

令和 5 年 5 月 16 日現在

機関番号：17401

研究種目：国際共同研究加速基金（国際共同研究強化(B)）

研究期間：2019～2022

課題番号：19KK0125

研究課題名（和文）界面ダイナミクスの評価と制御による革新的機能材料の創製

研究課題名（英文）Development of innovative functional materials based on the evaluation and control for interface dynamics

研究代表者

松田 光弘（MATSUDA, Mitsuhiro）

熊本大学・大学院先端科学研究部（工）・准教授

研究者番号：80332865

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 14,000,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では界面ダイナミクスとして界面反応や界面移動に着目し、ウィーン大学研究者らと共同して革新的機能材料の創製を試みた。高温に変態点を有するTiおよびZr系合金マルテンサイトバリエーションの界面に関する特徴を明らかにすることができ、この結果を基に高温型形状記憶・超弾性合金の特性向上に関する材料設計指針が得られた。また固/気相界面反応を制御することで、可視光吸収型の新規酸化物の開発に成功した。さらに本研究を通じて、ウィーン大学との連携も強めることできた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

今後、人類が持続可能かつ豊かな社会を実現するためには、高機能材料の創製が重要である。本研究では多結晶材料に不可避免的に存在する界面のダイナミクスとして、界面反応や界面移動に着目することで、高温型形状記憶・超弾性合金の特性向上に関する材料設計指針が得られた。また可視光吸収型の新規酸化物の開発に成功した。さらに海外大学との連携も強まったことから、社会的意義もある研究成果といえる。

研究成果の概要（英文）：Many of functional materials, such as semiconductor, solar cell and shape memory alloys, contains numerous interfaces and domains. Functional properties are greatly affected by the interfaces and boundaries between domains. We therefore focus on the “Interface Dynamics”, such as interface reaction and interface movement to develop the functional materials by means of collaborating materials design technology by microstructural control of Kumamoto university and interface evaluation technology of University of Vienna. We have clarified the microstructure and crystallography of martensite variants in TiPt high-temperature shape memory alloys induced by high pressure torsion and Zr-Co-Pd alloys. These obtained results and discussion are very useful to understand martensitic transformation, leading to improve the shape memory characteristics. We have also developed the new oxide films with visible light absorption by controlling the oxidation process of metals.

研究分野：材料組織学

キーワード：マルテンサイト変態 形状記憶合金 自己調整構造 金属酸化 酸化物半導体 界面反応

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

今後、人類が持続可能かつ豊かな社会を実現するためには、生活基盤を支える力学的な要素の強い構造材料における高強度化・高性能化のみならず、電気・磁気・光・熱などを対象とした高機能材料の創製が重要である。機能材料のなかでも、環境分野を対象とした資源の枯渇問題やグリーンエネルギーを有効に活用するための半導体や太陽電池に関する研究 CO₂ および化石燃料使用量を削減するため、航空機を代表とした輸送機器部品の軽量化やシステムの簡略化に貢献する形状記憶合金に関する研究が注目されている。これら機能材料には通常、多数の「界面」が必然的に導入された多結晶体が使用されており、これら「界面」の存在は機能特性に多大な影響をおよぼすことで知られている。しかしながら、機能特性に対する「材料界面」をキーワードとして考えると、「形成された界面」の幾何学的な評価（形状・寸法・分布状況・界面同士の方角関係など）や界面自身の性質（抵抗・透過性など）に関する研究は精力的に行われているものの、「界面反応」による新規複合相の生成とその特性、さらには形成された界面の外力や温度に伴う「界面移動」が機能特性におよぼす影響など、「界面ダイナミクス」に関する研究は乏しいのが現状である。物質が持つ機能特性を最大限引き出すためには、これら現象を真に評価・理解し、制御することが必要不可欠である。

2. 研究の目的

本研究では「界面ダイナミクス」として、形成された界面の評価からの次のステップとなる「界面反応」や「界面移動」に着目し、革新的機能材料の創製を試みる。これら目的遂行にあたって、工学的な観点から組織制御による機能特性の改善や材料の普遍的な原理原則に基づく「材料設計」に対して実績のある申請グループと、世界最高水準のナノ結晶界面に関する解析技術を有し、これまでに国際共著論文や研究者間での国際交流実績のあるウィーン大学研究者らと共同して、以下に示す2テーマに関して研究を実施する。

(1) 高温型形状記憶・超弾性合金のマルテンサイトバリエーションの「界面移動」

ジェットエンジンの軽量化に関する一つの提案として、温度センサーなど複雑なシステムが不要となる形状記憶合金が有望視されており、アメリカのNASAも200 ~ 800 の高温型形状記憶合金による代替システムの可能性を示唆している。そこで、動作温度500 程度となる高温型形状記憶合金を開発するため、変態点が高温に存在するTi系およびZr系合金を用いて、形状記憶・超弾性特性を担うマルテンサイト変態の特徴であるマルテンサイトバリエーションについて、加工や温度に伴う界面移動を評価し特性向上のための材料設計指針を構築する。

(2) 「固/気相界面反応」を利用したフレキシブル導電性 族系酸化物半導体の開発

金属板や箔に対して大気中にて熱処理を施す「大気中簡便酸化」や酸素分圧を制御した「精密酸化プロセス」など固相/気相間における界面反応を利用した手法にて、可視光吸収型かつ半導体では画期的となる、フレキシブルな導電性酸化物半導体の開発を試みる。

3. 研究の方法

本研究では、以下の項目に対して種々の合金を選定し実施した。

(1) 強加工によるTi系高温型形状記憶合金の組織変化：等原子比TiPt合金（マルテンサイト変態温度：約1000 ）をAr雰囲気中でのアーク溶解により作製し溶体化処理後、高圧ねじり（HPT）加工（ウィーン大学所有）を施し、シンクロトロン放射光（Petra III/DESY Hamburg Germany, ビームライン P07）および透過型電子顕微鏡（TEM）観察により、それら試料の微細構造およびマルテンサイト変態挙動について調査した。

(2) Zr系高温型形状記憶合金の自己調整構造と形態的特徴：Zr-Co-Pd3元合金をAr雰囲気中でのアーク溶解により作製し、電子線後方散乱回折（EBSD）測定によるバリエーション解析およびTEM観察による微細構造解析を実施した。

(3) バルク金属箔の精密酸化制御による新規ZrO₂薄膜の創製と基礎物性評価：出発材料として、純Zr金属箔（純度99.2 mass%, 厚さ20 μm）を用い、大気中および低酸素分圧雰囲気下（P_{O2} = 1.0 × 10⁻⁵ ~ 10⁻²⁰ atm）にて熱処理を施し、試料断面のSEMおよびTEM観察を実施するとともに、光学特性を評価した。

(4) 大気中簡便酸化による可視光吸収型Ti-Zr系酸化物の開発：Ar雰囲気中のアーク溶解により、種々の合金組成となるTi-Zr合金インゴットを作製した後、大気中にて各種熱処理を施した。得られた試料に対して、大気中での熱重量測定および光学特性を調査するとともに、試料断面のSEMおよびTEM観察による微細構造解析を実施した。

4. 研究成果

(1) 強加工による Ti 系高温型形状記憶合金の組織変化：等原子比 TiPt 合金溶体化処理材の TEM 観察およびシンクロトン回折の結果、図 1(a)(b)に示すように B19 構造を有する幅数十 nm のプレート状マルテンサイトバリエントが観察された。また一部の領域には、6 層周期の長周期積層規則構造 (LPSO) 相も存在していた。これら試料に対して、HPT 加工を施した結果、図 1(c)(d)に示すように 80 回転材 ($\ln(\epsilon) = 7.1$) にて結晶粒の微細化および粒の断片化が生じたものの、加工に伴うアモルファス化や母相への逆変態は見られなかった。またウィーン大学が独自に開発したナノ結晶子とひずみに関する解析を行った結果、約 12 nm のナノ結晶子サイズを有しており、内部ひずみ 0.4%と見積もることができた。加工誘起相として、新たに L1₀相が観察され、加工ひずみ量の増加に伴い体積割合も増加していた。さらに積層周期の異なる LPSO 相も存在していた。HPT 加工後の試料に対して示差熱分析を行った結果、驚くことに加工前の試料とほぼ同程度の変態点を有していた。これは、母相への逆変態が生じる前に回復および再結晶挙動が生じるためと考察できる。

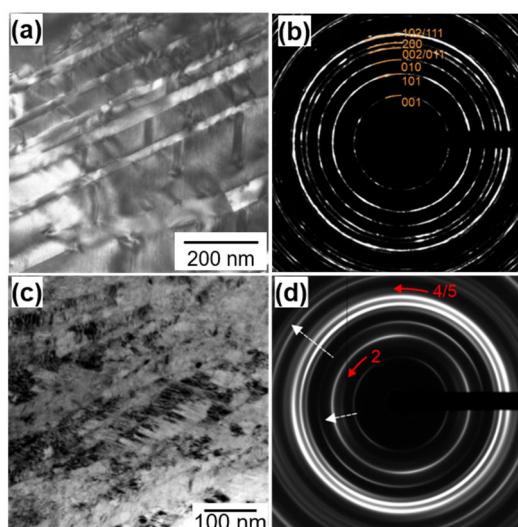


図 1 等原子比 TiPt 合金の溶体化処理材および HPT 加工 (80 回転) 材の (a)(c)TEM 明視野像と (b)(d)シンクロトン回折パターン。

(2) Zr 系高温型形状記憶合金の自己調整構造と形態的特徴：Zr₅₀Co₂₀Pd₃₀合金溶体化処理材は、マルテンサイト変態温度が約 500 であり、室温にて B33 構造を呈していた。EBSD 測定の結果、図 2 に示すように、多角形状および台形状のバリエント組織を呈しており、B2 母相の <100>_{B2} 軸周りに、晶癖面を同一とする隣り合った 2 つの晶癖面バリエント (HPV) 同士が対となって生成していた (V1-V2, V3-4, V5-V6)。またバリエント内部には格子不変変形となる格子欠陥は観察されなかった。マルテンサイト現象論の計算結果からも、本合金系のマルテンサイト変態に伴う自己調整構造の最小単位は対となった 1 組の HPV であり、マルテンサイト変態が進むにつれて、B2 母相の {110}_{B2} 面で衝突するものと考察できる。一連の結果から、本合金系の外力に伴うバリエント界面の易動度は低いと予想できることから、機能特性の向上には晶癖面と自己調整構造の制御が極めて重要である。

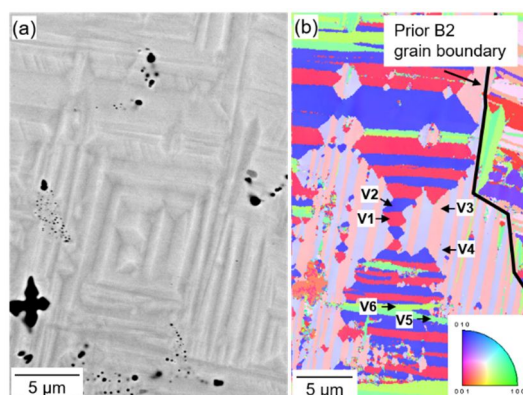


図 2 Zr₅₀Co₂₀Pd₃₀合金の (a)反射電子像と (b)EBSD 測定による逆極点図。

以上のように、高温に変態点を有するマルテンサイトバリエントの界面移動に関する特徴を明らかにすることができ、この結果を基に高温型形状記憶・超弾性合金の設計指針が得られた。

(3) バルク金属箔の精密酸化制御による新規 ZrO₂ 薄膜の創製と基礎物性評価：純 Zr 金属箔に対して、1000 にて所定の時間、 $P_{O_2} = 1.0 \times 10^{-10}$ atm にて熱処理を施した結果、図 3 に示すように熱処理時間の増加に伴い試料外観は金色から青色、そして黒色に変化した。断面 TEM 観察の結果、酸化物相の膜厚は、30~140 nm と増加しており、酸化膜はすべて正方晶 ZrO₂であった。XPS 測定の結果、Zr の価数変化および酸素空孔の存在が明らかとなった。次に分光エリブソメーターにて光学特性を調査した結果、一般的な ZrO₂の光学特性 (屈折率 $n = 2.0 \sim 2.2$, 消衰係数 $k = 0.001 \sim 0.003$) と比較して本正方晶 ZrO_{2-x}膜では、 $n = 1.85 \sim 1.92$, $k = 0.2 \sim 0.3$ と k の値が上昇しており、本薄膜が光を吸収していることが示唆された。このことから、試料外観色は基板となる Zr 金属と光を吸収する酸素欠損 ZrO_{2-x} 相の膜厚に依存した強干渉効果に起因したものである。強干渉 ZrO₂薄膜の開発は世界初であり、今後応用が期待される。

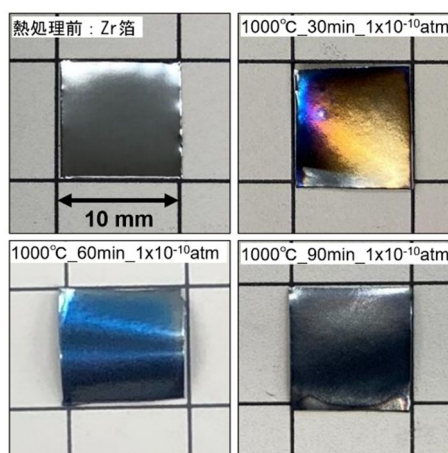


図 3 純 Zr 金属箔を 1000 にて所定の時間、 $P_{O_2} = 1.0 \times 10^{-10}$ atm で熱処理した試料の外観写真。

次に純 Zr 金属箔に対して、800 °C、15 分間、大気中にて熱処理を施した結果、図 4(a)に示すように、試料表面から厚さ 10 μm 程度の ZrO₂ 相を有する黒色の試料が得られた。さらに酸化物相の膜厚増加等を考慮し、熱処理温度の上昇および保持時間を増加したところ、試料外観が白色かつ亀裂やポイド等が顕著に形成され試料が破損した。そのため、図 4(a)の試料に対して 2 段階目の熱処理として、900 °C、15 時間、 $P_{O_2}=1 \times 10^{-6}$ atm を施した。その結果、図 4(c)(d)に示すように約 50 μm 程度の試料膜厚すべてが ZrO₂ 相であり、透明色を示した。さらに断面 TEM 観察の結果、表面近傍では数十 nm の微細結晶粒、その後内部にかけて、数十～数百 nm 幅の柱状結晶を有する単斜晶構造から構成されていた。このようにドーパントフリーにて 2 元素 - 透明単斜晶 ZrO₂ 膜の作製は世界初であり、特筆すべき結果である。

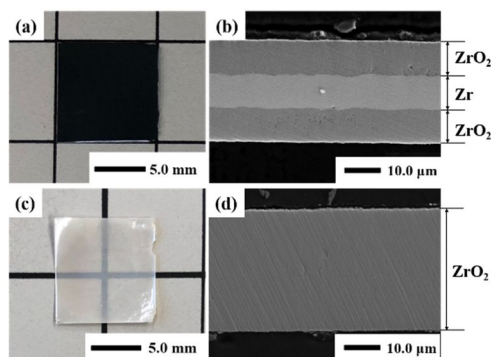


図 4 純 Zr 金属箔に対して 800 °C、15min、大気中熱処理材の(a)外観写真と(b)断面 SEM 像。2 段階目として、900 °C、15 時間、 $P_{O_2}=1 \times 10^{-6}$ atm 熱処理材の(c)外観写真と(d)断面 SEM 像。

(4) 大気中簡便酸化による可視光吸収型 Ti-Zr 系酸化物の開発:種々の合金組成となる Ti-Zr 合金に対して、大気中での熱重量測定を行った結果、等原子比 TiZr 合金は約 500 °C の低温から急激に酸化していることがわかった。そこで、等原子比 TiZr 合金を 600 °C、1 時間、大気中にて熱処理を施した結果、黒色試料が得られ、断面 TEM 観察の結果、表面から厚さ数十 μm の酸化物相が生成しており、数百 nm の結晶粒からなる斜方晶 TiZrO₄ 相 (空間群: Pbcn) から構成されていることがわかった。さらに紫外可視近赤外分光測定の結果、可視光および近赤外線域において反射率 10%程度と光を吸収しており、これは酸素欠損による不純物準位の形成に起因したものと見える。

以上のように、固/気相界面反応を制御することで可視光吸収型の新規酸化物の作製に成功しており、今後の継続した研究に期待される。

本研究では開始当初すぐにコロナウィルスの渡航規制自粛に伴い、研究期間中に海外共同研究先に長期間は滞在できなかったが、メールや Zoom によるオンラインミーティング等により研究を進めてきた。最終的には若手研究者の育成も含め海外現地での対面ディスカッションにより、海外共著論文に纏めることができた。したがって、上記の研究成果だけでなく、海外大学との連携も強めることで、十分な成果が得られたものと確信する。

<引用文献>

H.C. Donkersloot, J.H.N.Van Vucht, Martensitic transformations in gold-titanium palladium-titanium and platinum-titanium alloys near the equiatomic composition, *J. Less-Common Met.* **20** (1970) 83-91.

Y. Yamabe-Mitarai, T. Hara, S. Miura, H. Hosoda, Mechanical properties of Ti-50(Pt, Ir) high-temperature shape memory alloys, *Mater. Trans.* **47** (2006) 650-657.

G.M. Rotaru, W. Tirry, P. Sittner, J. Van Humbeeck, D. Schryvers, Microstructural study of equiatomic PtTi martensite and the discovery of a new long-period structure, *Acta Mater.* **55** (2007) 4447-4454.

M.A. Kats, R. Blanchard, P. Genevet, F. Capasso, Nanometre optical coatings based on strong interference effects in highly absorbing media, *Nat. Mater.* **12** (2013) 20-24.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Himeno Yuta, Matsuda Mitsuhiro, Shida Kenji, Matsuda Motohide	4. 巻 203
2. 論文標題 Color variations based on strong-interference effects in oxygen-defective tetragonal ZrO _{2-x} films in nanometer thickness produced by oxidation of zirconium metal foil	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Scripta Materialia	6. 最初と最後の頁 114101 ~ 114101
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.scriptamat.2021.114101	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Himeno Yuta, Matsuda Mitsuhiro, Shida Kenji, Matsuda Motohide	4. 巻 187
2. 論文標題 Dopant-free transparent ZrO ₂ with monoclinic structure produced by oxidation process using Zr metal	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Scripta Materialia	6. 最初と最後の頁 103 ~ 106
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.scriptamat.2020.06.010	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Matsuda Mitsuhiro, Shuto Yosuke, Himeno Yuta, Shida Kenji, Matsuda Motohide	4. 巻 36
2. 論文標題 Black Ti-Zr-based oxygen defective oxide film with visible light absorption prepared via atmospheric oxidation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Materials Research	6. 最初と最後の頁 368 ~ 375
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1557/s43578-020-00009-0	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Matsuda M., Arai K., Mitsuhara M., Yamabe-Mitarai Y., Nishida M.	4. 巻 56
2. 論文標題 Self-accommodation and morphological characteristics of the B33 martensite in Zr-Co-Pd alloys	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Materials Science	6. 最初と最後の頁 5899 ~ 5909
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10853-020-05599-y	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Matsuda Mitsuhiro, Yamada Yuta, Himeno Yuta, Shida Kenji, Mitsuhara Masatoshi, Matsuda Motohide	4. 巻 198
2. 論文標題 Magneli Ti407 thin film produced by stepwise oxidation of titanium metal foil	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Scripta Materialia	6. 最初と最後の頁 113829 ~ 113829
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.scriptamat.2021.113829	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hisada Shota, Matsuda Mitsuhiro, Yamabe-Mitarai Yoko	4. 巻 10
2. 論文標題 Shape Change and Crystal Orientation of B19 Martensite in Equiatomic TiPd Alloy by Isobaric Test	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Metals	6. 最初と最後の頁 375 ~ 375
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/met10030375	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Kerber M., Waitz T., Matsuda M.	4. 巻 935
2. 論文標題 Structural changes of TiPt high-temperature shape memory alloys induced by high pressure torsion	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Alloys and Compounds	6. 最初と最後の頁 168037 ~ 168037
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jallcom.2022.168037	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計10件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 姫野雄太, 松田光弘, 志田賢二, 松田元秀, 中島靖, 伊東正浩
2. 発表標題 金属Zrの精密酸化制御による酸素欠損型ZrO ₂ の創製
3. 学会等名 第60回セラミックス基礎科学討論会 (熊本大学 & オンライン開催)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 吉岡徹郎, 尾中晃生, 松田光弘
2. 発表標題 等原子比組成Zr-X(X=Ni, Cu, Pd)合金マルテンサイト相の自己調整構造と形態的特徴
3. 学会等名 ASMA形状記憶合金協会第12期定時総会および講演会(オンライン開催)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yuta Himeno, Mitsuhiro Matsuda, Kenji Shida, Motohide Matsuda, Yasushi Nakajima, Masahiro Itoh
2. 発表標題 Transparent and Black-monoclinic Zirconia Formed by Oxidation of Zirconium
3. 学会等名 ICOMAT2022(国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Koki Onaka, Mitsuhiro Matsuda
2. 発表標題 Martensitic Transformation in Equiatomic NiZr Alloy
3. 学会等名 ICOMAT2022(国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 姫野雄太, 松田光弘, 志田賢二, 松田元秀
2. 発表標題 バルク金属の精密酸化制御による酸素欠損型ジルコニアの開発
3. 学会等名 日本金属学会2020年秋期講演大会(オンライン開催)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山田裕太, 松田光弘, 姫野雄太, 志田賢二, 松田 元秀
2. 発表標題 金属 Ti箔の精密酸化制御によるマグネリ相チタン酸化物の作製
3. 学会等名 日本金属学会2020年秋期講演大会 (オンライン開催)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 北原慎吾, 松田光弘, 光原昌寿, 西田 稔
2. 発表標題 Zr-Co-Pd合金マルテンサイト相の自己調整組織におよぼす合金組成の影響
3. 学会等名 日本金属学会2020年秋期講演大会 (オンライン開催)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 松田光弘, 新井晃喜, 光原昌寿, 御手洗容子, 西田 稔
2. 発表標題 Zr-Co-Pd合金B33マルテンサイト相の自己調整構造と形態的特徴
3. 学会等名 日本金属学会2020年秋期講演大会 (オンライン開催)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山田裕太, 松田光弘, 姫野雄太, 志田賢二, 光原昌寿, 松田元秀
2. 発表標題 金属Ti箔の酸化を利用したマグネリ相チタン酸化物の作製と微細構造解析
3. 学会等名 第62回 日本顕微鏡学会 九州支部総会・学術講演会 (オンライン開催)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 松田光弘
2. 発表標題 斜方晶マルテンサイト相の自己調整構造と形態的特徴
3. 学会等名 第136回フロンティア材医療研究所学術講演会「マルテンサイト組織の材料科学」(招待講演)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 透明成形体及びその製造方法	発明者 松田光弘, 姫野雄太, 志田賢二, 松田元秀	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2020-086904	出願年 2020年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	平山 恭介 (HIRAYAMA Kyosuke) (70717743)	京都大学・工学研究科・助教 (14301)	
研究分担者	光原 昌寿 (MITSUHARA Masatoshi) (10514218)	九州大学・総合理工学研究院・准教授 (17102)	
研究分担者	橋新 剛 (HASHISHIN Takeshi) (20336184)	熊本大学・大学院先端科学研究部(工)・准教授 (17401)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
オーストリア	University of Vienna			