



クリコア・ビジネスマーケット  
金属系新素材試作センター  
(クリエイションコア東大阪)



仁徳天皇陵  
大阪府堺市堺区



青葉まつり  
宮城県仙台市青葉区



すずめ踊り  
(青葉まつり)



大阪城公園に梅の花が咲き始めたと思ったのがつい先日、仙台でもあつという間に桜のつぼみが膨らみ始める季節となってまいりました。私共大阪センターも3年目を迎え、試作センター事業との協力で開催されるものづくり基礎講座や大阪府立大学との学々連携の枠組みを中心に、今までにも増して産業界の皆様との共同研究を推し進めていく所存であります。

バブル崩壊の時代、米国経済を支えた一因は1980年に制定されたバイドール法でした。それにならって日本でも1998年に大学等技術移転促進法(TLO法)、1999年に産業活力再生特別措置法といった法的枠組が整った結果、大学においては産学連携推進本部、公的機関においては産学連携課といった部署が設置され、産学連携を組織的に進めていけるようになったのです。このように現在の体制はどちらかというとトップダウン的色彩の強いものなのですが、一方、企業における開発研究や大学における基礎研究のスタイルそのものはその時代の法律に左右されるものではありません。金属という一つの物質を加工し熱処理を施すことにより人間社会に役立つ材料とするためには「目的を意識した応用」と「自然現象を理解する基礎」との融合が必須です。そして両者が車の両輪として調和したときに初めて「工学」が成立するのではないのでしょうか？私共はこういった意味で金属材料研究所の創立者である本多光太郎先生が言われた「産業は学問の道場である」という言葉を噛みしめながら日々の活動を行っています。

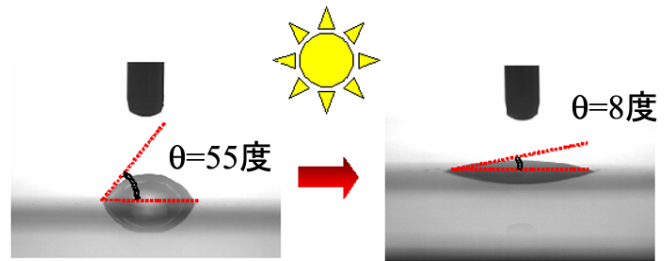
春の息吹は同時に生命のたくましさをも感じさせてくれます。新しいものが生まれる喜びを一つ一つの素材の中に見出す喜びも研究者ならではものです。私共はこれからもこの気持ちを企業の皆様と少しでも共有できるように努力していく所存ですので、どうか温かいご指導ご鞭撻をお願いいたします。

環境材料としての二酸化チタン光触媒

二酸化チタンは、昔から白色ペンキや化粧品、あるいは食品添加剤として使われ、私たちの生活に深く関わっている物質です。近年、この物質が光触媒として、汚れの分解、消臭・脱臭、抗菌・殺菌、有害物質の除去、ガラス・鏡の曇り防止、防汚、など、多様な機能を示すことが判り、環境浄化材料として脚光を浴びています。チタンは地球上で10番目に多く存在する元素で、資源が豊富にあることからコストも低く実用的に期待されています。2005年に刊行された「超テク誕生」(日本経済新聞社編)では、国内市場予測は、2003年の約600億円が、2010年には3,215億円、2015年には4,280億円と記載されています。また別の予測では2030年には2兆3,600億円産業になるといわれています。

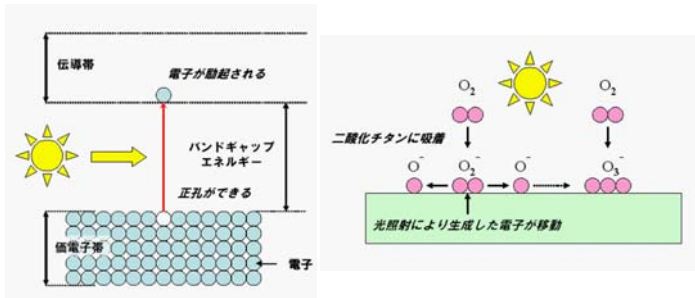
「光触媒」は東京大学本多健一教授の研究室の大学院生だった藤嶋昭氏((財)神奈川科学技術アカデミー理事長、東京大学名誉教授)が、電気化学セルの電極に酸化チタンを用い、光をあてたところ酸化チタン電極から酸素が、対極の白金から水素が発生することを見出したことが発端です。「光触媒」について簡単に説明します。光触媒は、光をあてることでエネルギーの高い状態(励起状態)になった物質が、そのエネルギーを他の物質に与える化学反応を称しますが、典型的な物質として半導体があります。このような半導体はあるエネルギー(物質固有のバンドギャップエネルギーと称するエネルギー)以上の光で、価電子帯と称するエネルギー帯の電子が伝導帯と称するエネルギー帯に励起され、価電子帯にはマイナスの電子が抜けた正孔(プラスに帯電)ができ、この電子と正孔が反応を起こします(図1)。このようにしてできた電子は空気中の酸素に移行することでマイナスに帯電し、強い酸化力をもつ活性酸素(原子状酸素)を作ります(図2)。金属酸化物上にできた活性酸素の酸化力は $O^-$ が最も強く、 $O^{3-}$ 、 $O^{2-}$ の順に酸化力は低下します。

二酸化チタンにはもう一つ「超親水性」という魅力的な性質があります。超親水性とは光があたると、表面に吸着した水滴が一様に広がり薄い水の膜となる現象で(図3)、光の散乱がなくなるために、浴室の鏡などに塗布すると表面が曇らなくなります。さらにこのような表面では水が表面と汚れの間に入り込むために、汚れを浮き上がらせることが可能となり表面を清浄する働きがあります。すなわち超親水性を利用すると、表面に水をかけることで酸化分解された汚れを取り除くことができ、大量の汚れに対しても対応可能となります。例えば、ビルなどの建造物の外壁洗浄が容易になり(ルーブル美術館のピラミッドのガラス、愛知万博のテント、丸ビルのタイルなどに実用)(図4)、自動車のドアミラーの水滴による光乱反射防止(自動車メーカーによっては標準装備)が可能となりました。また二酸化チタンを塗布したガラス壁面に少ない水を散水することで表面に水膜を形成させ、蒸発潜熱による冷却効果(光触媒冷房)により、周囲より温度が低下することが、東京大学の橋本和仁教授により実証され、省エネ効果を期待できます。超親水性の機構についてはまだ解明されていませんが、光照射により生成する正孔が表面水酸基に捕捉されることで、チタン原子と酸素の結合力が低下し、そこに吸着水が配位することで表面水酸基の密度が増加するという機構が提案されています。



(図3) 二酸化チタンに水滴を滴下し光を照射すると水滴が広がる。超親水性は液面と固体表面とのなす角度の接触角で評価する。光照射前(左図)は接触角は55度だが、照射後(右図)は8度に低下する。

金属を扱う方には、チタンやチタン合金を加熱してできる青色の酸化膜を見たことがあると思いますが、これが二酸化チタンです。このように熱酸化法でも作ることができますが、性能の良い二酸化チタンを作るには、バインダーを利用した粉末法や、CVDやスパッタリングなどによるドライコーティング法、そして電気化学や化学反応などを用いた化学的な手法などが用いられます。しかしどの方法にも長所と短所があり、目的とする機能を兼ね備えた製品により、製造方法は大きく異なります。二酸化チタンの課題は活性酸素を利用した酸化分解の効率(量子効率)が必ずしも高くないため、大量の物質を処理することができないことです。しかし上述の汚れの除去など超親水性を活用できる場合、この効果は大きく広い応用が期待できます。もう一つの課題は、活性酸素を作るための励起光が紫外光である点です。紫外線は太陽光などの自然光に3%程度含まれますが、可視光で励起できる光触媒ができれば、その量子効率は飛躍的に増大します。さらに電子による還元は二酸化チタン単独では触媒活性が低いため、電子を補足して正孔との再結合を抑制し、助触媒の効果をもつPtを使用しPt/TiO<sub>2</sub>として供するため、コストが高くなるという課題もあります。こうした課題に対し、国内外の機関で活発な開発研究が行われています。チタンの酸化物である二酸化チタンがこのような機能を示すことは、金属材料を手がける私どもにとって非常に興味深いことです。金属材料に新たな価値を付与し、高い機能の材料を供給することで、より快適な生活空間や環境が創ることができれば考えています。



(図1) 固体における光励起模式図 (図2) 活性酸素ができる模式図

二酸化チタンは、図1のバンドギャップエネルギーが3.2eV(アナタース構造の場合、ルチル構造では3.0eV)ですので、波長に換算すると387.5 nmです。身の回りの可視光線は波長が400~1000 nmですので、二酸化チタンは可視光線よりわずかに波長が短い光(紫外光)を吸収すると、上述のような活性酸素を作ります。酸化力の強い活性酸素は、相手の物質をどんどん酸化して元の物質を消滅させます。相手の物質が有機物であれば、酸化が完全に進行すると水(H<sub>2</sub>O)と二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)になります。汚れや悪臭のみならずの脂肪分や蛋白質、黄色ブドウ球菌や大腸菌などの細菌やウイルス、そしてシックハウス症候群をおこすホルムアルデヒドなどの揮発性物質(VOC)はすべて有機物ですから、酸化分解により無害化が可能となります。

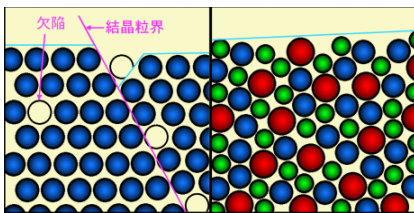


(図4) 二酸化チタンが利用されている建造物(左から丸ビル、ルーブル美術館ナポレオン広場ピラミッド、東京ドーム)外壁の汚れを落としやすくすることで美観を保つと共に、ガラスコーティングの場合水散布による冷却効果が期待できる

金属ガラスの特性と応用

「金属ガラス」は21世紀に最も期待されるナノ金属材料のひとつですが、その誕生はごく最近のことです。金属は紀元前3000年前から用いられ、産業革命を経て近代に金属文明が築かれました。一方、「金属ガラス」の「ガラス」も、紀元前から装飾品などに使われていました。一般にガラスというとコップや窓ガラスのような透明なガラスを思い浮かべますが、その構造は原子が規則的に並んでいない非晶質構造で、金属の結晶構造(図1(a))とは異なっています。それでは、金属で非晶質構造の材料(非晶質合金、アモルファス合金)は、というと、その存在が認められたのは1960年代と金属の歴史の中では比較的新しく、さらに金属ガラスが発見されたのは1968年のことでした。発見された当初の金属ガラスはパラジウムなどの貴金属を主成分としていたため学術的な興味でしかありませんでしたが、その後、1988年以降になってマグネシウム基などの多くの金属ガラスが次々と発見され、また金属ガラスの優れた特性が明らかになってきました。現在、金属ガラスは広い分野でその応用がはじまろうとしています。本稿では、金属ガラスの特性とその応用について紹介します。

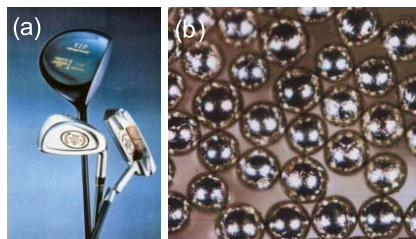
金属ガラスは3種類以上の元素からなる合金で、その種類と成分比の違いによって、それぞれの特性を発揮しますが、従来の結晶質金属と原子配列が大きく異なるために、基本的な特性にも特徴的な違いが見られます。まず機械的性質についてみると、たとえば普通鋼の10倍の強度を持ち、ヤング率は同一強度の結晶質金属に比べると約1/3になります。また、弾性限ひずみは約2%にも及びます。こうした高強度と貯蔵・放出可能な弾性エネルギーが高いという機械的特性を利用したものに、ゴルフクラブ<sup>(1)</sup> やショットピーニング用投射材<sup>(2)</sup> (図2)があります。ショットピーニング用投射材はこれまでの鉄鋼製の投射材に比べて10倍の長寿命が得られ、高いピーニング効果が得られています。



(a) 従来金属(結晶性金属) (b) 金属ガラス

(図1) 従来金属(結晶性金属)と金属ガラスの原子配列の比較

こうした優れた機械的性質に加えて、金属ガラスには耐食性や電磁特性などの材料機能性においても優れた特性を発揮します。まず耐食性について紹介すると、ステンレスなどの多結晶金属における腐食の起点は結晶粒界にあります。金属ガラスではこの粒界そのものが存在しない(図1)ために高耐食性を示すことになります。この性質を利用した例を図4に示します<sup>(4)</sup>。金属ガラスを溶融し、金属容器の内面にスプレーして付着させる溶射法を利用し、金属ガラス製高耐食性皮膜を形成したものです。形状や面積に依存することなく被膜を形成することが出来る点で、有望な利用法です。その応用範囲も広く、大阪センターにも問合せが多い事例です。耐食性を利用したその他の応用事例としては燃料電池のセパレータ等があり、この場合は耐食性金属ガラス薄板を温間プレスして作製されました。



(図2) 高強度、高弾性ひずみエネルギーを応用した例  
(a) Zr基金属ガラスをフェースに使用したゴルフクラブ<sup>(1)</sup>  
(b) Fe基金属ガラスを用いたショットピーニング用投射材<sup>(2)</sup>

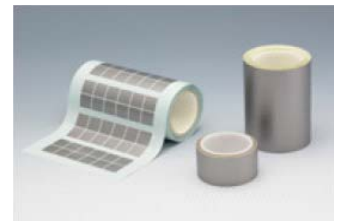
また、図3に示す圧力センサー<sup>(3)</sup> のダイヤモンドにこの合金を利用すると、僅かな圧力で大きなたわみ量が得られるので(小さなヤング率、高い降伏強度、大きな弾性限ひずみ)、高感度でダイナミックレンジの広い力学センサーを実現することができます。



(図3) センサへの応用例  
(Zr基またはNi基金属ガラス製ダイヤモンドプラムを用いた圧力センサー<sup>(3)</sup>)



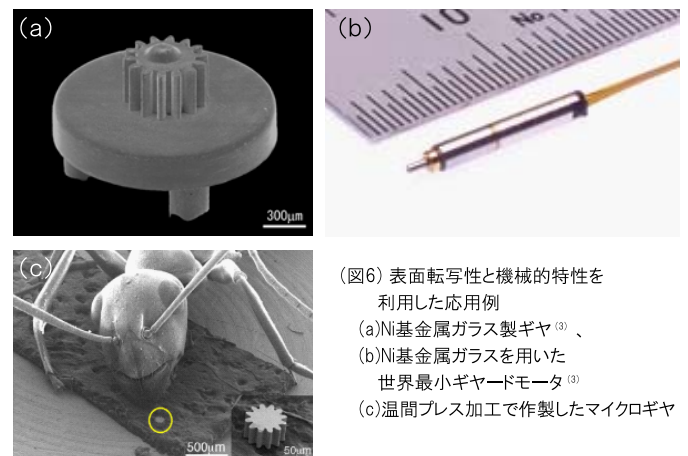
(図4) 高耐食性を利用した例  
耐鉛フリーハンダ用コーティング  
(500°C96時間の浸漬試験)<sup>(4)</sup>  
(a) Fe基金属ガラスの溶射材、  
(b) 比較材(SUS304)



(図5) 磁性部品への応用例  
(Fe基金属ガラスを用いたノイズ抑制シート<sup>(5)</sup>)

機能性金属ガラスとして、鉄とコバルトを主体とする金属ガラスは軟磁気特性に優れ、コアやノイズ抑制シート(図5)が実用化されていますが、今後、種々の磁気センサへの応用が期待されています。

金属ガラスの特性としてもうひとつ重要な特長があります。それは、精密な形状加工が容易に可能な点です。これには溶融状態の金属ガラス(溶湯)から直接鑄造する方法と、金属ガラス板や棒材を用いて温間プレス加工を行う、2つの方法があります。図6(a)は、溶湯から射出成形によって作製されたマイクロギヤ部品です。通常の金属の鑄造では、溶湯が冷却され、凝固する際には結晶化に伴って大きな体積収縮を起し、これが鑄造欠陥の原因となっています。ところが金属ガラスの場合には、結晶化が生じないので体積収縮が小さく、そのために精密な鑄造、射出成形が可能になります。高強度で耐摩耗特性に優れたこの金属ガラス製ギヤを用いた世界最小のギヤードモータ(図6(b))は、鉄鋼製ギヤを用いたモータより300倍以上の高寿命を達成しています。一方、金属ガラスをガラス遷移温度以上に加熱すると水飴のような粘性を示す性質があります。この状態ではプラスチックの成形と同様な加工が可能になりますが、さらにナノメートルオーダーの成形加工が可能である点に特徴があります。図6(c)はこのような温間プレス成形によって作製された直径0.12(歯数12枚)の歯車です。現在、血管の中に入る直径1mm以下のギヤードモータの開発に挑戦しています。



(図6) 表面転写性と機械的特性を利用した応用例  
(a) Ni基金属ガラス製ギヤ<sup>(3)</sup>、  
(b) Ni基金属ガラスを用いた世界最小ギヤードモータ<sup>(3)</sup>  
(c) 温間プレス加工で作製したマイクロギヤ

金属ガラスの特徴的な性質とその応用の例を紹介しました。大阪センターでは、共同研究を通じ、各社の持ち味を生かした世界に唯一の製品開発とその量産化に取り組んで参ります。ご連絡、お問い合わせをお待ちしております。

参考文献

- (1) 大貫ら: あたりあ, 38(1999), 251
- (2) 奥村潔ら: あたりあ, 44(2005), 429
- (3) (財)次世代金属複合材料研究開発協会: <http://glass.matdb.jp/glass/Find/pp1.pdf>
- (4) トピー工業株: [http://www.topy.co.jp/pastHTMLpdf/102605\\_01.pdf](http://www.topy.co.jp/pastHTMLpdf/102605_01.pdf)
- (5) 小柴ら: あたりあ, 47(2008), 39

## トピックス クリコア・ビジネスマーケット（3月27日開催）

## 橋下・大阪府知事が金研大阪センター・金属系新素材試作センターを視察



左より 東大阪市 野田市長、大阪府 橋下知事、大阪府議会 野田議員、東北大学 早乙女康典



金属ガラスとその実用化製品を紹介

平成20年3月27日、「ビジネスマーケット - 産産学連携によるビジネスマッチング -」が開催されました。会場であるクリエイション・コア東大阪には橋下・大阪府知事も来られ、金研大阪センターの活動拠点の一つである金属系新素材試作センターを、野田・東大阪市長らと共に視察されました。

同イベントの目的は大学や大企業等が保有する研究・開発シーズと、ものづくり中小企業が得意とする製品化開発技術とを連携させることによって、技術力・競争力のある中小企業を育成し、更には大阪ものづくり産業の高度化を図ることにありました。金研大阪センターも含めた8大学と2つのTLO団体から「研究開発シーズ」や「特許」、さらには「試作品」の紹介と製品化案など、具体的なビジネス案件としての連携事業が提案されました。会場に姿を見せられた橋下・大阪府知事は、その後同じ建物の1階にある金属系新素材試作センターを視察されました。金属材料研究所の材料科学・技術と大阪の中小・機械金属関連企業に集積されている技術とのマッチングにより、新規実用化技術の開発および地域技術者の育成を目的として活動している現状を紹介しました。また、金研大阪センターのシーズ紹介およびその一例として金属ガラスとその実用化製品を紹介しました。井上・東北大総長をリーダーとするNEDOプロジェクトで開発された世界最小のマイクロギヤードモーターの実物を手にとられ、興味深い様子で質問されました。大阪府との連携事業である大阪センター設立の意義と、大阪ものづくり産業への使命を再認識し、私の新鮮な記憶として焼き付いた一日でした。

(新素材製造部門 早乙女康典)

## イベントスケジュール



2008年 4月24日 (木)	<p>第6回技術セミナー テーマ『光触媒材料の魅力』 講師・演題： ● 中部大学 光機能薄膜研究センター 教授 多賀康訓 氏 「光触媒の原理とその有用な活用法」 ● 有限会社イーロード 代表取締役 伊藤剛久 氏 「酸化チタン光触媒材料チタニスターおよび超音波複合光触媒水質浄化装置アクアビーム」 場所：クリエイションコア東大阪 時間：午後2時～4時30分</p>
2008年 5月14日 (木)	<p>第7回技術セミナー テーマ『鉄鋼の表面改質技術の動向』 講師・演題： ● 住友金属工業(株) 調査役 岡田康孝 氏 「鉄鋼材料におけるトライボロジー」 ● 東北大学金属材料研究所 附属研究施設大阪センター 教授 古原 忠 「鉄鋼の表面熱処理による組織制御」 場所：クリエイションコア東大阪 時間：午後2時～4時30分</p>

【技術セミナー】  
クリエイション・コア東大阪HPより案内・申込書をダウンロードしてください。  
<http://www.m-osaka.com/jp/event/index.html>

## 金研大阪センター News

大阪センター事業のコーディネーターとして玉置省三さんにご活躍いただきましたが、この4月より杉左近隆さんにバトンタッチしていただくことになりました。杉左近さんは、大阪府立産業技術総合研究所にて研究開発に従事されたのち、米国出張所、研究企画部門を経て2008年度より(財)大阪産業振興機構にて技術コーディネーターを担当されています。広い視野とネットワークをお持ちで大阪センターにとっては力強いメンバーが加わったこととなります。

杉左近 隆  
Takashi Sugisako1971年  
同志社大学工学部卒業

## 編集後記

先日、春の学会が東京であり、大学キャンパスは桜で満開でした。毎年、春の学会は桜の季節と重なるので当地での学会と桜を両方楽しめる役得があります。桜が満開ともなると多くの日本人はその桜に酔いしれますが、個人的には、桜が咲き始める萌芽の時期やピークを過ぎての葉桜や山桜の方が風情があると感じます。研究開発も同様で、皆が一斉に飛びついてピークを迎える熱狂時よりも、少し盛りを過ぎて落ち着いて地道に研究開発するときこそ、真に良い研究、独創的な研究が生まれます。我々研究者は、新しい領域で皆が飛びつくような先駆的研究成果を挙げる事、更にその後のブームに踊らされない緻密な研究開発の展開が今後益々重要となると思います。そのように窓の桜吹雪を見ながらツラツラ考えています。

応用生体・機能材料分野 教授 中平 敦



## 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