

# Li-Mg-Al-Ti-V 系単相固溶体合金の創製

工学院<sup>1</sup>、工学研究院<sup>2</sup> 橋本明賢<sup>1</sup>、磯部繁人<sup>2</sup>、南達哉<sup>1</sup>、橋本直幸<sup>2</sup>、岡弘<sup>2</sup>

【緒言】 カーボンニュートラルの達成に向け水素社会の実現が求められている。水素の利活用を広範に普及させるために重要な要素の一つに水素の貯蔵・輸送技術が挙げられる。水素吸蔵合金はコンパクトさや取り扱い易さといった特徴から末端での水素利活用に適している。一方で、 $\text{LaNi}_5$ に代表されるように水素吸蔵合金は高密度な合金が多く、重量水素密度が低く車載に適さないことが課題となっている。そこで、我々は新たな合金設計手法であるハイエントロピー合金（HEA）に着目し、軽量な水素吸蔵合金の創製を目指している。HEA は等原子比に近い組成割合かつ多成分（主に 5 元素以上）であることに起因し、エントロピーが高くなり熱力学的に固溶体相の安定性が高まる。BCC 構造の  $\text{TiVZrNbHf}$  という HEA は高い水素吸蔵量（ $\text{H/M}=2.5$ ）を示し[1]注目を集めているが、非常に高密度な合金であるため重量水素密度は高くない。そこで、主に軽金属元素から構成される軽量 HEA を水素吸蔵合金に用いることで重量水素密度を改善できるのではないかと期待している。本発表では軽量 HEA の作製を中心とした内容について発表する。

【実験方法】 等原子比の  $\text{LiMgAlTiM}$  ( $M= \text{Si, V, Cr, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Y, Zr, Nb, Sn}$ )及び非等原子比の Li-Mg-Al-Ti-V 系試料をメカニカルアロイングの一種であるボールミリング法（回転速度：400 rpm、ミリング時間：20h or 50h、ボール対試料質量比：96:1）により作製した。各種試料に対して、XRD による結晶構造解析、SEM、STEM による組織観察、EDS、AES による元素分析を行った。

【結果】 15 種の  $\text{LiMgAlTiM}$  のうち  $\text{LiMgAlTiV}$  及び  $\text{LiMgAlTiNb}$  が固溶体を形成した。しかしながら、単相とはならずいずれも BCC が 2 相確認された。そこで、Nb よりも軽量な V を用いた Li-Mg-Al-Ti-V 系に着目し、単相固溶体の形成を目指し詳細な調査を行った。Fig.1 に非等原子比 Li-Mg-Al-Ti-V 系の XRD 結果を示す。組成を制御することで BCC 単相が得られた。また、Fig.2 に示す  $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{V}_{28}$  の STEM-EDS 像から Mg、Al、Ti、V は均一に分布していることが確認された。Li については AES を用いた測定により存在を確認した。

参考文献：[1] M.Sahlberg et al, Sci. Rep, 6 (2016), 36770.

謝辞:本研究の一部はJSPS 科研費 JP21H00137 及び JST 次世代研究者挑戦的研究プログラム JPMJSP2119 の支援を受け実施された。

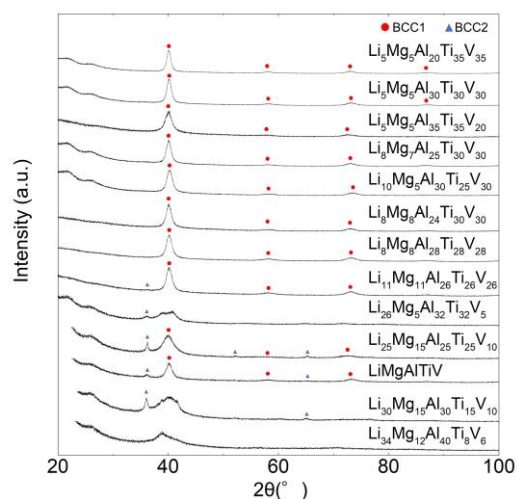


Fig.1 非等原子比 Li-Mg-Al-Ti-V 系軽量 HEA の XRD プロファイル

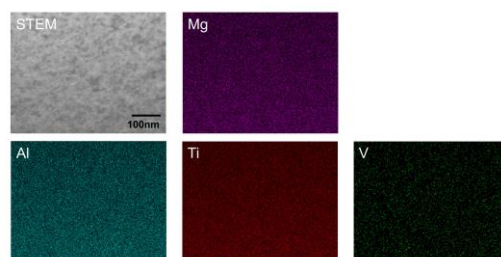


Fig.2  $\text{Li}_8\text{Mg}_8\text{Al}_{28}\text{Ti}_{28}\text{V}_{28}$  の STEM 像及び元素マッピング

# 多元系合金の組織制御における EPMA 使用事例と、 合金設計指針への活用

The application of the composition analysis of multi-components alloy with EPMA  
and its use for the guideline of alloy design.

橋本主希<sup>1</sup>、山中柊生<sup>2</sup>、三浦誠司<sup>3</sup>、池田賢一<sup>3</sup>、滝沢聡<sup>3</sup>、堀内寿晃<sup>4</sup>

【緒言】状態図は材料科学の「地図」と言われるように、合金設計における基本的な指針を与えるものである。2 元系合金では実用上必要なほとんどの系において実験状態図が確立されており、3 元系合金においても代表的な系では状態図情報が提供されているが、4 元系以上の多元系では状態図の表現方法も含めて情報が不足している現状がある。近年、High-Entropy Alloy に代表されるような多元系の高濃度合金の研究が盛んに行われていること、また CALPHAD (CALculation of PHase Diagram) 法などの計算状態図に関するデータの充足もあり、多元系状態図情報の取得・拡充は次世代の合金設計において大きな意味を持つ。TiZrNbTaMo 5 元系合金は先行研究<sup>\*1</sup> において凝固組織における  $bcc_1/bcc_2$  二相分離組織の形成が報告されているが、この 5 元系に含まれる 2 元系（これらの 2 元系を 2 元系 sub-system と呼ぶ）には凝固において 2 つの固溶体相からなる組織を形成するような共晶型あるいは包晶型の状態図は含まれていない。そこで本研究では、この凝固組織における二相組織形成をその 2 元系 sub-system 合金の状態図に基づいて理解することを目指した。発表においては、実際の合金作製および分析における FE-SEM/EPMA (WDS 分析) の活用例と、その使用方法に関して紹介する。また SEM-BSE 像 (COMPO 像) と EPMA-元素マッピングの活用や、EPMA 多点分析による多元系合金の相平衡情報推定に関する研究についても紹介する。

【実験方法】Ti、Zr、Nb、Ta を等モルとし、Mo 濃度を変化させた合金をアーク溶解により溶製した。それぞれの試料に関して XRD による結晶構造同定、FE-SEM ならびに SEM-EPMA (JXA-8530F、JEOL) による微細組織観察および組成分析を行った。また、TiZrNbTa 合金を構成する元素から 2 つを選択した sub-system 合金を作製し、同様の分析を行った。さらにこれらの 2 元系合金に対して CALPHAD 法による熱力学計算 (Thermo-Calc 2022) を行った。

【結果】組成分析および XRD の結果から TiZrNbTaMo 合金は Mo 濃度に関わらず、先行研究<sup>\*1</sup> にて報告されている TiZrNbTaMo 合金と同様の  $bcc_1/bcc_2$  の二相組織が確認された。図 1 に組成分析結果 (図 1 上、(Ti+Zr)-(Nb+Ta)-Mo 擬三元系へのプロット) および組織写真 (図 1 下) を示す。このことから Mo は凝固組織における相分離を生じる主たる要因ではないことが示唆された。また 2 元系 sub-system のうち、Ta-Zr は  $bcc/hcp$  の二相組織となり、それ以外は組成が不均一な  $bcc$  単相組織となった。

Ta-Zr での  $hcp$  相は平衡状態図に基づいた考察から凝固で生じた Zr-rich  $bcc$  相が冷却中に  $hcp$  へと変態したことで形成されたと考えられたが、平衡凝固した Ta-Zr 合金では  $bcc$  単相が期待されることから、Scheil モデルを用いた非平衡凝固シミュレーションを Ta-Zr 系と比較として Nb-Zr 系に対して行った。その結果、Ta-Zr 系では Nb-Zr 系と比べて一定の固相体積分率まで凝固が進むと組成が急峻に Zr-rich 側にシフトした固液界面の形成が生じることが示唆された (図 1 右)。これらの結果から、TiZrNbTaMo-5 元系合金における  $bcc_1/bcc_2$  二相組織の形成は Ta-Zr 系を起源とする固相-液相線の関係性に基づくものであると考えられ、多元系合金の凝固においても、その sub-system 合金の状態図情報が維持されることが示唆された。

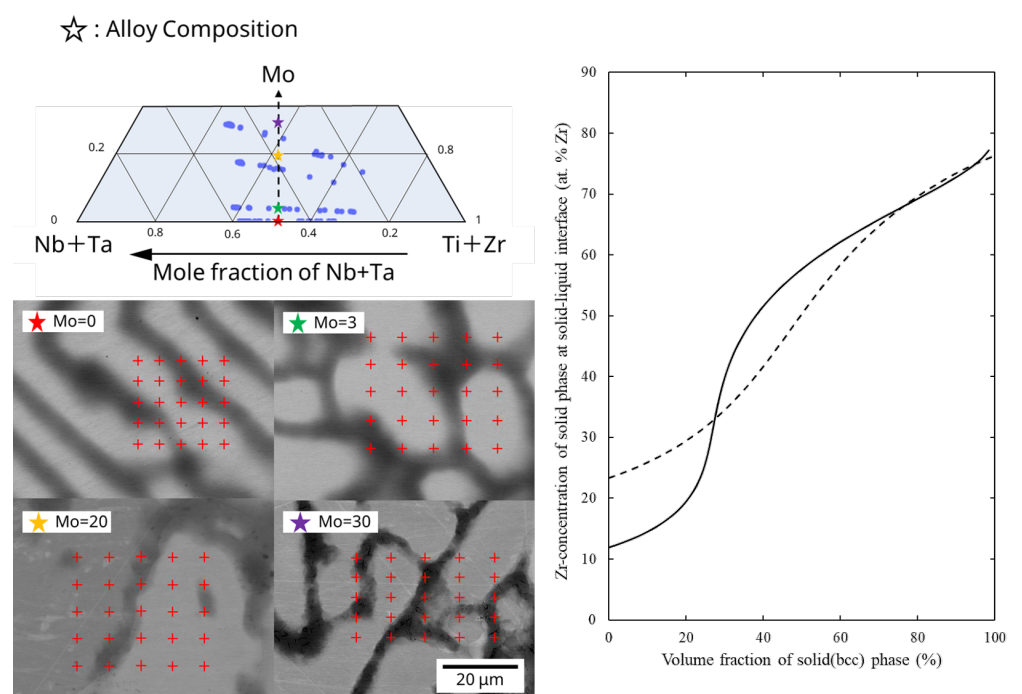


図 1 (左上・下):分析結果の擬三元系状態図上へのプロットおよび分析箇所  
の BSE 像・分析点、(右):Scheil モデルによる凝固シミュレーションの結果

<sup>1</sup> 北海道大学大学院 工学院

<sup>2</sup> 北海道大学大学院工学院 (現:(株)ブリヂストン)

<sup>3</sup> 北海道大学 大学院工学研究院

<sup>4</sup> 北海道科学大学 (寒地先端材料研究所)

\*1 Mitsuharu Todai, et al., Scripta Materialia, vol. 129(2017), pp. 65-68

## 窒素環境における Scanning Cyclic Press を用いた純チタンの常温窒化

北海道大学大学院工学院 船木優大

【緒言】 チタン系材料の窒化処理では、試料の表層に硬度に優れた TiN や Ti<sub>2</sub>N といった窒素化合物を形成させることで、耐摩耗性を改善させる。しかし、窒化処理には一般に高温を要するため、熱による強度特性の変化が懸念される。このため、より低温で処理が可能な窒化手法について研究・開発が行われている。一方、本研究室では、反力受けに支えられた金属試料に回転と送りを与えながら、インデントにて振動圧縮荷重を繰返し負荷することで試料の表面組織を改質する scanning cyclic press (SCP) という新たな表面改質技術を開発した(Fig.1)。これまでに、低炭素鋼 S25C に窒素雰囲気下で SCP を施した結果、試料表層に  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>N が形成されたことを明らかにした。そこで本研究では、チタン系材料についても、本手法による窒化が可能かどうかを調べるために、純チタンに常温窒素環境下にて SCP を施した。

【方法】 常温窒素の環境下で 0~58.8 N の正弦波圧縮荷重を 200 Hz の周波数で試験片に負荷した。試験片の回転速度と送り速度はそれぞれ 1.3 rpm, 10  $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$  とした。圧縮荷重を負荷する際の総繰返し数は  $5\times 10^7$  回に設定した。また、改質範囲は試験片軸方向の 8 mm とした。SCP 後の試料に対して、表面観察、元素分析、結晶構造解析を行った。

【結果】 SCP を施した改質部の色は未改質部と比較して、明らかに黄金色に変化していた (Fig. 2)。窒化チタン (TiN) は黄金色を示すため、改質部には TiN が形成されている可能性がある。この改質部に対して、EPMA による元素分析を行った結果、試料の表層には、窒素が含まれていることが確認された。また、TEM による結晶構造解析の結果、試料表層の窒素は、チタンと TiN を形成していることが明らかになった。以上より、窒素環境下で SCP を施すことによって、常温下で純チタンの表層を窒化できることが示された。

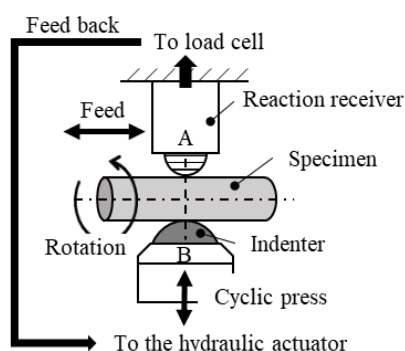


Fig. 1 Schematic of scanning cyclic press.

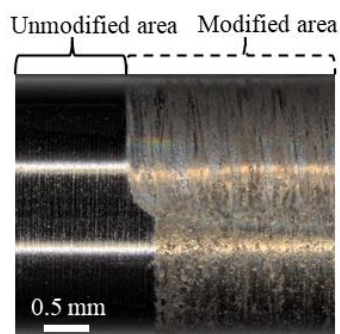


Fig. 2 Appearance of the specimen after SCP.

## ● テクニカル講演

NanoSuit株式会社 松田直人 氏

「化学固定無し—生物試料の”ありのまま走査型電顕観察”に適するNanoSuit技術」

水分を含む生体試料は電子顕微鏡観察の前に化学固定—凍結乾燥—金属蒸着という前準備が必要とされている。しかしながらこの化学固定プロセスには時間を要し、また繰り返される洗浄や乾燥の過程で試料の形態も変化してしまう場合がある。浜松医大で開発されたNanoSuit技術は、生体試料表面に電子線重合によるバリア膜を形成し生体試料に含まれる水分を保持して乾燥による形態の変化を防ぐ。化学固定も不要。講演ではNanoSuit技術の内容と走査型電顕での観察事例を紹介する。

日本電子株式会社 協元理恵 氏

「表面分析の種類と特徴」

表面分析とは、サンプルの状態(対象箇所・大きさ、材質)や知りたい情報(元素、化学状態、成分・量的)によって、最適な手法を選定して分析を行うことです。本セミナーでは様々な表面分析の装置や手法を紹介し、その特徴を捉える事で、研究に有益なデータが得られるための最適な装置選択について紹介します。

日本電子株式会社 服部隆 氏

「Cross-Section Polisher IB-19520CCPIによるCP試料加工及び操作の紹介」

今回の講演は明日の実技講習に役立つ情報をお話したいと思います。まずはCPの構成、構造、概要、仕様そして古いCPと新クライオCPの違いなどの説明をします。加工方法は常温加工、間欠加工、クライオ加工とフラットミリングなどが有ります、この辺の違いを説明し、試料作製に役立てればと思います。また、試料作製後のホルダーの選択方法と操作などの紹介もします。

日本電子株式会社 村谷直紀 氏

「XPS分析の基礎と応用-サンプリングからデータの解析までコツ紹介-」

X線光電子分光法(XPS)は試料にX線を照射し、発生する光電子を検出・分析する手法であり、試料表面数ナノメートルの深さまでに存在する元素の定性、定量、化学結合状態が可能である。サンプルの形状(バルク体、フィルム、粉体)や種類(有機物、無機物)の制限が少ない手法であるが、いくつか注意しないとよい分析結果が得られない場合がある。本発表では、サンプリング、測定、解析におけるいくつかの注意点とコツを紹介する。」

日本電子株式会社 伊木田木の実 氏

「AESの基礎とSpectrum Imageを中心とした活用事例」

オージェ電子分光装置は、走査型電子顕微鏡をベースとし数10 nm~数 $\mu\text{m}$ の領域で試料表面数nmから

発生した電子を分光・分析する非常に表面敏感な装置です。Li～Uまでの幅広い元素の定性・定量および化学状態分析が可能であるため電池や半導体、鉄鋼等幅広い分野に活用されています。本講演ではオージェ電子分光装置の基礎に加え、表面敏感であるからこそその分析の注意点、さらに最新の測定手法であるSpectrum Imageを利用した分析事例等を紹介します。

日本電子株式会社 脇元理恵 氏

「EPMAとSXESにおける微量元素測定へのアプローチ」

電子プローブマイクロアナライザー（EPMA）は表面の形態観察と、ミクロンオーダーの局所元素分析を行う分析装置です。特に、SEM-EDSに比べて大電流での分析が可能な事から、微量元素分析が得意な装置としてより低濃度の元素の検出が求められています。また、近年、SXESによる低エネルギー帯での微量元素分析に注目が集まっています。今回は微量元素の分析のコツと、微量元素測定をより効率的に行えるソフトウェアの紹介など、効果的なアプローチ方法について説明します。