

写真1 In-situ XRD測定用セル

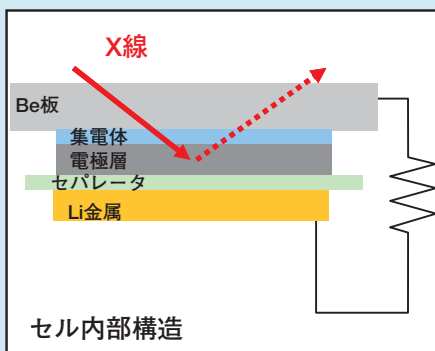


図1 In-situ XRD測定用セルの構造 (充放電可能)

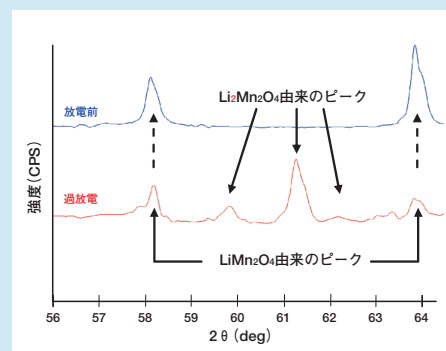


図2 LiMn₂O₄正極のIn-situ XRD測定結果

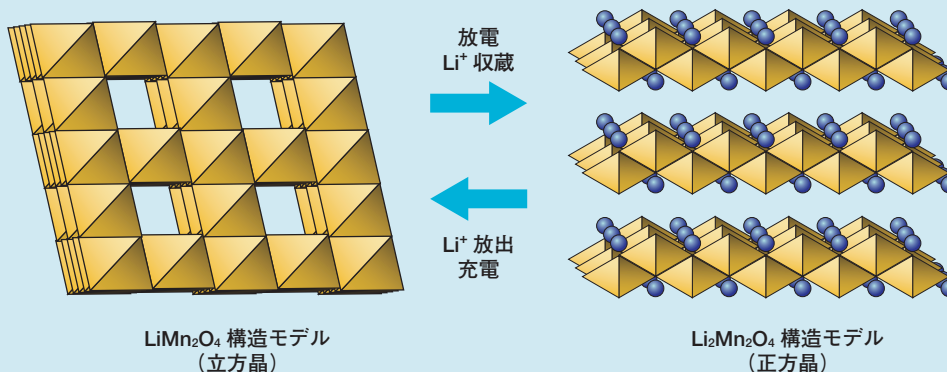


図3 結晶構造変化(イメージ)

電池LAB (3) ～電池材料のIn-situ XRD測定～

In-situ X-ray diffraction of materials for Li-ion batteries

Liイオン二次電池材料の研究開発支援

Liイオン二次電池の電気自動車・蓄電システム等への利用拡大に伴って、高容量・高出力・長寿命化を狙った電池材料の開発が活発に行われています。当社では電極試作～電池特性評価までの一貫した評価体制を整えるとともに、大気非暴露下での材料解析や電池反応のIn-situ観察・分析技術の開発に取り組んでいます。

大気非暴露・In-situ XRD

Liイオン二次電池の開発では、充放電によって生じる電極反応機構を明らかにすることは劣化機構を解明する上で極めて重要で、高性能化の鍵を握っています。充放電時にLiイオンが正・負極内に入り出すため、電極反応に伴う構造変化や体積変化が起こります。これらの変化を測定する

手法としてXRD (X線構造解析) 法が有効ですが、構成材料である金属Liや充電状態の負極等は水分・酸素との反応性が高く大気下では測定が困難でした。そこで、当社では写真1に示す特種なセル (Be窓越しにXRD測定) を使用し、大気非暴露下でのXRD測定を可能とするとともにセル内部に簡易的な電池を組込み、充放電を行いながらのIn-situ測定を実現しました。これにより、電池解体に伴って起こる副反応の影響を受けずに経時変化の追跡が可能となりました。

In-situ XRD の測定事例

マンガン酸リチウム (LiMn₂O₄) 正極について金属Li対極のハーフセルを製作しIn-situ XRD測定を行なった結果を図2に示します。過放電状態において (正極側に過剰にLiイオンが収蔵さ

れた状態)、LiMn₂O₄ (立方晶) + Li ⇌ Li₂Mn₂O₄ (正方形) という相転移 (図3) を伴う構造変化が起こることが確認されました。次世代用のLiイオン二次電池材料として期待されている金属・合金系負極材 (Si・Sn等) は高容量ですが充放電時の構造変化が大きく、In-situ XRDの出番も多いと考えております。当社ではこの他、In-situのFT-IR表面反応解析やTEM観察にも取り組んでいます。ご興味ある方は是非ご連絡下さい。

お問合せ先：ソリューション本部(千葉)

電池・材料解析評価センター

山田 祥太

s-yamada@jfe-tec.co.jp

極微量分析技術(1)

～高質量分解能型誘導結合プラズマ質量分析～
ソリューション本部(千葉) 分析部 望月 正
mochizuki@jfe-tec.co.jp

はじめに

誘導結合プラズマ質量分析 (ICP-MS: Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) 法は、アルゴンのプラズマをイオン化源とした質量分析法です。その特長は、検出下限がpptレベルの高感度で、60元素程度の迅速同時定量が可能ということにあり、半導体や電機、鉄鋼・非鉄、化学、食品、環境など幅広い分野で極微量分析に利用されています。

高質量分解能型誘導結合プラズマ質量分析 HR (High Resolution)-ICP-MS

一般的なICP-MS装置は四重極型質量分析計を用いた装置(ICP-QMS)で、この装置を用いることにより60元素程度を数分で同時分析することができます。しかし、プラズマ内で生成した分子イオン; $^{14}\text{N}^{16}\text{O}^+\text{H}$ や $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$, $^{38}\text{Ar}^+\text{H}$, $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$ などが、それぞれ ^{31}P , ^{39}K , ^{56}Fe などの質量スペクトルに重なり、これ

ら成分の高感度・高精度な定量を困難にしています。当社ではこの問題を解決したHR-ICP-MSを導入し、極微量分析の適用範囲拡大を図っています。

当社で導入したHR-ICP-MSは(写真1)、磁場と電場を組み合わせた二重収束型質量分析計を備えたもので、質量分解能が高く、定量イオンと分子イオンとの質量分離が可能です。図1に、リン(^{31}P , $M=30.9737$)の定量に影響を与える分子イオンの質量分離状況を示しました。図の横軸は質量数を、縦軸はイオン強度を示しています。質量分解能を4,000程度まで高めることにより、

$^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ ($M=30.9950$) などの分子イオンの影響を排除することができ、0.1ppb程度のPの定量が可能になります。

おわりに

当社では、ICP-QMSおよびHR-ICP-MSを保有し、様々な応用技術を確立してきました。超純水や薬液中の不純物定量、食品中に微量存在する機能性成分の定量、試料溶液化のノウハウを活用した各種金属の不純物分析や純度評価、レーザー照射技術を利用した固体表面の迅速分析などです。“極微量分析技術”シリーズでは、その一端を紹介していきます。



写真1 高質量分解能型ICP-MS装置

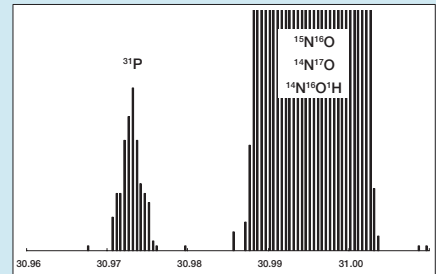


図1 ^{31}P 5ppb溶液の質量スペクトル (質量分解能 4,000)

Microbeam Analysis clarifying Nano-scale structure of Material (11)

微細構造を明らかにする物理解析(11)

～収差補正型透過電子顕微鏡による原子スケールの観察～

ソリューション本部(川崎) ナノ材料評価センター
橋本 哲
s-hashimoto@jfe-tec.co.jp

収差補正型 TEM の利点

電子材料、電池材料、金属材料などの高性能化・高機能化を図るために、ナノスケールの構造制御が行われています。従来、微細な構成物質の観察には、透過電子顕微鏡 (TEM: Transmission Electron Microscope) が用いられています。しかし、カメラなどの光学機器と異なり、電子顕微鏡ではレンズの収差を取り除くことができず、nm以下の微細構造を観察することが困難でした。近年、収差補正の技術が格段に進歩し、ビーム径を0.07nmまで絞ることが可能になりました。これにより、サブnmサイズの物質を観察できる収差補正型TEMが開発されました。

この電子顕微鏡を用いてHAADF像

(High Angle Annular Dark Field image: 高角度散乱暗視野像) を観察すると、電子の散乱能の違いから原子1個1個の状態の違いを見分けることが可能になります。

収差補正型 TEM による原子の観察例

図1に、GaAs基板上的GaAs/GaAlAs超格子薄膜についての収差補正型TEMによる観察例を示します。GaAsとGaAlAsとの原子配列は同一であるため、従来のTEM像ではGaAs層とGaAlAs層との違いが認められなかったのに対し、HAADF像では、GaAs層とGaAlAs層とをコントラストの違いで見分けられるだけでなく、Ga-AsとAl-Asとの最近接原子の違いも明瞭に区別することができます。すなわち、電子散乱能の小さいAlが暗く、Gaが明るく観察されています。

当社では、原子レベルの観察が可能な収差補正型TEMを用いた受託分析を2010年に開始しました。数nmの多層膜構造、異種材料の界面生成物相、結晶粒界解析など、ナノスケールで制御する様々な材料の開発に、大きな威力を発揮しています。このような新しい材料解析技術をタイムリーにご提供することで、お客様の研究開発のお手伝いをさせていただきます。

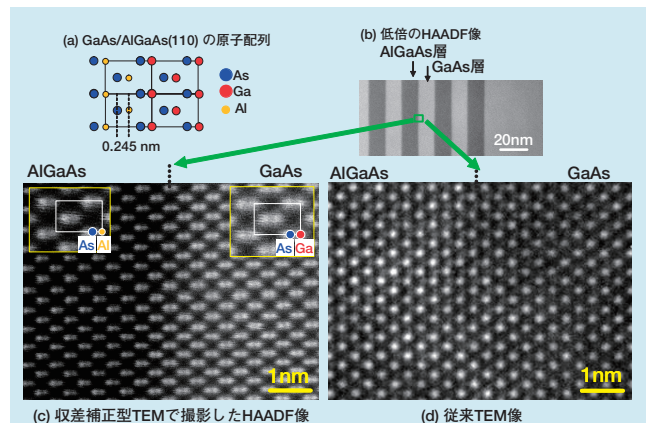


図1 収差補正型TEMで撮影したGaAs/AlGaAs超格子薄膜断面観察 (a) GaAs/AlGaAsの原子配列, (b)低倍のHAADF像, (c)収差補正型TEMで撮影したHAADF像, (d)従来TEM像

特殊環境下での腐食試験

～高温高压オートクレーブ腐食試験機～
知多事業部 工程分析部 秦 誠
m-hata@jfe-tec.co.jp

はじめに

石油や天然ガスを採掘する油井は、浅井戸の枯渇に伴う深井戸化、すなわち高温・高压の腐食環境へとシフトしており、炭酸ガスや硫化水素ガスを含む苛酷な雰囲気下で使用可能な油井鋼管、ラインパイプ用材料の開発が重要な課題となっています。また、近年地中への二酸化炭素の圧入により石油産出量を増加させる技術（CO₂インジェクション）や地球温暖化の原因である二酸化炭素を回収・貯留する技術が注目されていますが、そこで使用される材料にも油井管と同様の耐食性が求められています。

装置の特徴

新たに導入したオートクレーブ腐食試験機を写真に、主な仕様を表に示します。圧力70MPa（国内最高クラス）、温度250℃までの油井環境を再現し、腐食減量試験や応力腐食割れ試験によ

り材料の耐食性を評価することができます。本装置には内容積約10リットルの試験槽が備わっており一度に多数の試験片をセットできるため、材料の研究開発期間の短縮が可能となります。また、試験槽の下部に備えた攪拌機により内容液を流動させた状態でテスト材の耐食性を評価することができる様になっています。

また実油井では、炭酸ガスや硫化水素ガスに加え有機酸、塩などが共存している場合が一般的ですが、これらの

因子を加味した環境を再現することもできます。

適用分野

炭酸ガスあるいは硫化水素ガスが含まれる苛酷な環境下で使われる油井管の開発、実油井への適応性評価に加え、以下の分野での材料評価にも活用が期待されます。

- ・自動車のエンジン部等高温に曝される有機化合物やカーボン樹脂複合材料等の高分子材料
- ・高温高压プラントに使用される材料



写真 オートクレーブ腐食試験機

表 オートクレーブ腐食試験機的主要仕様

最高圧力	70MPa
最高温度	250℃
容器寸法	内径160mm × 深さ490mm (内容積：9.8 リットル)
攪拌	最大 500rpm
試験数量	腐食減量試験 (クーボン試験片：8枚 / 槽) 応力腐食割れ試験 (4点曲げ試験片：12枚 / 槽)

高速圧潰試験

～変形速度一定の条件下で行う
高速衝突性能評価～

ソリューション本部(西日本) 材料評価部 海津 享
s-kaizu@jfe-tec.co.jp

はじめに

近年、自動車分野での燃費向上のための車体軽量化（高張力鋼板を使用することによる部品の薄肉化）と搭乗者保護のための衝突安全性確保といった相反する課題を解決するため、部材の高速変形特性評価の重要性がますます高くなってきています。

試験機の特徴

今回、変形速度を一定に保ったまま圧潰試験を行うことができる装置についてご紹介いたします。(図1)

この試験機を使って取得する試験結果を数値解析モデルと比較することにより、より実現象に合致した部材設計が可能です。

また、当試験機では、最大14m/s（約50km/h）、常用11m/s（約40km/h）の高速で圧潰することができます。最大

変位ストロークは140mm、最大荷重は500kNであり、大型構造物も試験することができます。さらに試験治具を工夫することにより、様々な構造部品を圧潰することができ、衝突モードを変化させることも可能です。また、冷却装置を備えており、-60℃という寒冷地を想定した試験にも対応できます。得られるデータとしては、図2に示すように、変位ストローク（材料変位量）に対する崩壊荷重と吸収

エネルギーであり、部材が高速で変形していく過程の材料の強度変化およびその際に部材が吸収するエネルギー量を求めることができます。さらに、高速度ビデオカメラを備えており、高速変形時の崩壊過程を詳細に観察することができます。

高速変形（圧潰）試験機は、以上の様な特徴を有していますので、お客様の構造部品の衝突現象解析・評価などのご要望に十分お応えできます。



図1 高速変形（圧潰）試験機

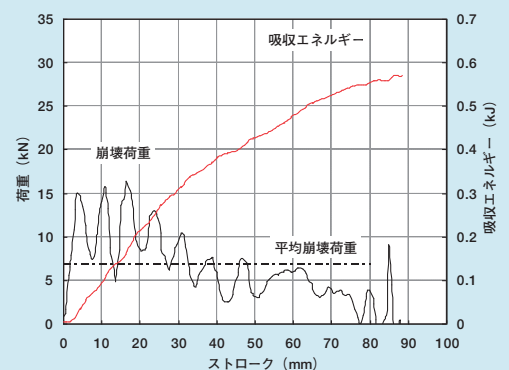


図2 圧潰試験結果の例

高性能赤外線カメラ 測定技術(3)

～超音波加振欠陥検出装置～

計測技術本部 光波センシング部 渋谷 清
k-shibuya@jfe-tec.co.jp

超音波加振法

超音波加振は熱波動を与える一つの手段で、測定対象物に数十kHzの超音波振動を加えて欠陥部を発熱させることができます。この時に生ずる発熱量は非常に小さいので超音波の出力を周期的に変動させ、周期同調しない熱的外乱を削除するロックイン処理をし、S/N比を向上させて熱的特異点を捉えます。

積極的に熱波動を与えて熱的特異点を観察するアクティブ法は、撮影速度の速い量子型撮像素子を搭載した高性能赤外線カメラの特性を利用したものです。

発熱原理

部品のクラックや勘合不良部に超音波振動を与えると接触2面間で打撃や摩擦による発熱が生じます。また僅かながら熱弾性効果による吸発熱も周期的に生じているので、熱弾性係数に関

わる物性(密度、断熱比熱、線膨張係数)に差があれば発熱むらが生じ、材質異常も検知できます。しかし、鋳物や溶接部などに発生する空孔欠陥には接触する2面がなく、この手法は適用できません。すなわち超音波加振欠陥検出には欠陥の種類による適・不適があることには注意を要します。

検出装置構成

図1に超音波加振欠陥検出装置の加振部を示します。測定対象物はエアシリンダーなどにより超音波ホーンと圧着されて加振されます。超音波の出

力は関数発生器からの信号で制御されて波動状に測定対象物に与えられます。関数発生器からの信号は赤外線カメラにも同期して取込まれ、S/N比を向上させるロックイン処理に利用されます。

測定実施例

図2に電気部品の欠陥を測定した実施例を示します。両端下部付近に発熱領域が見られ、クラック性の欠陥があることが分かります。またやや発熱むらが生じており、物性値のばらつきも検出されました。

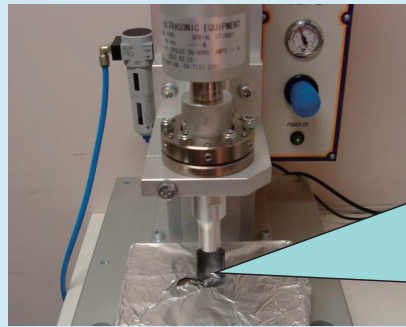


図1 超音波加振欠陥検出装置の加振部

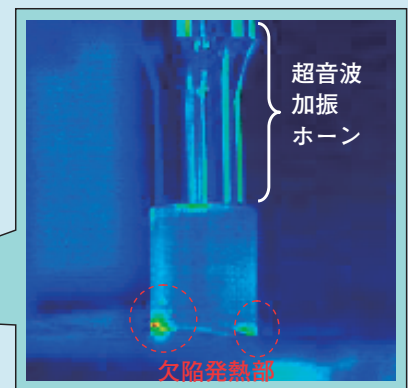


図2 測定実施例

お問い合わせ先

【営業本部】

【営業総括部】

TEL:03-5821-6811 FAX:03-5821-6855

【東京営業所】

TEL:03-5821-6811 FAX:03-5821-6855

千葉支所

TEL:043-262-2313 FAX:043-262-2199

川崎支所

TEL:044-322-6208 FAX:044-322-6528

【名古屋営業所】

TEL:052-561-8630 FAX:052-561-3374

知多支所

TEL:0569-24-2880 FAX:0569-24-2990

【大阪営業所】

TEL:06-6459-1093 FAX:06-6459-1099

神戸支所

TEL:078-304-5722 FAX:078-304-5723

倉敷支所

TEL:086-447-4621 FAX:086-447-4618

福山支所

TEL:084-945-4137 FAX:084-945-3989

【九州営業所】

TEL:092-482-2261 FAX:092-482-2262

【土壌環境部】

営業グループ

TEL:044-322-6537 FAX:044-322-6528

大阪グループ

TEL:06-6459-1087 FAX:06-6459-1099

【ソリューション本部(千葉)】

TEL:043-262-2313 FAX:043-262-2199

【ソリューション本部(川崎)】

TEL:044-322-6208 FAX:044-322-6528

【ソリューション本部(西日本)】

倉敷 TEL:086-447-4621 FAX:086-447-4618

福山 TEL:084-945-4137 FAX:084-945-3989

【計測技術本部】

千葉 TEL:043-262-2014 FAX:043-262-2665

京浜 TEL:044-322-6183 FAX:044-322-6529

【ビジネスコンサルティング本部】

東京 TEL:03-3510-3384 FAX:03-3510-3476

千葉 TEL:043-262-4175 FAX:043-262-2986

京浜 TEL:044-322-6429 FAX:044-322-6520

詳しくは、当社ホームページで <http://www.jfe-tec.co.jp>

◆このパンフレットの送付中止、宛名変更は jfe-tec-news@jfe-tec.co.jp へご連絡ください

JFE-TEC News <2011>

No.28

2011年7月発行

発行人/高野 茂

発行所/JFEテクノリサーチ株式会社 営業統括部

〒111-0051 東京都台東区蔵前2-17-4 (JFE蔵前ビル3F)

Tel: 03 - 5821 - 6811

©JFE Techno-Research Corporation 2011