

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 26 日現在

機関番号：16201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420707

研究課題名(和文) 断面TEMによる金属/酸化物界面高機能化のためのナノ構造・化学状態解析

研究課題名(英文) Nano-structure and chemical state analyses by cross-sectional TEM to improve functions of metal/oxide interfaces

研究代表者

田中 康弘 (Tanaka, Yasuhiro)

香川大学・工学部・教授

研究者番号：10217086

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：(1)生体用Ti-6Al-7Nb合金表面へのカルシウム含有酸化皮膜の生成、リン酸イオン含有電解液+カルシウムイオン含有電解液のMAO繰返し酸化処理法でCa/P比をコントロールできる。(2)TiAlの耐酸化性向上のためのTiAl/Nb/NbSi₂傾斜機能皮膜の1050℃での酸化試験後の傾斜機能皮膜構造変化をTEMレベルで解明した。(3)スクラップ利用の電炉鋼製鋼プロセス中に不純物Cuが引き起こす赤熱脆性抑制効果としてNi粒によるショットピーニングを提案し、赤熱脆性抑制効果を確認した。断面観察より、ショットピーニングで表面に付着したNi層の酸化にともなう変化を解明し、そのメカニズムを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Cross-sectional TEM analyses were performed. (1) Formations of Ca ion containing oxide film on the Ti-6Al-7Nb biomaterial. Ca/P ratio can be controlled using multiple oxidations using Ca cation containing and PO₄ anion containing chemical solutions. (2) Change of interface structures of interface between TiAl high-temperature material and oxidation resistance coating film. (3) A new method of suppression of hot shortness on Cu-containing steel during scale formation using Ni-shot peening.

研究分野：材料組織学

キーワード：金属酸化物異種界面 集束イオンビーム 断面TEM観察 化学状態分析 酸化皮膜

1. 研究開始当初の背景

金属材料の高温酸化など、酸化による材料の劣化は実用材において常に問題となっており、耐酸化性の向上は高温材料では最も重要な一つである。一方、不動態皮膜を始めとする室温での酸化皮膜形成も材料の機能性向上に重要な役割を担っている。また電炉鋼の製鋼プロセス中、熱延前のトンネル炉での加熱で酸化スケールが生成し、スクラップ鋼中の不純物として含まれる Cu が濃縮液相化し、熱延時に鋼の表面割れを引き起こす赤熱脆性も酸化に関係する問題である。これら酸化物/金属異相界面の組織観察には SEM-EDX 分析が活用されてきた。しかし、SEM-EDX 分析の空間分解能は 1 μ m 程度であり、材料の状態を決定づけるナノ構造の解析はなかなか行われていない。これはナノ構造解析に欠かせない TEM 観察試料の作製が困難だったためである。しかし、近年 FIB による TEM 観察試料作製法が確立し、ナノ構造解析の端緒が開けつつある。

2. 研究の目的

1. 従来の SEM レベルの界面構造観察及びミクロンレベルの元素分布分析から、FIB による断面観察試料サンプリングによって、TEM による原子レベルの界面構造観察及びナノレベルの元素分布分析を行う。

2. ナノレベル元素マッピングで得られる陽イオンと陰イオン分布の定量分析法を確立し、酸化皮膜界面におけるイオン価数や配位状態などの化学的情報を得る。

以下の3分野に本手法を適用する。

(1) 生体用チタン合金表面の陽極酸化皮膜

生体硬組織代替材として用いられるチタン合金は、数百 V の高電圧を用いたマイクロアーク酸化 (MAO) 法の陽極酸化処理によって、オッセオインテグレーションと呼ばれる周囲新生骨との結合が促進されることが知られている。治癒期間の短縮を目指し表面酸化皮膜の機能性向上を目指し、リン酸イオンやカルシウムイオンを含む電解液中での MAO 皮膜生成が試みられている。チタン合金添加元素の Nb, Zr, Al, Ta, Sn や電解液中の各種イオンは酸化皮膜に対する外因的不定比性因子として働くため、その酸化状況の理解は非常に複雑なものとなる。そこで合金添加元素や電解液中のイオンが酸化皮膜中及びチタン合金との界面でどのような分布になるかを STEM-EDX で明らかにし、化学状態の解明を行う。

(2) TiAl 表面の耐酸化シリサイドコーティング被膜の構造と酸化に伴う組織変化

TiAl 耐熱合金の耐酸化性獲得のため表面に MoSi₂ や NbSi₂ などの高融点金属シリサイド被膜処理が検討されており、中間にプラズマ放電焼結した Nb 箔層を挟むことで、熱応力に耐える実用的なシリサイドコーティン

グ法が開発された。TiAl 基板上に Nb 層や NbSi₂ 層が形成された傾斜機能表面となっているが、これが高温環境下で拡散及び酸化を経てどのような組織が形成されているかについては未だ不明のままである。そこで TiAl 表面耐酸化コーティング被膜の組織変化及び酸化皮膜のキャラクタリゼーションを行う。

(3) Cu 含有鋼の酸化時の表面赤熱脆性を抑制するショットピーニング処理の作用機構

鉄スクラップを原料とする電炉鋼では、不純物として混入する Cu が、熱延前のトンネル炉での加熱中に鉄酸化物 (スケール) から排斥され、界面に形成した濃化 Cu 液相が圧延時に粒界に浸潤し、表面割れを引き起こす。我々のグループではショットピーニングによる表面加工層形成が赤熱脆性を抑制することを見いだしている。一方で界面に Cu 濃化層が生じると地鉄側からの Fe イオンの拡散が抑制され、FeO (ウスタイト) 酸化物生成が抑制され、Fe₃O₄ (マグネタイト) が生じてくることが報告されている。Fe イオン価数の変化や酸化状態の変化を解明する。

3. 研究の方法

●金属/酸化物界面試料の作製

(1) 生体用チタン合金の陽極酸化皮膜

(a) Ca(NO₃)₂、Ca(CH₃COO)₂、CaC₃H₅(OH)₂PO₄ (グリセロリン酸カルシウム)、EDTA-Ca などアルカリ土類金属である Ca の中では比較的溶解度の大きい Ca 塩を陽極酸化の化成液として用いてマイクロアーク酸化を行い、酸化皮膜中への Ca イオンの取り込みを図る。

(b) フッ化物イオン含有電解液を用いた陽極酸化処理によって、ナノチューブ形成が表面に形成された陽極酸化皮膜作製を行う。

(c) 上記(a),(b)で作製した表面処理チタン合金に対して Ca イオンあるいはリン酸イオン含有液を用いて水熱処理を行い、表面へのハイドロキシアパタイト生成を目指す。

(2) TiAl 表面耐酸化シリサイドコーティング被膜の作製と酸化試験

耐熱材料である TiAl 合金は耐酸化性に問題があり、実用使用温度は 800°C 程度であるが、耐酸化 NbSi₂ 表面保護被膜と TiAl 合金の間に Nb 箔を放電プラズマ焼結することで 1050°C の使用温度を実現している。そこで TiAl/Nb/NbSi₂ 機能傾斜耐酸化コーティング被膜及び 1050°C 酸化試験試料を準備する。

(3) Cu 含有鋼の水蒸気雰囲気下酸化試料

電炉鋼を想定した 0.4% Cu 含有鋼に加え、Cu を析出硬化に積極的に利用することを想定した 2, 4% Cu 含有鋼を試料とする。Ni ショットピーニング処理についても検討して、トンネル炉を想定した 1100°C の水蒸気含有雰囲気炉中で 1 分 - 2 時間の酸化処理を行い、酸化試験片を作製する。

●金属/酸化物界面の断面SEM観察

これらの酸化試料を導電性樹脂に包埋し、光学顕微鏡(OM)・SEM観察用に鏡面研磨を行う。SEM観察およびEDXによる元素マッピングを行い、TEM観察に適した特徴的な箇所を選定を行う。Cu含有鋼の酸化界面におけるCu濃化相の出現はかなり不均一であるため、TEM観察の下準備としては非常に重要なステップである。また樹脂包埋した試料が、長時間のSEM-EDX分析中および100nm以下の厚さのTEM試料ピックアップ中にドリフトを起こさないためには、チャージアップ対策が重要であり、この点の効率化を図るために埋込プレス装置の導入を行う。

●FIBによる断面TEM観察試料採取および断面TEM観察EDX元素分布分析

(1)生体用チタン合金に関して以下の点の解明を目指す。

陽極酸化後の酸化皮膜におけるチタン合金添加元素の分布、化成液成分の分配状況を明らかにする。また酸化皮膜と金属下地界面構造を原子レベルで観察し、元素の局在状況をナノレベルで解明する。水熱処理後の試料についてはCaやリン酸の分布状況、リン酸カルシウムの生成が認められる場合、その結晶相の同定を行う。

(2)TiAl表面耐酸化シリサイドコーティング被膜に関して以下の点の解明を目指す。

1050°Cの酸化試験後の機能傾斜耐酸化コーティング被膜 TiAl/Nb/NbSi₂ 界面における拡散反応、界面生成相の有無、酸素の侵入状況と生成酸化物の非化学量論性の検討。

(3)Cu含有鋼の水蒸気雰囲気下酸化試料に関して以下の点の解明を目指す。

我々はショットピーニング処理やNi添加など赤熱脆性抑制処理で見られる共通事項として、地鉄と酸化スケール界面の凹凸化を見いだしている。界面凹凸化には、加工組織に生じる亜粒界の短回路拡散パスの影響や添加元素の外因的非化学量論性や拡散に及ぼす影響が考えられる。また、界面のCu濃化相がFeイオンの外方拡散を阻害するためスケールの化学組成が変動し、本来ウスタイト(FeO)が安定に生成する領域にマグネタイト(Fe₃O₄)が生成することが見いだされている。そこで、元素分布分析において定量分析を行い、化学状態の検討を行う。

これら高分解能TEM観察、ナノレベル元素分布分析を元に酸化界面の構造モデルを検討する。

●研究の総括(担当:田中)

以上の結果より実用材における金属/酸化物界面を多方面から学術的に総合的に検討し、実用材における外因的非化学量論性の影響など、上記酸化界面における機能性の向上に結びつける。

4. 研究成果

(1)生体用チタン合金の陽極酸化皮膜

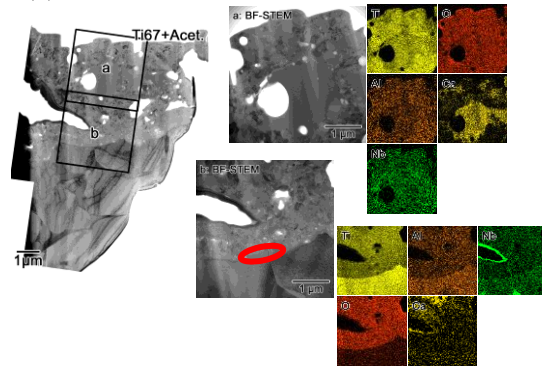


Fig. 1 Cross-sectional TEM images and EDX elemental maps of MAO anodized Ti-6Al-7Nb with calcium acetate solution.

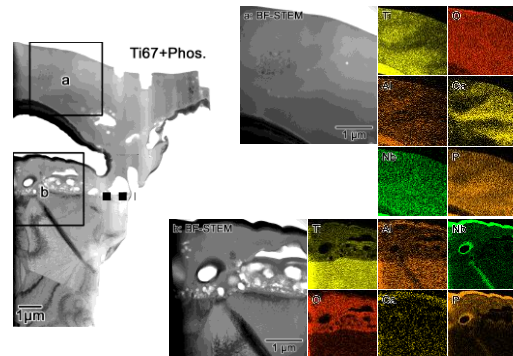


Fig. 2 Cross-sectional TEM images and EDX elemental maps of MAO anodized Ti-6Al-7Nb with calcium glycerophosphate solution.

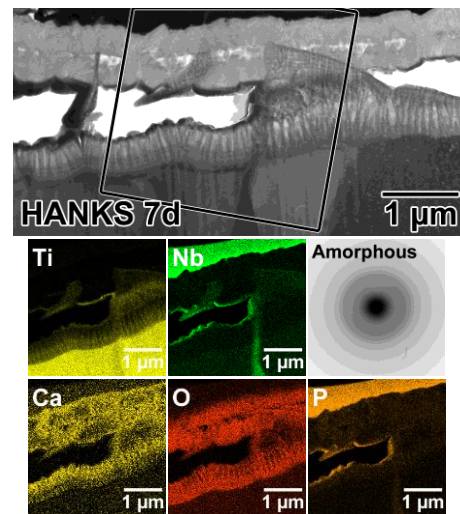


Fig. 3 Cross-sectional TEM image and EDX elemental maps of nanotube-formed Ti-6Al-7Nb after immersion in HANKS solution for 1 week.

Fig. 1に酢酸カルシウムを化成液としてMAO処理したTi-6Al-7Nb合金の断面TEM像を示す。約10μm厚さのMAO皮膜はアモルファスと微結晶の混合組織でカルシウムイオンはアモルファス相に分布することが判明した。

Fig. 2にグリセロリン酸カルシウムを化成液としてMAO処理したTi-6Al-7Nb合金の断面TEM像を示す。約10μm厚さのMAO皮膜はほとんどがアモルファスで、表面近くではCaイオンが濃化した領域が見いだされた。Ca

イオンと Ti イオンの分布が相補的となっている。リン酸カルシウムが濃化した領域は見いだせるが、結晶化しておらずアパタイト生成に至っていないことが判明した。

一方で Ti-6Al-7Nb 合金表面にナノチューブ生成させた後、HANKS 液浸漬処理を行い、ナノチューブ中へのカルシウムイオン取り込みを試みた。断面 TEM 観察結果を Fig. 3 に示す。ナノチューブ内にカルシウムイオンが取り込まれている様子が確認された。この段階ではカルシウム化合物は非晶質であるが、600°Cで 1 時間の熱処理を行うとアパタイトへの結晶化が確認できた。

(2)TiAl 表面耐酸化シリサイドコーティング被膜の作製と酸化試験

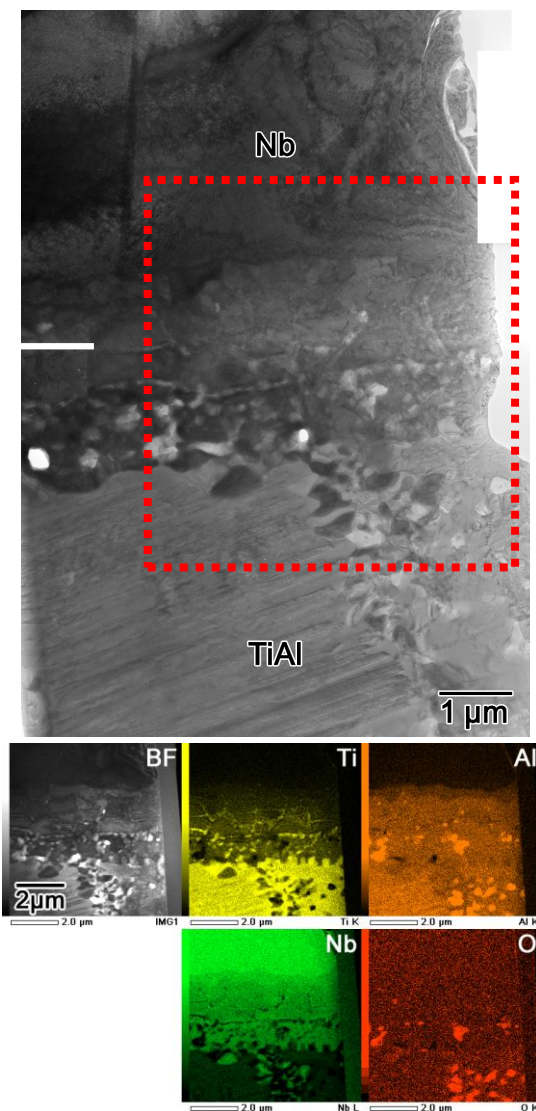


Fig. 4 Cross-sectional TEM image and EDX elemental maps of TiAl and niobium fused interface using SPS at 1100°C.

TiAl 表面への 50 μm 厚さの Nb 箔の接合は TiAl の共析温度 1125°C未滿の制約より SPS を用いて 1100°Cで行った。これは Nb の融点の 1/2 温度であり、いわば再結晶温度に相当する。この程度の温度で Nb 箔が TiAl と接合

する機構について十分な理解が得られていなかった。TiAl と Nb 接合界面の断面 TEM 像と EDX 元素マップを Fig. 4 に示す。界面にはサブミクロン径の白黒の粒状のコントラストが確認できる。EDX 分析より白い粒は酸化アルミ、黒い粒は Nb であることが分かる。1100°Cの SPS で Nb が界面で熔融粒状化するかについて、アーク放電が起これば局所的に Nb が熔融し粒状化する可能性が考えられる。しかし TiAl と Nb 箔の金属同士の接合であるため、接合すれば抵抗は低く、電流が流れるための電圧は低くてすむため、アーク放電が連続的に起こることは考えにくい。SPS 処理温度 1100°Cはカーボン容器を流れる電流の発熱で生じていると考えられる。SPS での接合前の TiAl 表面は数十 nm 厚さの自然酸化皮膜に覆われていた。Nb 表面にも Nb₂O₅ 自然酸化皮膜が存在していたと考えられる。真空下、TiAl 自然酸化皮膜と Nb₂O₅ 自然酸化皮膜が接した状態にあり、1100°Cの高温に保持されると、エントロピーの効果により酸化物中の酸素は気体として脱離する傾向を持つ。Nb₂O₅ 酸化物は酸素濃度が高まるにつれて液相点温度が低下する。もし Nb₂O₅ が液相化すれば、その酸化力は強くエリンガム図で遙かに下に位置する Al が酸化され、Al₂O₃ 酸化物粒子が発生し、液相 Nb₂O₅ から酸素が抜けて粒状 Nb が界面に生成するというストーリーが示唆される。

NbSi₂耐酸化コーティング被膜はNb 箔を接合した後、Si 粉末含有の 900°C塩浴に浸漬して NbSi₂ 相を表面に成長させる。Nb と NbSi₂ 界面の断面 TEM 観察よりこの間に微結晶の薄い Nb₅Si₃ 相が生じていること、NbSi₂ 相は柱状晶成長しており、結晶成長方向は六方晶の (110)面方向であることが明らかとなった。この耐酸化コーティング被膜した TiAl 試験片を大気中 1050°Cで 100 時間酸化試験した。この間界面反応が様々に信仰し、10 段階の界面が生成することが分かった。TiAl 側では Al が酸化され TiAl から抜けるため TiAl のラメラ構造が消失し、Ti₃Al 相が生成することが分かった。複雑化した界面すべての FIB 試料採取と断面 TEM 観察は完了しておらず、現在も取り組んでいるところである。

(3)Cu 含有鋼の水蒸気雰囲気下酸化試料

スクラップ鋼再利用の電炉鋼において問題となる表面赤熱脆性は、スクラップ中に混入した Cu が、酸化に伴いスケールから地鉄とスケール界面に濃縮される。Fe 中の固溶限を越える Cu は Cu 濃化相として地鉄とスケールの界面に出現し液相化する。液相化した Cu 濃化相が、熱間圧延時に鉄の粒界などに侵入し表面荒れを引き起こす。そのため表面赤熱脆性抑制法は Cu 濃化相を如何にスケール中へ排斥できるか、その機構を確立することが鍵となる。従来から知られている Ni 添加法は、濃化 Cu と合金化し Cu 濃化相の液相点温度を上昇させ、表面赤熱脆性の原因である Cu

濃化液相生成を抑制する。しかし Ni 添加はスクラップ鋼を利用する電炉鋼のコストを引き上げてしまう。クロムが添加されたステンレス鋼などではクロムの酸化に伴い、地鉄とスケールの界面が激しく凹凸化し、その途中に銅濃化相が排斥され、スケール中に点在することで界面での濃化が抑制されることが報告されている。我々は以前、ショットピーニングで表面に強加工層を形成することで表面酸化時に深さ方向の酸化進行のバラツキが生じて地鉄とスケール界面が凹凸化し、Cu 濃化相がスケールへ排斥されて、赤熱脆性が抑制されることを見いだした。

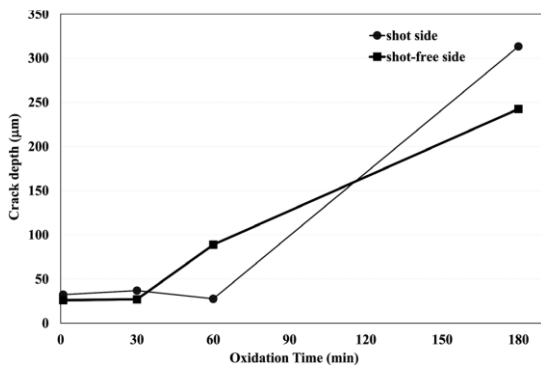


Fig. 5 Effect of Ni shot-peening on the prevention of hot shortness in a 0.4%Cu containing steel.

さらにショットピーニング処理で生じる地鉄とスケール界面の凹凸化効果に Ni による赤熱脆性抑制効果が織り込まれることを期待して Ni 粒を使った熱間ショットピーニング処理を検討した。0.4%Cu 含有鋼を用いて表面割れ深さを評価した結果を Fig. 5 に示す。横軸は水蒸気含有雰囲気 1100°Cでの酸化時間である。酸化処理した円柱形状試料を 1100°Cで熱間圧縮すると試験片は樽形にひずみ円柱側面に割れが生じる。その割れ深さを測定し、赤熱脆性発生を定量的に評価した。30 min の酸化時間では赤熱脆性は発生しないが、60 min 酸化では shot peening しない場合、赤熱脆性発生を意味する割れが生じたが、Ni 粒の shot peening によって赤熱脆性は抑制されている。しかし、180 min の長時間酸化ではその効果は持続できていない。ショットピーニング無しで水蒸気含有雰囲気 1100°C 60 min 酸化処理した 0.4%Cu 含有鋼の酸化スケールと地鉄界面の断面 SEM 像と EDX 元素分析結果を Fig. 6 に示す。酸化処理後、空冷した試料のスケールと地鉄の界面は熱膨張係数の違いによるクラックが見られる。界面形態はかなり平坦である。Cu の元素分布に注目すると酸化スケール中に粒状化した Cu 濃化相が確認できるが、スケールと地鉄の界面に界面を濡らすように広がる Cu 濃化相が確認できる。界面に薄く広がる Cu 濃化相は 1100°Cでは液相化しており、圧延などの応力下で地鉄の結晶粒界に入り込み赤熱脆性を起こすであろうことが容易に想像できる。

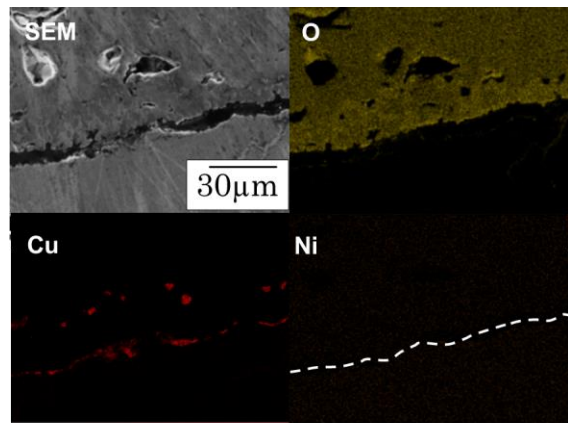


Fig. 6 Cross-sectional SEM image and EDX elemental maps of 0.4%Cu steel after oxidation at 1000°C for 1 h.

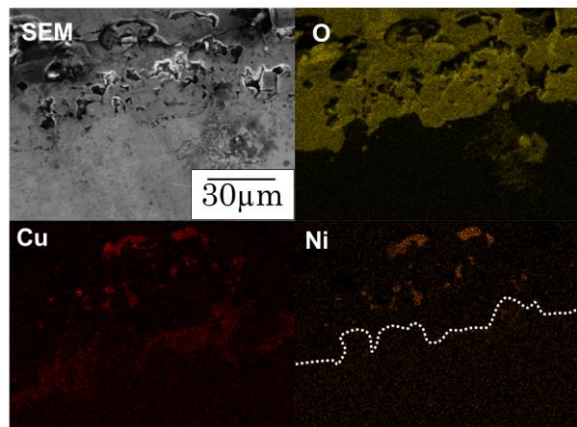


Fig. 7 Cross-sectional SEM image and EDX elemental maps of Ni shot-peened 0.4%Cu steel after oxidation at 1000°C for 1 h.

熱間 Ni 粒ショットピーニング処理後で水蒸気含有雰囲気 1100°C 60 min 酸化処理した 0.4%Cu 含有鋼の酸化スケールと地鉄界面の断面 SEM 像と EDX 元素分析結果を Fig. 7 に示す。O の分布に基づき酸化スケールと地鉄の界面形態を見てみると Fig. 6 のショット無し条件と比較して凹凸化が顕著に起きていることが分かる。ショットピーニングによって表面は強加工層となり動的再結晶なども作用して微結晶粒組織となると思われる。結晶粒界は酸化進行に必要な Fe イオンの外方拡散の短回路拡散パスとなるため、著しく酸化が進行し、粒内酸化速度の差により、界面凹凸化が進行する。さらに本試験で用いた 0.4%Cu 含有鋼は Ni 無添加で Ni による赤熱脆性抑制効果は本来期待できない。しかし、EDX 分析では Ni のスケール中での分布が確認できる。Ni 分布箇所は Cu の分布と一致しており、Cu-Ni 合金化が起こり、Cu 濃化相の液相化が抑止されたと考えられる。Ni 粒のショットピーニングによって、Ni 成分が鋼表面に付着し、鋼の酸化過程で、Cu と Ni は酸化されずにスケールと地鉄界面近傍に濃縮され、合金化が進行したと考えられる。本手法は鋼字体に Ni を添加することなく、Ni 添加の効果を得られ、さらにショットによって界

面凹凸化を伴うスケールと地鉄界面を形成する低コストかつ効果的な赤熱脆性抑制法を開発した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 10 件)

- ①Tatsuya Okada, Takuro Tomita, Tomoyuki Ueki, Yuki Masai, Yota Bando, Yasuhiro Tanaka: Femtosecond laser-induced modification at aluminum/ diamond interface, Japanese Journal of Applied Physics, 56, 026601(1-5), 2017 (査読あり) .
- ②Tomohiro Mori, Yoshifumi Suzaki, Yasuhiro Tanaka, Kenzo Yamaguchi: Advanced fabrication of single-crystalline silver nanopillar on SiO₂ substrate, Applied Physics Letters, 108(4), 043102, 2016 (査読あり) .
- ③竹村明洋, 田中康弘: 表面赤熱脆性に及ぼす熱間 Ni ショットピーニングの影響, 鉄と鋼, 102(9), 27-32, 2016 (査読あり) .
- ④Dengwei Hu, Xin Luo, Xingang Kong, Yan Wang, Yasuhiro Tanaka, Qi Feng: Topochemical Conversion of Protonated Titanate Single Crystal into Platelike Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ Mesocrystals with Controllable Microstructure, Cryst. Growth Des., 15, 1214-1225, 2015 (査読あり) .
- ⑤田中康弘, 池下雄一: 高温溶体化処理による歯科鑄造用金銀パラジウム合金硬化機構に対する濃度変調の役割, 日本金属学会誌, 79(5), 265-272, 2015 (査読あり) .
- ⑥Tomohiro Mori, Yasuhiro Tanaka, Yoshifumi Suzaki, Kenzo Yamaguchi: Fabrication of silver thin film for single-crystalline nanopillar: effects of thickness and grain size, Applied Physics A, 121(4), 1359-1363, 2015 (査読あり) .
- ⑦Changdong Chen, Yasushi Ikeuchi, Linfeng Xu, Galhenage A. Sewvandi, Takafumi Kusunose, Yasuhiro Tanaka, Puhong Wen, Qi Feng: Synthesis of [111]- and {010}-Faceted Anatase TiO₂ Nanocrystals from Tri-Titanate Nanosheets and Their Photocatalytic and DSSCs Performances, Nanoscale, 7, 7980-7991, 2015 (査読あり) .
- ⑧Changdong Chen, Linfeng Xu, Galhenage A. Sewvandi, Takafumi Kusunose, Yasuhiro Tanaka, Shunsuke Nakanishi, Qi Feng:

Microwave-Assisted Topochemical Conversion of Layered Titanate Nanosheets to {010}-Faceted Anatase Nanocrystals for High Performance Photocatalysts and Dye-Sensitized Solar Cells, Cryst. Growth Des., 14, 5801-5811, 2014 (査読あり) .

- ⑨Yi-en Du, Qi Feng, Changdong Chen, Yasuhiro Tanaka, Xiaojing Yang: Photocatalytic and Dye-Sensitized Solar Cell Performances of {010}-Faceted and [111]-Faceted Anatase TiO₂ Nanocrystals Synthesized from Tetratitanate Nanoribbons, Appl. Mater. Interfaces, 6, 16007-16019, 2014 (査読あり) .
- ⑩竹村明洋, 田中康弘, 高畑亮大, 藤原知哉, 岡口秀治: 表面赤熱脆性抑制効果を持つショットピーニング処理が初期酸化過程に与える影響, 鉄と鋼, 100(3), 366-375, 2014 (査読あり) .

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者

田中 康弘 (TANAKA Yasuhiro)
香川大学・工学部・教授
研究者番号: 1 0 2 1 7 0 8 6

(2)研究分担者

石井 知彦 (ISHII Tomohiko)
香川大学・工学部・教授
研究者番号: 9 0 2 8 5 7 1 8

(3)連携研究者

長谷崎 和洋 (HASEZAKI Kazuhiro)
徳島大学・大学院社会産業理工学研究部・教授
研究者番号: 3 0 4 0 3 4 3 9

竹村 明洋 (TAKEMURA Akihiro)
津山工業高等専門学校・総合理工学部・助教
研究者番号: 5 0 6 1 1 8 7 8