

室蘭工業大学

地方創生研究開発センター 研究報告

No. 31



2021



*Center for Cooperative Research
and
Development
Muroran Institute of Technology*

— 目 次 —

【令和元年度 プレ共同研究成果】

- (1) 非破壊検査用媒体の開発・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・1
馬渡 康輝、森元 雄大、宇川 祐丞
- (2) 新しい希土類硝子の小樽切子への展開・・・・・・・・・・・・・・・・5
葛谷 俊博、出口 健太、関根 ちひろ、澤口 直哉
- (3) DBC コーティングによる鉄鋼材料の表面改質に関する研究・・・・・・・・10
楠本 賢太、加藤 泰道、成田 敏夫、清水 一道

【表紙写真】

上：令和元年度 地方創生研究開発センター研究協力会役員会総会(R1, 7, 10)

下：北洋銀行ものづくりテクノフェア 2019(R1, 7, 25)

非破壊検査用媒体の開発

馬渡康輝*1, 森元雄大*2, 宇川祐丞*2

1 はじめに

従来から医療分野では、ゲル状物質を介した超音波エコー検査が行われているが、最近では工業分野でも構造物内部の割れや腐食を知る目的で、ゲル状物質を介した超音波を利用する非破壊検査が行われるようになってきた。医療分野で用いられているゲルは、水を吸収して膨潤する水系ゲルであり、約 80 °C で溶融する。したがって、本検査時には、構造物が高温の場合には使用できず、装置を停止して冷やさなければならない。このことは、定期的な検査実施のたびに工場等の運転を停止させなければならないことを意味する。このような状況を鑑み、既存の検査用ゲルの耐熱性を

向上できれば、検査対象を冷やすことなく検査の実施が可能になる。そこで本研究の最終目標は、使用可能温度が高い非破壊検査用高耐熱性ゲルの開発を目的とした。本ゲルの耐熱性を向上させるために、以下の2つのアプローチが考えられる。本研究では以下の理由から2を選択した。

- 1 : ゲル本体分子の耐熱性向上
- 2 : ゲル膨潤液分子の耐熱性向上

1は、ゲルを構成する網目状高分子の分子設計を基盤とする高分子合成的手法で課題解決を目指すものである。この研究は、学術的にも産業的に有用であるが、非常にチャレンジングなテーマである。2は、従来の媒体である水を、水よりも高沸点の液体へ置換することによりゲルの耐熱性向上を目指すものである。ゲル本体に手を加えずに検討が進められる点で初期の検討では有利である。

高沸点媒体として機能する液体の選択にあたり、

*1 : 室蘭工業大学大学院工学研究科しくみ解明系領域
*2 : 日鋼検査サービス (株) (現日本製鋼所 M&E (株))

水より沸点が高く、かつ液体分子内に親水基を有することを条件とした。多くの有機物の疎水性が高く、疎水性の液体分子は極性が低いため、水系ゲルとは親和性がとても低い。このため、選択する液体分子には、極性が高い親水基が含まれる必要がある。本研究では、水酸基を有する分子からなるいくつかの高沸点液体を選択した。ゲル中の水と高沸点液体の置換には、Dean-Stark 法と浸漬法を用いた。

2 実験方法

2.1 試薬およびゲル試料

水との置換を目指した高沸点液体は、水酸基を1つまたは2つ有する分子からなる高沸点液体を3種用いた。シクロヘキサンとヘキサンは、共沸化合物をつくる有機溶媒（以下、有機溶媒と呼ぶ）として使用した。水系ゲル試料には医療用として普及している市販のものを用いた。

2.2 Dean-Stark 器を用いた膨潤液の置換操作

水冷冷却管と Dean-Stark 受器を付したナスフラスコへ水系ゲルと1つの水酸基を有する高沸点液体に有機溶媒を投入し、加熱還流した。水と有機溶媒が共沸化合物を形成して蒸発し、水冷冷却管で冷却され受器

に溜まった。受器内の液体は上層に有機溶媒、下層に水が明確に分離した。受器の上部から有機溶媒のみナスフラスコ内に戻り循環した。受器の下部にはゲルから脱離した水が蓄積した。受器内の水量に変化がなくなった時点（最大約12時間）でナスフラスコの加熱を止めた。

2.3 浸漬法を用いた膨潤液の置換操作

ゲル試料が十分浸る量の2つの水酸基を有する高沸点液体入れたガラスバイアル瓶に、ゲル試料とテフロン性の攪拌子を投入した。それをマグネティックスターラー上に設置し、室温で所定の時間攪拌した。

2.4 浸漬置換試料の加熱試験

浸漬置換操作後のゲル試料をガラスのバイアル瓶に蓋をせずに入れた。その瓶を約160℃に加熱したホットプレート上に設置した。加熱試験中の瓶内の温度は100～120℃であった。

3 結果と考察

3.1 Dean-Stark 法を用いた膨潤液の置換

シクロヘキサンおよびヘキサンいずれを用いた場合も水分の除去は達成されたが、加熱時にゲルが溶融した。室温に放冷すると、溶融したゲルはフラスコ内

壁に溶着した (図 1)。特に、ヘキサン使用時のゲルは比較的溶融の程度が少なかったが、フラスコの内壁から剥がし取ることが非常に困難なほど硬く固化した。ヘキサンの沸点は 69 °C であり、水系ゲルが溶融する 80 °C より低いにもかかわらず溶融した。このことは、ゲルから水分子が除去されるとゲルが形状を保持できないことを示している可能性がある。さらに、水酸基を一つしか持たない高沸点溶媒がゲル内部に十分浸透できなかったことも、ゲルの形状を保持できなくなった一因と考えられる。以上より、Dean-Stark 法と水酸基 1 つの高沸点溶媒は、ゲルの水分置換には適切ではないことがわかった。

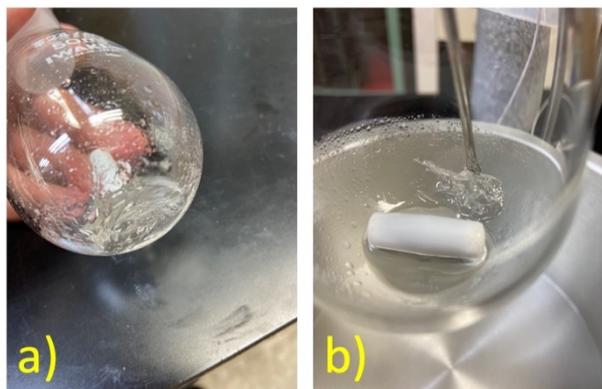


図 1 Dean-Stark 法による高沸点液体との置換操作後に冷却し有機溶媒を除去したフラスコ内のゲルの様子。a) シクロヘキサン使用時。b) ヘキサン使用時。

3.2 浸漬法を用いた置換試料の加熱試験

浸漬法では、ゲル側から屈折率が異なる液体が高沸点溶媒側に溶け出してくる様子が観察された。攪拌下で一昼夜放置したところ、ゲルの形状は全体的に収

縮した。さらに、浸漬初期には高沸点溶媒に浮いていたゲルが徐々に沈んでいった。これらの様子から、浸漬法によってゲル中に取り込まれていた水分子が抜け、高沸点溶媒分子と置き換わったと考えられる。

浸漬ゲルを熱処理すると、時間の経過とともに、過熱前の白色から徐々に茶色に着色していった。しかし、80°C で溶融する水系ゲルの挙動とは明らかに異なり、浸漬ゲルは溶融しなかった。このことから、非常に単純な室温浸漬操作によって水が高沸点溶媒に置換されたことが示唆された。さらに、処理前のゲルより明らかに耐熱性が向上した。一方、熱処理時間が 3 時間を超えると、ゲルが徐々に弾力を失っていった。この原因は、ゲル中における置換した高沸点溶媒の吸収量が水よりも少ないこと、および置換されずに残存していた水が沸点に到達して徐々に蒸発したことが考えられる。

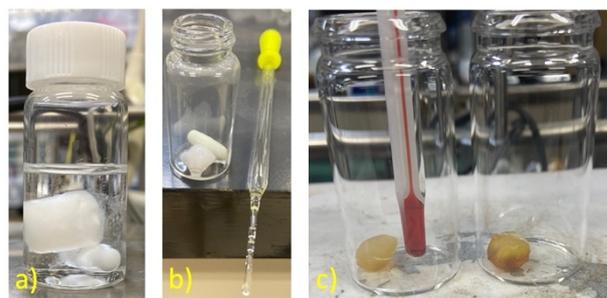


図 2 浸漬法による高沸点液体との置換操作後のゲルの様子。a) 高沸点液体への攪拌下での浸漬。b) 浸漬操作終了後に高沸点液体を除去。c) ゲルの加熱試験時の様子 (100 から 120 °C で 4 時間放置後)。

4 おわりに

本研究では、水系ゲルの耐熱性の向上を目指し、ゲルの膨潤液を水から高沸点溶媒に置換する方法を検討した。その結果、浸漬法を用いて水と高沸点溶媒を置換できることがわかった。この方法で得られた置換ゲルは、従来の水系ゲルが溶融する温度下でも溶融せず、耐熱性が向上した。一方、置換ゲルは超音波検査に使用するにあたり弾力が不足した。したがって、耐熱性と弾力の保持を両立するゲルの作成が今後の課題となった。これらの特性の向上を目指すには、母体となるゲル自体の分子構造の検討が不可欠である。

新しい希土類硝子の小樽切子への展開

葛谷俊博¹、出口健太²、関根ちひろ³、澤口直哉¹

1 はじめに

希土類はハイテク産業のビタミンと称され、希土類磁石や水素吸蔵合金、鉄鋼材料、光ファイバーなどに使用され、現在社会に欠かせない元素となっている。伝統工芸ガラスの世界でも希土類は昔から使用されており、Nd は色消し成分として現在でも使用されている。本研究ではこの希土類と伝統的工芸製品の融合により、新たな色彩、機能を実現、北海道を代表する工芸製品の創製を目指す。

2 概要

小樽市の観光客入込数は約 793 万人（平成 27 年度から平成 30 年度の平均値）でほぼ安定しており、その 16%程度おおよそ 120 万人がガラスとオルゴ-

ルを目的として来樽している（平成 25 年度）。（株）深川硝子工芸はガラス工芸品（以下、深川硝子）を量産する北海道地域で最大の工房であり、高い技術を生かした切子硝子などを製造している。小樽地域ならではのガラス工芸品の創製を目指す一方で、省エネルギー型ガラス溶融炉や廃水、雨水の有効利用システム、廃熱を利用した暖房などの先進的な設備を導入し、環境に配慮したものづくりを進めている。深川硝子は東京で創業し、現在は小樽にその拠点を移し、Nd ガラスに切子を施した小樽切子を創製している。深川硝子、（株）マテック（以下マテック）、北海道立総合研究機構および本学希土類材料研究センターは平成 30 年度より共同で自動車廃ガラスを利用したエコ工芸品の開発を進めている。

本研究では深川硝子、マテックと本学で希土類を使用したガラスの創製を目指す。本年度は希土類の発色を生かした着色ガラスと Ce の特性を生かした

機能性ガラスの開発を行った。希土類は淡い色合いの発色が基本であり、その吸収バンドの位置から、2色性を示すことが知られている。本センターと深川硝子、北一硝子では Ho を利用したピンク／オレンジガラスを製品化している。今回は同様に2色性を示す Nd を利用し Ce と混合することでグリーン／紫系の2色性ガラスを開発した。機能性 Ce ガラスでは Ce を含む自動車廃フロントガラスを原料とした工芸ガラスの創製を目指した。自動車用ガラスは板ガラス組成であり、そのガラス転移温度、熱膨張率、硬度などは通常の工芸用ガラスと異なっている。初めにガラス廃材を溶融し試験片を作製、その組成や熱膨張率、融体の粘性などを把握するとともに、改質剤によりガラスの諸物性を工芸用ガラスに近付けた。廃ガラスに含まれる遷移金属や紫外線－熱線カット剤である Ce イオンや Ti イオンは価数が変化するため、これらのイオンを含むガラスはその表面において酸化、還元反応による抗菌や有機物の酸化分解などの機能発現が期待できる。本研究では廃ガラスに含まれる Ce の活性化または Ce 添加による廃ガラスの改質と抗菌特性の付与に挑んだ。Ce は廃ガラスの鉄イオンの価数に影響を与えその発色を大きく変化させ、従来では困難であった暖色系の発

色を確認した。Ce 添加ガラスは抗菌性を示さないが、その表面をアルカリ処理することで大腸菌に対する抗菌特性を示すことを確認した。

*1：しくみ解明系領域 先進マテリアル工学ユニット

*2：(株) 深川硝子工芸 代表取締役

*3：もの創造系領域 電子デバイス計測ユニット

3 本文の体裁

3.1 Ce-Nd ガラスの創製

Ce および Nd を並スキガラスまたはクリスタルガラスと混合しガラスを試作した。並スキガラスとの混合では蛍光灯下で緑色を示すが、クリスタルガラスとの混合では青味が強くなった。発色の違いはクリスタルガラスと並スキガラスでは紫外－青色域の吸収特性が異なっているためと考えられる。ここでは Ti を加えることで青色領域の光を吸収させ鮮やかな緑の発色を実現した。一方、太陽光または白熱灯下では両方とも紫色となった。



(左) 並スキ (右) クリスタル

図1 Ce-Nd ガラスの発色

上段： 蛍光灯； 下段： 白熱電球

3.2 自動車廃ガラスへのCe添加による機能の付与

自動車廃ガラスはフロントガラス、フロントサイドガラス、リアサイドガラス、リアガラスに分けることができる。各ガラスには近赤外領域の光をカットするFeイオン、紫外線吸収剤としてCeイオン、またプライバシー保護の着色剤としてCoイオンが添加されている。また、工芸ガラスと異なり化学的安定性増進の

ためにCaO含有量を高くする一方、ソーダ(Na₂O)含有量を抑えている。本研究では、Na₂OやCaO、B₂O₃、TiO₂などの一般的なガラス改質剤の他にCeO₂を添加しガラスの発色性や物性の改質を試みた。

ガラスの製造工程では融体の粘性が問題となるが、高温化での粘性測定は実験が困難であるため硬度測定やガラス転移温度から推定を行った。各種改質剤の中でNa₂Oはガラスの粘性を改善する効果が見られた。熱膨張率の関しても並スキガラス程度に調整することが可能であった。発色に関しては原料をカレット状にするか粉末状にするかで異なっており、Feイオンの酸化により発色が変化すると推察された。Ceの酸化物CeO₂を添加するとFe²⁺に由来する近赤外域の吸収バンドが消失、高エネルギー側に吸収バンドが現れるため暖色系の色合いを実現することができた。Ce³⁺イオンはガラスの網目構造を破壊することから、熱物性に対する改質効果も備えている。

希土類酸化物は抗菌性を有することが知られており⁽¹⁾、CeO₂添加ガラスの抗菌性について検討を行った(図2)。ここで、指標となる菌を大腸菌とし、蛍光灯照射下で実験を行った。残念ながら本実験条件下では、CeO₂添加ガラスには有意な抗菌性は見られなかった。中島らの研究でもCeO₂の抗菌性は低いと報告されている⁽¹⁾。

希土類酸化物の抗菌特性は酸化物表面へのリン酸の吸着特性に依存しており、菌存在雰囲気吸着によりリン酸飢餓状態になるためと考えられている⁽²⁾。この観点からいえば CeO_2 はアルミ水酸化物ゲルと比較しても優れたリン酸吸着能を示すと報告されていることから、 CeO_2 も強い抗菌性を示すはずである⁽³⁾。また、Ce の価数変化によるフェントン反応は活性酸素 (OH ラジカル) を生じ、強い抗菌性を示すと報告されていることから、異なった機構による抗菌効果も期待できる。今回、 CeO_2 添加ガラスで抗菌活性が見られないのは、比表面積が小さい、または Ce がガラスネットワーク中に存在するため表面に露出した Ce 吸着サイトが少ないためと考えた。本研究ではガラス表面に CeO_2 のナノ結晶を析出させ、比表面積または吸着サイトを増やすことで抗菌特性の発現が起こるか検討を行った。 CeO_2 ナノ結晶の導入はアルカリ処理による CeO_2 添加ガラスの選択的エッチングと SILAR 法により行った。アルカリ処理によるエッチングはガラスの主成分である SiO_2 と Ce イオンの溶解度の差を利用し表面に CeO_2 を析出させる方法である。SILAR 法では Ce 硝酸塩溶液とアルカリ溶液に交互に浸漬させることで CeO_2 ナノ粒子を表面に形成する。高分解能 SEM 観察の結果により、アルカリ処理では 100 nm 程度の、SILAR 法では 10 nm

以下の微結晶の析出を確認した。SILAR 法で処理した試料表面を XPS 測定により解析した結果、表面に CeO_2 が存在していることが確認された。抗菌試験を行ったところアルカリ処理、SILAR 法ともに弱いながらも抗菌特性の発現が確認された (図 2)。今後、様々な軽希土類を使用し抗菌活性を調べるとともに、リン酸を添加することで抗菌活性がどのように変化するか検討を行いたい。

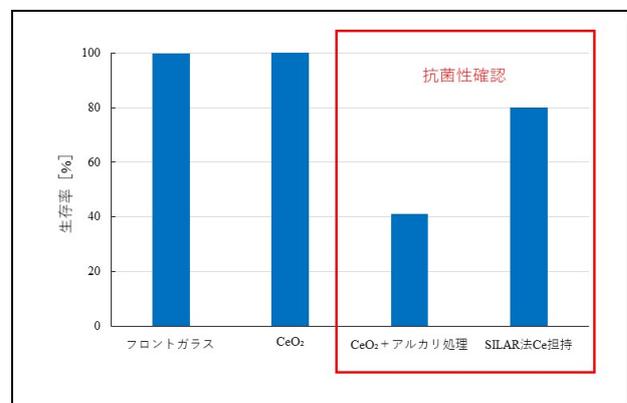


図 2 抗菌試験結果

CeO_2 : CeO_2 5wt % 添加ガラス ; CeO_2 + アルカリ : アルカリ処理ガラス ; SILAR 法 Ce 担持 : SILAR 処理フロントガラス

4 おわりに

本研究では希土類をガラス工芸製品に展開することで、今までにない色彩や機能を持ったガラスの創製を目指した。本研究では Ce に焦点を当て研究を行った

が、今後はその他の軽希土を使用しその特性についてさらなる理解を深めていきたい。特に抗菌性に関しては La をはじめとし余剰となっている軽希土類の使用を検討し、抗菌活性が強いものを探索していきたいと考えている。

文献

- (1) 中島, コスメトロジー研究報告 Vol.28,2020, pp.43-52.
- (2) Jiaojie He, et al., RSC Adv., 2016,6, 99353-99360.
- (3) 小倉ら, 人工臓器 15 卷 3 号 19(1986), pp.1205-1207.
- (4) 須藤、室蘭工業大学修士論文報告 2020

DBC コーティングによる鉄鋼材料の表面改質に関する研究

加藤 泰道*1, 楠本 賢太 I *2, 成田 敏夫 I *1, 清水 一道*2

1 はじめに

摩耗界面に介在する高硬度の粒子によって、材料表面が削り取られる現象をアブレシブ摩耗と呼ぶ。

肉盛溶接は表面改質方法の中でも厚膜形成が可能であり、耐摩耗特性を向上する表面改質方法の一つとして用いられる。

これまで耐食耐摩耗性向上を目的として、種々の材質が開発されている。コバルト(Co)を主成分とし、約30%のクロム(Cr)、4~15%のタングステン(W)からなる合金である Stellite を鉄鋼材料に肉盛溶接した表面改質材のエロージョン摩耗特性の調査が行われている。その結果、表面改質材は母材に比べ耐摩耗特性が向上し、また、肉盛溶接方法の違いにより摩耗特性に大きく影響を及ぼすことが報告されている。また、(株)DBC システム研究所では、高温腐食・損傷対策として、拡散バリアコーティング(DBC システム)が開発されている。これまで、ガスタービン動翼・燃焼器への適応が進められ、多数の実績がある。しかし、これらの材質をラバーホイール摩耗試験機によるアブレシブ摩耗特性で比較した研究は少ない。

そこで本研究では、DBC コーティング材を用いて耐アブレシブ摩耗特性を調査し、薄膜の耐摩耗性評価および摩耗進展メカニズムを調査することを目的とした。

2 供試材および実験方法

2.1 供試材

供試材は、DBC コーティング材、比較材として Co 合金の Stellite6, Tribaloy T800 を使用した。母材 SS400への施工方法は、Stellite を粉体プラズマ(PTA)溶接、Tribaloy では TIG 溶接、DBC コーティングの3種類とし、それぞれ膜厚が1~3mmとなっている。

2.2 組織観察および硬度測定

エネルギー分散型 X 線分析装置(SEM-EDX)を用いて金属組織の観察を行った。分析には、タングステンフィラメントを用い、加速電圧 15kV にて実施した。

金属組織観察用試験片を用いて 9.8N でビッカース硬さを測定した。

2.3 ラバーホイール式摩耗試験方法

アブレシブ摩耗試験にはラバーホイール式摩耗試験機 (ASTM G65 準拠) を使用し、試験片寸法は 50×50×10 mm の平板状とした。粒子はけい砂 6 号とし、試験条件は回転速度を 100 rpm、押しつけ荷重を 196 N、試験時間を 360 sec とした。摩耗試験前後における供試材の質量差から摩耗量を算出した。摩耗量の評価には、摩耗量をホイールの回転距離で除した摩耗率(g/m)を用いた。試験後、SEM にて摩耗面近傍の断面観察を行い、摩耗メカニズムを調査した。

使用した摩耗試験機の概略図を Fig. 1, けい砂の SEM 像を Fig. 2 に示す。

*1: 株式会社 DBC システム研究所

*2: もの創造系領域機械工学ユニット

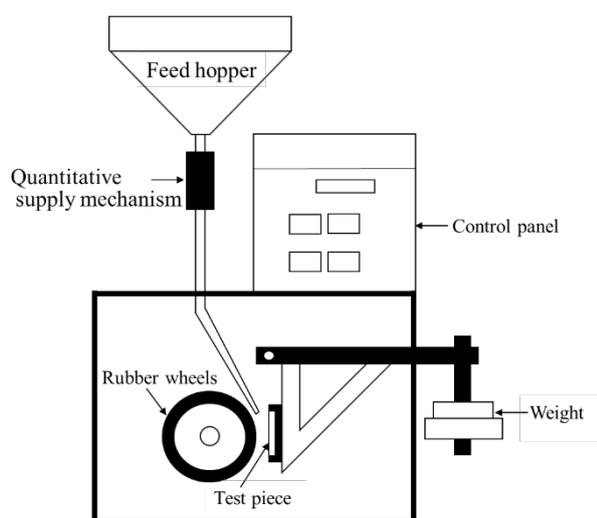


Fig. 1 Schematic view of the Rubber wheel testing machine



Ave. diameter : 300µm
 Hardness : 1100HV
 Shape : Angular

Fig. 2 Silica sand

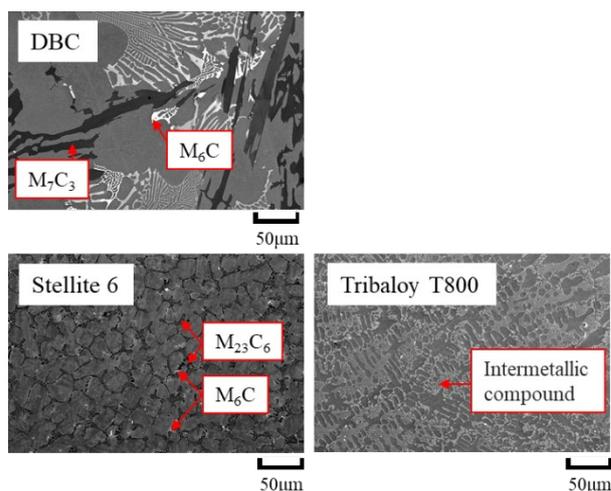
3 実験結果および考察

3.1 金属組織観察

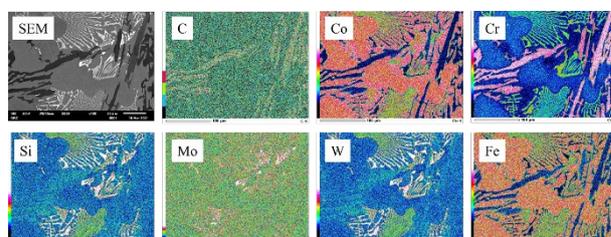
各供試材の SEM 像および面分析結果を Fig. 3 に示す。DBC 材の基地組織は Co 基であり, Cr を主体とする M_7C_3 , W を主体とする M_6C が確認された。また, 各比較材の基地組織は Co 基であり, Stellite 6 は基地組織中に Cr を主体とする $M_{23}C_6$ に加え, 少量の W と Co を主体とする Co_3W_3C が確認された。

一方, Tribaloy T800 では組織全体に金属間化合物が確認された。

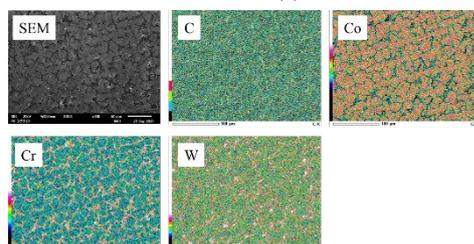
硬さは, DBC 材では 380HV, Stellite6 では 380HV, Tribaloy T800 では 500HV となり, 各種材料で最大 120HV の差異が見られ, Tribaloy T800 が最も高い硬度を示した。いずれの供試材においても粒子の硬度 (1100HV) より著しく低い。



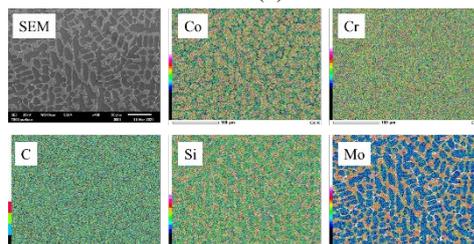
(a) SEM image



(c) DBC



(d) Stellite 6



(e) Tribaloy T800

Fig. 3 SEM image and EDS analysis results of specimens

3.2 摩耗試験結果および摩耗面近傍の断面観察

各供試材のアブレシブ摩耗試験結果を Fig. 4 に示す。実験結果より, 母材の SS400 に比べ, いずれのコーティングも耐アブレシブ摩耗特性が向上した。耐摩耗性の順位は, Tribaloy T800 < Stellite 6 < DBC となり, DBC 材は母材と比較して, 2.5 倍の耐摩耗性を示した。

5 おわりに

また、摩耗メカニズムを考察するため、摩耗面近傍の断面観察を行った。摩耗面近傍の断面 SEM 像を Fig. 5 に示す。いずれの供試材においても、Co 基地から集中的に摩耗しており、析出物が摩耗表面に現れた際は、析出物に沿って摩耗している。また、炭化物・析出物にき裂が見られた。このことから、粒子との接触により、粒子よりも硬さの低い基地組織が優先的に削り取られることによる摩耗の進行と基地の塑性流動に追従できない炭化物が破壊・脱落の複合した摩耗形態であると推察される。

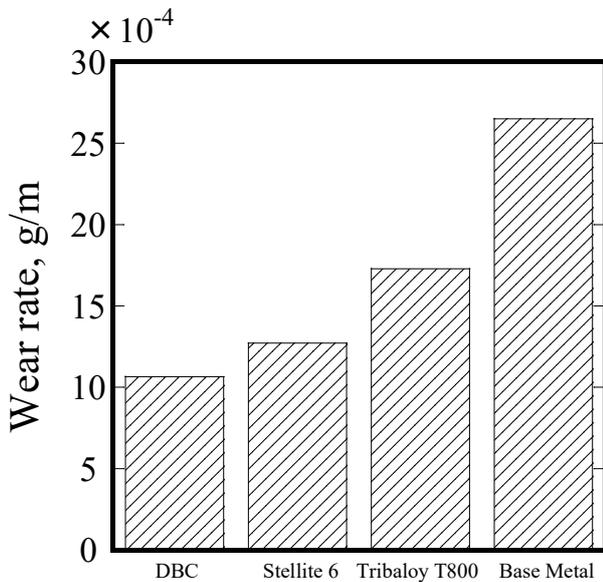


Fig. 4 Result of Rubber wheel abrasive wear test

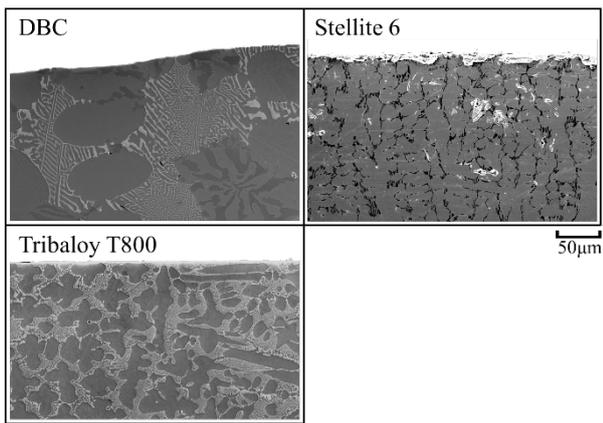


Fig. 5 Cross sectional observation of specimens

本研究では、薄膜コーティング材の耐アブレシブ摩耗性評価および摩耗進展メカニズムを調査した。その結果を以下に要約する。

- (1) DBC 材が優れたな耐アブレシブ摩耗特性を示した。
- (2) いずれのコーティング材においても、粒子よりも硬さの低い基地組織が優先的に削り取られ、さらに基地の塑性流動に追従できない炭化物が破壊・脱落する摩耗形態を示した。

文献

- (1) Kenta Kusumoto, Kazumichi Shimizu, Xinba Yaer, Yao Zhang, Yuki Ota, Jun Ito: Abrasive wear characteristics of Fe-2C-5Cr-5Mo-5W-5Nb multi-component white cast iron, *Wear* Vol.376-377 Part A, 2017, p.22-29
- (2) Kenta Kusumoto, Kazumichi Shimizu, V. G. Efremenko, Hiroya Hara, Masato Shirai, Jun ito, Minoru Hatate, Yila gaqi, Riki Hendra Purba; Three body type abrasive wear characteristics of multi-component white cast irons, *Wear* Vol.426-427 Part A , 2019, p.122-127

**国立大学法人 室蘭工業大学
地方創生研究開発センター**

〒050-8585 室蘭市水元町27番1号

URL <http://www.muroran-it.ac.jp/crd/>

E-mail crd@mmm.muroran-it.ac.jp

T E L (0143)46-5860

F A X (0143)46-5879