

1994 No. 2

金材技研

ニュース

科学技術庁

金属材料技術研究所

特集 宇宙材料／化合物半導体の結晶成長／
Al-Pb-Bi超電導線材／Ni-TiC分散合金／
Au-Ag相互拡散／複合脱酸の生成物

特集 宇宙材料実験結果の報告

—— スペースシャトル中で作製した試料を解析 ——

1992年9月、毛利衛氏等7人の宇宙飛行士を乗せたスペースシャトル・エンデバー号は、NASAケネディー宇宙センターから発進して8日間飛行した。我国の34項目の科学実験が行われ、その中に当研究所発案の5項目の実験、すなわち、①化合物半導体インジウム・アンチモンの結晶成長、②新超電導合金の溶製、③粒子分散合金の作製、④2種溶融金属対の相互拡散、⑤鋼塊の複合脱

酸、が含まれている（金材技研ニュース 1992年 No.12, 1993年 No.7）。宇宙から持ち帰った実験試料が実験時の数値データや画像と共にNASAより各研究者のもとに届けられて1年余り、綿密な解析作業の結果がほぼまとまった。上記5項目についてこれまでに得られた成果を以下に紹介する。

1. 化合物半導体の結晶成長実験

化合物半導体インジウム・アンチモン(InSb)の結晶成長実験の結果は大変示唆に富んでいる。宇宙空間ではルツボを使わずに、溶けた原料を宙に浮かせたまま処理する浮遊帯域溶融法で高純度の半導体結晶が作製できる。過去の宇宙実験ではケイ素やゲルマニウムなどの元素半導体のみ浮遊帯域溶融法が行われたが、今回初めて化合物半導体の単結晶（写真）が浮遊帯域溶融法により作製された。その大きさは直径20mm、長さ100mmと、これまで宇宙空間で作られたうちの最大の単結晶であり、無重力が大型の単結晶の育成に適していることをこの実験が証明した。この単結晶は転位密度が $8.2 \times 10^2 / \text{cm}^2$ 、不純物濃度が $4 \times 10^{13} / \text{cm}^3$ で、それぞれ地上で得られるものより約1/10と小さく、極めて高品位である。それが可能となった理由は、過去の宇宙実験においては表面張力により駆動される融液の流れ(マランゴニ対流)が避けられなかったが、今回の実験では結晶成長中に融液表面に形成された薄い酸化インジウムの皮膜によって完全に抑えられ、拡散律速の定常成長が理想的に実現されたためである。地上では薄い酸化皮膜が破れずに結晶成長を行わせることは不可能である。表皮技術と呼ぶべきこの技術は

宇宙空間で可能な方法であり、すでに日本と米国に対して特許申請が出された。このように宇宙実験により大型で高品位の物質が誕生したと同時に、地上技術には無い宇宙専用の新しい技術が生まれたことも重要な成果である。



写真 宇宙実験で作製したInSb単結晶

2. アルミニウム-鉛-ビスマス超電導線材の試作

アルミニウム-鉛-ビスマス (Al-Pb-Bi) 合金は超電導線用の素材、あるいは防振材料として有望な合金である。しかし、この合金を溶解すると軽いAlに富んだ液相と、重いPb-Biに富んだ合金液相とに分離する。この合金は偏晶反応型合金または2液相分離型合金と呼ばれる範ちゅうに入る。この合金を地上で溶解すると、油と水のようにAl液相が浮き、Pb-Bi液相が沈降する。その分離速度は大きく、そのため地上で均一な合金を作製するのは非常に難しい。しかし無重力下では比重差の影響が無いので、Al中にPb-Bi合金粒子が均一に分散した合金を作製できる。

本実験は、第一次材料実験 (FMPT) 用に共通の装置として開発された連続加熱型電気炉 (CHF) を用いて行われた。試料はAl-1at%Pb-1at%Bi, Al-2at%Pb-2at%Bi, Al-3at%Pb-3at%Biの3種である。今回のEMPTでは安全基準等の制約から、試料を3重に封入することになった。試料を窒化ホウ素 (BN) 製のルツポに入れ、さらに2重のタンタル (Ta) 製カプセルに密封した後、CHF専用のTa製カートリッジに封入した。エンデバー号の飛行中、宇宙飛行士の手によってカートリッジをCHF内に挿入し、1300℃で約30分加熱後、カートリッジの外側にヘリウムガスを吹き付けて冷却した。また飛行後に同じ装置を用い、同じ熱処理条件で地上実験 (地上対比実験) を行った。

写真1は、宇宙および地上で溶製した試料の縦断面の組織を示す。走査型電子顕微鏡 (SEM) 像で、Alの地が黒く、Pb-Bi粒子が白く見えている。地上で溶製した試料では、Pb-Bi粒子が沈降する傾向をもち、底の部分で

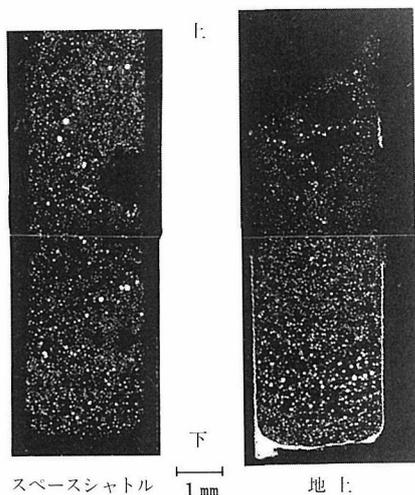


写真1 宇宙および地上で溶製したAl-2at%Pb-2at%Bi合金の縦断面の走査電顕像。Alの地は黒く、Pb-Bi粒子は白く見えている。

それらが集まって層状を成していることが分かる。一方、宇宙で溶製したものはPb-Biの球状粒子が試料全体に分散している。このように、均一組織を得るには無重力の環境が極めて有効である。

宇宙で溶製したこの合金を地上で加工することにより、均一な繊維分散型の超電導線材の作製に成功した。すなわち、線引きなどの加工によって直径0.5mm以下の線材に成形した結果、Pb-Bi粒子が非常に細長い繊維状に変形し(写真2)、かつ繊維同士が超電導接近効果の及ぶ範囲内まで互いに接近するようになった。このため、繊維同士は非接触ながら極低温では超電導電流が繊維間を流れることができ、線材全体としては温度9K(-264℃)で超電導状態になった。この種の線材は、加工性がよく良導体であるAlの地の中に柔軟性に富む繊維状のPb-Bi超電導相が分散しているため、曲げなどの変形による特性劣化が少なく、超電導状態が破れにくい利点を持っている。本実験の成果を基にして、将来工業的生産が可能になれば、超電導送電用線材等の応用に期待が持てる。

先述のように試料は嚴重に封入されたことから、冷却速度を大きくすることができず、そのため、Pb-Biの粒径が小さいものから極端に大きいものまで幅広く分布した。この問題点は今後無重力下の実験が本格化するに従って解決可能となろう。また、今回の宇宙実験試料の中には気泡が多数残存していた。これは地上実験と異なって気泡が上方に逃げなかったためである。今後、この種の実験に際しては、試料準備時に不純物元素の混入を極力防止する等の対策を講じ、気泡の形成を阻止することが必要と思われる。

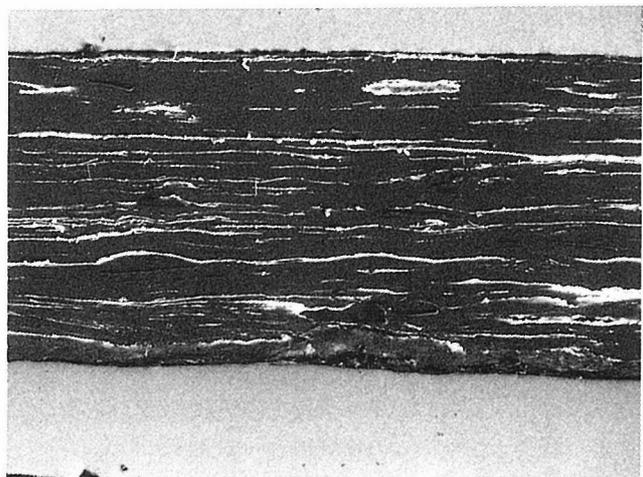


写真2 宇宙で溶製したAl-2at%Pb-2at%Bi合金を地上で加工して得た繊維分散型超電導線材の縦断面の走査電顕像。白い繊維がPb-Bi超電導相(下方の白い横棒が0.1mmに相当)。

3. 均質・高性能のNi基TiC分散合金を作製

粒子分散合金は、金属の地にセラミックス粒子を分散し強化した複合材料である。この合金の多くは粉末冶金法により製造されてきたが、この方法には製造工程が複雑になる、大型の製品を作ることが難しいなどの問題があるため、近年、熔融法による製造も試みられるようになった。しかし重力が存在する地上においては、比重差や熱対流による粒子の分離や凝集が生じるため、熔融法によって均質、高性能の分散合金を作ることができない。

本実験は、FMPTの一環として、比重差および熱対流の影響がない無重力下の熔融・凝固により、微細なセラミックス粒子が均一に分散した高性能の粒子分散合金を作製することを目的とした。そして無重力下における作製方法について検討し、実施して、重力が粒子の分散に及ぼす影響を調べた。

実験に用いた試料は3種のニッケル基合金、すなわち、Ni-9Mo-9Cr-9Co, Ni-10Mo-10Cr, Ni-10Mo-10Coにそれぞれ粒径1 μ mの炭化チタン(TiC)粒子を20wt%分散させたものである。これらの試料をルツボに詰めた後、ルツボをさらにタンタル製のカートリッジに収めて、高温加圧型電気炉(LIF)により熔融、凝固した。試料の回収後は、実験操作が正常かつ予定通り行われたか否かを確認するための観察、検査を行うとともに、顕微鏡組織、硬度を調べた。

その結果、本FMPTでは、ルツボから融液の僅かな

洩れが生じたものの、すべての装置は正常に作動し、熔融・凝固も予定通り終了したことが確認できた。また、3種の合金とも同一条件で作製した地上実験試料に比べてTiC粒子が均一に分散しており、試料全体が均質であった。地上実験試料には、写真に見られるような、肉眼でも観察できる大きな分離のほか、試料によっては小さな分離やより大きく成長したTiC粒子が観察された。図は、同種のFMPT試料と地上実験試料について、試料中央の硬度を上端から下端に向けて1mmおきに測定した結果を示している。全体を通じてFMPT試料の硬度が高く、値のばらつきも小さくなっている。硬度については、他の2種の試料においても類似の結果が得られている。

このように、FMPT試料ではTiC粒子が均一に分散するのに対して、地上実験試料では地と粒子の分離や粒成長が生じた。不均質になる原因については現在なお検討中であり、最終的結論は出していない。しかし、分離や成長の様式等についての詳細な観察から推測すると、写真に見られるような大きな分離は、熱対流や泡の運動による熔融合金内の擾乱に起因し、粒成長は、熱対流や浮上・沈降に伴う粒子の運動による合体、オストワルド成長の促進に起因するものと思われる。粒子の均一分散や分離・成長の機構の詳細はともかくとして、本実験により、無重力下の熔融・凝固が均質・高性能の粒子分散合金の製造に有利であることが明らかになった。

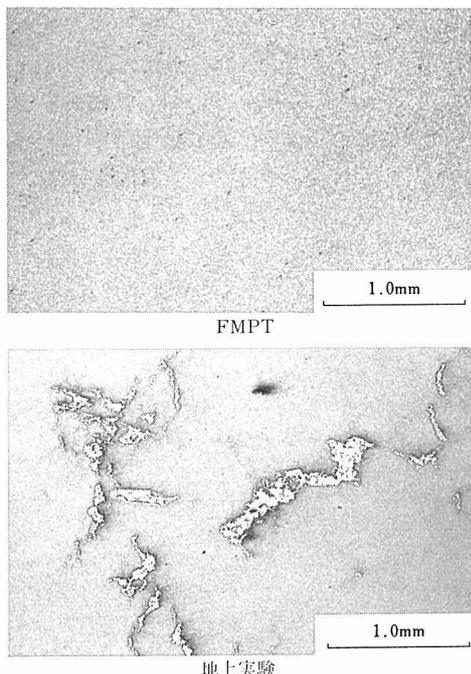


写真 FMPTおよび地上実験試料の顕微鏡組織
Ni-10Mo-10Cr-20TiC分散合金

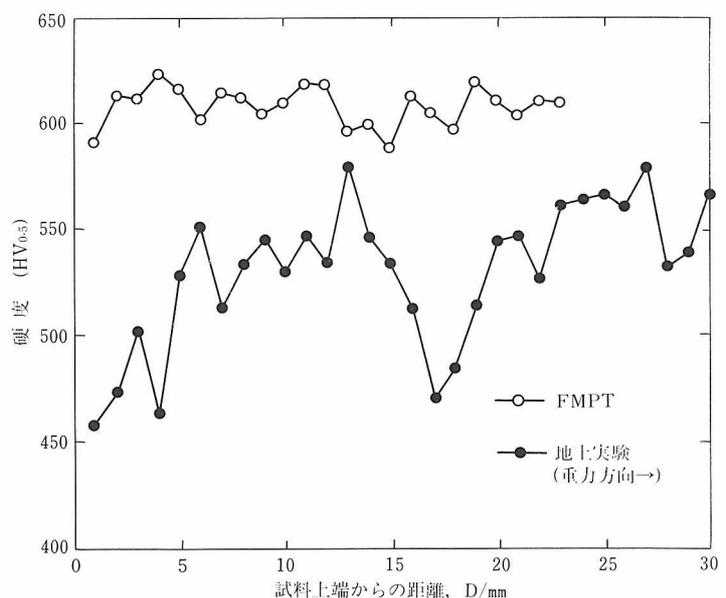


図 FMPTおよび地上実験試料の硬度分布
Ni-9Mo-9Cr-9Co-20TiC分散合金

4. 金-銀溶融金属対の相互拡散

溶融した異種金属間の相互拡散実験を地上で行うと、密度差に基づく重力偏析や熱対流が拡散に関与する。無重力環境下ではこれらが抑止されるので、地上実験との比較により、拡散現象に及ぼす重力の影響を調べることができる。本実験ではFMPTおよび地上実験用のモデル試料として金-銀の金属対を選び、溶融状態の金と銀の相互拡散の様子を調べた。この金属対を選んだ理由は、溶融状態の金の比重17に対して銀の比重が9.4と、2倍近く異なること、および、貴金属元素であるため、ルツボや雰囲気との反応性が小さいことにある。なお、金および銀の融点は1063℃および960.8℃である。

用意した試料は、4 mmφ×19mmの形状の金および銀の丸棒を突き合せた金属対が合計6本である。

試料を挿入したカーボンルツボを、二重の石英アンブルに入れ、それをカーボンクロスで包み、さらにタンタル製カートリッジに封じた。高温加圧型電気炉(LIF)を用いた拡散熱処理は3種で、(1)1100℃に90分間保持した後にヘリウムガスをカートリッジに吹き付けて急冷、(2)1300℃で90分間保持した後に同じ方法で急冷、(3)1300℃で90分間保持した後に960℃まで30分間で徐冷、である。急冷速度は多重封入のため実測不可能であったが、熱伝導の計算により、1100℃から960℃までは少なくとも45秒、1300℃からは65秒と見積られる。各拡散熱処理に対して、実験の再現性確認のため、2本ずつの試料を割当てた。

無重力下の実験は計画通り順調に行われた。これに対応する地上実験では、重い金が下側になるようにカートリッジを縦にした。FMPT試料および地上実験試料は軸に沿って切斷、研磨し、X線マイクロアナライザーにより金および銀の濃度分布を測定した。また、光学顕微鏡により凝固組織を観察した。図(a)および(b)はそれぞれ1300℃で加熱、急冷したFMPT試料および地上実験試料の金

と銀の濃度分布を示している。地上実験の場合では図(b)に見るように、相互拡散がどこまで進んだかが明瞭に分かり、拡散に関するFickの式をこの図の曲線に適用して相互拡散係数として $5.0 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{sec}$ を得た。しかし、無重力環境下では図(a)が示すように拡散が見かけ上意外に速く進行して両端に達しており、この曲線から正確な拡散係数を得ることはできない。1100℃で加熱、急冷した試料についても同様な状況であった。

一般的に言って、融液が均一に混合するまでの段階では、融液表面での組成不均一性が表面張力の不均一性をもたらし、いわゆるマランゴニ対流を引き起こして、拡散を見かけ上助長する。地上実験においては重力による静水圧でカーボンルツボと融液とが密着し、それがマランゴニ対流を妨げたのに対して、無重力下では、カーボンと融液との濡れ性が本来悪いことから、融液はルツボ壁からやや浮いた状態となり、マランゴニ対流は抑制されずに拡散を促進した。これが図(a)と(b)の相違をもたらした大きな原因と解釈される。

無重力下で凝固した試料と地上で凝固した試料の金相組織を比較観察した。両者の組織の間には質的に顕著な差異は見られなかったが、概して無重力下で凝固した試料の組織の方が粗かった。これはルツボとの接触性の低さから冷却速度が小さかったためと解釈される。

以上、本実験の結果の概略を述べた。今回の実験から得た教訓として、無重力下でもマランゴニ対流を抑制するには、ルツボの蓋にばね等を取り付け、融液に静水圧をかけてルツボ壁に密着させることが必要である。この対流を抑制したFMPTと地上実験の結果を比較することにより、拡散に及ぼす重力の効果をより明確に検証できると思われる。今後、融体の拡散に関する宇宙実験が行われる場合のための注意事項としたい。

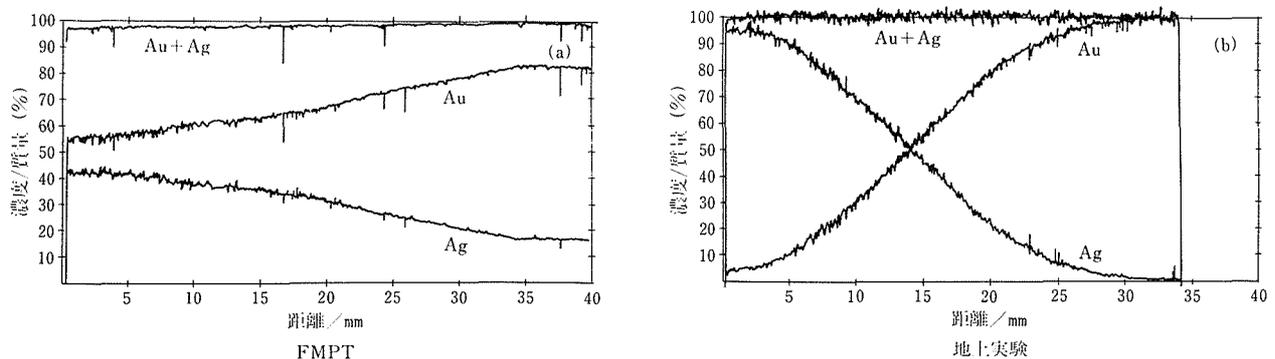


図 金属対の中の金と銀の濃度分布

5. 複合脱酸した鋼塊中の脱酸生成物

溶鋼中の酸素を減じる精錬工程では、脱酸能力を有する元素を単独に用いず、一般には2, 3種の元素を同時添加して脱酸(複合脱酸)を行っている。複合脱酸が優れている理由としては脱酸反応の平衡論的な要因よりもむしろ脱酸生成物の除去という速度論的な要因が大きいといわれている。そして生成物除去という移動現象は核生成, 成長, 凝集あるいは浮上などの観点から検討されてきた。しかしながら, 重力の存在下では密度差に起因する混合や浮上が誘起されるため, これらの過程を個々に検討することは困難である。そのため, 複合脱酸における個々の元素の役割が十分に解明されているとは言い難い。一方, 無重力環境下では, 乱れの無い完全静止浴状態が得られるので, 脱酸生成物が核生成位置で成長するという単純化された条件の実現が期待でき, 単元素脱酸の場合と比較することにより複合脱酸の機構解明に迫り得る可能性がある。

酸素含有率が6ppm, 68ppm, 1930ppmの鉄それぞれから5mmφの円柱を数個作製した。脱酸元素としてアルミニウム, ケイ素, マンガンを選び, 純鉄にこれらの元素を単独あるいは複合添加した鉄合金を脱酸材とした。各元素の添加量は約1wt%である。この脱酸材を厚さ0.1mmに圧延した後, 円柱でサンドウィッチ状に狭んで数段重ねたものを試料とし, 脱酸材の拡散に伴う酸化物の生成を観察することとした。試料は内径5mmの高純度(99.99%)アルミナルツボに挿入後, 窒化ホウ素製の容器, および, 2重のタンタル製カートリッジに順次挿入した。試料は総数12個である。溶湯中の泡発生を抑えるため, カートリッジ内は100Paのアルゴン雰囲気にした。

計画では, 高温加圧型電気炉(LIF)中でカートリッジを54分間で1580℃まで加熱後, 室温に炉冷する予定であった。宇宙実験は順調に行われたとの報告であったが, 記録データによると予定より約5分早く最高温度に達し

た。地上での対比実験では53分を要しており, なぜこの違いが生じたかは不明で, なお検討中である。

試料の外観検査では, 泡発生が起きた数個の試料以外は, 脱酸材を挟み込んだ位置の痕跡が試料表面に明瞭に残っていたことから, それらには対流も起こっておらず, 後の詳査に耐え得ると判断されたが, 実際に試料の切断面をX線マイクロアナライザー(EPMA)で調べたところ, ほとんどの試料では脱酸元素の偏在を表す濃淡模様は観察されなかった。一試料でその偏在を示す濃淡が観察されたものの, 偏在位置は脱酸材挿入時の位置とは異なっており, 対流が生じたことを示唆するものであった。濃淡を識別し得なかった別の原因としては, 対流による拡散で脱酸元素の濃度が低下し, EPMAの検出感度の限界に近くなったことが考えられる。

写真は最も多く観察された球状介在物の例である。宇宙実験ではこの大きさ(約5μm)が最大級であり, 地上実験と比較すると, 小径の球状のものが多く分散しているのが特徴的である。図はこの介在物のエネルギー分散型X線分析装置(EDX)による測定結果を示している。この試料では, 母相の酸素濃度が1930ppmと高かったために, 介在物はほとんど酸化鉄から成り, それに脱酸元素の酸化物が少量含まれている。酸素濃度が低い試料では相対的に脱酸元素酸化物の含有率が増しているが, 介在物はやはり球状のものが多かった。介在物の成因についてはEDX, EPMA等を用いて, よりマイクロに調べている段階であり, 宇宙実験と地上実験の差異を明確にして行く方針である。

カートリッジ内にはFe-10.2wt%Ni合金も収めてあった。この合金中の1次, 2次デンドライトの形態から試料の凝固速度を推定する意図であったが, 多重封入のため冷却速度が小さすぎて固相拡散が進行し, その目的は達せられなかった。脱酸生成物等の移動現象の研究には急冷機構を具備したLIFの開発が不可欠であると認識される。

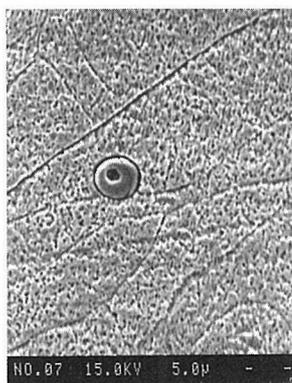


写真 FMPT試料中の球状介在物

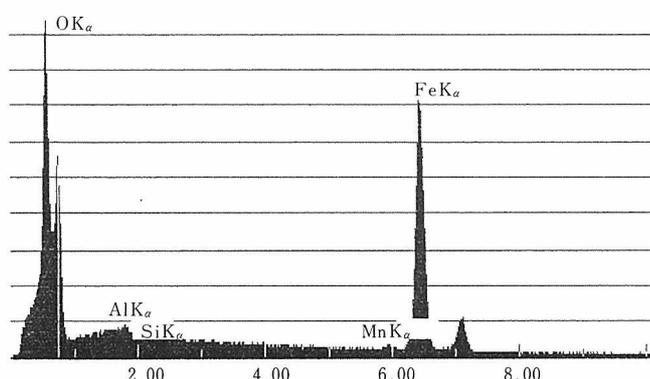


図 EDXによる球状介在物の分析結果

◆特許速報◆

●出願

| 発 明 の 名 称 | 出 願 日 | 出 願 番 号 | 発 明 者 名 |
|-----------|-------------|-----------|---|
| 酸化物超電導線材 | 5 . 10 . 26 | 05-289906 | 戸叶一正, 熊倉浩明, 他 2 名 (日立電線株式会社との共同出願) |
| 酸化物超電導線材 | 5 . 10 . 26 | 05-289907 | 戸叶一正, 熊倉浩明, 他 2 名 (日立電線株式会社との共同出願) |
| 酸化物超電導線材 | 5 . 10 . 26 | 05-289908 | 戸叶一正, 熊倉浩明, 他 4 名 (旭硝子株式会社及び日立電線株式会社との共同出願) |
| 酸化物超電導線材 | 5 . 10 . 26 | 05-289909 | 戸叶一正, 熊倉浩明, 他 4 名 (旭硝子株式会社及び日立電線株式会社との共同出願) |

●登 録

| 発 明 の 名 称 | 登 録 日 | 登 録 番 号 | 発 明 者 名 |
|-------------------|-------------|---------|--------------------------|
| 金属材料のパルスティグ溶接法 | 5 . 11 . 12 | 1798113 | 渡辺健彦, 中村治方 |
| 磁界熱流制御物質と磁界熱流制御方法 | 5 . 11 . 12 | 1798172 | 沼澤健則, 木村秀夫, 佐藤充典 前田 弘 |

◆短 信◆

●受 賞

日本金属学会奨励賞

物性部門

強磁場ステーション 宇治進也

材料プロセッシング部門

第 1 研究グループ 北口 仁

金属材料ならびに関連分野における新進の研究者として業績を挙げていることにより, 平成 5 年 10 月 16 日, 上記の賞を受けた。

日本表面科学会奨励賞

第 4 研究グループ 藤田大介

「TiN/Ti/Siにおける AES 深さ方向状態解析へのファク

ターアナリシス法の応用」により, 平成 5 年 12 月 1 日, 上記の賞を受けた。

第 2 研究グループ 中村一隆

「イオン照射表面の実時間ラマン測定」により, 平成 5 年 12 月 1 日, 上記の賞を受けた。

日本材料学会貢献賞

高温強度部門

環境性能研究部 八木晃一

クリープ及びクリープ疲労の高温強度研究における工学のおよび工業的發展に対する貢献により, 平成 5 年 12 月 2 日, 上記の賞を受けた。

●人事異動

平成 5 年 12 月 31 日

辞 職 小山 一男 (材料試験業務課長)

平成 6 年 1 月 1 日

採 用 材料試験業務課長 佐藤 信夫 (日本原子力研究所原子力船計画部調査役)

●海外出張

| 氏 名 | 所 属 | 期 間 | 行 先 | 用 務 |
|-------|---------|--------------------------|------|-----------------------|
| 田淵 正明 | 環境性能研究部 | 5 . 11 . 1 ~ 6 . 10 . 31 | 連合王国 | 耐熱材料の高温破壊の微視的評価に関する研究 |

発 行 所 科学技術庁金属材料技術研究所
(本 所) 〒153 東京都目黒区中目黒 2-3-12
T E L (03) 3719-2271, F A X (03) 3792-3337
(筑波支所) 〒305 茨城県つくば市千現 1-2-1
T E L (0298) 53-1000(ダイヤル), F A X (0298) 53-1005

通巻 第 422 号 平成 6 年 2 月 発行
編集兼発行人 石井 利 和
問 合 せ 先 管理部企画課普及係
印 刷 所 株式会社 三 興 印 刷
東京都新宿区西早稲田 2-1-18