

## 傾斜機能材料の新展開



宮本 欽 生\*

## New Evolution of Functionally Gradient Materials

**Key Words:** Functionally Gradient Materials, Hyperfunction, SHS/HIP,  $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{Ni}/\text{Cr}_3\text{C}_2$

## 1. はじめに

表面は耐熱性のセラミックスであるが、内部で次第に高靱性の金属組成に変わっていくような傾斜機能材料の研究開発が、1986年頃から我国で進められ、世界的にも普及しつつある<sup>1)</sup>。

傾斜機能材料の概念は、熱応力緩和型の耐熱材料だけでなく、他の構造材料や機能材料、生体材料など、広く材料全般に適応でき、21世紀の材料開発の指針としても有望である。これら傾斜機能材料の新展開について、筆者らの研究とあわせ紹介したい。

## 2. 傾斜機能化の考え方

傾斜機能材料は、図1に示すように異なる機能\*\*を単に平均化したものでなく、傾斜的に複合化した一体の材料とみなすことができる。機能を複合化することは、プロセスとして、機能の要素\*\*\*を複合化することになる。傾斜化は異なる機能を一体化する際に、機能要素を調和させる一つのプロセスといえ、意図的に非均質化した材料の創製へ道を開くものである。

## 3. 生体に学ぶ

機能を傾斜的に複合化することで、複雑で、

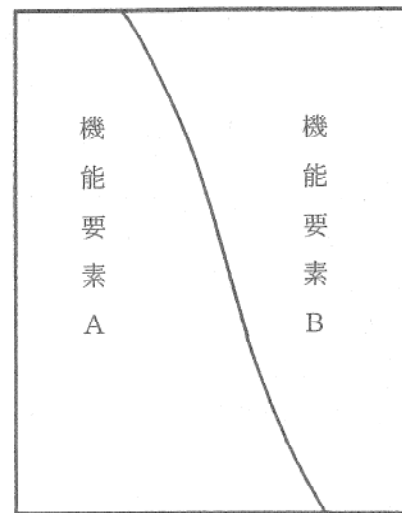
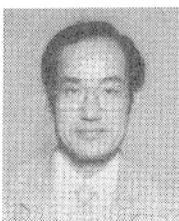


図1 傾斜機能の一体化

苛酷な使用環境によりうまく適応し得る。その究極は、植物や動物の組織を構成している生体材料といえよう。竹、貝殻、骨や歯は傾斜的な構造をしていることがよく知られている<sup>1)</sup>。

生体材料のもう一つの特徴は、マイクロなレベルでは、原子、分子、高分子、で構成されているが、より本質的にはそれらが組合わさって細胞、組織、器官、個体のように階層構造をとっていることで、それぞれ次元の異なる機能を有している<sup>2)</sup>。傾斜機能材料も、図2に示すように単純ではあるが階層的な構造をとる。多元的



\*Yoshinari MIYAMOTO  
1944年10月27日生  
昭和44年大阪大学基礎工学部大学院物性物理専攻修士課程修了  
現在、大阪大学産業科学研究所高機能極限材料研究センター、助教授、工学博士、材料科学  
TEL 06-877-5111(内線3461)

\*\*機能：ここでいう機能は“媒体を介して作用すること”をいい、媒体は、無機、金属、高分子、有機などの物質だけでなく、繊維、粒子、結晶、融体など物質の形態や状態、気孔、空隙、さらには電気的な信号や記号からも構成される。

\*\*\*機能要素：特定の機能の要素となる媒体をいう。ある機能は一つ以上の機能要素から成り立つが、それらはまた、より次元の高い機能の一つの要素になり得る。



図2 傾斜材料における階層構造

な機能を発揮する階層構造は、もはやマイクロ組織の単純な繰り返しでは構成されず、その製造には、階層的なマクロ化のプロセス開発が必要になる。

#### 4. 傾斜機能の新設計

異なる機能を一体化する傾斜機能の概念から次のような機能設計が考えられる。

- ①複数の機能を一体の材料に組み込む。
- ②共存する機能の相乗作用によって、より高次の機能を発現する。
- ③一つの機能から他の機能に効率的に機能変換する。

この内①は、図3に示すように、表面層に耐熱、耐食性をもたせ、次層に高強度もしくは自己修復機能、内部は高靱性にするような構成材料が一例として考えられる。②は後に述べると

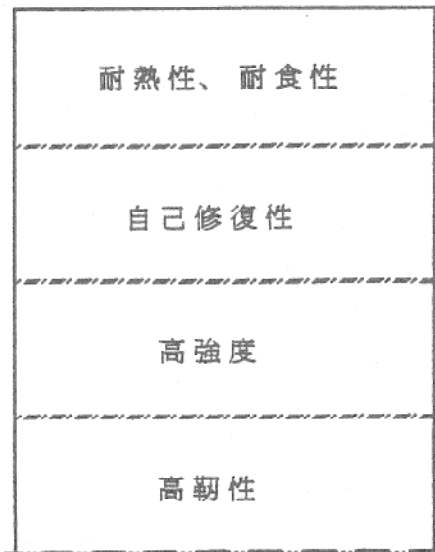


図3 機能の傾斜的な複合化

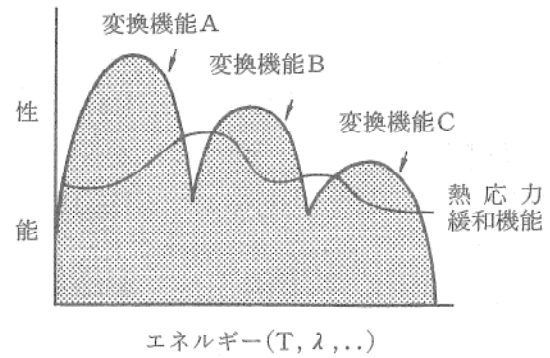


図4 機能変換の傾斜設計概念図<sup>3)</sup>

して、③は、光電、熱電のようなエネルギー変換機能において、図4に示すように、エネルギー領域が異なる変換機能の傾斜的な複合化によって、変換するエネルギー領域を広範囲にカバーし、全体として変換効率を向上させるような場合に対応する<sup>3)</sup>。このような考え方にもとずいた高効率熱電変換素子の開発研究が、産官学を結集した科学技術庁の国家プロジェクトとして今年から始められている。

次に傾斜機能材料の新設計にもとずいて、我々が進めている研究の一端を紹介したい。

#### 5. SHS/HIPによる対称型傾斜機能材料の創製

材料を複合化しようとする際、例えばセラミックスの耐熱性と金属の高靱性というように、都合の良い表の機能に気をとられるあまり、熱膨張率差のような裏の性質をつい忘れ、足元をすくわれる場合も多い。では表と裏をなくせばどうであろうか？

我々は、機能A/機能B/機能A、やA/B/C/B/Aとなるような対称型傾斜機能材料の創製を、SHS/HIPプロセスによって試みている。機能要素として、セラミックス、金属、金属間化合物等の様々な組合せがある。対称型にすることで、内部応力のバランスがとれ、また表裏面が同じ材質になるので、曲げ試験などの評価もしやすく、表面と同組成の均一材とも機能比較ができる。

SHS/HIPは、燃焼合成 (Self-Propagating High Temperature Synthesis, SHS) とHIP (Hot Isostatic Pressing) を組み合わせた

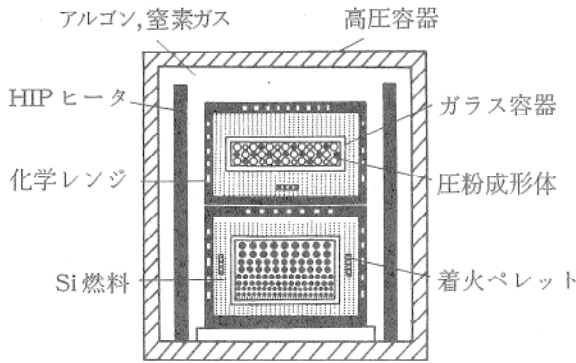


図5 SHS/HIP 焼結の装置概略図

高温高速プロセスで、2000℃以上に達するSiの窒化燃焼熱と高窒素圧を利用して、粉末から緻密なセラミックスや金属成形体を瞬時に製造することができる<sup>9)</sup>。図5に、SHS/HIPの装置概略図を示す。原料となる粉末成形体は、窒素ガスの侵入を防ぐため、パイレックスガラス容器にBN粉末を介在させて封入される。

Siは3MPa以上の窒素圧下で窒化燃焼し、窒化ケイ素(β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)セラミックスになる。理論的な断熱燃焼温度は4400℃にもなるが、実際の燃焼温度は生成する窒化ケイ素の分解温度に規制され、たとえば、1000気圧の窒素圧下では約2500℃になる。1070℃以下では発火しない。この場合の窒素ガスは、Siの窒化剤と、加圧媒体の二役を兼ねている。

Si燃料の着火には、約930℃で発熱するテルミット剤を固めた着火ペレットを用いている。この温度までの加熱によって、大型処理品には複数箇所からほぼ同時に着火でき、また図に示すように複数の化学レンズを入れ、材料や条件の異なる処理を一度に果たすことができる。

燃料に使っているSiは、亜鉛精錬の残渣で、大量に産出し安価である。また、Si、窒素とも安全で、地球上に豊富に存在し、燃焼生成物の窒化珪素は、耐熱、耐摩耗、耐食用セラミックスとして活用できる上、CO<sub>2</sub>発生のような環境汚染の心配もない。

SHS/HIPは、高速性によって各部で焼結温度が異なる傾斜材料でも一気に緻密化できる。一例として、1000気圧下で作製したCr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>/Ni/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>系対称型傾斜機能材料を紹介しよう。

Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>は、13000℃付近まで耐酸化性を有す

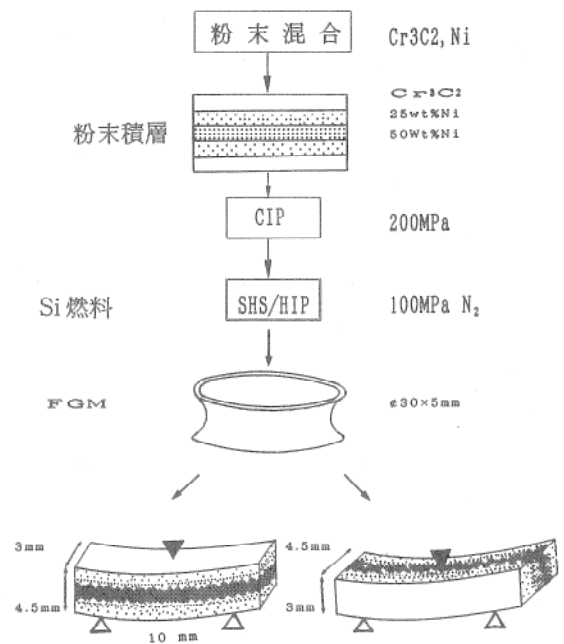


図6 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>/Ni/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>系対称型傾斜機能材料の製造手順

る高硬度高融点化合物で、Niはサーメットや超合金に使われている。図6にCr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>/Ni/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>の製造手順を、図7に高密度Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>/Ni/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>系傾斜機能材料の、Ni組成と硬度の分布、

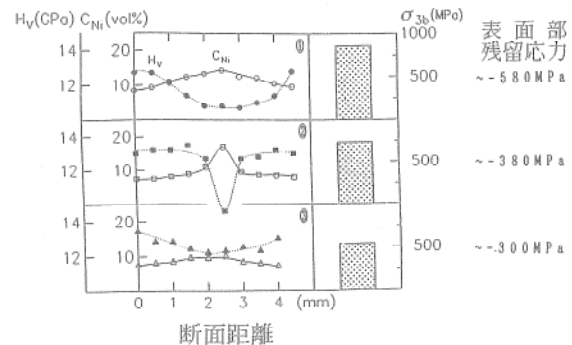


図7 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>/Ni/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>系対称型傾斜機能材料のNi濃度、ピッカス硬度分布と傾斜組成方向の曲げ強度

曲げ強度、表面残留応力を示す。表面は、耐摩耗性や耐熱性、耐酸化性機能を有し、内部に靱性をもたせた設計であるが、組成傾斜度によって強度が変化しているのがわかる。この時の強度は、組成傾斜方向に応力をかけた場合で、垂直にかけた場合より若干高い値を示した。X線応力測定によって、Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>層表面には組成傾斜に応じて、数百MPaもの高い圧縮応力が残留する結果が得られており、製造時に金属相が多

い中心層がより大きく収縮し、表面に圧縮応力が誘起されたものと解析されている<sup>9)</sup>。セラミックスと金属を傾斜組成化する場合、設計が不十分であるとセラミックス側に引っ張り応力が生じ、ひび割れや変形を起こすこともあるが、対称的に傾斜化したすることによって、逆にセラミックス側に圧縮応力を誘起し強化する高次機能を働かせることができる。

現在、この様な予備圧縮強化 (Prestress Toughening) の効果と多元的な機能をもつ、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{Ni}/\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  や、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}/\text{Ni}/\text{TiC}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、その他の創製を試みている。圧縮の残留応力により、表面クラックが抑制できるだけでなく、クラックを無難な方向に優先的に走らせたり、TiC酸化による表面クラックの自己修復によって酸化の進行を防止するようなインテリジェントな機能も期待できそうである。

また片面もしくは両面に圧電体や半導体セラミックスなどを同時に形成すれば、数百MPaの応力が印加された機能材料としておもしろい特性やセンサー機能が得られるかも知れない。そうなれば、より多元的な高次機能をもつ材料を生み出せるであろう。

## 6. おわりに

傾斜機能材料の概念を発展させると、生体材料がそうであるように、無限にある機能要素の

傾斜的、多元的、階層的な複合化による高次機能材料への道が開けてくる。その実現には、ミクロ、マクロの両面において、熱的、化学的、物理的に非平衡的なプロセスの開発とそれらの組み合わせが鍵を握ることになる。

21世紀は高次機能材料のために、これまで個々の機能要素的な分野で培われてきた科学と技術を結集する時代として見えて来はしないだろうか。

## 参 考 文 献

- 1) 傾斜機能材料研究会, 未踏科学技術協会編「傾斜機能材料」, 工業調査会(1993)
- 2) 広瀬通孝: 「技術はどこまで人間に近づくか, 生体化するテクノロジーと21世紀」PHP 研究所刊, (1992)
- 3) 科学技術庁: 平成4年科学技術振興調整費「傾斜構造形成による機能変換材料の開発に関する調査」報告書, 未踏科学技術協会刊(1993)
- 4) Y. Miyamoto, K. Tanihata, T. Kawai, K. Nishida, Proc. Int. Conf. "HIP '93", Antwerp (1993), Elsevier, 印刷中
- 5) 村川英一, 南部森雄, 宮本欽生, 平成4年度阪大産研/溶研共同推進研究「環境保護のための新素材の創製と構造体の限界予測」報告書, pp.48 (1993)

