

レーザー粉末床溶融結合法により作製された Al-Mg-Sc 合金の 密度と時効硬化挙動に及ぼす造形条件の影響

宮内 創

時効熱処理により高強度化することを特徴とする Al-Mg-Sc 系合金を、レーザー粉末床溶融結合法により積層造形し、造形条件が造形体の密度や時効硬化挙動へ及ぼす影響を調べ、機械的性質についても評価した。造形体の相対密度は、投入エネルギー密度の増加および繰り返しビーム走査の追加とともに上昇し、約 99%まで緻密化した造形体が得られた。造形体の硬さは、325°C で 4h の時効処理を施すとピーク硬度に達するが、投入エネルギー密度を大きくし、繰り返しビーム走査を加えるほど、ピーク硬度は低下することがわかった。ピーク時効処理した造形体を引張試験した結果、引張強さが 500 MPa を上回る、極めて高強度な機械的性質が得られた。

1 緒言

レーザー粉末床溶融結合法 (Laser Powder Bed Fusion: L-PBF 法) は、金属粉末を材料とする積層造形法 (Additive Manufacturing: AM) の一つである。L-PBF 法では、造形用基板上に材料粉末を敷き、目的形状の二次元スライスデータに基づいてレーザーを走査し、1 層ずつ選択的に溶融凝固させる工程を繰り返すことで、目的形状どおりの造形体を得る。L-PBF 法のような AM は、多品種少量品や試作品の製作に適するだけでなく、複雑形状品や難成形材料などの、従来にない高付加価値品を生み出すものづくり手法として注目されている。とりわけ、軽量なアルミニウム合金粉末を材料とする AM 製品は、環境負荷低減につながる高比強度構造部材としての活用が期待されている。

我々はこれまで、金属 AM 用アルミニウム合金として最も広く用いられている Al-10%Si-0.4%Mg (AlSi10Mg) 合金を対象として、L-PBF 造形プロセスの構築¹⁾ や形状付与および硬質の SiC 粒子を添加した金属基複合材料創成²⁾ などに取り組んできた。一方で最近、AlSi10Mg よりも高い比強度が得られる合金の開発が活発に試みられている。本研究では、造形後の時効熱処理により高強度化することを特徴とする、Al-Mg-Sc 系合金に注目した。Al-Mg-Sc 系合金造形体の金属組織や機械的性質に関しては既にいくつかの報告があるが³⁻⁵⁾、造形条件の影響や時効硬化挙動はさらに体系的に検討する必要がある。装置その他の環境によっても異なる。そこで本報告では、従来よりも高比強度なアルミニウム AM 製品製造のためのプロセス構築に加え、組織制御や複合材料化に展開することも目的とし、Al-Mg-Sc 系合金を種々の条件で造形したときの造形体密度や時効硬化挙動への影響を調べ、機械的性質についても評価した。

2 実験方法

材料粉末として、球状の Al-Mg-Sc (Al-4.7 mass%Mg-0.78 mass%Sc) ガスアトマイズ粉末 (東洋アルミニウム (株) 製、平均粒径 (D_{50}) 48 μm)

を用いた。試験片の造形には、ファイバレーザ (最大出力 500 W、波長 1070 nm) を搭載した L-PBF 方式の金属積層造形装置 (赤澤機械 (株) 製) を用いた。密度、金属組織および硬さの評価用試験片は 10 mm (X) \times 10 mm (Y) の直方体とし、A5052 アルミニウム合金製基板上に高さ 7.5 mm (Z) まで積層させた。ビーム走査パターンは矩形とし、1 層毎に走査方向を 90° 回転させた。本報告では、**図 1** に示すとおり、層毎に 1 回のみビーム走査して作製した造形体を Single Scan (SS) 材と呼称し、90° 回転させたビーム再走査を 1 回加え計 2 回ずつ走査して作製した造形体を Double Scan (DS) 材と呼称する。雰囲気ガスにはアルゴンを用い、造形中のチャンバ内酸素濃度を 0.1% 以下に保持した。造形条件は、**表 1** に示すとおり、レーザー出力および走査ピッチ、積層厚さを一定とし、走査速度を変化させることで、単位体積あたりに投入されるエネルギー密度を制御した。

作製した造形体に対し、真密度を 2.67 g/cm³ とした⁵⁾ 相対密度をアルキメデス法により測定した。また、造形体の化学成分を、蛍光 X 線分析装置を用いて評価した。金属組織観察は、積層方向に平行な断面を鏡面まで機械研磨した後、フッ酸-硝酸-塩酸水溶液 (Keller 試薬) にてエッチングし、光学顕微鏡にて微分干渉観察を行った。硬さの評価は、組織観察と同じ断面にて、ピッカース硬度試験 (HV0.3) による 5 点の測定値を平均した。引張試験片は、**図 2** に示すように、直方体 (3 mm \times 25 mm \times 25 mm) を造形し、引張方向が積層方向と垂直 (Y) および平行 (Z) となるように、平行部長さ 11 mm (標点距離 10 mm)、平行部幅 4 mm \times 厚さ 3 mm のダンベル状にワイヤ放電加工して作製した。引張速度は 1 mm/min とし、引張強さ、0.2% 耐力および破断伸びを求めた。0.2% 耐力は、試験片平行部に歪ゲージを貼り付けて取得した公称応力-公称ひずみ曲線から測定した。引張試験片の数量は、Y 方向、Z 方向それぞれ 8 本ずつ作製して試験した。造形体の時効熱処理は、造形後の試験片を溶体化処理せず直接、325°C の大気炉

中で2~8h加熱保持(2h毎に取り出して評価)した。

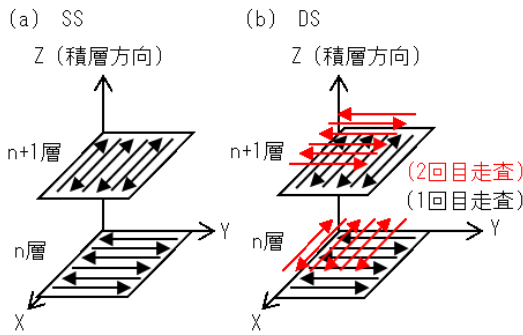


図1 ビーム走査方法の模式図

表1 造形条件

レーザ出力 P	400 W
XY 走査速度 v	359~2540 mm/sec
XY 走査ピッチ s	0.15 mm
積層ピッチ t	0.03 mm
投入エネルギー密度 E_d	35~250 J/mm ³
$E_d=P/(s \cdot v \cdot t)$	
繰り返しビーム走査回数 n	1回(SS), 2回(DS)

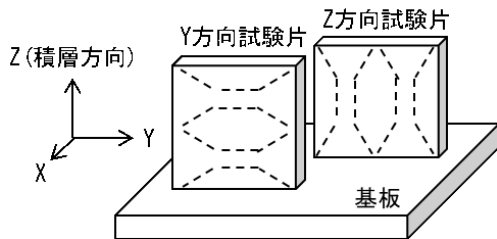


図2 引張試験片用造形体の模式図

3 実験結果および考察

3.1 造形体の緻密化挙動

図3に、エネルギー密度およびビーム走査回数を変化させたときの、造形体の相対密度との関係を示す。相対密度は、投入エネルギー密度の増加(走査速度の低下)とともに概ね単調に上昇し、SS材は150 J/mm³以上、DS材は100 J/mm³以上では、約99%のまま変化が小さかった。SS材とDS材を比較すると、特に100 J/mm³以下の低エネルギー条件において、DS材の密度が顕著に高かった。これは、これまでに検討したAlSi10Mg合金など^{1,2)}と同様に、ビーム再走査により融合不良箇所や未熔融粉末が再熔融されることや、被ビーム走査面の平滑化により粉末供給が安定化する作用が現れたものと考えられる。150 J/mm³以上の条件では、SS材と比較したDS材の緻密化はほとんどみられなかった。結果として本報告の条件範囲では、造形体の相対密度は100%までは上昇せず、AlSi10Mg合金での最大値(約99.8%)¹⁾と比較しても小さかったため、造形体を緻密化させるための造形条件については、さらに検討を要する。

3.2 造形体の微視組織

造形体の断面の光学顕微鏡観察結果を、図4に

示す。いずれの造形体においても、ビーム走査に由来する鱗状の熔融凝固痕が観察された。熔融凝固痕の形態に注目すると、鱗の輪郭に相当する領域(熔融池境界を示す点線の辺縁部の、ざらついたコントラストの領域)が、高エネルギー条件になるほど拡大していた。この領域は、ビーム走査時の熱影響により、熔融池の周辺が組織変化したもの(熱影響部)であると推測され、DS材では、ビーム走査が繰り返されることによって、SS材よりも、全体に占める割合が多くなっている様相が観察された。なお、図4は4hの時効熱処理を施した後の観察結果であるが、時効処理前と比較しての組織変化は確認されなかった。

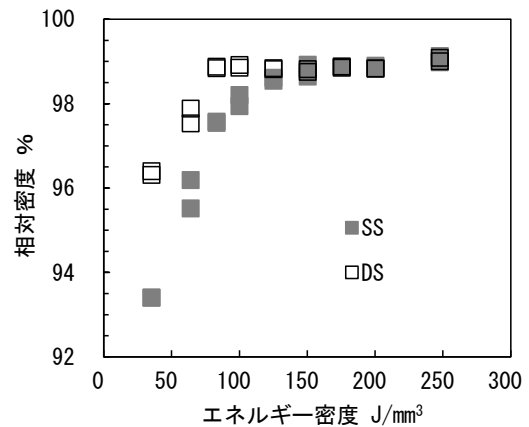


図3 造形体の相対密度と投入エネルギー密度およびビーム走査回数との関係

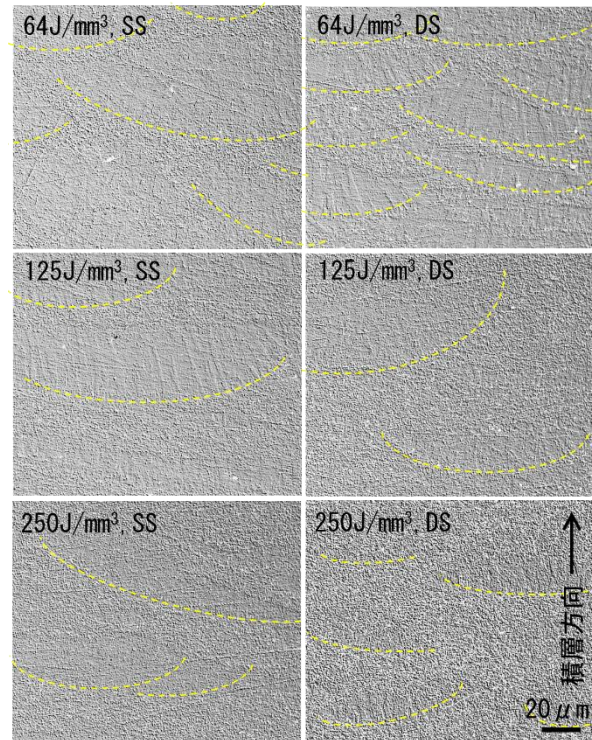


図4 造形体断面の光学顕微鏡組織写真

3.3 造形体の時効硬化挙動

図5(a)に、エネルギー密度およびビーム走査回数を変化させて作製した造形体の、325℃での時

効処理時間とビッカース硬さとの関係を示す。いずれの造形体も、造形直後の硬さは約 110HV であったものが、2h の処理で大幅に硬度上昇し、4h の処理でピーク硬度に達した。図 5 (b) は、4h の時効処理後のビッカース硬さに及ぼす造形条件の影響を詳細に調べた結果であるが、空隙が多いため硬度が低いと考えられる 35 J/mm³ の条件を除くと、投入エネルギー密度が大きく、繰り返し走査を加えた場合ほど、硬度は低下する傾向が認められた。

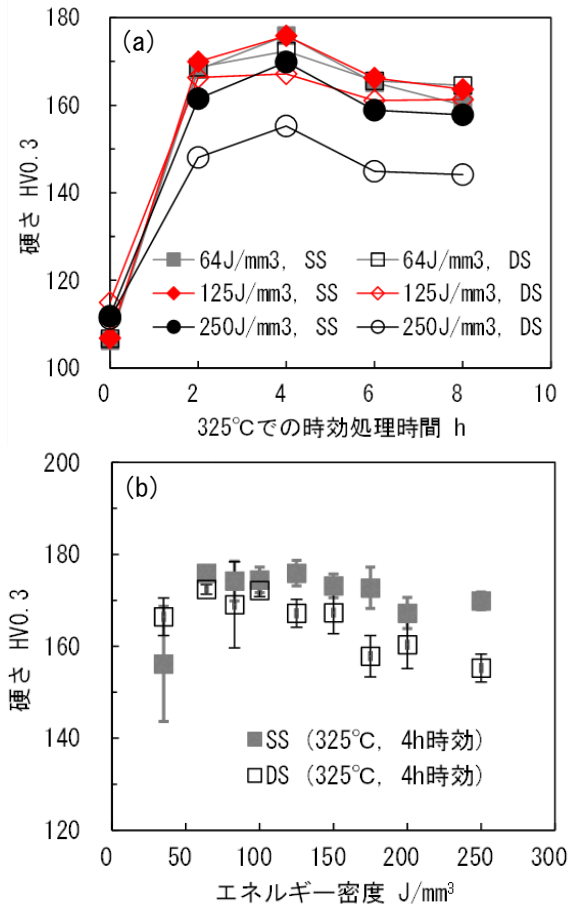


図 5 造形体の硬さと、(a) 時効処理時間および (b) 投入エネルギー密度との関係

造形条件により時効のピーク硬度に差異を生じる原因を検討するため、造形体に含まれる Mg 量を分析した結果を図 6 に示す。Mg はアルミニウム母相中への固溶強化により機械的強度を上昇させるが³⁾、蒸気圧が比較的低いことに起因して、造形中にヒュームとして選択的に飛散しやすいことが報告されている⁴⁾。図 6 から、材料粉末と比較して造形体中の Mg 量が減少している傾向が読み取れるが、投入エネルギー密度の増加に伴う Mg 含有量の減少は確認されなかった。従って、3.2 での組織観察結果から示唆されたように、造形時の熱影響が増大することによって、時効硬化後の硬度にも軟化が生じている可能性が考えられるが、詳細な機構の解明には、さらに検討を要する。

3.4 造形体の機械的性質

図 3 および図 5 の結果から、相対密度と硬度の

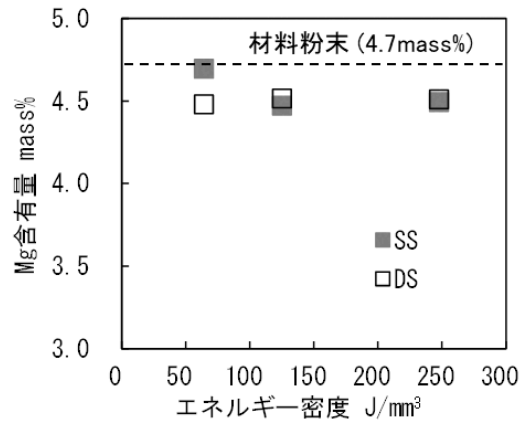


図 6 造形体に含まれる Mg 量と投入エネルギー密度およびビーム走査回数との関係

両方が最も高くなる条件を選定し、投入エネルギー密度 150 J/mm³ の SS 材を 4h 時効して、引張試験片を作製した。アルキメデス法で測定した引張試験片の相対密度は、図 3 の結果と同じく約 99% であった。引張試験を実施したところ、造形時の融合不良に類するとみられる大サイズの欠陥が試験片に内在しており、全ての試験片が、欠陥を含む箇所 で破断した。このため、図 7 に示す引張試験結果は、破断面を画像解析して測定した、予め存在していたとみられる欠陥が破断面に占める面積率との関係で整理した。なお図 7 において、早期に破断した場合に検出できなかった 0.2% 耐力および、試験片の標点外で破断した場合の破断伸びは、データが欠落している。欠陥の面積率が 5% 程度にとどまった試験片では、引張強さが約 505 MPa (Y 方向) および約 485 MPa (Z 方向)、耐力比 (0.2% 耐力/引張強さ) が 98% 以上と極めて高く、破断伸びも 10% を超える延性を示した。これは、AlSi10Mg の L-PBF 造形体 (引張強さ約 400 MPa, 耐力比約 60%, 破断伸び約 5%)¹⁾ を大きく上回り、超々ジュラルミン (A7075-T6) と同等³⁾ の機械的性質である。一方で、欠陥のサイズが大きいほど、強度は単調に低下した。欠陥の発生した原因としては、粉末供給や溶融の突発的な乱れや、合金成分に起因したヒュームの発生が活発なこと⁴⁾ により、長時間の造形ではレーザー射出窓が

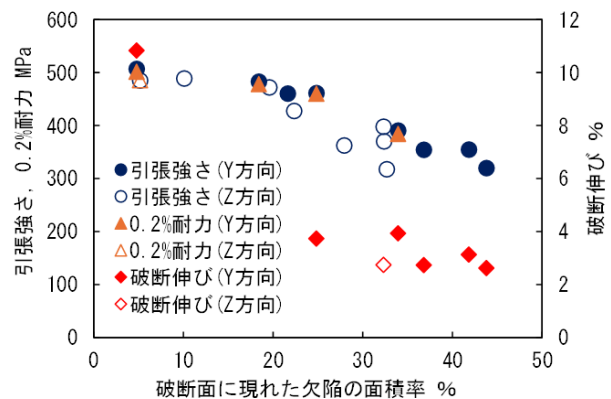


図 7 投入エネルギー密度 150 J/mm³ にて造形した SS 材を 4h 時効した試験片の引張試験結果

汚染され、レーザ出力の損失が増加した可能性などが考えられ、投入エネルギー密度を過剰に設定するなどの対策方法を検討する必要がある。

4 結言

本報告では、造形後の時効熱処理により高強度化することを特徴とする Al-Mg-Sc 系合金を、種々の条件で造形したときの造形体密度や時効硬化挙動への影響を調べ、機械的性質についても評価した。その結果、造形体の相対密度は、投入エネルギー密度の増加および繰り返しビーム走査の追加とともに概ね単調に上昇し、約 99%まで緻密化した造形体が得られた。造形体の硬さは、325℃で 4h の時効処理を施すとピーク硬度に達し、その値は、投入エネルギー密度が大きく、繰り返しビーム走査を加えた場合ほど、低下する傾向が認められた。ピーク時効処理した造形体を引張試験した結果、最良値としては AlSi10Mg の L-PBF 造形体を大きく上回る機械的性質が得られたが、造形欠陥の影響を受けて強度が低下する試験片が多く、造形条件のさらなる検討が必要と考えられた。

参考文献

- 1) 宮内創, 柳瀬裕太, 横田耕三, 松本洋明: AlSi10Mg 合金粉末のレーザ積層造形における造形条件の影響, 香川県産業技術センター研究報告, No. 20, pp. 17-19 (2019).
- 2) 宮内創, 松本洋明, 横田耕三: レーザ粉末床溶融結合法により作製された AlSi10Mg/SiC 複合体の組織と機械的性質に及ぼす繰り返しビーム走査の影響, 日本金属学会誌, Vol. 87, No. 12, pp. 319-326 (2023).
- 3) 木村貴広, 中本貴之, 尾崎友厚, 三木隆生, 橋詰良樹, 村上勇夫, 今井宏之: レーザ積層造形法により作製した Al-Mg-Sc 合金の組織と時効特性, 軽金属, Vol. 10, pp. 467-474 (2020).
- 4) 天谷浩一, 古本達明, 辻川陽己, 森内直輝, 田代継治, 田中隆三, 板垣和幸: レーザを用いた粉末床溶融結合法での Sc を含むアルミニウム合金粉末造形時の最適雰囲気酸素濃度, 精密工学会誌, Vol. 90, No. 10, pp. 801-806 (2024).
- 5) 石神健太, 橋詰良樹, 村上勇夫, 木村貴広, 中本貴之: 3D 積層造形用高強度 Al-Mg-Sc 合金粉末の開発と造形物の特性, 粉体および粉末冶金, Vol. 68, No. 4, pp. 129-132 (2021).

ダイレクトインクライティング法による 3次元積層造形アルミナセラミックスの作製

片岡 良孝, 横田 耕三

ダイレクトインクライティング法による3次元積層造形アルミナセラミックス多孔質体および緻密体の作製を検討した。出発原料のアルミナ粉末にバインダー、可塑剤および水を適量添加し調製したセラミックペーストを用い、種々の形状を造形し、造形体および焼結体の特性を評価した。ポリエチレングリコールの添加量や固形分濃度が高くなるにしたがって保形性の向上が認められた。しかし、これらが過剰になると押出困難や積層界面の剥離が生じるため、保形性を保てる範囲でセラミックペーストの見かけ粘度を小さくする必要があったと考えられた。焼成収縮の異方性を考慮してCADモデルを設計することで、ダイレクトインクライティング法によりCADモデルに近い形状の多孔質体やある程度緻密化した3Dアルミナセラミックス焼結体が作製可能と示唆された。

1 緒言

3次元積層造形技術 (Additive Manufacturing, AM) は、付加加工により従来の除去加工や金型成形では困難であった立体複雑形状の創製が可能であり、製品の高機能化や製造期間短縮による省力化等が期待される革新的なものづくり技術である。セラミックス造形においても種々のAM工法にて研究開発が取組まれており^{1~3)}、我々はこれまでに液槽光重合法^{4~6)}、熔融物堆積法^{7~9)}およびダイレクトインクライティング法 (Direct Ink Writing, DIW)¹⁰⁾について報告してきた。DIWは、セラミック粉末に水と少量のバインダー等を添加して調製したセラミックペーストを、常温で押し出し立体物を成形する工法である。造形体中に含まれるバインダー等が比較的少ないため短時間焼成が可能であり、脱炭素化への寄与が期待される。しかし、常温でセラミックペーストを押し出すため、押し出しやすい流動性および押し出し後の形状保持の両立が課題であり、そのペーストの調製が重要となる²⁾。

本研究では、DIWにより保形性に優れ、積層界面の欠陥の少ない3次元積層造形アルミナセラミックスの多孔質体および緻密体の作製を目的とした。出発原料に異なる粒子径のアルミナ粉末を用いて、バインダーの添加量や原料粒子径が造形特性および焼結特性に及ぼす影響について調査した¹¹⁾。

2 実験方法

2.1 アルミナペーストの調製と流動性評価

出発原料には平均粒子径の異なる2種類のアルミナ粉末 (AL45-1, 純度99.8 mass%, $D_{50}=1.5 \mu\text{m}$, 昭和電工製, AL-160SG-3, 純度99.9 mass%, $D_{50}=0.64 \mu\text{m}$, 昭和電工製) を用いた。バインダーにはヒドロキシプロピルメチルセルロースとポリエチレングリコール (PEG) を用い、可塑剤にはグリセリンを用いた。セラミックペーストの組成を表1に示す。ペーストA~Dは平均粒子径 $1.5 \mu\text{m}$ のアルミナ粉末を用いPEGの添加量を固形分比0, 5, 8, 12 mass%に変化させた。ペーストE~Hは平均粒子径 $0.64 \mu\text{m}$ のアルミナ粉末を用い固形分濃度を変化させた。PEG

の添加量はペーストA~Dにおいて保形性が最もよくなった固形分比8 mass%に固定した。ペーストは加圧式ニーダ (TD0.3-3, トーシン製) にて混練して調製し、流動性はキャピラリーレオメータ (CFT-500, 島津製作所製) により評価した。試験条件は、既報¹⁰⁾と同条件とし、測定値をもとに、Herschel-Bulkleyモデル²⁾より流動挙動を評価した。

$$\tau = \tau_0 + k \cdot \dot{\gamma}^n \quad (1)$$

ここで τ 見かけのせん断応力 (Pa), τ_0 降伏値 (Pa), $\dot{\gamma}$ 見かけのせん断速度 (s^{-1}), k 非ニュートン粘性係数 ($\text{Pa} \cdot \text{s}^n$), n 非ニュートン粘性指数 (-) を示す。降伏値は、各ペーストのせん断速度の小さい3点を用いて、以下のCassonの式¹²⁾より求めた。

$$\tau^{0.5} = \tau_0^{0.5} + \eta_\infty^{0.5} \cdot \dot{\gamma}^{0.5} \quad (2)$$

ここで η_∞ はせん断速度無限における見かけ粘度 ($\text{Pa} \cdot \text{s}$) を示す。

2.2 造形焼結体の作製および評価

造形装置には材料押出法式3Dプリンタ (MF-1100, 武藤工業製) にペースト押出機 (CERAMBOT Pro Extruder Kit, CERAMBOT製) を取付けたものを使用した。図1(a)に造形装置の模式図を示す。

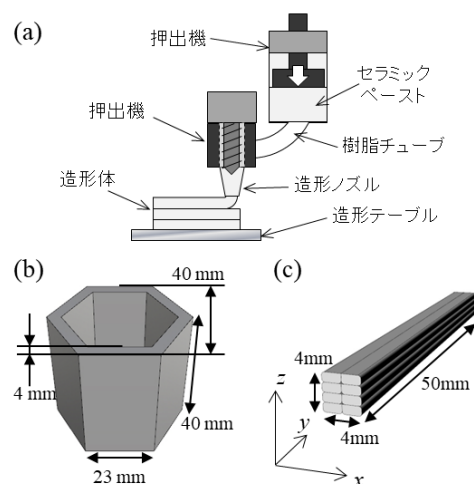


図1 (a) 造形装置模式図 (b) 六角モデル (c) 棒状モデル

表1 各セラミックペーストの組成

ペースト	アルミナ			PEG (vol%)	バインダー等 (vol%)	水 (vol%)
	純度 (%)	平均粒径 (μm)	配合比 (vol%)			
A				0.0	5.0	46.0
B	99.8	1.5	49	8.7	5.0	37.3
C				13.8	5.0	32.2
D				20.8	5.0	25.2
E			46	13.0	4.7	36.3
F	99.9	0.64	44	12.4	4.5	39.1
G			42	11.9	4.3	41.8
H			40	11.3	4.1	44.6

造形条件は、造形ノズル直径2 mm (押出幅2 mm)、積層ピッチ1 mm、ノズル移動速度10 mm/s、温度は室温とし、図1 (b), (c)のような六角柱モデル、棒状モデルを造形した。

造形体は乾燥後、電気炉を用い大気雰囲気にて1°C/minで昇温し、所定の温度で1時間保持し焼成した。収縮率およびかさ密度は棒状モデルを用いて測定した。かさ密度は水を媒液としたアルキメデス法により測定した。試験片破断面はイオンミリング加工 (IB-09010CP, 日本電子製) したのち1600°Cでアニールし、電界放出型走査型電子顕微鏡 (JSM-7001F, 日本電子製) により観察した。六角柱モデル焼結体は、非接触3次元測定機 (COMET5 4M, Steinbichler Optotechnik 製) にて形状測定し、CADモデルと形状を比較し保形性を評価した。

3 実験結果

3.1 セラミックペーストの流動特性

図2に各ペーストの見かけのせん断速度に対する見かけ粘度を示す。いずれも見かけのせん断速度が大きくなると見かけ粘度が小さくなるせん断減粘挙動 (shear thinning) を示している²⁾。加えて、表2に示すように降伏値を持つ非ビンガム流体と考えられる。ペーストA~Dを比較したとき、PEGの添加量の増加に伴い見かけ粘度は大きくなっている。ペーストE~Hは、固形分濃度の減少に伴い、見かけ粘度が小さくなっている³⁾。

表2の降伏値はペーストが流動するために必要な力を示し、大きいほど保形性が良くなると考えられる¹²⁾。 n は

表2 各セラミックペーストの流動性

ペースト	降伏値 τ_0 (Pa)	非ニュートン		1000s ⁻¹ における見かけ粘度 (Pa·s)
		粘性指数 n (-)	粘性係数 k (Pa·s ^{n})	
A	3700	0.453	681	19.6
B	4500	0.567	429	26.6
C	4600	0.704	243	35.0
D	4700	0.726	303	50.1
E	21300	0.509	2023	94.5
F	9000	0.459	1311	43.3
G	7800	0.483	592	26.0
H	5700	0.550	241	16.9

ニュートン流体では1であるが、非ビンガム流体は $0 < n < 1$ の範囲を示す^{2, 3)}。 n が大きいほど見かけのせん断速度が大きくなったときに見かけ粘度が低下しにくいことから凝集力の強い状態になっており、保形性に寄与すると推察される。 k は値が小さいほど見かけのせん断応力が小さくなったことから、押しやすさに寄与すると考えられる¹²⁾。ただし、ペーストの流動特性は降伏値や n の値によっても変化するため、押し性は見かけのせん断速度1000 s⁻¹のときの見かけ粘度を代表値として評価した。

以上の要素についてペーストA~Dを比較すると、Aの降伏値は他より若干小さいが、B~Dは同程度になっている。式(2)は、せん断速度が十分に小さくニュートン流動を示す範囲において近似できる¹³⁾。しかし、本研究で測定した見かけのせん断速度の範囲はニュートン流動を示す範囲より大きかったため降伏値にほとんど差が現れなかったものと推察される。 n はPEG添加量の増加にともない大きくなっている。後述のようにCの焼結体は保形性に優れていたことから、PEGの添加により凝集性が強くなり、保形性が向上すると推察される。本研究の造形装置ではペーストDは押し困難であったことから、見かけ粘度35 Pa·s程度までが造形に適すると考えられる。

ペーストE~Hを比較すると、固形分濃度の大きい方が降伏値は大きく^{2, 12)}、粒子径の小さな粉末を使用した方が保形性に優れると考えられる。 n は固形分濃度が変化してもほとんど変化していない。ペーストEは押し困難であったことに加え、Fでは後述する欠陥が発生したことから、見かけ粘度は17~26 Pa·s程度が良いと考えられる。

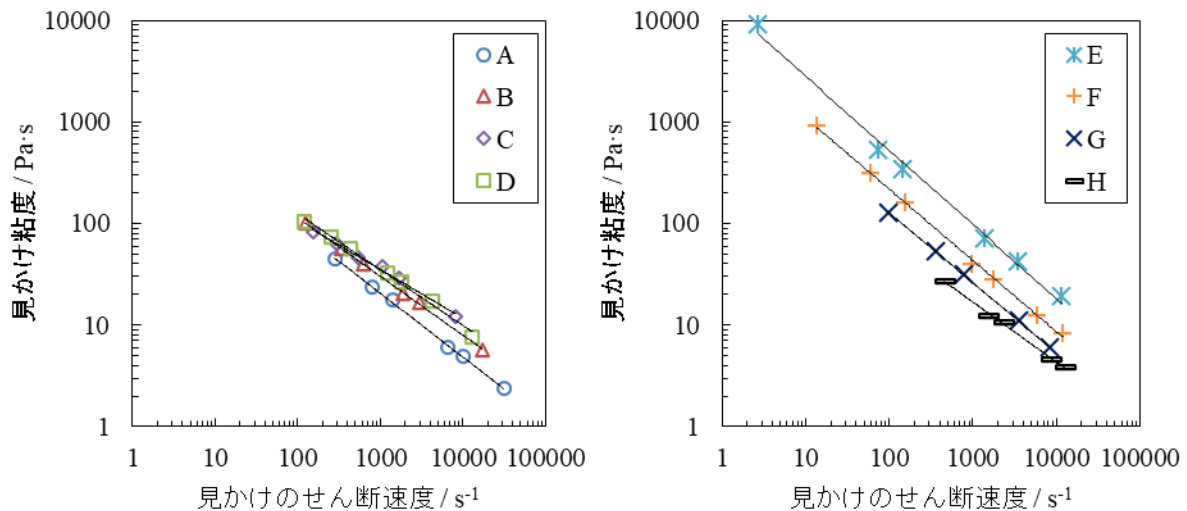


図2 各セラミックペーストの見かけのせん断速度と見かけ粘度の関係

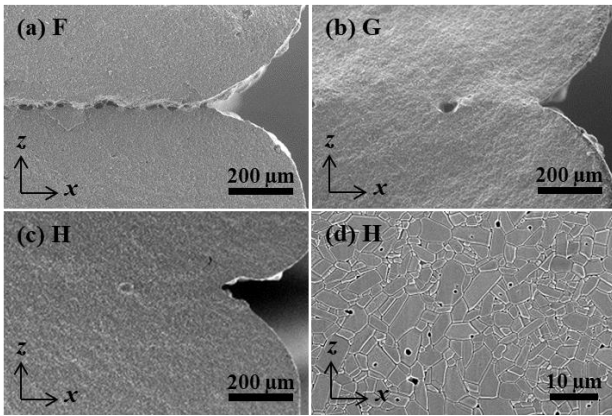


図3 1650°C焼成棒状モデルの積層界面 SEM 写真

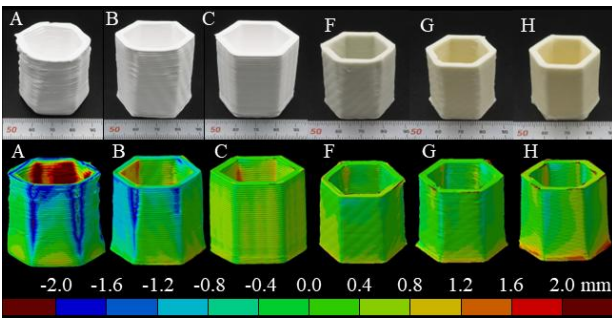


図4 アルミナ焼結体と CAD モデルの形状比較画像
(焼成温度 : A~C 1500°C, F~H 1650°C)

3. 2 造形体の特性

平均粒子径 1.5 μm のアルミナ粉末を用いたペースト A~C は焼成温度 1400~1650°Cにおいて相対密度 60~78%であった。粒子径が大きいため緻密体の作製は困難であるが、多孔質体の作製に適すると考えられる。平均粒子径 0.64 μm のアルミナ粉末を用いた F~H は焼成温度 1400~1500°Cでは相対密度 68~83%だが、1650°Cでは 95~96%を示し、ある程度緻密化していると考えられた。図3 (a)~(c) は棒状モデル 1650°C焼結体の破断面写真であり、側面の窪んでいる箇所から x 方向に積層界面が存在する。図3 (a) に示すように、ペースト F の焼結体の積層界面には多数の空隙が認められ、脆性材料のセラミックスにおいて破壊源になっていると考えられる。ペースト G (図3 (b)) および H (図3 (c)) の積層界面にはわずかに空隙が認められる部分はあったが、剥離に至る接合不良は認められない。これに対し、図3 (d) に示すように、H の積層界面には剥離や脱脂による空隙、亀裂等は認められず、G も同様であったことから、積層界面は十分に接合していると考えられる。微視的な欠陥が内在している可能性はあるが、ある程度緻密化した焼結体が作製可能と考えられる。

六角柱モデルは、ペースト A~C は 1500°C, F~H は 1650°Cにて焼成した。焼結体と CAD モデルとの形状比較画像を図4に示す。A および B の焼結体は寸法差が大きく、F は前述の積層界面の接合不良が課題となる。H は底面付近に自重のためと推察される若干の変形が認められる。C, G および H の焼結体について、角の部分は造形時に丸みを帯びやすいため寸法差の大きくなっている部分もあるが、CAD モデルに近い形状を作製可能となっている。ここまで述べた造形体の特性から、C は多孔質体、

表3 各ペーストの造形特性および焼結体特性

ペースト	押出性	保形性	積層界面の接合	多孔質体の作製	緻密体の作製
A	○	×	○	○	—
B	○	×	○	○	—
C	○	○	○	○	—
D	×	—	—	—	—
E	×	—	—	—	—
F	○	○	×	○	△
G	○	○	△	○	○
H	○	△	○	○	○

G および H は多孔質体および緻密体の作製が可能と考えられる。

3. 3 DIWによる造形体作製の方向性

表3に各ペーストの造形特性および焼結体特性を示す。総合的にペースト C, G および H が良い傾向を示している。G は積層界面にわずかに空隙が認められ、H では若干の変形が認められたことから、両者の間の流動性のペーストに調整するとよいと推察される。保形性は、A~C では n を大きくすることで向上し、F~H は降伏値の大きい方が良くなる傾向にあった。過剰な PEG の添加や固形分濃度の増加は、見かけ粘度が増加し、押出困難や積層界面の剥離が生じる。しかし、見かけ粘度や降伏値が小さすぎると変形のおそれがあるため、見かけ粘度とのバランスを考慮して調整する必要がある。本研究では、PEG を固形分比 8 mass%添加するとともに固形分濃度を調整して n または降伏値を大きくしつつも、見かけ粘度は小さくすることで、保形性に優れ積層界面の欠陥が少ない造形体を作製可能となっている。焼成収縮率は z , y , x 方向の順に大きく、既報^{4, 7)}と同様に接合界面に密度の低い部分が若干存在することが原因と考えられた。収縮の異方性は、 z 方向の収縮の差を加味して CAD により設計することで調整可能と推察される。以上のことから、設計に近い形状の多孔質体や、ある程度緻密化した 3D アルミナセラミックス焼結体の作製が可能と示唆された。

4 結言

本研究は、DIW により保形性に優れ、積層界面の欠陥の少ないアルミナセラミックスの作製を検討した。PEG の添加量増加や固形分濃度の増加によりペーストの凝集性が強まり、保形性が向上すると推察された。ただしこれらが過剰になると押出困難や積層界面の剥離が生じるため、変形の起こらない範囲でセラミックペーストの見かけ粘度を小さくする必要があると考えられた。焼成収縮の異方性を考慮して CAD モデルを調整することで、設計に近い形状の多孔質体や、ある程度緻密化した 3D アルミナセラミックス焼結体の作製が可能と示唆された¹¹⁾。

参考文献

- 1) M. Dadkhah, J.M. Tulliani, A. Saboori and L. Iuliano, Additive manufacturing of ceramics: Advances, challenges, and outlook, J. Eur. Ceram. Soc., 43, 6635-6664 (2023).
- 2) L. del-Mazo-Barbara and M.P. Ginebra: Rheological characterisation of ceramic inks for 3D direct ink writing: A review, J. Eur. Ceram. Soc., 41, 18-33 (2021).

- 3) S.S. Hossain and K. Lu: Recent progress of alumina ceramics by direct ink writing: Ink design, printing and post-processing: *Ceram. Int.*, 49, 10199-10212 (2023).
 - 4) 横田耕三, 高原茂幸: DLP 光造形法によるアルミナ 3 次元積層造形体に及ぼすスラリー特性および造形条件の影響, *J. Soc. Powder Technol.*, Japan, 53, 492-498 (2016) .
 - 5) 横田耕三, 片岡良孝: DLP 式光造形法による 3 次元積層造形 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-TiO}_2$ セラミックスの作製, *J. Soc. Powder Technol.*, Japan, 56, 261-266 (2019).
 - 6) K. Yokota, Y. Kataoka: Influence of Molding on Characteristics of Alumina Sintered Bodies Fabricated by Digital Light Processing Vat Photopolymerization, *J. Soc. Inorg. Mater.*, Japan, 28, 139-145 (2021).
 - 7) 片岡良孝, 横田耕三: 材料押出法によるジルコニア 3 次元積層造形体の作製, *J. Soc. Powder Technol.*, Japan, 57, 520-525 (2020).
 - 8) 横田耕三, 片岡良孝: 材料押出法によるセラミックスの 3 次元積層造形体の作製, *セラミックス*, vol. 56, 11, 722-725 (2021).
 - 9) 片岡良孝, 横田耕三: 材料押出法における三次元セラミックス造形に適するサポートの検討, *J. Soc. Inorg. Mater.*, Japan, 29, 217-222 (2022).
 - 10) 片岡良孝, 横田耕三: 3 次元冷間押出積層造形法による陶器質粘土造形体の作製における原料物性の影響, *J. Soc. Inorg. Mater.*, Japan, 31, 4-10 (2024).
 - 11) Yoshitaka Kataoka, Kozo Yokota: Fabrication of three-dimensional alumina ceramics by direct ink writing, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 133, 772-777 (2025).
 - 12) 小栗賢太, 藤本久和, 伴野巧, 佐野三郎, 芝崎靖雄, 小田喜一: カオリナイト質粘土のレオロジー特性と可塑性, *粘土科学*, 39, 1-9 (1999).
 - 13) 小野木重治, 升田利史郎, 松本孝芳: 数種の懸濁液の流動特性, *日化*, 88, 854-858 (1967).
- 本稿は日本セラミックス協会論文誌に掲載された参考文献 11 より一部抜粋し, まとめたものである.

自記分光光度計を用いた比色分析法による金属イオン定量手法の検討

藤本 啓資

分析技術の高度化を目的として、自記分光光度計を用いた比色分析法による金属イオンの定量手法について検討した。銅(II)イオンおよびニッケル(II)イオンを対象に、反応条件の最適化を行うとともに、検量線の直線性、再現性ならびに共存元素の影響を評価した。さらに、その他測定手法との比較を進めており、原子吸光光度法との比較を通じて、各測定手法における定量特性および妨害要因の違いについて基礎的知見を得た。

1 緒言

近年、環境分析および品質管理分野などにおいて、金属イオンの定量分析に対する需要は一層高まっている。特に、製造工程における成分管理や環境試料中の金属元素評価においては、迅速かつ一定の精度を有する分析手法が求められている。金属元素の定量には、原子吸光光度法や ICP 発光分析法などの高感度な機器分析法が広く利用されている。しかしながら、これらの手法は装置価格が高額であることに加え、装置管理や運用に専門的知識を要する。そのため、これらの装置を保有していない機関においては、外部委託に依存せざるを得ず、迅速な対応が困難となる場合がある。一方、自記分光光度計を用いた比色分析法は、装置の導入および運用コストが抑えられる点で有用な分析手法である。比色分析法は、適切な発色試薬および測定条件を選定することで、特定の金属イオンを選択的に定量できる可能性があるが、定量範囲や再現性、共存元素の影響といった基礎的性能については、実用上の観点から体系的に整理することが必要となる。

そこで本研究では、分析技術の高度化を目的として、自記分光光度計を用いた比色分析法による金属イオンの定量手法について検討を行った。比色分析法の定量範囲、精度および共存元素の影響について評価を行い、その適用可能性を明らかにすることを目的とした。さらに、他の定量手法との比較評価として原子吸光光度法による測定結果との比較検討を行ったので、その結果を報告する。

2 実験方法及び結果

2. 1 ジエチルジチオカルバミド酸吸光光度法による銅(II)イオンの定量

2. 1. 1 試薬

25%アンモニア水、硫酸ナトリウム、くえん酸水素二アンモニウム、エチレンジアミン四酢酸二水素二ナトリウム二水和物(EDTA)、N,N-ジエチルジチオカルバミド酸ナトリウム三水和物、酢酸ブチル、銅標準液(1000 mg/L)、メタクレゾールパープル(いずれも富士フィルム和光純薬(株)製)

2. 1. 2 操作

分析は JIS K 0102:2019 で規定された方法に従って行った¹⁾。詳細な操作は次のとおりである。

1) 銅標準液(1000 mg/L)1 mL を、100 mL 全量フラスコに測り取り、蒸留水を加えて全量を 100 mL とした。こ

の溶液を試料として用いた。

- 2) 試料を分液漏斗にとり、くえん酸水素二アンモニウム溶液(100 g/L)5 mL 及び EDTA 溶液(20 g/L)1 mL を加えた。
- 3) 2 倍量の蒸留水で希釈したアンモニア水を 1) の溶液に pH が 9 になるまで加えた後、蒸留水を加えて 50 mL とした。
- 4) ジエチルジチオカルバミド酸ナトリウム溶液(10 g/L)2 mL を 3) の溶液に加えて混合し、次に、酢酸ブチル 10 mL を加え、3 分間激しく振り混ぜた後静置した。
- 5) 酢酸ブチル層を取り出し、硫酸ナトリウム 1 g を加えて振り混ぜた後、上澄み液を石英セルに移し波長 435 nm の吸光度を測定した。また、バックグラウンドとして、試料を添加していない溶液について吸光度測定を行った。

吸光度の測定には、自記分光光度計 V-770DS(日本分光(株)製)を用いて、以下の条件で測定を行った。測定波長: 400 nm~550 nm, データ取り込み間隔: 1 nm, スリット幅: 1.0 nm, レスポンス: 0.24 sec, 走査速度: 400 nm/1 min, 光源: ハロゲンランプ。

2. 1. 3 銅(II)イオンの定量範囲

各種濃度の銅(II)イオンの吸光度と濃度の関係を図 1 に示す。図 1 の結果より、銅(II)イオン濃度 0 mg/L~100 mg/L の範囲において、濃度に対して吸光度は比例的に増加し、直線性を示すことが分かった。また、この時の近似曲線の相関係数 R^2 は 0.999 であった。

次に各濃度の溶液について 10 回繰り返し測定を行い、得られた吸光度の相対標準偏差(以下 RSD)を求めた。測定に用いる溶液は、毎回新しいものを調製した。各種濃度の銅(II)イオン濃度と RSD の関係を図 2 に示す。図 2 の結果より、銅(II)イオン濃度が 1 mg/L 以上のとき、吸光度の RSD は 10% より小さく、安定した測定値が得られた。一方で、濃度が 1 mg/L 以下になると、RSD が増加していき、銅(II)イオン濃度 0.1 mg/L の時の RSD は 37.2% だった。以上の結果より、比色分析法による銅(II)イオンの定量分析において、検量線の直線性が得られ且つ測定値の RSD が 10% 以下である濃度範囲は、1 mg/L~100 mg/L であることが分かった。

2. 1. 4 原子吸光光度計との比較(銅(II)イオン)

その他測定法との比較を目的として、原子吸光光度計を用いて銅(II)イオン濃度の測定を行った。測定装置として、ZEE nit700P(アナリティックエナ製)を用いて、フ

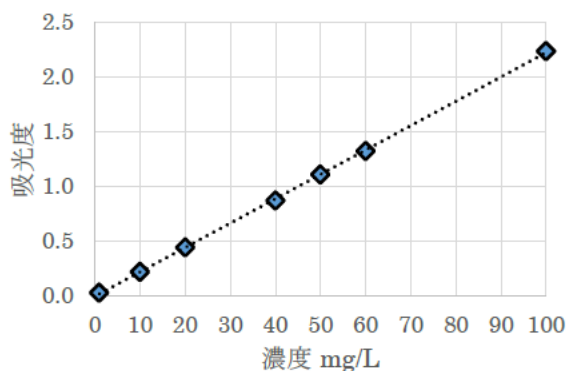


図1：銅(II)イオンの濃度と吸光度（比色分析法）

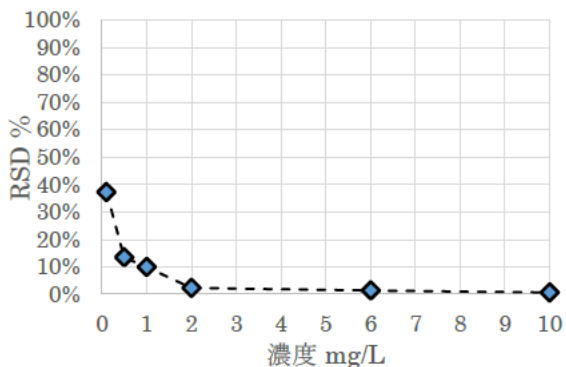


図2：銅(II)イオンの濃度とRSD（比色分析法）

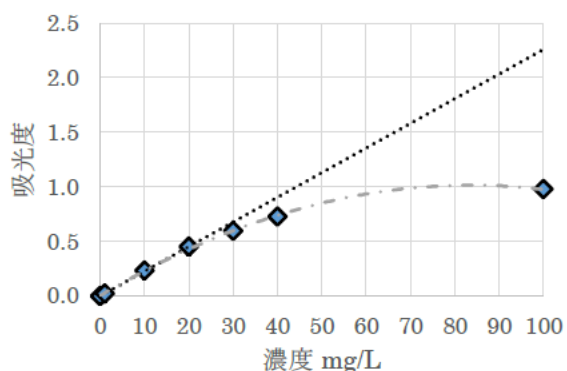


図3：銅(II)イオンの濃度と吸光度（原子吸光度法）

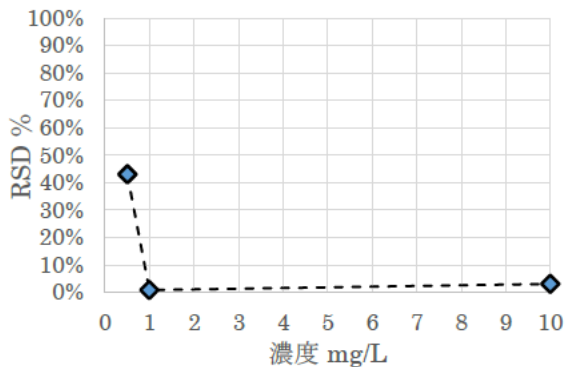


図4：銅(II)イオンの濃度とRSD（原子吸光度法）

レーン法により、波長324 nmにおける吸光度の測定を行った。各種濃度の銅(II)イオンの吸光度と濃度の関係について測定した結果を図3に、各濃度の溶液について10回繰り返し測定を行い、得られた吸光度のRSDを計算した結果を図4に示す。

図3の結果より、原子吸光度計を用いた測定では、銅(II)イオン濃度0 mg/L~20 mg/Lの範囲で、検量線の直線性が得られることが分かった。また、図4の結果より、銅(II)イオン濃度が1 mg/Lより小さくなると、急激にRSDが増加することが分かった。

以上の結果から、自記分光光度計による比色分析法と原子吸光度法による銅(II)イオンの測定について、検量線の直線性が得られる濃度範囲は比色分析法の方がより広いが、低濃度帯の測定値のばらつきは原子吸光度法の方が小さいことが分かった。

2. 2 ジメチルグリオキシム吸光度法によるニッケル(II)イオンの定量

2. 2. 1 試薬

塩酸、25%アンモニア水、飽和臭素水、くえん酸水素二アンモニウム、ジメチルグリオキシム、クロロホルム、ニッケル標準液(1000 mg/L)（いずれも富士フィルム和光純薬(株)製）

2. 2. 2 操作

分析はJIS K 0102:2019で規定された方法に従って行った¹⁾。詳細な操作は次のとおりである。

- 1) ニッケル標準液(1000 mg/L)1 mLを、100 mL全量フラスコに測り取り、蒸留水を加えて全量を100 mLとした。この溶液を試料として用いた。
- 2) 試料を分液漏斗にとり、くえん酸水素二アンモニウム溶液(100 g/L)5 mLを加えた。次に蒸留水で5倍

に希釈したアンモニア水を溶液のpHが9になるまで滴加した後、過剰のアンモニア水数滴と水を加えて約100 mLとした。

- 3) ジメチルグリオキシムのエタノール溶液(10 g/L)2 mLとクロロホルム10 mLを加え、約1分間激しく振り混ぜて静置した後、クロロホルム層を別の分液漏斗に移した。残った水層にクロロホルム5 mLを加え、約1分間激しく振り混ぜた後、クロロホルム層をとり、先の分液漏斗に合わせた。この操作を更に1回繰り返した。
- 4) クロロホルム層を入れた分液漏斗に蒸留水で50倍希釈したアンモニア水15 mLを加え、約1分間振り混ぜて静置した後、クロロホルム層を別の分液漏斗に移した。
- 5) クロロホルム層に蒸留水で20倍希釈した塩酸10 mLを加え、約1分間激しく振り混ぜた後静置した。水層をビーカーに取り出した後、残ったクロロホルム層に再び希釈した塩酸5 mLを加え、約1分間激しく振り混ぜた後静置した。水層を先に取り出した水層と合わせて25 mLの全量フラスコに入れた。
- 6) 水層に飽和臭素水2 mLを加えて振り混ぜ、約1分間静置した。次に、pHが7になるまで2倍に希釈したアンモニア水を加えた後、過剰のアンモニア水2 mLを加え、流水で室温以下に冷却した。
- 7) ジメチルグリオキシム1 gを水酸化ナトリウム水溶液(10 g/L)100 mLに溶解させた。この溶液2 mLを水層に加えて振り混ぜ、ニッケルを発色させた後、蒸留水を加えて25 mLとした。
- 8) この溶液を石英セルに移し、波長450 nmの吸光度を測定した。また、バックグラウンドとして、試料を添

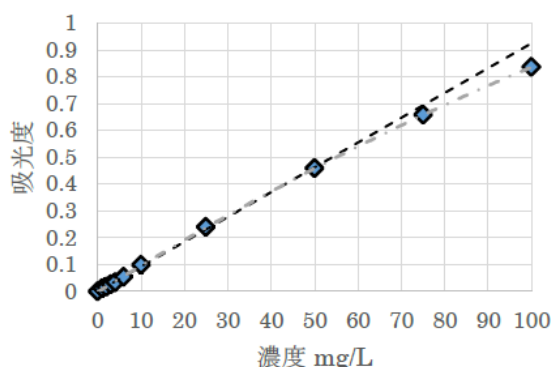


図5：ニッケル(II)イオンの濃度と吸光度（比色分析法）

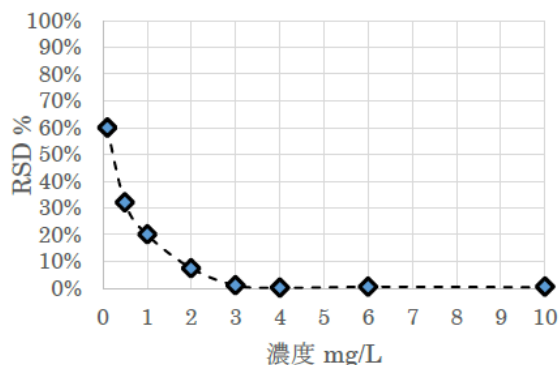


図6：ニッケル(II)イオンの濃度とRSD（比色分析法）

加していない溶液について同様に吸光度測定を行った。測定には、自記分光光度計V-770DS(日本分光(株)製)を用いて、以下の条件で測定を行った。測定波長：400 nm～550 nm，データ取り込み間隔：1 nm。スリット幅：1.0 nm，レスポンス：0.24 sec，走査速度：400 nm/1 min，光源：ハロゲンランプ。

2. 2. 3 ニッケル(II)イオンの定量範囲

各種濃度のニッケル(II)イオンの吸光度と濃度の関係を図5に示す。

図5の結果より、ニッケル(II)イオン濃度0 mg/L～50 mg/Lの範囲において、濃度に対して吸光度は比例的に増加し、直線性を示すことが分かった。また、この時の近似曲線の相関係数 R^2 は0.999であった。

次に各濃度の溶液について10回繰り返し測定を行い、RSDを求めた。測定に用いる溶液は、毎回新しいものを調製した。各種濃度のニッケル(II)イオン濃度とRSDの関係を図6に示す。図6の結果より、ニッケル(II)イオン濃度が3 mg/L以上のとき、吸光度のRSDは1%より小さく、安定した測定値が得られた。一方で、濃度が2 mg/L以下になると、RSDが増加していき、濃度1 mg/Lの時のRSDは20.0%だった。

以上の結果より、比色分析法によるニッケル(II)イオンの定量分析において、検量線の直線性が得られ且つ測定値のRSDが10%以下である濃度範囲は、2 mg/L～50 mg/Lであることが分かった。

2. 2. 4 原子吸光度計との比較(ニッケル(II)イオン)

その他測定法との比較を目的として、原子吸光度計を用いてニッケル(II)イオン濃度の測定を行った。測定装置として、ZEE nit700P(アナリティックエナ製)を用いて、フレーム法により、232 nmにおける吸光度の測定を

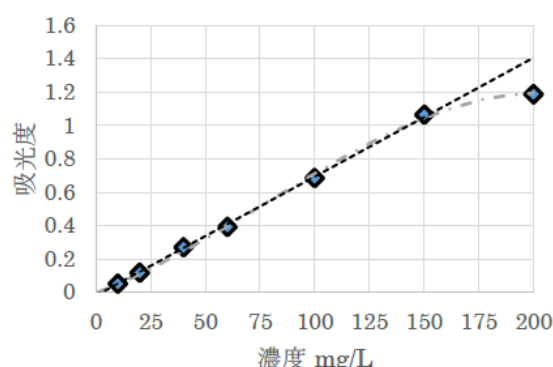


図7：ニッケル(II)イオンの濃度と吸光度（原子吸光度法）

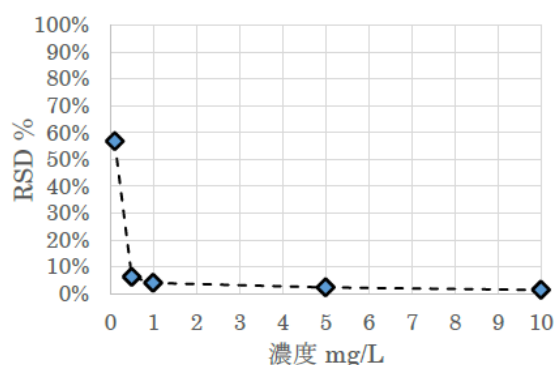


図8：ニッケル(II)イオンの濃度とRSD（原子吸光度法）

行った。

各種濃度のニッケル(II)イオンの吸光度と濃度の関係について測定した結果を図7に、各濃度の溶液について10回繰り返し測定を行い、得られた吸光度のRSDを計算した結果を図8に示す。図7の結果より、原子吸光度計を用いた測定では、ニッケル(II)イオン濃度0 mg/L～150 mg/Lの範囲で、検量線の直線性が得られることが分かった。また、図8の結果より、ニッケル(II)イオン濃度が0.5 mg/Lより小さくなると、急激にRSDが増加することが分かった。

以上の結果から、自記分光光度計による比色分析法と原子吸光度法によるニッケル(II)イオンの測定について、検量線の直線性が得られる濃度範囲は原子吸光度法の方がより広く、低濃度帯の測定値のばらつきに関しても原子吸光度法の方が小さいことが分かった。

2. 3 夾雑物の影響

これまでの実験では、各測定法の性能を評価するため、目的元素のみを含む試料について測定を行った。しかし、実際の分析依頼では、試料中に目的元素以外の夾雑物が含まれている場合が多いと考えられる。そこで、試料中に夾雑物を添加した試料を作製し、これらが測定結果に与える影響について調査を行った。

夾雑物としては、ナトリウム、カルシウムおよび鉄イオンを用いた。ナトリウムおよびカルシウムは、水道水や河川水、海水などに含まれる代表的なイオンであり、排水試料などの分析において共存する可能性が高い成分である。また鉄は、身の回りで広く利用されている金属元素であり、例えば金属異物の分析などで銅やニッケルを測定する際に、共存元素として含まれる可能性が高いと考えられる。以上の理由から、本研究ではこれらの元素を夾雑物として検討することとした。

表 1 : 夾雑物による吸光度の変化 (比色分析法, 原子吸光光度法)

測定元素	夾雑物の濃度 g/L			比色分析法			原子吸光光度法		
	Na ⁺	Ca ²⁺	Fe ²⁺	吸光度	濃度(換算値)mg/L	※比率 %	吸光度	濃度(換算値)mg/L	※比率 %
Cu ²⁺ 10mg/L				0.2166			0.2237		
"	1			0.2163	10.0215	-0.2%	0.1555	0.1555	-30.5%
"	10			0.2214	10.2515	+2.2%	0.1680	0.1680	-24.9%
"		1		0.2183	10.1140	+0.8%	0.3477	0.3477	+55.4%
"		10		0.2139	9.9144	-1.3%	0.3266	0.3266	+46.0%
"			1	0.2146	9.9460	-0.9%	0.1945	0.1945	-13.0%
"			10	0.2106	9.7663	-2.8%	0.1987	0.1987	-11.2%
Ni ²⁺ 10mg/L				0.0988			0.0513		
"	1			0.0998	10.7194	+1.1%	0.0998	16.6197	+94.5%
"	10			0.1100	11.8319	+11.4%	0.0695	12.3465	+35.4%
"		1		0.0995	10.7005	+0.7%	0.0630	11.4352	+22.8%
"		10		0.0996	10.7091	+0.8%	0.0622	11.3296	+21.3%
"			1	0.1006	10.8157	+1.8%	0.1060	17.4887	+106.5%
"			10	0.1008	10.8371	+2.0%	0.0995	16.5746	+93.9%

※比率: 夾雑物が無い場合の吸光度に対する比率

銅イオン, もしくはニッケルイオンの濃度が 10 mg/L の水溶液に対して, ナトリウム・カルシウム・鉄イオンを添加した試料について, 比色分析法と原子吸光光度法で吸光度を測定した結果を表 1 に示す。

表 1 の結果より, 銅(II)イオンについて, 自記分光光度計による比色分析法では, いずれの元素を添加した場合でも, 夾雑物が無い場合との吸光度の差は数%程度であり, 夾雑物の影響はわずかであった。一方で, 原子吸光光度法による測定の場合は, カルシウムを添加した場合が最も吸光度の変化が大きく, 夾雑物が無い場合と比較して約 1.5 倍の差があることが分かった。

ニッケル(II)イオンについて, 自記分光光度計による比色分析法では, 鉄イオンを添加した場合, 添加量 1 g/L あたり約 1% 吸光度が増加した。ナトリウム・カルシウムイオンに関しては, 銅イオンと同じく吸光度への影響はわずかであった。原子吸光光度法による測定の場合は, いずれの元素を添加した場合でも, 吸光度が大きく変化する傾向にあり, 鉄を添加した場合が最も吸光度の変化が大きく, 夾雑物が無い場合と比較して約 2 倍の差があった。

以上の結果から, 試料中に夾雑物としてナトリウム・カルシウム・鉄イオンが含まれる場合, 自記分光光度計による比色分析法のほうが, 測定値に対する影響が小さいことが分かった。このことは, EDTA やくえん酸水素二アンモニウムなどのマスキング剤を用いて夾雑成分の影響を抑制しているためであると考えられる。これらの試薬により夾雑元素がマスキングされ, 目的とする測定元素のみを抽出し呈色試薬と選択的に反応させることができるため, 夾雑物の有無による測定結果の差が小さくな

ったものと考えられる。一方で原子吸光光度法では, 目的元素と夾雑物が混在した状態で測定されるため, 発光スペクトルの重なりやイオン化抑制効果などによって吸光度が変化したものと考えられる。

このように, 夾雑物が含まれる試料の測定においては, 原子吸光光度法と比較して比色分析法が有利である場合があると考えられる。しかしながら, ニッケル(II)イオンに鉄イオンを添加した場合に見られるように, 夾雑物の影響を完全に排除できるわけではなく, 条件によっては測定値に変化が生じる可能性がある。また, 本研究で検討していない元素が共存する場合の影響については, 今後の検討課題である。

3 結言

本研究では, 分析技術の高度化を目的として, 自記分光光度計を用いた比色分析法による銅(II)イオンおよびニッケル(II)イオンの定量手法について検討を行い, 原子吸光光度法による測定結果との比較を行った。その結果, 夾雑物が含まれない場合, 定量可能な濃度範囲については, 比色分析法と原子吸光光度法との間で大きな差はなかった。また, 試料中に夾雑物としてナトリウム, カルシウムおよび鉄イオンが含まれる場合には, 比色分析法の方が測定値への影響が比較的小さい傾向にあることがわかった。

本研究で得られた知見をもとに, 多様な分析ニーズに対応可能な定量手法の確立を目指していきたい。

参考文献

- 1) JIS K 0102:2019 工場排水試験法