

令和元年5月30日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K17609

研究課題名（和文）ナノ塑性加工による相分離制御と化学プロセスの融合による層状Ti-Al合金の機能化

研究課題名（英文）Phase decomposition controlled by nano-plastic deformation and their functionalization based on chemical process in lamellar Ti-Al alloy

研究代表者

魏代修 (Wei, Daixiu)

東北大学・金属材料研究所・特任助教

研究者番号：20785810

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：ナノ塑性加工により、Al過飽和Ti₃Al単結晶の局所的塑性変形メカニズムを解明し、その手法を用いた周期的な底面転位帯を導入し、母相から板状 β -TiAl析出相の形成を制御することが可能となった。板状 β -TiAlを一定間隔で析出させ、それを選択溶解除去することで超高アスペクト比微細周期立体構造を創製した。更に、その脱成分処理でAlを除去してから酸化することで、微細周期構造とナノ多孔体の酸化チタンの創製に成功した。金属加工プロセスと化学プロセスを結び付け、軽量耐熱材料であるラメラTi-Al合金を用いた光学デバイスや高性能光触媒となることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の成果は、塑性加工と相分離や表面反応等の化学プロセスを融合した新しい手法であり、エネルギー消費と環境負荷を抑えた光学素子と光触媒の新しいプロセスの開発に繋がった。本研究は現在の材料工学の中で産まれた新しい発想で、新規プロセス及びデバイス開発の可能性を示した。これにより、新規の機能性省エネルギーデバイスを製造し、異分野融合による新しい技術が産まれる好例を示すことで、新規プロセスと新規機能材料の開発を行う物質材料科学と、資源枯渇や地球温暖化等のエネルギー環境問題解決のためのエネルギー環境工学、新規な機能を発現するデバイス工学の異分野連携の先駆けとなり、新学術分野開拓に繋がると期待される。

研究成果の概要（英文）：The local deformation mechanism of the Al-supersaturated Ti₃Al single crystals were investigated by nano plastic deformation method, and nano scale periodic bands of basal dislocations were successfully introduced. The dislocation bands were utilized for manipulating the precipitation lamellar β -TiAl phase. Furthermore, ultra-high aspect ratio nano gratings were successfully fabricated by selective dissolution of the β -lamellae. On the other hand, 3D nano porous structures were fabricated by selective leaching of the Al elements from the alloy, which can be utilized as photo catalysis. The present study is a combination of metal processing and chemical processing, which provides novel application of the light-weight high temperature lamellar Ti-Al alloys.

研究分野：材料加工

キーワード：塑性加工 組織制御 転位 相変態 選択溶解 ナノ構造

1. 研究開始当初の背景

低環境負荷のプロセスでデバイスを製造することは持続可能社会の実現に不可欠である。光波長サイズの周期構造は光学素子として重要であるが、その製造には環境負荷の大きなリソグラフィーが用いられている。また、インプリント用モールドの加工が困難なため、得られる構造の高さも数 μm 以下に限定される。ナノグルービング法は、室温大気中でダイヤモンドナイフを用いた極細の長尺な溝加工が可能な、超微細塑性加工装置を応用した手法である^[1]。Ti-Al 合金は、hcp 基 D_{019} 型構造の α_2 -Ti₃Al 相と fcc 基 $L1_0$ 型規則構造の γ -TiAl 相が互いの最密面最密方向を共有して積層したラメラ (層状) 組織を有する (図 1)。このラメラ組織は Al 過飽和 α_2 -Ti₃Al 母相から γ -TiAl 相の析出により形成される。ナノグルービング法で溶体化した Al 過飽和 Ti₃Al 単結晶に導入されたナノ転位帯による、個々の TiAl 相の析出位置を制御することを可能とした^[2-3]。これを TiAl 相の選択溶解と組み合わせることで、従来プロセスでは不可能な高アスペクト比の溝配列形成を可能とする。超微細塑性加工による相分離の制御と TiAl 相の選択溶解を融合し、リソグラフィーを代替する次世代の環境負荷の小さな超高アスペクト比微細周期立体構造の簡便な製造プロセス開発の基礎を構築することを着想した。

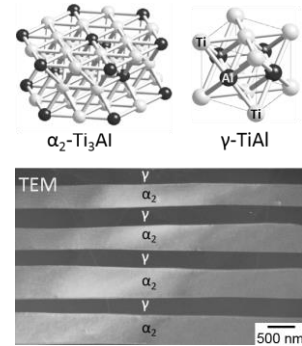


図 1. ラメラ Ti-Al 合金

一方、触媒は省エネルギー化に対し重要な役割を担っている。その中で、酸化チタンは、高い光触媒活性、安定性と無害性などの利点から最も利用されている光触媒である。しかしながら、従来の酸化チタンの作製方法では、良好な結晶性と大きな表面積を両立することが困難であり、実使用環境では酸化チタン粉末やプレートの有効表面積を向上するために触媒担体が必要となる。申請者のこれまでの研究で、ナノラメラ組織制御にて作製したラメラ TiAl 合金に食塩水中で電位を印加することで Al-rich な TiAl 相を選択溶解させ、種々の幅の高アスペクト比微細板状ポアを有するナノラメラ多孔体の作製に成功している (図 2)^[4-5]。この構造及び作製手法を改善し、担体が不要で高性能光触媒として機能する階層的ナノラメラ多孔体酸化チタンの創製を目指し、ナノ塑性加工と化学反応を組み合わせたプロセスによる高性能光触媒製造の学理を構築する。

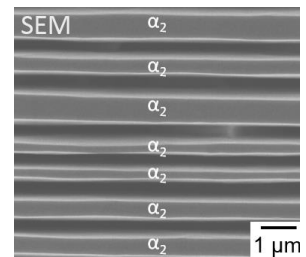


図 2. ラメラ Ti-Al 合金の選択溶解で形成された板状ポーラス構造

2. 研究の目的

本研究では、Al 過飽和の α_2 -Ti₃Al 単結晶に対し、超微細塑性加工による γ 相の析出サイト制御を行い、高度に制御された光波長サイズの α_2 -Ti₃Al/ γ -TiAl ラメラ組織を作製する。 γ 相のみを選択溶解させ、リソグラフィーでは不可能な高アスペクト比光波長サイズの周期格子立体構造の簡便製造プロセスとしての可能性を調査する。得られた構造体をインプリントモールドとして高分子材料に構造転写することで、高アスペクト比周期構造をもつ光学デバイスを製造する。

また、ナノ塑性加工条件の調整により均一微細化したナノスケール α_2 -Ti₃Al/ γ -TiAl ラメラ組織に対し、選択溶解により超高アスペクト比ナノフィンアレイを形成する。さらに、水酸化ナトリウム水溶液で脱成分処理を施すことで、アルミニウムを含まず、表面積の大きな、欠陥の少ない酸化チタン多孔体を作製し、高機能光触媒として期待される階層的ナノラメラ多孔体の製造の可能性を調べる。また、各条件で得られた組織を比べ、表面積最大化と欠陥最少

化に寄与する因子を明らかにし、最適な製造条件を探索する。

3. 研究の方法

(1) Al 過飽和 α_2 相単結晶の作製

アーク溶解による合金作製において、合金組成は γ 相と α_2 相の体積率が 1:1 となる Ti-40 at.% Al とする。光学式浮遊帯域熔融法により単結晶を育成し、その単結晶から板状結晶を切り出す。板面は、TiAl 相が析出する (0001) 面と垂直な、 $\{1\bar{1}00\}$ 面と $\{11\bar{2}0\}$ 面を選択する。溶体化処理の実施は結晶片を真空封入した後、 α -Ti 固溶体単相となる 1473 K にて溶体化後に氷水中に焼き入れ Al 過飽和の α_2 -Ti₃Al 単結晶を得る。

(2) 超微細塑性加工

(1) で得た単結晶表面に超微細塑性加工装置を用いて、ダイヤモンド刃でナノスケールの塑性変形特性を調べ、周期的な底面転位帯を導入する。また、数 10 nm のステップで複数のナノ底面転位帯を組み合わせ、一定間隔を保つ光波長サイズの底面転位帯を形成する。集束イオンビーム (FIB) により変形溝の断面観察用薄片を作製し、転位組織を TEM で観察し、原理を解明する。塑性加工された Al 過飽和 Ti₃Al 単結晶を 1173 K で焼鈍し、底面転位帯を核生成サイトとして TiAl 相を析出させる。塑性変形および転位組織の発展を分子動力学シミュレーションによる解明する。

(3) TiAl 相の選択溶解による光波長サイズ周期格子構造作製

0.5M NaCl 水溶液中での電解腐食により TiAl 相を選択的に溶解する。FE-SEM により選択溶解後の光波長サイズ周期格子構造を観察する。上記研究で得られる構造をインプリントモールドとして用いて、超高アスペクト比周期構造を高分子材料で作製する。光波長サイズ周期格子構造と転写された高分子材料の光学特性は分光エリプソメトリーで評価する。時間領域差分法による電磁界分布解析と可視波長光の反射・透過強度の入射角依存性の測定を行う。なお、ナノ塑性加工で導入した底面転位帯の幅と間隔の調整により周期格子構造の光学特性を制御する。

(4) 脱成分による階層的ナノ多孔体の創製

水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬することにより、Al 過飽和 α_2 -Ti₃Al 相から Al 成分を選択溶出する。Al 成分の選択溶出の最適条件を明らかにするとともに、ナノ多孔体を製造する。そして、二段階の酸化実験^[6]を行うことで、脱成分処理した試料を酸化チタンに転化し、立体構造を有するナノ多孔体酸化チタンを作製する。脱成分条件により、ナノ多孔体酸化チタンの表面積を平滑材に比べ大きく増加させることが可能となる。

(5) 階層的ラメラ多孔体の創製

ラメラ組織を均一微細化することにより、得られる多孔体の表面積は大きくなる。大表面積のナノラメラ多孔体を作製するために、深さ 200 μm 以上、間隔約 50 nm の微細均一のナノラメラ構造を作製した後、NaCl 水溶液中での電解腐食により TiAl 相を選択的に溶解することで、超高アスペクト比のナノフィンアレイを作製する。また、上記の脱成分処理による階層的ナノ多孔体を創製し、表面積をさらに増加させる。

(6) 構造の観察と光触媒機能の評価

上記の加工方法を用いて得られるナノラメラ多孔体構造を SEM と断面 TEM 観察ならびに X 線光電子分光 (XPS) 分析により解析し、材料物理化学の立場から脱成分のメカニズムを明らかにする。また、ナノラメラ多孔体構造の気孔体積率や表面積を BET 装置で測定し、多孔体の作製

条件を調整することで、表面積の最大化を図る。上記の手法で得られるナノラメラ多孔体構造を有する酸化チタンの超親水機能は、水接触角の測定 (JIS R 1753:2013) により評価する。また、水に溶かした有機色素 (メチレンブルー) の分解速度を湿式分解性能試験 (JIS R 1703-2:2014) で測定し、酸化チタンの酸化力を評価する。

4. 研究成果

Al過飽和 α_2 -Ti₃Al相単結晶に対してナノグルーピング法を用いて、ナノスケールの塑性変形特性を調べ、ダイヤモンド刃と(0001)面の方位関係及ぼす影響を明らかにした。単結晶の表面に導入された溝の幅と荷重の関係を解明し、形成されたすべり線の種類と組織が結晶方向に強く依存すること (異方性) を突き止めた。集束イオンビームを用いて変形溝の断面観察用薄片を作製し、STEM観察により転位組織を解析した。ダイヤモンド刃は(0001)面に平行する場合は、溝の下に渡り平行度の高い転位帯が形成された (図3)。転位帯の中心部は $\{12\bar{1}1\} \langle \bar{1}2\bar{1}6 \rangle$ 錘面転位で、外側は(0001) $\langle \bar{1}2\bar{1}0 \rangle$ 底面転位となる。この転位帯はその後の二相化時効熱処理でラメラ γ -TiAl析出相の優先核生成の起点となり、個々のTiAl相の析出位置を制御することが可能となった。また、溝の幅、間隔および深さは、負荷荷重、変形溝ピッチおよび熱処理条件で制御できるため、これをTiAl相の選択溶解と組み合わせることで、従来プロセスでは不可能な高アスペクト比の溝配列形成を可能とした。

ダイヤモンド刃は(0001)面に垂直する場合は、溝の下に扇形の転位組織が形成された (図4)。STEM解析による、すべての転位が $\{10\bar{1}0\} \langle \bar{1}2\bar{1}0 \rangle$ 柱面転位であり、錘面転位と底面転位が導入されないことを明らかにした。 α_2 -Ti₃Al相においては、柱面すべり系は臨界分解せん断応力が最も低く、広い荷重軸範囲で活動し、延性的な性質を持つため、溝の幅も図3に示した溝より広がった。ナノグルーピング法で導入された転位組織に対する結晶方位の依存性を解明した。

分子動力学シミュレーション手法により、塑性変形および転位組織の発展を可視化することに成功した (図5)。この結果に基づき、低荷重で数10 nmのステップで複数のナノ底面転位帯を組み合わせ、一定間隔を保つ光波長サイズの底面転位帯の形成が可能となった。さらに、これらの転位組織の形成機構を、結晶塑性学と弾塑性に基づき理解した。

また、Al過飽和 α_2 -Ti₃Al相単結晶に対して、水酸化ナトリウム水溶液でAl元素を選択リーチングすることにより、ナノ多孔体の作製に成功した (図6)。水酸化ナトリウム水溶液の濃度、リーチング温度および時間などの条件を変えることにより、様々なポーラス構造を創製した。ま

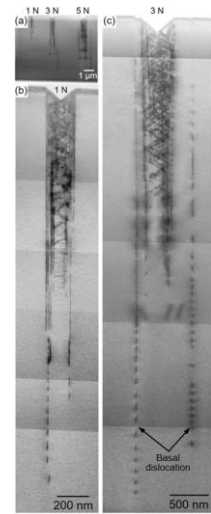


図3. ナノグルーピング法で導入された転位帯

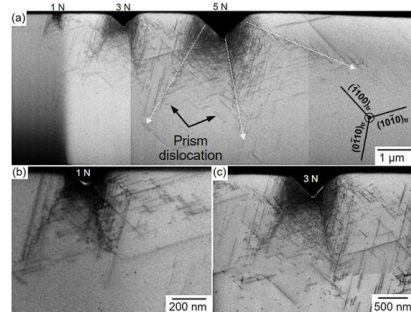


図4. ナノグルーピング法で形成された転位組織

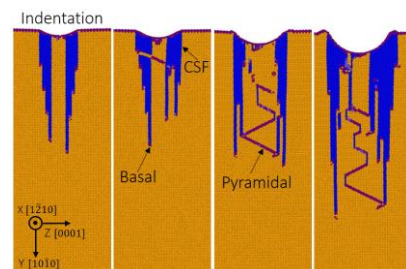


図5. 分子動力学シミュレーション

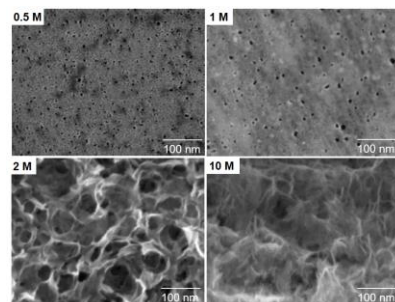


図6. リーチングによる形成したナノ多孔体のSEM像

た、ナノポアの形状、薄膜の厚さおよび比表面積などの解析による、最適条件を明らかにした。2mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液に浸漬することにより、立体的な三次元ナノポーラス構造を形成した(図6)。走査電子顕微鏡観察、透過電子顕微鏡観察およびX線光電子分光(XPS)分析により解析し、材料物理化学の立場から脱成分のメカニズムを明らかにした。

一方、上記の手法で得られるナノ多孔体構造を有する酸化チタンの機能は、水接触角の測定(JIS R 1753:2013)により評価した(図7)。ナノポーラス酸化チタンの形成による、親水性の機能を発見した。この構造及び作製手法を改善し、大表面積の階層的ナノラメラ多孔体を創製することによる、担体が不要で高性能光触媒として機能するポーラス酸化チタンの作成が可能となった。塑性加工と化学反応を組み合わせたプロセスによる高性能光触媒製造の学理を構築した。以上から、本研究は金属加工プロセスと化学プロセスを結び付けた独創的な研究であり、材料加工プロセスの新しい活用方法の提案、及び軽量耐熱材料であるラメラ Ti-Al 合金を用いた酸化チタン光触媒製造技術開拓への基礎を築くと期待できる。

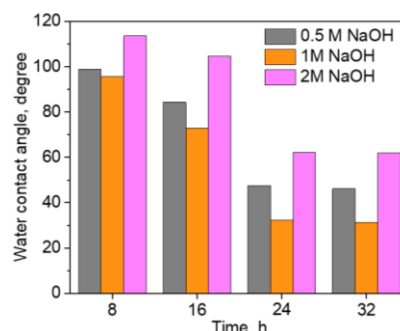


図7. ナノ多孔体の水接触角の測定

<引用文献>

- [1] M. Yoshino, U. Noritsugu, A. Sivanandam. *Wear* 266(2009):581-584.
- [2] D. Wei, Y. Koizumi, H. Nishiyama, A. Yamanaka, M. Yoshino, S. Miyamoto, K. Yoshimi, A. Chiba, *Acta Materialia*, 76 (2014) 331-341.
- [3] D. Wei, Y. Koizumi, A. Yamanaka, M. Yoshino, Y. Li, A. Chiba, *Acta Materialia*, 96 (2015) 352-365.
- [4] D. Wei, Y. Koizumi, H. Bian, Y. Li, A. Chiba, *Materials Letters*, 145 (2015) 15-18.
- [5] D. Wei, Y. Koizumi, Y. Li, K. Yamanaka, A. Chiba, *Materials & Design*, 98 (2016) 1-11.
- [6] T. Okazumi, K. Ueda, K. Tajima, N. Umetsu, T. Narushima, *Journal of Materials Science*, 46 (2011) 2998-3005.

5. 主な発表の論文

[雑誌論文] (計1件)

- ① Dai-Xiu Wei, Yuichiro Koizumi, Makoto Nagasako, Akihiko Chiba, Refinement of lamellar structures in Ti-Al alloy, *Acta Materialia*, 査読有, 125(2017)81-97.
DOI: 10.1016/j.actamat.2016.11.045

[学会発表] (計5件)

- ① 魏代修、小泉 雄一郎、千葉 晶彦、加藤 秀実, Fabrication of 3D nano porous architectures in lamellar Ti-Al alloy, 日本金属学会 2019 年春期講演大会, 東京電機大学(東京市), 2019.03.20-22.
- ② Daixiu Wei, Yuichiro Koizumi, Akihiko Chiba, Hidemi Kato, Laminated nano porous architectures in Ti-Al alloy fabricated by phase separation and dealloying, The 2nd Symposium for World Leading Research Centers, 仙台国際センター(宮城県仙台市), 2019.02.16-18.
- ③ Daixiu Wei, Yuichiro Koizumi, Akihiko Chiba, Akinori Yamanaka, Masahiko Yoshino, Control of phase decomposition by nanogrooving process in Ti-39 at.% Al single crystals, National Institute for Materials Science WEEK 2017, NIMS (茨城県筑波市), 2017.10.04.

- ④ 魏代修, 小泉 雄一郎, 千葉 晶彦, Ultra-high aspect ratio laminated porous structure fabricated in Ti-Al alloy, 日本金属学会 2017 年秋期講演大会, 北海道大学 (北海道札幌市), 2017. 9. 06-08.
- ⑤ Daixiu Wei, Yuichiro Koizumi, Akihiko Chiba, Nano-laminated hierarchical porous structure fabricated by selective dissolution and anodization of Ti-Al alloy, The 15th Interactional Conference on Advanced Materials, IUMRS-ICAM 2017, 京都大学 (京都市), 2017. 08. 27-09. 01.

〔図書〕 (計0件)

該当なし

〔産業財産権〕

○出願状況 (計0件)

該当なし

○取得状況 (計 0 件)

該当なし

〔その他〕

研究室ホームページ:

<http://life-pro.imr.tohoku.ac.jp/>

6. 研究組織

該当なし