

炭酸カルシウムを用いた接着層の非破壊的水没履歴の検出手法

倉橋直也*¹

谷田幸宏*²

岡田修平*³

【要 旨】

炭酸カルシウムの結晶形の一つであるヴァテライトの水との接触による結晶転移とテラヘルツイメージングを組み合わせることで非破壊的な接着層の水没履歴検出手法となり得ることを筆者らは見出した。本報では、その実用可能性を示すため、ヴァテライト粉体について X 線回折及びテラヘルツ分光による分析と高湿度環境保持試験を実施したほか、接着剤にヴァテライトを混合した接着試験片を水没させてテラヘルツイメージングを実施した。その結果、水との接触によりヴァテライトがカルサイトに結晶転移する過程をテラヘルツスペクトルで捉えられることが分かり、本研究の試験条件においては空気中の湿気に起因したヴァテライトの結晶転移は確認されなかった。また、ヴァテライトをマーカーとして用いることでテラヘルツイメージングから接着層の水との接触履歴と侵入経路を非破壊的に可視化できることを示した。

1 緒言

地球温暖化が社会的な課題となったことで、様々な分野で軽量化の重要性が年々高まっている。そのため、金属材料に対して比重の小さな高分子材料の適用範囲が拡大しており、同時にこれらの部材の接合方法に関しても金属製のねじやボルトを用いた機械的接合から、条件が許す場合にはより軽量化に資する接着による接合が検討されるケースも増えている¹⁾。しかしながら、このような用途に用いられる接着剤は高分子が主成分となることから水分や紫外線といった長期的な使用に伴う環境暴露により経年劣化することが課題であり、特に水分との接触による加水分解は接着性能の顕著な低下をもたらす要因として認識されている^{2), 3)}。

現状では、被着材の剥離や接着端面を露出させ

て赤外・ラマン分光等で水分による接着層への影響を直接的に評価する手法^{1), 4)}のほか、超音波や X 線を用いて減衰量の変化から接着層の変性などを間接的に観察する手法^{5), 6)}が行われているが、対象物の破壊を要する、もしくは取得したデータの解釈に難度の高さを抱えており、非破壊かつ明瞭に水分と接着層の接触履歴を明らかにするような評価手法が依然として求められている。

ここで、テラヘルツ光はおおよそ 0.1~10THz までの周波数を持つ電磁波とされており^{7), 8)}、高分子や紙といった非電導性物質への透過性が高いことを特徴としている。この特徴に加え、X 線に比して低エネルギーのため人体への被ばくリスクが無い⁸⁾ことから、これまでに見られなかった新たなアプリケーションが多様に提案されている。例えば、歴史的な壁画等の顔料に隠された層構造の可視化⁹⁾や封筒内に隠された薬物の判別¹⁰⁾、空港などでの保安用ボディスキャナー¹¹⁾として利用または開発されている事例が知られており、非電導性の物質に囲まれた空間に含まれる物質の識別にテラヘ

* 1 基盤技術課 主任研究員

* 2 基盤技術課 主任

* 3 横河電機株式会社

ルツ光は力を発揮している。

近年、筆者らの研究グループの一人である岡田が炭酸カルシウム (CaCO₃) の結晶形の一つであるヴァテライトが、水分との接触によりカルサイトに結晶転移する際にテラヘルツ領域での吸収が増加することを見出した。そこで、我々はこの現象を基にヴァテライトを接着層の非破壊的な水没履歴検出マーカーとして応用することに着想し、本手法の原理的な部分に関しては既に報告したところである¹²⁾。すなわち、予めヴァテライトを混合した接着剤で非電導性高分子による被着材を接着し、その後に水分と接触した部位においてカルサイトへの結晶転移が生じ、これをテラヘルツイメージングで捉えることで接着層が水分と接触した履歴を非破壊的に可視化することができる。

本報では、ヴァテライトの接着層における非破壊的な水没履歴検出マーカーとしての実用可能性を示す観点から種々の検討を行ったので報告する。

2 使用材料

本研究で使用したヴァテライトは、以下の手順により合成した。まず、44g の塩化カルシウムと 42.4g の炭酸ナトリウムをそれぞれ 400ml の脱イオン水に水溶させたものを準備し、双方を室温環境で 30 分間攪拌混合した。次に、この反応液について減圧濾過を行うことで析出物を分離し、減圧環境下で 40°C 12 時間乾燥させることで試験に供するヴァテライトを得た。併せて、比較対象材としてカルサイト (和光純薬工業製) を別途準備した。

接着試験片の被着材には非電導性の汎用ポリエチレン (PE)、接着剤には一液性変性シリコン接着剤 (信越化学工業製 KE45T) を用い、接着層の厚みを一定に保つスペーサーには球状ポリエチレン粒子 (Cospheric 社製 CPMS-0.96、粒子径 212-250 μm) を用いた。また、後述するテラヘルツ分光分析の際に粉体状のヴァテライトを担着させる基

材には汎用のセロテープ (3M 製) を用いた。

3 実験方法

3.1 粉体水没試験

粉体水没試験は、超純水 (milli-Q) を満たした容量 50ml のバイアル瓶に 0.4g ずつヴァテライト及びカルサイトの粉体を入れたものを準備し、30°C に保持した恒温水槽 (ヤマト科学製 BF-41) 中に浸漬した。その後、1、2、4、8、16、32、48、64 時間経過した時点でろ紙を用いて各粉体を回収し、槽内温度を 30°C に設定した強制対流乾燥機 (アズワン製 SOFW-450) に 120 時間静置して乾燥させた。この水没操作により得られた浸漬時間の異なるサンプルについて走査型電子顕微鏡 (日本電子製 JSM-7100F) を用いた微視観察と X 線回折分析装置 (リガク製 RINT-Ultima III) による回折ピークの測定、テラヘルツ分光測定装置 (アドバンテス製 TAS7500TS) を用いて透過スペクトルを測定した。走査電子顕微鏡の観察条件は加速電圧 15kV、観察倍率を 6000 倍とし、X 線回折の測定条件は管電圧 40kV、管電流 30mA、サンプリング角を 0.02deg.、スキャン角度は 20~40deg.、スキャン速度を 10deg./min とした。また、テラヘルツスペクトルの測定にあたっては乾燥空気中の雰囲気中で周波数分解能を 7.6GHz、積算回数を 8192 回に設定して行った。

3.2 高湿度環境保管試験

高湿度環境保管試験は、恒温恒湿槽 (東京理化学器械製 KCL-2000A) を用いて 30°C 70%Rh の高湿度環境中にヴァテライト及びカルサイトを 1500 時間保持し、8、64、1500 時間経過した時点で同一の試料についてテラヘルツ分光測定装置を用いて透過率を測定した。テラヘルツスペクトルの測定条件は 2.1 節と同様とした。

3. 3 接着試験片の水没試験

接着試験片は、25mm×100mm に切り出した厚み3mm のPE 板 2 枚をアセトンで表面を十分に脱脂してから、専用治具を用いて接着面が 20mm×25mm となるように接着し、7 日間室内に静置することで接着剤を完全に硬化させて図 1 のとおり作成した。このとき、接着剤にはヴァテライトを混合したものを準備し、配合はシリコン接着剤 85wt%、スパーサー6.7wt%、ヴァテライトを 8.3wt% とした。

水没試験は、接着試験片を超純水を満たした 1L のバイアル瓶に密封し、恒温水槽中に浸漬した。その後、8、40、80、160 時間が経過した時点で試験片を取り出し、槽内温度を 30°C に設定した強制対流乾燥機に 120 時間静置して完全に乾燥させてからテラヘルツ分光測定装置を用いて接着面のイメージングを実施した。イメージングは、周波数分解能 7.6GHz、積算回数 128 回、スキャンピッチ (X/Y) 0.8mm に条件を設定し、水没前の接着試験片を基準として同じ位置における差分イメージを取得した。

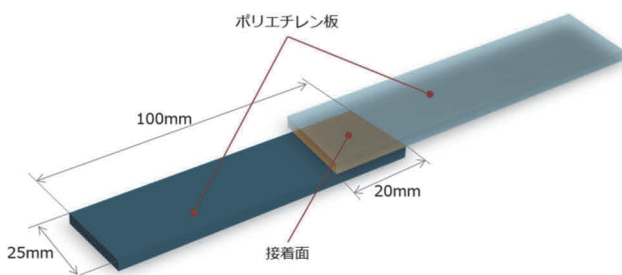


図 1 接着試験片の形状

4 結果及び考察

4. 1 水没に伴うヴァテライトの結晶転移

図 2 にヴァテライト及びカルサイトの粉体について水没前のものと 16 時間及び 64 時間水没したものを観察した結果を示す。図より、水没前のカルサイトは不定形の多面体であるのに対して、ヴァ

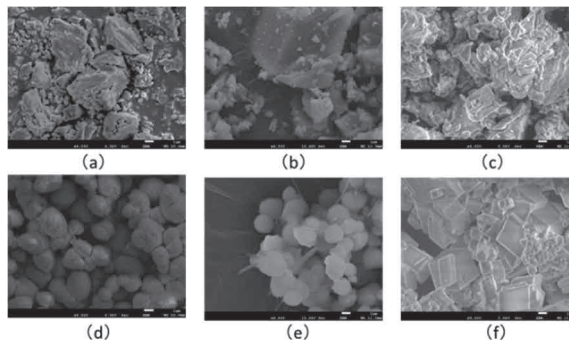


図 2 水没時間の経過に伴うカルサイト及びヴァテライトの形状変化 (6000 倍)

– (a) カルサイト、(b) 水没 16 時間経過後のカルサイト、(c) 水没 64 時間経過後のカルサイト、(d) ヴァテライト、(e) 水没 16 時間経過後のヴァテライト、(f) 水没 64 時間経過後のヴァテライト

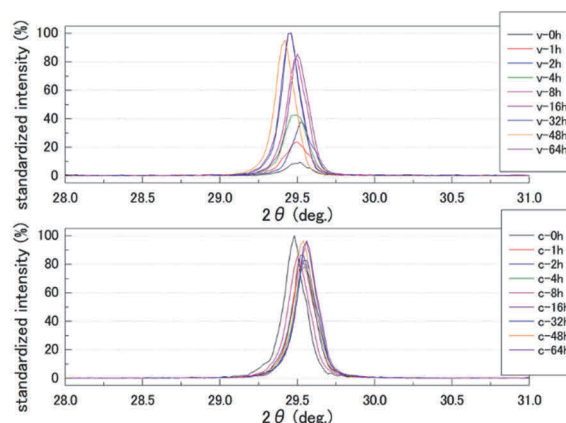


図 3 カルサイト及びヴァテライトの X 線回折ピーク

(上段) ヴァテライト、(下段) カルサイト

テライトは多孔質の球状であることが分かり、この両者の初期形状の相違はそれぞれの製造プロセスに由来する違いが出たものと考えられる。次に、水没時間による形状変化に注目すると、カルサイトの形状に大きな変化は見られないが、ヴァテライトについては 16 時間経過した時点で表面の多孔質構造が消失し、64 時間経過した時点で当初の形状から大きく異なる立方体状に変化している。ここで、炭酸カルシウムが結晶転移を起こす際には、

転移の過程や転移環境の相違により様々な形状を呈することが知られている^{13, 14)}。これを踏まえ、この微視観察でヴァテライトに見られた水没に伴う形状変化は、カルサイトに結晶転移したことで生じたものと考えられる。そこで、この形状変化が水没によるヴァテライトの結晶転移によるものかを確認するため、X線回折によりカルサイトが固有のピークを示す回折角を対象として測定した。その結果を図3に示す。なお、図の整理にあたり縦軸にはそれぞれの最大強度を100として規格化した回折強度を用いた。図より、ヴァテライトは水没時間の経過に伴ってカルサイトへの結晶転移を示すピークの強度が徐々に増加することが分かる。一方で、カルサイトについては水没時間の経過に伴うピーク強度の変化はほぼ見られず、水没によって結晶状態が変化していないことを示している。このように微視観察とX線回折の結果から、結晶の形状は異なるものの水分との接触により本研究で使用したヴァテライトがカルサイトへと結晶転移することが確認できた。

4.2 ヴァテライトの結晶転移がテラヘルツスペクトルに及ぼす影響

Bawuahらは炭酸カルシウムの結晶形のうちカルサイトとアラゴナイトについてテラヘルツ領域において吸収スペクトルが異なり、その判別が可能であることを報告している¹⁵⁾。このことはカルサイトとヴァテライトについても、テラヘルツスペクトルにより両者を判別できる可能性を示唆している。そこで、水没させたヴァテライトについてテラヘルツスペクトルを測定し図4に整理した。図より、ヴァテライトを水没することで3.2THz近傍を中心とする吸収のピークが生じ、水没時間の経過とともに吸収のピークが大きくなること分かる。一方、カルサイトは元より3.2THz近傍を中心とする吸収ピークを持ち、水没時間に関わらず

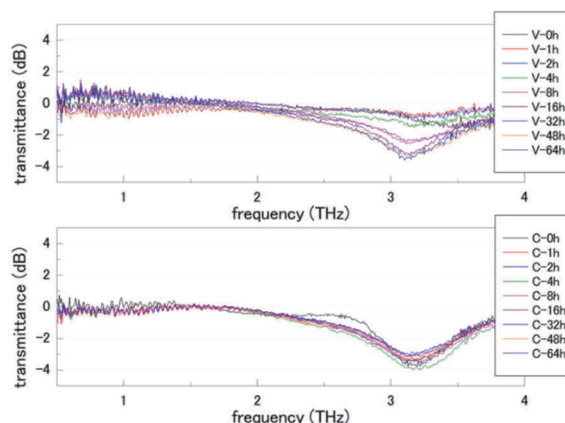


図4 カルサイト及びヴァテライトのテラヘルツスペクトル

(上段) ヴァテライト、(下段) カルサイト

ピークはほぼ変動しない。すなわち、この結果はテラヘルツ領域においてヴァテライトとカルサイトの判別が可能であることを意味しているほか、3.2THz近傍におけるピーク高さからヴァテライトの結晶転移の状態についても把握できる可能性をあらわしている。

そこで、図3の29~30deg.で区間平均したピークについて水没時間を横軸として整理したものを図5に、図4の3.2THz近傍を中心とする吸収ピークを同じく水没時間を横軸として整理したものを図6に示す。両図を見比べると、カルサイトにはいずれも水没時間の経過に伴う変化は生じないが、ヴァテライトは水没から初期の段階で急激に変化したのちに、一定時間経過後にカルサイトと同じレベルで安定しており、X線回折とテラヘルツのピークの変化は一致した傾向を持つことが分かる。このことは、テラヘルツスペクトルの3.2THz近傍を中心とするピーク変化が、ヴァテライトのカルサイトへの結晶転移を反映したものであることを裏付けており、加えてヴァテライトの結晶転移が水没時間と強く相関することが明らかとなった。

以上のことは、水との接触に起因するヴァテライトの結晶転移の経時的な変化をテラヘルツスペ

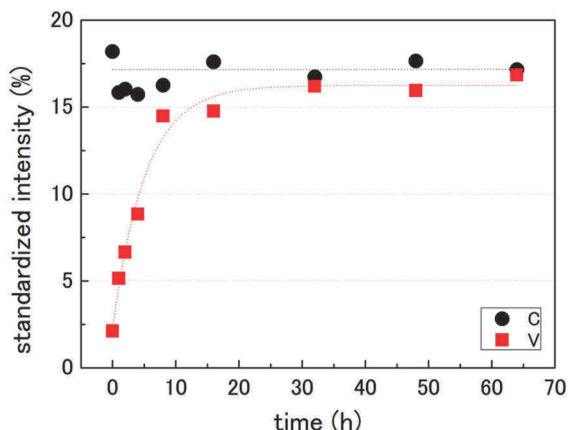


図5 カルサイト及びヴァテライトの 29~30deg. におけるX線回折の平均ピーク高さ和水没時間との関係

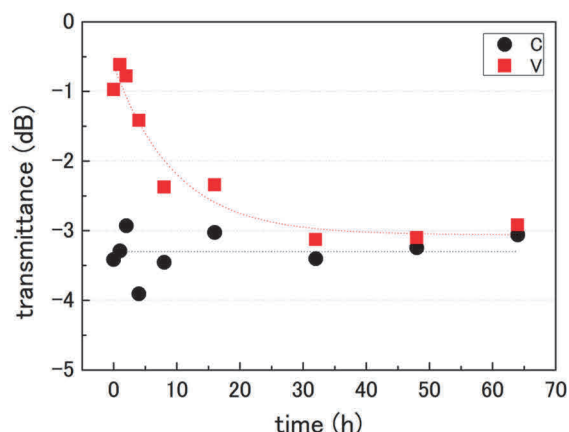


図6 カルサイト及びヴァテライトの 3.2THz におけるテラヘルツスペクトルの吸収ピークと水没時間との関係

クトルの 3.2THz 近傍を中心とする吸収ピークに基づいて評価する手法について原理的な妥当性を与えるものと考えられる。

4. 3 外気湿度がヴァテライトの結晶転移に及ぼす影響

図7に30°C70%Rhの環境中に1500時間保持したヴァテライトについて保持前と微視像を比較したものを示す。図のとおり高湿度環境に保持しても図2に示した水没した場合は異なり形状は保持の前後で変化していないことが分かる。

次に、高湿度で保持したヴァテライトについて

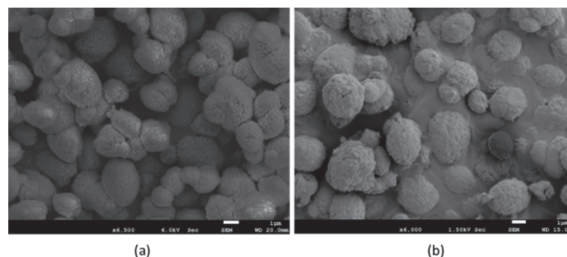


図7 高湿度保管した後のヴァテライトのSEM像
- (a) ヴァテライト (図2(d)を再掲)、
(b) 1500時間の高湿度保持したヴァテライト

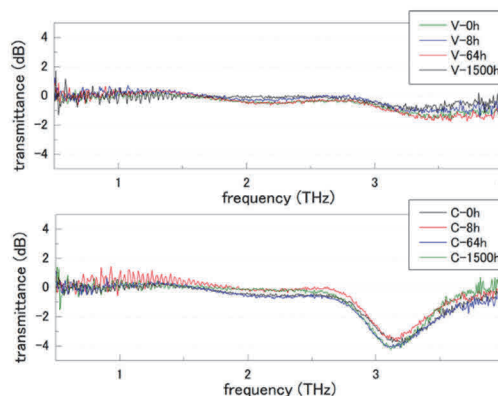


図8 高湿度保持したヴァテライトのテラヘルツスペクトル

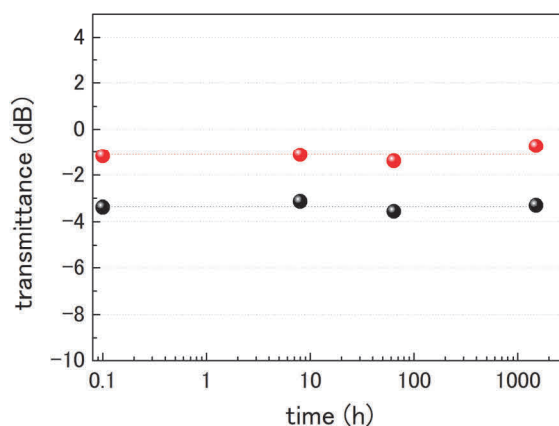


図9 高湿度保持したヴァテライトの 3.2THz における吸収ピークの経時変化

結晶転移の有無を確認するためテラヘルツスペクトルを測定した結果を図8に示す。図より、ヴァテライトでは保持時間に関わらずカルサイトへの結晶転移を示す 3.2THz 近傍を中心とするピークは

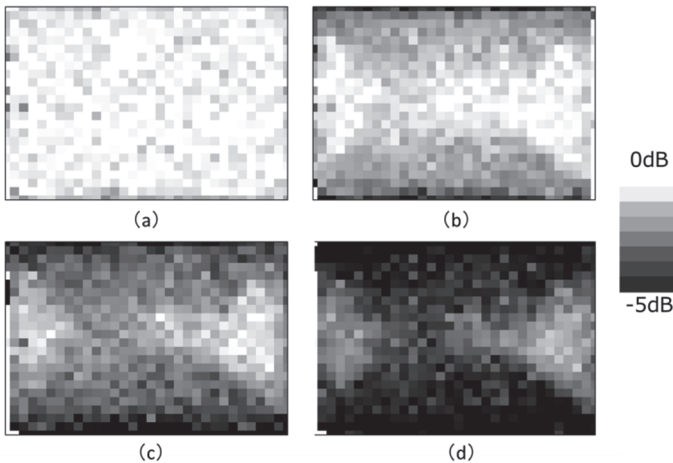


図10 ヴァテライトを接着層に含む接着試験片のテラヘルツイメージ
 - (a) 8時間水没後、(b) 40時間水没後、
 (c) 80時間水没後、(d) 160時間水没後

生じておらず、高湿度環境下では結晶転移が進んでいないことが分かる。同様に、カルサイトにも保持時間に関わらず 3.2THz 近傍のピークに変動する様子は見られない。そこで、ヴァテライトとカルサイトについて一例として 3.27THz における透過率と保持時間を整理したものを図 9 に示す。図からも明らかなように保持時間が経過しても結晶転移を示す変化は生じておらず、本研究で実施した試験条件ではヴァテライトの結晶転移に空気中の湿度が影響しないことが確認できた。

これらのことから、一般的な室内環境におけるヴァテライトの短期間の保管や、接着剤と混合処理をする際に空気中の湿気と接触する程度では不意の結晶転移は生じないものと考えられ、水没検出マーカーとして利用する際に想定される湿気への暴露はその検出能に影響しないと推察できる。

4. 4 テラヘルツイメージングによる水没プロセスの検出

ヴァテライトを水没履歴検出マーカーとして含接着試験片について水没前の試験片を基準として

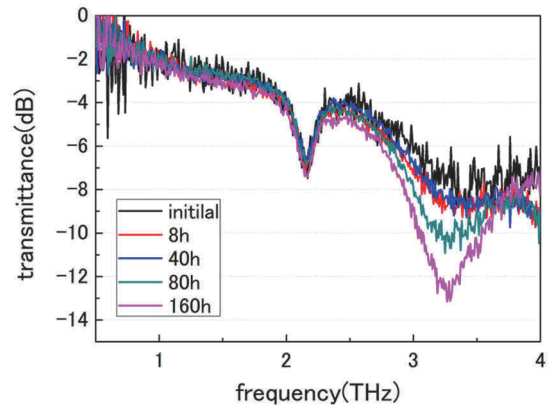


図11 接着接合面中央部のテラヘルツスペクトル

差分を取ったテラヘルツイメージングの結果を図 10 に示す。なお、本図で示したイメージングは試験片を破壊することなく取得したものである。図より、水没時間の経過に伴って透過率が低くなったことを示すグレーの領域が増加し、特に水没時間が 40 時間経過したものから明確に試験片長手方向の接合端面から水分が侵入したことを示している。さらに、水没時間が経過することで接着面の中央部にまでくさび状に水分が侵入した様子を見ることができる。続いて、図 11 に今回イメージングを取得した接着接合面中央部におけるテラヘルツスペクトルを示す。図のとおり、水分との接触によりヴァテライトが結晶転移したことを示す 3.2THz 近傍を中心とするピークが水没時間の経過とともに大きくなるのが分かり、イメージングにより得られた像の変化が水分との接触によるヴァテライトの結晶転移により生じたことを裏付けている。

このようにヴァテライトを接着剤に予め混合しておくことで接着層が水と接触した履歴を非破壊的に検出するマーカーとして機能させることができることが分かったほか、水没履歴のみならず接着層への水分の侵入経路についても可視的に取り扱うことができる点も本手法の優れた点であると言える。

5 結言

本研究では、水分との接触により炭酸カルシウムの結晶形の一つであるヴァテライトがカルサイトに結晶転移する際に、テラヘルツ領域における吸収が増加する現象を利用した接着層の非破壊水没履歴検出マーカーとしての実用可能性について種々の検討を行ったところ以下に示す知見を得た。

① X線回折による分析からヴァテライトは水没時間の経過に伴ってカルサイトに結晶転移していくことを確認した。ヴァテライトからカルサイトへの結晶形の転移状態は、テラヘルツスペクトルの3.2THz近傍を中心とするピークに反映されることが分かり、そのピーク高さと結晶転移の状態は相関する。

② 本研究で実施した条件において高湿度環境に起因したヴァテライトの結晶転移が生じないことが分かり、一般的な室内環境で短期間の保管を行う場合や接着剤と混合する際の外気中の湿気との接触程度では水没検出マーカーとしての検出能には影響しない。

③ ヴァテライトを接着剤に予め混合することで接着層に水が接触した履歴を非破壊的に検出するマーカーとして機能させることができる。また、水没履歴の検出だけでなく接着層への水分の侵入経路も可視的に取り扱うことができる。

(参考文献)

- 1) 大庭 敏之, 日本接着学会誌, vol. 49, No. 7, pp260-266
- 2) 氷室 雄也ほか, 自動車技術論文集, vol. 43, no. 2, pp543-548
- 3) 三刀 基, 日本ゴム協会誌, vol. 65, no. 2, pp119-126,
- 4) 扇 寛, 溶接学会誌, vol. 56, no. 2, pp91-98
- 5) 杉山 拓史ほか, Dynamic & Design Conference 2010
- 6) 田中 孝ほか, 木材学会誌, vol. 61, no. 5, pp308-315
- 7) 佐藤 晴実, 日本接着学会誌, vol. 54, no. 10, pp381-388
- 8) 川瀬 晃道ほか, 応用物理, vol. 79, no. 8, pp697-699
- 9) 犬塚 将英ほか, 映像情報メディア学会誌, vol. 71, no. 3, pp235-239
- 10) 西澤 潤一, テラヘルツ波の基礎と応用, 工業調査会
- 11) 大谷 知行, 表面技術, vol. 72, no. 8, pp429-432
- 12) Shuhei Okada et.al, ACS Omega, 2023 (投稿中)
- 13) 田中 宏一, 無機マテリアル, vol. 2, no. 258, pp365-369
- 14) 杉原 久夫, 日本接着学会誌, vol. 39, no. 4, pp157-162
- 15) Bawuah.P et.al, Optical Review, vol.21, no. 3, pp373-377