

材料照射損傷のその場分析・評価技術に関する研究

ステーション研究

精密励起場ステーション

古屋一夫, 石川信博, 斎藤鉄哉,

木本高義^{*1}, 野田哲二^{*2}, 北島正弘^{*2},

山本 孝^{*3}, 白石春樹^{*2}, 岡田雅年^{*4}, 深町正利^{*5},

木村 隆^{*5}, 古林英一^{*3}, 池田省三^{*6}, 小川恵一^{*3},

昭和63年度～平成6年度

要 約

原子力材料開発において重要な、放射線環境下における照射損傷に起因した材質劣化機構の解明と新材料開発を目指した研究開発の一環として、イオン・電子ビームを利用して、材料の表面及び内部の照射損傷のダイナミズムを解明する「材料照射損傷その場分析・評価装置」(サブナノトロン)の開発・製作を行った。イオン・電子同時照射下での動的観察の技術的限界を明らかにするため、第1段階では「ミクロ領域照射試験装置」を試作開発するとともに、これを用いて半導体のイオン照射下での非晶質化過程に関する研究とNiを試料とした照射二次欠陥形成の動的観察と高分解能原子レベル観察の研究を行った。試作装置では非晶質過程での欠陥の挙動、特異な二次欠陥の形態の観察に成功し、同一装置での原子レベル動的観察の技術的裏付けを得た。第2段階ではこれらの知見に基づいてサブナノトロンの開発・製作を行った。1) 粒子照射系, 2) 電子照射系, 3) 照射室系, 4) 原子観察系, 5) 損傷分析・データ解析系, 6) SF₆ガス回収系から成る全体システムは平成元年から5年度の期間に開発・製作を完了し、金属材料技術研究所、ビーム実験棟の所定の実験室に設置された。装置は加速電圧1000keVの分析型超高压電子顕微鏡を基本とし、イオン加速器を組み合わせたものである。フィラメントはLaB₆、試料室真空度は10⁻⁶Pa以下、イオンビームトランスポートの導入角度は44°である。最大500万倍、常用100万倍で原子構造像をCCDカメラにより観察できる。またミクロ分析はUTW-EDSとエネルギーフィルターで行える。空間分解能は光回折図形から0.13nmと算出され、理論分解能と一致したことから、本システムで原子レベル動的観察が可能であることを立証した。

1. 緒 言

原子力材料開発は、放射線環境下における照射損傷に起因した材質劣化機構の解明と新材料開発に重点がある。照射損傷は材料原子と放射線(中性子, イオン, 電子等)の衝突による原子レベルの構造変化を伴うため^{1)~4)}, その本質はこれまで実験的に明らかにされていない。

結晶格子の照射損傷の模型を図1に示したが²⁾, その形態は3種類に大別できる。第1は十分なエネルギーを持った放射線が結晶個体に照射された場合, 原子が正規の位置から格子間にはじき出され(格子間原子), そのあとが空

孔子点となるフレンケル型の損傷である。第2は照射粒子の運動エネルギーがさらに大きな場合に生じるもので、は

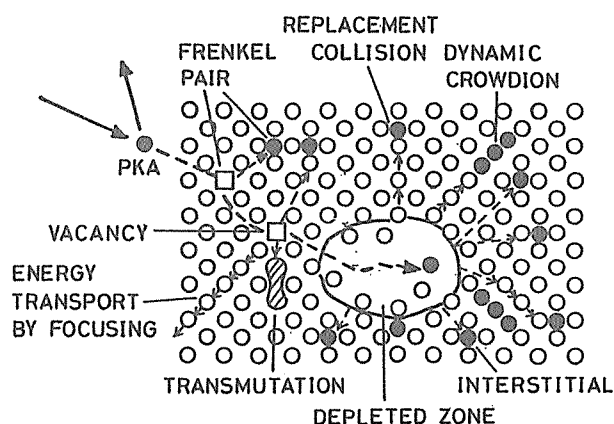


図1 結晶固体中での照射損傷の模式図
(PKA: Primary Knock on Atom)

*1 現在: 第1研究グループ

*2 現在: 第2研究グループ

*3 退職

*4 現在: 所長

*5 現在: 物性解析研究部

*6 現在: 表面界面制御研究部

じき出された格子間原子が他の結晶原子をはじき出すのに十分なエネルギーを持つため、はじき出しが高次にわたって起こるカスケード型の損傷であり、粒子が照射した近傍の結晶構造を破壊し、空孔点の集合体である希薄帯やクラウディオ型、スプリット型等の複雑な格子間原子を生成する。第3は核変換による損傷であり、特に反応断面積の大きな中性子の場合、核変換により固体原子が生成するばかりか、 (n, α) 、 (n, p) 反応でHeや水素のガス原子が多量に材料内に生成し、結晶中の格子欠陥と相互作用を持つものである。

これらの照射損傷を分離し、解析的に評価することの難しさは①実際の照射環境で起こる損傷を原子レベルの分解能で観察することができないこと、②照射損傷による格子欠陥は熱的に不安定なため、照射環境から取り出す過程で容易に変化してしまうことである⁵⁾⁻⁸⁾。このため、照射損傷の素過程を実験的に解明するためには、材料の組織を原子レベル（サブナノメートルの分解能）で観察しながら、同時に放射線照射を行い、その時に起こる損傷を“その場分析・評価”する技術（動的に連続観察し、迅速に状態分析・構造解析する技術）と装置の開発が必要である。

本研究では、上記3種類の損傷形態がシミュレートでき、かつ高度なビーム制御が可能なイオン・電子ビームを利用して、材料の表面及び内部の照射損傷のダイナミズムの本質的な解明する技術を開発することを目標として、「材料照射損傷その場分析・評価装置」（サブナノトロン）の開発・製作を行った。

2. サブナノトロンの概要と研究開発

2. 1. サブナノトロンの概要

サブナノトロンの装置構成上で最も重要な部分は①材料の組織を原子レベルの分解能で観察する部分、機能としては顕微鏡と②3種類の形態の異なる照射損傷をシミュレートするために行う、高度なビーム制御によるイオン・電子ビーム同時照射システムの部分である。

①顕微鏡部には原子サイズ（約0.3nm）を上回る分解能が必要であり、“その場分析・評価”を行うための空間的な配慮から、0.15nm以下の分解能を持つ透過型電子顕微鏡を使用する必要がある。②の照射システムでは、a) フレンケル型損傷のみを材料に効率よく生成する目的から、①ので使用する超高压電子顕微鏡の1MeVを越える電子ビームがそのまま使用できる。b) カスケード型損傷の材料への導入は、透過型電子顕微鏡法における試料の厚さ（約100nm）を考慮して、200kV程度の静電型加速器で発生した種々の重イオンビームを用いて行うことができる。c) 核変換ガス原子のシミュレーションは30kV以下のガスイオン源を用いた注入により可能となる。

このような基本概念に基づいたサブナノトロンの模式図を図2に示した。各部の詳細仕様は次の通りである。

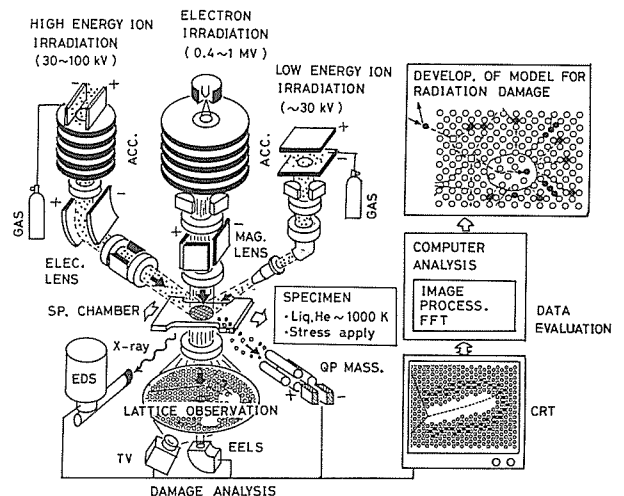


図2 材料照射損傷その場分析・評価装置（サブナノトロン）の構成図

1) 粒子照射系：

固体イオンを発生できるイオン源を備え、加速電圧30~100kVで、H~Auのイオンを材料中に打ち込み、カスケード照射損傷を材料内部に与える。材料組織の観察と同時に照射を行うため、電圧安定度は 5×10^{-5} /分以上、DCビームでなければならない。

2) 粒子スパッタ系：

30kV以下のガスイオンを発生するイオン源であり、主にH、He等を材料に注入するために用いる。安定度は粒子照射系と同様でなければならない。また低速イオンを用いて、スパッタリングによる原子剥離等の表面損傷を材料に導入できる。

3) 電子照射系：

LaB₆高安定型電子銃を用い、加速電圧0.4~1MVで材料に電子ビームを照射し、フレンケル型損傷を与える。このビームは材料組織を観察するプローブとしても使用するため、電圧安定度は 1×10^{-6} /分以上、輝度分布の小さいDCビームでなければならない。

4) 照射室系：

電子照射系のビームを整形し、平行ビームや集束ビームを作る集束・偏向部、粒子照射系と粒子スパッタ系のイオンビームをも含めて、3種のビームを試料上の1点に焦点を合わせ、種々のモードでの照射を行うためのビーム制御機構を持ったターゲット部から成っている。試料は液体He~1000Kの温度で、必要に応じ引張/曲げ変形を与えることができる。

5) 原子観察系：

材料の損傷過程のダイナミズムを原子レベル（分解能0.15nm以下）で直接・連続観察するため、試料を透過あるいは反射した電子ビームを集光・拡大する対物・回折・結像レンズ群と、蛍光盤上に現われる画像を動的に表示す

るための TV・ビデオシステムから構成されている。

6) 損傷分析系：

微小照射領域から反射あるいは副次的に発生するイオン、電子、X線を分光・回折し、材料原子及び組織の状態分析・構造解析を行うため、エネルギー分散型 X 線分光器 (EDS)、電子エネルギー損失分光器 (EELS) 及び散乱イオン質量分析器を備えている。

7) データ解析系：

照射実験と同時に得られる材料組織や原子像等の TV 画像データと EDS や EELS による損傷分析データ等をオンラインで結んだコンピュータで解析し、イメージシミュレーション等の結果と比較して照射損傷の原子レベルでの速度論的解析を行う。

2. 2. サブナノトロン技術的課題と開発スケジュール

サブナノトロンの開発は材料照射損傷解明の成否を左右するいくつかの重要な技術的課題を含んでいる。本研究ではそれらを解決しつつ、装置の開発を行ったが、その主なものは次の通りであり、図 3 に模式的に示した。

1) 複数ビームの制御システムの開発：

イオンと電子を同時に試料上の同一領域に照射する場合電荷や質量の違いなどの物理的な要因の他に、集束用のレンズが電子の場合は磁界レンズであり、イオンの場合は静電レンズであるなどの技術的な問題がある。どちらも連続ビームであるため相互作用も静的に起こると考えられるが、原子観察系の分解能への影響は検討すべきである。

2) 複数ビーム導入用照射室の開発：

電子顕微鏡の照射室は、対物レンズや試料ステージで隙間の無い構造となっているが⁹⁾、サブナノトロンでは粒子照射系のビームの導入口や損傷分析系の経路を 7ヶ所以上確保しなければならない。また分析における信号強度を上げるためには、検出器を試料の近傍に設置しなければならない。また粒子スパッタ系の試料研磨による機器内面の汚染を極力抑える必要もあり、照射室全体の空間的配置を十

分考慮した設計を行う必要がある。

3) 試料汚染の抑制と分析方法の検討：

試料の表面では、真空度が低い場合に照射中に炭化物あるいは酸化物が蓄積することが知られている。この現象は像のコントラストを低下させると同時に試料に歪を加えたりするため、特に原子レベルでの観察には重大な障害をもたらす。真空中の試料表面では 10^{-7} Pa でも十数分で吸着が始まるというデータもあり¹⁰⁾、照射室の真空度を極力上げる必要がある。このためには大容量イオンポンプによる排気、コールドトラップの併用等、真空排気系全体の設計を最適化する必要がある。

4) オンライン解析コンピュータシステムの開発：

原子像や損傷分析データは画像入力 I/O を経由して、オンラインでコンピュータ本体に取り込まれ、フーリエ変換の処理を経て原子レベルの損傷構造を解析できるデータとなる。このためにはモデリングに基づくシミュレーション及び二次元逆フーリエ変換結果から結晶の構造を決定できるコンピュータシステムを構築する必要がある。

以上の技術的課題を解決し、サブナノトロンを開発するため開発スケジュールは 2 段階に分けて実施された。第 1 段階は上記課題のうち最も重要な開発課題である 1) 及び 2) を解決するためのものであり、昭和 63 年度にサブナノトロン試作装置として、イオン・電子同時照射下での材料組織観察を行う「マイクロ領域照射試験装置」を開発製作した。第 2 段階ではこの試作装置の性能を評価し、さらに 3) 及び 4) の技術課題を含めて技術的な改良を行いながら、平成元年度以降にサブナノトロン本体の開発・製作を行った。以下では各段階における研究成果について述べる。

3. マイクロ領域照射試験装置の開発と第 1 段階における研究

3. 1. マイクロ領域照射試験装置の詳細

本装置はサブナノトロン・粒子照射系及び粒子スパッタ

表 1 マイクロ領域照射試験装置の主要性能

(1) 金属イオン発生部	
1. イオン減	ホーカソード型イオン源 (B~Au の金属イオンの発生)
2. 加速電圧	30~100kV
3. イオン電流	最大 1 μ A (ビーム導入口外側)
4. 真空度	到達 5×10^{-6} Pa (ビームオフ時)
(2) ガスイオン発生部	
1. イオン源	RF 放電型イオン源 (H, He, N ₂ 等のガスイオンの発生)
2. 加速電圧	5~30kV (ビーム引出しのみ)
3. イオン電流	最大 1 μ A
(3) 試料照射部	
1. ビーム導入口	電顕試料室上部に 2 箇所 (試料から垂直方向 52.3°)
2. 動的観察装置	ファイバー結合 TV によるアナログ画像収録とコンピューターによるデジタルデータ収集

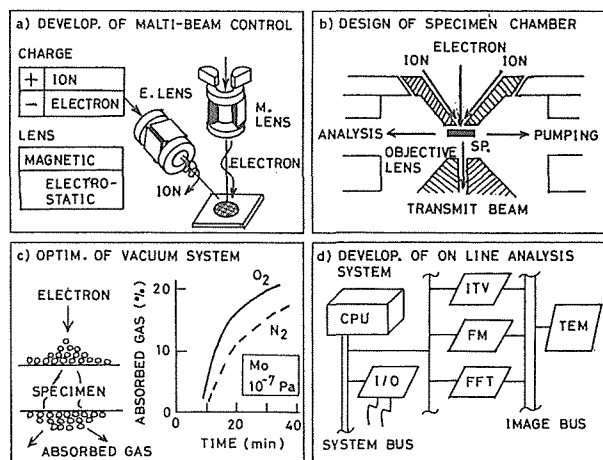


図 3 サブナノトロン製作に必要な技術開発課題

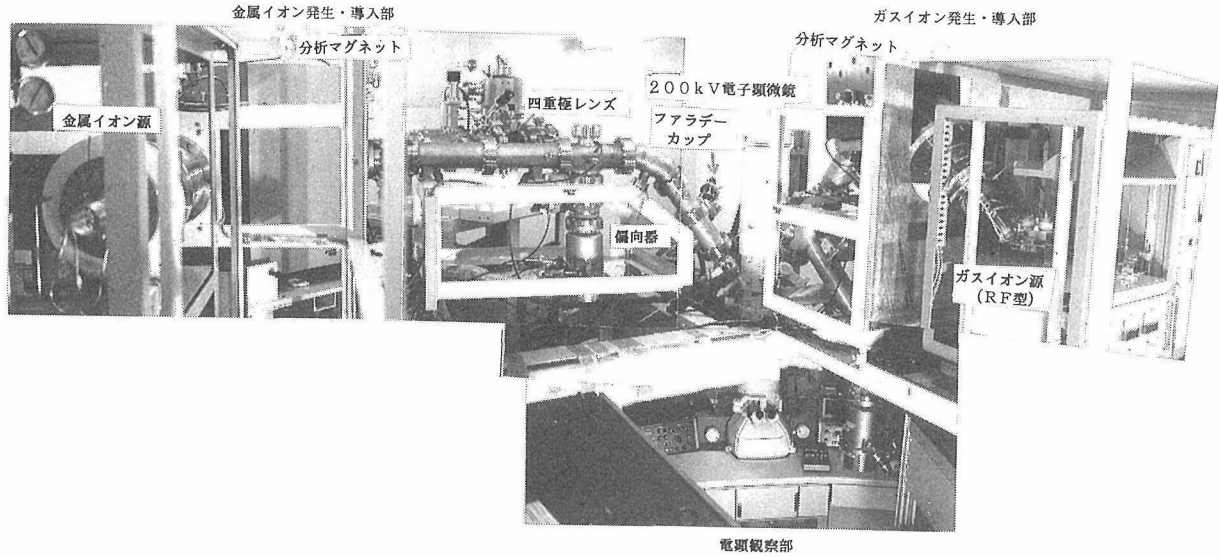


図4 ミクロ領域照射試験装置の全体写真

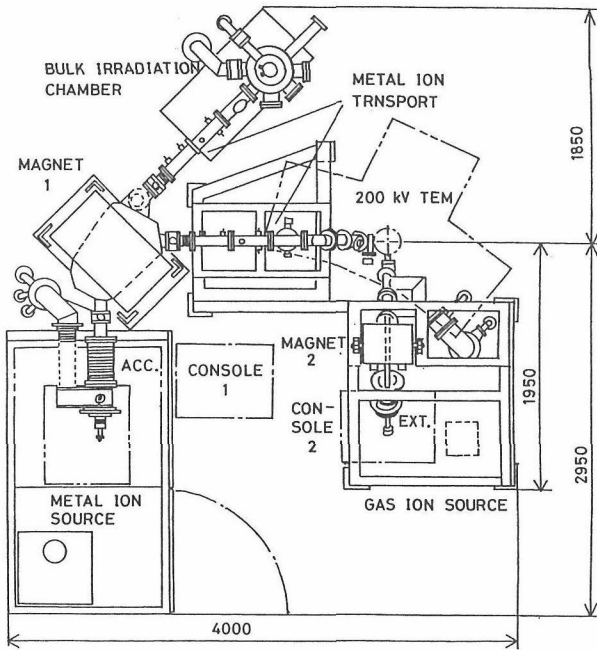


図5 ミクロ領域照射試験装置の平面図

系と既設の200kV透過型電子顕微鏡を組み合わせたものであり、全体写真と平面図を図4と5に示し、主要性能を表1に示した。サブナノトロン本体との最大の違いは、1MVの電子照射系等を含む超高压電子顕微鏡の代わりに小型の電子顕微鏡が使用されている点である。このため全体の大きさはサブナノトロンの約1/4(高さ:約3m)であり、分解能も0.3nm程度と原子レベルの観察は行うことができない。しかし電子・イオン同時照射を行うための試料室の構造はサブナノトロンと同様であり、さらに小型であるため条件はかえって厳しいものとなっている。

粒子照射系では加熱炉のついたホローカソード型イオン

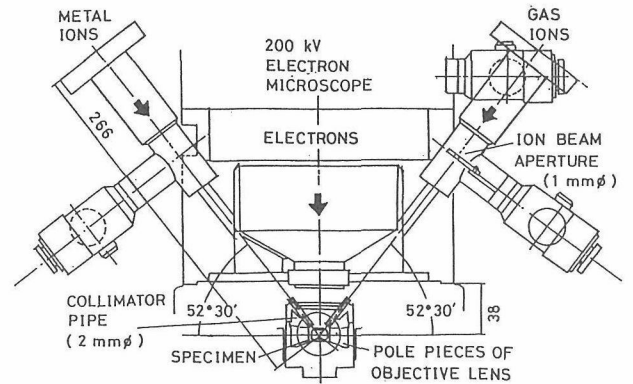


図6 電子顕微鏡内ビーム導入部の詳細図面

源で発生された種々のイオンビームを引出し電圧5～30kV、加速電圧25～80kVで加速したのち、1.5Tの分析マグネットで粒子選択する構造となっている。さらにビームは45°水平偏向でバルク照射室へ、90°水平偏向で電子顕微鏡ビームトランスポートへ接続されるが、ここでのビームの集束や位置制御はすべて静電型の四重極レンズやステアラーを用いている。電子顕微鏡へのビームの導入はさらに静電型偏向器で垂直偏向したのち行うが、その前にファラデーカップによる強度測定とプロファイルモニターによる監視も可能である。

一方粒子スパッタ系ではビーム加速は行わず、RF型のイオン源から5～30kVの電圧で引き出されたビームは小型の分析マグネットで垂直偏向したのち静電的に位置制御し、粒子照射系と同様に電子顕微鏡に導入される。

200kV電子顕微鏡への導入部の模式図を図6に示した。前述のように試料は対物レンズのポールピースに囲まれている。分解能の劣化を極力抑えるため、ポールピースに機械的な加工を行うことなくビームの導入路を確保するため、

隙間をぬって2mmφのパイプを52.3°の角度で2本、試料上の一点にビームがフォーカスするように設置した。またビーム導入口上部には1mmφのイオンビーム用の絞りをそれぞれ設置し、散乱イオンやスパッタされた粒子による試料の汚染を極力排除した。

また、試料位置は電子顕微鏡の対物レンズの強い磁場中にあるため、この中を通過する際のイオンの偏向を見積る必要がある。1Tの磁場中における種々のエネルギーのイオンの偏向距離とイオン種の間係を調べると、本装置における最低加速電圧（約10kV）、ビーム導入パイプの直径、試料位置調整範囲等を考慮すると、十分試料上にフォーカスすることが可能であった。以下では「マイクロ領域照射試験装置」を用いた研究について述べる。

3. 2. 半導体の照射欠陥形成に及ぼす照射粒子の効果

本実験では代表的な半導体であるSiとGaAsを試料として、電気的性質を支配する重要な因子であるイオン注入による組織変化を「マイクロ領域照射試験装置」を用いて連続観察し、照射粒子の違いによる変化を調べた。

試料には商用グレードのN型Si(100)とGaAs(100)、ノンドーピングのSi(111)ウェハーを用いた。3mmφのTEMディスクに打ち抜いた後ディンプリングを行い、さらに3keVのAr⁺で76°の角度からイオンミリングして試験片とした。イオン照射は室温で70keVのAr⁺あるいは20keVのH⁺をそれぞれ 3.5×10^{17} と $3 \times 10^{18} \text{ ions} \cdot \text{m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ のフラックスで行い、マイクロ組織変化をTVカメラを用いて連続観察すると同時に、フィルム撮影を行った。

図7には70keVのAr⁺を照射したときのSi(100)薄膜の同一領域のマイクロ組織変化を示した。Siに重イオンを照射すると高密度のカスケード損傷により非晶質化が起こることが知られており、その臨界量は $4 \times 10^{18} \text{ ions} \cdot \text{m}^{-2}$ 程度であることが報告されている⁹⁾。本実験の結果では、非照

射時に明視野状態で観察されていた等傾角干渉縞が照射にともなって消失しており、非晶質化が確認できた。また対応する制限視野回折像でも(100)結晶を示す反射が急速に消え、非晶質を示すハローパターンが顕著となった。約30秒の照射で非晶質化は完了し、そのときのイオン線量 $1 \times 10^{19} \text{ ions} \cdot \text{m}^{-2}$ は文献値¹¹⁾とよく一致した。

さらに注目すべき点是非晶質化過程での等傾角干渉縞内の微細構造変化である。図8には $3 \times 10^{18} \text{ ions} \cdot \text{m}^{-2}$ 照射したとき等傾角干渉縞の全体と高倍率の写真を示した。低倍率の写真からは干渉縞のコントラストが薄れ、ドット状に変化していることがわかる¹²⁾。また、その領域には極めて小さい欠陥の集合体が高密度に生成していることが確認できる。これは結晶-非晶質転移が直接起こるのではなく、微細な欠陥形成を経て起こること示しており興味深い。

20keVのH⁺を照射したSi(111)のマイクロ組織変化を図

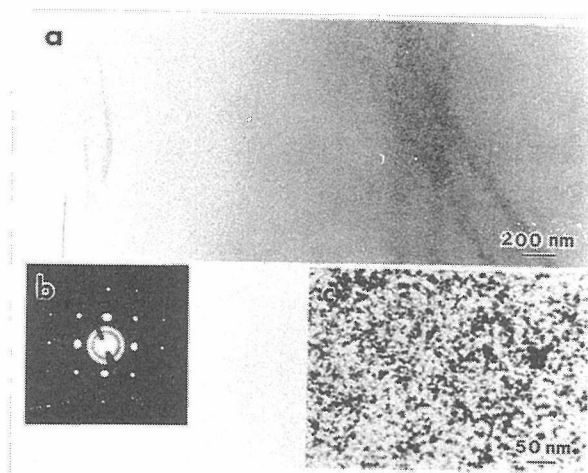


図8 $3 \times 10^{18} \text{ ions} / \text{m}^2$ まで70kVのAr⁺で照射したSi(100)の等傾角干渉縞周辺のマイクロ組織変化のTEM観察結果。a) 明視野像、b) 制限視野像、c) a)の拡大写真

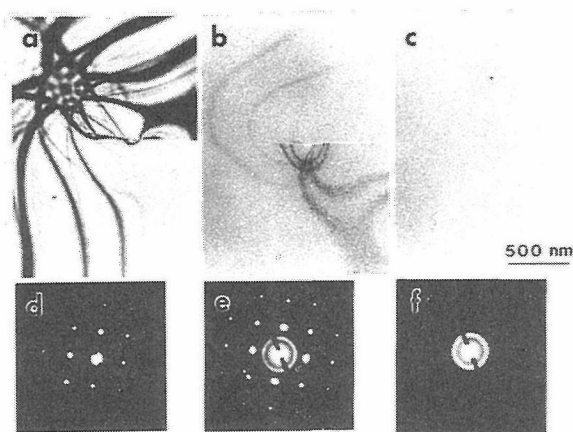


図7 70kVのAr⁺で照射したSi(100)のマイクロ組織変化の連続TEM観察結果。a) 非照射、b) 15秒後($5 \times 10^{18} \text{ ions} / \text{m}^2$)、c) 30秒($1 \times 10^{19} \text{ ions} / \text{m}^2$)、d)、e)、f)はそれぞれの制限視野回折像

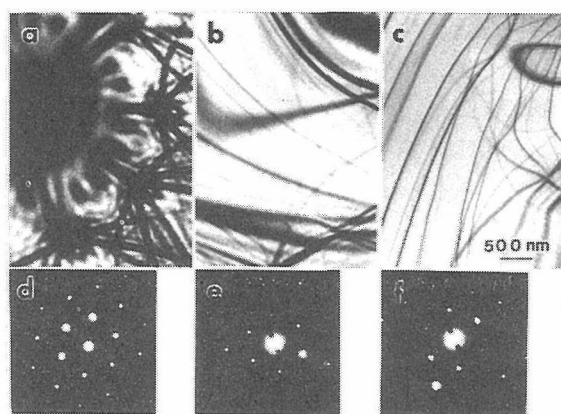


図9 20kVのH⁺で照射したSi(111)のマイクロ組織変化の連続TEM観察結果。a) 非照射、b) 30秒後($9 \times 10^{19} \text{ ions} / \text{m}^2$)、c) 300秒($9 \times 10^{20} \text{ ions} / \text{m}^2$)、d)、e)、f)はそれぞれの制限視野回折像

9に示した。図7の Ar^+ 照射の場合と比較すると、等傾角干渉縞の挙動は大きく異なり、 $9 \times 10^{20} \text{ions} \cdot \text{m}^{-2}$ まで照射しても消失は起こらなかった。しかし照射初期から干渉縞の移動が観察された。制限視野回折パターンでも(111)スポットは試料の変形に対応した強度変化を起こしたものの消失することではなく、ダイレクトスポット周辺にわずかにハローパターンが見られただけであった。干渉縞の移動は H^+ 照射による試料温度の局所的な上昇または H イオンの注入による局所ひずみによるものであると考えられた。

さらに $1 \times 10^{22} \text{ions} \cdot \text{m}^{-2}$ まで照射したときの全体写真と高倍率写真を図10に示した。ここでは2つの点が指摘できる。第1は干渉縞内のマイクロ組織であり、 Ar^+ 照射のときと同様に高密度の欠陥集合体が形成しており、非晶質化への中間段階に達していることが推測できる。第2は比較的

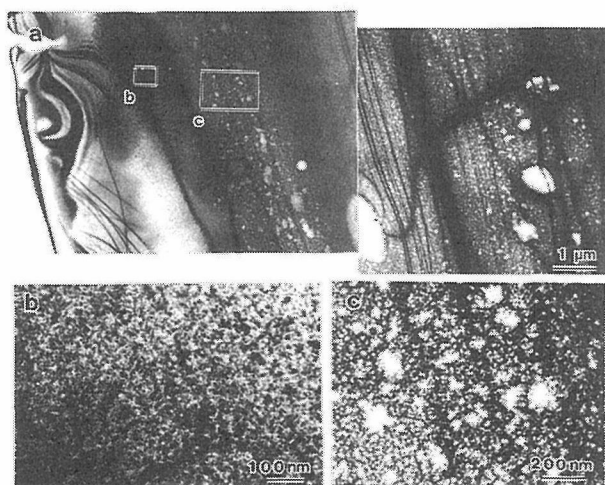


図10 $1 \times 10^{22} \text{ions/m}^2$ まで20kVの H^+ で照射したSi(111)の等傾角干渉縞内の微小欠陥と水素気泡のTEM観察結果。a) 低倍率の明視野像、b), c) はa)の拡大写真

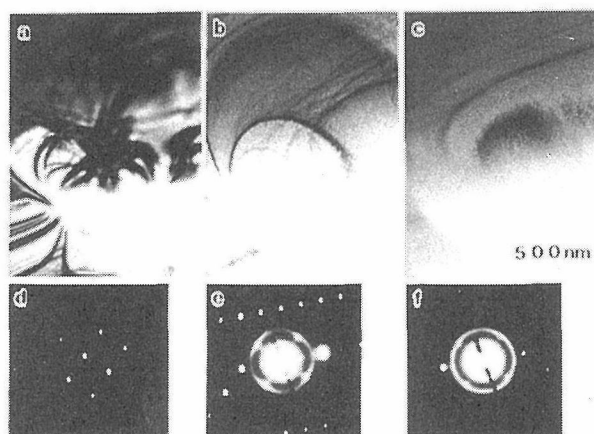


図11 70kVの Ar^+ で照射したGaAs(111)のマイクロ組織変化の連続TEM観察結果。a) 非照射、b) 5秒後 ($1.5 \times 10^{18} \text{ions/m}^2$)、c) 30秒 ($1.1 \times 10^{19} \text{ions/m}^2$)、d), e), f) はそれぞれの制限視野回折像

厚膜領域での気泡の生成である。Si中の水素の固溶度は極めて小さいため、注入した水素は容易に析出するが、薄膜領域では照射欠陥の回復過程に誘発されて試料表面から放出されるのに対して、厚膜領域では水素気泡を形成したと考えられる。

図11には70keVの Ar^+ を照射したときのGaAs(100)薄膜の同一領域のマイクロ組織変化を示した。GaAsに重イオンを照射したときの非晶質化が起こる臨界量は $10^{19} \text{ions} \cdot \text{m}^{-2}$ 程度であることが報告されている⁷⁾。本実験の結果では、非照射時に明視野状態で観察されていた等傾角干渉縞が照射にともなって消失しており、Siと同様に非晶質化が確認できた。また制限視野回折像で(100)結晶を示す反射が消える照射量は $1 \times 10^{19} \text{ions} \cdot \text{m}^{-2}$ であり、文献値とよく一致した。また干渉縞のコントラストが薄れ、ドット状に変化する過程はSiの場合と同様であり、アモルファスに至るまでの両材料の挙動は非常によく似ていることがわかる。このことからドット状欠陥は各材料に特有に発生するものではなく、アモルファスに至る前段階に共通に現れるカスケード損傷によるひずみに起因した欠陥形

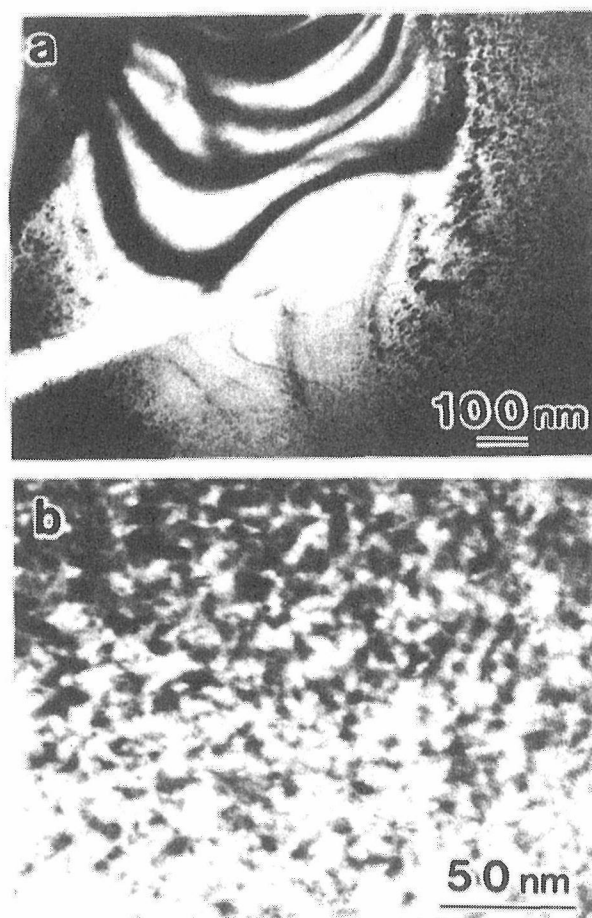


図12 $1.5 \times 10^{22} \text{ions/m}^2$ まで10kVの H^+ で照射したGaAs(100)の等傾角干渉縞内の微小欠陥とのTEM観察結果。a) 低倍率の明視野像、b) はa)の拡大写真

成によるものと考えられる。

これに対し H^+ を照射した場合は $1 \times 10^{22} \text{ions} \cdot \text{m}^{-2}$ まで照射してもアモルファス化はほとんど起こらず、ダイレクトスポット周辺にわずかにハローパターンが見られただけであった。このときの全体写真と高倍率写真を図12に示した。ここでは2つの点が指摘できる。第1は比較的厚膜領域での挙動である。Siを用いた場合は高線量において水素バブルと思われる気泡が多数発生したが、GaAsの場合には気泡の発生は全く認められなかった。これは水素の固溶度と拡散速度の差に起因すると考えられる。すなわち、Si中の水素の固溶度は極めて小さいため、注入した水素は容易に析出するが、薄膜領域では照射欠陥の回復過程に誘発されて試料表面から放出されるのに対して、厚膜領域では水素気泡を形成した。一方GaAsでは、 H^+ の照射によって高密度の欠陥集合体が観察されたが気泡は発生せず、水素の固溶度、移動度がSiより大きいことを示している。

Ar^+ と H^+ 照射における挙動の差は、半導体へのイオン注入によるミクロ組織変化と照射粒子の効果を本質的に示すものである。 Ar^+ や H^+ は Si, Ga, As 原子と衝突し、カスケード型の結晶破壊損傷を起こし、試料中に多量の格子間原子と空孔を生成する。しかし1個のイオンあたりに生成する格子欠陥の数は粒子とそのエネルギーに依存する。TRIMコードで20keVの H^+ の場合について求めると、この値は約5であり、70keVの Ar^+ では約500であった。各々の場合のイオンの総線量は H^+ 照射で $1 \times 10^{22} \text{ions} \cdot \text{m}^{-2}$ 、 Ar^+ 照射で $1 \times 10^{19} \text{ions} \cdot \text{m}^{-2}$ であり、1回の実験で生成し得る照射欠陥の総量は H^+ 照射の方が約10倍多い。それにも関わらず Ar^+ 照射で非晶質化し、 H^+ 照射で結晶構造を保った理由は照射下での欠陥の回復が重要であることを示している。イオン照射により起こるカスケード損傷は熱的に極めて不安定であり、容易に転位ループや積層欠陥四面体に変化する。この過程で起こる再結合は欠陥濃度・移動速度に依存するためカスケード型照射欠陥の大きさと密度、その構造等に影響を受けていると考えられる。カスケード損傷規模の小さい H^+ 照射で Ar^+ 照射に比べて回復速度が大きく、本実験のような結果が得られたと思われた。

3. 3. イオン照射したNiの二次欠陥の原子レベル解析

本実験では室温における欠陥形成が比較的単純で、理解しやすい純Niを用い、照射二次欠陥の生成過程の動的観察を行い、さらに高分解能原子レベル観察結果と比較した。試料は多結晶の素材を1173Kで1時間熱処理したのち、電解研磨でTEM用の薄膜試験片とした。電子顕微鏡内でのイオン照射は室温で行い、20keVの H^+ と70keVの Ar^+ をそれぞれ $6 \times 10^{17} \text{ions} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ と $8 \times 10^{17} \text{ions} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ で単独あるいは同時照射したときの挙動を比較検討した。

図13には10keVの H^+ のみを照射したの二次欠陥形成とその成長の様子を示した。照射開始後約60秒で点状の照射欠陥が生成し、その数は急激に増加するのがわかる。これ

はHイオンがNi原子と衝突し、カスケード型の結晶破壊損傷を起こし、試料中に多量の格子間原子と空孔を生成したためであり、熱的に不安定なそれらが移動して欠陥の集合体に成長したために観察が可能となったものである。試料の比較的薄い領域における欠陥は対をなした半円状のコントラストを示し、典型的な照射欠陥である転位ループであった。

図14には10keVの H^+ と70keVの Ar^+ を同時照射したときの結果を示した。 H^+ の単独照射と同様に、照射初期にはドット状の欠陥が形成されるが、その速度と密度は著しく大きかった。また照射を続けると、転位ループが形成するばかりでなく、さらにそれらが直線状に変形した転位線として観察された。この挙動の差は H^+ と Ar^+ のはじき出しにより形成されるカスケード型照射欠陥の大きさと密度、その構造等に影響を受けていると考えられる。TRIMコードを用いて、1個の H^+ 照射で生成する空孔の数を確率的に求め、 H^+ と Ar^+ の同時照射と比較すると、同時照射の方が約100倍大きかった。これは照射中における二次欠陥の形成速度と相互反応の大きさを定性的に示すものであり、本実験の結果とよく一致していた。

H^+ イオンを $1.0 \times 10^{20} \text{ions} \cdot \text{m}^{-2}$ 照射した Ni 薄膜のミク

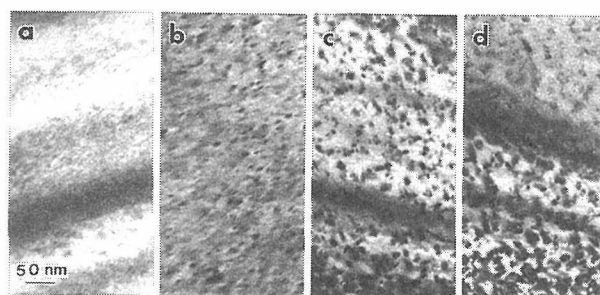


図13 10keVの H^+ で室温照射したNiのミクロ組織変化の連続TEM観察結果。a) 非照射, b) 60秒後 ($1 \times 10^{20} \text{ions/m}^2$), c) 300秒 ($5.1 \times 10^{20} \text{ions/m}^2$), d) 900秒 ($1.5 \times 10^{21} \text{ions/m}^2$)

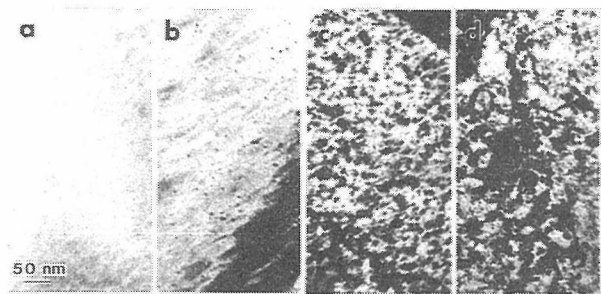


図14 10keVの H^+ と70keVの Ar^+ で室温において同時照射したNiのミクロ組織変化の連続TEM観察結果。a) 非照射, b) 10秒後 ($1.4 \times 10^{19} \text{ions/m}^2$), c) 30秒 ($4.2 \times 10^{19} \text{ions/m}^2$), d) 420秒 ($5.9 \times 10^{20} \text{ions/m}^2$)

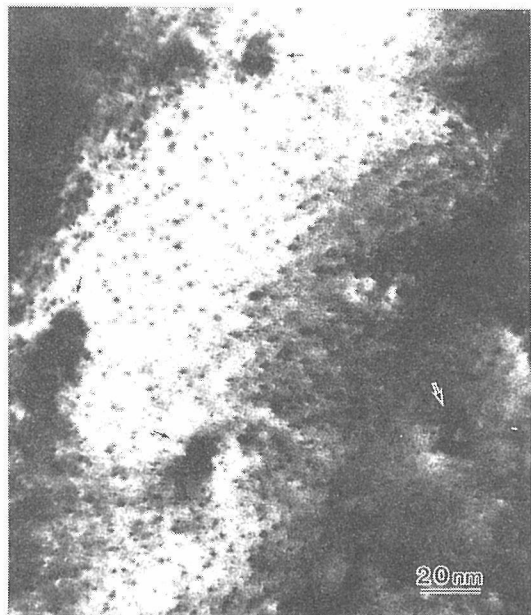


図15 $1 \times 10^{20} \text{ ions/m}^2$ まで10keVの H^+ で照射したNi中に生成した積層欠陥四面体と転位ループのTEM詳細観察結果。

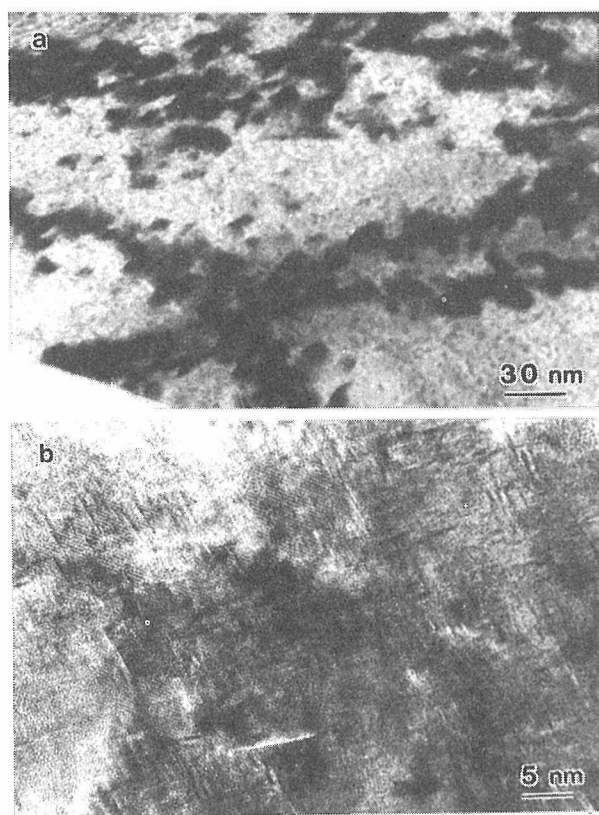


図16 室温で70keVの Ar^+ を $3.2 \times 10^{19} \text{ ions/m}^2$ まで照射したNi中に生成した照射二次欠陥のTEM観察結果。a) 回折コントラスト像, b) 低倍率の高分解能観察像

ロ組織の高倍率観察結果を図15に示した。低倍率で観察されたひずみコントラストを持ったドット状の欠陥は線状に現れ(図中の矢印), 転位ループであることが明瞭にわかる。さらに極めて弱いひずみコントラストを持った三角形の小さな欠陥が多数形成されているが, これは(111)面に沿った積層欠陥四面体(SFT)である¹³⁾。これらの欠陥は原子空孔と格子間原子から直接形成されと考えられるため¹⁴⁾⁻¹⁵⁾, 表面への拡散の容易な膜厚の小さい領域では観察できず, 高分解能による原子構造像観察は行うことができなかった。

図16には Ar^+ イオンを $3.2 \times 10^{19} \text{ ions} \cdot \text{m}^{-2}$ 照射したNi薄膜のマイクロ組織の高倍率観察結果を示した。低倍率で観察するとひずみコントラストを持ったドット状の欠陥が多数生成していたが, 高倍率の原子構造像ではそれらが線状に現れた。しかし形状は前年度報告した H^+ や $\text{H}^+ + \text{Ar}^+$ 照射の場合に観察された転位ループ状のものとは極めて異なっている。図17には図16の線状部分を高倍率で高分解能TEM観察を行った結果を示した。照射量は $1.3 \times 10^{19} \text{ ions} \cdot \text{m}^{-2}$ である。転位線のようなコントラストを示す領域を格子像のモードで拡大すると, 線に沿って原子の変位が観察されるが, 転位特有の原子配列の不連続性は認められない。このことは, 線状部分にせん断的な変位のみではなく, 静水圧的な変位が含まれていることを示唆している。すなわち, イオン照射されたArはNi中ではじき出しに

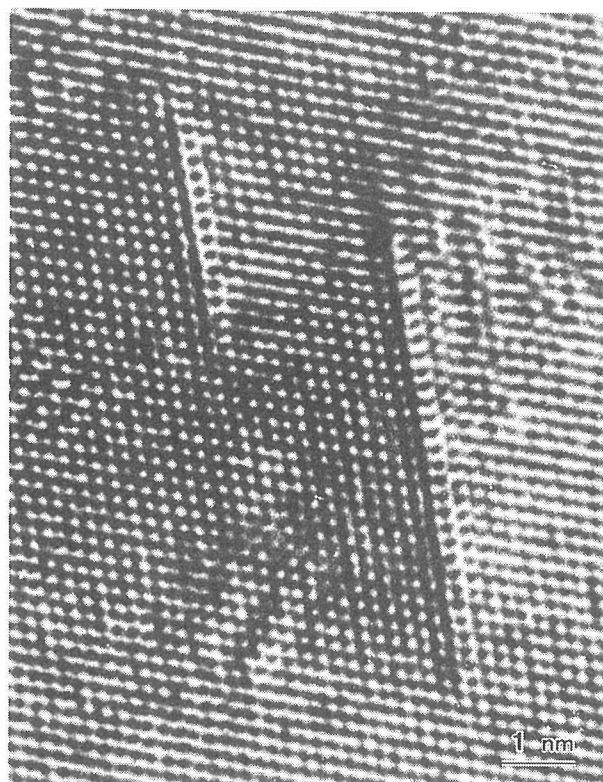


図17 室温で70keVの Ar^+ を $1.3 \times 10^{19} \text{ ions/m}^2$ まで照射したNi中に生成した照射二次欠陥の高倍率高分解能観察結果

よる損傷を引き起こすとともに、エネルギーを失ったあとそれ自身は不純物として材料中に止まっている。室温における Ar の拡散速度は大きくないと考えられるため、高温で見られるような気泡の析出は起こらず、はじき出しによって生じた二次欠陥と結合して図17のようなイメージを生じたと考えることができる。Ni への H^+ の単独照射では、SFT と転位ループが主要な二次欠陥として生成することがわかっているが、H の場合室温でも大きな拡散速度を持つため、水素は表面から容易に放出され、本実験のような欠陥・析出物を形成しなかったと考えられよう。

4. サブナノトロンを設置

以上の研究成果を裏付ける技術開発に基づいて、サブナノトロンは平成5年度までに開発・製作を完了し、平成6年度に金属材料技術研究所、ビーム実験棟の所定の実験室に設置された。サブナノトロンの設置室の平面図を図18と19に示した。装置の全高は10m程度であり、上部の高圧タンクと下部のレンズ系に大別でき、かつ温度調節、粒子照射射との接続を考慮して二階構造とした。また、装置下部

には防振台を設け、各種電源は別室に配置する構造とした。動的分解能と分析性能、その場観察の三者を両立させるため、装置ばかりでなく、設置室にも以下の配慮を行った。

1) サブナノトロンの機械的ノイズ対策

10m を越える構造体において、0.15nm 以下の分解能を達成するためには、機械的ノイズを可能な限り低減する必要がある。ノイズ源としては外部振動（地表を伝播してくる環境からの外乱）とシステム振動（真空ポンプ、エアコンディショニング等のサブナノトロン稼働するときに発生する不安定性）の二種が考えられた。装置下部に設置した防振台は外部振動を取り除くためには極めて効率的であった。ビーム実験棟建設前の振動データに基づいて、計算すると、1Hz 以下の共振周波数を持つシステムが必要であり、その結果 5 m (W) × 8 m (D) × 3 m (H) の重コンクリート製、約200トンのイナーシャブロックを24基の空気バネで保持する除振台を設置した。一方システム振動は真空ポンプを別室に設置したり、空調ノイズ低減のため機械室を別建屋に収納して、振動源を隔離して排除した。しかしサブナノトロンの全系を機械ノイズフリーの状態にするためには、

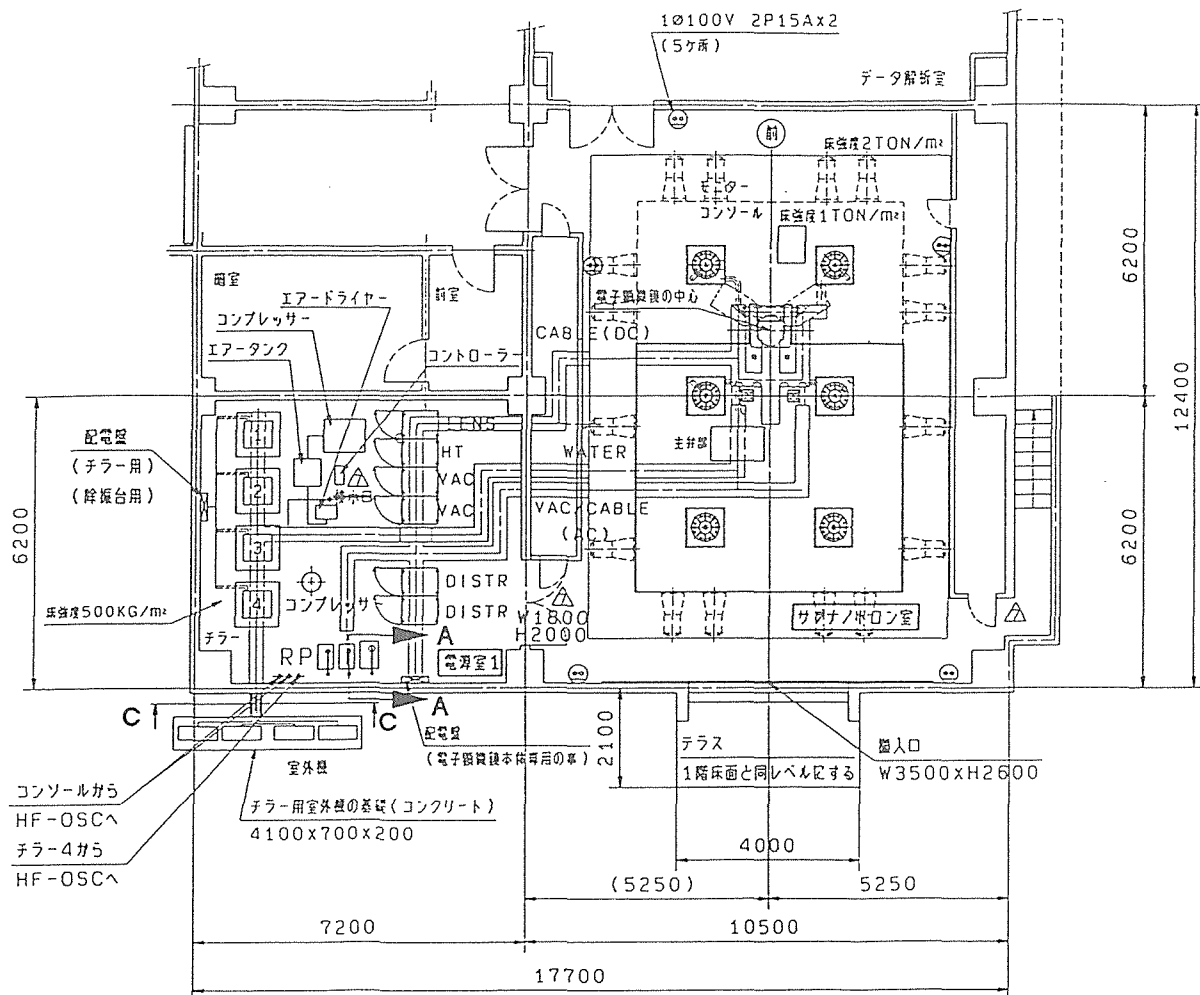


図18 「材料照射損傷その場分析・評価装置」(サブナノトロン) の設置室の1階平面図

— 224 —

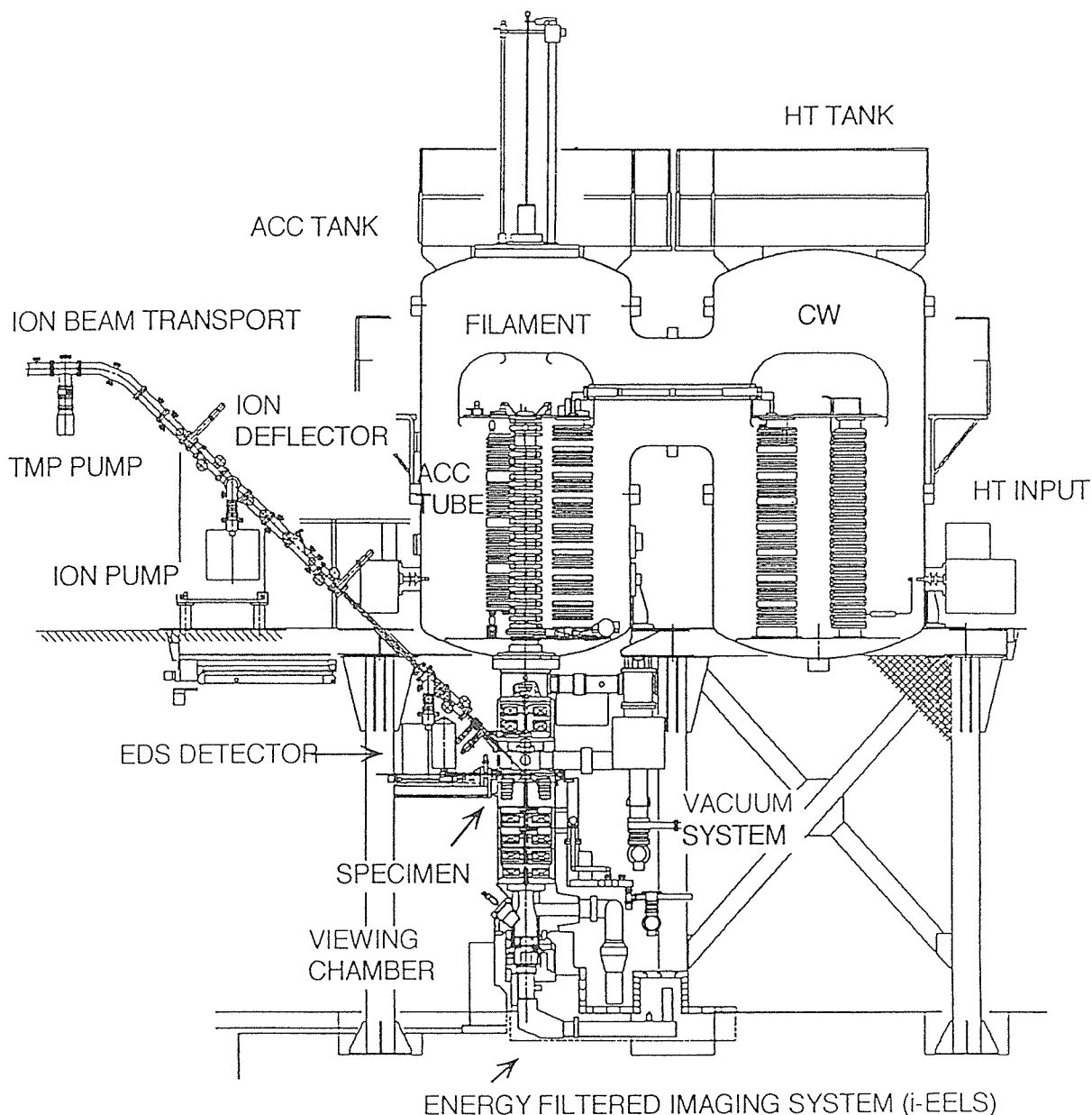


図20 粒子照射系ビームトランスポートを取り付けた「材料照射損傷その場分析・評価装置」(サブナトロン)の模式図

ビデオを用いた動的な観察結果でも得られており、本システムを用いて原子レベルの動的な観察を行うことは可能であると考えられた。

5. 結 語

1) 原子力材料開発において重要な放射線環境下における照射損傷に起因した材質劣化機構の解明と新材料開発を目指した研究開発の一環として、イオン・電子ビームを利用して、材料の表面及び内部の照射損傷のダイナミズムを解明する「材料照射損傷その場分析・評価装置」(サブナトロン)の開発・製作を行った。

2) イオン・電子同時照射下での動的観察の技術的限界を明らかにするため、第1段階として「マイクロ領域照射試

験装置」を試作開発するとともに、これを用いて Si, GaAs 等のイオン照射下での非晶質化過程に関する研究と Ni を試料とした照射二次欠陥形成の動的観察と高分解能原子レベル観察の研究を行った。非晶質過程での欠陥の挙動、特異な二次欠陥の形態の観察に成功し、同一装置での原子レベル動的観察の技術的裏付けを得た。

3) 第2段階ではこれらの知見に基づいてサブナトロンの開発・製作を行った。1) 粒子照射系, 2) 電子照射系, 3) 照射室系, 4) 原子観察系, 5) 損傷分析・データ解析系, 6) SF₆ ガス回収系から成る全体システムは平成元年から5年度の期間に開発・製作を完了し、金属材料技術研究所、ビーム実験棟の所定の実験室に設置された。

4) 装置は加速電圧1000keVの分析型超高压電子顕微鏡

を基本とし、イオン加速器を組み合わせたものである。フィラメントはLaB₆、試料室真空度は10⁻⁶Pa以下、イオンビームトランスポートの導入角度は44°である。最大500万倍、常用100万倍で原子構造像をCCDカメラにより観察できる。またマイクロ分析はUTW-EDSとエネルギーフィルターで行える。空間分解能は光回折図形から0.13nmと算出され、理論分解能と一致し、本システムで原子レベル動的観察が可能であることが立証できた。

参 考 文 献

- 1) 石野 栞：照射損傷，(1979)，[東大出版会]
- 2) Olander, D. R. : Fundamental Aspects of Nuclear Reactor Fuel Elements, (1973), ERDA TID-26711-P1
- 3) Singh, B. N., Leffers, T. and Horsewell, A. : Phil. Mag. A53 (1986), 233
- 4) Jager, W. and Merkle, K. L. : Phil. Mag. A57 (1988), 479
- 5) 出井数彦：JAERI-memo 63-066
- 6) Furuno, S., Hojou, K., Izui, K. and Kino, T. : J. Nucl. Mater., 155-157 (1988), 1149
- 7) Ohnuki, S., Hidaka, Y. and Takahashi, H. : Ultramicroscopy 39 (1991), 197
- 8) Kirk, M. A., Robertson, M. I., Jenkins, M. L., English, C. A., Black, T. J. and Vetrano, J. S. : J. Nucl. Mater., 149 (1987), 21
- 9) TAKAYANAGI, K. et al. : JIPA (1987) L957-960
- 10) 野田哲二：私信
- 11) Takai, M. in Ion Implantation Technology for Semiconductors, eds. Gamo, K., Sangyo Tosho, Tokyo, 1986, p41
- 12) Morehead, C. W. and Crowder, L. in 1st Int. Conf. on Implantation, eds. Eisen, F. and Chadderton, L., Gordon and Breach, New York, (1971), p25
- 13) Sigle, W. and Jenkins, M., L. and Hutchison, J., L. : Philo. Mag., L57 (1988), 267
- 14) Robertson, I., M., Vetrano, J., S., Kirk, M., A. and Jenkins, M., L. : Philo. Mag., A63 (1991), 299
- 15) Meulenaere, P. De., Tendeloo, G. V., Landuyt, J. V., Mommaert, C. and Severne, G. : Phil. Mag. A. 67 (1993), 745

研 究 発 表

- (口 頭)
- 1) Dual ion Beam Irradiation of Fusion Materials in the Electron Microscope, Furuya, K., Kimoto, T., Shiraishi, H., Noda, T. and Okada, M. : Fourth Intern. Conf. on Fision Mater., Kyoto, Dec. (1989)
 - 2) イオン照射下でのNiの欠陥形成への照射粒子の効果，石川信博，古屋一夫：第108回金属学会講演会，東京，4月，(1991)
 - 3) 200kV 電顕内水素イオン照射によるSi(111)単結晶の組織変化，古屋一夫，石川信博：第108回金属学会講演会，東京，4月，(1991)
 - 4) 二重イオン照射インターフェースを備えた200kV電顕によるNiの照射二次欠陥の動的観察，石川信博，古屋一夫，

第2回粒子線の先端的应用技術に関するシンポジウム，東京，11月，(1991)

- 5) Direct Observation of Defects Formation of Semi-conductors during the Irradiation in the Electron Microscope, Furuya, K. and Ishikawa, N. : Second SAMPE Japan Intern. Conf. Mater., Chiba, Dec. (1991)
- 6) イオン照射下でのSi及びGaAsに発生する二次欠陥の動的観察，石川信博，古屋一夫：日本電子顕微鏡学会第48回学術講演会，千葉，6月，(1992)
- 7) 電顕内イオン照射法を応用した微細加工と照射損傷の直接観察，古屋一夫，石川信博：第3回粒子線の先端的应用技術に関するシンポジウム，東京，11月，(1992)
- 8) イオン照射初期に形成されるSiの二次欠陥の高分解能電顕観察，石川信博，古屋一夫：第112回金属学会講演会，横浜，4月，(1993)
- 9) Ar⁺・H⁺照射によってNi中に形成される二次欠陥の高分解能電顕観察，石川信博，古屋一夫：日本電子顕微鏡学会第49回学術講演会，神戸，5月，(1993)
- 10) 電顕内イオン注入法によるSi中の照射欠陥のその場観察，石川信博，古屋一夫：第54回応用物理学会学術講演会，札幌，9月，(1993)
- 11) In-situ Electron Microscopy of Secondary Defects in Ni induced by H⁺ and Ar⁺ Irradiation in TEM, Ishikawa, N. and Furuya, K. : Intern. Conf. on Electron. Microscopy, Paris, July, (1994)
- 12) NiSi/Si 薄膜の分析型超高压電子顕微鏡による観察，古屋一夫，田中美代子，萩原修，大崎光明，斎藤鉄哉，第116回金属学会講演会，東京，4月，(1995)
- 13) その場観察超高压電子顕微鏡の高分解能化，古屋一夫，萩原修，大崎光明，斎藤鉄哉，第116回金属学会講演会，東京，4月，(1995)
- 14) 電子線照射下でAl薄膜中に形成された2次欠陥の高分解能その場観察，古屋一夫，朴敏，石川信博，斎藤鉄哉，第116回金属学会講演会，東京，4月，(1995)
- 15) Analytical Ultra High Voltage Electron Microscope equipped with EDS and Energy Filtered Imaging System, Furuya, K., Osaki, M., Hagiwara, S. and Saito, T. : Microscopy Society of America, Kansas City, Aug., (1995)
- 16) 高分解能その場観察超高压電子顕微鏡による格子欠陥の動的観察，古屋一夫，第40回日本電子顕微鏡学会シンポジウム，札幌，10月，(1995)

(誌 上)

- 1) Direct Observation of Defects Formation of Semi-conductors during the Irradiation in the Electron Microscope, Furuya, K. and Ishikawa, N. : Proc. of Second SAMPE Japan Intern. Conf. Mater., (1991), p323
- 2) 二重イオン照射インターフェースを備えた200kV電顕によるNiの照射二次欠陥の動的観察，石川信博，古屋一夫，Proc. of BEAMS 1991, (1991), p129
- 3) 電顕内イオン照射法を応用した微細加工と照射損傷の直接観察，古屋一夫，石川信博：Proc. of BEAMS 1992, (1992), p437
- 4) In-situ Electron Microscopy of Secondary Defects in Ni in-

- duced by H^+ and Ar^+ Irradiation in TEM, Ishikawa, N. and Furuya, K.:Proc. of ICEM-13, (1994), p95
- 5) Dual ion beam irradiation system interfaced with a transmission electron microscope and the observation of defect evolution in Ni during irradiation, Ishikawa, N. and Furuya, K.: Ultramicroscopy, 56 (1994), p211
- 6) Analytical Ultra High Voltage Electron Microscope equipped with EDS and Energy Filtered Imaging System, Furuya, K., Osaki, M., Hagiwara, S. and Saito, T: Proc. of MSA '95, (1995), p236

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

基盤研究

損傷機構研究部

池田雄二，升田博之，住吉英志，鷲頭直樹，西島 敏，山口弘二

環境性能研究部

松岡三郎，竹内悦男，木村一弘，八木晃一

材料設計研究部

川崎要造，中沢静夫

計測解析研究部

木村 隆

組織制御研究部

北原 繁

表面界面制御研究部

池田省三

平成3年度～平成6年度

要 約

金属材料の耐高温酸化性は主として表面保護皮膜の耐剥離性に依存する。先の研究により、Sが剥離を助長し、希土類金属がSをトラップすることにより剥離を抑えることが分かった。本研究では、 Y_2O_3 分散合金の優れた耐酸化性もSトラップ効果により統一的に説明できることを明らかにした。しかし Y_2O_3 はカチオン拡散のバリアー層を形成するなどSトラップ以外の効果も有する。また Y_2O_3 分散合金は Al_2O_3 など他の酸化物を分散させた合金より酸化皮膜が割れにくく、かつ疲労特性も優れている。さらに機械的合金法でつくった合金は溶製材より優れた耐酸化性を有することを示唆した。

1 緒 言

金属材料の耐高温酸化性は保護皮膜の耐剥離性や皮膜中の物質の拡散速度に依存する。実用的には耐剥離性が非常に重要である。しかし耐剥離性を支配する因子が何であるのかについては、いろいろな説が提出されてはいるが、いずれも決定的とはいえない。当研究所においてはSの表面偏析速度と皮膜の剥離性との間に密接な関係のあることを見いだした。そして皮膜/合金界面に偏析したSが界面における結合力を弱め剥離を促進するが、希土類金属(REM)を添加するとSは硫化物として合金内部にトラップされるため、偏析したがって剥離が抑制されると結論した¹⁾。その後これと同じ結論を得た報告も出たが²⁻⁷⁾、S偏析は剥離に関係ないという報告もある⁸⁾。この不一致は酸化スケールの形態などが試料によって異なるため、Sの影響が明瞭に出てこないことにあるものと考えられる。そこで酸化スケールのシミュレーションとして Al_2O_3 コーティング膜を用いて剥離試験を行ったところ、Sによる剥離

促進とREMによるSトラップ効果が非常に明瞭になった^{9,10)}。

Y_2O_3 分散合金も耐酸化性に優れている。そこで本研究では Y_2O_3 分散効果もSトラップによって説明できないか、 Y_2O_3 以外の酸化物を分散させても同様の効果が得られるか、Sトラップ以外の効果はないか、拡散に対する効果はあるか、などについて主としてコーティング膜を用いて調べた。

2 実験方法

2.1 試 料

2系統の非分散溶製材と3系統の酸化物分散強化型合金(ODS合金)を用いた(表1, 2)。溶製材は通常圧延後真空またはAr中、1373Kで7.2ks(2h)焼鈍し、約10×10×1mmの試験片とした。それをエメリー紙およびダイヤモンド研磨し、アルコールおよび加熱したアセトンで洗浄、乾燥した。ODS合金は機械的合金法(以下MAと略す)で調製し、熱間押し出ししたものである。試験片の作り方

表1 非分散材の化学組成

合 金	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Ti	Other	Fe
S 濃度の異なる材料										
SUS 304-10S	0.04	0.56	1.49	0.022	0.001	9.39	18.83	—		Bal.
SUS 304-97S	0.06	0.50	1.48	0.024	0.0097	10.07	18.53	—		Bal.
SUS 304-181S	0.06	0.50	1.48	0.025	0.0181	10.04	18.49	—		Bal.
REM 添加材および比較材										
SUS 310S-0.15La	0.064	0.62	1.09	0.019	0.003	20.0	25.5	—	La=0.150	Bal.
SUS 310S-0.05MM ^(a)	0.060	0.61	1.05	0.022	0.035	20.0	25.9	—	MM=0.048	Bal.
SUS 304-Ce	0.058	0.47	1.57	0.008	0.0012	9.30	18.98	—	Ce=0.06	Bal.
SUS 321-Ce	0.023	0.50	1.59	0.005	0.0024	12.52	17.95	0.75	Ce=0.033	Bal.
Fe-20Cr-32Ni-0.05Ce	0.036	2.28	0.25	0.011	0.004	32.29	20.05	—	Ce=0.05	Bal.
SUS 321	0.054	0.57	1.06	0.036	0.005	9.91	17.3	0.42		Bal.

(a) MM=miscel metal (70%Ce-30%La)

表2 ODS 合金の化学組成 (mass%)

合金	C	Si	Mn	P	S	Fe	Ni	Cr	Al	Ti	MO	Y ₂ O ₃	その他
市販材													
MA957	0.014	0.04	0.08	0.005	0.006	Bal.	0.11	14.16	—	1.02	0.31	0.27	
MA956	0.018	0.10	0.093	0.007	0.004	Bal.	—	19.76	4.60	0.37	—	0.52	
MA754	0.05	—	0.002	0.002	0.001	0.33	Bal.	19.55	0.33	0.46	—	0.57	
MA758	0.05	—	0.004	0.002	0.001	0.67	Bal.	29.32	0.25	0.47	—	0.6	
MA6000	0.08	0.03	0.01	0.005	0.006	—	Bal.	14.9	4.09	2.25	2.01	1.1	W=4.14, Ta=1.69
TMO-2 ^(a)	0.05	—	—	0.005	0.003	—	58.4	5.9	4.2	0.8	2.0	1.1	W=12.4, Co=9.7, Ta=4.7
304-Y ₂ O ₃ ^(b)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3	
フェライト系													
Fe-20Cr-0Y	0.052	0.058	0.067	0.006	0.006	Bal.	—	19.08	0.065	—	—	—	
Fe-20Cr-3Y	0.042	0.057	0.056	0.002	0.006	Bal.	—	19.21	0.094	—	—	0.29	
Fe-20Cr-4Y	0.034	0.057	0.056	0.003	0.006	Bal.	—	19.31	0.10	—	—	0.38	
Fe-20Cr-6Y	0.044	0.056	0.063	0.003	0.005	Bal.	—	18.91	0.092	—	—	0.57	
Fe-20Cr-10Y	0.045	0.054	0.066	0.003	0.006	Bal.	—	18.94	0.13	—	—	0.98	
Fe-20Cr-5A	0.039	0.083	0.077	0.003	0.006	Bal.	—	18.95	0.28	—	—	—	Al ₂ O ₃ =0.53
Fe-20Cr-9S	0.051	0.41	0.069	0.003	0.007	Bal.	—	20.70	0.078	—	—	—	SiO ₂ =0.88 ^(c)
Fe-20Cr-8Z	0.040	0.060	0.070	0.003	0.008	Bal.	—	19.28	0.18	—	—	—	ZrO ₂ =0.77 ^(c)
Fe-20Cr-YA	0.044	0.053	0.063	0.003	0.006	Bal.	—	19.12	0.16	—	—	0.70	Al ₂ O ₃ =0.30
オーステナイト系													
SUS 316L ^(b)	0.007	0.33	0.79	0.028	0.016	Bal.	12.13	16.24	—	—	2.02	—	
SUS 316-1A	0.064	0.62	1.18	0.019	0.014	Bal.	11.1 ^(c)	16.9 ^(e)	—	—	2.13 ^(c)	—	Al ₂ O ₃ =1vol% ^(f)
SUS 316-2A	0.063	0.64	0.99	0.017	0.014	Bal.	11.1 ^(c)	16.9 ^(e)	—	—	2.13 ^(c)	—	Al ₂ O ₃ =2vol% ^(f)
SUS 316-1Y	0.043	0.62	1.25	0.025	0.011	Bal.	11.1 ^(c)	16.9 ^(e)	—	—	2.13 ^(c)	1vol% ^(f)	
SUS 316-2Y	0.060	0.61	1.03	0.024	0.014	Bal.	11.1 ^(c)	16.9 ^(e)	—	—	2.13 ^(c)	2vol% ^(f)	

(a) 金材技研で開発された超合金 (b) 焼結材 (c) Si と Zr の濃度から計算した値 (d) 溶製材 (e) 原料粉末の値 (f) 添加量

は溶製材と同じである。

2. 2 表面偏析

オージェ電子分光装置 (AES) 内に試験片をセットし、Ar イオンボンバードで表面の吸着物などを除いた後、原則として 1100K に加熱しながら表面濃度変化を 86.4ks (24h) 追跡した。

2. 3 コーティング

マグネトロンスパッター法によって行った。条件は原則として表 3 に示すとおりである。

表 3 Al_2O_3 コーティング条件

ターゲット	焼結 Al_2O_3
スパッターガス	Ar (99.999%)
RF 出力密度	51 kW/m^2
スパッター時の Ar 圧	0.5Pa
スパッター時間	7.2ks
膜厚	$\sim 2\text{ }\mu\text{m}$

2. 4 剝離試験

Al_2O_3 (一部 Cr_2O_3) コーティングした試験片を O_2 中で繰り返し加熱したときの剝離状態を調べた。加熱温度は 1100K (一部 1200K) である。

3 Y_2O_3 分散効果

この研究の第 1 の目的は Y_2O_3 分散合金の優れた耐酸化性も、REM 添加と同様に S トラップ効果によって説明できるかを検討することにある。

3. 1 S の表面偏析と剝離性

図 1 は市販および金材技研で開発した ODS 合金を AES 装置中、1100K で加熱したときの S の表面濃度変化を示す。比較のため通常の粉末冶金法でつくった Y_2O_3 分散合金の結果も示してある。一般に S の表面偏析はよく抑制されているが、MA957 合金では抑制されなかった。これは表 2 から分かるように、 Y_2O_3 の量が最も少なく S 量が比較的多かったためであろう。また SUS304-3% Y_2O_3 の場合は

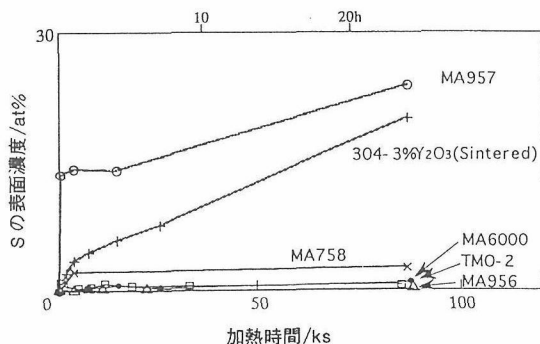


図 1 ODS 合金上の S の表面偏析 (1100K)

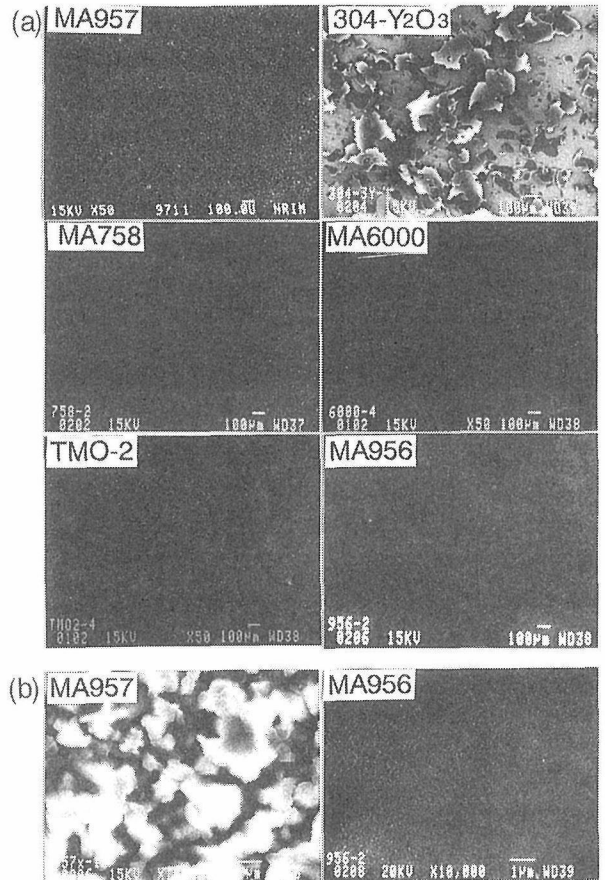


図 2 図 1 と同じ合金に Al_2O_3 コーティングをほどこし、 O_2 中で繰り返し加熱したときの表面状態。(a)低倍率 (b)高倍率

MA957: 1100K, 10ks (2.8h) $\times$ 72回 304-3% Y_2O_3 : 1200K, 86.4ks (24h) $\times$ 1回
MA758: 1200K, 10ks $\times$ 12回 MA6000: 1100K, 10ks $\times$ 72回 TMO-2: 1100K, 10ks $\times$ 72回
MA956: 1100K, 10ks $\times$ 72回

Y_2O_3 粒子が十分細かくなく、かつ分散も十分均一でなかったためだと思われる。

次にこれらの材料に Al_2O_3 コーティングをほどこし、繰り返し加熱したときの走査電子顕微鏡 (SEM) 像を図 2 に示す。S の表面偏析が抑制された材料では剝離もよく抑えられていることが分かる。一方 SUS304-3% Y_2O_3 では剝離が非常に激しい。 Y_2O_3 を分散させても、S 偏析を抑えられなければ剝離も抑えられないわけである。また MA957 合金については、低倍率像 (図 2 (a)) では剝離などがないように見えるが、高倍率にすると (図 2 (b)) 表面は細かい酸化物の突起で覆われていることが分かる。この突起は Ti の酸化物を多く含んでいた。MA956 合金表面は高倍率でもこのような突起は見られないから、MA957 の突起は S によって皮膜が割れやすくなってマイクロクラックを生じ、そこで合金成分が酸化されたためであると考えられる。

結局、 Y_2O_3 も REM 同様 S の表面偏析を抑えることによ

って皮膜の割れや剥離を抑えることが分かる。

3. 2 Y_2O_3 による S のトラップ

REM は非常に活性な元素であるから、合金中の不純物 S を硫化物としてトラップすると考えることは合理的である。しかし Y_2O_3 は非常に安定な酸化物であるから、それが硫化物や酸硫化物として S をトラップできるかどうかは疑問である。そこで Y_2O_3 が S をトラップすることを確認するために、分析電子顕微鏡による測定を行った。

図3は MA956合金の透過電子顕微鏡 (TEM) 写真である。中央の粒子が分散酸化物である。Al を含む合金では通常 Y_2O_3 と Al_2O_3 の複酸化物になっており、平均直径約30nm である。このような粒子を含む領域と含まないマトリックス領域とを、付属するエネルギー分散型マイクロアナライザー (EDX) で分析した結果を表4に示す。粒子を含む領域では明らかに S の濃縮がみられる。すなわち、酸硫化物などを形成したのか吸着によるのかは分からないが、分散粒子は S をトラップすることができる。分散粒子の曲率が大きいほど界面エネルギーが大きいから、吸着による可能性が大きい。

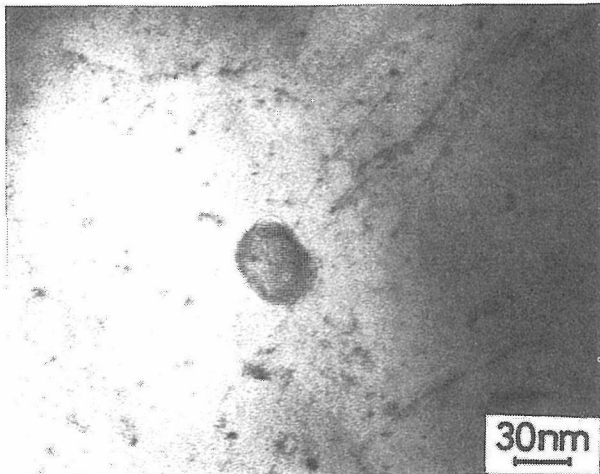


図3 MA956合金の透過電子顕微鏡像。中央の粒子が分散酸化物。 $(Y_2O_3$ と Al_2O_3)。

表4 分析電子顕微鏡による MA956合金の分析結果 (mass%)

	S	Y	Cr	Al
粒子領域 1	0.31	6.80	16.62	8.01
粒子領域 2	0.13	6.90	16.79	9.44
マトリックス部 1	0.00	0.01	19.86	5.60
マトリックス部 2	0.00	0.42	20.85	4.58
化学分析値	0.004		19.76	1.46

4 Cr_2O_3 皮膜の剥離

以前の REM 添加効果の研究^{9,10)}も今回の Y_2O_3 分散効果の研究も、ともに Al_2O_3 皮膜を用いたものである。しかし高温酸化では Cr_2O_3 スケールの剥離も重要な問題である。そこで Cr_2O_3 コーティング膜の剥離に対する S の影響を調べた。

図4は S レベルの異なる SUS304 鋼と REM 添加した SUS310S 鋼を1100K に加熱したときの S の表面濃度変化である。La 添加または S レベルを下げることによって S の表面偏析は抑制される。misch metal (MM) 添加鋼では S 偏析が抑えられなかったが、それは MM に比べて S の濃度が高すぎたからである⁹⁾。

図5はこれらの材料を Cr_2O_3 でコーティングし、1100K で繰り返し加熱したときの表面状態である。5回加熱後 S

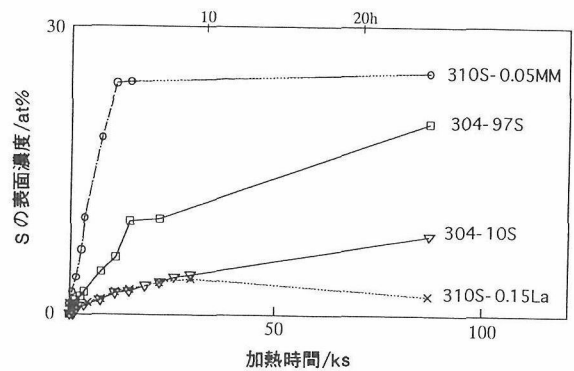


図4 ステンレス鋼上の S の表面偏析 (1100K)。

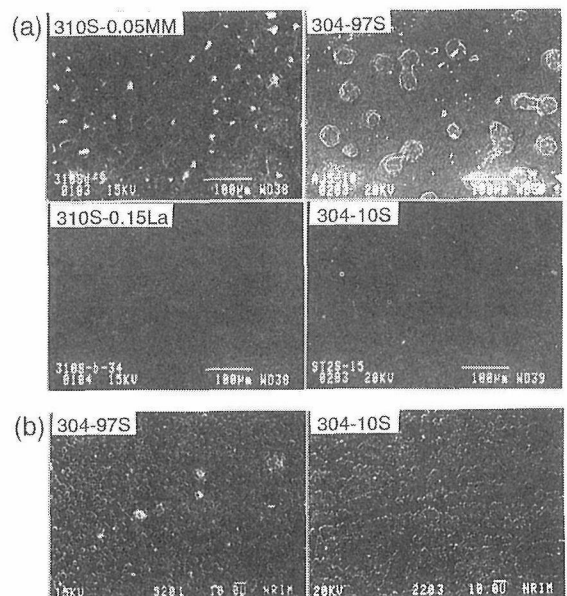


図5 図4と同じステンレス鋼に Cr_2O_3 コーティングをほどこし、 O_2 中、1100K で繰り返し加熱したときの表面状態。(a) 10ks (2.8h) × 5回 (b) 10ks × 14回

偏析速度の大きい材料 (310S-0.05MM, 304-97S) では激しい剥離が認められるが, S 偏析が抑えられた材料では剥離も抑えられている。したがって, Cr_2O_3 膜に対しても S の剥離促進と REM など抑制効果はともに働いていることが分かる。

しかし14回加熱後では S 偏析による差はあまり明瞭で

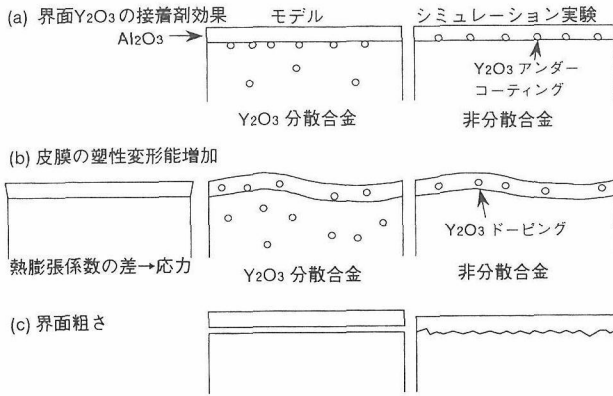


図6 剥離に影響する可能性がある因子。

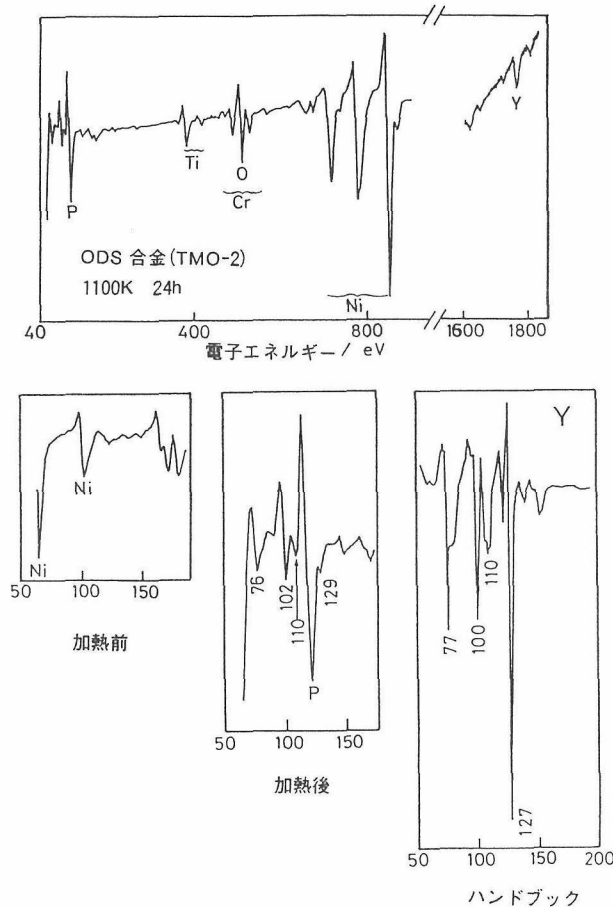


図7 TMO-2合金の AES スペクトル。上: 1100K で86.4ks (24h) 加熱後, 下・左: 加熱前の低エネルギー領域, 下・中: 加熱後の低エネルギー領域, 下・右: Y の標準スペクトル⁽¹²⁾。

ない。その原因として剥離面に Cr_2O_3 が生成し, Cr_2O_3 コーティング膜との境界が明瞭でなくなったことが考えられる。また Hou et al.⁽¹¹⁾ も述べているように, Cr_2O_3 は Al_2O_3 よりも S に対して鈍感である可能性もある。

5 S トラップ以外の因子

S が剥離を助長し REM や Y_2O_3 が S を抑えることは分かったが, 剥離に影響する因子としては S 関連以外にもあるのではないかと考えられる。そこで本章では図6に模式的に描いたような3種類の因子について検討した。

5.1 界面 Y_2O_3 の接着剤効果

AES による表面偏析測定の過程で ODS 合金の表面には Y が濃縮されることが分かった。図7は TMO-2合金を

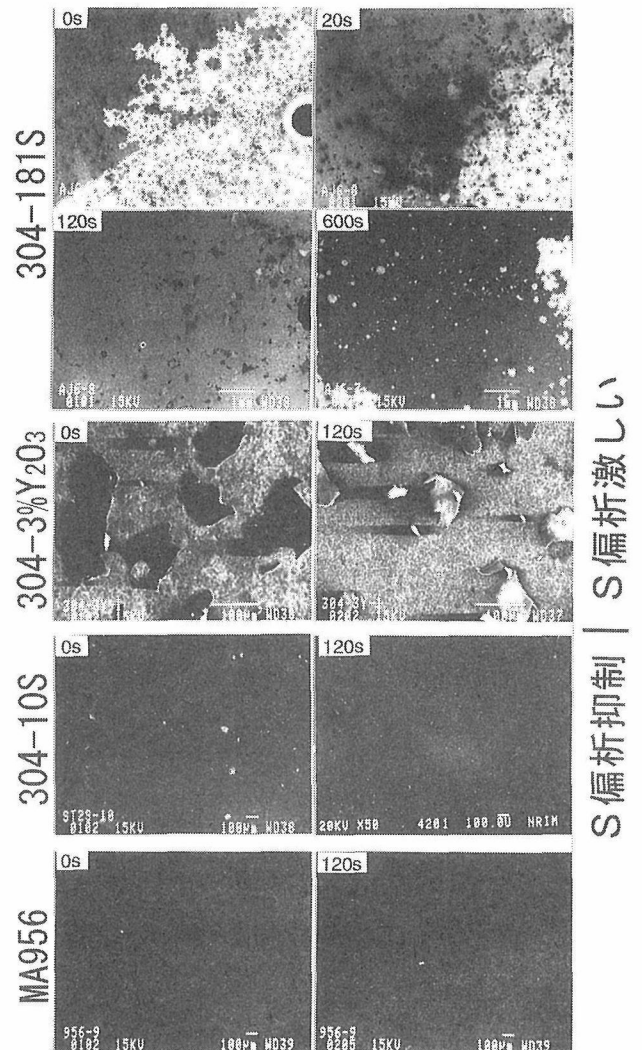


図8 Y_2O_3 をアンダーコーティング後 Al_2O_3 をコーティングし, 繰り返し加熱した試料の表面。各写真の左上の数字はアンダーコーティング時間。
304-181S: 1100K, 10ks×14回 304-3% Y_2O_3 : 1200K, 86.4ks (24h) × 1回 304-10S: 1100K, 10ks × 36回
MA956: 1200K, 10ks×12回

1100K で86.4ks (24h) 加熱したときのオージェスペクトルである。低エネルギー領域では加熱前後でピークの形状が著しく異なっている。加熱によって現れたピークはハンドブック¹²⁾にある Y の標準スペクトルとよく一致している。127eV のピークは P のピークによって変形したのであろう。すなわち ODS 合金の表面には Y が何らかの形で濃縮されているといえる。

一方, TiC も非常に表面に析出しやすく, それが Al_2O_3 との接合性を高めることが分かっている^{13,14)}。したがって

ODS 合金の Y 濃縮層も Al_2O_3 との接着剤として働くのではないかと期待された。しかし ODS 合金にコーティングしたのでは S トラップ効果と接着剤効果とを区別することができない。そこで Y 濃縮層のシミュレーションとして Y_2O_3 のアンダーコーティングを用いた (図 6 (a))。

まずアンダーコーティング時間を決めるために, マグネトロンスパッター法によりステンレス鋼上に Y_2O_3 を短時間蒸着し, その蒸着面のオージェスペクトルをとった。23s の蒸着では下地のピークが大きい, 120s では非常に

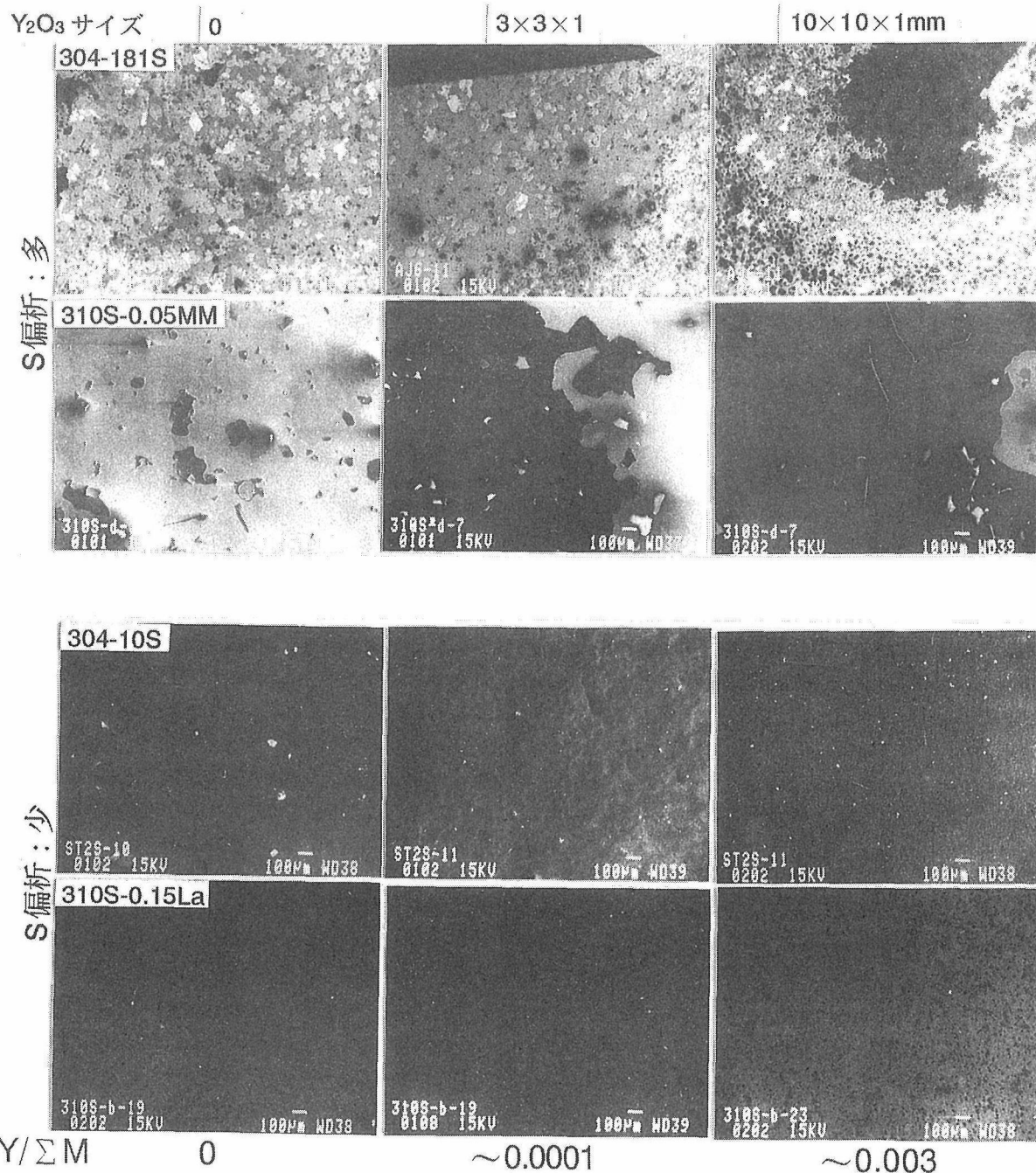


図9 Al_2O_3 と Y_2O_3 を同時蒸着して繰り返し加熱した試料の表面状態。304-191S: 1100K, 10ks×14回, 31OS-0.05MM: 1100K, 10ks×3回, 304-10S: 1100K, 10ks×36回 31OS-0.15La: 1100K, 10ks×20回

小さかった。したがって蒸着時間は120s以下とした。図8にアンダーコーティング後 Al_2O_3 を蒸着し、繰り返し加熱した試料の表面状態を示す。S 偏析の激しい SUS304-181S と 304-3% Y_2O_3 ではアンダーコーティングの有無にかかわらず剥離が激しい。一方、S 偏析を抑えた SUS304-10S と MA956 ではアンダーコーティングの有無にかかわらず剥離も抑えられている。したがって Y 濃縮層の接着剤効果はほとんどなく、S の影響の方がはるかに大きいことが分かる。ただし 304-181S 鋼に 600s のアンダーコーティングをほどこしたものは多少剥離が少ない。この結果は Y_2O_3 層が厚すぎるので Y 濃縮層のシミュレーションにはならないが、コーティング技術開発のための基礎的知見にはなると考えられる。

5. 2 皮膜の塑性変形能

酸化スケールに取り込まれた Y_2O_3 などがスケールの塑性変形能を増加させ、剥離が軽減されるという報告がある¹⁵⁾。コーティング膜中へ Y_2O_3 が取り込まれることはないと思われるので、あらかじめ Y_2O_3 をドーブした Al_2O_3 コーティング膜の剥離性を調べた (図6(b))。そのため 50mmφ の Al_2O_3 ターゲットの上に $3 \times 3 \times 1$ mm または $10 \times 10 \times 1$ mm の Y_2O_3 小片を置き両者を同時蒸着した。皮膜中の全金属元素に対する Y の原子比 ($\text{Y}/\Sigma\text{M}$) はそれぞれ約 0.0001, 0.003 であった。

これらを繰り返し加熱した後の表面状態を図9に示す。やはり S 偏析速度の大きい材料では剥離が激しく、S を抑えた材料では剥離も抑えられており、S 偏析が非常に重要な因子であることが分かる。ただし、SUS310S-0.05MM では Y_2O_3 をドーブした皮膜の剥離が多少軽減されている。わずか3サイクルで剥離が始まっているから重要な因子ではないが、S トラップ効果を補佐する程度の効果はあるであろう。

5. 3 界面粗さの効果

皮膜と母材との界面が平滑であるよりある程度粗い方が剥離しにくいのではないかと考えられる。そこで表面粗さの異なる試料に Al_2O_3 をコーティングし剥離試験を行った。母材は S 偏析速度の大きい SUS310S-0.05MM で、ダイヤモンドから #60 のエメリー研磨まで粗さを変えた。図10に2サイクル後の表面状態を示すが (SEM 像)、界面粗さの効果はほとんど認められない。それに対して、比較材として用いた S 偏析を抑えた 310S-0.15La の平滑面では 20 サイクル後も剥離が起きていない。やはり界面粗さよりも S トラップ効果の方がはるかに大きいことが分かる。ただし #100 より粗いエメリー研磨の場合にわずかながら剥離の軽減が認められるから、S トラップ効果を補佐する効果はあるかも知れない。

6 Y_2O_3 以外の酸化物分散

高温用 ODS 合金は通常 Y_2O_3 を分散させてある。 Al_2O_3

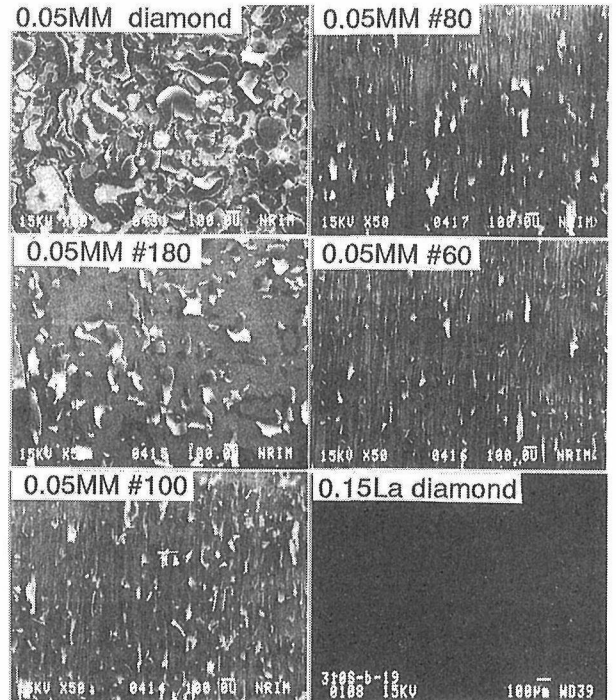


図10 表面粗さの異なる試料に Al_2O_3 コーティングし、 O_2 中 1100K で繰り返し加熱した時の表面状態。
SUS310S-0.05MM: 10ks × 2 回, SUS310S-0.15La: 10ks × 20回

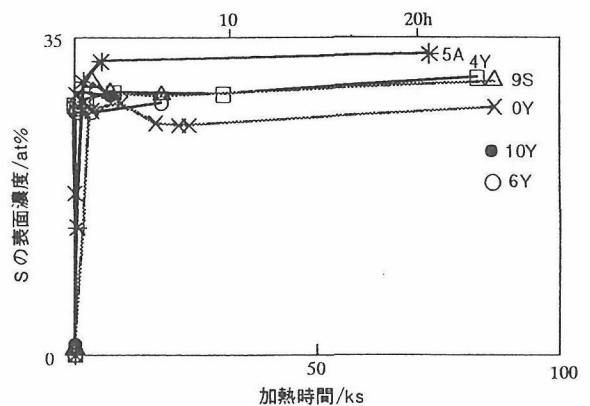


図11 種々の酸化物を分散させた Fe-20Cr 合金上の S の表面偏析 (1100K)

その他の酸化物を分散させたときの効果、またそれに付随して生じた問題について調べた。

6. 1 フェライト系合金

Fe-20Cr をベースとし Y_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 を分散させた合金について S の表面偏析測定、 Al_2O_3 コーティング膜の剥離試験および繰り返し酸化試験を行った。図11は 1100K における AES 測定の結果であるが、期待に反してすべての試料で S の表面偏析が非常に速かった。 Y_2O_3 分散合金でさえ S 偏析が速いということは Y_2O_3 が十分細かくかつ均一に分散していない可能性がある。すなわち MA 法によって合金をつくるための条件設定が難しいと考

表5 1100Kにおける熱膨張係数

Al ₂ O ₃	7~9×10 ⁻⁶ (16)
フェライト系ステンレス鋼	11~12 ⁽¹⁷⁾
オーステナイト系ステンレス鋼	19~20 ⁽¹⁷⁾
MA956	14 ⁽¹⁸⁾
MA6000	16 ⁽¹⁹⁾

えられる。これらを Al₂O₃ でコーティングし、1100K で繰り返し加熱したが、S 偏析が速いにもかかわらず剥離はほとんどなかった。酸化物ノデュールは発生したが、その状況は分散酸化物の種類によってあまり変わらない。皮膜形状に対する S の影響がなかった理由として、Al₂O₃ と母材の熱膨張率の差が考えられる。表5から分かるように、Al₂O₃ とフェライト系合金ではその差が比較的小さい。したがって熱応力も小さく剥離しなかったものと考えられる。

つぎに、コーティングせずに1100K で繰り返し酸化したところ、酸化物ノデュールが一面に発生したが、Y₂O₃ 分散材ではノデュールが少なく、しかも Y₂O₃ 分散量が増すとともにノデュールの発生は抑えられた。この点を定量的に表わすために、試料の表面反射率を Y₂O₃ 分散量に対してプロットしたものが図12である。Y₂O₃ 分散量とともに表面が平滑になり、反射率が増加している。すなわち Y₂O₃ は S をトラップできなくともなお耐酸化性に寄与していることが分かる。Y₂O₃ が皮膜中に取り込まれると効果があるのかもしれない

6. 2 オーステナイト系合金

表5から分かるように Al₂O₃ との熱膨張率の差が大きい

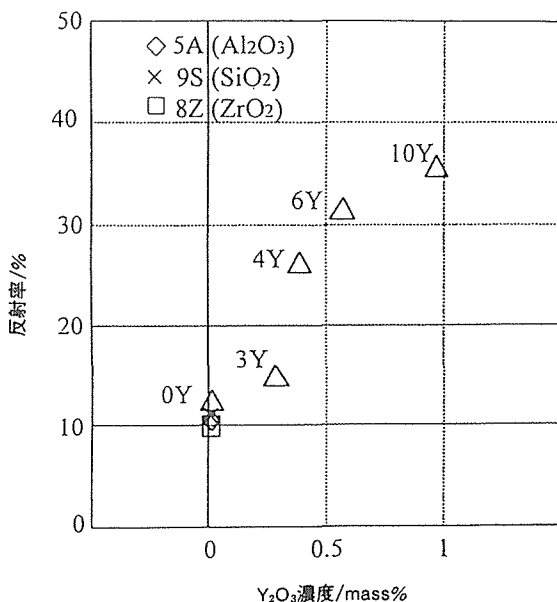


図12 種々の酸化物を分散させた Fe-20Cr 合金を O₂ 中1100K で繰り返し加熱した時の表面反射率 (反射光強度/入射光強度) 10ks×72回

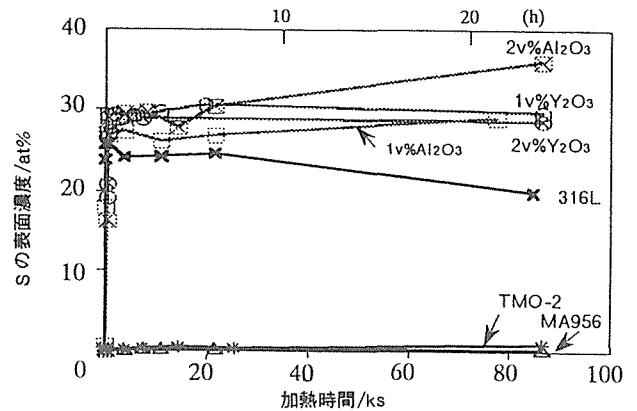


図13 酸化物分散型 SUS316ステンレス鋼および比較材上の S の表面偏析 (1100K)

オーステナイト系ステンレス鋼 SUS316について、前節と同様に表面偏析速度と Al₂O₃ コーティング膜の剥離性を調べた。用いたのは非分散溶製材、Y₂O₃ または Al₂O₃ 分散材である。図13は AES 測定の結果であるが、また期待に反して S 偏析速度はすべての試料で速かった。TMO-2と MA956は比較のための既製の ODS 合金である。

Al₂O₃ コーティング膜の剥離試験の結果は図14に示す。S 偏析速度の大きい非分散溶製材では剥離が激しく、S を抑えた2種の比較材では全く剥離が起きていないから、S の影響が重要であることは再確認できる。しかし酸化物分散型316鋼では微小クラックが一面に発生して S の影響が認められるが、以前に報告した^{9,10)}SUS304, SUS310S などの溶製材のように S の剥離助長作用は明瞭でない。また分散剤 Y₂O₃ と Al₂O₃ の差も認められない。これらの結果は MA 材が溶製材より優れた耐酸化性を有するのではないかということを期待させるものである。

6. 3 MA 材と溶製材

前節の期待に基づいて、MA 材そのままのものと MA 材を溶解したものとの比較を行った。そのため Fe-20Cr-0Y 合金をアーク溶解し、これまでと同様の試料を切りだした。MA 材とこのアーク溶解材にそれぞれ Al₂O₃ をコーティングし、1100K で繰り返し加熱を行った。図15にそれらの表面状態を示すが、溶解材の方が明瞭な剥離を起こしている。まだ実験例は少ないが、MA 材が溶解材より優れているというのは非常に示唆に富む結果である。MA 法が優れた性質を与えるのか、溶解によって母材の粒径が大きくなったという程度のことなのか、今後の課題である。なお、永井ら²⁰⁾の結果によると溶製材より粉末冶金材の方が優れていた。

6. 4 疲労亀裂伝播に対する酸化物分散効果

高温疲労亀裂伝播は、亀裂先端が酸化皮膜で覆われることにより鈍化すれば抑制されると考えられる。しかしその酸化皮膜が割れたり、剥離したりすれば金属面が露出して抑制効果がなくなるであろう。したがって6.1節で述べ

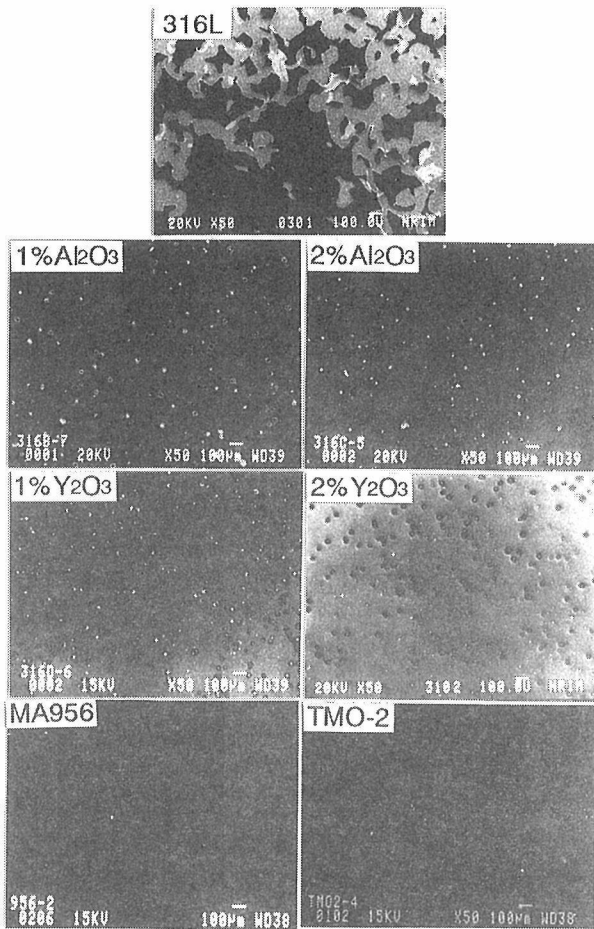


図14 図13と同じ合金に Al_2O_3 コーティングし、 O_2 中1100K で繰り返し加熱した時の表面状態。
SUS316L (非分散・溶製) 1回, 316-1% Al_2O_3 および 1% Y_2O_3 : 18回, 316-2% Al_2O_3 および 2% Y_2O_3 : 12回, TMO-2および MA956 : 72回

たように Y_2O_3 によって酸化皮膜が割れにくくなれば疲労亀裂伝播特性も改善されることが期待される。そこで Fe-20Cr 系合金について大気中、823K における疲労亀裂伝播速度を測定した。試験方法としては、亀裂開口を避けるため、最大応力 ($P_{\max}$) 一定で、亀裂の進展とともに最小応力 ($P_{\min}$) を減少させる ΔK 減少法を用いた。

結果は図16に示す。 ΔK の減少とともに亀裂伝播速度 (1 サイクルあたりに進展する亀裂長さ da/dN) も減少し、 ΔK がある下限界値 ΔK_{th} に達したとき亀裂は進展しなくなる。この ΔK_{th} が大きいほど亀裂が進展しにくいわけであるから、疲労特性の優れた材料ということになる。図16 は Y_2O_3 含有材の ΔK_{th} が Y_2O_3 を含まないものより約1.5 倍大きいことをはっきりと示している。これも Y_2O_3 分散材の優れた特性の一つである。 Y_2O_3 分散が疲労特性を改善するのは、前述のように亀裂先端で酸化皮膜が割れにくくなったためであろう。 Y_2O_3 以外の酸化物を分散させても ΔK_{th} は非分散材と全く変わらないから、Orowan メカ

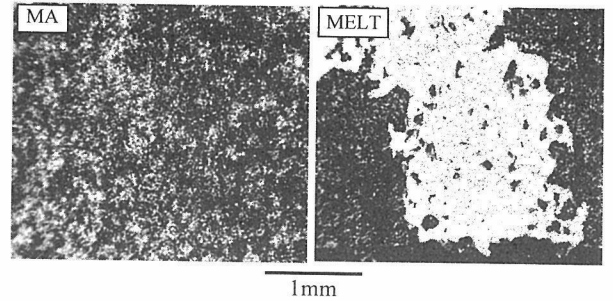


図15 非分散 Fe-20Cr-OY 合金を O_2 中1100K で繰り返し酸化した時の表面状態。[MA] : MA 法によるもの、72回 [MELT] : MA 材をアーク溶解したもの、34回

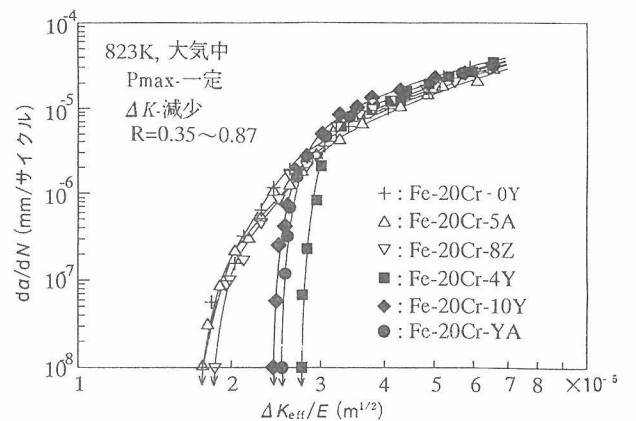


図16 大気中、823K における種々の Fe-20Cr 合金の疲労亀裂伝播速度。 a : 亀裂長さ N : サイクル数 ΔK_{eff} : 有効応力拡大係数 E : ヤング率 P : 荷重 R : $P_{\min}/P_{\max}$

ニズムではないと思われる。

7 皮膜中の拡散

高温酸化は皮膜が割れない限りその中での物質の拡散によって支配される。しかも拡散が速ければ酸化皮膜は厚くなり、剥離も促進される。そこでやはり Al_2O_3 コーティング膜を用いて皮膜中における拡散に対する REM と Y_2O_3 の影響を調べた。すべて O_2 中、1200K で86.4ks (24h) 拡散焼鈍を行ったのち、皮膜断面について EPMA によって元素分布を測定した。

7. 1 既製の ODS 合金

図17は既製の ODS 合金および比較材の結果である。REM も Y_2O_3 も添加していない SUS321鋼では、合金元素 (Mn, Cr, Ti) が皮膜中へ深く拡散し表面まで達している。また REM を添加した310S-0.15La 鋼の場合、S の表面偏析は抑制されるが (図4), Cr や Mn の拡散は抑えられない。それに対して、一般に ODS 合金では合金元素 (Cr, Ti) の拡散が抑制されている。MA957だけは拡散が速いが、この合金の Y_2O_3 分散量が少ないためであろう。そして図2 の高倍率像から分かるように、MA957の表面には一面

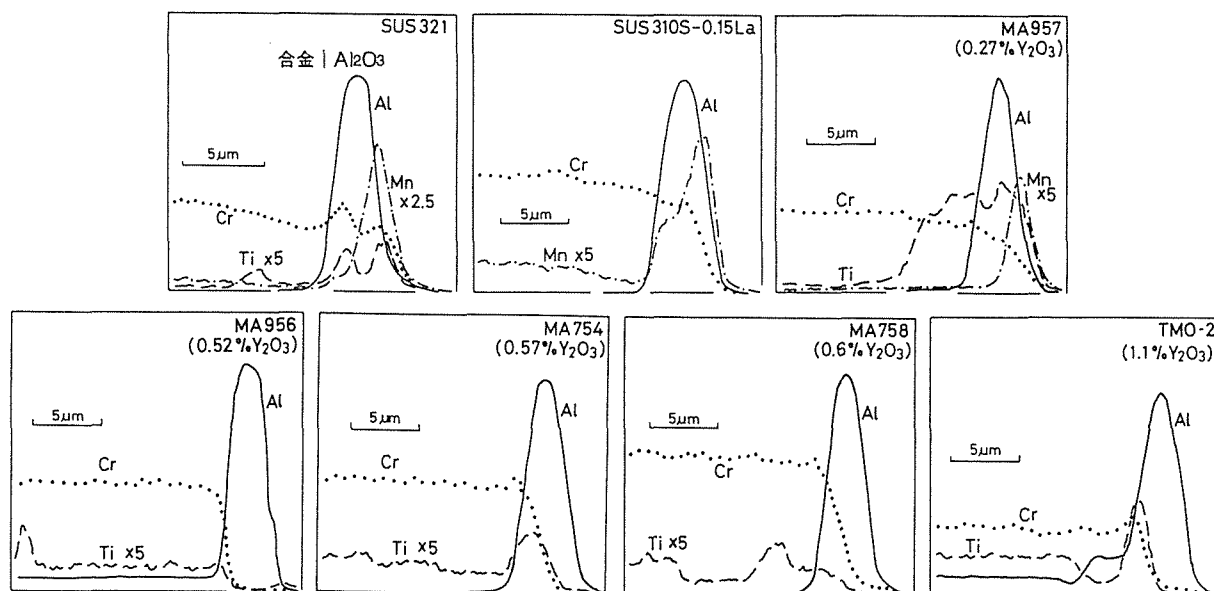


図17 Al_2O_3 コーティング皮膜中への合金元素の拡散。 O_2 中、1200K で86.4ks (24h) 拡散焼鈍。

に酸化物の突起が生じていた。これはS偏析を抑えられないこの合金では皮膜にマイクロクラックが発生し、そこに吹きだしてきたTiリッチな酸化物である。したがって、図17の場合も Al_2O_3 皮膜中での拡散というよりは、マイクロクラックによる酸化であろう。

かくして、REMはコーティング膜中への拡散を抑えられないが、 Y_2O_3 は抑えられると言えそうである。そこで拡散のバリアー形成モデルと Y_2O_3 が皮膜中に取り込まれたときの効果とをシミュレーション実験により検討した。

7. 2 拡散バリアー

5. 1節で述べたように、ODS合金では表面にYの濃縮が見られる(図7)。この濃縮層が拡散のバリアーになるのではないかと考えた。 Y_2O_3 分散合金を用いると、バリアー層以外の因子が拡散を抑えていても区別できない。そこで5. 1節と同様に、非分散材 SUS310S-0.15Laを基盤とし、Y濃縮層のシミュレーションとして薄く Y_2O_3 をアンダーコーティングし、その上に Al_2O_3 コーティングして拡散焼鈍を行った。もし拡散焼鈍中にSが界面偏析すると皮膜と基盤との間に亀裂が生じ拡散が起こらなくなるかも知れない。そのためS偏析を抑えた SUS310S-0.15Laを基盤として用いた。

図18に結果を示す。MnとCrの拡散はアンダーコーティングがなければ速いが(a)、あれば抑えられることが明瞭である(b, c, d)。次に、 Cr_2O_3 コーティング膜についても同様の実験を行い、やはりアンダーコーティングによって拡散は抑制されることが分かった。これらの結果はODS合金上のバリアー生成モデルとよく一致する。ただし Cr_2O_3 膜の場合は一般に拡散が速く、アンダーコーティングによっても Al_2O_3 膜の場合ほどには拡散を抑えること

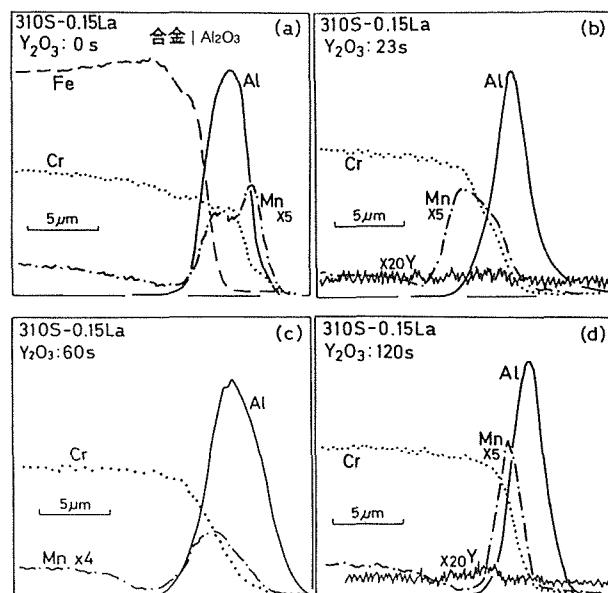


図18 Al_2O_3 コーティング皮膜中への合金元素の拡散に対する Y_2O_3 アインダーコーティングの効果。 O_2 中、1200K で86.4ks (24h) 拡散焼鈍。

ができなかった。

7. 3 皮膜内に取り込まれた Y_2O_3 と REM の効果

Y_2O_3 や REM が酸化皮膜内に取り込まれると拡散のメカニズムが変わると言われている²¹⁾。しかし拡散焼鈍中にはそれらがコーティング膜の中に取り込まれることはほとんどないであろう。そこで5.2節と同様な方法で Y_2O_3 や REM をドーパした Al_2O_3 コーティング膜中の拡散を調べたが、明らかに拡散抑制効果が認められた。

8 結 論

主要な結論を図19に模式的に示す。以下文中の[]内の数字は図19の[]内の数字に対応する。

- (1) 皮膜/合金界面に偏析したSは皮膜の剥離を助長する[1]。
- (2) REM や Y_2O_3 はSをトラップすることにより剥離を抑制する[2][3]。この効果は皮膜/合金界面の接着剤作用、皮膜の塑性変形能増加、界面粗さなどの効果よりはるかに大きい。
- (3) Y_2O_3 は皮膜/合金界面に拡散のバリヤー層を形成して、カチオン拡散を抑える[4]。REM にはこの効果はない。
- (4) REM も Y_2O_3 も皮膜内に取り込まれればカチオン拡散を抑える。
- (5) Y_2O_3 分散は耐酸化性や疲労特性の点で他の酸化物分散より優れている。
- (6) MA 材の耐酸化性は溶製材より優れている可能性が大きい。

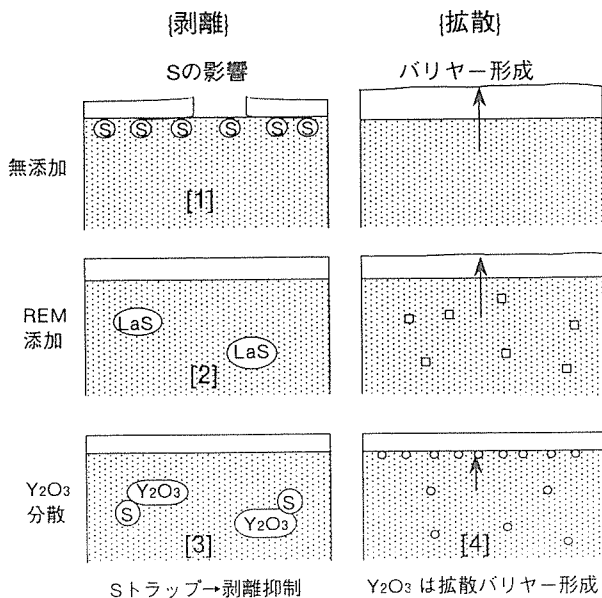


図19 主要な結論の模式図

参 考 文 献

- 1) Y. Ikeda, K. Nii and K. Yoshihara: Proc. 3rd. JIM Int. Symp. on High Temperature Corrosion of Metals and Alloys, Suppl. to Trans. Jpn. Inst. Met., 24 (1983), 207.
- 2) J. G. Smeggil, A. W. Funkenbusch and N. S. Bornstein: Metall. Trans. A, 17A (1986), 923.
- 3) D. G. Lees: Oxid. Met., 27 (1987), 75.
- 4) J. L. Smialek: Metall. Trans. A, 18A (1987), 164.
- 5) D. R. Sigler: Oxid. Met., 29 (1988), 23.

- 6) I. Melas and D. G. Lees: Mater. Sci. Tech., 4 (1988), 455.
- 7) P. Fox, D. G. Lees and G. W. Lorimer: Oxid. Met., 36 (1991), 491.
- 8) K. L. Ruthra and C. L. Briant: Oxid. Met., 26 (1986), 397.
- 9) Y. Ikeda, M. Tosa, K. Yoshihara and K. Nii: ISIJ Int., 29 (1989), 966.
- 10) Y. Ikeda, M. Yoshitake, K. Yoshihara and K. Nii: ISIJ Int., 31 (1991), 162.
- 11) P. Y. Hou and J. Stringer: Oxid. Met., 38 (1992), 323.
- 12) L. E. Davis, N. C. MacDonald, P. W. Palmberg, G. E. Riach and R. E. Weber: Handbook of Auger Electron Spectroscopy, 2nd ed., Perkin-Elmer Corp., Eden Prairie, MN, (1978).
- 13) 土佐正弘, 吉原一紘, 新居和嘉: 日本金属学会誌, 50 (1986), 915.
- 14) 池田雄二, 土佐正弘, 吉原一紘, 新居和嘉: 日本金属学会誌, 51 (1987), 839.
- 15) D. Delaunay and A. M. Huntz: J. Mat. Sci., 17 (1982), 2027.
- 16) G. V. Samsonov: 最新酸化物便覧—物理的・化学的性質—第2改訂増補版, 遠藤敬一訳, 日・ソ通信社, (1978), p. 126.
- 17) 日本金属学会編: 金属データブック, 改訂2版, 丸善, (1984), p. 116.
- 18) IncoMAP publication PP-1, Physical Properties INCOLOY alloy MA965.
- 19) INCO ALLOYS INTERNATIONAL publication 2M 8-88 IAI-51, INCONEL alloy MA6000.
- 20) 永井 宏, 武林慶樹: 粉体および粉末冶金, 29 (1982), 95.
- 21) R. Prescott and M. J. Graham: Oxid. Met., 38 (1992), 233.

研 究 発 表

(口 頭)

- 1) Y_2O_3 分散による Al_2O_3 コーティング層の保護性向上のメカニズム, 池田雄二, 矢田雅規, 腐食防食協会, 1991. 10.
- 2) Al_2O_3 コーティング層中の拡散に対する REM と Y_2O_3 の効果, 池田雄二, 矢田雅規, 日本金属学会, 1991. 10.
- 3) Beneficial Effect of Y_2O_3 Dispersion on Al_2O_3 Protective Coating, Y. Ikeda and M. Yata, 3rd Int. Symp. High Temperature Corrosion, 1992. 5, Les Embiez, France.
- 4) Diffusion of Alloying Elements into Al_2O_3 Coating Film on ODS Alloys, Y. Ikeda and N. Washizu, Int. Conf. Diffusion in Materials, 1992. 9, Kyoto.
- 5) Mechanism by Which Dispersed Y_2O_3 Exerts Beneficial Effect on High Temperature Ceramic Coating, Y. Ikeda and N. Washizu, TMS Fall Meeting, 1992. 11, Chicago, U.S.A.
- 6) Cr_2O_3 コーティング皮膜に対する REM および Y_2O_3 添加効果, 池田雄二, 住吉英志, 日本鉄鋼協会, 1993. 4, 横浜.
- 7) Effect of REM and Y_2O_3 on Adherence of Oxide Coating Film to Alloys, Y. Ikeda and H. Sumiyoshi, 4th Int. Conf. Joining Ceramics, Glass and Metal, 1993. 5, Konigswinter, Germany.
- 8) Performance of Oxide Coating Films on ODS Alloys, Y. Ikeda, H. Sumiyoshi, S. Matsuoka and E. Takeuchi, 2nd Int.

- Conf. Mechanical Alloying for Structural Applications, 1993. 9, Vancouver, Canada.
- 9) Y_2O_3 分散型 ODS 合金の耐酸化性, 住吉英志, 池田雄二, 日本金属学会, 1993. 10, 名古屋。
 - 10) Adherence of Al_2O_3 and Cr_2O_3 to Alloys, -Improve- ment Through Interfacial Control-, Y. Ikeda, H. Sumiyoshi and K. Nii, Asia Pacific Workshop on the Evaluation of Materials Performance in Various Environments, 1993. 11, Bandung, Indonesia.
 - 11) 耐酸化性に対する Y_2O_3 ・合金複合溶射被覆の効果, 住吉英志, 池田雄二, 西島 敏, 北原 繁, 日本金属学会, 1994. 4.
 - 12) Protective Film Formation on High Temperature Alloys, Y. Ikeda, H. Sumiyoshi, H. Masuda, S. Nishijima, S. Matsuoka and E. Takeuchi, 8th Int. Conf. High Temperature Materials Chemistry, 1994. 4, Wien, Austria.
 - 13) 初期酸化過程における生成酸化物と光電子放射, 住吉英志, 池田雄二, 升田博之, 日本金属学会, 1994. 10, 福岡。
 - 14) AFM による初期酸化表面の観察, 住吉英志, 池田雄二, 升田博之, 日本金属学会, 1994. 10, 福岡。
 - 15) Y_2O_3 または Al_2O_3 分散合金上の Al_2O_3 コーティング膜, 池田雄二, 住吉英志, 日本金属学会, 1994. 10, 福岡。
(誌 上)
 - 1) Y_2O_3 Dispersion Effect on Al_2O_3 Protective Coating Examined on the Basis of Five Models, Y. Ikeda, K. Nii and M. Yata, ISIJ Int., 33 (1993), 298.
 - 2) Beneficial Effects of Y_2O_3 Dispersion on Al_2O_3 Protective Coating, Y. Ikeda and M. Yata, J. Physique IV, Colloque C9 (1993), 257.
 - 3) Diffusion of Alloying Elements into Al_2O_3 Coating Film on ODS Alloys, Y. Ikeda and N. Washizu, Defect and Diffusion Forum, 95-98 (1993), 1089.
 - 4) Mechanism by Which Dispersed Y_2O_3 Exerts Beneficial Effect on High Temperature Ceramic Coating, Y. Ikeda and N. Washizu, Proc. on Processing and Fabrication of Advanced Materials for High Temperature Applications-II, TMS, (1993), 435.
 - 5) Performance of Oxide Coating Films on ODS Alloys, Y. Ikeda, H. Sumiyoshi, S. Matsuoka and E. Takeuchi, Proc. 2nd Int. Conf. on Structural Applications of Mechanical Alloying, (1993), 125.
 - 6) Adherence of Al_2O_3 and Cr_2O_3 to Alloys -Improve- ment Through Interfacial Control-, Y. Ikeda, H. Sumiyoshi and K. Nii, Proc. Asia Pacific Workshop on the Evaluation of Materials Performance in Various Environments, (1994), 123.
 - 7) Y_2O_3 分散合金の高温疲労き裂進展抑止機能, 竹内悦男, 松岡三郎, 宮原健介, 蛭川 寿, 池田雄二, 日本機械学会論文集, 60-575, A (1994), 1487.
 - 8) Spalling of Al_2O_3 Coating Film on Alloys Doped with Different Oxide or Rare Earth Metal, Y. Ikeda, H. Sumiyoshi and Y. Ishiwata, ISIJ Int. (To be published)
 - 9) Y_2O_3 粒子分散強化型合金の耐酸化特性, 住吉英志, 池田雄二, 日本金属学会誌。(投稿中)

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

基盤研究

損傷機構部 升田博之 鷺頭直樹

環境性能部 松岡三郎 長島伸夫

平成4年～平成6年

要 約

STMを用いて低合金鋼の腐食溶解挙動および純金上への銅の電解析出過程のその場観察を行い、画像差分の手法を用いて微小領域の反応速度の定量化に成功した。また0.1MCuSO₄+0.6% H₂SO₄水溶液中で金電極上への銅の電解析出初期過程を走査トンネル顕微鏡（STM）で調べていた。その結果、トンネル電流を増加させるとSTM探針下に優先的に電解析出が起こる現象が見つかった。電解析出速度はトンネル電流には強く依存したが、金電極の電位にはあまり依存しなかった。そして、トンネル電流を増加させるにしたがって電解析出速度は増大し、金のカソード分極曲線から推定した速度より7600倍も速くなった。この現象を利用して金電極上に銅粒子を電析させ、電位をアノード方向にシフトさせ銅粒子を溶解させ、その挙動が銅の同電位での分極特性に従うことが判明した。

1. 緒 言

開発されて約10年あまりしかたっていない走査型トンネル顕微鏡¹⁾（STM）は真空中のみならず大気中や水溶液中でも原子オーダーの微小領域から0.1mm程度の領域まで観察でき、しかも分析・加工機能も有する。水溶液中でこのような微小領域の電極反応をその場測定できる装置は今までなく、そのためSTMを用いた研究は現在非常に盛んになってきている。水溶液中の電位規制下でのSTM観察は板谷ら²⁾によって始められ、大森³⁾らのレビューでわかるように、その研究の大半が貴金属表面上での電極反応の観察である。そこで著者らは水溶液中における種々の鉄鋼材料の腐食挙動をSTM観察してきた^{4),5)}。本報においてはまず低合金鋼の腐食溶解挙動および純金上への銅の電解析出過程のSTM観察を示すと共に、画像差分を用いた微小反応量の定量化について述べる。

また材料の水溶液中での損傷機構を調べるため、走査型トンネル顕微鏡（STM）で反応している面のその場観察を行ってきた。その結果、硫酸銅水溶液中における金電極表面上に、トンネル電流に比例した異常に速い電解析出がSTM探針下だけに起こることを発見した。この現象を用いて作製した大きさが異なる電析粒子をSTM観察下でアノード溶解させると電析粒子の大きさが一旦そろった後同じ速度で溶解することが判明した。これら現象における諸要因を検討した結果について述べる。

2. STM システム

図1に電気化学用STMシステム図を示す。腐食槽は直径30mm、高さ15mmでテフロン製である。参照電極はビーエーエス社のAg/AgCl、対極は白金を用いた。STMは12ビットのDA変換器を用いて制御し、データは12ビットのAD変換器で計算機（PC-9800）に256×256点取り込んでいる。本システムではx方向の走査速度は最大100Hzまで可能であるが、広域を高速度で走査すると探針を痛める可能性が高いので、実験はすべて5Hzの走査速度（1画面約50秒）で行った。そして2台のディスプレイを用いてリアルタイムに鳥かん図表示および画像ボードを用いた256階調のグレイイメージ表示を行っている。これらの一連の操作は開発した機械語プログラムにより行っている。トンネルヘッドは走査範囲が最大9×9μm、高さ方向の

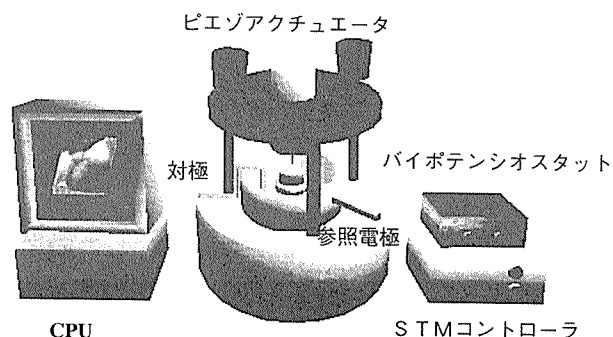


図1 電気化学 STM システム

範囲が最大 $3\mu\text{m}$ のものを用いた。

STM は一般にトンネル電流が一定になるように制御する。しかし水溶液中ではファラデー電流が探針に流れ込み、また制御に関してはファラデー電流とトンネル電流の区別ができないため、ファラデー電流がトンネル電流より多く流れると STM の制御ができなくなる。そのため水溶液中の電位規制下で試験を行う場合、探針に流れるファラデー電流を小さくすることが必要となる。そこで板谷らが考案した探針の電位と試料の電位を独自に設定できるバイポテンシオスタットおよび先端部を除いて絶縁コートしたタンゲステン探針（市販）を用いた。

3. 分極特性

図 2 に 1 % NaCl 水溶液中における SNCM439 鋼 (C : 0.40, Si : 0.33, Mn : 0.77, P : 0.008, S : 0.004, Ni : 1.88, Cr : 0.88, Mo : 0.26, Cu : 0.02wt%, σ_y : 974MPa, σ_B : 1083MPa) 分極特性を示す。分極特性および STM 測定も試料は熱硬化型樹脂に埋め込み $0.3\mu\text{m}$ までバフ研磨して行った。分極曲線は STM 用の腐食槽中で大気開放の条件

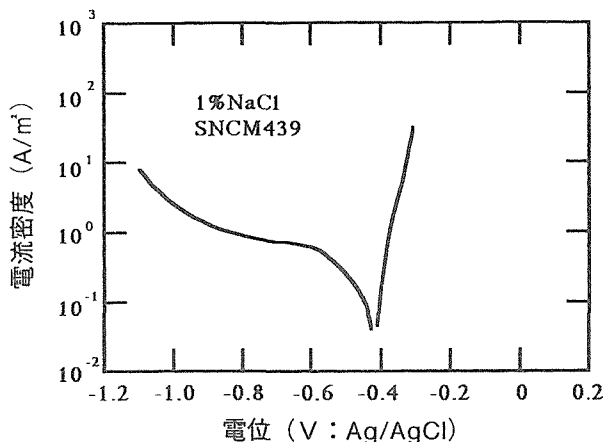


図 2 SNCM439 鋼の 1% NaCl 水溶液中の分極特性

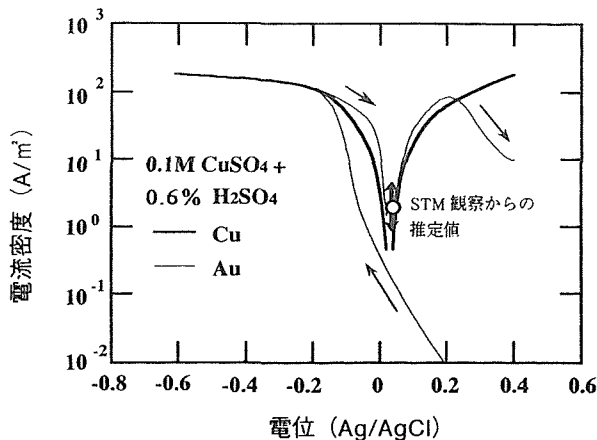


図 3 0.1M CuSO₄ + 0.6% H₂SO₄ 溶液中の銅および金の分極特性

でとり、電位走査はカソード電位からアノード方向に 120mV/min で行った。カソード電位域においては酸素の拡散限界電流密度を示す水平部が見られる。初期の自然電位は -430mV であったが腐食が進行するに従って自然電位は卑の方向に移動した。

図 3 に 0.1M CuSO₄ + 0.6% H₂SO₄ 溶液中の純金 (99.9%) および純銅 (99.9%) の分極特性を示す。純銅においては SNCM 鋼と同じ条件で分極曲線をとった。また純金においては銅の析出により表面状態が変わるので走査速度 40mV/min でアノード電位から -200mV までカソード方向に走査し、ふたたびアノード方向に分極する方法を用いた。純銅においては約 -50mV の自然電位を示し、カソード電位域で銅の電解析出が見られた。純金においては初期自然電位は -390mV で、カソード方向に走査した場合 0 V 近傍から銅の析出による表面の変色が始まり、-150mV より卑な電位ではほぼ全面が変色し、また分極特性も銅と等しくなった。-200mV からアノード方向へ分極すると 200mV まではほぼ純銅と一致したが、その後銅のアノード溶解により表面に金が露出しはじめ、時間と共に純金の分極特性へと近づいた。

4. 反応している面の STM 観察

図 4 の(a)~(b)に 1 % NaCl 溶液中の SNCM439 鋼の -530mV における STM 像の経時変化を示す。図中の z 方向の長さは最もへこんだ点からの高さを示しており、高さの変化が小さいほど平坦な面であることを表している。ここで走査範囲 $4.2 \times 3.6\mu\text{m}$ 、電流密度 $I_w = 6.8\text{A/m}^2$ 、探針電位 $E_t = -550\text{mV}$ 、トンネル電流 $I_t = 2\text{nA}$ (このうちファラデー電流成分 0.2nA) に設定した。腐食により形状が変化していくのが分かる。

図 5 に 0.1M CuSO₄ + 0.6% H₂SO₄ 溶液中の 50mV における純金の STM 像を示す。ここで走査範囲 $4 \times 3.6\mu\text{m}$ 、電流密度 $I_w = 0.024\text{A/m}^2$ 、探針電位 $E_t = 70\text{mV}$ 、トンネル電流 $I_t = 4\text{nA}$ (このうちファラデー成分 0.5nA) に設定した。試料表面の磨き傷が観察される。図 6 の(a)~(c)に同じ場所での 0 V における純金上への銅の電解析出過程の STM によるその場観察結果を示す。ここで、電流密度 $I_w = -0.16 \sim -1.0\text{A/m}^2$ 、他の条件は 50mV の場合と等しく設定した。電解析出によりはじめ平坦であった試料表面が盛り上がっていくのが分かる。

5. 反応量の定量化

STM は z 方向の走査範囲に対応した相対的な高さの情報を持っている。(例えば今回用いたヘッドでは最大 $3\mu\text{m}$ までの高さの変化を調べることが可能。) 従って測定部分の最大反応速度、平均反応速度は各 STM 像間の差分を行い、最大値および平均値を計算することにより求めることができる。図 7 はその概念図である。すなわち、ある測定

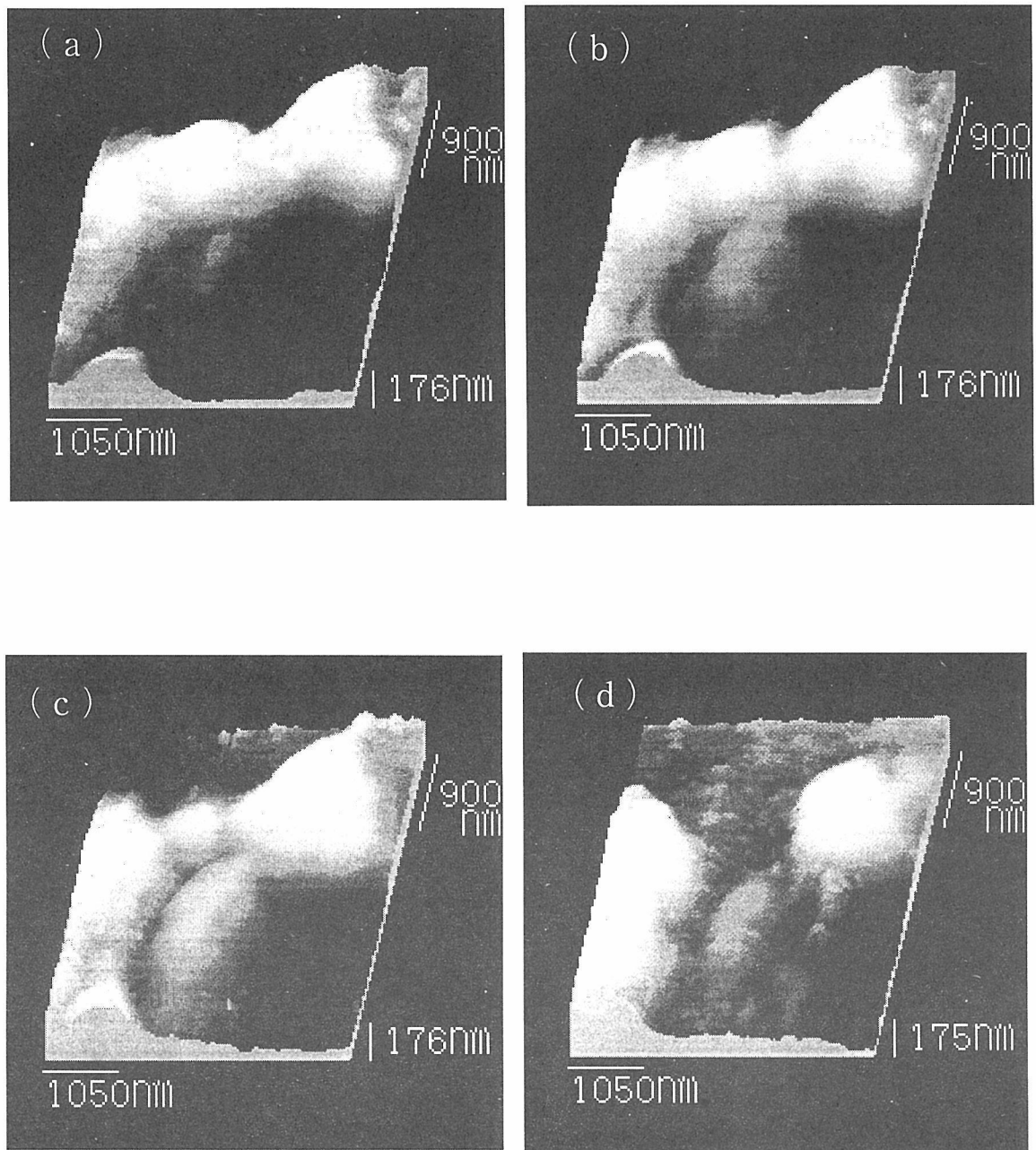


図4 1%NaCl 溶液中の SNCM439 銅の腐食過程のその場観察
(a) 測定開始時 (b) 4分後 (c) 12分後 (d) 20分後

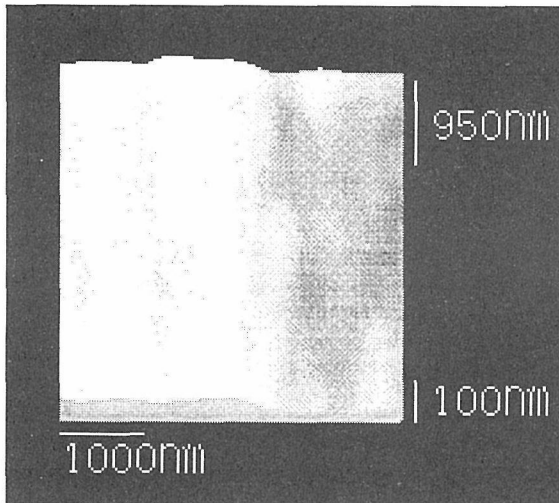


図5 1MCuSO₄+0.6% H₂SO₄ 溶液中での純金の表面像

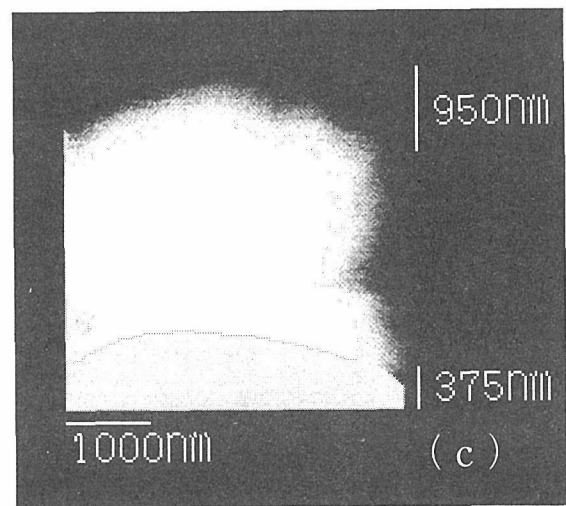
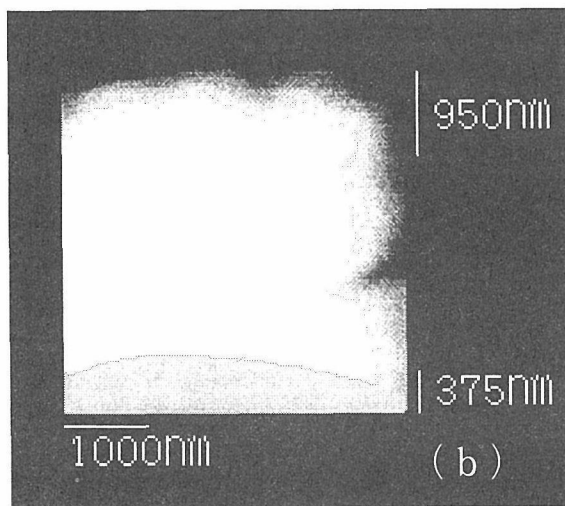
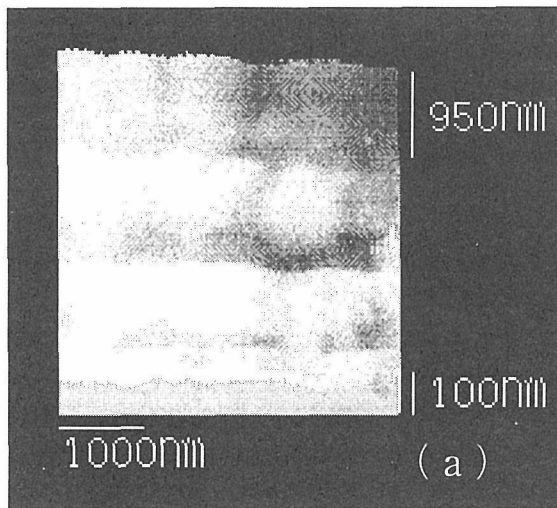


図6 1MCuSO₄+0.6% H₂SO₄ 溶液中での純金上における銅の電解析出過程のその場観察
(a) 測定開始時 (b) 6分後 (c) 10分後

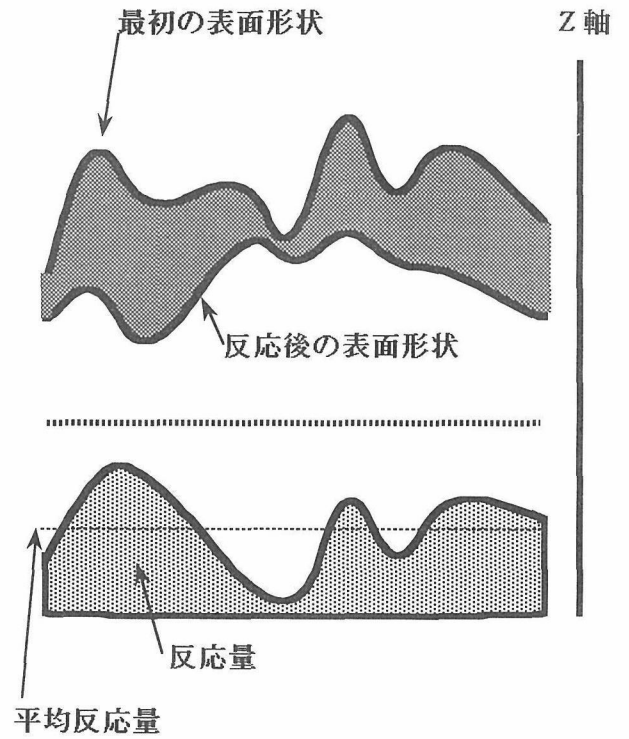


図7 画像差分の概念図

時において形状が(a)であったとする。次の測定時に腐食により形状が(b)になったとすると、(a)から(b)を引いて残った点線部の領域が全腐食溶解量を示す。また(c)における破線は全腐食量を測定点数で割った平均腐食量を示している。

図8および図9にそれぞれ図4の(a)から(c), 図6の(c)から(a)の画像を差分したものを示す。図中の高さは図8では溶解量を図9では電解析出量を示している。

表1に画像差分によって求められた局所的な最大反応速度, 差分したデータの平均より求めた平均反応速度を示す。

また本実験では, 腐食反応, 電解析出反応はそれぞれ式(1), (2)で表されるので, 電流密度を I_w とすると反応速度 dh/dt は式(3)で表される。

表1 画像差分による反応速度の評価

試験環境	画像差分	最大反応速度	平均反応速度	理論値
1% NaCl	図4(a)-(b)	0.89nm/sec	0.32nm/sec	0.25nm/sec
	図4(b)-(c)	0.50nm/sec	0.25nm/sec	
	図4(a)-(c)	0.45nm/sec	0.27nm/sec	
0.1MCuSO ₄ + 0.6% H ₂ SO ₄	図5(b)-(a)	2.44nm/sec	0.87nm/sec	0.05nm/sec
	図5(c)-(b)	2.52nm/sec	1.14nm/sec	
	図5(c)-(a)	2.52nm/sec	0.98nm/sec	



$$dh/dt = |I_w| M / 2F\rho \quad (3)$$

ここで, M : 平均原子量, F : ファラデー定数 (96500C), ρ : 密度である。

表1に電流密度から計算される値を併せて示すが, SNCM439銅の場合はSTM像の画像差分で求めた値とほぼ等しい。従って, このような小さい範囲でもほぼ全体の平均的腐食速度で溶解が起こっていることが分かる。

また純金の場合, 見かけ上の電流密度よりはるかに速い速度で反応が起こっているが, 純銅および銅が表面に電解析出した後の分極曲線から, 電解析出時の反応速度はほぼ同電位における銅の反応速度に等しい。このようにSTMを用いて反応量の定量化が可能である。

6. 局部電析現象

電解析出を起こさせる電極として純金を用い, 室温(25℃)の0.1MCuSO₄+H₂SO₄水溶液で実験を行った。局部電解析出の実験においては, まず探針電位を55mV (Ag/AgCl) に試料電位を25mVに固定してSTM像をとった。続いて探針を走査領域の中央に固定し, 試料電位を所定の電位, トンネル電流に設定して電解析出速度を測定した。その後電位をふたたび25mVに戻しSTM像をとった。その際の電位設定, 電解析出に伴う z 方向の位置の変化を読み取りはすべて開発したプログラムにより行った。図10に探針を固定し試料電位を25mVから0mVに変化させた場合のトンネル電流と電解析出速度の関係を示す。局部電解析出はトンネル電流4nA以上で起こり, その速度はトンネル電流値に依存した。図11に実験後の金の表面のSTM像を示す。電解析出が探針の下のみに行っているのがわかる。この現象を利用することによりナノメータオーダーの加工が可能である。図12に作成したプログラムにより描いたNRIMという文字を示す。

一般に探針と試料の距離 S とトンネル電流密度 j , トンネルバイアス V との間には次のような関係が成立する⁶⁾。

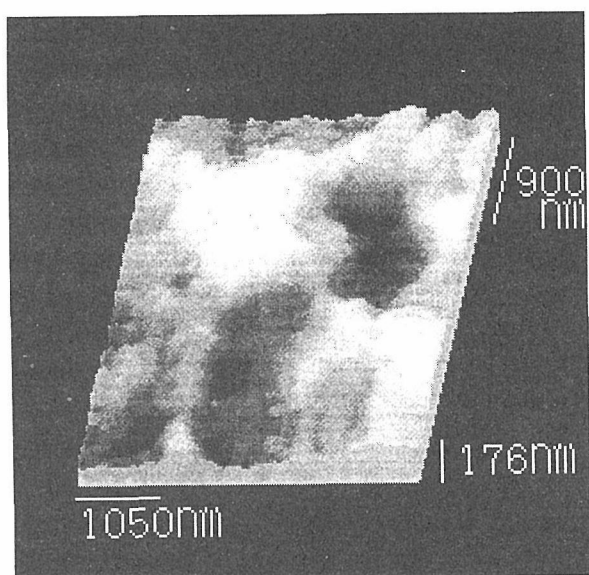


図8 腐食における差分画像

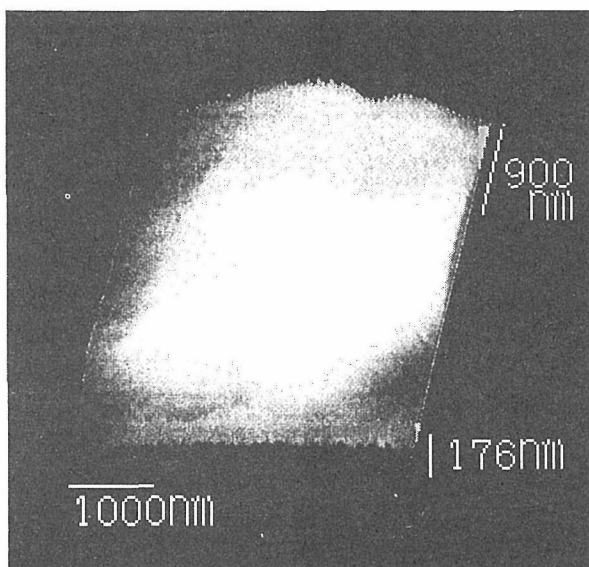


図9 電解析出における差分画像

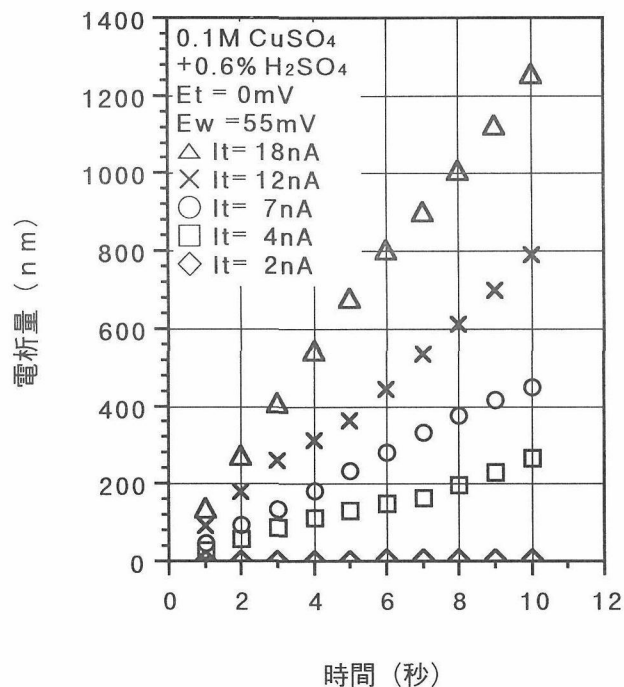


図10 電析速度に及ぼすトンネル電流の影響

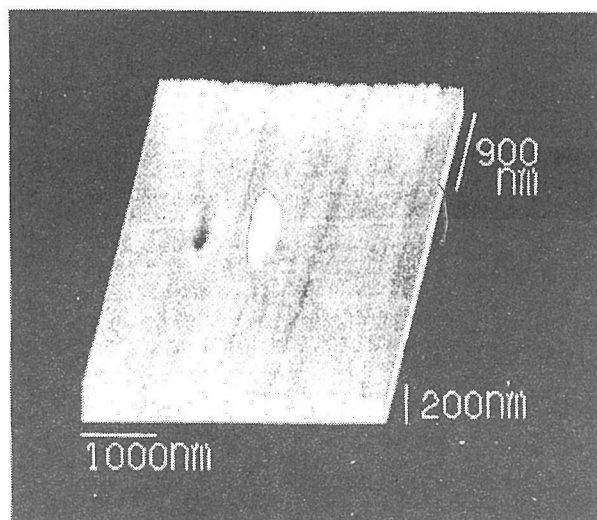


図11 試験後のSTM像

$$J = (\beta V A \Phi^{1/2} / 4\pi S) \exp(-A \Phi^{1/2} S)$$

$$\beta = e^2 / h, A = (4\pi h) (2m)^{1/2}$$

ここで、 Φ は仕事関数、 e は電子の電荷、 m は電子の質量、 h はプランク定数である。また水溶液中では金属表面から約1 Åの位置に内部ホルムレイツ層、2～3 Åの位置に外部ホルムレイツ層が形成され、電極反応すなわちイオンと電子との反応はこれらの層のなかで起こると言われている。今回用いたトンネル抵抗 V/J は $5 \times 10^{-9} \sim 5 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{cm}^2$ 程度と考えられるので、金の仕事関数を5 eVとすると探針と試料の間隔は約2.5～3.5 Åであったと考えられる。トンネル電流を増加させることは探針を試料に近づけることを意味する。トンネル電流が関与する反応が起こる時のトンネル探針の位置はほぼ外部ホルムレイツ層内にあると考えられ、このことが原因となって特異な反応が起こったのではないかと推測される。

7. 電析粒子の溶解

銅の局部電析は上述の溶液でトンネル電流15nA、探針電位55mV、試料電位を25mV設定した後、電析を起こさせる場所に探針が到達した後、試料電位を0Vにし、一筆書きの方法で走査速度0.2μm/sで電析文字を描いた。その後探針電位の65mV、試料の電位を50mVに設定し、電析した銅の溶解挙動を連続観察した。その時のその場連続STM観察像を図13に示す。アノード溶解によって銅が消滅していくのがわかる。銅の電析粒子の溶解挙動を画像差分の手法を用いて求めた結果を図14に示す。電析粒子が大きい場合、溶解速度は大きいが電析粒子が小さくなるにしたがって溶解速度は小さくなり、ほぼ電析粒子の大きさがそろった後、またすこし速度を増して溶解している。電析部分の平均的な溶解速度を電流密度に変換して図3の分極曲線上に矢印で示すが、銅の分極曲線から予想される溶解速度の範囲にあることがわかる。この現象の理由として溶

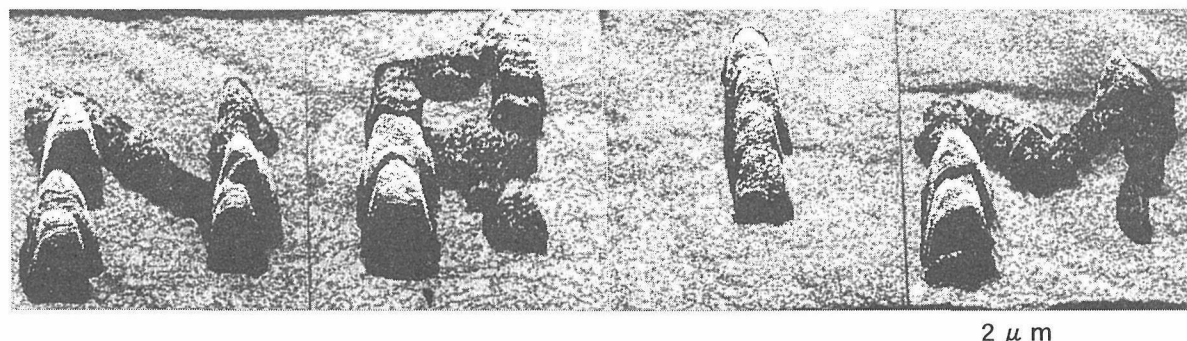


図12 銅の局部電析によって描かれたNRIMという文字

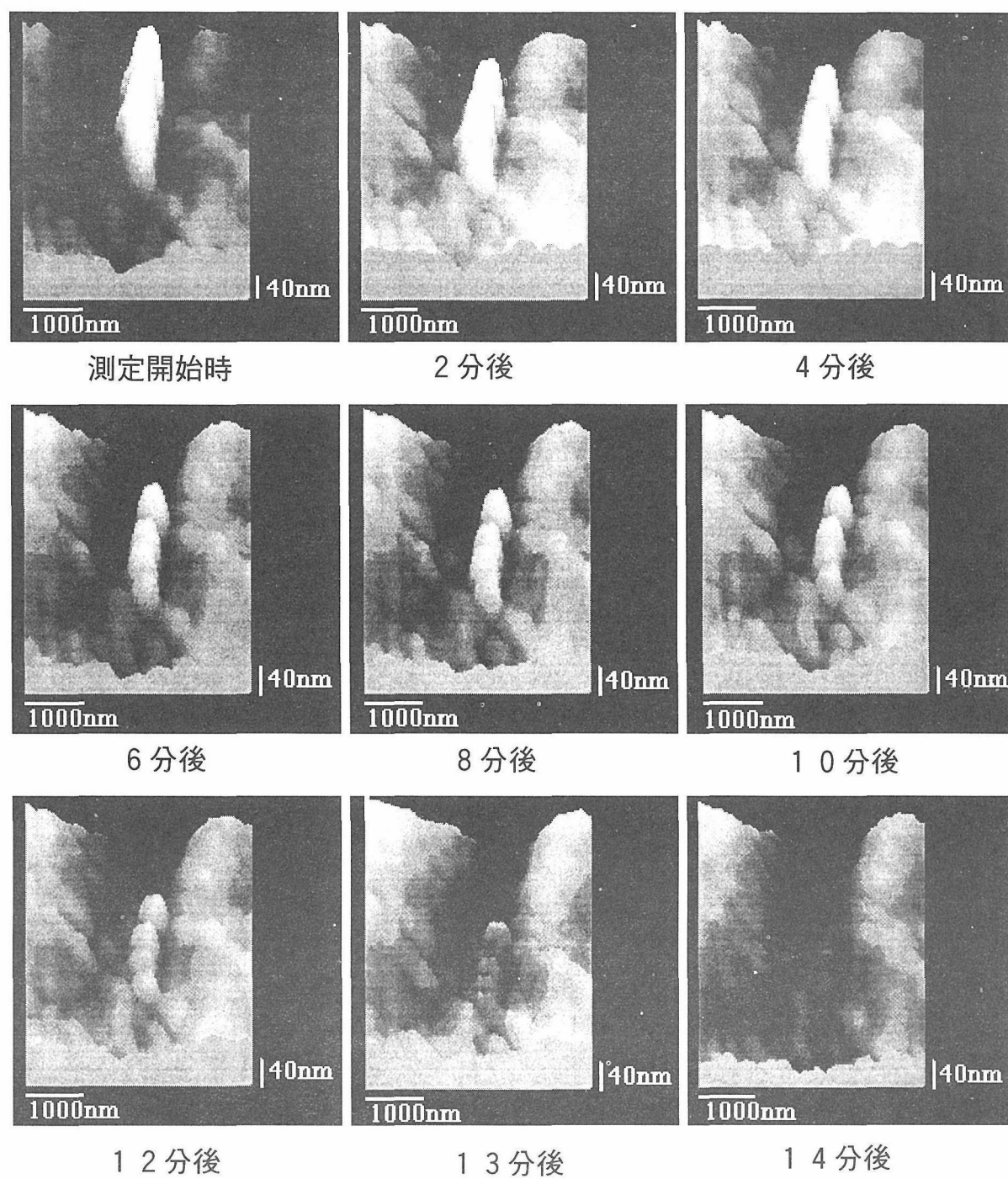


図13 溶解している金電極上の銅の電析粒子のその場観察

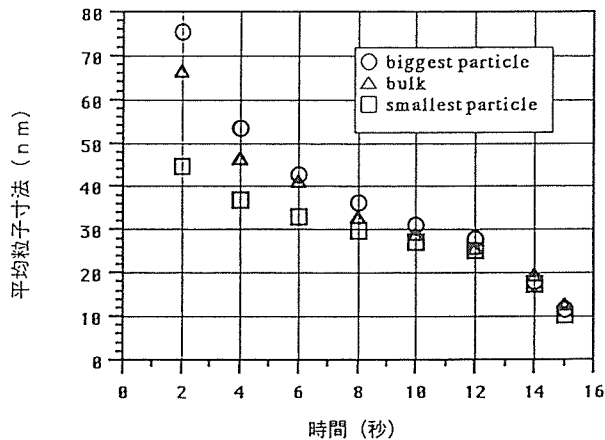


図14 電析銅粒子の溶解挙動

解速度が銅の分極曲線から予想される速度の範囲にあることから探針の影響はあまり考えられない。電解研磨の現象に類似しているので溶解速度がJacquet層と呼ばれる粘度の高い濃厚溶液膜中の拡散律速になっていることも考えられる。しかしこの溶液においてJacquet層の存在は報告されておらず、また電解研磨の機構もまだわかっていないのが現状であり、機構の解明は今後の課題である。

8. 結 言

STMは主に真空中、大気中で用いられているが、STMにバイポテンシオスタットを組合せ、よく絶縁被覆された探針を用いることにより、腐食や電解析出している面のその場観察が可能である。また、STMの画像差分を行うことにより、観察領域の局所的および平均的な腐食速度を精度良く求めることができる。このように3次元情報を持ち、また分析・加工などの能力を有するSTMは今後も各分野に盛んに用いられることが予想される。また局部電析現象と電析粒子の溶解現象の機構は不明であるが、これらの現象を組み合わせることで微細加工がかなり精度よくできることが期待される。

参 考 文 献

- 1) G. Binning, H. Rohrer, Ch. Gerber & E. Weibel: Appl. Phys. Lett., 40, 178 (1982)
 - 2) K. Itaya & E. Tomita: Surface Science, 2, L507 (1988)
 - 3) 大森 隆, 酒巻健司, 藤島 昭: 防食技術, 39, 564 (1990)
 - 4) 升田博之, 松岡三郎, 長島伸夫: 材料と環境, 40, 754 (1991)
 - 5) 升田博之, 長島伸夫, 松岡三郎: 日本機械学会論文集(A), 57, 328 (1991)
 - 6) J. Simmons, J. Appl. Phys., Vol. 34 p1793 (1963)
- ### 研 究 発 表
- (口 頭)
- 1) トンネル電流が関与した銅の電析現象, 升田博之, 長島伸夫, 松岡三郎, 第39回腐食防食討論会, 4.10
 - 2) トンネル電流が関与した反応現象, 升田博之, 長島伸夫, 松岡三郎, 機械学会関西支部第68期定時総会, 5.3
 - 3) STM 画像差分による微小反応の定量評価, 升田博之, 長島伸夫, 松岡三郎, 機械学会関西支部第68期定時総会, 5.3
 - 4) 超微小腐食の測定の可能性, 升田博之, 腐食防食, '93, 5.5
 - 5) STM による微細構造の作成, 升田博之, 第2回インテリジェントフォーラム, 6.3
 - 6) 高温初期酸化のAFM観察, 升田博之, 池田雄二, 腐食防食 '94, 6.5
 - 7) Naoscopic Analysis of Aqueous Corrosion by STM, Hiroyuki Masuda, Asian Symposium on Corrosion and Protection, 6.6
 - 8) 原子モアレ法によるSPM画像の高精度化, 升田博之, 第41回腐食防食討論会, 6.10
- (誌 上)
- 1) 升田博之: 「STMによる微小反応の定量化」, 表面技術, 43, No. 19 (1992) 818
 - 2) 升田博之, 長島伸夫, 松岡三郎: 「トンネル電流が関与する電析現象」, 材料と環境, 42, No. 10 (1993) 648
 - 3) 長島伸夫, 松岡三郎, 宮原健介, 升田博之: 「STM技術による微小硬さ測定」, 機械学会論文集, 59, No. 564 (1993) 211
 - 4) 升田博之「走査トンネル顕微鏡・原子間力顕微鏡」材料と環境, 42, No. 2 (1993) 99
 - 5) K. Miyahara, S. Matsuoka, N. Nagashima and H. Masuda: "Application of surface fabrication to strain measurement in nanometer scale with the scanning tunneling microscope", J. Testing and Evaluation, 22, No. 2 (1994) 121

新型機能材料による受動的機器の要素技術に関する評価

基盤研究

損傷機構研究部

石原只雄, 松島志延, 大橋重雄, B. Strnadel^{*1}

機能特性研究部

梶原節夫, 大塚秀幸, 菊池武丕児

計測解析研究部

小川一行

客員研究官

宮崎修一^{*2}

平成2年度～平成6年度

要 約

原子力発電プラントの安全性の向上を図る目的から, 新型機能材料として原子力機器への適用が可能な鉄基形状記憶合金およびTi-Ni系形状記憶合金の機能特性および環境中材料特性について基礎的な検討を行った。

鉄基形状記憶合金(Fe-Mn-Si基合金)について, 加工熱処理による形状回復率向上の原因を解明した。この合金の変形量を増していったときの応力誘起変態組織を高分解能電子顕微鏡を用いて調べ, 良好な形状記憶効果を得るための層状組織の形成過程を明らかにした。また, この合金を繰り返し使用した場合の変態温度や形状回復時の回復応力の変化及びその原因を明らかにした。また実機環境への適用の観点から, この合金の高温水中における応力腐食割れ特性に及ぼす溶存酸素濃度, 試験温度およびひずみ速度の影響について検討した結果, オーステナイト, マルテンサイト変態に対応して異なる形態の割れ感受性を示した。すなわち, オーステナイト相が主である473K以上では割れ感受性は温度の上昇とともに高くなり溶存酸素は割れを加速した。マルテンサイト相が主である423K以下においては低温・低酸素濃度の方が割れ感受性は高かった。

一方, Ti-Ni系形状記憶合金の機能特性, 特にその劣化の問題については, (a)加熱-冷却の熱サイクルの効果および(b)応力サイクルの効果について検討を行った。この合金の熱サイクルの影響を阻止するには, すべり応力(σ_s)を高め, 転位の導入を困難にする処理法が有効であることを明らかにした。形状記憶効果には, 熱サイクルに加えて応力サイクルの影響が複合した条件で使用されることから, 応力サイクルの影響を超弾性変形挙動の変化から調べ, 合金組成, 熱処理条件, 析出物(Ti_3Ni_4)および転位等との関連で明らかにした。さらに, この合金の高温水中における応力腐食割れ特性について, 合金組成, 熱処理条件および試験環境等の影響について明らかにした。

1 緒 言

本報告は, 平成2年度より6年度までの5カ年間にわたって電源多様化技術開発評価研究「新型機能材料による受動的機器の要素技術に関する評価」により実施した研究成果を中心にまとめたものである。

高速増殖炉や改良型軽水炉などの研究開発段階の原子炉を対象に, 新型機能材料である形状記憶合金を原子力機器

へ適用することによりプラントの一層の安全性向上を図ることを目的に機器の設計に必要な要素技術の開発に関する研究が民間企業において実施されている。

現在, 20数種類の形状記憶合金が開発されているが, その中で実用化されているものは, Ti-Ni, Cu-Zn-Al, Fe-Mn-Si基系の各合金系のみである。その中でも, Ti-Ni系およびこれに他元素を添加したものが製品の8割以上を占めている。

Ti-Ni系は形状記憶効果をはじめ, 機械的性質や耐食性等においては優れた特性を有するが, 電気伝導性や熱伝導性においてはCu-Zn-Al系より劣る。Cu系合金は時効効

^{*1} STA フェローシップ研究員

^{*2} 客員研究官

果 (Ms, Af 点の時間による変化) や熱サイクル特性 (Ms, Af 点のサイクル数の増加に伴う上昇), 疲労特性などに問題がある。一方高温での使用においては Fe-Mn-Si 系合金が優れている。しかしこの系の合金は形状記憶のメカニズムが他の系の合金と異なり, 一方向性であるために使用上の制約がある。

そこで, 本研究においては原子力機器への適用の可能性のある材料として Fe-Mn-Si 基系形状記憶合金および Ti-Ni 系形状記憶合金の 2 種類を検討の対象とした。鉄基形状記憶合金は, 原子炉冷却用ポンプの緊急用軸シール材への適用および高速増殖炉の崩壊熱除去系の空気冷却器ダンパーバネへの適用などが, また Ti-Ni 系合金は原子炉格納容器の換気空調用ファンブレードへの適用などが考えられる。

これら 2 種類の形状記憶合金について, 以下に示すような機能特性および高温水中応力腐食割れ特性等の評価に関する基礎的な検討を行った。

- (1) 鉄基形状記憶合金の機能特性の評価に関する研究
- (2) 鉄基形状記憶合金の高温水中応力腐食割れ特性の評価に関する研究
- (3) Ti-Ni 系形状記憶合金の熱サイクル特性に関する研究
- (4) Ti-Ni 系形状記憶合金の高温水中応力腐食割れ特性に関する研究

2 鉄基形状記憶合金の機能特性の評価に関する研究

2.1 緒 言

Fe-Mn-Si 系形状記憶合金は, Ti-Ni 系形状記憶合金に代わる低廉な形状記憶合金として最近注目されている合金である¹⁾⁻¹⁰⁾が, この合金は二つの大きな欠点がある。その第一は, 最初に形状記憶効果が見いだされた Fe-Mn-Si 三元系合金 (Mn: 30-32%, Si: 6%) では耐食性が極めて悪いことである。これを改善するために Cr や Ni を添加することが試みられた。現在では, Fe-Mn-Si 系にそれぞれ 9% Cr, 5% Ni を添加した Fe-14Mn-6Si-9Cr-5Ni 合金¹¹⁾⁻¹³⁾がほぼ 18-8 ステンレスと同等の耐食性が得られることが分かっている。第二の欠点は, 本合金は溶体化処理したままの材料では実用に供しうる形状記憶効果が得られないことである。これを改善するためには, ある種の加工熱処理を行われなければならない。その典型的なものが, いわゆるトレーニングといわれるもので, これは溶体化処理材を室温で 2~3% 引っ張り, 870K で 10 分加熱するという過程を数回繰り返す^{10, 12)}というもので, これによりほぼ完全に近い形状回復率が得られる。しかし, この加工熱処理は, 実験室レベルはともかくとして, 実用材を大量に作る時には実際上実施不可能なものである。それに代わるものとして, 形状記憶効果はやや劣るが, 溶体化材を室温で 10% 圧延した後, 970K で 10 分間加熱するという加工熱処理がある。この処理により, 形状回復率は溶体化材の 50%

から 80% へと向上する。80% 程度の形状回復率が得られれば, 用途にもよるが, ほぼ実用に供しうるものと考えられる。このような加工熱処理を施した材料がなぜ良好な形状記憶効果を示すかということを究明することは重要なことである。ごく最近, 小川と梶原¹⁴⁾は高分解能電子顕微鏡を用いてこの合金の変形組織をナノスケールのレベルで観察した。その結果, 加工熱処理材では変形バンド (幅 100-200nm) は 1-10nm の幅をもつ f.c.c. 相と h.c.p. 相との混合層状組織からなっているが, 溶体化材では変形バンドは, ほぼ h.c.p. 相のみから出来ていることが明らかとなった。彼らは, 形状回復率が加工熱処理材の方が良い原因としてこのようなナノスケールの層状構造が存在していることを挙げている。その理由として, 層状構造内にすでに f.c.c. 相があるので, 逆変態時に f.c.c. 相の核発生の必要がなくなり, 加熱に際して逆変態が容易に行われるからであるとしている。逆変態が容易になるということは, とりもなおさず形状回復が容易であることを意味する。このように異相混合のナノスケールの層状構造の有無が形状記憶効果の良否を決めている。

本研究は, Fe-14Mn-6Si-9Cr-5Ni 合金における上述のような層状構造の形成過程を解明するために変形量を増していったときの応力誘起変態組織を電子顕微鏡によって詳細に調べた。さらに比較のため冷却のみによって生じたマルテンサイト組織も調べた。また, 形状記憶合金を原子力プラントにおける受動的機器として用いる場合の形状記憶合金の信頼性や安全性を確保するためには, 繰り返し形状記憶合金を使用した場合の形状記憶特性, すなわち変態温度や回復応力がどのように変化するかを知ることが極めて重要である。従って本研究では, 繰り返し変態させた場合の形状記憶特性についても研究を行った。

2.2 実験方法

用いた合金の組成を表 1 に示す。実験に供した試料は 1320K で 30 分間溶体化処理したままのものと, 上述した加工熱処理, すなわち, 溶体化の後室温で 10% 圧延し, 次に 970K で 10 分間熱したものの二種類とした (以後, 前者を溶体化材, 後者を加工熱処理材と呼ぶ)。試料の厚さは冷間圧延状態で 0.4mm で, 引っ張り試料は幅 4mm, ゲージ長 40mm のものであった。この合金の冷却による変態開始温度 (Ms) は 250K で, 室温での変形によって母相 (γ , f.c.c.) からマルテンサイト (ϵ , h.c.p.) が誘起される。この応力誘起されるマルテンサイト変態の過程を明らかにするために 0.2, 0.8, 1.6, 3.0, 4.0% と段階的に引っ張りしたものを電子顕微鏡で調べた。一方, 比較のために, ただ冷却するのみによって生じるマルテンサイトについても調べ

表 1 合金の化学組成 (重量%)

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

た。この場合、試料は77K まで冷却した。観察に用いた電子顕微鏡は200kV の加速電圧のものである。電子顕微鏡観察用の試料はすべて twin-jet 研磨で作成した。また、変態を繰り返し行ったときの形状記憶特性を調べるために、77K への冷却と670K への加熱を繰り返した後、示差走査熱量計 (DSC) を用いて冷却・加熱して変態開始 (Ms)・終了 (Mf) 及び逆変態開始 (As), 終了 (Af) 温度を測定した。また、室温で6 %引っ張って応力誘起変態させ、770K に加熱して逆変態させる、という操作を繰り返した後、上と同様にして DSC で変態温度を測定した。さらに、応力誘起変態とその後の加熱による逆変態を行うという操作を繰り返したのち試料の両端を拘束したまま加熱して逆変態させ、回復力を測定した。

2. 3 実験結果

2. 3. 1 応力誘起マルテンサイト変態

この節では加工熱処理材を室温で引っ張ることにより生じたマルテンサイトについて述べる。溶体化材については、小川と梶原の研究^[4]により、変形によって問題の f.c.c. と h.c.p. の層状混合組織は生じないことが分かっているのので、これについて応力誘起マルテンサイトの形成過程を調べることはしなかった。変形によって生じた変態組織について述べる前に、室温変形前の加工熱処理材の内部組織について調べた結果を記す。

図1, 図2はその電顕写真で、すべてオーステナイト (γ , f.c.c. 相) であり、多数の積層欠陥による縞模様 (fringe) がみられる。図1では幅の広い積層欠陥が観察され、図2ではリボン状の積層欠陥と部分転位が多数みられる。

図3 (a) は0.2%引っ張った試料の電子顕微鏡写真で、(b) はその暗視野像である。この場合の結晶方位はマルテンサイトの晶癖面 (111)_{fcc} が電顕の入射ビームに平行、従って (00.1)_{hcp} 面もこれに平行である。その電子回折は図3 (c) に示すようなもので、(b) の暗視野は10.0_{hcp} 回折斑点で撮ったものである。これらの写真から(a)の黒いコントラストの部分が ϵ マルテンサイトであることが分かる。この段階の変形では、生じたマルテンサイトの幅は1-2nm と極めて狭く、幅の大きいものでも30nm 程度である。しかも、これが比較的 random に発生している。図4は、0.8%引っ張ったものの電子顕微鏡写真で、黒いコントラストの幅の細い板状のものが ϵ マルテンサイトである。この場合も結晶の方位は、図3の場合と同じで γ/ϵ の相界面は入射電子線に平行となっている (以後本報告に示す電顕写真のすべては、これと同じ結晶方位をもつものである)。約2 nm 幅のごく幅の小さいマルテンサイト晶板の他に20-55nm 幅の広いマルテンサイトがみられる。しかし、これらの幅広のマルテンサイトも実は、幅の極めて小さいものの合体したものであることが、図4の矢印をしたところをみれば分かる。この写真でみられるように変形量が増すと薄いマルテンサイト晶板は、クラスターする傾向が現

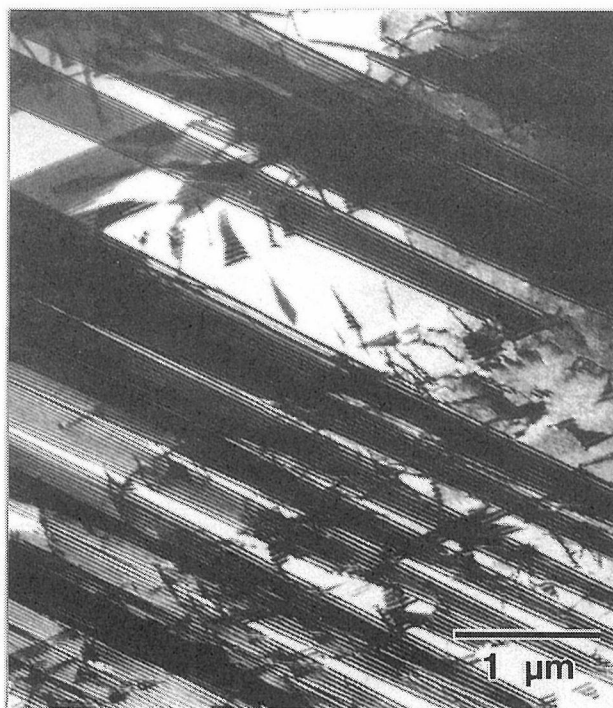


図1 加工熱処理材の変形前のオーステナイトの組織



図2 加工熱処理材の変形前のオーステナイトの組織

れる。その幅はこの場合は約400nm であり、その中央に合体した幅の比較的大きいマルテンサイト晶がみられる。その他、この写真で分かることは、他の $\{111\}$ _{fcc} 面上にある積層欠陥(写真中にほぼ三角形のリボン状にみえるもの)

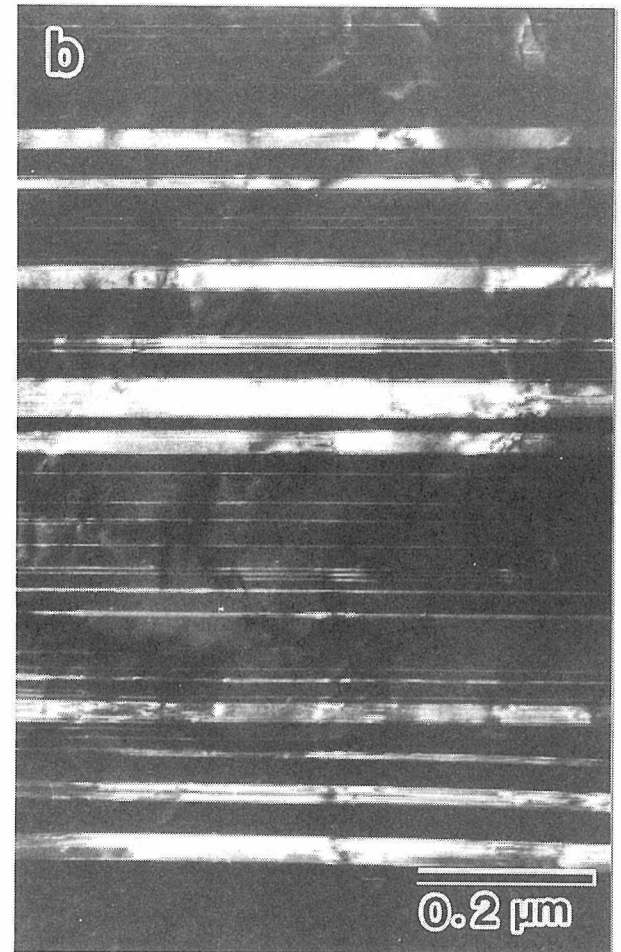
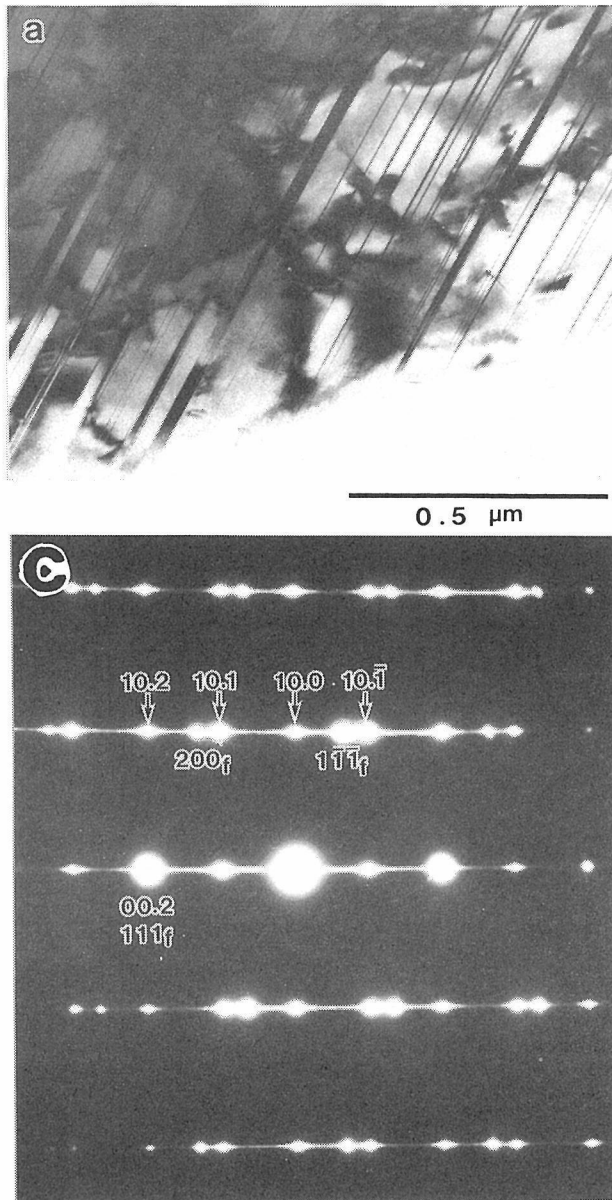


図3 (a) 0.2%引っ張ったときのマルテンサイト晶板, (b) (a) の一部分の暗視野像 (10.0_{hcp} 回折斑点で撮ったもの), (c) (a) の部分からの電子回折像

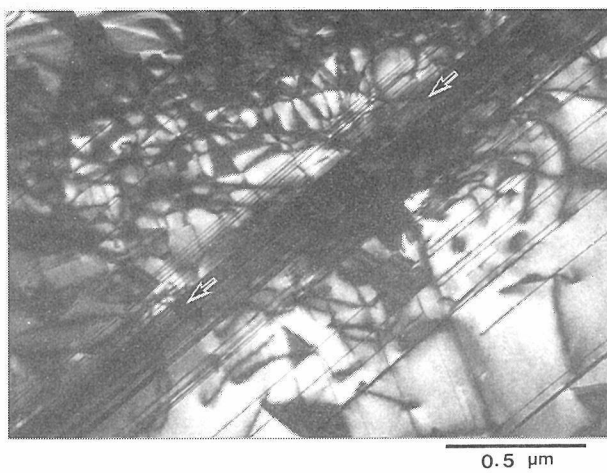


図4 0.8%引っ張ったときのマルテンサイト組織。リボン状に見えるものは、他の $\{111\}_{\text{fcc}}$ 面上にある積層欠陥

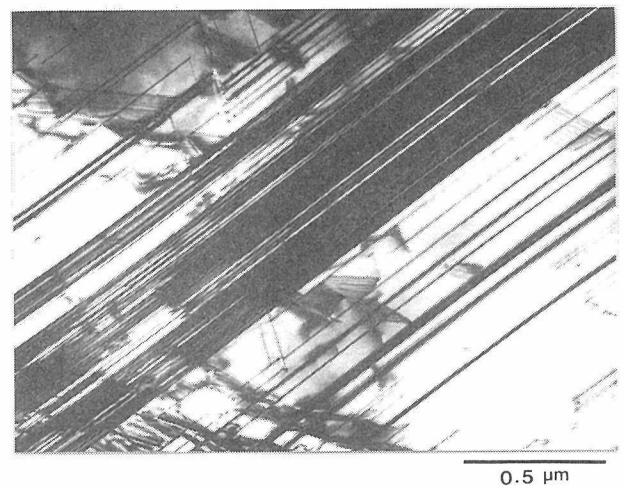


図5 1.6%引っ張ったときのマルテンサイト組織

は、板状マルテンサイトの成長を妨げないということである。このことは、薄板マルテンサイトが、これらの積層欠陥を横切っているが、それらの積層欠陥のところで止まったり、クニックしたりしていないことから推論できる。図5はさらに変形量をまして1.6%引っ張ったものの電顕写真である。マルテンサイトの幅は広いもので60-130nmあるが、この場合も幅広のマルテンサイト晶板が、写真の左下でスプリットしている様子から分かるように、実は、3-10nm 幅のマルテンサイト晶板の合体したものである。また、薄板マルテンサイトのクラスターの傾向は増し、その幅は図5では約600nm といえる。そして、やはりそのクラスターの中央には、幅広のマルテンサイトが存在している。

図6は、3%引っ張った試料中に観察された一見幅広(約1 μ m)のマルテンサイトである。図7は、図6で枠で囲んだ部分の拡大写真である。ただし、図7では、図6と少

し試料の傾きを変えて、入射電子線の反射条件が変わっている。この写真では多数の直線状の縞模様 (fringe) が見えるが、これは ϵ マルテンサイトの(00.1)面上での積層欠陥によるものと思われる。あるいは、他の可能性として極めて薄い γ 相の板状晶が ϵ 相中に存在していて、その γ/ϵ 相境界による干渉縞かもしれない(2.1で述べたように、そのような γ 相の存在は高分解能電子顕微鏡観察によって確認されている¹⁴⁾)。矢印で示した箇所では、fringeの乱れが見られるが、ここにショックレー部分転位が存在していると考えられる。図8は、4%引っ張った試料中に観察された約1 μ m 幅のマルテンサイト晶の一部分の高倍率写真である。右上の三角の部分が母相 γ である。このマルテンサイトの場合は、図7ほどの fringe の数はみられない。すなわち、積層欠陥や薄い γ 相の数が少ないと言える。また、矢印のところでは fringe がとぎれており、そ

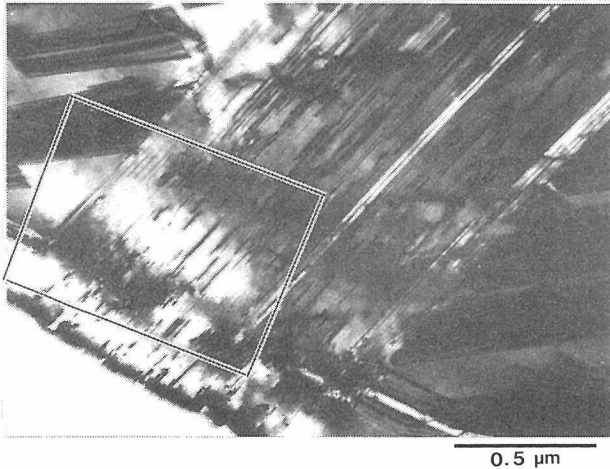


図6 3%変形したときに生じた幅約1 μ mのマルテンサイト晶板



図7 図6の枠の部分の拡大写真。ただし、入射電子線の反射条件は、図6のときと少し異なる。

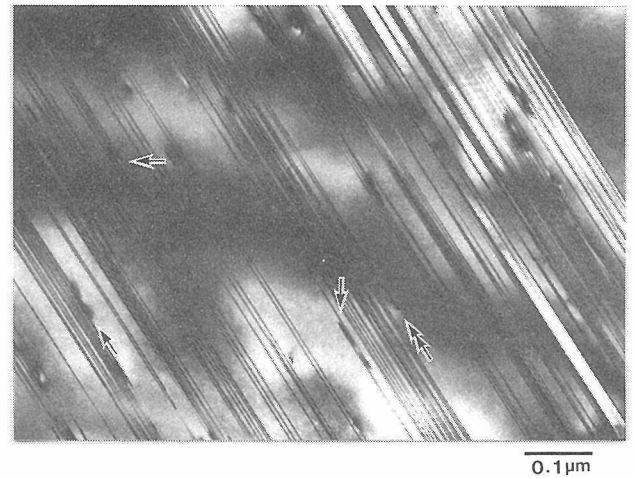


図8 4%変形したときに生じた幅約1 μ mのマルテンサイト晶板

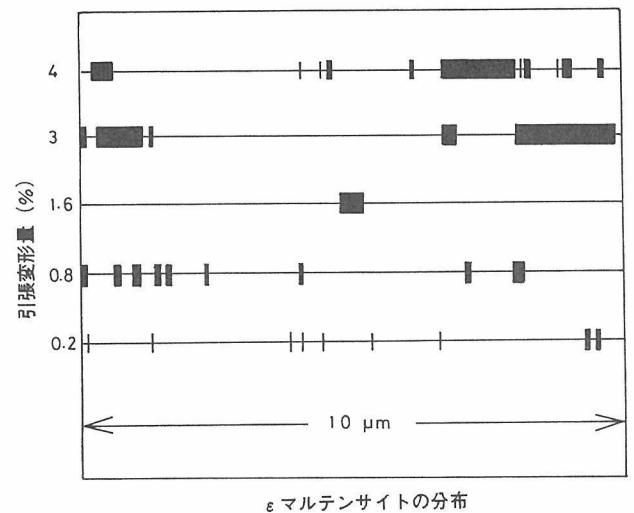


図9 引っ張り変形量と試料中のマルテンサイト晶の分布状態との関係を示す。

ここに部分転位があることが分かる。二重矢印で示したところの fringe は、楔形をした極めて薄い γ 相によるものと思われる。

ここで、変形量とともにどのように ε マルテンサイト晶が発生するかということをもう少しマクロ的に見るために、低倍率（約1万倍）の電顕写真を撮り、 ε マルテンサイトの分布状態を調べた。図9はその結果を示すものである。この図で、長方形の横幅はマルテンサイトの幅を示している。ただし、細い縦線はこの図のスケールでは表せない極めて薄いマルテンサイト晶板を意味する。各変形量について示してあるマルテンサイトの分布は、 γ/ε 相境界面に垂直方向に少なくとも $10\mu\text{m}$ の長さをもつ領域について調べられたものである。これから次ぎのことが分かる。1) 変形の極初期では極めて薄いマルテンサイト晶板がほぼ random に発生し、変形が進むに連れてこれらが合体して幅広のマルテンサイトを形成する。2) 変形量が1%を超すとマルテンサイト晶板の分布はかなり不均一なものとなってくる。

以上述べたように、外部応力によるマルテンサイトの形成過程は、極めて薄い板状晶の発生とそれらの合体の繰り返しとすることができる。しかし、薄板マルテンサイト晶の合体は決して完全なものでなく、間に極めて幅の狭い γ 相が残存していることが、小川と梶原の高分解能電子顕微鏡による研究¹⁴⁾の結果から分かっている。

2. 3. 2 熱誘起マルテンサイト変態

この節では加工熱処理材を冷却したときに生成するマル

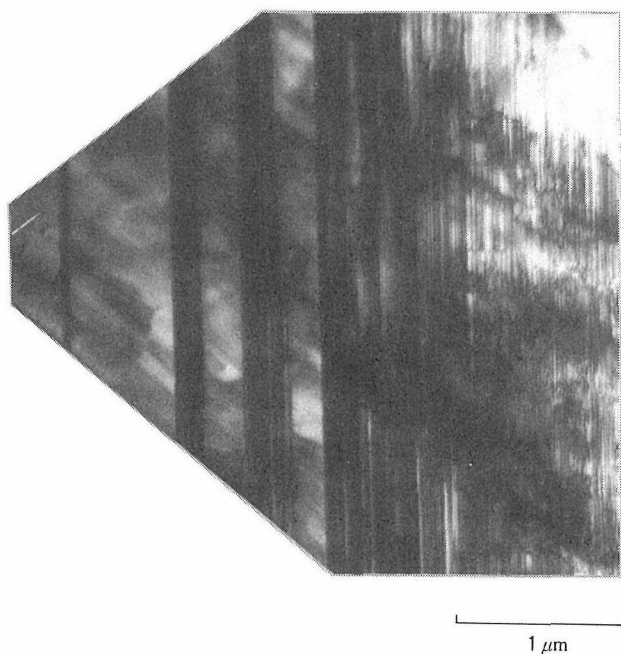


図10 加工熱処理材において冷却により生成したマルテンサイト

テンサイトについて、又比較のために溶体化材を冷却したときに生成するマルテンサイトについても述べる。図10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。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した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、従って f.c.c. 相と h.c.p. 相の混合層状組織は存在しない。図11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、マルテンサイトの幅は約 $5\mu\text{m}$ 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。

2. 3. 3 繰り返し変態を行った場合の変態温度及び回復力の変化

図12は DSC を用いて測定した、冷却時の $\gamma \rightarrow \varepsilon$ 変態における変態開始温度 (M_s) 及び変態終了温度 (M_f) を変態の繰り返し数に対してプロットしたものである。ただし、c の添字は加熱・冷却による変態を繰り返した後に再び冷却により変態させた場合の変態温度を示し、t の添字は引っ張りによる変態及びその後の加熱による逆変態を繰り返した後に再び冷却により変態させた場合の変態温度を示す。

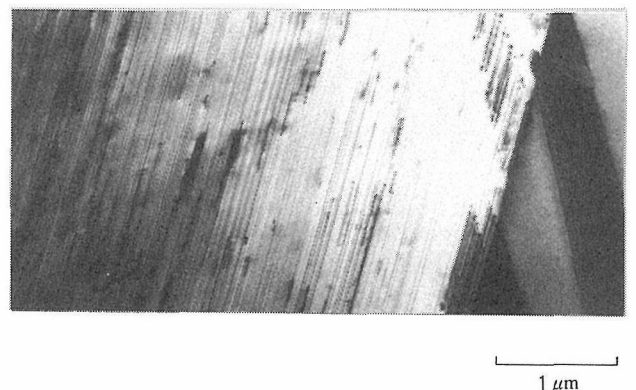


図11 溶体化材において冷却により生成したマルテンサイト

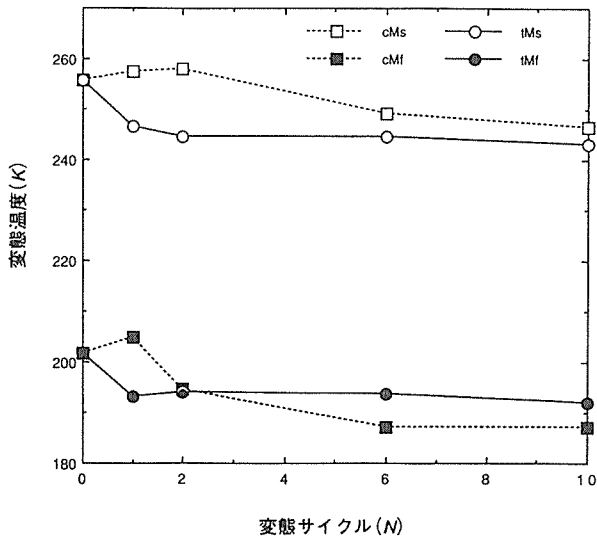


図12 繰り返し変態サイクルにおける変態温度 ($\gamma \rightarrow \epsilon$) の変化

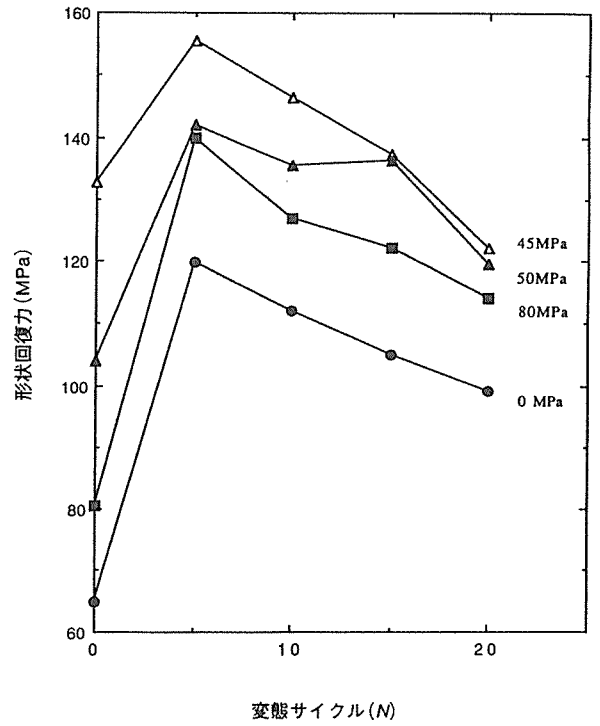


図14 形状回復力に及ぼす変態サイクルの影響

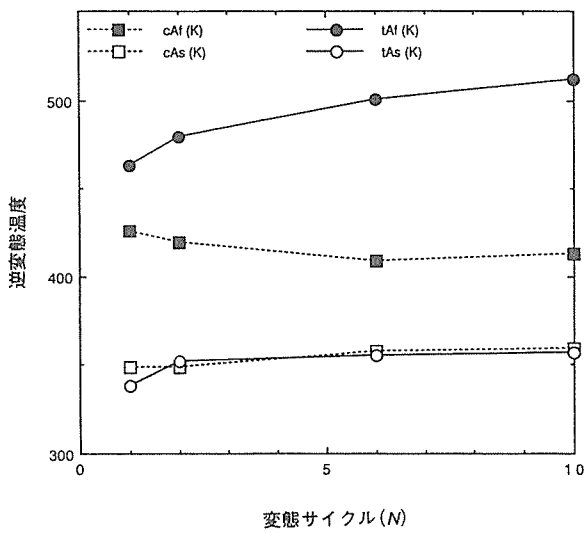


図13 繰り返し変態サイクルにおける逆変態温度 ($\epsilon \rightarrow \gamma$) の変化

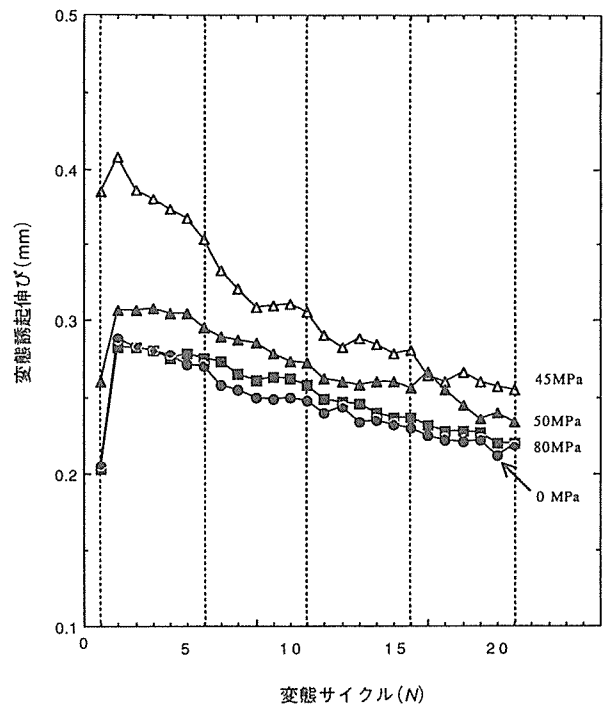


図15 一定応力 (313MPa) に達するに要する伸び (ゲージ長さ15mm) に及ぼす変態サイクル数の影響

いずれの温度もその変化量は小さいが、繰返し数の増加とともにやや減少する傾向がある。図13は加熱による逆変態温度を繰返し数に対してプロットしたもので、 c 、 t の添字の意味は図12の場合と同じである。繰返しに伴う変態温度の変化はいずれもさほど大きくないが、 tA_f は増加しているのに対して cA_f は減少している。特に目立つ特徴は、 tA_f の値そのものは、 cA_f に比べてずっと高く、その差は繰返し数とともに大きくなり、 $N=9$ のときは100Kにも達する。次に、応力誘起変態及びその逆変態を繰返したときの回復力の変化を調べた。図14は図中に示す応力下で逆変態させたときの回復力の変化を示す。いずれの場合も、繰返しとともに最初急激に回復力が増大し、その後減少していくことが分かる。この場合回復力の測定前に、室温で一定応力(313MPa)に達するまで引っ張り変形を行ってマルテンサイトを誘起させているが、このときの伸び(ゲージ長15mm)の変化を示すのが図15である。いずれの場合も二回目の変形時に大きく伸びが増大し、その後単調に減少していくことが分かる。これは、図14の回復力の変化に対応しているのが分かる。すなわち、室温での応力誘起マルテンサイトの量(これは、図15の伸びに対応)に比例して、回復力が増大していると言える。

2. 4 考 察

以上、良好な形状記憶効果を得るために必要なナノスケールのf.c.c.とh.c.p.の混合層状組織の形成過程を明らかにしてきた。そして、このような層状組織は加工熱処理材を室温で変形したときにしか現れないことが分かった。層状組織の形成と変形前にオーステナイト中に多数の積層欠陥が存在するという事とは、密接な関連があると思われるが、はたして発生したh.c.p.晶板の一個一個がそれぞれ変形前のオーステナイト中の積層欠陥から核発生したものかどうかは疑問である。

このことは、小川と梶原の研究結果¹⁰⁾から隣同士のh.c.p.マルテンサイト晶間の距離が1-10nm程度しかなく、図1、2の写真からみても積層欠陥がそのような高密度で存在しているとは思われない。というのは、もし、 γ 相中の積層欠陥と個々の薄板マルテンサイト晶が一对一の対応があるならば、変形前の γ 相中の積層欠陥同士の間隔も1-10nm程度のものでなければならないからである。さらに、冷却のみによって生じたマルテンサイト晶板は、前節で述べたように加工熱処理材であっても応力誘起したマルテンサイトに比べてはるかに幅広で、 γ 相との混合層状組織は形成しない。これらのことを考えると結局、現象論的にはナノスケールのf.c.c./h.c.p.混合層状組織形成のためには、変形前のオーステナイト相中に多数の積層欠陥が存在することが必要であることは分かったが、その詳細な役割は不明である。変態温度(冷却による)や変形温度、積層欠陥エネルギーなどと関連を調べてみる必要があるかも知れない。

繰返し使用したときの機能特性の劣化については、前節の図12、13で示したように正・逆変態温度ともに tA_f 点を除いては、変態を繰返してもほとんど変化しないので、基本的に特性劣化は起こらないと言える。繰返し変態により tA_f が大きく増大する理由については、(1)引っ張り変形時に導入された転位が加熱時に回復・消滅することによる影響がDSCのピーク変化に現れた、(2)引っ張り変形時にマルテンサイト自身が塑性変形を受け、逆変態しにくくなった、(3)引っ張り変形時に α' マルテンサイトが生成した、などが考えられる。また、図14で回復力が最初に急激に増大する原因は、図15に示したように引っ張り変形は応力一定の条件で行っているため、二回目の変形時に急激に伸びが増大し、マルテンサイトの変態量も増え、回復力も大きくなるためである。二回目の変形時にマルテンサイトの量が増えるのは、繰返し変態を一回行っただけで積層欠陥密度が大きく増え、次ぎの変態に際しての核生成場所となるため変態量が増大するからであり、三回目以降の変形においては積層欠陥密度はそれほど急激には増大せず、むしろ加工硬化の影響により伸びは減少していくため回復力も次第に低下していくと考えられる。しかし室温での形状変形時の歪みを一定(2~3%)程度にすれば、この形状記憶合金を繰返し使用しても、回復力は変化しない。

2. 5 結 論

Fe-14Mn-6Si-9Cr-5Ni合金について、室温で10%圧延後970Kで10分間加熱の加工熱処理したものと、比較のために1320Kで30分間溶体化処理したままのものについて、形状回復率向上の原因について調べた。また、繰返し変態を行った場合の変態温度や回復力の変化を調べた。その結果、以下のような結論が得られた。

- 1) 形状記憶効果向上のために必要なナノスケールのf.c.c.相とh.c.p.相との混合層状組織は、超微視的にも巨視的にも個々のマルテンサイトが平行にかつ独立に発生し、これが合体していく過程により形成される。
- 2) 加工熱処理材で観察されたf.c.c./h.c.p.の混合層状組織形成のためには、変形前のオーステナイト相中に多数の積層欠陥が存在することが必要である。
- 3) $\gamma \rightleftharpoons \epsilon$ 変態を繰返すと、正・逆変態温度はそれほど大きく変化しないが、応力誘起変態とその逆変態を繰返した場合の A_f 点は大きく増大する。
- 4) 繰返し変態により、回復力は最初急激に上昇し、その後減少していく。しかし、室温での応力誘起変態歪みを一定にすると、回復力は変化しないと推論される。

3 鉄基形状記憶の高温水中応力腐食割れ特性の評価に関する研究

3. 1 緒 言

鉄基形状記憶合金を原子力機器に適用する際の安全性を確認するために、高温水中における応力腐食割れ(SCC)

特性に及ぼす温度および溶存酸素（DO）濃度の影響を調べた。

3. 2 実験方法

試験に用いた合金の化学組成を表2に示す。

表2 供試材の化学組成

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Co
0.016	5.68	13.3	0.011	0.0017	9.13	5.18	0.0

平行部が3mmφ×20mmの丸棒型試験片を、板材より圧延方向を長手方向に切り出して用いた。機械加工の後、真空中で1,323K、1.8ksの溶体化熱処理を行った。熱処理後500のエメリー紙で研磨し、アセトンで脱脂して用いた。

この合金の相変態特性は、示差走査熱量計（DSC）を用いて測定した結果、マルテンサイト変態終了および開始温度はそれぞれ282K、308K、オーステナイト変態開始および終了温度は391Kおよび414Kであった。

SCC試験は、循環型高温水中低ひずみ速度引張試験（SSRT）装置を用いて行った。試験液は溶存酸素（DO）濃度<10ppb～空気飽和の純水で、流量は5/hrとした。試験温度は383K～563Kの範囲について検討した。ひずみ

速度は $8.3 \times 10^{-7} \text{s}^{-1}$ で行った。

試験終了後の試験片の破面及び表面を走査型電子顕微鏡で観察し、SCC破面率を求め、割れ感受性を評価した。

3. 3 試験結果

試験温度のSCC破面率に及ぼす影響を図16に示した。DO濃度10ppb以下の脱気水中では、低温ほど割れ感受性が高く、523K以上では割れが発生しなかった。これに対し、DO濃度0.2ppm以上では、割れ感受性が最小となり、それ以上でも以下でも割れ感受性が高くなる温度があることが判明した。この温度は、DO濃度8ppmでは503～473Kであり、DO濃度2～0.2ppmでは473K附近と推定される。

DO濃度10ppb以下の純水で、各温度で試験した結果得られた応力－ひずみ（S-S）曲線を図17に示した。SCCは503K以下で発生していたが、473K以上では曲線の形状はほぼ同じで、延性に富んでいた。しかし、詳細に見ると低温ほど最大応力が高くなり、材料が硬化する傾向にあった。これに対し、423Kと383Kでは473K以上での形状とはっきり異なっており、硬化が著しいことが判明した。このことから、423K以下ではマルテンサイトに変態していると推定され、試験後の試験片の金相顕微鏡写真からもマルテンサイト組織であることが確かめられた。

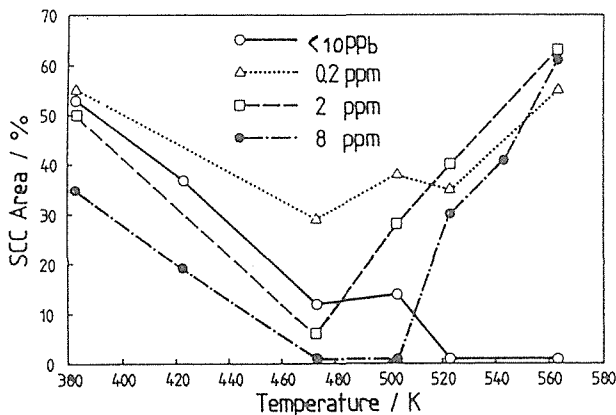


図16 SCC破面率に及ぼす試験温度の影響

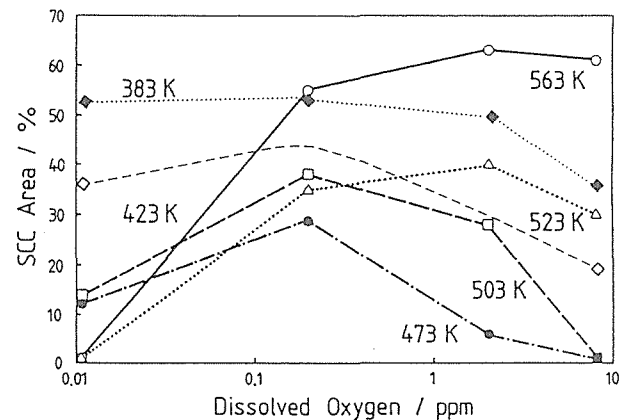


図18 SCC破面率に及ぼすDO濃度の影響

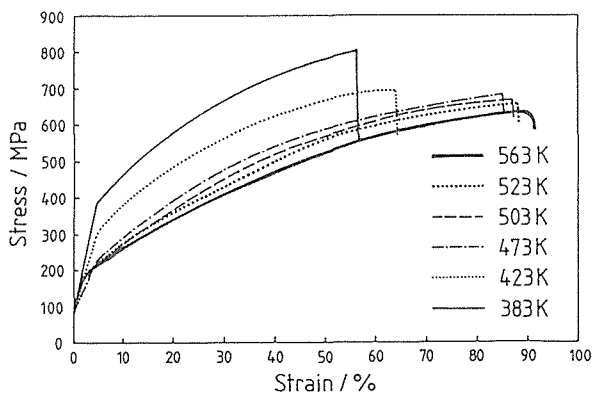


図17 各温度における応力－ひずみ曲線の比較（DO濃度10ppb以下）

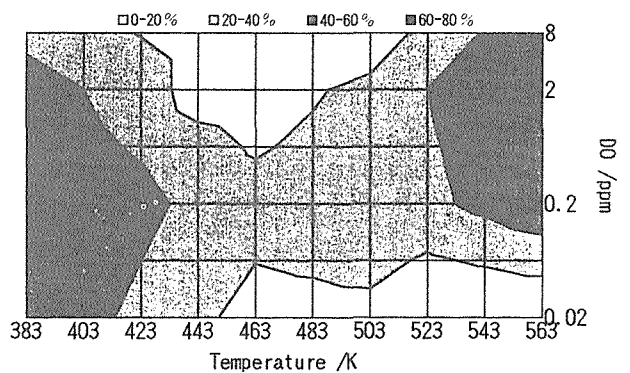


図19 SCC感受性に及ぼす温度/DO濃度組み合わせの影響

図18は溶存酸素濃度の SCC 破面率に及ぼす影響を示したもので、523K 以上では 2 ppm, 503K~383K では0.2 ppm に割れ感受性のピークが認められるが、423K 以下では10ppb 以下になっても割れ感受性は殆ど低下しなかった。従って、ピークを示す DO 濃度は、試験温度が低いほど低くなっていると考えられる。

3. 4 考 察

形状記憶合金の SCC に及ぼす DO 濃度と温度の組合せの影響を等感受性線図に表すと、図19のようになる。図から明らかなように、低温・低 DO 濃度領域と高温・高 DO 濃度領域の独立した二つの割れ感受性が高い領域があった。

高温・高 DO 領域では温度と DO 濃度が高くなると割れ感受性も高くなり、この領域では SUS304 などのオーステナイト系ステンレス鋼の高温水中での応力腐食割れ感受性の傾向と一致している。しかし、SUS304 等が殆ど割れ感受性を示さない低温・低 DO 領域で高い割れ感受性があり、この領域では温度と DO 濃度が低い方が割れ感受性が高いなど、通常のオーステナイトステンレス鋼とはまったく異なる割れ特性となっている。

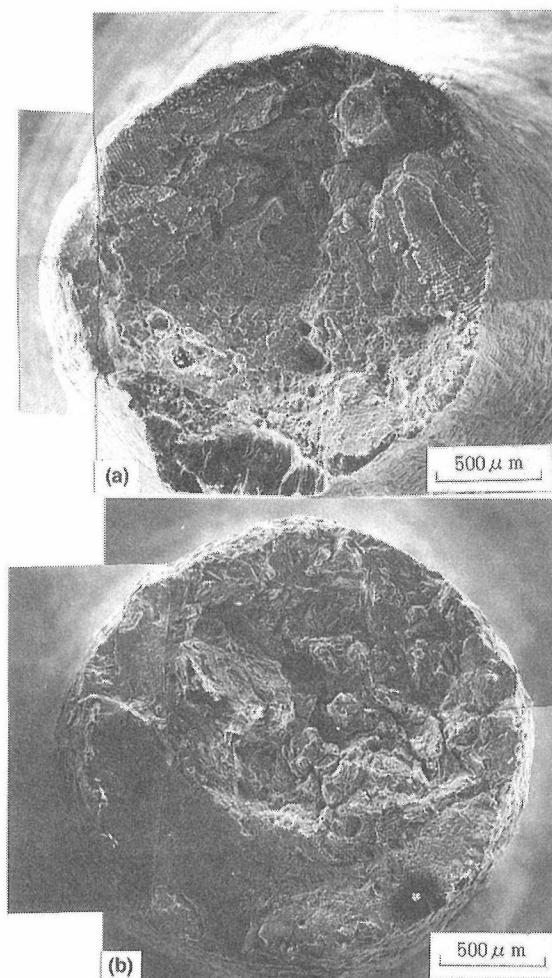


図20 破面の走査型電子顕微鏡写真(a)563K, (b)383K

またこれら二つの領域では、図20に示したように、高温、高 DO では平らな段状部分を伴う粒内割れであったのに対し、低温、低 DO ではラス様組織にそった粒内割れであった。

用いた材料のオーステナイト変態終了温度は417K であるが、ほぼこの温度に近い423K 以下では、先に述べたように試験片は引張り応力によってマルテンサイト相に変態していると考えられる。

これらの事実から、鉄基形状記憶合金は、高温領域ではオーステナイト鋼として、423K 以下の低温領域ではマルテンサイト鋼としてそれぞれの割れ特性を示し、相変態にともなって異なる形態の割れが起こるものと考えられる。

423K 以下でのマルテンサイト鋼の高温水中での割れ機構としては、材料が高硬度の時に起こる水素脆性割れ (HE) と局部腐食を起点とする活性経路割れ (APC) の両者があることが報告されている¹⁵⁾。

Ito ら¹⁶⁾は高純度18Cr-7~8Ni ステンレス鋼は、熱処理によってマルテンサイト組織となり、この場合、高温純水中で水素脆性割れ (HE) が起こり、粒界割れであることを報告している。一方、尾崎ら¹⁷⁾は、鋭敏化した SUS420J₂ の SCC 機構は活性経路割れ (APC) であり、423K 附近で最も割れが起こりやすく、割れ形態はマルテンサイトラスにそった粒内割れとしている。

今回用いた形状記憶合金の割れ形態は、図18(b)に示したようにマルテンサイトラスにそった粒内割れで、尾崎らの結果に照らして APC の割れ破面に相当する^{15,17)}。一方、マルテンサイト鋼の APC の発生には高い DO 濃度が必要とされており¹⁷⁾、DO 濃度10ppb 以下の脱気水中で発生した割れの機構が APC とは考え難い。また、1 試験片に観察された割れの数1~2箇所と少なく、いずれも孔食等を伴っていない。また、破断直前の荷重の減少は急激に起こり、ネッキングは見られなかった。この様なことから、形状記憶合金の低温・低 DO 領域での割れ機構は HE が妥当であると考えるが、今後定電位分極試験によって確証を得たい。

3. 5 結 論

- 1) 鉄基形状記憶合金は、オーステナイト、マルテンサイトの変態に対応して異なる形態の SCC に感受性を示した。
- 2) オーステナイト相が主である試験温度473以上では、割れ感受性は温度の上昇に伴って高くなり、DO は割れを加速した。
- 3) マルテンサイト相が主である試験温度423K 以下では、低温・低 DO の方が割れ感受性が高かった。

4 Ti-Ni 系形状記憶合金の熱サイクル特性の評価に関する研究

4.1 緒言

形状記憶効果と超弾性の機能は、原理的には何度も繰り返し利用できるため、各種アクチュエータなどの広い分野での応用が考えられる^{[9]-[25]}。しかし、現実には形状記憶効果あるいは超弾性の機能を繰り返し利用すると、機能劣化が起こる。このときの機能劣化の問題としては、(a)加熱-冷却サイクルに伴う変態温度の変動、(b)繰り返し変形中の変態温度と変形挙動の変動、(c)使用温度下での時効の効果、(d)特殊環境下で起こる各種機能劣化などがある。変形温度の変動は素子の作動温度を狂わせ、変形挙動の変化はアクチュエータなどの作動力を不安定にし、時効の効果は、変態温度及び形状回復機能に影響を与える。さらに特殊環境下では、電子線、中性子線などの照射、水素等の吸蔵あるいは腐食等の問題が起こる。これらの機能劣化は、いずれも実用上重要な問題である。

本章では、上述の機能劣化特性に関する問題を明らかにしたので以下に述べる。

4.2 熱サイクルの効果

冷却-加熱を繰り返すと、マルテンサイト相の成長および消滅に伴って、基本的には2種類の界面の移動が行なわれる。一つは、マルテンサイト相と母相の界面であるが、これはマクロ的には無歪み無回転の晶癖面を形成し、歪みは最小になっている。他の一つは、マルテンサイト晶間の界面であるが、マルテンサイト晶同士の組合せも、変態の自己調整の機構により、歪みを最小にするように選択されるので、この界面の歪みも小さい。しかし、いずれの界面もミクロ的には、歪みの食い違いが存在し、応力集中が生ずる。その結果、局部的に少しではあるが転位が導入され得る。熱サイクルと共に転位の密度が増えると、それが作り出す応力場が変態に影響し、変態温度が変わる原因になる^{[25], [27]}。また、形状記憶合金の多くは規則合金であるため、転位の導入は結晶の規則度を変える効果をも場合によれば伴う。規則度の変化は、変態温度を変えることになる。

以下では、熱サイクル効果の結果について紹介する。図21には、溶体化処理を施した2種類の組成のTi-Ni合金のDSC（示差走査熱量計）による変態温度の測定結果を示す。変態開始のピーク温度（ M^* ）と逆変態開始のピーク温度（ A^* ）が、熱サイクルと共に変化する様子が示されている。 M^* も A^* も変化する程度は異なるが、いずれの場合も熱サイクルと共に低下し続けている。熱サイクルに伴って、合金内部には転位が導入され、熱サイクル数の増加と共に、転位密度が増えることも観察された。

熱サイクルの影響は、合金の組成および熱処理条件により変わる。それについて調べた結果を以下に整理してみる。

溶体化処理材では、組成に依存せずすべり応力（ σ_s ）が

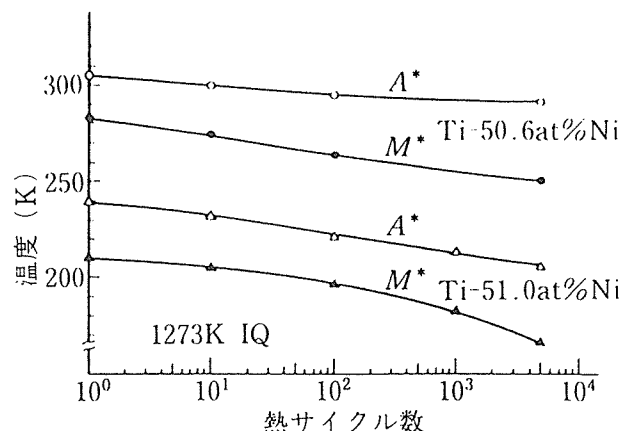


図21 溶体化処理を施したTi-Ni合金の変態温度に及ぼす熱サイクルの効果

低く、熱サイクルの影響が顕著に現われた。溶体化処理後に時効をした高Ni濃度のTi-50.6 at % NiおよびTi-51.6 at % Ni合金においては、熱サイクルの影響は現われないが、析出物の形成されない低Ni濃度のTi-49.8 at % Ni合金では、たとえ同様の熱処理を施しても σ_s が低く、熱サイクルの影響が現われる。ところが、同じ49.8 at % Ni合金でも、溶体化処理をせず冷間加工後673Kで熱処理した試料では、高密度な転位組織のため σ_s は高く、熱サイクルの影響は全く現われない。さらに、顕著な熱サイクルの影響が現われた49.8 at % Ni溶体化処理材でも、20%以上の変形により加工硬化した状態では、熱サイクルの影響は全く現われなかった。以上のように、熱サイクルの影響の有無は、Ni濃度と熱処理の組合せにより決まるが、常に σ_s が低い場合には影響が顕著に現れ、高い場合には現われない。

このような熱サイクル効果の原因としては、次の3つが考えられる。(a)規則度の変化(b)熱サイクル中の時効効果および(c)転位の導入。これらの因子は、いずれも変態温度を変える原因になり得るが、熱サイクルの影響の1つである温度差 $M_s - M_f$ の増加を説明するためには、変態に際して逆応力場を形成する(b)と(c)がまず可能な原因となる。

Ti-Ni合金中の転位のバーガースベクトルは、電子顕微鏡観察の結果 $\langle 100 \rangle$ であり、すべり面は単結晶の2面解析の結果 $\{001\}$ と決定されている^[28]。このような転位が動いてもB2型構造では逆位相境界は形成されないため、規則度の低下は起こらないと考えられる。さらに、熱サイクルの影響は、時効効果の現われないTi-49.8 at % Ni合金で顕著に認められることを考え合わせると、熱サイクル効果の原因は(c)の転位の導入にあると結論できる。

以上の結果 Ti-Ni合金の熱サイクルの影響を阻止するには、前述の σ_s を高め、転位の導入を困難にする処理法が有効であることが明らかになった。

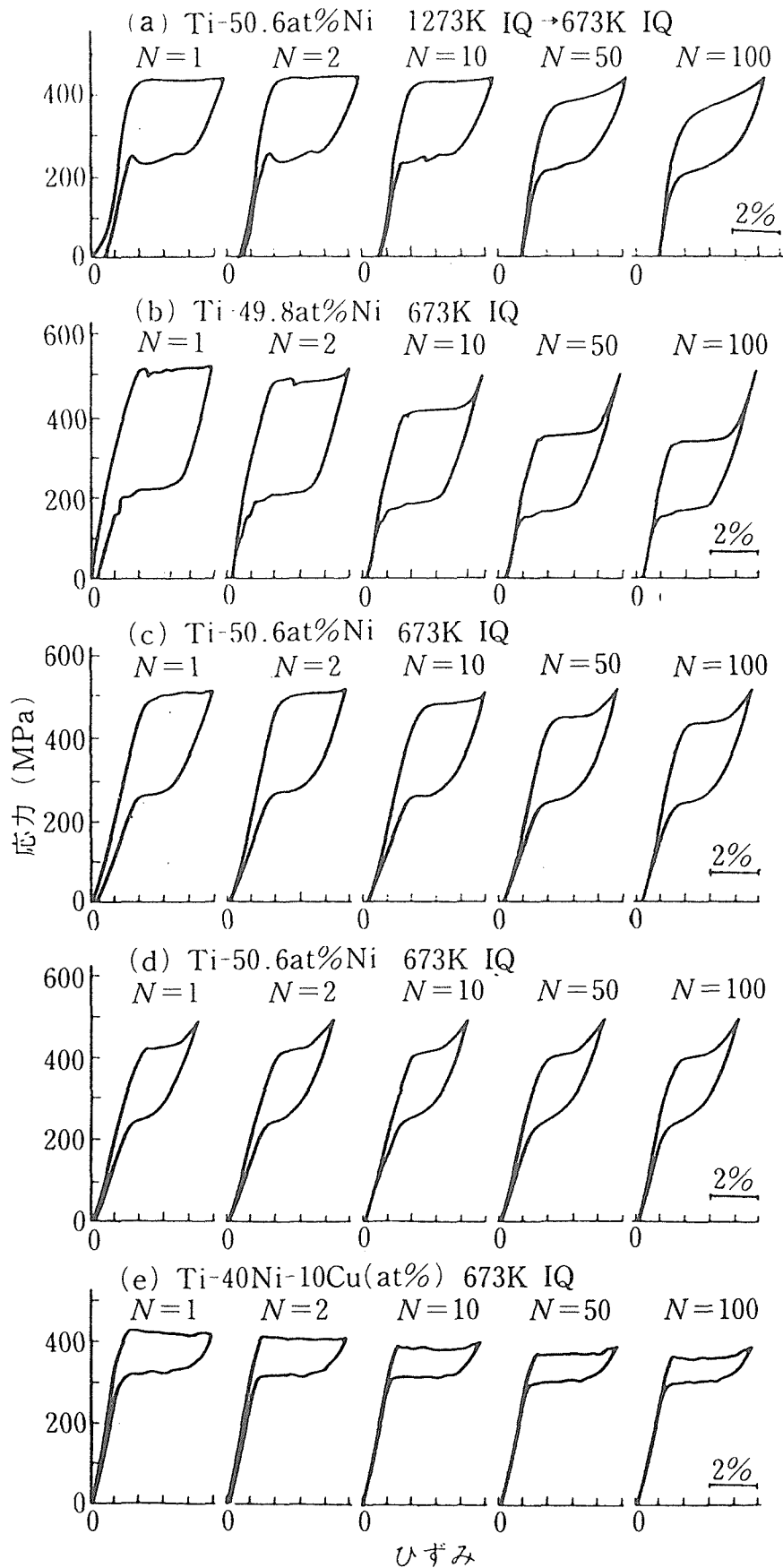


図22 各種 Ti-Ni 合金の超弾性特性に及ぼす繰り返し変形の効果

4. 3 応力サイクルの効果

形状記憶効果は、熱サイクルの影響に加えて、応力サイクルの影響が複合した条件で使用されるが、超弾性を利用する場合に比べて一般に低い応力で変形される。そのため、応力サイクルの影響は、形状記憶効果を利用する時には超弾性の場合程強く現れない²⁶⁾。

そこで、以下では、応力サイクルの影響が強く現れる超弾性の結果を述べる。図22は、変形量を5%に限定したときの各種 Ti-Ni 合金の超弾性変形挙動の変化を示している。Ti-Ni 合金の機械的性質は、内部組織および組成により大きく影響を受ける。図の(a)は、Ti-50.6at % Ni 合金を1273Kで溶体化処理した後に、673Kで1時間時効処理をすることにより、微細な Ti_3Ni_4 析出物を形成させた場合の結果である。100回目の変形も依然として良好な超弾性を示している。応力-歪み曲線の変化の仕方としては、弾性限からずれ始めるマルテンサイト誘起応力は下がり、歪みの高い方では応力の変化が小さい。このため、1回目の変形のときの応力が一定で変形が進む変形様式から、サイクルと共に応力が増加しながら変形が進む変形様式に変わっている。

次に、内部組織として転位のみを持った場合として、冷間加工後673Kで1時間焼鈍した Ti-49.8at % Ni 合金では、(b)に示すように応力サイクルと共にマルテンサイト誘起応力が低下することは上と同様であるが、一定の応力で変

形が進む特徴は失っていない。なお、この試料で、673Kでの熱処理を施しても析出物が形成されない理由は、合金組成がほぼ等原子比であるため、Ni に富んだ Ti_3Ni_4 は形成されないからである。

析出物と転位を同時に利用すれば、すべり応力がさらに高くなり、超弾性特性もさらに安定になると考えられる³¹⁾。そのためには、高 Ni 濃度の Ti-50.6at % Ni を用いて、冷間加工で導入された転位を消さないように溶体化処理をせず、中間温度 (673K) で焼鈍すればよい。その場合の結果を、(c)に示してある。前の二つの場合よりも安定な超弾性特性が得られている。

ここで注目すべきことは、いずれの場合も、応力サイクルと共に応力-歪み曲線の変化は小さくなり、安定化されていることである。そこで、(c)の試料を100回繰り返し変形後、さらに100回の変形をする間の変化を(d)に示すが、曲線の形状変化は極めて少ないことが判る。このため、実用に際しては、使用前にトレーニングをしておけば、安定した特性を利用できることになる。

超弾性特性の安定化は、Ti-Ni に第三元素として Cu を Ni と置き換えて添加することでも可能になる。Ti50Ni40Cu10合金の結果を図の(e)に示してある。応力-歪み曲線の形状変化が極めて少なく、安定した超弾性特性が得られている。この場合の特徴は、二元系合金と比べて、変態歪みが小さく、応力ヒステリシスも100MPa程度と小さいことである。このような特徴が、良好な超弾性特性を引き出す原因になると考えられる。

これらの基礎研究により開発された Ti-Ni および Ti-Ni-Cu 合金の繰り返し変形による超弾性特性の変化をそれぞれ図23と図24に示す。いずれの図にも1回目と10回目の超弾性の応力-歪み曲線が示されている。ここで用いられた試料 A-F の合金組成と変態温度を表3に示す。いずれの試料の変態も同じでないため、変態誘起応力がほぼ同じになるように試験温度はそれぞれの試料で変えてある。図23の結果によると、Ti-Ni 二元合金では、Ni 濃度の高い A の試料が変態歪みが最も小さいと共に応力ヒステリシスも小さい超弾性特性を示している。10回目の曲線もほとんど完全な超弾性を示していることから、このような超弾性は繰り返し変形に対して極めて安定であることが判る。図

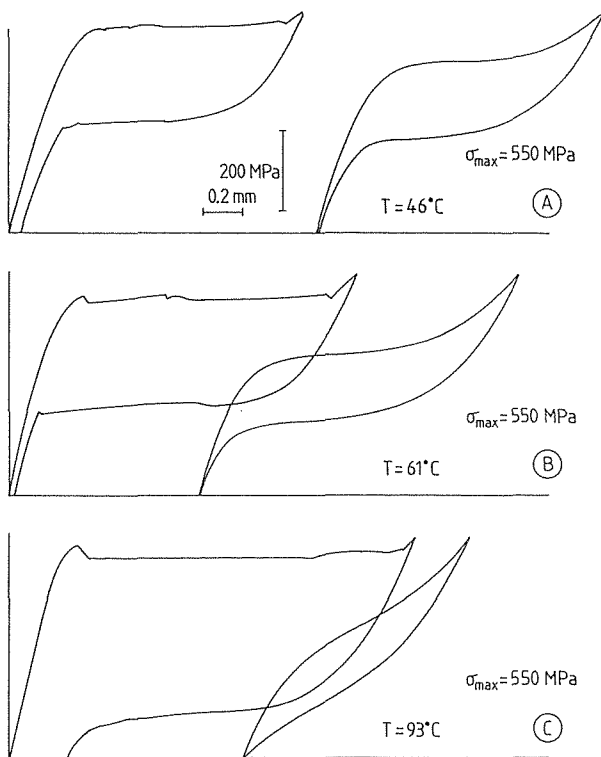


図23 Ti-Ni 合金(A-C)の1回目と10回目の応力サイクル時の超弾性特性

表3 図23, 24で用いられた Ti-Ni と Ti-Ni-Cu 合金の組成と変態温度

Alloy	Composition, at. %			Transformation points, °C			
	Ti	Ni	Cu	Mf	Ms	As	Af
A	49.1	50.9	—	-115.8	-30.7	1.9	44.6
B	49.5	50.5	—	-77.8	-18.5	9.0	53.0
C	50.0	50.0	—	-28.0	37.5	48.2	77.8
D	49.0	41.0	10.0	7.6	29.8	34.5	50.0
E	50.0	40.0	10.0	20.9	41.4	52.7	66.6
F	48.5	41.5	10.0	14.4	37.5	42.6	60.6

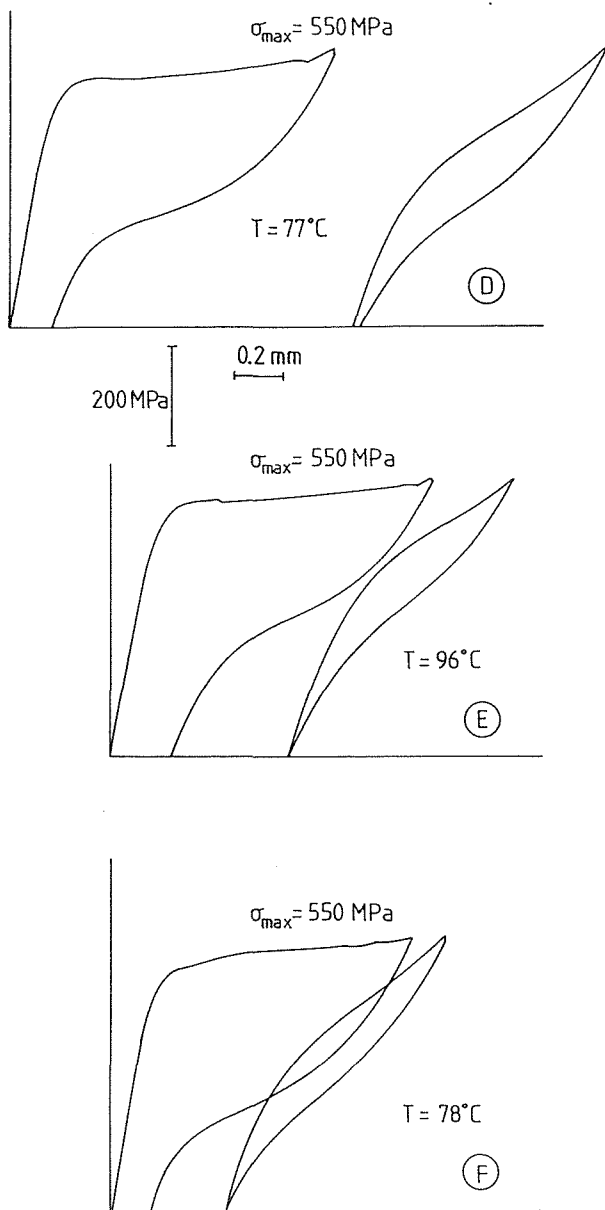


図24 Ti-Ni-Cu 合金(D-F)の1回目と10回目の応力サイクル時の超弾性特性

24の Ti-Ni-Cu 三元合金では、変形後の超弾性特性は似ているが、Ni 濃度の最も高い F の試料が最も小さいすべり変形量を示している。

4. 4 結 論

Ti-Ni 系合金の熱サイクル効果および形状記憶効果に及ぼす合金組成および熱処理条件等の影響について調べた結果、以下のような結論が得られた。

1) 溶体化処理材では組成に依存せず、熱サイクルの影響が顕著に現れたが、時効処理材では Ni 濃度に依存して熱サイクルの影響が現れた。熱サイクルの影響の有無は、Ni 濃度および熱処理の組合せにより決まるが、すべり応力 (σ_s) が低い場合には影響が顕著に現れ、高い場合には現

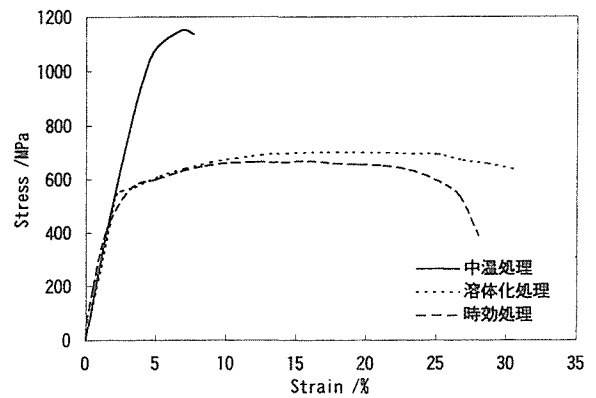


図25 Ti-50.5Ni 合金の561Kにおける応力-ひずみ曲線

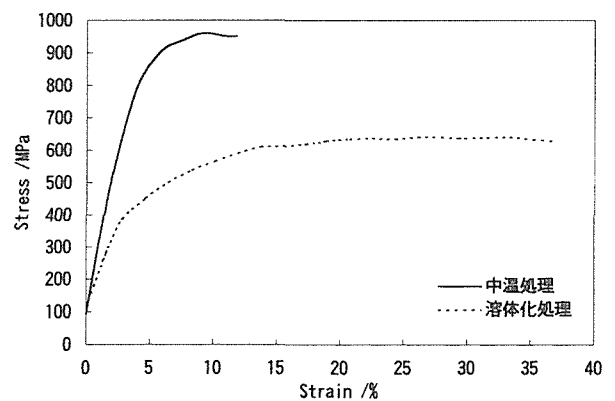


図26 Ti-41Ni-10Cu 合金の561Kにおける応力-ひずみ曲線

れない。そこで、熱サイクルの影響を阻止するには、すべり応力 (σ_s) を高め、転位の導入を困難にする処理法が有効であることを明らかにした。

2) Ti-Ni および Ti-Ni-Cu 系合金の形状記憶効果に及ぼす応力サイクルの影響を、超弾性変形挙動の変化の観点から調べ、合金組成、熱処理条件、析出物 (Ti_3Ni_4) および転位等との関連で明らかにした。

5 Ti-Ni 系形状記憶合金の高温水中応力腐食割れ特性の評価に関する研究

5. 1 緒 言

Ti-Ni および Ti-Ni-Cu 系形状記憶合金を、原子力プラントの軸シール材等に適用するに当たって、高温水中における材料の耐応力腐食割れ性 (SCC) に及ぼす合金組成、形状記憶熱処理条件および試験環境の影響について検討した。

5. 2 試 験 方 法

試験には表3に示した7種類の合金を用いた。試験片は平行部が20mm×3mmφの丸棒型とし、機械加工の後、真空中673K×1.8ksの中温処理、1073K×1.8ksの溶体化および溶体化後673×3.6ksの時効処理 (Ti-Ni 系のみ) の3種類の熱処理を施した。SCC 試験は、高温純水中でひず

み速度 10^{-7}s^{-1} の低ひずみ速度引張試験（SSRT）法で行った。試験環境は主として561K，空気飽和としたが，一部473K および287K，または溶存酸素（DO）濃度0.1ppm以下でも試験し，温度およびDOの影響を検討した。試験水は5L/hrで循環した。試験終了後，走査型電子顕微鏡で試験片の破面形態を観察し，SCC破面率を求めた。

5. 3 試験結果

5. 3. 1 合金組成および熱処理の影響

空気飽和，561KでのSSRTによるTi-50.5Ni合金およびTi-41Ni-10Cu合金の応力-ひずみ曲線を図25と図26に示す。他の合金についても曲線の形状は同様で，中温処理

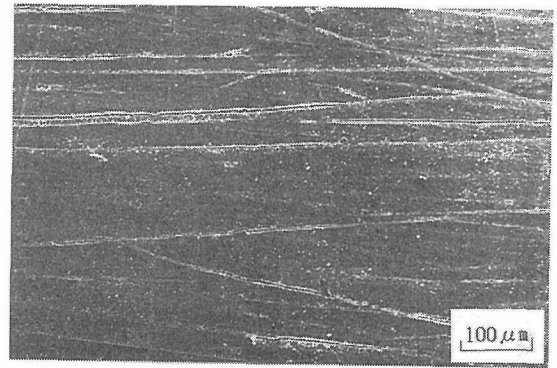


図28 試験片表面の割れ（Ti-41. 5Ni-10Cu，中温処理）

材は硬化していたが，溶体化処理材と時効処理材はほぼ同じ挙動を示した。Ti-50.0Niの溶体化および時効処理材は，ネッキングが著しかったが，その他材料は，溶体化材でもネッキングは少なく，中温処理材はほとんど無かった。

破断後の試験片の破面の例を図27に示した。周辺部には図25(a)に示したような20～100μmのSCCによると見られる破面形態が認められた。このような割れは周辺部の数カ所以上にみられた。他の部分はDimple（図25(b)）であったが，Ti-41.5Ni合金のみは，中央部の機械破断に対応する割れ形態が，図25(c)に示すように他と異なっていた。また，ネッキングの著しかったTi-50.0Niの溶体化および時効処理材は，SCCが認められなかった。

割れは，図28に示したように，周方向またはやや斜めの加工または研磨きずに沿って発生していた。割れは，平行部全体に発生していたが，破断部付近に特に多かった。破断面の段差等から推定して，独立に発生した割れが合体して破断に至ったものと考えられる。

図25(a)のような破面が全破面に占める割合，すなわちSCC破面率を求めると，表4のようになった。Ti-40Ni-

表4 SCC破面率（％）

合金組成	中温処理	溶体化処理	時効処理
Ti-50.9Ni	5.5	5.0	9.9
Ti-50.5Ni	7.8	13.1	5.6
Ti-50.0Ni	9.3	0	0
Ti-41.5Ni-10Cu	12.4	5.6	—
Ti-41Ni-10Cu	8.7	6.1	—
Ti-40Ni-10Cu	16.2	12.5	—

10Cu材がやや割れ感受性が高いと見られるが，その他のについては，合金組成または熱処理による統一的な傾向は認められなかった。

5. 3. 2 試験温度の影響

先に述べた鉄基形状記憶合金では，Ms点以下の低温かつ低DOの時に，高温高DOの時とは異なった形態の割れ

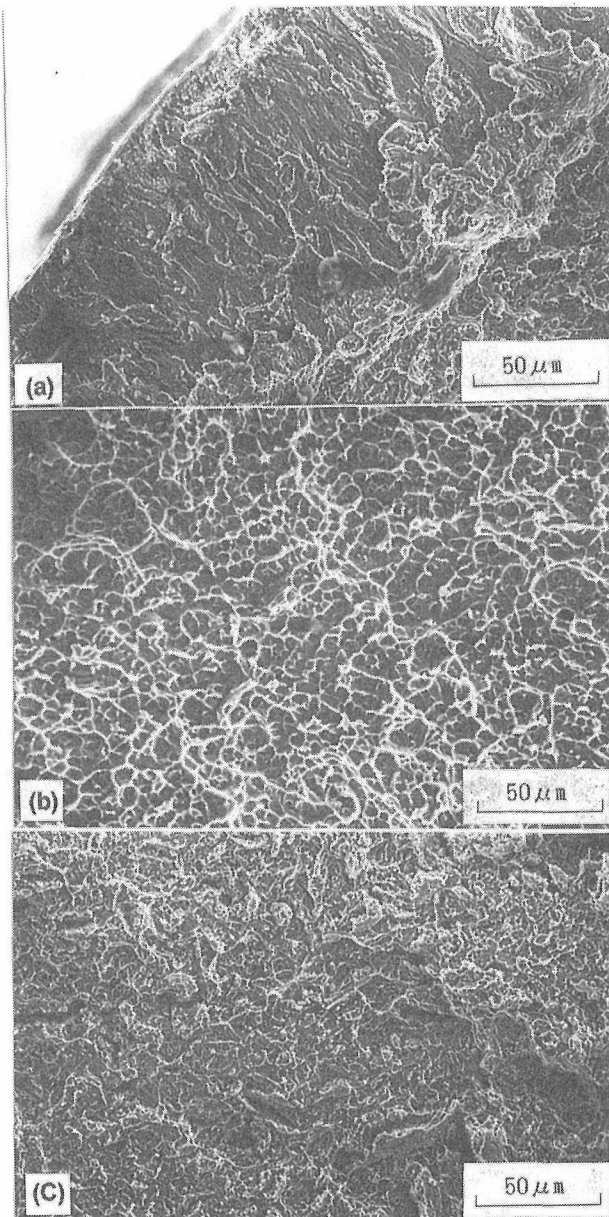


図27 破面の走査型電子顕微鏡写真(a)周辺部（Ti-40Ni-10Cu，中温処理），(b)中央部（Ti-50Ni，中温処理），(c)（Ti-41. 5Ni-10Cu，溶体化処理）

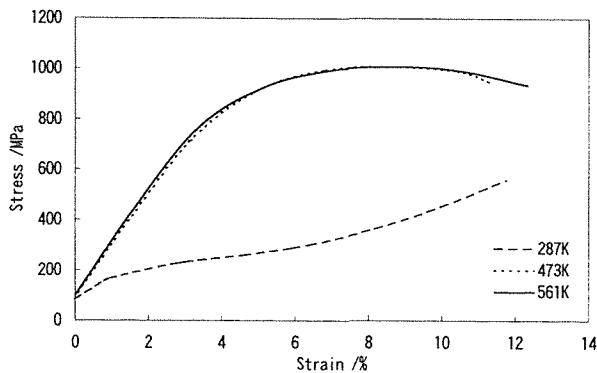


図29 Ti-50Ni, 中温処理材の各温度における応力-ひずみ曲線

が生じた。Ti-Ni 系についても同様の割れが起こるか否かを検討した。Ms 点が306K の50.5% Ni の中温処理材について287K, DO 濃度10ppb 以下で試験し比較した。図29に示したように, 応力-ひずみ曲線の形状はマルテンサイトとの特徴を示すもの³⁰⁾となったが, 破面は完全にディンプルのみで SCC 破面は認められず, 室温大気中の結果と同じであった。

一方, Ti-50.0% Ni の中温処理材について473K, 空気飽和で試験した。図29から明らかなように, オーステナイト相であるこの温度では, 573K の場合と応力-ひずみ曲線には差がなかった。また, 破面形態および SCC 破面率にもほとんど差がなかった。

5. 3. 3 溶存酸素の影響

溶存酸素の影響を検討するために, Ti-Ni-Cu 合金について脱気純水 (DO<0.1ppm) 中で561K で試験した。また, Ti-Ni 合金についても Ti-50.9Ni および Ti-50Ni は溶体化材について, Ti-50.5Ni は中温処理材についても上述の条件で試験した。応力-ひずみ曲線の例を図30に示したように, 空気飽和水中と脱気水中とでは曲線の形状にほとんど差が無かった。いずれの材料でも, 同様に DO 濃度による曲線の形状に差がなかった。また, SCC 破面率もいずれの材料も空気飽和の場合とほぼ同じで有意差は認められなかった。従って, 鉄系合金または SUS304 鋼などのような SCC 感受性の DO 濃度依存性はないと考えられる。

5. 4 結 論

- 1) Ti-Ni 合金および Ti-Ni-Cu 合金は, 561K および473K, 空気飽和および脱気の高温純水中で SCC 生をじた。
- 2) 割れ感受性は Ti-50.0% Ni の溶体化材と時効処理材が低く, Ti-41.5Ni 合金がやや高かったが, 他は組成や形状記憶熱処理条件には関係なく, ほぼ同程度であった。
- 3) 加工きずが, 割れの起点になっていると考えられる。
- 4) マルテンサイト相では SCC は生じなかったが, オーステナイト相では473K と561K では, ほぼ等しい感受性を示した。

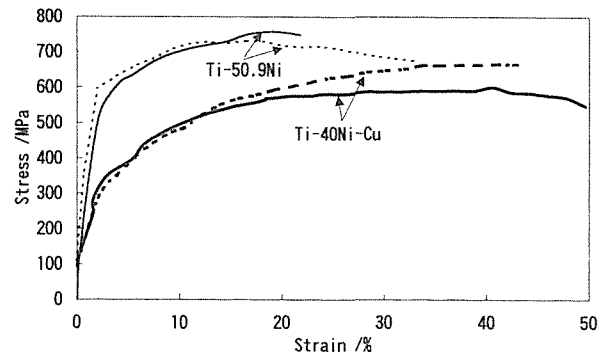


図30 Ti-50.9Ni および Ti-40Ni-10Cu, 溶体化材の応力-ひずみ曲線に及ぼす DO の影響 (実線: 空気飽和, 点線: 脱気)

6 結 言

鉄基 (Fe-Mn-Si 基系) および Ti-Ni 系形状記憶合金を, 原子力プラントの受動的・静的機器において繰り返し使用する上で機能劣化や応力腐食割れなどの問題が考えられる。そこで, 本研究ではこれらの問題について基礎的な検討を行い, 以下のような結論を得た。

1) Fe-14Mn-6Si-9Cr-5Ni 合金について, 室温で10% 圧延後970K で10分間加熱の加工熱処理したもの (回復率80%) と, 比較のために1320K で30分間溶体化処理したままのもの (回復率50%) について, 形状回復率向上の原因を調べた。また, 繰り返し使用した場合の機能劣化に直接関連する変態点や回復力の変化を, 繰り返し変態を行った場合について調べた。その結果, 次のようなことが分かった。

形状記憶効果向上のために必要なナノスケールの f.c.c. 相 (γ) と h.c.p. 相 (ϵ) との混合層状組織は, 超微視的にも巨視的にも個々のマルテンサイトが平行にかつ独立に発生し, これが合体していく過程により形成される。このような組織が形成されるためには変形前のオーステナイト相中に多数の積層欠陥が存在することが必要である。また, $\gamma \leftrightarrow \epsilon$ 変態を繰り返しても, 正・逆変態温度はそれほど大きく変化しないことから, 機能劣化はこの合金については起こらないといえる。繰り返し使用した場合の回復力の劣化については, 種々の総合的な実験から, 室温での形状変形時の歪みさえ一定にしておけば, 劣化はないと結論される。

2) 上記合金を, 溶存酸素 (DO) 濃度 <10ppb~空気飽和の純水を用いて, 383K~563K の試験温度で SSRT 法により SCC 試験を行った結果, この合金のオーステナイト, マルテンサイトの相変態に対応して異なった形態の SCC 感受性を示すことが分かった。オーステナイト相が安定相として存在する473K 以上の試験温度では, SCC 感受性は温度の上昇とともに高くなるが, マルテンサイト相に変態

した423K以下の温度においては、低温・低DO濃度において割れ感受性は増した。

3) Ti-Ni 系合金の加熱・冷却の繰り返し熱サイクル効果に及ぼす合金組成および熱処理条件等の影響について調べた。溶体化処理材では組成に依存せず、熱サイクルの影響が顕著に現れたが、時効処理材では高Ni濃度のTi-50.6at % Ni および Ti-51.6at % Ni 合金においては、熱サイクルの影響はなく、低Ni濃度のTi-49.8at % Ni 合金では熱サイクルの影響が現れた。しかし同じ49.8at % Ni 合金でも、冷間加工後673Kで熱処理した試料は、熱サイクルの影響が現れた。以上のように、熱サイクルの影響の有無は、Ni濃度および熱処理の組合せにより決まるが、すべり応力(σ_s)が低い場合には影響が顕著に現れ、高い場合には現れない。

Ti-Ni 合金の熱サイクルの影響を阻止するには、すべり応力(σ_s)を高め、転位の導入を困難にする処理法が有効であることを明らかにした。

また、Ti-Ni および Ti-Ni-Cu 系合金の形状記憶効果に及ぼす応力サイクルの影響を、超弾性変形挙動の変化の観点から調べ、合金組成、熱処理条件、析出物(Ti_3Ni_4)および転位等との関連で明らかにした。

4) Ti-Ni および Ti-Ni-Cu 系合金の高温水中 SCC 感受性に及ぼす合金組成、熱処理条件および試験環境の影響について調べた結果、いずれの合金系においても SCC 感受性を有することが分かった。加工または研磨によるきずが割れの起点として作用していることが確認された。しかしマルテンサイト相においては、SCCは生じないことが分かった。

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) 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.
- 12) H. Otsuka, H. Yamada, T. Maruyama, H. Tanahashi, S. Matsuda, and M. Murakami: *ISIJ International*, **30** (1990), 674.
- 13) Y. Moriya, H. Kimura, S. Ishizaki, S. Hashizume, S. Suzuki, H. Suzuki, and T. Sampei: *J. Physique IV*, (1991), C4-433.
- 14) K. Ogawa and S. Kajiwaru: *Mater. Trans., JIM*, **34** (1993), 1169.
- 15) 尾崎敏範, 石川雄一: *日本金属学会誌*, **52**, 852 (1988)
- 16) G. Ito, T. Ishihara and Y. Shimizu: *Proc. 4th Int. Conf. on Metallic Corrosion*, Amsterdam, Holland, p. 75 (1969)
- 17) 尾崎敏範, 石川雄一: *防食技術*, **38**, 148 (1989)
- 18) 田中 宏: *日本金属学会会報*, **24** (1985) 75.
- 19) 三輪敬之, 本間 大: *日本金属学会会報*, **24** (1985) 61.
- 20) 宮崎修一, 大塚和弘: *エネルギー・資源*, **4** (1983) 376.
- 21) 広瀬茂男, 生田幸士, 梅谷陽二: *日本ロボット学会誌*, **4** (1986) 15.
- 22) 宮崎修一, 大塚和弘: *精密工学会誌*, **53** (1987) 692.
- 23) 形状記憶合金とその使い方(形状記憶合金用途開発委員会編), 日刊工業新聞社, (1987).
- 24) 形状記憶合金に関する特許調査報告集(形状記憶合金技術研究組合編), No. 1-8 (1984-1991)
- 25) 鈴木雄一: *実用形状記憶合金*, 工業調査会, (1987).
- 26) S. Miyazaki, Y. Igo, and K. Otsuka: "Effect of Thermal Cycling on the Transformation Temperatures of Ti-Ni Alloys", *Acta Met.*, **34** (1986) 2045-2051.
- 27) S. Miyazaki: "Thermal and Stress Cycling Effects and Fatigue Properties in Ti-Ni Alloys" *Engineering Aspects of Shape Memory Alloys* (Ed. by T. W. Duerig), Butterworths (1990) 394-413.
- 28) S. Miyazaki, O. Matsumoto, and K. Otsuka: "Determination of the Slip System in Ti-Ni Single Crystals", *Proc. JIMIS-6 Inter. Symp. Intermetallic Compounds*, Sendai (1991) 269-273.
- 29) S. Miyazaki, Y. Ohmi, Y. Otsuka, and Y. Suzuki: "Characteristics of Deformation and Transformation Pseudo-elasticity in Ti-Ni Alloys", *Journal de Physique*, **43**, Suppl. 12 (1982) C4-255-260.
- 30) A. G. Rozner and R. J. Wasilewski: *J. Inst. Metals*, **94** (1966) 169.

研 究 発 表

(口 頭)

(2 章)

- 1) Cu-Zn-Al 形状記憶合金の相境界の移動速度, 梶原節夫, 日本金属学会, 1990. 4
- 2) Fe-Ni-Co-Ti 形状記憶合金における相境界面と逆変態転位, 菊池武丕児, 梶原節夫, 日本金属学会, 1990. 4
- 3) Fe-Ni-C マルテンサイトのメスバウアー効果, 中川浩行, 那須三郎, 菊池武丕児, 梶原節夫, 皆川和己, 日本金属学

- 会, 1990. 4
 - 4) Fe-Ni-Co-Al-C 合金における逆変態挙動と転位構造 (II)
大塚秀幸, 梶原節夫, 日本金属学会, 1990. 4
 - 5) 無時効 Fe-Ni-Co-Ti 合金の形状記憶効果と逆変態転位, 菊池武丕児, 梶原節夫, 日本金属学会, 1990. 9
 - 6) Fe-Ni-Co-Al-C 形状記憶合金における超弾性挙動と形状記憶効果, 大塚秀幸, 梶原節夫, 日本金属学会, 1990. 9
 - 7) Fe-Mn-Si-Ni-Cr 合金の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, 1991. 4
 - 8) Cu-Zn-Al 形状記憶合金における応力誘起マルテンサイト変態のその場観察, 菊池武丕児, 梶原節夫, 日本金属学会, 1991.10
 - 9) The Effect of Cyclic Transformation on the Shape Memory Characteristic in Fe-Mn-Si-Cr-Ni Alloy, H. Ohtsuka, S. Kajiwara and T. Ishihara, MRS Int. Meeting on Advanced Materials, 1991. 12, Boston.
 - 10) Cyclic $\gamma \leftrightarrow \epsilon$ Transformation Behavior and Its Effect on the Shape Memory Characteristics in Fe-Mn-Si-Cr-Ni Alloy, H. Ohtsuka, S. Kajiwara and T. Ishihara, ICOMAT '92, Monterey, California, USA.
 - 10) 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
 - 11) 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, 1992.10
 - 12) 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
 - 13) 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
 - 14) 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
 - 15) 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
 - 16) 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
 - 17) 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, 1993. 9
 - 18) 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
 - 19) 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
 - 20) 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
 - 21) 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
 - 22) 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
 - 23) Microstructure and Formation Mechanism of ϵ Martensite in an Fe-Mn-Si-Cr-Ni Shape Memory Alloy, H. Ohtsuka, T. Kikuchi, S. Kajiwara, T. Ishihara and K. Nagai, '94 TMS Fall Meeting, Rosemont, Illinois, 1994. 10
 - 24) 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
 - 25) 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
 - 26) 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
 - 27) Growth Process and Microstructure of ϵ Martensite in an Fe-Mn-Si-Cr-Ni Shape Memory Alloy, H. Ohtsuka, S. Kajiwara, T. Kikuchi and T. Ishihara, Int. Conf. on Martensitic Transformation, Lausanne, Switzerland, 1995. 8
 - 28) Formation Process of Lamella Structures by Deformation in an Fe-Mn-Si-Cr-Ni Shape Memory Alloy, T. Kikuchi, S. Kajiwara and Y. Tomota, 同上
- (3 章)
- 1) ステンレス系形状記憶合金の高温水中応力腐食割れ特性, 松島志延, 大橋重雄, 石原只雄, 腐食防食協会, 1993.11
 - 2) Ni-Ti 系形状記憶合金の応力腐食割れ特性, 松島志延, 大橋重雄, 石原只雄, 腐食防食協会, 1994. 5
 - 3) Stress corrosion behavior of the shape memory alloy in high temperature water, S. Matsushima, S. Ohashi and T. Ishihara, Int. Conf. on ESC 1994. 9 Guilin, China
- (4 章)
- 1) Effect of Cyclic Transformation on Superelasticity and Shape Memory Characteristics in Ti-Ni Alloys, B. Strnadel, H. Ohtsuka, S. Ohashi, T. Ishihara, S. Kajiwara and S. Miyazaki, 日本金属学会, 1993. 10
- (誌 上)
- (2 章)
- 1) Shape Memory Effect and Related Transformation Behavior in Fe-Ni-C Alloys, S. Kajiwara and T. T. Kikuchi, Acta Met., 38 (1990), 847.
 - 2) Reversible Martensite Transformation and Shape Memory Effect in Fe-Ni-Co-Al-C Alloys, H. Ohtsuka and S. Kajiwara, Proc. Int. Conf. on Martensitic Transformation, 1989, Sydney, Materials Science Forum vols. 56-58 (1990), 661.
 - 3) In situ Observation of the Interface Movement in Reverse Martensitic Transformation in Fe-Ni-C Alloys, S. Kajiwara and H. Ohtsuka, ibid, 673.
 - 4) Martensitic Transformation of Ultrafine Particles in Metals and Alloys, S. Kajiwara, S. Ohno, and K. Honma, Phil. Mag. A63 (1991), 625.
 - 5) On the Abnormally Large Tetragonality of Martensite in Fe-Ni-C Alloys, S. Kajiwara and T. Kikuchi, Acta Met, 39

- (1991), 1123.
- 6) The Effect of Cyclic Transformation on the Shape Memory Characteristic in Fe-Mn-Si-Cr-Ni Alloy, H. Ohtsuka, S. Kajiware and T. Ishihara, Proc. MRS Int. Meeting on Advanced Materials, 1991, Boston Materials Research Society Symposium Proceedings vol 246 (1992), 189.
 - 7) Cyclic $\gamma \rightleftharpoons \epsilon$ Transformation Behavior and Its Effect on the Shape Memory Characteristics in Fe-Mn-Si-Cr-Ni Alloy, H. Ohtsuka and S. Kajiware, Proc. of Int. Conf. on Martensitic Transformation, 1992, Monterey, California, Monterey Institute for Advanced Studies (1993), p. 1169.
 - 8) Shape Memory Effect and Related Transformation Behavior in an Unasaged Fe-Ni-Co-Ti Alloy, T. Kikuchi and S. Kajiware, Mat. Trans. JIM, 34 (1993), 907.
 - 9) HREM Study of Stress-Induced Transformation Structure in an Fe-Mn-Si-Cr-Ni Shape Memory Alloy, K. Ogawa and S. Kajiware, ibid, 34 (1993), 1169.
 - 10) A Structure Image of R-Phase in a Ti-Ni Alloy, ibid, 34 (1993), 1223.
 - 11) Quantitative Study on the Density of Nucleation Sites of Martensite in an Fe-Pt Alloy, H. Ohtsuka and G. B. Olson Trans. Mat. Res. Soc. Jpn., vol. 18B (1994), 985.
 - 12) Effect of $\gamma \rightleftharpoons \epsilon$ 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.
 - 13) Effects of Carbon Content and Ausaging on $\gamma \rightleftharpoons \alpha'$ Transformation Behavior and Reverse-Transformed Structure in Fe-Ni-Co-Al-C Alloys, H. Ohtsuka and S. Kajiware Metall. Trans. 25A (1994), 63.
 - 14) Microscopic studies on Stress-Induced Martensite Transformation and Its Reversion in an Fe-Mn-Si-Cr-Ni Shape Memory Alloy, T. Kikuchi, S. Kajiware and Y. Tomota, Mat. Trans. JIM, 36 (1995), 719.
 - 15) Velocity of the Austenite-Martensite Interface in Reverse Martensitic Transformation in Fe-Ni-C Alloys, S. Kajiware, Materials Characterization, 34 (1995), 105.
 - 16) 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, J. Physique (1995), C8 451.
 - 17) Formation Process of Lamella Structures by Deformation in an Fe-Mn-Si-Cr-Ni Alloy, T. Kikuchi, S. Kajiware and Y. Tomota, ibid, 445.
- (3 章)
- 1) 鉄基形状記憶合金の高温水中応力腐食割れ特性, 松島志延, 大橋重雄, 石原只雄, 材料と環境, 44 (1995) 386.
 - 2) Stress corrosion behavior of the shape memory alloy in high temperature water, S. Matsushima, S. Ohashi and T. Ishihara, Proc. of Int. Conf. on ESC, 1994, p303-308
- (4 章)
- 1) Cyclic stress-strain characteristics of Ti-Ni and Ti-Ni-Cu shape memory alloys, B. Strnadel, S. Ohashi, H. ohtsuka, S. Miyazaki and T. Ishihara, Materials Science & Engineering A, 202 (1995), 148
 - 2) Effect of mechanical cycling on the pseudelasticity characteristics of Ti-Ni and Ti-Ni-Cu alloys, B. Strnadel, S. Ohashi, H. Ohtsuka, S. Miyazaki and T. Ishihara, Materials Science & Engineering A, 203 (1995), 187

疲労データシートの作成(Ⅳ)

国産実用金属材料に関する基準的疲労特性の確立

基盤研究

損傷機構研究部

西島 敏, 山口弘二, 下平益夫, 小林一夫, 井島 清^{*1}, 加藤誠一, 増田千利

環境性能研究部

金澤健二, 太田昭彦, 松岡三郎, 阿部孝行, 佐藤守夫^{*2}, 竹内悦男, 鈴木直之,
今野武志^{*3}, 前田芳夫, 木村 恵, 廻 俊夫^{*4}, 蛭川 寿, 長島伸夫, 田中千秋^{*5},
八木晃一

反応制御研究部

古林英一^{*6}

組織制御研究部

中村治方^{*7}

第3研究グループ

中村森彦

第5研究グループ

永田徳雄^{*8}, 二瓶正俊^{*9}

平成2年度～平成6年度

要 約

金属材料の疲労損傷は、繰返し荷重を受ける機械や構造物では思いがけない破壊事故の原因になり得る重要な問題である。本研究では、国産実用金属材料の基準的疲労特性を系統的に明らかにして、材料の適正な使用と信頼性の高い設計や保全に役立ち、かつ材料開発の指標としても参考になる標準参照データを示すことを目的とした。金材技研疲労データシート作成の第Ⅰ期5年計画は、昭和50年度から開始され、今回で最終の第Ⅳ期5年計画を終了した。この間、計画全体の方向付けや実施の各段階で、関連産学界の意見も聞きつつ進めた点を大きな特徴とする。

本報告では、第Ⅳ期の成果について、次の3つのサブテーマに分けて述べる。

(1) 常温疲労特性：高強度鋼及び実用アルミ合金について、常温大気中における基準的疲労特性を明らかにする。また、これまでの試験保存材の弾性係数を測定し、材種や熱処理による変化を系統的に調べた結果を示す。

(2) 中温疲労特性：圧力容器用鋼の母材及び溶接継手について、中温大気中における基準的疲労寿命特性及びき裂伝ば特性を明らかにする。今回は特に、大型溶接継手試験片のき裂閉口を起こさない中温試験のため、新しく開発した方法を示す。

(3) 高温疲労特性：高温用材料について、クリープ疲労相互作用特性を含めた高温低サイクル疲労特性を明らかにする。今回はこれまでの試験結果も合わせ、著者らの提案したパラメータ法による寿命予測の適用限界を検討する。

本研究により、常用の代表的国産実用金属材料については、溶接継手も含め、常温、中温、高温の基本的疲労特性を明かにし得た。この成果は、多数の研究論文のほか、合計84冊の疲労データシートと、それらの内容を総合的に解析し解説を加えた技術資料9冊により公表した。これにより本研究の所期の目標を達成し、計画を終了した。

第1章 緒 言

近代のわが国における各基幹産業の著しい発展は、各種設備やプラント等に用いられる構造用金属材料の進歩に支えられている面が少なくない。ところが、これらの構造材

^{*1}第5研究チーム、^{*2}第3研究チーム、^{*3}第5研究グループ、^{*4}反応制御研究部、^{*5}計算材料研究部、^{*6}早稲田大学理工学部、^{*7}(財)発電設備技術検査協会、^{*8}(財)原子力安全技術センター、^{*9}第4研究チーム

料の多くは、温度、応力、腐食等の厳しい環境のもとで、益々限界に近い状態で使用される傾向にある。また、プラントや構造物の巨大化、高性能化のために、万一破壊事故などを生じたときの社会的、経済的影響は、極めて深刻なものになり得るようになった。すなわち、構造物用金属材料の適正かつ確実な信頼性評価は、設計や保守において一段と重要性を増している。

特に、繰返し荷重を受ける金属材料に半ば不可避免的に起こる疲労損傷は、構造物や機械の予期しない破壊事故の原因の大半を占めるとされる。そこで、学協会などで文献等からデータを集め、設計の参考にするための資料集が作られている。しかし、データにばらつきや偏りがあり、統一性がないことや、国産材料についてのデータが少ないことが致命的とされていた。

金材技研ではこのため、産学官各界の要望を受け、昭和50年度より、国産実用金属材料の疲労データシートを作成する計画を開始した。

これは、疲労が問題となる機械や構造物に使用される主要な材料の、基本的な疲労特性を系統的に明らかにして、いわゆる標準参照データを新たに確立しようとするものである。従って、試験の供試材料は全て、国内の代表的な材料製造者の通常の製品の中から新しく採取し、JISなどの標準的な方法により、金材技研で一貫した試験とデータの解析評価を行った。

本報告は、平成2～6年度に実施した疲労データシート作成第Ⅳ期計画の成果と、計画遂行の過程で平行して実施した各種研究結果を中心に取りまとめたものである。平成元年度までに行った第Ⅰ～Ⅲ期の成果は既報¹⁻³⁾で述べた。表1に、金材技研疲労データシート計画の概要をまとめた。疲労データシートの出版状況とその内容分類、及びデータシートの適当な範囲ごとに総合的な解析や解説を加えたデータシート資料の出版状況については、本報告末尾にまとめておく。以下、各サブテーマの主要な成果について、特に最近明らかにできた知見を中心に報告する。

表1 金材技研疲労データシート計画の概要

サブテーマ	概 要
常温疲労特性	高強度鋼及び構造物用アルミニウム合金について、常温大気中における基準的疲労特性を明らかにする。
中温疲労特性	压力容器用鋼の母材及び溶接継手について中温大気中における基準的疲労寿命及びき裂伝ば特性を明らかにする。
高温疲労特性	高温用材料について、クリープ疲労相互作用特性を含めた高温低サイクル疲労特性を明らかにする。

第2章 常温疲労特性

このサブテーマでは、高強度鋼と構造物用アルミ合金につ

いて、常温における基準的疲労特性を明らかにすることを目的とした。また、これまでに取り上げた対象材料のうち、機械構造物用の炭素鋼、低合金鋼、合金鋼について、基本的な材料特性である弾性係数を明らかにすることとした。

1. 工具鋼の疲労特性

第Ⅲ期では高強度鋼としてばね鋼を対象としたが、今回はデータのニーズの高い工具鋼を対象とし、 10^8 サイクルまでの疲労試験を行い、基準的高サイクル疲労特性を求めることとした。そして、疲労強度に及ぼす非金属介在物など、材料中に含まれる欠陥の影響を調べ、高強度鋼としてばね鋼と同様な観点からの整理が可能かどうか検討した。

1.1 実検方法

供試材は、熱間工具鋼 SKD61と冷間工具鋼 SKD11の2種類で、それぞれ JIS 規格の化学成分範囲で3ヒートずつ、異なる材料メーカーの通常の製品から採取した。

熱処理の焼戻し温度は実用範囲で2水準とした。SKD61鋼では使用の実態を考慮して、硬さレベルを HV420 と 530 に変えるような2温度を、また SKD11鋼では HV720 を得るような高温側と低温側の2温度を選んだ。なお、熱処理は、仕上げ代0.5mmを残し、下加工してから行った。

供試材料の化学成分や、熱処理後の機械的性質などの詳細は、データシート^{4,5)}を参照されたい。

試験内容を表2に示す。疲労試験は室温大気中 10^8 サイクルまで行った。疲労試験片はいずれも砂時計型で、表面の最終仕上げは1200番研磨紙による軸方向研磨とした。

表2 工具鋼の疲労データシート試験内容

試 験	回転曲げ	軸 荷 重
試験機	4点曲げ	電磁共振
容 量	100N・m	50kN
応力比	-1	-1 0
速 度	50Hz	120～160Hz
環 境	常温大気中	

1.2 結果及び考察

1.2.1 非金属介在物と炭化物の評価

非金属介在物の評価法として広く用いられている JIS の清浄度と疲労強度とは、一般に対応しないといわれる⁴⁾。一方、ばね鋼に対して日本ばね工業会が規格化している非金属介在物の評価法⁷⁾によると、評価結果である評点と疲労強度とは比較的良く対応している⁸⁾。そこで今回の工具鋼についても同評点法で非金属介在物を評価した。

図1に介在物の個数分布を示す。図中に示した評点 P は、観察領域60mm²の検鏡面上で観察される介在物の数と、それぞれの大きさに対して決められた重み係数を掛け、それらを合計した値である。すなわち、介在物の数が多く、大きいほど、評点が高くなるもので、ペナルティ法とも呼ば

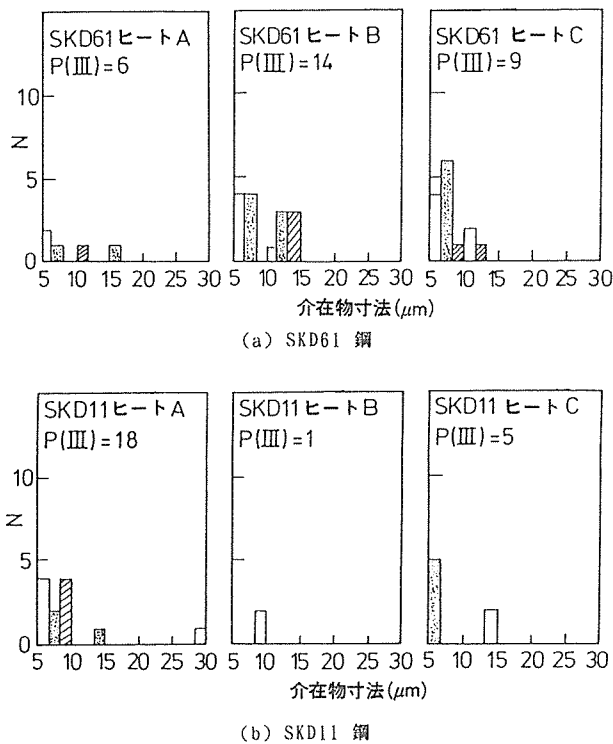


図1 ばね工業会規格による非金属介在物の測定結果

れている。ここでは、疲労試験片表面近傍に対応する領域を観察領域とし、各ヒート3試料についての平均をとった。ヒートにより評点は大きく異なっている。

介在物の組成としては、SKD61ではCa酸化物またはAl酸化物が中心で、SKD11ではCa酸化物が中心であった。MnSは、圧延により長く引き延ばされていて疲労破壊の起点になり難いため、原則として測定対象から除いている。

なお、SKD11鋼では、各ヒートにCr炭化物が観察された。これら炭化物についても、介在物と同様の観察領域に対して評価を試みたところ、ヒートA、Bでそれぞれ19000、15000程度となり、Cは特に大きな炭化物があったため、35000と大きくなった。この値は、もちろん非金属介在物の評点と同列に扱うことはできないが、3つのヒートの比較には参考となる。

1.2.2 S-N特性と疲労破壊の様相

図2に、SKD61鋼の回転曲げ疲労におけるS-N曲線を示す。図は省略するが、SKD11鋼の場合も含め、いずれのヒート、焼戻し温度の条件においても、 10^6 から 10^8 サイクルにかけて疲労破壊が生じ、試験範囲では疲労限は認められず、S-N曲線は2段になったり、上に凸の曲線になったりした。図には疲労破壊の起点が試験片の表面か内部か、また破面上で起点に介在物が観察されるか否かの情報を合わせて示してある。

SKD61鋼では、介在物を起点とした破壊が大半を占め、高応力では試験片表面に現れた介在物が、低応力では内部

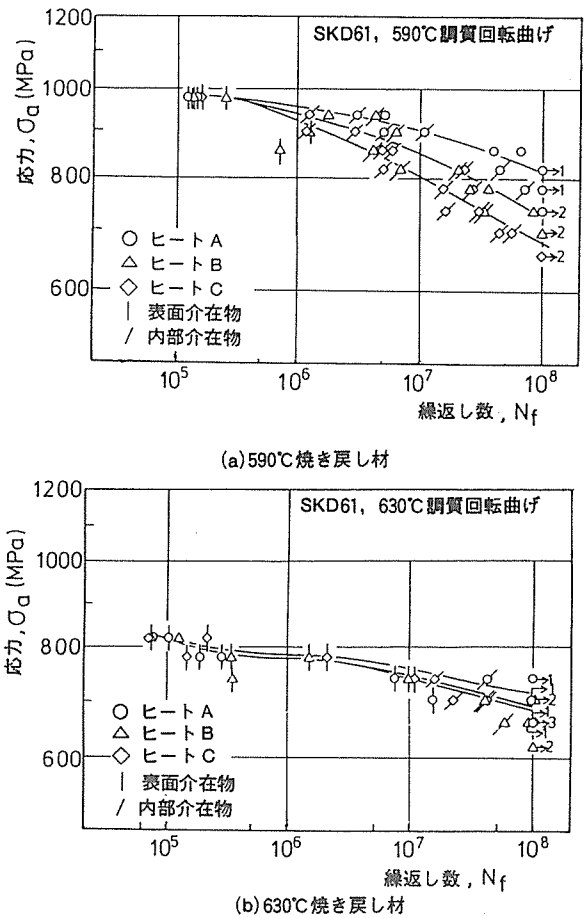


図2 工具鋼SKD61の回転曲げ疲労S-N曲線

に隠れた介在物が、それぞれ起点となり、後者の場合は破面にフィッシュアイを形成した。

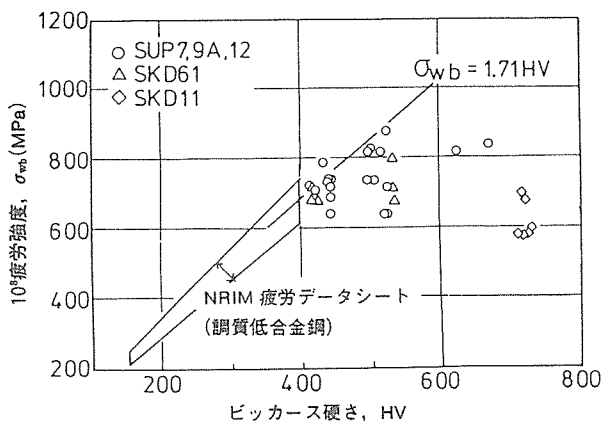
一方、SKD11鋼の破壊の起点は、ヒートAではほとんどが介在物起点、B、Cでは全て炭化物起点であった。炭化物起点の場合でも、高応力では表面、低応力では内部が起点となることは同様である。

なお、フィッシュアイ破壊の起点となった非金属介在物や炭化物の位置は、表面から300 μ m以下の場合が大半であった。

一般に、破面上で観察される起点介在物の寸法は、検鏡面で観察される寸法に比べ大きく、直接的な対応関係はない。しかし、実際に介在物評点の高いSKD11鋼ヒートAでは、破面上でも大きな介在物が観察され、大きな炭化物が観察されたSKD11鋼ヒートCでは、破壊の起点に大きな炭化物が観察されている。すなわち、検鏡面上の介在物や炭化物の大きさや数の情報は、破壊起点の欠陥に対する情報を与えているものと考えられる。

1.2.3 疲労強度と硬さ及び介在物評点の関係

図3は、 10^8 サイクル回転曲げ疲労強度 σ_{wb} と硬さHVの関係を示す。図中のバンドは、多数の調質鋼に対して得られた 10^8 サイクル疲労強度⁹⁾である。また直線は、HV400

図3 10⁸サイクル回転曲げ疲労強度 σ_{wb} と硬さ HV の関係

以下の調質鋼において、介在物などを起点としないで疲労破壊したヒートに対して得られた関係¹⁰⁾

$$\sigma_{wb} = 1.71HV \quad (1)$$

を外挿したものである。

本供試材の結果は、非金属介在物や炭化物を起点とした疲労破壊が支配的であり、いずれも式の関係より下側にあり、硬さレベルが高いほどその傾向は顕著である。

なお、本供試材の場合、10⁸サイクル以上でS-N曲線が低下し続けるのかは興味ある点である。そこで、10⁸サイクルに耐えた一部の試験片に対し、さらに試験を継続したところ、その結果は10⁸サイクルまでのS-N曲線のほぼ外挿線上となった。すなわち、本供試材では10⁸サイクル疲労強度は、疲労限を意味するものではないと言える。

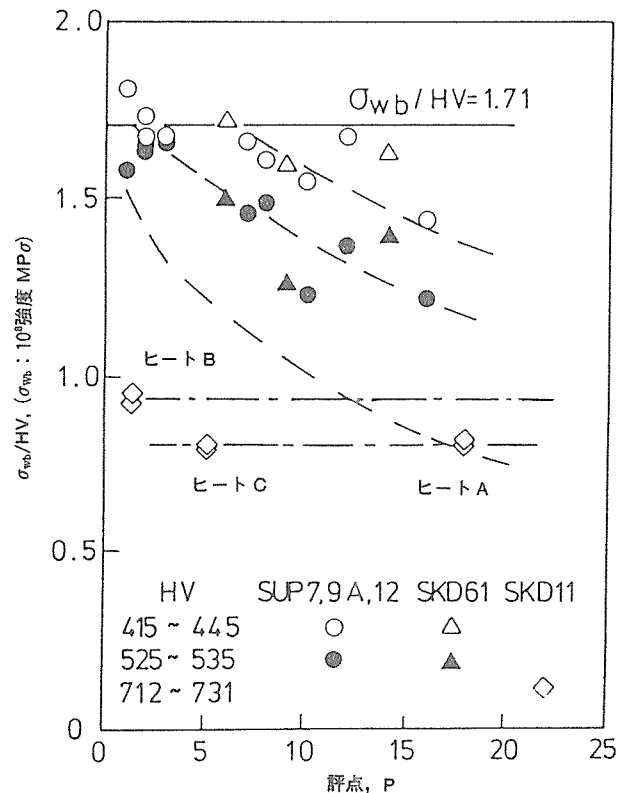
図4は、硬さに対する10⁸サイクル相対疲労強度 σ_{wb}/HV と、介在物評点 P との関係である。ばね鋼の結果⁸⁾も合わせて示した。SKD61鋼の結果は、同じ硬さレベルのばね鋼の結果と一致している。また、相対疲労強度は1.71を上限として、評点が高いほど低くなり、低い評点でも硬さが高いほど低くなっている。

この傾向が、SKD11鋼の硬さレベルでも成り立つとすると、その傾向線は、介在物起点破壊が支配的であった評点18のヒートAのプロットを通る破線のように考えると考えられる。ここで、ヒートB、Cの結果が、破線から予想される値より極端に低いが、それは、介在物ではなく炭化物起点の破壊が支配的であったことによるものと考えられる。

1.2.4 炭化物等の影響

本供試材の場合には、疲労強度は内在する介在物と炭化物の大きさや数に関する相対的な関係に依存することが明らかである。高速度鋼の場合には、炭化物粒径が大きい場合には炭化物の偏析部が、粒径が小さい場合には介在物が疲労破壊の起点となり疲労強度を規定すると報告されている¹¹⁾。

炭化物分布を定量的に評価する方法は確立されていない

図4 相対疲労強度 σ_{wb}/HV と介在物評点 P との関係点

が、非金属介在物の評点法を準用した結果は、ある程度の情報を与えている。すなわち、SKD11鋼において、ヒートA、B、Cの炭化物を評点法で評価すると、それぞれ19000、15000、35000で、非金属介在物は18、5、1であった。実際に炭化物破壊が支配的であったB、Cでは、Cの方が相対疲労強度が低く、ヒートCの評価値と対応している。ヒートB、Cのデータを通る水平の破線は、それぞれのヒートの炭化物分布に対応する相対疲労強度を表していると考えられる。

一方、ヒートAでは、炭化物よりも介在物破壊が支配的であったため、炭化物の寄与は現れていない。炭化物をどのように評価すべきかは今後の課題であるが、ヒートAでは、評点18の介在物が19000の炭化物より、厳しい存在であったことになる。

なお、非金属介在物の疲労に及ぼす影響については、最近も定量的な取り扱いが提案されている¹²⁾¹³⁾。今回のデータについてもこれを適用してみたが、図4に勝る結果は得られなかった。

1.2.5 高寿命域でのフィッシュアイ破壊

浸炭などの処理により、表面に圧縮の残留応力が存在する材料の疲労では、高応力下では表面からの破壊が、低応力下では介在物など内部の欠陥から破壊が起こる¹⁴⁾。本供試材についても、同様なフィッシュアイ破壊が見られた。これは、試験片の機械加工時に圧縮残留応力が導入された

ことによる可能性が考えられるが、十分に明らかでない。
また、内部の介在物等ではき裂発生寿命が長いことが、フィッシュアイ破壊では高寿命になる理由かと考えられるが、これも必ずしも明らかではない。

1.3 工具鋼の疲労特性のまとめ

工具鋼 SKD61, SKD11の回転曲げ高サイクル疲労特性を調べ、き裂発生及び疲労強度と硬さの関係に及ぼす介在物など欠陥の影響を検討し、以下の結果を得た。

- (1) ビッカース硬さレベル420及び530のSKD61鋼では、ほとんどが介在物を起点とする破壊を起こした。
- (2) 硬さレベル720のSKD11鋼では、介在物あるいは炭化物を起点とした破壊が支配的となり、そのいずれになるかは各ヒートの介在物分布により異なった。
- (3) 両鋼の疲労強度は、ビッカース硬さ400以下の調質鋼の相対疲労強度 $\sigma_{wb}/HV=1.71$ から推定される値より、かなり低かった。
- (4) 介在物破壊の場合、相対疲労強度 σ_{wb}/HV は、介在物評点が高いほど、また同じ介在物評点に対しては硬さレベルが高くなるほど、低下した。

2. 溶接構造用アルミ合金の疲労特性

新幹線のぞみ号の車体には、主要強度部材として、アルミ合金 A6N01-T5材の大型薄肉形材が用いられている。この例のように、車両や船舶などの軽量化に伴い、溶接用アルミ合金の使用は増える傾向にある。

このサブテーマでは、溶接構造用のアルミ合金として、A5083-O, A7N01-T6, A7N01-T5, A6N01-T5を取り上げ、母材と溶接継手の高サイクル疲労、並びに母材の低サイクル疲労に関する基本的特性を明らかにすることを目的とした。ここでは、実用性の高い母材及び溶接継手の高サイクル疲労特性に関して報告する。さらに、アルミ合金と鋼の疲労特性について比較検討する。

2.1 実験方法

表3に示すように、3種類のアルミ合金を、熱処理と板厚の異なる合計13ヒートについて採取し、供試材とした。これらの化学成分や溶接方法、機械的性質などの詳細については、データシート¹⁵⁻²¹⁾を参照されたい。

母材の高サイクル疲労試験は、板幅20mmの平板試験片を用い、容量100kNの電磁共振型試験機により、周波数130Hz、応力比0で行った。試験片は、それぞれのアルミ合金で、すべてのヒートについて作成し、表面は圧延あるいは押出しのままとした。

溶接継手の高サイクル疲労試験は、板幅100mmの平板試験片を用い、容量400及び150kNの油圧サーボ試験機により、速度10～30Hz、応力比0で行った。試験片は、溶接試験板から切り出し、余盛付きのままとした。溶接はそれぞれのアルミ合金の1ヒートについてのみ行った。

データシートでは、主として疲労寿命特性に注目して試験を行ったが、材料特性をより良く理解するため、一部補完的な試験も行った。その一つに母材のCT試験片による疲労き裂伝ば試験がある。この場合、低強度及び高強度の代表として、それぞれA5083-O材とA7N01-T5材を取り上げた。 ΔK 減少法としては、通常の応力比 R を一定に保つ方法と、最大荷重 P_{max} を一定に保つ方法の2種類を採用した。後者では、き裂伝ばに伴い最小荷重 P_{min} が上昇するため、き裂開口を避けた試験が容易に実現できる²²⁾。

試験環境は、アルミ合金が大気中の湿度に敏感であることを考慮して、JISで定める温度23℃、相対湿度50%の標準大気²³⁾とした。

2.2 実験結果と検討

2.2.1 母材の高サイクル疲労特性

図5に、母材の平板試験片を用い、片振り引張り($R=0$)のもとで得た応力範囲 $\Delta\sigma$ と、破断繰返し数 N_f の関係を示す。

表3 アルミ合金の疲労データシート試験内容

材料	熱 処 理	ヒ ー ト	板 厚	試 験 片	疲労特性*
5083	O (熱間圧延)	D, E, F	20mm	平滑丸棒	LCF ($R=-1$)
		A~F	20 and 5mm	平滑平板	HGF ($R=0$)
		A, F		溶接継手	
7N01	T6 (熱間圧延)	A, B, C	10mm	平滑丸棒	LCF ($R=-1$)
		C		平滑平板	HGF ($R=0$)
				溶接継手	
	T5 (熱間押出し)	A, B	10 and 12mm	平滑丸棒	LCF ($R=-1$)
		B	10mm	平滑平板	HGF ($R=0$)
6N01	T5 (熱間押出し)	A, B	4 and 3 mm	平滑丸棒	HCF ($R=0$)
		B	3 mm	溶接継手	

* LCF：低サイクル疲労，HCF：高サイクル疲労， R ：応力比

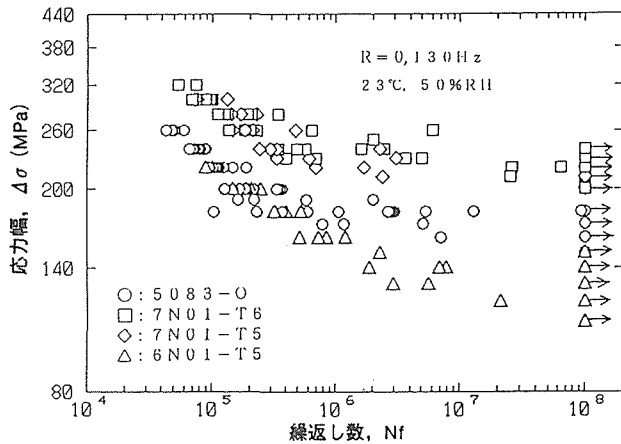


図5 アルミ合金母材の高サイクル疲労特性

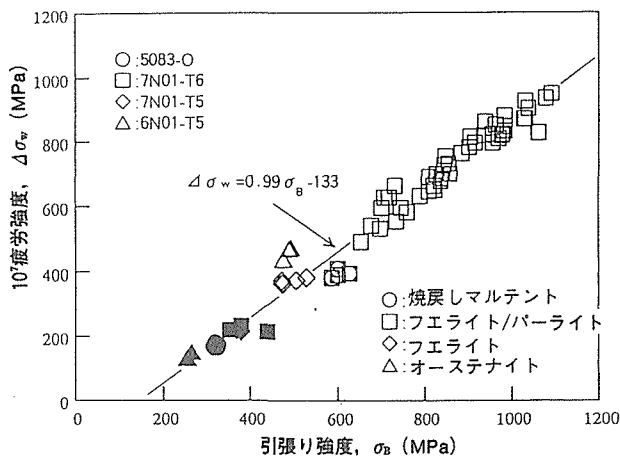


図6 アルミ合金と鋼の疲労限と引張り強度の関係

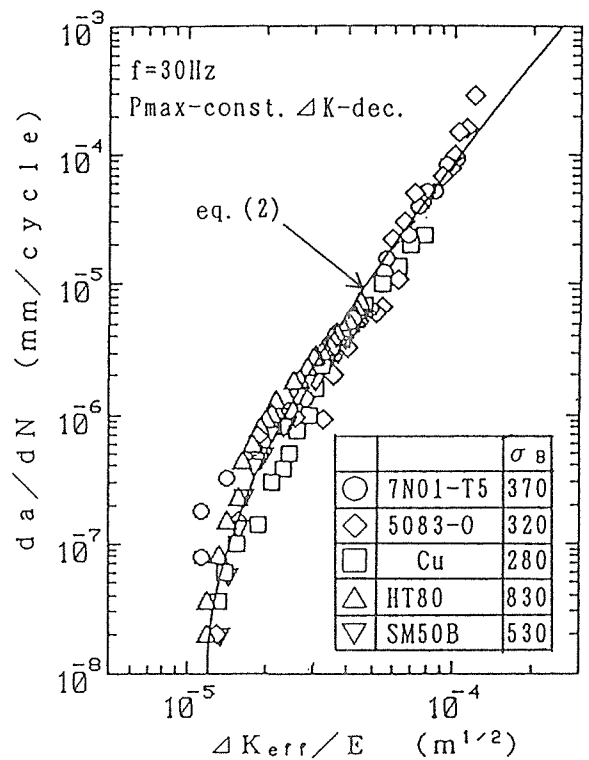
それぞれの材種で異なるヒートと板厚が含まれているが、それらの差は疲労特性にほとんど影響を及ぼしていないので、特に区別せず示した。疲労特性は、A7N01-T6とA7N01-T5アルミ合金でほぼ同じになり、A5083-OとA6N01-T5は、それより低強度側となった。A5083-OとA6N01-T5の場合、 10^6 サイクル以下の有限寿命域では、両者の結果はほぼ一致したが、 10^8 サイクルの疲労強度は、A6N01-T5が低くなった。

図6は、疲労限 $\Delta\sigma_w$ と引張り強度 σ_B の関係を示す。アルミ合金の場合は、 10^8 強度をプロットした。ここにはアルミ合金の他に18種類の鋼⁹⁾²⁴⁾²⁵⁾のデータがあるが、全体として疲労限と引張り強度の間には極めて良い直線関係が存在する。図中には、直線回帰の結果を示した。同様な関係は0.2%耐力やビッカース硬さについても成立した。

このような関係が存在するのは、高サイクル疲労寿命がき裂発生寿命で支配されており、疲労限は基本的に小さいき裂の停留限界に対応して決まるからと考えられる。

2. 2. 2 母材の疲労き裂伝ば特性

図7に、CT試験片を用い、 P_{max} 一定 ΔK 減少法で求め

図7 アルミ合金、鋼、銅の da/dN - $\Delta\sigma/E$ 特性

た疲労き裂伝ば特性を示す。この図には、アルミ合金A5083-OとA7N01-T5に加え、HT80とSM50B鋼²⁶⁾及び純銅²⁷⁾の結果が含まれている。

このように、異なる材料の疲労き裂伝ば特性は、応力拡大係数範囲 ΔK をヤング率 E で規準化すると1本のマスター曲線で表されることが知られている²²⁾²⁸⁾。なお、 P_{max} 一定試験では、き裂閉口が起らないので、 ΔK はその有効成分 ΔK_{eff} に等しいため、ここでは横軸を $\Delta K_{eff}/E$ で表している。ヤング率としては、アルミ合金、鋼、銅に対してそれぞれ、 $E=70, 210, 110\text{GPa}$ を用いた。

図の曲線は、次式で表わせる。

$$da/dN = C_0 \{ (\Delta K_{eff}/E)^m - (\Delta K_{eff-th}/E)^m \} \quad (2)$$

ここで、 C_0 と m は定数、 ΔK_{eff-th} は有効応力拡大係数範囲の下限界値である。 da/dN を m/cycle 、 ΔK を $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ で表すと、 $C_0=1.05\times 10^5$ 、 $m=3$ 、 $\Delta K_{eff-th}/E=1.2\times 10^{-5}$ となった。

2. 2. 3 溶接継手の高サイクル疲労特性

図8に、4種類のアルミ合金の溶接継手試験片の $R=0$ における応力範囲 $\Delta\sigma$ と破断繰返し数 N_f の関係を示す。図中には、対応する母材の結果も示してある。溶接継手の疲労特性は、材料に依存せずほぼ一定となった。しかし、母材に比べると疲労強度は約1/3に低下した。溶接継手での破壊の起点はすべてのアルミ合金で板幅中央の溶接止端部であった。

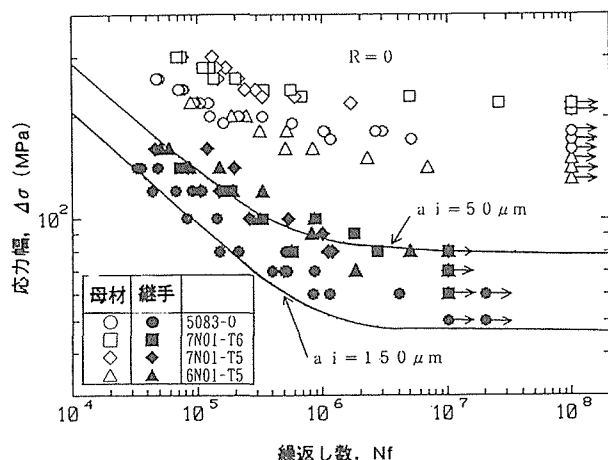


図8 アルミ合金溶接継手の高サイクル疲労特性

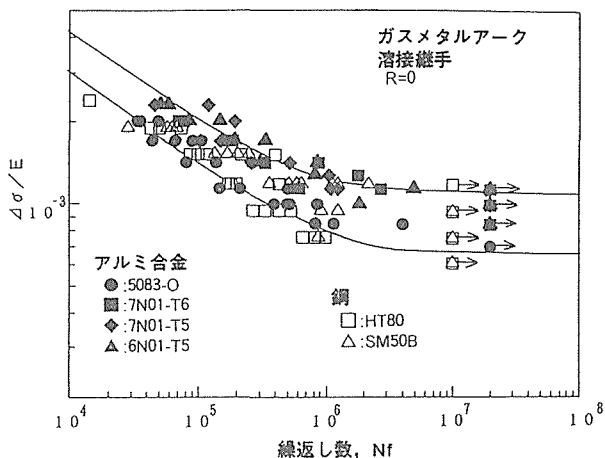

 図9 アルミ合金と鋼のガスメタルアーク溶接継手における $\Delta\sigma/E-N_f$ 関係

図9には、縦軸に $\Delta\sigma/E$ 、横軸に N_f をとり、アルミ合金の溶接継手の結果に、同じ自動ガスメタルアーク法で溶接したSM50BとHT80鋼の溶接継手の結果²⁹⁾³⁰⁾を加えて示した。この場合も、ヤング率で基準化することにより、疲労寿命特性は材料や強度レベルに依らず一致している。

このような挙動は、荷重の繰返し初期に溶接止端部に疲労き裂が発生するため、溶接継手の高サイクル疲労寿命はき裂伝ば過程で支配されることが原因と考えられる。このき裂伝ば過程では、溶接引張残留応力のため、き裂閉口は起こらないと考えられている²²⁾。

これらの点を検討するため、先のき裂閉口を伴わない疲労き裂伝ば特性を表す式(2)を積分して疲労寿命を求め、図中に実線で示した²⁶⁾。その際、初期き裂長さ a_i としては、結晶粒径程度の $50\mu\text{m}$ とその3倍の $150\mu\text{m}$ 、最終き裂長さ a_f としては、最も薄いA6N01-T5アルミ合金の板厚33mmを用いた。 a_f は積分結果に大きな影響を与えないので、20mm厚のA5083-Oの結果も含め、データはほぼ2本の

実線の範囲に入っている。このことから、溶接継手の高サイクル疲労寿命特性は、き裂閉口を伴わない疲労き裂伝ばに支配されていると結論できる。

さらに付け加えると、疲労き裂伝ば特性は $\Delta K/E$ で整理すると、材料に関係なく1本のマスター曲線で表されることから、溶接継手の疲労寿命特性は、 $\Delta\sigma/E$ で整理すると、材料に関係なくヤング率 E のみにより決まることになる。

2. 8 アルミ合金の疲労特性のまとめ

4種類の溶接構造用アルミ合金A5083-O, A7N01-T6, A7N01-T5, A6N01-T5について、母材と溶接継手の高サイクル疲労特性を求め、その結果を平行して求めた疲労き裂伝ば特性を参考にして銅の結果と比較し、以下の結論を得た。

(1) 高サイクル疲労寿命特性については、同じ合金ではヒートや板厚による違いは見られなかった。疲労強度は、A7N01-T6とA7N01-T5でほぼ等しく、A5083-O, A6N01-T5の順で低下した。アルミ合金と銅のデータを一括して、疲労限と引張り強度の間に良い直線関係が得られた。

(2) き裂閉口のない条件で得られたA5083-OとA7N01-T5の疲労き裂伝ば特性は、ほぼ一致した。また、銅や銅の結果を含め、 $da/dN \sim \Delta K_{eff}/E$ 関係は材料や強度レベルに依存せず、ほぼ1本のマスター曲線が得られた。

(3) アルミ合金の溶接継手の高サイクル疲労寿命特性は、母材に比べて約1/3の強度に低下した。アルミ合金と銅の溶接継手のデータは、 $\Delta\sigma/E-N_f$ 関係で表すと、材料や強度レベルに依存せず、ほぼ一致した。

(4) 溶接継手の $\Delta\sigma/E-N_f$ 関係は、疲労き裂伝ば特性を積分して求めたき裂伝ば寿命と一致したことから、溶接継手の高サイクル疲労寿命特性はき裂伝ばに支配されていると結論できた。

以上のように、この研究を通じてアルミ合金と銅の疲労特性を関係付けることができた。このことは、銅の豊富な疲労特性データから、ある程度アルミ合金の疲労特性を推定できることになり、実用上有益と考えられる。また、疲労のメカニズムを解明する観点からも、両材料の間で同じ関係が成立していることは重要な示唆を含んでいる。

3. 鋼の弾性係数

機械や構造物の限界設計が強いられるようになり、部材の応力ひずみ関係のより厳密な評価のため、使用材料のより正確な弾性係数値が必要とされている。多数の文献からデータを集めた技術資料³¹⁾も出版されているが、データのばらつきが大きく、また材種や熱処理の影響などに対する具体的な指針がない。

ここでは、金材技研疲労データシートで扱った材料の一部について、弾性係数を統一的に測定し、弾性係数に影響

を及ぼす因子について検討した。

3. 1 実験方法

測定は、縦弾性係数 E 、剛性率 G 、ポアソン比 ν の各弾性係数を求めることができ、また試料の作成が容易な、超音波パルス法³²⁾によった。なお予備実験として、超音波パルス法による結果と、クリープ試験機を用いた静的弾性係数測定方法による結果と比較検討したが、両方法により測定された縦弾性係数の値は、互いによく一致し、また、前者は後者より高精度に測定できることを確認している³³⁾。

表4は、測定の対象とした材料を示す。ここでは、JIS機械構造用の鋼種20種類を取り上げた。

表4 弾性係数の測定資料

材 種	JIS 規格	ヒート数	熱処理条件数	試料数
炭 素 鋼	S25C	11	1	11
	S35C	12	3	36
	S45C	11	3	33
	S55C	11	3	33
低合金鋼	SMn438	7	3	21
	SMn443	12	3	36
	SCr440	8	3	24
	SCM435	14	3	42
	SCM440	15	3	45
	SNC631	10	3	30
	SNCM439	14	3	42
	SNCM447	6	3	18
ばね鋼	SUP7	3	2	6
	SUP9A	3	2	6
	SUP12	3	2	6
工 具 鋼	SKD61	3	2	6
	SKD11	3	2	6
ス テ ン レ ス 鋼	SUS403	11	2	22
	SUS430	9	1	9
	SUS304	11	1	11
計	20	177	48	443

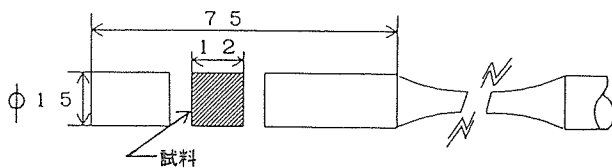


図10 回転曲げ試験片からの弾性係数試料の採取

図10は、試験片形状を示す。試料は直径15mm、長さ12mmの円柱状とし、回転曲げ疲労試験片のつかみ部から作成した。試験片の形状寸法はJIS超音波パルス法による弾性係数の試験方法³²⁾に準拠した。

図11は、音速測定のプロック図を示す。超音波機器としては、周波数1kHz～35MHzのパルサーレーザーを用い、探触子はJISB5C6、3N、すなわち圧電素子直径6.3mm、周

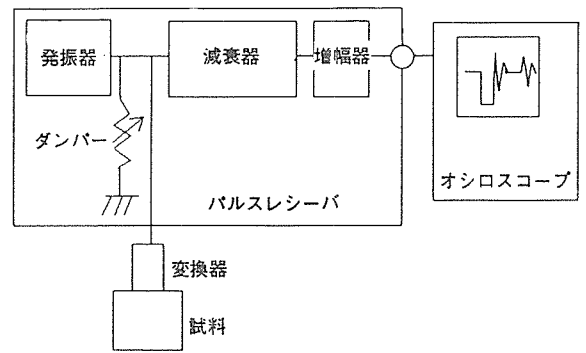
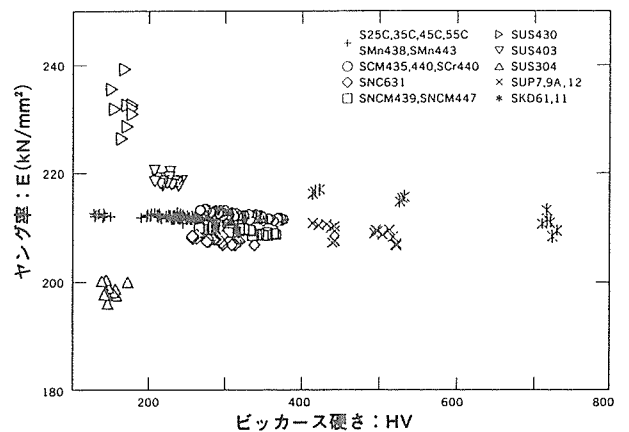
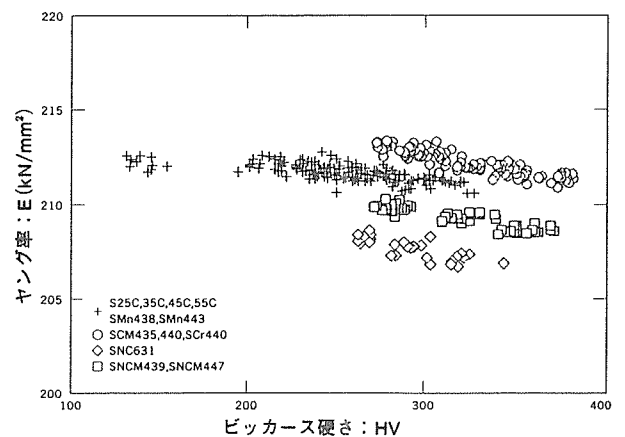


図11 超音波パルス法による弾性係数測定のプロック図



(a) 全データ



(b) 炭素鋼及び低合金鋼

図12 縦弾性係数 E とビッカース硬さ HV の関係

波数帯域 5 MHz のものを使用した。超音波の伝ば時間を測るためのオシロスコープは、遅延掃引で $1/1000\mu\text{s}$ まで測定できるデジタルオシロスコープを使用した。

試料の密度は、質量と寸法を計測して求めた。そして測定された縦波及び横波の音速から、剛性率、ポアソン比、縦弾性係数を、定義³²⁾に従って算出した。

3. 2 結果及び考察

3. 2. 1 弾性係数の硬さに対する整理

図12は、縦弾性係数をビッカース硬さに対してプロットしたものである。(a)は全鋼種を、(b)は一部の拡大を示すが、鋼種ごとにいくつかのグループに分かれることが分かる。特に、低合金鋼の範囲では、炭素鋼と Mn 鋼、Ni-Cr 鋼、Ni-Cr-Mo 鋼、Cr 鋼と Cr-Mo 鋼の4つのグループに分かれ、各グループで何れも硬さに対して負の相関を示している。

剛性率を硬さに対してプロットした図も、縦弾性係数の場合と同様な関係になっていた。

図13は、炭素鋼と低合金鋼の縦弾性係数を剛性率に対しプロットしたものである。両者は定義から、ポアソン比をパラメータとして直線関係にある。測定範囲では、ポアソン比は縦弾性係数と同様、鋼種間で相違が認められ、縦弾性係数や剛性率の高い材料ほど、ポアソン比が小さくなる傾向がある。

3. 2. 2 弾性係数の化学成分、焼戻し温度依存性

一般に Fe の固溶体では、C や Ni の固溶元素は縦弾性係数を低下させ、Cr は縦弾性係数を増加させると言われる³⁴⁾。今回の機械構造用鋼においても、鋼種や硬さにより弾性係数が異なるのは、合金成分の相違や、調質温度の相違に依るものと考えられる。そこで、今回の対象材料のうち、調質処理を施した炭素鋼と、低合金鋼の11鋼種について、縦弾性係数と化学成分や焼戻し温度の関係を検討した。

表5は、解析結果を表しているが、まず各元素の量(質

量%)と焼戻し温度 $T(K)$ の逆数を説明変数とし、10変数の線形1次結合のモデル式を用いて、重回帰分析を行った。その結果は表中に見るとおり、回帰の寄与率は0.97と大きく、特に Ni と $1/T$ の偏相関係数は比較的高い。C, Si, Cr, Cu の偏相関係数の絶対値は0.3~0.4と同程度で、Mn, P, S, Mo の偏相関係数は0.2以下と低い。

そこで Mn, P, S, Mo を除いた6変数のモデルで、改めて重回帰分析を行った。その結果の寄与率は0.96であり変わらず、各化学成分に対する偏相関係数は多少大きくなった。この結果から、Cr の添加は縦弾性係数を高めるが、C, Si, Ni, Cu は逆に低下させること、また、焼戻し温度の低下は縦弾性係数を高めることが分かる。

図14は、SCM435鋼14ヒート、焼戻し温度550℃、650℃の縦弾性係数について、6変数モデルによる推定値と実測値の関係を示したものである。同一規格材における縦弾性係数の相違は、その大部分を規格内での化学成分の相違により説明できることを示している。

図15は、回帰の対象にしなかった材料も含め、焼入れ焼戻しを施した材料全部について、6変数モデルによる縦弾性係数の推定値と実測値の関係を示したものである。

図で、破線で示した炭素鋼と低合金鋼のデータは、回帰に用いたデータで、当然のことながら、予測線と良くあっている。回帰の対象としなかったばね鋼、工具鋼、ステンレス鋼は、予測線を外れているが、C や Si が回帰データの範囲を大きく超える SUP7 を除くと、データの傾向は良く表されている。

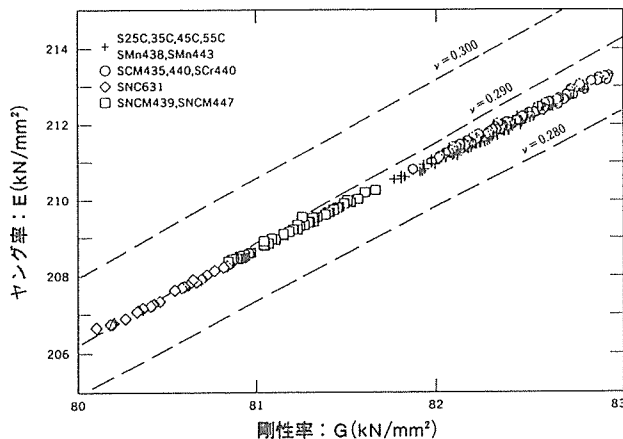


図13 炭素鋼及び低合金鋼の縦弾性係数と剛性率の関係

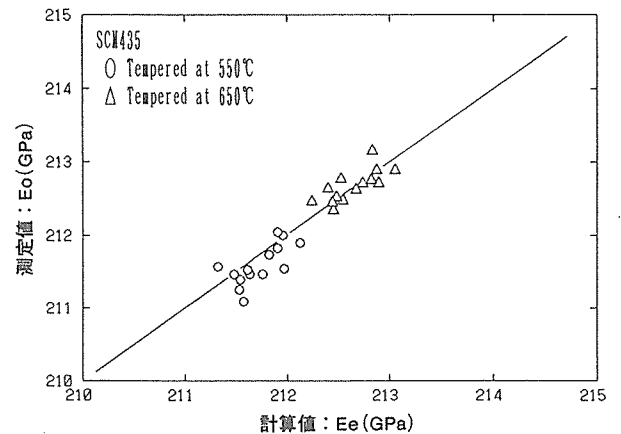


図14 SCM435鋼14ヒートについての縦弾性係数の推定値と測定値の比較

表5 重回帰分析結果

変数	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	1/T	A ₀	R ²
10変数												
係数	-2.102	2.582	-0.212	-6.591	-9.560	-1.819	0.561	-0.506	-3.057	-7106.18	220.654	0.97
モデル												
変相関係数	-0.411	0.291	-0.180	-0.107	-0.164	-0.979	0.429	-0.112	-0.403	-0.814		
6変数												
係数	-2.213	2.908	—	—	—	-1.765	0.581	—	-3.142	-6994.02	219.997	0.96
モデル												
変相関係数	-0.421	0.319	—	—	—	-0.982	0.590	—	-0.416	-0.801		

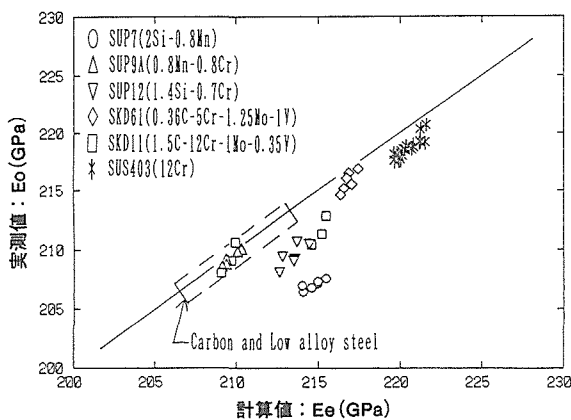


図15 調質鋼における縦弾性係数の推定値と測定値の比較

剛性率について重回帰分析を行った結果からも、縦弾性係数の場合と同様の結果が得られた。

3. 2. 3 縦弾性係数と格子定数との関係

先に、硬さが増すと縦弾性係数が低下する傾向を示したが、これは従来からも指摘されているように³⁵⁾、焼戻し温度が低い材料ほど、転位が多く存在しており、それによる密度の低下によることが考えられる。一方、置換型固溶原子の存在は、溶質原子の周囲に内部ひずみを生じさせ、同様に弾性係数を減少させるといわれる³⁶⁾。

しかし、今回の結果からは、置換型固溶原子でも、Niは弾性係数を低下させるが、Crは逆に高める効果がある。そこで、X線回折装置により、格子定数を求めてみた。

表6は、格子定数を求めた材料条件である。試料は、調質材では弾性係数測定用試料を圧延方向に沿って縦に切断したもの、焼入れまま材では、15×15×12mmの角柱とした。いずれも測定面は素材丸棒の長手方向の断面である。測定は室温でCuターゲットを用いて行い、照射面積は7×15mmの範囲とした。

表6 格子定数の測定資料

材 料 (JIS)	焼入れ温度 (℃)	焼戻し温度 (℃)
S45C	845 (2)	550 (2), 650 (2)
S55C	825 (0)	550 (1), 650 (1)
SCM435	855 (2)	550 (1), 650 (1)
SNC631	855 (1)	550 (1), 650 (1), 650 (1)
SNCM439	845 (1)	580 (1), 630 (1), 680 (1)

() : 試料数

図16は、超音波パルス法により測定した縦弾性係数と、格子定数の関係を示す。調質材の格子定数は、28.67～28.71nmの範囲に、焼入れ材の格子定数は28.72～28.78nmの範囲にあり、明らかに焼入れ材の方が大きい。なお、文献³⁷⁾では、 α 鉄の20℃における格子定数は

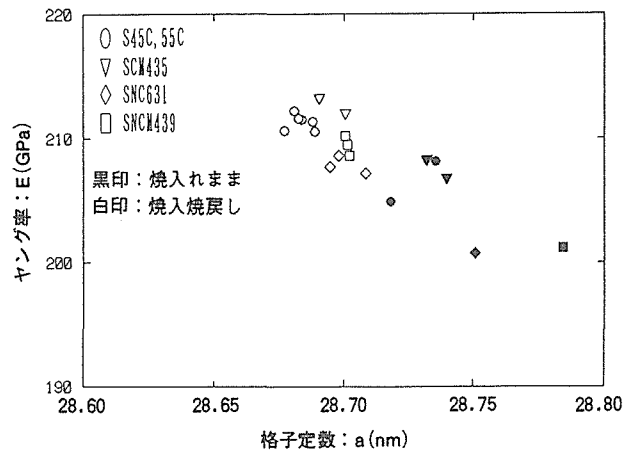


図16 格子定数と縦弾性係数の関係

28.664nm となっており、合金鋼に対する本測定値の方が大きかった。

縦弾性係数は、合金成分や焼戻し温度などの相違により変化するが、それが常に格子定数の変化を伴って生じる現象なのか確認するには至っていない。しかし、格子定数は縦弾性係数に変化をもたらす主要な因子であることは明らかであり、そのメカニズムについては今後の課題である。

3. 3 鋼の弾性係数のまとめ

機械構造用の鋼20種類について、超音波パルス法により弾性係数を測定し、以下の結果を得た。

(1) 炭素鋼、低合金鋼について縦弾性係数、剛性率をビッカース硬さに対してプロットすると、炭素鋼とMn鋼、Ni-Cr鋼、Ni-Cr-Mo鋼、Cr鋼とCr-Mo鋼の4つのグループに分かれ、各グループで何れも硬さに対して負の相関を示した。

(2) ポアソン比も、鋼種間で相違が認められ、縦弾性係数や剛性率の高い材料ほど、ポアソン比が小さくなる傾向があった。

(3) 調質炭素鋼及び低合金鋼の縦弾性係数は、化学成分(C, Si, Ni, Cr, Cu)と、焼戻し温度の逆数を説明変数とした線形1次のモデル式で表すことができた。

これにより、同一規格内におけるヒートごとの縦弾性係数のばらつきを説明することができた。

(4) 格子定数の大きな材料は縦弾性係数は小さくなる傾向があり、縦弾性係数の合金成分や焼戻し温度などの相違による変化は、格子定数の変化を伴って生じる現象であることが示唆された。

第3章 中温疲労特性

このサブテーマでは、中温度域で稼働する機械や構造物を対象とし、使用材料の母材と溶接継手の疲労寿命及びき裂伝ば特性を求め、材料選択や許容応力の検討などに参考となる基準的データを確立することを目的とした。

対象材料は、圧力容器用鋼板で、3種類の板厚のSB450鋼と、2種類の板厚のSCMV2鋼とし、溶接継手から削出した小形試験片による基本的特性試験と、全厚の溶接継手や黒皮付母材の大形試験片による特性試験とを行った。

1. 削出し材の中温疲労特性

表7に、削出し材疲労特性の試験内容を示す。高サイクル疲労では、母材のみを対象とし、温度と速度効果に注目した試験内容とした。低サイクル疲労では、ひずみ速度は、条件であるが、寿命特性とひずみ振幅変動法による繰返し応力ひずみ特性を調べた。また、低サイクル疲労に関しては、板厚20mmの溶接継手から、試験部分が溶接金属になるように切出した試験片に対しても、母材と同様な特性を調べた。

表7 削り出し材による中温疲労データシート試験内容

試験	高サイクル		低サイクル
	回転曲げ	軸荷重	軸荷重
対象材料	母材		母材, 溶接金属
試験機	4点曲げ	油圧サーボ	油圧サーボ
容量	100N・m	50kN	200kN
負荷条件	荷重制御, 応力比:-1		ひずみ制御, ひずみ比:-1
波形	正弦波		3角波 ひずみ振幅変動 定ひずみ振幅
速度	100, 10, 1Hz	10Hz	10^{-3}s^{-1}
環境	大気中, 温度: 室温, 200, 300, 400℃		

ここでは、板厚20mmのボイラ及び圧力容器用鋼板SCMV2鋼の高サイクル疲労特性及び低サイクル疲労特性について述べる。化学成分や機械的性質、溶接方法等の詳細については、データシート³⁸⁾³⁹⁾を参照されたい。

1. 1 高サイクル中温疲労特性

1. 1. 1 実検方法

疲労試験は、直径8mm、長さ25mmの平行部を有する平滑試験片を用い、回転曲げ疲労試験を行った。試験速度は、1, 10, 100Hzで、それぞれ 10^6 , 10^7 , 10^8 サイクルまで、約12日間まで行うこととした。炭素鋼では、室温において速度効果は認められなかった⁴⁰⁾ので、室温、200℃では一部の速度条件を割愛した。

1. 1. 2 実験結果及び考察

(1) 疲労強度の温度、速度依存性

図17に、各温度、繰返し速度におけるS-N曲線を示す。室温と200℃では、 10^7 サイクル以上で破断する試験片はなく、試験範囲で耐久限を持つように見えるS-N曲線となったが、300℃と400℃では、高サイクル側で再び破断する傾向があり、S-N曲線はステップを持つ形となった。これは、SB450鋼でも同様であった。今回のSCMV2鋼では、一部で予定期間を越えた長時間試験を行ったが、図示のよ

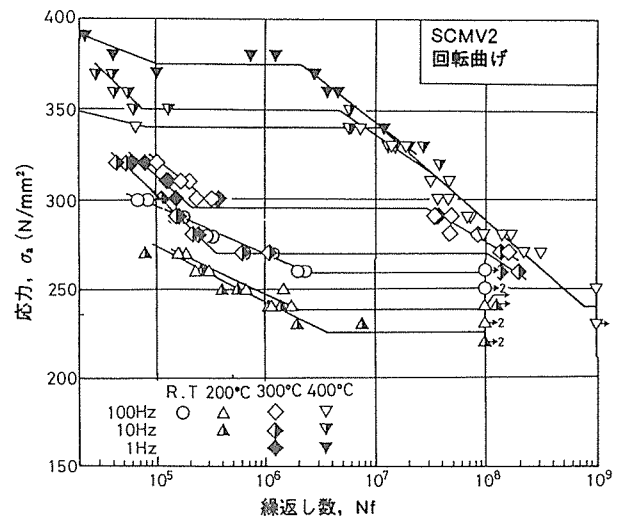


図17 SCMV2鋼の回転曲げ疲労 S-N 曲線

うにS-N曲線はそのまま下降を続ける傾向がある。

速度効果は、300, 400℃の低寿命域と、ステップの応力レベルについては認められ、400℃では、低速度ほど高寿命になり、ステップの応力も高くなる傾向がある。また、ステップより下の高寿命域では、速度効果は現れない傾向がある。

本試験の範囲で、400℃、100Hzの長寿命試験では、 1.11×10^9 サイクルで破断する試験片もあり結局 10^9 サイクルまでの試験では、疲労限を確認するには至らなかった。

(2) 破面形態

300, 400℃のS-N曲線は、ステップを持つ2段の様相を呈したが、ステップより上側では、試験片の表面から疲労き裂を生じて破壊に至る。しかしステップより低応力側の $10^7 \sim 10^8$ サイクルでは、試験片内部に破壊起点があり、破面にはフィッシュアイが見られた。通常、フィッシュアイは破面上で一つしか観察されず、その中心は、介在物の場合と粒界の場合があった。

写真1は、400℃において 10^9 サイクル近くで破壊した試験片に観察された、複数フィッシュアイの珍しい例である。

(3) 疲労強度と酸化の効果

これまでの著者らの研究から、高サイクル疲労強度は、繰返し降伏強度と良い対応関係にあることが明らかになっている。両者の比は、材種により少し異なるが、高温焼き戻しマルテンサイト鋼では0.86、フェライトパーライト鋼では0.68であった⁹⁾。今回のSCMV2鋼は調質(NT)材であるが、室温や200℃では約0.8となっている。なお、ここで用いた繰返し降伏強度 σ_{yc} は、次項で説明する低サイクル疲労試験から求めた値である。

図18は、100Hzにおける繰返し降伏強度 σ_{yc} で無次元化した応力振幅 σ_a と疲労寿命 N_f の関係である。試験片表面から破壊が起こる低寿命域でも、内部起点の破壊となる高

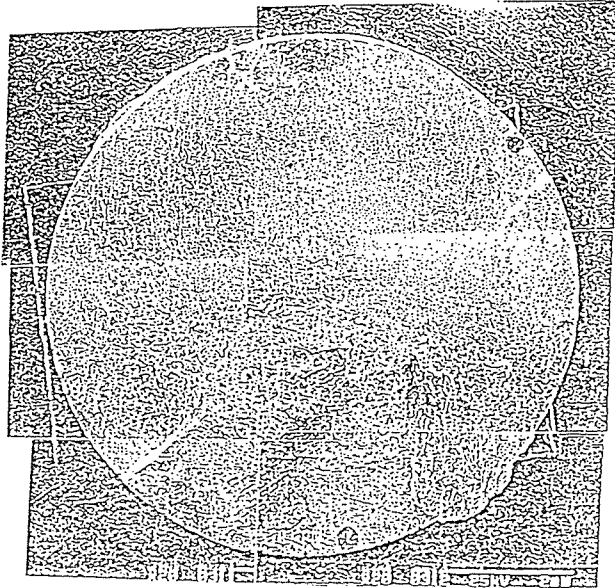
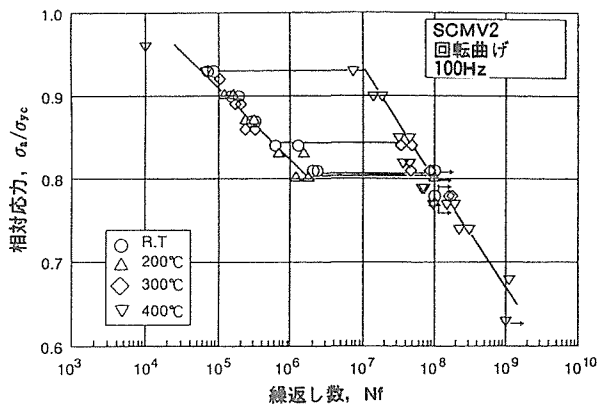


写真1 複数フィッシュアイの例

図18 各温度における繰返し降伏強度 σ_{yc} で無次元化した応力振幅と疲労寿命の関係

寿命域でも、各温度のデータは単一の関係で表されている。しかし、表面破壊から内部破壊に移移するステップの高さが、温度により異なっており、400°Cが最も高い。

著者らは、高温高サイクル疲労においてS-N曲線がステップを有する曲線となり、高寿命側でフィッシュアイ破壊となる理由として、試験片表面の酸化皮膜がき裂の発生成長を抑えるが、内部の欠陥からのき裂の発生成長は独立に起こるためと考えてきた¹¹⁾。本供試材における結果も、同様に考えることができる。

なお、図18のように比 σ_a/σ_{yc} が0.8以下でも内部破壊が起こることは、表面破壊と内部破壊の本質的な違いを反映したものと考えられる。すなわち、表面破壊で規制される疲労限は、表面微小き裂の停留限界と考えられ、酸化の影響を強く受けるが、内部破壊はそれがないからである。

また、図17で400°Cにおいて、ステップの応力は繰返し

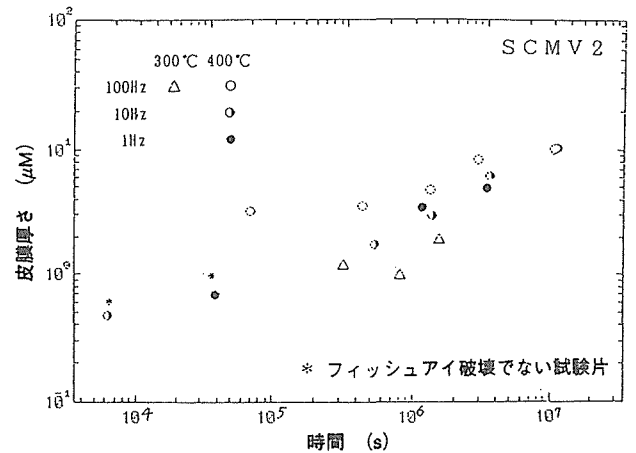


図19 破断までの時間と表面の酸化皮膜の厚さの関係

速度が遅いほど高くなるという、負の速度依存性が認められた。今回の材料では、繰返し降伏強度の速度依存性を調べていないが、同系統の材料で400°Cの繰返し降伏強度に負の速度依存性のあることを認めている⁴²⁾。すなわち、疲労強度を σ_{yc} との関係で考えることは、妥当であると思われる。

図19は、400°Cの各速度の試験において、試験時間と表面酸化層の厚さとの関係をプロットしたものである。酸化層は試験時間とともに厚くなる。フィッシュアイ破壊が起こったときの酸化皮膜は、いずれも厚さは1 μm 以上で、それ以下では表面破壊になっている。酸化層自体の硬さは、常温で $HV550\sim850$ にばらついているが、マトリックスに比べ高くなっている。

1. 2 低サイクル中温疲労特性

溶接構造物の低サイクル強度評価には、母材や溶接金属の繰返し応力ひずみ特性と低サイクル寿命特性が有用である⁴³⁾。ここでは、SCMV2鋼の母材と溶接金属について、中温度域における基本的疲労特性を明らかにすることにした。

1. 2. 1 実験方法

溶接継手は、サブマージアーク溶接による、板厚20mmのレ型開先の突合せ継手である。溶接材料は、母材よりSi, Mn, Crなどがやや高めで、溶接金属のビッカース硬さは母材の140より約50高めの、オーバーマッチの溶接となっている。溶接継手については、680°C、60minの炉冷による応力除去焼鈍を行い、試験に供した。母材についても同等の処理を施した。

疲労試験片は圧延方向に切出し、直径8mm、平行部20mmの平滑材とした。溶接継手の試験片は、溶接線と直角に板厚中央から切り出し、溶接金属が試験片平行部全体に納まるように加工した。疲労試験機は200kNの軸荷重油圧疲労試験機を用いた。試験条件は表7に示したとおりである。

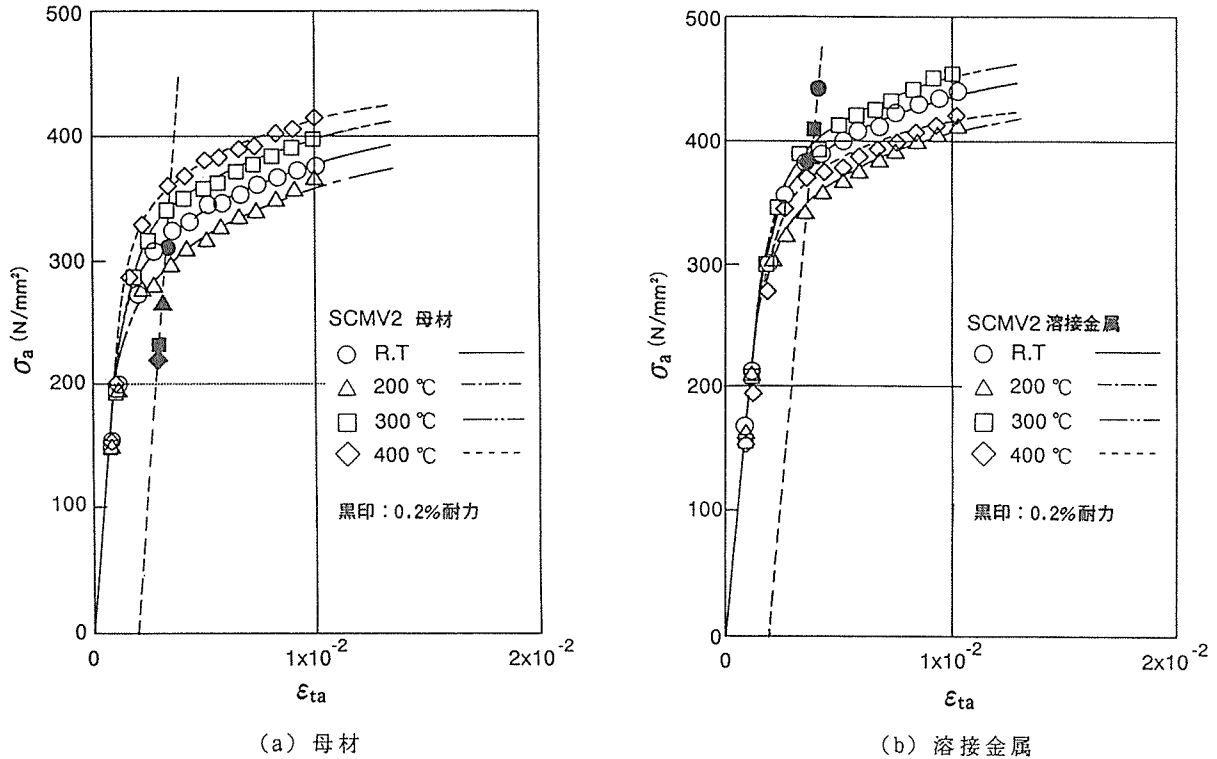


図20 SCM2鋼の繰返し応力ひずみ特性

1. 2. 2 実験結果及び考察

図20は、振幅変動法によって得られた繰返し応力ひずみ曲線である。

(a)の母材の繰返し応力ひずみ曲線は、200℃で室温に比べわずかに低下し400℃で最も高強度側となった。各曲線を黒印で示した静的0.2%耐力と比較すると、各温度において繰返し硬化したことがわかる。繰返し降伏点は高温側で高く、300℃から400℃にかけて繰返し硬化が著しい。

一方、(b)の溶接金属では、繰返し応力ひずみ曲線は200℃、400℃では室温より低下し、300℃で極大を示す。いずれの温度においても繰返し軟化挙動を示す。軟化の度合いは室温1200℃の方が中温度域よりも顕著である。

母材では繰返し硬化を示すが、溶接金属では繰返し軟化を示す現象は、SB450鋼でも同様であった。しかし、硬化が最も顕著になる温度は、SB材では300℃であったが、今回は400℃で、高くなっている。これは、CrやMoなどの炭素と親和力の強い置換型元素を含む鋼では、青熱脆性の温度域が炭素鋼に比べ高いことと符号する。

各温度での母材と溶接金属の繰返し応力ひずみ曲線を比較すると、400℃ではほとんど差はないが、その他の温度ではいずれも溶接金属の方が高い値を示している。

図21は、一定ひずみ振幅試験によって得られたひずみ振幅と寿命の関係を示す。図中の直線は弾性ひずみ振幅 ϵ_{ea} と疲労寿命 N_f 及び塑性ひずみ振幅 ϵ_{pa} と疲労寿命の関係を示したものである。各ひずみ振幅と疲労寿命の関係にお

いて、母材、溶接金属とも顕著な温度依存性は認められなかった。

母材と溶接金属を比較すると、同一寿命に対する弾性ひずみ振幅は溶接金属の方がやや大きく、塑性ひずみ振幅は、溶接金属がやや低い側に位置している。全ひずみ振幅と寿命の関係では、低寿命域では母材の方がひずみ振幅がやや大きくなるが、高寿命域では両者の差はほとんど認められない。

1. 3 削出し材の中温疲労特性のまとめ

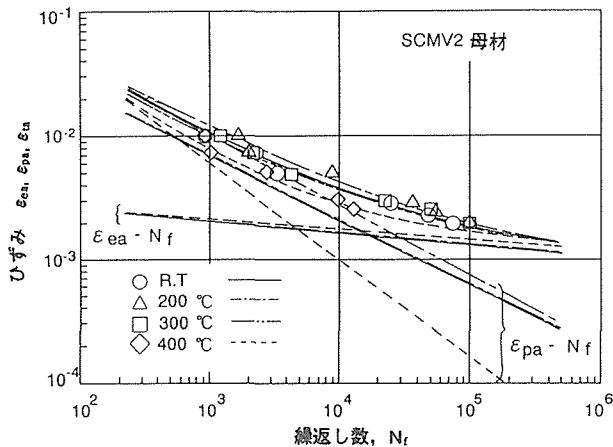
ボイラ及び压力容器用鋼板 SCM2鋼の回転曲げ高サイクル疲労特性及び軸荷重低サイクル疲労特性を調べ以下の結果を得た。

(1) 室温、200℃では明瞭な耐久限をもつ S-N 曲線になるが、300℃、400℃ではステップを有する S-N 曲線になる。

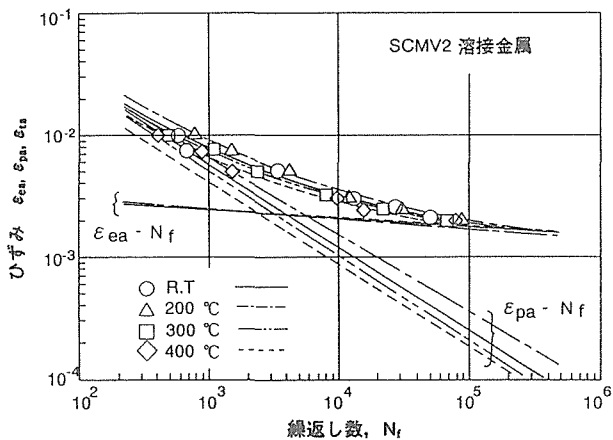
(2) 速度効果は、300℃と400℃で認められ、400℃では、低速度ほど低寿命域の寿命が大きくなり、ステップの応力も高くなる。

(3) 繰返し降伏強度で無次元化した応力振幅に対し疲労寿命をプロットすると、ステップより低寿命域、高寿命域何れにおいても、温度による相違はなくなり、それぞれ一定の関係を示した。

(4) ステップより高寿命側では、破壊の起点は内部で、破面にフィッシュアイが観察された。フィッシュアイの形成は一酸化皮膜によって表面からのき裂発生が抑えられたことによるものと考えられる。



(a) 母材



(b) 溶接金属

図21 SCM2鋼の低サイクル疲労特性

(5) 各温度において、母材は繰返し硬化、溶接金属は繰返し軟化挙動を示す。母材と溶接金属の繰返し応力ひずみ曲線は、400℃ではほぼ一致したが、室温～300℃では後者の方が高応力側に位置した。

(6) 各ひずみ振幅と疲労寿命の関係においては、顕著な温度依存性は認められず、また、母材と溶接金属の差も大きくない。

2. 溶接継手の中温疲労特性

ここでは、圧力容器等で用いられる SB450 鋼および SCM2 鋼の溶接継手の疲労特性を、大気中の室温および 300℃ で調べている。

一般に厚板の溶接継手を試験するためには、例えば容量 1 MN などの大型試験機を用いる必要があるが、そのような試験機では、試験片のつかみ部に油圧チャックを用いており、小型試験機の場合のようにチャックごと加熱炉に入れることができない。従って、試験片の試験部分のみを試

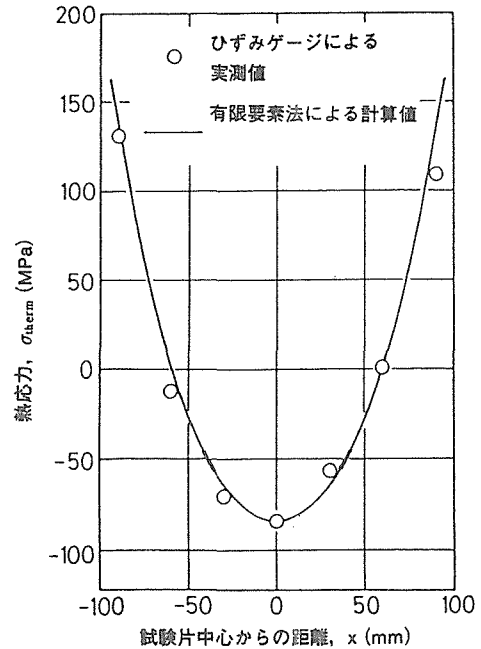


図22 部分加熱による中央切欠き試験片内の熱応力分布

験温度に加熱する必要があるが、その場合の試験片形状や加熱方法として確立されたものがない。このサブテーマでは、先ず試験方法の開発が必要であり、それには試験片内の熱応力の問題など、多くの突破すべき課題があった。

2. 1 大型試験片による中温試験方法の開発

2. 1. 1 き裂伝ば試験方法

これまでの著者らの研究から、室温大気中における溶接継手の疲労き裂伝ば特性は、引張残留応力の存在によりき裂閉口が起きないため、著しく悪いものとなることが分かっている¹⁾。従って、溶接継手の疲労き裂伝ば特性を的確に把握するためには、き裂先端に引張残留応力が誘起される中央き裂(CCT)試験片を用いる必要がある。このことは中温試験においても同様である。

本研究では、板幅200mmの中央き裂試験片を用いているが、先ず予備的に、試験片の長さの中央部分だけを加熱する方法で、大気中における300℃でのき裂伝ば特性を調べることを試みた⁴⁵⁾。

図22は、試験片中央のき裂を含む長さ80mmだけを所定の温度に加熱した場合、板幅中央に圧縮の熱応力が発生するようすを示している。

図23は、試験片の中央部分だけを加熱した場合のき裂伝ば特性(黒三角印)で、CT試験片の全体を均一に加熱したときのデータや、室温のデータに比べ、著しく高い側にずれていることが分かる。これはもちろん、圧縮の熱応力の作用によるものである。

そこで、計算シミュレーションと試作を繰り返すことにより、熱応力を低下させるための方策を種々試み、中央き裂試験片を部分的に加熱した場合でも、熱応力の影響を無視できるほどに小さくする方法を開発することができた。

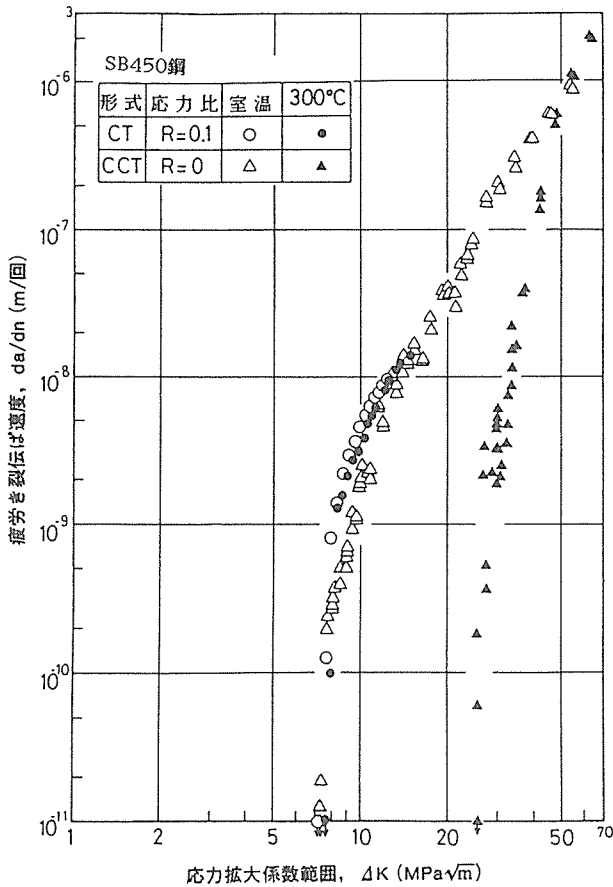


図23 試験片による疲労き裂伝ば特性の違い

これによる結果については後述する。

2. 1. 2 寿命試験方法

本研究では、原厚の余盛付き継手試験片や、それに対応する黒皮母材の試験片を用いて疲労試験を行う場合、荷重容量は最低でも300kNを越えるため、試験片を油圧チャックで固定する必要がある。したがって、試験片の試験部分だけを加熱し、チャックで固定する部分は冷却して常温に保つ工夫が必要となる。しかも、試験片の長さは、通常の試験機に取り付け得る長さに押さえることが前提である。

一方、中温疲労強度は、前節の小型試験片の結果からも明らかのように、室温強度より高い。このため、試験部とチャック部の断面積の比は、室温の試験の場合に比べ、更に大きくしてやらないと、強度の低いチャック部で疲労破壊が起こり易い。

通常、試験部分とチャック部分の間のフィレット部は、円弧形状として応力集中による影響を軽減している。しかし、大型試験片では、試験部とチャック部の断面積比が大きいと、円弧ではフィレット部の長さが非常に長くなり、試験機に取付け可能な長さを越えてしまう。

今回は、フィレット部を楕円曲線として、平行部からの遷移部分での応力集中を低くし、チャック部近傍での断面

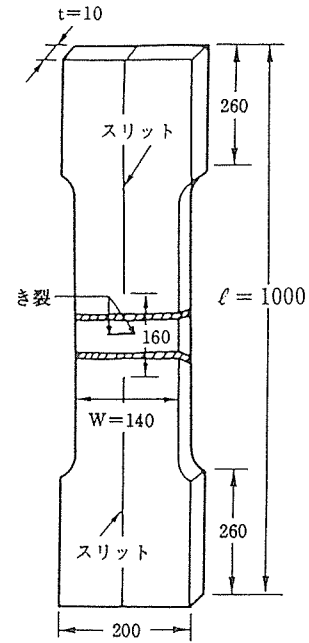


図24 中央き裂試験片の詳細

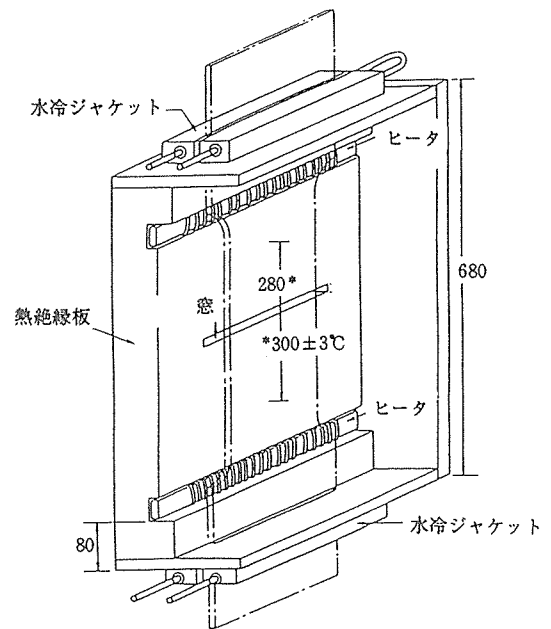


図25 試験片の部分加熱炉の見取り図

積の増加を大きくすることにより、試験可能な長さの試験片形状を得ることができた。

2. 2 実験方法

2. 2. 1 き裂伝ば特性

図24は、試験に用いた中央き裂試験片を示す。供試材は、板厚20mmのSB450鋼およびSCMV2鋼で、レ型開先のサブマージ溶接により突合せ溶接継手試験板に加工後、溶接

後熱処理を施してから、図の試験片に機械加工した。試験片軸に沿って上下に入れたスリットは、熱応力を低減させるための工夫である。

疲労き裂伝ば試験は、荷重容量400kNのサーボ油圧式疲労試験機を用い、大気中で行った。試験波形は正弦波で、応力比 $R=0$ とした。試験は、室温と300℃で行った。

図25は、試験片の試験部だけを加熱するため、傍熱型加熱炉を試験片に取り付けた状態の外観である。炉の直上及び直下に取り付けた水冷ジャケットは、油圧チャックの温度上昇をさけるためのものである。

2. 2. 2 寿命特性

図26は、用いた試験片の形状寸法を示す。供試材は、板厚20mm及び50mmのSB450鋼およびSCMV2鋼で、X開先のサブマージ溶接により溶接継手試験板に加工後、同じく溶接後熱処理を施し、図の試験片に機械加工した。フィレット部は、数値制御フライス盤により楕円形状に加工した。

既に述べたように、加熱炉の上下に水冷ジャケットを取付ける部分があり、その外側にチャックで把持する部分がある。この部分は、チャックの歯が試験片表面に食い込んで応力集中を引起す可能性があるため、水冷ジャケット取付部より更に幅広としてある。なお、300℃の均熱部の長さは、200mmである。

疲労試験は、応力比0の荷重制御で、正弦波で行った。環境は大気中である。板厚50mmの試験片では、試験初期の大きな塑性変形の繰返しに起因する温度上昇を抑える目的で、試験速度0.1Hzから開始した。そして、繰返しに伴う硬化に伴って、次第に試験速度を増加させ、最終的には15Hzまで上げるようにした。

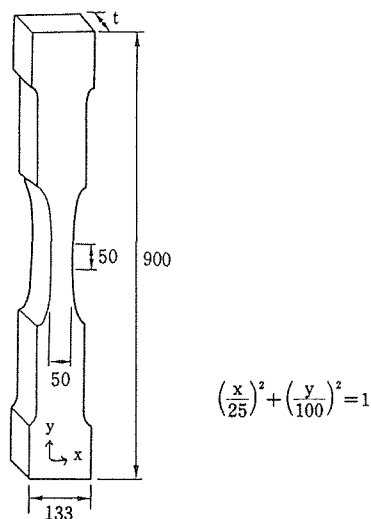


図26 寿命試験用試験片

2. 8 試験結果及び考察

2. 3. 1 き裂伝ば特性

図27は、抵抗線ひずみゲージにより実測した試験片内の熱応力の分布である。この場合、上に示した加熱炉を用い、試験片の中央き裂を含む長さ280mmの部分を一様に300℃に加熱している。この結果、図の黒丸のように、試

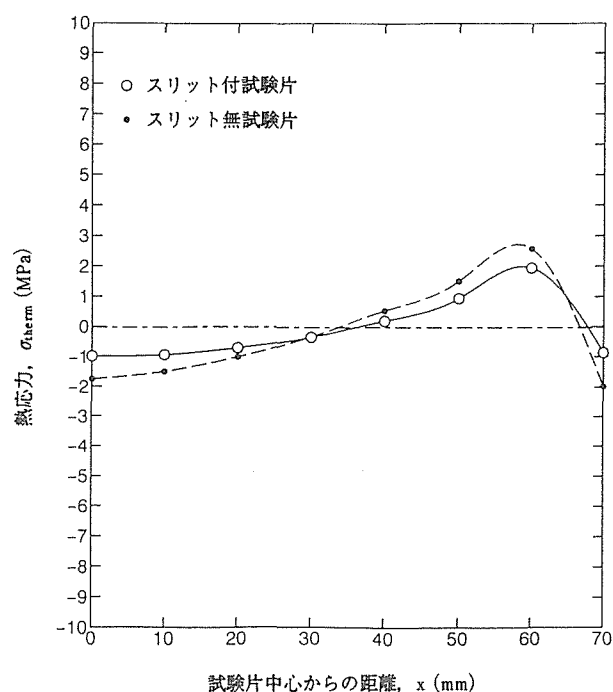


図27 試験片内の熱応力分布

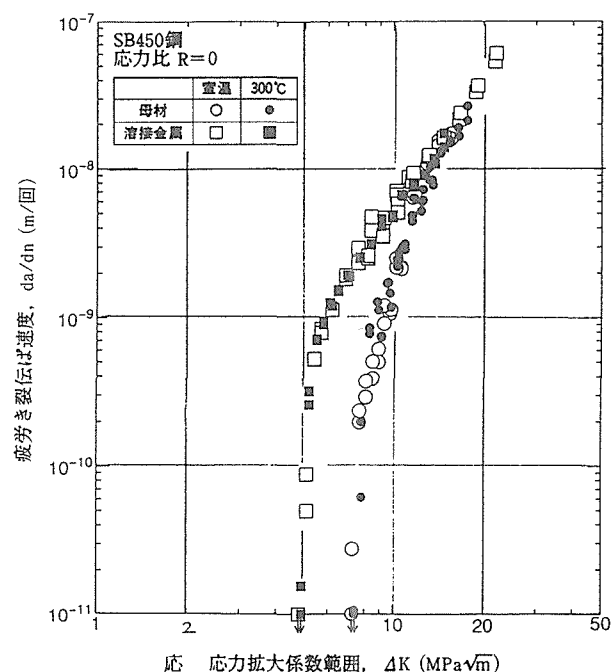


図28 SB450 鋼の疲労き裂伝ば特性

試験片中央部の熱応力を、約2MPaまで低減することができたが、それでも下限界付近の試験では、き裂閉口が起こった。そこで、前述のように試験片軸に沿い、中央に縦にスリットを入れることにより、図の白丸のように、最大でも1MPaまで熱応力を低減することができ、始めて熱応力の影響を排除した疲労き裂伝ば特性が得られるようになった。

図28は、その結果得られたSB450鋼のき裂伝ば特性を示す。このように非常に低い熱応力の分布が得られたことにより、母材、溶接継手とも、室温と300℃の疲労き裂伝ば特性が互いにほぼ一致する結果が得られている。

溶接継手については、溶接後熱処理によって溶接残留応力は低下させてはいるものの、まだ20MPa程度の引張残留応力が存在することにより、母材より劣った特性となっている。これは、室温、300℃の場合で共通であった。

また、データは省略するが、SCMV2鋼についても同様な結果が得られている。

2. 3. 2 寿命特性

図29に、板厚50mmのSCMV2鋼について得られたS-N特性の例を示す。10⁷サイクルでの強度は、室温に比べ300℃の方が高くなることが明らかである。

全体として、板厚20mmのSCMV2鋼と、板厚20mm及び50mmのSB450鋼の結果も含めると、室温に対する300℃の10⁷サイクル疲労強度の増加率は、10%から40%の間にあることが明らかになった。

2. 4 溶接継手の中温疲労特性のまとめ

大型油圧試験機による中温疲労試験を実現するため、種々の技術開発を行い、目的としたSB450鋼とSCMV2鋼の全厚試験片による疲労特性を明らかにすることができた。

(1) 試験片の試験部分だけを所定温度に加熱し、かつ試験片内の熱応力を最小限に押さえることのできる、貼付け式の加熱炉を開発した。

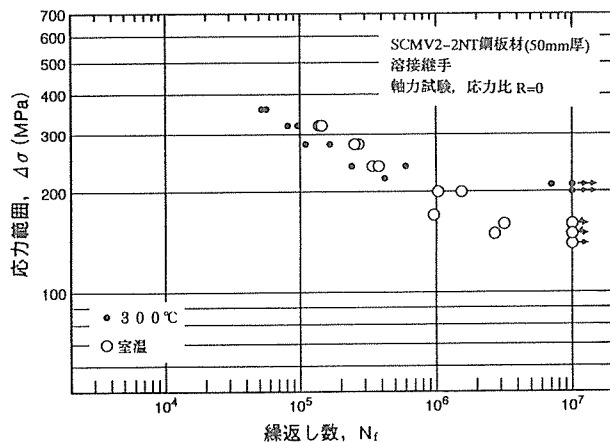


図29 SCMV2鋼突合せ継手のS-N特性

(2) 引張残留応力の存在する溶接継手中央き裂試験片を用い、300℃での疲労き裂伝ば特性を、熱応力の影響が現れない条件で調べ、室温と同様、母材より僅かに劣る特性であることを明らかにした。

(3) 疲労寿命試験において、試験片のつかみ部に至るフィレットの形状を楕円曲線とすることにより、300℃での試験を可能とし、室温に比べ300℃の方が10～40%疲労強度が高いことを明らかにした。

第4章 高温疲労特性

このサブテーマでは、代表的な高温構造材料について、時間依存性を含む高温低サイクル疲労特性を解明することが目的である。今回は、マルテンサイト組織の9Cr鋼と12Cr鋼を取り上げた。また、データシート計画には含まれなかった、圧縮ひずみ保持、耐久限近傍の高サイクル強度等についても補足する。

4. 1 実験方法

表8 高温疲労データシートの供試材

材 料	化学組織 (重量%)	金 属 組 織
SB49	0.2C	フェライトパーライト
A470-8*	1Cr-1Mo-0.25V	ベイナイト
SCMV3	1.25Cr-0.5Mo	フェライトパーライト
SCMV4(I)	2.25Cr-1Mo	ベイナイト
SCMV4(II)	2.25Cr-1Mo	ベイナイト
A387Gr.91*	9Cr-1Mo-0.2V	焼き戻しマルテンサイト
SUH616	12Cr-1Mo-1W-0.3V	焼き戻しマルテンサイト
SUS304	18Cr-8Mi	オーステナイト
SUS316	18Cr-10Mi-2Mo	オーステナイト
NCF800	20Cr-33Mi-0.4Ti-0.5Al	オーステナイト

*: ASTM 規格, その他は JIS 規格

表8は、高温疲労データシートの供試材9鋼種10材料を示している。このうち、第Ⅳ期で取り上げたのは、前述したように、12CrのSUH616鋼と、9Cr-1MoのASTM A387 Gr.91鋼である。これらの化学成分や機械的性質の詳細は、データシート⁵⁰⁾⁵¹⁾を参照されたい。

データシートとしての試験内容は、対称三角波試験の温度とひずみ速度依存性を系統的に調べることと、引張ひずみ保持試験及びslow-fastの鋸歯状波試験である。

これに対し、追加実施した圧縮ひずみ保持試験では、組織依存性を考慮して、ベイナイト組織のA470-8、SCMV4(II)鋼、焼き戻しマルテンサイト組織の9Cr-1Mo鋼、SUH616鋼、オーステナイト組織のSUS304、NCF800鋼の各組織2鋼種ずつ、計6鋼種を対象とした。

また、耐久限近傍の高サイクル試験は、試験時間の制約上、SUS304鋼とSCMV4鋼に限って行った。

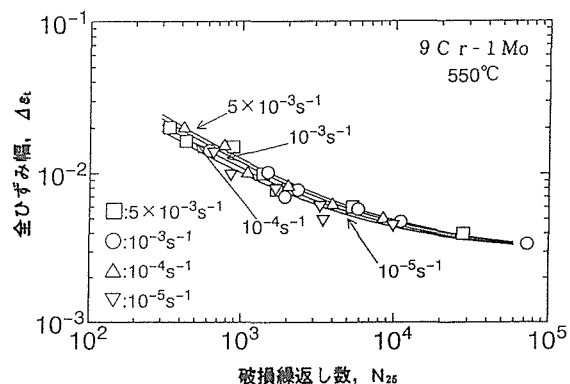


図30 9Cr-1Mo 鋼における疲労寿命のひずみ速度依存性

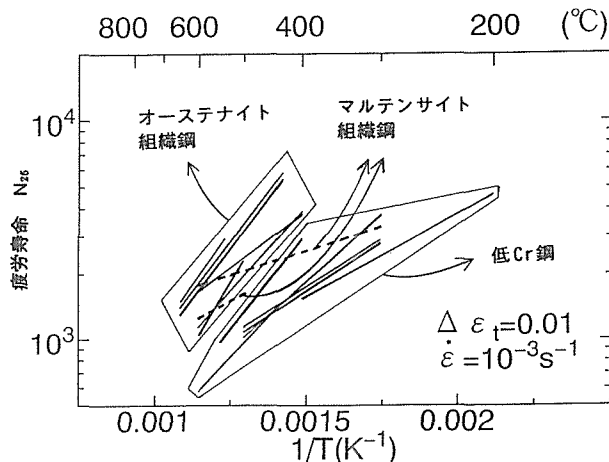


図31 疲労寿命のアレニウスプロット

4. 2 試験結果と解析

4. 2. 1 疲労寿命の温度、ひずみ速度依存性

図30は、9Cr-1Mo 鋼の550℃における疲労寿命のひずみ速度依存性を表している。図中の曲線群は、著者らの提案するパラメータ法⁵²⁾⁵³⁾から得られたものである。

パラメータ法は、クリーブ破断に対する Larson-Miller パラメータを、疲労の場合に置き換えたものである。

$$P = T(\log N_{25} - A \log \dot{\epsilon} + B) \quad (3)$$

パラメータ P は、時間の代わりに疲労寿命 N_{25} とひずみ速度 $\dot{\epsilon}$ 、並びに温度 T の関数とする。 A 、 B は、定数である。このパラメータを用いると、各温度、ひずみ速度の疲労データを一括して、次の形で表すことができる。 A_0 、 A_1 は定数、 $\Delta \epsilon_t$ は全ひずみ幅、 $\Delta \epsilon_0$ は疲労限のひずみ幅である。

$$P = A_0 + A_1 \log (\Delta \epsilon_t - \Delta \epsilon_0) \quad (4)$$

表9 決定されたパラメータ定数

材料	温度範囲	A	B	A_0	A_1	$\Delta \epsilon_0$
9Cr-1Mo	500~600℃	0.070	-2.432	-1847	-1214	0.0029
SUH616	300~600℃	0.095	-3.02	-2646	-1299	0.0043

表9は一今回の2材料について求めたパラメータの値である。

また、両式から疲労寿命は、次式により表される。

$$\log N_{25} = [A_1 \log (\Delta \epsilon_t - \Delta \epsilon_0) + A_0] / T + [A \log \dot{\epsilon} - B] \quad (5)$$

図31は、上式の結果を Arrhenius プロットとして図示したもので、各種材料の低サイクル疲労寿命⁵⁴⁾に、今回の結果も加えてある。ここでは、ひずみ範囲1%、ひずみ速度 10^{-3} s^{-1} の場合について示した。図から明らかなように、データは大きく、オーステナイト組織の鋼とベイナイト組

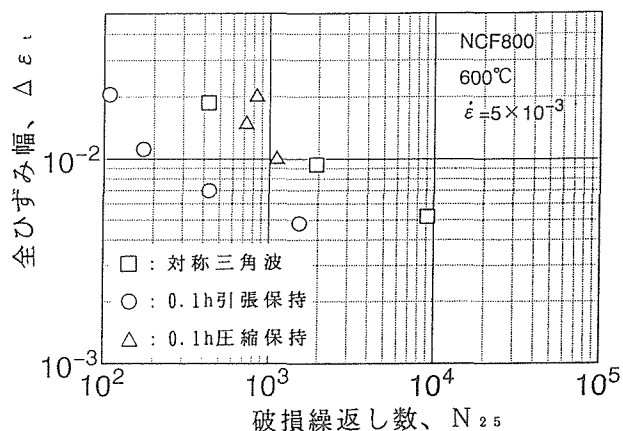


図32 NCF800鋼におけるひずみ保持効果

織などの低Cr 鋼のグループに分かれるが、今回のマルテンサイト組織鋼は、両者の中間に位置している。この結果は、各曲線の傾きや切片の大きさが、拡散速度や酸化特性などを通じて、結晶構造や金属組織などを反映したものであることを示唆している。

上のパラメータ法による解析では、S-N 曲線を表現するのに疲労限の存在を仮定し、高サイクル側で水平線に漸近する形を採用している。そのため、高サイクル側の検証実験が必要である。

4. 2. 2 圧縮ひずみ保持効果

0.1時間の圧縮ひずみ保持試験の結果を、三角波の試験結果とともに示すと、次のようになる。同一組織内の各材料についての特徴は、ほぼ同様であったので、ここでは典型的な例だけを示す。

図32は、オーステナイト組織のNCF800鋼の例で、従来の結果⁵⁵⁾と同様に、引張保持では粒界キャビティの形成などクリーブ損傷による粒界破壊となり、疲労寿命は著しく

低下する。一方、圧縮保持では、高速三角波と同様にクリープ損傷の累積が無く、粒内破壊であるため、寿命の低下がほとんど無い。

図33は、今回の焼き戻しマルテンサイト組織の9Cr-1Mo鋼の例で、オーステナイト鋼とは逆に、圧縮保持で寿命低下が顕著となり、引張保持では寿命低下があまり無いことが明らかである。この場合、典型的な粒界破壊の形態は見られず、いずれの波形も粒内破壊的となる。

なお、ベイナイト組織の鋼では、両波形とも粒内破壊的で、寿命低下が若干認められ、低ひずみ側では圧縮保持のほうが若干寿命低下が大きい傾向があった。

4. 2. 3 圧縮ひずみ保持効果のメカニズム

図34は、圧縮保持試験における寿命比(N_h :圧縮保持の寿命, N_0 :三角波の寿命)と、ひずみ繰返しの定常状態に

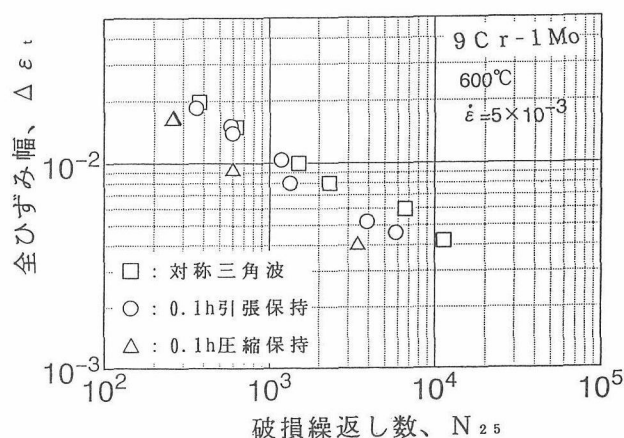


図33 9Cr-1Mo 鋼におけるひずみ保持効果

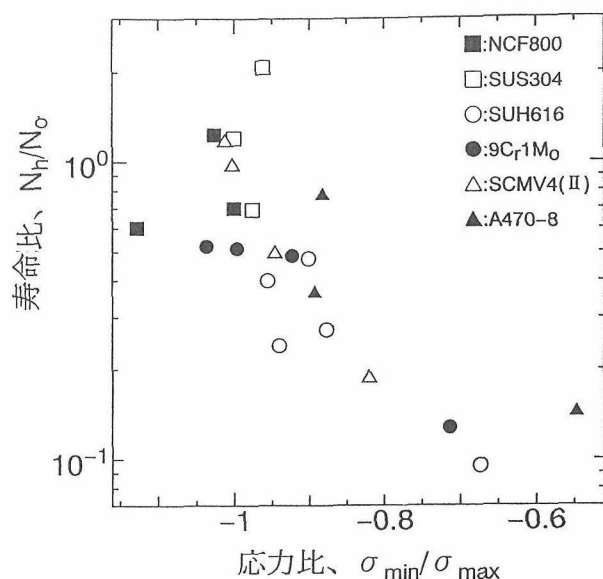


図34 圧縮保持による寿命低下と応力比の関係

おける応力比($\sigma_{\max}$:引張ピーク応力, $\sigma_{\min}$:圧縮ピーク応力)の関係を示す。明らかに右下がりの相関があり⁵⁶⁾, 引張り応力が高くなると、寿命比は低下する傾向が分かる。

A470-8鋼, SCM4鋼, 9Cr-1Mo 鋼, SUH616鋼の場合,

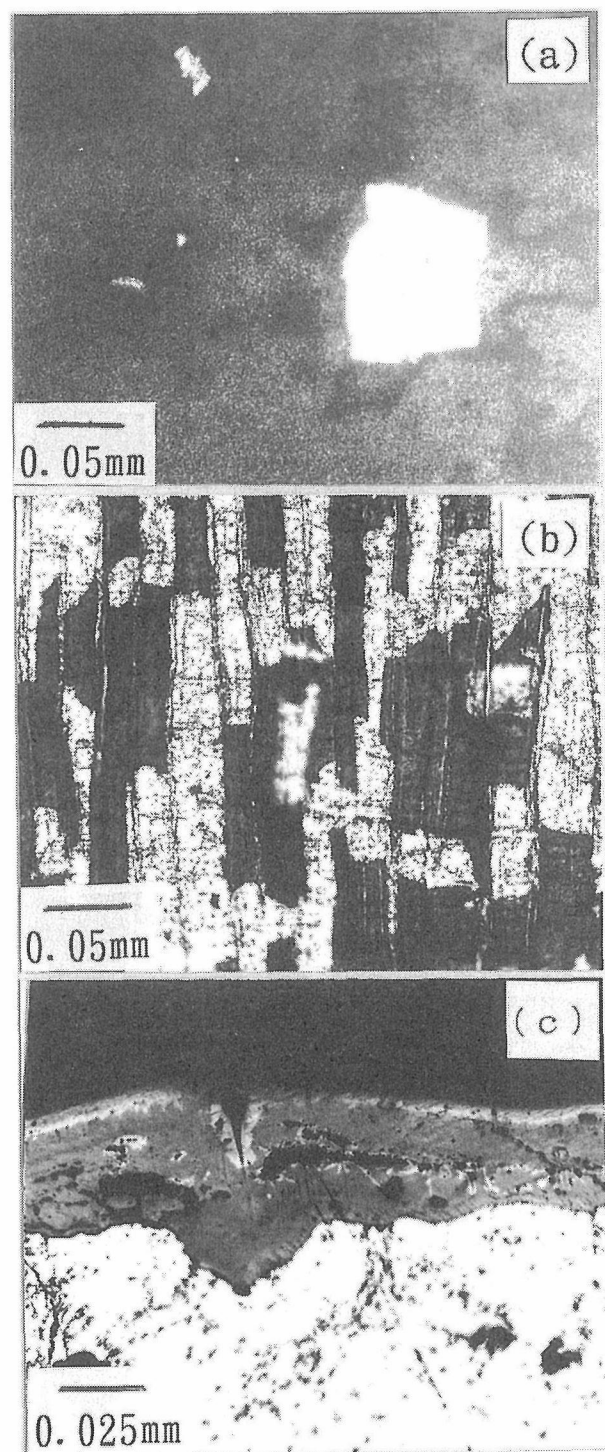


写真2 SCM4(Ⅱ)鋼の酸化皮膜の割れ形態
(a)引張り保持 (表面)
(b)圧縮保持 (表面)
(c)圧縮保持 (断面)

圧縮保持試験では、特に応力比が -0.8 を越え、疲労寿命の顕著な低下をもたらしたものと考えられる。これらの鋼種で応力の非対称性が顕著となる理由は、ひずみ保持中の応力緩和が、オーステナイト鋼に比べて大きいためと理解できる。引張り保持の場合には、応力は圧縮側にシフトするため、寿命低下は殆ど起こらない。

次に、高温酸化による酸化皮膜の形成と割れ、剥離挙動によるひずみ波形効果を検討してみる。

写真2は、SCMV4(II)鋼におけるひずみ保持試験中の酸化皮膜の剥離または割れを示す。引張り保持では、(a)のように部分的に剥離するだけであるが、圧縮保持では(b)のように割れが生じ(c)の断面写真のように、局部腐食を進行させ、き裂の発生成長を促進させる。このような酸化皮膜の割れ形態の差は、酸化膜が生成される保持時間に続いて、引張り応力が作用するかどうかの差によるものと理解できる。

以上のように、ひずみ保持による寿命低下の原因には、応力比の増大と、酸化皮膜の割れによるき裂発生成長の促進という、両面が関与することが明らかである。

4. 2. 4 高サイクル疲労領域への外挿性

提案したパラメータ解析法では、疲労限の存在を仮定したS-N曲線により、低サイクル域データの当てはめ性が良好となるが、同時に高サイクル域までの外挿性にも期待が持たれる。そこで、これについて実験的検証を行った。

図35、36は、SCMV4(II)鋼とSUS304鋼について行った、高サイクル域の追加実験結果を示す。白ぬき印はパラメータ解析に用いた低サイクル域データで、黒ぬり印は検証用追加データである。検証データは、低合金鋼、オーステナイトステンレス鋼とも、予測曲線と良く一致しており、耐久限の存在を示唆していると考えられる。

この仮説を更に実証するためには、高温疲労における耐久限の物理的根拠について、繰返し変形特性や高温酸化挙動などと関連させて、更に検討する必要がある今後の課題である⁵⁷⁾。

4. 3 高温疲労特性のまとめ

本サブテーマでは、種々の材料について、時間依存高温低サイクル疲労特性を明らかにしてきた。特に今回の研究により、以下のことが明らかになった。

(1) 代表的な高温用材料の内、マルテンサイト組織の9Cr鋼と12Cr鋼の2材料について、軸ひずみ制御による時間依存高温低サイクル疲労特性を明らかにした。

(2) 先に提案した温度、時間依存性を統一的に評価するパラメータ法の適用性について検討し、今回のデータについても満足すべき結果を得た。

(3) 圧縮ひずみ保持の効果が現れる原因として、応力比の増加と、酸化皮膜の割れの両現象が関与していることを明らかにした。

(4) 短時間寿命データから、パラメータ法により疲労限

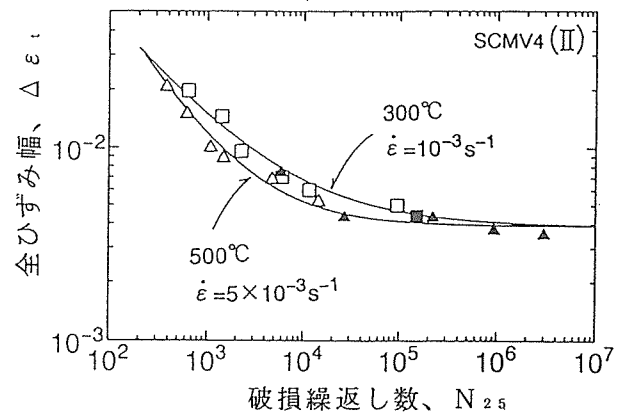


図35 SCMV4(II)鋼の高サイクル予測曲線と検証

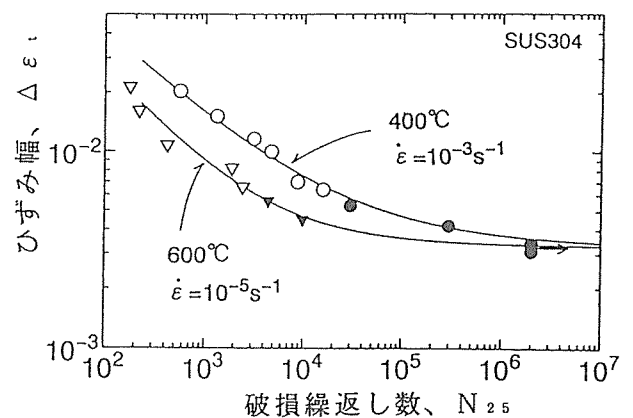


図36 SUS304鋼の高サイクル予測曲線と検証

を仮定して推定した長時間側のS-N曲線は、実際の試験データを良く予測していることが明らかになった。

第5章 結 言

5. 1 これまでの経緯

冒頭に述べたように、本研究は昭和50年度より開始し、各5年間を一期として、今回第IV期をもって終了した。I期、II期の第一段階では、機械構造物、溶接構造物、高温機器用の代表的な材料について、それぞれ基準的な疲労特性を明らかにすることを目的とし、これを達成した。第III期からの第2段階では、常温、中温、高温の性質という切口で、やや研究色を強めた形で疲労特性の解明を行ってきた。

例えば、常温関係では、高強度鋼とアルミ合金を溶接継手も含めて取り上げたが、これらは欠陥や環境に敏感な材料で、基準データが確立していなかった分野である。また中温では、ひずみ時効などのため現象が複雑となるが、圧力容器用鋼の母材と溶接継手について、温度、時間依存性を明らかにした。特に、大型試験片の部分加熱による疲労試

験方法の開発は、今後関係分野に与える効果が期待される。更に高温特性については、低温長時間試験を行い、クリープ疲労相互作用を表現する新しいパラメータ法を提案し、ある程度実証することができた。

これらの結果、疲労データシート84冊と、それらを総合的に解析し解説を加えたデータシート資料9冊を刊行したほか、以下に示す多数の研究発表を行うことができた。

表10、表11は、データシート及びデータシート資料の出版結果をまとめたものである。これらのデータは全て公開であって、国内外の関連機関に、資料交換を前提として配布し、広く利用されている。これは、国立機関としての金材技研が公開した計画に基づき、新たに標準的試験を行って得た、系統的な中立データであるという特徴を持つため、今後長期にわたりいわゆる標準参照データとして利用されるものと期待できる。

また、このデータと金材技研クリープデータシートのデータを基に、日本科学技術情報センターと共同でデータベースを開発しており、平成2年から一般にオンラインサービスされ、普及に役立っている。

5. 2 今後への期待

本研究は、極めて長期にわたる材料データ取得を柱とした研究である。これを終了することに対する反論もあった。しかし、研究発足当初には未知のことが多かった疲労損傷

表11 金材技研材料強度データシート資料出版状況

No.	表 題
1	JIS 機械構造用炭素鋼、クロム鋼及びクロムモリブデン鋼の機械的性質と疲れ特性、(1981). 93頁
2	溶接構造用高張力鋼溶接継手の疲れ特性、(1983). 74頁
3	各種アーク溶接法による溶接構造用抗張力鋼溶接継手の疲れき裂伝ば特性、(1984). 44頁
4	高温機器用材料の低サイクル疲れ特性に及ぼす温度、ひずみ速度の効果、(1985). 82頁
5	JIS 機械構造用鋼の基準的疲労特性、(1989). 161頁
6	高温機器用材料の高温高サイクル疲労特性、(1990). 71頁
7	JIS 機械構造用はだ焼鋼の基準的疲労特性、(1992). 73頁
8	圧力容器用鋼及び構造用鋼突合せ溶接継手の疲労き裂伝ば特性、(1995), 67頁
9	高硬度鋼の疲労特性、(1995), 53頁

機構についても、内外の研究の進展と相まって、今日ではほぼ解明されている。また、データも整備され、最近では、コンピュータによる解析を中心とした評価も行われるようになり、材料試験を改めて大規模に行う必要性は感じられなくなっている。すなわち、本研究は目的を達成し、終了

表10 金材技研疲労データシートの出版状況

特 性 区 分			材 料 種 別
機械構造用材料の常温疲労特性	高サイクル疲労及び弾性係数		S25C, S35C, S45C, S55C, SCr440, SCM435, SCM440, SMn438, SMn443, SNC631, SNCM439, SNCM447, SUS430, SUS403, SUS304, SCr420, SCM420, SNCM220, SNCM420, SUP7, SUP9A, SUP12, SKD61, SKD11
	低サイクル疲労		S25C, S35C, S45C, SCr440, SCM435, SNCM439, A5083P-0, A7N01S-T5, A7N01P-T6
溶接継手の常温疲労特性	試験片寸法の効果(試験法標準化)		SM490B(突合せ, リブ十字, 十字), SM570Q(突合せ) HT80(突合せ)
	施工法の効果	余盛付き	SM490B(突合せ, リブ十字), HT80(突合せ)
		き裂伝ば	SM490B, HT80(何れも突合せ)
	応力比の効果	余盛付き	SB410, SPV490, SUS304(何れも突合せ)
		き裂伝ば	SB410, SPV490, SUS304(何れも突合せ)
	温度の効果	余盛付き	SB450, SCMV2-2NT(何れも突合せ)
		き裂伝ば	SB450, SCMV2-2NT(何れも突合せ)
	溶金とHAZの効果		SB410, SPV490, SUS304(何れも小型削出し材)
中高温度域疲労特性	アルミニウム合金		A5083P-0, A6N01S-T5, A7N01S-T5, A7N01P-T6(何れも突合せ)
	高サイクル疲労		S45C, SCM435, ASTM A470-8, SCMV4, SUS403, SUH616, SUS304, SUS316, NCF800H
	時間依存高サイクル		SB450, SCMV2-2NT
	低サイクル疲労		SB480, SCMV3, SCMV4, SUS316, SB450, SCMV2-2NT
	時間依存低サイクル		ASTM A470-8, SCMV4, ASTM A387G91, SUS304, NCF800H

すべきと結論した。

しかしながら、例えば316FR 鋼や、各種の複合材料など、社会的に重要な新材料については、その信頼性確保のため、十分な基準的データの蓄積が必要なのは言うまでもない。そして、この面で金材技研の中立的データが求められることは、まだ当分続くと考えられる。また、今後の計算シミュレーションなどを用いた信頼性評価においては、一層基礎的な材料物性データが要求される可能性がある。そのような意味で、本研究に参加したメンバーは、今後それぞれの分野で、これまでより基礎的な方向にシフトした立場の研究を行う予定である。

なお当面は、これまでの研究を総括して、データシートのデータを総合的に解析しかつ解説を加えたデータシート資料を作成することとしており、今後2年間に7冊の刊行を予定している。

謝 辞

本研究の推進に際し、産学各界の意見を聞くため、指導的立場にある人達による懇談会と、実務的立場の人達による検討会を定期的に開催した。この20年間に協力と支持を頂いた多数の各位に対し、深甚なる感謝の念を捧げるものである。

参 考 文 献

- 1) 金尾正雄, ほか42名: 金属材料技術研究所研究報告集, 3 (1982), 66-98.
- 2) 西島 敏, ほか44名: 金属材料技術研究所研究報告集, 8 (1987), 17-41.
- 3) 西島 敏, ほか33名: 金属材料技術研究所研究報告集, 13 (1992), 45-69.
- 4) 金材技研疲労データシート, No.69(1992).
- 5) 金材技研疲労データシート, No.78(1993).
- 6) 村上敬宣, 清水真佐男, 日本機械学会論文集 A 編: 54 (1988), 413.
- 7) 日本ばね工業会規格, JSMA-S, 18(1988).
- 8) 金澤健二, 阿部孝行: ばね論文集, 37(1992), 15.
- 9) 西島 敏, 石井 明, 金澤健二, 増田千刺, 松岡三郎, 金材技研疲労データシート資料 5 (1989), pp.161.
- 10) S. Nishijima, K. Tanaka and H. Sumiyoshi, Proc. ICM 6, No. 3 (1984), 1719.
- 11) 西田友久, 武藤陸治, 辻井信博: 日本機械学会論文集, A 編, 59(1993), 2213.
- 12) 村上敬宣, 石田 誠: 日本機械学会論文集 A 編, 51(1985), 1050.
- 13) 夏目喜孝, 宮川 進, 上村裕二郎, 村上敬宣: 材料, 38(1989), 1133.
- 14) 浅見克敏, 熱処理: 22(1982), 147.
- 15) 金材技研疲労データシート No.61(1989).
- 16) 金材技研疲労データシート No.64(1990).
- 17) 金材技研疲労データシート No.70(1992).
- 18) 金材技研疲労データシート No.71(1992).
- 19) 金材技研疲労データシート No.74(1993).
- 20) 金材技研疲労データシート No.76(1993).
- 21) 金材技研疲労データシート No.80(1994).
- 22) S. Matsuoka, E. Takeuchi, M. Kosuge, M. Simodaira, A. Ohta, and S. Nishijima, J. Testing and Evaluation, 14(1986), 312.
- 23) JIS Z 8703, (1983).
- 24) 西島 敏: 金材技研疲れデータシート資料, 1 (1981), pp. 93.
- 25) 太田昭彦, 二瓶正俊, 金材技研疲れデータシート資料, 2 (1983), pp.74.
- 26) 蛭川 寿, 松岡三郎, 竹内悦男, 西島 敏, 機論, 58A-549(1992), 676.
- 27) 松岡三郎, 未発表.
- 28) S. Petersen, Nature, 211(1966), 1077.
- 29) 金材技研疲労データシート, No.19(1980).
- 30) 金材技研疲労データシート, No.27(1981).
- 31) 日本機械学会編: 技術資料「金属材料の弾性係数」, (1978), 日本機械学会.
- 32) JIS Z2280「金属材料の高温ヤング率試験方法」, (1993), 日本規格協会.
- 33) 阿部孝行, 金澤健二, 西島 敏: 材料試験技術, 39(1994), 53.
- 34) G. R. Speich, A. J. Schwoeble and W. C. Leslie: Metallurgical Trans., 3 (1972), 2031.
- 35) 渡辺 敏: 日本機械学会誌, 72(1967), 1249.
- 36) 梅川莊吉: 日本機械学会誌, 72(1967), 1234.
- 37) 日本金属学会編: 金属データブック, (1984), 41, 丸善.
- 38) 金材技研疲労データシート, No.72(1992).
- 39) 金材技研疲労データシート, No.77(1993).
- 40) 金澤健二, 木村 恵, 佐藤守夫, 西島 敏: 材料, 87(1988), 261.
- 41) 金澤健二, 佐藤守夫, 木村 恵: 材料, 39(1990), 175.
- 42) S. Yoshida, K. Kanazawa, K. Yamaguchi, K. Kobayashi, M. Sato, N. Suzuki, and M. Shimodaira: Trans. MRIM, 20 (1978), 184.
- 43) 野中 勇, 北川正樹, 大友 暁: 材料, 31(1982), 587.
- 44) 太田昭彦, 佐々木悦男, 鎌倉将英, 二瓶正俊, 小菅通雄, 金尾正雄, 稲垣道夫, 溶論, 50(1981), 161.
- 45) A. Ohta, M. Kosuge, S. Matsuoka, E. Takeuchi, Y. Muramatsu and S. Nishijima, Int. J. Fracture, 38(1988), 207.
- 46) 金材技研疲労データシート, No.75(1993).
- 47) 金材技研疲労データシート, No.79(1994).
- 48) 金材技研疲労データシート, No.81(1994).
- 49) 金材技研疲労データシート, No.82(1994).
- 50) 金材技研疲労データシート, No.68(1991).
- 51) 金材技研疲労データシート, No.78(1993).
- 52) 山口弘二, 小林一夫, 井島 清, 西島 敏: 鉄と鋼, 79(1993), 1284-1287.
- 53) K. Yamaguchi, K. Kobayashi, K. Ijima, and S. Nishijima, Trans. ASME, J. Engng. Mater. Tech., 116(1994), 479.
- 54) 小林一夫, 井島 清, 山口弘二, 西島 敏: 鉄と鋼, 79(1993),

1288.

- 55) K. Yamaguchi and K. Kanazawa : Metall. Trans. A : IIA (1980), 2019.
- 56) 加藤誠一, 小林一夫, 山口弘二 : 日本機械学会 M&M'95, 材力講演会前別, 平 7. 8.
- 57) 小林一夫, 山口弘二 : 日本機械学会 M&M'95, 材力講演会前刷, 平 7. 8.

研究発表

データシート

- 1) ばね鋼 SUP12 (1.4Si-0.7Cr) の高サイクル疲労特性データシート No.63(1990).
- 2) アルミニウム合金板 A5083P-Q (Al-4.5Mg-0.6Mn) の突合せ溶接継手の疲労特性データシート, No.66(1990).
- 3) 熱間圧延ステンレス鋼板 SUS304-HP (18Cr-8Ni) 突合せ溶接継手の溶接金属及び母材の疲労特性データシート, No.65(1990).
- 4) ボイラ及び圧力容器用炭素鋼 SB46 の中温高サイクル疲労特性データシート, No.66(1990).
- 5) ボイラ及び圧力容器用炭素鋼 SB450 の溶接金属及び母材の中温低サイクル疲労特性データシート, No.67(1991).
- 6) 耐熱鋼棒 SUH616-B (12Cr-1Mo-1W-0.3V) の高温時間依存低サイクル疲労特性データシート, No.68(1991).
- 7) 工具鋼 SKD61 (0.36C-5Cr-1.25Mo-IV) の高サイクル疲労特性データシート, No.69(1992).
- 8) アルミニウム合金押出型材 A7N01S-T5 (Al-4.6Zn-1.2Mg) の低サイクル疲労特性データシート, No.70(1992).
- 9) アルミニウム合金押出型材 A7N01S-T5 (Al-4.6Zn-1.2Mg) の突合せ溶接継手の疲労特性データシート, No.71(1992).
- 10) ボイラ及び圧力容器用クロムモリブデン鋼, SCMV2-2NT (1Cr-0.5Mo) の中温高サイクル疲労特性データシート, No.72(1992).
- 11) 工具鋼 SKD11 (1.5C-12Cr-1Mo-0.35V) の高サイクル疲労特性データシート, No.73(1993).
- 12) アルミニウム合金板 A7N01P-T6 (Al-4.5Zn-1.5Mg) の低サイクル疲労特性データシート, No.74(1993).
- 13) ボイラ及び圧力容器用クロムモリブデン鋼 SCMV2-2NT (1Cr-0.5Mo) 突合せ溶接継手の中温疲労特性データシート, No.75(1993).
- 14) アルミニウム合金板 A7N01P-T6 (Al-4.5Zn-1.5Mg) の突合せ溶接継手の疲労特性データシート, No.76(1993).
- 15) ボイラ及び圧力容器用クロムモリブデン鋼 SCMV2-2NT (1Cr-0.5Mo) の溶接金属及び母材の中温低サイクル疲労特性データシート, No.77(1993).
- 16) 圧力容器用クロムモリブデン鋼 ASTM A387 Grade 91 (9Cr-1Mo) の高温時間依存低サイクル疲労特性データシート, No.78(1993).
- 17) ボイラ及び圧力容器用炭素鋼 SB450 突合せ溶接継手の中温疲労特性データシート, No.79(1994).
- 18) アルミニウム合金押出型材 A6N01S-T5 (Al-0.6Mg-0.65Si) の突合せ溶接継手の疲労特性データシート, No.80(1994).
- 19) ボイラ及び圧力容器用クロムモリブデン鋼 SCMV2-2NT

(1Cr-0.5Mo) 突合せ溶接継手の中温疲労き裂伝ば特性データシート, No.81(1994).

- 20) ボイラ及び圧力容器用炭素鋼 SB450 突合せ溶接継手の中温疲労き裂伝ば特性データシート, No.82(1994).
- 21) 鋼の弾性係数データシート, No.83(1994).
- 22) 金属材料技術研究所疲労データシート目録, No.84(1994).

材料強度データシート資料

- 1) JIS 機械構造用はだ焼鋼の基準的疲労特性, 増田千利, 田中義久, 西島 敏, 金材技研材料強度データシート資料, 7, (1992).
- 2) 圧力容器用鋼及び構造用鋼突合せ溶接継手の疲労き裂伝ば特性, 太田昭彦, 鈴木直之, 小菅通雄, 前田芳夫, 廻 俊夫, 金材技研材料強度データシート資料, 8, (1995).
- 3) 高硬度鋼の疲労特性, 金澤健二, 阿部孝行, 西島 敏, 金材技研材料強度データシート資料, 9, (1995).

研究発表

(口 頭)

- 1) 河川環境構造物の腐食疲労特性, 松岡三郎, 蛭川 寿, 竹内悦男, 西島 敏, 日本機械学会第67期通常総会, 平 2. 3.
- 2) 破面解析に基づくセラミックス/金属接合材破壊機構の検討, 長島伸夫, 小林英男, 荒居善雄, 日本機械学会第67期通常総会, 平 2. 3.
- 3) 高温大気中の疲労下限界特性, 竹内悦男, 松岡三郎, 西島敏, 日本機械学会第67期通常総会, 平 2. 3.
- 4) Research and Development of Materials Databases in Japan, S. Nishijima, 1st France-Japan Seminar on Composite Materials, Paris, March 1990.
- 5) Materials Database Activities in Japan, S. Nishijima, CODATA Workshop on Materials Database Management, Paris, April, 1990.
- 6) 最大荷重保持試験によるランダム荷重疲労き裂伝ば特性の自動計測, 鈴木直之, 太田昭彦, 溶接学会春季全国大会, 1990. 4.
- 7) VAMAS 低サイクル疲労ラウンドロビンテスト, 小林一夫, 山口弘二, 井島 清, 北川正樹, 日本鉄鋼協会第119回講演大会, 平 2. 4.
- 8) セラミックス/金属接合材のフラクトグラフィと破壊強度の評価, 長島伸夫, 小林英男, 荒居善雄, 日本材料学会第7回フラクトグラフィシンポジウム, 平 2. 6.
- 9) ばね鋼 SUP 材の疲労き裂発生強度, 阿部孝行, 金澤健二, はね技術研究会1990年度春季講演会, 平 2. 6.
- 10) Effects of Oxidation on Fatigue Crack Initiation and Propagation, K. Kanazawa, M. Sato and M. Kimura, 4th Int. Conf. Fatigue and Fatigue Threshold, Hawaii, 1990. 7.
- 11) Environmentally Affected Fatigue Crack Growth, S. Nishijima, S. Matsuoka and E. Takeuchi, Int. Symp. Fatigue and Fatigue Threshold, Hawaii, July 1990.
- 12) 炭素鋼板 SB46 の中温度域での軸荷重疲労特性, 佐藤守夫, 木村 恵, 今野武志, 日本鉄鋼協会第120回(秋季)講演大会, 平 2. 9.
- 13) 基本疲労伝ば特性に及ぼすヤング率の影響, 太田昭彦, 廻

- 俊夫, 鈴木直之, 溶接学会秋季全国大会, 平2.9.
- 14) 高温低サイクル疲労試験の国際共同研究, 小林一夫, 山口弘二, 井島 清, 北川正樹, 第34回日本学術会議材料研究連合講演会, 平2.9.
- 15) 高強度鋼の疲労き裂発生と進展, 金澤健二, 阿部孝行, 日本材料学会第20回疲労シンポジウム, 平2.11.
- 16) ばね鋼 SUP7の回転曲げ及び繰返しねじりに対する介在物の影響, 阿部孝行, 金澤健二, ばね技術研究会, 1990年度秋季講演会, 平2.11.
- 17) ランダム荷重下における溶接継手の疲労き裂伝ば, 太田昭彦, 前田芳夫, 町田 進, 吉成仁志, 日本材料学会第20回疲労シンポジウム, 平2.11.
- 18) GFRTP の破壊特性とメカニズム, 蛭川 寿, 轟 章, 小林英男, 中村春夫, 日本機械学会第68期通常総会, 平3.3.
- 19) SUS304鋼のひずみ制御及び荷重制御疲労特性, 鈴木直之, 太田昭彦, 廻 俊夫, 溶接学会春季全国大会, 平3.4.
- 20) 介在物を含む高強度鋼の疲労強度の推定について, 阿部孝行, 金澤健二, ばね技術研究会1991年度春季講演会, 平3.6.
- 21) Evaluation of Plate Thickness on Fatigue Strength of Butt Welded Joints by a Test Maintaining Maximum Stress at Yield Strength, A. Ohta, T. Mawari and N. Suzuki, IIW '91, 1991. 7.
- 22) Fatigue Strength of Butt Welded Al-Mg Alumimum Alloy : Tests with Maximum Stress at Yield Strength, A. Ohta and T. Mawari, IIW '91, 1991. 7.
- 23) Evaluation of Fatigue Crack Propagation Properties under Random Loading Avoiding Crack Closure, N. Suzuki, T. Takeda, A. Ohta and H. Ohuchida, IIW '91, 1991. 7.
- 24) 引張残留応力場での9Cr-2 Mo鋼の2段多重振幅変動き裂伝ば特性, 鈴木直之, 太田昭彦, 溶接学会秋季全国大会, 平3.9.
- 25) 乾湿繰返し環境におけるランダム荷重下の疲労き裂伝ば特性, 前田芳夫, 太田昭彦, 町田 進, 吉成仁志, 溶接学会秋季全国大会, 1991. 9.
- 26) Fatigue Crack Growth in Welded Joints under Random Loading, A. Ohta, Y. Maeda, S. Machida and H. Yoshinari, Int. Symp. Marine Structures, 1991. 9 1
- 27) 高温低サイクル疲労寿命の時間依存性評価, 小林一夫, 井島 清, 山口弘二, 西島 敏, 日本鉄鋼協会第122回講演大会, 平3.10.
- 28) 5083-O アルミニウム合金溶接継手の疲労特性, 蛭川 寿, 松岡三郎, 竹内悦男, 西島 敏, 日本機械学会材料力学講演会, 平3.11.
- 29) 高強度鋼の疲労強度に及ぼす非金属介在物の影響, 金澤健二, 阿部孝行, 日本機械学会材料力学講演会, 平3.11.
- 30) 高温低サイクル疲労の時間依存強度評価, 山口弘二, 小林一夫, 井島 清, 日本機械学会材料力学講演会, 平3.11.
- 31) 低合金鋼のSCMV2の回転曲げ疲労特性の温度, 速度依存性, 佐藤守夫, 木村 恵, 金澤健二, 日本材料学会第29回高温強度シンポジウム, 平8.11.
- 32) 時間依存低サイクル疲労寿命のパラメータ解析, 山口弘二, 小林一夫, 井島 清, 日本材料学会第29回高温強度シンポジウム, 平3.11.
- 33) 材料データベースの新しい展開と期待, 西島 敏, 超高温材料国際シンポジウム, 多治見, 平3.12.
- 34) Effect of Inclusions on Fatigue Properties of High Strength Steels, K. Kanazawa and T. Abe, 1991 Winter Meeting, Ame. Soc. Mech. Engng, 1991. 12.
- 35) 7N01-T5アルミニウム合金溶接継手の疲労特性, 蛭川 寿, 松岡三郎, 竹内悦男, 西島 敏, 日本機械学会第69期通常総会, 平4.4.
- 36) 炭素鋼板 SB450の中塩度域における低サイクル疲労特性, 木村 恵, 今野武志, 佐藤守夫, 金澤健二, 日本鉄鋼協会第129回春季講演大会, 平4.4.
- 37) ばね鋼の繰返しねじり及び軸荷重疲労強度に及ぼす介在物の影響, 阿部孝行, 金澤健二, ばね技術研究会1992年度春季講演会, 平4.6.
- 38) 金属基複合材料の研究動向と問題点, 特に機械的性質の評価法について, 西島 敏, 材料強度と破壊国内総合シンポジウム, 東京, 平4.6.
- 39) 地球温暖化と材料エコシート, 山口弘二, 松岡三郎, 八木晃一, 日本機械学会環境工学総合シンポジウム, 平4.7.
- 40) Effects of Oxidation on High-Temperature, High-Cycle Fatigue Properties of Engineering Steels, K. Kanazawa, M. Sato and M. Kimura, 1992 Sino-Japan Bilateral Symp. High Temp. Strength of Materials, 1992. 8.
- 41) 溶接構造用アルミニウム合金7N01-T5の疲労特性, 蛭川 寿, 松岡三郎, 竹内悦男, 西島 敏, 日本機械学会第70期全国大会, 平4.9.
- 42) Effect of Yield Strength on Basic Fatigue Strength of Welded Joints, A. Ohta, Y. Maeda and N. Suzuki, IIW '92, 1992. 9.
- 43) Fatigue Crack Propagation in Welded Joints under Variable Amplitude Loading in Synthetic Sea Water, A. Ohta, Y. Maeda, S. Machida and H. Yoshinari, IIW '92, 1992. 9.
- 44) Effect of Young's Modulus on Basic Crack Propagation Properties near Fatigue Threshold, A. Ohta, N. Suzuki and T. Mawari, IIW '92, 1992. 9.
- 45) Problems in Statistical Treatment of Materials Life Data. S. Nishijima and Y. Monma, CAMSE 92, Yokohama. Sept. 1992.
- 46) 溶接継手の基本疲労強度に及ぼす降伏強度の影響, 太田昭彦, 前田芳夫, 鈴木直之, 溶接学会秋季全国大会, 平4.10.
- 47) 各種高温材料の低サイクル疲労寿命評価, 小林一夫, 井島 清, 山口弘二, 西島 敏, 日本鉄鋼協会第124回講演大会, 平4.10.
- 48) 低合金鋼板 SCMV2の高サイクル疲労特性の温度, 速度依存性, 佐藤守夫, 木村 恵, 金澤健二, 日本材料学会第21回疲労シンポジウム, 平4.11.
- 49) 炭素鋼板 SB450の母材及び溶接金属の中温低サイクル疲労特性の温度依存性, 木村 恵, 今野武志, 金澤健二, 日本材料学会第21回疲労シンポジウム, 平4.11.
- 50) 最大応力基準疲労試験法による溶接継手の強度評価, 太田昭彦, 前田芳夫, 鈴木直之, 日本材料学会第21回疲労シンポジウム, 平4.11.

- 51) 高温低サイクル疲労に関する VAMAS ラウンドロビン試験, 山口弘二, 北川正樹, 福田嘉男, 小峰龍司, 平田英之, 日本材料学会第21回疲労シンポジウム, 平4.11.
 - 52) 高温材料の低サイクル疲労試験法, 山口弘二, 北川正樹, 福田嘉男, 小峰龍司, 平田英之, 日本材料学会第30回高温強度シンポジウム記念大会, 平4.12.
 - 53) $\sigma_{\max} = \sigma_r$ 試験による荷重非伝達すみ肉溶接継手の疲労強度, 太田昭彦, 松岡三郎, 鈴木直之, 前田芳夫, 溶接学会春季全国大会, 平5.4.
 - 54) 横突合せ溶接継手のランダム荷重疲労特性— $\sigma_{\max} = \sigma_y$ 試験法に於けるマイナー則の適用, 太田昭彦, 前田芳夫, 鈴木直之, 溶接学会春季全国大会, 平5.4.
 - 55) Fatigue Crack Propagation in a Tensile Residual Stress Field under a Two-Step Programmed Test, A. Ohta, A. J. McEvily, and N. Suzuki, IIW '93, 1993. 9.
 - 56) Fatigue Strength of Non-Load Carrying Cruciform Welded Joints by a Test Maintaining Maximum Stress at Yield Strength, A. Ohta, K. Matsuoka, N. Suzuki and Y. Maeda, IIW '93, 1993. 9.
 - 57) Fatigue Strength of Butt Welded Joints under Maximum Stress Constant Random Loading Test, A. Ohta, Y. Maeda and N. Suzuki, IIW '93, 1993. 9.
 - 58) Needs of Common Data Processing for Materials Databases, S. Nishijima, 4th ASTM Symp. Computerization and Networking of Materials Property Data, Gaithersburg, Oct. 1993.
 - 59) 応力又はひずみ制御試験による SUS304-HP 鋼の疲労特性の評価, 鈴木直之, 太田昭彦, 溶接学会溶接構造シンポジウム '93, 1993. 11.
 - 60) JIS 機械構造用鋼の弾性係数の測定について, 阿部孝行, 金澤健二, 西島 敏, 日本材料試験技術協会材料試験技術シンポジウム, 平6.1.
 - 61) 基本疲労き裂伝ば特性に及ぼすヤング率の効果—Ti-6Al-4V 合金の場合, 前田芳夫, 太田昭彦, 溶接学会春季全国大会, 平6.4.
 - 62) Fatigue Strength of Non Load Carrying Cruciform Welded Joints by a Test Maintaining Maximum Stress at Yield Strength, A. Ohta, N. Suzuki and Y. Maeda, IIW-WG, 1994. 4.
 - 63) Fatigue Strength of Butt Welded Joints under Maximum Stress Constant Random-Loading Test, A. Ohta, Y. Mada and N. Suzuki, IIW-WG, 1994. 4.
 - 64) Fatigue Crack Propagation Properties in Welded Joints under Random Loading in Splash Zone, A. Ohta, Y. Maeda, S. Machida and H. Yoshinari, IIW '94, 1994. 9.
 - 65) Relationship Between Weld Toe Parameters and Fatigue Strength, A. Ohta, IIW '94, 1994. 9.
 - 66) 溶接構造用アルミニウム合金の疲労特性, 蛭川 寿, 松岡三郎, 竹内悦男, 西島 敏, 日本機械学会材料力学講演会, 平6.10.
 - 67) 機械構造用鋼の弾性係数のヒート間変動と鋼種間変動, 阿部孝行, 金澤健二, 西島 敏, 日本機械学会材料力学部門講演会, 平6.10.
 - 68) ばね鋼の低サイクル疲労挙動, 金澤健二, 木村 恵, 阿部孝行, 植田勇夫, 村松一浩, ばね技術研究会1994年度秋季講演会, 平6.11.
 - 69) 工具鋼の高サイクル疲労強度に及ぼす介在物, 炭化物の影響, 阿部孝行, 金澤健二, 日本材料学会第22回疲労シンポジウム, 平6.11.
 - 70) SCMV2-2NT 鋼母材及び溶接金属の高温低サイクル疲労挙動, 木村 恵, 金澤健二, 日本機械学会 M&M'95材料力学部門講演会, 平7.8.
 - 71) 高温疲労のパラメータ解析と疲労限の物理的意味, 小林一夫, 山口弘二, 日本機械学会 M&M'95材料力学部門講演会, 平7.8.
 - 72) 機械構造用鋼の弾性係数に影響を及ぼす諸因子, 阿部孝行, 金澤健二, 西島 敏, 日本機械学会全国大会講演会, 平7.9.
 - 73) 高温疲労における歪み保持効果, 加藤誠一, 小林一夫, 山口弘二, 日本機械学会 M&M'95材料力学部門講演会, 平7.8.
 - 74) ボイラー及び圧力容器用 SCMV2-2NT 鋼の横突合せ溶接継手の中温疲労寿命特性, 前田芳夫, 鈴木直之, 太田昭彦, 溶接学会秋季全国大会, 1995. 9.
- (誌 上)
- 1) 高温疲労き裂伝ばに及ぼす荷重波形の影響, 竹内悦男, 松岡三郎, 西島 敏, 日本機学会論文集, 56-530A (1990), 2078.
 - 2) 極低繰返し速度下における HT80 と SUS304 鋼の腐食疲労き裂伝ばの加速現象, 下平益夫, 松岡三郎, 升田博之, 西島敏, 材料, 39(1990), 162.
 - 3) Threshold and Low-Rate Fatigue Crack Propagation Properties in 3 % Sodium Chloride Aqueous Solution for Structural Steels, S. Matsuoka, H. Masuda and M. Simodaira, Metallurgical Transactions, A. 21A (1990), 2189.
 - 4) 河川環境構造物の長時間腐食疲労特性に関する研究, 西島敏, 松岡三郎, 伊豆原克巳, 小山芳治, 岡崎章三, 水門鉄管, 163(1990), 61.
 - 5) 各種実用鋼の高温高サイクル疲労における酸化効果, 金澤健二, 佐藤守夫, 木村 恵, 材料, 39(1990), 175.
 - 6) Environmentally Affected Fatigue Crack Growth, S. Nishijima, S. Matsuoka, and E. Takeuchi, Proc. 4th Int. Conf. Fatigue & Fatigue Threshold, III (1990), 1761.
 - 7) Effects of Oxidation on Fatigue Crack Initiation and Propagation, K. Kanazawa, M. Sato and M. Kimura, Proc. 4th Int. Conf. Fatigue & Fatigue Threshold, III (1990), 1577.
 - 8) Fatigue Strength Evaluation of Butt Welded Al-Mg Alloy : Test with Maximum Stress at Yield Strength, A. Ohta and T. Mawari, Fatigue & Fracture Engng. Materials & Structures, 13(1990), 53-58.
 - 9) Evaluation of the Effect of Plate Thickness on Fatigue Strength of Butt Welded Joints by a Test Maintaining Maximum Stress at Yield Strength, A. Ohta, Y. Mawari and N. Suzuki, Engng. Fracture Mech., 37(1990), 987-993.
 - 10) Fatigue Crack Propagation in Welded Joints under Variable Amplitude Loading in Synthetic Sea Water, Int. J. Fatigue,

- 12(1990), 475-480.
- 11) Research and Development of Materials Databases, S. Nishijima, Advanced Composite Materials, C. Bathias and M. Uemura, Eds., (1990), 228-234, SIRPE Pub. Paris.
- 12) 高温疲労試験法の現状と標準化のための共同研究, 山口弘二, 北川正樹, 高温強度評価の現状と展開-Ⅱ, 第2回高温強度研究委員会シンポジウムテキスト(1990), 48-56, 日本鉄鋼協会.
- 13) 河川環境下の構造物の信頼性評価に関する研究, 西島 敏, 松岡三郎, 蛭川 寿, 岡崎章三, 伊豆原克巳, 小山芳治, 水門鉄管, 166(1991), 43.
- 14) セラミックス/金属接合材のフラクトグラフィと破壊強度の評価, 小林英男, 荒居善雄, 長島伸夫, 材料, 40-453(1991), 689.
- 15) 金属新生面からの光電子放射, 長島伸夫, 升田博之, 松岡三郎, 材料, 40-455(1991), 1100.
- 16) 高強度鋼の疲労強度と疲労き裂発生・進展, 阿部孝行, 金澤健二, 材料, 40(1991), 1447.
- 17) 金属材料の疲労寿命予測, 西島 敏, 安全工学, 30(1991), 400, 406.
- 18) Effect of Inclusions on Fatigue Properties of High Strength Steels, K. Kanazawa and T. Abe, Impact of Improved Material Quality on Properties, 1991-MD28, (1991), 139.
- 19) Evaluation of Fatigue Crack Propagation under Random Loading Avoiding Crack Closure, Fatigue & Fracture Engng. Mater. & Structures, 14(1991), 815-821.
- 20) ランダム荷重下における溶接継手の疲労き裂伝ば, 太田昭彦, 前田芳夫, 町田 進, 吉成仁志, 材料, 40(1991), 1442-1446.
- 21) Fatigue Crack Growth in Welded Joints under Random Loading, A. Ohta, Y. Maeda, S. Machida and H. Yoshinari, ISMS '91(1991), 329-334.
- 22) Creep-Fatigue of 1Cr-Mo-V Steels under Simulated Cyclic Thermal Stresses, K. Yamaguchi, K. Ijima, K. Kobayashi and S. Nishijima, ISIJ Int., 31(1991), 1001-1006.
- 23) 材料データベースの新しい展開と期待, 西島 敏, Proc. Int. Symp Ultra-High Temp. Materials, (1991), 125-134, 超高温材料研究センター.
- 24) Mechanical Properties and Applications of MMC, S. Nishijima and C. Bathias, Eds., (1992), Nat. Res. Inst. Metals, Tokyo, pp. 185.
- 25) 5083-O アルミニウム合金溶接継手の疲労特性, 蛭川 寿, 松岡三郎, 竹内悦男, 西島 敏, 日本機械学会論文集, 58-549A(1992), 676.
- 26) GFRTF の破壊特性とメカニズム, 蛭川 寿, 轟 章, 小林英男, 中村春夫, 日本機械学会論文集, 58-550A(1992), 5845.
- 27) ばね鋼の回転曲げ疲労強度に及ぼす介在物の影響, 金澤健二, 阿部孝行, ばね論文集, 37(1992), 15.
- 28) Effects of Oxidation on High-Temperature, High-Cycle Fatigue Properties of Engineering Steels, K. Kanazawa, M. Sato and M. Kimura, Proc. 1992. Sino-Japan Bilateral Symp. High Temp. Strength of Materials, (1992), 228.
- 29) Miner Role of Fractographic Features in Basic Crack Propagation near Fatigue Threshold, N. Suzuki, T. Mawari and A. Ohta, Int. J. Fracture, 54 (1992), 131-138.
- 30) Effect of Young's Modulus on Basic Crack Propagation Properties near Fatigue Threshold, A. Ohta, Int. J. Fatigue, 14(1992), 224-226.
- 31) Japanese Activities in VAMAS Low Cycle Fatigue Round Robin Tests, M. Kitagawa and K. Yawaguchi, Harmonization of Testing Practice for High Temperature Materials, M. S. Loveday and T. B. Gibbons, Eds., (1992), 241-254, Elsevier Applied Sci.
- 32) 低サイクル疲労に関する VAMAS ラウンドロビン試験, 北川正樹, 山口弘二, 鉄と鋼, 78(1992), 1431-440.
- 33) 高温材料の低サイクル疲労, 西島 敏, 金属, 62(1992), 36-40.
- 34) ベルサイユサミットと材料研究, 西島 敏, 新素材, 3 (1992), 70-73.
- 35) Fatigue Crack Propagation in Tensile Stress Field under Two-Step Programmed Test, A. Ohta, A. J. McEvily and N. Suzuki, Int. J. Fatigue, 15(1993), 9-12.
- 36) 溶接継手の基本疲労強度に及ぼす降伏強度の影響, 太田昭彦, 前田芳夫, 鈴木直之, 溶論11(1993)185-189.
- 37) 人工海水中における溶接継手の疲労き裂伝ば, 太田昭彦, 造誌, 767(1993), 316-320.
- 38) Effect of Yield Strength on Basic Fatigue Strength of Welded Joints, A. Ohta, Y. Maeda and N. Suzuki, Fatigue & Fracture Engng. Materials & Structures, 16(1993), 473-479.
- 39) 太田, 前田, 鈴木, 最大応力基準疲労寿命試験法による溶接継手の強度評価, 材料, 42(1993), 1167-1171.
- 40) Analysis on VAMAS Low-Cycle Fatigue Round Robin Test in Japan, M. Kitagawa, K. Yamaguchi, Y. Fukuda, R. Komine and H. Hirata, ISIJ Int., 33(1993), 817-824.
- 41) Problems in Statistical Treatment of Materials Life Data, S. Nishijima and Y. Monma, Computer Aided Innovation of New Materials II, Proc. 2nd Int. Conf. Exhibit. Computer Appl. Materials and Molecular Sci. Engng. Part I, (1993), 93-98.
- 42) 高温低サイクル疲労寿命の温度, ひずみ速度依存性に対するパラメータ解析法, 山口 二, 小林一夫, 井島 清, 西島 敏, 鉄と鋼, 79(1993), 1284-1287.
- 43) パラメータ解析法による各種高温材料の低サイクル疲労寿命評価, 小林一夫, 井島 清, 山口弘二, 西島 敏, 鉄と鋼, 79(1993), 1288-1292.
- 44) 疲労き裂伝ば特性と皮膜厚さの関係, 竹内悦男, 松岡三郎, 西島 敏, 日本機械学会論文集, 60-570A(1994), 344.
- 45) JIS 機械構造用鋼の弾性係数の測定について, 阿部孝行, 金澤健二, 西島 敏, 材料試験技術, 39(1994), 53.
- 46) ばね鋼の繰返しねじり及び軸荷重疲労強度に及ぼす介在物の影響, 阿部孝行, 金澤健二, ばね論文集, 39, (1994), 17.
- 47) 高疲労強度の溶接構造物製作手段の提案, 太田昭彦, 鈴木直之, 前田芳夫, 溶論, 12(1994), 440-444.
- 48) Fatigue Strength of Non-Load Carrying Cruciform Welded

- Joints by a Test Maintaining Maximum Stress at Yield Strength, A. Ohta, K. Matsuoka, N. Suzuki and Y. Maeda, Engng. Fracture Mech. 49(1994), 639-645.
- 49) Parameter Analysis for Time-Dependent Low-Cycle Fatigue Life, K. Yamaguchi, K. Kobayashi, K. Ijima and S. Nishijima, Trans. ASME, J. Eng. Mater. Tech., 116(1994), 479-482.
- 50) 溶接構造用アルミニウム合金の疲労特性(第1報 母材の疲労特性), 蛭川 寿, 松岡三郎, 竹内悦男, 西島 敏, 日本機械学会論文集, 平7, 9, 印刷中.
- 51) 溶接構造用アルミニウム合金の疲労特性(第2報 溶接継手の疲労特性), 蛭川 寿, 松岡三郎, 竹内悦男, 西島 敏, 日本機械学会論文集, 平7, 9, 印刷中.
- 52) ばね鋼の低サイクル疲労挙動, 金澤健二, 木村 恵, 阿部孝行, 植田勇夫, 村松一浩, ばね論文集, 40(1995), 5.
- 53) 溶接実構造物の疲労寿命をどのように評価するか—溶接残留応力の合理的評価法—, 太田昭彦, 造誌, 793(1995), 529-532.
- 54) 各種高温材料の低サイクル疲労寿命評価, 山口弘二, 西島敏, 配管材料, (1995), 61-64.
- 55) Common Data Processing Needs for Materials Databases, S. Nishijima. ASTM STP 1257, (1995)9-19.

トンネル電流が関与する反応現象に関する研究

基盤研究

損傷機構研究部

升田博之 住吉英志

環境性能研究部

松岡三郎 長島伸夫 宮原健介

平成6年

要 旨

原子を直接見る・動かすという夢をかなえたのが走査プローブ顕微鏡（SPM）の出現である。しかしこれらの顕微鏡の精度に及ぼす二つの大きな問題点が存在する。一つは500nm以下のピエゾアクチュエータの非線形性の補正、もう一つは探針の影響による虚像の形成の補正である。ナノメートルレベルの形状や反応速度を精度よく測定するためにこれらの問題を解決する画期的な手法を開発したことをここで報告する。

1. 緒 言

今まで多くの科学者は原子を直接見る・動かすという夢を追ってきた。その夢をかなえたのが走査トンネル顕微鏡（STM：Scanning Tunneling Microscope）の出現である。STMは、1981年スイスのIBM研究所でBinnigら¹⁾により発明された。またSTMが導電性材料しか見えない欠点を補うため、絶縁物でも測定可能な原子間力顕微鏡（AFM：Atomic Force Microscope）をBinnigらはスタンフォード大学と協力して開発した。これら両顕微鏡とも電圧をかけることにより非常に小さな変形をおこす圧電体でXYZ方向に移動可能なステージを構成し、非常に小さなプローブを走査してデータを取り込み、画像化している。この原理に基づく顕微鏡は一般に走査プローブ顕微鏡（SPM：Scanning Probe Microscope）と呼ばれ、現在では非常に多くの種類のものが考案されている。これらの顕微鏡は単に環境を問わずものを観察する機能にとどまらず、超微細加工ができることが特徴である。これらのSPMに共通していえることは探針（プローブ）およびピエゾアクチュエータを用いることである。ノイズ、ドリフトなど他の測定機器にも共通する問題点があるが、SPMに独自の問題点は探針（プローブ）およびピエゾアクチュエータを用いることに起因するものである。ここではトンネル電流が関与する反応現象を精度よく調べるため、これらの測定機器の測定・加工精度における問題点と対応策について述べる。

2. ピエゾアクチュエータの非線形性補正

走査トンネル顕微鏡（STM）や原子間力顕微鏡（AFM）などの走査プローブ顕微鏡は現在ナノメートル範囲の材料の表面形態の観察や超微細加工によく用いられている。し

かしこれらのプローブ顕微鏡の50nmから500nmの走査領域での精度は一般によく知られていない。その理由は、ピエゾアクチュエータがバイアスに対して非線形性（与えた電圧とピエゾアクチュエータの伸びが比例しない）を有するにもかかわらず、その非線形性の補正に適した標準材料がない（高精度な微細加工が困難）ためである。同じようなパターンが干渉して生じる縞模様をモアレ縞と呼ぶが、このモアレ縞を用いたモアレ干渉法は直接計測よりも精度がはるかによいため、よくひずみ分布計測に用いられる²⁾。原子レベルの平坦な面をこれらの顕微鏡で観察するとき、走査範囲が50nmから200nmのときノイズに類似したモアレ縞が観察される。ここではこのモアレ縞を用いたピエゾアクチュエータの非線形補正法（我々は原子モアレ法と呼んでいる）について紹介する。

2. 1 理 論

原子モアレ法の原理を図1に示す。原子や分子のように

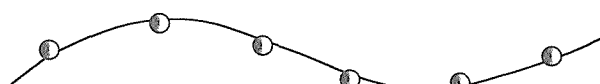
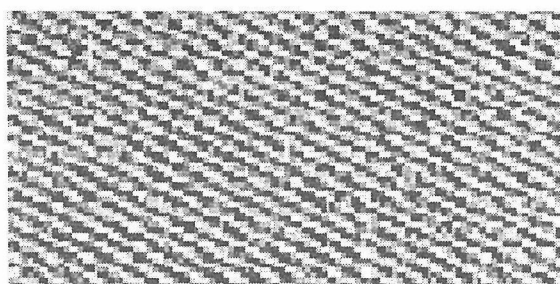
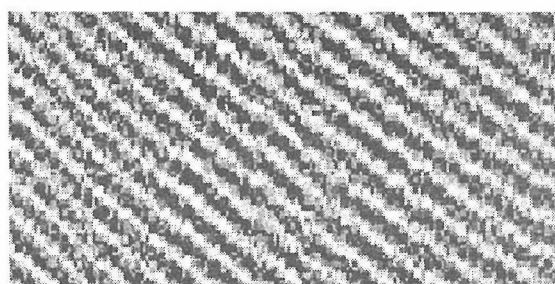


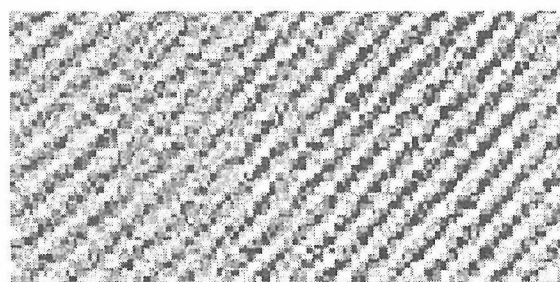
図1 原子モアレ法の原理



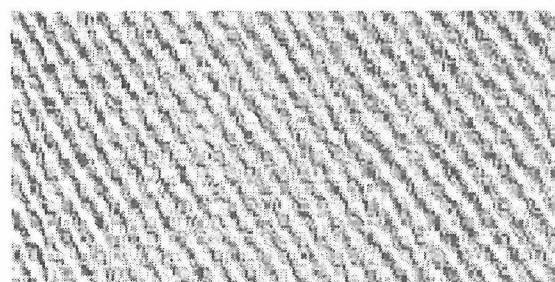
(a) 180nm



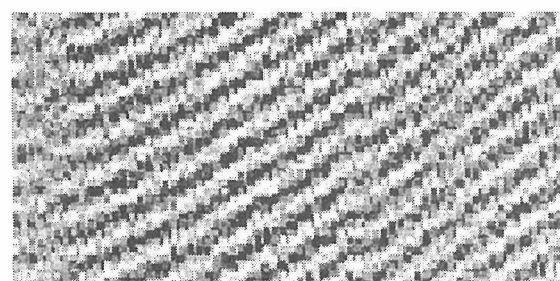
(e) 130nm



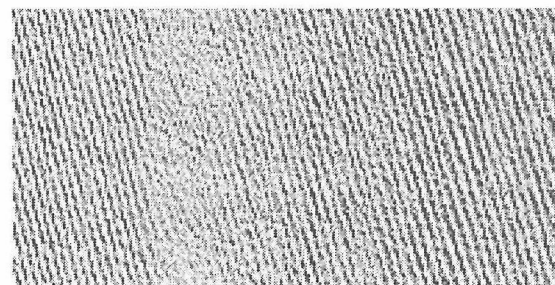
(b) 160nm



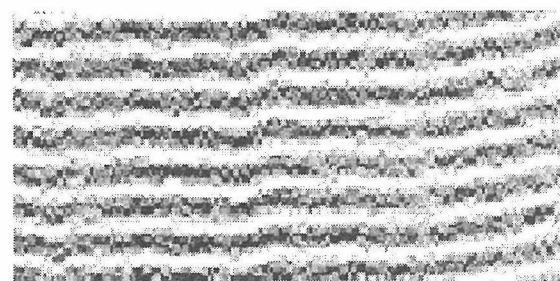
(f) 120nm



(c) 150nm



(g) 100nm



(d) 140nm



図3 モアレ縞間隔に及ぼす走査範囲の影響

規則的に配列されたものを一定間隔でデータを取り込むと図に示したように大きなうねりが生じる。このうねりがモアレ縞であるが、モアレ縞には2通りのケースが考えられる。1つはサンプル間隔 P_c が原子・分子の周期 P_f より小さいとき形成される場合と他方はサンプル間隔 P_c が原子・分子の周期 P_f より大きいとき形成される場合である。前者を正モアレ縞、後者を負モアレ縞と呼ぶとすると、モアレ縞間隔 δ とひずみ ε の関係は次のように表される。

正モアレ縞

$$1/\delta = 1/P_c - 1/(1+\varepsilon)P_f \quad (1)$$

負モアレ縞

$$1/\delta = 1/(1+\varepsilon)P_f - 1/P_c \quad (2)$$

この式を用いてひずみ分布を計測することが可能である。

2. 2 ひずみ補正曲線の導出

ピエゾアクチュエータの非線形性の補正を行った具体例を以下に述べる。供試材としてマイカ ($15 \times 15 \times 0.5 \text{ mm}$)、原子間力顕微鏡としてはセイコー電子のものを用いた。実験は 23°C 、湿度40%の大気中で、走査範囲10nm から200nm の範囲で行った。走査速度は $2 \mu\text{m/s}$ 、サンプルデータは 256×256 点、探針の押付け圧は 0.2 nN を用いた。

まず走査範囲15nm でマイカの分子像を観察した。図2

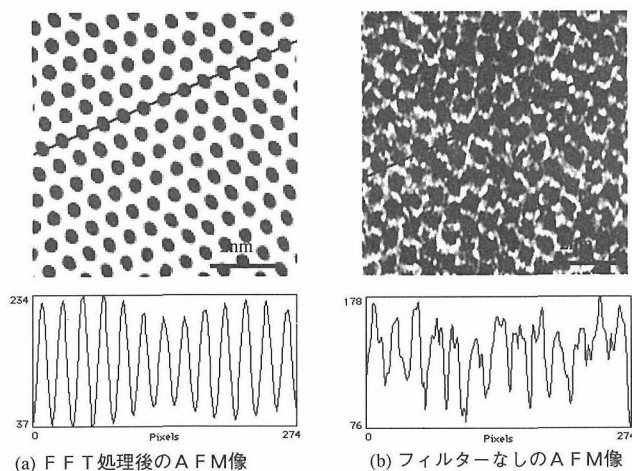


図2 雲母の分子像

(a), (b)にそれぞれフィルタリングを施さないものと施した分子像を示すが、水平方向の分子の周期は約 0.55 nm であることがわかる。モアレ縞は一般にサンプル間隔が原子・分子の周期にほぼ等しくなったときに現れる。すなわち走査範囲が $0.55 \times 256 = 140.8 \text{ nm}$ 近傍に現れることが予測される。図3(a)~(g)に走査範囲100nm~180nm において形成されたモアレ縞を示す。モアレ縞間隔が走査範囲140nm 付近で最大となっていることがわかる。走査範囲が140nm よりも小さい特現れるモアレ縞が正モアレ縞、140nm より

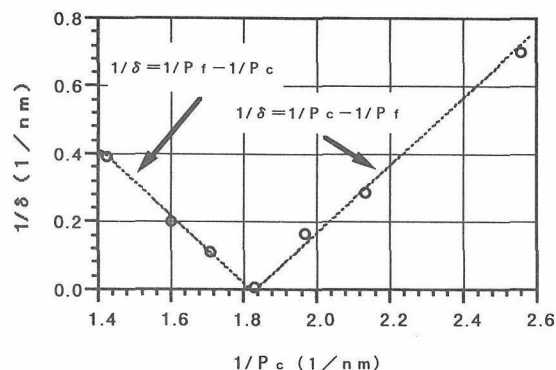


図4 モアレ縞間隔とデータ取り込み間隔の関係

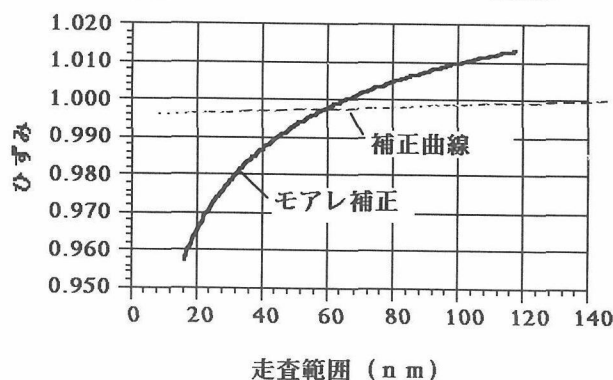
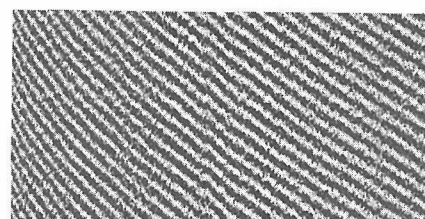


図5 マイカによって形成されたモアレパターンとパターン解析によって求められたピエゾアクチュエータのひずみ分布

り大きい時現れるモアレ縞が負モアレ縞である。図4に図3から求めたモアレ縞間隔とサンプル間隔の関係を示す。ここで、モアレ縞間隔は中央部の100ピクセルのデータを平均して求めた。破線は式(1)および(2)で示される理論曲線である。中央部のモアレ縞間隔が理論曲線と良い一致を示していることがわかる。ピエゾアクチュエータの非線形性がないならば図2におけるモアレ縞間隔は一定のはずである。図中に見られるモアレ縞間隔の変化はピエゾアクチュエータの非線形性によるものである。非線形の程度の計算を式(1)および(2)で示されるモアレ法およびこの機種で用いている外挿法(標準サンプルで校正した値を二次曲線で広い範囲に近似する)で求めた結果を図5に示す。外挿法で求めた方法と比較すると4%以上も差があることがわかる。またデータの取り込みの数を2倍に増やすと2倍の範囲の補正が可能で、またさらに広い範囲の非線形性の補正も可能である。このように簡単に標準サンプルの作製が困

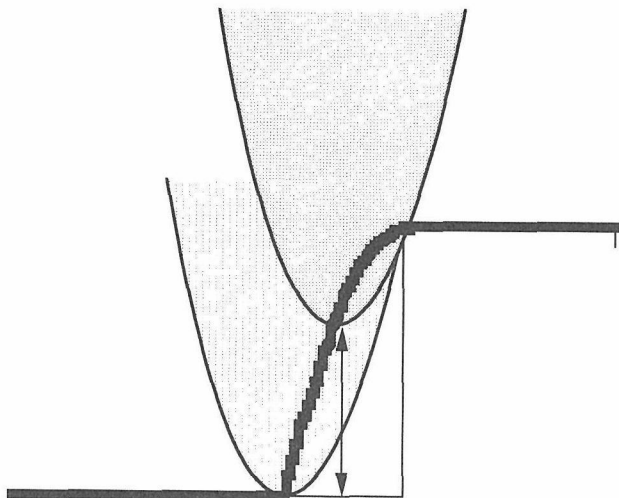


図6 探針の影響による虚像の形成過程

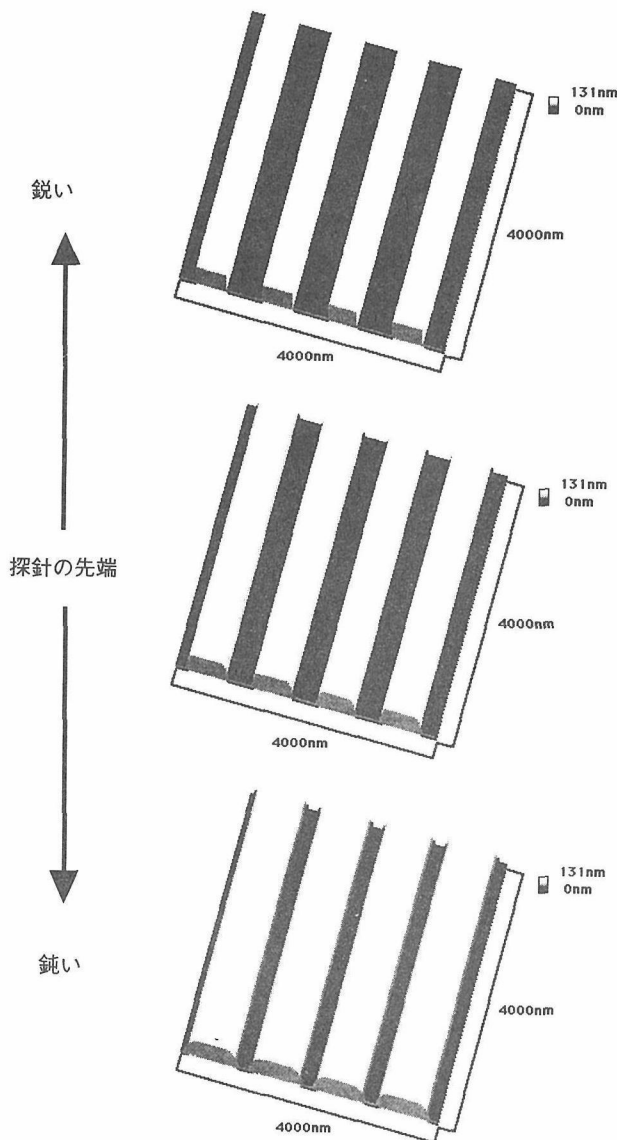


図7 探針の影響のシミュレーション

難な微小領域での piezoアクチュエータの非線形性の補正が可能である。

3. 探針の影響の除去法

SPM の画像データの信頼性を下げている最大の要因は SPM 画像が多かれ少なかれ探針形状に依存する点である。最近探針の作製技術が向上し、先端の曲率半径が10nm 程度のものが作られるようになった。しかしこの最高の探針で幅1 nm、高さが10nm の円柱のようなものの画像をとったとすると、とった画像は幅10nm 程度の半球に近いものになり、実際の形状とは全く異なるものとなる。原子の表面のような凹凸がほとんどない場合は問題がないが、凹凸がある場合は探針の影響は避けられない。図6に探針の影響による虚像の形成過程の模式図を示すが、探針が先端で接触している場合は実像を形成するが、側面で接触している場合は虚像を形成する。図7は種々の形状の探針でグレーティング表面を走査した場合のシミュレーション画像に示す。当然のことではあるが探針が鋭いほど実像に近い像が得られる。

3. 1 画像の再構築

試験材料として標準試料である凹凸が $0.5\mu\text{m}$ 間隔、深さ100nm のグレーティングおよび硫酸銅水溶液中で金電極上に局部電析させた銅を用いた。グレーティングの実験には原子間力顕微鏡を用いた。実験は23℃、湿度40%の大気で行った。走査速度は $2\mu\text{m/s}$ 、サンプルデータは 256×256 点、探針の押付け圧は0.2nN を用いた。図8は得られた像であるが凹凸は $0.5\mu\text{m}$ 間隔であるにもかかわらず

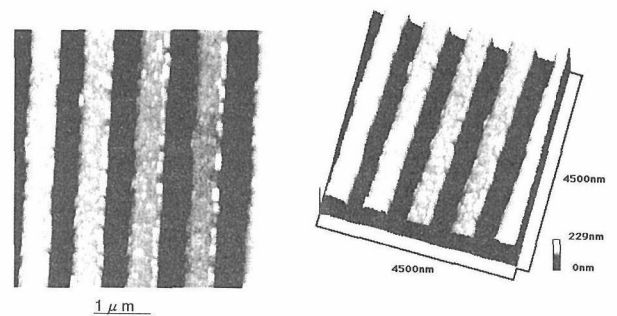
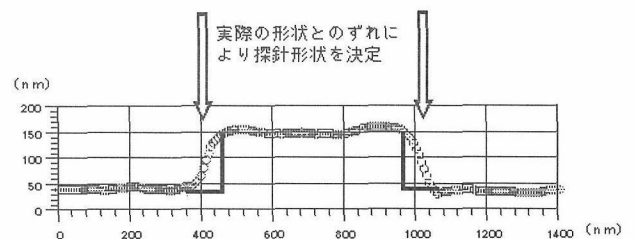
図8 凹凸が $0.5\mu\text{m}$ 間隔のグレーティングの原子間力顕微鏡

図9 原子間力顕微鏡によって得られたグレーティング像の断面形状の一例

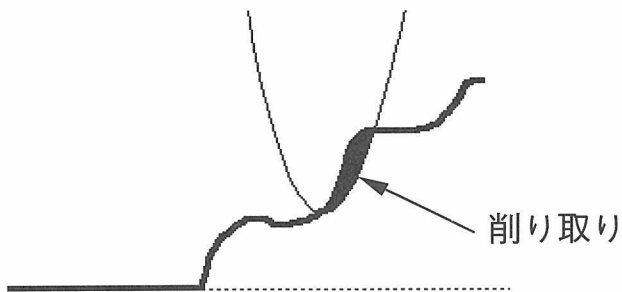


図10 画像再構築の原理図

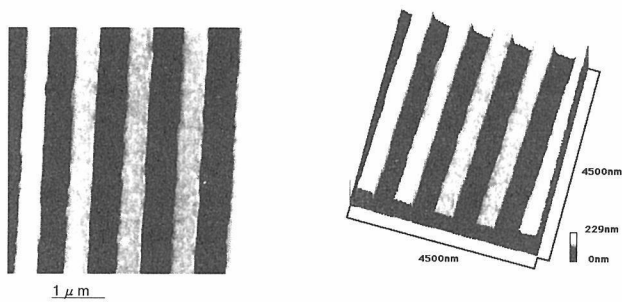


図11 再構築された画像

凸部分が長く、凹が短い。図9は垂直方向の断面の1例であるが、実物は凹凸がほぼ直角であるにもかかわらず得られた像は直角ではない。実際の形状からずれる部分が探針の形状の影響でできた虚像に相当し、また探針の断面形状の一部に相当する。この情報をもとに探針形状を関数近似し、図10に示すように画像上に探針を仮想的に配置すると、探針形状と画像が重なる部分が生じる場合があるとする。これは探針の影響によってできた虚像であるから、この虚像部分の削り取り操作を全画像点について行うことにより、より実物に近い像を得ることが可能となる。図11が再構築された画像で、凹凸は $0.5\mu\text{m}$ 間隔に近くなりより実体に近くなっていることがわかる。

次に電析の実験はSTMを用い、 0.1M 硫酸銅水溶液中で探針電位 55mV 、試料電位 25mV 、トンネル電流 2nA で行った。サンプルデータは 256×256 点、走査範囲 $4 \times 4\mu\text{m}$ を用いた。図12は得られた像である。電析粒子は幅約 200nm 程度である。また画像の左中央に見られるのは走査した探針を押しつけることによって形成された穴ではほぼ探針の形状を表していると考えられる。この探針によって形成された穴の情報から探針形状を推測する。そして画像を再構築すると図13が得られる。図から明らかなように電析粒子の直径は再構築前に較べてかなり小さくなり 100nm 以下であることがわかる。この電析粒子のように尖った形状を走査する場合、探針の影響は大きく正確な形状に近づけるためにはこのような画像再構築の手法が必要となる。この画像再構築の手法は探針の側面が円柱のように切り立った場合より有効で、基本的には細く

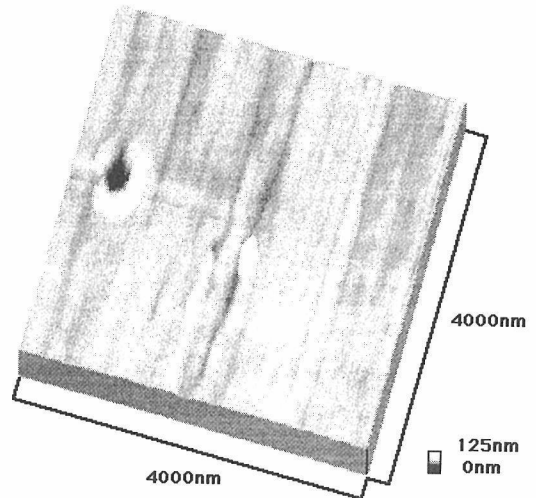


図12 金電極上に電析した銅粒子のSTM像

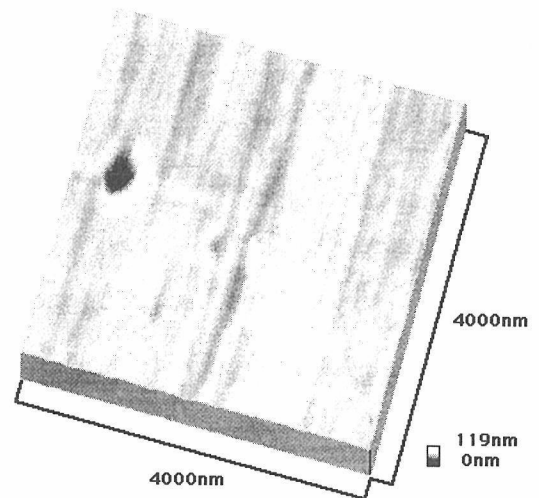


図13 再構築された画像

て側面が切り立った探針ほど小さなものでも精度良い画像を得ることができる。この開発したプログラムは世界的に有名な著作権フリーの画像処理ソフト NHI Image をベースにしたもので、マッキントッシュ上で簡単なマウス操作で実行できるものである。近い将来にだれでも利用できるよう考えている。

参 考 文 献

- 1) G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber and E. Weibel : Phys. Rev. Lett., 50, 120 (1983)
- 2) 本郷, 升田, 門間: 鉄と鋼, 79 (1993) 504

研 究 発 表

(口 頭)

- 1) STM による微細構造の作成, 升田博之, インテリジェントフォーラム, 6.3
- 2) 水溶液中の腐食の STM による微小解析, 升田博之, Asian

Symposium on Corroion and Protection, 6 . 6

(誌 上)

3) SMP 画像の探針形状影響の補正法, 升田博之, 金属学会,
7 . 4

1) 原子レベルでの形状測定の高精度化, 升田博之, 機能材料,
15 (1995) 33

高イオン伝導体に関する研究

基盤研究

環境性能研究部

中村博昭，笠原 章^{*1}，小川洋一^{*2}，小玉俊明

平成4年度～平成6年度

要 約

本研究において $\text{Li}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 系の組成のガラス質を結晶質にした試料を作り、示差熱などの熱分析を行うとともに電気伝導度を測定した。結晶質を固体電解質とした濃淡電池を作り起電力について検討した。合成した結晶質の電気伝導度は $10^{-1} (\text{S}/\text{m}^{-1})$ 以上の高イオン伝導性を示すことを明らかにした。 SO_2 を用いた濃淡電池の起電力の特性はネルンストの式に一致する。他の酸化物の濃淡電池と本実験での応答性の比較では本実験での時間が非常に短い。

細心の注意を払って高純度のⅡa族の BeS ， MgS ， CaS ， SrS ，Ⅲa族の Sc_2S_3 ， Y_2S_3 の焼結体を作り、種々の硫黄分圧 (P_{S_2}) 中で電気伝導度を測定した。Ⅱa族の各種の硫化物は P_{S_2} の中においてイオン伝導を示す部分が存在し、このイオン伝導はカチオンが主体であると推論した。 BeS と MgS との電気伝導度は高濃度の P_{S_2} 側で p 型伝導を示し、 $P_{\text{S}_2}^{1/6}$ に比例し、カチオンの空孔 V_{Be}'' と V_{Mg}'' とが最も支配的な点欠陥と考えられる。Ⅲa族の Sc_2S_3 と Y_2S_3 の電気伝導度は P_{S_2} に依存し、 $P_{\text{S}_2}^{-3/16}$ に比例する部分が存在する。この n 型伝導は格子点の間に侵入した Sc_i と Y_i' とが最も支配的な点欠陥であると考えられる。

1 高イオン伝導体を用いた SO_x センサー

1. 1 緒 言

各種の生産工程から排出される硫黄酸化物 SO_x ($X=2, 3$) を発生源近傍において分析するには、固体電解質を用いた濃淡電池型のセンサーも一つと考える。

SO_x センサー用の固体電解質としてのⅠa族の硫酸塩についての研究では、Gauthier と Chamberland¹⁾ の K_2SO_4 ，Jacob と Rao²⁾ の Na_2SO_4 ，Liu と Worrell³⁾ の Li_2SO_4 がある。これらの硫酸塩のほとんどは相転移に伴う体積変化によって固体電解質中にクラックが発生することが斉藤と丸山⁴⁾ によって明らかにされており、これがガス透過の原因になっている。酸化物の Na イオン伝導体を固体電解質に用いた SO_x センサーの研究では杉本と幸塚⁵⁾ のペーターアルミナ、斉藤ら⁶⁾ の NASICON ($\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$) について行なわれたが、 SO_x の濃度変化に対して得られる起電力の応答に長時間を必要としていた。

本研究では SO_2 ガスセンサー用の固体電解質として結晶粒界における不純物の凝縮や空隙ができにくい合成方法によって、 $\text{Li}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 系からなる固体電解質を作り、この電解質の熱的性質について明らかにする

とともに濃淡電池の可能性について検討した。

1. 2 実験方法

1. 2. 1. 試料の調整

合成する組成は $33.9 \text{Li}_2\text{O} - 33.9 \text{B}_2\text{O}_3 - 29 \text{Li}_2\text{SO}_4 - 3.2 \text{Al}_2\text{O}_3$ の mol 比であり、試薬は99.99%以上の Li_2CO_3 ， H_3BO_3 ， $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ， Al_2O_3 の試薬を使用した。試薬の中には熱分解によってそれぞれの組成になる化合物が存在することから、任意の組成に成るように計算して秤量を行った。

試料の合成方法は試薬を白金製の坩堝に入れて溶解をおこない、融液をガラス質にするために融液を金属板で挟んで冷却しガラス質の板を作った。得られたガラス質の試料は急冷による製法のために熱的歪みが存在しひび割れが発生しやすいので、ガラス転移温度付近で加熱後、徐冷する熱処理を行った。

1. 2. 2. 電気伝導度の測定

試料は両面に電極となる白金板を石英製のロッドで押しつけ、リード線には白金線を用いその先端を白金電極に溶接して固定した。電気伝導度を測定する試料はガラスの結晶化温度以上で結晶化させて用いた。測定用のホルダーは BeS ⁷⁾ の測定と同様に石英を用いたので試料の電気抵抗よりもはるかに大きいので、ホルダーによる測定誤差は非常に小さい。

1. 2. 3. 濃淡電池の構造

起電力測定用の濃淡電池の構造は固体電解質にアルミナ

^{*1} 現在：表面界面制御研究部

^{*2} 現在：反応制御研究部

管で分離した二つのガス室を作り、固体電解質の両側に白金電極と白金アスベストとを固定し、電極に白金のリード線を溶接した構造から出来ている。濃淡電池の起電力を得るためにはガスシールを完璧に行う必要がある。Gauthier と Chamberland¹⁾ の K_2SO_4 、Jacob と Rao²⁾ の Na_2SO_4 における濃淡電池の構造は、固体電解質とアルミナ管のガスシールをする材料に金リングを使い金の軟化を利用してガス漏れを防止する工夫を施してある。

本実験でのガスシールは固体電解質自身が軟化と融着する性質を利用する独自の方法を用いた。

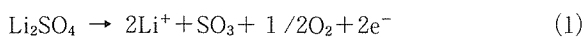
1. 2. 4 濃淡電池の起電力

SO_x の濃度の調節は SO_2 と O_2 との混合比を変化させて行い、混合ガスを二つの電極室にそれぞれ導入した。濃淡電池の構造は、Pt, $SO_2 - O_2 - SO_3$ | $Li_2O - B_2O_3 - Li_2SO_4 - Al_2O_3$ | $SO_2 - O_2 - SO_3$, Pt からなる形態で示される。斉藤ら³⁾ の NASICON の研究、伊藤と幸塚⁴⁾ のベーターアルミナの研究において、 Na^+ のイオン伝導体の固体電解質を用いた $SO_2 - O_2 - SO_3$ 濃淡電池の電極近傍の電解質表面に Na_2SO_4 が生成することが報告されている。本実験のでは生成した Li_2SO_4 と含有させた Li_2SO_4 が固体電解質表面に存在することと推測できる。この系を固体電解質に用いた濃淡電池の構成は Pt, $SO_2 - O_2 - SO_3$ | Li_2SO_4 | $SO_2 - O_2 - SO_3$, Pt からなる構成に成ると考えられる。

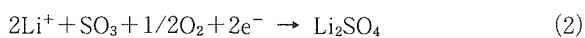
濃淡電池の起電力は Gauthier と Chamberland¹⁾ および斉藤ら³⁾ の Ia 族硫酸塩のカチオン M^+ ($M=K, Na$) 伝導体を固体電解質とした $SO_2 - O_2 - SO_3$ の式を参考にすることができる。

SO_2 の濃度を $P_{SO_2}[I] < P_{SO_2}[II]$ とすると、電極 I および電極 II の反応は次のようになる。

アノード側では、



カソード側では、



また、 SO_2 , O_2 , SO_3 の間には



(3)式の平衡関係が成立しており、両極の O_2 分圧はほぼ等しいと考えられるので、起電力(E)は次のようになる。

$$E = RT / 2F \ln (P_{SO_2}^{II} / P_{SO_2}^{I}) \quad (4)$$

(4)式から得られた起電力と本実験での濃淡電池の起電力(E)の測定値との比較検討を行った。

1. 3 結 果

1. 3. 1 電気伝導度の温度依存性

ガラス質の試料は低温度側において結晶質の試料よりも大きい電気伝導度を示すが、ガラス質には結晶化が起こる

ので電気伝導度の上限には限界がある。ガラス質を結晶化した場合の電気伝導度は約850K 以上の高温度側では 10^{-1} (S/m^{-1}) 以上の値を示した。843K を境にして電気伝導度が異なるのは Li_2SO_4 特有の単斜晶系から立方晶系への相転移によると考えられる。この相転移により硫酸塩を単体で昇温した場合はクラックの発生⁵⁾が明らかにされている。本実験での試料は2.6Ms の間昇温と降温を繰り返したが、熱による試料のクラックは発生しなかった。

1. 3. 2 熱 分 析

合成した $33.9Li_2O - 33.9B_2O_3 - 29Li_2SO_4 - 3.2Al_2O_3$ を固体電解質として用いるには、相変態温度・転移点温度・軟化温度を各種の熱分析によって明らかにし、これら避けることにより使用ができる。ガラスの結晶化温度は示差熱による測定から650K であった。また、示差熱膨張による測定から軟化温度は971K であることが明らかになった。

1. 3. 3 濃淡電池の起電力

O_2 に対して SO_2 を43 ppm 含んだものを標準ガス濃度として用い、被検ガスの濃度が43~800 ppm における起電力を図1 に示す。図の中の実線は理論値であり、○は測定し

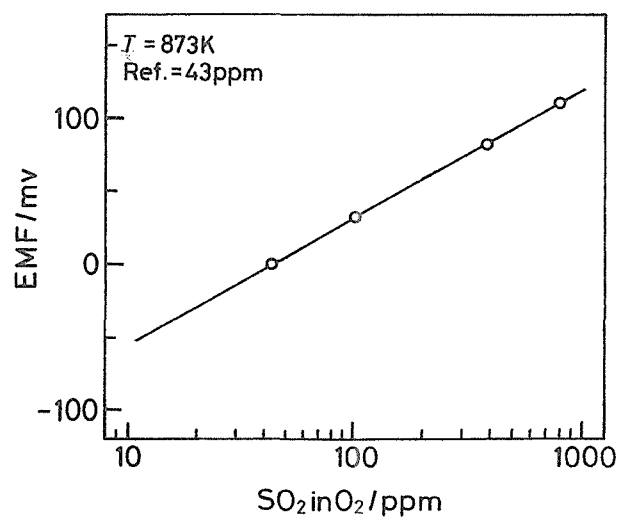


図1 濃淡電池の起電力特性

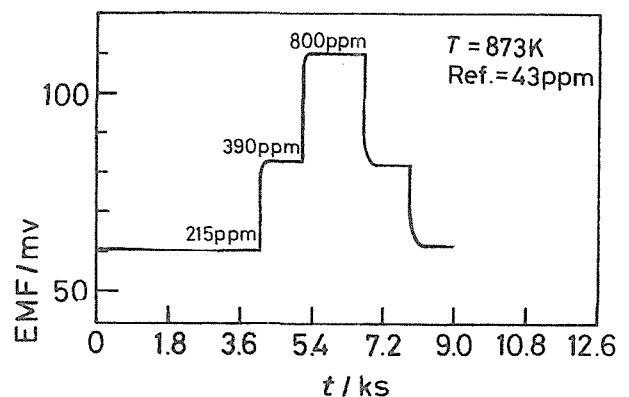


図2 濃度変化に対する起電力の応答性

た起電力(E)値である。図から明らかなように測定値はネルンストの式から求めた理論値に非常に良く一致している。

被検ガス濃度を低濃度から高濃度側に変化させた場合と、高濃度より低濃度側に変化させた場合の起電力値が一定値に至るまでの応答時間を図2に示してある。起電力の平衡到達時間は低濃度から高濃度に変化させるよりも、高濃度から低濃度に変化させると長時間を必要とする。

1. 4 考 察

1. 4. 1. 熱 分 析

合成した $33.9\text{Li}_2\text{O} - 33.9\text{B}_2\text{O}_3 - 29\text{Li}_2\text{SO}_4 - 3.2\text{Al}_2\text{O}_3$ の示差熱分析の測定結果からは Li_2SO_4 の硫酸塩が持合わせている特有の相変態^{9,10)}に伴うと考えられる吸熱のピークが836K付近に存在している。981Kには試料の一部の溶解に伴うと思われる発熱によるピークが確認できる。

熱膨張による回折線の測定結果から、 Al_2O_3 を5 wt%固溶させない $35\text{Li}_2\text{O} - 35\text{B}_2\text{O}_3 - 30\text{Li}_2\text{SO}_4$ 系の試料の軟化温度は、 Al_2O_3 を固溶した試料よりも約100Kほど低い872Kから始まった。 Al_2O_3 を5 wt%を固溶している試料は850K~971Kにおいて直線的な膨張を示し、971K以上では著しく軟化する傾向を示した。本実験ではガスシールのために973Kで加熱するので、融着と軟化が行われたと考えられる。

1. 4. 2 SO_2 濃度と起電力

濃淡電池のガスシールは電解質自らが軟化する性質を利用して行う方法であり、起電力(図1)が理論値と一致したことからガス漏れは完全に防止できたと考えられる。また、測定した起電力の低下は約1.3Msの測定において全く見られないことから、Ia族硫酸塩特有^{10,11,12)}の相転移に伴うクラックは生じなかったと考えられる。

さらに、濃淡電池の測定値は理論値と完全に一致することから合成した固体電解質が Li^+ イオン伝導体であるために、電解質の表面において Li_2SO_4 が生成し $\text{SO}_2 - \text{O}_2 - \text{SO}_3 \mid \text{Li}_2\text{SO}_4 \mid \text{SO}_2 - \text{O}_2 - \text{SO}_3$ からなる濃淡電池が構成されたことによって(1)~(4)式を満足したものと推察できる。

平衡到達時間(図2)は被検ガスを低濃度から高濃度に変化させる場合とその逆の高濃度から低濃度に変化させた場合とでは前記よりも長時間を必要とした。この平衡到達時間が異なるのは、低濃度から高濃度側にガスを切替えた場合において電極室内のガス置換に要する時間の他に、(1)式の生成反応時間と(2)式の解離反応との反応時間が複合されていると推察できる。高濃度から低濃度側にガスを切替えた場合では、前記の反応時間の他に配管および電極室に吸着したガスを浄化に要する時間が追加されたためと推察できる。

また、酸化物を固体電解質に用いた濃淡電池^{5,6)}と本実験での応答性の比較では本実験での応答時間が非常に短い。それは固体電解質中に Li_2SO_4 を含有していることが最も大きい原因である。

1. 5 小 括

$33.9\text{Li}_2\text{O} - 33.9\text{B}_2\text{O}_3 - 29\text{Li}_2\text{SO}_4 - 3.2\text{Al}_2\text{O}_3$ の組成比のガラス質を結晶質にした試料を作り、示唆熱・熱膨張による熱分析と電気伝導度の測定を行うとともに、この結晶質を固体電解質に用いた濃淡電池を作り起電力測定を行った。ガラスの結晶化温度は650Kであり、結晶質の軟化温度は971Kであった。

溶解して合成した試料を固体電解質に用いて、Pt, $\text{SO}_2 - \text{O}_2 - \text{SO}_3 \mid \text{Li}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3 \mid \text{SO}_2 - \text{O}_2 - \text{SO}_3$, Ptの構造からなる濃淡電池の起電力を測定した結果、得られた起電力値は理論値に一致し十分な応答性を示した。

2 IIa, IIIa族硫化物の電気伝導

2. 1 緒 言

酸化物はイオン伝導体や電気材料あるいは超電導体など各種の機能性に関する基礎的ならびに応用的研究が広範囲にわたり行われているのにくらべ、硫化物についての機能性はほとんど研究されておらず、解明すべき点が多く残されている。

IIa族の硫化物には、BeS, MgS, CaS, SrS, BaSなどが知られており、これらの結晶構造はBeSの閃亜鉛鉱型の面心立方格子¹³⁾を除いてNaCl型の立方格子でありいずれも高融点である。特にCaSは2573K¹⁴⁾以上の高融点で熱的に安定な硫化物であることから、固体電解質として研究^{15,18)}の対象とされてきた。高純度のCaSは電気伝導度が小さい¹⁵⁾ので、硫化物固体電解質として使用することは適さないため、IIIa族の M_2S_3 ($\text{M} = \text{Y}, \text{La}, \text{Ce}$)^{17,18)}やIVa族の $\text{M}'\text{S}_2$ ($\text{M}' = \text{Ti}, \text{Hf}, \text{Zr}$)¹⁸⁾の異原子価の硫化物を固溶させて電気伝導度を大きくする試みが行われてきた。しかしながら、その伝導機構や電荷担体に関してはいまだに明らかにされていない。硫化物の固溶体の伝導機構を検討するには、個々の硫化物の特性を知る必要がある。

本研究では、不純物の混入を避けるために細心の注意を払って硫化物を調整し、高温において制御した硫黄分圧下でIIa族のBeS⁷⁾, MgS¹⁹⁾, CaS¹⁵⁾, SrS¹⁹⁾およびIIIa族の Sc_2S_3 ²⁰⁾, Y_2S_3 ²¹⁾の電気伝導度の測定を行い、硫化物の電気伝導にかかわる電荷担体と点欠陥とについて周期表との関連性を検討した。

2. 2 実験方法

2. 2. 1 還元による硫化物の作製

CaSとSrSとは $\text{H}_2\text{S} / \text{H}_2$ の混合ガスにより還元して作った。特級試薬 M_{II} ($\text{M}_{\text{II}} = \text{Ca}, \text{Sr}$) $\text{SO}_4 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ を石英ボートに入れ473Kで加熱分解して無水の $\text{M}_{\text{II}}\text{SO}_4$ を得た。この無水 $\text{M}_{\text{II}}\text{SO}_4$ を石英製の反応管に入れ、1%硫化水素を含む高純度水素の混合ガス中において1223Kで還元して $\text{M}_{\text{II}}\text{S}$ 粉末を得た。

2. 2. 2 金属と硫黄の直接反応による硫化物の作製

硫酸塩を還元して得ることのできないIIa族のBeS,

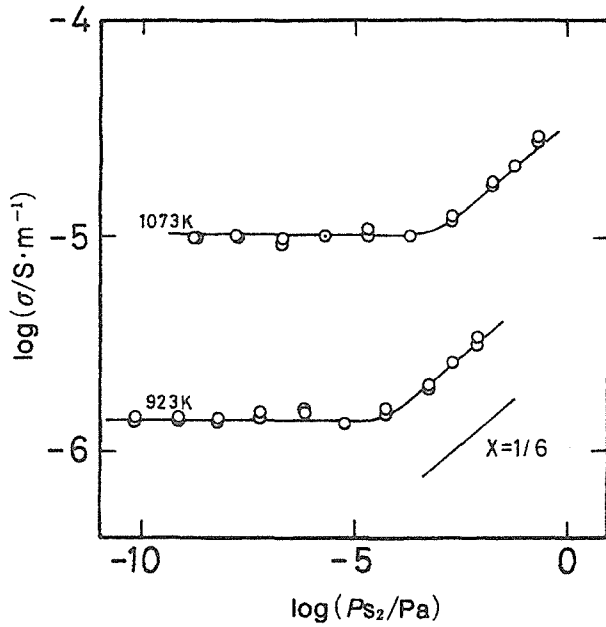


図3 BeS の電気伝導度と硫黄分圧の関係

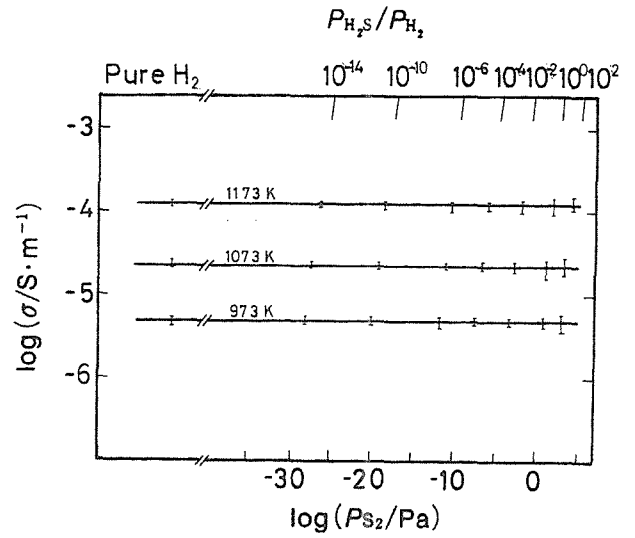


図5 CaS の電気伝導度と硫黄分圧の関係

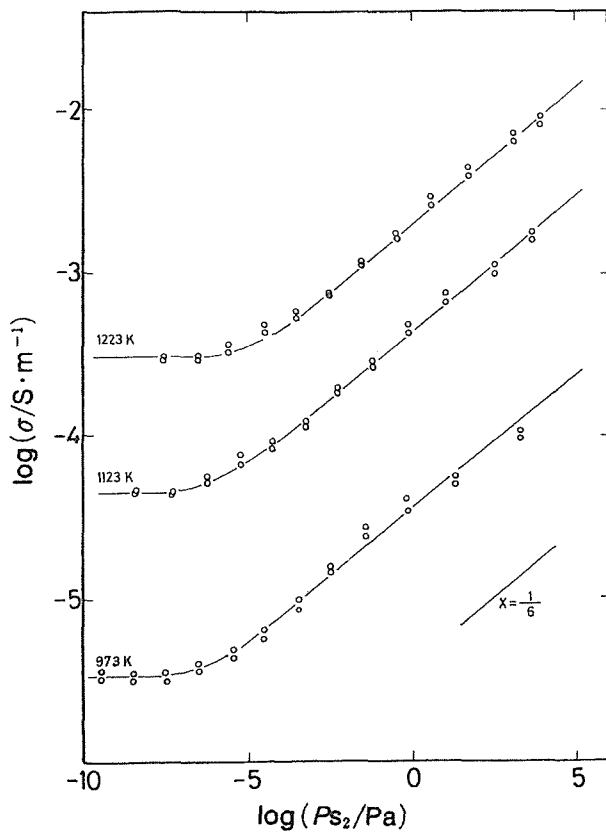


図4 MgS の電気伝導度と硫黄分圧の関係

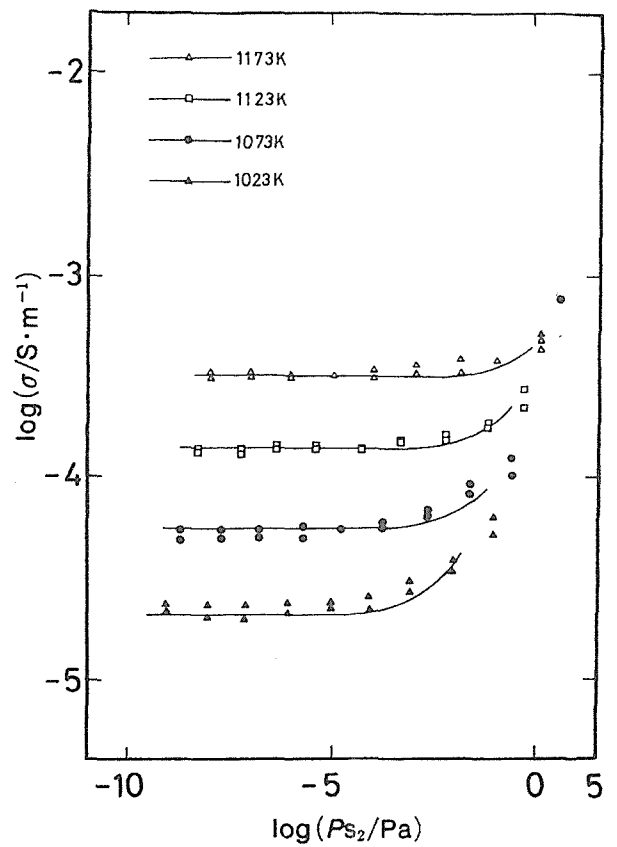


図6 SrS の電気伝導度と硫黄分圧の関係

MgS および IIIa 族の Sc_2S_3 , Y_2S_3 粉末は、それぞれの金属と硫黄とを直接反応させて作った。金属原料は、99.99% の純度の試薬を使用した。硫黄は高温部分酸化法²²⁾で高純度化を行った。

高純度硫黄とそれぞれの高純度金属粉末は精製した Ar ガス雰囲気内で、BeS, MgS, Sc_2S_3 , Y_2S_3 のモル比で秤量を行なった。秤量した試料は石英アンブル内に真空封入し、金属によるアンブルの還元反応を防ぐために 573K の温度で 518ks (6 日) の間放置して金属表面に硫化物の薄膜を生成させた。このアンブルを用いた各種硫化物の加熱合成はアンブルを静止状態で加熱⁷⁾する方法と電気炉内で反応管を回転^{7, 23)}させながら加熱する方法とで行った。

2. 2. 3 円板の焼結と硫黄分圧制御

Ar ガス雰囲気内のグローブボックス内で粉末にし、成型に使う必要量を秤量した。硫化物粉末を加圧成型して円板にした。各種硫化物の円板の焼結は、二つの方法で行った。硫酸塩を還元して得られる CaS, SrS はそれぞれ CaS と SrS のるつぽに同質の粉末で円板を包んで装填し焼結した。加熱合成で得られた硫化物は、石英製のアンブル内に円板を硫化物粉末で包んで焼結を行った。 P_{S_2} の制御は、精製した H_2 と H_2S の混合ガスを用いて行った。

2. 3 結 果

2. 3. 1 IIa 族硫化物の電気伝導度と P_{S_2} の関係

図 3 ~ 6 に種々の温度における BeS, MgS, CaS, SrS の電気伝導度と硫黄分圧 (P_{S_2}) の関係を示す。図から明らかなように電気伝導度が P_{S_2} に依存しない部分が存在する。これらの電気伝導度はそれぞれ次式で表される；

BeS ; (923~1073K)

$$\log(\sigma_i / \text{S} \cdot \text{m}^{-1}) = -0.54 \times 10^4 / (T/\text{K}) - 0.02 \quad (5)$$

MgS ; (1048~1223K)

$$\log(\sigma_i / \text{S} \cdot \text{m}^{-1}) = -1.14 \times 10^4 / (T/\text{K}) + 5.82 \quad (6)$$

CaS ; (993~1137K)

$$\log(\sigma_i / \text{S} \cdot \text{m}^{-1}) = -8.64 \times 10^3 / (T/\text{K}) + 3.39 \quad (7)$$

SrS ; (993~1223K)

$$\log(\sigma_i / \text{S} \cdot \text{m}^{-1}) = -9.42 \times 10^3 / (T/\text{K}) + 4.53 \quad (8)$$

ここで、 T は絶対温度を表す。

BeS, MgS, SrS の電気伝導度は高硫黄分圧側で P_{S_2} に依存し p 型伝導体と考えられる。BeS と MgS の勾配はいずれも $P_{\text{S}_2}^{1/6}$ に比例し、それぞれ次式で表される；

BeS ; (923K~1073K)

$$\sigma_p / \text{S} \cdot \text{m}^{-1} = 7.71 \times 10^{-1} (P_{\text{S}_2} / \text{Pa})^{1/6}$$

$$\exp \{ -8.65 \times 10^4 / (R / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) (T / \text{K}) \} \quad (9)$$

MgS ; (1048~1223K)

$$\sigma_p / \text{S} \cdot \text{m}^{-1} = 6.71 \times 10^4 (P_{\text{S}_2} / \text{Pa})^{1/6}$$

$$\exp \{ -1.76 \times 10^5 / (R / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) (T / \text{K}) \}$$

(10)

ここで、 P_{S_2} は硫黄分圧, Pa, R は気体定数, $8.3144 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ をそれぞれ表す。

2. 3. 2 IIIa 族硫化物の電気伝導度と硫黄分圧の関係

Sc_2S_3 の測定結果を図 7 に示してある。電気伝導度は P_{S_2} の増加に伴い減少している。測定点を通る直線の勾配は温度によって異なり、1023~1223K で $P_{\text{S}_2}^{-3/16}$ に、773~973K で $P_{\text{S}_2}^{-1/4}$ に極めて近い。電気伝導は n 型を示し次式が得られた；

高温領域；

$$\sigma_n / \text{S} \cdot \text{m}^{-1} = 7.94 \times 10^5 (P_{\text{S}_2} / \text{Pa})^{-3/16}$$

$$\exp \{ -1.14 \times 10^5 / (R / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) (T / \text{K}) \}$$

(11)

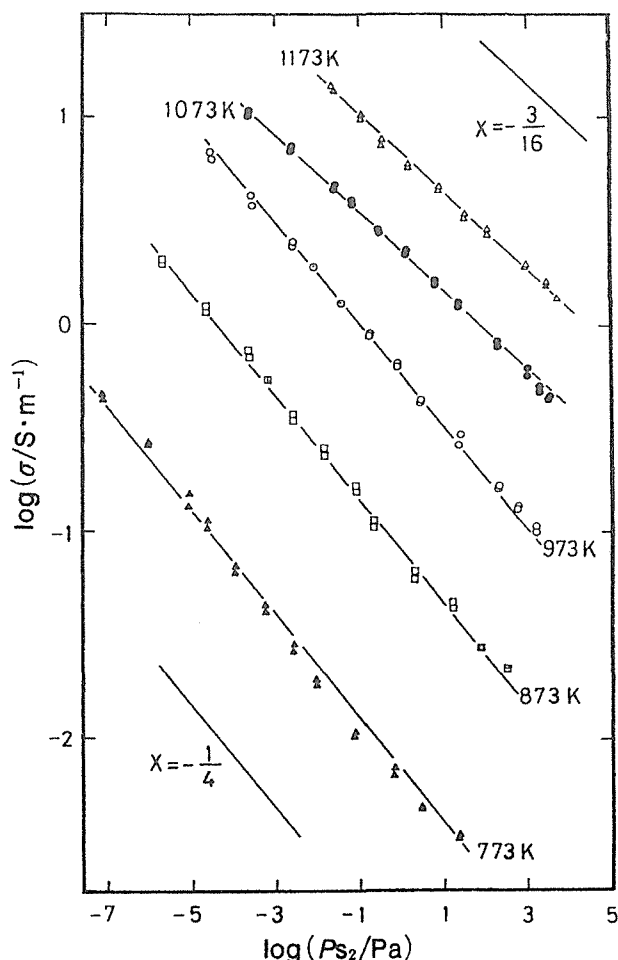
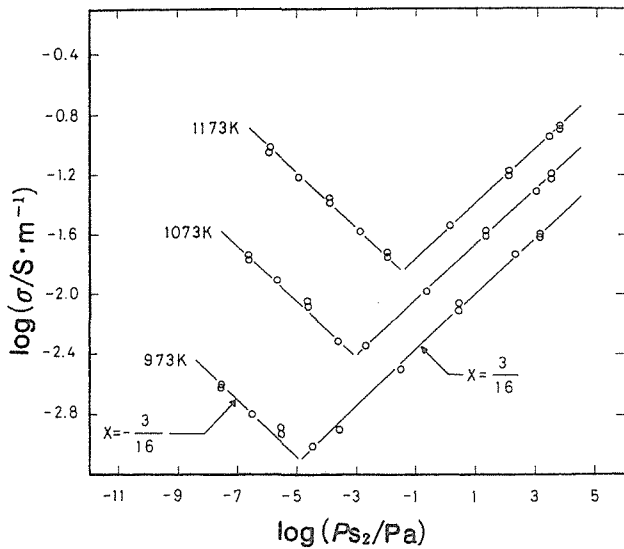


図 7 Sc_2S_3 の電気伝導度と硫黄分圧の関係

図8 Y₂S₃の電気伝導度と硫黄分圧の関係

低温領域；

$$\sigma_n / S \cdot m^{-1} = 1.44 \times 10^7 (P_{s_2} / Pa)^{-1/4} \exp \{ -1.38 \times 10^5 / (R / J \cdot k^{-1} \cdot mol^{-1}) (T/K) \} \quad (12)$$

電気伝導度が高温領域と低温領域とで異なるのが変態による場合は、ZrO₂⁽²⁴⁾のように急熱急冷によってヒステリシス現象が起こる。Sc₂S₃はヒステリシスが観察されない⁽²⁰⁾ことから変態の存在は考えにくい。

Y₂S₃の図8の測定点を通る直線の勾配は $P_{s_2}^{-3/16}$ および $P_{s_2}^{3/16}$ に近い。各等温線には電気伝導度の極少値が見られる、極少値より低い P_{s_2} では n 型の伝導性を示し、高い P_{s_2} では p 型伝導性を示し、それぞれ次式が得られた；

$$\sigma_n / S \cdot m^{-1} = 1.22 \times 10^7 (P_{s_2} / Pa)^{-3/16}$$

$$\exp \{ -2.07 \times 10^5 (R / J \cdot k^{-1} \cdot mol^{-1}) (T/K) \} \quad (13)$$

$$\sigma_p / S \cdot m^{-1} = 2.40 \times 10 (P_{s_2} / Pa)^{3/16} \exp \{ -6.65 \times 10^4 / (R / J \cdot k^{-1} \cdot mol^{-1}) (T/K) \} \quad (14)$$

2. 4 考 察

2. 4. 1 II a 族硫化物のイオン伝導性

II a 族の電気伝導度が P_{s_2} に依存しない領域ではイオン伝導であり、II a 族硫化物に固有の性質であると考えられる。電気伝導度の関係式から、BeS, MgS, CaS, SrS の見かけの活性化エネルギーを求め表1に示す。表には、II a 族硫化物および酸化物の種々の性質を示してある。

イオン伝導を示す結晶系のイオン伝導度 (σ_i) とトレーサー拡散係数 (D_i^{tr}) の間には、Nernst-Einstein の関係式が成立する；

$$\sigma_i = D_i^{tr} (ze)^2 n_i / kT \quad (15)$$

ここで D_i^{tr} は伝導に係わる i イオンのトレーサー拡散係数、 z はイオンの価数、 e は単位電荷、 n_i は単位体積中の i イオンの数、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度 K を表わす。トレーサー拡散係数と自己拡散係数の間には $D_i^{tr} = fD_i$ の関係がある。 f は、結晶構造と拡散機構にかかわる相関係数であり、Compaan と Haven⁽²⁵⁾ によって厳密に計算されている。(15) 式からは、活性化エネルギーの比較によって電荷担体を推論することが可能である。

BeS の電気伝導の活性化エネルギー 103.3 kJ/mol は、他の II a 族のカチオンと比較すると小さい。BeS のアニオンに対するカチオンの半径比、かつ格子定数に対するカチオンの半径比は、CaS や MgO よりも BeS が 1/2 以下と小さい。さらに、BeS の活性化エネルギーは、Y.Oishi と

表1 II a 族硫化物および酸化物の活性化エネルギー等の種々の性質

	Ionic radius 10 ⁻¹⁰ m	Cation radius Anion radius	Lattice parameter 10 ⁻¹⁰ m	Ionic radius Lattice parameter.	Activation energy (kJ/mol)	Reference
Bes Be ²⁺ S ²⁻	0.33 1.84	0.18	4.87	0.068 0.377	103*	present work
Mgs Mg ²⁺ S ²⁻	0.65 1.84	0.35	5.20	0.125 0.353	218*	present work
Cas Ca ²⁺ S ²⁻	0.99 1.84	0.54	5.695	0.174 0.323	165* 234	present work (27)
Srs Sr ²⁺ S ²⁻	1.12 1.84	0.61	6.02	0.186 0.305	180*	present work
MgO Mg ²⁺ O ²⁻	0.65 1.40	0.46	4.218	0.154 0.332	154 262	(28) (26)
CaO Ca ²⁺ O ²⁻	0.99 1.40	0.71	4.810	0.205 0.291	144.8	(29)

* The apparent activation energy for electrical conduction, calculated from the Arrhenius formula, $\sigma = Ae - Ea/RT$, and expressions (5), (6), (7) and (8).

Kingery²⁶⁾による MgO, および音羽²⁷⁾らによる CaS のアニオンによるトレーサー拡散係数から求められた活性化エネルギーの 1/2.5 の値である。BeS の結晶構造は II a 族の NaCl 構造と異なり ZnS 構造であることを考え合わせると、チャージキャリアは、Be²⁺ であると推定できる。

MgS の活性化エネルギー 218 kJ/mol は、MgO のアニオン伝導の活性化エネルギー²⁶⁾より小さく、また CaS のアニオンの 243 kJ/mol²⁷⁾より小さいので Mg²⁺ がチャージキャリアであると推定できる。

CaS の活性化エネルギーの 165 kJ/mol は、Gupta と Weirich²⁹⁾による CaO の Ca²⁺ の活性化エネルギーの 144.8 kJ/mol を考慮すると、Ca²⁺ がチャージキャリアであると推論できる。

SrS の電気伝導の活性化エネルギー 180 kJ/mol は、他のカチオン伝導の活性化エネルギーに非常に近いことから Sr²⁺ であると推定できる。

以上の考察から、測定した II a 族硫化物のイオン伝導領域でのチャージキャリアは、すべてカチオンであると推論された。

2. 4. 2 II a 族硫化物の欠陥構造

BeS (図 1) と MgS (図 2) の電気伝導度の P_{S_2} 依存領域での結晶の中に起こり得る欠陥反応は種々考えられる。 $P_{S_2}^{1/6}$ の勾配になる欠陥反応は Kroger³⁰⁾の記述法にしたがうと以下のように表される。

$P_{S_2}^{1/6}$ の伝導領域においては、イオン化した M^{II} ($M^{\text{II}} = \text{Be, Mg}$) の空孔 ($V_{M^{\text{II}}}''$) が最も支配的な欠陥であると考えれば、欠陥反応は次のようになる；



ここで h' は電子空孔、 $S_s^{\times}$ は格子点にある S を示す。電子空孔濃度を $p = [h']$, (16) 式の平衡恒数を K_{16} とし、電気的中性条件は $2[V_{M^{\text{II}}}'] = p$ となるので、

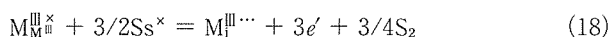
$$p = (2K_{16})^{1/3} \times P_{S_2}^{1/6} \quad (17)$$

よって、硫黄分圧に依存する領域では、 $V_{M^{\text{II}}}''$ の点欠陥であり、BeS の (9) 式と MgS の (10) 式に示され、この欠陥反応で説明できるものと考えられる。

2. 4. 3 III a 族硫化物の欠陥構造

Sc₂S₃, Y₂S₃ と Y₂O₃ の電気伝導の類似性が高いことから、Sc₂S₃ (図 7) と Y₂S₃ (図 8) との結晶の中に起こり得る欠陥反応を、Y₂O₃ について Tallan と Vest³¹⁾によって行なわれた研究を参考にして考察する。

n 型の伝導領域においては、格子間位置に侵入した M^{III} ($M^{\text{III}} = \text{Sc, Y}$) イオン $M^{\text{III}\cdots}$ ($M^{\text{III}\cdots} = \text{Sc}_i, \text{Y}_i$) が点欠陥であれば、次のようになる；

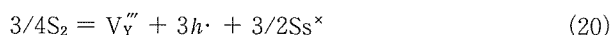


ここで、 $M_{M^{\text{III}}}^{\text{III}\cdots}$ は格子点にある M^{III} , e' は電子を示す。電子濃度を $n = [e']$, (18) 式の平衡恒数を K_{18} とし、電気的中性条件は $3[M^{\text{III}\cdots}] = n$ となるので、

$$n = (3K_{18})^{1/4} \times P_{S_2}^{-3/16} \quad (19)$$

よって、 n 型の伝導領域では $M^{\text{III}\cdots}$ の点欠陥が支配しており、(11), (13) 式に示される $P_{S_2}^{-3/16}$ はこの欠陥反応によって説明できると考えられる。

Y₂S₃ (図 8) の p 型の伝導領域での等温線の勾配が $P_{S_2}^{3/16}$ になる点欠陥は、イオン化した Y の空孔 (V_Y''') が最も支配的であると次のように考えられる；



電子空孔濃度を $p = [h']$, (20) 式の平衡恒数を K_{20} とし、電気的中性条件は $3[V_Y'''] = p$ なので

$$p = (3K_{20})^{1/4} \times P_{S_2}^{3/16} \quad (21)$$

Y₂S₃ の p 型の伝導領域では、Y の空孔 V_Y''' が点欠陥であり、(10) 式で示される導電率の P_{S_2} 依存性は、この点欠陥によると推察できる。

Sc₂S₃ (図 7) の低温度側の (8) 式での $P_{S_2}^{-1/4}$ の機構は ① 2 価の不純物イオンによる影響, ② 正に帯電した 1 価の硫黄空格子, ③ 硫黄空孔と侵入型イオンから成る複合欠陥, ④ 粒界伝導の影響, これらの 4 つの可能性が考えられる。

2. 5 小 括

II a 族の BeS, MgS, CaS, SrS, III a 族の Sc₂S₃, Y₂S₃ の試料を作り、制御した種々の P_{S_2} 中で電気伝導度を測定した。

II a 族硫化物のイオン伝導領域でのチャージキャリアは、電気伝導度と拡散との活性化エネルギーの比較からカチオンであると推論される。

BeS と MgS との電気伝導は、 $P_{S_2}^{1/6}$ に比例する範囲で p 型伝導であり、Be と Mg とのイオン空孔 V_{Be}'' と V_{Mg}'' が最も支配的な点欠陥であると推察された。

Sc₂S₃ と Y₂S₃ との電気伝導は、 $P_{S_2}^{-3/16}$ に比例する範囲で n 型伝導であり、格子点の間に侵入した Sc_i^{III} と Y_i^{III} とが最も支配的な点欠陥であると推論された。

参 考 文 献

- 1) Gauthier. M and Chamberland. A : J. Electrochem. Soc., 124 (1977), 1579.
- 2) Jacob. K. T and Rao. D. B : J. Electrochem. Soc., 126 (1976), 1842.
- 3) Liu. Q. C and L. Worrell. W : Chemical Metallurgy A Tribute to Carl Wagner, Ed by W. A. Gokcen, The Metallurgical Soc. of AIME, (1981), 43. ; Proc. of int. Meet. on Chem. Sensors, (1983), 332, Fukuoka.
- 4) 齊藤安俊, 丸山俊夫 : 日本金属学会会報, 23 (1984), 30.
- 5) Itoh. M, Sugimoto. E and Kozuka. Z : Trans JIM. 25 (1984),

- 504.
- 6) Saito. Y, Maruyama. T, Matumoto. Y and Yano. Y : Proc. of int. Meet. on Chem. Sensors., (1983), 326, Fukuoka.
- 7) 中村博昭, 小川洋一, 笠原章, 岩崎智 : 日本金属学会誌, 56 (1992), 1408.
Kasahara. A, Ogawa. Y, Iwasaki. S and Nakamura. H : Mater. Trans. JIM, 34 (1993), 785.
- 8) Itoh. M and Kozuka. Z : Trans. JIM, 26 (1985), 17.
- 9) 斉藤安俊, 小林久理真, 丸山俊夫 : 熱測定, 10 (19883), 8.
- 10) Saito. Y, Kobayashi. K and Maruyama. T : Thermochim. Acta 53 (1982), 289
- 11) Forland. T and Krogh. J : Acta Chem. Scand., 11 (1957), 565
- 12) Fischmeister. H. F : Monateh. Chem., 93 (1962), 420.
- 13) Samsonov. G. V and Drozdova. S. V : *Sulfide, Metallurgiya*, Moscow., (1972), МЕТАЛЛУРГИЯ
- 14) Juza. R and Blünzen. K. Z : Phys. Chem., 17 (1958), 82.
- 15) 中村博昭, 郡司好喜 : 日本金属学会誌, 42 (1978), 635 ; Trans. JIM., 21 (1980), 375.
- 16) Nagata. K and Goto. K. S : Met. Trans., 5 (1974), 899.
- 17) Worrell. W. L, Tare. V. B and Bruni. F. J : *High Temperature Technology*, Proceedings of the Third International Symposium, held in Asilomar, California, (1967), 503
- 18) Egami. A, Onoya. T and Narita. K : Trans. JIM., 22 (1981), 399.
- 19) 中村博昭, 郡司好喜 : 日本金属学会誌, 47 (1983), 21 ; Trans. JIM., 25 (1984), 692.
- 20) 中村博昭, 笠原章 : 日本金属学会誌, 50 (1986), 974.
Ogawa. Y, Nakamura. H, Kasahara. A, Iwasaki. S : Mater. Trans. JIM., 25 (1984), 908.
- 21) 中村博昭, 郡司好喜 : 日本金属学会誌, 47 (1983), 490 ; Trans. JIM., 25 (1984), 698.
- 22) 中村博昭, 郡司好喜 : 特許第1099459号, 昭和57年.
- 23) 中村博昭, 小川洋一, 笠原章, 田中正博 : 特許願1-182609, 平成1年.
- 24) Kofstad. P and Ruzicka. D. J : J. Electrochem. Soc., 110 (1963), 181.
- 25) Compaan. K and Haven. Y : Trans. Faraday. Soc., 52 (1956), 786.
- 26) Oishi. Y and Kingery. W. D : J. Chem. Phys., 33 (1960), 905.
- 27) 音羽 卓, 小林睦弘, 後藤和弘, 染野 檀 : 日本金属学会誌, 43 (1979), 1181.
- 28) Rovner. L. H : Ph. D. Thesis, Cornell University, (1966) (Technical Report No. 10, Contract No. Nonr-40 (31), Office of Naval Research, Washington, D. C.).
- 29) Gupta. Y. P and Weirich. L. J : J. Phys. Cem. Solid., 28 (1967), 811.
- 30) Kroger. F. A : *The Chemistry of Imperfect Crystals*, North Holland Publishing Co., Amsterdam Holland, (1964), p. 449 and 588.
- 31) Tallan. N. M and Vest. R. W : J. Amer. Cerm. Soc., 49 (1966), 401.

研究発表

(誌 上)

- 1) 硫化ベリリウムの導電率, 中村博昭, 小川洋一, 笠原章, 岩崎智 : 日本金属学会誌, 56 (1992), 1408
- 2) Electrical Conductivity of Solid Beryllium Sulfide, Kasahara. A, Ogawa. Y, Iwasaki. S and Nakamura. H : Mater. Trans. JIM, 34 (1993), 785.
- 3) IIa族およびIIIa族硫化物の導電率, 中村博昭, 小川洋一, 笠原章 : 日本金属学会誌, 58 (1994), 519.
- 4) Sulfur Pressure Dependence in the Electrical Conductivity of Group IIa and IIIa Metal Sulfides in Solid, Nakamura. H, Ogawa. Y, Kasahara. A and Iwasaki. S : Mater. Trans. JIM, 36 (1995), 1263
- 5) $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Li}_2\text{SO}_4$ 系固体電解質による濃淡電池, 笠原章, 中村博昭, 小川洋一, 石田順彦, 松田和幸 : 日本金属学会誌, 投稿中, 1996, 3.

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

総合研究

第1研究グループ

中村恵吉, 羽多野毅, 矢田雅規, 葉 金花^{*1}, 石井 明, 有沢俊一, 戸叶一正

表面界面制御研究部

池田省三, 清沢照夫, 貝瀬正次, 小川恵一^{*2}

共同研究研究員

佐藤淳一^{*3}, 青田克巳^{*4}, 服部久雄^{*5}, 早川博敏^{*6}, 成田秀夫^{*6}

客員研究官

坂東尚周^{*7}

昭和63年度 平成7年度

要 約

酸化物高温超伝導体は3種以上の陽イオンと酸素からなる多元素系であり、ペロブスカイト構造を基本とする層状化合物である。一方Bi(Tl, Hg系)系の超伝導体にみられるように、これらの $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_2$ 相(2201)と CaCuO_2 (0011)無限層の組み合わせによる CuO_2 層数の異なった相が存在し、通常の熱平衡的成長条件下では単相化出来ない事が多い。気相から成長する薄膜は、熱平衡状態で成長するバルク結晶や、液相エピタキシー薄膜と異なって成長過程で種々の欠陥を内包する事は避けられない。一方平衡状態では得られない相(人工物質も含めて)も得られる可能性も持っている。いっぽう $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ にみられるように高温超伝導体の臨界温度はホールを供給する酸素欠損量に大きく依存する。したがって酸素欠損の制御とその評価は不可欠である。これらの問題を材料科学的な立場から解決発展させ、よい超伝導特性を示す膜を得るための薄膜材料開発の基礎的問題について以下に示すような成果について述べる。

(1) Bi系高温相(2223)の成長機構の解明、気相移送法によるBi系2223相薄膜合成手法の開発、2223相薄膜の酸素制御と臨界温度、2元蒸着法による合成と高分解能TEMによる観察。

Bi系高温相の成長機構の解明を、示差熱分析、X線解析等により詳細に解明し2223相が液相と共存した半溶融状態で成長し、半溶融状態の温度領域がPb添加、酸素分圧の最適化によって増大し、2223相の成長が促進される事を明らかにした。またBiを欠損させた2223組成の非晶質膜とPbを含んだ2223相に近い組成の焼結体(必ずしも単相の必要ではない)とを850-855℃(Pbを含んだ2223相の液相との共存温度近傍)で閉じた系の中で2223相を成長させる手法を開発した。この成長速度は膜厚に依存し薄いほど速く、100nm厚膜で30分でほぼ95%の高温相(T_c は107K)が成長した。この手法はその後Tl系、Hg系にも広く適用されている。また2元スパッターによるBi系2201から2245までの薄膜合成に成功した。この薄膜について高分解能TEMによる観察を行い2223相とMgO界面のエピタキシーについて明らかにした。

(2) 原子層制御によるBi系薄膜人工構造制御合成(CuO_2 層数制御、超格子合成)、X線構造解析、RBS-PIXEによる評価、超格子のホール濃度と T_c の関係、電荷移動近接効果等による考察。

この研究においては BiO 、 $\text{Sr}_5\text{Cu}_2\text{O}_3$ 、 CaCuO_2 ターゲットにより交互蒸着により $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ 構造の膜およびその超格子の合成を目的とした。X線構造解析的にほぼ $n=1$ から7までの単相膜が得られた。構造解析の過程において膜成長に不可欠に導入されるintergrowthの正確な評価手法を確立し CuO_2 層数の異なった層のintergrowthの割合を1%の精度で解析した。また CuO_2 層数の異なった相の組み合わせによる2212/2234、2201/2245超格子等の合成を行いX線回析(サテライト、ラウエ振度等)によって膜構造を正確に評価した。また超格子およびintergrowth膜についてホール濃度およびSQUIDの測定を行い、近接効果、電荷移動効果等と T_c との相関について考察を行った。交互積層膜についてもHRTEMの観察を行いMgO上では膜は BiO 層から成長し格子定数の不整合を転位の発生で緩和し得る事を見出した。

(3) MBE、スパッター、レーザーアブレーションによる $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 膜の成長、RHEED-TRAXによる

^{*1} 現在：物性解析研究部, ^{*2} 現在：横浜市立大学, ^{*3} 日立電線,

^{*4} シチズン時計, ^{*5} 住友電工, ^{*6} 安川電機, ^{*7} 京都大学

その場観察, 酸素欠損とその制御, 成長過程で導入された陽イオンの無秩序配置および構造解析による評価

YBCO 薄膜の特性は蒸着手法に大きく依存する。MBE では熱励起粒子のみが基板に到達し損傷の無い大面積の膜が得られるが活性酸素, 蒸着速度制御に難点が存在し, スパッタでは高エネルギーイオン損傷の問題が存在する。我々が MgO 上に蒸着した as-grown 膜の最高の T_c (ゼロ抵抗) はスパッタで 82.4K, MBE で 89.6, K に対しパルスレーザー法で 91.5K でありほぼ良質のバルク結晶に匹敵する。 T_c の低下の原因として酸素欠損, イオン損傷, Y と Ba の置換等が言われているが何等の証明も行っていない。本研究においては正確, 再現性の良い酸素ポテンシャル制御によって薄膜の欠損量を確定し, 欠損量と X 線回折強度, 構造変化との関係を明らかにした。これにより他の要因 (陽イオン置換等による回折強度変化) と明確に区別出来る事を示した。これにより as-grown 膜の X 線回折強度から正確な酸素欠損量と構造欠損 (陽イオンの置換度) を見積もる事が可能になった。また金属系超伝導体では最高の T_c を持つ 4 元系金属間化合物超伝体 Re-T-B-C (Re=希土類元素, T=Ni, Pd, Pt) の薄膜化についても検討した。

1 Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O 系における 2223 相の成長。

1.1 はじめに

多相の Bi-Sr-Ca-Cu-O 系超伝導体の発見¹⁾, これに続く TI 系の発見により²⁾, これらの相は, これら層状結晶の層間の CuO_2 層数の差によって区別される事が明らかになった。この系の基本的な組成は



で表され, 今後 $22(n-1)_n$ 相と略称する。通常の固相反応法では $n=1-3$ までの相が求められており T_c は CuO_2 層数 n が 1 から 3 へと増大すると共に 10, 80, 107K と上昇する。したがって $n=3$ 相の割合を増加しようとする努力が Bi 系発見直後から続けられたが, この相は大気中では $875 \pm 3^\circ\text{C}$ という非常に狭い温度範囲でのみしか成長しないため, この相の体積分率は最大 20% が限度であると言われていた。これに対して幾つかの方法, 長時間アニール, 低酸素分圧下でのアニール³⁾, および Pb 添加等⁴⁾ が提案されているが Pb 添加が最も有効であるとされている。しかしなぜ Pb 添加が 2223 相の成長を促進するかについては何等明らかにされていなかった。この成長機構について本研究では, 焼結温度と酸素分圧等との関連, 特に走査熱分析の吸熱ピークとの関連で明らかにした^{5,6)} ので紹介する。一方, Pb 添加法を薄膜に適用し 2223 相の成長を促進しようとした場合, Pb の蒸気圧が高い事から生ずる Pb の損失 (蒸発), 長時間アニール, Ca_2PbO_4 等の不純物の析出等の問題が生ずる。しかし Pb が蒸発しやすいという事は, 逆反応で Pb をドーピング出来る可能性を示唆している^{7,8)}。

この章の 3 節, 1.3 では制御した Pb 蒸気圧下での 2223 相成長について述べる。また 1.4 ではこの手法で得たほぼ単相の 2223 相について酸素ポテンシャル制御による超伝導特性の変化 (T_c , ホール濃度) について述べる⁹⁾。この章の 5 節, 1.5 においては 3 枚以上の CuO_2 面を単位格子中に含む (すなわち $n>3$) 膜の, その場エピタキシー成長の可能性について述べ, 初期的な 2 元スパッター装置による c 軸長制御について示す¹⁰⁾。また 1.6 では高分解

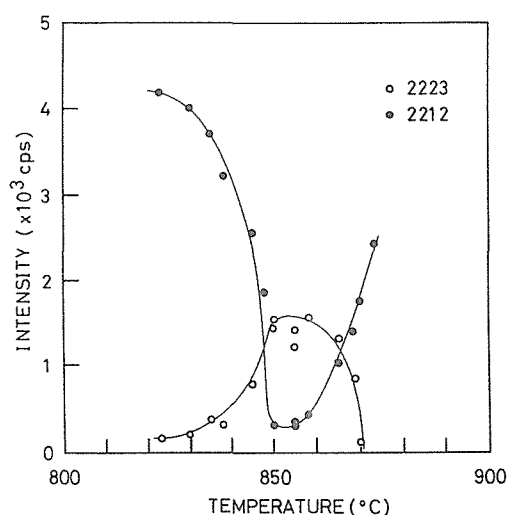


図1 2212および2223相の(115)回折線強度のアニール温度依存性。アニール時間は60時間。

能透過電子顕微鏡による薄膜断面観察, 特に基板/膜界面の原子配列, エピタキシーについて明らかにする。

1.2 Pb 添加 2223 相成長におけるアニール温度と酸素分圧の影響。

DTA 測定に使用した試料は Bi : Pb : Sr : Ca : Cu = .96 : .24 : 1 : 1 : 1.6 の組成比を持つ酸化物, 及び炭酸塩の混合物を 2 回 800°C, 12 時間仮焼してペレット状プレスしたものを用いた。この仮焼試料についての焼結は 823 から 875°C, PO_2 は 1 から, 0.07 気圧中で行った。図 1 は 2212 および 2223 相の (115) ピークの強度比と焼結温度との関係を示した。この関係から 2223 相が成長する温度は 835 から 869°C と広い範囲にわたっている事がわかる。特に 850 から 855°C 温度範囲では X 線強度比からみて 2223 相の比率は 90% におよびこの温度で最も 2223 相が成長する事がわかる。また図 1 から 2223 相が成長する温度は Pb 無添加の Bi-Sr-Ca-Cu-O 系の場合の 872-877°C に比較して, 20°C 近く低く, かつ広い成長温度範囲をもっている。図 2 は主として 2212 相より形成される仮焼ペレット (a), および Pb を含んだ仮焼ペレットを 850°C でアニールし, 主として

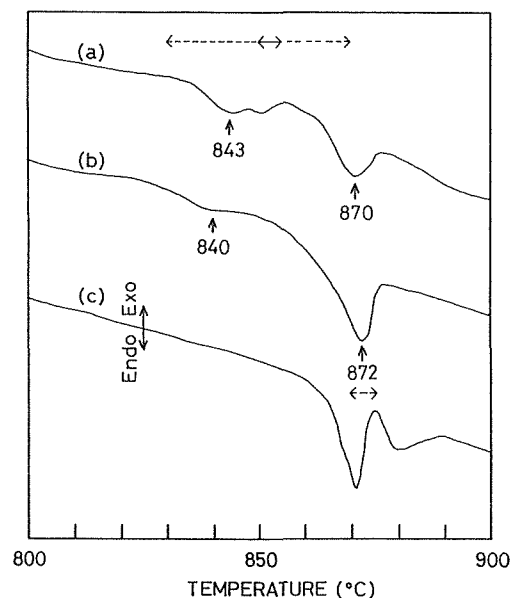
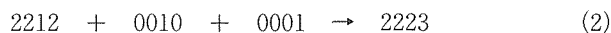


図2 0.6°C/minの昇温度速度で測定したDTA曲線。(a)主として2212相よりなる仮焼粉(b)850°C×60hの熱処理した焼結体(主として2223相よりなる)(c)Pb無添加仮焼粉。

2223相からなる試料のDTA曲線である。これらのDTAには、二つの吸熱ピークが観測されるが、図1と比較した場合この吸熱ピークは2223相が成長する領域の両端の境界と一致していることが理解出来る。さらに図2の(c)はPbを含まない試料のDTA曲線であるが875°Cを中心に、872および878°C付近に二つの吸熱ピークが認められる。これはまさにPb無添加の2223相の成長温度範囲 $875 \pm 3^\circ\text{C}$ と一致しており、Pb無添加の場合の2223相成長の困難さを示している。図3は図2の(a)の試料と同じ仮焼粉(ペレット)のDTA曲線の酸素分圧依存性を示す。酸素分圧が0.27気圧以上の曲線では三つの吸熱ピークが認められ、それぞれ低温からピークI、IIおよびIIIと命名する。ピークIは酸素分圧が0.21気圧以下では観測出来なくなる。おのおの吸熱ピークに対応する変化について、840から885°Cまでの11点について急冷法によって、存在する化学種を同定し決定した。急冷した試料は2201, 2212, CuO, Ca_2PbO_4 等の化学種に対応するX線回折を示した。これら化学種に対応するX線回折強度および密度の温度依存性からピークIはCuOの融解、ピークIIは仮焼粉の部分溶融、ピークIIIは化合物の分解(溶融)に対応している事が解明出来た。既に述べたように2223相はピークIIとIIIで囲まれた半溶融領域で成長する。

その液相と共存している半溶融領域では液相からCuO(=0001), CaO(=0010)等の成分を取り込み



の反応で2223相を形成すると思われる。

図4にDTA曲線において吸熱ピークI、IIが存在する

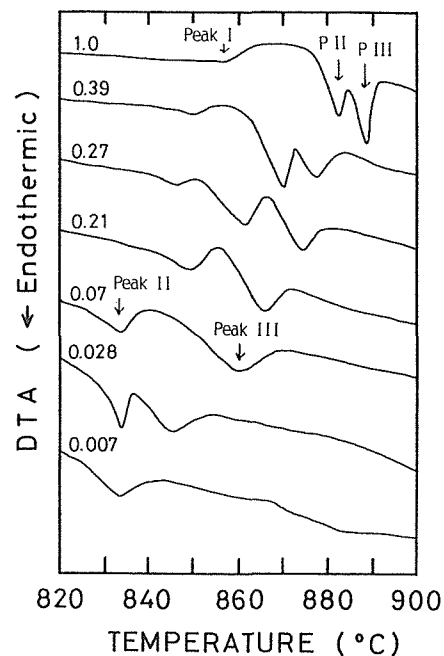


図3 DTA曲線の酸素分圧依存性。酸素分圧(1-0.007気圧)。昇温度速度は0.6°C/min。

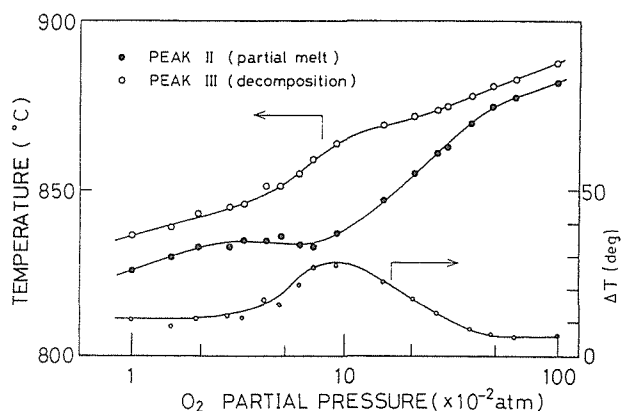


図4 仮焼粉の半溶融温度および分解温度に対応するPeak IIとPeak IIIの酸素分圧依存性。

温度を酸素分圧に対してプロットしたものを示す。酸素分圧の低下と共にピーク温度は低下するが、二つのピークに囲まれた2223相の成長する領域の幅は一定ではなく0.07気圧近傍で最大を示す。したがって2223相はこの酸素分圧、0.07気圧、845°C近傍で最もよく成長する事がわかる。

1.3 Pbポテンシャル制御法による2223相薄膜の成長

表面積と体積の比率が大きい薄膜の場合蒸気圧の高いPbの損失が起これ、2223相の成長は通常のpost-annealの手法では、ほとんど不可能である。例えばPb添加した仮焼粉の場合850°Cで230h焼結した場合のPbの損失は33%であるのに対し、Pb添加非晶スパッター膜(Biに対しPbが20%の2223組成では850°Cで10分間焼結しただけで、Pbが50%失われる。この事実は逆に気相からPb無添加の

Bi-Sr-CaCu-O 膜に Pb がドーピングする可能性がある事を示している。

すなわち、体積的に数桁以上大きい Pb を含んだバルク結晶と Pb 無添加の薄膜とを閉じた系の中で平衡させた場合、Pb のバルクから薄膜への移動によってもバルクの Pb 濃度にはほとんど影響しないだろうと考えられる。このような発想に基づいて本研究においては、非晶質の Bi-Sr-Ca-Cu-O から 2223 相の成長を試みた。

図 5 は Pb ドーピングによる 2223 相薄膜を成長させるためのフローチャートを示す。まずスパッターによって無加熱 MgO 基板の上に非晶質膜を蒸着する。この膜の組成は Pb を含まず 16:19:22:43 (Bi: Sr: Ca: Cu) である。一方 Pb 源として 0.96 (0.24): 1: 1: 1.6 (Bi (Pb): Sr: Ca: Cu) の組成を持つ焼結体ペレットを用いた。このペレットは 0.1g の大きさに粉碎し、上述の非晶質膜と共に金のカプセル ($\phi 20 \times 50 \text{ mm}$) に封入し、熱処理を行う。熱処理温度は、820 から 870°C までの温度、熱処理時間も 0.5 から 40 h までの温度で最適温度、時間を決定した。図 6 は 850°C でアニールした場合の 1.8 μm 厚の膜中の Pb 濃度の増加と Pb 源のペレットの Pb 濃度の減少をアニール時間に対してプロットしたものである。Pb 濃度は 30 分で既に平衡値の 50% 以上に達し 200-1000 分ではほぼ一定値に達する。このことから膜厚にも依存するが、Pb をドーピングするには 30 分から数時間程度で十分である事が推定出来る。初期的な最適化条件を決定する探索の結果次の事が明らかになった。

(1) Pb free の雰囲気中で 870°C $\times$ 1 h のアニールを行って 2212 相を形成させた膜は、Pb 雰囲気中でアニールしても 2223 相が成長しなかった。

(2) 2223 相が成長する温度範囲は 830 から 870°C ではほぼ固相反応の場合と同じであり、同じ成長機構によって成長するものと思われる。

(3) 成長最適温度は 850-855°C であり、アニール時間は膜厚、加熱、冷却速度等に依存するが 3 時間で十分であり、これは固相反応に比較して大幅に短い

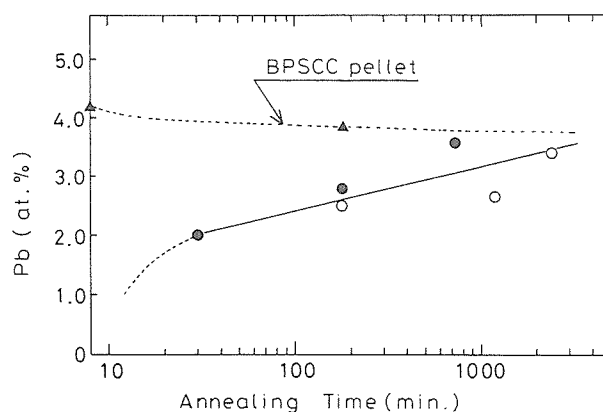


図 6 図 5 に示す Pb ドーピング過程における薄膜中の Pb 濃度の増加。温度は 850°C, ○: 遅い昇温速度, ●: 速い昇温速度

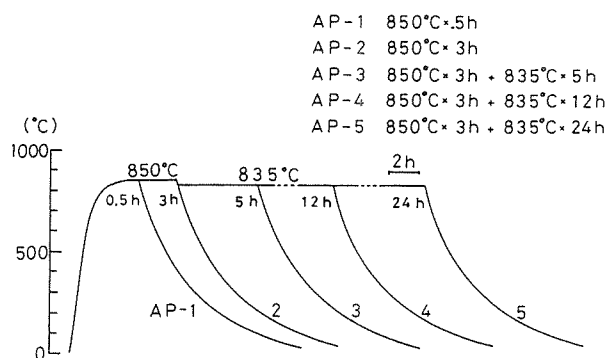


図 7 AP-1 から AP-5 までの 5 通りの Pb ドーピング熱処理のフローチャート

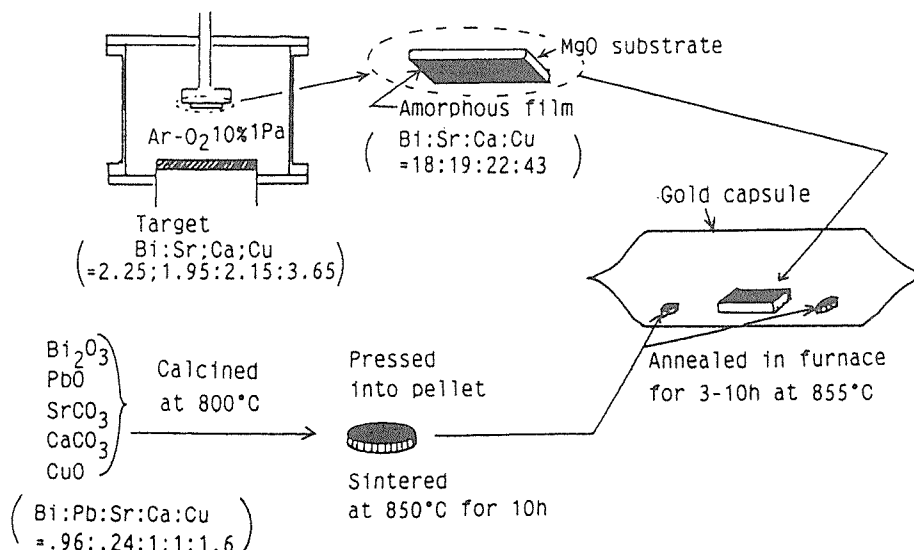


図 5 薄膜に Pb をドーピングして 2223 相を成長させるフローチャート

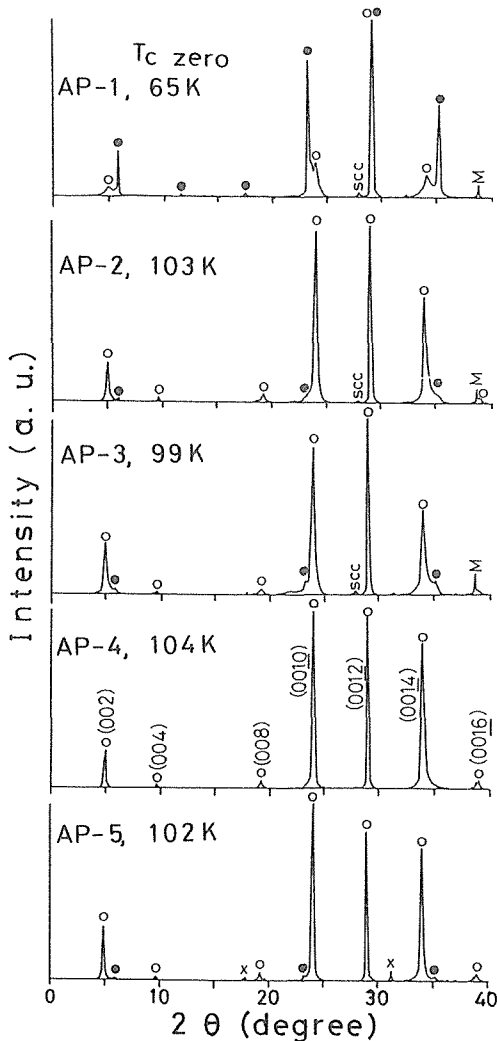


図8 AP-1～AP5までの5通りの熱処理を施した0.45 μ m厚の薄膜のX線回折パターン

- (4) 2223相の成長は膜厚に強く依存する。
- (5) この手法で成長した2223相薄膜の T_c は107K に達する。

2223相の割合をさらに増加させ、不純物の析出を抑制すると共に、膜厚の効果を解明するため、さらに次に示すような実験を行った。図7は新たな熱処理手法であり、850℃に続く835℃のアニールは不純物の析出を抑制し2223相の分率をさらに上昇させるためのものである。API-AP5はアニールプロセスの略称であり、それぞれ API: 850℃ × 30min, AP2: 850℃ × 3 h, AP3: 850℃ × 3 h + 835℃ × 5 h, AP4: 850℃ × 3 h / 835℃ × 12h, AP: 850℃ × 3 h + 835℃ × 24h である。非晶質膜の厚さは0.1, 2.0, 45, 0.95 μ mの厚さの試料を使った。図8は0.45 μ mの膜厚の膜で、API-AP5のPbドーパ熱処理を施した後のX線パターンを示してある。AP-2, AP-3の熱処理ではまだ残存している2212相, $(\text{Sr,Ca})_3\text{Cu}_5\text{O}_8$ 等の不純物がAP-4の熱処理では消滅し2223単相に近い膜が得られている事がわかる。こ

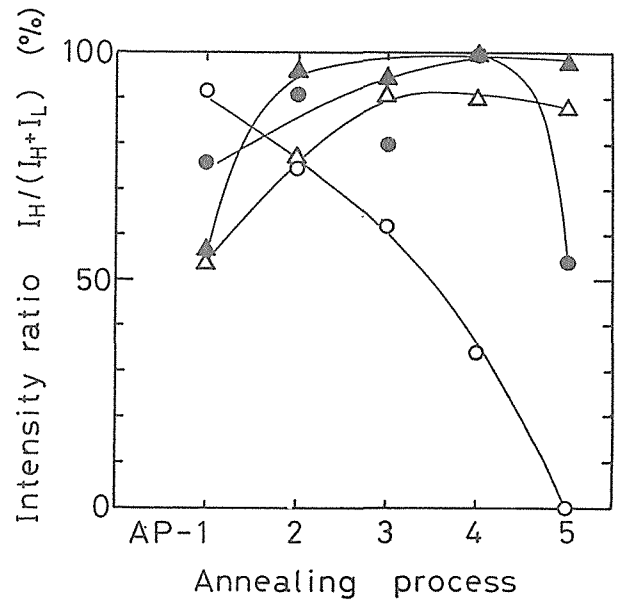


図9 高温相(2223)相の割合, $I_H / (I_H + I_L)$, の処理プロセスAPI-AP5に対する各々膜厚の影響。○: 0.1 μ m, ●: 0.2 μ m, ▲: 0.45 μ m, △: 0.9 μ m

れに対し膜厚が0.1 μ mと薄い場合は、AP-1が最大の2223相の分率を示し、アニール時間が増加すると不純物析出も増加しAP-4では2212の他、 Ca_2PbO_4 , Ca_2CuO_3 , Bi_2SrO_3 等の不純物も増加した。

図9は2223相の(002)ピーク強度の2223と2212の(002)ピーク強度の和に対する割合 $I_H / (I_H + I_L)$ を示してある。上述したように0.1 μ m厚の膜の場合30分のアニール(AP-1)で2223相の分率が最大値に達しアニール時間の増加と共に、その分率は低下する。それに対し膜が厚くなるとアニール時間の増加とともに2223相の分率が増加している。特に0.2, 0.45 μ m厚の膜の場合、AP-4の熱処理により2223相の分率(X線強度比から見た)が99%以上におよび非常に有効な熱処理である事がわかる。EDXで測定した膜中のPbの濃度は膜厚に依存せずアニール時間のみに関係しているので2223相成長の膜厚依存性はPbの取り込速度とは無関係な成長様式に依存していると考えられるが今のところ不明である。

図10は0.2 μ m厚の膜でAP-2の熱処理を施し2223相の分率が90%で、2212相が10%程度存在している状態での高分解能透過電子顕微鏡(HRTEM)の断面観察像である。それに対応するX線回折像はやや半価幅が広く不規則な2212相のintergrowthの生成を示している。それに対しTEM像ではBiO(dark line)間の間隔が1.5nmの2223相の他1.5nmの2212相, 2.1nmの2234相のintergrowthが見られる。しかし2223相が主成分である事はTEMからも明瞭に認められる。

1.4 酸素濃度を制御したBi系2223相の超伝導特性

Bi系超伝導体の伝導は過剰の酸素によって供給された

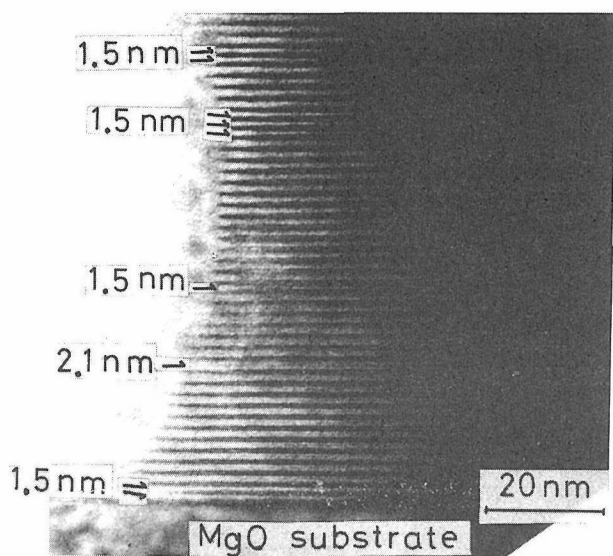
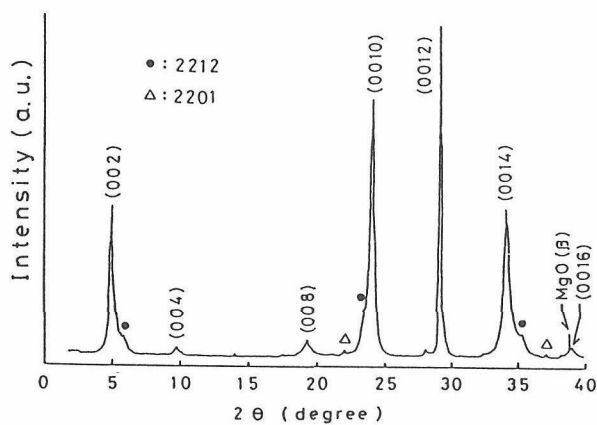


図10 AP-2の処理を施した薄膜の高分解能電子顕微鏡の断面イメージ

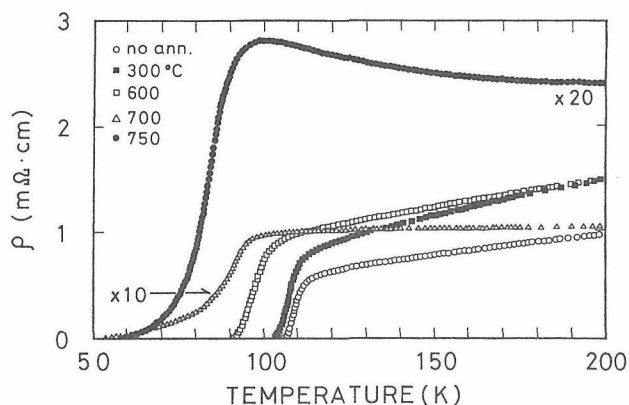


図11 酸素分圧 10^{-5} torr, 300-750°C でアニールした2223薄膜の温度—抵抗曲線

ホールによるものとされており、ホール濃度と超伝導遷移温度との関係は放物線則が存在し、あるホール濃度のところで最高の T_c を示す¹¹⁾。同時にホール濃度は CuO_2 面数とも関連しており、それについては次章で詳しく述べる。

ここではある CuO_2 面数を持つ Bi 系超伝導体、2212, 2223に注目し酸素濃度によって、ホール濃度、 T_c がどのように変化するかを示す。酸素濃度によって T_c が顕著に変化する代表的な例は $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-6}$ (YBCO) であり、薄膜の酸素制御と T_c について、あとの章で詳しく述べる。Bi 系については2212, 2201相の多結晶体について、酸素濃度と T_c の関係が調べられており、通常の大気圧空気) 中で作製したバルク多結晶体は過剰のホール (over dope) をもっており、酸素濃度を減少させる事により適正なホールを導入し T_c が上昇すると言われている。2223相については純度の高い試料が得られていなかったこと、および酸素制御の困難さから組織的な解明ないし信領しうる data 等が存在していなかった。当研究では上述したように、X 線の強度からみてほぼ99%純度の2223相を得たので2223相薄膜の酸素制御とホール、 T_c の関係を明らかにする。

2223相薄膜は上述したように気相から Pb をドーブし、高温相を得る手法を採用した。膜厚は0.32 μm で AP-4に相当する熱処理を行い X 線強度から見て、ほぼ99%以上の純度の2223相を得た。 T_c は onset が112K で zero 抵抗は107K であった。以下この膜を酸素制御の出発サンプルとして、“as-prepared” 膜とする。酸素制御は次の二つの手法を用いた。

(1) 酸素分圧を 1×10^{-5} torr に保ち、試料温度を300-750°C の各温度に保つた後、室温に急冷する。(2) 試料温度を600°C に保ち、酸素分圧を 10^{-2} から 10^{-5} の圧力に30min 保つた後急冷する。(3) 試料温度を400°C に保ち、酸素分圧を2.9から29気圧の圧力に30分保つた後急冷する。図11は(1)の手法で酸素制御した膜の抵抗—温度の関係を示している。as-prepared が112-107K を示すのに対して、アニール温度が上昇するにしたがって T_c が低下する事がわかる。また遷移幅も同様にアニール温度の上昇と共に広がっている。ここでは、他の物性値との相関性から、 T_c onset を採用する。図12は600°C および400°C、種々の酸素分圧でアニールした試料の T_c onset と c 軸長の関係を示す。YBCO と異なって、c 軸長は単調に増加せず一旦増加した後減少する。この原因については不明であるが YBCO の場合 CuO chain の酸素が酸素の増減に関与していることははっきりしているが、変調構造を含む Bi 系の場合酸素と c 軸長の関連は単純ではないと思われる。それに対し T_c onset は明瞭な酸素分圧依存性を示しており、YBCO と同様に2223相は as-prepared の状態で最適なホールを持っている事を示唆している。

ホール濃度は van der Pauw 法により1.5T の磁場中で測定を行った。図13は CuO_2 面あたりのホール数と T_c との関係を示してある。高ホール濃度側では T_c のプラトーを形成し、ホール濃度が CuO_2 面数あたり、0.15以下になると T_c onset の急激な減少が見られる。この事から as-prepared の場合ホール濃度— T_c の関係でピーク位置に

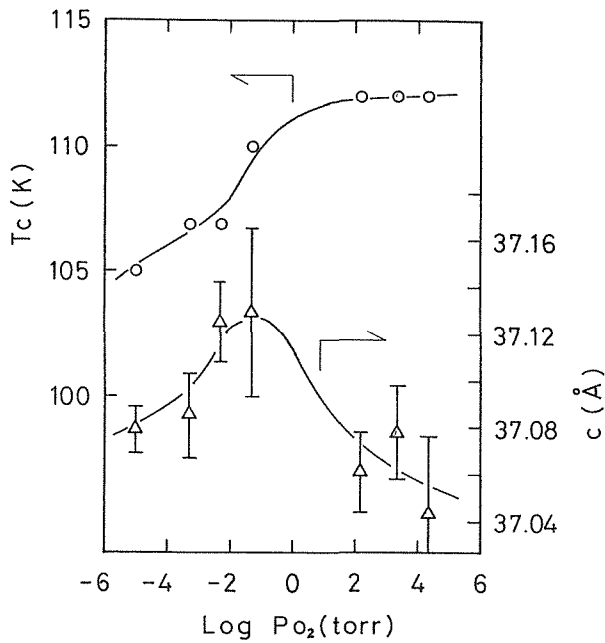


図12 600°C○, △ (400°C●, ▲), 種々の酸素分圧下でアニールした2223薄膜の T_c onset と c 軸長。

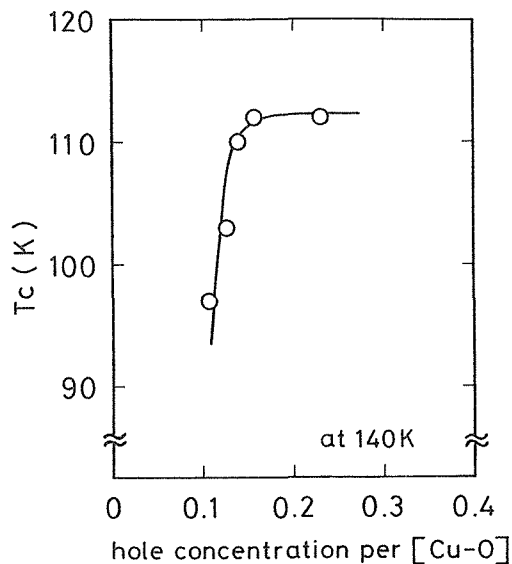
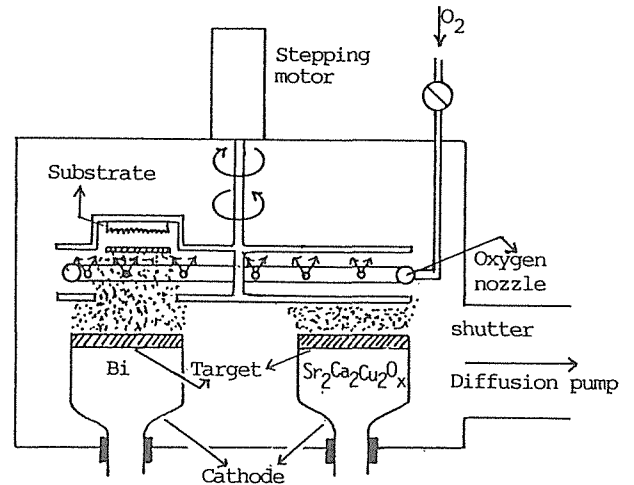


図13 2223薄膜の CuO_2 面数あたりのホール数と T_c onset との関係。

存在している事がわかる。一方、Bi系2212, 2201相とも、酸素を減少させると T_c が上昇すると言われており、これらの超伝導体は as-prepared の状態で over-doped の状態にあると考えられる。また Bi 系においては $(\text{BiO})_2$ 二重層がホール供給源であるとされており、Tl系との類似の構造から CuO_2 面数の増加と共に減少すると考えられる。したがって2223相はこの系において最大の T_c , 最適ホール濃度を持っていることが今回の酸素制御の実験でも証明さ



Gas	Ar-10%O ₂
Substrate	MgO (100)
Ts	600-665°C
Sputtering time	9s for Bi 16-36 S for Bi-Sr-Ca-O
Number of layers	100

図14 Bi/SrCaCuO の交互蒸着に使用した2元スパッターの概略図。

れた。

1.5 交互蒸着によりその場で CuO_2 面数を制御する試み

Bi系, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ は $(\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6)_n (\text{CaCuO}_2)_n$ とも書き換えられる事から理解出来るように Bi系2201相と CaCuO_2 相 (すなわち0011相) の組み合わせによって形成される。このことから、 n の異なった相の間の生成エネルギー差は小さく、 $n > 3$ の相の生成が難しいのは相の安定性よりはむしろ、生成する確率の問題と考えられる。したがって生成する確率がより高くなるように蒸着でアシストすれば $n > 3$ の相の成長も可能になるのではないかと考えられる。すなわち Ca と Sr はアルカリ土類であり、相互に固溶が可能であり、 $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{CuO}_2$ は自発的に成長するから、これを $(\text{BiO})_2$ 二重層で区切れば $22(n-1)n$ の成長が可能ではないかとの発想のもとで本研究では2元蒸着による CuO_2 面数の制御を試みた。実験には図14に示すような2元スパッター装置を使いターゲットは Bi と $\text{Sr}_2\text{Ca}_{1.8}\text{Cu}_{2.25}$ または $\text{Sr}_2\text{Ca}_{1.8}\text{Cu}_{3.0}$ を用いた。基板は MgO単結晶(100)で、抵抗加熱により650-710°Cに加熱し、基板回転と各ターゲット上の蒸着時間はステッピングモーターとパソコンによる制御で行った。各々の蒸着時間は、基板を加熱なしで蒸着して得た非晶質膜の Bi で区切られた面間隔を X線回折の低角側の反射で決定し、これと RBS での組成、膜厚分

析を組み合わせ決定した。このようにして Bi ターゲットの蒸着時間を9sに固定し、Sr-Ca-Cu-O ターゲットの蒸着時間を16から32秒まで可変して得た膜の X 線回折パターンの回折線の指数づけと面間隔の測定から $n=1$ から5に対応する $22(n-1)n$ 相の膜が得られた¹⁰⁾。しかしながらこれら膜は n が4, 5と大きくなると回折線幅が増加し熱的な安定性も劣化する。ちなみに初期のこの膜は $n=4$ の場合850℃の加熱により、2201, 2212, 2234相に相分離した。その後さらに基板温度、ターゲット組成、冷却条件、蒸着時間等の最適化の結果、結晶性がよく、熱的に安定で as-grown で超伝導を示す膜が得られた。しかし intergrowth や 2 元スパッターで本質的に解決出来ない Ca と Sr の固溶の問題等が存在しており、さらに精密に原子オーダーでの原子層制御 (layer-by-layer) が出来る 3 元蒸着を採用したが、それについては次の章で詳しく述べる。

1.6 2 元蒸着で作製した MgO 単結晶上の Bi2223薄膜の高分解能透過電子顕微鏡観察

ミスフィット転位を付随したエピタキシー成長¹²⁾

YBCO, Bi 系 $22(n-1)n$ 相の薄膜成長の基板として格子の整合性と結晶構造類似性、界面における化学的安定 (整合) 性を考慮した場合、同じペロブスカイト構造を持ち、かつ格子整合性が良い SrTiO_3 , LaAlO_3 , NdGaO_3 , YAlO_3 等が用いられている。これに対し格子整合性は悪いが、良い結果が得られているものに MgO 単結晶 (100) があり、X 線回折の ϕ スキャンから薄膜の $[100]$ or $[010] \parallel [100]$ MgO の方位関係の存在が確認されている (薄膜の $[100] \pm 12^\circ$ の方位も存在しているとの報告もある) 図15は Bi2223薄

膜の $[110]$ 断面の格子像である。膜の $[220]$ 方位と MgO の $[220]$ 方位が一致しており X 線 ϕ スキャンの結果と一致している。図中 2, 3, 4 とあるのは $(\text{BiO})_2$ 2 重層の面間の CuO_2 層数であり、2223相の他2212, 2234相の intergrowth が見られるが、ほぼ2223相が成長しているのがわかる。さらに MgO/薄膜の界面近傍を除いてきっちりと積層されており交互蒸着が成功している事を示している。界面近傍の格子像はやや荒れており拡大像を図中 (b) に示す。暗いスポットはミスフィット転位を示しており矢印で示したように界面に等間隔に並んで発生している。

MgO $[100]$ 方位と $22(n-1)n$ の $[110]$ とのミスフィットは -10% に対して $22(n-1)n$ の $[100]$ とのミスフィットは 29% にも及ぶが、TEM 観察結果は 29% ミスフィット方位, $22(n-1)n [100] \parallel \text{MgO} [100]$ が観察される。この原因について考察する。まず 2 元蒸着においてまず BiO を最初に蒸着している。BiO は MgO と同様に NaCl 型 (岩塩型) の結晶構造をもっている。さらに $(\text{BiO})_2$ 2 重層はペロブスカイト構造に比較すると結合に柔軟性を持つており、図16a に示すようにエピタキシー成長すると考えられる $(\text{BiO} [100] \parallel \text{MgO} [100])$ 。さらに Sr, Ca-Cu-O のペロブスカイトブロックを積層させる過程で内部に発生した圧縮応力のため曲がり (buckle) が生じ、ミスフィット転位の発生により応力を緩和する。このように図16b に示す規則的に発生した hump は界面の薄膜構造に不規則な荒れを生ずる。これが図15b にみられる矢印で示した等間隔に発生した転位の界面構造である。しかしながらこのような基板/薄膜の界面の転位発生はエピタキシーに影響を与えず観測されたよう

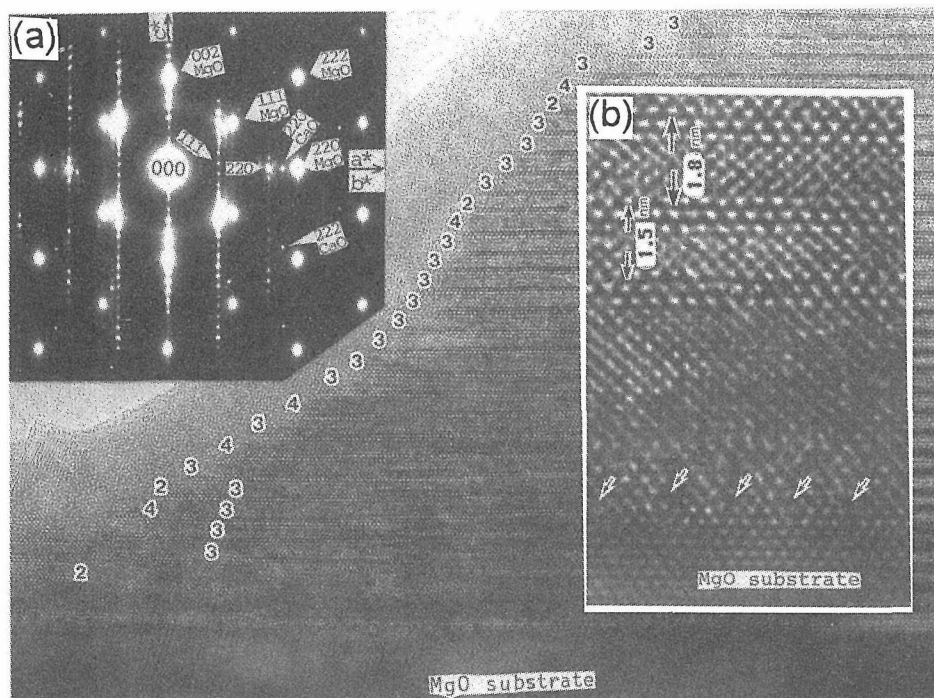


図15 (a) 2223薄膜 $\{110\}$ 断面の格子像。(b) は (a) の界面近傍の拡大図

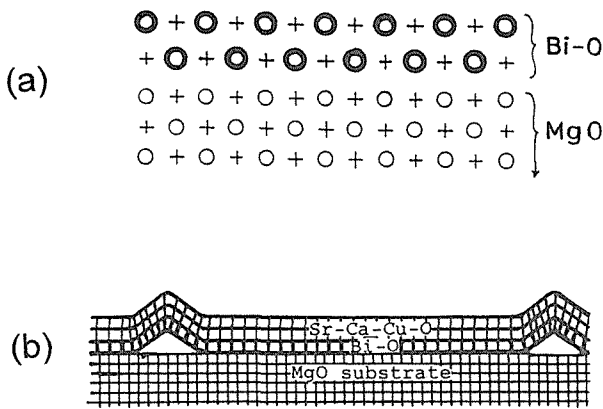


図16 (a) MgO 基板上に堆積した Bi-O の初期状態の模式図、
(b) 格子不整合を緩和するため部分的に剥離する状態の模式図。

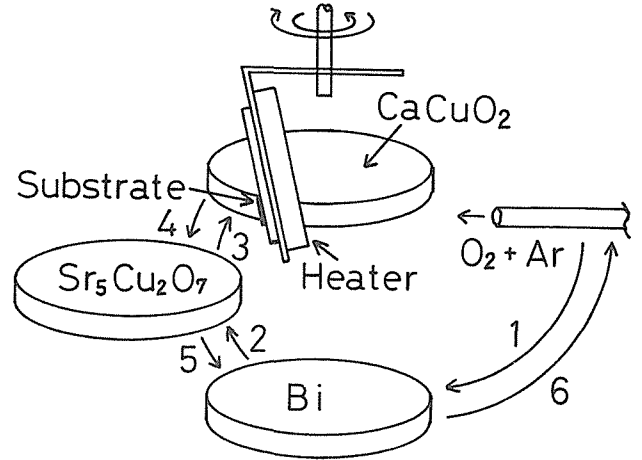


図17 3元スパッタ蒸着装置の原理図

な方位関係が存在している。

2. ビスマス系高温超伝導体人工構造の合成

2.1 はじめに

酸化物高温超伝導体の最大の特徴は CuO_2 面を持ち 2 次元性を有するペロブスカイト関連化合物であることにあり、この CuO_2 2 次元面に適当量のキャリアを導入することにより、従来予想にできなかった高温で超伝導が発現する。構造の部分が層状構造を有するのみならず、ビスマス系・タリウム系・水銀系のように層の間に挟まる岩塩構造の部分も層状構造を有する。しかも、一連の化合物がシリーズ構造をなし、かつ各々ペロブスカイトと岩塩構造の部分をあたかも部品を組み替えるようにして、次々と新物質が合成された。かかる物質群に対して、原子層蒸着法を適用することは、単に既に粉末焼成法で発見された物質の薄膜化であるだけでなく、人工構造・超格子・新物質の宝庫を探索するものである。少なくとも、4 元以上の系に対して原子層蒸着技術を適用することは、極めて困難なことには違いないが、それは高温超伝導に留まらず、材料科学に革新的なステージを開くものである。

2.2 合成方法

薄膜は、3 元高周波マグネトロンスパッタ法を用いて原子層成長させた¹³⁾。シリーズ構造をもつ Bi 系高温超伝導体の一単位 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ が $\text{BiO-SrCu}_{0.5}\text{O}_{1.5}-(n-1)\text{CaCuO}_2\text{-SrCu}_{0.5}\text{O}_{1.5}\text{-BiO}$ と表すことができることから、 BiO 、 $\text{SrCu}_{0.5}\text{O}_{1.5}$ 及び CaCuO_2 の各層を形成するためのスパッタ・ターゲット (75mmφ) を用いた。各ターゲットの仕込み組成は、金属 Bi、 $\text{Sr}_5\text{Cu}_2\text{O}_7$ 、 CaCuO_2 である。MgO 単結晶基板を約 700℃ に加熱し、各ターゲットの方を向くように回転させて、 BiO 、 $\text{SrCu}_{0.5}\text{O}_{1.5}$ 、 $(n-1)\text{CaCuO}_2$ の各層を蒸着した。この方法は厳密な原子層蒸着法ではないが、シリーズ構造に属する構造は超格子を含めて、 $n-1$ に対応する

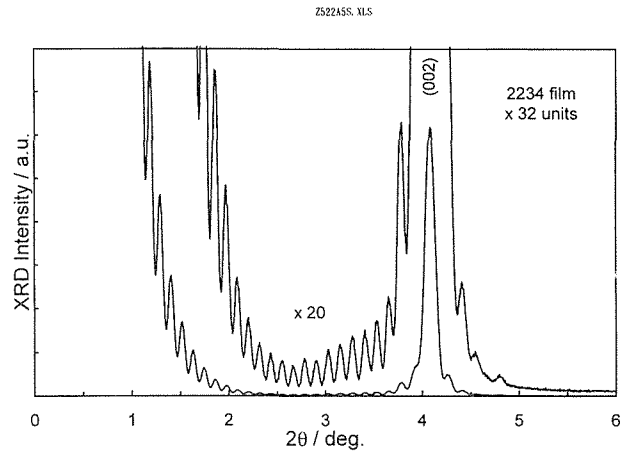


図18 32ユニット積層した $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12}$ 薄膜の X 線回折スペクトラムに見られる Laue 関数パターン

CaCuO_2 の蒸着時間を変えるだけで合成可能である。スパッタガス圧は $\text{Ar-50}\%\text{O}_2$ の 2Pa で、各ターゲットの蒸着時間は、 BiO 、 $\text{SrCu}_{0.5}\text{O}_{1.5}$ 及び CaCuO_2 それぞれ約 7、6 及び 10 秒であった。

酸化物超伝導体のスパッタ蒸着においては、負イオン(酸素イオン)による薄膜への衝撃が、欠陥の生成や組成ずれの原因となることが知られている¹⁴⁾。各ターゲットからの蒸着速度の空間分布を測定したところ、 $\text{SrCu}_{0.5}\text{O}_{1.5}$ 及び CaCuO_2 各ターゲットの正面・エロージョン領域より内側(ターゲットの中心から 40mm 以内)で組成ずれ・蒸着速度の減少が見られた。そこで図17に示すように、基板はターゲットの中心から 50mm 離して、中心軸から 75° 傾けて設置した。

2.3 構造・組成解析¹⁵⁾

ビスマス系の高温超伝導体はシリーズ構造をもち、かつ蒸着法では非化学量論組成が凍結されやすいため、蒸着時

に絶対量・相対量の厳密な制御が必要となる。X線回折法・RBS法を組み合わせることにより、この制御を行つた。

2.3.1 層数の測定

原子層成長を行うには、その薄膜の成長様式が層成長モードであることが必要であり、その条件下で一層の絶対量を制御して合成を行わなければならない。そこで、合成された単位胞数の絶対値の測定手段として、X線回折における“Laue関数項”を観測した。図18に32周期蒸着した2234薄膜の低角における $\theta/2\theta$ 測定の結果を示す。2234結晶の c 軸はほぼ完全にMgO基板に垂直に配向している。 4.1° のピークは単位胞の c 軸長に相当する。約 0.25° 毎の振動パターンがLaue関数項に相当し、この振動数・周期から薄膜の厚さを形成している単位胞の数が求まる。この薄膜の場合は、設計どおり32の単位胞から膜が形成されていることが確認された。原子間力顕微鏡による表面形状の測定でも、若干量の析出物を除けば、表面の段差は高々 ± 1 ユニットであった。減衰のない図18の振動から、この表面の段差はむしろ基板の段差を反映したものと考えられる。このように、Laue関数項の観測により、合成した薄膜に含まれる単位胞の数を1ユニットのレベルで検出可能であり、また振動強度から薄膜の厚さの均一性も確認できる。

2.3.2 インターグロースの解析

ビスマス系の高温超伝導体がシリーズ構造を有することは、原子層積層による人工構造の合成に道を開く一方で、複数の相が成長方向（層状方向）に混在しやすい（intergrowth）という新たな問題点を生み出した。この問題の解決には、まず混在比の厳密な解析が必要となる。図19に2234から2256いたる9枚の薄膜から得たX線回折パターンを示す。 n が4, 5, 6と整数の薄膜は単相である。その中間に回折ピークが現れる薄膜は2相が混在している

ものである。ピークは単純にシフトしているのではなく、 0° 及び 28.6° 付近を中心に超格子に見られるような衛星反射パターンを示す。我々は、これが $[22(n-1)n] = [2201] + (n-1)[0011]$ と表すことができるように、 c 軸方向の積層構造が超格子になっているためであることを明らかにした。すなわち、インターグロースしている場合は、 n が非整数の超格子を考えることで、X線回折ピークを解析できる。さらに、格子定数精密化プロットを行うことにより¹⁶⁾、インターグロースしている薄膜に対しても、平均の格子定数と ± 0.01 の精度での n の値を決定できることを示した。このような解析結果を薄膜の合成条件に反映させて、図20に示すように、 $n=1-7$ のほぼ単相の人工積層膜を合成することに成功した。

2.3.3 非化学量論組成の解析

ビスマス系超伝導体は、厳密には2212の場合で $(\text{Bi}_2)_{1+x}(\text{Sr}_{1-y}\text{Ca}_y)_{3-2x}\text{Cu}_2\text{O}_{8+x+\delta}$ 等と表されるように、本質的に非化学量論組成を有し、それが蒸着法の気相急冷効果によりさらに拡大される。したがって、組成の厳密な制御が重要である。組成分析はRBS法により行った。構造に関しては、複数の相の混在比をX線回折で予め決定しておく。非整数の n に対して、金属（酸化物）層の数は単位胞あたり $2+2+(n-1)+n=3+2n$ であるから、RBSによって求められた陽イオン比も総和が $3+2n$ となるように表す。このようにすることにより、インターグロースの場合も含めて非化学量論組成及びそれからのずれを論じることができるようになる。

以上、本節で述べた三つの解析法を組み合わせることにより、ビスマス系超伝導薄膜の合成にあたって、その絶対量（層数）・相対量（intergrowth）及び非化学量論組成及びそれからのずれを常に考慮して、各ターゲットからの蒸着

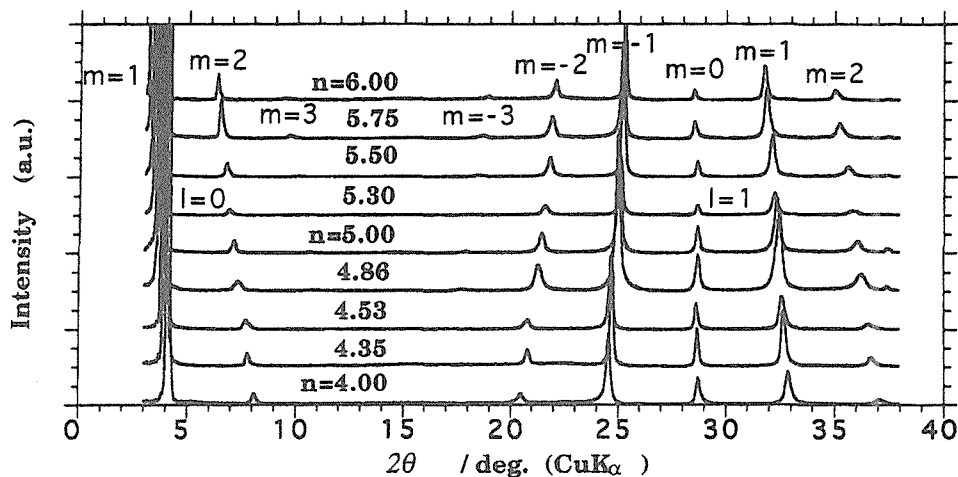


図19 CuO_2 面を4枚から6枚有する $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{4+2n}$ 薄膜のX線回折パターン。ピーク位置は単相の薄膜からのピークの間にも現れ、連続的にシフトする。 $2\theta=0$ だけでなく、 28.6° 付近をも中心として、超格子の場合に見られるような衛星反射パターンとなっている。

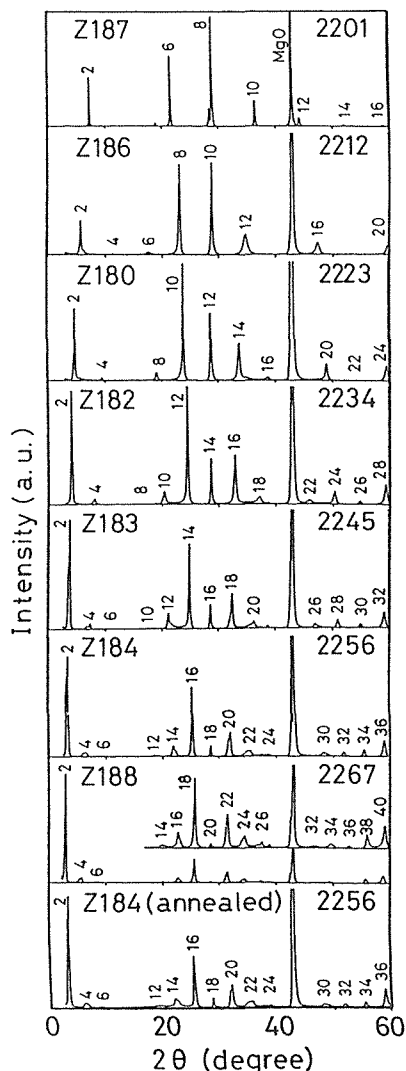


図20 CuO_2 面を1枚から7枚有する $\text{Br}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{4+2n}$ 薄膜のX線回折パターン

時間を決定することができるようになった。

2.4 ビスマス系人工構造超伝導薄膜の物性

n が3以上の人工構造薄膜の超伝導遷移温度を図21に示す。 n の増加とともに、 T_c が単調に低下していることがわかる。 n が整数（単相）であるか、非整数（Intergrowth）であるかに関わらず、単調に減少することをから、混在それ自体は、超伝導遷移温度を低下させる欠陥とはなっていない。

酸化物高温超伝導体の超伝導遷移温度を特徴づけるパラメーターとして、 CuO_2 二次元面における銅原子一個あたりのホール数がある。逆放物線則と呼ばれ、超伝導遷移温度はホール数銅原子あたり0.2-0.3個付近で最大値を示す¹¹⁾。いくつかの人工積層超伝導薄膜について、磁気抵抗法によって求めた銅原子あたりのホール数を図22に示す。ホール数は $n=2-3$ 付近で銅原子あたり0.2-0.3個と最適値になるが、 n が3以上では増加にともなって、最適値より減少

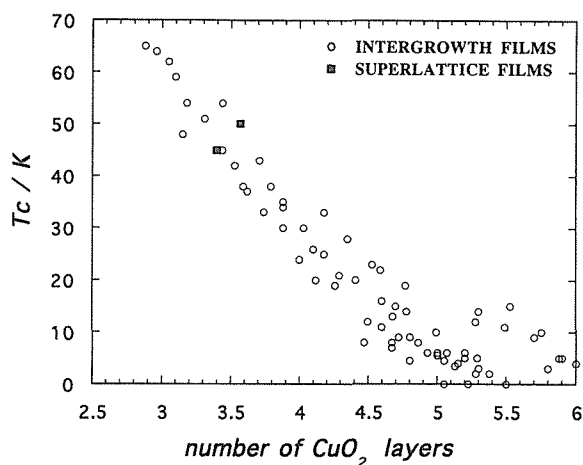


図21 超伝導遷移温度の CuO_2 面数依存性、○は CaCuO_2 層の蒸着時間一定で合成した薄膜で n が整数であれば単相、非整数であればインターグロースしている。■は CaCuO_2 層の蒸着時間を2層毎に変化させて合成した $(2234)_2(2223)_2$ 超格子薄膜で、 n は平均値をとって(～3.5)プロットしてある。

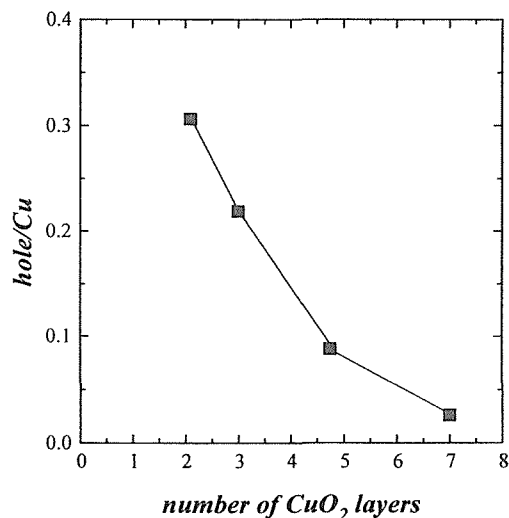


図22 Hall効果測定により求めた、銅原子一個あたりのホール数の CuO_2 面数依存性。

していく傾向を示す。これは、 n が増加するに伴って、ホールを分配する銅原子の数が増加することによる。したがって、 n の増加に伴う超伝導遷移温度の低下はホールの不足によって生じていると考えられる。混晶 (Intergrowth) における連続的な超伝導遷移温度の低下は、Intergrowthする二つの相の間のホールの移動（電荷移動説）によって、ホール濃度が連続的に減少すると考えることにより説明できる。

異なる二種類の超伝導体とそのコヒーレンス長程度で混在している場合の理論として、従来の金属系超伝導体超格子に適用された近接効果理論がある¹⁷⁾。ビスマス系超伝導体の場合、 c 軸方向にはコヒーレンス長が短い(0.1nm以

下) ため可能性は低いですが、 $a-b$ 面内においては、混晶 (Intergrowth) によってできる面内の混在によって、近接効果が働いている可能性がある。

2.5 ビスマス系超伝導体の超構造とその超伝導特性

図23に $(2234)_2(2223)_2$ 超格子薄膜 (10周期蒸着) の X 線回折パターンを示す。4つのユニットが単位胞を形成することから、長い超周期に対応した回折ピークが現れる。低角領域においては、単位胞の層数に対応した振動パターンが見られる。このような超格子薄膜の超伝導遷移温度は、図21に示すように同じ比率での混晶の薄膜と変わらなかった。

電荷移動機構が働いているかどうかを端的に示すために、ホール過剰のユニットとホール不足のユニットの超格子を合成した。ホール数の最適化が起これば、いずれの相のそれよりも高い温度で超伝導が発現するはずである。図22の結果を参考にして、2234と2212のユニット毎の超格子、 $(2234)_1(2212)_1$ を合成した。2234はホール不足である。冷

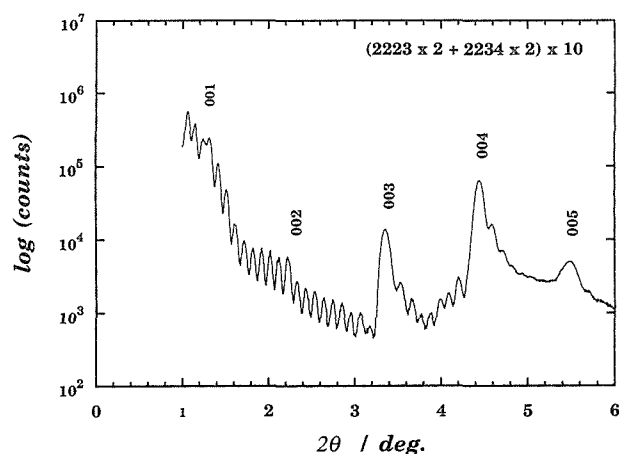


図23 $(2234)_2(2223)_2$ 超格子薄膜の X 線回折パターン

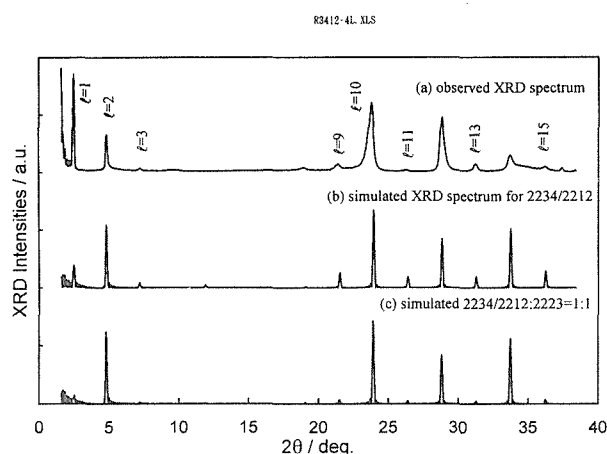


図24 $(2234)_1(2212)_1$ 超格子薄膜の (a) X 線回折パターン, (b) 強度計算したパターン, (c) 2223ユニットが50%混在したと仮定した計算結果。

却中の酸素分圧を高く設定することにより、2212はよりホール過剰の状態とすることができ。図24に X 線回折パターンと数値計算の結果を示す。 $(2234)_1(2212)_1$ 超格子の場合は、二つの相の中間の2223相が $2212 + 2234 + 2 \times 2223$ の反応で生成する可能性が危惧されるが、2223の生成を仮定した計算では超構造に対応した回折ピークが著しく減衰することが予測され、合成された薄膜での2223相混在の比率は小さいと考えられる。図25に示すように、 $(2234)_1$

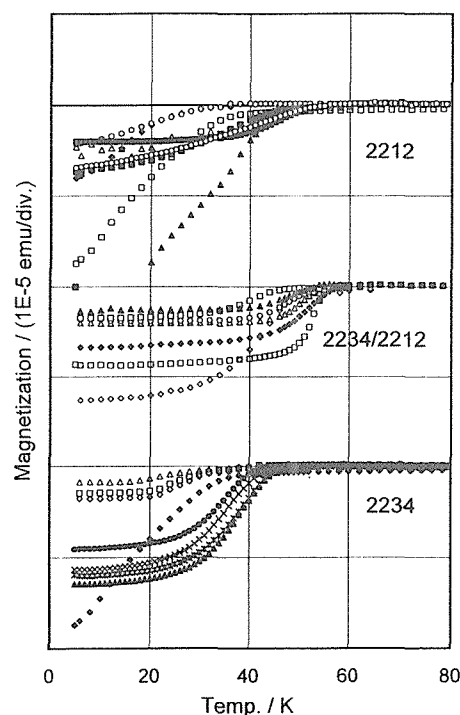


図25 $(2234)_1(2212)_1$ 超格子薄膜及び同一条件で作製した2234と2212単相薄膜のマイスナー効果 (磁界は膜面に垂直で10 Oe)。

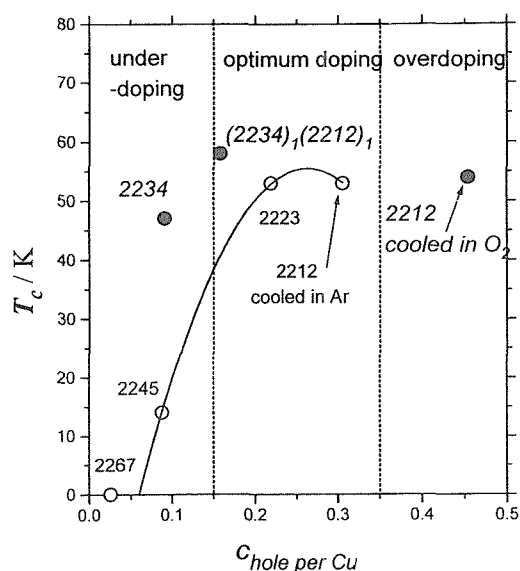


図26 銅原子一個あたりのホール数と超伝導遷移温度の関係。

(2212)₁ 超格子の超伝導遷移温度は単相の2234及び2212のそれよりも高いことが見いだされた。図26に示すように、2234及び2212はそれぞれホール不足と過剰であり、(2234)₁(2212)₁ 超格子のそれはやや不足がちではあるが2234と2212のそれと比較すればホール数が超伝導の発現に好適な値を示した。以上の実験から、電荷移動機構により、高い温度で超伝導が発現したと考えられる。

2.6 ビスマス系超伝導体の成長過程

Intergrowth を形成しながらも、X 線ピークの半値幅も単相の薄膜と変わらず、超伝導遷移温度も連続的に変化することを2.3で示した。このような薄膜の成長機構について述べる¹⁸⁾。例えば、2223と2234の2:1で混在は、BiO層とSrCu_{0.5}O_{1.5}層の蒸着量が適量で、CaCuO₂層の蒸着量が2.33層分である場合に起こる。図27に示すように、MgO基板上にBiO層とSrCu_{0.5}O_{1.5}層が層状に積層した後、(a)に示すように2.33層分のCaCuO₂の内、層を形成した余剰のCaが表面を拡散してテラスを形成する。(b)に示すように、その上にSrCu_{0.5}O_{1.5}層が供給されると、表面の3分の2は2223相形成され、3分の1は2234相が形成されテラスとなる。(c)及び(d)に示すように、このサイクルが繰り返されると、2234相のテラスは3分の1から、3分の2、そして3周期目には1となり、再び平坦な表面を回復する。このように、表面拡散による層状成長が行われることにより、混在する二つの相がランダムではなく、表面の段差を無くすように均一に分布することによって、X線ピークの半値幅も単相の薄膜と変わらないものとなる。相の混在がc軸方向だけでなく、面内においても存在し、近接効果を生じる可能性のあることは、2.4で述べた。

3. YBa₂Cu₃O_{7-δ} (YBCO) 超伝導体の酸素欠損構造とその制御, MBE による薄膜成長のその場観察, 薄膜構造解析による酸素欠損値の評価と構造秩序

3.1 YBa₂Cu₃O_{7-δ} における酸素の欠陥の平衡構造¹⁹⁾

酸化物超伝導体においては、化学量論比からずれた過剰ないし過小の酸素(酸素欠陥)がその超伝導特性に決定的な影響を与える事はこの超伝導体発見直後から理解されていた。すなわち YBCO では酸素欠陥 δ は0.03から1に及び、結晶構造は斜方晶から正方晶、超伝導遷移温度 T_c は92Kから半導体的挙動と変化する。さらに詳細な研究によれば斜方晶から正方晶の転移は一次相転移的(不連続的)に起こるのではなく、斜方晶のa, b軸長の差が相転位点に近づくにしたがって連続的に減少する二次相転移的な挙動を示す。しかしながら当時(初期の)の酸素欠陥制御手法は高温で平衡にさせた後、室温ないし液体窒素温度に急冷(クエンチ)しており、このような試料は酸素濃度が不均一であるのみならず酸素欠損構造が平衡に達しておらず、再現性に乏しいものであった。それに対し本研究では(1)気相酸素圧と熱平衡を保った酸素欠損値を実現させる。(2)酸素欠陥の平衡構造を統計熱力学的手法で明らかにすることによって、この問題について正しい理解を得る事を図った。(1)については当時バルク多結晶について行ったが、薄膜も含め次節で述べる。(2)について詳細は文献⁹⁾に譲るとし概略について述べる。

YBCOの斜方晶の結晶構造を図28に示す。BaOで囲まれた酸素は1bの位置を占有しておりCu-Oの鎖状構造を形成している。正方晶では酸素はCu(1)周りの1b, 1e(0(1), 0(5)に対応)の位置を等確率で占有しており、その結果a, b軸長が等しくなる。a, b格子定数および酸素の占有

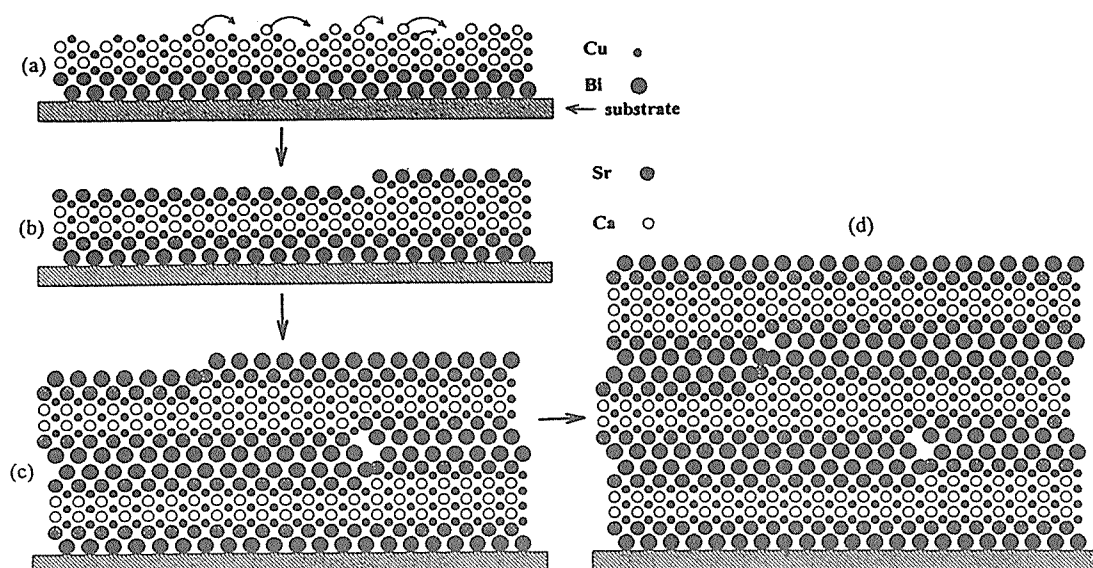


図27 3元スパッタ蒸着の際 n が非整数(2.33)の場合の $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ 薄膜の成長モデル。

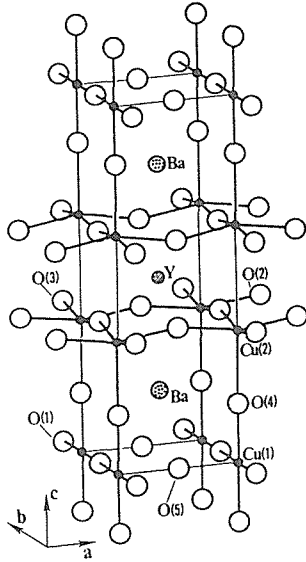


図28 YBCO 斜方晶の結晶構造。O(1)サイトから酸素が欠損する

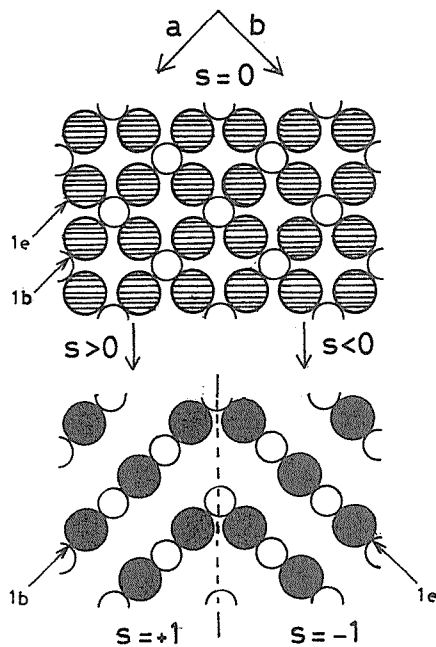


図29 $z=0$ 面における $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ の酸素の無秩序 ($s=0$) および秩序 ($s=1$) 配置。 $s=1$ は双晶の発生に対応している。

確率の温度依存性から斜方正方転移は Nb, V, Ta 等 5 族金属中の水素、鉄マルテンサイト中の炭素等の侵入型原子の秩序—無秩序転移と類似の挙動である事が判る。侵入型原子の秩序配置をもたらすものは、いわゆる self-induced preference distribution (自己誘起優先秩序配置) であり、本来正方結晶では等価な位置である $1b(0(1))$, $1e(0(5))$ 位置のエネルギー差は占有率の差に依存し、エネルギーの差が更に占有率の差を拡大し秩序配置をもたらす。秩序配置と対立するものは、配置エントロピーでありこの和、 G

$=H-TS$, が最少になる状態がこの酸素欠陥の平衡構造である。YBCO の場合斜方転移に伴って必然的に双晶が発生するのでそれを考慮して秩序パラメータ S を導入する。 $S=0$ が正方晶, $S=1$ および -1 が斜方晶状態で、それぞれ図29に示すように双晶に対応する。計算の詳細は文献⁹⁾に譲るとし結果のみを記すと

$$(T_c(0)/T)XS = (1/4)\ln \frac{[(1+S)(1-X(1-S)/2)]}{[(1-S)(1-X(1+S)/2)]} \quad (3)$$

ここで $x=1-\delta$, $T_c(0)$ は $x=1$ ($\delta=0$) での秩序—無秩序 (正方—斜方) 遷移温度であり、酸素欠損値 $\delta=1-x$ における遷移温度 $T_c(x)$ と

$$T_c(X)/T_c(x=1) = X(2-X) \quad (4)$$

の関係がある。この式は遷移温度 ($S=0$) の組成依存性を示すものであり、同時に秩序パラメータの組成、温度依存

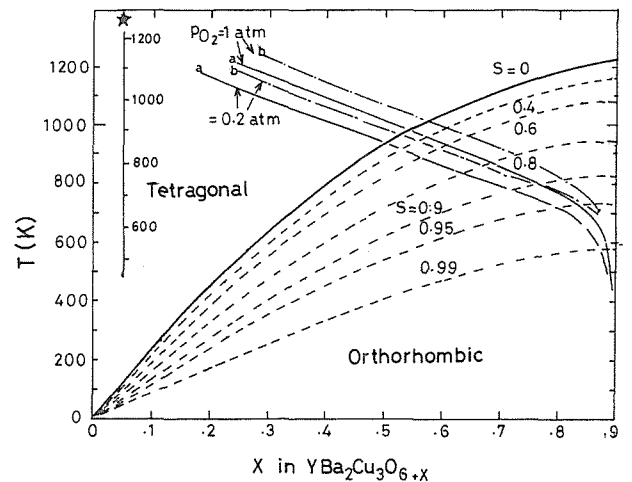


図30 等秩序パラメータで作図した YBCO の正方晶・斜方晶状態図。

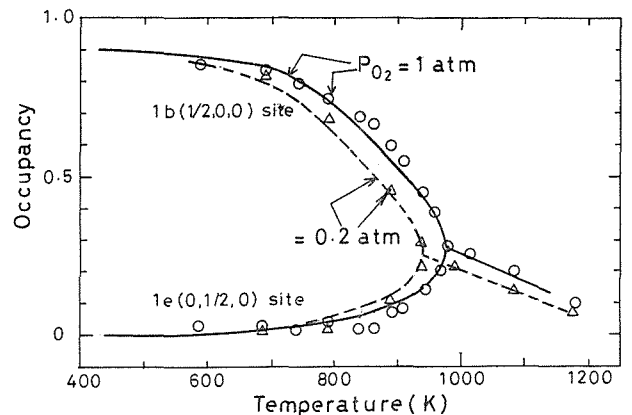


図31 酸素の占有確率の計算値 (実線及び点線) 及び実験値 (○, △)

性をもし図30に示すように秩序パラメータの等高線で平衡状態図を表す事が出来る。気相酸素との反応の kinetics から400℃以上では平衡状態が出現すると考えて良い。

実験結果との一致性を示す一例を図31に示す。図31は CuO chain の1b, 1e 位置の酸素占有率を中性子回折で決定した実験値 (丸, 三角) と, 式から計算した理論値 (実線, 点線) である, その一致性は非常に良く, このモデルと式の妥当性を示している。

3.2 薄膜成長のその場観察

3.2.1 RHEED-TRAX による YBCO 薄膜成長のその場観察

この節では酸化物超伝導体薄膜を原子層オーダーで制御

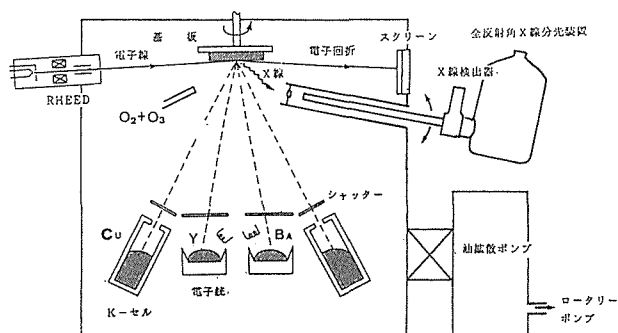


図32 RHEED および全反射 X 線分光装置を取り付けた超伝導薄膜蒸着装置の概略図。

しながら成長させ, かつ, 成膜中の表面構造と組成を同時測定することにより, その成長過程をその場観察する手法について述べる。実験に供した RHEED-TRAX 装置^{20, 21)}は図32に示すように, 通常の RHEED 装置に試料からの放射 X 線を検出するため Si(Li) 半導体検出器を取り付けたものである。反射高エネルギー電子線回折 (RHEED) の条件と一致する数十 KeV の高エネルギー電子線を表面すれすれに入射すると, 表面近傍の原子からの特性 X 線が強く観測できる。さらに試料から放出される特性 X 線の強度分布は, X 線の全反射の臨界角 θ_c 付近で最大となるため, 検出器をその角度に設定すると, 表面元素の検出感度が著しく増大する (X 線全反射角分光: TRAX)。本方法を用いれば, 表面の組成と構造を同時に知ることができる (RHEED-TRAX)。本装置を用いて, 分子線エピタキシー (MBE) 法により成長する YBCO 薄膜の成長中の表面構造と表面組成を同時モニターし, 成長過程のその場観察を試みた。

3.2.2 RHEED-TRAX による表面構造・組成の同時その場観察

図32に示すように O_2 -6% O_3 を基板に照射しながら (酸素背圧 10^{-4} torr) 加熱した MgO (100) 基板表面に Y, Ba, Cu の分子線をそれぞれ同時入射して, $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ の薄膜の成長を観察した。はじめに, MBE 法にて, MgO 基板上に膜厚にして 7 単位格子成長した, YBCO (001) 薄膜の表面組成を測定した。図33は, 電子線を YBCO (110) 方向から

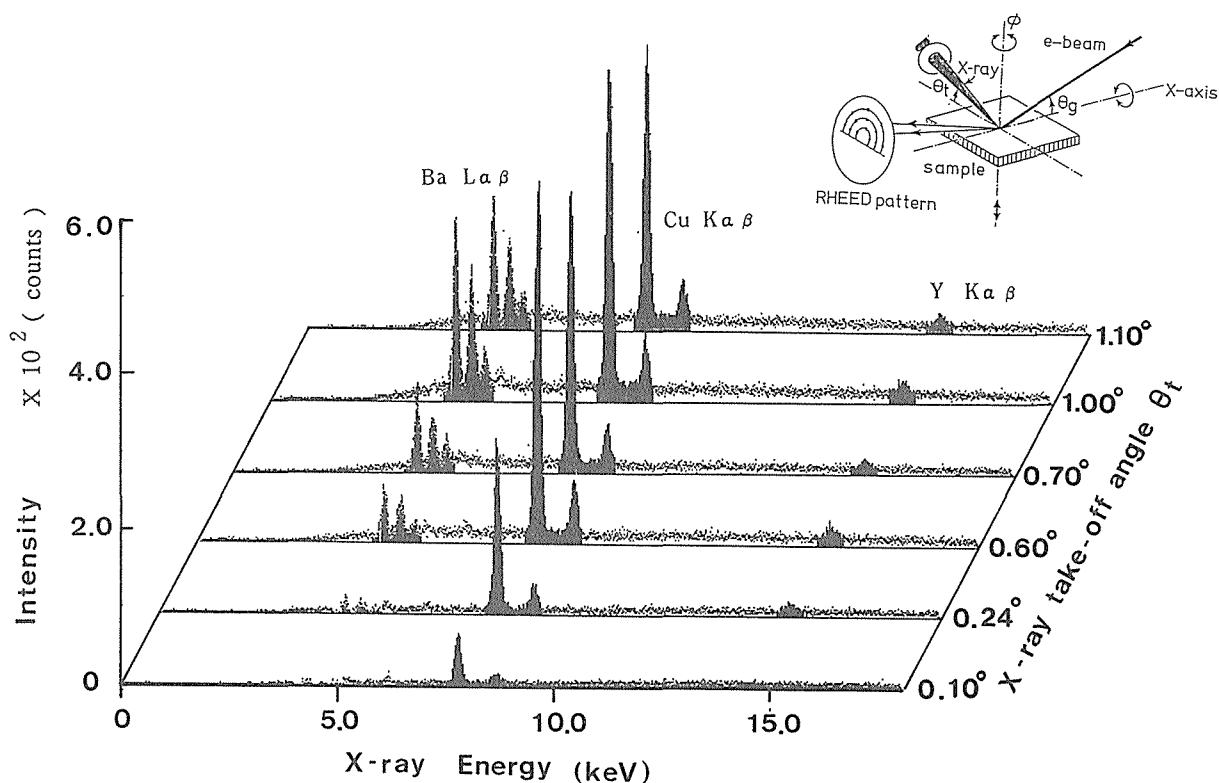
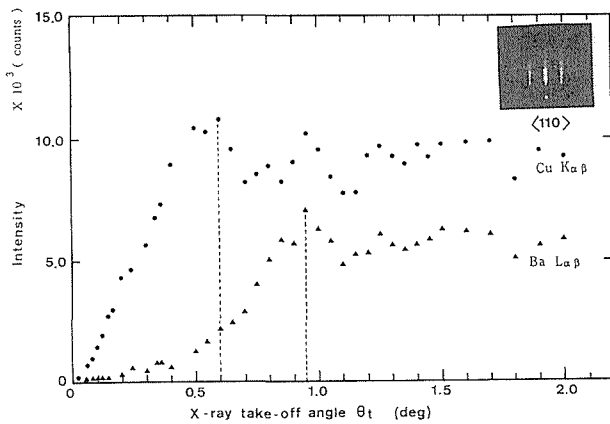


図33 その場成長 YBCO 薄膜の特性 X 線スペクトルの取り出し角依存性

図34 CuK α,β BaL α,β 線の取り出し角度依存性の詳細

入射して、RHEEDパターンを観察しながら測定したTRAXスペクトルの取り出し角 θ_t 依存性を示す。YBCO膜から放出する特性X線(YK α,β , BaL α,β , CuK α,β)がそれぞれ明瞭に得られ、取り出し角に依存して変化することがわかった。さらに、上記ピークのうち、CuK α,β およびBaL α,β について、X線の取り出し角に依存して変化することがわかった。さらに、上記ピークのうち、CuK α,β およびBaL α,β について、X線の取り出し角(θ_t)依存性の詳細を図34に示す。CuK α,β の強度は、 θ_t が0.6付近で、またBaL α,β の強度は、 θ_t が1.0°付近で強度最大となることがわかった。

3.3 YBCO 薄膜の単位格子層制御成長

RHEED-TRAX法を用いて、1単位格子で層状成長するYBCO薄膜の表面構造と組成の実時間測定を試みた。RHEEDを用いて、成膜中の鏡面反射強度をモニターすると、単位格子に相当する厚さ(1.17nm)を周期に強度振動することが確認できた。これより、RHEED鏡面反射強度をモニターしながら成長を行えば、1単位格子の厚さを制御しながら、YBCO膜を成長させることが可能となった(単位格子層制御成長)。ただし、この強度振動の振幅は、成膜を連続して行えば、次第に減少してしまう。この原因の一つには、成長中の薄膜構成原子の表面拡散が不十分なことが挙げられる。これを解決するため、1単位格子の成長ごとに約20秒の成長休止時間を設け、各単位格子成長中に原子が十分表面拡散できるようにした。図35は、RHEED鏡面反射強度をモニターしながら、YBCO膜を1単位格子ずつ成長させたときのTRAXスペクトルの強度変化を示す。膜厚1単位格子程度でも十分に強い強度のスペクトルが得られることがわかる。おのおののピークを定量解析した結果、各スペクトル強度は、この膜厚の範囲では、膜厚に比例して増大することが明らかとなった。以上の結果から、本方法による表面組成検出感度は、従来の表面分析方法であるオージェ電子分光(AES)に十分匹敵するものであり、さらに、AESに比べより膜厚の厚い領域にいたるま

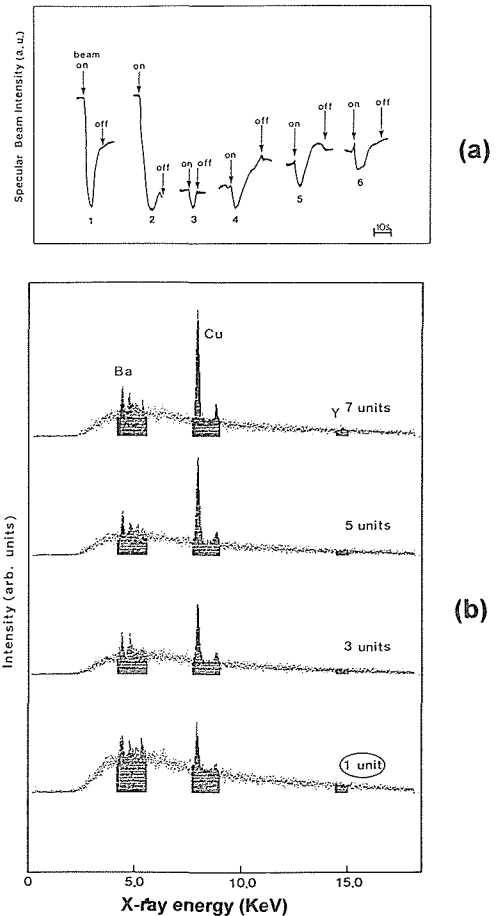


図35 YBCOのユニット成長に対応するRHEED鏡面反射振動と特性X線スペクトル

で組成の定量分析ができることがわかった。これより、成膜中、膜の各々の構成元素について、その付着確率、脱離速度等についての情報が得られ、成長過程の解明に重要な知見を得られることがわかった。一方、入射する電子線の強度の安定性、入射角度の揺らぎ、取りだし角の再現性などが、TRAXスペクトルの強度の安定性に影響を及ぼすことがわかり、より信頼性の高いデータ解析を行うための問題点も明らかとなった。

3.4 活性酸素真空蒸着(MBE)、スパッター(SP)およびパルスレーザアブレーション(PLA)によるYBa₂Cu₃O_{7-δ}薄膜の合成

AS-grown YBCO薄膜の結晶および超伝導特性は蒸着条件(基板温度、ガス圧、蒸着速度等)のみならず、合成に使用する装置に強く依存する。本研究においては上記のMBE, SP, PLAの装置を使用した。MgO単結晶(100)基板上に蒸着した膜のゼロ抵抗で測定したTcはSPで82.5K, MBEで89.6K, PLAで91.5Kであった。面内配向性は基板温度、ガス圧等の蒸着条件に依存したがYBCO[100]||MgO[100]が最も頻繁に観測されYBCO[110]||MgO[100]も基板温度の上昇とともに、SP膜等では観測された。

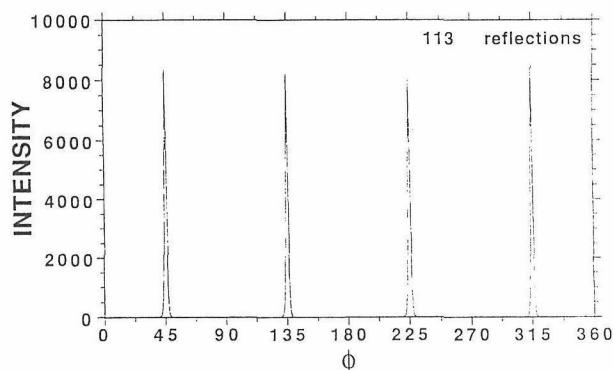


図36 YBCO 薄膜の面内エピタキシーを示す ϕ スキャン (113 回折)

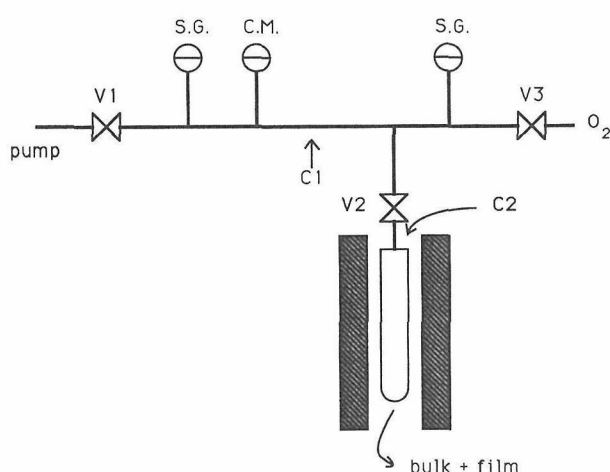


図37 酸素ポテンシャル制御に供された装置の概略図

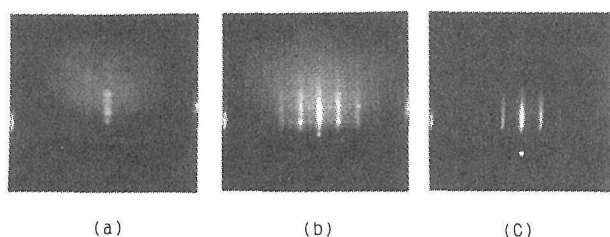


図38 O_2 -6% O_3 入射 (背圧 10^{-4} torr) および加熱下での YBCO 薄膜の RHEED パターンの変化。薄膜は大気中 3 ヶ月放置し表面が汚染していた。

代表的な例として MBE で作製した膜 (N6112) の, ϕ スキャンを図36に示す。ほぼ完全な面内配向, YBCO [100] $\parallel$ MgO [100] を示している。

3.5 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 薄膜の酸素ポテンシャル制御²²⁾

YBCO の酸素の非化学量論組成 (酸素欠損) の範囲は 14% にもおよび、かつ平衡酸素蒸気圧も高い。このような酸素の挙動は我々の知る範囲では金属イオンが 1 ないし 2 から構成されている酸化物では知られておらず新しい型の酸化物だと思われる。酸素蒸気圧が比較的高く V 族金属—

水素系の場合の水素平衡圧に匹敵することは、これらに応用された平衡的な手法で酸素欠損量を制御する可能性を示している。図37はバルク多結晶の酸素欠損制御に使った装置であり、薄膜の酸素ポテンシャル*は酸素量既知のバルク YBCO ペレットと薄膜を同じ石英反応容器に入れ平衡させる手法で制御する。

反応速度を支配するものとして (1) 表面における酸素の解離反応を主とする表面過程 (2) YBCO 内に取り込まれた酸素 (主として CuO chain 上の) の内部での拡散過程、特に拡散の異方性が重要、の二つに分けて考える事が出来る。(1) の表面反応については特に表面の清浄性が重要であり、平衡実験に先立ち昇温、酸素オゾン照射中の表面状態の変化を RHEED を使いその場観察を行った。図38は YBCO の as-grown 膜を 3 ヶ月間大気中 (デシケーター) に放置し表面が汚染し、 $BaCO_3$ 等の絶縁性酸化物で覆われた状態になった膜を図37の装置に取り付け、in-situ 合成と同じ条件で O_2 -6% O_3 を照射し基板温度を上昇させ RHEED パターンの変化を観察したものである。汚染した状態では表面の非晶質状態を示すハローパターンを示したが 540℃ では YBCO の表面構造を示すストリークと析出物のスポットが見られるが、610℃ ではスポットが消え完全なストリークのみとなり、表面汚染がない正常な YBCO 表面が得られた事を意味している。

これらを考慮し、次に示すような手順で酸素ポテンシャルを制御した。まず図37の石英反応容器にバルク YBCO ペレット (0.3-0.5g) と YBCO の薄膜 (複数可) を入れ、V1 バルブを開け真空に引く。反応容器の温度を徐々にあげ 120℃ に 30-60 分保ち、吸着水等を取り除く。再び 10% min 前後の昇温速度で 600℃ まで温度を上げる。この昇温過程で 370-400℃ くらいで、酸素の脱離に伴う圧力の上昇 (10^{-5} から 10^{-3} torr) が見られる。この圧力上昇が観測されたら直ちに V1 を閉じて閉じた系とする。以後急激な圧力上昇がみられ 600℃ で 30 分保ち酸素平衡圧を得る。バルク YBCO の重量と分子量から目的とする酸素欠損量を、反応系の体積、酸素平衡圧より見積もり V2 を閉じた状態で V1 を開け系外に取り出す。また必要とあれば V3 を開け酸素を導入する。再び V1 を閉じ、V2 を開け 600℃ で十分平衡に達した後、400-450℃ 迄炉冷し、60-120 分保ち十分平衡に達した後、室温に急冷する。

図39はこのようにして平衡に達した後のバルク多結晶 (粉末) と薄膜の格子定数 (c 軸長) である。試料は MBE (N6112, 図36で示した膜) と SP (N2282b) であり、N6112 は一枚の試料から切り出し、N2282b は一枚の試料をくり

*この手法では薄膜の酸素ポテンシャルを、バルクと平衡させるのであって欠損量 (酸素量) が必ずしも一致する事を保証していない。これは as-grown の YBCO エピタキシャル薄膜は金属イオン組成 (123 からのずれ) や格子定数が必ずしもバルクと一致しない事による。

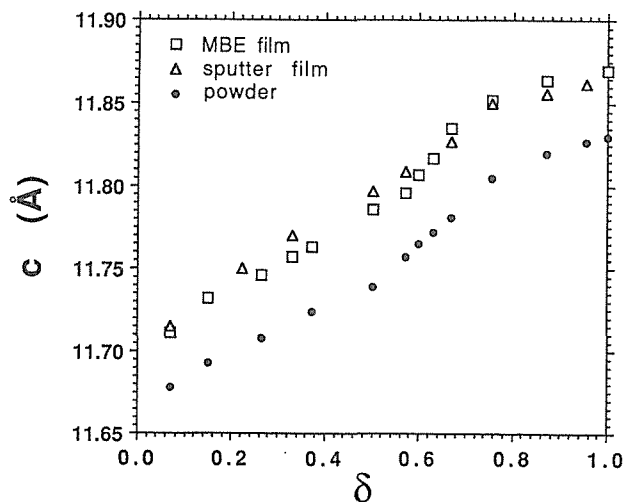


図39 酸素欠損 δ を制御した YBCO 薄膜およびバルク多結晶 (粉末) の c 軸長の δ 依存性。

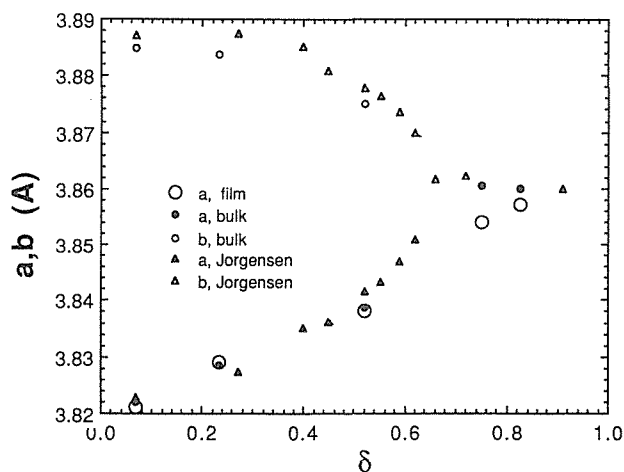


図40 a 軸及び (a+c) 軸混合配向 YBCO 薄膜およびバルクの a, b 軸長の δ 依存性。

返して平衡実験に使用した。これらの試料は as-grown の状態 (冷却条件にも依存するが、完全に酸素が入っている) で、バルクと同じ $\delta=0.07$ の状態にあるにもかかわらず、c 軸長はバルクの $11.68 \text{ \AA}$ に対して $11.715 \text{ \AA}$, $11.72 \text{ \AA}$ と長い (薄膜の c 軸長の長い原因については後述する) にもかかわらず、 δ に対して平行移動的に変化しており薄膜とバルクが平衡に達している事を示唆している。一方 a 軸記向膜について、同じくバルクと平衡させた後測定した a 軸を図40に示す。ほぼバルクと同じ ($\delta=0.75$ を除いて) 値を示しており、これからも平衡に達している事を示している。

薄膜試料に金メッキした後電極を取り付け図37の石英反応容器に入れ、in-situ で電気抵抗および圧力変化を測定し反応速度を見積もった。すなわち上述した活性化過程を経た後、一定温度に保ち、急激な (ステップ関数的な) 圧力変化を与えた後の圧力及び電気抵抗変化からバルクおよ

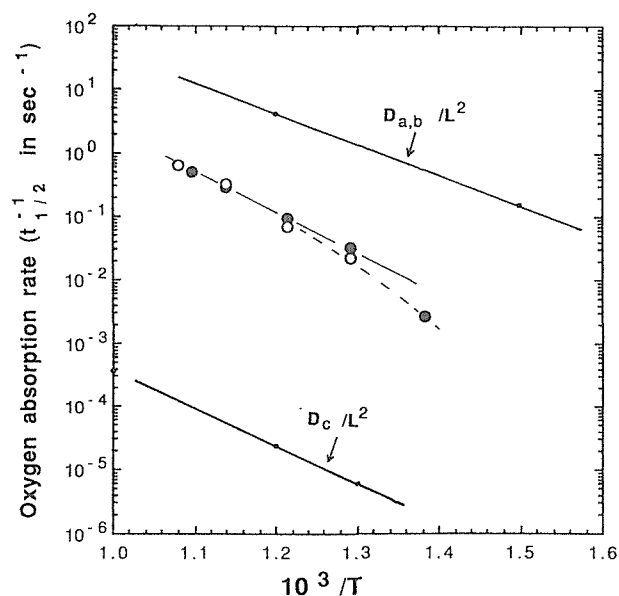


図41 YBCO 薄膜の酸素取り込速度のアレニウスプロット。 $D_{a,b}$ および D_c は a-b 面内および c 軸方向の拡散係数を示す。

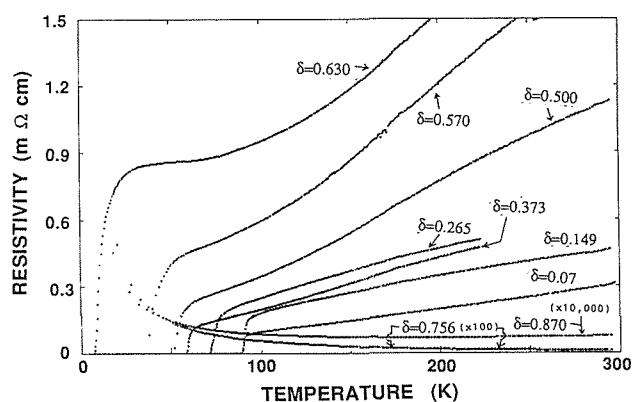


図42 酸素欠損 δ を制御した YBCO 薄膜の温度—抵抗曲線。

び薄膜の酸素吸収及び放出の速度を求めた。速度として平衡値の $1/2$ の値の酸素を吸収あるいは放出するのに要する時間 $t_{1/2}$ の逆数をとると、拡散律速を仮定すれば拡散係数と膜厚 L との間で $D/L^2 \approx (t_{1/2})^{-1}$ の近似的な関係がある。図41は吸収速度 $(t_{1/2})^{-1}$ と c 軸方向および a, b 面内の拡散係数 D_c および $D_{a,b}$ ²³⁾ を比較したものである。膜は c 軸配向しているので表面で解離した酸素が c 軸に沿って内部に拡散すると仮定すればその吸収速度は D_c/L^2 に等しい。しかしながら観測された速度は D_c/L^2 より 3 桁以上も速く、むしろ $D_{a,b}/L^2$ に近い。これは酸素が a, b 面内で拡散する可能性がある事を示唆しているもので、表面で解離した酸素が粒界に沿って内部に浸透し、a, b 面内で拡散する可能性がある事を示唆している。

図42は酸素量を制御した MBE で作製した薄膜 (N6112)

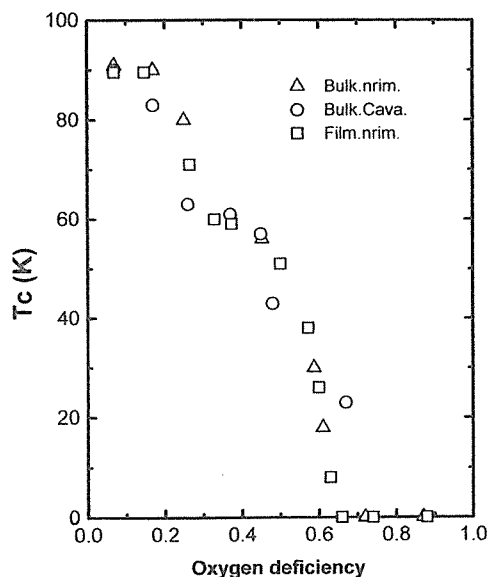


図43 YBCO 薄膜の超伝導遷移温度の酸素欠損依存性。比較のため同じ装置 (図37) で制御したバルクとCava等のデータを示す。

の電気抵抗-温度曲線を示す。また図43は超伝導遷移温度の酸素欠損量依存性を示す。比較のため同じ装置(図37)で独立に酸素欠損量を制御したバルク多結晶とCava等²⁴⁾がZrゲッター法で酸素量制御したバルク多結晶の結果も示してある。同じ装置で独立に測定したバルクと薄膜の T_c - δ 関係は非常に良い一致を示しており本手法の精度と再現性のよさを示している。一方Cava等²⁴⁾の値はいくらか分散しているが、ほぼ我々の結果と一致している。この分散の原因としてZrゲッター法では正確な酸素放出量が求まらないことが指摘される。またこの結果は良質な結晶性薄膜では酸素欠損に伴う超伝導特性変化はバルク結晶と本質的に同じ挙動をすることが明らかになった。

3.5 回折強度から酸素欠損の決定²⁶⁾

上に述べたようにバルクYBCOの酸素欠損量は反応容器の圧力と体積で正確に決定する。しかし薄膜のas-grownでのc軸長は酸素欠損以外の蒸着条件にも強く依存するので、c軸長のみでは欠損量を決定出来ない。それに対し回折強度は3.6で述べる構造秩序以外の要因ではここに示すようにに依存しない。酸素量を制御した薄膜のX線回折パターンの一部を図44に示す。酸素欠損量 δ の増加に伴い、回折強度が強い005と006の積分強度の比を計算してみると、図45のように酸素欠損量 δ との相関が得られる。さらに、測定した001反射を角度因子、形状因子など諸因子で規格化した構造因子 $F(00l)$ を用いて、酸素の位置、占有率などはバルクでの研究結果²⁵⁾を参照するなどして可変のパラメーターを最小限に制限し、構造解析を試みた。酸素欠損量 δ が大きくなるに従い、BaとCu(2)原子がY側にシフトし、CuO₂面の間隔が縮まるとの結果が

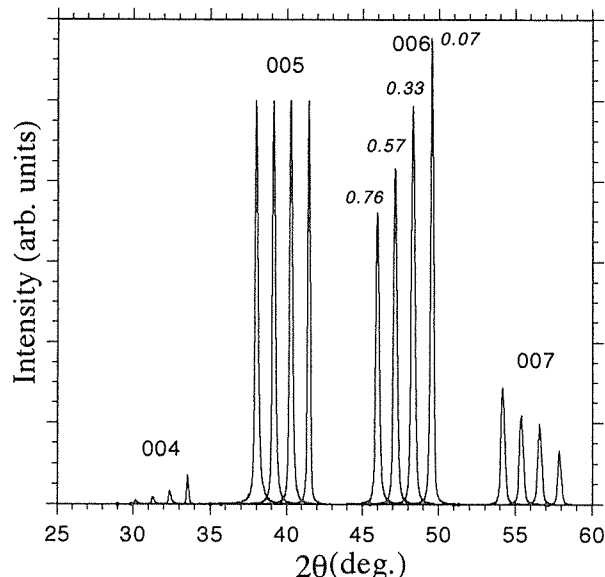


図44 酸素欠損したYBCO薄膜のX線回折パターンの一部。斜体数字は酸素欠損量 δ を示す。各反射の強度を005反射でノーマライズし、また 2θ 角度も $\delta=0.76$ の膜のパターンを基準に高角度側に1度ずつずらしてある。

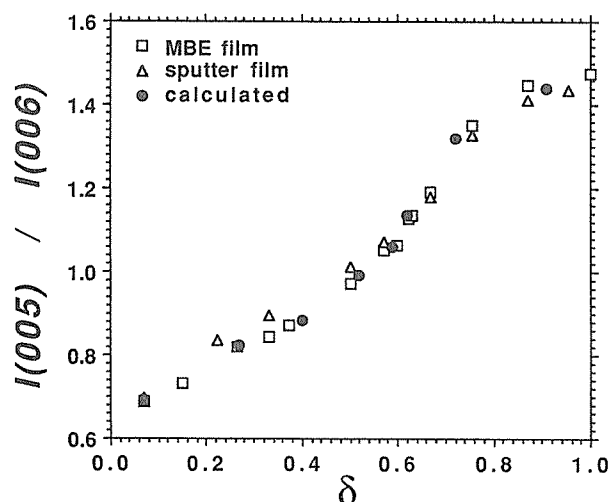


図45 酸素欠損量 δ に伴うX線回折強度比 $I(005)/I(006)$ の変化。四角、三角はそれぞれMBE法とスパッタ法で作製した膜の値。黒円は文献²⁵⁾に基づいた計算値。

得られた。つまり、酸素が0(1)サイト(図28)から抜けることによって、BaやCu(2)原子が反発的に0(1)から遠ざかっていくことになる。この結果は膜の相対的に長いc軸長のため原子間距離が若干長くなるなどの点を除き、バルクの構造解析²⁵⁾とほぼ一致し、薄膜でも構造が定量的、少なくとも半定量的に解析できることを示す。

以上の構造解析から、YBCO薄膜において酸素が欠損することによって、陽イオンの位置がシフトし、その結果X線回折強度に顕著な変化をもたらすことが判明した。逆にこの顕著な強度変化を利用して、図45で示すように、005

と006の積分強度比から、簡単に薄膜の酸素欠損量が推定できる。薄膜の場合c軸長そのものは作製条件の差によって導入された種々の欠陥や基板との格子不整合性によって強く影響され、バルクのように単純に酸素欠損量の関数ではなくなるが、回折強度比の場合、膜のこのような要因に余り影響されず、結晶構造だけに依存する。したがって、 $I(005)/I(006)-\delta$ の関係を利用すれば、いまだで定量法の確立されていない YBCO 薄膜の酸素量が簡単に推定できる。

3.6 構造秩序

酸素欠損以外に陽イオンの構造秩序も YBCO 薄膜において大きな問題の一つである。YBCO の場合、Y と Ba のイオンサイズにかなりの差があり ($Y^{3+}: 1.02, Ba^{2+}: 1.42$)²⁷⁾、熱平衡状態で成長したバルク結晶では固溶が難しいと考えられる。しかし、薄膜の場合、その成長過程において、非平衡な状態で成長が凍結される可能性が大きい。ため、バルクと異なる秩序度の低い構造が出現する可能性がある。実際、低い基板温度で薄膜を作製すると、 T_c が低くなるとの報告があり、それは陽イオンが一部無秩序的に配置していることに起因するとの指摘もあるが²⁸⁾、無秩序構造の存在が確認されていないため、いまだこの T_c 低下の問題に対して明確な説明が行われていないのが現状である。

そこで、我々は意図的に基板温度を570℃から736℃まで変えて RF スパッタ法で一連の薄膜を作製し、これら薄膜の結晶構造、超伝導特性を定量的に調べた²⁹⁾。まず、作製した薄膜の組成を Rutherford Back Scattering (RBS) 分析で調べ、一連の膜の組成がほぼ Y:Ba:Cu = 1:2:3 になっており、組成の基板温度依存性のないことを確認した。

図46は基板温度の異なるいくつかの薄膜の X 線回折パターンである。明らかに、成長時の基板温度が異なると、001 強度、特に004、006強度が規則的に変化する。しかも、その強度変化が酸素を欠損した膜 (図44) と異なった挙動を示す。また、低温で作製した薄膜を高温でアニーリングすると、回折強度が高温で作製した膜と同じようになるなどのことから、図46の強度変化は膜の結晶構造中の陽イオン秩序度の違いに起因するものと考えられる。

この陽イオンの無秩序置換のタイプを特定するため、構造解析を試みた。図28で示すように、YBCO 構造では、Y, Ba, Cu の三種類の陽イオンが Y, Ba, Cu(1), Cu(2) の四種類のサイトを占める。任意二種類の原子が任意二つのサイトで無秩序配置していることを仮定し、最小二乗法を試みた。結果として、Y と Ba の部分無秩序配置を仮定したモデルが実験データとの一致性がもっともよく、定量的な秩序度を得るため、さらに次のように構造解析を試みた。

測定データが限られているため、可変パラメータをでき

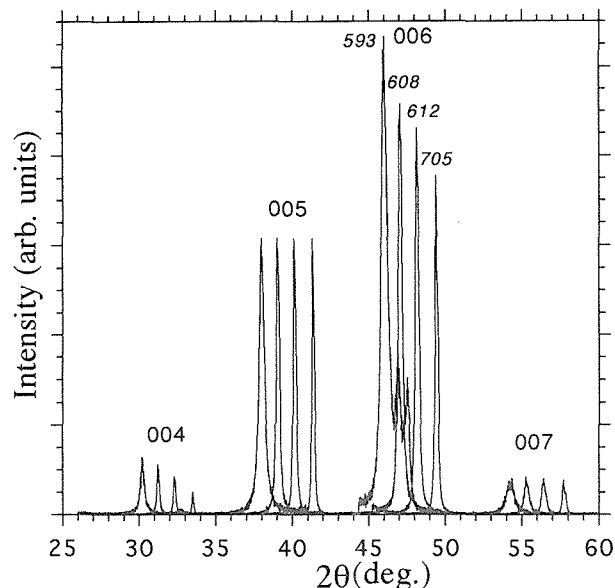


図46 異なる温度で作製した YBCO 薄膜の X 線回折パターンの一部。斜体数字は作製基板温度を示す。各反射の強度を005反射でノーマライズし、また2θ角度も593℃で作製した膜のパターンを基準に高角度側に1度ずつずらしである。

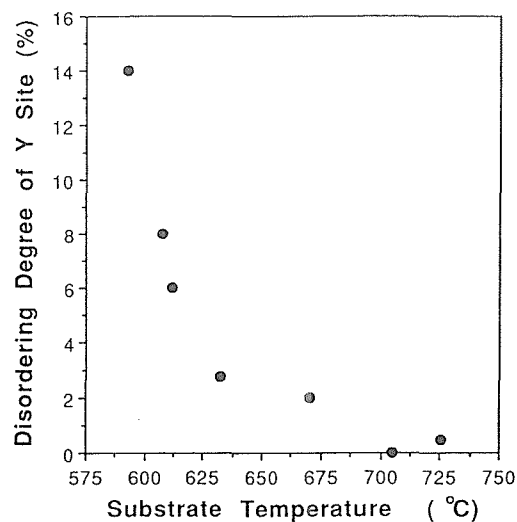


図47 陽イオン無秩序度の作製基板温度依存性。

るだけ減らさなければならない。そこで Y と Ba が完全に秩序配置と無秩序配置をする二つの極端的な構造を仮定する。前者においては各原子の座標が文献から引用でき、後者の場合三つのサブセルに区別がなくなるので、各原子が特殊位置を占めることになる。こうした場合、Y と Ba が一部交互に置換した無秩序構造では各原子位置がその置換の割合(秩序度)で近似的に推定できる。この小刻みに仮定した秩序度とそれから推定できる Ba と Cu(2) の z 座標の近似値を使って、それぞれの R 因子を計算し、R 因子が一番小さくなるモデルを求めた。同じ操作を全ての薄膜に対して行い、図47にその結果を示す。低温で作製した薄

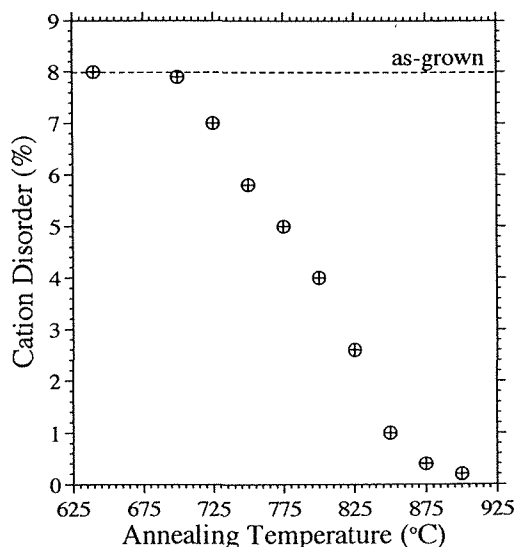


図48 低温で作製した膜の熱処理による X 線回折強度比 $I(006)/I(005)$ の変化。

膜では14%もの Y が Ba に置換され（逆に二つの Ba サイトには 7% の Ba が Y に置き換えられる）、基板温度が高くなるにしたがって、秩序度が急激に進み、さらに630℃度以上で作製した膜ではほぼ完全に秩序配置をしていることが判明した。

低温（608℃）で作製した秩序度の低い構造を持つ膜について、さらに熱処理による秩序化を調べた³⁰⁾。図48に異なる温度で処理した膜の $I(006)$ と $I(005)$ の比を示す。明かなように、同じ薄膜でも、熱処理温度が700℃以下では変化が見られないが、875℃のような高い温度で処理すると、高い基板温度（630℃以上）で作製した膜と同じ回折強度が得られる。つまり、膜成長時に凍結された陽イオンの無秩序配置は膜が秩序成長するのと同じくらいの温度（630—700℃）で処理した場合は秩序化しないが、より高い温度で処理すると体拡散に必要なエネルギーが供給され、Y と Ba が秩序化した構造になる。as-grown 膜と post-annealing 膜では秩序構造を得るのに必要な温度が200℃ほど異なるのは二つの過程のメカニズムの違いにある。なお、この熱処理による構造の秩序化にともなって、Tc もバルク結晶の特性により近付くという結果が得られている。

4. 金属ホウ炭化物系超伝導体の薄膜化

4 元素金属間化合物超伝導体 RE-T-B-C (RE=希土類元素, T=Ni, Pd, Pt) がごく最近発見された³²⁾、なかには約23K という非酸化物系の超伝導体としては比較的高い超伝導臨界温度をもつものもあり、構造も明らかになった³³⁾。現在は主としてバルク材で研究が行なわれているが、単相化や高品質の材料を作製するのが困難な問題がある。薄膜化はこれらの問題を解決し、質の高い基礎物性データの収集に貢献するとともに、素子等の応用分野に新たな材料の

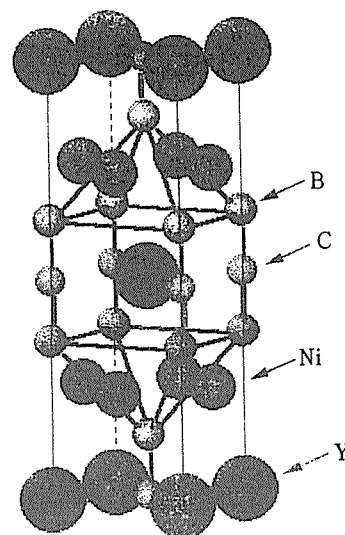


図49 $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ の結晶構造

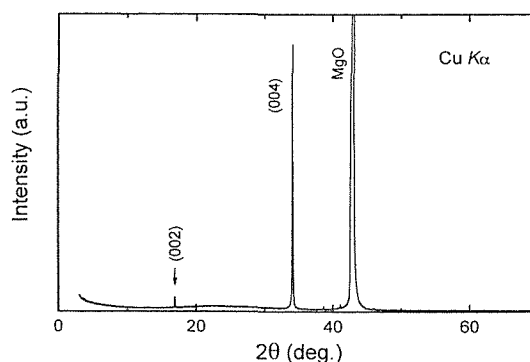


図50 c 軸配向 $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ 薄膜の X 線回折パターン

可能性を提供することが期待される。ことにこの物質系ではギンツブルグーランダウパラメータが酸化物系に比べ小さく、表面が安定な異方性が小さいなど、デバイス化に適した特性を持っている。デバイス化の実現のためには薄膜化が必要不可欠である。しかし従来いずれの物質に関しても薄膜化の成功が報告されていない。それに対し本研究では、 $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ の組成をもつ物質の薄膜化に成功し³¹⁾、さらに in-situ での作製も可能となった。

図49に $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ の結晶構造を示す。作製は RF マグネトロンスパッタ法により MgO(100) 基板上に膜を堆積する方法で行なった。ターゲットはアーク溶解法により合成した1221組成のバルクを粉砕することにより作製した。基板温度は室温で、膜厚は300nm である。X 線での構造評価によれば、スパッタ直後の状態では膜は非晶質であり超伝導特性を示さない。これを真空中で105℃でアニールすることにより結晶化し、 $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ 相が均一に生成されることが見出された。図50にディフラクトメータによる X 線回折の結果を示す。(002), (004) ピークが明確に観測され、膜は強く c 軸配向をしていることがわかる。さらに作製された

膜の電気的、磁氣的性質の測定を行った。電気抵抗測定及び SQUID による磁化測定のいずれにおいてもバルクの場合とほぼ同じ約15K において明確な超伝導転移が観測された。超伝導転移直前の残留抵抗は約 $50\mu\text{ ohm cm}$ であり、バルクの値に比べて一桁大きい。転移幅は1 K 以内と非常にシャープである。液体ヘリウム温度での磁場中での臨界電流密度の測定を行ったところ、磁場がc 軸に平行な場合と垂直な場合で、後者の方が2-3 倍大きく、上部臨界磁場は前者で約7 T、後者で約8.5T であった。酸化物超伝導体に比べるとかなり小さいものではあるが、異方性の存在が示唆された。また臨界磁場(H_{c2})の測定から、0K に外挿した際のコヒーレンス長はab 軸方向、c 軸方向でそれぞれ60 Å, 55 Å と見積もることができた。この異方性も酸化物超伝導体と比べて非常に小さく、デバイス等への応用に適していることが明らかとなった。

作製プロセスという観点からは、ポストアニールすることなく in-situ で成膜することがのぞましい。このため基板温度を上げることによりポストアニールすることなしに超伝導薄膜を得ることを試みた。この場合は基板温度やガス圧などの作製条件により超伝導転移温度が大きく異なる。また、超伝導転移温度とc 軸長には関係があり、図51に示す通り転移温度の高いものはc 軸長が短いことが明らかとなった。これは、転移温度の低い膜には disorder や vacancy など何らかの欠陥が存在するためと考えられる。最も転移温度の高いものは約13K とポストアニールを行った場合にほぼ匹敵する薄膜を得ることが可能となった。

5 結 言

本研究においては、高温超伝導体薄膜、主として代表的

な Bi および Y 系超伝導体の薄膜化を材料科学 (Material Science) の立場から研究を行った。その結果をまとめると大略次のようになる。

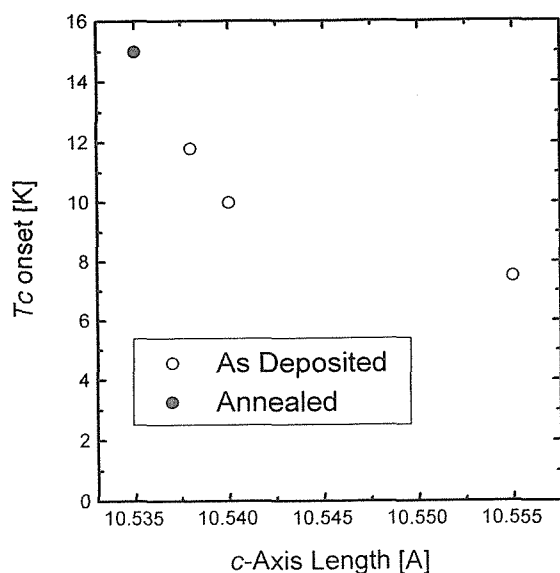
1) Bi 系高温相(2223)は DTA の二つの吸熱ピークの間の温度で成長する。吸熱ピークの温度及びピークの間隔は添加 Pb 濃度および酸素分圧に強く依存し、0.07気圧で最大の成長温度間隔を示した。また気相移送法によって2223 相薄膜を成長させる手法を開発した。この手法はその後 Tl, Hg 系薄膜の成長に応用されている。2 元スパッターで $n=1$ から 5 までの膜を合成する事に成功し、Bi 系膜の原子層制御に道を開いた。高分解能 TEM による断面観察により MgO 基板と薄膜のエピタキシーは格子不整合の大きい 2223 [100] || MgO [100] の方位関係がある事を明らかにし成長機構との関連を推測した。

2) ビスマス系高温超伝導体を原子層制御して蒸着合成する技術を X 線回折・RBS 法を適用することにより確立した。特に、二つの相が混在する薄膜の定量的分析法を開発したことにより、これを X 線干渉法・RBS 法と組み合わせ、構造・層数・組成を完全に把握し、合成条件にフィードバックし、シリーズ構造・非化学量論組成を有する 5 元系という困難なビスマス系の定量的解析・合成に成功した。

この確立された技術を適用して、 CuO_2 面数が4 枚以上の人工相や $(2234)_2(2223)_2$ や $(2234)_1(2212)_1$ といった超格子の合成に成功した。これらの人工物質の超伝導遷移温度が主にホール濃度で説明できることを示した。さらに、 $(2234)_1(2212)_1$ 超格子においては、単相の2234及び2212よりも高い温度での超伝導の発現が観測された。電荷移動により各相においてホール濃度の最適化が起り超伝導遷移温度が上昇したものと考えられる。

3) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO) における斜方晶—正方晶転移を統計熱力学的に取り扱い、この転移を酸素の Cu (1) の周りの酸素の秩序配列によるものである事を明らかにし、酸素占有確率、格子定数などの理論値を算出し実験値と良い一致を見た。また YBCO 薄膜の超伝導遷移温度を支配する酸素欠損の制御にバルクとの酸素ポテンシャルを平衡させる手段により成功した。また酸素欠損を制御した薄膜の構造解析を行い、酸素欠損は格子定数のみならず回折強度 (構造因子) にも著しく影響し、回折強度 (特に (005) と (006) の強度比) から正確な酸素欠損量が求まる事を明らかにした。また薄膜の作製条件 (特に基板温度) によって酸素欠損以外の構造欠陥の発生についても組織的に検討を加え、低い基板温度では Y と Ba の最大14%の置換 (無秩序) が起こる事を明らかにした。またこの無秩序は熱処理によって構造緩和することも明らかにした。

4) $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ 薄膜の post-anneal および in-situ 合成に成功し物性値等の測定を行った。今後原子層制御の適用が検討されている。



参 考 文 献

- 1) H. Maeda, T. Tanaka, M. Fukutomi and T. Asano, Jpn. J. Appl. Phys., 27 (1988) L209.
- 2) R. M. Hazen, L.W. Finger, R. J. Angel, C. T. Prewitt, N. L. Ross, C. C. Hadidiacos, P. J. Heaney, D. R. Veblen, A. A. Sheng A. M. Herman, Phys. Rev. Lett., 60 (1988) 1657.
- 3) U. Endo, S. Koyama and T. Kawai, Jpn. J. Appl. Phys., 27 (1988) L1476.
- 4) M. Takano, J. Takada, K. Oda, H. Kitaguchi, Y. Miura, Y. Ikeda, Y. Tomii and H. Nazaki, Jpn. J. Appl. PHYS., 27 (1988) L1476.
- 5) T. Hatano, K. Aoshima, S. Ikeda, K. Nakamura and K. Ogawa, Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988) L2055.
- 6) K. Aota, H. Hatori, T. Hatano, K. Nakamura and K. Ogawa, Jpn. J. Appl. Phys., 28 (1989) L2196.
- 7) K. Nakamura, T. Hayakawa, S. Kaise and K. Ogawa, Jpn. J. Appl. Phys., 28 (1989) 967.
- 8) H. Hayakawa, K. Nakamura, S. Kaise and K. Ogawa, Jpn. J. Appl. Phys., 28 (1989) 967.
- 9) H. Hattori, K. Nakamura and K. Ogawa, Jpn. J. Appl. Phys., 9 (1990) L36-L39.
- 10) K. Nakamura, J. Sato M. Kaise and K. Ogawa. Jpn. J. Appl. Phys., 28 (1989) L437-L440.
- 11) J. B. Torrance, Y. Tokura, A. I. Nazaal, A. Bezing, T. C. Huang, and S. S. P. Parking : Phys. Rev. Lett. 61 (1988) , 1127.
- 12) S. Ikeda, J. Sato and K. Nakamura, Material Transactions, JIM 31 (1990) 602-607.
- 13) H. Narita, T. Hatano and K. Nakamura, J. Appl. Phys., 72 (1992) 5778-5785.
- 14) C. B. Eom, J. Z. Sun, B. M. Lairson, S. K. Striffer, A. F. Marshall, K. Yamamoto, S. M. Anlage, J. C. Bravman, and T. H. Geballe : Physica C171 (1990), 354. A.
- 15) T. Hatano, E. Nakamura, A. Ishii, S. Ikeda, H. Narita and J. Sato, J. Appl. Phys., 75 (1994) 2141-2148.
- 16) Tayler and H. Sinclair : Proc. Phys. Soc. London 57 (1945) , 126.
- 17) N. R. Werthamer, Phys. Rev. 132 (1963) 2440.
- 18) K. Nakamura and T. Hatano, J. Appl. Phys., 77 (1995) 6402-6410.
- 19) K. Nakamura and K. Ogawa, Jpn. J. Appl. Phys., 27(1988) 577-582.
- 20) P. B. Swell and M. Cohen, Appl. Phys. Lett., 11 (1967) 298.
- 21) S. Hasegawa, S. Ino, Y. Yamamoto and H. Daimo, Jpn. J. Appl. Phys., 24 (1985) L387.
- 22) K. Nakamura, J. Ye, and A. Ishii, Physica C213 (1993) , 1.
- 23) S. J. Rothman, J. L. Routbort, U. Welp and J. E. Baker, Phys. Rev. B44 (1991) 2326.
- 24) R. J. Cava, B. Batlogg, C. H. Chen, E. A. Rietman, S. M. Zahurak and D. Werder, Phys. Rev. B36 (1987) 5719.
- 25) J. D. Jorgensen, B. W. Veal, A. P. Paulikas, L. J. Nowicki, G. W. Crabtree, H. Claus, and W. K. Kwok, Phys. Rev. B41, (1990),

1863.

- 26) J. Ye and K. Nakamura : Phys. Rev. B48, (1993) , 7554.
- 27) R. D. Shannon, Acta Cryst. A32, (1976) , 751.
- 28) V. Matijasevic, P. Rosenthal, K. Shinohara. A. F. Narshall, R. H. Hammond, and M. R. Beasley, J. Mater. Res. 6, (1991) , 682.
- 29) J. Ye and K. Nakamura : Phys. Rev. B50, (1994) , 7099.
- 30) J. Ye and K. Nakamura, Physica C352, (1995) , 113~123.
- 31) R. J. Cava, H. Takagi, H. W. Zandbergen, J. J. Krajewski, W. F. Peck Jr., T. Sieglis, B. Batlogg, R. B. van Dover, R. J. Felder, K. Mizuhashi, J. O. Lee, H. Eisaki, S. Uchida Nature, 367 (1994) 252.
- 32) R. J. Cava, H. Takagi, B. Batlogg, H. W. Zandbergen, J. J. Krajewski, W. F. Peck Jr, R. B. van Dover, R. J. Felder, T. Sieglis, K. Mizuhashi, J. O. Lee, H. Eisaki S. A. Carter and S. Uchida, Nature. 367 (1994) 146.
- 33) H. Fujii, S. Ikeda. T. Kimura, S. Arisawa, K. Hirata, H. Kumakura, K. Kadowaki, K. Togano, Jpn. J. Appl. Phys. 33 (1994) L590.
- 34) S. Arisawa, T. Hatano, K. Hirata, T. Mochiku, H. Kitaguchi, H. Fujii, H. Kumakura, K. Kadowaki, K. Nakamura, K. Togano. Appl. Phys. Lett. 65 (1994) 1299.

研 究 発 表

(誌 上)

- 1) Oxygen ordering in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$, K. Nakamura and K. Ogawa, Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988) 577-582.
- 2) Ordering of oxygen atoms in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ and its effects on superconducting properties. K. Nakamura, T. Hatano, S. Kaise and K. Ogawa Mat. Res. Soc. Sym. Proc. vol. 99 (1988) 579-582.
- 3) Growth of 2223 Phase in Lead Bi-Sr-Ca-Cu-O System, T. Hatano, K. Aota, S. Ikeda, K. Nakamura and K. Ogawa, Jpn. J. Appl. Phys. 2 (1988) L2055.
- 4) 酸素欠損の平衡構造, 中村恵吉 “酸化物超伝導体の化学” 笛木和雄, 北沢宏一編 (講壇社サイエンスフィック) pp.70-73(1988)
- 5) A New Mode of Modulation Observed in the Bi-Pb-Ca-Cu-O System, S. Ikeda K. Aota. T. Hatano and K. Ogawa, Jpn. J. Appl. Phys., 27 (1988) L2040-L2043.
- 6) Electron Microscope Studies of Intergrowth in $\text{BiSrCaCu}_2\text{O}_x$ and High-Tc Phase. S. Ikeda, H. Ichinose, T. Kimura, T. Matsumoto, H. Maeda, Y. Ishida and K. Ogawa, Jpn. J. Appl. Phys., 27 (1988) L999-L1002.
- 7) Modulated Structure in (Bi,Pb)-Sr-Ca-Cu-O Films, S. Ikeda, H. Hayakawa, D. Dietderich, K. Ogawa and K. Nakamura, Proceedings of the XIIth Inter. Congress for Electron Microscopy (Sanfrancisco, 1990) p62-63.
- 8) 80K and 105 K Superconducting Transition in Bi-Sr-Ca-Cu Oxide Films, K. Nakamura, S. Kaise, J. Sato and K. Ogawa, MRS Int' l Mtg. on Adv. Mats. vol 16 (1989) 961
- 9) 酸化物超電導薄膜合成の基礎とその問題点, 中村恵吉, 表面科学 10(1989)232
- 10) Synthesis and Characterization of artificially layered Bi-Sr

- Ca-Cu oxide films. Extended abstracts of Jpn-China Oxide High Tc Superconductors Symposium. (April 1989) 109-112.
- 11) タリウム取り扱い Tl-Ba-Ca-O 系材料の作製に伴う Tl の損失を中心として, 小川恵一, 中村恵吉, 応用物理 58 (1989) 791.
 - 12) Synthesis of artificially layered Bi-Sr-Ca-Cu oxide films and their thermal stability K. Nakamura, J. Sato M. Kaise and K. Ogawa, Jpn. J. Appl. Phys., 28 (1989) L437-L440.
 - 13) Growth of the 2223 Phase in Leaded Bi-Sr-Ca-Cu Oxide under Reduced O₂ Pressure. K. Aota, H. Hattori, T. Hatano, K. Nakamura and K. Ogawa, Jpn. J. Appl. Phys., 28 (1989) L2196.
 - 14) Fabrication of Bi-Sr-Ca-Cu Oxide Superconductors, K. Nakamura and K. Ogawa. Studies of HTC Superconductors vol. 4 (1989, Nova Science Publishers N. Y., Edited by Anant Narikar) 87-111.
 - 15) Cross-Sectional Transmission Electron Microscope Studies of Artificially Layered Bi-Sr-Ca-Cu-O Films, S. Ikeda, J. Sato and K. Nakamura Jpn. J. Appl. Phys. 28 (1989) L1398-L1401;
 - 16) 低温プラズマを利用した酸化物超伝導薄膜の合成, 中村恵吉, ジョイテック 7 (1989) 22-26.
 - 17) Growth of the 2223 Phase in Bi-Sr-Ca-Cu Oxide Films under a Controlled Pb Potential, K. Nakamura, T. Hayakawa, S. Kaise and K. Ogawa, Jpn. J. Appl. Phys., 28 (1989) 967.
 - 18) 金属系多層膜の作製と評価 —ピタキシャル成長は可能か, 中村恵吉, 矢田雅規, 表面技術 40 (1989) 1070
 - 19) Effects of In Situ Cooling Process on the Superconductivity of Artificially Layered BSCCO Films with 2223 Structure, J. Sato, S. Ikeda and K. Nakamura, Journal of Superconductivity, 3 (1990) 411.
 - 20) Oxygen Potential Controlled Annealing Effects on the Superconducting Properties of BSCCO Thin Films, H. Hattori, K. Nakamura and K. Ogawa, Jpn. J. Appl. Phys., 9 (1990) L36-L39.
 - 21) 合成する立場よりみた高臨界温度酸化物超電導体, 中村恵吉, 日本金属学会会報, 29(1990) 407.
 - 22) Formation of Thermally Stable Multilayered BSCCO Films with the 2223, 2234 and 2245 Structure, K. Nakamura, J. Sato and K. Ogawa Jpn. J. Appl. Phys., 29 (1990) L77-L80.
 - 23) Growth mechanism of high Tc phase in leaded Bi-Sr-Ca-Cu-O system, T. Hatano, K. Aota, H. Hattori, S. Ikeda, K. Nakamura and K. Ogawa, Cryogenics 30 (1990) 611-613.
 - 24) Fabrication and characterization of BSCCO films, K. Ogaia, K. Nakamura, H. Hayakawa, H. Hattori, J. Sato, S. Ikeda, Advances in Superconductivity II, Proceedings of the 2nd International Symposium on Superconductivity. (Springer-Verlag, Tokyo 1990) p27-33.
 - 25) Effects of film Thickness and Annealing Conditions on 2223 Phase Growth in BSCCO Films Produced by Pb vapor Doping. H. Hayakawa, K. Nakamura, S. Ikeda, K. Ogawa and S. Takahashi, Jpn. J. Appl. Phys., 29 (1990) 943.
 - 26) 人工超格子手法による金属系および酸化物系薄膜—その手法と評価, 機能特性・矢田雅規, 中村恵吉, 小川恵一, 応用物理 59 (1990) 1604-617.
 - 27) Cross-sectional Transmission Electron Microscope Studies of Superconducting Oxide Thin Films of the Bi-system, S. Ikeda, J. Sato and K. Nakamura, Material Transactions, JIM 31 (1990) 602-607.
 - 28) Surface analysis of cleaved YBa₂Cu₃O_{6+x} by auger electron spectroscopy, K. Ogawa, J. Fujiwara, F. Takei and H. Asaoka, Physica C 190 (1991) 39-42.
 - 29) —金属屋と高温超伝導との出会い, 小川恵一, 日本金属学会会報, 29 (1990) 954.
 - 30) Synthesis of Pd-Te Intermetallic Compound Films on 2H-MoS₂ (0001) by Molecular Beam Epitaxy. M. Yata, K. Nakamura and K. Ogawa; Journal of Vacuum Science & Technology, 9 (1991) 3019-3024.
 - 31) スパッター法による酸化物超伝導薄膜の作製, 中村恵吉, 表面技術 42 (1991) 486-490.
 - 32) Synthesis and Characterization of Bi₂Sr₂Ca_{n-1}Cu_nO_y (n=1~7) Films Grown by off-Axis Three Target Magnetron Sputtering H. Narita, T. Hatano and K. Nakamura J. Appl. Phys., 72 (1992) 5778-5785.
 - 33) 酸化物超伝導薄膜—成長のその場観察と評価—, 中村恵吉, 溶接学会誌 61(1992) 194-199.
 - 34) Oxygen Potential Control in YBa₂Cu₃O_{7-δ} Thin Films, K. Nakamura, Jinhua Ye and A. Ishii, Physica C, 213 (1993) 1-13.
 - 35) RBS-PIXE Analysis of Thin Films of Oxide Superconductors, A. Ishii and K. Nakamura Nucl. Instr. and Methods in Phys. Res. B.75 (1993) 388-391.
 - 36) Quantitative Structure Analyses of YB₂Cu₃O_{7-δ} Thin Films : Determination of Oxygen Contents from X-ray Diffraction Patterns. Jinhua Ye and K. Nakamura. Phys. Rev. B 48 (1993) 7554-7564.
 - 37) ビスマス系超伝導薄膜の成長と評価, 中村恵吉, 化学工業 44 (1993) 28-36.
 - 38) Systematic Study on the Growth. Temperature Dependence of Structural Disorder and Superconductivity in YBa₂Cu₃O_{7-δ} Thin Films, Jinhua Ye and K. Nakamura, Phys. Rev. B 50 (1994) 7099-7106.
 - 39) Structural Certification and Superconducting Transition in 2234/2223 Superlattice, T. Hatano, K. Nakamura and K. Kadowaki Physica B, 194-196 (1994) 2307-2308.
 - 40) Artificial Bi₂Sr₂Ca_{n-1}Cu_nG_{2n+4} Films : by Sequential Sputter Deposition, T. Hatano and K. Nakamura, Journal of Superconductivity, 7 (1994) 239-240.
 - 41) Non-stoichiometry and Superconducting Transition Temperature in Artificially layered BSCCO Films, T. Hatano, A. Ishii and K. Nakamura Trans. Mat. Res. Soc. Jpn., 19A (1994) 575-578.
 - 42) Uniformly Layered Mixtures of the Bi₂Sr₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4} Phases Formed in Artificially Layered Films - Structural Analysis and Superconducting Properties, T. Hatano, K. Nakamura, A. Ishii, S. Ikeda, H. Narita and J. Sato J. Appl. Phys., 75 (1994) 2141-2148.
 - 43) Bi-2223/Bi-2234 superlattice - Its structural analysis and

- superconducting transition temperature. T. Hatano, K. Kadowaki and K. Nakamura, SPIE (the International Society of Optical Engineering) 215 7(1994) 207-210.
- 44) 分子線エビタキシー法による金属間化合物薄膜の合成・化学量論的組成制御, 矢田雅規, 中村恵吉, IONICS(アイオニクス)20 (1994) 113-121.
- 45) Synthesis of $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ thin films by magnetron sputtering, S. Arisawa, T. Hatano, K. Hirata, T. Mochiku, H. Kitaguchi, H. Fujii, H. Kumakura, K. Kadowaki, K. Nakamura and K. Togano Appl. Phys. Lett. 65 (1994) 1301.
- 46) Structural Certification and Superconducting Transition in 2234/2223 Superlattice. T. Hatano, K. Nakamura and K. Kadowaki Physica B. 194-196 (1994) 2307-2308.
- 47) Structural disorder and relaxation in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ thin films and their influence on T_c . Jinhua Ye and K. Nakamura Physica C 235-240 (1994) 581-581.
- 48) RBS-PIXE による高温超伝導薄膜の評価, 石井明, 中村恵吉, 応用物理, 64 (1995) 372-373.
- 49) Cation diordering and oxygen deficiency in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ thin films. Jinhua Ye and K. Nakamura, Superconductivity and Superconducting Materials Technologies. Edited by P. Vincenzini (TechnaSrl. 1995)
- 50) Self-annihilation of surface precipitates on compound films by alternate impinging of molecular beams. M. Yata, K. Nakamura and K. Ogawa, Phys. Rev. B 51 (1995) 2473-2478.
- 51) Analysis of intergrowth structure and growth model of $(\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2)_m(\text{CaCuO}_2)_{m'}$ superlattices synthesized by alternate deposition. K. Nakamura and T. Hatano, J. Appl. Phys. 77 (1995) 6402-6410.
- 52) The study of the structural stability of multilayer systems by PIXE microbeam methods. R. Sandrik, V. Bohac, K. Nakamura. A. Ishii, I. Orlic, S. M. Tang and F. Watt, Nucl. Instr. and Methods in Phys. Res. B104 (1995) 519-523.
- 53) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 超伝導薄膜の酸素欠損と陽イオン秩序, 葉金花, 中村恵吉, 日本結晶学会誌, 37 (1995) 112-117.
- 54) Charge transfer enhancement on T_c in $(\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12+\delta})$ $(\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta})$ superlattices, T. Hatano and K. Nakamura J. Appl. Phys. 79, (1996), 2566-2573.
- 55) Relaxation of crystallographic defects of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ thin films by heat treatment and its effects on T_c , Jinhua Ye and K. Nakamura Physica C254 (1995) 113-123.
- 56) Structure and Properties of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ Films Prepared by Sequential Sputter Deposition, T. Hatano and K. Nakamura, in "Bismuth Based High- T_c Suprconductors", Edited by H. Maeda and T. Togano (Marcek dekker, inc. New York), Chapter 26 (in printing).

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

総合研究

第1研究グループ

熊倉浩明, 北口 仁, 藤井宏樹 門脇和男, 茂筑高士, 竹屋浩幸, 戸叶一正

昭和63年度～平成6年度

要 約

一般に酸化物超伝導材料では、結晶粒同志の電気的結合が弱く、通常の焼結法などでは、実用的に重要な特性である臨界電流密度 J_c が極めて低い材料しか得られない。高 J_c 化のためには、超伝導体の微細組織を制御することが重要と考えられる。本研究では、ビスマス系酸化物超伝導体 (Bi-2212相) について、銀基板上で Bi-2212 の結晶粒を c 軸配向させる『部分溶融－徐冷熱処理法』を開発し、優れた特性を有する線材を得た。c 軸配向するメカニズムはまだよく分からないが、徐冷開始温度や徐冷速度、ならびに銀の存在が配向度に大きな影響を及ぼす。このような配向組織を有する線材においては、結晶粒同志の結合が十分に強化されて高い J_c が達成される。例えば 4.2K では、25 テスラという高い磁界中でも、 10^5 A/cm^2 以上という、従来の金属系超伝導体と比べて格段に高い実用レベルの J_c が得られており、強磁界応用に極めて有望であることがわかった。次に、より長尺のテープを得るため、連続ディップコート法を開発した。ビスマス系超伝導体の粉末を含む懸濁液に銀基板テープを連続的に通過させてテープの両面に塗布し、乾燥後コイル状に巻いて上述の部分溶融－徐冷熱処理をする。次に、コイルの隙間に絶縁テープを挿入し、エポキシ樹脂で固めて超伝導マグネットとした。高磁界による強い電磁力に耐え得るよう、絶縁材料や充填材料の選択、ならびにコイルの固定法について試験を繰り返して検討した。これらの酸化物マグネットを、従来の金属系超伝導マグネットの中心部に取り付けて励磁試験を行ったところ、20.9 テスラのバイアス磁界中で 0.9 テスラを発生し、合計で 21.8 テスラを達成した。この値は超伝導マグネットの発生磁界記録を更新するものであり、ビスマス系超伝導マグネットが強磁界発生に有望であることが明らかとなった。一方、ゼロバイアス磁界中においては、温度が $\sim 20\text{K}$ までは十分高い発生磁界が得られ、本 Bi-2212 マグネットは冷凍機冷却型の超伝導マグネットとしても期待される。しかしながら $\sim 30\text{K}$ 以上では Bi-2212 の J_c は急激に低下してしまうことがわかった。そこでイオン照射および電子線照射により、Bi-2212 に磁束線ピン止め点の導入を試み、これらにより J_c がどの程度向上するか系統的に調べた。

1 緒 言

超伝導体の応用のうちで最も重要なものの一つに超伝導マグネットがある。しかしながら従来の金属系超伝導体を使用したマグネットでは、通常液体ヘリウム温度 (4.2K) で運転しなければならず、このことが障害となって種々の分野に広く利用されるまでには至っていない。最近では冷凍技術の進歩により、20K 前後の低温は冷凍機を使用して比較的簡単に得られるようになってきており、この冷凍機冷却による超伝導マグネットが可能になると、その応用分野が飛躍的に拡大すると期待される。酸化物超伝導体は高い遷移温度 T_c を持つのでこれらの温度でも使用が可能であると期待され、超伝導マグネットの巻き線材として有望であると考えられる。

T_c が高いことの他に、一般に酸化物超伝導体は従来の金属系超伝導体に比べて、4.2K などの低温では非常に高

い上部臨界磁界 B_{c2} や不可逆磁界を有することが知られている。これより酸化物超伝導体は低温で使用すれば、高磁界超伝導マグネット用の材料として極めて有望であると考えられる。

超伝導体を用いてマグネットを作製するためには、まず、超伝導体をフレキシブルなテープやワイヤーに加工し、これをコイルに巻かなければならない。酸化物超伝導体は、金属系の化合物超伝導体と同様に、本質的には機械的に脆い性質を有するので、線材を作製するには特別の技術が開発されなければならない。酸化物超伝導体のもう一つの問題点は、いわゆる“弱結合の問題”とよばれるものである^{1,2)}。すなわち、結晶粒同志の結合が弱いため、結晶粒を横切って試料全体には大きな超伝導電流が流れないことである。これは線材応用などにとっては、致命的な欠陥である。結晶粒同志の結合を強化して大きな超伝導電流が流れるようにするには、結晶粒の方位を揃えてやることが有効と考え

られる。

酸化物超伝導体の線材を作製する方法としては、超伝導体粉末を銀管につめ、線材に加工後熱処理をする、いわゆる銀シース法が一般的であるが³⁻⁶⁾、超伝導体粉末を含む懸濁液（スラリー）を金属基板に塗布し熱処理をする塗布法も、その作製法の簡便さから有望であると考えられる。

本研究では、ビスマス系酸化物超伝導体 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ (Bi-2212) について、塗布法の一つであるドクターブレード法を開発してテープ状線材を試作するとともに、結晶粒の方位を揃えるのに極めて有効である『部分熔融-徐冷法』を発明し、臨界電流密度 J_c の優れた線材を得るのに成功した。次に、このドクターブレード法を発展させたディップコート法を開発して長尺テープを作製し、このテープを用いて小型の超伝導コイルを試作し、種々の条件下で特性試験を行った。

また、上述した弱結合の問題のほかに、超伝導体の臨界電流密度を大きく左右するものに、超伝導体中に存在する磁束線のピン止め点（各種の格子欠陥）がある。このような欠陥は様々な方法で導入することが可能と考えられるが、最も確実に制御しやすい方法は、放射線照射により欠陥を導入するものである。このような欠陥が超電導特性にどのような効果を及ぼすかは、実用的な見地からのみならず、基礎的な観点からも非常に興味深い。そこで本研究では、c 軸配向組織を持つ $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (Bi-2212) テープに、Cu ならびに Br イオン照射、および電子線照射を行なって超電導特性の変化を系統的に調べた。

2 ドクターブレード法による Bi-2212/Ag テープの作製

Bi-2212/Ag の短尺テープを、ドクターブレード法と部分熔融-徐冷法とを組み合わせで作製した。図1に、ドクターブレード法によるテープ作製法を示す。Bi-2212粉末は通常の焼結法で作製した。 Bi_2O_3 、 SrCO_3 、 CaCO_3 および CuO の各粉末を $\text{Bi}:\text{Sr}:\text{Ca}:\text{Cu}=2:2:0.98:2$ の割合で十分に混合し、 820°C で12時間反応（仮焼）させて Bi-2212を得た後、これを粉砕して微粉末とした。均一な粉末を得るために、仮焼と粉砕は2回繰り返した。この粉末を溶媒（トリクロロエチレン）やバインダー（ポリビニルブチラル）などの有機物と混ぜ、さらにボールミルで2日間混合して塗布用のスラリーとした。次に、図1のように、刃（ドクターブレード）によってスラリーを均一にキャリアシート上に塗布し、乾燥させて超伝導体と有機物からなるシート（グリーンシート）を作製する。シート（グリーンシート）の厚さは約 $50\mu\text{m}$ である。熱処理を行う金属基板としては、銀を用いた。上述のシートから幅3-5mm、長さ約50mmの単尺テープを切り出てほぼ同じ大きさの銀基板上に乗せ、熱処理を行った。

銀基板上の Bi-2212の微細組織や J_c は、この熱処理条件

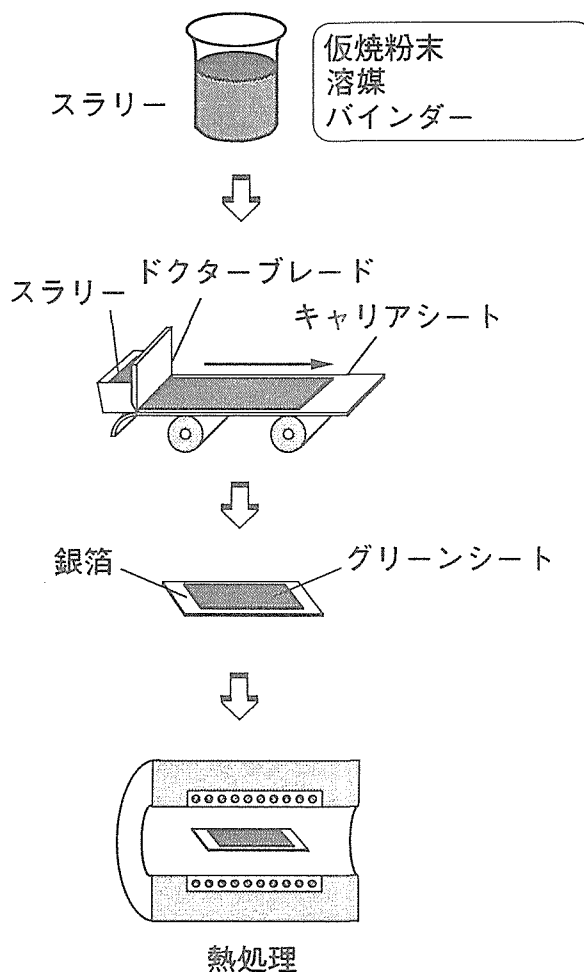


図1 ドクターブレード法による Bi-2212/Ag テープの作製法

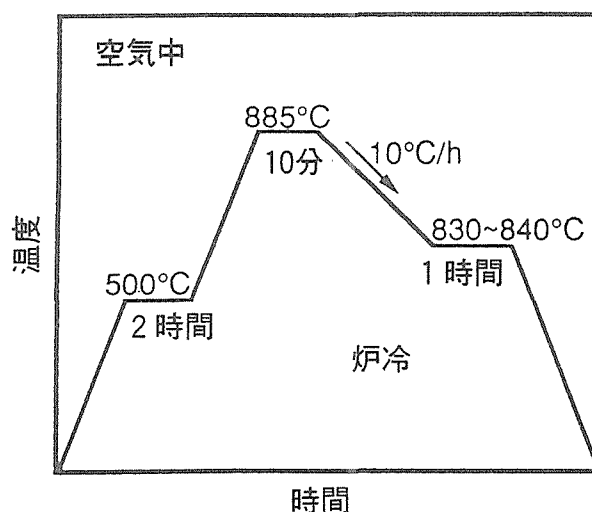


図2 Bi-2212/Ag テープの熱処理パターン

に大きく依存する。ここで我々は、配向組織を得ることのできる部分熔融－徐冷法を開発した。図2に、この部分熔融－徐冷法の熱処理パターンを示す。まずはじめに、酸化物/銀複合テープを500℃で2時間程度加熱して有機物を取り除く。次に、温度をBi-2212の融点よりもわずかに高い885–890℃まで上昇させる。この温度ではBi-2212は溶けて部分熔融状態となっている。この温度から830–840℃まで10℃/時の速度でゆっくり冷却し、最後に室温まで炉冷をする。Bi-2212を熔融させることにより酸化物層の充填率は上昇し、熱処理後の酸化物層の厚さはグリーンシートの厚さの1/3～1/4になる。熱処理後においては、酸化物層は銀基板テープに強固に密着するために酸化物と銀との電氣的、熱的接触は良好であり、銀は酸化物超伝導体の安定化材として働くことが期待できる。

本熱処理のポイントは部分熔融状態からの徐冷にあり、これによってBi-2212の板状結晶が、そのc軸が銀基板に垂直に配向した状態で析出してくる。このc軸配向度や超伝導特性は、熱処理時のいくつかのパラメータに大きく依存する。以下に重要なパラメータについて述べる。

2. 1 冷却速度

図3(a), (b)に、それぞれ885℃から急速に冷却した場合と、ゆっくり冷却した場合の酸化物層の断面組織を示す。

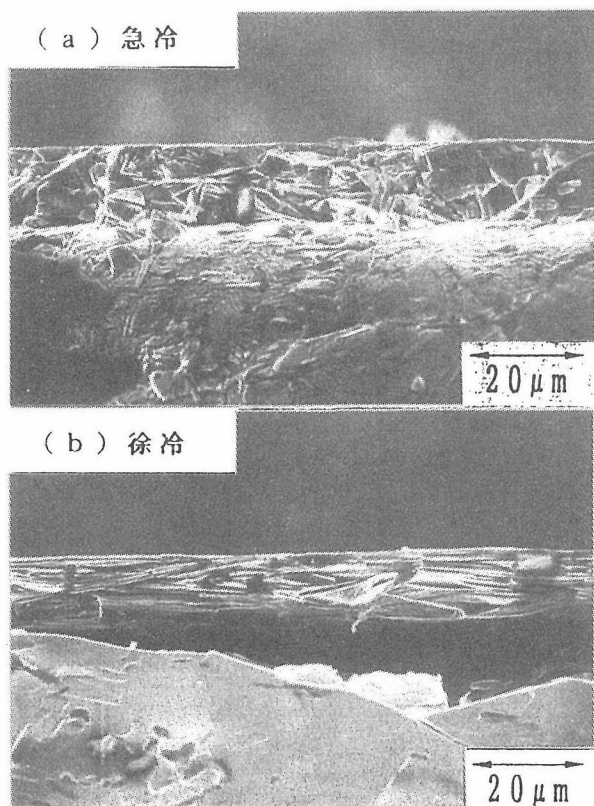


図3 Bi-2212/Ag テープの断面組織。
(a) 部分熔融状態から急冷
(b) 部分熔融状態から徐冷

急速に冷却した場合は緻密なBi-2212層は得られるが、配向はしない。一方徐冷した場合は、Bi-2212板状結晶がその面を銀基板にほぼ平行に配列しているのが観測される。X線回折によると、(b)ではほとんどすべての回折ピークはBi-2212相の(00*l*)反射であることがわかり、これよりBi-2212のc軸が銀基板に垂直に配向しているのがわかる。

J_c はこのBi-2212の微細組織に非常に敏感である。図4に、図3で示したBi-2212/Agテープの4.2Kにおける J_c –B特性を示す。ただし、磁界はテープ面に平行に印加している。配向しないBi-2212層は低い J_c しか示さないが、c軸配向により J_c は大幅に向上し、20テスラの高い磁界においても 10^5 A/cm^2 を越える高い値が得られる。Bi-2212の J_c の磁界依存性は、Nb-TiやNb₃Snなどの従来の金属系超伝導線材の磁界依存性よりもはるかに小さいため、高磁界でも高い J_c を示す。このため、後に詳しく述べるようにBi-2212/Ag線材は高磁界応用に極めて有望である。

Bi-2212が凝固した後の冷却速度も重要なパラメータである。Bi-2212は低温で準安定であり、低温でアニールすると多量の酸素を吸ってBi-2201, CuOおよびBiに富んだ相に分解すると報告されている⁷⁾。しかしながらこの分解は、～400℃以下の温度では事実上起こらない。このため、部分熔融－徐冷熱処理後の冷却の過程で、Bi-2212が準安定になる温度から～400℃までの温度でBi-2212が分解する可能性がある。Bi-2212が準安定になる温度は酸素分圧に依存する。A. C. 帯磁率の測定から、Bi-2212が分解すると結晶粒同志の結合が弱くなることが示唆されており⁸⁾、これは J_c の劣化をもたらす。Bi-2212の分解を抑制するには、Bi-2212が分解を開始する温度よりも高い温度から速やかに冷却するのが有効である。

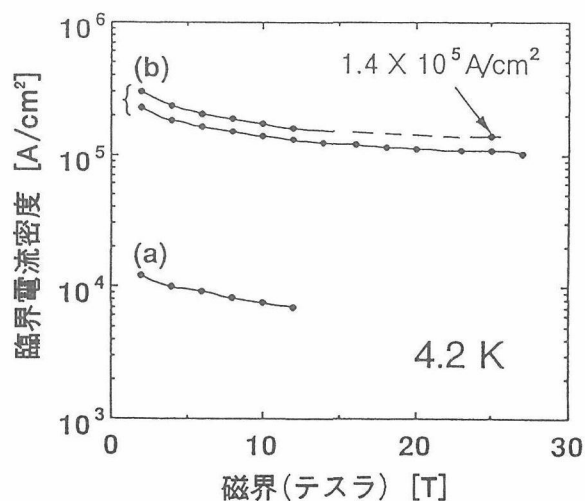


図4 Bi-2212/Ag テープの4.2Kにおける臨界電流密度－磁界曲線。
(a) 部分熔融状態から急冷
(b) 部分熔融状態から徐冷

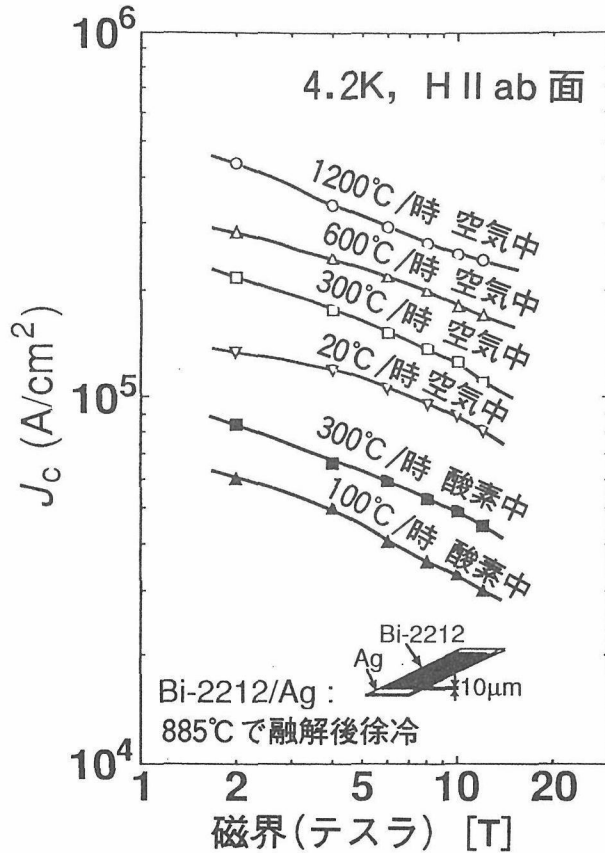


図5 835℃からの冷却速度が臨界電流密度-磁界曲線におよぼす影響。

図5には、部分熔融-徐冷したBi-2212/Agテープについて、4.2Kにおける J_c -B曲線の、835℃から400℃までの冷却速度依存性を示す。 J_c は冷却速度が高くなるとともに上昇するのがわかる。同じ冷却速度で比較した場合、酸素雰囲気中で冷却した試料は大気中で冷却した試料よりも低い J_c を示すが、これは酸素分圧が高くなるに従ってBi-2212の分解が促進されるためであると考えられる。最も高い J_c は、1200℃/時の冷却速度で得られ、その値は4.2K、12テスラで $2.4 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$ であった。

2. 2 Bi-2212層厚

上述した冷却速度の他に、Bi-2212の配向度に影響を及ぼすもう二つの重要なパラメータがあるが、その一つはBi-2212層の厚さである。図6に、Bi-2212層厚の異なるいくつかの試料断面の走査電顕写真を示す。Bi-2212層厚が20 μm 以下の場合、良く配向した組織が得られるが、層厚が30 μm 以上になると配向組織は酸化層の表面近傍、あるいは酸化層/銀の界面近傍でしか得られない。この結果はBi-2212の配向が酸化層の表面あるいは酸化層/銀界面で始まり、それから酸化層の内部に進行して行くことを示唆している。臨界電流 I_c あるいは J_c も酸化層の層厚に敏感である。図7は4.2K、10テスラにおける I_c ならびに J_c を酸化層厚の関数として示す。層厚が増加するとともに

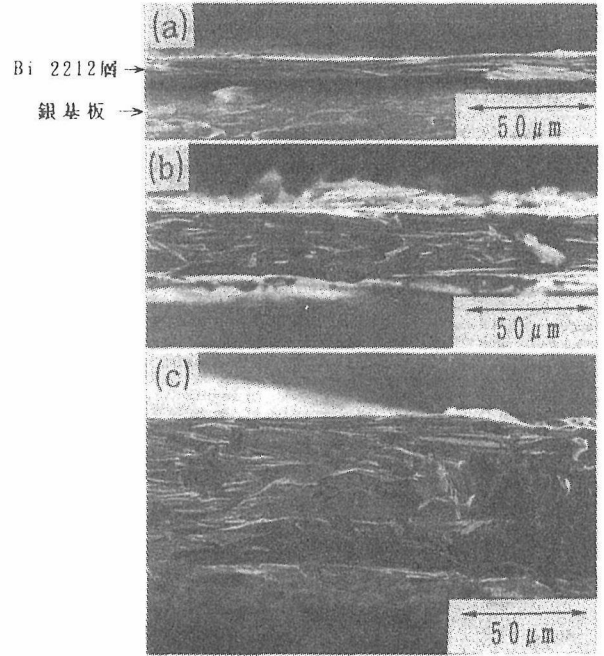


図6 層厚の異なる3種のBi-2212/Agテープの断面組織

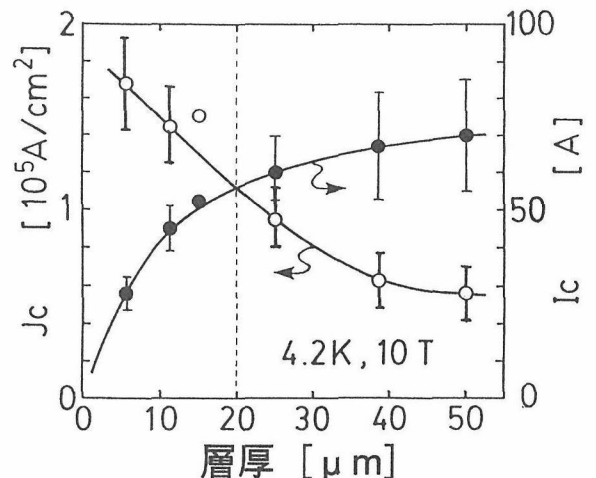


図7 4.2K、10TにおけるBi-2212/Agテープの I_c ならびに J_c の層厚依存性。

に、 I_c は増加するが、 J_c は低下する。 I_c -層厚曲線は、二つの部分からなると考えられる。すなわち、層厚が15 μm 以下では I_c は層厚とともに急激に増加するが、15 μm 以上では、 I_c の増加は緩やかである。この I_c の層厚依存性は微細組織から理解される。層厚が15 μm 以上では、配向していない、従って I_c の小さい領域が酸化層の中心部分に現れ、この領域は層厚が増加するとともに拡大する。 J_c が層厚とともに低下するのも、この配向していない領域が拡大するためである。

2. 3 銀基板

Bi-2212薄膜の場合、配向組織は金や白金上では形成されないと報告されており⁹⁾、このことから銀基板が配向化

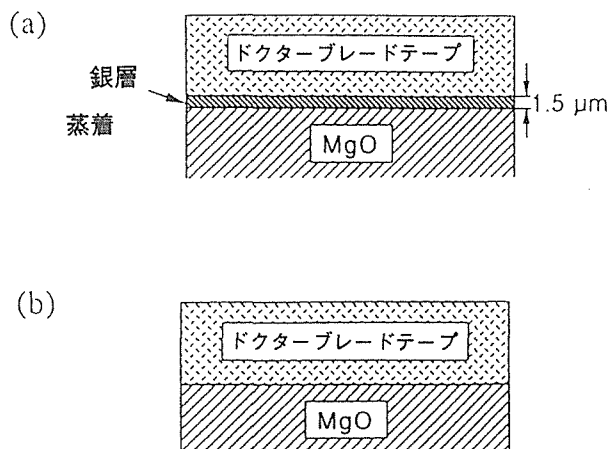


図8 Bi-2212/Ag の配向化におよぼす銀の役割を調べるために準備した試料

に重要な役割を果たすと考えられる。銀の一つの役割は Bi-2212 の融点を下げることである。銀は酸化物と反応して融点を下げるが、銀と酸化物の新しい化合物は形成されない。Bi-2212 の生成ならびに配向化におよぼす銀の役割を調べるために、図 8 に示すような二種類の試料を準備した。二つの MgO (100) 基板を用意し、一つはそのままの状態の上にドクターブレードテープ (DB) を乗せ、種々の条件で熱処理した。もう一つは、約 $1.5\mu\text{m}$ 厚の銀層を蒸着させ、その上にドクターブレードテープを乗せて熱処理した。図 8 (a) の DB/Ag/MgO の場合、図 2 で示した熱処理を行うと、銀基板を用いた場合と同様に良好な c 軸配向組織が得られた。熱処理後は、酸化物と MgO の界面に銀は観察されず、銀はすべて酸化物層中に溶解したと考えられる。熔融後の酸化物層厚は約 $15\mu\text{m}$ であるから、約 10 体積%の銀が酸化物層中に存在していることがわかる。一方の図 8 (b) の DB/MgO では、図 2 の熱処理では酸化物層は融解せず、従って配向組織は得られない。これより銀は酸化物の融点を下げることがわかる。そこで図 2 の最高温度を 885°C から 900°C に上昇させると、Bi-2212 層は融解し、部分的に配向化が起きるようになる。すなわち、酸化物の表面あるいは酸化物/MgO の界面では配向しているが、酸化物層内部では配向度はかなり劣っている。これより、銀が Bi-2212 の配向を促進することがわかる。しかしながら凝固した Bi-2212 相中には銀は固溶していない。Bi-2212 相の析出・成長にともなって銀は Bi-2212 から液相に排出され、最後は粒状となって Bi-2212 の粒界に存在するようになる。

2. 4 ビスマス雰囲気中での熱処理

熱処理プロセスにおける最高温度は Bi-2212 の融点よりも高いため、熱処理中に酸化物層から、蒸気圧の高いビスマスが幾らか蒸発し、酸化物の組成が変化してしまう可能性がある。図 9 には、熱処理中の Bi-2212/Ag テープの重

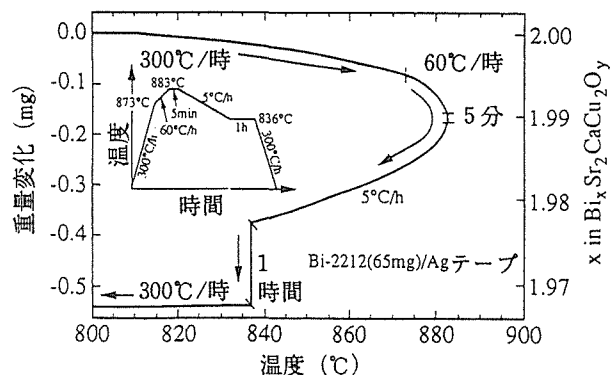


図9 部分熔融－徐冷熱処理における Bi-2212/Ag テープの重量変化

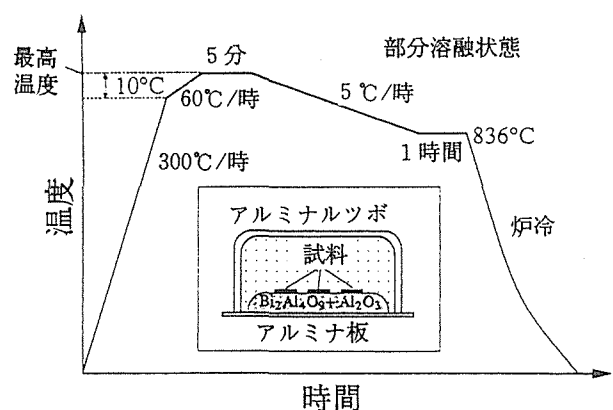


図10 ビスマス雰囲気中における部分熔融－徐冷熱処理

量変化を示す。この熱処理中の重量変化は、ビスマスの蒸発によるものと考えられる。計算してみると、ビスマス全量の約 1.5% が 800°C 以上の高温において蒸発している。このビスマスの蒸発によって酸化物層中の組成が変化し、酸化物層には (Sr, Ca)-Cu-O 相 (Bi-free 相) が析出するようになる。この (Sr, Ca)-Cu-O 相は超伝導電流の障害物として働くが、偏析し易いため、テープ線材の J_c は大きなバラツキを示すことになる。

熱処理時のビスマスの蒸発を抑制して均一な微細組織を得るには、ビスマスの蒸気中で部分熔融－徐冷熱処理を行うのが有効である。そのために、図 10 に示すような熱処理を行った。まず、ドクターブレードシートを銀基板上に置き、 500°C で 1 時間熱処理して有機物を除去した。この複合テープを $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ と Al_2O_3 の混合粉末の上に置き、アルミナのルツボで蓋をして部分熔融－徐冷熱処理を行った。これにより、熱処理時に $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ 粉末からビスマスが蒸発し、ルツボ内はビスマス雰囲気となるので酸化物層からのビスマスの蒸発が抑制され、Bi-free 相の析出量が低減されて J_c の再現性が向上する。図 11 に、 $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ とともに熱処理した試料、および $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ を使用しないで熱処理

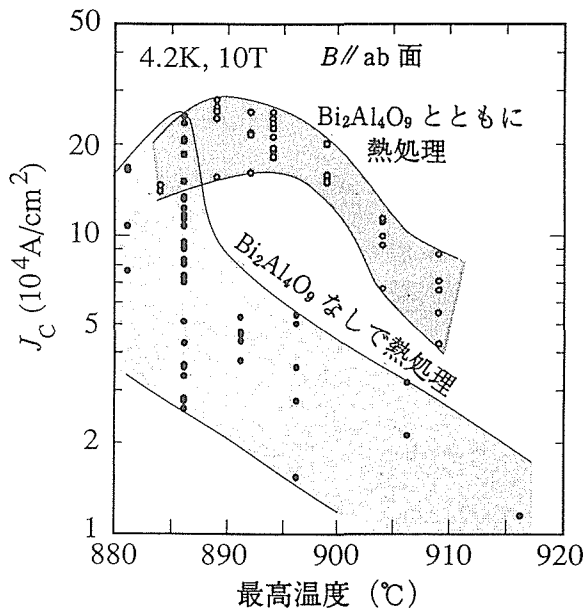


図11 4.2K, 10TにおけるBi-2212/Agテープの J_c の再現性。

した試料について、4.2K, 10テスラにおける J_c の再現性を、部分熔融-徐冷熱処理における徐冷開始温度の関数として示した。 $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ を使用しないで熱処理した場合、 J_c 値にはかなり大きなバラツキが観測され、また J_c は、徐冷開始温度が最適温度である885℃を越えると急激に低下してしまう。熱処理後の組織観察の結果、ピスマスが蒸発するために、Bi-free相の大きな析出物が酸化層中に多数認められた。このような大きなBi-free結晶は超伝導電流の流路を制限し、 J_c 値を低下させる。

一方、 $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ とともに熱処理した試料では、 J_c 値のバラツキははるかに小さい。 J_c は徐冷開始温度に依存するが、その依存性は $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ を使用しないで熱処理した場合よりもはるかに小さい。すなわち $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ を用いて熱処理する場合は、 10^5A/cm^2 以上の高い J_c を再現性よく得るためには、図11に示すように徐冷開始温度は885–900℃の範囲内にあればよいが、 $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ を使わないで熱処理する場合、徐冷開始温度は非常に狭い温度範囲になければならない。これは大きなコイルを熱処理する場合、 $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ を使えば炉内の温度の不均一性をそれほど注意しなくてもよいことを意味し、実用上大きな利点となる。ただし $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ を使用した場合でも、徐冷開始温度が900℃を越えると J_c は急激に低下し始める。しかしながらこの場合の J_c の低下は、Bi-free層が形成されるためではない。900℃以上の場合でも、Bi-free相の析出量は非常に少ない。SEM観察によると、900℃以上の熱処理では、1mm程度の非常に大きなBi-2212結晶粒が認められ、これらの大きな結晶粒間には、方位がランダムで小さなBi-2212結晶が観察された。これらの小さなBi-2212結晶は、大きなBi-2212が成長した結果導入された歪みを緩和するために形成されたと考えられ

るが、これが J_c を低下させると考えられる。

3 Bi-2212/Agテープの臨界電流特性

すでに述べたように、4.2Kなどの低温では、Bi-2212/Agテープは極めて優れた J_c 特性を示す。配向組織を有するテープでは、25テスラという非常に高い磁界中でも、 10^5A/cm^2 以上という実用レベルの J_c が容易に得られる。図12に、配向したBi-2212/Agテープの、4.2Kにおける典型的な J_c -B曲線を、従来の金属系超伝導線材のそれらと比較して示す。Bi-2212/Agテープの J_c の磁界依

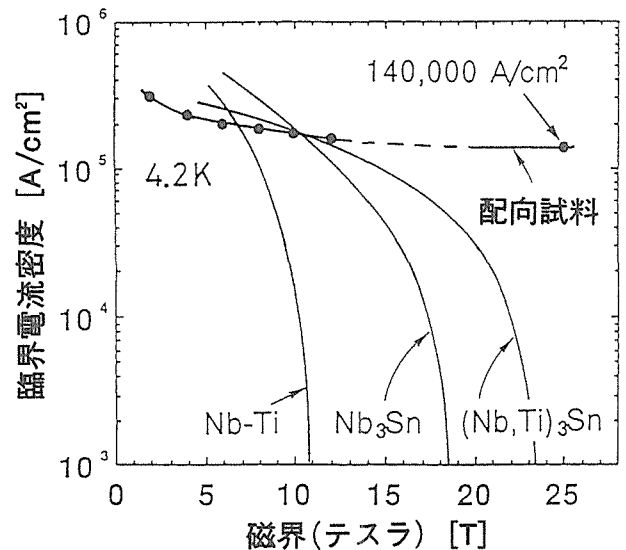


図12 Bi-2212/Agテープと、従来の金属系超伝導線材の4.2Kにおける特性比較。

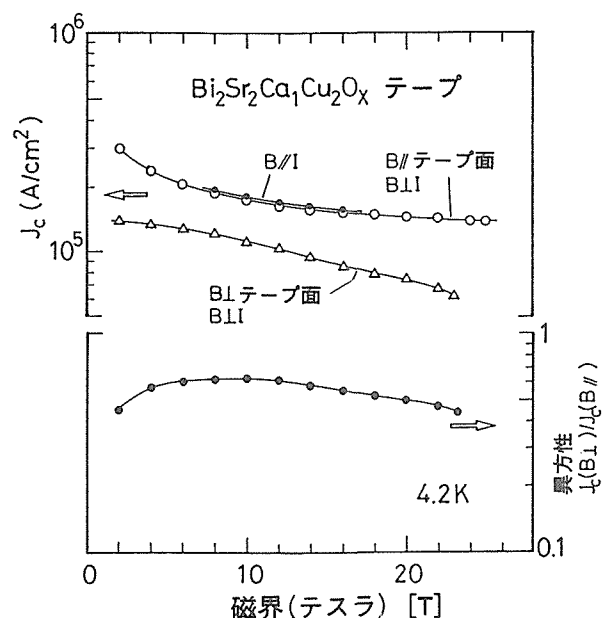


図13 Bi-2212/Agテープの J_c の、磁界方位異方性。

存性は、従来の金属系超伝導線材のそれと比べて非常に小さいが、これは酸化物超伝導体が4.2Kでは非常に高い不可逆磁界 B_{irr} を有するためであり、これによって酸化物超伝導体は高磁界中でも高い J_c を保つことができる。この結果より、配向した Bi-2212/Ag テープ状線材は、現在の实用超伝導線材では不可能な20テスラ以上の高磁界应用到極めて有望であると結論することができる。

一般に高温酸化物超伝導体は層状の結晶構造を有するため、印加磁界の方位によって J_c に違いの出ることが考えられる。この J_c の磁界方位による異方性は、超伝導マグネットなどの応用を考える場合、十分に検討されなければならない因子である。図13に、磁界をテープ面に平行、ならびに垂直に印加した場合の4.2Kにおける J_c を示す。印加磁界と電流の関係は図に示した通りである。また、図には $J_c(B_{\perp})/J_c(B_{\parallel})$ で定義した異方性因子も示した。磁界 $\perp$ テープ表面の場合の J_c は、磁界 $\parallel$ テープ表面の場合の J_c よりも低い。しかしながら磁界 $\perp$ テープ表面の場合でも、16テスラの磁界まで 10^5 A/cm^2 を越える高い値が得られる。これより、4.2Kにおいては J_c -B 曲線の印加磁界方位による異方性は十分に小さく、超伝導マグネットなどの応用には特に問題とならないことがわかった。

上述したように、4.2Kにおいては Bi-2212/Ag テープは実用上十分に高い J_c を示すが、しかしながら高い温度領域においては、Bi-2212の磁界中における J_c はかなり低くなってしまふ。図14(a)および(b)に、それぞれ磁界をテープ面に平行および垂直に印加した場合の J_c -B 曲線の温度依存性を示す。20K以下の温度では、両磁界方向ともに比較的高い J_c が得られ、これより磁界があまり高くな

ければ Bi-2212/Ag テープは20K以下の温度では実用化される可能性がある。緒言でも述べたように、20K程度の温度は、冷凍機により比較的容易に得られるようになってきており、液体ヘリウムを使用しない冷凍機冷却による Bi-2212マグネットが期待される。しかしながら30K以上では、温度が上昇するとともに磁界中の J_c は急激に低下する。特に、磁界がテープ面に垂直 (c 軸に平行) に印加された場合、 J_c の温度依存性は非常に大きい。これは、高温においては、磁束線のピン止めはテープ面に平行に印加した磁界に対してのみ有効であることを示しており、これは単結晶の結果と一致している。

4 Bi-2212/Ag コイルの試作

上述のように、Bi-2212/Ag の単尺テープはドクターブレード法によって容易に作成できる。しかしながら、長さが1m以上のテープは、以下に述べる連続ディップコート法により更に簡単に作製することが可能である。また、パンケーキタイプの Bi-2212コイルもこの方法で作成することができる。ディップコート法によるパンケーキコイルの作製法を図15に示す。Bi-2212粉末と各種有機物からなるスラリーを、ドクターブレード法の場合と同様にして作製した。ただし、スラリーの粘性を低くするために、溶媒(トリクロロエチレン)の割合をドクターブレード法の場合よりも高くしてある。幅10~30mm、厚さ50 μm 、長さ5~30mの銀テープを、スラリーの中に連続的に通過させることによりテープの両面にスラリーをコートする。テープの送り速度は毎分90cm前後である。銀基板にスラリーを均一に塗布するためには、スラリーの粘性を調節することが

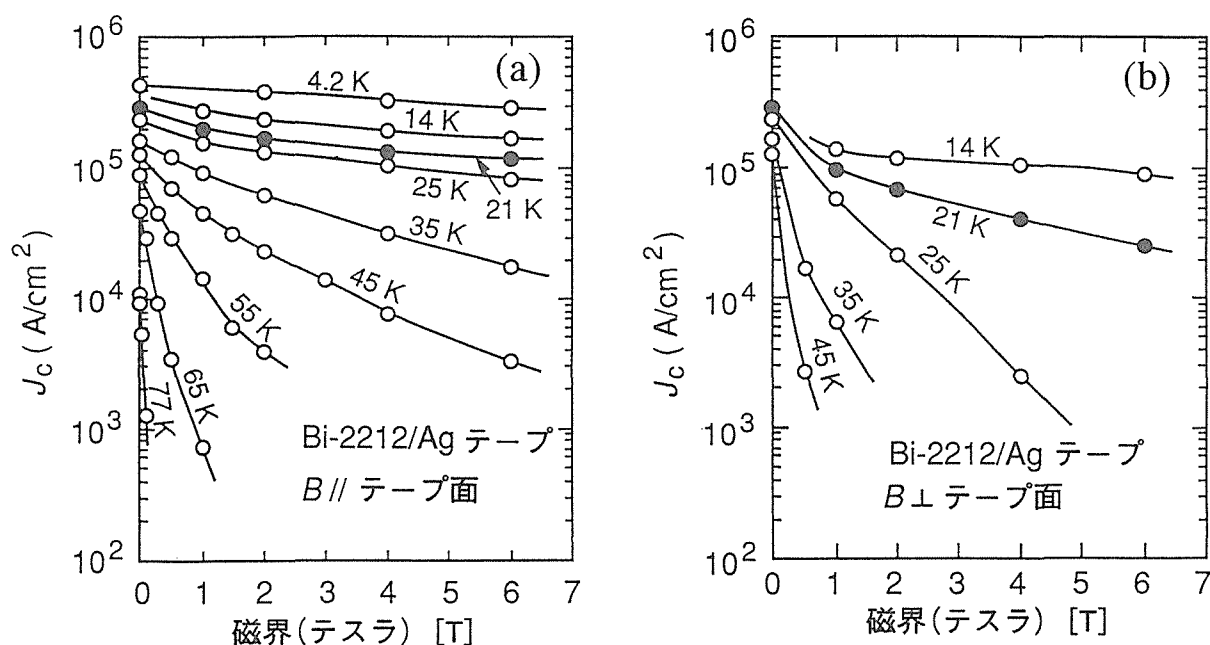


図14 Bi-2212/Ag テープの臨界電流密度-磁界曲線の温度依存性。

(a) 磁界はテープ面に平行 (b) 磁界はテープ面に垂直。

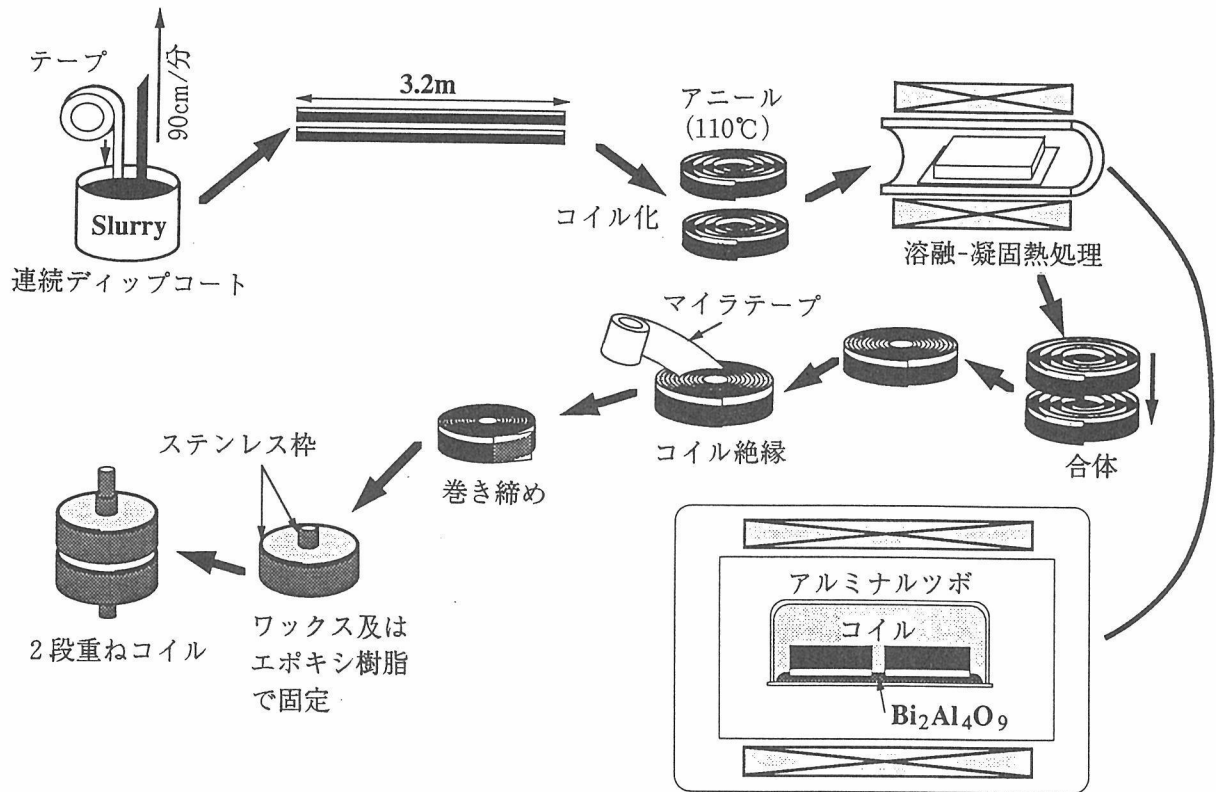


図15 連続ディップコート法による Bi-2212パンケーキコイルの製法。

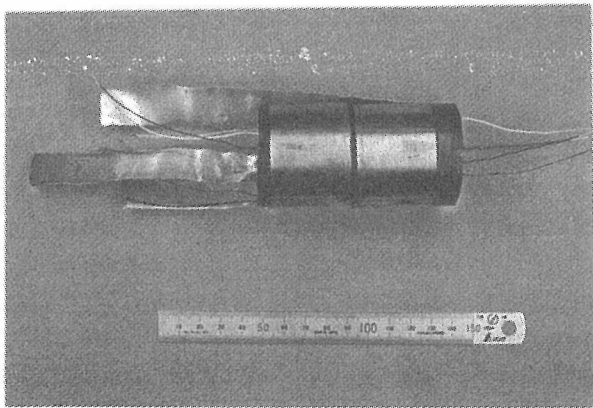


図16 連続ディップコート法で作製した Bi-2212小コイル。

表1 二段重ねパンケーキコイルの諸元

テープ長	7.3m×2
Bi-2212 の断面	15μm×22mm×2
巻き数	154
内径	13mm
外径	46.5mm
含浸材	エポキシ樹脂

非常に大切である。スラリーの粘性は、主に有機溶媒の割合を変えることにより変化させることができる。ディップコートして溶媒を完全に蒸発させた後、テープをゆるくコイル状に巻く。この時各ターン間のテープ相互の接触を避けるために、1～2mmの隙間を開けて巻く必要がある。熱処理条件は、ドクターブレード法の場合と同様である。熱処理はビスマスの蒸発を抑制するために $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ の粉末を使用したビスマス雰囲気中で行った。熱処理後、二つあるいは三つのパンケーキコイルを合体させてターン数を増大させ、更に有機物テープ（マイラテープ）をコイルの隙間に挿入して各ターンを絶縁する。また、電流導入用の

リード（厚さ100μmの銀テープ）ならびに電圧モニター用のリード線を Bi-2212複合テープの銀基板に半田付けする。その後、コイルを固く巻き締め、最後にエポキシ樹脂で固める。このようにして幾つかのパンケーキコイルを作製し、それらを軸方向に重ね、直列に接続して二段重ねコイルあるいは三段重ねコイルとした。図16に二段重ね小コイルの例を、また表1に、このコイルのパラメータを示した。

5 コイル試験

Bi-2212パンケーキコイルの特性試験は、種々の温度に

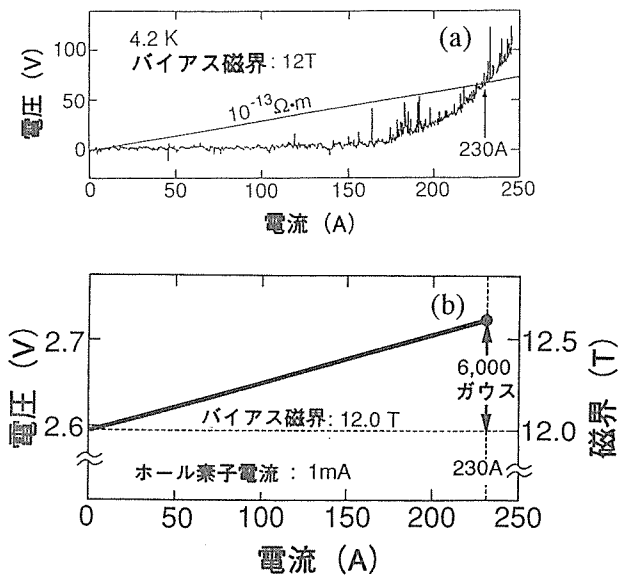


図17 4.2Kにおけるコイル試験結果。
(a)コイルの電流－電圧曲線
(b)コイルにセットしたホール電圧。

においてバイアス磁界中で行った。バイアス磁界の発生には、20テスラまでの各種超伝導マグネット、あるいは東北大学金属材料研究所のハイブリッドマグネットを用いた。パンケーキコイルをこれらのマグネットの中心に挿入し、コイルに電流を流しながらコイルの電圧を測定した。コイルによって発生した磁界はコイルの中心にセットしたホール素子で測定した。シングルパンケーキコイルの試験結果の例を図17に示す。図17(a)は4.2K、12テスラのバイアス磁界でのコイルの電圧－電流特性である。これからわかるように、コイルの I_c はクライテリオンに依存し、通常用いられる $10^{-13} \Omega m$ で定義した I_c は230Aであった。図17(b)はホール電圧のコイル電流依存性である。ホール電圧は電流とともに直線的に上昇する。ホール素子で測定した $I_c = 230A$ に対応するコイル中心での発生磁界は0.6テスラであった。この値は、 I_c とコイルのパラメータから計算によって求めた発生磁界である0.64テスラにほぼ等しくなっている。

これまでも述べてきたように、部分溶融－徐冷法で作製した Bi-2212/Ag テープ線材は、20テスラ以上の磁界中でも高い J_c を保ち、高磁界発生に有望であると考えられる。そこで二段重ねのパンケーキコイルを超伝導マグネットのインサートコイルとして使用し、従来の金属系超伝導マグネットだけでは発生できない高い磁界の発生を試みた。図18に、今回の試験に用いた超伝導マグネットシステムを示す。この超伝導マグネットは、Nb-Ti や $(Nb, Ti)_3Sn$ 多芯線材を用いて作製した四つのコイルからなっている。Bi-2212パンケーキコイルは外径46～48mmであり、これを上述の超伝導マグネットシステム（50mm 内径）の中心

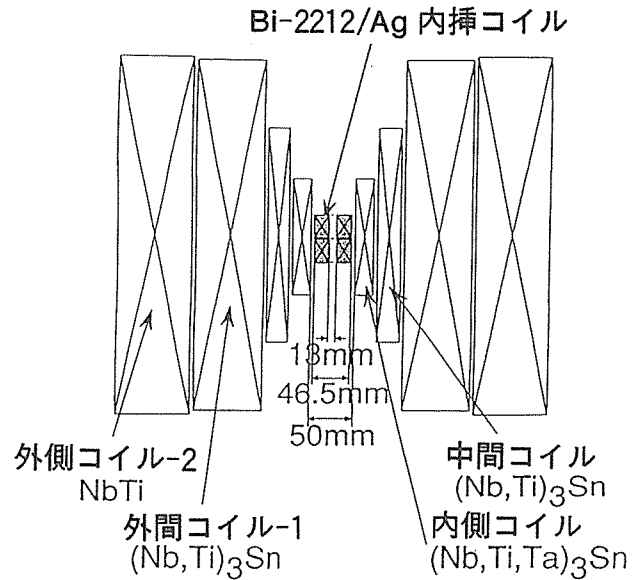


図18 Bi-2212コイルの試験に用いた超伝導マグネットシステム。

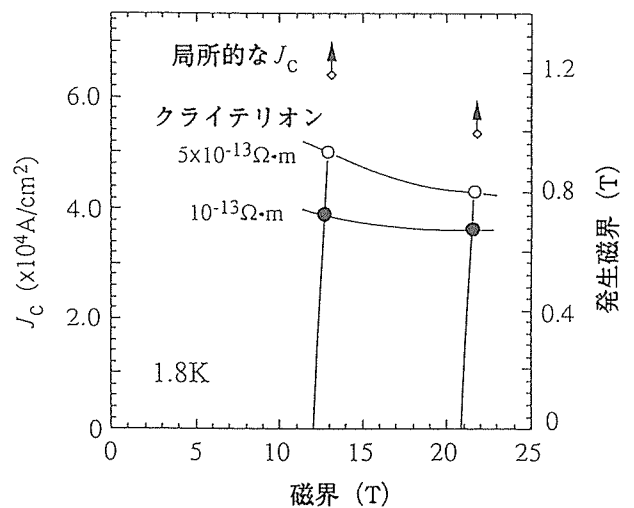


図19 Bi-2212コイルの J_c のバイアス磁界依存性。

にセットしてある。Bi-2212/Ag コイルの試験は、飽和超流動ヘリウム温度において、超伝導マグネットにより20.9テスラまでのバイアス磁界を発生させた状態で行った。一例として、図16に示したコイルの、20.9テスラにおける I_c 、および Bi-2212層当たりの J_c は、それぞれ310A および $47,000 A/cm^2$ （いずれもクライテリオンは $10^{-13} \Omega m$ ）であった。この時のコイルによる発生磁界は0.9テスラであり、超伝導マグネットと Bi-2212コイルとを合わせて全体としては21.8テスラが発生できた。この磁界は超伝導だけによる発生磁界としては世界最高の値であり、Bi-2212を用いた線材が高磁界発生に極めて有望であることを実証するものである。

図19に、他のパンケーキコイルの J_c のバイアス磁界依

存性を示す。20.8テスラのバイアス磁界中で I_c および J_c は、それぞれ295A および $30,000\text{A}/\text{cm}^2$ (いずれもクライテリオンは $10^{-13}\Omega\text{m}$) であった。ここでもしクライテリオンを、 $I-V$ 曲線の傾きが急激になる $5 \times 10^{-13}\Omega\text{m}$ で定義すると、20.8テスラでの I_c は350A に上昇する。このように I_c がクライテリオンに大きく依存するのは、Bi-2212/Ag テープの局所的な I_c が大きくばらついているためと考えられる。実際、50mm 間隔で電圧タップを銀基板に取り付け、局所的な I_c を測定したところ、大部分は350A よりも大きな I_c が観測された (例を図19に示す)。このように大きな I_c のバラツキは、主にコイル巻き締め時に導入される微細なクラックによると考えられる。実際、曲率半径の小さい中心部分では、大きな曲げ歪みのために局所的な I_c が小さく、コイルの外側では曲げ歪みは小さくて I_c が大きいことがわかっている。従ってコイル化のプロセスをさらに改善することにより、より高い I_c と発生磁界が達成されるものと期待される。

すでに述べたように、最近では20K 前後の温度は冷凍機により比較的簡単に得られるようになってきており、高温超伝導体はこの温度領域で使用可能であると期待される。現在、冷媒を使用しないマグネットの開発が、同じビスマス系超伝導体である $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (Bi-2223) を用いて、

いくつかの研究機関で進められている^{10,11)}。我々の Bi-2212/Ag テープ線材も、図14に示したように20K 前後の温度領域では優れた J_c-B 特性を示すので、冷媒を使用しない冷凍機冷却型の超伝導マグネットに有望であると考えられる。そこで、ディップコート法による Bi-2212パンケーキコイルについて、この温度領域で特性試験をおこなった。この目的のために、より大きな二段重ねコイルを作製し、ゼロバイアス磁界中において種々の温度で試験を行った。図20にこのコイルを示す。外径は94mm、内径20mm である。まず、液体ヘリウム中 (4.2K) において試験したところ、 $10^{-13}\Omega\text{m}$ のクライテリオンで、 I_c および Bi-2212層当たりの J_c は、385A および $115,000\text{A}/\text{cm}^2$ であり、この時の発生磁界は2.6テスラであった。この発生磁界は、酸化物超伝導体を用いて発生した磁界としては、当時においては世界最高レベルであった。次に、コイルの I_c (J_c) 特性の温度依存性を測定したが、温度は液体ヘリウムから蒸発したヘリウムガスをを用いて制御した。測定結果を図21に示す。20K における I_c は225A であり、対応する発生磁界は1.53テスラであった。この発生磁界は4.2K の時の約60%であり、十分に高い値であるといえる。したがって Bi-2212/Ag 線材も、冷凍機冷却型の超伝導マグネットに十分使用できると期待される。

6 照射効果

これまでに述べてきたように、ビスマス系酸化物超伝導体は、低温では高磁界中においても優れた臨界電流特性を示し、高磁界発生用のマグネットとして極めて有望である。しかしながら図14に示したように、ビスマス系酸化物超伝導体の J_c は、温度が高くなると急激に低下してしまう。特に、この超伝導体の結晶の c 軸方向に平行に磁界を印加

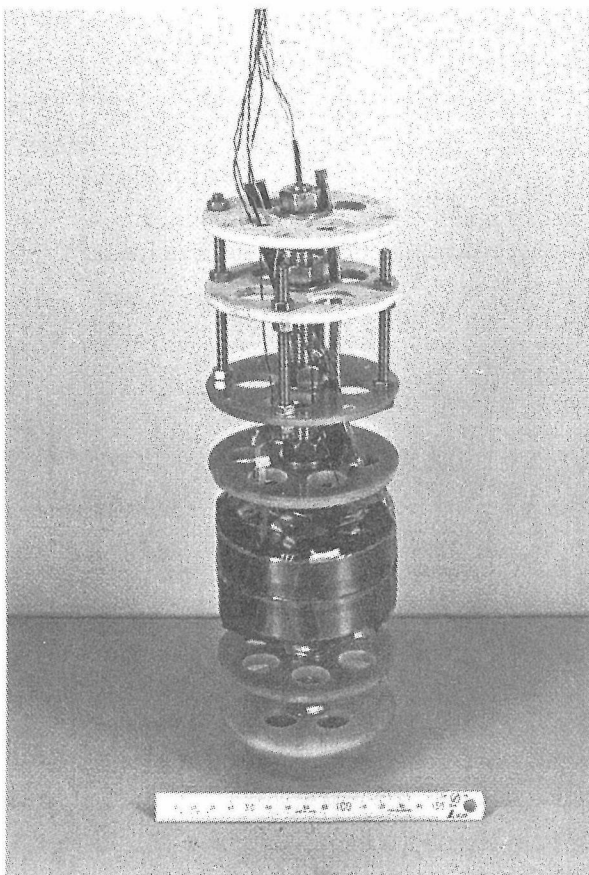


図20 2段重ね Bi-2212パンケーキコイル。

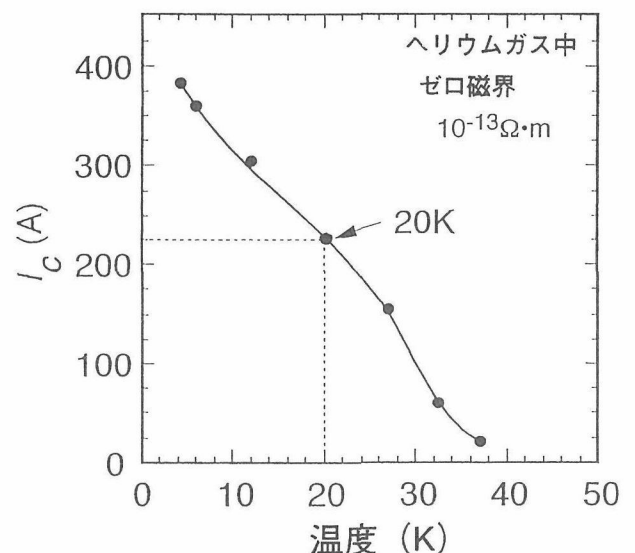


図21 図20に示すコイルの臨界電流の温度依存性。

した場合の J_c の低下が著しく、このことが液体窒素温度など、高温での応用を困難にしている。高温での J_c を高めるためには、従来の金属系超伝導材料の経験に照らし合わせると、磁界の印加にともなって超伝導体の中に入射した磁束線の動きを止めるような欠陥(磁束線のピン止め点)を導入することが有効と考えられる。ただし、ビスマス系酸化物のように、超伝導特性が強い二次元性を示す場合にも、導入した欠陥が磁束線のピン止め点として有効に働くか否かについては簡単には予測できない。そこで本研究では、ビスマス系酸化物においてイオン照射や電子線照射によって欠陥を導入し、これらの欠陥がピン止め点としての程度有効に働くか否かを系統的に調べた。

6-1 照射実験

試料はドクターブレード法に、部分熔融状態からの徐冷を組み合わせで作製した Bi-2212 厚膜テープである。イオン照射は、日本原子力研究所(原研)のタンデム加速器により、真空中、 $\sim 100\text{K}$ で行なった。イオンは Cu^{11+} および Br^{11+} で、加速エネルギーはどちらも 180MeV 、照射量は $10^{10} \sim 10^{13}\text{ions/cm}^2$ の範囲で変化させた。また、 3MeV の電子線照射を原研(高崎研)のダイナミトロン加速器を用いて行なった。照射量は $10^{17} \sim 5 \times 10^{18}\text{e}^-/\text{cm}^2$ である。いずれの場合も、ビームは c 軸に平行に照射した。イオン照射後の欠陥の構造を 400kV の高分解能透過電顕で観察したところ、ビームに平行に細長い円柱状の欠陥が多数観察された。一方、電子線照射した場合は、透過電顕では欠陥は観察されなかった。これより電子線照射で形成されるものは、フレンケルペアなどの小さい欠陥と考えられる。

6-2 結果

照射による T_c の変化を四端子抵抗法で測定した。図22に、イオン照射ならびに電子線照射した場合の、 T_c の照射量依存性を示す。ここでは超伝導遷移曲線の中点、ならびに

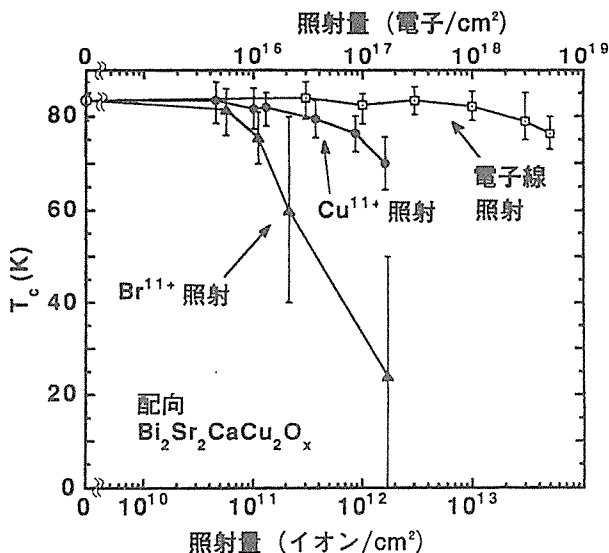


図22 イオン照射ならびに電子照射による T_c の変化。

遷移幅を、照射量の関数として示した。 Cu^{11+} ならびに Br^{11+} 照射の場合、照射量が $5 \times 10^{10}\text{ions/cm}^2$ までは T_c はほぼ一定であり、さらに照射量が増加すると T_c は徐々に低下する。遷移幅は照射量とともに増加する。照射によって T_c が低下するのは、導入された円柱状欠陥のまわりの結晶構造に歪みが生じるためと考えられる。すなわち、円柱状欠陥はアモルファスからできており、通常アモルファスは結晶状態の時よりも体積が膨張するので周囲の結晶格子に圧縮応力を及ぼし、これによって T_c が低下すると考えられる。 Cu^{11+} 照射と Br^{11+} 照射の違いは、おそらく円柱状欠陥の直径の違いによると考えられる。一方電子線照射の場合は、 T_c は照射に対してはるかに鈍感であることがわかる。 T_c は $10^{18}\text{e}^-/\text{cm}^2$ までほとんど一定であり、 $3 \times 10^{18}\text{e}^-/\text{cm}^2$ で約 5K の低下が認められた。電子線照射の場合、遷移幅の広がりも観察されない。電子線照射の場合、形成される欠陥は主に原子空孔などの点欠陥であると考えられる。

J_c は主として直流磁化測定から評価した。磁化曲線 ($M-H$ 曲線) を、試料振動型磁力計により種々の温度で測定し、 J_c に比例する量であるヒステリシス ΔM を求めた。ただし、磁界は Bi-2212 結晶の c 軸に平行にかけた。イオン照射の場合、実質的な ΔM の上昇は、照射量がそれぞれ $5 \times 10^{10}\text{Cu}^{11+}/\text{cm}^2$ および $1 \times 10^{10}\text{Br}^{11+}/\text{cm}^2$ 以上で観察された。一方、電子線照射では、 ΔM を増大させるためには $10^{17}\text{e}^-/\text{cm}^2$ 以上という、はるかに大きな照射量が必要であった。図23に、 24K 、 1 テスラならびに 2 テスラにおける ΔM の、照射量依存性を示す。イオン照射の場合、 ΔM は照射量とともに急激に上昇することがわかる。 Cu イオン

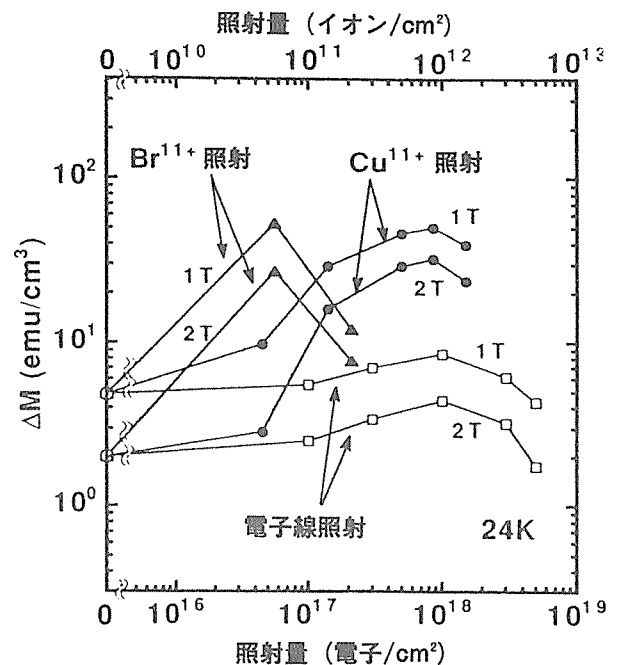


図23 磁化曲線におけるヒステリシス (ΔM) の照射量依存性。

照射の場合 10^{12} ions/cm² で、また Br イオン照射では 5×10^{10} ions/cm² 付近で ΔM は最大になり、1桁程度の ΔM の上昇が得られるが、これは導入された円柱状欠陥が有効な磁束線のピン止め点として働いているためである。さらに照射量が増大すると ΔM は低下し始めるが、これは主に T_c が低下するためと考えられる。一方電子線照射では、 10^{18} e⁻/cm² 付近で ΔM は最大になるが、その上昇率は小さい。これより、点欠陥などの小さな欠陥は、Bi-2212においては強い磁束線ピン止め点とはならないと考えられる。

図24に、イオン照射ならびに電子線照射した試料の、4.2K、41.8K、60K、および77Kにおける ΔM の磁界依存性を示す。照射量はそれぞれ 1.4×10^{11} Cu¹¹⁺/cm²、 5.6×10^{10} Br¹¹⁺/cm² および 10^{18} e⁻/cm² とした。60K 以下の温度においては、 ΔM はいずれにおいても照射によって上昇するのがわかる。後に述べるように、 ΔM の上昇は抵抗法による J_c の上昇よりもはるかに大きいので、照射による ΔM の上昇は主として Bi-2212 結晶粒の粒内 J_c の上昇によると考えられる。イオン照射した場合、60K 以下の温度においては、 ΔM の磁界依存性は大幅に小さくなっており、高磁界側でのピン止め特性が飛躍的に向上していることがわかる。これはイオン照射によって導入された円柱状の欠陥が、

この温度範囲では極めて有効な磁束線のピン止め点となっていることを示している。しかしながら60K以上の温度においては、 ΔM の上昇は60K以下の場合に比べて顕著ではない。たとえば77Kにおいては、Cu¹¹⁺照射の場合は ΔM の上昇は非常に小さく、また Br¹¹⁺照射の場合は、 ΔM の増加は観測されない。このように高温側での上昇が見られないのは、一つには図20に示したように、照射によって T_c が低下するためであり、高温になるほど、 T_c が低下することによる ΔM の減少が顕著になってくる。

また電子線照射の場合も同様に、 ΔM の上昇が観測される。4.2Kにおいては、電子線照射による ΔM の上昇は、イオン照射による ΔM の上昇と同程度である。しかしながら温度が上昇するにしたがって両者の差は大きくなってゆく。また、 ΔM の上昇率、 ΔM (照射後)/ ΔM (照射前) は、電子線照射では、すべての温度においてほとんど磁界に依存しないのに対して、イオン照射では大きな磁界依存性が観測される。

実用的には、 J_c がゼロになる磁界である Irreversibility field B_{irr} が重要な意味をもつ。ここでは、測定 of 都合上 B_{irr} を、 $\Delta M = 0.1$ emu/cm³ となる磁界で定義した。磁界はすべて c 軸に平行にかけた。図22に示した照射量の範囲に

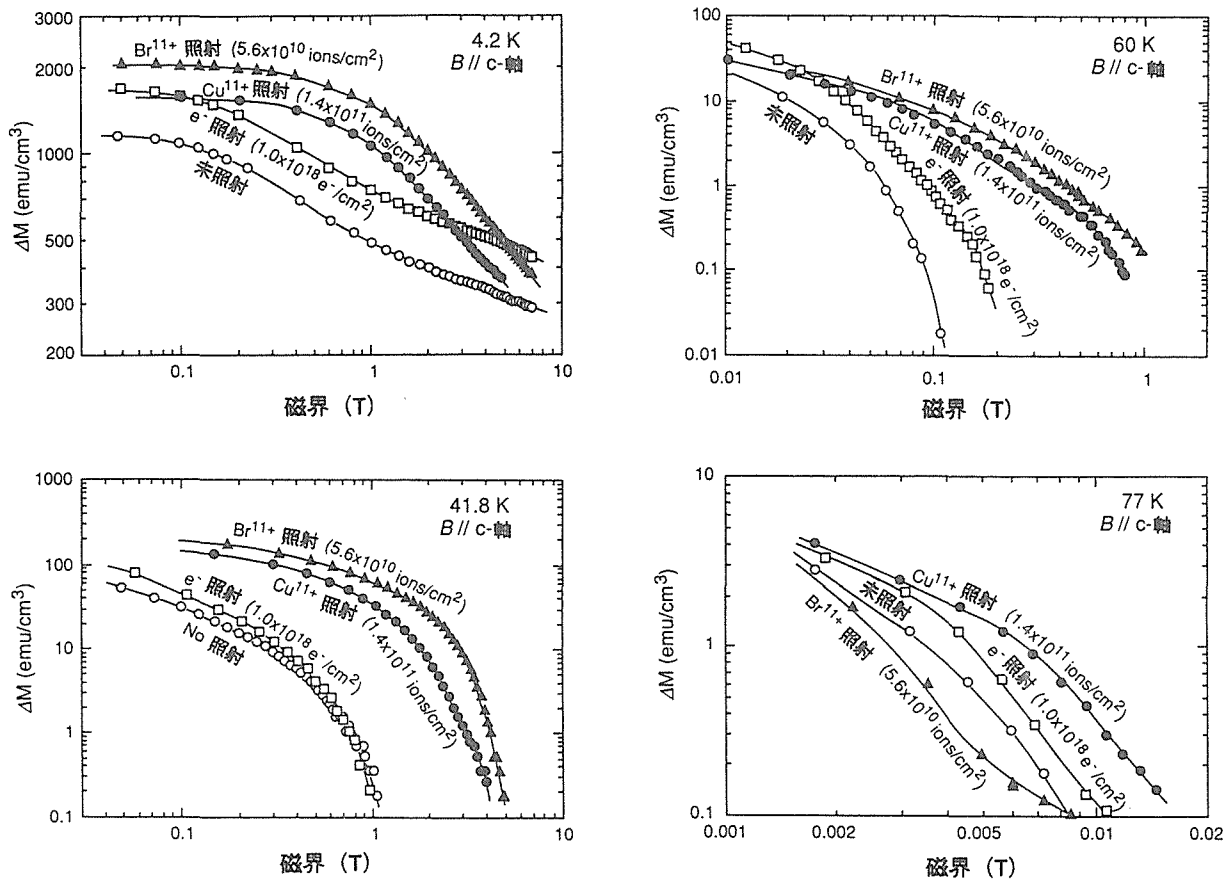
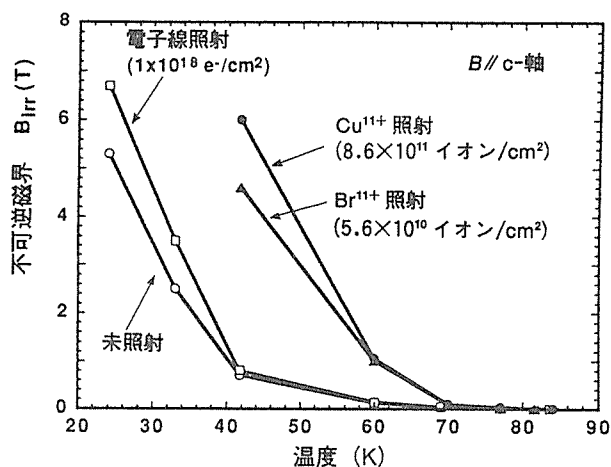
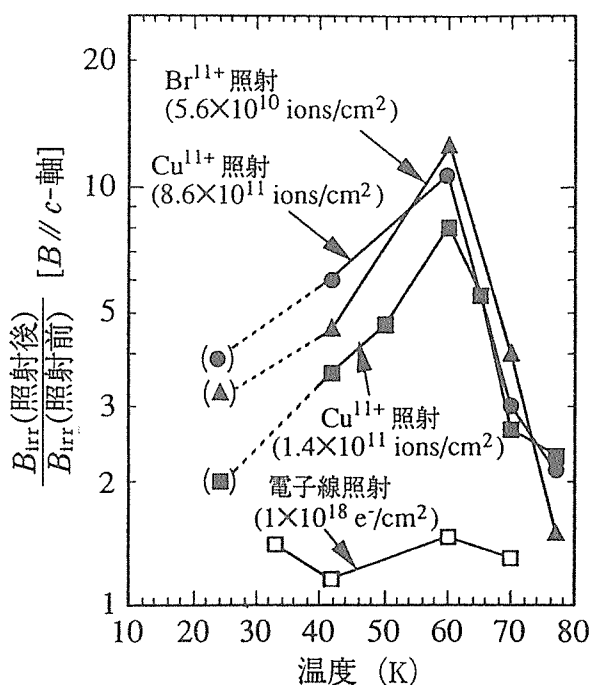


図24 種々の温度における ΔM -B 曲線の照射による変化。


 図25 不可逆磁界 B_{irr} の照射による変化。

 図26 照射による不可逆磁界 B_{irr} の上昇率。

においては、 B_{irr} は照射量とともに上昇する。図25に、イオン照射ならびに電子線照射した後の B_{irr} を、温度の関数として示す。照射量はそれぞれ図中に示した値である。イオン照射した場合、大幅な B_{irr} の上昇が観測された。これより、円柱状欠陥は B_{irr} を上昇させるのに非常に有効であることがわかる。図26に、 B_{irr} の照射による上昇率、 $B_{irr}(\text{照射後})/B_{irr}(\text{照射前})$ 、を温度の関数として示した。24K などの低温では、照射による B_{irr} の上昇はイオン照射の場合でも比較的小さい。これは低温においては、照射以前にすでに存在していた小さな欠陥がピン止めに有効に働いたため、照射で導入された円柱状欠陥の寄与が隠されてしまうためと考えられる。しかしながら温度が高くなるとともに、

このような小さなピン止め点は、ピン止めのエネルギーが小さいためにフラックスクリープが大きくなって働かなくなり、これに代わってピン止めにおける円柱状欠陥の寄与が増大する。このようにして B_{irr} の上昇率は60K 付近で最大になり、1桁以上の上昇が得られるが、60K を越えると反対に上昇率は温度と共に低下してしまう。イオン照射で導入された円柱状の欠陥は、磁界が欠陥に平行な場合はピン止め点としては理想的な欠陥と考えられるが、その場合でも、Bi-2212においては高温で有効に働かなくなることがわかる。この原因としては、(1)磁束線がパンケーキ状になっていること¹²⁾、(2)高温における磁束格子の融解¹³⁾、等、いくつか考えられるが、いずれにしても、Bi-2212の大きな二次元性に由来していると考えられる。

一方、電子線照射では、 B_{irr} の上昇率は50%程度とイオン照射に比べてはるかに小さく、原子空孔や格子間原子などの小さな欠陥は、 B_{irr} の上昇に有効でないことがわかる。

抵抗法により測定した J_c も照射により大きく変化する。

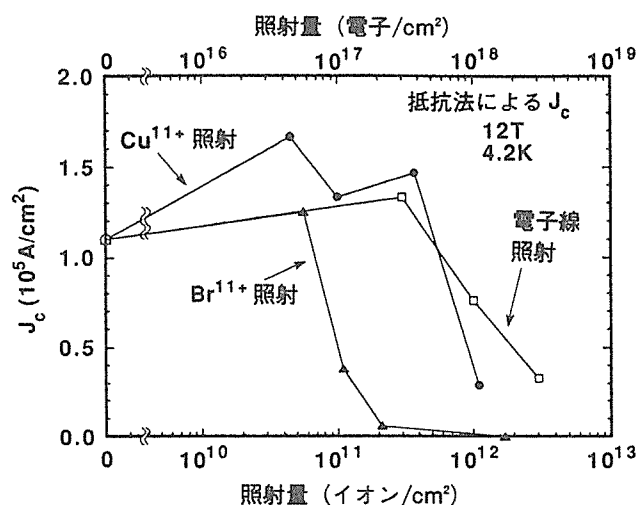

 図27 イオン照射ならびに電子線照射した場合について、4.2K、12テスラの J_c 照射量依存性

図27に、イオン照射および電子線照射した場合について、4.2K、12テスラの J_c を、照射量の関数として示した。いずれの照射に対しても、少ない照射量の時に J_c が上昇するが、その上昇率は ΔM における上昇率に比べてはるかに小さい。このように、抵抗法による輸送超電導電流密度の上昇が、 ΔM の上昇に比べて非常に小さいことから、 ΔM の上昇は、結晶粒内に流れる超電導電流が照射によって上昇したためであることがわかる。照射量が大きくなると J_c は急激に低下する。このように大きな照射量で J_c が低下するのは、結晶粒界などの弱結合部分が照射によって損傷を受け、大きな電流が流れなくなるためと考えられる。

結 語

ビスマス系超伝導体 (Bi-2212相) において, 結晶配向性を飛躍的に向上させる『部分溶融-徐冷熱処理法』を発明し, これによって特性の優れた Bi-2212線材を開発して, 酸化物超伝導線材の J_c を向上させることに成功した。特に低温では, 20テスラ以上の高磁界においても従来の金属系超伝導線材の J_c を大幅に上回る優れた特性を有することで注目される。本熱処理法のポイントは, 温度勾配を用いた通常の方法とは異なり, 温度勾配は一切不要で配向した組織が得られることである。従って本方法によると長尺線材でも短時間で一度に熱処理することができ, 本質的に優れた線材熱処理法であるといえることができる。さらに, 長尺テープ線材を作製するための独自の連続ディップコート法を開発し, これに上述の部分溶融-徐冷熱処理法を組み合わせることにより, 高磁界でも実用上十分な大きさの J_c を持つテープ線材を開発した。さらに本テープ線材を用いてマグネット化を進め, 従来の金属系超伝導マグネットと, 本テープ線材を用いて作製した Bi-2212マグネットとを組み合わせることにより, 21.8テスラという世界最高の磁界発生に成功した。さらに, この Bi-2212マグネットが液体ヘリウムを使用しない冷凍機冷却型の超伝導マグネットとしても有望であることを示した。

このように, 本研究は, ビスマス系超伝導体を用いると20テスラ以上の強い磁界が容易に達成されること, また, 冷凍機冷却型の超伝導マグネットが可能になることを実証したものであり, 学術研究, 発電機やモーターなどの電力機器, 医療機器など, 種々の分野への応用が期待される。特に, 物質・材料, 生体・医学などの分野で開発が期待されている超伝導 NMR 装置においては, その高性能化のために発生磁場の向上が必要であり, 高磁界マグネットの出現が待たれているところであるが, 本研究によるビスマス系超伝導マグネットを用いると二十数テスラの磁界発生も可能となり, 高分解能の NMR 装置が実現すると期待される。

参 考 文 献

- 1) Ekin, J. W., Btuginski, A. I., Panson, A. J., Janocko, M. A., Capone II, D. W., Zaluzec, N. J., Flandermeyer, B., de Lima, O. F., Hong, M., Kwo, J. and Liou, S. H., J. Appl. Phys. **62** (1987), 4821.
- 2) Ekin, J. W., Larson, T. M., Hermann, A. M., Sheng, Z. Z., Togano, K., and Kumakura, H., Physica **C160** (1989), 489.
- 3) Heine, K., Tenbrink, J., and Thoener, M., Appl. Phys. Lett. **55** (1989), 2441.
- 4) Mimura, N., Kumakura, H., Togano, K., and Maeda, H., Appl. Phys. Lett. **54** (1989), 1582.
- 5) Yamada, Y., Obst, B., and Flukiger, Supercond. Sci & Technol. **4** (1991), 165.
- 6) Sato, K., Shibuta, N., Mukai, H., Hikata, T., Ueyama, M., and

- Kato, T., J. Appl. Phys. **70** (1991), 6484.
- 7) Shimoyama, J., Kase, J., Morimoto, T., Mizusaki, J., and Tagawa, H., Physica **C185-189** (1991), 931.
- 8) Shimoyama, J., Kase, J., Kondoh, S., Matsubara, T., and Morimoto, T., in Electronic Properties and Mechanisms of High- T_c Superconductors, Elsevier Science Publishers, North-Holland, 1992, p. 277.
- 9) Matthiesen, M. M., Rubin, L. M., Williams K. E., and Rudman, D. A., Adv. Cryogenic Engineering **36** (1989), 611.
- 10) Ueyama, M., Ohkura, K., Kobayashi, S., Muranaka, K., Kaneko, T., Hikata, T., Hayashi, K., and Sato, K., Adv. Superconductivity VII (1995), 847.
- 11) Halder, P., Hoehn Jr, J. G., Iwasa, Y., and Yunus, M., IEEE Trans. Appl. Supercond. **5** (1995), 512.
- 12) Clem, J. R., Phys. Rev. **B43** (1991), 7837.
- 13) Houghton, A., Pelcovits, R. A., and Sudbo, A., Phys. Rev. **B40** (1989), 6763.

研 究 発 表

(口 頭)

- 1) 酸化物超伝導体の組織と磁気特性, 熊倉浩明, 戸叶一正, 前田 弘, 高橋和彦, 中尾昌夫, 清水仁司, 低温工学会 1988. 5.
- 2) Phase, Structure and Superconducting Properties of Bi-Sr-Ca-Cu-O Compounds, D.R. Dietderich, H. Kumakura, K. Togano, MRS Int. Conf. 1988. 6.
- 3) Magnetic Properties and Microstructure of Sintered High T_c Bi-Sr-Ca-Cu-O and Tl-Ca-Ba-Cu-O Oxides, H. Kumakura, K. Togano, M. Uehara and H. Maeda, Appl. Superconductivity Conf., San Francisco 1988. 8.
- 4) Tl-系および Bi-系酸化物超伝導体の実用特性, 熊倉浩明, ダニエル・ディートリック, 戸叶一正, 高橋和彦, 柳沢栄治, 三村正直, 日本金属学会 1988. 11.
- 5) Pb 添加 Bi-Sr-Ca-Cu 酸化物超伝導体, 柳沢栄治, 熊倉浩明, ダニエル・ディートリック, 戸叶一正, 前田 弘, 低温工学協会 1988. 11.
- 6) 新酸化物超伝導体の磁気特性, 熊倉浩明, 戸叶一正, 上原満, 高橋和彦, 中尾昌夫, 応用物理学会 1988. 10.
- 7) Tl-Ba-Ca-Cu-O 酸化物超伝導体の特性と組織, 熊倉浩明, 戸叶一正, ダニエル・ディートリック, 高橋和彦, 中尾昌夫, 低温工学協会 1988. 11.
- 8) ドクターブレード法により作製した Bi 系超伝導テープの組織と電磁特性, 熊倉浩明, 戸叶一正, 前田 弘, 柳沢栄治, 応用物理学会 1989. 4.
- 9) ドクターブレード法による Bi 系酸化物超伝導リボンの作製と特性, 熊倉浩明, ダニエル・ディートリック, 戸叶一正, 前田 弘, 柳沢栄治, 森本 剛, 応用物理学会 1989. 4.
- 10) Tl-Ba-Ca-Cu-O 単結晶体の磁気異方性, 日本金属学会 1989. 4.
- 11) 配向組織を持つ高 T_c Bi 系酸化物テープの超伝導特性, 熊倉浩明, 戸叶一正, 前田 弘, 柳沢栄治, 森本 剛, 日本金属学会 1989. 4.

- 12) Intergrain Coupling and Flux Creep in Textured Bi-based Oxide Superconductors, H. Kumakura, K. Togano, H. Maeda, E. Yanagisawa and T. Morimoto, Int. Conf. High-T_c Superconductors (M²S-HTSC) 1989. 7.
- 13) Bi (Pb)-Sr-Ca-Cu-O Superconducting Tape Prepared by Doctor-Blade Process, 熊倉浩明, ダニエル・ディートリック, 戸叶一正, 前田 弘, 11th Int. Conf. Magnet Technology 1989. 8.
- 14) Preparation and Superconducting Properties of Textured Bi-based Oxide, Int. Conf. High-T_c Superconductivity 1989. 9.
- 15) Bi-系酸化物テープの組織と超伝導特性, 熊倉浩明, 戸叶一正, 前田 弘, 三村正直, 加瀬準一郎, 日本金属学会 1989. 9.
- 16) Tl-系, Bi-系酸化物超伝導体単結晶の磁気特性, 熊倉浩明, ダニエル・ディートリック, 戸叶一正, 向田広巳, 応用物理学会 1989. 9.
- 17) Bi-系超伝導体の線材化と小コイル試験, 熊倉浩明, 戸叶一正, 三村正直, 宇野直樹, 低温工学会 1989. 12.
- 18) Trend in Anisotropic Coherence Length of Tl₂Ba₂Ca_{n-1}Cu_nO_y (n=1-4), H. Mukaida, K. Kawaguchi, M. Nakao, H. Kumakura and K. Togano, Materials Research Society 1990. 4.
- 19) Bi 系酸化物超伝導体における臨界電流密度の温度および磁界依存性, 熊倉浩明, 戸叶一正, 前田 弘, 加瀬準一郎, 応用物理学会 1990. 3.
- 20) 配向組織を持つ Bi-系酸化物テープの臨界電流特性, 熊倉浩明, ダニエル・ディートリック, 戸叶一正, 前田 弘, 加瀬準一郎, 日本金属学会 1990. 4.
- 21) Microstructure and Superconducting Properties of Bi-Sr-Ca-Cu-O Composite Tapes Prepared by Ag Cladding Technique, Int. Cryogenic Materials Conf. 1990. 5.
- 22) Bi-based High T_c Oxide Tapes and High Field Performance at 4.2K, H. Kumakura, K. Togano and M. Mimura, Int. Cryogenic Materials Conf. 1990. 5.
- 23) Critical Current Density and Flux Creep in Bi-based and Y-based Oxides, 19th Int. Conf. Low Temp. Phys. 1990. 8.
- 24) Preparation of the Textured Bi-based Oxide Tapes by Partial Melting Process, J. Kase, T. Morimoto, K. Togano, H. Kumakura, D. R. Dietderich and H. Maeda, Appl. Superconductivity Conf. 1990. 9.
- 25) J_c Characteristics of Textured Bi-based oxide Tapes, H. Kumakura, K. Togano, D. R. Dietderich and H. Maeda, Appl. Superconductivity Conf. 1990. 9.
- 26) Bi-系酸化物テープの異方性, 熊倉浩明, 戸叶一正, 前田 弘, 加瀬準一郎, 野村克己, 低温工学協会 1990. 11.
- 27) 超電導テープ線材の J_c 異方性, 日本金属学会 1991. 4.
- 28) Preparation of Bi-Sr-Ca-Cu-O Superconducting Tape by Pyrolysis of Organic Acid Salts, T. Hasegawa, T. Kitamura, H. Kobayashi, H. Kumakura, H. Kitaguchi and K. Togano, Int. Workshop on Chemical Processing of High-T_c Superconductors 1991. 7.
- 29) Bi-2212/Ag 複合超電導線の作製と超伝導特性, 野村克己, 北口 仁, 熊倉浩明, 戸叶一正, 前田 弘, 加瀬準一郎, 低温工学・超電導学会 1991. 5.
- 30) 超電導線材の I-V 特性評価-NbTi 線材の n 値による評価と酸化物材料との比較, 北口 仁, 戸叶一正, 熊倉浩明, 加瀬準一郎, 野村克己, 低温工学・超伝導学会 1991. 5.
- 31) Critical Current Densities of Melt Textured Bi₂Sr₂CaCu₂O₈ Tapes, H. Kumakura, H. Kitaguchi, K. Togano and H. Maeda, Int. Workshop on High-T_c Superconductors 1991. 7.
- 32) Critical Current Density and Flux Pinning in Textured Bi₂Sr₂CaCu₂O_x Tapes, H. Kumakura, K. Togano, H. Kitaguchi and H. Maeda, Int. Conf. High-T_c Superconductors (M²S-HTSCIII) 1991. 7.
- 33) 配向組織を有する Y_{0.9}Ca_{0.1}Ba₂Cu₄O₈ の D. C. 磁化特性, 熊倉浩明, 北口 仁, 戸叶一正, 長谷川隆代, 竹下文夫, 応用物理学会 1991. 3.
- 34) Fabrication of Bi₂Sr₂CaCu₂O₈ Tapes and Coils, H. Kumakura, 4th International Symposium on Superconductivity 1991. 10.
- 35) Bi-2212/Ag デイップコート線材によるコイルの作製と評価, 野村克己, 北口 仁, 熊倉浩明, 戸叶一正, 前田 弘, 下山淳一, 日本金属学会 1991. 10.
- 36) Bi-2212/Ag 超電導テープの作製条件と特性, 野村克己, 北口 仁, 熊倉浩明, 戸叶一正, 前田 弘, 下山淳一, 日本金属学会 1991. 10.
- 37) 配向組織を有する Bi₂Sr₂CaCu₂O₈ の Cu および Br イオン照射効果, 熊倉浩明, 北口 仁, 戸叶一正, 前田 弘, 加瀬準一郎, 岡安 悟, 数又幸生, 日本金属学会 1991. 10.
- 38) Fabrication of Bi-2212/Ag Superconducting Tapes and Coils, H. Kumakura, US-Jpn Workshop on High-T_c Superconductors 1991. 10.
- 39) Bi₂Sr₂CaCu₂O₈ Tapes and Coils Prepared by the Continuous Dip-coating Process, H. Kumakura, K. Togano, H. Kitaguchi, H. Maeda, J. Shimoyama, T. Morimoto, K. Nomura and M. Seido, Materials Research Society 1991. 12.
- 40) Bi₂Sr₂CaCu₂O₈ 超伝導体のイオンおよび電子線照射効果, 熊倉浩明, 池田省三, 北口 仁, 戸叶一正, 前田 弘, 加瀬準一郎, 岡安 悟, 数又幸生, 応用物理学会 1992. 3.
- 41) Bi₂Sr₂CaCu₂O₈ 厚膜組織に及ぼす Ag 添加効果, 長谷川隆代, 小林公樹, 熊倉浩明, 北口 仁, 戸叶一正, 日本金属学会 1992. 4.
- 42) Bi₂Sr₂CaCu₂O_y 超電導コイルの作製と特性, 下山淳一, 北口 仁, 熊倉浩明, 戸叶一正, 前田 弘, 低温工学・超電導学会 1992. 5.
- 43) Fabrication of Bi₂Sr₂CaCu₂O_x/Ag Composite tapes and coils, H. Kumakura, H. Kitaguchi, K. Togano and H. Maeda, Int. Cryogenic Materials Conf. (ICMC-92) 1992. 6.
- 44) Fabrication of Bi-2212/Ag Pancake Coils and Their Properties, J. Shimoyama, T. Morimoto, H. Kitaguchi, H. Kumakura, K. Togano, H. Maeda, K. Nomura and M. Seido, Appl. Superconductivity Conf. 1992. 8.
- 45) Ion and Electron Irradiation Effects on Textured Bi₂Sr₂CaCu₂O₈ Tapes, H. Kumakura, H. Kitaguchi, H. Maeda, B. Chenevier, S. Ikeda, K. Togano, J. Shimoyama, S. Okayasu

- and Y. Kazumata, Appl. Superconductivity Conf. 1992. 8.
- 46) Cu イオン照射した $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ のピンニング特性, 熊倉浩明, 北口 仁, 戸叶一正, 前田 弘, 下山淳一, 岡安悟, 数又幸生, 応用物理学会 1992. 9.
 - 47) Bi 雰囲気中溶融凝固による $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y/\text{Ag}$ テープの高化, 富田成明, 下山淳一, 松原俊哉, 北口 仁, 熊倉浩明, 戸叶一正, 前田 弘, 応用物理学会 1992. 9.
 - 48) 酸化物超伝導電流リードの要素開発(1), 笹岡高明, 野村克己, 佐藤義博, 野本 明, 佐藤淳一, 清藤雅弘宏, 熊倉浩明, 戸叶一正, 前田 弘, 低温工学・超伝導学会 1992. 10
 - 49) 酸化物超伝導電流リードの要素開発(2), 野村克己, 笹岡高明, 佐藤淳一, 清藤雅弘宏, 熊倉浩明, 戸叶一正, 前田 弘, 下山淳一, 低温工学・超伝導学会 1992. 10
 - 50) $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ テープの電子線照射効果, 熊倉浩明, 北口 仁, 前田 弘, 戸叶一正, 下山淳一, 岡安 悟, 数又幸生, 低温工学・超伝導学会 1992. 10.
 - 51) $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y/\text{Ag}$ テープの開発, 下山淳一, 富田成明, 北口 仁, 熊倉浩明, 戸叶一正, 前田 弘, 野村克己, 日本金属学会, 1992. 10.
 - 52) Phase Studies and Superconducting Properties of Ag-added $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y/\text{Ag}$ Tapes, T. Hasegawa, H. Kobayashi, H. Kumakura, H. Kitaguchi and K. Togano, Fifth International Symposium on Super-conductivity, Nov. 1992, Kobe.
 - 53) Flux Pinning in 180MeV Cu^{11+} Irradiated Bi-2212, H. Kumakura, B. Chenevier, S. Ikeda, H. Kitaguchi, K. Togano, J. Shimoyama, S. Okayasu and S. Kazumata, Materials Research Society, Nov. 1992, Boston.
 - 54) 組織と電流密度Ⅱ, 熊倉浩明, 応用物理学会超伝導分科会, 1993. 1.
 - 55) 高温超伝導線材の組織と電流特性, 熊倉浩明, 応用物理学会シンポジウム, 1993. 3.
 - 56) $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x/\text{Ag}$ テープを用いた超伝導コイルの特性, 富田成明, 北口 仁, 熊倉浩明, 戸叶一正, 前田 弘, 応用物理学会, 1993. 3.
 - 57) 溶融凝固法による Bi 系超伝導線材における基板材料の検討, 野村克己, 熊倉浩明, 戸叶一正, 前田 弘, 笹岡高明, 佐藤淳一, 隈 彰二, 日本金属学会, 1993. 3.
 - 58) c 軸配向 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ における180MeV Cu^{11+} 照射効果, 熊倉浩明, 戸叶一正, 鈴木 満, 富田成明, 岡安 悟, 数又幸生, 低温工学・超伝導学会 1993. 5.
 - 59) Bi-2212線材における Ag 合金基板の特性, 野村克己, 笹岡高明, 佐藤淳一, 隈 彰二, 熊倉浩明, 戸叶一正, 前田 弘, 富田成明, 低温工学・超伝導学会 1993. 5.
 - 60) Effect of Ag on Microstructure and Superconducting Properties of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$, H. Kumakura, H. Kitaguchi, K. Togano, T. Hasegawa and H. Kobayashi, Intl. Cryogenic Materials Conf. July 1993, Albuquerque.
 - 61) Effects of 180MeV Cu^{11+} Irradiation on $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ and $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$, H. Kumakura, K. Togano, J. Shimoyama, M. Suzuki, S. Okayasu and Y. Kazumata, The 3rd International Conference On Advanced Materials, Aug. 1993, Ikebukuro.
 - 62) $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ における Ag-I インターカレーション, 熊倉浩明, 葉 金花, 北口 仁, 戸叶一正, 富田成明, 第54回応用物理学会学術講演会, 1993. 9.
 - 63) $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ の凝固過程に及ぼす冷却速度の影響, 長谷川隆代, 小林公樹, 熊倉浩明, 北口 仁, 戸叶一正, 日本金属学会秋期大会, 1993. 10.
 - 64) Microstructure and Superconducting Properties of Bi-2212/Ag and Bi-2212/MgO Composite Tapes, T. Hasegawa, H. Kobayashi, H. Kumakura and K. Togano, 1993 International Symposium on Superconductivity, Oct. 1993, Hiroshima.
 - 65) Preparation and Superconducting Properties of Ag-I Intercalated $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$, H. Kumakura, J. Ye, K. Togano and N. Tomita, Materials Research Society, Nov. 1993, Boston.
 - 66) $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ 厚膜およびその超伝導特性の熱処理時における酸素分圧依存性, 長谷川隆代, 小林公樹, 北村 祐, 熊倉浩明, 戸叶一正, 応用物理学会学術講演会, 1994. 3.
 - 67) Superconducting Properties of Ag-I Intercalated $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$, H. Kumakura, H. Kitaguchi, K. Togano and N. Tomita, Materials and Mechanism of Superconductivity High-Temperature Superconductors, July 1994, Grenoble.
 - 68) Bi-2212 Films and Tapes Irradiated by 120MeV Oxygen Ions, Y. Kazumata, S. Okayasu, H. Kumakura and K. Togano, Materials and Mechanism of Superconductivity High-Temperature Superconductors, July 1994, Grenoble.
 - 69) Bi-2212/Ag テープの電磁特性, 熊倉浩明, 低温工学材料部会シンポジウム, 1994. 8.
 - 70) $(\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5})\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+3}$ ($n=3,4$) における臨界電流特性と不可逆磁界, 熊倉浩明, 北口 仁, 戸叶一正, 川嶋哲也, 室町英治, 応用物理学会学術講演会, 1994. 9.
 - 71) $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y/\text{Ag}$ 厚膜の低酸素分圧熱処理と組織変化, 長谷川隆代, 小林公樹, 熊倉浩明, 戸叶一正, 日本金属学会秋期大会, 1994. 10.
 - 72) Flux Pinning and Irreversibility Fields of $(\text{Cu}_{0.5}\text{Co}_{0.5})\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+3}$ ($n=3, 4$), H. Kumakura, H. Kitaguchi, K. Togano, T. Kawashima and E. Muromachi, Applied Superconductivity Conf., Oct. 1994, Boston.
 - 73) Improvement of Superconducting Characteristics of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x/\text{Ag}$ Thick Films by Controlling Microstructure under Reduced O_2 Atmosphere, T. Hasegawa, H. Kobayashi, H. Kumakura and K. Togano, Applied Superconductivity Conf., Oct. 1994, Boston.
 - 74) Development of Superconducting Magnets using Bi-2212/Ag Tapes, N. Tomita, M.Arai, E. Yanagisawa, T. Morimoto, H. Kitaguchi, H. Kumakura, K. Togano, T. Kiyishi, K. Inoue and H. Maeda, Applied Super-conductivity Conf., Oct. 1994, Boston.
 - 75) Fabrication and Performance Tests of Bi-2212 Pancake Coils, Intl. Cryogenic Materials Conf. Nov. 1994, Honolulu.
 - 76) Review of HTS Wire and Cable Research in Japan, H. Kumakura, 7th International Symposium on Super-conductivity, Nov. 1994.
 - 77) Bi-2212/Ag 線材における Ag 合金基板の特性(4), 加藤功己,

- 野村克己, 佐藤淳一, 隈 彰二, 北口 仁, 藤井宏樹, 熊倉浩明, 戸叶一正, 低温工学・超伝導学会, 1994. 11.
- 78) 連続焼成によって作製した $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y/\text{Ag}$ テープの超伝導特性, 長谷川隆代, 小泉 勉, 引地康夫, 熊倉浩明, 北口 仁, 戸叶一正, 応用物理学会講演会, 1995. 3.
- 79) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 及び $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ における 180MeV Cu^{11+} 照射効果, 熊倉浩明, 北口 仁, 戸叶一正, 岡安 悟, 数又幸生, 日本金属学会秋期大会, 1995. 4.
- 80) Bi-2212 Pancake Coils Fabricated applying Dip-coating Process, H. Kumakura, H. Kitaguchi, K. Togano, H. Maeda, N. Tomita and K. Kato, The 9th US-Jpn Workshop on High-field Superconducting Materials, Wires and Conductors, March 1995, Kyoto.
- (誌 上)
- 1) Preparation of High- T_c Bi-Sr-Ca-Cu-O Superconductors, Togano, K., Kumakura, H., Maeda, H., Takahashi, K. and Nakao, M., Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988), L323.
- 2) Upper critical field of new oxide superconductor Bi-Sr-Ca-Cu-O, H. Kumakura, H. Shimizu, K. Takahashi, K. Togano, and H. Maeda, Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988) L668.
- 3) Magnetic properties and upper critical fields of sintered Tl-Ca-Ba-Cu-O superconductors, H. Kumakura, K. Togano, K. Takahashi, H. Shimizu, M. Uehara, H. Maeda and M. Nakao, Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988) L857.
- 4) Properties of Pb-doped Bi-Sr-Ca-Cu-O superconductors, K. Togano, H. Kumakura, H. Maeda, E. Yanagisawa and K. Takahashi, Appl. Phys. Lett. 53 (1988) 1329.
- 5) Preparation and properties of Tl-Ca-Ba-Cu-O, K. Takahashi, M. Nakao, D. R. Dietderich, H. Kumakura and K. Togano, Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988) L1457.
- 6) Properties of Pb doped Bi-Sr-Ca-Cu-O superconductors, E. Yanagisawa, D. R. Dietderich, H. Kumakura, and K. Togano, Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988) L1460.
- 7) Magnetic properties of Pb-doped Bi-Sr-Ca-Cu-O Superconductors, H. Kumakura, K. Togano, M. Uehara, H. Maeda, K. Takahashi and E. Yanagisawa, Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988) L1514.
- 8) A. C. complex susceptibility measurement in sintered Bi-Sr-Ca-Cu-O and Tl-Ba-Ca-Cu-O superconductors, Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988) L2059.
- 9) Superconductivity and magnetic properties of high- T_c Bi-Sr-Ca-Cu-O superconductors, H. Kumakura, K. Takahashi, D. R. Dietderich, K. Togano and H. Maeda, Appl. Phys. Lett. 52 (1988) 2064.
- 10) Structure and superconducting properties of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ and Bi-Sr-Ca-Cu-O prepared by high temperature heat treatment, H. Kumakura, M. Uehara, K. Takahashi and K. Togano, Physica C153-155 (1988) 363.
- 11) New high- T_c superconductors without rare earth element, H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi, T. Asano, K. Togano, H. Kumakura, M. Uehara, S. Ikeda, K. Ogawa, S. Horiuchi and Y. Matui, Physica C153-155 (1988) 602.
- 12) Developments of tape and wire fabrication process for high T_c $\text{Ba}_2\text{Y}_1\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ oxide superconductors, K. Togano, H. Kumakura and H. Shimizu, Materials Res. Soc. Sym. Proc. 99 (1988) 191.
- 13) Evaluation of critical current density in $\text{Ba}_2\text{Y}_1\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ compound, H. Kumakura, M. Uehara, K. Takahashi, and K. Togano, Materials Res. Soc. Sym. Proc. 99 (1988) 789.
- 14) Magnetic relaxation in high- T_c oxide superconductors, H. Kumakura, K. Togano, E. Yanagisawa, K. Takahashi, M. Nakao and H. Maeda, Jpn. J. Appl. Phys. 28 (1989) L24.
- 15) Fabrication of Flexible Ribbon of High- T_c Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O Oxide Superconductors, K. Togano, H. Kumakura, H. Maeda, E. Yanagisawa, N. Irisawa, J. Shimoyama and T. Morimoto, Jpn. J. Appl. Phys. 28 (1989) L95.
- 16) Magnetization and Flux Creep in textured Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O Oxide Superconductors, H. Kumakura, K. Togano, E. Yanagisawa and H. Maeda, Appl. Phys. Lett. 55 (1989) 185.
- 17) Improvement of the Critical Current Density in the Silver Sheathed Bi-Sr-Ca-Cu-O Superconducting Tape, M. Mimura, H. Kumakura, K. Togano and H. Maeda, Appl. Phys. Lett. 54 (1989) 1582.
- 18) Critical Current Density and Coupling Nature of Grains in Textured Bi (Pb)-Sr-Ca-Cu-O Superconductors, H. Kumakura, K. Togano, H. Maeda, E. Yanagisawa and T. Morimoto, Jpn. J. Appl. Phys. 28 (1989) L176.
- 19) Properties of Bi (Pb)-Sr-Ca-Cu-O Superconducting Tapes Prepared by the Doctor-blade Process, E. Yanagisawa, T. Morimoto, D. R. Dietderich, H. Kumakura, K. Togano, H. Maeda and E. Yanagisawa, Appl. Phys. Lett. 54 (1989) 2602.
- 20) Intergrain Coupling and Flux Creep in Textured Bi-based Oxide Superconductor, H. Kumakura, K. Togano, H. Maeda and E. Yanagisawa, Physica C162-164 (1989) 685.
- 21) Bi (Pb)-Sr-Ca-Cu-O Superconducting Tapes Prepared by Doctor Blade Method, H. Kumakura, K. Togano, D. R. Dietderich, H. Maeda and E. Yanagisawa, Proc. 11th Int. Conf. Magnet Technology (Tsukuba, 1989) p. 1482.
- 22) The High Field Magnetic Dependence of Critical Current Density at 4.2K for Ag Sheathed Bi-Sr-Ca-Cu-O Superconducting Tape and Magnet Design Using It, N. Enomoto, H. Kikuchi, N. Uno, M. Ikeda, H. Kumakura, K. Togano and K. Watanabe, Proc. 11th Int. Conf. Magnet Technology (Tsukuba, 1989) p. 1498.
- 23) Resistive Transition in Magnetic Fields for a Single Crystal of a Tl-Ba-Ca-Cu-O Superconductor, K. Togano, H. Kumakura, H. Mukaida, K. Kawaguchi and M. Nakao, Jpn. J. Appl. Phys. 28 (1989) L907.
- 24) Critical Current and Magnetic Properties of Bi- and Tl-based new High- T_c Superconductors, K. Togano, H. Kumakura and D. R. Dietderich, Cryogenic 29-March supplement (1989) 286.
- 25) Preparation and Properties of Pb-doped Bi-Sr-Ca-Cu-O Superconductors, H. Maeda, H. Kumakura, T. Asano, H. Sekine, D. R. Dietderich, S. Ikeda, K. Togano, and Y. Tana-

- ka, Proc. 1st Int. Symp. Superconductivity, (Nagoya, 1989) p. 827.
- 26) Magnetic Properties and Microstructure of Sintered High T_c Bi-Sr-Ca-Cu-O and Tl-Ba-Ca-Cu-O Oxides, H. Kumakura, K. Togano, M. Uehara, H. Maeda, K. Takahashi, and M. Nakao, IEEE Trans. Magn **25** (1989) 2546.
- 27) Double-step Behavior of Critical Current vs. Magnetic Field in Y-, Bi- and Tl-based Bulk High- T_c Superconductors, J. W. Ekin, T. M. Larson, A. M. Hermann, Z. Z. Sheng, K. Togano and H. Kumakura, Physica **C160** (1989) 489.
- 28) Superconducting High T_c Oxide/Metal Matrix Composites Produced by Internal Oxidation of Unidirectionally Solidified Ag-Yb-Ba-Cu Alloys, D. R. Dietderich, H. Kumakura, and K. Togano, Proc. 2nd Int. Symp. Superconductivity, (Tsukuba, 1990) p. 294.
- 29) 配向組織をもつ Bi 系酸化物テープの臨界電流特性, 熊倉 浩明, 戸叶一正, 前田 弘, 加瀬準一郎, 森本 剛, 低温工学, **25** (1990) 34.
- 30) The High Field Magnetic Dependence of Critical Current Density at 4.2K for Ag-sheathed $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ Superconducting Tape, N. Enomoto, H. Kikuchi, N. Uno, H. Kumakura, K. Togano and K. Watanabe, Jpn. J. Appl. Phys. **29** (1990) L447.
- 31) Resistive Transition Curves in Magnetic Fields for $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ ($n=1, 2, 4$) Compounds : Dependence on the number of Cu-O layers, H. Mukaida, K. Kawaguchi, M. Nakao, H. Kumakura, D. R. Dietderich and K. Togano, Phys. Rev. **B42** (1990) 2659.
- 32) Improvement in Critical Current Density of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ Tapes synthesized by doctor-blade casting and melt growth, J. Kase, N. Irisawa, T. Morimoto, K. Togano, H. Kumakura, D. R. Dietderich and H. Maeda, Appl. Phys. Lett. **56** (1990) 970.
- 33) Partial Melt Growth Process of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ Textured Tapes on Silver, J. Kase, K. Togano, H. Kumakura, D. R. Dietderich, N. Irisawa, T. Morimoto and H. Maeda, Jpn. J. Appl. Phys. **29** (1990) L1096.
- 34) Textured Thick Films of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$, D. R. Dietderich, B. Ullmann, H. C. Freyhardt, J. Kase, H. Kumakura, K. Togano, and H. Maeda, Jpn. J. Appl. Phys. **29** (1990) L1100.
- 35) Coupling Nature of Grains and Critical Current Density in Textured Bi (Pb)-Sr-Ca-Cu-O Tapes, H. Kumakura, K. Togano, and H. Maeda, Proc. Int. Conf. Superconductivity, (Bangalore, 1990) p. 226.
- 36) Bi(Pb)-Sr-Ca-Cu-O Superconducting Composite Tapes Prepared by the Powder Method Using an Ag Sheath, H. Kumakura, K. Togano, H. Maeda and M. Mimura, J. Appl. Phys. **67** (1990) 3443.
- 37) Fabrication and Properties of Flexible Tapes of High- T_c Bi (Pb)-Sr-Ca-Cu-O Superconductors, K. Togano, H. Kumakura, D. R. Dietderich, H. Maeda, E. Yanagisawa and T. Morimoto, Advances in Cryogenic Engineering Materials, **36A** (1990) 970.
- 38) Influence of Flux Creep on the Critical Current Density in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ and $\text{Y}(\text{Ho})\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ Superconductors, H. Kumakura, K. Togano, E. Yanagisawa, J. Kase and H. Maeda, Jpn. J. Appl. Phys. **29** (1990) L1652.
- 39) Superconducting Properties of Textured Bi-Sr-Ca-Cu-O Tapes Prepared by Applying Doctor Blade Casting, H. Kumakura, K. Togano, J. Kase, T. Morimoto, and H. Maeda, Cryogenics **30** (1990) 919.
- 40) Microstructure and Superconducting Properties of Bi-Sr-Ca-Cu-O Composite Tapes Prepared by Ag Cladding Techniques, H. Kumakura, D. R. Dietderich, K. Togano, H. Maeda, K. Nomura and M. Seido, Proc. Int. Cryogenic Materials Conf. (Garmisch-Partenkirchen, 1990) 993.
- 41) BiSrCaCuO/Ag Superconducting Composite Tapes, H. Kumakura, K. Togano, D. R. Dietderich, H. Maeda, J. Kase and T. Morimoto, Proc. 19th Low Temp. Phys. Satellite Conf. (Cambridge, 1990) S157.
- 42) Processing and Properties of BiSrCaCuO Superconducting Tapes, K. Togano, H. Kumakura, D. R. Dietderich, H. Maeda, J. Kase and T. Morimoto, Proc. Int. Cryogenic Materials Conf. (Garmisch-Partenkirchen, 1990) 165.
- 43) Bi-based High T_c Oxide Tapes and Their High Field Performance at 4.2K, M. Mimura, N. Enomoto, N. Uno, M. Nakajima, H. Kumakura and K. Togano, Proc. Int. Cryogenic Materials Conf. (Garmisch-Partenkirchen, 1990) 251.
- 44) New Process for Fabricating Metal/High- T_c Oxide Composite Superconductors, K. Togano, H. Kumakura and D. R. Dietderich, Proc. Int. Cryogenic Materials Conf. (Garmisch-Partenkirchen, 1990) 329.
- 45) J_c Characteristics of Textured Bi-based Oxide Tapes, H. Kumakura, K. Togano, D. R. Dietderich, H. Maeda, J. Kase and T. Morimoro, IEEE Trans. Magn. **MAG-27** (1991) 1250.
- 46) Preparation of the Textured Bi-based Oxide Tapes by Partial Melting Process, J. Kase, T. Morimoto, K. Togano, H. Kumakura, D. R. Dietderich and H. Maeda, IEEE Trans. Magn. **MAG-27** (1991) 1254.
- 47) Anisotropy of Critical Current Density in Textured $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ Tapes, H. Kumakura, K. Togano, H. Maeda, J. Kase and T. Morimoto, Appl. Phys. Lett. **58** (1991) 2830.
- 48) Critical Current Density and Flux Pinning in Textured $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ Tapes, H. Kumakura, K. Togano, H. Kitaguchi, H. Maeda, and J. Kase, Physica **C185-189** (1991) 2341.
- 49) Preparation and Critical Current Densities of Highly Textured $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ Oxide Layers on Silver, B. Kress, H.W. Neumuller, H. Assmann, M. Wohlfart, J. Kase, H. Kumakura and K. Togano, Physica **C185-189** (1991) 2407.
- 50) Strain Tolerance of Doctor-Blade-Processed $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ Tapes, K. Togano, H. Kumakura, J. Kase, Q. Li, J. E. Ostenson and D. K. Finnemore, J. Appl. Phys. **70** (1991) 6966.
- 51) Preparation of Bi-Sr-Ca-Cu-O Superconducting Tape by Pyrolysis of Organic Acid Salts, T. Hasegawa, T. Kitamura,

- H. Kobayashi, F. Takeshita, H. Kumakura, H. Kitaguchi and K. Togano, *Physica C* **190** (1991) 81.
- 52) Fabrication of a Bi-2212/Ag Pancake Coil Generating 6000G at 4.2K in 12T, J. Shimoyama, T. Morimoto, H. Kitaguchi, H. Kumakura, K. Togano, H. Maeda, K. Nomura and M. Seido, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31** (1992) L163.
- 53) Fabrication of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ Tapes and Coils, H. Kumakura, H. Kitaguchi, K. Togano, H. Maeda, J. Shimoyama, T. Morimoto, K. Nomura and M. Seido, *Advances in Superconductivity IV* (1992) 547.
- 54) Enhancement of Flux Pinning in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ by 180MeV Cu^{11+} Irradiation, H. Kumakura, S. Ikeda, H. Kitaguchi, K. Togano, H. Maeda, J. Kase, T. Morimoto, S. Okayasu and Y. Kazumata, *J. Appl. Phys.* **72** (1992) 800.
- 55) High-Resolution Electron Microscopy Observation of Defects in 180MeV Cu^{11+} Ion-Irradiated $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ Crystals, B. Chenevier, S. Ikeda, H. Kumakura, K. Togano, S. Okayasu and Y. Kazumata, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31** (1992) L777.
- 56) High-temperature X-ray Diffraction Analysis for $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$, T. Hasegawa, T. Kitamura, H. Kobayashi, H. Kumakura, H. Kitaguchi and K. Togano, *Appl. Phys. Lett.* **60** (1992) 2692.
- 57) Anisotropy in D.C. Magnetization in Textured $\text{Y}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Ba}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ Superconductors, H. Kumakura, H. Kitaguchi, K. Togano, T. Hasegawa and F. Takeshita, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31** (1992) L1031.
- 58) Effect of Cooling Rate on Critical Current Density for $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}/\text{Ag}$ Composite Tapes, J. Shimoyama, J. Kase, T. Morimoto, H. Kitaguchi, H. Kumakura, K. Togano and H. Maeda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31** (1992) L1167.
- 59) Improvement of Reproducibility of High Transport J_c for $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x/\text{Ag}$ Tapes by Controlling Bi Content, J. Shimoyama, N. Tomita, T. Morimoto, H. Kitaguchi, H. Kumakura, K. Togano, H. Maeda, K. Nomura and M. Seido, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31** (1992) L1328.
- 60) Flux Pinning Characteristics in 180MeV Cu^{11+} -Irradiated $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$, H. Kumakura, H. Kitaguchi, K. Togano, H. Maeda, J. Shimoyama, S. Okayasu and Y. Kazumata, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31** (1992) L1408.
- 61) Low-Temperature Annealing Effect on Superconducting and Structural Properties of Ion-Irradiated $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ Crystals, B. Chenevier, H. Kumakura, S. Ikeda, K. Togano, S. Okayasu and Y. Kazumata, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31** (1992) L1671.
- 62) Bi-2212超伝導体厚膜のBi雰囲気中処理と特性, 北口 仁, 熊倉浩明, 戸叶一正, 前田 弘, 下山淳一, 粉体および粉末冶金, **39** (1992) 800.
- 63) Fabrication Conditions and Superconducting Properties of Ag-sheathed Bi-Sr-Ca-Cu-O Tapes Prepared by Partial Melting and Slow Cooling Process, K. Nomura, M. Seido, H. Kitaguchi, H. Kumakura, K. Togano and H. Maeda, *Appl. Phys. Lett.* **62** (1993) 2131.
- 64) Preparation of Ag-I Intercalated $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ Superconductor, H. Kumakura, J. Ye, J. Shimoyama, H. Kitaguchi, and K. Togano, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** (1993) L894.
- 65) HREM Observation of the Effects of 180MeV Cu^{11+} Ion Irradiation on the Crystal Structure of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$, B. Chenevier, S. Ikeda, H. Kumakura, K. Togano, S. Okayasu and Y. Kazumata, *Materials Science Forum* **129** (1993) 17.
- 66) Effect of High-energy Ion Irradiation and Electron Irradiation on Textured $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ -180MeV Cu^{11+} and Br^{11+} Irradiations and 3MeV Electron Irradiation, H. Kumakura, H. Kitaguchi, K. Togano, H. Maeda, J. Shimoyama, S. Okayasu and Y. Kazumata, *J. Appl. Phys.* **74** (1993) 451.
- 67) Thickness Dependence of the Flux Density Distribution in Textured $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ Tapes, Y. Yokoyama, J. Shimoyama and H. Kumakura, *Advances in Superconductivity V* (1993) 517.
- 68) Properties of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x/\text{Ag}$ Composite Tapes and Coils Melt-Solidified with $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$, J. Shimoyama, N. Tomita, T. Morimoto, H. Kitaguchi, H. Kumakura, K. Togano, H. Maeda, and K. Nomura, *Advances in Superconductivity V* (1993) 697.
- 69) Bi-system Oxide Superconducting Tapes Based on Silver-Alloy for Powder Current Leads, T. Sasaoka, K. Nomura, J. Sato, M. Seido, H. Kumakura, K. Togano, H. Maeda, J. Shimoyama, H. Fujishiro, M. Ikebe and S. Noto, *Advances in Superconductivity V* (1993) 697.
- 70) Phase Studies and Superconducting Properties of Ag-Added $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x/\text{Ag}$ Tapes, T. Hasegawa, H. Kobayashi, H. Kumakura, H. Kitaguchi and K. Togano, *Advances in Superconductivity V* (1993) 737.
- 71) The Effect of Ag on the Formation of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ Thick Film, T. Hasegawa, H. Kobayashi, H. Kumakura, H. Kitaguchi and K. Togano, *Physica C* **222** (1994) 111.
- 72) Effect of Ag on Microstructure and Superconducting Properties of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$, H. Kumakura, T. Hasegawa, H. Kobayashi, H. Kitaguchi, K. Togano and H. Maeda, *Adv. Cryogenic Engineering* **40** (1994) 1.
- 73) Development of Superconducting Coil Using Bi-2212/Ag Tapes, N. Tomita, J. Shimoyama, H. Kitaguchi, H. Kumakura, K. Togano, H. Maeda, H. Fujii and K. Nomura, *Adv. Cryogenic Engineering* **40** (1994) 297.
- 74) High Temperature X-ray Diffraction Studies of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y/\text{Ag}$ Tapes in Cooling Process, T. Hasegawa, H. Kobayashi, H. Kumakura, H. Kitaguchi and K. Togano, *Trans. Mat. Res. Soc. Jpn.* **19A** (1994) 377.
- 75) Influence of Ag-Au and Ag-Cu Alloys on $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ Superconductor, K. Nomura, T. Sasaoka, J. Sato, S. Kuma, H. Kumakura, K. Togano and N. Tomita, *Appl. Phys. Lett.* **64** (1994) 112.
- 76) Characteristics of Strengthened Ag Substrates for $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ Doctor-blade Tapes, K. Nomura, J. Sato, S. Kuma, H. Kumakura, K. Togano and N. Tomita, *Appl. Phys. Lett.* **64** (1994) 912.

- 77) Formation and Growth Mechanisms of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ on an Ag Substrate in the Partial Melting Method, T. Hasegawa, H. Kobayashi, H. Kumakura and K. Togano, *Supercond. Sci. Technol.* **7** (1994) 579.
- 78) Structure and Superconducting Properties of Y-Pb-B-C System, H. Fujii, S. Ikeda, T. Kimura, S. Arisawa, K. Hirata, H. Kumakura, K. Kadowaki and K. Togano, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33** (1994) L590.
- 79) High Resolution Transmission Electron Microscopic Studies on a Superconductor $\text{YPd}_2\text{B}_2\text{C}$ Compound, S. Ikeda, H. Fujii, T. Kimura, H. Kumakura, K. Kadowaki and K. Togano, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33** (1994) 3896.
- 80) Bi-2212 Films and Tapes Irradiated by 120MeV Oxygen Ions, Y. Kazumata, S. Okayasu, H. Kumakura and K. Togano, *Physica C* **235-240** (1994) 2825.
- 81) Generation of 21.5T by a Superconducting Magnet System Using a $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x/\text{Ag}$ Coil as an Insert Magnet, N. Tomita, M. Arai, E. Yanagisawa, T. Morimoto, H. Fujii, H. Kitaguchi, H. Kumakura, K. Inoue, K. Togano, H. Maeda and K. Nomura, *Appl. Phys. Lett.* **65** (1994) 898.
- 82) Phase Changes and Solidification Mechanism of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ from Partially Molten State, T. Hasegawa, H. Kobayashi, H. Kumakura, H. Kitaguchi and K. Togano, *Adv. Superconductivity VI* (1994) 707.
- 83) Properties of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x/\text{Ag}$ Composite Tapes, K. Nomura, T. Sasaoka, K. Kato, S. Kuma, H. Kumakura, K. Togano and N. Tomita, *Adv. Superconductivity VI* (1994) 715.

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

総合研究

第1研究グループ

熊倉浩明, 北口 仁, 戸叶一正

表面界面制御研究部

金 葉花*

平成6年度

要 約

ビスマス系酸化物超伝導体 (Bi-2212) に対して種々の元素のインターカレーションを試み、ヨウ化銀を含む新しい構造を有する酸化物超伝導体を作製した。この超伝導体結晶の c 軸の長さは45.6 (22.8×2) オングストロームであり、Bi-2212の30.9オングストロームよりも大幅に伸びている。X線構造解析からこの酸化物においては、ヨウ化銀がBi-O二重層間に挿入されており、Bi(層)-I(層)-Ag(層)-I(層)-Bi(層)の構造を有する $\text{AgI}_2\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ であることがわかった。このインターカレーションにより、 T_c は72Kに低下するが、この値は、通常のヨウ素をインターカレートした試料である $\text{IBi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ の T_c とほぼ等しく、 c 軸長が大幅に伸びているにもかかわらず T_c の低下が小さい点が注目される。磁束線のピン止めやダイナミックスに関するパラメータである不可逆磁界は、インターカレーションによってほとんど変化しないことがわかった。

緒 言

ビスマス系酸化物超伝導体 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ (Bi-2212) におけるBi-O二重層間の結合は非常に弱いため、構造においても電気的特性においても強い2次元性を示す¹⁾。この弱いBi-O層間結合のために、この間に異種原子を挿入する、いわゆるインターカレーションが可能となる。1990年に、すべてのBiO二重層間にヨウ素が挿入された、いわゆるStage-1のインターカレーション²⁾が発表されたのに引き続き、Bi-Oの1層おき、あるいは2層おきに挿入されたStage-2あるいはStage-3のヨウ素のインターカレーションが行われ³⁾、ついでStage-1のシュウ素のインターカレーションも発表された⁴⁾。また、最近ではBi-2223におけるStage-1のヨウ素のインターカレーションも試みられている⁵⁾。このようなインターカレーションは、超電導を担っているCu-O層間の距離を変化させるために、これによって超伝導特性も変化する可能性があり、この点で興味深い。また、インターカレートした原子から、Bi-O二重層あるいは超伝導を担うCu-O層への電荷の移動が起きる可能性もあり、これも種々の特性を変化させる可能性がある。このような c 軸長の変化や、電荷の移動はインターカレートされる原子に依存すると考えられるので、さまざまな元素や化合物のインターカレーションが可能になると

ビスマス系酸化物の超電導を理解する上で非常に役立つと考えられる。本研究では、Bi-2212に種々の元素や化合物のインターカレーションを試みたところ、通常のヨウ素のインターカレーションだけでなく、ヨウ素とともに銀を同時にインターカレーションすることに成功し、 c 軸長が著しく伸びた構造を有する $\text{AgI}_2\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ を得た。次にこのヨウ化銀をインターカレーションした試料、およびヨウ素だけをインターカレーションした通常の $\text{IBi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ 、ならびにインターカレーションしない試料の超伝導特性を詳しく調べ、 c 軸長 (Cu-O層間の距離) の変化が超伝導特性に及ぼす影響について考察した。

試 料 作 製

インターカレーションを行う試料は、いわゆるドクターブレード法と部分熔融-徐冷熱処理とを組み合わせで作製したBi-2212多結晶体である⁶⁾。銀基板上にBi-2212粉末を含むスラリーを塗布し、880℃の部分熔融状態から徐冷すると、Bi-2212の板状組織が、その c 軸が基板に平行に配列した形で析出し、Bi-2212/Ag複合テープ線材が得られる。形成されるBi-2212厚膜の大きさは2.5mm(幅) $\times$ 20mm(長さ) $\times$ 15 μm (厚さ)である。インターカレーションは以下のようにして行った。ドクターブレード法で作製したBi-2212/Ag複合テープを、適量のヨウ素とともに片方が閉じた内径30mmの石英管に入れ、2段階の熱処理をした。まず、試料を170℃で3時間加熱し、次にヨウ素の沸点よ

* 現在：物性解析研究部

りもわずかに高い温度である190℃までゆっくり上昇させ、その温度で約3時間保持した。(大気中熱処理)。これらの熱処理によりヨウ素の蒸発が起こるが、170℃で3時間加熱したあとでは、まだ少量のヨウ素が石英管内に残留していた。しかしながら、190℃の加熱によりヨウ素は急激に蒸発し、熱処理後のヨウ素の残留量はゼロであった。また熱処理により銀はただちにヨウ素と反応してヨウ化銀となり、Bi-2212厚膜を覆うが、ヨウ素あるいは銀はBi-2212と直接反応して化合物を作ることはない。

以上の熱処理の他に、比較のために真空封入熱処理も行った。内径6mmの石英管にBi-2212/Ag複合テープと少量のヨウ素を入れ、 10^{-1} Torrの圧力下で封入した。これを上に述べたのと同じ条件下で2段階熱処理をした。さらに熱処理条件の違いの影響を調べるために、それぞれ一部の試料について、大気中で熱処理したものは真空中で、また真空中で熱処理したものは大気中でそれぞれ低温アニールした。

構造解析

インターカレーションした試料の結晶構造は、Cu-K α

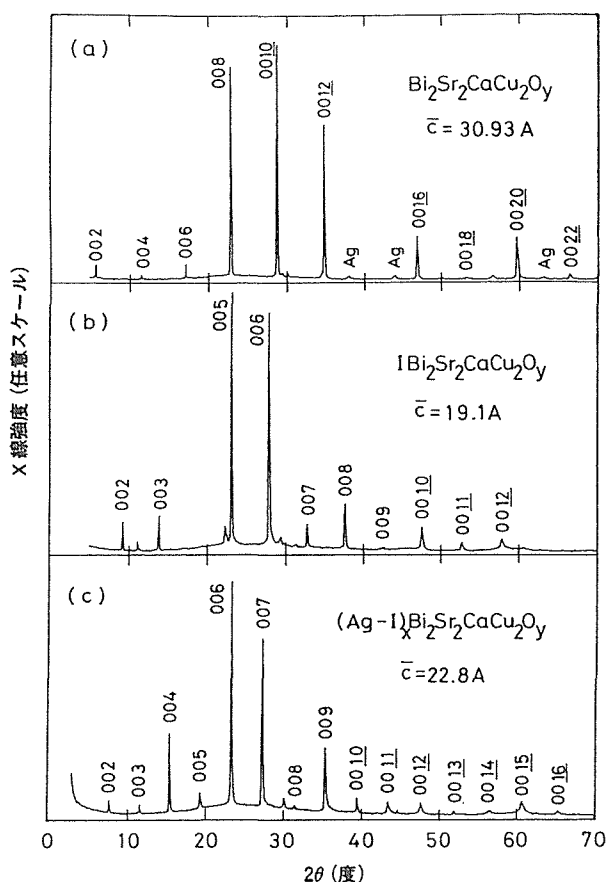


図1 X線回折パターン

- (a) インターカレーションしない試料
- (b) 閉じた石英管中で真空熱処理した試料
- (c) 片方が開いた石英管中で熱処理した試料

線を用いたX線回折により調べた。図1に、(a)インターカレーションしないBi-2212試料、(b)閉じた石英管中で真空熱処理したBi-2212、および(c)片方が開いた石英管中で熱処理したBi-2212、のそれぞれのX線回折パターンを示す。ここで図1(b)および(c)は2段階熱処理後の回折パターンである。試料(b)におけるc軸方向の格子定数は19.1オングストロームであって、これはすべてのBi-O二重層間にヨウ素が一層挿入された $\text{IBi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ の格子定数に対応している。すなわち真空封入試料では、いわゆるStage-1のインターカレーションが起きていることがわかる。一方(c)においては、ほとんどすべての回折ピークは格子定数22.8オングストロームの00 l ピークに対応しており、試料(b)と比べてもさらにc軸長が伸びている。一般にBi-2212では、Bi-O二重層の n 面おきにインターカレーションが起きることが知られており($n+1$ 次のインターカレーション)³⁾、 n とともに単位格子のc軸長は長くなっていくが、22.8オングストロームのc軸長はそれらのいずれにも対応しない。したがって大気中の熱処理により、c軸長の著しく長い新しい結晶構造を持った物質が得られていることがわかる。(c)におけるc軸長の増加分である14.7($=22.8 \times 2 - 30.9$)オングストロームは、 $\text{IBi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ におけるc軸長の増加のおよそ2倍となっている。

インターカレーションした試料の組成を知るために、試料断面を鏡面研磨し、走査電子顕微鏡(JEOL-JSM-840F)に付属したエネルギー分散型X線分析器(EDX)により組成分析を行った。試料(b)および(c)について分析した結果を表1に示す。試料(b)の組成比(Bi: Sr: Ca: Cu)はほ

表1 インターカレートした試料のEDXによる組成分析

	Bi	Sr	Ca	Cu	I	Ag
I-doped	26.78	23.02	9.63	26.52	13.45	0.6
Ag-I-doped	22.63	20.97	8.05	22.34	14.76	11.25

(at%)

ぼ2: 2: 1: 2であるが、やや化学量論組成よりもビスマスに富み、ストロンチウムとカルシウムに乏しくなっている。同様の化学量論組成からのずれが、部分熔融-徐冷熱処理したBi-2212線材ですでに報告されている⁷⁾。このずれは、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_w$ やCuOなど、いくつかの不純物相の存在によるものと考えられる。ヨウ素とビスマスの比は2: 1であり、これからも試料(b)が $\text{IBi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ であることがわかる。銀の濃度はバックグラウンドレベルに等しく、(b)は銀を含まない。試料(c)においても組成比(Bi: Sr: Ca: Cu)はほぼ2: 2: 1: 2であるが、しかしながら(c)は多量の銀を含んでいる点が注目される。したがってヨウ素とともに銀がインターカレートされているのがわかる。 $\text{IBi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ と同様にヨウ化銀をインターカレートした試料も室温では安定であり、分解はしない。

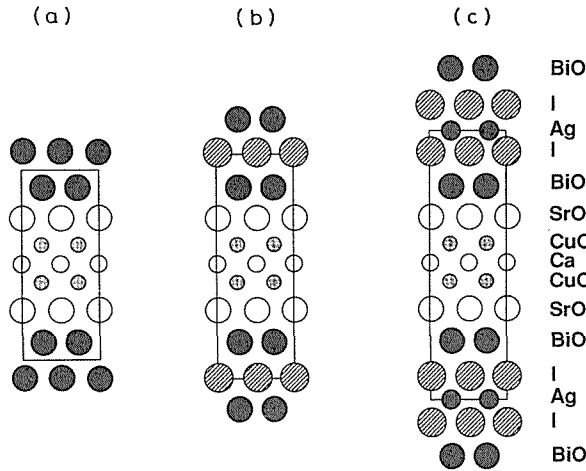


図2 インターカレーションにより得られた試料の結晶構造
(a) インターカレーションする前
(b) ヨウ素をインターカレートした試料
(c) ヨウ化銀をインターカレートした試料

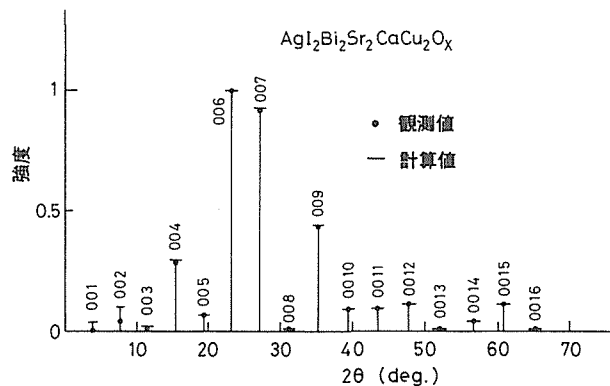


図3 図2(c)の結晶構造を仮定して計算した回折ピーク強度と測定値との比較

上述の組成比を参考とし、図1(c)のX線回折パターンを用いてヨウ化銀をインターカレートした試料の構造解析を行った。いくつかの結晶構造モデルを立て、これに基づいてX線回折ピークの強度を計算し、これを図1(c)の測定データと比較するという作業を繰り返したところ、図2の(c)に示した結晶構造が、最も良く測定したX線回折パターンに一致することがわかった。化学式で表すと $\text{AgI}_2\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ となる。この時の観測値と計算値の各ピーク強度を表2に、また回折パターンの比較を図3に示す。低角度側のデータを除いて、極めて良い一致を示すことがわかる。低角度側においては実験値が計算値よりも低い、これは低角度側ではX線のビームが試料からはみ出してしまい、ビームの全体が試料によって回折されないためである。構造解析の結果から、銀原子がヨウ素の二重層の間で大きな易動度を持つことが予想されたが、これはヨウ化銀においては銀原子が大きな易動度を示すことと一

表2 図2(c)の結晶構造を仮定して計算した回折ピーク強度と実測値の比較
各ピーク強度は(006)面での反射強度を100としたときの値で示す

hkl	$2\theta_{\text{obs.}}$	$I_{\text{obs.}}$	$I_{\text{calc.}}$
001	3.81	0.17	3.81
002	7.69	3.99	10.01
003	11.57	2.08	1.06
004	15.46	28.83	29.58
005	19.37	6.71	6.81
006	23.31	100	100
007	27.27	92.42	91.78
008	31.27	0.70	0.71
009	35.30	43.94	43.20
0010	39.39	9.29	9.36
0011	43.52	9.42	9.36
0012	47.72	11.38	11.35
0013	51.99	1.17	1.18
0014	56.66	4.17	4.25
0015	60.79	11.59	11.54
0016	65.36	0.82	0.87

致している⁸⁾。

開放した石英管中で第1段階の熱処理を終えた試料は、 $\text{IBi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ であることがわかったが、これからヨウ素のインターカレーションは第1段の熱処理で起こり、続く第2段の熱処理で、銀が厚膜を囲っているヨウ化銀から酸化物中に拡散していくことがわかる。第2段の熱処理温度は190℃で、これはヨウ素の沸点よりも高いため、温度を190℃に上昇させると短時間でヨウ素は蒸発してしまう。このため、第2段の熱処理は、本質的に大気中の熱処理となる。一方、石英管に封入した試料では、第2段の熱処理を3日間行ったがヨウ素のインターカレーションのみが起こり、ヨウ化銀のインターカレーションは起こらなかった。しかしながら試料を石英管から取り出して大気中で熱処理すると、ヨウ化銀をインターカレートされた相が現れてくる。これより、ヨウ素を含まない雰囲気中で熱処理することが銀のインターカレーションには必要であると考えられる。

超伝導特性

インターカレートしない試料、ヨウ素をインターカレートした試料、およびヨウ化銀をインターカレートした試料について、超伝導遷移温度 T_c を交流帯磁率法および四端子抵抗法で測定した。試料は2.5mm×2.5mmの矩形であり、抵抗測定のためのリード線は銀ペーストで取り付けられた。図4に、交流帯磁率(実数成分)の温度変化を示す。ここで $\text{IBi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ は石英管に真空封入して熱処理したものである。Bi-2212においては、酸素量により T_c が変化することが知られている⁹⁾。そこで酸素量の違いが T_c に及ぼす影響を取り除くために、 $\text{IBi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ においては熱処

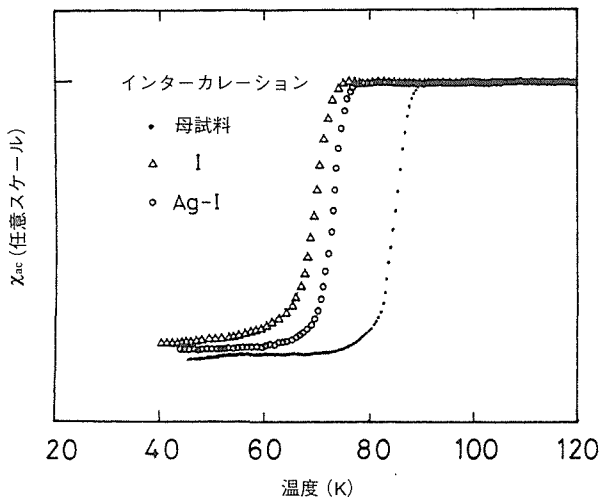


図4 ヨウ素及びヨウ化銀をインターカレートした試料の複素帯磁率 (実数部分)

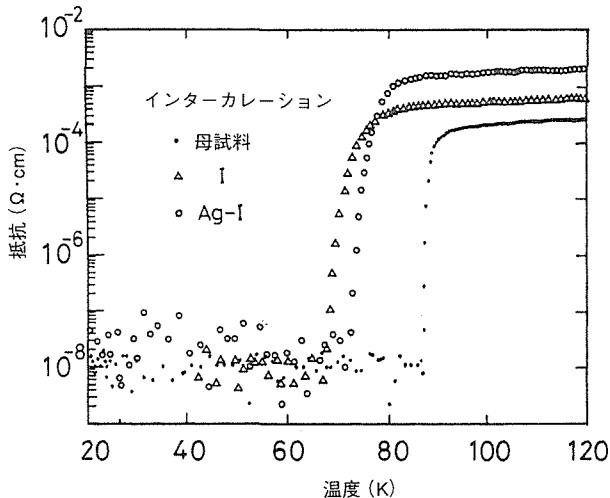


図5 ヨウ素及びヨウ化銀をインターカレートした試料の電気抵抗の温度変化

理した後、試料に付着したヨウ化銀を取り除いてから大気中で低温アニールし、試料に酸素を導入してある。交流帯磁率においては、インターカレーションによって超伝導遷移曲線は低温側にシフトするが、インターカレートした試料はいずれもインターカレートしていない試料と同様にシャープな超伝導遷移を示した。また、遷移に伴うシグナルの変化の大きさは、インターカレーションによってほとんど変化しない。これからインターカレーションが試料内全域で均一に起こっていることがわかる。図5には、図4と同一試料の抵抗法による遷移曲線を示す。インターカレーションにより、いずれの場合も T_c が低下するが、これはインターカレートした原子から Cu-O 面にキャリア (ホール) の移動が起こり、Bi-2212がオーバードーピングの状態になるためと考えられる。ゼロ抵抗で定義した T_c は、

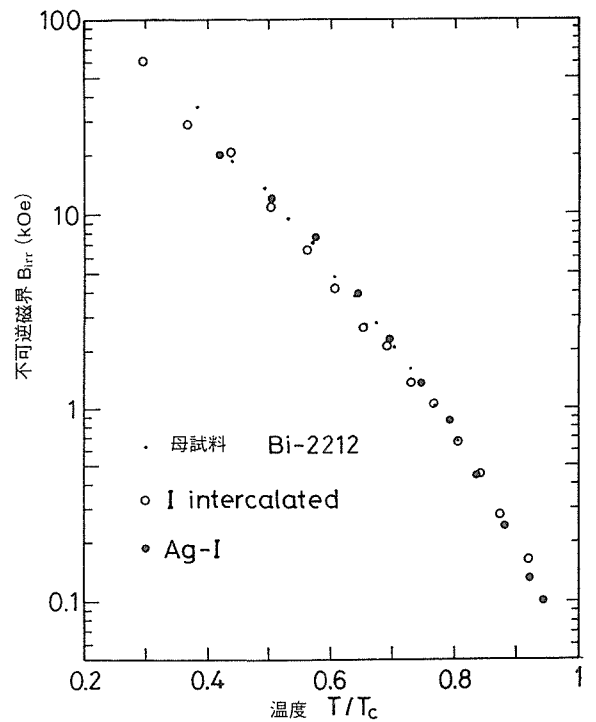


図6 ヨウ素及びヨウ化銀をインターカレートした試料の不可逆磁界 B_{irr} の温度変化

$(Ag-I)_x Bi_2 Sr_2 Ca Cu_2 O_y$ で72Kであり、これはインターカレーションしてない試料よりも約15K低い。しかしながら注目すべきは、この T_c は $IBi_2 Sr_2 Ca Cu_2 O_y$ の T_c とほぼ同等あるいはやや高いことである。これは第2段の熱処理における銀 (およびヨウ素) のインターカレーションが c 軸長を19.1から22.8オングストロームに引き伸ばすが、超伝導遷移には大きな影響を与えないことを示す。これはインターカレーションによる T_c の変化は、ほぼキャリア密度の変化だけで決まり、 c 軸長は T_c に無関係であることを示唆している。インターカレートした試料は常伝導状態で大きな抵抗を示すが、これは本質的なものではなく、粒界における銀やヨウ素の析出が原因と考えられる。

次に磁束線のピン止め特性を調べるため、種々の温度における直流磁化曲線を試料振動型磁力計で測定した。ピン止めがゼロとなる磁界 (不可逆磁界, B_{irr}) を、D.C.磁化曲線のヒステリシスがゼロとなる磁界で定義した。図6に、インターカレートしていない試料、ヨウ素をインターカレートした試料、およびヨウ化銀をインターカレートした試料について、 B_{irr} の温度変化を示す。ただし、磁界は c 軸に平行に印加している。ここで各試料の T_c が違う影響を取り除くために、温度はそれぞれの試料の T_c で規格化してある。この図からわかるように、 $B_{irr}-T/T_c$ 曲線にはインターカレーションによって殆ど変化が見られない。すなわち、磁束線のダイナミクスや磁束線ピン止めは Cu-O 層間の距離にはほとんど無関係であるように見える。

この結果は、インターカレーションする前の試料において、超伝導を担う Cu-O 層間の結合がすでにほとんど切れていて磁束線は 2 次元のパンケーキ状になっており、さらに Cu-O 間の間隔を広げてもこのパンケーキ状の磁束線のダイナミクスには影響がないことを示していると考えられる。

結 語

ビスマス系酸化物 (Bi-2212) において、ヨウ化銀のインターカレーションに成功し、その構造解析、ならびに超伝導特性の測定をするとともに、それらをインターカレートしない Bi-2212 および、通常のヨウ素をインターカレートした Bi-2212 の結果と比較した。今回の実験では、ヨウ化銀、ならびにヨウ素単独のインターカレーションについて調べたが、これ以外にも多くの種類の元素や化合物のインターカレーションが可能であると考えられる。上で見てきたようにこのようなインターカレーションによって結晶構造や超伝導特性が様々に変化するため、その変化を精密に測定するとともに、インターカレートした元素の電子状態や、Cu-O 面のキャリア密度の変化などを調べることにより、ビスマス系酸化物の超伝導に関する理解が一段と進むことが期待される。

参 考 文 献

- 1) Kleiner, R., Steinmeyer, F., Kunkel, G., and Muller, P., Physica C185-189, (1991), 2617.
- 2) Xiang, X.-D., McKernan, S., Vareka, W.A., Zettl, A., Corkill, J.L., Barbee III, T.W., and Cohen, M.L., Nature 348, (1990), 145.
- 3) Kijima, N., Gronsky, R., Xiang, X.-D., Vareka, W.A., Zettl, A., Corkill, J.L., and Cohen, M.L., Physica C190, (1992), 597.
- 4) Nakashima, H., Pooke, D.M., Motohira, N., Tamura, T., Nakayama, Y., Kishio, K., Kitazawa, K., and Yamafuji, K., Physica C185-189, (1991), 667.
- 5) Kijima, N., Gronsky, R., Xiang, X.-D., Vareka, W.A., Hou, J., Zettl, A., Corkill, J.L., and Cohen, M.L., Physica C198, (1992), 309.
- 6) Kase, J., Morimoto, T., Togano, K., Kumakura, H., Dietderich, D.R., and Maeda, H., IEEE Trans. Magn., 27 (1991), 1254.
- 7) Feng, Y., Hautanen, K.E., High, Y.E., Larbalestier, D.C., Ray II, R., Hellstrom, E.E., and Babcock, S.E., Physica C192 (1992), 293.
- 8) Cava, R.J., Reidinger, F., and Wuensch, B.J. Solid State Commun., 24 (1977), 411.
- 9) Shimoyama, J., Kase, J., Morimoto, T., Mizusaki, I., and Tagawa, H., Physica C185-189 (1991), 931.

研 究 発 表

(口 頭)

- 1) Superconducting Properties of Ag-I Intercalated $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$, Kumakura, H., Kitaguchi, H., Togano, K., and Tomita, N., Int'l Symposium on Materials and Mechanism of Superconductivity IV, Grenoble, 1994, 7.

(誌 上)

- 1) Superconducting Properties of Ag-I Intercalated $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$, Kumakura, H., Kitaguchi, H., Togano, K., and Tomita, N., Physica C235-240, (1994), 939.

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

総合研究

第1研究グループ

矢田雅規, Rouch Herve*, 中村恵吉, 戸叶一正

平成6年度

要 約

物質の合成過程を制御する上で重要となる、反応分子の状態制御を目的とし、超音速分子線装置を設計・試作した。この装置を用い、 O_2 , He, Ar 等の超音速分子線を発生させ、パルス分子線-飛行時間型質量分析法で、これら超音速分子線の並進速度、並進エネルギー、並進・回転温度等を評価し、超音速分子線法による反応分子の状態の制御性を検討した。 O_2 気体に Ar を混入させ発生させた O_2 超音速分子線で、最低並進温度 2.7K の超音速-極低温酸素気体を得た。酸素分子の並進速度については、貯気槽圧、噴出口 (ノズル) - スキマー間距離、不活性気体混合比を調整することにより、380m/s ~ 1434m/s の範囲で速度制御が可能であることがわかった。単結晶 MgO 基板に Cu の加熱-蒸発により得られた Cu 分子線と状態の制御されていない O_2 分子線を同時入射すると、Cu, O_2 それぞれの分子線強度が一定の場合、基板温度が 350℃ を下限とし、高くなるにつれ Cu から Cu_2O への反応が促進することがわかった。一方、350℃ 以下では、Cu から Cu_2O への反応は起こらず、Cu 膜が成長し、その最表面には、酸素が解離吸着して存在することが明らかとなった。これら一連の結果は、平衡状態図から予想される結果と大きな相違があり、この表面反応-合成過程が、熱平衡条件下で進むのではなく、運動学的あるいは、動力学的過程に強く支配されていることが明らかとなった。

1. 緒 言

物質の合成過程を微視的に眺めていくと、原子・分子の衝突過程にたどり着く。化学結合が形成され、あるいは、切断される衝突現象は、合成反応素過程の心臓部とも言うべきものである。衝突によって生成される分子の反応経路は、衝突前の原子・分子 (反応分子) の“状態”に大きく依存する。分子の“状態”とは、ここでは、分子の運動の自由度 (並進, 回転, 振動) へのエネルギー分配を意味する。本研究は、(1) 反応分子の初状態が、狙いとする物質の合成にどのような影響を及ぼすのか? (2) 反応分子の“状態”は如何に制御できるのか? (3) 反応状態の制御により、如何に合成反応を制御して、狙いの物質を合成することができるのかを明らかにし、これらを総合して、(4) 新しい物質合成法を開発することを目的とする。

2. 超音速分子線-合成反応装置の開発

反応分子の状態を制御して物質を合成するため、超音速分子線-合成反応装置を設計・試作した。以下に超音速分子線法の原理と本装置の概要を示す。

2. 1. 超音速分子線

超音速分子線とは、気体を圧力の高い状態から真空中に断熱状態で膨張させることにより、分子の並進, 回転, 振動の分布が、極低温で、かつ、分子の流速が超音速となった孤立分子の流れのことである。図1のように、貯気槽部にある、圧力 P_0 , 温度 T_0 の理想気体が、直径 D の噴出口 (ノズル) から圧力 P_b の低圧側 ($P_b \ll P_0$) へ噴出する場合を考える。貯気槽部での気体の平均自由行程が、ノズルの直径 D よりも充分小さければ、分子は噴出直後お互い

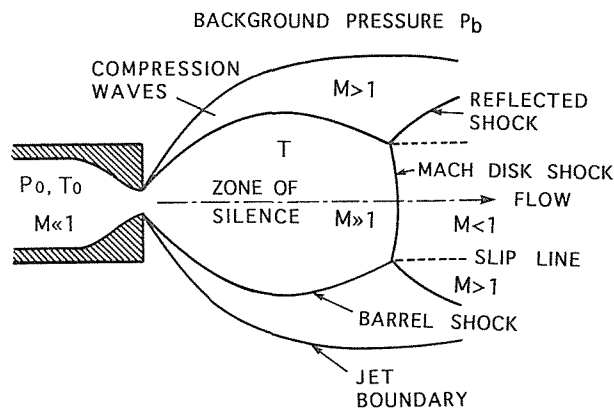


図1 超音速自由噴流の構造。

* STA フェロー研究員

に衝突を繰り返しながら断熱膨張し、次第に並進速度の揃った流れを形成する。やがて衝突がなくなったところで断熱膨張が終了し、そこで分散の小さい並進速度分布を持った、互いに衝突のない孤立分子の流れとなる。並進速度分布のせばまり、すなわち、並進温度の低下とともに、分子の回転や分子内振動などの分子内自由度の分配関数も減少する。ただし、一般に、エネルギー移動に必要な衝突数は、(並進-並進)、(並進-回転)、(並進-振動)の順に大きくなるので、回転や振動の温度が低下するのはずっと下流となり、終端温度も並進に比べれば高くなる。

こうして、分子間相互作用の無視できる、従って、凝集することのない極低温の気体の流れ(分子流)ができ、後述するように、このときの分子流の速度は、超音速となる(超音速自由噴流)。この超音速自由噴流の様相は、真空槽部の圧力 P_b によって変化する。図1に示すように、真空槽部の圧力が高い場合、噴出気体が膨張中、真空槽中の残留気体と衝突を起こし、局所的に圧力の高い、高温の状態が生じ、そこにバレルショック(樽型衝撃波)やマッハディスクショック(マッハディスク衝撃波)と呼ばれる衝撃波が生じる。これらの外側では、もはや分子流の低温状態は、保たれず、分子の速度も低下する。従って、真空槽部の圧力 P_b が低い程、残留気体の影響を受けない領域(Zone of silence)は広くなる。この“Zone of silence”の領域内に逆ホーン型のスキマーを挿入して、超音速自由噴流部の分子のみを取りだし、スリットによりこれら分子の流れを一方にそろえたものが、超音速分子線である。

簡単な考察から、超音速分子線の温度 T 、分子の流れの方向の速度 u を求めることができる。貯気槽部の圧力と温度をそれぞれ P_0 、 T_0 とし、真空槽の圧力を P_b とすれば、断熱膨張して圧力が P_0 から P_b になった場合の温度 T は、

$$T/T_0 = (P_b/P_0)^{(\gamma-1)/\gamma} \quad (1)$$

で表される。ここで、定圧比熱を C_p 、定積比熱を C_v とすれば、 γ は、比熱比 ($\gamma = C_p/C_v$) である。この断熱膨張により、気体は、Hydrodynamic flow として流速 u の分子流になる。気体がノズルから噴出した後の単位質量あたりのエンタルピーを H_1 、貯気槽中でのエンタルピーを H_0 とすると、オリフィス通過後もエントロピー変化(たとえば、分子の凝集等)がなければ、保存則より、

$$H_0 = H_1 + u^2/2 \quad (2)$$

が成り立つ。これは、ランダム方向に飛行する気体の持っていた並進運動によるエンタルピーが、気体がノズルから噴出した後に噴出方向(x 方向と呼ぶ)の運動エネルギーに交換されたことを示す。

一方、理想気体の定圧比熱とエンタルピーの関係は、 m を 1 mol あたりの分子の質量とすると、

$$H = C_p/mT \quad (3)$$

であり、

$$C_p = \gamma R/[m(\gamma-1)] \quad (4)$$

である。よって、(1)~(4)より、分子流の x 方向の速度 u は、

$$u = \{2\gamma R(T_0 - T)/m(\gamma-1)\}^{1/2} \quad (5)$$

となる。

温度 T での音速を a とすると、 $a = (\gamma RT/m)^{1/2}$ であり、従って、この分子線のマッハ数 M は、

$$M \equiv u/a = u/(\gamma RT/m)^{1/2} \quad (6)$$

となる。(5)、(6)より、膨張前後の温度比は、マッハ数 M を用いて、

$$T/T_0 = [1 + (\gamma-1)M^2/2]^{-1} \quad (7)$$

と表すこともできる。

(1)と(7)を用いて、超音速分子線の圧マッハ数と圧力の関係は、

$$M = \{[2/(\gamma-1)]\{(P_0/P_b)^{(\gamma-1)/\gamma} - 1\}\}^{1/2} \quad (8)$$

となる。例えば、貯気槽において室温 ($T_0 = 300\text{K}$)、1 気圧 ($P_0 = 1\text{atm}$) の酸素気体 ($m = 0.032\text{kg}$, $\gamma = 1.396$) が、超音速分子線となるには、(8)式より真空槽部の圧力 P_b が 0.53atm 以下でなければならない。また、真空槽部の圧力 P_b が、 $6.2 \times 10^{-6}\text{atm}$ に達すると、並進温度 10K の超音速分子線が得られ、このときの並進速度 u は、 729m/s 、マッハ数 M は、 12.1 となる。

ここで、注意すべきことは、分子流の速度 u と分子線温度 T との関係である。分子は、 x 方向に沿って飛行しており、実験座標系でこれを眺めたときの分子の平均速度が u である。一方、分子線温度 T は、速度 u の分子の流れの中で個々の分子を眺めた(分子座標系)ときの分子の並進速度分布を Maxwell-Boltzmann 統計に従って温度に換算したものである。従って、「分子線の温度が低い」と言うことは、分子の並進速度分布の分散が非常にせまいことを意味する。この分布は、 u を中心として広がり、数密度表示では、

$$n(v) \propto v^2 \exp[-(v-u)^2/\alpha^2] \quad (9)$$

となる¹⁾。ここで、 α は、分子座標で見た分子の速度分布の広がりを示し、

$$\alpha = (2kT/m)^{1/2} \quad (10)$$

で表される。

2 原子分子以上の多原子分子では、並進の他に回転と振動の自由度がある。並進の自由度の速度分布は(9)式で表さ

れるような低い温度ではほぼ熱平衡になるが、回転準位や振動準位の分子分布も異なった温度で Boltzmann 分布となる。振動状態 ν での回転準位 J の分布分子数を $N(\nu, J)$ とすれば、その振動状態にある分布数は、

$$N(\nu) = \sum_J N(\nu, J) \quad (11)$$

である。回転、振動のエネルギーをそれぞれ E_ν , E_J で表すと、

$$N(\nu) \propto \exp(-E_\nu/kT_\nu) \quad (12)$$

$$N(\nu, J) \propto \exp(-E_J/kT_r) \quad (13)$$

となる。ここで、 T_ν は振動温度、 T_r は回転温度とよばれるパラメーターである。前述した、速度分布を規定する温度 T は、並進温度と呼ばれ、ここでは、 T_t と書く。 T_t は、一般には膨張方向とそれに直角の方向では異なる。膨張中の分子集団の温度が低下する原因は、分子同士が衝突して、エネルギーを交換し、膨張方向の運動エネルギーに変換されることによる。従って、エネルギーのやりとりの衝突断面積の大きさにより到達できる温度の最低値が決まる。エネルギー交換の衝突断面積は、並進-並進、回転-並進、振動-並進の順に小さくなる。分子間の衝突の回数は、圧力と分子間の相対速度と衝突の断面積に比例するので、ノズルから噴出された分子が膨張して希薄になり、衝突頻度が減るとまず振動エネルギーから並進エネルギーへの変換が起こらなくなり、振動温度は、ある温度に凍結される。さらに膨張して希薄になると回転温度が凍結され、衝突が全く起こらなくなると、並進温度も一定となる。並進温度に関しては、流れ方向に平行な分子の速度を規定する温度を $T_{//}$ 、流れと垂直方向の分子の速度を規定する温度を $T_\perp$ とすると、突回数の大きいノズル近辺では、 $T_{//} = T_\perp$ であるが、衝突が少ない領域では膨張方向と直角の速度を持っている分子は膨張方向から抜け出してしまうので、 $u_\perp$ の遅い分子だけが残る。したがって、一般に $T_\perp < T_{//}$ となる。膨張前の貯気槽の温度を T_0 とすれば、

$$T_0 \gg T_\nu > T_r > T_{//} > T_\perp$$

となる。振動温度に関しては分子振動の各モードにより温度が異なることがあるが、これは並進-振動遷移の断面積がモードにより異なるためである。

2. 2. パルス分子線-飛行時間型質量分析法による超音速分子線の“状態”評価

飛行時間型質量分析法とは、分子が一定の距離 L を飛行するのに要した時間を測定することにより、その分子の速度分布を見積もる方法である。分子線をシャッターの開閉、あるいは、チョッパーなどによって強度変調し、パルス化したとする。パルス化された分子線がある一定距離 L を飛行したときのパルス波形の変化からパルス分子の流速と

その速度分布を見積もるのが、パルス分子線-飛行時間型質量分析法である。以下にこの解析方法の概略を示す。

速度分布 $f(v)$ を持つ分子線が、時刻 $t=0$ においてデルタ関数で記述できるような理想的なパルス状態でノズルから噴出し、距離 L だけ離れた地点まで飛行するとする。このパルス分子線を距離 L の地点で測定したとき、単位時間当たり、単位断面積を通過する分子数の時間変化を $g_{\text{flux}}(t)$ とする。このとき、速度 v 、距離 L 、時間 t の間には、

$$v = L/t \quad (14)$$

および、

$$dv = -(L/t^2) dt \quad (15)$$

の関係があり、よって、 $f(v)$ と $g_{\text{flux}}(t)$ には、

$$\begin{aligned} g_{\text{flux}}(t) &= f(L/t) dv \\ &= -(L/t^2) f(L/t) dt \end{aligned} \quad (16)$$

の関係が成り立つ。

この $g_{\text{flux}}(t)$ を距離 L の地点に設けた検出器で測定したとする。通常の検出器は密度-敏感型であるため、この検出器により計測される分子線強度の時間変化 $g(t)$ は、

$$\begin{aligned} g(t) &= (1/v) g_{\text{flux}}(t) \\ &= (t/L) g_{\text{flux}}(t) \end{aligned} \quad (17)$$

となり、これは、(16) をもちいて、

$$g(t) \sim (1/t) f(L/t) \quad (18)$$

となる。一方、速度分布 $f(v)$ の中身は、超音速分子線の場合、修正 Maxwell-Boltzmann 分布で表現すると、

$$f(v) \sim v^3 \exp[-(v-u)^2/\alpha^2] \quad (19)$$

となる²⁾。ここで、 u は分子線の流速（並進速度）であり、 α は、

$$\alpha \equiv (2kT/m)^{1/2} \quad (20)$$

で表され、 m ：分子の質量、 k ：Boltzmann 定数、 T ：並進温度 である。よって、 $g(t)$ は、

$$\begin{aligned} g(t) &= (A/t^4) \exp[-(1/\alpha^2)(L/t - L/t_m)^2] \\ &= (A/t^4) \exp[-\beta(1/t - 1/t_m)^2] \end{aligned} \quad (21)$$

となる³⁾。ここで、

$$\begin{aligned} A &: \text{定数}, \\ \beta &= (L/\alpha)^2 = mL^2/2kT \\ t_m &= L/u \end{aligned} \quad (22)$$

である。

実際の分子線は、ノズルのところに設けられたシャッタ

ーの開閉によってパルス化される。そこで、このシャッター関数を $S(t)$ とする。また、分子線強度の検出器を線形系とし、そこからの出力信号（観測信号）を $I(t)$ とすると、元来の信号 $g(t)$ は、検出器のインパルス応答関数（検出器固有の動的特性を示す関数） $A(t)$ と上述のシャッター関数 $S(t)$ を考慮して、

$$I(t) \propto \int \int A(\tau_1) S(\tau_2) g(t - \tau_1 - \tau_2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (23)$$

と表現され⁴⁾、これが、理論式となる。実験で得られた、TOF スペクトルとこの理論式がよく一致するように(23)式のパラメーターを最適化する。本実験では、シャッター関数 $S(t)$ とインパルス応答関数 $A(t)$ が実験的に求まり、また、飛行距離 L が既知であるため、結局、並進速度 u と並進温度 T がパラメーター最適化の結果求められる。

2. 3. 実験装置

図2に本装置の模式図を示す。本装置は、(1)超音速分子線発生部と(2)超音速分子線計測—合成反応部から成る。

2. 3. 1. 超音速分子線発生装置

超音速分子線発生部では、反応分子を、0.1～2.0atm の範囲で圧力が一定に保たれた貯気槽部から、直径0.8mm のノズルを通して、第1真空槽に噴出させ超音速自由噴流を得る。このとき、貯気槽部と真空槽部の圧力差が大きい程、並進速度の大きい、かつ並進温度の低い噴流が得られる。本装置では、パルス分子バルブを用いることにより、分子の噴出時間を短縮し（最短噴出時間：200 μ s、変調周波数：10Hz）、また、第1真空槽部を低真空中でも排気特性の劣化しない広帯域排気ターボ分子ポンプ（排気速度：450l/s）—高排気速度油回転ポンプ（35m³/h）を用いることにより、噴流分子の低温度、高速度化を行った。その結果、貯気槽圧 P_0 が2.0atm においても10⁻²Pa の真空度を維持することが可能である。さらに、第1真空槽部では、超音速自由噴流部の分子を口径0.7mm ϕ のスキマーを用いて取りだし、高真空（10⁻⁶Pa）の第2真空槽部に導き、続いて第3の超高真空槽部（10⁻⁷Pa）で口径3mm ϕ のスリット2枚により分子流を平行ビームにし、超音速分子線計測—合成反応部である第4超高真空槽（10⁻⁸Pa 以下）に導く。

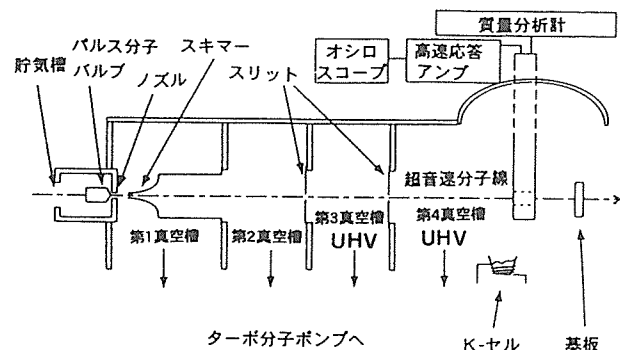


図2 超音速分子線装置の模式図。

第2～第3真空槽部は、それぞれターボ分子ポンプ（排気速度：400l/s）—油回転ポンプ（排気速度：15m³/h）により排気を行った。また、分子線バルブの噴出口とスキマーとの間隔は、分子線バルブを真空を保持したまま0.5～25.0mm の範囲で変化させられ、これにより分子線の並進温度を調節することができる。

2. 3. 2. 超音速分子線計測—合成反応装置

本装置は、第4真空槽部に備えられている。第4真空槽部は、ターボ分子ポンプ（排気速度：400l/s）—油回転ポンプ（排気速度：15m³/h）による排気で、到達真空度10⁻⁸Pa、実験中真空度2×10⁻⁷Paを得た。超音速分子線計測系は、(1)4重極質量分析計（ANELVA, AQA360）、(2)高速応答電流アンプ（KEITHLEY 428-PROG）、(3)デジタルオシロスコープ（LeCroy 9450A）から成る。本系にて、飛行時間型質量分析法（time-of-flight：TOF）を用いて超音速分子線の評価を行った。TOF法とは、分子が一定の距離 L を飛行するのに要した時間を計測することにより、分子の速度を算出する方法である。本実験では、分子バルブの開閉により、超音速分子線をパルス変調し、1パルス中の分子が、距離 L （分子線バルブの噴出口から質量分析系の検出口までの距離）を飛行したときの飛行時間分布を質量分析計にて測定し、分子の速度分布を求めた。なお、このときのパルス変調条件は、1周期あたり開口時間200 μ s、閉口時間95.11msで、飛行距離 L は、1417.5mm である。

合成反応系は、金属分子線用のクヌーセンセル（Knudsen cell）、分子線強度モニター用水晶振動式膜厚計、および、基板ホルダーから成る。

3. 結果と考察

3. 1. 超音速分子線の評価

パルス分子線—飛行時間型質量分析（TOF）法により、O₂, Ar, He等の超音速分子線について、並進速度およびその速度分布を測定し、“状態”の評価を行った。

3. 1. 1. 並進速度と並進温度

図3にO₂超音速分子線についてのTOFスペクトル（プロット）と理論曲線を示す。理論曲線は、(23)式に基づき、TOFスペクトルと最もよく一致するように(23)式の各パラメーターを最適化したものである。このTOFの実験条件は、貯気槽圧1atm、ノズル—スキマー間距離 $d=19$ mm である。最適化した理論曲線から求められたこの分子線の並進速度 u は673.7m/s、マッハ数 M は11.4、並進運動エネルギー E_t は0.12eV、並進温度 T_t は9.6Kである。このような超音速分子線の速度分布を室温、1atmにおいて平衡状態にあるO₂の速度分布と比較したのが、図4である。室温で平衡状態にあるO₂分子の速度分布は、400m/s付近で最大となり、その分布の広がり ($\Delta v/v$) は、1.13となる。一方、超音速分子線の方は、速度分布が650m/s付近で最大となり分布の広がり0.11で、平衡状態の場合に比べ1桁以上

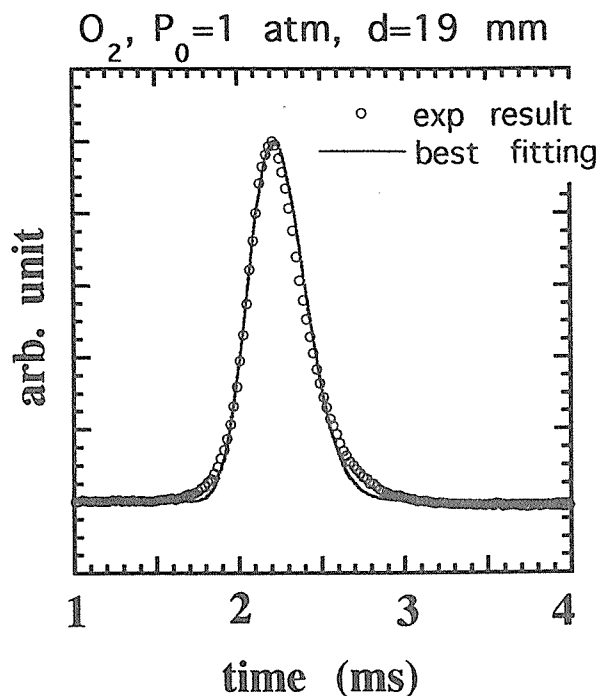


図3 O₂超音速分子線のTOFスペクトルと理論曲線。
(貯気槽圧：1 atm，ノズルスキマー間距離：19mm)，
並進速度：673.7m/s，マッハ数：11.4，並進運動エネルギー：0.12eV，並進温度：9.6K。

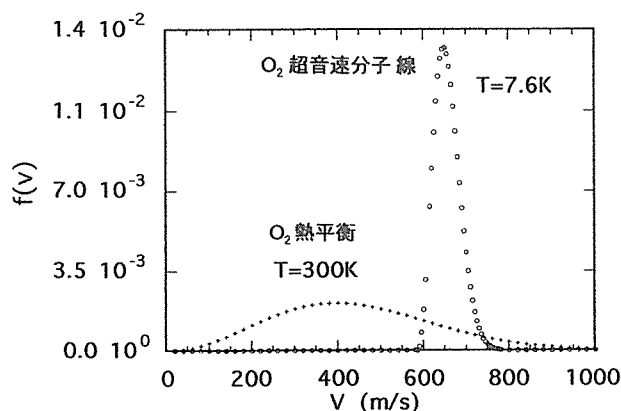


図4 O₂超音速分子線と室温，1 atmで平衡状態にあるO₂分子との速度分布の比較。

小さくなっている。これらの結果より，本装置において，並進温度の低い（速度分布の狭い），超音速の分子線の得られることが確認できた。

3. 1. 2. 回転温度

分子の回転温度 T_r については，気体の膨張前後のエンタルピー変化と並進一回転エネルギー移動の際のエネルギー保存を考慮すると，2原子分子については，次のような関係式が成り立つ⁵⁾。

$$T_0 = 5T/7 + 2T_r/7 + mu^2/7k \quad (24)$$

ここで， T_0 は貯気槽温度， T および u はそれぞれ超音速

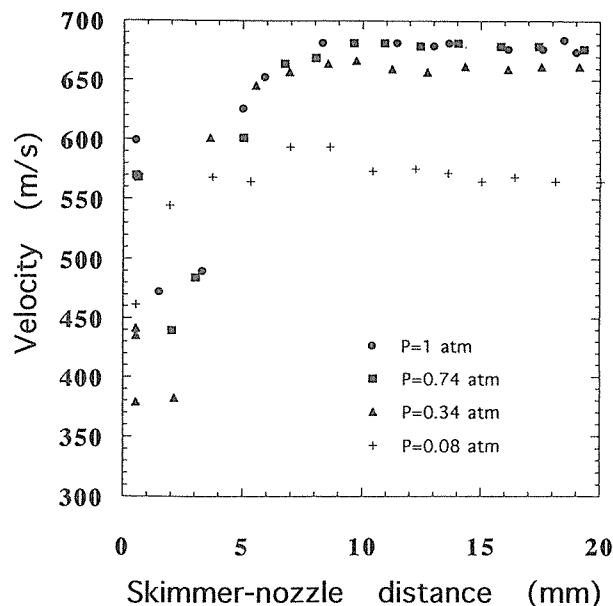


図5 O₂超音速分子線において，貯気槽圧およびノズルスキマー間距離を変化させた時の並進速度の変化。

分子線の並進温度および並進速度， m は分子の質量である。図3で得られた T_0 ， T ，および u を(24)式に代入すると，この分子線の回転温度は，152.6Kとなる。この値は，並進温度の9.6Kと比較すると1桁以上大きい。これは，O₂分子においては並進一回転遷移の断面積が大きく並進一回転のエネルギー変換が断熱膨張の途中の段階から起きなくなっていることを示している。

3. 2. 超音速分子線による分子の“状態”の制御性

超音速分子線の並進速度，並進温度，回転温度について，如何に実験的に制御できるか検討を行った。まずO₂分子線について，貯気槽圧，ノズルスキマー間距離を変化させたときの並進速度の変化を調べた。その結果を図5に示す。貯気槽圧が，0.08～1.0atmの範囲においては，ノズルスキマー間距離が長くなるにつれ，O₂の並進速度は次第に増大し， $d > 10\text{mm}$ ではほぼ一定値となる。また， $d > 10\text{mm}$ においては，貯気槽圧が，高いほど並進速度が大きくなっている。次に同様の実験条件で，並進温度の変化を調べた結果を図6に示す。並進温度は，ノズルスキマー間距離が長くなるにつれ次第に低下し， $d > 10\text{mm}$ ではほぼ一定値となる。また， $d > 10\text{mm}$ では，貯気槽圧が高くなるにつれ，並進温度が低下している。図5および6の結果，以下のことが明らかとなった。(1)ある一定の貯気圧において，ノズルスキマー間距離 d を長くするにつれ，並進速度は増大し，逆に，並進温度は低下する。(2)ただし，この傾向は， $d > 10\text{mm}$ では，見られなくなり，並進速度，温度ともに一定値となる。(3) $d > 10\text{mm}$ では，貯気槽圧が高くなると並進速度は増大し，並進温度は低下する。

これらの結果は， $d < 10\text{mm}$ では断熱膨張が未だ完了し

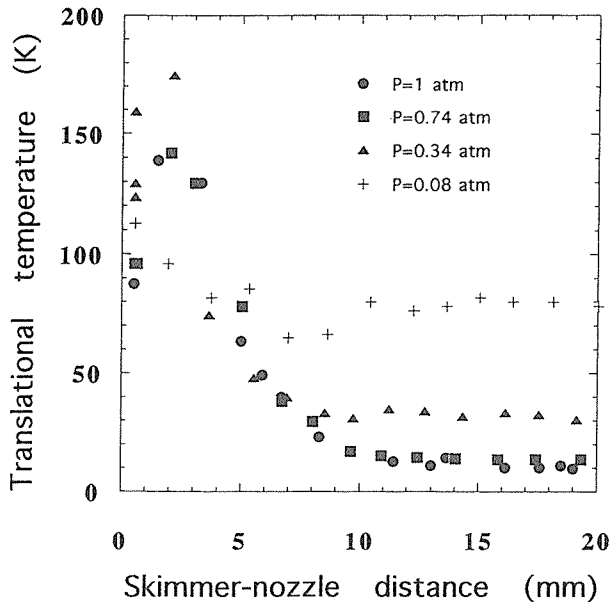


図6 O₂ 超音速分子線において、貯気槽圧およびノズルスキマー間距離を変化させた時の並進温度の変化。

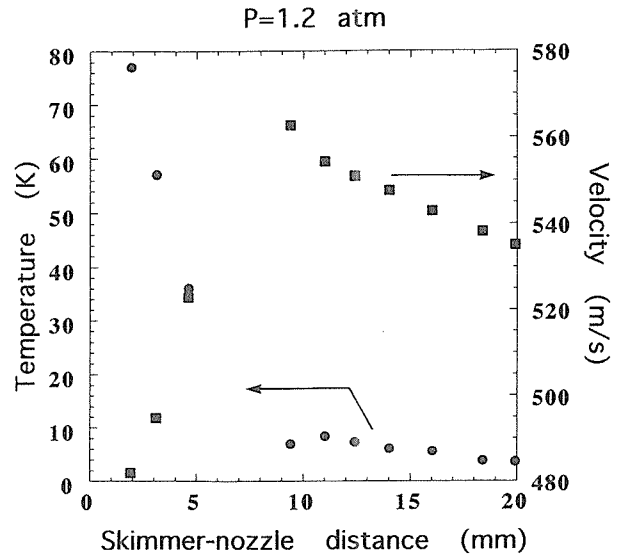


図8 Ar 超音速分子線において、ノズルスキマー間距離を変化させた時の並進温度と並進速度の変化。
(貯気槽圧：1.2atm)

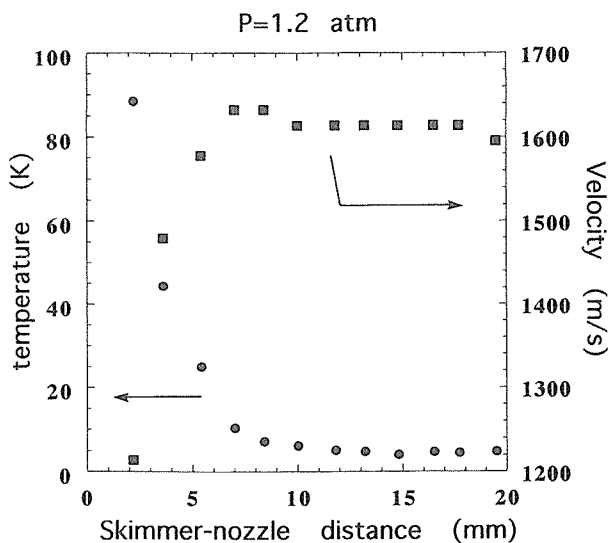


図7 He 超音速分子線において、ノズルスキマー間距離を変化させた時の並進温度と並進速度の変化。
(貯気槽圧：1.2atm)

ておらず、分子同士が依然多数の衝突を繰り返していることを意味している。また、貯気槽圧が小さい場合、到達並進温度が大きくかつ並進速度が小さくなるのは、断熱膨張前後の圧力差が小さいため、(1)式より、断熱膨張前後の温度差が小さくなるからである。さらに(5)式を考慮すれば、断熱膨張前後の温度差の小さいことが、並進速度を小さくしていることもうなずける。

図7および図8は、それぞれ、He および Ar 超音速分子線について、貯気槽圧を1.2atm 一定にしてノズルスキマー間距離を変化させた時の、並進温度と並進速度の変化を示したものである。He および Ar の場合、共に O₂ 分

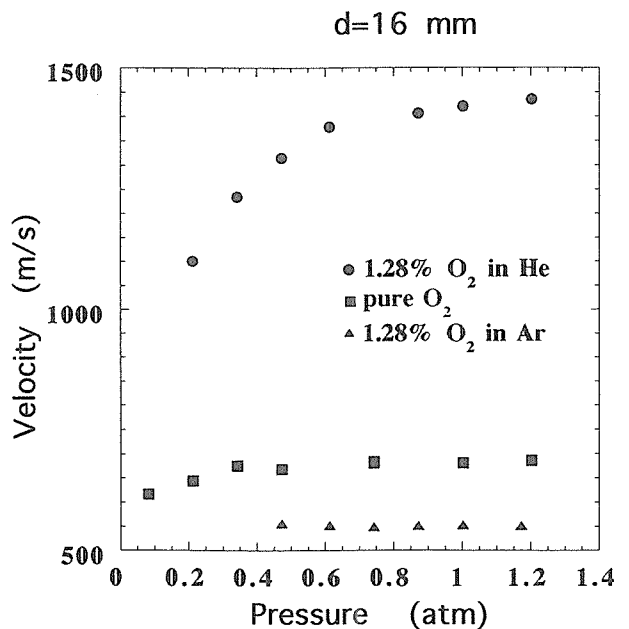


図9 純 O₂、O₂1.28%-He、O₂1.28%-Ar 超音速分子線における O₂ 並進速度の貯気槽圧依存性。

子線の場合と同様、並進温度は、ノズルスキマー間距離 d が増大するにつれ低下し、 $d > 10\text{mm}$ で一定となっている。また、両者を比較して特徴的なことは、並進温度が十分低い状態で、He の並進速度 (1600m/s) が Ar のそれ (535m/s) に比べ約3倍大きくなっていることである。これは、(5)より、断熱膨張前後の温度差が等しければ、並進速度は、分子の質量の平方根 ($\sqrt{m}$) に反比例するためである。(5)式を用いれば、上述の結果を定量的にもよく説明できる。これらの結果から、He や Ar のような安定な気体をキャリアとして、これに研究すべき気体を添加して超音速分子

線を得れば（シードされた超音速分子線），添加された分子の量が少量であれば，添加分子の速度はほぼキャリアー気体のものと同じになることが予想できる。図9に，純O₂の超音速分子線とHeあるいはArにO₂を1.28%添加して得たO₂超音速分子線の並進速度の貯気槽圧依存性を示す。いずれの場合も，並進速度は，貯気槽圧が増加するにつれ増大し，1 atm 以上ではほぼ一定値となる。また，純Heおよび純Ar分子線の結果と比べると，O₂をこれらの気体に添加した場合，O₂の並進速度は，キャリアー気体のそれとほぼ等しくなっており，従って，O₂分子は，添加気体の質量によって，速度をおよそO₂分子とキャリアー気体分子の質量比の平方根： $(m_{O_2}/m_{carrier})^{1/2}$ に比例して変化させられることがわかった。さらに，並進温度について調べると，例えばO₂1.28%-ArのO₂超音速分子線の並進温度は，2.9Kの極低温に達している。これらの結果は，シードされた超音速分子線を用いれば，並進温度が極低温の状態に，効果的に並進速度を変化させられることを示している。

3. 3. Cu および O₂ 分子線による Cu 酸化物薄膜の合成

Cuの加熱-蒸発により発生させたCu分子線と状態制御のなされていないO₂分子線をMgO(001)基板に同時に入射し，Cu酸化物薄膜の合成を試みた。ここで用いた，O₂分子は，1 atmのO₂気体をリークバルブを用いて真空槽中に導入したもので，超音速分子線のように状態を制御されていない。真空槽に導入されたO₂分子は，基板に衝突し，その後真空槽内に拡散し，排気される。O₂気体のリーク量は，真空槽内の背圧が 2.5×10^{-3} Paに保持されるよう制御した。Cu分子線の強度は， 1.52×10^{14} atoms/cm²sで一定とし，基板温度のみを変化させて一連の実験を行った。その結果，基板温度が620K以上では，Cu膜中にCu₂O相が出現し，基板温度が高くなるにつれてCu₂O相の占める割合が増すが，X-ray回折により明らかとなった。また，基板温度が，620K以下では，Cu₂O相は形成されず，Cu単相の薄膜がエピタキシャル成長した。ただしこの場合，成長するCu膜の最表面は，常に解離した酸素原子に覆われ， $(2\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ 再配列構造を形成することが明らかとなった。図10に，この薄膜が

成長中の反射高エネルギー電子回折パターンを示す。こうして得られた一連の結果は，平衡状態図から予想される結果とは全く異なっている。すなわち，平衡状態図上では，同条件の酸素雰囲気下では，温度が1070K以下では，温度が低下するにつれCuからCu₂Oへと酸化がすすむ。しかしながら，本実験結果では，その逆の現象が起きている。このことは，MgO基板上でのCu原子とO₂分子の衝突によって形成されるCu酸化膜の合成過程が，平衡状態から大きく外れたものであり，運動学的あるいは，動力学的な表面反応過程を経て合成されることを強く示唆している。従って，反応分子の始状態の違いが，その後の反応過程に大きな影響を及ぼすことが十分に予期される。このことは，本研究で開発した超音速分子線法によって可能となった反応分子の状態制御が，合成反応過程を制御する上で重要な役割を果たすことを強く示唆するものである。

4. 結 言

超音速分子線装置を設計・試作し，この装置による反応分子の並進速度，並進エネルギーの制御性と，並進・回転温度の低温下について検討し，以下のことを明らかにした。

- (1) O₂分子について，並進速度を380m/s～1434m/s，運動エネルギーにして24meV～341meVの範囲において変化させることができた。
 - (2) O₂分子にAr気体を混合させることによって，O₂分子の並進温度を2.7Kまで低下させることができた。
 - (3) 低い並進温度を維持しながら並進速度を変化させるには，反応分子と不活性原子を混合した「シードされた超音速分子線法」が有効であることがわかった。
- 熱平衡状態で発生したCu分子線と状態の制御されていないO₂分子線を用いて，Cu酸化物薄膜合成の予備実験を行い次の結果を得た。
- (4) 単結晶MgO(001)基板上にこれらの分子線を同時入射すると，基板温度620K以上でCu膜中にCu₂O相が出現し，基板温度が高くなるにつれCu₂O相の占める割合が増大した。
 - (5) 基板温度620K以下では，Cu₂O相は形成されず，表面に酸素原子が解離吸着した状態でCu単相の薄膜が，エピタキシャル成長した。

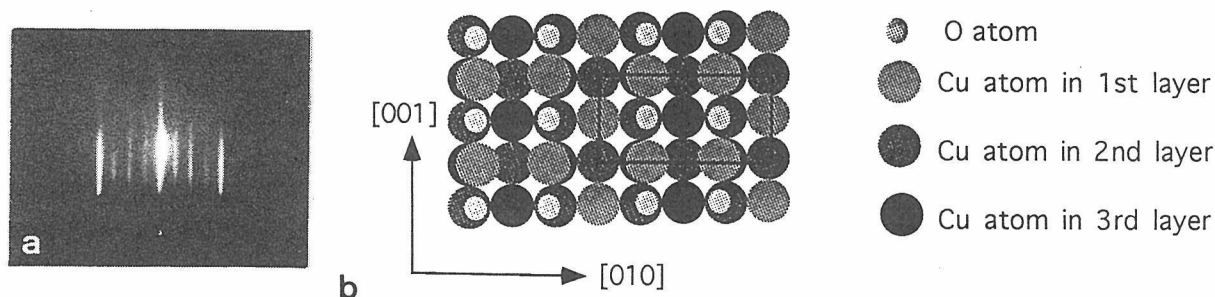


図10 酸素が解離吸着したCu(001)-(2√2×√2)R45°-0表面再配列構造のRHEEDパターンとその表面構造モデル

参 考 文 献

- 1) Raphael D. Levine and Richard B. Bernstein, Molecular Reaction Dynamics and Chemical Reactivity, Oxford University Press, 1987.
- 2) E. W. Becker and W. Henkes, Z. Physik, 146 (1956) 320.
- 3) J. B. Anderson, Molecular Beams and Low Density Gas Dynamics, edited by P. P. Wegner, Dekker, New York, 1974.
- 4) O. F. Hagena and A. K. Varma, Rev. Sci. Instrum., 39 (1968) 47.
- 5) David R. Miller, Atomic and Molecular Beam Methods, vol. 1, edited by Giacino Scoles, Oxford University Press, 1992.
- 3) Kinetics of Surface Segregation of Oxygen Adatoms on Cu (001) during Cu Deposition, Masanori Yata, Rouch Herve, Keikichi Nakamura, 13th International Vacuum Congress and 9th International Conference on Solid Surfaces, 1995. 9.
- 4) Surface Reaction Dynamics Study Using Supersonic Molecular Beam, Rouch Herve, Masanori Yata, 応用物理学会, 1995. 8.
- 5) Supersonic Molecular Beam Study of Surface Reaction Dynamics, Rouch Herve, Masanori Yata, 日本表面科学会, 1995. 11.
- 6) Cu (001) ホモエピタキシャル成長における酸素の表面偏析, 矢田雅規, Rouch Herve, 中村恵吉, 日本表面科学会, 1995. 11.
- 7) Pt (111) 表面上エチレン分子の脱水素過程, 矢田雅規, R. J. Madix, 日本表面科学会, 1995. 11.

研 究 発 表

(口 頭)

- 1) 酸素誘起 Cu (001) 表面再配列構造の動的過程, 矢田雅規, 中村恵吉, 日本物理学会, 1994. 9.
- 2) Cu (001) 表面上酸素サーファクタントのカイネティクス, Rouch Herve, 矢田雅規, 中村恵吉, 日本物理学会, 1995. 9.
- 1) Kinetic Isotope Effects and Tunneling in C-H Bond Activation of Ethylene and Ethynidyne on Pt (111), Masanori Yata and Robert J. Madix, Surf. Sci., 328 (1995) 171-180.
- 2) Kinetics of Surface Segregation of Oxygen Adatoms on Cu (001) during Cu Deposition, Masanori Yata, Rouch Herve, Keikichi Nakamura, Surf. Sci., to be submitted.

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

総合研究

第1研究グループ

熊倉浩明, 北口 仁, 藤井宏樹, 戸叶一正,

E.E. Hellstrom*, W. Zhang*

平成6年度

要 約

ビスマス系高温超伝導体 (Bi-2212) においては、いわゆる部分熔融-徐冷熱処理により c 軸配向組織が得られ、優れた臨界電流密度 J_c を有する線材が得られるようになってきている。本研究では、さらに Bi-2212 線材の特性を向上させる目的で、Bi-2212/Ag 複合テープについて、熱処理時における酸化物層の組織変化を、高温 X 線回折、高温からの急冷、および熱分析などの実験手段により系統的に調べ、超伝導相の生成メカニズム、およびその c 軸配向のメカニズムについて考察した。900℃前後の徐冷開始温度では、液相および $(\text{SrCa})_2\text{CuO}_3$ と Cu-free 相の二つの固相が存在しているが、温度が低下するに従って、 $(\text{SrCa})_2\text{CuO}_3$ に代わって $(\text{SrCa})\text{CuO}_2$ が大きく析出するようになる。860℃付近になると、Bi-2212 相が液相の表面、あるいは銀基板との界面から析出してくが、この場合、c 軸配向は析出の初期から起きることがわかった。Bi-2212 の析出・成長に伴って上述した不純物相の量は減少し、 $(\text{SrCa})_2\text{CuO}_3$ 相は完全に消失するが、他の二つの相は室温まで持ち来される。特に $(\text{SrCa})\text{CuO}_2$ 相は大きく結晶成長することが多く、Bi-2212 相の c 軸配向を妨害したり、超伝導電流の経路を遮断する可能性があるため、この相の生成をできるだけ抑制することが重要であると考えられる。

1 緒 言

ビスマス系高温酸化物超伝導体 (Bi-2212) は、超伝導マグネットなどのエネルギー応用に最も有望な材料であると期待される¹⁾。銀を Bi-2212 の基板として用いることにより、ドクターブレード法²⁾、連続ディップコート法³⁾、有機酸塩塗布法⁴⁾、それに銀シース法⁵⁾などの線材化法が開発され、いずれも優れた臨界電流特性を有する線材やテープが得られつつある。これらの線材化法は、いずれも部分熔融状態からの徐冷を適用した熱処理を採用しており、これによって c 軸が銀基板に垂直に配向した組織が得られ、この c 軸配向組織においては結晶粒同志の結合が強固になり、高い臨界電流密度 J_c が達成される。

しかしながら、今後さらに線材の J_c 特性を向上させたり、また特性のバラツキの少ない長尺線材を得て実用化を達成するためには、これまでの試行錯誤的な研究だけでなく、製造プロセスにおける超伝導相ならびに不純物相の生成過程や、c 軸配向化のメカニズムなどについて系統的に研究し、これを酸化物超伝導体の組織制御に反映させることが必要と考えられるが、これまでのところそのような研究は

数少ない。

そこで本研究では、Bi-2212/Ag テープについて、部分熔融-徐冷熱処理時における酸化物相の組織変化を種々の実験手段を用いて系統的に調べ、超伝導相の生成およびその c 軸配向のメカニズムについて考察した。はじめに、昇温ならびに徐冷のそれぞれの過程において、酸化物層中に現れる種々の相の変化を高温 X 線回折により追跡した。特に、徐冷プロセスにおける Bi-2212 超伝導相の生成に関しては、不純物相や液相の変化にも着目し、Bi-2212 が反応生成するプロセスを詳しく調べた。しかしながら、X 線回折では試料表面の情報しか得られず、酸化物層内部の様子はわからない。そこで次に部分熔融-徐冷プロセスにおける種々の温度から、試料を急冷することにより高温で存在している相を凍結させ、組織を観察した。その際、特に、Bi-2212 の核生成、成長に注目しながら、上記プロセスが進むに従って各相の生成・消滅・変化がどのように起こるかを系統的に調べた。

2 実験方法

試料は、ドクターブレード法で作製した短尺の Bi-2212/Ag 複合テープである⁶⁾。まず、Bi-2212 粉末を通常の焼結法で作製した。Bi₂O₃, SrCO₃, CaCO₃, および

* ウィスコンシン大学応用超伝導センター

CuO の各粉末を、Bi : Sr : Ca : Cu = 2 : 2 : 0.98 : 2 の割合で十分に混合し、500℃で12時間反応させた後、これを粉碎して仮焼粉末とした。この粉末を溶媒（トリクロロエチレン）やバインダー（ポリビニルブチラール）などの有機物と混ぜ、さらにボールミルで二日間混合して塗布用のスラリー（懸濁液）とした。このスラリーをいわゆるドクターブレード法によってキャリアシートの上に均一に塗布し、乾燥させて（酸化物粉末+有機物）のシートを得る。シートの厚さは約50μmである。このシートから幅3mm、長さ10mmの短尺テープを切り出してほぼ同じ大きさの銀基板テープのうえに乗せ、高温X線回折線用、あるいは急冷用の試料とした。

高温X線回折においては、上述の試料を白金ヒータの上に置き、実際の部分熔融-徐冷熱処理と同じ条件で、試料を加熱及び冷却しながら回折パターンを記録した。すなわち、室温から880~900℃までの昇温は100℃/時の速度で、900℃から840℃までの降温は10℃/時の速度で徐冷した。X線源は、CuKα線を用い、 $2\theta=20\sim57^\circ$ の範囲で計測した。温度は、白金ヒータの下部に取り付けたPt-Pt(Rh)熱電対で測定した。

高温からの急冷実験は次のようにして行った。（酸化物+有機物）/銀基板の複合体を700℃で加熱して有機物を除去するとともに酸化物粉末を銀基板に付着させ、これを銀ワイヤーで吊るして、垂直に立てた管状の電気炉の中にセットする。これを900℃まで300℃/時の速度で加熱し、次に10℃/時の速度で徐冷する。この徐冷の適当な時において、試料を吊るした銀ワイヤーを切断し、試料をシリコンオイルの中に落下させて急冷した。急冷を行う温度は、885℃、870℃、865℃、860℃、858℃および856℃とした。急冷した試料は、表面および研磨した断面を光学顕微鏡、走査電子顕微鏡（SEM）で観察し、またSEMに付属したエネルギー分散型X線分析装置（EDX）により組成分析を行った。

さらに、幾つかの試料については熱分析も行い、これらのデータと急冷実験のデータ、ならびにX線回折データとを合わせて、徐冷時における種々の相の振る舞いについて考察した。

3 結 果

はじめに、高温X線回折の結果について述べる。まず昇温過程では、700℃前後で20Kの超伝導遷移温度 T_c を有する Bi-2201相が生成し、温度の上昇とともにその結晶性が向上する。しかし800℃付近になるとこの回折ピークは減少しはじめ、これに伴って Bi-2212相が出現するが、これはほとんど配向していない。870℃で Bi-2212は消失し、代わって Bi-free 相である Sr-Ca-Cu-O 相と Cu-free 相である Bi-Sr-Ca-O 相が現れる。熱分析の結果、865℃に大きな吸熱ピークが見られることから、この相の変化は Bi-2212相の分解、部分熔融が起こり、液相と、ビスマス

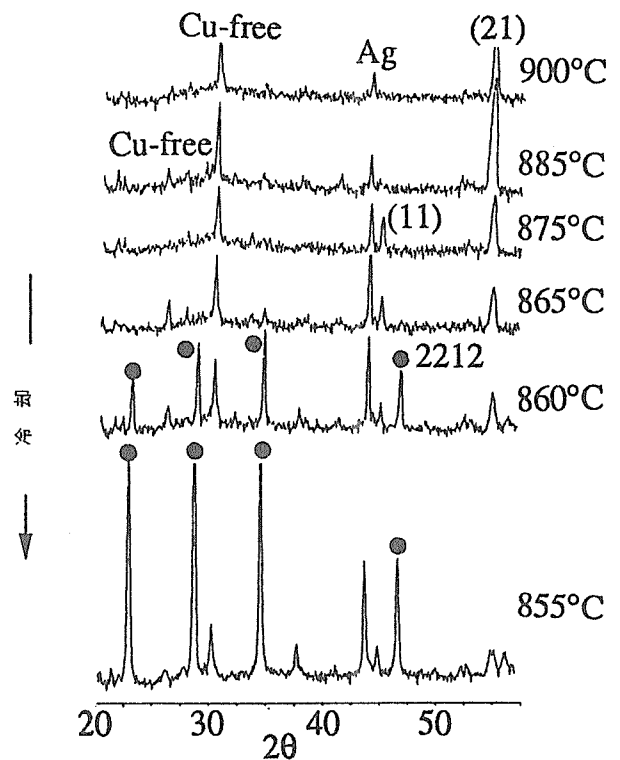


図1 銀基板上のビスマス系酸化物の高温X線回折パターン
(21) : $(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{CuO}_3$
(11) : $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{CuO}_2$
Cu-free : $\text{Bi}(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{O}_y$

を含まない相 (Bi-free 相) ならびに銅を含まない相 (Cu-free 相) の二つの固相への分離に対応したものと考えられる。

次に、徐冷過程での組織変化について述べる。900℃におけるX線回折パターンを図1に示す。900℃においては、 $(\text{SrCa})_2\text{CuO}_3$ と表せる Bi-free 相（以下 (21) 相と記述）、および Cu-free 相が存在している。これらの Bi-free 相ならびに Cu-free 相は、温度が885℃になるまで成長するが、885℃以下では (21) 相は温度が低下するとともに減少し、代わって同じ Bi-free 相である $(\text{SrCa})\text{CuO}_2$ （以下 (11) 相と記述）が875℃以下で成長し始める。860℃前後になると (11) 相と Cu-free 相のピーク強度は急激に低下しはじめ、代わって Bi-2212相に対応するピークが現れる。この Bi-2212のピークはすべて (00l) 反射であり、したがって Bi-2212はすべて c 軸が銀基板に垂直な状態で析出してくる。Bi-2212の回折ピークは、温度が低下するとともに急激に増大して855℃でほぼ最大となり、800℃までこの状態が保持される。(21) 相は Bi-2212の成長に伴ってほぼ完全に消失してしまうが、(11) 相および Cu-free 相は、量は減少するが完全に消失してしまうことはなく、室温においてもかなりの量が残留する。したがってこれらの不純物相は、最終的に得られた線材において、超伝導電流が流れ

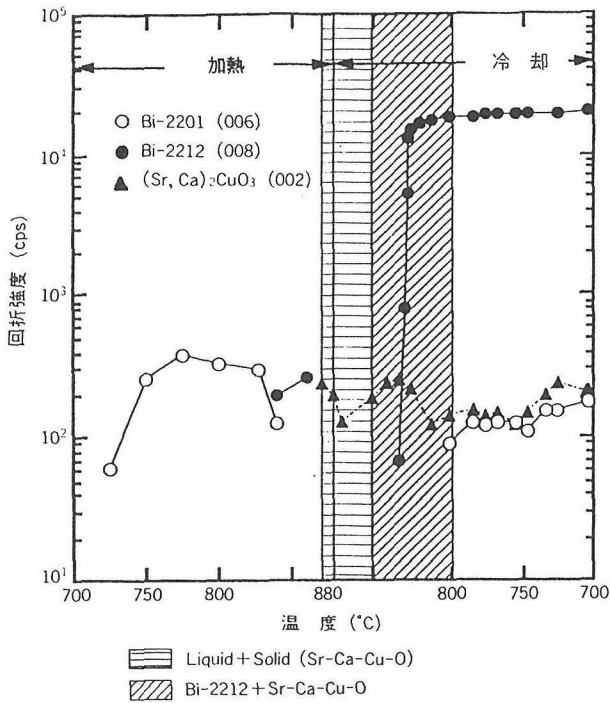


図2 昇温および降温過程における相の回折強度の変化

るのを妨害する因子となり得る。800℃以下では Bi-2201 相がわずかに析出してくるが、Bi-2212 のピーク強度にはほとんど変化がない。Bi-2212 は低温で準安定であると考えられ⁷⁾、Bi-2201 は Bi-2212 が一部分解してできたものと考えられる。図 2 に高温 X 線回折の結果をまとめて示した。

次に、急冷実験の結果を述べる。図 3 には、それぞれの温度から急冷した場合の酸化物層表面の SEM による微細組織写真を示す。これらの組織は、図 1 に示した高温 X 線回折パターンとよく符合している。900℃では (21) 相が存在しており、図 3(a) に示すようにこれは針状の結晶で、表面 (液相表面) に均一に分布しているのがわかる。針状結晶の他にも小さな明るい析出物が観察されるが、組成分析の結果より、これらは Cu-free 相であることがわかった。温度が低下するとともに、図 3(b) に示すように (21) 相よりも大きな矩形状の析出物が表面に現れるが、分析によりこれは (11) 相であることがわかった。(11) 相の周りには多くの微細な波状の組織が観察されるが、これらは Cu-free 相であると考えられる。図 3(b) から、(11) 相は、(21) 相が存在していた領域に現れると考えられ、Cu-free 相は高温においては (21) 相と平衡であり、低温においては (11) 相と平衡であると考えられる。さらに温

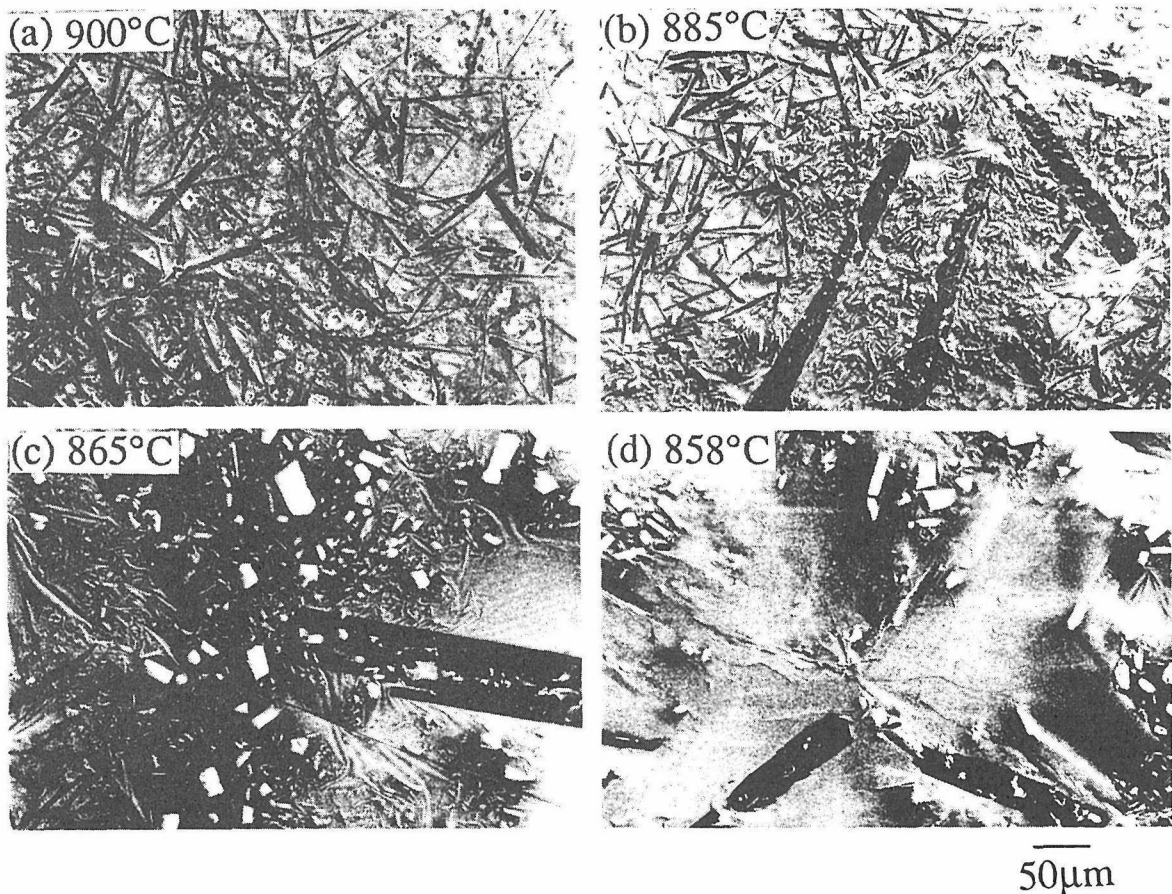


図3 各温度から急冷したビスマス系酸化物の表面の走査電顕写真

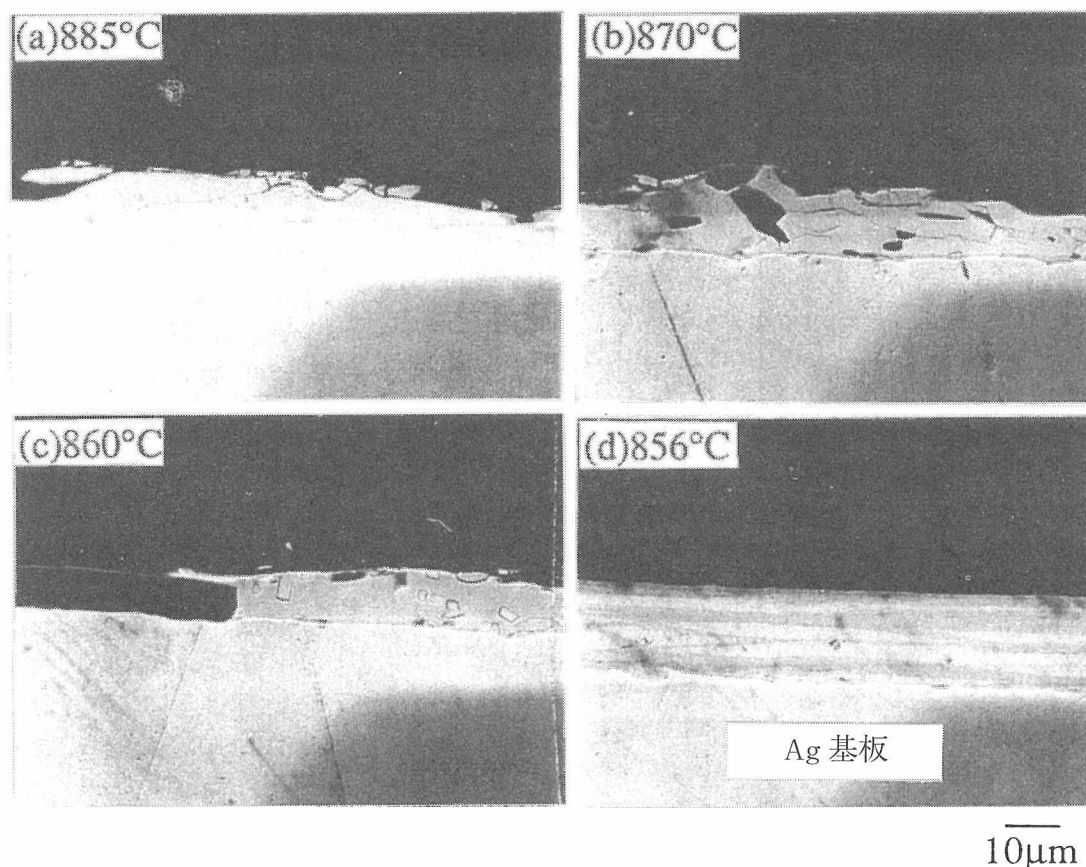


図4 各温度から急冷したビスマス系酸化物の断面の走査電顕写真

度が低下すると、(11)相は結晶成長するとともに、その数も増大していく。しかしながら温度が865℃以下になると、図3(c)に示すように(11)結晶の数は減少し始める。一方、(21)相とCu-free相の析出物の量は、温度とともに単調に減少し、(21)相はBi-2212が析出しはじめるとほとんど消失してしまう。

865℃から858℃の間で、試料表面のマトリックスは、液相から結晶相へと急激に変化する。急冷試料のEDXならびにX線回折により、858℃においてはマトリックスはBi-2212相であることがわかる。この急激な組織変化は、高温X線回折において、ほぼ同じ温度でBi-2212相が急速に出現することに対応している。試料表面におけるBi-2212相の析出、ならびにその成長は非常に急速に起こるので、今回の実験では、Bi-2212相が析出する初期の段階を捉えることができず、Bi-2212の核生成サイトならびにその成長の具体的なメカニズムについてはよくわからない。

一方酸化物層の内部では、Bi-2212相の成長は比較的ゆっくりと起きる。このため、急冷試料の断面を観察することにより、Bi-2212相の成長の様子を調べることが可能である。図4に、885℃、870℃、860℃および856℃の各温度から急冷した試料断面の、SEM組織写真を示す。ここで

図4(a)–(c)は部分熔融状態を示す。これらの図で、黒く見える析出物が(11)相、860℃において小さな矩形状に見えるのがCu-free相である。いずれの断面においても(21)相は観察されない。これからわかるように、断面における不純物の量は、図3(b)に示した表面における析出物の量よりもはるかに少ない。また、断面には非常に大きな(11)結晶が析出しており、図4(c)に示すように、場合によっては銀基板から表面にまで達する大きな領域を占めている。これより、(11)相は液相中に浮かんでいるが、その結晶の大部分は液相中に存在し、表面に見えるのはその一部分であることがわかる。このように大きな(11)相は、超伝導電流の経路を分断して臨界電流密度 J_c を大幅に低下させると考えられ、(11)析出物の低減が高 J_c 化の一つのカギと考えられる。また、後に述べるように、Bi-2212相の最初の析出・成長は液相表面に沿って起こるため、酸化物層(液相)の表面に障害物があるとBi-2212相の成長が阻害される。これは徐冷後の酸化物層全体のc軸配向を低下させる原因になり得る。この観点からも、析出物の数をできるだけ減らすことが重要と考えられる。

この様に大きな(11)析出物が現れる原因は、熱処理の最高温度が高いために、蒸気圧の高いビスマスが酸化物層中から蒸発してしまい、酸化物層のビスマス量が減少して

ビスマスを含まない相が析出しやすい状態になっていることが挙げられる。(11) 析出物を減少させる一つの方法は、ビスマス雰囲気中で熱処理し、酸化物からのビスマスの蒸発を抑制することである。すでに、線材を、ビスマスを蒸発しやすい $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ 粉末と共に熱処理することにより、酸化物層中のビスマスの蒸発を抑制し、特性の優れたテープ線材が得られるようになってきている⁸⁾。

図 4(d)の856℃においては、酸化物層の表面、あるいは銀基板との界面は完全に Bi-2212相で覆われているが、酸化物層内部においては、板状の Bi-2212相が、その面を表面にほぼ平行に保って成長している様子がわかる。このように Bi-2212の析出は、酸化物層の表面、あるいは銀との界面で始まる。Bi-2212はその大きな異方性から薄い板状の結晶として成長するが、その際、表面エネルギーを最小にするよう、板状結晶の面が、液面あるいは銀基板面に平行に(c軸が液面に垂直に)成長すると考えられる。その後、酸化物層内部においてもゆっくりと Bi-2212の析出および成長が進むが、この場合も Bi-2212結晶のc面は界面に平行に保たれており、全体としてc軸配向組織が得られる。

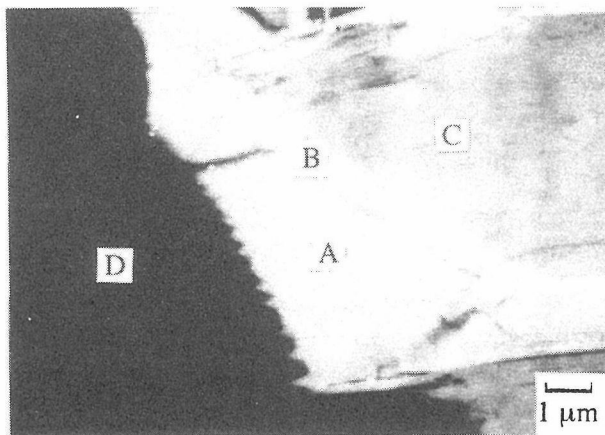


図5 856℃から急冷したビスマス系酸化物の断面組織
 A：液相 B：ビスマスに富んだ層
 C： $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ 相 D： $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{CuO}_2$ 相

表1 図5におけるA, BならびにC点の組成分析結果

	Bi	Sr	Ca	Cu	Ag
A	33	19	14	29	5
B	38	20	12	26	4
C	30	23	14	33	0

856℃から急冷した試料の高倍率の組織写真を図5に示す。この図では、Bi-2212相(図中のC)が液相(A)に向かって成長している様子がわかるが、Bi-2212相は薄くて白い層(B)によって囲まれているのがわかる。それぞれの領域において、EDX分析を行った結果を表1に示す。図中

Bで示した薄い層は、大きさがEDXの分解能と同程度なので組成には不確定性があるが、他の二つの相と比べて明らかにビスマスに富んだ組成となっている。図中左側の黒い部分はビスマスを含まない相((11)相)であるが、このように酸化物層中にはビスマスを含まない相がかなり析出しており、従って液相の組成は、化学量論組成(2:2:1:2)よりもかなりビスマスに富んでいると考えられる。その状態で液相に向かってBi-2212相が成長する場合、余分なビスマスを成長界面近傍に捨てなければならず、これが白い層となって形成されると考えられる。この白い層中のビスマス濃度は、Bi-2212の成長に伴って排出される量と、液相に拡散していく量とのバランスで決定される。また、図5からわかるようにBi-2212の成長方向(a, b軸方向)の白い層の厚さは、これと垂直方向の厚さよりもかなり大きい。これはBi-2212相のa, b軸方向の成長速度がc軸方向の成長速度よりも大きいことと対応している。

図5からはまた、銀についての興味ある情報も得られる。部分熔融状態においては、銀基板あるいは銀シースの一部が、熔融した酸化物にとけ込むことが知られている。しかしながら、徐冷過程においてどのように銀が析出し、熱処理後は酸化物層中にどのように存在しているのかについてはよくわからなかった。表1から、まず銀はBi-2212相には固溶しないことがわかるが、液相には約5%の銀が存在している。この液相(急冷によりアモルファスとなっている)をよく観察すると、小さな球状の銀(あるいは銀の化合物)が多数認められる。これらの粒子は、急冷によって液相がアモルファスとなるときに銀の溶解度が低下してきたものと考えられる。また、白い層と液相との界面にも銀粒子が並んでいるのがわかる。上述したようにBi-2212には銀は固溶しないため、Bi-2212の成長に伴って銀もBi-2212を囲む白い領域に排出されねばならず、この領域は銀に富んだ層となっている。従って急冷によりやはり銀粒子が析出すると考えられる。

4 結 語

Bi-Sr-Ca-Cu-O酸化物を銀基板上で熔融-凝固させ、組織の変化を観察した。徐冷開始温度(～900℃)では、液相と固相が共存しており、固相は $(\text{SrCa})_2\text{CuO}_3$ とCu-free相の二つが認められた。温度が低下するとともに、 $(\text{SrCa})_2\text{CuO}_3$ はその体積を減らし、代わってビスマスを含まない $(\text{SrCa})\text{CuO}_2$ が析出してくる。さらに温度が下がって870℃付近になると、Bi-2212相が液相から析出してくるが、最初は酸化物層の表面あるいは酸化物と銀との界面にBi-2212は形成される。この場合、Bi-2212のc軸配向は析出の初期から起こる。さらに温度が下がると酸化物層内部にまでBi-2212の析出・成長が起こり、最後には酸化物層のほぼ全体がc軸配向したBi-2212となる。以上より、酸

化物超伝導体厚膜の配向化には、表面あるいは界面における初期の配向化が非常に重要であり、これを阻害する不純物相、特に (11) 相をできるだけ減少させることが重要であることがわかった。

参 考 文 献

- 1) Kumakura, H., Adv. Superconductivity VII (1995), 577.
- 2) Kase, J., Togano, K., Kumakura, H., Dietderich, D. R., Irisawa, N., Morimoto, T. and Maeda, H., Jpn. J. Appl. Phys. 29 (1990), L1096.
- 3) Kumakura, H., Kitaguchi, H., Togano, K., Maeda, H., Shimoyama, J., Morimoto, T., Nomura, K. and Seido, M., Adv. Supercond. 4 (1992), 547.
- 4) Hasegawa, T., Kitamura, T., Kobayashi, H., Takeshita, F., Kumakura, H., Kitaguchi, H. and Togano, K., Physica C190 (1991), 81.
- 5) Nomura, K., Seido, M., Kitaguchi, H., Kumakura, H., Togano, K. and Maeda, H., Appl. Phys. Lett. 62 (1993), 2131.
- 6) Kase, J., Morimoto, T., Togano, K., Kumakura, H., Dietderich, D. R. and Maeda, H., IEEE Trans. Magn. MAG-27 (1991), 1254.
- 7) Shimoyama, J., Kase, J., Morimoto, T., Mizusaki, J. and Tagawa, H., Physica C185-189 (1991), 931.
- 8) Shimoyama, J., Tomita, N., Morimoto, T., Kitaguchi, H., Kumakura, H., Togano, K., Maeda, H., Nomura, K. and Seido, M., Jpn. J. Appl. Phys. 31 (1992), L1328.

研 究 発 表

(口 頭)

- 1) Bi₂Sr₂CaCu₂O_y/Ag 厚膜の低酸素分圧熱処理と組織変化, 長谷川隆代, 小林公樹, 熊倉浩明, 戸叶一正, 日本金属学会秋期大会, 1994.10.
 - 2) Improvement of Superconducting Characteristics of a Bi₂Sr₂CaCu₂O_y/Ag Thick films by Controlling Microstructure under Reduced O₂ Atmosphere, Kumakura, H., Kitaguchi, H., Togano, Hasegawa, T. and K., Kobayashi, H., Appl. Supercond. Conf., Oct. 1994, Boston.
- (誌 上)
- 1) Formation and Growth Mechanisms of Bi₂Sr₂CaCu₂O_y on Ag Substrate in the Partial Melting Method, Hasegawa, T., Kobayashi, H., Kumakura, H. and Togano, K., Supercond. Sci. Technol. 7 (1994), 579.
 - 2) Effect of Ag on Microstructure and Superconducting Properties of Bi₂Sr₂CaCu₂O_x, Kumakura, H., Hasegawa, T., Kobayashi, H., Kitaguchi, H., Togano, K. and Maeda, H., Adv. Cryogenic Engineering 40 (1994), 1.