

表面への機能付与による材料の進化

鉄鋼材料などの多くの製品には多様な表面処理技術が適用され、装飾性、防食性、機械的特性、電気磁気的特性、光学的特性、化学的特性などを付与するために重要な役割を果たしている。つまり、表面処理技術は新しい材料を創製する技術にもつながる。例えば、薄型ディスプレイやエネルギー変換システムなどでも、表面の機能に注目した研究が進められている。

さまざまな用途に対応する鉄鋼材料の表面処理技術

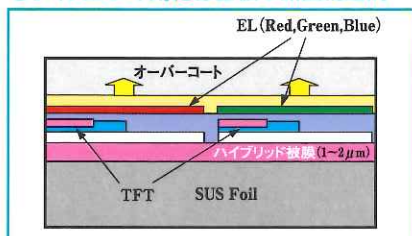
鉄鋼製品には、従来からさまざまな表面処理技術が適用されてきた。例えば表面処理鋼板では、耐食性を向上するため電気めっき、溶融めっき、気相めっきなどが用いられる。最近では、遮熱性（鋼板の表面温度の上昇を抑制する）、低汚染性（汚染物質を雨などで洗い流す）、そのほか抗菌性、防かび性、耐垢付き性、などの機能を向上あるいは付与した鋼板が開発されている。

エレクトロニクス分野で使用される材料では、製品表面の機能が製品の性能を左右するため、新しい機能を付与する技術が開発されている。例として、ステンレス箔に薄膜を形成し新たな機能を付与する研究を紹介する（新日本製鐵(株)および新日鉄マテリアルズ(株)による。本文●ページ参照）。基板となるステンレス箔は、高純度素材から板厚100 μm 程度以下まで薄くしたもので、この表面に成膜処理を施す。応用分野の1つに、絶縁膜付きステンレス箔がある。これは、ステンレス箔の表面に有機材料と無機材料をハイブリッド化した膜を形成したもので、高い耐熱性と絶縁性を期待することができる。現在、フレキシブルディスプレイや薄膜太陽電池、有機EL照明などにはガラスや樹脂フィルムの基板材料が使用されているが、耐久性やフレキシブル性などさまざまな特徴を持つステンレス箔の応用が今後期待される。



フレキシブルディスプレイの基板への応用が期待される絶縁膜付きステンレス箔。ステンレス箔に有機無機ハイブリッド酸化皮膜を生成し、新たな表面機能を発揮する。

●ディスプレイ用絶縁基板の断面構造例

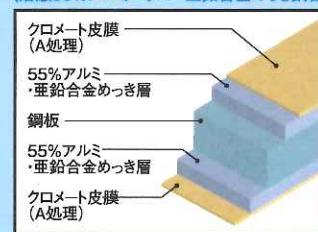


（資料提供：新日鉄マテリアルズ(株)）



2009年に新装となった阪神甲子園球場の銀傘には、耐食性にきわめてすぐれた55%アルミニウム-亜鉛合金めっき鋼板が用いられている。
（写真提供：読売新聞社）

●表面処理鋼板の断面構造（溶融55%アルミニウム-亜鉛合金めっき鋼板）



エネルギー変換効率向上に欠かせない表面現象の理解

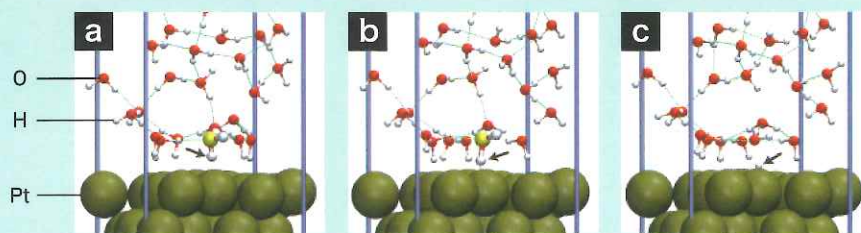
現代の環境エネルギー問題を解決するキーテクノロジーの1つに、エネルギー変換技術がある。太陽光発電、光触媒、二次電池、燃料電池などに共通する課題として、システム内の電極などに代表される異種材料による積層構造や、そこで起こる電荷移動などの現象の理解や制御が挙げられる。そのため、ナノレベルの計算科学技術と先端解析技術の重要性が高まっている。

例えば次世代のエネルギー源として注目される燃料電池では、水素や酸素等が電極表面との間で電子をやり取りして酸化、還元反応が起こり、分子の化学エネルギーが電気エネルギーに変換される。ところで、このような電極反応は他の化学反応系と異なり、外部から電圧がかかることが前提となっており、それを微視的な理論に取り組むことが難しいため、起こる現象を原子や分子のスケールで解明することがこれまで困難だった。また電極反応では触媒の役割も重要であり、触媒に関する研究がノーベル化学賞受賞により脚光を浴びたことも記憶に新しい。

従来、水の電気分解のカソード反応（水素発生反応）は、まず溶液中の正に荷電した水素イオン（ H_3O^+ ）が電子移動反応して、水分子と電極表面に吸着したH原子とに分解すること（Volmer反応）から始まると理解されている。この時、電極の近傍

●水素吸着反応の変化のシミュレーション

(a) 水素吸着反応のスナップショット。開始後5.27ps:水素結合ネットワークの中にヒドロニウムイオンが存在する。(b) 開始後5.29ps:ネットワークから水素イオンが伸びてPt-Hの結合ができた。(c) 開始後5.32ps:水素原子がPt原子の真上に吸着している。(資料提供: (独)産業技術総合研究所ナノシステム研究部門・大谷実氏)



で電子はどのように状態を変えて電極から移動するか、また原子や分子はどのようにふるまっているのか、など解明されていないことが多かった。

水の電気分解反応をシミュレーションする

東北大学・池庄司氏および産業技術総合研究所・大谷氏の研究グループは、電極反応の機構解明を目指して、燃料電池の電極反応シミュレーション研究を行った*。一般に考えられている電極反応とは、まず、電極と溶液の界面に電圧を印加すると、電気二重層(溶液側に生じる電荷分布の不均一な領域)が形成される。電気二重層ができると、電極の表面に電界が集中し、電界の急勾配ができる。この電位勾配があることにより電極反応が進行する、と考えられている。

電極反応をシミュレーションする場合に重要な問題は、電極の界面に誘起される電位勾配をいかにシミュレーションに取り込むか、であった。これを計算する方法として、電圧が印加された状態を再現することができる有効遮蔽体法が開発され、密度汎関数理論を基本とした第一原理分子動力学法に組み込まれた。このシミュレーションには膨大な計算量が必要であり、計算は地球シミュレータ(スーパーコンピュータ)を使って行われた。

シミュレーションモデルは、カソード反応で、溶液中の正に荷電したヒドロニウムイオンが電子移動反応して、水分子と電極表面に吸着した水素(H)原子とに分解する過程を想定した。水分子32個と白金(Pt)原子36個によるモデルを考えた。このとき、水分子層の中にはヒドロニウムイオンが存在する。Pt電極に電圧をかけた状態をシミュレーションにより再現した。

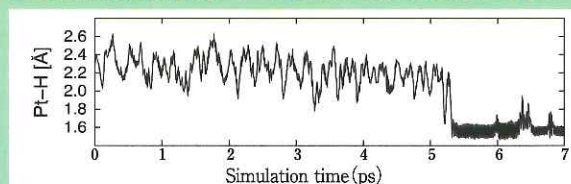
始めは、電極付近の水はバラバラの状態であるが、電圧を徐々に強くすることにより電極表面方向に水素結合が形成され、水分子は図の下側(Pt層)を向くようになる。またさらに強い電圧とすることにより、Pt電極表面を覆うように水分子のネットワーク構造ができること、またPt電極表面にH原子が吸着することが明らかになった。

このようにシミュレーションでは、実際の実験では観測が難しい反応や現象を見ることができ、正しい結果を得るには、計算のあらゆる条件がきちんとそろえることが必要となる。しかも、膨大な

計算量が必要なので、多くの計算機を使用しなくてはならない場合が多い。

ここで紹介した研究は、燃料電池の開発を目指したものであるが、このような方法を駆使して、今後はさらに種々の電池の電極材料や電解質材料などの開発の足掛かりが得られるかもしれない。計算科学は、表面で起こるナノレベルの反応、例えば腐食、防食、メッキなどを含めて、それらを解明するため、今後も重要な役割を担うことが期待される。

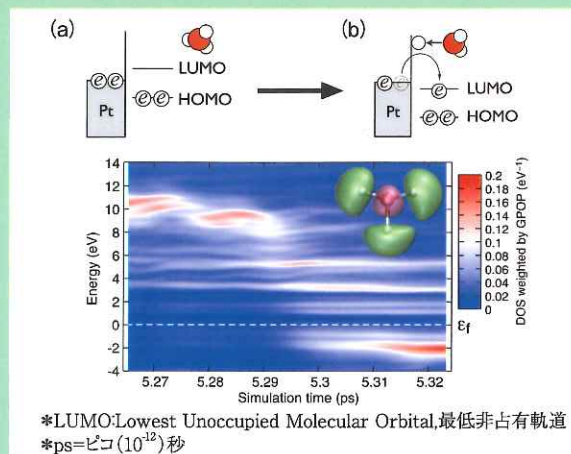
●Volmer反応(本文6ページ参照)における水素のふるまい



H原子とPt表面の距離の変化を見ると、反応前にはH原子はPt表面からの距離2.0~2.5 Åのヒドロニウムイオン中に存在しているが、開始後5.3ps付近で急に吸着反応が起こっている。

●分子軌道の立場から見た電子移動反応

(a)で、ヒドロニウムイオンの最低非占有軌道(LUMO)がPtのフェルミレベルよりも上であるため、反応は起きない。これに電圧を印加すると、(b)のように相対的に分子軌道が下がり、LUMOがPtのフェルミレベルより下に位置するため、電極からLUMO軌道に電子が移動し、ヒドロニウムイオンの水素原子が表面に吸着する。この反応の状態密度分布(下図)では、図中の赤い部分がLUMOの状態密度が存在するところであり、最初はフェルミレベルより上にあったのが、5.3ps付近から徐々に下に現れ始めることがわかる。



*LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital, 最低非占有軌道
*ps=ピコ(10^{-12})秒

●取材協力 東北大学未来科学技術共同研究センター・池庄司民夫氏、(独)産業技術総合研究所ナノシステム研究部門・大谷実氏
●文 杉山 香里

*本研究は「電極二相界面のナノ領域シミュレーション」(2004~07年度JST-CREST 戦略的創造研究推進事業)として、東大、阪大、NEC等の研究者と共に行われた。

表面分析を支えるナノレベル測定技術

材料開発で重要な役割を果たす表面分析技術

鉄鋼材料において、表面の疵、組織の形状や成分元素などを観察するために、さまざまな顕微鏡や装置が開発されてきた。

表面の形状を知るために一般的なものに光学顕微鏡や透過型電子顕微鏡 (TEM)、走査型電子顕微鏡 (SEM) などがある。材料に含まれる原子を見るには走査トンネル顕微鏡 (STM) が使われる。STMは導電性の材料を観察できるが、絶縁物でも測定可能なのが原子間力顕微鏡 (AFM) である。これらの顕微鏡は、極めて小さいプローブを操作してデータを取り込み、画像化する。このような原理の顕微鏡は一般に走査プローブ顕微鏡 (SPM) と呼ばれる。

表面電位分布を利用した応力腐食割れ機構の解明

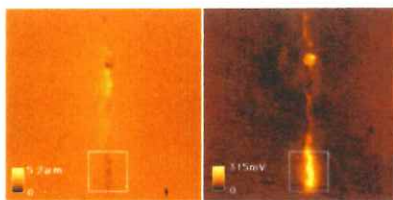
ケルビンフォース顕微鏡 (KFM: Kelvin Force Microscope) は、試料表面の形状や電位分布を計測することができる顕微鏡であり、名前は19世紀のイギリスの物理学者ケルビン卿に由来する。KFMは極めて小さいプローブを用いて、表面電位の測定が可能である。しかし、通常のKFMでは水平方向の走査領域が最大で100 μ m四方程度と小さく、観察が難しいという問題があった。

新しい観察技術の例として、従来より性能を高めたKFMを利用した応力腐食割れの機構の研究を紹介する ((独) 物質・材料研究機構・升田氏)。

最初に、ステンレス鋼の応力腐食割れにおいて、き裂先端付近の電位が卑な部分が水素化合物ではないかという仮説をたてた。そして水素の存在を調べるために、電位分布を調べた。また新しい試験方法として、薄いステンレス板を曲げた状態で表面に液滴 (MgCl₂など) を付着させ、そのまま腐食雰囲気内に保持することにより、き裂の進行を観察する方法を考案した^{*1}。この方法には、試料の曲率半径により応力を制御できるなどの特徴がある。この試料に発生したき裂全体の表面の電位を観察できるようにスーパーケルビン顕微鏡 (SKFM) の開発を行った。そ



新しい応力腐食割れ試験法の試料例。曲げたステンレス板の上に液滴が付着している。



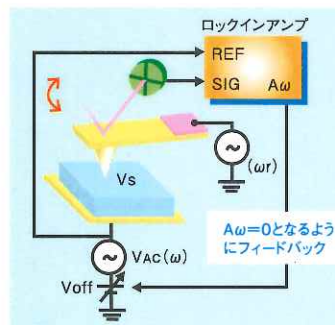
SKFMで観察されたき裂伝播の様子。2日経過後の表面形状 (左)、電位分布 (右)。電位分布の明るい部分は電位が卑であることを表す。走査範囲 0.6mm×0.6mm。

*1 特許第4586194号

*2 銀デコレーション法: ステンレス板試料をジシアノ銀酸カリウム溶液に浸け、サンプル表面に水素が存在すると溶液中の銀が析出することを利用した水素の検出方法。



スーパーケルビンフォース顕微鏡



●ケルビンフォース顕微鏡の原理

KFMは、励振電圧による静電気力成分の振幅 ($A\omega$) がゼロとなるようにフィードバックした電圧で、表面電位を計測し、画像化する。このような方法は一般にケルビン法と呼ばれ、KFMはケルビン法をSPMに応用したものである。

してSKFMにより、き裂先端部に電位が卑な領域が形成されることが観察でき、形状観察と一致することが確認できた。

また銀デコレーション法^{*2}により水素化合物の分布を調べたところ、SKFMで検出された電位分布が卑な部分と一致することが明らかになり、ここに存在する水素が動くことにより、き裂が成長することが観察できた。

さらに磁気力顕微鏡 (MFM) を使用して、マルテンサイトの分布を調べたところ、水素誘起マルテンサイトの磁気分布が表面電位の分布と一致した。これにより、電位が卑な部分には水素誘起マルテンサイトが存在することが明らかになった。

この結果、き裂の発生および成長の機構として、以下のように考えられることがわかった。すなわち、孔食の周囲に水素誘起マルテンサイトが形成され、ここにすべり変形が起こることから水素が移動し、新たに水素誘起マルテンサイトが形成され、割れが発生する。このように水素が移動することによって、割れが成長し、水素が存在する限りき裂が進む。

このように表面電位を測ることから、き裂と水素の関係を明らかにした研究はこれまで類がなく、新たな知見が得られた。この機構をさらに検証することにより、応力腐食割れ機構の解明や、今後の材料開発につながる事が期待される。