

機能材料・知能材料の設計と開発

星山 康洋* 幸塚 広光** 杉本 隆史** 三宅 秀和**

Design and Development of Functional materials & Intelligent materials

Yasuhiro HOSHIYAMA, Hiromitsu KOZUKA, Takashi SUGIMOTO, Hidekazu MIYAKE

1. はじめに

機能材料 (functional material) という言葉は近年よく使われているが、これは大森豊明博士がつくった言葉であり、強度や靱性などの機械的特性とは異なる有用な性質を示す材料を総称している。未来の材料開発の方向付けをするために、インテリジェント材料 (知能材料) とも呼ばれる新たな言葉が島村昭治博士によりつくられている。これらは従来の材料開発の歴史を踏まえての新たな呼称でもある。

一般的な材料の特性は材料特有のものとして伝承されてきた。すなわち、材料本来の特性として、無機系材料では耐熱性に優れ、種々の環境において安定性があるが、加工しにくい。高分子材料で代表されるプラスチックは軽量で、耐食性、加工性に優れているが、耐熱性で劣る。さらには金属材料では機械的特性に優れ、加工性があり、安価であるが軽量性に劣るなどといったイメージがある。

これに対して機能材料 (知能材料) の定義は汎用材料にはない新たな特性を有することから区別される側面もある。それらは応用される分野毎で異なる性能が求められる。例えば、その代表的な機能材料 (知能材料) として列挙すると、電気関連分野では各種半導体材料、超電導材料、ジョセフソン素子、リードフレームなど、磁性関連分野では非晶質磁性体、希土類磁石、磁歪材料、磁気記録材料など、光関連分野では発光ダイオード、レーザーダイオード、エレクトロルミネッ

センス、蛍光体など、熱関連分野では温度センサー、耐熱材料、ヒートパイプ、水素貯蔵合金など、機械関連分野では圧力センサー、形状記憶材料、超弾性、超塑性など、音・振動関連分野ではスピーカー材料、楽器材料、金属防振材料など、化学関連分野ではガスセンサー、電池材料、金属触媒など、医療関連分野では人工弁、歯科材料、人工骨材料などがある。

これらの機能材料 (知能材料) の概念は、荷重、温度、薬品、電磁場などの外部環境変化に適応した特性を示す材料のことであり、視覚、聴覚、触覚、嗅覚や味覚などの五感機能や、神経、脳などを構成する材料に相当し、外部からの刺激、例えば光、電気、圧力に対応する特性で評価される。

すなわち、機能材料・知能材料の設計と開発を推進するためには、材料の種類によって異なる様々な手法を用いて材料の高機能化付与技術を確立する必要がある。従って、従来型の単一材料の中 (金属材料、無機材料、有機材料など) だけでは材料自身が有している本来の特性発現には限度があるため、さらなる高機能化には例えば材料物性の枠を超えた広範囲での複合化も視野に入れるべき時であろう。ここでは単一材料に比して複雑なプロセスを踏まえての従来の材料にはない新しい機能が付与される可能性のある先端高機能化材料の開発の一端を紹介する。

2. 形状記憶合金の制振機能

1964年米国の海軍兵器研究所 (Naval Ordnance Laboratory) で潜水艦用の耐食性に優れしかも振動吸収性能を持つニッケルとチタンの合金が研究され、モル比 1 対 1 の金属間化合物 NiTi 合金に良好な形状記憶効果 (Shape Memory Effect) が見つけられた¹⁾。

原稿受付 平成18年 8月10日

* 工学部専任講師 (先端マテリアル工学科)

** 工学部教授 (先端マテリアル工学科)

元素名と研究所の頭文字から“NITINOL”と名づけられたTi-50at%Ni合金の針金は室温で曲げることができ、これをお湯につけると一瞬にして元の形、真直ぐな針金に戻る。普通の針金ではこうはならない。

2-1 形状記憶効果のメカニズムと3つの特性

Fig. 1に形状記憶効果のメカニズムを示す。形状記憶効果のメカニズムは、母相/マルテンサイト相の可逆的な変態による。

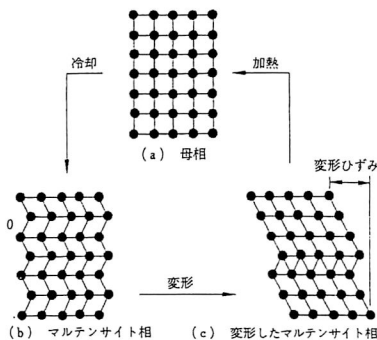


Fig. 1 The mechanism of function in shape memory alloys.

普通の針金はFig. 1(a)の母相の状態にあり、曲がりは結晶のすべり変形が起こる。このすべり変形に要する力が高いピアノ線は普通の針金のように簡単に曲げることができない。TiNi合金はお湯の温度で(a)の母相の状態にあり、ピアノ線ほどではないがすべり変形に要する力が高い。しかし室温ではFig. 1(b)のマルテンサイト相の状態にあり、低い力でFig. 1(c)の変形マルテンサイトの状態になる。これが曲がったTiNi合金であり、マルテンサイト相中の双晶・積層欠陥が変形に携わっている。このときの変形ひずみは数パーセントであり、お湯につけて加熱すると(a)の母相に逆変態すると同時に見かけの変形は回復し、室温になっても(b)の状態では元の真直ぐである。このマルテンサイト相に存在する動き易い双晶・積層欠陥が音や振動のエネルギーを熱に変換し2つ目の制振性(Vibration Damping)を発現する。従って形状記憶合金の制振機能はマルテンサイト相で認められるが、母相の状態ではない。一方、母相状態のTiNiはすべり変形に要する力が高いと書いたとおり、母相で曲げてもピアノ線のように手を離せば元に戻る。さらに力を加えるとマルテンサイト相が応力誘起し、見かけは8%に及ぶ大きな変形を示すが、力を除くと元に戻る

超弾性(Super Elasticity)(または変態弾性)を示す。これが形状記憶、制振機能に次ぐ3つ目の特性で、先ごろ携帯電話の引き出し式アンテナに利用されていた。またヨーロッパでは、地震から建物の倒壊を防ぐ免震装置へのTiNi合金の利用が国際プロジェクト²⁾で検討された。

このような3つの特異な機能が形状記憶合金の熱弾性マルテンサイト変態によるものであり、鋼の焼入れ硬化機構であるマルテンサイト変態と異なる点である。

2-2 制振材料とその機能の評価

騒音や不快な振動をなくし、快適な生活環境を誰もが願っている。そのための窓の二重構造ガラスは、空気を伝播する音を反射させる遮音材料であり、自動車のエンジンルーム回りに貼り付けられたグラスウールは吸音材料である。振動を嫌う精密機器やPCの据付脚にゴムが取り付けられている。これは固体中を伝播する振動エネルギーを反射する防振材料である。これに対して振動エネルギーを内部摩擦、または外部摩擦により熱エネルギーに変換して材料内で消費するのが制振材料である。鋼板の間にポリマーフィルムを挟んだラミネート鋼板は、ポリマーの粘弾性を利用した外部摩擦型で、深夜でも使用できる静かな洗濯機を商品化した。

さて本稿の主題は内部摩擦型の制振金属材料である。金属は一般に強く壊れにくく、耐熱性に優れた材料である。硬い陶器は落とすと壊れ、プラスチックの容器は火に掛けて煮炊きができない。しかしこのセラミックス、ポリマーに比較して金属をたたくと高く、大きな音、いわゆる金属音を発生する。この特性が梵鐘や楽器として利用される場合と、騒音の原因として嫌わ

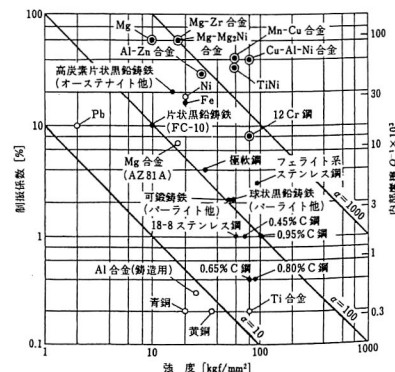


Fig. 2 Relation between the strength of metallic materials and damping coefficient.

れる場合がある。

これは金属が弾性エネルギーを蓄積する能力に優れているためであり、逆に弾性エネルギーを消費する能力に優れた金属材料が制振材料である。この機能は内部摩擦(Internal friction)または減衰能(Damping capacity)の大小で評価できる。Fig. 2に杉本孝一(関西大学名誉教授)により整理された金属材料の強度と減衰能の工学的指標である制振係数との関係³⁾を示す。

強度の高い金属、合金は制振係数、内部摩擦が低く、鉛(Pb)のように柔らかい、強度の低い金属は制振係数が高い。ここで図中に引かれた $\alpha=10\sim 1000$ の右下がりの3本の直線に注目する。

α は強度と制振係数の積である。○で示すPb、Al合金、黄銅、Ti合金等非鉄金属材料は $\alpha=10$ の直線に沿い、●の鉄、鋼、ステンレス鋼等鉄鋼材料の多くは $\alpha=100$ の直線に沿っている。◎の金属・合金が制振材料で、六方晶底面すべり機構のMg、強磁性磁区壁移動機構の12Cr鋼、そしてマルテンサイト変態機構のTiNi等形状記憶合金が $\alpha=1000$ の直線に沿って存在している。この様に内部摩擦型の制振機構は、強磁性磁区壁移動、六方晶底面すべり、およびマルテンサイト変態の3つに分類され⁴⁾、形状記憶合金の高い内部摩擦はマルテンサイト相状態であれば得られない。

2-3 TiNi形状記憶合金の内部摩擦の温度依存性

TiNi合金は熱間、冷間圧延が可能な金属間化合物で、インゴットを熱延、冷延、中間焼き鈍しを経て、最終30%の冷間圧延で厚さ1mmの板を準備した。これから幅5mm、長さ115mmの試験片を加工し、振動数が10Hz前後のねじり振動法で内部摩擦を測定した。試験片は母相の420Kに昇温後150Kまで0.03K/sで冷却し、温度依存性を測定した。Fig. 3にTiNi合金の内部摩擦の温度依存性を示す。3本の内部摩擦の温度依存性曲線⁵⁾は、試料の熱処理条件が異なる。DSC(示差走査熱量計)で計測した試料のマルテンサイト変態開始温度Ms点は330Kで、終了温度Mf点は290Kであった。高温側から330Kまでの内部摩擦 Q^{-1} は0.005以下と低く、 10^{-3} オーダーではFig. 2の $\alpha=100$ 、鉄鋼材料の領域になる。Msより低温では Q^{-1} が急激に上昇し300Kでピークを示し、Mf付近で0.03まで低下する。ここまで3本の曲線は重なっているが、さらに温度が下がると Q^{-1} が0.02の定常型の曲線と、200Kで0.05を越すピーク型に分かれる。

この高い内部摩擦値はFig. 2で示したTiNiの値にほぼ等しい。いずれにしても、TiNi形状記憶合金

の内部摩擦は、母相の状態に比べマルテンサイト相状態では桁高い値を示し、制振機能が確認できた。

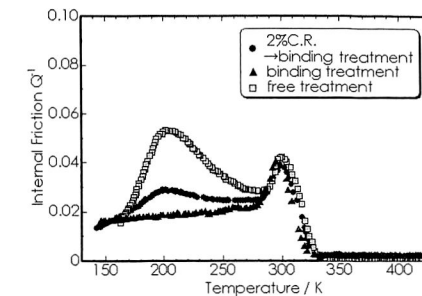


Fig. 3 Temperature dependence of internal friction in TiNi alloy.

2-4 制振機能のメカニズム

Fig. 3の内部摩擦の最初のピークは、MsとMfの間の300Kで観察され、同時に計測した共鳴周波数から剛性率もミニマムを示した。従ってこのピークは母相からマルテンサイト相への逐次変態中の応力緩和現象と理解できる。しかし温度幅の広い200Kピークに対応する剛性率の異常は認められなかった。しかもこのピークは試料の加工や熱処理によって形状を異にする。

冷間圧延した試料は通常高温で焼き鈍しして使用する。しかし形状記憶効果で冷延時の反りが戻るため、真直ぐな試料を得るためにステンレスの板に挟み、1073Kで拘束熱処理を行った。この試料の温度依存性はFig. 3の定常型で、200Kピークが認められない。そこで再度、板に挟まずに焼き鈍しを行った試料が大きな200Kピークを示した。中間の温度依存曲線はこれに2%の冷延後拘束熱処理した試料の結果である。

このような形状記憶合金の高い内部摩擦は、電子顕微鏡でマルテンサイト中に観察される双晶・積層欠陥に起因した緩和現象と理解している。しかし熱処理の方法により何故高い緩和ピークが出たり、出なかったりするのか。この200Kの緩和ピークを室温付近にまでシフトできないか。形状記憶合金を制振材料として活用するための基礎研究はまだ課題を残している。

3. ゴルゲル法によるFe₂O₃-TiO₂薄膜の作製と光陽極特性

水を支持電解質としてTiO₂を陽極とし、TiO₂に太陽光を照射すると電流が得られ、かつ、水を水素と酸素に分解することができる。これが本多-藤嶋効果で

あり⁹⁾、太陽光エネルギーを電氣的・化学的エネルギーに変換する材料としてTiO₂が注目を集めて久しい。TiO₂の特徴は、紫外域での高い量子収率に加え、水溶液中での高い光電気化学的安定性にある。しかしながら、TiO₂のバンドギャップは3eVと大きく、エネルギー変換に使用できる太陽光は紫外光(約5%)に限られる。

α -Fe₂O₃のバンドギャップは2.2eVと比較的小さく、しかも水溶液中で安定であるため、しばしばその光陽極特性が調べられてきた。しかしながら、光吸収係数が小さく、かつ、電子の易動度が小さいため、高いエネルギー変換効率が実現していない。

TiO₂の特性と α -Fe₂O₃の特性を組み合わせることにより、可視光に应答し、水溶液中で光電気化学的安定性を有する光陽極が期待できる。幸塚らはゾル-ゲル法によって作製したFe₂TiO₅薄膜を作用極とする3電極系セルにおいて、波長340nmで最大量子収率12%が得られ、しかも波長500nmまでの可視光に应答することを報告した¹⁾。一方、 α -Fe₂O₃へのTiO₂の導入、またTiO₂への α -Fe₂O₃の導入によってこれまでに作製された半導体電極は、それぞれの添加量が数%までに限られているので^{9)~11)}、十分に研究の余地があると考えられる。

本研究では種々のFe/(Fe+Ti)比もつセラミック薄膜をゾル-ゲル法により作製した。幸塚らは、 α -Fe₂O₃薄膜の量子収率が、コーティング溶液にPVP(ポリビニルピロリドン)を添加することによって増大することをすでに確かめているので¹²⁾、PVPを添加したコーティング溶液からの薄膜の作製も試みた。

3-1 実験方法

モル比 Fe(NO₃)₃ · 9H₂O : Ti(OC₂H₅)₄ : H₂O : CH₂COCH₂COCH₃ : CH₃COC₂H₄OH = x : 1 - x : 4 : 4 : 20 (溶液A)、ならびにモル比 Fe(NO₃)₃ · 9H₂O : Ti(OC₂H₅)₄ : PVP : H₂O : CH₂COCH₂COCH₃ : CH₃COC₂H₄OH = 0.2 : 0.8 : (1 - 2) : 4 : 4 : 45 (溶液B)なる溶液を作製し、コーティング液とした。

ただし、ここでPVPは粘度平均分子量630000のポリビニルピロリドンであり、モル比はモノマー換算値である。基板引き上げ速度3cm/minのディップコーティングによりネサシカガラス基板上にゲル膜を作製し、これを700°Cで10min焼成してセラミック薄膜(厚さ50~180nm)を得た。ただし、溶液Aをコーティング液とした場合に限り、ディップコーティングと焼成を4回繰り返した。

薄膜試料を作用極、白金黒付き白金電極を対極、飽

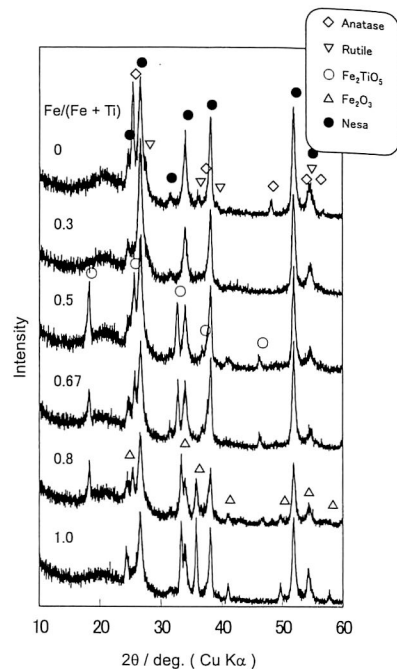


Fig. 4 X-ray diffraction patterns of Fe₂O₃-TiO₂ film electrodes prepared from solutions of various Fe/(Fe+Ti) ratios via four-cycled depositions.

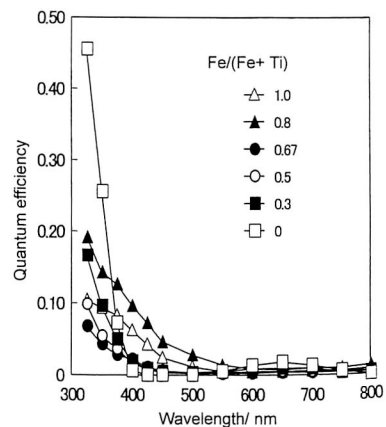


Fig. 5 Action spectra of Fe₂O₃-TiO₂ film electrodes prepared from solutions of various Fe/(Fe+Ti) ratios via four-cycled depositions. The measurement was carried out at a bias potential of 1.0 vs. SCE.

和カロメル電極を参照極とし、pH=7の緩衝溶液(0.2M Na₂B₄O₇、0.14M H₂SO₄、0.3M Na₂SO₄水溶液)を支持電解質とする3電極系湿式セルを構成した。Xeランプ光をモノクロメータにより単色光化し、ポテンショスタットで電位を制御した作用極に照射して光電流の測定を行った。

3-2 結果および考察

3-2-1 Fe/(Fe+Ti) 比の効果

Fig. 4にPVPを含まない溶液(溶液A)から作製したセラミック薄膜のX線回折パターンを示す。

モル比Fe/(Fe+Ti) (x) = 0ではルチル相とアナタース相が、また、Fe/(Fe+Ti) = 1では α -Fe₂O₃相が見られた。

一方、Fe/(Fe+Ti) = 0.67ではFe₂TiO₅相が、Fe/(Fe+Ti) = 0.8ではFe₂TiO₅相と α -Fe₂O₃相が見られた。Fe/(Fe+Ti) = 0.3ではTiO₂、Fe₂TiO₅、 α -Fe₂O₃のいずれのピークも確認できなかった。

Fig. 5にPVPを含まない溶液(溶液A)から作製したセラミック薄膜のアクションスペクトルを示す。ただし、作用極の電位を1V vs. SCEとした。

TiO₂にFe₂O₃を導入すると紫外域での量子収率が減少した。Fe₂O₃側から見た場合、Fe/(Fe+Ti) = 0.5までは光応答はほとんど長波長側には広がらず、紫外域での量子収率が減少するだけであった。しかしながら、Fe/(Fe+Ti) = 0.67から1.0の間では光応答が可視域まで広がり、Fe/(Fe+Ti) = 0.8では波長550nm付近まで光応答が増大した。

Table 1にモットーショットキープロットから求めたドナー密度(N_d)を示す。

ドナー密度はFe/(Fe+Ti) = 0.8で最大となった。ドナー密度の増大が量子収率増大の一因であると考えられる。

Table 1 Donor density of the Fe₂O₃-TiO₂ film electrodes prepared from solutions of various Fe/(Fe+Ti) ratios via four-cycled deposition.

Fe/(Fe+Ti)	N _d / 10 ¹⁸ cm ⁻³
0.67	5.0~11.5
0.8	23.9~54.7
1.0	1.3

3-2-2 PVPの効果

Fe/(Fe+Ti) = 0.8でPVPを含まない溶液(溶液A)から作製した薄膜試料の結晶相は α -Fe₂O₃とFe₂TiO₅であったが、Fe/(Fe+Ti) = 0.8でPVPを

含む溶液(溶液B)から作製した薄膜試料のX線回折パターンには α -Fe₂O₃に帰属されるピークのみが見られた。

Fig. 6にFe/(Fe+Ti) = 0.8で種々のPVP/(Fe+Ti)比をもつ溶液から作製した薄膜試料のアクションスペクトルを示す。

波長325~550nmでの量子収率は、PVP/(Fe+Ti) = 2.0で最大となった。

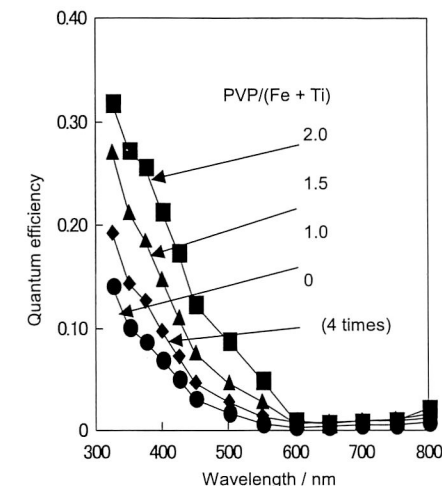


Fig. 6 Action spectra of Fe₂O₃-TiO₂ film electrodes prepared from solutions of Fe/(Fe+Ti) = 0.8 and various PVP/(Fe+Ti) ratios via non-cycled deposition. The measurement was carried out at a bias potential of 1.0 vs. SCE.

Table 2 Donor density of the Fe₂O₃-TiO₂ film electrodes prepared from solutions of Fe/(Fe+Ti) = 0.8 and various PVP/(Fe+Ti) ratios via non-cycled deposition.

PVP/(Fe+Ti)	N _d / 10 ¹⁸ cm ⁻³
2.0	83.4~191.1
1.5	68.7~157.4
1.0	33.7~77.3
0 (4 times)	2.4~5.5

Table 2にモットーショットキープロットから求めたドナー密度を示す。

ドナー密度はPVPを含む溶液から作製した試料の方が一桁大きく、PVP/(Fe+Ti)比の増加とともに

増大した。ゲル膜中の PVP が燃焼する際に Fe^{3+} が Fe^{2+} に還元され、しかも、 Ti^{4+} イオンが $\alpha-Fe_2O_3$ 中の Fe^{3+} 位置に置換固溶することによりドナー密度が増大し、量子収率の増大を招いたものと考えられる。

3-3 まとめ

ゾル-ゲル法により $\alpha-Fe_2O_3-TiO_2$ 成分系セラミック薄膜を作製し、光陽極特性を調べた。その結果、可視域での量子収率は $Fe/(Fe+Ti)=0.8$ で最大となり、溶液に PVP を添加することにより、量子収率がさらに増大することがわかった。

4. チタンアルミナイド基溶射皮膜の特性評価

プラズマ溶射法はプラズマ炎の中にセラミックスや金属を投入し、溶融・加速して基材表面に吹き付け皮膜を作製する技術であり、従来、各種機器部材の表面に耐摩耗性や耐食性、耐熱性などを付加するための表面処理技術のひとつとして利用されてきた。このプラズマ溶射法は、溶融した粉末が基材に衝突し凝固する時の冷却速度が $10^6 K/s \sim 10^8 K/s$ と極めて大きいことが特徴的であり、非平衡相や過飽和固溶体が容易に得られる。この特徴的な急速凝固を利用することにより、プラズマ溶射法は、表面処理技術としての利用だけでなく、セラミックスや高融点化合物の微細粒子を分散させた急速凝固材を作製するプロセスとして利用ができる。ここでは、Ti-Al-AlN 複合粉末を減圧プラズマ溶射することによって作製したチタンアルミナイド基急速凝固皮膜に関して述べる。

4-1 皮膜の作製

4-1-1 溶射材料の作製

純度 99.4mass% で粒径 $45\mu m$ 以下のチタン粉末 ($100.5 \times 10^{-3} kg$)、純度 99.9mass% で粒径 $45\mu m$ 以下のアルミニウム粉末 ($64.1 \times 10^{-3} kg$) および粒径 $1\mu m$ 以下の AlN 粉末 ($4.4 \times 10^{-3} kg$) をアルゴン雰囲気中でボールミリングし、複合粉末を作製した。作製した複合粉末をその後 $32\mu m \sim 53\mu m$ にふるい分けし、溶射材料に供した。

4-1-2 プラズマ溶射

Fig. 7 にプラズマ溶射プロセスの概略図を示す。予めアルミナ粒子でグリットブラストした 8 枚の縦 $50 mm \times$ 横 $60 mm \times$ 厚さ $3 mm$ の SS400 基板を回転シャフトに取り付け、メテコ 7 MT 型プラズマガンを用いて、 $40 kPa$ のアルゴン雰囲気中で複合粉末を減圧プラズマ溶射した。Table 3 にプラズマ溶射条件を示す。溶射距離を $0.3 m$ 、溶射時間を $450 s$ とした。

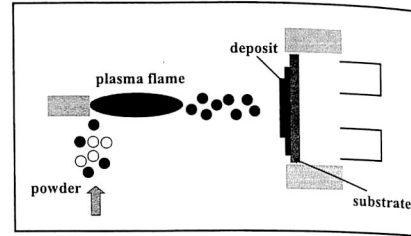


Fig. 7 Schematic illustration of low pressure plasma spraying process.

Table 3 Plasma spray conditions.

plasma gases	
primary gas, Ar	$4.9 \times 10^{-4} m^3/s$
secondary gas, H_2	$1.5 \times 10^{-4} m^3/s$
voltage-current	60 V-500 A
chamber	
gas	Ar
pressure	40.0 kPa
spraying distance	0.3 m
spraying time	450 s

4-1-3 皮膜の評価法

溶射皮膜を基板から機械的に分離し、石英管に真空封入し、873K、1073K、1273K あるいは 1473K で 7.2 ks の条件で熱処理した。皮膜断面をフッ化水素酸 ($3.0 \times 10^{-6} m^3$) + 硝酸 ($2.0 \times 10^{-5} m^3$) + 水 ($7.7 \times 10^{-5} m^3$) 溶液で腐食し、SEM 観察および EPMA 分析を行った。また、X 線回折 (CuK α 線) で相の同定、マトリックス中の析出物について TEM 観察および皮膜断面上でマイクロビッカース硬さ (荷重: $2.94 N$) を測定した。

4-2 溶射材料および皮膜の評価

4-2-1 溶射材料

複合粉末の化学組成は 59.1mass% Ti、39.3mass% Al、0.99mass% N および 0.61mass% C である。炭素は、ミリングの助剤として用いたメタノールが分解して粉末中に取り込まれたものである¹⁵⁾⁻¹⁶⁾。Fig. 8 に複合粉末の断面 SEM 写真を示す。複合粉末の断面には明るく見えるチタンと暗く見えるアルミニウムが層状構造をなしている。AlN は非常に微細な粉末であるため写真中では見られない。

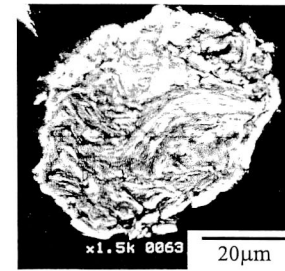
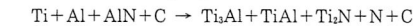


Fig. 8 SEM micrograph of cross-section of the composite powder.

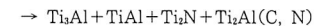
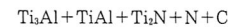
4-2-2 皮膜

As-sprayed 皮膜の構成相は Ti_2Al (α 相)、TiAl (γ 相) および Ti_2N 相であり、873K \sim 1473K で熱処理することによって、 Ti_2Al (C, N) の回折ピークが検出された。As-sprayed 皮膜あるいは熱処理皮膜で Ti_2N 相および Ti_2Al (C, N) が生成したことから、窒素の供給源として用いた AlN は溶射中に融解し、窒素はチタンと結合して Ti_2N 相を生成する、もしくは急速凝固によってマトリックス中に強制固溶されると考えられる。

以上のことから as-sprayed 状態では



の非平衡反応が生じ、熱処理することにより、



の反応が生じたと考えられる。

As-sprayed 皮膜には Ti_2N 相が生成し、 Ti_2Al (C, N) は生成していない。これは、窒素と炭素の α 2 相および γ 相から成る領域に対する固溶限の差によるものである。 α 2 相および γ 相から成る領域に対する炭素の固溶限は、1023K で 0.3mass% であり窒素よりも高い^{16), 17)}。そのため、炭素は窒素よりも α 2 相および γ 相から成るマトリックスに固溶しやすい。よって、as-sprayed 皮膜には Ti_2Al (C, N) は生成していないと考えられる。Fig. 9 に皮膜の断面 SEM 写真を示す。As-sprayed 皮膜では約 $0.5\mu m$ の析出粒子が見られる。これらの析出粒子は、X 線回折結果から Ti_2N 相である。

SEM 写真において、マトリックスに明るく見える領域と暗く見える領域があり、明るく見える領域に Ti_2N 相が多く生成している。これは皮膜内の組成の不均一性によるものである。プラズマフレーム中での粉末の飛行経路の違いにより、個々の粉末粒子で成分元素の蒸発量が異なることにより皮膜内の組成の不均

一性が生じ、暗く見える領域よりも明るく見える領域の方がチタン濃度は高い¹⁸⁾。よって、 Ti_2N 相が生成し¹⁹⁾、それらは明るく見える領域により多いと考えられる。熱処理温度の上昇に伴い、析出粒子の数が増加し、1473K で熱処理した皮膜では約 $0.3\mu m$ の微細な粒子と約 $1.5 \sim 2\mu m$ の粗大な粒子が混在している。TEM 観察の結果から比較的粗大な粒子は Ti_2N 相であり微細な粒子は Ti_2Al (C, N) であると考えられる。

Fig. 10 に皮膜のマイクロビッカース硬さを示す。

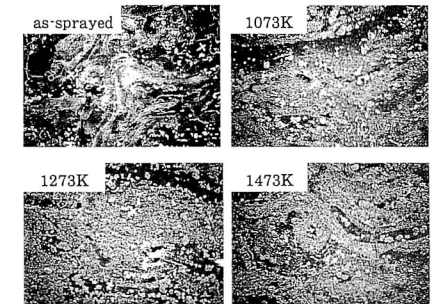


Fig. 9 SEM micrographs of cross-sections of the composite deposits.

As-sprayed 皮膜と熱処理した皮膜の硬さは互いにほとんど同じである。硬さを増加させる因子として、析出粒子の生成に伴う析出硬化があり、硬さを減少させる因子として、析出粒子生成に伴うマトリックスの過飽和固溶の消失、熱処理温度上昇に伴う析出粒子の粗大化、および硬さの低い γ 相の増加^{19), 20)} がある。これらの因子が組み合わさって硬さが変わらなかったと推察される。より高い硬さを有する皮膜を得るには、in-situ 生成粒子による分散強化だけではなく、この粒子の生成に伴うマトリックス軟化の防止、つまり、

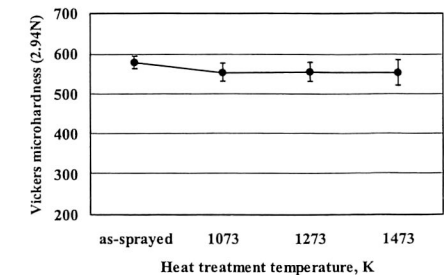


Fig. 10 Vickers microhardness of composite deposits.

マトリックス自体の強化が必要であると考えられる。

Ti-Al-AlN 複合皮膜は、これらとマトリックスが同じ組成の鋳造 Ti-Al 二元合金²⁰⁾ よりも約150~200 高い硬さを有する。これは、Ti-Al-AlN 複合皮膜にはマトリックス中に微細な窒化物あるいは炭窒化物が分散しており、それらの析出硬化によるものであると考えられる。

4-3 まとめ

プラズマ溶射法における急速凝固に着目し、チタン粉末、アルミニウム粉末および AlN 粉末から成る複合粉末を減圧プラズマ溶射することにより、微細な窒化物および炭窒化物を析出させたチタンアルミナイド基急速凝固皮膜を作製した例を紹介した。このように、プラズマ溶射法は、視点を変えることにより、表面処理技術としてだけでなく、急速凝固プロセスとしても利用が可能であり、広範囲にわたり応用することのできる技術であるといえる。

5. おわりに

本研究では、それぞれの専門分野で代表される材料を用いて、高機能性を引き出すべく下記の項目に関して分担し、特性を評価・解析した。その結果、

- 1) 振動を減衰させる特性にも優れた Ti-Ni 形状記憶合金の制振機能に及ぼす加工や熱処理の影響を検討し、開発設計指針を明らかにした。
- 2) ゼルゲル法により作製される光半導体セラミック薄膜の光触媒活性を評価・解析し、新しい光触媒の設計指針を明らかにした。
- 3) 表面改質技術の一つとして、プラズマ溶射技術を駆使して、作製したチタンアルミナイド/窒化物粒子皮膜の特性を明らかにした。

これらの研究成果は、それぞれの専門分野で行われている材料研究を基にして、シーズ指向型の材料開発を継続していくための指針を与えると考えている。

最後に、本解説の内容は、平成18年度大学院工学研究科高度化推進研究費の助成によって達成された研究成果の一部を纏めたものである。関係者の皆様方にここに謝意を表します。

参考文献

- 1) 鈴木雄一：実用形状記憶合金，工業調査会 (1987)。
- 2) Mario Nicoletti: Memory Alloys for New Seismic Isolation and Energy Dissipation Devices, Workshop Proceedings, Rome, (1999)。
- 3) 杉本孝一：音と振動と材料，技苑 96 (1998) 32-

38。

- 4) 村上，亀井，山根，長村：金属材料学，朝倉書店 (1994) 14，制振材料，158-169。
- 5) 阿部清一：関西大学大学院修士論文 (2003)。
- 6) A. Fujishima and K. Honda, Nature, 238, 37 (1972)。
- 7) H. Kozuka and M. Kajimura, J. Sol-Gel Sci. Tech., 22, 125, (2001)。
- 8) Semiconductor Electrodes, Ed. by H. O. Finklea, Elsevier, Amsterdam, (1988), Chapter 1-3。
- 9) J. H. Kennedy and K. W. Frese, Jr., J. Electrochem. Soc., 125, 709, (1978)。
- 10) R. A. Fredlein and A. J. Bard, J. Electrochem. Soc., 126, 1892, (1979)。
- 11) K. G. McGregor, M. Calvin and J. W. Otvos, J. Appl. Phys., 50, 369, (1979)。
- 12) Y. Hida and H. Kozuka, Thin Solid Films, 476, 264 (2005)。
- 13) S. Srinivasan, S. R. Chen and R. B. Schwarz: Mater. Sci. Eng. A153 (1992) 691。
- 14) T. Suzuki and M. Nagumo: Scr. Metall. Mater. 27 (1992) 1413-1418。
- 15) J. Keskinen, A. Pogany, J. Rubin and P. Ruuskanen: Mater. Sci. Eng. A196 (1995) 205-211。
- 16) G. Petzow and G. Effenberg (VCH Verlagsagesellschaft, Weinheim, and VCH Publications New York, NY): Ternary Alloys 7 (1993) 331。
- 17) G. Petzow and G. Effenberg (VCH Verlagsagesellschaft, Weinheim, and VCH Publications New York, NY): Ternary Alloys 3 (1993) 559。
- 18) Y. Hoshiyama, H. Miyake, K. Murakami, H. Nakajima: Mater. Sci. Eng. A, A333, (2002) 92-97。
- 19) J. A. Graves, J. H. Perepezko, C. H. Ward and F. H. Froes: Scr. Metall. 21 (1987) 567-572。
- 20) D. Vujic, Z. Li and S. H. Whang: Metall. Trans. 19A (1988) 2445-2455。

関西大学工学部誌
工学と技術
Vol.13No.4(2006)

解説

都市型水害による地下空間浸水時の避難について

石垣 泰輔*

Evacuation from Underground Space during Urban Flood

Taisuke ISHIGAKI

1. 都市型水害と地下空間浸水

気象庁の異常気象レポート2005によると、近年、日降水量が100mm以上などの大雨の出現回数が日本の多くの地域で増加しており、地球温暖化の影響があらわれている可能性がある、といわれている。また、1時間雨量が50mmあるいは100mmを上回る降雨の発生回数も増加傾向にある。このように短時間に集中した雨が降り、各地に甚大な被害が発生している。このような豪雨が都市域を襲った場合、道路舗装の影響などにより降った雨は地面に浸透することなく、多量の水が下水や河川に集中し、短時間の内にその排水能力を上回る。その結果、下水による排水ができない水による浸水(内水氾濫)や川から溢れた水による浸水(外水氾濫)が発生する。1999年と2003年の福岡、2000年の名古屋で発生した水害では、地下鉄や地下街、ビルの地下室が浸水し、逃げ遅れた人が犠牲となる被害も発生している。このような水害は、都市型水害と呼ばれ、複雑かつ多層化した都市域に新たな形態の水害を発生させている。都市型水害による人的被害をなくすには、地下浸水に関する意識を持ち、迅速な避難を行うという自助努力に負うところが大きく、それが生死を分けることとなる。なお、このような地下浸水は、高潮および津波時にも発生する可能性があることを考慮しておく必要がある。ここでは、これまでに行った京都大学防災研究所流域災害研究センターと関西大学工学部都市環境工学科環境防災工学研究室との共同研究成果¹⁾⁻³⁾と最近の結果⁴⁾⁻⁶⁾を示し、地下空間浸水時

の避難に関する最近の研究を紹介する。

2. 地下空間利用者の水害に対する意識と問題点

浸水の危険性がある地下空間は、ビルの地下室などの小規模地下空間および地下街や地下鉄といった大規模地下空間である。ここでは、大阪梅田地下街を中心とする利用者を対象に行ったアンケート調査結果¹⁾を示し、地下空間利用者の水害に対する意識とその問題点について述べる。調査は、2005年10月~11月に実施したもので(JR 大阪駅での街頭配布および知人への個別配布)、回収率は66.7% (466名)である。図1は、地下空間利用時に発生すると怖い災害について聞いた結果であり、地震が43%、火災が35%と8割近くの人が地震か火災を恐れており、水害は19%と5人に1人程度である。また、地下浸水被害の認知度は、図2に示すように、発生都市名まで答えた人は24%と少ない。また、地下空間の水害対策については、図3に示すように不十分あるいは分からないと答えた人が98%となっており、ほとんどの人は水害対策について認識していない、というのが現状である。このような状況であることから、図4に示すように、大半の人が大雨時に地下を利用するということとなる。なお、地下利用の理由としては、66%の人が濡れたくない、と答えている。以上のように、地下空間利用者の水害に対する危険意識は低く、地下浸水に対する知識も乏しく、意識と危険回避行動に矛盾が見られる。このような状況を改善するため、地下浸水の危険性および迅速な避難の必要性を利用者に伝えていくことが喫緊の課題である。

3. 地下空間浸水時の避難困難度

浸水時の地下空間からの避難は、ビルなどの小規模

原稿受付 平成18年9月23日
*工学部教授(都市環境工学科)