

高性能の銅—銀合金線材および板材の開発と応用

—— パルス幅 5 ミリ秒の 73.4 T 強磁場を発生 ——

当研究所では、80 T (80万ガウス) 級ロングパルスマグネット、40 T 級ハイブリッドパルスマグネット等の強磁場マグネットの開発を行っている。開発上の重要なポイントの一つはマグネットの導体材料、すなわち高強度・高導電率材料の開発にある。導体材料は、電流に働く強磁場の力に耐える高強度とともに、ジュール発熱を低く抑えるために高導電率が要求される。

一般に、図 1 に示すように、合金の強度向上のために強加工や合金化を高めると導電率が逆に低下する。金属の強度向上法として固溶強化、析出強化、および加工強化が知られているが、固溶強化では著しく導電率が低下する。そこで、当研究所では Cu-Ag 合金に着目し、析出強化と加工強化を複合的に利用した高強度・高導電率材料の開発を行ってきた。(金材技研ニュース, 1991年 No. 9)。

Cu-Ag 合金は Cu 固溶体 (α 相) と Ag 固溶体 (β 相) から成る 2 相合金で、共晶温度 (780°C) において、それぞれの固溶体中に Ag および Cu が固溶され、かつ室温近傍での固溶限が少ない。さらに延性に富む 2 相合金は強加工すると、微細な繊維複合組織となり、合金の引張強度は著しく高くなる。これらの特徴を利用して、冷間加工-熱処理-冷間加工のように、冷間加工と 2, 3 回の熱処理 (350~450°C で 1~2 時間) を行い、冷間加工による繊維複合組織の微細

化、さらに熱処理による相分離、析出により、強度と導電率の向上を図った。その結果、工業的規模で生産可能な、引張強度 1000 MPa、導電率 80% IACS (導電率が標準軟銅の 80%) の高強度・高導電率特性を有する線材および板材の開発に成功した。図 2 は Cu-Ag 合金板材の加工度と引張強度の関係を示す。導体材として従来使用されている Cu-Cr, Cu-Al₂O₃ 板材の場合と比較して示す。Cu-Ag 板材の強度は加工度の上昇に伴って放物線的に上昇する。一方、従来材の引張強度は強加工しても上昇せず約 600 MPa である。図 3 は Cu-Ag 合金線材および板材の引張強度と導電率の関係を示す。導電率は添加元素濃度や加工度に依存するが、Cu-Ag 合金の場合、引張強度と導電率の関係は一本の曲線で表すことができる。

この線材を用いてパルスマグネットを設計・製作し、73.4 T の強磁場の発生 (パルス幅 5 ミリ秒級のパルス磁場発生の世界記録) に成功するとともに、種々のハイブリッドマグネット用水冷銅マグネット (ピッターマグネット, モノヘリックスマグネット, ポリヘリックスマグネット) の設計・製作を進めている。この材料は 3.5 at% Ag の低濃度でも 900 MPa の高強度が得られ、かつリサイクル可能であり、高集積化、高性能化が要求される演算素子等のリードフレーム材や高速電車の架線への利用も期待される。

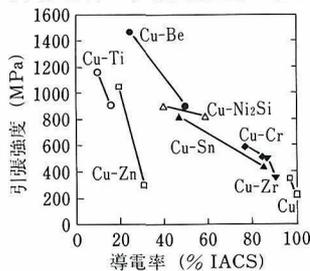


図 1 種々の銅合金の引張強度と導電率の関係

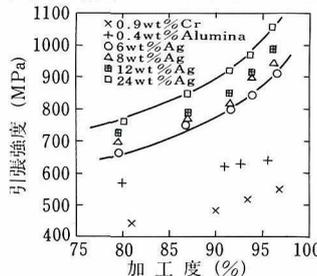


図 2 Cu-Ag 合金板材の引張強度と加工率の関係

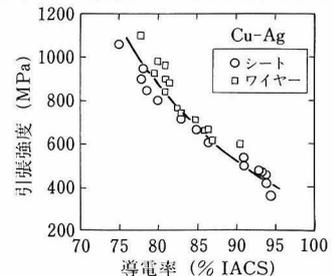


図 3 Cu-Ag 合金の引張強度と導電率の関係

プラズマを用いた薄膜の結晶配向制御

—— YBa₂Cu₃O_y膜のバッファ層に応用 ——

多結晶や非晶質の基板上に結晶質の薄膜を作製する場合、結晶軸がそろって(配向)ように成長させて、膜の物理・化学的特性を向上させる試みが多くなされている。その場合、c軸のみが配向した膜のように一つの結晶軸を配向させることは比較的容易である。もし、3軸とも配向させたい場合には、基板に単結晶を用いて、その原子配列上に原子を蒸着し、整合させ成長させること(エピタキシー法)が一般的である。近年、単結晶以外の基板を用いる場合でも、成膜装置内に特別に組み込んだイオン銃でイオンを加速し、成長膜面に対し特定の入射角から照射することによって、膜の面内に配向性が現れることが見いだされた。これはイオンビームアシスト蒸着法(IBAD)として研究されている。

成膜技術開発の一環として、当研究所ではプラズマ中のイオンの挙動を制御できる新しいバイアススパッタ法を考案した。そして実験を行った結果、IBAD法に劣らず強い面内配向性をもった薄膜が得られることを見出した。以下にそれを紹介する。図1は装置の概要を示す。基板を水平面から任意の角度に傾けられる基板ホルダーを組み込んだ基板電極とその下方に対向した二枚の補助電極を用いるのが本方法の特徴である。基板電極、および補助電極にはそれぞれ独立に任意のバイアス電圧を印加できる。一例として、アルゴン雰囲気中で両バイアス電圧をともに-200Vにすると、電極で囲まれた空間に放物線状の断面形状をもつプラズマが生成する。このプラズマから主としてAr⁺イオンが方向性をもって放射状に引き出され、基板電極の陰極電位降下領域で加速された後、基板を叩く。このイオンには、IBAD法で“アシストイオン”と呼ばれるものと同様の役割が期待できる。

本方法の適用例としてイットリア安定化ジルコニア(YSZ)膜の作製を試みた。YSZ

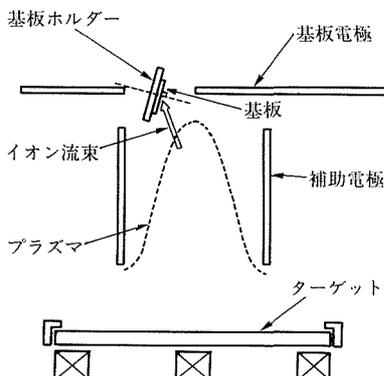


図1 バイアスパッタ蒸着の電極配置概略図

膜は高温超電導膜を成長させる際のバッファ層(下地)として有用である。電極の下方に置くスパッタターゲットにYSZ焼結板を用い、スパッタ圧力約0.3Pa(Ar-2%O₂)、両イアス電圧-200Vの下でのハステロイ(Ni基合金)のテープ状基板に約0.5μmのYSZ薄膜を作製した。結晶配向性はX線回折(極点図測定、方位角φスキャン)によって調べた。その結果、基板電極にバイアスを印加すると立方晶YSZの(001)結晶面が基板面に平行になり、さらに補助電極にバイアスを印加するとa-b面内でも結晶軸が配向してることがわかった。a-b面内の配向度は基板に対するAr⁺イオンの入射角に強く依存し、基板面の法線に対して約55°の方向から入射するように基板を傾けた時に最も強く配向する。この55°はYSZの<100>軸と<111>の成す角に相当し、<111>はYSZのイオンチャネリングが容易な方位である。図2にそのYSZ膜の(111)極点図を示した。90°毎の方位角φに明瞭な極が認められ、YSZ膜がa-b面内で配向していることがわかる。このYSZ膜の上にYBa₂Cu₃O_y(YBCO)膜をレーザー蒸着法で作製した。得られたYBCO膜のc軸は基板面に垂直で、a、b軸は図2(b)の(103)極点図が示すように面内で強く配向しており、YBCO膜はYSZとのエピタキシー関係YBCO[100] // YSZ[110], YBCO[100] // YSZ[100]を保って成長している。このようにYBCO膜面を配向させると、いわゆる“結晶粒界の弱い結合”の問題が改善され、臨界電流密度J_cが向上する。YSZの配向度をX線φスキャンのピーク半値幅Δφの逆数で表すと、YSZの配向度とYBCOのJ_cの関係は図3のようになる。YSZの配向度の上昇とともにYBCOのJ_cは向上して、10⁵A/cm²(温度77K)台の高い特性が得られるに至った。

上記のバイアスパッタ法では一回の成膜処理で、複数本の長尺テープ状基板の両面に面内配向膜を形成させ得ることが実証済みである。今後はさらにYSZ以外の薄膜にも本方法を適用し、結晶配向制御技術の確立を目指す。

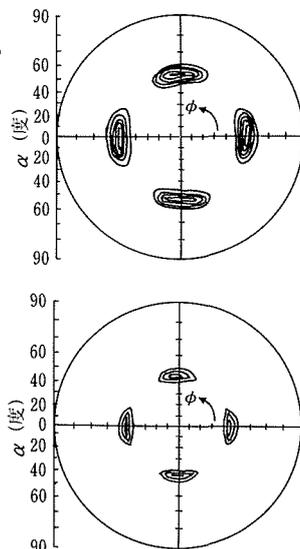


図2 面内配向を示すX線回折結果
(a)YSZ膜の(111)極点図。
(b)YBCO膜の(103)極点図。

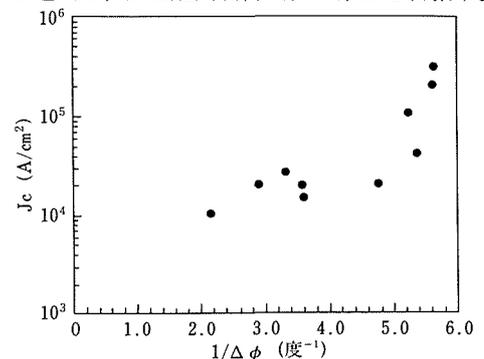


図3 YSZバッファ層膜の配向度とYBCO膜のJ_cとの関係

熱電変換材料の電気伝導特性

— Alを添加したFeSi₂の伝導機構の解明 —

熱電変換材料とは、熱エネルギーを電気エネルギーに変換する材料である。熱電変換材料には通常、n型とp型の化合物半導体を組み合わせたものが用いられ、その変換効率の高い材料を求めて1950年代初頭より開発研究が行われてきた。当研究所においてもほぼ同時期から酸化物、ケイ化物の物性に関する研究を行っており、特にFeSi₂については特許取得など多くの成果を挙げた。純FeSi₂は1259 K以下で真性半導体であり、これにAlやMnを添加するとp型(正孔が荷電子)、Co等を添加するとn型(電子が荷電子)の半導体になる。一般に、Mnを添加したp型およびCoを添加したn型のFeSi₂の電気伝導の機構としては、小さい格子歪を伴い局在状態にある荷電子(小ポーラロン)が熱的励起によってホッピング伝導するという機構、また、Alを添加したp型ではホッピングによらず荷電子がバンド伝導の機構によって運ばれると云われている。しかし、それらの伝導機構の研究はまだ十分に行われておらず、特にAl添加のFeSi₂については従来様ざまな報告があって、統一的な解明がなされていない。

このような状況の下に、本研究ではAl添加のFeSi₂の伝導機構を明らかにすることを目的とし、電気抵抗、熱電能、ホール係数、正孔の移動度と温度および添加量との関係を詳細に調べ、Al添加FeSi₂の荷電子の振舞いを系統的に説明できる結果を得た。以下にそれを紹介する。

不純物半導体FeSi_{2-y}Al_yの原料にFe, Si, Alの粉末(各純度は99.99, 99.9999, 99.99%)を用いた。Al添加量 $y \leq 0.12$ ではAlがFeSi₂に固溶する。まず図1に、添加量 y と室温における比抵抗および熱電能との関係を示す。それらの関係はやや複雑で、比抵抗は y が0.02まで一定、0.02~0.04では急激に減少し、0.04以下で緩やかに減少する。熱電能は y が増加に従って大きくなり、比抵抗が急激に減少する $y=0.03$ 付近で最大値を示し、その後は減少する。

次に、温度の逆数と比抵抗の関係をグラフにプロット

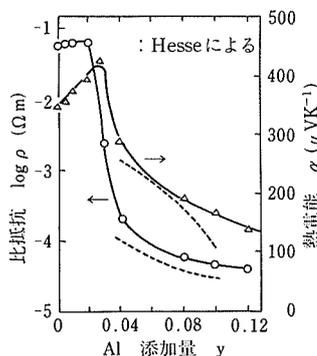


図1 FeSi_{2-y}Al添加量 y と比抵抗および熱電能

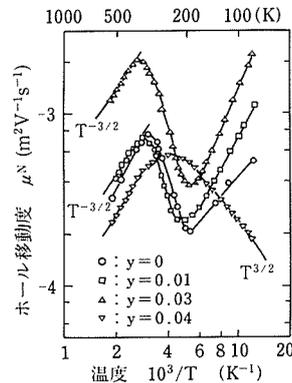


図2 正孔移動度と温度の逆数との関係

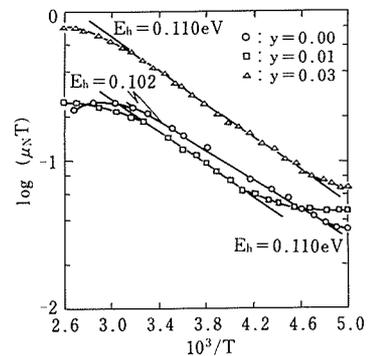


図3 移動度と温度の積(μT)と温度の逆数($1/T$)との関係

した結果、600 K以上では全試料の比抵抗が一つの直線上に載っており、高温では添加量 y によらず同一の伝導機構に基づくことがわかった。直線の傾きから求めたエネルギーギャップ E_g は1.00 eVである。一方、600~150 Kの中間温度領域では、 $y \leq 0.03$ の試料の比抵抗がS字曲線的な変化を示した。これは前述の熱電能の増加と相まって、中間温度領域における $y \leq 0.03$ の試料の伝導機構が一般に云われているようなバンド伝導ではないことを示唆する。

そこで、温度の逆数に対する正孔移動度の変化を調べた(図2)。高温領域では全試料の正孔移動度が $T^{-3/2}$ の傾きをもっており、格子振動による散乱が移動度を支配していることがわかる。 $y \leq 0.04$ では中間温度領域で移動度が最大値を示し、低温になるに従って減少している。また、150 K以下での傾きは $T^{3/2}$ であり、電荷をもつAl原子による散乱が支配的であることを示す。これらのことから、 $y \leq 0.04$ では、電気伝導にはバンド伝導機構が支配的であると云える。一方、 $y \leq 0.03$ では、中間温度領域において正孔移動度が温度上昇に伴って著しく増大している。熱電能の増加および比抵抗のS字曲線的な変化と考え合わせて、中間温度領域の伝導機構には小ポーラロン・モデルが妥当であると判断し、それを確かめた。小ポーラロンの移動度と温度の関係は $\mu_{pol} = (M/T) \cdot \exp(-E_h/kT)$ で表される。ここに E_h はホッピングエネルギー、 M は比例定数、 k はボルツマン定数である。図3は移動度と温度の積(μT)と温度の逆数($1/T$)との関係を表している。中間温度領域では、上記の式から予想される通り、 μT と $1/T$ の間に直線関係が成立し、伝導機構は小ポーラロンのホッピング伝導であることが確認できた。また、この傾きからホッピングエネルギーは0.110 eVと求められ、これは y が0.01~0.03の範囲で一定である。

以上、本研究の結果、Al添加のFeSi₂の伝導機構はAl添加量および温度によって異なることが明確になった。

海外での研究発表（1994年1月－3月分）

第64回超電導に関するゴルドン会議（1月3日～1月7日，アメリカ・オックスナート）

1) The Energy Dissipation Mechanism in High T_c Superconductors.

門脇和男，茂筑高士，竹屋浩幸，他2名

超電導体超格子・多層膜技術会議（1月22日～1月29日，アメリカ・ロサンゼルス）

1) Bi2223/2234 Superlattice. It's Structural Analysis and T_c .

羽多野 毅，門脇和男，中村恵吉

3，4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) |
|-------------------|-----------|--|---|
| 表面技術協会（神奈川・神奈川大学） | 3.17～3.19 | 1. 気相技術による金属テープ基板両面への面内配向YBCO/YSZ膜の作製 | 福富 勝夫（1G）他 |
| 日本物理学会（福岡・福岡工業大学） | 3.28～3.31 | 1. $Y_{2-x}Pr_xBa_4Cu_7O_y$ の圧力下の物性 2. $Ti_{50}V_{50}$, V_3Si 単結晶超伝導体の磁化緩和II 3. $Sr_2Ln(Cu, M)_3O_{6+\delta}$ 系の結晶構造 4. (DMe-DCNQI) $_2$ Cuのフェルミ面 5. CeRu $_2$ Si $_2$ のdHvA効果IV | 松下 明行（物性）他 上原 満（表面）他 茂筑 高士（1G）他 宇治 進也（強磁場）他 寺嶋 太一（強磁場）他 |
| 応用物理学会（川崎・明治大学） | 3.28～3.31 | 1. Bi $_2$ Sr $_2$ CaCu $_2$ O $_y$ 厚膜組織及び超電導特性の熱処理時における酸素分圧依存性 2. 広面積銅基板上へのYBaCuO膜の作製と超電導特性 3. 分子線照射による化合物薄膜の表面析出物の自己消滅 | 熊倉 浩明（1G）他 福富 勝夫（1G）他 矢田 雅規（1G）他 |
| 日本原子力学会（つくば・筑波大学） | 3.29～3.31 | 1. 9Crマルテンサイト鋼の中性子照射脆化挙動 2. 周期的照射環境下での照射誘起クリープ変形の計算 3. C/SiC及びSiC/SiC複合材料中の不純物と放射化評価 4. 核反応データシステムの開発 5. CVI法によって作製したC/SiC及びSiC/SiC複合材料の諸性質 | 阿部富士雄（力学）他 永川 城正（2G） 野田 哲二（2G）他 藤田 充苗（2G）他 荒木 弘（2G）他 |
| 日本化学会（東京・青山学院大学） | 3.29～4.1 | 1. クロロー及びプロモ（フタロシアニナト）ビスマス(III)錯体の酸化還元電位 | 砂金 宏明（反応）他 |
| 日本金属学会（東京・東京工業大学） | 3.30～4.1 | 1. 金属間化合物NiAl中の相互拡散 2. γ' 量を変えた一連のNi基超合金の高温引張性質に及ぼす温度及び引張速度の効果 3. NiTi系金属間化合物の高温強度向上の一手法 4. クラスタ変分法によるTi $_3$ Al(D0 $_{19}$)中での第三元素の置換サイトの検討 5. TiAl相を中心とした1373Kおよび1573KにおけるTi-Al-Sb3元系等温断面図 6. バイモデル焼結体の空隙の分布について 7. TiAl基合金の室温延性及び高温強度に及ぼすSb添加の影響 8. ZrO $_2$ -9.7mol%MgOの高分解能電顕観察 9. 金属の物性とフェルミ面－強い電子相関を有する物質を中心として | 笹野 久興（機能）他 呂 芳一（設計）他 小泉 裕（設計）他 阿部 太一（設計）他 土肥 春夫（計測）他 檀 武弘（損傷）他 橋本 健紀（3G）他 阿部富士雄（力学）他 青木 晴善（強磁場） |

| 学・協会名 | 開催期間 | 発 表 題 目 | 発表者(所属) |
|---------------------------------------|-----------|---|--|
| 日本鉄鋼協会 (東京・東京工業大学) | 3.30～4.1 | 1. 気相急冷非晶質Ti-Al合金の結晶化 2. オーステナイトステンレス鋼のクリーブ破断時間の温度依存性 3. 2.25Cr-1Mo鋼溶接継手のクリーブ破断特性とHAZ組織 | 小野寺秀博 (設計) 他 八木 晃一 (環境) 他 渡部 隆 (5G) 他 |
| 第6回先端材料強度向上と評価シンポジウム (東京大学先端科学技術センター) | 4.1 | 1. 高温クリーブき裂成長挙動評価の課題 | 八木 晃一 (環境) 他 |
| 溶接学会 (東京・国立教育会館) | 4.13～4.15 | 1. レーザースペックル法による局部加熱近傍の相変態の検出について 2. レーザースペックル法による局部加熱近傍の動的ひずみ測定 3. 疲労限界値近傍の基本疲労き裂伝ば特性に及ぼすヤング率の効果(第2報) —Ti-6Al-4V合金の場合— | 村松 由樹 (組織) 他 村松 由樹 (組織) 他 前田 芳夫 (環境) 他 |

◆短 信◆

●海外出張

| 氏 名 | 所 属 | 期 間 | 行 先 | 用 務 |
|-------|---------|---------------|-------|--------------------|
| 石川 信博 | 計測解析研究部 | 6.2.15～7.2.14 | ド イ ツ | 超高压電子顕微鏡による照射損傷の研究 |

目黒本所から筑波支所への移転開始

当研究所の筑波移転事業に係る目黒本所から筑波支所への移設設備等を積載したトラックの出発式が、去る平成6年1月17日(月)に目黒本所において挙行政され、本格的に筑波移転が開始される運びとなりました。

当日は、服部日本通運(株)東京支店長(左から2番目)及び狩野同品川支店長(左端)を迎え、筑波移転作業の安全祈願等を行いました。



筑波地区の新施設披露式典を開催

当研究所の千現地区及び柴崎地区に完成した研究本館及び各種実験棟等の新施設披露式典が、去る平成6年1月20日(木)に筑波支所において開催されました。

当日は、記念式典、テープカットの後、新施設披露及び懇親会と続き、石坂人事官(人事院)及び石井研究開発局長(科学技術庁)をはじめ関連JV、OB等約300名の来賓を迎え、盛大に挙行政することが出来ました。(写真:式典で祝辞を述べられた石井研究開発局長)



金属材料技術研究所科学技術週間行事のお知らせ

当研究所は、「科学者と青少年や婦人、一般市民との対話の促進、研究やモノづくりの現況を分かりやすく国民の前に提示していくなど、工夫を織り込みながらの普及啓発活動の実施」という科学技術週間の趣旨にのっとり、下記の行事（内容の一部は予定）を実施致します。多数の御来場を、お待ちしております。

なお、平成6年度の「研究所の一般公開」につきましては、当研究所が目黒本所から筑波支所への移転の最中であること、また、来訪者の安全確保の面から一部分の公開となりますのであらかじめご承知おき願います。

(1) 研究所の一般公開

●本所(材料試験施設) (東京都目黒区中目黒2-2-54)

日時：4月18日(月), 13時~16時

主な展示・公開内容

- ・施設設備公開：材料強度試験関係設備, 材料寿命予測システム等
- ・展示コーナー：磁性流体, 超微粒子, 色記憶合金, 単結晶多層材料, 水素貯蔵合金等
- ・パネル展示：界面接合, レーザ超音波顕微鏡, 傾斜機能材料, 非接触溶解, 無鋳型引上連
鑄合金の設計等

問合せ先：庶務課庶務係 (03)3719-2271 (内線 229)

●筑波支所(茨城県つくば市千現1-2-1)

日時：4月22日(金), 10時~16時

主な展示・公開内容：

- ・展 示 室：研究所の概要, 研究成果の紹介
- ・パネル展示：セラミックスの疲労, 延性金属間化合物, 超急冷凝固粉末, 量子井戸箱の作
製, 超電導線材, 超強磁界マグネット, イオン注入の応用等
- ・そ の 他：研究所紹介ビデオの上映, 研究本館8Fから敷地展望

問合せ先：管理課管理係 (0298)53-1000(ダイヤルイン)

(2) ぼくとわたしの金属教室

主な内容：小・中学生向けのパネルや模型の展示, 簡単なクイズや実験などを実施する。

●つくば地区

日時：4月23日(土), 13時~16時

場所：金属材料技術研究所筑波支所(茨城県つくば市千現1-2-1)

主な内容：与えられた金属の諸性質(硬さ, 比重, 熱伝導率, 光の反射率等)を求め, パソコン
を使用して金属の名前を探り出す。

問合せ先：管理課管理係 (0298)53-1000(ダイヤルイン)

●東京地区

日時：4月23日(土)~24日(日), 9時30分~16時50分

場所：科学技術館2階ヤングサイエンス・コーナー(東京都千代田区北の丸公園2-1)

主な内容：磁石, 形状記憶合金, 低融点金属等を使った実験やクイズ等を実施。

問合せ先：庶務課庶務係 (03)3719-2271 (内線 229)

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)53-1000(ダイヤルイン), FAX (0298)53-1005

通巻 第423号 平成6年3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