

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、その成果をまてりあ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フィットを利用し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・独自性は極めて高い。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クプラズマ蒸着(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。

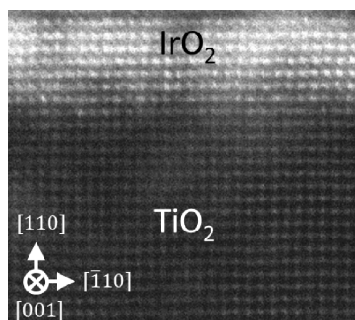


図1  $\text{TiO}_2(110)$  単結晶基板上に成長した  $\text{IrO}_2$  薄膜の HAADF-STEM 像。

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、それぞれの方角について 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  $45^\circ$  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に加わり、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。

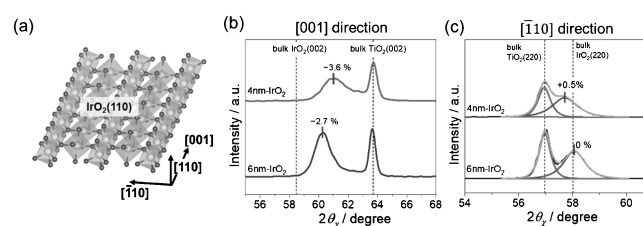


図2 (a)  $\text{IrO}_2(110)$  表面モデル。(b, c)  $[001]$  および  $[\bar{1}10]$  方向について測定した in-plane XRD パターン。

図3(a)に  $\text{N}_2$  脱気した  $0.1 \text{ M HClO}_4$  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  $1.0 \text{ V} - 1.8 \text{ V}$  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

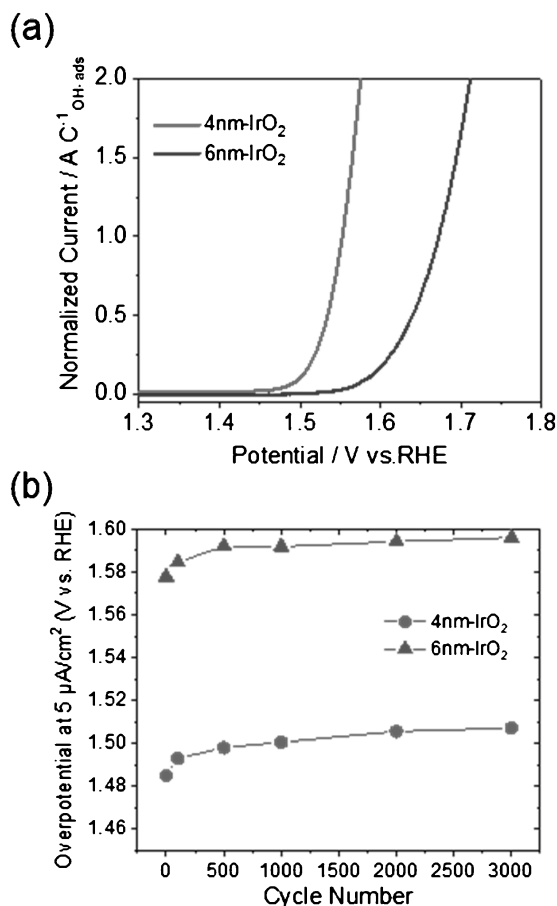


図3 (a) IrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>(110)試料の分極曲線。(b) サイクル試験下における過電圧の推移。

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に加わっている 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、IrO<sub>2</sub> 触媒で得られた知見を元に、触媒を RuO<sub>2</sub> に変え SnO<sub>2</sub> を中間層とした RuO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>(110) 積層構造を作製し、触媒特性を評価したところ SnO<sub>2</sub> 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、IrO<sub>2</sub> および RuO<sub>2</sub>(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を期待される。

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

1. 林 謙汰, 横井瑞穂, 轟 直人, 和田山智正, TiO<sub>2</sub>(110) 基板にアークプラズマ堆積した IrO<sub>2</sub> 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
2. 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 IrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>(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 RuO<sub>2</sub>/MO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>(110) (M = 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, RuO<sub>2</sub>/MO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>(110) (M = 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. 榎木奈桜美, 轟 直人, 和田山智正, Ti ドープ RuO<sub>2</sub>(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 RuO<sub>2</sub> 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 RuO<sub>2</sub>(110) 単結晶薄膜モデル触媒を用いた研究を平行して行っている。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科

#### 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科, 教授  
 林 謙汰, 東北大学大学院環境科学研究科, 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)  
 榎木奈桜美, 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鑄造合金の開発」

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鑄造合金の創成による自動車を中心としたモビリティの画期的な重量軽量化の実現は、温室効果ガス CO<sub>2</sub> 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鑄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鑄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、鑄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鑄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鑄造法の適用」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ても製造可能な 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  $\Delta H_{mix}$  および  $\delta(\Delta H_{mix})$  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 ( $\Delta S_{mix} \geq 1.5R$ ) (R は気体定数) は難易度が高いのでまずは MEA ( $\Delta S_{mix} \geq 1.0R$ ) 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 系合金を考えた。

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

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  $\Delta S_{mix}/R$  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  $\Delta S_{mix}/R \geq 1.0$  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、 $\Delta S_{mix}/R \geq 1.0$  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

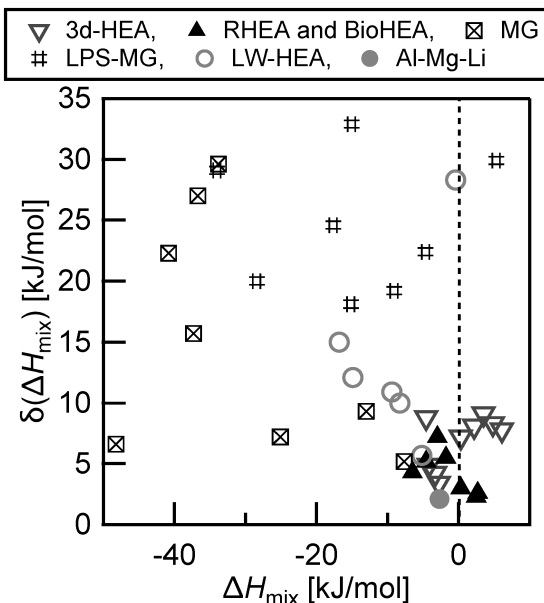


図 1  $\Delta H_{mix} - \delta(\Delta H_{mix})$  maps for various multi-component alloys.

① Al<sub>60</sub>Mg<sub>13.3</sub>Li<sub>13.3</sub>Zn<sub>13.3</sub> (at%), Cni 相当する ② Al<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 ③ Al<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 ④ Al<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おける微細共晶組織からなる組織が

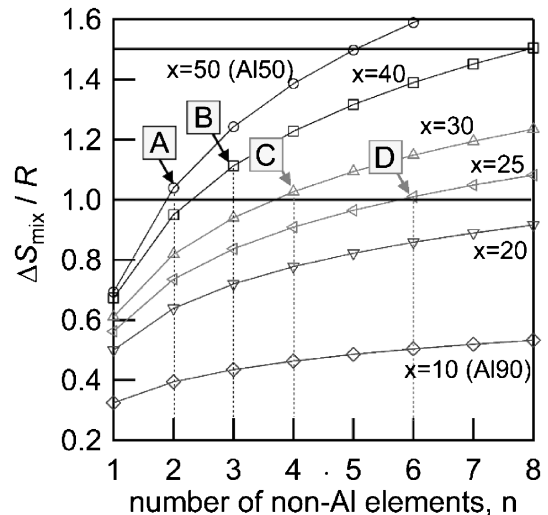


図 2  $\Delta S_{mix}/R$  of Al-based alloys represented by the equation (1).

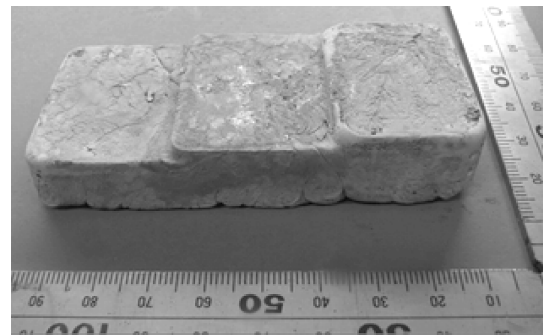


図 3 Outer appearance of Al-Mg-Li-Zn LW-MEA ingots.

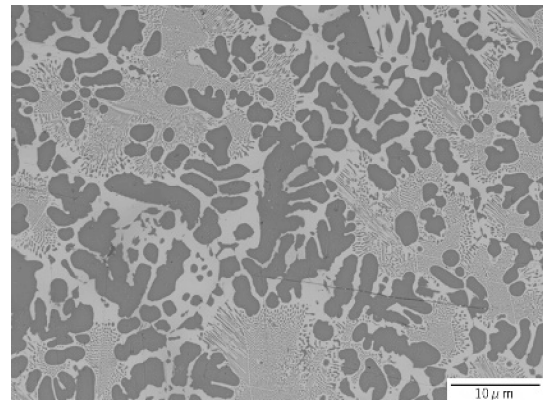


図 4 SEM images of Al-Mg-Li-Zn LW-MEA ingots.

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 $\Delta H_{mix}-\delta(\Delta H_{mix})$  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铸造可能な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铸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系铸造合金であるAl-Si系合金(シリミン)と比較することで、Al-Si系合金をベースとするAl-MEA铸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「転位源枯渇硬化」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(転位源枯渇硬化)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「転位源枯渇硬化」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 $d=1.7\mu\text{m}$ 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

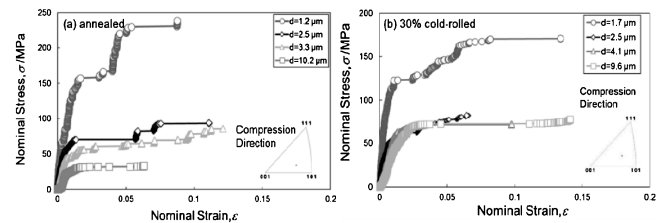


Fig. 1 Nominal stress-strain curves of single-crystal micropillars of (a) annealed and (b) 30% cold-rolled pure aluminum samples.

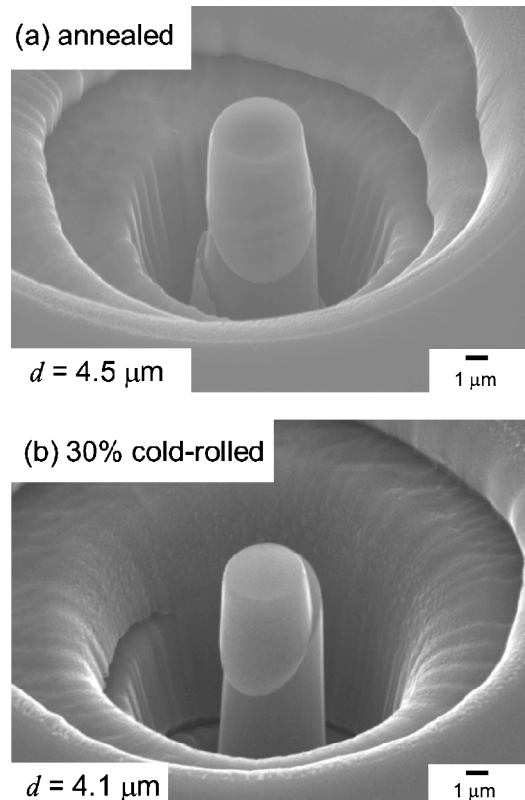


Fig. 2 SEM images showing compressed single-crystal micropillars.

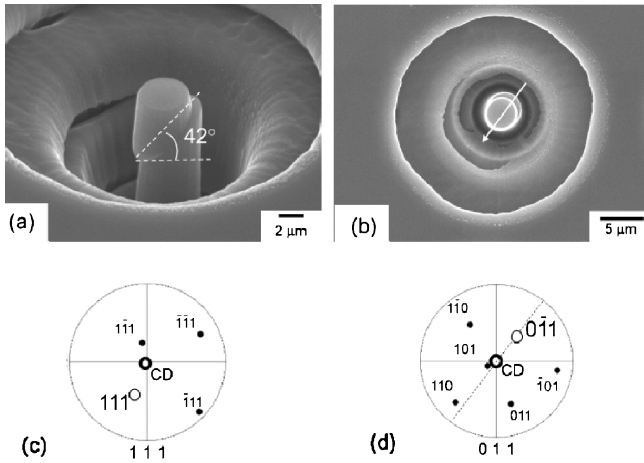


Fig. 3 (a) 45° tilted view and (b) top view of compressed single-crystal micropillars prepared on the sample surface of 30% cold-rolled 4N-purity-aluminum and corresponding (c) 111 and (d) 011 pole figures for the determination of activated slip system.

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]は互いに垂直な指数であり、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、活動すべり系のシュミット因子を算出した。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剪断応力 $\tau_i$ と試験片直径( $d$ )の関係を示す。圧延率増加に伴い、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  $\mu\text{m}$ 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

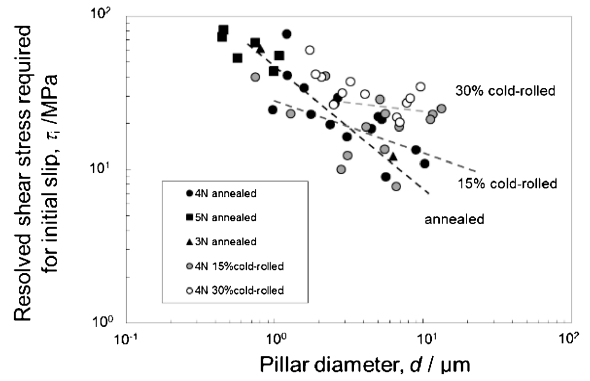


Fig. 4 Change in the resolved shear stress required for an initial slip of pure Al single-crystals as a function of pillar diameter ( $d$ ).

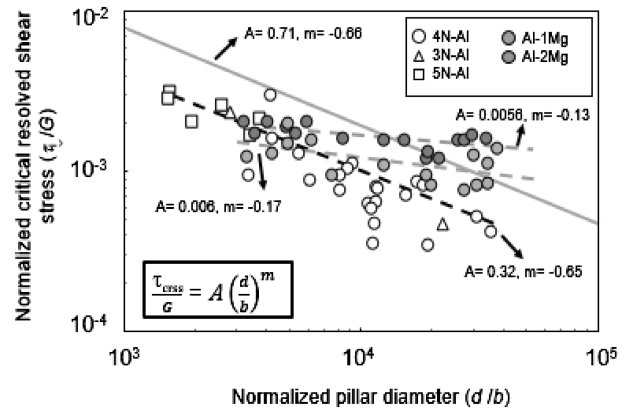


Fig. 5 Change in the normalized resolved shear stress required for initial slip ( $\tau_i/G$ ) of Al single-crystal micropillars as a function of normalized pillar diameter ( $d/b$ ).

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

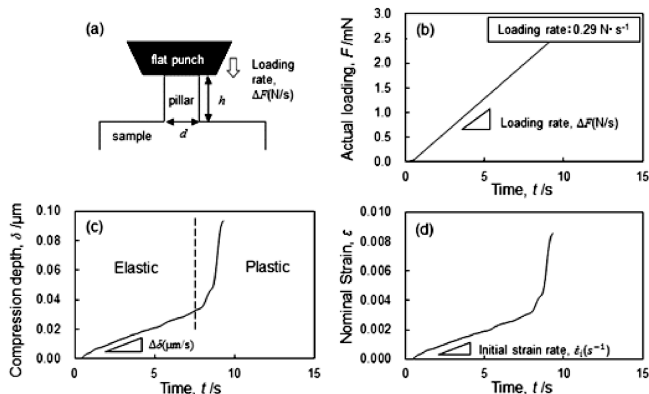


Fig. 6 (a) Schematic showing the applied compression test for micropillar specimens prepared on the sample surface, (b) applied load ( $F$ ), (c) change in the compression depth (displacement,  $\delta$ ) and (d) corresponding nominal strain ( $\epsilon$ ) of the micropillar specimen in loading.

ば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20  $\mu\text{m}$ 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, 株式会社島津製作所製)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の効果は $\text{MgH}_2$ 生成速度の観点から調べたところ、Fe界面上で $\text{Mg}_2\text{FeH}_6$ 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、 $\text{Ti}_2\text{Ni}$ と $\text{Ti}_4\text{Ni}_2\text{O}$ 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、合金化を組み合わせることによって、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で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) (1)。

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  $\beta$ -アシ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

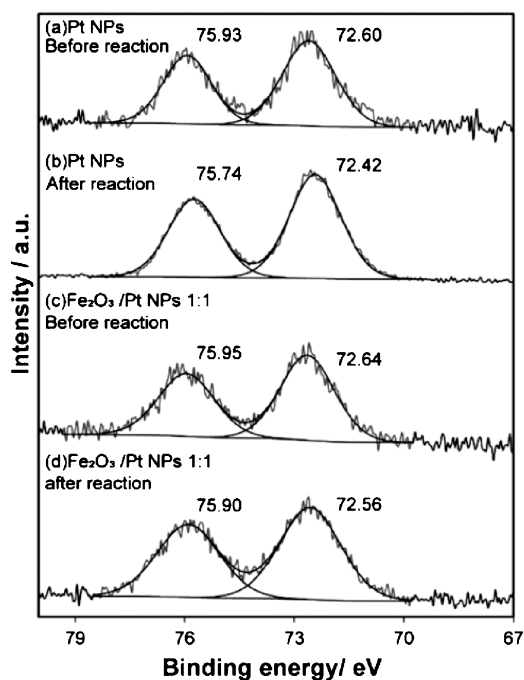


Fig. 1 XPS profiles of the Pt 4f region for (a) Pt NPs before reaction, (b) Pt NPs after reaction, (c) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pt NPs before reaction, and (d) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pt NPs after reaction.

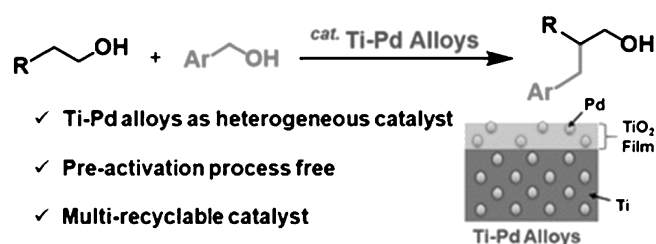


Fig. 2 A cross  $\beta$ -arylmethylation between arylmethylalcohols and different primary alcohols via a hydrogen autotransfer mechanism on Ti-Pd alloy catalysts.

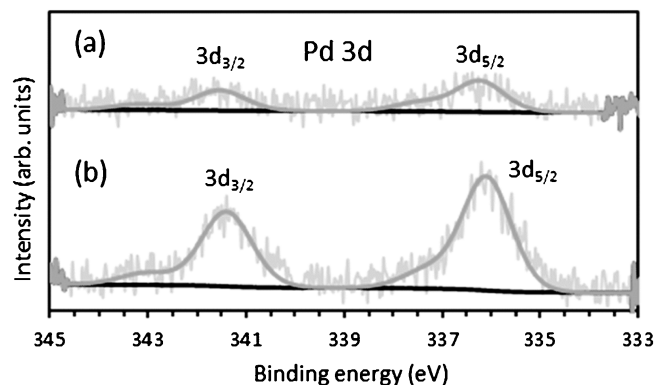


Fig. 3 Pd XPS spectra obtained from a Ti-Pd alloy (a) before use and (b) after five reactions.

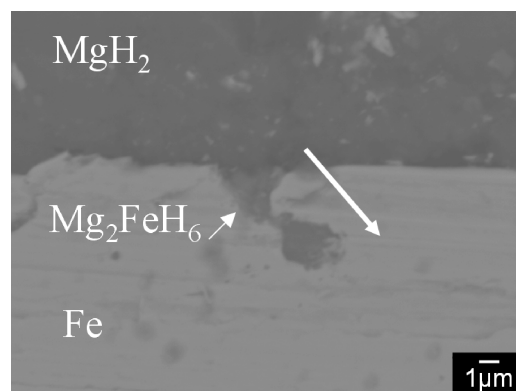


Fig. 4 SEM-BSE image at MgH<sub>2</sub>/Fe interface of Mg/MgH<sub>2</sub>/Fe/Mg composite sample after hydrogenation.

かり、高い耐久性を有していることを報告した (Fig. 3) (2)。

Fe に着目し、Mg の水素化反応についても調べた。Fe は MgH<sub>2</sub> 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 MgH<sub>2</sub> 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 MgH<sub>2</sub> に対し圧縮応力をかける効果があり、Fe 表面で MgH<sub>2</sub> が結合していることを示唆された結果を得た (3)。そこで、Mg/Fe/Mg, Mg/MgH<sub>2</sub>/Fe/Mg 複合材のモデル実験を進めた。MgH<sub>2</sub>/Fe 界面では Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> が生成していることが明らかとなり、この Mg<sub>2</sub>FeH<sub>6</sub> が Fe と MgH<sub>2</sub> の結合を媒介しているものと予測される (Fig. 4) (4)。

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。Ti<sub>2</sub>Ni と Ti<sub>4</sub>Ni<sub>2</sub>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ずれることによって水素の平衡圧力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 (5)。

#### 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, *Chem-CatChem*, 2022, **14**, e202101672.
- (2) M. Utsunomiya, R. Kondo, T. Oshima, M. Safumi, T.



Suzuki and Y. Obora, *Chemical Communications*, 2021, **57**, 5139–5142.

(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も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いた値で示す. 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

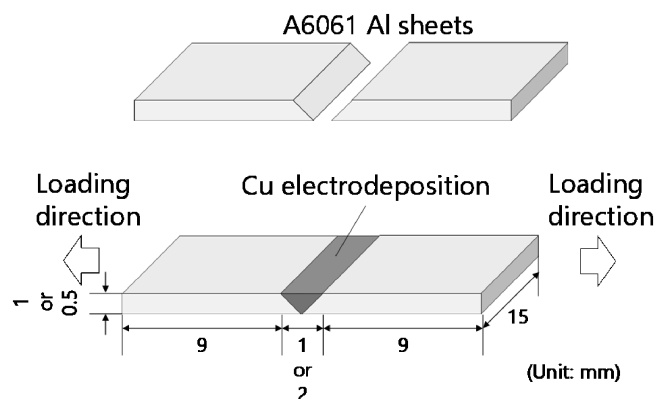


Fig. 1 Schematic illustration of electrodeposition joining of A6061 Al sheets and loading directions for joining strength tests.

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现阶段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プン成型)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) エッチング(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. エッチング前後のCFRP表面のSEM観察(Fig. 2)により,  $\text{KMnO}_4 + \text{NaOH}$ 水溶液によるエッチ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(エッチング済)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(エッチング済)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(エッチング・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

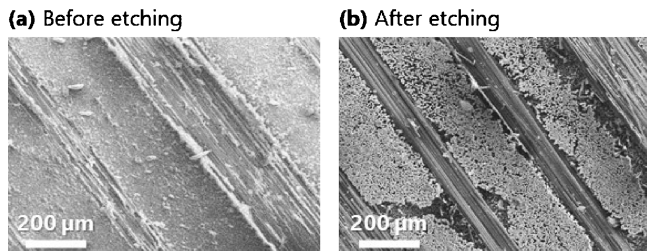


Fig. 2 SEM images of CFRP surface before (a) and after (b) etching in 0.2 mol/L  $\text{KMnO}_4 + 4$  mol/L  $\text{NaOH}$  aqueous solution at 373 K for 45 minutes.

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は, 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: 袴田昌高(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