

# トピックス

## 酸素量を制御、被膜の性能向上

(財)ファインセラミックスセンターは、さまざまな高温構造部材に使用されている耐熱合金の耐食性を、使用前の予備酸化条件を制御するだけで簡単に向上させる方法を開発した。

アルミニウムを含む耐熱合金は、高融点、かつ、優れた高温機械的特性を有することから、すでに、遮熱コーティング材やラジアントチューブ等の高温酸化雰囲気下で作動する構造部材として広く使われている。しかし、これら部材の耐食性は合金上に形成するアルミナ保護膜の多形に強く依存する。具体的には、準安定相の $\gamma$ 、 $\theta$ -アルミナからなる酸化膜は、結晶学的に多くの欠陥を含むことから、合金酸化に対する保護膜効果が準安定相の $\alpha$ -アルミナに比べて著しく劣ることが知られている。また、耐熱合金上にセラミックスからなる遮熱コーティングを施す場合、コーティング時の熱プロセスにより合金表面が酸化されると、合金とセラミックス遮熱層の界面に $\theta$ -アルミナ層が形成されやすく、この状態で高温下において使用すると、 $\theta$ 相から $\alpha$ 相への相転移に伴う体積収縮により遮熱層が容易に剥離し、基板である耐熱合金の耐久性が著しく低下することが問題となっていた。言い換えれば、緻密質の $\alpha$ -アルミナからなる保護膜を耐熱合金上に確実に形成させることができれば、その後の耐熱合金の寿命を大幅に改善させることにつながる。

従来より、合金に含まれる成分を調整することにより、準安定相から $\alpha$ 相への相転移を促進させ、健全な $\alpha$ -アルミナ保護膜を形成することが検討されてきた。しかし、この方法では合金組成が限定される上、各々の予備酸化条件により成分調整の効果が大きく変動するため、未だ効果的な制御方法の確立には至っていない。また、1200°C以上の高温で予備酸化すると $\alpha$ 相のみを形成できるが、著しい合金の劣化を伴う。したがって、 $\alpha$ 相のみからなる保護膜を、低温かつ短時間の予備酸化で形成させる技術の確立が切望されていた。

本研究では、初めに、合金の酸化によりアルミナが生成し、かつ、 $\alpha$ 相への相転移を促進させる成分（例えば、クロミア）も同時に生成する酸化条件を熱力学計算により予測した。この条件を再現するために、酸素ポンプを使用して厳密に制御した低酸素環境下で合金を予備酸化すると、 $\alpha$ 相への相転移が著しく促進され、短時間の処理にも関わらず、緻密、平滑で優れた保護膜性能を発現することを見いだした。この方法は、熱力学計算により事前に処理すべき最適条件を予測することができるため、さまざまな合金の耐食性向上にも展開可能である。

本研究の一部は、文部科学省科学研究費補助

金特定領域研究“機能元素のナノ材料科学（領域番号 474）”において行われた。

（財）ファインセラミックスセンター

北岡 諭 連絡先：〒456-8587 名古屋市熱

田区六野 2-4-1, E-mail : kitaoka@jfcc.or.jp)

URL : http://www.jfcc.or.jp/

[2009年9月22日原稿受付]

## 常温の空気水蒸気から 水素を吸収貯蔵する金属・酸化物 二層水素吸収貯蔵材料を開発

名城大学理工学部の森田健治教授は、東北大學金属材料研究所の土屋文助教との、加速器イオンビーム利用の共同研究により、Pt/Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>/Pt サンドイッチ試料（Pt 膜厚：100nm, Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> の厚さと直径：1mm と 8mm）が常温で空気水蒸気から水素を吸収し、Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> に水素を貯蔵すること、および吸蔵水素の 80%が 100°C・10 分間の加熱で放出することを反跳粒子検出（ERD）分析により見つけた。また、吸蔵水素の約 60%が H<sub>2</sub> ガスとして、その残りが H<sub>2</sub>O として放出されることを TDS 分析により示した。さらに、水素吸蔵量が試料の約 3,500 時間の空気暴露により、飽和（0.15Nliter/cm<sup>3</sup>）に達することを TDS 分析による放出ガス量と ERD 分析による吸蔵水素濃度からの最大貯蔵容量の評価値の一一致から確認した。この場合、重量貯蔵量は 5.1w%となる。

この Pt/Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>/Pt 試料の水素の吸収・貯蔵の機構は、Pt 膜が表面に吸着した水分子から水素を解離吸収することと吸収水素が拡散により Pt/Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> 界面から Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> 内に貯蔵されることにより説明されている。また、両面の Pt 膜は 200°C 以上の加熱により、Pt<sub>33</sub>Zr<sub>27</sub>O に改質され、水素の再吸収速度がそれ以下温度の加熱試料より 5 倍大きいことが重量測定法により観測されている。

これらの結果に基き、吸着水分子の解離と水素吸収の機構は、このグループ提案の水素注入酸化物セラミックス表面の水分解・水素放出機構と同様で<sup>1)</sup>、Pt<sub>33</sub>Zr<sub>27</sub>O 表面における格子欠陥の電荷と水分子の分極電荷とのクーロン相互作用によると考えられている。水素吸蔵速度は、Pt<sub>33</sub>Zr<sub>27</sub>O 表面における水分解・水素吸収速度に比例しているので、表面積が大きくなれば、それに比例して大きくなることが予測されている。この二層水素吸収貯蔵材料の概念の実用化のため、Pt に代わる水素吸収材と Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> に代わる低分子量貯蔵材の探索が行われている。

この研究は、JST イノベーションプラザ東海の H2O 年度「シーズ発掘試験研究」の助成により実施された。

1) K. Morita et al, *Solid State Ionics, Special Issues*, 179, 793 (2008).

（名城大学理工学部教授 森田健治、連絡先：〒468-8502 名古屋市天白区塙釜口 1-501, E-mail : kmorita@ccmfs.meijo-u.ac.jp）

[2009年9月22日原稿受付]

## 若手技術者育成のための セラミックス基礎講座の開催 (瀬戸市産業振興会議)

瀬戸の陶磁器産業は、プラザ合意以降の円高による輸出の減少や国内需要の減退、さらには安価な輸入製品の増加などにより低迷を余儀なくされており、旧来の食器製造を中心とした形態からファインセラミックスをはじめとする新たな工業製品分野への転換が図られてきた。しかし、近年、技術革新や高度化が進み、人材育成の面において、技術開発に係る新たな知識の習得や優れた技術・技能の承継・向上などが課題となっている。

こうした中、瀬戸市と市内の産業関連団体等により設立された瀬戸市産業振興会議が主体となり、平成 17 年度から、セラミックス研究において優れた実績を持つ名古屋工業大学と共同し、同大学が持つセラミックス製造に関する研究成果等を紹介する「名古屋工業大学サテライトキャンパス」を実施してきた。また、平成 19 年度には、同大環境材料工学科セラミックスプログラムの学生を対象に市内企業を紹介する「企業見学バスツアー」を実施した。その結果、市内事業者が有する長年の技術ノウハウと名古屋工業大学の研究実績の融合によるセラミックス関連情報や技術の共有化が図られ、企業の技術開発を担う人材育成への取り組みや、技術・技能の円滑な承継が進んでいるものと考えている。

今年度は、全国中小企業団体中央会の「ものづくり分野の人材育成・確保事業補助金」を活用し、テーマを「若手技術者育成のためのセラミックス基礎講座」として、同大学院物質工学専攻の五味学教授にコーディネータを委嘱し、中小企業の従業員等を対象に全 5 回、セラミックスに関心があり、市内企業への就業を希望する求職者等を対象に全 2 回の計 7 回の講座を開催する。

講義内容は、名古屋工業大学の教員による座学と大学での実習講座を行い、大学が有するセラミックス関連の研究成果や最新情報を通じて、中小企業従業員に対しては最新のセラミックス理論や製造技術、検査・測定技術の習得を、求職者に対しては、セラミックスに関する基礎知識とセラミックス製造の基本工程の習得をそれぞれ目標に行うものである。（下表参照）

### ■若手技術者育成のためのセラミックス基礎講座

#### 〈中小企業従業員向け〉

開催日	テーマ
8月 28日(金)	若手技術者のためのセラミックス工学概論
9月 18日(金)	セラミックス構造と結晶
10月 23日(金)	セラミックス焼結論
11月 13日(金)	セラミックス作製手法
12月 11日(金)	先端測定技術実習

〈求職者向け〉

開催日	テーマ
9月 4日(金)	求職者のためのセラミックス基礎
9月 11日(金)	求職者のためのセラミックス製造実習



その他、中部経済産業局や瀬戸・尾張旭雇用対策協議会と連携し、人材育成の支援や就職フェア等の情報提供など求職者への就業支援を実施する。

(産業支援センターせと 連絡先：〒489-0813 愛知県瀬戸市蔵所町1番地の1 URL：<http://www.isc-seto.com/>)

[2009年9月28日原稿受付]

### 急速加熱冷却に対する耐久性を備えた高温ガスシール材を開発

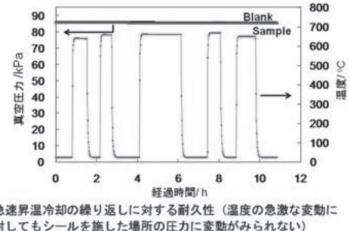
(財)ファインセラミックスセンター（会長 庄山悦彦）須田聖一主席研究員らのグループは、急加熱急冷に耐えられる高温用ガスシール材料を開発した。

固体酸化物形燃料電池(SOFC)で使用するガスシール材の大きな課題は、急速昇温や冷却に対する耐久性であった。そこで、ガラスがもつ融着後の高い密着性とセラミックスの高い機械的強度を最大限活用することを目指して、ガラス／セラミック複合ガスシール材の開発を進めてきた。そのなかで、複合粒子の中に含まれるガラス成分をわずかに結晶化させることによって、650℃までの急速昇温や室温までの急速冷却に耐えられるガスシール材を開発することができた。このガスシール材料は850℃以下で融着することができ、融着する相手材が多孔質であっても十分なシール性を得ることができる。これらの複合シール材は、70～250μmの厚さのシート形状、またはペーストとして用いるため適用範囲は広い。

SOFCのセルやスタックについては、チューブ形状などの工夫によって急速起動停止に対する

耐久性を付与できることが知られている。ガスシール材についても耐久性を付与できることで、急速起動停止に耐えられるSOFCの実現に一歩近づいた。同センターでは、本シール材を用いた長期安定性、信頼性についてさらに検証を進めていく。

本研究開発は、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託事業「セラミックアクター開発」の一環として行われた。



急速昇温冷却の繰り返しに対する耐久性（温度の急激な変動に對してもシールを施した場所の圧力に変動がみられない）

((財)ファインセラミックスセンター  
エレクトロ・マテリアル部長 主席研究員  
須田聖一 連絡先：〒456-8587 名古屋市熱田区六野2-4-1, E-mail : suda@jfcc.or.jp)  
URL : <http://www.jfcc.or.jp/>

[2009年9月30日原稿受付]