材料科学で世界をリード

~今こそ材料開発立国 日本~

蔵前科学技術セミナー報告および講演録 第29回

2013.10.5 東丁大蔵前会館くらまえホール

教授 **能井真次**(S55金 57修金 60博金) 東京工業大学 大学院理工学研究科 材料工学専攻 東京工業大学 フロンティア研究センター・応用セラミックス研究所 教授 細野秀雄

蔵前工業会主催、東京工業大学共催による「材料科学で世界をリード~ 今こそ材料開発立国 日本~ | と題 する第29回蔵前科学技術セミナーを10月5日(土)の午後くらまえホールにて開催致しました。

科学技術部会長の中島理事の開会の辞に引き続き、東京工業大学 三島良直学長の基調講演、および経済産 業省 大臣官房 渡邊 宏 (S57化工 59修化工) 技術総括審議官による特別講演をいただきました。 特別講演の後 に、東京工業大学 大学院理工学研究科 材料工学専攻の熊井真次教授、東京工業大学 フロンティア研究機構& 元素戦略研究センターの細野秀雄教授による高機能・高性能な材料分野における最新成果の講演があり、参加 者220名が熱心に聴講しました。

三島学長による講演「材料開発が産業を支え、環境を守る~東工大からの発信~」では、文部科学省の平成 26年度概算予算に取り上げられた「成長戦略に向けての科学技術イノベーションの推進」に位置付けられている「ク リーンで経済的なエネルギーシステムの実現 | と「世界に先駆けた次世代インフラの整備 | を取り上げて、東工 大の材料研究の取組みを詳説された。

前者では、「先端的低炭素化技術開発」や「元素戦略プロジェクト」などグリーン・イノベーション研究開発戦 略のもとでの温室効果ガスの削減を中長期的な取組みで、東工大の多くの先生方が研究を担当されている。後者 では、「次世代インフラ構造材料の研究開発」や「地球環境問題への対応」などであり、地震・津波への対応 や、新幹線や首都高速道路、各種トンネル等の建設後50年を経過した社会インフラに関して長寿命化・耐震化と ともに安全・信頼性を高めることが不可欠なインフラ用新構造材料の研究に取り組んでいく。これらの取り組みに は、物質の構造と性質(物性)を根底から問い直して新材料の開発に結びつけていく材料科学的アプローチが功 を奏して、革新的新素材が生まれつつあること、東工大の材料開発研究が世界をリードして日本の産業を強化し且 つ環境やエネルギー関連の問題解決につながることに触れ、以下の講演につながる道案内を行っていただいた。

渡邊技術総括審議官による講演「世界の中における日本の材料産業の現状と将来」では、グローバル経済の 現状分析、アベノミクスの取組み、経済産業省の新たな成長戦略の3点を取り上げて、グローバルな産業の潮流か ら見た日本の材料産業の現状を俯瞰することを通して、技術立国日本における材料開発にかける期待と重要性を 展望された。

失われた20年に対して、アベノミクスにより株価・為替・GDPいずれの指標においても漸く浮上の兆しが見えて きたが、実質賃金を上昇させること、企業の競争力を強化することが重要であり、企業活動をしやすい環境作りに 取組む。その一環として、産業競争力強化法に織り込んだ主要施策として、①設備投資減税;新規設備投資に対 する減税措置、②研究開発投資減税;前年より増加した研究開発投資に関して30%まで税控除とすること、③事 業再編を促す税制、④賃上げへの減税措置;継続雇用者の賃上げを対象とすること、等を紹介された。また、新 たな成長戦略として、ユーザの潜在需要を掘り起こしが不可欠であり、事例を挙げて「新たなバリューチェーンの 構築」の必要性を力説された。

講演 I

「強くて優しい社会基盤材料をつくる ~資源を活かし環境を守るプロセス技術 と材料の開発~

熊井真次

本日は、再生資源を活用し、省工程で環境に優し い新しい合金を製造可能なプロセスである縦型高速 双ロールキャスト法の開発と、その応用例について紹 介します。また、モノづくりに欠かせない接合技術に 着目し、電磁力衝撃圧接法による強靭な異種金属接 合材の開発ならびにその特異な接合界面の形成機 構について述べます。

縦型高速双ロールキャスト法の開発とその応用

アルミニウム合金は軽量で強くて錆びない、鋼と並 ぶ重要な構造用金属材料ですが、その製造には膨大 なエネルギーを必要とします。よって、省エネルギー、 省資源、環境保護の観点からアルミニウムリサイクル は重要な課題です。アルミニウムリサイクルは不純物 を含むスクラップを液相精製により高純度化する方法、 前処理段階の固相状態で厳密にスクラップ選別を行 う方法を経て、現在は不純物を含むスクラップをプロセ ス技術によって無害化し、有効利用する方法の開発へ とその歩みを進めています。この不純物許容合金設 計を可能とするプロセス技術として期待されているの が縦型高速双ロールキャスト法です。双ロールキャスト 法とは、回転する1対のロール間隙に溶融金属を注ぎ、 直接薄板を製造する方法です。本プロセスの特徴は、 従来の構型双ロールキャスト法に比べ10~20倍優れ た生産性と、高冷却速度による急冷凝固能です。また 通常の板材製造法に比べ大幅な省工程、省エネルギ ーが図れます。(図1) そこで、本プロセスを用い、次 の2つの課題に挑戦しました。

(1) 急冷凝固による鋳物・ダイカスト用合金の **靭性向上と成形性の付与**

通常、展伸材用アルミニウム合金スクラップは鋳 物・ダイカスト用合金へとカスケードリサイクル(ダウ ングレードリサイクル) されています。 そこで本プロ セスの優れた急冷凝固能を活用し、これとは全く逆 に鋳物・ダイカスト用合金を展伸材用合金へとアップ グレードリサイクルすることができないかと考え、いく つかの主要な合金について実証実験を行いました。 その結果、代表的な汎用ダイカスト用合金である ADC12合金の靭性は6倍向上し、かつ曲げ加工も できるようになりました。さらに多量の脆い初晶Si相 粒子を含む硬くて脆い過共晶組成合金にも成形性を 付与することができました。

アルミニウム合金用縦型高速双ロールキャスターの開発

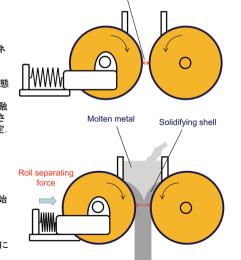
大阪工業大学 羽賀俊雄教授が発案 Initial roll gap

鋳造装置の特徴

- 水冷式純銅製ロールを使用。
- ・ロール表面には離型剤を塗布しない.
- ・片側ロールは固定、もう一方のロールはバネ を介して固定され, 可動
- ・バネの効果により、凝固殻(板表面)は常に ロール表面に押し付けられ、良好な接触状態 を維持。
- ・ロール上方に設置したノズル内に溜まる溶融 金属(溶湯ヘッド)により、高冷却能が維持さ れ、一定高さの溶湯ヘッドにより板厚が安定.

鋳造プロセス

- ·初期ロールギャップ: 幅 0.5 ~ 1 mm.
- •ロール回転速度: 30 ~150 m/min.
- ・注がれた合金融液はロール表面で凝固開始 ・両ロール面から成長した凝固殻が合体し、
- ロールを押し広げながら降下. (板厚: 3~5 mm)
- ・鋳造が終了するとロールギャップは元の幅に



戻る.

図1

Kuramae Journal 1041 • 15 14 • Kuramae Journal 1041

(2) タンデム式縦型高速双ロールキャスト法 によるクラッド材の省工程・省エネルギ ー製造プロセスの開発

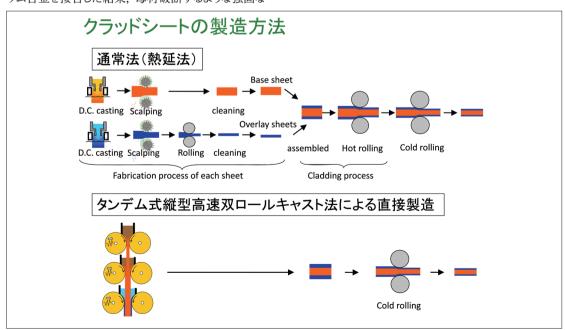
これは、縦型ロールキャスターを縦方向に複数台設置することにより、芯材となる合金を異種合金の皮材で挟んだクラッド材を1工程で製造する方法です。熱延法と呼ばれる通常のクラッド材製造法に比べ、大幅な省工程、省エネルギーが実現できます。(図2)本プロセスによれば、急冷凝固によって溶融合金から微細組織を有する合金が直接製造できますので、熱延法では避けられないクラッド(接合)界面における反応や合金成分の相互拡散が防止でき、分散粒子の粗大化も防止できます。

電磁力衝撃圧接法による異種金属接合材の 開発と特異な接合界面の形成機構の解明

種々の金属の特性を最大限に活かしながらハイブリッド構造体を実現するためには、優れた異種金属接合技術の開発が不可欠です。しかし、溶融接合や通常の固相接合では十分な接合強度や信頼性が得られません。そこで、衝撃を利用して異種金属を高速で接合することにしました。電磁力を利用して異種金属板をシーム接合する電磁力衝撃圧接法を用い、鋼とアルミニウム合金を接合した結果、母材破断するような強固な

接合材を得ることができました。この時、接合界面に は金属間化合物ではなく、アモルファス相が生成してい ました。

金属同士が高速で傾斜衝突すると、衝突点におい て金属表面層がメタルジェットとして放出され、これによ り金属表面が清浄化されるため、表面同士の強固な 金属結合が達成されると考えられています。また、衝 撃圧接された同種・異種金属の接合界面には. 通常. 特異な波状模様が形成されることが知られています。 (図3) しかし、何故固体金属の衝突界面に流体のよう な波ができるのかという問題をはじめ、波状界面の生 成機構に関する疑問をメタルジェット放出と関係づけて 説明することは未だできていません。そこで我々は Lagrange型メッシュフリー解析手法であり、 高速衝突 現象の動的解析を得意とするSPH法を用いて、メタル ジェットの放出と波状界面の形成過程をシミュレーション によって再現することにチャレンジしました。その結果、 衝突速度、衝突角度、衝突する金属の密度差によっ てメタルジェットの放出方向が変化し、 さらに衝突点か ら放出されたメタルジェットが衝突点前方の金属表面と 干渉することによって波状界面が形成することを明らか にすることができました。このようにSPH法は衝撃圧接 現象の解析に極めて有用な手法であり、 今後さらに研 究を進め、衝撃圧接機構を明らかにしていきたいと思 います。本日はご清聴、誠にありがとうございました。



種々の異種金属接合界面 Cu/Ni 上側: SPH法によるシミュレーション Ni(Parent) 下側: 実験的に得られた接合界面 Cu(Flyer) シミュレーションにより正確に 波状界面形態を再現可能 Ni(Parent) Al(Flver) (a) (d) u(Flver) Al/Ti Cu/Ti Ti(Parent) Ti(Parent) Al(Flver) Ti(Parent) Al(Flver) (e) Al/Cu Cu/Al Cu(Parent) Al(Parent) Al(Flyer) Cu(Flyer) 50μm Cu(Parent)

図3

講演Ⅱ

「世界初の素材をありふれた元素から創る ~鉄系高温超伝導体の開発を中心に~」

細野秀雄

1. はじめに

物質の中で人間の役に立つものが「材料」です。よって、物質科学的に如何に優れたユニークな物質でも、材料となるためには、実用化のために必要な多くの条件を満足しなければなりません。材料研究にはその時代の固有の束縛条件が存在します。今世紀の課題は「ありふれた元素(ユビキタス元素)」でこれまでにない機能や一桁高い性能を実現することにあると考えています。コンピューターばかりでなく、社会の基盤を支える材料もユビキタスである必要があります。地表を構成する元素の存在量(重量換算)を表す「クラーク数」のトップ10は、酸素、シリコン、アルミニウム、鉄、カルシウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、水素、チタンです。このことから我々の生存する環境は、金属の酸化物と水から構成されていることが分かります。これらの中で着色している

物質は酸化鉄だけで、他の物質は全て透明(粉末 状態では白色)です。すなわち、透明な酸化物が我々 の環境をつくっているのです。人類はこれらのありふ れた物質を使って文明を築いてきました。石器は Mg〇やAl₂O₃を主成分としており、また、現代の高 度情報化時代を支える半導体と光ファイバーは、Si とSiO₂からできています。次の文明も材質的にはこ れらユビキタス元素を巧く工夫して実現するのではな いかと考えられます。

ユビキタス元素から構成される透明酸化物は、資源的に豊富で、かつ環境調和性が極めて高いものです。しかしながら、これらの化合物は、セメント、陶磁器やガラスなどの伝統的窯業製品の主原料として使われていることからわかるように、教科書類に記載されている典型的な「電気絶縁体」です。絶縁体は、電子が主役となるアクティブな機能の舞台となるとは考えられていませんでした。これらの物質群をベースに電子機能性を発現させることができれば、物質科学の新領域が拓けるだけなく、機能材料としての可能性も大きく広がります。このような試みは、いわば「現代の石器材料を創る」ともいえる挑戦的な課題といえるでしょう。

図2

2. アプローチの例

「元素戦略」は、元素の特性を本質的に活用し、 資源問題に配慮しつつ、革新的に物質・材料科学 を推進することだと理解しています。よって、何も特 効薬的なアプローチが存在するわけではなく. 既存 の科学・技術の水準からどのくらい非連続的進歩を あげることができるかが評価軸であり、 革新的材料 科学と置き換えてもいいでしょう。ユビキタス元素を 使い、これまでのイメージを革新するような材料機能 を生み出そうというアプローチを「材料ユビキタス元 素戦略」と規定してみると、図1のようなアプローチ が考えられます。

これまでの研究の蓄積により、材料機能と元素の 間には、かなり綿密な相関が見出され、物性論によ って理論づけられた部分も多いといえます。しかしな がら、材料機能の発現を支配している最小単位は、 凝集系ではナノ構造です。よってこれまで知られてい る、ある元素と機能の間の相関を、ナノ構造を工夫 することで、別のありふれた元素を使って打ち破るこ とが研究課題となります。ここでいうナノ構造の中に は、バルクだけでなく、界面や欠陥も含んでいます。

ナノ構造を工夫すると、多様な物性が発現する例 が近年の研究で数多く見出されています。代表的な

例は炭素でしょう。ダイヤモンド、グラファイトという バルクでは実現していない強磁性、30K以上の超電 導転移などがナノチューブやクラスター化することで 発現しています。ここでは、セラミックスに関係深い 研究例として、我々が取り組んでいる 12CaO 7Al₂O₃結晶 (C12A7) のナノ構造を利 用した機能開拓の結果を紹介します。CaOとAl₂O₃ はクラーク数1.3.5位の元素から成る典型的な絶縁 性物質です。これらの2つから構成される標記の物質 (C12A7) は、アルミナセメントの構成成分として古 くから知られ、現在でも大量に使われています。この 物質は、直径が約0.4nmの正に帯電したケージを構 成単位として、これらが互いに面を共有して空間的 に非常に高密度に充填された結晶構造を有していま す。正に帯電しているケージの電荷を補償するため に、酸素イオン(O²⁻)が、全ケージの1/6に包接さ れています。ケージに緩く束縛されたO²⁻イオンは、 セメント化学の分野では「フリー酸素イオン」と呼ば れていました。我々は、このようなC12A7が有する 特異なナノ構造に着目し、上記の酸素イオンを、通 常の状態では不安定なマイナスイオンで置換するこ とによって新しい機能発現を探索してきました。

その結果、図2のような幾つかの興味深い現象を 発見することができました。これらの中で、特に興味

> 深いのは安定な 「エレクトライド (電子化物) の 発見です。電子 はマイナスの電荷 を持っているとい う意味では、究 極のアニオンとも みなすことができ ます。電子がア ニオンとして働く イオン結晶はエレ クトライドと呼ば れており、電子が 子力学的に振舞 うことから、新規 な物性が期待さ れていますが、こ れまでに見出され

イオンと異なり量

たエレクトライドは熱的・化学的にあまりにも不安定 なため、材料としてはもちろんのこと物質科学として も研究が進んでいませんでした。2003年に本研究グ ループによって、初めて室温・空気中で安定なエレク トライドが合成され、その興味深い物性が明らかにな りつつあります。2005年には、簡便で効率的な合成 法が見つかり、本格的な応用展開を図る準備が整い ました。また、2007年には電子濃度が1x10²¹cm⁻³ を臨界濃度として、金属一絶縁体転移が生じること を見出し、金属状態 (室温の導電率は1,500Scm⁻¹) を実現しました。 さらに、 金属状態になった試料を極 低温域まで冷却すると、0.4Kでゼロ抵抗と完全半磁 性が明瞭に観察され、超雷導転移が観測されました。 絶縁体と思われていたC12A7がその対極である超 雷導体に変換できたわけです。 物質は、電気伝導性 により、絶縁体、半導体、金属、超伝導体に分類さ れていますが、C12A7は全ての範疇の状態に変換 できることがわかりました。また、C12A7エレクトライ ドは、仕事関数が2.4eVと小さく(金属カリウムと同 程度). しかも空気中で安定という特異的な性質を有 します。

それでは、なぜ上記のような劇的な変化が生じた のでしょうか? CaO⁻Al₂O₃の系には多くの結晶相 が知られていますが、このような変化が生じるのは C12A7に限られています。その秘密はC12A7のバ ンド構造に起因します。正の電荷を帯びたサブナノ サイズのケージが3次元的に連結した構造は、ケージ 伝導帯(CCB)と呼んでいる新しいバンドを与えます。

このCCBには通常は電子が存在しない ので、C12A7はバンド絶縁体です。 CCB中にキャリア電子が導入されるこ とで電子伝導性が発現します。すなわ ち、C12A7結晶はもともとその結晶構 造に起因する電子導電路を内包してい たのです。 興味深いことに、 CCB中の 電子の状態は、通常の金属のように構 成原子の軌道で記述できません。すな わち,「particle in a box」モデルで 記述される空間に閉じ込められた電子 の波動関数が、重なってできており、3 次元的に繋がったナノ空間が主役を演 じているのです。

C12A7電子化物の研究には大きな 進展があります。1つは表面を利用した 化学反応への展開が見えてきたことです。具体的に は窒素と水素から常圧でアンモニア合成を可能にす る触媒担体としての優れた特性や常温で炭酸ガスを 選択的に吸着して分解する現象の発見です。何れも 最表面を走査型トンネル顕微鏡による観察という基 礎的研究の成果が基になっています。また、電子化 物という物質のコンセプトを2次元の拡張した物質が 存在することが分かりました。Ca,Nというありふれ た元素から構成される層状物質で、[Ca₂N]+ (e-) のように表現され、アニオン電子は [Ca₂N] の層 間に存在します。電子濃度が10²²cm⁻³も存在するに もかかわらず、移動度は金属カルシウムよりも桁違い に大きいのです。いわば2次元電子ガスのバルク結 晶と見做すことができます。

3. おわりに

元素戦略は我が国発のコンセプトですが、米国は さらにそれを「マテリアルゲノム」というコンセプトに 昇華させています。これは過去の膨大なデータを基 に計算によって革新的材料の創製をより効率的に行 おうという試みで、欲しい機能に共役な電子状態を 考え、それを満足する実際の物質をデータベースか ら探し出そうということです。材料研究のジャンプア ップを促す魅力的なコンセプトです。物性物理、固 体化学、先端計測がしっかり連携しないと取り組めな いテーマであり、これからの材料研究の方向性の1つ を示唆していると捉えています。

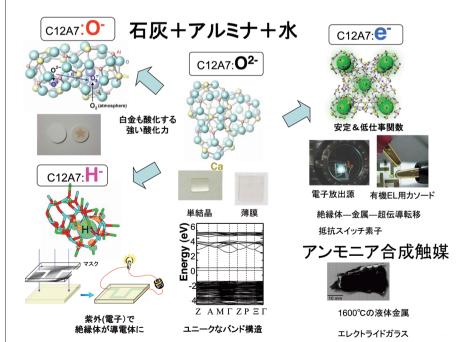


図1 機能と元素の関係

機能= 元素要素 X 構造要素 機能 構造 元素 ○ゅんズ → ○ 軌道 > ○ 雷荷 界面 ◎スピ 欠陥 元素の伝統的なイメージの刷新がキー

図2 C12A7 で実現した機能

18 • Kuramae Journal 1041 Kuramae Journal 1041 • 19