

材料評価・解析のスキルアップに向けたサンプリングメソッドの開発（第2報）

材料科 吉岡正行 田光伸也 植松俊明 長田貴将 小粥基晴 伊藤芳典*

Development of sampling methods for improving material evaluation and analysis skills
(2nd Report).YOSHIOKA Masayuki, TAKOH Shinya, UEMATSU Toshiaki, OSADA Takahiro, OGAI Motoharu
and ITOH Yoshinori

In recent years, the number of samples in complicated states and conditions has been increasing in the tests, analyses, technical consultations, and other activities requested by our center. The difficulty involved in preparing these samples is a matter of concern.

Because setting these samples in various test and analysis instruments can be difficult, it is not always possible to conduct an evaluation or analysis. Moreover, even if an evaluation or analysis can be performed, it may be extremely time inefficient in some cases.

Therefore, for materials such as these that are difficult to prepare, the authors aim to develop a preparation method that will allow samples for evaluation or analysis to be prepared efficiently and appropriately.

The authors have developed a number of methods that may be considered useful for various types of instrumental analysis, such as SEM and FT-IR, and various metal material tests.

These methods are currently being used in actual testing, analysis, and technical consultation services.

Keywords : difficult-to-preparing materials, preparing method, instrumental analysis, material test

近年、不良・不具合が発生した製品や、それに関与したと考えられる異物等の試料において、微小化や状態・状況が複雑化する傾向を示す「難サンプリング材」が増えている。それらは各種試験分析機器に導入やセッティングをすること自体が困難であることが多いため、評価・解析の実施に至らないケースや、実施が可能であったとしても、時間効率が極めて悪いケース等が懸案事項となっている。

そこで、これらの「難サンプリング材」に対して評価解析用の試料調製を効率的・効果的かつ適切に行うための「サンプリングメソッド」を開発することを目的とした。

初年度（第1報）¹⁾から引き続き、電子顕微鏡、FT-IRなどの各種機器分析や金属材料試験等に有用と考えられる多数のメソッドを開発した。

それらのメソッドは実際の依頼試験・分析、技術相談業務に活用している。

キーワード：難サンプリング材、サンプリングメソッド、機器分析、材料試験

1 はじめに

材料の評価・解析において、一般に「試料調製」が適切でないと、取得データの信頼性・再現性・バラつき等に影響が出る。

しかし、当センターに持ち込まれる実際の依頼試験・分析や技術相談等においては、「試料調製」に

至らない案件がある。すなわち、不良不具合が発見された製品・部品の状態や状況が複雑化する傾向及び異物が微小化する傾向等、様々な事由を有する「調製が難しい試料」が増えている。それらの試料はそのままの状態では各種試験分析機器に導入することやセッティングをすることが不可能や困難であることが多

* 現 産業イノベーション推進課

い。そのため、評価・解析の実施に至らないケースや、実施が可能であったとしても、時間効率が極めて悪いケース等が懸案事項となっている。

そこで本研究では、企業から持ち込まれる様々な事由を有する調製が難しい試料を、効果的・効率的かつ適切に調製する方法を開発（試作・試行・発案等）することを目的とした。

これにより、企業への支援体制の充実に向けた材料科職員における材料の評価・解析業務のスキルアップ・技術継承が実現できる。

2 方法

一般に、材料評価・解析で必要とされる試料調製には、①保持・固定系、②採取・抽出系、③切断・加工系など、様々な項目・カテゴリーが存在する。本研究内では便宜的にそれらをまとめて以下と定義・呼称する。

【試料調製 ⇒ サンプルング】

【調製が難しい試料 ⇒ 難サンプルング材】

【試料調製方法 ⇒ サンプルングメソッド】

2.1 メソッドを開発する難サンプルング材の例

2.1 (1) から 2.1 (4) に挙げる例に対応できるサンプルングメソッドを開発した。

(1) 保持・固定することが困難な例

①金属組織観察やEPMA（電子線マイクロアナライザー）分析のためには一般に試料を鏡面研磨する必要があるが、一つの試料内に評価対象面が複数あることから樹脂に包埋することができない金属試料

②歪（いびつ）な形状をしていて切断・加工もできず、機器の純正ホルダーに保持や固定ができない不定形金属試料

(2) 採取・抽出することが困難な例

①透明な袋に入れて持ち込まれた、1mm以下のサイズで、砕けやすい（脆い）試料や粘着性のある異物試料

②異常磨耗したベアリングやボールネジなどの金属部品に残っている黒ずんだグリス中の金属磨耗粉や、異常摩耗を引き起こした可能性のある異物（砂・土等）といった固形物分の分析

その他にも、輸送機器部品等の狭幅部・底部にある異物や、軟質材の内部にめり込んでいる軟質異物等、このカテゴリーは難サンプルング材の種類が最も多い。

(3) 切断・加工することが困難な例

①小さい試料をさらに小さくする必要があるケース

②透明・半透明のプラスチックの深部に発見された微小異物を取り出すための切断加工が必要なケース

その他にも、ガラスや砂・土等の硬質・脆性物を削る必要があるケースもあり、加工に苦慮する場面は多い。

(4) その他の例

①セロハンテープ等に貼り付けられて持ち込まれた微小異物に付着した粘着剤を洗浄する必要があるケース

②金属の腐食に関する評価解析のための電気化学的促進腐食試験を高い再現性で実施したいケース

なお、これら以外にも、持ち込むことができない大きなもの（自動車のボディ・タイヤ、家屋の床・壁など）に付着している異物や、持ち込めたとしても、観察用の実体顕微鏡やマイクロスコプのステージに載せられないサイズのもの（数十mm以上の自動車内装機器、樹脂成形品など）に付着している異物等、様々な種類のものがあるが、本報告では割愛する。

2.2 開発したメソッドの整理とデータベース化

本研究で開発する各メソッドは、それぞれ多種多様な「難サンプルング材」に対応し得るものであること、また材料科職員が共有して使用することを想定している。

そこで、職員それぞれが担当する実際の依頼試験・分析、技術相談業務において携わったサンプルングが難しい各種事案に対し、図1のフローに従い、①記入様式を作成（Excelファイル:xls形式）、②Sheet1には、各事例について、概要や困難ポイント、現時点での対応、開発したメソッド（試作・試行・発案）内容

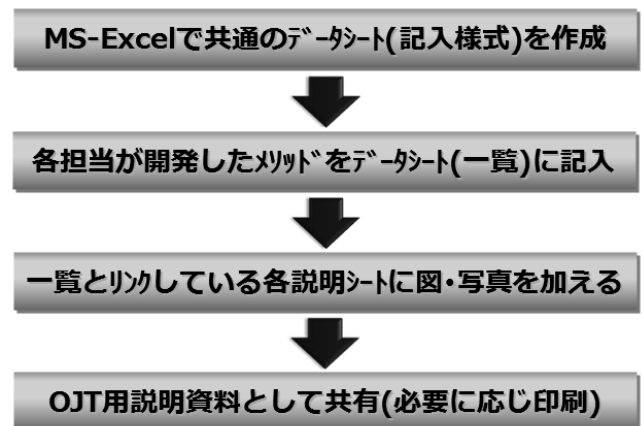


図1 難サンプルング材向けサンプルングメソッドのデータベース化のフロー

等を事例1件につき1行に入力（図2）、③ Sheet2 以降のシートには、②で入力した各事例が1件につき1枚の Sheet にリンクするように設定し、そこでは図や写真

を加えたデータベースとし（図3）、④ OJT 用説明資料として共有した。

整理番号	入力月日	事柄・懸案(タイトル)	内容・状況・詳細	困難ポイント	現時点のスキル&知識での対応内容と結果	トライ結果・提案等
42	2020/9/20	樹脂埋め込みせずに試料を鏡面研磨する方法	一つのサンプルについて2箇所以上の面の金属組織観察を行うため、種々の理由によりサンプルを樹脂に埋め込みたくないケースは多い。	これまでの「常識」から、不可能・困難と考えられていた。	サンプルを手で直接掴み、研磨を行っていた。当然ながら、キレいに研磨することは難しい。	所定の外径のアルミ製の厚手のパイプ状材料を切断し、側面にキップで貫通穴を開け、イモネジでサンプルを締め付けることができる保持ジグを作製した。これにより、自動研磨機もセットでき、高品質の研磨面を得ることができた。
43	2020/10/7	約20mm以下のサイズのサンプルのダイヤモンドソーによる切断を可能にする抑えジグ	小さくて硬い（ニッパーや金切りサミ等で切れない）等のサンプルを、さらに小さくすることが必要なケースがある。しかし、現有スキルと現有器具・機器だけでは極めて難しい。	砥石カッターの精密切断機のバイスで抑えられれば良いが、小さいものは難しい。暗い、切削液がかかって見づらい、またそもそも切削液をかけたくないケースがある。	こうしたケースにおいては、「ダイヤモンドソー」で切断するのが有効であり、現在はサンプルの端部をベンチで掴むようにして切断しているが、滑る（真っ直ぐ切れない）、危険などリスクが大き。	ミニバイス2個を、木材を使用して作製した部品に取り付け、小さなサンプルを抑えながらダイヤモンドソーで切断できるジグを作製した。
44	2020/10/28	めっき治具	熱水めっきは浴温70℃以上で使用するため、めっき液の蒸発が激しく管理に手間がかかる。極板、試料、温度計の位置を決める治具が水蒸気で濡れる。また、通電を取るためのクリップが濡れて腐食する。	めっき液の蒸発を防ぐためラップを被せ、ある程度は蒸発を防ぐことができる。しかし、極板や試料との間の隙間を完全に塞ぐことが難しく、液量の減少やクリップの腐食が発生する。	セル、極板等がパッケージ化された市販品を用いれば解決するが、次のような問題点がある。 ・セルがベーカーに比べ非常に高価。 ・消耗するタイプの極板を事前に買い替える必要となり、ランニングコストが高い。 ・試料サイズに制限がある。	一般的なベーカーに合う蓋を、耐熱温度の高いポリエチレンで作製する。実験条件のバラつきを防ぐため、極板、温度計、試料位置を固定できるような加工を蓋に施す。
45	2020/10/28	透明・半透明のプラスチックの表面からやや内部に埋め込まれている異物の取り出し	透明・半透明中に黒、褐色、原色系等は、小さくても発見されやすい（目立つ）。	数mm以上の大きな異物であれば、切断工具で応答を切断すれば済むが、1mm以下のサイズでは困難。	相応しい工具が存在しない。尖刃刀で地面に削りながら掘り進んでいると、視界が悪くなり取り出しにくい。市販のカッターの刃は折れやすい。	フェーザー社製のナイフが有り、剛性が低い代わりに、通常の使用では有用ではないが、切れ味は鋭い。そこで、一方から刃を差入れスライスし、その端部に垂直に刃を入れスライス部分を除去する方法を繰り返すことで、異物を露出させることが可能となった。

図2 開発した方法を整理したExcelファイル（Sheet 1）のイメージ

整理番号	17
入力月日	2019/8/27
事柄・懸案(タイトル)	常温硬化樹脂の型からの安全・確実な取り出し
具現の難易度	C
利用の容易さ	S
【内容・状況・詳細】	硬化した樹脂を型から取り出す際にハンマー等を用いて叩いて取り出している。
【困難ポイント】	叩き方や力加減が実は難しく、樹脂もしくは型を破壊・破損させてしまうリスクがある。
【現時点での対応等】	樹脂を流し込む前に、通常は型内面へ離型剤を塗布するが、それを入念かつ丁寧にを行い、取り出す際も慎重に叩いて取り出すようにしている。
【トライ結果・希望・提案等】	試料を入れずに樹脂のみを固め、面取りをした「ガイド」「スモウサー」的なダミーを作製した。これを型から取り出したい樹脂に載せ、このダミーごとハンマーで叩くことで樹脂や型を破壊するリスクを限りなく減らすと同時に簡便に取り出すことを可能とした。

図3 メソッドを整理したExcelファイルの各Sheet（Sheet 2以降）の例

3 結果

3.1 保持・固定に関するサンプリングメソッド

(1) 樹脂埋め込みせずに試料を鏡面研磨する方法

従来、金属組織観察や EPMA 分析用に試料の評価・解析対象面を鏡面研磨しようとする、フェノール樹脂やエポキシ樹脂等のいわゆる熱硬化タイプや常温硬化タイプの包埋用樹脂に埋め込む必要がある。

しかし、試料を包埋したくないというニーズや同一試料の別の面の評価・解析も実施したいというニーズは多い。従来であれば1面だけ研磨をするか、試料を複数用意するか、試験後に包埋樹脂を切断あるいは破壊して試料を取り出し、再度試料調製する必要があった。

そこで、外径 32mm、内径 22mm のアルミ製の厚手のパイプ状材料を切断し、その側面に 4 方向からタップで貫通穴を開け、いわゆるイモネジで試料を締め付け押さえることができるジグを作製した (図4)。

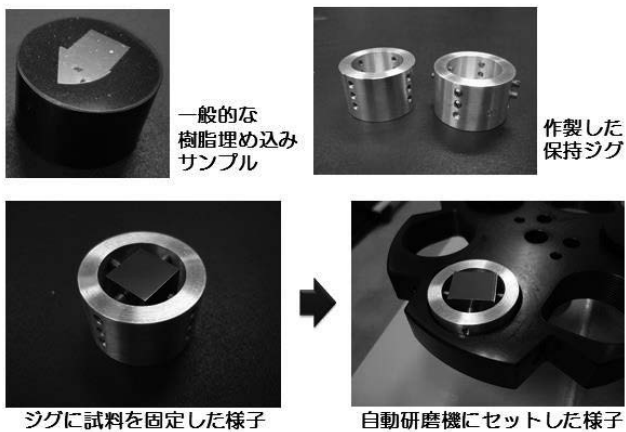


図4 開発したサンプリングメソッドの例①
【樹脂埋め込み不要で試料を鏡面研磨する方法】

これを通常の包埋樹脂と同様に自動研磨機にセットし、通常の研磨を行うことで、評価・解析に適切な研磨面を得ることができる。その面の観察や評価・解析後に、容易に別の面の研磨や観察等が可能となる。

(2) 非薄板状試料・不定形試料のX線回折測定 (XRD) を可能にする方法

XRD 測定では一般に、試料はおよそ 15mm × 15mm (厚さ数 mm 程度) のサイズが必要となる。しかし、面積が十分に確保できないサンプルや、厚さを薄くできない、薄くしたくないというサンプルも多い。通常、試料裏面の左右端部を粘土で押さえることでホルダーに固定しているが、10mm × 10mm 以下のサイズでは粘土 (SiO₂) の回折ピークが出てしまう、また厚さにして

3mm 以上や、不定形の試料になると粘土で押さえることができない。

そこで、専用サンプルホルダーの裏側にスライドガラスを任意に切断したガラス片を両面テープ等で貼り付け、「奥行き」を設けた (図5)。

これにより、サンプルの背中側に隠れるように付けた粘土を使って、裏側のガラス板に押しつけることで固定できるようにした。このメソッドであればほとんどの試料の XRD 測定が可能となる。

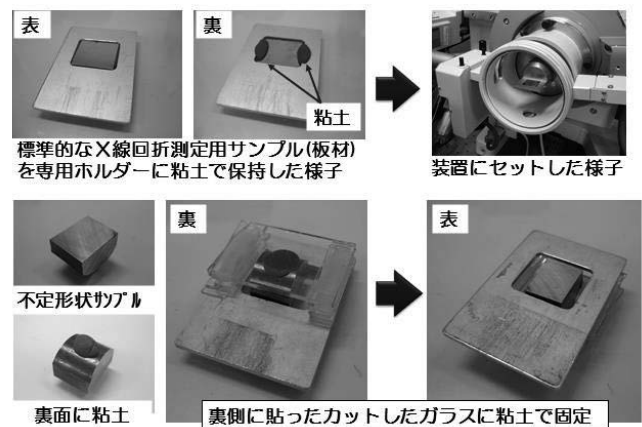


図5 開発したサンプリングメソッドの例②
【非薄板状試料・不定形試料のX線回折測定 (XRD) を可能にする方法】

3.2 採取・抽出に関するサンプリングメソッド

(1) 透明な袋内の微小異物の取り出し方法

透明な袋に入れて持ち込まれた1mm 以下の微小異物サンプルについて、取り出そうとする際に砕けてしまう脆いものや、袋の内面に付着してしまっているものなど、袋から取り出すことが難しい場合は多い。

実際の場面ではピンセットを使用するケースがあるが、ピンセットは原理・構造上、袋の奥のものは掴みづらい。また掴めたとしても袋から出すタイミングと、出した後に移動させるタイミングで微小異物を消失・紛失するリスクが高い。

そのため、袋の中でスパーテル等の先端部分に載せるなどして引き出している。しかしスパーテルの先端部分の厚さは細いスパーテルであっても厚く、小さな異物試料を載せることが難しい場合は多い。

そこで、スパーテルのヘラ側の端部付近に、ボール盤で微細なドリルを用いて数種の微小な径・深さのくぼみを設けたツールを作製した (図6)、実体顕微鏡観察下でこの穴に異物を載せた状態で袋側を引っ張

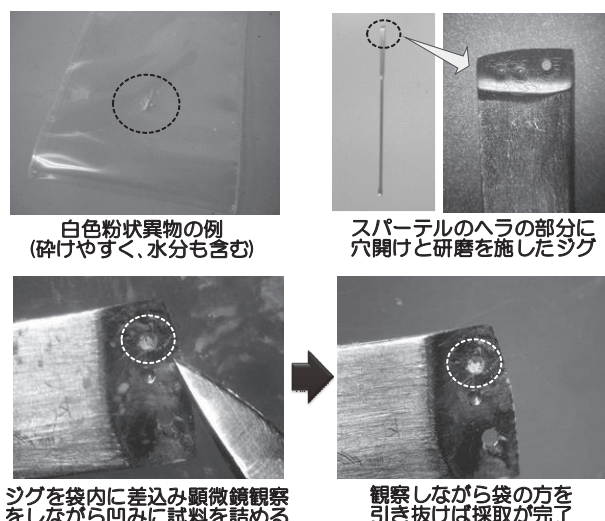


図6 開発したサンプリングメソッドの例③
【透明な袋内の微小異物の取り出し方法】

れば、容易に取り出しは可能であり、消失・紛失リスクが顕著に低下する。

なお、本メソッドの応用として、「掴む」や「挟む」といった原理・機構ではなく、加工によって先端部分に穴・凹みを持たせた、「捕獲」を目的としたピンセットも発案した。

(2) ピンポイントフィルタリング方法

異常磨耗したベアリングやボールネジなどの金属部品に残っている黒ずんだグリス中の金属磨耗粉や、異常磨耗を引き起こした可能性のある異物（砂・土等）といった固形物分を分析するため、分離・抽出を要する場合がある。黒ずんだグリスをそのまま元素分析することも可能であるが、通常グリス割合が高いため、微量元素は検出されにくい。

固形物とグリスをフィルターを用いて吸引ろ過分離する場合、通常の方法ではろ紙全体に広がってしまうため極めて難しい。そこで、フィルターの中央φ数mm程度の範囲内に固形物を集めることを考えた。

まず、金属アルミニウム板をメンブレンフィルターとほぼ同じサイズ（φ38mm）に丸く切ったものを用意した。その中央付近にφ3mm程度の穴を開け、その上にメンブレンフィルターを乗せて、黒ずんだグリスを溶剤で希釈した液をフィルターの中央部分に少しずつ垂らして吸引ろ過を実施した。

図7のように、ほぼ中央付近に固形物を集めることができた。この後、実際のケースで固形物の元素分析を行ったところ、Si、Ca等の存在が確認され、砂・土の混入が示唆された。

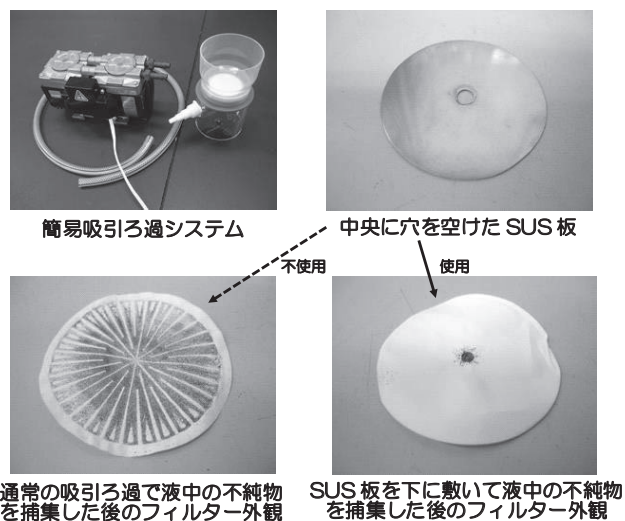


図7 開発したサンプリングメソッドの例④
【ピンポイントフィルタリング方法】

3.3 切断・加工に関するサンプリングメソッド

(1) 約20mm以下のサイズの試料をバンドソーで安全・確実に切断する方法

ニッパーや金切バサミ等では切断が難しい硬い試料や、既に小さいために指で掴むことや保持することが難しい試料を、さらに小さくすることが必要な場合がある。

精密切断機のバイスで抑えることができれば切断は可能であるが、精密切断機はアクリル製のフードを被せて切削液をかけながら切断するため切断の様子は見えず、緻密な切断は難しい。また案件によっては切削液をかけたくない場合もある。

このような時は、「バンドソー」で切断するのが有効である。現在は試料の端部をペンチやプライヤーで掴んで切断しているが、真っ直ぐに切ることが難しいこと、また危険であることなどリスクが大きい。

そこで、市販のミニバイス2個を木材で作製した部品に取り付け、小さな試料を保持・固定できるジグを作製した（図8）。これをそのままジグごと前方に移動させることで、簡便・確実・安全に切断することが可能になる。

(2) 透明硬質プラスチック内部の微小異物採取用切断加工する方法

透明で硬いプラスチックの「内部」にある微小な異物を取り出して分析をするケースがある。異物が製品・部品の表面から数mm程度の部分に存在していれば、刃物系のツールを使って掘り出すことも可能である。しかし、異物が数mmよりも深い部分にある場合、取り出すために異物近傍までをニッパー等の工具類を使って加工しようとする、想定外の箇所では割れが生じ

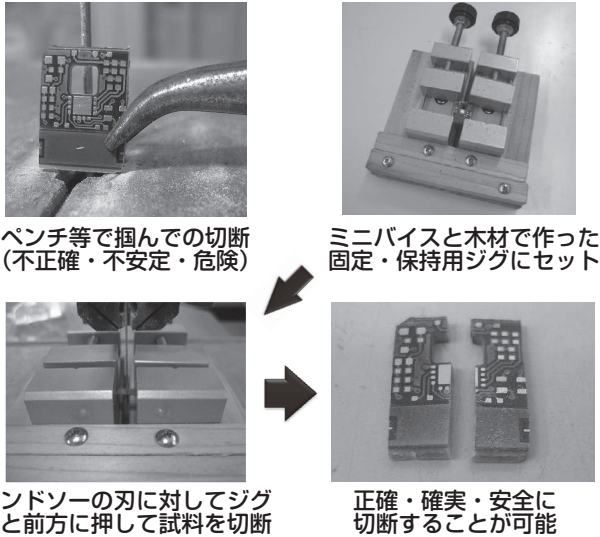


図8 開発したサンプリングメソッドの例⑤
【約20mm以下のサイズの試料をバンドソーで安全・確実に切断する方法】

たり、異物を含んだ塊として飛散し、紛失してしまう恐れがある。

また、精密切断機やバンドソーでは微小異物の近傍までを確実に切断することには限界がある。

そこで、図9に示すように、実体顕微鏡、市販のミニルーター、簡易2軸ステージなどを組み合わせた顕微観察機能付き微小部トリミングツールを開発した。20

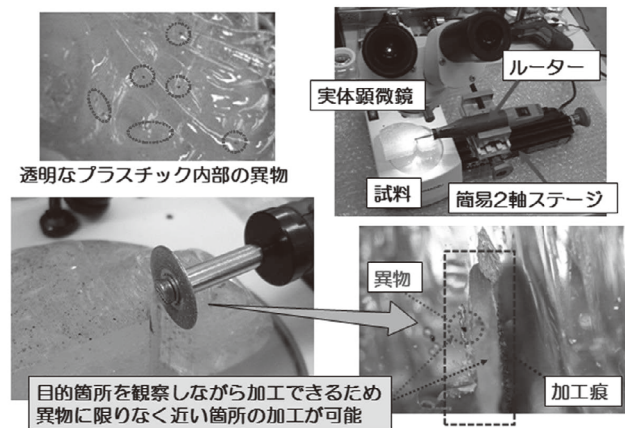


図9 開発したサンプリングメソッドの例⑥
【透明硬質プラスチック内部の微小異物採取用切断加工する方法】

倍、又は40倍の倍率で観察しながら、回転するダイヤモンドホイールで異物の近傍までを切断加工できるので、容易に異物を取り出すことが可能になる。

3.4 その他の場面におけるサンプリングメソッド

(1) テープに貼り付けられて持ち込まれた微小異物

の洗浄方法

200 μ m × 25 μ m 程度の繊維状物1本が持ち込まれた場合、FT-IR (フーリエ変換赤外分光分析) で、例えばポリエステル繊維やアクリル繊維は判別は容易である。

しかし綿か紙 (どちらもセルロース系)、またナイロン等のポリアミドかタンパク質 (ウール・シルクなど) を判別する必要がある場合には、セロハンテープの粘着剤 (天然ゴム系化合物) や、両面テープやシールなどの粘着剤 (アクリル樹脂系化合物) が付着していると、判別は困難になる。

繊維表面に付着した粘着剤をツール等を用いて刮げ落とすことができれば良いが、繊維1本を押さえることは難しく、切れてしまうこともある。

これまでは、実体顕微鏡による観察下で、粘着剤が付着した繊維状異物をスパーテルの先端部分の凹みに置き、そこにエタノールを滴下し、すすいだ後、分析していたが、熟練が必要な方法であるため汎用的ではなかった。

そこで、粘着剤が付着した繊維状異物を、一般的な市販のコンタクトレンズ洗浄・消毒液に附属しているフタ付きの「コンタクトレンズ消毒・保管用ケース」に入れ、そこにエタノールを少量垂らし、フタをしてそのまま超音波洗浄器に入れて洗浄する方法を開発した (図10)。これにより、熟練者で無くとも簡単に粘着剤を洗浄することが可能となる。

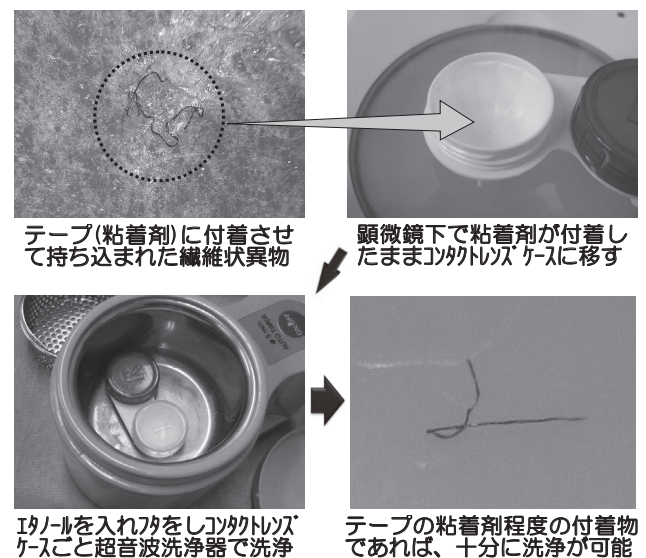


図10 開発したサンプリングメソッドの例⑦
【テープに貼り付けられて持ち込まれた微小異物の洗浄方法】

なお、これらのケースはPP（ポリプロピレン）製やABS樹脂（アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン）製であることが多いことから、洗浄用の溶剤としてアセトンやシンナー等は使用しないことを推奨する。

(2) 電気化学的促進腐食処理を高い再現性で実施する方法

金属材料の腐食に関する評価解析のため、意図的に金属板試料に電気化学的促進腐食処理を施すケースがある。しかし、電気化学実験の多くは浴温 70℃以上で行うため、液の水分の蒸発が激しく、管理が難しい。

通常は、ビーカーにラップを被せることである程度は蒸発を防ぐことができるが、隙間を完全に塞ぐことは難しい。試料、電極、温度計の差し込み部分から水蒸気として漏れやすく、またそれにより通電のための金属クリップやクランプが腐食してしまう。

電極用の穴の空いたフタや電極板がパッケージ化された市販品を用いれば解決するが、極めて高価であ

る。また実験できる試料サイズに制限がある、電極間距離が決まってしまう等の問題がある。

そこで、耐熱温度の高い透明なポリエステル樹脂で一般的なビーカーに合うサイズのフタ状ジグを作製した。

これにより水分の蒸発や温度などの実験条件のバラつきを抑え、再現性の高い安定した試験が可能となる。透明であるため試料、電極板、温度計を所定の位置に固定できる（図 11）。

4 まとめ

電子顕微鏡やFT-IRなどの各種機器分析や金属材料試験、電気化学実験において、調製が難しい試料に対して有用と思われるサンプリングメソッドの開発（試作・試行・発案）を行った。

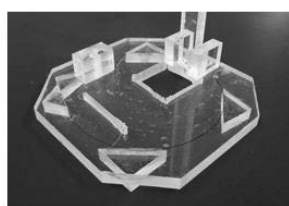
開発したサンプリングメソッドを活用して、従来実施不可能・困難であったケースに対しても対応できるようになり、所要時間も大幅に短縮した。

また、1つのメソッドが複数の案件で有用・有効となることから、これまで以上に多くの企業からの多種多様な依頼分析・技術相談への対応も可能となる。

既に一部のメソッドは実際の依頼試験・分析、相談業務に活用している。その適用と実践を通じて、メソッドの有用性の検証・ブラッシュアップ、さらに職員相互による使い勝手の検証・ブラッシュアップも続ける予定である。それにより、科内におけるメソッドの共有と技術継承も図ることができる。

参考文献

1) 吉岡正行 他：材料評価・解析のスキルアップに向けたサンプリングメソッドの開発（第1報），静岡県工業技術研究所研究報告，13，108-109（2020）。



厚さ10mmのPET製の板で作製したフタ状多機能ジグ



処理液入りビーカーにセットした様子



恒温装置にセットした様子

図 11 開発したサンプリングメソッドの例⑧【電気化学的促進腐食処理を高い再現性で実施する方法】