

圧力測定用材料の開発

吉野 徹*¹⁾ 大久保 一宏*²⁾ 山中 寿行*¹⁾ 渡邊 禎之*³⁾

Development of functional materials for pressure measurements

Toru Yoshino*¹⁾, Kazuhiro Ookubo*²⁾, Toshiyuki Yamanaka*¹⁾, Sadayuki Watanabe*³⁾

In press working, it is important to precisely evaluate an effective pressure and 2D distribution of pressure. Here we show functional materials made from amorphous calcium carbonate and cobalt chloride, which can be applied for a measurement of pressure. The functional materials can be changed in color by reaction between the cobalt chloride and the water separated from amorphous calcium carbonate in a compression. We quantified the change of color depending on compression pressure from UV-Vis spectra, and formulated a relation between the color and the pressure under wide pressure range; from 10 MPa to 1050 MPa.

キーワード：高圧, 炭酸カルシウム, 結晶化, 非晶質物質

Keywords : High pressure, Calcium carbonate, Crystallization, Amorphous materials

1. はじめに

工業用プレスをはじめとする各種プレスにおいて, 実際に対象物にかかる実効圧力を正確に知ることは, 摩擦などの様々な要因があるため難しい。また, 同じ面内で圧力分布は均一とは限らず, 製品の品質に影響を及ぼす可能性がある。そのため, 圧力の二次元的な分布を正確かつ手軽に測定できる手法の開発が望まれている。

近年, 非晶質炭酸カルシウム(化学式 $\text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 以下, ACC という。)が数百 MPa 程度の高圧下で結晶化する現象が発見された (Yoshino *et al.*, 2012)⁽¹⁾。ACC は, その化学式で示されるとおり, 系内に水分子を含んでおり, その量は幅を持っている。結晶質炭酸カルシウムの構造中には水は入りにくいいため, ACC 中の水分子は結晶化に伴い, 液体の水として系外に放出されることが予想される。更に, ACC の結晶化圧力は, ACC 中の水分量に依存することが知られている。具体的には, 水分量が多い程, 結晶化する圧力は低くなる。逆に, 水分量が少ない程, 結晶化する圧力は高くなる。つまり, ACC 中の水分量を制御すれば, 圧力に対する多様な脱水挙動を実現できる可能性を示唆している。

一方, 塩化コバルトは無水の状態では青色であるのに対して, 水と反応し水和物へと変化すると, その色も紫～赤色へと変化する。この反応は水の検出に用いられる塩化コバルト試験紙や乾燥用のシリカゲルにおいても利用され, 汎用性に優れている。

本研究では, 圧力や圧力の二次元的な分布の可視化を実現するために, 水分量を制御した ACC を用いて, 高圧下で ACC から放出される水と塩化コバルトの反応を利用した, 圧力に応じて色が変化する圧力測定用材料の開発を行った。

2. 実験

2.1 非晶質炭酸カルシウム (ACC) の合成 氷冷した 0.1M 炭酸ナトリウム水溶液と, 同じく氷冷した 0.1M 塩化カルシウム水溶液とを同量ずつ混合し析出物を得た。得られた析出物を即座に吸引ろ過し, アセトンで洗浄した後, 真空デシケータ内で減圧乾燥した。このとき乾燥に用いる真空度を調節することで水分量の異なる 2 種類の ACC (水分量 12 wt%, 18 wt%) を得た。

2.2 塩化コバルトの添加 2.1 で得られた ACC に 2 種類の方法で無水塩化コバルトの添加を試みた。

(1) 粉末法

無水塩化コバルトをメノウ乳鉢で粉碎後, ACC と混ぜ合わせた。しかし, この方法では塩化コバルトが均一に混ざらず, 斑模様になるのに加え, 混合中に大気中の水蒸気と反応し, 色が変化するという問題が生じた (図 1a)。

(2) 溶液法

無水塩化コバルトをアセトン等の有機溶剤に適量溶解させ, この溶液と ACC とを混合した後, 減圧下で溶媒を揮発させ塩化コバルトを ACC に固定する方法を試みた。溶液を介した本方法では, ACC に塩化コバルトを均一に添加することができた (図 1b)。また, 本方法では混合の過程で大気に触れることが少ないので, 塩化コバルトへの水蒸気の影響も少なく, 実際, 顕著な色の変化は確認できなかった。

事業名 平成 23 年度, 24 年度, 25 年度 基盤研究

*¹⁾ 材料技術グループ

*²⁾ 実証試験セクター

*³⁾ 高度分析開発セクター

これらの結果を踏まえ、以下の実験に用いる開発品は全て、後者の溶液法で作製した。



図1. 塩化コバルト添加後の開発品

2.3 加圧と色の評価 塩化コバルトを添加した開発品について、内径が $\phi 10$ mmのタンゲステンカーバイド(WC)製のペレッター(図2)に、2.2で作製した開発品を充填し、上方向から油圧プレスで圧縮することで加圧を行った。目的の荷重まで加圧した後、30秒間その荷重を保持した。その後減圧し、回収した開発品について色の評価を行った。ACCのみの加圧では、目的の荷重まで加圧した後、5分間その荷重を保持した。なお、加圧圧力は油圧プレスの荷重及びペレッターの内径から、計算により算出した。



図2. 加圧に用いたペレッター ($\phi 10$ mm)

色の評価は肉眼での評価に加え、分光光度計(V-670, 日本分光株式会社)を用いて取得した反射スペクトルを解析することで行った。反射スペクトルの測定は $\phi 3$ mmのスリットを用い、波長範囲250 nm – 850 nm, 走査速度100 nm/minの条件で行った。また、入射光の入射角は45度, 検出器は測定試料に対して垂直方向に設置した(図3)。

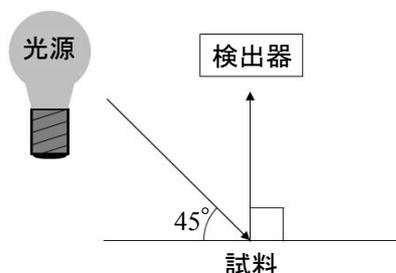


図3. 反射スペクトル測定の設定(模式図)

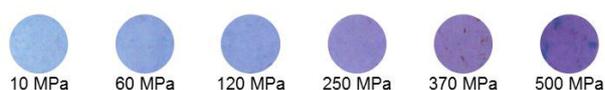
2.4 ACC中の水分量測定 合成したACC中の水分量は熱重量分析(TG)(TG-DTA2020SA, ブルカーエイエック

スエス株式会社)を行い、温度250°Cでの重量減少率から求めた。また、加圧に伴うACCの脱水挙動を調べる目的では、2.3に示した方法で加圧した後、1時間程度真空乾燥したのについてTG測定を行い、水分量を求めた。この測定で求めた水分量と加圧前の水分量との差から各圧力条件での脱水量を算出した。なお、加圧後に真空乾燥を行ったのは、加圧に伴いACCから脱離した液体の水を取り除くためである。

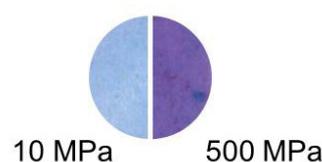
また、加圧した試料について、結晶化の有無を判断するためにX線回折測定(株式会社リガク製, SmartLab)を行った。

3. 結果及び考察

3.1 加圧に伴う色の変化 図4に加圧後回収した開発品の画像を示す。水分量18 wt%のACCから作製した開発品の場合、最低加圧圧力(10 MPa)で加圧したものは青色を示すのに対して高圧条件で加圧したものは紫色へと変化した。これは無水塩化コバルトと水が反応し、塩化コバルト水和物へと変化したためだと考えられる(図4a-1)。色の違いをより分かりやすく示すために、10 MPaで加圧したものと500 MPaで加圧したものとを図4a-2に示す。また、水分量12 wt%のACCから作製した開発品については、水分量18 wt%のACCから作製した開発品の場合に比べ、色の変化はそれほど顕著ではないものの、肉眼でも加圧に伴う色の変化を確認できた(図4b)。



(a-1) 水分量18 wt%のACCから作製した開発品の加圧後



(a-2) 水分量18 wt%のACCから作製した開発品を10 MPa, 500 MPaで加圧した場合の比較



(b) 水分量12 wt%のACCから作製した開発品の加圧後

図4. 加圧後の開発品

3.2 反射スペクトルによる色の評価 次に、水分量18 wt%のACCから作製した開発品について加圧後取得した反射スペクトルを図5に示す。生データのままで、反射率

と圧力との間に関係性を見出すことができなかった(図5a)。これは反射率が測定試料表面の形状等に依存し、反射率の絶対値については再現性に乏しいためだと考えられる。実際、同条件で作製し、同条件で加圧したものでも、反射率の絶対値はばらついた(図6a)。そこで、反射率の絶対値ではなく、二つの波長域に注目し、それらの強度比を色の指標とした。具体的には、まず、赤色側の波長(820-840nm)に注目し、820-840nmの反射率の平均値で全スペクトルを規格化した。規格化後の反射スペクトルを図5b、図6bに示す。更に、規格化後の反射スペクトルについて、青色付近の波長(400nm)に注目し、400nmでの反射率の変化量を求め、これを色の変化の指標、 ΔR_n とした。なお、ここでいう変化量は以下の式(1)に示す通り、最低圧力条件(水分量18wt%のACCから作製した開発品については10MPa、水分量12wt%のACCから作製した開発品については120MPa)での反射率 R_r と各圧力条件での反射率 R_n との差である。

$$\Delta R_n = R_r - R_n \quad (1)$$

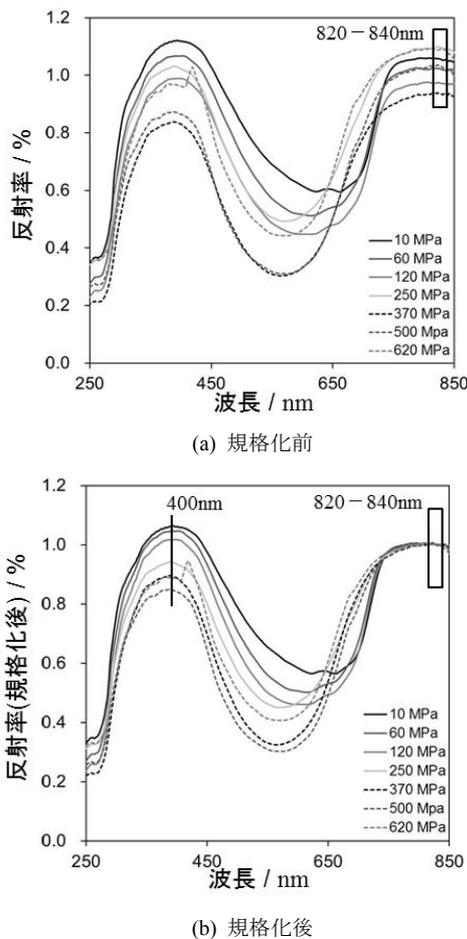


図5. 加圧後の反射スペクトル
(水分量18wt%のACCから作製した開発品)

図6bから分かるように、反射スペクトルを規格化することで、波長400nmにおける反射率は良い再現性を示した。

以上の解析から求めた色の変化の指標と加圧圧力との関係を図7に示す。水分量18wt%のACCから作製した開発品については、加圧圧力の増加につれて色の変化の指標は単調に増加することが分かった。

水分量12wt%のACCから作製した開発品についても同様にして色の変化の指標を求めた。その結果、色の変化の指標は500MPaまでは圧力に依存せず一定であるのに対して、500MPa以上では単調に増加することが分かった。このように、肉眼ではその色の変化が分かりづらいものについても、反射スペクトルを解析することで、圧力と相関する指標を得ることができた。

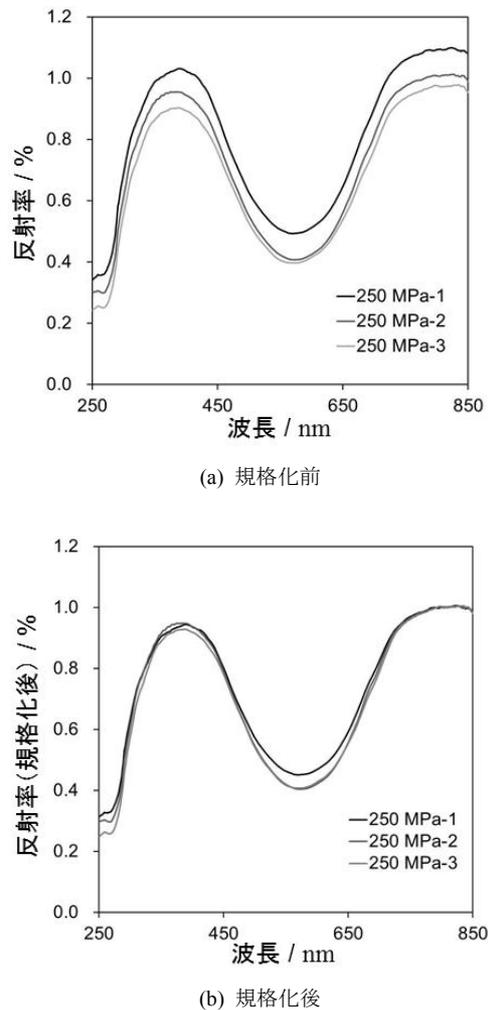


図6. 加圧後の反射スペクトル(250MPaで加圧後)
(水分量18wt%のACCから作製した開発品)

3.3 加圧に伴う脱水挙動 開発品の加圧に伴う色の変化をより理解するため、塩化コバルトを添加する前のACC単体について、加圧を行い、それに伴う脱水量を調べた。

図8に各圧力条件で加圧した際の脱水量を示す。加圧前の水分量が18wt%だったACCの場合、加圧圧力の増加につれて、脱水量は単調に増加した。また、250MPaと370MPとの間に不連続な変化がみられた。X線回折の結果から、

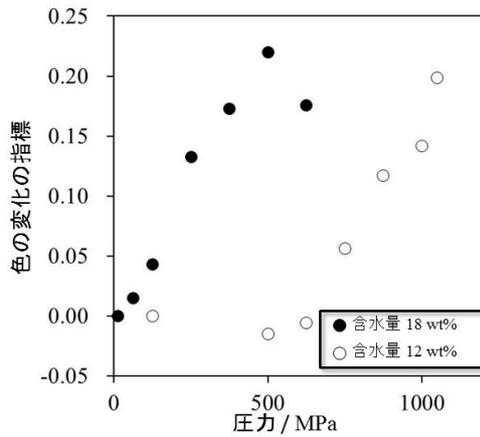


図7. 圧力と色の変化の指標との関係

250 MPa では結晶化が確認できなかったのに対して、370 MPa 以上では結晶化が確認できた。つまり、脱水量の不連続性は ACC の結晶化と関係していることが明らかとなった。また、250 MPa 以下の圧力でも脱水している結果から、結晶化の前でも多少の水分は加圧に伴い脱水されることが示された。

一方、加圧前の水分量が 12 wt% だった ACC の場合は、870 MPa まではほとんど脱水はなく、870 MPa 以上で初めて加圧に伴う脱水が観察された。また、加圧前の水分量が 18 wt% の ACC と同様に X 線回折の結果から、870 MPa では結晶化が確認できないのに対して、それよりも高い圧力では結晶化が確認できた。つまり、870 MPa での脱水量の不連続も ACC の結晶化と関係していることが明らかとなった。そして、低圧条件では脱水がなく、ある閾値を超えると脱水が起こる点で、水分量が 18 wt% の場合とは異なる脱水の挙動を示すことが分かった。

Yoshino らは ACC 中の水について、熱分析 (TG-DTA) の結果から比較的弱く結合した水と比較的強く結合した水の 2 種類の水の存在を指摘している⁽¹⁾。更に、真空度の違いで作り分けた水分量の異なる ACC を比較した時、主に異なるのは、弱く結合した水の量であることを明らかにしている。つまり、今回用いた水分量 18 wt% と水分量 12 wt% の ACC を比較した時、その水分量の違いは主に弱く結合した水の量に起因しており、水分量 18 wt% の ACC は水分量 12 wt% の ACC に比べ、弱く結合した水を多く含んでいる。水分量が 18 wt% の ACC でみられた結晶化圧力より低圧力での連続的な脱水量増加は、この弱く結合した水に起因するのかもしれない。

これら ACC の加圧に伴う脱水の挙動は前述した開発品の加圧に伴う色の変化とよく対応していた。18 wt% の ACC から作製した開発品の色の変化 (図 7) も、120 MPa と 250 MPa との間に不連続な部分があるように見える。また、12 wt% の ACC から作製した開発品では 500 MPa を閾値として圧力に対する色の指標の変化率が不連続に変化している。ただし、不連続性を示す圧力については、ACC のみの場合と塩

化コバルトを添加した開発品の場合とでは必ずしも一致していなかった。

Yoshino らの報告によると、結晶化圧力は水分量に依存するが、特に比較的弱く結合した水の量に強く依存する⁽¹⁾。弱く結合した水の多くは物理吸着水と考えられ、その量は周囲の水蒸気量に影響を受ける。そのため、不連続な圧力値が一致しなかったのは、実験室内の湿度の影響を受けた可能性が考えられる。安定した性能を引き出すためにはこの点は今後の課題と言える。

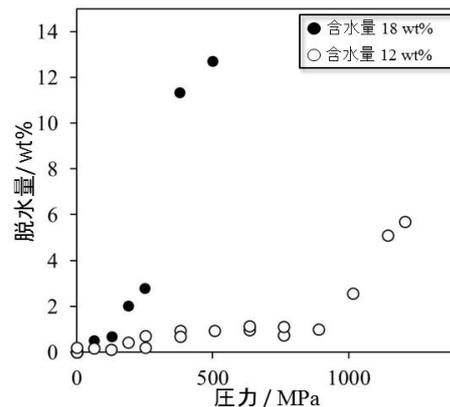


図8. ACC の加圧に伴う脱水挙動

4. まとめ

ACC が加圧に伴い脱水する現象を利用し、塩化コバルトを呈色剤として組み合わせることで、圧力を色の変化で評価できる材料を開発した。また、使用可能な圧力範囲は ACC 中の含水量を調整することで変化させることができ、比較的水が多い場合 (18 wt%) では 10–500 MPa、比較的水が少ない場合 (12 wt%) では 500–1050 MPa の圧力範囲に適用可能であることが分かった。

現段階では、開発品の形態は粉末状で、そのままでは実用性に欠ける。今後はシート状や塗料へと加工することで、二次元的な圧力分布の可視化を実現させるだけでなく、湿度等の雰囲気の影響を低減させることで、より利便性を向上させ、将来的にはプレス業界を中心に、産業界へと普及されていくものと期待される。

(平成 26 年 7 月 7 日受付, 平成 26 年 8 月 12 日再受付)

文 献

- (1) Toru Yoshino, Koji Maruyama, Hiroyuki Kagi, Masayuki Nara and Jeong Chan Kim : "Pressure-Induced Crystallization from Amorphous Calcium Carbonate", *Crystal Growth & Design*, 12(7), pp.3357-3361 (2012)