



金属表面をマテリアルデザインする革新的表面処理の提案

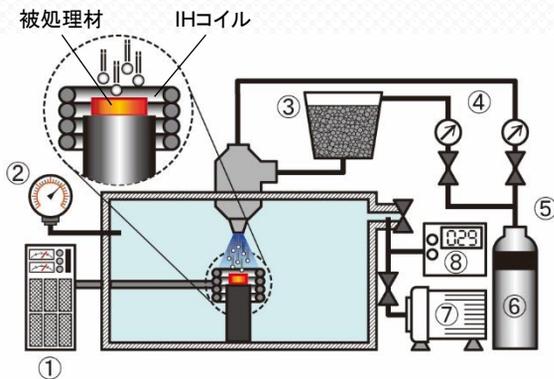
真空置換型AIH-FPPシステム

SURFACE ENGINEERING FOR BIOMATERIALS AND STRUCTURAL METALS

粒径200 μ m以下の粒子を基材に高速（100~150m/s）で投射する微粒子ピーニング（FPP）を、高周波誘導により加熱した基材に処理可能なシステムを開発しました。処理雰囲気制御も可能です。このシステムを用いることで、金属の表面に様々な特性を持たせることが可能になります。

処理システムの構成図

ステンレス製チャンバー内の酸素濃度を5ppm以下にした状態で雰囲気置換し、加熱した基材にFPP処理ができます。



真空置換AIH-FPPシステムの構成

- ① IH電源装置 ② 真空計 ③ パーツフィーダー ④ 流量計
- ⑤ ガス噴射圧調整弁 ⑥ ガスボンベ ⑦ 真空ポンプ ⑧ 酸素濃度計

チャンバー内部の詳細

ディスク状に加工した金属を円筒形のIHコイル内に設置し、それを高温に保持した状態で、FPPノズルから微粒子を高速で投射することにより表面改質を行います。



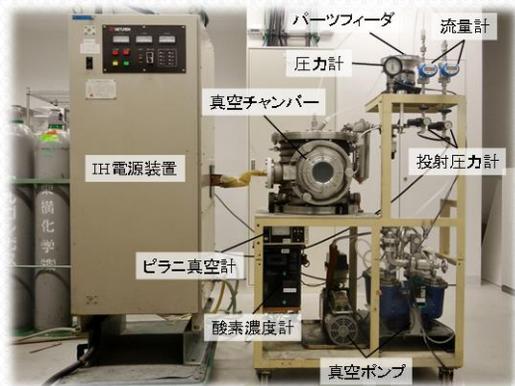
処理チャンバー内部の様相

AIH-FPPによってもたらさせる様々な効果

我々はAIH-FPP（Atmospheric controlled Induction-Heating Fine Particle Peening）処理により様々な表面の創成に挑戦しています。

- ① 投射粒子の拡散を利用した表面ステンレス化
- ② 燃焼合成反応を利用した表面金属間化合物化
- ③ 窒素ガスを利用した超短時間表面窒化処理
- ④ 動的再結晶を利用した超微細結晶粒の創成 etc.

耐食性，耐高温酸化性，耐摩耗性，耐疲労性などを向上させることを目的とした表面処理を，投射粒子や作動ガスの種類の工夫により短時間で実現することが可能です。



AIH-FPP処理システムの外観

◆このシステムは、高周波熱錬(株)の協力で開発しました。素材の高性能化という観点から、幅広い産業分野への応用が可能な技術です。実用化に向けての共同研究にご興味がある方はご連絡ください。

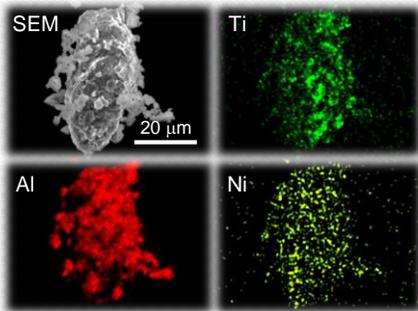
燃焼合成反応を活用した表面処理プロセスの提案 チタン合金表面の金属間化合物化 I

SURFACE ENGINEERING FOR BIOMATERIALS AND STRUCTURAL METALS

AIH-FPP処理によりチタン合金表面に緻密な金属間化合物層を創成するためには、局所的に被処理面を高温化して反応を促進させる必要があります。我々は、投射粒子に燃焼合成反応を促進させる第三元素を混合することにより被処理部を高温化させ、耐摩耗性と耐酸化性に優れた金属間化合物層を創成します。

Ti/Al/Niを混合した投射粒子

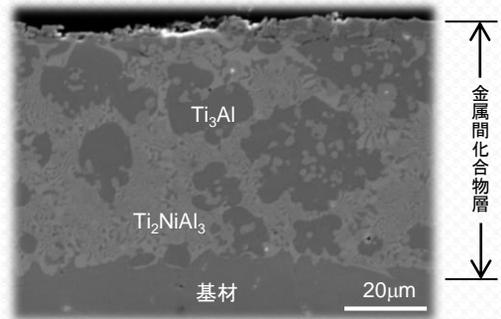
金属間化合物層を効率的に創成させるために、移着した粒子の燃焼合成反応を援用します。移着したNiとAlの共融液相を生じさせ、被処理面上での燃焼合成反応を多段的に行わせることを目的とした投射粒子をメカニカルミリング法により作製します。



Ti/Ni/Alメカニカルミリング粒子 (Ti : Al : Ni = 1 : 3 : 1(mol))

創成された金属間化合物層

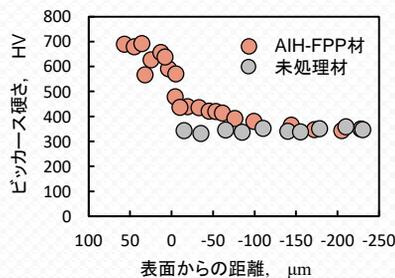
Niを含む粒子を投射することにより、緻密な金属間化合物層が形成することができます。SEMによる観察とEDXおよびXRDによる分析から、金属間化合物層は Ti_3Al (暗部)と Ti_2NiAl_3 (明部)から構成されることが明らかになりました。



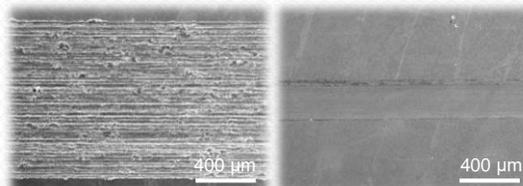
金属間化合物層断面の走査電子顕微鏡写真

金属間化合物層の性能評価

AIH-FPP処理により創成された金属間化合物被膜は高硬度で、未処理材と比較して耐摩耗性や耐高温酸化性に優れます。航空宇宙用を始めとして高温で使われる機器への応用が期待されます。



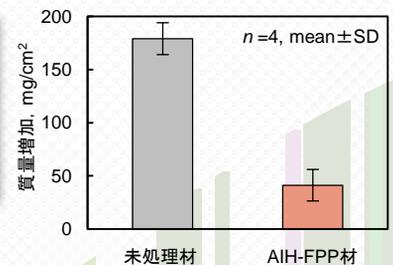
断面のビッカース硬さ分布



(a) 未処理材(Ti-6Al-4V合金)

(b) AIH-FPPシリーズ

往復摺動型摩擦試験後の摩耗痕の比較



高温酸化試験における質量増加量

◆金属間化合物は様々な優れた特性を有するため、その用途は多岐にわたります。

AIH-FPPにより、簡便なプロセスで金属間化合物の創成が可能です。興味がある方はご連絡ください。

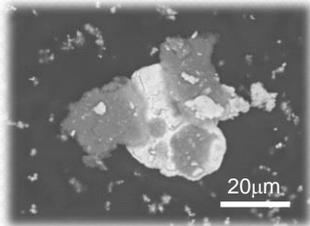
二段階加熱によるTi-Al創成プロセスの提案 チタン合金表面の金属間化合物化 II

SURFACE ENGINEERING FOR BIOMATERIALS AND STRUCTURAL METALS

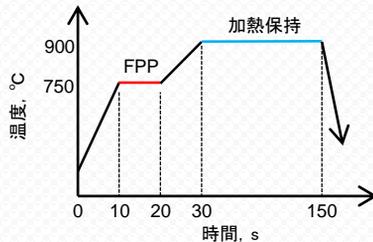
Fe粒子と金属間化合物の主成分となるAl粒子を混練したメカニカルミリング粒子を準備し、それをまずチタン合金に比較的低温で投射してAl移着層を形成させます。これを高温で保持すると、移着層のAl成分が基材内部に拡散し、同時に金属間化合物層が形成されます。改質層の密着性向上を狙った処理です。

投射粒子とAIH-FPP処理条件

融点の低いアルミニウムの薄い移着層を形成させるために、FeとAlを混練したメカニカルミリング粒子を準備しました。この粒子を用いて比較的低温でFPPを施し、移着層を形成させた後、高温で保持することで拡散を促し、金属間化合物を創成します。



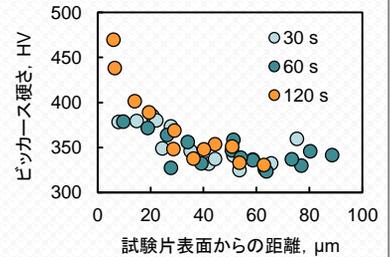
メカニカルミリング粒子の様相
(Al : Fe = 1 : 1 (mol))



AIH-FPP処理の際の熱サイクル

創成された金属間化合物層

保持時間が長いほど金属間化合物の形成は促進されます。保持時間を120秒とした場合には、被処理面には厚さ10μm程度の金属間化合物を含むAlとTiの拡散層が形成され高硬化します。

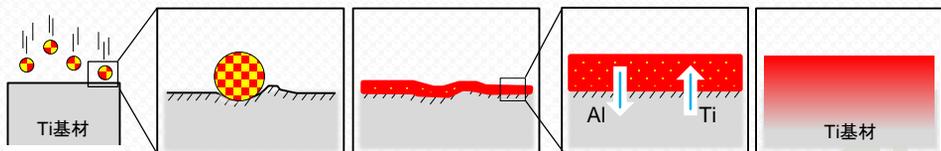


(a) SEM画像 (b) Tiマッピング (c) Alマッピング

EDXによる改質層断面の分析 (保持時間120秒)

金属間化合物層創成メカニズム

Alの融点を超える750°Cに加熱したTi基材に、メカニカルミリングにより作製したFe/Al粒子を投射 (図(a)) すると、融点の低いAlのみが表面に移着して薄いアルミニウムの移着層が形成 (図(b)) されます。その後の加熱保持により、移着層のAl成分は基材側に、基材のTi成分は移着層側に相互拡散します (図(c))。その過程でTi-Al金属間化合物を含むAl拡散層が形成されます (図(d))。



(a) メカニカルミリング粒子の投射 (b) Al移着層の形成 (c) AlとTiの相互拡散 (d) 拡散層の形成

相互拡散を利用した金属間化合物層の形成メカニズムの説明図

◆AIH-FPPにより創成した金属間化合物層は、耐摩耗性や耐高温酸化性に優れることが確認されています。ご興味がある方はご連絡ください。詳細をご相談させていただきます。

AIH-FPP処理システム利用した超短時間窒化プロセスの提案

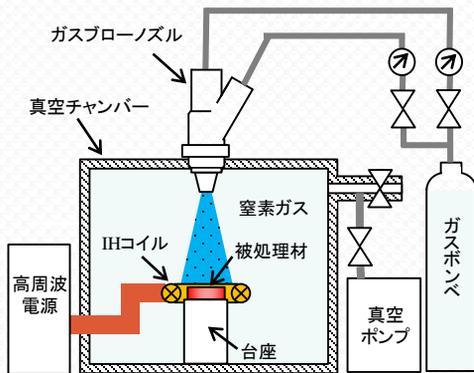
チタン合金のガスブローIH窒化 I

SURFACE ENGINEERING FOR BIOMATERIALS AND STRUCTURAL METALS

窒素雰囲気中でIH加熱したチタンに窒素ガスをブローすることにより、数分程の極短時間で窒化層の形成が可能となります。チタン合金の硬さは大幅に上昇し、同時に耐摩耗性も向上します。チタン合金の弱点を補い、使用用途の拡大の可能性を示す重要な知見が得られています。

ガスブローIH窒化の概要

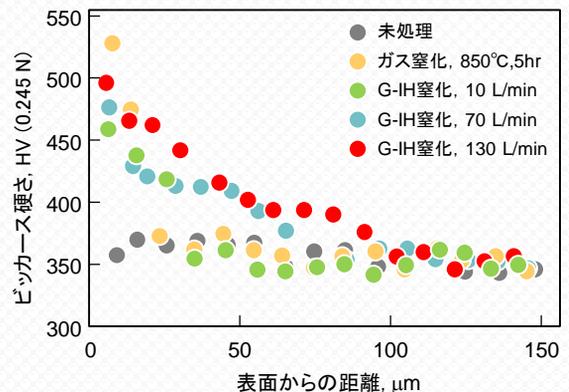
チャンバー内を窒素に置換した後、IHにより被処理材を900℃まで昇温します。その温度を維持した状態で数分間窒素ガスをブローし、その後ガスブローにより室温まで冷却します。



ガスブローIH窒化システムの構成図

ガスブローIH窒化による高硬さ化

ガスブローIH窒化により、通常ガス窒化と同等の表面硬さで、より厚い硬化層が極めて短時間で形成されます。ガス流量を変化させることにより硬化層の厚さも変わります。

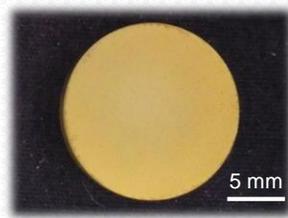


ガスブローIH窒化の熱履歴

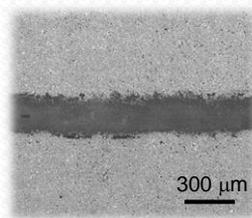
ガスブローIH窒化の効果

処理温度を900℃、時間を180秒とし、ガス流量を10~130L/minに変化させてガスブローIH窒化を実施しました。市販のガス窒化材と同様に被処理面は金色に着色されます。XRDによる分析からもTiNの存在も確認されています。

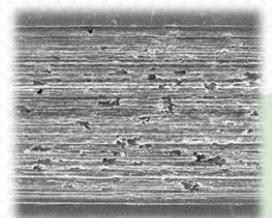
往復摺動摩擦摩耗試験後に形成される摩耗痕の幅は、窒化材では未処理材に比較して大幅に減少します。試験前後における質量変化も、未処理材の400μgに対して、窒化材では1μg以下です。このことは、提案する処理により摺動特性が大幅に改善される可能性を示すものです。



処理した試験片のマクロ様相



(a) ガスブローIH窒化材 (130 L/min)



(b) 未処理材

摩耗痕の電子顕微鏡による観察

◆超短時間の処理にも関わらずチタン合金の窒化が可能になります。その効果により耐摩耗性は改善されます。現在はそのメカニズムの解明と処理温度の低温化を目指した研究を行っています。興味のある方はご連絡ください。



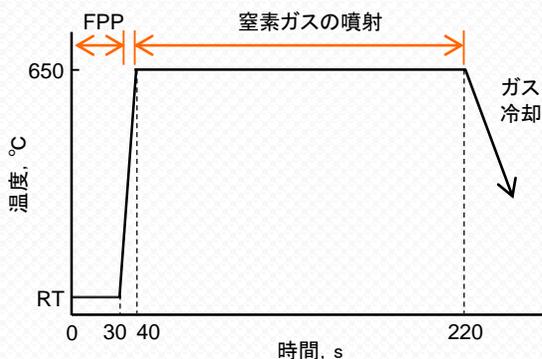
処理温度の低温化を目指した窒化プロセスの提案 チタン合金のガスブローIH窒化 II

SURFACE ENGINEERING FOR BIOMATERIALS AND STRUCTURAL METALS

窒化処理温度の低温化は、被処理材の疲労特性の低下を抑制するのみならず、消費エネルギー削減の観点からも重要です。我々が開発したガスブローIH窒化は、微粒子ピーニング処理（FPP）と複合化することにより、処理温度の低温化が可能になります。

開発した処理プロセスの概要

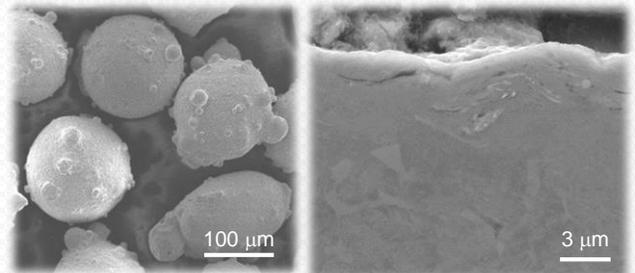
チタン合金表面に室温で30秒間FPPを施した後、窒素雰囲気中で650℃まで高周波誘導加熱し、その状態で180秒間窒素ガスを噴射します。我々が開発したシステムは、これら一連の処理をワンプロセスで実施可能です。



超短時間低温窒化プロセスの熱サイクル

FPPによる特異組織の形成

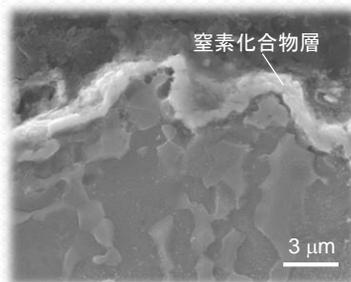
室温でチタン合金にFPPを施すと、被処理面近傍に特異な組織が観察されます。この組織は、粒子が繰返し衝突することにより、高い転位密度の微細結晶です。この組織変化により、その後のガスブローIH窒化の基材内部への窒素拡散が促進されます。



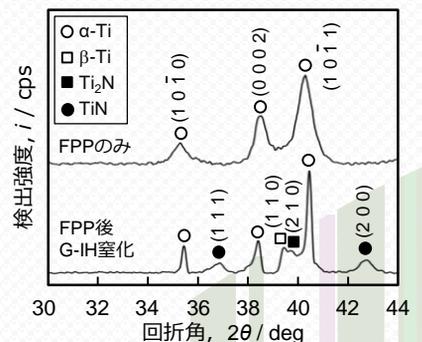
投射粒子と室温でFPP処理した試験片の断面様相

FPPとガスブローIH窒化の複合処理の効果

前処理として室温でFPPを施した場合には、低温での処理（650℃）にも関わらず、TiNとTi₂Nから構成される窒素化合物層と窒素拡散層が形成されます。従来の処理（900℃）で問題となっていた、相変態や結晶粒の粗大化を抑制できます。その結果、疲労特性の低下を最低限に抑制することができます。



低温ガスブローIH窒化したチタンの表層組織



被処理面のXRD分析結果

- ◆短時間で低温の処理にも関わらず、チタン合金の窒化が可能になります。その効果により耐摩耗性は改善されます。窒化したチタン合金の疲労特性についても評価します。興味のある方はご連絡ください。

AIH – FPP処理を応用した加工熱処理の提案

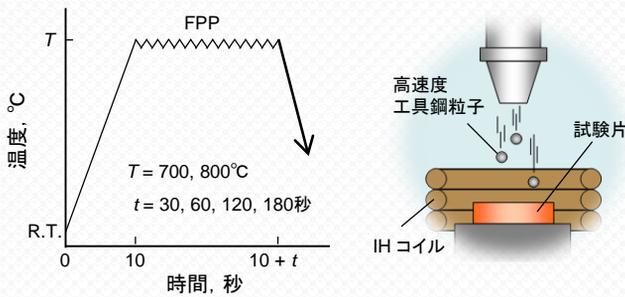
動的再結晶を利用した結晶粒微細化プロセス

SURFACE ENGINEERING FOR BIOMATERIALS AND STRUCTURAL METALS

金属の疲労特性向上には、結晶粒の微細化が有効な手段となります。我々はAIH-FPP処理システムを用いて金属に加工熱処理を施し、その表面で動的再結晶を発生させることにより、ナノ結晶組織の創成に挑戦します。通常の処理では微細化が困難な、積層欠陥エネルギーの高い金属への適用を想定しています。

AIH-FPPシステムによる加工熱処理

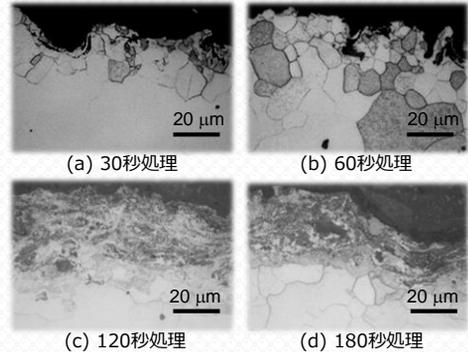
高周波誘導加熱した試験片表面に、粒径 $150\mu\text{m}\sim 180\mu\text{m}$ の高硬さの粒子を高速で投射し、塑性変形を与えることで動的再結晶を発生させます。被処理材には、積層欠陥エネルギーの高い金属としてFe-Cr合金を利用します。



処理時の熱サイクルと粒子投射のイメージ

Fe-10%Cr合金の微視組織の変化

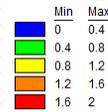
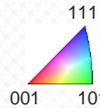
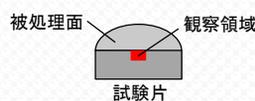
800°Cに加熱したFe-10%Cr合金に加工熱処理を実施しました。処理時間が長い場合には、被処理面近傍の組織が変化し、光学顕微鏡で黒色に観察される層が形成されます。



光学顕微鏡による表面近傍断面の微視組織の観察

EBSDを用いた表面近傍組織（黒色層）の分析

黒色組織を有するAIH-FPP処理材の表層近傍には、サブマイクロオーダーの微細結晶粒が形成されています。この組織近傍のKAM値は高く、大ひずみが導入されていることがわかります。また、大傾角粒界形成の割合も高くなります。この後は疲労試験を実施し、結晶粒微細化の影響を検討します。



— $2^\circ < \theta < 15^\circ$

— $\theta > 15^\circ$

	SEM 写真	IPF マップ	KAM マップ	IQ + GBs マップ
処理時間 (a) 60秒				
処理時間 (b) 180秒				

被処理面断面のSEM画像とEBSDによる分析

◆この研究は新日鐵住金(株)との共同で実施しています。高い疲労強度を有する素材の開発を最終目標としています。ご興味がある方はご連絡ください。詳細をご相談させていただきます。



局所領域を対象とした表面改質プロセスの提案

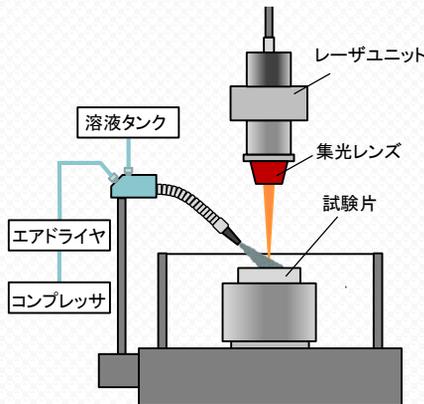
ミスト式レーザー誘起湿式表面改質処理

SURFACE ENGINEERING FOR BIOMATERIALS AND STRUCTURAL METALS

拡散させたい元素を含む水溶液をミスト状にして、処理したい部分に吹き付けながらレーザーを照射することにより、表面改質層を創成します。数ミリオーダーの複雑形状の部品への処理も可能です。マシニングセンタなどの加工機にこのシステムを組み込むことにより、ネジなどへの処理も可能となります。

処理システムの概要

ミストの液滴の寸法を小さくすることで、より微細な箇所への改質が可能となります。フォーカス位置を適当にずらすことで、エネルギー密度や照射領域の制御ができます。



ミスト式レーザー誘起湿式表面改質装置の概要

レーザー照射時の様子

オーステナイト系ステンレス鋼に対して、 $Al(NO_3)_3$ 水溶液をミスト状にして供給しながら波長1064nmのYbファイバーレーザーを照射しました。デフォーカスは0mmおよび0.25mmとして、改質効果の比較を行いました。



ミスト供給ノズルとレーザー照射部の様子

改質された表面層の分析

レーザー照射面には、溶液成分のAlを含む改質層が形成されます。デフォーカスを0.25mmとすることにより、平坦な空孔の無い改質層となります。溶液の種類を自在に選択できることが大きな特徴です。

※ Niメッキは最表面の保護のために施した後処理

		SEM画像	模式図	Al	Fe	O
デフォーカス	0mm					
	0.25mm					

被処理材断面のSEMによる観察とEDXによる分析

◆この研究は、栃木県産業技術センターと理化学研究所の協力により実施しています。

レーザーを利用した画期的な表面処理です。共同研究への参画や実用化に向けてご興味がある方はご連絡ください。



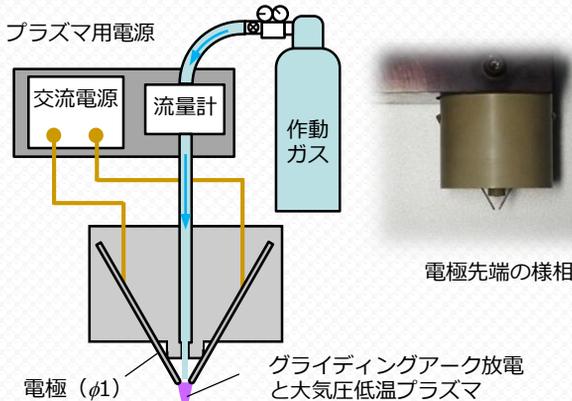
大気圧低温プラズマを生成する放電システムの提案 グライディングアーク放電処理 I

SURFACE ENGINEERING FOR BIOMATERIALS AND STRUCTURAL METALS

大気圧下で生成できる低温のプラズマは、素材の表面洗浄や殺菌効果があるため、様々な産業分野で利用されています。我々は、比較的構造がシンプルなグライディングアーク放電システムを構築し、それにより発生するプラズマを利用した新しい表面処理プロセスを提案します。

グライディングアーク放電システム

任意のガスを吹き流した状態で2本の電極に交流電圧を印加すると、電極間にグライディングアーク放電が発生し、それと同時に大気圧下で低温のプラズマが生成します。

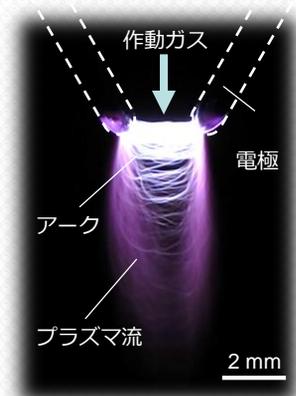


グライディングアーク放電システムの概要図

グライディングアーク放電の様子

交流電圧を印加すると、電極間にはアーク放電が発生し、その直下にはプラズマ流が発生します。

作動ガスの種類を自由に選択できるため、様々な性質のプラズマを生成できることが、この放電方法の特徴です。例えば、水蒸気を含む酸素を利用すれば、酸化力の高いプラズマを発生させることができます。

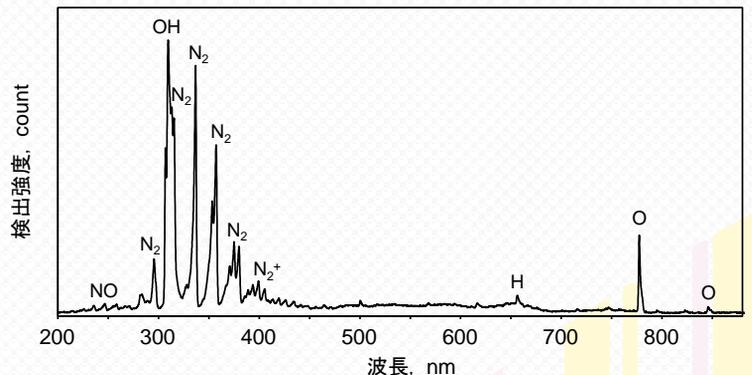


電極先端での放電の様子

大気圧低温プラズマ中の活性種の同定

水蒸気を含有する酸素を吹き流した状態で、グライディングアーク放電を発生させることにより、OやOHなどの酸化力の高い活性種を多く含むプラズマが生成されることを確認できます。

このプラズマをチタン合金に暴露することでその表面を改質し、生体適合性の向上を試みます。



グライディングアーク放電の分光測定結果

◆この表面処理は、理化学研究所の協力により独自に開発したものです。共同研究への参画や実用化に向けてご興味がある方はご連絡ください。詳細をご相談させていただきます。

細胞適合性の向上を目指したチタン合金表面の酸化プロセスの提案

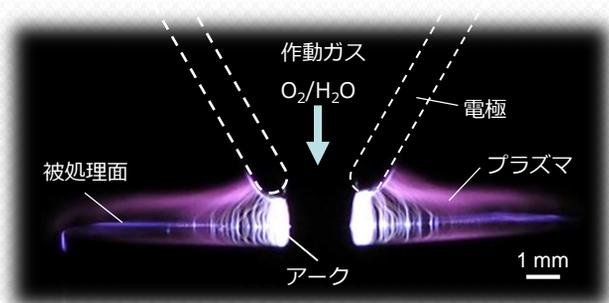
グライディングアーク放電処理 II

SURFACE ENGINEERING FOR BIOMATERIALS AND STRUCTURAL METALS

水蒸気を含有する酸素を作動ガスとしてグライディングアーク放電を発生させ、それにより生成したプラズマを金属表面に暴露すると、被処理面には微細な凹凸を有する酸化層が形成されます。この酸化層の形成により、チタン合金表面の生体適合性や耐食性などが向上することが期待されます。

グライディングアーク放電処理

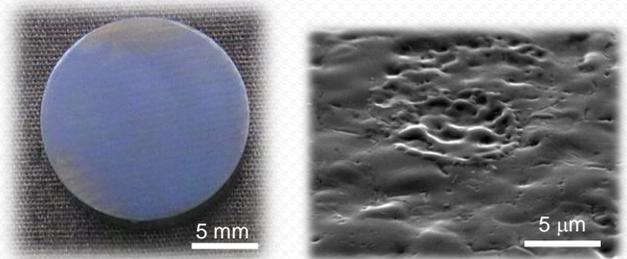
作動ガスとして、水蒸気を含有した酸素を用いて発生させたプラズマをTi-6Al-4V合金表面に曝露します。電極と被処理面との距離を近づけることで、アークとプラズマの両者が基材に衝突し、それにより表面改質層が形成されます。



グライディングアーク放電処理の様相

微細な凹凸を有する酸化チタン層

Ti-6Al-4V合金にグライディングアーク放電処理を施すと、その表面には青色の酸化チタン層が形成されます。この酸化層には、微細な凹凸とOH基が形成されています。耐食性のみならず、細胞適合性にも優れることが期待されます。

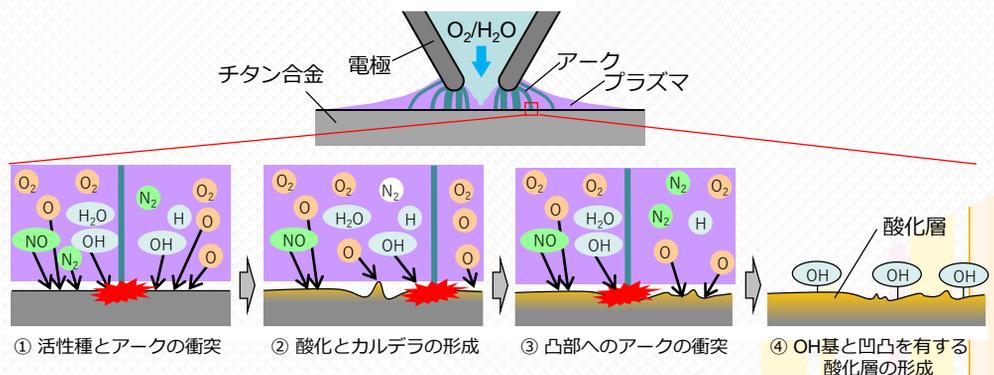


(a) マクロ観察 (b) 走査電子顕微鏡による観察

グライディングアーク放電処理を施したTi-6Al-4V合金

グライディングアーク放電処理のメカニズム

プラズマと同時にアークを衝突させることにより、被処理面には熱や衝撃を加えられ、微細な凹凸が形成されます。作動ガスにH₂Oを含有させることによりプラズマ中のOHが増加し、酸化層やOH基の生成が促進されます。



グライディングアーク放電処理のメカニズムの説明図

◆この表面処理は、理化学研究所の協力により独自に開発したものです。生体材料などへの利用を想定したチタン合金の表面改質を狙っています。共同研究への参画に向けてご興味がある方はご連絡ください。



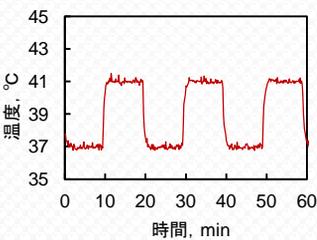
がん細胞のみを死滅させるプロセスの提案 熱刺激による殺細胞効果の検証

SURFACE ENGINEERING FOR BIOMATERIALS AND STRUCTURAL METALS

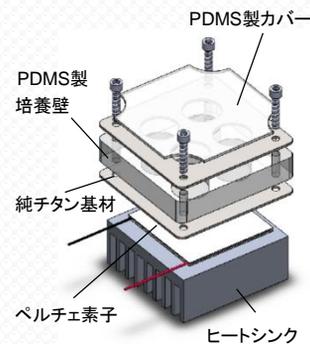
がんの新しい治療法の一つとして温熱療法があります。この治療の効果的な実現には、高い殺細胞効果を持つ熱刺激パターンを解明し、それによりがん細胞が死滅するメカニズムを明らかにする必要があります。我々は金属製細胞培養器を利用して直接熱刺激を細胞に与え、その際の応答について調べています。

温度制御が可能な金属製培養器

PDMS製の細胞培養壁を、純チタン基材で挟むことにより細胞培養空間を確保します。加熱と冷却は、ペルチエ素子に流す電流の大きさと向きをコントロールすることで行います。様々なパターンの温度変化を培養面に与えることができます。



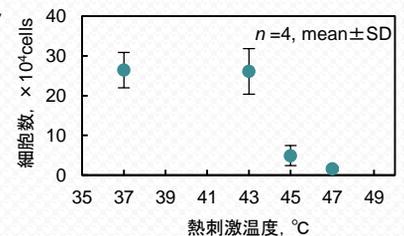
温度制御の一例



温度制御が可能な培養システム

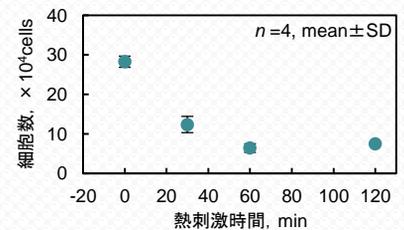
がん細胞が死滅する温度と時間の検討

45°Cの熱刺激により、がん細胞（ヒト乳がん由来細胞株MCF7）は、ほぼ死滅します。熱刺激を与える時間は、60分程度が適しています。



生存細胞数と熱刺激温度の関係 (熱刺激時間は120分)

正常細胞（正常ヒト皮膚繊維芽細胞NHDF）との共培養を行い、がん細胞のみが死滅する条件を検討します。



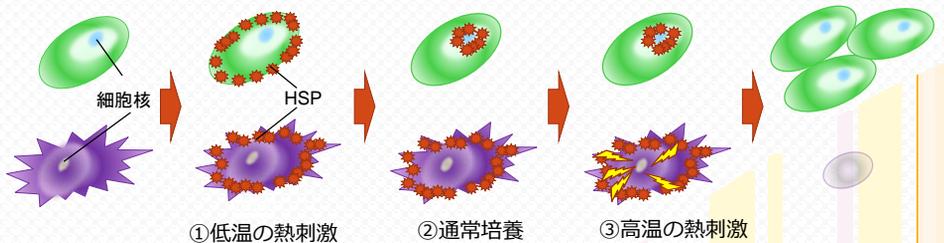
生存細胞数と熱刺激時間の関係(45°C)

2段階の熱刺激による殺細胞プロセスの提案

42°C程度の比較的低温の熱刺激を与えると、細胞はヒートショックタンパク質（HSP）を産出します（図①）。この細胞を37°Cで通常培養すると、図の上段に示した正常細胞の場合にはHSPが核へと移行しそれを保護します（図②）。

細胞にさらに、比較的高温の熱刺激を与えると、核が保護されていないがん細胞（下段）は死滅し、正常細胞のみが残ります。

この仮説を検証するためには、さらなる基礎実験が必要となります。



熱刺激に伴い細胞の状態変化の説明図（上段は正常細胞、下段はがん細胞の形態変化）

◆がんの新しい治療法の一つである温熱療法の発展に寄与することを目指した基礎研究です。共同研究の実施にご興味がある方はご連絡ください。詳細をご相談させていただきます。



熱刺激を利用した細胞配向化プロセスの提案

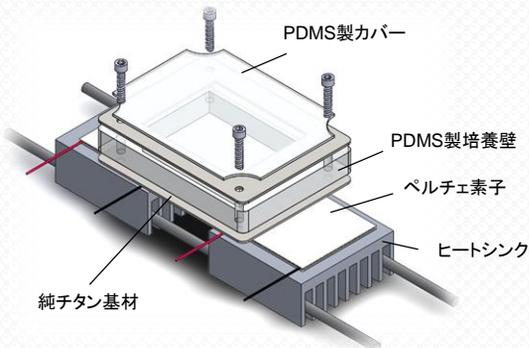
温度勾配制御が可能な細胞培養デバイス

SURFACE ENGINEERING FOR BIOMATERIALS AND STRUCTURAL METALS

骨や筋肉、血管などの生体組織には異方性があります。再生医療でこの特性を有する組織を実現するためには、細胞の配向性を制御することが有効な手段となります。我々は、培養面に温度勾配を付与できる細胞培養システムを構築し、それにより細胞に配向性を持たせることにチャレンジしています。

温度勾配の付与が可能な培養システム

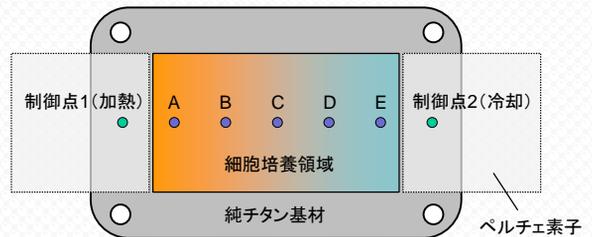
長方形の培養面を有する金属製細胞培養デバイスを準備し、ペルチェ素子を用いて、一方を高温に、他方を低温に制御することにより、培養面に温度勾配を付与します。この温度勾配を利用して、細胞の配向性を制御します。



培養面に温度勾配の付与が可能な細胞培養デバイスの構成

培養面の温度制御方法

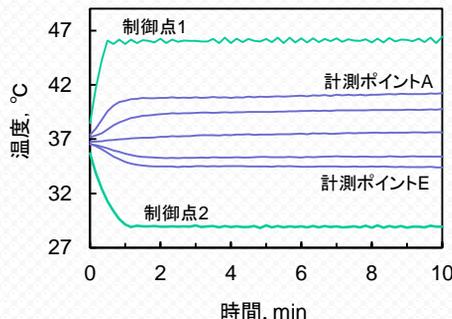
純チタン基材の両端の温度を制御して、培養面に温度勾配を与えます。制御点の加熱と冷却は、ペルチェ素子に流す電流の向きと大きさをコントロールすることで行います。その電流は、フィードバック制御で決定します。



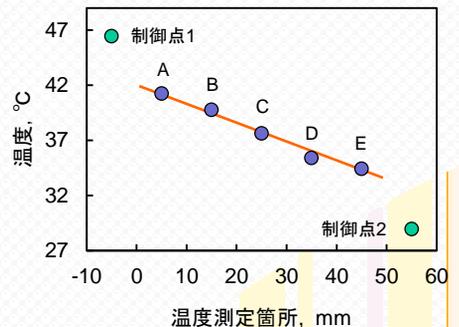
温度制御点と測定ポイントの説明図

温度制御実験の結果

高温側の制御点温度を47℃、低温側を28℃に設定して、加熱・冷却実験を行いました。培養面の温度は1分程で一定となり、42℃から35℃の温度勾配が発生します。この表面で骨芽細胞などの培養を行い、その配向性の制御にチャレンジします。



培養面温度の時系列変化



培養面の温度勾配 (定常状態)

◆細胞レベルの配向性の制御は再生医療の発展に必ず貢献します。現在は基礎研究レベルです。共同研究の実施にご興味がある方はご連絡ください。詳細をご相談させていただきます。



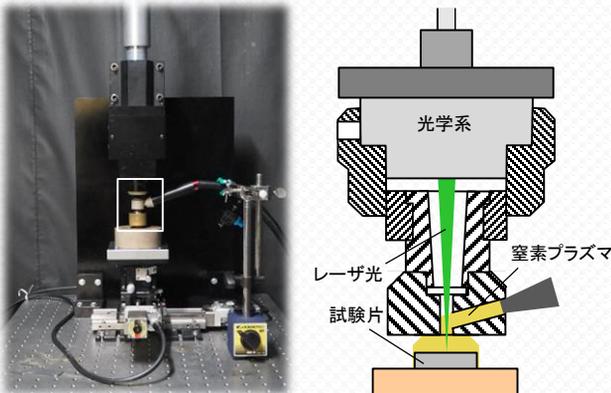
チャンバーを必要としない革新的窒化プロセスの提案 大気圧プラズマ援用レーザー窒化処理

SURFACE ENGINEERING FOR BIOMATERIALS AND STRUCTURAL METALS

レーザーを利用した窒化処理は、処理時間が短く、複雑形状の部材にも適用可能なために産業界では幅広い応用が期待されている技術です。我々は、特別なチャンバーを利用せずに、大気環境下での窒化を可能とするシステムを開発しました。窒素プラズマを暴露することの効果についても検討しています。

レーザー窒化処理システムの構成

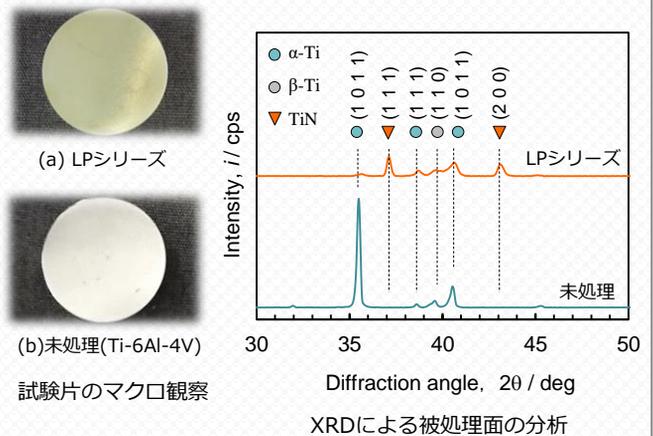
ノズルから窒素プラズマを暴露しながら被処理面にレーザーを照射します。被処理面の近傍では、擬似的に雰囲気気置換され、チタン合金の窒化が実現します。



構築したシステムの概観（左）と白枠内の構造（右）

表面改質層の化学成分の分析

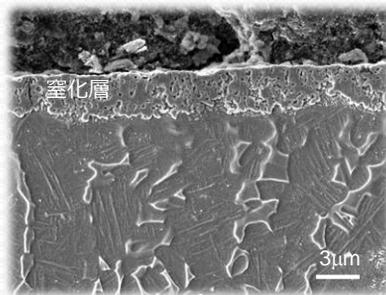
窒素プラズマを援用しながらレーザーを照射したLPシリーズの表面は金色に呈色します。XRDによる分析の結果、被処理面にはTiNが形成されていることがわかりました。



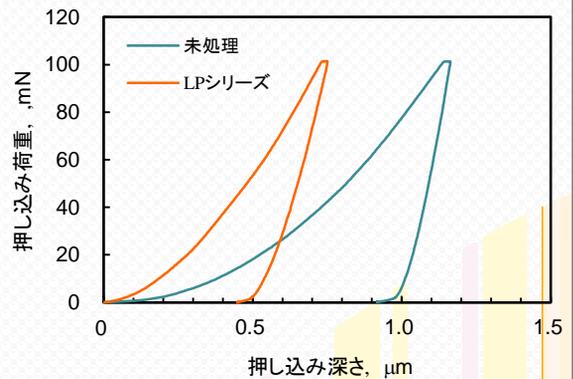
表面改質層の様相と機械的特性

被処理面には、レーザー照射により厚さ3μm 程の硬い窒化層が形成されます。

アルミナボールを用いた往復摺動型摩擦摩耗試験の結果、摺動距離224m後の摩擦量は未処理材と比較して50分の1まで改善されます。



窒化層の走査電子顕微鏡写真（断面）



ナノインデンテーション試験の結果

◆理化学研究所の協力により開発した、持ち運びも可能な新しい処理システムです。

損傷した機器の、現場での修復にも利用可能と考えています。ご興味がある方はご連絡ください。