

引張せん断破壊挙動き亀裂進展過程と水素の影響

(久留米高専材料工学科¹、久留米高専材料システム工学科²)○内藤早希¹・佐々木大輔²

キーワード：水素脆化，メカニカルクリンチ，結晶粒界，たて割れ

1. 緒言

身の回りには自動車や建築物，産業機械など，塑性加工が施された鉄製品が多数存在している。そこで，塑性加工を施した鉄において遅れ破壊が起こるメカニズムを調査することは，遅れ破壊の対策につながる。その結果，製品の寿命を延ばすことができると考えられる。しかし，遅れ破壊の要因となる水素⁽¹⁾⁽⁴⁾の引張せん断破壊挙動に与える影響に関して報告はまだない。本研究ではSPCC材とA5052材のメカニカルクリンチ接合体に対して引張せん断強度とその破壊挙動に及ぼす水素の影響を明らかにした。

2. 実験方法

接合方法にはメカニカルクリンチを用いた。ダイ直径，ダイ深さは9.4 mm，2.0mmで，クロスヘッドスピードを1mm/minとした。試験片は試験前に3g/l NH₄SCN+3%NaClの混合液に浸漬し，電流密度は14.8A/m²，対極には白金ワイヤを用いて水素陰極チャージを行った。引張せん断試験では5時間のチャージをし，混合液から試験片を取り出し，試験機に取り付けを行った。引張せん断試験では，試験を停止し，切断面観察をすることでクリンチ接合体が水素の影響を受ける場合の破壊挙動を明らかにした。試験後は電子顕微鏡(SEM)を用いて切断面に存在するき裂観察を行った。

3. 実験結果

Fig.1にSEM-EBSD観察結果を示す。Fig.1(b)と(c)に示すように，き裂上部では高いKAM値，き裂下部では低いKAM値が見られた。また，き裂上部では粒界でき裂が生じていた。き裂下部では結晶粒内でき裂が生じていた。

4. 考察

先行研究では，き裂の原因は縦割れが大きく関係しているとされている。そして今回得られた結果から，表面からき裂が入り，そこから粒界に沿ってき裂が進展し，縦割れと結合し大きなき裂と先方の縦割れの間には転位が増殖しやすくなっている，ということが示唆された。増殖した転位に水素がトラップされ，転位の易動度が増加する。その結果，大きなき裂と縦割

れの間でボイドが成長し，結合することで，き裂が進展すると考えられる。

5. 結言

SPCC材A5052材のクリンチ接合体に水素チャージ後，引張せん断試験を行うと，接合部にき裂が観察された。き裂上部では粒界割れ，下部では同じ結晶内で割れが生じていることが確認できた。このことから，大きなき裂と割れの間には転位が堆積し水素脆化を助長することでき裂が進展すると考えられる。

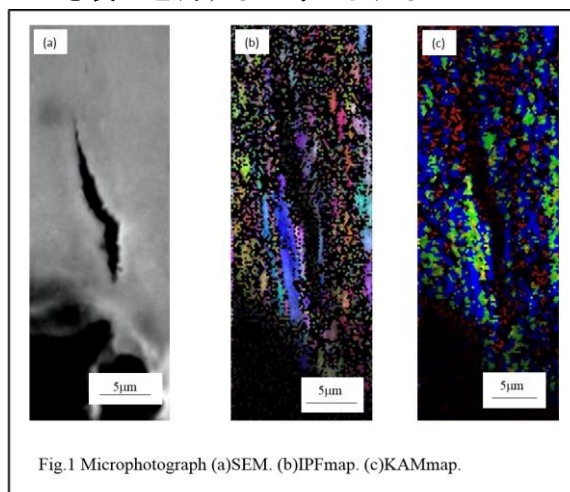


Fig.1 Microphotograph (a)SEM. (b)IPFmap. (c)KAMmap.

6. 参考文献

- (1)石井浩司，関博，福手勤，井川一弘，杉橋直行，土木学会論文集，No.532/V-30，131-140，1996. 2
- (2)Motomichi Koyama, Michael Rohwerder, Cemal Cem Tasan, Asif Bashir, Eiji Akiyama, Kenichi Takai, Dierk Raabe, Kaneaki, Kaneaki Tsuzaki, MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY 2017, VOL.33, NO.13, 1481-1496
- (3)大村明彦，小林憲司，宮原光雄，工藤起尾夫，Zairyo-Kankyo, 55, 537-543(2006)
- (4)浅野滋，藤嶋芳雄，大谷南海男，日本金属学会誌(1973)第37巻

お問い合わせ先

氏名：佐々木大輔

E-mail：d-sasaki@kurume-nct.ac.jp

生体用として設計した Ti-Al-Fe 系合金 の熱処理による耐食性の変化

(鈴鹿高専材料工学科[学科 5 年]¹、鈴鹿高専材料工学科²)

○笹川雄斗¹・正木熙¹・中川沙織²・黒田大介²

キーワード：チタン合金、生体材料、熱処理、耐食性、マイクロ組織

1. 緒言

超高齢化社会を迎えた我が国では、低下した関節機能などを人工関節などの生体材料で補う機会が増えつつある。既存の人工関節の摺動部分は、超高分子量ポリエチレン製のカップと金属あるいはセラミックス製の骨頭の組み合わせにより主に構成されている。しかし、カップ部の摩耗に起因する脱臼、大食細胞（マクロファージ）が摩耗粉を貪食することによる骨溶解などの問題が生じる場合がある。そこで、工業分野でのベアリング技術を人工関節の摺動部分に応用することでこれらの問題を解決できるのではないかと考えた。このためには、生体に対して毒性やアレルギー性を示さない、耐食性と耐摩耗性が高い材料が必要である。

そこで本研究では、生体内で使用できるベアリングの素材として適用できる新しいチタン合金を設計し、熱処理前後の耐食性を検証した。

2. 実験方法

溶体化時効処理により硬さなどの機械的特性を任意に制御でき、生体用として使用実績のある $\alpha+\beta$ 型の Ti-6Al-4V 合金 (mass%, 以下省略) を基準として、d 電子合金設計理論を用いて細胞適合性の高い合金元素で構成される Ti-5.6Al-1.8Fe 合金と Ti-6.3Al-1.6Fe-3.2Mo 合金をそれぞれ設計した。合金元素を秤量後、非消耗電極式トリアーク溶解炉を用いて高純度 Ar ガス雰囲気中 (> 99.999%) にて重量 30 g のボタンインゴットを溶製した。なお、溶製中に 5 回のフリッピングを行うことで成分偏析をできるだけ少なくした。蛍光 X 線分析装置 (XRF) を用いてボタンインゴットの合金組成を定量し、溶製の状態を確認した。ボタンインゴットから高速精密切断機を用いて 10 mm×10 mm×2.0 mm の試験片を切り出した。アセトン中で超音波洗浄した試験片に対して $4.0\sim 6.0\times 10^{-3}$ Pa の真空雰囲気中で 1233 K, 1 h 保持後急冷の溶体化処理 (ST) を行った。また、一部の試験片については ST 後に真空雰囲気中にて 773 K および 723 K, 4~24 h 保持後急冷の時効処理を行った。なお、試験片を熱処理温度から氷水中に投入することで急冷した。以降、溶製したままの状態の試験片を溶製まま材、溶体化処理した試験片を ST 材、溶体化時効処理した試験片を STA 材と表記する。

設計合金の溶製まま材、ST 材および STA 材に対して #600 のエメリー研磨紙による湿式研磨ならびにアセトン中での超音波洗浄を行った後に、X 線回折装置 (XRD) を用いて構成相の同定を行った。また、ST 材および STA 材に対して #600 のエメリー研磨紙による湿式研磨、0.3 μm までのダイヤモンドおよび 0.02 μm の SiO₂ によるバフ研磨を行い、マイクロ組織観察および耐食性評価を行った。マイクロ組織観察についてはフッ化水素酸：硝酸：純水の割合が 2.5 : 2.5 : 95 の腐食液を用いてエッチングした後に、光学顕微鏡により観察した。耐食性は JIS G0577 に準拠したアノード分極曲線測定法による自然浸漬電位および孔食電位により評価した。参照電極を飽和カロメル電極 (SCE)、対極を Pt とし、Ar ガスで脱気した 308 K の 0.9%NaCl 溶液中でアノード分極試験を行った。また、分極試験前後の試験片の表面を光学顕微鏡により観察した。

3. 実験結果

3.1 ボタンインゴットの合金組成

XRF により定量したそれぞれの設計合金のボタンインゴットの合金組成の平均値を Table 1 に示す。いずれの合金においても表裏面でやや差異はあるものの簡易分析である XRF の精度を考慮すると Fe と Mo は概ね設計値の範囲であると考えられるが、Al は目標値から 1 wt% 程度少ない。この原因として、他の合金元素と比較して Al の融点が低いことが考えられる。この結果を踏まえて、秤量時における Al の量をやや多くする必要がある。

Table 1 Chemical composition of each designed alloy in wt%.

	Al	Fe	Mo	Ti
Ti-5.6Al-1.8Fe Upper	4.2	1.4	—	bal.
Ti-5.6Al-1.8Fe Bottom	4.1	1.9	—	bal.
Ti-6.3Al-1.6Fe-3.2Mo Upper	4.6	1.3	2.8	bal.
Ti-6.3Al-1.6Fe-3.2Mo Bottom	5.0	1.7	2.7	bal.

3.2 設計合金の熱処理前後の構成相

Fig.1 に Ti-5.6Al-1.8Fe 合金の溶製まま材、ST 材および 773 K で時効処理した STA 材の

XRD プロファイルをあわせて示す。溶製まま材およびST材では α 相と β 相の2つの回折ピークが確認できることから、設計合金は目標とする $\alpha+\beta$ 型チタン合金であることを確認した。一方、STA材では α 相の回折ピークのみ確認できた。これは、時効処理で β 相が強化相である α 相に変態したことを示している。なお、Ti-5.6Al-1.8Fe合金の723 KでのSTA材、Ti-6.3Al-1.6Fe-3.2Mo合金のST材およびSTA材についても同様の結果が得られた。

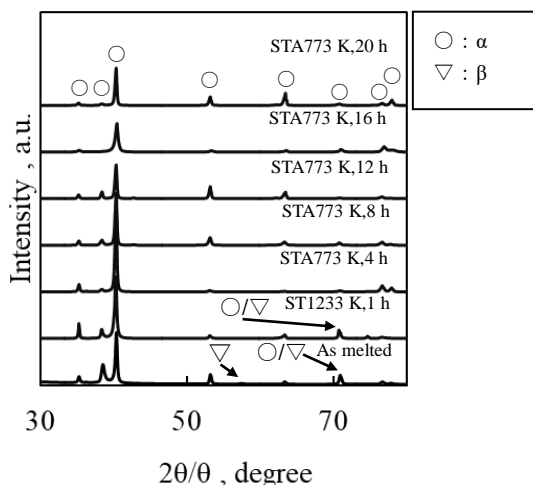


Fig. 1 XRD profile of Ti-5.6Al-1.8Fe in each condition.

3.3 設計合金の熱処理前後のマイクロ組織

Fig. 2 および Fig. 3 に Ti-5.6Al-1.8Fe 合金および Ti-6.3Al-3.2Mo-1.6Fe 合金の ST 材および STA 材のマイクロ組織写真をそれぞれ示す。

Fig. 2 に示すように、Ti-5.6Al-1.8Fe 合金の ST 材では比較的粗大な針状 α 組織が観察された。また、STA 材では針状 α 組織に加えて細粒状の α 組織も観察された。

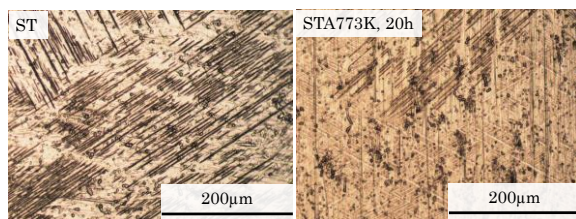


Fig. 2 Microstructures of Ti-5.6Al-1.8Fe in ST and STA condition.

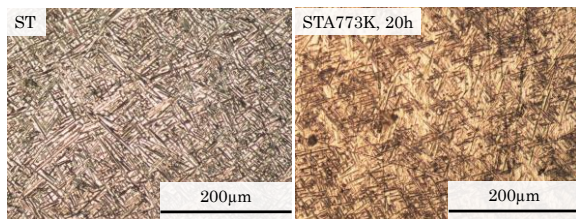


Fig. 3 Microstructures of Ti-6.3Al-1.6Fe-3.2Mo in ST and STA condition.

Fig. 3 に示すように、Ti-6.3Al-1.6Fe-3.2Mo 合金の ST 材では Ti-5.6Al-1.8Fe 合金よりも微細な針状 α 組織が観察された。また、STA 材のマイクロ組織も Ti-5.6Al-1.8Fe 合金よりも微細であった。本合金において STA による硬さの向上が期待できると考えられる。

3.4 設計合金の耐食性

Fig. 4 および Fig. 5 に Ti-5.6Al-1.8Fe 合金および Ti-6.3Al-3.2Mo-1.6Fe 合金の孔食電位と熱処理条件の関係を示す。Ti-5.6Al-1.8Fe 合金および Ti-6.3Al-1.6Fe-3.2Mo 合金の ST 材の孔食電位はそれぞれ 1.3 V および 1.8 V であった。いずれの設計合金の孔食電位も時効処理により貴に移動する傾向が認められた。また、Ti-6.3Al-1.6Fe-3.2Mo 合金の耐食性は Ti-5.6Al-1.8Fe 合金よりも高いことがわかった。Ti-5.6Al-1.8Fe 合金の STA 材において比較材である Ti-6Al-4V 合金の孔食電位は 2.3 V であったことから、723 K で 8~16h の時効処理を施した Ti-6.3Al-1.6Fe-3.2Mo 合金の STA 材はベアリングの素材として有望であると考えられる。

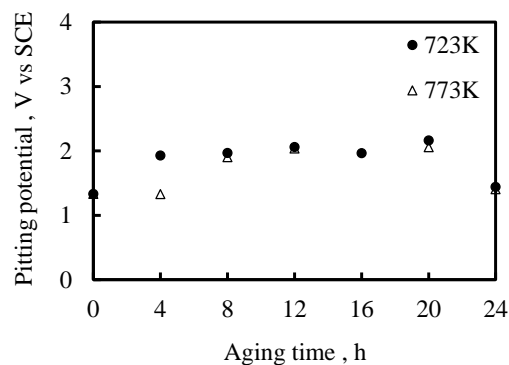


Fig. 4 Pitting potential of Ti-5.6Al-1.8Fe in each condition.

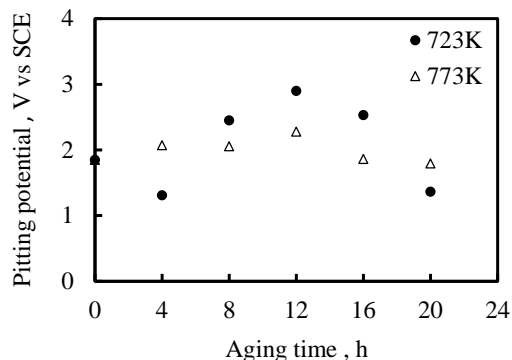


Fig. 5 Pitting potential of Ti-6.3Al-1.6Fe-3.2Mo in each condition.

お問い合わせ先
氏名：黒田大介
E-mail：daisuke@mse.suzuka-ct.ac.jp

生体用として設計した Ti-Al-Fe 系合金の時効硬化特性

(鈴鹿高専材料工学科[学科5年]¹、鈴鹿高専材料工学科²)

○正木熙¹・笹川雄斗¹・中川沙織²・黒田大介²

キーワード：チタン合金，生体材料，熱処理，硬さ

1. 緒言

我が国は高齢化社会を迎え、低下した関節機能を補う人工関節の需要が増加している。現在使用されている人工関節の摺動部分には主に超高分子量ポリエチレン (UHMWPE) と金属あるいはセラミックスなどの組み合わせが用いられている。しかし、人工関節のカップ部では、摩擦に起因する脱臼、固定部分の緩み、大食細胞による摩擦粉の貪食に起因する骨溶解などが問題となっている。そこで、高い潤滑性を持ち、湿潤環境においても摩擦量を低減できるシールベアリングの技術を人工関節の摺動部分に応用できれば、摩擦に起因する人工関節の問題を解決できると考えた。このためには、使用する素材が生体内で腐食しない耐食性、摺動部分において材料が削れない耐摩耗性、生体内で毒性を示さない生体適合性が必要になる。

そこで本研究では、新しく設計した Ti-Al-Fe 系合金の時効硬化特性を調査し、ベアリングとして必要な硬さが得られるのかを検証した。

2. 実験方法

本研究では、時効処理により硬さを向上させることが可能な $\alpha+\beta$ 型チタン合金にする必要がある。そのため、 α 安定化元素として最も作用の強い Al、 β 安定化元素として毒性が低く、高い強度が得られる Fe、Mo を選択した。d 電子合金設計理論を用いて Ti-6Al-4V (mass%) と同等の機械的性質を持つ Ti-5.6Al-1.8Fe および Ti-6.3Al-1.6Fe-3.2Mo を設計した。非消耗電極式トリアーク溶解炉を用いて高純度アルゴンガス雰囲気中 (> 99.999%) で 30g のボタンインゴットを溶製した後、高速精密切断機を用いて 10 mm×10 mm×2.0 mm の試験片を切り出した。試験片に 1233 K、1 h 保持後急冷する溶体化処理 (ST) および ST 後に 723 K ならびに 773 K、4 h~20 h 保持後急冷する時効処理 (STA) を施した。溶製まますおよび熱処理後の試験片に対して、蛍光 X 線分析装置 (XRF) による合金組成の分析、マイクロビッカース硬さ試験機による硬さの測定、X 線回折装置 (XRD) による構成相の同定、光学顕微鏡によるマイクロ組織観察を行った。なお、腐食液にはフッ化水素酸 5%、硝酸 5% の割合で調整した腐食液を蒸留水で希釈した溶液を用いた。

3. 結果および考察

3.1 合金組成の分析

溶製したボタンインゴットの上部および底面の表層部近傍の合金組成の XRF 分析結果を Table 1 に示す。溶製したいずれのボタンインゴットにおいても Al の割合は設計値よりも低かった。この原因として、Al の沸点の低さに起因する蒸発が考えられる。

Table 1 Chemical composition of each designed alloy in wt%.

	Al	Fe	Mo	Ti
Ti-5.6Al-1.8Fe Upper	4.2	1.4	—	bal.
Ti-5.6Al-1.8Fe Bottom	4.1	1.9	—	bal.
Ti-6.3Al-1.6Fe-3.2Mo Upper	4.6	1.3	2.8	bal.
Ti-6.3Al-1.6Fe-3.2Mo Bottom	5.0	1.7	2.7	bal.

3.2 時効硬化特性

Ti-5.6Al-1.8Fe および Ti-6.3Al-1.6Fe-3.2Mo の ST 材および STA 材のビッカース硬さを Fig. 1 および Fig. 2 にそれぞれ示す。Ti-5.6Al-1.8Fe および Ti-6.3Al-3.2Mo-1.6Fe の ST 材のビッカース硬さはそれぞれ \circ HV および \circ HV であった。いずれの設計合金においても ST 後の時効処理によってビッカース硬さは増加した。Ti-5.6Al-1.8Fe では 723 K、16 h の時効処理を施した STA 材において最も高いビッカース硬さ (\circ HV) が得られたが、773 K で時効処理した STA 材では顕著な硬さの増加は認められなかった。一方、Ti-6.3Al-1.6Fe-3.2Mo ではいずれの時効温度においても 4 h の STA 材で最も高いビッカース硬さ (\circ HV) が得られた。

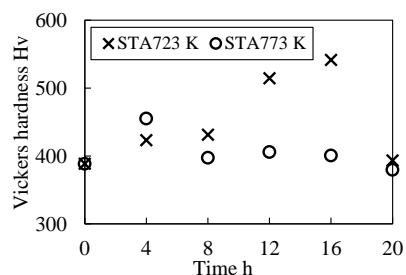


Fig. 1 Aging curves of Ti-5.6Al-1.8Fe.

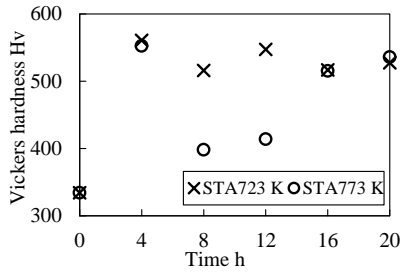


Fig. 2 Aging curves of Ti-6.3Al-3.2Mo-1.6Fe.

3.3 熱処理による構成相の変化

Ti-5.6Al-1.8Fe の溶製材, ST 材および 773 K で種々の時間の時効処理を施した STA 材の XRD パターンを Fig. 3 にあわせて示す. 溶製した Ti-5.6Al-1.8Fe の溶製材は $\alpha+\beta$ 型合金であることを確認した. Ti-5.6Al-1.8Fe の STA 材の構成相は α 単相となった. 溶体化時効処理により β 相から強化相である α 相が析出したため α 単相となり, ビッカース硬さが増加したと考えられる. なお, Ti-5.6Al-1.8Fe の 723 K の STA 材ならびに Ti-6.3Al-3.2Mo-1.6Fe の 723 K および 773 K の STA 材の構成相も同様の結果となった.

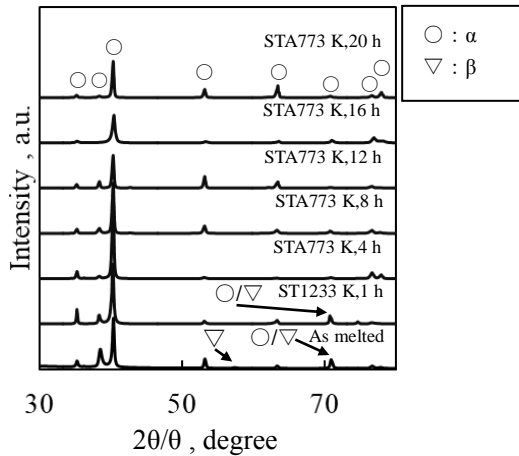


Fig. 3 XRD profile of Ti-5.6Al-1.8Fe in each condition.

3.4 熱処理によるマイクロ組織の変化

ST 後に 773 K, 20 h の時効処理を施した Ti-5.6Al-1.8Fe および Ti-6.3Al-1.6Fe-3.2Mo のマイクロ組織を Fig. 4 にあわせて示す. Ti-5.6Al-1.8Fe の STA 材では比較的粗大な柱状組織および細粒状の等軸組織が観察された. 一方, Ti-6.3Al-3.2Mo-1.6Fe の STA 材では微細な柱状組織が観察された. STA 処理により析出する α 相は柱状組織を有していることが特徴であるため, Fig. 4 の α 相は時効処理で析出したと考えられる. Ti-6.3Al-1.6Fe-3.2Mo で観察された α 相の析出形態は Ti-5.6Al-1.8Fe のそれと比較して微細であったことから, Ti-6.3Al-1.6Fe-3.2Mo において高いビッカース硬さが得られたと考えられる.

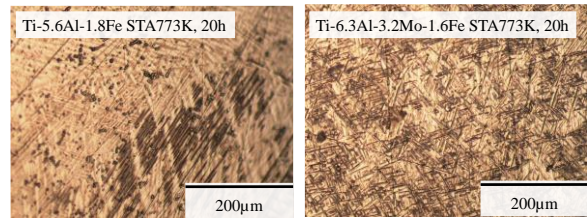


Fig. 4 Microstructures of Ti-5.6Al-1.8Fe and Ti-6.3Al-1.6Fe-3.2Mo after STA at 773K.

3.5 ビッカース硬さと半値幅の関係

Ti-5.6Al-1.8Fe および Ti-6.3Al-3.2Mo-1.6Fe の ST 材および STA 材の XRD により得られた半値幅とビッカース硬さの関係を Fig. 5 に示す. いずれの合金においても, ST 材では半値幅とビッカース硬さの間に負の相関が認められた. 一方, STA 材では半値幅とビッカース硬さの間に正の相関が認められた. 半値幅は格子ひずみが多いほど大きくなることが報告されていることから, ST 材では格子ひずみの均質化によって半値幅とビッカース硬さの間に負の相関が生じたと考えられる. 一方, STA 材では β 相中から強化相である α 相が析出することによって格子ひずみが増加したため, 半値幅とビッカース硬さの間に正の相関が生じたと考えられる.

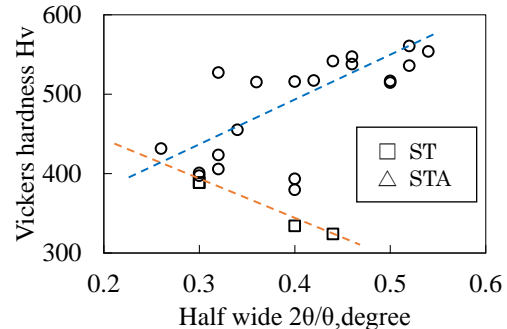


Fig. 5 Relationship between half wide and Vickers hardness of

4. まとめ

- ①Ti-5.6Al-1.8Fe および Ti-6.3Al-1.6Fe-3.2Mo は $\alpha+\beta$ 型合金であった.
- ②Ti-5.6Al-1.8Fe および Ti-6.3Al-3.2Mo-1.6Fe に溶体化時効処理を施すことで強化相である α 相が析出し, ビッカース硬さが増加した.
- ③Mo を添加した Ti-6.3Al-1.6Fe-3.2Mo の STA 材のビッカース硬さは Ti-5.6Al-1.8Fe の STA 材のビッカース硬さよりも高くなる傾向が認められた.
- ④設計合金の XRD パターンの半値幅と熱処理条件との間には相関関係が認められた. これには, α 相の析出による格子ひずみが関与していると考えられる.

お問い合わせ先

氏名: 黒田大介

E-mail: daisuke@mse.suzuka-ct.ac.jp

Fe/MnS 複合材料のトライボロジー特性

(仙台高専マテリアル環境工学科¹, 仙台高専総合工学科²)○千葉ありさ¹・高橋賢¹・武田光博²

キーワード：Fe/MnS 複合材料，ネットワーク組織，トライボロジー特性

1. 緒言

自動車部品等に用いられる自己潤滑複合材料においては、母材との濡れ性が悪い固体潤滑材の添加量と力学的特性はトレードオフの関係にある。そのため、潤滑材の含有量には限界がある。本研究で使用する Fe/MnS においても、固体潤滑材である MnS の含有量は 5 wt.% が適当とされている[1]。

しかし、コンバージミル (CM) 法を複合粉末作製に適用することで、微細なネットワーク組織を有する複合材料が得られ、固体潤滑材の添加量増加に対する力学的特性の低下を抑制できることが明らかになった[2]。

そこで本研究では、組織制御を行った Fe/MnS 複合材料に対するトライボロジー特性を調査する。

2. 実験手順

CM を用いて Fe/30wt.%MnS 複合粉末を作製した (ボール径 $\phi 8$, ボール: 試料 = 3 : 1, 処理時間 3h)。Fe 粉末は還元鉄粉である。流動パラフィン 1wt.% と Fe 粉末を造粒機にて混練し、MnS の含有量を 20wt.% とした。CM 処理した Fe 粉末を混練したものを試料 A, CM 処理していない Fe 粉末を混練したものを試料 B とした。200 MPa で予備成形後に焼結 (昇温速度 10 °C/min, 焼結温度 1110 °C, 300 °C 以下: 減圧雰囲気, 300 °C 以上: Ar 雰囲気) を行い、FE-SEM にて断面組織観察を行った。また、硬さ試験及びピンオンディスク往復運動試験でトライボロジー特性の評価を行った。

3. 結果と考察

図 1 に試料 A, B の断面 SEM 像を示す。それぞれの試料に Fe のネットワーク組織が確認された。ネットワーク組織の幅は試料 A では 2.31 μm , 試料 B は 3.35 μm であった。試料 B では、試料 A では確認されなかった Fe の粗大粒子も確認され、ネットワーク組織と粗大粒子の間に多数の空隙が存在する。

図 2 にそれぞれのビッカース硬さと摩耗量を示す。試料 A は試料 B と比べてビッカ-

ス硬さ・摩耗量ともに減少している。試料 A の耐摩耗性の向上には、微細なネットワーク組織が寄与しているのではないかと推察される。また、ビッカース硬さの減少には、試料 B に見られる Fe の粗大粒子が強度の向上に寄与することが推察され、試料 A では、試料 B の様に粗大粒子が観察されなかったために硬さが減少したものと考えられる。そのため、微細な Fe/MnS ネットワーク組織だけでなく、粗大粒を Fe/MnS ネットワーク組織が繋ぐことによる Fe の不均一性構造 (ヘテロ構造) が、強度とトライボロジー特性向上の両立に寄与する可能性があることが分かった。

4. 参考文献

- [1] 特開 2011 174112(P2011 174112A)
[2] 特願 2014-199767

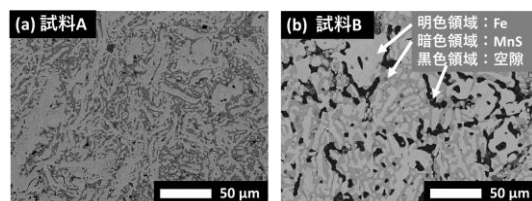


図 1. Fe/MnS 焼結体の断面 SEM 組織

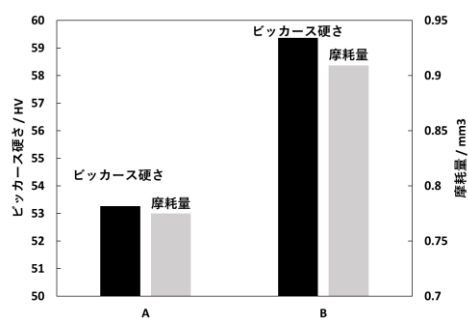


図 2. ビッカース硬さと摩耗量

お問い合わせ先

氏名：武田光博

E-mail：m-takeda@sendai-nct.jp

キーワード：LPSO 構造, Mg 合金, X 線回折, 透過型電子顕微鏡, ビッカース硬さ

1. 緒言

Mg-TM (遷移金属)-RE (希土類金属) 合金は、現在広く使われている Al 合金より優れた強度と延性を示す LPSO (長周期積層) 構造をとることが知られている。その構造は添加元素による積層欠陥からなり、原子配列により 10H 型, 14H 型, 18R 型, 24R 型などに分類される^[1]。近年我々の研究グループでは、原子配列の規則度が極めて高い 10H 型の LPSO 合金を Mg-Al-Y 系において見出したが^[1]、その力学的特性は未解明である。本研究では Mg-Al-Y 系 LPSO 合金の力学的特性を調査する。

2. 実験方法

Mg₇₆Al₁₀Y₁₄ のインゴットを高周波誘導溶解炉で作製し、550 °C で 24 時間焼鈍した。試料を鏡面研磨したのち、電界放出型走査電子顕微鏡にて組成分析を行った。結晶構造解析は X 線回折装置、透過型電子顕微鏡にて行った。また、力学的特性はビッカース硬さ試験で評価した。

3. 実験結果及び考察

SEM-EDS による組成分析、図 1 に示した XRD スペクトルより、铸造後の組織は α -Mg 相, Al₂Y 相ならびに α -Mg 相と Mg₂₄Y₅ 相からなる共晶組織であったが、焼鈍により共晶組織が消え、Mg_{79.6}Al_{8.0}Y_{12.4} 相が形成された。この相は XRD スペクトルから 18R 型 LPSO 相と推察される。射出铸造により作製した場合、LPSO 相は 10H 型の多形を示しており^[1]、铸造時の冷却速度等が焼鈍後の組織形成に影響することが推察される。

図 2 に入射方位 $[1\bar{1}00]_{\text{hcp}}$ から撮影した焼鈍後の Mg₇₆Al₁₀Y₁₄ の SAED 像を示す。c 軸方向に透過スポットと (0002)_{Mg} スポットを 6 分割するスポットが確認できることから、先に示したように母相は 18R 型であることが確認された。さらに、 $n/6[11\bar{2}]$ (n は整数) 列にストリークが観察されることから、OD (order-disorder) 構造であることがわかった。

表 1 に、焼鈍前後での Mg₇₆Al₁₀Y₁₄ と 225 °C にて 4 時間保持する時効処理をした Mg_{83.5}Zn₂Y₁₀Gd₅Zr_{0.5}^[2]、純 Mg のビッカース硬さを示す。Mg₇₆Al₁₀Y₁₄ は焼鈍後の試料の方が低い硬度の値を示した。これは LPSO 相が形成されたことによる共晶組織およびそれを構成する

2 相の減少が影響していると考えられる。また、焼鈍後の LPSO 相の体積分率は 78.8% であり、純 Mg の 3 倍以上の硬さであった。

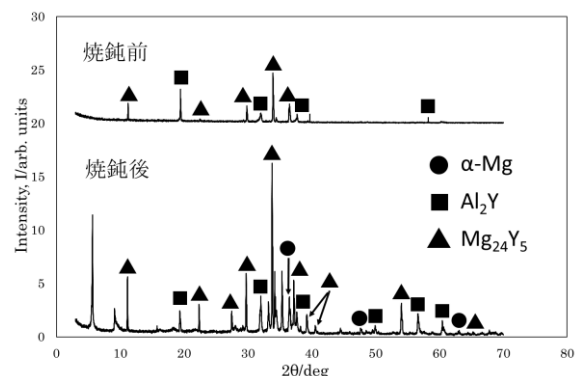


図 1. 焼鈍前後の XRD スペクトル

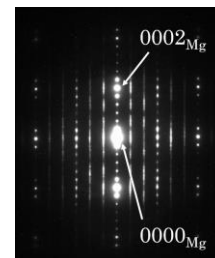


図 2. $[1\bar{1}00]_{\text{hcp}}$ 方向から撮影した SAED 像

表 1. Mg 合金, 純 Mg のビッカース硬さ^[2]

測定試料	ビッカース硬さ [HV]
Mg ₇₅ Al ₁₀ Y ₁₄ 焼鈍前	165
Mg ₇₅ Al ₁₀ Y ₁₄ 焼鈍後	105
Mg _{83.5} Zn ₂ Y ₁₀ Gd ₅ Zr _{0.5}	130
純 Mg	29.6

4. 参考文献

- [1] M.Takeda et al., Phil. Mag. vol.98 (2018) pp.2247-2256
 [2] 岡本和孝ら, 日本金属学会誌, 第 76 巻, 第 4 号(2012), pp.234-239

お問い合わせ先

氏名：武田 光博

E-mail：m-takeda@sendai-nct.ac.jp

Fe_{1-x}M_xSi₂(M=Co,Al)増感型熱利用発電素子の熱発電特性(佐世保高専専攻科複合工学専攻¹、佐世保高専物質工学科²)○北村武史¹・渡辺哲也²・長田秀夫²キーワード：Sensitized thermal cells, FeSi₂, Spark Plasma Sintering, Thermal conversion

1. 緒言

近年、新しい熱発電機構として増感型熱利用発電が提案されている。この発電機構は増感型太陽電池を基にしており、色素の光励起電荷キャリアの代わりに半導体の熱励起電荷キャリアを利用する。構造としては電子輸送層/半導体層/電解質層の層状構造であり、電子輸送層は必ずしも発電に必要ではない。また電解質中ではレドックス対が存在し移動できる必要がある。発電機構としては①素子の加熱により半導体層に熱励起電荷キャリアが生成される、②熱励起電子が電子輸送層、電極、外部回路を通り対極へ移動する、③対極の表面で電子は電解質中の酸化状態のイオンに渡される④還元されたイオンは濃度勾配により半導体/電解質界面へ移動する、⑤還元状態のイオンから半導体層中の正孔へ電子が渡され、酸化状態になったイオンは濃度勾配により対極へ移動する、以上のサイクルを繰り返すことで発電を行う。理論開放電圧はフェルミ準位と酸化還元電位の差になると考えられている(図1)。

増感型熱利用発電素子は熱源に設置するだけで発電が可能であるため、太陽電池の欠点である気候の影響を受けない。また、冷却部が不要であるため熱電発電素子よりも適用範囲が広いと考えられ、未利用廃熱の有効利用技術となることが期待される。

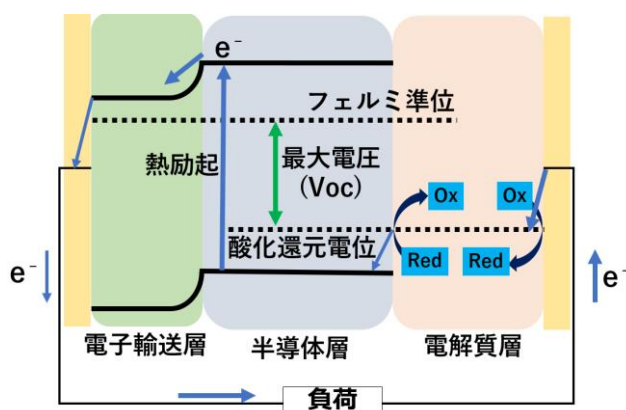


図1. 増感型熱利用発電の原理図

これまでに、増感型熱利用発電素子の発電実証や発電温度の低温化、有機ペロブスカイト増感電池の熱と光による発電などが報告されている。また、一度発電が終了した後、回路を開放状態にすることで再び電圧が回復することが確認されており、発電の終了過程について経時劣化とは別の原因があると考えられる。特に、電解質内部のレドックス対の酸化還元反応の平衡・非平衡が発電終了と深く関わる可能性が推測されている。

回復過程である、回路を開放状態にする工程は電解質/カソード間の電子の授受を制限し、カソード近傍の電解質中のレドックス対の濃度分布、接続後の平衡状態に影響を与えると考えられる。しかし、半導体層近傍の電解質中のレドックス対の平衡状態に関する知見はほとんどなく、太陽電池と同様に発電を継続させることが理論上可能であるかも判明していない。

そこで本研究では、増感型熱利用発電素子の半導体/電解質界面の酸化還元反応が熱発電特性に与える影響を調査した。銅イオン伝導性固体電解質の CuZr₂(PO₄)₃(以下 CUSICON)と真性半導体の β-FeSi₂に n 型ドープの Co または p 型ドープの Al を添加することで不純物半導体とした半導体層の二層から構成される Fe_{1-x}M_xSi₂(M=Co,Al)増感型熱利用発電素子を作製し、熱発電特性の温度依存性を測定した。β-FeSi₂の伝導体電位下端は -0.8V、価電子帯電位上端は 0.2V、銅イオンレドックス対の酸化還元電位(Cu²⁺ + e⁻ ⇌ Cu⁺)は 0.159V である(いずれも vs.SHE)。素子作製には界面抵抗を減らすために放電プラズマ焼結(以下 SPS)による積層一体焼結を用いた。また SPS による合成が未報告であった CUSICON については XRD による同定を行った。

2. 実験

(1) SPS 法による CUSICON の合成

CuO を HNO₃ 水溶液に混合した後、ZrOCl₂・8H₂O、NH₄H₂PO₄ とともに攪拌し、80°C で 1 日半乾燥させ、CUSICON 前駆体粉末とした。得られた粉末に対して SPS 焼結(800°C、1h、29.4MPa)を行い、焼結体を作製した。作製した焼結体を乳鉢で粉砕し、XRD 測定を行なった。

(2) $\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x\text{Si}_2$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Al}$) 増感型熱利用発電素子の作製

Fe 粉末と Si 粉末をメカニカルアロイング処理によって、 $\beta\text{-FeSi}_2$ 前駆体粉末とした。 $\beta\text{-FeSi}_2$ 前駆体粉末と CUSICON 前駆体粉末を層状に SPS 装置に充填し積層一体焼結 (800°C , 1h, 29.4MPa) を行うことで $\beta\text{-FeSi}_2$ 増感型熱利用発電素子を作製した。同様に、Co 粉末または Al 粉末を用いて $\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x\text{Si}_2$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Al}$) 増感型熱利用発電素子 (ϕ 10mm, 半導体層: 2.5mm, 固体電解質層: 2.0mm) を作製した。

(3) 素子の熱発電特性測定

作製した素子を電気炉内に設置し、 $150^\circ\text{C} \sim 700^\circ\text{C}$ の 50°C 間隔の各温度で I - V 特性測定を行なった。

3. 結果と考察

(1) SPS 法による CUSICON の合成

図 2 に SPS 法により合成した CUSICON の XRD 測定の結果を示す。CUSICON のほかに Cu と C のピークが確認された。Cu は焼結体表面にのみ生成が確認でき、次の反応が考えられる。

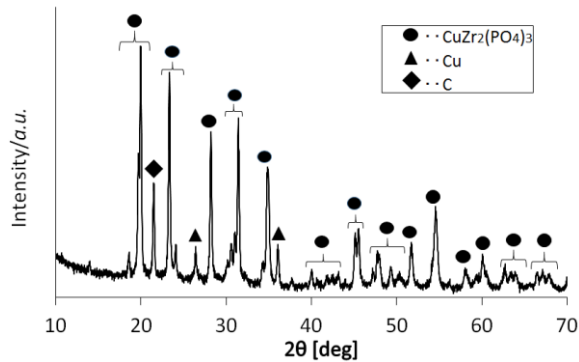
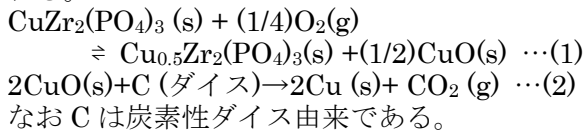


図 2. 合成物質の粉末 XRD

(2) 素子の温度依存性測定

全ての測定条件(素子・温度)において直線的な I - V 特性が得られた。そこで各素子の温度-開放電圧 (V_{oc}) 特性を図 3 に、温度-短絡電流 (I_{sc}) 特性を図 4 に示した。

図 3 について、無ドープと Al 添加素子の 500°C 以上の温度領域において大きな V_{oc} が得られた。CUSICON は高温状態の時 Cu^+ 濃度が高くなることから知られており、正孔濃度増加と合わせて界面反応 ($\text{Cu}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + e^-$) が右に促進されたと考えられる。Co 添加素子では $450^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ において負の V_{oc} が得られた。n 型ドープによる熱励起電子の増加により界面反応が左に促進されたと考えられる。また、 $600 \sim 650^\circ\text{C}$ では正孔の割合が増加することで、界面反応が右にも促進され、平衡状態に近くな

った結果、 V_{ov} が 0 に近づいたと考えられる。全ての素子について、 400°C 以下の低温領域においては Cu^{2+} 濃度が高いため界面反応は左に進むが、生じた Cu^+ が直ちに酸化され、 Cu^{2+} の還元を律速とした界面反応の平衡が保たれていると考えられる。つまり半導体層近傍のレドックス対の酸化還元反応が平衡状態の時、発電が生じないと考えられる。

図 4 について、無ドープ素子と比較すると不純物添加素子ではほとんど I_{sc} が小さい値であった。これは再結合抵抗の増大が原因と考えられる。しかし Co 添加素子の 700°C では無ドープよりも大きな値が得られた。これは電圧が正であるため、n 型ドープが熱励起電子の寿命を長期化させる働きをしたからだと考えられる。

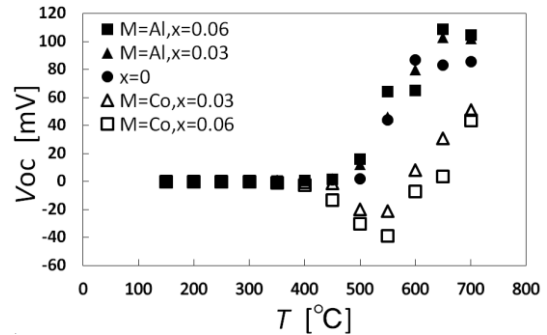


図 3. $\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x\text{Si}_2$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Al}$)/CUSICON 増感型熱利用発電素子の開放電圧の温度依存性

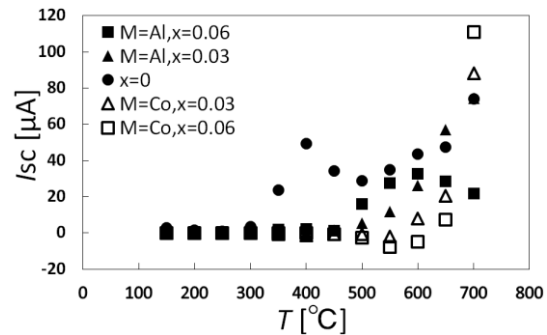


図 4. $\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x\text{Si}_2$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Al}$)/CUSICON 増感型熱利用発電素子の短絡電流の温度依存性

4. 結論

増感型熱利用発電素子の半導体/電解質界面の酸化還元反応が熱発電特性に与える影響を調査するために不純物半導体を用いた $\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x\text{Si}_2$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Al}$) 増感型熱利用発電素子を作製し、熱発電特性を測定した。その結果、接合界面近傍のレドックス対の酸化還元反応が平衡状態の時、発電が生じない可能性が示された。従って、発電の継続には電解質の半導体接合部近傍とカソード近傍においてレドックス対の非平衡状態の保持が必要であるといえる。

お問い合わせ先

氏名: 渡辺哲也

E-mail: watanabe@sasebo.ac.jp

キーワード： 複合材料、組織制御、コンバージミル、走査型電子顕微鏡(SEM)

1. 緒言

Fe 基合金/MnS 複合材料は、摺動部品として用いられており、固体潤滑材としての MnS 含有量は強度と耐摩耗性の関係から 5wt.%程度とされている [1]。

コンバージミル(CM)法を適用した Fe/MnS 複合粉末を焼結した結果、Fe がネットワーク状の組織を形成して、その間に MnS が介在する組織となった。これを用いて 10wt.%MnS 含有複合材料を作製し、同程度の強度を保ちつつ耐摩耗性が向上することが明らかとなった[2]。さらなるトライボロジー特性と力学的特性の向上のためにはネットワーク組織制御が重要であるため、本研究ではネットワーク組織を制御する要因を調べることにした。

2. 実験方法

Fe 粉末と MnS 粉末を重量比 7:3、CM 処理速度は 800rpm、媒体ボールは 8mmφ、Ar 雰囲気下で CM 処理を行った。その後、Fe 粉末と流動パラフィンとともに混錬し Fe-20wt.%MnS とした。10mmφダイスを使用し、200MPa にて予備整形後、Ar 雰囲気下で焼結した。昇温速度は 10°C/min、1100°C まで昇温したのち種々の時間で保持した。焼結試料は鏡面研磨を行ったのち走査型電子顕微鏡にて断面組織観察を行った。ネットワーク組織中の Fe 層間隔は 300 点の Fe 層間隔の平均値をとることとした。

3. 実験結果および考察

図 1 に 1,3,5 時間 CM 処理した粉末(a-c)、焼結後(d-f)の反射電子像を示す。1 時間では複合粉末内に粗大な層状 Fe 粒子の周囲に微細な Fe 粒子が分散すること、3 時間では 1 時間処理と比較して粗大粒子が薄片化もしくは微細化することがわかった。5 時間処理では他とは異なり Fe、MnS が微細に分散した組織となった。これらの粉末を焼結した結果、Fe 層間隔が(a)13.01 μm、(b)15.48 μm、(c)18.02 μm となり、CM 時間増加とともに層間隔が広がった。CM 処理時間 1、3 時間ではネットワーク組織を形成し、5 時間では Fe 相の凝集が顕著となった。複合粉末内の微細な Fe 粒子が焼結中に粗大粒子同士の結合に寄与することでネットワーク形成がされると推察される。

焼結温度 1100°C 保持時間 0 分、15 分、30 分とした反射電子像を図 1(g-i)に示す。Fe 層間隔は保持時間 0 分で 9.653 μm、15 分で 14.12 μm、30 分で 21.20 μm となり保持時間とともに増加した。保持時間 30 分では、Fe 相の凝集が顕著となったことから、保持時間経過に従って Fe の単位体積当たりの表面積を低下させる方向に熱拡散による物質移動が起こると推察される。

以上の結果から、ネットワーク組織制御には焼結前の複合粉末の組織制御ならびに熱拡散のコントロールが重要であることが分かった。

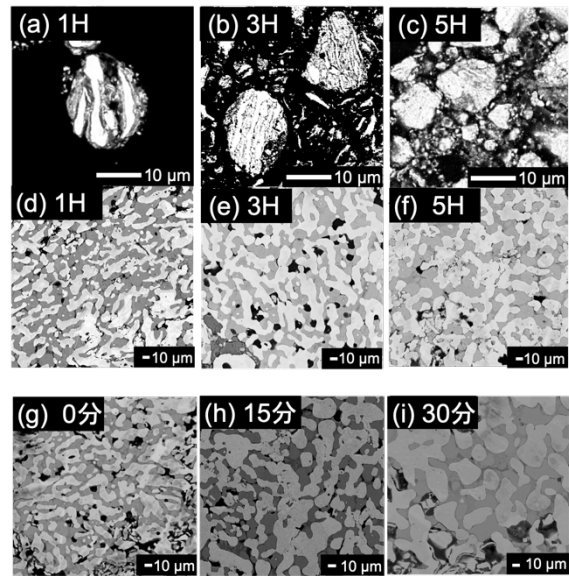


図 1 CM 処理時間の異なる粉末の断面組織 (a-c) と焼結体断面組織 (d-f) および保持時間の異なる焼結体断面組織 (g-i)
明部: Fe 暗部: MnS

4. 参考文献

- [1] 特開 2011-174112(P2011-174112A)
[2] 特開 2015-193886(P2015-193886A)

氏名：武田 光博

E-mail：m-takeda@sendai-nct.ac.jp

キーワード：カーボンナノチューブ、エポキシ樹脂、力学的特性、ガラス転移点

1. 緒言

CFRP (炭素繊維強化プラスチック) は軽量、高強度、高剛性などの特性を持つことから、民生品、航空機などの幅広い分野で使用されている。近年、機械的特性の向上を目的として、CNT (カーボンナノチューブ) を分散させた CFRP の研究が多く行われている。一方、CNT を分散させたエポキシ樹脂単体の機械的的特性評価に関する研究は少ない。

そこで本研究では、CFRP の機械的的特性向上のための基礎データの蓄積を目的として、エポキシ樹脂単体の機械的的特性におよぼす CNT 分散の効果について調査した。

2. 実験方法

熱硬化性のエポキシ樹脂および同じエポキシ樹脂に 0.5wt.% の CNT を分散させた 2 つのエポキシ樹脂を供試材とした。以降、CNT を分散させていないエポキシ樹脂を Blank 材、CNT を分散させたエポキシ樹脂を CNT 材と表記する。これらの樹脂を引張試験片形状のシリコン製鋳型に流し込み、所定の温度に保持することで引張試験片を作製した。硬化後の引張試験片の平行部を #600 のエメリー紙にて湿式研磨し、表面状態を整えた。インストロン型引張試験機を用いて室温大気中にて引張速度 5 mm/min の条件にて引張特性を評価した。また、熱重量示差走査熱分析 (TG-DTA) を用いて昇温速度 1°C/min の条件にて Ar ガス雰囲気中で熱変化を調査した。さらに、マイクロビッカース硬さ試験機を用いて荷重 10 gf、15 sec の条件で硬化後のエポキシ樹脂の硬さを測定した。

3. 結果および考察

Blank 材および CNT 材の機械的的特性を Fig. 1 にあわせて示す。いずれの機械的的特性についても CNT の添加による顕著な変化は認められなかった。また、Blank 材および CNT 材の応力-ひずみ曲線 (S-S 曲線) を Fig. 2 に示す。CNT 材の S-S 曲線の形状は試料毎に変化していることから、CNT の配向や分散形態がエポキシ樹脂の引張特性に影響していると考えられる。

Blank 材および CNT 材の TG-DTA における熱量変化を Fig. 3 に示す。CNT 材では Blank 材と比較してガラス転移温度 (T_g) の約 5°C の上昇が確認された。

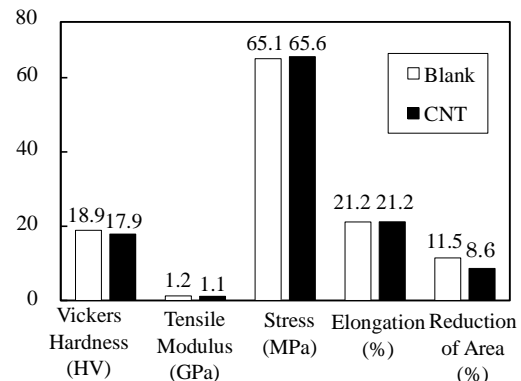


Fig. 1 Each mechanical properties of blank epoxy resin and CNT/epoxy resin composite.

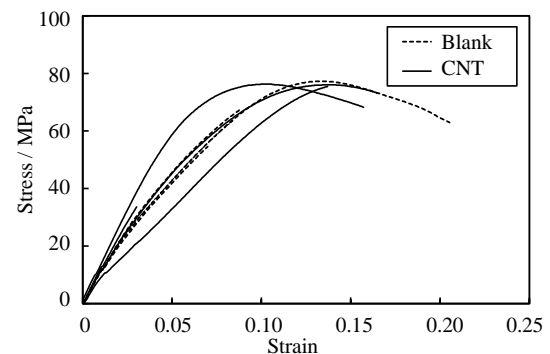


Fig. 2 Stress-strain curve of blank epoxy resins and CNT/epoxy resin composites.

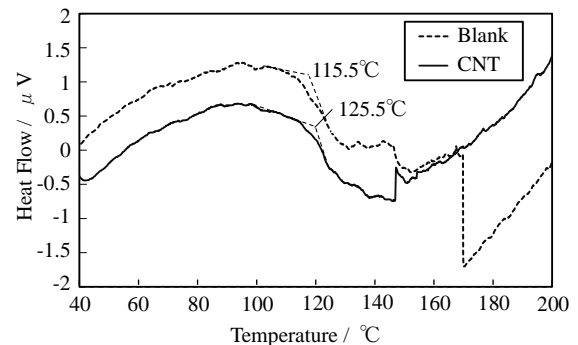


Fig. 3 Differential thermal curve of blank epoxy resins and CNT/epoxy resin composites.

お問い合わせ先

氏名：黒田大介

E-mail：daisuke@mse.suzuka-ct.ac.jp

キーワード：窒化処理、焼入れ、焼戻し、化合物層、表面処理

1. 緒言

現在、自動車産業ではエンジンの小型化、車両の軽量化が求められている。その打開策として表面硬化処理が注目されている。これは母相の靱性を保ちつつ、表面のみを硬化させる方法である。鋼の耐摩耗性や耐疲労性を向上させることができる。表面硬化処理には、主に浸炭焼入れや高周波焼入れがあるが、これらは相変態が伴うため、ひずみ生まれやすくなる。また窒化処理という方法もあるが、処理時間の長さが問題となっており改善が求められている。さらに窒化処理よりも母材の硬さを得られる浸室焼入れ処理という方法もあるが拡散層の硬さが低下する問題がある。そこで今回の研究では焼入れを施した鋼に窒化処理を施すことで、拡散層の硬さを保ったまま母材の硬さを向上させる。今回の処理条件では窒化処理の温度域が焼戻しの温度域と等しいので、母材が焼戻し組織となりその表面に N を進入させることになる。その際の表面と内部組織への影響を窒化処理と焼戻しの 2 つの観点から調査していく。

2. 実験方法

SCr420H 鋼を研磨した後に焼戻し窒化処理を施した。焼戻し窒化処理の条件は、まず 900℃で 10min 保持後、80℃で油冷し焼入れを施した。焼入れ後洗浄し NH₃ ガス流量 20ml/min、550℃、120min の条件で焼戻し窒化処理を施した後に炉冷した試料と 80℃の油で油冷した試料をそれぞれ作製した。また、比較対象として NH₃ ガス流量 20ml/min、550℃、120min の条件で窒化処理のみを施した試料、窒化処理をした後に 750℃で 10min 保持後、80℃で油冷し焼入れを施した浸室焼入れ試料も作製した。

窒化層の組織は、光学顕微鏡及び走査型電子顕微鏡 (FE-SEM) を用いて観察した。SEM 観察では、同時にエネルギー分散型 X 線分析 (EDS) を使用して線分析、面分析により元素分析を行った。化合物層の相分析を電子後方散乱回折 (EBSD) により行った。機械的性質は試料断面の硬さ分布をマイクロビッカース硬さ試験で評価した。

3. 結果・考察

図 1 に各試料の組織写真を示す。全ての試料で最表面に化合物層が形成され、窒化試料ではその直下にフェライトとパーライトの組織が形成された。焼戻し試料では化合物層直下にマルテンサ

イトが焼戻しされ微細パーライトが形成された。また拡散層、母相において微細な析出物を確認することができた。これらの析出物の線分析の結果、拡散層内では炭窒化物、母相内では炭化物が形成されたと考えられる。また、これらは焼戻し窒化処理の際に形成されたと考えられる。

図 2 にビッカース硬さ試験の結果を示す。母相の硬さを比べると焼戻し窒化試料が窒化試料よりも硬さが向上している。これは焼戻し処理により試料全体が結晶粒微細化されたためと考えられる。焼戻し窒化試料の炉冷と油冷を比較すると炉冷の方が油冷よりも硬さが向上している。これは炉冷の際に試料が高温焼戻し脆性の温度域に入り、試料全体が脆化したため硬さが向上していたと考えられる。また、焼戻し窒化試料では拡散層の硬さを保ったまま硬化深さを得ることができた。これは拡散層に存在する CrN による析出強化によるものと考えられ、浸室焼入れでは消失する強化機構を発現させ、硬化深さが向上した。

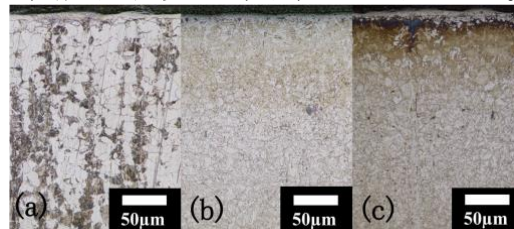


図 1：(a)窒化試料、(b)焼戻し窒化試料(炉冷)、
(c)焼戻し窒化試料(油冷)の試料断面組織

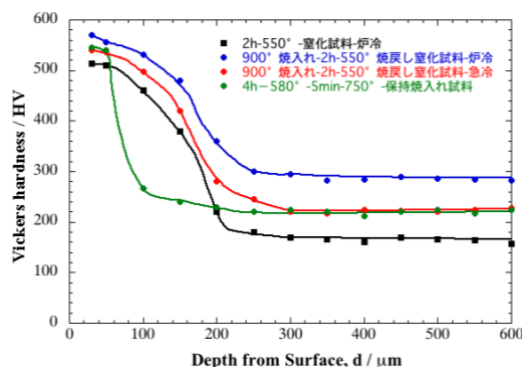


図 2:ビッカース硬さの深さ依存性

お問い合わせ先

氏名：真壁慧

E-mail：a1812631@sendai-nct.jp

調製及び最適含侵条件の検討・評価

(鈴鹿高専材料工学科)

○宮原 智治・下古谷博司

キーワード：オカラ、活性炭、塩化亜鉛、ストロンチウムイオン、吸着

1. 緒言

農林水産省・環境省は、「毎年多量に発生する食品廃棄物の食品ロス量の削減」を掲げている。本研究ではその中でも産業廃棄物であるオカラに着目し、その有効的な再生利用法として、現在最も低温で活性炭の調製が可能である、薬品賦活法によりオカラから活性炭を調製し、表面積とストロンチウムイオンに対する吸着能を評価したので報告する。

2. 実験方法

2.1 試料と試薬

オカラ(豆腐力から提供して頂いた)から調製した活性炭と汎用品のヤシガラ活性炭をふるいにかき、粒径を1000~500 μ m、500~300 μ m、300~150 μ m、150~100 μ m、100 μ m以下の5種類の粒径に揃えたものを試料とした。塩化ストロンチウム、塩酸、水酸化ナトリウムは富士フィルム和光純薬工業株式会社の特級、ヤシガラ活性炭、塩化カリウムはナカライテスク株式会社の特級を使用した。

2.2 活性炭の調製

乾燥させたオカラを乳鉢で粉碎後、塩化亜鉛水溶液を加え、エバポレーターを用いて減圧下で乾燥させることで均一に含侵させた。

その後、窒素還元雰囲気中で含侵オカラをセラミック電気管状炉(アサヒ理化製作所 ARF-30M)で600 $^{\circ}$ C、2時間加熱した。オカラに対する塩化亜鉛の重量比が1:0、1:0.5、1:1、1:2、1:3の活性炭を用いた。また、得られた活性炭を5wt% HCl水溶液に浸し、ブフナーロートでろ過した。その後、ろ液のpHが5.5以上となるまで、蒸留水で洗浄した。乾燥後、乳鉢で粉碎し、ふるいを用いて5種類の粒径に揃えた。

2.3 BET法による表面積評価

セルに試料を入れ、200 $^{\circ}$ Cの乾燥機中にて14時間加熱した後、試料の重量を測定した。その後、ガス吸着量測定装置(SHIMADZU Tristar3000)を用いて、減圧した試料表面に窒素を吸着させることで、比表面積を測定した。

2.4 ストロンチウムイオン吸着評価

500ppmのストロンチウムイオン溶液5mlに試料を入れて蒸留水を加え、0.01M塩酸溶液、または0.01M水酸化ナトリウム溶液でpH4に調整するとともに最終容量を50mlにした。試料は0.3

gと0.1gの2種を用いた。恒温振とう機(TAITEC PERSONAL-11)用いて8時間振とう(25 $^{\circ}$ C100rpm)した後、各試料溶液から20mlずつ取り、遠心分離機(30min, 10000rp)で試料を分離した。上澄み液6.0mlに蒸留水7.5mlと5%塩化カリウム水溶液1.5mlを加え、原子吸光光度計(SHIMADZU AA-6200)を用いて溶液中のストロンチウムイオン濃度を測定し、以下の式(2)を用いてストロンチウムイオンに対する、試料の吸着率を求めた。

$$\text{吸着率(\%)} = ((C_0 - C_f) / C_0) \times 100 \quad \dots(2)$$

C_0 : Sr²⁺イオンの初期濃度 (mg/l)
 C_f : ろ液中の Sr²⁺イオン濃度 (mg/l)

3. 結果と考察

調製した活性炭は塩化亜鉛の割合が増えるに従い、同一重量でのみかけの体積が大きかった。これは、プラスチック製容器中で壁に付着することから静電気によるものであると考えている。

BET法から得られたオカラに対する塩化亜鉛の重量比1:0、1:0.5、1:1、1:2、1:3の活性炭とヤシガラ活性炭の表面積を以下に示す。

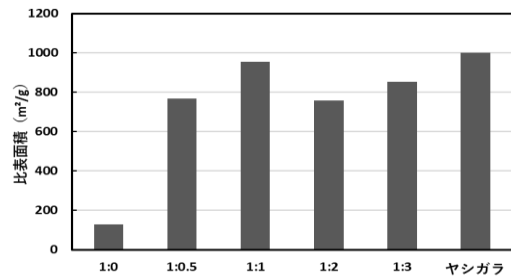


Fig.1 試料の比表面積

グラフより、調製した活性炭の表面積は試薬用ヤシガラ活性炭には劣るが、ほぼ同等という結果が得られた。また、塩化亜鉛重量比1:1の活性炭が最も表面積が大きく、これは過去の文献と一致する結果であった。

BET吸着試験より、活性炭において粒径の違いによるガス吸着量の違いはほとんどなかった。

また、ストロンチウムイオンの吸着率がどれも5%くらいであったため、今回の吸着条件ではストロンチウムイオンに対しての吸着効果は小さいと推測された。

問い合わせ先

氏名：下古谷 博司

E-mail : hshimo@mse.suzuka-ct.ac.jp

キーワード：光触媒， 可視光応答， リン酸銀， 光分解

1. 緒言

現在環境汚染が深刻化している中、環境を浄化する材料の開発が望まれている。その一つとして光触媒材料が挙げられる。光触媒は光照射により有害な有機物を無害な無機物に分解する機能を有している。この光触媒の中でも、リン酸銀(Ag₃PO₄)はバンドギャップエネルギーが 2.4 eV と狭く、可視光照射下でも高い酸化力を発揮することが知られている。また、光触媒粒子を微粒子化し比表面積を大きくする、あるいは、粒子の形態を制御し、ある特定の結晶面を配向させることで光触媒効率の向上が期待できる。

本研究では、粒子径や粒子形態の制御が比較的容易な液相法によりサブミクロンサイズの Ag₃PO₄ 粒子を合成し、紫外光および可視光照射下での光触媒分解能を評価することで、粒子径および形態が Ag₃PO₄ 粒子の光触媒活性と可視光応答性に与える影響について検討する。

2. 実験方法

液相沈殿法により Ag₃PO₄ 粒子の合成を行った。まず、硝酸銀とエタノール水溶液の混合溶液と、リン酸のエタノール溶液を混合して反応させ、攪拌して懸濁溶液を得た。その後、得られた沈殿物を固液分離し粉末固体として得た。この際、エタノール水溶液のエタノールの割合を 90%、80%、70%として、それぞれの条件で 0、25、60 °C の反応温度で Ag₃PO₄ の合成を行なった。

合成した粉末試料について、結晶構造は粉末 X 線回折(XRD)、粒度分布はレーザー回折式粒径分布評価装置、粒子形態の観察を走査電子顕微鏡(SEM)、光学的バンドギャップは拡散反射式紫外-可視分光計(UV-vis DRS)により評価した。また、光触媒活性はメチレンブルー(MB)の光分解実験を行い、663 nm の吸光度から評価した。光源には UV 光の殺菌灯(254nm)を用いた。

3. 実験結果

各試料の UV 光照射下での MB の光分解実験から、反応速度定数を算出した結果を Table 1 に示す。反応温度 25°C、エタノールの割合が 90%で合成された試料で反応速度定数が最大となった。この値は、二酸化チタンナノ粒子の

半分程度であった。また、エタノールの割合が大きくなるほど反応速度定数が増加する傾向を示した。

25°Cの反応温度でエタノールの割合を変化させた際の粒度分布を Fig.1 に示す。エタノール濃度が 70 および 80%のときはメディアン径がそれぞれ 97.8 μm, 111 μm で、90%のときは 2.70 μm であった。また、SEM 観察による一次粒子径は粒度分布の結果と一致していた。DRS による光学バンドギャップの見積もりは合成条件によらず 2.4 eV であった。

4. まとめ

液相法により Ag₃PO₄ の合成を行い、光触媒活性を調査した。反応温度 25°C、エタノール溶液の割合が 90%で合成した試料が最も高い光触媒活性を示した。また、エタノール溶液の割合が大きくなるほど粒径が微細化し、活性が高くなる傾向を示した。

Table 1 各粉末試料の紫外光での MB の光分解における反応速度定数 / 10⁻⁵ s⁻¹

エタノール溶液の割合	70%	80%	90%
反応温度			
0°C	1.39	1.83	5.86
25°C	25.6	40.5	63.1
60°C	8.77	9.11	26.3

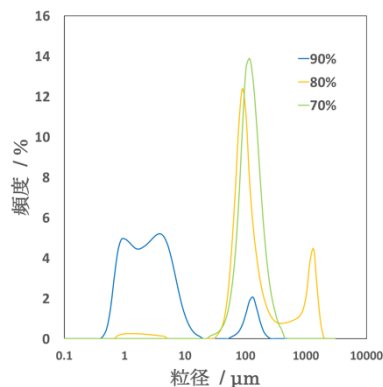


Fig. 1 反応温度 25°C でエタノールの割合を変化させた際の Ag₃PO₄ の頻度分布

お問い合わせ先
氏名：佐藤友章

E-mail : tomo@sendai-nct.ac.jp

(鈴鹿高専材料工学科¹、(株)ベルロ商行²)○片岡達紀¹・下古谷博司¹・八木照臣²

キーワード：貝化石粉、ストロンチウムイオン、吸着

1. 緒言

2011年3月11日の東日本大震災による福島第一原発事故以降、海洋への放射性ストロンチウムイオンやセシウムイオンなどの放射性物質の流出が社会問題となっている。

本研究では、吸着剤の一つとして天然に存在する2500万年以上前の貝化石から調製した貝化石粉を使ってストロンチウムイオンの吸着が可能かどうか検討したので報告する。

2. 実験方法

2.1 試料と試薬

貝化石粉をふるいにかけて粒径を150～300 μ mに揃えたものを試料とした。

塩化ストロンチウム、塩酸、水酸化ナトリウムは富士フィルム和光純薬工業株式会社の特級、塩化カリウムはナカライテスク株式会社の特級を使用した。

2.2 吸着実験

500ppmのストロンチウムイオン溶液を調製しストック溶液とした。

100mlの三角フラスコにストロンチウムイオン濃度が50ppmになるようにストック溶液を5ml入れ、試料を0.1g添加した。その後、pHを目的値に調整した後、最終容量が50mlになるように蒸留水を加えた。恒温振とう機(Thomas T-22LAS)に三角フラスコを移し一定時間振とう(25 $^{\circ}$ C, 100rpm)した後、ろ紙でろ過した。得られたろ液6mlを蒸留水7.5mlと5%

塩化カリウム水溶液1.5mlで2.5倍に希釈した。溶液中のストロンチウムイオン濃度を原子吸光光度計(SHIMADZU AA-6200)を用いて測定した。なお、吸着率は次式により求めた。

$$\text{吸着率 (\%)} = ((\text{Co} - \text{Cf}) / \text{Co}) \times 100$$

Co : Sr²⁺イオンの初期濃度(mg/l)

Cf : ろ液中のSr²⁺イオン濃度(mg/l)

3. 結果と考察

ストロンチウムイオン吸着率のpH依存性について調べた結果、アルカリ域でストロンチウムイオンの吸着が観察された。しかし、pH10以上では炭酸ストロンチウムの生成と思われる沈殿が認められたためpH9を最適吸着条件とした。

また、振とう時間のストロンチウムイオン吸着率に及ぼす影響について調べたところ、振とう時間1時間で吸着率が頭打ち状態になった。そのため、1時間を最適振とう時間とした。

得られた貝化石粉によるストロンチウムイオン最適吸着条件をTable 1に示す。

Table 1 貝化石粉によるSr²⁺イオン最適吸着条件

pH	振とう時間
9	1 h

問い合わせ先
氏名：下古谷 博司
E-mail : hshimo@mse.suzuka-ct.ac.jp

キーワード：Ag ナノワイヤー、ITO、透明導電性電極、電気抵抗、透過率スペクトル

1. 緒言

現在、透明導電性電極の市場は酸化インジウムスズ(ITO)が主流である。その一方で、インジウムの資源枯渇や価格高騰が問題となっており、代替材料の研究が行われている。

本実験では ITO の使用量を減らすために、成膜時の堆積量を時間制御によって減らし、Ag ナノワイヤー(AgNW)を表面に分散させ電気抵抗を抑えることを目的の1つとした。

2. 実験方法

基板には石英基板と光学顕微鏡のカバーガラスを流用した。これらの基板上に高周波(RF)マグネトロンスパッタリングを用いて ITO 膜を成膜した。スパッタリングはアルゴン雰囲気(アルゴン流量 20 sccm)で RF 電力値が 80 W、ターゲットと基板の距離は 90 mm、スパッタ時間を 20 min と 10 min、室温で実行した。

スパッタによって ITO を堆積させた後、350 °Cで 5 min の熱処理を行った。

透過率スペクトル測定は紫外可視分光光度計(UV-Vis)を用いた。電気抵抗は直流 4 端子法によって測定した。透過率と電気抵抗は熱処理前後で測定した。

AgNW は改良ポリオール法によって合成した。使用した試薬はエチレングリコール(EG)、塩化銅 II (CuCl₂)、ポリビニルピロリドン(PVP)、硝酸銀(AgNO₃)を用いた。1 h 脱水のためにガラス瓶に入れた EG を 151 °Cで加熱し、EG に 4 mM の濃度で CuCl₂ が溶解している溶液を 4 μL 加え、15 min 過熱した。その後 EG に 0.147 M の濃度で PVP が溶解している溶液と、EG に 0.094 M の濃度で AgNO₃ が溶解している溶液を 1.5 mL ずつ加え、溶液の色が霞んだ不透明な灰色になるまで反応させた。AgNW が生成されたら常温の水槽に入れて冷却し、反応を止めた。生成物をアセトンで 1 回、水で 3 回洗浄し、エタノールに分散させた。生成物は FE-SEM で観察し AgNW であるかどうかを判断した。

3. 結果と考察

ITO 膜は 20min 堆積させたものに比べて、10 min 堆積させたものは平均透過率(表 1 図 1)が改善した。しかし、電気抵抗(表 2)は高くなった。

堆積時間を短くしたことによって ITO の堆積量が少なくなり、電気の通り道である断面積が小さくなったことで電気抵抗が増加したと言える。

表 1 熱処理前後の平均透過率

	熱処理前[%]	熱処理後[%]
20 min	27.6	37.7
10 min	41.3	62.4

表 2 熱処理前後の電気抵抗

	熱処理前[Ω]	熱処理後[Ω]
20 min	1.16×10 ³	46.3
10 min	2.21×10 ³	73.5

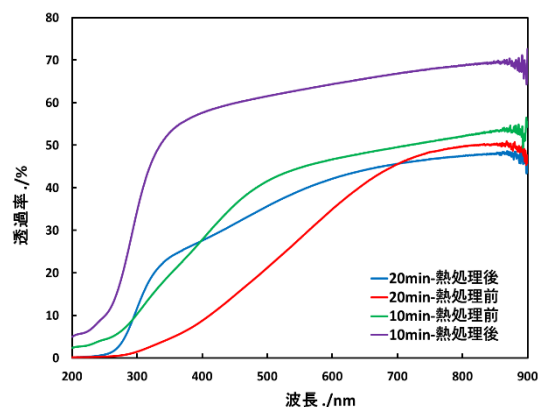


図 1 UV-Vis で測定した光線透過率

AgNW は合成することができた。AgNW を基板表面に分散させた結果は当日報告する。

4. 結言

新規透明導電性電極において電気抵抗の増加や、光線透過率の結果より、時間制御によって ITO の堆積量を削減できた。

お問い合わせ先

氏名：熊谷晃一

E-mail : kumagaik@sendai-nct.ac.jp

(仙台高専マテリアル環境工学科¹・総合工学科²)○木村 歩有華¹・清水 友斗¹・熊谷 晃一²・野角 光治²

キーワード：液晶、透明導電膜、2 元系透明導電膜

1. 緒言

透明導電膜は、TV、スマートフォンなどの液晶ディスプレイの電極や、太陽電池用電極に使用されている薄膜のことである。光透過率が高く、導電性に優れることが求められ、主にITO（酸化インジウムスズ）で作製される。

透明導電膜に使用されるITOにはInが含まれているが、Inは資源の枯渇の懸念と、それに伴う価格の高騰という問題がある。そのため、Inの使用量を削減することが望まれる。

近年、その解決策としてZnO（酸化亜鉛）を代替材料とする方法がある。しかしZnOは、ITOと比較すると光透過率が高いが、電気抵抗率が非常に高いという特性がある。そこで、ITO/ZnOの2元系透明導電膜として使用されるが、適切な比率であることが求められる。

本実験では、RFマグネトロンスパッタリングでの成膜条件の1つであるRF(Radio Frequency)電力比を変えて、光透過率、電気抵抗値とITO/ZnO体積比による特性の変化について説明することを目的とする。

2. 実験方法

ITO/ZnO 2 元系透明導電膜を成膜する基板には20mm×20mm×2mmの石英を使用した。この基板に超音波洗浄を行った後、RFスパッタリング装置でITO/ZnOの薄膜を作製した。このときの条件を表1に示す。

表1 透明導電膜の成膜条件

	ITO	ZnO	ITO/ZnO
スパッタ時間[min]	20		
RFパワー[W]	80	80	55:25
Arガス流量[sccm]	20		
T/S距離[mm]	90		
ベース圧力[Pa]	$\leq 5.0 \times 10^{-4}$		

紫外可視吸収分光光度計(UV-vis)で光透過率の測定、デジタルマルチメーターで直流四端子法を用いて電気抵抗値を測定した。

基板上的薄膜を結晶化させるためにホットプレートを用いて大気中で熱処理を行った。基板の表面温度がITOとZnOは各結晶化温度である350℃と400℃、二元系透明導電膜はZnOの結晶化温度になるように計測しながら熱処理を行った。

X線分析顕微鏡(XGT)を用いて2元系透明導電膜の表面原子数濃度を測定した。測定条件は、収集時間200s、プロセスタイム6、XGT径1.2mm、X線管電圧50kV、電流1.0mAで行った。

3. 結果と考察

熱処理前後での試料の色の変化は、ITOは透明感のあるこげ茶から黒へ、ZnOは前後共に透明、ITO/ZnOは薄茶から黄色となった。UV-visで測定した可視光平均透過率の結果を表2に示す。

直流四端子法で測定した電気抵抗値を表3に示す。ZnOは電気抵抗値が測定不能のため、表から除外した。

XGTでは2元系透明導電膜の表面原子数濃度を測定したが、(In+Sn):Zn=69.5:30.5であった。

表2 熱処理前後における光透過率の変化

	熱処理前[%]	熱処理後[%]
ITO	36.1	41.7
ZnO	84.0	83.7
ITO/ZnO	67.0	85.5

表3 熱処理前後における電気抵抗値の変化

	熱処理前[Ω]	熱処理後[Ω]
ITO	573	38.8
ITO/ZnO	715	1213

表2と表3からITOは熱処理により光透過率と電気的特性が向上しているが、本実験で作製した2元系透明導電膜では光透過率の向上はみられるが電気的特性は低下した。Inと比べるとZnの方が軽い物質であるために、低いRF電力でもZnの方が多く堆積するものと結論した。

4. 結言

ZnOのRF電力を小さくし適切な熱処理温度で結晶化させることで、2元系透明導電膜はITOの性能に近づけられることが期待できる。

お問い合わせ先

氏名：熊谷晃一

E-mail：kumagaik@sendai-nct.ac.jp

(仙台高専専攻科¹, 仙台高専²)○筑田陸¹・熊谷進²・浅田格²

キーワード：表面熱処理, 加圧窒化

【緒言】

ガス窒化は他の窒化処理法に比べて大量処理に適するが NH_3 ガスを流しながら長時間熱処理を行うことから、ガス使用量削減のために高速化技術の導入が求められる。本研究では NH_3 ガスの消費を抑えて熱処理高速化を図れる高圧窒化に関する学術的解明を目指して検証システムを構築し、窒化層形成過程を明らかにする。

【実験方法】

供試材は JIS SCM420 鋼であり、全長 100 mm、評点間距離 33 mm、評点部直径 6.25 mm の引張試験片形状に加工し、放電加工機を用いて直径 1 mm の細穴を長さ方向に貫通させ、穴表面を糸やすりで研磨(#600 まで)し、熱処理試験片とした。図 1 は加圧窒化検証システムを示したもので、試験片端部に継手を接続して NH_3 ガスを流し、試験片を赤外線ゴールドイメージ炉で加熱することで試験片内部に窒化環境を作り出すシステムである。また NH_3 ガスの圧縮・高圧化には配管の途中に腐食性ガス対応の圧縮機を用いた。窒化処理条件は温度 550°C 、保持時間 180, 360 min のいずれかとして圧力を可変させる。本研究では圧力保持・解放を繰り返す必要があり、今回は 0.7 MPa を 10 min 保持させた後解放し、これを繰り返した。窒化処理をした試験片を輪切り状にすることで断面観察試験を得た。また、断面観察試験料を 8 方向、ビッカース硬さ試験測定した。

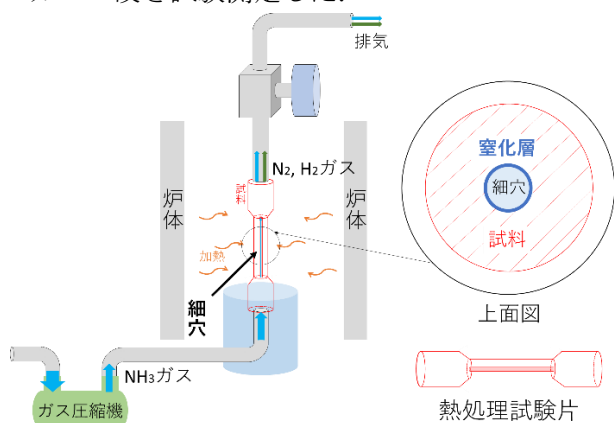


図 1 加圧窒化検証システムの概略図

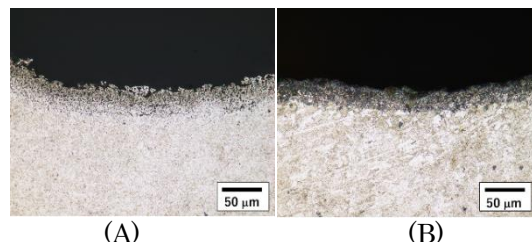
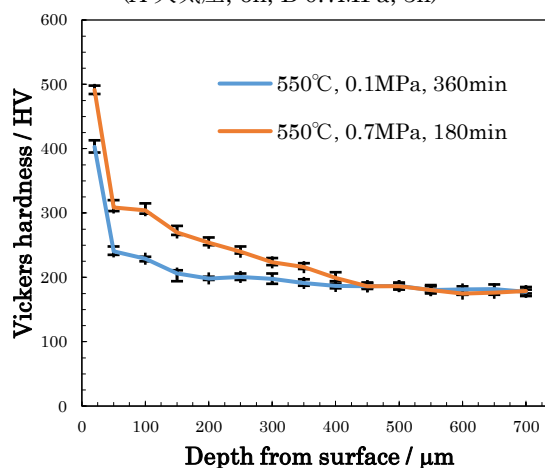
図 2 形成された化合物層
(A:大気圧, 6h, B:0.7MPa, 3h)

図 3 ビッカース硬さ試験結果

【結果】

図 2 は断面の光学顕微鏡観察結果である。A, B ともに表面から約 $20\ \mu\text{m}$ の化合物層が形成されており、通常の窒化と変わりなく細穴の場合も窒化されている。A と B を比較すると保持時間が $1/2$ にも関わらず、ほぼ同じ厚さの化合物層となっている。

図 3 はビッカース硬さ測定を行い、平均値を示したものである。母材硬さに達する深さが大気圧窒化は約 $200\ \mu\text{m}$ であるのに対し、高圧窒化は約 $450\ \mu\text{m}$ となっている。また両者の表層から $150\ \mu\text{m}$ までを比較すると約 $100\ \text{HV}$ の差がある。これは等温で高圧にすると窒化ポテンシャルは下がるが、表面吸着が活性化することで $1/2$ の時間でも窒素がより多く侵入・拡散したものと考えている。

お問い合わせ先

氏名：熊谷進

E-mail：skumagai@sendai-nct.ac.jp

A-16 TiO₂ ナノ粒子の表面処理による新規紫外線吸収剤の開発

(仙台高専マテリアル環境工学科¹, 総合工学科²)

○久米本蓮¹・佐藤徹雄²・松原正樹²

キーワード：酸化チタン，ナノ粒子，光触媒，シリカコート

1. 緒言

樹脂などの高分子材料は軽量で高い強度を持ち成形性にも優れるため、幅広く使用されている。しかし、耐光性が低く紫外線により劣化するため、その欠点を改善するために酸化防止剤や紫外線吸収剤が添加されている。既存の添加剤はそれ自身が光で分解されるため長期間にわたって樹脂の劣化を抑制することは難しく、また、添加剤との組み合わせ次第では逆に変色が顕著になる場合もある。そこで、新たな紫外線吸収剤として TiO₂ ナノ粒子に着目した。TiO₂ ナノ粒子は高い紫外線吸収能を有することから樹脂向けの紫外線吸収剤として活用できればさらなる機能化が期待できる。しかし、TiO₂ ナノ粒子単体では紫外線を吸収すると光触媒反応によりヒドロキシラジカルやオキソドアニオンラジカルなどの活性酸素種が発生し樹脂の分解を引き起こす。そこで、本研究では、TiO₂ ナノ粒子の表面をシリカコーティングすることで、励起子による活性酸素種の発生を抑制し、さらにその外側にアルキル層を形成することで樹脂への相溶性を高めることを目的とした。

2. 実験手順

・TiO₂ のシリカコート

TiO₂ ナノ粒子（石原産業株式会社製 ST21）0.1 g と PVP 0.5 g をエタノール 80 mL に分散させ遮光下で 4 h 超音波分散させた。その後、遠心分離によって過剰な PVP を除去し、再びエタノール 60 mL に分散させ、そこにアンモニア水 1.7 mL とオルトケイ酸テトラエチル 0.5 mL を加え、室温で 24 時間攪拌し、遠心分離により膜厚が 3 nm シリカコート TiO₂ ナノ粒子 TS3 を得た。同様の手順で膜厚が 6nm となる TS6 も調製した。

・シランカップリングによるアルキル鎖修飾

TS3 および TS6 をそれぞれトルエン 10 ml とオレイルアミン 2 ml に超音波分散させ、そこにドデシルトリメトキシシラン 0.5 ml とイオン交換水 20 μL を加え、Ar 雰囲気下、100 °C で 24 時間攪拌した。遠心分離により粒子を洗浄し、ドデシル基修飾シリカコート TiO₂ ナノ粒子 TS3C12 と TS6C12 を作製した。

3. 実験結果および考察

TG 測定によりアルキル鎖修飾の TiO₂ ナノ

粒子のアルキル鎖層の質量分率を評価した。

TS6C12 の TG 測定結果より、18 % の質量減少が見られた。シリカコートのみ TS6 とドデシル基修飾の TS6C12 を比較すると 10 % の質量減少は PVP の燃焼に由来し、8 % がアルキル鎖の燃焼によるものだと考えられる。

さらに、メチレンブルー（MB）分解によって TS3 と TS6 の光触媒特性を評価した。TiO₂ ナノ粒子濃度 100 mg/L、流速 110 mL/min、MB 濃度 500 ppm で紫外線照射下 80 分間循環させながら吸光度の経時変化を測定した。（図 1）TiO₂ ナノ粒子単体では約 95 %、TS3 では約 80 %、TS6 では約 50 % MB 分解が起きた。

したがって、シリカコートにより光触媒活性が抑制され、膜厚が厚い方が光触媒活性を抑制できると考えられる。

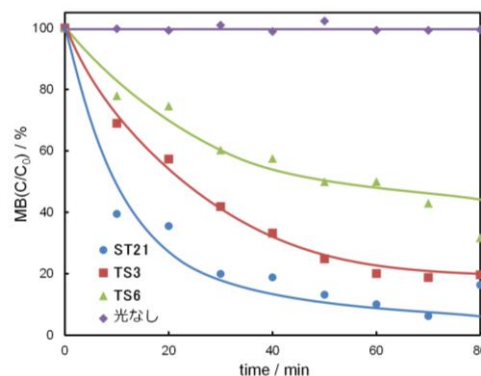


図 1. 紫外線照射下での ST21, TS3, TS6 による MB の吸光度の経時変化

4. 結言

市販の TiO₂ ナノ粒子をシリカコートついでシランカップリング反応の二段階の表面処理により内側に 3 nm あるいは 6 nm のシリカ層と外側にアルキル鎖層の二重層で表面修飾された TiO₂ ナノ粒子を合成した。得られた表面処理 TiO₂ ナノ粒子は紫外線照射下での光触媒活性が未処理の TiO₂ ナノ粒子よりも低く、活性が抑制された。光触媒活性抑制のメカニズムについては現在調査中である。

問い合わせ先

氏名：松原正樹

E-mail：matubara@semdai-nct.ac.jp

キーワード：Al₂O₃，ナノ粒子，ソルボサーマル合成

1. 緒言

金属あるいは金属酸化物などの無機ナノ粒子はサイズが 100 nm 以下の粒子で、量子サイズ効果や高い比表面積によりバルクとは異なる物理的、化学的性質を示すようになる。さらに、溶媒へ安定分散させることでインク剤としての応用も期待されている。セラミックス材料の中でも Al₂O₃ は高い機械的強度および化学的安定性に優れ、ガラス材や担体に利用されている。一般に Al₂O₃ は Al 塩を 1200-1300 °C 以上の高温処理することで得られる。Al₂O₃ を微細化してナノ粒子として得ることができれば、溶媒へ分散させインク剤として様々な分野への応用が期待でき、Al₂O₃ の有する高強度・高安定性を付与できる。液相で酸化物ナノ粒子を得る手法としては、熱水中で反応させる水熱合成法が挙げられる。しかしこの手法では、酸化水酸化物相である AlOOH などが生成し、Al の酸化物相は得られない。そこで、水の代わりに溶媒として有機溶媒を用いるソルボサーマル法に着目した。この合成法では有機溶媒中で金属塩から、高純度かつ単分散な酸化物ナノ粒子が得られ、添加剤により粒子形態の制御が可能である。本研究ではソルボサーマル法により γ -Al₂O₃ ナノ粒子の液相直接合成を行い、添加剤が粒径や組織形態に与える影響を調査することを目的とした。

2. 実験方法

Al 源に Al(O-*i*-Pr)₃、溶媒にジベンジルエーテル(DBE)を用いた。テフロン容器に溶媒 10 ml に Al 源 5.0 mmol を入れた。溶液調製後、耐圧オートクレーブ中 250 °C、24-96 h、熱処理を行い経時変化を調査した。この際、粒径制御効果を期待し、添加剤として NaOH、モノエタノールアミン(MEA)をそれぞれ 0.2-1.0 M 添加した。得られた生成物はエタノールにより遠心洗浄を行い、大気下、100 °C で乾燥させ、粉末固体として得た。得られた粉末は粉末 X 線回折(XRD)および走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて評価した。

3. 結果・考察

添加剤を未添加の場合、 γ -Al₂O₃ が単相で得られたが、XRD 測定でブロードなピークだったためアモルファスだと考えられる。一方で、

添加剤に NaOH を用いた場合、図 1 に示すように NaOH 濃度が 0.2 M では熱処理時間によらず γ -Al₂O₃ が得られ、熱処理時間が長くなると結晶性が高くなった。NaOH 濃度が 0.5 M では γ -Al₂O₃ に加えて NaAlO₂ が複相で生成した。図 2 に熱処理時間 96 h の添加剤なしと 0.2 M NaOH の SEM 像を示す。未添加の試料では粒径が約 30 nm であったが、NaOH を添加した試料では、平均粒径は 20 nm と粒径の減少が見られた。添加剤に MEA を用いても同様に単相で γ -Al₂O₃ が得られたが NaOH を用いた場合より収率が低く、結晶性も低かった。

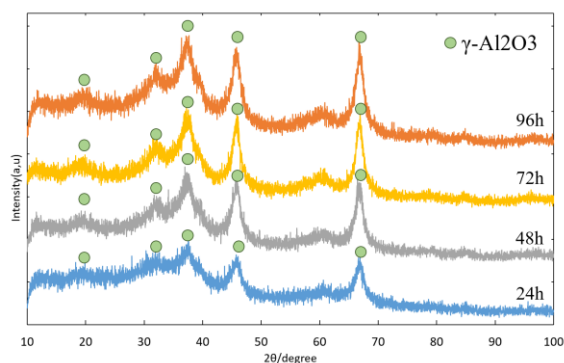


図 1. 0.2 M NaOH の生成物の XRD 測定の時変化。

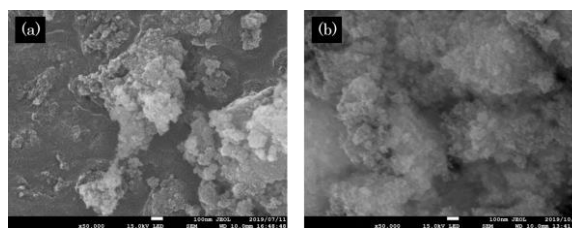


図 2. SEM 像. (a) 添加なし, (b) 0.2M NaOH.

4. 結言

ソルボサーマル法により γ -Al₂O₃ ナノ粒子の直接合成を行った。添加剤なし、または MEA を添加した場合、 γ -Al₂O₃ のブロードなピークが得られた。一方で、添加剤に NaOH を用いた場合、0.5 M 以上では NaAlO₂ が生成したが、0.2 M では γ -Al₂O₃ ナノ粒子が単相で得られた。

問い合わせ先

氏名：松原正樹

E-mail：matubara@sendai-nct.ac.jp

SiO₂ ナノ粒子の合成(仙台高専マテリアル環境工学科¹、仙台高専総合工学科²)○富士航至¹・松原正樹²

キーワード：有機無機ハイブリッド材料，ナノ粒子，表面開始原子移動ラジカル重合

1. 緒言

有機無機ハイブリッド材料は、有機材料と無機材料をナノレベルで複合化した機能性材料であり、有機材料の持つ柔軟性や軽量性と、無機材料の持つ高強度や耐熱性、高屈折率を同時に付与できることから注目を集めている。表面開始原子移動ラジカル重合 (SI-ATRP) はナノ粒子の表面にラジカル重合の開始剤部位を導入し、ナノ粒子上でラジカル重合を行う手法で分子量分布が狭く、高密度にナノ粒子表面をポリマー修飾できる。一方で、SiO₂ ナノ粒子は高い分散安定性、狭い粒径分布、高い機械的強度を示し、シランカップリング反応によって表面機能化が容易であることから様々な分野で多く利用されている。そこで、本研究では、SiO₂ ナノ粒子の更なる機能化を目指し、SI-ATRP により SiO₂ ナノ粒子表面をポリスチレン (PSt) で修飾した PSt グラフト化 SiO₂ ナノ粒子の合成並びに合成条件の精査を目的とした。

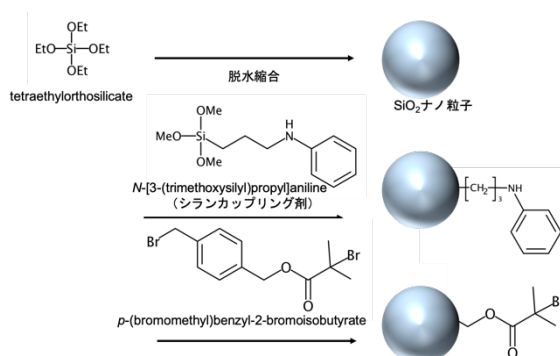
2. 実験方法

ATRP 開始剤部位修飾 SiO₂ ナノ粒子の合成

まず、イオン交換水 69 mL に L-arginine 91 mg, cyclohexane 5.5 mL, tetraethylorthosilicate 4.5 mL を加え、60 °C で 20 時間攪拌して SiO₂ ナノ粒子を得た。次いで、toluene 10 mL 中に SiO₂ ナノ粒子および N-[3-(trimethoxysilyl)propyl]aniline を加え、100 °C で 24 時間攪拌し、シランカップリング反応によりアニリン部位を導入した。アニリン修飾 SiO₂ ナノ粒子を DMF 100 mL に分散させ Proton-sponge[®] 0.214 mg と ATRP 開始剤部位 p-(bromomethyl)benzyl-2-bromoisobutyrate 0.5 mL 加え、90 °C で 5 時間攪拌し、ATRP 開始剤部位修飾 SiO₂ ナノ粒子を得た。(Fig.1)

SI-ATRP による PSt 重合

N,N-dimethylacetamide (DMAc) 6 mL に ATRP 開始剤部位修飾 SiO₂ ナノ粒子 50 mg, CuBr 7.2 mg を加え脱気した。次いで、2-2'-bipyridyl 0.313 mg, DMAc 3 mL, スチレンを 3 mL 加えた。脱気、アルゴン置換をした後、100 °C で 3 時間攪拌して反応させ、PSt グラフト化 SiO₂ ナノ粒子を得た。この際、フリーの開始剤 benzyl-2-bromoisobutyrate 1.8 μL を同時に添加し、フリーの PSt を合成し、分子量測定に供し、分子量と分子量分布を得た。

Fig.1 ATRP 開始剤部位修飾 SiO₂ ナノ粒子の合成経路

得られた生成物は、メタノールで洗浄後、THF で遠心分離することにより SiO₂ ナノ粒子とフリーの PSt を単離した。評価は透過型電子顕微鏡 (TEM), 熱重量分析 (TG), サイズ排除クロマトグラフィー (SEC) により行った。

3. 結果および考察

TG 測定結果より、ATRP 開始剤部位修飾 SiO₂ ナノ粒子では 19.9%, PSt グラフト化 SiO₂ ナノ粒子は 250 °C 以上で 26.3%の質量減少がそれぞれ見られた。ここで、SiO₂ ナノ粒子を 1 とすると、重量減少比はそれぞれ 0.248, 0.357 と計算できる。したがって、合成した PSt グラフト化 SiO₂ ナノ粒子には 10.9 wt.%分の PSt が重合したと考えられる。当日は、反応時間が重量変化、分子量および分子量分布に与える影響についても報告する。

4. 結言

SI-ATRP により ATRP 開始剤部位を導入した SiO₂ ナノ粒子上で PSt を重合し、PSt グラフト化 SiO₂ ナノ粒子を合成した。TG 測定により、ナノ粒子表面上で 10.9 wt.%分の PSt が重合されたことがわかった。

参考文献

[1] K.Hayashida, H.Tanaka, O.Watanabe, *Polymer*, 50 (2009) 6228-6234.

問い合わせ先

氏名：松原正樹

E-mail：matubara@sendai-nct.ac.jp

キーワード：有限要素法、弾塑性解析、水素脆化、静水圧応力

1. 緒言

燃料電池自動車では高圧水素ガスを使用しており、水素供給のインフラも含めて多くの金属材料が用いられるが、高圧水素ガス環境では水素脆化が起こることが知られている。水素脆化に関する研究は古くから行われており、静水圧応力との関連が指摘されている。

また、近年では高圧水素ガスによる水素脆化評価試験法として引張試験片の長手方向に細穴をあけ内部を高圧水素ガスに暴露する中空試験片方式が注目されており、実験から得られた結果に対して応力状態の影響を把握することが求められている。

そこで本研究では、水素脆化における破壊挙動解明を目的とし、実験結果に対する弾塑性有限要素解析を行うとともに、実験で困難な高圧ガス環境の影響に考察を加えるものである。

2. シミュレーション方法

図1に中空試験片の形状・寸法（単位 mm）を示す。汎用有限要素解析ソフトに Salome を使用し、試験片評定部（外径 6.25 mm 内径 2 mm 高さ 33 mm）を解析対象として、軸対称として解析を実施した。材料特性には SUS304L 鋼の引張試験で得られた値を用い、ヤング率 168 GPa、ポアソン比 0.3、降伏応力 221 MPa として降伏後の加工硬化は区間線形近似で表現した。また、水素ガス圧として中空部の面に対して静水圧として実験と同じ 8 MPa を与えて実験結果の再現性を確認したのち、高圧の場合の数値実験を行った。

3. 結果および考察

図2は SUS304L 鋼における実験と数値シミュレーションから得られた応力ひずみ曲線を示したものである。最大荷重点以降の塑性不安

定部に相違があるのは参照している応力が実験と解析で異なるためで、変形の様子は局所変形までシミュレーションで表現できている。

図3は静水圧が 285 MPa に達するときのガス圧の影響を数値実験したものである。この結果と水素脆化の関係について当日議論したい。

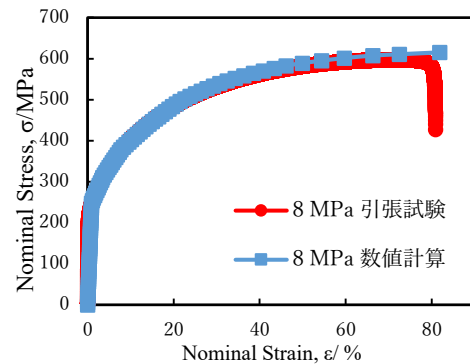


図2 SUS304L 鋼高圧水素引張試験の応力ひずみ曲線

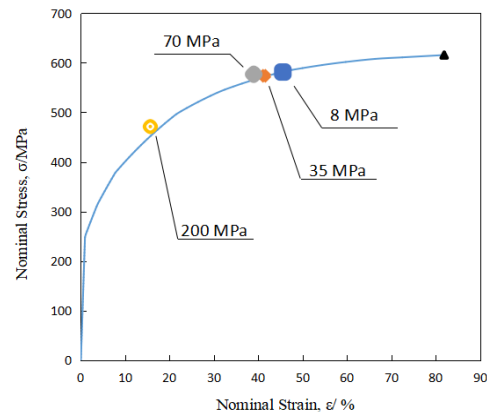


図3 静水圧応力に及ぼす内圧の影響（静水圧 285 MPa）

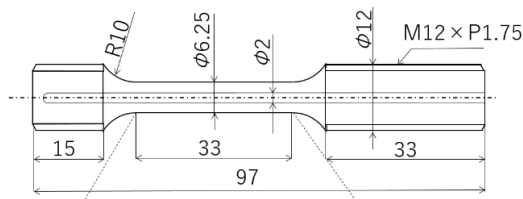


図1 中空式引張試験片

お問い合わせ先

氏名：熊谷 進

E-mail：skumagai@sendai-nct.ac.jp

キーワード：Co 基ホイスラー合金，マルテンサイト変態，形状記憶合金，磁気相図

1. 緒言

Co 基ホイスラー合金はハーフメタル性を示すことから、近年、スピントロニクス分野で盛んに研究が行われている。Co 基ホイスラー合金は相安定性が高く、相変態を起こしにくいという特徴があるため、 Co_2NbSn 合金を除いて形状記憶効果に重要なマルテンサイト(M)変態が現れない[1]。このことから、磁性材料としては利用されていたが、形状記憶材料としては利用されていなかった。しかし、近年に $\text{Co}_{51.7}\text{Cr}_{26.3}\text{Ga}_{11}\text{Si}_{11}$ などの一部の非化学量論 Co 基ホイスラー合金において加熱のみならず冷却においても形状記憶効果を示すという特異な性質が発見されたことから、形状記憶材料としても注目されるようになった[2]。

本研究グループは化学量論組成の Co 基ホイスラー合金で唯一 M 変態が現れた Co_2NbSn 合金に注目してきた。この合金は変態温度が 100 K 程度と極めて低いため形状記憶材料としての実用化が難しい[1]。そこで、 Co_2NbSn 合金に元素を置換し M 変態温度に与える影響を調査したところ、Ga と Fe を置換することで M 変態温度の範囲の広域化に成功した。また、磁気相図より、 $\text{Co}_{50}\text{Nb}_{25}\text{Sn}_{17}\text{Ga}_8$ 付近で M 変態温度を上昇させることができれば冷却によって M 相から母相へのリエントラント変態が発現し、冷却での形状記憶効果が現れる可能性がある[3]。そこで、 $\text{Co}_{50}\text{Nb}_{25}\text{Sn}_{17}\text{Ga}_8$ の Co の量を増加させ、非化学量論組成にした場合の M 変態温度の変化を調査することを目的とする。

2. 実験方法

アーク溶解炉を用いて Ar 雰囲気下で $\text{Co}_{50+x}\text{Nb}_{25-x/2}(\text{Sn},\text{Ga})_{25-x/2}$ 合金($x=2,4$)を作製した。溶体化熱処理は 1000 °C で 24 h、時効熱処理を 700 °C で 24 h 行った。熱処理終了後、光学顕微鏡と SEM による組織観察、SEM-EDS による組成分析を行った。さらに XRD による構造同定、SQUID 磁束計による M 変態温度の測定を行った。

3. 実験結果および考察

$\text{Co}_{50+x}\text{Nb}_{25-x/2}(\text{Sn},\text{Ga})_{25-x/2}$ 合金($x=2,4$)の組織観察の結果から、溶体化材、時効材ともに 3~4 相の組織が現れた。しかし、XRD の結果から、B2 型構造由来のピークのみが確認されたこと

から、ほぼ単相の合金であると判断した。析出物が現れた原因は、 Co_2NbSn 単相領域が狭小であるためである[4]。

図 1 に熱磁化測定結果を基に作成した磁気相図を示す。なお、M 変態温度(M_s)やキュリー温度(T_c)の一部にみられる点線は他の合金の実験結果を踏まえて暫定的に引いたものである。Co の量を増加すると M_s は低下し、 T_c は上昇した。 T_c が上昇した原因は、 T_c が高い Co の量を増加させたためであるといえる。また、 $x=2$ において時効熱処理すると M_s は上昇する。さらに $x=0$ において、時効熱処理を行うと T_c が低下したが、 $x=2$ の場合は時効熱処理を行っても T_c は変化しなかった。この結果より、Co の量を減少させ、時効熱処理を行うことで M_s を上昇することが出来る可能性がある。

参考文献

- [1] M. Terada *et al.*: J. Phys. Soc. Japan 36 (1974) 620.
- [2] X. Xu *et al.*: Appl. Phys. Lett. 103 (2013) 164104.
- [3] 鈴木滋人：平成 30 年度仙台高専専攻科専攻研究論文
- [4] 山村美来ら：日本金属学会講演概要 161th (2015) 106.

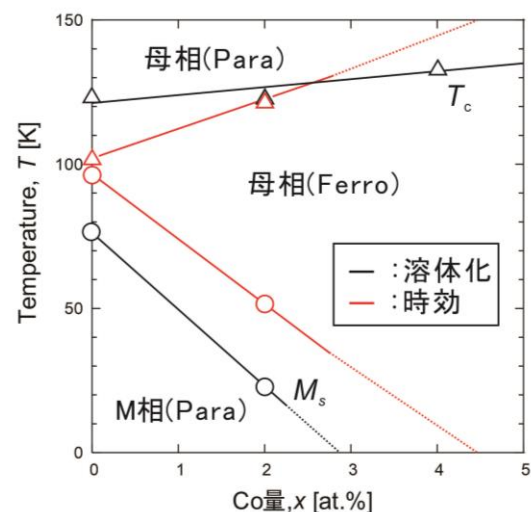


図 1： $\text{Co}_{50+x}\text{Nb}_{25-x/2}(\text{Sn},\text{Ga})_{25-x/2}$ 合金の磁気相図

お問い合わせ先

氏名：伊東 航

E-mail：ito@sendai-nct.ac.jp

Mn₅₈Ga₂₃Cu₁₉ 合金磁石の磁気特性におよぼす 時効熱処理の影響

(仙台高専マテリアル環境工学科¹、東北大金研²、仙台高専総合工学科³)

○佐藤真鈴¹・高橋あおい¹・木村雄太²・伊東航³

キーワード：Mn-Ga-Cu 合金，合金磁石，微細組織，磁気特性，保磁力

1. 緒言

近年、次世代自動車の普及が進み、その駆動用モーターに使われる強力磁石の需要が高まっている。しかし、強力磁石のほとんどはNd、Dyなどの希土類元素を含むため、コスト面および将来的な原料資源の安定供給面に課題が残る。そのため、希土類フリー新規高性能磁石材料の開発が必要とされている。本研究で着目したMn-Ga基合金は2元系合金で、強磁性相のD0₂₂構造やL1₀構造を有し4~5 kOe程度の保磁力を示すが、Cu添加により3元系へ拡張すると10 kOeを超える高保磁力が発現することが報告されている。^[1]

本研究グループの高橋が作製したMn₅₈Ga₂₃Cu₁₉合金^[2]は、750℃溶体化熱処理後、時効熱処理することで、数ナノオーダーの微細組織を析出し、高い保磁力を示した。一方、850℃溶体化熱処理後、時効熱処理を施した場合は数十ナノオーダーのラメラ組織が発現した。しかし、この微細組織と保磁力の関係性は明らかにされていない。本研究では、溶体化熱処理温度を変化させたMn₅₈Ga₂₃Cu₁₉合金の時効熱処理を行い、微細組織と磁気特性の関係を確認し、Mn₅₈Ga₂₃Cu₁₉合金磁石の保磁力および残留磁化の発現機構について調査する。

2. 実験方法

高周波誘導溶解炉を用い、Ar雰囲気下でMn₅₈Ga₂₃Cu₁₉合金(at.%)を作製した。溶体化熱処理を800℃24時間(800ST)行い、300℃で3時間~4週間の時効熱処理を行った。その後、水中に焼き入れた。

特性評価として走査型電子顕微鏡(SEM)および透過型電子顕微鏡(TEM)による組織観察、X線回折装置(XRD)による結晶構造解析、示差走査熱量分析装置(DSC)による変態温度の決定を行った。また、振動試料型磁力計(VSM)および超電導量子干渉磁束計(SQUID)による磁化測定を行った。

3. 実験結果および考察

図1にMn₅₈Ga₂₃Cu₁₉合金の800ST材および時効材の室温における磁化測定の結果を示す。800ST材は常磁性的挙動を示したが、時効材は時効時間の増加に伴って磁気特性の

向上が見られ、1週間時効材では約8.8 kOeの保磁力および約5.6 emu/gの残留磁化が発現した。

磁石材料の保磁力は強磁性相と非磁性相のサイズや析出形態と深い関係がある。本合金では組織観察より、時効時間が増加するにつれて数ナノオーダーのブロック状微細組織の析出が多く見られた。また、結晶構造解析を行ったところ、800ST材はhcp構造のε単相であったのに対し、1週間時効材は、ε相に加えて強磁性相のD0₂₂構造に由来するピークが確認できた。先行研究より、Mn-Ga 2元系合金で出現するD0₂₂構造は大きな結晶磁気異方性を有する強磁性相であると報告されている。^[3]これより、1週間時効材の保磁力発現は、ナノオーダーのD0₂₂構造強磁性相の析出によるものと考えられる。

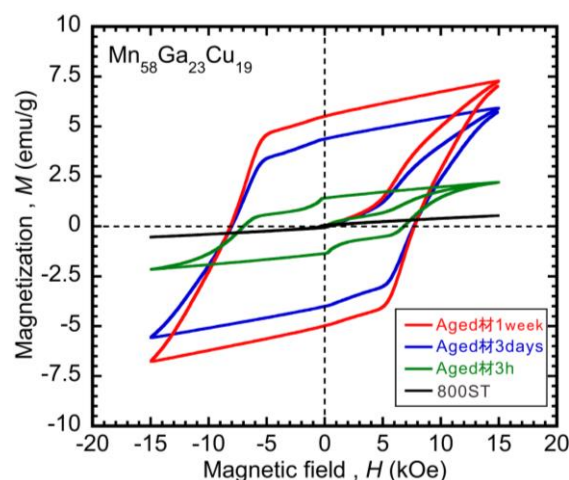


図1：Mn₅₈Ga₂₃Cu₁₉合金の溶体化材および時効材の磁化測定結果

〈参考文献〉

- [1] K. Minakuchi et al. : *J. Alloys Comps.* 600 (2014) 284.
 [2] 高橋あおい:平成30年度仙台高等専門学校卒業研究論文
 [3] B. Balke et al. : *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 152504.

お問い合わせ先
 氏名：伊東 航
 E-mail：ito@sendai-nct.ac.jp

(鈴鹿高材料工学専科¹, (株)ベル口商行²)○伊藤由紘¹・下古谷博司¹・八木照臣²

キーワード: 貝化石, ストロンチウムイオン, マグネタイト, 吸着

1. 緒言

現在, 水処理分野での課題の一つとして, 2011年3月11日の東日本大震災における福島第一原子力発電所での放射性物質を含む汚染水の処理が問題となっている。汚染水の処理では吸着剤が用いられているが, 効率的かつ容易に分離・回収可能な吸着剤の開発が望まれている。

そこで, 本研究では貝化石粉末に磁性を付与し, 外部から磁石を用い容易に回収可能な磁性を付与した貝化石粉末の作製とそれを用いた Sr²⁺イオンに対する吸着能について研究したので報告する。

2. 実験方法

2.1 試料と試薬

貝化石粉末をふるいで粒径 100~150 μm に揃えたものを試料とした。

塩化ストロンチウム六水和物, 塩酸, 水酸化ナトリウムは和光純薬工業株式会社の特級を用いた。また, 塩化カリウム, 硫酸鉄(II)七水和物, はナカライテスク株式会社の特級を用いた。

2.2 貝化石への磁性付与

貝化石粉末(2.0g)を 300ml ナス型フラスコに入れ, そこに蒸留水を 100ml 加え, 超音波洗浄器(アズワン株式会社, US-2A)で処理しろ過した。乾燥後, 貝化石粉末を 200ml 三口フラスコに移し, 0.01M 硫酸鉄水溶液 100ml を加えた 1wt% 水酸化ナトリウム水溶液 10ml を加え, 混合液を油浴で 100℃に加熱し, 1 時間攪拌した。冷却後, 混合液をろ過し, 蒸留水で pH が中性になるまで洗浄した。80℃の乾燥機中で 12 時間乾燥した後, 磁石を用いて磁性が付与された貝化石粉末を回収した。

2.3 吸着実験

100ml の三角フラスコに試料を適量添加した後, 50ppm になるように 500ppm の塩化ストロンチウム溶液を加えた。pH を目的値に調整した後, 最終容量が 50ml になるように蒸留水を加えた。その後, 恒温振とう機(Thomas T-22LAS)にて一定時間振とう(25℃, 100rpm)した。遠心分離機(BECKMAN CS-15R Centrifuge)で試料と上澄みに分離し, 上澄みを蒸留水と 5%塩化カリウム水溶液で 2.5 倍に希釈した。溶液中の Sr²⁺イオン濃

度を原子吸光光度計(SHIMADZU AA-6200)で測定した。なお, 吸着率は次式により求めた。

$$\text{吸着率 (\%)} = ((C_0 - C_f) / C_0) \times 100$$

C₀: Sr²⁺イオン初濃度(mg/l)
C_f: ろ液中の Sr²⁺イオン濃度(mg/l)

3. 結果と考察

2.0g の貝化石粉末から 2.09g の磁性が付与された貝化石粉末が得られた。

磁性付与された貝化石粉末の表面を観察したところ, 主に茶色とその中に黒色が見られた。このことから表面に付与された酸化鉄は, 磁性のない茶色の α-Fe₂O₃ と磁性のある黒色の Fe₃O₄ ではないかと考えられる。また磁性付与の際貝化石粉末に 0.005M 硫酸鉄水溶液 100ml と 0.5wt% 水酸化ナトリウム水溶液 0.5ml を加え同様の操作を行ったところ, 磁性が付与された貝化石粉末を 1.74g 磁性を持たない貝化石粉末を 0.32g が得られた。このことから貝化石粉末 1g の磁性の付与に必要な硫酸鉄(II)七水和物の量は約 0.0437g だと考えられる。

磁性付与された貝化石粉末の吸着率の pH 依存性について調べたところ pH4 にて最大の吸着量をみる事ができた。pH10 が Sr²⁺イオンの濃度減少が最も多かったが pH10 にて磁性を付与した貝化石粉末を加えずに同様の操作を行った場合も, 濃度の減少が見られたためこの濃度域では炭酸ストロンチウムの形成され沈殿がおきていると考えられる。

また振とう後の溶液と貝化石粉末の分離を磁石を用いて行ったところ, pH8 と pH10 において磁性を失った貝化石粉末があった。このことから塩基性の水溶液中では付与された酸化鉄がはずれ水酸化鉄になったのではないかと考えられる。

吸着率の試料添加量依存性について調べたところ 0.6g で吸着量が頭打ちになる事が確認することができた。

問い合わせ先

氏名: 下古谷 博司

E-mail: hshimo@mse.suzuka-ct.ac.jp

A-23 鉄炭素混合粉とパルス通電焼結を用いたき裂補修方法の開発

(久留米高専 材料工学科 本科5年¹、久留米高専 材料システム工学科²、久留米高専 物質工学専攻 2年³)

○室井航大¹・佐々木大輔²・池田鍊太³

キーワード：疲労破壊，き裂補修，パルス通電

1. 緒言

近年、高度経済成長期に建設された橋梁を始めとする大型構造物の老朽化が社会的問題となっている。橋梁等の大型構造物は耐用年数が約 50 年であり、2033 年にはその約 50%以上が建設後 50 年以上経ち、耐用年数を経過すると言われている。そこで補修が必要となっているが、大型構造物の補修作業は部品が大型であり、補修期間の長期化、また多くの人手、費用が必要となる。そこで、短期間かつ人手、費用を抑えた簡易的き裂補修方法の開発が必要となっている。

既存のき裂補修方法では溶接補修法が主流である。溶接補修法は、き裂ごと溶接し母材を補修する方法である^①。この方法は簡単かつ短時間で可能な施工をすることでき裂進展の遅延、抑制をすることが出来る。この効果的な補修方法においてですら、母材が溶接の際の熱の影響を受けることによって溶接割れが生じること、残留変形が生じること^②など欠点が存在している。

森園らは、炭素マイクロ微粒子と鉄微粒子の混合粉に低炭素鋼の板を浸漬させ、窒素ガス環境下 1000℃で熱処理することで、試料表面に厚さ 400 μm の微細結晶粒層が生成することが報告されている^③。

そこで、本研究ではき裂に充填する粉末を鉄微粒子と炭素微粒子の混合粉にし、既存の補修法と同じく簡易的に、またそれら以上の疲労き裂延命効果が得られる補修法の開発を目的とし、補修対象の材料と強度特性を近づけた場合の補修効果を明らかにする。

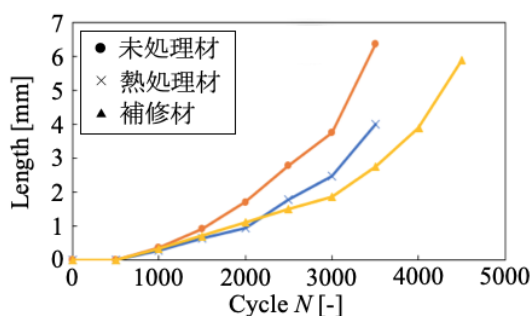


Fig.1 Cycle number and fatigue crack length

2. 実験方法

試験材料は S45C である。試験片は模擬き裂を有している。模擬き裂を鉄炭素混合粉で充填した後、パルス通電処理を行った。パルス通電処理のみを行った試験片を熱処理材、鉄粉を模擬き裂に充填させたのちパルス通電処理を行った試験片を補修材、パルス通電処理も混合粉の充填も行っていない試験片を未処理材と呼ぶ。通電後、試験片表面を #1,500 まで研磨し、その後、最大荷重 17,000N、周波数 0.7Hz、応力比 $R=0.05$ で疲労試験を行った。

3. 実験結果及び考察

疲労試験の結果を Fig.1 に示した。破断繰り返し数は未処理材が 3,898cycle、熱処理材が 3,531cycle、補修材が 4,679cycle であった。未処理材と比較して熱処理材の疲労寿命は短くなることが分かった。これは熱処理による結晶粒の粗大化による材料の軟化が原因だと考える。また、補修材の疲労寿命が伸びているのは、鉄粉を充填させたことによるき裂の開閉口を抑制することが出来たからだと考える。

4. まとめ

現時点では、鉄粉のみでの補修によって疲労寿命は短くなっているが、今後、鉄炭素混合粉にし、充填率をあげ、浸炭によるき裂部近傍の母材の結晶粒を微細組織にすることで硬さ上昇とともに疲労寿命の延命を期待できると考えている。

参考文献

- (1) 三木千壽,徳永皓平,判治剛:鋼橋に生じた疲労損傷に対する低変態温度溶接材料による溶接補修の試み, 土木学会論文集 A 第 66 巻第 4 号, pp836-849, 2010.12.
- (2) 森園靖浩,連川貞弘,山室賢輝:ステンレス鋼に対する簡易浸炭処理法, 鉄と鋼第 98 巻第 9 号, pp18-23, 2012

お問い合わせ先

氏名：佐々木大輔

E-mail : d-sasaki@kurume-nct.ac.jp

A-24 金担持型リン酸銀 (Ag_3PO_4) 微粒子の合成と光触媒特性

(仙台高専生産システムデザイン工学専攻¹, 仙台高専総合工学科²)

○伊藤竜聖¹、松原正樹²、佐藤友章²

キーワード：光触媒, 担持, リン酸銀

1. 緒言

光触媒材料は、半導体中に励起された正孔と電子の強い酸化・還元力を利用し、有機物の分解や水の光-電気分解による水素製造などの機能を有する。実用的な光触媒材料としては二酸化チタン(TiO_2)が挙げられるが、バンドギャップが 3.2 eV であり、紫外線照射下でしか光触媒活性を示さない。一方で、リン酸銀(Ag_3PO_4)はバンドギャップが 2.4 eV と狭く、可視光照射下で光触媒活性を示し、紫外域でも TiO_2 に匹敵する高い光触媒活性を示すことが知られているが、有機物の光分解中に自己劣化反応により活性が低下する。本研究では、光触媒の高活性化と自己劣化反応の抑制を目的として、貴金属 Au 担持型 Ag_3PO_4 粒子を液相法により合成し、その光触媒特性について検討する。

2. 実験方法

Ag_3PO_4 粒子は液相沈殿法により合成した。所定濃度のエタノール水溶液に硝酸銀を溶解し、その混合溶液に対し、リン酸-エタノール溶液を混合させ反応を開始した。この際に、エタノールと水の割合を 0~90 vol.% エタノールまで変化させて粒子合成を行った。反応時間は 24 h として沈殿物を得て、その後固液分離と洗浄を行い、大気圧下で乾燥することで Ag_3PO_4 粉末を得た。得られた粒子に対して、X 線回折(XRD)による結晶構造解析、走査型電子顕微鏡(FE-SEM)による粒子の形態観察と元素マッピング、粒径分布測定、拡散反射式紫外可視分光分析(UV-vis DRS)による光学バンドギャップの算出、を行った。粒子の光触媒特性は、紫外光または可視光照射下で流通循環方式によるメチレンブルー(MB)水溶液の光分解実験を行い、その反応速度定数により評価した。

3. 結果

紫外光照射下での MB 光分解の吸光度比の変化を図 1 に示す。合成時のエタノール濃度が 80 vol.% の時に最大の光分解挙動を示し、60 min. で吸光度比がほぼ 0 になった。このときの反応速度定数を求めると $1.3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ であった。一方、 TiO_2 ナノ粒子(P21)の反応速度定数は $2.0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ であり、

TiO_2 ナノ粒子の 65 % の反応速度定数が得られた。合成時のエタノール濃度を変化させても結晶構造やバンドギャップに大きな変化はなかったが、粒径分布に違いが見られた。合成時のエタノール濃度が 80 vol.% の粒径分布において、数 μm 以下の頻度が最も大きくなっており、粒子表面積の増加により大きな光触媒活性となったことが考えられる。当日は Ag_3PO_4 微粒子への貴金属 Au 担持による効果について説明する。

4. 結言

液相沈殿法により Ag_3PO_4 微粒子を合成し、光触媒の特性評価を行った。合成時のエタノール濃度を 0~90 vol.% まで変化させたところ、80 vol.% のときに最大の反応速度定数が得られ $1.3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ であった。この値はナノ粒子 TiO_2 の 65% に匹敵する光触媒能であった。

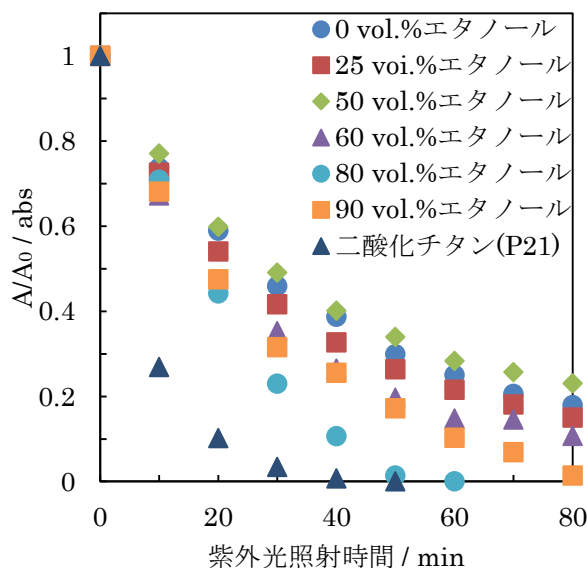


図1 紫外光照射下でのMB光分解の吸光度比の変化

問い合わせ先
氏名：佐藤友章
E-mail：tomo@sendai-nct.ac.jp

X線CT装置およびレーザラマン分光光度計を用いた 単層3軸織CFRPの損傷進展挙動に関する研究

(仙台高専専攻科¹, 仙台高専²,

宮城県産業技術総合センター³, 東北大学⁴)

○我妻祐志¹・熊谷進²・四戸大希³・成田史生⁴

キーワード：力学特性, 三軸織CFRP, X線CT, レーザラマン分光分析, その場観察

1. 緒言

3軸織炭素繊維強化プラスチック(3軸織CFRP)は繊維束を面内で 0° , 60° , 120° の3方向に配置したもので, 単層で面内および面外剛性の疑似等方性, 低見かけ密度といった特性を有している. これらの特徴を活かし航空宇宙分野で衛星アンテナ部材として使用されており, 3軸織CFRPの基本的な力学特性や宇宙空間における使用を想定した力学特性の温度依存性について報告されている^[1]. 一方, 損傷進展挙動は明らかでなく, 本研究は3軸織CFRPの損傷進展挙動の解明を目的とし, 3軸織CFRPに対してX線CT観察, レーザラマン分光分析を行ったものである.

2. 実験方法

3軸織CFRPの単層にタブを付けて引張試験片とし引張試験を行った. 引張強さを求める他, 破断前の損傷状態を得るために破断荷重の8割程度で負荷を停止し, X線CT撮影を行った. また, 破断した試験片に対してレーザラマン分光分析を行った. 加えて, X線CT装置内で使用可能な引張負荷を与えられる装置を作製し, その場観察を行った.

3. 実験結果

図1は負荷を破断荷重の8割程度で停止した試験片に対して行ったX線CT撮影結果を示したもので, 上下方向と引張方向を一致させている. 白丸部分において, (a)の斜め方向繊維束に沿って(b)の縦方向繊維束が破断している. 本来縦方向に配された繊維束の破断は起き難いが, 3軸織CFRPが有する織込み構造により局所的な曲げ変形が発生するために重なった繊維束に沿った破断が生じると考えられる. 縦方向繊維は荷重を大きく受け持つため, 織込み構造に起因するような破断が全体の荷重保持能力の低下をもたらすと予想される.

図2にレーザラマン分光分析の測定結果を示す. 室温で引張試験を行った試験片(破断部分1, 破断部分2), 100 Kで引張試験を行った試験片(破断部分3, 破断部分4)に対して測定を行った. 六方晶系結晶の面内振動に起因する 1600 cm^{-1} 付近のピークと母材であるエポキシ系樹脂に起因する 3000 cm^{-1} 付近のピークに注目し, 試験前のピークを基準として考えると, 室温で引張試験を行った破断部分1, 破断部分2のピークは 3000 cm^{-1} 付近のピークに比べて 1600 cm^{-1} 付近のピ

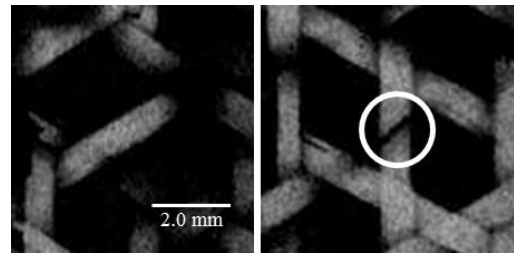


図1 同一視野から見たX線CT写真

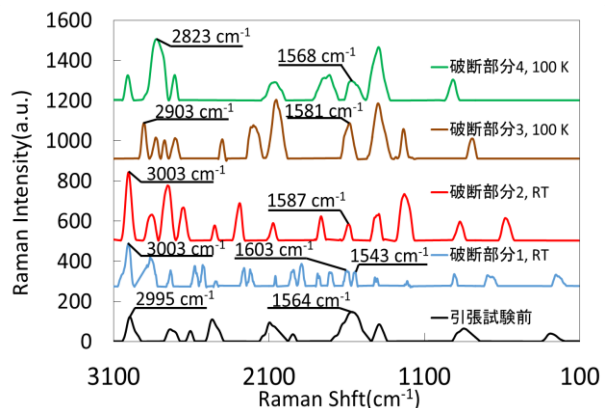


図2 レーザラマン分光分析結果

ークのシフトが大きくなっている. このことから室温では炭素繊維の破断のみが支配的であると考えられる. 一方, 100 Kで引張試験を行った破断部分3, 破断部分4では 2900 cm^{-1} に 3000 cm^{-1} 付近のピークより大きなピークが現れている. 母材に起因するピークにシフトが起きていることから低温ではCFRP中の炭素繊維だけでなく母材の樹脂も破断に先立って損傷している可能性がある.

以上から単層3軸織CFRPでは温度の低下に伴い損傷機構が変化している可能性が高い.

【参考文献】

[1] K. Nakajima et al., Proc. 5th ACMFMS2016, (2016), pp.38-39.01

お問い合わせ先

氏名：熊谷進

E-mail：skumagai@sendai-nct.ac.jp