



第2回 東北大学・大阪府立大学
合同講演会
(大阪府立大学構内)
大阪府堺市中区



金成ハリストス正教会
栗原市指定有形文化財
宮城県栗原市



HAMONOミュージアム
大阪府堺市堺区

みやぎ蔵王えぼしスキー場(宮城県刈田郡蔵王町)



優しい春の風と草花の息吹が新しい季節の到来を告げてくれる今日この頃ですが、皆様方はいかがお過ごしでしょうか？ 私ども大阪センターは、5年前、産官学連携活動を推進する時限プロジェクトとして出発したわけですが、お陰様で各方面からのご評価をいただき、この春、東北大学金属材料研究所附属研究施設関西センターとして新たに出発することとなりましたことを、まずご報告申し上げます。これは大阪府や大阪府立大学との地域の隔たりに超えた密接な協力関係があったからに他なりません。この場をお借りして関係者の方々に厚く御礼申し上げます。

古今東西、人は材料を用いて社会を築いて来ました。あるいは材料を理解し使いこなすことが我々の文明の源泉であったというべきかもしれません。一方、科学の進歩とともに様々なバックグラウンドを有する研究者が協力することによって初めて新しい技術が生まれる時代となり、この傾向は一層強まっています。最近ではオープンイノベーション型の研究開発が必要であると、企業や行政サイドから強調される時代となってきました。これは企業など、一つの組織内に閉じたシステムからの脱皮と、外部に存在する多彩な知見を統合する中から自然発生的に生まれるシナジー効果を研究開発に積極的に活かそうとする考え方です。

新たに発足した関西センターは、まさに既存の様々な学術研究機関との積極的連携によって、アジアのものづくりの中に新しい潮流を築き上げようとする枠組みの礎となることを目指しています。このように開発という観点から私どもを取り巻く環境は大きな変貌を遂げつつあり、その中で私ども大学人も弾力的に変化することが求められているわけですが、一方で個々の物質を、それを支配する科学的見地に戻って新しい材料に昇華しようとする試みに必要なのは、自然界の原則に対する謙虚な気持ちであることは今も昔も変わりません。どのように素晴らしい組織であっても、それを構成する人々の経験と学識に基づく適切な判断がなくてはよい結果は生まれないのです。

暖かい春の風を受け、また今回、連携先として新たに兵庫県立大学がご参加いただくこととなり、私どもは関西センターとして新しい一歩を踏み出そうとしています。新しい組織とはなりますが、本多光太郎先生が私どもに残された「産業は学問の道場なり」の精神を忘れずにこれからも引き続き活動を続けていく所存であります。今後ともご指導ご鞭撻の程、どうかよろしくお願いたします。

金属の表面とは？

金属表面を分析すると、C不純物の他に酸化物や水酸化物が検出されます。図1は軽量高強度材料のTi6Al4V合金を、機械研磨と化学研磨を施した後に、X線光電子分光法(XPS)で測定したスペクトルです。XPSでは表面から数nm領域に存在する原子の結合状態が把握でき、解析の結果この合金表面はC以外にTiO₂、Al₂O₃、V₂O₅、VO₂の酸化物に覆われていることが判りました。このような酸化膜は自然酸化膜と称し金属と酸素の親和性由来して生成しますが、どのような酸化物が生成するかは、酸化物生成エネルギーで理解できます。Ti6Al4Vは90%がTiですが、バルクに6%しか存在しないAlは酸化物生成エネルギーが構成元素の中で最大のため、自然酸化膜中のAl₂O₃の存在量はTiO₂の1/3程度にもなります。またVはAlやTiほどではありませんが酸化物生成エネルギーが大きいため、微量ですが酸化物を生成します。

それでは金属表面が酸化し易いのはなぜでしょうか。例えば、FCC(Cu, Ni, Al⁺)やHCP(Ti, Mg, Zn⁺)構造の金属は、原子の最近接原子数は12個ですが、最表面では結合の連続性が損なわれるために6~9個に減少し、最表面の電子エネルギー準位は孤立原子の準位に近づきます。孤立原子の準位とは、金属中の電子が非局在化(原子核の周囲に局在しない)しないということで、この準位は極めて不安定です。そのため表面エネルギーは高くなり、酸素との反応(酸化)だけでなく、吸着もおこり易くなります。この表面エネルギーは原子の並び方(結晶面)に依存し、最稠密面が最も小さく、疎になるほど大きくなります。つまり金属の表面は本質的に反応性が高く、この性質を利用して表面層を人工的に形成し、材料の高機能化をもたらすことが可能となります。

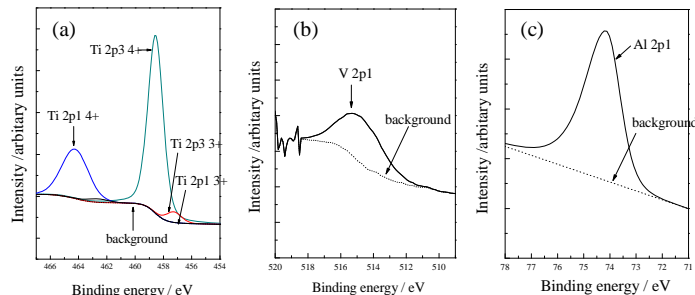


図1 Ti6Al4V合金のTi 2p (a)、V 2p (b)、Al 2p (c) XPSスペクトル

バルクと表面制御

構造用材料の寿命は大別して、バルクの機械的性質が使用環境に耐えられなくなっておこる衝撃や疲労による破壊と、腐食や摩耗など表面機能に起因する損傷に大別できます。図2にFe-Al合金の0.1M硫酸(a)および塩素含有水溶液(b)中での腐食試験後の腐食損量を、Al組成およびAl₂O₃形成温度に対して示します[1]。Fe-Al合金はAl濃度の増加により強度や耐酸化性が向上し、表面にAl₂O₃皮膜を形成し易くなります。しかし最もAl₂O₃皮膜量の多いFe-30Al合金は最も耐食性に劣ります。硫酸に対してはFe-15Alを800°Cで作製したAl₂O₃皮膜が、塩素に対してはFe-30Alを700°Cで作製したAl₂O₃皮膜が耐食性に優れています。この原因の詳細は省略しますが、表面酸化物はAl₂O₃以外にFe₂O₃等共存しその量比や膜質が成膜条件により違うことと、Pilling-Bedworth比や熱膨張率差に導き出される残留応力の発生が関与します。つまり表面層を利用した耐食性改善においては、基板組成や基板との整合性を考慮した設計が必要で、バルク基板を理解することが大事です。

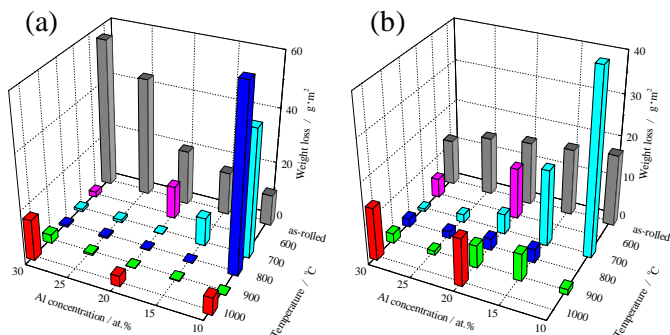


図2 0.1M硫酸(a)および塩素含有水溶液(b)中での腐食試験後の腐食損量のAl組成およびAl₂O₃形成温度依存性

窒化と陽極酸化によるチタン表面の制御

私達のグループは、金属表面に異なる相や物質を存在させることで、材料の高機能化を目指しています。その製法には金属学的方法と化学的方法がありますが、両法を用いた研究として陽極酸化TiO₂の最近の成果[2]を紹介します。TiO₂は光触媒として実用化されていますが、更なる機能向上には三つの課題があります。それは、量子効率の改善、基材への固定化技術の確立、可視光環境での活性向上です。多くのTiO₂は微粒子を原料に用いるか、ゾルゲル法で前駆体から作製しますが、耐久性や基板密着性に問題があります。陽極酸化はTi上にTiO₂が熱力学的に平衡して生成し、基板との密着強度は市販のゾルゲル法で作製した膜より60%以上優れています。また繰返し使用による劣化も少なく、CVD膜より持続性に優れます。難点は微粒子に比べ活性が劣ること、基材がTiやTi合金に限られる点です。上記第三の課題を解決するため、TiO₂にアニオンドープを行いバンド構造改質を試みました。アニオンドープは可視光活性改善の有効な方法で、ここではNとSの複合ドープを試みました。Sは陽極酸化硫酸水溶液電解液から、Nは予め基板Tiにプラズマ窒化を施しドープしました。窒化は金属の表面硬化技術ですが、今回は酸化膜へのN供給源として利用します。図3の薄膜X線回折プロファイルから窒化基板は、Ti以外にTiNやTi₂Nが共存するのが判ります。この窒化基板を様々な濃度の硫酸電解液中で陽極酸化すると、硫酸濃度の増加と共にTiO₂はアナターズからルチルに変わります。図4はこのようにして作製したTiO₂薄膜のメチレンブルー(MB)脱色における反応速度定数の照射光波長依存性を示します。この図から複合ドープTiO₂は、ルチルのバンドギャップに相当する波長(387.5nm)よりも長波長の可視光照射下で活性を示し、ドープTiO₂よりも可視光活性が高いことが判ります。この結果は、別途行ったバンド計算によるバンドギャップエネルギー低減の結果とも整合します。このようにTi表面に連続して異なる処理を施すことで、Tiに可視光活性に優れた光触媒機能を付与することが可能となります。

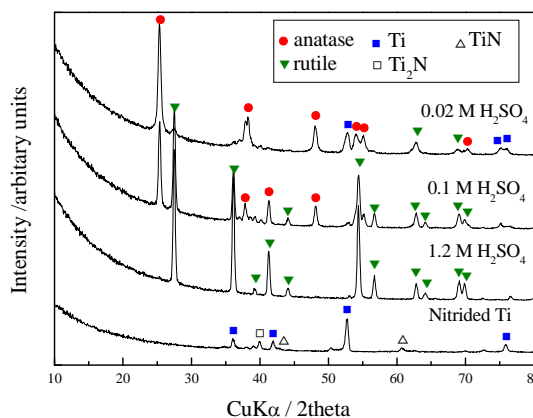


図3 窒化Ti基板、および陽極酸化膜の薄膜XRDパターン

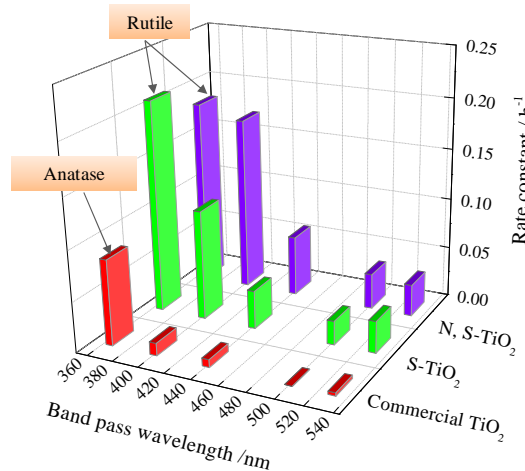


図4 市販TiO₂、1.2M硫酸電解液で作製した陽極酸化膜(S-TiO₂、N, S-TiO₂)のMB脱色の反応速度定数の照射光波長依存性

参考文献

- [1] N. Masahashi, et al., *Corros. Sci.*, 48, 598-608 (2006)
- [2] Y. Komai et al., *Catalysis Today*, 164, 399-403 (2011)

溶射法によるアモルファス合金皮膜の作製とその実用化

金属中にアモルファス構造が存在することが認識されてから60年以上経ちます。最初の発見は、Niめっき中に結晶性がない膜が生成することの発見[1]でした。その後、液体急冷法によりAu-Si合金でアモルファス合金が得られること[2]が見出され、急激にアモルファス合金の研究が盛んになります。アモルファス合金の研究は、気相から生成するスパッタ法などの作製方法の発展に及び、さらには、多くの研究の末にアモルファス形成能を格段に増大させた合金系の発見に伴い、水焼入れでもアモルファス構造が得られる「金属ガラス」が得られるまでに至りました。このように今では種々の方法でアモルファス構造を有する金属が得られていますが、全ての最初は、めっき法という皮膜形成技術から始まったことです。アモルファス金属の高強度、低ヤング率、優れた軟磁気特性などの特徴とその応用例を本誌でも紹介してきました[3]が、それに加えてアモルファス金属には耐食性が極めて高いという特徴もあります。耐食性は物質の表面に関わる特性ですから、その皮膜形成技術はアモルファス合金の耐食性を生かすために格好の技術であるといえます。

基材へのアモルファス合金の皮膜形成方法には、めっき法やスパッタ法が知られています。めっき法ではアモルファスが得られる合金組成は非常に限られており、また、スパッタ法では、成膜速度が非常に遅く、両者共に実用的であるとはいえません。一方、アモルファス合金に限らなければ皮膜形成技術には多くの方法があります。その中でも溶射技術は、セラミックから市販の金属材料まで広い範囲で厚膜の皮膜形成が行なえる特長を有しています。溶射法の歴史は古く1909年に熔融金属を噴霧ガス中に注いだことが始まりとされ、その原理は今も変わらず続いており、その加熱源や溶射材料形状により種々の方法に分類されています[4]。表1に溶射法の加熱源と溶射材料形状から見た分類をまとめました。加熱源としては、ガス、アーク、レーザなどがあり、溶射材料の形状は粉末や線材などがあります。ガスを使用する溶射はフレーム溶射と呼ばれますが、その中でもフレーム内の粒子の速度により通常の燃焼炎を用いるフレーム溶射と音速を超えるジェット噴流を用いる高速フレーム溶射(HOVF)に分類されています。近年、アモルファス合金についても、溶射による皮膜形成について研究が行われ、HOVFを用いた金属ガラスの高耐食溶射皮膜[5,6]や、ガスフレーム溶射を用いたアモルファス合金の高耐食溶射皮膜の形成[7]が報告されています。HOVFによるアモルファス合金皮膜は、その溶射法の特徴から緻密な膜の形成が可能ですが、音速を超えるジェット噴流に対応する特殊で大掛かりな溶射設備が必要です。一方、ガスフレーム溶射による方法は、ガン自体が簡素・軽量で、現地での溶射も可能で幅広く用いられる普及性が高い方法です。既に、ガスフレーム溶射によるFe-Cr-Mo-P-C系アモルファス合金溶射皮膜は実用化されています[8]が、当初は、密着性が高く割れがなく安定したアモルファス皮膜を施工するには多くの問題があり、そこには、ガスフレーム中での合金組成の均一性や合金自体の延性の少なさも原因していました。そこで、我々は、アモルファス合金皮膜の普及のために、ガスフレーム溶射に適したアモルファス合金の開発を共同研究として行なうに至っております。

アモルファス金属は多くの合金系で得られますが、大気に近い雰囲気中で酸化せずに皮膜を形成できるとなると、活性なAl、Zr、Tiなどを含有しないことや蒸気圧の高いPを

表1 溶射法の分類

溶射法	加熱源	溶射材料形状	
		線材	粉末
ガス式 燃焼炎 溶射法 (ガスフレーム)	燃焼	線材フレーム溶射	粉末式フレーム溶射 高速フレーム溶射
電気		線材溶射	粉末溶射
レーザ (光)	アーク・アークプラズマ レーザ加熱	アーク溶射 レーザ溶射	プラズマ溶射
超音波	超音波・電気加熱より超音波		コールドスプレー

含まない合金系となり、その合金系は限られてきます。1970年代に見出されている(Fe,Co,Ni)-Bを基本とした種々の合金系は、これらの条件に当てはまります。我々はこの中から延性、耐食性、コストを考慮してNi-(Cr, Mo)-B系3元合金について、その耐食性と曲げ延性について検討しました。図1にNi-Mo-B系3元合金の状態図と共晶線の組成に従って作製した急冷リボン材の組織及び濃塩酸中の腐食減量を示します。Ni-Cr-B系3元合金は、アモルファス相を形成するものの、Crの不動態化をスムーズに起こさないため従来の耐食アモルファス合金に比べて腐食減量が多いものでした。一方、Ni-Mo-B系3元合金は腐食減量が格段に低い値を示しており、0.4mass%/dayの値はリボン形状から換算すると約0.02mm/yearと非常に低い値です。しかも、この合金系は冷却速度を低下させた場合でも延性や耐食性に影響が少ないことが分かりました。

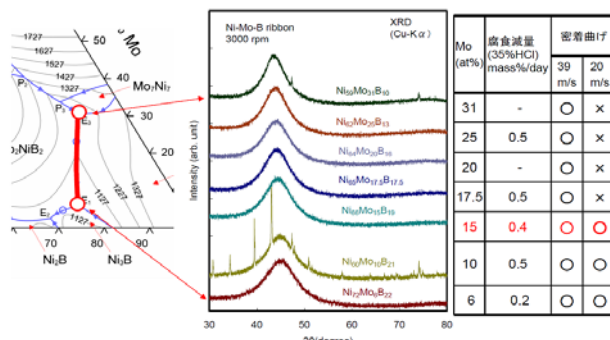


図1 Ni-Mo-B系3元合金リボンのX線回折パターン、濃塩酸中での腐食減量および曲げ延性(腐食減量は、リボン形状での誤差を考慮してmass%/dayで表示)

図2に単ロール法のロール速度を下げることにより冷却速度を低下させて作製したNi66Mo15B19リボン材のX線回折パターンと濃塩酸中の腐食減量を示します。金属ガラスのような高ガラス形成能がないために結晶が析出しますが、単ロール法で一桁冷却速度を下げても腐食減量の顕著な変化は見られません。このことから、Ni-Mo-B系3元合金は高い冷却速度を得ることができないガスフレーム溶射に適した合金系であると言えます。

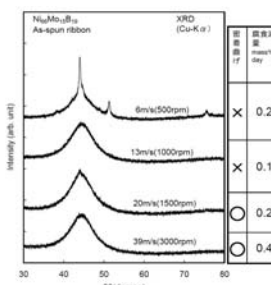


図2 Ni66Mo15B19合金リボンのロール速度によるX線回折パターン、曲げ延性、濃塩酸中での腐食減量変化

この合金系の実証試験として、ガスフレーム溶射により摺動部材であるスリーブ材への溶射を試みました。図3にNi-Mo-B系3元合金を溶射した

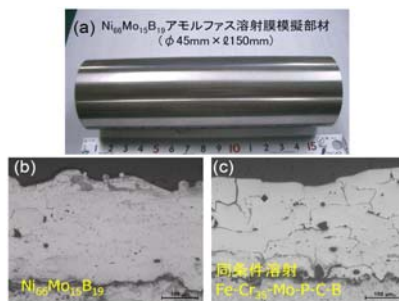


図3 Ni66Mo15B19溶射膜で被覆した模擬部材(a)とその断面(b)(比較のために同一条件で溶射した現行材(c)も示す)

スリーブ材の外観(図3(a))と、断面の組織(図3(b))を示します。スリーブ材の外観には一切の割れ等の欠陥が見られず均一な溶射膜が得られており、断面も溶射材特有の積層構造が見られる以外クラック等の発生がなく、貫通孔も一切見られません。このような実用に供することから、現在、共同研究先ではユーザーへの求評活動を行っているとともに、我々はさらに延性に優れ・耐食性に優れた溶射皮膜形成に向けて研究を続けております。

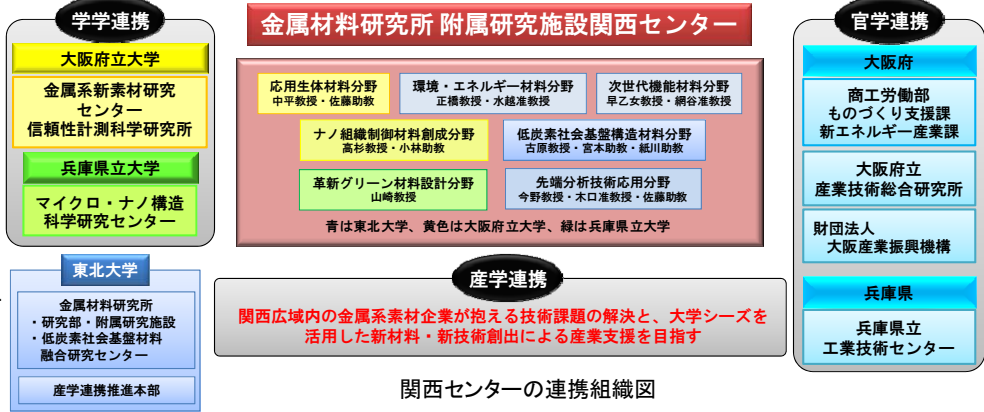
以上、溶射プロセスに適した材料開発研究の事例を紹介しましたが、我々は材料に適したプロセス、プロセスに適した材料開発が同時に行なわれることが重要と考え「材料とプロセス」の両方から研究を日夜進めております。

参考文献

- [1] A. Brenner and G. Ridell: J. Res. Nat. Bur. Stand., 39 (1947)385.
- [2] D. Turnbull: Trans. Met. Soc. AIME, 221 (1961) 422.
- [3]大阪センターNewsLetter, No.3, 9, 12, 15.
- [4]例えば、沖幸男ら:溶射技術入門,日本溶射協会編(2006)
- [5]杉山ら, 粉体および粉末冶金, 54(2007), 784.
- [6]トピー工業: http://www.topy.co.jp/tech/d004_002.html
- [7]R. Kurahashi, et al., AIST Trans., 6(2009), 2.
- [8]中山製鋼所HP: <http://www.nakayama-steel.co.jp/menu/amorphous>

トピックス 革新的社会基盤材料創成型グリーンイノベーション 戦略拠点整備事業 関西センターの発足

大阪府と東北大学金属材料研究所の連携のもと、大学シーズを活用した関西圏の産業支援を目的とする、「革新的社会基盤材料創成型グリーンイノベーション戦略拠点整備事業—関西圏における産学官連携活動を機軸とした広域連携体制の整備—」(通称名「関西センター」)が平成23年から6年間の計画で新たに発足いたしました。対象とする企業群をこれまでの大阪センターにおける東大阪を中心とした大阪圏から関西圏にまで拡張し、環境およびエネルギー分野を中心に、大学シーズの活用による産業界のかかえる技術課題の解決と、新しい材料やプロセス技術の創出、さらには技術者育成の実践を目的とします。またこれまでの連携先である大阪府立大学に加え、あらたに兵庫県立大学との学術連携が発足し、関西圏における産学官の連携強化を進めることとなりました。事業コンセプトの主旨は前身の大阪センターのそれを踏襲しますが、社会ニーズである低炭素社会の早期実現のために、特に環境およびエネルギー分野のものづくり産業支援(グリーンイノベーション)を新たに掲げ、大阪府機関に加え兵庫県機関の参画による迅速かつ的確な産業支援の枠組みを構築した点が新しい特徴です。関西センターの陣容は以下の図にある通りで、これまでの6研究分野に加え、兵庫県立大学の山崎徹教授が新たに参加します。クリエイション・コア東大阪における、7名の教授による技術相談をはじめ、「ものづくり基礎講座」や「技術セミナー・講習会」の開催、各種マッチングフェアへの参加や企業間連携の支援など、多様な活動を推進する計画です。具体的な案内は、今後本ニュースレターや本センターHPでお知らせいたします。関西センターの新たな取り組みを通じた実りある企業支援ができるよう、関係者一同尽力する所存ですので、どうぞ宜しくお願いいたします。



イベント報告 *Closeup!*

ものづくり基礎講座

第22回技術セミナー/第12回技術講習会 (1月28日)

金属ガラスに関する技術セミナーを、1月28日(金)、クリエイション・コア東大阪にて開催し、25名のご参加を頂きました。牧野彰宏教授(東北大金研)、松元裕之氏(NECTーキン(株))および小柴寿人氏(アルプス・グリーンデバイス(株))からアモルファス金属・金属ガラスの磁性材料の応用研究例および産学官連携による磁気デバイスの開発について解説を頂きました。技術セミナー終了後は、技術講習会および技術相談も実施しました。



第23回技術セミナー (2月7日)

ものづくり基礎講座「社会基盤材料を支える要素技術」シリーズの第2回目として、「 Casting」に焦点をあてた技術セミナーがクリエイション・コア東大阪にて2月7日(月)に開催されました。大阪府立大学の辻川正人准教授からは「 Casting 方案と欠陥」と題して乱流制御の重要性とシミュレーションの位置づけに関する節引け菓やフローホールに関する具体的な事例が紹介されました。また大阪府立産業総合研究所の橋堂忠機械金属部長からは、ねずみ鋳鉄やアルミニウム鋳造品など様々な材料における切削不良や耐食性不良などを豊富な事例をとって詳細に説明していただきました。

第24回技術セミナー/第13回技術講習会 (3月4日)

王新敏客員教授(東北大金研)、当センターの早乙女教授および当センターと共同研究を実施している山中茂氏((株)丸エム製作所)を講師とした金属ガラスに関するセミナーを3月4日(金)、クリエイション・コア東大阪にて行い、24名のご参加を頂きました。



今年度の「ものづくり基礎講座」は今回にて最後となりましたが、これまでのセミナーの中で皆様の製品開発等に何か繋がるものがありましたら幸いです。多数の方々にご参加頂きありがとうございます。

東北大学・大阪府立大学 合同講演会 (1月17日)

2011年1月17日(月)に大阪府立大学にて第2回東北大学金属材料研究所附属研究施設大阪センター・大阪府立大学金属系新素材研究センター合同講演会が開催され、100名を超えるご参加を頂きました。両センターの若手研究者及び中堅研究者の最新研究成果の報告、両センターの学術連携の最近の成果、さらに大阪府商工労働部 商工振興室ものづくり支援課の金谷匠泰氏から「MOBIOものづくりビジネスセンター大阪」紹介と産学官連携支援」と題して大阪府のものづくり支援の最近の動向などの講演がありました。昨年の第1回の研究会に引き続き行われましたが、活発な議論が交わされました。来年度も引き続き第3回を開催する予定にしています。



編集後記

最近、エスカレーターの速度が遅くなったような気がします。エスカレーター事故の影響かと思いますが、高齢化社会にうまく対応されているとも言えます。数年後には日本の総人口の25%以上が65歳以上の高齢者となります。また、最近の新聞で2050年には日本のほとんどの地域が過疎化し、現在の居住地の2割が無人口化するとの予測があります。東京の首都圏でも10%近くが無人口化するとの予想です。超高齢化の波は、世界的趨勢ですが、日本はその最先端(最も極端)な状況ですので、日本の取り組みの成否を世界中が注目しています。新しい社会シ

ステムや価値観のシフトに、マテリアルや材料科学が大きく貢献できるようにしていきたいと思えます。それが日本の国力の再生にもつながると思います。

応用生体・機能材料分野 教授 中平 敦



みやぎ蔵王えほしスキー場「水仙」 花言葉: 尊敬、心づかい

東北大学金属材料研究所

<http://www.osakacenter.imr.tohoku.ac.jp/index.html>

編集・発行

附属研究施設大阪センター

〒599-8531 大阪府堺市中区学園町1-2
大阪府立大学 産学官連携機構8F
TEL 072-254-6372 FAX 072-254-6375
Email imrosaka@imr.tohoku.ac.jp

大阪センター仙台サテライトオフィス

〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平2-1-1
TEL 022-215-2124 FAX 022-215-2126

クリエイション・コア東大阪

〒577-0011 大阪府東大阪市荒本北50-5 (南館2F-2207室)
TEL/FAX 06-4708-3550

