

金材技研

ニュース

科学技術庁

金属材料技術研究所

金属材料の環境負荷定量化／
吸着原子で薄膜成長様式を制御／
超塑性セラミックスの損傷過程

金属材料の地球環境への負荷を定量的に表現

— 環境を考慮した材料開発の評価手法 (MCLA) を開発 —

地球環境問題が深刻さを増すにつれて、さまざまな分野で持続可能な開発・発展への努力が求められている。金属系材料においても設計・開発の際に、目先の機能や特性にとらわれず、精錬、加工、使用後の処理、再利用など、いわば材料の一生を通じて及ぼす地球環境への負荷に配慮することが求められる。科学技術庁では1993年度から科学技術振興調整費総合研究として「材料のエコマテリアル化のための評価・設計技術の確立に関する研究」をとりあげ、世界にさきがけて循環型社会を意識した「環境と調和する材料技術の開発」への模索を開始した。当研究所はこの総合研究の中核として活動しており、ここに紹介する材料の環境負荷評価技術もその一環である。

MCLA (Materials environmental Life Cycle Analysis) は材料が製造から使用、廃棄あるいは再利用までの一生の間に地球環境に与える負荷を定量的に表す方法である。従来は環境に及ぼす鉱山や工場の影響が議論されたが、各材料の製造、使用に伴う環境負荷をどのように把えるかは曖昧であった。MCLAでは、LCA (environmental Life Cycle Assessment) と呼ばれる手法が、飲

料容器や日用品等の製品の、原料調達から製造・使用・廃棄に至る各過程での環境負荷を総合評価していることに注目し、それを金属材料に適用した。すなわち各材料について、構成成分の原料となる鉱石の採掘、選鉱、輸送、精錬、加工等の製造過程、ならびに使用時、廃棄、再利用等の諸過程で環境に及ぼす影響を見積って整理した。現在は環境負荷値として、原燃料消費量を基に算定したCO₂、SO_x、NO_xの発生量が設けてあり、それに加えて再利用性や資源枯渇性も因子として設けてある。

これら材料の環境負荷値はデータベース化されており、鉄鋼材料ではJISの鋼種ごとにCO₂発生量等を知ることができる。図1が示すように鋼種によって環境負荷値は大きく異なる。このデータを基にして環境への負荷がより少ない材料の選択が可能となる。さらなるMCLAの目的は、組成や加工方式を因子として環境負荷値を見積り、材料特性と環境負荷とを考慮して材料開発の方針を定めることにある。図2は、鉄基焼結合金の材料特性と環境負荷値の例として引張強度とCO₂発生量を取り、組成や焼結方法を変えた場合の変化を示している。基本組成を0.85Mo-0.75Crとして

Ni, Mnの添加, Crの増量, 高温焼結などを行った場合を比較すると、CO₂発生量を増大させずに最も引張強度を向上させるのはMnの添加であることが分かる。このようにMLCAによって環境負荷を極力少なくした材料開発の方向づけが可能になる。

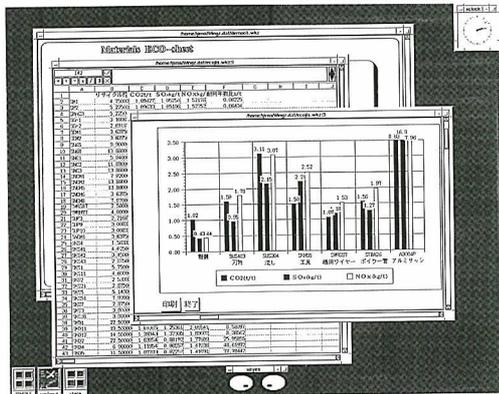


図1 環境負担性データベース (Eco-sheet) の一部

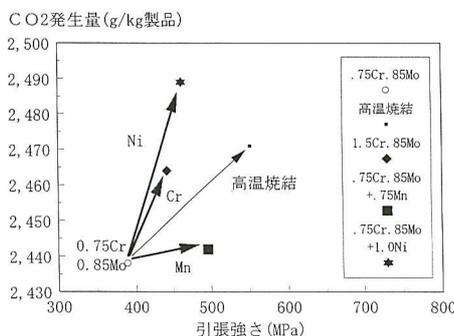


図2 組成設計・処理条件の違いによる鉄基焼結合金の引張強度とCO₂発生量の関係

吸着原子の表面偏析を利用した薄膜成長様式の制御

— 表面の吸着酸素原子が銅薄膜の成長様式を変える —

結晶成長技術はマイクロな超伝導素子やエレクトロニクス素子などの素子作製に不可欠な基盤的技術である。ここでは薄膜成長様式の制御が常に中心的課題の一つとなっている。マイクロ素子の作製には、原子スケールで平坦な表面、急峻なヘテロ界面、ナノメートルスケールでサイズと配置が整った微粒子配列等の作成が要求され、それらの実現には薄膜成長様式をいかに制御するかが決定的要因となる。このため、制御方法のさまざまな模索がこの分野で行われている。

その中であって当研究所では、銅の表面に吸着した酸素が銅薄膜の成長様式を決定する重要因子であることを見いだした。また、この成長様式の変化にともなう酸素の挙動について運動学的な2、3の重要知見を得た。銅と酸素は、酸化物高温超伝導体の主体である銅酸化物系の基本構成元素であり、この系の薄膜成長の素過程を理解する上で銅と酸素の相互作用の解明は重要である。それに関して本研究で得た知見の概要を以下に紹介する。

銅単結晶の(001)面上で酸素分子は原子に解離して吸着する。この吸着にともなって銅表面は図1に示すような再配列構造をとる。(これは $\text{Cu}(001)-(2\sqrt{2}\times\sqrt{2})\text{R}45^\circ\text{-O}$ 構造と呼ばれ、イットリウム系酸化物超伝導体の Cu-O チェーン面と類似の構造である)。銅原子にとって、この吸着酸素原子はいわばワックスのような役割をし、銅原子の表面拡散を促進させる。分子線エピタキシー(MBE)法を使って、この表面上に銅原子を蒸着させ、銅薄膜を成長させて行く場合に、吸着酸素原子が成長に追従して薄膜の表面に浮かび上がって表面偏析すれば、銅原子は膜表面の平坦な場所を自由に拡散し、ステップのかどまで行き着き、そこに固着する(ステップ成長)。その結果、成長した膜表面は原子スケールで非常に平坦なものになる。一方、吸着酸素が追従せず、すなわち、表面偏析せずに成長する膜の内部に埋もれてしまう場合には銅原子は自由に表面拡散できず、ステップに行き着く前に平坦な場所で他の銅原子と出会って会合し、核形成

の臨界サイズを越えて核発生・成長する(2次元的あるいは3次元的島成長)。それゆえ、成膜中における吸着酸素の表面偏析の割合を変化させることで成長様式を巧みに制御できる。

この酸素表面偏析の生起は蒸着速度と温度に依存する。すなわち、基板表面をある温度で一定に保つと、銅膜の成長速度が小さければ吸着酸素は成膜中に完全に表面偏析するが、成長速度が大きければ表面偏析できない。また、同じ成長速度でも基板温度が高ければ酸素は表面偏析し、低ければ埋もれてしまう。このような吸着酸素の表面偏析および膜の成長様式の実時間でその場観察は、反射高エネルギー電子回折(RHEED)法を用いてできる。つまり、成膜中に酸素原子が常に表面偏析すればそれに特有な $2\sqrt{2}\times\sqrt{2}$ 構造を示すパターンが現れ、埋もれば清浄な銅の(001)表面を示す 1×1 パターンが現れる。

また、RHEEDの鏡面反射強度を測定すれば図2のように膜の成長様式が判別できる。これらを解析した結果、吸着酸素が内部に完全に埋もれる場合の銅膜の成長速度と基板温度との間には、いわゆるアレニウスの関係が成立し、吸着酸素が成膜中に表面偏析する活性化エネルギーは 0.64 ± 0.02 (eV)と見積られた。しかし、膜中に一旦埋もれた酸素は、その温度で長時間保持し続けても容易に表面に浮かび上がらないことから、酸素の表面偏析は単純に熱平衡状態からもたらされたものではなく、従って、見積られた活性化エネルギーもある種の運動学的な挙動に起因するものと考えられる。その運動学的挙動の詳細については現在解析中である。

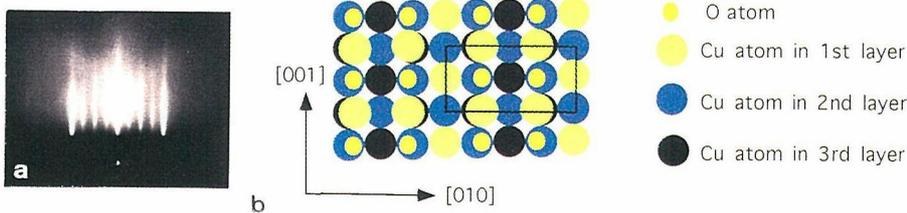


図1 酸素が解離吸着した銅(001)表面。 $\text{Cu}(001)-(2\sqrt{2}\times\sqrt{2})\text{R}45^\circ\text{-O}$ 構造。(a)RHEEDパターン。(b)表面構造モデル

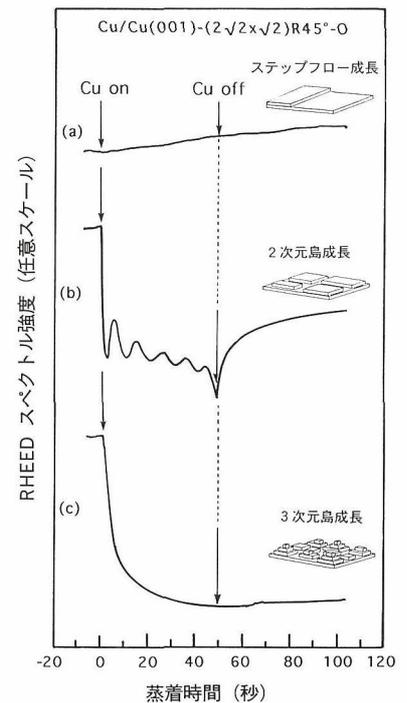


図2 銅薄膜が成長中のRHEED。鏡面反射強度と成長様式

高温加工中の超塑性セラミックスの損傷過程を解析

— 粒界キャビティの発生・成長機構 —

脆くて加工しにくいというのがセラミックスに対して持つ一般的概念であるが、結晶粒径を $1\mu\text{m}$ 以下に制御したセラミックスは、 1600K 以上の高温で数百%に達する変形能を示す。このような超塑性は、ジルコニアをはじめとする種々の酸化物や一部の非酸化物で見出されており、セラミックスの成形加工への可能性を開くものとして期待される。その実用化に際しては、可能な限り加工温度が低く、限界加工量と加工後の強度の大きいことが要求される。これらの特性はいずれも、超塑性変形中の結晶粒界におけるキャビティ(微小空隙)の発生、成長および蓄積のし易さによって決まる。したがって、キャビティ損傷機構の解明は、優れた超塑性材料の開発や最適加工条件の設定の基盤となるために、超塑性セラミックスの最重要研究課題の一つとなっている。

しかし従来の研究では、損傷が大きく進行した場合を対象とし、試料密度の変化や損傷面積率などの計測を研究手法とすることから、損傷機構の解明に結びつく知見が得られなかった。本研究では従来の手法によらず、ジルコニアの変形初期から中期を対象として、キャビティのサイズ-数密度分布の計測と解析を行い、キャビティの発生・成長に関する以下の事実を明らかにした。

写真のように、超塑性変形によってキャビティは粒界多重点への応力集中によって発生し(A)、結晶粒の面サイズの多面体(B)、さらに粒径を大きく越えたもの(C)へと成長する。図1はこれらのサイズ分布の典型例であり、超塑性セラミックス中のキャビティの発生・成長挙動について重要な情報を与える。すなわち、1)キャビティの数密度は(A, B)のサイズ領域では(C)に比べて極めて高く、全体として図のように二つにわかれた分布をとる。また、2)変形量 ε の増加とともに分布曲線が高密度側に移行し、3) (C)の分布の端が大きい半径側に移行する。こ

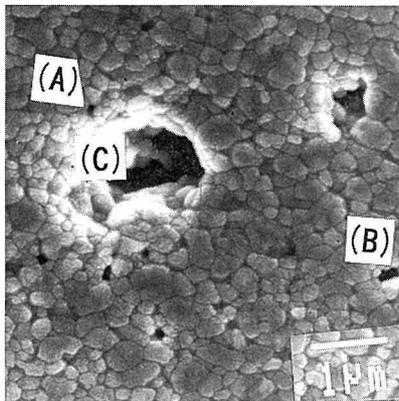


写真 超塑性変形したジルコニア(3Y-TZP)の損傷組織

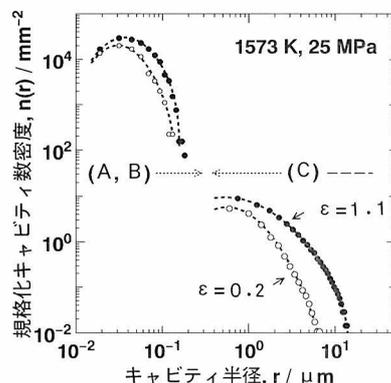


図1 キャビティサイズ-数密度分布

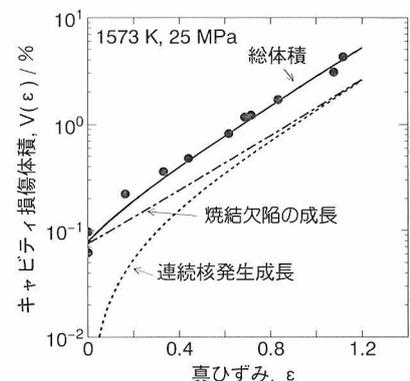


図2 損傷蓄積過程の理論計算(●は実測値)

れらはそれぞれ、結晶粒径付近を境として成長機構が変化すること、変形中にキャビティが連続核発生すること、および(C)の領域での成長が活発なことを示している。また図2の統計解析の結果から(C)のキャビティの数密度は全体のわずか1%であるが、全損傷体積の99%以上を占めていたことが分かる。

次に、図1のような数密度分布をステレオロジー(定量組織学的手法)によって解析することにより、キャビティの発生・成長則を応力、ひずみ、および温度の関数として表すことができる。その結果、超塑性セラミックスではキャビティ核発生の様式は変形量および時間によらず定常的であること、そしてこれは単位体積当りの核発生場所(粒界多重点)が極めて高密度な微細粒セラミックスに特有の挙動であることが分かった。成長機構に関しては、(A, B)の領域においてキャビティの成長速度がサイズとともに減少することから、その成長が周囲の結晶粒による拘束下での原子拡散によって起きるものと考えられる。一方、損傷の主役となる(C)の領域では、成長速度がサイズに比例して増加することやその応力および温度依存性から、成長が超塑性流動そのものによることが明らかとなった。これらの観察結果を踏まえて、パラメータを何ら用いることなく、キャビティの発生と成長による損傷蓄積の理論モデルを導出して、図2に示すように実際の損傷挙動をかなり良い精度で再現することが可能となった。図には焼結時に形成された欠陥と、新たに発生する欠陥の寄与を分離して示してある。

以上のように、キャビティの発生および成長則の定量的な把握により、損傷挙動を精度良く予測し、組織制御や加工条件の最適化の基本指針を与えることができる。今後は、粒界相や分散相を含む超塑性および耐熱高強度セラミックスに本研究の手法を適用し、損傷・寿命の解析ならびに組織制御の指針の獲得を図る方針である。

海外での研究発表 (1995年7—9月分)

応用超伝導欧州会議 (7月3日～7月6日, 英国・エジンバラ)

- 1) Fabrication and Transport Properties of Bi-2212 Multifilamentary Tape and Coil in Magnetic Fields.

北口 仁, 熊倉浩明, 戸叶一正, 他5名

CARBON '95 (7月16日～7月21日, 米国・サンディエゴ)

- 1) Elimination of Copper Ion From IB Dilute Solution by Activated Carbon Fiber Under Applied Potentials.

冨塚 功, 宮崎昭光, 岡本三永子, 他1名

International Cryogenic Materials Conference (7月17日～7月21日, 米国・コロムブス)

- 1) VAMAS Tests of Structural Materials on Aluminium Alloy and Composite Materials at Low Temperatures.

緒形俊夫, 他1名

- 2) Effect of High Oxygen Partial Pressure Heat Treatment on the Superconducting Properties of Bi-2212/Ag Tapes.

熊倉浩明, 北口 仁, 戸叶一正, 他4名

- 3) Superconducting Properties of Bi₂Sr₂CaCuO_y Tape Prepared by Continuous Heat Treatment Technique.

熊倉浩明, 北口 仁, 戸叶一正, 他3名

- 4) Microstructures and Superconducting Properties of Ag Alloy Sheathed Bi-2223 Tapes.

前田 弘, 田中吉秋, 他3名

1995 ASME/JSME PVP CONFERENCE (7月23日～7月27日, 米国・ホノルル)

- 1) Measurement and Analysis of Micro-Creep Deformation Using Electron Moire Method.

岸本 哲, 江頭 満, 新谷紀雄

8th International Conference on Scanning Tunneling Microscopy (7月23日～7月28日, 米国・スノーマス)

- 1) Single-Electron Charging of a Molecule Observed in STS Experiments.

根城 均, 他3名

44th Annual Denver X-ray Conference (7月31日～8月4日, 米国・コロラドスプリングス)

- 1) New Rotating Anode X-ray generator for XAFS Experiments.

桜井健次, 他3名

- 2) Analysis of Specific Layer and Interface of thin Films by X-ray Fluorescence Using Interference Effect in total Reflection.

桜井健次, 他1名

- 3) Accurate Measurement of Lattice Misfit Between γ and γ' Phase in Ni-base Superalloys at High Temperatures.

横川忠晴, 大野勝美, 山縣敏博, 小林敏治

42nd International Field Emission Symposium (8月7日～8月11日, 米国・ウィスコンシン大学)

- 1) Three Dimensional Visualization of Chemical Heterogeneities in Co-Cr and Co-Cr-Ta Sputtered Thin Films.

宝野和博, 他3名

- 2) Precipitation Processes During the Early Stages of Ageing in Al-Cu-Mg Alloys.

宝野和博, 他3名

- 3) APFIM Studies of Nanocrystalline Microstructural Evaluation in Fe-Zr-B and Fe-Nd-B Amorphous Alloys.

宝野和博, 他3名

米国電子顕微鏡学会 1995 年大会 (8月13日～8月17日, 米国・カンサスシティ)

- 1) Analytical Ultra High Voltage Electron Microscope Equipped With EDS and Imaging Filter at NRIM.
古屋一夫, 斎藤鉄哉 他2名

International Conference on Martensitic Transformations (8月20日～8月25日, スイス・ローザンヌ)

- 1) Formation Process of Lamella Structure by Deformation in an Fe-Mn-Si-Cr-Ni Shape Memory Alloy.
梶原節夫, 菊池武丕児, 他1名
- 2) Growth Process and Microstructure of ϵ Martensite in an Fe-Mn-Si-Cr-Ni Shape Memory Alloy.
大塚秀幸, 梶原節夫, 菊池武丕児, 石原只雄
- 3) Effect of Heat Treatment on Shape Memory Behavior of Ti-Ni Thin Films.
石田 章, 佐藤守夫, 他3名

The 3rd International Symposium on Physics of Magnetic Materials (8月21日～8月25日, 韓国・ソウル)

- 1) Magnetic Properties of Granular Fe-SiO Films.
古林孝夫, 中谷 功
- 2) Dynamical Magnetic Properties of Iron-Nitride Magnetic Fluids.
間宮広明, 中谷 功

6th European Magnetic Materials and Application Conference (9月4日～9月8日, オーストリア・ウィーン)

- 1) Growth of YNi_2B_2C Single Crystals and Their Superconducting Properties.
竹屋浩幸, 門脇和男, 平田和人, 平野敏幸, 戸叶一正

12th European Conference on Biomaterials (9月10日～9月13日, ポルトガル・ポルトガル市)

- 1) In Vitro Evaluation of Metal Salt's Toxicity and Its Compound Effects.
山本玲子, 角田方衛, 他1名

International Conference High Pressure Science & Technology (9月10日～9月15日, ポーランド)

- 1) Pressure Dependence of Magnetic Ordering in Ce-Pd-Al Intermetallic Compounds.
唐 捷, 松下明行, 北澤英明, 松本武彦

International Ecomaterials Conference (9月10日～9月15日, 中国・西安市)

- 1) Recyclable Material Design.
長井 寿

米国溶射会議 (9月11日～9月15日, 米国・ヒューストン)

- 1) Evolution of Quenching Stress During Ceramic Thermal Spraying With Respect to Plasma Parameters.
黒田聖治 他4名

第5回日欧セミナー (9月18日～9月22日, ギリシャ・コルフ島)

- 1) Effect of Interfacial Damage on Residual Tensile Strength for SCS6/Ti-15-3 Metal.
増田千利, 田中義久, 西島 敏

International Conference on Physics of Low-Dimensional Structures (9月18日～9月22日, ロシア・ドブナ)

- 1) Electron Tunneling Through a Molecule Observed by STM.
根城 均, 他4名

第7回国際核融合炉材料会議 (9月25日～9月29日, ロシア・オブニンスク)

- 1) Radiation-Resistant Photoconductivity of Doped Silicon Under 17 MeV Proton Bombardment.
岸本直樹, 雨倉 宏, 河野健一郎, 斎藤鉄哉

強相関電子系に関する国際会議 (9月27日～9月30日, インド・ゴア)

- 1) Study of First-Order Metal-Insulator Transition in the Strongly Correlated Electron System $Y_{1-x}Ca_xTiO_3$
名嘉 筋, 松本武彦 他4名

10月の研究発表（国内分）

学・協会名	開催期間	発表題目	発表者（所属）
日本鉄鋼協会秋季大会 (大阪：大阪大学)	10. 1～10. 3	1. 鋼のCuぜい性に関する一考案	鈴木 洋夫(力学)
溶接学会 秋期全国大会 (広島：広島県立産業技術交流センター)	10. 4～10. 6	1. アーク溶接における溶融池の諸特性を利用した溶融状態のモニタリング	岡田 明(組織)他
第45回錯体化学討論会 (福岡：九州大学)	10.12～10.14	1. ジクロロ（フタロシアニナト）アンチモン（V）陽イオン錯体の対陰イオン交換	加賀屋 豊(反応)他
日本原子力学会秋季大会 (茨城：日本原子力研究所東海研究所)	10.17～10.20	1. W及びV合金の核変換挙動に及ぼす中性子スペクトル効果 2. ヘリカル型核融合炉FFHRにおける構造材料照射効果の検討 3. CVI SiC/SiC複合材料の組織・機械的特性に及ぼす加熱処理効果	野田 哲二(2G)他 野田 哲二(2G)他 荒木 弘(2G)他
Internatinal Symposium on Superconductivity (静岡：オオクラアクトシティホテル浜松)	10.30～11. 2	1. Anomalous Current Transfer in Bi-2212/Ag Due to Hall Effect	北口 仁(1G)他

◆短 信◆

●人事異動

平成7年7月9日

辞 職 海洋科学技術センター 石井利和
(企画室総括研究企画官)

昇 任 管理部庶務課長 太田吉克
(科学技術庁長官官房秘書課長補佐)

平成7年7月16日

配 置 換 科学技術庁長官官房秘書課福利厚生室長
石井治夫 (管理部庶務課長)

平成7年7月17日

昇 任 企画室総括研究企画官 武藤英一
(科学技術政策研究所第2調査研究グループ上席研究官)

◆特許速報◆

●登 録

発 明 の 名 称	登 録 日	登 録 番 号	発 明 者 名
熱伝導体（株式会社東芝との共有特許権）	7.4.7	1918129	前田 弘, 佐藤充典, 沼澤健則, 木村秀夫, 他4名

発 行 所 科学技術庁金属材料技術研究所
〒305 茨城県つくば市千現1-2-1
TEL (0298)53-1045(企画室直通),
FAX (0298)53-1005

通巻 第442号
編集兼発行人 武 藤 英 一
問合せ先 企画室普及係
印刷所 前 田 印 刷 株 式 会 社
茨城県つくば市東新井14-5