

グリーンイノベーションを実現する 革新的機能性材料

早川 純
Hayakawa Jun

黒崎 洋輔
Kurosaki Yosuke

岡本 政邦
Okamoto Masakuni

鈴木 啓幸
Suzuki Hiroyuki

藤枝 正
Fujieda Tadashi

持続可能な社会の実現に向け、未利用熱エネルギーの有効活用、電力機器の高効率化、省エネルギー化が急務となっており、日立グループは、グリーンイノベーションを実現する革新的機能性材料を開発している。

特に、廃熱を電力に変換可能な無毒、安価なシリコンを用

いた熱電変換材料、モータの電力効率を向上可能なレアメタルの使用量を低減した新磁石材料、さらに省エネルギー材料加工プロセスを実現する3Dプリンタによって創製した高強度・高耐食性を持つハイエントロピー合金などの機能性革新材料を開発している。

1. はじめに

省エネルギー化や地球資源環境保全の動きが世界的に加速する中、エネルギーのより高効率な利用、未利用熱エネルギーの有効活用に加えて、地球温暖化防止に向けたCO₂排出量の少ないエネルギー技術を開発していく必要がある。日立グループは、こうしたグリーンイノベーションに向けた取り組みを促進させる革新的機能性材料を開発している。

ここでは、未利用熱エネルギーを電力に変換する熱電変換材料、モータの高効率化に貢献するレアメタルレス新磁石、従来よりも低消費エネルギーで材料形成が可能な3D (Three-dimensional) プリンタプロセスを用いて創製した高強度・高耐食性を有するハイエントロピー合金について述べる。

2. 熱電変換材料

熱電変換は、熱電半導体に温度差を与えることで生じるゼーベック効果を利用し、熱エネルギーを電気エネルギーに直接変換する発電方法である。近年、エネルギー消費量の増加に伴う化石燃料の枯渇やCO₂による地球温暖化などの問題から、これまで未利用であった500℃付近の高温の工場廃熱や自動車廃熱を回生する熱電変換モジュールが注目されている。日立化成株式会社が開発しているSiGe材料を用いた高温向け熱電変換モジュールを図1に示す。p型とn型のSiGeを電極で直列に接続した構造であり、熱

電変換モジュールの上下に温度差を与えて発電する機能を有する。ここで、熱電変換モジュールの変換効率は、用いる素子の無次元性能指数ZT ($Z = S^2 / \rho \kappa$, S:ゼーベック係数, ρ :比抵抗, κ :熱伝導率, T:温度)の大きさで決まり、例えばZT=2を達成できるとエンジン燃費向上率5%を実現でき、ZTの大きい材料の開発が必要となる。

ここでは、高温用の熱電変換材料として環境低負荷かつ安価なSiで構成されたMnSi_{1.7}に着目し、ZT向上をめざした熱伝導率低減の検討について述べる。

MnSi_{1.7}は大きいゼーベック係数を持つ一方で¹⁾、硬い格子のために熱伝導率の低減が一般的に困難である。そこ

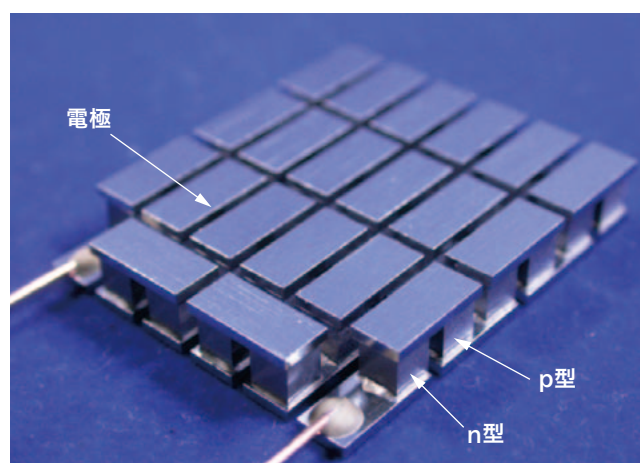


図1 | スケルトン型高温用SiGe熱電変換モジュール (日立化成株式会社製)

温度差630℃ (高温側650℃, 低温側20℃)において、8.4 Wの出力を持つ。

で、ナノスケールの組織と構造を適用して熱を伝播(ば)するフォノンの散乱を増大させることを目的に、 $\text{MnSi}_{1.7}$ を母相とし界面にSiを適用した $\text{MnSi}_{1.7}/\text{Si}$ 複合材料薄膜について検討した。スパッタリング法によりMnとSiを交互に製膜したMn/Si多積層膜を熱処理によってMnとSiを反応させ、 $\text{MnSi}_{1.7}/\text{Si}$ 複合材料薄膜を作製した。Si/Mn膜厚比を変化させたときの $\text{MnSi}_{1.7}/\text{Si}$ 複合材料薄膜の断面HAADF-STEM (High-angle Annular Dark Field-Scanning Transmission Electron Microscope) 像を図2 (a) に示す。Si/Mn膜厚比が小さい(2.6)場合には、数ナノメートルの粒径を有する $\text{MnSi}_{1.7}$ とSiの微結晶で形成されるグラニューラー状の複合材料構造が形成された。一方、Si/Mn膜厚比を大きく(3.5)することにより、急峻(しゅん)な界面を有する $\text{MnSi}_{1.7}$ とSiがそれぞれ数ナノメートル厚である $\text{MnSi}_{1.7}/\text{Si}$ 多積層膜を形成することに成功した。挿入図に示した断面TEM構造に示すように、いずれの薄膜でも母相の $\text{MnSi}_{1.7}$ は熱処理によって結晶化していることが分かる。

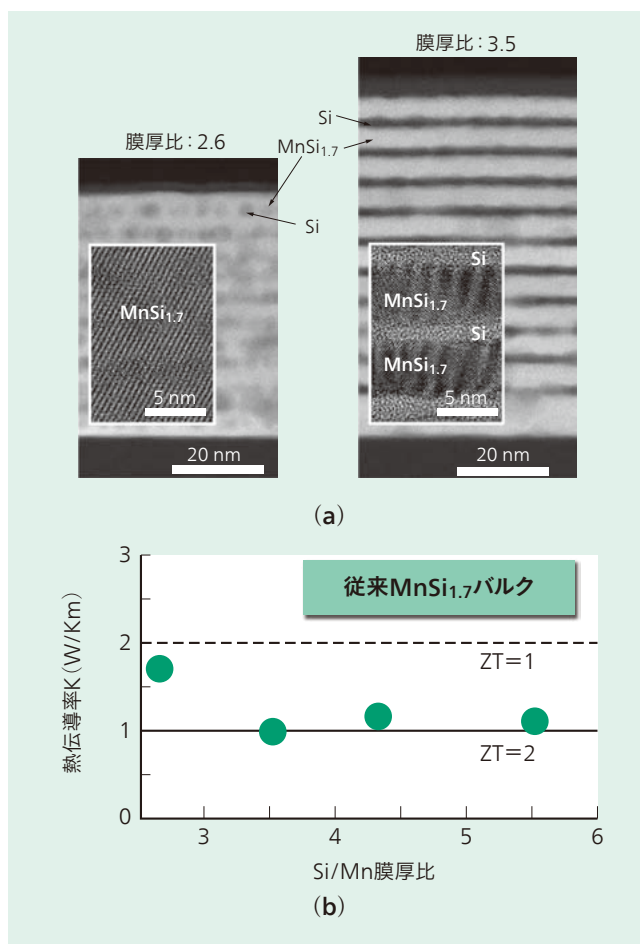


図2 $\text{MnSi}_{1.7}/\text{Si}$ 多積層膜の断面TEM像と熱伝導率のSi/Mn比依存性

$\text{MnSi}_{1.7}/\text{Si}$ 多積層膜の断面TEM(Transmission Electron Microscope)像を(a)に、熱伝導率のSi/Mn比依存性を(b)にそれぞれ示す。Si/Mn膜厚比=3.5の $\text{MnSi}_{1.7}/\text{Si}$ 多積層膜では急峻(しゅん)な $\text{MnSi}_{1.7}/\text{Si}$ 界面を有し、 $ZT=2$ の達成に必要な熱伝導率=1.0 W/Kmを実現した。

熱伝導率のSi/Mn膜厚比依存性を図2 (b) に示す。ここで点線および実線は、それぞれバルクで得られている出力因子(S^2/ρ)²⁾を仮定したときに $ZT=1$ および $ZT=2$ を達成するために必要な熱伝導率を表す。Si/Mn膜厚比(2.6)においてバルクの熱伝導率よりも低減した。これは、 $\text{MnSi}_{1.7}/\text{Si}$ 界面におけるフォノン散乱が増大したためと考えられる。また、Si/Mn膜厚比が3.5以上の $\text{MnSi}_{1.7}/\text{Si}$ 多積層膜では、エンジン燃費向上率5%以上を実現可能な材料性能指数 $ZT=2$ に必要な $\kappa=1.0$ W/Kmを得た。今後、熱電変換モジュールへの適用をめざし、バルク形態の複合材料開発を推進する。

3. レアメタルレス新磁石

磁石は、エレクトロニクス、情報通信、医療、工作機械、自動車用モータなど広範な分野で使用されている。環境負荷を低減し、持続可能な社会を実現するために、特に急激に市場が拡大しているHEV (Hybrid Electric Vehicle)・EV (Electric Vehicle)用モータでの効率の向上が急務となっている。したがって、これらに磁束を供給する磁石材料にはより一層の高い性能が要求されている。1983年に報告された最高性能のネオジム磁石の主相である $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ は、室温で1.61 T (テスラ)もの高い飽和磁化を有する一方で、レアメタルであるNd元素を11.8 at% (Fe元素比率は82.4 at%)使用する³⁾。ネオジム磁石よりもレアメタルの使用量を抑えて高い磁気特性を発現する新磁石材料が創製できれば、三十数年来のグリーンイノベーションとなる。

われわれはこの新磁石材料の候補として、希土類元素の使用量が最も少ない磁石母相として知られていた $\text{R}(\text{Fe}, \text{M})_{12}$ を設定した。 $\text{R}(\text{Fe}, \text{M})_{12}$ は、Fe元素の一部をTiなどのM元素(MはAl, Si, Ti, V, Cr, Mn, Mo, Wなど)で適切な量xを置換すると平衡相として存在し得る⁴⁾。しかし、例えば $\text{SmFe}_{11}\text{Ti}$ は $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ とキュリー温度が同等でFe元素比率が高い(約84.6 at%)にもかかわらず室温で僅か1.13 Tの磁化しか示さない⁴⁾。一方で、M元素を含まない SmFe_{12} は、バルクでの生成が困難なため、最大500 nm程度の薄膜で1.43 Tと高い磁化を示すことが報告されている⁵⁾。つまり、Fe元素の一部をM元素で置換すると、磁化が著しく低下する課題がある。そこで、われわれは RFe_{12} のFeネットワークに着目し、構造安定化に必要なM元素が飽和磁化 M_s に与える影響を電子論的に明らかにし、バルク磁石化が可能な新磁石材料創製に向けた新たな知見を得ることを目的とした。Rは非磁性元素のイットリウム(Y)を選択した。

初めに、M元素添加による磁化の低下の要因を電子論的に解明するため $\text{Y}(\text{Fe}, \text{M})_{12}$ の第一原理計算を行った

(図3参照)。その結果、M元素の磁化がFeの磁化と逆に
向く反強磁性的な磁気配置をとるために磁束が低下するこ
とが分かった。これは、M元素の置換量を抑えれば磁化
が急激に高くなることを意味する。そこで、非平衡相
RFe₁₂を創製するためにバルク磁石が作製可能な超急冷
法^(*)を採用した。その結果、世界で初めてバルクスケール
でのYFe₁₂の生成に成功した(図4参照)。

軽希土類元素ではRFe₁₂は生成できないことが特徴であ
り、少なくともYとガドリニウム(Gd)を適用した場合に
は生成できることが分かった。これは、化学的に中重希土
類に分類されるR元素に特有の現象と理解できる。得られ
た準安定相YFe₁₂は、900°Cの高温まで構造が安定なため
適用可能な磁石プロセスの選択肢は多い。この発明は、今
まで実現されていないRFe₁₂バルク磁石化に向けたブレイ
クスルーとなる。YFe₁₂の室温での磁気物性値は、飽和磁
化はメスバウア分光法測定により1.40(5) T、磁気異方性
磁場は特異点検出法により1.7(2) T、キュリー温度は磁

*) 高速で回転する銅ロール上に、金属の溶湯を10~40 μm程度の厚さで薄く展開
して抜熱することで、冷却速度は10⁴~10⁶ K/sにも到達する。薄帯形状の試料が
得られ、準安定相やアモルファス相が形成可能なプロセスである。

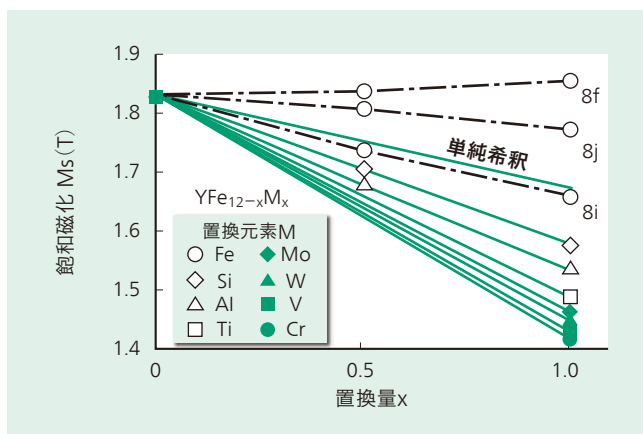


図3 | 第一原理計算による飽和磁化の置換量(x)依存性(絶対零度)
M元素置換したYFe_{12-x}M_xの飽和磁化(Ms)は、M元素の磁気モーメントをゼ
ロとした単純希釈(実線)を超えなかった。一方、M元素を使用せずFe量のみ
減量したYFe_{12-x}(一点鎖線)のMsは単純希釈を超えることが分かった。

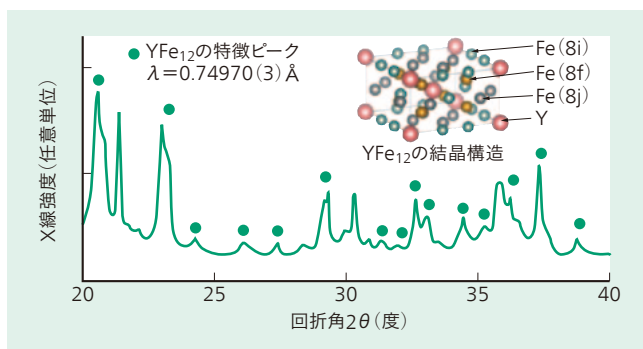


図4 | 高分解能粉末X線回折による含有相評価
X線回折から超急冷薄帯を900°Cで熱処理した試料には、目的とするYFe₁₂が
含まれていることが分かった。1,000°Cで熱処理した試料では平衡相である
Y₂Fe₁₇とFeのみが含まれる結果であった。

化の温度変化の変曲点から212°Cとそれぞれ同定した。こ
れら磁気物性値はNd₂Fe₁₄Bに比べると低いために、適切
な元素を導入して磁性を強化する必要がある。例えば、特
定サイトのFe元素が欠損するとより一層磁化が高くなる
ことが計算から示されている(図3参照)。

これら理論と実験によるさらなる磁気特性向上の検討に
加え、単相を得るための技術開発も必要である。

4. 金属3Dプリンタ用高強度・高耐食合金

資源、エネルギーなどの過酷環境耐性が要求される事業
分野において、例えば、化学プラントや油井、ガス井掘削
設備などの部品は、強い腐食性ガスにさらされる環境下で
使用されるため、設備の稼働率向上や長寿命化を確保する
ために高い強度と耐食性が求められる。そこで、引張強度
や耐摩耗性および高温酸化や酸・アルカリ環境下での耐食
性に優れることが報告されているハイエントロピー合金に
着目している^(6,7)。ハイエントロピー合金は多種類の元素
で構成されているため、 casting時に組成むらを生じやすく、
高硬度のために加工が難しいという課題がある。この解決
策として、電子ビーム照射によって複雑形状部材を製造す
る電子ビーム積層造形法に着目した。

この積層造形法は3D-CAD (Computer-aided Design)
データに基づき、平坦に敷き詰められた金属粉末へ選択的
に電子ビームを照射し、局所溶融・凝固を繰り返すことに
より、金属部材を直接造形する製造法である。そのため、
この方法は切削加工工程を大幅に省略できるとともに、金
型や治具なども必要としないことから、材料ロスやエネ
ルギー消費を大幅に削減できる省エネルギープロセスであ
る。今回は電子ビーム積層造形法と熱処理を組み合わせる
ことにより、従来材を凌駕(りょうが)する高強度・高耐
食性が得られた新合金について述べる。

従来法によって作製した溶解材と積層造形材および熱処
理後の積層造形材の引張応力-歪み曲線と金属組織を図5
に示す。積層造形材は溶解材に比べて優れた引張特性を示
した。これは積層造形法の特徴である局所溶融・急冷凝固
により、強化相であるNi₃Ti金属間化合物が均一分散析出
したためと考えられる。さらに、積層造形材にNi₃Tiを母
相に固溶化させるための熱処理を施した結果、引張強度を
低下させることなく、延性が大幅向上することが判明し
た。これは、同図(c)に示すような数十ナノメートル程度
のNiとTiが濃化した微細な規則相が析出していることに
起因していると考えられる。つまり、微細析出物が転位移
動の弱い障害物として作用していると考えられる。

また、上述の熱処理が80°Cの3.5% NaCl溶液中での耐
孔食性に及ぼす効果を調べるために、熱処理前後の積層造

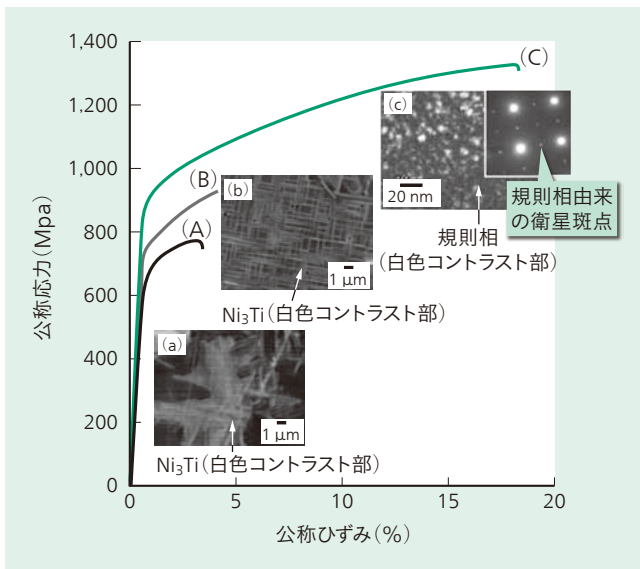


図5 | 溶解材および積層造形材の引張応力-歪み曲線と金属組織
 (A) および (a) が溶解材, (B) および (b) が積層造形材, (C) および (c) が熱処理後の積層造形材の結果である。電子ビーム積層造形材は溶解材に比べて優れた引張特性を示す。

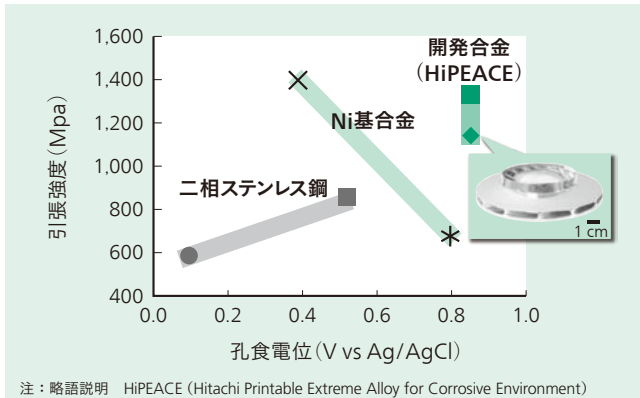


図6 | 開発合金と従来材の引張強度と孔食電位の比較
 二相ステンレス鋼やNi基合金を凌駕する強度と耐食性を有する。

形材のアノード分極曲線を測定した。その結果、熱処理により腐食電流密度が急激に増加する孔食電位が1.8倍に向上した。これは、同図(c)に示した析出物の微細分化に伴う均質化効果に起因すると考えられる。

開発合金 (HiPEACE: Hitachi Printable Extreme Alloy for Corrosive Environment) と従来材における引張強度と孔食電位を比較した結果を図6に示す。代表的な高耐食合金である二相ステンレス鋼やNi基合金を凌駕する強度と耐食性を有することが分かる。今後はさらなる特性向上を図るとともに、実用化に向け、実使用環境における実証実験を進める。

5. おわりに

本稿では、排熱を電力に変換する熱電変換材料、モータの高効率化を実現するレアメタルレス新磁石、低消費エネルギー3Dプリンタプロセスを用いて創製した高強度・高耐食性ハイエントロピー合金をテーマに、日立が開発する

革新的機能性材料を紹介した。

今後、材料のさらなる高性能化を進め、グリーンイノベーションの実現をめざす。

謝辞

本成果の一部は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の委託業務の結果として得られたものである。

参考文献

- 1) Y. Miyazaki: in Thermoelectric Nanomaterials, ed. K. Koumoto and T. Mori Springer, Berlin, Chap. 7, vol. 182, pp. 141-156 (2013)
- 2) A. Yamamoto et al.: Japanese Journal of Applied Physics, vol. 55, No. 2, pp. 020301-1-4 (2016.1)
- 3) M. Sagawa et al.: Journal of Applied Physics, 55 (6), 2083-2087 (1984.3)
- 4) Hong-Shuo Li et al.: Handbook of Magnetic Materials, 6, chapter 1, p. 6-15 (1991.12)
- 5) H. Hegde et al.: Journal of Applied Physics, 70 (10), 6345-6347 (1991.11)
- 6) T. Fujieda, et al.: First demonstration of promising selective electron beam melting method for utilizing high-entropy alloys as engineering materials, Materials Letters, vol. 159, pp. 12-15 (2015.11)
- 7) H. Shiratori et al.: Relationship between the microstructure and mechanical properties of an equiatomic AlCoCrFeNi high-entropy alloy fabricated by selective electron beam melting, Materials Science Engineering: A, vol. 656, pp. 39-46 (2016.2)

執筆者紹介



早川 純
 日立製作所 研究開発グループ 基礎研究センタ 所属
 現在、エネルギー変換材料とその応用技術の開発に従事
 博士 (工学)
 日本磁気学会会員, 日本応用物理学会会員, 日本熱電学会会員



黒崎 洋輔
 日立製作所 研究開発グループ 基礎研究センタ 所属
 現在、熱電変換材料の開発に従事
 博士 (工学)
 日本熱電学会会員, 日本磁気学会会員, 日本物理学会会員



岡本 政邦
 日立製作所 研究開発グループ 基礎研究センタ 所属
 現在、第一原理計算による磁性材料の研究に従事
 博士 (理学)
 日本物理学会会員, 米国物理学会会員, 横浜市立大学客員教授



鈴木 啓幸
 日立製作所 研究開発グループ エレクトロニクスイノベーションセンタ ナノプロセス研究部 所属
 現在、材料合成による磁性材料の研究に従事
 日本磁気学会会員, 日本物理学会会員



藤枝 正
 日立製作所 研究開発グループ 材料イノベーションセンタ 材料応用研究部 所属
 現在、アディティブマニュファクチャリングの研究開発に従事
 博士 (工学)
 米国鈹物金属材料学会会員, 応用物理学会会員