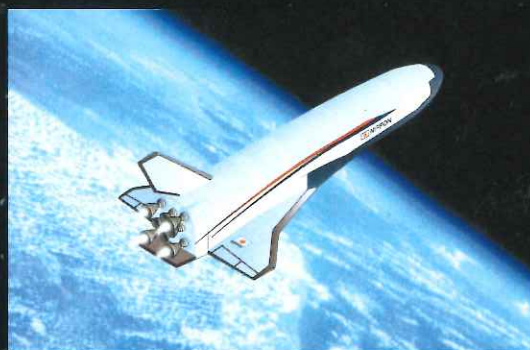




実用化が進む 傾斜機能材料

1980年代後半、次世代を目指した新素材が数多く研究される中で、それまで余り耳慣れなかった「傾斜機能材料」は多くの人の興味を引き付けた。それから約20年がたった現在、この分野の研究は着実に進歩し、当初考えられていた傾斜機能材料の概念を超え、私たちの身近な製品にまで応用の裾野を広げている。すでに鉄鋼材料の中にも、傾斜機能材料や関連技術が生かされているものも多く、さらに新しい分野への可能性を広げるものと期待されている。



スペースプレーンと傾斜機能材料(イメージ)
(写真提供: (独)宇宙航空研究開発機構)

日本の研究者の議論から生まれた新発想

1984年、仙台のある研究室にセラミックス材料、金属材料、ロケットエンジンなどを専門とする研究者たちが集まり、スペースプレーン(完全再使用型の宇宙輸送システム機)用の新しい材料を開発するためのブレーンストーミングを行っていた。スペースプレーンでは、機体表面は超高温(約 $1,700^{\circ}\text{C}$)になり、機体内側との温度差が約 $1,000^{\circ}\text{C}$ となる。しかしながら、このような過酷な条件に耐える材料は、単体では存在しない。そこで、高温にさらされる面を耐熱性のあるセラミックスに、内側の面を熱伝導度が大きい材料にする、という考えが出てきた。しかし、この2種類の材料を貼り合せただけでは、 $1,000^{\circ}\text{C}$ の温度差があるため、熱応力により貼り合せた境目から割れてしまう。それならば、境目をなくすように、2種類の材料が徐々に混ざり合うようにすればよい、という発想が出た。こうして、性質がなだらかに傾斜する材料という意味を持つ傾斜機能材料(FGM: Functionally Graded Materials)の概念が生まれた。

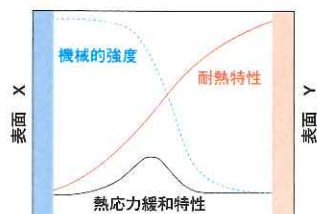
当時、欧米でも同様な要求特性を満足する材料の研究が行

われていたが、従来から使われていた材料を用いて製造時の冷却方法を改善するなどの研究が主だった。一方、日本では粉末冶金法により材料の粒子の種類を変化させることが可能という見通しの下に研究を進め、結果的に傾斜機能材料が生まれたのである。

傾斜機能材料は、従来にない発想の材料分野ということから大きな注目を集め、1987年、当時の科学技術庁の大型プロジェクトに傾斜機能材料が採択された(プロジェクト名称「熱応力緩和のための傾斜機能材料開発の基盤技術に関する研究」)。そのプロジェクトには、大学、研究機関及び企業から多くの研究者が参加し、材料設計、材料製造及び材料評価について研究が進められた。1990年には、傾斜機能材料の第1回国際会議が仙台で開催された。その後も文部省(現在の文部科学省)、(独)新エネルギー・産業技術研究開発機構(NEDO)などの多くのプロジェクトで研究が引き継がれ、実用化事例は多岐にわたるようになった。一方、1988年に研究者たちにより「傾斜機能材料研究会」が設立され、現在まで多くのプロジェクトの成果を公開する中心的役割を担ってきている。現在でも、国際会議の発

■傾斜機能材料の構造例

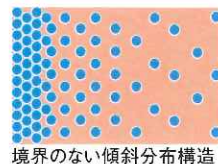
傾斜機能材料は、1つの材料の中で性質が変化しているが、変化の仕方は連続的でも段階的でもよい。右上のような傾斜構造でなくとも、多層構造や接合構造、被覆構造も広い意味で傾斜機能材料と呼ばれている。



(「21世紀の新素材産業界を活性化させる傾斜機能材料」シンポジウム資料、H12、クバプロ発行より)



傾斜構造



境界のない傾斜分布構造



多層構造

表件数では、日本が他国をリードしている。また研究テーマでは、欧米は傾斜機能材料の機械的性質の解明などが多いが、日本は実用化技術の研究が盛んで、民間企業の研究も多い。

一般的な工業材料は、材料のどの部分でもほぼ同じ機能や性質を持っている。これに対し、傾斜機能材料は1つの材料の中で、性質が変化するという特徴がある。傾斜機能材料研究会では、傾斜機能材料とは「1つの材料の中で組成や機能が連続的又は段階的に変化している材料」とであると定義している。1つの材料の中で性質が変化するというのは、例えばある部分は機械的強度が強く、ある部分は耐熱特性がある、というように2つの顔を持っているということである。しかも、この異なる特性を持つ材料同士を単に貼り合わせるのではなく、異なる材料の配合比を連続的に変えることにより作り出される。このようにして、機能がなだらかに変化(傾斜)する。

自然界にあるものでも、例えば竹は、表面に近い外側は高強度で、内側は柔軟さと強靱さを持っている。また中空に節を持つ階層構造となっており、これらの点から軽くて強く、しなやかであるという特性を併せ持っている。このように、傾斜機能は自然界に普通に存在するものであり、見方を変えれば、複数の機能を1つの生物個体内に共存させるための自然の知恵と言えるかもしれない。

傾斜機能材料であるためには何が必要か

傾斜機能材料で、変化する要素には何があるのだろうか。傾斜機能材料研究会の説明では、結晶構造、結晶配向、粒形や粒界、分布状態、結合状態など、様々な要素の変化が該当し、変化する方向は材料の厚さ方向でも広がり方向でもよい、とされている。

ただしこれらの変化は、材料を設計し、人工的に制御されたものであることが傾斜機能材料であることの条件とされている。例えば、事前に材料の使用される環境を想定し、合成の段階で連

■傾斜機能材料の応用分野例

生体・バイオ	人工骨、人工歯根、薬、人工皮膚
日用品	建築材料、スポーツ用品、窓ガラス
光 学	光ファイバ、レンズ、光学フィルタ
エネルギー変換	熱電発電、熱電子発電、太陽電池、燃料電池
電子材料	基板、センサー、誘導体
化学工場	熱交換機、ヒートパイプ、反応容器
原子力	反応器部材、燃料ペレット、反応炉壁
航空宇宙	スペースプレーン外壁材、ロケットエンジン部材
構造材料	切削工具、シャフト、ローラ、タービンブレード

(「21世紀の新素材産業界を活性化させる傾斜機能材料」シンポジウム資料、H12、クバプロ発行より)

続的に組織を傾斜することにより、要求される機能を意図的に材料に持たせておくことが可能となる。

現実には、ある要素について連続的に変化するように材料を合成することは容易ではない。それにいたる前段階として、何層かの境界がある多層構造や、接合材及び被覆材についても、広い意味で傾斜機能材料と呼ばれている。

創生期から傾斜機能材料の研究に取り組み、現在、傾斜機能材料研究会の代表幹事である(独)宇宙航空研究開発機構(JAXA)の新野正之氏によれば、「一般的な傾斜機能材料は機能が空間的に傾斜したものであるが、時間的に機能傾斜する(例えば生体材料で別々の組織が徐々に一体化する場合など)ものもある。希望する機能を実現するため、結果的に機能が傾斜したもの、これが傾斜機能材料という概念だ」という。つまり、傾斜機能材料は、材料の種類名を指す用語ではなく、材料設計の概念でありそれを実現するための材料システムと言うことができるだろう。

当初は、宇宙開発の材料として研究された傾斜機能材料だったが、現在までにその応用分野は大きく広がっている。例えば、エネルギー変換材料、電子材料、生体材料、構造材料などがあるが、個々の開発例によって、材料への要求特性、材質、製造方法などは千差万別である。また、金属、セラミックス、樹脂など、材料の種類は多岐にわたり、異種材料を組み合わせた傾斜機能材料も数多く開発されている。最近では、「様々な分野で一人一人の研究者・技術者が、複数の特徴を一体化させようとする努力の結果、そこから新しい傾斜機能材料が生まれてくる」(前出・新野氏)という状況を作り出している。

超硬材料への適用と量産化技術

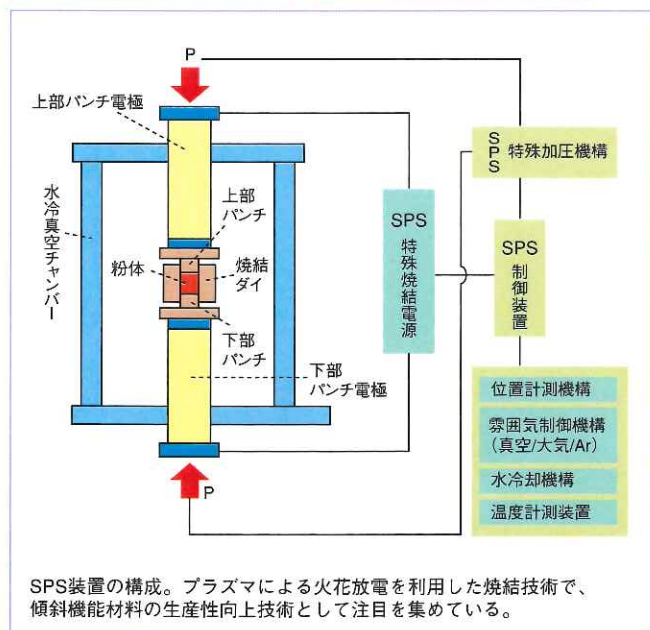
傾斜機能材料の中では、金属材料に関連したものも多く、最近では多くの実用化例が発表されている。一例として、超硬材

料への適用が挙げられる。超硬合金は耐摩耗性に優れ、しかもセラミックスなどに比べると、靱性が高い。しかし、原材料であるタングステンやコバルトは高価であり、加工や溶接が難しいという問題がある。

北海道立工業試験場・嶋田秀一氏は、超硬材料である炭化タングステンとニッケル合金による傾斜機能材料を用いた搬送用スクリーンの開発を行った。このスクリーンは、石炭灰と石灰の混合粉体を混練し、高压で押し出すための装置部品で、耐摩耗性、耐圧性、耐食性が要求される。従来は、超硬合金溶射やクロムめっきなどを施していたが、さらに特性を改善するため超硬合金製の傾斜機能材料部品を開発し、スクリーン山側に連ねるように溶接した。部品は、炭化タングステンとニッケルの合金を用いて、ニッケル濃度を3段階に変え、放電プラズマ焼結 (SPS: Spark Plasma Sintering) 技術を用いて3層構造とした。部品とスクリーン母材 (ステンレス又は低炭素鋼) は溶接で組み立てられた。

SPS技術は、圧粉体試料にON-OFF直流パルス電圧・電流を印加し、通電初期段階に粉体粒子の間隙で起こる火花放電現象を利用して焼結あるいは焼結接合を行う技術である。焼結

■超硬合金傾斜機能材料部品を使用した搬送用スクリーンとSPS装置例



(写真・資料提供:北海道立工業試験場、住友石炭鉱業㈱)

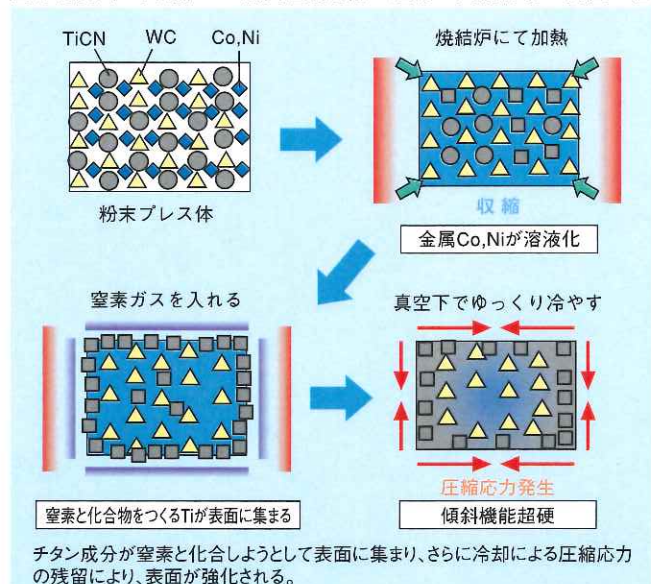
型の形状制御などにより被処理物内に別々の処理温度を設定することができる、短時間で焼結できる、などの特徴があり、各種の工業部品への適用が進んでいる。

傾斜機能材料の工具材料への適用も進んでいる。加工物が高強度化するのに伴い難切削化する傾向にある一方で、工具材料には耐摩耗性と靱性を両立した硬質材料が求められるためである。

住友電工では、耐摩耗性に優れたチタン系硬質成分を表面部にセラミックス層として析出させ、内部に向かって傾斜組成とする傾斜機能硬質材料を開発した。炭化タングステン、コバルト、ニッケル、炭窒化チタンの粉末が均質に混在したプレス体を焼結すると、コバルト及びニッケルが溶液化し緻密な焼結体となる。これを窒素ガス雰囲気中に入れると、チタン成分が窒素と化合物を作ろうとしてプレス体表面に集まる。さらに真空中でゆっくり冷やすと、表面部に比べ内部の方が熱膨張率が大きいため、表面部の炭窒化チタンより大きく収縮し、これにより表面部の側に圧縮応力が残留し、表面部を強化することができる。最終的には、表面部は金属相を含まないセラミックス層になり、内部に向かって金属相 (コバルト、ニッケル) が多くなるという組成の傾斜が生じ、硬さも内部に向かって徐々に柔らかくなる。

日本刀も、刃先と内側に違う組織を持つ傾斜機能材料の例である。日本刀の刀鍛冶の最終工程で行う焼き入れでは、刃先は硬いマルテンサイトとなり、内側に向かってパーライト、トロースタイトやフェライトなど比較的柔らかく粘り強い組織となる。このような、表面から内部に向かっての傾斜構造が、鋭い切れ味と折れない強さを両立させている。日本刀には、先人が編み出した傾斜機能構造が生かされていたのである。

■材料表面から内部への傾斜組成を持つ超硬工具用材料の製造工程



(資料提供:住友電気工業㈱)

傾斜機能材料の実用化例



野球シューズのスパイク先端に傾斜機能の溶接ビードを用いて超硬合金チップを溶接した。
(写真提供:ミズノ㈱)



カミソリ刃のステンレス基材の表層に高硬度金属間化合物を組合せ、密着度の高い傾斜組成構造とした。
(写真提供:松下電工㈱)

腕時計チタン外装に傾斜機能の表面硬化を付けることにより、剥離しにくい特徴が得られた。
(写真提供:シチズン時計㈱)



生活を豊かにする傾斜機能材料

私たちの身近な生活の中でも、傾斜機能材料を生かした製品が活躍を始めている。

鉄鋼や金属に関連した材料では、以下のようなものをあげることができる。例えば野球シューズのスパイクの硬度を高める目的で先端に超硬合金チップを溶接する際、超硬合金チップの一部合金を溶接ビード内に拡散させ、チップからスパイクに向けての硬度傾斜により衝撃緩和性を持たせた例や、カミソリの刃の表層に高硬度金属間化合物を傾斜組成構造で一体化した例がある。また腕時計のチタン外装の表面硬化で、表面から深さ30 μ mまで窒素や酸素を拡散させる際に、固溶量が表面に多く、内部に向かって少なくなる傾斜構造として、剥離しにくい表面層を得られた製品例がある。

プレコート鋼板では、塗膜の深さ方向の組成や構造に傾斜を持たせて相反する機能を発現させる技術が開発されている。プレコート鋼板には、成形加工時に表面の塗膜の割れや剥離が

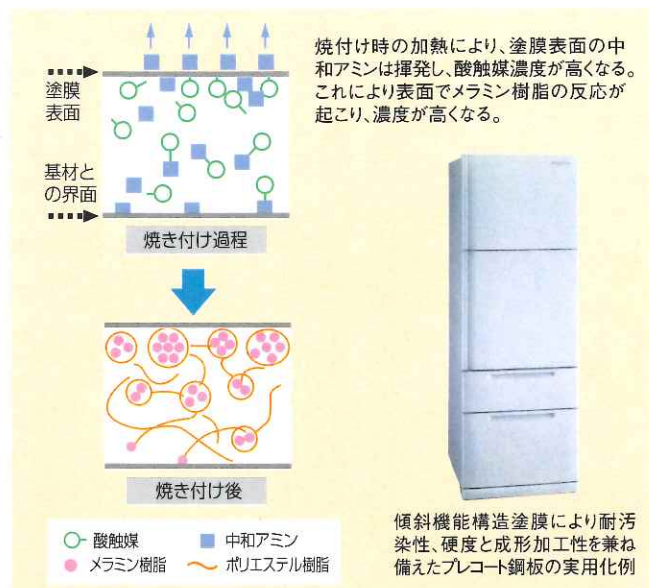
ないことが求められる一方で、表面硬度が高く、耐汚染性に優れていることなどが求められる。そこで表面は硬質で、内部は成形加工性を維持するために軟質である傾斜構造を持つ塗膜が設計された。開発された塗料は、水酸基価の小さいポリエステル樹脂、メチル価度の高いメラミン樹脂、アミンで中和した酸触媒を組み合わせたものである。この塗料を塗装し加熱すると硬化反応中に、塗膜表層付近の酸性度が高くなるような酸触媒の働きにより、表層付近でのメラミン樹脂の自己縮合反応を促進し、内部から表層に向かって徐々にメラミン樹脂濃度が高くなるような傾斜構造が形成される。この塗膜を持つプレコート鋼板は、すでにエアコン室外機、冷蔵庫、洗濯機など幅広い用途に使用されている。

宇宙太陽発電への応用

従来の材料にはない傾斜機能材料の概念は、エネルギー分野のプロジェクトでも注目されている。宇宙エネルギー利用システム(SSPS:Space Solar Power System)は、地球の赤道上空約36,000kmの静止軌道上で太陽光エネルギーを受け止め、それを地球上に送るシステムであり、2020～2030年の商用運転を目指し、現在研究が行われている。この研究プロジェクトは、2003年に閣議決定された「エネルギー基本計画」の中で、長期的視野に立って取り組むことが必要な研究課題として位置づけられ、その成果が期待されている。現在、太陽エネルギーを静止軌道上から地球上に送る方法としてマイクロ波利用とレーザー利用という2種類のシステムが検討されている。どちらのシステムでも宇宙空間で使用する超軽量、高効率エネルギー変換素子の研究が進められている。

例えば太陽エネルギー利用では、高効率・軽量の太陽電池が求められる。従来は1種類のエネルギー変換素子(半導体材料)で太陽光スペクトルを受けていた。しかし、エネルギーギャップ*の異なる数種の半導体材料を表面側から段階的に接合すると、全体ではエネルギーギャップが段階的に変化した傾斜機能構造とすることができる。これにより、より広帯域の太陽光スペク

■プレコート鋼板の傾斜構造塗膜の例



(写真・資料提供:新日本製鐵㈱)

*エネルギーギャップ:半導体などにおいてバンド(電子の取り得るエネルギー)とバンドの間のエネルギーのとり(ギャップ)のことで、物質の組成や結晶構造により異なる。

チタンとカルシウムの特徴を兼ね備えた人工歯根

医療に使われる生体材料分野では、以前から傾斜機能材料の研究が盛んだが、これは、人間の骨や筋肉が備えている傾斜機能を、人工的に作製しようとする試みともいえるだろう。

例えば人工歯根は、あごの骨に植立され、周囲に形成された新生骨でやがて固定される。人工歯根の材料の1つであるハイドロキシアパタイト (HAP) は、水酸化リン酸カルシウムの1種で優れた骨親和性を示すが、破折しやすい。現在多く使われているのは、金属の中で最も生体親和性に優れているチタンや、チタン表面にHAPをコーティングしたものだが、アパタイト層が剥げ落ちて下地の金属が露出するなどの失敗例もある。

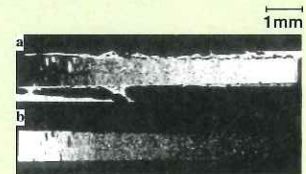
北海道大学・亙理文夫教授は、このような問

題を解決する傾斜機能型人工歯根を開発した。これは、繰り返し応力が直接負荷される人工歯根上部にチタンを、骨内に埋め込まれる下部にはHAPをそれぞれ多く配合し、チタン-HAP間を長さ方向に濃度傾斜させ、各部位の機能性を最適に発揮することを意図したものである。作製は、チタンとHAPを種々の濃度に配合した粉末を、濃度勾配がつくように型に順次充填し、冷間静水圧加圧成形の後、焼結する。

右の写真は、(a)がHAPと骨を代表する成分であるカルシウムの分布、(b)がチタンの分布を示しており、それぞれの組成が左右方向に傾斜分布していることがわかる。また(a)では、人工歯根周囲を覆うように新生骨が形成されており、生体親和性に富む特性を持つことがわかる。



チタン/HAP傾斜機能型人工歯根の外観及び断面



ラット大腿骨骨髓腔に8週間埋入後のチタン/HAP傾斜機能型人工歯根周囲組織のEPMA元素マッピング像(a)カルシウム像(b)チタン像
(写真提供2点とも:北海道大学・亙理文夫教授)

トルを有効利用することが可能となる。

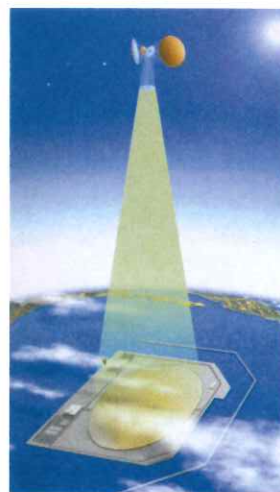
このほかにも、地上でレーザーを受けて高効率で水素発生を促す光触媒材料や、比強度の高い膜構造、軽量構造材料など、従来材料ではなし得なかった機能材料の開発が求められており、これまでの傾斜機能材料の開発成果の活用が期待されている。

傾斜機能材料への関心は、日本国内だけでなく世界的にも年々高まっている。2002年に中国で開催された国際会議には20カ国以上から参加者が集まった。特に最近注目されるのは、中国の研究が年々盛んになっていることで、なかでも生体材料の研究水準は高く、極めて短期間に実用化レベルに達する例が多いという。傾斜機能材料に関する国際協力も始まっている。2003年には、日本のJAXA、(財)航空宇宙技術振興財団、東北大学が中心になり、中国の武漢理工大学との間で、傾斜機能材料による環境低負荷技術協力を始めている。特に武漢は中国西部地域への個別分散型電力の開発拠点であり、2003年1月から太陽光熱複合発電の研究開発が開始された。これは、太陽光エネルギーから、熱エネルギーを熱電材料で、光エネルギーを太陽電池で発電するシステムの研究で、このうち熱電材料では別々の温度で最適性能を発揮する材料を組み合わせた傾斜機能材料の研究が行われている。

また傾斜機能材料の実用化が進み、用途が広がるのに伴い、材料の標準化を図る取り組みが進み、すでにJIS化に向けての活動も始まっている。

ある問題を解決するために最適な材料を使いたい、既存材

料では難しい。それを解決する考え方の1つが傾斜機能材料であり、その意味では問題解決型の材料システムである。一方、材料の研究者、技術者にとっては、従来にない新材料を設計する上での新しい発想のきっかけとなる。今後も、傾斜機能材料によってどんな夢が現実のものとなるのか、興味を持って見守りたいものである。



宇宙エネルギー利用システムのイメージ図。(左)マイクロ波利用による100万kW級商用発電システム(右)レーザー利用による4万kW級商用水素製造システム(写真提供:(独)宇宙航空研究開発機構)

●取材協力 (独)宇宙航空研究開発機構・新野正之氏、(社)未踏科学技術協会
●取材・文 杉山香里