

研究報告集 18

科学技術庁
金属材料技術研究所

NATIONAL RESEARCH INSTITUTE FOR METALS

研究報告集18の発行にあたって

金属材料技術研究所研究報告集をお届け致します。本報告集は平成6年度に終了した研究課題42テーマの研究成果を収録したものです。各テーマのなかから個々の研究成果は、その時々学協会等に口頭又は誌上で発表しておりますが、本報告集はそれらを集大成し、総合論文の形にまとめております。これにより各研究課題の成果を皆様に十分ご理解いただき、広く活用されることを期待しております。

なお、当研究所は、現状及び研究成果を次のような刊行物により各方面へご報告しております。

- (1) 金属材料技術研究所研究報告集（年1回発行）
- (2) 金属材料技術研究所年報（年1回発行）
- (3) NRIM Research Activities（英文、年1回発行）
- (4) NRIM Special Report（英文、随時発行）
- (5) 材料強度データシート（随時発行）
 - 1) 疲労データシート（英文）
 - 2) クリープデータシート（英文）
 - 3) 材料強度データシート資料（和文）
- (6) 金材技研ニュース（毎月発行）
- (7) 要覧（和文：年1回、英文：隔年発行）

当研究所は、皆様のご期待に沿うべくなお一層の努力を払う所存でありますので、今後ともご理解とご協力をお願い申し上げます。

平成8年3月

金属材料技術研究所

所 長 岡 田 雅 年

研究報告集 18

目 次

基 盤 研 究

遷移金属酸化物のボイドからみた構造に関する研究	1
高温超伝導物質の電子構造と超伝導機構に関する理論的研究	11
極低温高圧下の磁化測定装置の開発と希土類磁性体に関する研究	23
形状記憶合金におけるマルテンサイト変態機構の超微視的研究	27
気体輸送法による組成制御	37
メゾスコピック系金属材料の創製とその特性	45
新機能材料創製のためのホスト・ゲスト反応活用技術に関する基盤的研究Ⅱ	57
酸化物系多結晶セラミックスの高温変形及び破壊機構に関する研究	67
準安定オーステナイト鋼のマグネットメカニカル不安定化評価に関する研究	79
セラミックス粒子強化型チタン基複合材料の破壊機構	85
統合化超伝導材料データベースの構築に関する研究	91
新超伝導材料開発のためのデータベースの構築	95
超伝導の応用動向に関する研究	101
融体からの揮発分離に関する研究	103
光電離現象における原子・イオンの挙動に関する研究	109
超伝導原料用活性金属の高純度化に関する研究	117
超伝導材料用複合酸化物超微粉の作製に関する研究	129
高圧成形用超伝導材料原料粉末の諸特性に関する研究	143
外部刺激に応答するバリエーションの自己組織化に関する研究	155
荷電および溶融粒子の膜形成への応用に関する基礎研究	159
理想表面創製によるマテリアルインターコネクションの基盤技術に関する研究(Ⅱ)	175
3次元顕微鏡断層撮影法の高度化に関する研究	189
ファジィ論理を応用した画像計測に関する研究	197
低温プラズマのイオン生成機構に関する研究	205
材料照射損傷のその場分析・評価に関する研究	215

高温における金属材料の力学的損傷に対する酸化の影響	229
水溶液中における材料損傷の原子レベル評価に関する研究	241
新型機能材料による受動的機器の要素技術に関する研究	249
疲労データシートの作成 VI	269
トンネル電流が関与する反応現象に関する研究	297
高イオン伝導体に関する研究	303
反応性積層化技術を適用した酸化物超伝導体の薄膜化に関する研究	311
固相・液相反応法による新超伝導材料の線材化に関する研究	337
ビスマス系酸化物高温超伝導体におけるインターカレーションの研究	357
状態を制御した分子線による新しい物質合成法とその合成素過程に関する研究	363
ビスマス系酸化物超伝導体における超伝導相の生成メカニズムの研究	371
基盤原子力用材料データフリーウェイ構築に関する研究	377
高温ガス炉用耐熱材料の高性能化に関する研究	397
超清浄真空空間中移動システムによる極微構造物質の創製に関する研究	423
表面の原子層制御と断層解析技術に関する研究	437
融体急速凝固法による超伝導材料用原料粉末製造に関する研究	447
新超伝導材料の特殊線材化技術に関する基礎的研究	465
気相反応法による新超伝導材料のテープ化技術に関する研究	483
超強磁界マグネットの開発	497
化学反応法等による新超伝導材料の製造に関する研究	521
極限場精密測定技術に関する研究	531
高磁界用化合物極細多芯超伝導線材の開発	539

遷移金属酸化物のボンドからみた構造に関する研究

基盤研究

物性解析研究部

大河内真, 下田正彦, 平田俊也, 八木沢幸平

平成4年度～平成6年度

要 約

遷移金属酸化物における遷移金属原子と酸素原子とのボンドに注目して、遷移金属原子と酸素原子との相互位置を、3つのサブテーマについて研究を行い、次の成果を得た。

- (1) 光電子分光装置の試料ステージを加熱冷却可能な2軸回転ステージにすることによって、X線光電子回折像が観測できるように改造した。これによって、X線光電子回折実験だけでなく、角度分解型紫外光電子分光実験も可能になった。
- (2) $Zr_{1-x}Hf_xO_2$ 固溶体 ($0 \leq x \leq 1$) の赤外反射スペクトルを波数範囲50～4000 cm^{-1} にわたって測定した。スペクトルは x の増加とともに系統的に変化し、特に、585 cm^{-1} と606 cm^{-1} の B_u モードは非直線的に、 x とともに硬くなった。格子定数 a , b , c は x とともに直線的に減少し、 β は $x=0.6$ まで最初増加しその後減少した。赤外モードが硬くなるのはイオン半径の小さい Hf^{4+} が Zr^{4+} を置換することによるボンドが強くなることによると結論した。
- (3) $\gamma-Mo_4O_{11}$ をモリブデン原子を取り囲む酸素原子の多面体枠構造とみなし、対称性を考慮して格子歪みの成因を議論した。そして、変形4面体からの格子歪みの緩和であると結論した。ボンドの強さと原子間距離の関係を解析し、最大原子価、配位数、金属伝導性を取り入れて、各原子の原子価と伝導電子数を評価した。

1 結 言

遷移金属酸化物において、遷移金属原子と酸素原子との結合、遷移金属原子間の結合および酸素原子間の結合を明確にすることは、材料科学での未解決の重要課題である。

このような遷移金属酸化物での結合様式として、ボンドという概念とバンドという概念が存在する。バンドという概念は、電子の運動量空間で論ぜられている。これとは異なり、ボンドという概念は、実空間上の概念として物質のミクロな結合機構を解明する手段として考えられている。しかし、遷移金属原子と酸素原子との距離や他の原子との相対角度および周囲の原子配置に依存するボンドの強さは、未だ分かっていない問題である。

本研究では、第1に、光電子回折法による表面構造と物性の研究のための観測システムの整備し、酸化物超伝導物質の変調構造、フェルミ面の研究をした。第2に、固溶体 $Zr_{1-x}Hf_xO_2$ ($0 \leq x \leq 1$) の赤外反射スペクトルを測定し、赤外活性モードを同定した。赤外モードの波数、巾、強度の変化と異なるイオン半径の置換を考慮して、ボンドの結合を議論した。第3に、枠構造とみなせる $\gamma-Mo_4O_{11}$ の結晶構造を解析して、対称性の議論から格子歪みを検討した。ボンド強さと原子間距離の関係を議論し、各原子の原子価と伝導電子数を評価した。

2 光電子回折法による表面構造と物性の研究

2. 1 序

X線光電子回折(XPD)は、電子線の回折現象を利用した表面構造の解析の手段の一つである¹⁾。LEEDやRHEEDとは異なり、X線で励起されて生じる光電子の回折像を観測するので、いわば、物質内に電子線源があると考えることができる。光電子は、非弾性散乱の平均自由行程 λ が、数～十数オングストロームと短いため、回折像には、光電子を放出する原子(emitter)のごく近傍の構造(近距離の秩序)が反映される。また、光電子は元素の種類によって、異なる運動エネルギーを持って放出されるので、特定の元素をemitterとして選ぶことができる。従って、LEEDやRHEEDが、物質の最表面の長距離秩序を捉えているのに対し、XPDは表面から深さ λ 程度の範囲にある元素の、周囲 λ 程度の構造を観測していると言える。なお、光電子励起の2次過程として生じるオージェ電子でも回折像が得られ(AED:オージェ電子回折)、光電子の場合と同様の情報が得られる。

本研究の課題の一つは、既存の光電子分光装置を、XPD像が観測できるように改造することであった。XPDの場合、広範囲におよぶ運動エネルギーを持った光電子のなかから、特定のエネルギーを持つものを選ぶことが必要なので、

LEED などのようにスクリーン上に直接回折像を得ることはできない。そのかわり、エネルギー分析器を通過した光電子数を数えるという通常の光電子分光測定を、試料表面に対する様々な放出方向で行なわなければならない。実際には、本装置の場合、エネルギー分析器を動かすことは不可能なので、試料を回転させることにした。本稿では、完成した XPD 像観測システムの概要を紹介する。

本研究の別の課題は、スイス、フリブール大学のグループと共同でおこなってきた、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-x}$ の XPD 観測²⁻⁴⁾、および $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ の ARUPS 測定⁵⁾である。実験はすべて同大学の装置を用いて行われた。これまでに得られた結果の大部分はすでに、別の稿で詳しく報告しているので⁶⁾、ここでは概略のみ紹介する。

2. 2 XPD 像観測システム

本システムは、既存の光電子分光装置のチェンバー、X 線源、エネルギー分析器などと、新たに設けた回転試料ステージとそれをドライブするステッピングモータ、およびこれら全体を GPIB インターフェースを通じて制御するコンピュータと制御・表示・解析のためのソフトウェアからなる (図1)。

X 線源は、 $\text{MgK}\alpha$ (1253.6eV) と $\text{AlK}\alpha$ (1486.8eV) の 2 種類で、半球同心型のエネルギー分析器と 3 つのチャンネルトロンで光電子を検出する。エネルギー分析器の入り口には、“絞リ”があって、光電子の取り込角度 (円錐の頂点角度) を最少 1° まで絞ることができる。

回転試料ステージは、方位角 ϕ 回転 (試料の面内回転)、および極角 θ 回転 (試料面をエネルギー分析器に対して傾ける回転) が可能で、回転の範囲と設定の分解能は次の通りである。

$$\begin{aligned}\phi &: 360^\circ \text{ フリー, 分解能 } 0.1^\circ \\ \theta &: -20^\circ \text{ から } +80^\circ, \text{ 分解能 } 0.01^\circ\end{aligned}$$

これらは、ステッピングモータを用いてコンピュータで制御できるようになっている。

XPD 像の観測は、光電子スペクトルの観測、バックグラウンド除去、積分強度の計算などを、あらかじめ設定された角度を順に掃引しながら行い、記録していく作業である。これらは、完全に自動化されていて、リアルタイムで回折像が表示されるようになっている。

試料は、専用の試料ホルダーに載せ、これを回転ステージに取り付けて観測する。

本ステージには、加熱および冷却機構が備えられており、試料の温度を $-220^\circ\text{C} \sim +350^\circ\text{C}$ の範囲で変えることができる。ただし、 -160°C 以下の温度を実現するには、冷却器と回転ステージを銅メッシュ線で直接つなぐ必要があるので、方位角回転が制限を受け、 ϕ は最大 270° までしか変えられない。

一方、 -160°C までの温度は、特殊な冷却ブロックを用いて間接的に冷却するので、 360° 自由に回転させることができる。温度の測定は、熱電対を用いて、回転ステージの中心軸の空洞部分を通して、試料ホルダーの裏側の温度を直接計ることができる。

本システムでは、光源として X 線の代わりに紫外線を用いることで、いわゆる角度分解型の紫外線光電子分光 (ARUPS) を定エネルギー角度掃引モードで行うことも可能である⁵⁾。すなわちフェルミエネルギー以下のバンド構造の定エネルギー面の 2 次元像を描くことができる。ソフトウェアもすでにこのモードに対応しており、とくに本

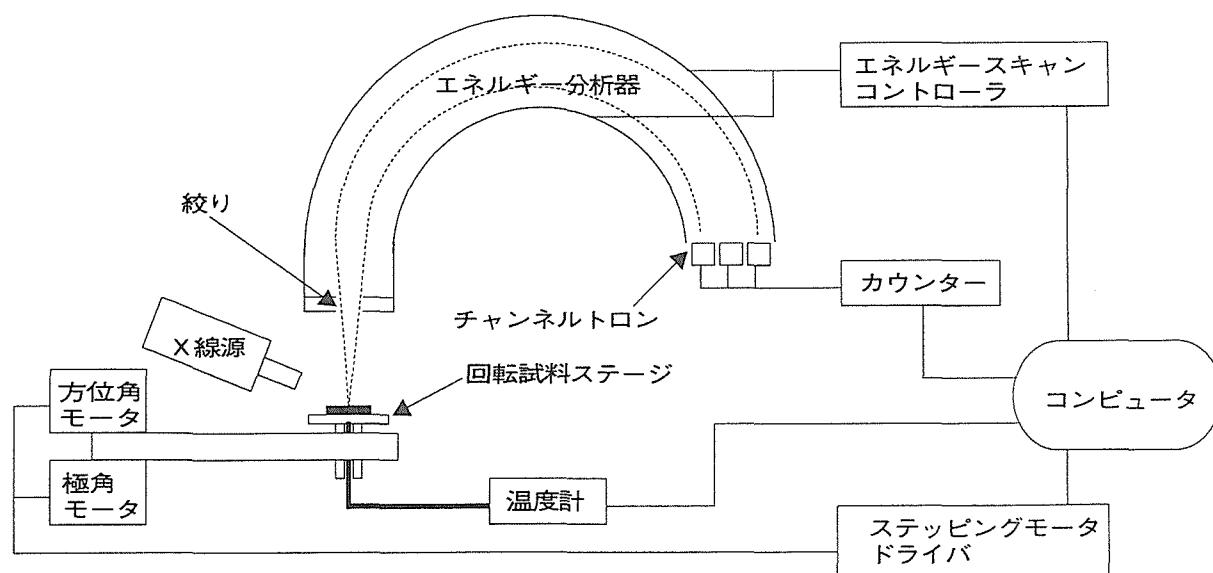


図1 XPD 像観測システムのブロックダイアグラム。

機エネルギー分析器の特徴である3チャンネルトロン方式を生かして、3つの異なるエネルギー面のバンド構造を同時に観測することが可能となっている。

なお、従来のXPS、UPSの実験も、本システムで統一的行えるようにした。これにより、旧来のシステムでは、その独特のファイル形式によって、事実上隠蔽されていた観測値の数値データが、テキスト形式のファイルとして取り出すことが可能になり、データの解析や表示を行う上での困難が解消した。

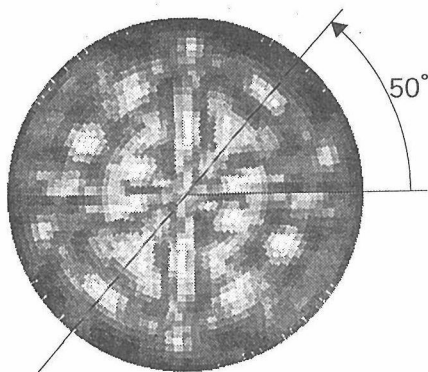


図2 Ag (110) 面のAg3d電子のXPD像。円の中心が垂直方向に対応。明るいところほど、光電子の強度が大きい。

図2に、このシステムで観測されたXPD像の例として、Ag (110) 面のAg3d電子のXPD像を示す。試料は、(110)面に平行カットされた円盤状のものである。この結果から、試料の<001>方向は試料ホルダーの基準方向から、50°回転した方向にあることが直ちにわかる。

2. 3 Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+x} のXPD観測

これまでに、Bi4f, Sr3d, Cu2p, Ca2pのXPD像を解析して、へき開が隣接した2枚のBi-O層の間で起きること、最表面のBi-O層でも、結晶内部と同様にb軸方向に沿った変調構造があること、などを明らかにしてきた。さらに、Sr3d電子のXPD像を詳しく解析したところ、表面のBi原子による前方散乱ピーク方向から、最表面でのBi-O層とSr-O層の間隔が、バルクの場合より0.1~0.2Å小さいことがわかった。

2. 4 Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+x} のフェルミ面観測

定エネルギー角度掃引モードでのARUPS測定によって、Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+x}の常温におけるフェルミ面を、ブルリアンゾーン全域にわたって観測することに初めて成功した。その結果、逆格子空間でみられるc(2×2)構造から、Cuの磁気モーメントが反強磁性的な秩序を持っていることを見出した^{5,6)}。

3 ZrO₂-HfO₂ 固溶体に関する赤外分光学的研究

3. 1 序

ZrO₂とHfO₂は化学的物理的性質が似ていて、いずれも

結晶構造は単斜晶である(空間群C₂h:P2₁/C)。ZrO₂の格子定数はa=5.150Å, b=5.211Å, c=5.317Å, β=99.23°であるのに対して、HfO₂の格子定数はa=5.117Å, b=5.175Å, c=5.2915Å, β=99.21°である。

結晶構造が同じであることにより、ZrO₂-HfO₂系は広い濃度範囲にわたり固溶体を形成することが知られている。混晶の光学モードに及ぼす濃度の影響という観点から、固溶体Zr_{1-x}Hf_xO₂について、ラマン分光による研究が行なわれている。Krebs等は高波数領域におけるA_g, B_gのラマンモードが濃度とともにほぼ直線的にシフトする事、すなわち1モード挙動を示すことを示したが、Carlone等はZr_{1-x}Hf_xO₂のラマンスペクトルはモードに依存していてモード挙動が異なることを示した。

単斜晶のZrO₂とHfO₂に対してk=0における次の光学モードが期待される。

$$9A_g(R) + 9B_g(R) + 8A_u(IR) + 7B_u(IR)$$

ラマン分光による研究は9A_gと9B_gのラマン活性モードの観察と同定に基いて行なわれている。8A_uと7B_uの赤外活性モードも存在するので、本研究では赤外分光法により、

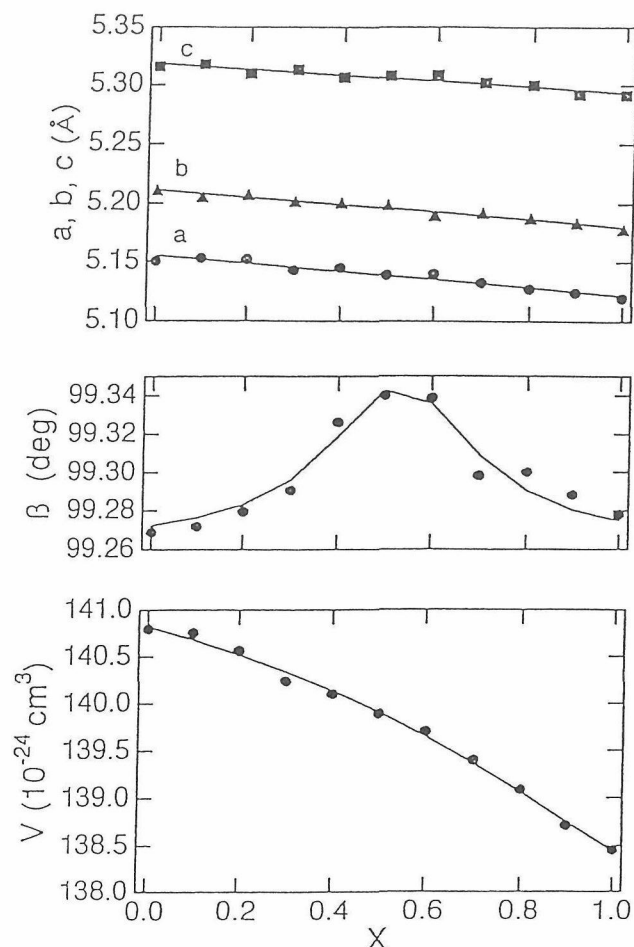


図3 Zr_{1-x}Hf_xO₂のxの関数に対する格子定数a, b, cとβ; 単位胞の体積Vも示されている。

$Zr_{1-x}Hf_xO_2$ 固溶体のモードの挙動について研究した。

3. 2 実験方法

固溶体 $Zr_{1-x}Hf_xO_2$ ($0 \leq x \leq 1$) を固相反応法によつて作製した。 x を0.1毎に変えるために、適量の ZrO_2 と HfO_2 (99.9%) を秤量し、十分に混合し、直径10mmと1mm厚さのペレットを作製した。ペレットを800℃で24時間焼結し粉碎を繰り返し、最終的に1450℃で7時間焼結した。X線回折により、固溶体 $Zr_{1-x}Hf_xO_2$ が $0 \leq x \leq 1$ の全範囲にわたって、形成されていることを確認した。格子定数は $2\theta = 10 \sim 80^\circ$ の範囲で観察される反射を用いて決定した。赤外反射スペクトルは室温でフーリエ赤外分光光度計 (モデル JEOR100) で $50 \sim 600\text{cm}^{-1}$, $400 \sim 4000\text{cm}^{-1}$ それぞれの波数範囲で測定した。

3. 3 結果

3. 3. 1 格子定数

$Zr_{1-x}Hf_xO_2$ の格子定数と単位胞の体積を図3に示す。格子定数 a , b , c はベガードの法則にしたがつて、 x とともに直線的に減少している。一方、 β は $x=0.6$ まで増加しそれから x の増加とともに HfO_2 の β にむかつて減少している。 ZrO_2 と HfO_2 の格子定数はそれぞれ次の通りである。
 $a=5.101\text{ \AA}$, $b=5.2109\text{ \AA}$, $c=5.3157\text{ \AA}$, $\beta=99.268^\circ$: $a=5.1197\text{ \AA}$, $b=5.1781\text{ \AA}$, $c=5.2918\text{ \AA}$, $\beta=99.278^\circ$ 。
 これらの格子定数の値は文献データと良く対応している。単位胞の体積も x とともにほぼ直線的に減少しているが $x \geq 0.6$ で直線性からずれているのは β の濃度依存性が原因と思われる。

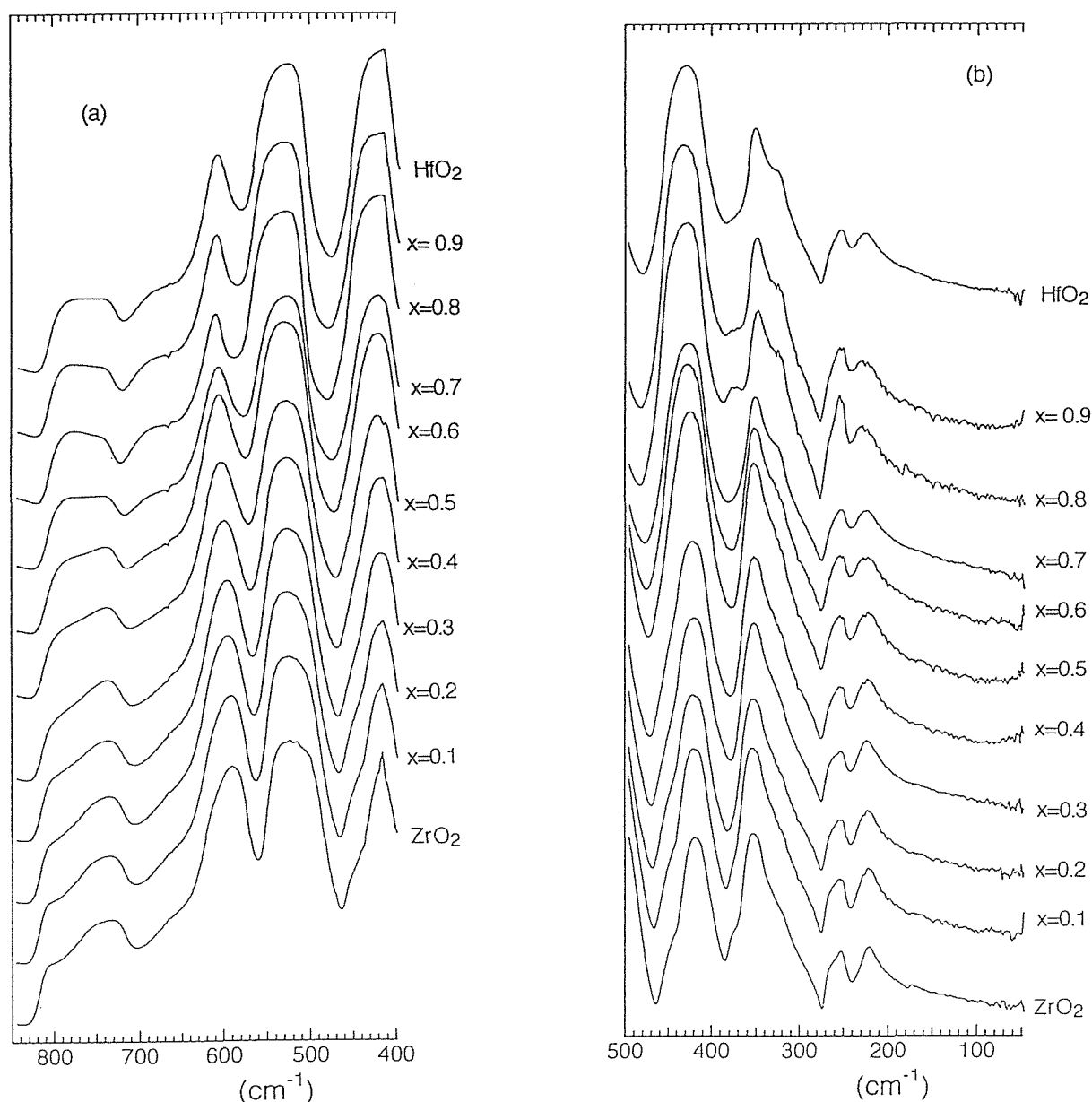


図4 2つの波数領域 (a) $400 \sim 800\text{cm}^{-1}$, (b) $50 \sim 500\text{cm}^{-1}$ における $Zr_{1-x}Hf_xO_2$ の赤外反射スペクトル

3. 3. 2 赤外反射スペクトル

$Zr_{1-x}Hf_xO_2$, ZrO_2 , HfO_2 の赤外反射スペクトルを図4に示す。300Kにおける ZrO_2 の赤外モードは次の通り同定されている。104 cm^{-1} (A_u), 180 cm^{-1} (A_u), 192 cm^{-1} (A_u), 233 cm^{-1} (A_u), 270 cm^{-1} (A_u), 360 cm^{-1} (B_u), 373 cm^{-1} (B_u), 415 cm^{-1} (A_u), 443 cm^{-1} (A_u), 515 cm^{-1} ($2B_u$), 620 cm^{-1} ($2B_u$), 740 cm^{-1} (A_u と B_u)。これらの赤外モードのうち12の赤外モード5 A_u と7 B_u が次のように同定される。220 cm^{-1} (A_u), 250 cm^{-1} (A_u), 330 cm^{-1} (B_u), 370 cm^{-1} (B_u), 420 cm^{-1} (A_u), 440 cm^{-1} (A_u), 520 cm^{-1} ($2B_u$), 600 cm^{-1} ($2B_u$), 740 cm^{-1} (A_u と B_u)。図4で示されている ZrO_2 の赤外反射スペクトルでは、104 cm^{-1} , 180 cm^{-1} , 192 cm^{-1} における A_u モードは観察されていない。443 cm^{-1} における A_u モードは肩

として現れており、420 cm^{-1} の A_u モードが x の増加とともに積分強度を増すにつれ見えなくなっている。330 cm^{-1} における B_u モードも肩のような構造として観察され、 x とともに顕著になつてくる。

$Zr_{1-x}Hf_xO_2$ の赤外反射スペクトルは x とともに、これらの赤外モードの位置、巾、強度を変え系統的に変化していることは注目すべきことである。特に、600 cm^{-1} ($2B_u$)の赤外モードはかなり硬くなっている。

3. 3. 3 解析

本研究では5 A_u と7 B_u の赤外モードからなりたっている赤外反射スペクトルをクラマースクロニヒ解析により波数、ダンピング因子、振動強度などのような分散パラメータを決定するかわりに、それぞれの赤外モードの正確な

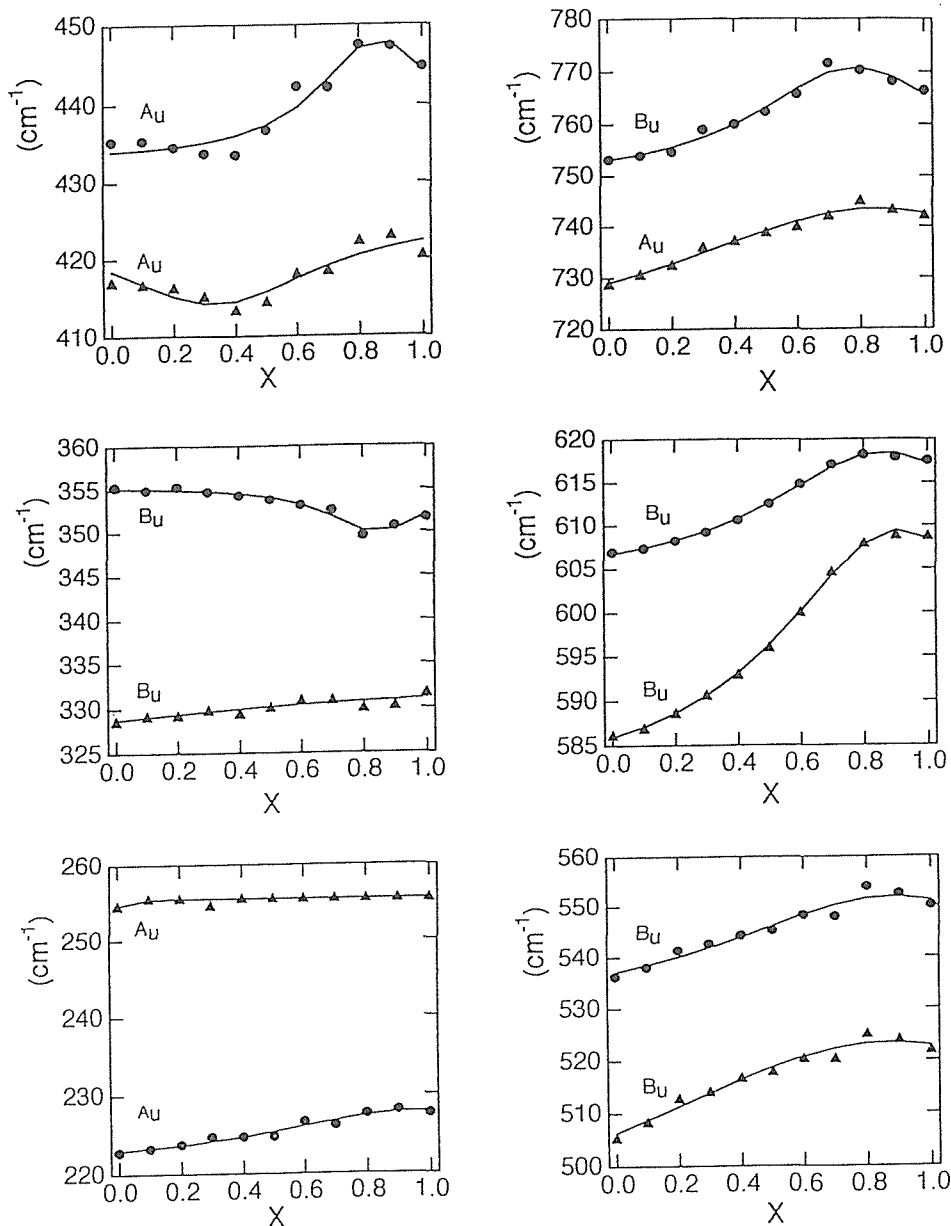


図5 $Zr_{1-x}Hf_xO_2$ に対する x の関数に対する赤外モードの波数。

位置や、巾、強度をカーブフィッティングによつて決めた。図5にこの方法によつて決めた赤外モードの波数を x の関数に対してプロットされている。355 cm^{-1} の B_u モードを除くすべての赤外モードは x とともに硬くなっていることが注目される。

特に、585 cm^{-1} と606 cm^{-1} における B_u モードは x とともに非直線的に $x=0.8$ 近傍でかなり硬くなっていることが興味を持たれる。 $x=0.8$ 近くで赤外モードが極端に硬くなる傾向は他の A_u , B_u モードにもみられる。600 cm^{-1} の赤外モード ($2B_u$) を分解して得られた各々のモードの巾は図6に示すような x 依存性を示す。他方、600 cm^{-1} に

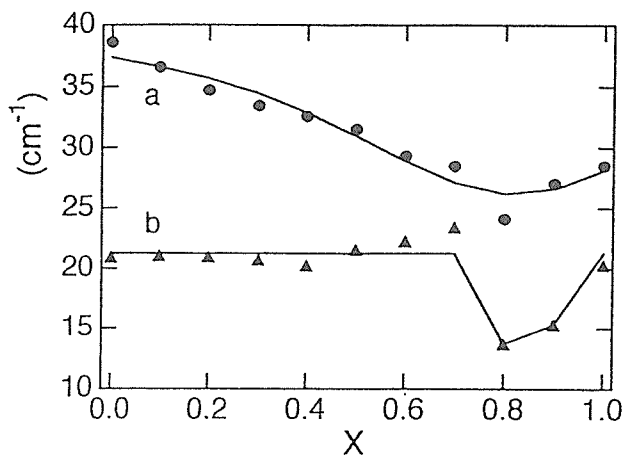


図6 $Zr_{1-x}Hf_xO_2$ の600 cm^{-1} における赤外モード $2B_u$ を分解する事によつて得られた各モードの x に対する巾、a: 高波数モード、b: 低波数モード。

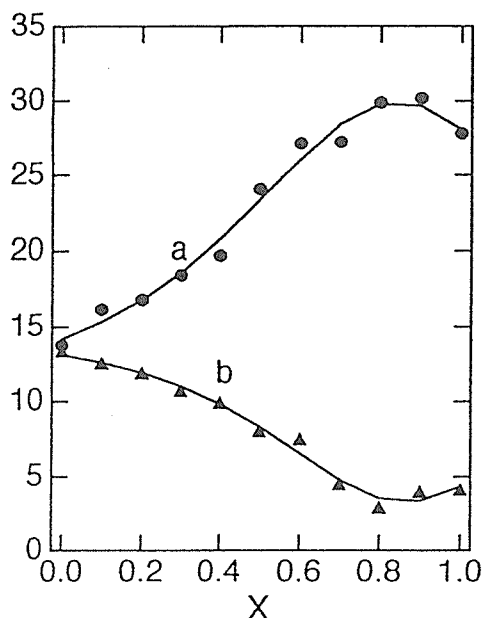


図7 $Zr_{1-x}Hf_xO_2$ について x の関数に対する400~460 cm^{-1} における $2A_u$ モード(カーブa)と600 cm^{-1} における $2B_u$ モード(カーブb)の強度。

おける赤外モード ($2B_u$) の強度は x とともに非直線的に減少し、400~600 cm^{-1} にわたる A_u モードは全体的に強度を増している(図7)。 A_u と B_u モードが x とともに異なる強度依存性を示すことは興味ある。図4, 図5でみられるように、 $x=0.8$ 近傍での異常がモードの巾、強度にも観察されている。

3. 4 考 察

最初に赤外モードが硬くなることについて考察しなければならない。355 cm^{-1} の B_u モードを除いてすべての赤外モードは x とともに波数が増加している。 A_u と B_u モードはそれぞれ c 軸に平行、 ab 面での原子の変位に相当している振動である。したがって、観察されたモードが硬くなるのはこれら原子変位に関係しているボンドが強くなっていることに対応している。このことは $Zr_{1-x}Hf_xO_2$ の格子定数 a , b , c が x とともに減少していることによつて証明されている。単位胞の体積 V と600 cm^{-1} における $2B_u$ モードを分解することによつて得られる各モードの波数との関係を図8に示す。観察された非直線的な関係は $L_3Sb_5O_{12}$ 酸化物 ($L=Pr, Nd, Sm$ 等) の単位胞の体積と $Sb-O$ ボンド伸縮振動の波数との間にみられる直線関係とは矛盾する。これは $Zr_{1-x}Hf_xO_2$ では x とともにボンドの結合が必ずしも直線的に強くなつていないことを意味している。ボンドが強くなることに関わる単位胞の体積の減少はイオン半径の小さい Hf^{4+} (0.78 Å) が Zr^{4+} (0.79 Å) を置換することによつて説明されると結論した。

次に、赤外モードの波数、巾、強度の x 依存性においてみられる $x=0.8$ 近傍での異常について考察する。 $x=0.8$ 近傍での異常に対する1つの説明は、 ZrO_2-HfO_2 固溶体は2モード挙動を示すことである。このことは $Zr_{1-x}Hf_xO_2$ で7つのラマンモードの波数の x 依存性において $x=0.6$ または $x=0.3$ における不連続によつて特徴づけられている。

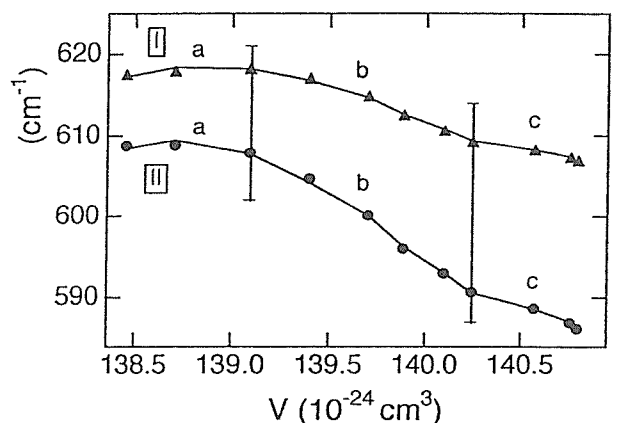


図8 $Zr_{1-x}Hf_xO_2$ の600 cm^{-1} における赤外モード ($2B_u$) を分解して得られる各モードの波数と単位胞の体積 V との関係。I: 高波数モード、II: 低波数モード。

REI モデルにおいて、混晶 $AB_{1-x}C_x$ ($ij=AB, AC, BC$) の 3 つの力定数は $f_{ij}(x) = f_{ij}(0) [1 + \theta x]$ で示されるような同じ濃度依存性を持つと仮定されている。ここで、 $f_{ij}(0)$ は $x=0$ における力定数で、 θ は力定数に及ぼす格子定数の影響を記述する定数である。REI モデルに基いて混晶のフォノンを解析する際、定数 θ は濃度依存性を持つとして取り扱われてきた。たとえそうだとした場合、 $x=0.8$ 近くで赤外モードが硬くなること、赤外モードの波数の非直線的 x 依存性は $\nu(x) = [f_{ij}(x)/\mu(x)]^2$ に基いても再現できそうもない。ここで、 $\nu(x)$ はモードの x 依存性であり、 $\mu(x)$ は Zr, Hf の原子量を M_{Zr}, M_{Hf} として、 $\mu(x) = (1-x)/M_{Zr} + x/M_{Hf}$ で与えられる。加えて、格子定数 a, b, c は x とともに、直線的に減少しているが、 β は $x=0.6$ まで増加しそれから減少している。この β の変化は同じ構造を持つ $Zr_{1-x}Hf_xS_3$ の場合と異なっている。この β の変化を格子定数に及ぼす力定数の直線的な依存性にいかに取り入れるかは難しい。したがって、このような状況のもとでは $Zr_{1-x}Hf_xO_2$ 固溶体は 2 モード挙動を示すと結論することが妥当である。これは赤外モードの波数、巾、強度の x 依存性において、 $x=0.8$ 近傍での異常を説明すると考えられる。

4 遷移金属酸化物の枠構造の解析

4.1 序

モリブデン酸化物 γMo_4O_{11} は、色彩異方性を有する物質であり斜方晶系に属し、格子定数は $a=24.487 \text{ \AA}$, $b=5.457 \text{ \AA}$, $c=6.752 \text{ \AA}$ である。 γMo_4O_{11} はモリブデン原子を取り囲む酸素原子が作る 8 面体と 4 面体が連結している

枠構造とみなせる結晶構造であり、格子歪みを伴っていない。酸素原子間距離は、複雑で一定の法則性を見いだすことは、難しい問題である。この格子歪みを、仮想的な高い対称性を有する結晶構造と実際の γMo_4O_{11} の結晶構造とを比較することにより、観測されている格子歪みを調べる手法が考えられる。本研究では、この手法を採用した。

ボンド強さによる解析は、結晶を形作る原子や電子の複雑な相互作用を、2 原子間の共有結合力で見積もり、原子価数を評価する有力な手段である。しかし、単純な原子間距離の関数として、ボンド強さを表すと、奇妙な結果を生じる。本研究では、新たに、最高原子価数、配位数、金属伝導を考慮すべきであることを示した。

4.2 格子歪みの検討

複雑な格子歪みのある結晶構造は、高温では格子歪みが減少し、より対称性の高い結晶構造に相変態を起こす可能性がある。ランダウの理論⁷⁾によれば、原子位置の微少な変位で対称性が変わることによる結晶変態は、第二種の相変態であり、高温相はより対称性の高い結晶構造を有し、低温相は、高温相の対称性の部分群になっている必要がある。

γMo_4O_{11} について、より高い対称性を有する結晶構造は、未だ報告されていない。そこで、仮想的であるが考えられる最高の対称性を有する枠構造と比較する手法を採用した。この高い対称性を有する枠構造は、正 8 面体と正 4 面体だけでは構成できず、4 面体の 1 辺を 12.9% 長くした変形 4 面体で、正 8 面体層を連結するになる。この仮想的構造は、一意的に決定できた。この結晶構造の ac 面の原子配列を

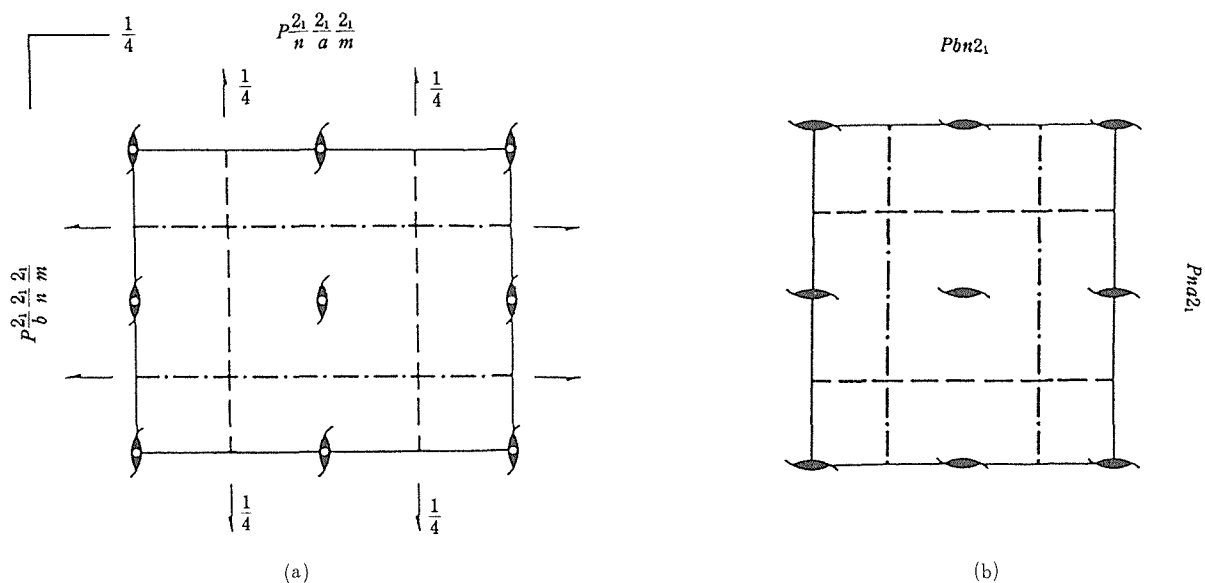


図 9 ac 面の原子配列と対称操作記号。(a) 最高の対称性を有するの結晶構造, (b) γMo_4O_{11} の結晶構造。ここで、白丸は酸素原子、黒丸はモリブデン原子であり、対称操作記号の $\odot$ は対称心を含む 2 回らせん軸、 $\ominus$ は 2 回らせん軸、実線は鏡面、点線は軸映進面、一点鎖線は対角映進面を示す。

図9(a)に示す。同時に、 $\gamma\text{Mo}_4\text{O}_{11}$ の原子配列を図9(b)に示す。図9には、対称操作記号が記入されている。 $\gamma\text{Mo}_4\text{O}_{11}$ の空間群⁹⁾は、N033のPn2₁aであり、この空間群を部分群に持つ最高の対称性をもつ空間群は、No62のP2₁/n 2₁/n 2₁/aであることが分かっている。上述の正8面体と変形4面体の構造が、空間群、No62であることは、図9に対称操作記号で示されている通りである。

高い対称性の結晶構造の格子常数は、単位胞体積を $\gamma\text{Mo}_4\text{O}_{11}$ の値と同値にとれば、 $a_a=24.677\text{Å}$ 、 $b_b=5.464\text{Å}$ 、 $c_c=6.692\text{Å}$ である。 $\gamma\text{Mo}_4\text{O}_{11}$ の格子常数と比較をすれば、 $a/a_a=0.99$ 、 $b/b_b=0.999$ 、 $c/c_c=1.009$ となる。従って現実の結晶構造は、高い対称性の結晶構造の格子常数より、a軸は0.8%縮まり、c軸は0.9%延びている。

高い対称性の結晶では、すべての格子歪みは変形4面体の1辺だけで、その他のすべての酸素原子間距離は等間隔になっている。 $\gamma\text{Mo}_4\text{O}_{11}$ の酸素原子間距離を計算してみると、変形4面体の長い1辺に相当する酸素原子間距離は、現実にも、最も長く全平均値の1.070倍である。それ故、最高の対称性を有する枠構造と比較する手法は、有効であることが判明した。

高い対称性の結晶の変形4面体の長すぎる1辺が、実際の $\gamma\text{Mo}_4\text{O}_{11}$ では収縮が起り、層内の8面体を結ぶ4面体の長さが増加し層間の8面体を結ぶ4面体の長さは減少することになる。それにつれて、8面体の酸素原子間距離が次々に変化して、 $\gamma\text{Mo}_4\text{O}_{11}$ の格子歪みが生じていることと結論づけられる。

4. 3 ボンド強さによる解析

$\gamma\text{Mo}_4\text{O}_{11}$ についての格子歪みの評価をした結晶構造の金属原子や酸素原子の相互原子間距離などにより、ボンド強さによる解析を行う。遷移金属酸化物を含む金属ハロゲン化合物における、金属ボンド強さSと原子間距離Dとの関係は、

$$D=D_1(1-A\log S)$$

と書ける⁹⁾。ここで、 D_1 およびAは、ある種のボンドでは共通のパラメータである。モリブデンの原子価は、最大6価までの価数をとる。ボンドとは、金属陽イオンと酸素陰イオンとの結合なのであるが、酸素側の原子価は、従来無視されていた。本研究では、酸素の原子価も考慮して、金属酸素のボンド強さに対して、酸素は最大2価以内という制限を設定した。

$\gamma\text{Mo}_4\text{O}_{11}$ では、結晶学的に等価でない原子は、モリブデン原子が4原子、酸素原子は11原子である。4面体のモリブデン原子をMo1、4面体に隣接する順に8面体のモリブデン原子をMo2、Mo3、Mo4とすれば、

平均隣接酸素原子間距離		平均金属-酸素原子間距離
Mo1	2.866 Å	1.756 Å

Mo2	2.712 Å	1.937 Å
Mo3	2.737 Å	1.945 Å
Mo4	2.746 Å	1.943 Å
平均	2.751 Å	1.908 Å

となる。4面体では、平均酸素原子間距離は大きい、平均のモリブデン原子と酸素原子の距離は短くなっている。ボンド強さSは、原子間距離Dが短いほど強くなり、指数関数的に増大する。従って、4面体でのボンド強さが一番強いことになり、原子価も一番大きいことになる。

$\gamma\text{Mo}_4\text{O}_{11}$ の配位化合物を局所的に考えると、4面体では4価、8面体では6価で、全体で22価になり酸素の価数で結晶は電氣的に中和されている。ところが、ボンド強さSと原子間距離Dとの関係のMo-Oのパラメータ⁹⁾ $D_1=1.890$ 、 $A=0.166$ を用いて計算すると、4面体のMo1は6.14価、8面体のMo2、Mo3、Mo4はそれぞれ5.99価、5.56価、5.15価となり全体の電荷は22.85となり、酸素の原子価が2価以上になり不合理の結果になる。

モリブデンの外殻電子は6個なので、最大6価以上になりえない。酸素は6個の外殻電子を持ち閉殻になるために最大2価以上には、通常の化学結合ではなりえない。この価数の制限のもとで原子価を考える。これはパラメータ D_1 の値で調整した。

鉄、ニッケルなど異なる原子価をとる金属では、原子価が小さいほど原子半径は大きい。また、配位数の異なる値をとる金属を比較すると、配位数が少ないほど原子半径は大きい傾向にある。従って、 $\gamma\text{Mo}_4\text{O}_{11}$ の原子価は配位を考慮しなければならない。そこで4面体では原子価が4価のTi-Oのパラメータ⁹⁾ $A=0.178$ を用いて計算した。

$\gamma\text{Mo}_4\text{O}_{11}$ は、色彩異方性を有する物質であり金属伝導性を有し、モリブデンが伝導帯にあることからの色彩異方性が説明できることが分かっている¹⁰⁾。そこでは、伝導電子数を2と推定した。このことから、金属-金属ボンドの強さを金属-金属原子間距離から、金属結合にあずかる電子数を評価した。この際Mo-Oのパラメータ $A=0.166$ を便宜的に用いて計算した。

$\gamma\text{Mo}_4\text{O}_{11}$ について、金属原子と酸素原子と原子価の関係を2パラメータで解析した。その際、最大原子価数、配位数および金属結合を考慮した。用いたパラメータは、

4面体	$D_1=1.8230$	$A=0.178$
8面体	$D_1=1.8640$	$A=0.166$
金属結合	$D_1=2.6647$	$A=0.166$

である。結果を表に示す。各原子の原子価数および伝導帯の電子数が1.81という結果を得た。文献⁸⁾の数値に比べ、大幅に改善されている。しかし、ボンドの強さは、2原子間距離だけで表すのは多少誤差を含んでいる。近隣の原子

表 $\gamma\text{Mo}_4\text{O}_{11}$ の各原子のボンド電子数, すなわち原子価数。縦の欄は, 4 面体 (Mo1) 8 面体 (Mo2, Mo3, Mo4) のモリブデン原子を表す。横の欄は, 結晶学的に異なる11種の酸素原子の記号⁸⁾を表す。Mo 欄は, 金属結合の電子数を表す。各欄の小計と合計も表してある。

	Mo1	Mo2	Mo3	Mo4	小計
0-1				0.95	
				0.98	1.94
021			1.27	0.67	1.93
022			1.24	0.65	1.90
031		1.42	0.50		1.92
032		1.38	0.51		1.89
041	1.29	0.40			1.69
042	1.24	0.44			1.69
0-5			1.15	0.83	1.78
0-6		1.36		0.64	2.00
0-7	1.21		0.45		1.66
0-8	1.18	0.51			1.70
小計	4.93	5.52	5.12	4.72	20.29
Mo	0.33	0.48	0.50	0.51	1.81
合計	5.25	6.00	5.61	5.23	22.10

の相互作用も取り入れるために, ボンド角度という概念を導入する必要があるであろう。

参 考 文 献

- 1) Fadley, C.S., in: Synchrotron Radiation Research: Advances in Surface Science, ed. Bachrach, R.Z., (Plenum, New York, 1989)
- 2) Shimoda, M., Greber, T., Osterwalder, J., and Shlapbach, L., Physica C, 196 (1992), 236
- 3) 下田正彦, 日本物理学会誌 48 (1993), 637
- 4) Osterwalder, J., Aebi, P., Schwaller, P., Sclapba, L., Shimoda, M., Mochiku, Y., and Kadowaki, K., Appl. Phys. A60 (1995), 247
- 5) Aebi, P., Osterwalder, J., Schwaller, P., Sclapbach, L., Shimoda, M., Mochiku, T., and Kadowaki, K., Phys. Rev. Lett. 72 (1994), 2575
- 6) 下田正彦, 金属材料技術研究所研究報告集17 (1995),
- 7) ランダウーリフシッツ, 統計物理学, 小林秋男, 小川岩雄, 富永五郎, 浜田達二, 横田伊佐秋訳 (岩波書店, 1958年) 第14章
- 8) Ghedira, M., Vincent, H., Marezio, M., Marcus, J., and Furdaut, G., J. Solid State Chem., 56 (1985), 66-73.
- 9) Zachariasen, W. H., J. Less-Common Met., 62 (1978), 1-7
- 10) Okochi, M., Shimoda, M. and Yagisawa, K., J. Mater. Sci. Lett., 7 (1988) 599-600.

研 究 発 表

- (1) $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ 単結晶の X 線光電子回折像, 下田正彦, 日本物理学会誌49 (1993) 623
- (2) $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ 単結晶の X 線光電子回折による観測, 下田正彦, 日本物理学会誌49 (1993) 637
- (3) Infrared-reflectivity study of $\text{ZrO}_2\text{-HfO}_2$ solid solution, Hirata, T., Phys. Rev. B50 (1994) 2874-2879.
- (4) ボンドからみたモリブデン酸化物, 大河内真, 金属学会, 1993年10月.
- (5) $\gamma\text{Mo}_4\text{O}_{11}$ の格子変形, 大河内真, 金属学会, 1994年10月.

高温超伝導物質の電子構造と超伝導機構に関する理論的研究

基盤研究

基礎物性研究部

小口多美夫^{*1}, 佐々木泰造, 立木昌^{*2}, 寺倉清之^{*3}, 大野隆央, 奈良純

昭和63年度～平成6年度

要 約

超伝導材料の研究開発において重要な超伝導特性の改良や新物質の探索のためには、超伝導物質の物性を理解し、その発現機構を解明することが本質的な鍵となる。本研究では、特に高温超伝導物質についてその物性の特異性を探るために、その電子構造を明らかにし超伝導機構の解明に資することを目指してきた。特に Y 系化合物を中心として、密度汎関数理論による第一原理からの電子構造計算を実行し、非経験的な電子構造の導出と物性量の理論計算を行った。YBa₂Cu₃O₇ と YBa₂Cu₃O₆ に対する計算結果から、複雑な結晶構造にもかかわらず、バンド構造は比較的単純であることが示された。両者の状態密度は、CuO₂ 面上においては類似しているが、CuO 鎖に関連した状態には実験的にも観測されている違いが見られた。また、YBa₂Cu₄O₈ に対しても、エネルギーバンドや状態密度、フェルミ面の形状の一般的特徴が、YBa₂Cu₃O₇ の場合と極めて類似していることが示された。しかし、CuO 鎖の構造の違いを反映して、CuO 鎖近傍の電子構造に違いが認められた。特に酸素の p 状態のエネルギーが、CuO 鎖上では、YBa₂Cu₃O₇ よりも低下しており、このために YBa₂Cu₄O₈ における酸素イオンの安定性が説明されるものと考えられる。これら Y 化合物に加えて他の超伝導銅酸化物についての理論計算の結果及び実験事実との比較から、Cu3d-O2p 間のエネルギー準位差と T_c との間に強い相関があることが示された。次に、バンド計算の結果をもとにホール係数の導出を行った。計算されたホール係数の値は、実験値をかなりの程度説明することができた。また、YBa₂Cu₄O₈ のフェルミ速度の異方性から、コヒーレンス長に YBa₂Cu₃O₇ などよりさらに大きな異方性が期待されることが示された。

1 緒 言

Bednorz と Müller による La_{2-x}Ba_xCuO₄ (LBCO) の超伝導の発見¹⁾以来、数々の銅酸化物の合成が試みられ、そのいくつかが超伝導を呈することが示されてきた²⁻⁴⁾。銅酸化物超伝導体は、様々な点で従来の超伝導物質と異なっている。最も特徴的な点は、超伝導転移温度 T_c である。従来の超伝導体の T_c が 20K 程度であったのに対し、LBCO では 30K を超え、YBa₂Cu₃O₇ では 92K に達している。また、この様な高温超伝導体は、従来の金属元素或いは金属間化合物と異なり、酸化物であり、さらに、次元性の低い結晶構造を持つといった特徴を有している。その他、様々な従来の超伝導体と異なった物性を示すことが知られている。高温超伝導体は、実用化に向けてより高い T_c を持つものが求められている一方、従来とは異なる種々の物性を理解するために、超伝導機構の解明が求められてきた。しかし、高温超伝導体は、低次元的な結晶構造を持つ銅酸化

物であるという点で、超伝導発現の舞台となる電子構造に関しても明らかではない。本研究では、局所密度近似 (LDA) を用いた密度汎関数理論に基づくバンド計算により、高温超伝導体の電子構造を理論的に導き、それにより特異な物性の理解を得るとともに、超伝導機構を解明するための鍵を得ることを目的としている。

LDA によるバンド構造計算は具体的物質の電子状態に関する基本的な性質を知るための重要な理論的手法の一つである。実際、従来の超伝導物質において、バンド構造計算はその微視的機構を探る上で多くの寄与をしてきた⁵⁻⁷⁾。超伝導酸化物においてもその物性を理解する上で最も重要な量の一つであるフェルミ面の形状などについて、LDA は、実験結果をよく説明している。しかしながら、一方、多くの実験的観測において、高温超伝導銅酸化物は強い電子相関をもつ系とみなされている。相関の強い物質系では、LDA 計算はその電子相関の記述が不十分なことに起因して本質的な問題を引き起こす。いくつかの絶縁性酸化物系に対してその絶縁性が説明できないこと (LDA 計算では金属となってしまうこと)⁸⁻⁹⁾がその第一である。また、その様な系では、計算された価電子帯のバンド幅が

^{*1} 現在：広島大学理学部

^{*2} 客員研究官 (東北大学金属材料研究所, 現在：退官)

^{*3} 客員研究官 (産業技術融合領域研究所)

光電子分光の実験で測定されるものを過大評価することも知られている。このような状況においてもなお LDA 計算の役割は重要である。それは、LDA 計算が物質の具体的な詳細（結晶構造に関連する静電的ポテンシャルなど）を正しく取り入れたベストな平均場計算であるからである。したがって、LDA 計算は、特定の物質の特定の性質を絶対的に評価するという意味でなく、ある物質が他の物質と比較して電子状態の面でどのように位置付けられるのか、という意味で有用である。このような情報は、超伝導の微視的機構を探るモデルを構築する上でも重要になる。

本研究では、数多くの酸化物のなかでも、ストイキオメトリックな組成を持ち、余計な近似を導入することなくバンド計算が可能な Y 系酸化物を中心にその電子構造と物性の起源を明らかにした。以下では、はじめに最も研究の進んでいる物質である $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の電子構造に関する結果を述べ、次に類似の結晶構造を持つ $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ の電子構造に関する結果を述べる。最後に、物性の量のうちホール係数を取り上げ、バンド計算を基に得られた結果について述べる。

2 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ の電子構造

2.1 はじめに

多くの高温超伝導酸化物の中で、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ は超伝導転移温度 T_c が初めて液体窒素温度 (77K) を超えた銅酸化物として主として応用実験面で注目されたが、超伝導の発現機構に関連して LBCO ではホールキャリアを母酸化物にドーピングすることにより超伝導状態を示す一方、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ではストイキオメトリの酸化物が超伝導を示す点で多くの興味をもたれた。その後、酸素を抜くことにより超伝導を示さない相の存在が確認され、酸素量の変化に伴う電子構造及びキャリア数の変化が重要であることが明らかになった。

ここでは、LDA に基づくバンド計算を $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($y=6, 7$) (以下ではそれぞれ、Y123O6, Y123O7 と略記) に対して実行し、その電子状態を明らかにするとともに、LBCO との比較を通じて電子状態における銅酸化物の類似性、特異性を探る。

2.2 結晶構造

Y123O7 は斜方晶系 (空間群 Pmmm) である¹⁰⁾一方、酸素が単位胞あたりひとつ抜けた Y123O6 は正方晶系 (空間群 P4/mmm) に属する¹¹⁾。Y123O7 の結晶構造を図 1 に示す。図から明らかなように、Y123O7 において Cu1 と O1 は b 軸に沿って一次元的な鎖構造をもち、Y123O6 ではこの O1 が完全に抜け落ち鎖構造がなくなる。このことが Y123O7 と Y123O6 の結晶構造における本質的な違いであり、 CuO_2 面に関する構造には違いはない。

2.3 計算方法

本研究では Full-potential Linear-Augmented-Plane-

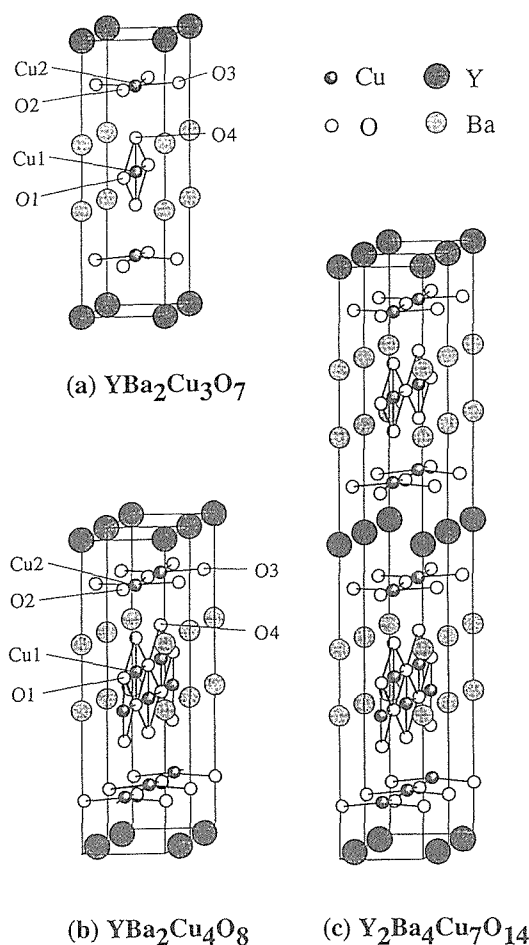


図 1 (a) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ ($y=7$) 及び (b) $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$, (c) $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{14}$ の結晶構造。 $y=6$ の場合、O1 原子が欠損し正方晶系になる。

Wave (FLAPW) 法¹²⁻¹³⁾を用いてバンド構造計算を実行した。FLAPW 法は、通常の APW 法と異なり、電荷分布やポテンシャル関数の形状になんらの近似を導入していない。このことは、酸化物のような格子間に大きな空間をもつ結晶構造に対しては非常に重要である。LAPW 基底関数、電荷分布関数、およびポテンシャル関数を効率良く表現するために、空間を 2 つの領域に分ける。各原子に中心をもつ重ならないマッフィンティン (MT) 球を仮定し、すべての関数は、その内側では球面波で、その外側では平面波で表現される。なお、交換相関ポテンシャルとしては、Moruzzi らによる表式¹⁴⁾を用いた。

2.4 計算結果

2.4.1 バンド構造

Y123O7, Y123O6 に対して計算されたバンド構造を図 2 に示す。このバンド構造からまず判る全体的な特徴は以下にまとめられる。

まず、価電子帯領域は Cu-d γ と O-p が支配的な状態となっていることである。Cu-s 軌道は空間的によく広がって

おり O-s と O-p 軌道との直交性のためにエネルギー的に高いところに位置している。同様に、Y-s や Y-d 軌道も高いところにある。次に、フェルミ準位近傍のバンド構造は比較的単純である。Cu-d γ と O-p 軌道間の強い混成があり、その反結合バンドの中途にフェルミ準位が位置している。上で述べたことは、O-p 軌道準位が Cu-d 軌道準位とエネルギー的に大変近い事情によっている。一般の遷移金属酸化物では O-p 軌道は d 軌道と較べて深いところにある^{8,9)}が、Cu では d 殻がほぼ満たされる程 d 準位が深くなり、O-p とほぼ縮退するところにくることになる。この p-d 準位差は銅酸化物を特徴づける重要な量であり、のちにより詳しく議論する。

図 2 のバンド構造のフェルミ準位近傍をより詳しくみると、Y123O6 と Y123O7 でフェルミ準位を横切るバンドがそれぞれ 2 枚と 3 枚であることが分かる。バンド 2 と 3 は LBCO においても見られたように、CuO₂ 面内の Cu-d (x^2-y^2) と O-p(x, y) 軌道の混成による反結合バンドである。Y123O7 にのみ存在するバンド 1 は Cu1-d(x^2-y^2), O1-p(y), O4-p(z) からなる一元鎖構造に伸びた状態に対応する。このほか、Y123O6 では M 点、Y123O7 では S 点の周りに小さいフェルミ面の存在が見られる。これは、CuO₂ 面内の Cu-d ($3z^2-r^2$) 状態が関連したバンドで、LBCO と比較して頂点酸素が片側がないことに起因してフェルミ準位近傍に出現してきたと考えられる。

2. 4. 2 状態密度

Y123O7 と Y123O6 の全及び局所状態密度を図 3 に示す。Y123O7 の CuO₂ 面内には異なる 2 種類の酸素 O2 と O3 があるが、その原子位置に射影した局所状態密度は互いにほとんど同じ結果が得られたので、図 3 では O2 に対するもののみが含まれている。局所状態密度から明らかなことは、CuO₂ 面内の状態は Y123O6 と Y123O7 とでほとんど変わらないことである。これは、O1 原子のあるなしが CuO₂ 面内の状態に積極的な変化を与えないことを意味している。

図 4 は、フェルミ準位以下の状態密度に適当なガウス関数により広がりを加えたものである。先に、Y123O7 と Y123O6 での大きな違いは O1 原子のあるなしによってフェルミ準位近傍に一元鎖構造に伸びた反結合状態に現れることを述べたが、これに対応する結合状態が Y123O7 ではフェルミ準位の下 3-4eV に存在し価電子帯全体として Y123O7 では 2 ピーク構造をつくっている。一方 Y123O6 ではその領域のピークが弱く全体として 1 ピーク構造となっている。このことは、光電子分光による結果 (図 5)¹⁵⁾でも明らかに見受けられる特徴である。しかしながら、これらのピーク位置の結合エネルギーは実験値が 1.4eV 大きくっており、定量的な一致は良くない。

図 3 の局所状態密度の Y と Ba について少しコメントしておく。Y と Ba 位置での局所状態密度を Y123O7 と Y123O6 とで比較すると、Y ではほとんど変わらないのに Ba では有為の違いが見られる。Y の状態が O1 の存在にほと

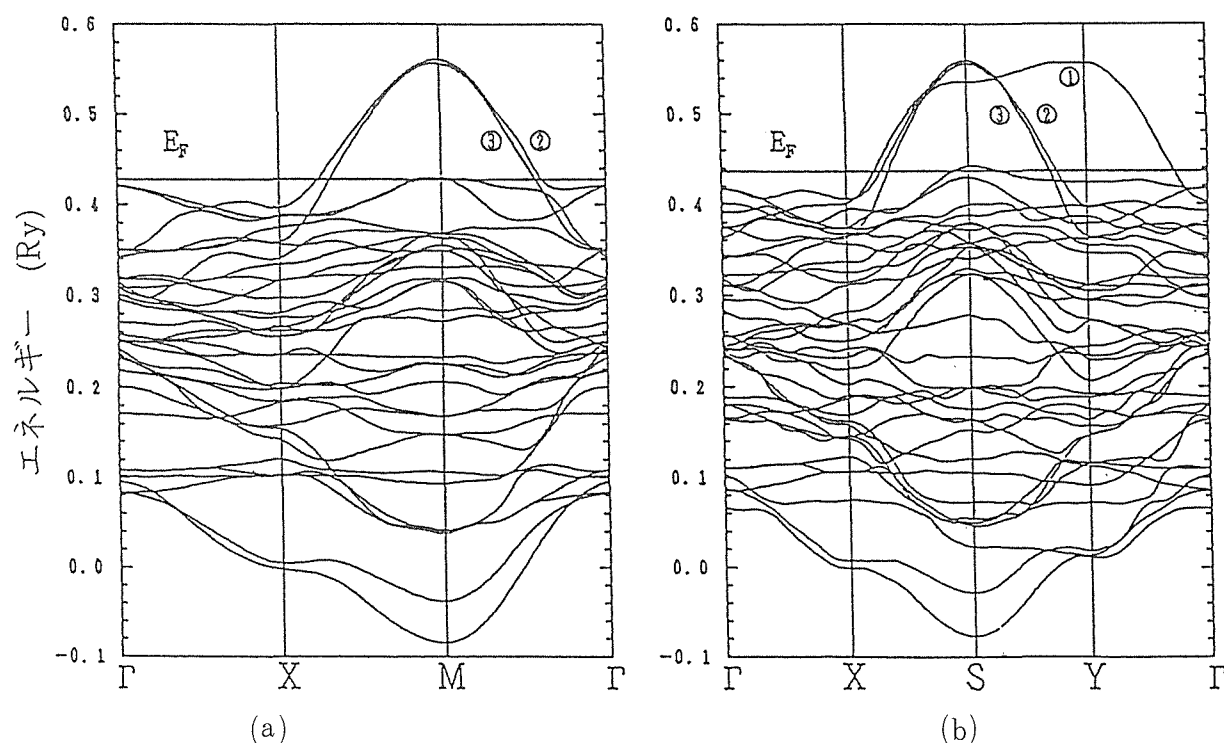


図 2 YBa₂Cu₃O_y (y=6, 7) のバンド構造。(a) y=6, (b) y=7。丸印内の数字の 1 と 2, 3 はそれぞれ 1 次元 CuO 鎖構造と 2 次元 CuO₂ 平面構造に関連したバンドを示す。

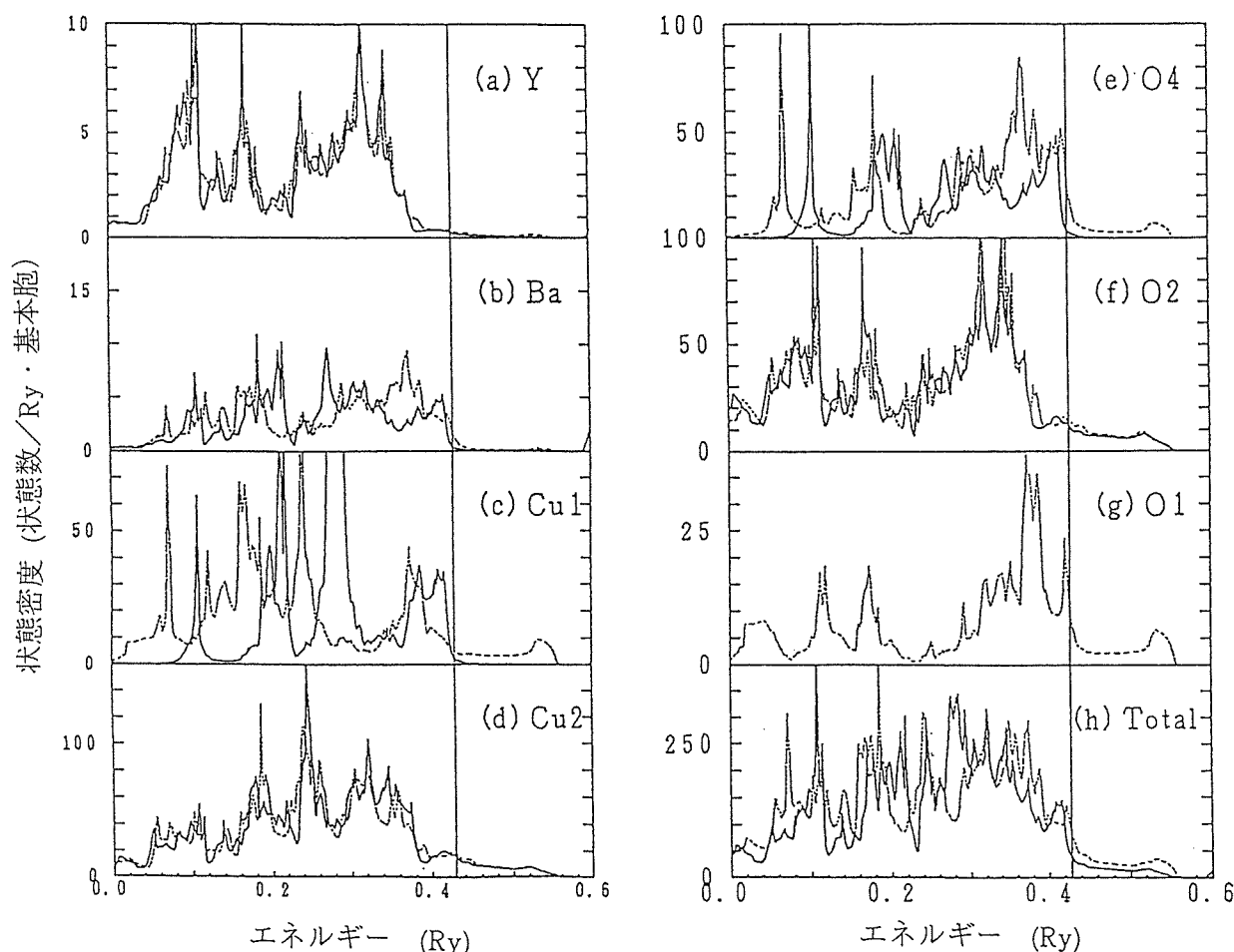


図3 YBa₂Cu₃O_y (y=6, 7) の局所状態密度。実線は y=6, 破線は y=7 の場合を表す。

んど関わらないことは Y はこの価電子帯に大きな役割をもっていないことを意味する。このことは、Y 位置を他の種々の希土類元素で置換してもその多くが超伝導体となることとつじつまがあう。一方、Ba は O4-p 軌道と比較的大きな混成をもち CuO₂ 面内の状態や一次元鎖構造の状態とある程度のつながりをもっている。

2. 5 考 察

2. 5. 1 p-d 準位のエネルギー差

既に述べた様に、高温超伝導銅酸化物の電子構造における最大の特徴は Cu-d 状態と O-p 状態がエネルギー的にはほぼ同じところに位置している点である。これをより詳しく見るために、図 6 に Y12307 と Y12306 に対して計算された局所状態密度の重心位置を他の酸化物 (NiO, CuO, La₂CuO₄ (LCO), La₂CaCu₂O₆ (LCCO)) のそれとともに描いた。エネルギーの原点はフェルミ準位にとられている。ここで他の酸化物の結晶構造を簡単に述べておく。NiO は NaCl 構造、つまり一つの Ni 原子は 6 つの酸素に正八面体的に囲まれている。CuO は単斜構造で Cu の周りには平面的に並ぶ 4 つの酸素が配位している。LCO は正方晶 K₂NiF₄ 構造で、Cu 原子は 6 つの酸素に八面体的に囲まれ

ているが、そのうち 4 つの酸素 (O1) が二次元的ネットワーク構造をつくり、残りの 2 つの酸素 (O2) が頂点に位置する。LCCO は YBCO 系によく似た構造で、Cu 原子は酸素原子にピラミッド型に囲まれている (二次元面内の酸素を O1, 頂点酸素を O2)。図 6 から明らかなことは、p-d 準位差が LCO, LCCO, Y12306, Y12307 で大変小さいことである。LCCO は当初金属的な振る舞いを示すものの超伝導現象が見られなかったが、酸素量を十分良く制御することによって超伝導相が得られた系である。すなわち、p-d 準位差が小さい系ではキャリアコントロールにより超伝導を示す可能性がきわめて高い、すなわち、これは高温超伝導系の重要な特徴である。

2. 5. 2 CuO₂ 面内のキャリア数

一連の高温超伝導銅酸化物では、超伝導電流は CuO₂ 面内を流れるということが明らかにされている。したがって、一次元鎖構造において酸素量が変化したことによる CuO₂ 面内の電子数の変化を調べることは大変興味ある。

図 2 からわかるように、Y12307 のバンド構造において、もしバンド 1 が全てフェルミ準位よりも上にあつたとするとバンド 2 と 3 は平均としてちょうど半分まで占められた

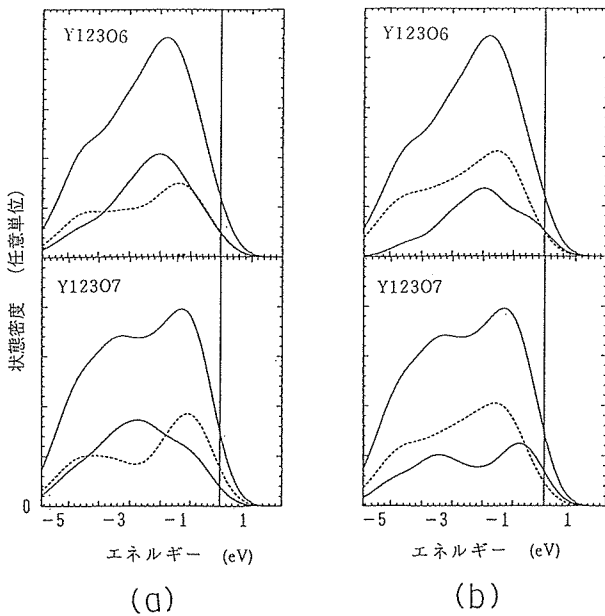


図4 YBa₂Cu₃O_y (y=6, 7) のガウス関数で幅をつけた局所状態密度。(a)細実線は全状態密度, 太実線は全 Cu サイトの局所状態密度, 点線は全 O サイトの局所状態密度を示す。(b)細実線は全状態密度, 太実線は 1 次元鎖構造 (Cu1, O1, O4) サイトの局所状態密度, 点線は 2 次元平面構造 (Cu2, O2, O3) サイトの局所状態密度を表す。

ことになる。実際、バンド 1 はわずかに占められていることからその分だけバンド 2 と 3 には正孔が導入されたと考えることができる。一方、Y123O6 では Cu1 に関連したバンドは全て占められているから、バンド 2 と 3 はちょうど半分占められていることになる。したがって、YBCO 系における酸素量の変化は LBCO 系における Ba の置換による正孔のドーピングにたいへんよく対応していることがわかる。より定量的な議論のために、Y123O7 においてバンド 2 と 3 によるフェルミ面の体積を見積もると、Y123O6 の時 (半分占有) より単位胞あたり 0.18 個の正孔が導入されているのがわかる。

2. 5. 3 銅原子の価数

光電子分光の測定に関連して Y123O7 と Y123O6 における銅原子の価数をバンド計算の立場から考察する。まず、Y123O6 においてイオンの描像から期待されることは、Cu1 は +1 価である、ということである。これは、バンド構造において、Cu1 に関連するバンドが全て占められていることとつじつまがあう。+1 価であることは、Y123O6 の Cu1 には磁気モーメントがなく、酸素の導入とともに有限のモーメントが発生する実験事実とコンシステントである。一方、Y123O7 では、バンド 1 がほとんど空いていることから Cu1 は +3 価とみなせる。しかしながら、バンド計算の結果から Cu1 の原子球内の電子数を見積もると Cu2 と高々 0.1 しか異なっていない。これは、バンド 1 の状態が O1 と O4 の位置に大きな振幅をもっているためである。

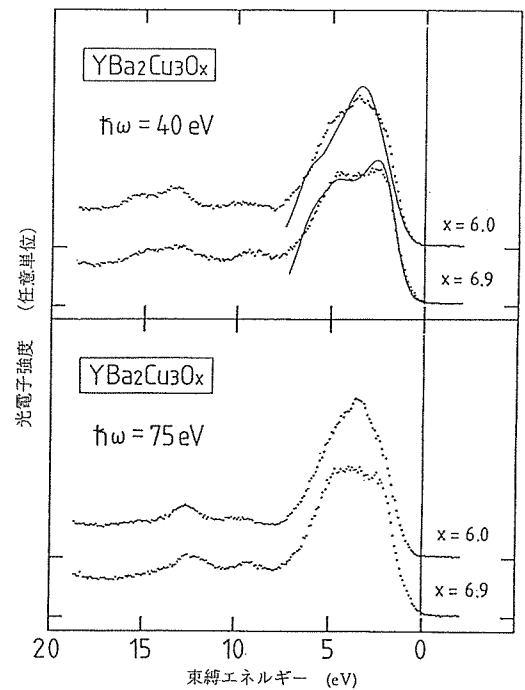


図5 XPS により観測された価電子バンド構造 (文献15)。実線は計算から得られた全状態密度。

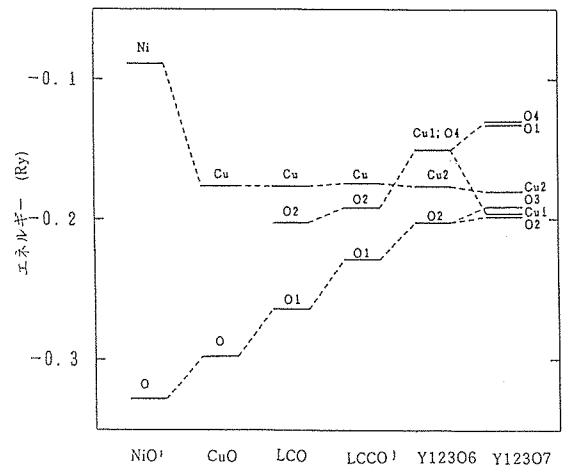


図6 LDA 計算により得られた局所状態密度の重心位置。LCO は La₂CuO₄, LCCO は La₂CaCu₂O₆ を表す。

Cu1 の価数をより定量的に調べるために Cu-2p コア準位の Cu1 と Cu2 での差を求めると、Y123O7 では Cu1 のそれが Cu2 よりも 0.64 eV 深い一方、Y123O6 では逆に 0.48 eV 浅い。しかしながら、測定された 2p コアのスペクトル幅はこのエネルギー差を見分けるには大きすぎ、明確な違いを確認することができない。

2. 6 小 括

ここでは、高温超伝導銅酸化物 Y123O7 の電子状態における特徴およびその酸素欠損の影響を調べる目的で、Y123O7 および Y123O6 に対して LDA に基づくバンド構造計算を実行した。複雑な結晶構造にもかかわらず、得られ

たバンド構造は比較的単純であることが示された。Y12307と Y12306の状態密度は、CuO₂ 面上においての差は小さいがCuO 鎖に関連した状態に実験的にも見られている違いが見られた。また、他の高温超伝導酸化物との比較により d-p 間のエネルギー準位差と T_c との間に強い相関があることが示された。この他、CuO₂ 二次元面内のキャリア数、Cu 原子の価数に関して議論を行った。

3 YBa₂Cu₄O₈ の電子構造

3. 1 はじめに

Y 系超伝導体には、前節で述べた YBa₂Cu₃O₇ の他に 2 種類の超伝導相が知られている。一つは、YBa₂Cu₄O₈ (Y124) で約 80 K の T_c を持ち、他は Y₂Ba₄Cu₇O₁₄ (Y247) で、 T_c は 40-90 K とされている。両者ともに急冷法或いは高压処理によって作製される¹⁶⁾。これらの Y 系化合物の結晶構造は、すべて類似の層状構造を有しており、CuO₂ 二次元面と CuO 一次元鎖を含んでいる (図 1 参照)。層に垂直方向に沿って、Y12307 は 2 枚の CuO₂ 面と 1 本の CuO 鎖が結晶の周期を有するのに対して、Y124 では、2 枚の CuO₂ 面と 2 本の CuO 鎖が周期の単位となっている¹⁷⁾。また、Y247 は、Y12307 と Y124 の intergrowth 構造を示す。Y124 において特徴的な点として、他の 2 種類の化合物に比べて酸素の組成が高温 (~900℃) まで安定であることが挙げられる¹⁸⁾。

Y124 には、さらに、 T_c が大きな圧力依存性を示すという特徴が知られている。Y12307 では、 $dT_c/dP \sim 0.8 \text{ K/GPa}$ であるのに対し、Y124 では $dT_c/dP \sim 5.5 \text{ K/GPa}$ となり、5 GPa の圧力下では 100 K にまで達することが実験的に知られている¹⁹⁻²²⁾。しかし、Y 系化合物の電子構造に関する微視的な理解、特にその類似点と相違点に関しては明らかにされていない。従って結晶構造の違いと T_c の圧力効果の関係を明らかにすることによって高温超伝導の機構を理解する上で重要な鍵となるかも知れない。これらの点を考察するためには、Y124 についての電子構造を明らかにし、先に示された Y12307 の電子構造との比較を行うことが極めて重要となる。そこで、Y124 について Y12307 の場合と同じ方法を用いて、電子状態計算を行った。

3. 2 計算結果

3. 2. 1 バンド構造

Cu-d 及び O-p 軌道によって作られた価電子バンドをブリュアンゾーン (図 7) 内の高対称軸に沿って図 8 に示す。バンド構造の概形は、既に知られている他の高温超伝導酸化物特に前節に示した Y12307 と類似している。強い 2 次元性及び 1 次元性の分散を持ったバンドが見られる。その様子は、 k_z 方向に沿った Σ 軸上でのバンドの平坦さや k_y 方向に沿った T-T' 軸及び S-S' 軸上のバンドの対称性から知ることができる。Y124 系の価電子バンド幅は、0.64 Ry で Y12307 の場合 (0.65 Ry) とほぼ同じである。S-S' 軸上でフェルミ準位を横切る最も分散の大きいバンドは、主

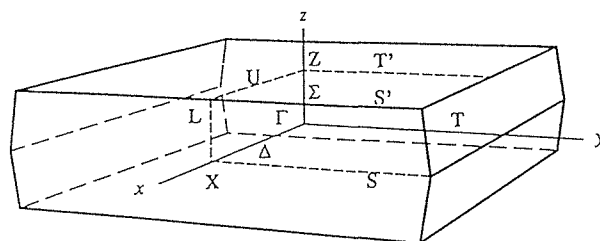


図 7 YBa₂Cu₄O₈ のブリュアンゾーン

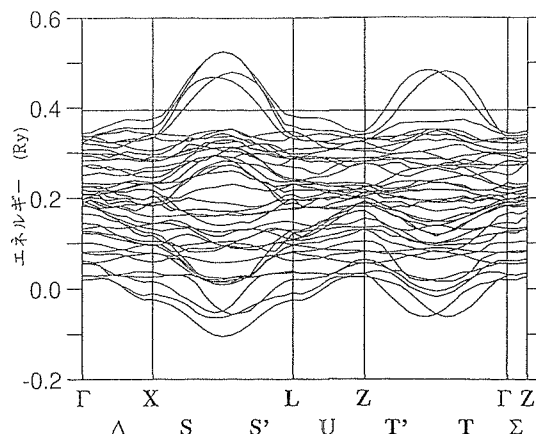


図 8 YBa₂Cu₄O₈ のエネルギーバンド (価電子帯領域)。水平の実線は、フェルミ準位を示す。

に、CuO₂ 面上の Cu-d (x^2-y^2) と O-p (x, y) 軌道間の反結合状態 ($dp\sigma^*$) である。T-T' 及び S-S' 軸上でフェルミ準位を横切り分散のほとんどないバンドは、CuO 鎖上の Cu-d (x^2-y^2) と O-p (y) 軌道間の 1 次元 $dp\sigma^*$ 状態である。これらの状態の個数は、CuO₂ 面や CuO 鎖の数に等しくなっている。2 枚の 1 次元 $dp\sigma^*$ バンド間の分裂は、2 枚の 2 次元 $dp\sigma^*$ バンド間の分裂よりも大きくなっており、2 本の CuO 鎖の他に何らかの軌道混成が生じていることを示している。局所的な原子配列を考えることによって、このような軌道混成は、CuO 鎖の第 2 近接原子間の dd 及び pp 混成から来るものであることが分かる。この余分の混成のために、1 次元 $dp\sigma^*$ バンドの形状は変形され、フェルミ準位近傍での対応する状態の密度を増大させるかもしれない。

3. 2. 2 フェルミ面

図 9 は、計算されたフェルミ面の $k_z=0$ での断面図である。2 枚の閉じた四角形のフェルミ面と 2 枚の開いた平坦なフェルミ面は、それぞれ先の 2 次元及び 1 次元バンドに対応している。図に見られるように、これらのフェルミ面は、互いによぎっている。 $y=6.9$ の Y12307 においては、角度分解型光電子分光法²³⁾によってバンド計算²⁴⁾によるフェルミ面の計算結果が実験的に検証されている (ただし、酸素欠陥によるフェルミ面への影響は、リジッドバンドモデルにより考慮されている)。そこでは、実験・理論とも

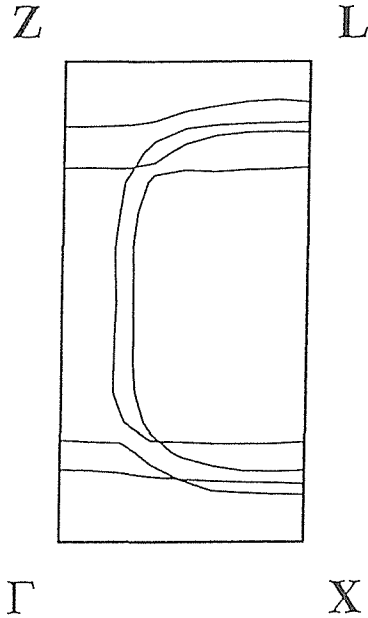


図9 YBa₂Cu₄O₈ のフェルミ面の $k_2=0$ 面における断面図。

に2次元の四角いフェルミ面及びブリュアンゾーンのS点の周囲の小さいフェルミ面が示されている。このS点は、大ざっぱにいうとY124のS-S'軸の midpoint に対応しているが、Y124の場合には1次元及び2次元バンドに起因するフェルミ面のみが見られているだけである。Y124では、高温まで酸素欠陥が殆ど見られないことが報告されており、Y124では、小さいフェルミ面が無いものと強く期待される。さらに半定量的には、Y124の2次元フェルミ面の断面積は、 $y=6.9$ のY123O7の場合と比べてホルの面積分だけ小さくなっているはずである。このような点で、Y124に対する角度分解光電子分光やドハースファンアルフェン効果の実験が強く望まれる。

3. 2. 3 状態密度

図10は状態密度を示しており、Cu-d 及び O-p 成分に対する部分状態密度を図11に示す。状態密度の概形は

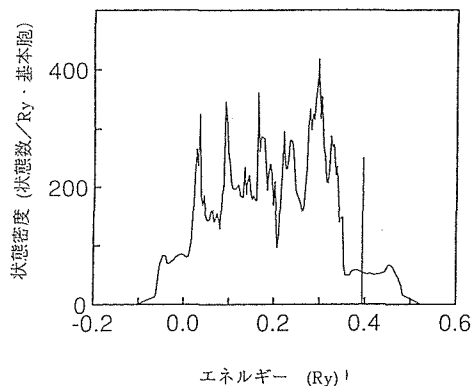


図10 YBa₂Cu₄O₈ の全状態密度 (価電子帯領域)。垂直の実線は、フェルミ準位を示す。

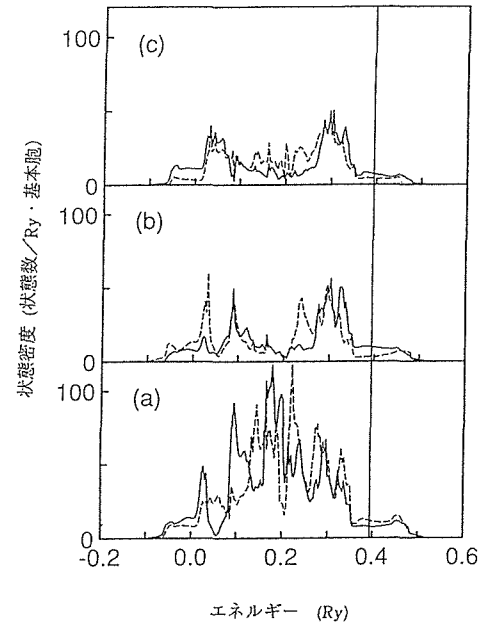


図11 YBa₂Cu₄O₈ の銅及び酸素位置における部分状態密度：(a) Cu1-d (実線) 及び Cu2-d (破線)。(b) O1-p (破線) 及び O4-p (実線)。(c) O2-p (実線) 及び O3-p (破線)。フェルミ準位は、垂直の実線で示されている。

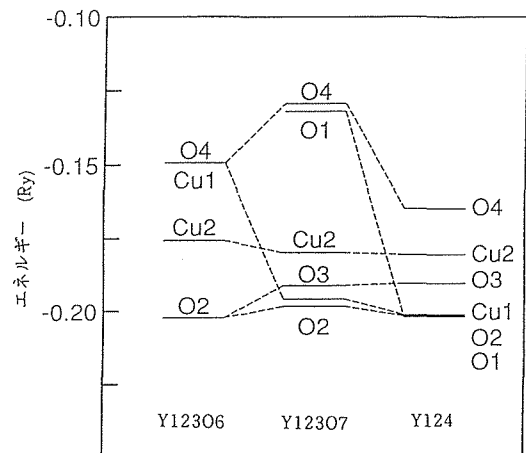


図12 YBa₂Cu₃O_y ($y=6$, Y123O6 及び $y=7$, Y123O7) 及び YBa₂Cu₄O₈ (Y124) のフェルミ準位に対する各部分状態密度の重心位置。

Y123O7の状態密度と非常に類似している。ただし、CuO鎖の数が2倍になっているために $dp\sigma^*$ バンドの領域では、特にフェルミ準位近傍で状態密度のピークはより明瞭になっている。図11に示された部分状態密度で最も興味ある点は、頂点酸素 (O4) の p 状態がフェルミ準位近傍で CuO₂ 面内の酸素の p 状態に比べて大きくなっていることである。フェルミ準位近傍における O4 の p 成分は、主に1次元 $dp\sigma^*$ バンドによるものであることから、先に述べたように O4-p の大きな成分は $dp\sigma^*$ バンドのフェルミ準位近傍での混成の増大による。

3. 3 考察

Y123O7についての先の計算では、Cu-d と O-p のエネルギー準位の系統性から、d-p 間のエネルギー差と高い T_c との間に強い相関が見られた。同様に、それぞれの部分状態密度の価電子バンド領域での重心を取り、結果を図12に示す。Cu1及びCu2, O2, O3のエネルギー準位は、 $y=7$ のY123O7の場合と全く同じであることは自然である。O1とO4のp状態は、1及び0.5eV下にシフトしている。これは、CuO鎖が2本あるためにこれら酸素の位置での静電ポテンシャルが変化したことによる。このエネルギーの低下がおそらくCuO₂鎖上の酸素イオンが安定であるという実験を説明するものと思われる。エネルギー準位の低下のためにY123O7において見られたフェルミ準位直下での高い状態密度がY124では消えており、結果としてY123O7に比べてフェルミ準位でのより小さい状態密度をもたらしている。この傾向は、比熱のゾンマーフェルト係数 γ に見られる傾向と一致している。Y124に対して計算により求められた値 ($\sim 9.5 \text{ mJ/K}^2 \text{ mole}$) と実験値²⁵⁾ ($\sim 12 \text{ mJ/K}^2 \text{ mole}$) から、質量増大因子は0.26となっており、特に大きな値となっていないことは興味深い。

3. 4 小 括

YBa₂Cu₃O_yと同じ理論枠組みに基づいてYBa₂Cu₄O₈の電子構造の計算を行い、両者の化合物の電子構造の類似点・相違点を導いた。エネルギーバンドや状態密度、フェルミ面の形状の一般的特徴は、Y123O7の場合と極めて類似している。しかし、CuO鎖の構造の違いを反映して、CuO鎖近傍の電子構造に違いが認められた。特に酸素のp状態のエネルギーが、CuO鎖上では、Y123O7よりも低下しており、このためにY124における酸素イオンの安定性が説明されるものと思われる。小さいフェルミ面がY123O7では、明瞭に見られていたのに対し、このエネルギー低下のためにY124ではこのようなフェルミ面は見られなかつ

た。

4 Y系超伝導体における輸送現象

4. 1 はじめに

高温超伝導酸化物は、酸化物であることに加えて構成元素の種類が多いことから、当初、良質の試料を得ることが困難であった。しかし、その後の試料の質の向上とともに幾つかの重要な実験結果が報告されるようになってきた。高温超伝導酸化物の輸送現象は、層状構造のため非常に大きな異方性を示すことがその特徴である。常伝導状態における輸送現象のうち、ホール係数の測定は、電気伝導度テンソルの非対角成分についての有益な情報を提供することができ、局所密度近似によって計算されたフェルミ面と直接比較することができる。

ここでは、Y123O7とY124の物質のホール係数を理論的に評価し、実験との比較を行う。計算結果は、その符号及び大きさともに実験結果と良い一致を示している。計算から求められたフェルミ面に基づき、ホール係数に対する圧力効果及びドーピング効果、温度依存性についても議論する。

4. 2 計算方法

本研究では、輸送現象を議論するために単純金属などの輸送現象を説明することのできるBloch-Boltzmann理論を用いる。電場 E と磁場 B のもとでの電流密度 j を次のように展開する。

$$j_a = \sigma_{a\beta} E_\beta + \sigma_{a\beta\gamma} E_\beta B_\gamma + \dots \quad (1)$$

このときBloch-Boltzmann理論では電気伝導度テンソルは、緩和時間 τ 及び電子の群速度 $v(k) = \nabla \varepsilon(k) / \hbar$ 、フェルミエネルギー ε_F を用いて、

$$\sigma_{a\beta} = e^2 \sum_k \tau(k) v_a(k) v_\beta(k) \delta(\varepsilon(k) - \varepsilon_F), \quad (2)$$

表1 計算されたフェルミ準位での状態密度 ($N(\varepsilon_F)$, 単位: 状態数/Ry · cell) 及びフェルミ速度 ($\langle \langle v_x^2 \rangle \rangle^{1/2}$, 単位: 10^5 m/sec), Y123O7と他の高温超伝導酸化物のホール係数 ($R_{a\beta\gamma}^H$, 単位: 10^9 m/C)。

	YBa ₂ Cu ₄ O ₈		YBa ₂ Cu ₃ O ₇ ^{a)}	La _{1.85} Sr _{0.15} CuO ₄ ^{a)}
	常圧	4.5GPa		
$N(\varepsilon_F)$	42.5	43.3	76.0	28.4
$\langle \langle v_x^2 \rangle \rangle^{1/2}$	2.9	2.8	1.8	2.2
$\langle \langle v_y^2 \rangle \rangle^{1/2}$	4.7	4.6	2.8	2.2
$\langle \langle v_z^2 \rangle \rangle^{1/2}$	0.5	0.5	0.7	0.41
R_{xyz}^H	+0.18	+0.18	+0.18	+0.18
R_{yxx}^H	-0.58	-0.52	-0.38	-0.94
R_{zxy}^H	-0.03	+0.22	-1.07	-0.94

a) 文献28。

$$\sigma_{\alpha\beta\gamma} = -e^3 \sum \tau^2 v_\alpha(\mathbf{k}) \{ [\mathbf{v}(\mathbf{k}) \times \nabla_{\mathbf{k}} / \hbar]_\gamma v_\beta(\mathbf{k}) \} / \delta(\epsilon(\mathbf{k}) - \epsilon_F) \quad (3)$$

によって評価される。ここで $\mathbf{k}$ に関する和はバンドに関する和も含んでいるものとする。斜方晶の結晶では、3つの独立なホール係数が存在する：

$$R_{xyz}^H = \frac{E_y}{j_x B_z} = \frac{\sigma_{xyz}}{\sigma_{xx} \sigma_{yy}} \quad (4)$$

R_{yxz}^H 及び R_{xzy}^H は、添字を巡回置換することによって得られる。もし式(2)及び式(3)に現れる緩和時間 τ が、波数ベクトル $\mathbf{k}$ やバンド指数に依存しないとすると、式(4)では、分子分母において緩和時間は消去し合いホール係数は、緩和時間によらず評価されることになる。

フェルミ面を計算するにあたって、ブリュアンゾーンの既約部分内の153点で1電子エネルギー固有値を求め、これに120個の対称化された $\cos$ 関数²⁶⁾を最小2乗法によりフィットした。誤差は最大2mRyである。その結果をもとに電子の群速度 $\mathbf{v}(\mathbf{k})$ などの量の計算を行った。フェルミ面上での積分は線形4面体法²⁷⁾により行う。このとき式(3)には、 $\mathbf{k}$ に関する2階微分を含んでいることから積分の収束性には、注意を要する。十分な精度で結果を得るためには、ブリュアンゾーンを約2000万個の4面体に分割することが必要であった。このとき、Onsagerの関係式、 $\sigma_{\alpha\beta\gamma} = -\sigma_{\beta\alpha\gamma}$ が数%の誤差で満たされている。

4. 3 結 果

表1にY124について得られたフェルミ速度、 $\langle v_F^2 \rangle^{1/2}$ 、及びホール係数をAllenらによる $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (LSCO)とY12307についての計算結果²⁸⁾とともに示す。Allenらは、計算されたフェルミ速度の異方性によってLSCOおよびY12307のコヒーレンス長の異方性を説明することに成功した。ここでのY124についての結果は、Y124がより大きな異方性を持ったフェルミ速度を持つことを意味しており、Y124のコヒーレンス長は、Y12307のそれに比べより大きな異方性を示すことが期待される。このことは、2本のCuO鎖の存在のためにY124のフェルミ面がより低次元的事であることと一致している。

ホール係数の計算結果は、担体の性格を表す符号が、3つの成分全てについてY12307及びLSCOの場合と一致している。これらの符号は、磁場が $c(z)$ 軸に平行な場合担体は正孔的であるのに対し、 c 軸に垂直な場合には電子的に振る舞うことに対応する。

村山ら²⁹⁾及びAffronteら³⁰⁾は、Y124の多結晶試料についてホール係数の測定を行った。常温常圧下で測定されたホール係数の符号及び大きさ ($\sim +0.13 \times 10^{-9} \text{m}^3/\text{C}$) は、ここでの計算結果のうち R_{xyz}^H と良い一致を示している。

4. 4 考 察

4. 4. 1 圧力効果

表1には、4.5GPaの静水圧下でのY124に対するホール

係数の計算結果も示している。 R_{xyz}^H は、全く圧力依存性を示していない。これは、古典的には圧力に対し ab 面内の正孔濃度が変化しないことに相当している。他方 R_{yxz}^H 及び R_{xzy}^H には、圧力効果を見ることができ、 R_{xzy}^H では符号の変化も見られる。村山ら²⁹⁾による2GPaまでの実験では、 $-10\%/ \text{GPa}$ 程度のホール係数の変化が見られている。実験的に測定されたホール係数が R_{xyz}^H に対応するとした場合、加圧によって ab 面内の正孔濃度が増加したことを意味しており、本研究での結果とは一致しない。より明確な比較検討を行うためには、単結晶試料を用いた測定が必要である。4.5GPaの静水圧下でのフェルミ面の理論計算を行うにあたって、ここではX線回折から求められた原子座標を利用した。しかしX線回折では、酸素原子の座標に不正確さが残ることから、中性子回折により決定された原子座標を用いることが望ましい。

4. 4. 2 ドーピング効果

リジッドバンド描像の範囲内で、フェルミ面から導かれる種々の物性に対するドーピング効果を解析することができる。図3は、常圧下でのY124のホール係数をフェルミ準位の関数として示したものである。 R_{xyz}^H 成分はフェルミ準位が増加するにつれて徐々に増加している。このことは担体が正孔的であることと矛盾しない。このようなエネルギー依存性はAllenら²⁸⁾によるY12307についての結果と基本的には同じである。Y124で特に単調なエネルギー依存性を示す点については、Y124結晶がより低次元的事であることによると理解される。これに対し、電子的性格を持った R_{yxz}^H 及び R_{xzy}^H では、Y12307と逆のエネルギー依存性を示している。

4. 4. 3 温度依存性

Y12307とY124の多結晶試料について測定されたホール係数は、 T_c より十分高温では、殆ど温度依存性を示さないが、 T_c に近づくにつれ値が増大していく^{29,30)}。ここでは、この温度依存性についてバンド・波数に依存した緩和時間を導入して議論する。以下の議論では、 ab 面内での伝導に対するホール係数、すなわち R_{xyz}^H を実験と比較すべき量として注目する。

Bloch-Boltzmann理論の枠内では、ホール係数の温度依存性は緩和時間の温度依存性により説明される。フェルミ分布関数の温度によるぼけによって生じるフェルミ面上での平均値の温度変化は、実験が行われている温度領域では十分無視できる程度であると考えられる。前節で用いたバンド・波数によらない緩和時間近似では、ホール係数の温度依存性は得られないことから、この近似を越えなくてはならない。先に示したバンド計算の結果によれば、Y系化合物では、フェルミ面上の状態の殆どの部分は、CuO鎖或いはCuO₂面上の状態の何れかに対応づけることができる。このことから、 τ_{ch} と τ_{pl} 2種類の緩和時間を導入することができる。 τ_{ch} はCuO鎖上に局在した準位に対する緩

和時間であり、 τ_{pl} は CuO_2 面上に局在した準位に対するものである。さらにフェルミ準位におけるバンド構造を次のように近似する。 CuO_2 面上の状態は c 軸のまわりに 4 回対称を持つとする。また、 c 軸方向のバンドの分散は無いものとする。この時、(2)式及び(3)式に示された伝導度テンソルは、次のように書かれる。

$$\begin{aligned}\sigma_{xyz} &= -2e^3\tau_{pl}^2 v_{nkx} w_{xyz}^{pl}, \\ \sigma_{xx} &= 2 \cdot 2e^2\tau_{pl} w_x^{pl}, \\ \sigma_{yy} &= 2 \cdot 2e^2\tau_{pl} w_x^{pl} + 2 \cdot 2e^2\tau_{ch} w_y^{ch},\end{aligned}\quad (5)$$

ここで、 w_{xyz}^{pl} 及び w_x^{pl} 、 w_y^{ch} はフェルミ面上での積分で次のように定義されている。

$$\begin{aligned}w_{xyz}^{pl} &= \sum_{(nk) \in \text{plane}} v_{nkx} [(v_{nk} \times \nabla_k)_z v_{nky}] \delta(\varepsilon_{nk} - \varepsilon_F), \\ w_x^{pl} &= \sum_{(nk) \in \text{plane}} v_{nkx}^2 \delta(\varepsilon_{nk} - \varepsilon_F), \\ w_y^{ch} &= \sum_{(nk) \in \text{plane}} v_{nky}^2 \delta(\varepsilon_{nk} - \varepsilon_F).\end{aligned}\quad (6)$$

この式を直接数値的に評価することは困難であるが、このモデルの範囲内では次の関係式によって求めることができる。

$$\begin{aligned}\sum_{nk} v_{nkx} [(v_{nk} \times \nabla_k)_z v_{nky}] \delta(\varepsilon_{nk} - \varepsilon_F) &\cong w_{xyz}^{pl}, \\ \sum_{nk} v_{nkx}^2 \delta(\varepsilon_{nk} - \varepsilon_F) &\cong w_x^{pl}, \\ \sum_{nk} v_{nky}^2 \delta(\varepsilon_{nk} - \varepsilon_F) &\cong w_x^{pl} + w_y^{ch}.\end{aligned}\quad (7)$$

(7)式の右辺は、精密な数値積分によって求めることができる。この時、ホール係数は次のようになる。

$$R_{xyz}^H = -\frac{e w_{xyz}^{pl}}{4 (w_x^{pl})^2} \left(\frac{\tau_{ch} w_y^{ch}}{\tau_{pl} w_x^{pl}} + 1 \right)^{-1} \quad (8)$$

この表式から、ホール係数の温度依存性は、伝導電子の散乱の微視的な機構が何であれ、 CuO 鎖上での伝導度と CuO_2 面上での伝導度の比によって決まることが分かる。この伝導度の比は、最近得られるようになった双晶の無い Y 系化合物の単結晶試料を用いた実験データから評価することができる。

CuO 鎖と CuO_2 面の抵抗率の比、 $\rho_{pl}/\rho_{ch} = \tau_{ch} w_y^{ch} / \tau_{pl} w_x^{pl}$ は、式(5)によって求めることができる。図13は、電気伝導度の実験結果^{31,32)}から求めたこの抵抗率比の温度依存性を示したものである。類似の結晶構造を持つ Y12307 及び Y124 の 2 つの場合について温度依存性が全く異なることが分かる。Y12307 では、 CuO 鎖上に酸素欠陥を含みやすいということを考えると Y12307 の ρ_{ch} には、酸素欠陥による温度に依存しない散乱項 ρ_i があると考えられる。実

際に、Y12307 において温度に依存しない項を ρ_{ch} に考慮することによって Y124 と同様な温度依存性を得ることができる。図12では、 ρ_i として 1 及び 3、 $5 \mu\Omega\text{m}$ をとり、計算を行った。文献32中のデータによれば、抵抗率を 0K に外挿したときの残留抵抗率は、2 から $5 \mu\Omega\text{m}$ 程度の範囲に見られる。

抵抗率の温度依存性をもとにホール係数を温度の関数として求めたものを図14に掲げる。 ρ_i が小さいときには温度の上昇に対してホール係数は増加するが、 ρ_i が大きい場合には、逆に減少することが分かる。しかしながら得られたホール係数の温度依存性は、実験的に求められたものほど大きくはなっていない。 $\rho_i = 0$ の場合に、150K 以上での温度依存性が実験及び理論ともに類似であることを考えると、低温でのホール係数の増大は、通常のホール効果にさらに何らかの付加的な効果があるとするによって説

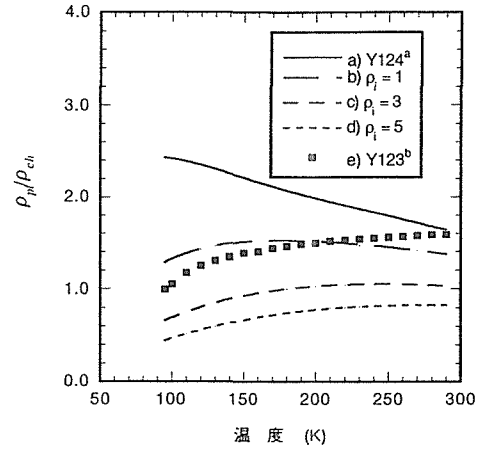


図13 YBa₂Cu₄O₈ ((a)-(d)) 及び YBa₂Cu₃O₇ ((e)) に対する抵抗率比の温度依存性: (a)文献31中のデータによる値。(b)-(d) ρ_{ch} に温度に依存しない項 ((b) 1, (c) 3, (d) $5 \mu\Omega\text{m}$) を加えたときの値。(e)文献32中のデータによる値。

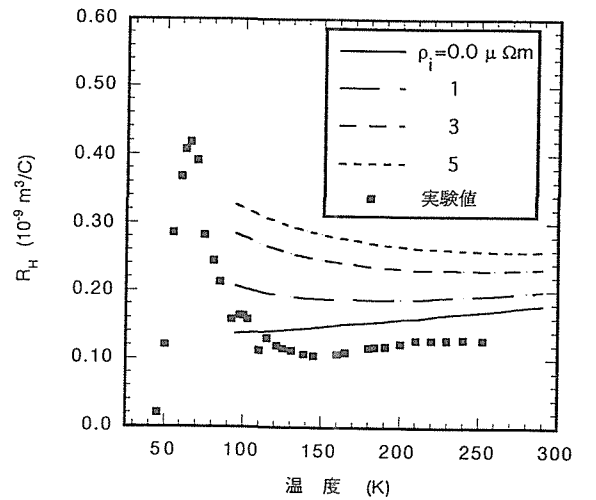


図14 YBa₂Cu₄O₈ のホール係数の計算値と実験値³⁰⁾の比較。

明が可能かもしれない。他方、実験的に知られているホール係数は、多結晶試料によって得られたものである。ホール係数に大きな異方性があることが期待されることから、単結晶試料による実験結果との比較が求められる。

4. 5 小 括

ここでは、Bloch-Boltzmann 理論に基づき、最も基本的な物性量の一つであるホール係数を Y 系化合物に対して理論的に求めた。バンド理論に基づくこのような取り扱いにより導かれたホール係数の値は、実験値をかなりの程度説明しうることが示された。さらに、Y124 のフェルミ速度の異方性から、コヒーレンス長に Y123O7 などよりさらに大きな異方性が期待されることが示された。また、得られた結果を基に、ホール係数の圧力効果、ドーピング効果、温度依存性などについての考察を行った。

5 ま と め

本研究では、高温超伝導物質の電子構造に特に重点を置き、密度汎関数理論によりそのバンド構造を導いた。また、得られたバンド構造をもとに巨視的な物性量として基本的なホール係数を理論計算により求め、実験との比較を行った。

近年、高温超伝導体の電子状態に関し、極めて精密な実験が行われるようになり、理論計算の結果とのより定量的な比較が可能となってきた。それらによると定性的には、本研究で得られた結果は実験を説明していると見られるが、フェルミ準位近傍のバンド分散などにおいて実験との系統的な違いも見られる。このような違いを改善するためには、一電子近似を超え、電子相関などについてより詳しい取り扱いを理論計算の枠組みに取り入れる必要があると考えられる。

本研究では、これらの研究の他、基礎理論関連動向調査ワーキンググループを組織し、超伝導発現機構及び超伝導物質の物性解明のための基礎理論について動向調査を行い、最新の研究結果についての討論等を行った。その内容は、文献33にまとめられている。

参 考 文 献

- 1) J.G. Bednorz and K.A. Müller, Z. Phys. B, 64, (1986) 189.
- 2) M.K. Wu, J.R. Ashburn, C.J. Torng, P.H. Hor, R.L. Meng, L. Gao, Z.J. Huang, Q. Wang and C.W. Chu, Phys. Rev. Lett., 58, (1987) 908.
- 3) C.W. Chu, P.H. Hor, R.L. Meng, L. Gao, Z.J. Huang, Y.Q. Wang, M.K. Wu, J.R. Ashburn and C.Y. Huang, Phys. Rev. Lett. 58, (1987) 405.
- 4) H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi and T. Asano, Jpn. J. Appl. Phys. 27, (1988) L209.
- 5) P.B. Allen, Dynamical Properties of Solids, ed. by G.K. Horton and A.A. Maradudin, (North-Holland, Amsterdam, 1980) Vol. 3, Chap. 2.
- 6) D.A. Papaconstantopoulos, B.M. Klein, E.N. Economou and L.L. Boyer, Phys. Rev. B, 17, (1978) 141.
- 7) B.M. Klein, L.L. Boyer and D.A. Papaconstantopoulos, Phys. Rev. Lett., 42, (1979) 530.
- 8) K. Terakura, A.R. Williams, T. Oguchi and J. Kubler, Phys. Rev. Lett., 52, (1984) 1830.
- 9) K. Terakura, T. Oguchi, A.R. Williams and J. Kubler, Phys. Rev. B, 30, (1984) 4734.
- 10) W.I.F. David, W.T.A. Harrison, J.M.F. Gunn, O. Moze, A.K. Soper, P. Day, J.D. Jorgensen, D.G. Hinks, M.A. Beno, L. Soderholm, D.W. Capone II, I.K. Schuller, C.U. Segre, K. Zhang and J.D. Grace, Nature, 327, (1987) 310.
- 11) S. Katano, S. Funahashi, T. Hatano, A. Matsushita, K. Nakamura, T. Matsumoto and K. Ogawa, Jpn. J. Appl. Phys. 26, (1987) L1046.
- 12) M. Weinert, E. Wimmer and A.J. Freeman, Phys. Rev. B, 26, (1982) 4571; E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert and A.J. Freeman, Phys. Rev. B, 24, (1981) 864; M. Weinert, J. Math. Phys., 22, (1981) 2433.
- 13) O.K. Andersen, Phys. Rev. B, 12, (1975), 3060.
- 14) V.L. Moruzzi, J.F. Janak and A.R. Williams, Calculated Electronic Properties of Metals, (Pergamon Press, New York, 1978).
- 15) K. Soda, T. Mori, T. Takahata, M. Ishikawa and T. Ishii, unpublished.
- 16) P. March, R.M. Fleming, M.L. Mandich, A.M. DeSantolo, J. Kwo, M. Hong and L.J. Martinez-Miranda, Nature 334, (1988) 141; P. Bordet, C. Chaillout, J. Chenavas, J.L. Hodeau, M. Marezio, J. Karpinski and E. Kaldis, Nature 334, (1988) 596; D.E. Morris, J.H. Nickel, J.Y.T. Wei, N.G. Asmar, J.S. Scott, U.M. Scheven, C.T. Hultren and A.G. Markowitz, Phys. Rev. B, 39, (1989) 7347; J. Karpinski, E. Kaldis, S. Rusiecki, E. Jilek, P. Fischer, P. Bordet, C. Chaillout, J. Chenavas, J.L. Hodeau and M. Marezio, J. Less-Common Metals, 150, (1989) 129.
- 17) P. Fischer, J. Karpinski, E. Kaldis, E. Jilek and S. Rusicki, Solid State Commun., 69, (1989) 531.
- 18) J. Karpinski, S. Rusicki, E. Kaldis, B. Bucher and E. Jilek, Physica C, 160, (1989) 531.
- 19) B. Bucher, J. Karpinski, E. Kaldis and P. Wachter, Physica C, 157, (1989) 478.
- 20) Y. Yamada, T. Matsumoto, Y. Kaieda and N. Mori, Jpn. J. Appl. Phys., 29, (1990) L250.
- 21) M. Kurisu, K. Kumagai, Y. Maeno and T. Fujita, Physica C, 152, (1988) 339.
- 22) E.N. van Wijngaarden, J. Karpinski, E. Kaldis, S. Rusicki and E. Jilek, Physica C, 168, (1990) 482.
- 23) J.C. Campuzano, G. Jennings, M. Faiz, L. Beaulaigue, B.W. Veal, J.Z. Liu, A.P. Paulikas, K. Vandervoort, H. Claus, R.S. List, A.J. Arko and R.J. Bartlett, Phys. Rev. Lett., 64, (1990) 2308.
- 24) Massidda, J. Yu, A.J. Freeman and D.D. Koelling, Phys. Lett., 122, (1987) 198; J. Yu, S. Massidda, A.J. Freeman and D.D.

- Koelling, Phys. Lett., 122, (1987) 203.
- 25) A. Junod, T. Graf, D. Sanchez, G. Triscone and J. Muller, Physica B, 165&166, (1990) 1335.
 - 26) D.D. Koelling, and J.H. Wood, J. Comput. Physics, 67, (1986) 253.
 - 27) J. Rath and A.J. Freeman, Phys. Rev. B, 11, (1975) 2109.
 - 28) P.B. Allen, W.E. Pickett and H. Krakauer, Phys. Rev. B, 36, (1987) 3926 ; 37, (1988) 7482.
 - 29) C. Murayama, Y. Iye, T. Enomoto, A. Fukushima, N. Môri, Y. Yamada, T. Matsumoto, Y. Kubo, Y. Shimakawa, and T. Manako, Physica C, 183, (1991) 277 ; C. Murayama, Y. Iye, T. Enomoto, N. Môri, Y. Yamada, T. Matsumoto, *Electronic Properties and Mechanisms of High-Tc Superconductors*, ed. by T. Oguchi, K. Kadowaki and T. Sasaki, (Elsevier Sci. Pub. B V, 1992) p.353.
 - 30) M. Affronte, M. Decroux, J.Y. Genoud, T. Graf and O. Fischer, Physica C, 185-189, (1991) 1289.
 - 31) P. Wachter, B. Bucher, and R. Pittini, Phys. Rev. B, 49, (1994) 13164.
 - 32) G.W. Crabtree, W.K. Kwok, U. Welp, A. Umezawa, K.G. Vandervoort, S. Fleshler, J. Downey, Y. Fang, and J.Z. Liu, *Electronic Properties and Mechanisms of High-Tc Superconductors*, ed. by T. Oguchi, K. Kadowaki and T. Sasaki, (Elsevier Sci. Pub. B V, 1992) p.193
 - 33) 高温超電導材料研究関連動向調査 (昭和63年度, 平成元年度, 平成2年度, 平成3年度, 平成4年度, 平成5年度, 平成6年度), 未踏科学技術協会, 新超電導材料研究会.
- ミオン系における超伝導」, S62.8
- 2) 重い電子系と酸化物超伝導体のバンド構造, 小口多美夫, 日本物理学会, H1.3.
 - 3) $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ と $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ のバンド構造, 小口多美夫, 佐々木泰造, 日本物理学会, H2.10.
 - 4) Y-Ba-Cu 酸化物の密度汎関数法によるバンド構造, 第3回超伝導国際会議, H3.7.
 - 5) $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ のフェルミ面と伝導の性質, 小口多美夫, 佐々木泰造, 高温超伝導体の電子構造とフェルミオロジーに関する日米セミナー, H4.7.
 - 6) $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ のホール係数, 佐々木泰造, 小口多美夫, 大野隆史, 日本物理学会, H6.9.

(誌上)

- 1) Electronic Property of La_2CuO_4 with Two Different Layered Structures, Oguchi, T., Jpn. J. Appl. Phys., 26 (1987), L417.
- 2) Electronic Structure Calculation for High-Tc Oxides, Oguchi, T., Park, K.P., Terakura, K., and Yanase, A., Physica B, 148 (1987), 253.
- 3) Implications of Band-Structure Calculations for High-Tc Related Oxides, Park, K.T., Terakura, K., Oguchi, T., Yanase, A., and Ikeda, M., J. Phys. Soc. Jpn., 57 (1988), 3455.
- 4) Electronic Band Structure of $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$, Oguchi, T., Sasaki, T., Terakura, K., Physica C, 172 (1990), 277.
- 5) Local Density Band Structure of Y-Ba-Cu Oxides, Oguchi, T., Sasaki, T., Terakura, K., Physica C, 185-189 (1991), 1733.
- 6) Calculation of the Hall Coefficient in $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$, Oguchi, T., Sasaki, T., Terakura, K., *Electronic Properties and Mechanisms of High-Tc Superconductors*, ed. T. Oguchi, K. Kadowaki, and T. Sasaki., p.407.
- 7) Fermi Surface and Transport Properties of $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$, Oguchi, T., Sasaki, T., J. Phys. Chem. Solid, 53 (1992), 1525.

研 究 発 表

(口頭)

- 1) Electronic Structure Calculation of High-Tc Oxides, 小口多美夫, 第18回山田コンファレンス「強く関連したフェル

極低温高圧下の磁化測定装置の開発と希土類磁性体に関する研究

基盤研究
基礎物性研究部
名嘉 節, 松本武彦
平成 6 年度

要 約

希土類を含む金属間化合物の中には重い電子系, 磁性半導体, 磁性超伝導体など興味深い物性を示すものが少なくない。特に, 磁性体として低温で複雑な磁気構造や逐次相転移を示すもの, 磁場により磁気構造が転移するもの等多く知られている。今回開発した磁化測定装置は, 主にこのような希土類磁性体を中心に高温超伝導体, 有機物導体などの強相関電子系と呼ばれる物質群をも実験の対象とすることを念頭において開発された。開発された装置は, 極低温 (1.5K), 高圧 (2GPa), 高磁場 (6T) の複合条件下で高精度の磁化測定を行うことができる装置である。

1. はじめに

近年, 強相関電子系とよばれる物質群の研究に高圧を用いる研究が増えてきている。固体に圧力を加え格子定数を減少させると電子状態を次第に変化させて行くことになる。ときには, ある物質では圧力で相転移を引き起こさせることもできる。強相関電子系のような複雑な相図をもつ物質の物性研究では, この2つをうまく組み合わせていくことが大切である。相転移の前後で磁化などの物理量が圧力, 磁場によりどう変化するのかを精度良く測定できなければならない。そのために, 広い測定温度領域, 高い圧力と磁場の発生能力を持ち, 定量的に磁化を測定できる装置を開発した。これまでの希土類磁性体の圧力下の磁性の知見および測定技術 (圧力, 低温発生, 磁化測定) をふまえて, 低温領域と高磁場領域への拡張をめざした。

2. 極低温高圧下の磁化測定装置

2-1. 概 要

今回我々が開発した磁化測定装置の構成は, 極低温クライオスタット, 磁場勾配超伝導マグネットおよび高圧発生クランプセルからなる。概略図を図1に示す。本装置は, 室温から1.5 (K) までの広い温度範囲での磁化を最高感度 10^{-7} emu/g, 分解能 10^{-9} emu/gで測定できる装置である。圧力範囲は常圧から2GPaである。

2-2. 極低温クライオスタット

極低温発生部のクライオスタットは, 中心から試料真空層-熱シールド管-断熱真空層の3重構造である。熱シールド管の下部にある1Kポットと呼ばれる空間にニードルバルブを介して液体ヘリウムを送り込み, ロータリーポンプ

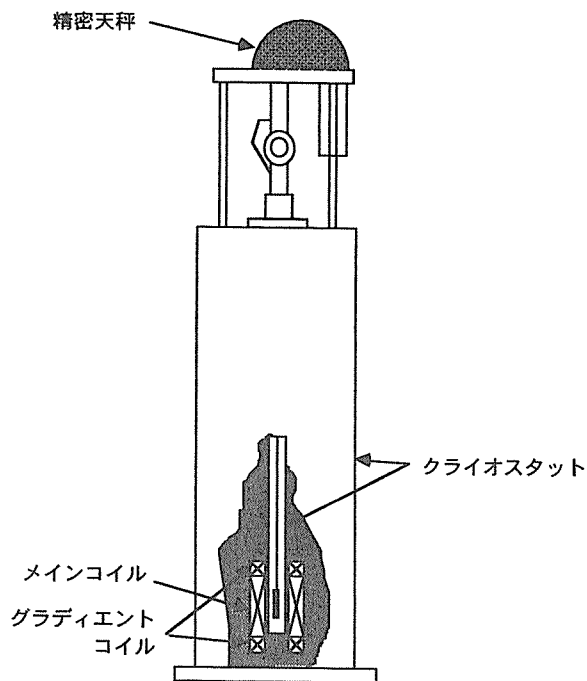


図1 極低温磁化測定装置の概略図

でポンピングすることにより1.5Kに冷却する。実際の高圧下の測定では以下に示すように3つの手順を経てデータが得られる。(1) 試料を圧力セルに挿入し, 加圧した後に磁化 M (試料+セル) の温度変化を測定する。(2) 試料を含まない圧力セルの磁化 M (セル) の温度変化を測定する。(3) 試料のみの磁化 M (試料) を M (試料+セル) から M (セル) を差し引くことにより求める。現在使用している圧力セルの材質はCuBeやWC(タングステンカーバイド)であるが, それらの磁化には温度の逆数に比例する成分が

あり、低温で大きく温度変化する。したがって、低温で精度良く M (試料) を求めるには温度の精密な制御と測定するセルの温度が一様性であることが重要になってくる。実際の測定では温度が一定になってから十分な待ち時間を取っている。

2-3. 磁場勾配超伝導マグネット

Faraday 法を用いた磁化測定では、磁場勾配と磁場が一定の条件下で、試料の磁化を検出する。したがって、通常の磁場発生コイル (メインコイル) の他に勾配発生のためのコイル (グラディエントコイル) が必要である。また、試料および高圧発生セルの領域で、(磁場 $\times$ 磁場勾配) が一定でなければならない。これらの条件を満たすために、コイルの大きさや相対位置の最適な値をシミュレーションによって求め、それをもとに超伝導磁石を作成した。最大中心磁場は6テスラが得られ、それにより磁化測定感度が向上し、磁場によって誘起される相転移についても研究可能となった。

2-4. 高圧発生クランプセル

高圧発生は銅ベリリウム (CuBe) 製のピストンシリンダー型のクランプセルを用いた。試料はテフロンのカプセルに圧力媒体と一緒に挿入し、クランプセル中で加圧される。2-2で述べたように、精度良く磁化を測定するにはセルの磁化とその温度変化を小さくする必要がある。磁化の温度の逆数に比例する成分を小さくするために磁気不純物が取り除かれた CuBe 合金を用いた。

3. 希土類化合物の高圧下の磁化測定

測定例として、CeP の結果を紹介する。CeP は電流担体密度が Ce あたり 0.01 個程度の半金属的な化合物である。磁気的性質や輸送現象は磁場や圧力に敏感であり、特異な現象が多く発見されている。現在、最も注目されていることは

(1) Ce の 4f 電子の状態は結晶場で Γ_7 (基底状態) と Γ_8 (励起状態) に分裂し、そのエネルギー間隔は 170K である。ところが、わずか数テスラの磁場下で励起状態である Γ_8 -状態が部分的に出現し、 Γ_7 -状態とともに超格子構造を形成する¹⁾。

(2) 加圧下でも(1)と同様な Γ_8 と Γ_7 の超格子構造の形成が観測される²⁾。CeP の相図は横軸が磁場 H の場合と圧力 P の場合が非常に似ている³⁾。

われわれは、まず(2)に着目し、磁場下と圧力下では磁気的な状態が定性的に同じなのかどうかを確認するために高圧下の磁化を測定した³⁾。

図2は磁気転移温度以下の磁化の温度変化を、図3は $T = 4K$, $T_{\max}$ の磁化の圧力依存性をしめす。その特徴をまとめると、

(a) 加圧にともない磁化の急激に立ち上がる温度 T_H が増加する。

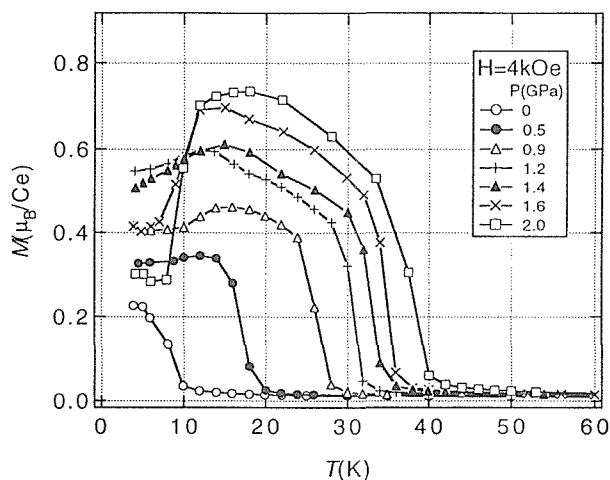


図2 CeP の各圧力における磁化の温度変化

(b) 高圧下で磁化はピークをしめし、その値 $X_{\max}$ は加圧により急激に増加し、 $T_{\max}$ は圧力に鈍感である。

(c) $T = 4K$ では、 $P = 1.3GPa$ を境に圧力低圧側では磁化は増加し、高圧側では減少する。しかし、 $T = T_{\max}$ では磁化は圧力に対して増加している。

(d) $P > 1.3GPa$ では $T = 10K$ あたりで磁化が急激に変化している。

となる。(a), (b)は圧力を磁場に置き換えてもそのまま成り立つ。しかし、(c)と(d)は加圧の場合に特徴的なことであり、 $P > 1.3GPa$, $T < 10K$ では新たな磁気的な状態が出現したと考えられる。またこの異常をしめす圧力は、CeP の中性子非弾性散乱のエネルギー曲線の線幅が異常に大きく

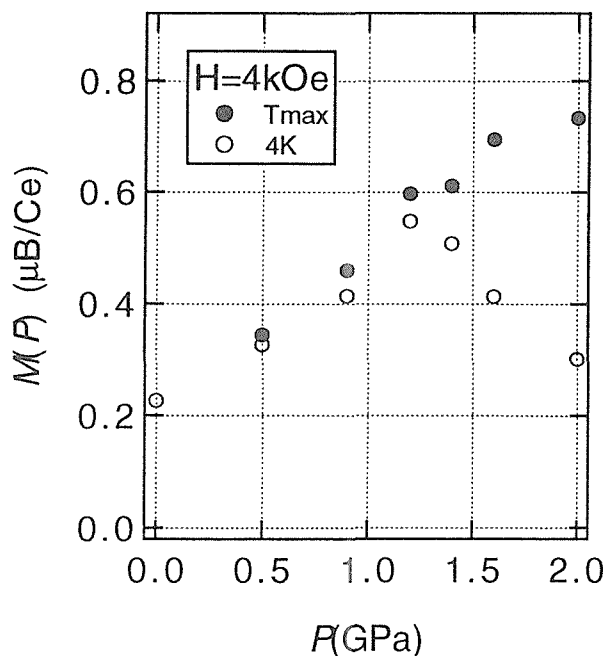


図3 CeP の $T = T_{\max}$, 4K における磁化の圧力依存性

なるようにみえる圧力 P_B に一致している¹⁾。 $P > 1.3 \text{ GPa}$, $T < 10 \text{ K}$ の領域で磁化が急激に減少する原因は、反強磁性への転移や $4f$ 電子の遍歴化によるスピンの消失などが考えられる。

4. お わ り に

磁気天秤を用いた高圧下の磁化測定が有用なのは、圧力誘起の相転移の検出だけではなく、磁化の値や温度変化から電子状態に関する定量的な情報が容易に得られる点である。上記の CeP の例のように、強磁性的な相関があり磁化が大きな場合のみならず、金属酸化物や有機物導体の桁違いに小さな磁化の圧力変化も測定できるのである。最近、ダイヤモンドアンビルセル (DAC) と SQUID を組み合わせて、極低温 (40mK)、高磁場 (14T)、高圧下 (70GPa) で磁化が測定可能な装置が大阪大学のグループによって開発

された。温度、磁場、圧力ともに桁違いな到達値をもった装置であるが、高温での測定や測定感度および実験の簡便性は磁気天秤の場合と比べてかなり劣るよう見受けられる。したがって、今後ともお互いに相補的な測定技術として確立していく必要があろう。

参 考 文 献

- 1) M. Kohgi, T. Osakabe, K. Kakurai, T. Suzuki, Y. Haga and T. Kasuya, Phys. Rev. B 49 (1994) 7068.
- 2) M. Kohgi et al. to be published.
- 3) T. Naka, T. Matsumoto, Y. Okayama, N. Mori, Y. Haga and T. Suzuki, J. Mag. Mag. Mat., 140-144 (1995) 1253.
- 4) H. Yoshizawa, Y. Okayama, Y. Oohara, H. Takahashi, N. Mori, S. Mitsuda, T. Osakabe, M. Kohgi, Y. Haga and T. Suzuki, to be published.

形状記憶合金におけるマルテンサイト変態機構の超微視的研究

基盤研究

機能特性研究部

梶原節夫 菊池武正 大塚秀幸 小川一行*

平成4年度～平成6年度

要 約

高分解能電子顕微鏡を用いて格子像や構造像を撮ることによって、形状記憶合金の構造や変形組織を超微視的に観察した。用いた合金は TiNi 合金と最近低廉な実用形状記憶合金として注目されている Fe-Mn-Si-Cr-Ni 合金で、前者の合金については R 相の構造像を、後者の合金については室温での変形によって生じた変形バンドの格子像を撮って調べた。その結果、次のことが明らかになった。

- 1) TiNi 合金の R 相には (110)_{b.c.c.} 面の 3 倍の周期をもつ modulation がある。このことは、これまでに電子回折像の解析から予測されていたが、構造像の撮影によってその存在がはじめて確認された。また、この modulation の周期にはかなり広い範囲にわたって乱れない。
- 2) Fe-Mn-Si-Cr-Ni 合金では形状変形において、ナノスケールの f.c.c. 相と h.c.p. 相の 2 層混合層状組織が形成されることが、形状回復率を向上させるためにきわめて重要な因子である。

1 緒 言

1963年に TiNi 合金¹⁾が形状記憶合金として世に発表されて以来、約30年の間世界各国で形状記憶効果について基礎から応用まで、極めて精力的に研究が行われてきた。そして最初は貴金属合金（おもに銅基合金）を主とした研究が活発に行われ、また、ここ10年は鉄基合金について形状記憶効果の研究もさかんになってきた。もちろん、Ti-Ni 合金についてもあらゆる角度から研究がなされてきて、現在もなお多くの研究者によって研究されている。このように同一の研究テーマで長期間、多数の研究者が研究してきた例は過去にないと思われる。その発表論文数たるや膨大なものである。それにもかかわらず、最初に発見された形状記憶合金 TiNi よりも優れた合金は見いだされていない。これには、研究上の手法に何か問題はないだろうかと思われる。過去に発表された論文を大局的見地からみると、次のようなことに気づく。すなわち、これらの論文の多くは、形状記憶合金についての機械的性質、結晶学的特質、マクロおよびミクロ組織（通常の電子顕微鏡によって観察できる程度の組織）などに関するもので、高分解能電子顕微鏡を用いたナノレベル、またはサブナノレベルでの研究はほとんど見あたらない。電子顕微鏡の技術がいちじるしく進歩した今日、形状記憶効果を示す材料についてその組織を超微視スケールで明らかにすることは、実

験的にはさほど困難ではなく、形状記憶効果発現の機構を明らかにするために必要不可欠なことであると考えられる。

本研究では、上記のような視点から TiNi 形状記憶合金および Fe-Mn-Si-Cr-Ni 形状記憶合金について高分解能電子顕微鏡を用いて、構造像や格子像を撮ることによってそれらの超微細組織を調べた。前者については、変態ヒステシスが小さい（従って、形状回復のための温度ヒステシスが小さい）ことで最近注目されている B2 (b.c.c.) ⇄ R 相変態²⁻⁴⁾における R 相の構造像を調べた。また、後者については、応力誘起マルテンサイト変態 (f.c.c. → h.c.p.) によって生じる変形組織を主として格子像を撮ることによって明らかにし、加工熱処理によって形状回復率が向上する原因をさぐった。

2 実験方法

2. 1 TiNi 合金

用いた合金は50.6原子% Ni の組成で、試料厚さは0.4mm のものである。1070K で30分熱した後、670K で1時間時効した。この熱処理は、Ti の昇華を防ぐために、試料を Ti 箔にくるんだ後真空封じして行った。この熱処理により、Ti₃Ni₄ の微細な析出物を含む R 相が得られた。

2. 2 Fe-Mn-Si-Cr-Ni 合金

用いた合金は、Fe-14Mn-6Si-9Cr-5Ni（重量%）であり、その組成の化学分析の結果を表1に示す。この合金は、約10年ほど前にみつけられたすぐれた形状記憶効果を示す Fe-Mn-Si 合金⁵⁻¹⁴⁾をもとに、耐蝕性をもたすために、Cr

* 物性解析研究部

表1 Fe-Si-Mn-Cr-Ni 合金の化学組成

Mn	Si	Cr	Ni	C	P	S	Fe
14.09	6.17	8.97	5.29	0.004	0.003	0.0004	bal.

と Ni を添加したものである¹⁵⁻¹⁷⁾。しかしながら、この多元系合金は溶体化処理したまゝの状態では50%程度の形状回復率しか示さない。このため、形状回復率を上げる目的で次のような加工熱処理を施した。すなわち、1320K 30分の溶体化処理の後、室温で10%圧延し、これを970K で10分間熱した。これにより形状回復率が80%に上昇する。このように加工熱処理した試料(加工熱処理材)の変態点(Ms)は、250K であった。溶体化しただけの試料(溶体化材)の Ms は300K である。これらの加工熱処理材および溶体化処理材を室温で4%引張りした後、電子顕微鏡用の試料を作成した。引張試験片の厚さは、両試料共に0.4mm のものであった。

3 実験結果

3.1 TiNi 合金

R 相の正確な結晶構造の決定はまだなされていないが、母相 b.c.c. (B2) を $\langle 111 \rangle$ 方向に少し引張した結晶構造であるとされている。ごく最近になって P3 空間群に属する結晶構造であるとの報告¹⁸⁾があるが、いずれにしても母相 (B2) の 110 基本逆格子ベクトルの $1/3$ に相当するところに回折斑点が生ずるのが特徴である。図1は、 $[111]_{\text{b.c.c.}}$ zone axis をもつ単結晶回折像で矢印で示した回折斑点が上述のR相によって生ずる斑点で、他の主回折斑点のまわりの弱い強度をもつ回折斑点は析出物 Ti_3Ni_4 によるものである。図2および3は図1の回折像に対応する構造像である。これらの図で $[111]_{\text{b.c.c.}}$ 原子列が入射電子線に平行であり、個々の原子列がはっきりと分解されてみえている。矢印で示した箇所に $(1\bar{1}0)$ 格子面の3倍の周期に相当す

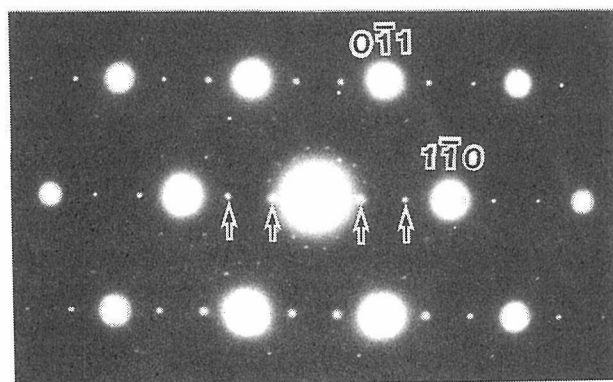


図1 Ti50.6at% Ni 合金の R 相の電子回折像。矢印で示した回折斑点が $(1\bar{1}0)$ 面の3倍周期に対応する R 相特有の回折斑点。

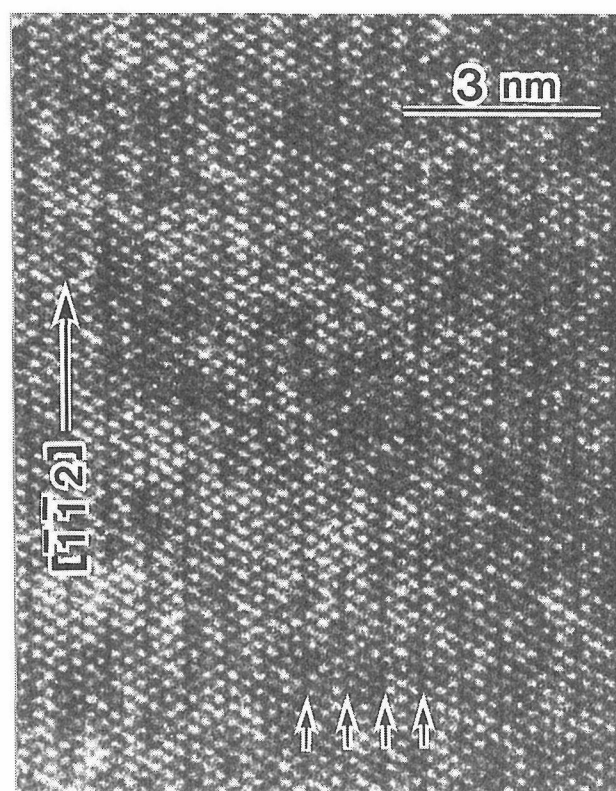


図2 R 相の構造像。 $[111]_{\text{b.c.c.}}$ 入射。矢印で示した黒いコントラストの縞模様が、 $(1\bar{1}0)$ 面間隔の3倍の周期の modulation に対応する。

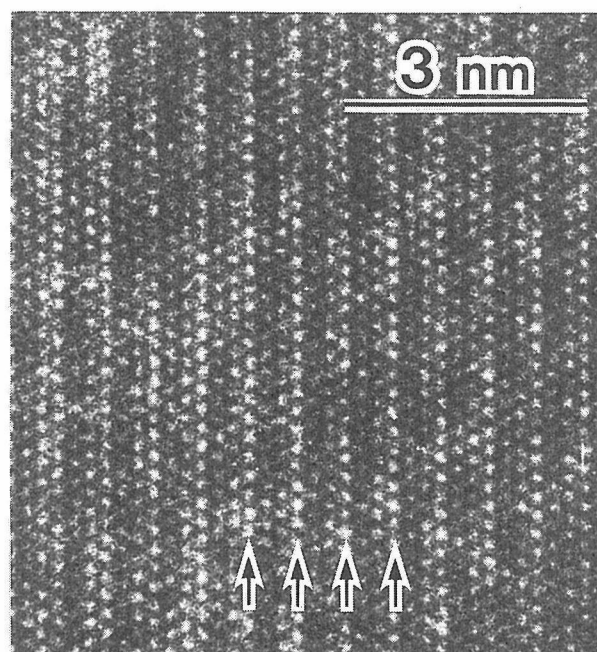


図3 R 相の構造像。 $(1\bar{1}0)$ 面隔の3倍の周期の modulation が明るいコントラストの原子列として見えている。

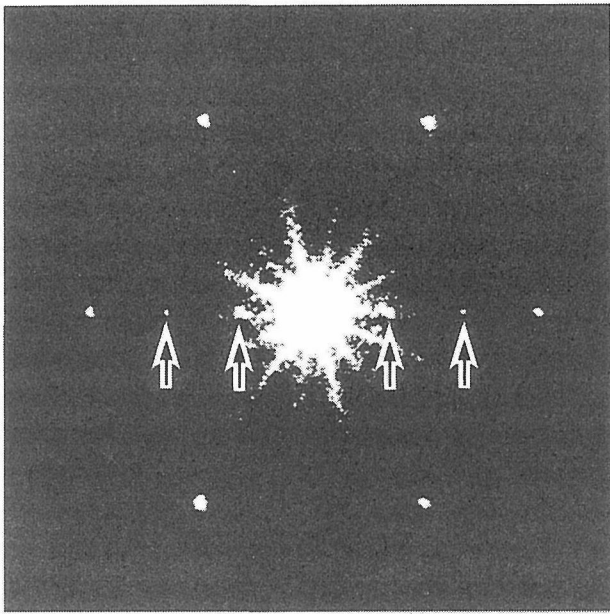


図4 図2の写真のレーザービームによる回折像。矢印で示した点が $(1\bar{1}0)$ 面隔の3倍周期に対応する。

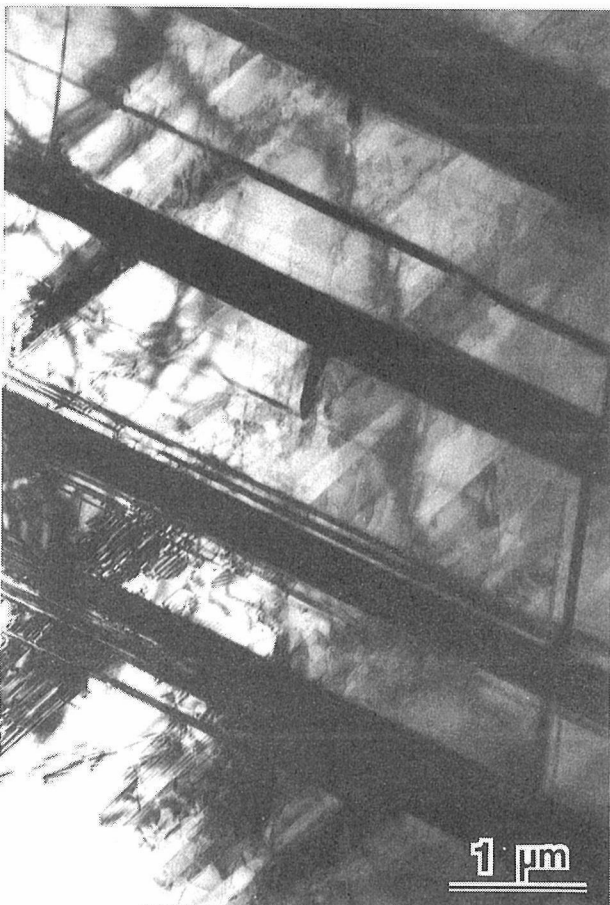


図5 Fe-14Mn-6Si-9Cr-5Ni 合金 (重量%) における変形組織の比較的低倍率の電顕写真。(A 試料)

る対応する縞模様がみられる。この modulation が R 相の形成によるもので、図2では黒い縞であるが図3では原子列の位置で明るくうきでてみえる。この違いの原因としては、電顕写真をとるときの defocus、試料の厚さの変化、試料のわずかな曲がりなどが考えられるが、いずれであるかは判別できなかった。図2、3にみられるような構造像の観察から分かることは、R 相形成による縞模様はかなり広い範囲にわたって乱れないことである。(少なくとも図2の3倍の広さの領域では乱れが観察されなかった。) このことは、銅基合金に現れる9R 構造¹⁹⁾の(ABC/BCA/CABの積層構造)周期の乱れ(基底面における積層欠陥に対応)が、きわめて高い頻度である²⁰⁻²²⁾のと対照的である。

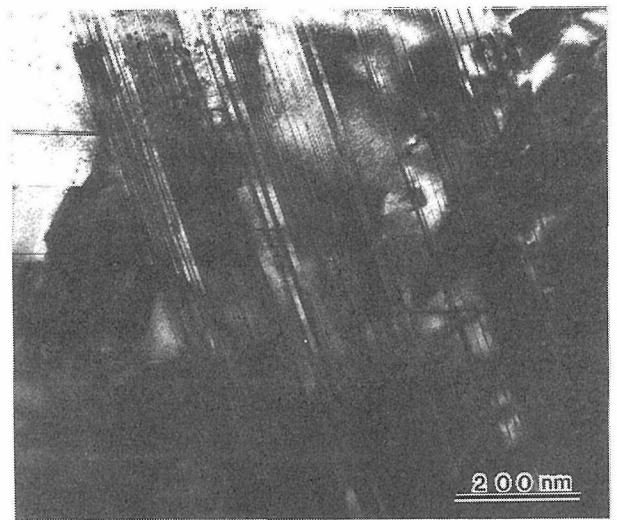


図6 変形バンドが微細な層状構造より成っていることを示す高倍率の電顕写真。(A 試料)

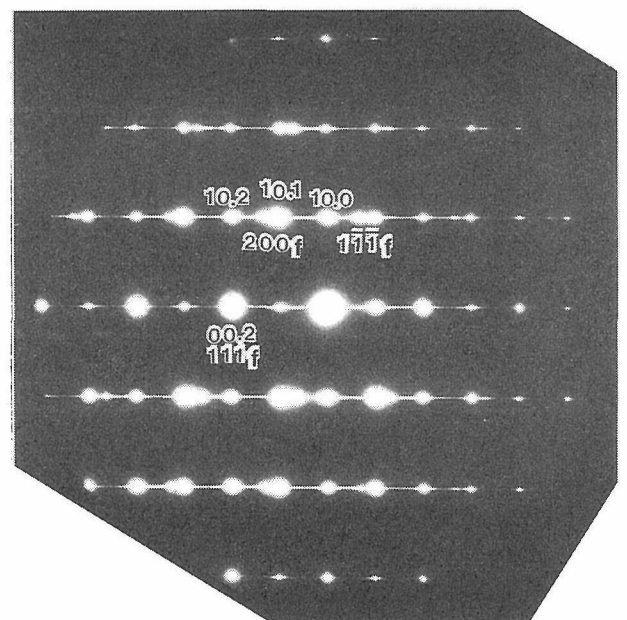


図7 図5に示したような領域からの電子回折像

図4は図2の構造像の写真のレーザービームによる回折像である。この回折像の得られた実空間の領域は約20nm ϕ であるが、そのような比較的広い領域からの回折像にもかかわらず、 $1/3\langle 110 \rangle_{\text{b.c.c.}}$ 回折斑点 (図4で矢印で示したもの) は sharp なままである。このことは、そのような広範囲の領域においても、R相の基本周期 ($(110)_{\text{b.c.c.}}$ 面隔の3倍の周期) には乱れがないことを意味している。

3. 2 Fe-Mn-Si-Cr-Ni 合金

図5は室温で4%引張した試料の比較的低倍率の電顕写真である。この試料は、2. 2で述べた加工熱処理を受け

た試料である。今後、本報告ではこのような試料をA試料と呼び、加工熱処理を受けない、溶体化処理のみを施した試料をB試料ということにする。A, B試料共に室温で4%引張変形した後に電顕観察を行った。図中の黒いバンドがマルテンサイト (h.c.p., ϵ) で母相 (f.c.c., γ) の $(111)_{\text{f}}$ 面にそって生成している。図6はかなり高倍率の電顕写真で、A試料のものである。この図は、図5にみられる黒いバンド状のマルテンサイト晶板が、実は、約200nmの厚さの薄板結晶の集団から成っていることを示す。図7は、図5, 6に示したような領域からの電子回折

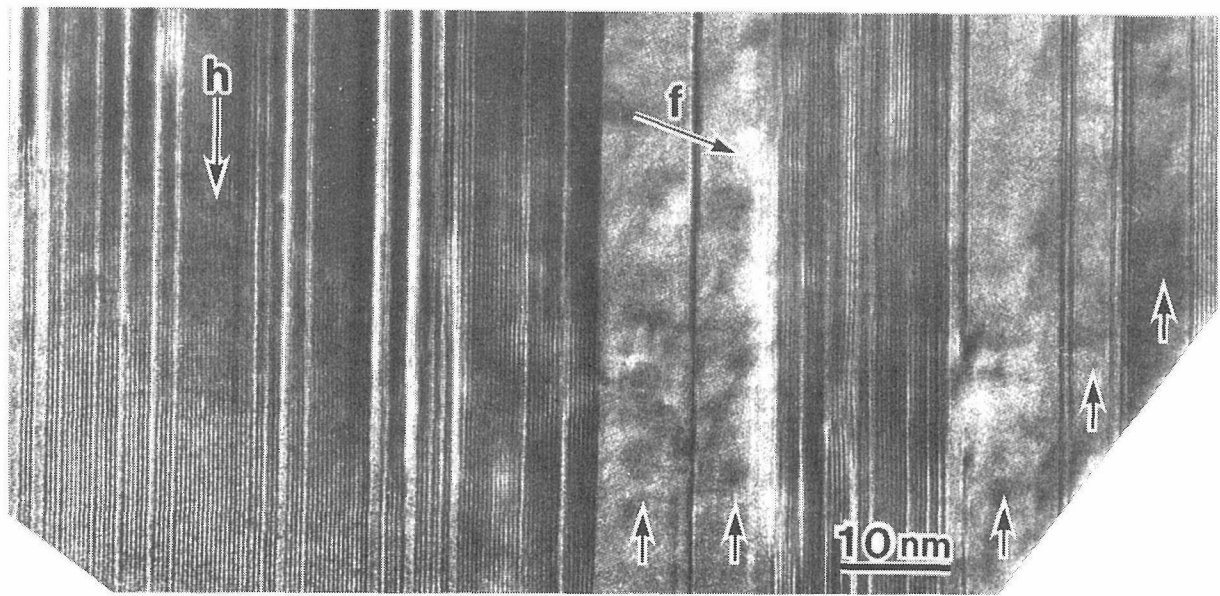


図8 変形バンドの $(00.1)_{\text{h}}$ 格子像。上向きの矢印で示した領域が f.c.c. 相。(A 試料)

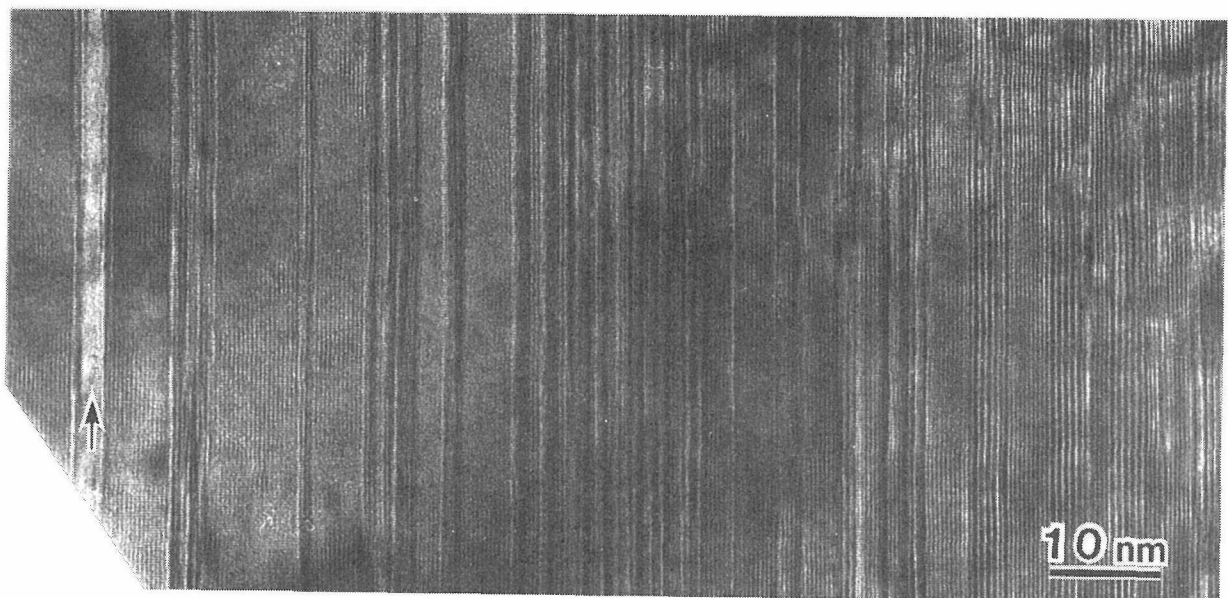


図9 変形バンドの $(00.1)_{\text{h}}$ 格子像。(B 試料)

像で、これにより方位関係は $(111)_f // (00.2)_h$, $[011]_f // [01.0]_h$ であり晶へき面 $(111)_f$ が入射電子線に平行であることが分かる。(今後、本報告では添え字の f は f.c.c. を, h は h.c.p. を表すものとする。)

本研究では、すべてこのような結晶方位をもったマルテンサイト晶のみを扱った。何故なら、マルテンサイトの晶へき面が、入射電子線に対して傾いていたならば、その幅の大きさなどを知ることができないからである。図8-11は、図7のすべての回折斑点を対物絞りの中に入れて撮影した格子像や構造像である。図8, 10はA試料のもので、

図9, 11はB試料のものである。図8, 9はやや低倍率な写真であるが、矢印 h 方向にそって $(00.1)_h$ 面に対応する格子像(間隔: 0.42nm)がみられる。このような格子像が観察されている領域が h.c.p. 相(マルテンサイト)であり、他の部分が f.c.c. 相(オーステナイト)である。

(図では上向きの矢印で示した部分である。)さらに詳細に観察すれば、オーステナイトの領域に上向きの矢印の方向に平行に $(111)_f$ 面の格子像、矢印 f の方向に $(1\bar{1}\bar{1})_f$ 面の格子像がみられる。それらの間隔は、いずれも 0.21nm である。もっと高倍率な写真図10では、 (111) 面の格子像

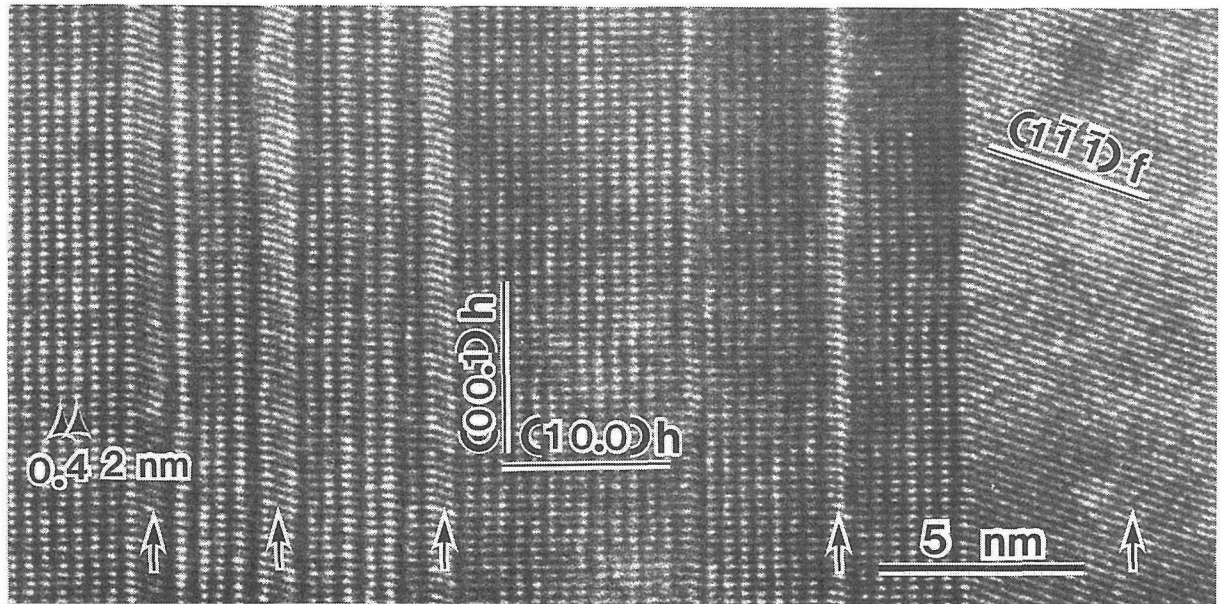


図10 変形バンドの $(00.1)_h$ 格子像と $(111)_f$ 格子像。上向きの矢印で示した領域が f.c.c. 相。(A 試料)

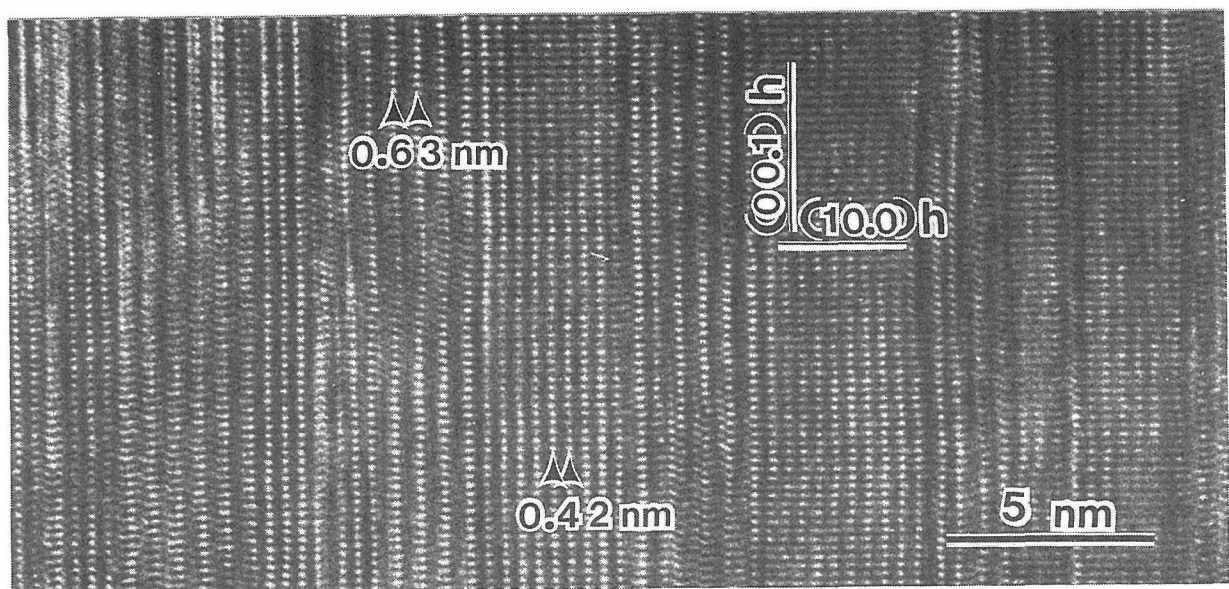


図11 変形バンドの $(00.1)_h$ 格子像。一部に稠密面の $(111)_f$ 面間隔の3倍周期のもの(9R構造と同じ)が現れている。(B 試料)

が明瞭に観察される。図11も同じく高倍率の写真であるが、ここではそのようなものはみられない。

さて、A 試料と B 試料との相違は明瞭で、A 試料では変形バンドにおいて h.c.p. 相に 0.5~10nm 幅の f.c.c. 相が交じっているが、B 試料ではほとんどそのような混相状態はみられないことである。

このような変形バンド内の h.c.p. 相と f.c.c. 相との混相状態をもっと定量的に知るために、100~200nm の幅の変形バンドの全域について、図 8-11 に示されたような格子像を撮り、両相の分布を調べた。A と B の試料について、それぞれ10ヶ以上の変形バンドを調べ、その内の代表的な3例をそれぞれ図12 (A 試料) と図13 (B 試料) に示す。この図において水平線の長さは、各相の幅の大きさを示す(右下のスケールを参照)。また、h.c.p. 相における積層欠陥は“s.f.”として各図の上に点として示した。これが連続した線となっている場合は、積層欠陥が連続して起こっていることを意味する。図12と13を比較すると A 試料と B 試料の相違は明らかである。即ち、A 試料においては、変形バンド内で1~10nm の幅をもつ h.c.p. 相と f.c.c. 相

の板状結晶の混相状態が実現している。これに対して、B 試料においては、そのような混相状態はほとんど存在しない。

図 8-11 には A, B 試料共に $(00.1)_h$ 格子像にコントラストの違ったやや幅広の縞がみられるが、これは h.c.p. 相中の基底面上での積層欠陥である。図 7 で (00.2) 面に垂直に著しいストリークがみられるのは、これらの積層欠陥が多数存在しているためである。また、図 7 の h.c.p. 回折斑点を詳細に調べてみると、それらは、近くの f.c.c. 回折斑点に近づくように shift していることが分かる。そのような shift の量から、積層欠陥の種類や頻度を表す積層不整パラメータ²³⁾ α , α' を求めると $\alpha=0.1\sim0.3$ の程度となり ($\alpha'=0$)、A, B 試料共ほぼ同じであった。ここで、積層欠陥パラメータ α , α' の定義²³⁾により、 $\alpha=\alpha'=0$ は積層欠陥を含まない h.c.p. 結晶を表し、 $\alpha=1$ は正順の f.c.c. 晶 (ABC 積層順序) を意味し、 $\alpha'=1$ は逆順の f.c.c. 晶 (CBA 積層順序) を表す。h.c.p. 回折斑点の shift の方向から $\alpha=1$ が母相の f.c.c. 晶に対応し、 $\alpha'=1$ はこの母相の結晶と双晶の関係にある f.c.c. 晶である。実

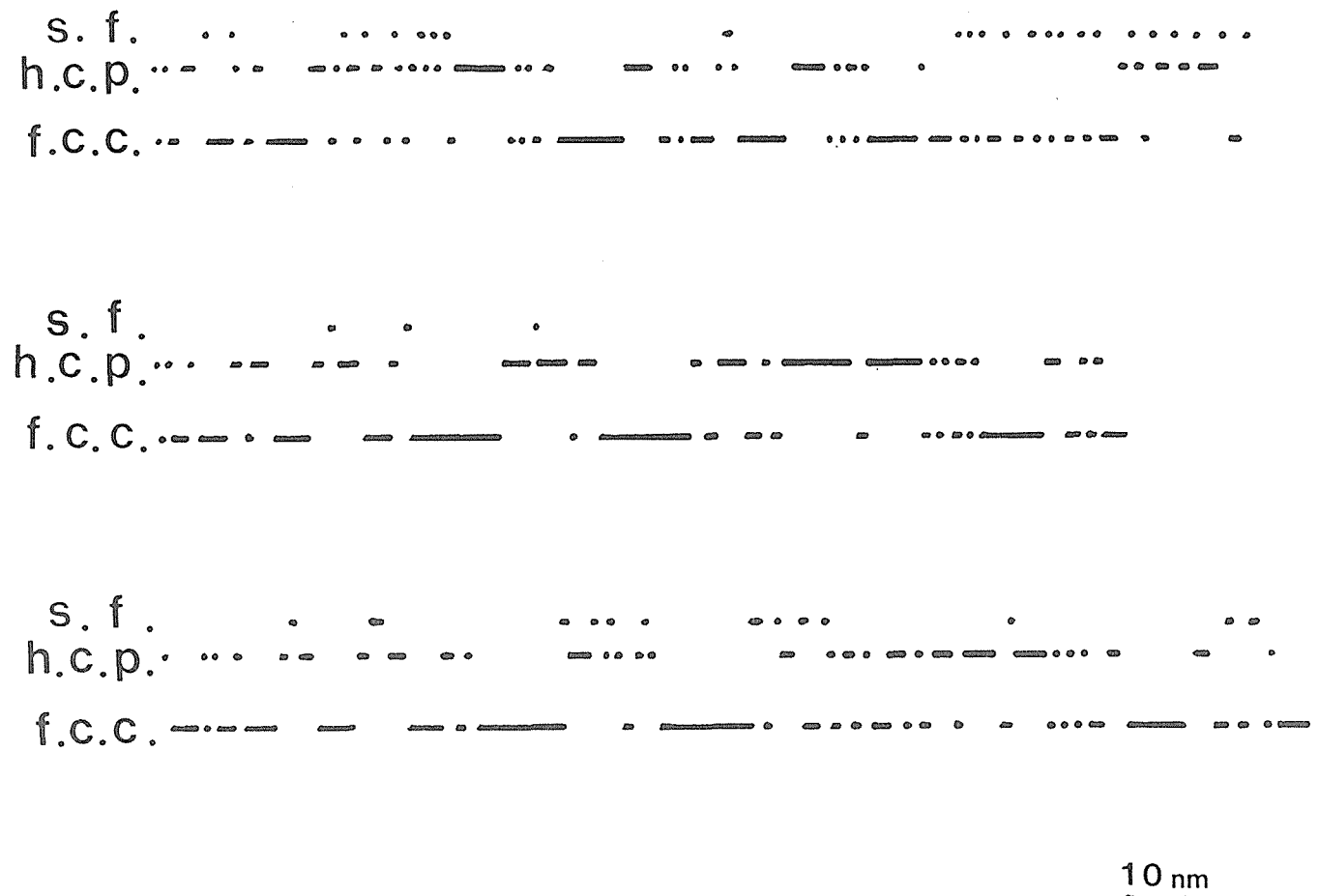


図12 変形バンド内の h.c.p. 相と f.c.c. 相との分布を示す。h.c.p. 相中の積層欠陥 (s.f.) も示してある。(A 試料)

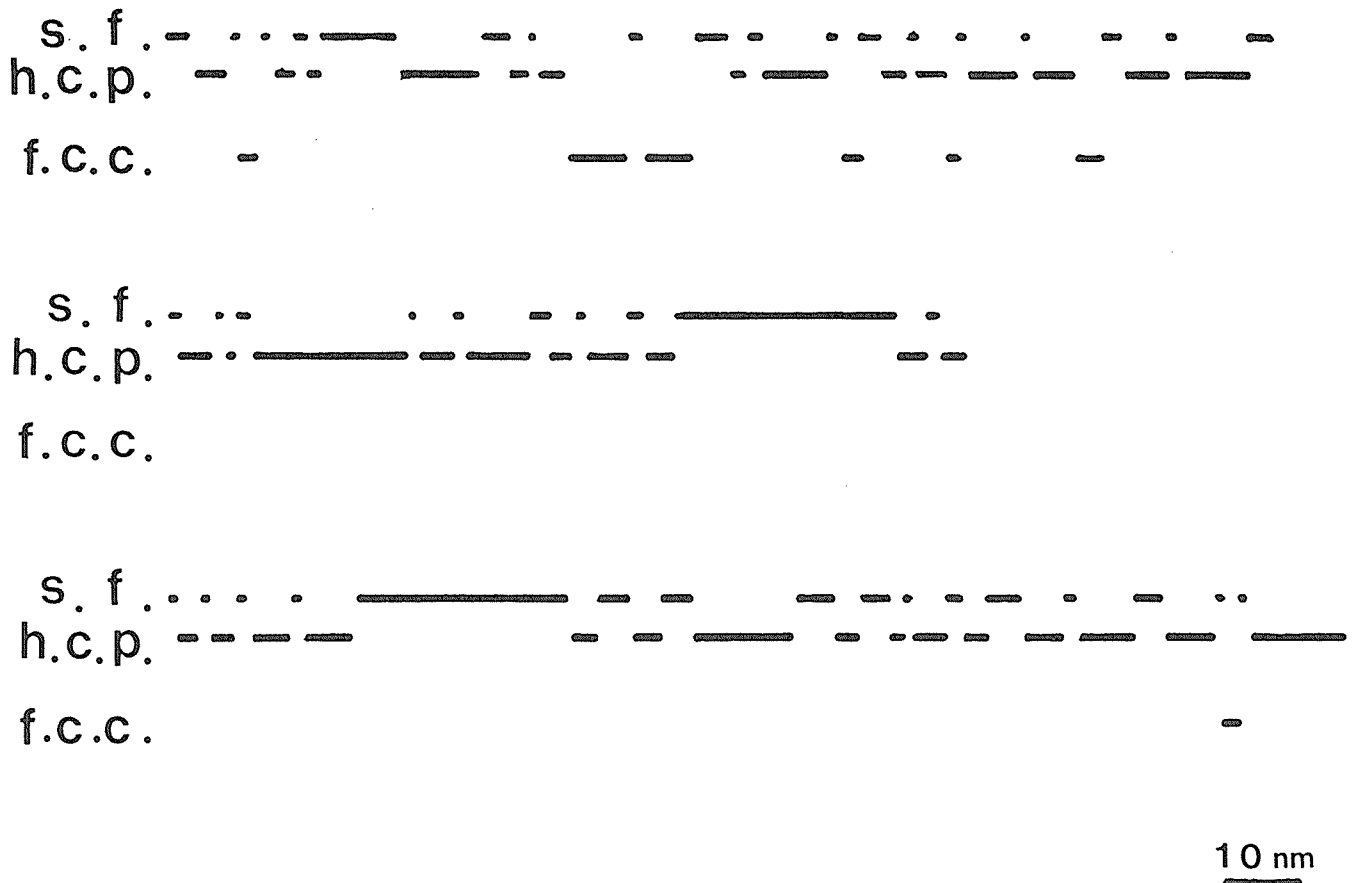


図13 変形バンド内の h.c.p. 相と f.c.c. 相との分布を示す。h.c.p. 相中の積層欠陥 (s.f.) も示してある。(B 試料)

測された積層欠陥パラメータの値から積層欠陥どうしの間隔は2~4nm となり、高分解能電顕による格子像観察の結果から得られた値3~8nm とほぼ一致する。

B 試料のマルテンサイト中には図11で示したように時々0.63nm 間隔の格子像が観察される。このような部分は9R 構造に近い積層順序をもった積層欠陥であるといえる。

4 考 察

ここでは主に Fe-14Mn-6Si-9Cr-5Ni 合金について考察する。前節で述べたように、形状回復率のよい A 試料ではその変形バンドは1~10nm の幅をもった f.c.c. 相と h.c.p. 相との2層混合層状構造から成っているが、B 試料ではそのような層状構造はほとんど観察されない。高分解能電顕を用いてはじめて分かったこの相違点が、形状回復率のよしあしを決めていると考えられる。すなわち、A 試料の方が、形状回復させるために昇温したとき次のような理由で逆変態 ($\epsilon \rightarrow \gamma$) が起こりやすいと推論される。1) f.c.c. 相が h.c.p. 相と混合層状組織となっているため、加

熱のさい f.c.c. 相の核生成の必要はなく、ただ板状な f.c.c. 相の幅が広がればよい。2) 1~10nm 厚さの板状 ϵ 相の先端は $\gamma \rightarrow \epsilon$ 変態に関係した Shockley 部分転位がまわりからの強い back stress を受けているので、逆方向に動きやすい。

このようなナノスケールな2相混合層状組織を作り出すためには、変形前に多数の積層欠陥が γ 相中にできるだけ均一に存在することが必要である。本研究で用いた加工熱処理やいわゆるトレーニングといわれる方法も、結局は均一で高密度の積層欠陥を γ 相中に導入するのに役立っていると考えられる。

マルテンサイト (h.c.p. 相) 中の積層欠陥は、上節で述べたように母相 ($\alpha=1$) に近づくように起こっている。f.c.c. から h.c.p. への変態は、よく知られているように f.c.c. 晶に (111)_f 面上で2層毎に積層欠陥を導入すれば変態が完了する。しかし、何らかの原因で、2層毎に積層欠陥が入らず、3, 4, 5層とかの間隔(2層以上の間隔)で入れば、 α 型の積層欠陥が h.c.p. 相中に生ずることに

なる。本研究のような, h.c.p. 相中における積層不整についての定量的な知見は, f.c.c. $\rightarrow$ h.c.p. 変態の機構を考える上に重要であろう。

5 ま と め

高分解能電子顕微鏡を用いて, 従来より最もよく研究されている TiNi 合金と最近安価な鉄基形状記憶合金としてその実用化が注目されている Fe-Mn-Si-Cr-Ni 合金について, その微細組織をサブナノスケールで調べたような結果を得た。

1) TiNi 合金におけるR相の結晶構造の特徴の一つである (110)_{b.c.c.} 面間隔の3倍周期の modulation について, $\langle 111 \rangle_{b.c.c.}$ 原子列の構造像を撮ることによって調べた。その結果この modulation の存在が実空間において確認された。またこの modulation はかなり広範囲 (20nm 以上) にわたって乱れがなく規則正しく起こっていることが分かった。

2) Fe-14Mn-6Si-9Cr-5Ni 合金 (重量%) について, その形状回復率向上の要因を調べるために, 加工熱処理材と溶体材をそれぞれ室温で4%引張したときの変形組織をその格子像や構造像を撮ることによって調べた。その結果, 良好な形状回復率を得るためには, f.c.c. 相と h.c.p. 相のナノスケールの2相混合層状組織が存在することが必要であることが明らかになった。このような層状組織が形成されるためには, 室温での形状変形 (f.c.c. $\rightarrow$ h.c.p. 応力誘起変態) に先だってオーステナイト (f.c.c. 相) 中に出来るだけ多くの積層欠陥を均一に導入しておかなければならないと考えられる。

参 考 文 献

- 1) W. J. Buehler, J. W. Gilfrich and R. C. Wiley: J. Appl. Phys., **34** (1963), 1475.
- 2) S. Miyazaki, S. Kimura and K. Otsuka: Phil. Mag., **A57** (1988), 467.
- 3) C. M. Hwang, M. Meichle, M. B. Salamon and C. M. Wayman: Phil. mag., **A47** (1983), 9, 31.
- 4) S. Miyazaki and K. Otsuka: Met. Trans., **17A** (1986), 53.
- 5) A. Sato, E. Chishima, K. Soma and T. Mori: Acta Metall., **30** (1982), 1177.
- 6) A. Sato, E. Chishima, Y. Yamaji and T. Mori: Acta Metall., **32** (1984), 539.
- 7) A. Sato, Y. Yamaji and T. Mori: Acta Metall., **34** (1986), 287.
- 8) M. Murakami, H. Otsuka, H. G. Suzuki and S. Matsuda: Proc. Int. Conf. Martensitic Transformation, Nara, Japan, 1986, Japan Inst. Metals, (1987), p. 985.
- 9) A. Sato and T. Mori: Mater. Sci. Eng., **A146** (1991), 197.
- 10) Y. Hoshino, S. Nakamura, N. Ishikawa, Y. Yamaji, S. Matsumoto, Y. Tanaka, and A. Sato: Mater. Trans., JIM, **33** (1992), 253.
- 11) K. Tsuzaki, M. Ikegami, Y. Tomota, Y. Kurosawa, W. Nakagawara, and T. Maki: Mater. Trans., JIM, **33** (1992), 263.
- 12) K. Tsuzaki, Y. Natsume, Y. Kurokawa, and T. Maki: Scripta Metall., **26** (1992), 471.
- 13) Y. Tomota, W. Nakagawara, K. Tsuzaki, and T. Maki: Scripta Metall., **26** (1992), 1571.
- 14) H. Otsuka, M. Murakami and S. Matsuda: Proc. MRS Int. Meeting on Advanced Materials, Tokyo, 1988, Materials Research Society, vol. **9** (1989), p. 451.
- 15) H. Otsuka, H. Yamada, H. Tanahashi, and T. Maruyama: Proc. Int. Conf. Martensitic Transformation, Sydney, 1989 Materials Science Forum, vol. **56-58** (1990), Pt. II, p. 655.
- 16) H. Otsuka, H. Yamada, T. Maruyama, H. Tanahashi, S. Matsuda, and M. Murakami: ISIJ International, **30** (1990), 674.
- 17) Y. Moriya, H. Kimura, S. Ishizaki, S. Hashizume, S. Suzuki, H. Suzuki, and T. Sampei: J. Physique IV, (1991), C4-433.
- 18) T. Hara, T. Ohba, S. Nenno and K. Ohtsuka: Trans. Mat. Res. Soc. Jpn., **18B** (1994), 1067.
- 19) Z. Nishiyama and S. Kajiwar, Japan. J. Appl. Phys., **2** (1963), 478.
- 20) Z. Nishiyama, J. Kakinoki and S. Kajiwar, J. Phys. Soc. Japan **20** (1965), 1192.
- 21) R. S. Toth and H. Sato, Acta met., **15** (1967), 1397.
- 22) M. Fukamachi and S. Kajiwar, Japan. J. Appl. Phys. **19** (1980), L479.
- 23) S. Kajiwar, Japan. J. Appl. Phys. **9** (1970), 385.

研 究 発 表

(口 頭)

- 1) Cyclic $\gamma \leftrightarrow \epsilon$ Transformation Behavior and Its Effect on the Shape Memory Characteristics in Fe-Mn-Si-Cr-Ni Alloy, H. Ohtsuka, S. Kajiwar and T. Ishihara, ICOMAT' 92, Monterey, California, USA.
- 2) NiTi 合金の R 相の構造像と電子線照射による構造変化, 小川一行, 梶原節夫, 日本金属学会, 1992.10.
- 3) 無時効 Fe-Ni-Co-Ti 形状記憶合金における相境界挙動と格子欠陥, 菊池武丕児, 梶原節夫, 日本金属学会, 1992.19.
- 4) Fe-Mn-Si-Cr-Ni 形状記憶合金における逆変態挙動, 梶原節夫, 菊池武丕児, 日本金属学会, 1992.10.
- 5) Fe-Mn-Si-Cr-Ni 形状記憶合金におけるマルテンサイト相中の積層不整の電子回折による解析, 梶原節夫, 小川一行, 日本金属学会, 1993.3.
- 6) Fe-Mn-Si-Cr-Ni 形状記憶合金の変形組織の高分解能電顕による観察, 小川一行, 梶原節夫, 日本金属学会, 1993.3.
- 7) Fe-Ni-Co-Ti 形状記憶合金の γ/α' 相境界の熱サイクルによる移動, 菊池武丕児, 梶原節夫, 日本金属学会, 1993.3.
- 8) Fe-Pt 合金におけるマルテンサイトの核生成場所の密度に関する定量的研究, 大塚秀幸, G. B. Olson, 日本金属学会, 1993.3.
- 9) Quantitative Study on the Density of Nucleation Sites of Martensite in an Fe-Pt Alloy, H. Ohtsuka and G. B. Olson, IUMRS-ICAM-93, 東京, 池袋.
- 10) Fe-Mn-Si-Cr-Ni 合金における変態挙動及び形状記憶特性

- に及ぼす繰り返し変態の影響, 大塚秀幸, 梶原節夫, 日本金属学会, 1993.10.
- 11) Fe-Mn-Si-Cr-Ni 形状記憶合金における $\gamma \leftrightarrow \epsilon$ 変態過程の微分干渉光学顕微鏡による連続観察, 菊池武丕児, 梶原節夫, 日本金属学会, 1993.10.
 - 12) Fe-Mn-Si-Cr-Ni 形状記憶合金の変形組織の高分解能像による研究, 小川一行, 梶原節夫, 日本金属学会, 1994.3.
 - 13) Fe-Mn-Si-Cr-Ni 形状記憶合金における ϵ マルテンサイトの引っ張りによる形成過程のミクロ的観察, 菊池武丕児, 梶原節夫, 日本金属学会, 1994.3.
 - 14) Fe-Mn-Si-Cr-Ni 形状記憶合金において冷却により生成する ϵ マルテンサイトの微細構造, 大塚秀幸, 梶原節夫, 日本金属学会, 1994.3.
 - 15) Microstructure and Formation Mechanism of ϵ Martensite in an Fe-Mn-Si-Cr-Ni Shape Memory Alloy, H. Ohtsuka, T. Kikuchi, S. Kajiwar, T. Ishihara and K. Nagai, '94 TMS Fall Meeting, Rosemont, Illinois, 1994. 10.
 - 16) Fe-Mn-Si-Cr-Ni 形状記憶合金における冷却中の ϵ マルテンサイトの成長挙動及び微細構造, 大塚秀幸, 梶原節夫, 日本金属学会, 1994.10.
 - 17) Fe-Mn-Si-Cr-Ni 形状記憶合金におけるマルテンサイト生成機構の高分解能電顕による解明, 小川一行, 梶原節夫, 日本金属学会, 1995.4.
 - 18) Fe-Ni-Mn 合金における等温マルテンサイトの生成初期段階の電顕観察 (Ⅲ), 菊池武丕児, 梶原節夫, 友田陽, 日本金属学会, 1995.4.
 - 19) Growth Process and Microstructure of ϵ Martensite in an Fe-Mn-Si-Cr-Ni Shape Memory Alloy, H. Ohtsuka, S. Kajiwar, T. Kikuchi and T. Ishihara, Int. Conf. on Martensitic Transformation, Lausanne, Switzerland, 1995 J. Physique IV, C8, suppl. Physique. III, vol. 5 (1995) p. 451.
 - 20) Formation Process of Lamella Structures by Deformation in an Fe-Mn-Si-Cr-Ni Shape Memory Alloy, T. Kikuchi, S. Kajiwar and Y. Tomota, 同上, p. 445.
- (誌 上)
- 1) The Effect of Cyclic Transformation on the Shape Memory Characteristic in Fe-Mn-Si-Cr-Ni Alloy, H. Ohtsuka, S. Kajiwar and T. Ishihara, Proc. MRS Int. Meeting on Advanced Materials, 1991, Boston Materials Research Society Symposium Proceedings vol 246 (1992), 189.
 - 2) Origin of abnormally large tetragonality of martensite in high carbon iron alloys containing aluminum, S. Uehara, S. Kajiwar and T. Kikuchi, Mat. Trans. JIM. 33 (1992), 220.
 - 3) Mechanism of isothermal martensitic transformation, S. Kajiwar, Mater. Trans. JIM. 33 (1992), 1027.
 - 4) Cyclic $\gamma \leftrightarrow \epsilon$ Transformation Behavior and Its Effect on the Shape Memory Characteristics in Fe-Mn-Si-Cr-Ni Alloy, H. Ohtsuka and S. Kajiwar, Proc. of Int. Conf. on Martensitic Transformation, 1992, Monterey, California, Monterey Institute for Advanced Studies (1993), p. 1169.
 - 5) Shape Memory Effect and Related Transformation Behavior in an Unaged Fe-Ni-Co-Ti Alloy, T. Kikuchi and S. Kajiwar, Mat. Trans. JIM, 34 (1993), 907.
 - 6) HREM Study of Stress-Induced Transformation Structure in an Fe-Mn-Si-Cr-Ni Shape Memory Alloy, K. Ogawa and S. Kajiwar, ibid, 34 (1993), 1169.
 - 7) A Structure Image of R-Phase in a Ti-Ni Alloy, K. Ogawa and S. Kajiwar ibid, 34 (1993), 1223.
 - 8) Quantitative Study on the Density of Nucleation Sites of Martensite in an Fe-Pt Alloy, H. Ohtsuka and G. Olson Trans. Mat. Res. Soc. Jpn., vol. 18B (1994), 985.
 - 9) Effect of $\gamma \leftrightarrow \epsilon$ Cyclic Transformation on the Shape Memory Characteristics in an Fe-Mn-Si-Cr-Ni Alloy, H. Ohtsuka and S. Kajiwar, Materials Characterization, 32 (1994), 229.
 - 10) Effects of Carbon Content and Aging on $\gamma \leftrightarrow \alpha'$ Transformation Behavior and Reverse-Transformed Structure in Fe-Ni-Co-Al-C Alloys, H. Ohtsuka and S. Kajiwar, Metall. Trans. 25A (1994), 63.
 - 11) Microscopic studies on Stress-Induced Martensite Transformation and Its Reversion in an Fe-Mn-Si-Cr-Ni Shape Memory Alloy, T. Kikuchi, S. Kajiwar and Y. Tomota, Mat. Trans. JIM, 36 (1995), 719.
 - 12) Velocity of the Austenite-Martensite Interface in Reverse Martensitic Transformation in Fe-Ni-C Alloys, S. Kajiwar, Materials Characterization, 34 (1995), 105.
 - 13) Growth Process and Microstructure of ϵ Martensite in an Fe-Mn-Si-Cr-Ni Shape Memory Alloy, H. Ohtsuka, S. Kajiwar, T. Kikuchi, T. Ishihara and K. Nagai, Proc. int. Conf. on Martensitic Transformation, Lausanne, Switzerland, 1995, to be published.
 - 14) Formation Process of Lamella Structures by Deformation in an Fe-Mn-Si-Cr-Ni Alloy, T. Kikuchi, S. Kajiwar and Y. Tomota, ibid, to be published.

気体輸送法による組成制御

基盤研究

機能特性研究部

笹野久興，上原重昭

平成4年度～平成6年度

要 約

優れた機能特性が期待されるものの、組成の僅かな変動に対して著しく特性が変化することが多い金属間化合物と酸化物の組成を、密閉容器内の気体輸送法によって制御することを試みた。

金属間化合物の場合は、Al の輸送媒体を塩化アンモニウムとアルミニウムの反応によって発生する塩化アルミニウムガスとし、素材を銅またはニッケルとした。すなわち Cu-Al 系または Ni-Al 系の金属間化合物を対象とした。AlNi₃および AlNi 相では本方法で組成の制御が可能であることが分かったが、Cu-Al 系では容器に石英管を用いたために Cu-Si 合金が形成された。実験を行った条件では、Cu-Al 系の Al 濃度の制御は困難であったが、Cu-Si 合金中の Si 濃度は 6 mass% 以下では制御が可能であった。

酸化物としては、ZnO と TiO₂ を対象とした。ZnO の場合は、ZnO と酸素のゲッターであるチタン箔を容器の中に入れて加熱することにより酸素濃度を減少させることができ、亜鉛を吸収しやすい銅と ZnO を加熱すると酸素濃度を増加させることが可能であることが分かった。TiO₂ の場合は、TiO₂ と Ti₃O₅ を容器に入れてそれぞれの加熱温度を制御することによって、酸素濃度の制御が可能であることが明らかになった。

1. はじめに

金属間化合物や酸化物には優れた機能特性を示すものが多い。これらの機能特性は組成の僅かな変動によって著しく変化する。本研究では気体輸送法によって精密に制御された組成の金属間化合物と酸化物の製造の可能性を検討した。

これまでに、Zn や Cd などの蒸気圧が高い元素を含む金属間化合物の組成の制御は可能となったが^{1,2)}、本研究では単体では蒸気圧が低い Al の濃度を制御することを試みた。また各種酸化物の酸素濃度を制御することを試みた。

本報告は、大きく分けると三つの部分から構成されている。すなわち、1) 純銅に Al を拡散浸透させようとしたが、容器に石英管を用いたために Si が拡散浸透したことに関する部分、2) ニッケルに Al を拡散浸透させて Ni-Al 系の金属間化合物を作る部分、3) 酸化物の酸素濃度の制御に関する部分、である。

2. Si および Al の銅への拡散浸透

2. 1 緒 言

Al を合金元素としている合金は数多い。また Al を構成元素とする金属間化合物には有用なものが多い。単体では蒸気圧が低い元素を拡散浸透させる例として Al を選んだ。Al を気体として輸送し素材に拡散浸透させるためには、

処理温度で気体となる Al の化合物を輸送媒体とする必要がある。拡散浸透する素材表面の Al 濃度は輸送媒体の分圧と温度によって決まるので、精密な組成の制御には処理中の輸送媒体の分圧の精密な制御が不可欠である。本研究では輸送媒体の分圧を正確に一定に保つために、密閉容器内に輸送媒体を発生させる物質と素材を封入し、この輸送媒体を発生させる蒸発源と素材をそれぞれ制御された温度に加熱することにした。熱力学的データを検討した結果、塩化アンモニウムと純アルミニウムを置き、これを処理温度に加熱することによって発生すると考えられる塩化アルミニウムガスを輸送媒体とすることにした。

素材の選定には、Al を構成元素とする有用な金属間化合物を考慮したが、上述した方法で精密な組成制御ができるか否かを容易に判定できることも考慮する必要があった。そこで最初の実験の素材として純銅を選んだ。純銅を選定した理由は、Cu と Al の2元系には多数の金属間化合物相が存在し、中でも Cu₃Al 相は形状記憶合金や色記憶合金の構成相であることと、銅が合金化すると色が顕著に変化するために処理結果の判定が即時にできることである。

2. 2 実験方法

塩化アルミニウムガスを発生させるための原料には、塩化アンモニウム粉末と直径 4 mm の純アルミニウム線を切断したものを用いた。素材は厚さ 1 mm の純銅板を 10×10mm に切断したものである。

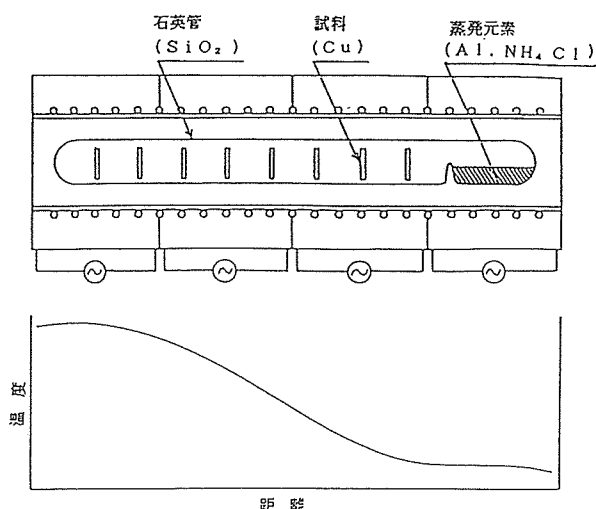


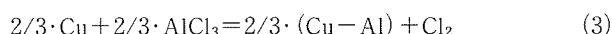
図1 実験方法。

内径15mmの石英管の一端に塩化アンモニウムとアルミニウムを入れ、これと離れた位置に素材を数枚離して置き、真空封入した（石英管の長さは約400mm）。これを図1に示すような温度傾斜炉中で加熱した。塩化アンモニウムの量は30～50mg、アルミニウムの量は3～5g、蒸発源の温度は873～1073K、素材の加熱温度は蒸発源温度の上70Kまで、加熱時間は259.2～518.4ksで実験をおこなった。

2. 3 実験結果および考察

2. 3. 1 容器内の反応

塩化アンモニウムとアルミニウムを蒸発源とし、拡散浸透させる素材を純銅とした密閉容器を加熱すると、容器内では次のような反応が起こると考えられる。



塩化アンモニウムは分解し、水素、アンモニアおよび塩素ガスに分解する。塩素はアルミニウムと反応して塩化アルミニウムガスが生成される。この塩化アルミニウムガスは銅の表面で分解して、Alは銅中に拡散浸透し、分解して発生した塩素ガスは蒸発源に戻り再びアルミニウムと反応して塩化アルミニウムを生成する。したがって、容器内は蒸発源のアルミニウムが十分あれば、それぞれ一定圧力のアンモニア、水素、塩素および塩化アルミニウムガスで満たされているものと考えられる。このような雰囲気中で銅が加熱されると、銅の表面は加熱温度において雰囲気と平衡するAl濃度になると考えられる。

2. 3. 2 Siの拡散浸透

蒸発源の温度を893Kとして、これより約40K高い温度範囲の位置に約10個の素材を置いて実験を行った。容器を

数日間加熱後容器ごと水中で冷却した。容器から取り出した素材の表面は金色であった。

素材を切断して表面から深さ方向にEPMAによりAl濃度の線分析を試みたが、Alは検出されず、Siが拡散浸透していることが分かった。このことから、容器内で(1)～(3)式の反応が予想通りに起こっていないと考えられた。Siの供給源としては容器に用いた石英管しか考えられない。この実験で石英管を還元する可能性がある原料は、熔融したアルミニウムか塩化アンモニウムである。そこで蒸発源をアルミニウムのみ、および塩化アンモニウムのみとして同様の条件で実験をおこなった。いずれの場合も素材表面にAlとSiのいずれも検出されなかった。すなわち、石英管がAlによって還元されたのではなく、また塩化アンモニウムが分解してできた塩素ガス、アンモニアガス、水素ガスによって還元されたのでもないことが明らかになった。銅中にSiが拡散浸透するためには、アルミニウムと塩化アンモニウムの両者が必要であり、この両者の反応によって生ずる塩化アルミニウムガスの存在が必要であると結論される。石英管の容器内で起こる反応は次のように推測される。

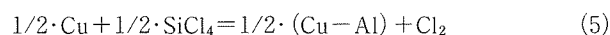
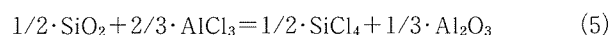
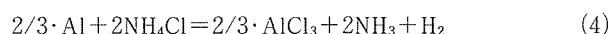


図2は、蒸発源温度を一定（893K）とした場合の素材加熱温度と素材表面のSi濃度の関係を示す例である。蒸発源温度より約15K高い温度に置かれた素材表面のSi濃

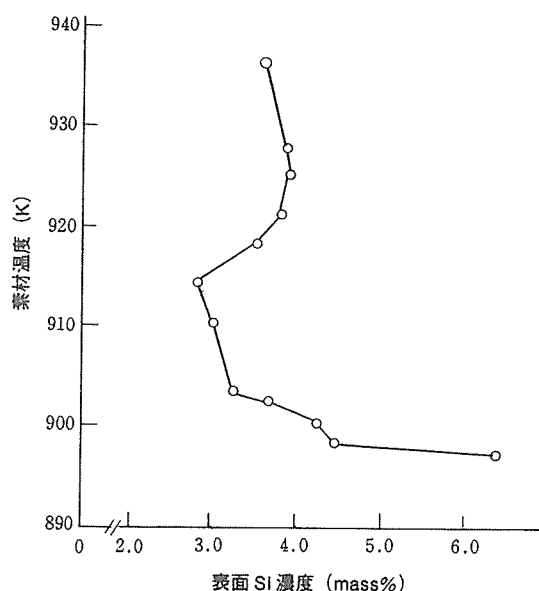


図2 蒸発源温度893K、塩化アンモニウム量35mg、加熱時間259.2ksの条件で処理したCu素材表面のSi濃度。

度は素材加熱温度の上昇にともなって低くなるが、これより10K 高い温度範囲では逆に素材加熱温度の上昇にともなって Si 濃度が増加している。さらに素材加熱温度が上昇すれば温度の上昇にともなって Si 濃度は低くなる。Cu-Si 系の平衡状態図では、Cu の Si 固溶限は約 5 mass% であり、約 6 mass% Si には金属間化合物が存在している。本実験で 5 ~ 6 mass% Si の範囲の表面 Si 濃度が得られないのは、この範囲が 2 相領域になっているためと考えられる。固溶限以下では素材加熱温度の違いにより Si 濃度は微妙に変化している。図 2 および同様のデータから、本方法によって 5 mass% 以下の任意の Si 濃度の銅合金を得ることができることが分かった。

素材加熱温度の上昇にともなって単調に表面 Si 濃度が減少しない現象は、式(5)の平衡定数に影響されたためと考えられる。熱力学データより³⁾この反応の自由エネルギー変化を調べると、873K 付近を境に、この温度以上では左辺が安定であり、この温度以下では右辺が安定である。すなわち低温ほど塩化珪素ガスの分圧が高いはずである。したがって Al を拡散浸透させることは、処理温度を上げることによって達成されると推測された。

2. 3. 3 Al の拡散浸透

Al を拡散浸透させるために、蒸発源温度を 973K と 1073K に高くした同様の実験をおこなった。素材断面について EPMA により Al の面分析をおこなったところ、図 3, 4 に示すような結果が得られた。白い部分は Al 濃度が高い部分で、40~80mass% の Al 濃度である。この Al 濃度が高い部分は表面付近に不規則な形で浸透している場合と、表面の Al 濃度は低く、ある程度素材内部に孤立して形成されるように見える場合がある。これらの Al 濃度が高い部分を除いて、Si の拡散浸透曲線を測定した結果の例を図 5 に示す。処理温度を上げた場合でも Si は内部までただらかに拡散浸透している。なお図 5 の素材加熱温度が 975K の場合は、表面付近に約 6 mass% Si の金属間化合物相が形成されている。Si と異なって Al の場合は Al 濃度が高い部分が不規則で局所的に現れるのは、Al 濃度が高いために処理温度で溶融したためと考えられる。

処理温度を上げると、予測通り Al が拡散浸透するようになるが、同時に Si も拡散浸透する。したがって、容器に石英管を用いる限り Al のみを拡散浸透させることは困難である。また本実験で Al が拡散浸透する場合は、Al 濃度が極めて高くなっている。より低い Al 濃度の組成を得るためには、塩化アルミニウムガスの分圧を下げる必要がある。式(1)と(2)を結合した反応式から、塩化アルミニウムの分圧を下げるには、アンモニアガスまたは水素ガスの分圧を上げることによって達成されると考えられる。実験的には密閉容器に水素を導入して水素の分圧を上げる方が簡単と考えられる。

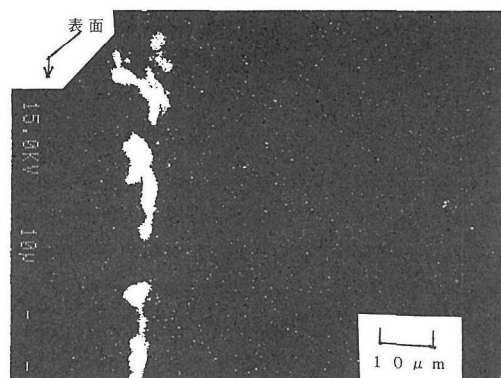


図 3 蒸発源温度 1073K, 素材加熱温度 1062K, 加熱時間 518.4ks で処理した場合の Al の浸透状況を示す Al 特性 X 線像。

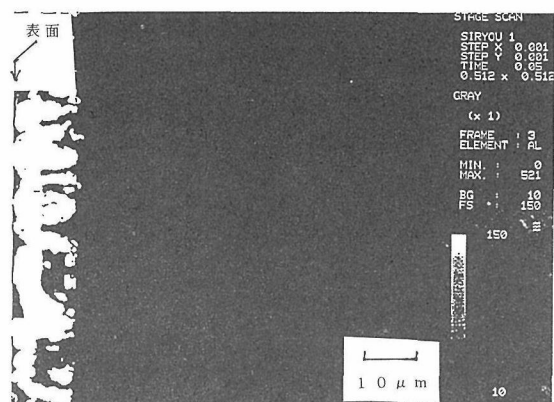


図 4 蒸発源温度 1073K, 素材加熱温度 1080K, 加熱時間 518.4ks で処理した場合の Al の浸透状況を示す Al 特性 X 線像。

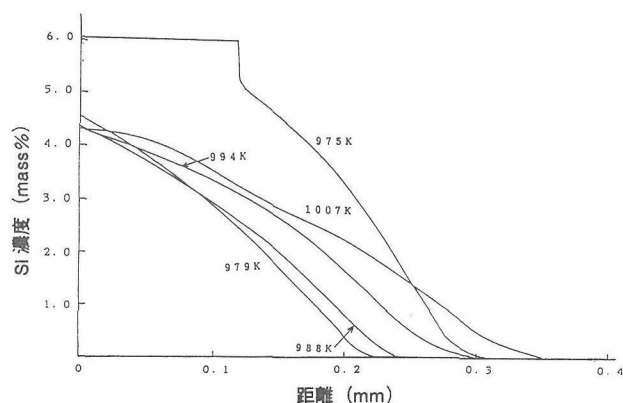


図 5 蒸発源温度 973K, 加熱時間 516.4ks で処理した Cu 素材断面の Si の濃度分布。

2. 4 小 括

当初の目的は、密閉容器内で蒸発源として塩化アンモニウムとアルミニウムを用い、蒸発源と素材間に温度差を付けた気体輸送法によって、Cu-Al2元系の平衡状態で存在する任意の金属間化合物相中の組成を制御する条件を明らかにすることであった。しかし、容器に石英管を用いたために、輸送媒体と考えていた塩化アルミニウムガスによって石英管が還元されて銅中にSiが拡散浸透することが避けられないことが分かったが、この方法で銅合金中のSi濃度を6 mass%以下で制御できることが明らかになった。処理温度を950K以上にすることによってAlを拡散浸透させることができたが、素材表面付近に形成されるAlを含む相中のAl濃度が高く、拡散層が溶融していた。Al濃度の低い組成に制御することは、水素ガスの分圧を上げることによって達成されると推論した。

3. ニッケル中のAl濃度の制御

3. 1 緒 言

容器に石英管を用いた気体輸送法でAlをCuに拡散浸透させようとしたところ、Siの浸透が避けられないことが分かった。そこで容器をアルミナ管にかえて、NiにAlを拡散浸透させることを試みた。Ni-Al2元系では、900K以上の温度において AlNi_3 (ϵ)、 AlNi (δ)、 Al_3Ni_2 (γ) および Al_3Ni (β) の4種類の金属間化合物が存在する。これらの金属間化合物の中で AlNi_3 、 AlNi は比較的広い組成領域を有している。 AlNi_3 は超耐熱合金として有望視されており、 AlNi は高温で作動する形状記憶合金として、また組成の変化に対応した色の変化から特異な機能材料として注目されている。これらの金属間化合物の組成を精密に制御することは極めて重要であると考えて、素材としてニッケルを選んだ。

3. 2 実験方法

図2. 1の銅の場合とほぼ同じであるが、容器として内径16mm、長さ1.2mの一端を閉じたアルミナ管(SSA-S級)を用いた。蒸発源の塩化アンモニウムとアルミニウムはアルミナ製の燃焼ボートに乗せて容器内に置いた。塩化アンモニウムの量は140mg、アルミニウムの量は1.6gとした。素材のニッケルは厚さ1mmの板から10×10mmに切断したものを蒸発源と離れた位置に置いた。容器の一端にガラスのキャップをかぶせて、容器とキャップの間をワックスでシールドした後、真空封入した。容器のガラスのキャップの部分が炉の外に出るようにして、温度傾斜炉中で加熱した。蒸発源の加熱温度は1073~1173K、素材加熱温度は蒸発源加熱温度の上50Kから下20Kの範囲とした。加熱時間は604.8~1205.6ksとした。

3. 2 実験結果および考察

図6に素材断面をEPMAによって線分析した結果の一

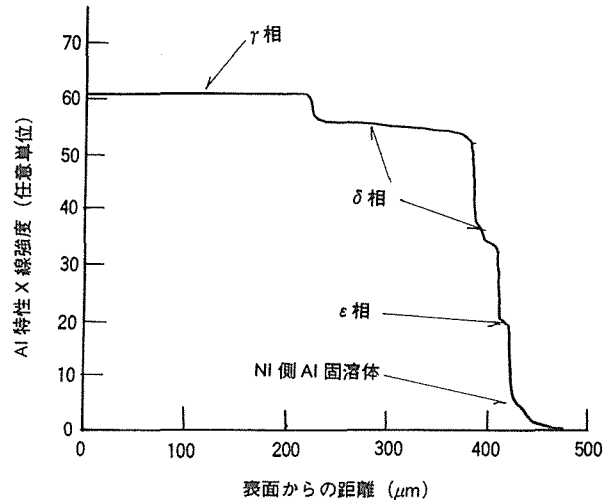


図6 蒸発源温度1123K、素材加熱温度1128K、加熱時間1209.6ksの条件で処理したNi素材のAlの拡散浸透曲線。

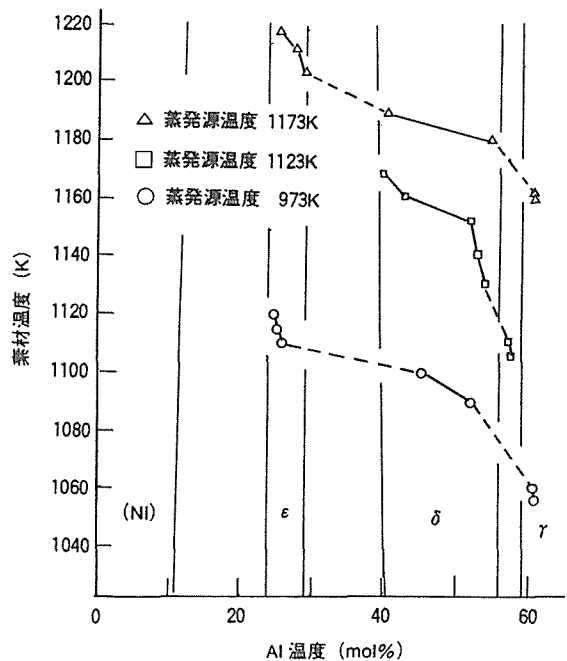


図7 Ni素材表面のAl濃度と素材加熱温度の関係。

例を示す。蒸発源温度1123K、素材加熱温度1128Kのこの例では、表面に γ 相、素材内部に向かって δ 相、 ϵ 相の金属間化合物相およびNiのAl固溶体相が形成されている。組成領域が広い δ 相の中では組成が2段に変化しており、一見2相に分かれているように見えるが、これは別報⁹⁾で述べるように化学量論組成付近で拡散速度が著しく遅いためである。

図7は素材表面のAl濃度と処理条件の関係を示す。蒸発源温度が異なるいずれの場合も、素材加熱温度が低いほど表面のAl濃度は高くなる。本実験条件では表面に γ 相および γ 相よりも低いAl濃度の金属間化合物相を形成す

ることができた。組成領域が比較的広い ε 相は、蒸発源温度1173Kの場合に見られるように組成領域の上限および下限付近の組成が得られた。これらの組成が得られる素材加熱温度の差は18Kであり、この間の温度を精密に制御することによって、組成領域内の任意の組成の ε 相が得られると考えられる。さらに広い組成領域を持つ δ 相についても、蒸発源温度が1123Kの場合に見られるように、素材加熱温度差40Kの間で素材加熱温度の精密な制御によって任意の組成の δ 相が得られるように思われる。しかし、45～53mol% Alの範囲の組成は得られていない。このことは図6の拡散浸透曲線の δ 相中にAl濃度の段差があること、すなわち段差の両側の組成の化学ポテンシャルに差がないことと対応している。したがって本方法で45～53mol%の間の組成の δ 相を得ることは困難であると考えられる。

本方法で得られる表面層の組成は、蒸発源のアルミニウムが十分あれば、加熱時間によらず一定である。したがって加熱時間を十分長くすれば素材中心部まで表面層と同一の均一な組成になると考えられる。

3. 4 小 括

蒸発源に少量の塩化アンモニウムとアルミニウムを用い、塩化アルミニウムを輸送媒体とした気体輸送法によって、ニッケル素材表面にNi-Al系の3種類の金属間化合物を形成させることができた。組成領域が比較的広い Ni_3Al 相では、蒸発源と素材加熱温度を制御することによって、組成領域内の任意の組成の表面層が得られることが分かった。組成領域が広いNiAl相では45～53mol% Alを除く範囲の組成制御が可能であることが分かった。

4. 酸化物中の酸素濃度の制御

4. 1 緒 言

酸化物中の酸素濃度は、一般的に雰囲気中の酸素分圧をコントロールして制御されるが^{5,6)}、酸素分圧の制御は容易ではない。本実験では形状の大きな変化をとまなうことなく、閉じた系内で簡単に酸化物の酸素濃度を制御する可能性について検討した。

4. 2 実験方法

実験を行った系はZn-O系とTi-O系である。Zn-O系ではZnOとこれより酸素濃度が低い ZnO_{1-x} 、Ti-O系では TiO_2 と Ti_3O_5 の焼結体を試料とした。

ZnO粉末（純度99.9%以上）を100MPaの圧力で圧縮成型後大気中で1073K、18ks加熱焼結した直径22mmの焼結体を試料とした。 ZnO_{1-x} ⁷⁾は、ZnO焼結体を1173Kの亜鉛蒸気中で600ks加熱したものを試料とした。

TiO_2 粉末（純度99%以上）を100MPaの圧力で圧縮成型後1273K、18ksの加熱焼結したものを TiO_2 試料とした。 Ti_3O_5 は TiO_2 粉末と純チタン粉末を混合し、1073K、7ksの仮焼結した焼結体を粉碎した粉末を TiO_2 と同様にして真空中で試料を作成した。

Zn-O系では、ZnO試料（厚さ約1.7mm）0.3gと純チタン箔1.5mgまたは ZnO_{1-x} 試料（厚さ約1.7mm）0.2gと銅板（厚さ1mm）0.3gを真空排気した石英管に封入した。これに973～1173Kで72ksまでの熱処理を施した。

Ti-O系では、 TiO_2 試料0.11gとともにこれとほぼ同量の Ti_3O_5 試料を石英管またはアルミナ管に真空または水素雰囲気中で封入した。これを1033～1273Kで72ksまで加熱した。

加熱後、試料の重量変化および電気抵抗を測定した。

4. 3 実験結果および考察

4. 3. 1 Zn-O系

閉じた系では、雰囲気中の酸素分圧は酸素のゲッターを入れることによって下げることができる。酸素分圧を上げるためには、蒸気種の中の酸素以外の元素を雰囲気から取り除けばよい。

酸素分圧を下げるためにゲッターとして純チタンを用いて実験を行った。チタン箔とZnOを真空の石英管に入れて973Kで加熱するとチタン箔の重量は増加する。重量増加が酸素と反応したためとすると、3.6ksの加熱でZnOの固溶限⁷⁾以下に酸素量は減少していたことになる。さらに加熱時間が長くなるとチタン箔に球状の金属光沢があるものができ、加熱時間とともに大きくなるのが観察された。EPMA観察によると球状のものはZn濃度が非常に高く、蒸着したZnOがチタン箔によって還元されてできたものと考えられる。チタン箔を用いる方法は、亜鉛蒸気中での加熱による組成制御⁷⁾に比較して加熱時間が非常に短くてよい。しかし短すぎてわずかの濃度変化のコントロールはかえって難しい。

酸素分圧を高めることによってZnOの組成制御を試みた。多くの金属酸化物の蒸気種としては、金属、種々の酸化物および酸素がある⁸⁾。酸素分圧を高める方法としては、金属蒸気を雰囲気から吸収するもの、または酸化物蒸気を吸収して酸素を放出するものでかつ酸素と反応しにくいものを選ぶ必要がある。銅は高温になると亜鉛が拡散浸透し易く⁹⁾、またその酸化物が高温になると不安定になる金属として銅を選んだ。

同一容器内で ZnO_{1-x} を1173K、銅板を1173Kおよび1073Kに加熱したときの電気抵抗変化を図8に示す。いずれも加熱時間が長くなると電気抵抗は大きくなり、酸素濃度が高くなっていること⁷⁾を示している。銅板の重量は加熱時間とともに増加したが、EPMAによる組成分析では表面に亜鉛と酸素濃度が高い相が観察された。このことから銅板の表面にZnOが蒸着していると考えられ、組成変化を重量変化のみから推定することは難しいといえる。

4. 3. 2 Ti-O系

Ti-O系の酸化物は、 $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ ⁵⁾、 $\text{H}_2\text{-CO}_2$ または CO-CO_2 ⁶⁾混合ガス雰囲気を利用して組成制御が試みられている。本実験ではより簡単な方法すなわち雰囲気を真空または水素

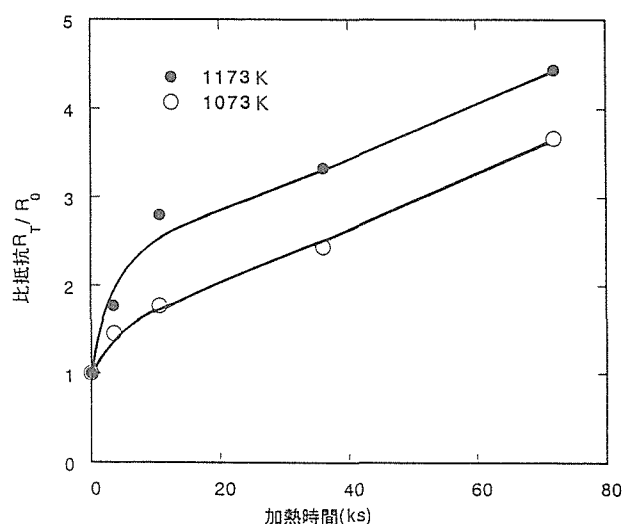


図8 ZnO_{1-x} (厚さ約1.7mm) を1173Kの一定温度で、銅の加熱温度を変えたときの比抵抗変化。

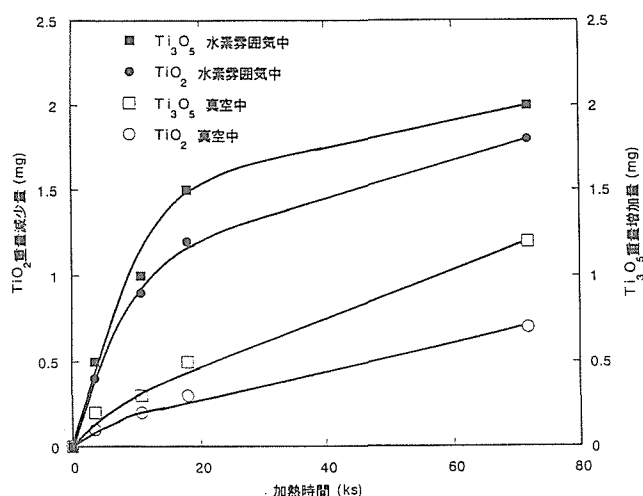


図9 TiO₂を1043K, Ti₃O₅を1033Kの一定温度で加熱したときの重量変化におよぼす雰囲気の影響。(試料重量はいずれも約0.11g)

ガスとして、TiO₂とTi₃O₅の平衡酸素分圧の差を利用した組成制御の可能性について検討した。TiO₂とTiOの蒸気圧は差が小さく、本実験温度範囲ではTiOの加熱温度が約13K低いときに等しくなる⁸⁾。Ti₃O₅とTiO₂の差はこれより小さいと思われる。そこでTiO₂を1273K, Ti₃O₅をそれよりも10K低い1263Kで3.6ks, 真空の石英管中で加熱した。加熱後TiO₂は2.6mgの重量減少があった。Ti₃O₅は逆に重量が増加した。加熱温度を下げるといずれの試料も重量変化は少なかった。また加熱時間を長くすると重量変化は大きくなった。TiO₂とTi₃O₅を閉じた系の中で加熱すると、雰囲気中の酸素とTi₃O₅が反応して酸素分圧を下げる。TiO₂の平衡酸素分圧はTi₃O₅のそれよりも高く、また加熱

温度も高いので酸素がTiO₂から雰囲気中に放出される。この酸素がTi₃O₅と反応する。つまりTiO₂側は還元雰囲気になり、Ti₃O₅側は酸化雰囲気になる。以上の容器に石英管を用いた実験では、酸素がTiO₂からTi₃O₅へ移動することは確かめられたが、TiO₂の重量減少量とTi₃O₅の重量増加量が大きく異なっていた。このことは容器の石英管の酸素分圧による影響に起因してしていると考えられる。容器をより安定なアルミナ管として、3.2節で述べたのと同様の方法で実験を行った。容器に石英管を用いた場合に比べるとTiO₂の重量減少量は少なかった。より細かな重量変化を検討するため、また雰囲気の影響を検討するために、真空中および水素雰囲気中(加熱条件下で約1気圧)で実験を行った。TiO₂を1043K, Ti₃O₅を1033Kで加熱したときの重量変化を図9に示す。いずれの場合も加熱時間が長くなるにしたがって重量変化が大きくなった。水素雰囲気中の方が真空中よりも重量変化速度が速いのは、水素雰囲気中ではTiO₂が低い酸素分圧のもとでは水素によって還元されるためと考えられる。Ti₃O₅の重量増加がすべてTiO₂の還元によるとすれば増減量は等しくなければならないが、容器に石英管を用いた場合程ではないが、重量増加の方が大きい。これはアルミナ管とガラスのキャップの間のシールドに用いたワックスの影響によるものと考えられる。

水素雰囲気または真空中で加熱して重量減少したTiO₂を1273Kで18ks大気中で加熱すると重量減少した分だけ重量が増加した。このことはTiO₂の重量減少はすべて還元による酸素の減少を示しているものと考えられる。すなわち本方法によってTi-O系の酸化物の酸素濃度が比較的容易にコントロールされることが分かった。

4.4 小括

Zn-O系とTi-O系酸化物の酸素濃度を制御するための簡単な方法について検討した。

Zn-O系酸化物の酸素濃度を下げる場合は酸化物と純チタンを、酸素濃度を上げる場合は酸化物と銅を密閉容器に入れて加熱することによって酸素濃度の増減が可能であることが分かった。

TiO₂は密閉容器内に低級酸化物とともにに入れて加熱することによって、酸素濃度を低くすることができることが明らかになった。

5. おわりに

優れた機能特性が期待されるものの、特性が僅かな組成の変動によって著しく変化することが多い金属間化合物と酸化物の組成を、密閉容器内での気体輸送法によって制御することを試みた。対象とした化合物は、Cu-Al系およびNi-Al系金属間化合物とZnOおよびTiO₂である。これらの中、AlNi₃, AlNi, ZnOおよびTiO₂では組成制御の可能性が明らかになった。

参 考 文 献

- 1) 笹野久興, 新井 等, 鈴木敏之: 日本金属学会誌, 57 (1993), 440.
- 2) 笹野久興, 新井 等, 鈴木敏之: 日本金属学会誌, 57 (1993), 445.
- 3) JANAF Thermochemical Tables, 3rd. ed., Amer. Chem. Soc. and Amer. Inst. of Phys. for NBS (1985).
- 4) 笹野久興, 本間一廣: 日本金属学会講演概要, 1994年春期 (第114回) 大会 (1994), 269.
- 5) Bursill L. A., Hyde B. G., Terasaki O. and Watanabe D.: Phil. Mag. 20 (1969), 347.
- 6) 小菅皓二: 粉体及び粉末冶金, 16 (1969), 169.
- 7) Hagemark K. I. and Toren P. E.: J. Electrochem. Soc., 122 (1975), 992.
- 8) サムソノフ: 最新酸化物便覧, 日ソ通信社 (1975).

研 究 発 表

(口 頭)

- 1) 金属間化合物 NiAl 中の相互拡散, 笹野久興, 本間一廣, 日本金属学会, 1994, 4.

(誌 上)

- 1) 笹野久興, 新井 等, 鈴木敏之: 日本金属学会誌, 57 (1993), 440.
- 2) 笹野久興, 新井 等, 鈴木敏之: 日本金属学会誌, 57 (1993), 445.

メゾスコピック系金属材料の創製とその特性

基盤研究

機能特性研究部

中谷 功, 高橋 務^{*1}, 土方政行^{*2}, 古林孝夫, 小澤 清^{*3},

藤井宏樹^{*4}, 間宮広明

平成 4 ~ 6 年度

要 約

メゾスコピック系磁性体として、金属磁性流体とサブナノメートルマイクロクラスターの磁気的性質について研究を行った。

金属磁性流体の研究では、直径が数 nm の窒化鉄微粒子が有機分子の吸着層で被覆されて、油中にほぼ一様な間隔で分散した窒化鉄磁性流体を対象とした。平均微粒子粒径がそれぞれ 7.6, 8.5, 9.9, 10.1 nm の 4 種類の窒化鉄磁性流体について 5 K から室温までの温度範囲で直流磁界中での磁化を測定し、種々の粒径に関する超常磁性の性質を明らかにし、超常磁性から強磁性に転移する温度、すなわちブロッキング温度 T_b を決定した。また T_b 以下の強磁性領域では残留磁化 M_r 、及び保磁力 H_c を測定した。 T_b は平均微粒子粒径が異なるそれぞれの系に対して、200~240 K の範囲で変化し、微粒子粒径が増大するのに伴い増大することが分かった。また M_r 、並び H_c はほぼ T_b で消滅し、ヒステリシスが消滅する温度と超常磁性側から求めた T_b はほぼ一致することが分かった。さらに M_r 、並びに H_c は単磁区微粒子の配向がランダムであるとした場合の Stoner-Wohlfarth 模型に一致することが分かった。

次に、窒化鉄磁性流体の磁化が熱平衡状態に至る速さ、すなわち磁気緩和時間を温度、並びに粒子間の双極子相互作用に関して、交流磁化率を測定することにより求めた。その結果窒化鉄磁性流体の磁気緩和時間は、温度の低下、あるいは粒子間相互作用の増大によって急激に増大することが、また磁気緩和時間の温度依存性から磁気緩和は熱活性型であることが明らかになった。その活性化エネルギー E_a は、粒子の平均体積 v と粒子間の双極子相互作用エネルギーとの依存し、双極子相互作用が熱エネルギーに対して相対的に小さくなるのに伴い、 E_a は粒子の平均体積 v に比例した一定値に近づくことが分かった。一方、双極子相互作用が熱エネルギーに対して優勢になると E_a は両者の比のべき乗で増大していくことが明らかになった。

サブナノメートルマイクロクラスターの研究は、様々な測定ができるように固体マトリックス中に埋め込んだ形でできるだけ小さな強磁性金属超微粒子を作成し、その磁性を調べることを目的としたものである。試料は真空中で蒸着法により、鉄と絶縁体マトリックスを同時蒸着することにより作製した。メスバウアー効果により酸化の有無を調べる等のキャラクタリゼーションを行うとともに、磁気的性質についての知見を得た。また試料振動磁力計により 4.2 K から室温までで磁化測定を行った。マトリックスとして MgF_2 と SiO を検討したが、 MgF_2 は鉄と化学反応を起こさず、約 2 nm の分散された鉄超微粒子が得られ、超微粒子特有の超常磁性を示した。一方、 SiO を用いた場合には同様に超常磁性が現れるが、Fe-Si 合金が形成されていることが分かった。また、Fe- MgF_2 薄膜において、最大約 7 % の大きな負の磁気抵抗が現れることが示された。

1. まえがき

メゾスコピック系物質とは、目で見えるような巨視的なサイズと、原子・分子のような微視的なサイズとの中間のサイズをもつ物質群を指している。メゾスコピック系物質は通常観測する巨視的なサイズをもつバルク物質にはない

特異な性質を示すことが多い。メゾスコピック系物質の興味は原子・分子のサイズで起こる量子論により支配されている微視的な物理現象の一部が巨視的な物理量として観測可能になることである。これらの性質を測定し、理解することにより、我々が通常経験することができない自然科学の原理にかかわる一面を見ることができるので、メゾスコピック系の研究は基礎科学の面から重要である。一方、これら特異な現象を積極的に発現させ、それらを利用することにより、通常材料では果たし得ない特異な機能性をもった新材料を創り出すことができると考えられ、メゾスコ

^{*1} 現在：日本ジャーナルアッシュ株式会社

^{*2} 退職

^{*3} 現在：第 4 研究グループ

^{*4} 現在：第 1 研究グループ

ピック系物質の研究は応用の面からも重要である。

しかしながら実際に観測される磁氣的物理量の観測強度は、原理的に対象とする磁性体の体積に比例するので、一個のメゾスコピックサイズの磁性体の磁氣的物理量の測定は一般には容易ではない。そこで本研究ではメゾスコピック物質の集合系を対象として研究を行った。メゾスコピック物質の集合系を対象とすると、メゾスコピック物質の物性が明瞭に現れるために重要なことは、メゾスコピック物質の構成要素の個々のサイズが小さいだけでなく、サイズが均一で、その形態が正確に制御されたものでなくてはならない。

このような観点から、本研究では窒化鉄磁性流体とサブナノメータマイクロクラスターについて研究を行った。窒化鉄磁性流体は直径が数 nm の均一な強磁性窒化鉄微粒子が有機分子の層で被覆されてほぼ一様な間隔で液体中に分散した系であり、一方サブナノメータマイクロクラスターは直径が約 2 nm の強磁性金属微粒子が絶縁固体中にほぼ一様な密度で分散した系である。

2. 窒化鉄磁性流体の合成とその磁氣的性質に関する研究

2.1 緒言

磁性流体は数 nm の強磁性微粒子を界面活性剤分子で一樣に被覆し、油などの液体中に高濃度で分散させたものであり、全体としては滑らかな流動性を持ち、また強磁性体並の大きな磁気分極を示すコロイドである。強磁性微粒子として窒化鉄微粒子を用いたものが本研究の研究担当者らにより開発された窒化鉄磁性流体である¹⁾。窒化鉄磁性流体は微粒子粒径が正確に制御でき、それまでの磁性流体に比べて、著しく大きな磁気分極を示すので、広い応用が期待されている材料である。

磁性流体は常温では超常磁性に近い磁氣的性質を示し、温度を下げるのに伴い、ある特定の温度 T_b 以下で強磁性に転移する。すなわち超常磁性では微粒子の磁気モーメントが熱揺動により微粒子の磁化容易軸から離れて自由に回転できるが、温度を下げるのに伴い磁気モーメントが磁化容易軸の方向に固着されるようになり、強磁性特有のヒステリシスが現れる。その境界の温度が T_b であり、固着温度と呼ばれている。

超常磁性体は孤立した磁気モーメントの集合系であり、超常磁性体全体の磁化が加えられた外部磁界 H に応答して、あるいは磁界が取り除かれたことに応答して熱平衡状態に落ち着く過程は、一般的な古典的緩和過程であるから、その緩和時間 τ は次式のように与えられる。

$$\tau = \tau_0 \exp(E_a/k_B T). \quad (1)$$

ここで k_B は Boltzmann 定数、 τ_0 は磁気モーメントに働く熱揺動の実効的なトルクの振動数から来る $10^{-9} \sim 10^{-13}$ s 程

度の値をとる定数である。また緩和過程の活性化エネルギー E_a は微粒子磁気モーメントが反転する際に乗り越えるバリアーの高さに相当するエネルギーであり、それは磁性流体微粒子のような単磁区微粒子では磁気異方性エネルギーと磁気モーメント m の外部磁界 H の中でのポテンシャルにより次のように与えられる。

$$E_a = K_v + mH + m^2 H^2 / 4K_v. \quad (2)$$

ここで K は磁気異方性定数、 v は微粒子体積である。磁界を取り去ったときの緩和過程や微小な振幅の交流磁界の下で緩和を観測する際には H は無視され、式(2)は次式のようになり、活性化エネルギーは磁気異方性エネルギーだけで決まる。

$$E_a = K_v. \quad (3)$$

(1)式から分かるとおり τ は温度 T 、あるいは微粒子体積 v に関して、指数関数的に広い範囲で変化する。したがって超常磁性磁気モーメントの運動が固着されるというのは、温度が高く τ が観測時間に比べて極端に短いとき、その系は超常磁性として観測されるが、温度を下げていったとき、 τ が観測時間に比べて極端に長くなることである。またこの様子は微粒子サイズによっても大きく変化することになる。

T_b は微粒子を構成する物質の種類、微粒子の形状、微粒子の大きさによって決まる磁性流体固有の物理量であると同時に、測定時間に関して定義される量であり、直流的な方法で測定するか、あるいは交流的な方法で測定するかの測定周波数に依存する。

磁性流体を流体と呼ぶのにふさわしい程度の低い粘性をもった流体であり、かつ磁性体と呼ぶのにふさわしい程度の磁気分極をもつ物質と定義するならば、強磁性状態では流動性は得られないので、磁性流体が磁性流体としてあるのは固着温度以上の温度においてのみである。したがって、磁性流体を応用デバイスとして使用する際には、直流的な外場のもとで用いるか、あるいは交番的な外場のもとで使うか、外場の周波数を考慮した上で、その磁性流体の T_b 以上で使用しなくてはならない。また磁性流体を作製する場合にはその磁性流体の T_b が使用目的の温度以下になるように、磁性流体を設計し、作製しなくてはならない。そのため T_b は磁性流体にとって本質的に重要な物理量である。本研究では窒化鉄磁性流体について、その微粒子径を色々変えた試料に対して、直流磁界中での磁化を測定し、超常磁性、超常磁性から強磁性に変わる温度、さらに強磁性について検討した。

これまで、磁性流体の磁氣的性質は個々の微粒子をそれぞれ孤立した微粒子として取り扱い、それらの時間空間的総和として磁性流体全体の磁氣的性質が論じられていた。しかしながら一個の微粒子はその周辺の微粒子と双極子相

相互作用により結合しており、外部磁界と比較して小さくない局所磁界の中にある。したがって磁性流体の磁気的振舞いは粒子間の相互作用を取り入れて論じなくてはならない。しかしながら、双極子相互作用は遠達力であるのでその積分は対数発散をすること、さらに磁性流体は基本的にランダム系であることなどのため、この問題の取り扱いには簡単ではなく、未だ不明な点も多い。強磁性超微粒子の磁気緩和機構の問題もその一つである²⁾。本研究では、磁気緩和機構に及ぼす粒子間相互作用の効果を明らかにするために、室温における希釈によって粒子数密度が制御可能な窒化鉄磁性流体を零磁場中で凍結させ、その直流及び交流磁化率の測定を行った。

2. 2 実験方法

試料の窒化鉄磁性流体は気相-液相反応法、すなわち鉄カーボニル ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) と界面活性剤としてのアミンのケロシン溶液にアンモニアガス (NH_3) を導入し、攪拌しながら 185℃ に加熱する方法により合成した。なお反応に用いる $\text{Fe}(\text{CO})_5$ の分量を 120, 100, 80, 及び 60g と変化させ、一方、ケロシンの重量、及びアミンの重量をそれぞれ 50g 及び 11.5g, NH_3 の流量を 200cc/min と一定とするほか、その他の条件も一定とし、それぞれ試料番号 #145, #150, #156, 及び #161 の 4 種類の試料を作製した。

それぞれの試料に対して微粒子の分散形態、並びに微粒子形状を電子顕微鏡により観察した。また電子顕微鏡写真上で無作為に選んだ 300 個の微粒子に対して粒径を測定し、平均粒径並びにその分布を決定した。次に、それら 4 種類の窒化鉄磁性流体を直径 4.0mm の真球状空洞をもつダイフロン製キャプセルに封入し、引き抜き法により、超伝導磁石を用いて 25.0 kOe から -1.0 kOe まで磁界を減少させながら、5 ~ 300K の範囲の種々の温度における磁化曲線の下降曲線を測定した。これら磁化曲線において十分大きな磁界中での磁化の値から飽和磁化 M_s を決定し、試料の反磁界を補正した有効磁界が 0 の点を切る磁化曲線の切片から残留磁化 M_r を決定した。さらに、磁化曲線の第 2 象限において磁化が 0 になる有効磁界の値から保磁力 H_c を決定した。固着温度 T_b は上記の種々の温度で測定した磁化の値 M をその温度における M_s で規格化した M/M_s を Langevin パラメータに相当する $(H/T) (M_s/M_0)$ に関して再プロットし、温度に依存しない一本の曲線に乗る下限の温度を求め、それを T_b とした。なお M_0 は絶対零度における飽和磁化の値である。また M_r 並びに H_c が消える温度、すなわちヒステリシスが消滅する温度も求め、それらを先の T_b と比較した。次に、磁気緩和に対する粒子間相互作用の影響を調べるために行った実験方法について述べる。すなわち上記の試料とは別の試料であるが、上記と同様な方法で粒子径の異なる 2 種類の窒化鉄磁性流体試料 A1, 及び B1 を作製し、それぞれをアミンのケロシン溶液で段階的に希釈することにより、微粒子数密度だけを段階的に

小さくした二連の試料 A2, A3, A4, A5, 及び A6, 及び同様に B2, B3, B4, B5, B6, B7, B8, 及び B9 を用意した。これらの試料の希釈度は、それぞれの試料に対して VSM を用いて測定した室温の飽和磁化の値を、希釈を行う前のそれぞれの試料 A1, 及び B1 の飽和磁化の値と比較することにより決定した。ここで段階的に希釈を行うことは、微粒子間距離をだんだんと大きくし、粒子間相互作用を段階的に小さくすることにより、粒子間相互作用の影響を調べるためであると同時に、外捜法により粒子間相互作用が存在しない孤立微粒子系の磁化過程を割り出そうとするためである。

測定はこれらの試料を、室温から、溶媒の凝固点の約 200K を通過して、液体ヘリウム温度まで無磁界中で冷却凍結した後、それを昇温させながら、液体ヘリウム温度から室温に至る種々の温度において、250e の外部磁界 H_a のもとで、引き抜き法により直流磁化 M を測定し、直流全磁化率 χ_{ZFC} を $\chi_{\text{ZFC}} = M/H_a$ として求めた。さらに同様な昇温過程において、相互誘導法により、微小な交流磁界を加え、5Hz ~ 2.5MHz の周波数範囲で、複素交流磁化率 $\chi' + i\chi''$ を測定した。次に、同一の試料に対して、室温から溶媒の凝固点までは無磁界中で冷却し、溶媒の凝固点から液体ヘリウム温度までは 250e の磁界かけながら磁界中冷却した後、先と同様な方法で、磁界中冷却試料の全直流磁化率 χ_{FC} を測定した。磁界中冷却を行う際に、溶媒の凝固点までの冷却は無磁界中で、続いて溶媒の凝固点以下の冷却は磁界中で行った理由は、磁界の影響がない状態で微粒子の空間的配置のみを凍結させ、続いて磁界中で磁気モーメントの配向のみを凍結させるためである。

2. 3 結果及び考察

図 1 は 4 種類の試料について電子顕微鏡写真から測定した 300 個の微粒子に対する粒径分布のヒストグラムである。またこの分布の重心から求めた電子顕微鏡的平均粒径 d_{obs} の値をまとめて表 1 に示す。これら 4 種類の試料の平均粒径は 7.6 ~ 10.1nm の範囲で順次段階的に変化している。平均粒径の大きいものほど、粒径分布の幅が広く、また分布は粒径の小さい側にすそ野をもち、正規分布からも、また対数正規分布からもかけ離れたものである。このことは微粒子の生成機構に関係していると考えられる。

表 1 にまとめて示した各試料の室温における飽和磁化 M_s から分かるとおり、粒子径が大きいものほど M_s が大きいものが得られやすい。

図 2 (a) 及び (b) はそれぞれ粒径が最も大きい試料 #145 と粒径が最も小さい試料 #161 のそれぞれの磁化曲線の温度変化を例示したものである。これらの図は磁化 M を測定温度 T における飽和磁化の値 M_s で規格化した値 M/M_s を Langevin パラメータに相当する変数 $(H/T) (M_s/M_0)$ に関して種々の測定温度 T でプロットしたものである。試料 #145 (図 2 (a)) では $T=280$, 及び 240K の磁化曲線は同じ

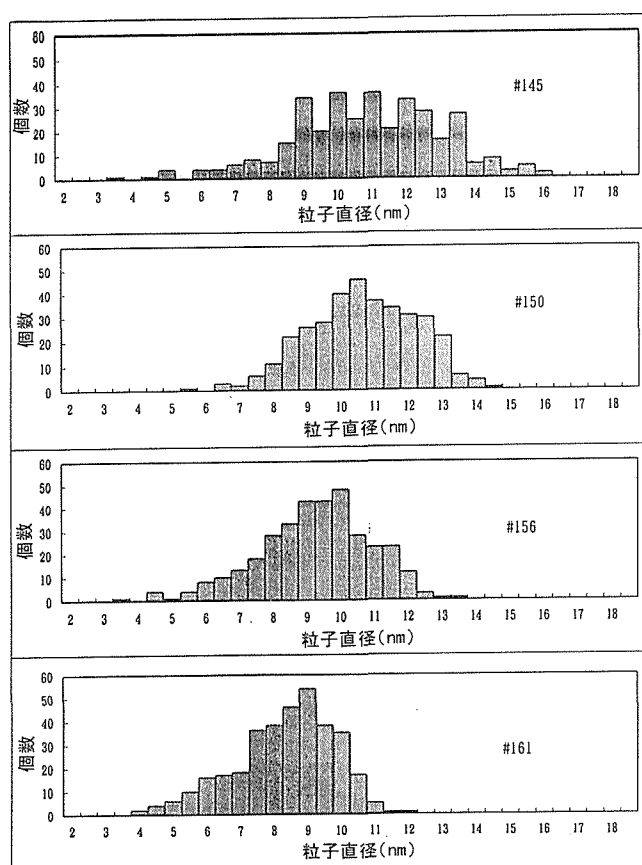
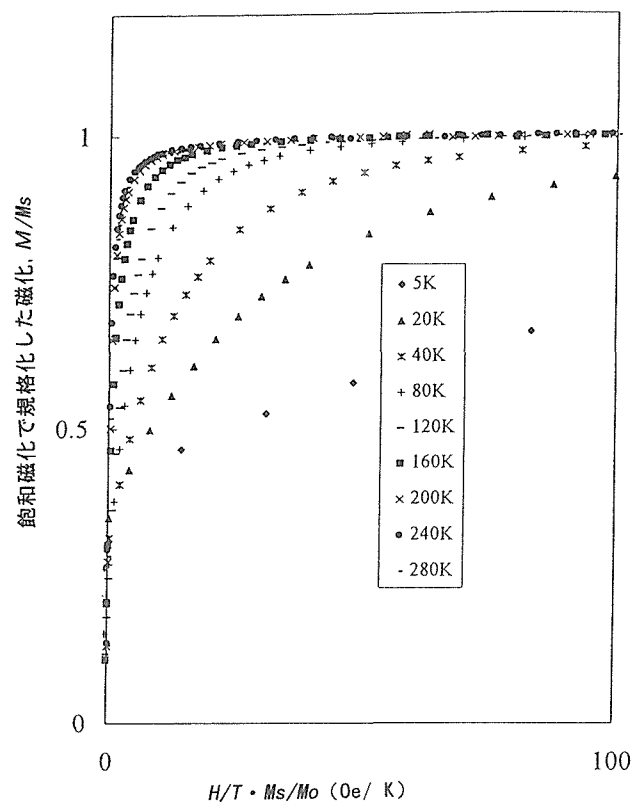


図1 4種類の粒径の異なる窒化鉄磁性流体#145, #150, #156, #161それぞれの粒径のヒストグラム。

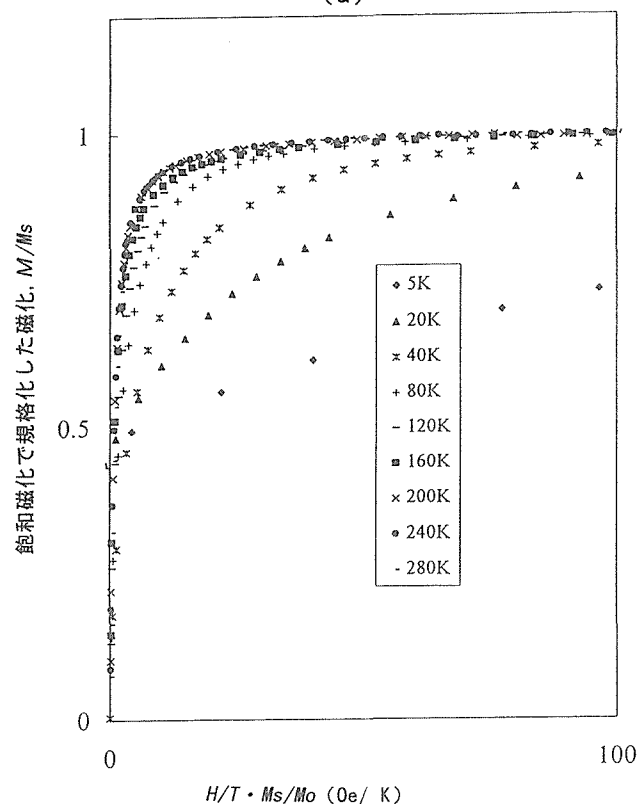
表1 4種類の窒素鉄磁性流体についての電子顕微鏡的平均粒径 d_{obs} , 比重 ρ , 並びに磁化曲線の解析から得られた飽和磁化 M_s , 数密度 N , 磁化的平均粒径 d_m , 固着密度 T_b 。

試料番号	145	150	156	161
d_{obs} (nm)	10.1	9.9	8.5	7.6
ρ	1.18	1.18	1.12	1.06
M_s (emu/cc)	54.3	48.0	45.8	31.1
N (/cc)	0.85×10^{17}	1.43×10^{17}	1.46×10^{17}	1.63×10^{17}
d_m (nm)	10.1	8.2	8.0	6.8
T_b (K)	240	240	200	200

一本の曲線の上のり, $T=200\text{K}$ 以上ではその曲線から急激に離れて行く。したがって固着温度 T_b は約240Kであることが分かる。一方試料#161(図2 (b))では $T=280, 240$, 及び200Kのそれぞれの曲線が共通の一本の曲線の上に, $T=160\text{K}$ 以下の温度でその曲線から離れている。したがって試料#161における T_b は約200Kであるということが出来る。このようにして各試料について決定した T_b の値を表1にまとめて示す。すなわち窒化鉄磁性流体の T_b は粒径により異なり, 200~240Kの範囲にあり, 粒径が小さくなるのに伴い, T_b は低下していることが明らかになった。



(a)



(b)

図2 飽和磁化で規格化した磁化 M/M_s の Langevin パラメータ $(H/T) (M_s/M_0)$ に対する関係。(a) 試料#145, (b) 試料#161。

磁化曲線を Langevin パラメタに関してプロットしたとき、温度に依存しない一本の曲線にのることは磁化が超常磁性の特徴である Langevin 関数に従うということであるから、最小自乗法により Langevin 関数を磁化曲線にフッティングし、微粒子数密度 $N(\text{cc})$ 、磁気的平均粒径 $d_m(\text{nm})$ 、及び標準偏差 $\ln\sigma$ をそれぞれの試料について決定した。得られた値を表 1 にまとめて示す。その結果、粒径が小さいものほど N は大きくなる傾向が見られた。これは気相-液相反応法により窒化鉄微粒子が生成される動的な過程と密接に関係しているものと考えられる。また磁気的平均粒径 d_m は先の電子顕微鏡的平均粒径よりわずかに小さく観測された。このことは微粒子の表面に磁化に寄与しない薄い非磁性酸化層が存在し、それを含めて電子顕微鏡で計測するためと考えられる。

図 3 は 4 種類の試料について測定した残留磁化 M_r の温度変化である。絶対 0 度に外推した M_r/M_s は何れの試料においても約 0.5 であり、微粒子は無配向のまま凍結していることが分かる。4 種類の試料について測定した保磁力 H_c の温度変化を図 4 に示す。絶対 0 度に外推した $H_c(0)$ は粒径に依存することなく約 350 Oe であった。保磁力 H_c と磁気異方性定数 K の関係は無配向の単磁区微粒子の集合体では Stoner-Wohlfarth 模型によると、

$$H_c = 0.96 K / M_s \quad (4)$$

で与えられる。この関係を用い、絶対 0 度における窒化鉄微粒子の磁気異方性定数 K を求めた結果、約 $5 \times 10^5 \text{ erg/cc}$ であることが分かった。この値は六方晶系の結晶構造をもつ Fe_3N の結晶磁気異方性、並びに微粒子形状の非球性を考慮すると、妥当な値と考えられる。図 3 及び図 4 において M_r 並びに H_c が消滅する温度、すなわちヒステリシスが消滅する温度は 150~250K の範囲で試料の粒

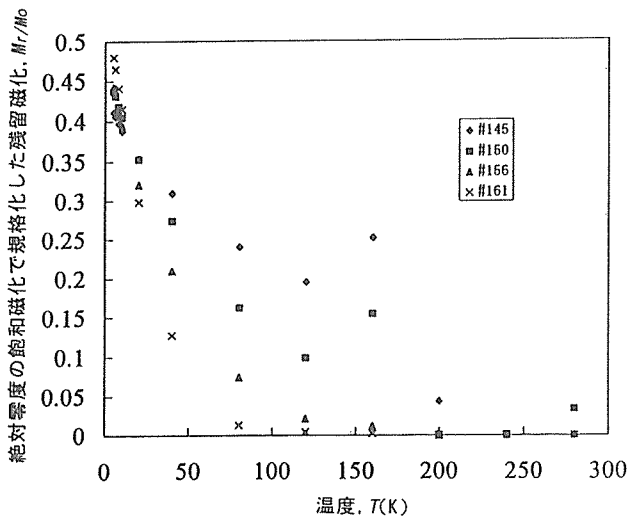


図 3 4 種類の粒径の異なる窒化鉄磁性流体についての飽和磁化 M_s で規格化した残留磁化 M_r/M_s の温度変化。

径により変化し、それらは先に求めた T_b とほぼ等しい。

次に磁気緩和に対する粒子間相互作用の影響を調べるために行った実験結果について述べる。試料 A1 に対して、零磁界中冷却 (ZFC) した場合と磁界中冷却 (FC) した場合のそれぞれの直流全磁化率の温度依存性を図 5 に示す。無磁界中で冷却した場合の全磁化率 χ_{ZFC} は温度の上昇とともに増大し、70K 近傍で極大をとり、その後減少する。また溶媒の凝固点である 200K 付近において χ_{ZFC} の温度依存性に特に異常は見られない。一方、磁界中で冷却した後の全磁化率 χ_{FC} は約 70K 以下の温度領域で温度によらずほとんど一定で、70K 以上の温度領域では χ_{ZFC} におよそ一

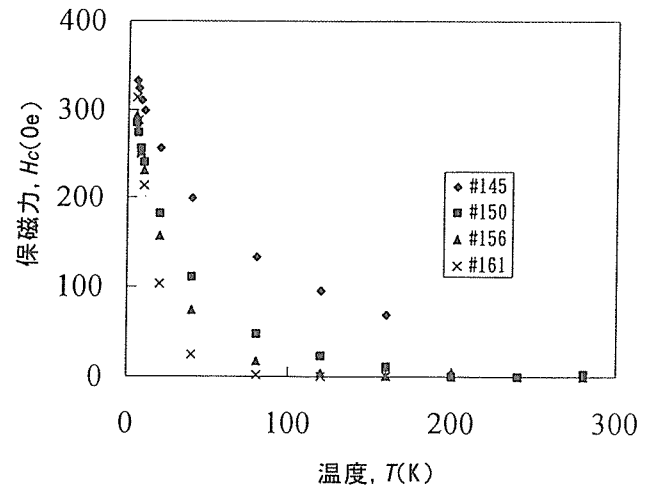


図 4 4 種類の粒径の異なる窒化鉄磁性流体についての保磁力 H_c の温度変化。

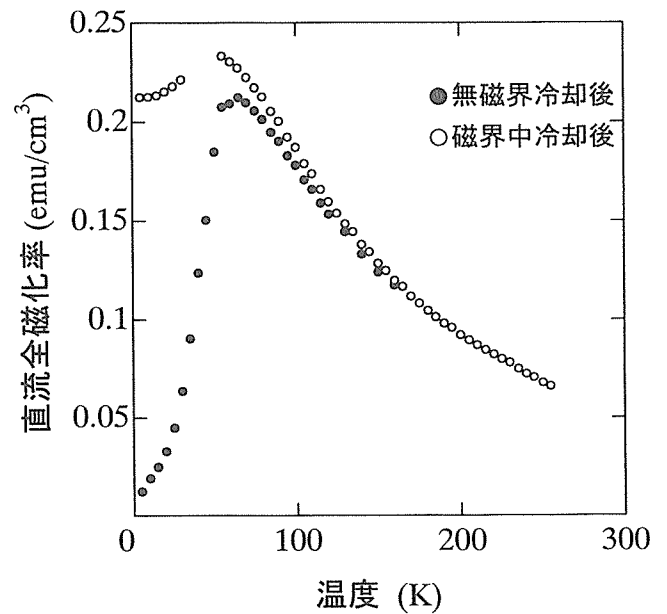


図 5 試料 A1 に対する 250e の測定磁界での直流全磁化率の温度依存性。●印は無磁界冷却後、また○印は 250e の磁界中での磁界中冷却後のそれぞれ直流全磁化率を示す。

致して減少する。このような70K以下の温度領域における温度履歴現象は、その温度で超常磁性の固着が起きていると考ええるとよく説明することができる。すなわち、磁界中冷却過程では磁気モーメントが配向したまま固着するので、70K以下の温度領域で χ_{FC} がほぼ一定値をとるのに対して、無磁界中冷却過程では磁気モーメントが配向していない状態で固着するので、 χ_{ZFC} が χ_{FC} に比べて小さな値になり、このような温度履歴現象が現われると考えられる。また、70K以上の温度領域において、 χ_{ZFC} と χ_{FC} の両者はほとんど重なって、温度に関して減少することは、磁気モーメントの固着が解けることにより、温度履歴現象が消滅し、温度の上昇に伴う熱揺動の増大により、磁化率が減少するためである。したがって、このような温度履歴現象が現れ始める温度をこの系の超常磁性の固着温度 T_b と考えることができる。

図6は先と同一の試料A1の無磁界中冷却後の状態で測定した種々の測定周波数に対する交流磁化率の温度依存性である。なお以下の交流磁化率の議論は、特に断らない限り、無磁界冷却の試料についてのものである。交流磁化率の実数部分 χ' は、温度の上昇とともに増大し、温度に関して極大をとり、その後減少する。このふるまいは先の無磁界冷却後の直流全磁化率と同様の理由によると考えられ、この極大値に対応した温度がそれぞれの測定周波数に関する超常磁性の固着温度 T_b と考えられる。図6から分かる通り、 T_b は測定周波数 f の増大とともに上昇する。高温側では χ' に f による違いは見られず、緩和が非常に速いことが分かる。交流磁化率の虚数部分 χ'' もまた χ' と同様に、温度の上昇と共に増大し、ある温度で極大をとった

後減少する。この χ'' が極大をとる温度も、 f の増大につれて上昇する。これは、緩和が外部磁界に追従できなくなり始めた温度領域で90°位相の遅れた成分が発生するためと考えられる。次に希釈による磁気緩和の変化について測定した結果を述べる。上記の種々の交流磁界周波数に対して観測されたそれぞれの固着温度 T_b において、緩和時間 τ は測定時間、すなわち交流磁界周期 ω^{-1} と同程度であるという点、すなわち

$$\omega\tau \sim 1, \quad (5)$$

ただし、

$$\omega = 2\pi f, \quad (6)$$

という関係に着目すると、 τ の温度依存性が得られ、それを図示したのが図7である。図7より τ は温度の上昇に伴い、かつ粒子数密度 N の減少(A1→A6)に伴い、急激に減少することが分かる。またこれら τ の温度依存性は温度の逆数に対してほぼ指数関数的である。この事実はこれらの系の緩和機構が熱活性型であることを示唆している。

また、このときの活性化エネルギー(図7中の勾配)は粒子数密度 N が減少するにつれて減少していることがわかる。このようにこれらの系の緩和機構は温度ばかりでなく粒子数密度、したがって粒子間相互作用 J_{ij} によって大きく影響されていることが結論される。

以上の議論を踏まえ、この粒子間相互作用エネルギー($J_{up} = m^2 N = m M_s$)を熱エネルギー $k_B T$ でスケールした変数

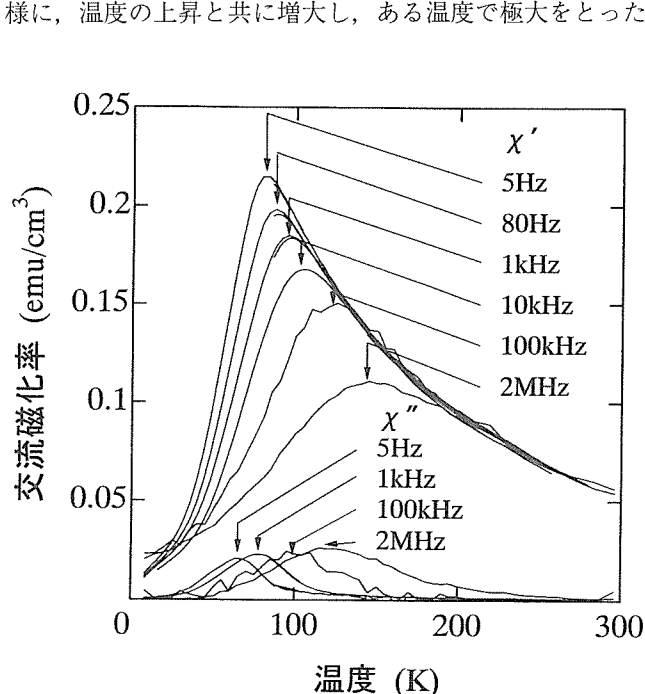


図6 種々の測定周波数 f に対する試料A1の複素交流磁化率 $\chi = \chi' + i\chi''$ の温度依存性。

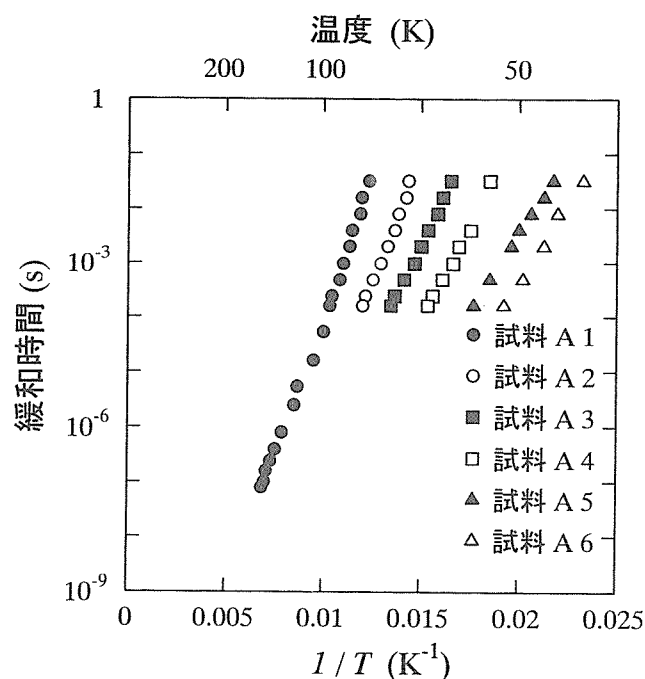


図7 A1…A6の6種類の希釈した試料についての磁気緩和時間 $\log \tau$ と温度 $1/T$ の関係。A1→A6の順番に微粒子数密度が減少している。

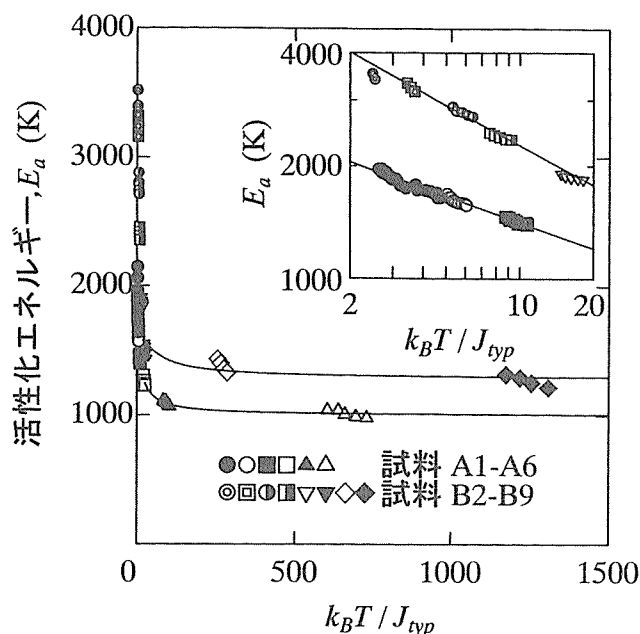


図8 見かけの活性化エネルギー E_a の $k_B T / J_{typ}$ に対する依存性。挿入図は $k_B T / J_{typ}$ の小さな部分の両対数拡大図。平均粒径はそれぞれ A 試料では5.8, B 試料では6.5nm。プロットの形は図6に対応している。

$k_B T / J_{typ}$ を考え、粒子間相互作用の活性化エネルギーに対する影響を次に検討する。図8はこの変数 $k_B T / J_{typ}$ に対して式(1)を用いて求めた活性化エネルギー E_a をプロットしたものである。ここでは、 τ_0 の値として 10^{-12} sを用いた。図8より試料A群、B群ともに、希釈により、 $k_B T / J_{typ}$ が増大、すなわち、粒子間相互作用が磁気モーメントの熱揺動に対して相対的に小さくなるにつれて、一定値に近づいて行くことがわかる。これらの値は無限希釈した状態の孤立した粒子の磁気モーメントの活性化エネルギーと考えられ、この値はそれぞれ1000K、及び1300K程度で、粒子の平均体積にほぼ比例し、その際の比例係数はおよそ $1.2 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$ である。この値が孤立した微粒子の磁気異方性定数を与えていることになる。この値は先に述べたLangevin関数のフッティングにより求めた T_b から決定した微粒子の磁気異方性と大きくは変わらないものの、やや大きく観測されることは現在のところ不明である。図8の挿入図は $k_B T / J_{typ}$ の小さな領域を拡大し、両対数プロットしたものである。挿入図より、 $k_B T / J_{typ}$ の比較的小さな領域で試料A群、B群各々の希釈度の異なるすべてのサンプルの様々な温度における活性化エネルギー E_a がそれぞれ一定の直線上にあることが分かる。これは E_a が、およそ

$$E_a \propto (k_B T / J_{typ})^{-\alpha} \quad (7)$$

の関係に従うことを示唆している。ここで α の値は試料A群で0.23, B群で0.35である。ただしこのふるまいは、 τ_0 の値として例えば 10^{-13} sを用いても大きな変化はない。こ

れは、Binderらのスピングラスのモデル¹⁾における活性化エネルギーのふるまいと類似している。そこで同様に活性化エネルギーを磁気的相関長の指標と仮定すると、このような強磁性超微粒子分散系において、熱ゆらぎに対する粒子間相互作用エネルギーの増大によって、磁気モーメントの短距離秩序が成長すると考えることができる。

2. 4 小 括

微粒子粒径が異なる4種類の窒化鉄磁性流体について超常磁性の性質を測定し、超常磁性から強磁性に転移する温度 T_b を決定した。 T_b は微粒子粒径に依存し、200~240Kの範囲で変化し、微粒子粒径が増大するに伴い増大することが分かった。また低温での強磁性領域における残留磁化 M_r 、並びに保磁力 H_c もほぼ T_b で消滅し、ヒステリシスが消滅する点と超常磁性側から求めた T_b はほぼ一致することが分かった。

次に、窒化鉄磁性流体の磁化が熱平衡状態に至る速さ、すなわち磁気緩和時間を温度、並びに粒子間の双極子相互作用に関して、交流磁化率を測定することにより求めた。その結果窒化鉄磁性流体の磁気緩和時間は、温度の低下、あるいは粒子間相互作用の増大によって急激に増大することが、また磁気緩和時間の温度依存性から、磁気緩和は熱活性型であることが明らかになった。その活性化エネルギー E_a は、粒子の平均体積 v と粒子間の双極子相互作用エネルギーとの依存し、双極子相互作用が熱エネルギーに対して相対的に小さくなるに伴い、 E_a は粒子の平均体積 v に比例した一定値に近づくことが分かった。一方、双極子相互作用が熱エネルギーに対して優勢になると E_a は両者の比のべき乗で増大していくことが明らかになった。

3. サブナノメートルマイクロクラスタに関する研究

3. 1 緒 言

ナノメートルサイズの金属超微粒子は、バルクと原子の中間に位置し、様々な性質についての研究が行われている。また特に強磁性体では、磁性がバルクとどのように異なるかという基礎的な観点から重要であるとともに、磁気ヘッド材料、磁性流体、磁気抵抗素子等の応用の面からも注目されており、多くの研究がなされている⁵⁾⁻⁷⁾。強磁性体において、試料のサイズを極めて小さくしていった時にどのようなことが起こるかということは単純であるが基礎的で興味ある課題である。強磁性は協力現象であり多数の原子が集まって現れる現象であり、従って強磁性体微粒子の粒径を小さくして行ったときに強磁性から常磁性への転移が観測されると予想されるが、実際どのようなサイズでこれが起こるかとは明きらかではない。

超微粒子では全体に占める表面原子の割合が大きいため、特に金属の場合、酸化等の化学的な変化を受けやすく極めて不安定である。そこでこのような影響を除くとともに種々の測定が容易にできるように、固体マトリックス中に

埋め込んだ形で金属超微粒子を作製することが有効である。本研究では、できるだけ小さな強磁性金属超微粒子を作成し、その磁性を調べることを目的としている。真空蒸着法により、フッ化マグネシウム (MgF_2) または一酸化けい素 (SiO) 中に埋め込んだ形で作成した鉄超微粒子について、メスbauer分光によって、キャラクタリゼーションを行うとともに、磁性についても調べた。

また、このような磁性体超微粒子を絶縁体中に分散させた系における電気伝導も興味ある問題である。2つの強磁性体からなるトンネル接合では、トンネル電流の大きさはお互いの磁化の方向の関係に影響される。強磁性体微粒子の集合もトンネル接合が多数集まったものと見なすことができ、電気抵抗が磁場によって大きく変化することが期待される。本研究では、金属強磁性体である粒径数 nm の鉄超微粒子を絶縁体である MgF_2 中に分散させた薄膜において、電気抵抗の磁場依存性すなわち磁気抵抗効果を測定し、磁化との関係を調べることを目的とした。

3. 2 実験方法

試料は鉄とマトリックスの MgF_2 または SiO を別々の蒸発源から同時蒸着することにより作製した。本研究の中で、クライオポンプを用いた高真空蒸着装置を設置した。到達真空度は $3 \times 10^{-7} \text{Pa}$ 、蒸着中の真空度は $3 \times 10^{-6} \text{Pa}$ 以下であった。基板ホルダーを水あるいは液体窒素によって冷却できるように、また 300°C まで加熱できるように設計した。蒸着された物質の量は、2つの水晶振動子膜厚計により蒸着中に独立にモニターを行った。

基板は、メスbauer効果を測定するために γ 線を良く透過するポリイミドフィルムを用いた。試料の厚さは数 100nm である。ただし電子顕微鏡観察及び電子線回折を行うためには、基板としてカーボンコートしたコロジオン膜を用い、厚さ約 30nm の試料を作製した。得られた試料について電子顕微鏡観察、電子線回折、X線回折、メスbauer効果及び磁化測定を行った。メスbauer効果及び磁化測定は液体ヘリウムクライオスタットを用い、室温から 4.2K の温度範囲で行った。電気抵抗は直流4端子法により測定した。

3. 3 結果及び考察

3-1 Fe- MgF_2 系

電子顕微鏡観察の結果、大きさが約 2nm 程度の鉄超微粒子が MgF_2 中に均一に分散されていることがわかった。写真1に、22vol%Feの試料についての電子顕微鏡写真を示す。この試料は基板としてカーボンコートしたコロジオン膜を用い、厚さ約 30nm のもので、蒸着中は基板を水冷した。電子線回折及びX線回折の結果、鉄は通常の bcc 構造であることが分った。また、X線回折の線幅から推定した鉄粒子の大きさもやはり約 2nm 程度であった。

図9に各温度におけるメスbauerスペクトルを示す。横軸は線のエネルギーに対応しており、エネルギーに対す

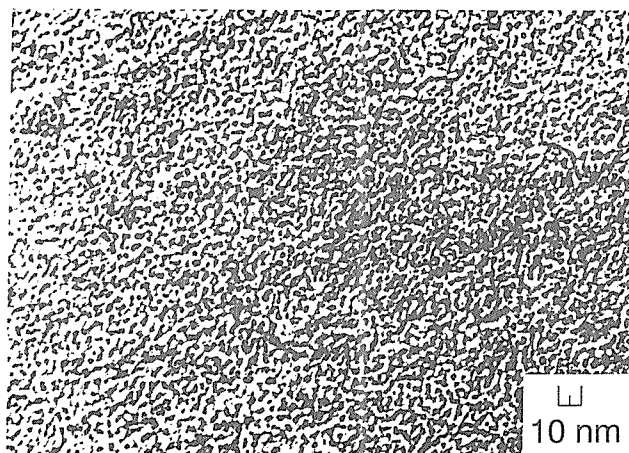


写真1 Fe- MgF_2 薄膜 (22vol% Fe, 膜厚30nm) の透過電子顕微鏡写真

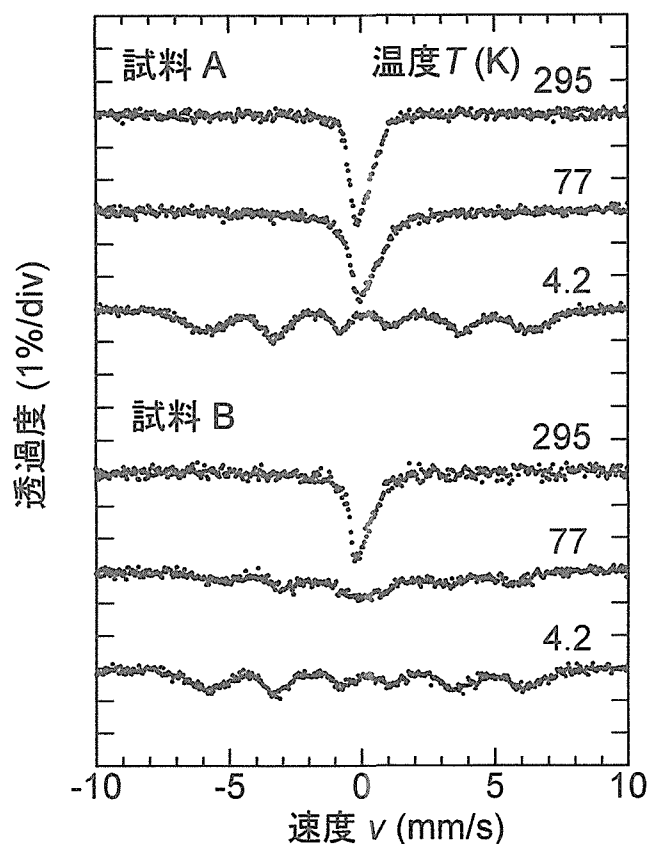


図9 Fe- MgF_2 薄膜の各温度でのメスbauerスペクトル。試料A, Bは表1に示したものである。

表2 測定に用いた Fe- MgF_2 の試料。 T_s は蒸着時の基板温度を示す。

試料	組成 (Fe vol%)	T_s (K)
A	26	110
B	24	320

る透過率が示されている。また表2にメスbauer効果及び後述する磁化測定に用いた試料の作製条件を示した。

メスbauer効果の詳しい解析により以下のようにバルクとは異なる性質が見いだされている。室温のスペクトルでは両方の試料についてほぼ1本の吸収線しか見られない。これは、磁化の向きが非常に速くゆらいでいるため超微粒子特有の超常磁性が現れているためである。2つの試料についての77Kでのスペクトルを比較すると、Aではまだ超常磁性を示しているのに対し、Bにおいては内部磁場による分裂が現れており、一部強磁性になっていることがわかる。すなわちこのことはBの方がAに比べ固着温度（超常磁性から強磁性へ移り変わる温度）が高いこと、従って粒径が大きいことを示している。

超常磁性状態の鉄の場合、結晶構造が立方晶であるため本来4重極分裂のない対称な1本の吸収線が期待されるのに対し、スペクトルは非対称であり、分裂を持つ成分が含まれている。ここでは1つの1本線と2つの2本線の成分によりスペクトルを分解することを最小自乗法により行い満足できる結果が得られた。得られたパラメータは表3にまとめた。

この結果は次のように理解される。粒径2nmの鉄超微粒子では全体の数10%の原子が表面にあり、また表面の原子はバルクと異なり立方対称からはずれた原子配位を持つ。したがって4重極分裂を持つ成分は表面原子の寄与と考えることができる。2つの成分が現れることは原子の配位数の違いのよるものと解釈することができる。また、表2において、粒径の小さい試料Aの方が、成分Iすなわち粒子内部の原子の寄与が小さくなっていることもこの解釈と

整合する。

4.2Kでは強磁性状態を示す6本に分裂した成分のみが観測された。また、4.2Kでのスペクトルについてもバルクと比較するとブロードであり、磁化の強さが広く分布していることを示している。平均の内部磁場（磁化の強さにはほぼ比例する量）は37Tと見積もられ、バルクの値34Tより大きい。このことは微粒子表面の効果、 MgF_2 の影響、あるいは格子の歪等が原因となって磁化が強められた結果であると思われる。

鉄の酸化物やフッ化物に特徴的な成分は検出されず、ほぼ金属状態にあると考えられる。すなわちこれらの化合物は約45T以上の内部磁場を持つため区別することができる。また金属鉄より内部磁場の小さなFe-Mg合金も認められない。これらのことから、Feと MgF_2 は同時蒸着を行っても反応せず分離して存在することがわかった。

図10には磁化測定から求めた保磁力の温度依存性を示した。ある温度以上では保磁力が0であり、磁化曲線がヒステリシスをもたないという、超常磁性の特徴を示している。固着温度はA、Bの試料でそれぞれ70K、230Kとなりメスbauer効果の結果と一致する。固着温度以下では保磁力は温度の低下と共に急速に増大し、4.2Kでは両試料共に数百Oeという比較的大きな値を示すようになる。このことは、このような大きさの超微粒子においては単磁区となるため、超常磁性の抑えられる十分低温では大きな保磁力を示すものと理解できる。

図11は297Kと78Kでの電気伝導度と M^2 (M は磁化) の関係をプロットしたものである。各温度での電気伝導度の磁場依存性は、ほぼ M^2 に比例することが分かる。(b)の試

表3 Fe- MgF_2 についてのメスbauerパラメータ、すなわちアイソマーシフトIS及び4重極分裂QSを示す。ISの値は室温での $\alpha\text{-Fe}$ の値を基準としている。

(1) 295K

試料	成分	IS (mm/s)	QS (mm/s)	割合 (%)
A	I	-0.30	—	19
	II	0.04	0.40	61
	III	0.31	0.72	20
B	I	-0.28	—	24
	II	0.03	0.40	58
	III	0.35	0.70	18

(2) 4.2K

試料	成分	IS (mm/s)	QS (mm/s)	B_{hf} (T)	割合 (%)
A	1	0.16	0.17	36.1	53
	2	0.29	-0.18	39.2	47
B	1	0.09	0.06	35.6	66
	2	0.27	-0.15	38.1	34

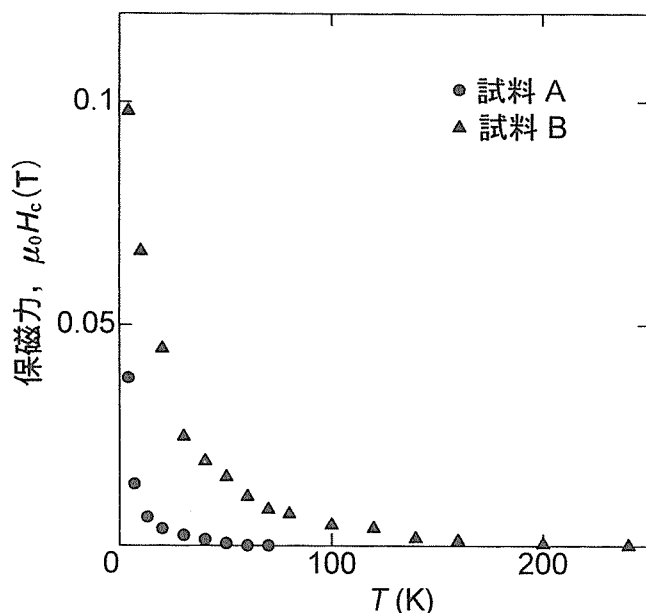


図10 Fe- MgF_2 薄膜の保磁力の温度依存性。試料A、Bは表1に示したものである。

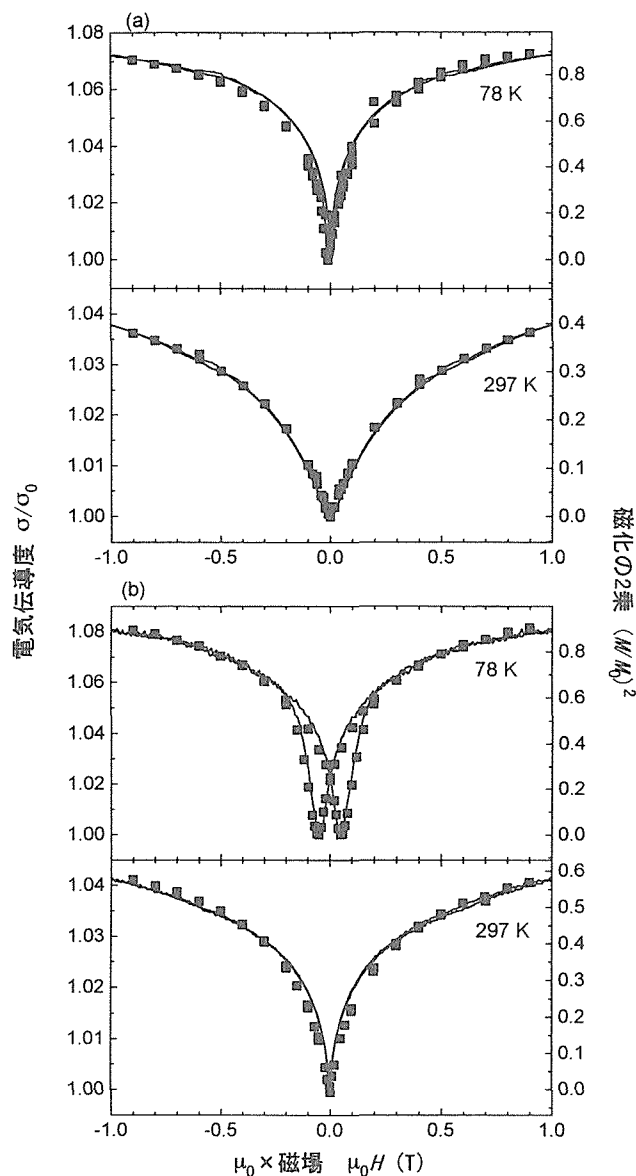


図11 磁場に対する電気伝導度（黒四角）及び磁化の2乗（実線）の変化。(a)29vol%Fe, $T_s=300\text{K}$, (b)42vol%Fe, $T_s=400\text{K}$ 。

料において室温での抵抗率は $0.07\ \Omega\text{m}$ で、温度を下げるとともに増大した。磁気抵抗変化率 $1 - R(H)/R_0$ は室温で4.0%, 78Kで7.6%であった($\mu_0 H = 1\text{T}$ において)。また、磁気抵抗は磁場の電流に対する方向にはほとんど依存せず等方的であった。磁化測定の結果、室温付近では超常磁性であるが約200K以下ではヒステリシスが現れた。磁化曲線のヒステリシスは磁気抵抗のヒステリシスに対応している。

この系の電気伝導は鉄粒子間のトンネル電流によって支配されるものと考えられる。隣接する粒子の磁化の方向をそろえることによりトンネル電流が流れやすくなるために磁気抵抗効果が生ずると考えられる。このことは電気伝導

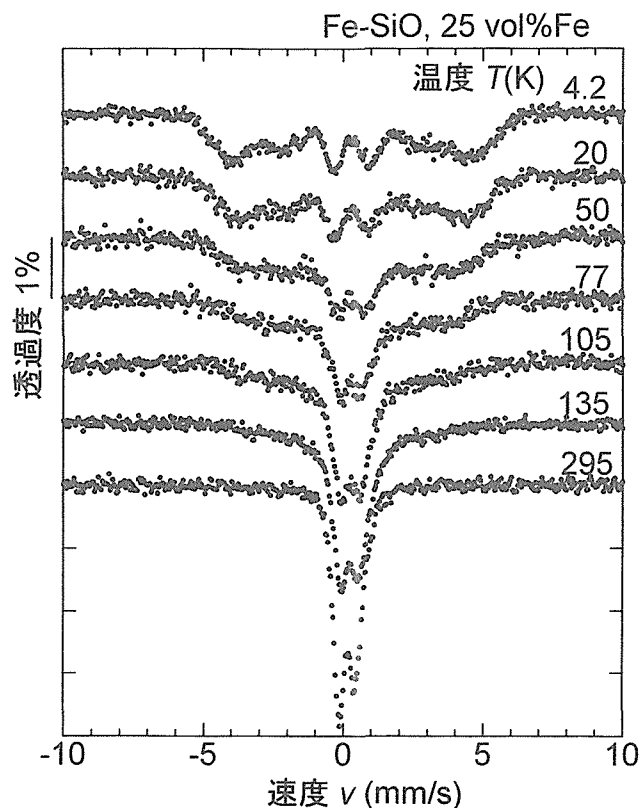


図12 Fe-SiO 薄膜のメスバウースペクトル。

度の磁場依存性、すなわちほぼ M^2 に比例するということから理解できる^{8)~11)}。

3-2 Fe-SiO 系

Fe-SiO 系の同時蒸着膜について、メスbauer効果の結果を図12に示す。ここに示したものは、Feが25vol%で、蒸着時の基板温度が120Kのものである。スペクトルは全体的にはFe-MgF₂系と同様の特徴を示している。すなわち室温付近では超常磁性を示し、低温では強磁性を示すスペクトルが観測されている。超常磁性から強磁性へ移行変わる固着温度は20K程度である。4.2Kでのスペクトルを解析した結果、内部磁場は26Tとなり、金属鉄の値、34Tに比べ小さな値を示した。この結果は、Fe-SiO 系の同時蒸着膜では、Feは純粋な金属鉄ではなく、Siとの合金を形成していることが原因として考えられる。例えば、 $2\text{SiO} + x\text{Fe} \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{SiFe}_x$ といった反応によりFe-Si合金が生成していると推定される。合金の構造はメスbauerスペクトルの線幅が広いことを考慮すれば、アモルファスに近い構造の可能性があるが、その決定にはさらに研究が必要である。

超常磁性を示すことから、この膜の構造はFe-MgF₂系と同様に超微粒子からなると考えられる。すなわち、ナノメートルスケールのFe-Si合金の超微粒子が、SiO_xのマトリックス中に分散されているものと考えられるが、詳細については今後さらに検討する予定である。

4. 小 括

本研究では、酸化の影響を除くとともに安定な形で取り出せて種々な測定ができるようにする目的で、固体マトリックス中に埋め込んだ形で、鉄超微粒子を作成した。固体マトリックスとしては MgF_2 と SiO_2 を試み、作製法は高真空中での同時蒸着法によった。主としてメスバウワー分光によって、キャラクタリゼーションを行うとともに、磁性についても調べた。さらに Fe-MgF_2 系に関して磁気抵抗効果を測定した。

Fe-MgF_2 蒸着膜では2つの物質は同時蒸着によっても化学反応を起こさず分離すること、すなわち、約2 nmの粒径のFe超微粒子を MgF_2 中に分散した形で作製できることが示された。この物質の組み合わせがFe超微粒子の研究に適したものであるといえる。約2 nmのFe超微粒子においては、メスバウワー効果に表面の原子の寄与と見られる4重極分裂が顕著に現れること、また内部磁場の増大が見られることなどが示された。また、このように絶縁体中に強磁性金属超微粒子が分散された系である Fe-MgF_2 において、約7%の大きな負の磁気抵抗が見いだされた。

Fe-SiO_2 系蒸着膜についてはFeに比べ内部磁場が著しく小さくなることから、Feは主としてFe-Si合金の形で存在することが解った。このFe-Si合金はやはりナノメートルのオーダーの超微粒子として存在し、 SiO_2 中に分散しているものと考えられる。

参 考 文 献

- 1) I. Nakatani, M. Hijikata, and K. Ozawa : J. Magn. Magn. Mater. 122 (1993), 10.
- 2) T. Jonsson, P. Svedlindh and P. Nordblad : J. Magn. Magn. Mater. 140-144 (1995), 401.
- 3) D. P. E. Dickson, N. M. K. Reid, C. Hunt, H. D. Williams, M. El-Hilo and K. O'Grady : J. Magn. Magn. Mater. 125 (1993), 345.
- 4) K. Binder and A. P. Young : Phys. Rev. 29 (1984), 2864.
- 5) I. Nakatani, T. Furubayashi, T. Takahashi, and H. Hanaoka : J. Magn. Magn. Mater. 65 (1987), 261.
- 6) Furubayashi, T. and Nakatani, I. : IEEE Trans. Mag. 26 (1990) 1855.
- 7) Furubayashi, T. and Nakatani, I. : Solid State Commun. 74 (1990) 11.
- 8) Chien, C. L. : J. Appl. Phys. 69 (1991) 5267.
- 9) Childress, J. R., Chien, C. L., Zhou, M. Y. and Sheng, P. : Phys. Rev. B44 (1991) 11689.
- 10) Slonczewski, J. C. : Phys. Rev. B39 (1989) 6995.
- 11) Chien, C. L., Xiao, J. Q. and Jiang, J. S. : J. Appl. Phys. 73 (1993) 5309.

研 究 発 表

(口頭発表) 約60件

- 1) 金属磁性流体の研究 (特別講演), 中谷 功: 粉体粉末冶金協会, 1994. 11.
 - 2) Magnetic Properties of Iron Fine Particles in Fe-MgF_2 Composite Films, Furubayashi, T. : International Conference on Magnetism, Warsaw, 1994. 8.
 - 3) 強磁性超微粒子分散系の磁気緩和, 間宮広明, 中谷功, 日本物理学会 1995. 3.
 - 4) その他 約57件
(特 許) 16件
 1. 磁性流体乃至磁性粒子製造装置, 中谷 功, 新子貴之: 平成4年4月10日, 特願平4-91123.
 2. 窒化鉄粒子とその製造方法, 中谷 功, 新子貴之: 平成4年4月10日, 特願平4-91124.
 3. 窒化金属磁性流体の製造方法, 中谷 功, 高橋 務: 平成4年6月19日, 特願平4-184699.
 4. 窒化金属磁性流体, 中谷 功: 平成4年6月19日, 特願平4-184718.
 5. 金属化合物粉体製造装置, 新子貴之, 中谷 功: 平成5年2月25日, 特願平5-59310.
 6. 窒化物粉体の製造方法, 新子貴之, 中谷 功: 平成5年2月26日, 特願平5-61465.
 7. 減衰力可変型緩衝器, 中谷 功, 高橋 務, 島田宗勝, 杉山龍男, 浜口 仁, 長沼伯之: 平成5年3月17日, 特願平5-57522.
 8. 窒化鉄粒子の製造方法, 中谷 功, 新子貴史: 平成5年6月23日, 特願平5-152365.
 9. 減衰力可変型緩衝器およびその適する磁性流体流動制御機構, 中谷 功, 高橋 務, 島田宗勝, 杉山龍男: 平成5年10月13日, 特願平5-255952.
 10. 電子線リソグラフィ用基板材料, 中谷 功: 平成5年12月16日, 特願平5-342794.
 11. 減衰力可変型緩衝器およびこれに適する磁性流体流動制御機構, 中谷 功, 高橋 務, 島田宗勝, 杉山龍男: 平成6年6月6日, 特願平6-123857.
 12. 減衰力可変型緩衝器およびこれに適する磁性流体流動制御機構, 中谷 功, 高橋 務, 島田宗勝, 杉山龍男: 平成6年7月26日, 特願平6-174569.
 13. 窒化鉄粉体の製造方法, 新子貴史, 中谷 功, 中塚勝人: 平成6年9月30日, 特願平 (未定).
 14. 窒化鉄粉体及びその製造方法, 新子貴史, 中谷 功, 中塚勝人: 平成6年9月30日, 特願平 (未定).
 15. Method for manufacturing fine-particle colloid or magnetic fluid, I. Nakatani, K. Ozawa, M. Hijikata, and T. Takahashi : Jan. 19, 1993, U.S. Patent 5180512.
 16. Method of manufacturing particle colloid or a magnetic fluid containing transition metal nitride, I. Nakatani, K. Ozawa, M. Hijikata, T. Takahashi, T. Furubayashi, and H. Hanaoka : Aug. 11, 1992, U. S. Patent 5137652.
- (原著論文, 及び解説)
- 1) 窒化鉄微粒子と窒化鉄磁性流体, 中谷 功: セラミックス

- 28 (1993), 1056.
- 2) Magnetic Properties of Iron Fine Particles in Fe-MgF₂ Composite Films, Furubayashi, T. : J. Magn. Magn. Mater. 140-144 (1995) 393.
- 3) Iron-nitride magnetic fluids prepared by vapor-liquid reaction and their magnetic properties, I. Nakatani, M. Hijikata, and K. Ozawa : J. Magn. Magn. Mater. 122 (1993), 10.
- 4) Effects of heat treatments on properties of Co magnetic fluids, H. Yamamoto, T. Kanno, and I. Nakatani : J. Magn. Magn. Mater. 122 (1993), 15.
- 5) Mössbauer studies of iron magnetic fluids prepared by evaporation method, T. Furubayashi and I. Nakatani : J. Magn. Magn. Mater. 122 (1993), 74.
- 6) Curie paramagnetism of chromium ultrafine particles T. Furubayashi and I. Nakatani : J. Appl. Phys. 73 (1993), 6412.

新機能性材料創製のためのホスト・ゲスト反応活用技術に関する基盤的研究（Ⅱ）

基盤研究

機能特性研究部

天野宗幸

反応制御研究部

目 義雄，打越哲郎，小澤 清

環境性能研究部

中村博昭，笠原 章*

第5研究グループ

小林幹彦

平成5年度～平成6年度

要 約

イオン交換法を活用して乾式合成した LiSbO_3 及び KSbO_3 からそれぞれ単斜晶のアンチモン酸および立方晶アンチモン酸を創製した。 LiSbO_3 中の Li の一部を K で置き換えると Li^+ イオンと H^+ イオンの交換速度が2倍以上になることも見出した。創製したアンチモン酸の交流インピーダンスを測定し、それらはプロトン伝導体であり、導電率の湿度および温度依存性が大きいこと、立方晶アンチモン酸の導電率は単斜晶のそれより大きいこと等を明らかにした。創製したアンチモン酸中のナノポアを BET 法等で調べた結果、立方晶アンチモン酸中には水分子は入れるが窒素分子は入れないナノポアが存在する Pyrochlore 構造を有していることを実証した。イオン交換速度に密接な関連がある LiSbO_3 、 NaSbO_3 および KSbO_3 中のアルカリイオン伝導特性を調べるために、導電率を温度の関数として測定した。それらの電気伝導のための活性化エネルギーは、それぞれ70.3kJ/mol、68.2kJ/mol および59.8kJ/mol であった。また、ゾルーゲル法とスピニング法を併用して LiSbO_3 の膜を作製することに成功し、条件により無配向膜と配向膜が得られること、後者の導電率は前者のそれよりも一桁以上大きいこと等を見出した。

1 緒 言

本研究は平成2～4年度に実施した科学技術振興調整費による総合研究（第Ⅰ期）を受け、その第Ⅱ期研究として行ったものである。当研究所が担当した研究項目は「ナノポア構造のプロトン伝導特性に関する研究」である。

アンチモン酸はアルカリ金属を選択的に吸着する無機イオン交換体であり¹⁾²⁾、またプロトン伝導体である^{3)~5)}。アンチモン酸はアルカリ金属を含有するアンチモン酸化物を出発物質とし、ホスト・ゲスト反応の一つであるイオン交換反応を利用して創製するが、出発物質が異なればアンチモン酸の結晶構造、イオン吸着特性、プロトン伝導特性等が異なる。例えば、 LiSbO_3 （斜方晶）および KSbO_3 （立方晶）を出発物質とすれば、それぞれ単斜晶⁶⁾および立方晶³⁾⁹⁾のアンチモン酸が得られる。本研究では、それらのアンチモン酸のプロトン伝導に及ぼす吸着水の影響、吸着水とナ

ノポアとの関係⁸⁾⁹⁾等を調べることを目的とした。また、イオン交換速度は出発物質中のアルカリ金属イオンの拡散と密接な関連があると考えられるので、出発物質中のアルカリ金属の拡散の容易さをその導電率を測定することにより調べることにした¹⁰⁾。出発物質の合成は乾式法だけでなく、膜の作製が容易と考えられるゾルーゲル法¹¹⁾とスピニング法を併用する方法¹²⁾も試みることにした。また、イオン交換において LiSbO_3 中の Li^+ イオンと H^+ イオンの交換速度を増大させることを期待して、 LiSbO_3 中の Li の一部を K で置換した $\text{Li}_{1-x}\text{K}_x\text{SbO}_3$ のイオン交換速度を測定した¹³⁾。

2 アンチモン酸の出発物質の合成

2.1 乾 式 合 成

MSbO_3 (M : Li , Na , K) を乾式法により合成した。 Sb_2O_5 および M_2CO_3 (M : Li , Na , K) を原料として使用した。原料はいずれも99.99%以上の市販高純度試薬を用いた。秤量後混合した原料を白金るつばに入れ、723～

* 現在：表面界面制御研究部

1173K の範囲で段階的に昇温し、各温度で一定時間保持する方法で合成した。X 線回折により LiSbO_3 (斜方晶)、 NaSbO_3 (六方晶) 及び KSbO_3 (立方晶) の合成を確認した。いずれも白色の粉末であった。

2. 2 ゴルーゲル法による合成¹¹⁾

LiSbO_3 を金属アルコキシドを用いてゴルーゲル法により合成した。リチウムノルマルプロポキシド ($\text{LiO}-n-\text{C}_3\text{H}_7$: 純度99.9%) とアンチモンノルマルプロポキシド ($\text{Sb}(\text{O}-n-\text{C}_3\text{H}_7)_3$: 純度99.999%) をそれぞれ0.03モル秤量し、これらを $n-\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ 中に溶解し、アセチルアセトン 0.5ml を加えた。この溶液を四つ口フラスコに移し、塩化カルシウムおよびソーダライムを出口に装填した環流冷却器を付け、353K で攪拌しながら24時間環流加熱した。これに $\text{H}_2\text{O}/n-\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ の混合溶液を濁りが生じない程度に滴下した後、再び攪拌しながら253K で24時間環流加熱した。その後ロータリエバポレーターで溶媒を除去し、大気中373K で2日間乾燥した。この試料を大気中で373-973K の所定の温度で3時間保持し、X 線回折を行った。その結果、693K から結晶化が始まり773K 以上では LiSbO_3 単相が得られることが明らかとなった。

このように金属アルコキシドを用いるゴルーゲル法では乾式法よりも低温で合成が可能なので、蒸発による組成変動及び粒の粗大化が避けられる¹¹⁾。更に、ゴルーゲル法の大きな長所は LiSbO_3 の薄膜が容易に得られることである。本研究ではゴルーゲル法とスピンコーティング法を併用して LiSbO_3 の無配向膜と配向膜の作製に成功した¹²⁾。

図1にそれら2種類の作製行程を示している。配向性を有する膜は作製方法2によって得られた。金属アルコキシドを用いたゴルーゲル反応のよって金属酸化物の膜を作製する場合、作製方法1に類似した方法を用いるのが一般的である¹¹⁾。作製方法1と2における相違は、作製方法1で

は前駆体膜を作製する前にダブルアルコキシドの加水分解を行っており、また、加熱処理のときの雰囲気ガスが異なる等の点である。スピンコーティングにおける基板の回転数は約10,000rpm であった。加熱処理温度は773-973K が適していることが明らかとなった。973K 以上では膜表面に亀裂の発生が観察された。作製方法Iで作製した膜のX線回折パターンは粉末試料のそれとほとんど変わらなかったが、作製方法IIで作製した膜においては(011)ピークのみが顕著になり、配向性を有していた。以後、それらの膜をそれぞれ無配向膜および配向膜と呼ぶ。

3 アンチモンの創製

第I期においてイオン交換法を活用して LiSbO_3 及び KSbO_3 からアンチモン酸 ($\text{HSbO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) を創製する際の、イオン交換速度に及ぼす硝酸濃度依存性および温度依存性を調べた。その際、カラム法とバッチ法の長短も調べた。第II期においては LiSbO_3 中の Li^+ イオンと H^+ との交換速度に及ぼす K 添加の影響を調べた¹³⁾。

3. 1 試料

乾式法で $\text{Li}_{0.95}\text{K}_{0.05}\text{SbO}_3$ を合成した。得られたのは白色の粉末である。試料のX線回折結果を図2に示す。図中にはKを含まない斜方晶 LiSbO_3 の回折パターンも示しているが、両者の各ピークはほぼ一致している。広角度側を精確に測定するとKを含む試料のピークが低角度側へ100分の数度ずれていた。このことはわずかにKが固溶していることを示唆している。残りのKは KSbO_3 として存在していると思われるが量が少ないためにそれに基づく回折ピークが認められなかった。

3. 2 イオン交換特性

$\text{Li}_{0.95}\text{K}_{0.05}\text{SbO}_3$ と LiSbO_3 中の Li^+ と H^+ イオンとのイオン交換速度を比較検討した。 LiSbO_3 のイオン交換実験においては、カラム法とバッチ法を併用してイオン交換速度を測定したが、Kを含む試料の場合は凝集が起こりやすい

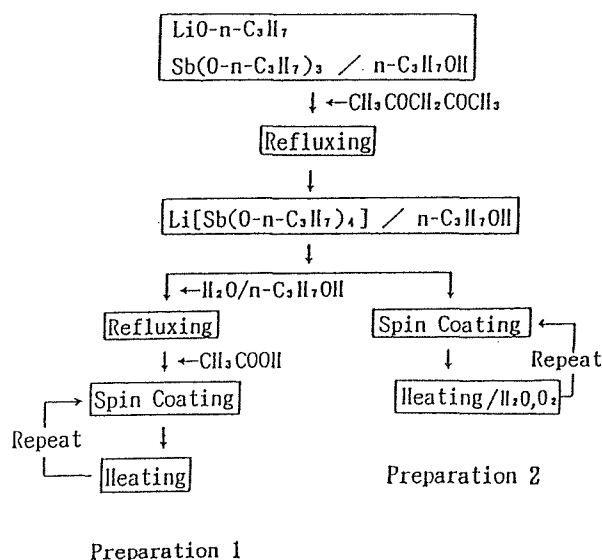


図1 LiSbO_3 膜の2種類の作製行程

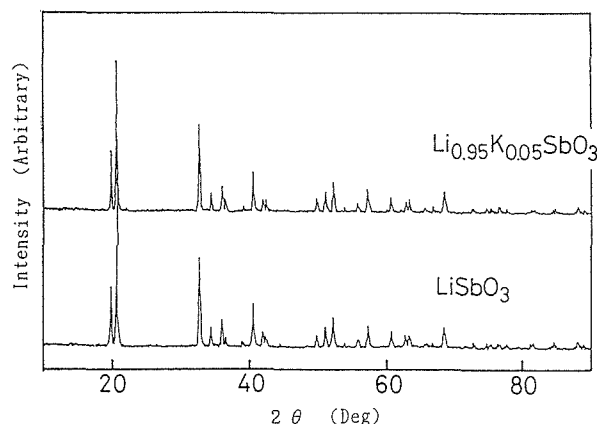


図2 乾式法で合成した LiSbO_3 及び $\text{Li}_{0.95}\text{K}_{0.05}\text{SbO}_3$ のX線回折パターン

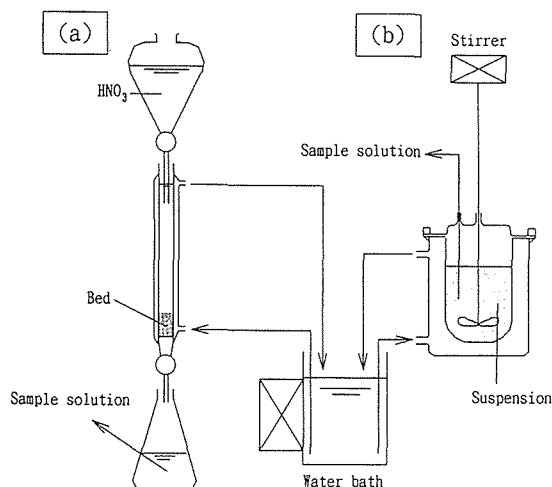


図3 イオン交換装置説明図。
(a) カラム法, (b) バッチ法。

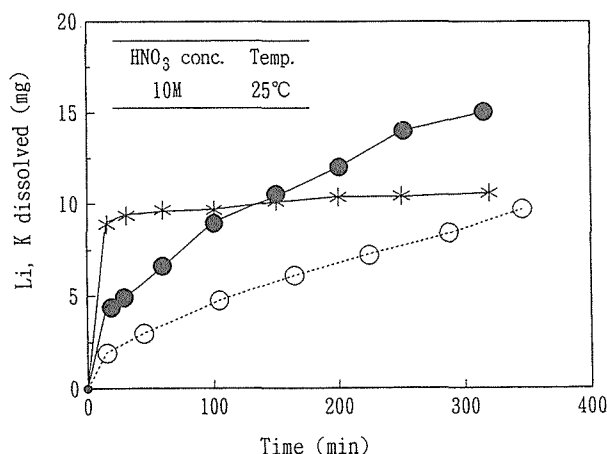


図4 298K, 10M HNO₃ 中における Li_{0.95}K_{0.05}SbO₃ 中の K (星印), Li (黒丸) 及び LiSbO₃ 中の Li (白丸) の溶出速度。

ために、カラム法が適用できず、バッチ法のみで測定した。バッチ法では試料の摩砕の起こる可能性が小さい2枚羽のインペラーで攪拌を行った。

図3にバッチ法およびカラム法のための装置の概要を示す。バッチ法では10M 硝酸溶液1lを外套付き2重フラスコに入れ、攪拌しながら外套部に温度を調整した温水または冷水を循環させた。硝酸溶液の温度が一定になってから、試料1gをフラスコ内に入れた。試料挿入時点を反応開始点とし、所定時間毎にサンプル溶液約5mlを採取し濾過後、炎光光度計でLiおよびK濃度を分析した。

イオン交換実験後の液は全量を濾過し、残渣を蒸留水で十分に洗浄した後、Ar気流中で乾燥した。乾燥後の残渣約70mgを0.02M HCl, 0.1g/l LiClの溶液10mlに入れ、常温でLiを吸着することを確認した。

図4は、Li_{0.95}K_{0.05}SbO₃の試料を298Kでイオン交換したときのLiとKの溶出量と時間の関係を示す。図中に白丸と波線で示したのは、同じ条件で試料がLiSbO₃の場合のLi溶出量の時間変化である。Kは試料1g中に約11mg含

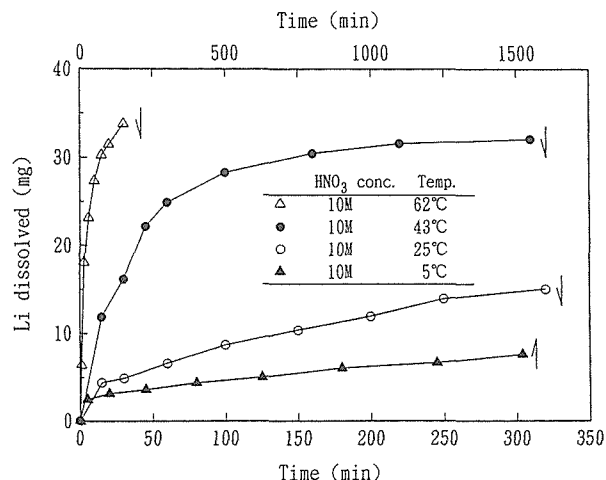


図5 Li_{0.95}K_{0.05}SbO₃ の10MHNO₃ 中における Li 溶出速度の温度依存性。

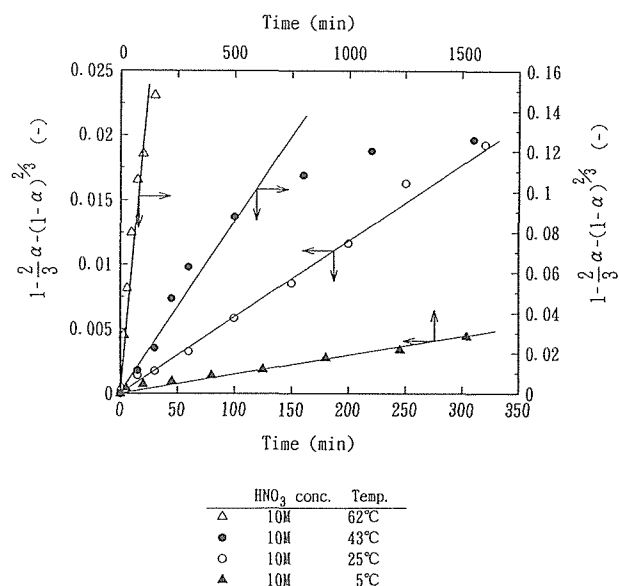


図6 図5に示した Li_{0.95}K_{0.05}SbO₃ について、 $1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{2/3}$, (α : 反応率) と時間の関係。

まれているが、図より試料中のKの大部分が反応のごく初期の十数分間に溶出してしまうことが分かる。Liの溶出速度はいずれの試料も初期にはやや早く、その後時間と共に漸減しているが、Kを含んだ試料のLiの溶出速度が速くなっている。反応初期に急速に溶けだしたK⁺イオンはLiSbO₃に固溶しているKではなく、共存しているKSbO₃中のKであると考えられる。

図5はLi_{0.95}K_{0.05}SbO₃の10MHNO₃中におけるLi溶出量の温度依存性を示している。278-335Kの温度範囲においても大きな温度依存性を示している。イオン交換反応素過程としては、(a)液中のプロトンが試料表面に吸着する、(b)プロトンが試料内部へ拡散し、Li⁺が試料表面に拡散する、(c)Li⁺が試料表面から液中に移動する、の3段階が考えられる。図5から明らかなように、反応速度は時間

と共に減少しているので(b)の過程が律速段階になっていると考えられる。(b)の場合だと試料は粒子であるから、次式で表される固体内拡散律速の未反応核モデルが適用できることが考えられる。

$$1 - (2/3)\alpha - (1-\alpha)^{(2/3)} = kt \quad (1)$$

ここで、 α は反応率、 k は見かけの速度定数、 t は時間である。

図6は図5のデーターを用い、(1)式の左辺を t に対してプロットしたものである。316Kの場合は反応後期で直線からずれているが、その他はいずれもよい直線関係を示している。このことは試料中の Li^+ の拡散が律速になっていることを示唆している。

図7は図6の直線の勾配から求めた見かけの速度定数を温度の逆数でプロットしている。比較のために LiSbO_3 についても同様に求めて結果を示している。

LiSbO_3 の三角で示しているデーターはカラム法で求めたものである。いずれの試料の場合も良い直線関係を示している。これらの直線関係から求めた活性化エネルギーはKを含んだ試料と含んでいない試料でそれぞれ約100kJ/molと約130kJ/molであった。この結果は LiSbO_3 にKが少量固溶することにより Li^+ が拡散し易くなることを示唆している。

以上の結果から $\text{Li}_{0.95}\text{K}_{0.05}\text{SbO}_3$ 中の Li^+ と H^+ イオン交換速度が LiSbO_3 中のそれに比較して速いのは、共存している KSbO_3 中の K^+ がまず溶けることにより試料の粒度が小さくなること、また LiSbO_3 にKが少量固溶することにより Li^+ が拡散し易くなることに起因している。共存している KSbO_3 が HSbO_3 になる際に微細化あるいは微細化と同じ状態になるのは、 LiSbO_3 と KSbO_3 の相境界に亀裂が発

生しやすいことと、たとえ亀裂の発生がなくとも KSbO_3 がイオン交換するとトンネル構造を有するpyrochlore構造のアンチモン酸になるので Li^+ の拡散も容易になるためと考えられる。

4 アンチモン酸中のナノポアの評価⁹⁾

アンチモン酸は室温で高いプロトン伝導を示し、その伝導度は水蒸気分圧に大きく依存するが、その機構の詳細は明らかでない。本研究では、構造の異なる2種類のアンチモン酸について、昇温脱離および水蒸気等温吸脱着を行うことにより水蒸気の吸脱着挙動を詳細に検討した。また、水蒸気の吸脱着と密接な関連があると考えられるアンチモン酸中のナノポアの評価をBET法及びDubinin-Radushkevich (D-R)プロット法を用いて行った。

4.1 試料

試料として立方晶アンチモン酸と単斜晶アンチモン酸を用いた。以後それぞれをc-SbAおよびm-SbAの略字で示す。c-SbAは五塩化アンチモン酸(SbCl_5)を加水分解することにより合成した。c-SbAは KSbO_3 を出発物質としてイオン交換法を活用しても得られたが、実験には主に前者の方法で得た試料を用いた。m-SbAは LiSbO_3 を出発物質とし、イオン交換法を活用して作製した。c-SbAおよびm-SbAの含水量を熱重量法で測定した結果、それぞれ $\text{HSbO}_3 \cdot 1.0\text{H}_2\text{O}$ 及び $\text{HSbO}_3 \cdot 0.15\text{H}_2\text{O}$ で表せる量を含有していた。

4.2 結果と考察

c-SbA及びm-SbAの水の吸脱着特性、比表面積、ナノポアの大きさ等を調べた。

図8にc-SbAとm-SbAの室温で十分に真空排気した後の298Kにおける水蒸気吸着等温線を示す。c-SbAの方が

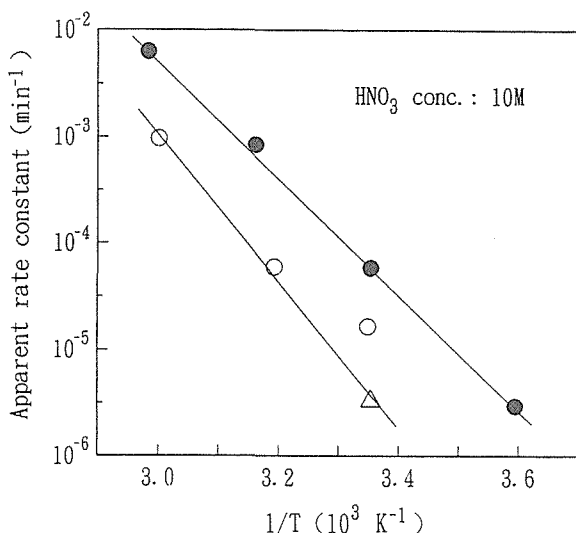


図7 $\text{Li}_{0.95}\text{K}_{0.05}\text{SbO}_3$ (黒丸) 及び LiSbO_3 (白丸および三角 (カラム法)) 中のLiの溶出速度定数のアレニウスプロット。

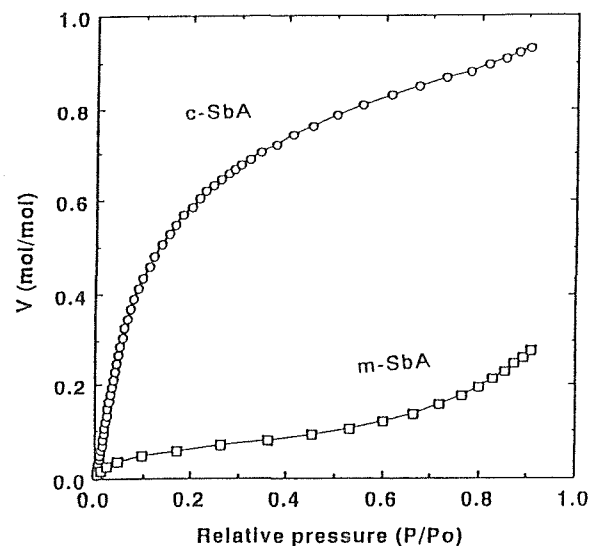


図8 立方晶アンチモン酸 (c-SbA) と単斜晶アンチモン酸 (m-SbA) の298Kにおける水蒸気の吸着曲線。

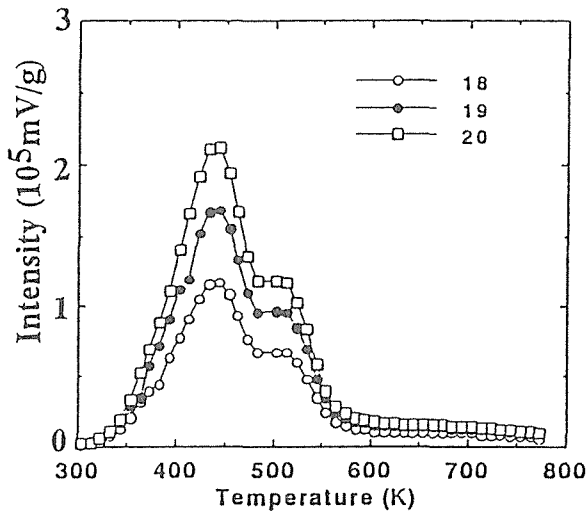


図9 (a) 立方晶アンチモン酸 (c-SbA) の D_2O に曝した後の昇温脱離曲線。

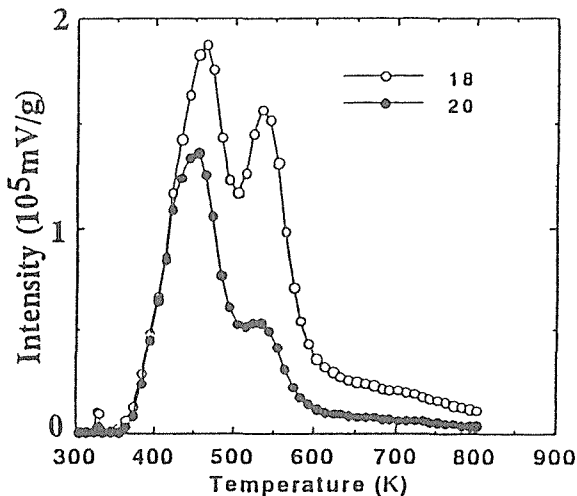


図9 (b) 立方晶アンチモン酸 (c-SbA) の $H_2^{18}O$ に曝した後の昇温脱離曲線。

水蒸気吸着量が著しく多いのが分かる。

図9 (a) 及び図9 (b) に c-SbA 粉末を室温で十分に真空排気してから、 D_2O 及び $H_2^{18}O$ にそれぞれ曝した後の昇温脱離曲線を示す。図9 (a) 中の18, 19, 20はそれぞれ H_2O , HDO , D_2O を示す。また、図9 (b) 中の18, 20はそれぞれ H_2O , $H_2^{18}O$ を示す。いずれも2つの脱離ピークが観察され、ピーク温度も等しい。しかし、 $M/Z=18$ と20の強度比を比較すると、 D_2O の場合は両ピークともほぼ同じであるのに対し、 $H_2^{18}O$ の場合は高温側のピークでの20の割合が少ない。この結果は、低温で脱離する水が存在する結晶中では水素も酸素も容易に移動するが、高温で脱離する水が存在する結晶中では酸素の移動が遅いことを示している。

m-SbA においても同様な結果が得られた。

図10には横軸に示したデータ点を示している各温度で2時間真空排気した試料について、水吸着および窒素吸着

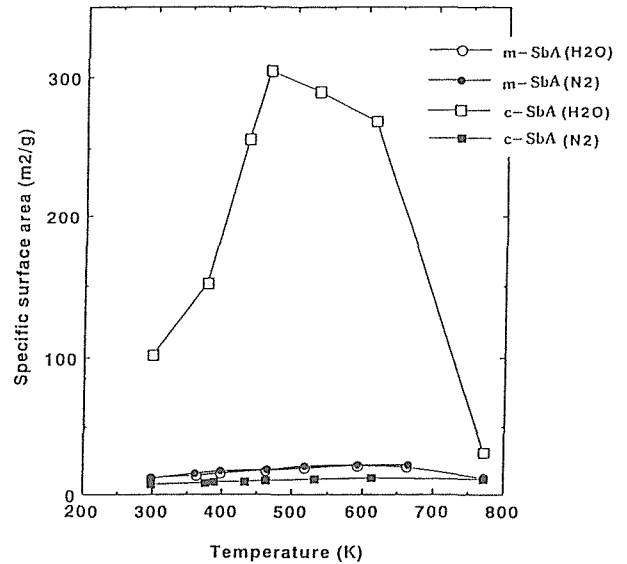


図10 立方晶アンチモン酸 (c-SbA) と単斜晶アンチモン酸 (m-SbA) を各データ点の温度で2時間排気した後の水及び窒素吸着量から求めた比表面積。

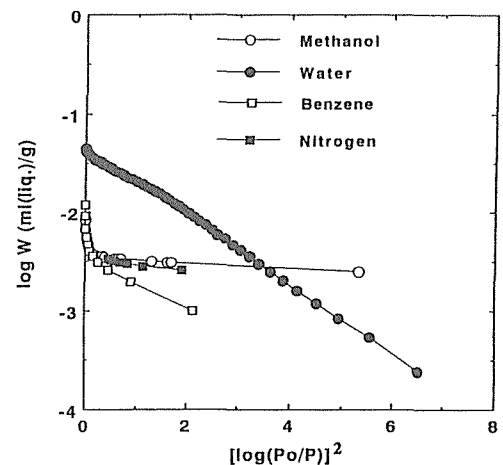


図11 立方晶アンチモン酸 (c-SbA) の298Kでの水蒸気、メタノール及びベンゼンの吸収量、及び77Kでの窒素の吸収量の Dubinin-Radushkevich (D-R) プロット。

から BET 法により求めた比表面積の変化を示している。m-SbA 試料では、水および窒素吸着から求めた比表面積の値は一致するが、c-SbA 試料では水蒸気吸着から求めた比表面積の方が窒素で求めたそれに比べ20~30倍大きな値となっている。この結果は窒素分子は侵入できないが水蒸気は侵入できるナノポアがあることを示唆している。また、この結果は473K 以下で2時間の真空排気ではミクロポア中の水を完全に除去できないことおよび773K で加熱すると結晶構造が変化し、水分子が侵入できるナノポアが消失することを示している。

Dubinin¹⁰⁾¹¹⁾ は、ミクロポアにガスが吸着する過程においては、ガス分子が一層ごとに吸着するのではなく、ミクロポアに体積充填すると考え、以下の式を導いた。

$$\log W/W_0 = -D \log (P_0/P)^2 \quad (2)$$

$$D = B(T/\beta)^2 \quad (3)$$

ここで W_0 はミクロポアの全体積, W は相対圧力が P/P_0 のときに満たされる体積, B は定数, β はスケールファクターである。

図11には c-SbA について, 298K で十分に真空排気をした後, 水蒸気, メタノール及びベンゼンを298Kで, 窒素を77Kで吸収する量を測定した結果を D-R プロットしている。測定に用いた各分子のおおよその径は記した順にそれぞれ0.23nm, 0.40nm, 0.66nm, 0.31nmである。この結果は水分子だけが侵入できるナノポアが存在していることを示している。

図12には (110) 面に投影した c-SbA の構造 (pyrochlore 構造)³⁷⁾を示している。ナノポアの入り口に2つの OH 基が上下にある部分がボトルネックになっており, その直径は247nmと計算されている⁸⁾。図10および11の結果は, このナノポアには水蒸気 (0.23nm) は侵入できるが, 窒素分子 (0.31nm) は侵入できないことを実証している。

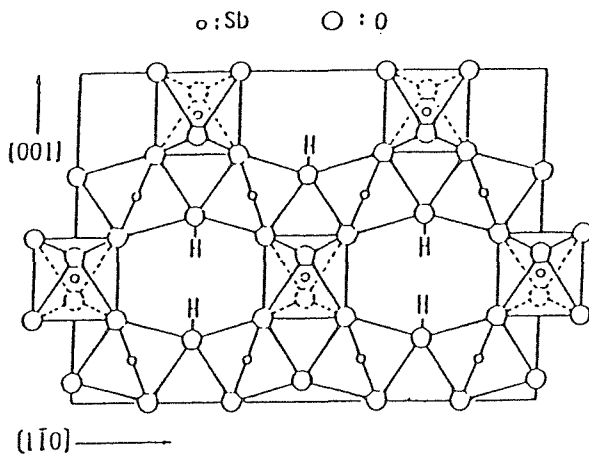


図12 (110)面に投影した立方晶アンチモン酸構造。

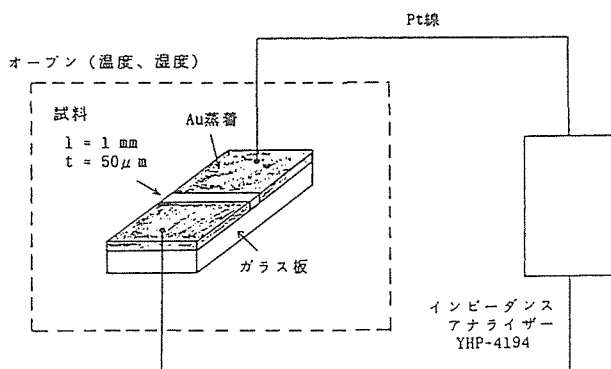


図13 交流インピーダンス測定説明図。

5 アンチモン酸の電気伝導特性

アンチモン酸はプロトン伝導体であることが知られているが³⁹⁻⁵⁾, 本研究においてはその伝導特性に及ぼす結晶構造, 湿度, 温度を調べることを目的とした。特にプロトン伝導と吸着水と関連性を調べた。

5.1 実験

前述の方法で創製した c-SbA 及び m-SbA を試料とした。電気伝導度測定用試料としては, 各アンチモン酸のスラリーをガラス基板上に塗布・乾燥し, 金を蒸着して電極とした。図13にその説明図を示している。試料部の巾, 長さ及び厚さはそれぞれ10mm, 1mm および20-60μmであった。試料の膜厚はインピーダンス測定後の試料を樹脂に埋め込み, SEM による断面観察から求めた。

試料の複素インピーダンス測定は YHP4194A インピーダンスアナライザーを用い, 温度, 湿度を制御した雰囲気中で100Hz から15MHzの範囲で測定した。

また, 試料の真空加熱による脱水およびその後の水の再吸着による含水量および構造の変化とその可逆性等を, 熱重量変化及び赤外線吸収スペクトル変化を測定することにより調べた。

5.2 結果と考察

図14には飽和水蒸気雰囲気中296Kでの測定で得られた c-SbA 及び m-SbA の複素インピーダンスプロットを示している。測定周波数範囲では複素インピーダンスプロットはいずれも完全な半円を示し, 温度および水蒸気圧を変化させた場合でも, 半円の複数の円弧への分離は見られなかった。そこで, 図の円弧がアンチモン酸試料の結晶粒内抵抗, 外表面抵抗及び外表面と粒内の容量に起因するものとし¹⁸⁾, 半円と Z' 軸との交点から抵抗成分 R と電気伝導度を求めた。

図15には c-SbA および m-SbA の飽和水蒸気下における導電率の温度依存性を示している。c-SbA の導電率は温度の上昇とともに増大しているが, m-SbA では296K 付近を境に温度の上昇とともに導電率が減少している。

飽和水蒸気中での試料の熱重量変化を温度の関数として

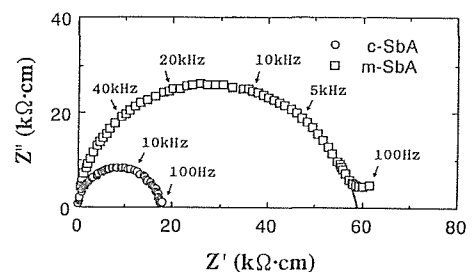


図14 飽和水蒸気雰囲気中296Kで測定した立方晶アンチモン酸 (c-SbA) 及び斜方晶アンチモン酸 (m-SbA) の複素インピーダンスプロット。

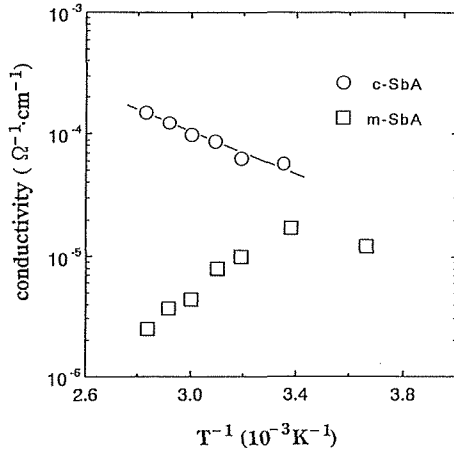


図15 立方晶アンチモン酸 (c-SbA) 及び単斜晶アンチモン酸 (m-SbA) の飽和水蒸気下における導電率の温度依存性。

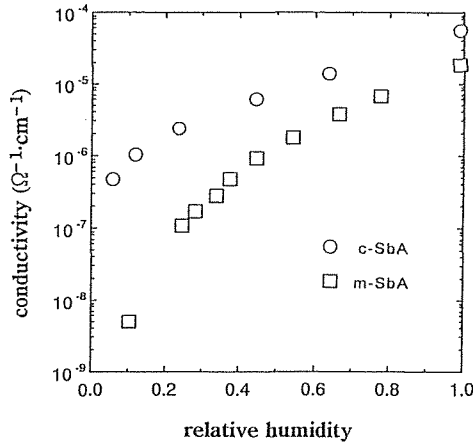


図16 立方晶アンチモン酸 (c-SbA) 及び単斜晶アンチモン酸 (m-SbA) の導電率に及ぼす相対湿度の影響。

測定した結果, c-SbA および m-SbA のいずれの試料とも温度の上昇とともに吸着水量が僅かずつ減少することが明らかとなった。

図16には c-SbA および m-SbA の導電率に及ぼす相対湿度の影響を196Kで調べた結果を示している。いずれの試料においても相対湿度の減少とともに導電率が減少している。この結果は相対湿度が下がるとプロトンの濃度が減少することを示唆している。この影響は m-SbA の方が大きいことが分かる。

以上の結果, アンチモン酸中のプロトンの濃度は温度の上昇とともにまた相対湿度の低下とともに減少することが明らかになった。アンチモン酸の導電率はプロトンの移動度と濃度の積に比例すると考えられるから, 温度の上昇に伴うプロトンの移動度の増大する効果以上にプロトン濃度の減少効果が大きい場合には導電率が減少する。この考えにしたがって m-SbA の導電率の逆温度依存性が説明できる。

c-SbA と m-SbA の水の吸着能の違いは, pyrochlore 構

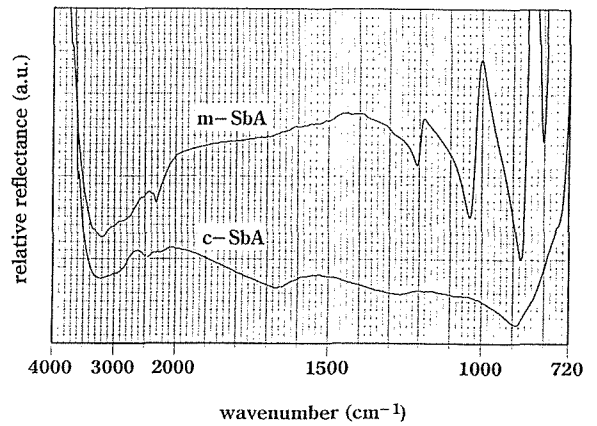


図17 立方晶アンチモン酸 (c-SbA) 及び単斜晶アンチモン酸 (m-SbA) の FT-IR スペクトル。

造を有する c-SbA の場合には前述したように水分子を多量に吸蔵できるトンネル構造のナノポアが存在しているのに対して, m-SbA では水分子が侵入できるナノポアがないために, 水の吸着能が小さいことに起因していると考えられる。したがって, m-SbA の場合には吸着水の減少の割合が大きくなり導電率が減少すると考えられる。

図17には c-SbA と m-SbA の FT-IR スペクトルを示している。c-SbA の 890cm^{-1} , m-SbA における 802 及び 875cm^{-1} の吸収帯は SbO の伸縮振動に基づいている。c-SbA の 1075 及び 1265cm^{-1} , m-SbA の 1037 と 1206cm^{-1} の吸収帯は SbOH の変形振動に基づいている⁶⁾²¹⁾。両者におけるこれらの吸収帯の相違は結晶構造の相違に起因している。水分子の変形帯である 1670cm^{-1} に見られる c-SbA と m-SbA における吸収強度の相違は c-SbA の方が m-SbA よりも多くの H_2O を含んでいることを示している。また, 両アンチモン酸中には少なくとも3種類の水酸基が観察される。すなわち, c-SbA では 2950 , 3200 及び 3588cm^{-1} に見られ, また, m-SbA では 2950 , 3200 及び 3348cm^{-1} に見られる。 2950cm^{-1} および 3200cm^{-1} での OH 伸縮は Sb-OH と水素が結合した水分子に帰することができ⁸⁾²²⁾。c-SbA 及び m-SbA における 3348cm^{-1} での OH 伸縮は吸着 OH と考えられる。

図18には窒素で飽和した D_2O ガスを室温で6時間曝した後の c-SbA 及び m-SbA における水酸基グループの IR 吸収ピークの変化を示している。両試料において D_2O に曝すと OH 伸縮振動, SbOH 変形及び H_2O 変形等に基づく吸収が減少している。新しい吸収帯が c-SbA では 1856cm^{-1} に, また両試料とも $2000\sim 2700\text{cm}^{-1}$ に見られるが, これらはそれぞれ SbOD 変形振動の倍音と OD 伸縮振動に帰せられる。ここで m-SbA の 3348cm^{-1} における水酸基に基づく吸収ピークは D_2O に曝しても容易に置換しないことを示している。一方, c-SbA 中の水酸基は室温で容易に OD に置換している。この結果は c-SbA 中の大部分の

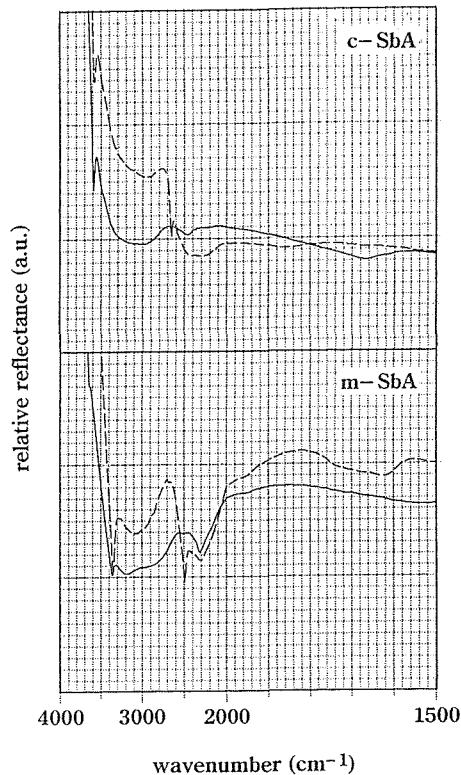


図18 D_2O ガスに6時間曝した後(点線)の立方晶アンチモン酸(c-SbA)及び単斜晶アンチモン酸(m-SbA)のIR吸収ピークの変化。

OH基あるいはプロトンは室温で容易に拡散できるが、m-SbA中の 3348cm^{-1} に吸収帯を示すOH基あるいはプロトンは室温で容易に拡散できないことを示している。Kanzakiら²²⁾はNMRとIRを用いてm-SbAを調べており、 ^1H NMRスペクトルの測定から、m-SbA中には移動できるプロトンと移動が抑制されているプロトンがあり、後者は 3350cm^{-1} に吸収を示すOH基に基づいていると報告している。今回の結果は彼らの結果と良く一致している。

6 アンチモン酸の出発物質の電気伝導特性

アンチモン酸を創製する際のイオン交換速度には前述したように出発物質中のアルカリイオンの拡散が律速段階になる。本研究では出発物質の導電率を測定することにより、アルカリイオンの伝導特性を調べることを目的とした。

6.1 実験

乾式法を用いて合成した LiSbO_3 (斜方晶)、 NaSbO_3 (六方晶)および KSbO_3 (立方晶)の粉末を、約 290MPa の圧力で直径 1cm^2 、厚さ $1.5\sim 3\text{mm}$ の円盤に加圧成形した。これを二重アンブルに入れ、焼結温度 1523K で内側のアンブル内の圧力が 0.5MPa 、外側のアンブル内の圧力が 0.1MPa になるように空気を入れた。焼結時間は 7.2ks であった。この方法で気孔率が $8\sim 11\%$ の焼結体を得られた。焼結体の導電率を交流ブリッジ(5kHz)回路を用いて測定した。

電極は白金製の電極板を用い、スプリングで挟んで固定した。

ゾルーゲル法とスピコーティング法を併用して金属アルコキシドから作製した LiSbO_3 膜の導電率は前述した交流インピーダンス法を用いて測定した。測定試料の形状及び金電極を蒸着法で付ける方法はアンチモン酸の導電率を測定した場合⁷⁾と同じである。試料としては無配向膜および配向膜の2種類の膜を使用した。

6.2 結果と考察

図19には交流ブリッジ法で測定した LiSbO_3 、 NaSbO_3 および KSbO_3 の導電率のアレニウスプロットを示している。いずれの試料の導電率も良い直線性を示している。各直線

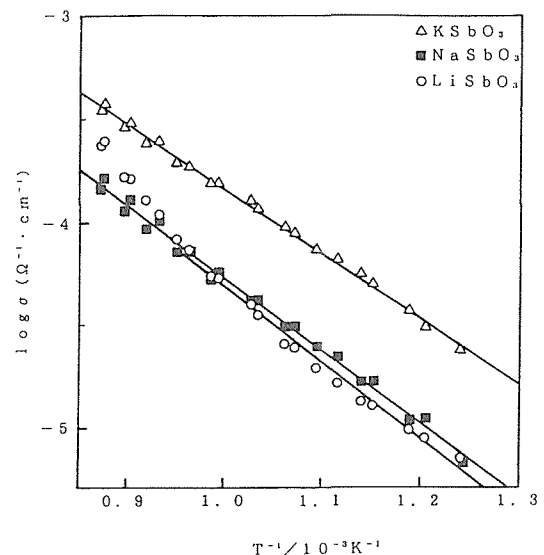


図19 交流ブリッジ法(5kHz)で測定した LiSbO_3 、 NaSbO_3 及び KSbO_3 の導電率のアレニウスプロット。

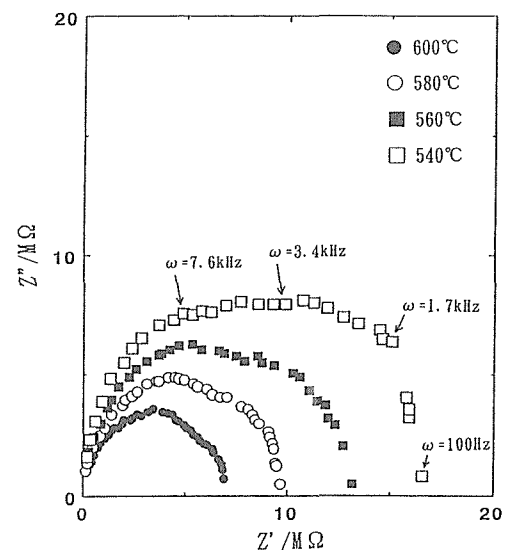


図20 ゾルーゲル法とスピコーティング法を併用して作製した LiSbO_3 無配向膜の複素インピーダンスプロット。

の勾配から電気伝導のための活性化エネルギーを求めると、 LiSbO_3 、 NaSbO_3 、 KSbO_3 の試料においてそれぞれ 70.3 kJ/mol, 68.2 kJ/mol, 59.8 kJ/mol であった。第 I 期において中村ら¹⁰⁾が LiSbO_3 について詳しく調べたように、この電気伝導のための活性化エネルギーはそれぞれ Li^+ 、 Na^+ および K^+ イオンの移動のためのエネルギーと考えられる。興味深いのは Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ の順にイオン半径が大きくなるのに対して活性化エネルギーが逆に小さくなっていることである。この結果はアンチモン酸化物中のアルカリイオンの移動のし易さはイオン半径よりも結晶構造によっていることを示唆している。

図20にはゾルーゲル法とスピンコーティング法を併用して作製した LiSbO_3 の無配向膜の複素インピーダンスプロットを示している。各温度で一つの円弧が見られるが、この第一円弧は、前述したアンチモン酸のときと同様に粒内抵抗、表面抵抗および外表面と粒内容量が並列につながっているとみなせる¹⁸⁾。より低周波領域に現れる粒子間の抵抗あるいは電極の影響に基づく円弧は測定周波数領域では認められない。

図21にはゾルーゲル法とスピンコーティング法を併用して作製した無配向膜と配向膜について、交流インピーダンスの測定から求めた導電率のアレニウスプロットを示している。無配向膜の試料においては、1本の直線で示され、その勾配から求められた電気伝導のための活性化エネルギーは 83.9 kJ/mol であった。この値は前述の焼結法で得られた試料の 70.3 kJ/mol よりも少し大きな値である。一方、配向膜の場合には、導電率は無配向膜のそれに比較して一

桁以上大きい、2本の直線で示される。この2本の直線の勾配から電気伝導のための活性化エネルギーを求めると、約 693 K 以下では 83.5 kJ/mol、それ以上の温度では 10.9 kJ/mol となった。低温領域で得られた値は無配向膜のそれとほぼ等しいが、高温領域で得られた値は著しく小さい。高温領域では Li^+ の拡散に配向の影響が極端にプラスに効いていると思われるが、その機構に関しては現在のところ明らかでない。また、導電率測定の際、昇温過程と降温過程とではヒステリシスが見られるが、この現象は経時に基づいていると思われるが、その点も現在明らかではない。以上の不明の点を今後調べる必要がある。

参 考 文 献

- 1) A. Clearfield, Chem. Rev., 88 (1988), 125.
- 2) R. Chitrakar and M. Abe, Solvent Extraction and Iron Exchange, 7 (1989), 721.
- 3) W. A. England, M. G. Cross, A. Hammett, P. J. Wiseman and J. B. Goodenough, Solid State Ionics, 1 (1980), 231.
- 4) U. Chowdhry, J. R. Barkley, A. D. English and A. W. Sleight, Mat. Res. Bull., 17 (1982), 917.
- 5) N. Miura and N. Yamazoe, Chemical Sensor Technology, 1 (1982), 917.
- 6) R. Chitrakar and M. Abe, Mat. Res. Bull., 23 (1988), 1231.
- 7) T. Uchikoshi, Y. Sakka and M. Amano, Solid State Ionics (in press).
- 8) Y. Sakka, T. Uchikoshi, K. Ozawa and M. Amano, Japan-U. S. Workshop on Functional Fronts in Advanced Ceramics, (1994), 239.
- 9) Y. Sakka, K. Sodeyama, T. Uchikoshi, K. Ozawa and M. Amano, J. Am. Ceram. Soc. (in press).
- 10) 天野宗幸, 緒形俊夫, 中村博昭, 笠原 章, 小林幹夫, 金属材料技術研究所研究報告書, 16 (1995), 23.
- 11) 小澤 清, 目 義雄, 天野宗幸, 粉体および粉末冶金, 42 (1995), 603.
- 12) 小澤 清, 目 義雄, 天野宗幸, J. Cera. Soc. Jpn., 14 No (1996).
- 13) 小林幹彦, 中村博昭, 笠原 章, 天野宗幸, 資源・素材学会誌, 111 (1995), 949.
- 14) 作花清夫, “ゾルーゲル法の科学”, アグネ承風社 (1990), p. 55.
- 15) M. M. Dubinin, Carbon, 27 (1989), 457.
- 16) S. J. Gregg and K. S. W. Sing, “Adsorption, Surface Area and Porosity, Second Edition”, Academic Press, London, 1981, p. 195.
- 17) R. Leysen, H. Vandenborre, Mater. Res. Bull., 15 (1980), 437.
- 18) 三浦則雄, 小澤芳弘, 山添 昇, 日本化学会誌, No. 12 (1988), 1954.
- 19) M. M. Dubinin, Carbon, 27 (1989), 457.
- 20) S. J. Gregg and K. S. W. Sing, “Adsorption, Surface Area and Porosity, Second Edition”, Academic Press, London, (1981), 195.

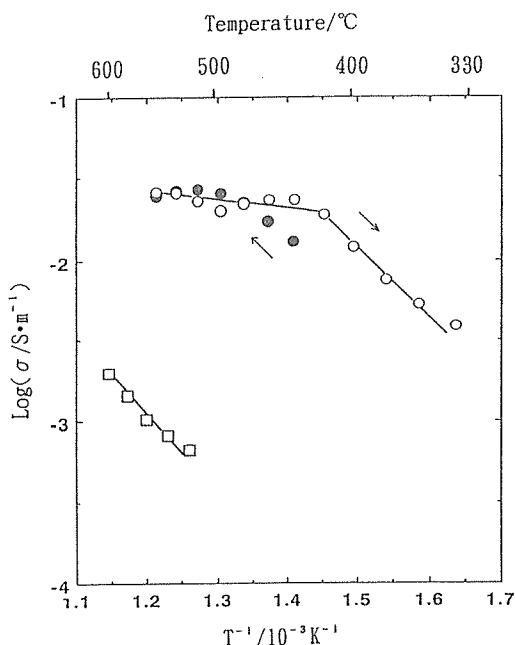


図21 LiSbO_3 の無配向膜（四角）および配向膜（白丸：冷却，黒丸：加熱）の導電率のアレニウスプロット。

- 21) M. Abe and T. Ito, Bull. Chem. Soc. Jpn., **41** (1968), 2366.
- 22) Y. Kanzaki, R. Chitrakar and M. Abe, J. Phys. Chem., **94** (1990), 2206.

研究発表

(口頭)

- 1) 目 義雄, 打越哲郎, 小林幹彦, 中村博昭, 笠原 章, 天野宗幸, 種々の方法で合成したアンチモン酸のキャラクタリゼーション, 粉末冶金協会, (1993), 11月.
- 2) 打越哲郎, 目 義雄, 天野宗幸, アンチモン酸の電気的性質に対する吸着水の影響, セラミックス基礎討論会, (1994), 1月.
- 3) 目 義雄, 打越哲郎, 小澤 清, 天野宗幸, プロトンイオン伝導体アンチモン酸の水の吸着挙動, 日本金属学会誌春期大会, (1994), 10月.
- 4) 小澤 清, 目 義雄, 天野宗幸, 金属アルコキシドからの LiSbO_3 の合成, 粉体粉末冶金協会, (1994), 11月.
- 5) Y. Sakka, T. Uchikoshi, K. Ozawa and M. Amano, Water Adsorption-desorption Characteristics of Two Types of Proton Conducting Antimonic Acids, FROC 94 (Tsukuba), (1994), December.
- 6) 小林幹彦, 中村博昭, 笠原 章, 目 義雄, 天野宗幸, LiSbO_3 のイオン交換速度に及ぼす諸因子の影響, 資源・素材学会春期大会, (1995) 3月.
- 7) 目 義雄, 袖山研一, 打越哲郎, 小澤 清, 天野宗幸, アンチモン酸からの水脱離とミクロ細孔, 日本セラミックス協会年会, (1994), 4月.
- 8) 小澤 清, 目 義雄, 天野宗幸, 金属アルコキシドからの LiSbO_3 膜の作製, 日本金属学会春期大会 (東京), (1995), 4月.
- 9) 小澤 清, 目 義雄, 打越哲郎, 天野宗幸, 金属アルコキシドから合成したアンチモン酸の電気伝導特性, 第48回コロイドおよび界面化学討論会, (1995), 10月.

(誌上)

- 1) 小澤 清, 目 義雄, 天野宗幸, 金属アルコキシドからの LiSbO_3 の合成, 粉体および粉末冶金, **42** (1995), 603.
- 2) 小澤 清, 目 義雄, 天野宗幸, 金属アルコキシドからの LiSbO_3 薄膜の作製, J. Ceram. Soc. Jpn., **14**, No.3 (1996).
- 3) 小林幹彦, 中村博昭, 笠原 章, 天野宗幸, アンチモン酸リチウムのイオン交換速度に及ぼすカリウム添加の影響, 資源・素材学会誌, **111** (1995), 949.
- 4) Y. Sakka, T. Uchikoshi, K. Ozawa and M. Amano, Water Adsorption-Desorption Characteristics of Two Types of Proton Conducting Antimonic Acids, Japan-U. S. Workshop on Functional Frontiers in Advanced Ceramics, (1994), 239.
- 5) T. Uchikoshi, Y. Sakka and M. Amano, Effect of Adsorbed Water on Electric Conductivity of Antimonic Acids with Different Structures, Solid State Ionics, (in press).
- 6) Y. Sakka, K. Sodeyama, T. Uchikoshi, K. Ozawa and M. Amano, Water Sorption-Desorption Characteristics of Proton-Conducting Antimonic Acids with Cubic and Monoclinic Structures, J. Am. Ceram. Soc. (in press).
- 7) 小澤 清, 目 義雄, 天野宗幸, アモルファスアンチモン酸の合成と電気伝導度測定, セラミックス協会学術論文誌 (投稿中)

特許

- 1) 中村博昭, 小林幹彦, 笠原 章, 天野宗幸, アルカリ金属置換アンチモン酸リチウムとその製造方法, 出願番号: 特願平7-70138.

酸化物系多結晶セラミックスの高温変形および破壊機構に関する研究

基盤研究

力学特性研究部

平賀啓二郎, 中野恵司*, 高倉英樹

河部義邦^{*2}, 田辺龍彦^{*2}, 阿部富士雄^{*2}, 目 義雄^{*2}

平成4年9月～平成6年度

要 約

微細粒ジルコニアの高温変形と破壊機構を、粒界組織および微視損傷の発生成長の解析によって調べた。先ず変形挙動ならびに粒界とその損傷組織について、定量評価手法の確立を図った。次に同手法を損傷過程の解析に適用し、粒界キャビティの発生・成長則を明らかにした。これに基づいて損傷蓄積の理論モデルを導出し、実際の損傷挙動がこれに従うことを示した。さらに、SiO₂を添加したときの粒界組織と変形挙動を調べ、ガラス相の量とその分布形態、および分布形態と変形挙動との定量的関係を明らかにした。

1 緒 言

組織と力学特性の間の因果関係を知ることは材料設計上の重要課題である。しかし、組織観察と巨視的な特性評価によってこれを行うことは一般に困難である。仲立ちとして、(a)力学特性の基盤である変形破壊挙動と微視組織を普遍性の高い手法で評価し、これに基づいて(b)両者の直接かつ定量的関係を解明することが求められる。

セラミックスの高温特性の場合、この要件に沿った研究は限定され、とくに損傷の発生成長に関する知見は極めて少ない。これは、特性が応力の符号に依存するにも拘らず、中立軸移動や損傷量の位置依存を生じる曲げ、あるいは損傷を生じにくい圧縮応力下の検討を主体としてきたことに一因する¹⁾。また超塑性セラミックスの特性は、金属に準じた多様な方法で評価されているが、その結果が試験法に依存しないとする根拠はない。以上のことは、高温特性と微視組織の関係を明らかにするには、先ず(a)の確立が必要であり、それに基づいて(b)を検討すべきことを示している。

上記の観点から、本研究では既存装置による引張変形実験が可能な超塑性ジルコニアを対象として、変形特性、粒界組織、および損傷組織の定量評価手法の確立を図った。次に同手法を、系統的な知見がほとんど得られていない粒界キャビティの発生成長、ならびにガラス相を含む系の変形挙動に適用し、組織因子との定量的関係を検討した。

2 変形特性の評価手法に関する検討

2. 1 背景と目的

超塑性セラミックスにも次の半経験式が用いられている。

$$\dot{\epsilon} = A \sigma^n d^{-p} \exp(-Q/R_g T) \quad (1)$$

$\dot{\epsilon}$ はひずみ速度、 A は材料依存定数、 σ は変形応力、 d は粒径、 p は粒径指数、 Q は見かけの活性化エネルギー、 R_g はガス定数、 T は温度である。セラミックスでは粒内転位の寄与はないと見なされる²⁾。 n 、 Q 、および p は変形機構の検討に重要であるが、研究例の多い3モル Y₂O₃安定型正方晶ジルコニア(3Y-TZP)でも $n=1.7\sim 5$ 、 $Q=360\sim 720\text{kJ/mol}$ 、 $p=1\sim 4$ と大きく分散する³⁾。その原因は(1)雰囲気、(2)試料純度、(3)粒成長の影響などとされる。しかし、25YSZの変形が $1\times 10^{-4}\sim 2\times 10^4\text{Pa}$ の酸素分圧に依存しない⁴⁾ので(1)は除外でき、公称純度が類似の場合も $n=1.8\sim 3.3$ および $Q=500\sim 720\text{kJ/mol}$ ³⁾なので(2)のみによる説明も困難である。式(1)が組織一定の定常変形を前提とするのに既存報告が(3)の一定しない多様な手法によっていること、および前章の要件(a)から、評価法自体の検討が必要である。このため、同一供試材に対して①試料毎の変形条件を一定とした応力制御クリープ試験、②応力制御下での応力および温度変化試験、③試料毎の変形条件を一定とした変位速度制御試験、および④変位速度制御での変位速度および温度変化試験を行い、得られる n と Q の値を比較した。

2. 2 方 法

既存装置を改修し、 $(1\sim 6)\times 10^{-3}\text{Pa}$ の真空中、1523K以上での均熱帯25mm (±1 deg以内)～45mm (±2 deg

* 平成6年8月から。

^{*2} 共同研究者。

以内), 温度変動 ± 1 deg/h かつ荷重精度 ± 1 % の試験が行えるようにした。試料治具は吉沢 - 佐久間⁵⁾らの肩部装着式とした。市販の3Y-TZP (ニッケター, 公称不純物/ppm: $50\text{Al}_2\text{O}_3$, $20\text{Fe}_2\text{O}_3$, 20SiO_2 , $30\text{Na}_2\text{O}$, 粒径 $0.28\mu\text{m}$) を用い, ゲージ部を $2.5 \times 3 \times 14\text{mm}$ とした。応力制御にはゲージ部の均一変形を仮定し, 真ひずみ(ϵ)と試料肩部間変位の較正曲線を用いた。またこの仮定は, $\epsilon < \sim 0.6$ で十分成立することを確認した。

2. 3 特性評価の試験法依存

①法では $\epsilon < \sim 0.2$ で遷移クリープ状の領域を示す(図1)。その後に定常的な領域が現れるが, $\dot{\epsilon}$ は緩やかに減少しており, 厳密な定常状態ではない。その減少量は粒径と式(1)から算出される値とほぼ一致する。③法では, ①法の遷移領域に相当するひずみ硬化域が $\epsilon < \sim 0.15$ まで持続し, $\epsilon = 0.15 \sim 0.6$ でほぼ一定の変形応力(準定常域相当)を示す。図2に示すように, ①, ③法では準定常域で $n =$

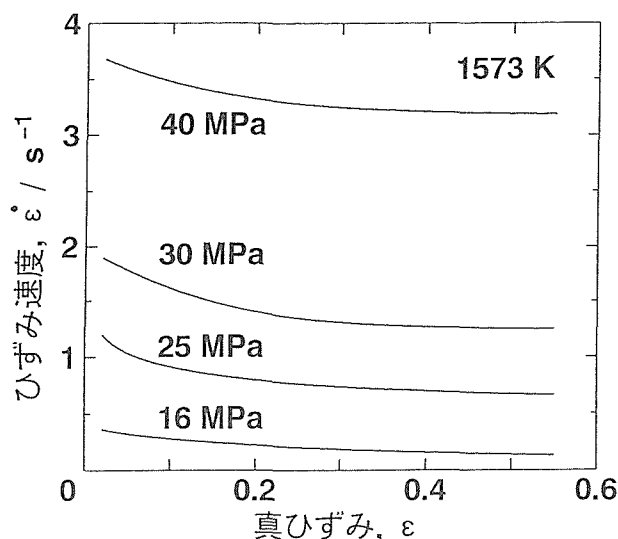


図1 定応力クリープにおけるひずみ速度($\times 10^4$)。

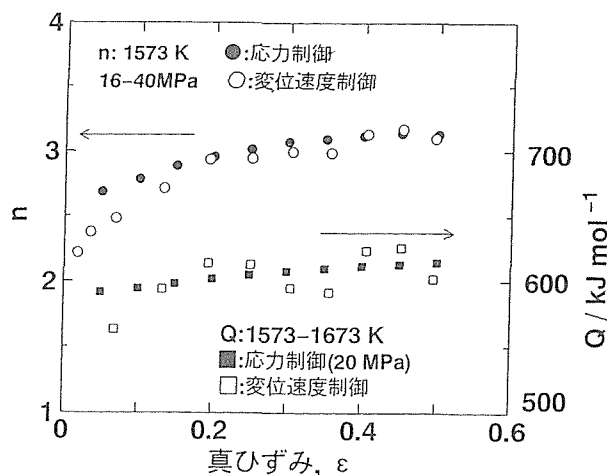


図2 n および Q のひずみ依存性。

3.0 ± 0.1 および $Q = 605 \pm 10\text{kJ/mol}$ のほぼ一定値を取るが, 遷移領域では両者を低く評価する。純度が類似し, 準定常域内の一定ひずみで測定された報告値³⁾⁶⁾は上記に合致する。

これに対して, ② ($\Delta\epsilon = 0.1$) および④の場合 σ ないし T 増加法では $n \sim 2.4$ および $Q \sim 560\text{kJ/mol}$ と小さく評価し, その逆では $n \sim 3.2$ および $Q \sim 640\text{kJ/mol}$ と大きく評価する。このような傾向は, $\dot{\epsilon}$ を求めたときのひずみ量つまり粒成長量一が異なるために発生する。すなわち, 粒成長は高温保持に伴う静的成長と超塑性変形に起因する動的成長とより構成される⁷⁾から, 測定時のひずみが一定(①, ③法)であれば, 前者の影響のみに限られる。しかし②および④法では, $\dot{\epsilon}$ ないし σ を測定するときのひずみが異なるので, 両者の影響を同時に受ける。実際, このことを図1によってシミュレートすると, $n \sim 2.5$ および $Q \sim 560$ (σ , T 増加法)ならびに $n \sim 3.4$ および $Q \sim 645\text{kJ/mol}$ (σ , T 減少法)となり, ②法の結果や従来の分散幅の相当部分を説明できる。以上から, 特性評価には①および③法における準定常域を対象とすべきと結論できる。以下では(1)式の定義に忠実でデータ変動の少ない①法を用い, $\epsilon = 0.3$ で n と Q を評価した。

2. 4 小 括

変形特性 (n と Q) の評価は試験法に強く依存する。応力ないし変位速度制御を用い, 準定常域内の一定ひずみの下で評価すべきである。温度ないし応力変化法によると, その増減方法に評価が強く依存し, 妥当な結果が得られない。

3. 微視損傷の定量評価手法に関する検討

微視損傷と組織の定量は同質なので前者を中心に述べる。

3. 1 損傷組織定量の必要性

粒界キャビティの理論解析は, 発生および成長速度をキャビティ半径 R , 両端部開き角 ϕ , 表面 γ_s および粒界 γ_b エネルギー, 拡散パラメーター $D\delta_b$ などの関数 $F(R, T, \sigma, \phi, \dot{\epsilon}, D\delta_b, \gamma_s, \gamma_b)$ として与える⁸⁾。实在の材料で損傷機構に関する情報を得るには, F と対照可能なデータの取得を要する。成長の場合, (1)材料定数が既知ならば, キャビティ形状や ϕ の σ ないし $\dot{\epsilon}$ 依存性を調べる, あるいは成長機構, 一斉核発生, および破壊時の粒界損傷率を仮定し, F から破断時間ないしひずみの理論式を導びいてそれぞれの実測値と比較できる。しかし, (2)材料定数が未知, 粒径を越えて成長する, さらに連続核発生を伴うなどの場合は適用困難である。このときは成長速度を $R, T, \sigma, \dot{\epsilon}$ の関数として実測することが最も直接的で確実な手法になる。ただしキャビティの平均寸法を検討しても, 連続核発生によって平均寸法が発生および成長速度の関数となるので, 後者のみを分離できない限り, 有為な結果は得られない。したがって寸法分布自体に基づいた検討が必要となる。超塑性セラミックスは(2)のケースに該当する。

3. 2 計測解析手法の確立

キャビティ寸法分布の検討を可能とするように、一連の計測解析システムと計算プログラムを作製した。これによって、不定形組織の面積-数密度分布、円盤、凸レンズ、および球体状組織の形態分布、配列、開き角 ϕ 、面上寸法-数密度分布、立体寸法-数密度分布、および体積率などを求められる。多面体ないし楕円体状であっても、構成面数が多くかつ長短軸比が2以下であれば、誤差5%以下の立体解析が行える⁹⁾。その適用限界は、研磨面上での形状と軸比、ならびに面積率(=体積率)と立体分布に変換後の体積率の差(<5%)によって知ることができる。

このようにして得られた立体中の寸法 R -数密度 $N(R)$ 分布について、式(2)を逐次的に解いてその解を式(3)に適用すれば、連続核発生の有無にかかわらず、キャビティの成長速度を求められる¹⁰⁾。

$$\int_{R_i(x_1)}^{\infty} N(R, x_1) dR = \int_{R_i(x_2)}^{\infty} N(R, x_2) dR \quad (2)$$

$$dR_i/dx = \{R_i(x_2) - R_i(x_1)\} / (x_2 - x_1) \quad (3)$$

ここで、 $N(R, x_j)$ は時間(ひずみ)が x_j のときの寸法分布関数、 R_i は分布テールから i 番目の大きさに位置するキャビティの半径 $R_i = \{R_i(x_1) + R_i(x_2)\}$ である。

本研究では、先ず、上記解析を竹状粒界組織を持つ Ni 基 ODS 合金 (INCONEL-MA754) のクリーブ損傷に適用した。その結果、同合金には発生および成長機構の異なるキャビティが生じ、破壊過程は、通常言われる分散粒子の面状配列部でのキャビテーション(斉時核発生-塑性成長)ではなく、再結晶粒界におけるそれ(クラック状:連続核発生-拡散成長-合体)によることなどを明らかにした。

3. 3 小 括

寸法-数密度分布に基づいた損傷組織の定量手法を確立するとともに、これを Ni 基 ODS 合金の粒界クリーブ破壊に適用してその有効性を示した。

4 超塑性ジルコニアにおけるキャビティ損傷機構

4. 1 背景と目的

超塑性セラミックスの加工量と加工後強度は変形中のキャビテーションにより支配され、その挙動や機構の解明が重要課題とされる²⁾³⁾。組織観察や損傷面積率の計測に基づいた既存研究⁶⁾¹¹⁾¹²⁾は、①キャビティが粒径を越えて成長すること、また損傷量は、②潜伏域を示した後に変形量とともに指数関数的に増加し、③一定変形量の下では変形速度(応力)とともに増大するとしている。③は、拡散成長の寄与する金属材料と逆傾向であり、セラミックスの特徴とされる⁶⁾。しかし、発生成長機構に係わる知見(3.1節)は得られておらず、これらの挙動の一般性や理由は未解明である。本研究では既存手法を採らずに、キャビティ寸法分布の解析によって発生成長則を調べるとともに、損傷蓄

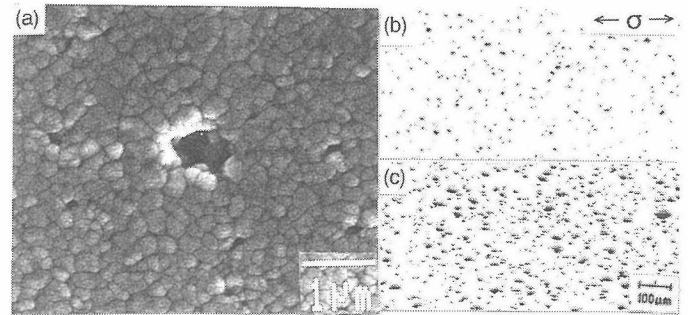


写真1 キャビティ損傷組織

積モデルを導いて②および③の挙動を検討した。

4. 2 方 法

第2章と同じ3Y-TZPの市販材を、1548~1673Kで、定応力(16~40MPa)制御および $1.7\mu\text{m/s}$ の定変位速度で所定量変形させ、生成したキャビティについて第3章の解析を行った。1変形条件当たりの計測数は $5 \times 10^3 \sim 5 \times 10^4$ 個とした。

4. 3 変形特性および損傷組織

供試材の変形構成式は次のように表される(2.3節)。

$$\dot{\epsilon} = 1.2 \times 10^{-8} \sigma^{3.1} \exp(-605000/R_g T) \quad (4)$$

写真1(a)に示すように、キャビティは粒界多重点に発生し、粒界線上に孤立したものは認められない。すなわち、発生は粒界すべりに伴う多重点での応力集中によって駆動されると考えられる。これは逆に、多重点が粒界すべりと拡散の整合過程(accommodation)の場として重要なことを示唆する。発生したキャビティは粒径寸法に達した後、これを越えて成長し、光顕で円~楕円状に解像されるようになり(写真(b))。さらに変形量の増加とともに、応力軸方向に伸長する傾向を示す(写真(c))。 $\epsilon < 1$ (約200%)では、キャビティの90%以上が2.0以下の長軸/短軸比を持ち、合体も不活発なこと、面積率と体積率との差が5%未満なこと、さらに粒成長量が25%以下であることが確認された。これより、以下の解析は $\epsilon < \sim 1$ の条件で行うこととした。

4. 4 キャビティ寸法-数密度分布

図3から先ず、キャビティ寸法が図のAからB領域まで増加すると数密度が著しく減少することが分かる。一連の解析から、A領域のキャビティが全体の98%以上を占め、B領域の数密度が極めて小さいことが確認された。これは、AからBへの成長に際して拘束が働き、その前後で成長

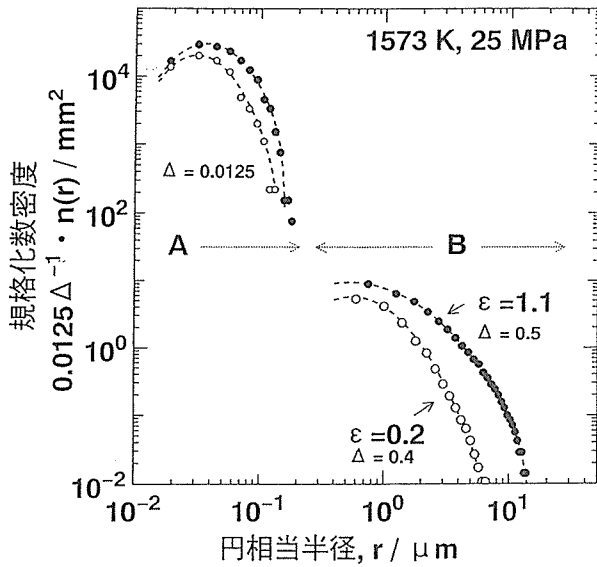


図3 キャビティ寸法-数密度分布。

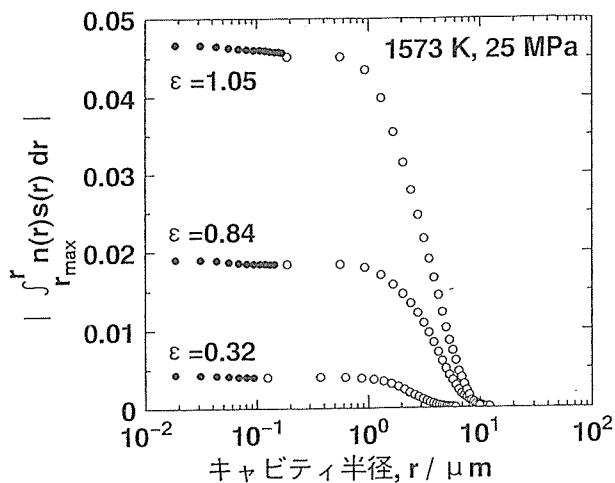


図4 キャビティ寸法損傷の累積。

機構が変化することを示唆する。次に、ひずみ増加に伴う分布曲線の高密度側への移行と、そのテールの大寸法側への伸長が認められる。これらは、キャビティが連続発生し、かつ大寸法側の成長が活発なことを示す。図4は面積分布を大サイズ側から積分したものであり、数密度が極めて小さい半径 $1 \mu\text{m}$ 以上のものが95%以上の損傷体積を担うことが分かる。以下では、A および B 領域のものをそれぞれ「微小キャビティ」および「大キャビティ」と略記する。また、研磨面上の情報については小文字で、また立体分布に変換したものを大文字で表記する。A, B 領域とも数密度について $n \propto N$ が確認されたので、どちらの記述も内容は等価である。

4.5 核発生挙動

図5(a)に例示するように、温度 T と応力 σ が一定のときの発生数 n_t は、変形時間 t およびひずみ ε に比例し、式(5)の発生速度 $a = dn_t/dt$ と $b = dn_t/d\varepsilon$ は定数となる。しか

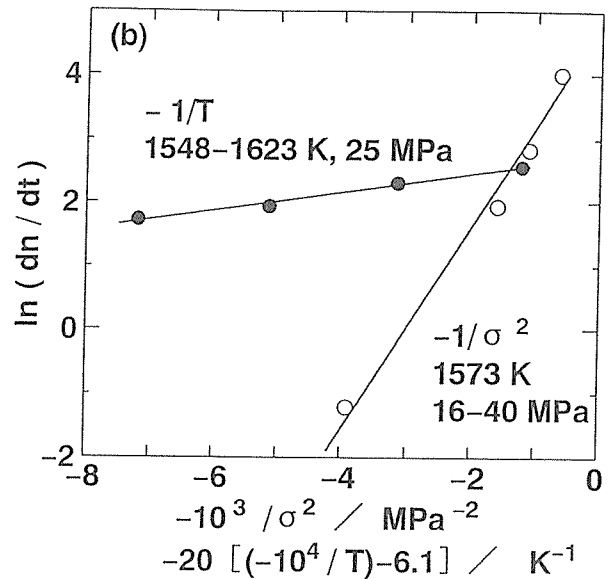
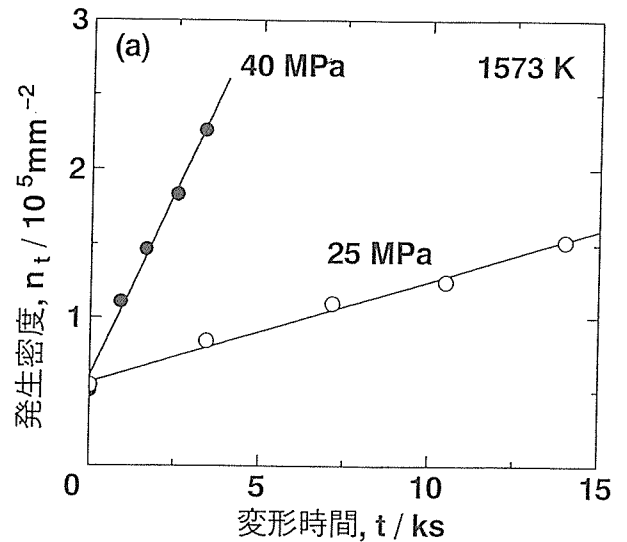


図5 (a)発生数の時間依存と(b)発生速度の応力および温度依存。

し σ ないし T の増加に対しては、指数関数的に増大する結果を得た。

$$n_t = at \quad \text{および} \quad n_t = b\varepsilon \quad (5)$$

次に、以上の挙動が空孔析出型核発生機構⁸⁾と整合的であることを示す。検討範囲外の定数項を C_1 (>0) と略記すれば、既存モデルはいずれも式(6)で表される。

$$dN/dt = C_1 (N_{\max} - N) \exp(-Q/R_g T) \exp[-C_2/\sigma_n^2 T] / \sigma_n \quad (6)$$

$N_{\max}$ は核発生サイト密度、 N は発生密度、 Q は拡散の活性化エネルギー、 σ_n は発生サイトに働く応力であり、3重点では $(2 \sim 3) \sigma$ 程度である。同式によれば、発生速度(数)は、一定変形条件では $(N_{\max} - N)$ に比例し、 σ および T の増加とともに $\exp(-1/\sigma_n^2)$ および $\exp(-1/T)$

に強く依存して増大するはずである。実際に実発生密度 ($\varepsilon < 1$ で 10^9mm^{-3} 以下) と発生サイト (稜線と頂点, 粒径 $0.28 \mu\text{m}$ で 10^{11}mm^{-3}) の比を見積もると 0.01 以下であり, N は $N_{\max}$ に比べて無視できる。すなわち式(5)の定常核発生は, $N_{\max}$ が極めて高い, つまり微細粒であるために生ずると説明される。さらに図 5 (b) に示すように, 発生速度の対数と $-1/\sigma_n^2$ および $-1/T$ と間に, 式(6)の比例関係がほぼ成り立っている。

4. 6 微小キャビティの発生成長と大キャビティの発生

微小キャビティの成長速度は寸法とともに急激に減少する (図 6)。これは後述の大キャビティとは逆の挙動であり, 図 3 の二様分布を生じる原因である。図 6 の寸法依存性は, 周囲結晶粒の拘束の下での拡散成長¹³⁾ を強く示唆する。

次に, 大キャビティの密度 n_c を次式によって検討した。

$$n_c = \phi n_t \quad (7)$$

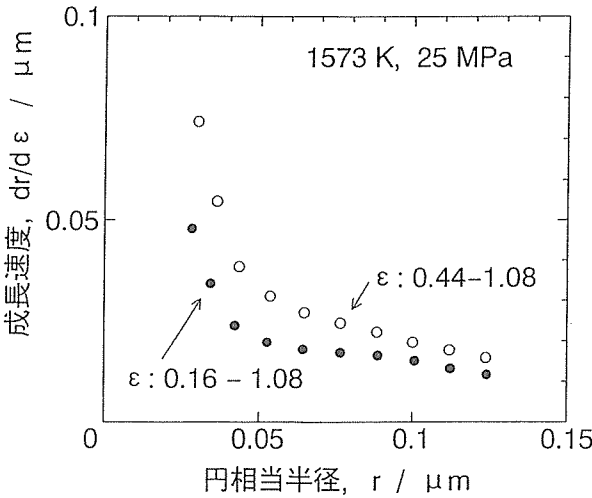


図 6 微小キャビティの成長速度。

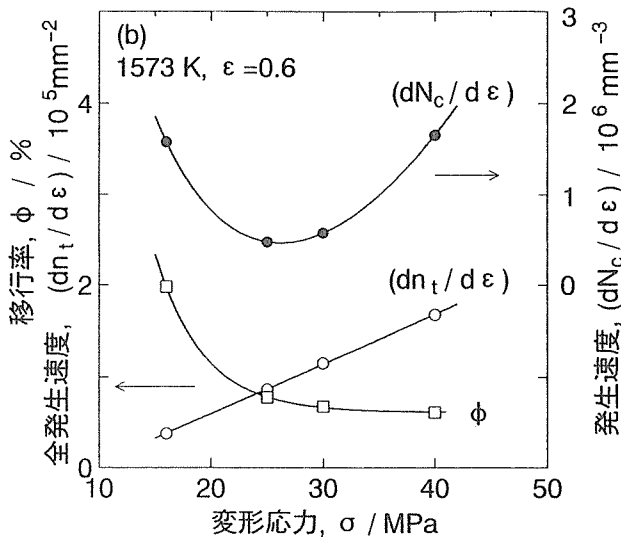


図 7 大キャビティへの移行率と発生速度の応力依存性。

微小キャビティから大キャビティへの移行率 ϕ は, ひずみに依存しないが, 温度の上昇ないし応力の減少 (図 7) とともに増大するとの結果を得た。これは, 拡散 (量) にとって有利な条件ほど大キャビティへの移行が容易なことを示しており, 先の微小寸法領域での成長機構とも対応する。またこの ϕ の特性によって, 大キャビティの発生速度は応力と核発生速度に対して単調な依存性を示さない (図 7)。

4. 7 大キャビティの成長機構

大キャビティの成長速度 (ひずみ基準: $dR/d\varepsilon$) は, 半径 R が約 $1 \mu\text{m}$ 以上の領域で, R に比例する (図 8)。

$$dR/d\varepsilon = R \quad (8)$$

これは, $R \sim 1 \mu\text{m}$ (粒約 450 個分) に達した後, 連続体中のポイド¹⁴⁾ と同様に, 次式に従って成長することを示唆する。

$$dR/d\varepsilon = \alpha R - (3\gamma_s/2\sigma) \quad (9)$$

すなわち, $n=3$ に対して算出した α の値は 1 , $\sigma=16 \sim 40 \text{MPa}$ と $\gamma_s=1 \text{J/m}^2$ (清浄粒界) とした右辺第 2 項は $0.1 \mu\text{m}$ 未満となって無視できるので, 式(8)は式(9)に一致する。しかしこれを塑性機構と同定するには, 式(4)の変形特性と直接関連する次式 (時間基準) の成立が必要である。

$$(dR/dt)R^{-1} = \dot{\varepsilon} = k\sigma^3 \exp(-60500/R_g T) \quad (10)$$

図 9 のように, 成長の活性化エネルギーは 600kJ/mol であり, さらに $(dR/dt)R^{-1}$ が σ^3 および $\dot{\varepsilon}$ と比例することも確認された。以上によって, 大キャビティは, 式(4)の母相中を, 塑性機構によって成長すると結論した。

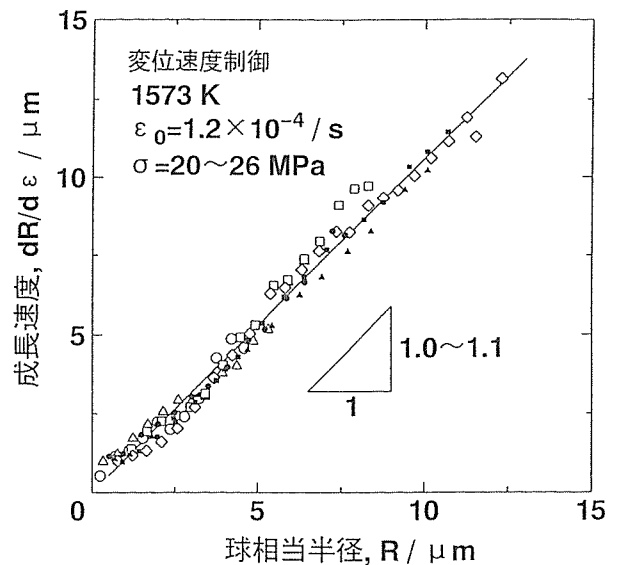


図 8 大キャビティの成長速度の寸法依存。

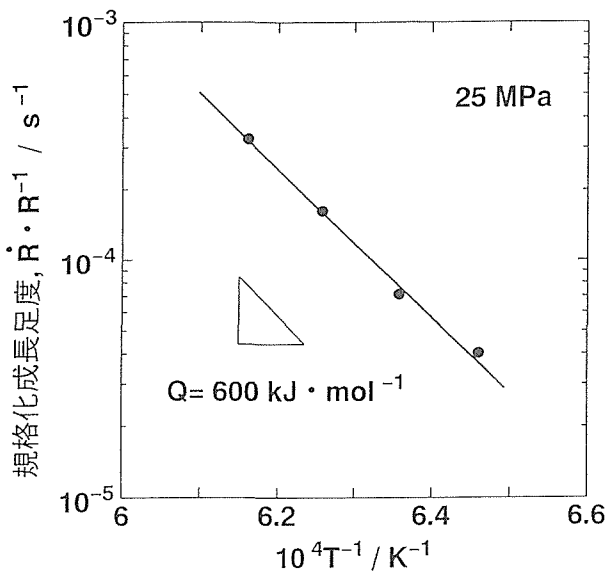


図9 大キャビティの成長速度のアレーニウスプロット。

4. 8 損傷蓄積挙動

前節までの結果に基づいて損傷蓄積のモデル式を導出し、これによって実測挙動を検討する。

4. 8. 1 モデル式の導出

損傷体積の95%以上を占める大キャビティの蓄積を考える。キャビティを体積 $v(R)$ の球で近似すると、式(8)から $dv/d\varepsilon = 3v(R) \exp(3\varepsilon)$ が得られる。未変形材の初期欠陥が数密度分布 $N_0(R)$ と初期体積 $v_0(R)$ を持ち、半径 R_c 以上でこの成長則に従うとき、その体積増分 $\Delta V_0(\varepsilon)$ は次式のようになる。

$$\Delta V_0(\varepsilon) = \int_{R_c}^{R_{max}} 3N_0(R) v_0(R) \exp(3\varepsilon_x) d\varepsilon_x dR \quad (11)$$

変形中に、臨界体積 $v_c = 3/4\pi R_c^3$ を持つキャビティが、速度 $dN_c/d\varepsilon$ で新たに連続発生し、かつ成長したとき、これによる損傷体積の増分 $\Delta V_{cont.}(\varepsilon)$ は次のように導かれる。

$$\Delta V_{cont.}(\varepsilon) = \int_0^\varepsilon v_c (dN_c/d\varepsilon_x) \exp[3(\varepsilon - \varepsilon_x)] d\varepsilon_x \quad (12)$$

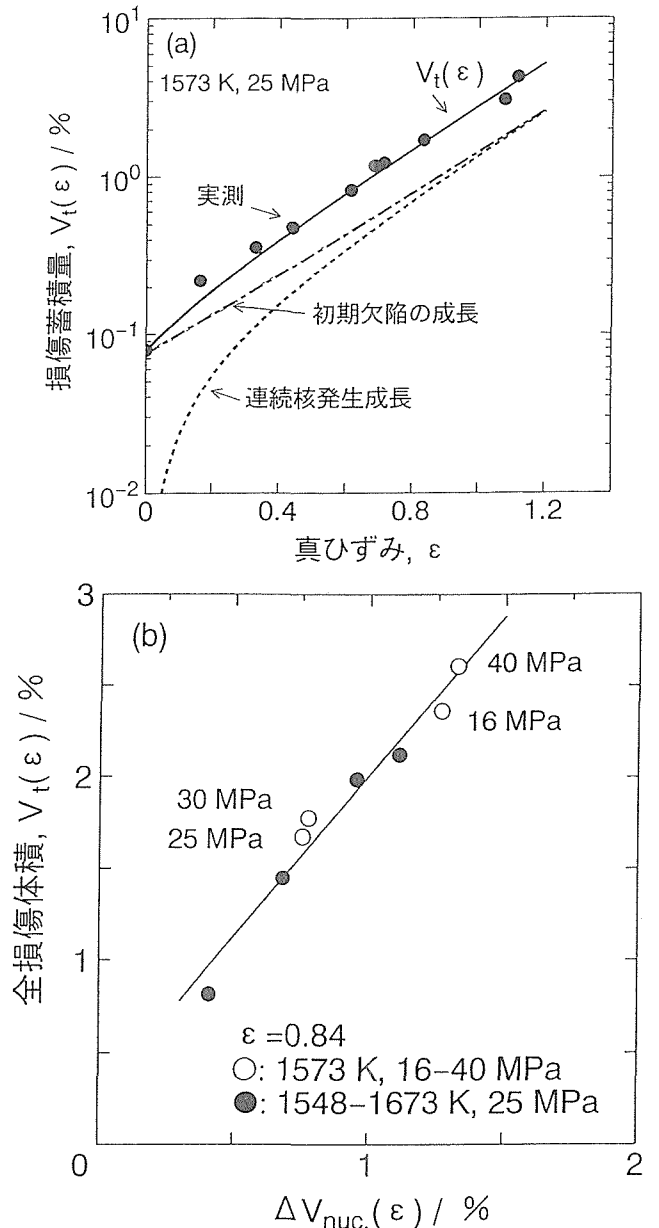
ひずみ ε における全損傷体積 $V_t(\varepsilon)$ は、初期欠陥の体積 V_0 、式(11)、および式(12)の和で表される。

$$V_t(\varepsilon) = V_0 + \Delta V_0(\varepsilon) + \Delta V_{cont.}(\varepsilon) \quad (13)$$

以上によれば、初期欠陥による損傷蓄積は初期分布 $N_0(R)$ とひずみ ε のみに依存する。また、ひずみ速度（応力）と温度の影響は、大キャビティの発生速度（ $dN_c/d\varepsilon$ ）に現れるので、初期欠陥分布と変形量が一定の場合、全損傷量は $\Delta V_{cont.}(\varepsilon)$ に比例する。

4. 8. 2 実測値との比較

図10(a)から、実測の損傷量が前節の理論予測に従うことが分かる。既存報告（4. 1②）の潜伏状領域を伴った指数関数的な損傷増加は、式(11)と(12)の性質そのものに起因

図10 キャビティ損傷量の理論値 ($R_c = 1 \mu\text{m}$) と実測値との比較

する。変形初期～中期では初期欠陥の成長の寄与が大きく、連続発生成長のそれは小さいので、実用加工量が $\varepsilon \sim 1$ の場合は、初期欠陥の制御が重要と示唆される。さらに図10(b)から、一定変形量における損傷量 $V_t(\varepsilon)$ は、先の予測に従って $\Delta V_{cont.}(\varepsilon)$ に比例することが分かる。応力の大小順の不整は、図7の ϕ の特性によって、式(12)の $dN_c/d\varepsilon$ が核発生速度とともに常に増加するとは限らないためである。既存報（4. 1③）の挙動は、図7の $dN_c/d\varepsilon$ の極小値よりも高応力（ひずみ速度）側でのみ成り立つ。

4. 9 小 括

(1)キャビティ核発生の時間、ひずみ、応力、および温度依存を明らかにした。(2)キャビティ成長機構が半径約1

μm を境界として変化することを明らかにした。(3)同境界を越えたキャビティが損傷蓄積の主体をなすこと、またその発生量と変形応力および温度との関係を明らかにした。(4)同キャビティの成長則を、その半径、応力、ひずみ速度、および温度の関数として解析し、その成長が塑性機構によることを明らかにした。(5)発生成長則に基いた損傷蓄積モデルを導出し、実際の挙動がこれに従うことを明らかにした。

5 ガラス相を含むジルコニアの粒界組織と高温変形挙動

5.1 背景と目的

粒界に非晶質（ガラス相）ないし液相が形成されると変形特性が向上する⁽²⁾⁽³⁾⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾。しかし、ガラス添加量と同相の分布形態および分布状態と変形挙動の関係についての系統的情報は極めて乏しい。既存報告の多くは特性評価に際して2.3節の要件を満たしておらず、試料純度やガラスの組成も異なるので、データの一貫した説明が困難な状況に

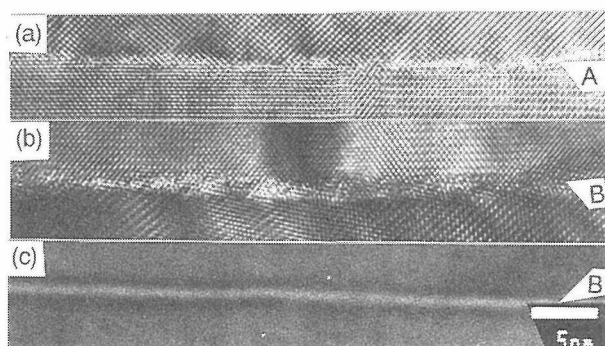


写真2 (a) 清浄粒界 (0.15mass% 添加材) と (b) (c) 粒界ガラス相 (1.1mass% 添加材)

ある。したがって本研究では最も組成が単純でかつ引張変形を阻害しない SiO_2 ⁽¹⁵⁾ を用い、上記事項の検討を行った。

5.2 方法

3Y-TZP (不純物/ppm: 90 SiO_2 , 150 Na_2O , 50 Al_2O_3 , 20 Fe_2O_3) に、コロイダルシリカ⁽¹⁵⁾ を用いて0.15~2mass% の SiO_2 を添加した。CIP 成形の後、ガラス相の dewetting⁽¹⁷⁾ の忌避を意図して大気中1623K で4時間焼結し、98%以上の相対密度を得た。組織計測の結果に基づいて、改めて添加量を0.02~2.5mass% に設定し、定応力クリープ試験 (1623~1753K, 5~40MPa) による ϵ , n , Q また定変位制御 (1673K, $3\mu\text{m/s}$) による σ の測定を行った。log(σ) ないし $1/T - \log(\epsilon)$ 線図1本当たりの測定数は4ないし5点以上とし、直線近似の際の相関係数の2乗は0.998以上であった。

5.3 SiO_2 添加による粒界組織変化

5.3.1 粒界組織

平均結晶粒径は SiO_2 量によらず $0.30\mu\text{m}$ であった。写真2および3に、 SiO_2 添加材に現れる粒界組織の典型例を示す。写真2(a)は清浄な粒界A、同(b)は厚さ約1nmのガラス相が存在する粒界Bである。edge-onを保って軸上照射から外して不足焦点とすると、(b)では(c)のフレネルフリッジ対⁽¹⁸⁾を生じるが、(a)には生じない。多数の粒界を対象とする場合、本研究ではこのような関係からガラス相の有無を確認した。写真3(a)は、3重点に生じるガラスポケットCの例を示す。写真3(b)では、写真2(b)および(c)と同様の粒界Bとその結節B'のほか、発達したポケットDが認められる。以上の粒界B~Dは常に同時に生じるとは限らず、無添加材ではほとんどの粒界が清浄なAで占められ、Bが希に存在する。 SiO_2 の添加とともにB(B')の頻度が増大するが、少量添加 ($\leq 0.3\text{mass}\%$) の場合、CやDはほとんど認められない。より高 SiO_2 濃度側では、

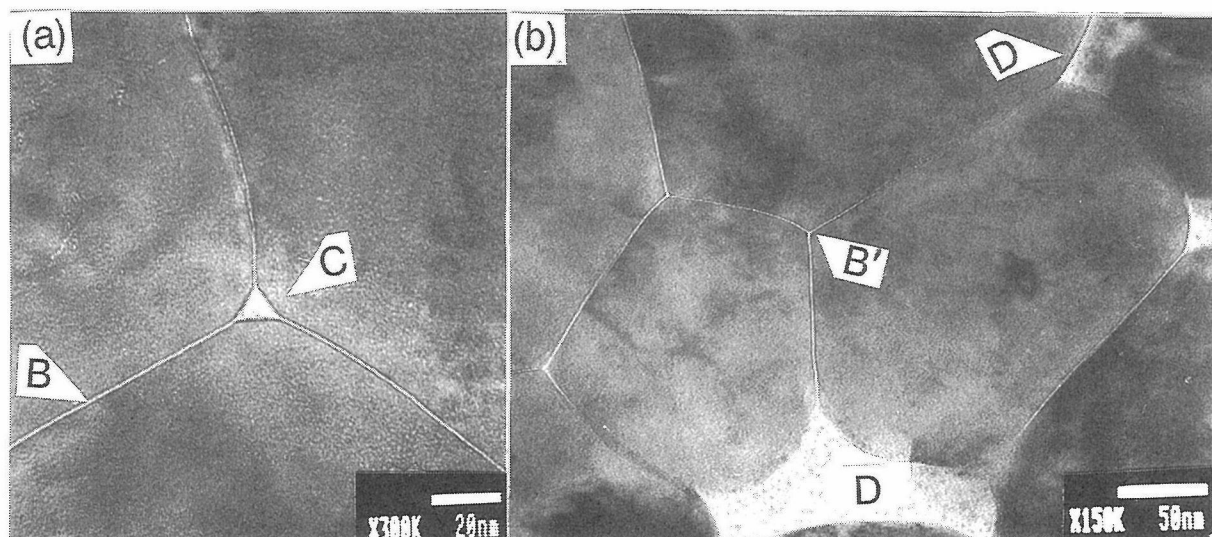


写真3 多重点におけるガラスポケットの生成

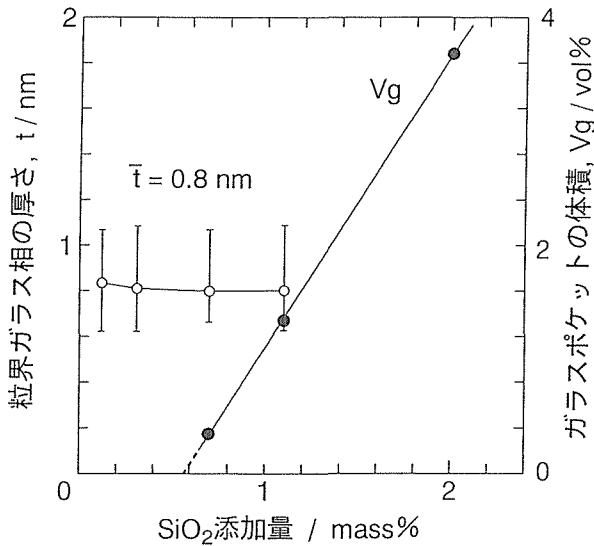


図11 粒界組織の計測結果。

Aは観察されなくなり、B～Dが共存するようになる。このとき、ポケットCおよびDは、粒の稜線（3重点）の10～30%で発達し、同部を球状化させる。

5. 3. 2 SiO₂量と粒界組織の定量的関係

写真2(c)の粒界フリッジ幅 f を、電子線波長 λ で不足焦点量 δ の関数として測定し、 $t = f - (4\lambda\delta)^{1/2}$ ¹⁸⁾にフィットさせてガラス相の厚さ t を求めた。その結果、添加量やガラスポケットの生成によらず $t = 0.6 \sim 1.1 \text{ nm}$ であり、平均値 $\bar{t} = 0.8 \text{ nm}$ であった（図11）。これは、 t は母相とガラスの組成によって決まる一定値（平衡厚さ）をとり、ガラス量に依存しないとする理論解析¹⁹⁾に一致する。これより、全粒界面をガラス相で濡らすのに必要なSiO₂添加量 W_c を算出すると、 $W_c = 0.3 \text{ mass\%}$ が得られる。図11にSEM中で計測したポケットの体積率を付記した。円相当半径が12nm以下のものを解像していないので、ポケット形成の臨界添加量を W_c より大きく見積もる（約0.6mass%）。ただし、その増加率はSiO₂量に依存せず一定であり、添加量から算出したものと同一である。この結果からも、一定厚さ $\bar{t}$ の存在が裏付けられる。

以上から、SiO₂量と粒界組織との関係を次のように記述できる。添加量が $W_c = 0.3 \text{ mass\%}$ 以下では、清浄粒界Aと $\bar{t} = 0.8 \text{ nm}$ のガラス相で覆われた粒界Bが混在し、添加量に比例して後者が増加して行き、 W_c でほぼすべての粒界が覆われる。添加量が W_c を越えると過剰分が微小なポケットCを形成し始める。さらに添加量が増す（ $\geq 0.6 \text{ mass\%}$ ）とSEMで解像可能な大きさDに達し、その体積率は添加量に比例して増加する。

5. 4 SiO₂添加による変形挙動の変化

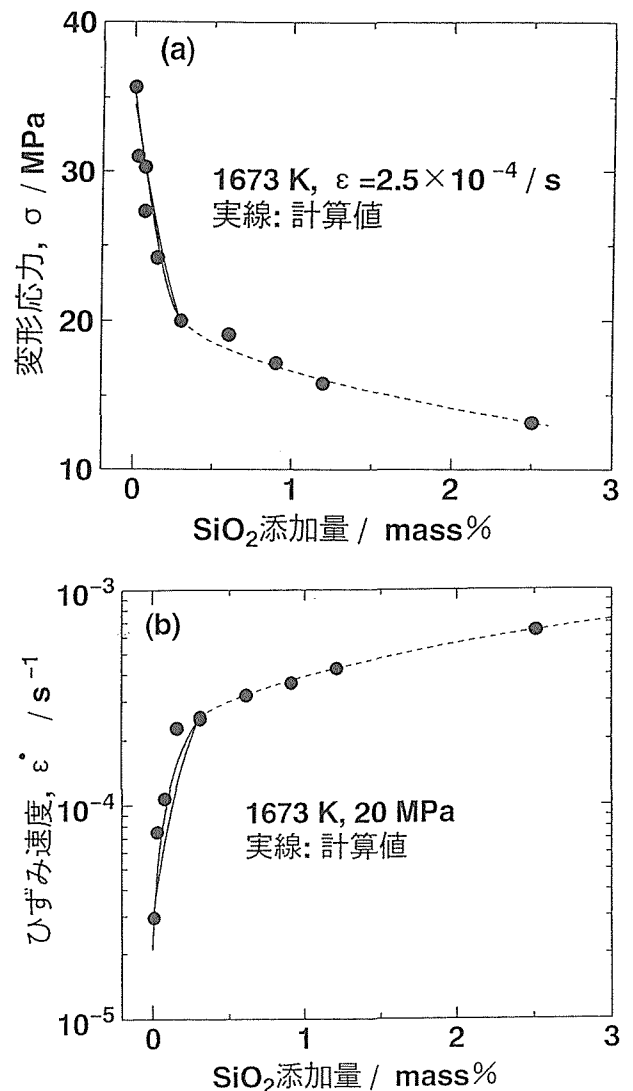
5. 4. 1 変形特性と粒界組織との相関

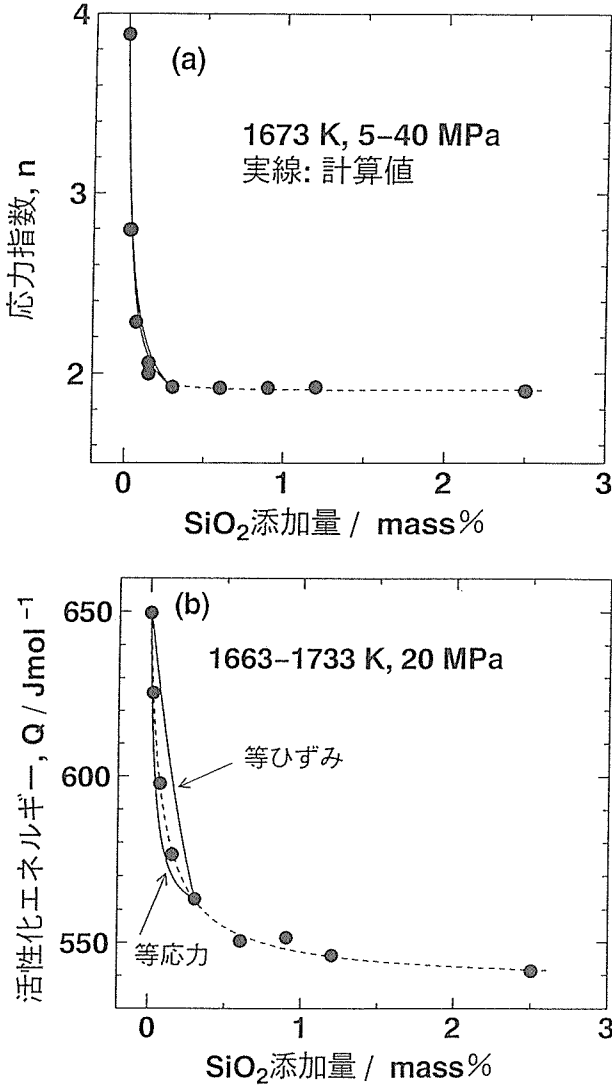
変形特性とSiO₂量および粒界組織との間に以下の相関関係を見いだした。 σ ないし $\dot{\epsilon}$ （図12）は微量量の添加に

よって急激に減少ないし増加し、それ以上の添加（ $> 0.3 \text{ mass\%}$ ）に対する変化は緩やかである。さらに、 n と Q （図13）も無添加材の3.9および650kJ/molから0.3mass%添加材の1.9および560kJ/molまで急激に減少するが、それ以降はほとんど減少しない（ $n = 1.9$, $Q = 540 \sim 560 \text{ kJ/mol}$ ）。つまり、 ϵ , σ , n , および Q は、ガラス相で濡れた結晶粒の比率が増加する過程で急峻に変化するが、ほぼすべての粒界がガラス相で覆われた後に、ポケットが生成してその量が増加しても緩やか（ σ , ϵ ）ないし鈍感（ n , Q ）にしか変化しない。

5. 4. 2 ガラス量依存に関する既存報告との比較

ガラス（非融液）相の量の影響を調べた既存研究は、SiO₂基ガラスを用いたGustらのもの¹⁶⁾に限られる。同報告では、ガラス添加によって n はほとんど変化せず（1573Kで1.7～1.8）、粒界がガラスで全面被覆されたと見なされる試料の $\dot{\epsilon}$ と無添加材のそれとの比は1.7（本研究では9）であり、本研究とは大きく異なる。しかしこの相違は試料

図12 (a)変形応力と(b)ひずみ速度のSiO₂量依存。


 図13 (a) n および (b) Q の SiO₂ 量依存。

純度と試験手法の相違に起因する。すなわち、Gust らの原料の不純物量と結晶粒径および $\bar{t}=0.8\text{nm}$ から粒界の被覆率を求めると29%になり、本研究で SiO₂ を 0.06mass% 添加した状態に相当する。応力増加試験 ($\Delta\epsilon=0.1$, n を約20%過小評価する)であることを考慮し、図12(b)と13(a)を用いると $\epsilon(0.3\% \text{ 添加})/\epsilon(0.06\% \text{ 添加})=2.0$ および $n(0.06\% \text{ 添加})=1.8$ となり、その結果を再現できる。すなわち同報告は本研究の0.06mass%以上の領域に相当し、より微量側の急峻な変化を捉えていない。また図13(a)は、試験法に加えて、微量のガラス相の存在が n に強く影響することを実証している。

5. 4. 3 変形律速機構に関するコメント

無添加材の n と Q (3.9, 650kJ/mol) は2章の市販材 (3.1, 605kJ/mol) よりやや大きい。測定法が同一で粒径も同様であるから、これは実不純物量の差によるはずである。代表値とされる $n\sim 3$ と $Q\sim 600\text{kJ/mol}$ にあっても純 3Y-TZP に固有の値を表していないと考えられる。 Q が

TZP固溶体中における陽イオンの体拡散の値623kJ/mol²⁰⁾に近いこととキャビティの核発生挙動は、変形に多重点での体拡散整合過程が関与することを示唆する。超塑性ひずみの発生には、拡散とこれに相応分の粒界すべりのみでなく、引張方向に沿って結晶粒の数が増大するような集団的な粒界すべりが必要である。空隙や物質重複を生じずに後者を行うには、粒の回転や多重点の形状変化を要する²¹⁾。転位活動は困難と見なされるから、これらは拡散で整合されなければならない。この過程に体拡散ないし体格散と粒界拡散との組み合わせを要するなら、全体は体拡散で律速され、 Q の値が説明される。

現在、SiO₂ 添加材 ($\geq 0.3\text{mass}\%$) と梶原らの5mass% SiO₂ 添加2.5Y-TZPにおける $n\sim 2$ ¹⁵⁾と対照可能なのは、若井による界面反応支配型の溶解再析出機構²²⁾のみである。しかし梶原らは $p\sim 3$ を得ており、同機構の $p=1$ とは相違することを指摘している。また同機構の Q は、溶質の吸着層内の拡散に対するものであり、データを欠くので本研究の値とは比較できない。さらにこれは、融液やガラスを挟む粒界面に対する解析であり、結晶粒の回転や形状変化を含んでおらず、超塑性機構への直接の適用には問題を残している。

以上のように、SiO₂ 添加材における変形律速機構に現時点で立ち入るのは困難なので、以下では「ガラス相は、母相との界面を介して、変形に必要な母相の物質移動を促進する」²⁾¹⁶⁾²²⁾²⁵⁾として検討を試みる。これは、変形促進が同相の流動によるならば、変形中に結晶粒同士がロック²³⁾して無添加材に近い挙動を示すはずであるが、このような現象は生じない ($\epsilon<\sim 2$) ので妥当と考えられる。このとき、粒界多重点での整合過程が変形を律速するならば、ガラス相はその過程の促進に働くと考えられる。

5. 4. 4 ポケット未形成領域における変形挙動の解析

ここでは無添加材と0.3mass%添加材のそれぞれに相当する微小領域の混合状態を考え、SiO₂ の増加とともに後者の占有率が増大するとして検討する。構成相がともに変形する系では、各相が等しい応力あるいは等しいひずみで拘束し合う2つの極限について解析が可能である²⁴⁾。

等応力拘束：

$$\dot{\epsilon}_c = V_g (A_g \sigma^{n(g)}) + (1 - V_g) (A_m \sigma^{n(m)}) \quad (14)$$

$$n_c = V_g (\dot{\epsilon}_g / \dot{\epsilon}_c) n_g + (1 - V_g) (\dot{\epsilon}_m / \dot{\epsilon}_c) n_m \quad (15)$$

$$Q_c = V_g (\dot{\epsilon}_g / \dot{\epsilon}_c) Q_g + (1 - V_g) (\dot{\epsilon}_m / \dot{\epsilon}_c) Q_m \quad (16)$$

等ひずみ拘束：

$$\sigma_c = V_g (\dot{\epsilon}_c / A_g)^{1/n(g)} + (1 - V_g) (\dot{\epsilon}_c / A_m)^{1/n(m)} \quad (17)$$

$$n_c = [V_g (\sigma_g / \sigma_c) (1/n_g) + (1 - V_g) (\sigma_m / \sigma_c) (1/n_m)]^{-1} \quad (18)$$

$$Q_c = V_g (n_c/n_g) (\sigma_g/\sigma_c) Q_g + (1-V_g) (n_c/n_m) (\sigma_m/\sigma_c) Q_m \quad (19)$$

ここで添字 c は混合体, m と g はそれぞれ無添加材および 0.3mass% 添加材に相当の微小領域を表す。V_g は後者の領域の体積率であり, 結晶粒の稜と頂点の数密度を E_v および P_v, ガラス相が浸透したところの数密度を E_{vg} および P_{vg} とすると,

$$V_g = E_{vg}/E_v = P_{vg}/P_v = S_{vg}/S_v \quad (20)$$

の関係から求められる。ここで, S_v と S_{vg} はそれぞれ単位体積中の粒界面積とガラスで被覆された面積である。図12 および13に, 式(14)~(20)によって求めた n_c, Q_c, $\dot{\epsilon}_c$, および σ_c を付記した。SiO₂ 添加に伴うこれらの値の急峻な変化が再現されており, 本領域の特性が上記モデルによって説明できることが分かる。なおここでは, 式(20)の関係により, 変形律速の場合が多重点 (E_{vg}, P_{vg}), 粒界面 (S_{vg}), あるいはその両者であっても結果は同じになる。

5. 4. 5 ポケット形成領域における変形挙動の解析

n と Q がほとんど変化しないので, 変形の律速機構も変化していないと見なされる。ポケット (写真3) の生成によって生じる新たな因子として, 以下の(1)~(3)が考えられる。

(1) ガラスポケット C および D の体積率の増加: ΔV_{gp}
粒界すべりの整合過程に必要な母相(ポケットを除く部分)の物質移動量が単位体積当たり ΔV_{gp} だけ減少することと等価である。ガラス相の変形(流動)に要する仕事が母相のそれに比べて無視できれば, $\dot{\epsilon}$ は母相の体積率の逆数²⁶⁾ $1/(1-\Delta V_{gp})$ に比例して増加する。

(2) 試料断面でガラス相の占める面積率の増加: ΔA_{gp}
ガラス相の変形抵抗が無視できれば, 母相に $\sigma/(1-\Delta A_{gp})$ が負荷される²⁷⁾。 ΔA_{gp} と ΔV_{gp} は等価である⁹⁾ から, $\dot{\epsilon}$ は $1/(1-\Delta A_{gp})^n = 1/(1-\Delta V_{gp})^n$ に比例して増加する。

(3) ガラス/母相界面の面積率の変化
物質移動の律速機構に依存するので, 以下の仮定を置く。

①ポケットにおけるガラス/母相界面の増加: $+\Delta S_{vp}$
多重点界面 B'~D における物質移動が変形を律速する(5. 4. 3節)ならば, 同界面での単位時間当りの物質移動量—したがって $\dot{\epsilon}$ —は ΔS_{vp} に比例して増加する。

②粒界ガラス相で覆われた界面 B の減少: $-\Delta S_{vg}$
a) 同界面で必要となる物質移動量が, 多重点でのそれに比べて無視できる程度ならば, $\dot{\epsilon}$ はほとんど影響しない。

b) 同界面で必要な物質移動が多重点の場合と同程度で, かつ後者より遅い過程なら, これは相対的に変形抵抗として働く。このとき $\dot{\epsilon}$ は $S_{vg}/(S_{vg}-\Delta S_{vg})$ に比例する。

③ガラス/母相界面の総面積率: $\Delta S_{vt} = S_{vg} - \Delta S_{vg} + \Delta S_{vp}$

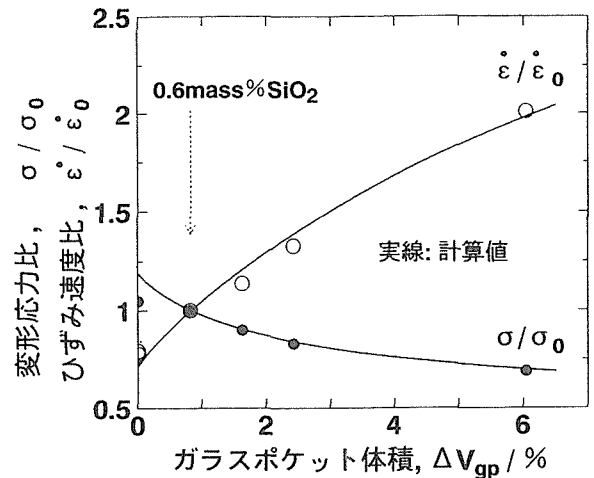


図14 ひずみ速度と変形応力のガラスポケット量依存。

多重点と2面粒界とで界面の果たす役割が等価とすれば, $\dot{\epsilon}$ は単位体積の母相中の ΔS_{vt} に比例する。

(3)に係わる項を f_s によって代表させ, $\dot{\epsilon}$ と σ_0 をそれぞれ参照ひずみ速度および応力とすると, (1)~(3)による寄与は次式によって表わされる。

$$\dot{\epsilon}/\dot{\epsilon}_0 = (\sigma/\sigma_0)^n [f_s/(1-\Delta V_g)^{n+1}] \quad (21)$$

ここで $\dot{\epsilon}_0$ は参照ひずみ速度, σ_0 は参照応力である。

ポケットの形成が明瞭であった0.6mass%添加材を参照材とし, ポケットの幾何学解析²⁵⁾によって, (3)のそれぞれについて式(21)を計算した。結晶粒は均一寸法の正14面体とし, ポケットは全稜線の20%で生じ, SiO₂ 量の増加とともに成長するとした。図14に示すように, (3)-①と(3)-②-a)の組み合わせが, $\dot{\epsilon}$ および σ の実測挙動を再現する。煩雑を避けるために図示していないが, 他の σ および $\dot{\epsilon}$ に対しても同様の結果が得られ, これ以外の仮定は実測と大きく異なる挙動を予測する。すなわち, 多重点(ポケット)界面での物質移動が変形を支配するとの仮定が, 現時点では最も妥当であり, これは無添加材と微量添加域の挙動とも調和的である。ただし, 律速機構の詳細とそれに基づく(3)-①および(3)-②-a)の説明は今後の課題として残される。

4. 4. 6 小 括

(1) SiO₂ 添加によって生じる粒界ガラス相の分布形態, ならびに分布形態とガラス相の量との定量的関係を明らかにした。(2)超塑性変形挙動とガラス相の量および分布形態との相関関係を明らかにした。(3)粒界ガラス相のみが生成する領域とガラスポケットが共存する領域における変形挙動を解析し, 第(1)項の粒界組織との定量的関係を明らかにした。

5. 結 言

本研究では高温用セラミックスの研究に不可欠な変形挙

動と損傷組織の定量評価手法の確立を図った。次に同手法を、系統的知見の得られていない、超塑性ジルコニアにおける粒界キャビティの発生成長挙動とガラス相を含む系の変形挙動に適用した。著者らは、当初の意図に対応した新しい知見一特にキャビテーション機構の定量的情報一が得られたと考える。後継の基盤課題では、窒化物および酸化物基の耐熱材料を対象に、本研究結果の適用と発展を図る予定である。また、超塑性に関して得られた結果は、界面の組織制御に関する振興調整費研究に引き継がれる。

参 考 文 献

- 1) Mechanical Testing of Engineering Ceramics at High Temperature, Ed. by B. F. Dyson et al., Elsevier, 1989.
- 2) I-W. Chen and L. A. Xue, J. Am. Ceram. Soc., 73 (1990), 2585.
- 3) A. H. Chokshi, Mater. Sci. Eng., A166 (1993), 119.
- 4) D. Dimos and D. L. Kohlstedt, J. Am. Ceram. Soc., 70 (1987), 531.
- 5) Y. Yoshizawa and T. Sakuma, Acta Metall. Mater., 40 (1992), 2943.
- 6) Y. Ma and T. G. Langdon, ibid., 42 (1994), 2753.
- 7) T. Sakuma, Proc. 1st Pacific Rim, TMS, (1992), 881.
- 8) H. Riedel, Fracture at High Temperatures, Springer Verlag, (1987).
- 9) E. R. Weibel, Stereological Methods, Academic Press, vol. 1 and 2, 1980.
- 10) J. H. Schneibel and L. Martinez, Phil. Mag., A, 54 (1986), 489.
- 11) D. J. Schissler et al., Acta Metall. Mater., 39 (1991), 3227.
- 12) A. H. Chokshi et al., J. Am. Ceram. Soc., 74 (1991), 869.
- 13) C. H. Hsueh and A. G. Evans, Acta Metall., 29 (1981), 1907.
- 14) J. M. Hancock, Metal Sci., 16 (1976), 319.
- 15) K. Kajihara et al., Acta Metall. Mater., 43 (1995), 1235.
- 16) M. Gust et al., J. Am. Ceram. Soc., 76 (1993), 1681.
- 17) T. Stoto et al., ibid., 74 (1991), 2615.
- 18) D. R. Clarke, Ultramicroscopy, 4 (1979), 33.
- 19) D. R. Clarke, J. Am. Ceram. Soc., 70 (1987), 15.
- 20) Y. Sakka et al., ibid., 74 (1991), 2610.
- 21) K. A. Padmanabhan and G. J. Davies, Superplasticity, Springer-Verlag, (1980).
- 22) F. Wakai, Acta Metall. Mater., 42 (1994), 1163.
- 23) M. M. Chadwick et al., J. Am. Ceram. Soc., 75 (1992), 2327.
- 24) J. D. French et al., ibid., 77 (1994), 2857.
- 25) R. Raj and C. K. Chyng, Acta Metall., 29 (1981), 159.
- 26) M. F. Ashby and R. A. Verrall, ibid., 21 (1973), 149.
- スに関するワークショップ, 1993. 4.
- 3) 正方晶ジルコニア (3Y-TZP) におけるクリープキャビティ成長, 平賀啓二郎, 高倉英樹, 日本金属学会, 1994. 4.
- 4) Cavity growth in a fine-grained yttria-stabilized tetragonal zirconia during superplastic deformation, K. Hiraga and E. Takakura, ICSMA-10, Sendai, 1994. 8.
- 5) 超塑性ジルコニアにおける粒界キャビティの発生と成長, 平賀啓二郎, 高倉英樹, 日本学会材料材料連合, 1994. 9.
- 6) 細粒ジルコニアの超塑性変形における損傷蓄積過程, 平賀啓二郎, 高倉英樹, 日本金属学会, 1994. 10.
- 7) SiO₂ をドーブした正方晶ジルコニアの超塑性変形, 高倉英樹, 平賀啓二郎: 日本金属学会, 1994. 10.
- 8) Cavity nucleation and growth in a fine-grained tetragonal zirconia during superplastic deformation, K. Hiraga and K. Nakano: ICM-7, Hague, 1995. 6.
- 8) 微細粒ジルコニアにおけるクリープキャビティの発生と成長, 平賀啓二郎, 中野恵司, 日本金属学会, 結晶材料の高温強度研究会, 1995. 8.
- 9) Microstructures of SiO₂-doped tetragonal zirconia (3Y-TZP), E. Takakura and K. Hiraga, 12th Japan-Korea Seminar on Ceram., 1995. 12.
- 10) Cavity damage accumulation in superplastic ceramics, K. Hiraga and K. Nakano, 1995. 12.
- 11) Cavity damage accumulation mechanisms in a superplastic zirconia, K. Hiraga and K. Nakano, 日本金属学会, 1995. 12.
- 12) 超塑性ジルコニアの変形パラメータの試験法依存性, 平賀啓二郎, 中野恵司, 高倉英樹, 日本金属学会, 1996. 3.

(誌 上)

研 究 発 表

(口 頭)

- 1) 微細粒正方晶ジルコニアの高温粒界キャビテーション, 平賀啓二郎, 高倉英樹, 日本金属学会, 1993. 10.
- 2) コロイドプロセスによる構造セラミックスの合成と力学特性評価, 平賀啓二郎, 目 義雄, フロンティアセラミック

ted to Acta Metall. Mater.

- 9) Cavity damage accumulation mechanisms in a super plastic zirconia, K. Hiraga, submitted to Acta Metall. Mater.
- 10) Superplastic flow in tetragonal zirconia polycrystals doped with SiO_2 , K. Hiraga and K. Nakano, submitted to J. Mater.

Sci. Eng., Lett.

- 11) The contribution of intergranular glassy phases to superplastic deformation of a fine-grained tetragonal zirconia, K. Hiraga and K. Nakano, manuscript in preparation.

準安定オーステナイト鋼のマグネトメカニカル不安定化評価に関する研究

基盤研究

力学特性研究部

長井 寿, 緒形俊夫, 由利哲美

機能特性研究部

大塚秀幸

平成 6 年度

要 約

Fe-14Mn-6Si-9Cr-5Ni, Fe-31Ni-0.4C 及び Fe-27Ni-0.8C (重量%) の三種類の鉄系形状記憶合金を用いて、熱的、メカニカル、マグネティック及びマグネトメカニカル不安定化の場合の相変態挙動及び変態組織を調べた。Fe-Mn-Si-Cr-Ni 系形状記憶合金の加工熱処理材及び溶体化材について、熱的不安定化の場合の変態組織を調べると、前者において生成する ϵ マルテンサイトの幅は後者において生成するものの幅より狭く、プレートの数が多いことが分かった。

Fe-Ni-C 系形状記憶合金においては、4.2K 以上の温度では熱的不安定化は起こらないが、7.5T 以上、10T 以下の磁場によりマグネティック不安定化を起こす。また、4.2K でメカニカル不安定化も起こるが、220MPa 負荷による応力誘起変態量は10T 印加による磁気誘起変態量より少ない。磁場中で応力を負荷する場合は磁場のない状態で負荷する場合よりも低い応力で変態が誘起され、この傾向はとくに Fe-27Ni-0.8C 合金で顕著である。また、一定応力下で磁場誘起により生成するマルテンサイトの量は、磁場中で応力誘起により生成するそれより多いことが分かった。

1 緒 言

広範に使用されているオーステナイト系ステンレス鋼は室温以下で準安定となり、変形や応力によって不安定化する(メカニカル不安定化)だけでなく、磁場によっても不安定化(マグネティック不安定化)する。この不安定化は材質を変形させ、場合によっては機械的性質も変化させる。また、力学的要因と磁場要因が重畳する場合の不安定化(マグネトメカニカル不安定化)についてはほとんど研究されておらず、実用鋼の強磁場中での使用の安全性に疑問が投げかけられている。そこで本研究では、準安定オーステナイト鋼を用い、その熱的不安定化、メカニカル不安定化、マグネティック不安定化及びマグネトメカニカル不安定化の場合の相変態機構及び変態挙動を解明することを目的としている。

2 実験方法

用いた合金は Fe-14Mn-6Si-9Cr-5Ni, Fe-31Ni-0.4C 及び Fe-27Ni-0.8C (重量%) の三種類である。

Fe-14Mn-6Si-9Cr-5Ni 合金は現在実用化されている安価なステンレス系形状記憶合金の代表例¹⁻¹⁰⁾で、適当な条件下での変形と焼鈍を繰り返す加工熱処理(“トレーニン

グ”と呼ばれる)を施すことにより良好な形状記憶特性を示すようになり、また、耐食性にも優れている。本合金は Ms 点(マルテンサイト変態開始温度)が260K で、母相(f.c.c.)から ϵ マルテンサイト(h.c.p.)が生成する。この合金を溶体化処理したものと加工熱処理したものの二種類を用いて熱的不安定化の場合に生成する組織の微細構造を明らかにするため、まず1320K で1.8ks 溶体化したのち空冷し、その後液体窒素に浸すことにより77K まで冷却し(溶体化材)、200kV 透過型電子顕微鏡により組織観察した。また、溶体化材を室温で10%圧延した後970K で0.6ks 等温保持した試料(加工熱処理材)を77K まで冷却し、先ほどと同様に200kV 透過型電子顕微鏡により組織観察した。

二種類の Fe-Ni-C 合金は、やはり代表的な鉄系形状記憶合金¹¹⁾で、77K で応力誘起によりマルテンサイト変態させ(f.c.c.の母相から b.c.t.の α' マルテンサイトが生成する)たのち加熱すると形状が回復するが、変態前に室温でオースフォームを施すことにより形状回復率は大きく向上する。この合金から平行部の長さが20mm で断面が3 mm 角の引っ張り試験片を作製し、シリカカプセルに真空封入して1273K で3.6ks 溶体化後食塩水中でシリカカプセルを割ることにより急冷した。この後表面層を0.1mm 化

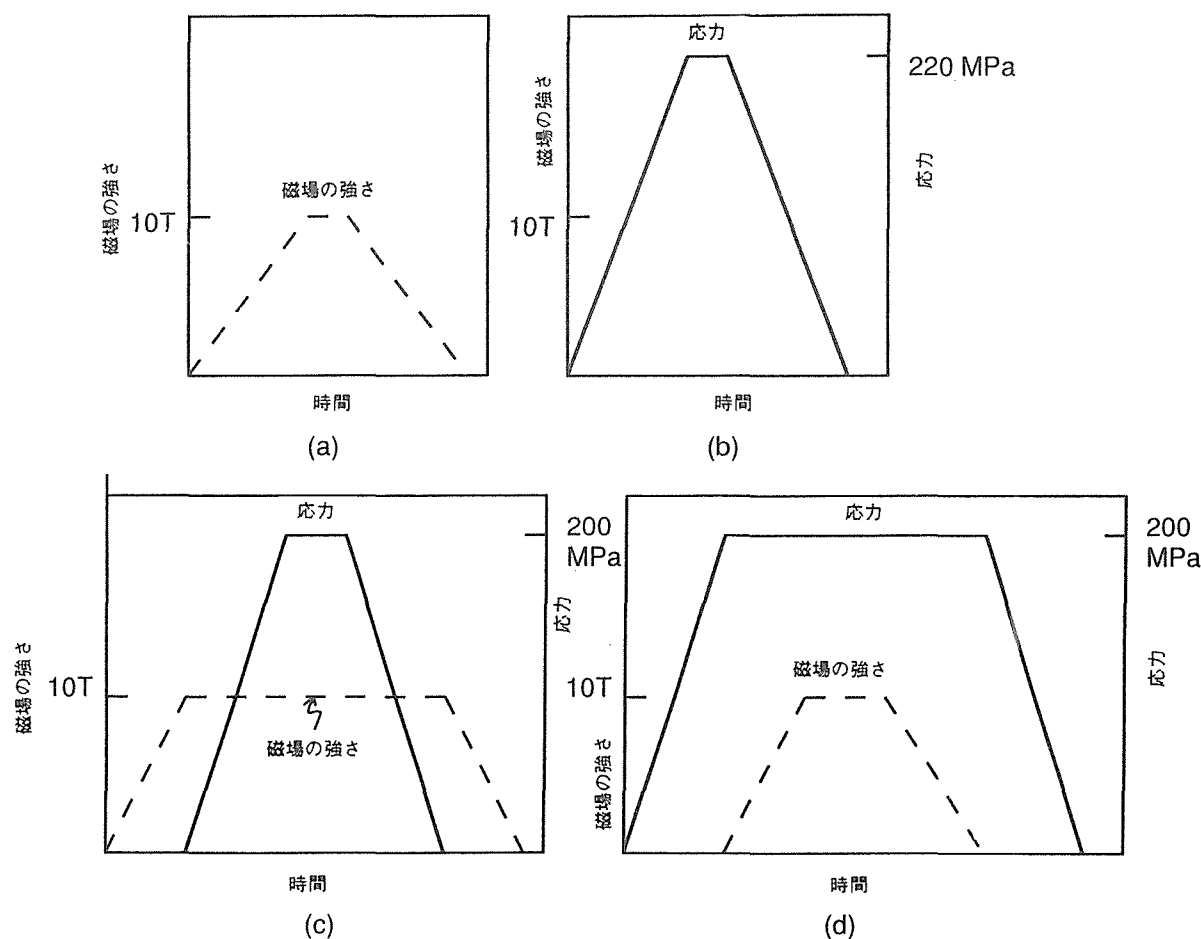


図1 マグネティック、メカニカル及びマグネトメカニカル不安定化評価の試験の模式図

学研磨により除去したものを試験片とした。また、VSMによる磁化曲線測定用の試験片（一片2mmの立方体）はシリカカプセルに真空封入後1273Kで3.6ks溶体化した後先ほどと同様に急冷または、カプセルを割らずに放冷した。ここで冷却速度を変化させたのは、引っ張り試験用の試料の大きさに比べ、磁化曲線測定用の試料はかなり小さいため、磁化曲線に及ぼす冷却速度の影響を調べるのが目的である。前述の引っ張り試験片を用いて、13T級超電導マグネットと最大荷重1tの引っ張り試験機を組み合わせた装置により、図1(a)~(b)にそれぞれ模式的に示すような実験を、いずれも4.2Kにおいて行った。まず、マグネティック不安定化の場合の相変態挙動を調べるため、図1(a)に示すように徐々に磁場（破線で示す）を印加していき、10Tにおいて5分保持した後磁場を0に下げていった。次にメカニカル不安定化の場合の相変態挙動を調べるために、図1(b)に示すように磁場を印加せずに約220MPaの応力（実線で示す）を負荷していき、2分保持後除荷していった。さらにマグネトメカニカル不安定化の場合の相変態挙動を調べ、かつ磁場と応力を負荷する順序を変えたときの影響を明らかにするため、図1(c)、(d)に示す二種類の試験

を行った。(c)では磁場を10Tまで印加した後、この一定磁場中で約220MPaの応力を負荷し、2分保持後除荷した後磁場も0にしていった。(d)では応力を負荷していった約220MPaの一定応力になった後、応力をそのまま一定に保ちながら磁場を印加していき、10Tで5分保持後磁場を0まで下げた後応力も除荷していった。以上、四種類の実験により応力又は磁場を付加していったときの試料の荷重-伸び曲線を得るとともに試料表面のマルテンサイト変態にともなう surface relief を光学顕微鏡により観察した。

3 実験結果

3-1 Fe-Mn-Si-Cr-Ni系形状記憶合金における熱的不安定化の場合の変態組織

この節ではFe-Mn-Si-Cr-Ni系形状記憶合金の加工熱処理材及び溶体化材の熱的不安定化の場合のマルテンサイト変態組織について述べる。図2は加工熱処理材を77Kまで冷却したときに生成するマルテンサイトを透過電子顕微鏡によって観察したもので、上下方向を長手方向とする板状マルテンサイトがみられる。一番右端のマルテンサイトは幅 $1.5\mu\text{m}$ であるが、それ以外は $0.25\mu\text{m}$ 以下の幅である。

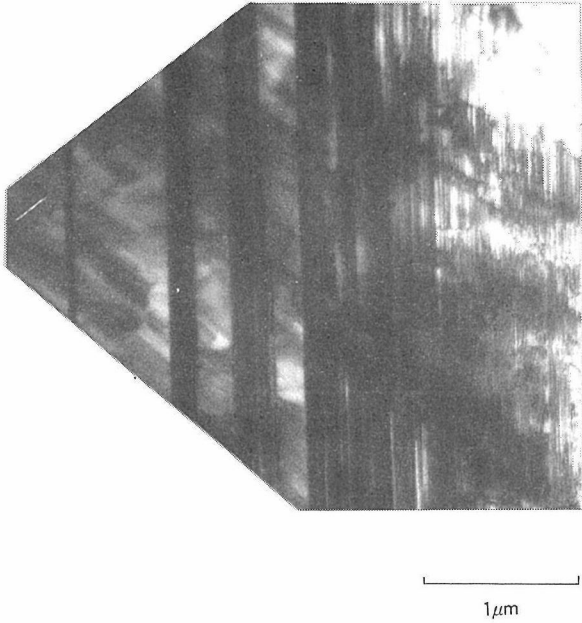


図2 Fe-14Mn-6Si-9Cr-5Ni 合金の加工熱処理材において冷却により生成した ϵ マルテンサイトの透過電子顕微鏡写真

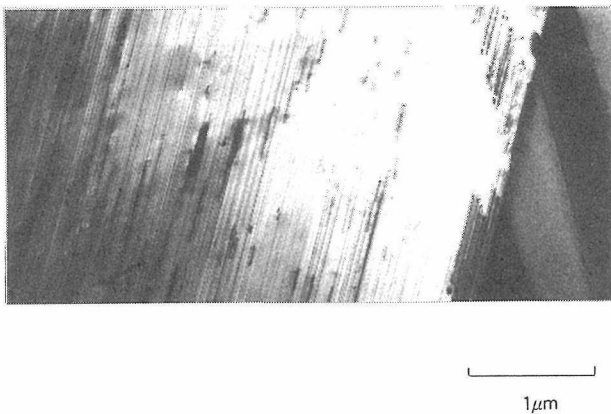


図3 Fe-14Mn-6Si-9Cr-5Ni 合金の溶体化材において冷却により生成した ϵ マルテンサイトの透過電子顕微鏡写真

マルテンサイト内部に見られる縞模様は積層欠陥によるコントラストであると考えられる。これらの黒いコントラストをもつ部分からの回折パターンには、f.c.c.の反射は見られない。すなわち、冷却により生成するマルテンサイトにはきわめて薄いf.c.c.相は混在しておらず、加工誘起によって生成する、f.c.c.相とh.c.p.相の混合層状組織¹²⁾は存在しない。図3は溶体化材を冷却したときに生成するマルテンサイトで、その幅は約 $5\mu\text{m}$ と、加工熱処理材を冷却してできるマルテンサイトの幅よりもはるかに広い。ショックレー部分転位がマルテンサイト内部に見られる。以上のように、加工熱処理材では溶体化材よりも幅の狭いマルテンサイトが生成する傾向があるが、これは加工熱処理材に導入されていた多数の積層欠陥がマルテンサイトの核として働き、より多くのマルテンサイトが生成するためで

あると考えられる。しかしながら、引っ張りにより生成する場合のように極めて細かいマルテンサイトは見られない。これは、冷却の場合よりも引っ張りの方がより大きな変態の駆動力を与えるため、変態の極めて初期の段階において、冷却よりも引っ張りの方がより多くのマルテンサイト晶板が生成するからであると考えられる。

3-2 Fe-Ni-C 系形状記憶合金における熱的、マグネティック、メカニカル及びマグネトメカニカル不安定化の場合の相変態挙動

この節ではFe-Ni-C系形状記憶合金における、熱的、マグネティック、メカニカル及びマグネトメカニカル不安定化の場合の相変態挙動について述べる。

まず、熱的不安定化の場合の結果を示す。試料を磁場も応力も負荷せずに4.2Kに冷却後室温で表面を観察すると、マルテンサイトは見られず、4.2Kでマルテンサイト変態は起こらないことが分かる。ただし、この試料は熱弾性型のマルテンサイト変態挙動を示さない合金なので、4.2Kまでの冷却時に変態が起こればそれは室温において観察されるものと考えている。

次にマグネティック不安定化の場合の結果を示す。図1(a)に示した、4.2Kで10Tの磁場を印加する実験後試料の表面を観察した結果、磁場誘起により約70%程度変態していることが分かった。そこで磁場誘起変態のための臨界磁場を求めるため、試料の磁化曲線を測定した。図4はFe-Ni-C合金の磁化曲線で、①、②はFe-31Ni-0.4C合金のそれぞれ空冷材(AC)と急冷材(BQ)を、③、④はFe-27Ni-0.8C合金のそれぞれ急冷材と空冷材のデータを示す。これらの曲線から、4Kでは約7.5Tまではマルテンサイト変態がおこらず、試料の冷却速度依存性もないことが分かる。すなわち、磁場誘起のための臨界磁場は7.5T以上、10T以下である。

次にメカニカル及びマグネトメカニカル不安定化の場合の結果を示す。図5、6はそれぞれFe-31Ni-0.4CとFe-27Ni-0.8C合金を用いて、図1(b)、(c)、(d)に示す試験を行ったときの荷重-伸び曲線である。図5、6の(a)は磁場をかけずに応力のみ負荷した場合で、応力誘起変態に伴

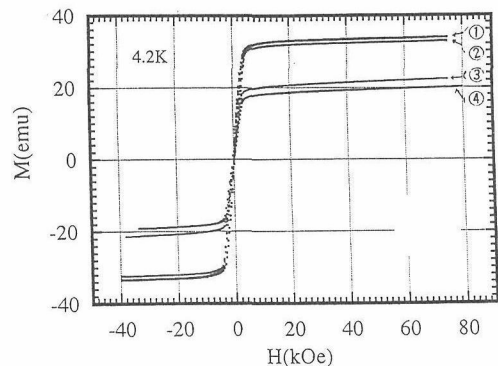


図4 Fe-31Ni-0.4C 及び Fe-27Ni-0.8C 合金の磁化曲線

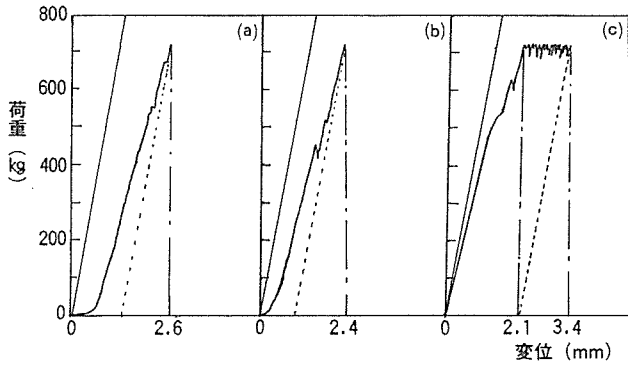


図5 Fe-31Ni-0.4C合金における荷重-伸び曲線。(a)4.2Kにおける引っ張り(磁場0), (b)10Tの磁場中における引っ張り, (c)220MPaの応力下における磁場印加。

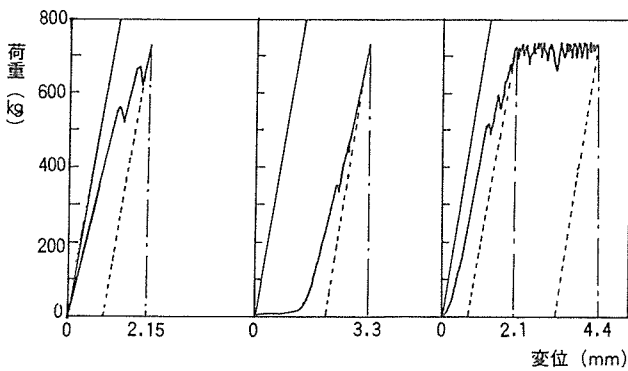


図6 Fe-27Ni-0.8C合金における荷重-伸び曲線。(a)4.2Kにおける引っ張り(磁場0), (b)10Tの磁場中における引っ張り, (c)220MPaの応力下における磁場印加。

うセレーションが見られる。4.2Kで応力を負荷することにより母相はメカニカル不安定化し、マルテンサイト(bct)変態が誘起される。試料表面に出来るマルテンサイト変態に伴う surface relief を光学顕微鏡により観察すると、220MPa 負荷による応力誘起変態量は10T 印加による磁気誘起変態量より少ないことが分かった。(b), (c)はマグネトメカニカル不安定化の場合の荷重-伸び曲線を示すもので、応力と磁場を印加する順序が異なっており、(b)では磁場を印加した後応力を負荷しており、(c)では応力を負荷した後磁場を印加している。(b)に示すように磁場中で応力を負荷する場合は磁場のない状態で負荷する場合(a)よりも低い応力で変態が誘起され、この傾向はとくに Fe-27Ni-0.8C 合金で顕著である。(c)の荷重-伸び曲線では、応力レベルがほぼ一定のままセレーションをおこしながら伸びていく部分が観察される。これは、応力下で磁場を増加させていく過程において磁場がある強さ以上になると瞬時に変態が進行して応力が下がる、という現象が繰り返し起こっているためである。塑性歪みの大きさはマルテンサイトの変態量に比例すると思われる。図7, 8はそれぞれ、図5(c)

(Fe-31Ni-0.4C), 図6(c) (Fe-27Ni-0.8C) の実験の際の試料の伸びの時間変化及び磁場に対する変化を示す。磁場

増大とともに、ある時点で瞬時に変態が進行し、伸びも増大するが、磁場を10T 以下へ下げていく場合には伸びの変化は全くないことが分かる。

4 結 言

Fe-14Mn-6Si-9Cr-5Ni, Fe-31Ni-0.4C 及び Fe-27Ni-0.8C (重量%) の三種類の鉄系形状記憶合金を用いて、熱的、メカニカル、マグネティック及びマグネトメカニカル不安定化の場合の相変態挙動及び変態組織を調べた。得られた主な結果は下記の通りである。

- (1) Fe-Mn-Si-Cr-Ni 系形状記憶合金の加工熱処理材及び溶体化材について、熱的不安定化の場合の変態組織を調べた。前者において生成する ϵ マルテンサイトの幅は後者において生成するものの幅より狭く、プレートが多い。
- (2) Fe-Ni-C 系形状記憶合金の熱的、マグネティック及びメカニカル不安定化の場合の変態挙動を調べた。4.2K 以上の温度では熱的不安定化は起こらないが、7.5T 以上、10T 以下の磁場によりマグネティック不安定化を起こす。また、4.2K でメカニカル不安定化も起こるが、220MPa

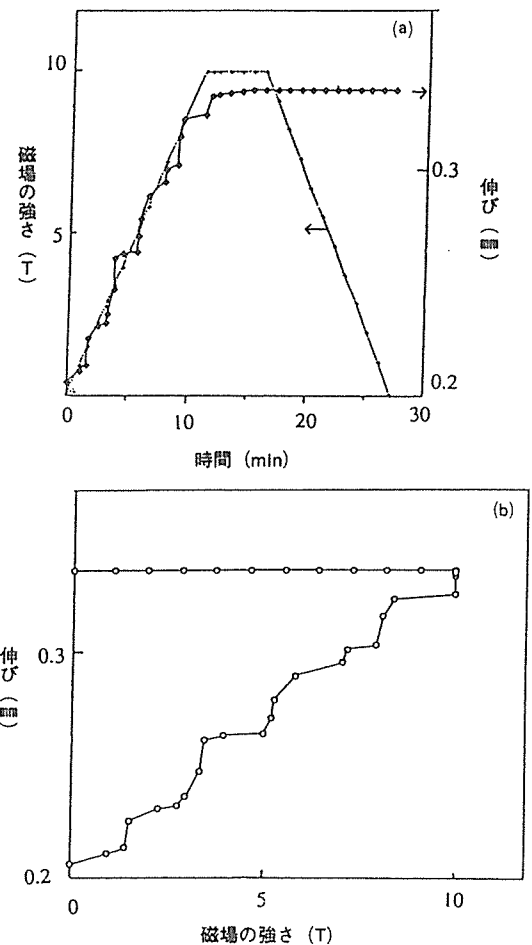


図7 Fe-31Ni-0.4C 合金における(a)伸びと磁場の時間変化, (b)伸びの磁場による変化。

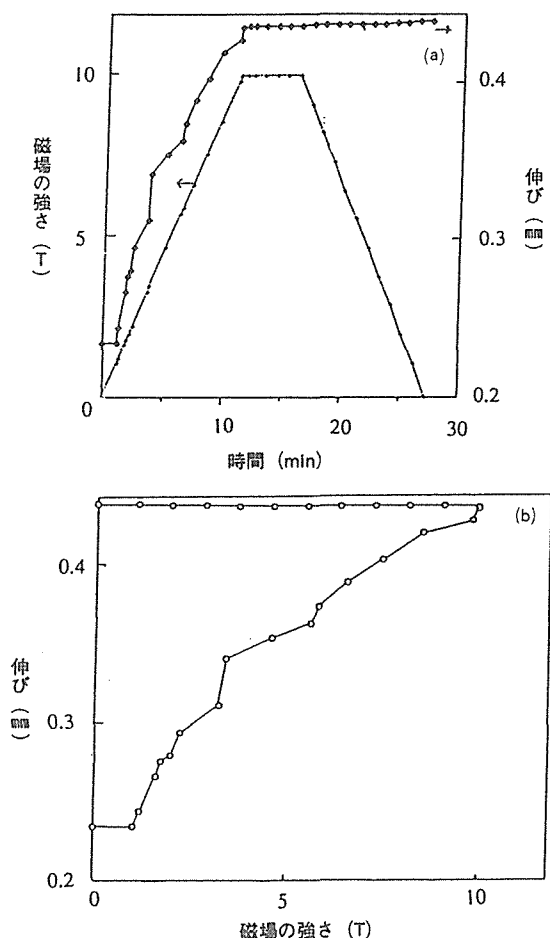


図8 Fe-27Ni-0.8C合金における(a)伸びと磁場の時間変化, (b)伸びの磁場による変化。

負荷による応力誘起変態量は10T印加による磁気誘起変態量より少ない。

- (3) Fe-Ni-C系形状記憶合金のマグネトメカニカル不安定化の場合の変態挙動を調べた。磁場中で応力を負荷する場合は磁場のない状態で負荷する場合よりも低い応力で変態が誘起され、この傾向はとくにFe-27Ni-0.8C合金で顕著である。また、一定応力下で磁場誘起により生成するマルテンサイトの量は、磁場中で応力誘起により生成するそれより多い。

謝 辞

磁化曲線の測定に際しては表面界面制御研究部の上原満氏より、また、超電導マグネットの使用に際しては第一研究グループの北口仁氏より懇切な御協力をいただいた。ここに深甚の謝意を表します。

参 考 文 献

- 1) A. Sato, E. Chishima, K. Soma and T. Mori : Acta Metall., 30 (1982), 1177.
- 2) A. Sato, E. Chishima, Y. Yamaji and T. Mori : Acta Metall.,

- 32 (1984), 539.
- 3) A. Sato, Y. Yamaji and T. Mori : Acta Metall., 34 (1986), 287.
- 4) M. Murakami, H. Otsuka, H.G. Suzuki and S. Matsuda : Proc. Int. Conf. Martensitic Transformation, Nara, Japan, 1986, Japan Inst. Metals, (1987), p. 985.
- 5) A. Sato and T. Mori : Mater. Sci. Eng., A146 (1991), 197.
- 6) Y. Hoshino, S. Nakamura, N. Ishikawa, Y. Yamaji, S. Matsumoto, Y. Tanaka, and A. Sato : Mater. Trans., JIM, 33 (1992), 253.
- 7) K. Tsuzaki, M. Ikegami, Y. Tomota, Y. Kurosawa, W. Nakagawara, and T. Maki : Mater. Trans., JIM, 33 (1992), 263.
- 8) K. Tsuzaki, Y. Natsume, Y. Kurokawa, and T. Maki : Scripta Metall., 26 (1992), 471.
- 9) Y. Tomota, W. Nakagawara, K. Tsuzaki, and T. Maki : Scripta Metall., 26 (1992), 1571.
- 10) H. Otsuka, M. Murakami and S. Matsuda : Proc. MRS Int. Meeting on Advanced Materials, Tokyo, 1988, Materials Research Society, vol. 9 (1989), p. 451.
- 11) S. Kajiwarra and T. Kikuchi : Acta Metall. Mater., 38 (1990), 847.
- 12) K. Ogawa and S. Kajiwarra : Mater. Trans. JIM., 34 (1993), 1169.

研 究 発 表

(□ 頭)

- 1) Fe-Mn-Si-Cr-Ni 形状記憶合金において冷却により生成する ϵ マルテンサイトの微細構造, 大塚秀幸, 梶原節夫, 日本金属学会, 1994.3
- 2) Microstructure and Formation Mechanism of ϵ Martensite in an Fe-Mn-Si-Cr-Ni Shape Memory Alloy, H. Ohtsuka, T. Kikuchi, S. Kajiwarra, T. Ishihara and K. Nagai, '94 TMS Fall Meeting, Rosemont, Illinois, 1994. 10
- 3) Fe-Mn-Si-Cr-Ni 形状記憶合金における冷却中の ϵ マルテンサイトの成長挙動及び微細構造, 大塚秀幸, 梶原節夫, 日本金属学会, 1994.10
- 4) Growth Process and Microstructure of ϵ Martensite in an Fe-Mn-Si-Cr-Ni Shape Memory Alloy, H. Ohtsuka, S. Kajiwarra, T. Kikuchi and T. Ishihara, Int. Conf. on Martensitic Transformation, Lausanne, Switzerland, 1995. 8
- 5) Effects of High Magnetic Field and Tensile Stress on Martensitic Transformation Behavior and Microstructure at Low Temperature in Fe-Ni-C Alloys, H. Ohtsuka, K. Nagai, S. Kajiwarra, H. Kitaguchi and M. Uehara, 1995 MRS Fall Meeting, Boston, U.S.A. 1995.11.
- 6) Fe-Ni-C合金における低温でのマルテンサイト変態挙動及び変態組織に及ぼす強磁場と応力の影響, 大塚秀幸, 長井寿, 梶原節夫, 北口 仁, 上原 満, 日本鉄鋼協会, 1995.11.
- 7) Effects of High Magnetic Field and Tensile Stress on Martensitic Transformation at Low Temperature in Fe-Ni-C Alloys, H. Ohtsuka, K. Nagai, S. Kajiwarra, H. Kitaguchi and M. Uehara, JIM '95 Fall Annual Meeting in Hawaii, 1995.12.

(誌 上)

- 1) Effect of $\gamma \Leftrightarrow \varepsilon$ Cyclic Transformation on the Shape Memory Characteristics in an Fe-Mn-Si-Cr-Ni Alloy, H. Ohtsuka and S. Kajiware, Materials Characterization, **32** (1994), 229.
- 2) Effects of Carbon Content and Ausaging on $\gamma \Leftrightarrow \alpha'$ Transformation Behavior and Reverse-Transformed Structure in Fe-Ni-Co-Al-C Alloys, H. Ohtsuka and S. Kajiware Metall. Trans. **25A** (1994), 63.

- 3) Growth Process and Microstructure of ε Martensite in an Fe-Mn-Si-Cr-Ni Shape Memory Alloy, H. Ohtsuka, S. Kajiware, T. Kikuchi, T. Ishihara and K. Nagai, Proc. Int. Conf. on Martensitic Transformation, Lausanne, Switzerland, 1995, to be published.
- 4) Effects of High Magnetic Field and Tensile Stress on Martensitic Transformation at 4.2K in Fe-Ni-C Alloys. H. Ohtsuka, K. Nagai, S. Kajiware, H. Kitaguchi and M. Uehara, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. (1995), Boston, 掲載予定。

セラミック粒子強化型チタン基複合材料の破壊機構

基盤研究

力学特性研究部

河部義邦^{*1}，萩原益夫，江村 聡，鰐川周治，山口弘二^{*2}，曾 泉 浦^{*3}

平成 6 年度

要 約

TiB, TiC などの耐熱性セラミック粒子をチタン合金中に均一に分散させて複合材料化することはチタン合金の高温特性を高める新しい試みである。このようなセラミック粒子強化型のチタン基複合材料を，金属材料技術研究所では，先端粉体プロセスを用いて製造することを試みている。一方，中華人民共和国の西北有色金属研究院においても，チタン基複合材料の製造を古くから手掛けており，製造手法やデータの解析などで多くの経験を積んでいる。

本共同研究は，金属材料技術研究所及び西北有色金属研究院の研究者がお互いに相手方の研究所を訪問し直接的に議論することにより，あるいは双方が製造した材料の高温特性を分担して評価することにより，より一層高温特性の優れた粒子強化型のチタン基複合材料の開発を目指すものである。平成 5 年度の共同研究においては，双方が今までに得ている実験データの中で主として高温引張り特性に関するデータを提示し，引張り破断機構などについて議論した。平成 6 年度は，室温高サイクル疲労特性を定量的に評価し，これらの破壊機構を検討するとともに，界面反応相の結晶構造を詳細に解析した。

1 緒 言

本研究課題は，日中科学技術協力協定に基づいた金属材料技術研究所と中華人民共和国西北有色金属研究院との間の共同研究「600℃以上の温度域で使用可能な高温用チタン合金の研究」の一部を構成するものである。

航空機のより一層の高性能化を図る上で，あるいは将来的には，宇宙往還機などの高速飛翔体を開発する上で600℃以上の温度域でも使用可能な高比強度材料は必要不可欠であるが，現実的には，例えばジェットエンジンのタービンディスクあるいはブレードのように特に軽量でかつ高強度であることを要求される部材においても，重たいニッケル基合金を使わざるを得ないのが現状である。それ故に，ニッケル基合金程度の高温特性を示す新しいタイプの高温用高比強度合金の開発が早急に望まれている。

既存の高温用軽量高強度合金中に耐熱性のセラミック粒子を均一に分散させて複合材料化することは，これら高温用合金の使用上限温度の向上を意図した新しい試みである。

日中間の共同研究は，粒子強化型のチタン基複合材料に関して双方の研究所が持つ技術的及び学術的ポテンシャルを有機的に結合し，製造上の問題点とその解決策について

検討するとともに，高温引張り特性，クリープ及び疲労特性などを分担して定量的に評価し，また，強化機構・破壊機構などについて共同討議を行うものである。

2 日中双方の粒子強化型チタン基複合材料に関する研究

本共同研究の初期の段階では，公表された文献情報を交換し合うことによりチタン基複合材料に関する両研究所の研究の現状について連絡を取り合っていたが，平成 5 年度には双方の研究者がお互いに相手方の研究所を訪問し，双方が今までに得ている実験データの中で，主として，高温引張り特性に関するデータを提示し，強さの向上の程度，強化機構，引張り破壊のメカニズムなどについて議論した。

平成 6 年度は，金属材料技術研究所では，従来，当研究所で製造した粒子強化型チタン基複合材料においてはセラミック粒子の均一分散性に難があったことに鑑みて，メカノフュージョンという一種の強制攪拌混合処理を施すことによりこの不均一分散の問題を解決することを試みた。またこのような複合材料について高サイクル疲労特性を評価し，破壊機構を議論した。また，得られた知見に基づいて高サイクル疲労強度を向上させるための金属組織的指針を提示した。西北有色金属研究院では，界面反応相の結晶構造を電子顕微鏡などを用いて詳細に調べた。

本年度を含めて平成 7 年度以降は，金属材料技術研究所

^{*1} 現在：反応制御研究部

^{*2} 損傷機構研究部

^{*3} 中華人民共和国西北有色金属研究院

では主として高温疲労強度（比較のために室温における疲労特性の評価も含む）を、また、西北有色金属研究院では主としてクリープ特性を分担することにより、双方の複合材料の高温特性を定量的に評価していくことにした。

平成6年度に得られた主要な研究成果を以下に記す。

3 粒子強化型チタン基複合材料の高サイクル疲労強度

3. 1. 従来の研究の問題点

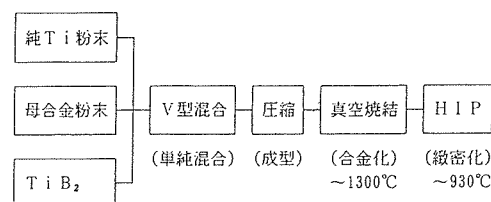
金属材料技術研究所では、主として素粉末混合法という粉末冶金の製造手法を用い、このようなセラミック粒子強化型の複合材料の製造を試みている。粉末冶金法を採用したのは、(1) マトリックス合金とセラミック粒子との組み合わせを任意に選べること、(2) 高純度チタン粉末の出現により溶解合金と比較して品質上の差異が無くなったこと、(3) ニアネットシェイプ成型により製造コストが低減できること、などのメリットが期待されたからである。

今までにマトリックス合金として Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo などの高温用チタン合金を選択し、炭化チタン TiC、ホウ化チタン TiB などのセラミック粒子を分散させたチタン基複合材料の製造とその機械的特性の評価を行ってきた。

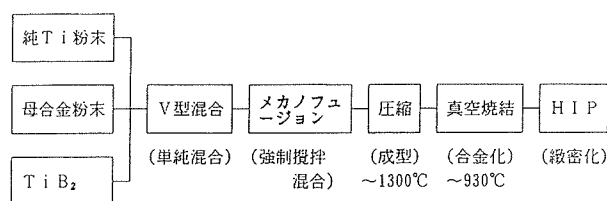
しかしながら当研究所で製造した複合材料では、強化セラミック粒子の分布は不均一であるという欠陥を抱えていた。すなわち、セラミックの分布が疎な領域では、基質の金属組織は粗いコロニー組織を呈していた。その結果、クリープ特性、剛性などの特性は向上するものの、高サイクル疲労強度の上昇の程度はこのような粗い組織の存在に起因して極めて僅かであった^{1),2)}。そこで平成6年度ではメカノフュージョンという強制攪拌混合手法を採用し、強化セラミック粒子を複合材料中に如何にして均一に分散させるか、という製造技術上の問題点をクリアすることに重点を置いた。また、このような複合材料について再度高サイクル疲労試験を行い、高サイクル疲労強度の向上の確認を試みた。

3. 2. 混合工程の改良

素粉末混合法による複合材料の製造は、図1(a)に示したように、純チタン粉末、母合金粉末及び TiB₂ などのセラミック粉末を V 型混合機を用いて混合し、冷間プレスで成型した後合金化のために真空焼結を行い、最後に熱間静水圧プレスを施すものである。優れた特性を引出すためには強化セラミック粒子の形状は出来る限り微細であることが望まれ、そのため、原料セラミック粉末は粒径が約 2 μm 程度の微粒粉末が用いられる（純チタン及び母合金粉末の粒径は通常 150 μm 以下である）。しかしながらこのような微粒のセラミック粉末を用いた場合には、真空焼結後においてセラミック粉末の凝集体（その直径は 1 mm 程度）が多数観察された。また、この凝集体領域は機械試験の際に早期破断の起点部にもなっていた（写真1）。凝集体の



(a) 従来法



(b) 本研究で採用した手法

図1 粒子強化型チタン基複合材料の製造プロセス



写真1 疲労起点部に見いだされた TiB₂セラミック粉末の凝集体

成因に関しては、(1) 原料セラミック粉末中に既に存在していた凝集体が V 型混合後もバラバラにはならずそのまま残存した、あるいは、(2) 最初はバラバラであったセラミック粉末が V 型混合時に凝集体を形成した、のどちらかが考えられるが、いずれにせよこの凝集体の存在の問題は早急に解決する必要があるであった。

そこで平成6年度では、混合工程において、メカノフュージョン法という一種の強制攪拌混合手法を取入れることにした。新しい製造プロセスを図1(b)に示す。また、メカノフュージョンの原理を図2に示す。本混合手法は、V 型

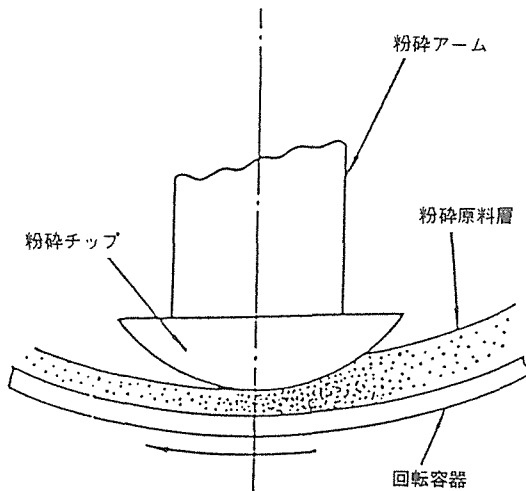
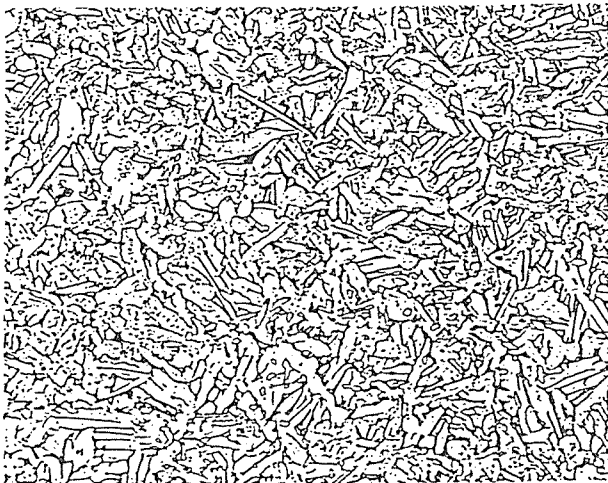


図2 メカノフュージョンの原理



(a) 基質合金



(b) 複合材料

50 μ m

写真2 (a) 未強化のTi-6Al-2Sn-4Zr-2Mo基質合金および(b) Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo/10TiB複合材料の金属組織

混合器で予め混合した原料粉末を回転トレーとチップとの隙間を強制的に通過させることによりセラミック粉末をバラバラに攪拌して解し、混合粉末中に均一に分散させるものである。

3. 3. 金属組織

粒径が45 μ m以下の純チタン粉末及び母合金粉末、及び粒径が約2 μ mのTiB₂を原料粉末とし、図1(b)の製造プロセスを用いてTi-6Al-2Sn-4Zr-2Mo/10TiB複合材料の製造を試みた。なお、原料のTiB₂は真空焼結時にチタンと反応してTiBに変態し強化セラミック粒子となる³⁾。また、比較のために同一の原料、プロセスを用いてTi-6Al-2Sn-4Zr-2Mo基質合金の製造を試みた。それぞれの金属組織を写真2に示す。

図1の素粉末混合法の製造プロセスでは β 相域での真空焼結後に炉冷を行うので、基質合金の金属組織は極めて粗いコロニー組織となる。一つのコロニーの直径は150 μ m程度である。この組織形態は熱間静水圧プレスを行っても本質的に変わらない。また複合材料においても β 相域からの炉冷が行われるので基質の金属組織は基本的にコロニー組織である。

メカノフュージョン処理を施した複合材料では、まず、原料セラミック粉末が凝集した領域は皆無であった。また、真空時に生成した個々のTiB粒子の分散は材料中の全領域にわたって極めて均一であった。このような均一分散により、基質のコロニー組織は極めて微細であり（その直径は約30 μ m程度）、先に製造した複合材料のように^{1), 2)}、部分的にコロニー組織が粗大化した領域は認められなかった。

このようにメカノフュージョンという強制攪拌混合手法は均質な粒子強化型の複合材料を製造する上で、極めて有効であることが立証された。

3. 4. 疲労破壊機構

上記のTi-6Al-2Sn-4Zr-2Mo基質合金及びTi-6Al-2Sn-4Zr-2Mo/10TiB複合材料の室温における高サイクル疲労曲線を図3に示す。この図より、基質合金と比較して、10%のTiBの分散により高サイクル疲労強度は全サイクル域にわたって大幅に向上していることが明らかである。繰返し数が10⁷回の疲労強度で比較すると、基質合金が330MPaであるのに対し複合材料では490MPaにまで増加した。増加分は160MPaである。

基質合金及び複合材料の疲労破壊の起点部の拡大写真を写真3(a)及び3(b)にそれぞれ示す。基質合金の起点部には、直径が150 μ m程度の平坦な領域が認められた。この領域は一つのコロニーの大きさに対応しているものである。報告者は、以前、このようなコロニー組織を持つチタン合金の高サイクル疲労破壊挙動を調べ、(1) 疲労き裂は一つのコロニーの端から端までを横切る剪断型の破壊により形成される、(2) この平坦な領域は、すべり線の活動とすべり面の分離により疲労き裂が発生し成長するという、疲労き

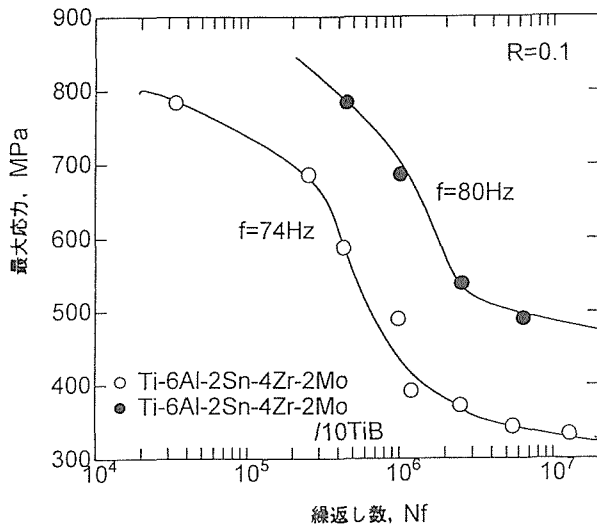
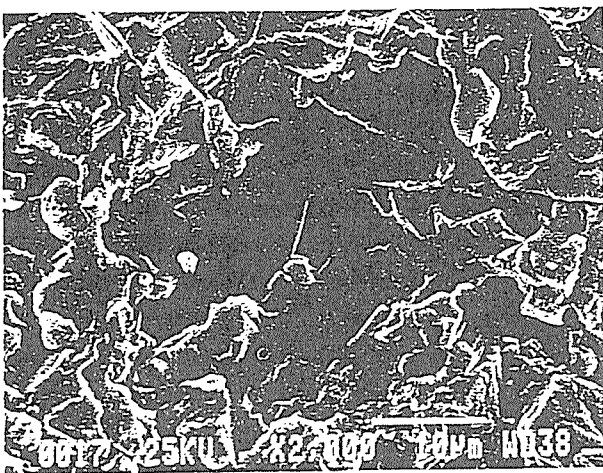


図3 未強化の Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo 基質合金および Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo/10TiB 複合材料の高サイクル疲労強度



(a) 基質合金



(b) 複合材料

写真3 (a) 未強化の Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo 基質合金および (b) Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo/10TiB 複合材料の疲労起点部

裂進展の第一段階に対応していることを明らかにした⁴⁾。また、未強化の基質合金が低い高サイクル疲労強度を示すのは、大きなコロニー内ではすべり線が長いゆえに疲労き裂の発生が容易に起こるためと説明した。

複合材料の疲労起点部にも平坦なファセットが認められるが、その直径は先の複合材料³⁾とは異なり30 μ m程度の小さいものである。この寸法は強化粒子間の距離に、すなわち、基質のコロニー組織の大きさにほぼ対応していることから、疲労き裂は基質中のコロニー組織内から発生したと考えるのが妥当であろう。すなわち先に報告した複合材料のように^{1), 2)}、本複合材料においても、TiB セラミック粒子自身あるいは粒子/基質の界面は十分に強固であり、高サイクル疲労試験のように降伏点以下の低い応力下での試験条件では、これらは決して疲労の起点にならないことが確認された。

複合材料の高サイクル疲労強度が増加した理由については、(1) TiB の分散によりヤング率が上昇した、(2) 基質のコロニー組織が微細化した、ことの2つが考えられる。

まず、(1) のヤング率の上昇による増加分について考えてみたい。本研究の基質合金及び複合材料についてはヤング率の測定は行っていないが、粉末冶金法で製造した Ti-6Al-4V 及び Ti-6Al-4V/10TiB のデータ⁵⁾がそのまま Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo 及びその複合材にも当てはまると仮定すると、10%の TiB の添加によりヤング率は23%増加する。また、複合材料の高サイクル疲労試験中において基質も粒子も同じ量だけ歪む(弾性変形する)と仮定すると、未強化の基質合金と同じ量の歪を与えるためには複合材料では23%増しの応力を負荷することが必要である。逆に言うと、複合材料の高サイクル疲労強度は、未強化の基質合金と比較して、23%増加すると考えらる。すなわち、Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo 基質合金の 10^7 回における高サイクル疲労強度 $\sigma_f = 330$ MPa の10%の TiB 添加による増加分 $\Delta\sigma_p$ は、

$$\Delta\sigma_p = 330 \times 0.23 = 76 \text{ MPa} \quad (1)$$

が得られる。

次に、基質の金属組織の微細化の効果を考えて見たい。報告者は、以前に、 α - β 型チタン合金の高サイクル疲労強度を支配する微視組織因子は、コロニー組織においては一つのコロニーの直径が、等軸 α 粒組織においては α 粒の直径が、そして棒状 α 相組織では α 相の幅であり、これらの値が小さくなるほど高サイクル疲労強度は増加することを明らかにした⁴⁾。また、これらの値を $d^{-1/2}$ に変換した数値と高サイクル疲労強度 σ_f とは、直線関係があることも示した。Ti-6Al-4V での結果を図4に示す。両者の関係は(2)式のように表される。

$$\sigma_f (\text{MPa}) = a + 25d^{-1/2} \quad (2)$$

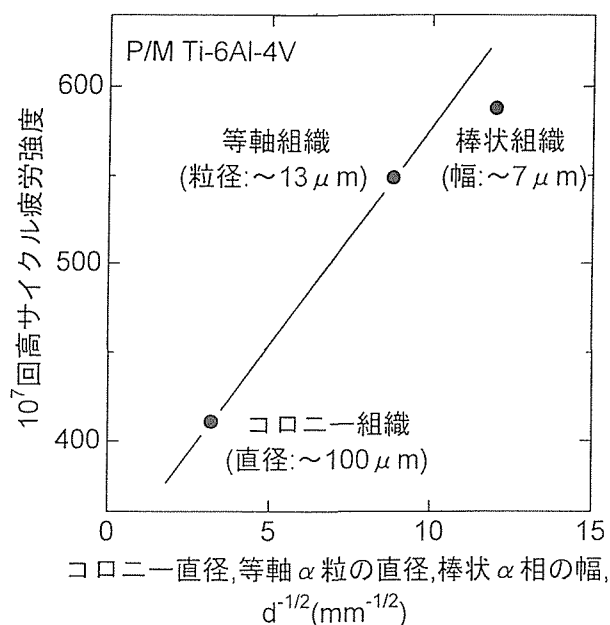


図4 素粉末混合法により製造したTi-6Al-4V合金の金属組織と高サイクル疲労強度の関係

ここで、 d はmm単位、 a は常数である。

Ti-6Al-4VとTi-6Al-2Sn-4Zr-2Moとは金属組織学的に、また、機械的特性上極めて類似した合金であるので、(2)式における傾き25がTi-6Al-2Sn-4Zr-2Mo合金にも適用できると仮定すると、コロニー直径が基質合金の $150\mu\text{m}$ から複合材料の $30\mu\text{m}$ にまで変化すると疲労強度の増加分 $\Delta\sigma_{im}$ は

$$\Delta\sigma_{im}=80\text{MPa} \quad (3)$$

が得られる。

(1)と(2)とを足し合わせると、疲労強度の増加分は 156MPa となり、これは実際の増加分 160MPa と極めて良い一致を示している。

以上の解析をまとめると、複合材料の高サイクル疲労強度の増加において、ヤング率の上昇による増加分は強化粒子の形状、分散状態には関係なくその量により一義的に決まる。一方、基質のコロニー組織の微細化による増加分も大きな割合を占めており、より微細化するほど増加量は大きい。基質のコロニー組織の微細化は、強化粒子の体積率が一定の場合には、より粒径の小さい粒子を均一に分布させることにより達成可能であろう。

4 Ti/TiCp 界面の結晶構造

西北有色金属研究院では、溶解法の手法を用いて、Ti-15S/10TiCp、TP-650/10TiCp (p は粒子の意、具体的な組成は不明)などの複合材料を製造し、高温引張り強さ、ヤング率、 HNO_3 及び HCl 溶液中での腐食挙動などを調べている⁶⁾。今回の共同研究では、界面相の構造についての知

見を得るためにTi/10TiCp複合材料をモデル合金として新たに溶製し、その界面構造を透過電子顕微鏡、EELS (Electron Energy Loss Spectra)、などを用いて解析した。本報では界面の解析結果について述べる。

- (1) Ti/10TiCp複合材料で形成される界面相は Ti_2C である。
- (2) Ti_2C の空間群は $\text{Fd}3\text{m}$ であり、ユニットセル中には48個の原子が存在する。 32e 位置(X は $3/8$ あるいは $7/8$)には32個のチタン原子が、また、 16c あるいは 16d 位置に16個の炭素原子がある。
- (3) 炭素原子は (111) 面上に規則正しく配列しており、ある一つの層の中で炭素原子位置が $3/4$ の場合には、どの炭素空孔(C vacancy)も6個の炭素原子で囲まれ、次の層で炭素原子位置が $1/4$ であればどの炭素原子も6個の炭素空孔で囲まれている。
- (4) $\langle 111 \rangle$ 方向では、一周に6個のチタン層と6個の炭素層が存在し、順番は、 $\text{A}3/4\text{cB}1/4\text{aC}3/4\text{bA}1/4\text{cB}3/4\text{aC}1/4\text{b} \cdots$ あるいは、 $\text{A}1/4\text{cB}3/4\text{aC}1/4\text{bA}3/4\text{cB}1/4\text{aC}3/4\text{b} \cdots$ である。

5 今後の取組み

製造方法の確立、高温引張り特性、ヤング率などの基本的データの取得は概ね終了したという認識である。

現在、強化粒子の種類、量、形状と引張り特性、クリープ及び高温高サイクル疲労特性との相互関係を実験的及び理論的に検討中であり、また、基質の金属組織制御による高サイクル疲労特性の改善に関する研究なども試みている。

参 考 文 献

- 1) 萩原益夫, 高橋順次, 江村 聡, 河部義邦, 海江田義也, 鰐川周治, 鈴木洋夫: 金属材料技術研究所研究報告集 17, (1995), 73.
- 2) 河部義邦, 萩原益夫, 江村 聡, 高橋順次, 鰐川周治, 曾泉 浦: 金属材料技術研究所研究報告集 17, (1995), 85.
- 3) 萩原益夫, 高橋順次, 江村 聡, 河部義邦, 海江田義也, 有本伸弘: 特願平04-042659, 4. 2.
- 4) M. Hagiwara, Y. Kaieda, Y. Kawabe and S. Miura, ISIJ Int'l, 31 (1991), no. 8, p. 922.
- 5) 齊藤 卓, 古田忠彦: 豊田中央研究所 R&D レビュー, 29 (1994), no. 3, p. 49.
- 6) Zeng QuanPu, Mao Xiaonan and Lu Feng: Rare Metal Materials and Engineering, 22 (1993), no. 1, p. 17.

研 究 発 表

(口 頭)

- 1) High Temperature Mechanical Properties of In-Situ Reinforced Titanium-Based Metal Matrix Composites, M. Hagiwara, S. Emura, Y. Kawabe and J. S. Kim, 1995 TMS Annual Meeting, Feb. 12-16, 1995, Las Vegas.
- 2) Synthesis of Low Cost BE P/M Titanium Composites, M.

- Hagiwara, S. Emura, S. J. Kim and Y. Kawabe, Second Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing, June 18-22, 1995, Kyongju.
- 3) Fatigue Properties of Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al Alloy, S. J. Kim, M. Hagiwara and Y. Kawabe, Second Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing, June 18-22, 1995, Kyongju.
 - 4) Microstructures and Mechanical Properties of B/E PM Ti₂AlNb Intermetallics, S. Emura, M. Hagiwara and Y. Kawabe, 8th World Conference on Titanium, Oct. 22-26, Birmingham.
 - 5) High Temperature Mechanical Properties of In-Situ Processed Ti₃Al/TiB Intermetallics Matrix Composites, S. Emura, M. Hagiwara and Y. Kawabe, 8th World Conference on Titanium, Oct. 22-26, Birmingham.
 - 6) 低コスト型のチタン合金及びチタン基 MMC の機械的特性, 日本鉄鋼協会, (平7.11).
 - 7) Ti 基複合材の機械的性質に及ぼすミリングの効果, 鰐川周治, 粉体粉末冶金協会, (平7.11).
 - 8) 素粉末混合法による粒子強化型 Ti₃Al 基複合材料の製造および機械的性質, 江村 聡, 萩原益夫, 河部義邦, 粉体粉末冶金協会, (平7.11).
 - 9) チタン合金の疲労破壊機構—特に P/M チタン合金及び粒子強化型チタン基複合材料の高サイクル疲労特性—, 萩原益夫, 日本金属学会分科会シンポジウム「疲労破壊機構解明のための組織学的アプローチ, 日本金属学会, (平7.12).
- (誌 上)
- 1) Properties of P/M Processed Ti Alloy/Particulate Composites, M. Hagiwara, S. Emura, Y. Kawabe, N. Arimoto and S. Mori, 'Metallurgy and Technology of Practical Ti Alloys', TMS, (1974), p. 363-370.
 - 2) Synthesis of Low Cost BE P/M Titanium Composites, M. Hagiwara, S. Emura, S. J. Kim and Y. Kawabe, 'Advanced Materials and Processing', Korean Institute of Metals and Materials, (1995), P. 505-510.
 - 3) In-Situ Reinforced Titanium-Based Metal Matrix Composites, M. Hagiwara, S. Emura, Y. Kawabe and S. J. Kim, 'Synthesis and Processing of Lightweight Metallic Materials', TMS, (1995), P. 97-106.

統合化超伝導材料データベースの構築に関する研究

基盤研究
計算材料研究部
浅田雄司, 中田悦夫, 星本健一
強磁場ステーション
田中吉秋
平成 6 年度

要 約

すでに構築された 2 つのデータベースがある：①論文から抽出された数値データ・データベースと②代表的な超伝導材料の詳細なデータから成る基幹データ・データベース。これらのデータベースはそれぞれのデータの性質から異なるデータ構造を持っている。研究者がこれを利用する場合、①と②は相補的な関係にあるため、同時にアクセスできることが望ましい。一つのユーザ ID で同時にデータ構造の異なる 2 つのデータベースにアクセスして、データ処理ができるユーザインターフェースを開発した。また、基幹データとして、新たに $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ に関するデータを追加した。

1. はじめに

酸化物超伝導材料は 1986 年に発見されて以来、次々と新しい超伝導物質が合成された。これらの材料はその超伝導特性が BCS 理論で説明できないものが多いため、超伝導発現機構が明らかではない。従って、研究者が必要とするデータは単に超伝導特性に限らず、それに関連する多くのデータもデータベース化する必要があった。文献データはオリジナルデータを収録するためにデータの出典が明らかでなければならない。研究者を評価する方法の一つとして論文の数が重要になっているため、論文の数が増えるような書き方をする傾向にある。従って、一つの論文から抽出できるデータ量は少なくなっている。このことは読者からみればデータの評価がしにくいことを意味する。

少なくとも代表的な超伝導体についてはデータの評価がなされていなければならない。それには評価に必要なデータ、すなわち、試料作製条件、特性値測定条件等の付加条件と一つの試料について比較できる多くの特性値データが収録されている必要がある。データ評価の結果を参考にしながら文献データを検索し、材料開発研究に役立てるために同一のディスプレイ上で簡単に操作できるユーザインターフェースを開発する。また、インターネットを介してネットワーク利用できるソフト開発を行う。

2. 同時アクセス・インターフェース

2. 1 インターネットの利用とデータベースへのアクセス

データベースが広く利用されるためにはアクセスが簡単でなければならない。そのためには一回のアクセスで二種類のデータベース（文献データ・データベース SUPERCON, 標準データ・データベース SUPER=STA）のどちらにもアクセスできなければならない。これらを考慮して図 1 の

welcome to "SUPERCON"

◆ SUPERCON
✓ SUPER=STA
✓ end

OK Cancel

図 1 2 種類のデータベース（文献ファクトデータ・データベース SUPERCON と標準データ・データベース SUPER=STA）への共通アクセス画面

ようなアクセス画面を作った。

2. 2 ユーザ登録とセキュリティ

データベースのセキュリティおよび利用調査のために利用者は予めユーザ登録をすることとした。利用者はデータベースを利用するだけの一般ユーザ (general-class) とデ

Login name

password

Security

☒ supervisor
☒ general

Insert

Exit

図2 データベースのユーザ登録画面

```

+-----+
|          -- Search Main menu --          |
| 1. Search element(SUBST)                 |
| 2. Search element(MATER)                 |
| 3. STRUCTURE (Defaults:ALL)               |
| 4. PROPERTY (Defaults:ALL)                |
| 5. Search execution                       |
| 6. Figure output                          |
| 7. Previous menu                          |
+-----+
Select ====>
  
```

図3 検索メニュー

```

+-----+
|          --- Structure Menu ---          |
| 1.ALL      11.Bi2201    21.Tl2223    31.Pb3212 |
| 2.LTO      12.Bi2212    22.Tl1212    32.Pb3222 |
| 3.BPBO     13.Bi2223    23.Tl2202    33.2126  |
| 4.BKBO     14.Bi2234    24.Tl2213    34.446   |
| 5.T*       15.Tl1201    25.Tl2324    35.Tl5526 |
| 6.T*       16.Tl1222    26.Pb1212    36.Bi222  |
| 7.T        17.Tl1223    27.Pb1213    |
| 8.Y123     18.Tl1302    28.Pb2202    |
| 9.Y124     19.Tl2201    29.Pb2212    |
| 10.Y247    20.Tl2212    30.Pb2213    |
|                                          |
|                                          e. Previous Menu |
+-----+
Select ====>
  
```

図4 結晶構造選択メニュー

ータベースの書換もできる DB 管理者 (supervisor) とに分けて登録する。利用者登録画面を図2に示す。

データベースにアクセスした人は自動的に登録され、これを見ることにより、誰が、何時データベースを利用したかが分かる。これはデータベースのセキュリティのためにも必要なことである。

3. 文献データ・データベース

3. 1 検 索

パソコン端末から telnet でデータベースにアクセスする。どんなパソコン端末からも検索ができるように検索はメニュー方式とした (図3)。

物質検索 (構成元素による検索) and 結晶構造 and 特性検索で検索する。

結晶構造と特性はメニューの中から選択する (図4, 5)。特性を選択すると出力される項目が一義的に決まる。

3. 2 検索結果の出力

検索結果はまずサーバの EWS に出力され、そのファイル名がパソコン端末に示される (図6)。このファイル名は重複することのないように EWS の処理番号を自動的につけることにした。ユーザは端末内臓の ftp を起動させ、サーバの EWS にアクセスして検索結果が出力されているファイルを自分の端末に転送する。このファイルはテキストファイルになっていてデータの区切りはタブになっている。従って、テキストファイルを読み込めるソフトがあれば画面に表示して見ることができる。我々はテキストファイルを読み込むソフトとして excel を想定している。excel を起動させ、ファイルを開けば excel の表の中にデータが自動的に表示される。以上のプロセスは一見して複雑である。自動的に検索結果を端末で見ることができないのか」と誰しも考える。我々はユーザが使用するネットワーク環境がそれぞれに異なることを考え、最も間違いのない方法としてこの方法を採用した。excel を標準ソフトとして採用したのは excel がすでに広く行きわたっているためである。

```

+-----+
|          --- Property Menu ---          |
| 1.ALL                                11.Thermo Power |
| 2.Tc                                12.SP.Heat      |
| 3.Hc1                                13.Magnetic    |
| 4.Hc2                                14.Energy gap   |
| 5.dHc2/dT                            15.Structure   |
| 6.coherence-L                        |
| 7.Penetration-D                      |
| 8.dTc/dP                             |
| 9.Hall const                         |
| 10.Thermal cond                      |
|                                         e.Previous Menu |
+-----+
Select ====>

```

図5 特性選択メニュー

```

output.....
output file name : /home/asaday/work/d9069.dat
Press return key.....

```

図6 検索結果が出力されたファイル名

4. 標準データ・データベース

2. で示したようにアクセスするインターフェースは完成した。データベースがネットワーク対応にできていなかったために、まだテスト段階である。検索は試料名、特性をツリー型に検索する方式を採用する。試料名と特性はどちらを先に選択してもよい。データの転送は3. 2で述べ

た方式である。

この中に収録されているデータは振興調整費研究の中で参加機関の協力のもとで測定、収録されたものである。データの公開の範囲等に関する問題を解決した後、公開する予定である。

5. 基幹データの追加

新しく $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (Y124) の試料を作製して、 T_c 、熱伝導度、ホール係数等を測定してデータを追加した。キャラクター化の段階でこの試料は内部にひび割れが生じていることが分かった。しかし、このような不完全な試料ではどのような特性に影響が現れるかを知る上で貴重なデータとなるものと考えてデータベースに追加した。

6. 結 語

1 回のアクセスから文献データのファクトデータベースと標準データ・データベースを利用できるインターフェースを開発した。パスワードを取得することにより、インターネット経由で世界中から超伝導材料データベースを利用することができるようになった。ただし、標準データ・データベースはシステムとしてはできあがっているが、データ公表に関する問題が一部残っているため、現在公開されていない。新しいデータが逐次追加されてこそ、データベースは価値があり、広く利用される。そのためにはデータベースの維持体制が重要になってこよう。

新超伝導材料開発のためのデータベースの構築

基盤研究
材料設計研究部（計算材料研究部）
浅田雄司，中田悦夫，星本健一
強磁場ステーション
田中吉秋
昭和63年度～平成6年度

要 約

酸化物高温超伝導材料のファクトデータベースを構築した。酸化物超伝導体はその超伝導発現機構が解明されていないため、データベースとしてどのような特性値を収録しておけばよいか、また、特性値の定義はどのようにして決定するか、等々、データベース構築のために予め考慮しておかなければならない問題が山積していた。ここでは材料開発を支援する材料開発型データベースを構築することを目標とした。このために試料番号を key-ID としてデータ項目、データ構造を決定した。超伝導発現機構が解明されていないため、利用者が自らデータの評価ができるようになるべく生データを収録できるデータ構造を持つものとした。そのため、特性によってはグラフのデータをそのままデジタルデータをその属性とともに収録した。結晶構造は研究者のニーズに合わせて検索できるように通俗的な名称を用いた分類方法を採用した。文献番号はその番号から直接出典が分かるように新しい番号を考案して採用した。システムはサーバ＝クライアント方式を用い、オンラインサービスできるシステムとした。利用法の一例としてホール係数の温度依存性を調べた結果を示す。

1. 緒 言

酸化物高温超伝導体の発見以来この分野の研究は爆発的なブームとなり、膨大な量の論文が発表されてきた。材料開発研究者にとってはこれらの論文に目を通しながら自分の研究を進めて行くには多大な時間と労力を必要とし、研究を効率的に進めるのが難しくなってきた。研究の重複を避け、また、次の研究テーマを探し、ときにはこれまでのデータから特性値間の関係式を導くために使えるファクトデータのデータベースが必要となってきた。ここで必要なのは標準データを集めたものではなく、研究の先端に行くデータであり、研究の将来性を考える基礎となるデータである。

従来の数値データベースは文献要約型か標準データ型またはデータブック型である。文献要約型では材料名検索や特性値検索でデータを検索し、その文献の要約を知るものである。これは従来、研究者がケミ・アブなどで材料名を検索し、その論文を見つけて図書館でコピーしてきて自分の欲しい論文を読む」という方法に比べれば要約してあるだけ情報の入手が早く、必要な文献を見つけるにも便利で早い。いくつかの関係論文があるときは次々とスクロールしてページをめくるように調べれば良い。一方、標準データ型あるいはデータブック型はある材料（物質）について

特性データを記述したものである。これは一つの材料について代表的な値を示したものでそこではデータの出典を示す文献名はないか、あっても参考文献である。例えば、次の表である。

material	Tc (K)	Hc1 (0) (Oe)	Hc2 (0) (T)	$\xi(0)$ (Å)	$\lambda(0)$ (Å)
YBa ₂ Cu ₃ O ₇	92	150 (a)	180 (b)	12	2300

問題がありそうなときは(a)(b)のように参考文献をつける程度である。このような表は YBa₂Cu₃O₇ がどんな特性値を持っているかを知りたいときには便利である。しかし、各特性値は多くの場合一個ではない。データベース作成者が何らかの方法で評価し、適当と思われるデータ値が表示されていることになる。酸化物超伝導材料については多くの場合試料作製方法が確立しているわけではない。また、多くの特性値はバラツキを持っている。その原因として試料作製方法、特性測定方法の問題や、定義に関する問題も含まれている。以上のような問題点を考慮して、材料としては開発途上にある酸化物高温超伝導材料のデータベースはどうあるべきかを基本に置き、材料開発を目指す研究者が必要とするデータベースを構築する。

1. 材料開発支援型データベースに対する要求

あらゆる目的に対応できるデータベースは、もしあったとしてもそれはあらゆる情報を含んでいることが要求されるため、構築する側も利用する側も大変な労力と複雑なマニュアルが必要となろう。ここではデータベースを単なる知識源として利用したい人を対象にするのではなく、材料開発に携わる研究者を対象として、材料開発支援型データベースを構築することを目的とした。従って、どのような材料の、どのような特性が研究されたか、そのデータはどれかがわかるものでなければならない。それは、まだ研究されていない材料、特性等が簡単に探すことのできるデータベースであり、種々の特性値間の相関が得られ、関係式を使って特性値予測が行えるデータベースである。そのために必要な仕様を次のように決めた。

- ①酸化物超伝導材料について可能な限り多くの特性を取り入れたものであること
- 超伝導の発現機構も明らかではないため常伝導特性も含んだものであること
- ②研究者が自由にデータを処理できるようになるべく生データに近いデータを収録できるデータ構造をもつこと
- ③グラフデータも収録でき、評価のために簡単に比較ができること
- ④試料の素性が記述されていること
- ⑤超伝導特性を測定した結果、超伝導を示さなかった物質のデータも収録してあること
- ⑥データの出典が容易に表示できるように文献データベースとリンクしていること
- ⑦検索結果を他のデータベースのデータともリンクして数値処理できるように独立したデータ処理ツールを持っていること
- ⑧推論機能を持ったエキスパートシステムへ発展できるデータ構造を持っていること
- ⑨ネットワーク利用システムに容易に移行できること

2. データベースの構築

以上で述べた仕様をできるだけ満足するようなデータベースを目指して酸化物高温超伝導材料データベースを構築した。ユーザインターフェースは使用する段階で改良を加えることができるため、基本となるデータ構造を重視した。①を満足するためにはかなり多くの特性を収録することとした。入出力の際にメニュー方式で項目選択ができるように8個のテーブルにまとめた。

- | | |
|----------------|--------------|
| 1. MATERIAL | 材料に関するデータ |
| 2. STRUCTURE | 結晶構造に関するデータ |
| 3. PREPARATION | 試料作製に関するデータ |
| 4. NORMAL | 常伝導特性に関するデータ |
| 5. SUPER | 超伝導特性に関するデータ |

- | | |
|-------------|--------------|
| 6. THERMAL | 熱力学特性に関するデータ |
| 7. MAGNETIC | 磁気特性に関するデータ |
| 8. MECHANIC | 機械的特性に関するデータ |

これらのテーブルはキーIDとして試料番号を用い、これにより相互にリンクされている。試料番号は同じ組成を持つ試料でも出典が異なるもの、試料作製方法が異なるもの等、何か異なるものがあれば異なった番号を付けるものとする。

従って、例えば同じ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ でも沢山の異なる試料番号を持つデータがあることになる。これは我々が目指すデータベースが標準データ型ではなく、材料開発型であることによる。従来のデータベースがデータ参照型、すなわち、検索条件に合ったデータを次々に表示する、であるのに対し、IDを試料番号とすることにより個々のデータがより客観的に記述されるものとする。

2. 1 メタデータの決定

1. に挙げた要求を満足するようにデータベースのデータ項目を吟味した。多くのデータ項目の中から、このデータベースで特徴的なものを以下に示す。

2. 1. 1 材料の記述

検索等で一番重要なのは材料の記述である。酸化物超伝導体の場合、材料を構成する元素は多い場合で7元素にもなり、またその種類も制限がない。このような場合データベース上ではどのような記述方法をとったら良いであろうか。

この問題と特性値の組成依存性を調べられるようにするために構成元素名と組成を別々の項目とすることを同時に解決する方法として、構成元素名を項目名として組成をそのデータとする方法が考えられる。しかし、この方法は物質を記述するのに一つのテーブルを使い、特性値等を収録したテーブルとリンクさせる必要がある。現在市販されているDBMSはテーブルのリンクには時間がかかるため、テーブルの数は少ない方がよい。従って、この物質記述法を採用するにはリンクにかかる時間を短くする研究が必要であろう。また、この方式を採用するときは検索結果の材料を表示するために元素を並べる順番を考えなければならない。

現在、多元素系材料の元素名を並べる順序に関して統一的な考えはない。もちろん、陰イオン元素を後ろに持つてくるとい程度の原則はある。研究者は検索結果を見ると、材料が元素の順番が見慣れない順に並んでいると非常に不便である。以上を考慮して、材料を記述するのに構成元素名とその組成を別の項目とし、その順番は論文に現れた順番とした。酸化物超伝導材料の場合、層状構造を持つという一般的な認識と新材料の発見の経緯から元素の並べ方について暗黙の了解、原則が存在している。新材料の発見者がつけた名称が尊重され、その後も使われている。我々はこのような認識のもとに材料の記述法を定めた。

構成元素と組成だけではどんな物質であるか分からない場合がある。そのような場合のために NAME という項目を設け、それがどんな物質であるか分かるようにした。例えば、

MATERIAL	NAME
① YBa ₂ Cu _{2.86} Fe _{0.14} O _{6.89}	YBa ₂ (Cu, Fe) ₃ O ₇
② Pb _{0.7} Hg _{0.3} Sr ₄ Cu ₂ CO ₁₀	(Pb, Hg)Sr ₄ Cu ₂ (CO ₃)O ₇

である。①は以下に述べる結晶構造の分類と併用すれば物質名を NAME にあるように推定することはできるが、②は組成から物質名を推定しにくいと思われる。従って、NAME を使うことにより物質を特定できることは利用者に便利であると考ええる。

2. 1. 2 結晶構造

結晶構造に関するデータベースは世界的に流通している。ここでは超伝導材料データベースの一貫としての結晶構造に関するデータベースはいかにあるべきか、を考えた。

検索を便利にするために論文上で通常よく使われる分類法を用いた。たとえば Y, Ba, Cu, O から構成される材料を検索すると Y123, Y124, Y247 構造を持つ材料が全て検索される。これを分離して検索したい場合、これらの結晶構造に名前をつけなければならない。その名前は現在酸化物超伝導材料の研究をしている研究者にとっては馴染みがあるものが望ましい。酸化物超伝導材料の結晶構造を分類する試みはこれまでいくつか試みられた。代表的なものは、Shaked 等¹⁾の層状性を重視した方法と Arima 等²⁾のブロック構造を考慮した分類である。後者は新材料発見あるいは合成に貢献した。我々は論文に現れる記述の多くが前者の層状性を重視した分類であることを考慮して、基本

的にはこの分類法を用いた。また、応用の分野では Bi 系, Tl 系等の呼び名で表現されるため, Bi2212, Tl1223, --- のように論文によく現れる便宜的名称を採用した。その一例を表 1 に示す。検索条件で選択する結晶構造はこの名称を使う。結晶学的に論ずる場合はこの分類法には大きな欠陥があるとの指摘がある³⁾。しかし、このデータベースは結晶構造のデータベースではない。超伝導材料の研究者にとって使いやすい分類方法としてこの方法を採用した。今後、結晶学的に正しい分類方法、記述方法が確定したときには別に 1 項目追加して、そこに分類番号を記入していくことで改良していきたい。

2. 1. 3 超伝導臨界温度 T_c

酸化物超伝導体では T_c は測定方法に依存し、その対応関係が必ずしも明らかではない。従って、電気抵抗法では超伝導遷移の始まりを示す温度 T₃, 遷移の中間温度 T₂, 遷移の終了温度 T₁, 及び遷移の温度幅 ΔT_c の 4 項目を、磁化率から求める T_c として T_χ, をデータ項目とした。その他の方法から求めたときは T_c 測定方法を記述できる項目を設けた。

仕様⑤は新材料探索の過程で研究された物質のデータも収録することで研究の重複を避け、超伝導発現機構の解明等に役立つものと考えた。このため T_c のところに新たに 1 項目設け、そこにはある温度 T_{cn} まで測定したが超伝導を示さなかったということが分かるようにした。これは Roberts のテーブル⁴⁾にある項目で、研究者にとって大いに役に立った経緯がある。

2. 1. 4 輸送特性

酸化物高温超伝導体はその構造が 2 次元であるものが多い。このため輸送特性に関するものはこの次元性を表現できるように多結晶の値の他に単結晶のデータも収録できるデータ構造とした。例えば電気抵抗では多結晶に関する値、ab 軸方向の値、c 軸方向の値を別々の項目として表した。

RES300	300K における多結晶の比抵抗
ABRES300	300K における ab 面内比抵抗
CRES300	300K における c 軸方向の比抵抗

超伝導の発現機構を探るという目的から、単結晶のデータが多くなってきた。データを比較する場合、多結晶と単結晶のデータを同列に論ずることはできない。従って、輸送特性に関するデータはすべてこのデータ構造をとることにした。単位および測定方法等に関する情報は物性値毎にデータとして持つこととした。

2. 1. 5 グラフデータ

ホール係数, 熱電能, 熱伝導, 比熱に関してはその温度依存性も研究者にとって必要な情報と考え、論文に示されたグラフを再現できる精度でデータベース化した。この為には独自に開発したグラフデータ読みとり用ソフトを用い

表 1 結晶構造とデータベース上の表記例

物質名	DB 上の記号
La<2-x>M<x>CuO<4>	T
R<2-x>Ce<x>CuO<4>	T'
R<2-x-y>Ce<x>Sr<y>CuO<4>	T*
YBa<2>Cu<3>O<7>	Y123
YBa<2>Cu<4>O<8>	Y124
Y<2>Ba<4>Cu<7>O<15>	Y247
Pb<2>YSr<2>Cu<3>O<8>	2123
Bi<2>Sr<2>CuO<6>	Bi2201
Bi<2>Sr<2>CaCu<2>O<8>	Bi2212
Bi<2>Sr<2>Ca<2>Cu<3>O<10>	Bi2223
Tl<2>Ba<2>CuO<6>	Tl2201
TlBa<2>CuO<5>	Tl1201
TlBa<2>Ca<3>Cu<4>O<11>	Tl1234
Ba<1-x>K<x>BiO<3>	BKBO
HgBa<2>CaCu<2>O<6>	Hg1212
(Pb,Cu)<2>Sr<2>(Y,Ca)Cu<2>O<7>	Pb2212

で論文に示されたグラフをイメージスキャナーで取り込み、デジタル化して収録した。これによりグラフに現れたものと同じ程度の精度でデータはデジタルに格納される。例としてホール係数の場合を示すと、

RH300	300Kにおけるホール係数
FIELD	ホール係数測定時の磁場
HALLFIG	グラフ番号, これをクリックするとホール係数の温度依存性のグラフが示される

ホール係数 RH の論文ではキャリア濃度として $1/RH$ でグラフ表示されている図も多い。このような場合もそのまま $1/RH$ のグラフとして格納している。データ処理の段階で変換し、相互に比較できるようにした。

この他に FIGURE という項目を設け、ここに挙げたグラフ特性の他に重要と思われるグラフを収録してある。例えば T_c の圧力依存性、特に標準的な電気抵抗の測定結果、不可逆磁場の温度依存性等。これらは試料番号の前に TC, RES, HIR などの文字をつけてその特性を表すことにしている。従って、電気抵抗のグラフを探すときは

FIGURE=%RES%

を検索式に書けば良い。

グラフのデータは試料作製条件等を比べることにによりデータ評価に使うことができる。

2. 1. 6 参考文献

このデータベースは標準データを収録したものではない。従って、必要なときにはデータの出典に戻る必要がある。このため、別に文献データベースを構築し、データを見ながら出典を表示できるようにした。参考文献番号は重複しないように新たに考案した番号を付けた。

参考文献番号=雑誌名(英3文字)+Vol 番号(3桁)+頁(4桁)

雑誌名とその略号を数例次に示す。

雑誌名	略号
Physica C	PHC
Solid State Commun.	SSC
Phys. Rev. B	PR
Phys. Rev. Lett.	PRL

この式を使うと、Physica C, 233 (1994) 1 は PHC 2330001 である。一般に雑誌では1巻10,000頁を越えることはないと考え、頁は4桁で表したのであるが、Phys. Rev. B だけは1 Vol. で10,000頁を越えるため、雑誌名を2文字とし、頁を5桁として全体を10文字に抑えた。現在、収録している雑誌の種類は約20であるので参照番号を見れば

データの出典がわかるが、詳細を知りたいときは検索結果の表示画面でこの番号をクリックすることにより書誌情報を表示して見ることができる。

2. 2 収録データの範囲

仕様①を満足するために多くの雑誌からデータを集めた。データの信頼性は特に問わないが雑誌に掲載された、すなわちレフリーの判断を得たという基準は設けてある。国際会議等の Proceedings はこの基準からはずれると考え、原則的には除外した。信頼性に欠けると思われるデータでも雑誌に掲載されたものであるならば著者が取り消さないかぎり何等かの事実を含んでいる。試料作製方法、測定方法、定義法などにコメントを加えるならば立派な情報と言えるであろう。材料探索型のデータベースとしてはこのようなデータもまた必要であると判断した。

仕様④を満足するために試料作製方法をテキスト形式で記述する項目を設けた。試料作製条件が多様であるため、これをデータベース的に扱うことができなかった。

これを扱うにはオブジェクト指向のデータベース構築手法⁹⁾を使う必要があろう。その他、試料について特に注意すべきことはコメント欄にテキスト形式で記述することとした。

⑤収録する特性データの範囲は

超伝導特性(臨界温度及びその圧力依存性, 上部及び下部臨界磁場, コヒーレンス長, 磁場侵入深さ, エネルギーギャップ, 臨界電流)

常伝導特性(電気伝導度, ホール係数)

熱力学特性(熱伝導度, 比熱, デバイ温度, 熱電能)

力学特性(密度, ヤング率, ポアソン比, 弾性定数, 音速)

磁気特性(キュリー温度, ネール温度, 磁化率, モーメント)

とし、その他のデータはこのデータベースには含まれない。

2. 3 考 察

モデルデータを収録し、メタデータを決定したのであるが使用してみるとまだ足りない点が出てくる。例えば、超伝導特性の中で上部臨界磁場 H_{c2} がある。研究が進むにつれ酸化物超伝導体では H_{c2} だけでは情報が不完全であることが分かってきた。材料の基礎、応用面で不可逆磁場 H_{irr} が欠くことのできない重要な特性値になってきた。しかし、いまの構造では H_{irr} を格納する場所がない。また、ホール係数は輸送現象であるから当然異方性が現れる。しかし、初期のデータでは c 軸方向のデータはなかったため項目としては取り上げてなかった。異方性の強さを表す指標や次元性を表す指標も欲しい。しかし、これらを記述するにはその指標の定義について研究しなければならない。このように追加すべき項目がいくつか現れてくる。DBMS

としては項目の追加, 削除は簡単であるが, データ入力, 検索, 出力等はカスタマイズされているため簡単には修正できない。これはシステムの問題であるが, どこか1箇所修正したら必要ところは自動的に自己修正してくれるシステムが望まれる。

このデータベースでは key-ID を試料番号にとった。著者は論文を書くとき, 試料作製やそれぞれの特性について別々の論文に書く傾向にある。この場合, 出典が異なるために当然違った key-ID を持つことになる。論文を詳細に読めば本来同じ key-ID で記述されるべきデータも存在する。しかし, これが論文から抽出した数値データのデータベースの限界であろう。

3. システム構成

以上で吟味, 決定したメタデータを用いて以下の環境の中で動作する超伝導材料データベース SUPERCON を構築した。

SUPERCON の環境

EWS	sun 4/10
OS	sunOS solalis 2.1
window	X-window
DBMS	ingres-4GL
tool	bbn/CORNERSTONE

データ処理の流れを図1に示す。

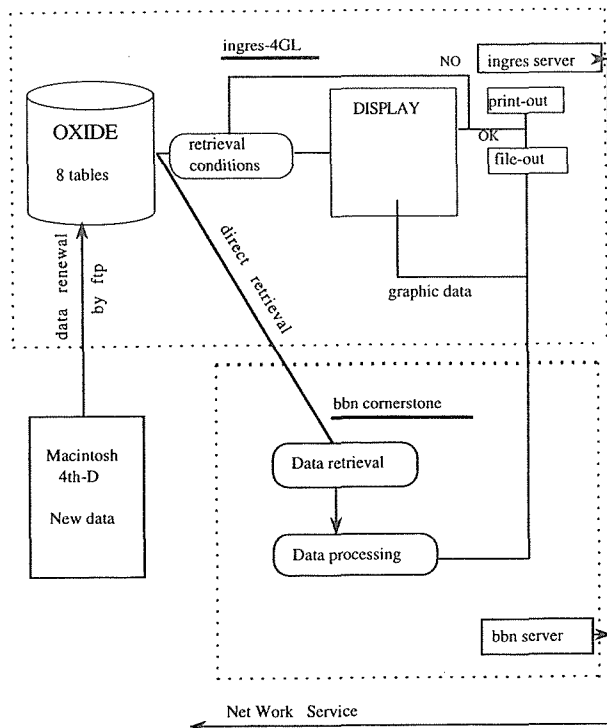


図1 超伝導データベース SUPERCON のシステム概念図

データ処理ツールとして bbn/CORNERSTONE を導入した。これは自分もユーザの一人としてこのデータベースを使うためにはデータ処理ツールとして独立していた方が便利と考えたからである。bbn は oracle, sybase にもアクセスできるインターフェースを持っており, 他のデータベースから必要なデータを転送して超伝導データベースを補完して新しい知見を得ることができると考えた。

図にあるように windows-4GL で検索, 出力されたデータの解析に使うとともに直接データベースにアクセスして検索, データ処理することも可能である。ingres, bbn 共にサーバーを備えているため, server & client 方式でネットワーク接続して利用することができる。

4. 応用例

このデータベースの特徴の一つであるグラフデータを使って $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ のホール係数の温度依存性を調べた。まず, 次の検索条件で検索する。

- ① MATER=Y, Ba, Cu, O
- ② STRUCTURE=Y123

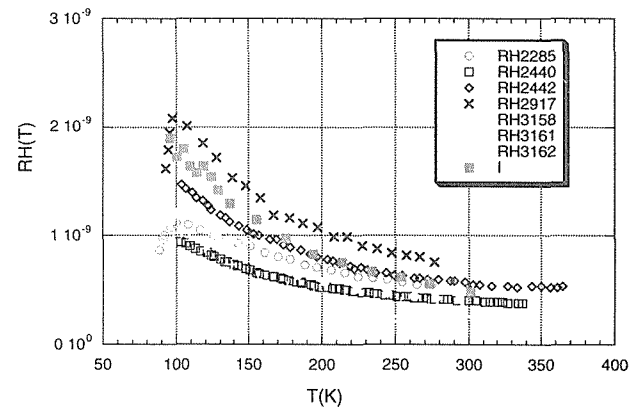


図2 データベース SUPERCON から検索した $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ のホール係数の温度依存性。

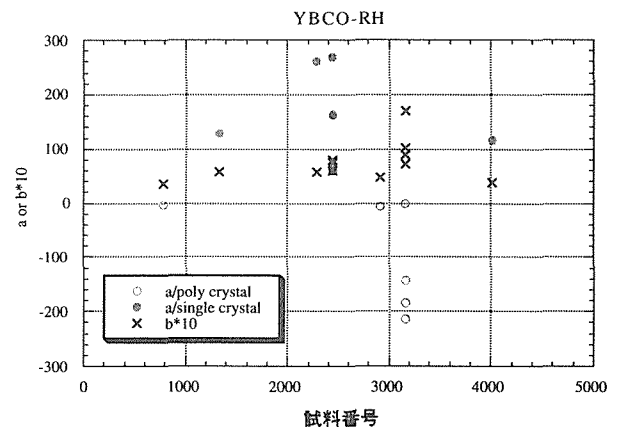


図3 ホール係数の温度依存性を $1/\text{RH} = a + bT$ で表わしたときの係数。

- ③ PROPERTY=Hall coefficient
 ④ OZ=null or OZ>6.85

YBa₂Cu₃O_z の超伝導特性は酸素量 z に依存することが知られている。最後の条件④は十分に酸化された試料，すなわち， T_c を見る限り，同じ品質の材料のデータを検索するために加えた条件である。

この条件で検索されたホール係数の温度依存性を図2に示す。各々のグラフは $T < 250K$ ではホール係数の逆数が温度の1乗に比例する。すなわち，

$$1/RH = a + bT \text{ for } T < 250K$$

でよく表せる (a, b は係数)。各試料について最小2乗法で係数 a, b を求めた。

試料番号を x 軸にとり， a, b を y 軸にして図3に示す。 b はすべて正の値であるが a は正のものと負のものがあ。 a の中で●は単結晶で ab 面に垂直に磁場をかけたときのホール係数の場合で，○は多結晶の場合である。図から分かるように a は単結晶で c 軸に平行に磁場をかけたときは正となるが多結晶では負となる。 $a < 0$ は RH が有限の温度で発散することを意味している。最近測定されたYBCOの配向膜では $a > 0$ が報告されている⁶⁾。従って，磁場と結晶方向との関係，結晶粒界がホール係数に大きく影響しているものと結論される。ポーラロンモデルによれば⁷⁾ a は関係する自由ボソンの数に比例する。負であるということはその前に遡って $1/a$ が0Kにおけるホール係数と考えると，キャリアーが正から負に変わったことに対応する。

以上のようにデータベース上のデータからホール係数の温度依存性について調べると多くの知見が得られる。特性値発現のメカニズムの解明，新しい材料開発の支援に充分役立つデータベースであると評価できる。

5. 結 語

応用例で示したように我々が構築した超伝導材料データベースは材料開発研究を支援するために使うことができる。これを基により使いやすいシステムに改良していくこと，

特性値予測ができるようにエキスパート化していくことが今後の課題と考える。多くの研究者がアクセスでき，簡単に利用できることがこのデータベースの目的の一つである。手持ちのパソコン端末からインターネット経由で利用できるシステムもできているので今後改良を進めながら発展していくものと期待される。

謝 辞

本研究は科学技術庁の振興調整費研究「超伝導材料のデータベース構築」の中で構築された「標準（基幹）データ・データベース」と平行して行われた。データ項目の決定等にあたり，データベース利用者側からの意見として振興調整費研究に参加された委員の皆さんから多くのアドバイスをいただいた。

文 献

- 1) H. Shaked, P. M. Keane, J. C. Rodriguez, F. F. Owen, R. L. Hitterman, J. D. Jorgensen: "Crystal Structures of the High- T_c Superconducting Copper-Oxides" Physica C supplement (Elsevier, Amsterdam, 1994).
- 2) T. Arima, Y. Tokura: "New Classification Method for Layered Copper Oxide Compounds and its Application to Design of New High T_c Superconductors", Jpn. J. Appl. Phys. 29 (1990) 2388
- 3) 泉富士夫: "新たな視点からみた高温超伝導体の結晶構造" 新超伝導材料研究会ニュース (NSMF) No. 49 (1995)
- 4) B. W. Roberts: J. Phys. Chem., 5 (1976) No. 3.
- 5) 小野 陽, 稲田康徳: "フレームモデルに基づく機械材料データベースにおけるデータの検索", 日本機械学会論文集57巻540号 (1991) 250
- 6) R. Hopfengartner, M. Leghissa, G. Kreiselmeier, B. Holzappel, P. Schmitt, G. Saemann-Ischenko: "Hall effect of epitaxial YBa₂Cu₃O_{7-x} and Bi₂Sr₂CaCu_{20y} films: Interpretation of the Hall effect on the basis of a renormalized tightbinding model", Phys. Rev. B, 47 (1993) 5992.
- 7) A. S. Alexandrov, A. M. Bratkovsky, N. F. Mott: "Hall Effect and Resistivity of High- T_c Oxides in the Bipolaron Model", Phys. Rev. Lett. 72 (1994) 1734.

超電導の応用動向に関する調査

材料設計研究部

星本健一

昭和63年度～平成6年度

新超電導材料の実用化は社会に与えるインパクトがきわめて大きいと考えられたため、その技術的、社会的波及効果を含めた可能性を把握し、今後の研究開発指針の策定に役立てる目的で調査研究を実施した。本研究の調査活動は新超電導材料研究会に置かれた超電導材料技術調査委員会に宇宙開発事業団、動力炉核燃料開発事業団及び日本原子力研究所と共に参加し、これらの機関が実施する調査研究に協力する形で

(1)エネルギー技術を中心とした在来技術への応用、
(2)宇宙技術を中心とした未来技術への応用の可能性、
につき調査、検討を行い、その成果を踏まえた上で、具体的なシステムの設計とその評価に重点を移した。すなわちエネルギー技術については磁気分離技術への超電導の応用に関して具体的な検討を行い、新技術として実用の可能性が高いとの結論を得た。また、宇宙用機器については各種技術に関して広く検討した結果、磁気遮蔽、高周波機器などについて、有望技術であるとの評価が得られた。調査の詳細に関しては、動力炉核燃料開発事業団および宇宙開発事業団の実施した、以下の調査報告書を参照されたい。

動力炉核燃料開発事業団：

エネルギーシステムへの超電導技術応用動向調査（昭和63年度～平成元年度：未踏科学技術協会）

核燃料サイクル技術への超電導技術応用に関する調査研究（平成2年度：未踏科学技術協会）

磁気分離技術に関する調査研究（平成3年度～6年度：未踏科学技術協会）

宇宙開発事業団：

宇宙用超電導技術の研究調査（昭和63年度～平成2年度：未踏科学技術協会）

宇宙超電導要素技術の研究（平成3年度～5年度：未踏科学技術協会）

宇宙用超電導実験システムの研究（平成6年度：未踏科学技術協会）

融体からの揮発分離に関する研究

基盤研究

反応制御研究部

福澤 章, 櫻谷和之, 古山貞夫, 福澤安光^{*1}, 渡邊敏昭, 岩崎 智, 鈴木健一郎^{*2}

平成4年度～平成6年度

要 約

本研究は酸化傾向が貴で鉄より酸化されにくい材料、鋼から経済的に分離するのが難しいとされている Cu, Sn の分離除去に関するものである。Cu と Sn の蒸気圧が Fe より高いことを利用して、減圧下で移行型プラズマトーチを用い高温溶解することにより、これらの不純元素を優先的に蒸発分離する可能性を検討した。その結果、以下のことが明らかになった。

1. Cu, Mn は大気圧プラズマで蒸発除去が可能であるが、Sn は減圧プラズマでないと効率的な除去は難しい。
2. Cu, Sn の蒸発促進には、これらの元素の溶鉄中の活量を増大させる必要があり、C の添加が有効である。
3. スクラップ溶解時に起こり得る Cu と Sn の共存状態では、Sn の蒸発に対し Cu の存在が有効である。
4. プラズマガス中の水素分圧の上昇は、Cu の蒸発促進に効果が有る。

1 緒 言

本研究は Cu, Sn など酸化傾向が鉄と同じか、より酸化されにくい材料のために鋼から経済的に分離するのが難しいとされていた元素の分離に関するものである。現在、鉄スクラップの大部分は回収され、溶解、精錬を経て再利用されている。しかし近年、工業製品の多様化、複雑化に伴い、鉄スクラップに混入する不純物元素の増加が問題になりつつある。Al や Mn などの鉄より酸化しやすい元素は再溶解時に酸化除去できるが、Cu や Sn のような Fe より貴な元素は通常の酸化還元反応で取り除くことは難しく、リサイクルを重ねる毎に鋼中に蓄積され熱間脆性などの加工性の低下の原因となる。

このため、本研究では Cu と Sn の蒸気圧が Fe より高いことを利用して、移行型プラズマトーチを用い減圧下で高温溶解することにより、これらの不純元素を優先的に蒸発分離する可能性を検討した。従来、常圧下での研究が多く、減圧実験も数分の1気圧程度までであるが^{1,2)}、本研究では1/20気圧 ($5 \times 10^3 \text{Pa}$) の減圧下における Cu と Sn および Mn の蒸発挙動を調べた。

2 実験装置及び方法

実験に用いたプラズマ炉は定格出力60kW のリングプラ

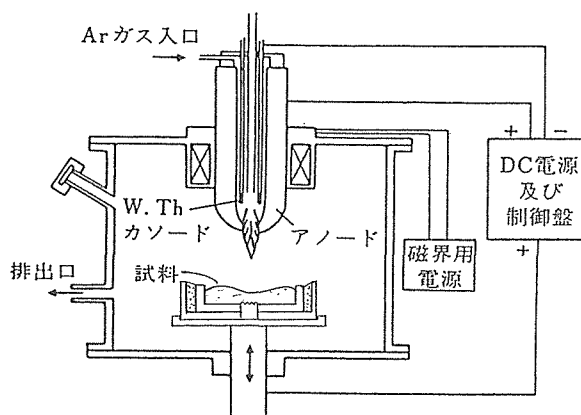


図1 リングプラズマ炉

ズマ型で、その概略を図1に示す。リング型とはトーチ周囲に回転磁界発生用コイルを設けたもので、これによりプラズマの安定化がもたらされる。本プラズマ炉は、定常時60l/minのArを消費する。そのため、排気能力6000l/minのロータリーポンプをプラズマ炉に取り付け、目標の減圧状態を得た。予備テストの結果、 $1 \sim 2 \times 10^3 \text{Pa}$ に減圧するとアーク放電からグロー放電に移り、溶湯表面にプラズマが集中しなくなることが確かめられた。そのため、本実験では実験条件を変えても安定したプラズマが得られる $5 \times 10^3 \text{Pa}$ を選んだ。

水冷銅円盤上に置いたるつぼは、保温及び溶出防止のため2重構造とした。内るつぼはマグネシアあるいはアルミ

^{*1} 現在：第2研究グループ

^{*2} 客員研究官（川崎製鉄株式会社技術研究所）

ナ製で、内径78mm、深さ40mmで、底部に導通のため15mmφの穴を開けた。1溶解800gとした。溶湯深さは約20mmである。測温はRh30-10の白金熱電対を用い、底から10mmの位置に、保護管を側壁から中心に向かって15mm水平に挿入した。水冷銅盤と試料間の導通には試料と共材を使用した。試料位置は手動で上下に60mm可変であり、これにより最適なプラズマ状態を得た。

用いた試料の化学成分を表1に示す。Aシリーズは電解鉄にCu, Sn, Mnを添加した系で、Cシリーズは1%程度のCを共存させた系である。Aシリーズでは各溶解とも電解鉄の脱酸のため0.1%のSiを添加したが、A-3のSiが高いのはMnによる脱酸が進んだため、Siの残留が多かったことによる。また、CシリーズでSiが高いのは、電解鉄中のOとCの反応によるCOボイルを防ぐため、Siを0.7%添加した残量である。A-4, C-3はCuとSnが共存した場合の蒸発挙動の検討用である。

標準の実験条件は、溶湯温度1973Kで行い、目標温度到達後30min保持し炉冷した。プラズマ用ガスはAr60l/minを常時供給し、溶落ち後H₂3l/minを追加した。雰囲気圧力は大気圧(1×10⁵Pa)および5×10³Paとした。供給電力は定常時8~11kWであった。一部比較のため溶湯温度、溶解時間、水素流量を変えて実験した。

表1 試料成分表 (%)

	Cu	Sn	Mn	C	Si
A-1	0.61				<0.01
A-2		0.21			<0.01
A-3			1.08		0.046
A-4	0.54	0.24			<0.01
C-1		0.24		0.85	0.37
C-2	0.56			1.19	0.48
C-3	0.54	0.22		1.18	0.49

3 実験結果及び考察

3.1 各元素の蒸発挙動

Cu, Sn, Mnを単独に添加した場合の蒸発挙動を図2に示す。図から明らかなように、Mnがもっとも蒸発しやすく、Cuがこれに次ぎ、Snの蒸発が一番遅いという結果が得られた。これら3元素単体の蒸気圧はMnが最も大きく、次いでSn, Cuの順に低くなる。しかし、本実験でCuがSnより蒸発しやすい結果になったのは、Fe中での活量の違いによると考えられる。すなわち、溶鉄中のSnの無限希薄溶液中の活量係数 γ_{Sn}^0 は2.8であるのに対し、Cuは8.6と高い。Mnは1.3である。図によると、Snの挙動は大気圧の場合、分析誤差範囲と思われるが0.01%増加している。共存元素のFeの蒸発減量が一部関与している可能性は考えられるものの、Feの蒸気圧がSnより1桁以上低い

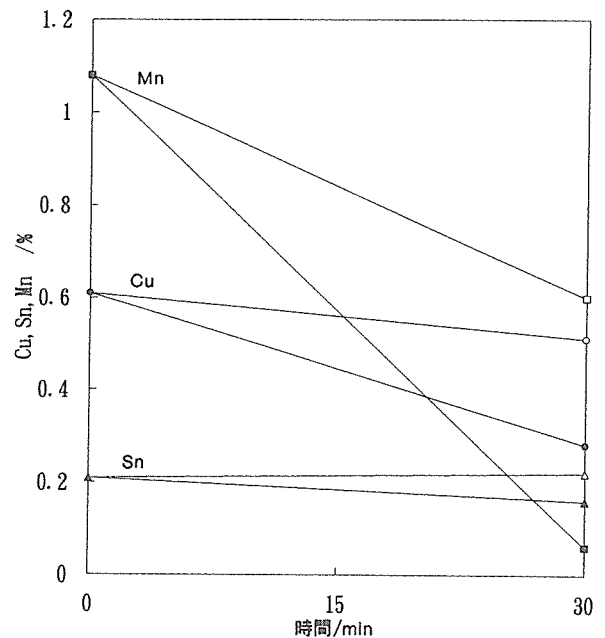


図2 Cu, Sn, Mnの蒸発挙動 (1973K), 抜: 1×10⁵Pa, 塗: 5×10³Pa

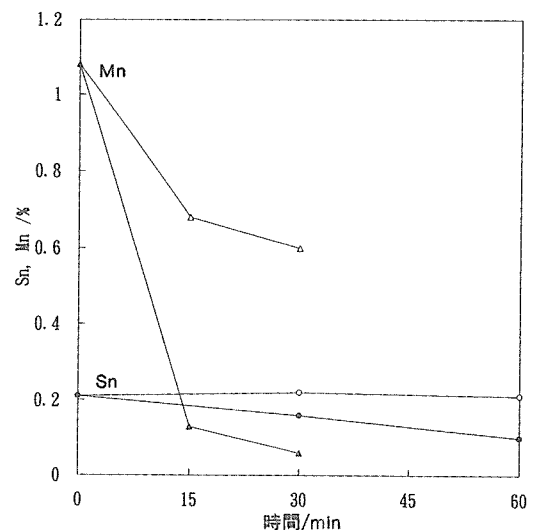


図3 Sn, Mnの濃度と時間の関係 (1973K), 抜: 1×10⁵Pa, 塗: 5×10³Pa

こと、大気圧実験では実験後の炉内蒸着物はわずかであったことを考慮すると、Snの蒸発は僅かであり、大気圧でのSnの蒸発分離は難しいといえる。

SnとMnについて溶解時間を変えた実験を行ったが、図3に見られるようにSnに関しては、大気圧では減少は認められず、減圧下では直線的に減少し、見かけ上0次反応の挙動を示した。これに対し、Mnは蒸気圧が高いため下に凸の典型的な1次の応答の挙動を示した。Mnは酸化除去できる元素であるが、減圧プラズマでも低減が十分可

能といえる。

2. 2 炭素添加実験

製錬反応では、ある系から他の系へ元素、化合物を移動させるため、各系の活量を制御し、原系と生成系の活量差を大きくすることが一般的に行われている。溶鉄中の Cu と Sn の活量を増大する効果のある元素を調べると、C がもっとも一般的でかつその効果も大きいことが分る³⁾。表 2 に、本実験に関係する元素間の相互作用助係数を示す。ここでは、溶湯に C を 1 % 添加した場合の蒸発挙動を検討した。Cu の蒸発に及ぼす C の影響を図 4 に示す。○印は図 2 の Cu 単身の値である。大気圧では両者の差は見られず、むしろ C 無しの方が脱銅が進むように見られるが、減圧下では C の存在が脱銅に効果があることがわかる。

Sn の蒸発に及ぼす C の影響を図 5 に示す。大気圧では C が共存しても Sn の減少は認められないが、減圧下では Cu の場合と同様、C の存在により脱錫の促進が認められた。

これらの結果から、鉄鋼製錬において C は容易に除去できる元素のため、Cu, Sn の除去を高炭素溶湯で行うことは十分な可能性があるといえる。

上記の 1973K 実験で Cu, Sn の除去に C の存在が有利であることが明らかになったので、C の添加による融点の低下を活かし、より低温度における蒸発処理の可能性を見る

表 2 溶鉄中の溶質元素 i の 1 次の相互作用助係数 e_i^j (1873K)

i	j			
	Cu	Sn	C	H
Cu	0.023		0.066	-0.24, -0.112
Sn		0.0016	0.37	0.12, 0.16

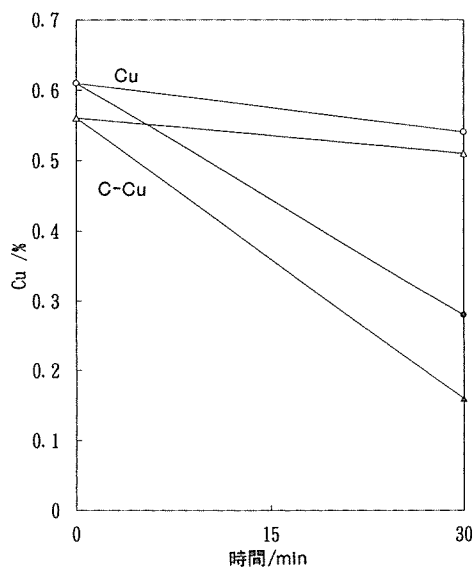


図 4 Cu の蒸発に対する C の影響 (1973K), 抜: 1×10^5 Pa, 塗: 5×10^3 Pa

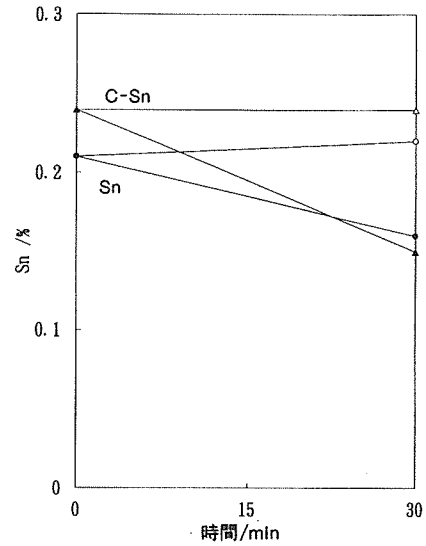


図 5 Sn の蒸発に対する C の影響 (1973K), 抜: 1×10^5 Pa, 塗: 5×10^3 Pa

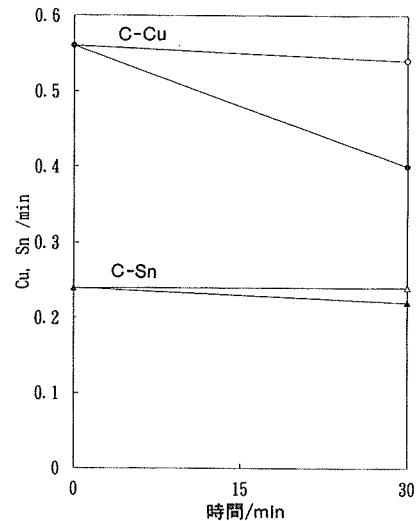


図 6 Cu, Sn の蒸発に対する C の影響 (1873K), 抜: 1×10^5 Pa, 塗: 5×10^3 Pa

ため、1873K で実験を行った。Fe-C に Cu, Sn 単独で添加した結果を図 6 に示す。図 4, 5 と比べると、浴温の低下により除去率は 1973K 実験の半分程度である。しかし、本研究の予備実験で Cu, Sn 単身で 1853K の溶湯温度で行った際、明瞭な変化が見られなかった結果と比較すると加炭の効果は現れているといえる。

2. 3 銅と錫の共存実験

実際のスティールスクラップは種々の不純元素が混在しており、Cu と Sn が共存する可能性も十分考えられる。ここでは、試料 A-4 および C-3 を用いて、両元素が共存した場合の蒸発挙動を検討した。C 無添加の場合の Cu の蒸発に及ぼす Sn の影響を図 7 に示す (△印)。Cu のみに比べて大気圧、減圧実験共に勾配が緩やかで、共存の効果

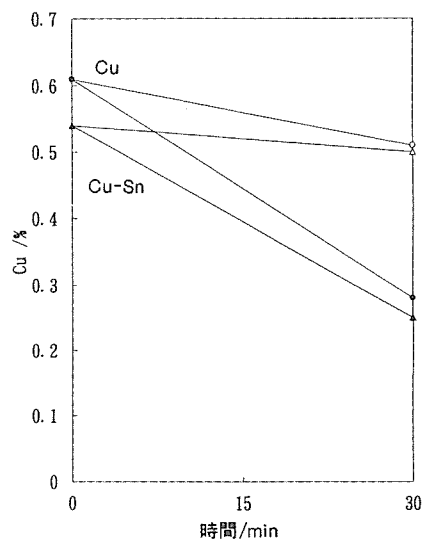


図7 Cuの蒸発に対するSnの影響 (1973K), 抜: 1×10^5 Pa, 塗: 5×10^3 Pa

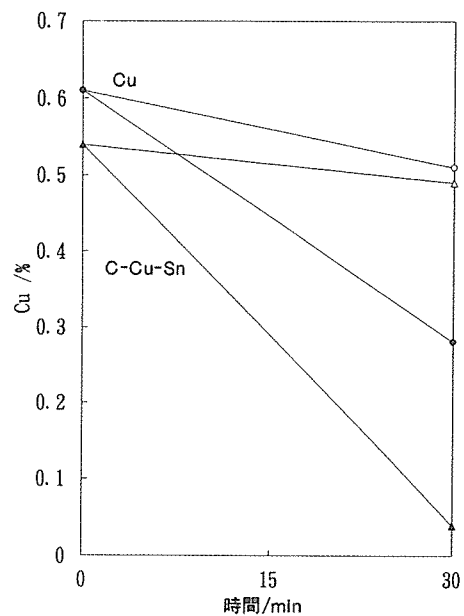


図9 C, Sn共存下のCuの蒸発 (1973K), 抜: 1×10^5 Pa, 塗: 5×10^3 Pa

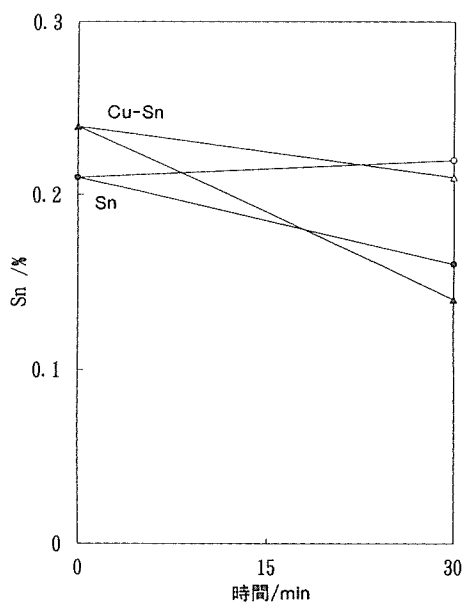


図8 Snの蒸発に対するCuの影響 (1973K), 抜: 1×10^5 Pa, 塗: 5×10^3 Pa

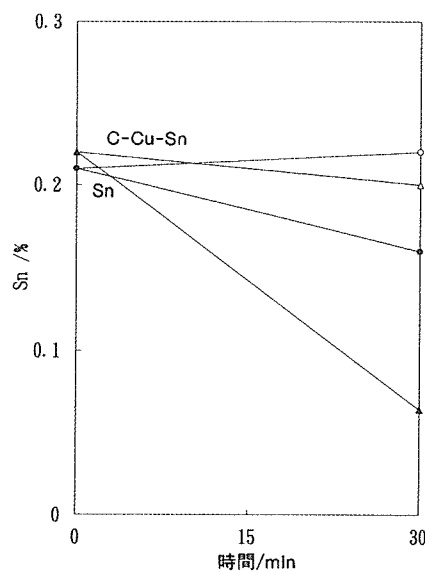


図10 C, Cu共存下のSnの蒸発 (1973K), 抜: 1×10^5 Pa, 塗: 5×10^3 Pa

は認められない。一方、Snの蒸発に及ぼすCuの影響は図8 (△印) に見られるように、大気圧、減圧実験共にCuの存在によりSnの蒸発が進むという結果が得られた。

次に、Fe-C-Cu-Sn系の試料C-4の蒸発挙動を見ると、Cuに関しては図9に見られるように大気圧では共存元素の効果が見られないのに対し、減圧実験では顕著な減少が認められ、その除去率は93%に達した。図4のFe-C-Cuに比べても変化は大きく、図7のSnとの共存のみでは効果は認められなかったことと合わせて考えても、この結果は注目値する。Snの結果を図10に示すがこの場合も減圧実験で71%の除去率が得られた。この場合は、

図5および図8からC, Cuが個々に存在しても効果があったことから、それらの相乗効果といえる。しかし、Cuに対するSnの効果は0かむしろ負に働いており、Snに対しCuが正に働いていることと整合しない。1873Kの結果を図11に示す。Cu, Snを単独に添加した図6とほぼ同じで、共存の効果は認められなかった。プラズマによる蒸発現象を考える上で、相互作用係数のみでなくプラズマと溶湯界面間の現象、COボイルの効果などプロセスに起因する蒸発現象を考慮する必要があるといえる。

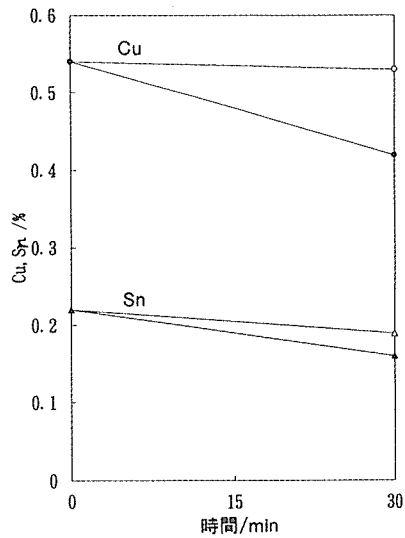


図11 3元素共存下におけるCu, Snの蒸発 (1873K), 抜: $1 \times 10^5 \text{Pa}$, 塗: $5 \times 10^3 \text{Pa}$

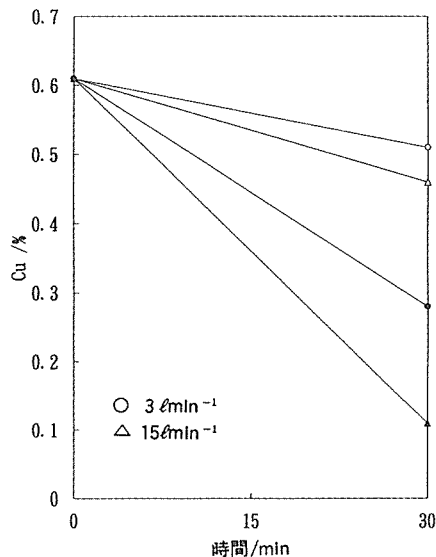


図12 Cuの蒸発に及ぼす H_2 の影響 (1973K), 抜: $1 \times 10^5 \text{Pa}$, 塗: $5 \times 10^3 \text{Pa}$

2. 4 水素の影響

H_2 供給量を増加すると, H_2 はArより電離電圧と解離電圧の和が大きいためプラズマ電圧は上がったが, 1973Kを維持するのに要した電力は通常の3l/min実験と同等であった。図12は H_2 流量を5倍にした実験結果であるが, 表2に見られるように, Cuに対するHの相互作用助係数は負であるにもかかわらず, 大気圧, 減圧両実験とも脱銅が進み, 水素分圧の上昇は脱銅に効果が有るといえる。

4 結 言

Fe中のCu, Sn, Mnの減圧プラズマによる蒸発除去挙動を大気圧プラズマと比較し, 以下のことが明らかになった。

1. Cu, Mnは大気圧プラズマで蒸発除去が可能であるが, Snは減圧プラズマでないと効率的な除去は難しい。
2. Cu, Snの蒸発促進には, これらの元素の溶鉄中の活量を増大させる効果のあるCの添加が有効である。
3. CuとSnの共存状態では, Snの蒸発に対しCuの存在が有効である。
4. 水素分圧の上昇は, Cuの蒸発促進に効果が有る。

参 考 文 献

- 1) R. Morales D. and N.Sano: Ironmaking and Steelmaking, 9 (1982), p. 64
- 2) 松尾 享: 鉄と鋼, vol. 75 (1989), No. 1, p. 82
- 3) 鉄鋼便覧基礎編 日本鉄鋼協会 1981, 1, p. 20

光電離現象における原子・イオンの挙動に関する研究

基盤研究

反応制御研究部

小川洋一, 尾崎 太, 鯨井 脩, 安藤 勉*

平成4年度～平成6年度

要 約

レーザー光による選択イオン化法の応用には、薄膜生成、薄膜生成過程での不純物除去、スパッター中性粒子のイオン化による表面分析、イオンの注入等々が考えられている。本研究では選択イオン化法の反応場である原子蒸気の発生、および、選択イオン化によって生じるプラズマからのイオンの回収について次のような基礎的研究を行った。

1. 気相状態の把握

レーザー光による選択イオン化法における原子・イオンの挙動を検討するためには、望みの気相状態をもたらすための適切な原子発生技術が必要とする。そのために、電子ビーム加熱蒸発源から生成するネオジム原子流の特性を調べ、レーザー選択イオン化のための適切な条件について議論した。低エネルギー電子ビーム蒸発における金属ネオジムのオリフィスを介した蒸気流の密度分布を調べた。得られた結果は、低エネルギー領域においては電子ビーム蒸発現象は熱平衡に近い条件であることを示唆するものであった。電子ビーム蒸発における投入電力と表面温度、蒸気密度との関係を調べた。これらの因子は相互に密接で一意的な対応関係にあり、これらの因子の計測により蒸発の制御が可能であることが示された。さらに、以上の実験結果に基づき、レーザー光選択イオン化のための電子ビーム蒸発の操作条件について若干の議論を行い、投入エネルギー条件の意義を強調した。基底準位近傍の準安定準位への分布測定のための予備的検討を行った。

2. イオン引き出し現象の把握

イオン回収技術の重要なパラメータであるプラズマのドリフト速度を測定するため、一定速度で移動する原子が放出するレーザー誘起蛍光の位置的強度分布を計測することにより評価することを試みる。このために利用可能な励起寿命が長く蛍光収率の高い第一励起準位の探索をパルスレーザーとストリークカメラの組み合わせによるレーザー励起蛍光の時間分解測光システムを用いて行った。本システムの時間分解能はレーザーのパルス幅によって規定され、

約1nsである。本システムにより、ネオジム原子のいくつかの励起寿命を測定した。許容遷移における励起寿命は数nsオーダーであり、禁制遷移における励起寿命は数100nsから数 μ sオーダーであった。

1. 気相状態の把握

光電離現象とくにレーザー光による選択イオン化法における原子・イオンの挙動を検討するためには、望みの気相状態をもたらすための適切な原子発生技術が必要とする。現状技術では、抵抗加熱蒸発、電子ビーム蒸発、レーザーアブレーション、Arイオンスパッタリングなどが真空中の原子発生手段として知られ用いられているが、これらの技術は光イオン化のために開発されたものではないため、選択イオン化法に適しているかならずしも明確ではない。そこで、レーザー光による選択イオン化法に適した気相状態とはどういう状態か、その状態をもたらす手段はどのようなべきか、という問いかけは光イオン化技術の発展のために重要な課題の一つである。

本報告の目的は、電子ビーム加熱蒸発源から生成するNd原子流の特性を記述し、レーザー選択イオン化のための適切な条件について議論することである。Uの同位体分離プロセス開発のために、その蒸気発生源として想定されている電子ビームによる蒸気の発生及びその特性把握のための研究¹⁾²⁾³⁾が最近精力的に行われているが、そこでは、電子ビームによる投入電力が500W以上の範囲でのデータが多い。著者らは、光励起精製法開発のための基礎研究としてNdの高純度化を目標として研究した⁴⁾⁵⁾⁶⁾が、比較的低融点のNdを実験対象にしたためか、電子ビームで原料を加熱して、蒸気を生成させるとき80-200Wの電力で十分であった。また、その他の公表された電子ビーム溶解のデータにおいても低電流のものはみあたらず、ここに、記

* 現在：第二研究グループ

述する。

1. 1 実験装置

本測定に用いた実験装置は真空チャンバー内に設置された。真空度は 10^{-7} – 10^{-8} torr である。その概略を図1に示す。蒸発源は磁場偏向型の電子ビーム加熱装置で、加速電圧4kVである。蒸気原料は金属Nd(純度99.9%)とし、Ta製ライナー(上面内径25mm, 下面内径20mm)に10-20g装入した。ビームスイープしない場合のビームスポットは長さ約10mmの線状であった。本実験の溶解ではエミッション電流は20-50mAに設定した。これは、原料の融点が高い(1016℃)ことから小電流で熔融し、また小電流で容易に蒸気を発生したためである。表面温度の均一化および溶解時の電子ビームの位置を可変化できるためのビームスイープおよび位置変化機構を備えている。実験では、特記しないかぎり、表面温度の均一化をはかるために電子ビームをスイープさせた。電子銃はエミッション電流が一定になるように自動制御した。表面温度は蒸発源の斜め上部のチャンバー窓を通じて二色温度計により測定した。電子ビーム蒸発源の上方に内径4mmのナイフエッジを持つステンレス製のオリフィス4枚からなるオリフィス系を置き、蒸気流を上部の測定領域に導いた。これをコリメーターと呼ぶ。コリメーターの軸上上部に水晶振動子による膜厚モニターを設置した。質量分析計による蒸気の信号測

定はコリメーター直上で測定した。

1. 2 実験結果及び考察

1. 2. 1 電子ビーム蒸発による原子ビームの密度分布

発生させた原子ビームの密度分布を測定した。Ndの電子ビーム蒸発により、発生した原子流を円孔オリフィスで切り出した原子ビームの特性の一つとしてのビームの横方向(軸から垂直方向)への拡がり方を測定した。コリメーター上、30, 45, 60mmの位置で四重極質量分析計により蒸気の ^{142}Nd の信号を測定した。原子ビームのお互いに90度をなす二つの方向の横方向の分布を測定した。図1の紙面に垂直の方向をx軸、紙面の左右の方向をy軸とした。これらの結果を、ビームの横方向への距離をパラメーターとしたコリメーターからの距離とNdの信号との関係として図2に示す。得られた信号は蒸気中のNdの密度に比例するものと考えてよい。軸の中心から約5mm程度までは、コリメーターからの距離が増加すると密度は減少するが、5mmを越えると逆に増加する傾向がはっきりと見られる。コリメーターから離れると急速にビームが広がっており、ビームの方向性は悪化する。この結果からレーザービームの照射はできるだけコリメーター近くで行うことが望ましいといえる。

ビームスポットの面積(長さ10mmでスイープしている

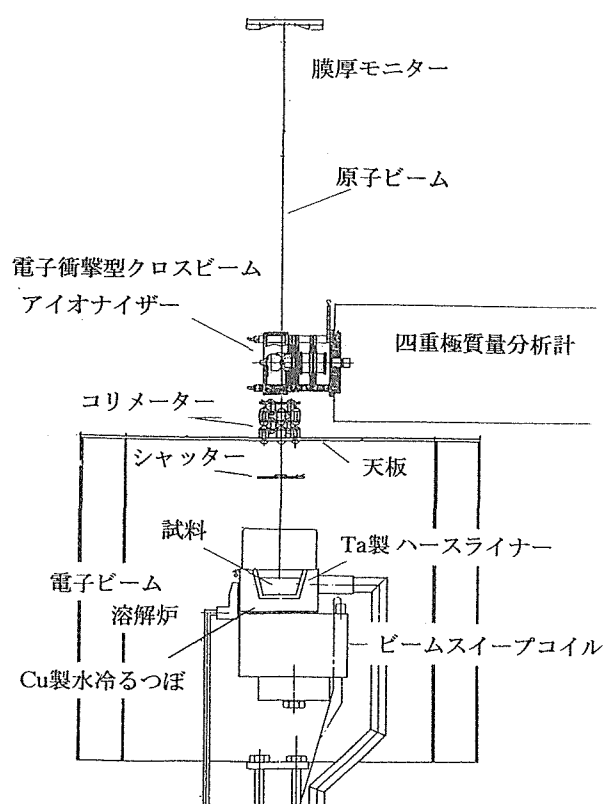


図1 実験装置

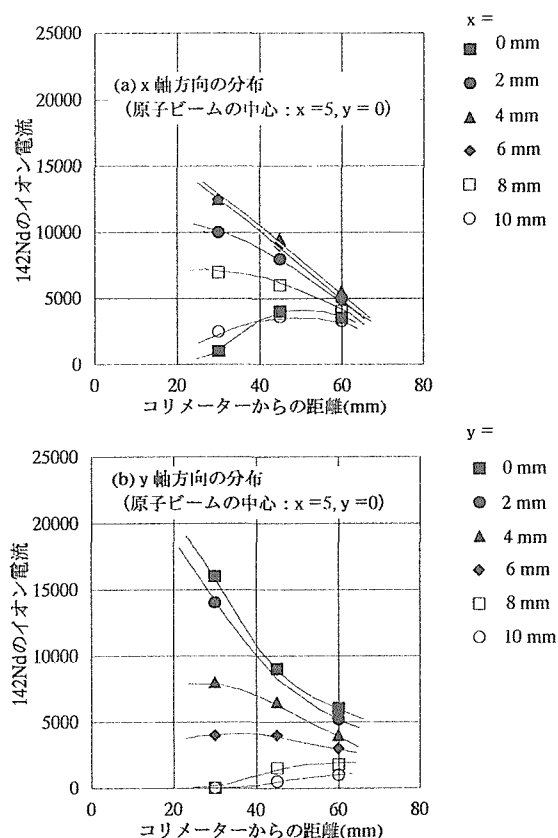


図2 質量分析計測定によるコリメーター出口の密度分布

状態を想定している)から均一に蒸気が発生していると仮定すると、蒸発源とコリメーター及び測定位置の幾何学的な関係から、オリフィスのエッジにより制限される30mm, 45mm, 60mmにおけるビーム断面積の逆数の比は蒸気密度の比となる。これは、それぞれ1:0.64:0.44と計算される。この値は、軸上あるいは軸近くにおける蒸気密度の測定値の比(x軸方向で1:0.56:0.38, y軸方向で1:0.74:0.41)とほぼ一致する。このことは、蒸気の伝播の方向性が少なく、比較的均一であることを示し、それは、蒸気発生が熱平衡的に発生していることを示唆するものである。一般的には電子ビーム蒸発では超音波自由噴流に類似したプロセスで断熱膨張によるかなり方向性を持った流れが発生することが報告されている⁷⁾⁸⁾⁹⁾。しかし、それらの実験は投入エネルギーが少なくとも500W以上の条件であり、数kWでの実験が多い。従って、本実験の80-200Wという条件とは質的に異なっており、低エネルギー投入条件では断熱膨張の寄与が少なくなっているものと考えられる。

1. 2. 2 電子ビーム蒸発における投入電力と表面温度、原子ビームの蒸気密度との関係

Nd 蒸発の場合の表面温度と電子ビームの投入電力、膜厚モニターによる蒸着速度、四重極質量分析計の質量信号との関係を調べた。図3にエミッション電流と二色温度計による表面温度との関係を示す。測定範囲内ではほぼ直線関係にあり、対応関係は良好である。加速電圧一定(4kV)であり、エミッション電流は最大でも200Wにおいて50mAである。図4に投入電力と質量分析計の質量信号および膜厚モニターによる蒸着速度との関係をそれぞれ示す。Y軸は対数で表わした。上に凸の曲線関係を示す。質量分析計の値はコリメーター上端から30mm上の、膜厚モニターは170mm上での測定値である。以上の関係から、投入電力に対して表面温度、質量分析計の信号、膜厚モニターの測定値は一対一に対応づけられることが明らかになった。

気相状態の制御には、蒸発源の表面温度の制御が重要であり、そのための計測方法の確立が必要となる。電子ビーム加熱による蒸気生成では、2色温度計による加熱表面の測定があるが、真空チャンバーの窓に蒸気が蒸着してしまうと云う欠点があり、長時間の測定には向かない。ミラーにより反射して測定する方法²⁾もあるが、一般的ではない。また、熱電対による直接測定も考えられ、大容量の溶解用のものでは、試みられている¹⁰⁾が、小容量のものには向かないと考えられる。従って、温度に代わって、連続計測でき、しかも表面温度との対応がとれる物理量を見いだす必要がある。投入電力と温度との対応は、溶解量(10g-20g Nd)の大小により左右されるので、より間接的な性格を持つ。また、ハースライナーと水冷銅るつぼとの接触性の微妙な違いにより冷却効率が大きく変化するようで、ハースライナーを交換すると熱収支が変化する可能性がある。

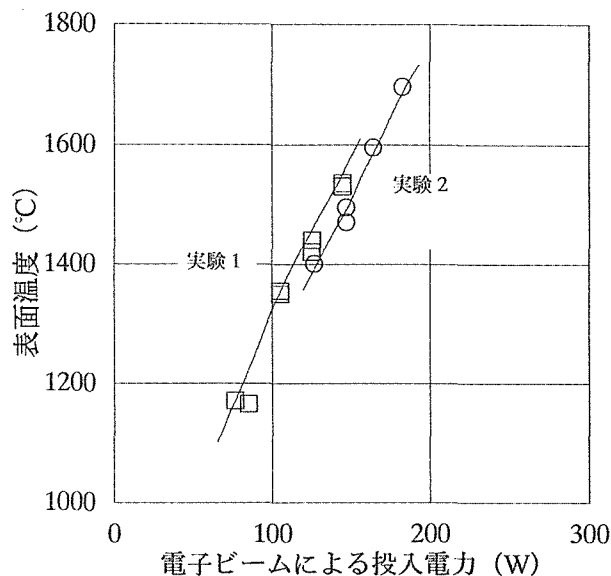


図3 投入電力と表面温度との関係

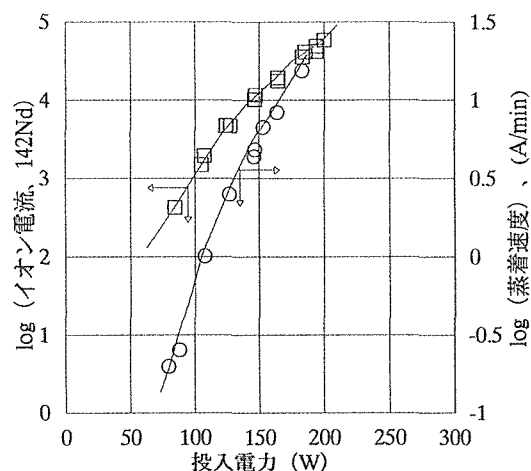


図4 投入電力と質量分析計および蒸着速度との関係

したがって、膜厚モニターあるいは質量分析計の測定値を基準にして、表面温度を制御するのが適当であろうと考えられる。実用上では、膜厚モニターの感度が不足するため、蒸着速度が小さいときは、その測定は膜厚そのものを記録することになるので、連続的な測定は不可能になる。よって、蒸着速度即ち、ビームの密度が小さいときは質量分析計を用いるのが適当であり、間欠的に短時間実際に二色温度計でモニターする方法を採用するのが望ましい。

1. 2. 3 レーザー光選択イオン化のための蒸発源

レーザー光による選択イオン化は気相状態の原子イオンの物理的性質の測定や分析あるいは同位体分離あるいは光励起精製などの気相プロセスに用いられる技術であるが、そこでの気相の存在状態は、原子間の相互作用が小さく、レーザー光とのみ相互作用するような状況におくことが必要とされる。そのための手段としては、ビーム状の蒸気を

生成させるのが一般的であるが、このビームに必要な条件は1) ビーム中の原子の運動の方向がビーム進行方向に揃っている、2) 原子の並進速度が揃っている、3) 原子の準位が揃っている、ことが挙げられる。

条件3) について着目すると、イオン化の出発準位が揃っていることが重要であるが、 3000cm^{-1} 以内に準安定状態が存在する元素の数はほぼ40に上り、通常の加熱法では準安定状態に分布した蒸気が発生し、準位が揃わない。従ってこのような元素について、基底準位近傍に準安定準位が存在しない元素と同様のイオン化効率を維持するためには、より多くの波長のレーザー照射が必要となる。

電子ビーム蒸発源では、投入電力が増加すると、蒸気の運動エネルギーが増加し、また、逆に、励起温度が蒸発源温度よりもかなり低下する現象が認められている⁷⁾⁹⁾¹¹⁾。これは蒸発時に高密度の蒸気生成とそれに引き続く真空中への断熱膨張冷却作用が原因で生じると考えられている。このとき、蒸発原子が基底準位近くに準安定状態が存在する元素であるならば、基底準位への分布が大きくなる。従って、電子ビーム蒸発においては投入電力が増加するほど、上記の条件3) をより満足することになる。また、この場合、超音波自由噴流現象¹²⁾¹³⁾¹⁴⁾から類推すれば、ビームの方向性が増加し、並進速度が一定の方向に向かうことが想定され、条件1) と2) についてもプラスの方向を示すと考えられる。

電子ビーム蒸発以外の蒸気発生法に関しても断熱膨張あるいはその他の手段によって蒸気の冷却を促進することができれば、それはレーザー光選択イオン化のための蒸発源としての資質を持っているといえるであろう。

1. 2. 4 基底準位近傍の準安定状態への原子分布

低エネルギー状態での電子ビーム蒸発における準安定状態への分布が熱平衡的であるかどうかを確認するため、さらには、それを用いてレーザー光による選択イオン化に適した蒸気発生法を見いだすために適切な計測法を検討した。レーザー誘起蛍光法あるいはレーザーイオン化法による測定が利用できる。レーザー誘起蛍光法は、基底準位および準安定準位から同一準位に励起してその準位からの蛍光強度を比較して基底準位および準安定準位への原子の分布を求める方法であり、レーザーイオン化法は上記の同一準位からさらにイオン化を行いそのイオン量を比較して分布を求める方法である。

これらの方法を適用するために、Nd 蒸気について基底準位および準安定準位 1128cm^{-1} 、 2367cm^{-1} より共通に許容遷移する励起準位の候補を選定した。ここで、励起準位への許容遷移は次の規則に従わなければならない。1) パリティ変化選択規則 (遷移は $\text{odd} \rightarrow \text{even}$ かあるいは $\text{even} \rightarrow \text{odd}$)、2) 全角運動量子数変化選択規則 ($\Delta J = 0, \pm 1$)、3) 異重項結合禁制規則、である。これらの規則から励起準位はパリティが odd で、全角運動量、 $J = 5$ 、多重度 5

でなければならないことになる。Nd 原子のエネルギー準位の文献¹⁵⁾から、 17790.613cm^{-1} から 27841.055cm^{-1} までの40の励起準位が可能であることがわかった。

今後、電子ビーム蒸発についての測定により準安定状態の測定法を確立し、この測定法を用いて、電子ビーム蒸発法の改善あるいはレーザーアブレーションや Ar イオンスパッタリングなどをレーザー光選択イオン化のための原子発生法として見直していきたい。

1. 3 小 括

低エネルギー電子ビーム蒸発における金属ネオジムのオリフィスを介した蒸気流の密度分布を調べた。得られた結果は、低エネルギー領域においては電子ビーム蒸発現象は熱平衡に近い条件であることを示唆するものであった。電子ビーム蒸発における投入電力と表面温度、蒸気密度との関係を調べた。これらの因子は相互に密接で一意的な対応関係にあり、これらの因子の計測により蒸発の制御が可能であることが示された。さらに、以上の実験結果に基づき、レーザー光選択イオン化のための電子ビーム蒸発の操作条件について若干の議論を行い、投入エネルギー条件の意義を強調した。基底準位近傍の準安定準位への分布測定のための予備的検討を行った。

2. イオン引き出し現象の把握

2. 1 はじめに

レーザー光による原子の選択的共鳴イオン化の結果電離度の低い弱電離プラズマが生成する。選択イオン化現象のアプリケーションの多くは、この弱電離プラズマから静電場によりイオンを回収する技術が基盤になっている。イオン回収技術の重要なパラメータにプラズマのドリフト速度が考えられる。ドリフト速度の測定は、従来共鳴波長のドップラーシフトより算出することが行われているが、本研究では一定速度で移動する原子が放出するレーザー誘起蛍光の位置的強度分布を計測することによりドリフト速度を評価することを試みる。このために利用可能な励起寿命が長く蛍光収率の高い第一励起準位の探索をストリークカメラを用いて行ったのでその結果を報告する。

又、共鳴イオン化法では、目的元素をイオン化する場合に元素の選択性及び使用可能な波長可変レーザーの制約から、通常では、二段階または三段階の光励起プロセスを通ることが必要となる。このため、励起元素の第一励起レベルでの存在時間が光励起プロセスを考える上での重要なパラメータの一つともなる。

2. 2 実験装置及び方法

実験に用いた測光システムを図5に示す。本システムでは、エキシマレーザー励起の色素レーザーによりパルス光を原子ビームに照射して原子を目的の励起準位まで励起し、原子蛍光の減衰過程をストリークカメラにより時間分解しながら測光する。エキシマレーザーは1Hz から150Hz の範

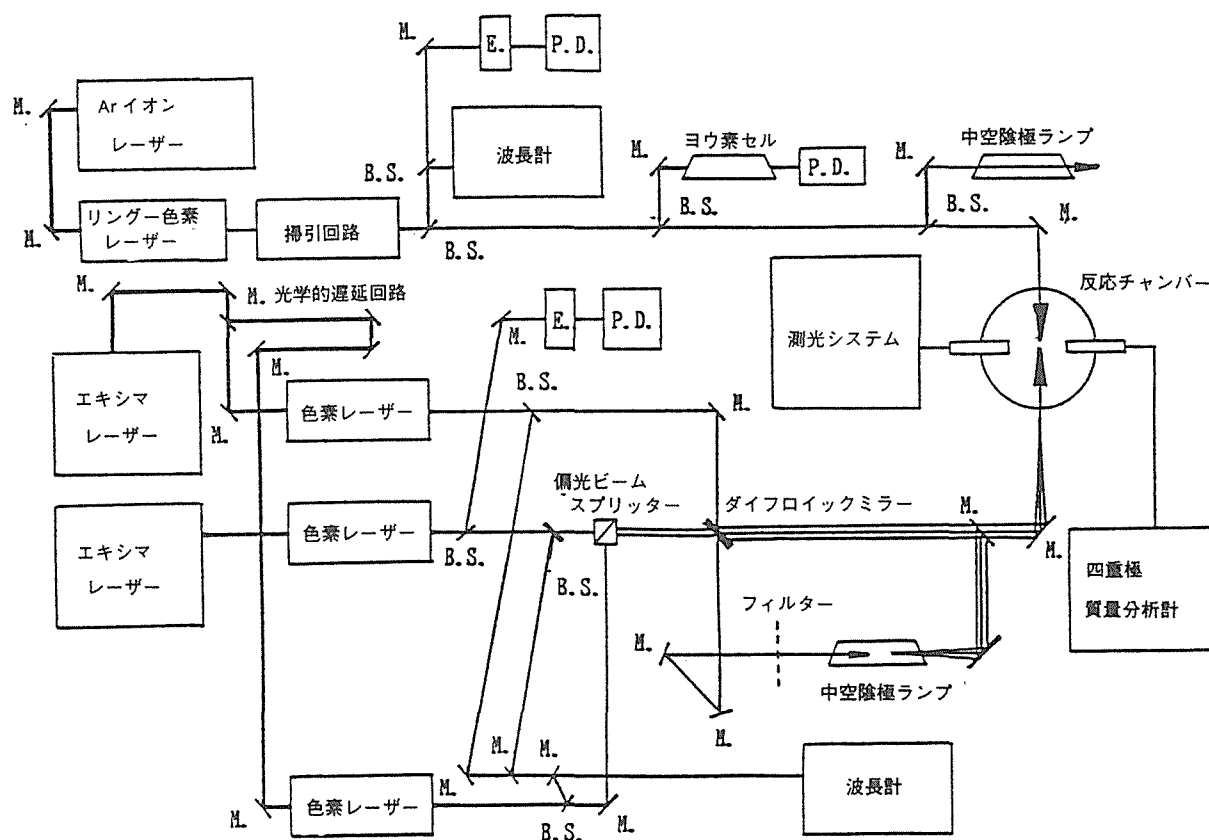


図5 測光システムの模式図

M: ミラー, B.S.: ビームスプリッター
E: エタロン, P.D.: フォトダイオード

図の繰り返し発振が可能であり、本測定では通常50Hzの発振により測定を行った。エキシマレーザーのパルス幅は半値幅で約10ns、そのジッターは2nsであり、また、励起された色素レーザーのパルス幅は半値幅で約5nsである。パルスの励起される原子の蛍光を測定するためには、エキシマレーザーの発振のタイミングとストリークカメラの掃引開始のタイミングを同調するようにパルスジェネレーターまたはディレイジェネレーターにより調節する。

ストリークカメラの動作原理を図6に示した。その原理は、時間的に順次入射する光を電子に変換し、その電子を時間的に電場を変化させる偏向場において順次異なった方向へ偏向させることにより、時間的な光の情報を測定され

る電子の位置の情報に変換して測定するものである。図6に従って説明すると、光電面上に照射された光は電子に変換され、加速電場により加速されて偏向場を導入される。偏向場の電場により方向を変えた電子はマイクロチャンネルプレート（MCP）上のある特定な位置に当たり蛍光を発して再び光として測定される。このとき、電場掃引として $t=0$ において電子がMCP上の上端に衝突するように電場を設定し、掃引終了時（ $t=T$ ）に電子が下端に衝突するように電場を掃引すると、 $t=0 \sim T$ の間の光強度の変化がMCP上の上下の位置における強度変化に変換され、さらに蛍光面上の上下の位置における光強度の変化として測定される。

ストリークカメラ自身の時間分解能は100ps、最小掃引時間は10nsであるが、励起用色素レーザーのパルス幅が約5ns、ジッターが約1nsあることから、システム全体の時間分解能は1ns程度となる。

2. 3 実験結果及び考察

ネオジム原子をレーザー光574.966nmで励起準位 17387cm^{-1} へ励起し、そこから基底準位（ 0cm^{-1} ）へ緩和するときの蛍光寿命を測定した例を図7に示す。図の縦軸は蛍光強度を任意単位で表し、横軸は時間を μs 単位で表

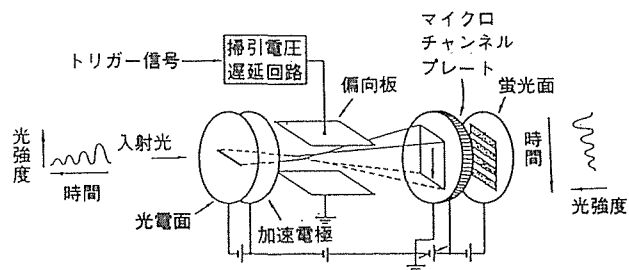


図6 ストリークカメラの動作原理

している。励起光であるレーザーによる散乱光はバックグラウンドとしてすでに差し引いてある。また、図8は図7で時間分解測定された蛍光強度を対数表示したものである。図8から、対数で表示された蛍光強度は時間に対して一次の直線で減衰していることが解る。このことは、測定された蛍光が一組の準位間の遷移だけに基いていることを意

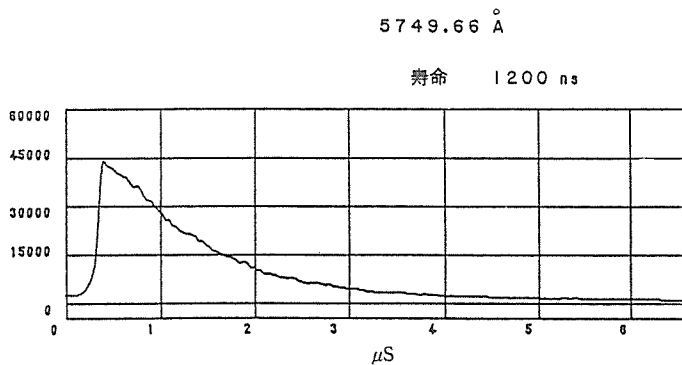


図7 Nd 原子蛍光の時間分解測光

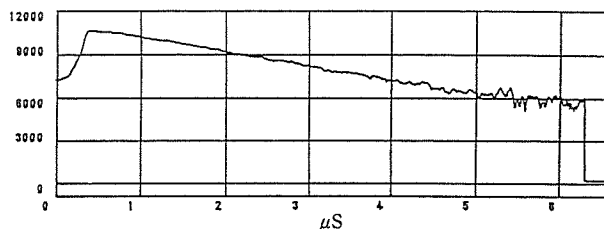


図8 Nd 原子蛍光の時間分解測光 (片対数表示)

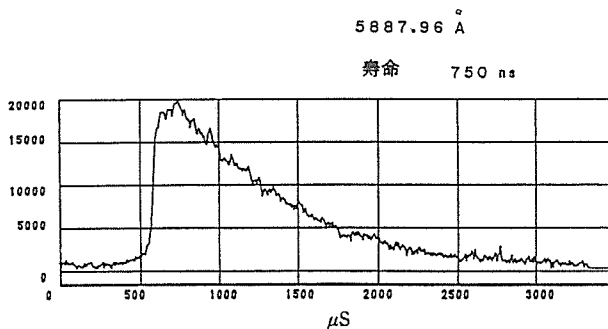


図9 Nd 原子蛍光の時間分解測光

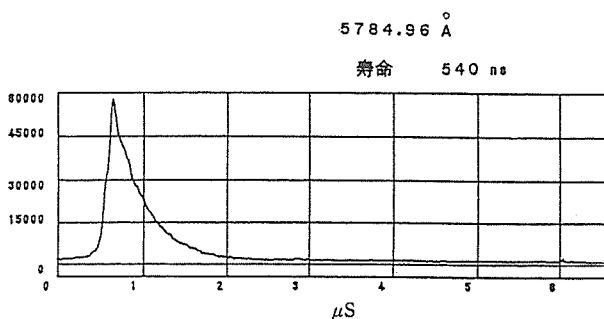


図10 Nd 原子蛍光の時間分解測光

味しており、また、一次の反応、すなわち、衝突などによって脱励起する過程からの発光はなく、自然放出の過程からの発光だけに依存していることを意味している。また、図7の蛍光の減衰曲線からは、次式の τ で定義される励起寿命が $1.2\mu\text{s}$ であることが解る。

$$I(t) = I_0 \cdot \exp(-t/\tau)$$

図9、図10にはそれぞれ 16979cm^{-1} から 0cm^{-1} への遷移、 19648cm^{-1} から 2367cm^{-1} への遷移における蛍光の寿命を測定した結果を示す。各遷移における励起寿命はそれぞれ 750ns と 540ns であった。表1には今回励起寿命を測定し

表1 励起準位とスペクトル項

波長 (nm)	エネルギーレベル (cm^{-1})	励起寿命 (ns)
588.791	0 ~ 16979 $^5\text{I}(J=4)$ ~ $^7\text{J}(J=3)$	750
574.966	0 ~ 17387 $^5\text{I}(J=4)$ ~ $^3\text{H}(J=5)$	1200
582.037	1128 ~ 18304 $^5\text{I}(J=5)$ ~ $^5\text{H}(J=5)$	8
577.612	1128 ~ 18436 $^5\text{I}(J=5)$ ~ $^5\text{J}(J=4)$	7
578.496	2367 ~ 19648 $^5\text{I}(J=6)$ ~ $^7\text{G}(J=5)$	540
578.822	5048 ~ 22320 $^5\text{I}(J=8)$ ~ $^5\text{H}(J=7)$	8

た各蛍光の波長、励起準位とそのスペクトル項を示した。ここに示した各蛍光は odd レベルから even レベルへの遷移に基づくものであり、波動関数の対象性の点ではすべて量子力学的に許容される遷移である。さらに、量子力学的選択律によれば、二つの準位間の遷移が許容されるためには、両準位の多重度が一致し、かつ、全角運動量 J が $J=0, \pm 1$ となる場合に限られる。表1から解るように、図7、9、10にそれぞれ示した遷移はすべて、 J に関する条件は満足しているが、多重度が異なる準位間の遷移であり、本来ならば禁制遷移である。しかしながら、実際の系では何らかの摂動を受けることから、完全な禁制遷移とはならず、光による励起と蛍光を発しての脱励起とが起こる。これらの蛍光における励起寿命は禁制遷移であるために、数 100ns から数 μs と原子蛍光としては極めて長いものになっている。

これに対し、表1にしめした残りの蛍光(577.612, 582.037, 578.822nm)の励起寿命は数 ns オーダーと短いものであった。これは表1から解るように、これらの遷移がすべて許容遷移であることから予想される結果と一致し

ている。

2. 4 ま と め

パルスレーザーとストリークカメラの組み合わせによるレーザー励起蛍光の時間分解測光システムを試作した。本システムの時間分解能はレーザーのパルス幅によって規定され、約1nsである。本システムにより、ネオジム原子のいくつかの励起寿命を測定した。許容遷移における励起寿命は数 ns オーダーであり、禁制遷移における励起寿命は数100ns から数 μ s オーダーであった。本測定により長寿命の第一励起準位がいくつか探索できたので、これを用いて今後ドリフト速度の測定を試みる。又、二段階以上のプロセスを用いる光イオン化法では二つ以上の光を照射する際のそれぞれのタイミングを取ることが重要であり、本システムを用いて各第一励起準位での存在時間を求めることは光励起プロセスを設計する上でも不可欠である。

参 考 文 献

- 1) 西村昭彦, 有沢 孝, 大場弘則, 小倉浩一, 柴田猛順: 真空, 34, No. 8 (1991), 639.
- 2) 大場弘則, 小倉浩一, 柴田猛順: 真空, 36, No. 3 (1993), 203.
- 3) H. Ohba, A. Nishimura, and T. Shibata: Jpn. J. Appl. Phys., 32, No. 12A (1993), 5759.
- 4) 小川洋一, 尾崎 太, 吉松史朗, 千葉光一, 梅田博司, 佐伯正夫: 日本金属学会誌, 55, No. 5 (1991), 545.
- 5) 吉松史朗ら: 金属材料技術研究所研究報告集13 (1992), 97.
- 6) 古林英一ら: 金属材料技術研究所研究報告集15 (1994), 123.
- 7) T. Asano, N. Uetake, and K. Suzuki: J. Nucl. Sci. Technol., 29, No. 12 (1992), 1194.
- 8) 藤間正博, 西尾良司, 土田一輝, 鈴木一道: 日本原子力学会誌, 35, No. 5 (1993), 438.
- 9) A. Nishimura, H. Ohba, and T. Shibata: J. Nucl. Sci. Technol., 29, No. 11 (1992), 1054.
- 10) 鈴木健一郎, 渡壁史朗, 西川浩二: 熱プラズマと新しい利用プロセス, 基礎研究会熱プラズマ研究部会 (編), 日本鉄鋼協会 (1993), p. 238.
- 11) H. Chen, R. Benford, C. Borzileri, W. Brunner, and M. Hayes: J. Appl. Phys., 49, No. 12 (1978), 6136.
- 12) J. B. Anderson, and J. B. Fenn: Phys. Fluids, 8, No. 5 (1965), p. 780.
- 13) D. R. Miller: Atomic and Molecular Beam Methods, Vol. 1, Ed. by G. Scoles, Oxford, (1988), p. 83.
- 14) 正嶋宏祐, 篠原久典: 分光研究, 39, No. 3 (1990), 187.
- 15) W. C. Martin, R. Zalubas, and L. Hagan: Atomic Energy Levels-The Rare-Earth Elements, NSRDS-NBS60, US DEPARTMENT OF COMMERCE, (1978).

超伝導原料用活性金属の高純度化に関する研究

基盤研究

反応制御研究部

藤井忠行, 長谷川良祐*, 本多均一, 上平一茂, 後藤建次郎, 眞岩幸治

昭和63年～平成6年度

要 約

本研究では超伝導マルチコアプロジェクト中「原料コア」に属する立場から、酸化物超伝導体 (YBCO) を構成する金属元素の精製を行い、自製精製合金酸化物粉からなる原料粉および純度レベル (化学的不純物量) の異なる市販原料粉を用いてバルク超伝導体 ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$) の合成を試み、超伝導特性 (T_c , J_c) におよぼす原料純度の影響について主として検討した。また、超伝導体におよぼす添加元素および原料純度に関連して生じる金相組織の影響についても検討した。結果は以下のように要約できる。

1) 純度レベルの異なる市販酸化物粉 (1N, 3N, 4N) を出発原料として合成した超伝導体の場合、原料純度レベルの向上に伴い、臨界温度, $T_{c(\text{on, zero})}$ の上昇が認められた。焼結法ではその効果は小さいが溶融法では顕著であり, $T_{c(\text{zero})}$ の絶対値は原料純度1Nと4Nとでは90.0Kから92.9Kに上昇した。この結果は T_c 値が超伝導体のマトリックスの純度と関係することを示唆した。一方、原料純度レベルは臨界電流密度, J_c との間にも相関関係が認められた。焼結法では純度1N～4Nの向上に伴い、絶対値が140～317A/cm²に増加する。これに対して溶融法では960～239A/cm²に減少する。この結果は純度レベルに関連する金相学的組織に基づき, J_c が組織構造敏感であることを示唆した。

2) 自製精製合金酸化物粉 (2N-up) を出発原料として合成した超伝導体の J_c 値は焼結法および溶融法 (777～1040A/cm²) とともに安定し高い値が得られた。この結果は市販酸化物粉 (純度レベル3N以上) を用いて合成した超伝導体の J_c より高く、特性の改善がはかられた。この理由は酸化物超伝導体の J_c 特性が微量不純物量より金相組織的な構造敏感であることを意味している。特に本実験の場合、合成段階で組織の均一化のために合金酸化物粉を用いた効果であると推論した。

3) YBCO 超伝導体ではある種の熱処理条件と原料純度レベルのもとでは金相組織が大きく変化する。特に、細粒の球晶組織が得られた場合、 J_c 値の大幅な改善が認められた。

1. はじめに

酸化物超伝導材料を構成する主要金属は銅を除くといずれも化学的反応性が高く、純化プロセスの過程で汚染を受ける可能性が大きく、しかも金属原料自身にも多量の不純物元素を含有する活性金属である。本研究課題ではそれらの活性金属の溶解、揮発精製技術、類似元素の液相分離技術を開発することにより、超伝導材料の純度向上と特性評価に資することを目標としている。しかしながら、活性金属の精製要求技術については「レアメタルの高純度化による新機能創製のための基盤技術に関する研究 (I, II)」課題で本マルチコアプロジェクトと並行して行われ、すでにその成果報告^{1,2)}はなされているので、本研究報告集では割愛する。したがって本報告では酸化物超伝導材料の中で YBCO 系を構成する金属元素に注目して、超高真空

下で電子ビームおよびアーク溶解による精製と合成を試み、自製精製合金酸化物粉を作製するとともに、現在市販されている金属酸化物粉を用いてバルク超伝導体を作製し、原料純度の観点に主眼を置き、超伝導特性に及ぼす影響について検討を進めた。

2. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 酸化物超伝導体の特性に及ぼす原料純度の影響

2. 1 緒 言

一般に高温超伝導体の超伝導特性である T_c (臨界温度), H_c (臨界磁場) は材料固有の物性値であり, J_c (臨界電流) は金属組織的に構造敏感な量であるとされている³⁾。しかしながら、YBCO 系の酸化物超伝導体一つを取り上げても、報告されている特性値は実に様々で、枚挙にいとまがない^{4,5)}。その原因は材料作製法はもちろんのこと、出発原料の純度も一つの要因であろうと考えられる。そこで本研究では、従来から行なわれている焼結法、溶融法による材料

*1 現在：物性解析研究部

表1 混合および焼結後の試料の化学分析結果

純度	出発原料粉 (公称純度)	処理条件	主な不純物 (wt. ppm)							
			Fe	Co	Ni	Si	Mg	Ca	Sr	Al
1N	Y ₂ O ₃ (99.9%)	混合	190	20	50	500	300	1100	3200	110
	BaCO ₃ (98.0%)									
	CuO (95.0%)	焼結	120	16	59	270	170	140	3000	98
3N	Y ₂ O ₃ (99.99%)	混合	50	10	20	120	10	70	200	30
	BaCO ₃ (99.95%)									
	CuO (99.95%)	焼結	35	13	27	110	5	3	120	25
4N	Y ₂ O ₃ (99.99%)	混合	10	7	9	20	5	15	12	5
	BaCO ₃ (99.99%)									
	CuO (99.999%)	焼結	12	5	10	30	5	3	11	8

作製を試みると共に、原料純度がどの程度超伝導特性に影響を及ぼすかを検討した。

2. 2 実験方法

出発原料は公称純度1N～4NのY₂O₃、BaCO₃、CuO粉末である。純度レベルを揃えた3種類の粉末を所定の組成Y:Ba:Cu=1:2:3に秤量、混合後、900℃、24時間酸素中で仮焼成した。これを粉砕、混合し円盤状(11φ×4mm)に2ton/cm²で成型した。次に、焼結法(Sintering Method)および溶融法(Melt Growth Method)による熱処理を行ない、超伝導試料を作製した。表1に本実験で用いた出発原料の所定の組成に混合後及び熱処理後(超伝導体)の化学分析の結果を示す。

焼結法の場合、成型体を940℃で48時間高純度酸素気流中(純度:5N, 5l/min)に保持した後、50℃/hrで炉冷を行なった。一方、溶融法は大気中成型体を1070℃で20部分溶融した後、980℃まで急冷をした。以後1℃/hrで930℃まで徐冷し、引き続き酸素気流中で炉冷した。各熱処理によって得られた試料について、直流四端子法によるT_c、J_cの測定(試料形状はすべて1×1×7～8mm)、粉末X線回

折法(XRD)による相の同定と格子定数の測定、EPMAによる相組成分析、ヨードメトリー法による酸素分析および光学顕微鏡による組織観察を行なった。

2. 3 実験結果と考察

2. 3. 1 焼結法および溶融法による試料の特性

表2に出発原料純度レベル(1N, 3N, 4Nと呼称する)の異なる成型体を焼結法および溶融法で得た試料の密度、酸素量および超伝導特性の結果を示す。

焼結法では密度は理論密度に対して80～90%の範囲にあり、溶融法においては95%以上の高密度を示す試料が得られるが、原料純度レベルとの相関関係は認められない。また、焼結法および溶融法のいずれの熱処理から得た試料も酸素含有量 $x=6.8\pm0.02$ 以上を示した。次に、焼結法および溶融法により得られた各純度レベル試料の格子定数の値をプロットして図1に示す。a(=3.822±0.002Å), b(=3.888±0.001Å)軸共に測定誤差以内の変動値を示すのに対して、c軸は両処理試料共に純度レベルの向上に伴い明確な減少が認められた。焼結法および溶融法で得られた試料の光学顕微鏡組織を写真1および2に示す。焼結法

表2 出発原料純度と超伝導特性との関係

原料純度	熱処理法	試料密度* (%)	酸素量 (mol)	T _c (K)		ΔT _c (K)	J _c at 77K (A/cm ²)
				(on)	(zero)		
1N	焼結法	81.8	6.9	92.3	87.4	4.8	132～140
3N		80.9	6.8	93.5	89.2	4.3	208～215
4N		87.7	6.9	94.1	89.6	4.5	272～317
1N	溶融法	96.1	6.9	92.4	90.0	2.4	800～960
3N		95.8	6.8	93.5	91.6	1.9	463～492
4N		96.3	6.8	95.1	92.9	2.2	190～235

* 理論密度(6.36g/cm³)に対する試料密度の比を表す

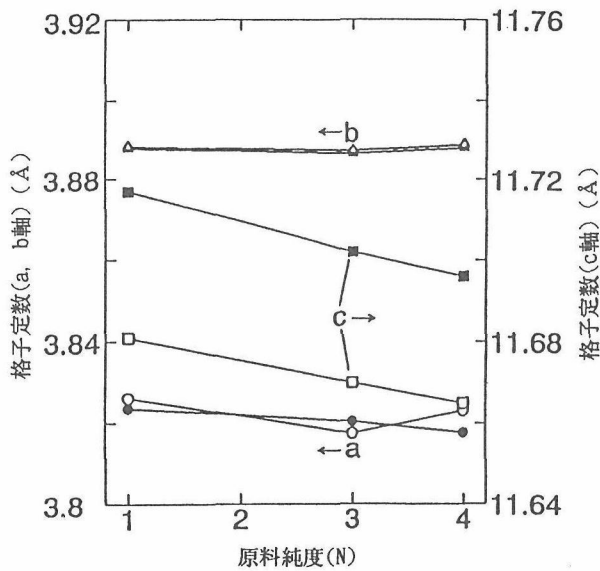


図1 原料純度と合成試料の格子定数との関係
(△□○：焼結法 ▲■●：溶融法)

では典型的な平板状の123相結晶粒を示し、粒内は双晶組織から構成されている。平板状結晶粒（長さ30～50 μm ，幅10～30 μm ）の長さ方向（aまたはb軸）の配向性は認められない。また、原料純度レベルの相違に依らず、殆ど平均結晶粒径に変化がない整粒組織を呈する（写真1 (a)，(b)）。

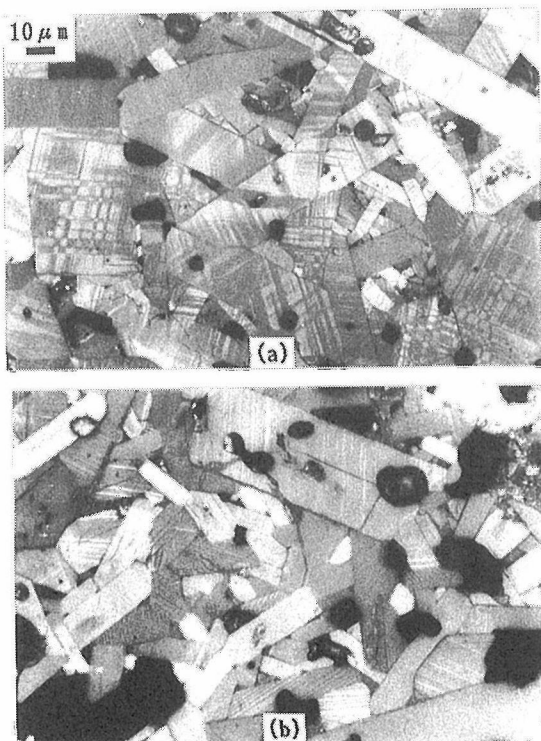


写真1 焼結法による試料の光学顕微鏡組織（偏光顕微鏡）
a) 原料純度1N b) 原料純度4N

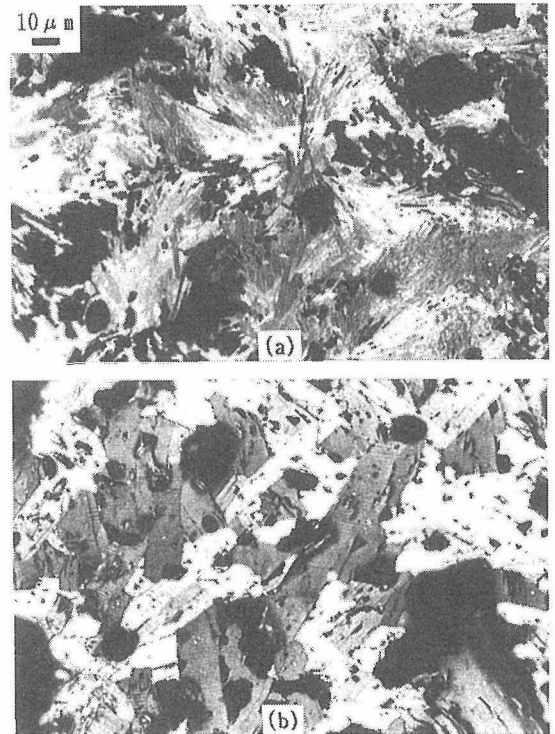


写真2 溶融法による試料の光学顕微鏡組織（偏光顕微鏡）
a) 原料純度1N b) 原料純度4N

一方、溶融法から得られた試料は、極端に伸長した123相の針状結晶粒で構成され、典型的な球晶組織を呈する⁶⁾（写真2 (a)）。また、EPMAによる定性分析から針状結晶粒間に僅かにCuO相が検出された。これらの組織の様相は原料純度レベル、1N、3Nの試料では同様な傾向を示すが、4Nの試料では針状の123相が粗粒化し、焼結法により作製された試料と類似した結晶粒組織を呈した（写真2 (b)）。

2. 3. 2 超伝導特性に及ぼす原料純度の影響

図2に焼結法および溶融法で作製した原料純度レベルの異なる試料についての電気抵抗曲線を示す。両法共に原料

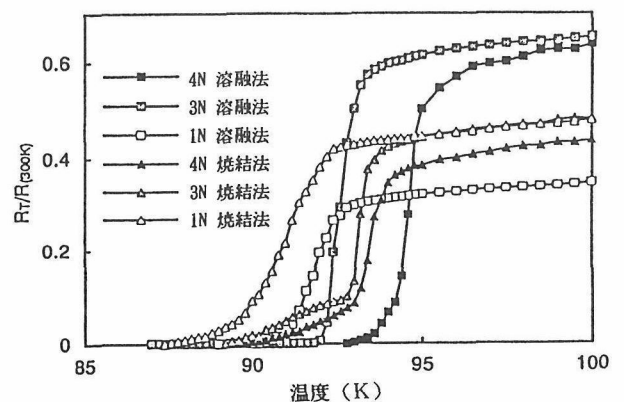


図2 純度1N、3N、4Nの原料を用いて焼結法及び溶融法により合成した試料の温度－抵抗曲線

純度レベルに関係なく、常伝導域では金属的挙動を示し、92～95K 範囲で電気抵抗が急激に減少し始める。焼結法の試料では、超伝導転移開始温度 ($T_{c(on)}$) での抵抗比 (RT/R_{300K}) が、原料純度レベルの低下とともに高くなる傾向がみられる。一方、臨界温度 ($T_{c(zer0)}$) は表 2 に示したように、焼結法で 87.4～89.6K、溶融法で 90.0～92.9K の値をとり、いずれも原料純度レベルの上昇とともに向上する。本実験で用いた原料純度 1N と 4N の試料では、約 3K の相違が認められた。また臨界温度の転移幅 $\Delta T_c = T_{c(on)} - T_{c(zer0)}$ は溶融法試料で小さく、焼結法の試料の約 1/2 の値を示す。

これらの結果は、超伝導特性の一つである臨界温度 $T_{c(on, zer0)}$ 値もマクロ的には原料純度レベルと明確な相関関係があることを示している。

これまで $YBa_2Cu_3O_x$ 超伝導体の臨界温度 T_c に寄与する一つの因子として、3d 元素を始め、希土類元素など 20 種類の添加物効果が報告されているが⁸⁷⁻¹²⁾、いずれも T_c 上昇の効果は小さく、むしろ減じている。本実験では、EPMA による超伝導相の結晶粒内および粒界の詳細な観察から、溶融法による試料中に僅かな CuO 相の存在が認められた他、異相の析出物は検出されなかった。従って、本実験で用いた原料純度レベルの不純物は殆ど母相 (マトリックス) 中に固溶していると考えられ、母相に含有する微量不純物の種類および量の相違が T_c に影響しているものと考えられる。

図 3 に焼結法および溶融法で作成した原料純度レベルの異なる試料についての臨界電流密度 J_c の結果を示す。両法共に原料純度レベルに顕著に依存するが、依存関係は逆転している。焼結法の場合、 J_c は原料純度レベルの向上ととも

に増加する傾向を示し、140～317A/cm² に達する。2. 3. 1 で述べたように、焼結法の試料では原料純度によって組織的に大きな違いは見られなかったことから、 T_c と同様に J_c も基本的に母相に含まれる微量不純物量の減少とともに向上すると考えられる。一方、溶融法では、 $J_c = 235 \sim 960$ A/cm² と焼結法に比べ J_c の絶対値は大幅に向上する。しかし原料純度レベルに対する依存性は焼結法の場合と逆であり、純度の向上とともに J_c は減少する傾向にある。一般に J_c は組織的な諸因子に敏感であり、その例として、超伝導相の配向性、粒界構造、密度、クラック、ピンニング・センター (微細 211 相、析出物等) 等について多くの報告がなされている¹³⁻¹⁵⁾。本実験の溶融法による試料では、原料純度レベルに応じて配向性や析出物等について大きな違いはみられないが、結晶の粒径及び形状に顕著な変化が現われている (2. 3. 1)。

一般に原料中の微量不純物は凝固過程初期の核発生を促進する一方、結晶成長過程では阻害要因として作用することが知られている。溶融法の試料の組織的变化はこのような不純物効果によるものと考えられる。これらの試料の生成過程は、まず急冷過程での 123 相の核発生と、これをもとにした微細な針状晶や球晶の発生、続く徐冷過程での結晶粒の成長 (粗粒化) からなる。原料純度レベルの低い試料では核発生が多く、十分に粗粒化する以前に凝固が完了するのに対して、原料純度レベルが高くなるに従い、核発生の頻度が減少し、生成した結晶粒の粗粒化が進むと考えられる。

本実験で得られた溶融法の試料では、上述の組織的变化と対応するように、 J_c 値に大きな変化がみられる点が注目される。最高純度の 4N の試料では結晶粒が最も発達しており、焼結法で得られた試料に似た組織を示している。また J_c も焼結法、溶融法ともに大きな差はみられない。これに対して、純度の低い 3N、1N の試料では、細粒の針状晶が特徴的であり、 J_c が大幅に向上している。この結果は、無配向超伝導相からなる試料の場合、超伝導相の粗粒化より、細粒化あるいは針状化のような粒径及び形状変化が J_c に寄与する大きな要因の一つであることを示唆している。

2. 4 小 括

焼結法及び溶融法により作成した $YBa_2Cu_3O_x$ 酸化物超伝導体の超伝導特性に及ぼす原料純度の影響について調べ、以下の結果を得た。

- 1) 原料純度レベルの向上に伴い臨界温度 $T_{c(on, zer0)}$ の上昇が認められる。焼結法ではその効果は小さいが溶融法では顕著であり、 $T_{c(zer0)}$ の絶対値は原料純度 1N と 4N とでは 90.0K から 92.9K に上昇する。
- 2) 原料純度レベルと臨界電流密度 J_c との間に相関関係が認められた。焼結法では純度 1N～4N の向上に伴い、 J_c 値は 140～317A/cm² に増加する。これに対して溶融法では 960～235A/cm² に減少する。

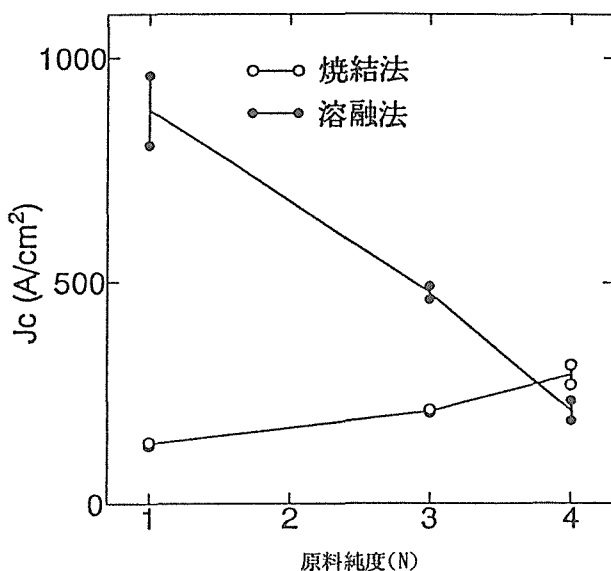


図 3 原料純度と臨界電流密度 (J_c) との関係
○：焼結法 ●：溶融法

3) 焼結法で作成した試料は無配向の平板状結晶粒からなる組織を形成し、原料純度レベルの相違にもかかわらず123相の結晶粒径の変化は観察されなかった。これに対して溶融法による試料では、原料純度3N, 1Nの場合、細粒の針状結晶で構成された典型的な球晶組織が観察された。一方、原料純度4Nでは針状結晶が粗粒化し、焼結法によって作成された試料に類似した組織が観察された。

以上の結果より、出発原料純度の相違により生じた超伝導相中の不純物量、及び超伝導相の組織変化が超伝導特性に影響を及ぼす因子となることが示唆される。

3. 精製合金酸化物粉を用いて作製した $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 超伝導体の特性

3. 1 緒 言

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 酸化物超伝導体については今までに多数の研究者の努力により、 T_c (臨界温度)、 J_c (臨界電流密度) などの特性値は向上してきた¹⁶⁻¹⁸⁾。また、添加元素の効果についても広範囲に検討が進められ報告されている^{15,20)}。しかしながら、酸化物超伝導体は多元系の金属元素で構成された複合酸化物であり、その合成においては構成成分の均一性が材料特性を左右するばかりでなく、超伝導特性にも影響することが知られている。そのことから組成の均一化のためには出発原料粉の段階で構成組成に近い化合物あるいは合金が合成されていればより望ましいと考えられる。

そこで、本研究では、直接酸化物超伝導体を構成する金属を溶融精製することにより合金酸化物粉を作製することを試み、これを出発原料とした超伝導体を合成し、超伝導特性を調べた。また、出発原料として一般に用いられている市販酸化物粉から合成した超伝導体の特性についても比較を行った。

3. 2 実験方法

実験用素材として公称純度3NのY, Cuおよび2NのBa金属を使用し、以下の方法により出発原料粉末を作製した。初めに、Y-Cu (組成比1:3) を秤量し、アーク溶解によって合金化を行った後、粉碎、酸化工程を経てY-Cu合金酸化物粉を作製した。この合金粉に市販の BaCO_3 粉 (公称純度4N) を加えて所定の組成 (Y:Ba:Cu=1:2:3) に混合したものをType Aとした。次に、Y-Cu (組成比1:1), Ba-Cu (組成比2:2) をそれぞれアーク溶解により合金化し、粉碎、酸化処理を行い、Y-Cu, Ba-Cu合金酸化物粉を作製した。次に、これらの合金酸化物粉を所定の組成に混合したものをType Bとした。また、Y, Cu金属を合金化する前に電子ビームによる溶融精製を行った後、引き続きType Bと同様な手段により所定の組成に混合したもの (Type C) を作製した。

表3にY金属およびCu金属の電子ビーム溶解前後のグロー放電質量分析による測定結果を示す。

表3 原料金属と電子ビーム溶解後の金属質量分析結果 (Wt. ppm)

元素	Y 金属		Cu 金属	
	原料	電子ビーム溶解後	原料	電子ビーム溶解後
C	156	135	143.2	72.1
N	11.7	9.45	74.2	77.9
Mg	4.17	3.85	0.35	0.14
Al	208	146	13.8	12.3
Si	279	268	0.51	0.29
Ca	256	250	0.02	—
Fe	51.5	24.2	2.59	1.71
Co	2.8	2.8	0.26	0.27
Ni	1.53	1.54	0.25	0.36
Sr	0.24	0.23	0.02	—

溶解前後の比較からY金属はC, Al, Fe等の不純物元素が極めて効果的に除去され、他の不純物も僅かであるが減少していることから純化は効果的であったと考えられる。一方、Cu金属に対してもC元素の除去は効果的であり、他の不純物元素も極めて僅かであるが純化効果が現れている。

上述の方法により、所定の組成からなる三種の混合粉 (Type A, B, およびC) を900℃、酸素気流中で24時間仮焼成し、再び粉碎、混合してプレス圧2ton/cm²で円盤状 (直径11mm×厚さ3mm) の成形体を作製した。次に、焼結法 (Sintering method) ならびに溶融法 (Melt-growth method) により熱処理を行ないバルク超伝導体試料を作製した。また、比較のために市販酸化物粉 (各種原料の公称純度: 3N) を用いて上記と同様な方法で合成した超伝導体試料 (Type R) を作製した。

焼結法による試料の作製は、成形体を温度930℃、酸素気流中 (2l/min) で48時間保持した後、50℃/hrで炉冷した。一方、溶融法による場合には成形体を温度1100℃で酸素気流中 (2l/min) 4時間の部分溶融を行なった後、室温まで炉冷した。この試料を引き続き温度600℃、酸素気流中 (0.5l/min) にて48時間の焼鈍処理した。各熱処理によって得られた試料について、直流四端子法により臨界温度 T_c 、および77Kにおける臨界電流密度 J_c を測定 (試料形状はすべて1×1×8mm) した。あわせて粉末X線回折法 (XRD) による相の同定と格子定数の測定、ヨード法を用いた酸素分析および光学顕微鏡での組織観察を行ない、市販酸化物粉から出発した場合との相違について検討した。

3. 3 実験結果および考察

図4に焼結法および溶融法により得た各タイプの試料のXRDパターンを示す。溶融法の場合、わずかに211相が検出されたが、全体的に各試料ともほぼ単相の123相を生成

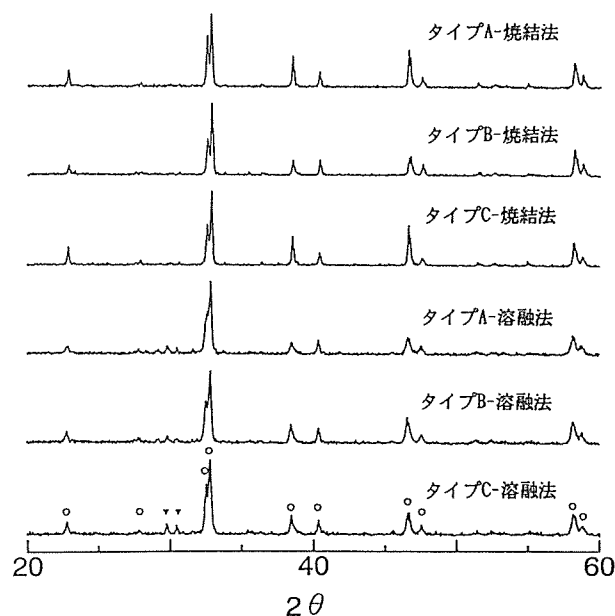


図4 各タイプ試料の粉末X線回折
○：123相 ▼：211相

している。

また、表4に本実験で作製した出発原料粉（混合粉）から焼結法により合成した超伝導体試料の化学分析の結果を示す。また、図5に焼結法および溶融法で作製した各タイプの試料についての電気抵抗曲線を示し、表5にそれぞれ

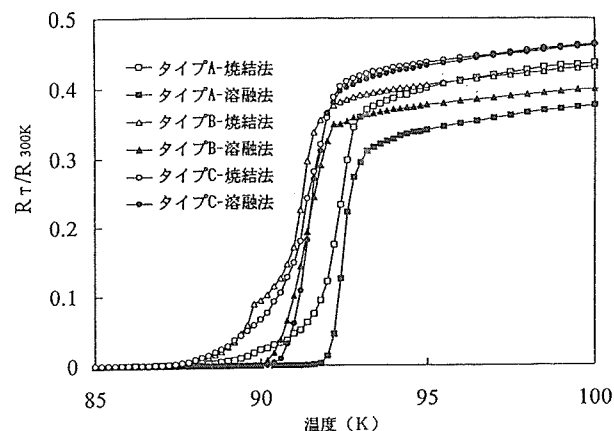


図5 各タイプ試料の温度-抵抗曲線

の試料の T_c および J_c の測定結果を示す。

図5および表5から明らかなように、本実験で作製された合金酸化物粉を出発原料として合成した超伝導体試料の T_c は、焼結法および溶融法ともに市販酸化物粉から合成した試料に比べてわずかに低い値を示している。この理由は表5に示したように、最終的な合金酸化物粉の純度がBa金属中の不純物量に支配されるためと考えられる。合金酸化物粉を出発原料として合成した試料は2N程度の純度レベルにあり、 T_c 値が超伝導体の純度レベルと相関関係があることを示している。このような結果については原

表4 焼結法による試料の化学分析結果

試料タイプ	出発原料	不純物 (wt. ppm)							
		Fe	Co	Ni	Si	Mg	Ca	Al	Sr
A	Y-3Cu, BaCO ₃	330	30	20	140	10	80	270	730
B	Y-Cu, 2(Ba-Cu)	260	30	40	120	10	1100	150	2600
C*	Y-Cu, 2(Ba-Cu)	22	10	40	150	20	700	170	2100
R**	Y ₂ O ₃ , BaCO ₃ , CuO	35	13	27	110	5	3	25	120

* 電子ビーム溶解

** 市販酸化物粉（公称純度3N）

表5 種々の出発原料を用いて合成した YB₂Cu₃O_x の超伝導特性

試料タイプ	熱処理法	試料密度* (%)	酸素量 (mol)	T_c (K)		ΔT_c (K)	J_c at 77K (A/cm ²)
				(on)	(zero)		
A	焼結法	82.6	6.9	93.2	88.2	5.0	157
B		86.5	6.9	92.2	86.5	5.7	207
C		81.4	6.9	92.5	86.4	6.2	242
R		80.9	6.8	93.6	89.2	4.3	210
A	溶融法	95.2	6.9	93.2	90.9	2.3	831
B		96.1	6.9	92.7	89.7	3.0	777
C		92.8	6.9	92.3	89.9	2.4	1040
R		95.8	6.9	93.7	91.6	1.4	477

* 理論密度 (6.36g/cm²) に対する試料密度の比を表す

料純度と T_c 特性の関係など、前章のデータ²¹⁾と比較すると同様の傾向を示している。これまで YBCO 超伝導体の T_c に及ぼす不純物の影響については十分に明らかにされていないが、 T_c 低下の一因として微量不純物が超伝導相の結晶粒界に析出し、粒界で弱結合を起こす場合などが考えられている^{22, 23)}。

しかし、本実験においては SEM および EPMA の観察結果から、溶融法試料では超伝導相の粒界にわずかに微細な CuO が検出されたが、粒内および粒界に異相析出物は認められなかった。このことは、不純物はほとんどマトリックス中に固溶し、この不純物や種類の違いが T_c に対して微妙な影響を与えていると推察される。

焼結法および溶融法で作製した純度レベルが 2N 程度の精製合金粉を用いた試料 Type B, C の J_c 値は、焼結法 ($207 \sim 242 \text{ A/cm}^2$)、溶融法 ($777 \sim 1040 \text{ A/cm}^2$) と高い値が得られた。市販の 3N 酸化物粉のみで合成した試料 Type R は焼結法 (210 A/cm^2)、溶融法 (477 A/cm^2) と純度レベルが高いにもかかわらず、結果的には精製合金粉を用いた場合より低い J_c 値を示した。このことは、 J_c 値が微量不純物による影響を受け難く金相組織的な構造因子により支配され、

合成段階における構成成分の均一性、分散性が影響しているものと考えられる。このことから出発原料粉の段階で構成組成に近い化合物あるいは合金を用いる方法は J_c を向上させる上で効果的であったと考えられる。

写真 3 (a), (b) はそれぞれ焼結法、溶融法により得られた試料の光学顕微鏡組織である。焼結法試料は写真 3 (a) に見られるように平板状の 123 相結晶粒で、粒内は双晶組織によって構成されている。この結晶粒 (長さ $20 \sim 30 \mu\text{m}$, 幅 $5 \sim 10 \mu\text{m}$) の長さ方向への配向性 (a または b 軸) は認められず、組織的には整粒組織を呈する。溶融法で得られた試料は写真 3 (b) で見られるように微細で、極端に伸張した針状結晶粒の 123 相で構成されている典型的な球晶組織が特徴的である⁶⁾。溶融法試料のこのような組織は凝固条件や原料に含まれる微量不純物が、凝固過程において種々の因子として作用した結果と考えられる。

J_c は組織的な諸因子 (密度、粒界、配向性、ピンニング・センター, etc.) に敏感であるとの報告も数多くあるが^{15, 24)} 本実験での溶融法試料では配向性、結晶粒径および形状に顕著な変化はなく、いづれも無配向組織により構成された超伝導相が細粒、針状で球晶組織の場合に J_c は増加する傾向にあった。本実験の結果はこの種の組織の均一性を向上させる上でも合金酸化物粉を用いる効果があることを示している。

3. 4 小 括

本研究では $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 超伝導体を構成する金属を溶融精製することにより合金酸化物粉を作製することを試み、これを出発原料として超伝導体を合成し、超伝導特性を調べた。また、出発原料として一般に用いられている市販酸化物粉から合成した超伝導体の特性と比較し、次のような結果を得た。

- 1) 電子ビーム溶融法による Y, Cu 金属の精製効果は認められた。ただし、今回の実験では Ba 金属の精製が困難であったため、得られた精製合金酸化物粉の純度は低下し、本実験で合成した超伝導体試料の最終的な純度は 2N 程度であった。
- 2) 精製合金酸化物粉から合成した超伝導体試料の $T_{c(\text{zero})}$ は焼結法 ($86.4 \sim 86.5 \text{ K}$) および溶融法 ($89.7 \sim 89.9 \text{ K}$) とともに市販酸化物粉から合成した試料の T_c (焼結法: 89.2 K , 溶融法: 91.6 K) に比べてわずかに低い値を示した。
- 3) 精製合金酸化物粉から合成した超伝導体試料の J_c 値は焼結法 ($207 \sim 242 \text{ A/cm}^2$) および溶融法 ($777 \sim 1040 \text{ A/cm}^2$) とともに市販酸化物粉から合成した試料の J_c 値 (焼結法: 210 A/cm^2 , 溶融法: 477 A/cm^2) に比べ相対的に高く、その絶対値は溶融法において約 2 倍の値を示した。
- 4) 精製合金酸化物粉を出発原料として合成した超伝導体試料の金相組織は、焼結法の場合、平板状の 123 相結

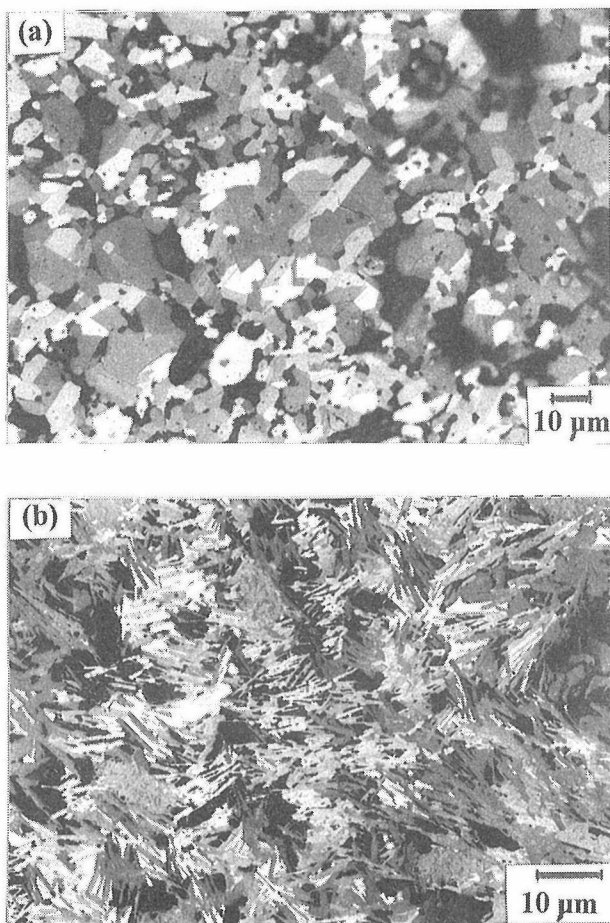


写真 3 焼結法(a)および溶融法(b)によって合成した試料の光学顕微鏡組織 (偏光顕微鏡)

晶粒からなる整粒組織を示していたが、溶融法の場合は細粒の極端に伸長した針状結晶粒により構成された球晶組織を示した。しかし、熱処理条件および出発原料の相違による結晶粒の配向性は観察されなかった。

以上の結果、多元系の金属元素で構成されている酸化物超伝導体の特性の向上には組織および組成の均一化が重要であり、出発原料粉の段階で精製合金酸化物粉を用いることも一つの方法であると考えられる。

4. YBa₂Cu₃O_x の超伝導特性に及ぼす ReO₃ の影響

4. 1 緒 言

90K 級の T_c (臨界温度) を有する YBCO 超伝導体の発見以来、特に初期段階において、T_c 向上のため20数種の添加元素の効果が広範に調べられ、報告されてきている^{7,20,25)}。しかし、多数の研究者の努力にもかかわらず、有効な添加元素は発見されていない。また、実用上では T_c 以上に重要な超伝導特性である J_c (臨界電流密度) におよぼす添加元素の効果に関しては、J_c が組織学的に構造敏感な量であるために、添加元素は二次的因子とされており、報告は少ない。わずかに Ag 添加の効果を調べた研究²⁶⁾ および耐熱金属の酸化物である Nb₂O₃ および WO₃ を添加した研究²⁷⁾ があり、それらの添加は T_{c(onset)} には影響しないが、J_c 値を向上させるとしている。

本報では耐熱元素の Re の酸化物のうち ReO₃ を取り上げ、超伝導特性におよぼす ReO₃ 添加の影響を調べた。

4. 2 実験方法

原料としては99.9%以上の純度の Y₂O₃, BaCO₃, CuO, ReO₃ を用い、これを所定の組成 (Y:Ba:Cu:Re=1:2:3:x, x=0, 0.005, 0.01, 0.03, 0.1) に秤量、混合後、酸素気流中にて900℃で24時間仮焼したのち、粉碎混合し、2ton/cm²の圧力で円盤状 (11φ×約4mm) 成型した。次に、これを二つに分け、焼結法および溶融法でそれぞれ熱処理を行ない、超伝導体試料を作成した。焼結法では試

料を酸素気流中にて940℃で48時間保持後炉冷した。溶融法では試料を大気中にて1020℃で1時間保持して部分溶融した後、1℃/h の冷却速度で930℃まで徐冷し、さらに室温まで炉冷した。各熱処理によって得られた試料について直流四端子法による電気抵抗および直流法による臨界電流密度の測定 (試料形状はすべて 1×1×8~10mm), X線回折, XMA による組成分析, ヨード法による酸素分析および光学顕微鏡による組織の観察を行なった。

4. 3 実験結果と考察

表6に焼結法および溶融法で得られた YBa₂Cu₃Re_xO_y (x=0~0.1) の試料の密度、酸素量、T_{c(zer0)} および J_c 値を示す。

T_{c(zer0)} は焼結法では83.5~89.5K, 溶融法では80.0~91.9K の範囲にあり、Re の添加量が0.01でいずれも最大値を示すが、それ以上では低下する。この T_{c(zer0)} 値の最大値は123-YBCO で報告されている T_{c(zer0)} 値と比較してとくに高い値ではないが、ReO₃ の添加量が異なる以外には同一実験条件下での比較であるので、T_{c(zer0)} の変動は Re 添加による影響と考えることができる。

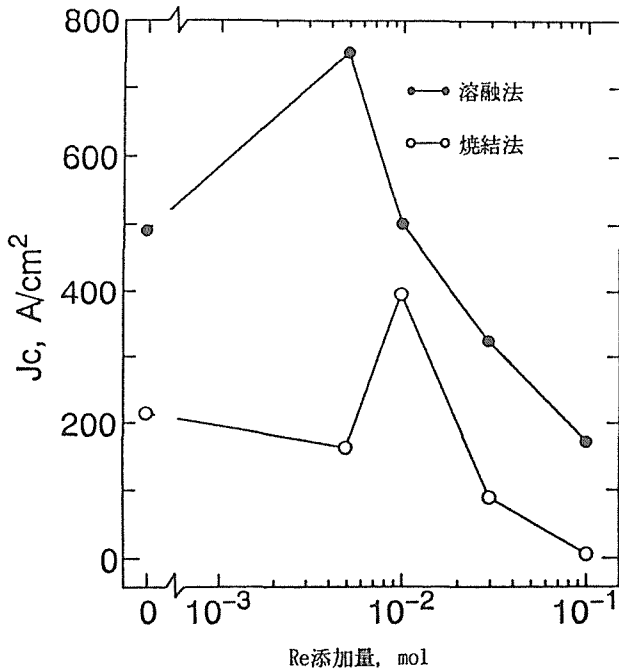
図6は J_{c(zer0)} におよぼす Re 添加の影響を示したもので、焼結法の試料では T_{c(zer0)} と同様 Re 添加量が0.01で J_c は極大値 (396A/cm²) をとり、一方、溶融法では Re 添加量が0.005で極大値 (753A/cm²) をとった。また、同じ Re 量で比較すると、溶融法は焼結法よりもすべての試料で J_c 値は大きい。ただし、本研究における溶融法試料は無配向であり、温度勾配等を利用した配向性のよい試料に比べると J_c 値に2桁ほどの開きがある。

Re を添加した試料の焼結法による密度は理論密度に対しておよそ50%程度であり、ReO₃ が焼結性を減じていることが伺われる。したがって、焼結性を向上させることができればさらに高い J_c 値を得ることができよう。溶融法の場合、試料の密度に関して Re 添加の影響は認められず、理論密度に対して93%以上の値になっている。

表6 YBa₂Cu₃Re_xO_y の超伝導特性に対する Re の添加効果

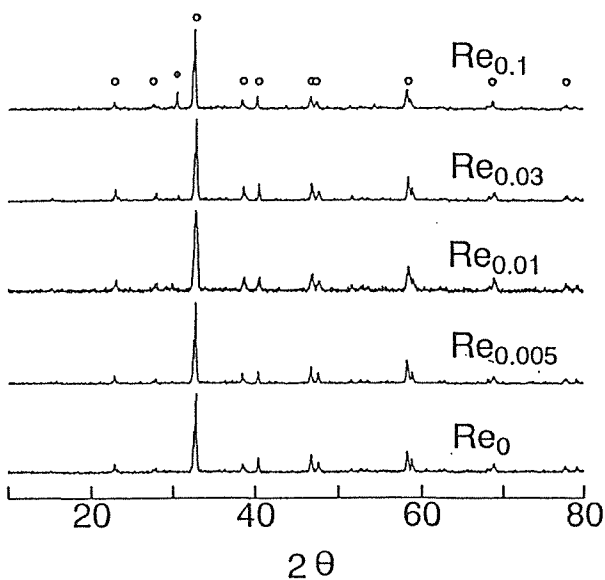
Re の添加量	合成法	密度* (%)	酸素量 (mol)	T _{c(zer0)} (K)	J _c at 77K (A/cm ²)
Re ₀	Sintering method	80.1	6.85	88.0	215
Re _{0.005}		49.5	6.83	88.8	163
Re _{0.01}		46.4	6.85	89.5	396
Re _{0.03}		50.8	6.86	87.1	90
Re _{0.1}		50.2	6.86	83.5	7
Re ₀	M.G. method	95.8	6.90	91.6	491
Re _{0.005}		94.3	6.90	91.7	753
Re _{0.01}		94.0	6.89	91.9	502
Re _{0.03}		93.2	6.87	89.2	325
Re _{0.1}		94.1	-	85.4	173

* 理論密度 (6.36g/cm³) に対する試料密度の比を表す

図6 臨界電流密度 (J_c) に対する Re の添加効果

試料中の酸素量は焼結法、溶融法のいずれの試料でも Re の添加の有無に影響されないようである。しかし、溶融法の場合の方が焼結法に比べて0.04ほど酸素量が高くなっているが、この程度で、両者の J_c 値の差を説明することはできない。

以上の結果から推測すれば、現在までの段階では、同じ Re 添加量の試料に関して焼結法と溶融法の J_c 値の差は試料密度の差程度であると言わざるを得ない。一方、Re の少量添加（焼結法では0.01、溶融法では0.005）による J_c

図7 Re を添加した YBCO 試料の粉末 X 線回折
○: 123相 ▼: 211相

の改善は明らかである。今後、配向性のよい試料の作製により J_c 値が向上した場合の Re 添加の効果に期待したい。

図7に焼結法で作製した試料の XRD パターンを示す。Re 量が0～0.03まではほぼ123相の単相であるが、 $x=0.1$ では123相に少量の211相が検出された。この傾向は溶融法試料でも同様であった。図8および9は格子定数と Re 添加量の関係を示したものであるが、a 軸は焼結法試料（図8）、溶融法試料（図9）の双方とも Re 添加量とともにわずかに増加していく。b 軸は焼結法、溶融法とも Re 添加量が0～0.03まではほとんど変化せず、Re 添加量が0.1で約0.02 Å増加した。c 軸の変化はもっとも大きく、Re 添加量が0と0.1では焼結法で0.03 Å、溶融法では約0.07 Å

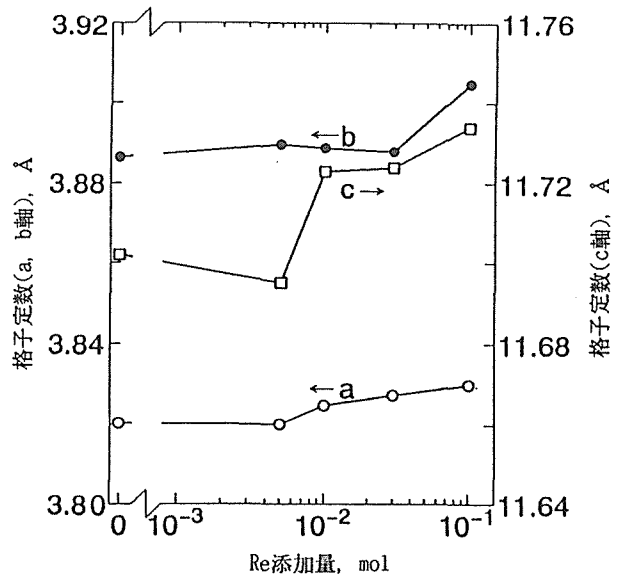


図8 焼結法による試料の格子定数と Re の添加量との関係

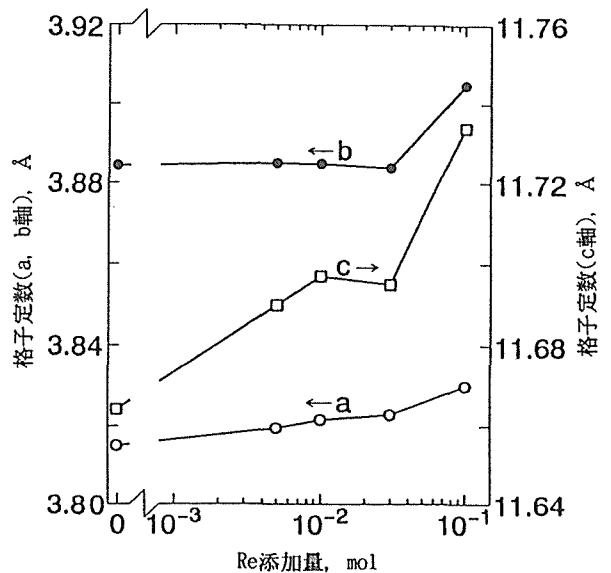


図9 溶融法による試料の格子定数と Re の添加量との関係

増加した。

写真4および5はそれぞれRe添加量が0.03の焼結法試料と溶融法試料のXMAによる反射電子像および特性X線

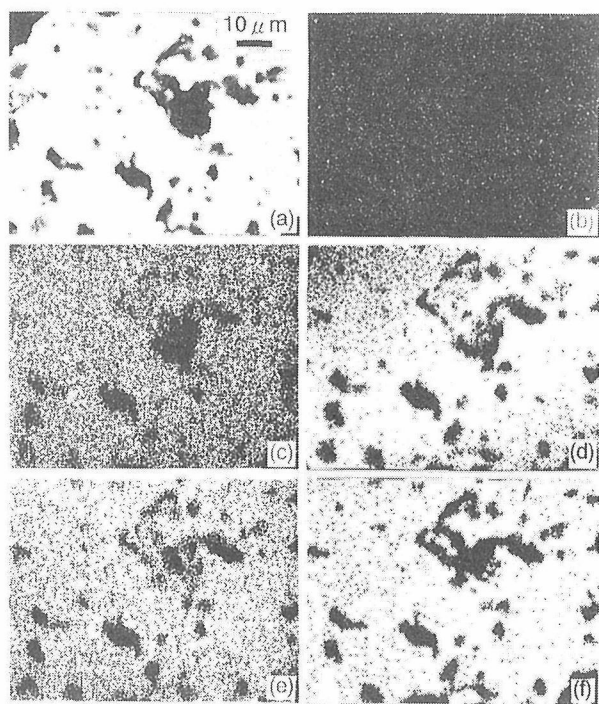


写真4 Re 0.03mol 添加の焼結法による試料の反射電子像(a)と特性X線像(b-f)
(b) Re (c) Y (d) Ba (e) Cu (f) O

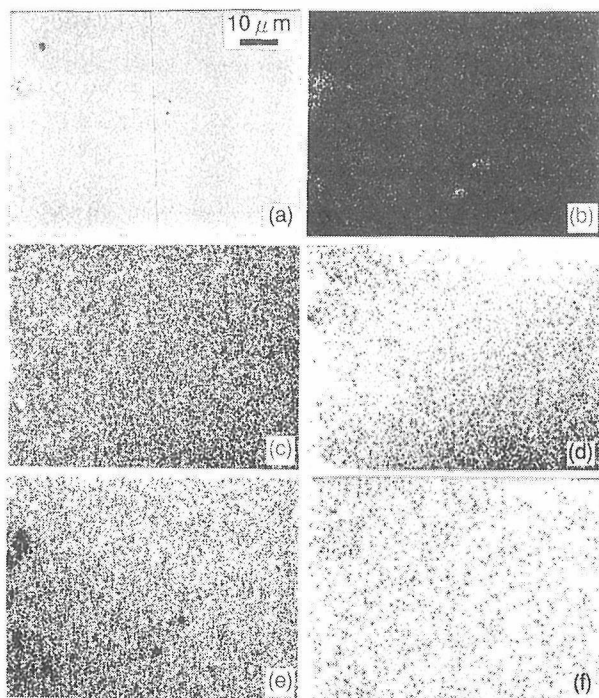


写真5 Re 0.03mol 添加の溶融法による試料の反射電子像(a)と特性X線像(b-f)
(b) Re (c) Y (d) Ba (e) Cu (f) O

像である。焼結法試料ではReの偏析はとくに認められず、XRDの結果とあわせてReは固溶していると考えられる。しかし、このReがY, BaあるいはCuのいずれと置換しているかについては明らかではない。また、溶融法試料ではごく一部にReの偏析があり、その部分ではCuが減少していることから、CuとReが置換した化合物を生成していると考えられる。ただし、その生成量はわずかでReの一部は焼結法試料の場合と同様に123相中に固溶していると考えられる。

Matsumoto 等²⁸⁾はYBCO系に WO_3 を添加した場合、b,

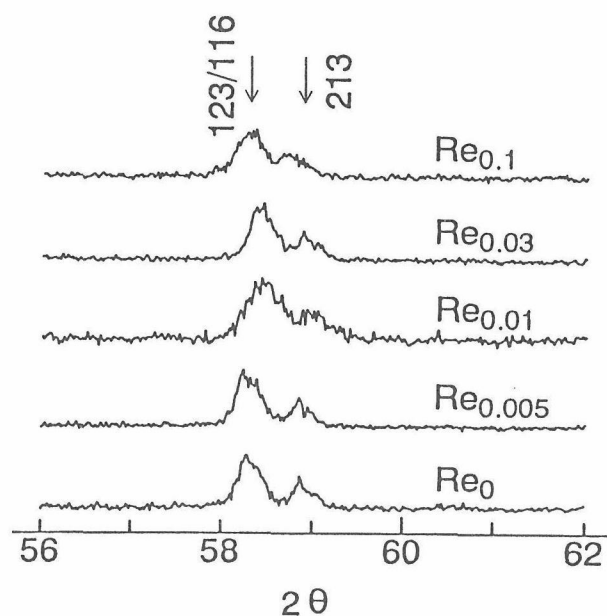


図10 焼結法による試料の粉末X線回折

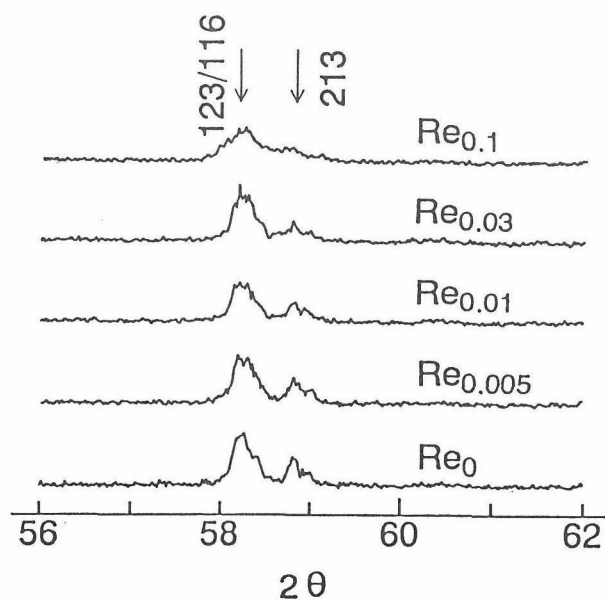


図11 溶融法による試料の粉末X線回折

c 軸長は変化せず、a 軸長のみ増加すること、 $T_{c(\text{onset})}$ は WO_3 の添加量を増加しても変化しないことなどから、 WO_3 は 123 相の粒界にあって、 $\text{Cu}(2)\text{-O}$ 面の $\text{O}(5)$ サイトに酸素原子を供給し、その結果、a 軸が長くなってより正方晶に近づくとした。さらに、213 の回折ピークは WO_3 の添加とともに 123/116 ピークよりも大きく低角度側に移動し、 WO_3 が 9.1% (本報の表示にならえば WO_3 添加量 0.1 に相当する) では両者のピークがほぼ一つになるとしている。これを本報の ReO_3 添加の場合と比較すると、 ReO_3 添加の場合、図 10 および 11 に示すように 213 と 123/116 ピークは近づかず、Re 添加量が 0.1 でわずかに 213 ピークが低角度側に移動する。したがって、 $\text{O}(5)$ サイトへの ReO_3 からの酸素原子の供給はほとんどないと考えられる。また、図 8 に示すように b, c 軸長が変化することも Matsumoto 等の結果とは異なっている。Kuwabara 等²⁷⁾によれば、 WO_3 (あるいは Nb_2O_3) は YBCO 結晶中に組み込まれることはなく、第 2 相を形成して偏析するが、 WO_3 (あるいは Nb_2O_3) の添加量が 0.05 (本報と同じ表示法) では無添加の場合よりも J_c は増加した。

ReO_3 と WO_3 は耐熱金属元素の酸化物として立方晶と斜方晶との違いがあるもののどちらも六つの酸素を頂点とする正八面体構造をとり、かつ 6 個のイオン半径がそれぞれ 0.69 と 0.74 (6 配位の場合) と比較的近いので、YBCO 中で類似の挙動をするものと期待された。しかし、本研究の結果と比較すると、これらの酸化物を少量添加した場合には J_c が増加するという点では一致するものの、Re および W が格子中に組み込まれるか否かに関しては異なった結果が得られた。この点に関してはさらに詳細な研究が必要であろう。

最後に YBCO 系超伝導体の超伝導特性が Re の少量の添加により改善できたことを考慮して、数種の耐熱元素 (酸化物の状態) の添加を試み、 J_c 特性に及ぼす影響を検討した。表 7 にその結果を示す。焼結法および溶融法による場合でも Re の添加以外、 J_c 値の改善は図られなかった。

4. 4. 小 括

YBCO 系超伝導体に ReO_3 を添加 ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{Re}_x\text{O}_y$, $x = 0, 0.005, 0.01, 0.03, 0.1$) した試料を作製し、超伝導特性を測定した結果、 ReO_3 の少量の添加によって、 $T_{c(\text{zero})}$ は

表 7 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 超伝導体 J_c に及ぼす添加元素の影響

添加元素	電流密度 J_c (A/cm^2)	
	焼結法	溶融法
none	273	727
Mn	82	456
Mo	129	628
W	184	609
Re	380	752

わずかに上昇し、 J_c はかなり改善された。XMA および XRD による格子定数の測定により、少量の Re は 123 格子中に組み込まれるものと考えられる。

5. 結 言

本研究はマルチコアプロジェクトの中で「原料制御コアユニット」に属し、酸化物超伝導体のマクロ純度レベル (化学的純度レベル) が超伝導特性 (臨界温度、 T_c および臨界電流密度、 J_c) に影響を与えるか否かを検討及び検証することを目標にした。また、研究の進展に伴い、さらに超伝導体の特性に及ぼす添加元素および金相組織の影響についても検討した。

一般に酸化物超伝導体の特性は金属および金属間化合物超伝導体に比べてマトリックス自身の微量不純物に対して鈍感であると言われ、その特性には影響が小さいと考えられているが、具体的な実験データに乏しく、明らかにされていない現状にある。この意味でも、本報中、第 1, 2 節で記述したように、酸化物超伝導体の T_c は原料純度レベルの向上に伴い上昇することが認められ、超伝導体の作製法 (焼結法, 部分溶融法) によらず、 T_c 値がマトリックスの純度レベルと直接関係することが明らかにされた。一方、酸化物超伝導体の J_c 特性はマクロ的には構造敏感な量 (金相組織: 結晶粒の配向性, 粒径および形状, 粒界構造, ピンニング・センターの状態) に支配されると考えられ、本研究結果においても、特に金相組織の変化と密接に関係することが検証された。また、酸化物超伝導体の金相組織変化は原料純度レベルにより大きく影響される。従って、 J_c 特性値は間接的に原料純度レベルによって影響されることが示唆された。

上記 2 点の結果は、原料制御コアユニットに与えられた本研究課題「超伝導原料用活性金属の高純度化に関する研究」としての初期の研究目的が、不十分ながら達成されたものと考え、第 1 期で終了する。

参 考 文 献

- 1) 吉松史郎, 長谷川良祐, 千葉 実, 尾崎 太, 後藤建次郎, 小川洋一, 砂金宏明, 上平一茂, 加賀屋豊, 本多均一, 松本武彦, 松下明行, 青木晴善, 下田正彦, 山田 裕, 木村一弘, 古林孝夫: 金属材料技術研究所報告集, 13 (1992), 97-110.
- 2) 古林英一, 上平一茂, 後藤建次郎, 藤井忠行, 尾崎 太, 小川洋一, 吉松史郎, 千葉光一, 松本武彦, 松下明行, 山田 裕, 平田俊也, 毛利信男, 長谷川良祐, 古林孝夫: 金属材料技術研究所報告集, 15 (1994), 123-134.
- 3) 後藤聡志, 腰塚直己: 日本材料科学会誌, 28 (1991) 291.
- 4) 浅田雄司: 日本金属学会報, 30 (1991) 832., 29 (1990) 754.
- 5) 田島 進: 日経超伝導誌, (1992) 6.
- 6) S. Jin, T. H. Tiefel, R. C. Sherwood, M. E. Davis, R. B. van Dover, G. W. Kammlott, R. A. Fastnacht and H. D. Keith:

- Appl. Phys. Lett., 52 (1988) 2074.
- 7) 藤田敏三：粉体および粉末冶金, 34 (1987) 537.
 - 8) Y. Maeno, M. Kato, U. Aoki and T. Fujita : Jpn. J. Appl. Phys., 26 (1987) L1982.
 - 9) J. M. Tarascon, P. Barboux, P. F. Miceli, L. H. Greene and G. W. Hull : Phys. Rev., B37 (1988) 7458.
 - 10) M. F. Yan, W. W. Rhodes and P. K. Gallagher : J. Appl. Phys., 63 (1988) 821.
 - 11) 横田 勝, 永井 宏, 真島一彦, 大林 健, 近藤二郎：粉体および粉末冶金, 34 (1987) 627.
 - 12) 安達成司, 井上 修, 和田隆博, 河島俊一郎, 三原敏弘：粉体および粉末冶金, 34 (1987) 627.
 - 13) D. F. Lee, V. Selvamanickam and K. Sallama : Physica, C202 (1992) 83.
 - 14) S. Jin, T. H. Tiefel, R. C. Sherwood, M. E. Davis, R.B. Van Dover, G. W. Kammlott and R. A. Fiastmacht : Phys. Rev., B37 (1988) 7850.
 - 15) T. Yamamoto, M. Stubicar, S. K. Chan, J. G. Lu and R. C. O'Handley : Materials Sci. Eng., A133 (1991) 127.
 - 16) H. Mazaki, M. Takano, Y. Ikeda, Y. Bando, R. Kanno, Y. Takeda and O. Yamamoto : Jpn. J. Appl. Phys., 26 (1987) L1749.
 - 17) 浅田雄司：日本金属学会報, 29 (1990) 754.
 - 18) T. A. Vanderah, C. K. Lowe-Ma, D. E. Bliss, M. W. Decker : J. Crystal Growth, 118 (1992) 385.
 - 19) H. Ihara, N. Terada, M. Jo, T. Matubara and R. Sugise : Jpn. J. Appl. Phys., 26 (1987) L1413.
 - 20) M. F. Yan, W. W. Rhodes and P. K. Gallagher : J. Appl. Phys., 63 (1988) 821.
 - 21) 眞岩幸治, 本多均一, 上平一茂, 後藤建次郎, 藤井忠行：粉体および粉末冶金, 41 (1994) 4367.
 - 22) 間崎啓匡, 高野幹夫, 池田靖訓, 坂東尚周, 武田俊雄, 菅野了次：粉体および粉末冶金, 34 (1987) 620.
 - 23) 熊倉浩昭, 前田 弘：応用物理, 62 (1993) 457.
 - 24) M. Murakami et al : Proc. ISS 88, Springer-Verlag, Tokyo, (1989) 247.
 - 25) 横田 勝, 永井宏, 真島一彦, 大林 健, 近藤二郎：粉体および粉末冶金, 34 (1987) 632.
 - 26) 横田 勝, 神原光一, 今津 潤, 永井 宏, 真島一彦：粉体および粉末冶金, 37 (1990) 127.
 - 27) M. Kuwabara and N. Kusaka : Jpn. J. Appl. Phys., 27 (1988) L1504.
 - 28) Y. Matsumoto and F. Irie : Jpn. J. Appl. Phys., 29 (1990) L416.

研 究 発 表

(口 頭)

- 1) YBCO 超伝導体の特性に及ぼす原料純度の影響, 藤井忠行, 後藤建次郎, 本多均一, 上平一茂, 眞岩幸治, 粉体粉末冶金協会, 秋季大会, 1991, 11.
- 2) YBCO 超伝導特性に及ぼす ReO_3 添加の影響, 後藤建次郎, 本多均一, 上平一茂, 眞岩幸治, 藤井忠行, 粉体粉末冶金協会, 秋季大会, 1991, 11.
- 3) YBCO 超伝導体の微細球晶組織と特性, 眞岩幸治, 後藤建次郎, 本多均一, 上平一茂, 藤井忠行, 粉体粉末冶金協会, 秋季大会, 1993, 11.

(誌 上)

- 1) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 酸化物超伝導体の特性に及ぼす原料純度の影響, 眞岩幸治, 本多均一, 上平一茂, 後藤建次郎, 藤井忠行, 粉体および粉末冶金誌, 41 (1994), 436.
- 2) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ の超伝導特性に及ぼす ReO_3 の影響, 後藤建次郎, 本多均一, 上平一茂, 眞岩幸治, 藤井忠行, 粉体および粉末冶金誌, 41 (1994), 441.
- 3) 精製合金酸化粉を用いた YBCO 超伝導体の特性, 上平一茂, 眞岩幸治, 後藤建次郎, 本多均一, 藤井忠行, 粉体および粉末冶金誌, 42 (1995), 939.

超伝導材料用複合酸化物超微粉の作製に関する研究

基盤研究

反応制御研究部

大野 悟, 奥山秀男, 目 義雄, 打越哲郎

計測解析研究部

本間一廣

損傷機構研究部

原田幸明^{*1}, 青木愛子

第4研究グループ

尾澤正也^{*2}

客員研究官

小沢英一^{*3}

昭和63年度～平成6年度

要 約

一般に、焼結用原料粉を超微粉化することにより、組成の均質化、焼結時間の短縮、焼結温度の低下、さらには組織の制御性の向上など、様々な効果が期待できる。

本研究では、上述のような観点から、Y系およびBi系酸化物超伝導セラミックス用原料粉を対象に、アークプラズマ、高周波プラズマ等のドライプロセスおよびゾル-ゲル法、共沈法等のウェットプロセスによる超微粉の合成を行うとともに、超微粉による酸化物超伝導セラミックスの合成条件、超伝導相の生成挙動、ならびに得られた超伝導セラミックスの諸特性について検討した。

その結果、Bi系酸化物超伝導体について、原料粉の超微粉化が超伝導相の合成に有利であり、かつ約1%程度のAgをドーピングすることによって高 T_c 相の生成が著しく促進されることが見出された。また、クエン酸ゲル法によりY系ならびにBi系酸化物超伝導体用原料粉の合成を行うとともに、その熱処理により良好な超伝導特性を有する酸化物超伝導セラミックスの得られることを明らかにした。さらに、Y系酸化物超伝導体の水吸着による特性劣化におよぼす酸素不定比の影響を明らかにするとともに、水吸着に対するBi系超伝導体の優位性等に対する知見を得た。

1. 緒 言

Y系、Bi系等の酸化物系超伝導セラミックスは、一般に数種類の原料粉末を混合・焼結することによって合成されている。このように粉末を混合して多元系混合物を形成させる場合、その原料である各物質の粉体を超微粉化することにより組成を高度に均質化できるばかりではなく、原料の超微粉化にともなう焼結時間の短縮、焼結温度の低下、さらには組織の制御性の向上等の効果も期待できる。しかしながら半面、超微粉化にともなう焼結時間の短縮、焼結温度の低下等の効果は、超伝導セラミックスを合成するための諸条件が通常の粉末を利用した場合と異なることを意味しており、超微粉特有の焼結条件を選択することか必要

となることも考えられる。

そこで本研究では、アークプラズマ、高周波プラズマCVD等のドライプロセスおよびゾル-ゲル法、共沈法等のウェットプロセスの両者により酸化物超伝導体用原料超微粉を合成するとともに、それら超微粉を使用した際における超伝導セラミックスの合成（焼結）条件、超伝導相の生成挙動および超伝導特性などについて調査するとともに、水吸着によるY系およびBi系超伝導体の劣化機構、劣化防止方法等について検討した。

2. ドライプロセスによる合成

2. 1 超伝導相の生成におよぼす出発物質の影響

Bi-Sr-Ca-Cu-O系超伝導セラミックスの原料粉としては、一般にこれら構成陽イオン元素の酸化物や炭酸塩等が使用されている。しかしながら、 SrCO_3 、 CaCO_3 等の炭酸塩はその分解温度（ SrCO_3 : 1340℃、 CaCO_3 : 898℃）が熱

^{*1} 現在：第4研究チーム、^{*2} 平成2年度退官

^{*3} エールリキードラボラトリーズ

処理温度（通常850～870℃）よりも高く、その分解の遅速が高 T_c 相の成長速度に影響を与えている可能性がある。

そこで本研究ではまず、化合物中に炭酸基、蓚酸基等の炭素化合物を含まない物質 (Bi_2O_3 , $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ および Cu_2O) で、かつ試薬級純度の粉末（粒径はいずれも $1\mu\text{m}$ 以上）を原料として $\text{Bi}\cdot\text{Sr}\cdot\text{Ca}\cdot\text{Cu}\cdot\text{O}$ 系超伝導セラミックスの合成を行い、超伝導相、とくに、110K 級高 T_c 相の生成挙動について検討した。なお、本実験で使用した $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ および $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 等の水酸化物の分解温度はそれぞれ375℃および580℃であり、いずれも上記炭酸塩化合物の分解温度よりも著しく低くなっている。また、示差熱分析の結果、これら原料粉から調製した陽イオン組成 [$\text{Bi}:\text{Sr}:\text{Ca}:\text{Cu}=4:3:3:6$] の混合粉は、仮焼 (830℃・5時間) の有無にかかわらず800℃以上ではほぼ同一の熱的挙動を示し、仮焼等の前処理を施すことなく超伝導相を合成し得る可能性が示唆された。

図2.1には、上記陽イオン組成の仮焼粉を875℃（部分液相の生成域）で種々の時間熱処理を行った試料の帯磁率と温度の関係を示したものである。本実験の陽イオン組成で生成する超伝導相は、主として80K 級の低 T_c 相と110K 級の高 T_c 相であるが、それらの超伝導相の生成量ならびに高 T_c 相の生成割合は熱処理時間の増大とともに増加する傾向を示すが、いずれも約85時間以上の熱処理ではほぼ一定となることが認められた。これらの結果よりすれば、本系組成における超伝導相の生成量は約85時間の熱処理により見掛け上の平衡状態に到達しており、比較的短時間で超伝導相の合成が可能となることを示している。なお、上記熱処理温度において、熱処理の比較的初期の段階で $\text{Sr}\cdot\text{Ca}\cdot\text{Cu}\cdot\text{O}$ 系の粗大結晶が生成し、その粗大結晶の母相中への再溶解とともに超伝導特性の向上することが認められた。

2. 2 超微粉による超伝導セラミックスの合成

前項で示したように、Bi 系超伝導セラミックスの原料

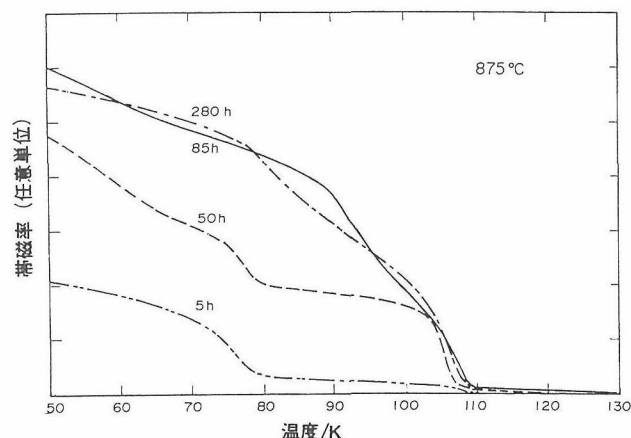


図2.1 非炭酸塩系化合物を原料とする Bi 系超伝導酸化物の焼結時間と帯磁率の関係

表2.1 「水素プラズマ金属」反応法で作製した超微粒子の性質

出発金属	超微粒子の性質		
	化学組成	粒子形状	比表面積 m^2/g
Bi	Bi	球状	2.1
Sr	$\text{Sr}(\text{OH})_2$	針状	20.0
Ca	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	針状	25.5
Cu	Cu	球状	7.8

粉として炭素化合物を含まない物質を用いることにより、超伝導相の合成時間を短縮しうる可能性が示唆された。そこで本研究では、本系超伝導セラミックスの原料の超微粉化方法として、その作製の過程において炭素含有化合物を形成することのないドライプロセスとして「水素プラズマ金属」反応法を用いることとした。なお、超微粉作製用原料には、いずれも純度99%以上の金属 Bi, Sr, Ca および Cu を使用し、これら金属を50% H_2 -Ar 雰囲気中で直流アーク溶解（「水素プラズマ金属」反応法）することにより超微粉を作製した。

表2.1に、Bi, Sr, Ca および Cu の各金属から「水素プラズマ金属」反応法により作製した超微粉の諸特性を示したが、Bi および Cu から作製した超微粉はいずれもそれらの金属超微粉であり、一方 Sr および Ca から作製した超微粉はそれらの水酸化物であった。また、写真2.1には一例として金属 Sr から作製した超微粉の電子顕微鏡写真を示した。なお、金属 Bi および Cu の各金属超微粉は、大気中の昇温過程において約200℃付近でそれぞれ Bi_2O_3 および CuO にまで酸化し、また、 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ および $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の各水酸化物超微粉は約400～450℃の範囲でいずれも脱水分解し、それぞれ各金属の酸化物 (SrO および CaO) となることが判明した。

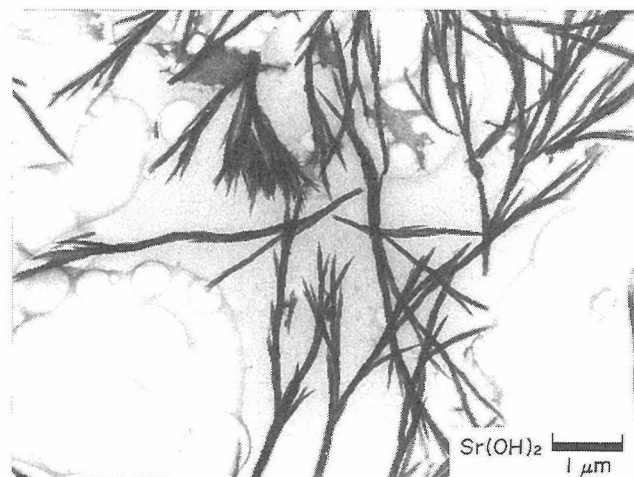


写真2.1 「水素プラズマ金属」反応法により Sr から作製した超微粉の TEM 写真

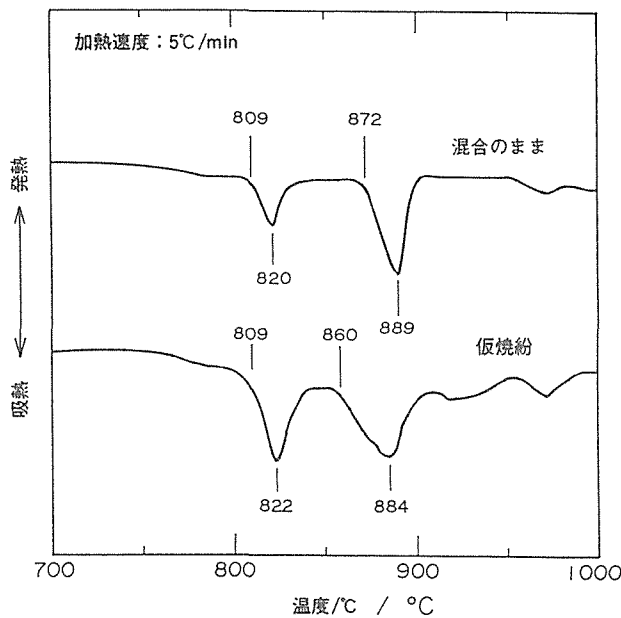


図2. 2 超微粉を原料とするBi系超伝導酸化物混合粉および仮焼粉のDTA曲線

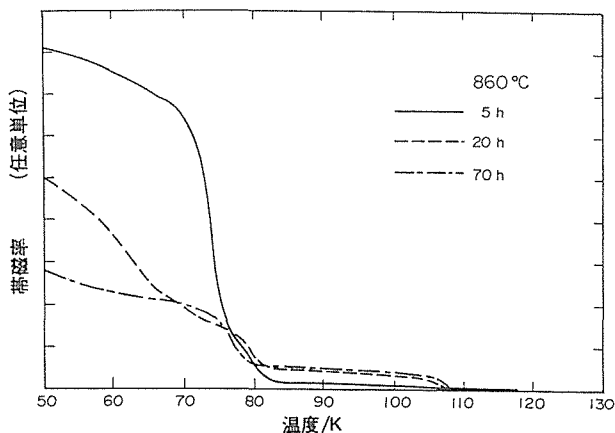


図2. 3 仮焼粉の焼結時間と帯磁率の関係

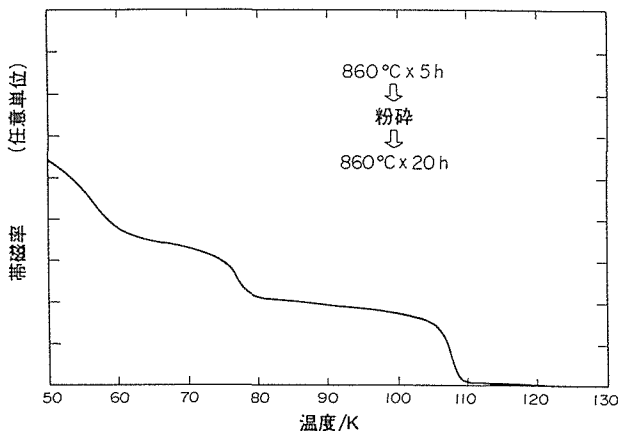


図2. 4 高 T_c 相の生成におよぼす粉碎の効果

図2.2には、上記超微粉を所定の陽イオン組成 [Bi: Sr: Ca: Cu = 4: 3: 3: 6] に調製した混合粉について、混合のまま（未処理粉）および685℃・3時間の仮焼を施した仮焼粉の示差熱分析結果を示した。同図に見られるように、これらの混合粉にはいずれも820℃付近および885℃付近に明瞭な二つの急熱ピークが認められる。ここで、820℃付近に見られる急熱ピークは、前節で述べた市販試薬から調製した混合粉には観察されなかったものであり、中間相の分解・溶融に対応するものと推定される。このことはまた、超微粉を出発原料とすることにより、本系における固相反応が著しく加速されていることを示している。

図2.3には、上記仮焼粉を860℃において種々の時間熱処理を施した試料の帯磁率測定結果を示した。同図より、この熱処理における超伝導相の生成挙動は前項で述べた部分溶融状態での生成挙動と著しく異なり、熱処理の初期段階（～5h）において多量の低 T_c 相（80K級）を生成するが、以後70時間程度まで熱処理時間を増大しても高 T_c 相（110K級）がほとんど生成せず、むしろ低 T_c 相の生成量が逆に減少する傾向が認められた。また、SEMおよびEPMA観察の結果、これら焼結試料中にはSr-Ca-Cu-O系粗大結晶の生成は認められなかったが、いずれも板状の結晶が顕著に発達しており、極めて空隙の多い多孔体となっていることが判明した。これらの結果よりすると、本実験において860℃・70hの熱処理においても高 T_c 相の顕著な生成が認められなかった原因は、熱処理の初期段階で板状結晶の粗大化や空隙の拡大が生じたため、その結果として物質の拡散過程が著しく阻害されたためと考えられる。

そこで、860℃・5hの熱処理により多量の低 T_c 相を生成した試料を粉碎した後再成型し、同温度で再熱処理を行った際における高 T_c 相の生成挙動について調査した。一例として、粉碎・再成型後860℃で20時間熱処理を施した試料の帯磁率測定結果を図2.4に示した。同図に見られるように、上記の方法で作製した焼結体では高 T_c 相の生成量が顕著な増大を示しており、この処理によって高 T_c 相の生成が著しく加速されていることがわかる。なお、試料のSEMおよびEPMA観察によれば、粉碎・再成型後に熱処理を施すことにより、焼結体の緻密化・均質化が著しく進展していることが確認された。

2. 3 複合酸化物超微粉による超伝導セラミックスの合成

2.1節で述べたように、Bi系酸化物超伝導セラミックスの部分液相下における焼結では、Sr-Ca-Cu-O系の粗大結晶が生成するとともに、この結晶の再溶解に伴って超伝導相の生成が進行する。したがって、このSr-Ca-Cu-O系の結晶相を超微粉化することにより超伝導相の合成時間を短縮できる可能性がある。

そこで、本研究では、このSr-Ca-Cu-O系複合酸化物 (Sr: Ca: Cu = 1: 1: 2) の超微粉を高周波プラズマ

CVD 法により合成するとともに、その Ca-Sr-Cu-O 系複合酸化物超微粉と熔融 Bi_2O_3 との反応による超伝導相の生成挙動について検討した。

図 2.5～2.7 に、Sr-Ca-Cu-O 系複合酸化物超微粉と

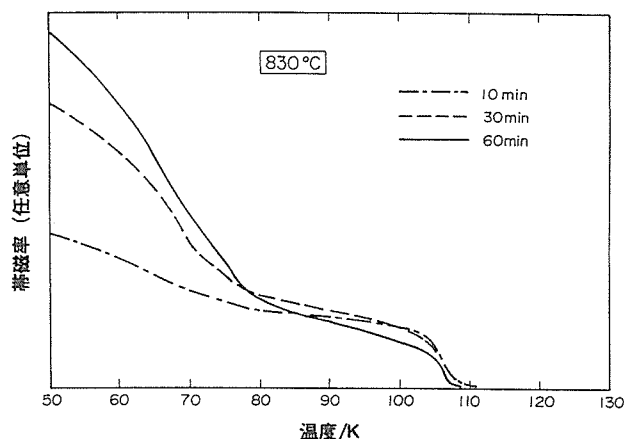


図 2. 5 Sr-Ca-Cu-O 系複合超微粉 + Bi_2O_3 混合粉の 830℃ における熱処理時間と帯磁率の関係

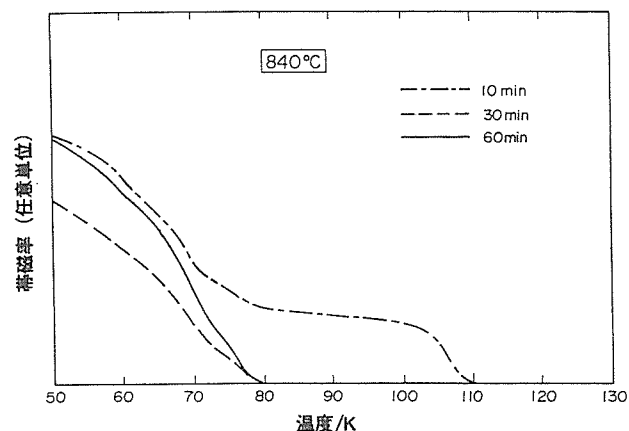


図 2. 6 Sr-Ca-Cu-O 系複合超微粉 + Bi_2O_3 混合粉の 840℃ における熱処理時間と帯磁率の関係

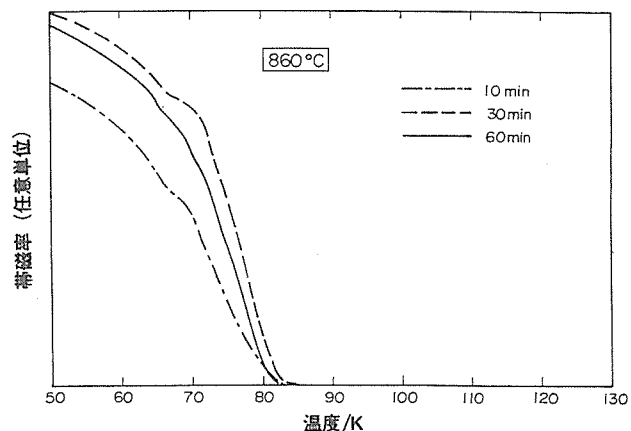


図 2. 7 Sr-Ca-Cu-O 系複合超微粉 + Bi_2O_3 混合粉の 860℃ における熱処理時間と帯磁率の関係

Bi_2O_3 粉との混合粉 ($\text{Bi}:\text{Sr}:\text{Ca}:\text{Cu}=4:3:3:6$; 仮焼せず) を 830℃, 840℃ および 860℃ の各温度で 10～60min の熱処理を施した試料の帯磁率測定結果を示した。これらの図に見られるように、超伝導相の生成挙動は熱処理温度によって著しく異なり、830℃ および 840℃ ではわずか 10min 程度の熱処理によっても高 T_c 相の生成が認められたが、860℃ の熱処理ではいずれの処理時間においても高 T_c 相の生成は認められなかった。また、高 T_c 相の生成した熱処理温度 830℃ および 840℃ の両者においても超伝導相の生成挙動におよぼす熱処理時間の影響は若干異なっており、前者では熱処理時間を増しても高 T_c 相の生成量はほとんど変化せず、低 T_c 相の生成量が増大する傾向を示しているのに対し、後者では 30min 以上の熱処理で高 T_c 相が完全に消失するようになる。

このように、Sr-Ca-Cu-O 系複合酸化物超微粉と熔融 Bi_2O_3 とを反応させることにより、比較的低温でかつ短時間の熱処理により高 T_c 相を生成し得ることが見出された。このことは、従来から指摘されているように、高 T_c 相の生成に液相が関与していることを示す証左と考えられる。また、830℃ で熱処理を施した試料の帯磁率測定結果に見られるように、熱処理時間の増大とともに低 T_c 相の生成量が増大しているにもかかわらず高 T_c 相の生成量がほとんど変化しないことよりすれば、高 T_c 相がかならずしも低 T_c 相を経由して生成するものではないことを示唆している。

2. 4 Ag 基板上における超伝導相の生成挙動

2.2 節で述べた超微粉による Bi 系超伝導セラミックスの合成に際し、Ag 基板上で熱処理を施した焼結体の中には、同一試料においても試料の部位によって高 T_c 相の生成量が著しく異なる場合があること、すなわち、焼結体に著しい不均質を生じる場合のあることが見出された。一方、 Al_2O_3 基板上での焼結の場合、高 T_c 相の生成は少ないものの焼結体部位による差異はほとんど認められなかった。このことは、Ag 基板と焼結体間に何らかの相互作用が生じていることを示すものと考えられる。

そこで、ディスク状に成型した圧粉体を 3 層に積み重ねて Ag 基板上で熱処理を行い、各層ごとに組織、組成、超伝導特性等を調査した。

図 2.8 には、Ag 基板上で熱処理を施した試料各層の帯磁率測定結果を示した。これに見られるように、Ag 基板上で熱処理した試料の超伝導相の生成挙動は積層位置によって著しく異なり、Ag 基板と接する第 1 層 (A) では 110K 級の高 T_c 相が多量に生成し、80K 級低 T_c 相を含む超伝導相全体の生成量も以下の第 2 層 (B) あるいは第 3 層 (C) に比べて著しく多くなっている。一方、第 2 層では高 T_c 相の生成量が激減するとともに超伝導相の生成量も半減する傾向を示している。さらに、Ag 基板から最も離れた第 3 層では、高 T_c 相の生成がほとんど認められず、しかも

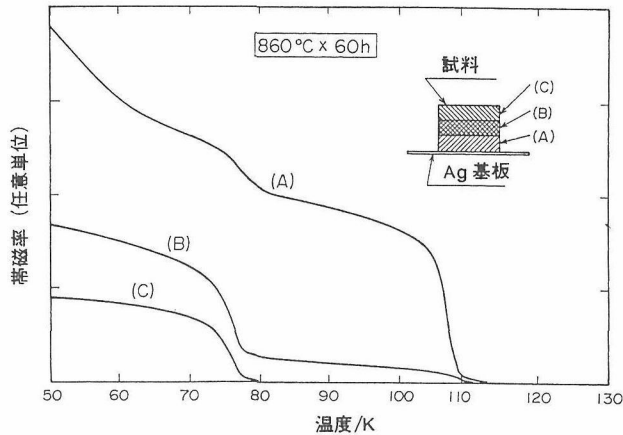


図 2. 8 Ag 基板上で熱処理した試料の載置位置と帯磁率の関係

超伝導相全体の生成量も 3 者のうちで最も少なく、 Al_2O_3 基板上で熱処理を施した試料とほぼ同程度の値となっている。

写真 2. 2 は、上記各試料縦断面の EPMA による Ag の面分析結果を示したものである。これらの写真に見られるように、各試料ともその内部に Ag の凝集体の存在が認められたが、その析出量は (A) 層：1.07%，(B) 層：0.80%，(C) 層：0.51% となっており、Ag 基板から離れるに従い低下する傾向を示した。なお、これら Ag 凝集体の各試料毎の分布状態は比較的均一であり、(A) 層の Ag 基板との境界領域においても Ag 凝集体の量の増大は認められなかった。また、写真 2. 3 には、(A) 層に析出した Ag 凝集

体の SEM 写真を示した。なお、この写真において薄灰色ならびに白色の 2 種類の組織が観察されるが、反射電子像の観察結果よりすると前者は高 T_c 相、後者は低 T_c 相にそれぞれ対応する組織と推定される。また、この写真に見られるように、焼結体中に観察される Ag 凝集体は粒径が約 $0.5\mu\text{m}$ 以下の微細な Ag 粒子が多数集積・凝集したものであり、それら Ag 粒子の多くは高 T_c 相と低 T_c 相の境界領域に集積している。なお、EPMA による分析では、析出した Ag 粒子中に他元素の存在は認められなかった。

これらの結果より、Ag 基板上で熱処理を施した試料に生じる焼結不均質性（試料部位による超伝導相の生成量の相違）の原因は、試料内部における Ag 析出量の差異に起因するものと推定される。

ここで、試料中における Ag 凝集体の分布状態の特徴をまとめると次のようになる。

① 積層して熱処理した試料中には、Ag 基板と接する (A) 層ばかりではなく、固体内拡散の観点からは大略不連続体とみなすことのできる (B) 層および (C) 層中にも Ag 凝集体が存在する。

② これら各層毎の Ag 凝集体の分布はほぼ均一であり、(A) 層の Ag 基板近傍においても Ag 濃度の増大は認められない。

③ 試料の Ag 含有量は、(A) 層 > (B) 層 > (C) 層の順に減少する。

ここでとくに、①および②項は、いずれも試料中の Ag が試料と Ag 基板との接触界面を通じて固体内拡散によって移行したものでないことを強く示唆している。

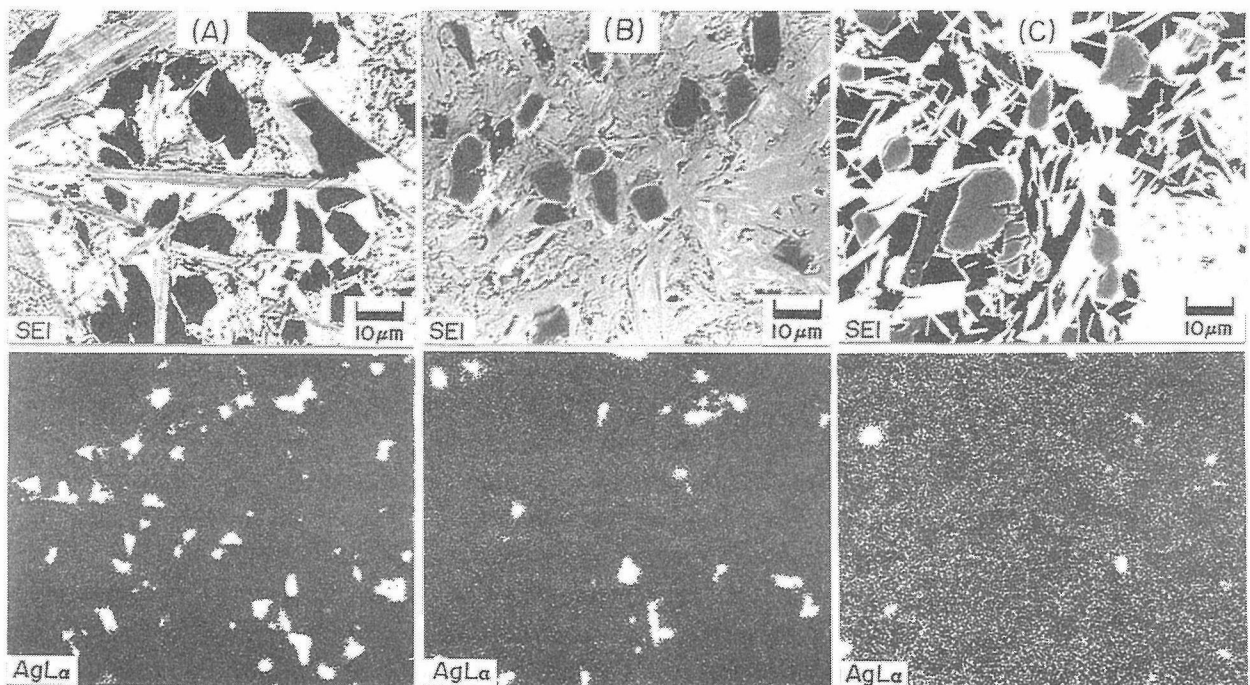


写真 2. 2 Ag 基板上で熱処理した試料の Ag 特性 X 線像

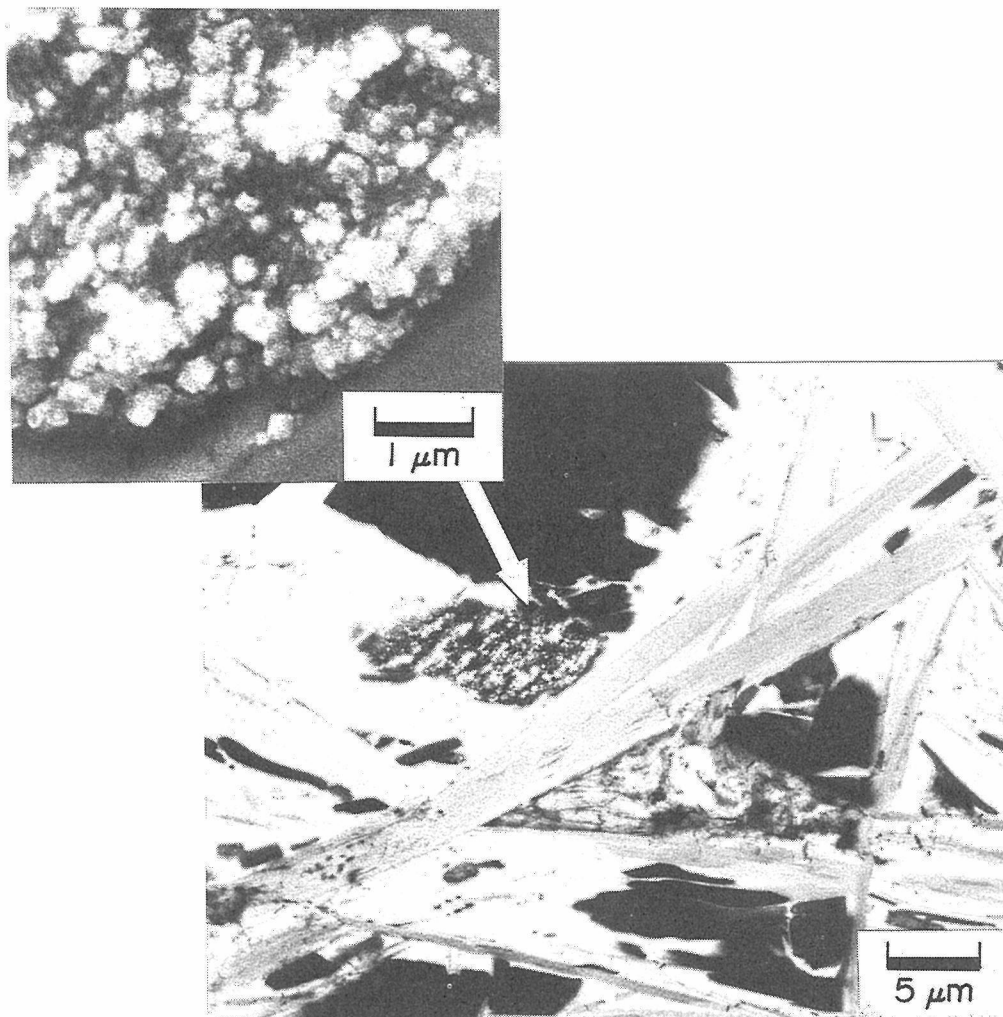


写真 2. 3 焼結体中の Ag 析出状況

本実験条件において、上記各項の Ag 分布状態を満足する物質移動形態としては、気相を介しての物質移動が考えられる。すなわち、本実験では、超微粉を出発原料としているためその圧粉体の初期気孔率が著しく高く (50% 以上)、Ag 基板から発生した Ag あるいは Ag 化合物蒸気は試料中を自由に移動可能であると考えられる。このため、試料の表面および内部は常にほぼ同一濃度の蒸気に晒されていることになり、その結果、各層についての Ag 分布が均一となったものと推定される (①および②項)。また、本実験のような解放系での熱処理においては、Ag あるいは Ag 化合物の蒸気濃度は蒸発源である Ag 基板から離れるほど低下すると考えられ、試料の積層位置における蒸気濃度の差異が③項に示すような Ag 含有量の相違となったものと考えられる。

このように、本実験における試料中への Ag の移行は焼結基板として使用した Ag 板から蒸発した Ag あるいは Ag 化合物の気相拡散によるものと推定された。そこで、この点をより明確にするため、Ag 板で作製した箱 (図 2.9 参照) 中に試料を設置して熱処理を行い、試料中の Ag の分

布状態、超伝導特性等について検討した。図 2.9 は、上記 Ag 箱中において 860°C-60h の熱処理を施した試料の帯磁率測定結果を示す。同図に見られるように、Ag 箱中で熱処理を施した試料では多量の高 T_c 相が生成するととも

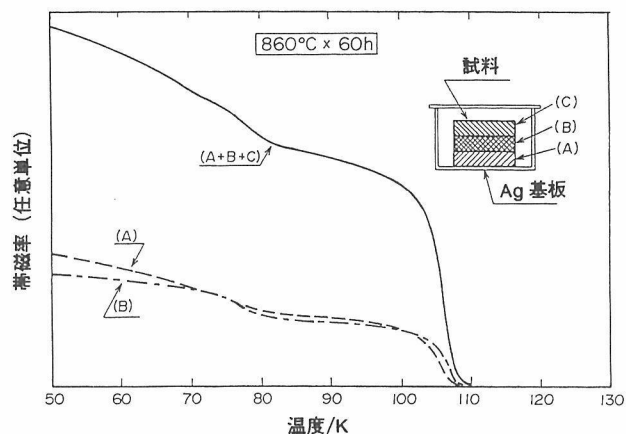


図 2. 9 Ag 箱中で熱処理した試料の載置位置と帯磁率の関係

に、その生成量はいずれの積層位置にかかわらず (A), (B), (C) の各層ともほぼ同程度の値となっていることがわかる。また、これら各層の Ag 含有量は、(A) 層：1.38%，(B) 層：1.31%，(C) 層：1.34% であり、いずれの積層位置においてもほぼ同程度の Ag が析出していることが判明した。これらの結果は、本実験における Ag 基板から試料中への Ag の移行が気相を介して行われていることの証左と考えられる。なお、Ag 基板から発生する蒸気の形態については不明であるが、この熱処理温度における蒸気圧の大きさからすると金属 Ag の蒸気である可能性が高いものと推定される。

2. 5 超伝導相の生成におよぼす Ag 添加の影響

前節で述べたように、Ag を焼結基板とした熱処理過程において、Ag 基板から焼結体中へ Ag のドーピングが生じるとともに、このドーピングした Ag は高 T_c 相の生成を著しく加速することが見出された。

そこで、このような Ag の存在が超伝導相の生成におよぼす影響をより明確にするため、含浸法によりあらかじめ原料粉中へ Ag を添加するとともに、その Ag 添加量と超伝導相の生成挙動との関係について検討した。

図 2.10 には、種々の量の Ag を添加した試料の示差熱分析結果を示した。これからわかるように、部分熔融およ

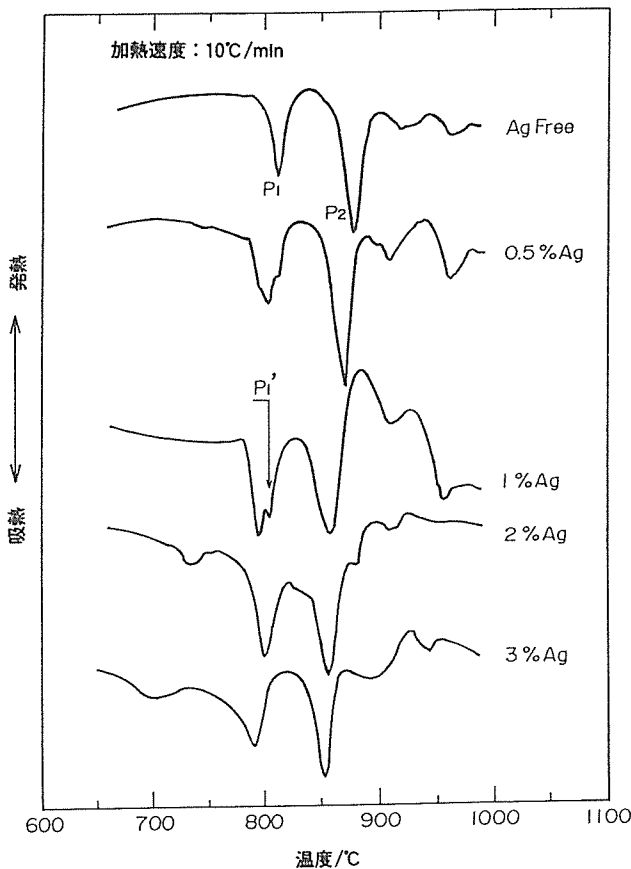


図 2.10 Ag 添加試料の DTA 曲線

表 2. 2 Ag 添加量と遷移温度および 500～800℃ 間の減量の関係

試料	遷移温度 / ℃					減量 (%) (500-800℃)
	P ₁		P' ₁	P ₂		
	開始点	ピーク	ピーク	開始点	ピーク	
Ag 無添加	800	813	-	862	879	3.9
0.5 % Ag	787	802	810	850	871	6.0
1 % Ag	784	796	805	838	858	7.2
2 % Ag	775	801	-	843	857	7.7
3 % Ag	748	791	-	836	854	10.9

び全熔融に対応する大きな 2 つの吸熱ピーク (P₁ および P₂) は、いずれも Ag 添加量の増大とともに低温側へシフトする傾向を示し、Ag の添加は液相生成温度を低下させる効果のあることが判明した。なお、表 2.2 に示したように、550-860℃ 間における試料減量も Ag 添加量の増大とともに増大する傾向が認められ、Ag は試料の分解・蒸発を促進させる効果を有していることがわかる。

図 2.11 には、上記 Ag 添加試料を 860℃ において 60 時間の熱処理を施して得られた焼結体の帯磁率測定結果を示した。同図に見られるように、高 T_c 相の生成量は Ag 添加量の増大とともに顕著に増大する傾向を示しているが、約 1mass% 以上の添加ではほぼ同一の生成状況を呈しており、Ag の有する高 T_c 相の生成促進効果は約 1mass% 付近で大略飽和に達していることがわかる。また、この値は前節で述べた Ag 基板からドーピングした Ag が顕著な高 T_c 相の生成促進作用を示した濃度 (約 1mass%) と良好な一致を示しており、両者における Ag の作用が同一の機構に基づくものであることを示している。

このように、Ag の存在によって高 T_c 相の生成が促進されることが明らかとなった。この Ag 添加の効果に関する詳細は明らかではないが、本実験における示差熱分析の結果からもわかるように、Ag の存在によって液相の生成温度が低温側へシフトする、換言すれば、熱処理温度におけ

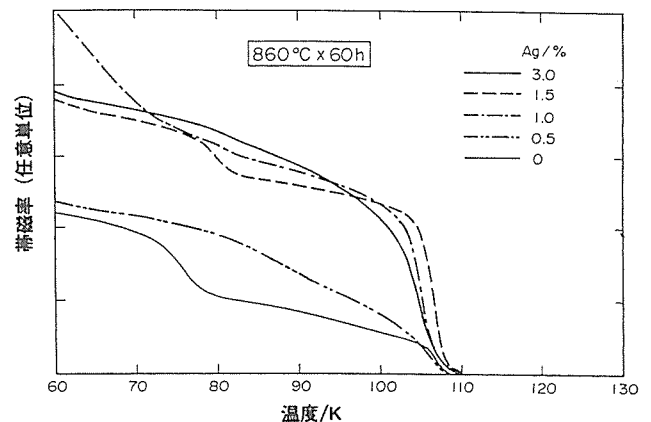


図 2.11 Ag 添加量と帯磁率の関係

る液相の生成量が増大することと密接な関連を有するものと推定される。

2. 6 超伝導相の生成におよぼす Al_2O_3 添加の影響

これまで述べたように、本研究では超微粉を用いた Bi 系超伝導セラミックスの合成に関して一連の研究を進めてきたが、その研究過程において、原料超微粉中に微量の Al_2O_3 が存在することによっても超伝導相の生成が影響を受ける場合のあることが見出された。

図 2.12には、この Al_2O_3 の添加量を種々変化させた仮焼粉を 863°C において60時間の熱処理を施した試料の帯磁率測定結果を示した。これに見られるように、超伝導相、とくに高 T_c 相の生成挙動は Al_2O_3 の添加によって著しい影響を受けていることがわかる。たとえば、高 T_c 相の生成量は Al_2O_3 の添加量の増大とともに増加し、約0.2mass%

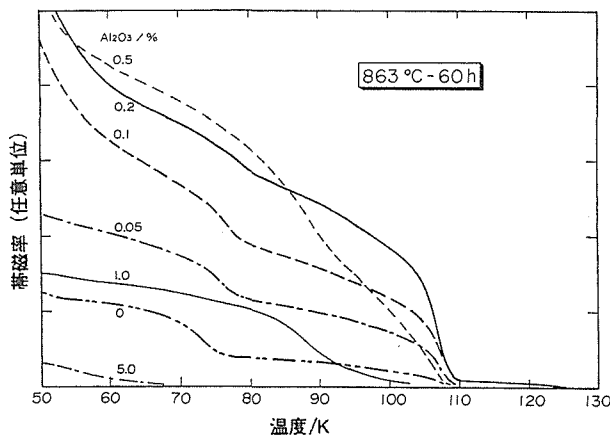


図 2. 12 Al_2O_3 添加量と帯磁率の関係

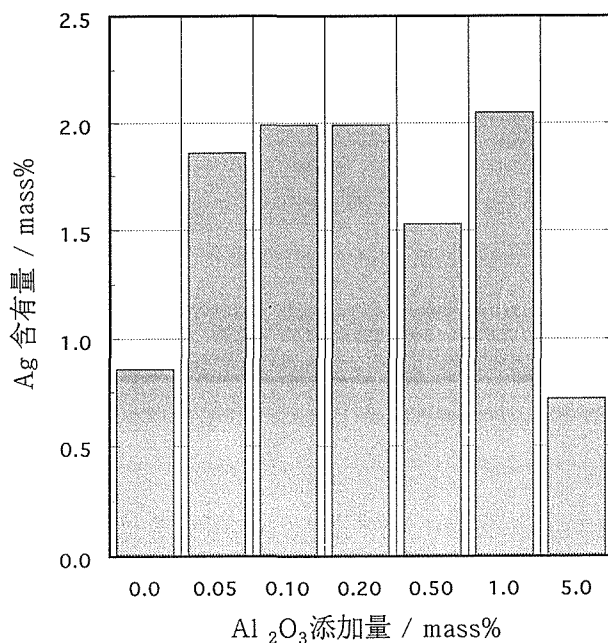


図 2. 13 焼結体中への Ag ドーピング量と Al_2O_3 添加量の関係

の添加試料における生成量は無添加試料の約 5 倍の値にまで達している。しかしながら、この Al_2O_3 添加量がさらに増大すると高 T_c 相の生成量は逆に減少する傾向を示し、5mass%の添加では全ての超伝導相の生成がほとんど認められなくなっている。なお、本系超伝導セラミックスの液相生成温度は、 Al_2O_3 の添加によって低下する傾向を示すことが示差熱分析によって確認されているが、5mass%の Al_2O_3 を添加した試料は、上記の熱処理によって溶融・変形することが認められた。

図 2.13には、上記熱処理を施した試料中への Ag ドーピング量と Al_2O_3 添加量との関係を示した。これに見られるように、原料粉中へわずかな Al_2O_3 を添加することによって焼結体中への Ag ドーピング量が顕著に増大する傾向を示している。なお、 Al_2O_3 を 5mass%添加した試料における Ag ドーピング量は約0.7mass%程度に低下しているが、これは同試料が熱処理過程において溶融した結果、焼結体中への Ag 蒸気の拡散が阻害されたためと考えられる。これまでの研究において、本系超伝導セラミックスにおける超伝導相の生成挙動は Ag のドーピングによって著しい影響を受けることが見出されている。これらの結果よりすれば、本実験における超伝導相の生成におよぼす Al_2O_3 の影響は、 Al_2O_3 そのものの効果ではなく、添加した Al_2O_3 粒子と超伝導セラミックス粒子間の接触界面において局所的な液相が形成され、その液相が超伝導相の生成を加速する Ag 蒸気を効果的にトラップしたためと推定される。

3 超伝導酸化物微粉体の劣化挙動

3. 1 緒 言

Y 系および Bi 系超伝導体の微粉体を合成することと微粉体の特性評価が、本章の課題である。合成については、クエン酸を用いたゾル・ゲル法およびシュウ酸塩共沈法による湿式法を試み、良好な微粉体が得られることを明らかにした。さらに、これらの微粉体の大きな比表面積を利用したガスの吸脱着特性を検討した。市販の粉体の脱離挙動と比較し、脱離量に違いはあるがその挙動に大きな違いは無く、脱離は製法の違いによるものでなく、雰囲気ガスとの反応に起因した吸着ガス、生成層の分解によることを明らかにした。本章では、紙数の関係で、湿式法による合成については割愛し、微粉体を使ったガス反応、特に劣化挙動について記述する。

環境（特に水、炭酸ガス）による超伝導体の劣化とその現象の解明、更にその防止は、極めて重要な問題である。微粉体は、比表面積が大きい環境により表面が汚染、劣化され易くなる。粉体表面の状態分析および表面反応特性を知る上で、高真空中で一定速度で昇温し脱離ガス種と量を質量分析計で解析する昇温脱離法は、有力な実験手段であることを実証してきた。ここでは、微粉体を用いて劣化現象を定量的に明らかにし、その防止法を検討すること

を目的とした。

3. 2 Y系超伝導酸化物

Y系超伝導酸化物 ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$, 以下 YBCO と略す) について, 超伝導特性と酸素量 $7-y$ は, 極めて密接な関係があり, 酸素の吸収・脱離は斜方晶-正方晶の構造転位を伴うことから, その酸素の挙動は非常に多くの関心を集めている。これまで, YBCO の酸素の昇温脱離スペクトルを測定した^{2, 3}の報告例^{1, 2)}はあるが, 脱離スペクトルの統一的な解釈はまだなされていない。また, YBCO は水に極めて弱く, 水中や水蒸気を含む雰囲気中で, T_c および J_c の低下, さらに, 物質そのものが変質, 分解することが報告されている³⁾。しかし, 水蒸気による YBCO の劣化機構については, 不明の点が多い。そこで, 本研究では, YBCO の酸素および水蒸気の収着 (吸着及び吸収)・脱離挙動を調べ, 水蒸気による劣化機構を考察することを目的とした。

3. 2. 1 試料および実験方法

試料には, CPS Superconductor Corp. (Lot No. 3401) の $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 粉を用いた。窒素ガスを用いた BET 法から求めた試料の比表面積は, $1.55\text{m}^2/\text{g}$ であった。試料は, 973K で 1.6ks 真空脱気した後, 所定の温度で所定圧力の酸素 (純度 > 99.9995%) を導入し 18.0ks 焼鈍する前処理を行ない, 表 3. 1 に示す酸素量 $7-y$ (酸素欠損量 y) の異なる 4 種類の試料を調整した。 y の値は, $\text{P}_{\text{O}_2}-y$ の関係⁴⁾あるいは熱天秤を用いた水素還元法⁵⁾で決定した。X 線回折による同定により, 試料 A-C は斜方晶相 (超伝導相), 試料 D は正方晶相であることを確認した。

酸素の昇温脱離スペクトルは, 試料 B および C を用いて調べた。また, 試料 A-D について, 室温で, 所定圧の水蒸気に 3.6ks 露出を行ない, 昇温脱離スペクトルを測定した。このときの H_2O の脱離スペクトルの面積から, H_2O の収着量を定量した。

水蒸気の収着量と相対圧の関係を調べるために, 試料 B については, 水蒸気の吸着等温線を 299K で測定した。吸着等温線の測定は, 定容法で行なった。1 次の吸着等温線測定後の試料は, 室温で真空排気し物理吸着水を除去して, 引続き 2 次の吸着等温線を測定した。1 次の吸着等温線は, 化学反応による吸収量を最少に防ぐため, 単分子吸着層の形成に必要な相対圧 0.16 までの測定とした。吸着等温線測定中に水蒸気と試料の反応によるガス発生が予想されたた

表 3. 1 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ 粉の熱処理条件と酸素空孔量 (y)

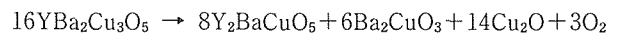
試料	熱処理条件		酸素空孔量 (y)
	温度 (K)	O_2 圧 (kPa)	
A	673	86.7	0.07
B	773	22.0	0.12
C	1173	14.1	0.17
D	873	vacuum	1

め, 1 プロット測定ごとに, 気相中のガスを可変リークバルブを通じてわずかに質量分析計に導入し, そのガス種と分圧を調べた。

3. 2. 2 実験結果および考察

3. 2. 2. 1 酸素の昇温脱離挙動

斜方晶相試料 B および C からの酸素の昇温脱離スペクトルを図 3. 1 に示す。このスペクトルには, 4 つのピークが存在する。ここで, それぞれのピークを, ピーク α (670-730K 付近), β (920-950K), γ (1060K) および δ (1170K) と略称することとする。873K まで真空加熱した試料を X 線回折により同定した結果, 正方晶 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ への変化が確認された。この, 斜方晶-正方晶の相転移は, Cu (1) 面の酸素の出入りと相関がある。したがって, ピーク α は, Cu (1) 面に存在する酸素の脱離によるものと帰属される。 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ の酸素欠損量 y は, この Cu (1) 面の酸素空孔量に相当する。また, 1273K まで真空加熱した試料を X 線回折により同定した結果, Y_2BaCuO_5 , Ba_2CuO_3 , および Cu_2O 相が確認された。このことから, ピーク δ は, 次式による相分離に伴う, 酸素の放出によるものと帰属される。



ピーク β および γ は, 試料中に微量に存在する, 不純物相 (Y_2BaCuO_5 , BaCO_3 あるいは Ba_2CuO_3) の分解によるものと考えられる。

3. 2. 2. 2 水蒸気収着後の昇温脱離スペクトル

水蒸気収着後の昇温脱離スペクトルの一例として, 試料 B を 2.49kPa の水蒸気に 3.6ks 曝露した後の昇温脱離曲線を図 3. 2 に示す。380K のピークは, 収着水蒸気の脱離によるものと考えられる。また, 510K 付近の鋭いピークの形状は, 水酸化物の分解時にしばしば観察される鋭いピークに類似しており, 水酸化物の分解によるピークと解釈した。酸素の脱離スペクトルは, 水蒸気の収着の影響を受け

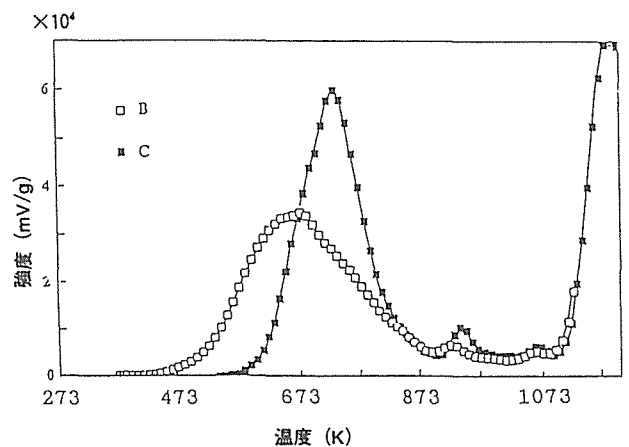
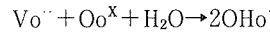


図 3. 1 酸素空孔量の異なる YBCA 粉末の O_2 脱離曲線 (昇温速度: 5K/min)

ず、斜方晶構造を保っており、再加熱処理によりもとの状態に回復した。異なる水蒸気圧や他の試料で、同様の昇温脱離スペクトルを測定したところ、 H_2O の脱離量は導入水蒸気圧および酸素空孔量 y により異なったが、 H_2O 脱離スペクトルには、斜方晶、正方晶に関係なくすべての試料で、図 3.2 に示すようなピークが認められた。次に、 H_2O の脱離スペクトルの面積から求めた H_2O の脱離量 (収着量) を、水蒸気圧および酸素空孔量 y の違いで整理した結果を、図 3.3 に示す。図の右側の縦軸は、試料を $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6-x}\text{H}_2\text{O}$ で表わした場合の、 x の値を示した。

水蒸気と YBCO の反応については、次の反応が提案されている^{6,7)}。



ここでは、試料表面に化学吸着した水蒸気は、解離して $\text{OH}^{\cdot}$ となり、格子内に固溶拡散する⁸⁾。図 3.3 に示されるように、 H_2O の脱離量、すなわち試料への H_2O の収着量は、水蒸気圧の高いほど、また、酸素欠損量 (Cu(1) 面の酸素空孔量) の多いほど、多い。これは、上式の反応は、Cu(1) 面の酸素空孔 ($\text{Vo}^{\cdot\cdot}$) への $\text{OH}^{\cdot}$ の置換により起こることを示唆している。しかし、 H_2O の収着量は、特に y が小さい試料に対しては、最大量を越え、他の機構が関与していることを示している。これについては、次項で考察する。

3. 2. 2. 3 水蒸気の収着と酸素の脱離

299K で測定した H_2O の吸着等温線を図 3.4 に示す。一般に、吸着質の試料内への吸収が起こらない場合、1 次の吸着等温線と二次の吸着等温線の差は化学吸着量に相当する。しかし、相対圧 0.16 での一次と二次の吸着等温線の差から求めた収着量は、試料の比表面積から予想される吸着量に比べ 10 倍以上にも達した。このことは、相対圧の低い場合でも、物質内部への H_2O の吸収が起こることを意味する。また、2 次の吸着等温線で H_2O の収着が急激に増加する、相対圧およそ 0.2 付近から、気相中への O_2 の発生が認められた。図 3.5 に、水蒸気相対圧と発生酸素量の関係を示す。発生酸素量は、気相の全圧と、成分ガスの分圧比より決定した。

YBCO は、液体水中で以下に示すような反応により、酸素発生型の劣化を起こすことが、Yan ら⁹⁾あるいは Zhuang ら⁹⁾により提案されている。

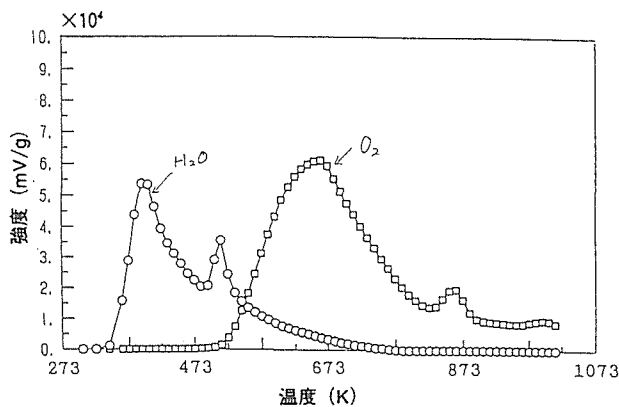


図 3. 2 試料 B を室温で 2.49kPa の水蒸気に 3.6ks 曝露した後の昇温脱離曲線

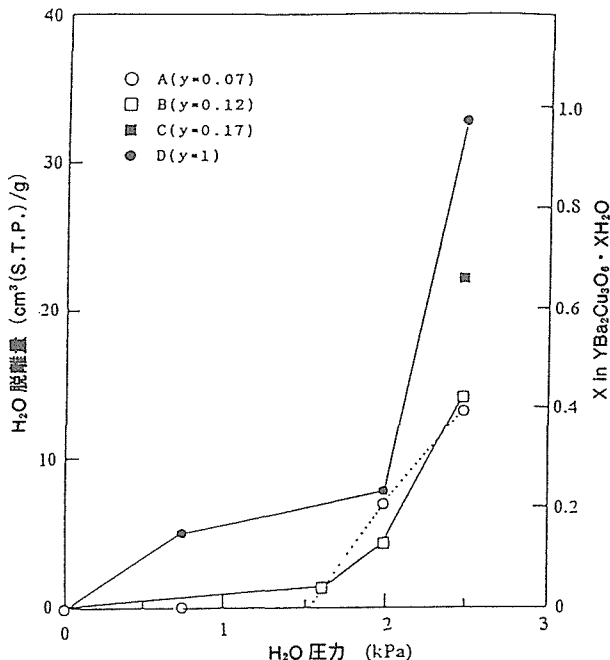


図 3. 3 4 種類の YBCO 粉末を所定の水蒸気圧に 3.6ks 曝露したのちの H_2O 脱離量 右縦軸は $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6-x}\text{H}_2\text{O}$ の組成と仮定したときの x の計算値

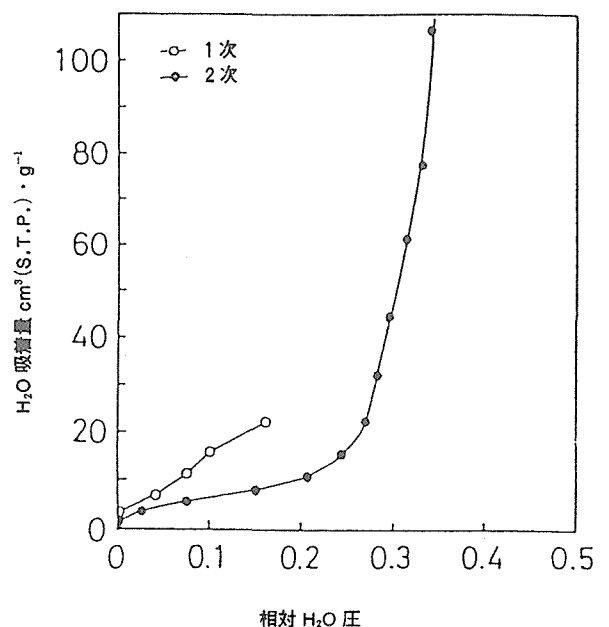


図 3. 4 YBCO 粉末 299K で測定した H_2O の吸着等温線

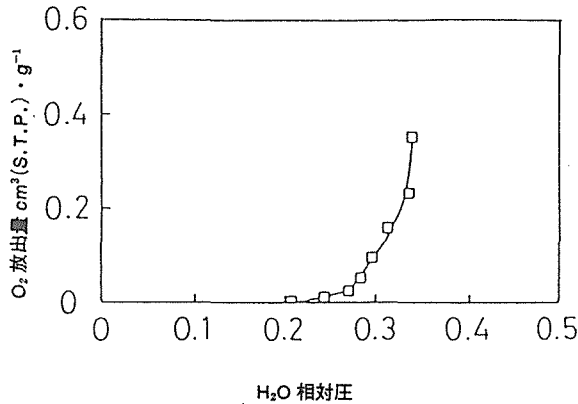


図3.5 図3.6の2次の吸着等温線の測定するとき検出されたO₂放出量

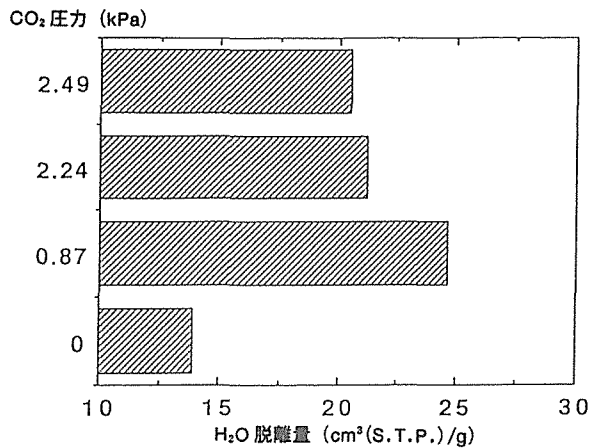
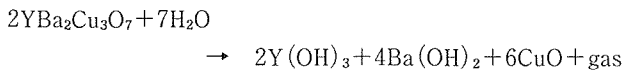
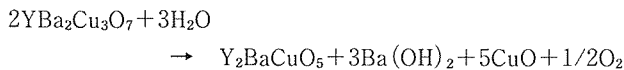


図3.6 YBCO粉末(試料A)について、2.49kPaの水蒸気に曝し、引き続き所定圧の炭酸ガスに3.6ks曝した後の昇温脱離から算出したH₂O脱離量



本実験における、相対圧0.2付近からのO₂の発生は、飽和水蒸気圧以下の蒸気圧でも水蒸気の凝縮が起こり、凝縮水とYBCOが反応したためと考えられる。しかし、水蒸気収着後の試料をX線回折で調べたところ、これらの反応相は認められなかった。これは、反応を起こしても、気相の場合、成分の溶出が起こらないため、明瞭な反応相が観察されなかったと考えられる。

3.2.2.4 炭酸ガスの影響と劣化防止

図3.6は、水蒸気、引き続き炭酸ガスに曝した後の昇温脱離曲線から算出した水収着量である。炭酸ガスに曝することにより、水収着量が増加し、劣化が進むことを示している。一方、先に炭酸ガスに曝し、引き続き水蒸気に曝した後、昇温脱離を行った結果、水の脱離は大きく減少し、

劣化防止に効果的であることが分かった。

Agの添加も劣化防止として有効であることが知られている。そこで、Ag添加YBCO粉体についても、同様な実験を行ったが、Ag無添加の粉体に比較して、水の脱離挙動、脱離量は変化なかった。一方、焼結体では、Ag添加により、水収着量が大きく減少した。以上の結果と、EPMAによるAgの面分析の観察から、Ag添加による劣化防止は、焼結体表面および粒界に生成したAg相により、水とYBCOとの反応が押さえられるためと解釈された。

3.3 Bi系超伝導酸化物

前田らのBi系超伝導酸化物の発見以来、Bi系酸化物の酸素欠陥量は少なく、大気中で比較的安定であることが分かっている。しかし、水蒸気との反応について検討した例は少ない。Bi系超伝導体のうち、T_cが80K級の低T_c-Bi相と110K級の高T_c-Bi相が、実用的であるが、高T_c-Bi相は、単相が得られていない。そこで、本研究では、単相の低T_c-Bi相を中心にYBCO系と同様な実験を行い、Bi系超伝導体の水蒸気に対する安定性を検討した。

3.3.1 実験

試料は同和鉱業製の粉末を使用した。低T_c-Biの試料の組成は、Bi₂Sr₂Ca₂CuO_{8-x}、高T_c-Biの試料の組成は、Bi_{1.85}Pb_{0.35}Sr_{1.90}Ca_{2.05}Cu_{3.05}O_{10-x}であった。873-1073K、酸素中で加熱後、673Kで5h焼鈍した試料について、YBCO系と同様な手順で実験を行った。低T_c-Biおよび高T_c-Biの比表面積は、5.5および5.4m²/gであった。

3.3.2 結果および考察

図3.7に低T_c-Bi試料について、室温で2.67kPaの水

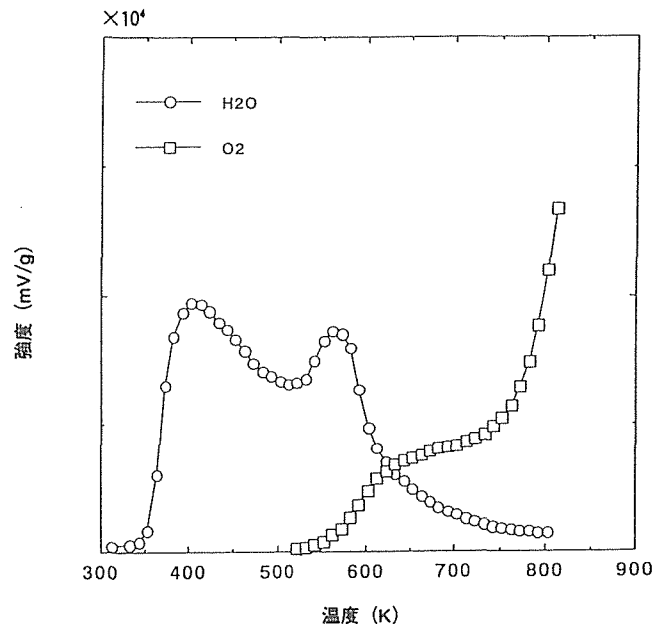


図3.7 低T_c-Bi粉末を室温で2.67kPaの水蒸気に3.6ks曝露した後の昇温脱離曲線

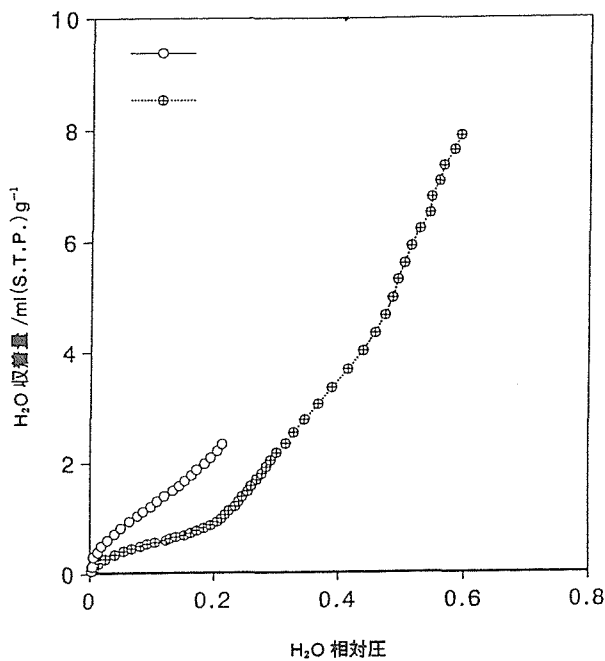


図 3. 8 低 T_c -Bi 粉末の298K で測定した H_2O 吸着等温線

蒸気に曝した後の昇温脱離曲線を示す。酸素の脱離は、530K から始まるが、その脱離スペクトルは水蒸気吸着に影響されない。 H_2O の脱離には2つのピークが認められるが、その量は YBCO 系に比較して少ない。高 T_c -Bi 試料においても同様な結果が得られた¹⁰⁾。以上の結果は、Bi 系超伝導体は、YBCO 系に比べ、劣化は少ないことを示しているが、水蒸気の吸着量は無視できない量であり、劣化対策は必要である。

図 3. 8 に、673K で真空加熱後、293K での水蒸気吸着等温線（1 次吸着等温線）およびその試料を室温で真空排気後、再び293K で水蒸気吸着を行った（2 次吸着等温線）結果を示す。図の1 次と2 次の吸着等温線の差は、化学吸着量に相当し、2 次吸着等温線を BET 法で解析することにより、単分子吸着量が計算できる。物理吸着の単分子層の水は、2 個の表面水酸基と結合しているという結果が得られた。同様な水蒸気の吸着挙動は、 TiO_2 、 $\alpha-Fe_2O_3$ でも報告されている¹¹⁾。

4. 総 括

本研究では、Y 系および Bi 系酸化物超伝導セラミックス用原料粉を対象に、アークプラズマ、高周波プラズマ等のドライプロセスおよびゾル-ゲル法、共沈法等のウェットプロセスによる超微粉の合成を行うとともに、超微粉による酸化物超伝導セラミックスの合成条件、超伝導相の生成挙動、ならびに得られた超伝導セラミックスの諸特性について検討した。

その結果、ドライプロセスにより合成した超微粉を用いることにより、Bi 系超伝導セラミックスの合成温度の低

下や合成時間の短縮を図り得ることが明らかになるとともに、その焼結過程において Ag 基板から焼結体中へ Ag のドーピングが生じ、高 T_c 相の生成を著しく加速するという新しい現象が見出された。なお、この Ag ドーピングは、超微粉を成型した圧粉体が極めて充填率が低いことと関連するものと考えられるが、このことは逆に、超微粉を原料とした場合に緻密な焼結体を得ることが困難であることを意味しており、超微粉を利用する際の緻密焼結体化法の検討を含め、超微粉の利用技術の開発が必要であろう。

また、ウェットプロセスにより合成した超微粉を用いることにより、良好な超伝導特性を有する酸化物超伝導セラミックスの得られることを明らかにした。さらに、Y 系および Bi 系酸化物超伝導体の水吸着による特性劣化挙動を明らかにするとともに、水吸着による劣化防止法に対する重要な知見が得られた。

参 考 文 献

- 1) N. Miura, H. Suzuta, Y. Teraoka and N. Yamazoe : Jpn. J. Appl. Phys., 27 (1988) L337.
- 2) M. A. Frish, F. Holtsberg and D. L. Kaiser : "Chemistry of Oxide Super-conductors", C. N. R. Rao ed., Blackwell Sci. Pub., Oxford, (1988) p.85.
- 3) M. F. Yan, R. L. Barns, H. M. O'Brayan, Jr., P. K. Gallagher, R. C. Sherwood and S. Jin : Appl. Phys. Lett., 51 (1987) 532.
- 4) K. Kishio, J. Shimoyama, T. Hasegawa, K. Kitazawa and K. Fueki : Jpn. J. Appl. Phys., 29 (1990) L1228.
- 5) 菊地昌枝, 大石克嘉 : 応用物理, 59 (1990) 85.
- 6) H. Nishihara, N. Nishida, T. Takabatake, K. Kishio, A. Ohtomo, K. Hayashi, M. Ishikawa, Y. Nakazawa, K. Koga, T. Tamegai and K. Kitazawa : Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988) 1652.
- 7) S. L. Qui, M. W. Ruckman, N. B. Brookie, P. D. Johnson, J. Chen, C. L. Lin, M. Strongin, B. Sinkovic, J. E. Crow and C. Jee : Phys. Rev. B, 37 (1988) 3747.
- 8) Y. Ikuma, M. Yoshimura and S. Kabe : J. Mater. Res., 5 (1990) 17.
- 9) D. Zhuang, M. Xiao, Z. Zhang, S. Vue, H. Zhao and S. Shang : Solid State Commun., 65 (1988) 339.
- 10) Y. Sakka, T. Uchikoshi and S. Ohno : Advances in Science and Technology, 3B (1995) 1011.
- 11) S. J. Gregg and K. S. W. Singwa : "Adsorption, Surface Area and Porosity", 2nd Edition, Academic Press (1991) p276.

研 究 発 表

(口 頭)

- 1) Bi-(Pb)-Sr-Ca-Cu-O 系超伝導セラミックスの超伝導相の生成に及ぼす出発物質の影響：大野 悟，奥山秀男，本間一廣，尾澤正也，粉体粉末冶金協会，1989. 11.
- 2) 酸化物超伝導体のガス吸脱着特性：目 義雄，打越哲郎，粉体粉末冶金協会，1990. 5.

- 3) 超微粉による Bi-Sr-Ca-Cu-O 系超伝導セラミックスの合成：大野 悟，奥山秀男，本間一廣，尾澤正也，粉体粉末冶金協会，1990. 5.
 - 4) Bi-Sr-Ca-Cu-O 系超伝導セラミックスの焼結不均質性：大野 悟，奥山秀男，本間一廣，原田幸明，尾澤正也，粉体粉末冶金協会，1990. 11.
 - 5) Sr-Ca-Cu-O 系複合酸化物と溶融 Bi_2O_3 の反応：大野 悟，奥山秀男，本間一廣，尾澤正也，粉体粉末冶金協会，1990. 11.
 - 6) クエン酸ゲルを経由する Y-Ba-Cu 系複合酸化物の調製：青木愛子，大野 悟，太田口稔，村松祐治，資源素材学会，1991. 3.
 - 7) Bi-Sr-Ca-Cu-O 系セラミックスの超伝導相の生成に及ぼす Ag の影響：大野 悟，奥山秀男，本間一廣，尾澤正也，粉体粉末冶金協会，1991. 5.
 - 8) 超伝導用金属酸化物と Ag の反応：奥山秀男，大野 悟，本間一廣，尾澤正也，粉体粉末冶金協会，1991. 11.
 - 9) 昇温脱離法からみた超電導酸化物粉末の劣化：目 義雄，打越哲郎，日本金属学会，1994. 4.
 - 10) Bi-Sr-Ca-Cu-O 系セラミックスにおける超伝導相の生成挙動に及ぼす Al_2O_3 の影響：奥山秀男，大野 悟，本間一廣，尾澤正也，粉体粉末冶金協会，1994. 5.
 - 11) Degradation Behaviour of Advanced Ceramics Powders : (I) Superconducting and Tetragonal Zirconium Oxide., Y. Sakka, T. Uchikoshi and S. Ohno., 8th CIMTEC (Italy), 1994. 7.
- (誌 上)
- 1) Sorption and Desorption Characteristics of Water Vapour on $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ Powders. : Y. Sakka and T. Uchikoshi., Jpn. J. Appl. Phys., 29 (1990), L2022.
 - 2) Bi-Sr-Ca-Cu-O 系セラミックスにおける超伝導相の生成挙動：大野 悟，奥山秀男，本間一廣，尾澤正也，粉体および粉末冶金，37 (1990)，60.
 - 3) 超伝導酸化物のガス吸脱着特性：目 義雄，打越哲郎，粉体および粉末冶金，37 (1990)，761.
 - 4) 超微粉による Bi-Sr-Ca-Cu-O 系超伝導セラミックスの合成：大野 悟，奥山秀男，本間一廣，尾澤正也，粉体および粉末冶金，37 (1990)，705.
 - 5) Preparation of High Quality Bi-Sr-Ca-Cu Oxide by the Citrate Gel Process. : A. Aoki, Jpn. J. Appl. Phys., 29 (1990), L270.
 - 6) Sr-Ca-Cu-O 系セラミックスと溶融 Bi_2O_3 の反応：大野 悟，奥山秀男，本間一廣，尾澤正也，粉体および粉末冶金，38 (1991)，267.
 - 7) Bi-Sr-Ca-Cu-O 系超伝導セラミックスの焼結不均一性：大野 悟，奥山秀男，本間一廣，尾澤正也，粉体および粉末冶金，38 (1991)，263.
 - 8) Bi-Sr-Ca-Cu-O 系セラミックスの超伝導相の生成に及ぼす Ag の影響：大野 悟，奥山秀男，本間一廣，尾澤正也，粉体および粉末冶金，38 (1991)，1035.
 - 9) Preparation of Y-Ba-Cu Oxide Precursor by the Citrate Gel Process. : A. Aoki, S. Ohno and Y. Muramatsu, Non-Crystalline Solids, 147&148 (1992), 720.
 - 10) Characterization of Bi-Sr-Ca-Cu-O Oxide Powders Synthesized by the Oxalate Coprecipitation Route. : Y. Sakka and M. Ohtaguchi, J. Matter. Sc. Lett., 11 (1992), 749.
 - 11) Degradation Behaviour of Advanced Powders : (I) Superconducting and Tetragonal Zirconium Oxide : Y. Sakka, T. Uchikoshi and S. Ohno, Advanced Science and Technology 3B, Ceramics : Charting the Future : TECHNIA (1995), 1011.

高圧成形用超伝導材料原料粉末の諸特性に関する研究

基盤研究

反応制御研究部

海江田義也，太田口稔，小黑信高

極限場研究センター強磁場ステーション

和田 仁，伊藤喜久男，黒田恒生

昭和63年～平成6年度

要 約

本研究は，超伝導マルチコアプロジェクトの「原料コア・高圧制御ユニット」中で，酸化物超伝導材料及びその原料粉末の高圧成形に関する諸特性を調べ，等方圧成形及び等方圧焼結等の高圧制御により高性能の酸化物及びその成形体を製造する技術基盤の確立を図ることを目的とし検討した。得られた主な成果は次の通りである。

1) 酸化物系超伝導材料に及ぼす冷間等方圧力の効果

Y系超伝導材焼結体の相対密度を上げるため，バインダーとしてCuOを添加することにより焼結性を向上させ相対密度を上昇させることができた。また，冷間等方圧力（CIP）成形の効果は，電気抵抗を低下させて J_c を上昇させる効果があった。

2) Y-Ba-Cu-O系の超伝導特性に及ぼす焼結助剤の影響

寸法の大きなバルク材での J_c 改善のため，数種類の物質の焼結助剤を添加しその影響を調べた。零磁場臨界電流密度の値は焼結助剤の種類に敏感に影響され， J_c の高い方から順にCuO， Y_2O_3 ，無添加，Cu金属粉， $Ba(NO_3)_2$ であった。

3) Y-Ba-Cu-O系の超伝導特性に及ぼす冷間等方圧加圧（CIP）の影響

77Kにおける J_c 改善のため，CuOを0～10% molで添加した。CuOの増加とともに臨界温度直上（ $T_{c\text{ onset}}$ ）抵抗は減少した。また77Kにおける J_c の値は全ての試料でCIP成形圧力の増加とともに増加した。

4) Bi系超伝導体の相成長に及ぼすPb添加量と冷却速度の影響

相成長に及ぼすPb添加量の影響では，Pb0.2%の場合が最も高 T_c 相の割合が高かった。冷却速度の影響では， $0.4^\circ\text{C}/\text{min}$ で徐冷した試料が最も高 T_c 相が多かった。Pb添加の超伝導体の性能向上には長時間熱処理を要することが分かった。

5) Bi系超伝導体の相成長に及ぼす仮焼と冷却条件の影響

仮焼きを2回した試料の本焼結終了後， $0.1^\circ\text{C}/\text{min}$ の冷却速度で徐冷した帯磁率曲線には，低 T_c 相が認められず，ほとんど高 T_c 相から成っており，電気抵抗測定でも低 T_c を含む2段の曲線にはなっていなかった。

1 はじめに

現状では酸化物超伝導体のバルクは，実験室的手法によって作られており，このためかなり多孔質の焼成物となり，各粉末はランダムな方位を持っている。このことによりY系，Bi系共にバルク材そのものの臨界電流密度を増大させるには，なかなか困難であるのが現状で，実用化に向けての開発を困難にしている1つの重要な因子となっている。また，酸化物系超伝導体の原料制御を基礎とした実際の応用に耐える生産技術の開発研究は，まだ始まったばかりと言える。

そこで本研究では，Y系，Bi系の超伝導材料の製造技術を拡大するため，また特に，粉末冶金技術の観点から，あえて大きな寸法のバルク材料での臨界電流密度 J_c 改善等超伝導体の性能向上のため，以下のようなことを調べた。バルク材の相対密度を上げるため，焼結助剤添加や冷間等方圧成形の影響，また，相成長に及ぼす熱処理時間，添加Pbの量，仮焼と本焼結後の冷却速度の影響を明らかにした。

次いで，当プロジェクト研究と同時並行で行われた，機能性金属間化合物の創製と特性評価に関する研究の中で，高温酸化物超伝導体の燃焼合成法による製造及び，制作された試料のキャラクタリゼーションを行った。この結果に

については、研究報告集16に掲載しているのでここでは省略する。

2 酸化物系超伝導材料に及ぼす等方圧力の効果

2.1 緒言

Bednorz と Muller の La 系酸化物超伝導体の発見¹⁾以来、臨界温度 T_c は急速に上昇し、Chu ら²⁾の発見による Y 系酸化物超伝導体では、 $T_c=93K$ にも達した。このため、内外の多くの研究者がこの系の研究に集中し、特に物性の測定、構造の解析、構成元素の一部の他元素による置換、超伝導の機構の提唱などが行われてきた。このため、この系の超伝導の性質については、かなりの程度明らかになってきたが、製造技術の開発研究にはまだほとんど着手されていない。現状では、いまだに少量の原料粉末を乳鉢で混合して、小規模に焼成するという研究がほとんどである。Y 系酸化物超伝導体は、本質的には、粉末を焼成したペロブスカイト系のセラミックスであるので、通常の実験室的手法ではかなり多孔質の焼成物となり、各粉末はランダムな方位を持っている。このため、見掛けの断面積で割った液体窒素温度における臨界電流密度 ($J_c(77K)$) はかなり低いことが、この Y 系酸化物超伝導体の最大の問題になっている。そこで本研究では、粉体工学的立場から、Y 系超伝導体の製造条件を確立し、超伝導性能を向上させる目的の研究の一環として、構成原料の一部を焼成時のバインダーとして混合して、その性質を調べることにし、CIP (冷間等方圧加圧) 処理の効果を調べた。

2.2 実験方法

使用した原料は、 Y_2O_3 、 $Ba(NO_3)_2$ 、 CuO の各粉末である。最初に予備実験として、これを通常行われている方法と同様に、乳鉢で Y:Ba:Cu=1:2:3 となるように混合した。これを3分割して、大気中1173K、1193K、1223K の3温度で仮焼した。この仮焼した原料を5分割して、バインダーとしての Y_2O_3 、 $Ba(NO_3)_2$ 、 CuO 、Cu をそれぞれ Y, Ba, Cu 換算で10mol %ずつ加えたものと、バインダーを添加しないものを10mm×35mm×約1.3mm の薄板にプレス圧力1500kg/cm² でプレスし、仮焼と同一の温度の酸素気流中で本焼結した。これらの15試料の T_c と J_c を4端子法でそれぞれ測定した。この結果をもとにして、本実験では焼成温度を1173K とし、バインダーとして CuO だけを採用することにした。予備実験と同一の条件で仮焼した後、 CuO を Cu で換算でそれぞれ0~10mol %添加したものを予備実験と同一の条件でプレスした。プレスした試料を4000kg/cm² までの各圧力下で CIP 処理して試験片とし、 T_c と77K における J_c を測定した。

2.3 実験結果

各バインダーとしての Y_2O_3 、 $Ba(NO_3)_2$ 、 CuO 、Cu をそれぞれ Y, Ba, Cu 換算で10mol %ずつ添加した試料の超伝導特性の変化を表1に示す。この結果、バインダーの種

表1 各種バインダーを10mol %添加した試料を1193K で焼結した時の超伝導特性

additive	non-additive	Y_2O_3	$Ba(NO_3)_2$	CuO	Cu metal
onset- T_c/k	88	92.4	91.8	91.8	93
Middle- T_c/k	85.2	90.4	89.6	89	89
Zero- T_c/k	83	88.4	83.5	83.5	85.2
$J_c(77k)/A \cdot cm^{-2}$	89	130	7	218	52

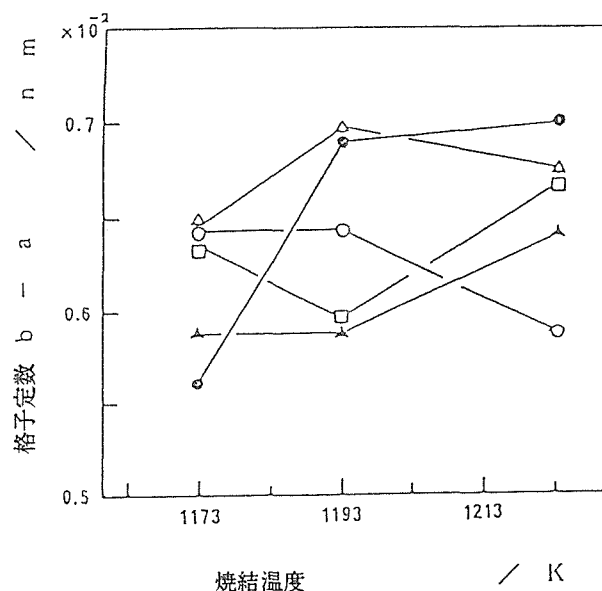


図1 焼結温度に対する a 軸と b 軸の格子定数の差

●: 無添加 □: Y_2O_3 添加
 ▲: $Ba(NO_3)_2$ △: CuO 添加
 ○: 金属 Cu 添加

類では CuO が最も良いことが明らかになった。また、各試料の X 線回折結果から a 軸と b 軸の差をとったのが図1である。この図は各試料の斜方晶の程度を表していると考えられ、この図からも CuO がバインダーとして最も良いと考えられる。臨界電流密度 ($J_c(77K)$) に及ぼす CIP 効果は、Cu 換算 5 % の CuO 添加で最も著しく、10 % CuO 添加では、逆に300MPa と400MPa の高圧下では $J_c(77K)$ は下がった。 CuO 5 % 添加試験片の超伝導特性に及ぼす CIP 圧力の影響を表2に示す。CIP の圧力が300MPa の場合に CuO の添加量によって変化する相対密度を図2に示す。これによれば、機械プレスで圧粉しただけの試料よりもそれに CIP 処理を施した試料の方が相対密度が高くなった。また、バインダーの量の増加に伴っても相対密度が高まることがわかった。本研究で行ったバインダーの量と CIP 圧力の効果を総合的に示したのが図3である。これによれば、バインダーと CIP 処理の効果で焼結性が良くなり、各粉末間の接触、即ち電氣的接触が改善されて遷移直上抵抗が低くなった試料ほど、 J_c が向上することがわかった。

表2 CuO 5 %mol 添加した試料の超伝導特性

CIP pressure	0	100	200	300	400	MPa
start point	85.0	90.7	93.2	90.1	90.7	K
Tc mid point	84.3	89.3	90.2	89.0	89.7	K
end point	83.5	86.3	85.6	86.3	86.6	K
Resistivity ρ Jc	2.4	2.6	2.1	0.64	0.67	$m\Omega \cdot cm$
	47	162	250	>336	>365	A/cm^2

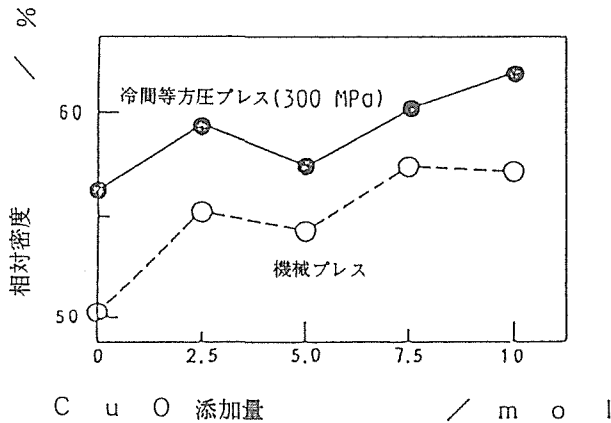


図2 機械プレスと冷間等方圧成形材のCuO添加量に対する相対密度

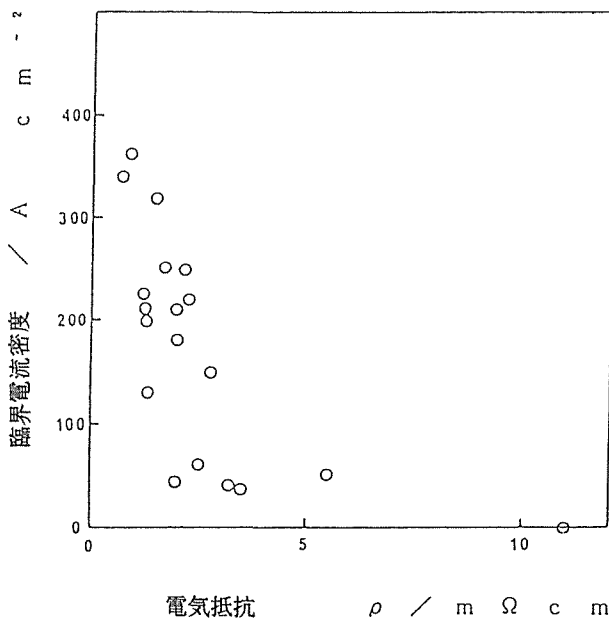


図3 CuO 添加した冷間等方圧成形材の77Kにおける臨界電流密度と Tc onset 直上の電気抵抗変化

2. 4 考 察

バインダーとしてCuOを添加すると、焼結性が良くなるため、相対密度が上昇した。しかし、臨界温度 T_c は、ほとんど変化しなかった。また、等方圧力の効果は、Cu

換算 5 % の CuO 添加で著しく現れ、等方圧力の上昇によって、圧粉体の相対密度が上がって、焼結性が良くなり、粉末同士の接触面積が増加した上に接触が強固になり、粒界における電気抵抗が低下したのが主原因と思われる。また、バインダーとしての CuO の添加率がこれより少なすぎても多すぎても等方圧力の効果が減った。これは、バインダーが少なすぎれば圧密の効果が出にくく、多すぎればバインダーが粉末間の直接接触を妨げるような影響を及ぼしていると考えられる。

2. 5 小 括

超伝導に及ぼす等方圧力の効果は、HIP によるものは末だに報告されていないようであるが、CIP では、圧粉体の相対密度を上昇させた上、粉末間の接触を強固にして、粒界における電気抵抗を低下させ J_c を上昇させる効果があった。

3 Y-Ba-Cu-O 系の超伝導特性に及ぼす焼結助剤の影響

3. 1 緒 言

最近当研究所の前田ら³⁾の発見による Bi 系の酸化物セラミックスが最も高い T_c を示している。その前に Chu ら²⁾と Hikami ら⁴⁾によって、液体窒素温度以上の T_c を示す Y-Ba-Cu-O 系の発見がなされた。また、多くの構造解析の研究⁵⁾⁻⁷⁾から、この Y-Ba-Cu-O 系の超伝導相は $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ であって、金属伝導に最も寄与するのはこの相の中の 2 次元の Cu-O 平面であることが明らかになっている。しかし、この系の原料制御を基礎とした実際の応用に耐える生産技術の開発研究は、まだ始まったばかりと言えるであろう⁸⁾。一方、臨界電流密度を増大させるための研究では、薄膜や細線の様になにでも断面面積を小さくすることにより、断面面積あたりの電流密度を増やすことが行なわれている。バルク材では測定時の断面面積をできるだけ小さくして、試験片の表面付近を測定することにより、 J_c の測定値を高くする事ができるが、バルク材そのものの臨界電流密度を増大させるのは、なかなか困難な現状である。本研究では、Y-Ba-Cu-O 系の超伝導材料の製造技術を拡大するため、また特に、粉末冶金技術の観点からあえて寸法の大きなバルク材料での臨界電流密度改善のための焼結助材を確認するために、構成材料の一部を焼結助剤として添加して本焼結を行なった研究の結果について報告する。

3. 2 実験方法

高純度粉末の Y_2O_3 と $Ba(NO_3)_2$ と CuO を原子比で Y : Ba : Cu = 1 : 2 : 3 となるように瑪瑙の乳鉢で混合し、3 等分して、大気炉で 1173K と 1193K と 1223K の 3 温度でそれぞれ 15 時間焼成した。本実験では通常使用される炭酸バリウムを用いず硝酸バリウムを用いた。これはできるだけ原料粉末中の酸素濃度を高く保持するためである。このプロセスの後、この焼成粉末を粉碎し、それぞれ 5 等分し、

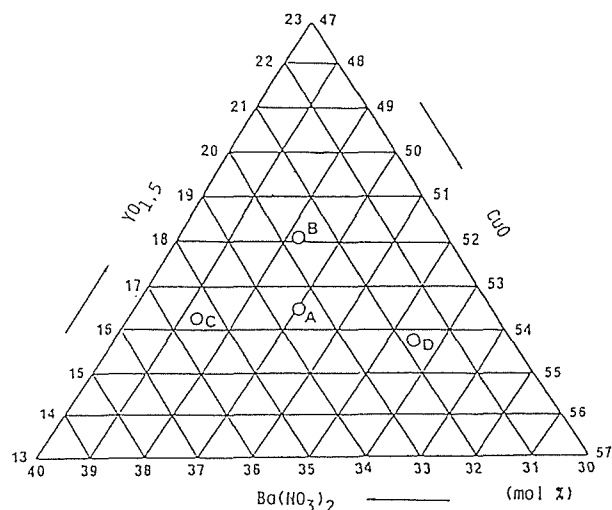


図4 超伝導特性効果を明らかにするために選定された組成
A: 無添加 B: Y_2O_3 添加
C: $Ba(NO_3)_2$ 添加 D: CuO 添加

その内の4つにそれぞれ Y_2O_3 と $Ba(NO_3)_2$ と CuO 及び Cu 金属粉末 (−320mesh) を焼結助材として混合した。このときの混合割合は、前の実験結果を参考にして⁸⁾、もっとも効果を発揮するように、それぞれ Y, Ba, Cu 換算で 10.0mol % となるように混合した。つまり、15種類の試験片を作製した。従って、本研究での組成の範囲を示すと図4のようになる。この混合の後、それぞれの試料粉末を 150MPa の圧力で $10\text{mm} \times 35\text{mm} \times 1.3\text{mm}$ の長四角形に機械プレスした。これら3種類の一次焼成温度を持つすべての試験片は、それぞれ一次焼成温度と同一温度で、即ち 1173K, 1193K 及び 1223K の3温度で、 $2\text{cm}^2/\text{s}$ の酸素気流中で15時間焼結し、炉中で徐冷した。これら15種類の試験片の臨界温度 T_c と液体窒素温度における零磁場臨界電流密度 $J_c(77K)$ は4端子法で住友重機械工業株式会社製の超伝導物性測定装置で測定した。

3. 3 結果と考察

本研究における焼結助材を含んだ試験片と含まない試験片の焼結温度に対する臨界温度 T_c と液体窒素温度における零磁場臨界電流密度 $J_c(77K)$ をそれぞれ図5と図6に示す。図5に示すように、臨界温度 T_c はほとんどの試験片で 80K を越えたが、1223K で焼結した $Ba(NO_3)_2$ を焼結助材に含む試験片と焼結助材を含まない試験片及び 1173K で焼結した Cu 金属粉末を焼結助材とした試験片では液体窒素温度 (77K) より低かった。即ち、概して焼結助材と言うのは臨界温度 T_c にはよい影響を与えないし、焼結温度に対する効果は焼結助材の種類で異なる。なお、ここで焼結助材を選択した基準に付いて付記すると、Y系超伝導体の構成元素以外のセリア等の焼結助材を数種類使用した予備実験では、良い超伝導状態は得られなかった。本研究で Y系超伝導体の構成元素の一部を焼結助材として選択

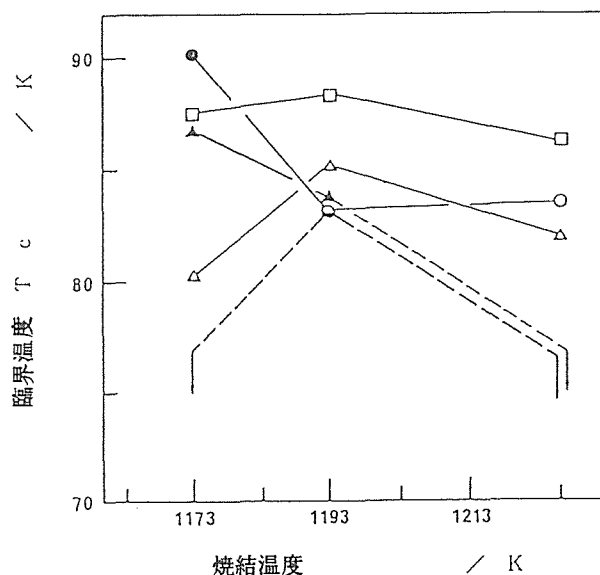


図5 各種焼結助剤を添加した試料の焼結温度に対する臨界温度 (T_c)

●: 無添加 □: Y_2O_3 添加
▲: $Ba(NO_3)_2$ △: CuO 添加
○: 金属 Cu 添加

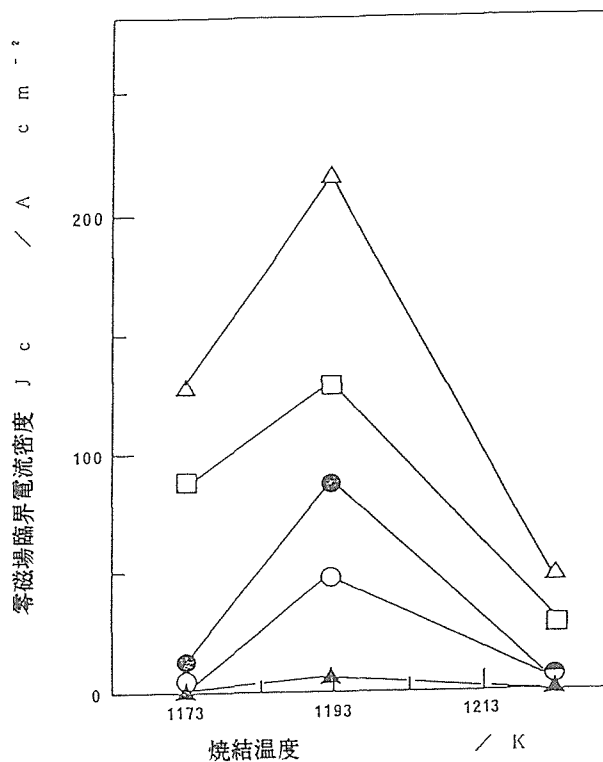


図6 各種焼結助剤を添加した試料の焼結温度に対する77Kにおける零磁場臨界電流密度

●: 無添加 □: Y_2O_3 添加
▲: $Ba(NO_3)_2$ △: CuO 添加
○: 金属 Cu 添加

した理由である。一方、図6に示すように液体窒素温度における零磁場臨界電流密度 $J_c(77K)$ は焼結助材の種類に大きく依存し、明確な差がある。すなわち、図6に見られるように CuO を焼結助材として添加した試験片に於て最も高い零磁場臨界電流密度 $J_c(77K)$ を得ることが出来た。また、 Y_2O_3 を焼結助材として添加することも、零磁場臨界電流密度 $J_c(77K)$ を改善することに役に立つことが分かった。しかし、 $Ba(NO_3)_2$ と Cu 金属粉末は零磁場臨界電流密度 $J_c(77K)$ を改善するための焼結助材としては役に立たず、焼結助材を添加していない試験片より、その J_c 特性は落ちることが分かる。超伝導特性は不純物相のような非超伝導相の存在にきわめて敏感であると考えられるので、本研究の零磁場臨界電流密度 $J_c(77K)$ の値の違いは、不純物相の存在の違いが原因であるとも考えられる。CuO を添加した場合には、図5から臨界温度 T_c は Y_2O_3 を添加した試験片などよりその特性は落ちる。しかし、零磁場臨界電流密度 $J_c(77K)$ の値は、他の焼結助材を添加した場合と焼結助材なしの場合に比べて明らかに改善されるのである。焼結助材を添加することは、一面では焼結を促進して粒子の結合を密にする働きがあるが、他面では粒子間に挟まってその電氣的接合を妨害することを意味している。 $Ba(NO_3)_2$ と Cu 金属粉末を焼結助材に使用することは、明らかに超伝導粒子間の妨害作用を引き起こすことを意味している。高温酸化物超伝導体内の電子伝導層は主として Cu-O 結合にあるとの見方が支配的である。従って、本研究における様に焼結助材が粒子間に存在した場合、その種類によっては、超伝導粒子間の電氣的接合を妨害する作用を及ぼすが、CuO を10%位添加した場合には、むしろ粉末粒子間の接合を助け、その電氣的接合を強化する作用があると言える。焼成温度と焼結温度としては本研究の場合は、図6に示すように、1193K で熱処理した試験片が最も高い $J_c(77K)$ の値を示した。

3. 4 小 括

本研究に於いては、Y-Ba-Cu-O 系の超伝導体の製造技術の基礎を確立するための一環として、また、薄膜や細線の様な形態ではなく、ある程度の大きさのバルク状の超伝導体の液体窒素温度に於ける臨界電流密度を改善するため、数種類の物質を焼結助材として添加して、3種類の温度で焼結し、Y-Ba-Cu-O 系の超伝導特性に及ぼす焼結助材添加の影響を調べた。焼結助材の種類としては予備実験の結果から、 Y_2O_3 と $Ba(NO_3)_2$ と CuO 及び Cu 金属粉末を選んで用いた。焼成温度と焼結温度は1173K、1193K 及び1223K を選んだ。焼結助材の影響は臨界温度 T_c の値の差としては明確にはならなかった。ちなみに、ほとんどの試験片で臨界温度 T_c は80K を越えた。一方、零磁場臨界電流密度 $J_c(77K)$ の値は焼結助材の種類に敏感に影響され、 J_c の値の高い方から順に CuO、 Y_2O_3 、無添加、Cu 金属粉、 $Ba(NO_3)_2$ であった。従って、ある程度の大きさのバルク

状の超伝導体の液体窒素温度に於ける臨界電流密度を改善するための一方法として、CuO を焼結助材として10mol % 程度添加することは適当であると言えるであろう。また、Cu 金属粉末と $Ba(NO_3)_2$ は零磁場臨界電流密度 $J_c(77K)$ の改善のためには、焼結助材としては適当ではないと言えるであろう。また本実験に関しては、焼成と焼結温度としては1193K が最も適当であった。

4 Y-Ba-Cu-O 系の超伝導特性に及ぼす冷間等方圧加圧 (CIP) の影響

4. 1 緒 言

Bednorz と Müller¹⁾による La-Ba-Cu-O 系の高温超伝導の発見以来、広範囲に高 T_c 酸化物セラミックス探索のための多くの努力が続けられてきた。Chu ら²⁾と Hikami ら⁴⁾によって発見された Y-Ba-Cu-O 系の超伝導材料で、液体窒素温度以上の T_c を示す超伝導体が実現した。また、最近では、当研究所の前田ら³⁾によって、100K 以上の T_c を持つ Bi 系の酸化物セラミックスが発見されている。Y-Ba-Cu-O 系に於いては、多くの研究が結晶構造の決定、超伝導特性の測定、効果的な置換元素の探索と超伝導の機構を説明する新理論の構築に捧げられている。結果的には、この Y-Ba-Cu-O 系の超伝導特性はかなりの程度明らかになったと言える。しかしながら、こういう実験で試験片を製作する際の最も多くの製作プロセスでは、少量の原料粉を乳鉢と乳棒で混合し、混合粉末を成形して、小型の電気炉で焼結している。このようにして得られた超伝導材料は、本質的に酸素欠損の気孔の多いペロブスカイトでランダムな方位の結晶粒を持つ多結晶体である。したがって、薄膜や細線の様な断面積が小さく密度の大きい形態の材料を除くと、バルク材そのものの臨界電流密度を増大させるのは、なかなか困難なのが現状である。バルク材で臨界電流密度を増大させるには、非常に注意深く試験片を製作することと、測定時の断面積をできるだけ小さくして、試験片の表面付近を測定することにより、 J_c の測定値を高くする事ができる。このようにして作製した試料では、最近 R. J. Cava⁵⁾その他によって、1100A/cm² 以上の高い臨界電流密度が報告されている。しかし、上述のような製作プロセスを考えると、他の多くの研究⁶⁾⁷⁾で報告されているように、一般に見かけの断面積で割った液体窒素温度に於ける臨界電流密度は低いと思われる。この事実は、この Y-Ba-Cu-O 系の超伝導材料の実用化へ向けての開発を困難にしている1つの重要な因子である。本研究では、粉末冶金技術の観点から Y-Ba-Cu-O 系の超伝導材料の超伝導特性の改善のために、特に寸法の大きなバルク材料での臨界電流密度を改善するために、種々の圧力で冷間等方圧 (CIP) 成形した材料の超伝導特性に付いて研究し、得られた結果に付いて報告する。なお、前報で報告した様⁸⁾⁹⁾に、冷間等方圧 (CIP) 成形の効果を顕著にするため、若干の CuO を焼結助材と

して添加し、焼成温度と焼結温度は1173Kを選択した。

4. 2 実験方法

冷間等方圧加圧 (CIP) の効果を高めるために使用する焼結助材として、前報⁹⁾で報告したように最も効果の高かった CuO を選択した。また、焼成と焼結温度は、1173K と1193K 及び1213K で行なった。このうち、最も超伝導状態が良くなるのは前報⁹⁾で報告したように1193K であったが、冷間等方圧加圧 (CIP) の効果は顕著にはでなかった。一方では、1173K で熱処理すると、冷間等方圧加圧 (CIP) 成形をせず CuO を添加していない基準試料の超伝導状態は良くないのであるが、冷間等方圧力付加の効果は非常に大きくなることを見いだした。それで本研究では、熱処理温度に1173K を選んだ実験結果に付いてのみ報告する。試料の調整は Y と Ba(NO₃)₂ 及び CuO の混合粉末を1173K の大気中で15時間焼成し、冷却後粉碎した。この粉末を5等分し、CuO を焼結助材として、0, 2.5, 5.0, 7.5及び10.0mol % 添加した。これらの粉末を50MPa の圧力で10mm×35mm×1.3mm の寸法の長四角形に機械プレスで成形し、表3に示すように種々の圧力で冷間等方圧加圧 (CIP) 成形した。これらの試料は全て一次焼成温度と同一の1173K で、2 cm²/s の酸素気流中で15時間焼結し、炉中で徐冷した。冷間等方圧加圧 (CIP) 成形の効果は臨界温度 T_c と液体窒素温度における零磁場臨界電流密度 J_c (77K) を測定することにより研究された。T_c と J_c は4端子法で住友重機械工業株式会社製の超伝導物性測定装置で測定した。

表3 プレス成形条件と CuO 添加量の試料番号

Press conditions	Amount of CuO/mol %				
	0	2.5	5.0	7.5	10.0
Mechanical press	A-0	B-0	C-0	D-0	E-0
+CIP (100 Mpa)	A-1	B-1	C-1	D-1	E-1
+CIP (200 Mpa)	A-2	B-2	C-2	D-2	E-2
+CIP (300 Mpa)	A-3	B-3	C-3	D-3	E-3
+CIP (400 Mpa)	A-4	B-4	C-4	D-4	E-4

4. 3 結果と考察

冷間等方圧加圧力と液体窒素温度における零磁場臨界電流密度 J_c (77K) の関係を図7に示す。図中の記号は表3に示した焼結助材の CuO の添加量を示している。冷間等方圧加圧 (CIP) 処理を施していない試料では、おおむね焼結助剤の CuO の量の増加とともに J_c の値は増加した。CuO を10mol % 添加した試料を除けば、冷間等方圧加圧 (CIP) 圧力の増加とともに J_c の値も増加した。CuO を5mol % 添加した試料の場合が冷間等方圧加圧 (CIP) 圧力の増加に対する J_c の値の増加の割合が最も高かった。一方、CuO を10mol % 添加した試料では、200MPa 以上の冷間等

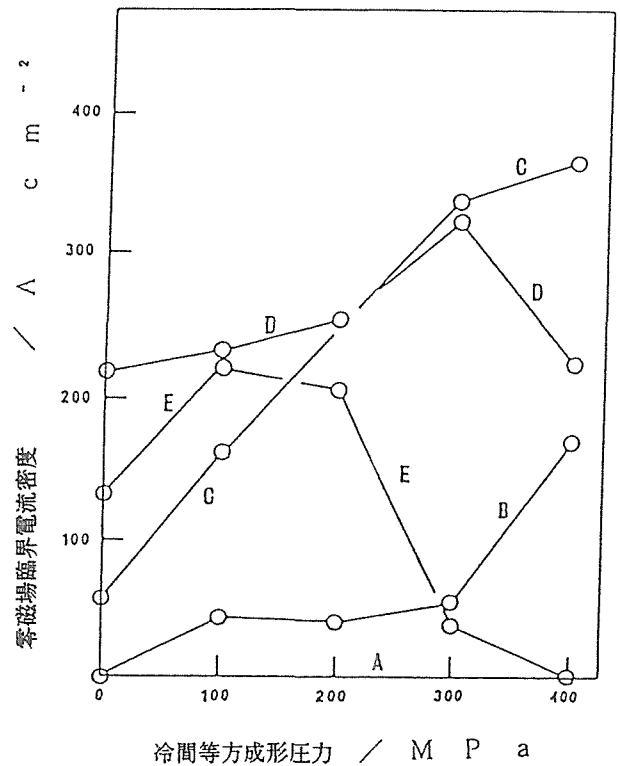


図7 CuO 添加量、冷間等方成形圧力の違いによる零磁場臨界電流密度 (77K) の関係

A: 無添加 B: 2.5mol
C: 5.0mol D: 7.5mol
E: 10mol

方圧加圧 (CIP) 圧力の増加に対しては、J_c の値は逆に減少し、圧力が400MPa になると J_c はほぼ零になってしまった。超伝導特性は超伝導相自身の不均質性と不純物相として共存する他の相の存在に非常に敏感に影響される¹⁰⁾と考えられる。したがって CuO を焼結助剤として添加した場合には、Y-Ba-Cu-O 系ではその融点が降下する¹¹⁾ので、速い拡散速度と超伝導相の形成をもたらす、この相の様な安定化を図る役目を果たしたと考えられる。しかしながら、本実験結果からは CuO の添加量が多すぎると、成形圧力で粒界に伝導を妨げる CuO の相ができたと考えられる。従って、本実験条件では、J_c は CuO の添加量で変化し、この焼結温度では5 mol % の CuO の添加量が最も適当な層を形成したと考えられる。図8に臨界温度直上 (T_c onset) の抵抗を示す。この図では冷間等方圧加圧 (CIP) 力と焼結助剤の効果の間の関係を良く示している。すなわち、成形圧力が高くなるほど、粉末間の接合面積が増加して、臨界温度直上 (T_c onset) 抵抗の減少をもたらしたのである。ただし、300MPa に於ける2.5mol % の添加量の試料の異常を除く。したがって、粉末間の接合面積が増加すると共に臨界電流密度 J_c (77K) が増加したと考えられる。

図9に、77K に於ける Y-Ba-Cu-O 系に添加した CuO 焼

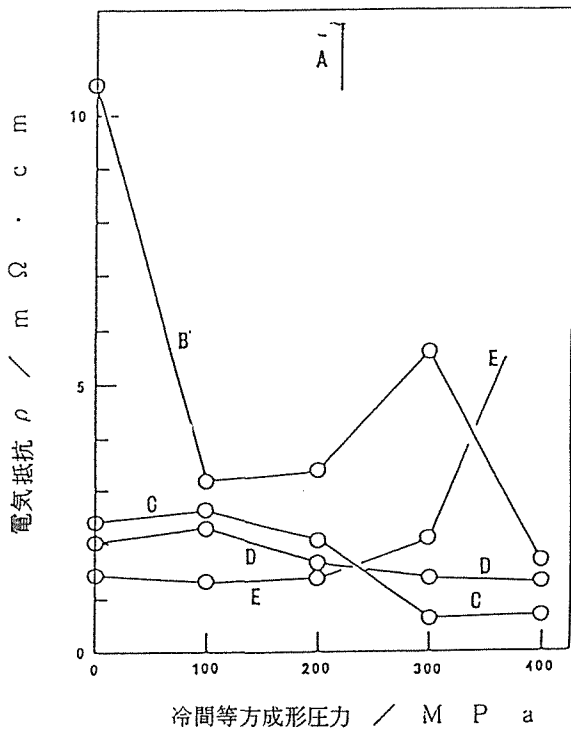


図8 CuOを添加した試料の臨界温度直上 (T_c onset) の電気抵抗変化と冷間等方成形圧力との関係

A: 無添加 B: 2.5mol
C: 5.0mol D: 7.5mol
E: 10mol

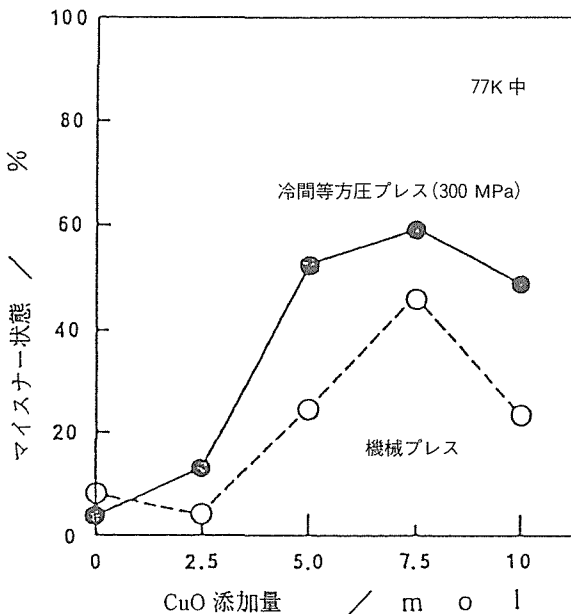


図9 機械プレスと冷間等方圧成形材のCuO添加量に対する77Kにおけるマイスナー状態

結助材の添加量に対するマイスナー状態の量を示す。この図はまた同時に、機械プレスしただけの試料と比較した冷間等方圧加圧 (CIP) 圧力が300MPaの場合の等方圧力の効果も示している。マイスナー状態の量は一般に焼結助材の量や成形の方法などでは変化しないと考えられる。なぜなら、マイスナー状態は結晶粒の内部を代表する状態量であって、結晶粒界に影響を及ぼす焼結助材や成形圧力には関係がないと考えられていたからである。本研究の結果からは、焼結の程度が焼結助材の量に影響されるので、マイスナー状態の量がCuOの添加量によって変化させられたと言える。また、成形時の等方圧力によっても焼結が促進されるので、冷間等方圧加圧 (CIP) 力によってマイスナー状態の量が増加したとも言える。なお、熱処理温度が1193Kのものに付いては、もともと良い超伝導状態のものは、冷間等方圧加圧 (CIP) 処理を施しても、それ以上のものにはならなかったと考えられる。

4.4 小 括

Y-Ba-Cu-O系超伝導体の製造技術の確立と液体窒素温度における臨界電流密度の改善のため、冷間等方圧加圧 (CIP) 処理の影響を調べた。0~10mol %のCuOを成形助材として添加した試料に400MPaまでの圧力で冷間等方圧加圧 (CIP) 成形を施して、1173Kで焼結した。CuOの添加量の増加とともに臨界温度直上 (T_c onset) 抵抗は減少し、77Kにおける臨界電流密度 J_c の値は増加した。従って、CuO添加の効果は主として、超伝導層の均質化を果たすためと考えられた。77Kに於ける臨界電流密度 J_c の値は、全ての試料で冷間等方圧加圧 (CIP) 成形圧力の増加と共に増加した。但し、10mol %のCuO添加試料では200MPa以上の成形圧力で逆の結果が得られた。これは、焼結助材が多すぎて、高圧力成形では超伝導相の粒界に焼結助材の層が形成されて、電導を妨げたと考えられた。

5 Bi系超伝導体の相成長に及ぼすPb添加量と冷却速度の影響

5.1 緒 言

Bi系超伝導体は、従来のY系超伝導体等と比較して T_c が約110Kと高く、経時変化が少なく、水に付けても劣化せず、Biは資源的に豊富である、などの利点がある。このため、実用化に大いに期待がかけられたが、臨界電流密度が低く、高 T_c 相と低 T_c 相が含まれていて³⁾、通常の熱処理等では低 T_c 相ができやすく、 T_c がなかなか100Kを越えない、などの問題点がある。高 T_c 相の成長にはBiの一部をPbで置換することにより、容易になることが知られている¹²⁾。しかし、この系の原料制御を基礎とした実際の応用に耐える生産技術の開発研究は、低酸素分圧下での焼結¹³⁾、中間圧縮及び再焼結工程の導入¹⁴⁾など、まだ始まったばかりと言えるであろう。本研究では、Bi系の超伝導材料の製造技術を拡大するため、また特に、粉末冶金技

術の観点から、Bi 系超伝導体の相成長に及ぼす Pb 添加量を大幅に変化させた場合の影響と本焼結後の冷却速度を変化させた場合の影響を調べた研究の結果に付いて報告する。

5. 2 実験方法

本研究では原料粉末として、 Bi_2O_3 、 PbCO_3 、 SrCO_3 、 CaCO_3 、 CuO 高純度粉末を使用した。試料の作製は全て固相法で行い、粉碎及び混合には遊星型ボールミル (Fritsch 製、容器とボール材質：超硬合金) を使用した。Pb の添加量は $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{SrCaCu}$ となるように秤量し ($x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.7, 1.0$)、それぞれ混合した後、大気中 800°C で10時間仮焼きを行なった。今回は、高 T_c 相を形成しやすいと言われている組成 ($\text{Bi}:\text{Pb}:\text{Sr}:\text{Ca}:\text{Cu}=0.92:0.17:0.955:1.015:1.53$)¹⁵⁾ や、低酸素分圧下での焼結¹³⁾ は行なわなかった。高 T_c 相の成長には、仮焼き温度、仮焼き時間及び回数にも大きく依存するが、試料調整条件をこのように一定にした。仮焼き後、試料を再度遊星型ボールミルで十分粉碎・混合して、これらを油圧プレスにより、直径11.3mm、厚さ約2mmのペレットに成形し、大気中で 844°C 、60時間の本焼結を行ない炉冷した。本焼結後の冷却速度の影響を調べる実験のためには、この炉冷の他に、焼結後①液体窒素に焼き入れて急冷、②氷水中に焼き入れて急冷、③プログラム温度調節で徐冷の合計4種類の速度の冷却実験を行なった。臨界温度 T_c と超伝導相の測定は交流法による帯磁率測定を住友重機械工業株式会社製の超伝導物性測定装置 (10K~300K) でおこなった。また、試料の同定は、理学電機製のローターフレックス RU-300 を使用し、測定条件は60kV、300mA でターゲットは Cu の $K\alpha$ 線を用い、Ni フィルターを使用した。

5. 3 結果と考察

Bi 系の超伝導材で高 T_c 相の単相を得ることは困難であり、高 T_c 相生成の反応経路も明白にはなっていない。しかし、前田ら¹⁶⁾の報告によると熱処理温度がバルク材の軟化点以上の温度であると高 T_c 相は生成し難く、高 T_c 相の成長の最適温度は軟化点直下の温度であると言われている。本研究では Bi と Pb の組成を変化させているので、熱処理の最適温度はそれぞれ異なるはずである。そこで、予備実験として、組成を変えた全ての種類の試料を電気炉に入れて、 $830^\circ\text{C}\sim 900^\circ\text{C}$ まで、徐々に昇温させ、形状の変化で軟化温度を推定した。軟化温度は $\text{Pb}=0.2\%$ と 0.3% の場合が最も低く、約 850°C あった。他の組成の試料は軟化温度はもっと高く、 $\text{Pb}=1.0\%$ では 900°C 以上であった。従って、本研究では、全ての試料が軟化しない温度 (844°C) を焼結温度として選択し、相成長の過程を検討した。図10に種々の組成で大気中、 844°C 、60時間の焼結を行った試料の帯磁率曲線を示す。なお、明らかに超伝導性能が低い種類の試料に付いては図中には記載していない。図中の帯磁率曲線から、 $\text{Pb}=0.1\%$ の試料では約55K 以上で超伝導相が急激に消失していること、即ち、この試料では55K 級

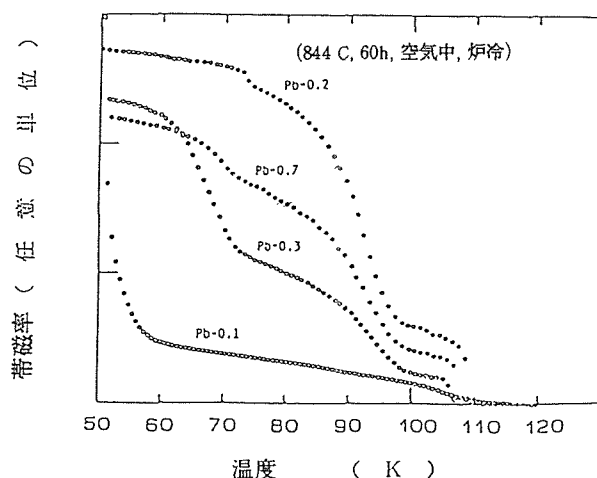


図10 鉛の添加量変化による帯磁率曲線

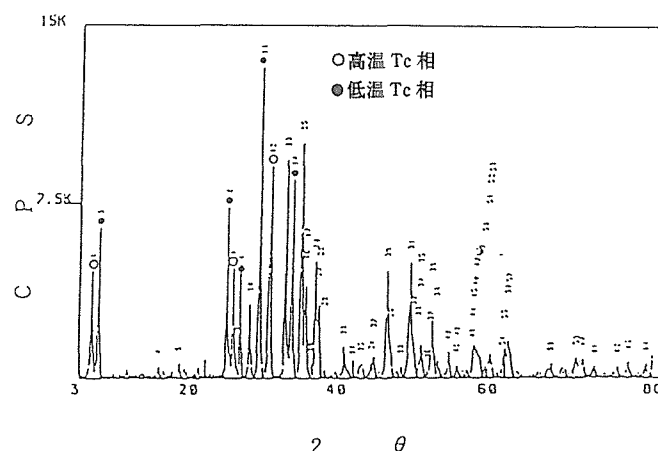


図11 鉛0.2%添加試料の粉末 X 線回折

の相がほとんどを占めていることが認められる。 $\text{Pb}=0.3\%$ の試料では55K 級の相がなくなり、70K と100K の相が混在しており、100K 以上の高 T_c 相も認められる。 $\text{Pb}=0.7\%$ と 0.2% の試料では100K 以上の相の割合が増加している。 $\text{Pb}=0.2\%$ の試料では特に高温相が増加している。これらのことから本焼結温度が 844°C の場合は $\text{Pb}=0.2\%$ の組成の場合が高 T_c 相の割合が最も高いと言える。以上の試料の X 線回折データからも同様のことが確認できた。即ち、比較的信頼性があると言われる低角度側でのピーク ($2\theta=4.6^\circ\sim 4.8^\circ$ 付近のピークが高 T_c 相、 $2\theta=5.6^\circ\sim 5.8^\circ$ 付近のピークが低 T_c 相) で確認すると、 $\text{Pb}=0.1\%$ の場合は高 T_c 相のピークが見られず、ほとんど低 T_c 相である。 $\text{Pb}=0.2\%$ 、 0.3% 、 0.7% の場合は、 5.8° 付近の低 T_c 相の他に 4.8° 付近に高 T_c 相のピークが認められ、これらの試料は高 T_c 相と低 T_c 相の混合相であることが確認できた。図11に $\text{Pb}=0.2\%$ の場合の X 線回折結果を

示すが、本実験では $Pb=0.2\%$ の場合が最も高 T_c 相の割合が高かった。

本焼結後の冷却速度の影響を調べた実験結果を図12に示す（炉冷した試料は図10に示しているので本図には示していない）。試料は $Pb=0.2\%$ の場合だけを掲載している。液体窒素で急冷した試料は85K 以上で超伝導相がほとんどなくなり、氷水で急冷した試料は85K と100K の相がほぼ50%ずつの混合相である。0.4℃/min で徐冷した試料では低 T_c 相が観察されず、ほとんどが100K 以上の相である。X 線回折結果を図13に示すと、液体窒素で急冷した試料は低 T_c 相のピークが顕著に出ており、高 T_c 相のピークはほとんど認められない。氷水で冷却した試料と徐冷した試料は低 T_c 相と高 T_c 相のピークが両方とも認められる。急冷する操作は、844℃の熱処理相をそのままの状態ですべて低温にもたすはすであるが、徐冷した試料の方が高 T_c 相の割合が高いことから、844℃より低温に高 T_c 相が安定な領域があると考えられる。

5. 4 小 括

Bi 系の超伝導材料の製造技術を拡大するため、相成長に及ぼす Pb 添加量を大幅に変化させた場合の影響と本焼

結後の冷却速度を変化させた場合の影響を調べた。本研究では、全ての試料が軟化しない温度（844℃）を焼結温度として選択し、相成長の過程を検討した。帯磁率の測定からも、X 線回折結果からも、本実験では $Pb=0.2\%$ の場合が最も高 T_c 相の割合が高かった。本焼結後の冷却速度の影響を調べた実験結果では、0.4℃/min で徐冷した試料で最も高 T_c 相が多かった。X 線回折結果からは、氷水で急冷した試料には若干の相の成長が見られるものの、液体窒素で急冷した試料はほとんど相の成長が見られなかった。

6 Bi 系超伝導体の相成長に及ぼす仮焼と冷却条件の影響

6. 1 緒 言

高 T_c 酸化物セラミックスの中では、当研究所の前田ら³⁾の発見による Bi 系の酸化物セラミックスが現在最も高い T_c を示しているが、この Bi 系超伝導体は、従来の Y 系超伝導体²⁾などに比較して臨界温度 T_c が約110K と高く、経時変化が少なく、水に付けても劣化せず、Bi は資源的に豊富である、などの利点がある。このため、実用化に大いに期待がかけられたが、臨界電流密度 J_c が低く、高 T_c 相と低 T_c 相が含まれていて³⁾、通常の熱処理等では低 T_c 相ができやすく、 T_c がなかなか100K を越えない、などの問題点がある。高 T_c 相の成長には Bi の一部を Pb で置換することにより、容易になることが知られている¹²⁾。しかし、この系の原料制御を基礎とした実際の応用に耐える生産技術の開発研究は、低酸素分圧下での焼結¹³⁾、中間圧縮及び再焼結工程の導入¹⁴⁾など、まだ始まったばかりである。我々も既に添加 Pb の量、焼結後の冷却速度、熱処理時間等の相成長に及ぼす効果を調べてきた。本研究では、その結果を踏まえて Bi 系の超伝導材料の製造技術を拡大するため、粉末冶金技術の観点から、Bi 系超伝導体の相成長に及ぼす仮焼と焼結後の冷却条件の影響を調べた研究の結果に付いて報告する。

6. 2 実験方法

本研究では、原料粉末として、 Bi_2O_3 、 $PbCO_3$ 、 $SrCO_3$ 、 $CaCO_3$ 、 CuO の高純度粉末を使用した。試料の作製は全て固相法で行い、粉碎及び混合には遊星型ボールミル（西独 Fritsch 製、容器とボール材質：超硬合金）を使用した。本試料には、高 T_c 相を容易に得るため¹²⁾、 Pb を添加したが、その添加量は予備実験を行って最も効果がでる $Bi_{0.8}Pb_{0.2}SrCaCu_2$ となるように秤量し、それぞれ混合した後、大気中800℃で10時間仮焼きを1回行った。その後再度粉碎して、混合し、同一条件でもう一度仮焼したものを作製した。今回は、高 T_c 相を形成しやすいと言われている組成（Bi : Pb : Sr : Ca : Cu = 0.92 : 0.17 : 0.955 : 1.015 : 1.53）¹⁵⁾ や、低酸素分圧下での焼結¹³⁾は行なわなかった。試料調整条件をこのように2通りにして、仮焼き後試料を再度遊星型ボールミルで充分粉碎・混合して、これ

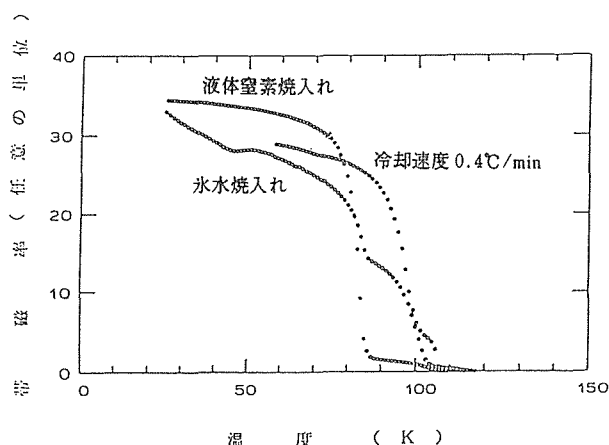


図12 冷却速度の違いによる帯磁率曲線

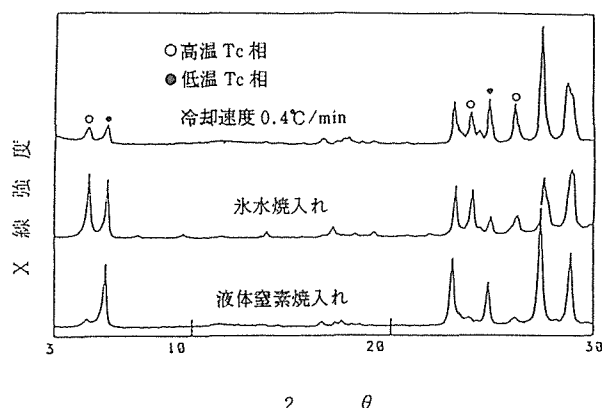


図13 冷却速度の違いによる粉末 X 線回折

らを200MPaの成形圧で直径11.3mm, 厚さ約2mmのペレットに油圧成形し, 大気中で844℃, 60時間の本焼結を行ない, 0.1℃/minの冷却速度で200℃まで徐冷した後, 炉冷した。この焼結温度は予備実験を行なって選定した。臨界温度 T_c と超伝導相の測定は交流法による帯磁率測定 (測定電圧: 100mV, 測定周波数: 313Hz) と4端子法で行った。また, 液体窒素温度に於ける臨界電流密度 J_c の測定も行った。測定機器としては, 住友重機械工業株式会社製の超伝導物性測定装置 (10K~300K) を用いた。また, 試料の同定は, 理学電機製のロータフレックス RU-300を使用した。測定条件は60kV, 300mAで, ターゲットにはCuの $K\alpha$ 線を用い, Ni フィルターを使用した。

6. 3 結果と考察

Bi系の超伝導材で高 T_c 相の単相を得ることは困難である。本研究では $\text{Bi}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}$ の組成であるので, 予備実験を行い, 軟化温度を測定したところ, 約850℃あった¹⁷⁾。従って, 本研究では, 844℃を仮焼と焼結温度として選択し, 相成長の過程を検討した。図14に仮焼を1回行っただけの試料と2回行った試料の本焼結前のX線回折図を示す。この両者を比較して見ると, 仮焼を2回行った試料では, 仮焼1回だけの試料よりも低 T_c 相のピークが伸びており, わずかだけれども高 T_c 相のピークも確認できた。また, 仮焼1回の試料で認められる BiSrCuO 相が仮焼2回の試料には認められず, 仮焼を2回行うことにより, 良好な効果が得られることが分かる。この効果は, 単に仮焼時間を2倍に延長しても得られないことから, 再粉碎と混合の結果, 未反応の部分が新たに反応できると考えられる。この仮焼2回の試料の方が良い性質を持っていると考えられたので, この仮焼2回の試料を大気中, 844℃で60時間焼結し, 0.1℃/minの冷却速度で200℃まで徐冷し, その後炉冷した。この試料の温度を上昇させながら帯磁率を測定した結果を図15に示す。この帯磁率曲線には, 低 T_c 相が認められず, ほとんど高 T_c 相から成り立っており, 明らかに仮焼2回と徐冷の効果がでていると考えられる。また, この測定値からは $T_c=109.5\text{K}$ となった。この同一

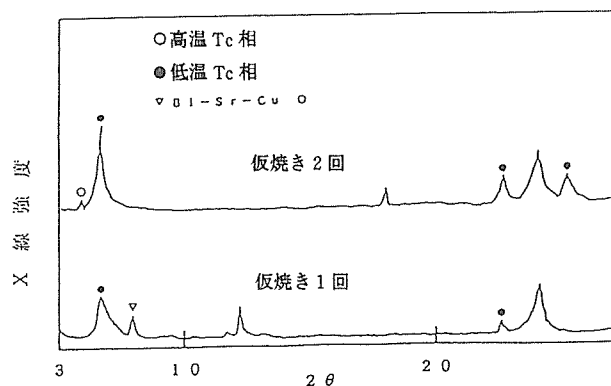


図14 仮焼1回と2回行った試料の粉末X線回折

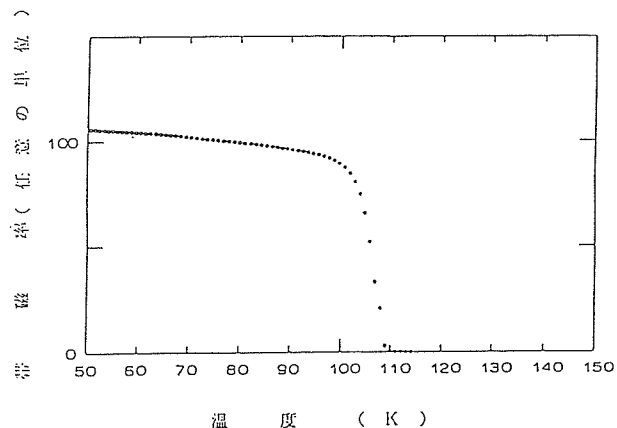


図15 本焼結後0.1℃/minの冷却速度で200℃まで徐冷した試料の帯磁率曲線

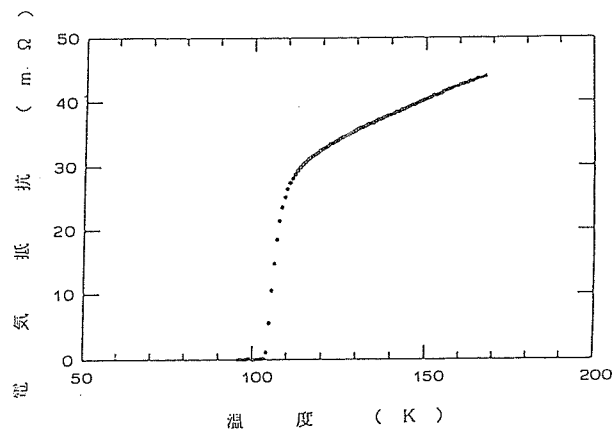


図16 図15に示す試料の電気抵抗曲線

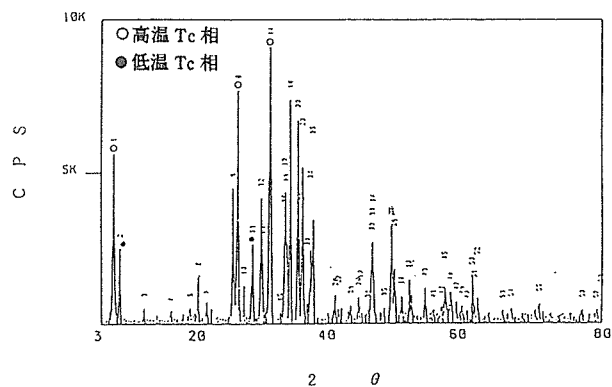


図17 図15, 16に示す試料の粉末X線回折

試料を4端子法によって温度を下降させながら電気抵抗を測定したデータを図16に示す。この抵抗値の測定では106.5Kで完全に超伝導となっている。しかし, $T_{c\text{mid}}=110\text{K}$ であり, 2段にはなっていない。この試料を粉碎して, 粉末法でX線回折を行った結果を図17に示す。比較的信頼性があると言われる低角度側でのピーク ($2\theta=4.6^\circ\sim 4.8^\circ$ 付近のピークが高 T_c 相, $2\theta=5.6^\circ\sim 5.8^\circ$ 付近のピーク

クが低 T_c 相) で確認すると、低 T_c 相と高 T_c 相の両方が認められる。しかし、この図からは、高 T_c 相のピークが顕著に伸びているのが観察できる。帯磁率や抵抗値の測定からは、低 T_c 相はほとんど認められないのに X 線回折図からは、低 T_c 相が認められる。これは伊藤¹⁸⁾らが Y 系超伝導体で認めているように、高 T_c 相が結晶粒の外側を包み込むように発達し、結晶粒の内部に低 T_c 相が残留する形になったため、帯磁率では結晶粒の内部が測定できなかったことによると考えられる。また、高 T_c 相は結晶粒の外側に発達して、編目のように連なり、電子の経路は完全につながるの、抵抗値測定の場合にも、2 段にはならなかったと考えられる。この試料は以上のように帯磁率や電気抵抗の測定で非常に良い性質を示したので、X 線回折用に粉砕する前に液体窒素温度での臨界電流密度 J_c を測定した。その結果 $J_c=49A/cm^2$ であった。これは特殊な処理¹⁹⁾を施していないバルク材としては比較的高い値である。

6. 4 小 括

Bi 系の超伝導材料の製造技術を拡大するため、超伝導体の相成長に及ぼす仮焼と焼結後の冷却条件の影響を調べた。試料の作製は全て固相法で行い、 $Bi_{0.8}Pb_{0.2}SrCaCu_2$ となるように Pb を添加し、大気中 800℃ で 10 時間仮焼きを 1 回行った試料と 2 回行った試料を作製した。大気中で 844℃、60 時間の本焼結を行ない、0.1℃/min の冷却速度で徐冷した。臨界温度 T_c と帯磁率測定、液体窒素温度に於ける臨界電流密度 J_c の測定、X 線回折、を行った。仮焼きを 2 回行った試料の X 線回折から、低 T_c 相のピークが伸びており、高 T_c 相のピークも確認できた。この仮焼き 2 回の試料の本焼結後の帯磁率曲線には、低 T_c 相が認められず、ほとんど高 T_c 相から成り立っており、4 端子法による電気抵抗曲線でも 2 段にはなっていない。この試料の X 線回折からは低 T_c 相と高 T_c 相の両方が認められた。高 T_c 相が結晶粒の外側を包み込むように発達し、結晶粒の内部に低 T_c 相が残留する形になったため、帯磁率では結晶粒の内部が測定できず、高 T_c 相が結晶粒の外側に発達して電流の経路が完全につながるの、抵抗値測定の場合にも 2 段にはならなかったと考えられる。臨界電流密度 J_c を測定した結果 $J_c=49A/cm^2$ であった。

7 結 言

Y 系超伝導バルク材の零磁場臨界電流密度 (77K) の改善のため、バインダーとして CuO を添加すると焼結性が良くなり、さらにこれに冷間等方圧処理を施すことにより相対密度があがり、臨界電流密度 (J_c) の値を増加させることができた。

Bi 系超伝導バルク材の高 T_c 相成長には、Pb0.2% が最適添加量の範囲で、本焼結後の冷却速度を 0.1℃/min で 844℃ から 200℃ まで徐冷しその後炉冷することにより、高 T_c 相が最も多く成長することが分かった。

燃焼合成法を利用して、常圧及び高圧酸素中で Y, Bi 系酸化物超伝導材料を製造¹⁹⁾することができた。

参 考 文 献

- 1) J. G. Bednorz and K. A. Muller : Z. Phys., B64 (1986), 189.
- 2) M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang and C. W. Chu : Phys. Rev. Lett., 58 (1987), 908.
- 3) H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi and T. Asano : Jpn. J. Appl. Phys., 27 (1988), L209.
- 4) S. Hikami, T. Hirai and S. Kagoshima : Jpn. J. Appl. Phys., 26 (1987), L314.
- 5) R. J. Cava, B. Batlogg, R. B. vanDover, D. W. Murphy, S. Sunshine, Siegrist, J. P. Remeika, E. A. Rietman, S. Zahvraak and G. P. Espinosa : Phys. Rev. Lett. 58 (1987), 1676.
- 6) F. Izumi, H. Asano, T. Ishigaki, E. T. Muromachi, Y. Uchida, N. Watanabe and T. Nishikawa : Jpn. J. Appl. Phys. 26 (1987), 649.
- 7) P. M. Grant, R. B. Beyers, E. M. Engler, G. Lim, S. S. P. Parkin, M. L. Tamirez, V. Y. Lee, A. Nazzal, J. E. Vazyvez and R. J. Savoy : Phys. Rev. B35 (1987), 7242.
- 8) 海江田義也, 黒田恒生, 和田仁, 伊藤喜久男, 新美忠邦, 小田原修 : 粉体及び粉末冶金 34 (1987), 663.
- 9) 海江田義也, 和田仁, 伊藤喜久男, 黒田恒生, 小田原修 : 粉体及び粉末冶金 36 (1989), 「超伝導特集号」.
- 10) Y. Nakazawa, M. Ishikawa, T. Takabatake, H. Takaya, T. Shibuya, K. Terakura and F. Takei : Jpn. J. Appl. Phys., 26 (1987), 682.
- 11) R. S. Roth, J. R. Dennis and K. L. Davis : Adv. Ceramic Mater., 2 (1987), 303.
- 12) M. Takano, J. Takada, K. Oda, H. Kitaguchi, Y. Miura, Y. Ikeda, Y. Tomii and H. Mazaki : Jpn. J. Appl. Phys., 27 (1988), L1041.
- 13) U. Endo, S. Koyama and T. Kawai : Jpn. J. Appl. Phys., 27 (1988), L1460.
- 14) 浅野稔久, 前田弘 : 粉体及び粉末冶金 35 (1988) 1020.
- 15) S. Koyama, U. Endo and T. Kawai : Jpn. J. Appl. Phys., 27 (1988), L1861.
- 16) 前田弘 : 日本金属学会会報 27 (1988) 566.
- 17) 太田口稔, 小黒信高, 海江田義也, 伊藤圭二 : 粉体及び粉末冶金 36 (1989) 615.
- 18) K. Itoh, H. Wada, T. Kuroda, Y. Kaieda, O. Odawara and T. Oie : Cryogenics 28 (1988), 575.
- 19) 金属材料技術研究所 研究報告集 16.99

研 究 発 表

(口 頭)

- 1) イットリウム系酸化物超伝導体の超伝導特性に及ぼす CIP 効果, 海江田義也, 小田原修, 伊藤喜久男, 黒田恒生, 和田仁, 尾家正, 第31回材料研究連合講演会, 62.9.
- 2) 酸化物超伝導材料におよぼす等方圧力の効果, 海江田義也, 小田原修, 伊藤喜久男, 黒田恒生, 和田仁, 榊山雄三, 新美忠邦, 粉体粉末冶金協会, 62.11.

- 3) Combustion Synthesis of Oxide-Superconductor, Y. kaieda, M. Otaguchi, N. Oguro, 第1回 SHS 国際会議, 3. 9. (誌 上)
- 1) 海江田義也, 黒田恒生, 和田仁, 伊藤喜久男, 新美忠邦, 小田原修, 酸化物系超伝導材料に及ぼす等方圧力の効果, 粉体及び粉末冶金, 34, (1987) 663
- 2) Y. Kaieda, O. Odawara, K. Itoh, T. Kuroda, H. Wada and T. Oie, Effect of Isostatic Pressing on Oxide Superconductor Proc. of the 31st Jpn Congress on Matr. Research 113 (1988)
- 3) 海江田義也, 和田仁, 伊藤喜久男, 黒田恒生, 小田原修, Y-Ba-Cu-O 系の超電導特性に及ぼす焼結助材の影響, 粉体及び粉末冶金, 36, (1989) 607
- 4) 海江田義也, 和田仁, 伊藤喜久男, 黒田恒生, 小田原修, Y-Ba-Cu-O 系の超電導特性に及ぼす冷間等方圧加圧 (CIP) の影響, 粉体及び粉末冶金, 36, (1989) 611
- 5) 太田口稔, 小黒信高, 海江田義也, 伊藤圭二, Bi 系超電導体の相成長に及ぼす Pb 添加量と冷却速度の影響, 粉体及び粉末冶金, 36, (1989) 615
- 6) 小黒信高, 太田口稔, 海江田義也, 伊藤圭二, Bi 系超電導体の相成長に及ぼす熱処理時間の影響, 粉体及び粉末冶金, 36, (1989) 620
- 7) 海江田義也, 小黒信高, 太田口稔, 伊藤圭二, Bi 系超電導体の相成長に及ぼす仮焼と冷却条件の影響, 粉体及び粉末冶金, 36, (1989) 624
- 8) Y. Kaieda, T. Kuroda, H. Wada, K. Itoh, T. Niimi, and O. Odawara, Effect of Isostatic Pressing on Oxide Superconductor, Trans. Nat. Res. Inst. for Metals, 31, (1989) 45
- 9) Y. Yamada, T. Matsumoto, Y. Kaieda, N. Mori, Pressure Effects on Tc of Superconductor YBa₂Cu₄O₈, Technical Report of ISSP1 (1989)
- 10) Y. Kaieda, M. Otaguchi and N. Oguro, Combustion Synthesis of an Oxide-Super Conductor, Int. J. Self-Propagating High-Temperature Synthesis 1, 246 (1992)

特 許

- 1) 酸化物超伝導材料の製造方法, 海江田義也, 太田口稔, 小黒信高, 尾家正, 特開平 4-108610.

外部刺激にตอบสนองするバリエーションの自己組織化に関する研究

基盤研究

組織制御研究部

宮地博文^{*1}

反応制御研究部

古林英一^{*2}

平成4年度～平成6年度

要 約

鋼のマルテンサイト変態におけるバリエーション選択則を解明するため、圧延による薄板製造過程で材料内に蓄積される残留応力がバリエーション選択に及ぼす影響を調べた。

すなわち、 M_s が室温付近にあって、変態前後のオーステナイト及びマルテンサイト両相の測定が可能な Fe-30Ni 合金を M_d より高い温度域で強圧延すると純銅型の圧延集合組織が発達するが、この試料を直ちに冷却したときと、歪み取り焼鈍を施したのち冷却したとき生成するマルテンサイトの集合組織を測定し、両者の差異を調べた。一方格子変形モデルを計算に取り入れて変態集合組織をシミュレートし、上の実験データと対比した。

その結果圧延後直ちに変態させたときと、歪み取り焼鈍したのち変態させたときとでまったく異なる集合組織が発達した。

変態集合組織のシミュレーション結果によると、これらの差異は圧延ままと歪み取り焼鈍とで母相の応力状態が変化するため生ずると考えられる。すなわち、圧延ままでは母相内の三軸方向のすべてから圧縮応力をうけるが、焼鈍するとこれが解放されて試料の形状効果が現われ、格子変形に対する板面法線方向の拘束応力が低下すると仮定すると、実験結果を説明できる。

1 緒 言

鋼のオーステナイトからマルテンサイト（以下 γ 及び α ）への変態で、母相から結晶学的に等価な方位関係をもって生成する複数のバリエーションのうち、特定のもののだけが選択的に形成される現象は、変態中に作用する外力や内部応力の影響をうけるといわれている。著者らは既に、マルテンサイト変態の現象論における格子変形（ベイン歪み）と外力の相互作用を考え、外力によって格子変形が助長されるバリエーションが選ばれるという格子変形モデルを提案している。しかし、このモデルを検証することのできる研究報告は少ない。そこで本報告においては、①圧延による薄板製造過程で材料内に蓄積される残留応力がバリエーション選択に及ぼす影響を調べた。一方②上のモデルを計算に取り入れて変態集合組織をシミュレートした。そして③これらのデータを対比して解析することにより、バリエーション選択の法則を解明することを目的とした。

2 実験方法

残留応力の影響を調べるためには、 M_s が室温付近にあって、変態前後の γ 及び α 両相の測定が可能な材料を用いることが必要である。図1に Fe-Ni2 元系の状態図を示す。図中にはいくつかの変態点も同時に書き込まれている。同図によると、Ni が30%付近では温度の上昇と共に500℃近くの A_f で組織は完全にオーステナイト化する。そしてこれを冷却すると、 M_s が室温付近にあるので、変態前の γ と変態後の α 両相の測定が可能であることがわかる。また M_d も100℃付近の比較的低い温度域にあるので、オーステナイト単相域での加工が容易にできる。そこで Fe-30Ni 合金を溶製し、均質化焼鈍後10mm 厚に熱延した試料を供試材とした。化学成分を表に示す。

これを図2に示すように、800℃×10min 溶体化処理したのち M_d より上の温度域（～350℃）で86%（4パス）の温間加工を施した。

このときの（001）極点図を図3に示す。同図によると典型的な純銅型の圧延集合組織が発達しているのがわかる。次に、これらを直ちにサブゼロ冷却したときと、歪み取り

^{*1} 退官 ^{*2} 現在：早稲田大学

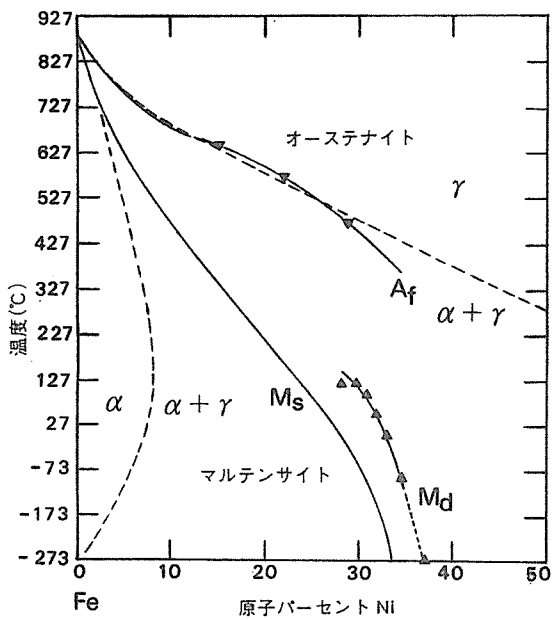


図1 Fe-Ni 2 元合金の状態図

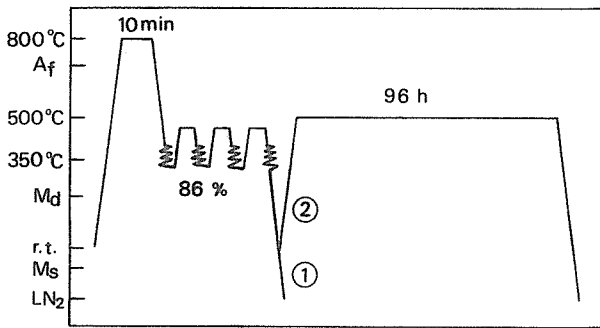


図2 加工熱処理の模式図

焼鈍を施して内部応力を解放したのち冷却したときにつき生成するマルテンサイトの(001)集合組織を測定し、両者の差を調べた。

それにはまず、歪み取り焼鈍条件をきめなければならない。それは歪みのみが解放されて、変態や再結晶は起こらないような条件でなければならない。

二、三の予備実験の結果、温度は500℃が適当であることがわかった。図4に500℃に保持したときの保持時間とかたさの関係を示す。同図によると100h程度で軟化しているのがわかる。

また図5にX線回折による半値幅と保持時間の関係を示す。同図によると歪みは100hではほぼ解放されているの

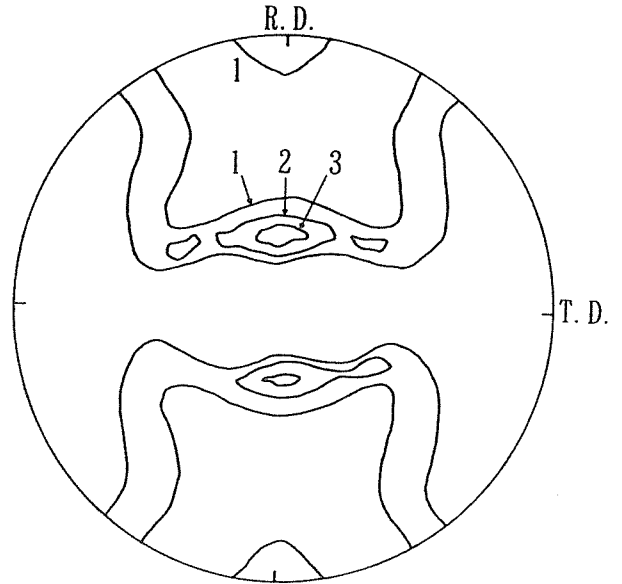


図3 加工オーステナイト(001)極点図

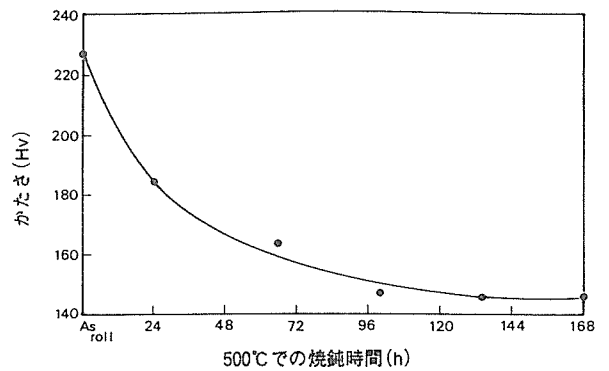


図4 加工オーステナイトの軟化曲線
(かたさと保持時間の関係)

がわかる。

図6にX線積分(反射)強度と保持時間の関係を示す。同図の縦軸は{111}強度を100としたときの各回折線の相対強度である。これによると、100h程度までは変態も再結晶も起きていないことがわかる。

これらの結果から、歪み取り焼鈍条件として、500℃×96hが適当であることがわかった。

3 実験結果と考察

図7に圧延後直ちに変態させたものと、圧延後歪み取り焼鈍したのち変態させたものの(001)集合組織を示す。両者には明瞭な相違のあることがわかる。

表 供試材の化学成分 (質量パーセント)

Alloy	Ni	C	N	Others
Fe-30Ni	29.67	0.001	0.001	Al : 0.025 Mn : 0.0085 Si : 0.002 S : 0.003

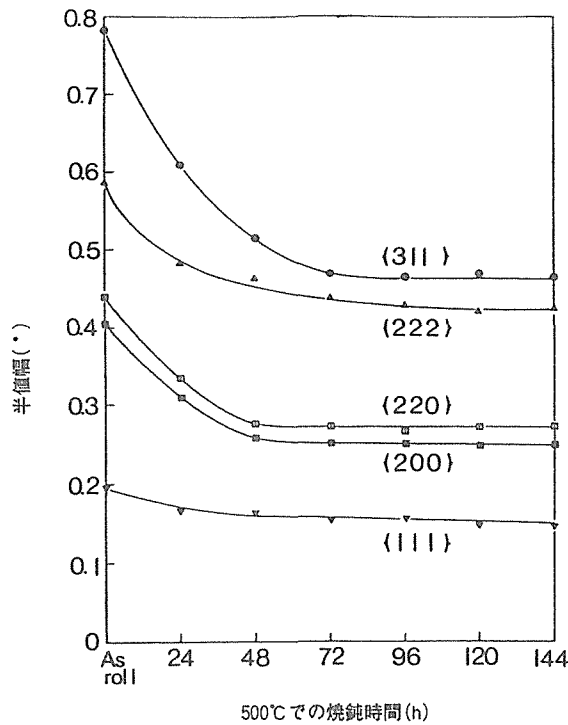


図5 加工オーステナイトの軟化曲線 (X線回折による半値幅と保持時間の関係)

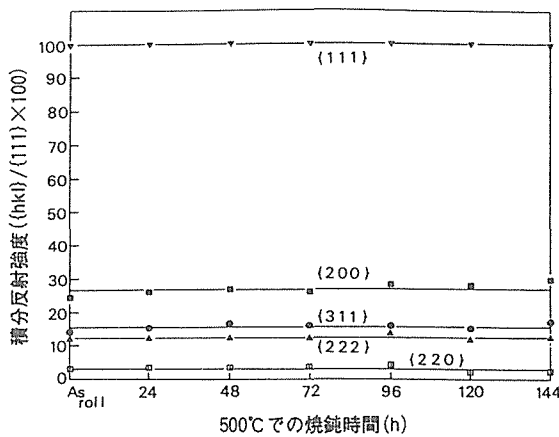


図6 加工オーステナイトの軟化曲線 (X線積分反射強度と保持時間の関係) 縦軸は (111) 強度を100としたときの各回折線の相対強度

一方、図8に、格子変形モデルを計算に取り入れて変態集合組織をシミュレートした図を示す。同図は、純銅型圧延(集合)組織をもつ母相 (γ 相) を変態させて得られる α 相の {001} 極点図において、あらゆるバリエーションが同じ確率で生じたときの極点図を示す。極点密度の大きい領域は、A、B、Cの三系列に分類できることがわかる。

格子変形モデルは、マルテンサイト変態の現象論における格子変形(ペイン歪み)と(外)力の相互作用を考え、(外)力によって格子変形が助長されるバリエーションが選ばれ

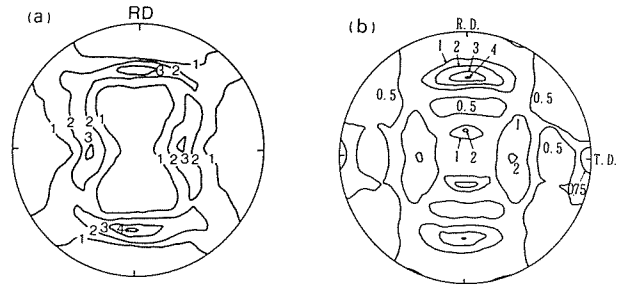


図7 加工オーステナイトをマルテンサイト変態させたものの (001) 極点図

(a) 圧延後直ちに変態

(b) 圧延後歪み取り焼鈍したのち変態

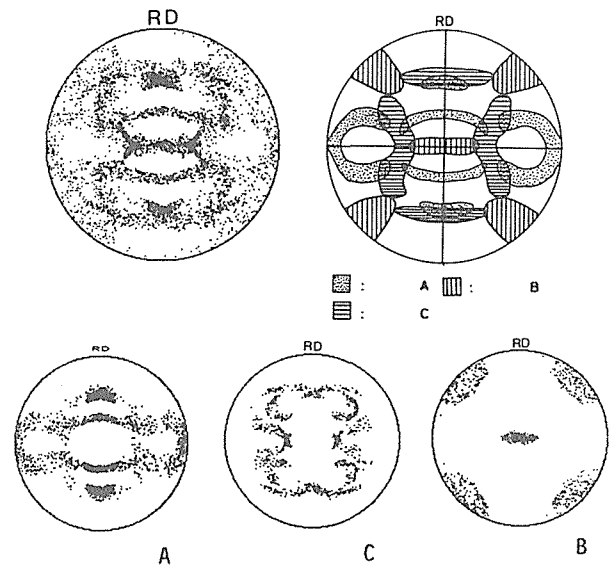


図8 格子変形モデルを計算に取り入れた変態集合組織のシミュレート図。純銅型圧延集合組織をもつ母相 (γ 相) を変態させて得られる α 相の {001} 極点図においてあらゆるバリエーションが同じ確率で生じたときの極点図。極点密度の大きい領域は、A、B、Cの三系列に分類できる。

いう考え方であるので、これらの成分(系列)と力との関係を以下で調べてみる。

材料に働く力は三軸方向の三つの成分に分けて考えることができる。本実験は圧延による応力付加であるので、三軸をそれぞれ幅方向 (TD)、圧延方向 (RD)、板面法線方向 (ND) にとるのが適当である。

それによると、A系列は、ND方向に力(圧縮力)が作用したとき、そしてその力に助けられるバリエーションだけが生成するとしたときの図である。同様に、B系列は力がRD方向に、C系列はTD方向に作用(働いた)したときに発達する。また三つの力の成分が同等に働くようなときには、すべてのバリエーションが生成する(選択は起きない)。

これらのシミュレーション結果を実測値と対比する。まず①圧延ままでは、図8のあらゆるバリエーションが同じ確率で生じたとき、即ち3軸のすべての方向から力を受けると

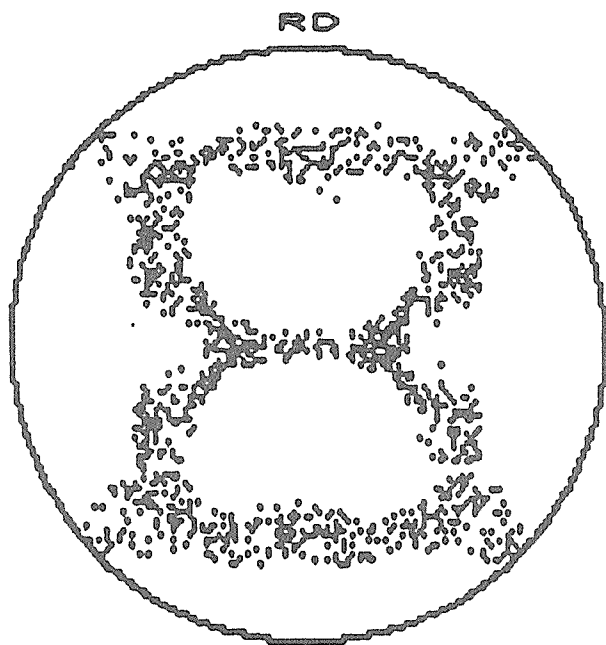


図9 図8においてTD系列(シリーズC)が他よりわずかに大きいとしたときの(001)極点図。

したときのシミュレーション結果と合う。図9は特に、図8においてTD系列が他よりわずかに大きいとしたときの極点図である。前述の温間圧延の実験において試料の幅延びが小さかったので、このような仮定をしたシミュレーションであるが、実験結果はこれによく一致している。

一方②歪み取り焼鈍したものは、これと様子が異なり、図8の(ND方向に圧縮応力が働いて)A系列だけ(が生成するとき)の組織とよく合う。しかしこの場合試料内の残留応力は解放されているので、格子変形を助けてくれる外力はもはや存在しないはずである。この場合格子変形は、3次元のバルク内で周りの母相全体から格子変形に対する拘束力を常に受けながら進行するであろう。しかし本実験

の場合、試料の形状が薄いので法線方向へは拘束応力が小さく格子変形はそれほど妨げられないであろう(形状効果)。この効果が現れてA系列が発達したと考えられる。

4 結 言

- ①純銅型圧延集合組織をもつ γ 相を変態させて得られる α 相の{001}極点図において、あらゆるバリエーションが同じ確率で生じたときの極点密度の大きい領域は、三つの系列に分類できる。これらはそれぞれ、圧延の幅方向、圧延方向、板面法線方向から働く力(圧縮応力)に助けられて発達する。
- ②圧延後直ちに変態させると、これらのすべてを含んだ集合組織が発達した。一方圧延後歪み取り焼鈍したのち変態させると、板面法線方向の系列のみが発達した。
- ③これらの差異は圧延ままと歪み取り焼鈍とで格子変形に及ぼす力が変化するため生ずると考えられる。すなわち、圧延ままでは母相の三軸方向のすべてから圧縮応力(残留応力)が働くが、焼鈍するとこれらが解放され、代わりに試料の形状効果が現れて、板面法線方向の拘束応力が低下すると仮定すると、実験結果を説明できる。

参 考 文 献

- 1) Miyaji, H., Furubayashi, E.: Textures and Microstructures. 12 (1998). 189.
- 2) Miyaji, H. and Furubayashi, E.: Textures and Microstructures. 14-18 (1991). 561.
- 3) Miyaji, H. and Furubayashi, E.: Textures and Microstructures. 22 (1993); 43.

研 究 発 表

(口 頭)

- 1) Fe-30Ni 合金の変態集合組織に及ぼす残留応力の影響, 宮地博文, 古林英一, 日本金属学会, 6.4.

荷電および溶融粒子の膜形成への応用に関する基礎研究

基盤研究

組織制御研究部

黒田聖治, 福島孟, 北原繁

平成3年度～平成6年度

要 約

溶融粒子による成膜法であるプラズマ溶射法において、皮膜の組成、組織及び機械的特性がどのように決定されるかを明らかにすべく、溶射皮膜に適した組織評価法の開発を行い、成膜条件が組織、機械的性質等に与える影響について系統的に検討した。

Ni-20wt%Cr 合金とアルミナ粉末を用い、溶射距離を100～300mm (Ni 合金)、60～140mm (アルミナ) の範囲で、基板温度を470から870K の範囲で変化させ、大気中プラズマ溶射によって皮膜試料を作製した。皮膜組織の中でも気孔は皮膜特性に重要な影響を与えるが、その発生機構は明らかではなく、また、評価法も確立していない。気孔構造の評価法として、水銀ポロシメータ、クロム酸含浸及び低融点合金の高圧含浸による気孔の可視化、高真空中破断時の放出ガス分析等を比較検討した。含浸処理した皮膜断面の反射電子像によって Ni 合金皮膜中には数 μm の大きさの塊状気孔と0.1 μm オーダの積層粒子間空隙が存在し、アルミナ皮膜中にはこれらに加えてミクロクラックが多数存在することが観察された。しかし、水銀ポロシメータによる気孔径分布には0.1 μm 付近に中心を持つ分布のみが測定された。これは溶射皮膜のように形状、寸法の異なる気孔が複雑に連絡しているネットワーク構造に対して、水銀ポロシメータを適用すると構成要素の最も小さいものが水銀が侵入する圧力を決定するためである。Ni 合金皮膜とアルミナ皮膜中の気孔構造を比較すると、アルミナ皮膜ではミクロクラックのために気孔間の連絡性が高く閉気孔がほとんど存在しないが、Ni 合金皮膜には閉気孔が存在し、その中には窒素と少量のアルゴンガスが封じ込められていた。

溶射距離の皮膜組織への影響は、組成や光学顕微鏡組織上明らかだが、基板温度の影響は検知しがたかった。しかし、基板温度を上昇させると弾性係数などの機械的特性や急冷応力の上昇が認められた。含浸処理した皮膜断面の反射電子像の観察結果から基板温度を上げると積層粒子間の密着性が顕著に向上することが明かとなった。密着性の向上は Ni 合金皮膜の気孔径分布にも顕著に反映され、870K の基板温度で形成された皮膜は閉気孔が非常に少ない構造となっていた。急冷応力の基板温度依存性や成膜後に熱処理した試料との比較によって基板温度による密着性上昇は溶融粒子が皮膜表面に衝突し広がる際の短時間の濡れ性の向上によるものと結論された。

また、新しい成膜法として粉末粒子を荷電し基板上に堆積させる方法を検討し、その原理的可能性を確認した。

1 緒 言

粉末粒子を基板上に堆積させて皮膜を形成させるプロセスとして各種の溶射法がある。なかでも、プラズマジェットを用いて粉末を溶融し加速するプラズマ溶射法は、熱源が超高温・高速であるため、皮膜形成可能な材料の幅が広く、金属、合金、セラミックス、サーメットなどの厚膜(100 μm オーダ)を高速で大面積に形成できる特長がある。そのため、航空機、製鉄、製紙、自動車など各種産業で必要とされる表面保護皮膜を形成するプロセスとして広く実用されている。また、センサ、燃料電池、音響材料、生体材料などの機能性皮膜としての用途も開かれようとしている。

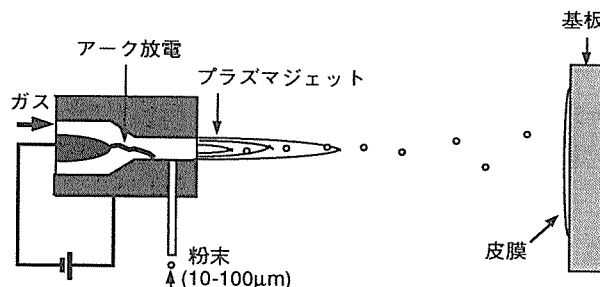


図1 プラズマ溶射原理図

プラズマ溶射の原理を図1に、プロセスの構成要素を模式化して図2に示す。両図の左から右に向かってプロセスを考えると、まず、アーク放電によってプラズマジェット

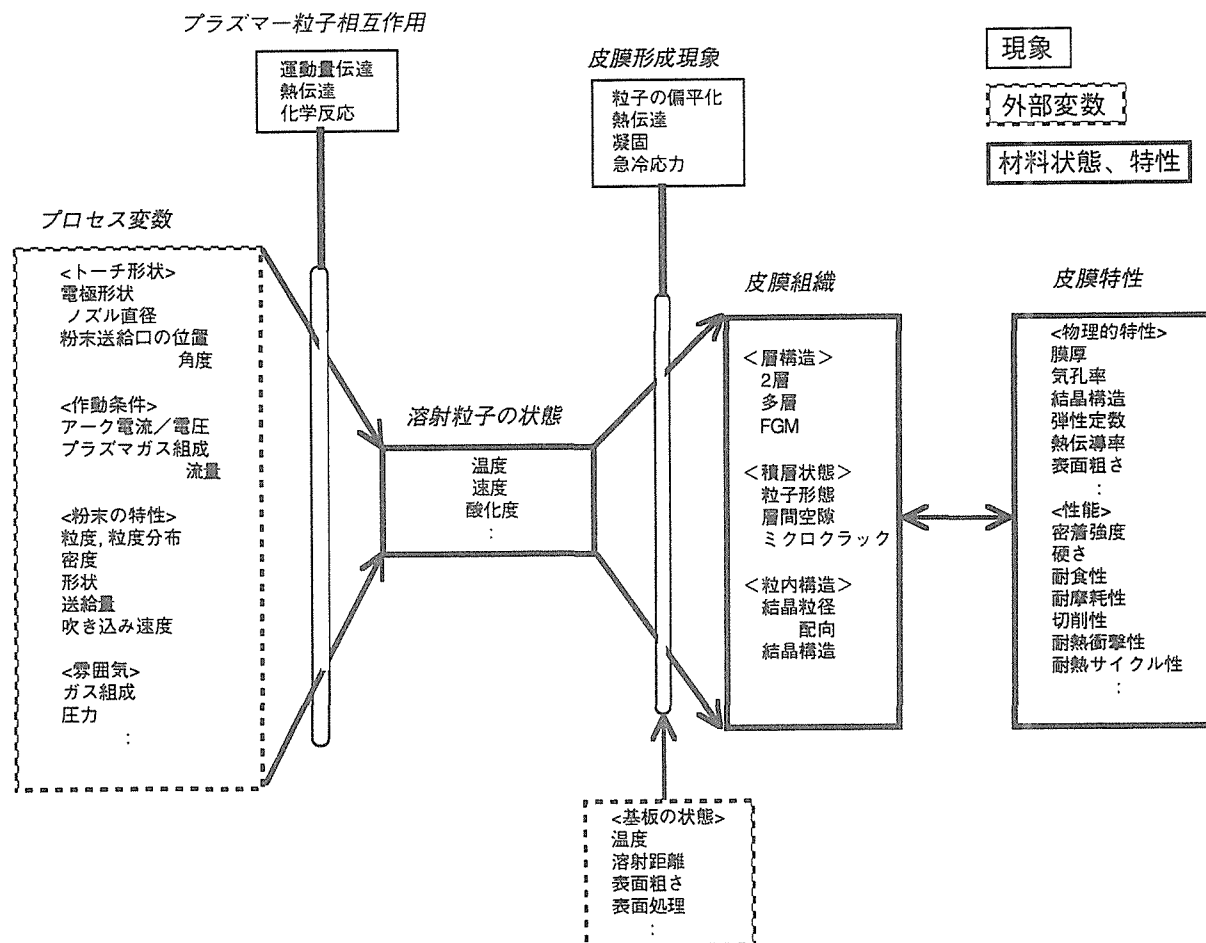


図2 プラズマ溶射プロセスの内部現象の流れ

が発生され、トーチの様々な変数によってその状態が決まる。ジェットに投入された粉末粒子がプラズマとの相互作用の結果、加熱・加速されていわゆる溶射粒子となり、基板表面に衝突する。そこで極めて短時間（1～10 μ s）に広がり、急冷されて凝固したものが積み重なって皮膜が形成される。こうして形成された溶射皮膜は偏平な急冷凝固粒子が多数積層された特殊な組織を有しており、その組織が皮膜特性を決定する。

今後、プラズマ溶射皮膜の応用分野を広げるためには新しい溶射材料や機器の開発だけでなく、皮膜性能の信頼性向上が重要な課題であり、そのためにはプラズマ溶射プロセスの基礎現象の理解と皮膜の組織及び特性評価法の確立が必要である。また、このプロセスの中で生じる熱プラズマと材料の相互作用や溶射粒子の急冷凝固現象には未解明の部分が多く、プロセス科学の観点からも興味深い研究対象である。著者らはこれまでにプラズマジェットと粉末粒子の相互作用を研究する手段として、飛行粒子の温度、速度の非接触測定法を開発し^{1,2)}、さらに、皮膜形成現象の研究として溶射粒子の固体表面への衝突・凝固現象、凝固後の冷却中に発生する急冷応力と皮膜の残留応力発生機構な

どについて研究を行ってきた³⁻⁶⁾。本報告では、溶射皮膜組織の評価法と皮膜組織の特徴、成膜条件と皮膜組織及び機械的特性の関係について検討し、これまでの成果と総合することによってプラズマ溶射プロセスの材料科学的基盤の高度化を図る。

また、新しい成膜プロセスの可能性として、溶射プロセスで用いられるよりも微細な粉末を堆積させる技術を開発することは皮膜の緻密化等に有効と考えられる。そのために有効な手段として、粉末を荷電しクーロン力によって基板上に堆積させることを試みる。

2 背景

2.1 溶射皮膜組織の特徴

溶射皮膜の構造には図3に示すような階層性があり、マクロスコピックな層構造、各層内部の粒子の積層状態、さらに、各粒子内のミクロ構造の三段階に分類できる。マクロな層構造には、単純に単相の皮膜が基板に密着している構造から、二層、多層、さらには成分の混合割合が厚さ方向に連続的に変化する漸変皮膜（FGM）などがあり、積層時の粉末送給を制御することによって容易に制御される。

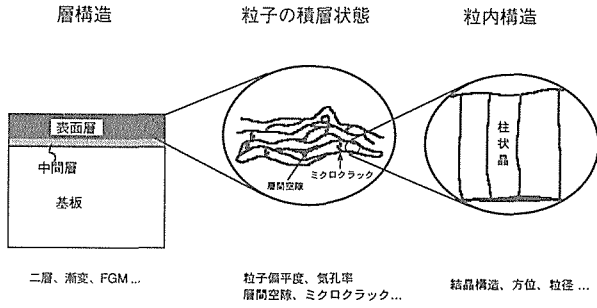


図3 溶射皮膜の構造の階層性

粒子の積層状態は各層内の粒子の偏平度、気孔率、層間空隙、ミクロクラックなどに対応する。最も微視的なパラメータとしては各粒子内の結晶粒径、方位、結晶構造などがある。

これらの構造を評価する場合、マクロな層構造については顕微鏡写真やEPMAによる組成のマッピングなどが有効であり、また、ミクロな結晶構造についてはX線回折、TEMなどの手法が適用できる。しかし、溶射皮膜に特有の積層状態に対する適当な評価法は確立していない。断面組織観察を行おうとすると研磨中に結合の弱い粒子が抜け落ちて現実よりも大きな気孔が観察されたり、延性のある材料では塑性変形によって気孔が埋められるという問題がある。これらの問題点を克服し信頼できる皮膜組織の評価法を確立することが急務である。

近年、いくつかの含浸法がセラミックス皮膜に適用され、皮膜中の粒子の積層状態についての詳細な情報が得られるようになってきたが^{7,8)}、適用できる材料が限定されており、特に金属系の皮膜には適用できない点で不十分である。また、水銀ポロシメータは簡便で気孔径分布という定量的なデータが得られるので気孔構造の評価法としてよく用いられているが、膜状の形態で複雑な気孔構造を持つ溶射皮膜に適用するには問題が多い。

そこで、本研究では、まず金属系の皮膜にも適用できる含浸法を開発し、代表的な金属皮膜とセラミック皮膜の気孔構造を比較検討する。また水銀ポロシメータによる測定の問題点を抽出し得られる気孔径分布をどう解釈すべきかを示す。

2.2 気孔形態の重要性

図4に代表的な材料の溶射皮膜のヤング率を三点曲げ法によって測定し、緻密材料の値と比較したものを示す⁵⁾。基板温度が380K以下をlow、670Kから770Kをhighと示してある。データにかなりのばらつきはあるが、全体的な傾向として金属及び合金皮膜では緻密材の約1/3、アルミナでは1/5から1/10程度の値となっている。各粒子は、ミクロ的には急凝固材であり、その原子構造に弾性率低下の原因を求めることはできない。各粒子間の結合の不完全性やセラミック材料の急冷時に発生するミクロクラック、言い換えれば気孔が原因と考えるのが妥当である。そこで、

Eshelbyによって考案された複合材料の物性計算のための等価介在物法を利用して気孔の影響について検討する⁹⁾。このモデルでは図5のように母相中に回転楕円体の第二相が分散した系を取り扱うことができる。第二相を気孔としてアルミナとMoについてヤング率と気孔率の関係を気孔のアスペクト比 S を変えて計算した結果を図6に曲線として示す。通常プラズマ溶射皮膜の気孔率は5~10%程度であり、測定された皮膜のヤング率の範囲は図中の長方形の部分に対応する。図から明らかなように皮膜中の気孔の形状を球に近いと考えては皮膜の弾性係数は全く説明がつかず、応力方向に垂直な非常に扁平な形状の気孔が存在することが予想される。言い換えれば、皮膜中の気孔の評価として、気孔率だけでは特性との関係においてはほとんど意味がなく、形状についての情報が重要である。

2.3 急冷応力

表面皮膜中の残留応力は皮膜の密着性等に影響を及ぼす

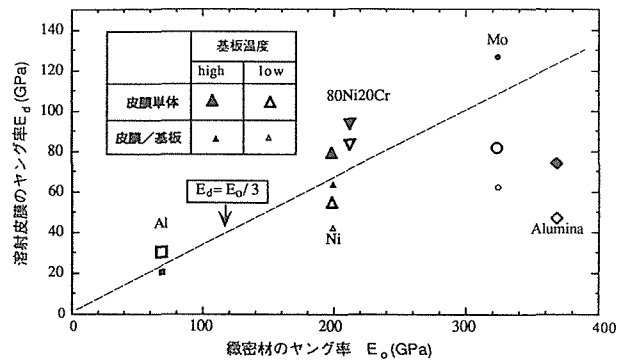


図4 溶射皮膜のヤング率

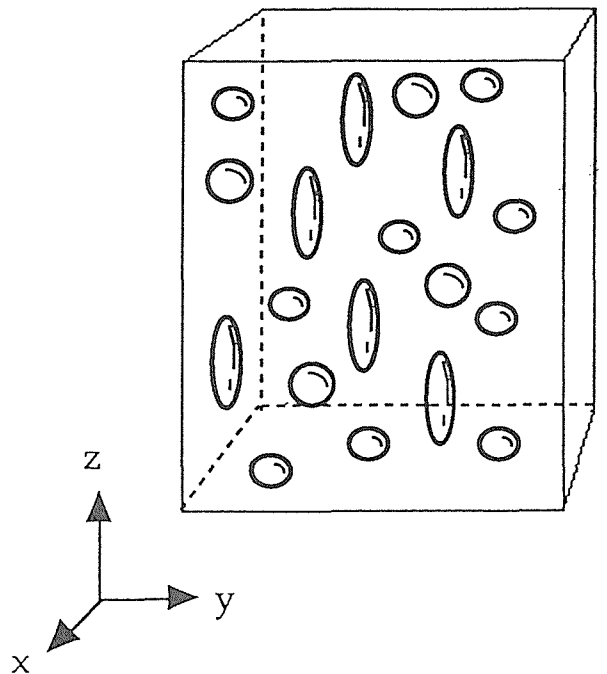


図5 等価介在物法のモデル

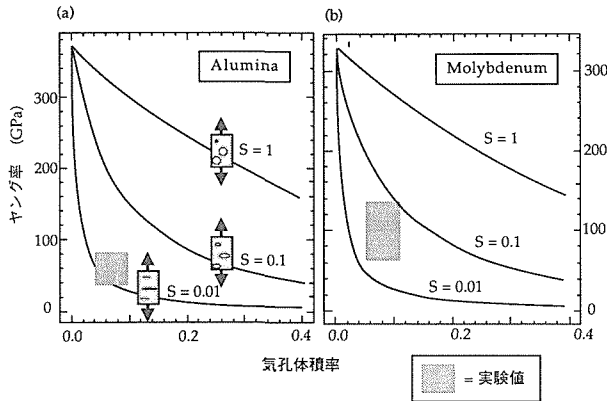


図6 ヤング率の等価介在物法による計算値と溶射皮膜の値との比較

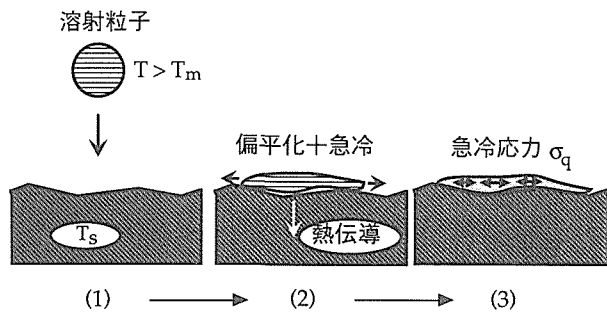
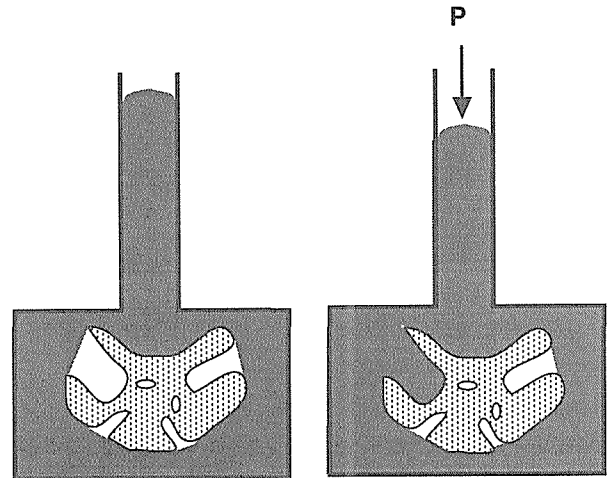


図7 急冷応力の発生機構

重要な問題である。近年、我々は図7に示す機構によって発生する急冷応力という溶射プロセスに特有の応力発生機構があることを実証した³⁻⁶⁾。溶融粒子は衝突時の運動エネルギーによって基板、またはすでに堆積した皮膜上に広がり急冷凝固した後、さらに基板温度に達するまでの温度低下によって収縮しようとする。しかし粒子はその下にあるはるかに大きな固体に付着しているために収縮が拘束されその結果、粒子内には面内の引っ張り応力が発生する。この急冷応力は高温強度の高い合金材料で特に大きく数100MPaの値をとるが、セラミックスにおいてはミクロクラックの発生によって大部分開放されてしまい10MPa程度の値にしかならない。多くの材料の急冷応力の基板温度に対する依存性を調べた結果、室温付近から基板温度を上げると急冷応力が顕著に増大する例が多く見付き、その説明として、粒子間の結合強度が基板温度に伴って上昇するために収縮に対する拘束が増し、急冷応力の値が大きくなる



$$P = \frac{2 \gamma \cos \theta}{R}$$

P : 圧力
 γ : 水銀の表面張力
 θ : 濡れ角
R : 気孔の半径

図8 水銀ポロシメータの原理

なるとの仮説に導かれた。しかし、通常の光学顕微鏡観察やX線回折によっては皮膜組織に変化は認められず、粒子間の結合状態の詳細な評価法を開発する必要性が認識された。

3 方 法

3.1 試料作製

試料作製は、大気中プラズマ溶射法によって行った。用いた粉末は、主としてNi-20wt%Cr合金とアルミナで、それらの純度、組成、粒度と溶射条件を表に示す。基板は2mm厚の鋼板を用い、表面をアルミナサンドブラスト処理によって粗面化し、アセトン中で超音波洗浄した。基板裏面には熱電対をスポット溶接し、溶射中の基板温度をプラズマトーチの両端に空冷ノズルを取付けその空気流量を調整することによって制御した。通常、約20分間溶射を行い、得られた皮膜厚さは0.7~2mmであった。

表 溶射粉末特性および溶射条件

粉末材料	純度または組成 (wt%)	粒 度	プラズマガス, 流量	アーク電流, 電圧	粉末送給ガス, 流量	粉末送給量
Ni-20Cr	Ni=79.2, Cr=19.7	10-45 μ m	Ar, 45l/min	750A, 30V	Ar, 2.5l/min	10g/min
Al ₂ O ₃	99.8	10-45 μ m	Ar, 45l/min	750A, 30V	Ar, 2.5l/min	5g/min

3. 2 水銀ポロシメータ

水銀ポロシメータによる気孔径分布の測定原理を図8に示す。試料の入ったガラスセルを真空排気後、水銀で満たす。水銀はほとんどの物質を濡らさない性質を有するため試料内の気孔には侵入しない。外部から加圧すると大きな気孔から順に水銀が侵入する。気孔の形態を円柱とし、各気孔が独立で相互の連絡がないと仮定すると、気孔の半径 r とそこに水銀を侵入させるために必要な圧力 P との間には以下の関係が成り立つ¹⁰⁾。

$$r = \frac{-2\gamma \cos \theta}{P} \quad (1)$$

ここで、 γ は水銀の表面張力、 θ は濡れ角である。したがって、徐々に圧力を高めながら水銀の圧入体積を測定すれば気孔半径に対する体積分布が測定される。圧入量は細管部の水銀面の高さによって検出される。気孔径分布の計算には $\gamma=0.482\text{N/m}$ 、 $\theta=140^\circ$ の値を用いた。

ポロシメータ用の試料はセルに入るように約7mm 角に切断した。用いたポロシメータの水銀圧入量測定の分解能は約 1mm^3 で、気孔率が5%の精度で求められるためにはこの20倍の気孔体積が必要である。試料の気孔率が10%とすると必要な試料体積は $1\text{mm}^3 \times 20 \times 10 = 200\text{mm}^3$ となり、7mm 角で厚さ1mm の試料を最低でも4枚はセルに入れる必要がある。したがって、試料間に空隙ができ、これが試料内の気孔と誤って測定されないように注意する必要がある。また、溶射皮膜の組織は異方性が高く厚さ方向と面内方向で水銀の侵入し易さが異なる可能性がある。仮に、面内方向に連続したより大きな侵入経路が存在すると、試料の断面からの侵入経路についての情報のみが得られ、通常の皮膜の使用形態で想定すべき皮膜表面からの侵入経路を評価していない可能性がある。これらの疑問点を明らかにするために図9に示すように皮膜試料をポリエステル樹脂に埋め込み水銀との接触面を皮膜表面に限定した試料Aと接触面を皮膜断面に限定した試料Bを作製し実験した。

3. 3 クロム酸含浸法

本法は、多孔質セラミックスの強化法として考案されたが、高橋らによってアルミナ溶射皮膜の積層状態の観察に

有用なことが示された⁷⁾。クロム酸 CrO_3 の飽和水溶液中に皮膜試料を30分間浸漬後、大気中870K で2時間焼成する。すると気孔中に含浸されたクロム酸が酸化され緑色の酸化クロム Cr_2O_3 の微細結晶として焼成される。以上のプロセスを5回程度繰り返し、得られた試料の断面を研磨して反射電子像をSEMで観察すると、原子番号の違いによってアルミナマトリックスに対して気孔中に形成された酸化クロムが明るく見える。この方法の欠点は強い酸化力を持つクロム酸によって侵される金属系材料には適用できないこと、酸化物でもCrと原子番号がかなり隔たったものでないとコントラストが付きにくいことである。

3. 4 高压含浸法

クロム酸含浸法の欠点を補うために、Bi合金 (Bi30wt% Pb20wt% Sn) を高压含浸することによって気孔の可視化を行った。本合金を用いた理由は、融点が366Kと低く圧入時に試料に与える熱的影響を無視できること、構成元素の原子量が大きいので含浸された組織をSEM観察する際に試料マトリックスとのコントラストが付けやすいことである。高压含浸の原理を図10に示す。試料は適当な大きさに切断してホルダーに固定し、ガラス管に真空封入する。これをシリンダ内にセットし、周囲に溶融状態のBi合金を満たしてから加圧用ピストンを押し下げ、圧力が約150MPaの加圧状態で約20分間保持する。加圧時にガラスのセルは内外の圧力差によって破壊され皮膜試料内の気孔にBi合金が充填された後に凝固が開始する。冷却後試料を取り出し、断面の反射電子像をSEMで観察する。

3. 5 閉気孔中のガス分析

あらかじめ基板から分離された皮膜試料を超高真空中 ($<10^{-5}\text{Pa}$) で三点曲げによって破断し、放出されるガスを質量分析計によって測定する。

3. 6 組成分析

Ni合金皮膜中の酸素は不活性ガス中溶解法¹¹⁾によって、Cr、Siについては湿式分析によって行った。

3. 7 ヤング率の測定

溶射皮膜のヤング率の測定には基板から分離した皮膜単体に三点曲げ試験法を用いた。Ni合金皮膜は急冷応力の値が大きく、溶射中に自然に基板から剥離する。アルミナ皮膜については、基板上にシリコン油を主成分とする液体を薄くスプレーし、皮膜の密着力を弱めることによって皮膜を基板から分離できた。

3. 8 急冷応力の測定

図11に示す装置によって溶射中の基板曲率をその場測定することによって急冷応力を求めた^{4,5)}。長方形の基板 ($2 \times 15 \times 100\text{mm}$) の表面をまずアルミナ粉でブラスト処理して粗面化し、その後ブラスト処理による残留応力を取り除くために 10^{-4}Pa の真空中でアニールし、アセトン中で超音波洗浄した。こうして準備した基板を溶融石英製のナイフエッジ上に固定し、予熱によって一定の平衡温度に達し

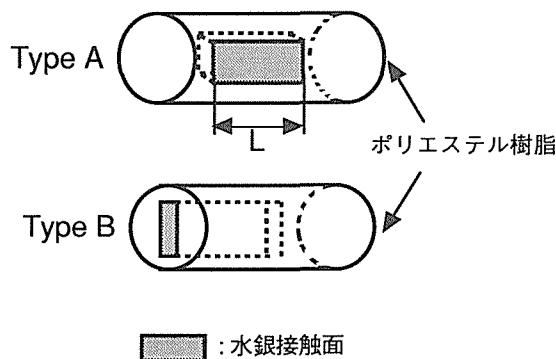


図9 皮膜試料の樹脂埋め込み法

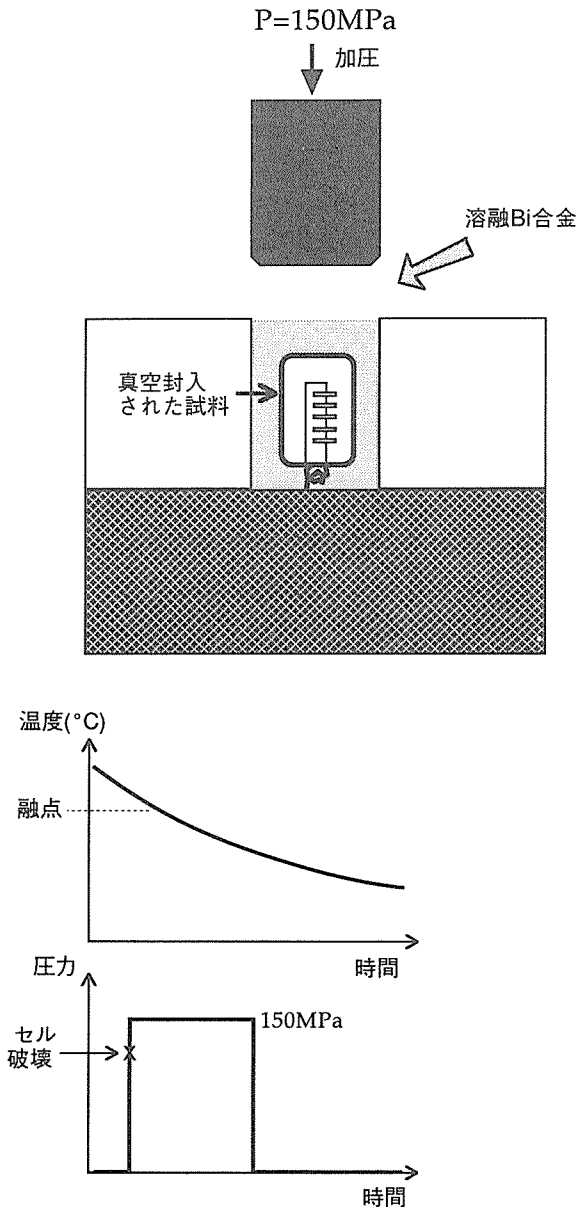


図10 高圧含浸法の原理

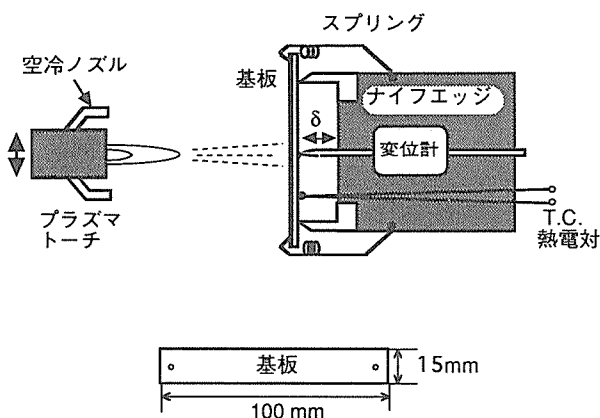


図11 急冷応力の測定装置

てから粉末を供給して皮膜を形成し、裏面中央部の変位を溶射中に連続的に測定した。この変位は基板の曲率 ($1/R$) に比例 (第一次の近似) している。曲率の皮膜厚さ h_d に対する変化率から、溶射粒子の急冷による皮膜中の平均面内応力 $\sigma_q(T_s)$ は次式によって求められる¹²⁻¹⁴⁾。

$$\sigma_q(T_s) = \frac{E_s(T_s)h_s^2}{6(1-\nu)} \frac{\partial}{\partial h_d} \left(\frac{1}{R} \right) \quad (2)$$

ここで、 $E_s(T_s)$, h_s , ν はそれぞれ基板の温度 T_s でのヤング率、厚さ及びポアソン比である。

4 結 果

まず、溶射距離100mm、基板温度約470K で作製された Ni 合金とアルミナ皮膜に対する結果を比較し、各評価法の得失を検討する。つぎに、これらの条件を変化させた場合の結果を述べる。

4. 1 水銀ボロシメータによる気孔径分布

図12に試料を入れないブランク測定、樹脂のみを入れた場合、及び樹脂中に皮膜試料を埋め込んだ場合の圧力と圧入量のデータを示す。4回のブランク測定は水銀面高さの測定分解能0.17mm の範囲内で測定に再現性があることを示している。ブランク測定のデータを直線回帰した傾きと水銀の体積圧縮率0.0388/GPa から測定セルを構成するガラスの体積圧縮率は0.0256/GPa と計算された。通常の試料が水銀内にある測定においては、記録された圧力 P 対圧入量 h の曲線を水銀とガラス及び試料自身の体積収縮について次式で補正した。

$$h^* = h - h_c$$

$$h_c = \{-k_g(V_s + V_{Hg}) + k_{Hg}V_{Hg} + k_sV_s\} \times P/S \quad (3)$$

ただし、 h^* は補正された圧入量、 h_c は補正項、 k_g , k_{Hg} , k_s はガラス、水銀、試料それぞれの体積圧縮率、 V_s , V_{Hg}

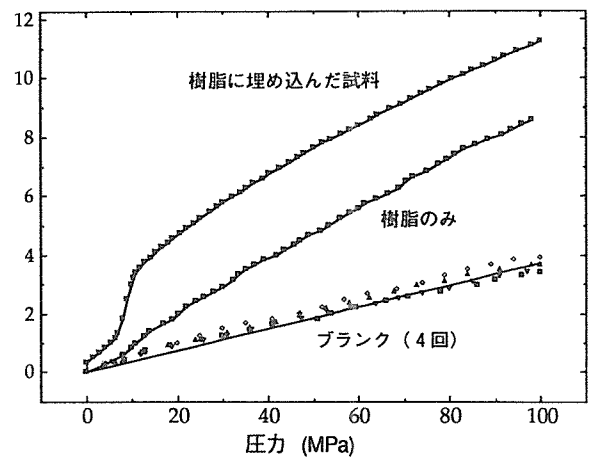


図12 ブランク、プラスチックのみ、プラスチックに埋め込んだ皮膜試料の圧力-圧入量曲線

は試料と水銀の体積、 S は圧入量検出部の断面積である。樹脂に埋め込んだ試料の場合には樹脂の圧縮に対する補正項を加えるが、図中の上 2 本の曲線の差が皮膜試料内部への水銀侵入におよそ対応している。

図13に試料調整法の違いによる NiCr 皮膜の累積気孔径分布曲線の変化を示す。単純に試料をセルに入れた場合に得られた曲線と比較して試料を樹脂に埋め込んで測定した場合には $1\mu\text{m}$ 以上にほとんど気孔が測定されていない。これは $1\mu\text{m}$ 以上のデータは複数試料の間隙、あるいは試料とセル内壁との空隙による誤差で、皮膜内部の気孔に関する情報ではないことを明示している。しかし、後述するように、このことが皮膜内部に $1\mu\text{m}$ 以上の気孔が存在しないことを意味する訳ではない。

試料と水銀の接触面が本来の皮膜表面に限られている場合（試料 A）には、埋め込まれていない試料と同様に大部分の水銀は $0.1\mu\text{m}$ 付近で圧入される。これに比して、接触面が試料断面に限定されている場合（試料 B），より高い圧力を加えないと同等の圧入は起こらず、結果として気孔径分布としては、より幅の広いものが測定される。これ

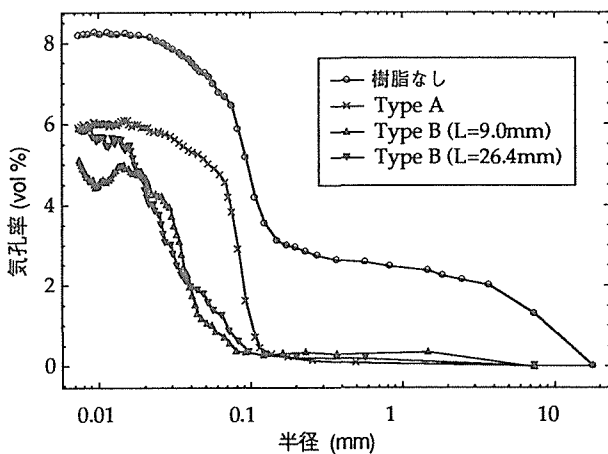


図13 樹脂埋め込みの気孔径分布に与える影響

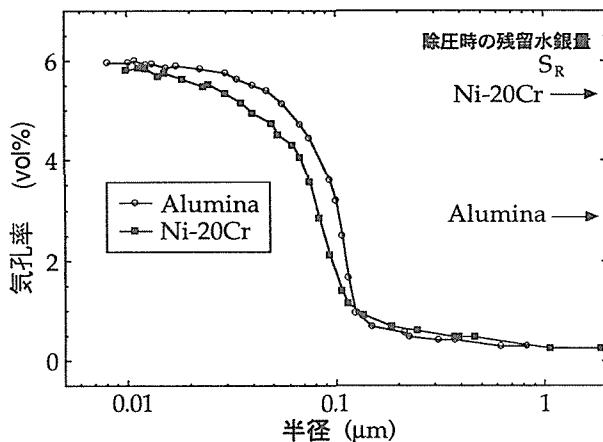


図14 Ni 合金とアルミナ皮膜の気孔径分布の比較。 S_R は除圧時に試料内に残留した水銀量を示す。

らを総合して考えると、皮膜試料が水銀中に直接置かれた場合、圧力を増していくと皮膜表面から優先的に水銀が侵入するため、得られる気孔径分布は表面からの侵入経路を評価していることになる。アルミナ皮膜の場合には、さらに各粒子内に厚さ方向のミクロクラックが多数存在するのでこの関係は同様のものと推測される。また、試料 B において、気孔率がサンプル長によってほとんど影響されない結果から、この試料中の開気孔の面内方向の連絡性が良いことが分かる。

図14に Ni 合金とアルミナ皮膜の累積気孔径分布を比較した。図中 S_R と示されているのは、除圧後に試料内に残留した水銀量に対応する。昇圧時に測定される気孔径分布曲線は、アルミナの方が若干傾きが大きい以外は両者とも非常に類似している。しかし、除圧すると圧入された水銀の90%が Ni 合金膜中に残存するのに対して、アルミナ皮膜においては48%に過ぎなかった。

4. 2 皮膜断面組織

写真1 (a) と (c) は高压含浸処理された Ni 合金皮膜とクロム酸含浸処理されたアルミナ皮膜の断面を研磨し、その反射電子像を SEM で撮影したもので、(b) は (a) と同じ試料の破断面である。(a), (b) の Ni 合金においては白い部分が気孔に含浸された Bi 合金、灰色の部分が Ni 合金、黒い部分が酸化物であり、(c) のアルミナ皮膜においては白い部分が含浸・焼成された酸化クロム、灰色の部分がアルミナである。(a) では曲線状にうねった積層粒子間の空隙と塊状の気孔の2種類の気孔が認められ、(b) では層間の空隙が三次元的に見られる。(c) ではさらに粒子内に厚さ方向に走るミクロクラックが多数認められる。層間空隙の形状の特徴として、溶射粒子の飛来方向に対して凹になる部分に空隙が高い確立で発生していることが認められ、溶融粒子が衝突する際にガスが閉じ込められ易い表面形状が空隙発生の原因と推測される。

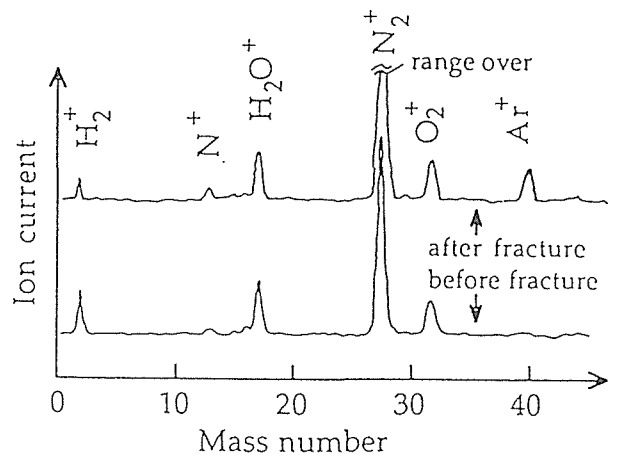
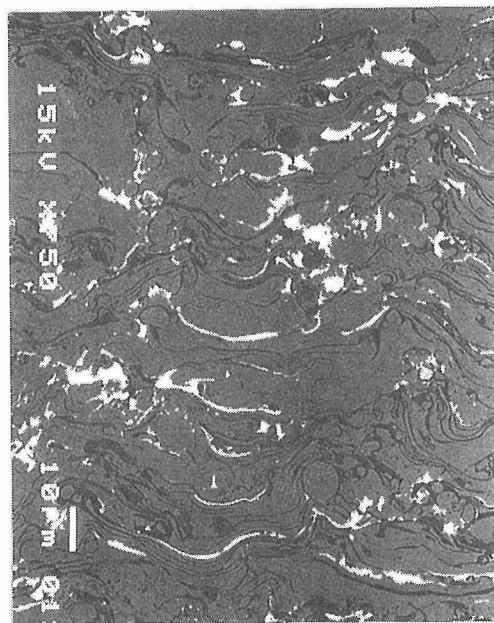
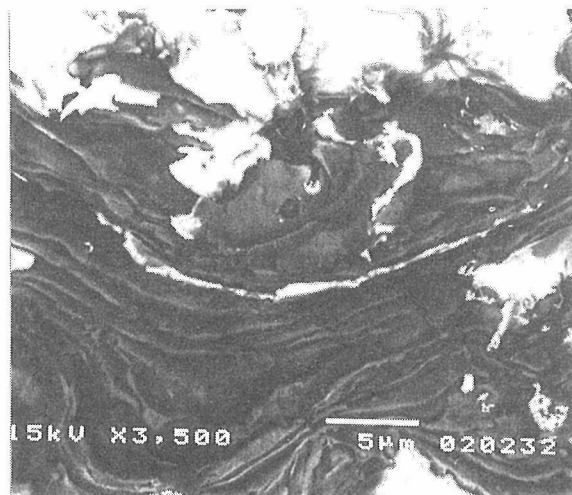


図15 皮膜破断時の放出ガスの質量スペクトル

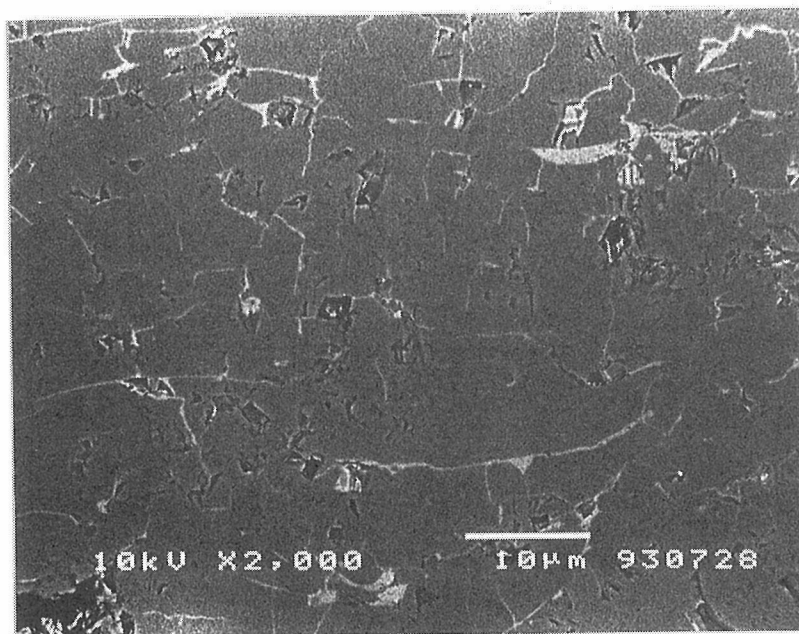


(a) 研磨面 (Ni合金皮膜) 10 μm

spray direction
↓



(b) 破断面 (Ni合金皮膜) 5 μm



(c) 研磨面 (アルミナ皮膜) 10 μm

写真1 含浸処理された皮膜断面の反射電子像, (a) Ni 合金皮膜の研磨断面, (b) Ni 合金皮膜の破面, (c) アルミナ皮膜の研磨断面

4. 3 ガス分析

図15に Ni 合金皮膜を超高真空中で破断した際に得られる放出ガスの質量スペクトルを真空容器中の残存ガスによるバックグラウンドのスペクトルと比較する。この結果から、Ni 合金皮膜中の閉気孔中のガス組成は、主に窒素でこれに少量のアルゴンが混在していることが分かる。大気中で溶射時の基板上的の雰囲気は大気にプラズマジェット形成ガスである Ar が少量混じった組成であり¹⁵⁾、閉気孔には雰囲気ガスが巻き込まれていることが予想される¹⁶⁾。しかし、Ni 合金皮膜中からは酸素が検出されなかったことから、当初巻き込まれた酸素は合金の酸化反応に消費されたと推測される。アルミナ皮膜について同様の測定を数回行ったが、放出ガスは検出されなかった。

4. 4 Ni 合金とアルミナ皮膜の気孔構造の比較

ここで水銀ポロシメータによるデータについて再考する。含浸処理によって可視化された気孔形状から(1)式の気孔が独立した円筒であるという仮定はにはかなり無理があることが明らかである。Ni 合金皮膜中には薄い積層粒子間の空隙と塊状の気孔が存在し、これらが連続した三次元の気孔ネットワークを形成している。また、アルミナ皮膜では、これに加えて粒子内にミクロクラックが存在するためにより連絡性の高いネットワークを形成している。水銀ポロシメータによる測定について、多くのモデル実験¹⁷⁾や計算シミュレーション¹⁸⁾が行われている。例えば、図16に示すような球状のチャンバーを円筒状の管が連結しているようなネットワークでは、その連絡性は一つのチャンバーあたりの平均の管数（配位数）で表され、チャンバー間を連絡する経路の平均数と密接に関連する。このモデルを水銀中に置き加圧すると、水銀が侵入を開始する圧力は管の径分布によって支配され、チャンバーの径分布には影響されない。これを溶射皮膜と置き換えて考えると、Ni 合金皮膜では積層粒子間空隙が侵入開始圧をきめており、アルミナ皮膜では層間空隙、またはミクロクラックであることに対応す

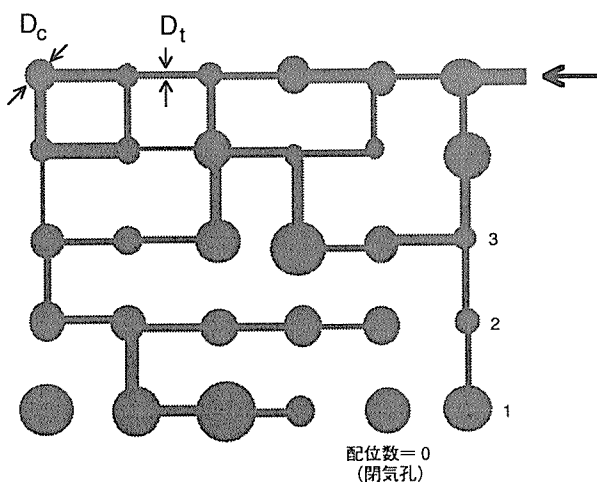


図16 気孔ネットワークのモデル

る。

また、残留水銀量は管とチャンバーの寸法比が小さい程、また配位数が小さい程多くなることが知られている。直観的にも、これらの量が小さい程、一度チャンバーに入った水銀が外に戻りにくくなることが想像できる。アルミナ皮膜と Ni 合金皮膜の累積気孔径分布にほとんど差がなかったが、残留水銀量は前者の方がかなり少なかった。これはアルミナ皮膜中のミクロクラックの存在が気孔ネットワークの連結性（配位数）を高めているためと推察される。Ni 合金皮膜の場合、圧入後に合金と水銀が反応し接触角小さくなった可能性もあるが、測定後の試料の破断面を顕微鏡観察すると、無数の微小な球状水銀滴が断面状に分散しており、濡れは観察されなかった。これは水銀に接触しているのが金属ではなく表面酸化層であるためと考えられる。また、アルミナ皮膜では、ミクロクラックによる連絡のために閉気孔がほとんど無く、破断時にも放出ガスが検出されなかったものと考えられる。

4. 5 溶射条件の影響

まず、Ni 合金皮膜について溶射距離 z を100~300mm に変化した試料と、距離100mmで溶射時の基板温度 T_s を860Kとした試料の研磨断面の光学顕微鏡写真を写真2(a)~(d)に示す。 z が大きくなるに従い皮膜中の黒い酸化物の量が顕著に増加していることが認められるが、 T_s によ

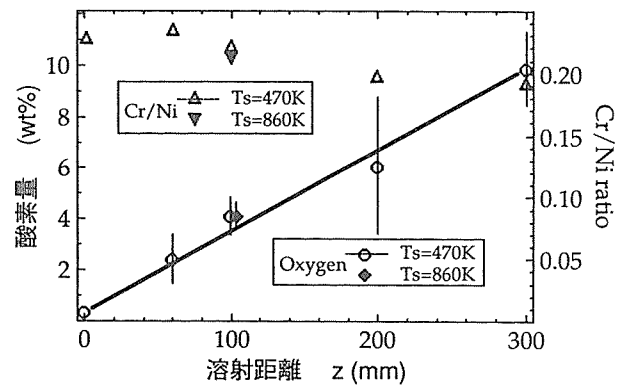


図17 Ni 合金皮膜の組成の溶射条件による変化

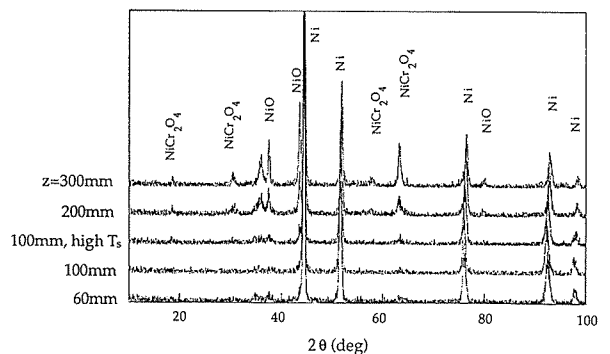


図18 Ni 合金皮膜の x 線回折結果

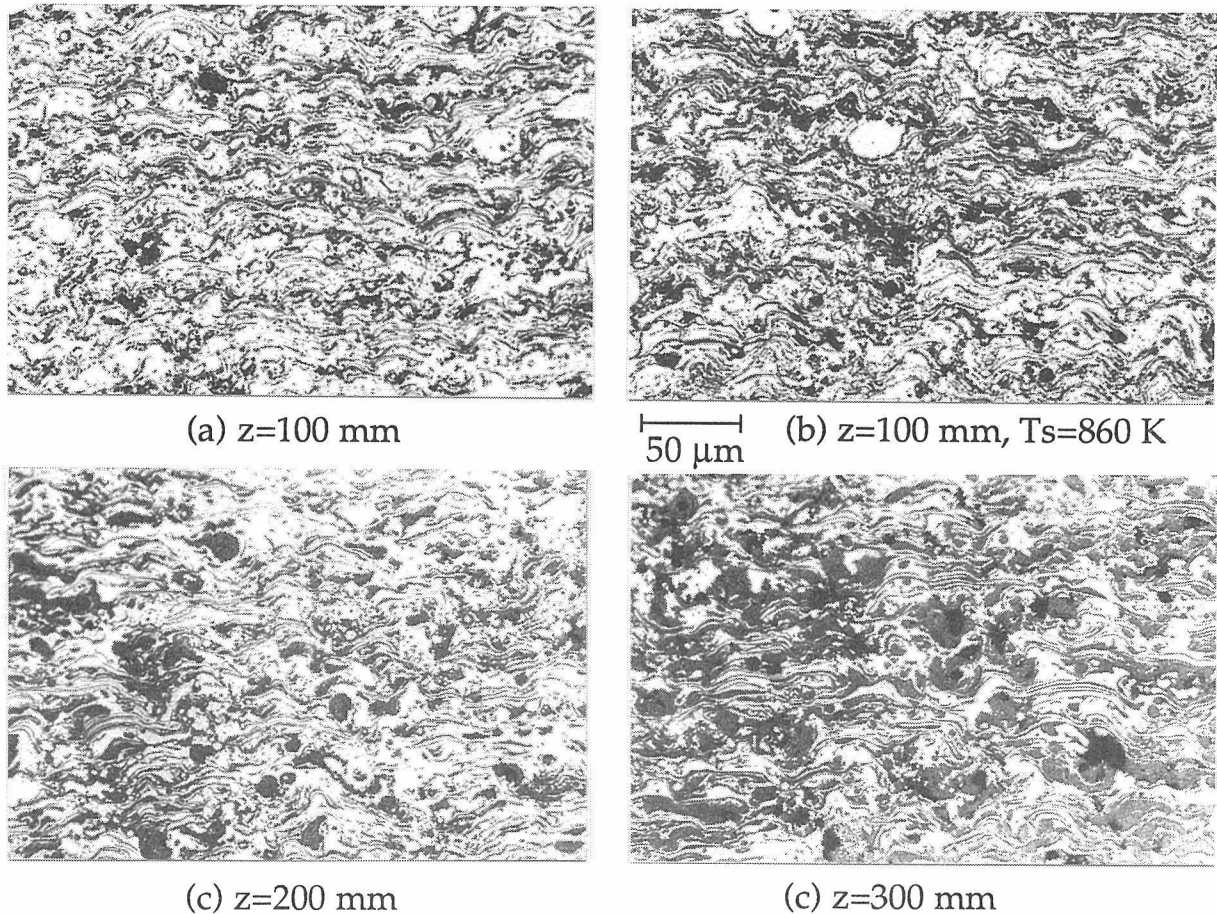
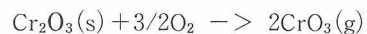


写真2 溶射距離および基板温度による Ni 合金溶射皮膜断面組織の変化。光学顕微鏡 (×200)

る組織変化は明らかではない。図17に示す皮膜の化学分析結果に明らかなように、皮膜中の酸素量は z にほぼ比例して増加しているが、 T_s によってはほとんど変化しておらず、皮膜中の酸化物はほとんど溶融粒子が基板に衝突する前に飛行中に形成されたことが分かる。また、 z の大きくなるに伴って皮膜中の Cr 量が減少している。図18は皮膜試料の X 線回折結果だが、皮膜中の酸化物は NiO とスピネル

NiCr₂O₄ の二相で Cr₂O₃ が認められない。高温酸化雰囲気中では Cr₂O₃ が以下の反応によって昇華することがよく知られており^{19,20)}、飛行中の Ni 合金溶融粒子の表面では Cr₂O₃ が形成されると同時に昇華し、Cr が失われていく状況であると考えられる。



次に、気孔径分布に対する溶射条件の影響を図19, 20に示

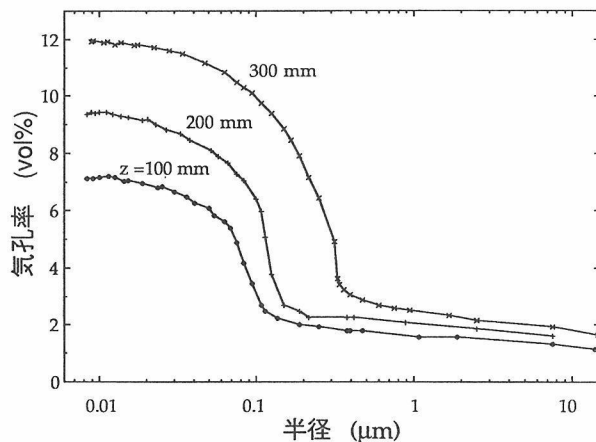


図19 Ni 合金皮膜の気孔径分布に及ぼす溶射距離の影響

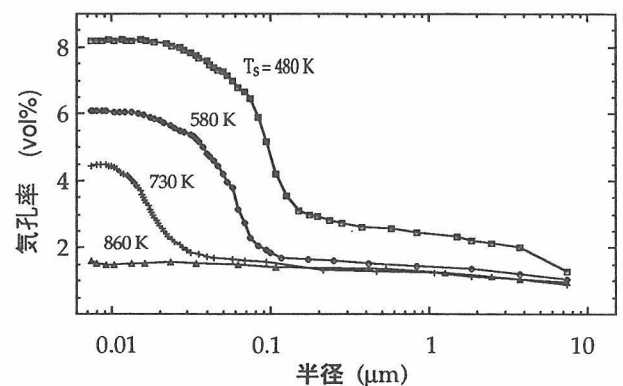


図20 Ni 合金皮膜の気孔径分布に及ぼす基板温度の影響

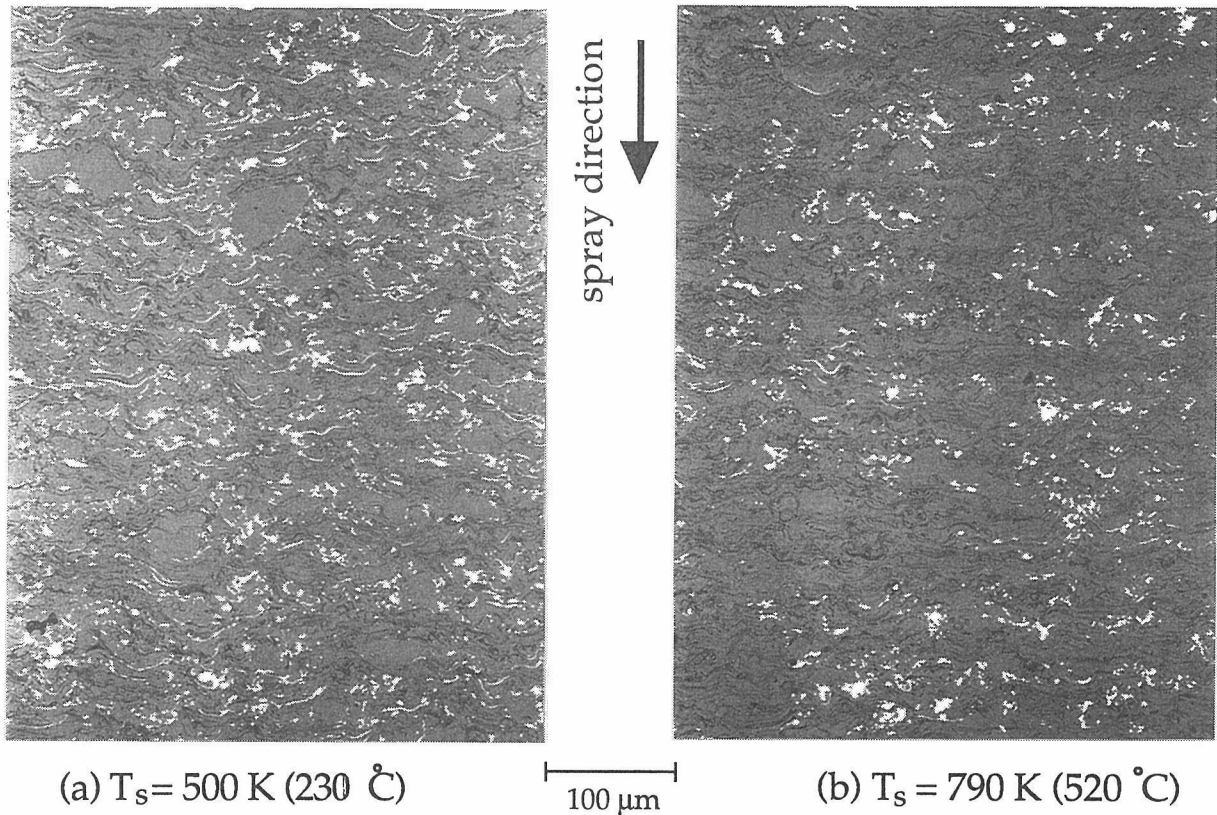


写真3 基板温度の高圧含浸処理されたNi合金皮膜組織に及ぼす影響

す。 z を増すと気孔径、気孔率ともに増加するが、これは、溶滴衝突時の速度、温度が低下し²⁾変形能が低下するためと考えられる。他方、 T_s を上げると気孔径、気孔率ともに減少し、860Kではほとんど圧入量がなくなる。高圧含浸法によって T_s の影響を調べたのが写真3で、高温基板上で形成された皮膜内には層間空隙が著しく減少していることが分かる。

アルミナ溶射皮膜の気孔径分布と溶射距離及び基板温度の関係を図21に示す。Ni合金皮膜の場合と異なり、 z の増

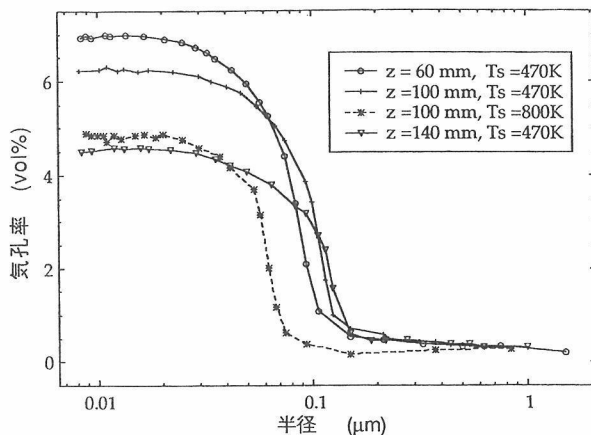


図21 アルミナ皮膜の気孔径分布に及ぼす溶射距離と基板温度の影響

加とともに気孔径は増大するが、気孔率はむしろ低下する傾向がある。また、高温基板上で形成された皮膜の方が気孔径、気孔率とも若干少ないが、変化の程度はNi合金皮膜に比べてはるかに小さい。

写真4にクロム酸含浸処理した皮膜断面の反射電子像を溶射条件とともに示す。これらの画像から、層間空隙とミクロクラックをデジタルライザーで読み取り、分析した結果を図22に示す。縦軸は単位面積当たりの気孔の数、横軸は溶射距離で整理した。層間空隙の数密度は溶射距離によってほとんど減少しないのに対して、 $z=100\text{mm}$ で基板温度

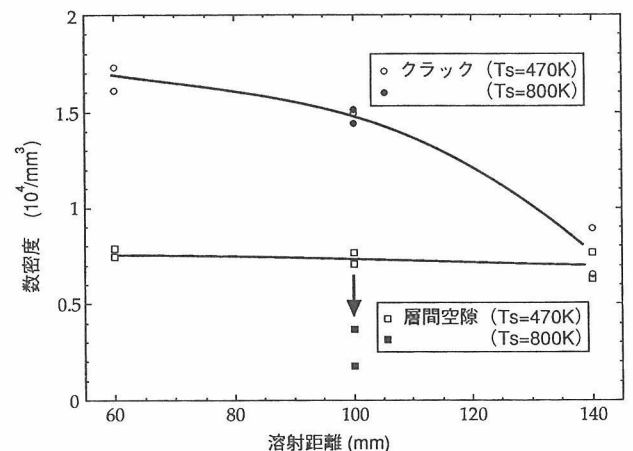
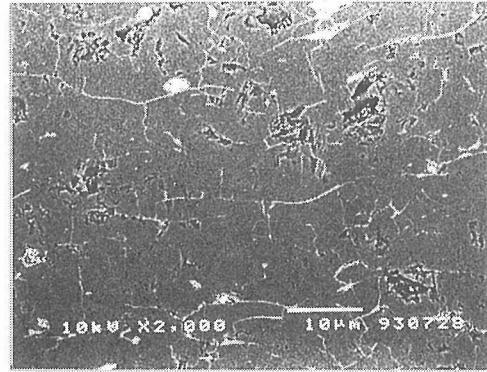
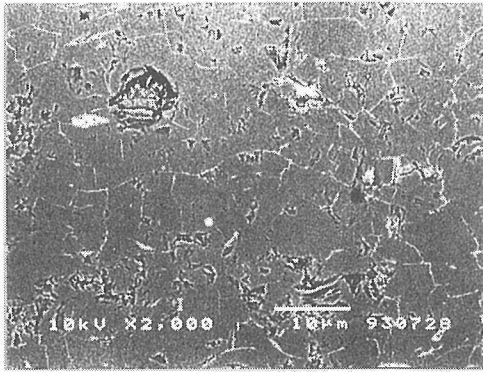
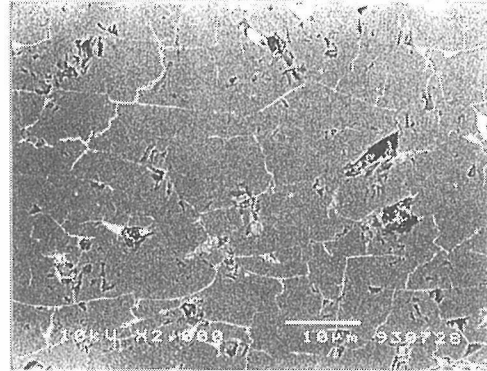
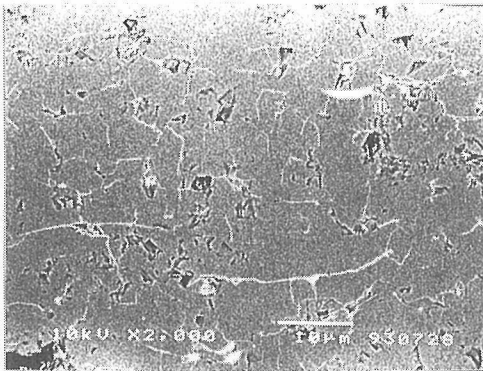


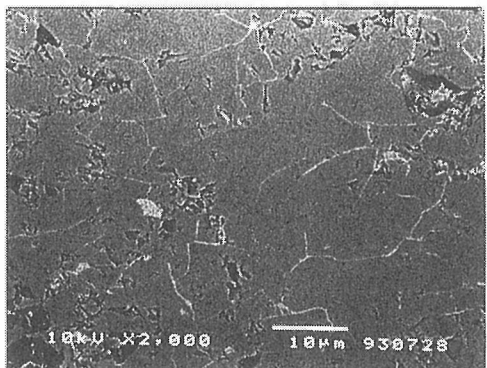
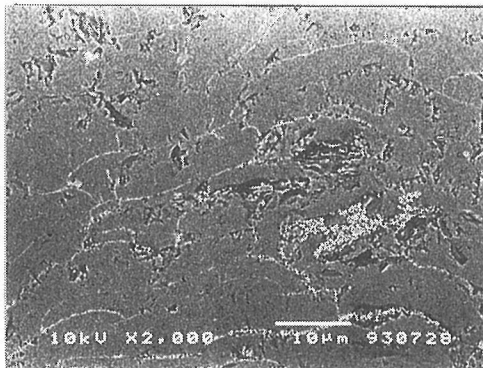
図22 アルミナ皮膜中の気孔の画像解析結果



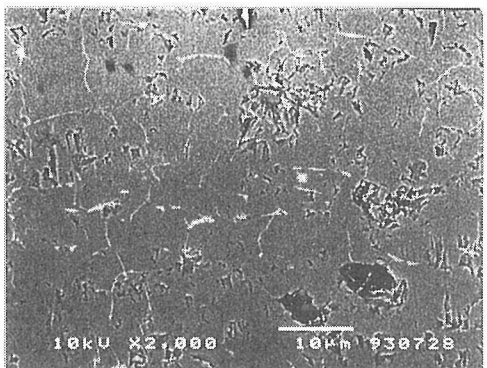
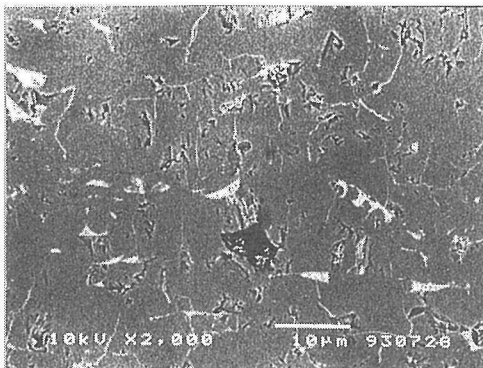
$z=60\text{mm}, T_s=470\text{K}$



$z=100\text{mm}, T_s=470\text{K}$



$z=100\text{mm}, T_s=803\text{K}$



$z=140\text{mm}, T_s=470\text{K}$

写真4 溶射距離と基板温度が含浸処理されたアルミナ皮膜組織に及ぼす影響

を803Kに上げると半分以下にまで減少する。他方、マイクロクラックの密度は溶射距離によって顕著に減少するが基板温度によってはほとんど影響されていない。したがって、積層粒子間の密着性はNi合金と同様に基板温度の上昇によって改善されているが、気孔径分布としてはマイクロクラックの存在のためにNi合金のような著しい変化を生じなかったものと理解される。

4. 6 荷電粒子による成膜

試作したコロナ放電による粉末荷電装置の模式図を図23に示す。針状の陰極と円筒状の陽極の間にコロナ放電を発生させると陰極から陽極にむけて負イオンの流れが形成される。この中をガス流にのせた粉末を通過させると、粉末に負イオンが付着して荷電される。実験では印加電圧10kV、コロナ電流25 μ Aの条件で7l/minの窒素ガス流にジルコニア粉末(10~44 μ m)のをせて流し、基板にも10kVの電圧を印加したところ、ほとんど周囲に粉末が飛散することなく約45mm径の堆積物が形成された。基板電圧を切ると粉末は周囲に飛散し、クーロン力による粉末吸引の効果が確認された。しかし、粉末堆積層の厚さがある限度を越えると斑点状に剥離する部分が観察された。これはチャージアッ

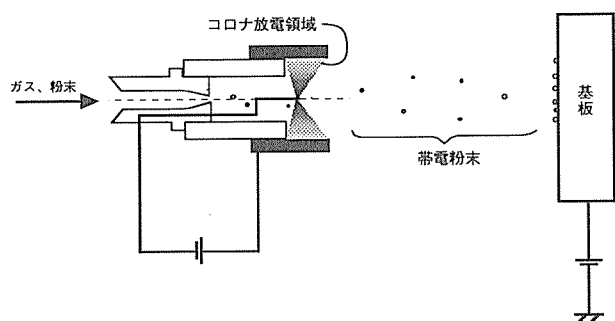


図23 荷電粉末の発生及び堆積装置

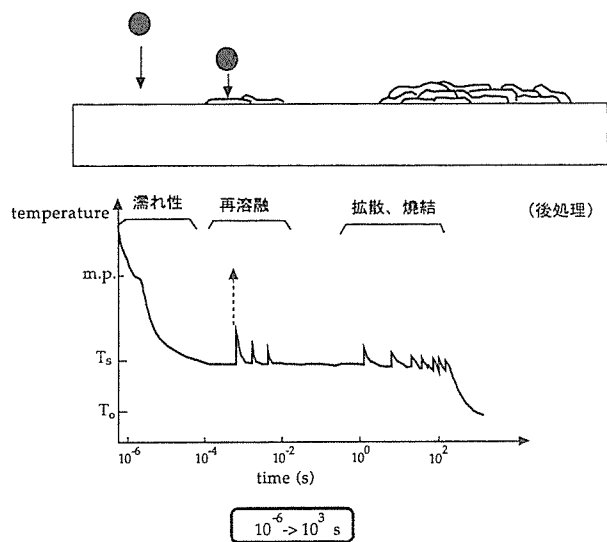


図24 溶射プロセスの熱サイクル模式図

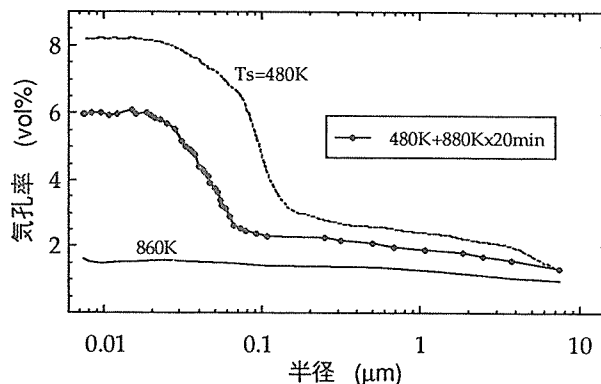


図25 熱処理がNi合金皮膜の気孔径分布に与える影響

プからの放電現象によるためと推測された。今後、堆積粉末の緻密化とチャージアップ解消の手法を検討していく予定である。

5 考 察

プラズマ溶射において、基板温度を上げると粒子間の密着性が向上する理由はいくつか考えられる。図24に溶射プロセスで溶融粒子が基板上で経験する熱サイクルを模式的に示した。衝突時の偏平化と急冷凝固は1~10 μ sの時間スケールで起きる高速現象であり^{21,22)}、さらに、後続粒子による再加熱があり、さらに積層過程でプラズマトーチが所定の膜厚に達するまで基板上を往復運動する間の熱サイクルが続く。基板温度を上げると、溶融粒子が衝突し広がる時の界面形成が濡れ性の改善や場合によっては下層粒子表面の再溶融によって改善される可能性がある。また、その後の熱サイクルにおいて拡散や焼結によって粒子間の結合が改善される可能性もある。そこで、Ts=480Kで溶射した皮膜を880Kで約20分間熱処理し水銀ポロシメータで気孔径分布を測定した結果を図25に示す。熱処理によって気孔径、気孔率とも減少しているが、その程度は成膜中の基板温度の影響にははるかに及ばない。したがって、本実験の範囲では成膜時の基板温度は短時間の濡れ現象に影響を与えることによって粒子間の密着性を変化させていると考えることが妥当である。

この考えを別の面から支持するのが図26に示す急冷応力の基板温度依存性のデータである。急冷応力の値は、多くの材料が高温で軟化することを考えると基板温度が高い程低い値となるのが自然で、AlやNiなどのfccの純金属ではその通りとなる。しかし、その他の材料では相対的に基板温度が低い領域で基板温度に対して応力値の顕著な正の依存性が認められる。これは、含浸試料の組織観察で明らかとなったように基板温度が低い領域では粒子間の密着が十分でなく、凝固後の粒子の熱収縮に対してその下面からの拘束が弱く粒子界面で滑りが容易に生じていたのが、基板温度の上昇によって拘束が強まり、その結果、高い応力が

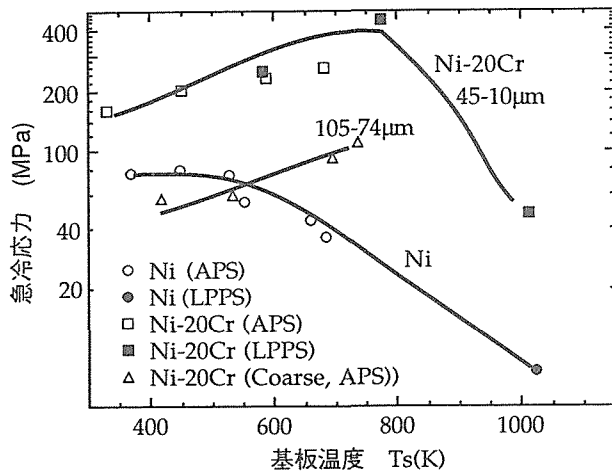


図26 急冷応力の基板温度依存性

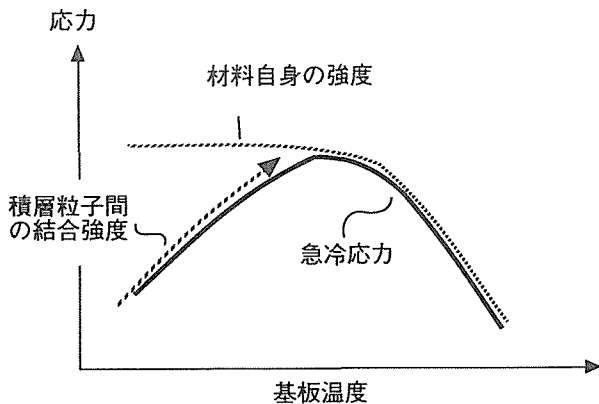


図27 急冷応力決定機構のモデル

発生するようになると考えると理解できる。この関係を模式的に示したものが図27で、基板温度が低い領域では粒子間の結合強度が急冷応力の値を支配し、温度が高くなって、その温度での材料自身の強度と粒子間結合強度が同等になると、材料本来の降伏応力、クリープ特性などが急冷応力の値を決定する。急冷応力を決定する粒子間結合強度は、溶滴粒子の濡れ広がりという高速現象によって決まる点で、上記の推論と一致する。

また、最近、Vardelle らによって高速の赤外温度計を用いて、溶射粒子一つ一つの基板上での広がり現象を計測した結果が報告されている。²²⁾それによると、研磨された鋼板上でジルコニア溶射粒子の付着形態が基板温度を75℃ (348K) から150℃ (423K) に上げることによって大きく変化し、75℃では不規則で飛散していたものが150℃ではほぼ完全な円形に近くなった。また、基板温度が高い方が溶滴の冷却速度が大きくなることが測定され、粒子と基板間の密着性が向上するためであると説明されている。本研究の基板温度の範囲はこれよりも高いが、観測されている傾向は一致している。

6 結 論

溶射皮膜の組織評価には特殊な配慮が必要である。本報告で取り上げた機械的特性だけでなく、熱伝導率、電気伝導率などのいわゆる輸送現象を支配する特性や耐食性などが皮膜中の気孔構造、特に積層粒子間の密着性によって支配されることは容易に想像される。積層粒子間の空隙は0.1μm のオーダーであり含浸法等を適用しなければ観察は困難である。従来の溶射研究においてはこの点が十分認識されずにプロセスと皮膜特性の理解が不足していた。溶射皮膜は後熱処理をされない限り、 casting や粉末冶金による材料とは全く異なる組織を持つ材料であるとの認識が必要である。

近年、気孔のない緻密な皮膜が求められる応用分野が増加している。また、溶射皮膜中の積層粒子の内部は急冷凝固材であり、もし気孔を十分に低減できればバルクの非平衡材料としての可能性を持っている。最近、 casting 材を上回るような強度²³⁾や耐キャビテーションエロージョン特性²⁴⁾を持つ減圧溶射皮膜が報告されており、これらは過飽和固溶や微細析出物の効果によると説明されている。基板温度を上げることは一つの解決策だが、材料の酸化を避けるためには不活性雰囲気中での溶射が必要となり、対象物のサイズや材料的要請、コスト等の面から常に可能な選択枝とは言えない。また、高温で溶射すると冷却時に大きな応力が発生する可能性もある。したがって粒子間の密着性を基板温度を低く保ったままに向上させるかが今後の重要な課題であり、そのためには、気孔の発生メカニズムの解明が重要である。さらに、粉末サイズを小さくすると皮膜の緻密性が上がる²⁵⁾との報告もあり、その原因の追及とともにより微細な粉末を帯電技術などによって成膜に用いる可能性を一層検討する必要がある、現在研究を進めている。

謝 辞

水銀ポロシメータに関する実験では池島賢司氏 (当時、芝浦工業大学) に熱心に協力して頂いた。また、超高真空中のガス分析では組織制御研究部の大橋修主任研究官、Bi合金の高圧含浸では同研究部の田頭扶室長、城田透主任研究官の懇切なるご指導と協力を得、またクロム酸含浸法については船舶技術研究所の千田哲也博士に色々ご教示頂いた。SEM については磯田宏之氏、化学分析については高橋且征、吉岡孝之両主任研究官、ガラス工作については門井稔、宮代寛両氏に大変お世話になった。これらの方々の御厚意と協力に改めて感謝する。

また、平成6年10月から12月までフランスのリモージュ大学に滞在し Fauchais 教授のグループと共同研究する機会を得た。関係者各位に謝意を表する。

参 考 文 献

- 1) Kuroda, S., Fujimori, H., Fukushima, T. and Kitahara, S.: Trans. Jpn. Welding Soc., 22 (1991), 82.
- 2) 黒田 聖治, 福島 孟, 北原 繁, 藤森 秀木: 溶接学会論文集, 8 (1990), 132.
- 3) Kuroda, S., Fukushima, T. and Kitahara, S.: Vacuum, 41 (1990), 1297.
- 4) Kuroda, S., Fukushima, T. and Kitahara, S.: Thin Solid Films, 164 (1988), 157.
- 5) Kuroda, S. and Clyne, T. W.: Thin Solid Films, 200 (1991), 49.
- 6) Kuroda, S. and Clyne, T. W.: Proc. 2nd Plasma-Technik Symp., Lucerne, June, 1991, Vol. 3, p. 273.
- 7) 高橋, 千田: 溶射, 30 (1993), 122.
- 8) Ohmori, A. and Li, C.J.: Thin Solid Films, 201 (1991), 241.
- 9) Hatta, H. and Taya, M.: Int. J. Eng. Sci., 24 (1986), 1159.
- 10) Washburn, E.W.: Phys. Rev., 17 (1921), 273.
- 11) Elbling, P. and Goward, G.W.: Anal. Chem., 32 (1960), 1610.
- 12) Stoney, G.: Proc. Roy. Soc. London, A82 (1909), 172.
- 13) Nix, W.D.: Metall. Trans., A20 (1989), 2217.
- 14) Brenner, V. and Senderoff, S.: J. Res. Natl. Bur. Stand., 42 (1949), 105.
- 15) Hasui, A., Kitahara, S. and Fukushima, T.: Trans. NRIM, 7 (1965), 186.
- 16) McPherson, R.: Thin Solid Films, 83 (1981), 297.
- 17) Wardlaw, N.C. and McKellar, M.: Powder Technol., 29 (1981), 127.
- 18) Tsakiroglou, C.D. and Payatakes, A.C.: J. Colloid and Interface Sci., 137 (1990), 315.
- 19) Caplan, C. and Cohen, M.: J. Electrochem. Soc., 108 (1961), 438.
- 20) Graham, H.G.: J. Amer. Ceram. Soc., 54 (1971), 89.
- 21) Moreau, C., Gougeon, P. and Lamontagne, M.: J. Thermal Spray Technol., 4 (1995), 25.
- 22) Vardelle, M. et al.: J. Thermal Spray Technol., 4 (1995), 50.
- 23) Murakami, K. et al.: Mater. Sci. Eng., A154 (1992), 93.
- 24) Takeda, K. et al.: ISIJ Int., 33 (1993), 976.
- 25) Notomi, A. and Hisatome, N.: Thermal Spraying-Current Status and Future Trends-, Proc. ITSC' 95, Kobe, May, 1995, p. 79.
- 3) プラズマ溶射皮膜中の気孔の性質, 黒田聖治, 福島孟, 北原繁, 溶接学会, 平5.4.
- 4) 溶射皮膜中の気孔に及ぼす基板温度の影響, 黒田聖治, 福島孟, 北原繁, 金属学会, 平5.10.
- 5) 固体表面に衝突・凝固する溶融粒子の挙動—溶射による皮膜形成の観点から—, 黒田聖治, 平成5年度金属材料技術研究所研究発表会, 平5.11.
- 6) プラズマ溶射された粒子間の結合性について, 黒田聖治, 機械学会 M&P '93, 平5.11.
- 7) プラズマ溶射皮膜中の気孔の性質 (2), 黒田聖治, 福島孟, 北原繁, 溶接学会, 平6.4.
- 8) 水銀ポロシメータによる溶射皮膜中の気孔の測定, 黒田聖治, 池島賢司, 金属学会, 平6.4.
- 9) Evaluation of the pore structure in plasma-sprayed coatings, Kuroda, S., 8th Cimtec, 1994. 7, Florence.
- 10) 溶射皮膜の構造と性質の特徴, 黒田聖治, 第2回プラズマ応用技術シンポジウム, 平6.9.
- 11) 溶射皮膜の残留応力発生機構, 黒田聖治, 高温学会第14回合同委員会, 平6.9.
- 12) Effects of spray conditions on the pore structure and quenching stress in plasma sprayed coatings, Kuroda, S. and Kitahara, S., 14th Int. Thermal Spray Conf., 1995. 5, Kobe. (誌 上)
- 1) Significance of the quenching stress in the cohesion and adhesion of thermally sprayed coatings, Kuroda, S., Fukushima, T. and Kitahara, S., Thermal Spray: International Advances in Coatings Technology. Proc. 13th Int. Thermal Spray Conf., Orlando, June, 1992, p. 903-909.
- 2) Significance of the quenching stress in the cohesion and adhesion of thermally sprayed coatings, Kuroda, S., Fukushima, T. and Kitahara, S., J. Thermal Spray Technol., 1 (1992), 325.
- 3) Fundamental phenomena in spray deposition of spray coatings", Kuroda, S., NRIM Res. Activities (1992), 9.
- 4) 溶射皮膜の急冷応力と機械的性質, 黒田聖治, 高圧ガス, 29 (1992), 29.
- 5) 黒田聖治, 「固体表面に衝突・凝固する溶融粒子の挙動—溶射による皮膜形成の観点から—」, 平成5年度金属材料技術研究所研究発表会概要集 (1993), p. 23-29.
- 6) Evaluation of the pore structure in plasma-sprayed coatings, Kuroda, S., Proc. 8th Cimtec, Florence, July, 1994, p. 373-380.
- 7) Quenching stress in plasma sprayed coatings and its correlation with the deposit microstructure", Kuroda, S., Dendo, T. and Kitahara, S., J. Thermal Spray Technol. 4 (1995), 75.
- 8) Effects of spray conditions on the pore structure and quenching stress in plasma sprayed coatings, Kuroda, S. and Kitahara, S., Proc. ITSC'95, Kobe, May, 1995, p. 489-494.
- 9) Porosity plays a key role in the microstructure of plasma sprayed coatings, Kuroda, S., to be published in NRIM Res. Activities, 1995.

研究発表

(口 頭)

- 1) 溶射皮膜の急冷応力と機械的性質の関係, 黒田聖治, 福島孟, 北原繁, 溶接学会, 平4.4.
- 2) Significance of the quenching stress in the cohesion and adhesion of thermally sprayed coatings, Kuroda, S., Fukushima, T. and Kitahara, S., 13th Int. Thermal Spray Conf., 1992. 6, Orlando.

理想表面創製によるマテリアル・インターコネクションの基盤技術に関する研究

基盤研究

組織制御研究部

大橋 修, 目黒 奨

機能特性研究部

天野宗幸, 西村 睦, 古牧政雄

平成5年～平成6年

要 約

表面の構造評価装置, 水素透過特性評価装置等を開発し, ①表面の組成・構造と接合性, ②シリコン・デバイスの創製, ③水素透過材料の創製の基礎実験を行った。その結果, 次のような結論を得た。

①アルゴンイオン衝撃の接合における意味を明らかにするため, イオン衝撃した面の組成・構造の観点から接合性を検討した。接合強さには2kVの加速電圧が最適で, これ以上電圧が高くなると, 逆に接合強さが低下する。イオン衝撃によって接合面が清浄となって接合しやすくなる。しかし, 電圧が2kV以上となると, イオン注入による接合面の硬化による接合面積の減少, 接合中に接合面間に凝集するアルゴンによって接合性が低下することが明らかとなった。

②FZシリコンの拡散接合において, 酸化雰囲気での接合及び接合面への酸化膜の付加が接合面積の増大に寄与することが明らかとなった。このことから, 接合面の酸化皮膜が接合を促進することが示唆された。また, CZシリコンのp-n接合において, 接合条件によってダイオード特性が発現した。このことから, 拡散接合によるデバイス創製の可能性が示された。

③第I期で開発したV-Ni基水素分離用合金膜で見られた, Y蒸着による表面改質効果はNb膜では認められなかったが, Mg膜では認められ, その水素透過度は3倍程度に増大した。

1 緒 言

材料表面を広い面積で制御して, 広い面積で機能を持つ広領域インターコネクションの接合プロセスの基盤技術の開発が望まれている。第I期では, 金属材料における結晶方位関係の制御及び表面組成の制御に取り組み, 従来より低い温度, 圧力での接合プロセスの可能性を提案した。また, 水素透過材料の界面での組成制御により金属中の水素透過特性が格段に向上する基礎資料を得た。

第II期では, 界面の特性を支配する因子の探索を継続するとともに, 機械的特性を重視した研究から, 水素分離機能を有する金属の界面研究, 及び電気機能を有するシリコン界面創製研究へと転換し, その基礎資料を得ることを目的とした。

特に, 下記の点にポイントをおいた研究を行った。

①表面の組成・構造と接合性

材料を固相状態で接合する際には, 接合する面の表面状態が接合部の機械的性質を大きく左右する。

そこで, 接合性の改善の目的で, 接合面の清浄化法について研究がなされている。第I期では試料を加熱して表面

皮膜を取り除く加熱表面処理方法¹⁾について検討し, その有効性を示した。清浄化のための表面処理方法として, 接合面に摩擦を与えて清浄化する方法²⁾, アルゴンイオン衝撃する方法^{3,4,5)}など効果が報告されている。

アルゴンイオン衝撃を用いた研究は活発であるが, アルゴンイオン衝撃による接合性の向上については, 「接合面がイオン衝撃によって活性化される」と表現され, アルゴンイオン衝撃が接合面に対してどのような影響を及ぼし, その結果どのような機構で接合し易くなったか, まだ十分検討されていない。

そこで, アルゴンイオン衝撃した表面の組成・構造等の観点から接合性を検討した。

②シリコン・デバイスの創製

シリコン単結晶の直接接合は, SOI (Silicon-on-Insulator) 構造の形成に有用であり, 集積回路の高性能化やパワーデバイスの作製等への応用が期待されている。

直接接合の手法としては, シリコンを洗浄する過程でその表面にきわめて薄い酸化膜(数nm)を形成し, さらに純水に浸すことでOH基を付加し, 表面同士を貼り合わせて加熱する方法が行なわれている。そのメカニズムについ

では、室温でOH基同士が水素結合を起こし、熱処理中の脱水縮合反応によってSi-O-Si結合が形成され、さらに高温でOが解離しシリコン同士が接合すると推測されている^{6,7)}が、実験的手法では確認されていない。

そこで本研究では、シリコンの直接接合に影響を及ぼす因子を明らかにするために、酸素濃度の低い (10^{16}cm^{-3}) FZ シリコンを用いて接合面の化学処理、接合雰囲気、接合温度と機械的特性、破面形態との相関を検討した。さらに、CZ シリコンの p-n 接合を拡散接合で作成し、その電気特性を検討した。

③水素透過材料の創製

水素エネルギー利用に関連する材料（水素分離膜、水素吸蔵合金、水素電池）の高性能化への一つの指針は複合化である。ここでいう複合化とは、既存の材料を超えた性能を持つ合金本体に、耐酸化性の表面被覆または水素侵入を容易にするような表面（界面）処理を行うことである。複合化の結果生ずる界面は、材料の利用目的（水素分離、水素吸蔵、水素電池）を問わず、水素をできるだけ多量に、かつ迅速に透過する、すなわち高い水素透過能を有する必要がある。

ここでは、第I期で見いだした蒸着法を利用した界面改質によって適用範囲を広げ、新たにNb膜およびMg膜の水素透過特性におよぼすLaあるいはYの表面改質効果について検討した。

2 装置開発及び研究の方法

2. 1 表面の構造評価装置

第I期に開発した表面の組成制御、評価、結晶方位制御機構をもつ超高真空界面創製装置に、表面の構造を評価する目的で、反射高速電子回折 (RHEED) 装置を評価室に追加した。その概略図を図1に示す。本装置の第1の特徴として、装置内は超高真空（到達雰囲気圧力は 10^{-8}Pa ）に保持できること。第2の特徴として、アルゴンイオン銃とオージェ電子分光装置等をもつ分析室と、加圧装置や高周波誘導加熱装置を備えた接合室が超高真空の搬送室で接続されており、表面を制御して、評価した面の接合実験ができることである。

なお、アルゴンイオン銃は、電子衝撃型差動式イオン銃 (ULVAC-PHI, Inc. 製, USG-5型) である。オージェ電子分光装置は Physical Electronics Inc. 製, 15-110A 型である。アルゴンイオン衝撃する際の、接合面へのアルゴンの入射角度は45度である。

アルゴンイオン衝撃面の反射高速電子回折 (RHEED) には、銅の単結晶を用いた。RHEED 観察時の電子の加速電圧は21kV である。

本装置を用いて、アルゴンイオン衝撃した表面の組成、構造を調べ、イオン衝撃の接合における意味を検討した。

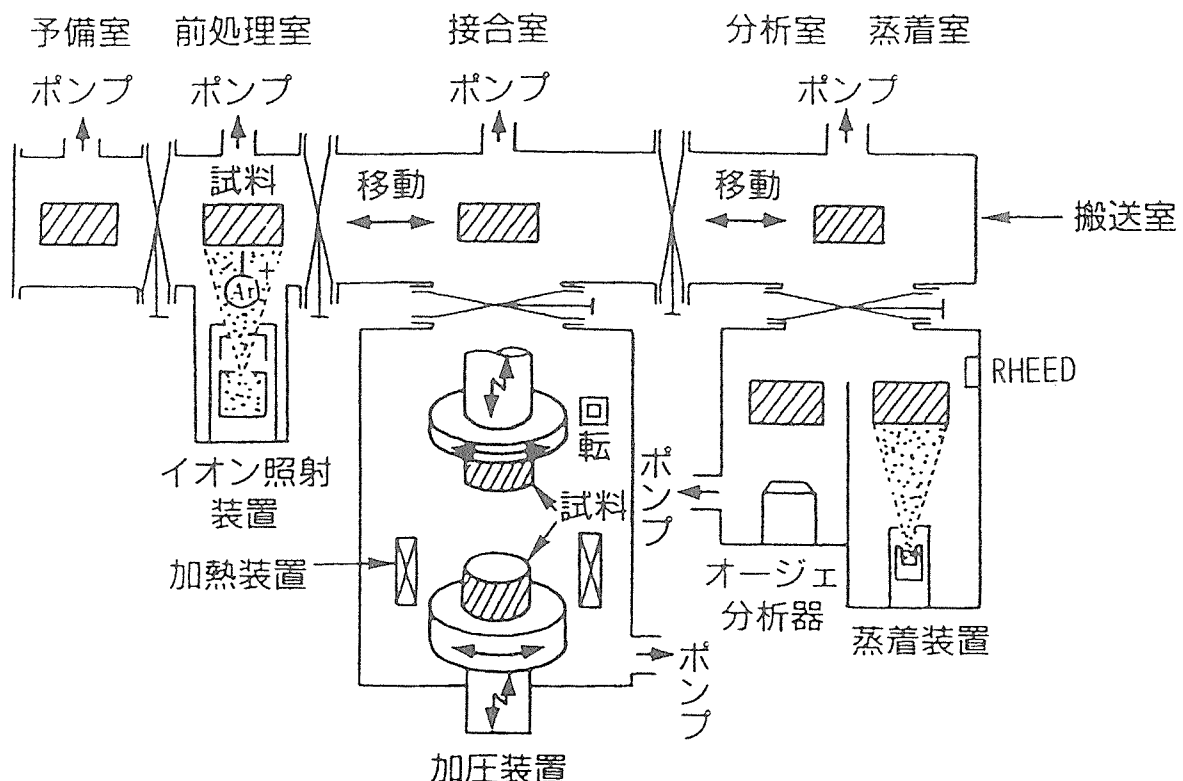


図1 表面の組成制御、評価機構をもつ超高真空界面創製装置

2. 2 水素透過特性評価装置

複合化によって新たに生ずる界面を制御する技術を確立するためには、界面を透過する水素の挙動を厳密に評価する必要がある。そこで、超高真空容器と排気系を備えた、高感度の水素透過特性評価装置を新規に作製した。図2は装置の概略図である。水素透過度の低い材料、または界面に酸化膜を有する材料の水素透過挙動を検討するには、バックグラウンドの水素の圧力を可能な限り低く抑える必要がある。そのためターボ分子ポンプにより、容器内を 1×10^{-9} Torr程度以下まで排気できるようにした。その後一次側に水素圧（1～500Torr）を負荷し、二次側にあるコンダクタンス既知のオリフィスの上流と下流の圧力を測定して、水素の拡散係数と透過度を求める。拡散係数はタイムラグ法で、水素透過度は定常状態となった後のオリフィス上下の圧力差から求める。

平成5年度には、図2に示した容器本体を作製し、平成6年度には水素透過用試料の表面をアルゴンイオンスパッタリングによって清浄化するための電極と電源を導入した。表面清浄化機構を実際に用いたデータはまだ取得していない。研究成果で述べる結果は、既存の水素透過装置および平成5年に作製した高性能水素透過特性評価装置本体を用いて得られた結果である。

図3に水素透過界面の模式図を示す。理想的には図3(a)に示したように、水素透過の障害が一切ない界面が望ましいが、実際には図3(b)のように、様々な障害がある。マテリアルインターコネクション研究第I期において、加工層

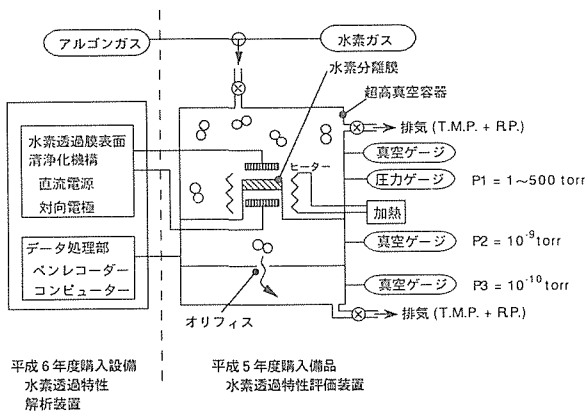


図2 水素透過特性評価装置の概略図

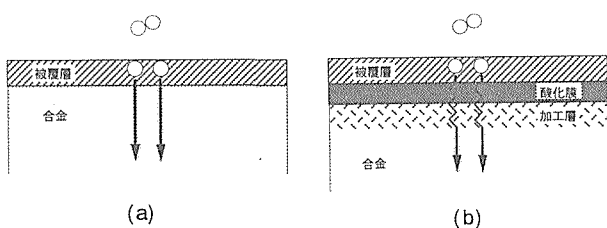


図3 水素透過界面の模式図
(a)理想的な場合 (b)実際の場合

の影響は除去できるが、酸化膜を有効に除去するのが困難なことを示した。さらに図4に示すような、La, Y等の真空蒸着による酸化膜の改質法を提案し、水素分離膜用に開発したV-Ni合金を用いて、その有効性を示した。ここでは同様な界面改質による水素透過能の改善を、水素分離膜(Nb)と水素吸蔵合金(Mg)について検討した結果を中心に述べる。

3 研究成果

3. 1 表面の組成・構造と接合性

アルゴンイオン衝撃した際、材料表面がどのように変化し、その面を接合した際、それがどのように接合に結びついたかを明らかにすることを目的とした。

そこで、アルゴンイオン衝撃した材料をオージェ電子分光分析装置、RHEED装置で分析し、評価された面での接合強さを検討した。特に、イオン衝撃の効果を接合面の組成、構造、接合面の形状変化、硬さなどの観点から検討した。

供試材として、直径12mmの無酸素銅(JIS第1種)及び純チタン(JIS第1種)を使用した。本試料を超高真空中で加熱すると多量の水素ガスを発生し、雰囲気圧力が上昇した。そこで脱水素ガスの目的で、 1.5×10^{-4} Paの真空中で、無酸素銅:400℃、チタン:700℃の加熱温度で、5日間加熱処理した。

図5は実験に使用した試験片の形状を示す。(A)は平坦試

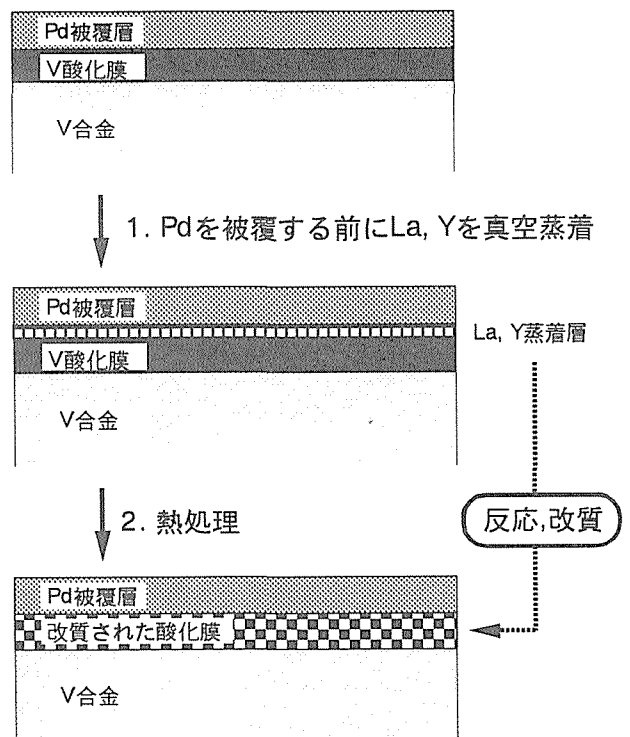


図4 真空蒸着による酸化膜の改質法

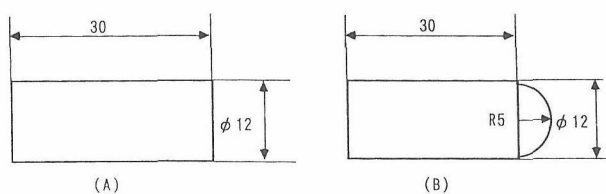


図5 接合試験片の形状
(A)平坦試験片 (B)球状試験片

験片、(B)は球状試験片である。接合の際、(A)の平坦部と(B)の球状部とを突き合わせた。この継手形状では、接合箇所がほぼ円形で、破面から容易に接合部の接合面積を測定できる。接合に際しては、平坦試料の接合面をダイヤモンド研磨し、球状試験片は球状部をアルミナで研磨した。

ダイヤモンド研磨及びバフ研磨の際、研磨材料が接合面に付着する。そこで、研磨材料を取り除く目的で、研磨試料を化学研磨した。化学研磨液は、チタンの場合フッ酸：1 ml, 硝酸：3 ml の混合液を水で10倍に薄めたものである。銅の場合、過酸化水素水2.5ml を水で10倍に薄め、アンモニア水（28%）：25ml, 水：25ml を加えた混合液である。化学研磨後、アセトン中で超音波洗浄した。なお、化学研磨後5時間以内に実験装置へ装入した。

3. 1. 1 接合結果

まず第1にアルゴンイオン衝撃する際、接合面を均一に衝撃するためのアルゴンイオン衝撃条件について検討した。

接合面に蛍光塗料を塗布して、イオンの加速電圧とイオンの走査条件との関係を調べ、各加速電圧で接合面全面を衝撃できる走査条件を求めた。

本条件でアルゴンイオン衝撃した銅の接合面をオージェ分析した。その結果、平坦試料では、接合面全面で組成の差は見られず、均一にアルゴンイオン衝撃されていることが分かった。イオン電流はアルゴンイオンの加速電圧によって少し変化するが、イオン電流は0.35～0.57 μ Aであった。これは5.5～8.5 $\times 10^{15}$ N/cm²・h のdose量となる。

表面をイオン衝撃して清浄化直後のオージェ分析結果と、衝撃後接合室へ搬送後、再び修飾室へ搬送して衝撃から約1時間経過した試料のオージェ分析結果との比較から、接合面の汚染について検討した。なお、実験中の雰囲気圧力は接合室、分析室とも $2 \sim 7 \times 10^{-8}$ Pa, 搬送室は $3 \sim 10 \times 10^{-8}$ Paであった。

搬送中にチタン面の酸素、炭素量が増加し、接合面が汚染されることが明らかとなった。一方、銅の接合面はイオン衝撃によって清浄化され、搬送によっても組成の変化はほとんどなかった。

以上の結果から、装置内での接合面の汚染が少なく、接合面の清浄化が簡単に行える銅を用いて以下の実験を行うこととした。

次に、接合面の全面をイオン衝撃できる条件で2時間処理した銅の試験片を用いて、接合実験を行った。

図6はアルゴンイオン衝撃した銅の接合結果で、接合部の引張強さとアルゴンイオンの加速電圧との関係を示している。接合は常温及び300℃で行った。接合部の破面を光学顕微鏡で観察すると、接合部はほぼ円形であることから、

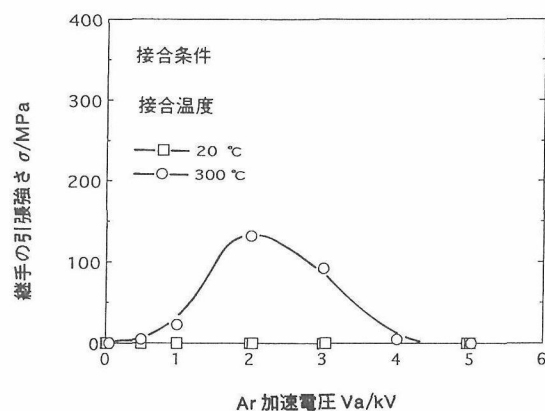


図6 アルゴンイオン衝撃して接合した際の、アルゴンイオン加速電圧と継手の強さとの関係

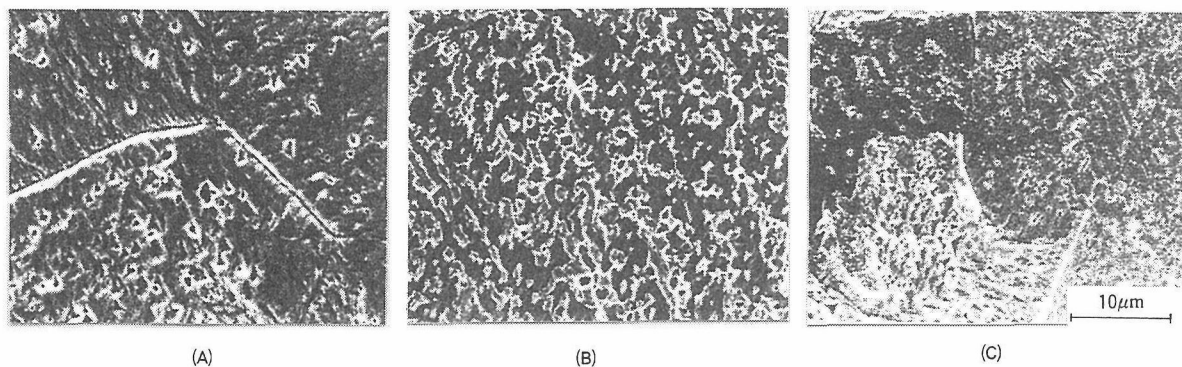


図7 銅の引張破面の走査型電子顕微鏡写真
(A)イオン衝撃なし (B)イオン加速電圧2kV (C)イオン加速電圧5kV

その直径を測定して接合面積を求めた。図の引張強さは破断荷重をこの接合面積で割って算出した。

その結果、接合温度が常温では、どの加速電圧でも接合しない。接合温度が300℃では、加速電圧が2 kV 以下では、電圧の上昇とともに接合強さは向上した。2 kV 以上では、加速電圧の上昇とともに、逆に接合強さが減少した。

図7には、接合温度が300℃での接合破面の走査型電子顕微鏡写真を示す。(A)はイオン衝撃しない試料、(B)は加速電圧が1kV、(C)は5 kV での接合部の破面写真である。イオン衝撃しない試料では、接合の痕跡は見られない。加速電圧が1 kV では接合部の破断箇所がみられる。しかし、加速電圧が5 kV では、接合部の破断箇所は不鮮明であった。

3. 1. 2 考 察

アルゴンイオン衝撃は接合性の改善には有効であるが、その加速電圧には最適値がある。その原因について、表面組成、構造、表面の硬さ、接合面と接合部でのアルゴンの挙動の観点から検討した。

○表面組成の影響

図6の接合実験時の接合前のオージェ電子分光分析結果を表1に示す。平坦試験片と球状試験片とでは、表面組成

表1 各アルゴンイオンの加速電圧での接合面の組成 (at%)

電圧/kV	S	Cl	Ar	C	Ca	N	O	Cu
0	3	2	0	16	1	2	4	72
0.5	0	0	1	1	0	0	2	96
1	0	0	1	1	0	0	1	97
2	0	0	1	0	0	0	0	99
3	0	0	1	0	0	0	0	99
4	0	0	1	0	0	0	0	99
5	0	0	1	0	0	0	0	99

にあまり差がなかった。図の結果は、平坦試料と球状試験片との組成を平均化したものである。表から、接合面は加速電圧の上昇とともに、炭素、酸素などの表面皮膜を形成する元素が減少し、接合面は清浄化される。2 kV 以上の表面では、わずかなアルゴンが見られるものの、清浄で、組成的には加速電圧による差がないことが分かる。

したがって、加速電圧が2 kV 以下の領域で、加速電圧の上昇とともに接合強さが上昇する原因の一つとして、表面の清浄さの向上がある。

加速電圧が5 kV の破面をオージェ電子分光分析した結果、接合による組成変化はほとんどない。このスペクトルは加速電圧が2 kV でのスペクトルとも差がない。

イオン衝撃の加速電圧が2 kV 以上になると、表面組成以外の他の因子の影響で、接合性が低下したと考えられる。

○表面粗さ

アルゴンイオン衝撃した銅の表面を走査型電子顕微鏡で観察した。イオン衝撃前の接合面には、化学研磨によるエ

ッチピットが観察され、結晶粒によってエッチピットの形成されかたが異なっていた。加速電圧が1 kV では、イオン衝撃により表面がスパッタされ、各粒内で多数の小さなコーンが見られた。結晶粒によってそのコーンの方向が異なる。加速電圧が5 kV と高くなると、コーンの形成は少なく、結晶粒によってスパッタ速度が異なることから、結晶粒間に段差が形成されるのが観察された。触針型表面粗さ計による測定でも、イオン衝撃した面の粗さは、加速電圧の上昇とともに大きくなった。

微小な凹凸化のある接合面を接合した際の、接合面積をHill らの数値計算モデル⁸⁾を用いて計算することができる。加速電圧が2 kV から5 kV に増加しても、その接合面積の減少は約30%である。このことから、5 kV で接合しないような接合面積の減少は、表面粗さの増加からは説明できない。

○イオン衝撃した接合面でのアルゴンの挙動

イオン衝撃した面をオージェ電子分光分析すると、アルゴンの小さなピークが観察される。このアルゴン量を定量化するため、このアルゴンのピーク高さと銅のピーク高さとの比を求めた。この比と加速電圧との関係を図8に示す。

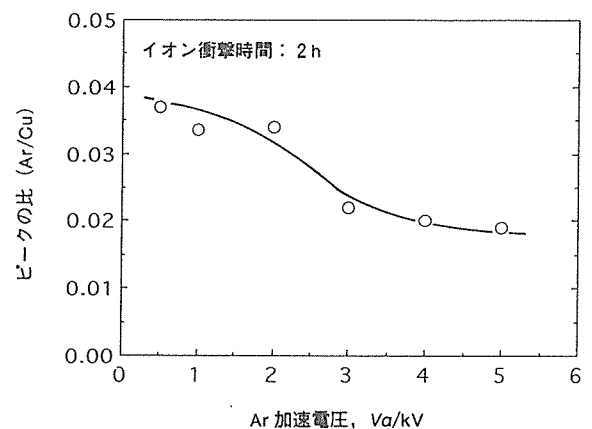


図8 アルゴンイオン衝撃面のアルゴンピークと銅ピークの比に及ぼす加速電圧の影響

衝撃した表面に検出されるアルゴン量は、加速電圧に依存する。オージェ電子分光分析では、約2 nm の表面層の結果であることから、この領域の表面層でのアルゴン量は、イオンの加速電圧の上昇とともに減少することがわかる。

アルゴンイオン衝撃した際の深さ方向のアルゴン分布は、TRIM の計算ソフトを使って計算できる。計算の結果、表面層2 nm の領域では、加速電圧とともにアルゴン量が少なくなる傾向にあり、オージェ電子分光分析での実測値の傾向と一致している。

このように、加速電圧の上昇とともに表面層2 nm での領域でのアルゴン量は減少する。また、計算結果からアルゴンが材料内へ深く注入されることが予想される。

イオン注入されたアルゴンの表面層での挙動を調べるた

め、イオン衝撃した試料をオージェ電子分光分析した。その結果、イオン衝撃材を加熱すると、衝撃表面のアルゴン量が減少した。

そこで、イオン衝撃した材料を加熱した際の真空室内の残留ガスの組成を質量分析計で調べた。衝撃材を加熱すると、アルゴンが検出された。このアルゴンピークの高さと加熱温度との関係を図9に示す。加速電圧が上昇するほど検出されるアルゴン量が多い。また加熱温度の上昇とともにアルゴンの放出量は増加し、450℃程度になると逆に低下する。なお、試料の昇温速度は15℃/minである。

以上の結果、銅をイオン衝撃すると、試料内へアルゴンが注入される。注入量は加速電圧が高くなるほど増加する。衝撃した試料を加熱すると、試料からアルゴンが放出され、

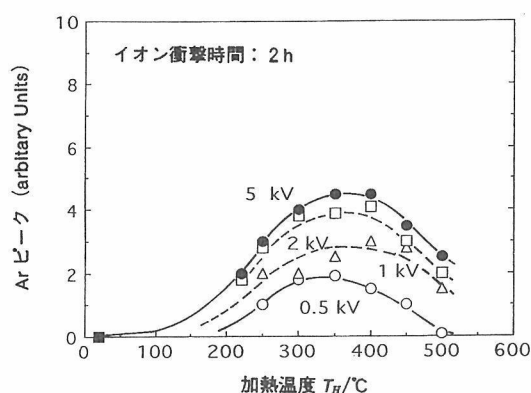


図9 アルゴンイオン衝撃材料を加熱した際、質量分析器でのアルゴンピーク強さと加熱温度との関係

表面のアルゴン量は減少することが明らかとなった。

○イオン衝撃した接合面の RHEED 観察

イオン衝撃した表面を反射高速電子回折 (RHEED) 装置を用いて表面構造について検討した。RHEED 観察では、試料表面に対して2～3度の浅い角度で電子を照射して回折像を得る。角度が小さいことから電子の侵入深さが浅いため、2 nm の表面層の情報を得ることができる。本実験では、直径8 mm、長さ30 mm の銅の単結晶を用い、観察面は {100} である。

図10には、銅の {100} 表面を加速電圧5 kV で<111>方向からアルゴンイオン衝撃し、<100>方向からRHEED 観察した際の、衝撃時間の RHEED パターンへの影響を示している。

観察試料は、表面皮膜及び表面加工層の影響を取り除くため、観察装置内で、試料を800℃に15min 加熱した。加熱後本試料をオージェ電子分光分析すると、銅の他に硫黄が検出された。(1)が衝撃前の RHEED パターンで、銅の原子配列に起因したストリークの他に硫黄の偏析に伴うストリークが見られる。イオンの衝撃時間が40s となると、オージェ電子分光分析では、硫黄がなくなり、銅のみとなる。ストリークがスポット的に変化する。さらに衝撃時間が長くなると、バックグラウンドの明るさが増加し、回折像がさらにスポット的になった。ストリークがスポットになるのは、イオン衝撃による表面の凹凸化に起因するものである。また、バックグラウンドの明るさの増加は、表面の結晶性が減少し、非晶質的に変化したことを示している。

加速電圧2 kV でイオン衝撃した際の RHEED パターン

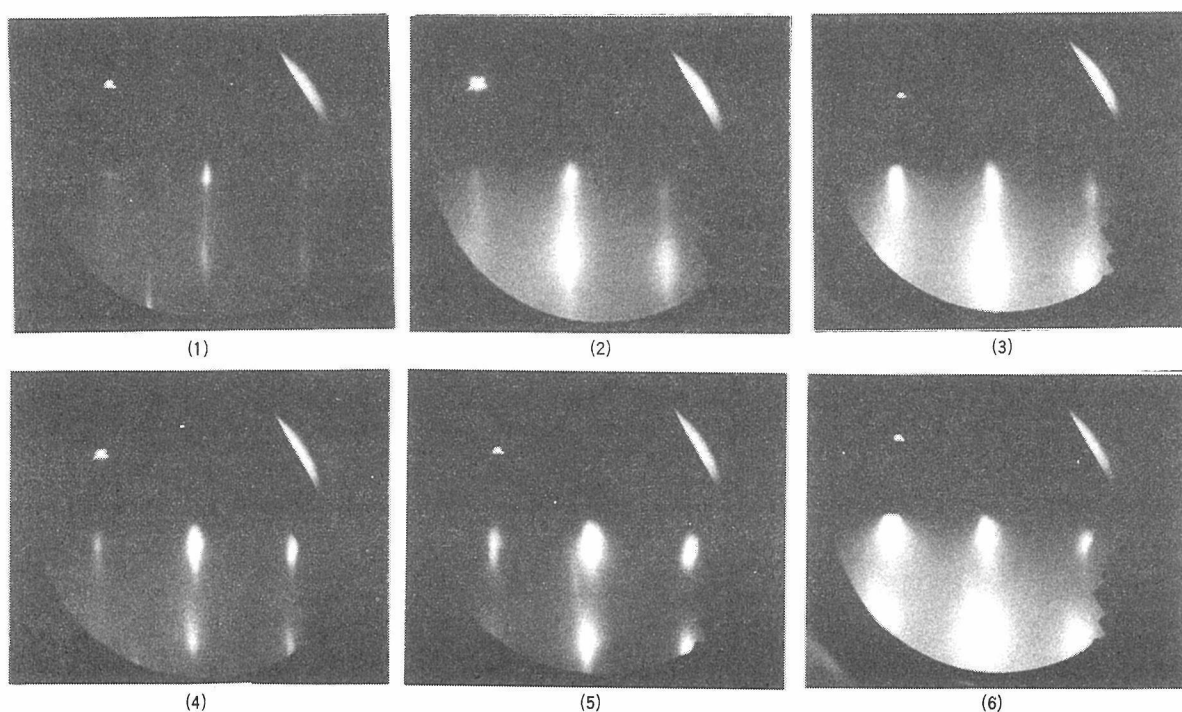


図10 銅の {100} 表面を加速電圧5 kV で<111>方向からアルゴンイオン衝撃した際の、衝撃時間の RHEED パターンへの影響

を観察した結果、ストリークの衝撃時間による変化、及びバックグラウンドの明るさ変化は、加速電圧 5 kV に比較して遅かった。

イオン衝撃材を各種の温度に加熱し、加熱温度の RHEED パターンへの影響を調べた結果、アルゴンイオン衝撃によって、表面の損傷が、加熱によって緩和されることが明らかとなった。

○アルゴンイオン衝撃した接合部でのアルゴンの挙動

イオン衝撃したままの試料を接合すると、接合部にアルゴンガスが残留することが予想される。そこで、接合部の断面を光学顕微鏡で観察した。平坦な試料同士をつきあわせて接合した接合部の観察結果を図11に示す。(A)は接合面をアセトンで脱脂処理した試料の接合部、(B)は加速電圧 5 kV でイオン衝撃した接合部、(C)はイオン衝撃後、600℃で加熱し、脱ガス処理した接合部である。いずれも、試料を 600℃、10MPa、15min の条件で接合し、引き続き接合部でのアルゴンの挙動を明確にするため、1000℃で24h 接合部を後熱処理している。接合部に見られる欠陥数を測定した結果、アセトン脱脂材、アルゴンイオン衝撃材、イオン衝撃後の加熱処理材の順で少なくなる。また、接合部を熱処理すると、欠陥数は減少する。

イオン衝撃後その試料を加熱して、アルゴンの脱ガス処

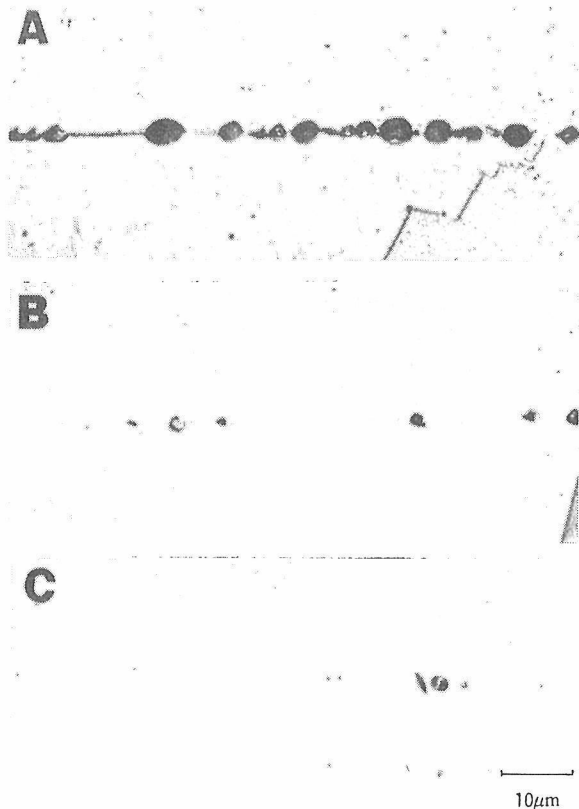


図11 各種表面処理材の接合部断面の光学顕微鏡写真
接合条件：600℃、10MPa、15min 後熱条件：1000℃、24h
(A)アセトン脱脂材 (B) 5 kV でのイオン衝撃材
(C)衝撃後600℃での加熱材

理して接合した接合部の欠陥は大幅に減少する。このことは、逆にイオン衝撃材の接合部にはアルゴンが原因で、接合部に空隙が多数残留しやすいことを示している。接合部の空隙内部にアルゴンが残留することが予想される。

実際、接合部の空隙内に残留するガスを質量分析計で調べた結果、接合部の破断時にアルゴンの放出が認められた。このように、接合部にアルゴンが残留することから、このアルゴンの残留が接合を妨げる原因の一つと考えられる。

○硬さ

アルゴンイオン衝撃した際、アルゴンが材料中に注入される。そこで、イオン衝撃しない試験片、2 kV 及び 5 kV でイオン衝撃した試験片について、マイクロビッカース硬さ計を用いて、各種の測定荷重で硬さを測定した。測定荷重が大きいときには、試験片による差はない。測定荷重が 100μN に低下すると、5 kV での衝撃材は他の試験片と比べて、硬さが増加した。さらに荷重が低下すると、硬さが上昇し、表面粗さの影響で測定値のばらつきが大きくなる。

測定荷重が 100μN の際の圧痕の深さは 3.9μm である。圧痕深さが浅くなると、5 kV での衝撃材の硬さが上昇することから、この試験片の表面には硬化層があることを示している。

アルゴンイオン衝撃によって、材料内へアルゴンがイオン注入され、材料表面が硬化する事は知られている。この層の厚さは加速電圧と注入量に依存する。本実験の加速電圧での、深さ方向のアルゴン及び導入された空孔分布を TRIM ソフトで計算することができる。計算の結果、いずれも 0.01μm 以下と非常に薄い。この厚さは圧痕深さに対して非常に薄いことから、表面の硬化層が硬いことが予想される。

いま、Hill らの数値計算モデル⁸⁾を用いて接合面積を計算する。接合温度 300℃ では、塑性変形機構に伴う接合面積が支配的である。仮に銅がステンレス鋼の材質となると、塑性変形に伴う接合面積は、約 1/10 と減少する。イオン衝撃による表面の硬化層はもっと硬いことが予想されることから、この硬化が接合面積を減少させ、その結果、接合強さの低下の原因となったと考えられる。

表面層の硬化が接合性の低下の原因と考えると、イオン衝撃試験片が加熱によって、軟化すれば接合性が改善することが予想される。

そこで、各種処理材での加熱温度の硬さへの影響を調べた。図12にその結果を示す。5 kV イオン衝撃試験片では、加熱温度の上昇とともに軟化し、加熱温度が 450℃ になるとイオン衝撃前の硬さに戻った。イオン衝撃しない試験片及び 2 kV での衝撃試験片では、加熱温度に関係なく、ほぼ一定である。

このように表面の硬化層は加熱によって軟化する。イオン衝撃によって表面に導入された欠陥が、加熱によって解

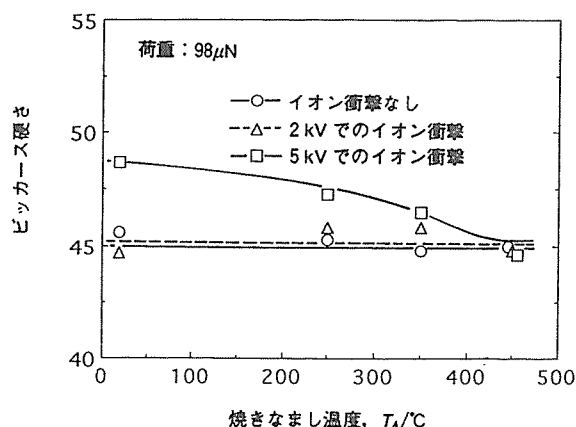


図12 各種の処理材のビッカース硬さに及ぼす焼きなまし温度の影響

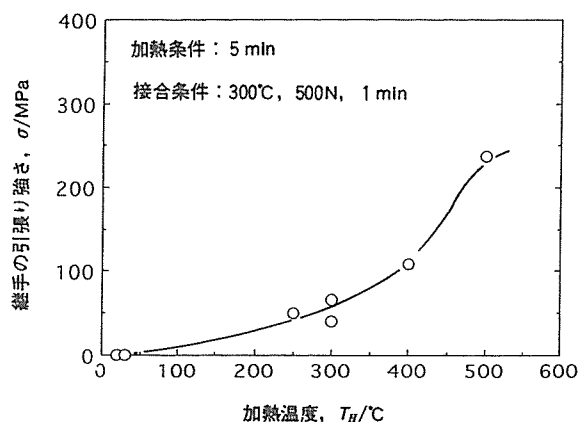


図13 接合強さに及ぼす、アルゴンイオン衝撃材料の加熱温度の影響

放されることを示している。

次に、加速電圧 5 kV でイオン衝撃し、引き続き加熱処理して接合した。図13は継手の引張強さと加熱温度との関係を示す。加熱しない時には接合しないが、イオン衝撃後の加熱温度の上昇とともに、接合強さが増加する。なお、銅母材の引張強さは250MPaであることから、加熱によって母材なりに接合している。なお、図13の加熱温度による引張強さの変化傾向と、図12の加熱温度による硬さの軟化傾向は一致している。これの結果から、加速電圧イオン衝撃 5 kV で接合強さが低下する原因の一つとして、イオン衝撃による表面硬化層の形成があげられる。

アルゴンイオン衝撃して接合する際の加速電圧の接合への影響を検討した結果をまとめると、図14が得られる。アルゴンイオンの加速電圧が低いと、接合面は清浄とならないため、その接合面を接触させても接合しない。2 kV 以下の加速電圧では、加速電圧の上昇とともに接合面は清浄となり、その接合強さは大きくなる。しかし、それ以上の加速電圧では、イオン衝撃によって接合面が凹凸化すると同時に、イオン注入によって表面層に欠陥が導入され、表

面層の硬さが上昇する。それが接合面積の減少をきたし、接合面が清浄であるにもかかわらず接合が困難となる。加熱して接合すると接合部にアルゴンが集まり、それが接合を阻害する。このように、アルゴンイオン衝撃して接合するには、最適な加速電圧がある。

3. 2 シリコン・デバイスの創製

シリコン単結晶の直接接合は、SOI (Silicon-on-Insulator) 構造の形成に有用であり、集積回路の高性能化やパワーデバイスの作製等への応用が期待されている。

直接接合の手法としては、シリコンを洗浄する過程でその表面にきわめて薄い酸化膜 (数 nm) を形成し、さらに純水に浸すことで OH 基を付加し、表面同士を貼り合わせて加熱する方法が行なわれている。そのメカニズムについては、室温で OH 基同士が水素結合を起こし、熱処理中の脱水縮合反応によって Si-O-Si 結合が形成され、さらに高温で O が解離しシリコン同士が接合すると推測されている^{1,2)}が、実験的手法では確認されていない。

そこで本研究では、シリコンの直接接合に影響を及ぼす因子を明らかにするために、酸素濃度の低い (10^{16}cm^{-3}) FZ シリコンを用いて接合面の化学処理、接合雰囲気、接合温度と機械的特性、破面形態との相関を検討した。さらに、CZ シリコンの p-n 接合を拡散接合で作成し、その電気特性を検討した。

シリコン単結晶ブロック (50mm×50mm×50mm) から接合面が (100) となるように 10mm×10mm×25mm の角柱を切り出した。接合面をダイヤモンド研磨液およびコロイダルシリカで鏡面研磨した後、RCA 処理、フッ酸処理および熱酸化処理を行なった。RCA 処理は、 $\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{NH}_4\text{OH}=7:2:1$ の組成の処理液中で約 60℃ で 20 分煮沸した後純水で洗浄した。フッ酸処理は、RCA 処理した試料を $\text{H}_2\text{O}:\text{HF}=1:1$ の処理液中に室温で約 1 分浸した。熱酸化処理は、RCA 処理した試料を大気中で 1000℃ に 30 分熱処理した。各試料の触針型表面粗さ計で計測した表面粗さ (Ra) は、RCA 処理で約 5 nm、フッ酸処理で約 14nm、熱酸化処理で約 10nm であった。

接合実験は大気中および真空 ($3 \times 10^{-3}\text{Pa}$) 雰囲気中で行なった。試料の接合同士を各辺がずれないように突き合わせ、おもりを用いて 19MPa 加圧した。このときの試

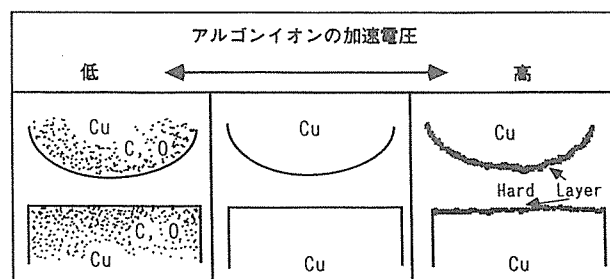


図14 アルゴンイオン衝撃した銅の接合部でのアルゴンの挙動

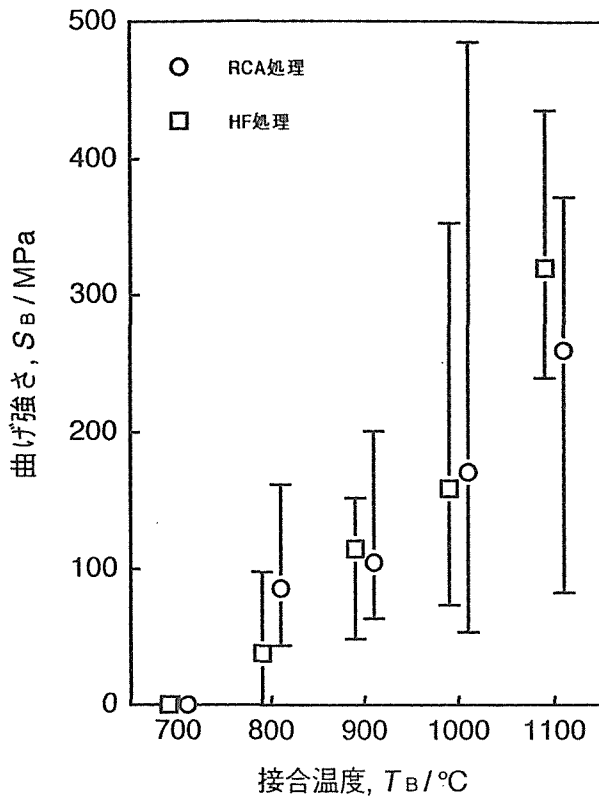


図15 大気中で接合したシリコンの4点曲げ強さ

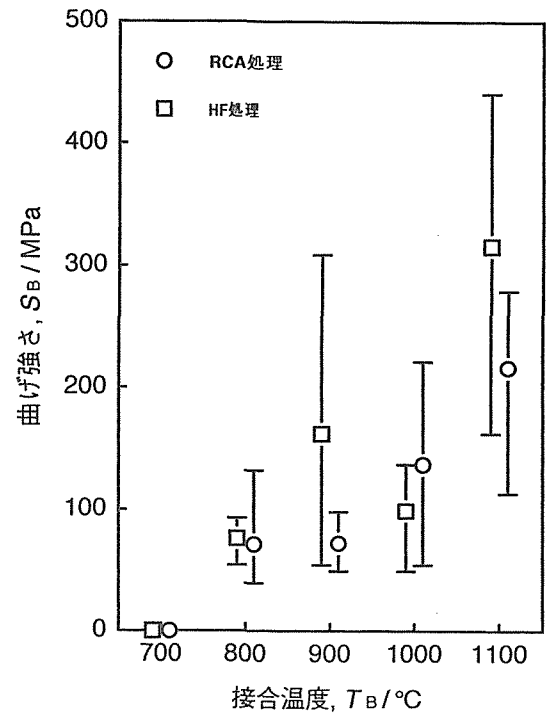


図16 真空中で接合したシリコンの4点曲げ強さ

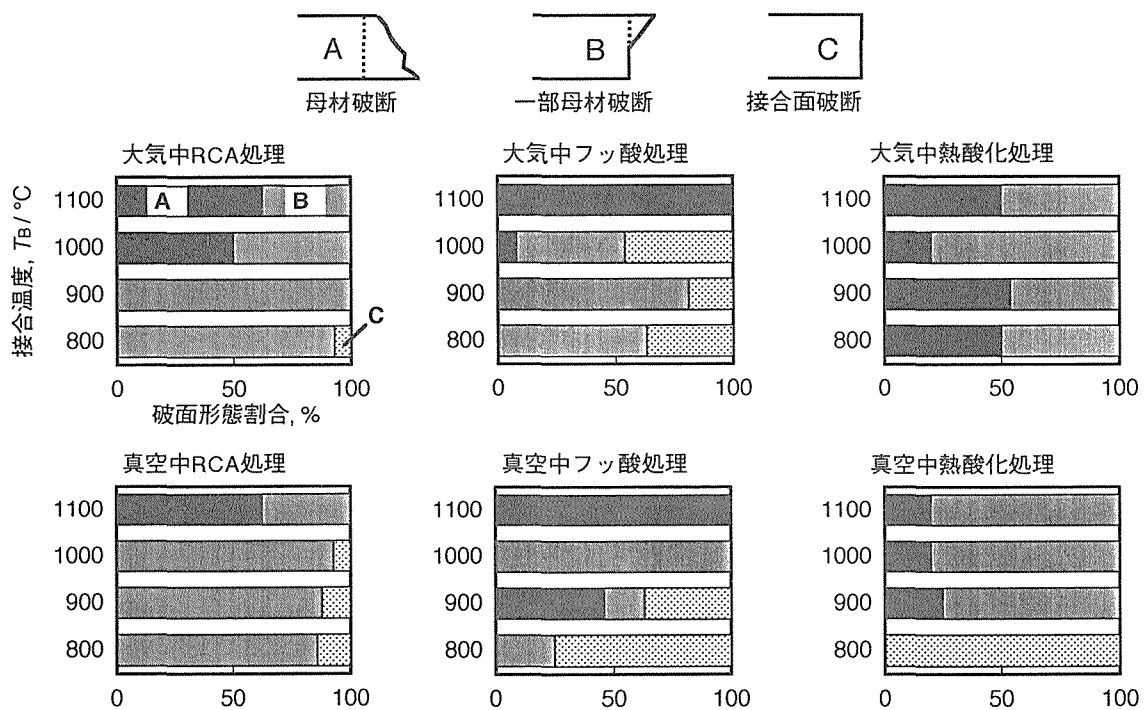
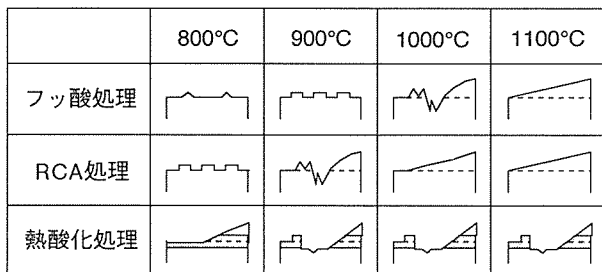


図17 各雰囲気、表面処理におけるシリコン試験片の破面形態の割合

料のねじり角は 2° 以下であった。接合温度は $700\sim 1100^{\circ}\text{C}$ で、30分加熱した後室温まで炉冷しておもりを取り除き試験片を取り出した。続いて、接合した試験片を約 $1.9\text{mm}\times 3.3\text{mm}\times 48\text{mm}$ の大きさに加工し4点曲げ試験を行なった。さらに、光学顕微鏡による破面形態の観察および走査型電子顕微鏡 (SEM) による破面観察を行なった。また、RCA 処理した接合面を真空中で加熱し、オージェ電子分光 (AES) により組成分析を行なった。p-n 接合作成には p 型は B ドープ、n 型は Sb ドープ結晶を用いた。接合温度および表面処理と電流-電圧特性との相関を検討した。試験片の断面積は $10\text{mm}\times 10\text{mm}$ 、電圧測定用電極の間隔は 2mm であった。

図15に大気中、図16に真空中で接合した試料の4点曲げ強さを示す。試料の母材部の曲げ強さは約 500MPa であった。いずれの雰囲気、表面処理においても 700°C 以下では接合せず、 800°C 以上で接合した。接合温度の上昇と共に曲げ強さも大きくなる傾向が見られた。大気中で接合した試験片の方が真空中で接合した試験片より曲げ強さが大きかった。また、表面処理による曲げ強さの違いは明確でなかった。曲げ試験を行なった試験片の破面の形態を光学顕微鏡で観察し、A) 母材で破断、B) 破断初期は接合面で破断し、途中から母材で破断、C) 接合面で破断、の3種類に分類した。図17に各雰囲気、表面処理における試験片の破面形態の割合を示す。RCA 処理試験片およびフッ酸処理試験片では、接合温度の上昇と共に母材で破断する割合が大きくなった。熱酸化処理試験片では、破断形態の割合が接合温度によって変化しなかった。RCA 処理試験片および熱酸化処理試験片は、フッ酸処理試験片より母材で破断する割合が大きかった。また、大気中で接合した試験片の方が真空中で接合した試験片より母材で破断する割合が大きかった。

このことから、RCA 処理および熱酸化処理は破面の母材破断領域の増大に寄与すると考えられる。RCA 処理で形成される薄い酸化膜の厚さは約 5nm 、熱酸化処理で形成される厚い酸化膜の厚さは約 30nm と予想される。この



Schematic View of Microstructure
at Fracture Surface

図18 各表面処理におけるシリコン破面の微細構造の模式図

酸化膜の厚さの違いが破面形態の違いに影響している可能性がある。

図18に各表面処理における破面の微細構造の模式図を示す。破線は接合部、斜線部分は熱酸化膜を示す。接合温度 1000°C 以下では、RCA 処理試験片はフッ酸処理試験片に比べて接合しやすかった。接合温度 1100°C では、RCA 処理試験片とフッ酸処理試験片で破面の微細構造に差がない。熱酸化処理試験片では、 900°C 以上で接合面に形成した熱酸化膜同士が接合し、熱酸化膜とシリコン母材の界面で破断した。

以上のことから、シリコンの接合面に薄い酸化膜が存在する場合および酸化雰囲気中で接合した場合に接合しやすい傾向があると考えられる。この場合、酸化膜は接合温度の上昇と共に消失することが予想される。厚い酸化膜は高い接合温度でも残留すると考えられる。一方、接合温度 1100°C では、接合面の薄い酸化膜と接合雰囲気の影響が見られなかったことから、シリコン同士が直接接合したと考えられる。酸素の拡散速度は、シリコン中より酸化膜中の方が速いので、酸化膜同士の接合の方が容易であると考えられる。

RCA 処理したシリコンの表面を超高真空中で加熱し、オージェ電子分光 (AES) により組成分析を行なった。 800°C 以上に加熱すると表面から酸素が消失しはじめ、 1000°C 加熱でほぼ消失した。このことは、接合プロセスにおいて、 800°C 以上で酸素が母材中に固溶して薄い酸化膜が消失する可能性を示唆している。

図19に CZ シリコンの p-n 接合部の電流-電圧特性を示す。接合条件によって、ダイオード特性が発現することが明らかになった。熱酸化膜付加、RCA 処理、フッ酸処理の順に電気抵抗が小さくなる。接合温度の上昇とともに電気抵抗が小さくなり、ダイオード特性が消失する。ダイオード特性の発現には接合界面に空乏層の存在が必要であり、接合温度の上昇によりこれが破壊されるものと思われる。

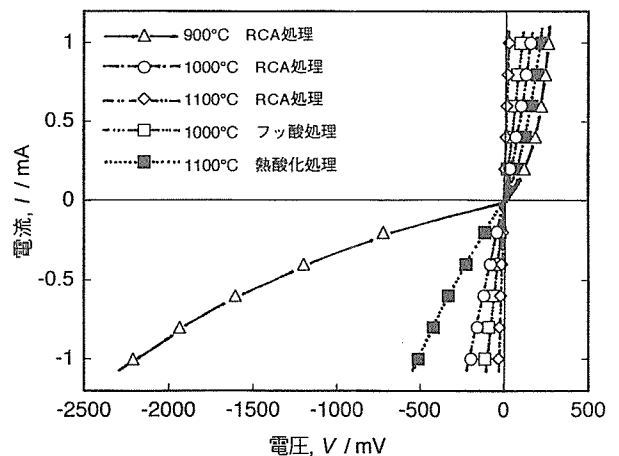


図19 CZ シリコンの p-n 接合部の電流-電圧特性

以上のことから、シリコンの拡散接合において、表面の酸化膜が接合を促進することが示唆された。予想される接合メカニズムを図20に示す。接合面に酸化膜がある場合、まず酸化膜同士が接合する。大気中接合ではこのプロセスが促進される。接合温度の上昇に伴い酸素が母材に固溶するため酸化膜が消失して、シリコン同士が接合する。接合面に酸化膜がない場合、シリコン同士が直接接合する。また、CZシリコンのp-n接合でダイオード特性が発現したことで、電気機能素子の創製の可能性が示された。

3. 3 水素透過材料の創製

図21は第I期で開発したV-15Ni-0.05Ti合金へのLa蒸着の影響を確認したものである。本合金にPdをある程度蒸着してからLaを20nm蒸着した試料(●)では、Laを蒸着していない試料と同様に、473K以下で水素透過度が顕著に低下するが、合金に直接Laを蒸着した試料(○)では、水素透過度は398Kまで殆ど低下しない。この結果は低温での水素透過度の改善が、明らかにLaによる

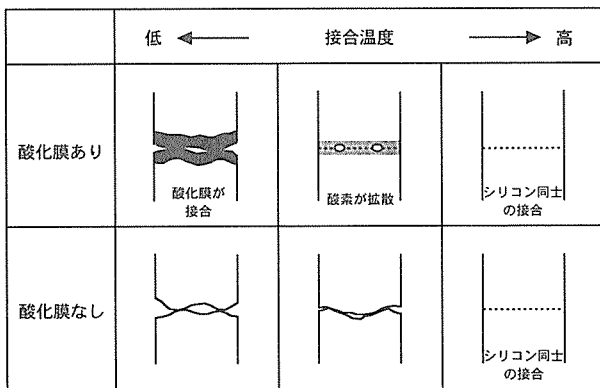


図20 シリコンの接合メカニズム

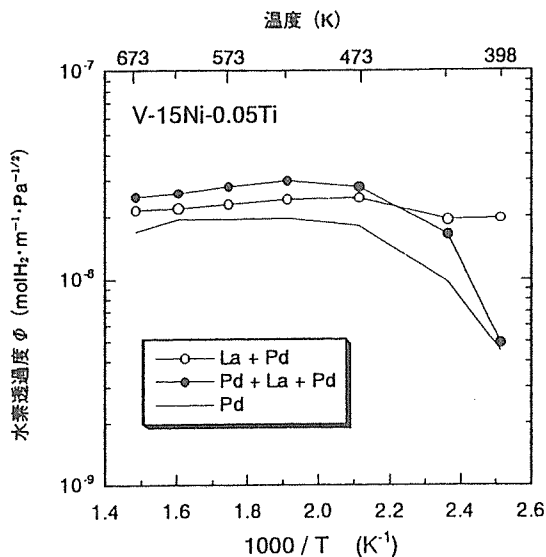


図21 V-15Ni-0.05Ti合金の水素透過に及ぼすLaとPdの蒸着の影響

V-Ni合金上の酸化膜の改質によることを示している。

次に、蒸着による表面改質を純Nb膜に適用した結果を示す。図22はPdのみを蒸着した膜(○)とLaを20nm蒸着した後にPd被覆を行った試料の水素透過度を比較したものである。純Nbでは400℃のような高温では水素透過度は高いが、温度の低下とともに著しく低下した。また図21のように、V-Ni合金で認められた表面改質効果は認め

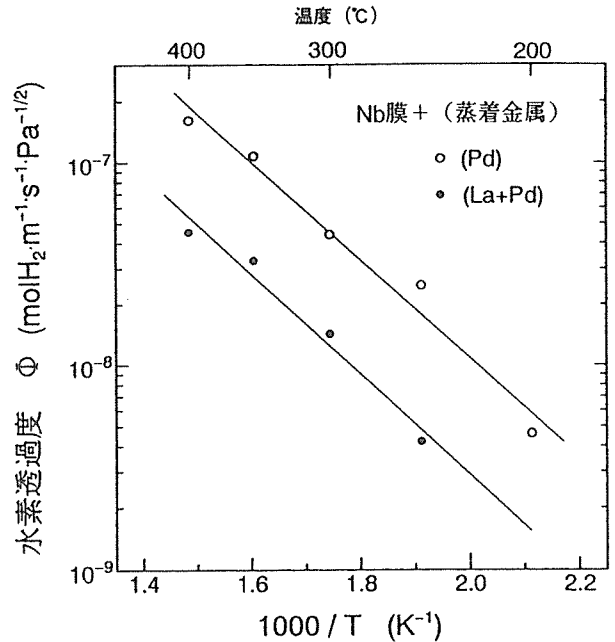


図22 純Nb膜の水素透過度に及ぼすLa蒸着の影響

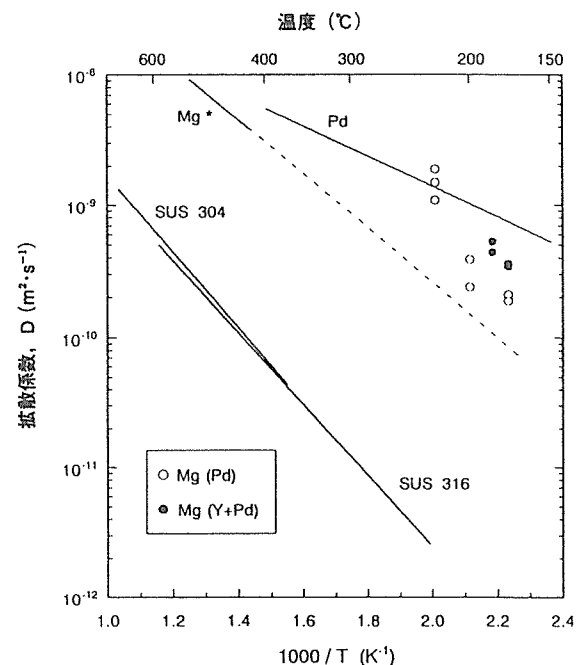


図23 MgにPdを蒸着した試料(○)およびYとPdを蒸着した試料の水素の拡散係数

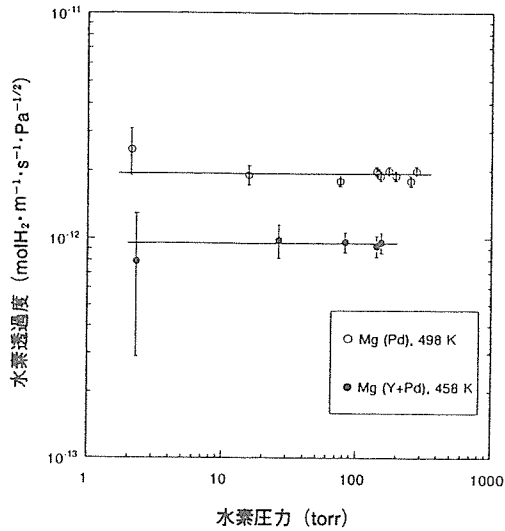


図24 Mg膜の水素透過度の水素圧依存性

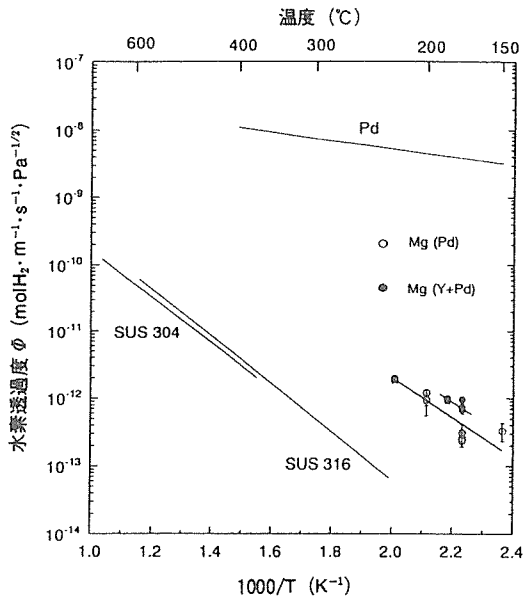


図25 MgにPdを蒸着した試料(○)およびYとPdを蒸着した試料の水素透過度

られず、Laを蒸着した分だけ水素透過度は低下した。

酸化膜の観察は行っていないが、熱力学的にはNbもVと同様にLa、Yによって還元される。また蒸着後の反応時間も十分であるので、反応によって生じた酸化膜の結晶構造または欠陥の構造が水素透過に重要であると考えられる。

水素吸蔵合金としてMg系合金(Mg-Ni, Mg-Cu)は、軽量で、水素吸蔵量も多く古くから実用化が期待されている。しかし水素吸収速度が遅いことが難点であり、実用化にはいたっていない。にもかかわらず、水素の拡散・透過に関する研究は殆ど行われていない。そこで基礎的なデータを取得するために、Mg膜の水素透過特性と、蒸着によ

る界面改質の可能性を検討した。

図23に、機械研磨したMgのディスク(厚さ0.2mm)にPdを蒸着した試料(○)、およびYを蒸着した後Pdを蒸着した試料(●)について、タイムラグ法で求めた水素の拡散係数の温度依存性を他の合金等と比較して示した。200℃以下のデータは明らかに表面反応の影響を受けていると思われるので、敢えて線を引いていないが、その絶対値はPdと同程度であり、Mgにおける水素の拡散がそれほど遅くはないことがわかる。図24にMg膜の水素透過度の水素圧依存性を示す。Y蒸着の有無によらず、水素透過度は圧力に依存せず一定である。これはMg膜一次側への水素の固溶が平衡に達しており、かつジーベルツの法則に従っていることを表している。図25はMg膜試料の水素透過度をPdおよびステンレス鋼のデータと比較して示したものである。Mg試料の水素透過度は測定温度域においてステンレス鋼のそれよりは1桁程度高いが、Pdのそれよりも3桁から4桁低いことが、新装置を用いて行った実験から明らかとなった。Yの蒸着によって水素透過度は3倍程度増大し、顕著な改質効果が認められた。しかしながらMgの水素吸蔵合金としての応用を考えると、界面改質による性能向上には限界があり、低温で水素の固溶度が高い合金を開発する必要があることが示唆された。

参考文献

- 1) 大橋 修, 浅野裕一郎: 表面偏析した硫黄の拡散接合部への影響, 日本金属学会講演概要集, 110 (1992.4), 294
- 2) 貝原正一郎, 中村照美, 村山武弘, 入沢敏夫, 河野 武亮: 超高真空及び高純度 Ar ガス中の常温固相接合——常温固相接合技術の開発——, 溶接学会論文集, 8 (1990), 515-521
- 3) 加柴良裕, 町田一道: 超高真空中での常温接合, 溶接学会誌, 59 (1990), 100-104
- 4) 高橋 裕, 高木秀樹, 須賀唯知, B. Gibbesch, G. Elssner, 板東義男: Al/Al 常温接合体の組織的, 材料的電気的特性に及ぼす接合環境の影響, 日本金属学会誌, 55 (1990), 1002-1010
- 5) Kunio Takahashi, Takashi Iiyama, Noboru Katoh and Tadao Onzawa: Instrument for measurement of adhesion forces in UHV surface analysis apparatus, J. of Vac. Sci. Technol. A, 2 (1994), 889-891
- 6) J. B. Lasky, Appl. Phys. Lett. 48 (1986), 78
- 7) 古川和由, 日本金属学会会報, 31 (1992), 304
- 8) Hill, A. D.: Modeling and assessment of diffusion bonding, PhD thesis Univ. of Cambridge

研究発表

(口 頭)

- 1) Hydrogen permeation characteristics of vanadium-molybdenum alloys, C. Nishimura, M. Komaki, and M. Amano, 3rd IUMRS-ICAM-93, Tokyo, 1993, 8.

- 2) V 基水素分離用複合膜の合金-被覆層間の界面制御による水素透過特性の改善, 西村 睦, 古牧政雄, 天野宗幸, 日本金属学会秋期大会シンポジウム, 1993, 10
- 3) Mg の水素透過特性, 天野, 古牧, 西村, 日本金属学会春季全国大会, 1994, 4
- 4) アルゴンイオン衝撃した銅の接合部でのアルゴンの挙動 (II), 大橋, 日本金属学会春季全国大会, 1994, 4
- 5) 水素分離用合金膜, 天野宗幸, 西村 睦, 古牧政雄, 日本金属学会分科会シンポジウム, 1994, 5
- 6) Hydrogen solution and diffusion in $L1_2$ -ordered (Co, Fe)₃V alloy, C. Nishimura, M. Komaki, and M. Amano, 5th Int. Conf. Hydrogen Effects Mater. Behavior, Jackson, USA, 1994, 9.
- 7) アルゴンイオン衝撃した接合面の RHEED 観察, 大橋, 目黒, Kahn, 日本金属学会秋季全国大会, 1994, 10
- 8) FZ シリコンの拡散接合部強さに及ぼす接合雰囲気と表面処理の影響, 目黒, 大橋, 日本金属学会秋季全国大会, 1994, 10
- 9) $L1_2$ 型規則合金 (Co, Fe)₃V における水素の固溶と拡散, 西村 睦, 古牧政雄, 天野宗幸, 日本金属学会, 第4回水素機能研究会, 1994, 10.
(誌 上)
- 1) Pd 被覆した合金膜の水素のトラッピング現象に関する研究, 天野宗幸, 西村 睦, 古牧政雄, 金属材料技術研究所年報, 14 (1993), 87.
- 2) 水素分離用合金膜に関する研究, 天野宗幸, 西村 睦, 古牧政雄, 金属材料技術研究所年報, 14 (1993), 187.
- 3) Hydrogen permeation characteristics of vanadium-molybdenum alloys. C. Nishimura, M. Komaki, and M. Amano, Trans. Mat. Res. Soc. Jpn., vol. 18B (1994), 1273-1276.
- 4) 金属酸化皮膜の水素侵入に対する無障害化に関する研究, 天野宗幸, 西村 睦, 古牧政雄, 金属材料技術研究所年報, 17 (1995), 23.
- 5) 理想表面創製によるマテリアル・インターコネクションの基盤技術に関する研究, 大橋 修, 目黒 奨, 天野宗幸, 西村 睦, 古牧政雄, 金属材料技術研究所年報, 17 (1995), 48.
- 6) 水素透過精製用合金, 天野宗幸, 西村 睦, 古牧政雄, まてりあ, 34 (1995), 168.
- 7) Ni 基単結晶超耐熱合金 TMS-26 の拡散接合, 大橋, 目黒, 山縣, 日本金属学会誌, Vol. 59 (1995), 319-324
- 8) SUS304 ステンレス鋼とチタンの拡散接合, 大橋, 穎娃, 入江, 溶接学会誌, 掲載決定
- 9) Hydrogen solution and diffusion in $L1_2$ - ordered (Co, Fe)₃V alloy, C. Nishimura, M. Komaki, and M. Amano, Proc. 5th Int. Conf. Hydrogen Effects Mater. Behavior, in press
- 10) Effect of Surface Composition on Diffusion Welding in Stainless Steel, Ohashi, Trans. Mat., Res. Soc. Jan., Vol. 16B (1994), 1245
- 11) ステンレス鋼ウェハーの拡散接合, 溶接学会論文集, Vol. 11 (1993), 489-493
- 12) 拡散接合部における最近の話題, 大橋, 日本塑性加工学会誌, 掲載決定。
- 13) 基盤研究を中心とした接合の話題, 大橋, 日本高圧力技術協会誌, 掲載決定

3次元顕微断層法の高度化に関する研究

基盤研究

精密励起場ステーション

山内 泰, 岸本直樹, 生田 孝*

損傷機構研究部

増田千利

平成4年度～平成6年度

要 約

3次元顕微断層撮影法の高度化に関し、空間分解能の向上および形状観察以外の新機能の付加という2つの観点から可能性を調べた。空間分解能の向上に関しては、非対称ブラッグ反射を利用した透過像の拡大をSi結晶を用い、切り出し面(100)、反射面(511)で試み、1方向のみの拡大ながら、像拡大の可能性を確認した。新機能の付加に関しては、通常の銅ターゲット管球線源からのX線に対し銅やニッケルのフィルターを通すことにより照射X線のスペクトルを変調する方法を導入し、観察物体中の銅やニッケル元素のX線吸収端エネルギーの違いによって生じる吸収率の僅かな差を取り出すことに成功した。これにより、通常線源を用いた元素分析あるいは白色X線特有のX線硬化による偽コントラスト除去の可能性が確認できた。

1 緒 言

通常の顕微手法は試料の切断面を2次元観察するものというのが常識となっているが、本来、材料開発などで求められている顕微手法は、「深さ方向分析」等に見られるように、3次元構造そのものの顕微観察であり、繊維強化型複合材料などの先端材料開発では必要性が高い。本研究に先立つ超強力X線発生装置を用いたCTシステムの試作開発では、X線発生装置の微細集束モードを活用した平行投影配置を採用し、新たに開発した高空間分解能の蛍光板と冷却型CCDを組み合わせた検出系を使用することにより10ミクロンを切る断面内の空間分解能を達成し、測定から再構成処理まで含めた実用性を確認した。本研究では3次元顕微断層撮影法の高度化技術、特に次世代高度平行ビームを用いた高性能マイクロX線CT技術を確立するための要素技術の開発を行ってきた。

まず、高空間分解能化を図るため、透過X線像の拡大に、結晶の非対称ブラッグ反射を利用することを試みた。また、次世代シンクロトン放射光を導入して得られる新たな可能性として、CTに組成分析の機能を付加する試みが、単色化したX線を目的元素の吸収端前後で波長掃引して差分を得る方法により進められている。これに対し我々は、適当なフィルターを透過させて照射X線のスペクトルを変

調する方式を提案した。

2 非対称反射を利用した像拡大

2.1 非対称ブラッグ反射

一般に堅いX線の拡大・縮小を光学的に行うことは困難であるが、表面と平行でない結晶面でのブラッグ反射を利用した像の拡大を試みた。図1に示すように、ブラッグ反射面と結晶表面が、角度 α ずれているとすると、ブラッグ角 θ で反射されるX線ビームは、

$$\sin(\theta + \alpha) / \sin(\theta - \alpha)$$

倍に拡大される。ただし、拡大は反射面に垂直な向きにの

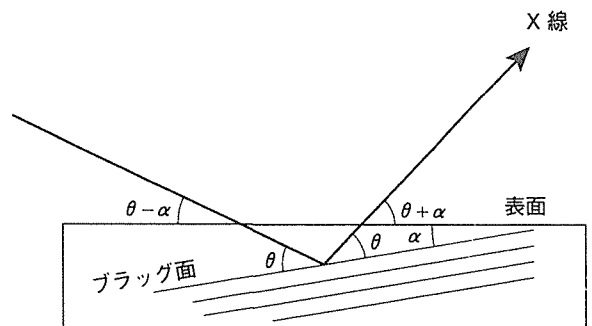


図1 X線ビームの非対称ブラッグ反射

* 計測解析研究部客員研究官 大阪電気通信大学

み拡大されるため、2次元透過像の拡大するには、各々直角方向に拡大する2組の拡大結晶が必要となる。

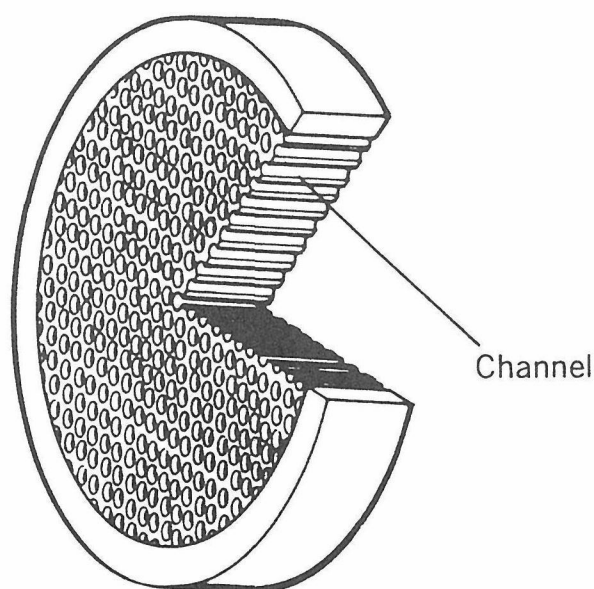


図2 マルチチャンネルキャピラリープレート
プレート外径25mm、有効径4mm
チャンネル内径10 μ m、長さ2mm

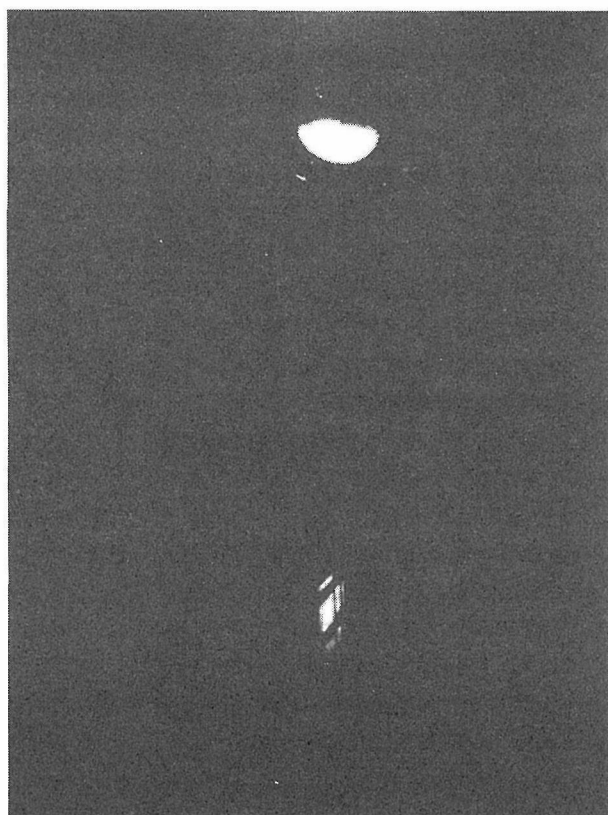


図3 非対称反射による試験試料の拡大像
上部の強いスポットはダイレクトビーム
下部の長円スポットが拡大像

2.2 面平行ビーム

非対称ブラッグ反射によって2次元X線像を拡大するには、照射するX線が単波長であることと、X線ビームが平行であることが前提となる。スペクトルについては、特性X線を用いてある程度せばめることができるが、 $K_{\alpha 1}$ と $K_{\alpha 2}$ を分けるには、X線ビームの平行度を5mrad程度に押さえておく必要がある。そこで本研究では、図2に示す、鉛ガラス製のマルチチャンネルキャピラリープレートを2次元のソーラスリットとして利用した。

2.3 結果

X線源に、Moターゲットのノーマルフォーカス封入管を用いて40kV20mAで動作させ、反射結晶Si(100)の(511)反射を用いて、反射結晶直前に設置した線径150 μ mのタングステン線メッシュの像を、反射結晶の後方約70mmに設置したフィルムに記録した。その結果を図3に示す。図より明らかなように、反射結晶表面に平行な向きには拡大されていないが垂直な向きにタングステン線の陰が拡大されており、高解像度を得るためのX線像拡大法に利用できることが確認された。

3 フィルター変調による組成推定

3.1 フィルター変調法

単色X線を目的元素の吸収端前後で波長掃引できれば、その差分を取るにより組成評価を行うことができると考えられ、強力なシンクロトロン放射光を分光することにより試みられている。これに対し我々は、適当なフィルターを透過させて照射X線のスペクトルを変調し、透過像は撮る物体の直後に蛍光板を置きX線像を可視光像に変換した後、拡大光学系を通して像を冷却CCDカメラ上に結ばせ画像信号を蓄積する方法を導入した。

封入管などの通常のX線発生装置では、衝撃電子の制動輻射による広範囲の白色X線上にターゲット元素の特性X線の鋭いピークが重畳されたスペクトルのX線が生成される。結晶のX線回折実験のためには、このスペクトルから適切な波長の特性X線のみを選び出すために、フィルターが用いられてきた。フィルターにターゲット元素の K_{α} 線より僅かに高エネルギー側に吸収端をもつ元素を選べば、ターゲット元素の K_{β} 線および制動輻射のかんりの部分を取り除くことができる。このいわゆる β フィルターを通して、まだ低エネルギー領域やかなり高エネルギー側では、制動輻射の連続X線が残っている。残りの連続X線と、かなり小さくなった K_{β} 線は、Rossのバランストフィルター法によって、さらに相当部分取り除くことができる。すなわち、 β フィルターの他にもう一つ、ターゲット元素の K_{α} 線より僅かに低いエネルギーの吸収端を持ち、 K_{β} 線の吸収率が β フィルターと同じになる厚さのフィルターを併用する方法である。この2つのフィルターを用いた測定値の差を取れば、それぞれのフィルターの

吸収端に挟まれた幅の狭いスペクトルつまり K_{α} 線を主成分とする結果が得られる。我々は、この手法を顕微断層撮影法に取り入れることを試みた。

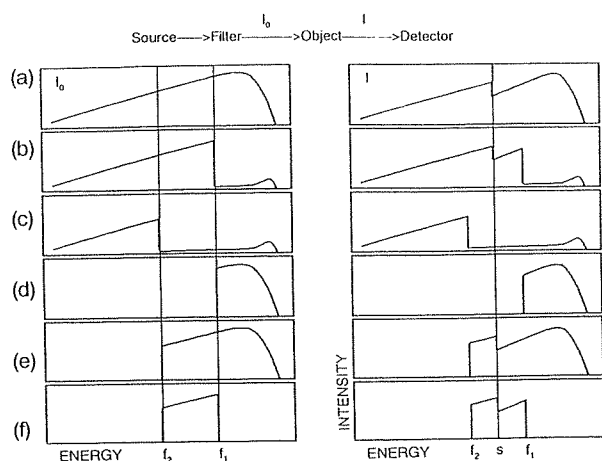


図4 入射白色X線(左側)及び透過X線(右側)のスペクトルが、フィルターを通すことによってどのように変化するかを模式的に示した。(b)と(c)では、入射ビームに異なる吸収端 f_1 , f_2 を持つフィルターを通した場合であるが、(a)ではフィルターを用いていない。(a)から(b)を、(a)から(c)をそして(b)から(c)を差し引いたスペクトルもそれぞれ(d), (e), (f)に示されている。

図4は、制動輻射によって生ずる連続X線スペクトルを模式的に示したものである。以下の説明においては、特性線のスペクトルは本質的ではないので省いている。図に示すとおり、 I_0 及び I は、それぞれ入射X線束及び透過X線束に対応している。観察対象の試料には、 s に相当するエネルギーのところに吸収端を持つ元素が含まれており、 s の高エネルギー側 f_1 と低エネルギー側 f_2 にそれぞれ異なった吸収端を持つ元素を含む2種類のフィルターを用いて入射X線のスペクトルに変調を加えることを想定する。

3. 1. 1 断層像再生後の差分

図4の2本のスペクトル(a)は、フィルターを通していない入射X線と透過X線のスペクトルである。観察対象の吸収端 s での吸収が透過X線 I のスペクトルに描かれている。この吸収に対応するコントラストが、この2つのX線強度の投影から再構成された断層像に含まれているはずである。 f_1 フィルターを用いた場合が、図中(b)に示されており、透過X線スペクトル中に観察対象の吸収端 s の吸収曲線の一部が残っている。これに対し、 f_2 フィルターを透過させた(c)の場合には、吸収端 s に対応する吸収挙動は現れない。従って、 f_1 フィルターを用いて得られた再生断層像には吸収端 s に対応するコントラストが得られるが、 f_2 フィルターを用いた場合には吸収端 s に対応するコントラストは得られないことになる。

再生断層像のコントラストは、透過X線強度と入射X線強度の比 I/I_0 から計算して得られる。ただし、 I , I_0 は、

それぞれ透過、入射スペクトルの積分強度である。スペクトル(a), (b), (c)を比べると、吸収端 s の吸収の部分の比率が、(b), (a), (c)の順に小さくなることから、吸収端 s に起因する再生断層像中のコントラストは、(b)で比較的強く、(a)で中程度であり、(c)ではほとんど現れないことが、定性的に予想される。そこで、この3種の再生断層像を比べてみると、例えば、単純に再生断層像の差を取ることで、元素別の像が得られる可能性が生まれる。この方法を「断層像再生後の差分」と称することにする。

3. 1. 2 断層像再生前の差分

図4の(d), (e), (f)の幅の狭いスペクトルは、それぞれスペクトル(a)から(b)の差を直接取ったもの、(a)から(c)の差、(b)から(c)の差を模式的に表している。この差し引き処理を、上記の差分処理に対して「断層像再生前の差分」と称することにする。

この処理を施すことによって、入射X線スペクトル中の低エネルギー領域がかなり低減される。そのため、透過X線スペクトル(d)と(c)では、それぞれ吸収端 s の吸収効果が、同じように現れており、積分強度比 I/I_0 では、その効果は(a)や(b)よりも大きくなると予想される。最も単色性の強いスペクトルは、(f)である。このスペクトルを用いれば連続X線を用いる断層撮影法の問題である、多波長性の偽コントラストを取り除くことができる。この差分の組み合わせでは、観察対象の吸収端 s とフィルターの吸収端 f_2 が等しいときに最もコントラストが高く、逆に吸収端 s が f_1 に等しいときに最も小さくなると予想される。

3. 2 システム

本研究で使用した顕微断層撮影システムは、図5に示すとおり、X線源、フィルター交換機構、試料回転台、X線画像検出系および電子計算機より構成されたものである。X線画像検出系は、本研究に先だって行われた、「3次元顕微断層撮影法の基礎技術に関する研究」(平成元年～3年)で開発されたものを使用した。パーソナルコンピュータによって、入射X線のフィルター交換制御、試料回転台の回転制御そして入射X線と透過X線の画像データ

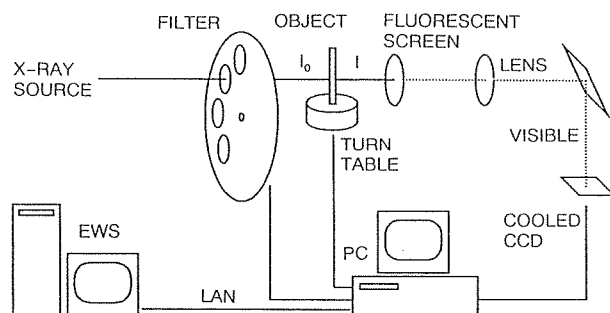


図5 顕微断層撮影システムのブロック図。X線源には、銅ターゲットの管球線源を用いた。パーソナルコンピュータで制御されたフィルター交換機構がフィルターを交換して入射X線ビームのスペクトルを変調する。

を収集・格納する一連の測定作業を自動的に行う。パーソナルコンピュータは、ローカルエリアネットワークに接続されており、他の計算能力の高いエンジニアリングワークステーションを援用して、測定した透過像データより3次元の断層像を高速で再構成することができる。断層像の再構成には、Shepp-Logan フィルターによるフィルタリングを施した線形逆投影法を用いた。

X線源には、銅ターゲットのノーマルフォーカス封入管を用い、管電圧20kV、管電流40mAでX線を発生させた。等価なX線源の大きさは、ほぼ1mmまたはそれ以下であった。X線画像検出系に用いられている電荷結合素子(CCD)の画素数は576×384であるが、水平・鉛直両方向とも隣合う2画素ずつ足し合わせ、更に断層撮影の回転軸に沿って30画素を合計した。このデータ統合によって分解能をある程度保ちつつ、S/N比を改善することができた。

3. 3 結 果

観察した試験試料は外径0.7mmの同軸2重のガラス管より成っている。外側のガラス管と内側のガラス管の間は、 CuSO_4 の飽和水溶液で満たされ、内側のガラス管は、 NiSO_4 の飽和水溶液で満たされ。銅とニッケルの厚さ $10\mu\text{m}$ の箔を入射X線ビームの変調用フィルターに使用した。それぞれのフィルターの透過率を表1に示す。この試験試料と変調用フィルターの組み合わせは、試料に含まれる元素の吸収端 s がフィルターの吸収端 f_1 や f_2 に等しい特別なものになっている。

3. 3. 1 断層像再生後の差分

再生処理後の断層像図6の(a)から(b)を差し引いて得られた像が図7の(a)である。同様に図6の(a)から(c)を差し引いたものが図7の(b)、図6(b)から(c)を差し引いたものが図7の(c)である。図7の(a)の硫酸銅溶液部分は硫酸ニッケル溶液部分に較べ暗くなっているが、(b)と(c)では逆になっている。これらは先の図4の(a)(b)(c)に基づいた議論と良く一致している。図4の吸収端エネルギー f_1 と f_2 は、本実験では、それぞれ銅とニッケルに対応している。硫酸銅水溶液部分では吸収端 s と吸収端 f_1 が等しい場合に相当し、硫酸ニッケル溶液部分では吸収端 s が f_2 と等しい場合に相当する。

図6(a)では硫酸銅と硫酸ニッケル溶液部分ともに元素特有の吸収によるコントラストが含まれて、同様に、図6(b)では硫酸ニッケル溶液部分の吸収端によるコントラストが含まれているが、図6(c)では溶液中の銅やニッケル固有の

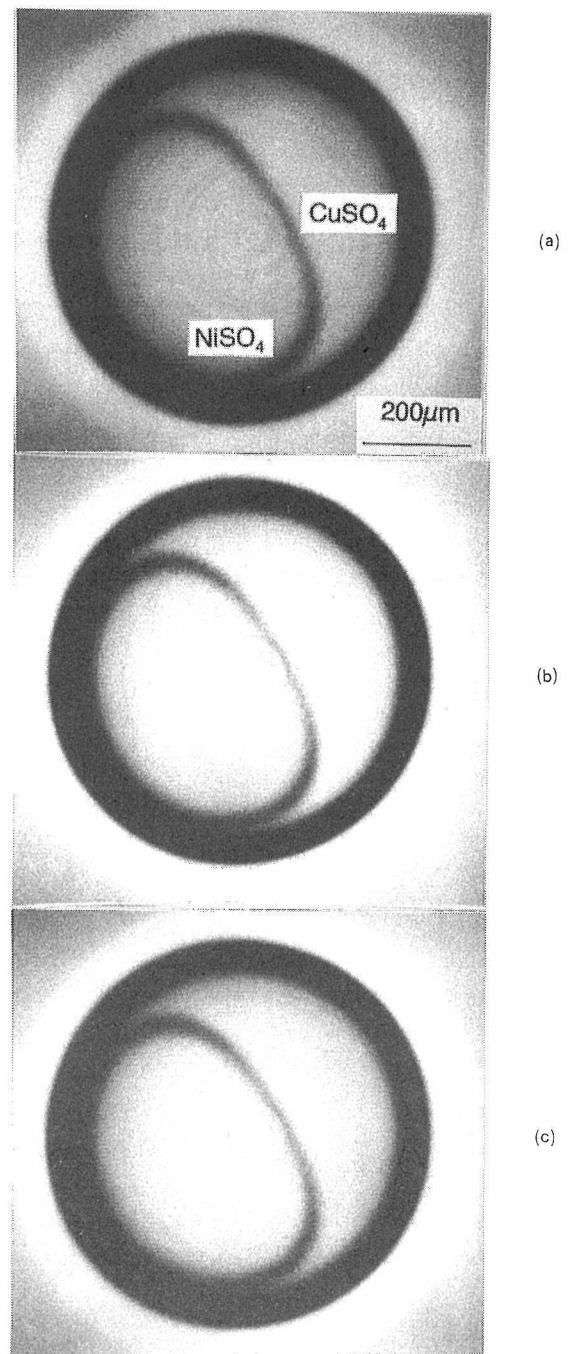


図6 硫酸銅溶液と硫酸ニッケル溶液を満たした、外径0.7mmの同軸ガラス管の断面を再生した断層撮影像。(a)には、フィルターを使用していない。(b)と(c)では、それぞれ銅とニッケルのフィルターを使用した。フィルターの透過係数は、表1に示す。

表1 フィルターのX線透過係数
(参考文献(8)の吸収係数に基づいて算出)

材 質	膜厚 (μm)	透 過 係 数	
		$\text{CuK}\alpha$	$\text{CuK}\beta$
銅	10	0.624	0.704
ニッケル	10	0.668	0.089

吸収によるコントラストは含んでいないと考えられる。そのため、図7(a) [3(a)–3(b)]では硫酸銅溶液部分がニッケルの部分よりも吸収が強調され暗くなっている。この関係は、図7(c)で逆転している。

ニッケルが銅の K_β 線を強く吸収するため、再生した図6(a)の硫酸銅溶液部分や硫酸ニッケル溶液部分での吸収の

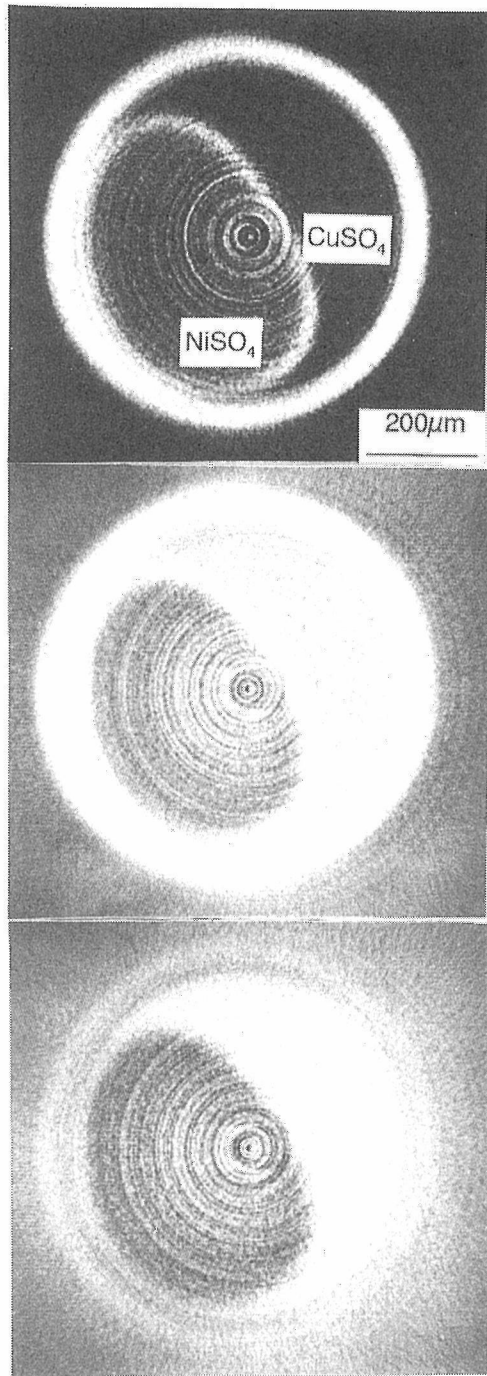


図7 再構成した図6の断層像の「断層像再生後の差分」により得られた像。(a), (b), (c)は、それぞれ図6(a)から(b), 図6(a)から(c), 図6(b)から(c)を差し引いたものである。

程度は同じにはならない。入射強度中にかなりの部分を占める特性線を含む I/I_0 のデータを用いて断層像の再生が計算されるため、硫酸ニッケル溶液部分は硫酸銅溶液部分より僅かに暗くなる。これは、図7(b) [3(a) - 3(c)] で確認できる。

3. 3. 2 断層像再生前の差分

巾の狭いスペクトルを図4の(d)(e)(f)のように適正に抽出

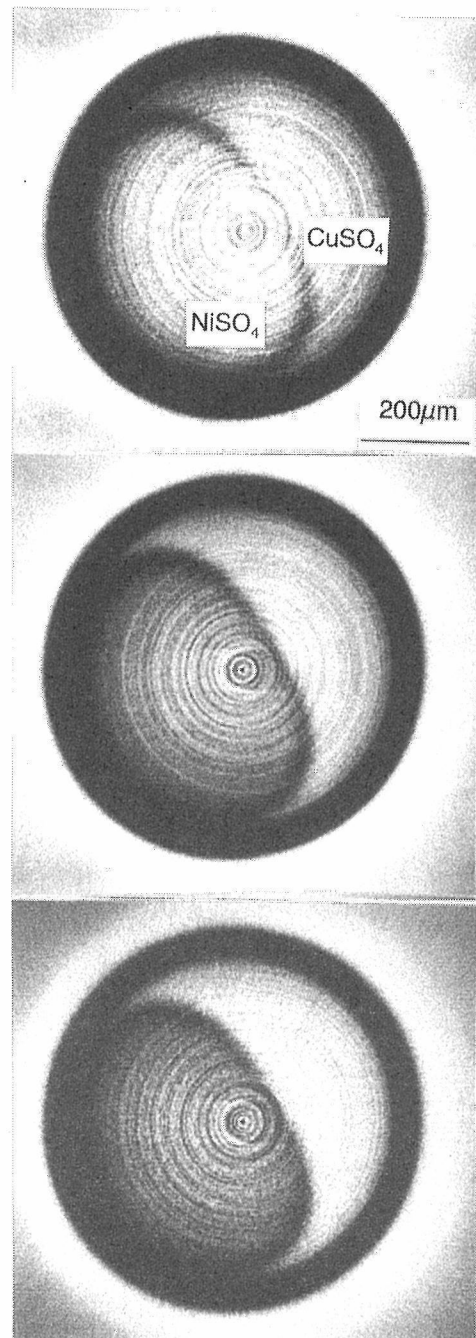


図8 「断層像再生前の差分」により得られた断層像。

表1から得られる補正係数を透過像データに掛けてから透過像データ間の差を取り、断層像の再生処理を行った。

- (a): (フィルター無) - 1.43 $\times$ (銅フィルター)
- (b): (フィルター無) - 1.50 $\times$ (Ni フィルター)
- (c): (銅フィルター) - 0.93 $\times$ (Ni フィルター)

するためには、まず、スペクトルの裾の部分の強度を一致するように調節しておいてから、差分を取る必要がある。フィルターの吸収端より低いエネルギー側の強度は表1に示す透過係数を考慮すれば一致させることができる。

フィルターを通さずに測定したデータから銅フィルター

を通して測定したデータを1.43倍して差し引いたものを元に断層像を再生したのが、図8(a)である。これは、銅の吸収端よりも高いエネルギーのX線を用いた断層像と等価である。他の2枚の断層像、図8(b)と(c)は、フィルターを通さない測定データからニッケルフィルターを通した測定データに1.50を掛けて差を取ったものから再構成した断層像、および銅フィルターを用いた測定値からニッケルフィルターを通した測定値を0.93倍して差し引いたものから得られた断層像である。それぞれ、ニッケルの吸収端より高いエネルギーのX線を用いた断層像、および銅とニッケルの吸収端に挟まれたスペクトル中の狭いX線を用いた像に対応する。

銅の吸収端よりも高いエネルギー領域では、硫酸銅溶液と硫酸ニッケル溶液の吸収の仕方がほとんど同じである。そのため、図8(a)では、両方の領域に差がみられない。ニッケルの吸収端よりも高いエネルギーのX線スペクトルには、銅の K_{β} 線のピークがあり、かなりの部分を占めている。このスペクトルを反映して、図8(b)の硫酸ニッケル溶液部のほうが硫酸銅溶液部よりもいくらか暗くなって現れている。単色X線に近い特色に付いては、銅の吸収端とニッケルの吸収端の間のエネルギーのX線が、硫酸銅溶液よりも硫酸ニッケル溶液で強く吸収されるため、図8(c)の硫酸ニッケルと硫酸銅溶液部の間に高いコントラストが付いている。また、実効的なスペクトル幅が狭いので、白色光特有のいわゆるX線硬化現象による周辺部の吸収が見かけ上大きくなる偽のコントラストを防止すると考えられる。

図8(c)と図7(c)は、両方ともニッケルフィルターと銅フィルターを用いた同じデータを元にしていてもかわらず、互いに異なっている。「断層像再生後の差分」では、図7(c)のように、元素情報を抽出するが、ガラス管のコントラストは薄くなる。一方、「断層像再生前の差分」は、単色X線断層撮影の特質である元素依存性を明確に示すが、元素情報のみを取り出してはいない。図8(c)のように、ガラス管のコントラストが強い。

4 結 言

本研究では、通常線源を用いたX線顕微断層撮影法に非対称反射法とフィルター法を導入し、観察像の高分解能化及び観察対象物の組成評価を行うことを試みた。得られた結果は、次の通りである。

- キャピラリープレートによる平行化と非対称ブラッグ反射を利用して、一次元方向の像拡大ができた。
- 照射X線にフィルター変調を施すと再構成した断層像のコントラストに僅かな変化が見られた。
- フィルター変調を施した断層像の「断層像再生後の差分」により元素情報を定性的に抽出できた。
- 測定した投影データの「断層像再生前の差分」によって、

連続スペクトルのX線を用いた断層撮影で疑似単色X線断層撮影像が得られた。

本研究で、達成した像拡大は1方向のみであり、2次元像の拡大に用いるためには、2組の拡大系をコンパクトに組み合わせる技術開発が必要である。また、組成評価に用いた照射X線は、制動輻射による連続X線だけでなく特性線も含んでいる。今後、純粋な連続X線を用いた一般化した技術とするための研究が必要である。「断層像再生前の差分」により得られた断層像は、さらに「断層像再生後の差分」の処理を施してもよい。2つの処理を施すことによって、元素情報をより効果的に抽出できると期待される。

参 考 文 献

- 1) Flannery, B. P., Deckman, H. W., Roberge, W. G., D'Amico, K. L., Science, 237, 1389 (1987).
- 2) Kinney, J. H., Jhonson, Q. C., Nichols, M.C., Bonse, U., R. A. Saroyan, R. A., Nusshardt, R., Pahl, R., Rev. Sci. Instrum., 60, 2471 (1989)
- 3) Stevels, A. L. N., Schrama-de Pauw, A. D. M., Philips Res. Repts., 29, 340 (1974)
- 4) Oba, K., Ito, M., Yamaguchi, M., Tanaka, M., Adv. Electro. Electron Phys., 74, 247 (1988)
- 5) Deckman, H. W., Dunsmuir, J. H., Gruner, Sol M., J. Vac. Sci. Technol., B7, 1832 (1989)
- 6) Yamauchi, Y., Ikuta, T., Nondestructive Characterization IV, (1991), (Plenum Press, New York), 115.
- 7) Okada, M., Noda, T., Abe, F., J. Nucle. Material, 169, 249 (1989).
- 8) Eds. J. A. Ibers and W. C. Hamilton, "International Tables for X-Ray Crystallography Vol. IV", Kybnoch Press, Birmingham (1974)

研 究 発 表

(口 頭)

- 1) C/SiC 複合材料の非破壊3次元観察, 山内 泰, 生田 孝, 岸本直樹, 応用物理学会, 4. 3.
- 2) 通常X線源を用いた顕微断層撮影によるC/SiCの3次元観察, 山内 泰, 生田 孝, 岸本直樹, 金属学会, 4. 4.
- 3) 真空蒸着によるサブミクロン蛍光膜の作製と顕微CTへの応用, 山内 泰, 岸本直樹, 生田 孝, 第28回X線分析討論会, 4. 11.
- 4) 通常線源を用いたX線顕微断層撮影による組成評価, 山内 泰, 岸本直樹, 生田 孝, 応用物理学会, 5. 3.
- 5) フィルター変調X線顕微断層法による組成評価, 山内 泰, 生田 孝, 岸本直樹, 日本金属学会, 5. 10.
- 6) 顕微断層撮影用高エネルギーX線発生装置, 山内 泰, 生田 孝, 岸本直樹, 応用物理学会, 6. 3.
- 7) X線顕微断層法の高エネルギー化とその場観察, 山内 泰, 岸本直樹, 斎藤鉄哉, 日本鉄鋼協会, 6. 3.

(誌 上)

- 1) Evaluation of Composition by Microtomography Using Conventional X-ray Sources, Yamauchi, Y., Kishimoto, N., Ikuta, T. and Sato, T., Proc. of International Symposium on Non-destructive Evaluation, (1993), 2137.
- 2) CsI 蛍光膜の作製と顕微断層撮影への応用, 山内 泰, 岸本直樹, X 線の進歩 第25集, (1994), 427.
- 3) Microtomography Using Conventional X-ray Sources, Yamauchi, Y., Kishimoto, N. and Ikuta, T., Nondestructive Characterization VI, (1994), (Plenum Press, New York), 129.
- 4) 高エネルギーX線顕微断層法の TiN 被覆材への応用, 山内泰, 岸本直樹, 斎藤鉄哉, 気相コーティングによる鉄鋼の表面高機能化, (鉄鋼協会), (1995), 41.

ファジイ論理を応用した画像計測に関する研究

基盤研究

計測解析研究部

深町正利 木村隆 本間一宏 小川一行

平成4年度～平成6年度

要 約

電子プローブX線マイクロアナライザー（EPMA）を応用して収集した材料組織をあらわす画像データを、コンピュータ解析する方法の開発を試みた。この方法では、ファジイ論理を応用して、画像データの解析を迅速に、精度よくおこなうことを試みている。すなわち、ファジイ論理の中心となるメンバーシップ関数に、経験から得られる、理解しやすく、実用上役に立つ判断の基準をとりいれて、データ解析に応用することで、厳密で複雑なモデルに基づいたデータ解析に比肩できるコンピュータ・データ解析法を開発することができると考えた。

開発した方法を応用することによって、(1) 画像データを解析して、材料組織を構成する相を同定してその分布状態をしめすマップを作成することができた。また、(2) 電子顕微鏡像をシミュレートすることもできた。

1 緒 言

この研究を提案した頃、ファジイ論理の話が新聞紙上にぎわっていた。“原画より美しいと感じる色表現法をファジイ論理の応用で実現した画像処理技術がある”。“ファジイ論理の応用として、医療診断の分野でファジイエキスパートシステムを開発することで、心臓、血管系、呼吸系、腎臓などの複雑な要因がからみ、処置の決断に高度の経験が必要とする場合に大きく役立つ”。“科学技術振興調整費による『ファジイシステムとその人間・自然系への適用に関する研究』がスタートした”。“『国際ファジイ研究所』が設立され、技術組合としてプロジェクト研究がスタートした”，などがこれまでやってきた私どものデータ処理の研究と関連していた。そのほか、ファジイ論理は制御に應用されて、列車自動運転システム、電子レンジ、洗濯機、空調設備などの形あるものとして実用されたことも報道されていた。

平成元年度より平成3年度にわたっておこなわれた経常研究『複合コンピュータシステムを用いた画像計測に関する研究』の成果として、画像データを解析するコンピュータシステムが構築された。このシステムをデータ処理に活用するための環境として、機器分析装置である EPMA（Electron Probe x-ray Micro Analyser の略名で、真空中に固体状態の試料を置き、細く集束させた電子線束で試料を照射して X 線、電子、光、などを発生させ、主として成分元素のミクロな分布状態を調べることを目的とした機器分析装置）より得られる材料組織をあらわす画像データ

の解析にファジイ論理を応用することを試みた。その結果、

- (1) 材料組織を構成する鉱物を同定してその分布状態をしめす鉱物の分布図を作成することに有効であることがわかった。
- (2) また、材料組織を詳しく検討するためには電子顕微鏡像をシミュレートして実際の写真と比較検討しますが、このような場合におけるコンピュータ数値計算にファジイ論理を応用することが有効であることがわかった。

2 方 法

2. 1 コンピュータ画像処理装置

本研究に使用したコンピュータ画像処理装置は当研究所において開発した装置です。次のような経緯で開発されました。昭和55年度～昭和56年度にわたる『高性能電子顕微鏡の開発に関する総合研究』で試作され、その後、昭和58年度～昭和60年度にわたる『電子顕微鏡のデジタル画像処理に関する研究』、昭和61年度～昭和63年度にわたる『X線マイクロアナライザーのデジタル画像処理に関する研究』、および平成元年度～平成3年度にわたる『複合コンピュータシステムを用いた画像計測に関する研究』、と以上のように逐次改良を続けてきたデジタル画像処理装置を、本研究目的にかなうように再構成したコンピュータ画像処理装置です。

あつかうことのできる画像データとしては、白黒濃淡のある写真、電子顕微鏡より出力されるデジタル画像信号、EPMAより出力されるデジタル画像信号、などがあります。

画像データの画像処理装置への入力、磁気テープ、磁気ディスク、通信回線、光磁気ディスクなどの通常コンピュータにデータを入力することに使用されている方法をもちておこなうことができます。写真はフォトメータを使用して白黒濃淡をアナログ電気信号に変換し、これを計測用のアナログ/デジタル変換器を介してデジタル通信信号にし、これを画像処理装置に入力しています。

コンピュータ画像処理であつかわれる、材料組織をあらわす EPMA 画像データは次のような操作を経て収集した数値の集合体です。平滑な試料表面に1万～2万ボルトに加速した電子を照射して、試料の成分元素から元素に固有な波長をもつ特性 X 線を発生させます。波長分散型の X 線分光器を用いて発生した X 線について波長と強度の分布を計測し、成分元素の種類を同定し濃度を測定します。画像データであつかわれる X 線の信号量は少量であり、X 線量子の1個1個の計測が問題にされるていどです。材料組織の画像データでは1分析点あたり、X 線量子の計測数が1万カウントをこえることはありません。

試料表面上に2次元の編み目として規則正しく配列させた分析点から系統的にデータを収集します。平面上の分析位置をあらわす2個の数値と、それぞれの分析位置で同時に測定された数種類の成分元素の特性 X 線強度値のくみあわせを1単位とした数値の集団を作り、コンピュータであつかうことが可能な画像組織をあらわすデータとします。

画像処理システムに接続されているコンピュータは8, 16または32ビットの小型電算機であり、画像データ処理に用いる応用プログラムはすべて研究グループにおいて開発したものです。応用プログラムに使用されているプログラム言語は、ベーシック、パスカル、フォートランおよびCであり、状況に応じて適切と判断されたプログラム言語で画像処理データの収集、転送、解析に使用するプログラムを開発します。

画像処理した結果は、必要な情報を数表、グラフまたは画像として、コンピュータから出力します。

2. 2 ファジィ論理の画像データ処理への応用

ファジィ論理の画像データ処理への応用方法については、解析例を紹介するところで、必要に応じて説明します。

3 画像データの解析例

3. 1 鉱物の同定と分布マップの作成

げんぶ岩は火成岩の1種類です。げんぶ岩を構成する鉱物にカンラン石があります。EPMA 画像データを解析して、げんぶ岩の中にカンラン石が存在する領域をとりだして、分布状態を図示するマップを作成することを試みました。

3. 1. 1 鉱物の同定方法

EPMA 個体状態の試料について、成分元素の分布状態を分析する機器分析装置です。鉱物はそれぞれ固有の成分元素の種類と濃度をもっています。したがって、分析点に

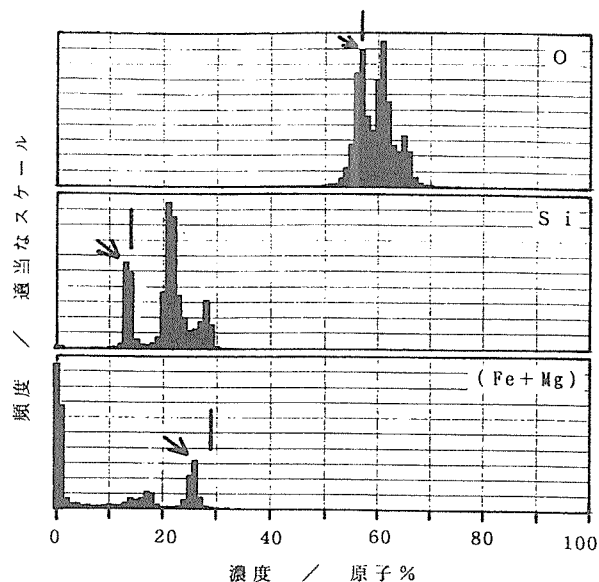


図1 げんぶ岩における、成分元素濃度値の分布をあらわすヒストグラム。元素濃度を O, Si および (Fe+Mg) について、原子比であらわした。タテ棒はカンラン石の理論濃度、矢印はカンラン石とみなした濃度位置にあるピーク。

存在する元素の種類と濃度を測定して、これを報告されている鉱物に関するデータと比較することで、鉱物の種類を同定することができます。

カンラン石は化学式 Fe_2SiO_4 と Mg_2SiO_4 とであらわされる鉱物が固溶した鉱物であり、組成をあらわす化学式は $(\text{Fe}, \text{Mg})_2\text{SiO}_4$ と記述できます。原子比で濃度をあらわす方法を用いて、Fe 原子と Mg 原子を合計した個数が2, Si 原子の個数が1, さらに O 原子の個数が4 の比率であるように成分元素濃度が測定された分析点には、カンラン石が存在していることになります。

図1は、げんぶ岩の画像データにおける成分元素濃度値の分布頻度をしすヒストグラムです。カンラン石を構成する成分元素である、酸素（上図）、珪素（中図）と鉄+マグネシウム（下図）について、濃度の分布状態をしめています。図中のたて棒はカンラン石の化学式で表される理論値の濃度位置をしめします。濃度は原子比濃度であらわされています。酸素と珪素と鉄+マグネシウムのヒストグラムには3個のピークがあり、画像データには主要な鉱物が3種類存在していることをしめています。

矢印はここで注目しているカンラン石の実際の濃度位置をしめします。O と Si については、正確にカンラン石の濃度位置に一致してピークがあります。(Fe+Mg) については、濃度がカンラン石の化学組成より3原子%小さい位置にピークが現れています。鉱物の専門家から、注目している鉱物がカンラン石と鑑定されていますので、この矢印でしめしたピーク位置の濃度を同時にもつところをカンラン石の領域とします。

カンラン石をあらわすピーク位置の濃度値3個を合計すると97原子%になります。カンラン石に微量な不純物元素が含有されていることをあらわしていますが、分析した成分元素は7種類 (Si, O, Na, Ca, Al, Fe, Mg) あり、カンラン石の濃度の残り3原子%に対応するものはこの中にふくまれていませんでした。なお、ここでとりあげた画像データは鉱物の分析として、十分な精度が得られている例です。

3. 1. 2 鉱物分布図の作成方法

図3はファジ理論と統計学の判別分析を用いて作成したカンラン石の分布図を比較しています。げんぶ岩の中にカンラン石が存在する領域を黒く塗っています。これらの図は、データの解析結果として、CRT画面に描かれた画像をプリンターに出力する方法で作成しています。分析領域がカンラン石か否かは、カンラン石の濃度値を中心として、図2に示めたように濃度値の範囲を設定して、測定濃度がこの範囲内にあるところをカンラン石と判断します。次に、濃度値範囲の設定方法を説明します。

3. 1. 2. 1 判別分析を応用した場合

ここで扱われている分析データでは、X線量子の計測数

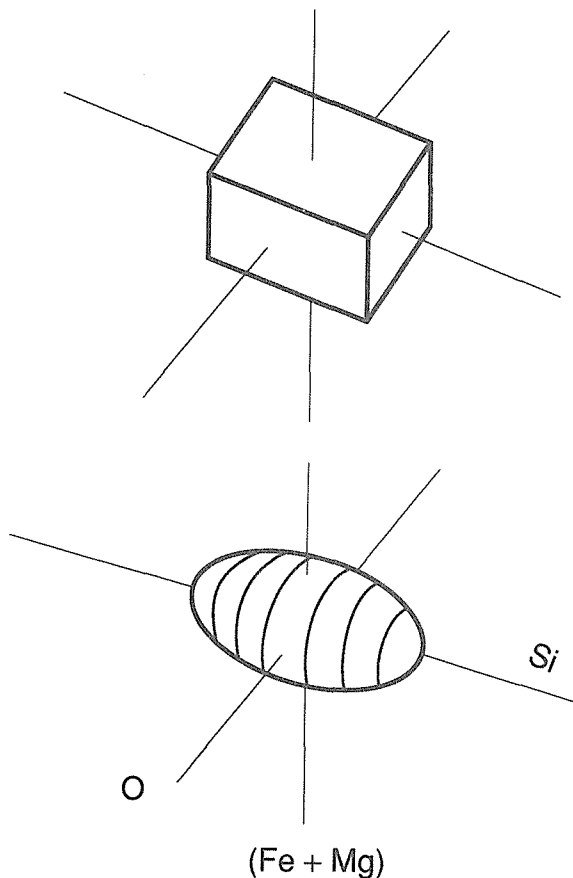


図2 ファジ理論と(上)と判別分析(下)を応用した場合において、それぞれ、分析点がカンラン石と識別される濃度範囲のきめかたを図的にしめす。

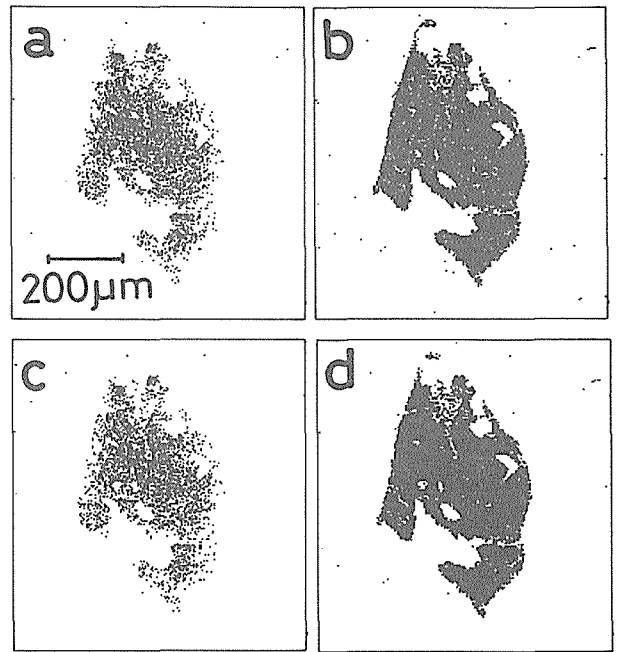


図3 げんぶ岩中に分布するカンラン石の分布マップを判別分析とファジ理論を応用して作成して比較した。

判別分析における分別条件が3σ(a)と5σ(b)である場合について、これに対応する場合をファジ理論をもちいて作成したカンラン石の分布マップを、それぞれ、cとdにしめす。

の統計変動が原因で濃度の測定値がピーク位置を中心として変動しています。測定した濃度のカンラン石からのずれが許容範囲であるときカンラン石が存在するとします。X線量子の計測数をNとすると、X線量子計測数の統計変動の大きさ(偏差)は $\sigma = \sqrt{N}$ です。3種類の成分元素Si, O, Fe+Mgについて、ヒストグラムにおけるカンラン石のピーク位置でのX線量子の計測数を、3成分元素について、それぞれ、NP(Si), NP(O), NP(Fe+Mg)とします。また偏差を $\sigma(\text{Si})$, $\sigma(\text{O})$, $\sigma(\text{Fe+Mg})$ とします。X線計測数N(Si), N(O), N(Fe+Mg)で表される濃度の組み合わせがカンラン石の濃度からのずれ σ^2 が許容範囲内であるとき、分析点がカンラン石中に設定されているとします。

$$\sigma^2 = \{(N(\text{Si}) - \text{NP}(\text{Si})) / \sigma(\text{Si})\}^2 + \{(N(\text{O}) - \text{NP}(\text{O})) / \sigma(\text{O})\}^2 + \{(N(\text{Fe+Mg}) - \text{NP}(\text{Fe+Mg})) / \sigma(\text{Fe+Mg})\}^2$$

図3では $\sigma=3$ (図3・a)または $\sigma=5$ (図3・b)である場合についてカンラン石が存在する領域を黒く塗ってあります。 $\sigma=1$ を原子比濃度に換算するとそれぞれのピーク位置からのずれの大きさが2.2~2.6原子%の大きさとなります。

3. 1. 2. 2 ファジイ論理を応用する場合

メンバーシップ関数を Si, O, (Fe+Mg) について $F(\text{Si})$, $F(\text{O})$, $F(\text{Fe+Mg})$ とします。 $F(i)$ はつぎのような形としました。

$$F(i) = 1 / \{1 + K(i) (N(i) - NP(i))\}$$

K の値を、メンバーシップ関数 F が $1/4$ になるときの $N(i)$ が判別分析において $NP(i)$ からのずれが $n\sigma$ と一致するように設定しました。 i は Si, O または (Fe+Mg) です。分析領域がカンラン石かどうかは、ファジイ論理の mini-max 操作を用いて、

$$\min(F(\text{Si}), F(\text{O}), F(\text{Fe+Mg})) >= 1/4$$

または

$$F(\text{Si}) \cap F(\text{O}) \cap F(\text{Fe+Mg}) >= 1/4$$

すなわち、 $F(\text{Si})$, $F(\text{O})$, $F(\text{Fe+Mg})$ の最小値が $1/4$ 以上であるとカンラン石が存在するとします。3 個のメンバーシップ関数のとる値の最小値が条件を満足すればカンラン石であることが真である値を最高にします (カンラン石と判断する)。

図 3 のようにしてきめた、カンラン石が存在する領域を黒く塗っています。図 3 において c が a に、 d が b にそれぞれ対応します。図 2 で説明すると、判別分析で用いる濃度範囲をあらゆる回転楕円体に外接する直方体の内側にファジイ論理の方法でカンラン石と判定される濃度域が設定されることになります。統計学的なオーソドックスな考えをすれば、カンラン石とみなせる濃度範囲はピーク濃度からのずれを偏差の結合として回転楕円体の内側を設定することになります。これに接する直方体の内側をカンラン石とみなす濃度範囲とするという簡単な設定法を用いることが、ファジイ論理という現代的な判断基準を応用していることになります。

EPMA 分析データの解析には統計学的な処理が信頼の高い方法としてよく使われています。複数の統計的変数が結合した条件の下で判断する場合には、それぞれの変量のバラツキを標準偏差で結合してデータの信頼度を評価する、判別分析法が選択されます。

ファジイ論理の mini-max 法を適用して、データ解析をしたところ、ほぼ同じ精度でカンラン石である領域を画像データから抽出できることがわかりました。

3. 2 電子顕微鏡像のコンピュータシミュレーション

電子顕微鏡は微細な材料組織を観察することにひろく使用されている分析装置です。電子顕微鏡像の明暗コントラストを解析することで、ミクロンメートルより微細な寸法の領域における成分元素の分布状態を調べることが可能か否かを検討することを計画しました。EPMA には材料組織を電子顕微鏡像で観察する機能が備わっています。

電子顕微鏡像の明暗コントラストを解析して材料組織における成分元素の分布状態を評価することがおこなわれています。電子照射によって試料から電子顕微鏡像に通常使われている 2 次電子と反射電子が発生します。そして、原子番号のおおきな元素は小さい元素よりも 2 次電子と反射電子を多く発生します。この現象を応用して、電子顕微鏡像を調べて、明るいところは暗いところよりも原子番号の大きい元素がたくさん含まれているとして、数量的に定量化された明暗コントラストの場所による変化を成分元素の分布状態に変換して材料組織を解析するわけです。

ところで、電子照射によって発生する 2 次電子と反射電子の発生量は試料表面の凹凸状態に依存しており、この現象は破面の凹凸構造を観察することに応用されています。表面が平滑でない試料から得られる電子顕微鏡像の明暗コントラストは、成分元素の分布状態の情報と表面の凹凸の状態の分布の情報が重なって構成されることになります。

破面写真から、破面上に分布する成分元素の偏析状態や化合物の分布状態を推定して破壊の原因を判定することが広くおこなわれています。このような組織評価では、電子顕微鏡像の明暗コントラストの形成についてきちんとした解析をすることが必要です。それほど厳密な電子顕微鏡像の結像モデルを用いずに、電子顕微鏡像の明暗コントラストをシミュレートして、写真の解析を誤りなくおこなう方法を模索していました。ファジイ論理を応用して電子顕微鏡像のシミュレーションをこころみました。

3. 2. 1 電子顕微鏡像をシミュレートする方法

図 4 と図 5 に、それぞれ、反射電子顕微鏡像と 2 次電子顕微鏡像を計算する方法を図示しました。電子顕微鏡像を一般的に検討することを目的として、半球状の表面の電子顕微鏡像を反射電子と 2 次電子についてシミュレートしました。計算では、(1)信号電子の検出器について；設置されている方向と検出効率、(2)信号電子の発生過程について；最大の強度をもつ信号電子の方向と信号電子が表面から脱

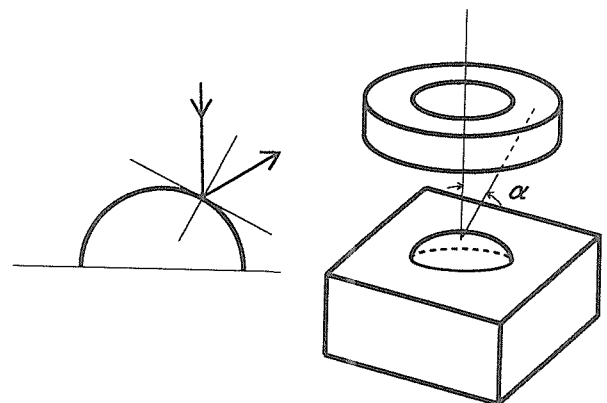


図 4 反射電子顕微鏡像の明暗コントラストをシミュレートするモデル。反射電子検出器の方向と検出効率、反射電子が最大強度をもつ方向を指定すると電子顕微鏡像が計算される。

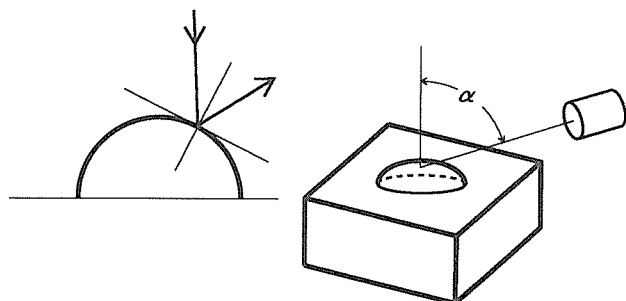


図5 2次電子顕微鏡像の明暗コントラストをシュミレートするモデル。試料表面に対する照射電子の方向，2次電子検出器の方向と検出効率，2次電子が最大強度をもつ方向を指定すると電子顕微鏡像が計算される。

出できる量，をパラメータとして使用します。

簡単な原理を用いています。電子照射によって，電子顕微鏡像をつくる信号となる電子がたくさん発生して，発生した信号電子をたくさん電子顕微鏡像の形成に使用できれば，それだけ，その場所が明るく観察されるように電子顕微鏡が構築されるとします。

$$\{\text{信号の発生量}\} \times \{\text{発生した信号の利用率}\}$$

の値を場所ごとに計算して，この値の大きさに比例して明るくなるとして電子顕微鏡像をシミュレートします。

シミュレートした電子顕微鏡像の明暗コントラストが実際の電子顕微鏡像と一致するように，ファジ理論の方法を用いて計算条件を盛り込む方法をしらべました。次のように数値計算すればよいことがわかりました。

1) 信号発生量（反射電子または2次電子の発生数）は，試料の表面下で信号の発生する量と，発生した信号が試料の表面から外へでられる割合とできめられるとして，

$$1 \{\text{一定であること}\} \quad (1)$$

または

$$1/\cos(\phi) \quad (2)$$

に比例するとしました。 ϕ は照射電子の方向と試料表面の垂直方向の間の角度です。なお，電子顕微鏡像の明暗コントラストは相対的な信号強度がわかれば構築できますので，強度の絶対値をきめる目的で比例定数の値をきめる必要はありません。

充分大きな運動エネルギーをもつ反射電子については，試料内部で発生した電子が試料表面の方位に無関係に試料の外へ充分な数だけ脱出可能と考えて式(1)を使います。運動エネルギーが小さくて表面近傍で発生した電子だけが試料の外に脱出できる2次電子には，表面にすれすれの角度で試料表面を照射するほど発生した電子が試料の外へ脱出して信号電子が多くなるとして，式(2)を適用します。

2) 発生した電子は特定の方向に大きな強度分布をもつとします。2次電子では試料表面に垂直な方向に強度が大きく，反射電子では試料表面に対して照射電子が鏡面反射する方向で強度が大きいとします。最大強度方向からのずれにともなう，信号電子強度が変化するようにファジ理論のメンバーシップ関数のなかにとりいれました。

3) 信号電子が大きな強度をもって試料の外に出る方向が信号電子の検出器の方向に近いほど，信号電子の収集率が大きくなり電子顕微鏡像が明るくなるとします。

以上の電子顕微鏡の明暗コントラスト形成についての考え方は，分析を担当する者の感覚に一致していますし，複雑な理論式の骨子と矛盾しません。

4) 電子顕微鏡を構成する部品の性能や配置について詳細なパラメータをきめずに，発生電子の収集率を簡単に

$$1/(1+K\alpha^2) \quad (3)$$

であらわすことができるとしました。 α は検出器が試料をみる方向と電子が大きな強度をもって飛び出す方向との間の角度です。3. 1. 1で鉱物を同定したのと同じ形の関数を，信号電子の検出器での収集率をあらわすメンバーシップ関数としました。反射電子と2次電子は，同じ式(3)を使います。

電子顕微鏡像のシュミレーションにおいては，反射電子像では式(1)と式(3)を組み合わせ，2次電子像では式(2)と式(3)を組み合わせ電子顕微鏡像のシュミレーションに使用します。

K値は検出器の設定方向とともに信号電子の検出効率をきめており，Kが大きいほど，検出効率の方向依存が大きくなり，発生する信号電子の方向が検出器の方向からはずれるとともに電子顕微鏡像が急速に暗くなります。

鉱物の同定ではカンラン石であるか否かの白黒の判断をしました。電子顕微鏡像の明暗コントラストは連続に変化する量です。明暗コントラストをいくつかのレベルに分割して，あるレベルに属するか否かを判断する方法を用いると鉱物の同定と同じ方法がつかえますが，ここでは，簡単に，明暗コントラストが式(1)（または式(2)）と式(3)を乗じた値にしたがい連続して変化すると，この値に明暗コントラストを比例させて電子顕微鏡像を構築し，適当なレベルで区切って白黒3階調の画像としました。

3. 2. 2 EPMA から得られる電子顕微鏡像

当研究所においては，走査方式の電子顕微鏡が十数台設置されています。ここでは，EPMAに付与された基本機能としての走査方式の電子顕微鏡像について，数値計算が実際の電子顕微鏡像をシュミレートできるかどうかを検討しました。電子顕微鏡像とそれをシュミレートした画像とともに，画像の特徴を強調する目的で，明暗コントラストを3レベル（白，斜線，黒）とした画像で表示することにしました。

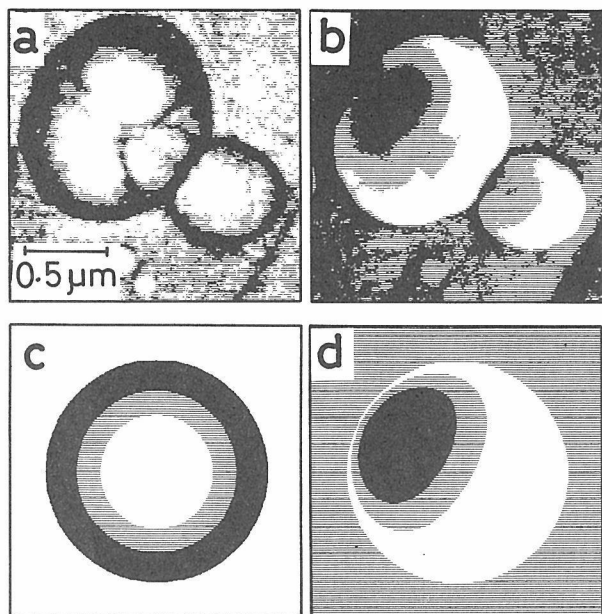


図6 EPMA (JCMA-733) で観察した、半球状に気相成長したTiCの電子顕微鏡像 [反射電子顕微鏡像(a)と2次電子顕微鏡像(b)] とファジィ論理を応用してシミュレートした電子顕微鏡像 [反射電子顕微鏡像(c)と2次電子顕微鏡像(d)] をしめす。

観察した試料は気相成長法で基盤上に作成したTiC膜です。生成原因は不明ですが、マイクロメートルの寸法規模では平滑でなくて、凹凸表面の効果をしらべることに都合よい、半球状の山が表面に分散している構造になっているところがある試料です。

図6は日本電子製のEPMA (JCMA-733) で観察した電子顕微鏡像 (反射電子像a, 2次電子像b) と、それをシミュレートした画像 (反射電子像c, 2次電子像d) をしめします。反射電子の検出器はリング状で試料のほぼ真上に設置されています。2次電子の検出器は右斜め上方向に設置されています。検出器から影になるところで発生した電子は電子顕微鏡像の構築にとりいれないような構成になっています。いわば、強い照明を一定方向から与えて、画像に立体感をもたせるような構造になっています。

検出器からみて影にならないところでは、信号となる電子を発生する表面の方向が照射電子の方向からずれるとともに、反射電子と2次電子の検出量が負の相関関係 (1方が増加すると他方が減少する関係) で変化しています。このことは、電子顕微鏡像の明暗コントラストが負の相関関係をもつところは、凹凸効果との区別がつかないために、成分元素の分布情報を得るのに適当でないこと。正の相関関係をもつところを選び出すことで、表面が平滑で成分元素の種類・濃度のローカルな変化を分析できる条件をそなえた分析場所を選び出せることをしめています。

なお、検出器から影になるところでは、反射電子と2次電子の強度が正の相関となりますので、標準試料を使って、

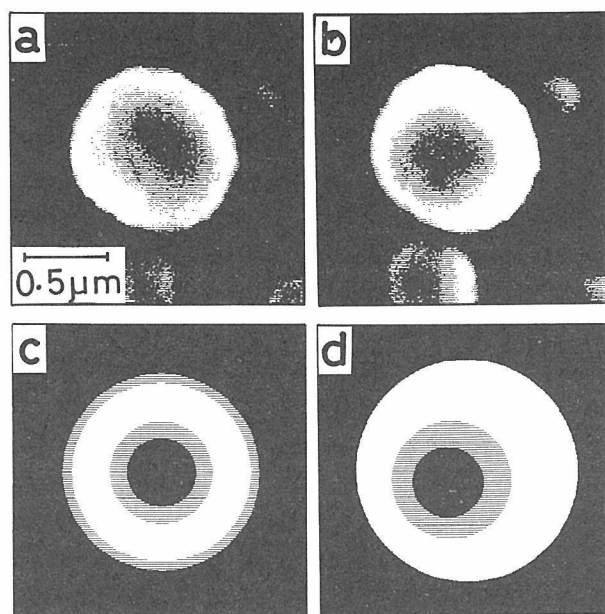


図7 EPMA (EPMA-8705) で観察した、半球状に気相成長したTiCの電子顕微鏡像。[反射電子顕微鏡像(a)と2次電子顕微鏡像(b)] とファジィ論理を応用してシミュレートした電子顕微鏡像 [反射電子顕微鏡像(c)と2次電子顕微鏡像(d)] をしめす。

あらかじめ反射電子と2次電子との正の相関関係を定量的に測定しておいて、この値と比較することで、反射電子強度と2次電子強度間の比例関係が分析場所で成分元素の分布情報を得るのに適切であるかどうかを検討する注意が必要です。

シミュレーションにもちいたパラメータは、反射電子顕微鏡像について、検出器の方向は15°、検出器の効率と関係するK値は0.02です。2次電子顕微鏡像については、検出器の方向は75°、K値は0.02です。

図7は島津制作所製のEPMA (EPMA-8705) で観察した電子顕微鏡像 (反射電子a, 2次電子b) と、それをシミュレートした画像 (反射電子c, 2次電子d) をしめします。反射電子の検出器はリング状で試料の斜め上方向に設置されています。2次電子の検出器は右斜め上にあって発生信号の収集率がよく、発生した2次電子をおおいに検出器で収集して画像を作成しています。いわば、均一な照明にして、影になって観察できないところがないように組織を観察方式になっています。

この構造の電子顕微鏡では、反射電子像と2次電子像の明暗コントラストは試料表面の方向の変化にともなって、正の相関関係になっており、表面が平滑な場所を選んで、試料表面の凹凸から分離して、成分元素のローカルな変化を解析することが、困難な電子顕微鏡の構造になっているといえます。

シミュレーションにもちいたパラメータは、反射電子顕微鏡像について、検出器の方向が75°、検出器の効率と関

係する K 値が 0.02 です。2 次電子顕微鏡像については、検出器の方向として 85°, K 値として 0.005 をもちいました。

3. 3 今後の計画

微細な領域における成分元素の分布（種類、濃度）を分析することを目的として、表面が平滑なところを選び出して、成分元素の分布状態を電子顕微鏡の明暗コントラストとして観察できるように電子顕微鏡の構造をきめることができるようになりました。すなわち、材料組織の観察目的に合わせて、都合のよいように電子顕微鏡の構造をカスタマイズしたり、現在ある装置でどのような結果が得られるかを事前評価することに、ファジイ論理の方法が有効と考えられます。

例えば、EPMA 本来の分析目的である成分元素の分布状態を、電子顕微鏡レベルのサブミクロンの寸法に、分解能を向上させて観察することが目的であるとしします。この場合には、JCMA-733 で反射電子顕微鏡像を構築する方法と、EPMA-8705 で影のできない 2 次電子顕微鏡像を構築する方法とを複合させた EPMA を制作する、またはそれぞれの EPMA の部品の配置を調整することで、サブミクロン寸法の領域における成分元素の分布状態を評価できる分析装置を構築することができます。このような電子顕微鏡では、半球状の物体を観察すると反射電子像と 2 次電子像が同心円状のコントラスト変化をしめしており、反射電子像と 2 次電子像の明暗コントラストが正の相関関係である場所を選んで、画像を解析することで、成分元素の分布状態についての情報が得られます。このように、2 種類の電子顕微鏡像を組み合わせ材料組織を解析する方法で、サブミクロン寸法の領域における成分元素の分布状態を誤りなく評価できることがわかります。

このようなコンピュータデータ処理に支援されたサブミクロン組織解析用の電子顕微鏡の効用を実際に確かめることが、本年度より開始された経常研究“材料組織のサブミクロン分析”における研究課題の 1 つです。

4 結 言

ファジイ論理を応用して、EPMA 分析で得られる材料組織の画像データを解析する方法について検討しました。その背景と目的は、(1)材料開発の進歩にともない複雑で微細な組織をもつ分析試料を分析精度よく大量に短時間に機器分析装置をもちいて評価することが要求されるようになったこと。(2)その要求に応じるための機器分析装置である EPMA は分析方法が 20 数年前に確率されており、それ以後本質的な進歩がなされていないために、従来の手順にしたがって分析しても、材料の開発を担当する研究者の要求に応じた材料組織の評価ができるデータが得られない場合がたくさん生じていること。(3)この状況の解決に、機器分析装置、分析方法、材料組織にわたって必要な知識と技術をあわせてもっている専門家が注意深くおこなっている有

効なデータ解析方法を、コンピュータ画像処理の技法に活用することで、一般の研究者が現在ある装置をつかって十分に活用できると考えた、ことにあります。

ファジイ論理の方法をとり入れることが、EPMA 分析で得られる材料組織の画像データの解析に有効であるかどうか。また、コンピュータ・シミュレーションの方法でデータ評価方法を新しく開発するための指針を得ることに有効であるかどうかを検討しました。

その結果、(1)EPMA 分析で 1 番要求の多い相・化合物・鉱物を同定して、その分布図を作成することにファジイ論理を応用することができました。また、(2)要求が急増している、サブミクロン寸法の微細な領域における成分元素の分布を評価可能な電子顕微鏡の備えるべき構造と、そのような電子顕微鏡から得られる分析データを解析する方法をあきらかにすることができました。

研究成果は、平成 4 年度～平成 7 年度にわたる『材料組織のサブミクロン分析』の研究にひきつがれる予定です。そのために、64 ビット CPU をそなえたワークステーション 2 台を中心にした新しいコンピュータ画像処理システムを新しい研究設備として構築する計画をすすめています。

この研究に協力と支援をいただいた方々に感謝します。

参 考 文 献

- 1) 内山 隋, 渡辺 融, 木下 静雄: X 線マイクロアナライザ, 日刊工業新聞社, (1972).
- 2) 副島 啓義: 電子線マイクロアナリシス— 走査電子顕微鏡, X 線マイクロアナライザ分析法—, 日刊工業新聞社, (1987).
- 3) 水元 雅晴: ファジイ理論とその応用, サイエンス社 (1988).
- 4) 坂和 正敏: ファジイ理論の基礎と応用, 森北出版 (1989).
- 5) 奥野 忠一, 芳賀 敏郎, 久米 均, 吉澤 正: 多変量解析法, 日科技連, (1971).

研 究 発 表

<口 頭>

- 1) 相関分析を応用した境界構造の研究; 深町正利, 木村隆, 大場章, 日本金属学会第 110 回大会 (1992).
- 2) 散布図分析法を応用した微細なセラミックス超電導物質の EPMA 観察; 深町正利, 木村隆, 佐藤充典, 日本金属学会第 112 回大会 (1993).
- 3) 酸化物超電導材料組織の EPMA 分析; 深町正利, 木村隆, 佐藤充典, 日本金属学会第 113 回大会 (1993).
- 4) Bi 系酸化物超電導材料に添加された Pb 分布状態の EPMA 分析; 深町正利, 木村隆, 佐藤充典, 日本金属学会第 114 回大会 (1994).

<誌 上>

- 1) コンピュータ画像処理を応用した鉄鉱石中の微量 Ga 分布の EPMA 観察; 木村隆, 深町正利, 大場章, 日本金属学会誌, 第 56 巻 (1992) 1179.
- 2) Ag-Y1Ba2Cu3, -Bi2Sr2Ca1Cu2, -Bi1.8Pb0.3Sr2Ca2Cu34 合金の内部酸化とその超電導特性; 佐藤充典, 沼沢健則,

木村秀夫, 木村隆, 深町正利, 日本金属学会誌, 第58卷 (1994)
235。

低温プラズマのイオン生成機構に関する研究

基盤研究

物性解析研究部

斎藤守正, 広瀬文雄*

平成3年～平成6年

要 約

本研究の目的は、低温プラズマの一種である直流グロー放電プラズマにおけるイオン生成機構を明らかにすることである。実験では、Ar 等希ガスに O₂, N₂, He, CO₂ 等の混合ガスをプラズマガスに用いるとき生成するイオン種、イオン強度を高精度質量分析計で測定して検討してきた。その過程で、Ar に少量の H₂ を添加した混合ガスをプラズマガスに用いると陰極ターゲットの元素のイオン強度が通常用いられる高純度 Ar ガスで得られるイオン強度に比べ大幅に増加することを初めて見出した。この現象は、グロー放電質量分析法における感度向上に寄与する等分析上の重要性を鑑み、詳しく検討した。その結果、Ar に0.2-0.5容量%添加した混合ガスをを用いると、元素のイオン強度の増加が大きいこと、その大きさは通常用いられる高純度 Ar ガスで得られるイオン強度に比べ元素によって異なるが2-15倍増加した。そして H₂ と反応し易い元素ほどイオン強度の増加は小さなることがわかった。さらに鉄鋼、耐熱合金、銅、アルミニウム、モリブデン、インジウム標準試料を用いて相対感度係数 (RSF) を求め、その結果を比較したところ、本法が通常用いられる高純度 Ar ガスで得られる結果よりマトリックス効果が非常に小さくなることを見出した。この結果より、本法により標準試料のない試料に対して、他の標準試料から求めた元素の RSF を用いれば30%以内の正確さで定量できることを確かめた。新たに開発したこの技術は、金属を含む材料中の1 ppm 以下の超微量定量に非常に有効である。

1 緒 言

直流グロー放電は、薄膜生成、材料表面のエッチング等に広く用いられており、材料開発に欠かせない手法の一つになっている。材料開発の高度化に伴い、グロー放電の高度な制御技術の必要性が増してきた。それに伴い、グロー放電の反応過程を明らかにすることが強く望まれている。そこで、グロー放電のイオン生成機構を明らかにする目的で、Ar ガスと励起エネルギーと異なる Kr, Ne, Xe ガスを放電ガスに用いたとき、得られる元素のイオン強度の変化を詳しく検討した。その結果、直流グロー放電の主なイオン化機構はペニングイオン化であること、そしてその割合は、元素によって異なるが全体のイオン化の75-85%であることを明らかにした¹⁾。さらに反応過程を調べるため Ar 等の希ガスに、O₂, N₂, Ne, CO₂ 等のガスを添加した混合ガスを放電ガスに用いたとき、得られるイオン種を詳しく検討してきたが、Ar に少量の H₂ を添加した混合ガスを放電ガスに用いると、陰極ターゲット元素のイオン強度が増加することを初めて見出した。この事実は、固体試

料中の超微量元素定量を可能にした。グロー放電において、水の存在が悪影響を与えることが知られており^{2,3)}、H₂ も今までは悪影響を与えるとされていたものである⁴⁾。更に、本技術はマトリックス効果をほとんどなくす作用があることがわかった。このことは、標準試料のない元素の定量が、異なるマトリックスの標準試料の元素を測定することより、可能になることを意味しており、分析上きわめて重要であると考えられる。これら得られた結果を報告する。

2 実 験

2.1 装 置

使用した装置は、VG9000 質量分析計 (VG Elemental 社製、現在、Fisons 社, U.K.)、放電セルはいわゆるタンタル製の Mega Cell の内壁を石英で覆ったものである。装置と使用した放電セルの概略図を図1に示す。Mega Cell の内壁を石英で覆ったのは、石英が H₂ との再結合係数がタンタルより小さいことによる。ただし、通常用いられる Mega Cell を用いても元素のイオン強度の増加は石英で覆った放電セルで得られるイオン強度の増加の約75%は確保できる。

イオンの検出には、高いイオンビームに対しては、ファ

* 退官

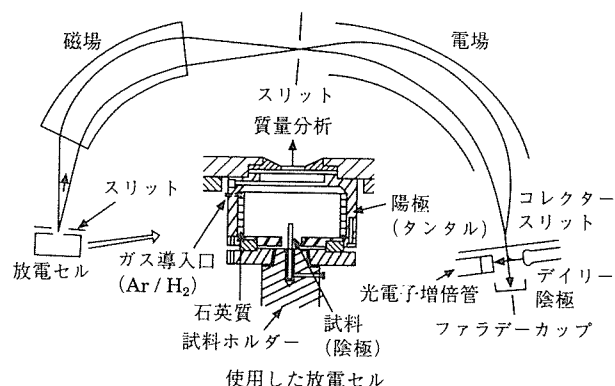


図1 GDMS と放電セルの概略図

表1 GDMS の主な測定条件

放電ガス	Ar, Ar/0.2% H ₂
マルチプライヤー	イオンカウンティング方式
ソフトウェア	VG9000, 3.20
放電電流	2.0mA
放電電圧	1.0kV
分解能	5000以上
試料の大きさ	2.5mmφ×20mm
試料位置	イオン引き出しスリットから約9mm

表2 鉄鋼, ニッケル基耐熱合金標準試料の化学成分 (μg/g) *

元素	鉄 鋼 NISTSRM1261	NISTSRM1262	NISTSRM1263	耐熱合金 JAERI R9
Al	3820	1600	6200	61
Si	2230	3900	7400	2600
P	150	420	290	130
S	170	380	80	20
Ti	200	840	500	40
V	110	410	310	400
Cr	6900	3000	13100	21500
Mn	6600	10400	15000	3300
Fe	—	—	—	176000
Co	300	3000	480	11800
Ni	19000	5900	3200	—
Cu	420	5000	980	430
Zn	(1)	(5)	(4)	
As	170	920	100	
Zr	90	1900	490	
Nb	220	2900	490	
Mo	1900	680	300	91000
Ag	4	(10)	(39)	
Sn	110	160	950	
Sb	42	120	16	
W	150	2100	450	(5500)
Pb	0.25	4.3	22	
Bi	4	(20)	(8)	

*() は1分析法による値のため確定値でない。

表3 銅, アルミニウム標準試料, モリブデン*, インジウム**試料の化学成分 (μg/g)

元 素	Cu			Al		Mo	In
	JMCB1	JMCB2	JMCB7	CuA**	JMAA1	JMAA2	
Si	190	160	3		600	700	400
Ti					20	50	
Cr				0.64			29
Mn	210	130	1	0.06	20	70	
Fe	240	110	4	1.5	50	100	980
Co	270	97	97	0.48			190
Ni	210	149	3	1.1	25	40	30
Cu	—	—	—	—	150	60	60
Zn				0.94	20	50	
As				1.2			
Nb							39
Ag				1.7			8
Sn				0.78			50
Sb				0.92			
Pb				0.76			<1
Bi				0.38			14

*文献5 参照, **文献6 参照

ラディークアップ ($10^{-8} \sim 5 \times 10^{-13} \text{A}$), 低いイオンビームに対してはデイリー・ホトマルチプライヤー・イオンカウンティング方式 ($10^{-13} \sim 10^{-19} \text{A}$) とを組み合わせたもので, 両者の切り替えはコンピュータで制御されている。グロー放電質量分析計の主な測定条件を表1に示す。ピン状試料を放電セル内にセットした後, 高純度 Ar ガスをセル内に供給し, 放電させ, 元素のイオン強度シグナルが最も高なるようイオン軸を調整した後, 高純度 Ar ガスを Ar/H₂ 混合ガスに切り替える。Ar/H₂ 混合ガスは高圧ガスボンベから供給した。放電電圧・電流, 試料位置等は, 先に報告した結果⁵⁾を基に決めた。

2. 2 試料

用いた試料は, NIST SRM 1261, 1262, 1263 鉄鋼標準試料, JAERI R9 (Hastelloy X) ニッケル基耐熱合金, JMCB 1, 2, 7 銅標準試料, MBH (CuA) 銅標準試料, JMAA 1, 2, 3 アルミニウム標準試料, 及び日本鋳業株式会社製高純度モリブデン⁵⁾, インジウム⁶⁾試料である。これらの試料の化学成分を表2, 3に示す。

これらの試料の素材からダイヤモンドカッターで切断, 旋盤, ヤスリ等で直径2.5mm, 長さ20mm のピン状に作製した。分析試料は高純度酸でエッチング後, 蒸留水, エタノール, メタノールを用いて超音波洗浄した。

3 結果及び考察

3. 1 H₂ 添加量

高純度 Ar ガ스에 H₂ を添加する量と金属元素イオン強度との関係を求めた。検討した元素は Al, Ti, Fe, Co, Ag である。Ar/H₂ 混合ガスは H₂ 含有量の異なるボンベか

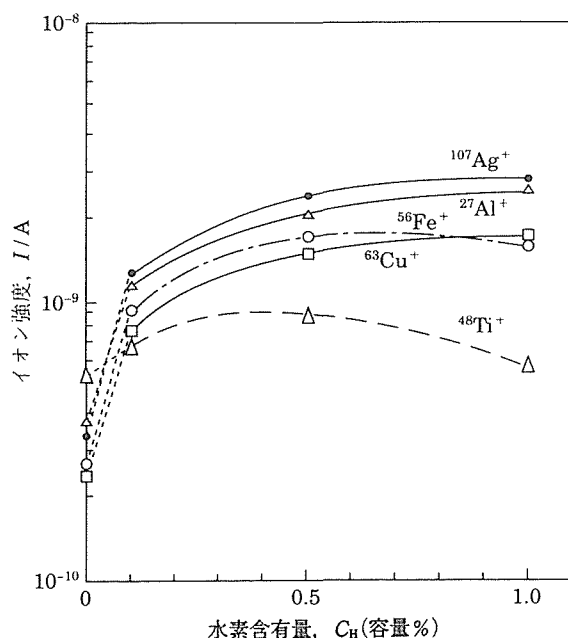


図2 水素含有量と Al⁺, Fe⁺, Cu⁺, Ti⁺, Ag⁺ イオン強度との関係

ら放電セル内に供給した。その結果を図2に示す。H₂ の添加量が0.2容量% (以下%と記す) 以下では元素の安定したイオン強度は得られず, また H₂ の添加量が0.5%以上では Ti のイオン強度が大幅に減少する。さらに, H₂ の添加量が1%以上になると, Fe, Al, Co, Ag のイオン強度が徐々に減少し, Ti のイオン強度は非常に小さくなった。Ti のイオン強度の大幅な減少は, Ti が H₂ と反応して水素化合物を作るためと思われる。従って, Ar に H₂ を添加する量は0.2-0.5%の範囲が良いことがわかった。本実験で用いた装置のイオンソース部の真空はヘリウムを使用したクライオポンプで行っている関係上, H₂ の影響をなるべく少なくするため, H₂ の含有量が0.2容量%の Ar 混合ガスを用いた。

図3には, NIST SRM 1261 鉄鋼試料を用い, Ar/0.5容量% H₂ 混合ガスを用いたとき得られるスペクトルの一例を示す。高純度 Ar ガスを用いた場合と比較して, Ar/0.5容量% H₂ 混合ガスを用いると Fe 等のスペクトルのピークは高くなる。また, 図3に示すように ArH⁺ イオンシグナルが, 高純度 Ar ガスで得られる値より高くなるが, Ar⁺ イオンシグナルは逆に低くなる。

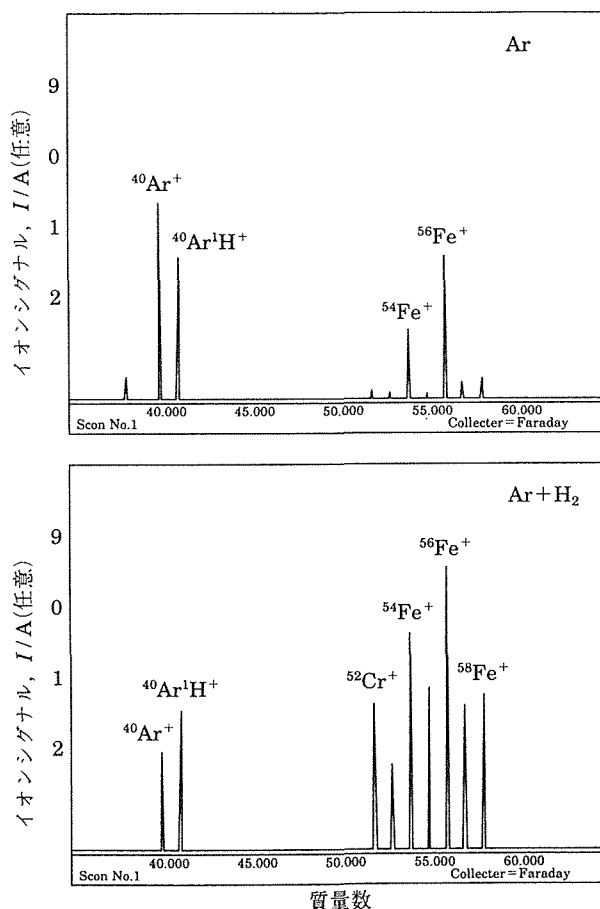


図3 Ar および Ar/0.5% H₂ 混合ガスによる35から65の質量範囲で得られるスペクトルの一例

3. 2 放電電圧, 電流

放電ガスとして Ar/0.2 容量% H₂ 混合ガス (以後 Ar/H₂ 混合ガス) を用いた場合, 元素のイオン強度に及ぼす放電電圧, または放電電流の影響を調べた。使用した試料は高純度銅 (JMCB 7) である。放電電圧を1.0kV に一

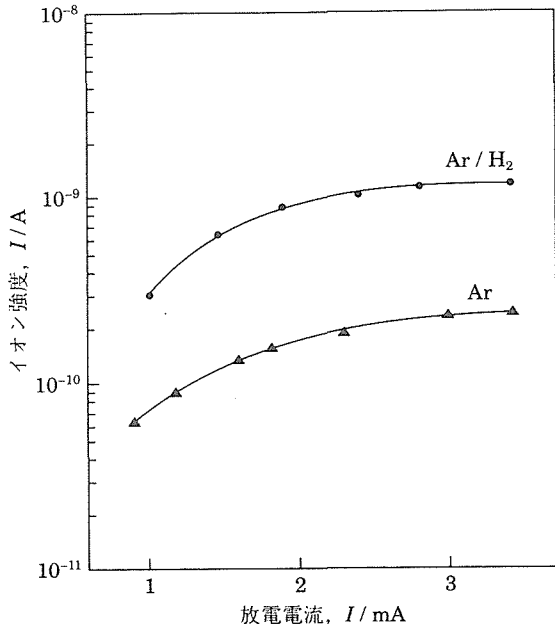


図4 Ar/0.2% H₂ 混合ガスおよび Ar ガスにおける放電電流の Cu⁺ イオン強度に及ぼす影響

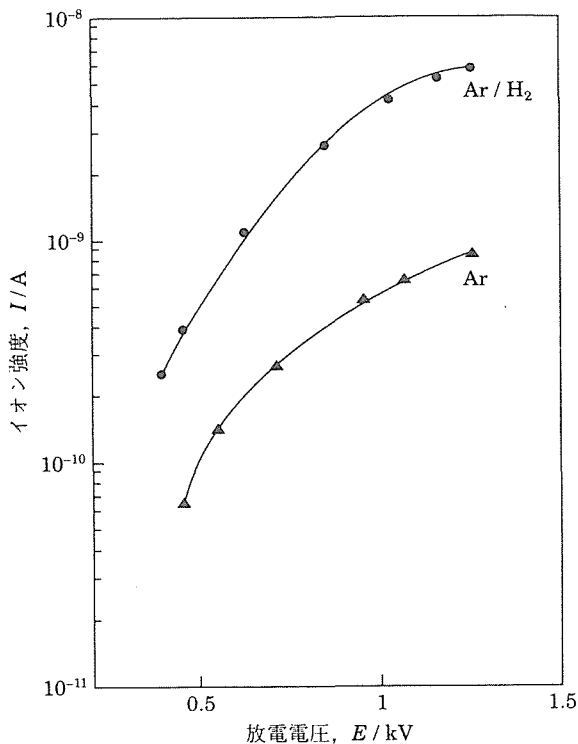


図5 Ar/0.2% H₂ 混合ガスおよび Ar ガスにおける放電電圧の Cu⁺ イオン強度に及ぼす影響

定にして放電電流を1.0mA から3.5mA に変えたとき, ⁶³Cu⁺ イオン強度の変化を調べた結果を図4に, 放電電流を2.0mA に一定にして放電電圧を0.4kV から1.3kV に変えたとき ⁶³Cu⁺ イオン強度の変化を調べた結果を図5に示す。

Ar/H₂ 混合ガスを用いたとき, 放電電流を増加すると, 徐々に ⁶³Cu⁺ イオン強度が増加した。この結果は, 高純度 Ar ガスを用いた場合に得られる結果と同じ傾向があった。しかし, 放電電圧を増加させると, Ar/H₂ 混合ガスを用いたときの ⁶³Cu⁺ イオン強度の増加は, 高純度 Ar ガスを用いたときの値の増加より大きい。従って, Ar/H₂ 混合ガスを用いる場合, 超微量の定量には放電電圧は高い条件で行ったほうが有利であることがわかった。しかし, あまり高い放電電圧の条件では試料の消耗量が多くなるため, 本法で用いたピン状試料の場合は, 元素によっては (P, S, Si, As, Sn 等) 精度が悪くなるので⁵⁾, 放電電圧は1.1 – 1.3kV の範囲が最も良い条件と考えられる。

3. 3 元素イオン強度の増加の割合

放電ガスに Ar/H₂ 混合ガスを用いると, 高純度 Ar ガスを用いた場合に比べ元素のイオン強度が増加することを先に示した。そこで, Ar/H₂ 混合ガスを用いると通常用いられる高純度 Ar ガスを用いて得られるイオン強度に比べ, どの位イオン強度が増加するかを各元素について検討した。その結果を図6に示す。この実験で用いた試料は高純度金属であるが, P, S 等の導電性のない元素については, 含有量既知の鉄鋼標準試料を用いて求めた。また, 図6に示す値は, 高純度 Ar ガスで得られる Fe のイオン強度の値を規格化し (10⁻¹⁰A) し, それに対する相対値を示している。Ar/H₂ 混合ガス, 高純度 Ar ガスとも放電電圧は0.9kV, 放電電流は2mA であり, その他の条件も同じである。Ar/H₂ 混合ガスを用いると, 高純度 Ar ガスに比べ B, Al, Si, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ag 等の元素は一桁以上

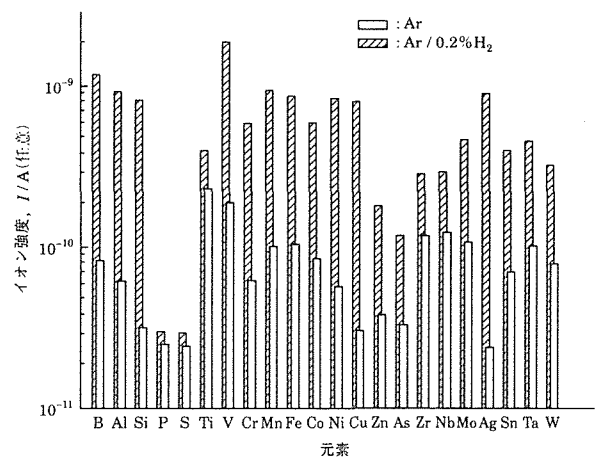


図6 Ar/0.2% H₂ 混合ガス用いたとき元素のイオン強度の増加の割合

イオン強度が増加するが、P, S, Ti, Zr, Nb のイオン強度の増加は小さい。P, S 等の元素のイオン強度の増加が小さいのは、これらの元素が H₂ と反応して水素化合物を生成し易いためと考えられる。

3. 4 H₂ 添加によるイオン強度増加の原因

Ar に少量の H₂ を添加することによるイオン強度が増加する原因を調べるため 2, 3 検討したので得られた結果を述べる。

Ar/H₂ 混合ガスを用いたときの試料消費量を Ar ガスを用いて得られる値と比較した。一例として鉄鋼試料の場合、Ar ガスでは 1.05 μg/s であったが、Ar/H₂ 混合ガスでは 0.92 μg/s であった。この結果より、H₂ の添加によるイオン強度の増加する原因は、H₂ の添加によるスパッター量の増加のためでないことが確かめられた。次に、H₂ の添加による Penning イオン化の増加の割合を Kr/0.2% H₂ 混合ガスを用いて検討した。その結果、H₂ を添加することによるイオン強度が増加の主な原因としては、H₂ が準安定状態の Ar* (Kr*) の数を増やす効果を持つことを確かめたが、これだけでは説明できない結果も得ている。恐らく H₂ 励起エネルギーが Ar の励起エネルギーより高いことも関係していると思われる。しかし、詳細は明らかでな

く、この点については、更に検討中である。

3. 5 相対感度係数 (RSF)

グロー放電質量分析法において、正確な定量値を得るには測定値を標準試料から求めた相対感度係数 (RSF) によって補正する必要がある。通常、放電ガスに用いられている高純度 Ar ガスでは、多くの試料における RSF は求められているが、Ar/H₂ 混合ガスを用いた場合まったく RSF は求められてない。そこで、鉄鋼、ニッケル基耐熱合金、銅、アルミニウム、モリブデン、インジウム各試料について RSF を求めた。RSF は次の(1)式によって求めた。

$$RSF = I_x \cdot A_s \cdot C_s / I_s \cdot A_x \cdot C_x \quad (1)$$

ここで、I はイオン強度、A は同位体存在度、C は濃度 (μg/g) である。x は目的元素、s は内部標準元素 (ここでは Fe) をそれぞれ示す。

鉄鋼標準試料 (NIST SRM 1261, 1263)、ニッケル基耐熱合金 (JAERI R9) の試料で得られた RSF を表 4 に示す。これらの試料の RSF 測定における繰り返し精度 (n=6) は、相対標準偏差で 0.62-8.4% の範囲であった。Si, P, S, As の元素において精度が悪いのは、偏析によるものと思われる。次に、以上得られた RSF の正確さを確認するた

表 4 Ar/0.2vol.% H₂ 混合ガスを用いて得られる NIST SRM1261, 1263, JAERI R9 における相対感度係数 (RSF) (Fe=1) (n=6)

元 素	同位体	NIST1261		NIST1263		JEARI R9	
		RSF	RSD*	RSF	RSD*	RSF	RSD*
Al	27	1.3	5.5	1.5	2.5	1.4	4.2
Si	28	1.2	6.3	0.95	4.3	1.0	8.3
P	31	0.25	4.3	0.17	2.4		
S	32	0.09	6.3	0.10	2.2	0.07	6.9
Ti	47, 48	1.5	2.9	2.0	3.0	1.6	6.2
V	51	1.4	2.2	1.2	2.9	1.5	4.3
Cr	52	0.95	2.2	1.4	1.9	1.0	0.62
Mn	55	1.2	1.0	1.0	4.0	1.2	1.0
Fe	56	1.0		1.0		1.0	
Co	59	0.78	0.88	0.84	1.1	0.90	0.92
Ni	60	1.0	0.91	0.80	2.1	0.82	1.0
Cu	63	0.62	3.2	0.72	2.9	0.60	4.3
Zn	66	(0.55)	6.2	(0.50)	4.2		
As	75	0.18	4.4	0.24	2.1		
Zr	90	0.88	6.7	0.78	3.0		
Nb	93	0.99	2.7	0.85	2.9		
Mo	98	1.1	2.1	0.90	3.0	0.92	2.6
Ag	107	2.3	8.4	(1.8)	6.0		
Sn	118	0.70	2.0	0.80	2.8		
Sb	121	0.71	1.0	0.69	1.9		
W	184	0.49	2.0	0.59	3.7	(0.50)	3.6
Pb	208	0.40	6.3	0.44	7.7		
Bi	209	0.44	6.7	(0.39)	7.1		

$$\cdot \text{相対標準偏差}(\%) = \frac{100}{\bar{R}} \sqrt{\frac{(R_i - \bar{R})^2}{n-1}}, \quad R_i = \text{個々の RSF}, \quad \bar{R} = \text{RSF の平均値}, \quad n = \text{測定数}$$

表5 Ar/0.2vol.%H₂ 混合ガスを用いたとき NIST SRM1262標準試料中の元素の定量 (μg/g)

元 素	同位体	定量値 (μg/g) (n=6)		標準値 (μg/g)
Al	27	1500	± 100	1600
Si	28, 30	3700	± 250	3900
P	31	440	± 28	420
S	32	420	± 32	380
Ti	47, 48	780	± 19	840
V	51	420	± 13	410
Cr	52	2600	± 114	3000
Mn	55	10500	± 250	10400
Co	59	3200	± 32	3000
Ni	60	5950	± 260	5950
Cu	63	5200	± 62	5000
As	75	890	± 39	920
Zr	90	2100	± 140	1900
Nb	93	2910	± 125	2900
Mo	97	720	± 14	680
A9	107	(10)	± 1.0	(10)
Sn	118	180	± 10	160
Sb	121	120	± 2.1	120
W	184	2000	± 126	2100
Pb	208	5.6	± 0.6	4.3
Bi	209	(21)	± 1.0	(20)

表6 Ar/0.2vol.%H₂ 混合ガスを用いて得られる JMCB1, 2, 7 と CuA における相対感度係数 (RSF) (Fe=1) (n=6)

元 素	同位体	JMCB1		JMCB2		JMCB7		CuA	
		RSF	RSD*	RSF	RSD*	RSF	RSD*		
Si	30	1.0	7.4	1.1	2.4	0.98	6.2		
Cr	52							1.0	5.1
Mn	55	1.0	5.3	1.1	3.3	1.1	7.8	1.1	4.4
Fe	56	1.0		1.0		1.0		1.0	
Co	59	0.90	3.9	0.93	3.6	1.0	3.7	0.72	5.7
Ni	60	0.81	1.2	1.2	2.1	0.90	6.0	0.91	3.9
Zn	6.6							0.50	3.1
As	75							0.31	2.4
Ag	107							0.31	2.4
Sn	118							0.64	4.9
Sb	121							0.21	3.1
Pb	208							0.50	7.0
Bi	209							0.423	8.6

* 相対標準偏差 (%)

めに、NIST SRM 1262 鉄鋼標準試料に応用した。その結果を表5に示す。表5からわかるように、ほとんどの元素の定量値は標準値と良い一致を示した。このことより、Ar/H₂ 混合ガスを用いる本法は精度良く、しかも同種の試料から求めたRSFで測定値を補正すれば正確に定量できることが確かめられた。更に、本法で銅試料、アルミニウム試料、モリブデン試料、インジウム試料についてRSFを求めた。

これらの得られた結果を表6, 7, 8にそれぞれ示す。以上の試料における各元素における繰り返し精度 (n=6) は相対標準偏差で2.0-8.6%の範囲であり、良好な結果が得られた。

3. 6 マトリックス効果

鉄鋼、ニッケル基耐熱合金、銅、アルミニウム、モリブデン、インジウムとマトリックスの異なる試料において、各元素ごとにRSFの値を比較してみると、マトリックスが異なっても非常に良い一致を示すことを見出した。表9には、異なるマトリックスにおいて、多くのRSFの値が求められている主な元素についてまとめた結果を示す。また、表9にはAr/H₂ 混合ガスと同じ条件で求めた高純度Arガスをを用いて得られた結果も比較のため示してある。検討したマトリックスの数が多くないので、マトリックスの影響の検討には得られたRSFの値の最大値と最小値の値からばらつきを計算した。放電ガスに高純度Arガスをを用いたとき得られるばらつきは24.0-97.5%の範囲であったが、Ar/H₂ 混合ガスを用いたときのばらつきは15.9-35.3%の範囲であった。グロー放電質量分析法においては、比較的マトリックスの影響が小さいとされている。しかし、通常放電ガスとして用いられている高純度Arガスでは、表9に示すようにならかなりマトリックス影響が存在するが、Ar/H₂ 混合ガスを用いればマトリックスの影響が非常に小さくなることが示された。この結果より考察して、他の標準試料、例えば鉄鋼標準試料を用いて得られたRSFの値を用いて測定値を補正すれば、多くの元素が30%

以内の正確さで定量できることを確認した。また、多くのマトリックスの標準試料を用いて得られたRSFの値の平均値を用いれば、多くの元素が15%以内の正確さで定量できるものと思われる。多くの金属において、標準試料、特に微量、超微量元素の定量が可能な標準試料が整備されていない現状では、本法は分析学上大きなインパクト与えるものと思われる。Ar/H₂ 混合ガスを放電ガスに用いると、マトリックスの影響が小さくなる原因は現在明かでない。一つの可能な説明は水素が準安定状態Ar*の数を増加させる作用、すなわちPenningイオン化の割合を増加させることによると考えている。これについては、更に詳しく検討する必要がある。

3. 7 H₂によるスペクトル干渉

Ar/H₂ 混合ガスを放電ガスとして使用すると、感度の向上、更にマトリックスの影響が小さくなる利点があるが、

表8 Ar/0.2% H₂ 混合ガスを用いて得られるモリブデン、インジウムにおける相対感度係数 (RSF) (Fe=1) (n=6)

元素	同位体	Mo		In	
		RSF	RSD*	RSF	RSD*
Al	27	1.2	6.3		
Si	28	1.2	7.8		
S	32	0.09	7.6		
Cr	52	1.3	6.5		
Fe	56	1.0		1.0	
Co	59	1.0	4.4	1.1	8.2
Ni	60	0.80	7.2	0.81	7.1
Cu	63	0.70	5.4	0.70	4.4
Zn	66			0.46	2.9
Sn	118			0.60	3.0
Sb	121			0.77	7.7
W	184	0.63	4.9		
Pb	208			0.46	4.8
Bi	209			0.50	5.9

*相対標準偏差 (%)

表7 Ar/0.2% H₂ 混合ガスを用いたときJMAA1, 2, 3における相対感度係数 (RSF) (Fe=1) (n=6)

元 素	同位体	JMAA1		JMAA2		JMAA7	
		RSF	RSD*	RSF	RSD*	RSF	RSD*
Si	28	1.2	3.3	1.3	5.5	1.1	3.9
Ti	48	1.4	3.0	1.5	1.7	1.5	3.4
Mn	55	1.4	2.0	1.4	1.0	1.6	4.0
Fe	56	1.0		1.0		1.0	
Ni	60	0.81	1.7	0.83	0.90	0.80	2.2
Cu	63	0.58	2.0	0.63	2.1	0.59	3.6
Zn		0.45	3.8	0.40	2.0	0.35	3.9

*相対標準偏差 (%)

一方使用した H₂ によるスペクトル干渉が考えられる。

表10には主な水素化合物イオンと分析元素とを分離するのに必要な分解能を示す。本研究で使用した VG9000 の分解能は、5000 (Fe で) 以上の条件で測定したので、多くの元素の分析には影響を受けなかった。しかし、希土類元素、あるいは試料によってはマトリックスの水素化合物イオンによるスペクトル干渉が存在するので注意する必要がある。

3. 8 検出限界

表11には本法における主な元素の検出限界を示す。ここで示した検出限界の値は、バックグラウンドの標準偏差 (σ) の2倍の値を示している。また、積分時間は40nsである。多くの元素の検出限界は 2-0.07 (ng/g) の範囲であり、通常用いられる高純度 Ar ガスで得られる値より 2-15 倍

表10 主な水素化合物イオンと要求される分解能

水素化合物イオン	分析元素	分解能
²⁷ Al ¹ H ⁺	²⁸ Si ⁺	2253
⁵⁰ Ti ¹ H ⁺	⁵¹ V ⁺	5906
³⁸ Ar ¹ H ⁺	³⁹ K ⁺	5698
⁵⁹ Co ¹ H ⁺	⁶⁰ Ni ⁺	5863
⁶³ Cu ¹ H ⁺	⁶⁴ Zn ⁺	6766
⁹² Zr ¹ H ⁺	⁹³ Nb ⁺	13607
¹⁴⁰ Ce ¹ H ⁺	¹⁴¹ Pr ⁺	24790
¹⁶⁰ Gd ¹ H ⁺	¹⁶¹ Tb ⁺	24790

良くなる。

4 結 論

Ar/H₂ 混合ガスを放電ガスに用いれば、感度が大幅に向

表9 Ar/0.2%H₂ 混合ガス, Ar ガスを用いて測定される異なるマトリックスにおける相対感度係数 (RSF) (Fe=1) の比較

元素 マトリ ックス	Ar/0.2%H ₂ 混合ガスにおける RSF							Ar ガスにおける RSF						
	Fe	Ni	Al	Cu	Mo	In	ばらつき (%)*	Fe	Ni	Al	Cu	Mo	In	ばらつき (%)*
Al	1.3	1.4		1.3	1.2		15.4	0.82	1.6		1.0	1.0		70.9
Si	1.1	1.0	1.2	1.0	1.1		18.2	0.43	0.50	0.60	0.25	0.21	0.41	97.5
S	0.10	0.07					35.3	0.30					79.1	
Cr	0.95	1.0		1.1	1.3		32.1	0.52	0.50		0.70	0.85		45.5
Mn	1.2	1.2	1.4	1.0			33.3	0.70	0.85	0.93	0.68			24.3
Co	0.83	0.90		0.90	1.0	0.91	17.6	0.93	1.1		0.70	1.0	0.93	43.0
Ni	0.94	0.82	0.83	0.80	0.80	0.81	16.8	0.52	0.73	0.85	0.75	0.68		41.1
Cu	0.66	0.60	0.60		0.70	0.70	15.4	0.21	0.30	0.39		0.44	0.40	67.6
Zn	(0.50)	0.51	0.40	0.47		0.50	22.9	(0.21)	0.23	0.31	0.20		0.26	42.0
As	0.18			0.21			15.4	0.18			0.30			50.0
Ag	2.2	2.4		2.0			18.2	0.40	0.30		0.42			32.4
Sn	0.75		0.61			0.60	23.0	0.47	0.55				0.40	31.9
Sb	0.69	0.70	0.68		0.77	12.7	0.21		0.45	0.30		0.27	77.4	
Pb	0.45			0.50		0.46	10.9	0.37			0.40		0.44	12.4
Bi	0.45			0.43		0.50	15.2	0.16			0.22		0.27	50.0

* ばらつき (%) = $\frac{R_{\max} - R_{\min}}{\bar{R}} \times 100$, $R_{\max}$ = 最高値, $R_{\min}$ = 最低値, $\bar{R}$ = 平均値

表11 Ar/0.2%H₂ 混合ガスを用いたときの検出限界 (2 σ)

元 素	本法 (ng/g)	Ar ガスを用いる法 (ng/g)	元 素	本法 (ng/g)	Ar ガスを用いる法 (ng/g)
B	0.007	0.17	Cu	0.08	1.0
Al	0.07	0.80	As	0.10	0.71
Si	0.21	1.1	Zr	0.92	1.0
P	0.76	0.80	Nb	0.60	0.99
S	2.1	1.5	Mo	0.91	1.6
Ti	0.81	1.0	Ag	0.06	0.94
V	0.09	0.62	Sn	0.11	0.90
Cr	0.40	1.3	Sb	0.07	0.89
Mn	1.0	4.3	W	0.50	1.1
Co	0.08	0.61	Pb	0.30	0.66
Ni	0.18	1.7	Bi	0.17	0.77
Zn	0.10	0.28	U	0.10	0.81

上し、しかもマトリックス効果を小さくする作用があることを初めて見出した。このことは、標準試料がない元素に対しても正確さの高い定量値を得ることができ、しかも超微量元素の定量を可能にする方法に道を拓くなど、分析学上大きなインパクトを与えるものと思われる。

また、Ar ガスに H₂ 以外のガス、例えば CO, O₂, He, Ne, CO₂ 等との混合ガスを用いたときの生成するイオン種、それらのイオン強度について詳しく検討している。興味ある結果も得られているが、この点に関しては、現在検討中である。

参 考 文 献

- 1) Saito, M., Fresenius J. Anal. Chem., 351 (1995), 148.
- 2) Smith, R. L., Serxner, D. and Hess, K. R., Anal. Chem., 61 (1989), 1103.
- 3) Larkins, P. L., Spectrochim. Acta, 46B (1991), 291.
- 4) Hess, K. R. and Harrison, W. W., Anal. Chem., 60 (1988), 691.
- 5) Saito, M., Anal. Chim. Acta, 247 (1991), 327.
- 6) 斎藤守正, 金属学会誌, 58 (1994), 188.
- 7) 中村 靖, 前田繁則, 永井 巖, 井上久成, 大瀧光信, 山崎正行, 細井 学, 新沢香代子, 佐山恭正, 川端智子, 分析化学, 40 (1990), T209.

研 究 発 表

(口 頭)

- 1) グロー放電質量分析法における Ar/H₂ 混合ガスによる感度向上, 斎藤守正, ICAS, 3. 8.

- 2) 水素混合ガスを用いたグロー放電質量分析法における相対感度係数, 斎藤守正, 金属学会, 4. 4.
- 3) グロー放電質量分析法における絶対定量について, 斎藤守正, 日本分析学会, 4. 9.
- 4) 直流グロー放電におけるアルゴン混合ガスとイオン強度について, 斎藤守正, 金属学会, 5. 3.
- 5) グロー放電質量分析法における Kr/H₂ 混合ガスと相対感度係数, 斎藤守正, 分析化学討論会, 5. 6.

(誌 上)

- 1) Enhancement of sensitivity by Ar/H₂ mixture in glow discharge mass spectrometry, Saito, M., Anal. Sci., 7 (1991), 541.
- 2) 浸漬電着法を用いたグロー放電質量分析法による微量分析, 斎藤守正, 分析化学, 42 (1993), 21.
- 3) Influence of operating parameters on ion intensity in glow discharge mass spectrometry, Saito, M., Anal. Chim. Acta, 274 (1993), 327.
- 4) スパークイオン源質量分析法とグロー放電質量分析法によるモリブデン中の微量不純物の定量, 斎藤守正, 金属学会誌, 58 (1994), 188.
- 5) Ar/H₂ 混合ガスを用いる GDMS, 斎藤守正, まてりあ, 33 (1994), 346.
- 6) Relative sensitivity factors in direct current glow discharge mass spectrometry using Kr and Xe gas-Estimation of the role of Penning ionization, Saito, M., Fresenius J. Anal. Chem., 351 (1995), 148.
- 7) A contribution to the study of matrix effects in the analysis of solid samples by D.C. glow discharge mass spectrometry, Saito, M., Spectrochim. Acta, 50B (1995), 171.