

X線CTを用いた高性能フィルターの細孔構造解析 Pore Structural Analysis of High Performance Filter using X-ray CT

小橋 靖治^a, 島田 健^a, 田所 大典^a, 小林 正和^b, 戸田 裕之^b
Yasuharu Kobashi^a, Ken Shimada^a, Daisuke Tadokoro^a, Masakazu Kobayashi^b, Hiroyuki Toda^b

^a住友化学(株), ^b豊橋技術科学大学
^aSumitomo Chemical Co. Ltd., ^bToyohashi University of Technology

高分解能CT測定によって、DPF(Diesel Particulate Filter)の3次元細孔構造をより正確に観察することができ、焼成温度による相違も定量的に評価することができた。特に高温での焼成では、細孔構造に大きな変化を生じることが分かった。また若干不明瞭ではあるが細孔構造以外にも、組成の異なる相やマイクロクラックと推察される構造を3次元的に捉えることができた。本手法によって、材料特性に影響を及ぼす構造因子を考察することができると考えている。

キーワード： X線CT、細孔構造、画像解析

背景と研究目的：

DPF(Diesel Particulate Filter)とは、ディーゼルエンジンの排気ガスに含まれる粒子状物質(PM)を物理的に濾過する排ガス浄化用のフィルター部材である。図1にDPFの外観と今回測定対象にしている多孔質基材の拡大像(SEM)を示した。

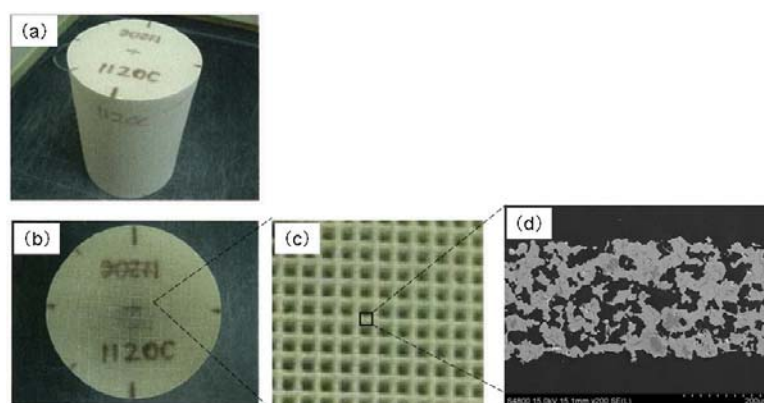


図1. DPF : (a) 斜めより、(b) 真上より、
(c) bの拡大(ハニカム構造)、(d) cの拡大(SEM像)

このDPFの性能向上は、環境汚染の低減、省エネルギー、低CO₂の推進に貢献するものであり現在開発に取り組んでいる。DPF用の基材としては、高耐熱性、低熱膨張率のチタン酸アルミニウム(Al_2TiO_5)を使用しており、この基材の細孔構造はハニカムフィルターの機械強度、PM捕集率、燃費向上のための低圧損などに影響すると考えている。我々はこれまで断面のSEM観察や水銀圧入法により細孔構造を分析してきたが、SEMでは細孔の3次元的なつながりを詳細に解析することはできず、また水銀圧入法では実際のところ複雑な細孔を精度よく分析できているのか不明であった。またラボのX線CTを用いて3次元構造観察を試みたが、分解能が不十分であり微細な細孔構造を捉えることは困難であった。そこで今回我々はSpring-8のBL20XUでの高分解能CT測定と、得られた3次元データの画像解析を行うことで、より正確に高い精度で細孔構造を評価することを目的とした。

実験：

試料は図1に示すような基材の壁一枚で、幅1 mm以下、長さ5 mm程度にサンプリングした。まず始めに本試料に対する測定条件の検討を行った。項目としてはX線エネルギー(14 keV~23 keV)、diffuser(研磨紙、紙)、試料-検出器間距離(3 mm~60 mm)について検討を行い、今回の試料については、18keV、研磨紙、試料-検出器間距離：7 mmを最適条件と判断し、持参した試料の測定を行った。CT測定は、 $0^{\circ}\sim 180^{\circ}/0.12^{\circ}$ で1500枚撮像を行った。また測定によって得られた3次元像の画像解析を行うことによって、細孔構造の定量を検討した。画像解析には市販のソフト(ラトックシステムエンジニアリング社製 3D-BON)を使用した。

今回の測定では、①従来法(SEM、ラボ CT)との比較、②フィルター内での細孔構造のムラ確認(ランダムに6箇所ピックアップ)、③焼成温度の影響、という3点について検討を行った。

結果および考察：

①従来法(SEM、ラボ CT)との比較

図2に今回のBL20XU測定で得られた断面スライス像と、比較として断面SEM像及び以前検討したラボCTによる断面スライス像を示した。ラボと比較して高分解能かつ明瞭に細孔構造を観察できることが確認された。またラボでは見られなかったが、若干暗いコントラストで亀裂や塊のような領域が不明瞭ながら観察された。これは断面SEMで観察されたマイクロクラックや未反応部に相当する構造と推定している。BL20XUでのCT測定によって、不明瞭ではあるがそれらと推察される構造を3次的に確認することができた。

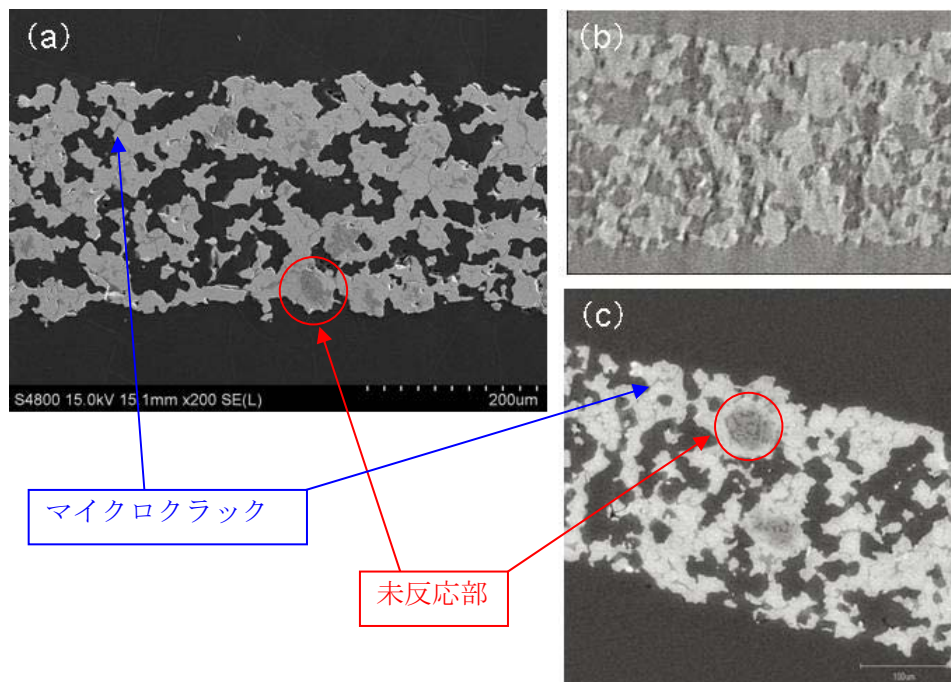


図2. 各測定により得られた断面像比較：
(a)SEM、(b)ラボ X 線 CT、(c)BL20XU の X 線 CT

②フィルター内での細孔構造のムラ確認

今回測定を行っているDPF基材は非常に微細な多孔質構造なので、観察できるのはフィルターの一部(1 mm以下)である。実際のフィルターではその製造条件などによってフィルター内で細孔構造にムラが生じている可能性も考えられる。そこでフィルターから適当に6箇所サンプリングしてCT測定を行った。

CT測定結果の一例を図3に示した。図3左は各断面方向から見たスライス像で、白い領域が基材、黒の領域が空隙である。また図3右には3次元像を示した。このように非常に複雑な多孔質構造であるために、試料間での構造の相違を見た目で判断することは困難であると考えられる。そこで次に得られた3次元構造データ(6件)の画像解析を検討した。

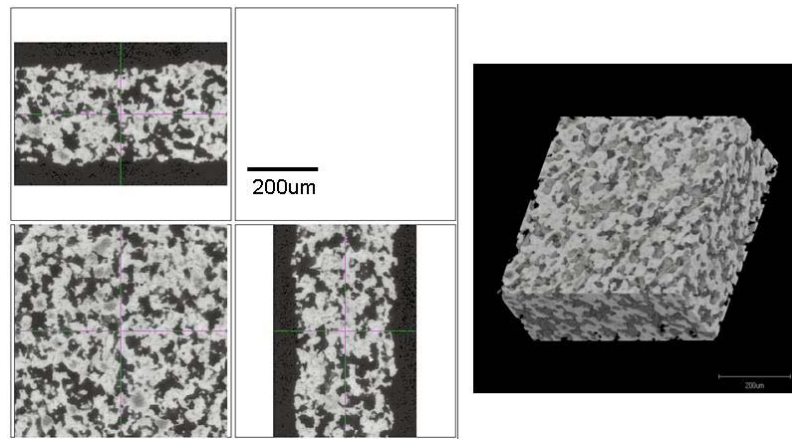


図 3. 場所①の X 線 CT 結果(BL20XU)
 (左：直交する各断面スライス像、右：3次元像、白い部分が基材)

画像解析では図 3 で黒く表示されている細孔部分を 2 値化・抽出し、その連通路解析を行った。連通路の定量解析結果を表 1 に示した。各パラメーターについては下記の通り。

『気孔率』・・・全体積(基材+細孔)にしめる連通路の割合。

『平均断面積』・・・連通路の太さに相当。流路の進行方向に直交する断面で、その短径(Th)と長径(W)を求めて、 $\pi \times (Th/2) \times (W/2)$ で断面積を計算。その平均値。

『分岐数』・・・連通路の細線化処理を行って、その線が分岐している点の総数。

『総延長』・・・連通路の細線化処理を行って、その線の長さの和。

表 1 の結果より、気孔率で最大 2%程度、その他のパラメーターでも若干の相違は見られたが、これらは有意な差ではなく誤差の範囲内と推察される。従って今回測定を行った DPF では、フィルター内での細孔構造の偏りはほとんど存在せず、比較的均一な構造になっていることが確認された。

表 1. DPF6 箇所の連通路解析結果

試料	気孔率 [%]	平均断面積 [μm^2]	分岐数 [$1/\text{mm}^3$]	総延長 [$1/\text{mm}^2$]
場所①	39.7	134	55040	2996
場所②	41.6	135	58189	3158
場所③	40.8	131	63104	3308
場所④	40.5	133	59395	3189
場所⑤	40.1	133	61991	3166
場所⑥	40.4	136	56376	2994
平均	40.5	133.7	59015.7	3135.0
標準偏差	0.6	1.4	2862.6	110.8

③焼成温度の影響

今回焼成温度として検討したのは 1400~1600℃程度の範囲で焼成温度を変えた試料で、それらの細孔構造に与える影響を確認した。図 4 にはその中から 3 点取り上げて比較した断面スライス像を示す。焼成温度を変えると細孔構造に相違が見られ、特に 1530℃では大きな変化を生じることが確認された。

さらに②と同様にして、得られたCTデータの画像解析を行った(表2)。図4では、1480℃と1500℃の細孔構造に相違はほとんど見られなかったが、連通孔解析の結果、1500℃の方が若干ではあるが細孔が太く分岐の少ない単純な構造になっていることが推察された。見た目で困難な相違に対して、3次元データの画像解析が有効であることが示唆された。

また全体を通じて、焼成温度が高くなるにつれて、気孔率、分岐数、総延長は減少する傾向、平均断面積は増加する傾向が確認された。焼成温度によってフィルターのPM捕集性能には相違があり、これらの細孔構造が影響していると考えている。

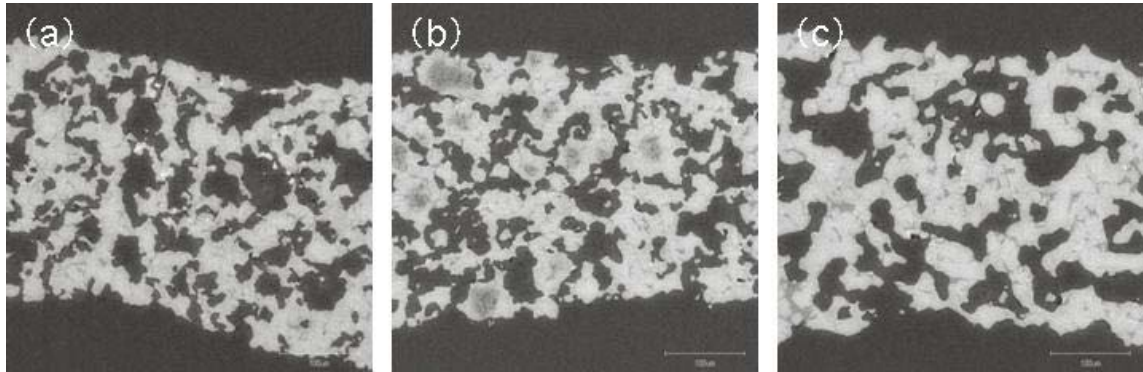


図4. BL20XUのX線CTで得られた断面スライス像
(焼成温度の影響) : (a)1480℃、(b)1500℃、(c)1530℃

表2. 連通孔解析結果(焼成温度の影響)

試料	気孔率 [%]	平均断面積 [μm^2]	分岐数 [$1/\text{mm}^3$]	総延長 [$1/\text{mm}^2$]
1480℃	43.3	132	69741	3687
1500℃	42.0	145	56654	3015
1530℃	36.2	177	26379	1494

今後の課題：

今回は特に連通孔(細孔)に着目して測定を行い、その多孔質構造を明瞭に観察することができた。一方で未反応部と推察される構造やマイクロクラックについては、ある程度観察できたもののその組成が近いことや分解能が不十分のため、若干不明瞭な観察結果となった。さらなる高分解能CT測定も含めて、現状での限界を明らかにしたいと考えている。

また今後焼成温度以外にも様々な処方で作製したDPF基材のCT測定と構造解析を行うことによって、細孔構造形成及び材料特性に影響を及ぼす因子を考察し、材料設計の指針となる情報を得たいと考えている。