

# 材料デザイン学 第12回

## 環境適合性 / 環境にやさしい材料

岸田 逸平

2015年10月6日

### 目次

1	工業と公害	2
2	鉛フリーはんだ	3
2.1	鉛	3
2.2	はんだに求められる性質	4
2.3	濡れ性	5
2.4	機械的特性	5
2.5	価格・コスト	6
3	希少元素	7
3.1	レアメタル	7
3.2	レアアース	7
3.3	用途	8
3.4	資源の政治的リスク	8
3.5	研究・開発の方向性	9
4	まとめ	9
5	小レポート	9
5.1	冬休みの宿題	9
5.2	前回の講評	9
5.3	今回の課題	10

## 1 工業と公害

諸君らは科学者・技術者として社会に貢献する人材となるべきだが、作り出した物が社会に悪影響を与えることがあってはいけない。工学に携わる者としては、たとえばリコールを要求されるような危険な製品や、環境汚染に繋がる製品を作らないように注意を払うべきである。このようなことになれば、何万人以上もの多数の人が不幸になり得て、多額の金銭と信用を失うことになる。諸君らの多くは会社勤めになるだろうが、会社は利益を得るために人材を雇用しているのにその人材が利益ではなく損失を出すようでは何のために雇用しているのかわからなくなる。さらに、会社の存続も危うくなるかもしれないし、社内での立場も悪くなるだろう。

公害などの環境汚染への対策を考える。有害物質には様々なものがあるが、無機化学の分野では毒性を持ちうる元素を含まない形で材料を構成するというアプローチが取られることが多い。有害な元素をそもそも含んでいなければ、元素による汚染も生じる筈がないという理屈だ。水俣病は \_\_\_\_\_ を、イタイイタイ病は \_\_\_\_\_ を原因物質とするが、この原因物質がなければそもそも病を生じない。

元素の周期表 参考までに、元素の周期表の簡易図を Fig. 1 に示す。なお、どんな物質でも、絶対に無害であったり、どんなに微量であっても有害である物質などは存在しない。

「あらゆるものは毒であり、毒無きものなど存在しない。あるものを無毒とするのは、その服用量のみによってなのだ。」パラケルスス (Paracelsus, 15 ~ 16 世紀ごろの医者、錬金術師)

人体に影響を与える濃度よりも低濃度であれば良いという話でもない。e.g., 生物濃縮 (§2.1)。

余談: DHMO 毒性というものについて冷静な視点が必要という話題として、DHMO を取り上げよう。

- DHMO( Dihydrogen Monoxide) とは、水酸と呼ばれ、酸性雨の主成分である。
- 温室効果を引き起こす。
- 重篤なやけどの原因となりうる。
- 地形の侵食を引き起こす。
- 多くの材料の腐食を進行させ、さび付かせる。
- 電気事故の原因となり、自動車のブレーキの効果を低下させる。
- 末期がん患者の悪性腫瘍から検出される。

その危険性に反して、DHMO は頻繁に用いられている。

- 工業用の溶媒、冷却材として用いられる。
- 原子力発電所で用いられる。

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	---8---	1B	2B	3B	4B	5B	6B	7B	0			
1	H																He	
2	Li	Be									B	C	N	O	F	Ne		
3	Na	Mg									Al	Si	P	S	Cl	Ar		
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
6	Cs	Ba	Ln	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
7	Fr	Ra	Act.															
			Ln	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
			Act.	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

図1 (fig20121018a) 元素周期表 簡易図。

- 発泡スチロールの製造に用いられる。
- 防火剤として用いられる。
- 各種の残酷な動物実験に用いられる。
- 防虫剤の散布に用いられる。洗浄した後も産物は DHMO による汚染状態のままである。
- 各種のジャンクフードや、その他の食品に添加されている。

この物質は法で規制すべきか。

(cf. <http://ja.wikipedia.org/wiki/DHMO> )

## 2 鉛フリーはんだ

### 2.1 鉛

鉛は古代ローマの時代から使われてきた材料である。鉛を使った製品をリストアップしてみよう。

- 釣具の \_\_\_\_\_
- 猟銃の \_\_\_\_\_
- \_\_\_\_\_ : 自動車用 12V バッテリー。
- \_\_\_\_\_ : 電子基板の導電接着。
- \_\_\_\_\_ : 意図的に機械的特性を低下させて機械工作の作業性向上を図った

銅。<sup>\*1</sup>

- 鉛ガラス: 重元素を入れると \_\_\_\_\_ が上がり、光がよく煌めくようになる。
- \_\_\_\_\_ : 絵の具、ペンキ。

酸化物は白色の顔料。鉛白 ( White Lead ) と呼ばれ、油彩用顔料としても使われる。昔は白ペンキに使われていた。甘味がするため、子供がペンキをはがして舐めて鉛中毒になったという事例もあったようだ。ワインがまるやかになると言って古代ローマでは鉛製のコップで飲んでいたらしく、鉛中毒患者が多かったという。これらは鉛に急性の毒性がないために却って被害が大きくなった事例と言える。

鉛には生物に対する蓄積性が指摘されている。釣具の錘、猟銃の散弾などに使われている鉛の成分が \_\_\_\_\_ を経て、水鳥に鉛中毒の被害を与えたりしている。このようなことから工業製品に鉛をできるだけ使わないようにする気運が高まっている。

## 2.2 はんだに求められる性質

電子基板の導電接合にははんだが使われる。従来使われてきたはんだは \_\_\_\_\_ と \_\_\_\_\_ の合金。「工業製品に鉛をできるだけ使わないようにする気運」を受けて、鉛を含まない鉛フリーはんだの開発が進められている。この開発を進めるためにはまず はんだ に要求される性質を把握しなければならない。

はんだに要求される特性:

- \_\_\_\_\_
- \_\_\_\_\_
- 基板の金属配線に対する \_\_\_\_\_ 。リード線は Sn 被覆 Cu。
- \_\_\_\_\_
- \_\_\_\_\_

融点に関しては Sn, Bi, Ag, Cu, In などの合金でクリアできるものが少なくない。代表的なものが以下である。

- Sn-Ag-Cu 系
- Sn-Zn-Bi 系
- Sn-Cu-系
- Sn-Ag-In-Bi 系

---

<sup>\*1</sup> 設計製作実習でも、銅より真鍮の方が加工し易いというのは実感として経験しているだろう。

- Sn-Zn-Al 系
- Sn-Bi-Ag 系

しかしこれらの候補についても、融点以外の特性については鉛はんだの性能に劣るものが多い。

## 2.3 濡れ性

液体が物体に対して広がる性質。濡れ性の評価の模式図を Fig. 2 に示す。



図 2 (fig20111020a) 濡れ性の評価。(a) 濡れ性が低い。水の場合、撥水性、疎水性。(b) 濡れ性が高い。水の場合、親水性。

- \_\_\_\_\_ : 極めて濡れ性が低い場合。車のフロントガラス。撥水性ワックス。
- \_\_\_\_\_ : 極めて濡れ性が高い場合。車のサイドミラー。濡れたままで機能を果たす鏡。

はんだ付けは金属の導電接着であるため、はんだは配線材料に対する濡れ性が良好である必要がある。濡れ性が悪ければ溶融はんだが基板上で玉になってしまい、接着しない。含鉛はんだは Cu に対する濡れ性が十分にあったが、鉛フリーはんだは含鉛はんだの性能に劣ることが多い。

### 濡れ性の改善案

- 単体金属で Cu に対する濡れ性の良い金属を使う。
- Cu 配線の改良。
- フラックスの改良。
- Cu と溶融しやすい金属を使う。
- 界面エネルギー・表面エネルギーの評価。理論からの開発指針。

## 2.4 機械的特性

- 振動・熱応力によって機械的な歪み・応力を受ける。
- 基板からの剥離
- クラック

### 機械的特性の改善案

- 単体として機械的特性に優れる材料の選択 ( ? )
- 金属間化合物の利用
- 固溶体の利用

金属間化合物・固溶体については、明瞭な指針がほとんどない。というのも金属間化合物・固溶体の各々で機械的特性が異なるからだ。これらを作成して機械的特性の値や機構を微視的に観察して挙動を研究し、そこから得られた知見を次の材料開発に繋げていくというプロセスが基本である。

## 2.5 価格・コスト

- はんだ自体の価格は使用する元素とその比率でほぼ決定される。
- 融点が高ければ、部品に熱がダメージを与えうる。このダメージを抑制するプロセスを加えるか、製品の歩留まり悪化を許容するか。いずれにせよコストとして評価される。

### 価格・コストの改善案

- 試みる元素・組成について綿密にシミュレートする。

例題 各金属の価格が Table 1 のようであったとする。(価格の数値は現実の値を参考にしてはいるが、正確な値ではない。) 以下の合金の 1 kg あたりの価格を算出せよ。

- 37%Pb - 63%Sn(共晶はんだ)
- 96.5%Sn - 3.0%Ag - 0.5%Cu (鉛フリーはんだの候補の一つ)

表 1 (table20111020a)

元素	価格 [円/kg]
Pb	200
Cu	700
Sn	2000
Bi	5000
In	40000
Ag	100000
Au	4000000

### 3 希少元素

#### 3.1 レアメタル

産業界での流通量・使用量が少なく、希少な金属元素。定義・範囲はやや曖昧。「産業の

\_\_\_\_\_」<sup>1)</sup>

#### 3.2 レアアース

レアアースとは、希土類元素のこと。周期表で \_\_\_\_\_ の列になる。(Table 2) レアアースは全て希少な金属元素であるため、レアメタルに含まれる。なお、価格は数万円/kg のオーダー。需要や政治的要因によって数倍/数分の一 程度の変動はザラにある。

表 2 (table20140108)

原子番号	元素記号	名称
21	Sc	スカンジウム
39	Y	イットリウム
57	La	ランタン
58	Ce	セリウム
59	Pr	プラセオジウム
60	Nd	ネオウジウム
61	Pm	プロメチウム
62	Sm	サマリウム
63	Eu	ユウロピウム
64	Gd	ガドリニウム
65	Tb	テルビウム
66	Dy	ジスプロシウム
67	Ho	ホルミウム
68	Er	エルビウム
69	Tm	ツリウム
70	Yb	イッテルビウム
71	Lu	ルテチウム

### 3.3 用途

- ガスセンサー (酸素イオン伝導体, YSZ = \_\_\_\_\_ 安定化ジルコニア)
- 蓄電池 (e.g.,  $\text{LiCoO}_2$ , リチウムイオン電池正極材料。Co はレアメタルだが、レアアースではない。)
- 水素吸蔵合金 (e.g.,  $\text{LaNi}_5$ ) \*<sup>2</sup>
- 強力な希土類磁石 ( \_\_\_\_\_ 磁石、サマリウム磁石)
- レーザー: YAG レーザー。Y, Nd, Er, Tl, Ho。
- 発光ダイオードの蛍光体 (e.g, YAG: Yttrium Aluminum Garnet,  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ) \*<sup>3</sup>
- 光学ガラス研磨材:  $\text{CeO}_2$

### 3.4 資源の政治的リスク

鉱石の産出地域が限定されるため、その国の政策、経済情勢、政情不安などによって入手が困難になる可能性がある。

中国によるレアアース輸出規制 2010 年秋頃、中国が日本へのレアアース輸出に制限を加えた。「産業の \_\_\_\_\_ 」と言われるレアメタルの入手が困難になり、日本の産業は打撃を受けたが、同時に脱レアアース技術の革新が進められた。

- (ハイブリッド車用) ジスプロシウム フリー強力磁石。\*<sup>4</sup>
- 光学用ガラスレンズ研磨材でセリウム使用量を半減、不使用化。
- リサイクル技術の改善。 \_\_\_\_\_ ( 人間活動によって都市に希少元素が集積することを喩えて言う言葉。 )

その結果、資源の政治的リスクと言えない程度に産業における重要性が低下した。勿論、勝手にデバイスの性能が上がるわけではなく、これらは技術者の努力の成果である。

日本など各国は、レアアースの使用量を減らす技術や代替品の開発を進めている。新金属協会によると、日本でのレアアースの需要は、2007年の約3万2000トンから12年には約1万4000トンまで減少。価格はピークだった11年の10分の1近くまで下落した。(2013年10月26日08時36分 読売新聞 Web 版)

\*<sup>2</sup> 水素自動車のタンクとして期待。ガスタンクより高密度。

\*<sup>3</sup> バンドギャップの波長しか出せない LED から混色を出すために使用。e.g, 白色 LED。

\*<sup>4</sup>  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 。加熱すると熱減磁を生じやすい。ジスプロシウムを添加すると、保磁力が向上する。1%のジスプロシウムの添加で熱減磁が15%改善するといわれている。ネオジム磁石の結晶粒径を小さくすることにより改善。



『中国、レアアース輸出枠撤廃...WTO報告に対応』【北京 = 栗原守】中国政府が、レアアース（希土類）の輸出枠を撤廃したことが、商務省の輸出関連書類でわかった。世界貿易機関（WTO）の紛争処理上級委員会が2014年8月、中国のレアアース輸出規制が、WTO協定に違反するとの報告を発表しており、それに対応したとみられる。日本企業は、調達先の多様化や代替品の開発などで、中国産レアアースへの依存度を下げよう取り組んできた。このため、中国が輸出枠を撤廃しても、日本企業がただちに中国からの調達量を増やすかどうかは不透明だ。中国は天然資源保護を理由に輸出枠を設定したが、日米欧から自国産業を優遇しているとして12年、WTOに提訴され、敗訴した。今後、中国は輸出税の是正措置にも踏み切る可能性がある。（2015年01月05日20時20分 読売新聞 Web版）

### 3.5 研究・開発の方向性

- 代替材料の開発
- リサイクル技術

環境汚染とは異なるが、特定の元素を忌避するモチベーションは類似のものと言える。

## 4 まとめ

- はんだに要求される特性はどのようなものか？
- はんだにどのような改善が要求されているか？
- はんだの価格のように、開発する前から高精度に見積りができる要素がある。
- レアアースやレアメタルに特有の問題点は何か？

## 5 小レポート

### 5.1 冬休みの宿題

1/8 19:40 時点で 8 人提出。1/9 15:00 提出締切だが、どうするか？

### 5.2 前回の講評

1.97 eV, 2.34 eV, 2.82 eV 程度の値になるはず。有効数字は 3 桁。

LED は 2~3 V 程度の電圧で光る。発光にかかる電子 1 個がそれだけの電圧を上下するときのエネルギー差である。 $10^{15}$  eV とか  $10^{-15}$  eV とか桁の違う値になっている物は、それだけでどこかおかしいことが分かる。計算結果の桁の確認にこのような「常識的」な判断は有効だ。

また、J 単位より eV 単位の方が便利というのも理解できよう。

### 5.3 今回の課題

現行のリチウムイオン電池の正極材料  $\text{LiCoO}_2$  に使われている元素 Co はレアメタルの一つであり、これだけで価格の 7 割を占めると言われている。

より低コストなリチウムイオン電池を開発するための指針について考察せよ。研究・開発において行うことを列挙し、その優先順位も説明せよ。