

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、その成果をまてりあ3号および4号で報告します。

### 「金属-誘電体ナノグラニューラ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ーラ膜」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の、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-誘電ナノグラニューラ膜のトポロジカルモデルすなわち電氣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ーラ膜のデバイス応用(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ーラ膜の室温の磁気-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、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-Florig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されたことから、電気磁氣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.

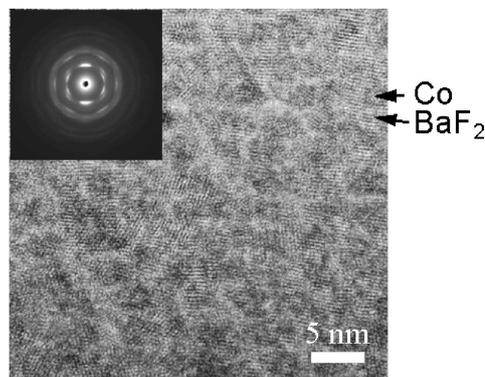


図1 扁平粒子が層状に配列するCo-BaF<sub>2</sub>ナノ複相膜の断面TEM像<sup>(5)</sup>。

- (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> ナノグラニューラー膜の電気・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ー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, Katsuhiko 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年豊田理研スカラークラウド採択課題].

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, 寒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, 液体寒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, 試料表面の点に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

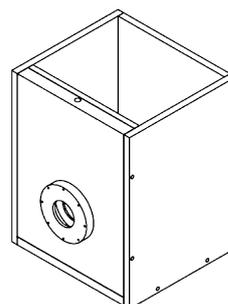


図1 新たに作製したデューワー容器.

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、焼鈍材および 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、降伏点を超え塑性変形が始まった時点でひずみ速度を  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$  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 材および焼鈍材のひずみ速度

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 材および焼鈍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にする。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-0.30% Mo (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はほぼ一致した。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させることで強度-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 積層材の焼鈍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  $\mu\text{m}$  の層厚範囲での結果である。本研究のように数十  $\mu\text{m}$  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いえない。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た析出強化型の 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/ $\alpha'$ 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説明」

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すなわち供給・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% $\text{H}_2$  雰囲気中で試料を1時間で1100°Cまで升温し、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中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

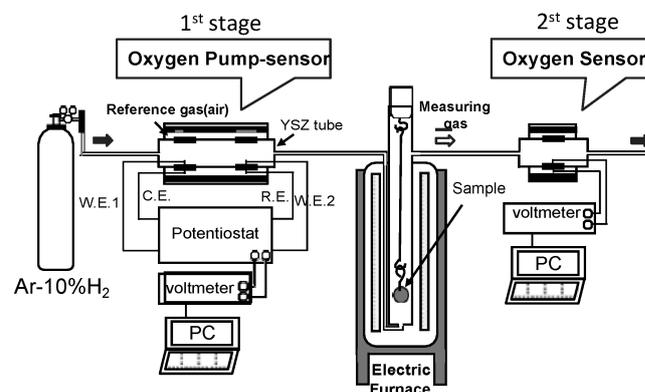


Fig. 1 Oxygen supply type oxidation experimental device in the hydrogen atmosphere.

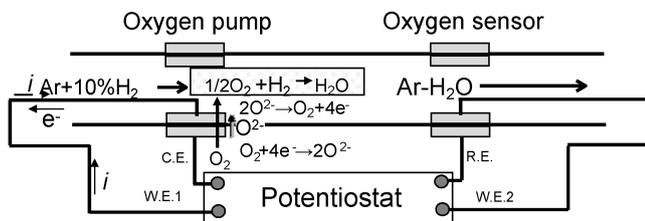


Fig. 2 Schematic diagram of principle of oxygen pump sensor.

トリプ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( $P_{O_2(\text{mea})}$ )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は、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、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

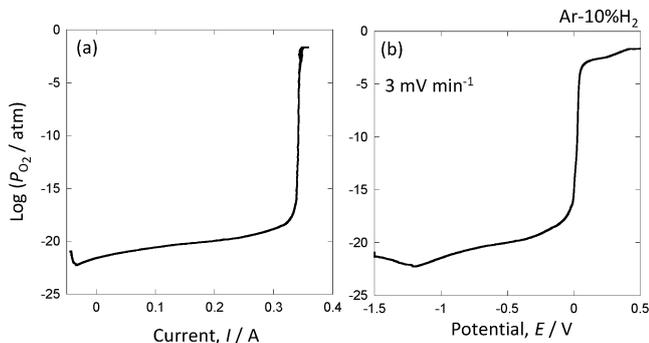


Fig. 3 Relationship between current and oxygen partial pressure when the potential is controlled by the 1st stage oxygen pump sensor.

ァラデーの法則より、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 $10^{-2} \text{ atm}$ 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、直線的に酸化増量が増大した。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増量が増大する。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

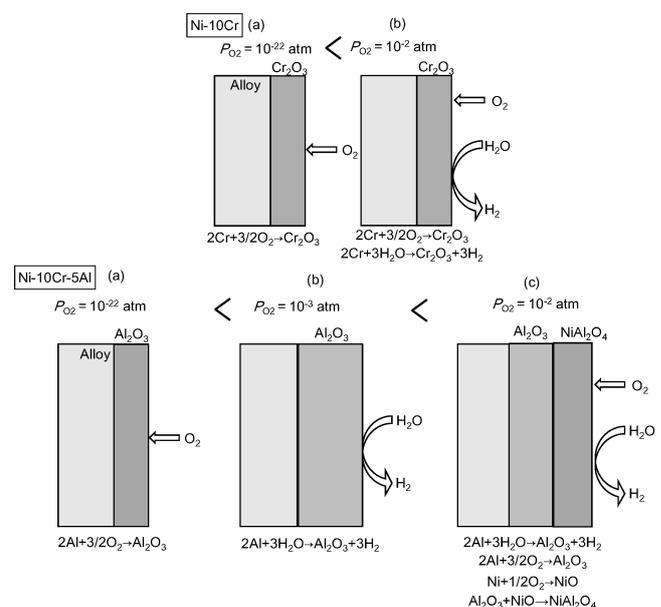


Fig. 4 Schematic diagram of the oxidation mechanism at each oxygen partial pressure.

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きている。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, 構造用金属学のプ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, それを参照点とすることで結晶回転によるバンド幅変化の影響を完全に排除する。
- 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, 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 内そ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.

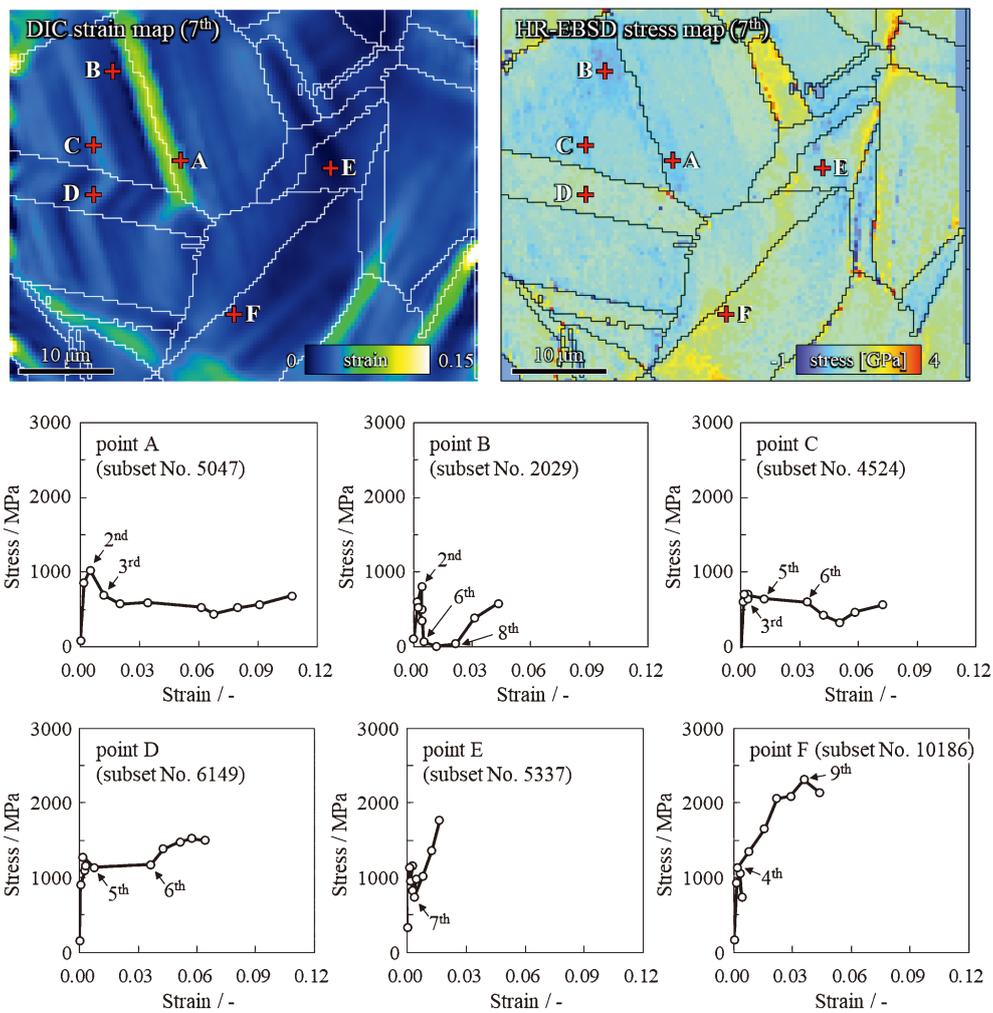


図1 マップ内の任意のサブセットから取得した微視的な応力-ひずみ曲線。(オンラインカラー)

#### 〈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)

