

Research foundation institute
joint symposium '97

研究基盤施設 合同シンポジウム'97

イオン・海洋バイオ・無重力・超高温・レーザー

平成9年9月10日(水)・11日(木)

経団連ホール

主 催

新 エ ネ ル ギ ー ・ 産 業 技 術 総 合 開 発 機 構 (N E D O)
(株)イオン工学センター／(株)イオン工学研究所
(株)鉱工業海洋生物利用技術研究センター／(株)海洋バイオテクノロジー研究所
(株)地下無重力実験センター／(財)宇宙環境利用推進センター
(株)超高温材料研究センター／(株)超高温材料研究所
(株)レーザー応用工学センター／(株)レーザー応用工学研究所

後 援

通商産業省工業技術院

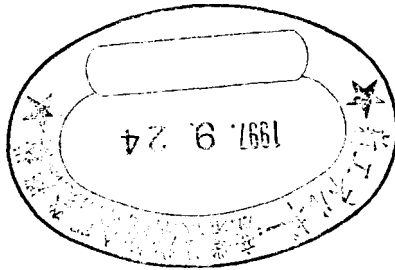
上砂川町、岩手県、釜石市、新潟県、長岡市、静岡県
岐阜県、多治見市、大阪府、枚方市、山口県、宇部市



010005230-7

研究基盤施設 合同シンポジウム'97

イオン・海洋バイオ・無重力・超高温・レーザー



平成9年9月10日(水)・11日(木)
経団連ホール

主催

新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO)
(株) イオン工学センター／(株) イオン工学研究所
(株) 鉱工業海洋生物利用技術研究センター／(株) 海洋バイオテクノロジー研究所
(株) 地下無重力実験センター／(財) 宇宙環境利用推進センター
(株) 超高温材料研究センター／(株) 超高温材料研究所
(株) レーザー応用工学センター／(株) レーザー応用工学研究所

後援

通商産業省工業技術院
北海道、上砂川町、岩手県、釜石市、新潟県、長岡市、静岡県
清水市、岐阜県、多治見市、大阪府、枚方市、山口県、宇部市

研究基盤施設 合同シンポジウム '97プログラム

—— イオン、海洋バイオ、無重力、超高温、レーザー ——

9月10日(水)

10:00

開 会 宣 言	地下無重力実験センター	代表取締役専務	中 谷 啓 吾
主 催 者 挨 拶	新エネルギー・産業技術総合開発機構	理事長	岩 崎 八 男
来 賓 挨 拶	通商産業省 工業技術院	院長	佐 藤 壮 郎

講演第1部 — 基調講演 —

司 会 新エネルギー・産業技術総合開発機構 産業技術研究開発部長 角 田 周 一

10:10~10:40

「NEDOの研究基盤整備事業及び5センターの活動状況」

新エネルギー・産業技術総合開発機構 理事 湯 上 博

10:40~11:40

「地域技術政策と研究開発プロジェクトの制度改革について」

通商産業省 工業技術院 地域技術課長 東 郷 洋 一

11:40~13:10 昼食・休憩

講演第2部 — 各センター・研究所における研究発表 —

第1セッション：電子・物理工学 座 長 イオン工学研究所 特別顧問 高 木 俊 宜

13:10~13:40

「全方位型イオンビーム技術とチタンイオン注入」

同志社大学 工学部 教授 行 村 建

13:40~14:10

「接触アレルギー防止へのイオン工学技術の応用」

イオン工学研究所 室長 日比野 豊

14:10~14:40

「珪素イオンによる金属・半導体遷移相の創製に関する基礎研究」

大阪府立大学 工学部 教授 山 川 宏 二

14:40~15:00 コーヒーブレイク

第2セッション：バイオ 座 長 海洋バイオテクノロジー研究所 取締役 遠 藤 衛

15:00~15:30

「微細藻類等による二酸化炭素固定化・有効利用技術の研究」

(財)地球環境産業技術研究機構 CO₂固定化等プロジェクト室 技術部長 池ノ内 昌 弘

15:30~16:00

「細菌の分類同定を目的とした *gyrB* データベースの構築」

新エネルギー・産業技術総合開発機構 産業技術研究員
(海洋バイオテクノロジー研究所 釜石研究所) 笠 井 宏 朗

16:00~16:30

「海洋細菌の生産する抗生物質とその活性評価」

海洋バイオテクノロジー研究所 清水研究所 吉 川 和 宏

16:30~17:45

特別講演「21世紀『環業革命』をどう興すか」

ノンフィクション作家 山 根 一 眞

18:00~20:00 交流会 場所：経団連会館12F ダイヤモンドルーム

9月11日(木)

講演第2部 — 各センター・研究所における研究発表 —

第3セッション：無重力・宇宙環境

座 長 宇宙環境利用推進センター 専務理事 鈴木 紀 男

10：00～10：30

「微小重力環境下における燃焼研究及び産業用燃焼機器への応用」

石川島播磨重工業(株) 技術研究所 研究推進部 部長代理 佐 藤 順 一

10：30～11：00

「微小重力環境下における管内気液二相流体の研究及び発電用ボイラへの応用」

東京商船大学 商船学部 助教授 賞 雅 寛 而

11：00～11：30

「微小重力環境下における半導体融液の物性値測定及び

シリコン結晶成長炉内熱流動解析の研究」

九州大学 機能物質科学研究所 教授 今 石 宣 之

11：30～13：00 昼食・休憩

第4セッション：材料

座 長 超高温材料研究所 技術顧問 田 中 良 平

13：00～13：30

「Mo(Si, Al)₂金属間化合物の高温酸化」

東京工業大学 工学部 教授 永 田 和 宏

13：30～14：00

「Nb基超高温材料の開発」

超高温材料研究所 山口研究所 室長 笠 間 昭 夫

14：00～14：30

「Al₂O₃/TiC/Ni系傾斜機能材料の機械的特性」

超高温材料研究所 山口研究所 室長 山 本 雅 章

14：30～14：50 コーヒーブレイク

14：50～15：35

「CxBE法によるエピタキシャル結晶成長の制御」

長岡技術科学大学 工学部 助教授 斎 藤 秀 俊

15：35～16：20

「レーザー複合溶射法による金属間化合物皮膜の作製と特性」

新エネルギー・産業技術総合開発機構 産業技術研究員 平 賀 仁
(レーザー応用工学研究所)

16：20

閉 会 挨拶

新エネルギー・産業技術総合開発機構 理事 湯 上 博

研究基盤施設 合同シンポジウム'97

イオン・海洋バイオ・無重力・超高温・レーザー

講演予稿集

主催

新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO)
(株)イオン工学センター／(株)イオン工学研究所
(株)鉱工業海洋生物利用技術研究センター／(株)海洋バイオテクノロジー研究所
(株)地下無重力実験センター／(財)宇宙環境利用推進センター
(株)超高温材料研究センター／(株)超高温材料研究所
(株)レーザー応用工学センター／(株)レーザー応用工学研究所

後援

通商産業省工業技術院

北海道、上砂川町、岩手県、釜石市、新潟県、長岡市、静岡県
清水市、岐阜県、多治見市、大阪府、枚方市、山口県、宇部市

協賛

応用物理学会、電気学会、日本宇宙生物科学会、日本化学会
日本機械学会、日本金属学会、日本マイクログラビティ応用学会
北海道マイクログラビティ研究会、北海道無重力環境利用促進協議会
マリンバイオテクノロジー学会、レーザー学会

目 次

はじめに

新エネルギー・産業技術総合開発機構 理事長 岩崎八男

基調講演

- 「NEDOの研究基盤整備事業及び5センターの活動状況」 1
新エネルギー・産業技術総合開発機構 理事 湯上 博

第1セッション：電子・物理工学

- 「全方位型イオンビーム技術とチタンイオン注入」 9
同志社大学 工学部 教授 行村 建
- 「接触アレルギー防止へのイオン工学技術の応用」 15
イオン工学研究所 室長 日比野 豊
- 「珪素イオンによる金属・半導体遷移相の創製に関する基礎研究」 23
大阪府立大学 工学部 教授 山川 宏二

第2セッション：バイオ

- 「微細藻類等による二酸化炭素固定化・有効利用技術の研究」 29
(財)地球環境産業技術研究機構 CO2固定化等プロジェクト室 技術部長 池ノ内 昌弘
- 「細菌の分類同定を目的とした*gyrB* データベースの構築」 35
新エネルギー・産業技術総合開発機構 産業技術研究員 笠井 宏朗
(海洋バイオテクノロジー研究所 釜石研究所)
- 「海洋細菌の生産する抗生物質とその活性評価」 41
海洋バイオテクノロジー研究所 清水研究所 吉川 和宏

特別講演

- 「21世紀『環業革命』をどう興すか」 47
ノンフィクション作家 山根 一真

第3セッション：無重力・宇宙環境

- 「微小重力環境下における燃焼研究及び産業用燃焼機器への応用」 51
石川島播磨重工業(株) 技術研究所 研究推進部 部長代理 佐藤 順
- 「微小重力環境下における管内気液二相流体の研究及び発電用ボイラへの応用」 55
東京商船大学 商船学部 助教授 賞雅 寛而
- 「微小重力環境下における半導体融液の物性値測定
及びシリコン結晶成長炉内熱流動解析の研究」 61
九州大学 機能物質科学研究所 教授 今石 宣之

第4セッション：材料

- 「Mo (Si, Al)₂金属間化合物の高温酸化」 65
東京工業大学 工学部 教授 永田 和宏
- 「Nb基超高温材料の開発」 73
超高温材料研究所 山口研究所 室長 笠間 昭夫
- 「Al₂O₃/TiC/Ni系傾斜機能材料の機能的特性」 77
超高温材料研究所 山口研究所 室長 山本 雅章
- 「CxBE法によるエピタキシャル結晶成長の制御」 83
長岡技術科学大学 工学部 助教授 斎藤 秀俊
- 「レーザー複合溶射法による金属間化合物皮膜の作製と特性」 87
新エネルギー・産業技術総合開発機構 産業技術研究員 平賀 仁
(レーザー応用工学研究所)

NEDOの研究基盤整備事業及び5センターの活動状況

新エネルギー・産業技術総合開発機構
理 事 湯 上 博

1. はじめに－NEDOの概要－

新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）は、第2次石油危機直後の1980年10月に、我が国の技術開発の中核となる政府系機関として、「石油代替エネルギーの開発及び導入の促進に関する法律（昭和55年法律第71号）」に基づき、国及び民間の資金と人材、技術力を結集して設立されました。

当初は、石炭鉱業合理化事業団を発展解消して、「新エネルギー総合開発機構」として設立され、その業務も、石炭鉱業合理化事業団の石炭鉱業合理化業務、電源開発(株)のサンシャイン業務等を継承した他、新たに石油代替エネルギーの技術開発業務が加わったものでした。

その後、82年10月には、アルコール専売法が改正されたのに伴い、国からアルコール製造事業が移管されました。88年10月には、「産業技術に関する研究開発体制の整備に関する法律（昭和63年法律第33号）」の制定に伴い、産業技術研究開発業務が追加され、名称も「新エネルギー・産業技術総合開発機構」に変更されました。因みに、NEDOという略称は、新エネルギー総合開発機構（New Energy Development Organization）当時のものですが、産業技術研究開発業務が加わった現在もそのまま使用しています。

また、最近では、93年4月に「エネルギー使用の合理化に関する法律（昭和54年法律第49号）」の改正に伴い、エネルギー使用の合理化を促進するための業務等が追加された他、同年10月、「福祉用具の研究開発及び普及の促進に関する法律（平成5年法律第38号）」の制定に伴い、福祉用具に関する産業技術の研究開発業務が追加されました。

さらに、昨年10月には、「石炭鉱害賠償等臨時措置法（昭和38年法律第97号）」及び「臨時石炭鉱害復旧法（昭和27年法律第295号）」の改正に伴い、石炭鉱害事業団を統合し、同時に石炭鉱害賠償等業務が追加されました。

2. 研究基盤整備事業の概要

今回御紹介させていただきます研究基盤整備事業は、「産業技術に関する研究開発の整備等に関する法律（昭和63年法律第33号）」に基づき、産業技術研究開発業務の一環として創設されました。同事業は、今後、我が国が進めていくべき高度な産業技術の研究開発の推進に必要な施設・設備で、個々の企業では整備することが困難なものを「研究基盤施設」として整備し、広く内外の企業・研究者等の共用に供することにより、研究開発の進展を図る他、技術開発面における我が国の国際的貢献の一層の充実を図る目的で実施しています。

同事業には、NEDOが第3セクター（整備法人）に出資を行うことにより研究基盤施設の整備を行う「出資整備事業」と、NEDO自らが整備を行う「自主整備事業」があります。

出資整備事業では、NEDOは、88年から90年の間に設立された、(株)イオン工学センター、(株)鈇工業海洋生物利用技術研究センター、(株)地下無重力実験センター、(株)超高温材料研究センター、(株)レーザー応用工学センターの5つの整備法人に出資しています。現在、研究基盤施設の整備・運営は、これら整備法人が実施しています。

一方、研究開発要素が多い等の理由で、NEDOからの出資を受ける整備法人が整備することが困難な研究基盤施設については、自主整備事業としてNEDO自らが整備を行っています。これまでに無重力落下カプセル等を整備し、研究者に落下実験の機会を提供しています。同カプセルは現在、(株)地下無重力実験センターの微小重力落下実験施設で活用されています。

3. 5センターの概要

次に、各センターの事業内容等を簡単に御紹介させていただきます。

(1) (株)イオン工学センター（IECC）

イオン工学センターは、先端技術として注目されるイオン工学技術の活用普及を図り、同技術を活用した研究開発を支援しています。すなわち、イオン工学技術のハードウェア及びソフトウェアの両面における実用化の先導的役割を果たすことを目的としています。研究基盤施設のトップを切ってNEDO、大阪府、京都府、奈良県及び関係民間企業の共同出資による第三セクターとして、昭和63年11月に設立されました。

イオン工学とは、ガス又は金属蒸気状態の物質を真空中又は低ガス圧領域でイオン化し、電界加速による運動エネルギーあるいはイオンの持つ電荷の効果により、材料の表面から内部にわたって改質するもので、21世紀の新技术を拓くプロセス技術の一つです。その応用分野は、半導体、センサー、新素材の創製、セラミックス、化学、繊維等多岐にわたっています。

なお、ソフト法人として(株)イオン工学研究所が併設されています。

(2) (株)鈇工業海洋生物利用技術研究センター

鈇工業海洋生物利用技術研究センターは、海洋バイオテクノロジーの研究に必要な最先端の研究施設の提供を図ることを目的とし、NEDO、岩手県、静岡県、釜石市、清水市、及び関係民間企業の共同出資の第三セクターとして、平成元年1月に設立されました。

岩手県釜石市と静岡県清水市の2ヶ所にセンターを所有しており、釜石センターでは、主に海洋の微細藻類及び細菌類の応用技術開発研究を、清水センターでは、主に海洋由来の有用な機能性物資の探索研究等を行っています。

また、海洋微生物の応用としての環境研究等を(財)石油活性化センター（PEC）及び(財)地球環境産業技術研究機構（RITE）が同センターを利用して行っております。

なお、ソフト法人として(株)海洋バイオテクノロジー研究所（MBI）が併設されています。

(3) (株)地下無重力実験センター（JAMIC）

地下無重力実験センターは、昭和62年に閉山した北海道上砂川町にある旧三井砂川炭鈇の中央立坑を活用して、新素材、エレクトロニクス材料、バイオテクノロジー等の創造的な研

究開発を図る観点から、第三セクターとして、NEDO、北海道、上砂川町及び関係民間企業の共同出資により、平成元年3月に設立されました。

因みに、NEDOが自主整備事業で整備した無重力落下カプセルを活用している同センターの落下型無重力実験施設は、 10^{-5} g 以下の高レベルの微小重力環境を10秒間継続するという世界でも最大で唯一のものであり、基礎的実験及び宇宙環境利用の予備的実験等に役立つ施設として、利用者から高い評価を受けています。

なお、ソフト法人として(財)宇宙環境利用推進センター(JSUP)があります。

(4) ㈱超高温材料研究センター(JUTEM)

超高温材料研究センターは、航空、宇宙、エネルギー、環境を始めとする先端技術分野で実現が強く望まれている超高温材料の研究開発の進展を図ることを目的とし、NEDO、山口県、岐阜県、宇部市、多治見市及び関係民間企業の共同出資の第三セクターとして、平成2年3月に設立されました。

山口県宇部市と岐阜県多治見市の2ヶ所にセンターを所有しており、山口センターでは、溶解、焼結、コーティング、解析等の素材創製関連設備を、岐阜センターでは、強度試験、腐食試験等の実用化特性評価設備を整備しています。

両センター設備に共通するキーワードは「2,000℃超の超高温」で、超高温材料はもちろん、超高温、超高压等の極限環境を利用する材料の創製及び評価に威力を発揮します。

なお、ソフト法人として㈱超高温材料研究所(JUTEMI)が併設されています。

(5) ㈱レーザー応用工学センター(ALEC)

レーザー応用工学センターは、レーザー応用技術の研究開発に必要なレーザー装置を始め、各種測定・分析評価装置類を集中的に整備し、内外の研究者の共用に供するとともに、産・学・官の共同研究の場を提供することにより、各分野におけるレーザー応用技術の発展とレーザー関連産業の振興を図る目的で、第三セクターとして、NEDO、新潟県、長岡市及び関係民間企業の共同出資により、新潟県長岡市に平成2年3月に設立されました。

レーザー技術は、光のもつ指向性、単色性、強力性、集光性、干渉性、高周波性等の特徴を利用するもので、種々の応用分野が考えられており、同センターではこの多様な分野のニーズに応えるために、高性能・高出力で長波長から短波長までの各種レーザー装置を設置しています。

なお、ソフト法人として㈱レーザー応用工学研究所(ALERI)が併設されています。

4. 研究基盤施設活用型先導的基礎研究調査事業

NEDOでは研究基盤施設の積極的な活用を図るべく、研究基盤施設を活用した高度な基礎的・独創的開発について、シーズの発掘及び研究基盤施設の実地適用可能性等の解明を目的として、大学・国公立の試験研究機関等において行われている先導的な基礎研究の中から、将来の研究基盤施設を活用した研究開発につながる可能性のあるテーマを選定し、調査研究を行っています。

本調査事業は、平成4年度に開始して以来、11件のテーマがプロジェクトへ発展する等、多大な成果を上げています。

なお、平成9年度は、15件の調査研究を行います。

5. 5センターの活動状況及び研究成果

これまで研究基盤施設を活用して得られた成果は数多くありますが、その全てを紹介するのは不可能なので、ここでは、最近の研究テーマ及びその成果の中から、代表的なものを幾つか御紹介致します。

(1) ㈱イオン工学センター／㈱イオン工学研究所

① 深層イオン注入法の開発

イオン注入技術を材料の表面改質に適用する上での大きな問題の一つに、注入原子が表層部の薄い領域に分布し、改質効果が長期間持続しないことが挙げられます。この点を改善する方法として、注入原子が深層方向に拡散できる温度でイオン注入（ホットインプランテーション）することが考えられ、Fe-Ti合金基材に $N^- + N_2^+$ イオンを200～500℃の温度で注入を行い、イオンの拡散運動を促して深く注入し、加速電圧も大幅に低減できることを確認しました。

この方法により、金属の深い層までの表面硬化ができ長寿命化が達成できるとともに、低エネルギーイオン源による低コスト化で切削工具及び金型等への適用・普及が期待できます。

本研究内容は、イオンの温間注入による拡散効果を利用した新規の表面硬化法として、高い評価を受けています。

産業界からも、機械産業等の基礎技術である金型や切削工具等の物造りツールに幅広く利用できる技術であり、中小企業への応用期待度は非常に高いものがあります。

② エネルギー使用合理化燃焼等制御システム技術開発

各燃焼装置等において、制御システムの高度化・最適化は、エネルギー資源の節減並びに有効利用の見地から益々要求のレベルが上がってきています。

こうしたシステムの実現を図るため、高温環境下で作動可能な制御素子の開発が求められています。

これに応えるため、炭化ケイ素（SiC）をベースにした素子実現のための基盤技術、「SiC結晶制御技術」、「p, n型伝導制御技術」、「SiCデバイス及び応用システム」の研究開発を行い、この制御素子（高温紫外センサー等）を利用したエネルギー使用合理化燃焼システム技術の実現を図っています。

欧米においても、省エネルギーの観点から、高温で作動可能な制御素子（SiC）の開発が94年頃より精力的に実施されており、我が国における当該開発の進捗度合は海外の注目の的となっており、その技術内容は高く評価されています。

高温下で制御可能なデバイスの出現は、各産業分野で待ち望まれているものです。新たな燃焼制御、機器制御により多大な省エネルギー効果が期待でき、自動車、電力、石油、鉄鋼

等の国内基幹産業分野への広範囲な成果利用が期待されています。

(2) ㈱鉱工業海洋生物利用技術研究センター／㈱海洋バイオテクノロジー研究所

① 海洋流出石油の分解技術研究

タンカーの事故等による原油流出は深刻な環境破壊をもたらしますが、現在の処理技術では、中和剤による環境への副作用等の問題があり、流出石油問題は解決を見ていません。このため、海洋微生物を利用して、環境に優しい流出石油分解技術の確立を目指した研究を進めています。

具体的には、複雑な混合物である原油の効率的な分解処理技術を目指し、複数の菌種から成る混合菌叢による石油分解にも取り組んできており、三陸沿岸の底泥を、ウェザリング原油を基質として継代培養して得た混合菌叢を用いて研究を進めています。

本研究内容は、OECDが開催するバイオレメデーションワークショップで3回連続講演を依頼される等、海外から高い評価を受けています。また、(財)石油産業活性化センターの要請を受けて、クウェイト石油土壌汚染修復プロジェクト及びサウジ砂漠緑化プロジェクトに協力を行いました。

今後、本研究により開発された高性能分解菌及び微生物分類・同定技術が種々の物質のバイオレメデーションに適用されていくと期待しています。

② 付着生物防除技術の研究

船舶の船底及び発電所の取水口等への各種の海洋生物の付着を防除する要求は強いのですが、毒物による防除は環境悪化を招くおそれがあります。このため、海洋生物の持つ付着忌避活性に注目し、環境に優しい防除システムの研究を行っています。

具体的には、代表的な付着生物であるフジツボとムラサキイガイを取り上げ、各種の海洋生物から付着忌避活性物質をスクリーニングする方法を構築しました。これらの効果的な検定システムを活用して、スクリーニングを行っており、画期的な物質、トリブロモメチルグラミン(TBG)もこの検定システムによって発見されました。

本研究内容は、従来の有機スズ化合物に替わる低公害型の防除剤として産業界の関心が非常に高く、これまでに多数の問い合わせを受けています。また、国内外の学会からも非常に高い評価を受けています。

(3) ㈱地下無重力実験センター／(財)宇宙環境利用推進センター

① 燃焼制御基盤技術の開発に関する研究及び高度燃焼技術創出に関する研究

気体燃料を主燃料とする工業炉等を対象として、その高性能、低公害(CO₂の削減)化を目指し、火炎形状制御、排出ガスの低公害化等の基礎的研究、燃焼システム研究を行っています。燃料ガスを水平に噴出してその火炎形状を調べた実験で、通常重力場では、浮力及び自然対流の影響を受け火炎は上方へ湾曲し、短く、周期的な振動現象も観察されました。一方、微小重力場では無振動で長大安定火炎となりました。これらのデータを解析し、工業炉等の炉内火炎形状、燃焼過程を制御する技術を開発中であります。

また、液体燃料を主燃料とする航空機のエンジン等を対象として、その燃料の多様化、NO

xの低減を目指し、噴霧燃焼の基礎となる液滴の蒸発、燃焼過程の研究、NO_x生成過程の研究等を行っています。通常重力場の燃焼では自然対流の影響は、液滴径の3乗に比例します。従って、噴霧液滴個々の燃焼は、1～2mmの液滴を用いた微小重力下での実験で模擬できます。これまでの実験で、液滴の燃焼、液滴間の相互干渉、火炎伝播等の基礎データ及び燃焼生成物の生成、分布データを取得しました。これらのデータにより燃焼機構を解明し、実機に適用する技術を開発しています。

本研究においては、その基礎的部分に関し、米国（NASA）、仏（CNES/CNRS）、独（DLR）と相互に所有する実験設備（落下塔、航空機等）を有効利用して共同研究を行っており、国内で高い評価を受けているのはもちろん、海外からも注目されています。

産業界からも、気体燃焼の成果は工業炉、ボイラー等の高効率化、排出CO₂ガスの低減等、今後厳しくなる国際基準に対し充分対処可能な指針、性能改善のための設計データとしての利用が期待されています。また、液体燃焼の成果は、空陸用のガスタービンを初め、ディーゼル、ガソリンエンジン等の内燃機関の性能向上、低NO_x化等への利用が期待されています。

② 低損失電力制御素子用高品質結晶材料創製技術開発

電力用半導体制御素子等の高度化、低損失化等を図るため、大口径で欠陥の少ない高品質半導体結晶材料が求められていますが、半導体結晶材料は現在、経験と勘により製造され、従来の方法では大口径化や高品質化が限界となってきました。

本研究では地上で測定が困難であった半導体高温融液等の物性値（表面張力、粘度、熱伝導率等）を微小重力下で精密に測定するための電磁浮遊炉を完成させ、物性値測定を開始しました。一方、流体力学等に基づく厳密な結晶成長の数値解析プログラムの開発に着手しており、先に得られた正確な物性値を用いて、半導体結晶材料の製造の画期的制御方法を開発することとしています。

本研究内容は、シミュレーションでは権威あるPhysical Reviewに投稿して受理されました。また、国際シンポジウム「Fluids in Space」を初め、応用物理学会、化学工学会等で発表して高い評価を得ています。

落下塔で使用する世界で初めての電磁浮遊炉は国際シンポジウム「Drop Tower Day」で発表して好評であり、これを使用した物性測定値につき、NASAの委託研究をしているアメリカのジェット推進研究所（JPL）のDr. Rhimとの共同研究を開始したところです。

産業界からも、大口径で欠陥が少ない高品質シリコン単結晶が科学的根拠に基づく制御方法により安価に製造することが出来るようになり、低損失・高品質な電力用制御素子が製造可能となることから、注目されています。

また、この技術は、シリコンのみならずGaAs等の化合物半導体製造方法にも展開可能であり、この技術により製造された高品質半導体単結晶は、高信頼性LSIを初めとする電子デバイスにも利用できます。

(4) ㈱超高温材料研究センター／㈱超高温材料研究センター

① C/Cコンポジット多層コーティング技術の研究開発

地球環境への負荷の低減やエンジン燃焼効率の向上などの社会的要請に応えるために、メタンを燃料とする航空機用エンジンの開発が進められていますが、本研究では、エンジン部材用のフルパワー稼働時の超高温排ガスに無冷却で耐える材料の開発を行っています。この目的に適合する候補材料としてC/Cコンポジット（炭素繊維強化炭素複合材料）が注目されていますが、材料の持つ耐酸化性の欠点を克服するため、ミクロ的に構造を制御した多層皮膜を施すことによりその実現を図っています。

これまでの研究で、皮膜の設計・施工及び材料評価（超高温域での層間剪断強度測定技術及び弾性係数とポアッソン比の同時測定技術の開発）に成果を挙げていますが、これらは研究基盤施設であるC V I設備、高温X線回折装置及び高温多軸疲労試験機による研究成果として注目されました。

② 熱電変換用新材料の開発

半導体を用いた熱電変換技術は、フロンを使わない電子冷却冷蔵庫を実現するなど地球環境に優しい技術として期待され、世界的に活発な研究が展開されています。

熱電変換用の半導体としては、最近はスクッテルダイト型結晶構造を持つ材料系が特に注目を浴びていますが、本研究では、CoSb₃系がスクッテルダイト構造系の中でも特に優れた性能を示すことを見だし、CoSb₃系を主体とする熱電変換材料について開発を進めています。CoSb₃系材料は低温から 600℃にわたる幅広い温度域で高い性能を示すという特長があり、電子冷却用は勿論廃熱回収用としても期待されています。すでにn型並びにp型熱電材料について既存材料の性能を上回る優れた材料系を見いだしていますが、さらに材料の高性能化とプロセスの最適化を目指した開発を進めています。

なお本研究は、基礎研究の分野でアメリカのジェット推進研究所（J P L）と連携して共同研究を行い研究の効率化とともに国際研究交流の推進を図っています。

(5) ㈱レーザー応用工学センター／㈱レーザー応用工学研究所

① 新加工技術の研究

インプロセスモニタリングによる信号挙動の調査又は高速ビデオによる観察を行い、レーザー溶接現象の解明を目指しています。

レーザー溶接のように非常に高密度エネルギーを使用すると、被溶接物の蒸気が発生し、さらにその蒸気がイオン化する現象であるプラズマの挙動は溶接現象と密接な関係があり、溶接不良部ではプラズマ光又はプラズマによって生じる電位をレーザー出射ノズルと被溶接材料との間でモニターすることで異常を検出しうることを見いだしました。

また、レーザー溶接では溶接部の酸化を防止するため、Ar、He等のシールドガスをノズルから流しながら溶接を行います。Ar等のシールドガスもプラズマ化し、そのプラズマが溶接挙動を大きく変えることを見いだしました。

さらに、レーザー溶接は高速かつ高精度が特徴ですが、この特徴が逆にフィードバック制御を難しくし、自動化が阻害されるため広く適用されていないのが実状です。インプロセスモニタリングによる現象解明は、ただ単にレーザー溶接のメカニズムを明らかにする

のみでなく、溶接異常に対してもその原因究明を即座に行えることを示唆するものであり、将来の自動化を目指した適応制御開発につながるものです。

自動車会社等では、既にオンラインの品質保証システムを開発していますが、品質保証システムは不良品発生とともにラインをストップさせるのみです。しかし、本成果をさらにブレークダウンして品質保証システムと併用すれば、不良発生の原因を示唆するものであり、対策が立て易くなり、早期のライン復帰に有用となることから、産業界からも注目されています。

② 複合機能部材構造制御技術の研究開発

皮膜の成分を制御できるプラズマ溶射とレーザー照射を同時に行えるレーザー複合溶射装置を用いて、非常な高速のガス流に含まれる微小水滴等によるエロージョンに耐える皮膜の作製を目指しています。

耐エロージョン性が優れていると云われている金属間化合物の皮膜作製を狙ってNiとTi粉末を混合して複合溶射を行い、プラズマ溶射のみではNiとTiは合金化しないが、複合溶射では基板との密着性の良いNiTi金属間化合物の皮膜を作製することに成功しました。

さらに、粉末の混合比やレーザーパワー密度を最適化することで、基材のTi合金に比し、約80倍の耐エロージョン性を有する皮膜を作製することに成功しました。

本研究の成果は新たなレーザー表面改質技術を提供するもので、産業界から注目されています。

6. おわりにー研究基盤整備事業の更なる発展を目指してー

これまで述べたとおり、研究基盤整備事業は数多くの成果を上げてまいりましたが、NEDOにおいては、今後とも更なる研究基盤施設の活用により、産業技術の向上に寄与すべくなお一層の努力をしてまいる所存でございますので、基礎的・先導的研究開発に取り組まれている産業界及び学界等、幅広い分野にわたる研究者の皆様には、研究基盤施設を一層積極的に利用して頂けるようお願い申し上げます。

ところで、NEDOにおいては、近年様々な事業に取り組んでいます。産業技術研究開発部門に限りましても、例えば、地球環境産業技術研究開発関連事業、医療・福祉機器関連事業等が注目を集めています。また、新規産業創造型提案公募事業には非常に大きな反響がありました。更には、本年度から、同じく提案公募型の研究開発事業として地域コンソーシアム研究開発事業を開始しましたが、これも大きな関心が寄せられています。このように、近年、NEDOの事業はその範囲を大きく広げるとともに、益々重要性を増してきています。そして、産業技術開発の中核的推進母体としてのNEDOに対する期待も、国内のみならず、国際的にも高まってきています。私どもも、こうした期待に応えるべく、従来にも増して一層の努力を傾注していく所存でございますので、今後ともNEDOの事業に対し、御理解と御支援を賜りますようお願い申し上げます。

全方位型イオンビーム技術とチタンイオン注入

行村 建 (同志社大学)

鈴木 泰雄 (イオン工学研究所)

1. はじめに

「イオン工学」は半導体や電子材料の分野のみでなく、耐摩耗性、硬度の増加などが必要なエンジニアリングの分野においても積極的に利用されようとしている。応用分野の広がりとともに、複雑な形状を有する材料に対しても均質かつ一様な表面改質が必要とされる。

装置構造を簡素化した上でイオン注入を行うために、プラズマ中に置かれた試料に高電圧のパルス印加し、高いドーズ量を保持したまま試料周囲のあらゆる方向から同時にイオンを照射する方法が1986年ウイスコンシン大学コンラッド博士らにより提案された^{[1]-[3]}。プラズマをベースにした三次元のイオン注入装置で立体形状に対応できるものである。カリフォルニア大学バークレー校のブラウン博士らによるグループをはじめ、オーストラリア、ヨーロッパ、東アジアなどの各国で活発な研究が行われている。イオン注入の手法は総称して、PSIIあるいはPIIIといわれる。両者ともプラズマを用いる手法であることから共通してPBII(Plasma Based Ion Implantation)と称されるようになった^[4]。国内では、全方位型イオンビーム発生装置として認知を得ようとしている。

研究成果も着実に得られ、ある部品においては実用化研究に至っているものもあるが、研究課題も多く、現在、実用化に向けての研究途上

にあるといえる

本報告では、2章PBIIの特徴とパルスイオンビームの発生、3章産業応用、4章全方位型イオン注入装置開発、5章注入結果例を紹介する。

2. PBIIの特徴とパルスイオンビームの発生

材料へのイオン注入は元々、半導体への注入からスタートしている。一方、材料プロセスの分野においても有効であることが見いだされ、疲労、腐食、磨耗等に対する改善策として非常に有効であることが指摘されている^[2]。試料に直流電圧を印加して行う従来型のイオン注入装置においても表面硬度の増加、wear rateの3桁に及ぶ改善、wear depthの1桁に及ぶ減少、fatigue lifetimeの40%の改善、工具寿命が100倍にのびる等の報告がされており、同一の材料であっても、イオン注入をすることにより、いっそう有用な材料へと改善され、今まで不可能とされてきた産業分野への適用も可能となる。

イオン注入を行う特徴は次の諸点にある。

- (1)材料そのものの特性を損なうことなく、表面の物性のみを変える、
- (2)表面層の剥離がない、
- (3)コーティングではないので、被加工体の大きさを変えない、
- (4)注入イオンの分布をイオンエネルギーによ

って容易に変えることができる、

(5)低温プロセスであり、熱歪み等を生じない。

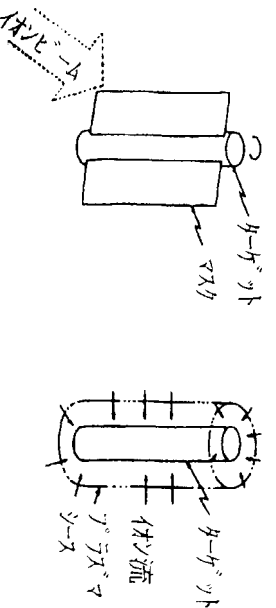
従来型のイオン注入装置の利用はある程度限定されているのも事実である。ターゲットへの一様なイオン注入をする場合、ターゲットの回転機構を装置内に設けねばならず、装置コストがかかること、大型のターゲットへの注入が困難となることなどの理由により、大量生産には不向きである。従来型の直流イオン源とPBIIとのイオン注入の概念の違いを図1^[1]に示す。

図1(b)に示すように大型の部材や複雑形状物への一様な表面改質のためにはイオンビームを一次元的ではなく、三次元的に発生させる。すなわち、ターゲットをガラス中に浸し、ターゲットに電圧を印加して周囲に発生されるイオンを注入することにより、回転機構を設けることなく、三次元形状を有する物体にイオンの注入を行うことができる。従来型は一方からの注入であるのに対し、PBIIではターゲットの全周囲から一度にイオン注入される。

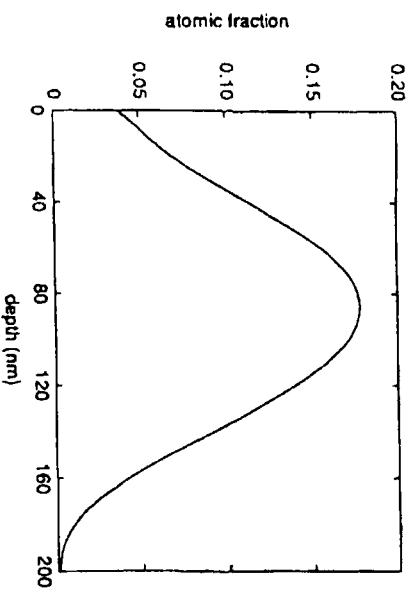
PBIIの特質例として深さ方向について、注入イオンの分布が異なる結果を図2^[5]に示す。(a)は従来の直流による結果であり、(b)はパルスイオン注入による結果である。(a)の従来型では、特定の深さのところにイオンが集中して注入される。図(b)より明らかなように、パルスイオン注入によれば、基板の表面より内部にわた

りイオン注入が行われているのかわかる。注入が広い範囲に分布する結果、材料表面の硬度の増加、接着強度の増大、材料の耐久性の向上が期待される。従来のイオン注入の加速電圧を変えたときの多重注入に似ている。

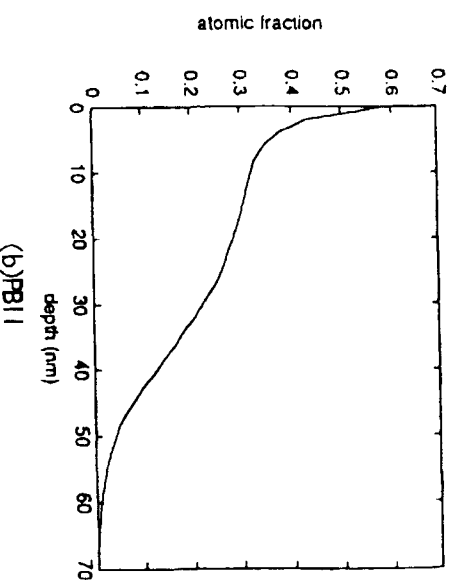
ガラスプラズマによるイオン注入装置は、ウイコンシン大学やロスアラモス国立研究所などで開発中である。高周波電源などを用いて真空容器内でプラズマを発生させ、容器内に設置された基板にフイードスルーを通して高電圧パルスが印加されイオンが注入される。金属イオン注入装置は主として、ローレンスバークレー研究所(Lawrence Berkeley Laboratory,LBL)にて開発されている。金属イオン源はアーク式の



(a)マスクが必要 (b)垂直入射が可能
図1 イオン注入方式-(a)従来型、(b)PBII



(a)従来型



(b)PBII

Si 中へのTi イオン注入のシミュレーション。

(a)ドーズ量 $10^{17}/\text{cm}^2$ 、イオンエネルギー 100keV

(b)ドーズ量 $10^{17}/\text{cm}^2$ 、イオンエネルギー 20keV 、
デュエティ比50%

図2 イオン注入プロファイルの比較

メタルプラズマガンであり、アークの発生はイオン注入を行う容器とは別室で作られる。

いずれにしても装置の構成はアーク源、真空容器、基板（ターゲット）からなり、装置そのものはそれほど複雑にはならない。

PBII 装置の性能の代表値を列举すると、生成プラズマ密度 $10^{14} \sim 10^{17}$ 個/cm³、イオン源の直径 1~50cm、イオンの加速エネルギー 100keV（最大値）、印加パルス時間 10~50 μ s、繰り返し 100~2000Hz、デューティー比 1~5%である。

イオン種については Li、C、Mg、Al、Si、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ge、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Pd、Ag、Cd、In、Sn、Sb、Ba、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Gd、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Hf、Ta、W、Ir、Pt、Au、Pb、Bi、Th、U など 50 種近い金属について検討され、平均価数は 1~2 である。最大で 4~5 の値に達する^[6]。ガスイオン種は、N₂、O₂、NH₃、CH₄、C₂H₂ など^[7]が利用されている。

従来の研究結果の要約は次の通りである。

- (1)30kV 以上の電圧を基板に印加することによりイオンが注入される、
- (2)印加電圧が高いほど注入深さは大きい、
- (3)印加電圧の立ち上がりが早くなると、低エネルギーのイオンの割合が低くなり、材料中へのイオン注入深さが変わる。

3. PBII の産業応用

PBII の特徴は比較的均一な分布をもつ高エネルギーのイオンビームを得ることができる点にある。この点は生産コストの低減はもとより、三次元形状を有する大きな部材へのイオン注入が可能であることを意味し、大量生産向きといえる。従来からの応用分野を列举すると以下のようになる。

- (1)半導体のドーピング、
- (2)金属材料への適用、
- (3)高エネルギーイオンアシストによるデポジション、
- (4)高エネルギーイオンによる改質(例:窒化)。

表1 パルス大電流イオンビームの部材への応用と技術課題

対象分野		部材	特性課題	技術課題
機	自動車 船舶	ターボチャージャー	耐酸化性	均一・表面処理
		ピストンリング シリンダー	耐摩耗性	
	産業機械	軸受、パッキング 熱間圧延ローラー ボイラー送風機	耐摩耗性 耐食性	均一注入 大面積の表面処理
	原子力	S G 管	耐食性	管の内面の表面処理
	ゴミ発電	伝熱管	耐食性	長尺管の連続表面処理
械	石油プラント	水冷 採掘管	耐食性 耐摩耗性	管の内面の表面処理
	機械加工	切削工具 掘削ビット	耐摩耗性	均一・表面処理 厚膜（数100 μ m）
	マイクロマシン	マイクロロボット	耐食性 耐摩耗性	マイクロトライポロジー
航空	ヘリコプター	ベヤリング	耐摩耗性	均一・注入
	エンジン	ガスタービンプレード フレーム 圧縮機ケーシング	耐酸化性	均一・表面処理
宇宙	摺動部	ベヤリング バルブ	無潤滑性	均一注入 内面の表面処理

半導体の分野を除けば、耐摩耗性、耐酸化性、耐食性、無潤滑性の向上が期待される。表1に応用例と技術課題を示す。

L B L^[8]ではPIIIを使用してC/Cコンポジットにバイアス電圧としてパルス電圧-2kVを印加してミキシング層を形成し、その上に0バイアスで1 μ mのニッケル膜を作っている。密着強度としてセバスチャン法で $6.8 \times 10^7 \text{N/m}^2$ (9800psi)を達成している。耐食性の研究としてステンレスにPdやW膜を形成している。酸化膜の研究も行われており、ステンレスの上に Al_2O_3 が作られている。酸素雰囲気中でAl金属プラズマを発生させ、バイアスのパルス電圧として-30kVで200nmの Al_2O_3 膜が得られている。

a-C(アモルファスダイヤモンド)の研究も行われている。電極としてグラファイトを用い、真空アークによりプラズマを発生させ、 SP^3 (60%以上)構造のアモルファスダイヤモンドを得ている。硬さはダイヤモンドの95%である。摩擦係数も低く用途としてハードディスクの保護膜が考えられている。クランクシフトの硬度増加、タービンブレードの耐酸化性の向上、自動車車体を軽量化するための表面改質等の研究に大きな期待が寄せられている。ダイヤモンドの研究も行われており、ステンレスの上にアモルファスダイヤモンド数 μm つけ、クラックや剥離がない事を実証している。

4. 全方位型イオン注入装置

従来の装置における金属プラズマ発生装置は、他室においてプラズマが生成され、注入空間に引き出されるタイプが多い。この結果、ビームの放射面積は小さく、全方位を同時に注入を行う場合、必然的にアーク源を複数箇所設け

なければならない。一方、ガスプラズマの発生装置は被注入素材とプラズマが同一の空間に設置されている。

同志社大学を中心として開発されたイオン注入装置は、金属イオン源の発生装置でありながら、プラズマの発生空間と被注入材料が同一空間に設置され、全方位からのイオン注入が単体のアーク源においても容易に可能である構造を有する。結果として、大体積、大量生産を低コストにて行える特徴を持つ。装置の基本構成を図3に示す。ガンではないのでプラズマ発生部のメンテナンスがほとんど必要なく、装置のコスト低減に大きく寄与する。

図4に完成した全方位型パルスイオン注入装置の全景を示す。手前に見られるのが、金属プラズマ発生装置(アーク電流約100A、放電電圧約20V)、後方がパルス電圧発生装置であり、最大出力電圧約100kV、平均電流2.5A、パルス幅約20 μs 、最大繰り返し数2kHzの性能を持つ^[9]。電圧発生装置はブランキング回路とクローバー回路の両者を有しており、システムの安定な動作とスイッチ素子の保護を目的とする。ブランキングは負荷においてアークなどの発生に対処するために設けられている。プラズマ中におかれた負荷に高電圧を印加した際、場合によっては、負荷の近傍で絶縁破壊が起こり、

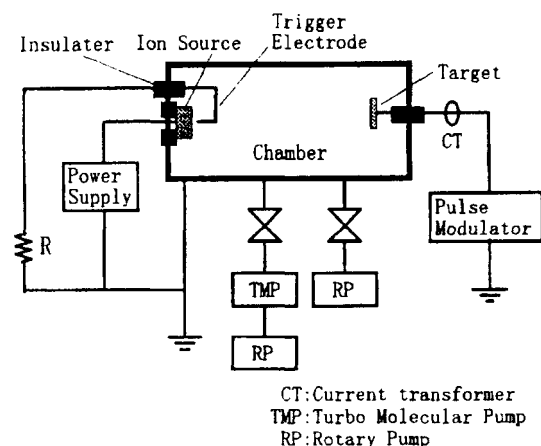


図3 全方位型イオン注入装置の構成概要

基板内部に Ti が注入され、Ti の注入量が増加していることがわかる。また、600Hz、1800Hz の場合において、Ti の存在量は異なっているが、その存在範囲は、エッチング時間にして、表面から約 40min. までの範囲である。しかしながら、600Hz、1800Hz ではエッチング時間 2.5min. の内部 1 層目において、それぞれ Ti の割合は約 53%、76% となっており、蒸着時とは大きく異なる特性となっている。1800Hz、パルス幅 30 μ s の条件であっても、パルスのデューティ比は、わずか 5.4% 程度であり、パルス電圧が印加されていない 94.6% の時間は蒸着層が形成されるはずで、注入プロセスのみが行われているとは考えられない。そのため、蒸着層は存在するが、何らかの理由で、蒸着層にも Si が混入したミキシング層になっているものと考えられる。

すべての場合について、エッチレートが一定であり、蒸着膜において Ti がほぼ存在しなくなるエッチング時間 15min. 以降の深さにある Ti は注入によるものであると仮定し、それぞれの試料の Ti の注入量比を求めると、180Hz、600Hz、1800Hz の試料の比率は 1:3.4:10.7 となっており、ほぼ周波数比である 1:3.3:10 と一致する。このことから、おおむね繰り返し周波数の増加に伴って、Ti の注入量は増加し、この領域に存在する Ti はパルス電圧の印加による注入により Si 内部に分布していると言える。

6. まとめ

複雑形状を有する試料へも均一、一様にイオン注入が可能な全方位型イオン注入装置開発を行った。得られた成果は以下の通りである。

(1) 金属プラズマ発生と同一空間で注入される全方位型イオン注入装置を完成させた。本装

置は産業用として大量生産に向き、低コストである特徴を持つ。チタンイオン注入実験をあわせて行い成功した。

(2) 設計、製作されたパルスモジュレータの基本性能は 100kV/2.5A であり、システムの安定な動作とスイッチ素子の保護を目的として、モジュレータ内にブランキングとクローバー回路が設けられており、正常な動作が確認された。

(3) 現在までの研究成果を総括すると、全方位型イオン注入装置はエンジニアリングの分野で、耐酸化性、耐摩耗性、耐食性、無潤滑性など過酷な条件を要求される分野において必要、不可欠の技術として注目されていることがわかった。

本研究は、新エネルギー・産業技術総合開発機構のプロジェクトで「提案公募型・最先端分野研究開発事業」から同志社大学への委託研究としてなされたものである。

参考文献

- [1] J.R.Conrad: "Sheath thickness and potential profiles of ion-matrix sheaths for cylindrical and spherical electrodes", J.Appl.Phys. **62**,777 (1987).
- [2] J.R.Conrad, et al: "Plasma source ion-implantation technique for surface modification of materials", J.Appl.Phys. **62**,4591 (1987).
- [3] J.R.Conrad, et al: "Manufacturing aspects of plasma source ion implantation", High Energy Beam Manufacturing Technologies, **PED-Vol.41**,65(1989).
- [4] 例えば、Book of Abstracts of 3rd International Workshop on Plasma Based Ion Implantation (PBI'96), Institute of Ion Beam Physics and Material Research.
- [5] I.G.Brown et al: "Metal ion implantation: conventional versus immersion", J.Vac.Sci.Technol., **B12**, 823 (1994).
- [6] I.G.Brown et al: "Recent advances in vacuum arc ion Sources" Surface and Coatings Technology **84**,550(1996).
- [7] K.C.Walter et al: "Sputter deposition of tantalum-nitride films on copper using an RF-plasma" Material Research Bulletin,**29**,827(1994).
- [8] A.Anders et al: "Metal plasma ion implantation and deposition using vacuum arc plasma sources", J.Vac.Sci.Technol.,**B12**, 815 (1994).
- [9] 大野、向当、吉門、行村、黒岡、鈴木: 「全方位型パルスイオン注入装置による Ti 製膜」、電気学会プラズマ研究会資料、資料番号 EP-97-42(1997.7)。

このような皮膚表面での異常反応を防止するためには、生体側を改質することは困難であることから、アルゲンとなる金属の溶出を防止することが有用と考えられる。

3、接触アレルギーの防止手法

アルゲンとなる金属が異常反応を起こさないようにするために、金属の質感や光沢などを変化させずにアルゲンとなる金属側の溶出を防止することが有用である。

金属の溶出(腐食)は汗などが金属表面に付着し、欠陥部分で電位差を生じてイオン化するために起こると考えられている。本研究開発では透明、絶縁性の化合物で、且つ安定で無機質な薄膜材料で金属表面を覆うか、下地金属より不純物の少ない高純度、高結晶性金属を装飾金属表面に被膜形成し、汗や体液によって金属が溶出する防止法を検討した。

3-1 薄膜形成材料と方法

アレルギー反応にも種々の型があり、金属の種類によって発生の場所や発生の形態が異なる。日用品のうち金属として最も問題になるのがニッケル、クロム、コバルト材料などがあげられる。この中でもニッケル製品は装飾具の表面めっきとして、また金めっきの下地処理として多く使用されており接触皮膚炎の発生事例が多い。”

そこで今回は装飾用として多く用いられ、金属アレルギー反応が発生しやすい材料として純ニッケル材料、黄銅(真鍮)材料、クロムメッキSUS(クロムメッキステンレス)材料、比較材料として純金(3N)材料を選定した。

金属材料表面に薄膜を形成する方法として種々の方法があり、PVD(物理的蒸着法)や、CVD(化学的蒸着法)などが従来から一般的に利用されている。

しかし単なる物理的に蒸着したのみでは、

付着した薄膜の密着性や緻密性にしばしば問題になることがあり、多くの場合使用中に被膜が剥離して長期間の使用に耐えない。

今回は下記の装置を用い、イオン照射や注入によって被膜の密着性や緻密性の向上を図り、金属の溶出を防止することを検討した。

① 複合イオンビーム装置

本装置は、4元のイオンビームスパッタ装置で、多層の成膜や4元化合物の成膜を行うと同時に、アシスト用イオン源を有する複合ビーム装置であり、各種の表面改質や成膜に用いられる。

今回本装置を用いてセラミックス薄膜として、 TiO_2 、 SiO_2 の薄膜を形成した。

薄膜形成条件はそれぞれの金属に対して、

Arスパッタリングによる成膜速度、加速電圧、電流値を最適化し、更に酸素イオン注入を行い、透明性、密着性、緻密性になる条件下で実施した。具体的には TiO_2 の場合は電圧：1500V、電流：200mA、 O^+ イオン照射下で、成膜速度：0.5～2Å/secで実施した。

SiO_2 の場合は1500V、150mA、 O^+ イオン照射下で、0.5～3Å/secで実施した。

② イオン蒸着薄膜形成装置 (IVD法)

本装置は電子ビームによって付着させるターゲット材料を基板上に蒸着させ、同時に酸素やアルゴン等のイオンビーム照射を行い、密着性の良い被膜を形成するものである。

高純度な薄膜形成に適しているので Al_2O_3 や高純度・高結晶性の銀、金の成膜に用いた。

その条件としては Al_2O_3 の場合は電圧：1000V、電流：5mA、 O^+ イオン照射下で、成膜速度：0.5～1Å/secで実施。 Ag の場合は1000V、4mA、 Ar^+ イオン照射下で、0.5～1.5Å/secで実施。 Au の場合は1000V、4mA、 Ar^+ イオン照射下で、0.5～2Å/secで実施した。

③プラズマCVD装置

比較のためイオン照射及びイオン注入を伴わない方法として本装置を用いた。

試料を反応槽内にセットし、薄膜を形成するための反応性ガスを導入し、ここに高周波電圧を印荷してプラズマ化させ、薄膜を金属表面に成膜する装置である。

比較的簡単な装置であるが目的とする薄膜材料が容易に成膜出来ることを特徴としており、今回メタンガスをを用いてDLC (Diamond Like Carbon)薄膜を形成するのに用いた。

成膜条件は高周波電圧:1000V, 成膜速度:0.5~2Å/secでイオン照射なしで実施した。

上記の装置を用いて4種の0.1mm厚さの金属材料に対して表2に示す6種類の成膜を両面に行った。

表2、薄膜材料と膜厚

薄膜材料	薄膜厚さ(μm)		
TiO ₂ (酸化チタン)	0.1	0.5	1.0
SiO ₂ (酸化シリコン)	0.1	0.5	1.0
Al ₂ O ₃ (酸化アルミニウム)	0.1	0.5	1.0
DLC(ダイヤモンドカーボン)	0.1	0.5	1.0
結晶金(黄銅, 金へ)	0.3	1.0	2.0
結晶銀(ニッケル, クロムSUSへ)	0.3	1.0	2.0

3-2 評価試験方法

接触アレルギー反応を直接的に測定する方法は人体実験となることもあり困難であることから、マウスやモルモット等の動物を用いて、皮膚に反応性物質を注射したり貼付けて、皮膚炎の炎症度合いを調べる方法が考えられている。しかし本方法のみでは個体差もあることから、成膜した薄膜の外観を評価すると共に、薄膜の表面状態や密着性より薄膜の良否を評価した。また薄膜形成した金属試験片を疑似汗溶液中で加熱抽出し金属溶出量を分析した。その後金属から溶出された液を高濃

度になるよう濃縮し、この濃縮液をアレルギー反応試験用に供し、モルモットの皮膚に貼付け接触アレルギー防止効果の評価を行った。

以下にその評価方法を示す。

①成膜品の色相、外観調査

光学顕微鏡及び目視にて調査し、装飾品としての付加価値を検討した。外観観察に当たり、光線具合により色相は変化した。自然光下で真上から見た状態で観察した。

②高分解能走査電子顕微鏡

電子顕微鏡にて被膜の外観を1000倍から数万倍に拡大して、薄膜の粗さ、ピンホール、クラック等について調査した。

③電子線マイクロアナライザー分析

ピンホールやクラックの度合いがどのような状態にあるかを分析調査し、薄膜元素と下地の元素分布状態をEDX(エネルギー分散分光)元素分析で被膜の均一性、結晶状態等を検討した。

また高結晶性金属についてはX線回折による分析を行い結晶成長性を評価した。

④薄膜の密着強度

薄膜表面に5φmmの鋼棒を垂直にして、エポキシ接着剤で薄膜と接着硬化した。その後下地金属を治具で固定して掴み、鋼棒を垂直に引張り試験機で20mm/分で引き剥がすときの力を求めた。得られた力を鋼棒の接着断面積で割った値を薄膜の密着強度とした。

⑤金属溶出量分析

疑似汗溶液としてPH3.5の希薄塩酸(0.2~3%^{あせ}HClをNaOHにてPH調整した液)水溶液を使用し、薄膜処理した試験片を50×25mmに切断し、端面をエポキシ樹脂にてシールした後浸漬した。溶出液はホットスターラー上で約90℃に加熱し、スターラーで攪拌しながら24時間金属の溶出を行った。

尚この条件においては試験片を高温下でスターラーマグネット(攪拌子)と摩擦し、厳しい条件下に曝されていることが判った。

溶出液は冷却後 ICP-MS (イオンクロマト質量分析)法にて溶出元素の定量分析を実施した。本分析法の定量限界は元素によって若干の違いはあるが約0.00数PPMであり、上記の溶出条件下で定量化出来ることを確認した。

⑥動物によるアレルギー反応性試験

接触アレルギー反応は感作導入期と発現期(誘発期)の二つの相からなっている。活性化T細胞が全身に分布し、過剰な皮膚反応が起こりやすい状態になったことを感作が成立したという。そしてこのような現象を起こさせる物質をアレルゲンと呼ぶ。

今までの研究から実験動物は人に比べてかなり感作されにくく、すなわち感受性が劣るといわれている。(アレルギーに罹りにくい)

Maximization testと言う方法は、多種類の 방법으로モルモットに多量に化学物質を与え、人と同じ感度で化学物質の接触アレルギー感作性を検索できるよう開発された方法⁴⁾である。今回は接触アレルギーを起こしやすくするため前記の金属溶出液を数百倍に濃縮した後、Maximization testで各々の金属に対して十分な感作状態を誘導したモルモットに閉塞法で貼付けし、接触アレルギー皮膚反応が誘発されるかどうかを評価した。

4、薄膜の評価結果

上記の試験評価項目について実施し次のような結果を得た。

4-1 成膜品の色相、外観調査

各種条件下で成膜した外観は、薄膜材料によって着色するもの、光の偏光によって虹色に輝くもの、金属光沢を示すものなど種々のものが得られた。TiO₂薄膜では膜厚によ

って色相が変化する。0.1μmでは薄い金色からグレー色を示し厚くなって来るとニッケル、クロムではブルー、黄銅、金では紫がかった色相を呈する。SiO₂薄膜では、膜厚が薄いと大きな変化はなく、厚くなってくるとややブルーがかった色相を呈する。Al₂O₃薄膜では殆ど色相変化がなくオリジナルの外観を呈し良好であった。DLC薄膜では全体に黒ずんだ外観となり、特に1.0μmでは灰色から黒色を呈し、高結晶性金属薄膜では金及び黄銅ではゴールド色を示し、ニッケル、クロムSUSではシルバー色を示した。

上記オリジナルの色相に対して金属溶出試験後の外観は、TiO₂薄膜ではオリジナルと殆ど変化はなくまた加熱酸性溶液中でも被膜の剥離もなく良好な密着性、耐久性を示した。

SiO₂薄膜では色相として若干黒みがかかり、Al₂O₃薄膜ではニッケル、金で殆ど変化がないが黄銅とクロムSUSでは被膜厚さが薄いと変色し、やや剥離する傾向にあった。

DLC薄膜では黒色度がやや変化しニッケル、黄銅で剥離と変色が現われた。特に黄銅の0.5μm薄膜では変色が著しかった。

高結晶性金属薄膜では黄銅、金試験片はゴールド色で変色も剥離もなく良好であった。

しかしニッケル、クロムSUSへの銀結晶薄膜は密着力がやや不足し、剥離と変色が見られた。

以上の結果からTiO₂、SiO₂、Al₂O₃薄膜は0.1μmと薄いと下地金属の質感をそのまま保持し良好であり、またやや厚くなると下地金属とやや異なった高級感のある質感を示し装饰材料として問題がないことが判った。

色相が変化しにくい薄膜の順序はAl₂O₃>SiO₂>TiO₂の順であった。さらに金、銀の高結晶性薄膜は金属そのものの質感を示し

珪素イオンによる金属・半導体遷移相の創製に関する基礎研究

山川 宏二 西村 六郎

(大阪府立大学 工学部)

長野 博夫 松本 義朗

(株) イオン工学研究所)

1.はじめに

ステンレス鋼はさびにくく、このため化学工業、石油精製、原子力発電、車両、建築物、家庭用品など幅広く使用されている。しかしながらステンレス鋼は時には局部腐食(孔食、隙間腐食、粒界腐食など)されたり、割れ(応力腐食割れ、SCC)を生じたりする。

本基礎研究では Si に注目した。Si は鋼の精錬で大切な脱酸剤であるが、それ自体表面に絶縁性の SiO_2 被膜を形成して酸性から中性にかけて良好な耐食性を示す。また、濃厚 MgCl_2 溶液中や温水環境での耐 SCC 性を改善し、硝酸や通常環境での全面腐食を抑制する。

本基礎研究は 2 年間にわたって実施した。基礎材料として初年度は 430 鋼(17Cr)、2 年度は 304 鋼(18Cr-8Ni)を使用した。得られた結果は表面改質層に依存した。したがって、ここでは 304 鋼を中心に述べる、

2.実験方法

2.1 供試材

基板材料としては、住友金属工業(株)製冷間圧延材の 430 鋼および腐食防食協会・ステンレス協会の腐食試験用試料 304 鋼(304-78)を使用した。その化学組成および機械的性質は割愛する。用いた供試材の作成条件を表 1 に示す。

なお、Si を注入した 304 鋼については Si の効果を強調するためエッチングも行った。その条

表 1 供試材の作成条件

供試材の種類	供試材の作成条件
	注入あるいは蒸着
①注入・蒸着なし	—
②Si注入	Si ⁺ 370keV 1.5×10^{18} (ions/cm ²) Si ⁺ 100keV 3.0×10^{17} Si ⁺ 30keV 6.0×10^{16}
③Si蒸着 (アモルファス および多結晶)	1 μm
④n-Si蒸着 (蒸着後 P 注入)	P ⁺ 400keV 7.5×10^{11} (ions/cm ² , for 430) P ⁺ 360keV 1.0×10^{12}
⑤アモルファスTiO ₂ 蒸着	1 μm
⑥ルチル 型TiO ₂ 蒸着	1 μm

件は、0.1M H_2SO_4 溶液(303k)溶液中で自然浸漬電位から 100mV/min の走査速度で 200mV ま

で掃引し、その電位で 20min 保持して Si の表

面濃化を行った。

2.2 試験溶液

2 種類の溶液を使用した。(1) 3%NaCl+0.05M Na₂SO₄ 混合溶液で HCl または NaOH で pH3.7 および 11 に調整した。(2) ASTM D-1140-52 に準拠した人工海水(商品名 アクアマリン)で、HCl にて pH7 に調整した。試験温度は全て 30℃である。

2.3 電気化学測定

試料をエポキシ樹脂で所定の表面積が露出するように被覆し、実験に供した。測定は空気吹き込み下で行った。試験セルに試料を挿入後、自然電位が一定に達してから 50mV/5min (または 25mV/2min) の電位ステップ法でアノードおよびカソード分極曲線を測定した。対極には白金、参照電極には銀・塩化銀電極を用い、標準水素電極基準に換算した。試験終了後、試験表面を目視あるいは光学顕微鏡で観察した。

2.4 隙間腐食試験

試料の端部をエポキシ樹脂で被覆した。透明ポリカーボネイト樹脂を両面に設置して隙間を形成し、同樹脂製ボルトにて締め付けた。実験セルに浸漬後、20mV/min の動電位法で測定し、電流密度が 10 μ A/cm² および 100 μ A/cm² に対応するそれぞれの電位を隙間腐食発生電位 E_{CREV,10} および E_{CREV,100} とした。

2.5 応力腐食割れ試験

加速試験として低歪法を採用した。図 1 に示すように、4 点支持ベントビーム法により試料に 0.2%耐力(降伏応力)を付加し、35%MgCl₂ 溶液に浸漬した。温度は 80、90、120℃である。100 時間後、目視あるいは光学顕微鏡にて割れの発生を調べた。

2.6 光照射下での分極曲線の測定

実験セルに試料を浸漬した後、自然浸漬電位が一定になるのを待ち、動電位法により

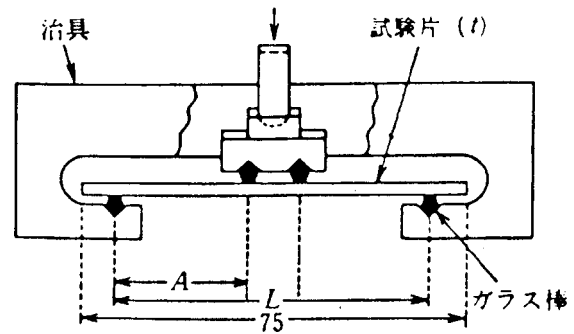


図1 応力腐食割れ試験に用いた4点支持ビーム法

20mV/min の走査速度でカソード、続いてアノード分極曲線を測定した。測定は空気吹き込み下で行った。同時に、チョッパー、ロックインアンプを介して光電流を測定した。Xe ランプによる光照射においては光軸と試料表面が垂直になるようにセットした。

3.実験結果と考察

3.1 Si 注入材の膜厚方向の濃度分布

二次イオン質量分析により膜厚方向の Si の濃度分布を求めた。CAMECA IMS-3f 型装置を用い、一次イオン O₂⁺、エネルギー 8keV、電流 300nA、ビーム径 60 μ m、走査領域 500 $\times$ 500 μ m、検出領域、走査領域の中央部 ϕ 30 μ m、検出元素 ²⁸Si の条件で行った。深さ方向の Si の濃度分布を 430 鋼について図 2、304 鋼について図 3 に示す。両者共 3000 Å までほぼ均一になっている。また、電気抵抗測定により Si 蒸着材及び TiO₂ 蒸着材とも半導体であることを確認した。

3.2 自然浸漬電位

図 4 に 304 鋼での測定結果を示す。TiO₂ および SiO₂ 蒸着材は pH の増加とともに電位は卑に移行したが、Si 注入材は逆の傾向を示した。自然浸漬電位は測定毎のばらつきが大きく、最大 150mV に達した。しかし、これ以後の分極測

定に影響を及ぼしていない。

3.3 アノード分極曲線

両者の基板材料で同じ挙動を示したので、ここでは 304 鋼の測定結果を図 5(pH3)、6(pH7)、7(pH11)に示す。未処理材は 400 ～ 600mV で電流の増加を示し、孔食が発生するのに対して、イオン注入材、蒸着材共酸素発生電位(1200mV)まで電流の立ち上がりは認められなかった。イオン注入材は蒸着材に比べて電位と共に電流が増加するが、このオーダーでは腐食の原因とはならない。

3.4 カソード分極曲線

両者の基板材料で同じ挙動を示したので、ここでは 304 鋼の測定結果を図 8(pH3)、9(pH7)、10(pH11)に示す。Si 注入材およびそのエッチング材は未処理材とほぼ同じ挙動を示し、注入層はカソード反応を抑制していない。これに反し、他の蒸着材は大幅に抑制している。このことが蒸着材の自然浸漬電位が Si 注入材に比べて卑になった原因と思われる。今後の課題である。

3.5 孔食電位

3.3 で得られた分極曲線を電位対電流で書き直し、電流の立ち上がりを示す電位を孔食電位として求めた。430 鋼について図 11、304 鋼について図 12 に示す。未処理材では 500mV(430 鋼)、700mV(304 鋼)であり、塩化物による孔食が発生する可能性がある。これに反し、Si 注入材、蒸着材共 1200mV 以上となり、この環境では孔食は全く発生しない。この事実は驚異的なことである。さらに過酷な環境での検討が必要である。

3.6 隙間腐食

図 13 に 430 鋼での測定結果を示す。E_{corr,100}での結果を比較すると、未処理材での値は同じ材料の孔食電位より卑であり、隙間腐食電位と判断される。これに反し、Si 注入材、蒸着材共

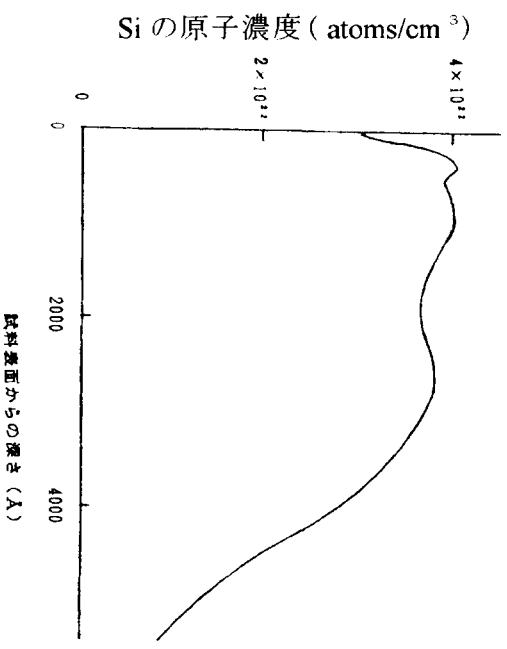


図 2 深さ方向の Si 濃度分布 (430 鋼)

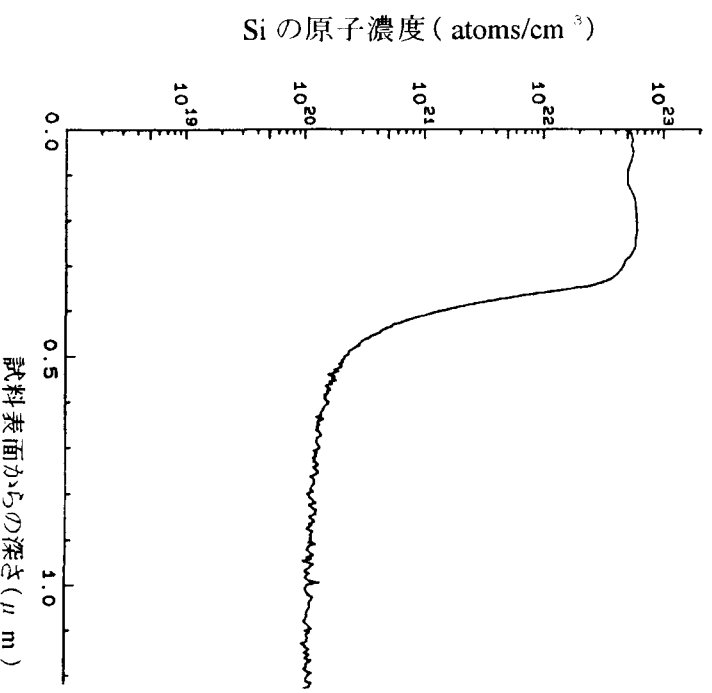


図 3 深さ方向の Si 濃度分布 (304 鋼)

1200mV よりも貴であり、この環境では隙間腐食は発生しないと考えられる。画期的なことである。ただ、アモルファス n-Si 蒸着材は隙間腐食電位が低く、事実隙間形成材端部近傍に腐食が発生していた。これは、蒸着層の欠陥部によると思われる。

304 鋼での測定結果を表 2 にまとめた。430 鋼と同じ傾向を示している。ただ、試験終了後 TiO₂ 蒸着層の一部が破壊され、その部分での腐食が認められた。

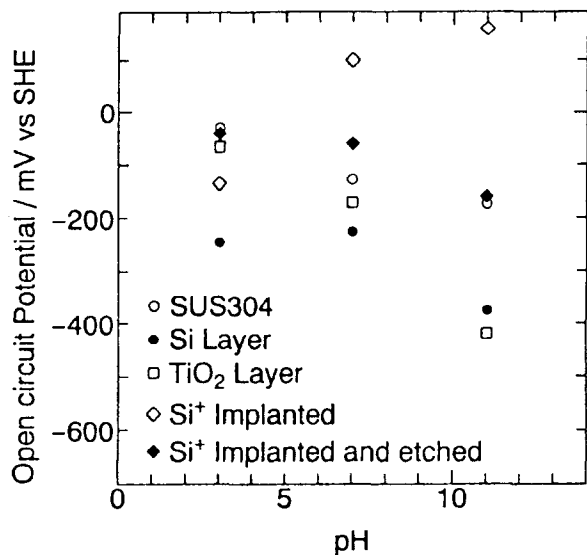


図4 5種類の試料の自然浸漬電位とpHの関係

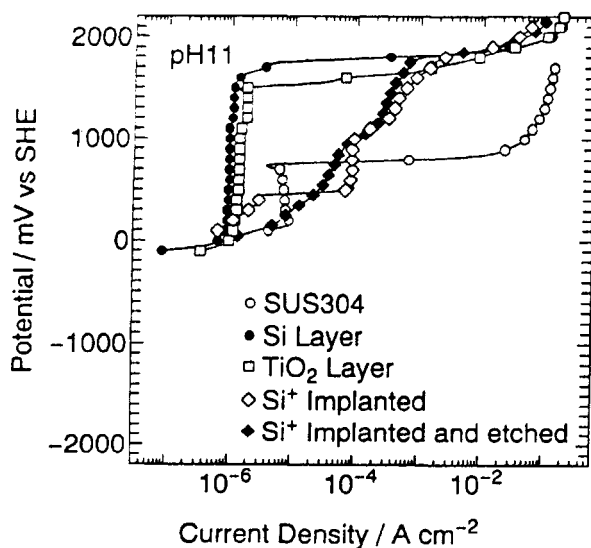


図7 pH 11におけるアノード分極曲線 (304鋼)

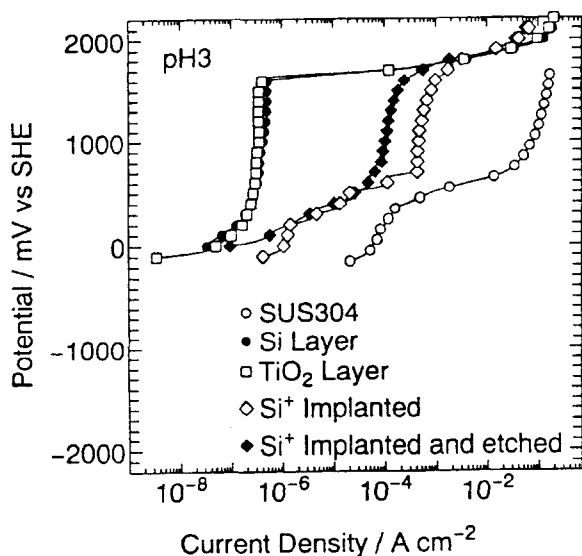


図5 pH 3におけるアノード分極曲線 (304鋼)

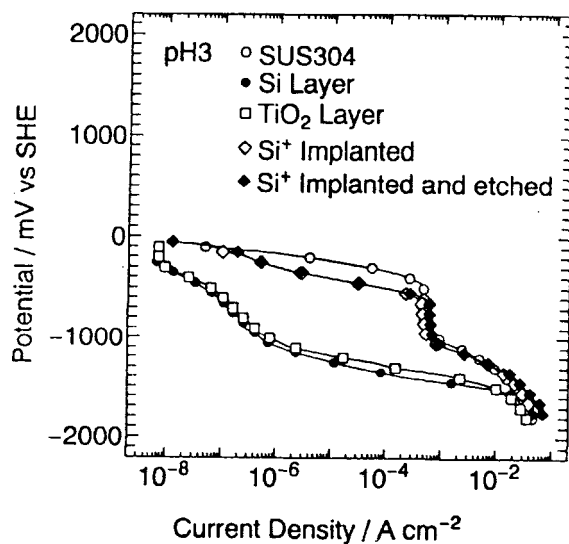


図8 pH 3におけるカソード分極曲線 (304鋼)

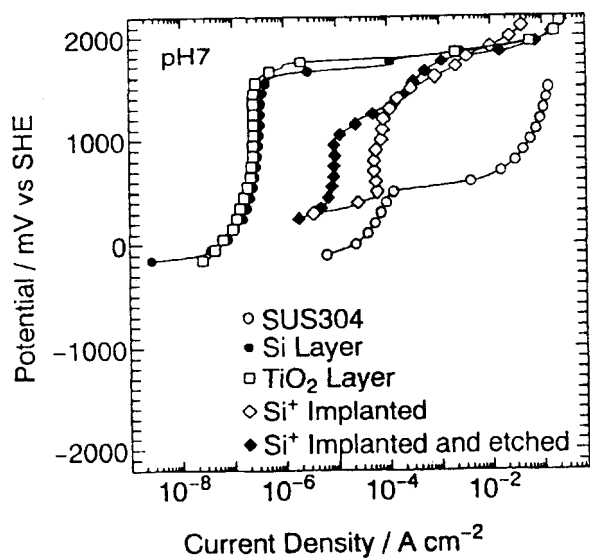


図6 pH 7におけるアノード分極曲線 (304鋼)

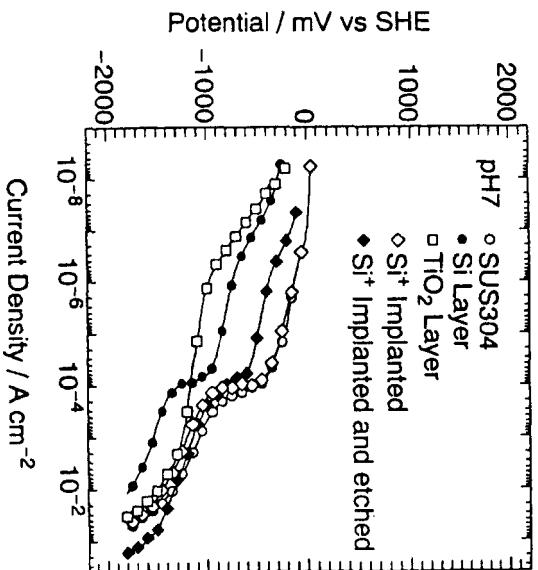


図 9 pH 7 におけるカソード分極曲線
(304 鋼)

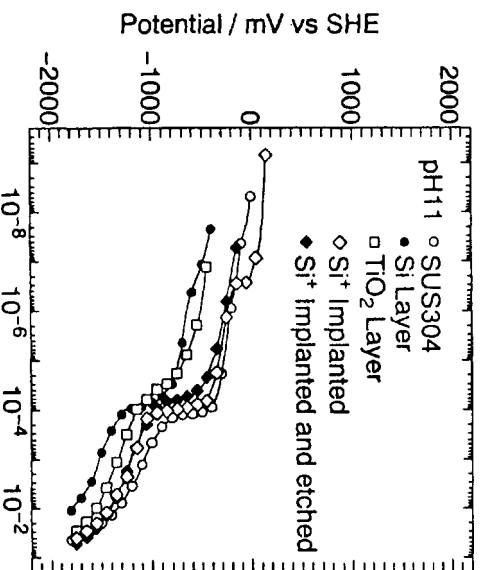


図 10 pH 11 におけるカソード分極曲線
(304 鋼)

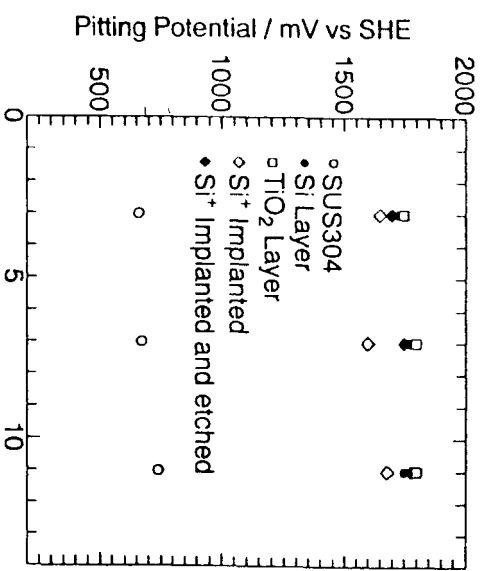
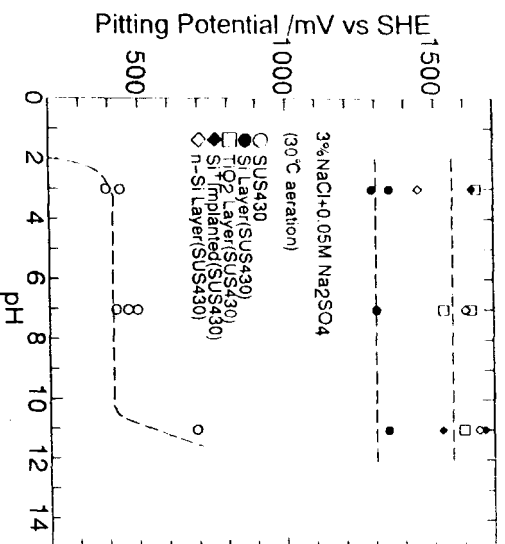


図 12 孔食電位および酸素発生電位と
pH の関係 (304 鋼)

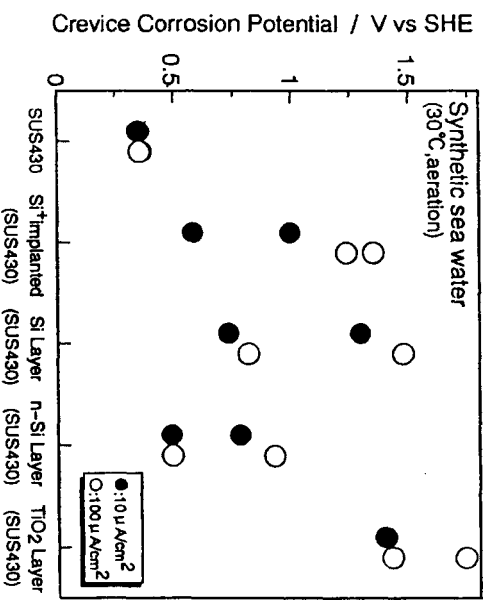


図 13 隙間腐食発生電位 (430 鋼)

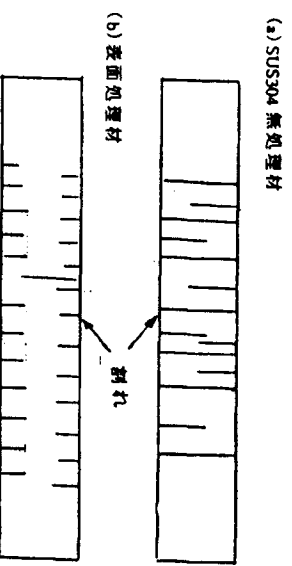


図 14 割れ形態の模式図 (35% MgCl₂ 溶液、
120 °C、100 時間浸漬)

図 11 孔食電位および酸素発生電位と
pH の関係 (430 鋼)

表 2 隙間腐食試験結果 (3 0 4 鋼)

試料	Ecorr. (V vs SHE)	Ecrev.10 (V vs SHE)	Ecrev.100 (V vs SHE)	すき間腐食 発生の有無
SUS304 (基板)	0.20	0.53	0.53	有
Si 注入材	0.16	1.26	1.33	無
Si 注入+電解エッチ材	0.11	1.01	1.33	無
アモルファス Si 蒸着材	-0.13	> 1.34		無
アモルファス Si 蒸着+P 材	-0.30	> 1.34		無
アモルファス TiO ₂ 蒸着材	-0.08	0.60	1.05	無
多結晶 TiO ₂ 蒸着材	-0.01	0.97	0.99	無

3.7 応力腐食割れ

塩化物での応力腐食割れはオーステナイト系ステンレス鋼のみで発生するので、304 鋼について実験を実施した。

まず、試験温度 80 ℃では、未処理材で割れは発生しなかった。90 ℃では、未処理材には数本の割れが確認されたが、Si 注入材、蒸着材共割れは観察されず、応力腐食割れ感受性は認められなかった。

120 ℃では、未処理材では試験開始 5 時間で目視観察により割れが多数確認され、試料板厚方向に貫通した。一方、アモルファス Si および TiO₂ 蒸着材では試験開始後 6 時間で蒸着膜が剥離し、表面改質がなされていない試験片端部から割れが発生した。Si 注入材も同様の割れ形態を示した。図 14 に模式的に示したように、表面改質材での割れの本数及び深さは著しく減少したことから、表面改質は応力腐食割れの回避に有効であるといえる。ただ、試験においてでは表面改質されていない端部の被覆方法が今後の課題として残っている。

3.8 光照射下での分極曲線測定

430 鋼では光照射の明瞭な効果が認められなかったもので、ここでは 304 鋼の測定結果を示す。

P の注入量を変化させた多結晶 Si 蒸着材の

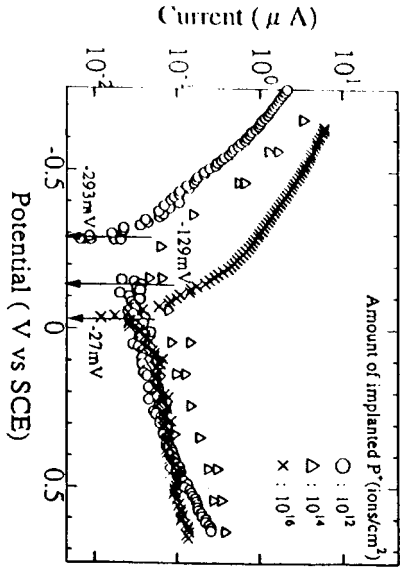


図 1 5 P + 注入量を変化させた結晶化 Si 蒸着材の分極曲線

Xe 白色光照射下での分極曲線を図 15 に示す。未処理材の自然浸漬電位+159mV に比べてかなり卑に移行し、耐食性に寄与しているのがわかる。P+注入量 10¹²ions/cm² の試料は約 -430mV vs SHE で大きな光電流を示した。これより、p 型半導体であると思われる。光電流は 470nm でピークを示し、エネルギー換算で約 2.4eV となり Si のバンドギャップ 1.1eV と一致しない。

アモルファスおよびルチル型 TiO₂ 蒸着材の場合にも自然浸漬電位のかんりの卑方向への移行が認められた。-259mV での光電流の波長依存性により 320 および 630nm 付近にピークを持つことが分かった。これらの波長はエネルギー換算で約 3.88 および 1.97eV となり、その一つは TiO₂ のバンドギャップ 3.0eV に近い値となった。

4. 結論

珪素イオンによる表面改質により、ステンレス鋼の耐食性の著しい改善が認められ、工業プラント適用の目途を得た。

本研究は、新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) からの委託を受けて実施したものである。

微細藻類等による二酸化炭素固定化・有効利用技術の研究

(財)地球環境産業技術研究機構 CO₂固定化等プロジェクト室

技術部 池ノ内 昌弘

1. まえがき

今年の12月に京都で第3回気候変動枠組条約締約国会議COP3が開催され、今年には地球環境の年として、地球温暖化問題が内外の関心を呼んでいる。IPCC第2次報告書によると、21世紀末には地球の温度は2℃、海面が50cm上昇する他様々な気候変動や生態系への悪影響が予測されている。

各国の取り組みの中、我が国では地球再生計画を立て、省エネ・新エネ・革新技術・様々なCO₂削減技術開発によりそれぞれの役割分担で、2000年以降のCO₂排出抑制・削減に取り組もうとしている。

(財)地球環境産業技術研究機構(RITE)では様々な環境問題への取り組みをしているが、CO₂固定化等プロジェクト室では生物的CO₂固定化プロジェクトを進めている。本研究開発プロジェクトは、図1に

システム概念を示すように、微細藻類等の光合成を利用して太陽エネルギーを使い、発電所等から排出される濃度の高いCO₂ガスを固定すると共に、藻体より有用物質を生産していく環境プロジェクトであり、且つ再資源化プロジェクトでもある。

この中で必要な藻類等の研究、バイオリアクタの研究等個々の要素技術は海外でも研究されているが、CO₂固定化システムとしての研究は我が国がイニシアティブをとっているものである。プロジェクトは新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託を受けRITEが16の企業の他、大学、国研の協力を得て、産学官で進めている。プロジェクトは、微細藻類の探索・育種とリアクタシステムの開発・生成物の有効利用技術開発からなり、リアクタ開発を中心に最近の研究成果を述べる。

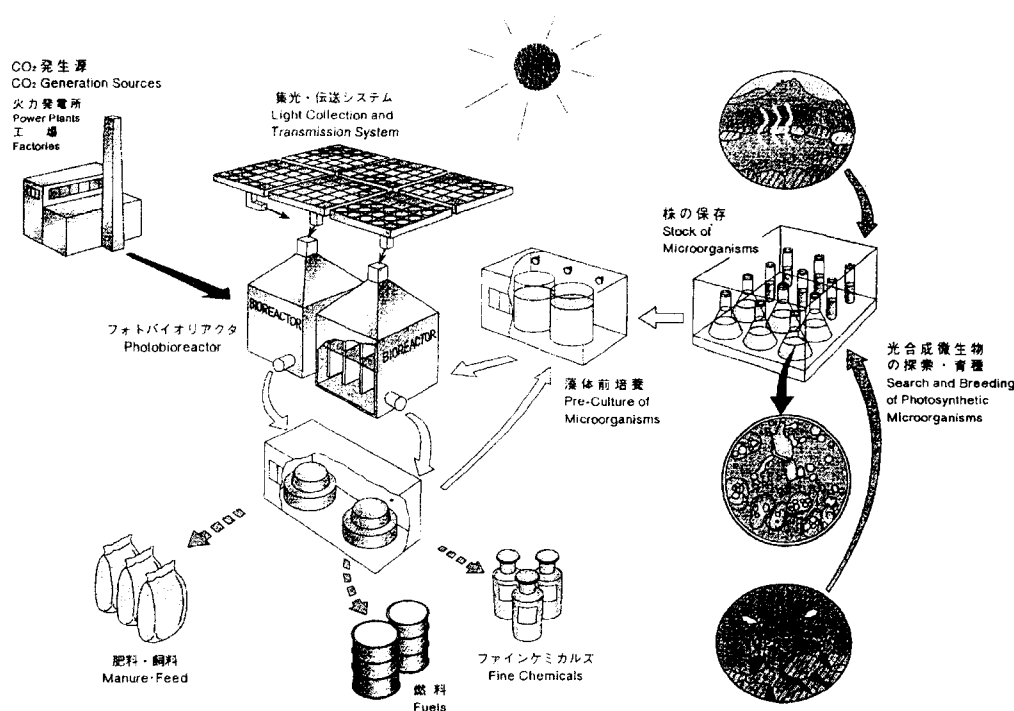


図1. 生物的CO₂固定化システム研究開発概念図

2. 微細藻類等の探索・育種

地球に生命が誕生し、細菌・藻類から始まりこれらの光合成により大気中に酸素が含まれるようになり、植物・動物等様々な生物の誕生につながっている。自然界で植物が光合成によって CO_2 を吸収してでんぷん等を作り、 O_2 を出すことは生物の初期に学ぶことである。ここでは何故微細藻類を使った CO_2 固定化システムなのかを考える。微細藻類には通常の植物よりも光合成能 (CO_2 固定能) の高いもの、高 CO_2 濃度・高温等の耐環境ストレスに強いものがある。蛋白質・炭化水素・脂質・多糖類、更にビタミン等の有用な成分を持ち有効利用が図れる。また微細な生物で培養液の中でスラリー状であり、工業的に取り扱い易い等の特長が上げられる。

このように藻類等の微生物は、種々の機能を持ち、多様な可能性を秘めている。プロジェクトでは、海洋・湖沼・温泉等適地と思われる様々な自然界から 3000 以上の微細藻類 (緑藻、藍藻、紅藻、光合成細菌) を採取し、発電所等からの排ガス条件より、10% CO_2 濃度、30~40℃の温度条件等でスクリーニング、単離し、増殖性能評価より優良株を選抜してきた。

図2に示す *Chlorella* sp. UK001 は、プロジェクトの目標値である $1\text{ g} \cdot \text{CO}_2/\text{L} \cdot \text{d}$ ($\text{d}=10\text{h}$) 以上の CO_2 固定能を有し、且つ発泡性や付着性が少ないことより、プロジェクトの供試株として後述のリアクタ開発の標準株として提供されている。

図3に示すように UK001 は他の株に比べて高温で高い CO_2 固定能を示す。また、10% CO_2 濃度でも高い CO_2 固定能を示す。藻類の培養には水と CO_2 ばかりでなく若干の窒素、磷等の栄養塩が必要である。培養条件の最適化は菌株の能力を最大限に、また効率的に発揮させるためにも重要である。UK001 の場合、MC 培地を標準培地



図2 *Chlorella* sp. UK001 の電子顕微鏡写真

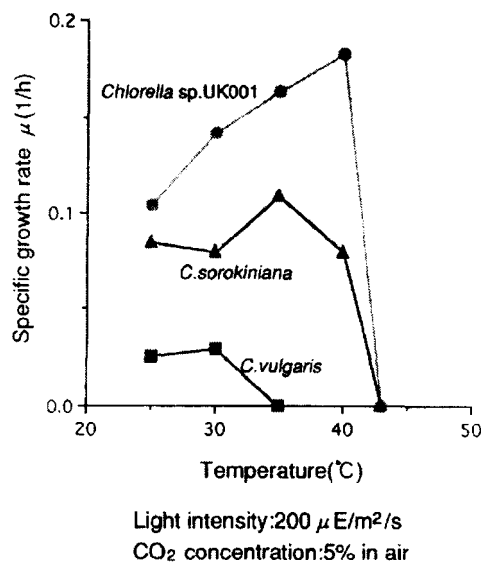


図3 クロレラ株の培養温度特性

で、発光担体表面から培養槽内の細胞に光が照射される。培養体積は 216L、光照射面積は 5.88m^2 で、リアクタの光供給性能の評価指標である比照射面積(照射面積/培養体積)は 27.2m^{-1} で、従来のリアクタと比べて高い値を示している。システム化試験装置では、さまざまな条件下での培養実験に対応するため、培養液温度を制御する機能を備え、培養状態を測定するためのセンサー類をリアクタ本体に取り付けている。次亜塩素酸ソーダ溶液を用いた培養系の殺菌は可能であるが、いわゆる無菌培養ができる仕様とはなっていない。本プロジェクトにおける CO_2 固定化プロセスは太陽光を用いることを前提としているが、短期間に効率よく実験データを得るために、システム化試験装置では太陽光に波長分布に近いキセノンランプを光源として採用した。光供給系は、光強度の調節機構を備えた 2.5kW キセノンランプ、光ファイバーケーブルおよび上で述べた発光担体から構成され、ランプ 10 台からの光を 2 分岐型の光ファイバーケーブルで 20 枚の発光担体に供給している。発光担体表面から照射される光強度は、 $0\sim 200\mu\text{E}/\text{m}^2\cdot\text{s}$ の任意の値に設定できるほか、屋外に設置した日射計のデータに基づいて、実際の太陽光強度の変化を再現することも可能である。システム化試験装置のガス供給系では、 CO_2 ガスと空気の混合ガスを用い、 CO_2 濃度および通気速度を任意の値で制御することが可能である。リアクタ底部のスパージャーから混合ガスを通気し、 CO_2 の供給と培養液の攪拌混合を行った。一方、培養に必要な培地は、培地調製槽からリアクタ本体にポンプで供給され、細胞懸濁液は一次貯留槽へ回収される。さらに、冷却連続遠心機で細胞と培地を分離した後、培地をリサイクル使用することも可能である。これらの装置の組み合わせにより、回分培養、半回分培養、連続培養など、さまざまな培養操作が

可能である。

(3) システム化試験装置を用いた微細藻類細胞の培養実験

システム化試験装置を用いた微細藻類による CO_2 固定化実験には、図 2 に示す本プロジェクトで開発された、淡水由来の単細胞緑藻、*Chlorella* sp. UK001 を用いた。この細胞は九州の温泉から採取、単離されたもので、 CO_2 固定化速度が高く、懸濁状態で良好な分散性を示すことから、 CO_2 固定化試験に適していると考えた。培養には MC 培地(pH 6)を用い、 $10\%\text{CO}_2$ を含む空気を通気しながら、 30°C で行った。発光担体表面の光強度を、50, 100, $200\mu\text{E}/\text{m}^2\cdot\text{s}$ に設定し、連続光照射の下で細胞の回分培養を行った。直線増殖期における細胞増殖速度の相対値を図 8 に示す。いずれの場合も良好な増殖を示したが、投入された光エネルギーに対する増殖、すなわち照射された光エネルギーに対する CO_2 固定化速度は、 $50\mu\text{E}/\text{m}^2\cdot\text{s}$ のときが最も高かった。今後、様々な条件の下で培養実験を行い、高い細胞増殖速度及び CO_2 固定化効率を目指す予定である。

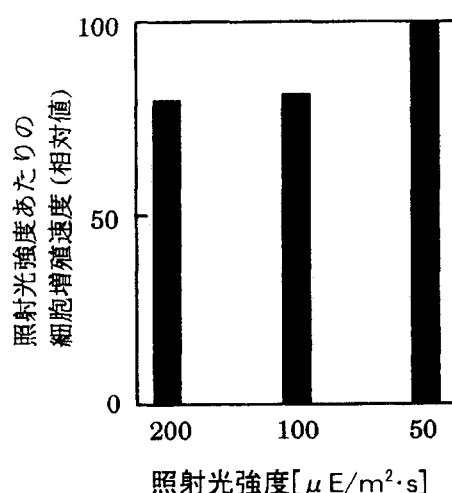


図8 回分培養における細胞増殖速度

細菌の分類同定を目的とした *gyrB* データベースの構築

笠井 宏朗 NEDO 産業技術研究員

(海洋バイオテクノロジー研究所 釜石研究所)

1. はじめに

我々の祖先は、誰に教えられることもなく、似たような動物を一つの種と認め、寝ることを好むからネコ、主人になつて居ぬるからイヌ、味がいいからアジのようにそれぞれの特徴を捉えた名前を付け、他の動物と区別した。専門用語で言うとこれが種の同定であり、分類の第一歩である。こうして識別され、次第に名前の付いた動物が増えてくると、これらをまとめて全体を統括しようという試みがなされる。なぜなら、新しい種の動物が発見され、動物の数が増えてくると、全体を把握することが難しくなるからである。そういう状況を回避する一つの方法が、分類である。分類することによって全体が整理されより少ない情報で全体を把握することが可能になるのである。すなわち分類することの意義とは、このような情報量の軽減に他ならない。

2. 従来の細菌の分類

1877 年、R. Koch によって、細菌の純粋培養法が確立されて以来、現在までに、様々な環境から約 4-5,000 種の細菌が分離同定され、名前が付けられている。生物分類学の階層構造は最小構成単位である「種」から始まり、「属」「科」「目」「綱」「門」「界」へとまとめあげられ、更にこの「界」をとりまとめる階層単

位として、「真正細菌」「古細菌」「真核生物」の三群に生物を分類する「領域」が提唱された。古典的な細菌分類学では、細胞の形と大きさ、運動性の有無、鞭毛のタイプ、孢子形成の有無、コロニーの色、形態、グラム染色、DNA の塩基組成、脂肪酸組成、キノン、バクテリオクロフィル、チトクロームのタイプ、細胞壁の構造と組成、生育温度、生育 pH の範囲と至適条件、エネルギー代謝のタイプ、酸素要求性、電子受容体、炭素源、窒素源、硫黄源となる物質の種類等、かなり多岐にわたる検査を行い分類同定を行う。これらの検査項目は、長い細菌の分類学の歴史の中で培われてきたものであり、細菌の性質を記述する上で重要とされた項目で、

“Bergey's Manual of Determinative Bacteriology”という 4 分冊で総計 2,500 ページを越える分厚い本にまとめられている。しかしながら、正確なデータを取るためには熟練を要する項目も多く、また様々な機器をも必要とする。そのため、いわゆる“職人芸”や“心眼”といったものを必要とされ“いつでも、だれでも、簡単に”、というわけにはいかないのが実状である。また、自然界の細菌群には人工的に培養できない菌種が 90% 以上存在していると言われており、細菌を表現形質だけで分類同定しようとする古典的な方法論には多くを期待できないことが明らかとなっていった。

3. SSU rRNA 配列にもとづく細菌の分類

生物は進化の過程で多様な種へと分化していったと考えられるが、その過程を追い、系統樹上にそれぞれの生物を位置づけていくのが系統分類である。アミノ酸や DNA の塩基配列に基づき進化系統を定める試みは、分子進化の理論に基づく進化系統樹の作製が 1970 年代中頃より始められ、1980 年代には遺伝子情報の蓄積により進化序列の全体像が徐々に明らかとなった。遺伝子の塩基配列の違いから進化系統を推定する場合に最もよく用いられるのが細胞内でのタンパク質合成装置であるリボソームを構成する rRNA 分子のうち、Small subunit rRNA (16S rRNA) と呼ばれる分子である。この方法は、Woese 等が、この遺伝子の塩基配列をもとにすると、生物界を三つに大きく分類される、すなわち、Bacteria、Archeae、Eukarya、にわけられることを示して以来¹⁾、この遺伝子の配列に基づいた細菌の系統分類法が広く用いられてきた。

この遺伝子を用いる方法が広がった背景には、PCR 法の開発によってクローニングすることなく容易に配列決定ができるようになったこと、この遺伝子産物である 16S rRNA の二次構造を参照しながら複数の異なる細菌の塩基配列を整列させることができるという有利な点が挙げられる。さらに、イリノイ大学に Ribosome Database Project として、rRNA のデータベースが存在し、塩基配列や解析結果が解析ツールとともにインターネットに公開されていることが、本方法の爆発的な広がりをもたらし、誘発することになった。

しかし、16S rRNA 遺伝子配列による方法にも

いくつかの問題点がある。一つ目は、16S rRNA 遺伝子の塩基置換速度は十分に速くなく近縁の細菌間で比べると、塩基配列にほとんど違いがない。わずかな違いに基づいた系統関係の推定は大きな誤差が伴うと考えられ、実際に細菌の属や種のレベルでの、16S rRNA 遺伝子に基づく解析結果が、従来の分類の結果と大きく食い違うケースが報告されている。二つ目は、類似度の低い細菌の 16S rRNA 配列の整列を行う場合には、常に二次構造を考慮に入れながら整列させる必要があり、この作業は通常手作業で行われるため、きわめて煩雑で困難を伴う。三つ目には、16S rRNA 遺伝子の産物は RNA でありタンパク質ではないため、翻訳によるエラーチェックが不可能なため、塩基配列の信頼度がどうしても低いものになってしまうことが挙げられる。これらの問題点を回避するために、タンパク質をコードする遺伝子による細菌の同定や類縁関係の推定は行われてきたが、16S rRNA の主流の座は揺らいでいない。その理由としては、既に述べたように 16S rRNA には膨大なデータの蓄積がありデータベース化されており大変扱いやすい。実際、属レベルでの分類には寿分である場合も少なからずある。これまで行われてきたタンパク質遺伝子の解析は 16S rRNA で設計されたような PCR のためのユニバーサルプライマーがなかったため、クローニングの手続きを経るもので、時間と技術を必要とした。これらの理由からタンパク質遺伝子による系統分類は十分に波及しなかったわけである。

4. *gyrB* 遺伝子に基づく細菌の分類同定

GYRB_ECOLI	VIMTVL HAGGKFD NSYKVSGLHGVSVNALSQKLELVIQREGKTHRQIYEHGVP--
GYRB_NEIGO	VIMTVL HAGGKFD NSYKISGLHGVSVNALSDWTLITYRDGKEHFVRFVRGET--
GYRB_MYCTU	VMTQI HAGGKFD SDAYALSGLHGVSVNALSTRLEVEIKRDGYEWSQVYEKSEP--
GYRB_MYCGE	TVFTVL HAGGKFD NSYKVSGLHGVSVNALSSSFKWWFRQNKYFLSFSDGSK--
GYRB_HALSQ	VIMTVL HAGGKFD NSYQVSGGLHGVTVNALSSELEVEVKHDGAVWIHRFVEGEPQV
GYRB_ECOLI	---QAPLAVTGETEKTIGIMVRFWPSLETFTNVTEFEYEILLAKRLRELSFLNSGVSTRLRD
GYRB_NEIGO	---EEPLKIVGDSDKKGTIVRFLAGTETFGN-IEYSFDILAKRIRELSFLNNGVDIELTD
GYRB_MYCTU	----LGLKQGAPTKKGTSTVRFWADP-AVFETTEYDFETVARRLQEMAFLNKGLTINLTD
GYRB_MYCGE	-VIGDLVQEGNSEKEHGTIVEFVPDF-SVMEKSDYKQIVIVSRLLQQLAFLNKGLRIDFVD
GYRB_HALSQ	EEF-ERVRDLEPGEDTGTTRFWPDD-GIFETTEFDFKILENRLRELAFLNSGVEISLSD
GYRB_ECOLI	KRDG-----KEDHFHYEGGIKAFVEYLNKNKT-
GYRB_NEIGO	ERDG-----KHESFALSGGVAGFVQYMNRRKT-
GYRB_MYCTU	ERVITQDEVVDEVVSDVAEAPKSASERAAESTAPHKVKSRTFHYFGGLVDFVKHINRTKN-
GYRB_MYCGE	NRKQ-----NP-----QSFSWKYDGLVEYTHHLNNEKEP
GYRB_HALSQ	ERTD-----ESSTFLFEGGIREFVEYLNNEIKT-
GYRB_ECOLI	PIHPNIFYFSTEK-----DGIGVEVALQWNGFQENIYCFINNIQRDGGTHLAGF
GYRB_NEIGO	PLHEKIFYAFGEK-----DGMSVECAMQWNSYQESVQCFTINNIQRDGGTHLITL
GYRB_MYCTU	AIHSSIVDFSG-----KGTGHEVEIATEWAGYSESVHTFANTINTHEGGTHEEGF
GYRB_MYCGE	LFNEVIADKETEIVKAVNRDENYTVKVEVAFQYNKTYNQSIFSFCNNINTTEGGTHVEGF
GYRB_HALSQ	ALHDDVIYYDD-----ESEGLEVEIAMQATDELQGSIHAFANNINTREGGTHLITGF
GYRB_ECOLI	RAAMTRITLNAYMDKEGYSKKAK-VSATGDDAREGLIAVSVKVPDPKFSSQTKDKLVSSE
GYRB_NEIGO	RQVMITRTINSYTEANEVAKKAK-VETAGDDMREGLTCVLSVKLPDPKFSSQTKDKLVSSE
GYRB_MYCTU	RSALTSVVNKYAKDRKLLKDKD-PNLTGDDIREGLAAVISVKVSEPFQEGQTKTKLGNTE
GYRB_MYCGE	RNALVKLINRFVENKFLKDS-EKINRDDVCEGLTALISIKHENPQVEGQTKTKLGNTE
GYRB_HALSQ	KTALITRVVNDYANSHMLDDLDGDNLRGEDVREGLTAVISVKHPDPQFEGQTKTKLGNSE
GYRB_ECOLI	VKSAVEQQMNELLAEYLLLENPTDAKIVVGKIIDAARAREAAARRAREMTRRKALDLAQLP
GYRB_NEIGO	IGFVVNEVINQALTDLFLENPNFAKIIITGKIVDAARARQAARKAREITRRKGLMDGLGLP
GYRB_MYCTU	VKSFVQKVCNEQLTHWFANPTDAKVVNKAVSSAQARIAARKARELVRKRSATDIGGLP
GYRB_MYCGE	VRPLVNSVSEIFERFMLENPQEANAIIRKTLAQEARRRSQFARELTRRKSPFDSGSLP
GYRB_HALSQ	VRGIVESVTHQQLGTTFFENPDATATAIISKAVEAARARKAAKQAEELTRRKSALESTSLP
GYRB_ECOLI	GKLADQQERDPALSELYLVEGDSAGGSAKQGNRKNQATILPLKGKILNVEKARFDKMLSS
GYRB_NEIGO	GKLADQEQKDPALSELYLVEGNSAGGSAMQGRDRKFQATILPLKGKILN-----
GYRB_MYCTU	GKLADCRSTDPRKSELYVEGDSAGGSAKSGRDSMFQATILPLRGKIINVEKARIDRVLKN
GYRB_MYCGE	GKLADCTTRDPSISELYLVEGDSAGGTAKTGRDRYFQATILPLRGKILNVEKSNFEQIFNN
GYRB_HALSQ	GKLADQSRDPSESELFIVEGDSAGGSAKQGRDRKFQATILPLKGKILNVEKHRLDRILEN
GYRB_ECOLI	QEVATLITALGCGIGRDEYNPDKLRVHSII MDADVDG SHIRILLITFFYRQMPETIVER
GYRB_NEIGO	--VATLITALGAGIGKEEFNPEKLRVHRII MDADVDG AHIRTILLITFFYRQMPDLVER
GYRB_MYCTU	TEARRSSRALGTGIH-DEFDIGKLRVHKIVL MADADVDG QHISTLLITLFRFMRPLIEN
GYRB_MYCGE	AETISALVMAIGCGIK-PDFELEKLRYSKIV MDADVDG AHIRTILLITFFFRMYPLVEQ
GYRB_HALSQ	DETRALITAIGGGVG-DEFDIEKARYQRLII MDADVDG AHIRTILLITLLYRHMPLIEA

図1. GyrB アミノ酸配列の整列データ.

Swiss-Prot に登録されているアミノ酸配列データを整列させた。PCR プライマーを設定した。プライマーとして用いた部分を太字で示した。GYRB_ECOLI: *Escherichia coli*, GYRB_NEIGO: *Neisseria gonorrhoeae*, GYRB_MYCTU: *Mycobacterium tuberculosis*, GYRB_MYCGE: *Mycoplasma genitalum*, GYRB_HALSQ: *Halobacterium* sp. のそれぞれ GyrB アミノ酸配列である。

1995 年に山本と原山は、数多くあるタンパク質の構造遺伝子から 1: 普遍的に存在すること、2: 異なる細菌の間で移動するしにくいこと、3: 近縁の細菌間でもある程度の違いがあること、4: プライマーの設計に適した多くの細菌の間で保存されたアミノ酸配列が存在することを考慮して、一つの候補として、DNA gyrase の b サブユニットの構造遺伝子である *gyrB* が挙げられた。DNA gyrase は、二重鎖 DNA の両鎖を切断再会合する酵素で、DNA の高次構造の維持に必要な酵素であり、また DNA の組み換えにも関与している。Swiss-Prot に登録されている GyrB タンパク質のアミノ酸配列を比較し、保存性の高い部分に対して 512 種類の Degenerated primer の部分と、さらに PCR の後、直接塩基配列を決定するために塩基配列決定用の付加配列を持つ PCR プライマーを作製した。本プライマーを用いて *gyrB* 遺伝子の増幅を試みたところ、ほとんど全ての細菌より約 1.2 kb の単一 DNA 断片が増幅された²⁾。

実際に得られた *gyrB* 遺伝子の配列をもとに、*Acinetobacter* 属³⁾、*Pseudomonas* 属⁴⁾、*Cytophaga/Flavobacterium/Bacteroides* complex、*Sphingomonas* 属、*Caulobacter* 属、*Micromonospora* 属に属する菌株を調べたところ、*gyrB* 遺伝子配列を用いると、非常に解像度よく類縁関係を推定することができることが示された。特に、16S rRNA に比べて塩基配列の置換速度が速いため、16S rRNA では十分になし得なかった「種」のレベルでの解析が *gyrB* 遺伝子配列を用いることによってより正確に行うことが可能になった。

5. 細菌の分類におけるインターネットを利用の可能性

当初は軍事上の戦略的な目的で考案された情報網のシステムが、民間にも利用されるようになり、World Wide Web として世界中に張り巡らされるに至った。インターネットはソフトウェアやハードウェア両方の進化を伴いながら、今後の社会を変革して行くだろうことは、もはやだれも否定できない。

インターネットの“いつでも、どこでも、簡単に、迅速に”情報をやりとりできる性質を、もし細菌の分類同定に利用できれば、先に述べたような、多様なニーズに対応した細菌の分類同定が可能になることが当然期待される。

そこで、我々は様々な細菌の *gyrB* 遺伝子配列をデータベース化し、インターネットを通じて、データの閲覧を行っている。本データベースは、細菌の分離同定を目的としているので、Database for Identification and Classification of Bacteria の頭文字をとって、ICB Database と名付けられた。アドレスは、<http://expasy.hcuge.ch/www/icb/icbhome.html> である。データベースは大きく四つの項目に分かれている。それは、1: *gyrB* の配列を得るための実験方法、2: データ、3: *gyrB* 塩基配列データの登録、4: 解析ツールである。1: の *gyrB* の配列を得るための実験方法のページには、専門家のみならず、幅広いユーザーを想定して、細菌の DNA を分離し、*gyrB* 特異的なユニバーサルプライマーで PCR 反応を行い、塩基配列を決定するといった一連の操作の方法や問題が起きたと

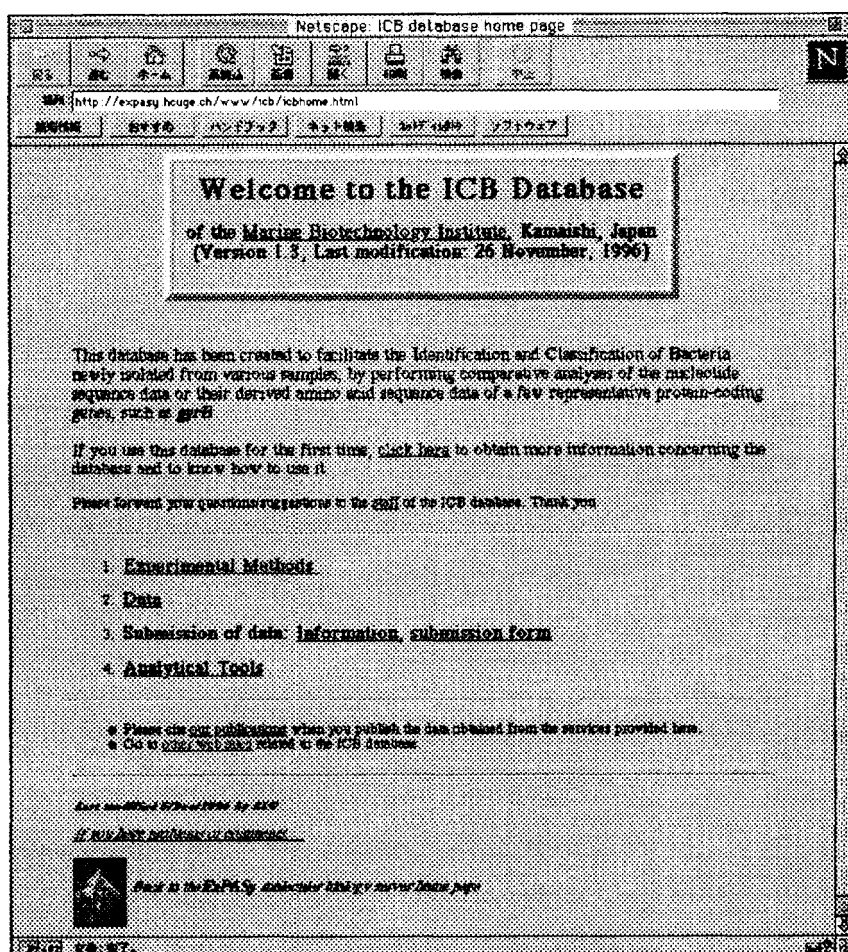


図2. ICB データベースのホームページ。

World Wide Web で、<http://expacy.hcuge.ch/www/icb/icbhome.html> のアドレスにアクセスすると *gyrB* の配列データをはじめ、実験方法、プライマーの配列などを閲覧することができる。

きの対応法など、現場でのノウハウをできるだけ細かく記載している。2: のデータ本体のページには、対象にしている *gyrB* 遺伝子の産物である GyrB タンパク質についての情報、本データベースに *gyrB* 配列が格納されている菌株の性質についての生理生化学的性状や、格納されているデータを用いたアミノ酸配列の整列データやそれに基づいて作製した系統樹が閲覧できる。格納されている塩基配列データを見ることも可能である。現在までに蓄積されているデータ数は、500 を越え、そのほとんどが細菌の分類の対照株となる 基準株 のデータである。また、

現在までに登録されている細菌の種類も、*Proteobacteria* α, β, γ subdivisions, *Cytophaga/Flavobacterium* complex, High GC Gram-positive bacteria 等、これまでの分類で、データが混乱しているグループや、産業的に有用な細菌が多いグループ、また、光合成細菌など、進化を考える上で興味が持たれる細菌群のデータなどが蓄積されている。3: の *gyrB* 塩基配列データの登録は、ftp あるいは、電子メールで登録できるシステムを採用している。4: の解析ツールとして、key word 検索を始め、FASTA をもちいた similarity search の機能をもっている。これらのデータの管理は File Maker と呼ばれるデータベース管理

ソフトウェアを用い Macintosh コンピューターをサーバーにして公開している。また、FASTA を用いた similarity search はユーザーからの配列データを UNIX コンピューターで受取り、自動的に解析して結果をユーザーに返送している。

インターネットの普及は、データベース間の連携が、以前に比べて容易になったことから、現在インターネット上に散らばっている細菌に関する様々なデータベース、例えば、細菌の名前の変遷に関するデータベース、16S rRNA の配列に関するデータベース、カルチャーコレクション

ョンのデータベース、化学分類に関するデータベースを統合化し、互いに有機的に連動できるようなシステムを構築する動きがある。我々の *gyrB* 配列のデータベースもその一翼を担うべく更なる充実化を図っている。

生物学において今世紀最大の発展は人類が遺伝子の内容を知り操作できるようになったことであろう。その技術の中核をしめる DNA の塩基配列決定は、その方法の簡略化、いわゆるキット化によって、爆発的な波及効果を持ってあらゆる分野に広がった。インターネットを用いた細菌の分類同定を“いつでも、どこでも、簡単に、迅速に”行うためのツールの“キット化”は現在の大きなニーズの中で確実に広がっていきと期待される。

6. おわりに

細菌の世界は実に多様性に富んでいる。あるものは我々人間に致命的な伝染病の原因となり、またあるものは我々の生活を豊かにする発酵食品の源となる。中には、通常の細菌の数百倍の大きさの細菌がいたり、非常な低温、高温、高圧環境中でも生育できる細菌、2,500 万年前の琥珀の中から生き返った細菌、果ては、火星に細菌の化石とおぼしきものが見つかり話題になったことはまだ記憶に新しい。しかし現在までに人類が、分離同定し得た細菌は、全体の 1 % にすぎないといわれており、細菌の世界の全体像を見渡すことは容易なことではない。ただ、現在知り得た細菌を少しでも“上手に分類する”ことで、全体像をかいま見ることができるのではないだろうか？

参考文献

1. Cutell, R. R., Larsen, N., Woese, C. (1994) Lessons from an evolving rRNA: 16S and 23S rRNA structures from a comparative perspective. *Microbiol. Rev.* 58, 10-26.
2. Yamamoto, S., Harayama, S. (1995) PCR amplification and direct sequencing of *gyrB* genes with universal primers and their application to the detection and taxonomic analysis of *Pseudomonas putida* strains. *Appl. Env. Microbiol.* 61, 1104-1109.
3. Yamamoto, S., Harayama, S. (1996) Phylogenetic analysis of genus *Acinetobacter* based on the nucleotide sequences of *gyrB* and the amino acid sequences of their products. *Int. J. Syst. Bacteriol.*, 46, 506-511.
4. Harayama, S., Yamamoto, S. (1996) Phylogenetic identification of *Pseudomonas* strains based on a comparison of *gyrB* and *rpoD* sequences. In *Molecular Biology of Pseudomonas* (Nakazawa, T., Furukawa, K., Haas, D., Silver, S. eds.), pp. 250-258, ASM Press, Washington D.C.

海洋細菌の生産する抗生物質とその活性評価

株式会社海洋バイオテクノロジー研究所

清水研究所 吉川和宏

地球上には多様な生物が棲息し、それらはその生命活動の維持、増殖などのためにそれぞれの様式で生体内外において分子変換を行っている。これらの分子変換の結果産み出される数多くの代謝産物の中には人間社会に対して有用なものも多く含まれている。古くから人類はそのような代謝産物を食品・薬剤・材料として利用してきた。かつては純化されることなく用いられてきたそれら代謝産物の集合体から特定の機能（栄養素・薬効成分・物理的強度など）を抽出し、またその機能成分を化合物として認識・分離（単離）しようとする試みから、今日の天然物化学は出発した。

高等植物や放線菌などの微生物をその代謝産物の生産者として、多くの化合物が報告されている¹⁾。それでもなお新規の生理活性・物性などに対するニーズは高く、各方面で新規骨格化合物の探索が盛んである。ところが多くの研究機関等で長年にわたりこういった化合物の探索が続けられてきた結果、近年では新たに化合物を単離してもそれが新規化合物である確率が低くなってきた。従来天然物化学の対象としてきた生物種からの代謝産物のおおかたは調べ尽くされてしまったのかもしれない。そこで、新規化合物、即ち新規な代謝産物を求めて新たな種類の生物がその生産者として求められるに到った。例として高圧細菌・好アルカリ微生物・超好熱菌などに代表される極限環境微生物が挙げられる²⁾。我々の研究室でも天然から新規な構造の有用化合物を探索することをテーマとして掲げて

いるが、代謝産物の生産者として、比較的入手・実験室での増殖が容易であるが研究蓄積の少ない海洋細菌（本口演では好塩性を示す細菌、即ち、塩化ナトリウムが存在しないか極めて微量にしか存在しない環境下では生育できない細菌を指す）に着目している。

本口演では我々の研究室でこれまで実施してきた海洋細菌が生産する生理活性化合物の探索について、特に抗菌活性を有するもの（抗生物質）に絞り紹介していく。また、本プロジェクトの中で見いだされたコロールミシンという新規抗生物質が、これまでに例のない生理活性プロフィールを示したので、今回はこれについて詳しく紹介したい。

1. 抗生物質生産者としての海洋細菌

従来有用物質生産者としての微生物は土壤から分離される例が多かった。また、生物種でみると放線菌が圧倒的に多い³⁾。海洋バイオテクノロジー研究所でも海洋の放線菌を検討したが、これらのほとんどは好塩性を示さず、海陸いずれの環境でも生育可能なものであった。これらは海産のものであっても土壤菌と同じ代謝物を生産する可能性が高く、海洋にて採集するメリットがないと判断された。

一方、海洋に棲息する細菌は好塩性を示すものが多く、これらは陸棲細菌と異なる生物群である。従って海洋細菌を研究対象とすることにより土壤微生物とは異なる代謝産物を

期待できた。このような経緯から海洋細菌を所期天然物生産者として選択したのである。

ところで、海洋細菌は通常貧栄養環境で生育するため、実験室で陸棲微生物と同じような培地で培養を試みても生育しない例が多いことが知られている⁴⁾。ところがその代謝産物の単離・構造決定・生理活性調査に必要な収量を確保するためには高密度培養が不可欠である。そこで海洋の中でも比較的富栄養であると考えられる場所を検討し、現在はおもに大型海藻の表面に付着棲息している細菌を採集している。これらの細菌は海水や海泥など天然においては貧栄養であると考えられる場所を生活の場としているものと比較して、栄養分濃度の高い実験室の培地でも良好に生育する可能性が高いと考えられた。また、大型海藻という他生物に近接して生育している細菌は、なんらかの生理活性物質を生産している可能性が高いと期待された。

2. 海洋細菌の取得とそこから単離された抗生物質

我々はこれまでに研究所のある静岡県の沿岸をはじめ、国内では長崎、沖縄、海外ではパラオ、ヤップ、フィジーなどにて大型海藻を採集してきた。いずれのサンプリングにお

いても付着細菌の分離処理は藻体がフレッシュなうちに施した。藻体表面から分離した細菌は、我々が開発した選択培地を用いてコロニーとして単離した。選択培地は表1に示したが、通常の海水ベースの培地に比較して抗菌活性を示す培養物が高頻度に分得される⁵⁾。

分離した細菌のうち塩化ナトリウムを添加しない培地では生育しないものを海洋細菌と判断して、生理活性スクリーニングに用いた。また、こうして取得された海洋細菌はグリセロールを添加した培地で凍結保存している。

生理活性化合物を検索するアッセイ系については、当初は研究所の施設人員で可能な範囲で多様な系を試みたが、活性物質生産菌の出現頻度およびアッセイ方法の簡便性、結果の安定性などを鑑み、抗菌活性についてはペーパーディスク法を採用し、被検菌として

Bacillus subtilis,
Staphylococcus aureus,
*Salinivibrio costicola*⁶⁾、
Escherichiacoli

の4種類を選んだ。この中で *S. costicola* のみが海洋細菌であとの3種類は陸棲菌である。

分離した海洋細菌について適当な培地を用いて 10 ml スケールでの培養を実施してその培養物について抗菌活性を調べた。その中で再現よく活性物質の生産が確認されたものについて大量培養・活性化合物の精製・単離・構造決定を通常の天然物化学の方法に準じて実施した。これまでに当プロジェクトの中で見いだされた抗菌活性物質を図1に示す。既知物質もある⁷⁾が、海洋生物から単離が報告されているものが多く、このことは海洋生物を新規化合物探索のソースに選ぶことの有用性を示すと考えられる。

表1 海洋細菌を分離する選択培地

培地名	被検海洋細菌株数	陽性株 検出率(%)	培地成分の説明
1/10MA	303	8.3	貧栄養の培地
PP	256	2.7	抗生物質耐性株を選抜
AL	178	2.2	DNA分解性菌を選抜
MA	748	1.3	通常の海水ベース培地

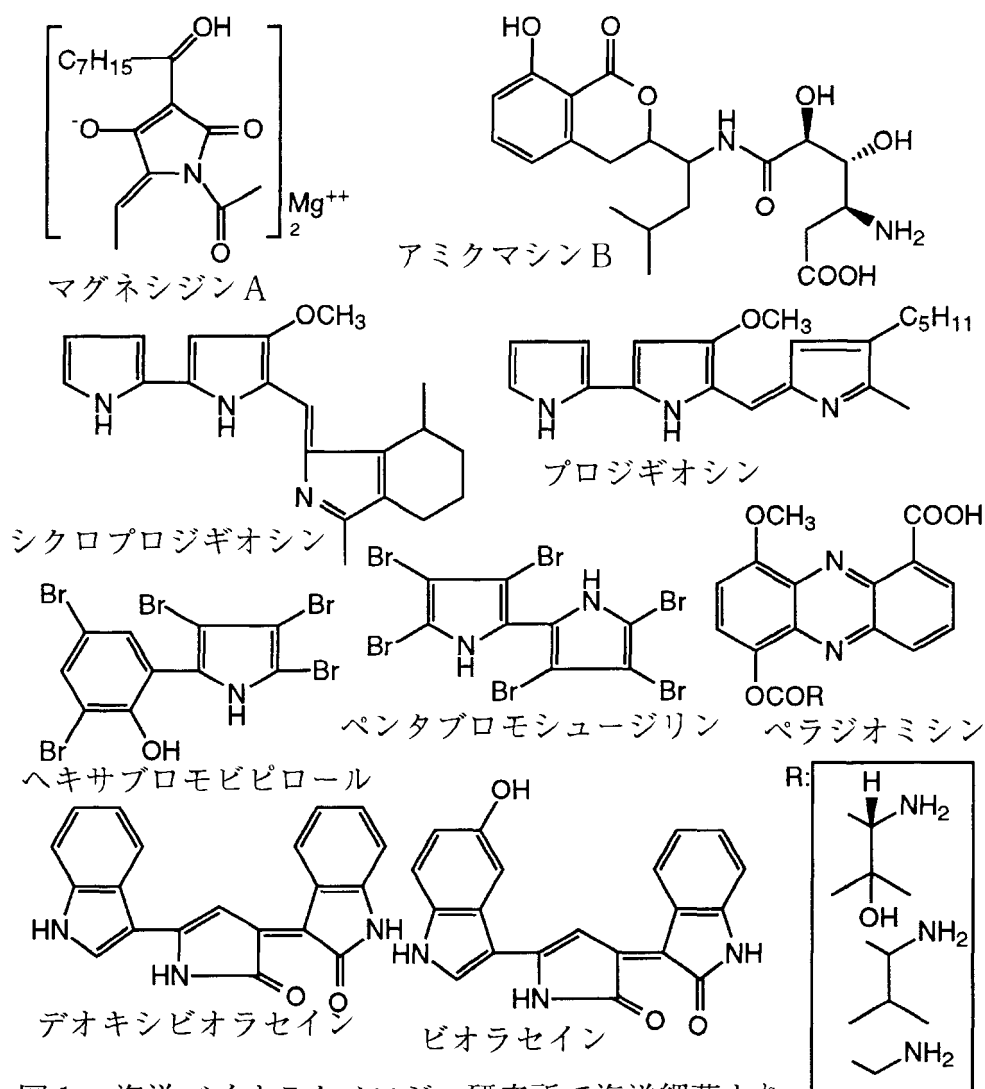


図1 海洋バイオテクノロジー研究所で海洋細菌より単離された抗生物質例

3. コロールミシンの発見とその生理活性⁸⁾

本プロジェクトで抗菌物質を生産する海洋細菌をスクリーニングしていくうちに4種類の被検菌のうちグラム陰性海洋細菌である *S. costicola* にのみ抗菌性を示す海洋細菌培養物が見いだされた。その海洋細菌 F-420 株は1995年7月にパラオ近海で採集されたサボテングサ属緑藻表面から分離された。分類学上は *Pseudoalteromonas* 属に属し、工業技術院生命工学工業技術研究所に FERM P-16084

として寄託されている。本菌株は海洋細菌の研究に多用される培地であるマリネブロス⁹⁾で30℃で生育させたとき、菌体および培養上清画分に抗菌活性化合物を生産した。両画分の化合物はTLC(薄層クロマトグラフィー)での検討から同一物と考えられた。そこで比較的純度の高かった菌体画分から該抗菌化合物を単離することにした。菌体のエタノール抽出画分から酢酸エチルで活性化合物を抽出し、シリカゲルクロマトグラフィーおよび分子篩いHPLC(高速液体クロマトグラフィー)により活性化合物を単離した(図2)。

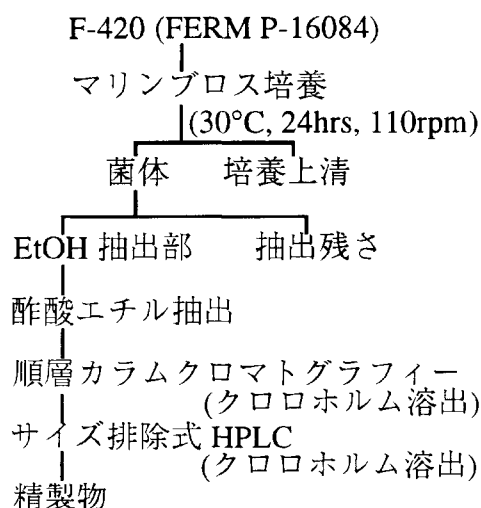


図2 海洋細菌 F-420 株からの
抗菌活性物質の精製スキーム

菌体 4L の培養液から活性化合物 2.4mg を得ることができた。該活性化合物の化学構造を図3に示すが、本化合物は C-18 の脂肪酸と、4-ヒドロキシアミノ酸ラクトンとが縮合したアミドであり、文献検索の結果新規構造であった。そこで本化合物をサボテングサの採集地であるパラオ（ベラウ共和国）コロール州にちなみコロールミシンと命名した。

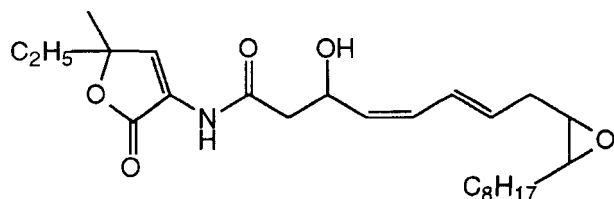


図3 コロールミシンの平面構造

本化合物は当プロジェクトで抗菌スクリーニングの被検菌として用いている4種類の細菌のうち海洋細菌である *S. costicola* にのみ抗菌性を示すことからその抗菌活性スペクトル、即ちどのような種類の細菌に対して抗菌活性を示すかに興味をもたれた。そこで各種細菌に対するコロールミシンの抗菌性を調べた。結果を表2に示すが、大変興味深いこと

に、(1)コロールミシンはグラム陽性細菌には全く抗菌性を示さなかった。(2)グラム陰性細菌についても、陸棲菌およびコロールミシン生産菌はコロールミシン耐性を示したが、コロールミシンを生産しない海洋グラム陰性細菌は本化合物により特異的に生育阻害を受けた。グラム陰性と陽性とを区別して生理活性を示す抗生物質は数多く知られており¹⁰⁾ そのうちのいくつかは商品化されている。しかし海洋細菌と陸棲菌とを区別する抗生物質はその存在の報告例がない。しかしコロールミシンはまさに海洋細菌と陸棲菌とを区別して生理活性を発揮している薬剤であり、その作用機作は大変興味深い。その作用機作を解明したいが、現時点ではコロールミシンの所要量の調達が難しく、生産性の向上または化学合成による調製法の検討を開始したところである。

4. 海洋細菌特異的抗生物質の探索

このように我々の実施してきた抗菌活性を指標とした生理活性物質の探索において、*S. costicola* に抗菌性を示し、他の陸棲菌3種類に抗菌性を示さない化合物を検出することにより、コロールミシンのほかにも海洋細菌特異的生理活性物質を発見する可能性が示唆された。この観点から当研究所所蔵の海洋細菌を調査して、パラオ近海海砂より分離された海洋細菌 *Pseudoalteromonas* sp. F-1628 株がやはり *S. costicola* 選択的抗菌活性化合物を生産することがわかったので、その活性化合物を単離したところ既知化合物である 2-Pentyl-4-quinolinone (図4¹¹⁾) であった。本化合物の抗菌活性スペクトルを調べたところ

表2 コロールミシンおよび 2-Pentyl-4-quinolinone の抗菌活性スペクトル

菌株名	株番号	グラム染色		コロールミシン	
		好塩性		Pentylquinolinone	
<i>Staphylococcus aureus</i>	IFO12732	+	-	-	-
<i>Bacillus subtilis</i>	IFO3134	+	-	-	-
<i>Enterococcus hirae</i>	ATCC10541	+	-	-	-
<i>Rhodococcus globerulus</i>	IFO14831	+	-	-	-
<i>Rhodococcus erythropolis</i>	ATCC12674	+	-	-	-
<i>Brevibacterium alkanolyticum</i>	IFO12323	+	-	-	-
<i>Brevibacterium linens</i>	JCM6894	+	-	-	-
<i>Marinococcus halophilus</i>	IAM12844	+	+	-	-
<i>Rhodococcus marinonascens</i>	IFO14363	+	+	-	-
<i>Escherichia coli</i>	IFO3301	-	-	-	-
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	OTA-05-H3	-	-	-	-
<i>Proteus vulgaris</i>	ATCC6897	-	-	-	-
<i>Shigella sonnei</i>	ATCC9290	-	-	-	-
<i>Klebsiella pneumoniae</i>	ATCC10031	-	-	-	-
<i>Pseudoalteromonas haloplanktis</i>	ATCC14393	-	+	+	+
<i>Pseudoalteromonas</i> sp.	F-420*	-	+	-	-
<i>Pseudoalteromonas</i> sp.	F-1628	-	+	+	-
<i>Alteromonas macleodii</i>	ATCC27126	-	+	+	+
<i>Halomonas aquamarina</i>	ATCC33127	-	+	+	+
<i>Pseudomonas nautica</i>	ATCC27132	-	+	+	+
<i>Shewanella putrefaciens</i>	ATCC8071	-	+	+	-
<i>Vibrio alginolyticus</i>	ATCC17749	-	+	+	-
<i>Vibrio gazogenes</i>	ATCC29988	-	+	+	+
<i>Salinivibrio costicola</i>	ATCC33508	-	+	+	+
<i>Photobacterium phosphoreum</i>	IAM12085	-	+	+	+
<i>Oceanospirillum beijerinckii</i>	ATCC12754	-	+	+	-
<i>Oceanospirillum linum</i>	ATCC11336	-	+	+	+
<i>Marinomonas communis</i>	ATCC27118	-	+	+	-
<i>Marinomonas vaga</i>	ATCC27119	-	+	+	+
<i>Litoralomonas mutabilis</i>	EN102	-	+	+	+
<i>Pelagibacter variabilis</i>	Ni-2088	-	+	+	+

グラム染色：+, 陽性; -, 陰性、 抗菌活性：+, 感受性; -, 抵抗性

**Pseudoalteromonas* sp. F-420：コロールミシン生産菌

やはり陸棲菌には活性を示さなかった。また、グラム陽性海洋細菌にも活性を示さなかったが、グラム陰性海洋細菌に対しては表2に示すような活性が認められた。これをみると2-Pentyl-4-quinolinone はコロールミシンとは活性スペクトルが異なることがわかる。即ち、本化合物はグラム陰性海洋細菌の中でも

抗菌性を示すものと示さないものがあり、分類学上同じ属であっても抗菌性の有無は一

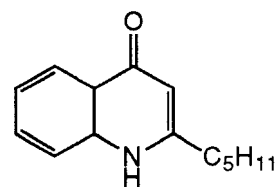


図4 2-Pentyl-4(1H)-quinolinone

定していなかった。

コロールミシンと 2-Pentyl-4-quinolinone とは同じく海洋グラム陰性細菌のみに抗菌活性を示すが、詳しく調べるとその活性の及ぶ範囲が異なる。これは即ち、両化合物は海洋細菌に対する攻撃点、即ち作用機作が異なることを示すものであり、それは海洋細菌の中でも分子生物学的に一樣ではないことを物語る。前述のように海洋細菌に関してはその研究蓄積は未だ少ないが、陸棲細菌にない代謝産物の工業生産への応用、海洋構築物への付着汚損対策、海洋環境維持などの観点から今後注目度は高まっていくものと考えられる。海洋細菌の詳細な研究にあたってはこれまでに研究蓄積の豊富な陸棲菌との比較が重要であると思われるが、今回紹介した海洋細菌特異的な生理活性化合物はこの比較研究に際して重要なツールとなることが期待できる。

参考文献

- 1) J. Buckingham Ed., "Dictionary of natural products", Chapman & Hall (1994)
- 2) G. Antranikian. Ed., "First international congress on extremophiles, Estoril, Portugal, 2-6 June 1996"; 別府輝彦編「微生物機能の多様性」学会出版センター; 大島泰郎監修「極限微生物ハンドブック」サイエンスフォーラム (1991)
- 3) 大野雅二、大村智編「(現代化学増刊・9) 抗生物質研究の最先端」東京化学同人 (1987)
- 4) P. R. Jensen *et al.*, "High recovery of culturable bacteria from the surface of marine algae", *Mar. Biol.*, **126**, 1-7 (1996)
- 5) T. Takadera *et al.*, "Isolation and characterization of marine bacteria producing bioactive substances" In Poster session of the 2nd Asia-Pacific Marine Biotechnology Conference and 3rd Asia-Pacific Conference on Algal Biotechnology, p. 97, (1997)
- 6) E. Mellado *et al.*, "Analysis of 16S rRNA gene sequences of *Vibrio costicola* strains: description of *Salinivibrio costicola* gen nov., comb. nov.", *Int. J. Syst. Bacteriol.*, **46**, 817-821 (1996)
- 7) (マグネジシンA) N. Imamura *et al.*, "Magnesidin A, a component of marine antibiotic magnesidin, produced by *Vibrio gazogenes* ATCC29988" *J. Antibiot.*, **47**, 257-261 (1994); (アミカシンB) J. Itoh *et al.*, *Agric. Biol. Chem.*, **46**, 2659 (1982); (ペンタブロモシュービリン) P. R. Buckholder *et al.*, *Appl. Microbiol.*, **14**, 649 (1966); (ヘキサブロモビピロール) R. J. Andersen *et al.*, "Autotoxic antibiotic production by marine *Chromobacterium*", *Mar. Biol.*, **27**, 281-285 (1974); (ビオラセイン) R. J. S. Beer *et al.* *J. Chem. Soc.*, **1949**, 885; (プロジキネオン) F. Wrede and O. Hettche, *Ber.*, **62**, 2678 (1929); (シクロプロジキネオン) H. Laatsch and R. H. Thomson, "A revised structure for cycloprodigiosin", *Tetrahedr. Lett.*, **24**, 2701-2704 (1983)
- 8) 吉川和宏ら「パラオ産海洋細菌 F-420 株の生産する新規抗生物質 korormicin」日本薬学会第 117 年会講演要旨集 2, p.181 (1997)
- 9) Ronald M. Atlas, "Handbook of microbiological media, 2nd Ed.," CRC Press (1997)
- 10) 橋本一・井上松久編「病原菌の薬剤耐性 - 機構の解明とその対策」学会出版センター (1993)
- 11) Stephen J. *et al.*, "Antibiotic metabolites from a marine *Pseudomonad*", *Antimicrob. Agents Chemother.*, **11**, 411-414 (1977)

微小重力環境下における燃焼研究および産業用燃焼機器への応用

佐藤 順一（石川島播磨重工業、技術研究所）

1. はじめに

燃焼技術を効率的に開発するためには、その技術の基礎となるべき燃焼現象の解明や燃料の燃焼特性に及ぼす各パラメータの影響の把握が必要であるが、燃焼現象はきわめて複雑であり、未だ解明されていない部分や十分に測定されていない部分が多々ある。燃焼現象の解明や燃焼特性の測定を妨げているのは自然対流である。したがって、自然対流の無い環境、すなわち微小重力環境を利用し、燃料の燃焼特性や燃焼現象を支配するパラメータを把握し、そのデータを利用して最適な燃焼機器の開発を効率よく行っていくことが今後必要である。

微小重力場とは重力の作用がほとんどない場ということである。これは燃焼においては、燃料や燃焼物への重力の作用、すなわち沈降や浮力の作用がほとんどないということ、また高温の燃焼ガスによって引き起こされる自然対流がほとんどないということを意味している。燃焼の研究には、微小重力場の持続時間が短いものの、簡便に質の高い微小重力場が得られる落下塔が用いられることが多い。特に、JAMICの落下式微小重力設備は、燃焼の研究開発に重要な高度な微小重力場を10秒間作り出すことができ、これを用いた、気体・液体・固体の各種燃料の着火特性や燃焼特性の測定、燃焼機構の解明、およびこれらの各種燃焼機器への適用が研究されている。

JAMICを用いた燃焼研究プロジェクトとしては、「微小重力環境を利用した高度燃

焼技術創出に関する研究開発」、「高性能工業炉等に関する研究開発—燃焼制御基盤技術の開発に関する研究」、「環境調和型石炭燃焼技術（酸素燃焼技術）—微小重力試験による燃焼メカニズムの解明」が行われている。以下に、これらの研究で得られた成果の例とその産業機器への応用について述べる。

2. 高度燃焼技術創出に関する研究

高度燃焼技術の創出に関する研究では、ジェットエンジン等の高圧燃焼器内での液体燃料の燃焼に関する研究を行っている。ジェットエンジンでは、液体燃料は燃焼器内に微細な液滴からなる噴霧として噴射され、燃焼される。しかし、噴霧燃焼現象の解明は実験的にも理論的にも十分ではなく、燃焼器の高効率化、低公害化、燃料の多様化のための開発は試行錯誤的方法によっている。

噴霧燃焼中の火炎においては、燃料液滴の蒸発、燃料蒸気の拡散と混合およびその燃焼、燃料液滴の拡散燃焼が同時に行われている。燃焼器の中の液滴は通常50ミクロン以下と小さいので、それぞれの液滴の蒸発や燃焼は自然対流の影響を受けず、球対称で行われている。すなわち、燃焼器内での液滴の蒸発・燃焼は、個々の液滴にとって微小重力場での蒸発・燃焼と同じである。一方、液滴の蒸発や燃焼の実験を実験可能な約1mm程度の液滴を用いて通常重力場で行うと、強い自然対流が発生し、液滴の蒸発・燃焼現象がエンジン内のそれと全く異なってしまう。この液滴の

蒸発・燃焼実験を微小重力場で行うと、実験可能な約1 mmの液滴を用いてもエンジン内と同様な自然対流の影響を受けない蒸発・燃焼挙動を観察、測定することができる。

図1は、石油系燃料の低沸点成分であるヘプタンと高沸点成分であるヘキサデカンを混合した燃料の燃焼挙動である。燃料の成分割合は、ヘキサデカン11%である。図の縦軸は、液滴直径の二乗を初期直径の二乗で無次元化したものであり、横軸は液滴へ点火してから時間である。液滴直径の時間に対する減少が単調でなく、ある時間のところで液滴の燃焼速度が遅くなり階段状になっている。このことは、液滴を構成する2つの燃料成分の内、低沸点成分が先に蒸発燃焼し、その後液滴を再加熱し、それから高沸点成分が燃焼していることを示している。

液滴の燃焼寿命と圧力との関係を図2に示す。液滴の燃焼寿命は、単一成分の時に比べて長くなり、また、液滴の燃焼寿命が最小値をとる雰囲気圧力が単一成分の場合に比べて高くなることがわかる。雰囲気圧力を増加させると燃焼寿命は低下するが、ある圧力で最低値を取り、それ以上の圧力では増加する。このことは、多成分の場合においても、単一成分の場合と同様に、雰囲気圧力が非常に高い場合は、燃焼器の作動圧力の上昇とともに、燃焼器長さを長くする必要があることを示している。

3. 高性能工業炉等に関する研究開発

高性能工業炉等に関する燃焼制御基盤技術の開発では、大きな燃焼空間でのガス燃料の低公害でかつ高効率な燃焼法に関する研究を行っている。工業炉などの大きな火災は、浮力および自然対流の影響を強く受けている。

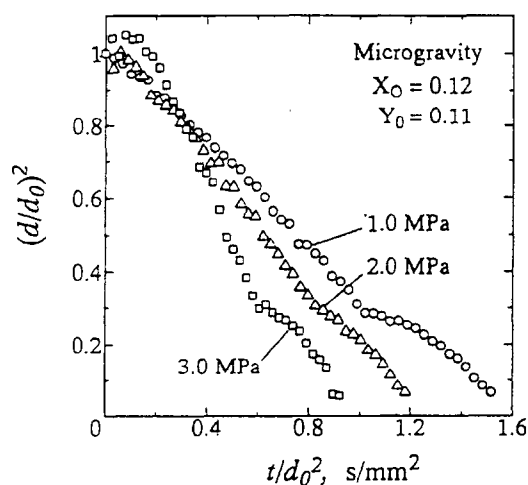


図1. 液滴直径の二乗と燃焼時間の関係
(2成分系燃料の場合)

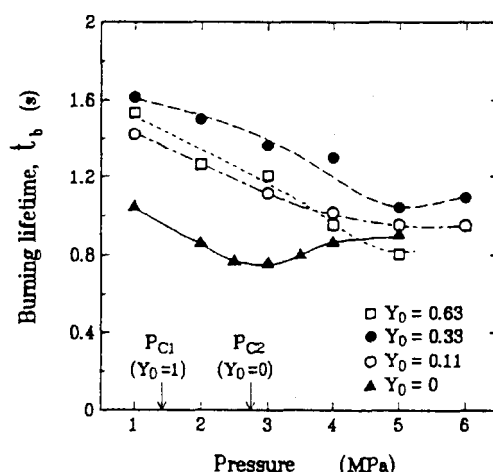


図2. 液滴の燃焼寿命と雰囲気圧力の関係
(2成分系燃料の場合)

この浮力や自然対流の影響の大きさは、火災の大きさの3乗に比例しているので、モデル的な小型の燃焼炉および火災を用いて、実機の大きな火災の挙動を推定することが、これまでできなかった。そのため、工業炉などの開発は、試行錯誤的な方法によって行われてきた。特に、次世代型高性能工業炉においては、これまでにない高温空気を用いた燃焼が用いられる。このような新しい燃焼法の技術開発を、試行錯誤的方法で行うことは、この技術の持つ本質を見落とすだけでなく、今後

のこの技術の発展の道を閉ざすことになりかねない。そこで、火炎に対する浮力や自然対流の無い微小重力場を用いて、火炎の本質的な特性、特に高温空気に対する特性を明らかにし、それを用いて高性能工業炉などの燃焼特性を理論的に明らかにすることにした。

火炎からの NO_x の発生を抑制するためには、火炎温度を低下させることが最も効果的である。火炎温度を低下させると、火炎が燃焼炉内で不安定になり、吹消えを起こす。この炉内火炎の吹き消え実験を通常重力場で行うと、火炎が引き起こす自然対流のため、測定された燃焼限界値は、使用された実験装置の大きさや火炎の大きさやで変化する。そのため、これまで実寸大の火炎を用いた場合しか、火炎の燃焼限界を評価できなかった。そこで、本研究では微小重力場を用いて、火炎の理論的な燃焼限界等を調べている。実験には、対向流火炎バーナを用いた。図3に微小重力場および通常重力場で得られた火炎の燃焼限界を示す。燃料はメタンで、常温の空気との燃焼の場合である。図の横軸は、燃料を窒素で希釈した場合の燃料割合で、縦軸は、燃料ガスと空気の衝突流速に比例する量である。

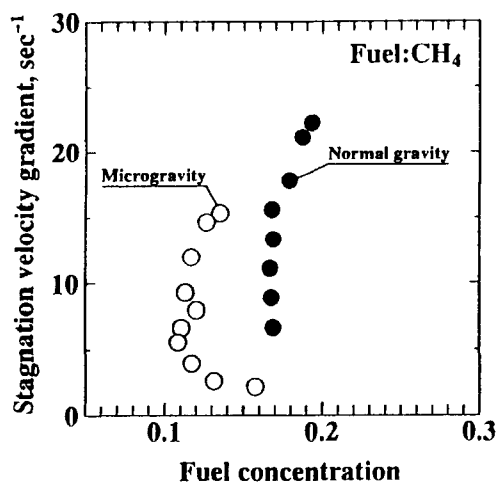


図3．窒素希釈メタン火炎の燃焼限界

る。微小重力場を用いることにより、燃料の希釈限界が求められることがわかる。現在、高温空気を用いた場合の燃焼限界に対する実験が行われている。この実験的に求められた燃焼限界と詳細な化学反応を用いた理論計算とを比較することにより、火炎の燃焼限界のモデル化、また、それを用いた炉内火炎の吹消え挙動のシミュレーションが可能となる。

また、炉内火炎中のススの生成機構の解明が微小重力場を用いて行われている。火炎中のススは、その排出による公害問題だけでなく、火炎からの熱輻射に大きく関係している。すなわち、火炎からの輻射の大部分は、火炎中のスス粒子からの放射である。火炎中のススの生成機構は極めて複雑であり、その生成過程はあまり明らかになっていない。微小重力場を利用することによって、火炎中のスス核の生成、ススの凝集過程を非常にゆっくりした流れの中で観察することができる。図4は微小重力実験で観察された火炎中のススの生成過程である。これらから、火炎の位置とススの凝集経路の関係が明らかになりつつあり、現在、ススの凝集についてのモデル化が行われている。

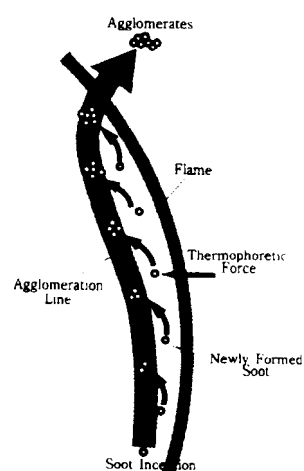


図4．火炎中でのススの生成過程

4. 石炭酸素燃焼技術の開発

微粉炭酸素燃焼技術の研究においても微小重力場はきわめて有用である。微粉炭ボイラ火炉を設計する上で重要な微粉炭の燃焼過程の把握、石炭の種類による燃焼特性の違いの把握などについては、これまで確立した方法があまりない。これは、通常重力場では、微粉炭の燃焼特性把握試験が理想的にできないことによっている。特に、現在開発が行われている酸素・二酸化炭素雰囲気を用いる石炭酸素燃焼法に対しては、このような雰囲気中での微粉炭の燃焼特性に関するデータや有用な燃焼モデルがほとんどない。そこで、微小重力場を用いた微粉炭酸素燃焼メカニズムに関する研究が行われている。

微粉炭群中の火炎伝播速度は、微粉炭バーナを開発する上で重要な値である。火炎伝播速度よりも速い速度で微粉炭を炉内に吹き出すと、火炎は吹き飛びやすくなり、炉内での火炎の安定化がはかれなくなる。一方、微粉炭の吹き出し速度を遅くすると、炉の容積効率が悪くなる。したがって、ボイラ火炉の設計においては、微粉炭群中の火炎伝播速度に及ぼす石炭炭種の影響、雰囲気ガスの影響な

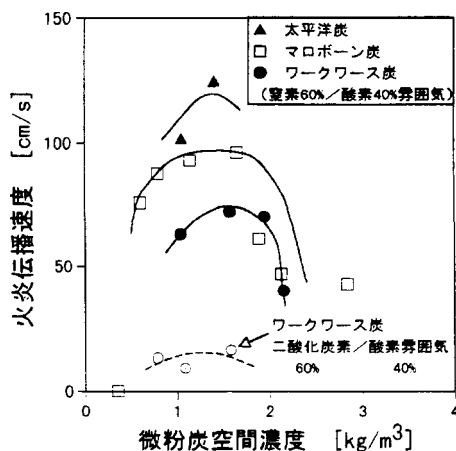


図5. 火炎伝播速度に及ぼす濃度、炭種、および雰囲気ガスの影響

どを予め把握しておく必要がある。

微小重力場では、微粉炭群を空間に均等に静止させ、その中を球形に伝播する火炎を作ることができる。この球形伝播火炎を用いて伝播速度を測定した。図5に微粉炭粒子濃度に対する火炎伝播速度の変化を示す。火炎伝播速度は、ある粒子濃度で最大値をとること、石炭の種類によって火炎伝播速度が大きく異なり、太平洋炭の伝播速度が最も大きく、ワークワース炭の火炎伝播速度が小さいことがわかる。また、酸素/二酸化炭素雰囲気の場合は、酸素/窒素雰囲気と比べて、火炎伝播速度が非常に遅く、微粉炭バーナの設計が極めて難しいことがわかる。

図6は、火炎伝播中の一つの石炭粒子の燃焼過程である。通常重力場では、石炭粒子が移動し、現象をとらえることは不可能である。石炭の着火過程、揮発分の燃焼、それに続く、チャーの燃焼過程、燃え切り時間などがわかる。今後、このようなデータの蓄積により、微粉炭酸素燃焼のメカニズムの解明が進み、それを火炉の設計に資することによって、酸素燃焼の開発が効率的に進むものと思われる。

5. おわりに

JAMICの10秒間の微小重力場を用いた燃焼の研究が精力的に行われており、有用な知見が次々得られつつある。今後のさらなる成果に期待したい。

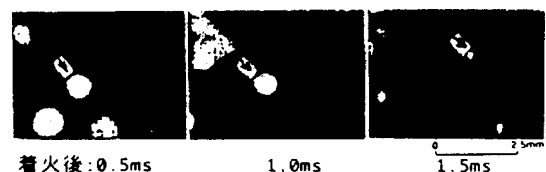


図6. 微粉炭粒子の燃焼過程（矢印の粒子、粒径75μm、酸素40%—窒素60%）

微小重力環境下における管内気液二相流体 の研究及び発電用ボイラへの応用

たかまさともじ

賞雅 寛而 (東京商船大学商船学部)

1. はじめに

21世紀を迎えようとして、人口と1人あたりのエネルギー消費量の爆発的増加により、人類の消費するエネルギー量はこれまでに経験のしたことのない莫大なものになるとうしている。エネルギー使用による廃棄物、特に石油・石炭などの化石燃料消費によって排出される大量のSOx、NOx及びCO₂は、酸性雨や温暖効果などによって地球規模の環境汚染を生じており、これらの急激な環境変化は生態系に大きなダメージを引き起す。従って、原子力や太陽光などの非化石エネルギーの開発を進める一方、ボイラなどの現行の各種プラントの熱効率を上げ、環境に対する影響の低減を図ることは、我々工学者にとって究極の、かつ解決の遅れが許されない課題の1つとなっている。

ボイラの高効率化、安全性・信頼性の向上、限界設計を達成するには、火炉側の燃焼と並んでボイラ配管内側の熱流動状態の正確な把握が必要である。ボイラ配管の内部は、蒸気相と液相が混在して流動する気液二相流となっており、熱流動現象は通常的气体のみ及び水の流れ(単相流)に比較して著しく複雑になる。これらボイラ内の気液二相流動については、これまでも多くの研究開発の努力がなされており、その中心は平均圧力損失や平均熱伝達率などのマクロな量から、時空間的にミクロな熱流動を対象にした研究に移りつ

つある。図1に示されるように、管内の気液二相流動は、気液流量、圧力・温度などの条件によって管内を気泡が散在する気泡流、管全体にわたる大きな気泡が生じるスラグ流、この大きな気泡界面が崩れるチャーン流、管壁に液膜が流れる環状流及び噴霧液滴が流れる噴霧流に大別される流動様式を生じる。流動の詳細を解析するためには、気泡や液滴などの散乱相と液膜などの連続相の気液二相流構成要素の運動とそれらの相互作用が明らかにされなければならない。

現在の気液二相流の数値解析は、均質流モデル・ドリフトフラックスモデル・多流体モデルといったいわゆる平均化手法が主力となっている。平均化手法は、気液二相流の各構成要素の保存則を基礎式とし、保存則を閉じる(未知数と同じ数の式を得る)ためには各

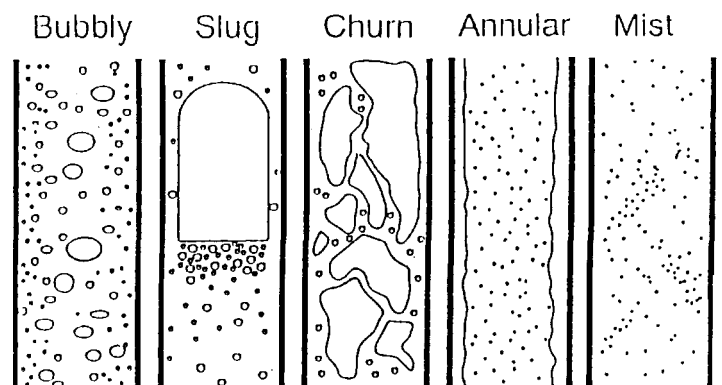


図1 気液二相流の流動様式

気液二相流構成要素の相互作用を表す構成方程式を必要とする。これらの構成方程式には、表面張力、慣性力及び重力といった力が関与しており、正確な構成方程式の確立には現象に与える力の影響が整理されなければならない。気液二相流体にかかる3つの力を表すファクターとして Froude 数（慣性力／重力、 $Fr=U_L^2/(gD)$ ）、Bond 数（重力／表面張力、 $Bo=(\rho_L-\rho_G)gD^2/\sigma$ ）、Weber 数（慣性力／表面張力、 $We=(\rho_L-\rho_G)DU_L^2/\sigma$ ）と呼ばれる無次元数があり、構成方程式にかかる力の支配領域は図2のように表される[1]。ここで、 g :重力加速度、 U_L :液流速、 ρ :気液密度、 σ :表面張力である。

現在、日本では幾つかの研究グループにより、構成方程式に含まれるこれらの力の影響を評価するため、落下塔を使用した微小重力環境下の気液二相流動実験が行われている。また構成方程式の評価の他に、地上実験では行うことが難しい、微小重力下における無対

流（温度差、濃度差によるマランゴニ対流は微小重力下でも生じる）、無沈降・無浮力、無静圧及び無接触浮遊によって気液二相流実験を制御し、流動のメカニズムを調べる実験にも多くの努力が払われてきている。

ここで JAMIC(Japan Micro Gravity Center)などの落下塔による微小重力実験は、残留重力が $10^{-4} \sim 10^{-5}g$ と非常に小さくかつ水平方向の力もないために、気液二相流体の構成方程式の確認のようにミクロな計測値が必要な場合、非常に有用な実験ツールとなっている。

2. 微小重力下二相流研究の研究例

現在、本調査研究で行われている、ボイラへの応用を目的とした微小重力下の気液二相流体研究例をいくつか紹介する。

2.1 気泡流内の気泡挙動に関する研究

垂直管内に形成される気泡流には、気泡が管中心に位置するコア気泡流と、管壁面に沿って流れる底層気泡流の二つの様式がある。底層気泡流では、壁面付近にある気泡による液の乱れのために管壁からの熱伝達が促進されることが知られているが、気泡が管壁面近傍を流れるためには管中心から管壁方向に気泡を移動させる揚力が必要である。この揚力の生成メカニズムを説明するためにいくつかの説が提唱されており、一般の数値解析で用いられている揚力 F_{Lift} のモデルは次式で表される[2]。

$$F_{Lift} = -C_{Lift}\rho_L(V_G - V_L)(\partial U_L/\partial r) \quad (1)$$

ここで、 V :速度、 C_{Lift} :揚力係数 <0.5 である。このモデルによると、気泡は上昇流では液相速度の低い管壁側に揚力が生成される。またある程度の大きさの気泡（空気－水系で約5mm）以上になると気泡の後流に生じる渦の

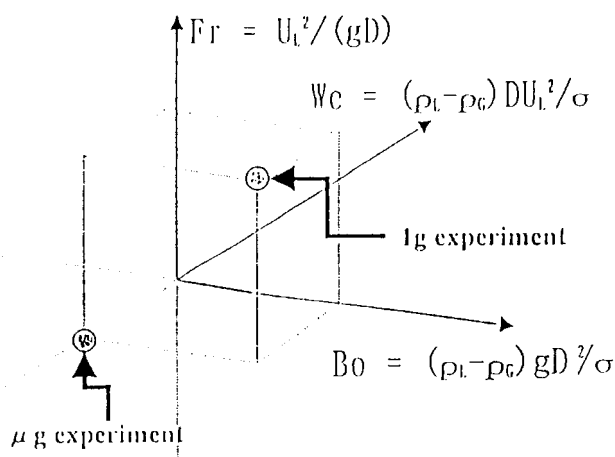


図2 気液二相流体にかかる力

ために揚力係数は負になり、従って気泡は管中心に移動する[3]。(1)式によって気泡の揚力が表されるとすると、気液間の相対速度 $V_g - V_L$ が無い場合には気泡に揚力は生じないことになる。Kamp らは航空機を用いた放物線飛行による微小重力環境下の気泡流実験を行い、浮力による相対速度が無い場合の(1)式の確認を試みたが、残留重力(0.03g)及び放物線飛行による管横方向の力のために正確な結果を得ていない[4]。坂口・富山は、層流域($Re=200$)のグリセリン水溶液垂直流内の単一空気泡管断面位置を地上及びJAMIC落下塔上昇実験で測定し、(1)式の確認を行っている[5]。図3に、彼らの実験で得られた通常重力下及び微小重力下における直径 4.3 mm の気泡の相対速度と管断面位置の変化を示す。相対速度は、層流を仮定して計算される液相速度 V_L と画像解析によって測定される気泡速度 V_g の速度差から求められている。図より、通常重力下では浮力により計算される理論的終端速度(図中実線)に、微小重力下では相対速度 0 (図中点線)に、それぞれ気泡発生部から 100 mm 付近で到達していることがわかる。通常重力下の気泡は壁面に向かって移動し、微小重力下ではほぼ鉛直に上昇している。これに対して、通常重力下の 6.0 mm の気泡は管中心に向かって移動し、また微小重力下では鉛直に上昇して揚力は発生していないことがわかった(図4)。従って、揚力に気液の相対速度が、(1)式に示される揚力係数には気泡径がそれぞれ関与することが確認されたことになる。一方、Takamasa らは、乱流域の空気-水系の垂直上昇気泡流の気泡径、断面位置及びボイド率を、同様に落下塔を用いて測定している[6]。図5に彼らの得た通常重力下と微小重力下の気泡流における気泡形状のステレオ二値化画

像を示す。通常重力下では、壁面に沿い下端を壁面粘性底層につけ、液速度によるせん断力のために管軸方向に引張力を受けている気泡があることがわかる。この気泡は底層気泡と呼ばれている。微小重力下では底層気泡は生成されず、気泡は管断面のいずれにおいてもほぼ球形をしており、あまり変形していない。これは微小重力下で気泡への管軸方向及び管半径方向への力がなくなっていることを

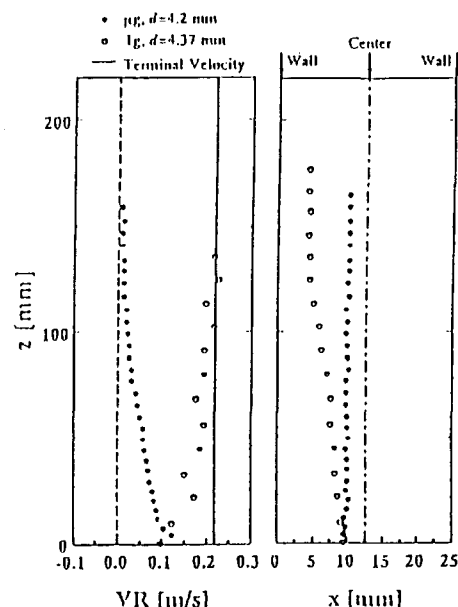


図3 層流域の上昇気泡(4.3 mm径)

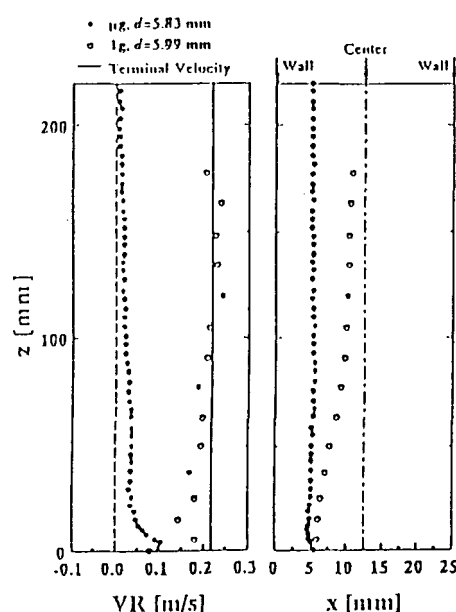


図4 層流域の上昇気泡(6.0 mm径)

示している。図6に通常重力下から微小重力下に移行する際の管半径方向のボイド率（気相の体積率）分布の変化を示す。ボイド率は、スレオ画像処理で得られた各気泡形状から楕円体気泡を仮定して計算されている。落下前4秒の通常重力下のボイド分度率分布は管壁にピークを持ち管中心部にはほとんど気泡は存在せず、底層気泡流になっている。落下が開始され、微小重力状態になると管壁付近のピークが崩れ、微小重力下になって6～8秒ではほぼ管断面にわたる一様な分布になる。10秒間の落下終了後、通常重力になると再び底層気泡流が生じる。この実験結果から、乱流域においても気泡に働く揚力には浮力による気液の相対速度が関与していることがわかる。

2.2 スラッグ流—環状流遷移に関する研究

各流動様式における気液二相流構成要素の相互作用と並んで、各流動様式がどのような条件で移行するかということは数値モデルの構築に必要かくべからざる研究課題である。刑部は、スラッグ流から環状流への遷移条件に寄与する重力の影響を理論的・実験的に調べている[7]。現在用いられているスラッグ流—環状流遷移条件式には重力項のみで表されているものが幾つかある。例えば Tailorらの遷移条件式は We 数が30で規定される液滴が気相によって持ち上がるという条件で環状流遷移が生じると仮定し次式のように求められている。

$$j_e = 3.1 \{ \log(\rho_L - \rho_G) / \rho_G^2 \}^{1/4} \quad (2)$$

上式は重力が0となると遷移見かけ気相速度 j_e は0になり、物理的な意味を持たなくなる。これに対して、例えば刑部は、ボイド率0.8を遷移条件として気液界面のせん断力を式に

代入し、遷移条件を以下のように求めている。

$$j_e = 0.412 \{ 4D(\rho_L/\rho_G - 1)g + 5(\rho_L/\rho_G)j_e^2 \}^{1/2} \quad (3)$$

上式より、液相見かけ速度 j_e が小さい場合には第1項による重力支配になり、 j_e は j_e によらず決まること、 j_e が大きい場合には第2

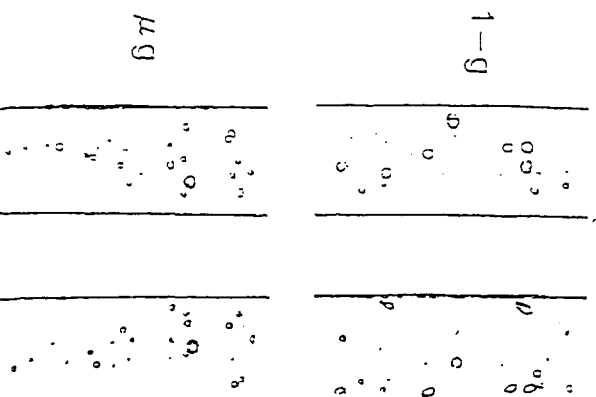


図5 通常重力下と微小重力下の乱流域気泡流

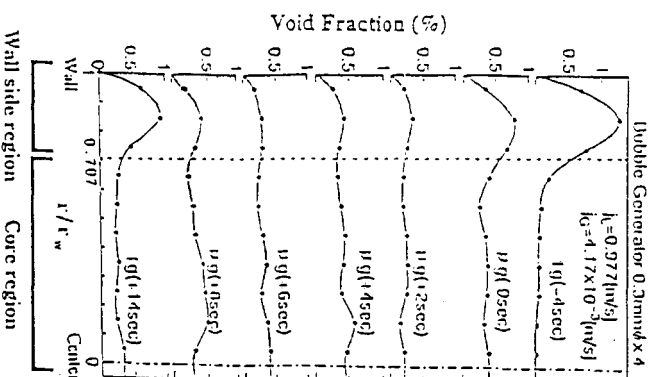


図6 乱流域気泡流のボイド率分布変化

項によるせん断力支配すなわち液の慣性力支配になり、重力の影響を受けにくくなるのがわかる。この遷移式(3)は、Bergles らの実験結果や Hewitt による経験式と良く合っている(図7)。また(3)式によって計算される微小重力下の遷移予測値は Rezkallah らの放物線飛行による実験値と良く合っており(図8)、スラグ流-環状流の遷移には慣性力効果を考慮しなければならないことが明らかになった。

2.3 流動様式遷移に及ぼす表面張力に関する研究

微小重力実験は、気液の密度差の影響が表れないために、通常重力環境では陰的因子となる表面張力の効果を明らかにすることができる。さらに静止流体を用いれば慣性力も

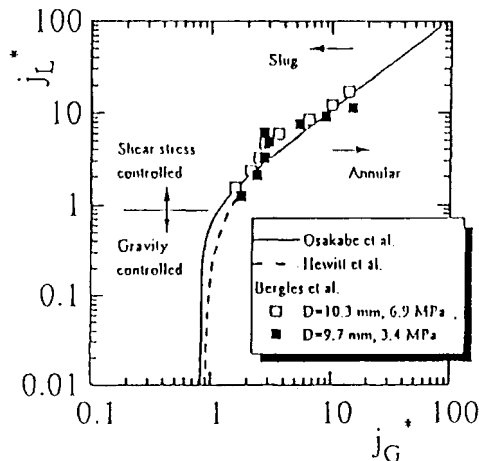


図7 環状流遷移条件

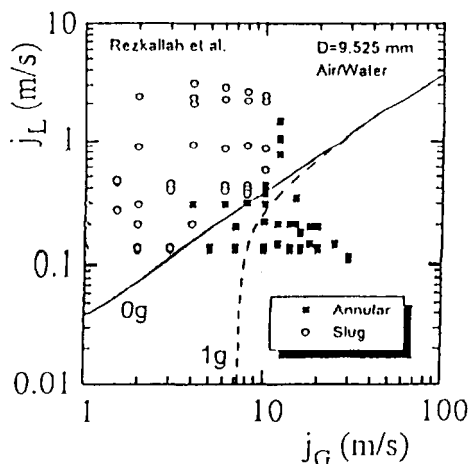


図8 微小重力下における環状流遷移

なくなるために流体にかかる力は表面張力のみになる。Takamatsu らは各流動様式遷移の条件式に含まれる表面張力の影響を明らかにするために両端を閉じた水平管内の気液混合相の挙動を落下塔を用いて調べている[8]。彼らの理論解析によれば、液体プラグ(管を塞ぐ大きさの液塊)の間隔(ピッチ) λ は、非粘性を仮定した気液界面での圧力と表面張力の釣り合いによる最危険波長から求まり、気体のコア直径 d_c を用いて次式のように近似される。

$$\lambda_d = 4.5 d_c \quad (4)$$

図9に微小重力環境下の液体プラグのピッチと気体コア直径の関係を示す。ピッチ λ は液体の物性や管径に関わらずほぼ d_c に比例しており、直線で示される理論値との整合は良い。このように液体にかかる力が表面張力のみの場合、液体は上記の理論式(4)で求められるピッチで集まることが確認された。

2.4 せん断力による壁面からの気泡離脱に関する研究

プラント・流体機器の加熱管内壁から発生する気泡は次第に発達し、図1のような流動様式変化を経る。ここで気液二相流体が形成される条件、すなわち液単相流内壁面から気泡が離脱し、気泡流となる条件は、熱効率の観点から非常に重要である。三沢は、壁面に生じた気泡にかかる慣性力と気泡離脱の条件を明らかにするために、せん断流中の気泡の変形と離脱条件を微小重力下で調べている[9]。図10は得られた結果の一部で、ローラベルトによって生成されたせん断力と離脱時の気泡の変形の関係を示している。ここで、 E は無次元変形度、 N は無次元速度勾配であ

る。図の直線は、一様せん断流中の気泡変形を求めた Cox の理論解であるが、微小重力下では、通常重力下よりもこの理論解に近いことがわかる。また離脱気泡の変形と周囲の液流れの関係が可視化によって調べられ、せん断力による揚力の影響が確認されている。

3. おわりに

微小重力下の気液二相流研究は、宇宙で利用される熱制御機器や太陽熱発電などの熱力学的サイクル機器の開発研究や燃料などの作動流体に含まれる気泡の分離・除去を目的として、1960 年の始め頃から米国を中心に行われてきた[10]。近年宇宙での使用を目的とした気液二相流研究が各国で競って行われており[11]、これらの結果のいくつかはボイラ機器の設計にも応用されていくだろう。しかしながら気液二相流の構成方程式の確認および高精度化を目的とした総合的な微小重力下の気液二相流体研究は各国にも例が少なく、このような研究はより活発に行われなお一層の成果を上げることが期待されているのである。

参考文献

- [1]藤井、機械学会誌、100-941(1997), 96-100 [2]例えば Drew, D.A. and Lahey, R.T., *J. Fluid Mech.*, 117(1982), 91-106 [3]Tomiyama, A., 他 3 名、Advances in Multiphase Flow, Elsevier, 3-12 [4]Kamp, A., 他 2 名、*Proc. 2nd International Conference on Multiphase Flow*, 3(1995), 6-13 [5]坂口他 2 人、JSUP 報告書”微小重力環境利用高度高温技術開発”、(1996), 17-28 [6]Takamasa, T., 他 2 名、*AIChE Series 310, 31st National Heat Transfer Conference*, 92(1996), 180-185 [7]刑部、船用機関学会誌、32-3(1997), 232-236 [8]Takamatsu, H., 他 2 名、*ASME Proc. 324, 31st National Heat Transfer Conference*, 2(1996), 175-180 [9]三沢、前刷集 INSPACE'96, (1996), 542-560 [10]例えば Dukler, A. E. and Fabre, J. B., *Int. J. Multiphase Flow*, 14-4(1988), 389-396 [11]例えば Ohta, H. and Inoue, K., *Proc. ASME/JSME Thermal Engineering Conference*, 4(1995), 547-554, 藤井他 4 名、機論 B、63-606(1997), 275-280

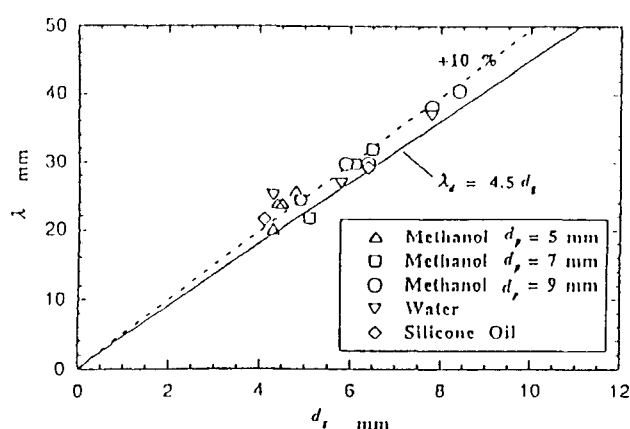


図 9 管内液体プラグのピッチ

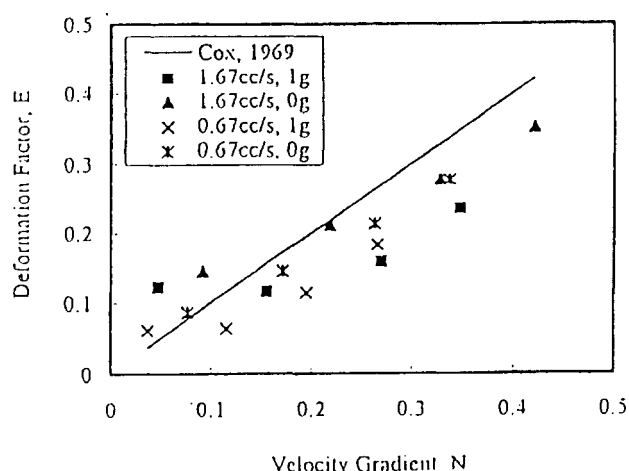


図 10 離脱気泡のせん断力による変形

微小重力環境下における半導体融液の物性値測定 及びシリコン結晶成長炉内熱流動解析の研究

今石宣之 (九州大学機能物質科学研究所)

塚田隆夫 (東北大学反応化学研究所)

北川貞雄 ((財)宇宙環境利用推進センター)

1. はじめに

平成7年度からスタートした“低損失電力制御素子用高品質結晶材料創製技術開発”研究の一環として、JAMICの落下塔などを利用する物性値測定実験と並行して、結晶育成炉の総合解析や浮遊液滴の変形・振動挙動の解析を行うコンピュータシミュレーションに基づく、全国5大学の研究者による共同研究を開始した。このシミュレーションの第1の目的は、微小重力環境を利用して測定した物性値を、Cz炉のシミュレーションに組み込んで評価しようとする点にある。近年、シリコンCz炉のシミュレーションが多数発表されているが、その多くは坩堝内の融液の対流や酸素の輸送を解析の対象としている。この種の解析は確かにこれまで不明確であった融液内の緒現象の理解を助けるに十分な役割を果たしている。しかし、Cz炉内で起こる緒現象は、少数の極めて単純な形状を持つ炉構成要素間の強い非線型相互作用の結果として、互いに強く結合している。したがって、シミュレーションにおいてもその点を考慮して、炉構造、ヒータ電力と壁面温度、ガス流量などの操作因子と物性値のみを与えて、計算によって結晶育成炉の特性を算出し、実際と比較出来るコードを開発しようとしている。また、分子動力学計算などマイクロシミュレーションから

物性値を算出し、実験結果との比較を行うことも試みている。第2の目的は、浮遊融液滴の振動挙動から表面張力を測定する実験においては、液滴は電磁場によって形状変化、MHD流動や発熱を示すが、これらが振動挙動や液滴内温度分布に及ぼす効果など、これまで明確な理解の得られていない事柄を、シミュレーションで評価して、微小重力実験の精度向上を図ることも目的としている。

ここでは、シミュレーショングループがこれまで行ってきた結果の一部を簡単に説明する。

2. 電磁場内の浮遊液滴の挙動の解析

JAMICに設置された電磁浮遊炉のコイルと熔融シリコン液滴を図1の様に模式化した。浮遊用コイルに400 KHz、400 Aの高周波電流を供給したとき、重力加速度 g の値が、滴形状、コイル中心位置からの液滴重心の変位 h に及ぼす影響を算出し、図2を得た。無重力($g=0$)の場合には液滴はほぼ完全に球状で、コイル中心に位置する。 g が大きくなるにつれ、液滴の重心は下側のコイルに近づき、液滴は上下に引き伸ばされた形状に変化する。浮遊コイルの電力のみでは融点まで温度上昇させられず、加熱コイルに1 MHz 190 A程度のRF電流を供給する必要がある

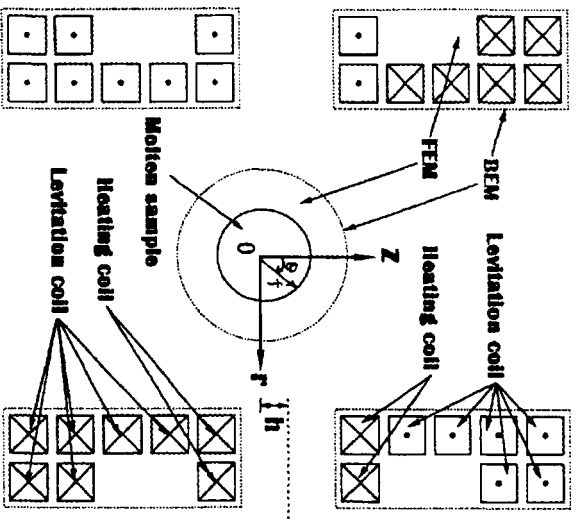


図 1 電磁浮遊炉のコイルと溶融シリコン液滴の模式図

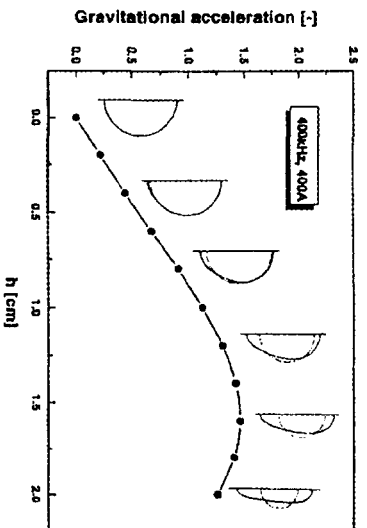


図 2 g が、滴形状、コイル中心位置からの液滴重心の変位 h に及ぼす影響

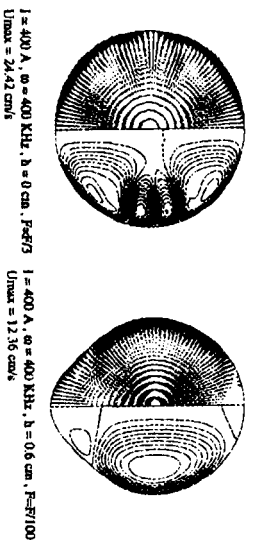


図 3 シリコン液滴内に誘起される速度ベクトルの分布状況

ことも示された。この時、シリコン液滴内には電磁力による流れが誘起される。その速度ベクトルの分布状況を図 3 に示した。この強い流れの存在により、液滴内の温度は均一化され、 0.1°C 程度の分布が存在するのみとなる。今後、この MHD 流れが液滴形状に及ぼす影響、液滴の振動に及ぼす影響などについての数値解析を進める予定である。

3. Cz 炉の総合解析コードの構築状況

Cz 炉の総合熱流動・拡散解析シミュレーションコードは、かなり大型のプログラムとなり、個人レベルでの開発は困難であること、国内には多くの研究者が既にそれぞれの要素解析プログラムを開発していること、などの事実を考慮し、5 人の数値解析のエキスパートの協力を得ている。この研究で構築するプログラム構造の特徴は、Cz 炉内の(1)結晶や固体構造物内の温度分布、(2)閉空間内の表面間の 3 次元輻射伝熱、(3)融液内の熱対流・拡散現象、(4)気相内の流動拡散現象、の各要素についての要素解析プログラムを各研究者毎に構築し、境界条件のみを共通のプロトコルで交換しつつ、全体の解析を行う点(図 4 参照)にある。

これまでに、各要素解析プログラムの概要がそれぞれ完成し、伝導伝熱解析コードと輻射伝熱解析コードとの結合が完成してその健全性の検討が行われている。輻射伝熱コードは東北大学の円山先生の開発によるもので、通常良く用いられている、灰色拡散輻射面の近似にとらわれず、鏡面反射分も取り扱える特徴を有している。ある Cz 炉の形状について、シリコンの表面の輻射特性が融液、結晶内の温度分布に及ぼす効果を比較した結果を図 5 に示した。ここで、ヒータは一定の電力で加

熱されている。シリコンの結晶および融液の表面も他の物体表面と同様な灰色拡散面である場合(CaseA)、結晶表面のみが鏡面反射する場合(CaseB)、融液及び結晶表面が鏡面反射す

る場合(CaseC)とではるつぼ内部の温度分布が変化することが示されており、輻射物性の精密な測定が要求されることが分かる。

融液内の熱対流の要素解析は、東京理科大学の河村先生、京都大学の鈴木先生によって、既に3次元非定常流の解析コードまで開発されている。

総合解析プログラムとして組み込むために、結晶径や固液界面形状などを考慮した境界適合法の導入に向けて調整中である。大型るつぼの内部流動は、しばしば3次元非定常流へと遷移する。この場合、Cz炉全体の非定常総合解析は極めて重いプログラムになるが、固液界面での時間平均熱流速、温度分布などを用いた、より軽量の総合解析手法の開発を行っている。

気相内流動・拡散解析コードによって、通常のCz炉構造では、るつぼと結晶の間の空間にほとんど静止したスタグナント空間が生じ、SiO₂の拡散抵抗が存在することが示された。SiO₂の放散速度の、気流パターンによる制御などが今後の課題である。

結晶内の熱応力解析コードは既に完成している。

これらの各要素解析コードを統合した総合解析コードを構築する努力が現在続けられており、平成9年度には大部分が形を現すと期待されている。このような解析コードには、極めて多くの物質に関する多彩な物性値が必要とされており、物性値測定実験グループ

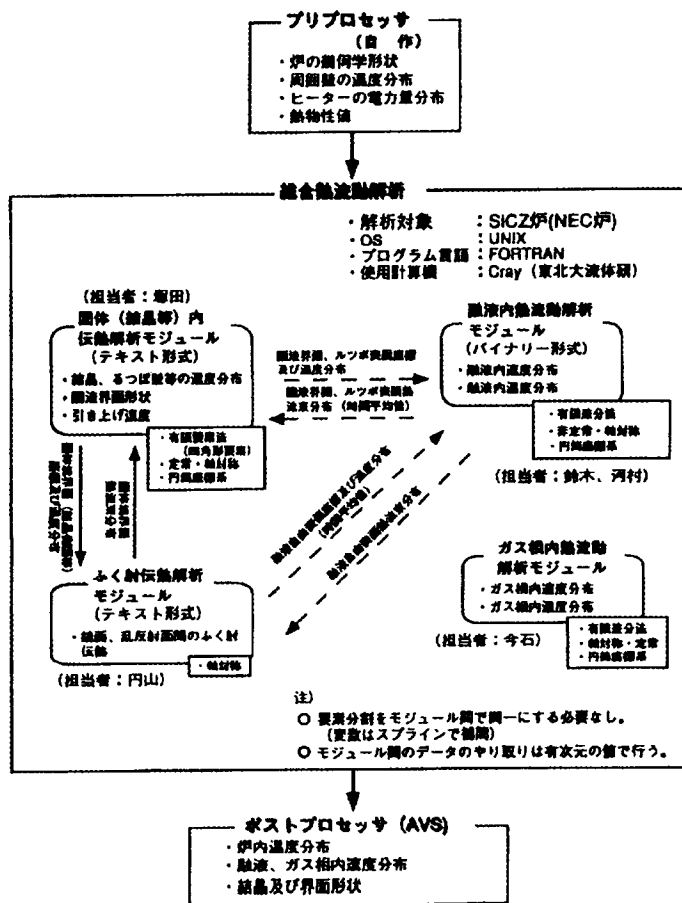


図4 Cz炉の総合熱流動解析プログラムコードの構成と担当者

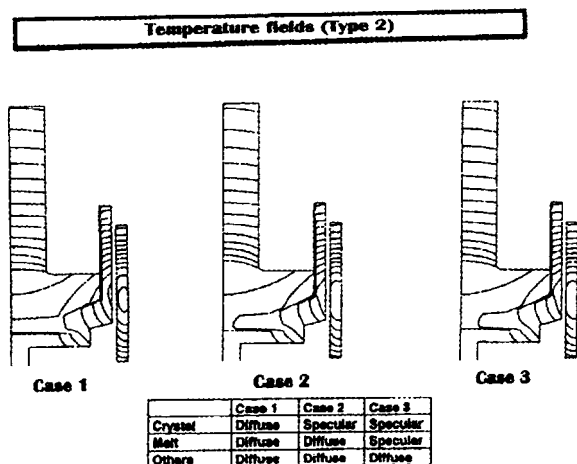


図5 るつぼ内部の温度分布

による精密な実験結果の蓄積に期待するとこ
ろ大である。

4. ミクロシミュレーション

Cz 炉の総合熱流動・拡散解析コード開発
とは別に、原子スケールで結晶や融液内の
現象のシミュレーションが、九州大学の本岡
先生、柿本先生、学習院大学の入澤先生らに
よって進められている。ここでは、本岡先生
が分子動力学計算で、シリコンの融液に大き
な温度勾配を印加して結晶化させた場合の固
液界面の進行状況をシミュレーションした結
果を図 6 に示した。黒点はシリコン原子の投
影である。結晶化すると原子の運動範囲が減
少し黒点は整然と並ぶが、融液内では運動範
囲が大きく黒点の配列はランダムである。

[001] 引き上げの場合には {111} ファセッ
トに伴うキンクサイトに融液原子が取り込ま
れ高速で結晶成長する。一方、[111] 引き
上げの場合は、固液界面上にダブルレイヤの 2
次元核が発生しそれが横方向に伸びて、ダブ
ルステップ layer-by-layer の結晶成長機構が
進行する。このため [111] 引き上げの結晶成
長速度は小さい。このような結晶化の基本性
質は、炭素クラスタ不純物を取り込んだ場合
に生じる原子並びの乱れが、[001]引き上げで
は小さな領域にとどまるのに対して、[111]引
き上げでは長距離にわたって伝播する傾向を
示す、という違いを生み出している。

5. まとめ

本研究は、高品質シリコン結晶の Cz 炉の
解析と物性値の健全性の検討を目的に開始さ
れた、原子スケールのミクロ現象から、Cz
炉全体を取り扱うマクロ現象までを、総合的
にシミュレーションで明らかにしようという

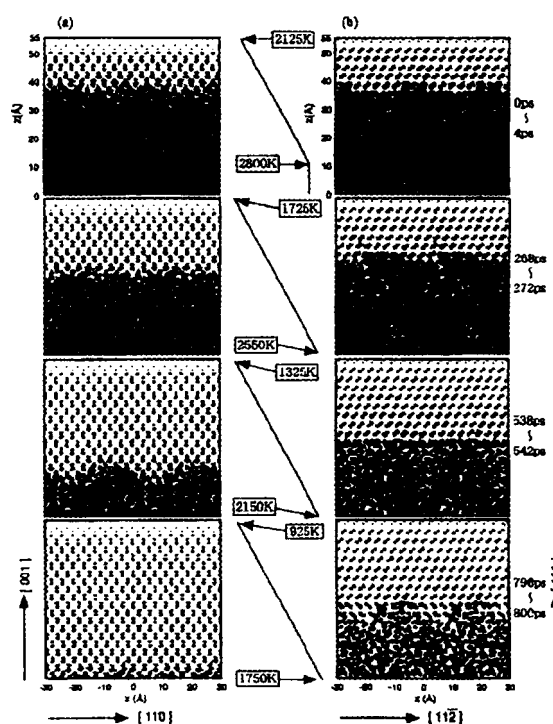


図 6 シリコンの結晶化シミュレーション
(a) [001]引き上げ, (b) [111]引き上げ

斬新なアイデアのもとでの、全国ネットの
大学間共同研究である。この研究によって生
み出される計算コードが、単結晶育成炉の特
性の理解、炉設計技術の構築に大きく資する
ことが期待される。また、過去にあまり例の
ない新しい計算機利用共同研究の試みとして
もその運用の成果に興味がある。

謝辞

本研究は通産商工業技術院重要地域技術開
発制度の一環として、NEDOからJSUP
に委託された「低損失電力制御素子用高品質
結晶材料創製技術開発」の内、JSUPと九州
大学、東北大学、東京理科大学、学習院大学、
京都大学との間で行われた共同研究の成果の
一部をまとめたものである。

Mo(Si, Al)₂金属間化合物の高温酸化

柳原勝幸*, 丸山俊夫, 永田和宏

(東京工業大学 工学部, * (現) 新日本製鐵)

1. はじめに

近年, 航空機用および発電用ガスタービン
は, その出力増加さらには変換効率の向上を図
り, ひいては環境汚染の低減を目指して, 稼働
温度の高温化が進められており, Ni基超合金の
耐熱温度である1300 Kをはるかに越える高温で
使用可能な材料の開発が期待されている. その
候補になる材料として, SiCおよびSi₃N₄などの
セラミックスと, 高融点金属のアルミ化物やケ
イ化物などの金属間化合物が研究されている.

高温材料には優れた機械的性質とともに, 高
い耐酸化性が要求される. 耐酸化性は表面に保
護性酸化皮膜を生成させることによって付与さ
れるが, 多くの場合, その酸化速度は皮膜酸化
物中の物質移動によって決定される. 保護性皮
膜としてはCr₂O₃, Al₂O₃およびSiO₂が知られて
いるが, 1700K以上の温度域ではSiO₂中の物質
移動が最も遅く, 高温材料としてSiO₂を保護性
皮膜とする材料が有利である. 高融点金属シリ
サイドにはMoSi₂, WSi₂, NbSi₂, TaSi₂などが
知られている. これらのシリサイドのなかで
MoSi₂が最も耐酸化性に優れている^{1,2)}. MoSi₂
は融点が2303Kと高く, 非常に優れた高温耐酸
化性を有し²⁻⁶⁾, また密度が6.24 Mg^m-³と比較
的小さいなどの優れた特性により, 次世代の超
高温用金属材料として有望視されている. しか
しながら, MoSi₂は1273K以下の低温における
脆性や, 1523K以上における高温強度の不足の
問題があり, 複合材料化による改善も試みられ
ている. またMoSi₂の非常に優れた高温耐酸化
性は, 非晶質SiO₂膜の形成に依っているが, 非
晶質SiO₂は熱力学的に非平衡相であり, 高温酸
化時にβ-クリストバライト相へ結晶化する.
β-クリストバライトは冷却時の540Kにおいて
β→α相転移を起こし, この相転移に伴う

5vol%の体積収縮がSiO₂皮膜の密着性を劣化さ
せ7), SiO₂皮膜の剥離の原因となる. 酸化皮膜
中の亀裂や剥離は, 再加熱時にMoの酸化を引
き起こし, 熱繰返し条件下におけるMoSi₂の
耐酸化性を著しく劣化する.

本研究は酸化皮膜の密着性の観点から, 相転
移のないAl₂O₃皮膜を形成させる, あるいは非
晶質SiO₂の結晶化を抑制することを目的として
Mo(Si, Al)₂の高温酸化について調べた.

2. 実験方法

アーク溶解法によりTable 1に示すMoSi₂と
Mo(Si, Al)₂さらに比較のために(Mo, Ti)Si₂を調
製した. MoSi₂とMo(Si, Al)₂は単相試料である
が, (Mo, Ti)Si₂では微量のMoSi₂を含む2相試
料であった. 酸化実験は全て大気中で行い,
1707K~2048Kの温度範囲における等温酸化法
と, 1900Kで9ks酸化後室温まで冷却する過程
を繰返す熱繰返し酸化法により行った. なお,
SiO₂-ムライト(3Al₂O₃・2SiO₂)系の共晶温度は
1868 Kである. 組織の解析にはX線回折(XRD)
, 走査型電子顕微鏡(SEM)および電子線マイ
クロアナライザ(EPMA)を用いた.

3. 実験結果

3. 1 SiO₂-ムライト系の共晶温度以下にお ける酸化

Fig.1に1823KにおけるMo(Si_{1-x}, Al_x)の等温酸
化実験の結果を示す. 酸化皮膜の厚さ(x)の2
乗を時間に対してプロット(放物線プロット)
したものである. 直線関係が得られ拡散過程が
律速していることを示している. このプロット
の傾きは放物線速度定数(k_p)を与える. Al濃度

が増加すると k_p も増加している。 MoSi_2 では生成する皮膜が薄く、冷却時にほとんど剥離するので厚さの測定が困難なため図にはのせていない。XRDによれば酸化皮膜は $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ と少量のムライトからなっている。また、 Al_2O_3 皮膜は密着性に優れ、剥離は観察されない。

Fig. 2に1823 Kで108 ks酸化した $\text{Mo}(\text{Si}_{0.86}, \text{Al}_{0.14})$ の断面の組織とEPMAの結果を示す。横軸はガス/皮膜界面からの距離である。 Al_2O_3 皮膜の下に約20 μm の Mo_5Si_3 が生成しており、さらにその下には約100 μm の MoSi_2 の相が観察される。この MoSi_2 の相は酸化の初期には検出されず70 ks以降に生成する。

Fig.3に k_p のアレニウスプロットを示す。図中に比較のために、皮膜として Al_2O_3 を生成する Ir_2Al_3 ⁸⁾と NiAl ⁹⁾の k_p も示した。 $\text{Mo}(\text{Si}_{1-x}, \text{Al}_x)$ の場合の k_p は約2桁小さい。

3. 2 SiO_2 -ムライト系の共晶温度以上における酸化

Fig.4に2048 Kにおける $\text{Mo}(\text{Si}_{1-x}, \text{Al}_x)$ の等温酸化実験の結果を示す。この温度では SiO_2 も融体となっている。酸化速度は MoSi_2 で最も小さく、 $\text{Mo}(\text{Si}_{1-x}, \text{Al}_x)$ 系では $\text{Mo}(\text{Si}_{0.86}, \text{Al}_{0.14})$ の場合が最も小さい。Fig.5に2048 Kで36 ks酸化した $\text{Mo}(\text{Si}_{0.86}, \text{Al}_{0.14})$ の断面の組織とEPMAの結果を示す。皮膜は Al^{3+} イオンを含む非晶質 SiO_2 であり、Al濃度はガス/皮膜界面で高く、皮膜/ Mo_5Si_3 界面で低くなっている。 MoSi_2 相は観察されない。

Fig.6に k_p のアレニウスプロットを示す。比較のために共晶温度以下の結果と $(\text{Mo}, \text{Ti})\text{Si}_2$ の結果も示している。点線はSchlichting⁵⁾による MoSi_2 の結果である。 $\text{Mo}(\text{Si}_{0.86}, \text{Al}_{0.14})$ の場合は SiO_2 -ムライト系の共晶温度で、 $(\text{Mo}, \text{Ti})\text{Si}_2$ の場合は SiO_2 - TiO_2 系の共晶温度で融体の生成に対応して、不連続に k_p が増大している。共晶温度

以下での $(\text{Mo}, \text{Ti})\text{Si}_2$ の場合の酸化皮膜はTiイオンを含む非晶質 SiO_2 とルチル(TiO_2)の混合物である。

3. 3 共晶温度以上における熱繰返し酸化

Fig. 7に1900 Kと室温との間の熱繰返し酸化の結果を示す。剥離物を除いた場合とそれを含めた場合の試料の質量変化を比較したものである。両者の差が剥離量となっている。 $\text{Mo}(\text{Si}_{0.86}, \text{Al}_{0.14})$ の場合は剥離は見られず、 MoSi_2 と $(\text{Mo}, \text{Ti})\text{Si}_2$ では剥離が生じている。これらの場合、 $(\text{Mo}, \text{Ti})\text{Si}_2$ で顕著に認められるが、再加熱時にMoが酸化して蒸気圧の高い MoO_3 を生じ、その蒸発によって質量減少が起こる。すなわち、見かけよりも酸化が激しいと考えられる。XRDとEPMAによれば、冷却後の皮膜は MoSi_2 では α -クリストバライト、 $(\text{Mo}, \text{Ti})\text{Si}_2$ では α -クリストバライトと約5 mol%の TiO_2 を含む非晶質 SiO_2 との混合物、 $\text{Mo}(\text{Si}_{0.86}, \text{Al}_{0.14})$ では約10 mol%の Al_2O_3 を含む非晶質 SiO_2 であった。

4. 考察

4. 1 高温酸化の律速段階

$\text{Mo}(\text{Si}, \text{Al})_2$ の SiO_2 -ムライト系の共晶温度以下における酸化では Al_2O_3 皮膜が生成し、その酸化速度は既報の Al_2O_3 皮膜形成合金のそれより約2桁小さいのみならず、Al濃度にも依存している。このことは酸化過程は Al_2O_3 皮膜の内側に形成される Mo_5Si_3 層中のAlの拡散により律速されると考えられる。Fig.6で示したように $\text{Mo}(\text{Si}, \text{Al})_2$ の酸化速度は、 SiO_2 -ムライト系共晶温度において不連続に上昇し、酸化過程の見かけの活性化エネルギーも共晶温度以下では340 kJmol⁻¹であるのに対し、共晶温度以上での見かけの活性化エネルギーは非晶質 SiO_2 中の酸素分子の拡散に律速される MoSi_2 の場合とほぼ等しい500 kJmol⁻¹に変化する。また共晶温度以上

において Al_2O_3 含有する SiO_2 融体皮膜を形成している。一方、 $(\text{Mo,Ti})\text{Si}_2$ の酸化速度は、 SiO_2 -ルチル系共晶温度(1823K)においておよそ一桁不連続に上昇し、 $\text{Mo}(\text{Si,Al})_2$ の酸化速度とほぼ等しくなる。これは SiO_2 -ルチル系共晶温度以上において生成する TiO_2 を含有する SiO_2 融体皮膜中の酸素の透過能が Al_2O_3 含有する SiO_2 融体皮膜のそれと同じであることを示している。

Fig.8に SiO_2 融体皮膜の構造の模式図を示す。 SiO_2 融体は SiO_4^{4-} 四面体の網目構造を有し、分子状の酸素が拡散する網目構造の空洞を含む。 MoSi_2 の酸化過程は SiO_2 皮膜を通しての酸素分子の内方拡散により律速される^{5, 10-12)}。この酸素分子の透過速度が非常に小さいため、 MoSi_2 の酸化速度は非常に小さなものとなる。 SiO_2 - Al_2O_3 系および SiO_2 -ルチル系共晶温度以上において、 $\text{Mo}(\text{Si,Al})_2$ および $(\text{Mo,Ti})\text{Si}_2$ の酸化反応の活性化エネルギーは MoSi_2 の活性化エネルギーと良く一致している。これは共晶温度以上において $\text{Mo}(\text{Si,Al})_2$ および $(\text{Mo,Ti})\text{Si}_2$ の酸化過程は、 SiO_2 融体皮膜中の酸素分子の拡散により律速されることを示唆している。 $\text{Mo}(\text{Si,Al})_2$ 上に生成する Al_2O_3 を含有する SiO_2 融体は、 Al^{3+} イオンが Si^{4+} イオンの位置に置き換わることにより網目構造の空洞が増加し、したがって $\text{Mo}(\text{Si,Al})_2$ の酸化速度は MoSi_2 と比べ増加する。またMysen¹³⁾は SiO_2 -5mol% TiO_2 の組成の非晶質 SiO_2 中では、ほぼ100%のTiは四配位の位置に存在することを報告している。 Ti^{4+} イオンが Si^{4+} イオンの位置に置き換わる場合、 SiO_2 融体の構造はほぼ同様であると予想される。しかしながら、 $(\text{Mo,Ti})\text{Si}_2$ の酸化速度は $\text{Mo}(\text{Si,Al})_2$ の酸化速度と良く一致し、 MoSi_2 の酸化速度より約一桁大きい。この原因として、酸化皮膜中の酸素分圧の低いところで、Tiは Ti^{3+} イオンの状態で存在し、 Al^{3+} イオンと同様に網目構造の空洞を増加させるものと考えられる。

4. 2 高温酸化中の相関系

Fig.9に1823KにおけるMo-Si-Al系の部分状態図を示す。点Aは $\text{Mo}(\text{Si}_{0.86}, \text{Al}_{0.14})_2$ の組成を示している。 SiO_2 -ムライト系の共晶温度以下ではAlの優先的酸化によって、組成は(a)にそって変化し、 Mo_5Si_3 - $\text{Mo}(\text{Si,Al})_2$ の2相領域に入る。この段階では Al_2O_3 皮膜の下に Mo_5Si_3 が生成する。酸化時間が長くなると、組成は Mo_5Si_3 - MoSi_2 - $\text{Mo}(\text{Si,Al})_2$ の3相領域に入り、 MoSi_2 が Mo_5Si_3 と $\text{Mo}(\text{Si,Al})_2$ の間に生成することになる。 SiO_2 -ムライト系の共晶温度以上でも、状態図上での相関系はほぼ同じである。しかし、酸化によってAlとSiが同時に消費され、(b)にそって組成が変化する。この場合、 Mo_5Si_3 - $\text{Mo}(\text{Si,Al})_2$ の2相領域に留まるので、 MoSi_2 は生成しない。

4. 3 非晶質 SiO_2 の結晶化の抑制

Fig.10に SiO_2 - Al_2O_3 二元系状態図を示す¹⁴⁾。2048Kにおいて36ks高温酸化時に $\text{Mo}(\text{Si}_{0.86}, \text{Al}_{0.14})_2$ 上に生成する SiO_2 融体皮膜の組成はおよそ SiO_2 -10 mol% Al_2O_3 であり、この組成は SiO_2 -ムライト系の過共晶組成である。冷却中に SiO_2 融体皮膜の組成は液相線に沿って変化し、含有する Al_2O_3 をムライトとして晶出する。共晶温度以下では β -クリストバライト中の Al_2O_3 の固溶度は非常に小さいため、 Al_2O_3 を含有する非晶質 SiO_2 が結晶化するためには Si^{4+} イオンの位置にある Al^{3+} イオンは拡散し、ムライトとして析出する必要がある。しかしながら、非晶質 SiO_2 中の Al^{3+} イオンの拡散速度は非常に小さいことから¹⁵⁾、非晶質 SiO_2 の結晶化は抑制される。この結晶化の抑制が $\text{Mo}(\text{Si,Al})_2$ 上に生成する SiO_2 融体皮膜の優れた密着性の一因となる¹⁰⁻¹²⁾。Fig.11に SiO_2 -ルチル二元系状態図を示す¹⁶⁾。1958Kで36ks酸化時に $(\text{Mo,Ti})\text{Si}_2$ 上に生成する SiO_2 融体皮膜の組成は SiO_2 -5 mol%

TiO₂であり、これはSiO₂-ルチル系の亜共晶組成である。冷却中に(Mo,Ti)Si₂上のSiO₂融体皮膜の組成は液相線に沿って変化し、過剰となるSiO₂をクリストバライト相として晶出し、皮膜の密着性を劣化する原因となる。このことから、SiO₂皮膜の結晶化とそれに伴う皮膜の剥離を抑制するには、生じる液相の組成がSiO₂と酸化物系の過共晶組成である必要がある。

5. おわりに

1700Kあるいはそれ以上の温度で使用可能な構造材料としてMoSi₂系の金属間化合物が期待されるが、密着性の高い酸化皮膜の形成という観点から、Alを添加したMo(Si,Al)₂が有望である。また、複合材料化を図る際には、強化材の酸化への影響も考慮することが重要となる。

参考文献

- (1) K. Kurokawa, H. Matsuda and T. Nagai, Proc. IUMRS-ICAM'93, Tokyo (1993), 19.
- (2) A. K. Vasudevan, J. J. Petrovic: Mater. Sci. and Eng., A155 (1992), 1.
- (3) E. W. Lee, J. Cook, A. Khan, R. Mahapatra and J. Waldman: J. Met., 43 (1991), 54.
- (4) J. Cook, A. Khan, E. Lee and R. Mahapatra: Mater. Sci. and Eng., A155 (1992), 183.
- (5) J. Schlichting: High Temp.-High Press., 14 (1982), 717.
- (6) P. J. Mescher: Metall. Trans. 23A(1992), 1763.
- (7) P. L. Gai- Boyes , M.A. Saltzberg and A. Vega: J. Solid State Chem., 106 (1993), 35.
- (8) F.S. Pettit, Trans. Met. Soc. AIME, 239 (1967) 1296.
- (9) K.N. Lee and W.L. Worrell, Oxid. Met., 32 (1989) 357.
- (10) K. Yanagihara, T. Maruyama and K. Nagata: Mater. Trans. JIM, 34 (1993), 1200.
- (11) K. Yanagihara, T. Maruyama and K. Nagata: Intermetallics, 3 (1995), 243.
- (12) T. Maruyama, K. Yanagihara and K. Nagata: Corros. Sci., 35 (1993), 939.
- (13) B. O. Mysen: Earth-Sci. Rev., 27 (1990), 281.
- (14) S. Aramaki and R. Roy: J. Am. Ceram. Soc., 42 (1959), 644.
- (15) G. H. Frischat: J. Am. Ceram. Soc., 52 (1969), 625.
- (16) R. C. DeVries, R. Roy and E. F. Osborn: Tras. Brit. Ceram. Soc. 53 (1954), 531.

Table1. Nominal composition and crystal structure of the samples as arc melted.

Nominal Composition		Crystal Structure
MoSi ₂		C11b (MoSi ₂)
Mo(Si _{1-x} ,Al _x) ₂	x=0.14	C40(Mo(Si,Al) ₂)
	x=0.15	
	x=0.28	
	x=0.37	
(Mo _{1-x} ,Ti _x)Si ₂	x=0.10	C11b(MoSi ₂)+C40((Mo,Ti)Si ₂)

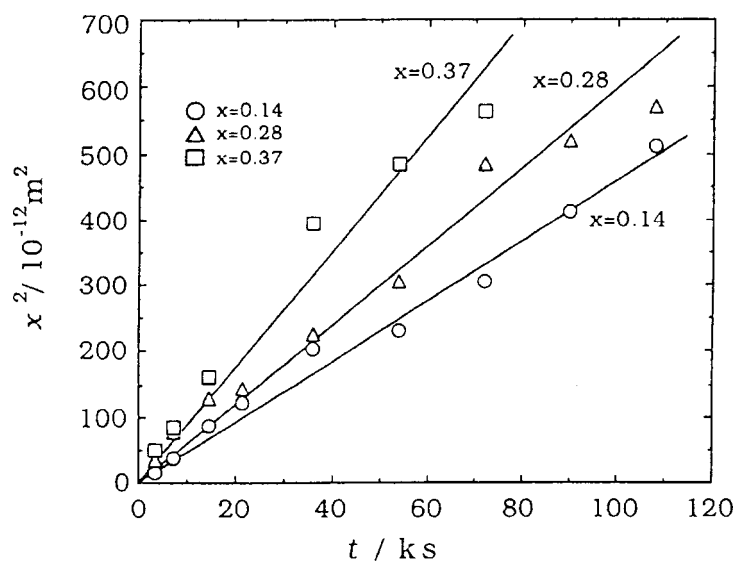


Fig.1 Parabolic plot of the scale thickness of $\text{Mo}(\text{Si}_{1-x}, \text{Al}_x)_2$ at 1823 K.

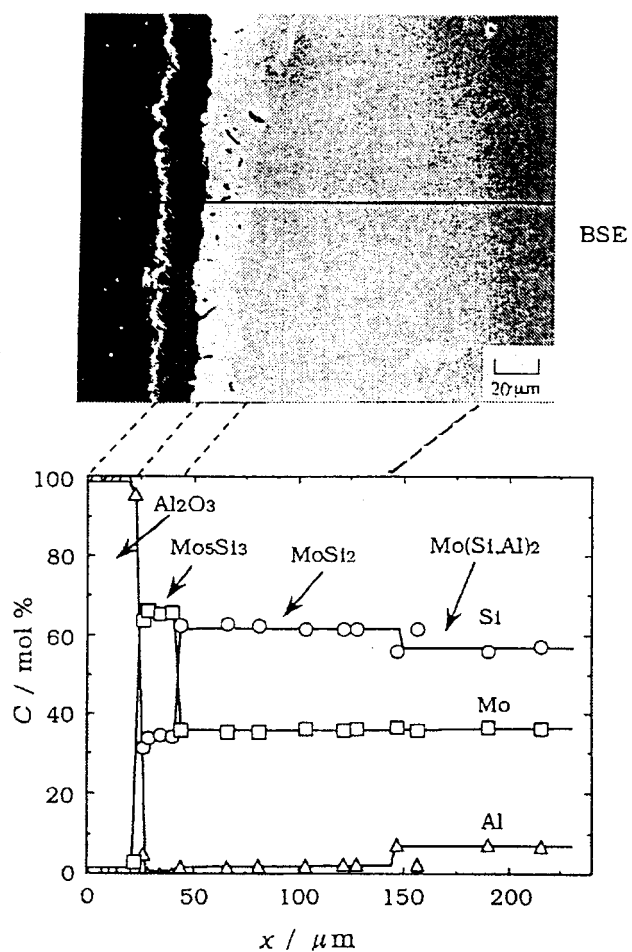


Fig.2 Cross section and composition profiles of $\text{Mo}(\text{Si}_{0.86}, \text{Al}_{0.14})_2$ oxidized at 1823 K for 108 ks.

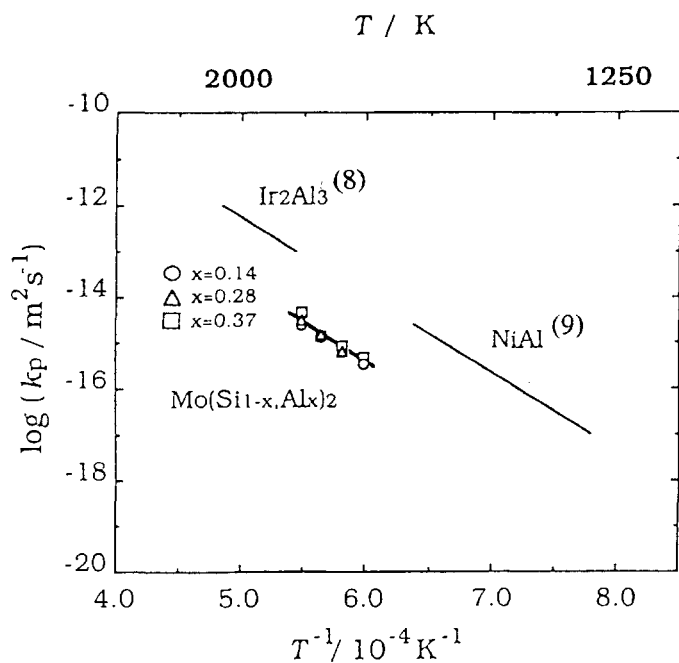


Fig.3 Temperature dependence of the parabolic rate constant.

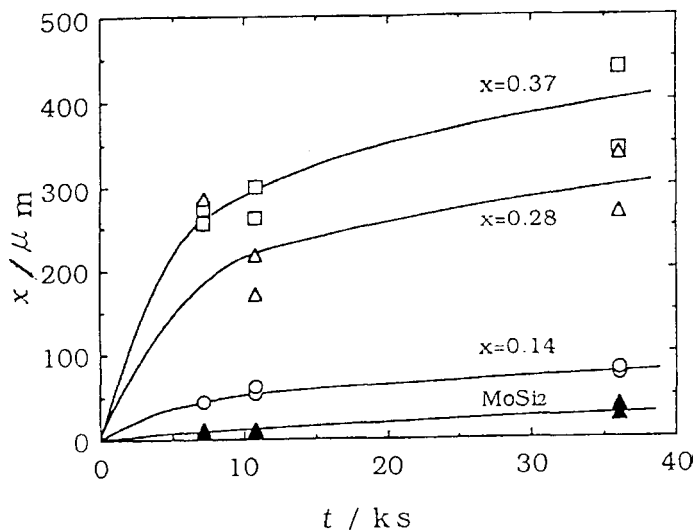


Fig.4 Change in the scale thickness of $\text{Mo}(\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x)_2$ and MoSi_2 at 2048 K.

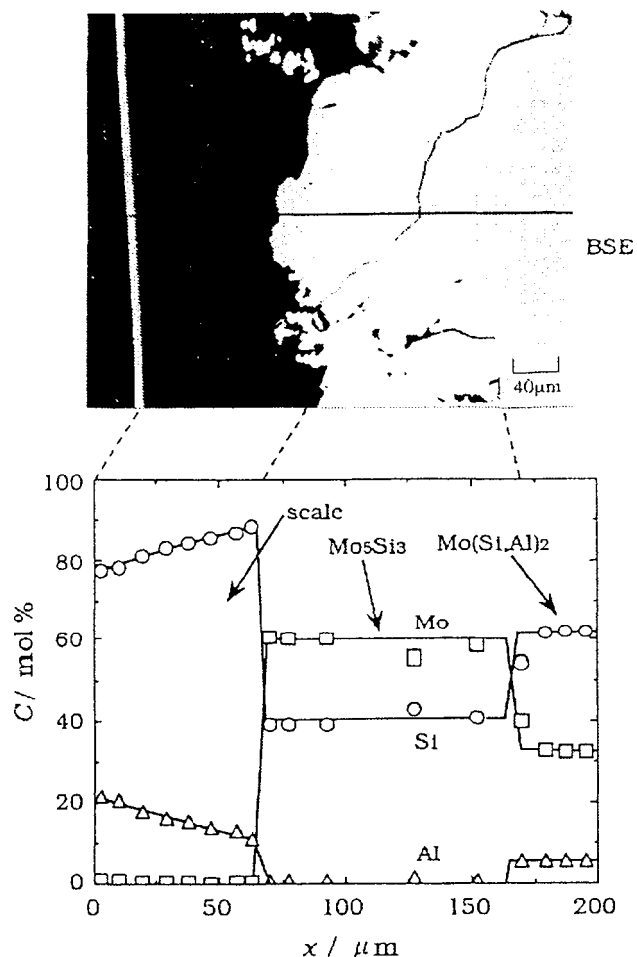


Fig.5 Cross section and composition profiles of $\text{Mo}(\text{Si}_{0.86}\text{Al}_{0.14})_2$ oxidized at 2048 K for 36 ks.

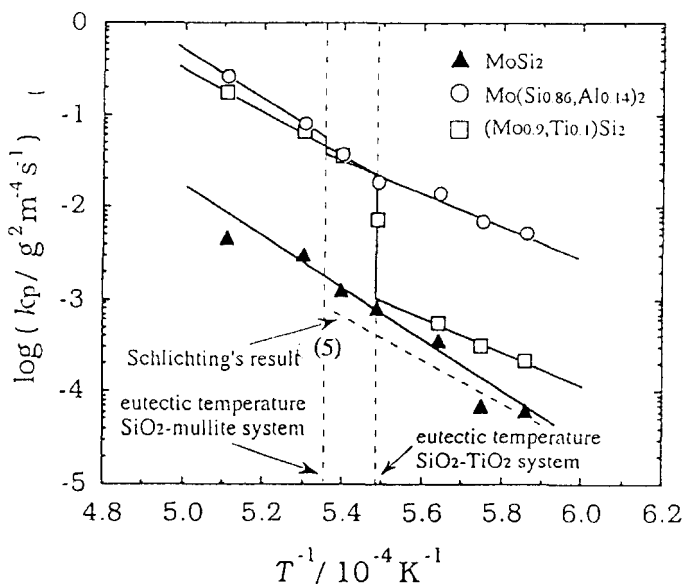


Fig.6 Temperature dependence of the parabolic rate constant.

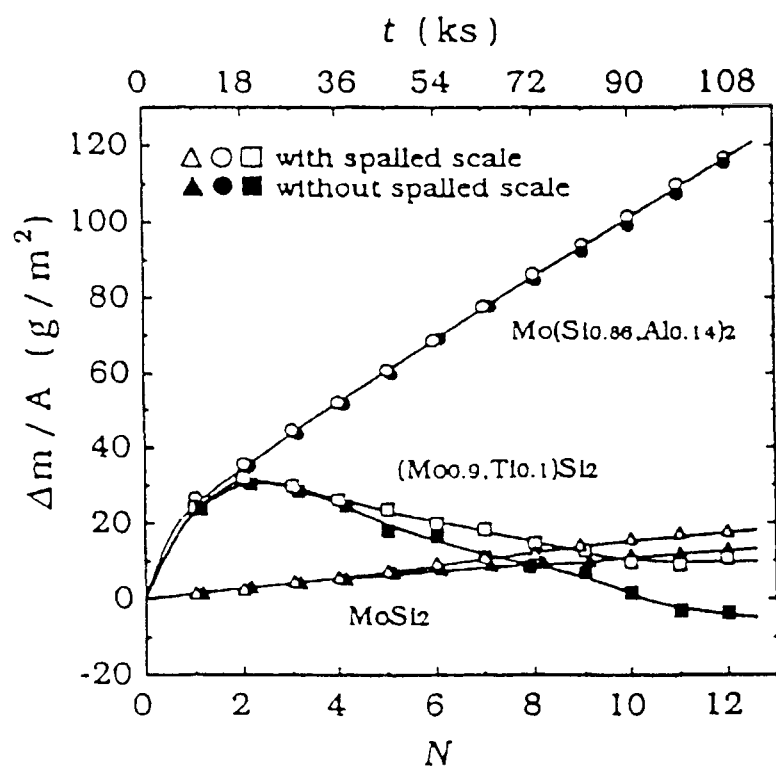


Fig.7 Mass change in the cyclic oxidation between 1900 K and room temperature.

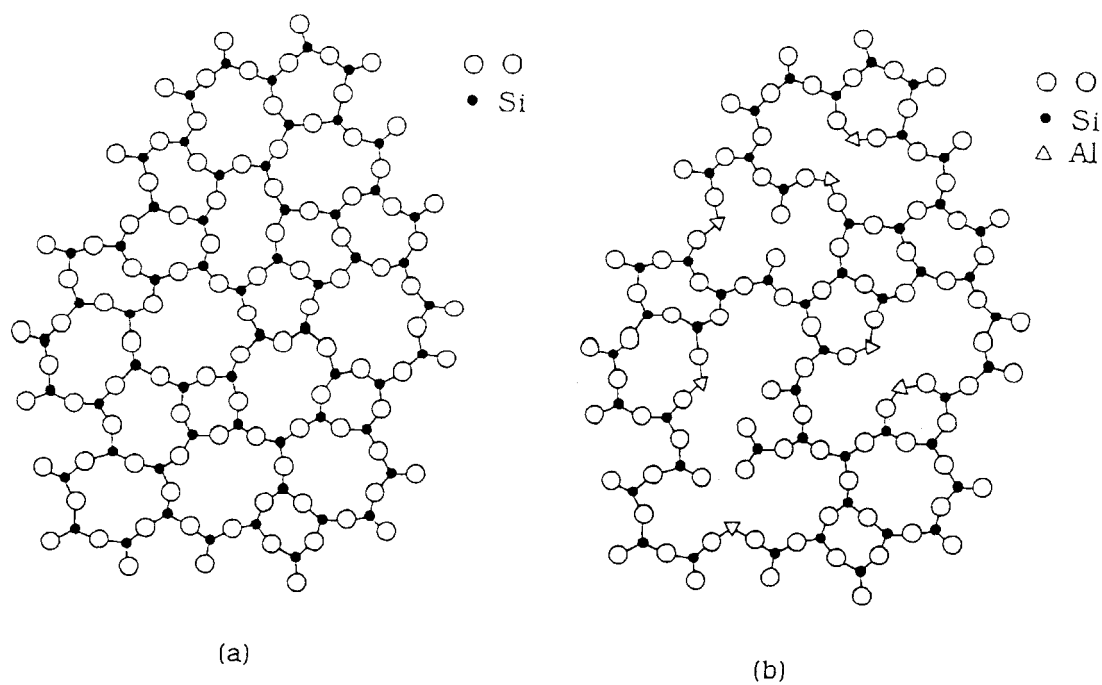


Fig.8 Structure model for the liquid and amorphous SiO_2 .

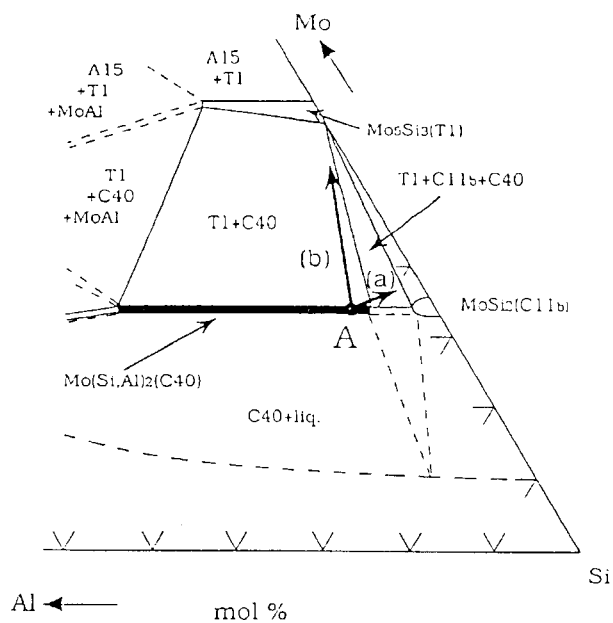


Fig.9 Partial phase diagram of Mo-Si-Al system at 1823 K.

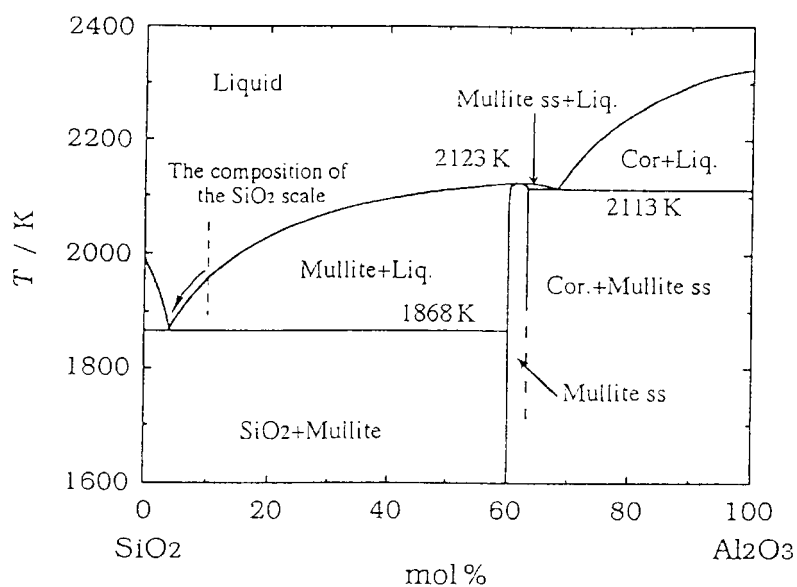


Fig.10 Phase diagram of $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ system ¹⁴⁾.

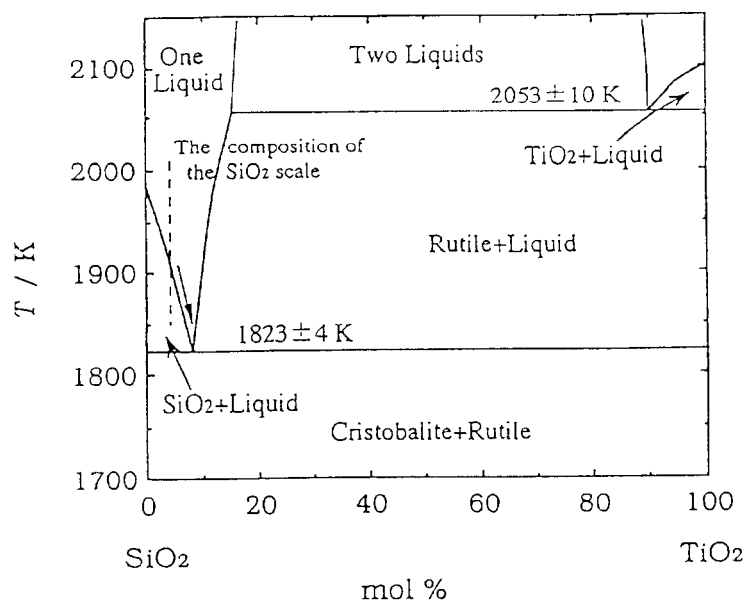


Fig. 11 Phase diagram of $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ system ¹⁶⁾.

N b 基超高温材料の開発

笠間 昭夫、 田中 久男、 西 和也
宮村 紘 、 榊本 弘毅、 田中 良平

(¹ 超高温材料研究所)

花田 修治

(² 東北大学 金属材料研究所)

三島 良直

(東京工業大学 精密工学研究所

現：大学院総合理工学科)

1. はじめに

エネルギー、航空宇宙、鉄鋼業、化学工学等の分野では、超高温の厳しい環境下で長時間使用できる機器部材用構造材の開発に対して大きな期待が寄せられている。特に、地球環境保全や化石燃料資源保護の観点から火力発電の熱効率の向上が求められ、ガスタービンの運転温度の一層の高温化が緊急の課題となっている。しかし、ガスタービン部材に主に用いられているNi基超合金の耐熱温度の向上はほぼ限界に達しており、Ni基超合金を越える耐熱性を有し、長期にわたる信頼性と耐久性を兼ね備えた新たな耐熱材料の開発が必要となってきた。

そこで、¹ 超高温材料研究所では、平成7年度より、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の先導調査⁽¹⁾ ならびに重要地域技術研究開発(通称；地域大プロ)⁽²⁾ として、融点が極めて高く、優れた高温強度特性の資質を備えている高融点金属に着目し、その組成や組織をミクロに制御し、高温強度と靱性の改善を図って信頼性を高めるとともに、その表層に酸化を防止し、ガス腐食に耐えることのできる皮膜を被覆し、耐酸化性と耐食

性を付与して耐久性を向上させることによりNi基超合金に置き換えてガスタービンの一層の高温化に対応できる高融点金属系部材の創製技術の研究開発を押し進めてきた。

本報告では、これまでに得られた成果のうち、主として金属Nbに固溶元素を添加して得られるNb基合金の固溶強化による高温強度の改善結果について述べることにする。

2. 実 験

2.1 実験方法

試料作製には、図1に示す出力26kWの小型アーク式溶解炉を用いた。減圧Ar雰囲気下($\sim 4 \times 10^{-2}$ MPa)での溶解時の試料の酸化を

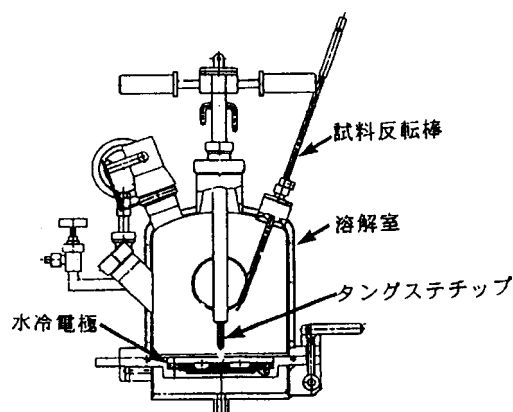


図1. アーク式溶解炉

防止するため、水冷銅ハース内に設置した純度99.99%の金属Tiをゲッターとしてあらかじめ溶解する方法を採用した。溶解の手順を図2に示す。

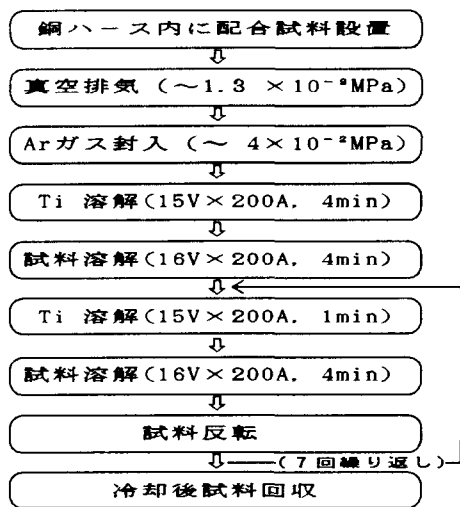


図2．試料アーク溶解手順フロー図

2.2 試 料

添加元素としては、Nbに対して全率固溶し、しかも融点の高いTa，V，MoおよびWの高融点金属を選定した。本実験では表1に示す形状の純度が99.9%以上の金属を使用し、図2に示す手順に従ってNb基合金試料の作製を行った。なお、アーク溶解に使用する試料重量は、予備的に実施した試料の均一

表1．アーク溶解に使用した各金属の形状

金 属	形 状
Nb	粒状（2～5mm）
Ta	粒状（2～5mm）
V	粒状（10～30mesh）
Mo	粒状（1～3mm）
W	粒状（ ～8μm）

性（ガス巻き込みあるいは未溶解部の発生防止）の評価から40gとした。

ところで、本実験では各試料の組成は、あくまで初期配合量に従うものとして、溶解後の組成分析は行っていない。しかし、各試料とも溶解前後での重量変化は、0.1%以下（最大でも0.3%）と非常に小さいため、配合組成で試料組成を代表させても問題ないと言える。

2.3 評価試験

アーク溶解によって得られた試料は、ワイヤー放電加工機によって二分割し、一方を熱処理に、また他方を酸素分析（インパルス炉溶融不活性ガス搬送赤外線吸収法）、ビッカース硬さ、ピクノメータ法による密度測定ならびにX線回折用のサンプルに供した。

熱処理は、Ar雰囲気中にて2073Kの温度で24時間実施した。熱処理によって得られた試料についても、溶解材(As cast材)と同様に酸素分析、硬さ試験等の評価を行うとともに、3×3×6mmの形状に切り出し圧縮試験による高温強度の測定を行った。

圧縮試験は、試料を保持するジグとして炭化ケイ素（SiC）用い、Arガス雰囲気中1773Kの温度で、歪み速度3×10⁻⁴s⁻¹条件において実施した。なお、試験ジグとして使用したSiCと試料との反応はまったく観察されなかった。

3．実験結果および考察

3.1 酸素濃度

図3は、Tiゲッターを用いないでアーク溶解を繰り返した試料と、Tiゲッターを用いた場合の溶解後の試料中酸素分析結果の一部を比較して示したものである。

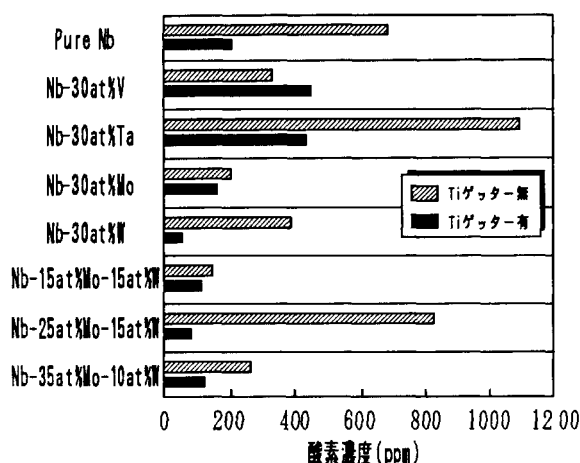


図 3. アーク溶解試料中の酸素濃度

同図から明らかなように、Ti ゲッターを用いる溶解によって、試料中に存在する酸素量を大幅に低減できることがわかった。

3.2 硬 さ

アーク溶解で得られた As cast材の室温での硬さ測定結果の例を図 4 に示す。同図には

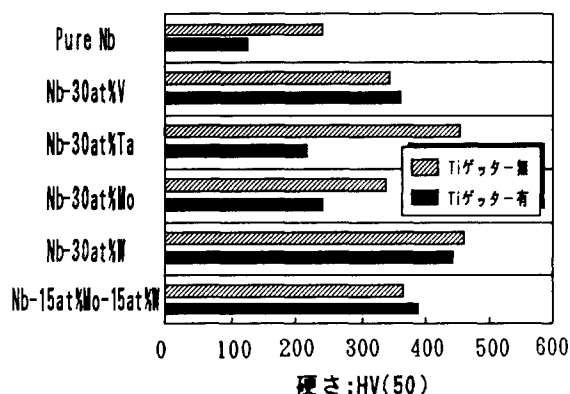


図 4. アーク溶解試料の硬さ測定結果

Ti ゲッターを用いないで得られた試料、すなわち図 3 に図示した酸素量に違いを持つ試料の結果についてもあわせて示されている。ところで、ここで注目すべきことは、純 Nb あるいは Ta, Mo を含む合金では両者の間に著しい相違が見られる点である。試料作製

条件は、Ti ゲッターの有無のみが異なるだけで、それ以外の条件はすべて同一である。にもかかわらず、硬さの値にこれだけの差異が認められたことは、これら合金ではおそらく酸素が硬さ（強度）に対して影響を及ぼしているものと推察される。この点について、本著者の一人である花田ら^{(2), (3)}は、単結晶を用いた室温から 1773 K の温度範囲で行った圧縮変形挙動の研究によって、酸素などの侵入型元素が Ta や Mo を含む Nb 基合金の固溶強化に大きな影響を及ぼすことを明らかにしており、図 4 の結果は、それらとよく対応している。

3.3 密 度

高温材料の開発においては、高温での力学的な特性に加えて密度が重要な因子となる。すなわち、幾ら高温強度に優れていても、非常に重たい材料では実用への適用は難しい。

そのような観点から、本実験で得られた合金の密度を測定し、その結果を図 5 に示す。なお、ここでは、Mo と W を含む Nb 基三元系合金の結果を、純 Nb および代表的な Ni 基超合金 (CMSX-4, CMSX10)⁽⁴⁾ のそれとを比較して図示した。

純 Mo および W の密度は、純 Nb のそれと比べて大きいため、Mo と W の添加によって密度値は増大している。特に、W は非常に重い金属であるためその傾向は強い。しかし、W の添加量が 10 at% 程度であれば、図 5 に示した第三世代の Ni 基超合金として現在開発が進められている CMSX®-10 との比較からも明らかなように、従来材に比べて決して高い密度値とはなっていないことがわかる。

3.4 高温強度

アーク溶解後、2073K で熱処理した試料の

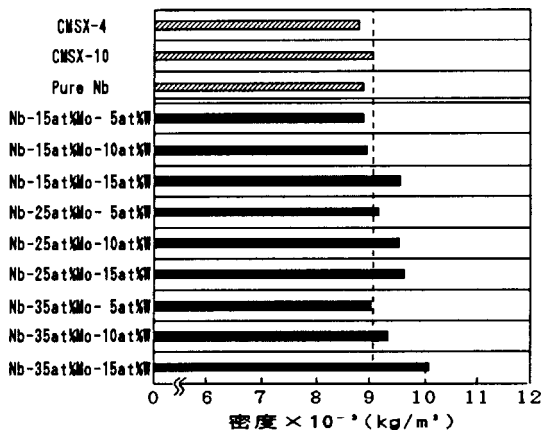


図5. Nb基三元系合金の密度

圧縮試験によって得られたNb基二元系合金の0.2%耐力の値を、添加元素の濃度に対してプロットした結果を図6に示す。また、同図にはX線回折で求められた格子定数の値もあわせて図示した。

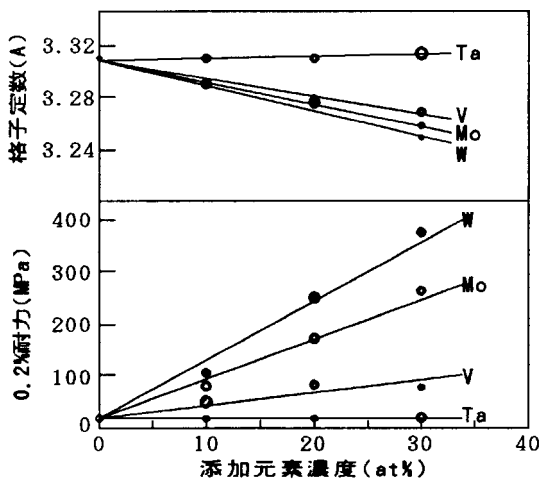


図6. 0.2%耐力に及ぼす添加元素の影響

図6に見られるように、Nbと原子半径が似ているTaでは、固溶による高温強度の改善はほとんど認められない。これに対して、原子半径の異なるMoやWでは0.2%耐力値に著しい向上が見られる。ところで、Nb合金の固溶強化が、添加された元素との原子半径の差によって生ずる歪みが支配的、すなわち

サイズ効果によるものと仮定すると、一番原子半径差の大きいVが最も効果大であることが期待される。しかし、実際には必ずしもそのような傾向とはならず、V, Mo, Wの三者の比較ではむしろ逆転している。これは、サイズ効果に加え、Nbとの親和力に基づく相互作用も歪みに関与し、固溶強化に影響を与えているものと考えられる。今回測定されたX線回折の格子定数の変化では、確かにWが一番大きく、 $W > Mo > V > Ta$ の順で変化し、高温強度の結果とよく対応している。

最後に、本実験で得られたNb基三元系合金の比強度の値を他の高温材料のそれと比較して図7に示す。

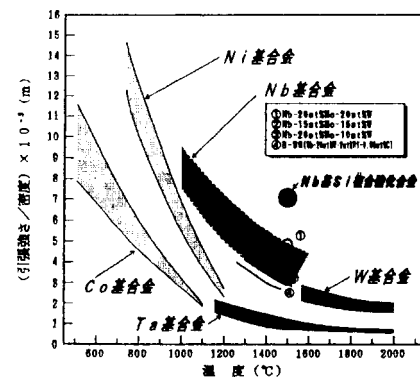


図7. 各種高温材料の比強度の比較

4. 結 言

金属NbにMoやWなどの固溶元素を添加することにより、より高温において、Ni基超合金を越える新しい高温材料開発の可能性を見いだした。

《参考文献》

- (1) 先導調査報告書;NEDO-ITK-9511(1996).
- (2) 地域大プロ成果報告書;NEDO(1997).
- (3) 花田他: 日本金属学会秋期大会(1996).
- (4) G.L.Erickson:The 8th Inter. Sympto. on Superalloys, Proc.,(1996),35.

Al₂O₃/TiC/Ni 系傾斜機能材料の機械的特性

山本雅章* 鎗居俊雄* 田中良平*

(* (株)超高温材料研究所)

宮本欽生** 谷畑公昭***

(**大阪大学接合科学研究所、*** 大阪大学産業科学研究所)

1. はじめに

セラミックスはその化学結合の特長から耐熱性・耐摩耗性・耐食性などに優れた特性を持っている。ただし金属材料と相違して、常温では延性・展性などの性質はほとんど示さず、破壊が脆性的であり、破壊靱性値が低い。セラミックス本来の優れた特性を生かして、各種の用途へ利用するためには、これらの欠点を克服することが必要であり、粒子や繊維などの第2相を添加した複合化による改善が進められている。このような従来の強化法によるセラミックスに対し、近年注目されているセラミック材料として傾斜機能材料材(Functionally Graded Material:FGM)がある。

これは材料の厚さ方向でセラミックスから金属へとなだらかに組成を変化させることにより、熱応力を緩和させる巧みな技法であるが、熱衝撃や熱疲労に対する抵抗性は表面セラミックス層の特性に支配されるため、単純な傾斜組成のみでは熱応力は緩和できてもセラミックスそのものの特性を向上させることにはあまり有効ではない。しかし、例えば「セラミックス／金属／セラミックス」のように熱膨張率の大きな金属を熱膨張率の小さなセラミックスではさみ、対称型組成傾斜材料とすることで、外層と内層の熱膨張率の差

を利用して、外層側に圧縮応力を誘起させ、表面セラミックス層を強化することが可能となる。このような方法を用いればセラミックスの本来の特性である耐熱性を維持したまま硬度・靱性・強度などの特性を同時に向上させることが可能となる。この対称型組成傾斜により材料を強化するという新しい概念に、従来の硬質粒子を添加して材料を強化する方法を組み合わせることで、さらに別の機能を向上させた材料を創製することも期待できる。

2. 実験方法

本研究では対称型の組成傾斜材料（以下 FGMと略記する）として、Al₂O₃/TiC/Ni/TiC/Al₂O₃系を基本にし、表面層の Al₂O₃中に低熱膨張率で、高硬度・高靱性が期待できるWC-Co系の粒子を添加したAl₂O₃-WC-Co/TiC/Ni/TiC/Al₂O₃-WC-Co系と、さらに耐摩耗性が期待できる超硬質粒子であるSiCを添加して、Al₂O₃-SiC/TiC/Ni/TiC/Al₂O₃-SiC系材料を準備した。傾斜組成構造を持つ素材の創製に当たってはSHS/HIPプロセスを適用した。この方法は、燃焼合成(Self-Propagating High Temperature Synthesis, SHS)と高圧窒素中

での熱間等方加圧成形(Hot Isostatic Press HIP)を組み合わせた高温高速の焼結プロセスであり、金属Siと窒素との反応熱を利用してセラミックスや金属を粉末から瞬時に半熔融状態にして緻密化することが可能である¹⁾。通常の焼結方法では焼結が不可能な溶融点が著しく異なる不均質材料を焼結する場合に極めて有効である。図1にSHS/HIPプロセスの模式図を示す。本実験で用いた原料は市販の Al_2O_3 、WC-Co、TiC、Ni、SiCおよび Mo_2C である。 Mo_2C はTiCの粒成長抑制と炭素の析出防止用の助剤である。各原料粉末を所定量秤量し、湿式混合した後、5層又は7層の対称型構造に積層し、金型成形を行い、CIPで緻密化した。CIP後の成形体寸法はほぼ $36mm\phi \times 9mm$ tである。この成形体をhBN粉末を介してパイレックス製のガラスカプセル中に封入し、上述のSHS/HIPプロセスにより焼結させる。焼結後の成形体寸法は $30mm\phi \times 6mm$ tにまで収縮し、このとき表面セラミックス層に圧縮応力が誘起される。このような方法で創製した素材について透過型電子顕微鏡(TEM)による微構造観察、X線による残留応力測定($\sin^2 \phi - 2\theta$ 法)²⁾、有限要素法による熱応力解析、曲げ強さ、破壊靱性値(IF法)、ビッカース硬さなどの力学特性および往復動摩擦試験による摩擦・摩耗特性の評価を行った。

3. 結果と考察

3.1 微構造観察

TEMを用いて対称型FGMの表面 Al_2O_3 -WC-Co層の断面微細組織を観察し、エネルギー分散型元素分析法(EDX)を用いて組成分析を行い、マトリックスの Al_2O_3 とWCおよびCoの界面微構造について調査を行った。TEM観察及びEDX分析の結果から、 Al_2O_3 、WCおよびCoの

間で原子の相互拡散は観察されなかった。また各粒界には隙間が無く、表面層は十分に緻密化していることが明らかになった。図2にそれぞれの粒子のTEM写真とEDXによる分析結果を示す。

3.2 熱応力解析

創製したFGMについて、X線回折による残留応力の解析と有限要素法を用いた内部応力の解析を行い、両者を比較した。X線による解析では、対称型組成傾斜構造を持つ試料の表面中央部での Al_2O_3 マトリックス・WC粒子それぞれについて適当な回折ピークによる格子定数の値を求め、 Al_2O_3 とWCそれぞれのヤング率とポアソン比から残留応力を算出した。WC粒子についての残留圧縮応力はWC-Coの添加量に応じて増加する。図3に Al_2O_3 の回折ピークから算出した7層FGMの残留応力とWC-Co添加量との関係を示した。

一方、有限要素法による解析では、対称型の傾斜構造を単純化し、対称型3層構造の模型を想定して応力解析を行った。表面層の構成要素である Al_2O_3 とWC-Coが均一に分布して熱膨張等の物理定数が体積分率による平均値で表されるような表面を持つ系と仮定し、定数として熱膨張率・ヤング率・ポアソン比の既存データを用い、温度差を $1000^\circ C$ として、弾性モデルにより計算を行った。その結果、相対的に表面層の厚さが減少すると残留圧縮応力は大きくなり、WC-Coの添加量が増加すると同様に大きくなる。図4に試料全厚に対する表面層の厚さの比と残留応力の関係をWC-Co粒子の添加量ごとに示した。有限要素法による熱応力解析は、力学特性の実測から得られた値と絶対値において20~30%程度相違するものの、全体的な傾向はよく一致し、ま

た有限要素法による熱応力解析は本 FGM の設計に有効であることを見いだした。

3.3 力学特性の評価

FGM 試料表面の中央部の X 線回折により求めた表面層の残留応力、ビッカース硬さ、破壊靱性および曲げ強さの結果を SHS/HIP で

作製した単体 $Al_{20}Si_{80}$ のそれと比較して表 1 に示した。 $Al_{20}Si_{80}/TiC/Ni$ 系 FGM の残留応力は $-220MPa$ であり、有限要素法による応力解析の値である $-200MPa$ とほぼ一致した。しかし $Al_{20}Si_{80}-SiC/TiC/Ni$ 系 FGM では $Al_{20}Si_{80}$ のピークから求めた残留応力が $-540MPa$ 、 SiC のピークから求めた残留応力が $-670MPa$ となり、 $Al_{20}Si_{80}-WC-Co/TiC/Ni$ 系 FGM に比較して大きくなった。

これは SiC 添加が表面層の熱膨張率の低下を招き、中心層との相対的な熱膨張率差を拡大させ、表面層の残留圧縮応力を増大させたことによるものと考えられる。全体としては SiC 添加による残留応力の増加により硬さ、靱性、曲げ強さなどが大きく増加している。

また $Al_{20}Si_{80}-WC-Co/TiC/Ni$ 系 FGM では $Al_{20}Si_{80}$ のピークから求めた残留応力が $-490MPa$ 、 WC のピークから求めた残留応力が $-460MPa$ とやはり

$Al_{20}Si_{80}/TiC/Ni$ 系 FGM に比較して大きくなった。ただし表面セラミックス層に $WC-Co$ を添加した場合は、添加量が増加するに従い硬さが減少した。しかも Co 含有量の多い試料ほど減少が大きいため、この $WC-Co$ 粒子を添加した FGM の硬さは応力よりも Co 含有量との相関が大きいものと推測された。また硬さは減少するものの破壊靱性は大きく増加する。さらに $WC-Co$ 添加量の増加に従い靱性も増加していくが、その添加量が $20vol\%$ に達する付近で靱性値は飽和する。図 5 に $WC-Co$ 粒子の添加量と硬さおよび靱性値との関係を示す。

表面に圧子を打ち込んで発生させたき裂先端近傍の観察から、 $Al_{20}Si_{80}$ マトリックス中に存在する $WC-Co$ の島状の粒子はき裂の進展を偏らせず、非常に興味のある物性である。そこで工業技術院機械技術研究所基礎技術部トライボロジー研究室に依頼し、 $Al_{20}Si_{80}/TiC/Ni$ 、 $Al_{20}Si_{80}-SiC/TiC/Ni$ 、 $Al_{20}Si_{80}-WC-Co/TiC/Ni$ の 3 種類の FGM について市販の緻密質 $Al_{20}Si_{80}$ を比較試料とし、別の $Al_{20}Si_{80}$ ボールを用いるボール・オン・ディスク式の往復動摩擦・摩耗試験を実施した。図 6 に各試料の室温における摩擦係数を比較した⁴⁾。表面に $WC-Co$ を分散した試料の摩擦係数が最も小さく、トライボマテリアルとしてかなり有望であることが見いだされた。ただし、高温においては表面層の WC 粒子が酸化されて変質を起こすおそれがあることから、何らかの対策ないしは添加粒子の変更などが必要と考えられた。また

3.4 摩擦・摩耗特性の評価

表面に圧縮応力を残留させた FGM 試料の摩擦・摩耗特性の測定はほとんど行われておらず、非常に興味のある物性である。そこで工業技術院機械技術研究所基礎技術部トライボロジー研究室に依頼し、 $Al_{20}Si_{80}/TiC/Ni$ 、 $Al_{20}Si_{80}-SiC/TiC/Ni$ 、 $Al_{20}Si_{80}-WC-Co/TiC/Ni$ の 3 種類の FGM について市販の緻密質 $Al_{20}Si_{80}$ を比較試料とし、別の $Al_{20}Si_{80}$ ボールを用いるボール・オン・ディスク式の往復動摩擦・摩耗試験を実施した。図 6 に各試料の室温における摩擦係数を比較した⁴⁾。表面に $WC-Co$ を分散した試料の摩擦係数が最も小さく、トライボマテリアルとしてかなり有望であることが見いだされた。ただし、高温においては表面層の WC 粒子が酸化されて変質を起こすおそれがあることから、何らかの対策ないしは添加粒子の変更などが必要と考えられた。また

SiC を分散した試料の摩擦係数はやや大きいが、摩耗量は僅かであり、かつ相手材の摩耗も少なく、耐摩耗材料として望ましい性質を保有していることが確認された。これらの結果から、表面層のセラミックスで耐摩耗性を維持させつつ、固体潤滑性のある粒子を添加することで表面における摩擦係数を低減させることが可能であれば、トライボマテリアルとして有望な材料が開発できると予想された。

4. むすび

表面セラミックス層への圧縮応力の付加による強化と、硬質粒子添加による強化を組み合わせることで、良好な力学特性と耐摩耗性を併せ持つ材料が開発できる可能性を示した。今後は得られた成果をさらに発展させ、

表面セラミックス層の材質、添加粒子の特性などを考慮して選択することで材料の摩擦・摩耗特性を制御し、トライボマテリアルとしての各種用途に適合した機能を持つ材料の開発を推進していきたい。

参考文献

- 1) Z. Li, K. Tanihata and Y. Miyamoto: Proc. 3rd Int. Symp. on Structural and Functional Gradient Materials, Lausanne, (1995) 109-114.
- 2) 日本材料学会編: "X線応力測定法", 養賢堂(1981) 54-67.
- 3) K. Niihara, R. Morena and D. P. H. Hasselman: J. Am. Ceram. Soc., 65, C116, (1982)
- 4) 宮本欽生、梅田一徳ほか、日本金属学会1997年秋期大会にて発表予定

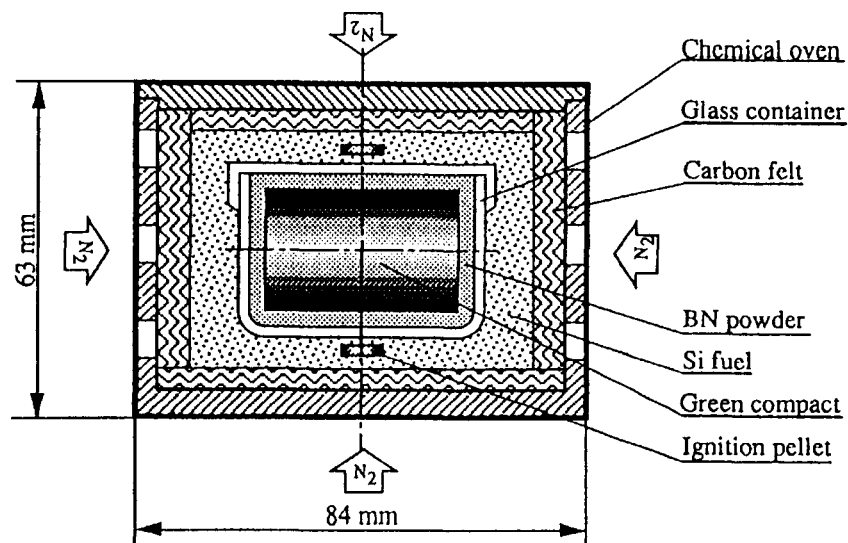


図1. SHS/HIP プロセス模式図

表1. SHS/HIP法により作製した各試料の特性の比較

	残留応力 (MPa)			ビッカース硬さ	破壊靱性 ($\text{MPa m}^{-1/2}$)	曲げ強さ (MPa)
	Al_2O_3	SiC	WC			
Al_2O_3	0	—	—	1800	3.7	400
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}/\text{Ni}$	-220	—	—	2000	6.7	900
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}/\text{TiC}/\text{Ni}$	-540	-670	—	2200	8.7	1200
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-WC-Co}/\text{TiC}/\text{Ni}$	-490	—	-460	1900	9.5	980

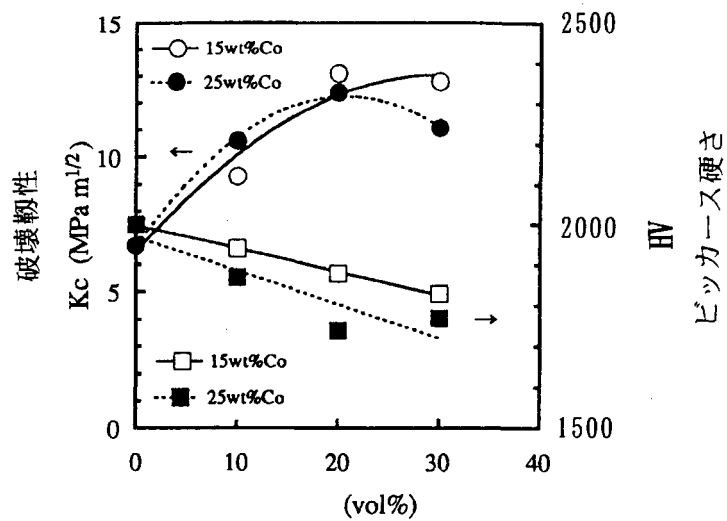


図 5. WC-Co 粒子の添加量と破壊靱性 K_c およびビッカース硬さHVの関係

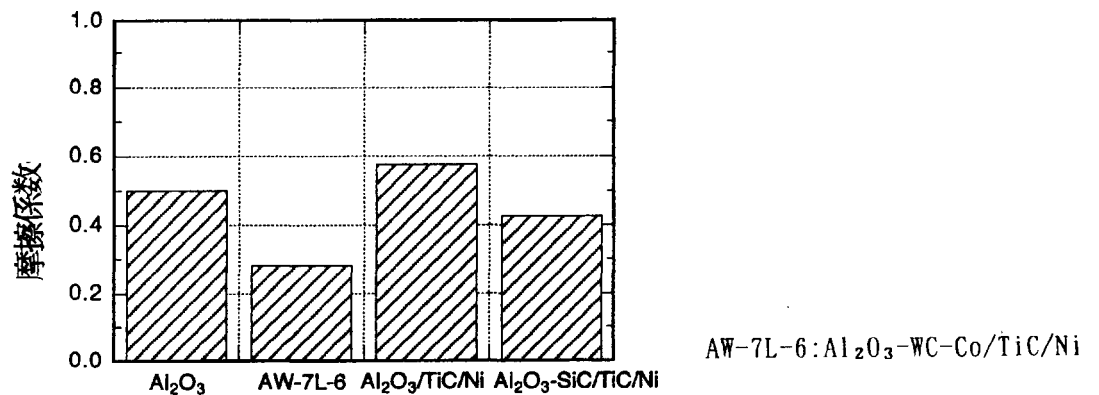


図 6. 各FGM と比較材料 Al_2O_3 の室温における摩擦係数の比較

C_xBE法によるエピタキシャル結晶成長の制御

長岡技術科学大学

斎藤 秀俊*

【概 要】

多元素系酸化物薄膜の新しい単結晶膜育成法として、コンプレックスビーム（錯体線）エピタキシー (CxBE) 法を開発している。本法の最大の特徴はエチレンジアミン四酢酸錯体 (edta) 等の金属錯体を減圧酸素雰囲気中でエキシマレーザー照射により蒸発させることである。蒸発した金属錯体は薄膜成長用単結晶基板上で分解し、単結晶の原子配列通りに含有している金属原子等を配列する。このようなエピタキシー過程を利用することで、金属比の制御を行ないながら原子レベルで平坦な多元素系単結晶薄膜を作製することを目標とする。

1. 緒言

多元素酸化物膜を作製する方法のひとつにレーザー堆積法が知られている。研究グループによってターゲットの選択やレーザー波長が異なるものの、基本はレーザー照射することで目的とする酸化物の組成をもつターゲットを蒸発し、蒸発した物質により基板上に膜を形成することで一致している。単なる膜の作製を行なうだけであれば、目的の酸化物を焼結したターゲットを準備し、これを数torr程度の酸素雰囲気中で適当な条件でレーザー蒸発させればよい。酸化物保護膜や強誘電体膜として使用するならこの程度の環境で作製された膜で十分である。ところが将来、多元素酸化物膜を光エレクトロニクスを代表とする領域でデバイス化するとなると話は変わってくる。例えば酸化物積層型デバイスに話を限定すると、ターゲット組成と膜組成の間のずれやターゲットで発生した数 μm 程度の粒

子が直接基板に堆積するといった問題が無視できなくなる。

本研究の特徴は、膜の組成制御性向上と膜表面での粒子発生抑制を目的としてターゲットにedta錯体を用いたことである。edtaは金属と1:1で反応し安定なキレートを形成する。金属錯体の性質は含有する金属の種類によって大きく変化することが少ない。したがって、これらを目的物質の金属組成比通りに混合しレーザー照射により蒸発させれば、ほぼ同じ確率で基板方向へ蒸発することが十分期待できる。これが膜の組成制御性向上と膜表面での粒子発生抑制を行なうための本研究の特徴である。

2. 実験方法

2. 1 edta 錯体ターゲットの作製

あらかじめ作製されたY、Ba ならびにCu-edta 錯体の乾燥粉末をオープニング50 μm の

*e-mail; hts@nagaokaut.ac.jp

home page; <http://hts.chem.nagaokaut.ac.jp>

メッシュに通し、粒径を均一に揃える。次に量論比がY:Ba:Cu=1:2:3 になるように各錯体を混合し、再度オープニング50 μ mのメッシュに通す。これをターゲットにするために、まず20kg/cm²で一軸成形し、さらに1000kg/cm²で冷間等方加圧(CIP)成形した。ターゲットの形状は直径10 mm および高さ5 mmの円筒状ペレットである。

2. 2 膜の作製

膜の作製装置は図1に示すように基板加熱台、ターゲット支持台、酸素導入口およびレーザー導入用石英窓を備えた真空チャンバーである。ターゲットおよび基板をそれぞれ装着後、油回転ポンプで10⁻² torr まで引く。YSZ 多結晶あるいはSrTiO₃単結晶基板を所定の温度まで加熱し、酸素を所定の圧力まで導入してその後KrF エキシマレーザー（波長248 nm）をターゲットに照射し蒸発した原料を基板上に堆積させる。代表的な膜の作製条件を表1に示す。

2. 3 膜の評価

得られた試料について、CuK α 線によるX線回折（ $\theta - 2\theta$ 法、ロッキングカーブ法、 ϕ スキャン変法）を利用した結晶構造解析、走査型電子顕微鏡法（SEM）、原子間力顕微鏡法（AFM）による表面形態観察、オージェ電子分光法による構成元素分析および誘導結合プラズマ（ICP）微量元素定量分析法による金属比の定量を行なった。このうちICP 分析を行なうためにはあらかじめ定量分析のための検量線を作製し、また試料を溶液にしなければならない。まず購入したY、Ba、Cu の標準溶液を1N-HNO₃で1 ppm および10 ppmに希釈する。これを用いてICP の検量線を作製する。次に膜試料を1N-HNO₃ 20mlで溶かす。膜はすぐ溶解するが一晩そのまま放置する。その後試料溶液をICP 分析装置にかけ、得られたイオン濃度から試料中の金属比を算出する。

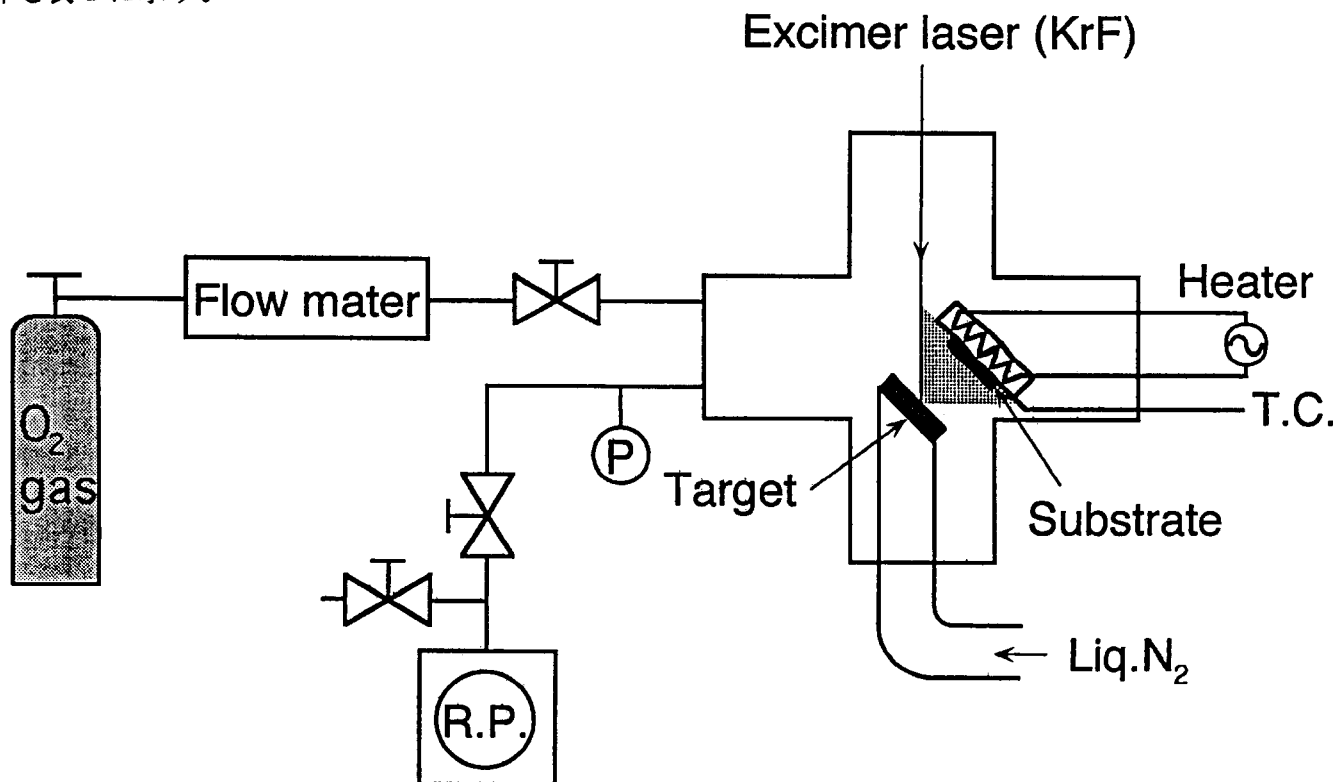


Fig. 1. Schematic diagram of deposition apparatus.

3. 結果と考察

3. 1 金属組成制御性

レーザーパワーおよびターゲット-基板間距離を変化して作製した膜のY:Ba:Cu 組成比を図2に示すように求めた。ターゲット-基板間距離が20 mm でBaの組成比はほぼ2であったのがそれ以上の距離で急激に組成比が低下する。それに対しCuのそれは30 mm まではほぼ3であったのに、それ以上で減少することがわかった。いずれにしてもターゲット組成の基板への転写性を保つのであれば、ターゲット-基板間距離はできるだけ近付けたほうがよいことがわかった。この傾向はチャンバー内酸素圧を上昇したときにも得られた。すなわち膜の組成比の目的組成からのずれは超伝導バルクをターゲットとするレーザー堆積法で報告されているように、チャンバー内での蒸発錯体の自由行程に依存することが十分考えられる。なおオージェ電子分光法の結果、膜表面および内部に検出限界以上の炭素や窒素は含まれておらず、原料は十分分解していることがわかった。

Table 1 Deposition conditions

Laser	KrF excimer laser ($\lambda = 248$ nm)
Power density	0.5-5.0 J/cm ²
Repititation	1-10 Hz
Substrate	YSZ, SrTiO ₃ (100)
Substrate temp.	700-800 °C
P(O ₂)	1.3-1.4 torr
Target-substrate distance	20-50 mm
Deposition duration	5-15 min

3. 2 単結晶 SrTiO₃(100)基板上

YSZ 基板およびSrTiO₃(100) 基板上にYBCO-123相を得た。両方の基板上に基板温度800 °Cで作製された試料からは、正方晶YBCO-123相に帰属できる回折線が得られた。これらはすべて(00c) に指数づけできることから、c 配向膜であることがわかった。図3に(005) 反射についてロッキングカーブの測定を行なった結果を示す。半値幅はYSZ 基板上で大きく SrTiO₃(100)基板上で狭く、0.5°であることがわかる。これは後に述べるように、SrTiO₃(100) 基板上では膜がエピタキシャル成長するため、結晶のc 軸配向性があがったためである。しかしながら、他の研究者らによる SrTiO₃(100)基板上の(005) 反射の半値幅は0.3°前後であり本研究で得られた膜の配向性はかならずしも良好とは言えない。次にφ スキャン変法で面内配向性を確認した。φ スキャン変法では、c 軸配向膜を[001] 方向にしたまま2θを(108) のブラッグ反射条件を満たす68.45°にあわせθを10°-60° の間で変化

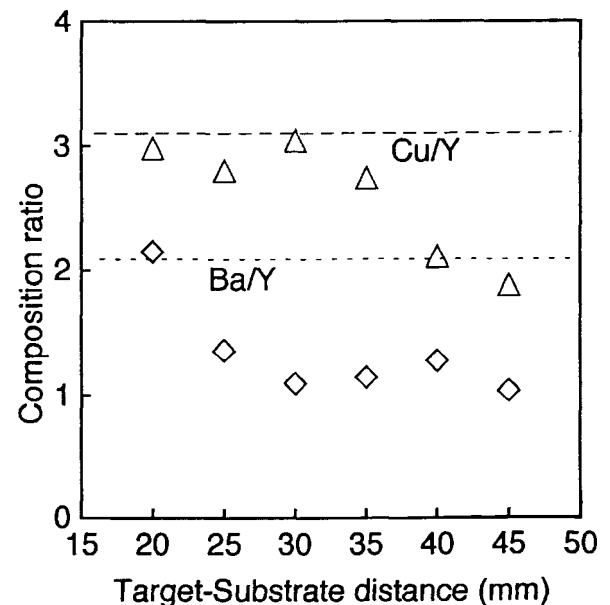


Fig. 2. Compositional analysis of Y-Ba-Cu-O films formed by laser deposition technique.

する。このとき[001]軸と[108]あるいは $[\bar{1}08]$ 軸は $\pm 20.79^\circ$ 傾いているので $\theta = 13.41^\circ$ と 55.01° に(108)回折が得られる。ここでもし試料が面内配向をしていれば、試料を面内回転したときに特定の回転角 ϕ でのみ(108)反射が得られるはずである。SrTiO₃(100)基板上の試料からは図4に示すように、 $\phi = 0^\circ$ と $\phi = 90^\circ$ のときに試料から得られた(108)回折は $\theta = 13.41^\circ$ と 55.01° で鋭いピークとして観測された。他の ϕ ではわずかにピークが観測されるだけであることから、面内配向は生じていることがわかる。 $\phi = 0^\circ$ と $\phi = 90^\circ$ では同じくSrTiO₃(100)基板の(h00)または(0h0)の回折も得られることからSrTiO₃(100)基板上の試料の面内方向の結晶軸方位関係は

SrTiO₃(100)//YBCO(100)および

SrTiO₃(010)//YBCO(010)

となることがわかる。すなわちSrTiO₃(100)基板上の膜はエピタキシャル成長したと結論できる。

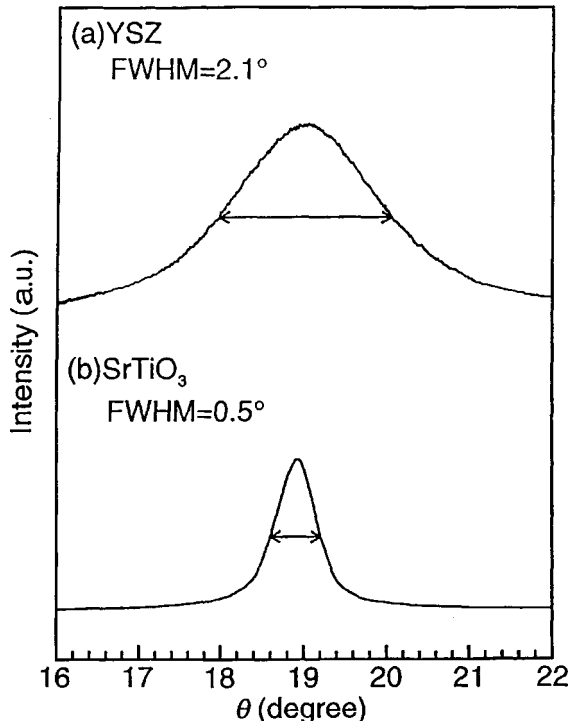


Fig. 3. Rocking curves of (005) reflection of YBCO films grown on (a)YSZ and (b)SrTiO₃ substrates.

4. まとめ

エキシマレーザー支援によりedta錯体より多元素酸化物膜を作製することを目的としてYBCO-123相膜を作製した。

- 1) 試料中の金属比はターゲット-基板間距離を適切に保てば、ターゲット組成をよく転写することがわかった。
- 2) 基板温度 800℃以上でYBCO-123相(正方晶)の結晶が合成できることが明らかになった。このとき基板にSrTiO₃(100)単結晶基板を用いると、YBCO-123相は

SrTiO₃(001)//YBCO(001)

SrTiO₃(100)//YBCO(100)

SrTiO₃(010)//YBCO(010)

の関係でエピタキシャル成長することもわかった。

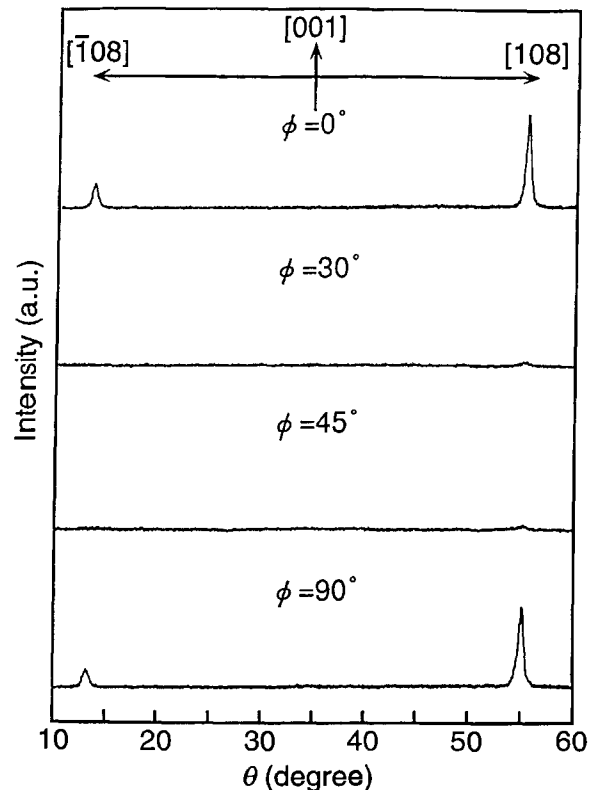


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of (108) reflection of YBCO films grown on SrTiO₃(100) substrate.

レーザー複合溶射法による金属間化合物皮膜の作製と特性

NEDO産業技術研究員（レーザー応用工学研究所） 平賀 仁
レーザー応用工学研究所 井上 尚志
大阪大学溶接科学研究所 松縄 朗
機械技術研究所 志村 洋文

1. 緒言

レーザーはコヒーレントで高パワー密度の電磁波であり、また使用雰囲気を選ばないため加工や計測分野などで幅広く使用されている。表面改質の分野では、レーザーを必要な部位だけ照射する部分焼き入れなどに利用されており、それ以外にも応用範囲が広がっている。また計測分野においても、その変位や速度などの物理量をはじめとして、多種の計測が行われている。

焼き入れのように母材組織を変化させて機能を付与する方法では、改質層の特性は母材の基本物性に依存するため、Ti 合金では強化が困難であるが、全く別の特性を持った材料のコーティングでは、原則的に制限がない。我々は Ti 合金基材に耐エロージョン特性を付与するため、レーザー複合溶射法(Laser Plasma Hybrid Spraying: LPHS)による NiTi 金属間化合物皮膜のコーティング法について研究している。NiTi を皮膜材料として選んだのは、形状記憶効果や超弾性特性だけでなく、さらにその特性と関連して非常に高い耐キャビテーションエロージョン特性を持つことが近年報告されているからである¹⁻²⁾。レーザー複合溶射法は減圧プラズマ溶射装置に高出力レーザー照射系を組み合わせた方法であり

- ①レーザーにより溶射材料を再溶融して皮膜を緻密化させることができ、さらに母材と溶射材料の反応を促進させ密着性の向上を図ることができる。
- ②溶射材料同士を反応させ、原料とは異なった化合物を作ることが可能である。

③溶射とレーザー照射を同時に行うため皮膜の傾斜化を行うことが可能である。

などの特徴を有している³⁾。そのため本方法は、利用しやすい純金属粉末から、緻密な NiTi 金属間化合物を合成し皮膜として利用するには有効と考えられる。

また本装置の構成の1つである減圧プラズマ溶射(Vacuum Plasma Spraying :VPS) は半熔融状態の粒子を高速で基板に衝突させ扁平した粒子を堆積させて皮膜を作製させるものである。その粒子の速度や密度分布を計測し、成膜条件にフィードバックすることでさらに高機能化を進められる。

本報告ではこのレーザー複合溶射法により優れた NiTi 皮膜を作製し、その構造とエロージョン特性について調べた結果を述べる。さらにレーザードップラー速度計測装置を用いて溶射粉末の速度などの挙動を計測し、粉末供給条件が粉末速度および粉末分布に及ぼす影響を調査した結果等について述べる。

2. 実験方法

2-1 レーザー複合溶射

本研究ではチャンバー側面に 5 kW-CO₂ レーザーの導入フランジをもうけた大型の減圧溶射装置を使用した。溶射条件はプラズマ溶射条件とレーザー照射条件に分けられるが、予めプラズマ溶射単独での最適条件を見つけておき、その条件でプラズマ溶射と同時にレーザー膜面に対して照射することで実験を行った。CO₂ レーザー照射とプラズマ溶射の照射位置関係を図 1 に示す。プラズマ

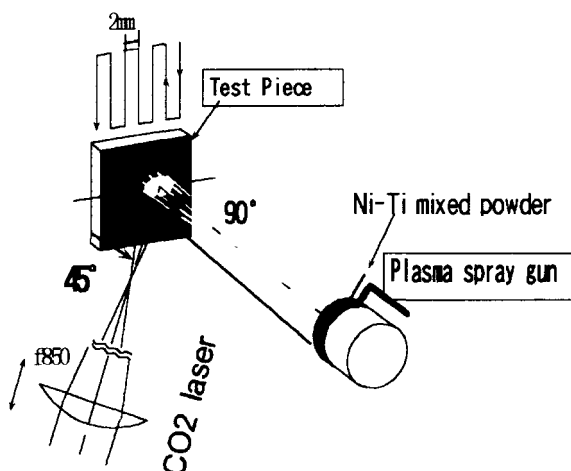


図1 試料に対するレーザーおよび溶射ガンの位置関係

溶射は図のように試料の真正面から行い、CO₂ レーザーの照射方向は基板に対して45度水平方向からとした。基板全体を均一に溶射するため、試料は図に示したようにピッチ2mmで移動し、12回積層させて300 μm程度の膜厚を得た。また皮膜組織は単位面積に照射されるレーザーパワーと密接な相関関係があると予想される。そこでデフォーカスを変えて試料位置のビーム径を変化させ、照射パワー密度の影響を調べた。表1に溶射条件を示す。

表1 レーザー複合溶射条件

Ambient pressure	6.6 × 10 ³ Pa (50 Torr)
Arc current	750 A
Arc gas (Ar)	500 × 10 ⁻⁶ m ³ /s (30 l/min)
Secondary gas (He)	166 × 10 ⁻⁶ m ³ /s (10 l/min)
Powder feeding rate	5 g/min
Spray distance	250 mm
Laser power	3kW
Beam diameter	2.8~10mm
Power Density	1.1~6.4 × 10 ⁴ W/cm ²
Scanning speed	200 mm/s
Feed interval	2 mm

基板材料に Ti6 Al4 V を用い、また溶射粉末は Ni を原子比で全体の 45~63 % に単純混合した粉末を用い、粉末中の Ti と Ni 比と生成相の関係を調べた。また照射パワー密度は 0 (プラズマ溶射のみ: VPS) 、1.1 ~ 6.4 × 10⁴ W/cm² の間で変化させて行った。

作製した皮膜は顕微鏡観察やX線回折による構造解析を行い、またエロージョン特性の評価は対向式キャビテーションエロージョン試験装置 (周波数: 19kHz、振幅: 30 μm、試験時間: 40 時間) を用いて、皮膜と基板のエロージョン損傷量を比較することで行った。

2-2 溶射粉末速度評価

レーザードップラー速度計 (Laser Doppler Velocimeter : LDV) は、高速に動く粒子に2本のコヒーレントな集光ビームを干渉させ、その散乱光の強度変化の時間間隔から速度を求める方法である。光源には CW-Ar レーザー (514.5nm) を用い、2本のシングルモード偏波面保存ファイバーを使って集光・受光レンズユニットまで導いて、チャンバーの上方に設置した観測窓を通して粉末流に集光する。またこの場合チャンバーが大きいので、長焦点レンズ (F=1200mm) を用いた。

また信号光は同軸上のマルチモードファイバーを通じて受光し、専用の高速フーリエ変換 (FFT) 装置で周波数解析から速度を計算し、溶射条件と、速度や密度分布を調べた。

3. 成膜実験および評価

3-1 皮膜作製

溶射前の原料は Ni と Ti の純金属混合粉末であり、皮膜となる過程で金属間化合物となる必要がある。そこでレーザー照射の効果を確認するため、レーザー複合溶射 (LPHS) で作製した皮膜と、レーザーを照射せずに作製した皮膜 (減圧プラズマ溶射) の構造を比較した。図2にそれぞれの界面近傍の SEM 写真と、Ti および Ni の特性X線像を示す。LPHS の場合にはレーザー照射によって Ni と Ti とが合金化するために、それぞれが皮膜内で一様に拡散し合金化している。それに対して VPS の場合には Ti と Ni の粒子は扁平して

関関係を示した。一般的にエロージョン特性を比較する場合には、体積損傷で評価する。ここで Ne: 耐エロージョン抵抗 (Normalized Erosion Resistance) は基板材料の Ti6Al4V の体積損傷量を基準として被試験材料の体積損傷量を表し、値が大きいほど高い耐エロージョン性を示している。これから溶射粉末中の Ni 比を 55 および 62at% として、また照射パワー密度が $4.8 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$ で作製した皮膜で、最大のエロージョン抵抗である $\text{Ne} \approx 80$ 、すなわち Ti6Al4V に対して $1/80$ の体積損傷量となることが分かる。またこの図から照射レーザーのパワー密度や粉末中 Ni 比の両方ともエロージョン特性とは高い相関関係を示していることが分かる。これは図 3 に示したように、皮膜組織の構造は照射レーザーパワー密度に依存し、また原料の Ni 比によっても生成する構造が変化するためと考えられる。

これらの材料の硬さとエロージョン抵抗の相関関係を図 6 に示す。通常バルク金属では硬さの 2 ～ 2.5 乗に比例すると言われており⁴⁾、Ni や Ti や Ti6Al4V などはその線上にある。しかし作製した NiTi 皮膜材料の硬さは平均して Hv300～500 であるが、耐エロージョン抵抗が大きく、この線

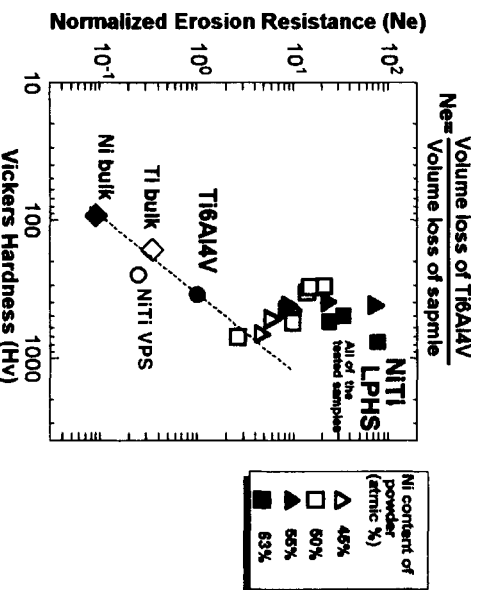


図6 エロージョン抵抗と硬さの相関

よりも上にあり、硬さとの相関は殆どない。むしろ硬さが低い場合の方が、耐エロージョン性が高い。このように NiTi 金属間化合物皮膜では、エロージョン抵抗の増大にはよらないものと考えられる。NiTi では変形が格子のすべりやずれ (塑性変形) ではなく、双晶界面の移動によって起こる可逆現象であり、歪みをためにくい構造であるために、エロージョン抵抗が高いと考えられる。またバルテンサイトと、オーステナイトの比較では、超弾性は塑性変形しにくい、すなわち変形を回復できるように超弾性を示すオーステナイトの方が、エロージョン抵抗が大きいことが見出されており⁷⁾、皮膜においてもオーステナイト型の NiTi を発現させる方が、より高いエロージョン特性を持つと考えられ、現在さらに精密な皮膜構造や組成の制御方法を検討している。

3-3. 溶射粒子速度分布の評価

通常プラズマ溶射ガンでは粉末をプラズマジェット方向に対して垂直に投入するため、プラズマジェットと粉末軌跡のずれによる加速や加熱効率の問題となる。ここでは LDV によって速度や分布を求めた粉末供給ガス量が粉末軌跡に及ぼす影響について調査した結果を示す。図 7 に粉末ガス

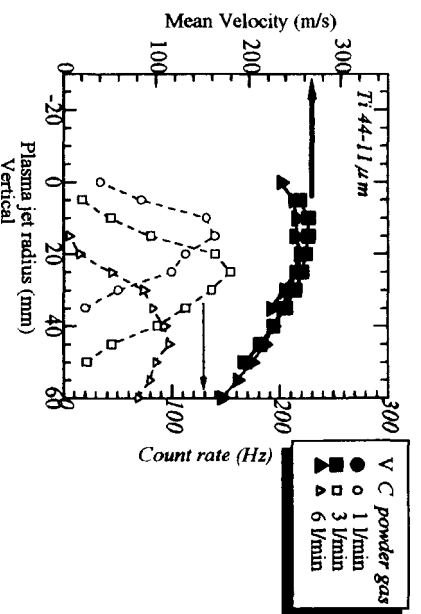


図7 垂直方向の速度及び密度分布の変化
(粉末送りガス量の影響)

流量を変化させ、垂直方向の速度および密度分布の変化を示す。測定原点は、溶射距離であるガンの端面から 260mm 離れた中心軸位置とした。また粉末は下側（一方向）から投入した。速度分布からは、ほぼ中心位置で最大速度を示し、また中心から外れるに伴って粉末の平均速度は遅くなっていく。また粉末送りガス流量が変化しても速度分布は殆ど変わらない。それに対して密度分布からは最大位置は投入方向と反対方向にずれ、粉末送りガス流が多くなるほどずれ量が増えることが分かる。また 6 l/min では、その軸上の密度も大きく減少する。この結果から粉末を供給するガス量はできるだけ少なくして、中心軸方向に粉末を通す必要があることを示す。図 8 には水平方向の分布を示す。垂直方向の分布と同様に、最高速度はほぼプラズマジェット軸上に存在し、粉末送りの流量が変化しても変わらない。また密度分布は

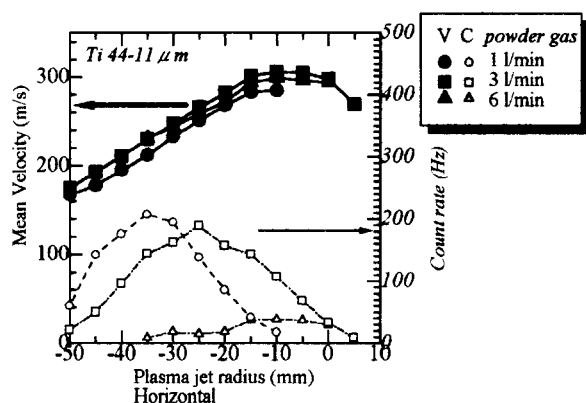


図 8 水平方向の速度及び密度分布の変化
(粉末送りガス量の影響)

粉末送りガス流量の差に対応して流量が多いほどずれが大きくなることが分かる。これはプラズマジェットが安定するようにプラズマガンに螺旋状に回転がかけられているため、プラズマガンに向かって斜め方向にずれるためである。また水平、垂直方向とも粉末ガス流量が変化しても速度分布が変わらないのは、粉末速度はプラズマジェット

の通過した位置によって決定されることを示している。現在このような計測データを積み重ねて、最適溶射条件の検討を進めている。

4. まとめ

プラズマ溶射に高出力レーザーを組み合わせたレーザー複合溶射(LPHS)法により、NiTi 金属間化合物皮膜の作製の検討を行った。また Ar レーザーによるレーザードップラー速度計測法により VPS 条件などを調査した。その結果

- ①基板との密着性に優れた NiTi 金属間化合物皮膜の作製が可能であることが分かった。
- ②作製した NiTi 皮膜は Ti6Al4V の約 80 倍の耐エロージョン性を有し非常に優れていることが判明した。
- ③またそのエロージョン特性と組成は相関を持ち、生成相をコントロールすることで優れた皮膜とすることが可能であることが判明した。
- ④粉末送りガスの流量が、溶射方向すなわちプラズマジェットからの粉末のずれに大きく影響を及ぼすことを見出した。

今後は皮膜作製条件の制御をさらにを行い、より優れた耐エロージョン膜の検討を進める。

なお本研究は重要地域技術開発の一環として NEDO から委託を受けて実施したものである。

参考文献

- 1) R.H. Richman, A.S. Rao, D.E. Hodgson; Cavitation erosion of two NiTi alloys: Wear 157, pp401-407(1992)
- 2) 中尾栄作 服部修次 岡田庸敬: Ni-Ti 形状記憶合金を用いたキャビテーション壊食特性に関する研究: 機械学会通 常総会講演会予稿集 72, Pt2, 206-207(1995)
- 3) S. Sasaki H. Shimura K. Hasegawa K. Hirano; 6th Int. Symp. on Ceram. Mater. Component Engines, pp409-415(1992)
- 4) 腐食防食協会編; エロージョンとコロージョン: p61

研究基盤施設 合同シンポジウム'97実行委員会
〒170 東京都豊島区東池袋3丁目1番1号
サンシャイン60 29階
新エネルギー・産業技術総合開発機構
産業技術研究開発部 研究基盤整備課内
TEL : 03-3987-9352 FAX : 03-5992-0044