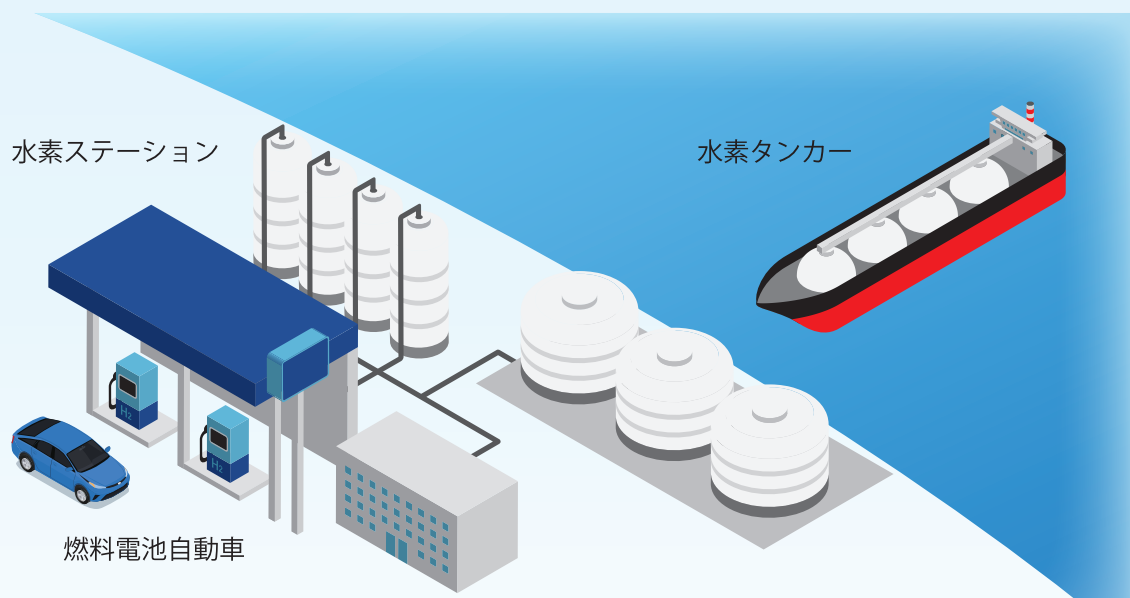


水素の品質管理分析ソリューション



水素エネルギー社会の到来

家庭用燃料電池や燃料電池自動車（FCV）が徐々に普及してきており、我々の身近なところでも水素が活用されるようになってきました。水素は様々な工業プロセスで生産可能であり、自動車燃料としての利用の他にも、火力発電のクリーンな原料としての使用や、太陽光や風力などの自然エネルギーの備蓄用途での活用も検討されています。このように、水素を主要なエネルギーとして利用していくことが水素エネルギー社会です。



Topics	Title	Products	Page
水素ガス中の不純物測定	燃料電池自動車などで注目される水素燃料の微量不純物分析	ガスクロマトグラフ	5
	GC-MSによる無機ガスと炭化水素の分析	ガスクロマトグラフ質量分析計	6
	一酸化炭素 (CO) ガスの高分解分析	フーリエ変換赤外分光光度計	7
水素キャリア	アンモニア水のTOC評価	全有機体炭素計	8
	水中のアンモニアの高感度分析	ガスクロマトグラフ	9
	溶液中の水素の分析	ガスクロマトグラフ	10
	ガス中の水素の分析	ガスクロマトグラフ	10
水素脆性	溶液中のトルエン、メチルシクロヘキサン (MCH) の分析	ガスクロマトグラフ質量分析計	11
	マイクロフォーカスX線CTシステムによる腐食銅管の観察事例	マイクロフォーカス X線CTシステム	12
	ガスケットの圧縮疲労試験における微小変位の高精度測定	動的・疲労試験機	13
触媒分析	めっき付着量/膜厚の定量分析ー多層、非定形めっきー	エネルギー分散型蛍光 X線分析装置	14
	燃料電池用水素の生成に使用する触媒の評価	ポータブルガス濃度測定装置	15
	自動車用三元触媒の分析	電子線マイクロアナライザ	16
	EPMAによるMEA (膜/電極接合体) の分析	電子線マイクロアナライザ	17
水素タンク	XPSによるMEA (膜/電極接合体) の分析	イメージング X線光電子分析装置	18
	X線CTシステムによる炭素繊維強化熱可塑性樹脂の観察	マイクロフォーカス X線CTシステム	19
	複合材料の単軸引張試験シミュレーション結果の検証と妥当性確認	マイクロフォーカス X線CTシステム 精密万能試験機	20
	超音波光探傷装置を用いた非破壊検査事例	超音波光探傷装置	21
	TMAを用いた高分子材料の膨張率測定	熱機械分析装置	22
CFRPのDCB試験	精密万能試験機	23	

水素ガス中の不純物測定

水素生成時に生じた不純物は、その後の工業プロセスに影響を与えるため、使われる水素には厳しい純度規格が定められています (ISO14687-2023)。FCV用水素燃料規格 (ISO14687 Type II グレード D) には多くの管理項目が定められていますが、それらの分析に島津の分析機器がお役に立ちます。

ISO 14687 グレード D ($\mu\text{mol/mol}$) (ppm)	システム GC	GCMS	GC				IC	HPLC	FTIR
			BID	TCD	FID	SCD			
H ₂ O	5								
総炭化水素 (CH ₄ を除く)	2								
CH ₄	100								
O ₂	5								
He	300								
N ₂	300								
Ar	300								
CO ₂	2					※			
CO	0.2					※			
ホルムアルデヒド	0.2								
総硫黄化合物	0.004								
ハロゲン化合物	0.05								
アンモニア	0.1								

ISO14687-2023 対応可能
 ISO14687-2023 基準値未満だが測定可能
 ※メタナイザーが必要

水素燃料・燃料電池
分析例のご紹介



水素キャリア

水素キャリアとは、気体のままでは貯蔵や長距離の輸送の効率が低い水素を、液体や水素化合物にして、効率的に貯蔵・運搬する方法です。

水素を液化もしくは圧縮し水素密度を高める方法や、水素密度が大きく取扱いが容易な別の物質（有機ハイドライド、アンモニア、ギ酸）に変換し、その物質から水素を取り出して利用する方法があります。

なお、水素を取り出して利用するだけでなく、例えばアンモニアのようにそのまま燃焼させて水素エネルギーを利用することもあります。

	圧縮水素 (700 気圧)	液化水素	有機ハイドライド (メチルシクロヘキサン)	アンモニア	ギ酸
分子量	2.0	2.0	98.2	17.0	46.0
水素含有量 (重量 %)	100.0	100.0	6.2	17.8	4.3
水素密度 (Kg-H ₂ /m ³)	39.6	70.8	47.3	121	53
沸点 (°C)	=	-253	101	-33	101
水素放出 エンタルピー変化* (kJ/mol-H ₂)	=	0.9	67.5	30.6	31 (Δ G 4aq.)

*水素放出エンタルピー変化：水素を取り出す際に必要なエネルギー

SIP エネルギーキャリア SIP_energycarriers2016.pdf (jst.go.jp)
「ギ酸の力で水素エネルギーを有効利用」JST ニュース 2019年4月号より引用

水素脆性

水素脆性は水素原子が金属に吸蔵されることで生じる現象で、金属の靱性が低下して強度が下がります。液体水素や水素ガスの運搬や貯蔵に使われるパイプ、タンク等の材料の強度試験や、X線CTによる腐食の進行度合いの確認、水素脆性が生じやすいと言われているめっき工程における分析等に島津の分析機器がお役に立ちます。



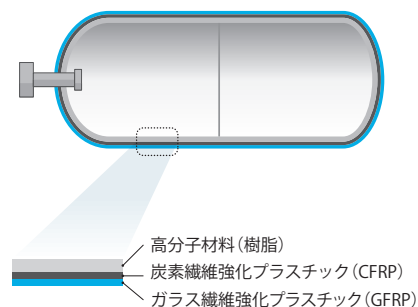
触媒分析

水素製造には水蒸気改質や水の電気分解など様々な方法がありますが、どの方法でも効率の向上や低コスト化には触媒が重要な役割を果たします。そのため、触媒の性能評価や劣化度合の確認は重要です。水素製造に関連する触媒は白金やパラジウムなどの金属が多く、これらの分析に島津の様々な装置が活躍します。性能評価はポータブルガス濃度測定装置で、劣化度合の確認や劣化原因の分析は電子線マイクロアナライザやイメージングX線光電子分析装置で行うことができます。



水素タンク

FCVでは水素タンクが搭載されています。車載用に使われる高圧水素タンクは、水素の貯蔵圧・圧縮圧を高めると、より多くの水素を貯蔵できるため、FCVの航続距離を延ばすことができます。FCV用水素タンクには気密性、耐熱性、耐圧性、軽量・コンパクト化、低コスト化が重要とされています。現在、作られている水素タンクは、上記条件を満たすために、樹脂ライナー、炭素繊維強化プラスチック、ガラス繊維強化プラスチックなどが素材として使われています。各素材の特性を知るには、万能試験機や熱機械分析装置などが有効です。また、水素タンク中の亀裂や空隙を観察するには、X線CTや超音波光探傷装置などが役に立ちます。



燃料電池自動車などで注目される水素燃料の微量不純物分析



Application >

燃料電池自動車に使われる水素に不純物が含まれていると、電池内部の触媒が被毒し、触媒性能が低下するため、水素中の不純物分析は重要です。



ガスクロマトグラフにバリア放電イオン化検出器（BID）を用いることで、水素中一酸化炭素の高感度分析と水素中不純物の一斉分析が可能です。

測定結果（抜粋）

Molecular sieves 5A 系のカラムは空気成分と一酸化炭素の分離が良好であり、一酸化炭素の分析に適したカラムです。標準ガスを水素で希釈して、各成分（空気成分除く）を約 0.2 ppm に調製し、このガスを Rt-Msieve 5A カラムを用いて測定しました。一酸化炭素の検出下限値（S/N = 3）を算出したところ、0.078 ppm となり、ISO14687-2 の規定最大濃度を十分検出できる結果が得られました。

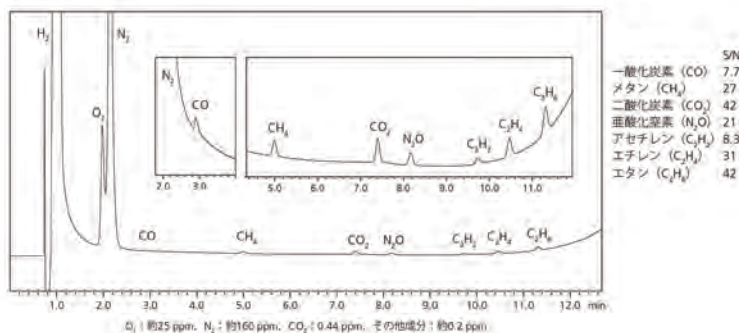


図1 水素中不純物の一斉分析クロマトグラム (Micropacked ST カラム)

本分析では装置へのガスの導入にガスサンプラ MGS-2010 を使用し、SPLITTER-INJ を用いてカラムを接続しました。MGS-2010 で試料ガスを注入し、SPLITTER-INJ でガスサンプラとカラムを接続することで、O₂、N₂ など微量の空気成分を高い精度で定量分析することが可能です。



バルブ部 パージ用マニュアルフローコントローラ

図2 ガスサンプラ MGS-2010

ガスクロマトグラフ Nexis GC-2030

試料に含まれる化合物を各成分に分離し、検出器により各成分を定量する装置です。得られたデータから試料に「どのような化合物」が、「どれだけの量」含まれていたかを知ることができます。

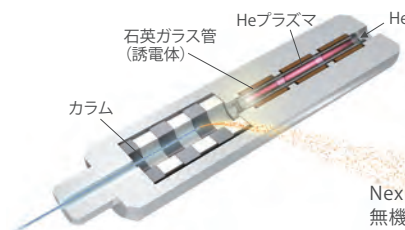


Nexis GC-2030 + BID-2030 Product >

バリア放電イオン化検出器 (BID)

BIDは、島津独自の技術を採用した、新しい誘電体バリア放電プラズマによるイオン化法を取り入れた検出器です。従来の検出器よりも高感度であり、これまではFID、TCDなどの汎用検出器では難しかった成分についても検出可能、さらに、長期安定性を保持します。

- ① 検出可能化合物
He、Ne を除くすべての化合物
- ② 検出限界
<0.1 ppm (<1.0 pg/sec)
- ③ 安全性
ガス温度が非常に低いプラズマを使うため、水素でも使用可能



Application >

Nexis GC-2030 デュアル BID システムによる無機ガス・低級炭化水素の高感度一斉分析

GC-MS による無機ガスと炭化水素の分析



Application >

水素に含まれる N_2 や N_2O などの無機ガスや炭化水素の測定も重要です。



多孔質ポリマー POLT (Porous Layer Open Tubular) カラムを用いて無機ガスとガス状炭化水素が測定可能です。

測定結果 (抜粋)

トータルイオンカレントクロマトグラムを示します (図 3)。このカラムでは空気成分と一酸化炭素が分離しません。また、この濃度レベルでは、水によるベースラインの変動が確認されます。

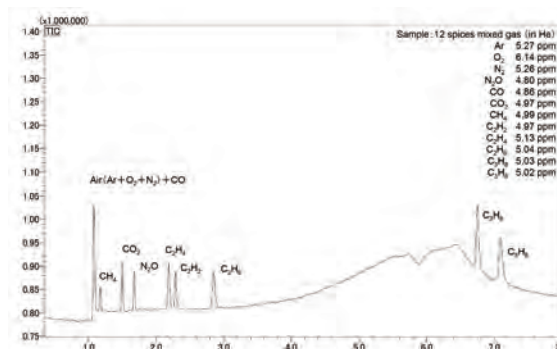


図 3 トータルイオンカレントクロマトグラム

各成分の抽出イオンクロマトグラムを示します (図 4)。イオンを選択することによりトータルイオンカレントクロマトグラムで分離していない成分を含む12種すべてを水の影響を受けることなく分析することができました。

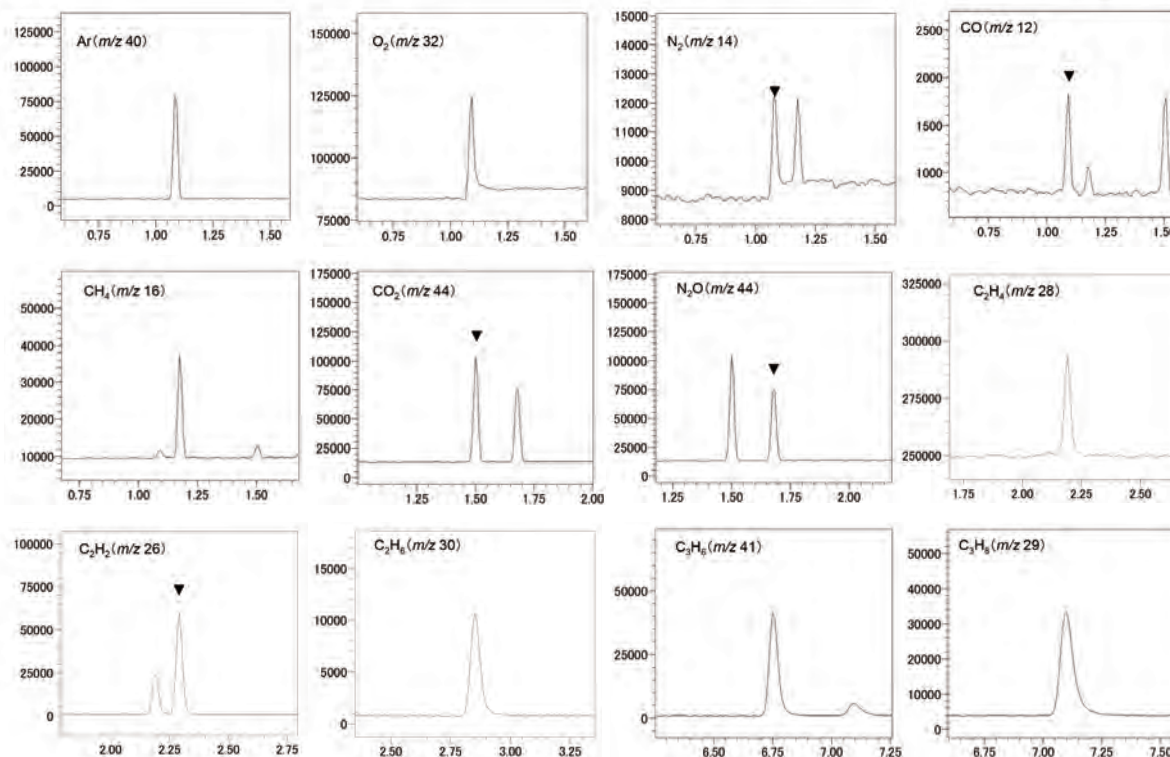


図 4 各成分のマスキングクロマトグラム

一酸化炭素 (CO) ガスの高分解分析



Application >

FTIRを用いたガス分析は、ガスメーカーでの製造管理や半導体製造および化学品製造ラインにおけるガスモニターなど、様々な分野で使用されています。



- 高分解測定が可能なFTIRはガスの定量ができます。
- FTIRはリアルタイムでガス分析ができます。

■ 測定結果 (抜粋)

CO標準ガス (95 ppm、191 ppm、1207 ppm、2415 ppm) のスペクトルを測定し (図5)、検量線を作成しました (図6)。分解は 0.25 cm^{-1} です。検量線の作成には 2170 cm^{-1} 付近のピーク高さを採用し、多点検量線法について一次式で算出しました。

10 cm のガスセルを用いたCOガスの定量においては、分解は 0.25 cm^{-1} 、DLATGS検出器の使用で、数十~数千 ppm の範囲で定量が可能です。得られた検量線は相関係数 $r = 0.999$ で良い直線性を示しています。

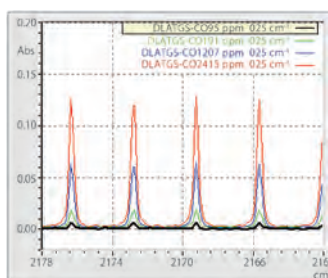


図5 濃度の異なるCOガスのスペクトルの重ね書き

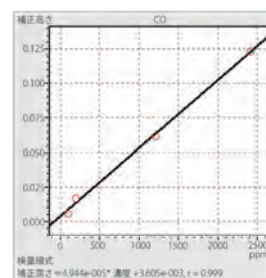


図6 濃度の異なるCOガスの検量線

分解の違いを比較するために分解 0.25 cm^{-1} 、 0.5 cm^{-1} 、 1 cm^{-1} で水蒸気の赤外スペクトルを測定しました (図7)。分解 0.5 cm^{-1} 、 1 cm^{-1} では分離できなかったピークが分解 0.25 cm^{-1} による測定で分離できていることがわかります。

高分解で測定することによって、スペクトルのピーク強度は見かけ上大きくなり、また2本のピークが近接している場合はそれらを見分ける能力が向上します。

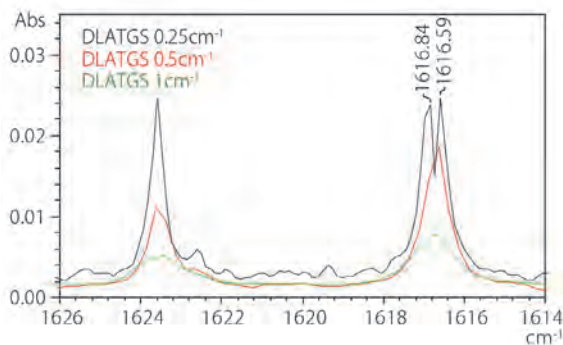


図7 分解の異なる水蒸気スペクトルの重ね書き

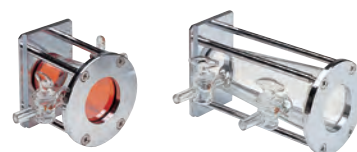
フーリエ変換赤外分光光度計 IRXcross

ガスセルに導入した測定対象ガスの赤外スペクトルを測定し、ガス特有のピーク波数とピーク強度から定性・定量分析を行います。

- ガスセルに導入したガスを直接測定するため、高速分析が可能です。(約1分程度)
- 多成分の同時測定が可能です。
- 前処理が不要なため、連続的に変化するガスをリアルタイムでモニタリングできます。



Product >



ガスセル (5cm と 10cm)

アンモニア水のTOC評価



Application >

水素キャリアのひとつとしてアンモニアが注目されています。不純物の少ない純度の高いものが要求されるため、不純物の測定が重要です。



アンモニアを水に溶解させたアンモニア水では、有機不純物の測定はTOCで行うことが可能で、有機不純物の管理を容易に行うことができます。

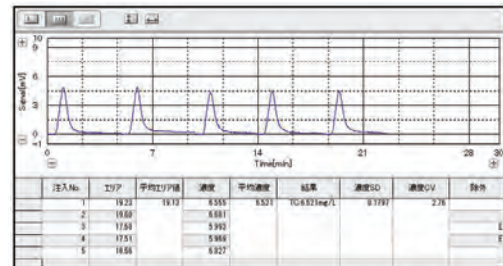
■ 測定結果 (抜粋)

2% アンモニア水に有機物としてフタル酸水素カリウムを添加し、それぞれTOC濃度が 1 mgC/L、5 mgC/L、10 mgC/L になるように調整しました。試料の全炭素 (TC) と無機体炭素 (IC) を測定し、TCからICを引き算してTOCを算出しました。装置はTC測定、IC測定ともに 0 mgC/L と 20 mgC/L の各標準液で校正し、検量線を作成しました。標準液の調製に使用した純水中の炭素分の影響を排除するため、原点移動することにより補正して使用しました。表 1 にアンモニア水の測定結果を示します。図 8 には測定データの一例を示します。

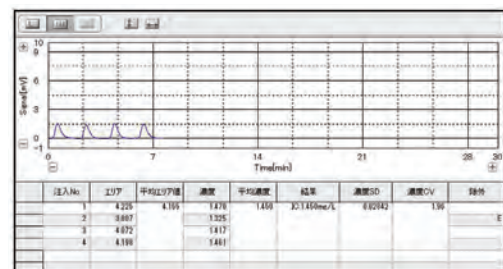
図 9 にTOC添加濃度とTOC測定濃度結果の相関関係を示します。すべての測定は 2% アンモニア水で測定していますが、相関係数は 0.9999 で良好な相関が得られ、添加したTOCが精度よく測定できていることがわかります。

表 1 2%アンモニア水の測定結果

試料名	TC濃度 [mgC/L]	IC濃度 [mgC/L]	TOC濃度 [mgC/L]
2%アンモニア水	0.950	0.888	0.0624
2%アンモニア水+TOC 1 mgC/L	1.87	0.754	1.11
2%アンモニア水+TOC 5 mgC/L	6.52	1.45	5.07
2%アンモニア水+TOC 10 mgC/L	10.3	0.481	9.83



TC測定



IC測定

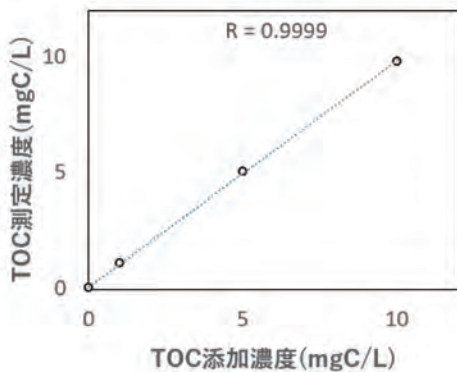


図 9 TOC添加濃度と測定濃度の相関性

図 8 アンモニア水 + 5 mgC/L TOC 試料の測定データ

全有機体炭素計 TOC-L

水中の有機物を高温で二酸化炭素に酸化させ、赤外線ガス分析部で検出することで有機体炭素の総量 (炭素量) を測定する燃焼触媒酸化方式のTOCです。水道水などの水質管理を始めとした様々な分野で活用されています。

- 検出限界 4 µg/L という燃焼触媒酸化方式では最高レベルの検出感度を誇ります。
- 低分子の易分解性有機物だけでなく、不溶性や高分子状を含めた難分解性有機物も高効率で酸化することが可能です。



Product >

水中のアンモニアの高感度分析


[Application >](#)

アンモニアは単位体積あたりのエネルギー密度の高さと貯蓄・輸送の簡便さから、水素キャリアとして注目されています。一方で、有害成分や悪臭成分としても知られることから、環境中への漏洩が問題視されます。



ガスクロマトグラフの検出器にバリア放電イオン化検出器 (BID) を用いることにより、水中の ppm オーダーのアンモニア分析が可能です。

■ 測定結果 (抜粋)

アンモニアおよびメチルアミンを水で希釈して4.8 ppm、24 ppmに調製し、GC-BIDで測定して得られたクロマトグラムを図10に、直線性を図11に示します。S/N から検出下限値を算出したところ、アンモニアで1.2 ppm、メチルアミンで2.5 ppmとなりました。また、吸着性がある成分の低濃度域では直線性が得られない場合がありますが、本分析では良好な直線性が得られています。

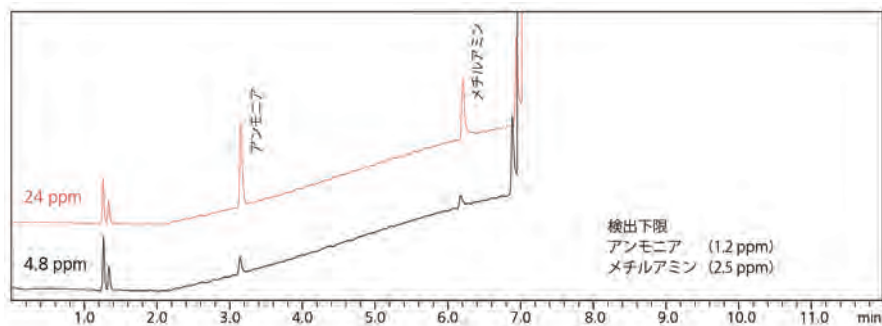


図 10 4.8 ppm、24 ppm 標準溶液のクロマトグラム

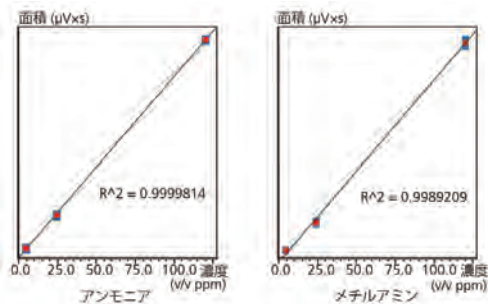


図 11 アンモニアおよびメチルアミンの直線性 (4.8 ppm、24 ppm)

ガスクロマトグラフ Nexis GC-2030

窒素化合物の高感度検出器としては熱イオン化検出器 (FTD) が知られていますが、FTDはアンモニアには応答しないため、通常の方法ではアンモニアを検出することができません。

一般的に、GCによるアンモニア分析には熱伝導度検出器 (TCD) が用いられますが、約100 ppm 以上の濃度でないと測定は難しく、感度はそれほど高くありませんでした。

バリア放電イオン化検出器 (BID) は、ヘリウムとネオンを除くほとんどの化合物を、TCDやFIDなどの汎用検出器と比較して高感度に検出することが可能です。



Nexis GC-2030 + BID-2030


[Product >](#)

溶液中の水素の分析


[Application >](#)

MCHやアンモニアの水素活用には、水素キャリアから水素を取り出す必要があるため、溶液中やガス中の水素分析が必要となります。



バリア放電イオン化検出器 (BID) を用いることで、溶液中の水素の高感度分析が可能です。

■ 測定結果 (抜粋)

測定する溶液には、水、ヘキサン、トルエンを、標準ガスには水素を用いました。水素の標準ガスを室内空気希釈し、10、50、100、500、1000、5000 ppm (v/v) の気体試料を調製しました。100 μ LをGCに注入して検量線を作成しました (図 12)。また、水、ヘキサン、トルエンの各種溶液に溶解させた水素のクロマトグラムを図 13 に示します。

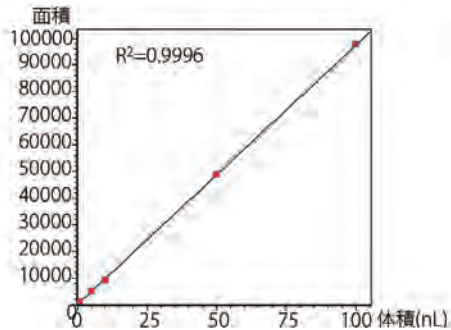


図 12 水素の検量線

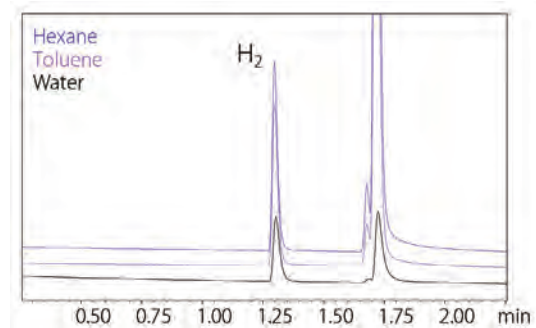


図 13 各種溶液の水素のクロマトグラム比較

ガス中の水素の分析


[Application >](#)

無機ガスや低級炭化水素の分離カラムは種類が限られており、対象成分を1本のカラムで分離することができない場合もあります。Nexis GC-2030では、BIDの2台同時搭載が可能です。



検出器、カラムを2つずつ搭載したデュアルBIDシステムを用いることで、無機ガス・低級炭化水素の迅速な高感度一斉分析が可能です。

■ 測定結果 (抜粋)

水素を含む無機ガス・低級炭化水素5種類をデュアルBIDにより一斉分析したクロマトグラムを図14に示します。

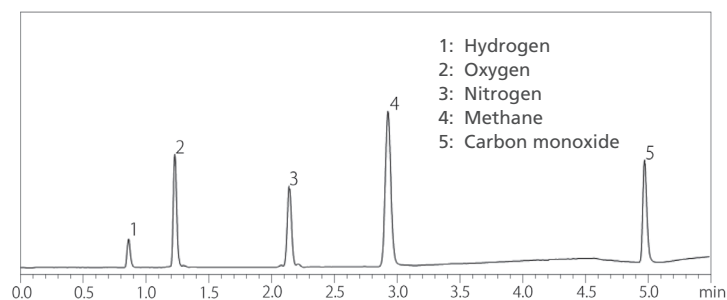


図 14 一斉分析のクロマトグラム

溶液中のトルエン、メチルシクロヘキサン (MCH) の分析


[Application >](#)

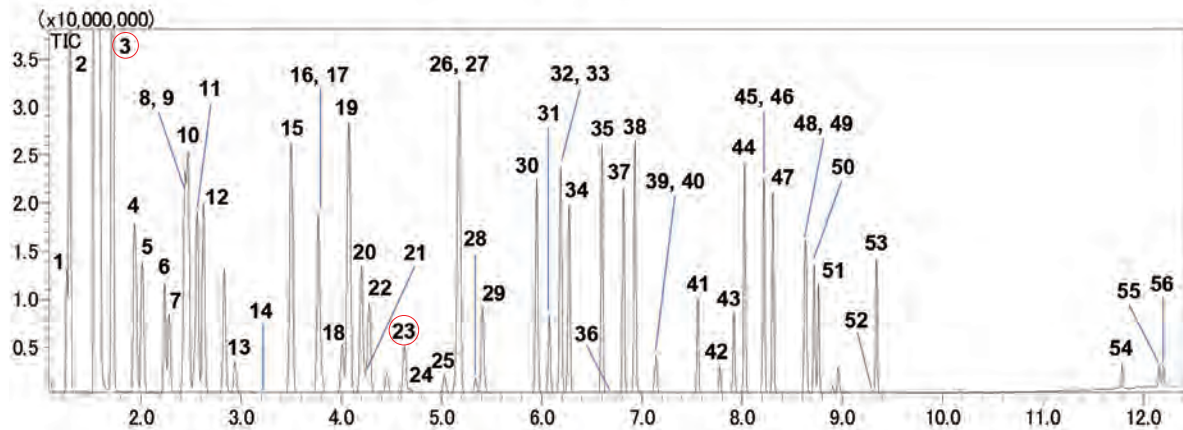
水素キャリアとしてMCHを使用する場合、MCHから水素を取り出す際にトルエンが発生するため、溶液中でのMCHとトルエンの分析が必要です。



GCMSを使用することで、溶液中のトルエン、MCHを含む多くの有機溶媒を分析することができます。

■ 測定結果 (抜粋)

二酸化炭素で溶出するトルエン、MCHを含む有機溶剤のうち56種についてGCMSによる分析を行い、そのTICクロマトグラムを図15に示します。



1. ノルマルヘキサン、2. エチルエーテル、3. メチルシクロヘキサン、4. アセトン、5. 酢酸メチル、6. trans-1,2-ジクロロエチレン、7. テトラヒドロフラン、8. 四塩化炭素、9. 1,1,1-トリクロロエタン、10. 酢酸エチル、11. 酢酸イソプロピル、12. メチルエチルケトン、13. ジクロロメタン、14. ベンゼン、15. 酢酸ノルマル-プロピル、16. cis-1,2-ジクロロエチレン、17. トリクロロエチレン、18. メチルイソブチルケトン、19. 酢酸イソブチル、20. 2-ブタノール、21. クロロホルム、22. テトラクロロエチレン、23. トルエン、24. 1,2-ジクロロプロパン、25. 1,4-ジオキサン、26. 1,2-ジクロロエタン、27. 酢酸ノルマル-ブチル、28. メチル-ノルマル-ブチルケトン、29. イソブチルアルコール、30. 酢酸イソペンチル、31. エチルベンゼン、32. p-キシレン、33. 1-ブタノール、34. m-キシレン、35. 酢酸ノルマル-ペンチル、36. メチルセロソルブ、37. o-キシレン、38. イソペンチルアルコール、39. セロソルブ、40. クロロベンゼン、41. スチレン、42. セロソルブアセテート、43. シクロヘキサノン、44. 2-メチルシクロヘキサノン、45. N,N-ジメチルホルムアミド、46. 3-メチルシクロヘキサノン、47. 4-メチルシクロヘキサノン、48. ブチルセロソルブ、49. シクロヘキサノール、50. cis-2-メチルシクロヘキサノール、51. trans-2-メチルシクロヘキサノール、52. 1,1,2,2-テトラクロロエタン、53. オルト-ジクロロベンゼン、54. o-クレゾール、55. p-クレゾール、56. m-クレゾール

図15 各種有機溶媒のTICクロマトグラム

ガスクロマトグラフ質量分析計

ガスクロマトグラフ (GC) で試料に含まれる化合物を成分別に分離し、その成分をイオン化し質量を分析する装置です。成分の定性情報が得られるため、GCに比べ精度の高い定性分析が可能となり、夾雑成分が存在しても分離が可能です。また、感度も高く、より低濃度まで測定可能です。

ポンプの排気能力が高いため、水素キャリアを用いても十分測定が可能です。


[Product >](#)

マイクロフォーカスX線CTシステムによる 腐食銅管の観察事例


[Application >](#)

水素ガスや液化水素の運搬、貯蔵に用いられるパイプやタンクの材質には、一般的に金属が用いられます。金属材料は水素によって脆化していくため、劣化度合や強度低下の確認が必要です。



マイクロフォーカスX線CTシステムを用いることで、金属パイプ類の腐食による形状変化を観察することが可能です。

測定結果（抜粋）

外径8.0 mm×肉厚0.8 mm×長さ30 mmの銅管を、腐食を促進するために濃度10 g/Lのギ酸水溶液の蒸気にはく露させ、「ばく露開始前」、「ばく露開始2か月後」、「ばく露開始5か月後」の3回に分けてCT撮影を実施しました。

図16は、銅管外表面の腐食状態を観察するために、ばく露開始前後の三次元表示データを比較した画像です。図16(a)は、ばく露開始2か月後、図16(b)は、ばく露開始5か月後の比較結果を示しています。それぞれのデータにばく露開始前のデータを重ね合わせて、ばく露開始前に対するばく露開始後の銅管外表面の形状偏差をカラーマッピングしました。ばく露期間が長くなると腐食が進み、表面により深く大きな凹みが発生していることが観察できます。

図17は、図16の解析結果から偏差ごとの面積の大きさを示したヒストグラムです。偏差の大きさと色の関係は図16と図17で統一しています。また、偏差が小さい箇所（赤枠部）を観察しやすいように、ヒストグラムの一部を拡大した図も表示しています。ばく露開始2か月後は、ばく露開始前からの変化が小さく、黄緑色の面積が大きいです。一方、ばく露開始5か月後は、ばく露開始前からの変化が大きく、深い凹みの発生に伴って青緑色～紫色の面積が増えて、ヒストグラムはマイナス側に広がっています。

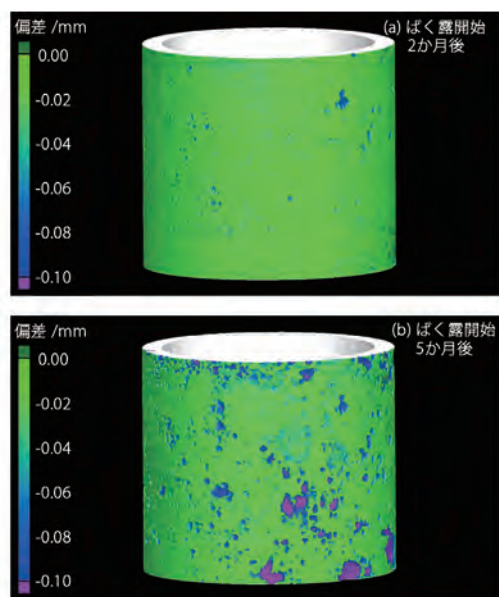


図16 腐食銅管 形状解析 三次元表示画像
(a) ばく露開始2か月後、(b) ばく露開始5か月後

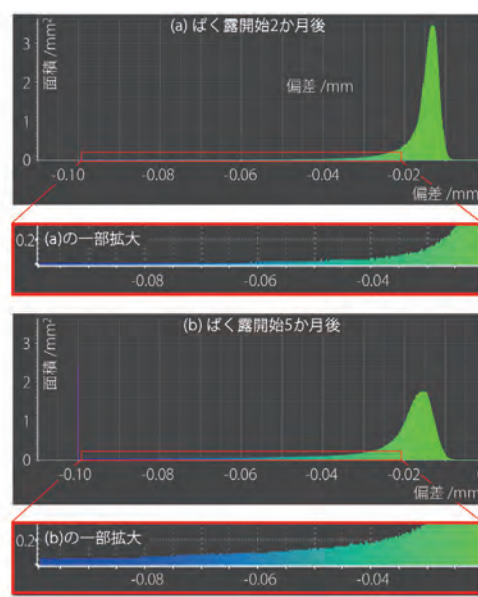


図17 腐食銅管 形状解析 面積ヒストグラム
(a) ばく露開始2か月後、(b) ばく露開始5か月後

マイクロフォーカスX線CTシステム inspeXio SMX-225CT FPD HR Plus

X線発生装置と検出器の間に対象物を設置し、その対象物を360度回転させることであらゆる角度からのX線透過データを収集し、断面画像や3次元画像を取得可能です。

- 従来の装置に比べて最速で約50倍の高速化を実現しています。
- 材質と、断面画像の解像度・コントラストを選ぶだけで最適な撮影条件が設定できます。


[Product >](#)

ガスケットの圧縮疲労試験における微小変位の高精度測定



Application >

水素ガスや液化水素の運搬、貯蔵に用いられるパイプやタンクには、接続部にガスケットと呼ばれる内部の気体や液体の漏れ、または異物侵入を防ぐシール材が組み込まれており、これらの機械的特性の評価が重要です。



動的・疲労試験機サーボパルサを用いることで、ガスケットの疲労寿命を評価することができます。

■ 測定結果 (抜粋)

図18のように、圧盤間変位計を圧盤の左右2か所に設置し、その平均値で圧盤間距離の変化を測定しています。これにより圧盤が試験片に斜めに当たるような場合でも圧盤中心部（試験体の中心部）の変位を測定することができます。

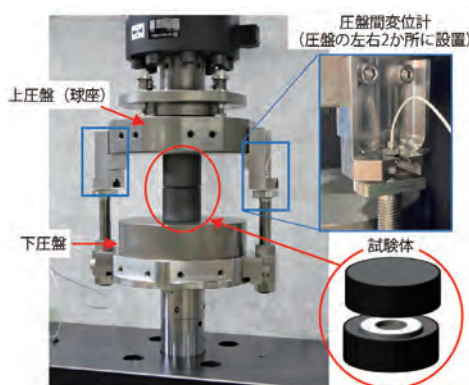


図 18 試験の様子

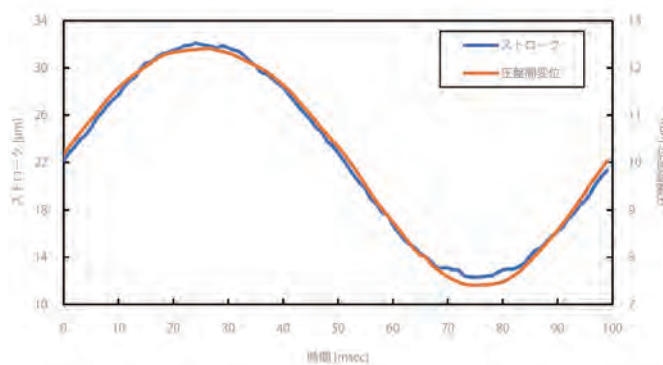


図 19 時間に対する変位波形

図19に1000サイクル目におけるストロークと変位計の波形を、表2に各波形のピーク値を示します。

最大値の場合、ストロークは変位計の値よりも約3倍大きいことがわかります。これは変位計が圧盤間距離の変化のみを測定しているのに対して、ストロークが治具等の変形も含めて測定しており、測定箇所が異なるためです。本試験のように、数μmから数十μmの変位量を測定する場合には、変位計の方がアクチュエータストロークに比べて試験片の変形をより精度良く測定できることがわかります。

表 2 ストロークと変位計の波形のピーク値

	最小値 [μm]	最大値 [μm]
ストローク	12.3	32.1
変位計	7.4	12.4

疲労・耐久試験機 サーボパルサ EHF-E シリーズ

試験片に応力やひずみを繰り返し負荷することで、破壊に至るまでの疲労寿命評価が可能となります。

- 1つのハンドルでクロスヘッドの昇降とクランプを容易に行うことができます。
- 試験空間が広く、各種試験治具や雰囲気装置の取り付けが可能です。



Product >

めっき付着量 / 膜厚の定量分析 — 多層、非定形めっき —



Application >

金属の酸化や劣化を防ぐために、表面処理が行われます。めっき処理においても水素脆性は起こるため、めっきの最適化（種類、膜厚）も重要です。



EDXを用いることで、めっきの膜厚の測定を非破壊で簡単に行うことができます。

■ 測定結果（抜粋）

第1層：金（Au）、第2層：ニッケル（Ni）、第3層：銅（Cu）からなる3層めっきの付着量を薄膜FP法で定量しました。分析結果を表3に示します。また、各元素のプロファイルを図21に示します。付着量の定量結果は標準値に近い値を示しました。

	標準値
Au	第1層：184 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
Ni	第2層：869 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
Cu	第3層：880 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$
基板	基板

図20 認証標準物質：NIMJ CRM 5208-a のめっき層構成

表3 NIMJ CRM 5208-a 付着量定量分析結果

元素	Au	Ni	Cu
定量値	176	861	861
標準値	184	869	880

薄膜FP法では付着量（単位面積当たりの重量）として定量されます。この付着量を密度で割ることで膜厚への換算可能です（以下換算式）。島津EDXは付着量と膜厚のどちらでも定量できます。

$$\text{膜厚}[\text{nm}] = \frac{\text{付着量}[\mu\text{g}/\text{cm}^2]}{\text{密度}[\text{g}/\text{cm}^3]} \times 10$$

表3の付着量を膜厚に換算した結果を表4に示します。単純10回繰り返し再現性試験結果を表5に示します。計数率向上により感度が向上し、ばらつきを示す変動係数も1%以下と良好です。

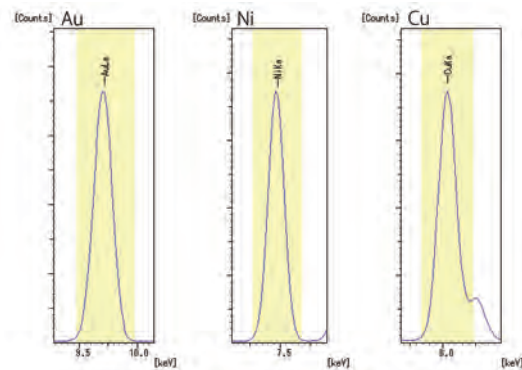


図21 EDX-7200による各分析線のプロファイル

表4 NIMJ CRM 5208-a 膜厚定量分析結果

元素	Au	Ni	Cu
定量値	91.1	1041	937

表5 繰り返し再現性試験結果まとめ

元素	Au	Ni	Cu
平均値	176	862	859
標準偏差	0.29	0.70	4.96
変動係数[%]	0.2	0.08	0.6

エネルギー分散型 蛍光X線分析装置 EDX-7200

蛍光X線分析装置EDXは、試料にX線を照射して発生する蛍光X線のエネルギー（波長）や強度を解析することにより、試料を構成する元素の種類や含有量を調べることができます。

- 固体・粉体・液体など様々な形態の試料を非破壊で分析できます。
- 高速回路の搭載、アルゴリズムの改良、基本性能アップにより、測定時間を従来装置に比べて最大で30倍短縮できます。



Product >

燃料電池用水素の生成に使用する触媒の評価



Application >

水蒸気改質法という水素生成手法では、メタンやエタノールや水蒸気などを混合したガスを高温の触媒に導入して水素を生成しています。この時、反応によって生成するCO、CO₂などの濃度変化をモニターすることで、触媒の能力や反応温度の違いによる触媒の劣化状況の評価を行うことができます。



ポータブルガス濃度測定装置は、試料ガスを導入するだけで簡単に対象のガス濃度を測定することができ、触媒性能の評価を行うことができます。

■ 測定結果 (抜粋)

メタン標準ガスと水蒸気を一定流量で混合したものを触媒が入った高温のチャンバーに通します。チャンバーから排出されるガス温度を室温まで下げてドレンを落としてからCGT-7100に導入し、試料ガス中のCOとCO₂濃度を測定します。COとCO₂濃度の時間変化を連続でモニターしました。システムを図22に示します。

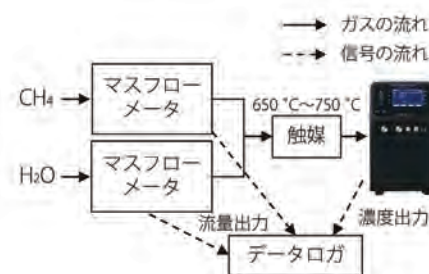


図22 システム図

図23に測定結果を示します。触媒の温度を650℃から750℃に上げることで、CO、CO₂の濃度が高くなっています。これより、触媒の温度を上げることで改質能力が増加することがわかります。

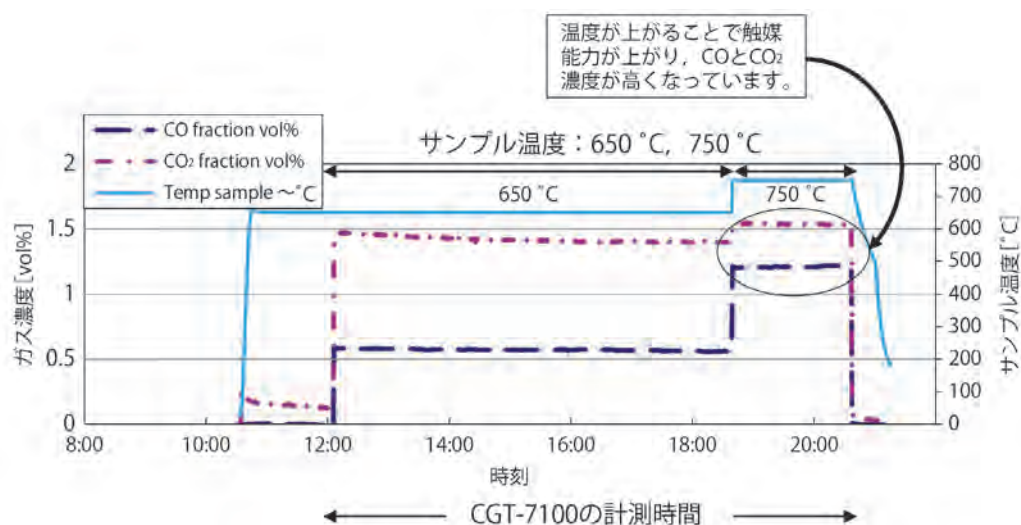


図23 測定結果

ポータブルガス濃度測定装置 CGT-7100

非分散型赤外線吸収法を採用したガス濃度測定装置です。

- 測定に必要なポンプ、フィルタ、電子クーラなどの前処理部が内蔵されており、試料ガスを導入するだけでガス濃度測定が可能です。
- CO、CO₂、CH₄から2成分、オプションでO₂の測定が可能です。



Product >

自動車用三元触媒の分析



Application >

三元触媒は Pt、Pd、Rh などにより構成されている貴金属触媒です。Pt と Pd は炭化水素を H₂O と CO₂ に、CO を CO₂ に酸化します。Rh は窒素酸化物を N₂ に還元することで排気ガスの有害成分を無害化します。



EPMAを用いて貴金属の分散や触媒の浸透具合を分析することで、触媒の劣化具合などを調べることができます。

■ 測定結果 (抜粋)

図24にRh-Pd系三元触媒のマッピング分析結果を示します。2層のコート層の上層に微量な貴金属のRh、Pdが分布していることがわかります。CeO₂、ZrO₂、La₂O₃、Nd₂O₃、BaOなどの助触媒は、上層と下層の両層に異なる組成比で構成されていることがわかります。

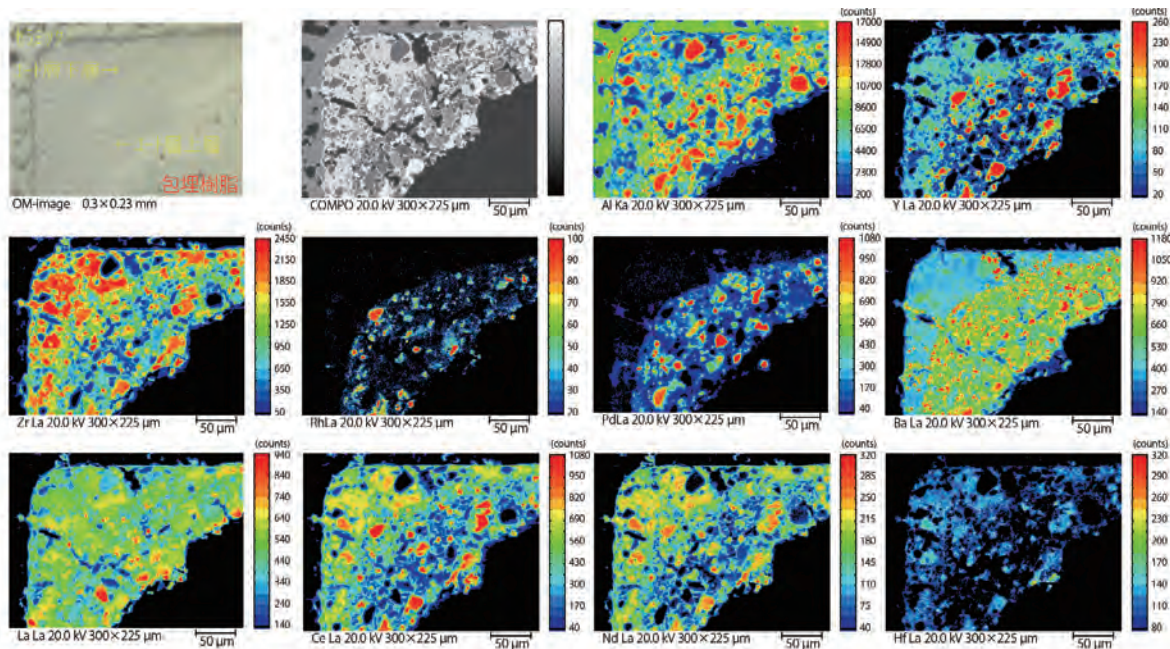


図 24 Rh-Pd 系三元触媒のマッピング分析

電子線マイクロアナライザ EPMA-8050G

電子線を固体試料の表面に照射し、試料表面の元素分析や形態の観察を行う装置です。

- 大ビーム電流により超微量成分のイメージングが可能です。
- X線取り出し角度が高く空間分解能が非常に高いです。
- すべての操作がマウスひとつで行えます。



Product >

EPMAによるMEA（膜 / 電極接合体）の分析



Application >

固体高分子電解質膜に電極触媒を接合した電気化学デバイスであるMEAは、燃料電池や水電解水素製造技術などに用いられています。MEAの性能劣化の一例として触媒の凝集が知られており、MEAの表面近傍における各元素の分布を把握することが重要です。



EPMAを用いることで、MEAの使用前の新品と性能劣化品を比較評価することが可能です。

測定結果（抜粋）

MEAの構造図を図25に示します。陽極側の表面は電極触媒層に覆われており、触媒のPtとイオンマー（固体高分子電解質膜）の混合物が塗布された状態です。その下は固体高分子電解質膜と、これに埋め込まれた格子状の(+)電極で構成されています。



図 25 MEA の構造図

MEAの陽極側の表面をマッピング分析した結果を図26に示します。左が新品、右が性能劣化品（NG品）です。新品とNG品は同じ条件で測定しており、相対的に強度値で比較できます。Ptの分布をみると、NG品では強度が下がっています。イオンマーの成分（スルホン酸）であるSは、NG品で強度が高くなっています。CとOは特に格子部において強度が高くなっていますが、逆にFは格子部において強度が低下していることから、CとOはコンタミネーションの付着や表面の酸化による影響が考えられます。

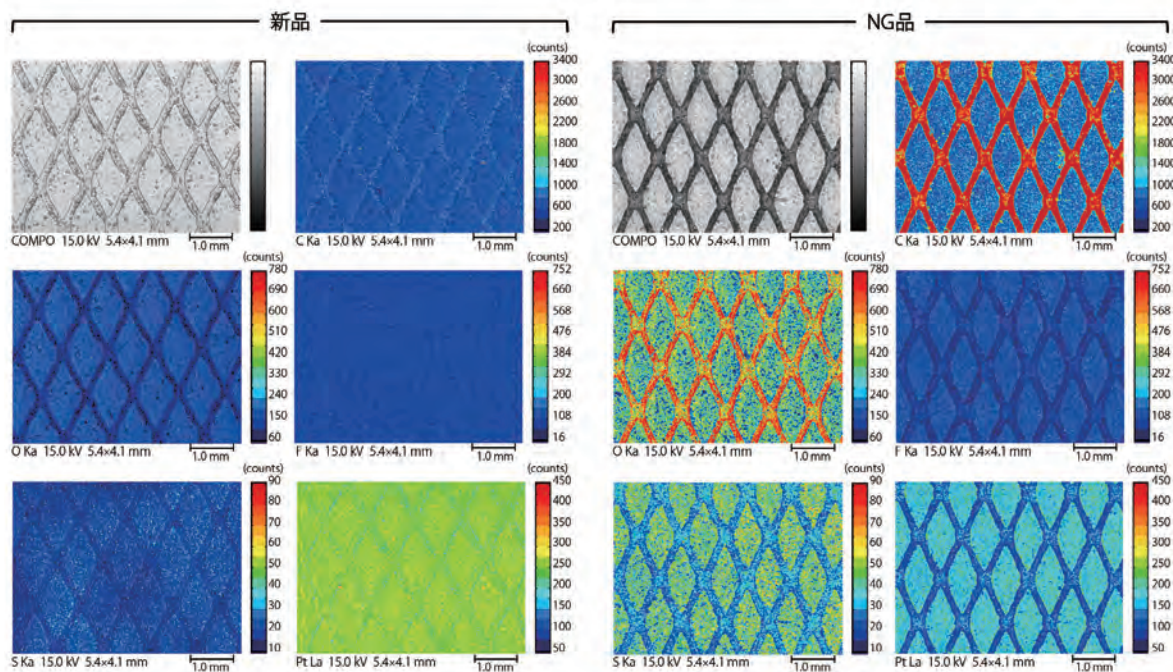


図 26 MEA表面のマッピング分析（左：新品、右：NG品）

XPSによるMEA（膜 / 電極接合体）の分析



Application >

固体高分子電解質膜に電極触媒を接合した電気化学デバイスであるMEAは、燃料電池や水電解水素製造技術などに用いられています。MEAの高性能化、長寿命化には電解質膜中の化学的安定性の向上などが必須であり、そのためにはMEAの表面近傍における劣化挙動、層構造を把握することが重要です。



X線光電子分光法（XPS）により、劣化したMEAの表面分析を行うことで、電極触媒の成分の変化を確認することができます。

■ 測定結果（抜粋）

サンプルは、新品未使用品および特定環境下で長期使用することにより性能が低下した劣化品の2種を使用しました。Pt 4f スペクトルの波形分離結果を図27に示します。新品の電極触媒層には Pt、PtO、Pt(OH)₂、PtO₂ が存在していることがわかります。また、劣化品では同じ結合状態が存在するものの、サンプル間でコンポーネントの比率に明確な違いがあることがわかります。劣化品は Pt(0) が減少している一方で、PtO₂ のピークが増加していることが確認されました。この結果は、劣化品において陽極の電極触媒層表面のPtが酸化している可能性を示唆しています。

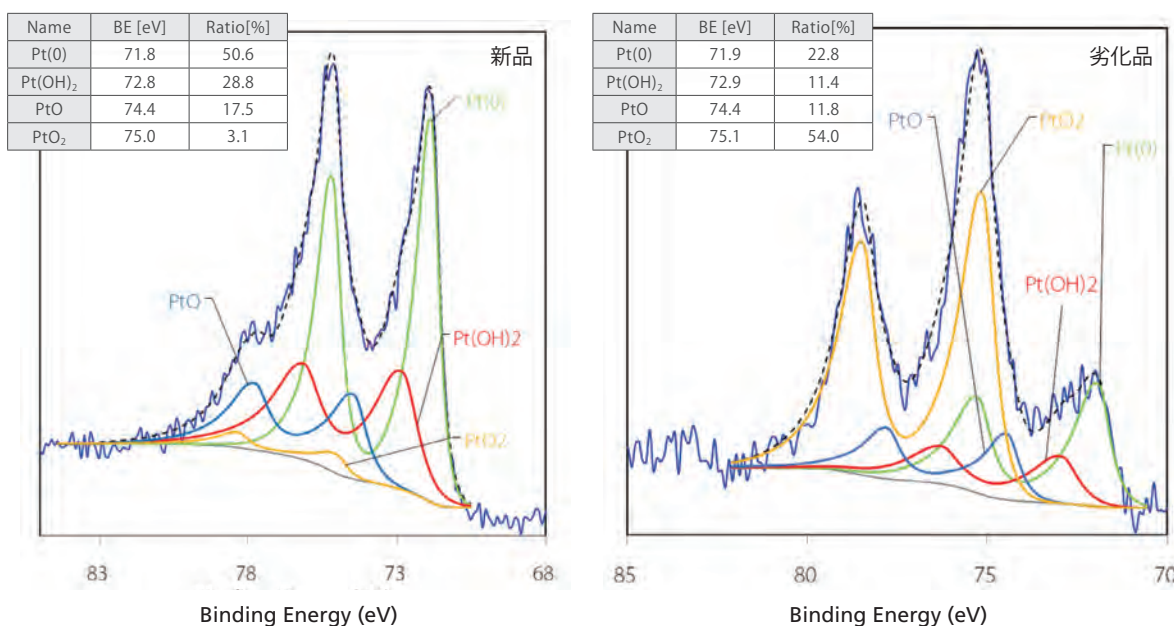


図 27 Pt 4f スペクトルの波形分離結果と各コンポーネントの割合（左：新品、右：劣化品）

イメージング X線光電子分析装置 KRATOS ULTRA2

サンプル表面に X 線を照射し、放出される光電子のエネルギーを測定することで、元素の定性、定量分析に加えて、化学結合状態分析を行うことができます。

- 試料搬送から測定までを自動化
- AES, ISS, SIMS その他様々な分析手法に対応可能
- すべての駆動軸をモーター駆動化し、完全なコンピューターコントロールを実現
リモートメンテナンスにも対応



Product >

X線CTシステムによる炭素繊維強化熱可塑性樹脂の観察



Application >

燃料電池車に搭載される水素タンクには炭素繊維強化プラスチック（CFRP）が使われています。CFRPは従来の樹脂材料よりも優れた機械的特性を有しますが、製造過程で発生する内部の空隙や亀裂が製品不良の原因となります。CFRPの品質を安定させるためには、樹脂内に空隙や亀裂が存在しないか、繊維配向が設計通りにできているかを調べるのが重要です。



X線CTシステムを用いることで、空隙や亀裂を非破壊で観察することができます。また、繊維の偏差角度に応じて色付けしたグラフも表示可能です。

測定結果（抜粋）

大きさ30 mm×3 mm×1 mmの多層構造を持つCFRTP（図28）を撮影しました。図29は試験体の一部をCT撮影して、複数の角度から見た断面を一度に表示したMPR（Multi Planar Reconstruction）画像です。断面画像は密度の高い箇所ほど白く、密度の低い箇所ほど黒く表示されており、画像から空隙や亀裂、樹脂、炭素繊維の配向を観察できます。図30は撮影した試験体の構造を理解しやすくするために、CTデータを三次元表示画像で表しています。炭素繊維が直交するように形成された積層構造や表面付近の亀裂を観察できます。

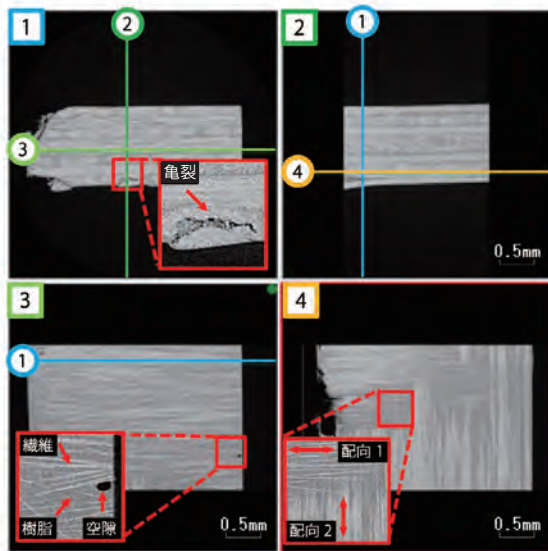


図29 CFRTP断面画像



図28 CFRTP外観画像

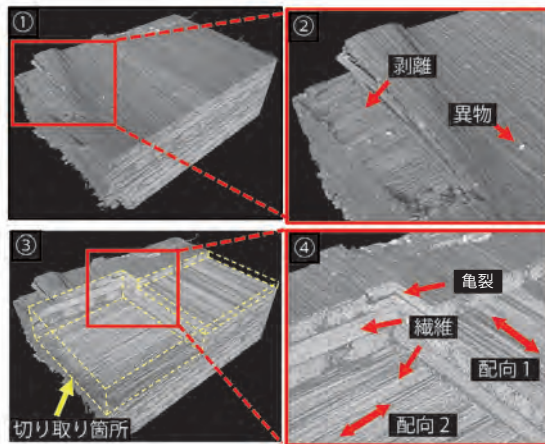


図30 CFRTP三次元表示画像

図31は繊維配向の解析結果を示した画像です。データ上の指定した向きを0度を設定して、CFRTP内部の繊維を偏差角度に応じて色付けしています。ヒストグラム（図32）は横軸が繊維の基準に対する偏差角度、縦軸が各偏差角度の頻度を示しています。今回の結果では、基準に対して90度方向の繊維が多いことがわかります。

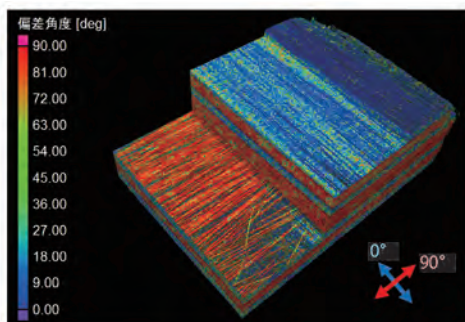


図31 CFRTP三次元表示画像 繊維配向解析

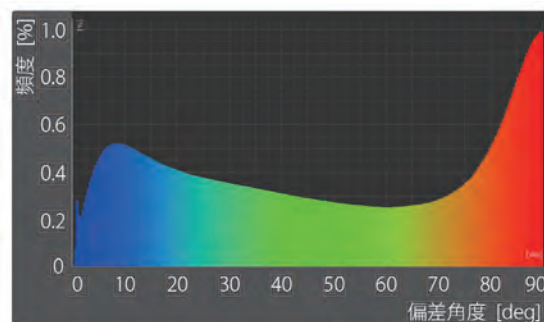


図32 CFRTP繊維配向角度 ヒストグラム

複合材料の単軸引張試験シミュレーション 結果の検証と妥当性確認



Application >

複合材料は金属材料とは異なり、内部構造の複雑さから、精度の高い構造解析モデルの確立が難しい材料です。CAE (Computer Aided Engineering) 解析の再現精度を高めることで、開発の効率化、コスト低減が期待されるほか、実測定による評価が難しい複雑構造体、大型構造体の設計に対する信頼性向上が期待できます。



- X線CTシステムで得られた構造情報は、構造解析シミュレーションモデルに反映できます。
- 万能試験機と非接触式伸び幅計を用いることで、荷重と同期した画像データが取得可能です。

■ 解析・分析のフロー

Multiscale.Sim® で自動的にモデル作成されたデフォルト構造データ (モデル 1) と、マイクロフォーカス X 線 CT システムによって取得したデータを用いて作成した構造データ (モデル 2) に対し、解析上で仮想的な材料試験を実施しました (図 33)。

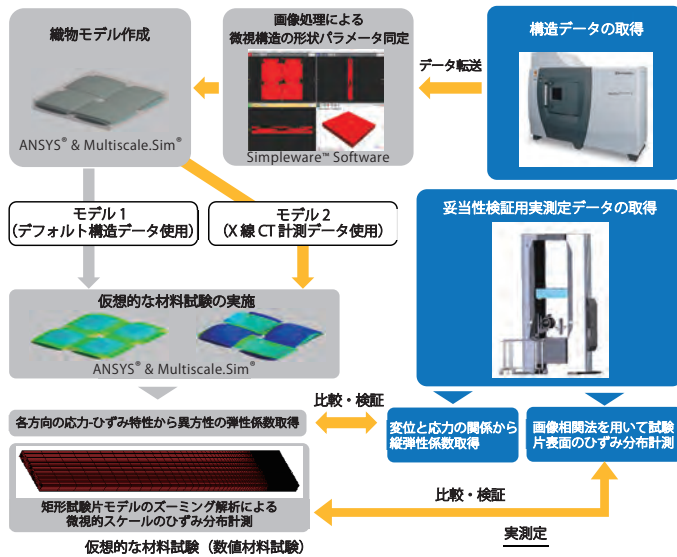


図 33 解析・分析のフロー

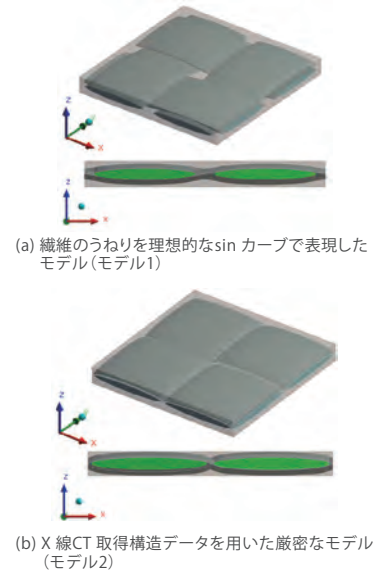


図 34 検証した 2 つの解析モデル

数値材料試験においては、図 34 に示す 2 種類のモデル (モデル 1 およびモデル 2) を使用しました。モデル 1 は、ソフトウェアに登録されているデフォルト構造データを用いており、繊維束に対して断面形状が一様で、かつ正弦波状のうねりを持った形状を有しています。一方、モデル 2 は繊維束の断面形状は一様ではなく、うねりも正弦波からは逸脱しており繊維の断面形状に沿うような形をしています。

表 6 均質化解析で得られた縦弾性係数と実測定結果との比較

材料	均質化解析 (モデル 1)		均質化解析 (モデル 2)		単軸引張試験 (実測定) 縦弾性係数 (GPa)
	縦弾性係数 (GPa)	実測定との一致率 (%)	縦弾性係数 (GPa)	実測定との一致率 (%)	
CFRP	32.555	58.7	51.751	93.3	55.46

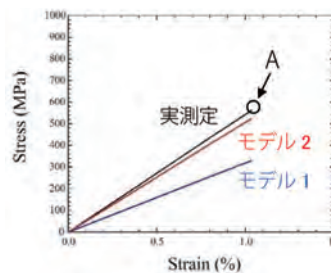


図 35 実測定と数値材料試験における公称応力-公称ひずみ線図による結果の比較

数値材料試験によって同定した弾性率と単軸引張試験 (実測定) の弾性係数を比較した結果を表 6 にまとめます。また、図 35 に単軸引張試験 (実測定) および数値材料試験において得られた公称応力-公称ひずみ線図を示します。単軸引張方向の弾性係数は、単軸引張試験の結果が 55.46 [GPa] に対してモデル 1 は 32.56 [GPa] となり、大きな誤差を持つ結果となりましたが、モデル 2 は 51.75 [GPa] と実測に近い結果が得られました。マイクロフォーカス X 線 CT システムにより得られた構造データを解析モデルに反映させることで誤差率が低減したことがわかります。

超音波光探傷装置を用いた非破壊検査事例

水素タンクには、樹脂ライナー、炭素繊維強化プラスチック、ガラス繊維強化プラスチックなどが素材として使われており、これら材料の接合部不良などの検査が必要です。



超音波振動とストロボスコープを組み合わせた光イメージング技術で、異種材の接合や接着面・塗装や溶射などコーティング面の剥離などの表面付近の欠陥を非破壊で簡単に検査することができます。

■ CFRP- ステンレスの接着面剥離観察例 (サンプル提供：名古屋市工業研究所様)

人工的に設けた剥離を非破壊で検知しています。さらにX線透視では確認できていない剥離(右下)も検知しています。



Movie >

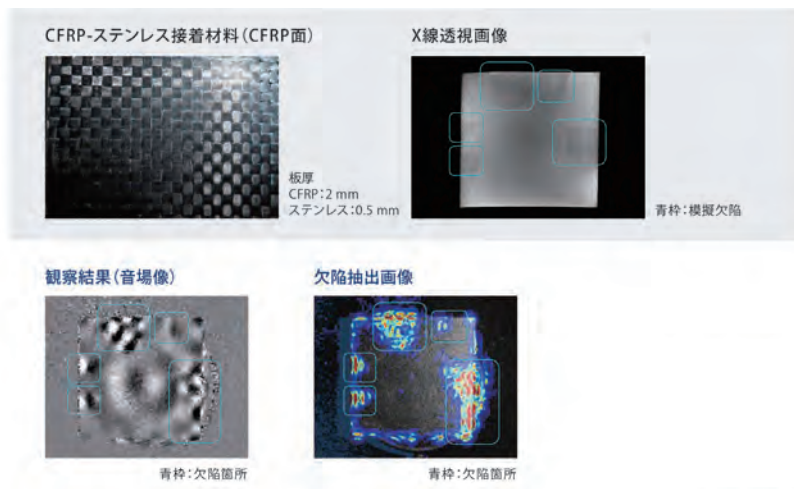
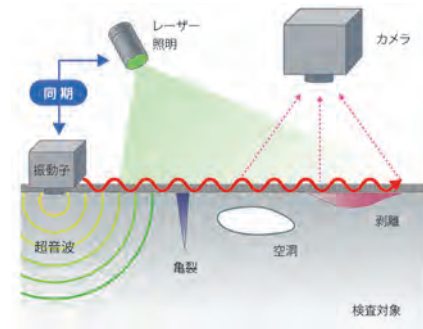


図 36 CFRP- ステンレスの接着面剥離観察例

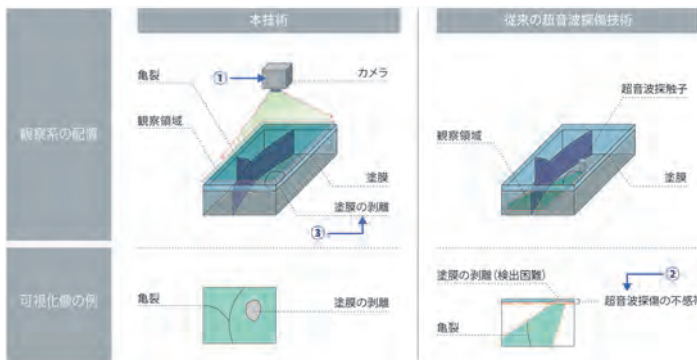
超音波光探傷装置 MIV-X

超音波光探傷技術は、検査対象を励振させ表面の変異を光学的に検知し、表面を伝搬する超音波の状況を観測する技術です。

- 対象物に連続した超音波振動を付加
- 表面を伝搬する超音波による微小な面外変位をレーザー照明とカメラで光学的に可視化
- 超音波の伝播が乱れる様子を観測することで欠陥を検知



従来の超音波探傷検査 (UT) が難しい領域を補完し、表層付近の検査が得意です。



Product >

TMAを用いた高分子材料の膨張率測定



Application >

液体水素を貯蔵する水素タンクは極低温に晒されることから、温度変化による劣化、破損を防ぐために、熱膨張・熱収縮や膨張率の評価が重要です。



熱機械分析装置は様々な形状の材料の線膨張係数を評価することができ、-150℃の極低温からの測定も可能です。

■ 測定試料および測定結果（抜粋）

形状の異なる数種の高分子材料を測定し、熱膨張・熱収縮や線膨張係数の評価を行いました。まずは厚さ約0.5mmのポリエチレンシートの厚さ方向の膨張率を測定しました。測定結果（図37）から、試料が昇温に伴い直線的に膨張していることがわかります。40～80℃の温度範囲で求めた試料の線膨張係数は、 $215.41 \times 10^{-6}/K$ となりました。膨張モードは厚さが1mmに満たないシート状の試料でも厚さ方向の膨張率を測定することができます。

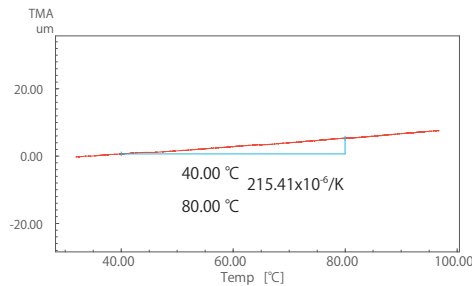


図37 ポリエチレンシートの膨張測定結果

続いて、リチウムイオン電池のセパレータフィルム2種の引張測定を行いました。試料の外観を図38に、測定結果を図39に示します。リチウムイオン電池のセパレータフィルムは電池の性能や安全性に大きく影響します。短絡防止という観点で2種のフィルムを比較すると、フィルムAはフィルムBに比べて収縮開始温度が高いため、耐熱性においてはフィルムAの方が安全と言えます。しかし、収縮量においてはフィルムAよりフィルムBの方が小さいため、フィルムBの方が安全と言えます。



図38 試料外観

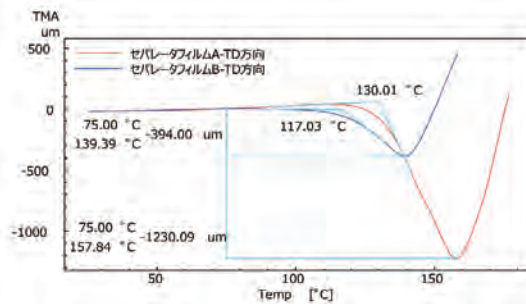


図39 2種のセパレータフィルムのTD方向の測定結果

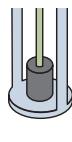
熱機械分析装置 TMA-60

熱機械分析装置TMAは試料温度をプログラムに従って変化させ、その過程で試料に一定の圧力を加えながら寸法の変化を測定する装置です。1台で引張測定、膨張測定、針入測定の種類3種類の測定を-150℃から行うことができます。

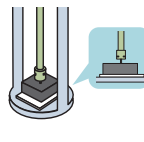
引張測定



膨張測定



針入測定



Product >

CFRPのDCB試験



Application >

CFRP積層材は衝撃に弱く、衝撃負荷を受けると材料内部に層間剥離などの損傷を生じます。そのため、材料内部の損傷が強度に及ぼす影響を考慮する損傷許容設計が取り入れられています。損傷許容設計を行うためには、層間の亀裂伝播の抵抗を明らかにする必要があります。破壊じん性試験が行われています。



- CFRPの設計に必要な層間強度を測定することができます。
- 亀裂進展の様子をビデオ式非接触伸び幅計TRViewXで録画することにより、試験後も亀裂長さの観察が可能です。

■ 試験結果 (抜粋)

試験片の側面に亀裂の進展を確認するための目盛りを書き、もう一方にはクラックゲージを貼り付けました(図40)。亀裂進展の様子を予亀裂先端から50 mmの長さまで確認しました。TRViewXを用いることで、試験後に結果と同期した動画を観察しながら、計算処理を行うことができます。

試験片では最初に不安定な亀裂進展が発生し、A部で一気に力が下がりました。その後、安定して亀裂が進展しましたが、亀裂長さ45~50 mmで破壊しました(図41)。TRViewXの画像では最後まで亀裂進展の様子を確認することができました(図42)。

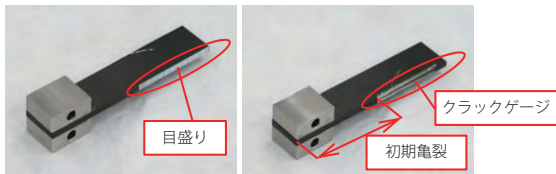


図40 試験片(左:目盛り側、右:クラックゲージ側)

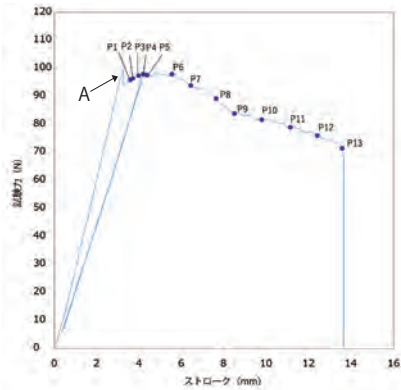


図41 試験結果

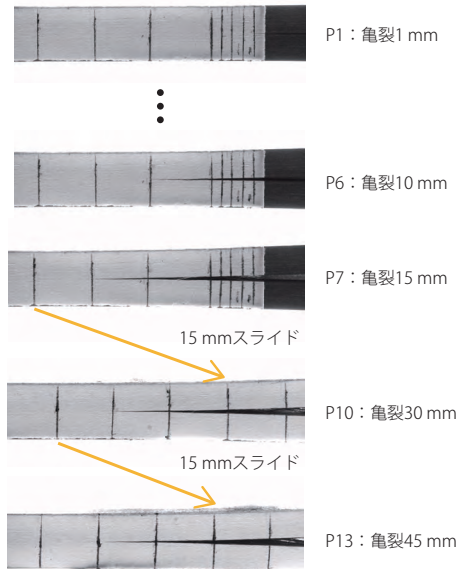


図42 試験結果とリンクしたTRViewXの画像

精密万能試験機 オートグラフ AGX-V2 シリーズ

CFRP積層材の層間剥離や損傷の影響を確認するための、破壊じん性試験を行うことが可能です。



Product >

ビデオ式非接触伸び幅計 TRViewX

接触式伸び幅計では難しいフィルムの伸び幅計測も、ビデオ式非接触伸び幅計 TRViewXでは試料に影響を与えることなく、広い伸び範囲で正確な伸び測定ができます。



Product >

Multiscale.Simは、サイバネットシステム株式会社の登録商標です。
ANSYSは、ANSYS Inc.またはその子会社の米国およびその他の国における商標または登録商標です。
Simplewareは、Synopsys, Incの商標です。

本文書に記載されている会社名、製品名、サービスマークおよびロゴは、各社の商標および登録商標です。
なお、本文中では「TM」、「®」を明記していない場合があります。
本製品は、医薬品医療機器法に基づく医療機器として承認・認証等を受けておりません。
治療診断目的およびその手続き上での使用はできません。
トラブル解消のため補修用部品・消耗品は純正部品をご採用ください。
外観および仕様は、改良のため予告なく変更することがありますのでご了承ください。

株式会社 島津製作所

分析計測事業部

604-8511 京都市中京区西ノ京桑原町1

製品情報



価格お問合せ



東京支社 (官公庁担当) (03) 3219-5631
(大学担当) (03) 3219-5616
(会社担当) (03) 3219-5622

関西支社 (06) 4797-7230
札幌支店 (011) 700-6605
東北支店 (022) 221-6231
郡山営業所 (024) 939-3790

つくば支店 (官公庁・大学担当) (029) 851-8511
(会社担当) (029) 851-8515

北関東支店 (官公庁・大学担当) (048) 646-0095
(会社担当) (048) 646-0081
横浜支店 (官公庁・大学担当) (045) 311-4106
(会社担当) (045) 311-4615
静岡支店 (054) 285-0124

名古屋支店 (官公庁・大学担当) (052) 565-7521
(会社担当) (052) 565-7531

京都支店 (官公庁・大学担当) (075) 823-1604
(会社担当) (075) 823-1603
神戸支店 (078) 331-9665
岡山営業所 (086) 221-2511
四国支店 (087) 823-6623

広島支店 (082) 236-9652
九州支店 (官公庁・大学担当) (092) 283-3332
(会社担当) (092) 283-3334

島津コールセンター ☎ 0120-131691
(操作・分析に関する相談窓口) IP電話等:(075) 813-1691