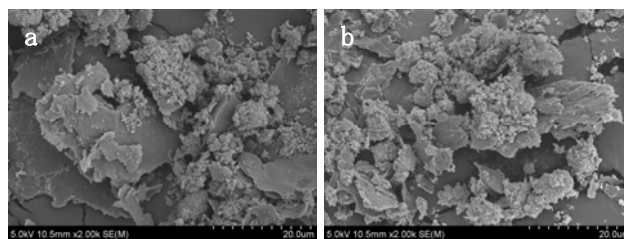


図5 製法 B による炭素複合酸化チタン粉体のSEM像 a) グラフェンナノプレート、b) グラファイト粉末

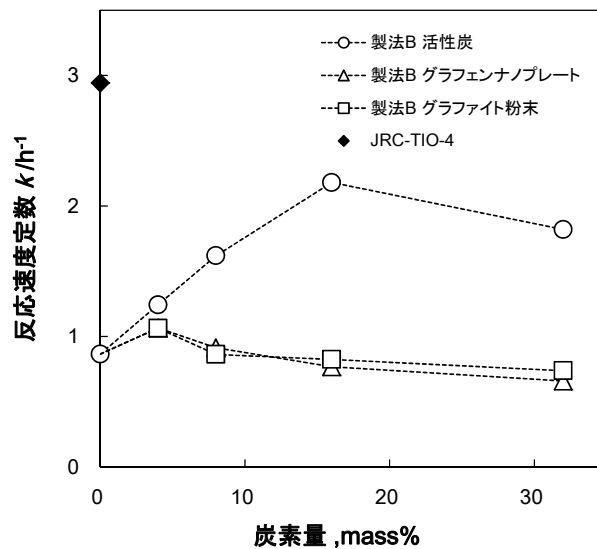


図6 異なる炭素種で作製した炭素複合酸化チタン粉体における光触媒反応速度定数の炭素量依存性

表1 製法A-Cによって作製した炭素複合酸化チタン粉体の比表面積と光触媒活性

製法	A	A	B	C	B	B	(JRC-TiO-4)
炭素種	—	活性炭	活性炭	活性炭	GNP	GP	—
複合量, mass%	0	16	16	16	16	16	0
比表面積 /m² g⁻¹	65.3	135.9	139.1	138.6	40.9	32.0	49.8
反応速度定数 k /h⁻¹	0.864	2.141	2.180	1.600	0.767	0.824	2.942

ことができ、結晶化後に活性炭を混合した製法 C と比較して光触媒活性が高効率化されたものと考えられる。

3.2 異なる炭素種における光触媒活性

異なる炭素種における光触媒活性の違いを調べるため、製法 B を用いてグラフェンナノプレート (GNP) 及びグラファイト粉末 (GP) を複合化した酸化チタン粉体を作製した。SEM による形態観察の結果を図 5 に示す。どちらの炭素種においても酸化チタンの付着性は高いことがわかる。光触媒活性を調べた結果を図 6 に示す。どちらも炭素量が 4 mass% のときに活性がやや向上しているものの、8 mass% 以上では炭素量が増えるにしたがって光触媒活性が低下した。今回作製した粉体の比表面積と MB 分解における反応速度定数を表 1 に示す。製法 A-C を用いて 16 mass% の活性炭を複合化した粉体の比表面積は $135 - 140 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ であったのに対し、製法 B を用いて GNP 及び GP を複合化した粉体はそれぞれ 40.9 及び $32.0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ であった。このことから、酸化チタン粉体に複合化した炭素種による MB の吸着能が酸化チタンによる MB の分解に大きく影響しているものと考えられる。炭素量が多くなるにつれて、酸化チタンの正味の量は減っているため、吸着能力が比較的小さい GNP 及び GP では、炭素種の MB 吸着による光触媒活性の向上よりも、酸化チタン量の減少による性能低下が優位となったものと思われる。

4. 結言

チタンイソプロポキシドを出発原料とし、複数の製法でそれぞれ活性炭、グラフェンナノプレート及びグラファイト粉末を複合化した酸化チタン粉体について、メチレンブルー分解による光触媒活性の評価を行った。その結果、活性炭を複合化した粉体ではメチレンブルー分解性能が向上し、炭素量が 16 mass% のとき光触媒活性が最大となった。一方、吸着能が低いグラフェンナノプレート及びグラファイト粉末を複合化した粉体では、光触媒活性の向上はほとんど見られなかったことから、炭素種の吸着能との相乗効果によって酸化チタンのメチレンブルー分解効率が向上することが示唆された。

参考文献

- 1) B. Kraeutler, A. J. Bard : *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, pp. 2239-2240 (1978).
- 2) B. Kraeutler, A. J. Bard : *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, pp. 4317-4318 (1978).
- 3) N. Takeda, T. Torimoto, S. Sampath, S. Kuwabata, H. Yoneyama : *J. Phys. Chem.*, **99**, pp. 9986-9991 (1995).
- 4) H. Uchida, S. Itoh, H. Yoneyama : *Chem. Lett.*, pp. 1995-1998 (1993).
- 5) 作花済夫 : “ゾルーゲル法の科学”, アグネ承風社, p. 13 (1988).
- 6) 川瀬聡, 小野さとみ : 日本化学会第 90 春季年会講演予稿集 3D1-55 (2010).
- 7) H. M. Rietveld : *J. Appl. Cryst.*, **2** [2], 65 (1969).

耐熱鋼の共同分析結果*および分析方法についての検討

野々部恵美子、大橋芳明、柴田信行、橋井光弥、小野さとみ

Results of Co-operative Analysis of Heat-resistant Steel and Investigation of Analytical Method

Emiko NONOBE, Yoshiaki OHASHI, Nobuyuki SHIBATA, Mitsuya HASHII and Satomi ONO

Abstract : Co-operative analysis of heat-resistant steel has been carried out. The analyzed components were Cr, Mn, Ni, P, Mo, Cu, Co, V, Si, Nb and W. There was good correspondence among the analytical results obtained by various procedures in almost all components. But some analytical values were lower than the mean value. The analytical values which were obtained on different analytical conditions were examined. The discrepancies were seen in some analyzed components. The reasons for the discrepancies among the analytical values were discussed.

1. 緒言

東海無機分析化学研究会の金属部会では、2011年12月から2013年7月まで、6回にわたり耐熱鋼(SUH35)の共同分析を行った。

耐熱鋼は、高温における各種環境で耐酸化性、耐高温腐食性または高温強度を保持する合金鋼である。数%以上のクロムのほか、ニッケル、コバルト、タングステンその他の合金元素を含むことが多く、主としてマルテンサイト系、フェライト系、オーステナイト系および析出硬化系の四つに分類される。今回共同分析を行う SUH35 はオーステナイト系の耐熱鋼で、高温強度が求められるガソリンやディーゼルエンジン用の排気弁として使用される。また、耐熱鋼は耐熱特性を高めるためステンレス鋼と比較して炭素量が高いという特徴がある。

鉄鋼を金属部会の共同分析試料として採り上げたことは数回あり、また日常的に鉄鋼を分析している分析所もあるが、耐熱鋼は合金元素を多く含むという特徴を持ち、鉄鋼の分析を普段は行っていないところもあるため、今回の共同分析試料として採り上げることにした。共同分析試料の耐熱鋼 SUH35 は(株)大同分析リサーチよりご提供いただいた。

本報告では、共同分析結果と共同分析を行う上で議論された事項について報告する。また、試料の分解方法の違いによる分析値の変化について検討した結果もあわせて報告する。

共同分析参加機関は、愛知製鋼(株)、三重県工業研究所、(株)矢作分析センター、(株)大同分析リサーチ、日

本軽金属(株)グループ技術センター、日鉄住金テクノロジー(株)、JFE テクノリサーチ(株)、(株)ユニケミー、トヨタ自動車(株)、大豊工業(株)および名古屋市工業研究所の11機関である。

共同分析参加機関のうち、9機関からデータの提出があった。なお名古屋市工業研究所は共同分析実施者2名が別個に分析結果を報告したため、総データ提出数は10となっている。以下、機関名は任意のアルファベットで示す。

2. 関連する規格、参考文献および標準物質

鉄鋼試料の分析方法は元素および測定法ごとに JIS に規定されている。ICP 発光分光分析法による分析方法は JIS G 1258¹⁾の第1部から第7部に規定されている。第4部はニオブ、第5~7部はホウ素の分析方法で、多元素分析は、第1~3部に規定されている。第1部は、酸分解・二硫酸カリウム融解法で炭素鋼や低合金鋼向けである。第2部は、硫酸リン酸分解法でステンレス鋼、高炭素・高クロム合金鋼、工具鋼、高速度鋼向けである。第3部は、酸分解・炭酸ナトリウム融解法でステンレス鋼向けである。各方法の適用成分と定量範囲が定められている。なお、JIS G 1258の第1~3部は2014年2月に改正が行われている。この改正点は、最近の生産及び使用の実態を踏まえて、カルシウム、マグネシウム、ヒ素、ジルコニウム、亜鉛が適用対象元素として追加されている。

ICP 発光分光分析法以外で今回の共同分析で関連している JIS は、クロムの滴定法に関して JIS G 1217 : 2005

* 本論文を「数種の試料の共同分析結果(第35報)」とする。

「鉄及び鋼—クロム定量方法」²⁾、JIS G1217:1992「鉄及び鋼—クロム定量方法」³⁾、JIS H 1279「ニッケル合金中のクロムの定量方法」⁴⁾等がある。マンガンは吸光光度法を採用した分析所がいくつかあり、関係する JIS は、JIS G 1213「鉄及び鋼—マンガン定量方法」⁵⁾がある。Ni の分析方法に関係する JIS は、JIS G 1216「鉄及び鋼—ニッケル定量方法」⁶⁾があり、リンの吸光光度法に関して JIS G 1214「鉄及び鋼—リン定量方法」⁷⁾がある。ケイ素の吸光光度法や重量法に関して JIS G 1212「鉄及び鋼—けい素定量方法」⁸⁾がある。

分析結果の信頼性を評価するためには、分析試料に組成の似た、分析値が既知の標準物質を測定試料と同じ操作で分析を行うことが重要である。鉄鋼の標準物質は、世界的には、米国、欧州、日本のものが有名である。日本では多くの種類の鉄鋼認証標準物質を日本鉄鋼認証標準物質(JSS)という名前で頒布している。測定試料と同じ鋼種の標準物質を使用することが重要である。ただし、成分的に同じ鋼種を選択しても測定試料と熱処理等の違いにより析出物の量が異なることもあるため、ある酸分解条件で標準物質では認証値と同じ値を示しても、測定試料では正確な定量ができない場合があるので注意が必要である。

鉄鋼認証標準物質は、炭素、硫黄、窒素および酸素などの乾式分析の検量線作成用試料としても使用される。また、高純度鉄は不純物量が少ない第1種(JSS 001)および第1種より廉価である第3種(JSS 003)がある。これらの高純度鉄は、吸光光度法、原子吸光分光法、ICP 発光分光分析法の検量線作成用のマトリックスとして使用される。以上のように鉄鋼認証標準物質は日常の分析に不可欠であるため、普段から必要な鋼種を揃えておくが良い。

3. 共同分析結果および討議内容

JIS G 4311「耐熱鋼棒及び線材」⁹⁾に規定されている SUH35 の化学成分は、表1の通りである。この中で炭素、硫黄および窒素のようなガス分析は、今回は共同分析を行わなかった。共同分析項目は、ケイ素(Si)、マンガン(Mn)、リン(P)、ニッケル(Ni)、クロム(Cr)に加えあらかじめ含有されていることが確認されているモリブデン(Mo)、銅(Cu)、コバルト(Co)、バナジウム(V)、ニオブ(Nb)、タングステン(W)の11項目とした。

共同分析結果を表2-1(クロム～銅)および表2-2(コバルト～タングステン)に示す。

表1 耐熱鋼(SUH35)の化学成分

単位%

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	N
0.48～0.58	0.35 以下	8.00～10.00	0.040 以下	0.030 以下	3.25～4.50	20.00～22.00	0.35～0.50

表2-1 共同分析結果

単位%

	Cr	Mn	Ni	P	Mo	Cu
A	21.88 I	9.80 I	3.42 I	0.0326 吸	0.212 I	0.101 I
B	21.99 I	9.87 I	3.41 I	0.0330 I	0.207 I	0.106 I
C	21.96 滴	9.91 I	3.46 I	0.0334 吸	0.212 I	0.102 I
D	21.71 滴	9.83 吸	3.41 I	0.0330 吸	0.210 I	0.101 I
E	21.78 滴	9.80 吸	3.41 I	0.0334 I	0.212 I	0.102 I
F	21.91 I	9.87 I	3.48 I	0.0341 I	0.209 I	0.103 I
G	21.59 滴	9.85 吸	3.43 重	0.0341 吸	0.175 I	0.104 I
H	21.79 I	9.91 I	3.48 I	0.0340 吸	0.213 I	0.100 I
I	21.81 I	9.89 I	3.46 I	0.0326 I	—	—
J	22.07 I	9.94 I	3.47 I	0.0329 I	0.215 I	0.098 I
平均	21.85	9.87	3.44	0.0333	0.207	0.102
標準偏差	0.142	0.047	0.030	0.00059	0.012	0.0023
CV%	0.65	0.48	0.87	1.8	5.9	2.2

I: ICP 発光法、滴: 滴定法、吸: 吸光光度法、重: 重量法

クロム

データ数は10で、測定方法はICP発光法が6件、滴定法が4件である。滴定方法は、JIS G 1217-2005 付属書1の方法であるペルオキシ二硫酸アンモニウム酸化過マンガン酸カリウム滴定法が2件、JIS G 1217-1992に規定されていたが、JIS G 1217-2005では操作性および分析精度が劣るとして廃止された方法である過マンガン酸カリウム酸化過マンガン酸カリウム滴定法が1件、JIS H 1279-1998の方法であるペルオキシ二硫酸アンモニウム酸化硫酸アンモニウム鉄(II)滴定法が1件である。ICP発光法の試料の分解方法は、塩酸(1+1)で分解後、硝酸を添加して酸化したものが5件、王水で分解したものが1件である。最終的な分析値はCV値が0.65%とそろっているが、ICP発光法による第1回目の報告値はデータが5件で、分析値が21.88%、19.42%、22.79%、21.19%、21.81%と第1回目の滴定法のデータ(21.96%、21.65%、21.78%、21.59%)と比較して非常にばらついていた。普段ICP発光法で鉄鋼分析を行っている分析所からは、①クロムおよびニッケルを測定する場合は、良い相関を示すため内部標準元素としてマグネシウムを用いる、②検量線作成に標準物質を実試料と同様に調製したものをを用いる、③クロムの値に近いところの検量線用試料の点数を増やすなどの工夫をしているという意見があった。滴定法は基準分析法と言われるもので、認証標準物質の認証値の決定

の際などに非常に重要な方法である。しかし、最近では技術を有する熟練技術者が少なくなり、技術の継承が課題になっている。

マンガン

データ数は10である。測定方法はICP発光法が7件、過マンガン酸吸光光度法が3件である。ICP発光法の試料の分解方法は、塩酸(1+1)で分解後、硝酸を添加して酸化したものが5件、混酸(塩酸1:硝酸1:水1)で分解後ろ過し、残渣を炭酸ナトリウム+四ホウ酸ナトリウムで融解処理したものが1件、王水で分解後、混酸(硫酸、リン酸、水)を添加し、硫酸白煙処理をしたものが1件であった。CV値が0.48%でデータは非常にそろっている。第1回目のICP発光法によるデータは6件で、分析値が9.80%、9.65%、9.93%、10.17%、9.91%、9.89%と第1回目の吸光光度法のデータ(9.83%、9.80%、9.85%)と比較するとばらついていた。吸光光度法のデータは、3件しかないが非常にそろっていた。今回の試料は含有量が多く、10倍希釈して試料調製を行うため、わずかな吸光度の差が分析値に影響するので注意が必要である。亜硝酸ナトリウムを添加して溶液の赤紫色を消す際には、泡が発生しないように穏やかに振り混ぜるようになるとの意見があった。

ニッケル

データ数は10である。分析方法はICP発光法が9件で、

表 2-2 共同分析結果

単位%

	Co	V	Si	Nb	W
A	0.0481 I	0.0617 I	0.134 I	0.0256 I	0.0084 I
B	0.0475 I	0.0621 I	0.138 I	0.0235 I	0.0091 I
C	0.0482 I	0.0614 I	0.132 I	0.0242 I	0.0102 I
D	0.0497 I	0.0620 I	0.134 吸	0.0267 I	0.0087 I
E	0.0470 I	0.0590 I	0.134 I	0.0270 I	0.0081 I
F	0.0472 I	0.0622 I	0.138 I	0.0231 I	0.0093 I
G	0.0470 I	0.0530 I	—	—	—
H	0.0478 I	0.0628 I	0.134 重	0.0269 I	0.0095 I
I	—	—	—	—	—
J	0.0471 I	0.0625 I	0.134 I	0.0260 I	—
平均	0.0477	0.0607	0.135	0.0254	0.0090
標準偏差	0.00087	0.0031	0.0022	0.0016	0.00071
CV%	1.8	5.1	1.6	6.2	7.9

I : ICP 発光法、吸 : 吸光光度法、重 : 重量法

JIS G1216-1997 附属書 1 の方法であるジメチルグリオキシムニッケル重量法が 1 件である。ICP 発光法の試料の分解方法は、塩酸(1+1)で分解後、硝酸を添加して酸化したものが 4 件、混酸(塩酸 1 : 硝酸 1 : 水 1)で分解後ろ過し、残渣を炭酸ナトリウム+四ホウ酸ナトリウムで融解処理したものが 1 件、王水で分解したものが 1 件、王水で分解後、混酸(硫酸、リン酸、水)を添加し、硫酸白煙処理をしたものが 3 件であった。第 1 回目の報告値は 9 件あり、データがそろっており特に問題はなかった。

リン

データ数は 10 である。分析方法は ICP 発光法が 5 件で、JIS G1214-1998 附属書 1 の方法であるモリブドリン酸青吸光度法が 5 件である。試料提供者よりリンはなるべく吸光度法で測定して欲しいとの要望があり、吸光度法のデータが多くなった。ICP 発光法の試料の分解方法は、塩酸(1+1)で分解後、硝酸を添加して酸化したものが 3 件、混酸(塩酸 1 : 硝酸 1 : 水 2)で分解したものが 1 件、王水で分解後、過塩素酸白煙処理をしたものが 1 件であった。第 1 回目の ICP 発光法によるデータは 4 件で、分析値が 0.0360%、0.0316%、0.0350%、0.0326%と第 1 回目の吸光度法のデータ(0.0326%、0.0334%、0.0320%、0.0341%、0.0340%)と比較するとばらついていた。JSS では、認証値の決定方法として、吸光度法を滴定などの基準分析法につぐ分析法と位置づけている。リンの吸光度法も技術の継承が必要な分析方法である。

モリブデン

データ数は 9 で、分析方法はすべて ICP 発光法である。試料の分解方法は、塩酸(1+1)で分解後、硝酸を添加して酸化したものが 3 件、混酸(塩酸 1 : 硝酸 1 : 水 1)で分解後ろ過し、残渣を炭酸ナトリウム+四ホウ酸ナトリウムで融解処理したものが 1 件、王水で分解後、混酸(硫酸、リン酸、水)を添加し、硫酸白煙処理をしたものが 4 件、混酸(塩酸 1 : 硝酸 1 : 水 2)で分解したものが 1 件であった。混酸(塩酸 1 : 硝酸 1 : 水 2)で分解したデータが低値であったが、その他のデータはよくそろっていた。低値の原因については、次項 4. 分析方法についての検討結果に記した。

銅

データ数は 9 である。分析方法はすべて ICP 発光法である。試料の分解方法は、モリブデンと同じであった。分析値はそろっており、特に問題はなかった。

コバルト

データ数は 9 であり、分析方法はすべて ICP 発光法である。試料の分解方法は、モリブデンおよび銅と同じであった。分析値はそろっており、特に問題はなかった。

バナジウム

データ数は 9 であり、分析方法はすべて ICP 発光法である。試料の分解方法は、モリブデン、銅およびコバルトと同じであった。モリブデンと同じく混酸(塩酸 1 : 硝酸 1 : 水 2)で分解したデータが低値であったが、その他のデータはよくそろっていた。

ケイ素

データ数は 8 である。分析方法は ICP 発光法が 6 件で、JIS G 1212-1997 附属書 1 の方法である二酸化ケイ素重量法が 1 件、附属書 3 の方法であるモリブドケイ酸青吸光度法 1 件である。重量法では、試料 1g で分析を行ったところ低値になったため試料 3g で再分析したデータは平均値に近くなった。ICP 発光法の試料の分解方法は、塩酸(1+1)で分解後、硝酸を添加して酸化したものが 5 件、混酸(塩酸 1 : 硝酸 1 : 水 2)で分解したものが 1 件であった。ICP 発光法によるデータはよくそろっていた。

ニオブ

データ数は 8 であり、分析方法はすべて ICP 発光法である。試料の分解方法は、塩酸(1+1)で分解後、硝酸を添加して酸化したものが 4 件、王水で分解後、混酸(硫酸、リン酸、水)を添加し、硫酸白煙処理をしたものが 4 件であった。混酸(塩酸 1 : 硝酸 1 : 水 2)で分解したデータは低値であったが、王水で分解後、混酸(硫酸、リン酸、水)を添加し、硫酸白煙処理をする方法で再分析したところ、平均値に近くなったとの報告があった。

タングステン

データ数は 7 であり、分析方法はすべて ICP 発光法である。試料の分解方法は、塩酸(1+1)で分解後、硝酸を添加して酸化したものが 1 件、王水で分解後、混酸(硫酸、リン酸、水)を添加し、硫酸白煙処理をしたものが 6 件であった。塩酸(1+1)で分解後、硝酸を添加して酸化した方法で若干低値になったため、硫酸白煙処理をする方法で再分析したところ、平均値に近くなったとの報告があった。

4. 分析方法についての検討結果

共同分析で行われた酸分解には、以下の 4 通りの方法があった。①塩酸(1+1)で分解後、硝酸を添加して酸化す

る方法、②酸(塩酸1:硝酸1:水1)で分解後ろ過し、残さを炭酸ナトリウム+四ホウ酸ナトリウムで融解処理する方法、③王水で分解後、混酸(硫酸、リン酸、水)を添加し、硫酸白煙処理をする方法、④混酸(塩酸1:硝酸1:水2)で分解する方法である。この中で、①の方法を採用した分析所が多く見られた。②の方法では、融解処理の手間が増え、融剤や器具からの汚染が問題になる。また融剤により塩濃度が高くなり、ICP 発光法による分析に支障をきたす場合がある。③の方法では、リン酸を使用するためリンの測定が不可能であり、また、ケイ素も酸化ケイ素として析出して低値になることがあるため測定ができない。④の方法では、低値になる元素がいくつかあった。ここで、①と④の方法は使用する酸の種類は塩酸と硝酸と同じで添加する順序が異なるのみだが、分析値が異なる場合があることがわかった。これらの分析値の違いについて検証を行った。

①の方法では、300ml のガラスビーカーに試料 0.5g 採取し、塩酸(1+1)20ml を添加し、加熱分解を行った。硝酸 5ml を添加して、さらに加熱分解をした。この試料溶液をろ紙(5種C)を用いてろ過した。温塩酸(2+100)と温水で洗浄を行った。④の方法では、300ml のガラスビーカーに試料 0.5g 採取し、塩酸(1+1)20ml および硝酸(1+1)20ml を添加し、加熱分解を行った。この試料溶液をろ紙(5種C)を用いてろ過した。温塩酸(2+100)と温水で洗浄を行った。①の方法と④の方法のろ紙上の残さの写真を図1に示す。

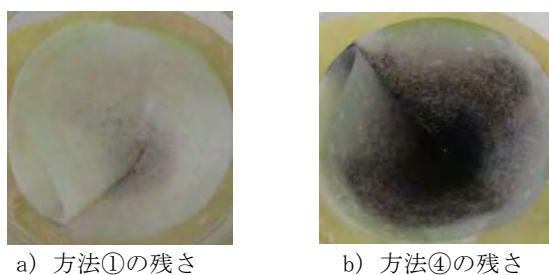


図1 酸分解における残さの写真

図1の写真より、④の方法ではろ紙上に残さが多量にあることがわかった。①の方法と④の方法で調製した溶

液より求めた分析結果を表3に示す。表3の結果より、④の方法では、マンガン、ニッケル、モリブデン、バナジウム、ニオブ、タングステンが低値になることがわかった。なお、今回はICP 発光法で測定しており、クロムは含有量が多いため測定値の精度に問題があり定量を行っていないが、クロムについても④の方法では低値になると考えられる。④の方法で得られた残さの蛍光X線分析およびX線回折測定を行った。蛍光X線分析は、原子番号が11番以上の元素について、ファンダメンタルパラメータ法による半定量分析を行った。結果を表4に示す。この結果より、④の方法で低値になった元素が多く検出されていることがわかった。残さのX線回折測定結果を図2に示す。

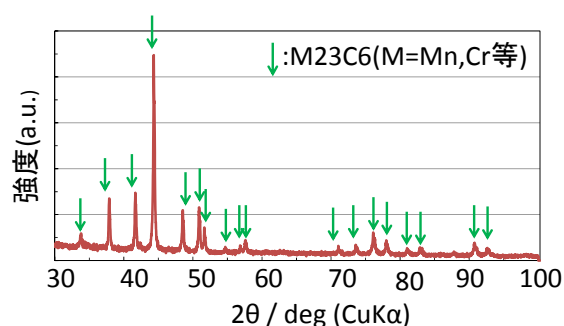


図2 方法④の残さのX線回折測定結果

図2の結果より、酸による未分解残さの主なものは、 $M_{23}C_6$ (M=Mn, Cr等)などの炭化物であることがわかった。X線回折測定では検出できなかったが、蛍光X線分析結果より推測すると、 Mo_2C 、VC、 W_2C 、NbCなどの炭化物やNbNなどの窒化物も未分解残さとなっているものと考えられる。これらの未分解の程度は、熱履歴や粒径により異なるので注意が必要である。今回の共同分析試料では、塩酸(1+1)で分解後、硝酸を添加して酸化する方法が有効であったが、過塩素酸白煙処理、硫酸+リン酸白煙処理、残さの融解などの処理が必要な場合もある。

確認のため、共同分析試料のバルク材の光学顕微鏡写真を撮影した。結果を図3に示す。断面を研磨後、酸性ピクルル液でエッチングを行った。この写真より、丸い粒が多数見られ、炭化物と思われる結晶粒が多く析出し

表3 方法①と方法④の分析値の違い

単位%

	Mn	Ni	P	Mo	Cu	Co	V	Si	Nb	W
①	9.88	3.41	0.033	0.214	0.105	0.048	0.061	0.131	0.023	0.0082
④	9.44	3.34	0.033	0.174	0.105	0.047	0.051	0.134	0.016	0.0064

表4 方法④の残さの蛍光X線分析結果

単位%

検出された元素	Cr	Fe	Mn	Ni	Mo	V	Nb
分析値	53	34	8.4	1.5	0.4	0.2	0.1

ているのがわかる。酸による分解では、これらの析出物が残さとして残る場合があると考えられるので注意が必要である。

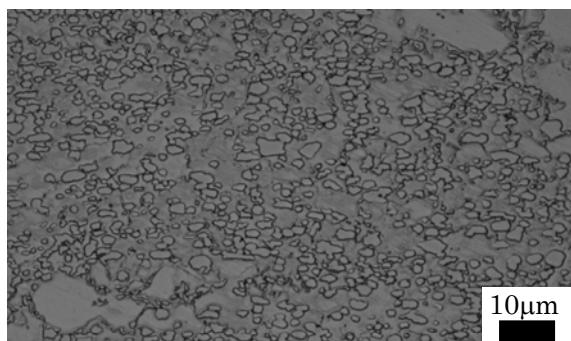


図3 共同分析試料の光学顕微鏡写真

5. 結論

今回の共同分析では、耐熱鋼を対象試料として採り上げた。今までにも鉄鋼を共同分析試料として採り上げたことはあるが、今回の共同分析でも改めて認識した点がいくつかあった。滴定法や吸光光度法などの基準分析法や基準分析法につぐ分析法によるデータは非常に安定しており、分析所間のデータがよくそろっていた。認証値を決める場合などで、ICP 発光法によるデータだけでは不確かさが増大する懸念があるため、基準分析法の技術の継承は重要である。日常的に基準分析法を使用するのは効率の面で問題があるかもしれないが、共同分析の際には、できる限り基準分析法を採用するように心がけたい。共同分析試料としては、標準物質ではなく実試料を採り上げるようにしている。実試料を共同分析する中で問題点を抽出して明らかにし、その対処方法について検討を行い、日常の分析業務に生かしていければ良いと考えている。

謝辞

日常業務の忙しさが増す中で共同分析に参加してデータを提出していただき、また、貴重な意見を発して運営にご協力いただきました東海無機分析化学研究会の各機関の皆様から感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 日本工業規格 JIS G 1258 : 2014 「鉄及び鋼—ICP 発光分光分析方法」
- 2) 日本工業規格 JIS G 1217:2005 「鉄及び鋼—クロム定量方法」
- 3) 日本工業規格 JIS G 1217:1992 「鉄及び鋼—クロム定量方法」
- 4) 日本工業規格 JIS H 1279:1998 「ニッケル合金中のクロムの定量方法」
- 5) 日本工業規格 JIS G 1213:2001 「鉄及び鋼—マンガン定量方法」
- 6) 日本工業規格 JIS G 1216:1997 「鉄及び鋼—ニッケル定量方法」
- 7) 日本工業規格 JIS G 1214:1998 「鉄及び鋼—リン定量方法」
- 8) 日本工業規格 JIS G 1212:1997 「鉄及び鋼—けい素定量方法」
- 9) 日本工業規格 JIS G 4331:2011「耐熱鋼棒及び線材」

溶接ビード外観評価装置によるアンダカットの評価

山田博行、毛利猛、川尻鉦二、夏目勝之、岡東寿明、山田隆志

Evaluation of Undercut using Appearance Evaluation System for Weld Beat

Hiroyuki YAMADA, Takeshi MOHRI, Koji KAWASHIRI, Masayuki NATSUME, Kazuaki OKATO and Takashi YAMADA

1. 緒言

溶接部材の非破壊検査方法の一つである外観検査は、種々の検査方法の中で最も簡便な検査である。この検査は溶接部材の表面のみを検査対象としているが、応力集中を起ししやすいアンダカット、オーバラップ、目違い、角変形など、他の非破壊検査では検出が難しい情報が得られる¹⁾ことが特長である。しかしながら、外観検査は溶接部材の状態を目視で判断しているため、検査員の主観や経験に影響される可能性がある。そこで、検査員による主観や経験を排除した客観的・定量的な評価を行う様々な研究が行われてきた²⁻⁴⁾。その中で、一般社団法人愛知県溶接協会では、溶接技術競技会等における溶接ビード外観評価の定量化および評価技術の伝承を目的に、レーザ光を利用した溶接ビード外観評価装置を開発した⁴⁾。しかしながら、溶接技術競技会において審査員が行う外観検査をこの評価装置に置き換えるためには、両者による評価の相関を確認し、評価精度を向上させる必要がある。

ところで、愛知県溶接技術競技会の競技材表面の外観検査採点基準^{5),6)}には、13の採点項目が定められている。採点項目の一つであるアンダカット（溶接して生じた母材と溶接ビード間の溝）は、外観検査の中で最も認識しにくい欠陥である³⁾。また、その深さ測定の際は、「補助的にアンダカットゲージを用いて測定」⁵⁾と採点基準に記載されている。したがって、その評価には熟練した評価技術が必要である。この評価装置でアンダカットの評価が可能となれば、溶接ビード外観評価技術の伝承に繋がると期待できる。

本研究では、同協会が開発した溶接ビード外観評価装置を改良し、アンダカットの評価精度向上を目指す。前述のように、審査員の評価は主観や経験に影響され、客観的・定量的な評価ではない可能性があるが、熟練した

審査員の外観検査結果を基準として、本評価装置による評価結果との相関を確認する。

2. 溶接ビード外観評価装置

図1に溶接ビード外観評価装置⁴⁾の概略を示す。図中の外観形状測定部はレーザ変位計、リニアスライダおよび試料ステージによって構成され、溶接ビード外観の三次元形状を測定することができる。解析部は解析ソフトウェアがインストールされたPCから構成され、測定された外観形状データを解析し、各項目について溶接ビードを評価することができる。

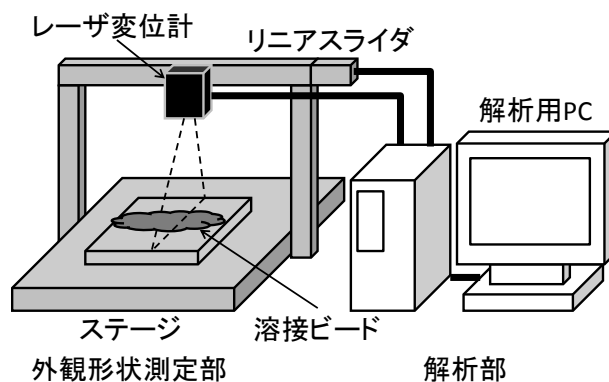


図1 溶接ビード外観評価装置

3. アンダカット評価プログラム

解析ソフトウェアの評価項目の一つにアンダカットがある。従来のアンダカット評価に関するプログラムについて検討した結果、最新の採点基準に準拠した評価ができないなど、複数の問題点が顕在化した。そこで、本研究では表1に示す2012年改訂版の採点基準⁵⁾に沿ってアンダカット評価ができるプログラムを開発した。開発した評価画面を図2⁷⁾に示す。

表1 アンダカット採点基準 (単位: mm または減点数)

記事	ビード両側のアンダカットの長さを深さの区分ごとに積算する						
長さ	0	0 超 10 以下		10 超 30 以下		30 超	
深さ	0	浅い	深い	浅い	深い	浅い	深い
	0	0.3 超	0.5 超	0.3 超	0.5 超	0.3 超	0.5 超
		0.5 以下		0.5 以下		0.5 以下	
減点	0	2	4	5	7	8	10

長さ区分 0を超え10以下、10を超え30以下、30を超える
 深さ区分 浅い: 0.3 を超え 0.5 以下、 深い: 0.5 を超える

長さ 左側 浅い 深い 右側 浅い 深い
 0 0 0 0

減点 浅い 深い 合計
 0 0 0

図2 アンダカット評価画面

4. 外観検査との関連の確認

表2に示す評価試料を用いて、審査員による外観検査と本評価装置による評価との関連を確認した。

表3の第2列目に外観検査結果および第3列目に評価装置(基準まま)の評価結果、図3に評価装置によるアンダカット測定グラフおよびその評価結果(基準まま)の評価画面を示す。これらの結果より、外観検査において「減点なし」(試料1)および「深い」区分(試料4)と評価されたアンダカットは関連が取れていることを確認した。しかしながら、「浅い」区分(試料2~4)については、関連が取れなかった。外観検査において、「浅い」区分「0.3mm超 0.5mm以下」と評価されたアンダカットは、図3左側のグラフ中では、試料2はビード長手約140mm、試料3はビード長手約150mm、試料4はビード長手約30~80mmの位置に確認できた。しかしながら、これらのアンダカット測定値を確認すると、全てが「0.3mm以下」の深さと測定されていた。

本評価装置によるアンダカット測定値には、外観形状測定部の測定精度、外観形状測定方法、および溶接部材表面に存在する不要な凹凸等に起因する誤差が含まれ、測定値に及ぼすこれらの影響は大きいと考えられる。特に、「浅い」区分については、アンダカットを実際より浅く測定する傾向にある。一方で、「深い」区分は相対的に大きな凹みのため誤差の影響は小さく、外観検査との差は小さかったと考えられる。

そこで、「浅い」区分については、様々な溶接試料を測定した経験則から深さの下限を補正し、

$$\text{深さの下限} = 0.1\text{mm}$$

とした。表3の第4列目および図4に「浅い」区分の深さ下限=0.1mmとした評価結果を示す。その結果、「浅い」区分を補正した場合は外観検査結果に近い評価値を示すことが可能となった。しかしながら、「長さ」区分で30mmを超える試料4については、外観検査結果と差が生じた。アンダカットの積算長さが長い(=数が多い)場合は誤差の蓄積により評価精度が低下したと考えられる。今後、両者の評価結果を多数取得することで、評価装置の更なる精度向上を図りたい。

表2 アンダカット評価試料

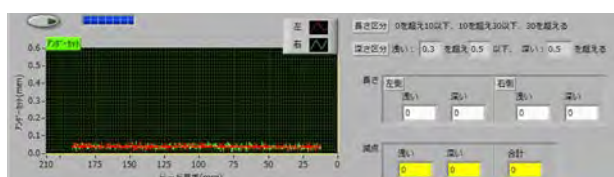
試料No	溶接手法	板種類	表裏	外観検査減点値
1	半自動	中	表	0
2	半自動	薄	表	2
3	手	中	表	2
4	半自動	薄	表	12

表3 アンダカット評価結果

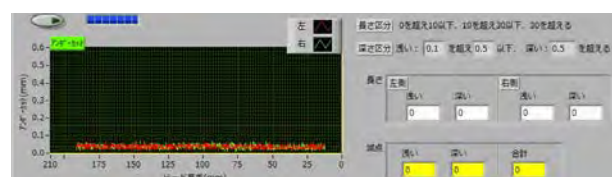
試料No	評価結果 (上段: 合計減点、下段: 評価内容)		
	審査員による 外観検査	評価装置 (基準まま)	評価装置 (深さ下限=0.1mm)
1	0	0	0
	-	-	-
2	2	0	2
	浅い 2mm	-	浅い 1.5mm
3	2	0	2
	浅い 2.8mm	-	浅い 2.7mm
4	12	4	9
	深い 4mm:4点 浅い 30mm:8点	深い 3.6mm	深い 3.6mm:4点 浅い 10.2mm:5点

5. 結言

本研究は、溶接ビード外観評価装置によるアンダカットの評価について、熟練した審査員による外観検査結果との関連を確認し、その評価精度の向上を目指した。はじめに、2012年度に改訂された審査基準に沿ってアンダカット評価ができるプログラムを開発した。次に、アンダカット評価の関連を確認し、一部の評価区分において、深さの下限値を調整することにより外観検査結果に近い評価値を示すことが可能となった。今後の課題としては、外観形状測定部の測定精度向上と多数の試料評価による更なる評価精度向上が挙げられる。



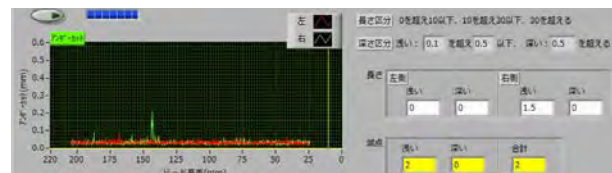
(a) 試料 1



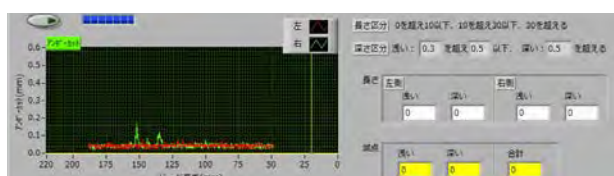
(a) 試料 1



(b) 試料 2



(b) 試料 2



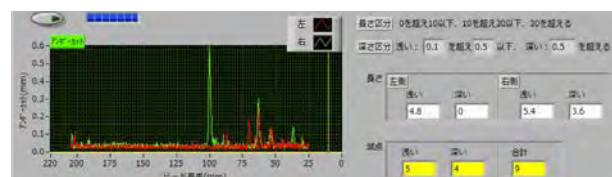
(c) 試料 3



(c) 試料 3



(d) 試料 4



(d) 試料 4

図 3 評価結果 (採点基準まま)

図 4 評価結果 (深さ下限=0.1mm)

謝辞

本研究は、平成 23～25 年度までの一般社団法人愛知県溶接協会との共同研究として実施した。溶接試料の提供およびその外観検査は、同協会に協力いただいた。

参考文献

- 1) 加藤光昭：溶接技術，**59**[4]，pp. 116～120，(2011)。
- 2) 例えば，寺田賢治，山戸一宏，宮原宏幸，大田昌平：電気学会論文誌 D，**124**[2]，pp. 238-246，(2004)。
- 3) 岩本竜一，森田春美，仮屋一昭：鹿児島県工業技術センター研究報告，**15**，pp. 43-46，(2001)。
- 4) 大同特殊鋼株式会社：社団法人日本溶接協会 愛知県支部 創立 50 周年記念誌，pp. 23-24，(2008)。
- 5) 愛知県溶接技術競技会実施要領書，審査基準，(2012)。
- 6) 愛知県溶接技術競技会実施要領書，審査要領，(2012)。
- 7) 山田博行：月刊名工研・技術情報，**745**，p. 3，(2014)。
- 8) 毛利猛：月刊名工研・技術情報，**720**，p. 3，(2011)。

微粒子酸化チタンの水中分散に関する液面プラズマの影響

岡真佐人*、浅野浩志*、北原路郎*、中田悟*、伊藤美智子**、
高島成剛**、浅見悦男**、青木猛**、山口浩一、村瀬由明

酸化チタン(TiO_2)は幅広い産業において使用されている原料である。化粧品分野では紫外線防御能を付与するために微粒子 TiO_2 がサンスクリーンなどに配合されている。紫外線防御能は配合時の TiO_2 の分散状態に影響される。同じ配合量でも、分散状態が悪く大きな凝集体を含むと、肌に塗布しても不自然に白くなり、紫外線防御能は低下する。それに対し、良分散であれば、肌に塗布した際に透明感と高い紫外線防御能が得られる。

微粒子 TiO_2 を分散させるため、従来法ではビーズミルや高圧ホモジナイザーなどの強力な機械的外力や凝集した粒子の解砕を促す界面活性剤などの分散剤が用いられている。しかし、分散剤の製剤への影響や分散状態の経時変化などを考慮すると、従来の分散技術では不十分な点が多い。また、微粒子 TiO_2 の新たな分散技術の開発はほとんど行われていないのが現状である。

我々は微粒子 TiO_2 を水中に分散させる手法として、表面改質処理などに活用されているプラズマ技術について検討し、液面プラズマにより分散剤を用いることなく微粒子 TiO_2 の水分散液の調製が可能であることを見出した。本研究では液面プラズマによる微粒子 TiO_2 の変化に着目し、分散が可能になった要因について検討した。

分散液の調製は次のように行った。被処理液には微粒子 TiO_2 (ルチル型、平均一次粒子径 35 nm) 0.1 g を純水あるいは pH3 の希硝酸 1 L に加えた TiO_2 懸濁液を用いた。その懸濁液をガラス容器に入れ、その水面上部と水中に電極を配置し、この一対の電極間に交流電圧(約 3kV、周波数 60Hz)を印加することで気中電極先端と液面の間にプラズマを発生させた。気中電極にはタングステン線(ϕ 1 mm)、水中電極にはアルミニウムを用いた。プラズマ処理は空気雰囲気あるいは Ar 雰囲気にて行った。プラズマ処理中は超音波照射を併用した。

空気雰囲気中と Ar 雰囲気中のそれぞれにおいて、2 時間の液面プラズマ処理を行ったところ、いずれも平均粒子径 200nm 以下の分散状態の良好な分散液が得られた。分散液の pH は空気中の処理では 3.0 に対し、Ar 中では 5.6 であった。後者の pH が TiO_2 の等電点(ゼータ電位がゼロとなる pH)の文献値に近いにもかかわらず良好な分

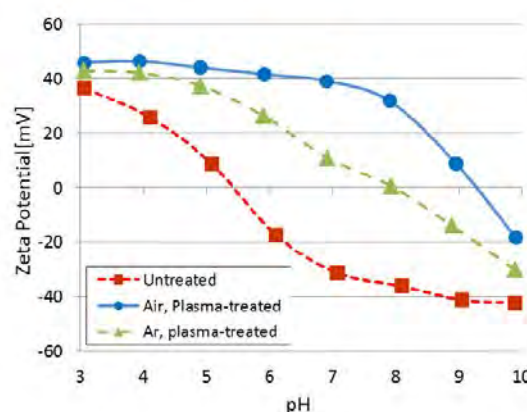


図1 各条件で調製した分散液の pH タイトレーション

散液が得られたことから、プラズマ処理により TiO_2 表面が改質されることで TiO_2 の等電点に変化していることが考えられた。そこで、図1のデータより等電点を調べたところ、超音波処理のみで調製した分散液では文献値に近い 5.4 であったのに対して、空気雰囲気中でプラズマ処理した場合には 9.3、Ar 雰囲気中でも 8.0 と上昇することがわかり、プラズマ処理の効果が確認できた。また、Ar 雰囲気中の処理では分散媒をイオン交換水から希硝酸に変えることで等電点がさらに上昇したことから、プラズマ処理により活性化した分散媒中のイオンが、微粒子 TiO_2 の表面改質に寄与している可能性が示唆された。さらに、吸収スペクトル測定より、液面プラズマ処理により得られた微粒子 TiO_2 の分散液は、未処理のものと比較して高い紫外線防御能を有することが確認された。

今後はより効率的に等電点を変化させることが可能なプラズマ処理条件の検討を行い、より高濃度の微粒子 TiO_2 分散液の調製に取り組むたいと考えている。

本研究の一部は JST の助成 (A-STEP, AS2421029K) を受けて実施した。

掲載誌：粉体工学会誌, **50**, [12], pp. 840-844 (2013).

Effect of Plasma on Liquid Surface on an Aqueous Dispersion of Titanium Dioxide Nanoparticles
Masato OKA, Hiroyuki ASANO, Michiro KITAHARA, Satoru NAKATA, Michiko ITO, Seigo TAKASHIMA, Etsuo ASAMI, Takeshi AOKI, Koichi YAMAGUCHI and Yoshiaki MURASE

*日本メナード化粧品(株)

** (公財)名古屋産業振興公社 プラズマ技術産業応用センター

展示および教育分野への3次元データの活用方法の検討

岩間由希、西本昌司*、真鍋孝顕、近藤光一郎、門脇誠二**、山中敦子***

ここ数年、3次元(3D)プリンタをはじめとした3Dデジタルツールの普及が急速に進んでいる。科学的な研究分野や、展示などの見せ方(プレゼンテーション)においても、3Dデータの活用が新しい様々な切り口となることが期待される。

本研究では、当所の工業用X線CT装置および非接触3Dデジタイザを用いて、石器および海生生物化石の試料を詳細に3Dデータ化し、様々な活用方法を検討した。

石器試料は3Dデジタイザでパーツごとに形状計測した。試料表面の状態を調整することで良好に測定でき、データの後修正を低減できた。一方で海生生物試料は、その希少性から表面に処理を施せないなど測定に制限があったため、3DデジタイザとX線CT装置とを併用し、データを後から一体化した。このように、表面形状を詳細に測定できる3Dデジタイザと、内部や隠れた部分まで測定できるX線CTとの特長をそれぞれ理解し補い合うことで、3D計測の活用域は大きく広がることが示された。

3Dデータ化することで、試料形状の詳細な観察が可能となった。凹凸を数値や色で表現したり、通常観察できない視点から検討したりと、貴重な試料をいったんデータ化することで自由に取り扱うことが可能となった。(図1) また今回用いた石器試料は元々1個の母岩を割ることで作成されており、16個の剥片を組み合わせることでパズルのように元の形に戻すことができる。個別に形状取得したデータをコンピュータ上で位置合わせすることで、その作業を再現することができた。3Dデータ処理ソフトの機能を応用することで、向かい合った分割面に対しても位置合わせを実施できることが示された。(図2)

取得した石器の形状データを用いて、3D造形機で実物モデルを造形した。当所の造形機は強度の高い造形物が得られるため、実際に触って剥片試料同士の接合を試すことができた。造形の際には各試料を0.1mmずつ縮小することで、造形物を無理なく接合することが可能となった。コンピュータ上のデータとなっているので、そうした形状変更などを容易に実施できた。(図3)

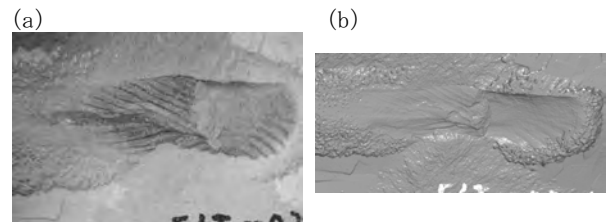


図1 元試料と測定データの比較検討

(a) 元試料(可視画像) (b) 測定結果(形状データ)



図2 形状データの位置合わせ

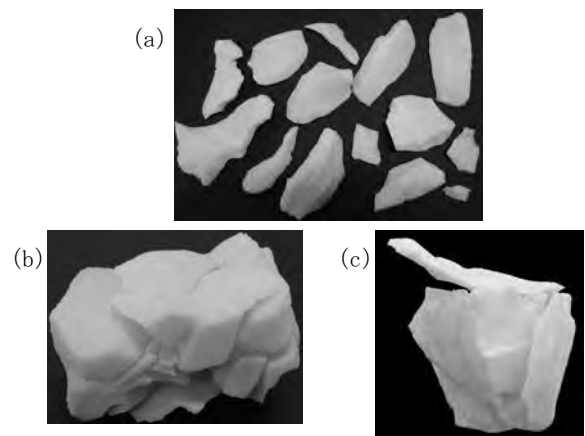


図3 形状データからの造形と位置合わせ・接合

(a) 個別パーツ (b) 一部を接合 (c) 全体を接合

様々な3Dデジタルツールを活用することにより、試料や研究成果の見せ方の幅を大きく広げられる。更にそれらの技術は、従来手法よりも対象の視覚的・直感的な理解を進める助けとなることから、新たな研究手法としても活用されていくものであるといえる。

掲載誌：名古屋市科学館紀要，[40] pp. 40-44 (2014).
Application of Three Dimensional Data to Science Education and Exhibits

Yuki IWAMA, Shoji NISHIMOTO, Takaaki MANABE, Koichiro KONDO, Seiji KADOWAKI and Atsuko YAMANAKA

*名古屋市科学館 **名古屋大学博物館

***蒲郡生命の海科学館

読み取り用光源を持つシート型スキャナの実現に向けた検討

村瀬真、板垣元士*、宮林毅**、林英樹、中茂樹***、岡田裕之***

有機半導体や酸化物半導体は、軽量・フレキシブルなデバイスを実現可能なことから注目を集めており、フレキシブルディスプレイをはじめ、様々なデバイスの提案がなされている。シート型スキャナもその1つで、フレキシブルであることから、曲面情報の読み取りといった従来のスキャナでは困難な機能の付加が見込まれる。曲面情報を読み取る場合、画素ごとで読み取り用光源から届く光の強度が異なると、センサーに届く光量で色の濃淡を判断することが難しくなるため、デバイス自体に読み取り用光源を備え、どの画素でも光源からの光の強度が等しくなることが望ましい。

そこで筆者らは、図1、2のように、透明基板上に、ITO透明電極/有機半導体層/金属電極の順に形成した有機EL素子(OLED)と有機フォトダイオード素子(OPD)を並べた素子を作製し、光源とセンサーの位置関係について検討した。構成としては、読み取り用光源をOLED、センサーをOPDとして、紙面上で拡散反射したOLEDの光をOPDで受け、OPDの出力電流の大きさから紙面濃度を読み取るものである。OLED素子とOPD素子のITO透明電極間、有機半導体層間や金属電極間の距離を変えた素子の特性を評価したところ、OPD電流は金属電極間の距離に大きく依存することが分かった。

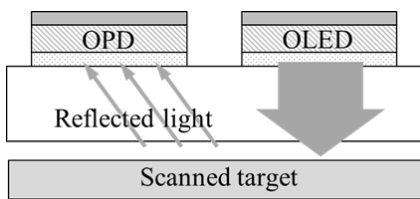


図1 紙面濃度の読み取り方法

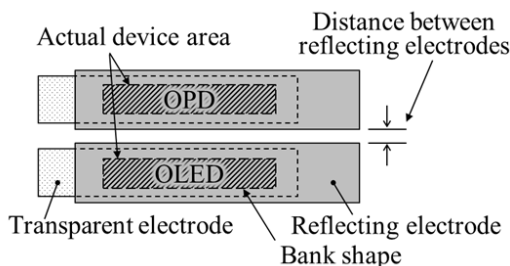


図2 OPDとOLEDのレイアウト

この結果をもとに、金属電極間の距離が極力短くなるよう0.03mmで設計し、OLED、OPDに増幅用トランジスタ(Amp-TFT)や画素選択用トランジスタ(Sw-TFT)を追加したスキャナデバイスの試作を行った。ここでTFTには、酸化物半導体と、フレキシブルデバイスを想定したフィルム基板への形成に有利な自己整合技術を用いて作製した。試作したスキャナの1画素の様子を図3に示す。出力電流については、負荷抵抗により電圧に変換した上で読み取った。バイアス電圧を-10Vとして、紙面濃度の読み取り試料にグレースケールチャートの白～黒を用いたところ、-9.5V ~ -2.1Vの範囲で出力電圧が変化し、紙面濃度を読み取ることができた。ただし、本構成ではマトリクス状に並んだ画素をライン駆動する場合に、隣接画素からの光が読み取り精度に影響するため、対策が必要となる。

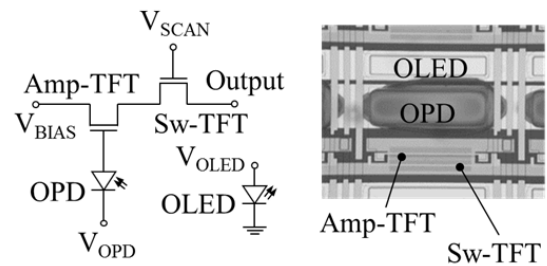


図3 1画素の回路図（左）と試作デバイス（右）

謝辞

本研究の一部は、経済産業省の地域イノベーション創出研究開発事業の助成を受けて実施した。

掲載誌: *Japanese Journal of Applied Physics*, 52[5] 05DC21 (2013).

Approaches to Realizing Sheet-type Scanner with Scanning Light Source

Makoto MURASE, Motoshi ITAGAKI, Takeshi MIYABAYASHI, Hideki HAYASHI, Shigeki NAKA and Hiroyuki OKADA

種々の置換基を有するポリ(フェナザシリン)の合成と性質

林英樹、中尾秀信*、宮林毅**、村瀬真

架橋構造を持つジフェニルアミン系ポリマーは、機能性材料として期待できる。本研究においては、図1に示したポリ(フェナザシリン) (PPhenaz)に着目した。フェナザシリン化合物は、エレクトロクロミック材料、耐熱性材料、機能性添加剤など、機能性材料としての報告がなされている。

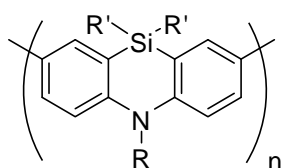


図1 PPhenazの化学構造

その一方で、報告されているポリ(フェナザシリン)は、Rがメチル基のものがほとんどであり、それ以外のはほとんどなかった。そこで、種々の置換基を持つPPhenazを合成し、その特性評価を行った。

PPhenazは、図2の要領で合成した。まず、モノマーのジブロモ体(Phenaz)を、対応するテトラブロモジフェニルアミンに*n*-ブチルリチウムを作用させ、続いてジクロロシランを加えることにより得た。続いて、Ni錯体を用いるカップリング反応によりPPhenazを得た。合成したPPhenazを表1に示す。表1に示したとおり、SiおよびN上に様々な置換基を持つポリマーを得ることができた。PPhenazの²⁹Si NMRのシグナルは、Phenazとほぼ同じ位置に現れたことから、フェナザシリンユニットを保持したままで重合反応が進行していることが示された。

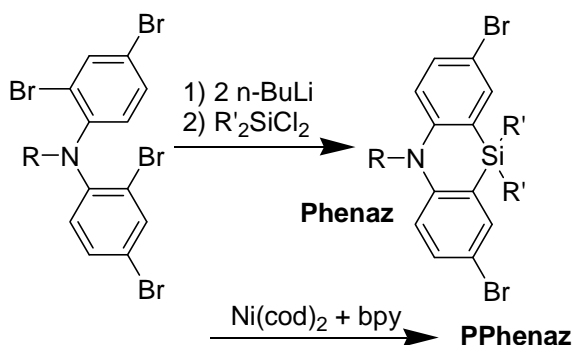


図2 ポリ(フェナザシリン)の合成経路

表1 合成したフェナザシリン系ポリマー

Polymer	R	R'
PPhenaz-a	Me	Me
PPhenaz-b	Me	Et
PPhenaz-c	Me	<i>n</i> -Bu
PPhenaz-d	Me	<i>n</i> -C ₈ H ₁₇
PPhenaz-e	Me	Ph
PPhenaz-f	Me ₃ Ph	<i>n</i> -C ₈ H ₁₇
PPhenaz-g	CH ₂ Ph	<i>n</i> -C ₈ H ₁₇
PPhenaz-h	CH ₂ Nap ^a	Me
PPhenaz-i	CH ₂ Nap ^a	<i>n</i> -Bu
PPhenaz-j	CH ₂ Nap ^a	<i>n</i> -C ₈ H ₁₇

^a Nap = 2-ナフチル

合成したPPhenazは、置換基が大きくなるに従い汎用の有機溶媒への溶解性が高くなった。PPhenazの吸収極大波長は、Si上の置換基に影響をうけず、N上の置換基に影響を受けることがわかった。また、キャストフィルムに電気化学ドーピングを行ったところ、0.5~20 Scm⁻¹の電気伝導度を示した。

続いて、PPhenazを用いた電子素子の特性について検討した。まず、EL素子のホール輸送層としての特性評価を行ったところ、PPhenaz-dを用いた場合、ポリ(*N*-ビニルカルバゾール)を用いた素子と同等の特性を示した。また、素子特性は、PPhenazの置換基が大きくなるに従い、特性が低下していた。これは、分子中のフェナザシリンユニットの割合が低下するためではないかと考えられる。

また、PPhenazを用いて作製したトランジスタ素子は、*p*-型特性を示した。PPhenaz-cとPPhenaz-dを用いた素子で特性比較を行ったところ、EL素子の場合と違い、置換基の大きいPPhenaz-dを用いた素子が優れた特性を示した。これは、 π 共役ポリマーへの長いアルキル側鎖の導入による秩序構造の形成によりトランジスタ特性が向上したためであると考えられる。

掲載誌: *Japanese Journal of Applied Physics*, **52** [5] 05DA13 (2013).

Preparation and Properties of Poly(phenazasiline) with Various Substituents

Hideki HAYASHI, Hidenobu NAKAO, Takeshi MIYABAYASHI and Makoto MURASE

連続向流泡沫分離法による塩酸溶液からの金の分離回収 -泡径と塔径の分離への影響-

木下武彦、石垣友三、柴田信行、秋田重人、近藤浩之*、二井晋*

希薄溶液からの分離濃縮に優れる従来の泡沫分離法は、以下の点により分離性能向上に限界があった。a)連続操作における溶液中での捕集剤と対象物の会合効率の低さにより回収率は低い、b) 泡沫相上部での同伴水残留により、夾雑物も一緒に回収されて分離の低下を招く。これらを踏まえて我々は、連続向流泡沫分離法(CCFS)を提案し、A) 泡沫相へ直接金属溶液を滴下して良好な会合効率による回収率向上、B) より上部の泡沫相に界面活性剤溶液を滴下して泡沫相内の夾雑物の洗い流しによる分離向上、の2点を両立させた。本法は、上昇する泡沫と下方流による連続向流多段抽出であり、それぞれ固定相と移動相に見なすと、多量・連続処理可能かつ固定相の再生不要な移動床型液体クロマトグラフィーと見なせる。

亜鉛精錬残渣の塩酸浸出液からのガリウムの選択分離において、本法は単段で、多種・高濃度の夾雑物を含む溶液から微量のガリウムを高純度の濃縮液として完全回収出来た。同じ抽出剤を用いた溶媒抽出法(多段抽出)をも上回り、有機溶媒フリーのグリーン代替法として有望な可能性を示した。

一般的に、泡沫相の吸着容量は相内の総表面積で決定されるが、泡径に支配される。また、重力による同伴水の下方排水は液ホールドアップ(体積水分率)によって影響を受けることが分かっている。本報では、液ホールドアップと泡径の相関を明らかにし、また分離塔の塔径を3.0 cmと6.0 cmの2種類を用意してCCFSの泡径と塔径の分離への影響を、金と銅を含む塩酸溶液を用いて検討した。

3種類の粗さの異なる起泡器を用いて、平均泡径0.28~2.6 mmの泡沫相を対象に、CCFSにおける液ホールドアップと平均泡径の相関を調べたところ、反比例の関係であることが判明した。ここで泡沫相に金属溶液を打ち込むと、0.28 mm径では金の回収率100%、金と銅の分離は行われなかった(金/銅の分離度=1)。これは泡径が

細かいため龐大な吸着面積により回収が担保され、また同伴水の下方排水が不十分なために分離が促進されなかったためである。一方、2.6 mm径では金の回収率24%と金/銅の分離度1143を得た。泡径が大きくなることで、吸着容量が減少して回収率の低下を招いた。また大きな泡径により下方排水が促進されて、分離が向上したことが分かる。

泡沫相への界面活性剤溶液滴下を行わなかった場合、泡径が大きいほど液ホールドアップが小さいため、重力による下方排水の影響が低減するので分離の低下につながる。しかし、滴下を行った場合は逆に、近接する泡間の毛細管現象などにより下方排水が促進されて分離が鋭い向上を示すことが分かった。

次に泡径を0.7 mmと2.2 mmの2つを選択し、滴下流量などを調整して分離最適条件下での分離結果を比較した。両方とも金回収率ほぼ100%を満たして、0.7 mm径では分離度64と金の濃縮比3.2に対し、2.2 mm径では分離度1060と濃縮比19まで向上した。

また分離塔の塔径を3.0 cmから6.0 cmに変えて、同様の実験を行ったところ、最適条件下での結果は金の回収率100%を満たして分離度は3840にまで達した。また最適条件下における相内気液の線速度は塔径の違いに拘わらず、ほぼ一致していた。これは小型塔での分離最適条件を導出すれば、スケールアップ時にその条件が参考になることを示している。

掲載誌: *Separation and Purification Technology*, **116**, pp. 335-341 (2013).

Selective recovery of gold(III) via continuous counter-current foam separation from hydrochloric acid solution - Effects of foam and column sizes on separation performance

Takehiko KINOSHITA, Yuzo ISHIGAKI, Nobuyuki SHIBATA, Shigendo AKITA, Hiroyuki KONDOU and Susumu NII

*名古屋大学

低抵抗ポリスチレンモノリスカラムによる 低圧高速液体クロマトグラフィーを用いた高塩酸濃度域での 金属イオンと界面活性剤の相互作用評価

平野友彦*、北川慎也*、大谷肇*、木下武彦、石垣友三、柴田信行、二井晋**

連続向流泡沫分離法では、界面活性剤と金属イオンとの相互作用の大きさが、回収率、分離度、濃縮比などの分離特性に大きな影響を与えるので、その相互作用の評価が極めて重要である。しかし、同法のガリウム(Ga(III))イオンの選択的分離条件における、高濃度塩酸を含む水溶液中での界面活性剤と金属イオンとの相互作用の大きさの評価手法は未確立である。

一般的に物質間の相互作用評価には高速液体クロマトグラフィーが適している。この手法では、直径数 μm 程度の修飾シリカゲル微粒子を密に充填したカラムへの送液に数十～数百気圧という高圧が必要である。しかし6M塩酸という、物質の化学的安定や装置腐食に対して厳しい条件下での相互作用の評価には、高圧送液ポンプの接合部の腐食等により、長時間使用は困難である。

そこで連続向流泡沫分離法に用いる非イオン性界面活性剤PONPEと金属イオンとの相互作用を簡便に調べる方法として、僅かなガス圧で送液を行い、流路抵抗の極めて低いスポンジ状高分子多孔体を固定相とするポリマーモノリスカラムを組み合わせることで、高圧送液ポンプを不要とする高速液体クロマトグラフィーを開発した。モノリスカラムの基材は、従来用いてきたポリメタクリル酸エステルから、より耐酸性に優れるスチレンジビニルベンゼン共重合体に変更し、このカラムの表面をオキシエチレン(EO)鎖長の異なる市販PONPEで被覆した。これらのカラムにGa(III)、Fe(III)、Cu(II)、Zn(II)を含む金属溶液を導入し、Au(III)を添加した6M HClを移動相として、4種の金属の分離を行った。EO鎖長の異なるPONPEによる金属イオンの保持比を求め、各PONPEと金属イオンとの相互作用の強さを求めた。

それぞれ市販のPONPE 3、7.5、20で被覆されたポリマーモノリスカラムを用いて4種類の金属イオンを分離した結果から得られた各金属イオンの保持比を導出したところ、最もEO鎖長の短いPONPE 3を被覆したカラムでは

Ga(III)が僅かに保持されたが、他の金属イオンはPONPEとの相互作用は見られなかった。また、PONPE 7.5と20を被覆したカラムでのGa(III)保持はPONPE 3被覆カラムの5～8倍に増加した。Fe(III)はPONPE 7.5と20被覆カラムで僅かに保持されたが、Cu(II)、Zn(II)は全く保持されなかった。これら4種類の金属イオン保持の序列は、Ga(III) > Fe(III) > Cu(II)、Zn(II) (=0)となり、我々の既発表の6M HCl条件下における溶媒抽出の結果と一致した。

次に、PONPEと金属イオンとの相互作用を評価するため、PONPEの物質あたりの保持比(k/N_{PONPE})という指標を用いて考察した。この値は、各種金属イオンの保持比をカラム1本あたりのPONPE被覆量で割ることで規格化して得られた。Ga(III)とFe(III)の k/N_{PONPE} の間には、EO鎖長が長いPONPEほど大きくなった。この様な保持の増大はEOユニット数の増加によると考えられる。また、Ga(III)とFe(III)の k/N_{PONPE} の間には直線関係が見られ、 k/N_{PONPE} におけるGa(III)/Fe(III)の比は直線の傾きから31:1と得られた。すなわちGa(III)とFe(III)に対するPONPEの選択性はEO鎖長に関わらず一定であり、鎖長という構造の影響は小さいと考えられる。

掲載誌: *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **405**(25), pp. 8319-8326 (2013).

Evaluation of interactions between metal ions and nonionic surfactants in high-concentration HCl using low pressure high performance liquid chromatography with low-flow-resistance polystyrene-based monolithic column

Tomohiko HIRANO, Shinya KITAGAWA, Hajime OHTANI, Takehiko KINOSHITA, Yuzo ISHIGAKI, Nobuyuki SHIBATA and Susumu NII

*名古屋工業大学 **名古屋大学

名古屋市工業研究所研究報告No.99

平成27年2月発行
発行部数 450部
無料 特定配付

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