

## 加工性に優れた超軽量 Mg-Li 合金

報告者 大学院総合理工学研究科東大阪モノづくり専攻 教授 沖 幸男  
共同研究者 大阪精工株式会社 取締役技術部長 森川 勉  
株式会社ヤマニ 代表取締役 紙田雅一郎  
大阪府立大学大学院 助教授 辻川正人

### 1. 背景

地球温暖化の主因のひとつである二酸化炭素ガスによる温室効果を低減するために、国内で 2 割を占める運輸移動関連での排出量低減も急務である。この分野での排出量低減は電力駆動によるエネルギー変換効率の向上と慣性質量の低減によって達成されるべきである。慣性質量の低減には高比強度材料の使用が最も効果的である。

金属としてのマグネシウムは鉄の 25%、アルミニウムの 65% の密度を持つ材料である。また、地殻構成元素としてクラーク数で第 5 の存在量をもち、人体にも必須の元素である。しかし、構造材料としてのマグネシウム合金の現状は、一般的な AZ31 合金の比強度（強度／密度 [103×MPa/kg/m<sup>3</sup>]）が 150 と A7075-T6 材の 200 に代表される高力アルミニウム合金に劣っている。比強度の向上を目指した材料開発が必須とされている。

同時に、結晶が稠密六方構造を持つことから、冷間加工による底面すべり以外のすべり系の活動が不十分であり、冷間加工性が鋼板やアルミニウム合金板にくらべ著しく劣る。温間での加工という制限は自動車等の比較的大型で大量生産製品の生産性を大きく阻害する。冷間加工性の向上を目指した材料開発もまた必須である。

さらに、マグネシウム合金の耐食性はイオン化傾向が大きく有効な犠牲陽極となる元素は無い。効果的な表面保護皮膜の開発がマグネシウム合金の一般化を大きく推進する。

これらの問題は、原子番号 3、密度 0.54 という最軽量金属元素で体心立方構造を持つリチウムを合金化し、その表面をアルミニウムでクラッドすることで解決可能と考えられる。この合金開発によってマグネシウム合金の最大限の利用が推進され、自動車等の軽量化を大きく促進し、高効率の運輸機器による二酸化炭素ガス排出量の低減につなげることができる。

### 2. 目的

Mg-Li 合金を含め、種々の Mg 合金は低耐摩耗性と低耐食性という不利点を持っている。そのためこれらの Mg 合金をより多くの工業材料として用いるためには、耐食性、耐摩耗性を改善することが必要とされる。マグネシウム合金に有効な犠牲陽極となる元素は無い。そのため、マグネシウム合金の耐食性を向上させるためには表面に耐食性の高い皮膜を形成

させることが必要となる。

DLC はグラファイトとダイヤモンドの中間の物性で、低摩擦係数、高硬度、耐摩耗性に優れている。Mg 合金においてはこれまで AZ31Mg 合金についての DLC コーティングの研究が行われ、耐食性、耐摩耗性の改善に効果があったことが報告されている。この報告の中で、DLC 膜は Si 中間層を蒸着させることによってその密着性を上げることができると示されている。その他、ピーニングプロセスのような機械的前処理などを用いて、Si 中間層なしでコーティングする方法の報告もある。

本研究では Mg-14wt%Li-1wt%Al について DLC コーティングを適用するための、基礎的な条件を検討することを目的とした。

### 3. 研究組織

研究組織を模式的に図 1 に示した。近畿大学が中心となり、大阪府立大学、ヤマニが協力して MgLi 合金を作製する。大阪精工が中心となって線材の開発、用途開発を行う。

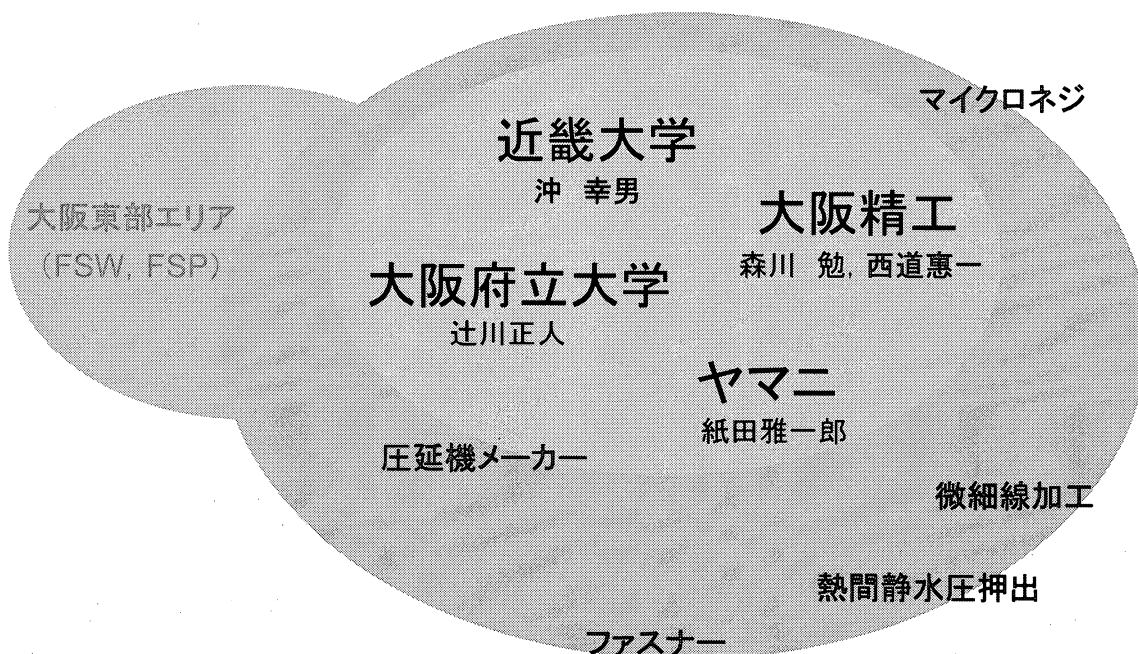


図 1. 研究組織

## 4. 研究方法

### 4-1. 供試材と前処理

用いた Mg-Li 合金は前章で示した方法を用いて溶解、鋳造を行い、約 7kg のインゴットを得、均質化処理後冷間圧延によって厚さ 50mm から 2mm の板材にしたものである。

本実験では、未処理のものと、前処理として Si 中間層の蒸着、また  $20\mu\text{m}$  の平均粒径をもつ SiC 粒子による 0.5MPa の圧縮空気による 10s のショットピーニングを行った。

### 4-2. DLC コーティング

高周波容量結合型プラズマ CVD 法 (RF Capacitively Couple Plasma CVD Method) による DLC コーティングを行った。出力 300W、周波数は 13.56MHz、雰囲気は 26.6Pa の 50%メタン (CH<sub>4</sub>) と 50%水素ガス (H<sub>2</sub>) の混合、あるいは 100%メタン (CH<sub>4</sub>) である。陰極の自己バイアスは 450 から 500V とした。コーティング中の温度上昇は 423K 以下に抑えられた。この条件での蒸着速度は  $2.5\mu\text{m/h}$  となる。コーティング時間は 1h であった。

試料表面を光学顕微鏡で観察した。カーボン膜の構造はラマンスペクトルによって明らかにされた。

### 4-3. 摩擦特性評価

コーティングした試料は、ボールオンプレート型無潤滑往復すべり摩擦試験機によって、室温で摩擦係数を測定した。コーティング試料を板試料とし、JIS SUJ2 製ボール (AISI52100、直径 4.9 mm) を相手材とした。静荷重を 0.98 N とした。平均すべり速度、すべり長さ、そしてすべり時間はそれぞれ 20 mm/s、5 mm、7.2 ks (2 時間) であった。試験後、摩耗痕は表面プロファイルによって測定された。

### 4-4. 人口発汗による浸漬試験

DLC をコーティングした試料の耐食性を、人口発汗を使った浸漬試験で評価した。ISO105-E04 に従って作られた酸性とアルカリ性の二つのタイプの人口発汗を用いた。

試料の表面と両側と裏面は表面積  $10\text{mm} \times 10\text{mm}$  の四角を除いて、優れた化学抵抗を持つ PVC テープで覆った。86.4ks (24 時間) の浸漬試験後、試料を取り出し乾燥させた。腐食生成物を取り除き、試料表面の粗さを測定した。

## 5. 研究成果

### 5-1. 表面形態

DLC をコーティングした試料と LA141 の基板の表面形態を図 2. 示す。混合ガス中のメタンの濃度によらず、Si 中間層の上にコーティングされた DLC 膜は部分的に剥離した。一方、SiC ピーニング処理をした DLC 膜は全ての表面において均一に接着した。

DLC 膜の厚さは処理中のガスの濃度に影響されるので、100%メタン中でコーティングした

膜の厚さは 50% $H_2$ , 50% $CH_4$  の混合ガス中での厚さより厚かった。表面形態は接着性と DLC 膜の厚さに影響されると思われる。

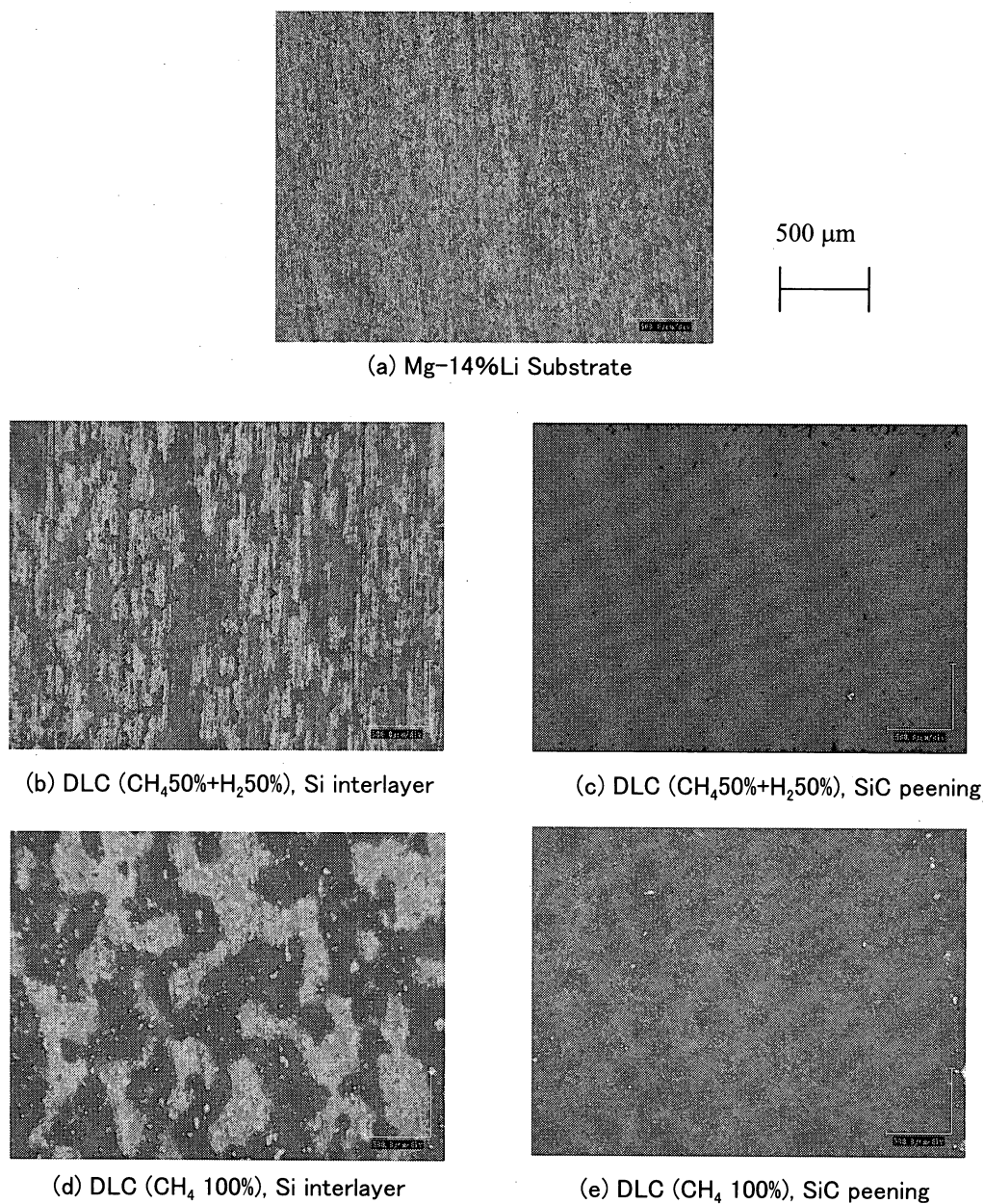


図 2. DLC 皮膜の表面形態

### 5-2. ラマン分光分析

一般的に DLC 膜のラマンスペクトルは  $1540\text{--}1580\text{cm}^{-1}$  の G バンドと  $1350\text{cm}^{-1}$  によって評価されてきた。G バンドにはグラファイトが存在しており、D バンドには乱雑なグラファイトライク構造が見られた。本研究における全ての膜は典型的な DLC 型のラマンスペクトルを示した。

図 3. は  $50\%H_2$ ,  $50\%CH_4$  の混合ガス中で Si 中間層を入れて処理した試料のラマンスペクトルである。この膜は部分的に剥離していたが、典型的な DLC スペクトルを示した。

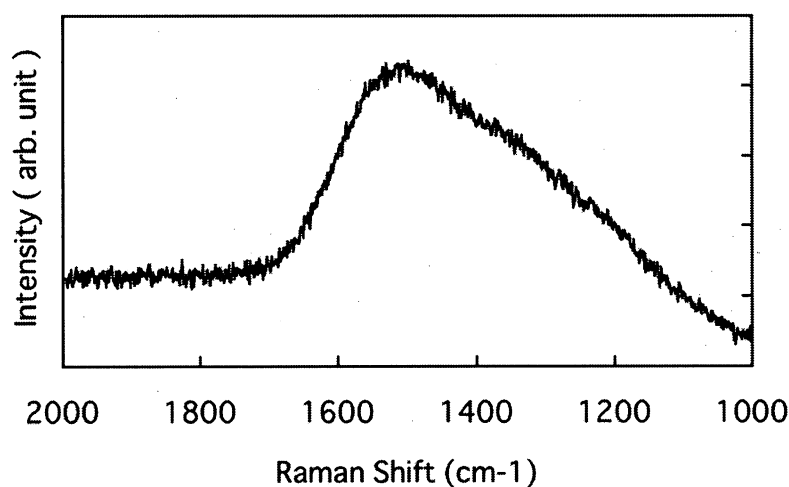


図 3. DLC 皮膜のラマンスペクトル

### 5-3. 摩擦摩耗試験

図 4. は DLC コーティングした試料の摩耗痕の表面プロファイルである。この図に見られるように Si 中間層を入れた DLC コーティング試料の摩耗痕は深く、広く摩耗しており、この痕のサイズは Mg-14wt%Li 基板とほとんど同じであった。

一方、ピーニング処理した Mg-14wt%Li の DLC 膜の摩耗痕は、優れた耐摩耗性と安定した摩擦特性を示した。このことから、SiC 中間体によるピーニングプロセスは DLC 膜と Mg-14wt%Li 基板の接着性を良くするということが明らかになった。

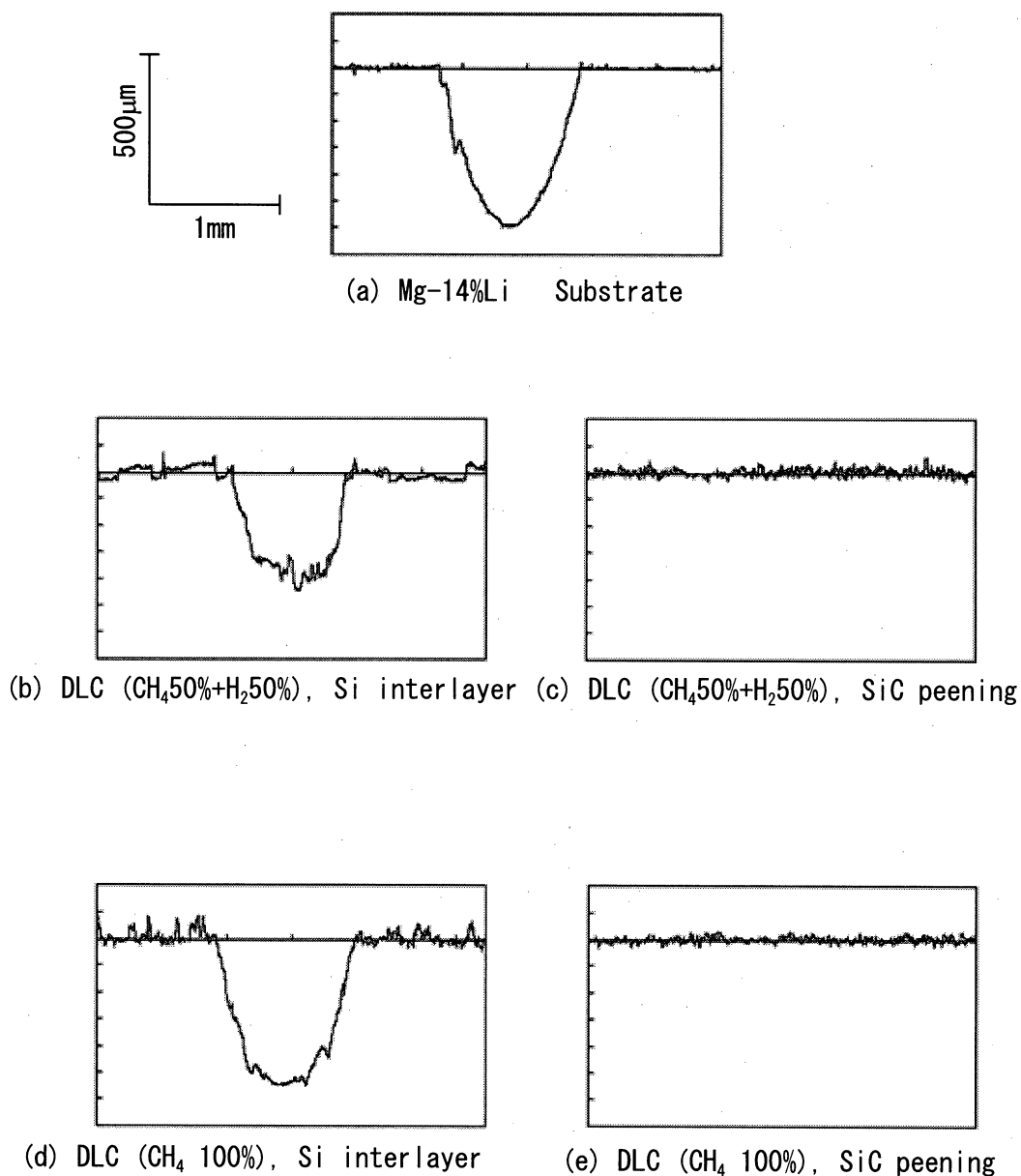


図 4. DLC 皮膜の摩耗試験結果

#### 5-4. 人口発汗による浸漬試験

全ての試料において、コーティング表面またはコーティングしていない表面から気泡が生じた。気泡は金属の溶解によって生じるので、DLC 膜にはたくさんのピンホールとクラックがあったものと思われる。

図 5. に酸性またはアルカリ溶液にさらされた領域の表面粗さを示す。Mg-14wt%Li 基板と Si 中間層を入れた DLC は比較的人口発汗に耐えた。一方、ピーニングした試料はこれら

の溶液に激しく反応した。急速な腐食の進行は表面領域の増加とピーニング処理によるクラックの発生が原因と思われる。

さらに部分的な剥離の領域があるにもかかわらず、Si 中間層を入れた DLC 試料は基板と同じく比較的高い耐食性を示した。

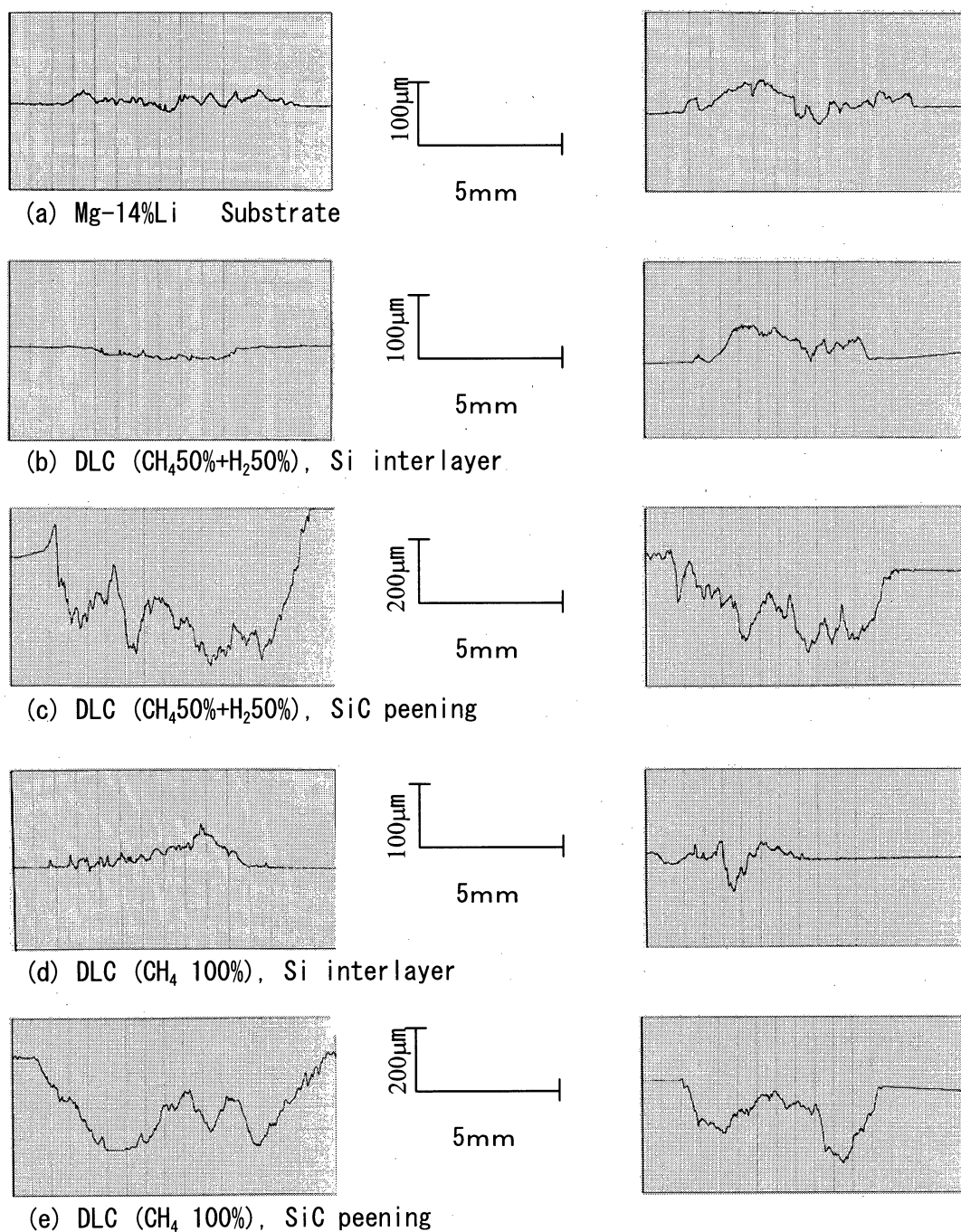


図 5. 人工発汗浸漬試験後の表面プロファイル

LA141 材の耐食性、耐摩耗性を改良するために DLC コーティング技術を検討した。DLC コーティングの蒸着前に、Si 中間層と SiC ピーニングの二つのタイプの前処理が行われた。その結果、いかにことが明らかになった；

- 1) DLC コーティングは SiC ピーニングの前処理を行った試料では密着性が良好であった。摩擦係数は低く、磨耗量も低かった。
- 2) Si 中間層を介した DLC コーティングは密着性が良好ではなかった。
- 3) 全ての DLC コーティング試料は人口発汗の耐環境に逆らった反応を示した。

#### 6. 本研究費を用いた研究成果の発表

1. 阿部由紀子, 辻川正人, 足立振一郎, 沖 幸男, 紙田雅一郎、曾根 匠, Mg-Li 合金への純アルミニウムのプラズマ溶射, 日本鑄造工学会全国講演大会, 2006. 5. 21

2. 辻川正人, 鄭 盛旭, 東 健司, 沖 幸男, 紙田雅一郎, 摩擦攪拌接合を用いた Mg-Li 合金へのアルミニウム被覆, 日本鑄造工学会第 149 回全国講演大会, 2006. 10. 25, 広島, 概要集, p. 26.

3. Masato Tsujikawa, Shin-ichiro Adachi, Sachio Oki, Kazuhiro Nakata, Masaichiro Kamita, PLASMA THERMAL DEPOSITION OF ALMINUM ON Mg-Li WORK HARDENED ALLOY, ICCCI2006, The Second International Conference on the Characterization and Control of Interfaces for High Quality Advanced Materias, and Joing Technology for New Metallic Glass and Inorganic Materials, ICCCI2006, Kurashiki, Japan September 6-9, 2006

4. M. Tsujikawa, S. Adachi, Y. Abe, S. Oki, K. Nakata, M. Kamita, Corrosion Protection of Mg-Li Alloy by Plasma Thermal Spraying of Aluminum, PSE2006 Tenth International Conference on Plasma Surface Engineering, PSE2006, Garmisch-Partenkirchen (Germany), September 10 - 15, 2006

#### 7. 今後の展開

板材、線材を多くの製造業者に供給するという事業化のために、H19 年度から H20 年度まで以下のスケジュールで開発を進める。

H19 年度 : アルミニウムクラッド法の確立。高強度最軽量マグネシウム合金の最適加工プロセスの確立。

H20 年度 : 高強度最軽量材料の加工性の向上に関する研究。



## 天然油脂の精製改質および効率的ケン化反応器の設計開発

報告者 理工学部 応用化学科 助教授 古南 博  
共同研究者 総合理工研究科 SS 橋本圭司

### 1. 背景

現在、高級石鹼原料は高価な牛脂と椰子油の混合油が使用されている。牛脂はBSE牛の出現からイメージ的に嫌悪傾向があり、消費者に製品の高級感を損なわず、安心して使用できる安全・安価な代替天然植物油が求められている。この要請に合致する環境にも優しい原料として、牛脂と性質が比較的似ているパーム油がある。パーム油は安価かつ豊富で再生産可能な天然資源である上、食用油としての歴史もあり安全で、環境にもやさしい代替原料の第1候補である。しかし、着色臭気物質を含有するため、高級石鹼原料として使用することはできなかった。我々は既に1) この着色臭気物質がカロテンであること、2) カロテン除去は高濃度原料では溶媒抽出法がまた低濃度原料では吸着法が優れていることを明らかにした。一方、石鹼の重要な製造プロセスには炭素鎖が長い脂肪酸エステル(てんぷら油などの食用油と同類)を苛性ソーダ等のアルカリ水溶液で加水分解・中和する化学反応(鹼化反応)が使われる。この鹼化工程では、脂肪酸エステルとアルカリ水溶液を均一に混ぜることが大切であるが、炭素鎖の長い脂肪酸エステルは水に不溶なため、苛性ソーダ等の水溶液と簡単に混ぜ合すことができない。現状は伝統に支えられたノウハウに基づく反応釜が鹼化工程に使用されている。そのため、必ずしも化学工学の最新知見に基づく効率的な省エネ型中和プラントと合致しないものがそのまま使用されている。また、製品は多様な消費ニーズに対応して多品種少量生産の操業が行われている。ここに斬新な概念に基づく最新科学のメスを入れることで、より省エネで効率的であることに加え、マイクロリアクター化した石鹼製造プロセスを設計することが地場石鹼産業振興のために必要である。しかし、既存のマイクロリアクターは高度な精密加工を要し、高価であるとともに反応器の容量が小さく日用品などの汎用品製造向きではない。そこで、市販の安価なチューブを反応器として使い、マイクロリアクターの長所を維持しながら製造量の大幅な増加を実現することを目標とした。この技術開発の効果について、我国の石鹼年間生産額は洗濯用を除いても、約1000億円の規模(経済産業省工業統計2000-2003年度による)に達する。特に大阪近郊は高級石鹼製造中小企業が集中しているため、値段が安くかつ豊富で再生産可能な天然資源のパーム油が、高級石鹼原料に利用できることおよび省エネの多品種少量生産に即した新規プロセスの設計は、大阪近郊の地場産業である高級石鹼製造業界に対する波及効果が大きいと考えている。

## 2. 目的

- 1) 値段が安く、豊富かつ再生産可能な天然資源のパーム油から着色臭気物質を除去する技術を確認することで、高級石鹸用原料コストを下げる
- 2) 高価に関わらずイメージが劣る牛脂を安価、安全な天然植物油に代替する。
- 3) マイクロリアクターの特徴を有し、省エネに優れた効率的石鹸製造チューブ型リアクターを創出する。
- 4) マイクロリアクターより製造量を大幅に増大させたチューブ型リアクターを創出する。
- 5) 多品種少量生産に即した石鹸製造チューブ型リアクターを創出する。
- 6) チューブ型リアクターを石鹸製造以外の反応器として応用する。

## 3. 研究組織

開発研究は近畿大学工学部応用化学科 表面設計化学研究室において、古南 博助教授の指導下、総合理工学研究科 シニアサイエンティスト 橋本圭司と協力して遂行した。また、実用化および技術評価は共同開発企業 マイティ株式会社において遂行する。

## 4. 研究方法；ケン化反応

ケン化反応は生成物分析のスピードアップと簡便化を図るため、高級脂肪酸エステルであるラウリン酸メチルを選択し、NaOH 水溶液によるラウリン酸メチルのケン化反応をモデル反応とした。このリアクターとして市販のシリコンゴム製チューブ（内径 0.8、1.7 mm；長さ 8 m）を用いた。ケン化反応は、所定の温度（42、60、80℃）に調節した湯浴に漬けたチューブ型リアクターに当量のラウリン酸メチルと NaOH 水溶液をポンプで送り込み、反応させた。チューブ型リアクターから出た反応物はさらなるケン化反応を避けるため、直ちに 0℃に冷却した。冷却した反応生成物から未反応のラウリン酸メチルを n-ヘキサンにより抽出し、GC で未反応のラウリン酸メチルを定量した。GC 分析の際、ピフェニルを標準物質として用いた。これらの反応結果は Nernst により導かれた拡散律速を考慮した反応速度式で整理した。

$$k t = \ln (C_0/C) \dots \quad (\text{Nernst の拡散速度式})$$

ここで、k は見掛けの拡散速度定数である。C<sub>0</sub> および C はそれぞれ NaOH の初濃度と NaOH 濃度である。次に、これらチューブ型リアクター性能評価は Nernst の拡散速度式から得られる見掛けの拡散速度定数の大きさにより行った。また、従来法を顕現したビーカーテストの結果と比較した。なほ、ビーカーテストはラウリン酸メチル 5 ml (0.020 mol) と当量の NaOH (0.020 mol) を含む水溶液 5 ml をビーカーに入れ、激しくマグネットスターラーで攪拌してケン化反応を行った。生成物中の未反応ラウリン酸メチルの分析は上記と同じ操作で行った。

4-1) チューブ（内径 0.8 および 1.7 mm、長さ 8 m）リアクターによるケン化反応

恒温槽を所定 (42, 60, 80℃) の温度に調整し、チューブ型リアクターを沈める。

ラウリン酸メチル 5ml (0.020 mol) と当量の NaOH (0.020 mol) を含む水溶液 5ml をポンプ (送液速度 0.2-2.8 ml/min) でリアクターに送入する。

リアクターを出た反応液は更なるケン化反応の進行を避けるため、直ちに氷浴中のビーカーで冷却する。

#### 4-2) 反応液中の未反応ラウリン酸メチルの分析

- 1、上記冷却反応液のラウリン酸メチルを n-ヘキサン 10 ml/回で 2 回抽出する。
- 2、抽出 n-ヘキサン液にビフェニル (0.1 wt%) を正確に秤取し、添加溶解する。
- 3、抽出した試料を GC で分析する。

#### 4-4) 見掛けの拡散速度定数計算

1、上記操作で得られた未反応ラウリン酸メチルの濃度は、この場合当モル反応であるから未反応 NaOH 濃度に等しくなる。従って、この未反応 NaOH 濃度値を Nernst の拡散速度 ( $k t = \ln [C_0/C]$ ) に代入する。

- 2、代入結果が Nernst の拡散速度式に従うことを確認する。
- 3、直線関係が成立すると、その直線の傾きから見掛けの速度定数 k を求める。
- 4、k の値を評価する。

研究方法：省エネ型高効率鹼化用反応装置の実用化 (次年度予定)

- a) このチューブ型リアクターを使い、鹼化テストをし、性能を評価する。
- b) a) の結果を基に改良型反応装置を製作し、この手順を繰り返して、省エネ型高効率鹼化用チューブ型リアクターの開発を行う。
- c) このチューブ型リアクターのケン化反応以外の反応への応用を行う。

## 5. 研究成果

既にパーム油中の微量着色臭気原因物質が主としてカロテン化合物であること、このカロテンの除去法として、低いカロテン濃度では吸着分離が、高濃度では抽出除去が優れていると結論した。本年度はマイクロリアクターの特性を維持しながら安価で製造量の大幅改善が期待できるチューブ型リアクターの創作と性能評価を検討した。

### 結果

ケン化反応の原料モデルとして選択したラウリン酸メチルの NaOH 水溶液によるケン化反応に対し、チューブ型リアクターの適用を検討した。その結果、チューブ型リアクターはビーカーテストに比べ、顕著なケン化反応促進効果があることが分かった (Fig. 1)。それらの結果、チューブ型リアクターおよびビーカーテストにおいて、何れのケン化反応も NaOH のラウリン酸メチル相への拡散を仮定して導かれる Nernst の拡散速度式に従うことが明らかとなった。また、この見掛けの拡散速度定数から求められたこの反応器の効率はビーカー

一のもの約 280-340 倍になることが分かった (Fig. 2)。さらに、これらの系の見掛けの拡散速度定数の Arrhenius プロット (Fig. 3) から得られた拡散の見掛けの活性化エネルギー 3.4 Kcal/mol は液相中の各種イオン種のそれらに報告された数値 3-5 Kcal/mol と良く一致した。このことから、これらの系のケン化反応は拡散律速反応であることが分かった。

以上から、チューブ型リアクターは見掛けの拡散速度定数を顕著に改善する効果があり、従来必要であった攪拌装置および反応促進剤 (例えばエタノールなど溶媒) の添加を不要とすることができると結論できた。

Figure 1 Time course of saponification of methyl laureate with aq. NaOH solution

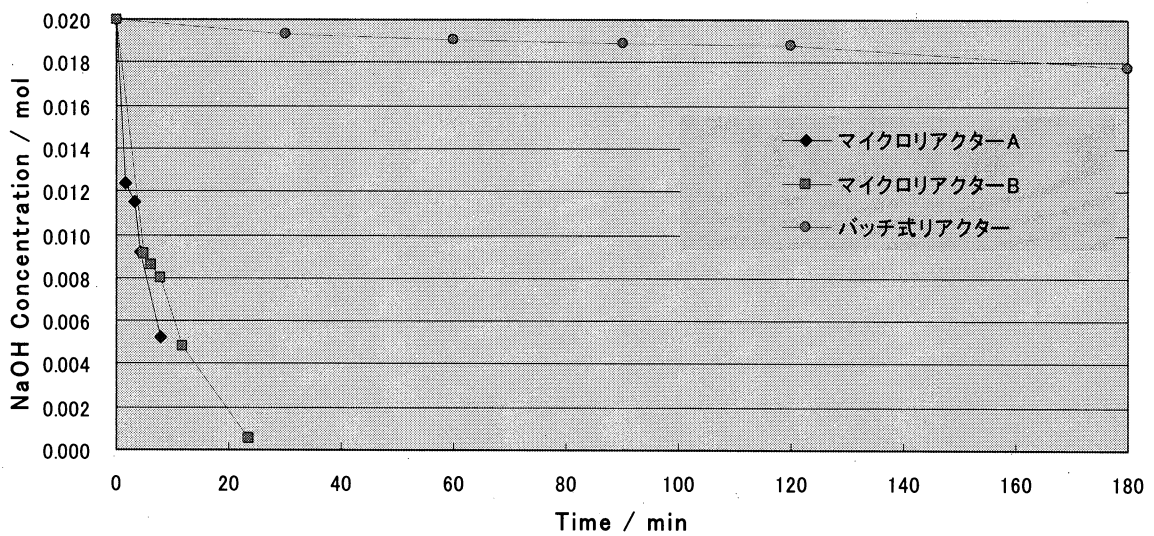


Figure 2 Plots of Logarithms of the ratio of initial NaOH concentration to NaOH one vs. Time

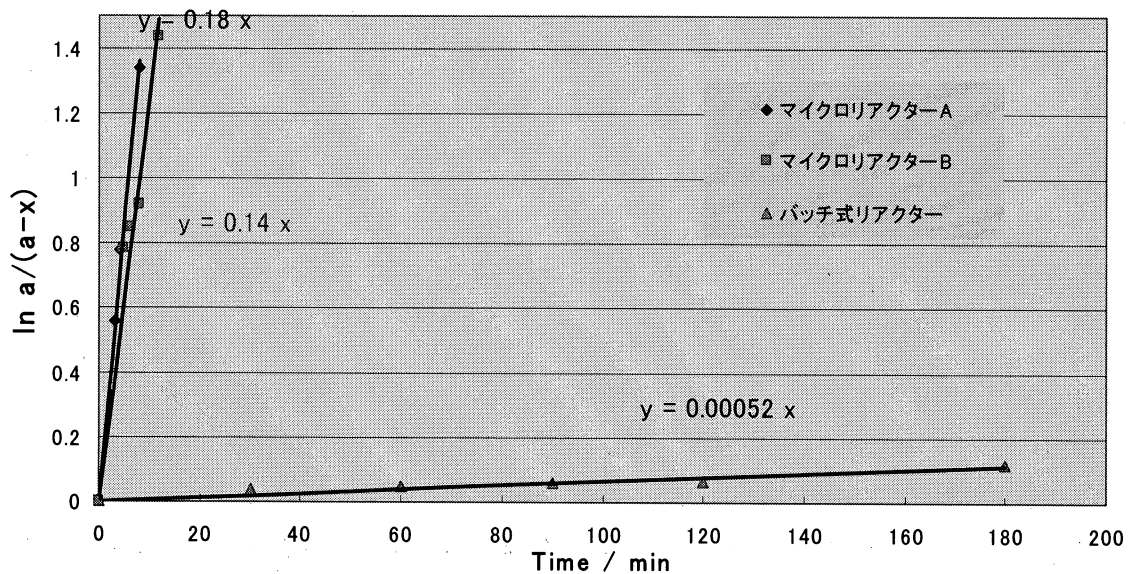


Figure 3 Arrhenius Plots

