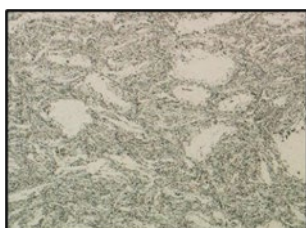


名工研・技術情報

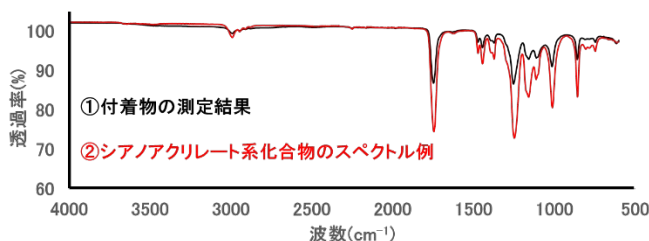
Vol.19
(No.869)

技術紹介特集（月刊名工研 2024 年 5 月～2024 年 8 月号編集版）

当所では、技術相談や依頼試験等を通し、地域のものづくり中小企業への技術支援に積極的に取り組んでいます。その中で培った知識と支援内容を集めて、技術紹介をいたします。本誌が中小企業の皆様が抱えるさまざまな技術的課題の解決や技術開発の一助となれば幸いです。



SUS304 調和組織
(詳しくは P2 へ)



付着物の赤外吸収スペクトル分析例
(詳しくは P5 へ)

目次

分野1 金属材料 (P2～P3)

- ・粉末冶金法による調和組織化について
- ・一般構造用圧延鋼材の液体金属脆化
- ・超音波探傷における材料の音速に関する考察
- ・純度測定の難しさ～化学分析の重要性～

分野2 有機・プラスチック材料 (P4～P5)

- ・パンクチャー衝撃試験による衝撃特性評価
- ・結晶性材料の融解・結晶化の観察(DSC と偏光顕微鏡)
- ・固体 NMR 測定による分子の運動性評価
- ・製品の付着物の成分分析

分野3 表面分析 (P6～P7)

- ・微小異物調査
- ・蛍光 X 線による膜厚測定
- ・めっきの付着量試験

分野4 電気・電子技術 (P7～P8)

- ・外観検査環境の記録と再現について
- ・導体から絶縁体までの電気抵抗測定
- ・高周波帯域での電子材料特性評価



分野 1 金属材料

粉末冶金法による調和組織化について

金属材料の強化には様々な方法があり、金属の組成を変えずに強化する方法の中に結晶粒微細化があります。例えば、微細粒鋼板などは自動車の構造部材に使用されています。結晶粒微細化の研究の中で強度と延性のバランスの向上が期待される粉末冶金法による調和組織化について紹介します。

結晶粒を微細化していくと強度が上がる反面、延性は下がり、加工性が悪くなります。そこで考案されたのが、調和組織化です。調和組織とは微細粒(10 μm 以下)と粗大粒(数10 μm)が混在した組織のことで、強度と延性の両立ができます。調和組織は「ボールミルなどで材料粉末に塑性変形を導入し」、「得られた粉末を固相焼結する」ことで得られます。焼結時の熱エネルギーによって塑性変形した粉末表面が再結晶の際に微細化することで、粉末の内部は粗大粒、境界には微細粒のように両者が混在した組織になります。図1はSUS304を調

和組織化した例です。通常の SUS304 が 50 μm 程度の結晶粒で構成されているのに対して、調和組織では約 30 μm の白い粗大粒と 10 μm 以下の微細粒が混在しています。

本稿では調和組織化を取り上げましたが、粉末冶金ではポーラスメタルや傾斜構造材料などユニークな材料を得ることができます。粉末冶金にご興味ございましたら、お気軽にお問い合わせください。

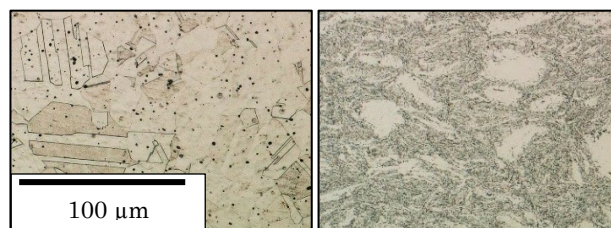


図 1 SUS304 の金属組織
(左: 通常組織、右: 調和組織)

(金属材料研究室 杉山 周平)

TEL(052)654-9875

一般構造用圧延鋼材の液体金属脆化

溶融亜鉛めっきは防錆目的として多くの構造用鋼材に使用されています。通常、一般構造用圧延鋼材に溶融亜鉛めっきを施しても機械的性質にはほとんど影響がありません。しかし、一定以上の引張残留応力が存在する場合、溶融亜鉛めっき後に脆化して破断する事例が報告されています。この多くは液体金属脆化と呼ばれる現象によるものと考えられています。以下に事例を示します。

図 1 は SS400 の冷間曲げ加工後に溶融亜鉛めっきを施した結果、わずかな力で破断したものです。図 2 はその破断面形態の一部が擬へき開破面であることを示しています。図 3 および図 4 は別サンプルの曲げ金型接触部の断面組織写真およびその周辺の成分分析結果です。図 3 より角部の粒界に沿ってき裂が発生していることから、曲げ金型の消耗に伴い当たりキズが変化したこと起因して、図 4 よりき裂まわりの粒界に亜鉛が分布していることを踏まえ、溶融亜鉛めっきによる液体金属脆化メカニズムにより生じたき裂と推定されます。

破断面の観察を基に断面組織の観察や成分分析等を組み合わせることによって、不具合の発生原因をより詳細に推測することができます。不具合の調査でお困りの方はお気軽にご相談ください。

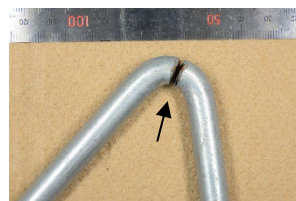


図 1 サンプル外観

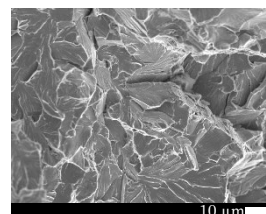


図 2 破断面写真

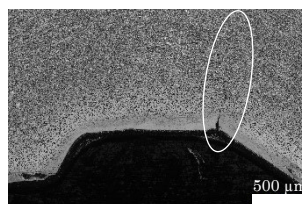


図 3 断面組織写真

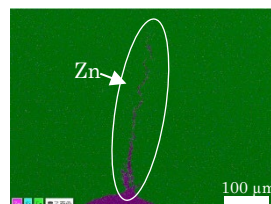


図 4 き裂周辺の成分分析

(金属材料研究室 玉田 和寛)

TEL(052)654-9920

超音波探傷における材料の音速に関する考察

超音波を用いて材料内部の欠陥の位置を把握する場合や材料の板厚測定を行う場合には、測定対象物の音速の把握が重要です。音速は空気中(15℃)では約340 m/sですが、金属材料やプラスチック材料にも材料固有の縦波(疎密波とも呼ばれ、媒質の振動が波の進行方向に対し平行である波)の音速が存在し、鋼材では約5900 m/s、アルミニウム材では約6300 m/s、CFRPでは約2900 m/sという値が知られています。当所ではこれらの縦波音速を[超音波探傷器](#)もしくはパルサーレーザーを用いて測定できます。

材料に負荷が加わった状態では音速の変化が生じることも考えられ、その場合、試験設定を変える必要があります。例えば、各種インフラの検査等では、部品の日常点検や橋脚の点検で、自動車や鉄道、航空機などに使われる実製品に組付けられた材料は、負荷が加わった状態で超音波探傷等を行う場合があります。そこで、実際に音速が変化するのか確認するため、圧縮負荷が加わった状態でのSUS304材に圧縮負荷方向と直交方向から超音

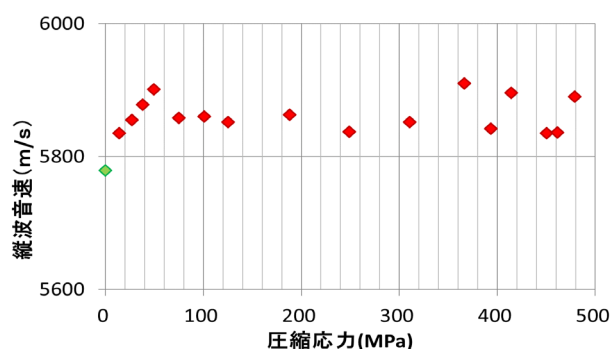


図1 圧縮負荷を加えた SUS304 の縦波音速

波を送信し、縦波音速測定を行いました。その検証実験の結果を図1に示します。負荷を加える前(図1内の緑色マーカー)の縦波音速は約5780 m/sでしたが、材料に圧縮負荷が加わった場合では縦波音速が5860 m/s前後に増加しました。

材料の音速測定は実際の状況下と同条件で測定することが肝要です。音速測定にご興味のある方はお気軽にお問い合わせください。

(金属材料研究室 深谷 聡)

TEL(052)654-9859

純度測定の難しさ ～化学分析の重要性～

主成分が試料中に占める割合を純度と言い、通常は重量比で示されます(厳密には重量ではなく質量と述べるべきですが、質量分析([本紙 850 号](#))というよく似た名称の別の測定方法があるため、本稿内では重量で統一します)。よく技術相談の中で「機器分析で微量の物が測れるなら、多量の物も薄めれば簡単に純度が測れるだろう」と言われますが、純度を正確に求めることは容易ではありません。確かに機器分析法は微量分析には優れていますが、希釈誤差や有効数字の桁数の問題で、主成分の測定には適していないのです。現に貴金属の品位証明には、検量線を必要としない一次標準測定法である重量法や容量法のような化学分析法([本紙 715 号](#))が主として用いられています¹⁾。

当所では銅合金および塩化カルシウムの純度測定を依頼試験で実施しています。銅合金等の純度測定については本紙の [743 号](#)、[756 号](#)、[802 号](#) に掲載しましたので、今回はキレート滴定法による

塩化カルシウムの純度測定について説明します²⁾。

塩化カルシウム0.6gを純水に溶かして500mL定容とし、25mLを分取します。100g/L水酸化カリウム溶液12mLと指示薬としてHSNN希釈粉末0.05gを加え、0.01mol/Lエチレンジアミン四酢酸(EDTA)溶液で滴定します。色調が赤紫色から明青色に変わり、数秒間放置しても変色が元に戻らなくなった点が終点になります。終点の数mL手前までEDTAを滴下した後に、水酸化カリウムとHSNNを添加するように順序を変えて再測定を行えば、より正確な数値が求められます³⁾。

【参考資料】

- 1) ぶんせき, 1, pp30-32 (2019)
- 2) JIS K 8123:2018「塩化カルシウム(試薬)」解説
- 3) JIS K 8122:2015「塩化カルシウム二水和物(試薬)」解説

(表面技術研究室 大橋 芳明)

TEL(052)654-9921

分野 2 有機・プラスチック材料

パンクチャー衝撃試験による衝撃特性評価

高速で衝撃的な変形が加わる状況下で 사용되는各種産業材料の開発において、衝撃特性の把握は安全性評価のために重要です。衝撃特性の評価方法には、シャルピー衝撃試験やアイゾット衝撃試験等がありますが、今回はその中でもパンクチャー衝撃試験をご紹介します。

パンクチャー衝撃試験は、平板状の高分子材料に対し、垂直方向からストライカーを打ち下ろして局所的な衝撃を与え、その際に発生する荷重と変形量の関係から衝撃特性を評価します。当所の装置では、様々なストライカー重量、ストライカー径、サポート径から成る治具を備えており、また、温度可変測定にも対応しています¹⁾。

図1に、厚さ 2mm のポリカーボネート(PC)板に対して、2種類のストライカー径により試験を行った測定例を示します。 $\phi 10\text{mm}$ の場合は $\phi 20\text{mm}$ と比較して破壊に至るまでの最大荷重と変位がともに小さくなります。これは径が小さいほど単位面積あ

たりに印加される荷重が大きくなるため、より低いエネルギーで破壊されるからです。

本試験では局所的な衝撃による耐衝撃性や靱性などの評価が可能です。耐衝撃性が求められる自動車や航空部材、防護用品、土木建築材料、スポーツ用品などの評価に本装置をご利用ください。

1) 月刊名工研 Vol.833(2021)11月号

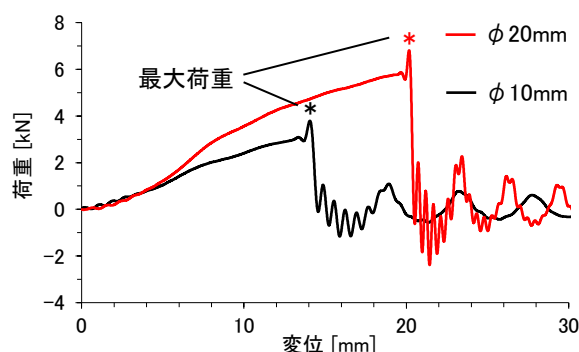


図1 PCに対するパンクチャー試験における荷重変位曲線

(環境・有機材料研究室 相羽 誉礼)

TEL(052)654-9932

結晶性材料の融解・結晶化の観察(DSC と偏光顕微鏡)

プラスチックなどの結晶の融解や結晶化について調べる場合、一般的には示差走査熱量測定(DSC)を用います。試料昇温時の結晶の融解ピーク(吸熱)、降温時の結晶化ピーク(発熱)を測定することで結晶融点、結晶化温度、結晶融解熱量をはじめガラス転移や冷結晶化といった様々な基本情報が得られます(図1)。

添加剤(結晶核剤など)による結晶化の促進効果を調べるには急速冷却が可能なDSCによる等温結晶化測定が有効です。高温で融解した試料を急速冷却して所定の温度で保温することで結晶化速度を評価できます(図2)。

DSCは熱の出入りを測定する装置のためサンプルの状態は見えません。大きな結晶ができるような条件に限りませんが、偏光顕微鏡を用いると結晶の融解、生成・成長過程を観察できます(図3)。

このような結晶性材料の特性評価に関する相談がございましたらお気軽にご連絡ください。

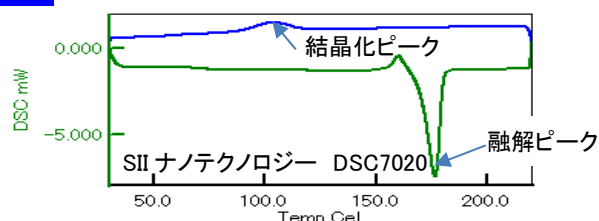


図1 DSCでの昇温・降温測定(試料 PLA)

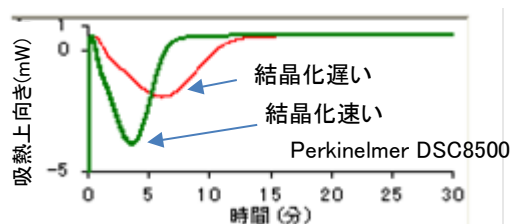


図2 DSCでの等温結晶化測定(試料 PP)

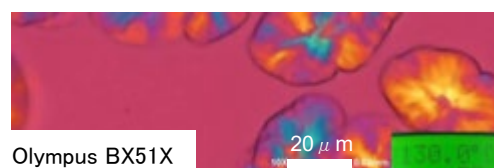


図3 偏光顕微鏡での等温結晶化観察
(試料 PP: 結晶化温度 130°C)

(環境・有機材料研究室 岡本 和明)

TEL(052)654-9902

固体 NMR 測定による分子の運動性評価

固体NMR測定では、溶液測定と異なり、固体状態特有の情報が得られます。その一例として、今回は構造異性体の超分子ポリマー2種¹⁾の固体NMR測定において、分子の運動性の差に起因するスペクトルの差が観測された例を紹介します。この2種のポリマーは側鎖のアルキル基の構造が直鎖か2分岐かの違いだけで、固体状態における物性が異なるものです。

図1に上記超分子ポリマーの固体状態で測定した¹³Cスペクトルを示します。分岐アルキル側鎖の超分子ポリマーでは、①アルキル基由来のピーク(35～10 ppm)が鋭い、②鋸刃状の微小ピーク群(28～10 ppm)が観測されている、③アルキル基中程のメチレン基のピークが2.9 ppm高磁場に観測されている、④カルボニル基やベンゼン環由来のピークが幅広化している、といった違いが観測されました。これらはいずれも分岐超分子ポリマーの運動性が直鎖のものよりも高いことを示しています²⁾。

このように、固体 NMR 測定では固体状態の分子運動の情報が得られます。ポリマーの開発や改善などの技術課題の解決にあたり NMR 測定のご相談、ご要望がございましたらぜひご連絡ください。

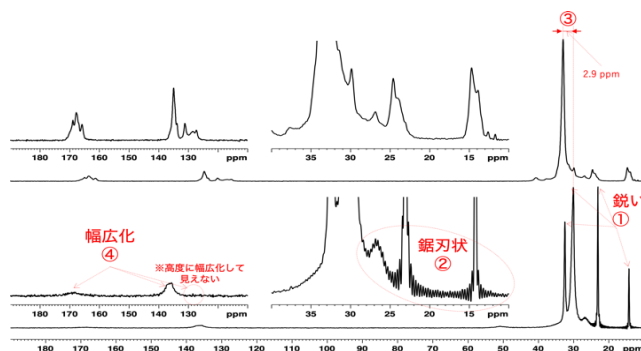


図 1 直鎖アルキル側鎖(上)と分岐アルキル側鎖(下)を有する超分子ポリマーの固体¹³C-NMR スペクトル(CPTOSS 法)

- 1) 月刊名工研・技術情報 電子版,令和4年12月号
- 2) ChemistrySelect, 8, e202300805 (2023).

(環境・有機材料研究室 石垣 友三)

TEL(052)654-9907

製品の付着物の成分分析

製品に付着した物質の成分を分析する方法には、元素分析など主に無機物を対象とする方法と、赤外分光分析など主に有機物を対象とする方法とがあります。今回は有機物を対象とした事例について紹介します。

製品表面上の数 cm² の範囲にわたり分散して付着する白色粉体の成分について調査依頼がありました。付着物を収集し、有機物の構造解析を行う赤外分光光度計(FT-IR)を用いて付着物の赤外吸収スペクトルを測定しました(図 1)。測定結果を既存データベースの化合物と照合したところ、シアノアクリレート系の化合物と同定されました。そこで、製品の組立工程で使用している薬品などを調査した結果、シアノアクリレート系の化合物を含む接着剤を使用していることがわかりました。この接着剤は水分と反応すると硬化する性質をもつことから、白色粉体の原因は、接着面からはみ出た接着剤の一部が揮発し、空気中の水分と反応して固体とな

り、製品の表面に付着したためと考えられました。この結果から、接着剤をつけすぎないなど作業方法の見直しが実施されました。

今回は付着物の同定にデータベース検索を利用しましたが、先に想定される物質がある場合には、その測定データとの比較による判別も可能です。

付着物の原因調査などでお困りの際は、お気軽にお問い合わせください。

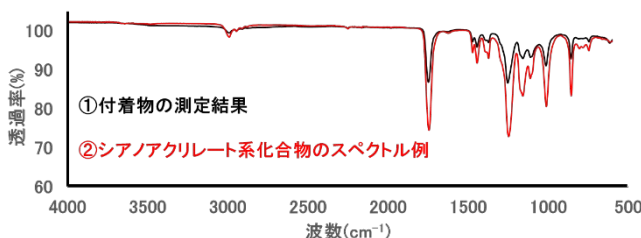


図 1 付着物の赤外吸収スペクトル分析例

(環境・有機材料研究室 林 朋子)

TEL(052)654-9881

分野 3 表面分析

微小異物調査

金属やプラスチック製品上の微小異物の調査では、走査電子顕微鏡 (SEM) を用いることが多いです¹⁾。ここでは原材料や製造工程からは予想できない微小異物の調査事例を紹介します。

事例 1 製品に付着した黄色い粉についての調査依頼がありました。粉を採取し SEM で観察したところ、粉の一つ一つが金平糖のような形状であることを確認し(図 1-a)、形状、サイズ、色からコスモスの花粉と判断しました。出荷前には認められず、納品直後に発見されたことから運搬中に付着したと考えられます。

事例 2 長期保管されていた製品に付着した白色繊維状異物についての調査依頼がありました。SEM で観察したところ、菌糸や孢子から成り立つカビの形状と類似しており、サイズも相応なものでした(図 1-b)。また、当所の SEM には元素分析が可能なエネルギー分散型 X 線分光法(EDS)検出器も備えていることから、これを用いて元素分析を行

った結果、C、N、O、P、S が検出されました。これらはタンパク質を構成する元素であり、カビにも含まれています。したがって、形状、サイズ、検出元素から異物はカビと判断しました。温度や湿度が高い環境において製品を長期保管したことでカビが繁殖したと考えられます。

製品上の微小異物でお困りの際はお気軽にご相談ください。

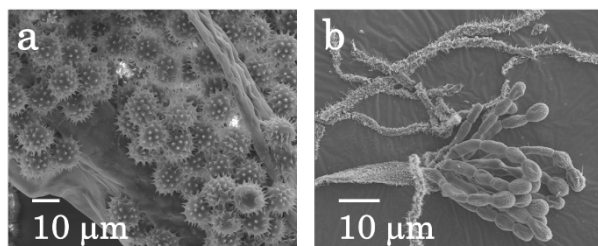


図 1 異物の SEM 像

(a) 黄色粉状(花粉)、(b) 白色繊維状(カビ)

参考文献 1) [月刊名工研 Vol.789 \(2018\) 2 月号](#)

(表面技術研究室 浅野 成宏)

TEL(052)654-9887

蛍光 X 線による膜厚測定

薄膜材料には、スマートフォンのディスプレイ表面のITO膜や、タッチパネルの抗菌コートなどがあります。これら薄膜材料の膜厚は、透過率、導電性、抗菌性、耐久性などの特性と密接に関わるためとても重要です。膜厚の測定法には、電解式法や渦電流法などの様々な手法がありますが、今回はその中でも蛍光X線分析(XRF)法をご紹介します。

XRF法では通常、標準物質を用いた検量線法で測定しますが、理論計算(FP法)を用いると標準物質が準備できない試料でも膜厚を求められます。また、組成が異なる多層膜では各層の膜厚を推定することも可能です。そのイメージを図1に示します。上層の膜Aが厚くなるほど膜A由来の蛍光X線強度が強くなり、逆に下層の膜Bや素地からの蛍光X線強度は弱くなります。FP法ではこれらのX線強度を計算処理することにより各層の膜厚を導き出します。実際にコーティング装置を用いて作製し

たガラス基板上の金の蒸着膜の厚さを測定してみました。波長分散型 XRF 装置 ZSX Primus IV(リガク製)を用いて、FP 法で厚さ 5.2 nm に調製した蒸着膜の膜厚を推定したところ、5.4 nm と非常に近い値が算出されました。このように本装置ではナノメートルオーダーから数十マイクロメートルオーダーまでの膜厚を測定できます。

当所ではご紹介した方法をはじめとするいくつかの手法を用いた膜厚測定が可能です。ご興味がありましたらお気軽にお問い合わせください。

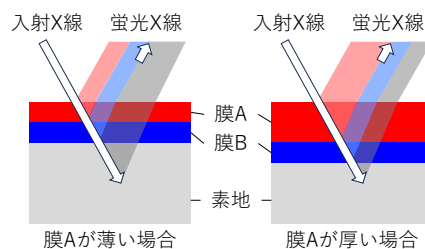


図 1 XRF 法による膜厚測定のイメージ

(表面技術研究室 川瀬 聡)

TEL(052)654-9925

めっきの付着量試験

めっき工程後のめっきの付着量は、一般的に蛍光X線式や電解式、磁気式などの膜厚計で測定しためっき膜厚で評価しますが、膜厚計で直接測定できないものもあります。例えば、溶融めっきでは、めっき金属のみの層とめっき金属と下地金属との合金層が形成されるため、膜厚計で正確な測定ができません。その場合、付着量試験によりめっきの付着量を評価します。

めっきの付着量試験の試験方法は図1のようになります。はじめにめっき皮膜除去前の試料の質量(めっき皮膜+素地の質量) $W_1(g)$ を天秤で測定します。次に、試料を溶液に浸漬しめっきを溶解除去します。試料を取り出し、洗浄・乾燥後、めっき皮膜除去後の試料の質量(素地の質量) $W_2(g)$ を天秤で測定し、引き算することで付着していためっきの質量を求めます。それをめっき面積 $S(mm^2)$ で割ることで、単位面積あたりのめっきの付着量 $A(g/m^2)$ として評価を行います。めっきの種類によっては、付着

量をめっき金属の密度で割ることでめっきの平均膜厚を計算することができます。

JIS 規格では JIS H 8501 めっきの厚さ試験方法や JIS H 0401 溶融亜鉛めっき試験方法などに記載があり、めっきの種類により溶解除去に使用する溶液の種類や溶解除去時の操作が異なります。まずはお気軽にご相談ください。

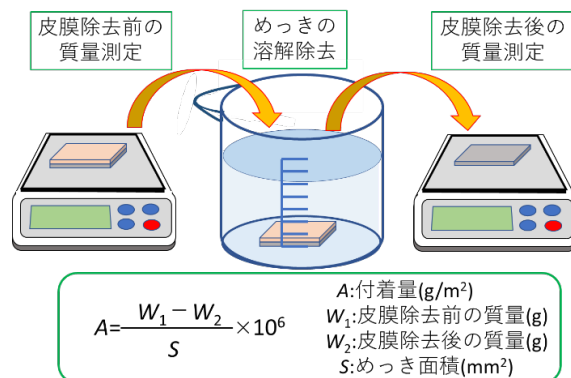


図1 めっきの付着量試験

(表面技術研究室 田辺 智亮)

TEL(052)654-9943

分野4 電気・電子材料

外観検査環境の記録と再現について

画像処理による自動外観検査の精度は、検査プログラムと撮影環境に左右されます。近年ではAI技術の発展により検査プログラムの改善が進んでいますが、一方で撮影環境は数値化されていない場合が多いため、検証や改善が難しい状況です。そこで、当所では撮影環境の記録と再現を行うシステムの開発に取り組んでいます。

撮影環境は基本的に検査対象、カメラおよび照明から構成されます。そこで、これらの相対位置をカメラで計測できるよう、チェスボード柄と球体を持つ計測器具を作製しました(図1)。そして、この計測器具を用いて得られた位置を検証できるよう、[協働ロボットアーム\(株\)デンソーウェーブ製 COBOTTA](#)を使用してカメラと照明の位置を自動で再現するシステムを作成しました。

システムによる撮影環境の再現性を検証するため、[モーションキャプチャ\(株\)ノビテック製 VENUS 3D](#)を使い、図2に示す撮影環境の再現性(位置再現前後の差)を確認しました。結果は表1に示す

とおりとなり、画像の見え方がほぼ変わらない程度の差に収めることができました。

今後は本システムによる計測と再現を活用して適切な撮影環境の効率的な探索を実現し、自動外観検査の精度向上を目指していきたいと考えています。ご興味のある方はお気軽にご相談ください。

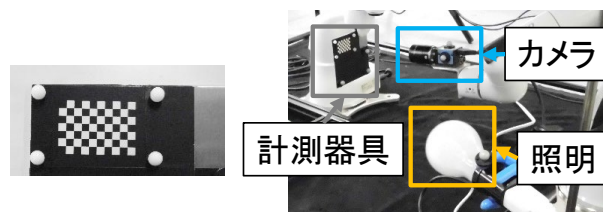


図1 計測器具

図2 検証時の撮影環境

表1 記録時と再現時における位置の差

機材 (計測器具との距離)	距離差の 平均[mm]	角度差の 平均[°]
カメラ (243.2mm)	0.06	0.04
照明 (579.9mm)	11.7	0.17

(情報・電子技術研究室 長坂 洋輔)

TEL(052)654-9858

導体から絶縁体までの電気抵抗測定

主な電子部品の電気抵抗値は、一般的なデジタルマルチメータで測定できますが、導体である電気配線や絶縁体であるプラスチックの抵抗値は測定できません。このような場合には、対象に合わせて測定器を使い分ける必要があります。また、測定値である「抵抗値(単位: Ω)」と、物性値である「体積抵抗率(単位: $\Omega \cdot \text{m}$)」は区別する必要があります。「体積抵抗率」は一般に、測定した「抵抗値」から試料形状で補正して求めます。

導体試料の測定では、試料自体の抵抗値が低いため、測定器のプロブが持つ抵抗値や、プロブと試料の接点に発生する抵抗値が大きな測定誤差となります。このため、これらの誤差を無視できる、4端子法(電流印加用に2つ、試料に生じる電圧測定用に2つの計4つの端子を使用)での測定が行われます。当所にある抵抗計(日置電機(株)製 RM3545、図1)では、導体試料や金属接点などの抵抗値を測定することができます。また、棒状やワイヤー状、板状であれば体積抵抗率を求める

こともできます。

絶縁体試料の測定では、電圧を加えても試料に電流がほとんど流れないことが問題となります。このような試料には、高い電圧の印加や、微小な電流の測定が可能な測定器が用いられます。当所にある絶縁抵抗計(株)アドバンテスト製 R8340、図2)では、絶縁された端子間などの抵抗値測定その他、専用ジグを用いることで、板状試料の体積抵抗率を求めることもできます。

電気抵抗測定でお困りでしたら、お気軽にご相談ください。



図1 抵抗計



図2 絶縁抵抗計

(情報・電子技術研究室 村瀬 真)

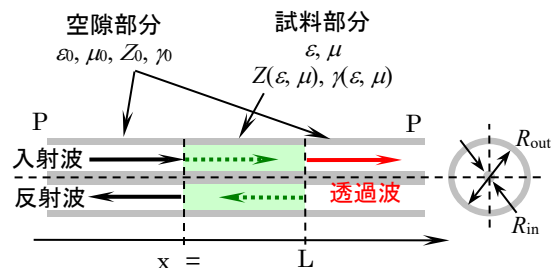
TEL(052)654-9930

高周波帯域での電子材料特性評価

当所では GHz 帯域での回路インピーダンスの他に¹⁾、誘電率 ϵ や透磁率 μ など材料特性の評価に関するご依頼にも対応しております。一般に GHz 帯域ではベクトルネットワークアナライザ(VNA)を用いますが、材料特性を評価する場合は試料形状や目的に応じて共振器²⁾や同軸管、導波管等を併用します。同軸管を併用する場合は連続した周波数域での特性を知ることが可能です。

試料が同軸管に挿入される場合に管内を伝わる電磁波は、試料端面で特性インピーダンス Z 及び伝搬係数 γ の不整合に起因する反射が生じます(図1)。この状態での測定系の透過及び反射の特性から、 ϵ 及び μ 値を測定周波数ごとに定量することができます³⁾。

こうした結果を得るためには、試料形状の最適化や測定系の調整など幾つかの要件を伴いますが、当所ではニーズや実情に応じた最適な解決策を提案することも行っております。この分野での皆様のご利用をお待ちしております。



・電磁波伝搬特性を表す Z 及び γ 値は試料及び空隙部分の誘電率、透磁率及び同軸管寸法による。

・($x=L$ 面での反射率と透過率)

$$\text{反射率 } R_{x=L} = \frac{Z_0 - Z}{Z_0 + Z} \quad \text{透過率 } T_{x=L} = \frac{2Z}{Z_0 + Z}$$

図1. 同軸管内での電磁波伝搬(2ポート測定系)

(参考資料)

1)小田「月刊名工研」843号 p2(2022).

2)巢山「月刊名工研」852号 p2(2023).

3)橋本「高周波領域における材料定数測定法」(森北出版)。

(情報・電子技術研究室 小田 究)

TEL(052)654-9929

名工研・技術情報 Vol. 19(No.869)

発行日 令和6年10月1日

発行部数 1,500部

無料 特定配布

編集 名古屋市工業研究所 支援総括課

技術紹介特集

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

電話: 052-661-3161 FAX: 052-654-6788

URL: <https://www.nmiri.city.nagoya.jp>

E-mail: kikaku@nmiri.city.nagoya.jp