

金材技研

科学技術庁

金属材料技術研究所

1992 No. 7

ニュース

同位体組成制御材料／超電導薄膜の元素分析
／分散強化型合金の耐酸化性／

同位体組成制御した材料の合成をめざして

—— 光励起による気相反応装置の試作・開発 ——

物質は元素の組合せによって構成されており、周期表に掲げられている元素の数は百余にのぼる。しかし、ほとんどの元素は単一の基本元素から成っているのではなくて、質量の異なった多数の元素いわゆる同位体で構成されており、同位体レベルで元素を分類するとその数は4000～5000にもなっており、それらの組合せを考えると物質の種類数はほぼ無限とも言える。

これまで同位体はトレーサーとしての利用が主で、材料としては核燃料ウランのような特殊な例しかなかった。しかし、同位体を分離して、特定の同位体で構成された材料が作られるようになると、まず、核反応の特性が大幅に制御可能となる。例えば、原子炉内のようなエネルギー粒子線照射

環境下では、元素によっては有害な放射性核種や材料脆化の要因となるヘリウムガスを生成するためその使用が制約されるが、適切な同位体を選ぶことによって、これらの問題を解決あるいは低減することができるようになる。また、粒子線照射による核変換を利用した半導体製造など材料の組成制御も容易になる。さらに核反応特性ばかりでなく、材料の物性が理論的に予測される以上に同位体の組成に依存することが実験的にも報告されている。このように同位体組成制御によって新たな特性を有する物質を生み出すことが期待できる。

当研究所では、同位体組成制御した極低放射化の炭化ケイ素SiCあるいは低ヘリウム生成の窒化ホウ素BNなどの気相合成を目指して、平成4年度より同位体制御材料合成装置の試作・開発を進めている(概略図)。装置はビーム照射系、反応ガス励起・分離系、同位体材料合成系ならびに解析系からなり、4年間で完成させる予定となっている。強力赤外光により、特定同位体から成るガスのみを励起・分離させ、気相化学反応を行わせて膜あるいは粉末状の同位体制御材料を合成する。生成量としてはグラムオーダーを目標にしている。

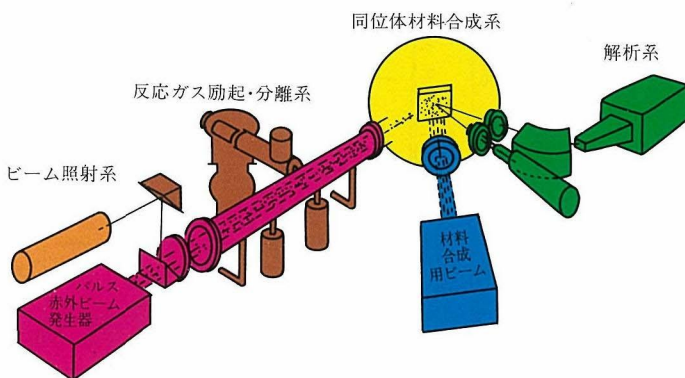


図 同位体制御材料合成装置概略図

高温酸化物超電導薄膜の元素分析

— RBS-PIXE複合分析法の適用 —

酸化物超電導薄膜のような多成分系の薄膜の作製には組成の制御が重要である。厚さが数十ナノメートル以下の膜中の組成および不純物の定量分析を行う場合、X線マイクロアナライザー(EPMA)やエネルギー分散型X線分光分析器(EDX)による表面分析法では薄膜基板からのバックグラウンドのため検出感度が低下する。また、誘導結合プラズマ法(ICP)等の分析法では多量の薄膜試料を消耗する。このような事情から薄膜の組成と超電導特性の関係はこれまであまり報告されていない。

当研究所では酸化物超電導薄膜の組成を調べる目的でラザフォード後方散乱分光(Rutherford Backscattering Spectrometry:RBS)装置を導入した。RBSは数メガ電子ボルトのエネルギーに加速した軽イオン(主にヘリウムや水素)ビームを物質表面に照射し、物質中の原子核と衝突して後方散乱されたイオンのエネルギースペクトルからその物質に関する情報を得る。RBSの特徴は標準試料を必要とせず、表面から約1ミクロンまでの深さの組成分析を短時間かつ非破壊的に調べられる点にあって、薄膜の組成分析に有用な装置である。しかし軽元素に対する感度が低く、また重元素に対する質量分解能が低いため基板を構成する元素より軽い元素の定量や、質量が接近した複数の重元素の定量を行う場合には精度が落ちる。

これを補う手段としてRBSとイオン励起X線分析(Particle Induced X-Ray Emission:PIXE)装置を併用することを進めている。PIXEは高速イ

オンが原子核に接近することにより発生する特性X線をシリコン検出器で捕らえ、その強度とエネルギーから元素を同定・定量する。通常、PIXEは標準試料を必要とするが、薄膜の場合には組成や厚さの異なる標準試料を多数作製することは困難であり、また精度よく定量することも難しい。しかしRBSを併用すれば検量線を作成することが容易である。図1はRBSとPIXEのスペクトル強度の関係を示したもので、両者の間には非常に良い相関があることがわかる。特性X線の強度を測定すれば、この相関から元素の定量ができる。

PIXEは多元素同時分析ができ、バックグラウンドも小さく、マグネシウムより重い元素に対して検出感度があまり変わらないことから、薄膜に含まれる種々の微量元素の検出にも有効な方法である。図2はスパッター法により作製したビスマス系超電導薄膜の測定例であり、作製中にステンレス鋼製の基板取付治具から微量の鉄、クロム等が膜中に取り込まれたことがわかる。従来のEPMAではこのような微量不純物の検出はできず、またオージェ電子分光法によって図2と同じ精度の結果を得るには測定を数百回繰り返す必要がある。

上記のように、RBSにより薄膜の組成と深さの関係が得られ、またPIXEにより微量元素を短時間で検出できることがわかった。さらにイオンチャンネルリング測定装置を用いれば薄膜の結晶性の評価も可能となり、これらの装置の併用は今後の超電導薄膜作製に大きく貢献できるものと期待される。

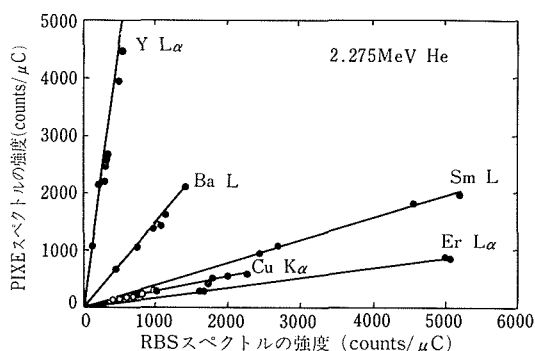


図1 RBSスペクトルの強度とPIXEスペクトルの強度との関係

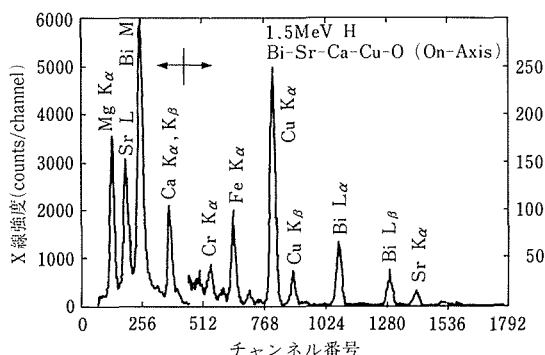


図2 PIXEスペクトル

分散強化型合金の耐酸化性の機構

—— 酸化物粒子が硫黄をトラップ ——

酸化物分散強化型合金とは合金中に30nm程度の細かい酸化物粒子を分散させて強度の向上を図った材料である。この合金は耐酸化性にも優れていることが以前から知られているが、分散酸化物がなぜ耐酸化性を向上させるのか、そのメカニズムはこれまで十分解明されていない。

当研究所では以前、硫黄が酸化皮膜の剥離を助長すること、および、合金に微量の希土類金属(REM)を添加すると、REMが硫黄を硫化物として合金内部にトラップしてしまうために剥離を抑制できることを報告した(金材技研ニュース, 1989年, No.10)。その際、REM含有量の異なるSUS310Sステンレス鋼の表面にアルミナ(Al_2O_3)皮膜を蒸着し、どの合金上でも同一皮膜状態にして調べたところ、皮膜の剥離作用とREMの剥離抑制効果を非常に明瞭に捕らえることができた。

そこで酸化物分散効果についても、酸化皮膜のシミュレーションとしてアルミナ・コーティング膜を用いて調べることとした。試料は Y_2O_3 分散強化ニッケル系合金MA758, TMO-2, MA6000, 鉄系のMA956, および非分散SUS310Sステンレス鋼である。

図は、1100 Kにおける硫黄の表面偏析速度をオージェ電子分光法で測定した結果を示す。非分散合金に比べると酸化物分散合金では硫黄の表面偏析が著しく抑制されていることがわかる。また、これらの合金にアルミナ・コーティングをほどこ

し、繰り返し加熱したときの表面状態を走査電子顕微鏡で観察した。写真はその例を示す。図と写真から、非分散合金では硫黄の表面偏析もアルミナの剥離も激しく、一方、酸化物分散合金では硫黄の表面偏析も剥離も抑えられていることがわかる。これらの結果から分散酸化物は硫黄の表面偏析を抑えることにより剥離を抑制することが推定できる。

REM添加の場合は、前述のように活性な元素であるREMが硫黄と反応して安定な硫化物になると考えられる。しかし、非常に安定な物質である酸化物がさらに反応して硫化物になるとは考えられないので、上の結果から分散酸化物が硫黄をトラップしているとは断定できない。そこで分析電子顕微鏡によりMA956合金中の分散酸化物粒子の分析を行った。表はその分析結果を示す。粒子の部分の硫黄濃度が高く、分散酸化物粒子は確かに硫黄をトラップすることがわかる。これは偏析しやすい性質をもつ硫黄が酸化物微粒子の表面に偏析するものと推定される。

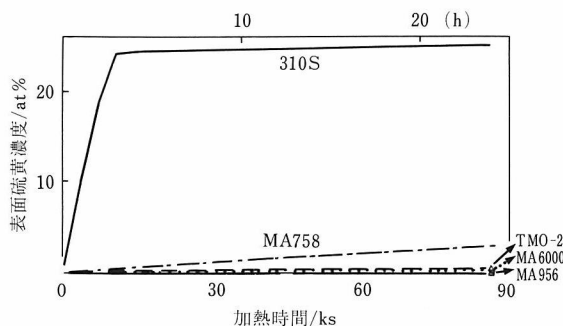


図 1100 Kにおける硫黄の表面偏析
SUS310S：非分散合金
MA758, TMO-2, MA6000, MA956
： Y_2O_3 分散合金

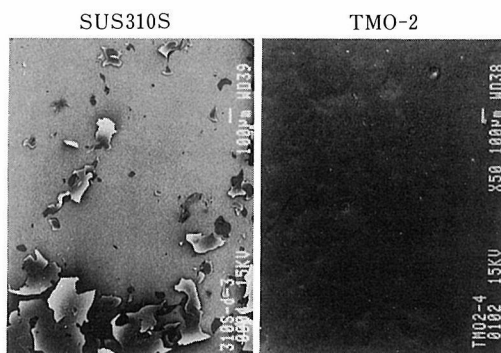


写真 1100 Kにおける熱サイクル後の Al_2O_3 コーティング膜の状態
SUS310S：10ksずつ3回の加熱で激しい剥離
TMO-2：10ksずつ72回加熱しても剥離しない

表 分析電子顕微鏡の結果(質量%)

	S	Cr	Y
分散粒子	0.3	16.6	6.8
合金素地	0	19.9	0.01
化学分析値	0.004	19.76	

8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)
EXAFS国際会議（神戸）	8.23～8.29	1. EXAFS Experiments with High-Power Rotating Anode X-Rays.	桜井健次(計測)ほか

クリープ受託試験の現況

クリープ受託試験は、昭和42年に制定された「金属材料技術研究所クリープ試験受託規程」（科学技術庁訓令第69号）および「金属材料技術研究所クリープ試験受託約款」に基づいて、企業等からの委託を受け、クリープ試験を実施しています。

昭和42年度に開始してから平成3年度まで25年間を経過しましたが、ここでは平成3年度の試験実施状況について報告します。

受託試験受理状況は下表に示すとおりで、平成3年度については、件数が35件（前年度からの継続27件、新規8件）試験片数176本、延べ試験時間が795,343時間で試験片1本当たりの平均試験時間は、クリープ試験が4,504時間、クリープ破断試験が4,537時間です。

受託試験受理状況	区 分		昭和42～平成2年度	平成3年度	計
	クリープ試験	受 理 件 数 (件)	200	5	205
		温 度 別 試験片数 (本)	300～ 600℃	22	1,406
			601～ 800℃	2	204
			801～1,000℃	6	192
		小 計	1,772	30	1,802
	クリープ破断試験	受 理 件 数 (件)	443	3	446
		温 度 別 試験片数 (本)	300～ 600℃	12	3,570
			601～ 800℃	4	1,263
			801～1,000℃	12	853
		小 計	5,658	28	5,686
	合 計	受 理 件 数 (件)	643	8	651
		試 験 片 数 (本)	7,430	58	7,488

◆短 信◆

●受 賞

次世代制度10周年記念次世代制度推進功労者表彰（工業技術院）

材料設計研究部 山崎 道夫

「高性能結晶制御合金の研究開発」により
平成4年3月3日、上記の賞を受けた。

第24回市村学術賞（財団法人新技術開発財団）

機能特性研究部 中谷 功

「金属磁性流体の研究」により平成4年4月24日、上記の賞を受けた。

第12回村上奨励賞（財団法人村上記念会）

第1研究グループ 熊倉 浩明

「超電導材料の線材化と特性に関する研究」により平成4年5月21日、上記の賞を受けた。

●海外出張

氏 名	所 属	期 間	行 先	用 務
宇治 進也	基礎物性研究部	4.3.15～4.4.27	アメリカ	高磁界用導電材料の評価応用の研究
平岡 和雄	組織制御研究部	4.3.18～4.3.28	オーストラリア	超高温熱源利用による表面改質に関する研究

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
TEL(03)3719-2271, FAX(03)3792-3337
(筑波支所) 〒305 茨城県つくば市千現1-2-1
TEL(0298)51-6311, FAX(0298)51-4556

通巻 第403号 平成4年7月発行
編集兼発行人 松 岡 浩
印 刷 所 株式会社 三 興 印 刷
東京都新宿区西早稲田2-1-18