

NEWS LETTER

Laboratory for Materials & Structures

CONTENTS

フロンティア研・ノウ：

生体用形状記憶・超弾性チタン合金の開発……………2

研究の展望：

非構造部材と水……………3

学術賞：

理論・実験的手法の融合に基づいた新規層状ペロブスカイト酸化物圧電・
強誘電体の開拓……………4

二次電池界面における誘電体を介した高速電荷輸送……………4

透過型電子顕微鏡を用いた微細構造評価技術の高度化と機能性材料への展開…5

開発途上国のレンガ壁を有する鉄筋コンクリート造建築物の耐震診断と
改修工法の開発……………5

研究の周辺：

単結晶試料の新たな活躍の場……………6

ファンデルワールス力による“つよく”・“しなやか”な新しい結合……………6

トピックス、国際会議・セミナー等、人事異動……………7

共同利用・共同研究拠点
先端無機材料共同研究拠点

東京工業大学 科学技術創成研究院
フロンティア材料研究所

フロンティア材料研究所 NEWS LETTER No.14

発行日 令和4年10月1日

編集・発行 東京工業大学 科学技術創成研究院
フロンティア材料研究所
共同利用・研究支援室

お問い合わせ 〒226-8503 横浜市緑区長津田町4259 R3-27
TEL.045-924-5968 FAX.045-924-5978
電子メール kenkyushien@mssl.titech.ac.jp
ホームページ <https://www.mssl.titech.ac.jp>

No.14
October 2022

生体用形状記憶・超弾性チタン合金の開発

教授 細田 秀樹 准教授 田原 正樹
 助教 海瀬 晃、邱 琬婷 博士研究員 野平 直希

まず、形状記憶・超弾性について説明します。無拡散で相変態することをマルテンサイト変態といいます。母相とマルテンサイト相では結晶の構造が違うため、変態するとその差が格子変形と呼ばれる変位として現れます。この格子変形が形状が変化し、加熱で元の母相に逆変態すると、格子も戻るため、形状も回復します。これを形状記憶効果といいます。さらに、応力・除荷のみで変態・逆変態し、加熱せずに元に戻ることを超弾性といいます。これら形状記憶合金の利用の9割はステントやガイドワイヤなどの医療機器で、また、超弾性が広く使用されており、その市場規模は2兆円以上とされています。材料としては、ほぼすべてがニチノールと呼ばれるNiTi合金が利用されています。しかし、NiTiは典型的な金属アレルギー元素のNiを半分以上含むため、長期での安全性が懸念され、これに換わる安全安心な材料が求められています。我々は、生体材料としてよく利用されるチタンに着目し、体心立方bcc(β)相安定化元素とω脆性を抑え変態歪を増やす六方最密構造hcp(α)相安定化元素をバランスさせる材料設計で、アレルギー元素を含まず、安全なチタン超弾性合金の開発を行っています。本項では最近の研究についてご紹介します。

チタンは880°Cにα/β変態を有し、β相からの急冷でマルテンサイト変態します。通常はhcpで非熱弾性型のα'相が生成します。しかし、組成制御によりこのマルテンサイトを形状記憶効果に必要な熱弾性型の斜方晶α"相にすることができます。このα"相はhcpとbccの間接的な構造を持ち、α"相がhcp構造に近いほどマルテンサイト変態の際の格子変形歪が大きく、大きな形状回復を示します。このためには、α"相の構造がhcpに近いほど良く、V、Nb、Moなどのβ安定化元素の添加量が少ないことが望まれます。一方、生体利用や超弾性の発現のためには、マルテンサイト変態温度を体温近傍や室温以下にする必要があり、このためにはβ安定化元素を大量に添加して変態温度を十分に低くすることが必要となります。このように、可逆変形の増大と変態温度の低下は、相反する要求であり、これを如何に満足させるかが大きな材料学的問題となります。

チタンでは、添加元素のα安定化とβ安定化は、それぞれAlとMoに換算したAl当量とMo当量として扱われ、Tiの基本合金系はTi-Mo-Al三元系となります。我々は、このTi-Mo-Al系で広範囲の組成探索を行い、その相安定性を調べました。これを図1に示します。この図で低

Al領域と高Al領域を比べると、本来α相の安定化度の高いはずの高Al側で、β相がより安定化されることがわかりました。これは、従来研究されている組成領域よりも、さらに高Al当量領域でより優れた超弾性が発現することを示唆します。そして、異なるAl量のTi-6mol% Mo-Al合金の変形挙動と内部組織を比較したところ、Al添加量の増加に伴い変形挙動がβ相の双晶変形→形状記憶→超弾性と変化することを明らかにしました。これは、α安定化元素であるAlが、あたかもβ安定化元素として働くことを意味する結果です。Al添加はチタンの脆化相であるω相の生成を抑えることが知られています。しかし、従来、ω相の抑制に十分と思われていた程度の低Al量ではω相の抑制が不十分であり、ω相の量自体は減少するが数密度はむしろ増加することがわかりました。このため、Al量が少ない場合、ω相の数が多く、それでβ相が過冷却され、変態ヒステリシスが増加し、超弾性が発現し難くなることがわかりました。逆に高Al領域では、ω相がほとんど存在せず、変態ヒステリシスが低く、超弾性が発現できるようになります。このように、従来考えられていたよりもω相は超弾性の発現に大きな影響を与えることが明らかになりました。すなわち、ω相の抑制を主体の設計により、優れた超弾性合金の開発が期待できます。このように設計したTi-Cr-Sn合金の超弾性変形挙動を図2に示します。実用化に値する十分な特性を有する合金が開発できています。本研究には、科研費22H00256など多くの助成を得ており、関係者に感謝します。

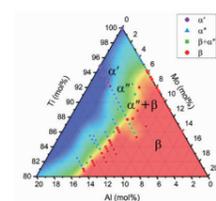


図1 Ti-Mo-Al 3元系における室温での構成相マップ。低Al側と比べ、8mol% Al以上での高Al領域でβ相が拡大していることがわかる。

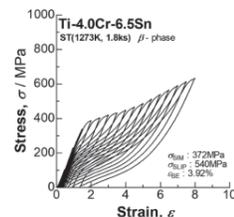


図2 β安定化元素Crとα安定化元素SnをバランスさせたTi-4Cr-6.5Sn合金の超弾性変形挙動。

非構造部材と水

教授 石原 直

筆者はこの4月に構造設計機能領域の一員となったばかりで、個人的経験で話をするのは近年の大学や研究所の状況等を代表することにはならないのだが、お許しいただきたい。少し前から振り返り、近年の動向も踏まえて今後の展望に関する私見を述べたい。私の専門は建築構造で、防災、減災の一役を担う。兵庫県南部地震の際には学部生だった世代で、地震等の災害の経験は主に社会人となった2000年代からである。

1つは「非構造部材」の耐震性に関することである。2000年代には、2,3年ごとに比較的大きな地震が発生し、被害も出ていた。特に大空間での天井の脱落被害が見られ、国からも注意喚起はなされていたものの、抜本的な解決には至らないままであった。そして、東日本大震災を迎える。天井脱落が極めて多数、発生した(写真1)。地域的にも東北のみならず、関東でも死傷者が出る崩落被害が発生した。新たな規制基準を作成する方向となり、その原案作成などに関わった。その後は、最低限の基準としては盛り込まれなかった点、例えばより大きな地震動に対する設計用地震力や、構造骨組と天井の揺れ方の同時性(位相)などを研究として実施してきている。

もう1つは、「水」との関わりである。建築構造の分野では水を意識することは多くないのだが、2011年の東日本大震災での津波被害(写真2)、積雪後の降雨が目撃された2014年2月の関東甲信地方の雪害、また近年の洪水とそれを受けた対策の動き、などに携わってきた。津

波被害に関しては土木分野での知見と専門家の助言をもらいながら、東日本大震災後の建物に関わる基準案の作成や、建築学会の指針への津波荷重の新設に参加した。積雪後降雨に関しても、雪の分野の専門家や実験施設を有する研究機関の協力を仰いで、大規模な実験などに関わることができた。洪水は国の施策として流域治水という考え方が打ち出され、関連する法令の改正等が行われたところであり、建物側での対策・対応が従来にも増して注目される状況になりつつある。

「非構造部材」と「水」に関する検討を通して、今後の課題と感ずるものは、安全性だけでなく機能維持や継続使用といった観点でのクライテリア、設計上の判断基準・限界状態の設定である。単に安全性であれば、壊れないとか、高いところから重いものが落ちてこないようにすればよい。しかし、常時に期待されている性能の維持が可能かどうかは、強度、損傷、破壊といった観点だけでは判断できないことも多い。建築全般の主体が民業であることを考えると、クライテリアを含む枠組みや評価方法を提供していくことや、民間企業との共同研究により先進的な部材や構法等を開発すること、が今後の方向性として考えられる。そのためには、建築の各分野又は建築以外の他分野を含めた連携が今まで以上に必要になると思われる。実際、上記のような他分野との連携は刺激も多く楽しいものである。



写真1 天井の脱落被害の例(東日本大震災)
 出典:平成23年(2011年)東北地方太平洋沖地震調査研究(速報)(東日本大震災)、5.6 非構造部材の被害、国総研資料 第636号、<http://www.nilim.go.jp/lab/bcg/siryoutnn/tnn0636pdf/ks063611.pdf>

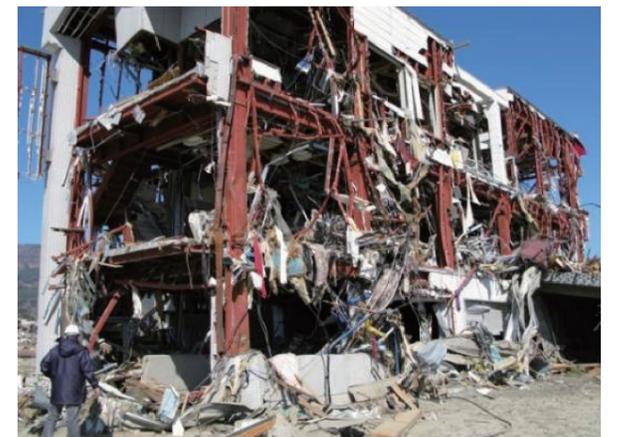


写真2 津波の被害の例(東日本大震災)
 出典:平成23年(2011年)東北地方太平洋沖地震調査研究(速報)(東日本大震災)、6.4 被害形態の分類と考察、国総研資料 第636号、<http://www.nilim.go.jp/lab/bcg/siryoutnn/tnn0636pdf/ks063615.pdf>

研究奨励部門：
理論・実験的手法の融合に基づいた新規層状ペロブスカイト酸化物圧電・強誘電体の開拓

九州大学 大学院工学研究院 応用化学部門 准教授 赤松 寛文

強誘電体は、誘電率の大きさを活かしてキャパシタ材料として利用されるだけでなく、強誘電性に付随する圧電性や非線形光学効果に基づいた様々なデバイスにも応用されている。

本研究では、ペロブスカイト関連化合物においてユニークな構造歪みである配位八面体回転を活用し、BaTiO₃やPb(Zr,Ti)O₃といった従来型の強誘電体とは異なるメカニズムで駆動する層状ペロブスカイト強誘電体・圧電体を開拓してきた。

例えば、Ruddlesden-Popper (RP) 型層状ペロブスカイトA_nTiO₃ (A = H, Li, Na, K, A' = 希土類) では、酸素配位八面体回転に対応するフォノンモードの凍結により中心対称性が消失することを、第一原理フォノン計算、放射光X線回折および光第二高調波測定により明らかにした。また、同様の手法により、Dion-Jacobson型層状ペ

ロブスカイトANdNb₂O₇ (A = Rb, Cs) [図(a)]において、二種類の酸素配位八面体回転モードと極性歪みモードのカップリングにより、強誘電性が生じていることを実証した [図(b)]。

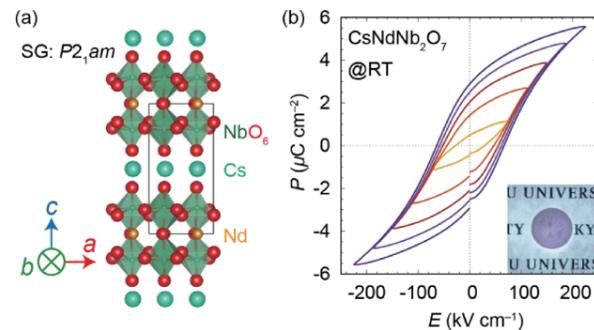


図 (a) CsNdNb₂O₇の結晶構造。(b) CsNdNb₂O₇の室温における電気分極-電場曲線。内挿図はセラミックス試料の外観。

研究奨励部門：
二次電池界面における誘電体を介した高速電荷輸送

岡山大学 学術研究院 自然科学学域 応用化学専攻 准教授 寺西 貴志

リチウムイオン二次電池 (LIB) においては、電解液と活物質間の電荷移動抵抗が電池出力を大きく制限する。これまで LIB に対し、誘電体からなるナノ分極界面を導入することで電池の出力特性を劇的に改善できることを見出した。図(a)に示すように、汎用ゾルゲル法によりチタン酸バリウム (BaTiO₃, BTO) 系の誘電体ナノ粒子を正極活物質に適量担持させることで、電池出力は大幅に向上した。

パルスレーザー堆積法 (PLD) を用いたモデル膜電池実

験、第一原理・分子動力学計算 (DFT-MD) など一連の検証結果から、誘電体を介した高速電荷移動経路を図(b)のように推定した。例として放電時、溶媒和 Li イオンは優先的に誘電体表面に吸着し、そこで脱溶媒和する。脱溶媒和した単体 Li イオンは、誘電体表面を拡散し、誘電体-電解液-活物質の三相界面 (Triple Phase Interface, TPI) 近傍から活物質中にインターカレーションする。今後は、この高速電荷輸送現象を全固体電池などにも応用していきたい。

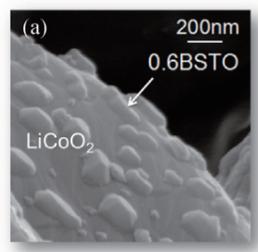


図 (a) BTO 系誘電体を担持させた正極活物質 LiCoO₂ の SEM 像

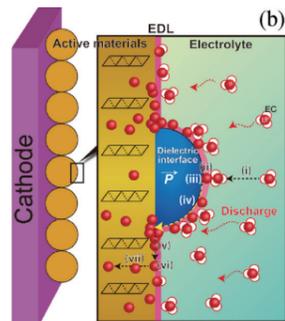


図 (b) 誘電体界面を介した高速電荷移動経路 (放電時)

研究業績部門：
透過型電子顕微鏡を用いた微細構造評価技術の高度化と機能性材料への展開

大阪公立大学 工学研究科 教授 森 茂生

透過型電子顕微鏡 (TEM) は、結晶固体中に存在する構造的微細構造 (誘電分域、双晶構造、欠陥構造等) や磁氣的微細構造 (磁区構造、磁壁構造等) をナノからマクロスケールで観察・評価・解析できる。しかしながら、TEM を用いて構造的微細構造を観察する際は、対物レンズが作る強磁場 (~2T) 中に観察試料が置かれるため、磁氣的微細構造を同一領域で観察することが困難である。そこで我々は、対物レンズの磁場をゼロにした状態で、構造的微細構造と磁氣的微細構造を同時観察できる電子光学系を構築した。図(a)に示すような電子光学レンズ系を構築することで、0.3m から 3000m にわたってカメラ長を制御しながら小角電子回折図形を得ることができるとともに、構造的微細構造と磁氣的微細構造を同時観察できる (図(b))。さらに、外部磁場を印可しながらローレンツ TEM 像観察と小角電子回折図形の取得も可能である。図(c)に FeGe における磁気スキルミオンの観察結果を示す。図中には磁気スキルミオンが 2 μm 以上に亘って存在しており、長距離秩序を有している。挿入図はこの領域から取得した小角電子回折図形である。観測されているスポットは周期的な磁気スキルミオンの磁気秩序

構造に由来したものであり、六回対称を有する 1 次反射だけでなく高次反射も観察されている。

本研究ではナノからマクロスケールにわたる階層的な構造的・磁氣的秩序構造に関する知見を得ることができる観察手法を開発した。本観察手法は磁性体のみならず強誘電体、合金、ポリマーやナノ粒子など様々な機能性材料の微細構造観察に適用できる。

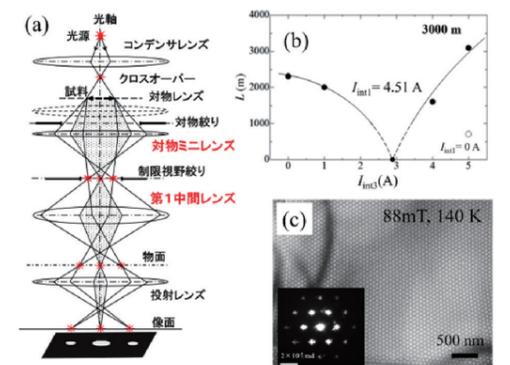
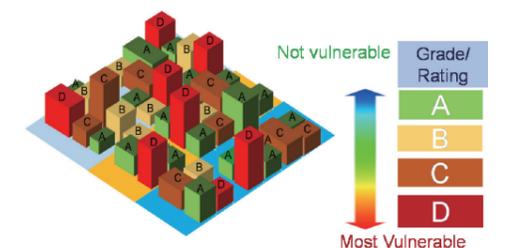


図 (a) 小角電子回折法の電子光学系 (b) カメラ長の電流値依存性 (中間レンズ I₂) (c) FeGe の磁気スキルミオン格子 (挿入図) 小角電子回折図形。

社会貢献部門：
開発途上国のレンガ壁を有する鉄筋コンクリート造建築物の耐震診断と改修工法の開発

東北大学 大学院工学研究科 都市・建築学専攻 教授 前田 匡樹

当該社会貢献活動では、バングラデシュをはじめとする開発途上国の地震に対して脆弱な建築物の耐震性を向上させ、地震災害を防止するために、既存建築物の耐震診断法、及び、耐震改修構法を開発するための一連の研究を行いました。わが国で開発され国内では適用されている建物の耐震診断法・改修設計法をそのまま他国で適用することはできず、現地の実状に合わせた適用範囲の検討や、修正・改良しました。特に、海外で広く用いられるレンガ壁の耐震性について、構造実験を実施して耐震診断の方法を提案し、現地で入手可能なフェローセメントによるレンガ壁の耐震補強工法も開発しました。また、膨大な建築ストックの耐震化の優先度を評価する簡易診断法として、Visual Rating 法を開発しました。一連の研究では、バングラデシュの大学や政府機関と共同研究をすすめ、留学生や若手技術者の人材育成にも貢献できました。



既存建物の耐震診断 Visual Rating 法の概念図



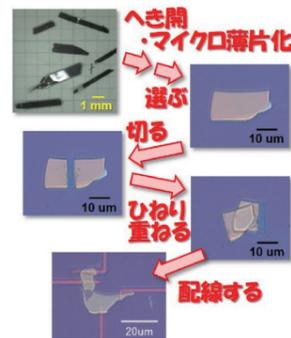
耐震診断ガイドライン 耐震改修ガイドライン

単結晶試料の新たな活躍の場

准教授 笹川 崇男

笹川研のキーワードの一つは「単結晶」です。物質固有の物性を結晶軸とも関連付けて精密評価するのに必要な素材として、測定毎に適した加工ができるよう大型化を目指した開発を行ってきました。ところが最近、単結晶を使った研究の方向性に变化と多様性が生まれつつあります。トポロジカル絶縁体の特殊表面電子状態の検出と制御 [Appl.Phys.Lett. (2021); J.Phys.Chem.Lett. (2021)]、超伝導における結晶非対称性由来の微小信号検出 [Nature Commun. (2022)]、強誘電体の極性スイッチと連動した光トポロジカル電流の検出 [Nano Lett. (2021)]、数原子層単結晶の層間量子化特性 (共鳴トンネル) の観測 [Appl.Phys.Lett. (2022)], 層数の偶奇と連動した非磁性トポロジカル半金属のスピン分裂電子構造の発見 [Scientific Report (2022), Phys.Rev.Reserch (2022)] など、van der Waars (vdW) 積層化合物の単結晶をへき開でマイクロ薄片化して使った研究で幾つもの進展がありました。

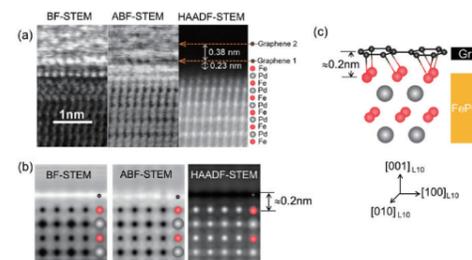
グラフェンで始まった単原子層 (2次元) の研究は、多種多様な vdW 積層化合物へと拡がり、“ひねり”などの自由度までを制御しながら複数層を自在に積み重ねて、自然界には存在しなかった量子物質・物性を創造できる科学技術へと飛躍しつつあります (笹川研でも vdW 積層デバイス作製の技術を磨いています: 図)。このような「2.5次元物質科学」に取り組む科研費・学術変革領域が 2021 年度から発足し、私のグループも計画班メンバーとして参画することになりました。これまで蓄積してきた単結晶試料を活用して、2.5次元の世界に3次元から迫っていきたいと思っています。



ファンデルワールス力による“つよく”・“しなやか”な新しい結合

助教 安井 伸太郎

年々増大する情報機器でのエネルギー問題を解決するためには、計算機に用いられている揮発性メモリを不揮発性磁気メモリ (MRAM) に代替していくことが重要となる。X nm 世代に向けた新たな材料の選択肢として高結晶磁気異方性を有する $L1_0$ 規則合金が注目されているが、 $L1_0$ 規則合金と MgO トンネル障壁には約 10% の大きな格子ミスフィット率があるため、界面構造が乱れて高品質な磁気トンネル接合 (MTJ) 素子を作製すること困難である。解決法として、我々は二次元物質の間に生じるファンデルワールス力に着目した。二次元物質はファンデルワールス力により金属と緩やかに結合するため、格子ミスフィットの影響を回避して、平滑な界面を形成する可能性が期待できる。 $L1_0$ -FePd エピタキシャル膜をマグネトロンスパッタ法により SiTiO_3 単結晶基板上に成膜し、その後、化学気相堆積法によりグラフェンを成長させることにより、グラフェン/ $L1_0$ -FePd を作製した。その結果、FePd とグラフェンの界面が平坦になっていることが確認され、ファンデルワールス力による結合は異種結晶界面のように大きな格子ミスフィットが存在しているにもかかわらず界面構造を乱さないことがわかった。本研究より今後の MRAM において記録情報の高い安定性が期待できる結果となった。



(a) グラフェン / FePd を走査型透過電子顕微鏡 (BF、ABF および HAADF-STEM 像) により軽元素であるカーボンと重元素である Fe と Pd を同時に観察した。(b) 第一原理計算から最もエネルギー的に安定な原子位置を基にして STEM 像をシミュレーターにより再現した。(c) 第一原理計算から予測された FePd とグラフェンのカーボンとの原子位置関係の概念図である。

トピックス

2022 年度「先端無機材料共同研究拠点成果報告会」

2022 年度「先端無機材料共同研究拠点成果報告会」が行われ、3名の研究代表者により共同利用研究における成果が発表されました。(2022年7月20日)

発表者	発表題目
近畿大学 建築学部 建築学科 講師 犬伏 徹志	積層ゴムの繰返し変形による特性変化とハードニングを考慮した免震建物応答性
兵庫県立大学 大学院理学研究科 教授 和達 大樹	X線とレーザーの組み合わせによる遷移金属酸化物薄膜のスピンダイナミクス観測
東京都立大学 大学院都市環境科学研究所 教授 梶原 浩一	シリカ-希土類リン酸塩透明結晶化ガラスの無濃度消光緑色・紫外発光

開催予告「研究院公開 2022」

科学技術創成研究院の最新の研究成果を広く紹介するため、10月28日(金)に「研究院公開 2022」が開催されます。事前申込や研究紹介へのアクセス方法など、詳しくは IIR のホームページをご確認ください。

開催日時: 2022年10月28日(金)

研究院公開ホームページ: www.iir.titech.ac.jp/openlab/

国際会議・セミナー等

開催日	開催名	開催場所	対応教員・主催等
2022/5/14	第 150 回工学地質学・地質工学談話会	オンライン開催	主催: 東京工業大学 地質工学研究グループ 共催: フロンティア材料研究所
2022/5/26-28	12th International Symposium on Organic Molecular Electronics (ISOME2022)	すずかけ台キャンパス/ Zoom ウェビナー	主催: 電子情報通信学会エレクトロニクスソサイエティ 有機エレクトロニクス研究専門委員会 共催: 電子情報通信学会エレクトロニクスソサイエティ、公益財団法人大幸財団、公益財団法人村田学術振興財団 協賛: 一般社団法人 電気学会、公益社団法人 応用物理学会、フロンティア材料研究所
2022/6/27	超音波深傷講習会	すずかけ台キャンパス	主催: フロンティア材料研究所 共催: 日本鉄鋼連盟関東地区ネットワーク
2022/7/20	先端無機材料共同研究拠点成果報告会	オンライン開催	フロンティア材料研究所
2022/7/26	東工大 物質・情報卓越教育院 [第 3 回最先端研究セミナー] 物質と情報で切り拓くサステナブルな未来	オンライン開催	主催: 東京工業大学 物質・情報卓越教育院 共催: フロンティア材料研究所
2022/8/27	第 151 回工学地質学・地質工学談話会	オンライン開催	主催: 東京工業大学 地質工学研究グループ 共催: フロンティア材料研究所
2022/9/30	アンボンドプレストレスト コンクリート構造部材の曲げ挙動に関する研究委員会報告会	オンライン開催	主催: 公益社団法人 日本コンクリート工学会 後援: (予定) 土木学会、日本建築学会、プレストレストコンクリート工学会、セメント協会、日本建設業連合会、全国生コンクリート工業組合連合会、フロンティア材料研究所

人事異動 (2022 年 10 月~)

異動日	氏名	区分	新所属	旧所属
2022 年 10 月 1 日	新田 亮介	採用	融合機能応用領域 助教	東京工業大学 JSPS 特別研究員