

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 8 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2010～2011

課題番号：22656173

研究課題名（和文）

表面傾斜微細孔組織を利用した傾斜接合材料創製プロセスの開発

研究課題名（英文）

Design of a process producing joint materials by using surface porous gradient structure

研究代表者

田中 敏宏 (TANAKA TOSHIHIRO)

大阪大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：10179773

研究成果の概要（和文）：金属表面の酸化・還元によって金属表面に形成される微細孔組織において、微細孔の大きさの分布に傾斜を持たせ、その微細孔にガラスや、セラミックス液体を浸透させた後、固化させることにより、接合材料を創成するためのプロセスを検討した。微細孔層中に他相が入り込むことによって、高い強度の接合界面の創製が期待できる。一連の実験の結果、金属表面の酸化・還元温度を調整することによって、微細孔の大きさの分布に傾斜を持たせることができる実験条件を見出すことができた。

研究成果の概要（英文）：We found a new procedure to make a surface porous structure by oxidation and reduction processes for a metal substrate. If the distribution of pore size has gradient from the bulk to the surface of the substrate, we can penetrate glass or ceramics into those pores and solidify them to make a new joint material which has high joint strength because of mutual penetration of two phases. Finally, we found some adequate experimental conditions to make the above porous surface structure.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	2,100,000	0	2,100,000
2011 年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	330,000	3,530,000

研究分野：界面制御工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属生産工学

キーワード：(1) 酸化還元、(2) 表面微細孔、(3) 水熱反応

## 1. 研究開始当初の背景

申請者らは、金属基板の表面を酸化・還元することによって表面の100ミクロン程度の厚さに微細孔層を作ることができることを見出していた。これらの微細孔は互いにつながっているため、他の相を浸透させることができる。その際、もし、この孔の大きさを基板内部から表面に向かって徐々に大きくなど様な構造を作ることができれば、そこにガ

ラスやセラミックスを封入することにより、徐々に、片方の相から別の相へと変化する傾斜材料を創成することができる。このような材料が得られれば、界面での破壊を低減できる材料開発につながるとともに、新たな接合方法を確立することができる。

## 2. 研究の目的

申請者らが見出した酸化・還元手法による金

属の表面微細孔層の作製方法をさらに発展させ、細孔の大きさに傾斜を持たせた微細孔層を創成できる最適な実験条件を見出すことを本研究の目的とした。

### 3. 研究の方法

表面微細孔構造は、金属基板の表面を空气中で所定の温度で酸化し、その後、水素を含むガス雰囲気下で加熱することによって得ることができる。そこで、酸化・還元時の温度、ガス雰囲気、冷却過程を種々制御し、良好な傾斜微細孔層が得られる実験条件を探索した。

### 4. 研究成果

(1) 先ず最初に、鉄基板を酸化・還元することによって、鉄基板表面に微細孔組織が形成されることを確認した。たとえば、図1は、空气中900℃において表面を酸化し、その後、水素ガスを利用して表面の酸化物を還元した後、試料の断面を観察した結果である。同図に示すように、表面に約80ミクロンの深さにわたって微細孔組織が形成されていることが確認できた。また、この微細孔は互いに繋がっている。

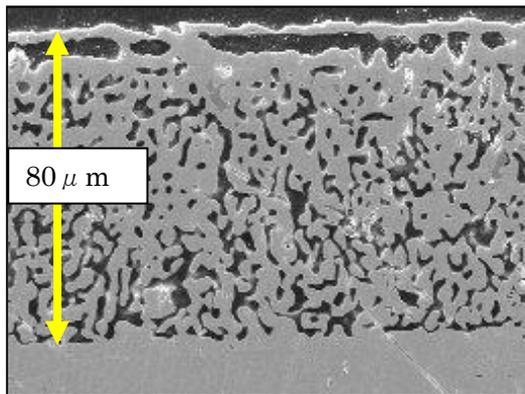


図1 鉄基板の表面の酸化・還元によって得られた表面微細孔層の組織観察結果

したがって、この微細孔組織にガラスや液状の酸化物などを浸透させて固化させれば、金属-酸化物の接合材が得られる可能性がある。特に、この孔の分布が、基板内部から表面に向かって徐々に大きくなるならば、もともとの孔の大きさは、基板内部では酸素イオンの大きさであったことから、傾斜材料を創製できる可能性がある。

種々の予備実験を重ねた結果、鉄基板を用いた際には、高温を必要とし、また、鉄の表面張力が大きいため、高温に保持した際に、形成した孔が表面積を小さくしようとするために互いに合体して、大きな孔になり、孔の大きさの制御が難しいことが明らかとなった。そこで、銅を試料として実験を行った。

(2) Cu基板を用いて、様々な酸化温度ならびに還元温度において、Cu基板表面に形成させる微細孔組織の孔の大きさ、分布等を詳細に調べた。その結果、次の知見が得られた。

①一旦酸化した層は還元過程において表面から徐々に還元が進行し、微細孔組織が生成する。

②内部に向かって還元および微細孔組織の形成が進む間、それまでに還元・微細孔化した組織は少しずつ焼結が進み、孔の径が大きくなる。

③試料を徐冷すると冷却の間に均一な孔径の組織が形成されるが、還元中に急冷した場合には、内部では小さな孔径、表面近傍では、それよりも大きな孔径となり、わずか100ミクロン以内の表面微細孔層の中に孔の大きさに傾斜を持った表面傾斜微細孔組織が形成される。以上の知見に基づいて、本研究の主題である表面傾斜微細孔組織を持つCu基板を作製する実験条件を見出し、図2、3に示すように、その材料作製に成功した。

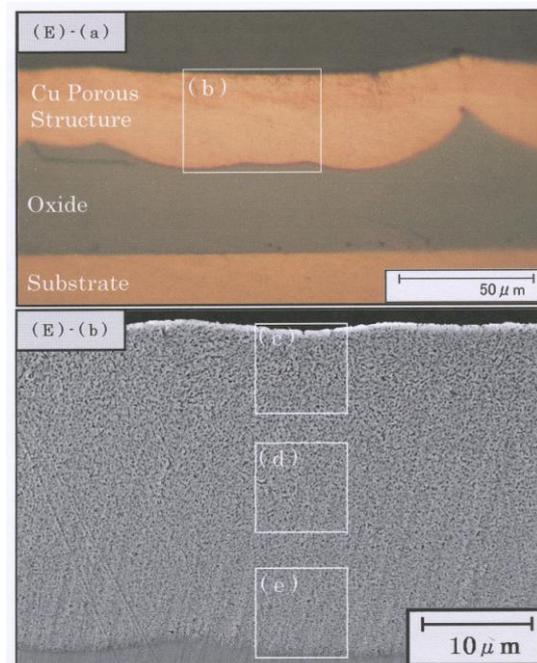


図2 細孔径に分布を持つ表面細孔構造

図2の下部の図を拡大した結果を図3に示している。図3に示すように、基板の内部から表面に向かって、徐々に孔の径が大きくなり、傾斜した細孔径分布をもつ試料を作製できることが明らかとなった。ただし、図2の上部の図に示すように、基板内部に未還元の層が残る場合もあり、酸化時間・酸化温度・還元時間・還元温度の制御を厳密に行う必要があるが、実際には試料の大きさ、ガスの流量などの因子が絡むため、適切な温度・時間の条件に対する一般化した指針を明確にするには至らなかった。

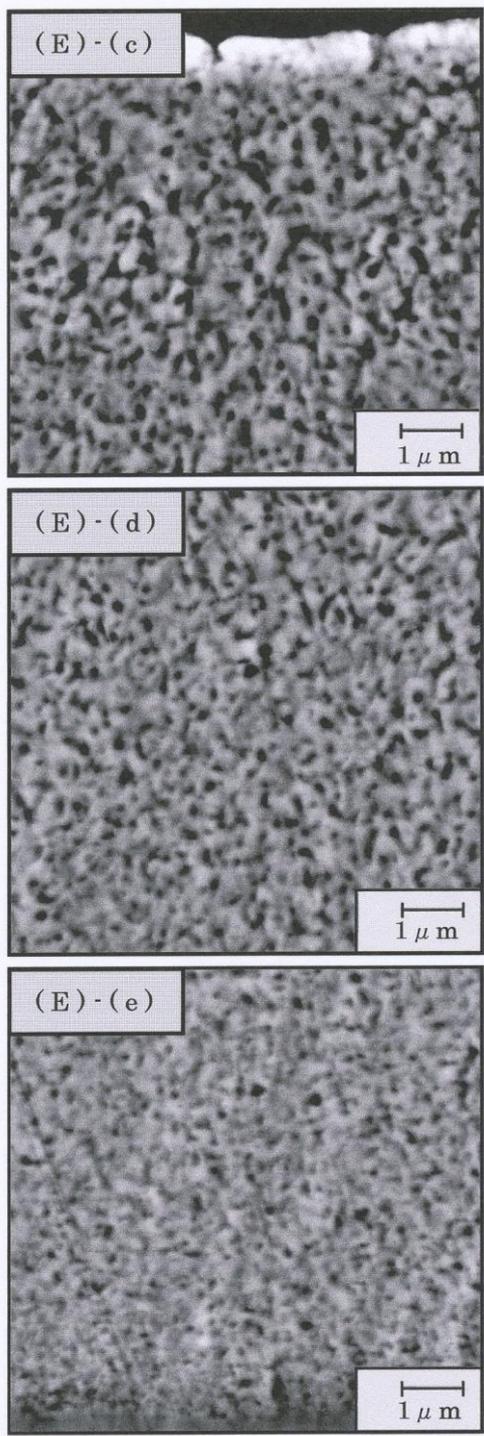


図3 図2下側の図中の(c),(d),(e)部の拡大写真

(2) 次に、鉄基板を利用して、スラグを表面微細孔組織内に浸透させて接合材を作製することを試みた。鉄基板を再度利用したのは、スラグとの密着性を最優先したためである。鉄基板の酸化・還元によって得られた表面の形状を図4に示す。同図に示すように、良好な微細孔組織が表面に形成されていることがわかる。そこで基板を Fe とし、各種

条件で得られた表面微細孔層に多成分系酸化化合物であるスラグを塗布し、水熱条件下にて、反応させた。

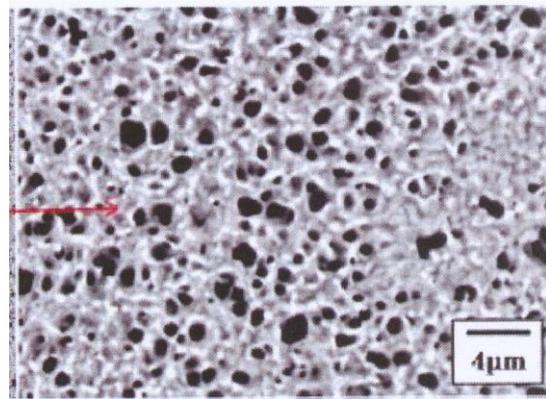


図4 表面を酸化・還元した鉄基板表面の微細孔組織

その結果、スラグは微細孔内に浸透するとともに、化合物を形成し、表面微細孔を有する Fe 基板と化合物層の接合に成功した。結果の一例を図5に示す。

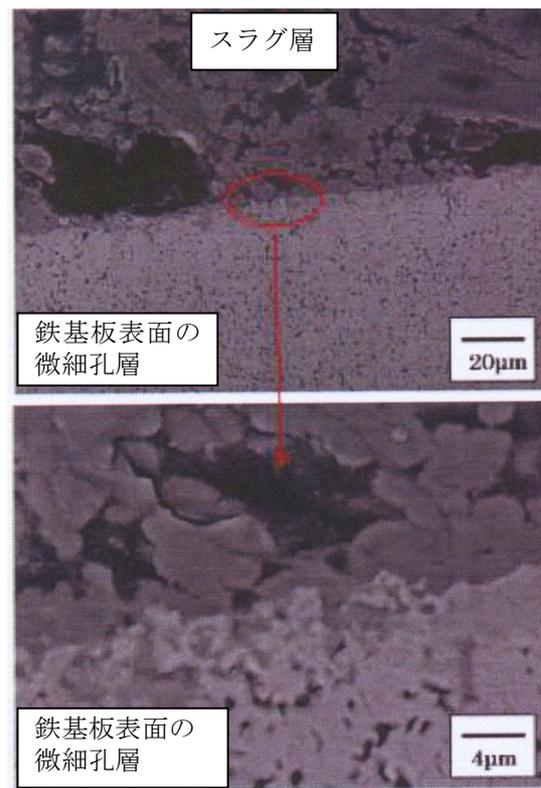


図5 表面微細孔組織を有する鉄基板とスラグ界面の観察結果

水熱反応を利用したのは、酸化物層を金属基板に塗布した後、セラミックスで通常用いる高温焼結温度まで昇温すると事前に作製した表面微細孔層の孔が焼結により消滅す

るためである。水熱反応は水環境下であるが、200℃から 350℃程度の温度で反応を生じさせることができるため、金属基板表面の微細孔組織中の孔を保ったまま、酸化物と金属基板との接合を行うことができる。本研究では、スラグ粉末を水と混ぜ、微細孔を有する鉄基板に塗布し、この水をそのまま水熱反応に利用して水和化合物を形成させて、鉄基板とスラグ層との接合を試みた。スラグ粒子が少し大きすぎたため、表面上に残っているが、微細孔中にも酸化物が侵入し、反応によって水和化合物が形成されている。

これら一連の実験により、表面微細孔層を持つ金属基板と酸化物との接合が可能であることが明らかとなった。なお、上記の実験の遂行にあたり、スラグやガラスの水熱反応ならびに水熱反応後物質の加熱あるいはマイクロ波による発泡性（微細孔構造材料）についても併行して検討を行い、最適水熱条件の設定等の知見を得た。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕（計 3 件）

- (1) 吉川健、笠松敬、金田貴文、平井信充、田中敏宏、森浩亮。“水熱反応-マイクロ加熱プロセスを用いた銀微粒子担持多孔質ガラスの作製”、日本金属学会、査読有、75 巻、2011 年、pp.665-670.
- (2) Hiroshi Utsunomiya, Shogo Kawajiri, Nobuyuki Takahira, Tetsuo Sakai, and Toshihiro Tanaka: "Nano-Porous Layer on Steel Surface as Lubricant Carrier", J. Nanosci. Nanotechnol. 11 (2011), 査読有 pp.1750-1753.
- (3) Yukiya Oyachi, Hiroshi Utsunomiya, Tetsuo Sakai, Takeshi Yoshikawa and Toshihiro Tanaka, "Effects of Porous Surface Layer on Lubrication Evaluated by Ring Compression Friction Test", ISIJ International, Vol.52, No.5, (2012), 査読有 pp.858-862

〔学会発表〕（計 4 件）

- (1) Noriko Yamashita, Takeshi Yoshikawa and Toshihiro Tanaka, "Formation of surface graded porous layer on the metallic Cu substrate", The 7<sup>th</sup> Japan/Korea Intern. Symp. On Resources Recycling and Materials Science, Kyoto, Japan, Dec. 15-18, (2009).

- (2) 栗田宗一郎、鈴木賢紀、田中敏宏、“水熱反応を利用したスラグ含有ガラスからの発泡材料作製の試み”、平成 23 年度材料化学研究会・鉄鋼プロセス研究会 合同研究会、日本鉄鋼協会・日本金属学会関西支部、平成 23 年 12 月 6 日
- (3) 田中敏宏、“高温界面物性とその応用”、日本鉄鋼協会・北海道支部・湯川記念講演会（招待講演）、2012 年 1 月 19 日、札幌
- (4) 栗田宗一郎、鈴木賢紀、田中敏宏、“水熱反応を利用したスラグ含有ガラスからの発泡材料作製の試み”、日本鉄鋼協会・春季講演大会、ポスターセッション、平成 24 年 3 月 29 日

〔図書〕（計 1 件）

田中敏宏、鈴木賢紀、平井信充、シーエムシー出版、“低環境負荷微細孔材料作製の試み” “「マクロおよびマイクロポーラス金属の開発最前線」(中嶋英雄監修)、2011 年、pp.91-98

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

○取得状況（計 0 件）

〔その他〕

研究室のホームページ：

<http://www.mat.eng.osaka-u.ac.jp/msp2/MSP2-HomeJ.htm>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

田中 敏宏 (TANAKA TOSHIHIRO)  
大阪大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号：10179773

### (2) 研究分担者

勝山 茂 (KATSUYAMA SHIGERU)  
大阪大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号：00224478