

## 第3回日本金属学会フロンティア研究助成報告(1)

日本金属学会フロンティア研究助成は、教育・研究機関での金属及びその関連材料分野の学術研究及び技術研究の発展や若手研究者の育成や奨励を主な目的として2020年度に設立されました。第3回フロンティア研究助成受給テーマ10件の研究期間終了に伴い、その成果をまてりあで報告します。

### 「拡散-変位型変態を利用したチタン系 高温形状記憶合金の創出」

1. 研究期間：2022年8月～2024年3月(2年間)

#### 2. 研究の概要

本研究の目的は、600°C以上の高温で形状回復現象を示すチタン系高温形状記憶合金の創出である。形状記憶合金に関して数多くの研究開発が行われており、既に様々な用途で利用されている。しかし100°C以上の高温で動作する高温形状記憶合金は実用化されておらず、現在世界中で競争的に研究開発が行われている。研究代表者は従来のマルテンサイト変態ではなく、拡散-変位型相変態を用いた高温形状記憶効果の着想を得た。本研究ではこの現象の実証と理解の深化・発展を目標とし、熱機械試験と内部組織観察から形状回復現象の基礎的知見を確立することとした。本研究は準安定 $\beta$ 型チタン合金における以下の拡散-変位型相変態を利用する： $\beta$ 相 $\rightarrow$ 等温 $\alpha''$ 相 $\rightarrow$  $\alpha+\beta$ 相 $\rightarrow$  $\beta$ 相。チタン合金の $\alpha-\beta$ 相変態において報告されている「格子点位置の保存」現象に加え、上述した相変態過程において最初の $\beta$ 相バリアントに戻るための強力なバリアント選択を導入することで形状回復現象が現れると考えられる。従来のマルテンサイト変態に依らない現象であるため、形状回復動作を劣化させる析出物の形成は起こらず、貴金属の添加も不要となるはずである。本研究の遂行により、新たな原理に基づく形状記憶材料の創出を目指す。

#### 3. 研究実施の概要(実施状況・研究成果等)

拡散変態であっても変位型変態の特徴を有し、相変態によって試料表面に起伏が生じる現象はチタン合金をはじめ、いくつかの合金で報告されている。この現象は拡散変態によって原子種が変わってもそれらが占める格子点位置が保存されるために生じるものと理解されてきた<sup>(1)(2)</sup>。研究代表者は準安定 $\beta$ 型のTi-Mo系合金において、室温の $\beta$ 相から試料を加熱した際に等温 $\alpha''$ 相を経由して $\alpha+\beta$ 相に拡散変態したときに表面起伏が生成し、さらに高温で再び $\beta$ 相へと逆変態することでそれらの起伏がほとんど消滅することを見出した<sup>(3)(4)</sup>。この結果は一連の拡散変態においても格子点位置が保存されており、表面起伏を生み出した格子歪み(変態歪み)は回復可能であることを意味している。以上より、研究代表者は拡散変態による形状回復現象の着想を得た。表面起伏が発生した部分では特定のバリアントが形成しており、それがさらに高温で再び元の $\beta$ 相に変態することで表面起伏が消滅したと考えられる。上述の実験は外力を加えずに行ったため、複数存在するバリアントが全て生成し、試料の外形変化

は起こらなかった。しかし、試料全体にわたって単一のバリアントに揃えることが出来れば、格子歪みを試料の外形変化として取り出すことが可能となるはずである。この機構はマルテンサイト変態による通常の形状記憶合金におけるバリアント再配列と同じものである。一方、さらに高温に加熱して $\beta$ 単相へと変態する際に、初期の $\beta$ 相と同じ結晶方位のバリアントを選択することができれば、形状回復が生じると考えられる。外力を負荷せずに行った上記の予備実験では表面起伏が消滅したことから、このバリアント選択は可能であると考えられる。

以上の着想をもとに、まずは上述のTi-Mo系合金を用いて等温 $\alpha''$ 相において外力を加え、バリアント再配列による試料形状の変化が現れ得るかを調べた。Arアーカ溶解法で合金インゴットを作製し、均質化熱処理を施してから放電加工機で試験片を切り出した。その後、溶体化処理を施して $\beta$ 相単相とした後に、等温 $\alpha''$ 相が生成する400°Cにて歪み量約3%まで圧縮試験を行った。その後、試料を室温まで冷却し、表面研磨を施したのちに内部組織をX線正極点図(XRD-PF)測定及び電子後方散乱回折(EBSD)測定により観察した。その結果、各々の結晶粒において特定のバリアントの等温 $\alpha''$ 相が生成していることがわかった。このバリアントを詳細に解析したところ、試料の圧縮方向に $a$ 軸が配向するバリアントであった。等温 $\alpha''$ 相はマルテンサイト変態で生じる $\alpha$ 相と同様に、 $\beta$ 相に対して格子対応関係を持つ<sup>(3)</sup>。生成したバリアントは $\beta$ 相に対して圧縮歪みを生成するものであり、優先バリアントであることがわかった。この試料を更に加熱し、等温 $\alpha''$ 相を直接 $\alpha+\beta$ 相へと分解させたところ、試料形状に大きな変化は現れなかった。室温に冷却後、各種内部組織観察を行ったところ、分解して生成した $\beta$ 相は初期の $\beta$ 相(溶体化後に観察された $\beta$ 相)と同じ結晶方位のバリアントであり、 $\alpha$ 相は等温 $\alpha''$ 相の対応関係を引き継いだバリアントであることがわかった。更に加熱を続けると、 $\alpha+\beta$ 二相における $\beta$ 相分率が増加し、 $\beta$ -transusを超えると $\beta$ 単相となった。この際に、試料に残存していた圧縮歪み(400°Cにて導入されたもの)が完全に回復し、溶体化直後の試料形状に戻った。 $\beta$ 相の結晶方位を観察したところ、溶体化後の $\beta$ 相とほぼ同じ結晶方位のバリアントになっていた。以上のように、形状回復が生じた際の相変態は $\alpha+\beta$ の二相から $\beta$ 単相へと変化する温度域に対応する。これは長距離原子拡散による明確な組成変動を伴う拡散変態であり、研究代表者が想定した通りの新たなメカニズムによる形状記憶効果であると推測される。

前述のように、拡散変態であっても形状回復現象が起こるためにには第一に格子点位置の保存が必要である。これによっ

て、拡散変態における結晶格子の変化(すなわち変態歪み)を試料の形状変化として取り出すことが可能となる。第二に、形状が回復するために初期の $\beta$ 相と同じ結晶方位を持つバリエントを選択して拡散変態が進行する必要がある。当然ながら、このバリエント選択に失敗するとたとえ格子点位置の保存により変態歪みが発生したとしても元の試料形状には戻り得ない。これまでの報告から、チタン合金をはじめ、様々な合金系における拡散変態では格子点位置の保存が機能していることが指摘されている<sup>(1)(2)</sup>。本研究のチタン合金においても明瞭な表面起伏が観察されたことから、この格子点位置の保存は働いていることがわかる。一方、チタン合金の $\alpha/\beta$ 変態において上述したように強いバリエント選択が発生することは報告がない。本研究のチタン合金における $\alpha+\beta$ 組織を透過電子顕微鏡で詳細に観察したところ、厚さ10 nm程度の極めて微細なラメラ組織が観察された。このラメラ組織を構成する $\alpha$ 相と $\beta$ 相の間には相分解前に存在していた単一の等温 $\alpha''$ 相バリエントを介したBurgersの方位関係が存在していた。すなわち、HCPの $\alpha$ 相およびBCCの $\beta$ 相はそれらの中間的な結晶構造を有するorthorhombicの等温 $\alpha''$ 相から分解したために、この等温 $\alpha''$ 相を経由して生成可能な $\alpha/\beta$ バリエントペアのみが形成したと考えられる。これによって本研究のチタン合金においては $\alpha-\beta$ 相間に強固なバリエント選択が生じ、拡散変態であっても形状回復が生じたものと考えられる。

#### 参考文献

- (1) J. M. Howe: Metall. Trans. A, **25A** (1994), 1917–1922.
- (2) T. Furuhara, T. Ogawa and T. Maki: Scr. Mater., **34** (1996) 381–386.
- (3) M. Tahara, K. Hasunuma, R. Ibaki, T. Inamura and H. Hosoda: Adv. Eng. Mater., **21** (2019) 1900416.
- (4) M. Tahara, K. Hasunuma and H. Hosoda: J. Alloys Compd., **868** (2021) 159237.

#### 4. 成果の発表

- (1) 江頭亨侍, 安藤一斗, 野平直希, 邱, 海瀬晃, 田原正樹, 細田秀樹: Ti-Mo-Sn-Al合金における $\alpha-\beta$ 変態を利用した形状回復現象と二方向自発変形, 日本金属学会2023年秋期講演大会, 2023年9月19日.
- (2) 江頭亨侍, 安藤一斗, 野平直希, 邱, 海瀬晃, 田原正樹, 細田秀樹: 準安定 $\beta$ -Ti合金における $\alpha-\beta$ 変態を利用した自発的形状変化, 日本金属学会関東支部第20回ヤングメタラジスト研究交流会, 2023年11月8日.
- (3) M. Tahara, K. Ando, N. Nohira, W. T. Chiu, A. Umise and H. Hosoda: Shape recovery phenomenon by diffusional-displacive phase transformation in metastable  $\beta$ -Ti alloy, The 15th World Conference on Titanium, 15 June, 2023.
- (4) 武尾遼, 江頭亨侍, 野平直希, 邱, 田原正樹, 細田秀樹: Ti-Mo系合金の $\alpha-\beta$ 変態による形状回復現象に及ぼす熱サイクルの影響, 日本金属学会2024年秋期講演大会, 2024年9月18日.

#### 5. 本研究終了後の計画等

本研究は現在、JST さきがけにて継続中である。長距離

拡散を伴う変態でありながら明瞭に形状回復現象が現れるところから、今後さらなる研究開発と応用が期待される。本研究ではチタン合金を用いて実験を行ったが、本現象の動作機構を一般化し、今後は他の合金でも同様の現象が得られないかを検証する計画である。

#### 6. 研究代表者: 田原正樹

(東京科学大学総合研究院 准教授)

#### 7. 共同研究者:

安藤一斗, 江頭亨侍, 武尾遼(東京科学大学)

### 「P/N接合自己形成型相変化カルコゲナイトを用いたセレクタ層フリーPCRAMの創成」

#### 1. 研究期間: 2022年4月～2024年3月(2年間)

#### 2. 研究の概要

次世代不揮発性メモリ(NVM)として相変化メモリ(PCRAM)が注目されている。PCRAMのメモリ層にはアモルファス/結晶間の可逆的な相変化を示すGe-Sb-Te化合物(GST)が実用されているが、耐熱性に乏しい、且つ消費電力が大きいなどの問題点が残している。また、PCRAMには大容量化のためにクロスポイント構造が採用されているが、クロストーク電流を防ぐために、メモリ層と同時に、ダイオード整流特性を示す選択素子(セレクタ層)が必要である。現在量産されているセレクタ層にはオボニックスイッチ(OTS)材料(材料自身が整流性を示す)が用いられているが、中間電極層やカーボン緩衝層を必要とし、その複雑な素子構造が更なる高集積化の妨げとなっている。OTSは閾値電圧(Vth)を越える電圧印加によりON/OFF状態の高速な切り替えが可能であるが、それ自身がアモルファス相であるため、耐熱性に乏しく熱擾乱の影響を受けやすい。その点においても更なる微細化が困難となっている。申請者は、次世代超高集積・超大容量PCRAMの実現に向け、上記した既存PCRAMが抱える課題に対して、新相変化材料(PCM):NbTe<sub>4</sub>を提案する。NbTe<sub>4</sub>はGSTと異なり、高抵抗なP型結晶相が、ジュール加熱により低抵抗なアモルファス相に変化すると同時にN型伝導へと変化する。即ち、結晶/アモルファス相の界面においてPNダイオードを自己形成できるため、セレクタ層フリーな革新的微細構造の実現が期待される。本研究では、メモリ層自身がセレクタ機能を併せ持つ、新しい概念に基づくメモリデバイス構造を提案し、大容量・低消費電力PCRAM素子の実現を目指す。

#### 3. 研究実施の概要(実施状況・研究成果等)

令和4年度にNbTe<sub>4</sub>メモリ動作や、アモルファスと結晶相の相変化に伴う界面物性調査を行った。先行研究でアニーリング温度に応じてNbTe<sub>4</sub>薄膜の半導体特性を測定した。導電タイプN-P変化の開始点は、結晶化温度付近である270～272°Cのアニーリング温度内で確認された(図1A)。一般に、GeTeやGSTのような従来の相変化材料(PCM)では、アモルファス相におけるvalence-alternation pairs(VAPs)として知られる欠陥状態がP型伝導に寄与し、N型伝導、すなわちキャリアタイプ反転(CTR)を得ることは非

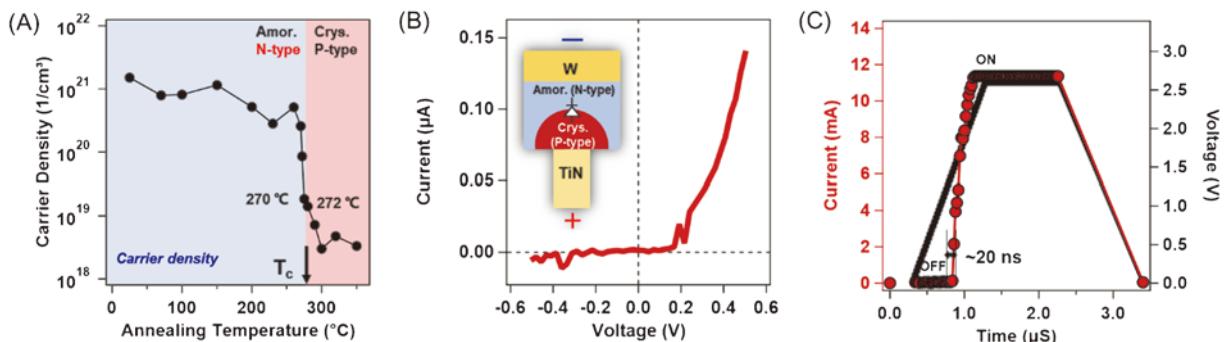


図1 (A) キャリア密度と温度の関係, (B) セット状態におけるNbTe<sub>4</sub>メモリセルの直流電流-電圧(I-V)特性, (C) パルスI-V特性。(オンラインカラー)

常に困難である[1, 2]アモルファスNbTe<sub>4</sub>における独自のN型キャリアは、膜内に金属的なNbナノクラスターの自由電子によってもたらされることが放射光実験と第一原理計算実測できた(研究成果:筆頭、責任著者論文Advanced Materials 35.39 (2023): 2303646). 申請書に記載通り、このP-N接合の非線形電子特性は、特にメモリセルの三次元クロスポイント構造において、PCRAMデバイスのセレクタとして機能し、その利点をもたらす可能性がある[3, 4]. Hughesらは、イオン注入によってN型アモルファスPCMを開発することに成功している。一方で、今回の研究におけるNbTe<sub>4</sub>は、相変化のみで同一のPCM内で固有のCTR挙動を示すことが確認されている。メモリデバイスにおいて、相変化はメモリ層の一部の体積でのみ発生することがよく知られている。このN型アモルファスマトリックスと相変化させたP型結晶NbTe<sub>4</sub>の界面を利用してすることで、追加のセレクタなしで自己選択型メモリデバイスの実現が期待される。そこで、アモルファスマトリックスの一部を結晶化するために電圧パルス(50 ns, 1 V)を印加し、セット(一部結晶)状態でI-V特性を測定したメモリデバイスを図1Bに示している。図1Bに明確に示されているように、アモルファス/結晶NbTe<sub>4</sub>界面においてP-N接合が形成され、整流的なI-V挙動が確認されている。その選択性(非線形形I-VのON/OFF比)は約10<sup>2</sup>と測定されており、よく知られているオボニック閾値スイッチング(OTS)セレクタ材料と匹敵する[5]。このP-N接合ベースのセレクタのスイッチング速度は、パルスI-V特性によりメモリのスイッチング速度に匹敵する20 nsと確認された(図1C)。したがって、NbTe<sub>4</sub>PCMは、セレクタを必要としない高度にスケーラブルなPCRAMデバイスのための新たな戦略を提供している。

統いて、上述のユニークなN型導電タイプを解明するため、令和5年度にアモルファスNbTe<sub>4</sub>の伝導メカニズムを系統的に調査し、顕著な温度依存性が明らかになった。300 K以下ではホッピング伝導が全体の伝導を支配し、約80 KでMott-VRHからES-VRHへの明確な転移が観測された。室温(300 K)以上では、熱励起されたバンド伝導(BC)が顕著となる。キャリア伝導の活性化エネルギーは0.15 eVであり、価電子帯端(VBM)はフェルミ準位の0.02 eV下に位置しており、価電子帯近傍にテール状態が存在することを示している。アモルファスNbTe<sub>4</sub>の光吸収係数から算出さ

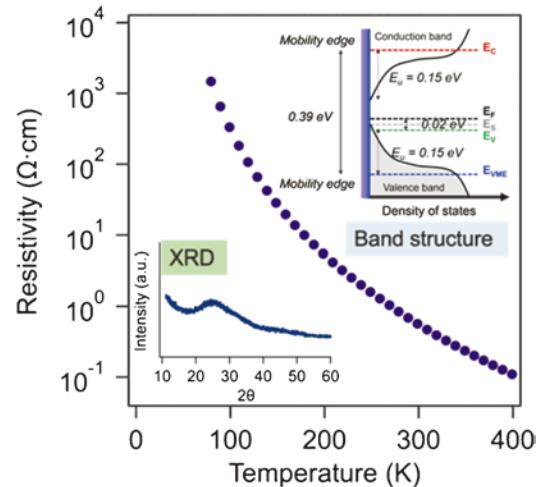


図2 アモルファスNbTe<sub>4</sub>の抵抗率-温度依存性。(オンラインカラー)

れたテールエネルギー、すなわち移動度エネルギーは0.15 eVであり、これは活性化エネルギーと一致する。この顕著なテール状態の存在は、フェルミ準位がバンドギャップの中央付近にピン止めされている可能性を示唆している。このピン止め効果が、ホール測定において観測されたN型キャリア挙動やホール符号異常の発生に寄与している(図2)。

アモルファスNbTe<sub>4</sub>の伝導メカニズムを詳細に探ることで、その電子的特性に対する理解が深まり、電子デバイスへの応用に向けた新たな洞察が得られる。(研究成果:筆頭、責任著者論文Materials Transactions 65, 9(2024), 1061-1066)

#### 参考文献

- 1) A. V. Kolobov, Journal of Non-Crystalline Solids 198-200, 728 (1996).
- 2) M. A. Hughes, Y. Fedorenko, B. Gholipour, J. Yao, T. H. Lee, R. M. Gwilliam, K. P. Homewood, S. Hinder, D. W. Hewak, S. R. Elliott, and R. J. Curry, Nature Communications 5, (2014).
- 3) B. H. Mun, B. K. You, S. R. Yang, H. G. Yoo, J. M. Kim, W. I. Park, Y. Yin, M. Byun, Y. S. Jung, and K. J. Lee, ACS Nano 9, 4120 (2015).
- 4) Y. Shuang, S. Hatayama, J. An, J. Hong, D. Ando, Y. Song, and Y. Sutou, Scientific Reports 9, 20209 (2019).

- (5) A. Velea, K. Opsomer, W. Devulder, J. Dumortier, J. Fan, C. Detavernier, M. Jurczak, and B. Govoreanu, *Scientific Reports* 2017 7:1 7, 1 (2017).

#### 4. 成果の発表

##### 大会発表

- (1) 双 逸, 接触抵抗変化メモリの開発, 日本金属学会 2022秋期第171回講演大会, 福岡, 2022.9.23  
 (2) 双 逸, 酸素ドーパントによる CrN 薄膜の P-N 変換とその熱電材料への応用, 日本金属学会2022春期第172回講演大会, 2023.3.8

##### Materials Transactions 投稿

- (3) Yi Shuang et al, Conduction Mechanism in Amorphous NbTe<sub>4</sub> Thin Film, *Materials Transactions* 2024年65巻9号 p.1061-1066

##### 他の学術論文

- (4) Yi Shuang et al, NbTe<sub>4</sub> Phase-Change Material: Breaking the Phase-Change Temperature Balance in 2D Van der Waals Transition-Metal Binary Chalcogenide, *Advanced Materials* 35.39 (2023): 2303646.  
 (5) Yi Shuang et al, Direct observation of phase-change volume in contact resistance change memory using N-doped Cr<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>Te<sub>6</sub> phase-change material, *Applied Physics Letter* 124, 061907 (2024)

#### 5. 本研究終了後の計画等

本研究は材料科学, 半導体工学, デバイスプロセス技術を横断し, 学際的に展開するつもりである. 新型セレクタフリ一相変化メモリとし, フォトリソグラフ技術を用いた最適構造設計や, 電極材料設計に関しても考慮しながら研究を進める. さらに, デバイスの動作特性を評価し, 実用化を目指した研究に取り組む. 本研究では, 世界初の自己選択特性を持つ相変化メモリを提案するものであり, そのPCMの伝導タイプ変化<sup>6</sup>の起因を探究した上で, 新たな相変化材料群を創成することで, 従来のカルコゲナイト系相変化材料の枠を拡大させる. 将来, その新奇なP, N伝導機構変化型PCMを利用し, 相変化メモリへの応用のみならず, 熱電・光電子デバイスとしての幅広い応用も大きく期待できる. また, 日本学術振興会の科研費や, 他の民間財團からの研究助成を申請する予定である.

#### 6. 研究代表者: 双 逸(Shuang Yi)

(東北大学材料科学高等研究所 助教)

#### 7. 共同研究者(研究実施者) 該当しない

「複相合金の強加工メカニカルアロイングで作製したナノ結晶 Cu-Zr 過飽和固溶体合金の時効硬化挙動と極限的高強度化」

#### 1. 研究期間: 2022年4月~2024年3月(2年間)

#### 2. 研究の概要

Cu-Zr 合金では Cu 相への Zr 原子の最大固溶限は共晶温度で約 0.12 at.% でありほとんど固溶しない<sup>(1)</sup>. また Cu 相と Cu<sub>5</sub>Zr 相の共晶組成は 7.2 at.% であり, 亜共晶 Cu-2.7

at.%Zr 合金铸造材では図 1 に示すような初晶 Cu 相と網目状に発達した共晶からなる複相組織を呈している. 研究代表者らの研究において, この亜共晶 Cu-2.7 at.%Zr 合金に巨大ひずみ加工(Severe Plastic Deformation: SPD)の一種である高压ねじり(High-Pressure Torsion: HPT)加工を施すと, Cu<sub>5</sub>Zr 相が分解して Cu 相への Zr 原子のメカニカルアロイングが生じた<sup>(2)</sup>. 最終的にはほぼ単相となり, 硬度 430 HV, 電気伝導率 8%IACS を示した平均結晶粒径 15 nm のナノ結晶単相 Cu-Zr 過飽和固溶体合金が形成された<sup>(2)</sup>.

本研究課題では, このナノ結晶単相 Cu-Zr 過飽和固溶体合金に対して熱処理を施し, さらなる高硬度・高強度化, 高導電性化, そして熱的安定性の向上の実現を目的とする. HPT メカニカルアロイング後の合金には, ナノ結晶レベルの結晶粒微細化強化, 転位強化及び固溶強化が同時に施されており, この状態に対してさらに析出強化を行うため, 既存の Cu 合金では実現できない極限レベルの高強度化の実現が期待される. また第 2 相の析出によって導電性も改善されるため, 高強度化と高導電性化の両立の実現も見込める. さらに Zr 元素は, 主要な添加元素の中でも Cu 相の回復や再結晶温度を格段に上昇させる元素であるため, 热的安定性の向上も期待できる. 本研究課題の実施状況・成果等の概要を以下に記す.

#### 3. 研究実施の概要(実施状況・研究成果等)

Cu-2.7 at.%Zr 合金铸造丸棒材から切り出した円板形状試料を作製し, この試料に対して HPT 加工を 50 回転施した. HPT 加工材に対して, 最高で 815°Cまでの温度域で 1 時間の当時焼純を真空中で施した. ビックアース微小硬度試験, 引張試験, 電気伝導率測定により機械的性質及び電気伝導率を調べた. 電界放出型走査電子顕微鏡(FE-SEM)および透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて, 試料断面の微細組織観察を行った. X 線回折装置を用いて各試料の格子定数および転位密度を求めた.

ビックアース微小硬度は, 烧純温度 295-585°Cにおいて HPT まま材よりも顕著に上昇し, 405°C焼純材で最高硬度の 547 HV を示した. 600°C以上になると硬度は顕著に低下

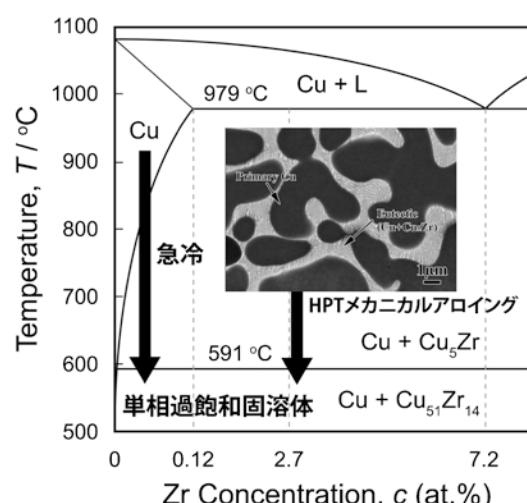


図 1 Cu-Zr 合金の 2 元系状態図と単相過飽和固溶体合金の作製手順を示した概念図.

し始めたが、700°C程度においても硬度は铸造材よりも高く、また93%一方向圧延材と同程度の250 HV程度を依然として保っていた。引張強度は焼鉈によってHPTまま材のそれよりも低下し、焼鉈温度560°C以下では、1000–1400 MPaの弾性域で脆的に破断した。615°C以上になると塑性変形し、強度は93%一方向圧延材と同程度の800 MPa程度となった。電気伝導率は、焼鉈温度510°C以上になると著しく上昇し、815°Cで最高値の63%IACSとなった。焼鉈による電気伝導率の上昇は、铸造材の網目状共晶組織を、HPTメカニカルアロイングと焼鉈によって第2相であるCu<sub>5</sub>Zr相を球状粒子型に形態変化させたことに起因する。これらの要点をまとめると以下のように要約される。

- ① 400°C程度の熱処理により547 HVの極限的高硬度ナノ結晶Cu-Zr合金が得られた。しかしながら塑性変形能がほぼ無いため、今後は塑性変形能の改善を試み、硬度に見合った引張強度を引き出すことを試みるとともに、更なる高硬度・高強度Cu合金の開発を進める。
- ② 600–800°C程度の熱処理により、強度・延性・電気伝導率のバランスの良い完全再結晶複相超微細結晶粒Cu-Zr合金が得られた。この材料に関しては、既存の理論体系により材料特性が良く説明できるため、早急に論文にまとめて報告する予定である。
- ③ ナノ結晶単相Cu-Zr過飽和固溶体合金の再結晶温度は660°Cであり、通常の固溶体合金であるCu-0.05 at.%Zr合金の再結晶温度である500°C<sup>(3)</sup>より顕著に改善された。今後は更に熱的安定性の優れたナノ結晶Cu合金の開発を進める。

#### 参考文献

- (1) K. Nakashima, K. Miyamoto, T. Kunimine, R. Monzen, N. Muramatsu: *J. Alloys Compd.*, **816** (2020), 152650, 1–6.
- (2) K. Miyamoto, T. Kunimine, C. Watanabe, R. Monzen, R. Gholizadeh and N. Tsuji: *Mater. Trans.*, **64** (2023), 2708–2713.
- (3) 堀茂徳, 田井英男, 片山博彰: *日本金属学会誌*, **45** (1981), 1223–1228.

#### 4. 成果の発表

##### 【学会発表】

- [1] 「高圧ねじり加工で作製したナノ結晶Cu-2.7 at.%Zr過飽和固溶体合金の機械的性質」, 稲村岳士, 宮本健太, 國峯崇裕, ゴリザデー レザ, 辻 伸泰, 『日本金属学会』, 2022年9月
- [2] 「強加工メカニカルアロイングで作製したナノ結晶Cu-2.7 at.%Zr過飽和固溶体合金の低温引張変形挙動」, 國峯崇裕, 宮本健太, 稲村岳士, 門前亮一, ゴリザデー レザ, 辻 伸泰, 『日本金属学会』, 2024年3月
- [3] 「高圧ねじり加工で作製したナノ結晶Cu-2.7 at.%Zr過飽和固溶体合金における等時焼鉈に伴う微細組織, 機械的性質及び電気伝導率の変化」, 國峯崇裕, 稲村岳士, 西川直也, ゴリザデー レザ, 辻 伸泰, 『日本金属学会』, 2024年9月

- [4] “Tensile Deformation Behavior of a Nanocrystalline Cu-2.7 at.%Zr Supersaturated Solid-Solution Alloy Processed by the High-Pressure Torsion”, Takahiro Kunimine, Kenta Miyamoto, Ryoichi Monzen, Reza Gholizadeh and Nobuhiro Tsuji: TMS2024, 153<sup>rd</sup> Annual Meeting & Exhibition, Orlando, Florida, USA. (March 3–7, 2024)

- [5] “Influence of Annealing Atmosphere on Microstructural Evolution and Variations in Mechanical Properties and Electrical Conductivity during Isochronal Annealing in a Nanocrystalline Cu-Zr Alloy”, Takahiro Kunimine, Takeshi Inamura, Shuhei Yamaguchi, Naoya Nishikawa, Reza Gholizadeh and Nobuhiro Tsuji: TMS2025, 154<sup>th</sup> Annual Meeting & Exhibition, Las Vegas, Nevada, USA. (March 23–27, 2025) scheduled.

#### 【論文】

- [1] “Mechanical Dissolution of Cu<sub>5</sub>Zr Phase and Formation of Supersaturated Solid-Solution Nanocrystalline Structure by High-Pressure Torsion in a Hypoeutectic Cu-2.7 at%Zr Alloy”, Kenta Miyamoto, Takahiro Kunimine, Chihiro Watanabe, Ryoichi Monzen, Reza Gholizadeh and Nobuhiro Tsuji: *Materials Transactions* **64** (2023) pp. 2708–2713.
- [2] “Morphological Evolution of Eutectic and Electrical Conductivity in a Hypoeutectic Cu-2.7 at.%Zr Alloy Deformed by Unidirectional- and Cross-Rolling”, Kaito Ebihara, Takeshi Inamura, Naokuni Muramatsu, Ryoichi Monzen and Takahiro Kunimine: *Materials Transactions* **65** (2024) in press.
- [3] “高圧ねじり加工で作製したナノ結晶Cu-2.7 at.%Zr過飽和固溶体合金における等時焼鉈に伴う微細組織, 機械的性質及び電気伝導率の変化”, 日本金属学会誌, 國峯崇裕, 他. 投稿予定.

#### 【特許申請】

- [1] Cu-Zr合金材及び高強度Cu-Zr合金材並びにその製造方法, 発明者: 國峯崇裕  
出願人: 国立大学法人 金沢大学 特願2022-116610  
特開2024-014052

#### 5. 本研究終了後の計画等

現在, 2024–2026年度 科研費 基盤研究(C)(研究課題名: ナノ結晶・非晶質Cu-Zr過飽和固溶体合金の時効析出による極限的高強度化と学理探求)により, 本研究の継続課題を実施している。

#### 6. 研究代表者: 國峯崇裕

(金沢大学 理工研究域 機械工学系・准教授)

#### 7. 共同研究者(研究実施者)

稻村岳士(金沢大学 大学院自然科学研究科 機械科学専攻・大学院生)  
海老原魁人(金沢大学 大学院自然科学研究科 機械科学専攻・大学院生)

山口修平(金沢大学 大学院自然科学研究科 機械科学専攻・大学院生)

## 第2回日本金属学会フロンティア研究助成成果報告(2)

日本金属学会フロンティア研究助成は、教育・研究機関での金属及びその関連材料分野の学術研究及び技術研究の発展や若手研究者の育成や奨励を主な目的として2020年度に設立されました。第2回フロンティア研究助成受給テーマ10件の研究期間終了に伴い、その成果をまわりあで報告しております。63巻3号および4号でも報告しております。

「金属材料表面構造による細胞制御に基づく生体骨機能化材料の創製」成果報告書

1. 研究期間：2021年10月～2023年9月(2年間)

2. 研究の概要

金属材料は無機物でありながら、その構造制御により、生体組織と有機的に相互作用することで生物機能をもコントロール可能な高機能材料である。代表者らは、構造材料としての生体骨の機能化を支配するのは「骨配向性(アパタイトの結晶集合組織)」であることを示し、骨配向化誘導のために金属材料表面制御による骨芽細胞配列化制御が必須であることを見出してきた。とりわけ、チタン合金表面のナノ構造制御により、従来の科学的常識を根底から覆し、細胞方向に垂直に配向化した骨基質を形成する(「直交性骨配向化現象」)ことを発見し、生体材料学のトップジャーナルである *Biomaterials* 誌に発表している。本研究では、チタンによる骨の積極的な配向化誘導を目指し、ナノオーダー～ミクロンオーダーまで、その表面構造の微細制御による骨配向化機序の理解に基づき、健全な再生骨誘導を可能とする新たなチタン骨代替材料の創製を目的とする。代表者らが世界に先駆けて発見した「直交性」および「平行性」骨配向化機構を解明することができれば、部位や種類に応じて様々な配向方向・配向度を示す骨の配向性を自由自在にコントロール可能となり、既存の骨医療では解決が困難であった骨疾患治療・骨医療デバイス開発に飛躍的進展をもたらすと期待される。

3. 研究実施の概要

本研究では、材料工学と細胞生物学の融合的アプローチに基づき、金属材料が生体組織の高機能化をもたらす仕組みを理解することで、骨機能化を誘導する新しい骨代替材料の創製を目指した。具体的には、以下の項目について実施し、金属材料表面形状のスケールに応じて選択的に発動する「平行性」「直交性」配向化に着目し、骨配向化を決定する金属材料表面構造の制御と、そのメカニズム解明に取り組んだ。

(i) チタン合金表面形状制御：超短パルスレーザによる自己組織的な微細周期構造導入を駆使することで、細胞スケール

の空間分解能をもつナノ～ミクロンオーダーの一方性表面構造を制御した。具体的には Ti-6Al-4V 合金表面にフェムト秒レーザの波長依存的にナノメートルスケールの微細周期構造を形成した(図1)。

(ii) (i)の金属表面構造による細胞・基質配向化解明：細胞体や接着斑との相互作用に着目し、溝形状に応じた細胞接着形態・伸展制御の機序解明に取り組んだ。周期構造に対して骨芽細胞は溝方向へと伸展・優先配列化した(図2)。興味深いことに、特定のナノサイズ配向溝に沿った配列化細胞は、細胞伸展に直交方向にコラーゲン基質を形成した。こういった特異な「直交性骨配向化」現象は、マイクロメートルスケールの一方性溝の場合にみられる細胞方向への骨基質配向化とはまったく異なり、ナノオーダーの溝形状への特異的応答現象として見出された。直交配向化のみられた溝幅およそ 500 nm は、ストレスファイバーやフィロポディアなどの細胞骨格関連オルガネラの大きさに対応し、細胞サイズに相当するマイクロメートルスケールの表面形状との間に、材料表面の形状サイズに依存した骨基質配向化の選択的制御の閾値が存在することが示唆された。実際に、直交配向化を形成する骨芽細胞では、ナノ配向溝に沿って成熟した接着斑が発達しており、平行・垂直の選択的骨配向化現象は、細胞-材料界面の相互作用に基づき遺伝子レベルから制御されることが予想された。

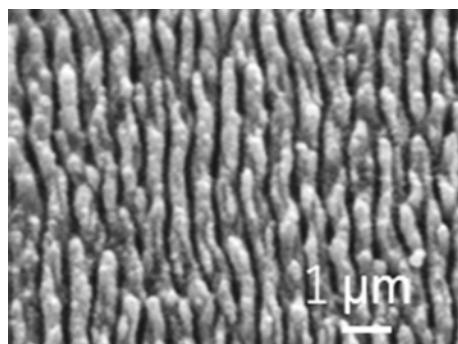


図1 超短パルスレーザによる Ti-6Al-4V への微細周期構造導入。

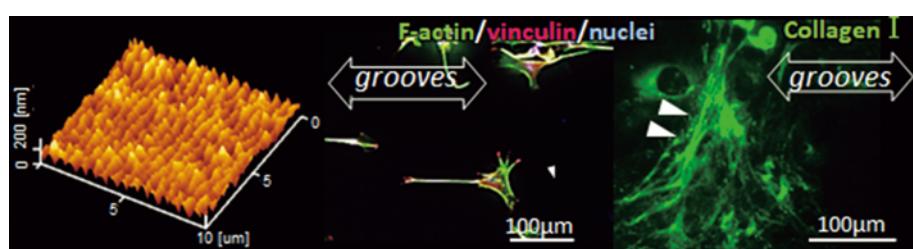


図2 ナノ配向溝構造上での直交性骨基質配向化。(オンラインカラー)

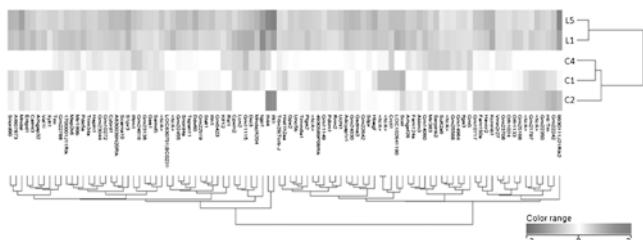


図3 ナノ配向溝導入による遺伝子発現変動.

(iii) 配向化を制御する細胞・遺伝子機序の同定：次世代シーケンシングを用いた網羅的な遺伝子発現解析により、チタン表面形状に対する細胞応答を遺伝子レベルから解明し、金属材料がもたらす遺伝子レベルでの生体反応解明に取り組んだ。細胞伸展に平行・垂直の骨基質配向化を決定する分子機序について、遺伝子スクリーニングにより材料 ⇄ 細胞間での分子授受を解析することで配向化機構の一端が明らかになった。配向性をもたない基板として rough 基板(表面粗さを保持)および鏡面基板、ナノ配向溝構造を有する nanogrooved 基板を作製し、材料表面での骨芽細胞の遺伝子発現について RNASeq 法を駆使することで、配向化により発現変動する遺伝子群を抽出した。これらは、インテグリンのクラスター化により接着斑構造・機能を制御し、接着斑成熟化を介して骨芽細胞—骨基質の直交配向化を制御する配向化機構が明らかになった(図3)。さらには材料を活用した遺伝子機序の人为的活性化に基づき、こうした骨配向化誘導のための材料工学的細胞制御方法論を見出し、骨配向化を積極的に促進し、初期から長期での固定を実現する骨バイオマテリアルの基本概念確立へとつながった。

今回の成果は、人工関節等の骨系医療デバイス表面にナノ配向溝構造を与えることで、人工関節周囲に形成する新生骨組織の微細構造までを健全化できる可能性を示しており、遺伝子レベルから骨配向性を自由にコントロールできる可能性を示している。配向化骨誘導により半永久的に機能発現可能な次世代の骨医療デバイス確立につながるものと大いに期待される。

#### 4. 成果の発表

1. 松垣あいら, 松本峻, 中野貴由:「骨異方性誘導のための免疫応答評価とその機序解明」, 日本金属学会2022年春期講演(第170回)大会, オンライン, 2022年3月16日
2. 松垣あいら, 田中健嗣, Gokcekaya Ozkan, 中野貴由:「骨機能化誘導のためのチタン表面構造による幹細胞制御」, 日本金属学会2022年秋期講演(第171回)大会, 福岡工業大学, 2022年9月21日
3. 松垣あいら, 田中健嗣, Gokcekaya Ozkan, 中野貴由:「チタン表面構造による幹細胞分化制御と骨基質配向化」, 日本金属学会2023年春期講演(第172回)大会, 東京大学, 2023年3月10日
4. Aira Matsugaki, Takayoshi Nakano, Review—Metal Additive Manufacturing of Titanium Alloys for Control of Hard Tissue Compatibility, Materials Transactions, 64 [1], (2023), 25–30. DOI: <https://doi.org/10.2320/matertrans.MT-MLA2022012>, 2023年1月号掲載

#### 5. 本研究終了後の計画等

材料工学に生物学的観点を取り入れた本研究ならではアプローチにより、金属材料/生体界面での分子機序理解とその人為的制御を可能とした。本成果は、生体機能化金属材料学とも言える新たな学術的展開の可能性を拓くものであり、基礎的観点からは細胞制御メカニズム解明に基づいた生体用金属材料の高機能化、応用的側面からは骨再建のためのデバイス設計へと深化させたい。さらに金属積層造形法等の最先端技法を用いることで金属/生体界面の3次元制御をも可能になると見込まれる。金属材料学的方法論を駆使することで、こうした界面現象の生物学的理解と併せて生体用金属材料研究を展開する計画である。

6. 研究代表者: 松垣あいら(大阪大学大学院工学研究科・准教授)
7. 研究協力者: 中野貴由(大阪大学大学院工学研究科・教授)



## 第2回日本金属学会フロンティア研究助成成果報告(2)

第2回フロンティア研究助成受給テーマ10件の研究期間終了に伴い、その成果をまでりあ3号および4号で報告します。

「電子ビーム積層造形法における特異な組織形成機構の理解に立脚した新規TiAl合金の開発」

1. 研究期間：2021年4月～2023年3月(2年間)

2. 研究の概要(申請書の内容を記載すること)

様々な輸送機器用エンジンの燃費向上、CO<sub>2</sub>排出量削減が急務とされる中、その軽量化が重要な課題となっている。本研究では、軽量耐熱合金であるTiAl合金について、電子ビーム積層造形(EB-PBF)法を用いた『形状・組織・力学特性』の同時制御が可能な独自の新規製造法を確立し、既存合金を凌駕する極めて優れた高温力学特性を有する新規合金の創製を目指す。これを実現するため、EB-PBF法特有の「急速凝固および繰り返し熱処理」に由来する特異な組織形成機構を活用した、従来の熱処理では不可能なEB-PBF特有の組織制御法を確立する。さらに、二相ラメラ組織や粒界反応型セル状組織といった複雑な組織を有する同合金について、各組織構成要素の変形挙動を系統的に調査し、その理解に基づく組織設計法を構築する。本研究の成果は、EB-PBF法における特異な組織形成機構とTiAl合金の変形挙動の理解を深化させるという学術的な意義を有するだけではなく、同合金の“製造が困難”という工業的課題を克服し、その応用範囲拡大に資することで、人類が直面する最重要課題の一つである環境問題の解決に大きく貢献することができる。

3. 研究実施の概要(実施状況・研究成果等)

本研究では、造形時の投入エネルギー密度(*E*)と形成される微細組織の関係を明らかにするため、異なる*E*にて角柱試料を作製し、微細組織を解析した。Fig. 1(a)に高*E*材(32 J/mm<sup>3</sup>)、(b)に低*E*(16 J/mm<sup>3</sup>)材の縦断面の微細組織を示す。高*E*材には、 $\beta$ 相(白色)と $\gamma$ 相(黒色)を含む $\beta/\gamma$ 二相領域と $\alpha_2$ 相(灰色)と $\gamma$ 相からなる $\alpha_2/\gamma$ ラメラ領域で構成される $\alpha_2/\beta/\gamma$ 混合組織が形成されている。本組織は、溶融池からの高温の熱影響によって① $\beta$ 単相組織が形成された後、冷却にともなう② $\beta+\alpha$ 組織への相分離を経て、③各相に $\gamma$ 相が析出したものである。この三相混合組織は、一般的な熱処理材にも見られる組織であるが、EB-PBF法を用いることで各相の平均粒径が5 μm以下の圧倒的に微細な組織を得ることができる。これは、溶融池近傍の冷却速度が非常に速く、短時間のうちに上記の相変態、組織形成過程を経ることに由来する。一方、低*E*材には、三相混合組織に加え、 $\beta/\gamma$ セル状組織で粒界を被覆されたラメラ間隔が約30 nmのナノ $\alpha_2/\gamma$ ラメラ粒が形成されている(Fig. 1(b))。このナノラメラ粒は、①凝固時に形成された $\beta$ 単相組織が*E*低下にともなう冷却速度の高速化によって生じる②マッシブ

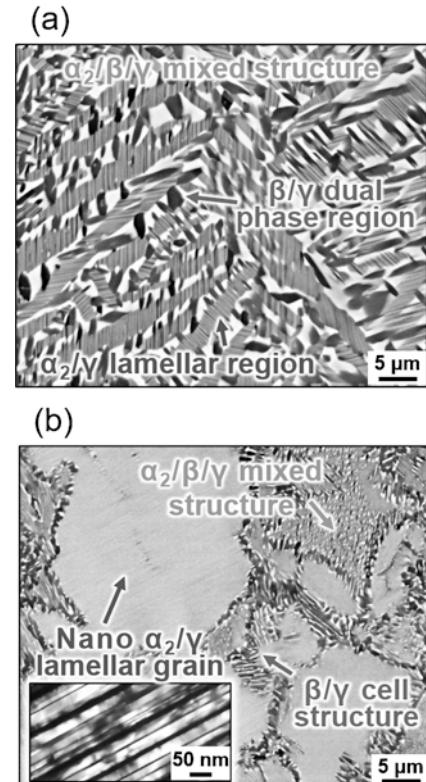


Fig. 1 Microstructure of the rods fabricated by EB-PBF at high (a) and low (b) *E* conditions.

$\alpha$ 変態によってマッシブ $\alpha$ 粒となり、さらなる冷却によって③ラメラ組織化したものである。この時、ラメラ粒界では③不連続析出反応によって $\beta/\gamma$ セル状組織が形成する。これらの組織は、その形成に超高速冷却時に生じるマッシブ $\alpha$ 変態を経由することが必須であることから、安定的かつ継続的に超高速冷却が生じるEB-PBF法で作製した合金に特異な微細組織であると言える。Fig. 2に造形体全体に含まれる $\beta$ 相の体積率( $V_\beta$ )と*E*の関係を示す。*E*が増加とともに溶融池からの温度分布が高温化するため、各組織中の $\beta$ 相割合が増加し、 $V_\beta$ は増加する。以上のように、*E*に着目することで、組織形態や各相の体積率を制御可能であることが明らかとなった。

そこで、EB-PBF法によって組織制御した角柱試料について、高温引張特性を調査した。Fig. 3に各試料の750°Cでの(a)最大引張強さ( $\sigma_B$ )と(b)破断伸び( $EL$ )の*E*依存性を示す。*E*が増加するほど強化相である $\beta$ 相体積率が高くなるため、強度は向上する(Fig. 3(a))。一方、 $\beta$ 相体積率の低い低*E*材においても、強度低下は限定的である。これは、EB-PBF材特有のナノラメラ粒が $\beta$ 相の減少を補う強化因子と

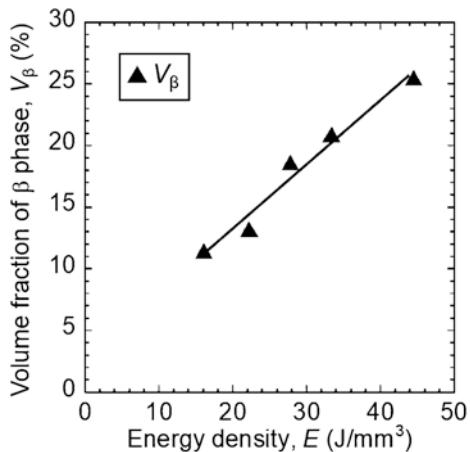


Fig. 2 Volume fraction of the  $\beta$  phase as a function of  $E$ .

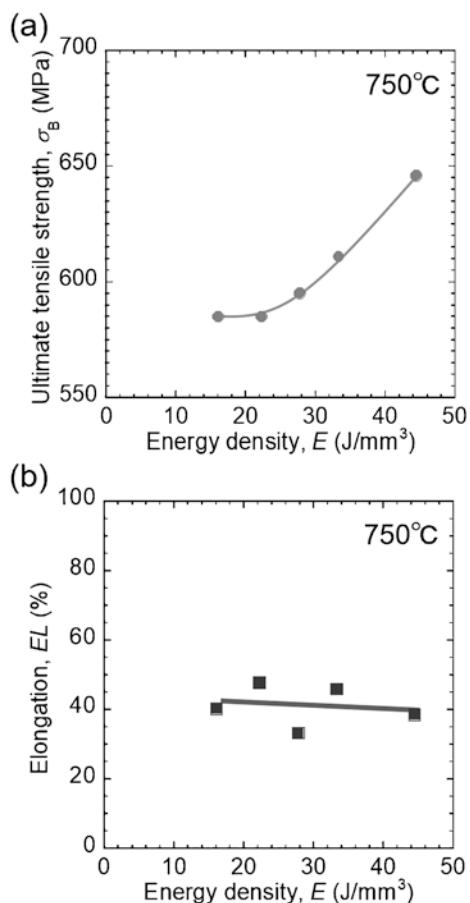


Fig. 3 Variations in  $\sigma_B$  (a) and  $EL$  (b) of the rods fabricated by EB-PBF as a function of  $E$ .

して作用するためである。さらに、EB-PBF 材の興味深い点として、約 40% もの大きな  $EL$  が挙げられる (Fig. 3 (b))。変形後の  $\gamma$  相には多数の転位や双晶が観察されることから、三相混合組織やセル状組織中の数  $\mu\text{m}$  程度の微細な  $\gamma$  相が延性因子として作用していると考えられる (Fig. 4)。この優れた延性は、TiAl 合金の問題点である破壊靭性の低さを克服するものである。

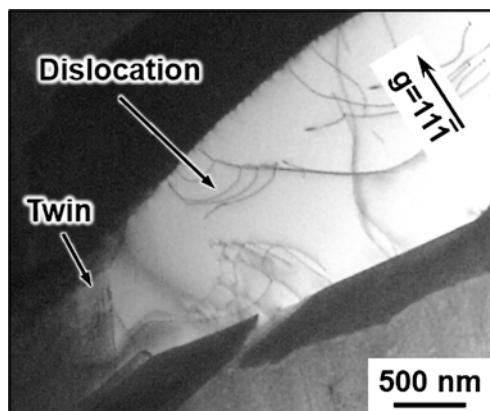


Fig. 4 Typical TEM image of the  $\gamma$  phase in high  $E$  rod tensile-deformed at 750°C.

さらに、Fig. 1 に示した低  $E$  材と高  $E$  材の 750°C での疲労特性を調査した結果、どちらも既存合金よりも高い疲労強度を示すことが明らかとなった。これは、低  $E$  材ではセル状組織中、高  $E$  材では三相組織中の  $\beta$  相にてき裂進展の停止と偏向が繰り返されるためである。

以上に示す通り、本研究により、EB-PBF 製  $\beta$  相含有 TiAl 合金の組織形成機構と力学特性に及ぼす各組織の影響を明らかとした。これにより、EB-PBF 法を利用した同合金の組織制御法を提案し、既存合金より優れた力学特性を有する新規合金の創製に成功した。

#### 4. 成果の発表

##### 【学会発表】

「電子ビーム粉末床溶融結合法により作製した  $\beta$  相含有 TiAl 合金の微細組織および力学特性の造形方向依存性」日本金属学会2021年秋期大会、2021年9月

「電子ビーム粉末床溶融結合法により作製した  $\beta$  相含有 TiAl 合金におけるセル状析出反応を利用した組織制御による高温力学特性向上」日本金属学会2022年春期大会、2022年3月

「電子ビーム粉末床溶融結合法で作製した  $\beta$  相含有 TiAl 合金の微細組織と疲労特性の関係」日本金属学会2022年春期大会、2022年3月

「不連続粗大化反応を利用した  $\beta$  相含有 TiAl 積層造形体の組織制御」日本金属学会2022年秋期大会、2022年9月

「 $\beta$  相含有 TiAl 合金の電子ビーム積層造形」日本金属学会2022年秋期大会、2022年9月

「金属 3D プリント製  $\beta$  相含有 TiAl 合金のナノラメラ組織を利用した高強度化」日本金属学会2023年春期大会、2023年3月

「金属 3D プリント製  $\beta$  相含有 TiAl 合金の高温疲労挙動」日本金属学会2023年春期大会、2023年3月

「Microstructure and Mechanical Properties of Additively Manufactured  $\beta$ -containing TiAl Alloys」7th International Workshop on Titanium Aluminides、2023年6月

「 $\beta$ -containing TiAl alloy prepared by additive manufacturing」

THERMEC'2023, 2023年7月

「金属3Dプリント製 $\beta$ 相含有TiAl合金の微細組織に及ぼす酸素添加の影響」日本金属学会2023年秋期大会, 2023年9月

#### 【論文発表】

「Influence of Input Energy Density on Morphology of Unique Layered Microstructure of  $\gamma$ -TiAl Alloys Fabricated by Electron Beam Powder Bed Fusion」Materials Transactions, 64 (2023) 44–49.

「Effect of Scan Speed on Microstructure and Tensile Properties of Ti-48Al-2Cr-2Nb Alloys Fabricated via Additive Manufacturing」Materials Transactions, 64 (2023) 1112–1118.

#### 5. 本研究終了後の計画等

耐熱材料の実用化には、高温クリープ特性も重要な指標となる。今後は、このような材料信頼性に関わる特性にも着目した最適組織をEB-PBF法特有の相変態に着目した組織制御によって実現することで、EB-PBF製TiAl合金の実用化ステージに大きく引き上げる。

6. 研究代表者: 趙 研(大阪大学大学院工学研究科)

7. 共同研究者(研究実施者)

安田弘行(大阪大学大学院工学研究科)

中野貴由(大阪大学大学院工学研究科)

田中幸樹(大阪大学大学院工学研究科)

野島駿佑(大阪大学大学院工学研究科)

### 「骨適合性と抗菌性を両立した生体内溶解性バイオアクティブコーティング膜の創製」

1. 研究期間: 2021年3月～2023年2月(2年間)

#### 2. 研究の概要

人工歯根等の硬組織代替デバイスには骨との迅速かつ強固な結合(骨適合性)と術後の炎症予防(抗菌性)が求められる。チタン製デバイスにはリン酸カルシウム(主にHAp)コーティングが施されているが、生体内において、デバイスはHAp膜を介して骨と結合しており、チタンのオッセオインテグレーション(骨とチタンが光学顕微鏡レベルで結合)を十分に活用できていない。そこで本研究では、生体内溶解性を有するSi-Ca-O系生体活性ガラスに着目し、そこに抗菌性元素を担持させることで、生体内における生体活性ガラスの溶解による骨適合性向上と抗菌性元素の放出による抗菌性を両立したバイオアクティブガラスコーティング膜の創製を目的とする。

埋入初期においてはコーティング膜の溶解による骨形成促進と抗菌性を発現させ、その後、コーティング膜は完全に溶解し、最終的には骨とチタン(デバイス)が直接接合する、「生体内における完全溶解」という新しい概念を、学術的根拠を基に導入する。日本の整形外科・歯科用インプラント市場は90%程度が輸入品で占められており、新たなコンセプ

トと確実な有効性を発現する製品の開発は、我が国の競争力強化につながる。将来的には金属イオンの骨形成促進や抗菌性発現機序の解明にまで踏み込んだ研究に展開可能であり、金属イオン/生体間相互作用という新しい学理の構築につながる。

#### 3. 研究実施の概要

$\text{SiO}_2\text{-CaO}$ 系生体活性ガラスは骨伝導性に加え、生体内での高い溶解性を有することから、ガラスの溶解に伴う添加元素徐放が可能である。そこで、抗菌性元素酸化物 $\text{X}_m\text{O}_n$ を固溶させた $\text{SiO}_2\text{-CaO-X}_m\text{O}_n$ 生体活性ガラスをチタン製硬組織代替デバイス表面にコーティングすれば、骨との強固かつ迅速な結合に加え、抗菌性元素Xの徐放に伴う抗菌性の発現も期待できる。

歯科インプラント等の複雑な形状を有するデバイス上へのコーティングを念頭に、本研究ではゾルゲル・ディップコーティング法に着目した。しかし、ゾルゲル・ディップコーティング法では、コーティング膜と基板との密着力は数 MPaと、ISO 13779-4 で規格化されている基板との密着力(25 MPa)よりも小さい。そこで、基板の前処理としてチタンへのNaOH処理<sup>(1)</sup>を活用した。すなわち、NaOH処理によりチタン基板表面にTi-Na-OHゲル層を作製し、その上に $\text{SiO}_2\text{-CaO-X}_m\text{O}_n$ 系ゾルをディップ法によりコーティングすることで、化学的な結合を目指した。さらに、生体活性ガラス膜が完全溶解した後においてもTi-Na-O層は残存し、これがチタンの骨適合性を向上させることが期待される。

片面鏡面研磨を施した工業用純チタン(CP Ti)円板( $\phi 13\text{ mm} \times 1\text{ mm}^4$ )を、10 M NaOH水溶液に24時間浸漬することで表面にTi-Na-OHゲル層を作製した(図1)。NaOH処理により網目状のゾル層が形成されており、その厚さは約0.8 mmであった。

コーティング材として $80\text{SiO}_2\text{-19CaO-1X}_m\text{O}_n$ (mol%)組成の生体活性ガラスを用いた。ガラス原料としてオルトケイ酸エチル(TEOS)、硝酸カルシウムおよび添加元素Xの硝酸塩を、溶媒には水およびエタノールを用い、その比を変化させた。得られたゾル中にNaOH処理チタン基板を浸漬させ、各引抜速度でディップコーティング後、大気中873 Kにて熱処理した。図2に、ゾル中溶媒の水/エタノール比およびディップコーティング時の引抜速度を変化させて作製したコーティング膜の表面および断面SEM像を示す。水/エ

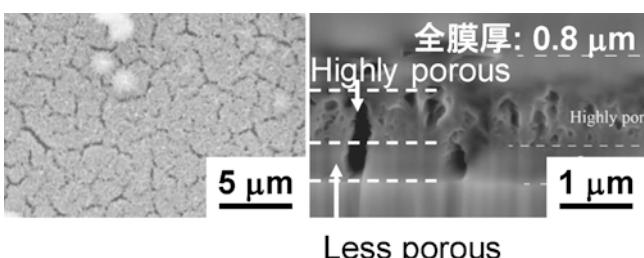


図1 NaOH処理+焼成後のチタン基板表面および断面SEM像。

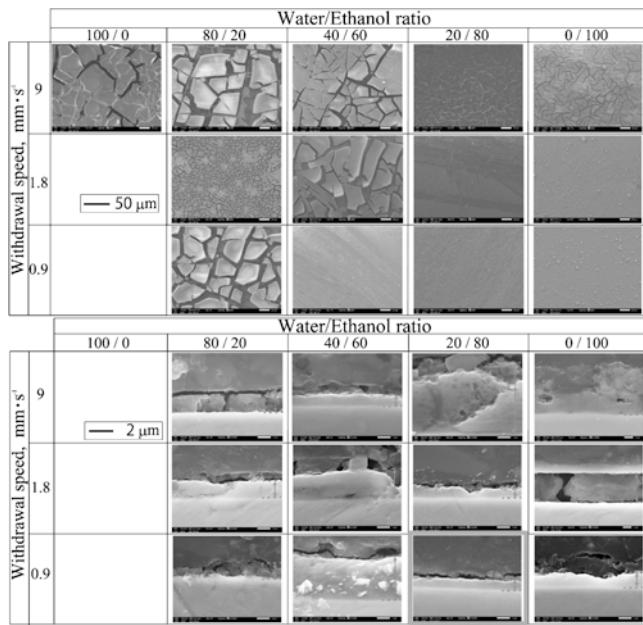


図2 ゾル中溶媒の水/エタノール比およびディップコーティング時の引抜速度を変化させて作製したコーティング膜の表面および断面 SEM 像。

タノール比20/80、引抜速度  $0.9 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$  の条件において、基板全体にクラックの無いガラス層を作製することができた。薄膜XRD分析の結果、短時間熱処理ではNaOH処理基板由来のTi-Na-O相と非晶質相が検出され、ガラス層が得られた。一方、長時間の熱処理ではガラス中のCaOと基板のTiが反応して生成したCaTiO<sub>3</sub>相が検出されたことから、熱処理時間も重要なパラメータであることが分かった。

得られたコーティング膜の断面STEM分析から、コーティング膜は二層構造を有していることが分かった。Inner層からはCaの濃化が確認された。Outer層はNaOH処理により形成した網目状Ti-Na-OがSiO<sub>2</sub>-CaO系生体活性ガラスにより充填されており、機械的な嵌合もしていた。コーティング膜と基板との密着力をピン引抜法により測定したところ、上記の最適条件にて作製したコーティング膜においては40 MPa以上の密着力を示した。Tris-HCl溶液への浸漬試験により、Si、Caおよび抗菌性元素Xの放出が確認され、骨形成能の向上と抗菌性の発現が期待される。

#### 参考文献

- (1) T. Kokubo et al.: J. Am. Ceram. Soc., **79** (1996), 1127–1129.

#### 4. 成果の発表

1. Alexander Samuel, **Kyosuke Ueda**, Takayuki Narushima: "Preparation of bioactive glass layers on NaOH-treated Ti substrates via sol-gel dip coating method," 2022年度東北大学金属材料研究所共同研究ワークショップ・日本バイオマテリアル学会東北ブロック講演会「臨床応用へ向けたバイオマテリアルサイエンス」2022年10月26日

2. 上田恭介, Alexander M. Samuel, Julian Jones, 成島尚之: "NaOH処理チタン表面へのゾルゲル・ディップ法による生体活性ガラス膜コーティング," 日本金属学会2023年春期(第172回)講演大会 2023年3月10日

3. **Kyosuke Ueda**, Alexander Samuel, Takayuki Narushima, Julian Jones: "Synthesis of bioactive glass layers on NaOH-treated Ti using sol-gel dip-coating process," International Conference on PROCESSING & MANUFACTURING OF ADVANCED MATERIALS, THERMECT 2023 2023年7月5日(Invited)

4. Takuro Masuda, **Kyosuke Ueda**, Takayuki Narushima: "Synthesis of tantalum- and silver-codoped SiO<sub>2</sub>-CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bioactive glasses by the sol-gel method," Biomaterials International 2023 2023年8月1日(ポスター発表, Best Poster Award)

#### 5. 本研究終了後の計画等

本研究においては、密着力に優れるコーティング膜作製条件を明らかにすることができた。加えて、擬似体液中への抗菌元素の徐放も確認することができた。一方、抗菌性評価までは行うことができなかった。今後は、大腸菌を用いた抗菌性試験、骨芽細胞(MC3T3)を用いた骨形成能評価および線維芽細胞(V79)を用いた細胞毒性評価を行う。

これまでの成果を発展させるために、2023年9月には科学研究費補助金に申請予定である。さらに、生体応用を念頭に、AMED、橋渡し研究等に申請し、基礎研究を継続しつつ、企業との連携も進めていきたい。

#### 6. 研究代表者

上田恭介(東北大学大学院工学研究科)

#### 7. 共同研究者(研究実施者)

成島尚之(東北大学大学院工学研究科)

Alexander Mammen Samuel(東北大学大学院工学研究科 修士課程2年)

増田拓朗(東北大学大学院工学研究科 修士課程1年)

#### 「変形誘起ナノ双晶と酸化物分散強化を利用した高延性高強度アルミナフォーミング CoNiCrAl合金の創製」

#### 1. 研究期間: 2021年3月～2023年2月(2年間)

#### 2. 研究の概要

耐熱超合金は、耐食性と高温強度を確保するために、1000°C以上でのアルミナ被膜形成と安定した強化相の両方が必要になる。高強度と高延性を同時に得ることは困難であり、耐熱合金の常温での延性が低いことは、材料の加工難易度を大きく高める。本研究の目的は、1200°Cでも耐酸化性と高強度を維持し、室温で高い延性を有する新しいアルミナフォーミング耐熱超合金を開発することである。従来の炭化物や $\gamma'$ 強化型Co/Ni系耐熱合金にAlを添加すると、強度の低下を招くため、アルミナフォーミング材料になることができなくなる。酸化物分散強化(ODS)型耐熱合金に第3元

素である Hf/Zr を添加することで、Al による強度低下の影響がなくなり、アルミナフォーミング高温合金となることが期待できる。室温延性について、変形誘起ナノ双晶の形成が促進されるため、CoCrNi 合金は室温でも伸び率60%の超延性が得られることがある。CoCrNi 合金に数%の Al 添加し、ODS 化によって1200°C以上の高温でも安定性の高い分散強化とアルミナフォーミングが得られるようになれば、室温延性強化機構だけではなく高温で強度と耐酸化性向上も併せ持つ新しい合金強化法を提示する。本研究は、高温用途への応用に向けた新しいエネルギー材料設計指針を提供できると考えられる。

### 3. 研究実施の概要

#### 2021年度(1年目)

1年目は、実用材料を想定して  $\text{Co}_{x}\text{Ni}_{x}\text{Cr}_{x}\text{-xAl}$  (at.%) - 1.5Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2.0Hf (wt.%) をベース組成とし、熱力学拡散状態図と酸化物マップ状態図を用いて Ni と Al 濃度をパラメータに生成する相の体積率とアルミナ形成を制御した成分設計を行なった。選定した合金の組成を Table 1 に示す。メカニカルアロイングと放電プラズマによる粉末の焼結処理、熱間圧延により、8種類の CoNiCrAl ODS 合金バルク材の試作が成功した。また、生成する相とそこでの元素濃度、酸化物粒子の形態を高分解 TEM 顕微鏡で解析した。特に、STEM や 3D アトムプローブ装置を用いて直径~10 nm で微細な Y<sub>2</sub>Hf<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 系複合酸化物が形成していることが明らかになった。東北大金研分析コアにある ICP 分析装置を利用して、試作された CoNiCrAl ODS 合金の成分を測定した。

#### 2022年度(2年目)

(1) 機械的特性解析：アルミナフォーミング CoNiCrAl ODS 超合金の延性を向上させるために、Co-Cr-Al 酸化物分散強化型超合金の微細組織と機械的特性に及ぼす Ni 添加の効果を調べた。作製した ODS 合金における室温引張試験を行い、Ni と酸化物粒子添加の体積割合と強度の関係を定量

的に評価した。Ni を添加しない超合金の完全な脆性破壊と異なり、Ni 添加超合金は延性破壊を示し、Ni 含有量の増加に伴って延性が直線的に増加したとが証明された(Fig. 1)。高分解能 TEM 顕微鏡を用いて引張試験後試料に変形した場観察することにより、変形誘起マルテンサイト相変態によるナノ双晶形成および転位とナノ双晶・Y-Hf 酸化物粒子の相互作用が観察され、Ni 添加 Co-Cr-Al ODS 超合金の強度と延性の向上が実証された。微細構造の特性評価と機械的特性の結果に基づいて、塑性の増加に関するメカニズムを解明した[学術論文 Materials Characterization, 200, 2023；金属学会講演 2 件]。

(2) 耐高温酸化性評価：大気高温耐酸化試験を行い、選定した成分が高温環境にも優れていることを確認した。Co-20Cr-15Al(at%)ODS 超合金の大気中900°Cでの酸化挙動に及ぼす10, 20, 30 at%の Ni 添加の影響を系統的に調査した。Ni 添加は、初期酸化中の外側  $\theta$ -アルミナの成長と、長期暴露中の内側  $\alpha$ -アルミナの成長を抑制することにより、酸化速度を低下させたことを明らかにした。 $\theta$ -アルミナ層と  $\alpha$ -アルミナ層の界面における Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の生成は、Ni 含有量の増加とともに確認された[学術論文 Corrosion Science, 212, 2023；金属学会講演 1 件]。Ni 添加が Y-Hf 酸化物粒子の分散に及ぼす影響を発見し、関連するメカニズムを解明した。CoNiCrAl ODS 超合金におけるアルミナ被膜成長への Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Hf 共ドーピングの影響についても調査し、関連する実験結果をまとめてジャーナルに投稿した[掲載済み、Corrosion Science, 227, 2024]。また、アルミナフォーミング CoNiCrAl ODS 超合金の微細構造と機械的特性に及ぼす Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Hf 共添加の役割を解明し、その結果を Materials Transactions 誌に投稿する予定である。本研究で開発する ODS 合金では、Y-Hf 系酸化物分散粒子によるピンニング効果を付与することで、変形誘起ナノ双晶の減少を抑制することが証明された。

### 4. 成果の発表

#### 大会発表

(1) 余 浩\*, 近藤創介, 奥野泰希, 笠田竜太: Effect of Ni addition on the oxidation behavior and mechanical

Table 1 創製した CoNiCrAl 合金の成分。

No.	Co	Cr	Al	Ni	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Hf	at. %		wt. %	
1	Bal.	20	15	0	1.5	2.0				
2	Bal.	20	15	30	1.5	2.0				
3	Bal.	20	10	20	1.5	2.0				
4	Bal.	20	20	20	1.5	2.0				
5	Bal.	20	15	20	1.5	2.0				
6	Bal.	20	15	10	1.5	2.0				
7	Bal.	20	15	10	0	0				
8	Bal.	20	12	20	0	0				

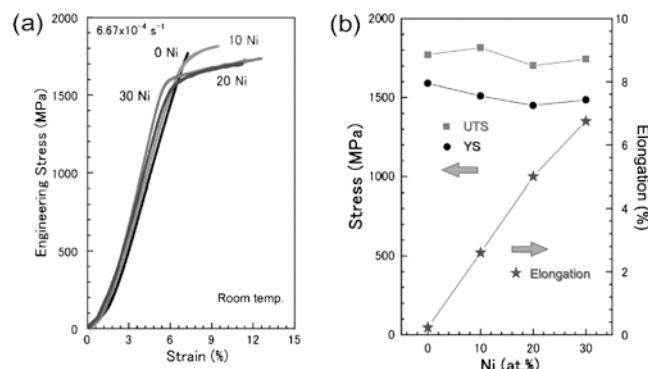


Fig. 1 CoNiCrAl ODS 合金の機械的特性に及ぼす Ni の影響: (a) 応力-ひずみ曲線; (b) 詳細な YS, UTS, 伸び率。

- properties of Co-based oxide dispersion strengthened superalloys (一般講演) 金属学会2022年春期(第170回) 講演大会
- (2) 余 浩\*, 近藤創介, 笠田竜太: 高延性・高強度アルミナフォーミング CoNiCrAl ODS 超合金の開発(ポスター) 金属学会2022年秋期(第171回) 講演大会
- (3) 余 浩\*, 近藤創介, 萩野靖之, 笠田竜太: Co-doping Y/Hf on the oxidation behavior of alumina-forming Co-based oxide dispersion strengthened superalloys (一般講演) 金属学会2023年春期(第172回) 講演大会
- 論文投稿
- (1) Hao Yu\*, Sousuke Kondo, Ryuta Kasada and Shigeharu Ukai: Effect of Ni addition on the microstructure and mechanical properties of Co-Cr-Al oxide dispersion strengthened superalloys, Materials Transactions に2022年6月投稿, 7月末にリジェクトされた(受付番号: MT-M2022091). 当該論文は Materials Characterization にトランスファーして2023年4月にアクセプトされた: Materials Characterization, 200, 2023, 112892
- (2) Hao Yu\*, Sousuke Kondo, Ryuta Kasada and Shigeharu Ukai: Influence of Ni content on the oxidation behavior of alumina-forming Co-based oxide dispersion strengthened superalloys at 900°C, Corrosion Science, 2023, 212
- (3) Hao Yu\*, Ryuta Kasada, Koji Inoue, Sousuke Kondo, Yasuyuki Ogino and Shigeharu Ukai: Contribution of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Hf co-doping to alumina scale growth on oxide dispersion strengthened Co-based superalloy (Corrosion Science, under review)
- (4) The role of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Hf co-doping on the microstructure and mechanical properties of alumina-forming Co-Cr-Al-Ni ODS superalloy, Submitted to Materials Transactions
5. 本研究終了後の計画等
- 東北大学金研に就職以来, 新たな ODS 合金の材料製造・加工プロセスの開発や材料特性に関する研究に携わっている. この中で, Al 添加型 ODS オーステナイト鋼の開発において, 従来の同種材料を超える高強度高耐腐食性が得られており, 本研究と同様に変形誘起双晶変形の発生が示唆された. このような中で, 変形誘起ナノ双晶による高強度化の高温限界と, 高強度化と高延性の同時付与に関する新たな合金設計指針の構築に対する興味が高まった. 当該研究を申請内容として今後の助成の申請予定がある.
6. 研究代表者: 余 浩(東北大学)
7. 共同研究者(研究実施者)
- 笠田竜太(東北大学); 近藤創介(東北大学); 劉嘉瑞(東北大学); Wang Haoran(東北大学)



## 第2回日本金属学会フロンティア研究助成成果報告(1)

日本金属学会フロンティア研究助成は、教育・研究機関での金属及びその関連材料分野の学術研究及び技術研究の発展や若手研究者の育成や奨励を主な目的として2020年度に設立されました。第2回フロンティア研究助成受給テーマ10件の研究期間終了に伴い、その成果をまわりあ3号および4号で報告します。

「金属-誘電体ナノグラニュラー膜のトポロジカルモデルに基づくトンネル効果の最大化」

1. 研究期間：2021年3月～2022年2月(1年間)

2. 研究の概要

次世代の低損失なセンサデバイスへの適用を目的として、申請者らは、磁性金属ナノ粒子が誘電体マトリクス中に分散する形態の「金属-誘電体ナノグラニュラー膜」を創製し、室温における磁気-誘電、磁気-光学効果および巨大ファラデー効果など世界に先駆けて見出してきた。しかし、上記特性を飛躍的に向上させるため、磁性ナノ粒子間のスピン依存トンネル伝導(トンネル効果)の定量的知見は未だ得られていない。3次元のランダムなナノ粒子間に複数のトンネリングパスが存在することが問題を複雑にしている。そこで申請者は、接続形態の解析で用いられるトポロジカルモデルの適用を提案する。申請者は最近の研究で2次元のナノ粒子配列にも成功しており、より簡素なモデル構築が可能である。本研究の目的は、磁気-誘電ナノグラニュラー膜のトポロジカルモデルすなわち電気的等価回路を明らかにすることであり、従来より大きなトンネル磁気抵抗・トンネル磁気誘電効果・トンネル磁気光学効果を実現することを目標とする。本申請課題によって、①等価回路で表せるナノグラニュラー膜のデバイス応用(エレクトロニクス分野)や②新機能材料創製の設計指針を提供(材料および理論分野)することが期待される。

3. 研究実施の概要

金属-誘電体ナノグラニュラー膜の室温の磁気-電気、磁気-誘電、磁気-光の複機能性は、膜中に分散する磁性金属ナノ粒子間のスピン依存トンネル伝導に起因する。隣り合う磁性金属ナノ粒子の間隔が、近いときは直流のトンネル伝導が、遠い場合はある周波数で誘電緩和を呈すトンネル分極が支配的となる。基本的に球形粒子が膜中にランダムに分散する既存のナノ複相膜では、金属添加量すなわち粒子密度の変化によって、膜の伝導もしくは分極状態を制御可能であることを報告してきた<sup>(1)(2)</sup>。少しの界面の乱れが伝導特性に影響を与えるトンネル接合と異なり、ナノ複相膜は平均化され安定な特性が得られる<sup>(3)</sup>。一方で、粒径や粒子間隔にバラツキがありナノ複相膜中のスピン依存トンネル伝導(分極)機構を複雑にしている。本研究では、スピン依存トンネル伝導が寄与するナノ粒子間の距離に着目し、トンネル伝導と緩和周波数の間の関係を調べるために、面直方向の粒子間隔を制御可能な扁平粒子からなるナノ複相膜を創成した(図1)。バンドギャップが大きく高抵抗・高飽和磁化で結晶性に優れたナノ複相構造が得られるCo-BaF<sub>2</sub>系膜を選択し、粒子形状が扁平

化し層を形成する粒子の面内扁平化および垂直方向のBaF<sub>2</sub>厚( $t_{\text{BaF}_2}$ )の精密制御を検討した<sup>(4)</sup>。面直方向から入射するX線の小角散乱分析および膜断面および面内の透過型電子顕微鏡像から粒子径および $t_{\text{BaF}_2}$ を決定した。 $t_{\text{BaF}_2}$ が0.36から2.74 nmまで変化する間に、扁平粒子の粒子径は、縦2.5 nm 横3.9 nmから縦3.1 nm 横6.2 nmまで変化し、軸比は0.5-0.63と変化した。粒子扁平化・層状配列により面内と面直の電気特性(トンネル距離)が異なるため、面内と面直両方の電気比抵抗を評価したところ、いずれも $t_{\text{BaF}_2}$ の増加とともに増加したが、1 nm付近を境に増加率が変化した。そこで各 $t_{\text{BaF}_2}$ における斜めや面内方向の粒子間距離を見積もり、その最短距離をもとに電気比抵抗を整理したところ、対数軸の電気比抵抗が最短粒子間距離に比例し、トンネル確率が障壁厚みに比例するトンネル伝導に特徴的な関係が確認できた。ここで、垂直方向に測定したkHzからMHz帯の比誘電率は数100のオーダーであり、BaF<sub>2</sub>単層膜の10倍以上に増加し、Debye-Florich緩和モデルで表される周波数依存性を示した。比誘電率の緩和周波数を垂直方向の電気比抵抗で整理したところ、線形関係であることが確認でき、マクロスコピックな誘電緩和は回路のRC共振としても近似できる可能性が示唆された。すなわち、扁平磁性金属ナノ粒子と誘電マトリクスからなるナノ複相膜の誘電/電気特性は、トポロジカルには、微小な抵抗と静電容量が並列または直列に接続された回路と等価であることを示した。本研究では、磁界操作が可能なスピン依存電荷分極が寄与するナノ複相膜が、膜構造に依存した等価回路で近似できることが示せたことから、電気磁気的パラメーターが可変なナノスケール素子としての適用が期待できる。

[参考文献]

- (1) H. Kijima-Aoki, Y. Cao, N. Kobayashi, S. Takahashi, S. Ohnuma and H. Masumoto: J. Appl. Phys., **128** (2020), 133904.

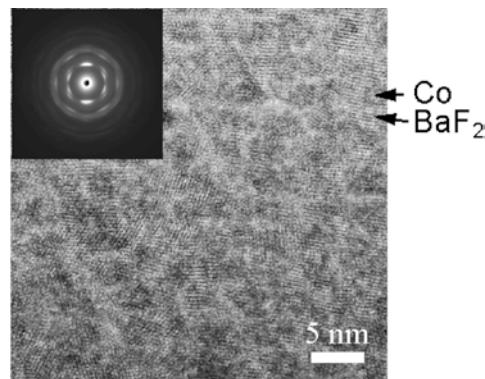


図1 扁平粒子が層状に配列するCo-BaF<sub>2</sub>ナノ複相膜の断面TEM像<sup>(5)</sup>。

- (2) H. Kijima-Aoki, Y. Endo, T. Miyazaki, T. Nojima, K. Ikeda, N. Kobayashi and H. Masumoto: AIP Adv., **12** (2022), 035229.
- (3) H. Imamura, J. Chiba, S. Mitani, K. Takanashi, S. Takahashi, S. Maekawa and H. Fujimori: Phys. Rev. B, **61** (2000), 46.
- (4) H. Kijima-Aoki, S. Ohnuma, N. Kobayashi and H. Masumoto: J. Magn. Magn. Mater., **547** (2022), 168890.
- (5) H. Kijima-Aoki, K. Uchikoshi, T. Miyazaki, M. Ohnuma, Y. Honda, N. Kobayashi, S. Ohnuma and H. Masumoto: Mater. Trans. (投稿予定)

#### 4. 成果の発表

##### 【大会発表】

1. 日本金属学会春期講演大会  
2021年3月19日 28  
磁性ナノ粒子を扁平化したCo-BaF<sub>2</sub>ナノグラニュラー膜の電気・磁気特性  
打越雄央, 青木英恵, 小林伸聖, 大沼繁弘, 増本博
2. 日本金属学会春期講演大会  
2022年3月17日 273  
小角散乱法を用いたナノグラニュラー膜の構造とトンネル伝導の関係  
青木英恵, 本田祥基, 大沼正人, 小林伸聖, 大沼繁弘, 増本博
3. Joint MMM-Intermag Conference  
2022年1月10日  
Shape effect of Co nanoparticles on the electric and magnetic properties of Co-SiO<sub>2</sub> nanogranular films  
H. Kijima-Aoki, Y. Endo, T. Miyazaki, T. Nojima, K. Ikeda, N. Kobayashi, S. Ohnuma and H. Masumoto
4. 日本金属学会春期講演大会  
2023年3月9日 245  
光周波数帯の誘電特性に及ぼすCo-BaF<sub>2</sub>ナノ複相膜のCo添加量の効果  
青木英恵, 池田賢司, 小林伸聖, 増本博, 遠藤恭

##### 【受賞】

1. BEST POSTER AWARD, H. Kijima-Aoki, 2022 Joint MMM-Intermag Conference, 2022

##### 【Materials Transactions 投稿(予定)】

1. Hanae Kijima-Aoki, Katsuhiro Uchikoshi, Takamichi Miyazaki, Masato Ohnuma, Yoshiki Honda, Nobukiyo Kobayashi, Shigehiro Ohnuma and Hiroshi Masumoto "Structure and tunneling magnetodielectric effects of cobalt-(barium-fluoride) lateral nano-granular films"

#### 5. 本研究終了後の計画等

本研究では粒子間のスピン依存トンネル伝導とkHz～MHz帯の誘電緩和の関係を、ナノ複相膜を電気的な等価回路に近似できることを明らかにした。現在、伝導率と誘電率の相補的な関係を利用して、ナノ複相膜の磁界依存するスピン依存伝導が寄与する直流から高周波帯、光領域に及ぶ磁気-電気/誘電特性の原理解明を行っている[2023年豊田理研スカラ採択課題]。

6. 研究代表者：青木英恵(東北大学)

7. 共同研究者：

増本 博(東北大学), 小林伸聖(電磁材料研究所),  
大沼正人(北海道大学)

### 「超微細粒金属の不均一変形挙動に 変形温度がおよぼす影響」

1. 研究期間：2021年4月～2023年2月(2年間)

2. 研究の概要

結晶粒径が数  $\mu\text{m}$  未満の超微細粒金属は、一般的に使用されている結晶粒径が数十  $\mu\text{m}$  の粗大粒粒材と比較すると、強度は数倍であるが均一伸びは小さい。しかしながら、不均一伸びは比較的大きく、加工性を考える上で不均一変形を理解することは重要である。そのため、未だ不明な点が多い超微細粒金属の変形メカニズムを解明するためには、種々の温度域における変形挙動の理解が重要である。

近年、高解像度カメラによって変形中の様子を取得して、更に、デジタル画像相関法によって解析することで、不均一変形中の変形挙動を解析することが可能となった。この手法はカメラを用いるために、一般的に、大気雰囲気下において行われてきた。しかし、室温以外の変形は、溶剤や炉の中で行われるため、カメラによる撮影は不可能だった。

本研究においては二重窓を備える恒温槽を新規開発し、液体溶剤中の超微細粒の不均一変形中の変形挙動を解析可能な環境を構築し、超微細粒金属の不均一変形挙動に変形温度がおよぼす影響を解明する。

3. 研究実施の概要

引張試験や圧縮試験といった力学試験時のひずみ測定にはクロスヘッド変位を用いる事がある。しかし、クロスヘッド変位には、試験片のつかみ部やR部、治具、試験機自身の弾性ひずみも含まれる。そのため、試験片そのもののひずみの測定が可能なひずみゲージを用いる事も多い。しかし、ひずみゲージは試料に張り付ける必要があり、張り付けた部分の範囲しか測定できない。それに対し本研究ではひずみを測定するのにデジタル画像相関法(Digital image correlation: DIC)を用いる。力学試験に適用する場合は、変形中に撮影した連続する2枚のデジタル画像を比較し、試料表面の点が変形後にどこに移動したかを推定する事となる。

本研究では、圧縮試験中に連続撮影した複数の写真の中の、連続した2枚の画像を比較した。その時には、試験片

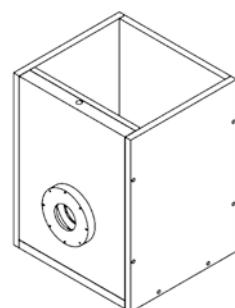


図1 新たに作製したデューワー容器。

の表面の複数の点の追跡を行った。金属の変形に DIC を適応する場合には、表面が平滑な場合には、画像のコントラストが低すぎて変形前後の点の追跡が困難なことが多い。そのため、ランダムパターン形成のために 2 種類の手法を用いた。1 種類目は、市販の白のスプレーを塗布したあとに、エアブラシを用いて黒色のランダムパターンを塗布した。2 種類目は、金属表面にスパッタ法を用いて試験片とは色の異なる金属薄膜によるランダムパターンを形成する方法である。この時、半導体プロセスのリフトオフプロセスを参考にして、薄膜形成前に上述したエアブラシを用いて塗料を塗布している。その後、薄膜形成後に有機溶媒によって塗料とその上の薄膜をまとめて除去することで、金属薄膜を用いたランダムパターンを形成した。前者は、大気中で力学試験中に画像を撮影するために利用した。それに対して、後者は、寒剤を使って室温未満の温度において力学試験を行い、同時に画像を撮影するために利用している。これは、寒剤としてメタノールといった有機溶媒を用いるために、塗料を用いたランダムパターンは使用できないためである。また、寒剤を用いた場合には、図 1 に示すような、二重窓の覗き窓を備えるデュワー容器を新たに作製して、研究を実施した。

DIC には、プログラミング言語 LabVIEW を用いて研究室にて作成した自作プログラムを用いた。このプログラムは引張試験において、ひずみゲージによって得られるひずみとほぼ同等のひずみが得られることが確認されている。

試料としては、純アルミニウムおよび純銅の、焼鉄材および ECAP の 8 パス材を用いた。ワイヤー放電加工を用いて、寸法が、幅 1 mm、高さ 2 mm、厚さ 1 mm となるように直方体の圧縮試験片を切り出した。その後、撮影面を #2000 のサンドペーパーを用いて回転研磨機で機械研磨した。研磨後、万能試験機にて、厚さ方向が圧縮試験片の奥行方向となるようにしてひずみ速度が一定の単純圧縮試験を実施した。試験条件は、大気雰囲気下もしくは液体中、293 K 以下、ひずみ速度  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$  とした。

ECAP 加工を施した試料に対しては、ひずみ速度急変試験も行った。本実験では、初期ひずみ速度  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$  で圧縮試験を開始した。その後、降伏点を超えた塑性変形が始まった時点でのひずみ速度を  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$  に急変させ 10 s 間圧縮した後、 $10^{-4} \text{ s}^{-1}$  に急変させ 100 s 間圧縮した。100 s 経過後は、ひずみ速度を  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$  と  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$  の間で繰り返し急変させた。この急変は、最大引張強度に到達後に停止した。なお、速度急変試験は、大気雰囲気下もしくは液体中、293 K 以下で行った。

単純引張試験の結果、クロスヘッド変位から導出したひずみと DIC を用いて導出したひずみは異なっていた。これは、試験片以外の影響も含むクロスヘッド変位は、試験片そのもののひずみを取得できる DIC とは異なるためである。また、デュワー容器のない大気中、デュワー容器を用いた大気中、デュワー容器を用いた液体中の 3 種類の条件で、DIC を用いて取得したひずみを比較したところ、ひずみが大きい領域を除いて違いが見られないことが判明した。また、スパッタ薄膜を用いたランダムパターンを用いた場合も、DIC を用いてひずみの取得ができることが判明した。

これらの実験系で、ECAP 材および焼鉄材のひずみ速度

急変試験を行った。クロスヘッド変位から求めたひずみと DIC を用いて求めたひずみの 2 種類を使って s-s カーブを作成した。その結果、流動応力の急増と急減時の s-s カーブの形状より、DIC を用いて求めたひずみを用いるべきであることが判明した。また、活性化体積を求めたところ、従来報告されている ECAP 材および焼鉄材の値と同等の値が得られた。ただ、従来の値はクロスヘッド変位から求められているため、s-s カーブに試験機の剛性の影響等がどうしても入ってしまう。そのため、本研究で用いたように、DIC 等を用いて試験片そのもののひずみを取得し、s-s カーブを作成するほうが好ましいと考えられる。

#### 4. 成果の発表

②予定			
No	題名	発表・投稿先	発表等の年月
1	有機溶媒中で行う力学試験への DIC の適用（プログラム記載済）	日本金属学会秋期講演大会ポスター発表	2023 年 9 月
2	液体中における圧縮試験への DIC の適用（プログラム記載済）	日本金属学会秋期講演大会口頭発表	2023 年 9 月
3	液体中で行う力学試験への DIC の適用（仮題）	日本金属学会誌	2023 年 12 月

#### 5. 本研究終了後の計画等

- ・科研費 基盤研究に申請予定
- ・科研費 学術変革領域 A の公募研究に申請予定
- ・科研費 挑戦的研究(萌芽)に申請予定

6. 研究代表者：宮嶋陽司(金沢大学理工研究域機械工学系)

7. 共同研究者：

原嶋祐輔(金沢大学理工学域機械工学類 学生)

梅林大地(金沢大学理工学域機械工学類 学生)

### 「銅/マルテンサイト積層化による強度 —導電率バランスの改善と制御」

1. 研究期間：2021 年 4 月～2023 年 3 月(2 年間)

#### 2. 研究の概要

近年、機械の軽量化や小型化、薄型化などにより導電材料には強度特性が求められているが、強度と導電率にはトレードオフの関係があり、強度増加は導電率劣化をまねく。一方、応募者は Cu-Fe 積層材において、導電率が両層の導電率と体積率から決まり、層厚を減少させることで導電率を一定としながら強度を増加させることができることを見出した。しかし、Cu-Fe 積層材では、低強度の Fe を用いたため従来の Cu 合金と比較して強度-導電率バランスは低かった。そこで、本研究では硬質層としてマルテンサイト( $\alpha'$ )を採用し、Cu- $\alpha'$ 多積層材の体積率と層厚が強度-導電率バランスに与える影響を明らかとする。そして、強度-導電率バランスの改善法と制御法を確立することを目標とする。強度-導電率バランスの改善は新たな合金系の開発によってなされてきたが、本研究では積層化により強度-導電率バランスの改善および制御を試みる点に新規性・独自性がある。本研究成果は、新たな高性能導電材料の創製につながり、電子部品産業などの分野に応用され、最終的にこれらの部品を用いる製品(自動車など)の高品質化にも貢献できる。

### 3. 研究実施の概要

無酸素 Cu-炭素鋼(SCM435)積層材を炭素鋼層の体積率が 30%, 60%, 80% となるように作製した。炭素鋼の化学組成は、Fe-0.35%C-0.75%Mn-0.30Mo(mass%)である。無酸素 Cu-炭素鋼積層材について種々の温度で溶体化後に焼入れを行った。溶体化温度が 1063 K までは、温度上昇に伴い積層材の引張強度は単調に増加した。1063 K 以上では引張強度がほぼ一定になったことから、1063 K 以上で炭素鋼層が全面でマルテンサイト組織を形成したと判断し、溶体化温度を 1063 K に決定した。以降、各体積率の Cu- $\alpha'$ 鋼積層材を 30% $\alpha'$ 鋼積層材、60% $\alpha'$ 鋼積層材、80% $\alpha'$ 鋼積層材とそれぞれ呼称する。単層材と積層材について引張試験による強度評価および四端子法による導電率評価を実施した。

**Table 1** に種々の単層材と積層材の引張強度( $\sigma_{UTS}$ )、導電率( $\rho$ )および強度-導電率バランス( $\sigma_{UTS} \times \rho$ )を示す。炭素鋼を焼入れることにより引張強度が 3 倍程度にまで増加した。この焼入れによる強度増加に起因して、60% $\alpha'$ 鋼積層材は 60%炭素鋼積層材よりも著しく高い引張強度を有している。引張強度は  $\alpha'$ 鋼体積率の減少に伴い、単調に低下していた。ここで、各層の引張強度と体積率から複合則をもとに算出した引張強度は、80% $\alpha'$ 鋼積層材では、測定値と合致した。一方で、30% $\alpha'$ 鋼積層材と 60% $\alpha'$ 鋼積層材では、測定値は推定値よりも低い値を示した。つまりは、各層の引張強度から期待されるほどの引張強度がこれらの積層材では発現していなかった。30% $\alpha'$ 鋼積層材の変形・破壊挙動を調査したところ、30% $\alpha'$ 鋼積層材では、一部の  $\alpha'$ 層に平均ひずみの 7 倍以上のひずみが集中し、巨視的には均一変形が生じている段階で既に多くのクラックが  $\alpha'$ 層に形成していた。さらに、それらのひずみ集中部は  $\alpha'$ 層が薄い領域に対応していた。80% $\alpha'$ 鋼積層材のみ  $\alpha'$ 層の厚さが他の積層材と比較して大きかったことを考慮すると、30% $\alpha'$ 鋼積層材と 60% $\alpha'$ 鋼積層材では、 $\alpha'$ 層が薄いためにひずみ集中が生じ、その結果として早期に  $\alpha'$ 層の割れが発生、これらの割れた  $\alpha'$ 層が応力を担うことが出来ず複合則から推定されるよりも低い引張強度になったと考えられる。これは、積層材の引張強度を最大限に引き出すためには層厚の制御が不可欠であることを意味する。

導電率に着目すると無酸素 Cu では、101%IACS の値を示しており、本測定の精度が高いことを保証する。炭素鋼と  $\alpha'$ 鋼の導電率はいずれも小さく、10%IACS 以下である。積

層材では、Cu 層の高導電率に起因していずれも高い導電率を示している。ここで、引張強度と同様に各層の導電率と体積率から複合則をもとに算出された導電率はいずれの積層材においても測定値とほぼ一致した。つまり、導電率には各層の層厚は影響せず、体積率と各層の導電率によってその値が決まることを意味する。60%炭素鋼積層材と 60% $\alpha'$ 鋼積層材の導電率を比較するとその差は僅かであり、熱処理による Cu 層の導電率の劣化がほとんどないことがわかる。積層材の強度-導電率バランスはいずれも高い値を示している。特に  $\alpha'$ 鋼積層材の強度-導電率バランスは高く、60% $\alpha'$ 鋼積層材では、無酸素 Cu の 2 倍以上の値を示している。この強度-導電率バランスは、Cu-Be 合金( $3.0 \times 10^4$  MPa%IACS)よりも高く、高強度層と高導電層を積層化することで強度-導電率バランスの改善が可能であることがわかる。前述のように 60% $\alpha'$ 鋼積層材では、複合則から推定されるほどの引張強度が発現しておらず、今後層厚を制御することで強度-導電率バランスを更に向上させることが可能と考えられる。また、 $\alpha'$ 鋼積層材では、体積率を変化させるのみで強度や導電率を大きく変化させることが出来ることも特徴である。前述のように積層材のこれらの特性は、各層の体積率と特性によって推定できる。よって、積層材ではこれまでにない強度と導電率の組み合わせを有する材料を容易に設計・製造できる利点がある。

### 4. 成果の発表

1. Cu/マルテンサイト鋼積層材の焼戻しによる延性改善、加藤琉聖 古賀紀光 渡邊千尋、日本金属学会 173回秋期講演大会 口頭発表、2023年9月
2. Mechanical properties of Cu/martensitic steel multilayered sheet with high strength-electrical conductivity balance, Ryusei Kato, Norimitsu Koga, Chihiro Watanabe, EUROMAT2023, 口頭発表、2023年9月
3. Ultrafine-Grained Microstructure Development in Cu/Fe Multilayered Sheet During Cooling, Ryusei Kato, Norimitsu Koga, Chihiro Watanabe, Metallurgical and Materials Transactions A, 2023年8月
4. Cu/マルテンサイト鋼積層材の引張特性と導電率、加藤琉聖 古賀紀光 渡邊千尋、日本金属学会172回春期講演大会 口頭発表、2023年9月
5. Cu/Fe 積層材の焼純による超微細粒組織の形成、加藤琉聖 古賀紀光 渡邊千尋、日本金属学会第171回秋

Table 1 Ultimate tensile stress ( $\sigma_{UTS}$ ), Electrical conductivity ( $\rho$ ), and strength-electrical conductivity balance ( $\sigma_{UTS} \times \rho$ ) in oxygen-free copper, carbon steel, and  $\alpha'$  steel sheets, and 30% $\alpha'$  steel, 60%carbon steel, 60% $\alpha'$  steel and 80% $\alpha'$  steel multilayered sheets.

	Ultimate tensile stress, $\sigma_{UTS}$ (MPa)	Electrical conductivity, $\rho$ (%IACS)	$\sigma_{UTS} \times \rho$ (MPa%IACS)
Oxygen-free copper	230	101	$2.3 \times 10^4$
Carbon steel	630	9	$0.6 \times 10^4$
$\alpha'$ steel	1720	6	$1.2 \times 10^4$
30% $\alpha'$ steel multilayered sheet	505	71	$3.6 \times 10^4$
60%carbon steel multilayered sheet	416	47	$2.0 \times 10^4$
60% $\alpha'$ steel multilayered sheet	1130	44	$5.0 \times 10^4$
80% $\alpha'$ steel multilayered sheet	1630	24	$3.9 \times 10^4$

6. R. Kato, N. Koga and C. Watanabe: "Strength-Electrical Conductivity Balances of Cu/Martensite Steel Multilayered Sheets with Various Volume Ratios; Materials Transactions 65巻2号(2024), 205-211.

## 5. 本研究終了後の計画等

本研究成果から積層材では高強度層と高導電層の特性と体積率によって広範囲に強度と導電率を制御可能であることがわかった。一方で、高強度層に早期割れが発生する場合には期待されるほどの強度が発現しない。これまでに積層材の層厚が微細なほど延性は改善すると考えられてきた。しかし、それらは数mmから数百μmの層厚範囲での結果である。本研究のように数十μm程度の層厚が積層材の機械的特性に及ぼす影響については、系統的な調査がなされているとは言い難い。今後、積層化による強度と導電率の制御法を確立する上でも、層厚についての制御指針を示すことが重要である。そこで、今後は層厚の異なる試料についてその機械的特性を調査し、層厚が積層材の機械的特性に及ぼす影響を明確にする予定である。

本研究成果は、積層化後にも焼入れ処理程度の熱処理であれば導電率の劣化がないことを示している。これは、熱処理が比較的自由に実施できることを示唆している。よって、これまでに開発されているCu-Be合金などの無酸素銅よりも強度-導電率バランスに優れる析出強化型のCu合金を導電層として用いることも可能である。今後、更なる強度-導電率バランスの改善を目的として、種々のCu合金/α'鋼の積層材を作製し、その強度と導電率の評価を行う予定である。

いずれの研究についてもフロンティア研究助成に申請予定である。

6. 研究代表者：古賀紀光(金沢大学理工研究域 機械工学系)

7. 共同研究者：加藤琉聖(金沢大学自然科学研究科 機械科学専攻 修士課程)

## 「電気化学的手法を用いた水素酸化雰囲気制御によるNi基超合金の高温寿命の機構解明」

1. 研究期間：2021年4月～2023年3月(2年間)

## 2. 研究の概要

日本は2050年に温室効果ガス排出量を実質ゼロにすると宣言した。この目標を達成するためには、化石燃料の使用をやめ他のエネルギー源に移行する必要がある。そこで、化石燃料に代わるエネルギーとして水素が考えられている。この水素を燃料として火力発電および航空機用ジェットエンジンを稼働することができれば、2050年温室効果ガスゼロの目標を達成できる。しかし、燃料とした水素と酸化剤の酸素の燃焼反応により水蒸気を発生する。さらに、水素は化石燃料よりも高コストであるため高効率で発電する必要がある。したがって、燃焼温度をさらに高温にして稼働することが求められる。燃焼温度の上昇に伴い、火力発電用および航空機用ジェットエンジンにおけるタービンブレード(Ni基超合金)は過酷な環境に曝される。すなわち、燃料の水素と酸化剤の

酸素との反応により水蒸気含有雰囲気の高温過酷環境になる。本申請では、水素と酸素の混合する割合とNi基超合金の酸化挙動との関係を明らかにし、材料の耐用性を見極め、耐酸化性改善のための指針を提案する。

これまで申請者は酸素ポンプ・センサを用いて雰囲気中の酸素分圧を制御してきた。酸素ポンプ・センサは、固体電解質であるイットリア安定化ジルコニアを用いて管の内側外側に電極を作製し、ポンプ部とセンサ部により構成される。この時、ポンプ部で酸素を供給および排出し、センサ部で雰囲気中の酸素分圧をモニターする。このセンサ部で得られた結果をポンプ部にフィードバックすることでポンプ部に印加する電流の値をなわち供給・排出する酸素の量を制御する。このデバイスを用いてアルゴン-水素をキャリアガスとし酸素ポンプ・センサの管内に流し、酸素を供給して水蒸気を生成する。生成させた水蒸気を含む雰囲気中で材料を酸化し、供給酸素量と発生水蒸気量および高温酸化との関係を明らかにする。

本申請において、酸素ポンプ・センサというガスセンサを用いた雰囲気制御について新規性があり、これを高温酸化の分野に応用した点において独自性がある。

## 3. 研究実施の概要

### 方法

試料にはNi-10CrおよびNi-10Cr-5Al合金(wt.%)を用いた。酸化実験は、Ar-10%H<sub>2</sub>雰囲気中で試料を1時間で1100°Cまで昇温し、その後1100°Cで4時間保持した。Fig. 1に装置の概略図を示す。酸化炉の入口に設置した酸素供給デバイスである酸素ポンプ・センサーで電位を制御することにより異なる条件で酸素を供給して、水素と酸素を反応させることで雰囲気の酸素分圧を変化させた。電位制御にはポテンショスタットを用いた。酸化実験時の酸素分圧制御に使用した酸素ポンプ・センサーの電解質は、酸化物イオン伝導体であるイットリア安定化ジルコニア(YSZ)であるため、電位制御により電流を印加することで雰囲気中の酸素の供給量を精密に制御できる。これを電気炉前段(1st stage)に設置し雰囲気を制御した。電気炉後段(2nd stage)には酸素センサーを設置し、酸化によって発生するガスを測定することで酸素分圧の変化を測定している。

Fig. 1の1st stageの酸素ポンプ・センサーの概略図をFig. 2に示す。酸素ポンプ・センサーの電解質であるイッ

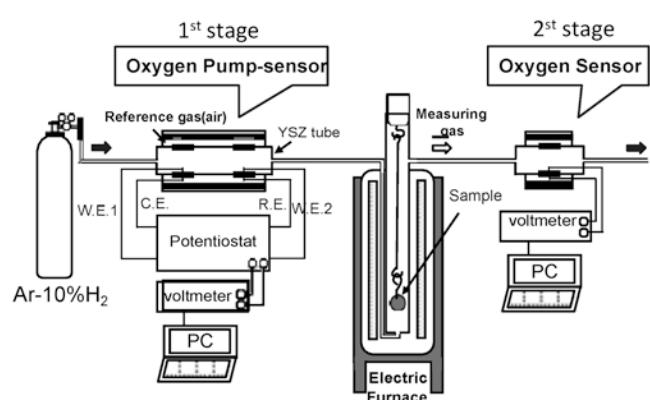


Fig. 1 Oxygen supply type oxidation experimental device in the hydrogen atmosphere.

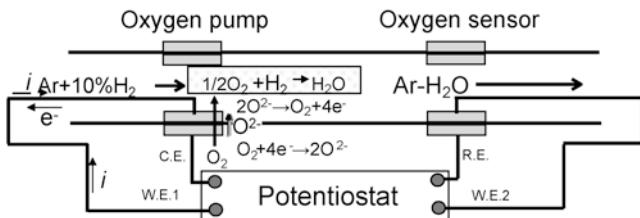


Fig. 2 Schematic diagram of principle of oxygen pump sensor.

トリア安定化ジルコニア管の内側と外側に白金を塗布して、それぞれ酸素ポンプ、酸素センサーの電極とした。また、センサー温度を850°Cとした。

センサー部では Nernst の式に従い、測定した起電力を代入することで酸素分圧( $P_{O_2(meas)}$ )を算出した。酸素ポンプ部では、電解質管に取り付けた両電極間に電流を印加することで酸化物イオンを移動させることができ、アノード側に酸素が発生する。この仕組みを利用して電解質管内に酸素を供給している。この酸素と雰囲気の水素が Pt 電極表面で電気化学反応することにより水蒸気を生成する。供給する酸素を精密にコントロールすることで雰囲気の水素と酸素の反応を制御することが可能となる。このとき、酸素を供給する際の印加電流  $I$ を測定し、ファラデーの法則に代入することで供給される酸素量を算出した。したがって、この電流値から供給酸素量を正確に制御できる。

## 結果

Fig. 3 に、1st stage の酸素ポンプ・センサーのポンプ部で電位制御により電流を印加して酸素を供給した時の電流と酸素分圧の変化(a)および電位と酸素分圧の変化(b)を示す。酸素分圧は 2nd stage の酸素センサーで測定した。Fig. 3(a)において、電流を印加すると酸素分圧が上昇することがわかる。酸素が供給され、雰囲気中の水素と酸素の反応が進んでいると考えられる。この時、電流が 0.3 A を過ぎると急激に酸素分圧が増加した。しかし、0.3 A までは酸素分圧は上昇しなかった。すなわち、雰囲気中に Ar-H<sub>2</sub> として供給される水素を水蒸気生成反応により完全に消費するために、0.3 A 以上の電流印可で酸素を供給する必要がある。これは 0.3 A 未満でも水素と酸素は反応するが、供給された酸素はすべて水素と反応してしまうため、0.3 A 以下では酸素分圧は低いが、0.3 A 以上では、水素との反応に必要な量以上の酸素が供給されるため、酸素分圧が急激に増加する。フ

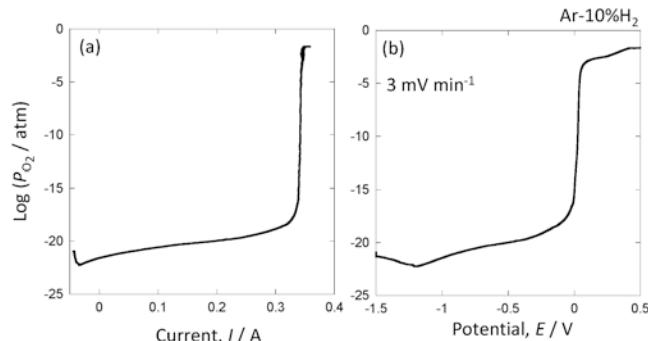


Fig. 3 Relationship between current and oxygen partial pressure when the potential is controlled by the 1st stage oxygen pump sensor.

アラデーの法則より、0.3 A での供給酸素量は  $7.8 \times 10^{-7} \text{ mol s}^{-1}$  であった。この酸素量によって Ar-10% H<sub>2</sub> 雰囲気中の H<sub>2</sub> と酸素の反応が進行する。

一方、Fig. 3(b)においてマイナスの電位では酸素分圧は上昇しなかった。しかし、電位がプラスになると酸素分圧は急激に増加した。最終的に酸素分圧は 10<sup>-2</sup> atm まで上昇することがわかった。この現象は、雰囲気中の水素と酸素が反応して水蒸気になり、水素は雰囲気中に存在せず過剰な酸素が供給されるため酸素分圧が上昇すると解釈できる。酸素分圧はある変曲点を境に急激に変化する。したがって、変曲点前後の条件で実験をする必要がある。そこで、酸化実験は酸素を供給しない場合、少量の酸素を供給した場合(-0.5 V)および多量の酸素を供給した場合(0.2 V)の 3 条件で実施した。

Fig. 4 に酸素供給時における酸化挙動の模式図を示す。図中の酸素分圧は酸化実験中に測定した結果を示している。酸素供給が無い場合および少ない場合、保護的な皮膜が生成し酸化は抑制される。しかし、酸素供給量が増加していくと Ni-10Cr では Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 単層が成長する。そして、直線的に酸化增量が増大した。したがって、酸素および水蒸気との反応により Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が成長することが考えられる。しかし、Ni-10Cr-5Al のような Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が生成する合金では酸素供給量がある値を超えると急激に酸化增量が増大する。すなわち、酸素供給量の増加によって酸素分圧が上昇し Ni が酸化し NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> が生成すると考えられる。このように酸素供給によって水素と反応して生成した水蒸気が酸化挙動に大きく寄与することがわかる。

したがって、本実験のシステムは水素環境中の高温環境での材料評価に適していることが明らかになった。

## 4. 成果の発表

### 1. 原 聖也, 福本倫久, 村上秀之 :

水素含有雰囲気における Ni 基合金の酸化挙動に及ぼす酸素の影響

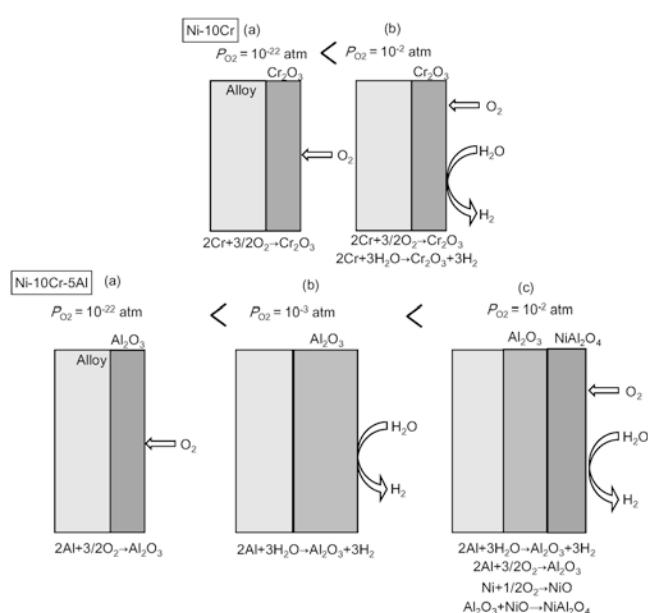


Fig. 4 Schematic diagram of the oxidation mechanism at each oxygen partial pressure.

日本金属学会秋期講演大会, 福岡工業大学, 2022年9月(89)

2. 原 聖也, 高橋弘樹, 福本倫久 :

水素燃料を模擬した環境での水素センサーおよび酸素センサーを用いた純鉄の酸化挙動の解析

日本金属学会春期講演大会, 東京大学, 2023年3月(27)

3. 原 聖也, 高橋弘樹, 福本倫久 :

水素環境における純鉄の高温酸化に及ぼす酸素量の影響

日本金属学会秋期講演大会, 富山大学, 2023年9月

5. 本研究終了後の計画等

本成果を *Material Transactions* に投稿する予定である。さらに、本成果によって科研費等の申請を検討している。

6. 研究代表者: 福本倫久(秋田大学 理工学研究科 革新材料研究センター)

7. 共同研究者: 原 聖也(秋田大学 理工学研究科 物質科学専攻 大学院生)

「菊池バンド幅解析と画像相関法を併用した任意のミクロ領域からの応力-ひずみ曲線取得」

1. 研究期間: 2021年3月～2023年2月(2年間)

2. 研究の概要

構造材料の機械的特性を理解する上での基本の「き」は応力-ひずみ曲線である。応力-ひずみ曲線の取得には、試験片に作用する荷重(応力)と変位(ひずみ)の測定が不可欠であるが、近年のデジタル画像相関(DIC)法を用いたひずみ計測技術の発展は著しく、SEMスケールのミクロ領域でのひずみ分布の計測も広く行われるようになっている。もし、DIC法でひずみを測定した部分に作用する応力が判れば、任意のミクロ領域で応力-ひずみ曲線を描くことが可能となり、構造用金属学のブレイクスルーに成り得るだろう。そこで、ミクロ領域での応力を測定するために、本研究では Wilkinson が提案した菊池バンド幅の変化から応力を求める方法を採用し、これをさらに改良することによって任意のミクロ領域から応力-ひずみ曲線を取得し得る方法を確立する。

3. 研究実施の概要

本研究は申請時の想定を超えた成功を収めたと言える。申請時は菊池バンド幅解析による応力評価が抱えていた「結晶回転による測定誤差」と「バンド幅測定の分解能」という問題に対して、以下のアプローチで解決することを想定していた。

① 変形材のすべての EBSD 測定点に対して動力学的電子回折シミュレーションによって無ひずみ状態の菊池パターンを再現し、それを参照点として結晶回転によるバンド幅変化の影響を取り除く。

② 従来の EBSD 装置に組み込まれている CCD カメラ(約 100万画素)を最大 2 億5000万画素の超高解像度 CMOS カメラに置き換える、弾性ひずみ測定の分解能を 1 桁以上向上させる。

検討を進める中で、①については市販の菊池バンド幅解析

ソフトウェアである *CrossCourt* の version 4 に新たに搭載された Remapping 機能を適用することで、最大11°程度までの結晶回転の影響を取り除くことが可能であることが判明し、実際に本機能を適用することで十分に正確な応力評価を行えることを確認した。

②については、EBSD 検出器の解像度だけでなく感度も重要であることが判明したため、研究方針を転換し、従来の EBSD 検出器の空間分解能による応力評価(弾性定数の 2/10000)でも十分な応力分解能となるだけの強度特性を有し、かつ高輝度の菊池パターンが得られる材料として  $\gamma'$  分散強化ニッケル基合金(Inconel X-750)を試料に採用することで解決した。このように、当初の計画に適宜修正を加えることで、本研究の目的である「任意のミクロ領域で応力-ひずみ曲線を描く」ことに成功した。

実験は Inconel X-750について自作した小型引張治具を用いて SEM 内での場引張と中断を計11回繰り返し、中断のたびに DIC ひずみ測定用の SEM 二次電子像観察と菊池バンド幅解析(以下、HR-EBSD 法と記載)用の EBSD 測定を同一視野について実施した。EBSD 測定は縦横 40  $\mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$  の視野に対して 400 nm 間隔行った。EBSD 測定間隔と同一サイズになるようにサブセットを設定して DIC 解析を行った。変形や EBSD 測定時の傾斜の影響により、EBSD と DIC の両データには位置情報のズレが生じるが、これをジオリファレンスという手法を用いて修正することで、応力とひずみ、さらに EBSD から得られた種々の結晶情報をひとつのピクセル(DIC サブセット)に格納することに成功した。DIC サブセットは変形によって位置が移動しても常にトラッキングし続けることが可能であるため、これを11段階の中断ステップすべてで行うことで、マップ中の任意のピクセルにおける応力-ひずみ曲線を描画することができる。今回の実験では、縦横 100  $\times$  125 = 12500 ピクセルのうち、ジオリファレンスの際に視野外となった点を除く約11000点での応力-ひずみ曲線が得られている。

図1に DIC 法で測定したひずみ分布マップ、HR-EBSD 法により測定した応力分布マップ、ならびにマップ内の点 A～F における微視的応力-ひずみ曲線を示す。図からわかるように、微視的な応力-ひずみ曲線は微細組織中の位置に応じて極めて多様な振る舞いをしていることが明らかとなった。

さらに、これらの応力-ひずみ曲線を解析することで、微視・局所的な降伏応力分布、加工硬化率分布、ひずみエネルギー分布などをマップとして描くことも可能となった。本手法では従来の SEM 観察や EBSD 測定で得られる様々な微細組織情報も同時に取得できているため、従来は巨視的な実験結果に基づいて議論されていたこれらの力学特性値と微細組織の関係を微視・局所的な観点から考察することも可能となった。

4. 成果の発表

〈論文発表〉

1. S. Yamasaki, H. Matsuo, T. Morikawa and M. Tanaka: “Acquisition of microscopic and local stress-strain curves by combination of HR-EBSD and DIC methods”, *Scripta Materialia*, **235** (2023), 115603.

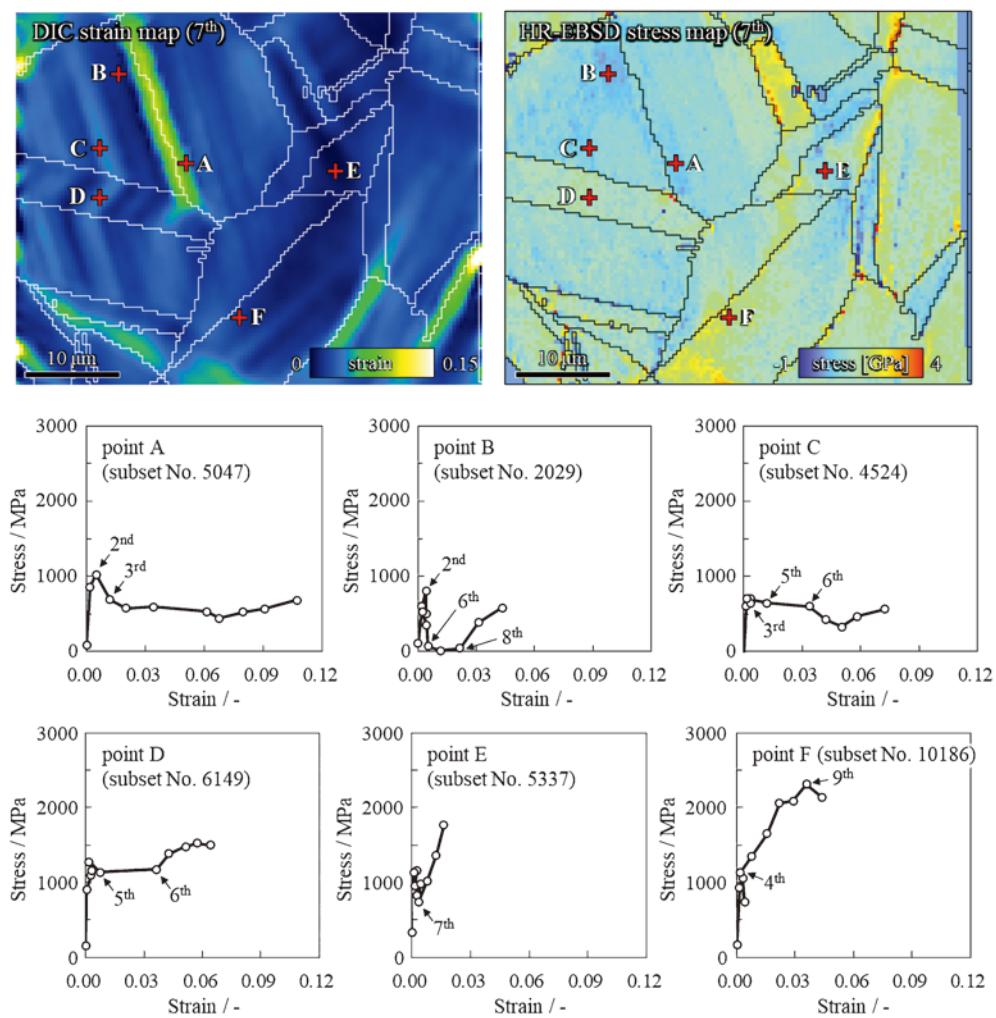


図1 マップ内の任意のサブセットから取得した微視的な応力-ひずみ曲線。(オンラインカラー)

〈口頭発表〉

1. 山崎重人:「HR-EBSD法とDIC法の併用による微細組織中からの局所的な応力-ひずみ曲線の取得」, 日本鉄鋼協会材料の組織と特性部会第1回若手金属材料研究者の交流フォーラム, 2023年6月, 横浜市.
2. 松尾啓史, 森川龍哉, 山崎重人, 田中将己:「変形組織観察によるミクロ領域における応力-ひずみ分布の解析」, 令和5年度日本金属学会・日本鉄鋼協会・軽金属学会九州支部合同学術講演会, 2023年6月, 熊本市.

## 5. 本研究終了後の計画等

本研究で確立した手法を用いれば, 少なくともニッケル基合金においては比較的簡単に微視・局所的な応力-ひずみ曲線が得られることが明らかになったため, 今後は本手法を鉄鋼材料や軽金属材料へも適用していくことを検討している.

これらの研究を実施するために, 現在, 科研費基盤研究Bへの応募を準備中である.

6. 研究代表者: 山崎重人(九州大学)

7. 共同研究者: 松尾啓史(九州大学・学部生)

## 第1回日本金属学会フロンティア研究助成成果報告(1)

日本金属学会フロンティア研究助成は、教育・研究機関での金属及びその関連材料分野の学術研究及び技術研究の発展や若手研究者の育成や奨励を目的で2020年度に設立されました。第1回フロンティア研究助成受給テーマ10件の研究期間終了に伴い、その成果をまわりあ9号および10号で報告します。

「金属/酸化物異相界面を利用した面欠陥導入による水電解触媒の高機能化」

1. 研究期間：2020年9月～2022年9月(2年間)

2. 研究の概要

本研究では、水電解反応に用いられる  $\text{IrO}_2$  触媒の高活性化・使用量削減を見据え、触媒活性支配する構造因子として面欠陥を新たに提示し、その制御による触媒高機能化原理を創出することを目的とする。

面欠陥の影響を明確化するため、よく構造が規定された単結晶薄膜モデル触媒を作製する。貴金属単結晶を基板とし、その上に  $\text{IrO}_2$  ナノ薄膜をエピタキシャル成長させ、金属基板/酸化物薄膜間の格子ミスマッチを利用して薄膜中への面欠陥導入を試み、その触媒特性への影響を明らかにする。酸化物の触媒特性に対し面欠陥の影響を調べた実験報告例はこれまで無く、その新規性・獨創性は極めて高い。本研究で目標とした「面欠陥の導入による触媒特性の向上」が実証された際には、世界的競争分野である水素エネルギー関連触媒材料の開発に大きなインパクトを与えることが期待される。また、面欠陥が触媒作用に与える影響は金属・化合物に限らず他の触媒分野においても未だ議論の中にある。したがって、期待される成果が得られた場合の触媒材料研究に対する学術的波及効果は大きい。

3. 研究実施の概要(実施状況・研究成果等)

本研究では当初の目的通り、まず各種貴金属単結晶基板へのアーカプラズマ蒸着(APD)法による  $\text{IrO}_2$  単結晶薄膜の形成を試みた。しかし、貴金属単結晶上にエピタキシャル薄膜は得られず、面欠陥を観察することもできなかった。そこで、基板を貴金属から酸化物に変更し、 $\text{IrO}_2$  単結晶薄膜の形成を試みた。酸化物基板として用いた  $\text{TiO}_2(110)$  は  $\text{IrO}_2$  と同じルチル型構造を有するため、エピタキシャル成長が可能であると判断した。

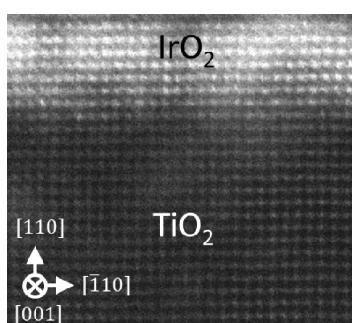


図1  $\text{TiO}_2(110)$  単結晶基板上に成長した  $\text{IrO}_2$  薄膜の HAADF-STEM 像。

図1に  $\text{TiO}_2(110)$  基板上に APD 法により作製した  $\text{IrO}_2$  薄膜の走査透過電子顕微鏡像を示す。 $\text{TiO}_2$  基板上に  $\text{IrO}_2$  薄膜が基板の原子配列を保ってエピタキシャル成長していることがわかる。目的とした明瞭な面欠陥は確認されなかったものの、 $\text{IrO}_2$  層の表面側では一部原子配列がずれた箇所が観察された。

図2に  $\text{IrO}_2(110)$  表面モデル、膜厚4 nm および6 nm の  $\text{IrO}_2$  薄膜の in-plane XRD パターンを示す。図2(a)に示すようにルチル型構造の(110)面は[001]方向と[ $\bar{1}10$ ]方向で異なる原子配列を取り、異方性を有する。そこで、それぞれの方位について XRD パターンを測定した。(b)の[001]方向について測定した XRD パターンから4 nm, 6 nm のいずれの試料においても、バルクの  $\text{IrO}_2$  に対し高角側に(002)面の回折ピークが現れ、膜厚が薄いほど高角シフトした。回折ピーク位置より見積もった4 nm, 6 nm 試料に加わる格子ひずみはそれぞれ-3.6%, -2.7% であった。一方、[ $\bar{1}10$ ]方向では、6 nm 試料でバルクの  $\text{IrO}_2$  とほぼ一致し、4 nm 試料はわずかに低側にシフトし、格子ひずみは+0.5% であった。 $\text{TiO}_2$  に対し  $\text{IrO}_2$  は a(b)軸(図2(a)中[ $\bar{1}10$ ]から45度ずれた方向)のバルク格子定数が約2% 小さく、c軸(図2(a)中[001]方向)の格子定数は6% 大きい。in-plane XRD の結果はこのバルクの格子定数差をよく反映しており、 $\text{TiO}_2$  基板上にエピタキシャル成長した  $\text{IrO}_2(110)$  薄膜には[001]方向に異方的な圧縮ひずみが加わり、膜厚が薄くなるほどひずみ量が増加することがわかった。

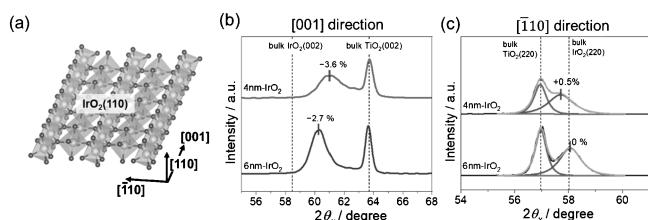


図2 (a)  $\text{IrO}_2(110)$  表面モデル。(b, c) [001] および [ $\bar{1}10$ ] 方向について測定した in-plane XRD パターン。

図3(a)に  $\text{N}_2$  脱気した0.1 M  $\text{HClO}_4$  中で測定した  $\text{IrO}_2(110)$  薄膜の分極曲線を示す。サイクリックボルタモグラムから表面積の指標となる表面吸着 OH 種の電荷量を算出し、規格化している。図から明らかなように、4 nm 試料は6 nm 試料に対し低電位側から酸素発生反応に起因する電流が立ち上がっており、高活性であることがわかる。図(b)に1.0 V-1.8 V 間の電位サイクル耐久性試験を3000サイクル施した際の  $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  における酸素発生過電圧の変化を示す。いずれの試料もサイクル数の増加に伴い徐々に電位が上昇す

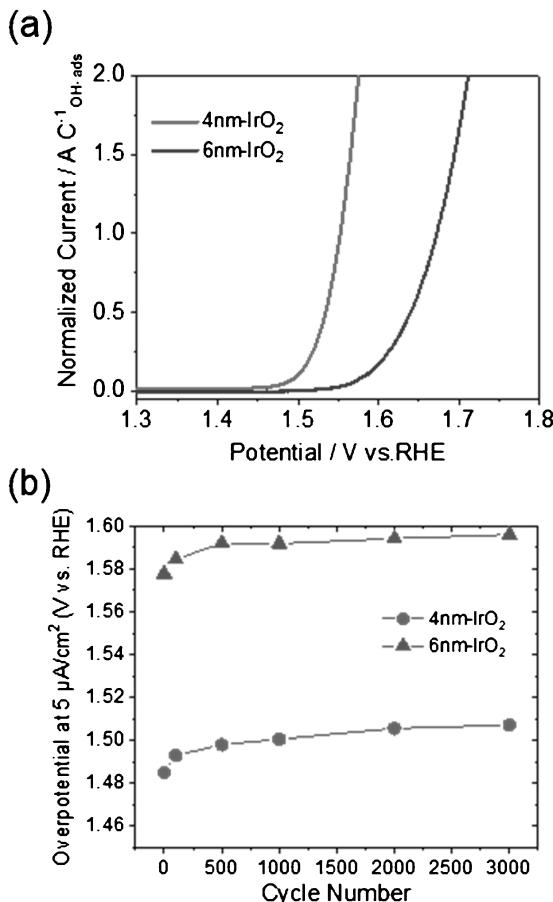


図3 (a)  $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2(110)$ 試料の分極曲線. (b) サイクル試験下における過電圧の推移.

るもの、顕著な劣化は見られず、4 nm 試料が 6 nm 試料に対し約 90 mV 低い電位を維持した。6 nm 試料の過電圧は既報の 8 nm 試料の値 (J. Am. Chem. Soc. 2017, 139, 3473) にほぼ一致したことから、より大きな異方ひずみが加わっている 4 nm 試料が優れた酸素発生触媒活性、耐久性を有することが明らかになった。

更に、 $\text{IrO}_2$ 触媒で得られた知見を元に、触媒を  $\text{RuO}_2$ に変え  $\text{SnO}_2$ を中間層とした  $\text{RuO}_2/\text{SnO}_2/\text{TiO}_2(110)$  積層構造を作製し、触媒特性を評価したところ  $\text{SnO}_2$ 層の存在により飛躍的に触媒活性および耐久性が向上することがわかった。以上より、 $\text{IrO}_2$  および  $\text{RuO}_2(110)$  表面に異方ひずみを加え、ひずみ量を制御することにより触媒特性を向上できることが明らかになった。当初目的であった面欠陥の導入は叶わなかったものの、「異方ひずみ」という酸素発生触媒特性向上のための新たな構造因子を発見するに至った。本研究で得られた成果を進展させることにより、異方ひずみの制御に基づく触媒開発へと繋がることが期待される。

#### 4. 成果の発表(例: 大会発表, 会誌, *Materials Transactions* 投稿, 特許出願等)

- 林 謙汰, 横井瑞穂, 轟 直人, 和田山智正,  $\text{TiO}_2(110)$  基板上にアーカープラズマ堆積した  $\text{IrO}_2$  の酸素発生特性, 日本金属学会2021年春期講演大会, 2021年3月16日
- 轟 直人, 林 謙汰, 横井瑞穂, 和田山智正, 気相法により作製した  $\text{IrO}_2/\text{TiO}_2(110)$  表面系の酸素発生反応特性, 電気化学会第88回大会, 2021年3月22日

3. Naoto Todoroki, Ryutaro Kudo, Kenta Hayashi, Mizuho Yokoi, and Toshimasa Wadayama, Oxygen Evolution Activity of  $\text{RuO}_2/\text{MO}_2/\text{TiO}_2(110)$  ( $\text{M} = \text{Ir, Sn}$ ) Surfaces in Acidic Electrolyte, 242nd ECS meeting, 2022年10月9日

4. 轟 直人, 工藤龍太郎, 林 謙汰, 横井瑞穂, 和田山智正,  $\text{RuO}_2/\text{MO}_2/\text{TiO}_2(110)$  ( $\text{M} = \text{Sn, Ir}$ ) 積層構造の酸素発生反応活性, 第46回電解技術討論会, 2022年11月17日

5. 植木奈桜美, 轟 直人, 和田山智正,  $\text{Ti}$  ドープ  $\text{RuO}_2(110)$  薄膜電極の酸素発生反応特性, 日本金属学会2023年春期講演大会, 2023年3月7日

5. 本研究終了後の計画等(今後の計画, 本研究に関連した今後の助成の申請予定等)

本研究助成によって得られた成果の一部をもとにした研究テーマ「ルチルヘテロ構造を利用した異方歪みの導入による水電解触媒の高活性化」が科研費挑戦的研究(萌芽)に採択され、現在実施中である。また、異種元素ドーピングが  $\text{RuO}_2$  の酸素発生特性におよぼす影響を明らかにするため、本助成で得られた試料作製法のノウハウを活かし、異種元素ドープ  $\text{RuO}_2(110)$  単結晶薄膜モデル触媒を用いた研究を平行して行なっている。更に、関連研究については各種国プロジェクトや科研費などの研究助成に応募予定である。

6. 研究代表者: 轟 直人(所属)東北大学大学院環境科学研究所

7. 共同研究者(研究実施者)

和田山智正, 東北大学大学院環境科学研究所, 教授

林 謙汰, 東北大学大学院環境科学研究所, 博士後期課程学生  
横井瑞穂, 東北大学工学部材料科学総合学科, 学部学生(研究当時)

工藤大輔, 東北大学工学部材料科学総合学科, 学部学生(研究当時)  
植木奈桜美, 東北大学工学部材料科学総合学科, 学部学生

#### 「輸送機器の画期的軽量化を実現する新次元軽量ハイエントロピー鋳造合金の開発」

1. 研究期間: 2021年3月～2023年2月(2年間)

2. 研究の概要

超軽量構造材料の社会実装、とりわけ新次元の超軽量ハイエントロピー鋳造合金の創成による自動車を中心としたモビリティーの画期的な重量軽量化の実現は、温室効果ガス  $\text{CO}_2$  の低減を実現する切り札となる。本研究では、第一原理計算データベース・電子状態計算・CALPHAD・プロセス指向型合金設計法を複合した新規合金設計と、既存汎用装置を用いた鋳造法の適用という独自の視点から、軽量ハイエントロピー鋳造合金の開発を行う。軽量ハイエントロピー合金開発の最大の問題点は、鋳造法による試料作製法が確立されていないことにある。本研究より獲得・蓄積される合金設計・プロセス両面からの超軽量ハイエントロピー鋳造合金の開発に向けた世界初の基礎知見は、我が国における軽量ハイエントロピー合金開発の起点となる。さらに「既存汎用装置を用いた鋳造法の適用」という概念にもとづく研究により、

単純な革新的新材料開発だけではなく、新材料開発を通じた地方創生という材料科学のフロンティアを切り開く。

### 3. 研究実施の概要(実施状況・研究成果等)

これまで開発してきた真空雰囲気を利用しなくとも鋳造可能なAl-Mg-Li-Ca合金ではAl<sub>2</sub>Ca金属間化合物が形成し固溶体の形成が困難であることが明らかとなっていた(T. Nagase et al., Mater. Trans., 61(2020), 1369-1380.)。この問題を克服するため、図1に示すハイエントロピー合金の固溶体形成傾向を予測する経験的パラメーターである $\Delta H_{\text{mix}}$ および $\delta(\Delta H_{\text{mix}})$ をもとに、3d遷移金属元素からなるハイエントロピー合金(3d-HEA)、4~6族元素を主要構成元素とする耐火ハイエントロピー合金(RHEA)および生体用ハイエントロピー合金(BioHEA)、金属ガラス(MG)、液体分離型金属ガラス(LPS-MG)、軽量ハイエントロピー合金(LW-HEA)、および等原子組成比Al-Mg-Li合金(Al-Mg-Li)の特徴を検討し、Al-Mg-Li合金系をベースとしたAl系ミディアムエントロピー合金(Al-MEA)を検討した。新たな合金設計指針として、(a)HEA( $\Delta S_{\text{mix}} \geq 1.5R$ )(Rは気体定数)は難易度が高いのではMEA( $\Delta S_{\text{mix}} \geq 1.0R$ )とする、(b)Al-rich合金とする、(c)Al-rich合金では化合物の形成は不可避であると考えられるので、「FCC-Al主相+化合物マイナーサブ相」となる合金を目指す、とした。Alと、Al以外の元素Mを等原子組成比とする、下記の(1)式で表されるn元系合金を考えた。

$$\text{Al}_{100-x} \cdot \left( \sum_{i=1}^n M_{(x/n)} \right) \quad (1)$$

ここで、MはAl以外の元素である。図2に、(1)式で示される合金の $\Delta S_{\text{mix}}/R$ を示す。 $x=50$ の合金では、 $n=2$ となるインデックスAで示すAl<sub>50</sub>(M1)<sub>25</sub>(M2)<sub>25</sub>合金(M1とM2はAl以外の異なる元素)ではじめて $\Delta S_{\text{mix}}/R \geq 1.0$ となることが分かる。 $x$ の値が小さくなるほど、すなわちAl濃度が増加するほど、 $\Delta S_{\text{mix}}/R \geq 1.0$ の条件を満たすために必要なnは大きくなる。本研究では、インデックスBに相当する

①Al<sub>60</sub>Mg<sub>13.3</sub>Li<sub>13.3</sub>Zn<sub>13.3</sub>(at%)、Cni相当する②Al<sub>70</sub>Mg<sub>7.5</sub>Li<sub>7.5</sub>Cu<sub>7.5</sub>Zn<sub>7.5</sub>、Dに相当する③Al<sub>75</sub>Mg<sub>4.16</sub>Li<sub>4.16</sub>Cu<sub>4.16</sub>Zn<sub>4.16</sub>Ni<sub>4.16</sub>Si<sub>4.16</sub>の3合金、比較材としてLPS-MGである④Al<sub>83.3</sub>Co<sub>9.8</sub>La<sub>4.9</sub>Bi<sub>2</sub>合金も比較材として設計した。Al-MEAインゴットは広島県立総合技術研究所・西部工業技術センターにて、Al-Bi系LPS-MGは大阪大学にて作製した。図3に、Al-Mg-Li-Zn(①)合金インゴットの外観写真を示す。真空雰囲気を利用することなく、溶解-鋳造法によるインゴットの作製が達成された。図3にAl-Mg-Li-Zn(①)合金インゴットの内部組織写真を示す。Al-rich FCC固溶体デンドライトと、デンドライト樹間ににおける微細共晶組織からなる組織が

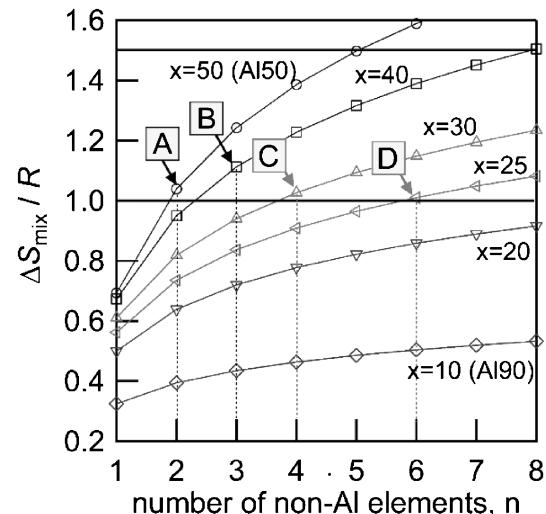


図2  $\Delta S_{\text{mix}}/R$  of Al-based alloys represented by the equation (1).

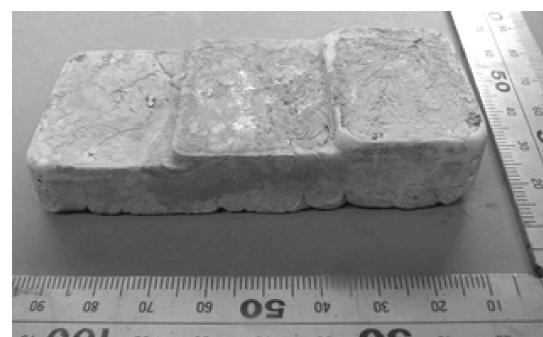


図3 Outer appearance of Al-Mg-Li-Zn LW-MEA ingots.

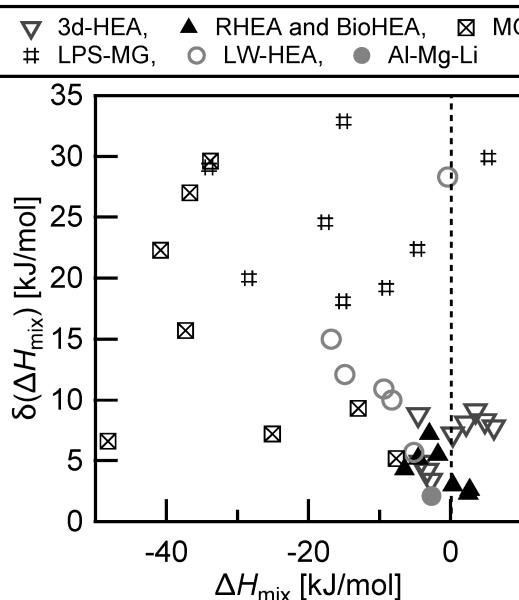


図1  $\Delta H_{\text{mix}} - \delta(\Delta H_{\text{mix}})$  maps for various multi-component alloys.

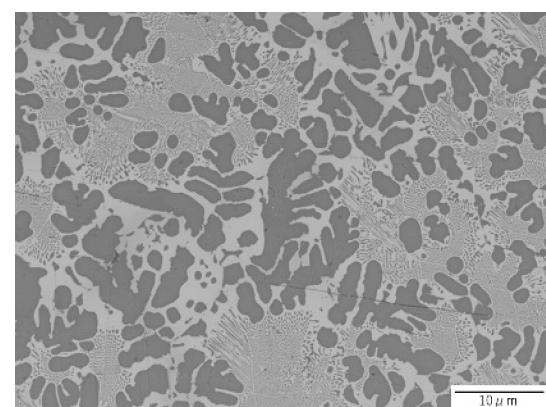


図4 SEM images of Al-Mg-Li-Zn LW-MEA ingots.

得られた。固溶体単相の形成は困難であったが、Al-rich FCC相を主相とする合金インゴットの作製が達成された。比較材として急速凝固リボンを作製したAl-Co-La-Bi(④)合金急速凝固材では、Al系アモルファス相とBi-rich球状分散物からなるLPS-MGが形成されていた。①～④の合金における組織観察結果から、図1に示す $\Delta H_{\text{mix}}-\delta$ ( $\Delta H_{\text{mix}}$ )Mapは、Al-MEAおよびAl系LPS-MGの合金設計に有用であることが確認された。

#### 4. 成果の発表(例: 大会発表, 会誌, Materials Transactions投稿, 特許出願等)

##### 【大会発表】

1. Solidification microstructure in a multicomponent Al-Co-La-Bi alloy with an amorphous phase 日本金属学会 2022年春期講演大会(第170回), 2022.03.15–03.22

##### 【会誌, Materials Transactions 投稿】

1. Design and characterization of Al-Co-La-Bi multicomponent immiscible alloys with liquid phase separation and an amorphous phase formation, Materials Transactions, 64 (2023), 1655–1662.

##### 【特許出願等】

無し

#### 5. 本研究終了後の計画等(今後の計画, 本研究に関連した今後の助成の申請予定等)

真空雰囲気を利用しなくても鋳造可能なAl-MEA合金(①～③)の凝固組織を、FCC-Al系デンドライト形成の有無の点に注目して調べることで、Al-MEA鋳造合金における凝固現象の特徴を明らかとする。Siを含む合金である③の凝固組織と、一般的なAl系鋳造合金であるAl-Si系合金(シリミニ)と比較することで、Al-Si系合金をベースとするAl-MEA鋳造合金の合金設計につなげる。

6. 研究代表者: 永瀬丈嗣(兵庫県立大学)

7. 共同研究者(研究実施者): 阪本辰顕(愛媛大学)

### 「マイクロ金属単結晶の強度に及ぼす材料強化因子の役割」

1. 研究期間: 2020年9月～2022年9月(2年間)

2. 研究の概要

ナノ・マイクロ金属の強度は、従来のバルク金属(ミリメートルサイズ)のものより高い(強度のサイズ効果)。「強度のサイズ効果」はバルク金属の「転位源枯渉硬化」として作用し、超微細粒材料等の特異な高強度化の要因として学術的に注目されている。しかし、従来の材料強化因子(転位、固溶元素、析出物、結晶粒界)が強度のサイズ効果(転位源枯渉硬化)に及ぼす役割は不明である。本申請研究では、マイクロ金属の室温強度に及ぼす材料強化因子(転位、固溶元素)の役割の実験的解明を目標とし、意図的に強化因子として作用する転位や置換型固溶元素を導入したマイクロ単結晶試験片を作製し、圧縮試験による系統的な強度測定及び変形後の試験片の転位線観察を行う。本実験アプローチは、国内外に類を見ない新規性・独自性を有する。本申請研究で得られた成果は、微細粒組織を有するマクロ材料の更なる高強度化・高延

性化に有効な強化機構を提示し、学術的に意義の高い「転位源枯渉硬化」を内包するナノ・マイクロ金属の強化機構学理の体系化に資する。

#### 3. 研究実施の概要(実施状況・研究成果等)

##### (1) マイクロ単結晶の強度のサイズ効果に及ぼす初期転位の影響

純度99.99%のアルミニウムの焼鈍材(低い転位密度), 15%圧延材, 30%圧延(結晶粒内に転位が存在する)を準備した。Fig. 1に、純アルミニウムの焼鈍材, 15%圧延材, 30%圧延材の異なる試料から作製した単結晶マイクロピラーの圧縮試験によって得られた応力-ひずみ曲線を示す。焼鈍材から作製したマイクロピラーの変形応力は円柱状試験片直径( $d$ )の減少に伴って著しく上昇する(Fig. 1(a))一方、30%冷間圧延材から作製したマイクロピラーは $d=1.7\text{ }\mu\text{m}$ において焼鈍材のものと同等の変形応力を示すが、 $d$ が約2 $\mu\text{m}$ 以上の試験片の変形応力はほぼ同一である。

Fig. 2に圧縮後の単結晶マイクロピラー試験片を示す。Fig. 2(a)は焼鈍材のFig. 2(b)は30%冷間圧延材のSEM像

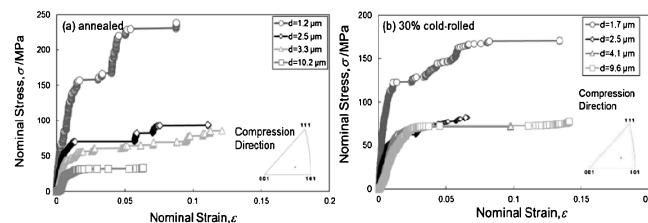


Fig. 1 Nominal stress-strain curves of single-crystal micropillars of (a) annealed and (b) 30% cold-rolled pure aluminum samples.

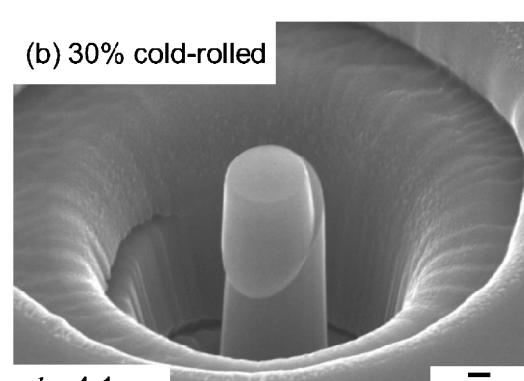
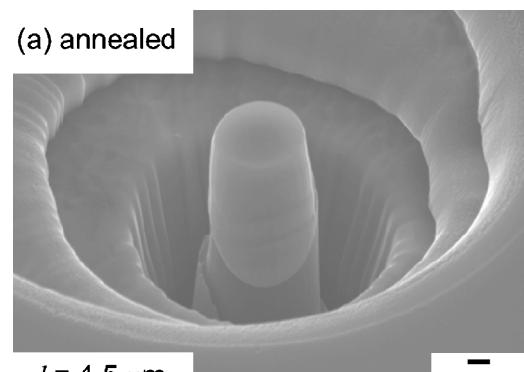


Fig. 2 SEM images showing compressed single-crystal micropillars.

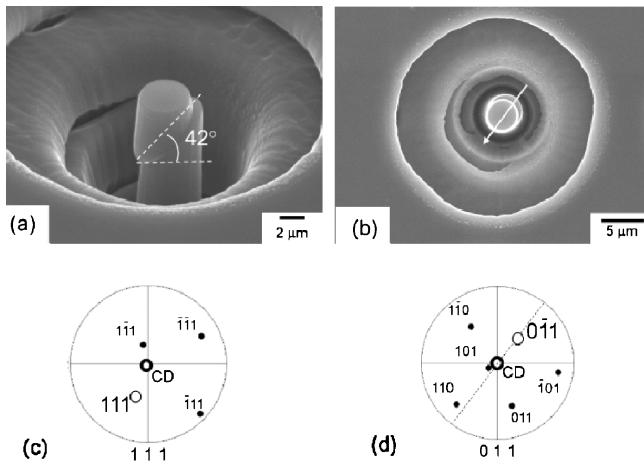


Fig. 3 (a) 45° tilted view and (b) top view of compressed single-crystal micropillars prepared on the sample surface of 30% cold-rolled 4N-purity-aluminum and corresponding (c) 111 and (d) 011 pole figures for the determination of activated slip system.

である。両試料の試験片表面において平行なすべり痕が観察され、単一すべり系の活動が明らかとなった。これらの結果は、 $d$  が異なるマイクロピラーにおいても観察された。Fig. 3 にマイクロピラーの圧縮後の SEM 像を、その圧縮方位を示す 111 及び 011 正極点図と併せて示す。Fig. 3(a) は試料を 45° 傾斜させ、すべりによる段差が明瞭に観察できる側面に回転させて撮影したものである。この SEM 像より、すべり面法線方向と圧縮軸が成す角は約 42° であることが分かった。111 正極点図 (Fig. 3(c)) より、圧縮方位 [11 3 9] と成す角度が SEM 像から求めた角度に最も近い (111) 面がすべり面だと考えられる。また、Fig. 3(b) はマイクロピラーを真上から撮影した SEM 像である。011 正極点図 (Fig. 3(d)) より、Fig. 3(b) で観察されるすべり方向は [0-11] と考えられる。これら (111) と [0-11] は互いに垂直な指標であり、すべり面とすべり方向の関係を満足する。以上の手法を用いてすべり系を同定し、活動すべり系のシェミッド因子を算出した。得られた結果から試験片の剪断応力を求めた。

Fig. 4 に Fig. 1 及び Fig. 3 の結果から求めた臨界分断剪断応力  $\tau_i$  と試験片直径 ( $d$ ) の関係を示す。圧延率增加に伴い、高純度アルミニウム単結晶マイクロピラーの強度  $\tau_i$  は上昇するが、そのサイズ依存性は低減されることがわかる。

以上のように冷間圧延による単結晶アルミニウムマイクロピラーの強度のサイズ依存性の低減機構は、マイクロメートルサイズの微小体積結晶の変形機構の一つとして提案されている転位源存在確率の観点から説明できることがわかった。

## (2) マイクロ単結晶の強度のサイズ効果に及ぼす置換型固溶元素の影響

ここでは、420°C 24 h の焼鈍を施した純 Al, Al-1%Mg 及び Al-2%Mg 2 元系合金試料 (結晶粒径 300 μm 以上の再結晶組織) を準備した。Fig. 5 に、純 Al, Al-1%Mg 合金及び Al-2%Mg 合金試料から作製した単結晶マイクロピラーの臨界分解せん断応力を剛性率で規格化したもの ( $\tau_i/G$ ) と試験片直径をバーガースベクトルで規格化したもの ( $d/b$ ) の関係を示す。併せて測定値を基にした近似直線と図中の式に基づいた直線の傾き ( $m$ ) と切片 ( $A$ ) を示す。固溶 Mg 濃度の増

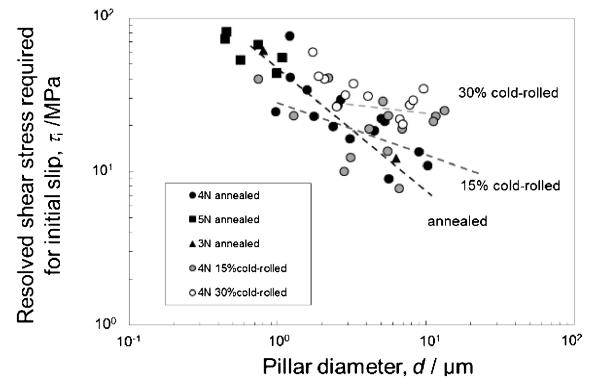


Fig. 4 Change in the resolved shear stress required for an initial slip of pure Al single-crystals as a function of pillar diameter ( $d$ ).

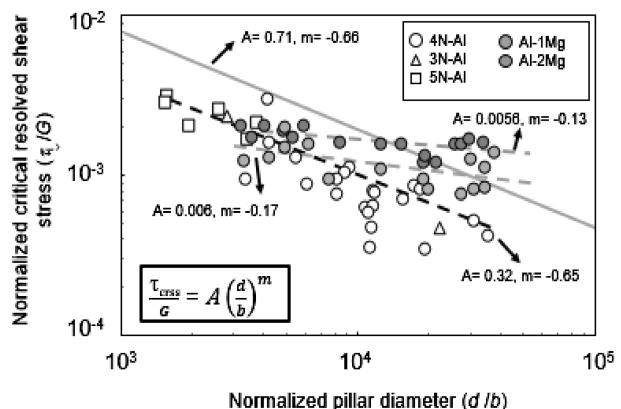


Fig. 5 Change in the normalized resolved shear stress required for initial slip ( $\tau_i/G$ ) of Al single-crystal micropillars as a function of normalized pillar diameter ( $d/b$ ).

加に伴い  $\alpha$ -Al(fcc) の単結晶マイクロピラーの臨界分解せん断応力 ( $\tau_i$ ) は上昇するが、そのサイズ依存性 ( $m$ ) は低減されることが分かる。また、単一すべり系の活動はすべてのマイクロピラー試験片に確認され (Fig. 2 と同じ結果が得られた)、固溶 Mg 量に依存しない。したがって、fcc 格子中に置換型固溶元素として存在する Mg による臨界分解せん断応力の増大が、強度のサイズ依存性の低減の要因のひとつとして考えられる。また、透過型電子顕微鏡 (TEM) の観察結果から Al-Mg 合金中にはやや高い密度の転位 (約  $4 \times 10^{13} \text{ m}^{-2}$ ) が観察された。これは、固溶 Mg による回復の抑制によるものと推察される。これらの転位源存在確率と固溶 Mg による臨界分解せん断応力の増大の観点から Al-Mg 合金におけるマイクロピラーの強度のサイズ依存性の低減機構が説明できることがわかった。

## (3) マイクロ単結晶を用いた塑性変形の熱活性化過程の測定

これまで、fcc 金属のアルミニウムを用いて単結晶マイクロピラーの強度の試験片サイズ依存性とそれに及ぼす材料組織因子 (転位、固溶元素) の影響を調べてきた。一方、フェライト鋼に代表される bcc 金属の強度はひずみ速度依存性を示すが、そのひずみ速度依存性の試験片サイズ依存性は不明である。本研究では、18Cr フェライト系ステンレス鋼から作製した単結晶マイクロピラーの強度のひずみ速度依存性を測定し、活性化体積の観点から塑性変形の熱活性化過程に及

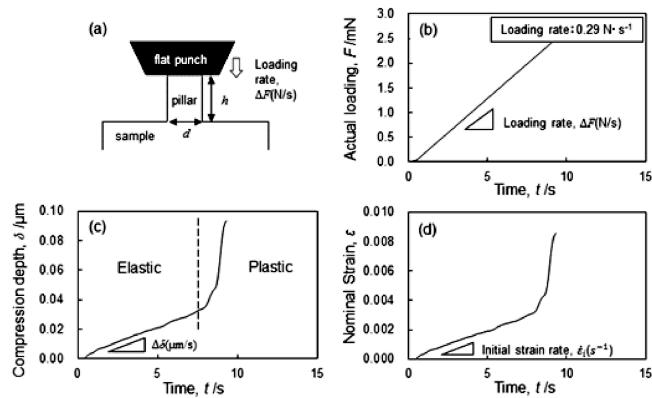


Fig. 6 (a) Schematic showing the applied compression test for micropillar specimens prepared on the sample surface, (b) applied load ( $F$ ), (c) change in the compression depth (displacement,  $\delta$ ) and (d) corresponding nominal strain ( $\epsilon$ ) of the micropillar specimen in loading.

ぼす試験片サイズの影響を検討した。

ここでは、電解研磨を施した18%Cr鋼の試料表面にFIB加工を用いて試験片直径の単結晶マイクロピラーを作製した。圧縮試験には直径20μmの平面圧子が装着された荷重制御型ダイナミック超微小硬度計(DUH-211S, 鶴島津製作所製)を用いた。本研究では荷重負荷速度を制御し、試験片の塑性変形時の初期ひずみ速度を変化させた(Fig. 6)。試験片の圧縮時(Fig. 6(a)), 荷重負荷速度は一定である(Fig. 6(b))。一方、試験片の変位速度は試験片の弾性・塑性域の領域で大きく変化する(Fig. 6(c))。本研究では変位速度が著しく増大する時間を塑性変形開始(すべり変形開始)と判断し、その直前の弾性域のひずみ速度を初期ひずみ速度として定義した(Fig. 6(d))。以上のように、本研究ではマイクロ単結晶の塑性変形開始時における強度のひずみ速度依存性を測定する方法を確立した。

#### 4. 成果の発表(例: 大会発表, 会誌, Materials Transactions 投稿, 特許出願等)

##### (1) 大会発表

○上杉真太郎, 竹安崇一郎, 高田尚記, 鈴木飛鳥, 小橋眞, 単結晶アルミニウムマイクロピラーの強度に及ぼす固溶Mg元素の影響, 日本国金属学会 秋期講演大会, 2020年9月17日

○李鴻美, 朱天斎, 高田尚記, 小橋眞, 吉野正崇, Effect of Pre-strain on Compression Response of  $\alpha$ -(Fe, Cr) Single-Crystal Micropillars, 日本国金属学会 秋期講演大会, 2020年9月17日

○高田尚記, 朱天斎, 李鴻美, 鈴木飛鳥, 小橋眞, 吉野正崇, マイクロピラー圧縮試験を利用した塑性変形の熱活性化過程の測定, 日本国金属学会 秋期講演大会, 2021年9月17日

○朱天斎, 李鴻美, 高田尚記, 小橋眞, 吉野正崇, Niを固溶した18Crフェライト系ステンレス鋼から作製した単結晶マイクロピラーの圧縮特性, 日本国金属学会 秋期講演大会 2021年9月17日

○李鴻美, 朱天斎, 高田尚記, 小橋眞, 吉野正崇, Nb添加したFe-18Cr単結晶マイクロピラーの塑性変形に及ぼ

す固溶元素と析出物の影響, 日本国金属学会 秋期講演大会 2021年9月17日

○朱天斎, 李鴻美, 高田尚記, 小橋眞, 吉野正崇, Fe-18Cr単結晶マイクロピラーの塑性変形の熱活性化過程に及ぼす固溶Niの影響, 日本国金属学会 春期講演大会 ポスター セッション, 2022年3月22日

##### (2) 会誌, Materials Transactions 投稿

N. Takata, S. Uesugi, T. Zhu, S. Takeyasu, A. Suzuki and M. Kobashi: Influence of Dislocation Substructure on Size-Dependent Strength of High-Purity Aluminum Single-Crystal Micropillars, Materials Transactions, Vol. 64, No. 8 (2023), 1952-1958.

##### (3) 特許出願等 無し

#### 5. 本研究終了後の計画等(今後の計画, 本研究に関連した今後の助成の申請予定等)

本研究では、マイクロ金属の室温強度とその試験片寸法依存性(size effect)に及ぼす材料強化因子(転位, 固溶元素)の役割を明らかにした。今後、本研究で独自に確立したマイクロ単結晶の強度のひずみ速度依存性を調べる試験を通じて、bcc金属を中心に、転位運動の熱活性化過程とそれに及ぼす初期転位や固溶元素の影響を調査する予定である。また、本手法を金属3Dプリンタによる金属積層造形体にも適用し、新たなプロセスで製造された材料が示す強度の本質的な理解に向けた研究を実施する予定である。

6. 研究代表者: 高田尚記(名古屋大学)

7. 研究実施者: 上杉真太郎, 朱天斎, 李鴻美(名古屋大学)

### 「省エネルギー化, 高機能化を目指した新規合金触媒一体ワイヤーの創製」

1. 研究期間: 2020年9月~2022年9月(2年間)

#### 2. 研究の概要

本研究では、省エネルギー化, 高機能化を目指した新規合金触媒の創成を目的とした。Ti-Pd合金のワイヤーを用いた抵抗加熱法による金属ワイヤー上での一連工程で化学反応を完了させることを目指し、様々な金属塩核種で触媒を調製したところ、DMFで保護されたFe塩とPt塩の組み合わせでアルケンおよび第3級シランのヒドロシリル化を促進した<sup>(1)</sup>。またTi-Pd合金に関しては、水素移動反応による $\beta$ -アリルメチル化反応を促進することを明らかにした<sup>(2)</sup>。Fe-Pt触媒の結果を受け、Feの効果をMgH<sub>2</sub>生成速度の観点から調べたところ、Fe界面上でMg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>が生成することによる水素吸蔵量の増加することがわかった<sup>(3)(4)</sup>。水素移動反応を合金中に取り込まれたHの観点から研究を展開したところ、Ti<sub>2</sub>NiとTi<sub>4</sub>Ni<sub>2</sub>Oを比較し、Oのサイト占有によりHのサイトが埋められることを報告した<sup>(5)</sup>。本研究助成により、水素に関わる反応は、合金触媒の表面のみならず金属内部でのHの移動とサイト、材料界面が反応速度として寄与していることが明らかになった。

#### 3. 研究実施の概要(実施状況・研究成果等)

触媒は化学製品の製造には欠かせない存在である一方、分

離・精製が必要となるため、一連工程で反応・分離・精製まで可能なモジュール型触媒が必要とされている。そこで、Ti-Pd合金ワイヤーを電熱線として扱い、ワイヤーを表面処理、触媒担持によって一体型モジュールの創製を目指した。この触媒ワイヤーはワイヤー表面と金属塩ナノ粒子分散液を使った触媒相の成長、合金化を組合せることによって、新たな合金触媒一体ワイヤーを創成する。抵抗加熱によるワイヤーの加熱、様々な金属塩核種中の触媒層形成を試みた結果、DMFを溶媒としたFe、Pt塩中での合金触媒が高い触媒活性を示すことが見いだされた。そこで、DMF溶液中でFe塩とPt塩を調製し、その触媒能を評価したところ、アルケンおよび第3級シランのヒドロシリル化を促進することがわかった。この触媒では、反応前後でPtの酸化状態は変わらないが、Pt単体では還元状態に変わることを明らかにした(Fig. 1)<sup>(1)</sup>。

Ti-Pd合金上でのPdの触媒能についても調査を進めた。Ti-Pd合金は、一級アルコールとの間で、水素のスピルオーバーを介した $\beta$ -アリルメチル化反応を促進することが明らかとなった(Fig. 2)。特に、Ti-Pd合金上でのPdの価数は反応前後で変わることなく、Tiとの結合を保つことがわ

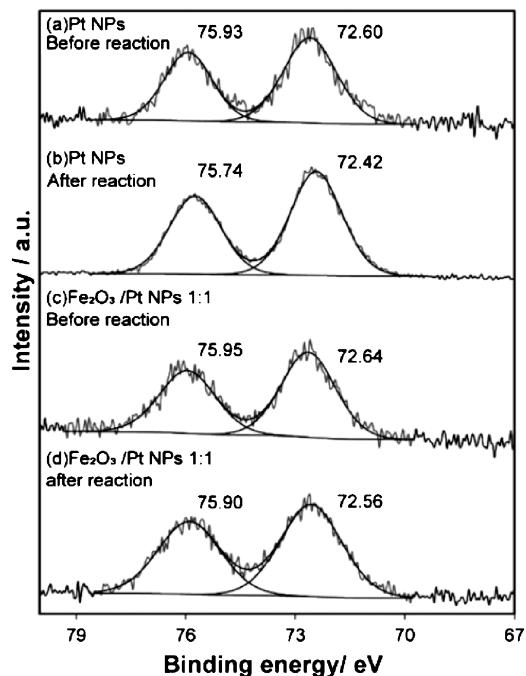


Fig. 1 XPS profiles of the Pt 4f region for (a) Pt NPs before reaction, (b) Pt NPs after reaction, (c)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /Pt NPs before reaction, and (d)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /Pt NPs after reaction.

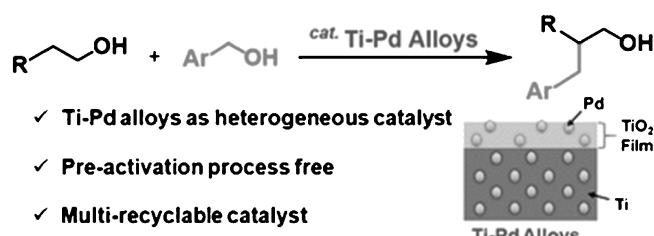


Fig. 2 A cross  $\beta$ -arylmethylation between arylmethylalcohols and different primary alcohols via a hydrogen autotransfer mechanism on Ti-Pd alloy catalysts.

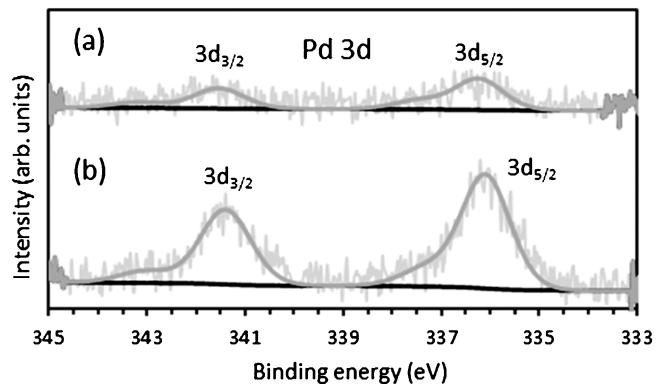


Fig. 3 Pd XPS spectra obtained from a Ti-Pd alloy (a) before use and (b) after five reactions.

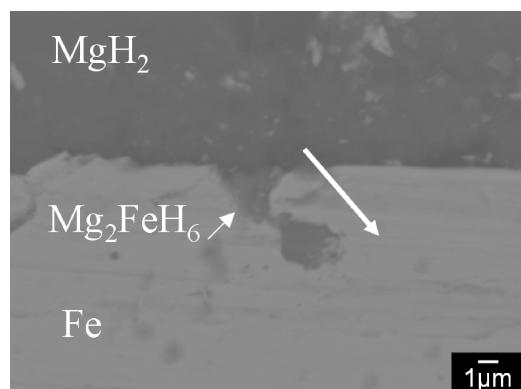


Fig. 4 SEM-BSE image at  $\text{MgH}_2$ /Fe interface of  $\text{Mg}/\text{MgH}_2/\text{Fe}/\text{Mg}$  composite sample after hydrogenation.

かり、高い耐久性を有していることを報告した(Fig. 3)<sup>(2)</sup>。

Feに着目し、Mgの水素化反応についても調べた。Feは $\text{MgH}_2$ 生成の触媒としても知られている。Mgシート上にFeを無電解メッキにより晶出させ、Mg/Fe複合材を作製した。この複合材の $\text{MgH}_2$ 生成速度を容量法により調べたところ、Mg粉末よりも早いことがわかった。また、Mg上に晶出したFeは $\text{MgH}_2$ に対し圧縮応力をかける効果があり、Fe表面で $\text{MgH}_2$ が結合していることを示唆された結果を得た<sup>(3)</sup>。そこで、 $\text{Mg}/\text{Fe}/\text{Mg}$ 、 $\text{Mg}/\text{MgH}_2/\text{Fe}/\text{Mg}$ 複合材のモデル実験を進めた。 $\text{MgH}_2/\text{Fe}$ 界面では $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$ が生成していることが明らかとなり、この $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$ がFeと $\text{MgH}_2$ の結合を媒介しているものと予測される(Fig. 4)<sup>(4)</sup>。

Ti表面上での水素移動反応を第一原理計算の観点から調べた。 $\text{Ti}_2\text{Ni}$ と $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}$ を比較して調べたところ、Oのサイト占有によりHのサイトが埋められ、Hの位置がサイトの重心位置から離れるによって水素の平衡圧が上昇することを明らかにした。この結果からもTi表面上で空隙サイトを酸素などによって埋められることで水素の移動反応が可能であることがわかった<sup>(5)</sup>。

#### 4. 成果の発表

##### 【学術論文】

- (1) T. Nagata, T. Tanaka, X. Lin, R. Kondo, T. Suzuki, Y. Kanda, T. Toyao, K. Shimizu and Y. Obora, *ChemCatChem*, 2022, **14**, e202101672.
- (2) M. Utsunomiya, R. Kondo, T. Oshima, M. Safumi, T.

- (3) R. Kondo, Y. Myokai, Y. Obora and H. T. Takeshita: *Materials Transactions*, 2023, **64**, 11 (in press).

【学会発表】

- (3) 宮武 護, 竹下博之, 近藤亮太: “水素化したMg/Fe積層体の組織と相構成”, 日本金属学会2021年春期(第168回)講演大会(2021).  
(4) 宮武 護, 近藤亮太, 竹下博之: “Mg/Fe積層体におけるMg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub>の生成機構”, 日本金属学会2021年秋期(第169回)講演大会(2021).  
(5) 笠原大樹, 竹下博之, 近藤亮太: “電子状態計算によるTi<sub>2</sub>NiおよびTi<sub>4</sub>Ni<sub>2</sub>Oの水素化特性の初期的検討”, 日本金属学会2022年春期(第170回)講演大会(2022).

5. 本研究終了後の計画等

水素に関わる反応が触媒表面のみならず担体, 界面での生成物, 金属内部に関わることがわかった. 特に反応界面で新たに生成した生成物によって反応が促進されることが明らかになったため, 複合生成物に関して視野を広めた高機能材料の創成を目指す.

6. 研究代表者

近藤亮太(関西大学 化学生命工学部)

7. 共同研究者(研究実施者)

大洞康嗣(関西大学 化学生命工学部)

竹下博之(関西大学 化学生命工学部)

### 「めっき接合技術の開拓」

#### 1. 研究期間: 2020年9月～2022年9月(2年間)

#### 2. 研究の概要

金属による新接合法として, 「めっき接合」の技術を開発する. 2つの部材の間にめっき(電析)を施して接合し, 接合界面の強度をせん断試験・引張試験等により評価する. 接合対象としてアルミニウム合金を選び, 陽極酸化処理によって被接合材の表面にナノ構造を形成させ, めっきとのアンカー効果(ナノアンカー効果)による接合強度向上を狙う.

マルチマテリアル化の進む電子機器や輸送機器の接合技術への適用もにらみ, 異種材との接合にも挑戦する.

#### 3. 研究実施の概要(実施状況・研究成果等)

##### (1) アルミニウム合金板材同士の接合

端部を斜めに開先加工したA6061T6アルミニウム合金板の表面をリン酸浴中での陽極酸化処理によってポーラス化した. そののちに開先加工した端部を突き合わせて陰極とし, 一般的な硫酸銅浴による銅めっきを行った(Fig. 1). 接合後, Fig. 1の矢印に示す引張方向への引張試験(室温, クロスヘッド速度5 mm/min)により接合強度を評価するとともに, 走査電子顕微鏡(SEM)等によって界面の陽極酸化ポーラス構造を観察し(板表面および断面), 接合強度とポーラス構造の関係を調べた. なお接合強度は引張方向に垂直な断面の試験片面積で破断時荷重を除した値で示す. SEM観察はエネルギー分散型X線分光(EDXS)分析とともに, 破面の観

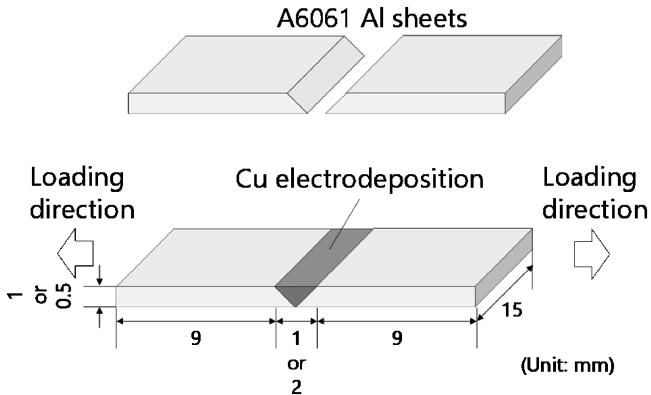


Fig. 1 Schematic illustration of electrodeposition joining of A6061 Al sheets and loading directions for joining strength tests.

察・分析にも適宜用いた.

以下, 結果を述べる. まず, 開先加工を行った端部の開口側からめっきを行うことで, めっき液・銅イオンを継続的にめっき部に供給でき, 板間に緻密な銅めっきを析出できた.

接合強度は陽極酸化電圧に依存し, 陽極酸化電圧が40 Vのとき, 接合強度は最大179 MPaとなった. 陽極酸化被膜の構造(気孔率・孔径・被膜厚さ)をSEM観察により調べた結果と照合すると, 実験の範囲内では陽極酸化被膜の厚さが接合強度に大きく影響することが分かった. このことは陽極酸化被膜と銅めっきの間にナノアンカー効果が働くことを強く示唆する.

また, 銅めっき時に結晶粒を微細化する効果のあるチオ尿素をめっき浴に添加した結果, 接合強度は最大214 MPaまで向上した. 接合強度が低い試料は陽極酸化被膜/銅めっき界面で破断する一方で, 接合強度が高い試料は銅めっき内で破断する傾向があった.

界面の観察によれば, 銅めっきは陽極酸化被膜内ではしご状構造をもって複合化していた. 通常, 陽極酸化被膜は表面に垂直な筒状の孔からなるポーラス構造を有することが知られており, その孔に充填される銅めっきもロッド状になるものと思われたが, より複雑に複合化していた. はしご状に複合化する正確な理由は現段階では明らかではないが, 陽極酸化時の前処理の違いによるものと推測される. このはしご状構造は界面の強度をより高めるものと考えられる.

上記のほか, 銅線どうしの筆めっきによる高強度接合にも取り組んだ.

##### (2) アルミニウム合金と炭素繊維強化樹脂板材同士の異種接合

(1) 同様に, A6061T6アルミニウム合金板の表面をリン酸浴中での陽極酸化処理によってポーラス化した. また, 炭素繊維強化樹脂(CFRP, 東レ製, 炭素繊維T300-3000の90°平織りプリプレグを130°C硬化エポキシ樹脂中でバキュームバッグ加圧下オーブン成型)に, 以下3段階の前処理を行った. それぞれの前処理の後には純水およびアセトンで試料を洗浄し, 自然乾燥した.

(1) エッティング(0.2 mol/L KMnO<sub>4</sub> + 4 mol/L NaOH水溶液, 373 K, 45分)

(2) 陽極酸化(1 mol/L 希硫酸, 2 V(SUS対極に対し),

室温, 1時間)

(3) スルホン化(14 mol/L 濃硫酸, 333 K, 10分)

長さ20 mm × 幅4 mm × 厚さ1 mmの短冊状に加工したA6061T6アルミニウム合金板とCFRP板の20 mmの辺同士を約200 μmの間隔で平行に並べ, その間に, 一般的な硫酸銅浴による銅めっきを行い, 銅めっき接合とした. 接合後, 長さ方向への引張試験(室温, クロスヘッド速度5 mm/min)により接合引張せん断強度(=最大荷重/接合面積)を評価した.

CFRPの前処理(1)~(3)後の試料表面・接合断面・引張試験後の破断面等を, 光学顕微鏡・走査電子顕微鏡(SEM)・X線光電子分光(XPS)分析・ラマン分光分析等で観察・分析した.

以下, 結果を述べる. エッティング前後のCFRP表面のSEM観察(Fig. 2)により, KMnO<sub>4</sub>+NaOH水溶液によるエッティングでエポキシ樹脂が部分的に除去され, 炭素繊維が露出していることがわかった. 絶縁性のエポキシ樹脂を除去し, 導電性のある炭素繊維を露出させることは, 銅めっきでの接合に有利であると考えられる.

また, 陽極酸化前後のCFRP(エッティング済)の炭素繊維のSEM観察より, 陽極酸化により, 炭素繊維の表面付着物(サイジング剤の残滓と思われる)が除去されていることがわかった. さらに, 陽極酸化前後のCFRP(エッティング済)のラマン分光分析およびXPS分析の結果から, 陽極酸化により炭素繊維の表面に結晶欠陥が導入されていることが示唆された. これらの結果は, 陽極酸化により炭素繊維への銅析出が促進される可能性を示す.

スルホン化前後のCFRP(エッティング・陽極酸化済)のXPS分析結果からは, 有意にスルホン化できていることが

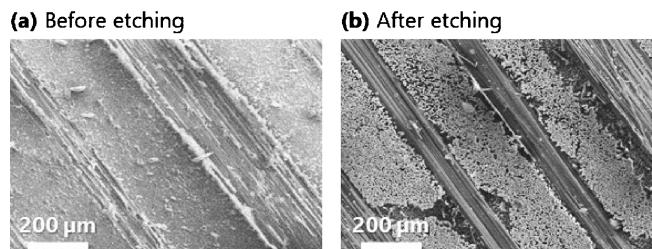


Fig. 2 SEM images of CFRP surface before (a) and after (b) etching in 0.2 mol/L KMnO<sub>4</sub>+4 mol/L NaOH aqueous solution at 373 K for 45 minutes.

示唆され, スルホン化により銅とエポキシ樹脂の密着性が高められる可能性がある.

引張せん断試験の結果, 3段階の前処理を先に述べた順番で行ったあと銅めっきにより接合したA6061T6/CFRP試料において, 最大137 MPaの高い引張せん断強度を得ることができた. 破断はCFRPと銅めっきの間で起こっていた. 従って, A6061T6/CFRP試料の銅めっき接合による接合強度を上げるために, CFRPと銅めっきの界面強度を上げる必要があると言える.

上記のほか, A6061T6アルミニウム合金板とアルミナとの異材接合にも取り組んだ.

以上の研究は日本金属学会第1回フロンティア研究助成により大いに助成されて初めて推進できたことを, ここに謝辞として申し上げる.

4. 成果の発表(例: 大会発表, 会誌, *Materials Transactions* 投稿, 特許出願等)

学会発表

「アルミニウム合金のめっき接合」日本金属学会2021年秋期講演(第169回)大会, 2021年9月

「筆めっきによる銅線の高強度接合」日本金属学会2021年秋期講演(第169回)大会, 2021年9月

「陽極酸化アルミニウム合金板材のめっき接合」軽金属学会第143回秋期講演大会, 2022年11月

投稿論文

Dissimilar joining of alumina to aluminum at room temperature without applying a loading by two-step deposition, *Materials Letters* **286** (2020) 129245.

New Dissimilar Joining Method of CFRP/A6061 Al by Cu Electrodeposition, *Materials Transactions* **62** (2021) 688-690.

(ほか1件投稿中)

5. 本研究終了後の計画等(今後の計画, 本研究に関連した今後の助成の申請予定等)

異種接合, また接合の高速化の方法を種々模索してゆく予定であり, その過程で各種助成金への応募や企業との共同研究を実施したい.

6. 研究代表者: 梶田昌高(京都大学大学院エネルギー科学研究科)

7. 共同研究者(研究実施者): なし