傾斜機能材料の開発動向*

The State-of-the Art and Prospects of Functionally Graded Materials (FGMs)

篠原嘉一**

Yoshikazu SHINOHARA

Key words

functionally graded materials, graded structure, graded function, multiscale multifunction, structural sector

1. はじめに

傾斜機能材料 (Functionally Graded Materials, 略称 FGMs) は、もともと 1980 年代半ばのスペースプレーン (宇宙往還機) 構想に対応するために考案された新しい耐熱材料の概念である。日本のスペースプレーン (図 1 参照)¹⁾ がアメリカのスペースシャトルと大きく異なる点は、

- 1) ジェットエンジンとロケットエンジンを両方有しており、自力で滑走路における離着陸ができること
- 2) 無補修で 30 回程度は往復飛行ができること
- 3) 大気圏内を長時間高速で飛行すること

などである。

スペースプレーンでは、機体の機首やエンジン前縁では 1800℃ 近い超高温に達すると想定され²⁾、スペースシャトルの最高表面温度よりも約 300℃ も高い温度にさらされる。この過酷な温度条件に耐える耐熱構造として、傾斜機能材料が考案された。材料構成と特性の関係を、傾斜機能材料とスペースシャトルで用いられた複合材料を比較して

図 2 に示す³⁾。金属とセラミックスを接合した複合材料では、接合界面において特性が大きく異なり、特性の段差を有する。線膨張係数の段差は、高温において大きな熱応力を発生させる。傾斜機能材料の場合には、組成が連続的に変化しているために特定の接合界面が存在せず、特性も連続的に変化する。このため、高温で発生する熱応力は、約 30% 程度低減される。これにより、スペースシャトルよりも 300℃ も高い機体の最高表面温度の 1800℃ でも接合界面の破壊を防ぎ、耐熱タイルの剥離事故を予防することが可能になったのである。傾斜機能材料の一例を図 3 に示す⁴⁾。図 3 の下部白色部分 (部分安定化ジルコニア (PSZ)) から上部表面に向かって灰色部分 (Ni-Cr-Al-Y) が連続的に増加している。

2. 傾斜機能材料の概念の変遷

傾斜機能材料の基本概念は 1988 年に“元祖”傾斜機能材料よりも拡張され、それと同時に傾斜機能材料研究会が

図 1 スペースプレーンの飛行イメージ図

図 2 複合材料と傾斜機能材料における組成分布と特性分布

*原稿受付 平成 29 年 2 月 22 日

**国立研究開発法人物質・材料研究機構 (茨城県つくば市千現 1-2-1)

図3 溶射法で作製した PSZ/Ni-Cr-Al-Y 系傾斜機能材料の断面写真。白色部分が PSZ，灰色部分が Ni-Cr-Al-Y

表1 傾斜機能材料に関する主な研究開発プロジェクト

年 代	プロジェクト名
1986	科学技術庁 熱応力緩和型傾斜機能材料に関する調査研究
1987～1991	科学技術庁総合研究「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」(FGM パート I)
1992	科学技術庁 エネルギー変換型傾斜機能材料に関する調査研究
1993～1997	科学技術庁総合研究「傾斜構造形成によるエネルギー変換材料の開発に関する研究」(FGM パート II)
1996～1998	文科省科研費研究「傾斜機能材料の物理と化学」
1996～1999	NEDO プロジェクト「傾斜機能性材料の開発」
2000～2002	NEDO プロジェクト「放電プラズマ焼結法による傾斜機能性超耐磨耗超硬合金の実用化技術開発」

設立された⁵⁾。新基本概念では、「空間的に一つの機能から他の機能へと連続的または段階的に変化する一体の材料」と拡張された。すなわち、金属や耐熱セラミックスに成分を限定することなく、さらには組成変化の有無とも関係なく、機能（線膨張係数も当然含まれる）が連続的または段階的に変化した一体の材料であれば、傾斜機能材料と呼ぶことにしたのである。これで、傾斜機能材料は今や耐熱材料から生体材料、半導体材料、高分子材料まで広範囲になった。

これに対応するように、当時の科学技術庁の総合プロジェクトが 1987～1991 年の 5 年間実施され (FGM パート I・プロジェクト)、熱応力緩和を目的としたさまざまな超耐熱材料が研究開発された。続いて、1993～1997 年には、熱電エネルギー変換材料の変換効率を向上させることを目的とした第 II 期総合プロジェクトが実施された (FGM パート II・プロジェクト)。これら二つのプロジェクトで、傾斜機能材料という新材料概念が耐熱材料および

図4 CVD 法で作製した半球状 SiC/C 系傾斜機能材料ノーズキャップの超高速高温ガス流試験

図5 1994 年、軌道再突入実験 (OREX) に用いられた試験機の外観

機能材料で実現可能であり、かつ有効に機能することが実証された。主な研究開発プロジェクトの年譜を表 1 に示す³⁾。

3. プロジェクトの概要

FGM パート I・プロジェクトでは、スペースプレーンのノーズコーンを想定して CVD プロセスでノーズキャップが合成された。SiC/C 系傾斜機能材料のノーズキャップの超音速高温ガス流試験の様子を図 4 に示す⁶⁾。平板状の傾斜機能材料も作製され、過酷な試験が行われた。

FGM パート I・プロジェクト終了後の 1994 年には軌道再突入実験 (Orbital Reentry Flight Experiment, OREX) が実施され、スペースプレーンのノーズコーンを模した試験機による大気圏突入実験が行われた。試験機を図 5 に示す⁷⁾。試験機の先端には炭素繊維強化炭素基複合材料 (C/C)、機体外周部にはセラミック系の繊維を固めた断熱タイルが配置され、姿勢制御と耐熱防御システムに関するデータ収集が行われた。

1996 年には極超音速飛行実験 (Hypersonic Flight

図6 1996年、極超音速飛行実験（HYFLEX）に用いられた試験機の外観

図7 切削工具用材料の断面構造の模式図

Experiment, HYFLEX) が実施され、スペースプレーンの機体構造に似せた試験機を用いて大気圏突入時の揚力飛行実験が行われた。試験機を図6に示す⁸⁾。空力加熱される機体下面には、最大マッハ数約15に耐えられるように、OREX 試験機と同様にC/Cが用いられた。試験機は種子島宇宙センターから打ち上げられ、小笠原諸島沖に着水した。プロジェクトで研究開発された超耐熱傾斜機能材料は、第2世代の試験機への採用が検討されていたが、2000年ごろにスペースプレーン構想が凍結されたため試験機に実用されるには至らなかった。

FGM パートII・プロジェクトでは、熱電エネルギー変換材料と熱電子エネルギー変換材料を対象として、電子機能材料における傾斜構造の実用性に関する研究開発が行われた⁹⁾。キャリア濃度を制御することによって、室温～200℃の変換効率を最適化したn型PbTe（低温用材料）と200～500℃で最適化したn型PbTe（高温用材料）を接合した分割接合体は、それぞれ単独で用いるよりも約20%高い発電出力を示すことが実証された¹⁰⁾。

4. 傾斜構造の応用例

4.1 応力緩和機能

高性能切削工具用材料に求められる特性としては、耐磨耗性、耐欠損性、低コストなどが挙げられる。代表的な材

図8 光ファイバーの断面構造の模式図

料は、WC-Co系の超硬合金、TiCN-Ni系のサーメット、超硬合金表面に厚さ10μm以下のTi系セラミックス膜を被覆したコーティング材料などである。超硬合金は耐欠損性に優れているが耐磨耗性に劣り、逆にサーメットは耐磨耗性に優れているが耐欠損性に劣る。コーティング材料は両特性に優れているが、超硬合金表面にセラミックスを被覆する別工程が含まれるためにコスト高が問題となる。そこで、焼結時における雰囲気ガスとの反応を利用して、超硬合金表面にTi系セラミックスの傾斜層を一体で形成させた傾斜機能材料が開発された。

各種材料の構造を図7に示す¹¹⁾。傾斜機能材料のセラミックス層表面には熱応力として高い圧縮応力が付与され、切削時にセラミックス層表面に作用する引張応力に耐えて亀裂発生を抑止するように工夫されている。傾斜構造による高性能化が見事に実現された例である。

4.2 生体適合機能

人工歯根はけが、高齢化などにより歯牙を失った場合に顎骨に埋め込まれ、義歯を固定するための土台となる。人工歯根用材料としては純Ti、Ti合金などが用いられる。Ti歯根の表面にハイドロキシアパタイト（HP）を被覆することも行われたが、HPの剥離および感染が問題となった。

そこで、Ti歯根からHP被覆まで組成を連続的に変化した傾斜機能材料が開発された¹²⁾。HPはTi歯根から剥離しにくく治療に要する時間も短くなるが、治療後にHP被覆が吸収消滅したときには歯根がぐらつくことがある。HPの吸収速度を制御した人工歯根の開発が期待される。

4.3 光機能

光ファイバーには情報伝送の高密度化が求められているが、伝送様式の改良だけでは対応が困難になっている。そこで開発されたのが、光ファイバー内で屈折率を連続的に傾斜させたグレーデッドインデックス（GI）型光ファイバーである。従来の光ファイバー（ステップインデックス

図9 チューブ型熱発電デバイスの概要 (a) と外観 (b)

(SI) 型) との比較を図8に示す¹³⁾。SI型は透明石英製であるが、GI型は透明フッ素樹脂製である。光の伝達速度は、媒体の屈折率が小さいほど速くなる。SI型ではファイバー内の反射によって出力信号がブロードになるが、GI型では屈折率分布を最適化してやれば信号は遅れることなく入力信号がそのまま出力として取り出せる。GI型は信号の高密度伝送を可能にすることから、病院を中心として動画情報ネットワークの幹線として利用が進められている¹⁴⁾。

4.4 電気機能

半導体レーザーはプリンタや光通信だけでなく、CD、DVDなどの光メモリのキーテクノロジーである。メディアの高密度化に対応して、小型化、高出力化、高性能化が求められている。AlGaInP (アルミニウム、ガリウム、インジウム、リン) 半導体におけるドーピングの結晶面方位依存性を利用して、従来よりも約30%消費電力を下げ、アスペクト比が1.3と円形に近いビームと2μm以下の非点隔差を実現した半導体レーザーが開発されている¹⁵⁾。p型不純物のSe (セレン) はAlGaInPの(411) A面内で、n型不純物のZn (亜鉛) は(100)面内でキャリア濃度が高くなる性質を利用したもので、傾斜結晶面でp-n接合が実現された。DVD用の赤色レーザーとして利用されている¹⁶⁾。

4.5 熱発電機能

材料構造を傾けることで、熱流制御したチューブ型熱発電デバイスが開発された。熱発電の概要を図9(a)に示す¹⁷⁾。このデバイスチューブの内側に温水、外側に冷水を流すと、温度差により生み出された電力がチューブの両端から取り出せる構造になっている。デバイスはp型熱

図10 傾斜構造を有する金属製フォトニック結晶 (a) 光造形物 (b) 焼成体

電材料 ($\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$) と n 型金属 (Ni) を交互に斜めに積層した構造になっている。デバイスに黒く表示されているのが $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 、白く表示されているのが Ni である。

$\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ の結晶は、グラファイトのような積層構造で結晶異方性が高い。熱伝導率も異方性が強く、結晶配向をうまく制御することで、熱伝導率チューブの半径方向に発生する熱流を $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 中で長手方向に配分して、チューブの両端で電力を取り出せるように工夫している。その外観を図9(b)に示す¹⁷⁾。チューブの長さは100~200 mm、内径10 mm、外径14 mmである。約100 mmのチューブに95℃の温水と10℃の冷水を流す(温度差: 85℃)と、約2.5 Wの出力が得られた。2013年にはチューブの構造を改良することで、30本(10本/ユニット×3ユニット)、温度差: 91℃で最大246 W、820 W/m³を達成している¹⁸⁾。熱流や電流などの‘流れ’を制御することを目的として、異方性の高い材料を斜めに配置して活用した事例である。

4.6 電磁気機能

材料内の構成要素を一つずつ造形する技術として、近年、3Dプリンティングが注目されているが、桐原らは1990年代末に光造形システム開発を行い、3次元フォトニック結晶を作り上げた¹⁹⁾。その造形方法とは、紫外線照射により硬化する液体樹脂をナイフエッジでガラス基板上に約10μm厚さで塗布する、紫外線を約2μmの解像度で露光して樹脂表面に任意形状の2次元硬化層を形成する、そして、再び樹脂を塗布するという積層工程を次々繰り返して、複雑形状の3次元モデルを精密に作製するものである。

フォトニック結晶とは、周期的パターンによるブラッグ回折で電磁波を完全反射する材料である。光造形→焼成の

合成プロセスで作製された傾斜型チャンネル構造を有する金属製フォトニック結晶を図10に示す²⁰⁾。格子定数が100~130%と段階的に増加した構造になっている。この結晶の傾斜方向に沿ってテラヘルツ波を入射させると、周波数0.35~0.46 THz以下の広い領域で透過率の減衰が観測され、フォトニックバンド構造を制御できることが確認された²¹⁾。とても興味深い事例である。

5. ま と め

傾斜機能材料の材料概念はさまざまな機能に普及しており、機能展開の一例を紹介した。その概念は、構造要素の自在配置による機能発現として、3Dおよび4Dプリンティング技術²²⁾の発達とともに新たな進化を見せ始めている。

21世紀の課題は、持続可能な社会の構築である。大量生産・大量消費の20世紀とは異なる社会経済のありさまが求められている。数年前にはEUでサーキュラーエコノミーという経済概念が提唱され²³⁾、世界規模の物質循環の必要と共に、製品の長寿命化の重要性もクローズアップされている。傾斜機能材料は新たな機能と共に長寿命化を実現することで、21世紀の課題に貢献できる材料概念として発展することを期待したい。

参 考 文 献

- 1) http://web.archive.org/web/20060508064303/http://spaceinfo.jaxa.jp/note/rocket/j/roc13_j.html (2017.2.22)
- 2) 山中龍夫：航空機の進歩とその将来，第15回白石記念講座講演資料 (1988)，1-15.
- 3) 篠原嘉一：傾斜機能材料の魅力と開発動向，工業材料，**53**，10，(2005)，18-21.
- 4) 上村誠一，渡辺義見 編著：図解 傾斜機能材料の基礎と応用，コロナ社，(2014)，1-19.
- 5) 小泉光恵，浦部和順：傾斜機能複合材料，鉄と鋼，**75**，6，(1989)，887-893.
- 6) <http://www.fgms.net/> (2017.2.22)
- 7) http://www.jaxa.jp/projects/rockets/orex/index_j.html (2017.2.22)
- 8) http://www.jaxa.jp/projects/rockets/hyflex/index_j.html (2017.2.22)
- 9) T. Kato, K. Morimoto, K. Igarashi, M. Kato, T. Fukushima, R. Fukuda: Development of efficient thermionic energy converter, Proc. 4th Inter. Sympo. FGMs, (1996), 661-666.
- 10) PbTe
- 11) 池ヶ谷明彦：傾斜機能材料の超硬工具への応用，第1回 傾斜機能材料の実用化に関するワークショップ資料，(2002)，資料番号11.
- 12) 亘理文夫：傾斜機能型デンタルインプラントの作製，第2回 傾斜機能材料の実用化に関するワークショップ資料 (2003)，資料番号5.
- 13) 尾川元：全フッ素樹脂光ファイバー Lucina, 第1回傾斜機能材料の実用化に関するワークショップ資料 (2002)，資料番号4.
- 14) <http://www.agc.com/closeup/ser010.html> (2017.2.22)
- 15) 山腰茂伸：傾斜面を利用した半導体レーザー，第2回傾斜機能材料の実用化に関するワークショップ資料 (2003)，資料番号1.
- 16) 古谷章，棚橋俊之，可視光半導体レーザー，FUJITSU，**51**，3，(2000)，184-189.
- 17) 菅野勉：傾斜機能材料によるチューブ型熱発電デバイスの創成，金属，**83**，6，(2013)，49-54.
- 18) 菅野勉：流体の未利用熱回収に向けたチューブ型熱発電デバイス，日本エネルギー学会誌，**92**，5，(2013)，389-394.
- 19) S. Kirihara, Y. Miyamoto, K. Takenaga, MW. Takeda, K. Kajiyama, Fabrication of electromagnetic crystals with a complete diamond structure by stereolithography, Solid State Communications, **121**，8，(2002)，435-439.
- 20) 桐原聡秀：光造形チャンネル構造のエネルギー分野への応用，金属，**83**，6，(2013)，10-16.
- 21) 桐原聡秀：傾斜機能材料のアデティブ・マニファクチャリング，工業材料，**63**，9，(2015)，60-64.
- 22) Qi Ge, H. Jerry Qi, Martin L. Dunn, Active materials by four-dimension printing, Appl. Phys. Lett., **103**，(2013)，131901.
- 23) http://ec.europa.eu/environment/circular-economy/index_en.htm (2017.3.14)

篠原嘉一

1989年東京大学大学院工学系研究科修士。工学博士。同年科学技術庁金属材料技術研究所入所。現在、国立研究開発法人物質・材料研究機構 熱電材料グループリーダー。熱電材料、傾斜機能材料、エコマテリアルの研究開発に従事。