



複合化と機能

Complication of Materials and Functional Materials

大蔵明光*

Akimitsu OKURA

各種の工業装置、機器はますます高度化し、付加価値の高いものが必要になっている。多くの種類の材料がこれらの構成要素として使われ、そして従来にはない機能を発現している。このような機能の発現はそれぞれ固有の性質をもつ材料の組み合わせによって実現している。ここではある物理量を他の物理量に変換すると言ったミクロ的な機能ではなく、マクロ的機能を発現するためにどのような材料が複合化されているかについて、いくつかの経験にもとづきまとめた。

1. はじめに

日進月歩でさまざまな装置が開発され、生産される製品も、ますます高度化し便利になっている。これらは構成要素として多くの種類の材料から成りたっている。

それぞれの材料は、その要素に応じて機能を発現していることになる。この要素を機能別に見てみると、骨格部を担う構造材料と、付加価値の高い製品を生み出す制御部を担う機能材料となる。これら両材料のバランスのとれた開発と発展が重要である。戦後の重工業重視策から約30年の間は主として構造材料の開発が進められ、鉄鋼を始めとする素形材とその製品は、すでに高い水準にたっている。

それに比べて機能材料は開発の歴史が浅く、素形材並の高い水準のものもあれば、目下開発が盛んに行われているものもある。工学にとってバランスのとれた発展が望ましい点から考えると機能材料の開発は急務であると言っても過言ではない。機能材料という名称は構造素材の一部も含めて非常に広範囲に使われている。

例えば筆者が研究してきた金属系複合材料などは構造要素を多く備えた機能材料の範中に入る。珪素鋼板や超耐熱材料、超硬材料、超塑性材料等も機能材料と言ってよいであろう。このように考えると定義はかなりあいまいになる。普通使われている機能材料はもっと狭い意味で使われている。比較的明らかに機能を発現する材料としては電子材料にそれを見ることが出来る。例えば電気⇄熱、電気⇄磁気、電気⇄光と言うように材料にある物理量が入力されると材料中で、その物理量が変換され、異なった物理量として出力されるようなものを指している。いずれにしても要求に合った特殊な性質を発現する材

料を機能材料と呼んでいる。

この種の材料は単独で使用されることは少なく、構造材料との組み合わせによってその装置、製品を高度化している。このように工業材料および工業装置はマクロ的にもミクロ的にも多種類の材料の組み合わせによってその機能を発現していることになる。表現をかえるならば、原子、分子レベルの組み合わせ調整によって優れた機能を発現する材料もあれば、既存の素形材の組み合わせによって新しい性質を発現するものもある。すなわち、機能材料は原子、分子、また素材の複合化によって実現するものであると言っても過言ではない。

ここでは実際に複合化によって新しい性質、機能を発現している材料を整理し、それらの複合化技術、方法に法則性が存在しないのかどうかを探ってみる。

2. ミクロ的機能材料

構造材料の主役である鉄鋼材料も構成要素である化学成分を厳密に管理し調整されることにより鑄鉄、鋼、そして添加元素によっては特殊鋼にもなる。これらの構造を考えると機能材料の範中に入れてもおかしくない。しかし、ここでは一般に言われている狭義の機能材料について整理してみる。

2-1 電気関連機能材料

- a 半導体材料 (金属-酸化膜, 半導体-絶縁膜-金属, Si-Ge, GeP, GaP, GaAs, CdS, PbTe)
- b 超電導材料 (Nb-Zr, Nb-Ti, Nb₃Sn, V₃Ga)
- c ジョセフソン素子, 材料 (Pb-PbO-Pb, Nb-SiO-Nb, NbN-SiO-NbN)
- d 導電材料 (Al-Mg, Al-Mg-Si)
- e 特殊導電材料 (接点材料, Au-Ag-Pt, Ag-Au-Cu)

*宇宙科学研究所 (東京大学生産技術研究所 元教授)

- f 抵抗材料 (Ni-Cr, Cu-Ni, Cu-Mn, Ag-Mn, Au-Cu)
 g セラミックコンデンサ材料 (TiO₂, MgTiO₃, MgO₃-CaTiO₃, ZnOTiO₂, Mg-TiO₃-CaO₃)
 h 圧電性材料 (BaTiO₃, PbZrO₃, PbTiO₂, PbZrO₃)
 i 複合変換材料 (BaTiO₃-CoFe₂O₄)

2-2 磁性材料

- a 高透磁率合金 (Fe-Si, Fe-Al, Fe-Si-Al, Fe-Cr-Ni-Mn)
 b 珪素鋼板 (Fe-Si合金……)
 c 非晶質磁性材料 (Fe_{4.7}Co_{70.8}Si₁₅B₁₀, Fe_{4.5}Ni_{2.3}Co₆₆Nb_{2.3}-Si₁₀B₁₅)
 d ソフトフェライト (ZnFe₂O₄, CdFe₂O₄, (Mn, Zn)-Fe₂O₄, (Ni, Zn)Fe₂O₄)
 e 磁気ヘッド材料 (Mn-Zn フェライト単結晶, Ni-Zn フェライト) オーディオ, VTR分野
 f 永久磁石材料 (Co-Ni-Al-Cu-Ti-Cr, Fe-Cr-Co, Cu-Ni-Ba-Sr, Pb-6Fe₂O₃)
 g ボンド磁石 (ゴム, ボンド中に磁性材を入れる)
 h 半硬質磁性材料 (Cr-Co鋼, Fe-Co系, Fe-Mn, Fe-Ni, Fe-Ni-Cu)
 i 磁性流体 (コロイドsizeの強磁性微粒子100Å)
 j 薄膜磁気センサ (Ga-As, Ge, Si, InSb, LnAs)
 k 磁気記録材料 (γFe₂O₃, CrO₂, Co-Ni積層材)
 l 磁気バブルメモリ材料 (Y_{2.6}Sm_{0.4}Fe_{3.8}Ga_{1.2}O₁₂)
 m 光磁気記録材料 (Tb-Fe, Cd-Co)
 n 磁歪材料 (Ni-Co, Ni-Co-Cr, Fe-Co)

2-3 光関連機能材料

- a 発光ダイオード (Ge, Si, GaAs, GaP, CaAs, AlSb)
 b レーザダイオード (AlGaAs, AlGaAsSb)
 c レーザー発振材料 (Y₃Al₅O₁₂結晶)
 d 蛍光材料 (Ca₁₀(PO₄)₆F₂·Sb³⁺, Zn₂SiO₄·Mn²⁺) ZnS·Ag…青色, Y₂O₂S·Eu…赤色TV
 e カラーアルミ (Al-Mn, Al-Si, Al-Mg, Al-Mg-Si)
 f 受光素子材料 (PbS, PbSe, CdHgTe, GeCu)
 g 光導電材料 (CdS, CdSe, PbS, PbTe) 光によって電気抵抗がかわる。
 h 固体撮像素子 (デバイス…撮像素子)
 i 高感度フィルム (Na₂S₂O₃HAuCl₄SnCl₂)
 j 光ファイバー材料 (AgCl, AgBr…結晶, 可視光波長から1.8μmの赤外光)
 k 光変調材料 (La₂Ti₂O₇, Ca₂Nb₂O₇電気光学材料)
 l 偏光材料 (TiO₂, CdS)

2-4 熱関連機能材料

- a 温度センサー (パイメタルFe-Ni, Cu-Zn, (低) Fe-Ni, FeNiCr (中) MnCoNiCuAl (高) ダイヤモンドサーミット)

- b 耐熱金属材料 (Mo, Ni, W)
 c 耐熱セラミックス材料 (SiC, B₄C, TiC, Si₃N₄, Si-Al-O-N, BN)
 d シラスバルーン (Al, Sn, Pb, Zn, Sirasu Balloons Al Composite)
 e 磁気冷凍材料 (Gd(OH)₃, Gd-Al, Sn, Bi, Sb)
 f ヒートパイプ材料 (熱伝導素子, Cu, Al, Bi, Sb)
 g 赤外線放射材料 (温度放射…W, NiCr, FeCr, SiC, セラミック, カーボン)

2-5 エネルギー関連機能材料

- a 太陽電池 (単結晶: スライド基盤, Si, BSF太陽電池: Ta₂O₅/n⁺-P-P⁺ヘテロ, Si-MIS形: Ti/TiO₂/p-Si) (多結晶: GaAs, Ni/SiO₂/n-GaAs/Ge)
 b 化学変換貯蔵材料 (金属錯体, 金属の高分子担持錯体)
 c 水素発生材料 (CdTe, ZnTe, CdS, ZnO, SnO, TiO)
 d 水素貯蔵用金属材料 (Fe-Ti, VNb, VH₂NbH₂, MgH₂)
 e 核燃料 (Al-U金属合金, γ-U合金) 燃料心材, 被覆材Al, Mg)
 f γ線, 中性子遮蔽材料 (γ: 鉛, W, 中: 水, Fe, Al/B₄C)
 g 核融合炉材料 (オーステナイト鋼, Ni合金, Ti合金, 被覆: B, SiC, Al₂O₃, TiC)
 h 放射線センサー (Ge, GaAs, CdTe, GaS, SiC, C…)
 i 高エネルギー γ線, 粒子線検出用材料 (Bi₄Ge₃O₁₂)

2-6 機械関連機能材料

- a 圧力検出器 (Al, Sb, Bi, Dd, Li, Mn…)
 b 形状記憶合金 (TiNi, Ni-Al, Cu-Al-Ni, CuAl-uZn, Cu-Sn, TiNi-Cu, CuZn-Al)
 c 超塑性材料 (Al合金, Cu合金, Ti合金, Zn, Pb, Sn合金)
 d 弾性材料 (鉄系, 銅系, リン青銅, チタン銅, 特殊材: Co, Ni)
 e 耐蝕材料 (ステンレス鋼, (Fe-Ni-Cr, Ni-Mo-Fe)
 f 極低温材料 (18Cr, 18Cr-8Ni, 25Mn-5Cr-1Ni, Al-CuTi5Al12.5Sn)
 g 超耐熱性ファイバー (Al₂O₃, ZrO, BN, SiC)
 h 超硬工具材料 (WC-TiC-Co, WC-TiC-TaC-Co)
 i 焼結材料 (Cu-Sn, WC-Co, WC-TiC-Co)
 j 軸受合金 (Sn-Pb系合金, Cu-Pb系合金, Cu系, Al-Sn系, Zn-Cd系)
 k 低融点材料 (Pb, Cd, Bi, Sn, Au…)

2-7 音, 振動関連機能材料

- a スピーカ用材料 (振動系: Al, Ti, Be, Mg, Ni, ウィスカ, ハニカム) 金属-セラミックス, CVD, 電着, サンドウイッチ

- b 楽器用材料 (C, Si, Mn, P, S, Cr, Cu…)
- c マイクロホン材料 (金属-セラミックス-樹脂, Be, Cr, Ti.)
- d 弾性表面波材料 (Surface Acoustic wave)
LiNbO₃, Bi₁₂GeO₂₀, ZnO, 水晶
- e 金属防振材料 (Mn-Cu合金, Mn-Al, Zr合金, 12Cr
鋼Ni-Ti, Cu-Zn-Al合金, Al-Zn合金)
- f 発泡材料 (ウレタンフォーム, ロックウール,
グラスウール)

2-8 化学関連機能材料

- a ガスセンサー (SnO₂-PdO, ZnO,)
- b 湿度センサー (Fe₃O₄, Cr₂O₃, ZnO, Mn₃O₄-
TiO₂, Cu₂O-Fe₂O₃)
- c イオンセンサー (Na₂O-Al₂O₃-SiO₂)
- d 電池材料 (Ni-Cd, Ni-Fe, Ni-Zn)
- e 固体電解質 (ZnO₂, Y₂O₃)
- f 炉過材料 (ステンレス鋼, 黄銅焼結体, 炭素)
- g 金属触媒 (Fe, Co, Ni, Pd, Pt) (Cu,
Ag, Au)
- h 発泡金属 (発泡樹脂/金属)
- i 多孔質アルミナ充填材 (アルミニウムの多孔質陽
極酸化被膜)

3. マクロ的機能材料

一つの目的の実現のために二種以上の異物質を混合して一つの材料を作り上げる, この技術が複合化であり, 作り上げたものは複合材料である。

最近では一步踏み込んで, 目的とする性能を得るために, その組み合わせ素材の性質を知って, 設計出来る材料を複合材料と言っている。

このような考えから金属系複合材料を分類すると種々な分け方がある。

多くの複合材料に関する記述でもそうであるように軽く強い材料を目的とする分け方, 少々重くても機能を考慮した分け方等があり著者の専門によって異なっている。

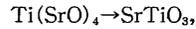
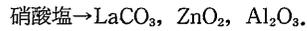
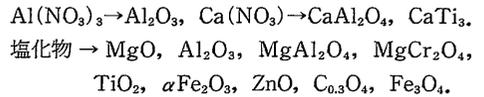
ここでは構成素材の肉眼観察レベルで分けてみることにする。すなわち比較的大型で組み合わせによる材料, 微粒子分散や繊維強化型のように顕微鏡レベルでないと構成が明確でないような材料とである。

前者をマクロ的複合材料, 後者をミクロ的複合材料と呼ぶこととする。前者はすでに材料の中で市民権を確立しているクラッド材等で, 靱性と耐蝕性を組み合わせたもの, 防振積層材等多くの構造材料がある。

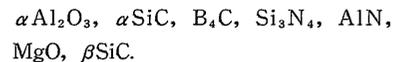
後者は従来の転位のネットワーク形成による, 強化法では実現できなかった強度の発現を目的としたもので, ウィスカー強化型, 微粒子分散型, 繊維強化型などをあげることが出来る。

3-1 強化素材

粒子: 粒子分散強化用には多くの場合金属酸化物, 金属窒化物等セラミックス系粒子が使用される。粒子を生産するプロセスが気体から個体への相変化を伴って起こる場合を気相法と呼称している。この場合の原料は, 液体, 固体を問わないが, 一度, 気体分子の過程を経ることが必要である。ここではセラミックス系に視点を当てる。種々の噴霧熱分解法で合成された粒子の例を次に示す。



ウィスカ: セラミックス系ウィスカとしては,

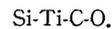


繊維: 炭素系 (PAN系, HT, HM, Pitch系HM)

炭化珪素系 (SiCpc, SiC/w, SiC/c……CVD法による)

アルミナ系 ($\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, $\delta\text{Al}_2\text{O}_3$)

チラノ繊維 (ポリチノカルボシランを紡糸)



ボロン繊維. B/W, B/C (Borsic)

3-2 複合材料

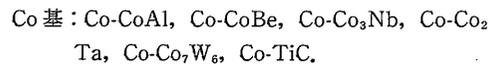
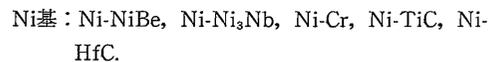
繊維強化複合材料: B/Al, B/Mg, B/Ti, SiC/Al, SiC/Ti, C/Al, C/Mg, C/Cu, $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$, $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni}$ 合金, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$, $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$, SiC_{PC}/Al.

ウィスカ強化: $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{w})/\text{Ni}$ 合金, $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{w})/\text{Ag}$, $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{w})/\text{Al}$, $\alpha\text{-SiC}(\text{w})/\text{Al}$, $\alpha\text{-SiC}(\text{w})/\text{Ag}$, $\beta\text{-SiC}(\text{w})/\text{Al}$, C/Al.

粒子: $\beta\text{SiC}/\text{Al}$, WC/Co.

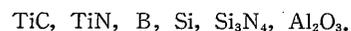
金属繊維: ステンレス鋼/Al, W/Cu, W/Ni合金, W/Co合金, W/FeCrAl, W/Y, Nb-Ti/Cu, V₃Ga/Cu, Nb₃Sn/Cu.

一方向凝固共晶合金:

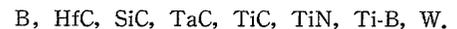


3-3 表面改質

CVD法による金属表面被覆のいくつかの例



CVD法による強化繊維の表面処理の例



4. 周期率表と機能発現に利用されている元素

機能を発現する金属元素の大部分は次の3種類の結晶

構造のいずれかに属している。

すなわち各原子が8個の隣接原子で囲まれている体心立方格子 (bcc), と隣接原子が12個の面心立方格子 (fcc) および同じ配位数が12の稠密六方格子 (hcp) の3つである。機能材料に使われる元素をこの構造で整理をしてみる。

体心立方		面心立方		稠密六方	
元素	d	元素	d	元素	d
Li	3,039	Cu	2,556	α Be	2,225
K	4,627	Ag	2,888	Mg	3,196
V	2,632	Au	2,884	Zn	2,664
Ta	2,860	Al	2,862	Cd	2,979
Cr	2,498	Pb	3,499	α Ti	2,89
Mo	2,725	β Co	2,511	Hf	3,15
α Fe	2,481	Ni	2,491	α Co	2,506
α W	2,739				

ここで示されている隣接原子間距離は原子半径の2倍となる。このように金属が特定の結晶構造を持つ理由は、その構造に対する系の自由エネルギーがほかの、いかなる構造のそれよりも低いという事実による。また結晶構造の安定性とイオン半径を見てみると次のようになる。

イオン	イオン半径 (Poukingによる)	イオン	イオン半径
O ²⁻	1.40	Ni ²⁺	0.69
S ²⁻	1.90	Cu ²⁺	0.92
Se ²⁻	2.02	B ³⁺	0.20
Te ²⁻	2.22	A ³⁺	0.50
Li ⁺	0.68	Y ³⁺	0.73
Cu ⁺	0.95	Ga ³⁺	0.62
Ag ⁺	1.13	Fe ³⁺	0.53
Be ²⁺	0.31	Cr ³⁺	0.55
Mg ²⁺	0.65	C ⁴⁺	0.15
Ca ²⁺	0.99	Ti ⁴⁺	0.63
Sr ²⁺	1.13	Zr ⁴⁺	0.80
Zn ²⁺	0.74	Ge ⁴⁺	0.53
Ca ²⁺	0.97	Sn ⁴⁺	0.71
Pb ²⁺	1.21	Pb ⁴⁺	0.84
Fe ²⁺	0.75	Si ⁴⁺	0.41
Co ²⁺	0.72		

構造の安定性から見ると配位数が大きいと結合力が強くなり、安定度が高くなることは確かである。

III族とV族の元素でつくられる金属間化合物、これも種々の機能を発現する元素を含んでいる。

周期率表のIII, IV, V, VI, VII, 族のA亜族は次のようになる。

III	IV	V	VI	VII
B	C	N	O	F
Al	Si	P	S	Cl
Ga	Ge	As	Se	Br
In	Sn	Sb	Te	I
Ti	Pb	Bi	Po	At

特に電気的機能の点から見ると半導体にそれを見ることが出来る。例えば第III族と第V族の元素の間に来る金属間化合物半導体では、IIIAでは2個の電子がS状態を締め1個がP状態を占めているような外殻電子配置の元素からなっている。同じようにVA族は2個のS電子と3個のP電子をもつ外殻電子配置を持っている。そこでIIIA, VA型の化合物の構造と物理的性質は、Si, Ge, Sn, のような元素のそれと極めて近い関係がある。特に興味のあるのは次の組み合わせである。例えば

Al	P
Ga	As
In	Sb

左右の元素の組み合わせによって作られる9個の化合物はすべて閃亜鉛鉱型構造を示す。

この構造はダイヤモンド型構造と密接な関係にある。実際に閃亜鉛鉱型の元素を置き換えればダイヤモンド型となる。これらの最隣接原子間距離をA単位で示すと次のようになる。

AlP	2.36	GaP	2.36	InP	2.54	Si	2.34
AlAs	2.44	GaAs	2.44	InAs	2.62	Ge	2.44
AlSb	2.62	GaSb	2.62	InSb	2.82	Sn	2.80

これらの化合物の結合は、第IV族の元素と同様にほとんど等極的である。この等極的な性質を示すということは、原子間距離がほぼ原子の共有結合半径にひとしいと言うことであろう。

5. おわりに

素材の組み合わせ、元素の組み合わせによって新しい機能を発現し、それが工業機器の発展に大きく寄与してきたことは、ここで改めて述べるまでもない。また両材料の組み合わせ技術もその歴史は浅く今後どのような新しい機能を発現する組み合わせが現れるか、未開発部分も多く予測が難しいが、後半で述べたように個々の物性値を克明に見直すことがまず第一歩ではなからうかと思う。

(1990年5月31日受理)