

酸化物超伝導体／銀複合線材の異常磁気抵抗現象の解明に関する研究

振興調整費，重点基礎研究

第1研究グループ

北口 仁，熊倉浩明，藤井宏樹，戸叶一正

平成8年度

要 約

筆者らは、磁界下において、Bi-2212酸化物超伝導体／銀複合テープ線材中の電位分布が特異な磁界方位依存性を示し、テープ面に垂直な磁界を印可した際に大きな磁気抵抗を示すことを発見した。本研究は、これらの異常磁気抵抗現象の発現機構を解明することを目的とする。得られた成果は、銀からBi-2212への電流トランスファーに対する磁界の影響に関する有意義な情報となり、線材特性評価やマグネット応用に際して問題となる異常電圧発生を考察するための指針となることが期待される。

ドクターブレード法で作製したBi-2212/Agテープ線材を用い、液体ヘリウム温度、磁界中で通電し、試料内部（銀基板及び超伝導層）の電位分布測定を行った。磁界中で試料を回転させることにより、電位分布への磁界方位の影響について詳細に検討した。

超伝導層においては、磁界方位に関係なく、電位分布は一様となり異常は観測されない。一方、銀基板においては、磁界方位に大きく依存する電位分布の変化が観測された。テープ面に平行な磁界中では、銀基板から超伝導層への電流トランスファーに対応する一様な電位降下が観測されるが、テープ面に垂直に磁界を印可した場合には、試料中電流方向に対して片側でのみ電位降下が観測され、反対側では観測されない。また、観測される電位降下は平行磁界中のものと比べて大きな値を示している。さらに、この電位降下は印加磁界及び通電電流量に比例することが明らかとなった。

試料内電位分布が磁界方位、磁界強度と通電電流量に依存することから、電位分布の異常はホール効果に起因することが考えられる。そこでホール効果以下のモデルを考察した。超伝導層のない銀基板単独では、ホール効果で生じる電界から受ける力とローレンツ力が釣り合うために、ホール起電力による電流は生じない。しかしながら、超伝導層の存在によって銀基板両側が短絡されると電流ループが形成され、そこを流れる電流は電流方向片側では銀から超伝導層へのトランスファー電流と反対方向となって相殺する。このため、電流トランスファーが小さくなり、大部分の電流が抵抗を有する銀を流れるため大きな電位降下を発生させる。一方、反対側ではループ電流が電流トランスファーを促進するため銀に分流している電流は極めて小さくなり電位降下はほとんど観測されなくなる。以上のモデルにより、実験結果は良く説明される。

1 緒言

Bi系酸化物超伝導線材を用いたマグネットの作製に関する研究が盛んに行われている¹⁻⁷⁾。Bi₂Sr₂CaCu₂O_x (Bi-2212)/Agテープは、液体ヘリウム温度程度の低温域で数十テスラを超える高い上部臨界磁界をもつことから、特に強磁界発生用マグネット線材として有望視されている。溶融凝固法によって作成されたBi-2212/Agテープ線材は、Bi-2212粒子のab面が銀基板テープ面に平行に配列した緻密な配向組織を有することから、4.2Kでは20T以上の強磁界中でも10⁵A/cm²を超える高い臨界電流密度をもつ⁸⁻¹¹⁾。このために、Bi-2212/Agテープは、上部臨界磁界の制約により従来の超伝導材料では実現が困難であった、21T以上の磁界を発生するマグネットに用いる導体として期待されている。しかしながら、Bi-2212/Agテープ線材は、高度に配向した組織のために、超伝導特性は大きな異方性を示す⁸⁾。マグネット設計に有用となる情報を得るために、この異方性に関する研究を行うことは重要である。

Bi-2212/Ag線材の実用マグネットへの応用では、接合技術も重要な問題である。また、超伝導体／銀複合導体内での電流分布に関する知見も十分ではない。そこで、銀からBi-2212への電流トランスファーに対する磁界の影響を明らかにすることを目的として、様々な方位の磁界中でのBi-2212/Agテープの電流－電圧特性について研究を行った。ここでは、テープ表面に垂直に磁界を印加した際に観察される、Bi-2212/Agテープの電流分布の異常、即ち不均一な電流トランスファーについて報告し、その説明としてホール効果に基づくモデルを提唱する。

2 実験方法

Bi-2212/Agテープ線材は、ドクターブレード法によるBi-2212原料テープを用い、厚さ50μmの純銀テープを基板として作成した。最高温度895℃で溶融凝固処理を行った。この際には、高温時のビスマスの蒸散を抑制するためにBi₂Al₄O₉を用いた熱処理を行った。試料は、895℃まで毎時300℃で昇温して5分間保持し、毎時5℃で840℃まで

徐冷して1時間保持した後、室温まで冷却した。熱処理後の超伝導層は、厚さ25 μm であった。このような熱処理で得られるBi-2212/Ag試料は、Bi-2212粒子のc軸がテープ面に垂直に配列した、高配向組織を有する。^{1,9,11)}純銀テープ試料についても同様の熱処理を行った。

図1に試料形状と電圧測定端子の配置を示す。電圧測定端子は、銀基板には半田付けし、Bi-2212層には銀ペーストで固定した。測定システムの概略を図2(a)に示す。磁界はスプリットコイル型マグネット(磁界均一度:磁界中心より $\pm 30\text{mm}$ 以内で $\pm 1\%$ 以内)を用いて印加し、試料は磁界均一部的位置するように取り付けた。零磁界中で4.2K(液体ヘリウム温度)まで冷却した後、5Tまで磁界を印加した。試料は定常磁界中で回転した。回転を停止して電流を印加して、電圧測定端子間の電位差を測定した。磁界角(θ)の定義は図2(b)に示した。

超伝導試料(試料#1及び#2)の場合には、臨界電流値以下の電流を印加して電圧端子間の電位差を測定した。純銀テープ試料(試料#3)の場合には、50A以下の電流を印加して電圧端子間の電位差を測定した。

3 結果及び考察

試料#1(超伝導試料)について、テープ面に垂直(0°)、平行(90°)、垂直(180°)に磁界を印加した場合の電流-電圧曲線を、それぞれ図3(a),(b),(c)に示す。酸化物超伝導層に取り付けた電圧測定端子S1及びS2では、何れの磁界方位の場合でも、超伝導試料の典型的な電流-電圧曲線が得られている。印加電流が臨界電流値以下の超伝導領域ではゼロ電圧が観測され、臨界電流を超えたところで遷移を示す。一方、銀基板に取り付けた電圧測定端子(N1, N2, N3, 及びN4)での電流-電圧曲線はオーム則的挙動を示している。臨界電流値以下では印加電流に比例した電圧が観測されている。このオーム則的挙動を示す領域での電流-電圧曲線の傾き(抵抗成分に相当する)は、磁界方向と端子位置に依存している。テープ面に垂直(0°)または 180°)に磁界を印加した場合に大きな傾きが観測されている。また、テープ面に平行(90°)に磁界を印加した場合には、試料両端(N1及びN4)で傾きが観測される

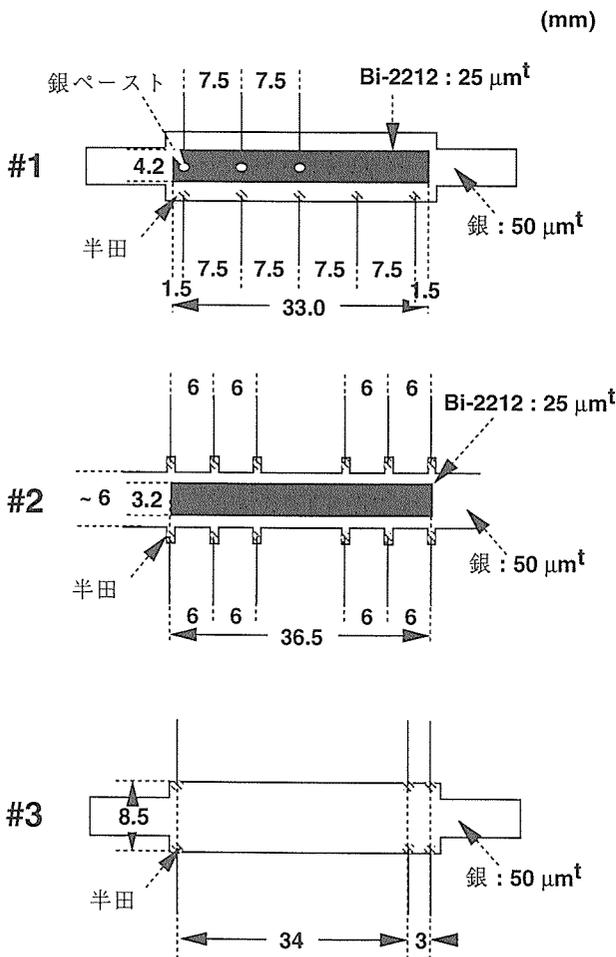


図1 試料形状

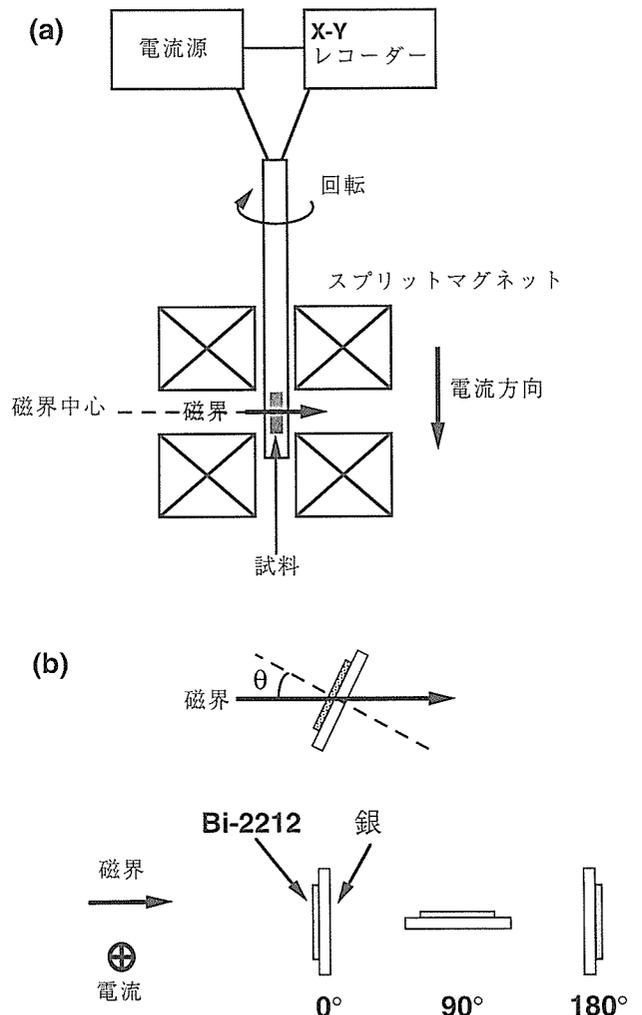


図2 (a)実験装置, 及び, (b)磁界角(θ)の定義

が、垂直磁界中の場合ほど大きな傾きではない。ここで、平行磁界中での抵抗成分は、銀基板から酸化物超伝導層への電流トランスファーに起因すると考えられる。印加された電流のすべてを超伝導層に伝達するためには電流方向にある程度の距離を必要とすると考えられるので、試料両端部では銀基板への分流が生じていると予想される。よって、銀基板に分流している電流値と基板の抵抗の積に相当する電圧が生じることとなる。しかしながら、テープ面に垂直（ 0° または 180° ）に磁界を印加した場合には試料端部の片側のみで大きな抵抗成分が生じていることは、注目すべき現象である。すなわち、磁界方位が 0° の場合はN1において、 180° の場合はN4においてのみ大きな抵抗成分が生じている。一方、大きな抵抗成分の観測された側と反対側にある電圧測定端子では、大きな抵抗成分は生じていない。抵抗成分（発生電圧／印加電流）と磁界方位の関係を、試料#1の酸化物層に取り付けた端子について図4(a)に、銀基板に取り付けた端子について図4(b)に示す。図4(a)に示すように、酸化物層に取り付けた端子S1及びS2では、磁界方位に関係なく、実験誤差範囲内でゼロ電圧が得られている。図4(b)では、電圧－電流曲線の抵抗成分は、磁界方位に対する異方性を示している。電圧測定端子N1及

びN2の抵抗成分の角度依存性は 0° にピークをもつ。しかしながら、電圧測定端子N3及びN4の抵抗成分の角度依存性のピークは 180° にあり、一方、この磁界方位における電圧測定端子N1及びN2の抵抗成分はほとんどゼロである。

試料#2（超伝導試料）について、臨界電流値の1/2以下である25Aまでの電流を印加して電位の分布を測定した。すべての電圧測定端子は銀基板に半田付けした。また、印加電流の範囲内では、どの電圧測定端子間においても測定された電圧と印加電流値との間には比例関係が成立した。測定された電圧から、端子Aの電位を0として、各端子における電位を求めた。図5に、4.2K、5T（ 90° ）における各端子の電位を印加電流値で規格化してプロットした。試料両端、両側において電圧降下が生じている。これらの電圧降下は電流トランスファーに起因するものと考えられる。一方、テープ面に垂直な磁界（ 0° または 180° ）中では、変則的な電位分布が現れている。図6に、4.2K、5T（ 180° ）での印加電流値で規格化した電位分布を示す。C-D及びI-J間ではゼロ電圧が観測されていることから、試料中央部では全電流が超伝導層を流れているものと考えられる。酸化物層両端部の電流トランスファー部分では、変則的な電位分布が観測されている。A-B及びK-Lでは

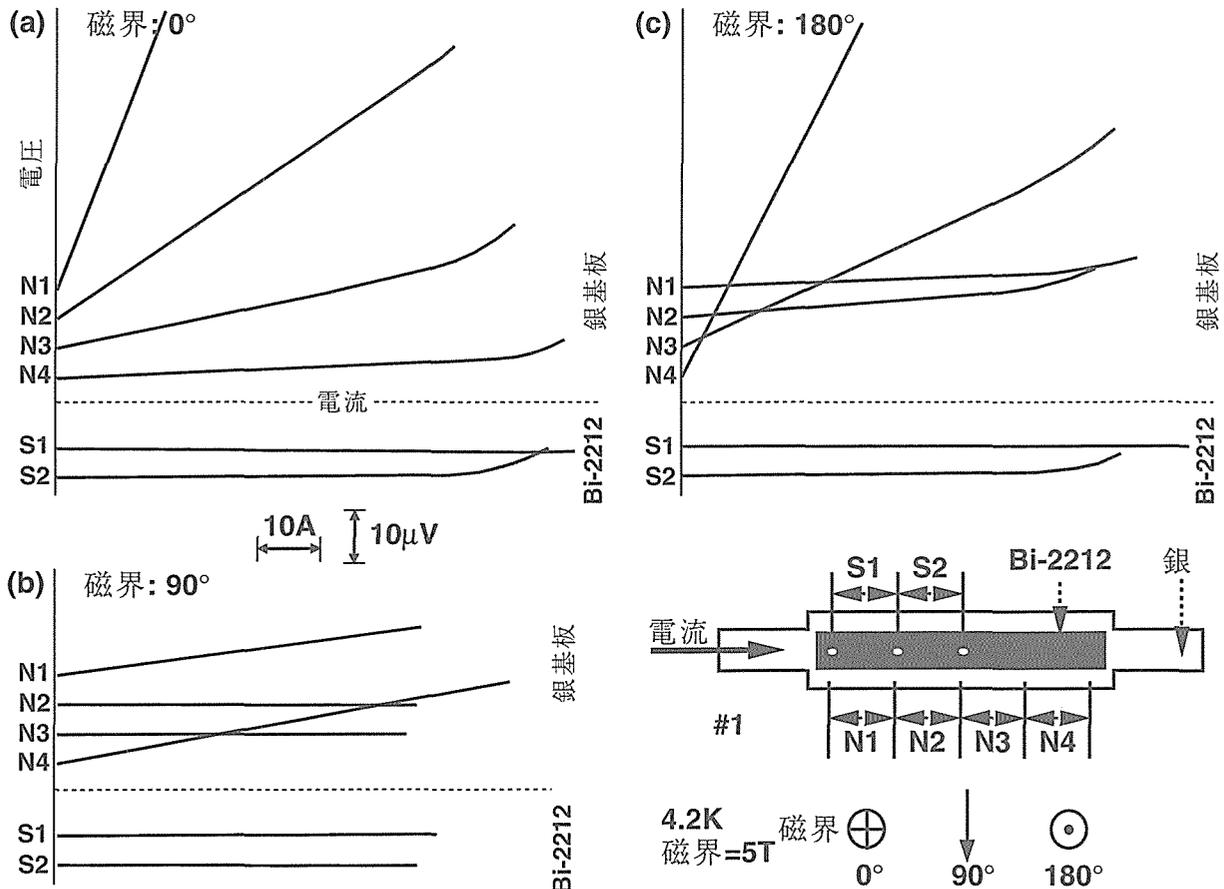


図3 4.2K、5Tの磁界中での試料#1の電流－電圧特性
(a)試料テープ面に垂直な磁界（磁界角： 0° ）、(b)平行磁界（ 90° ）、及び、(c)垂直磁界（ 180° ）

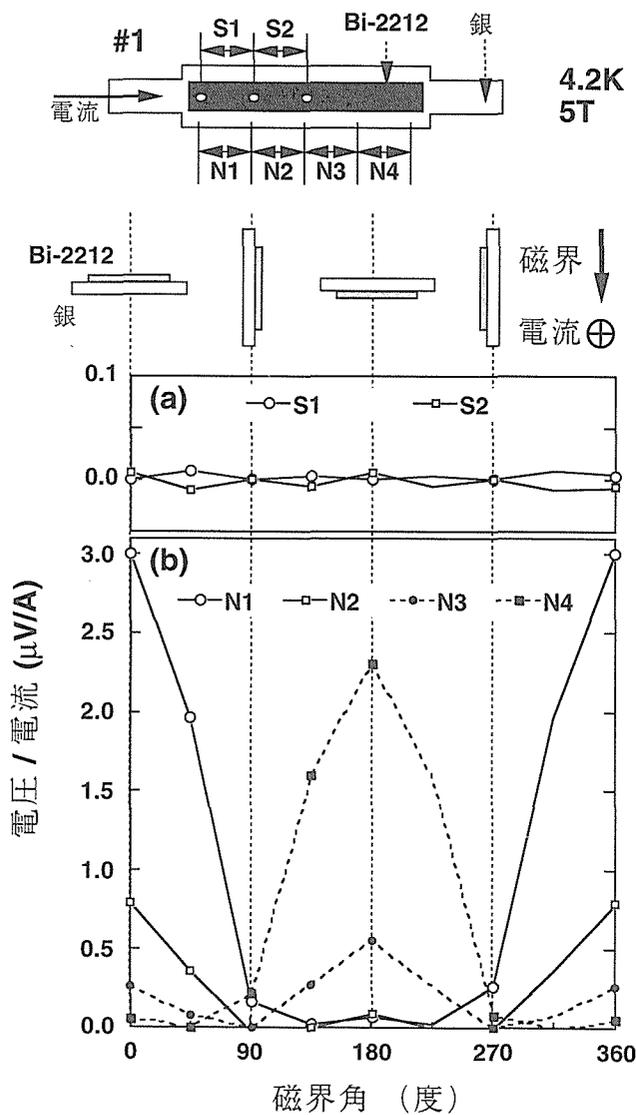


図4 電流-電圧曲線直線部の傾きの磁界方位依存性

大きな電圧降下が生じているが、それらと同じ端の反対側（または同じ側の反対の端）すなわちE-F及びG-Hでは電圧降下はみられない。大きな電圧の現れる端子位置、磁界方位、及び、電流方向の三者の関係は、試料#1の場合と全く同じものである。図5に示したテープ面に垂直な磁界 ($B=90^\circ$) の場合の数倍の電圧がA-B及びK-Lに生じている。この電位分布の異常は電流トランスファーだけでは説明できない。試料端部の銀基板中では、基板片側に偏って電流が流れている。その偏りの割合は、臨界電流以下であれば、生じる電圧が印加電流値に比例することから、印加電流の大きさにかかわらず一定である。図4に示したように、大きな電圧の生じる端子位置は磁界方位に依存する。この異方性を検証するために電流方向を反転させて電位分布の測定を行った。図7に磁界方位と電流方向の3種の組み合わせ ($B=0^\circ$ と 180° で電流順方向、及び、 $B=0^\circ$ で電流逆方向) について電位分布を示す。図中では、

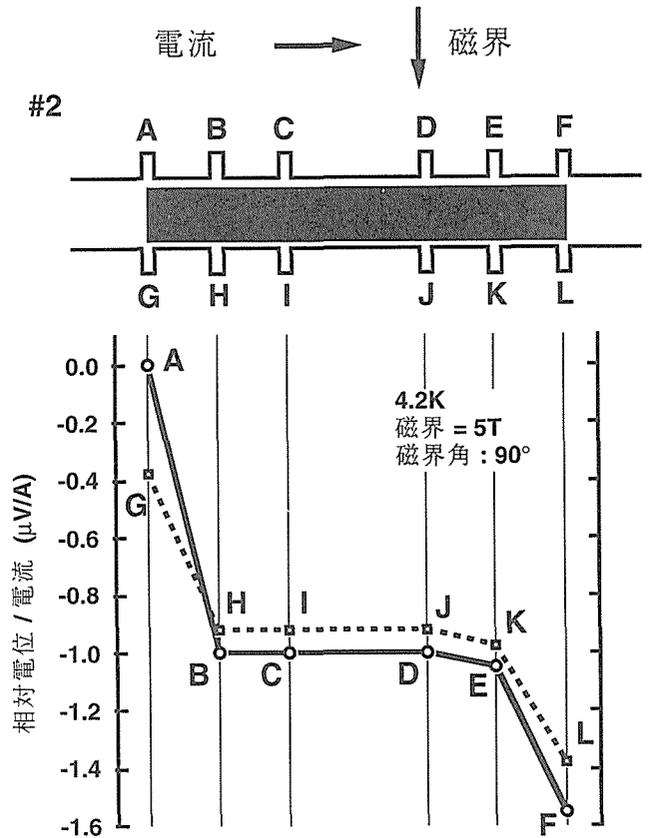


図5 平行磁界中での電位分布

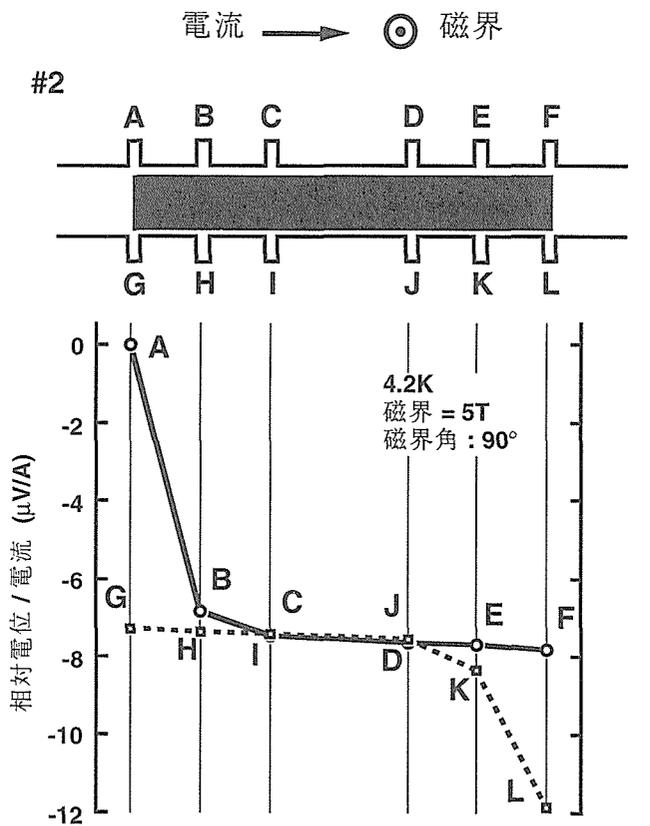


図6 垂直磁界中での電位分布

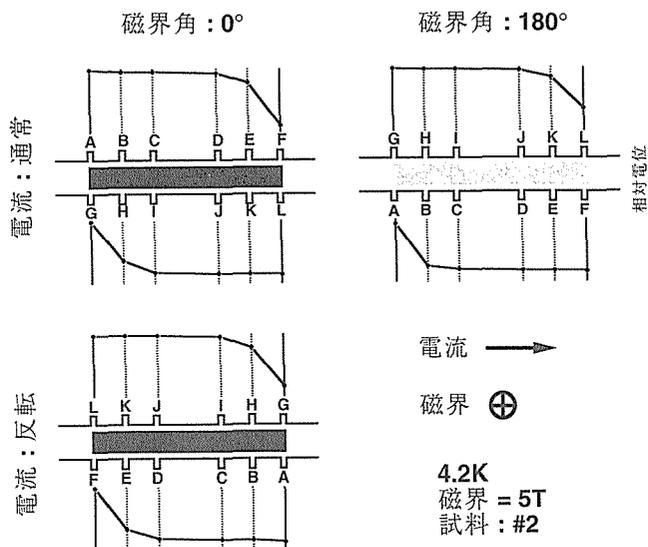


図7 垂直磁界中における磁界反転及び電流反転の電位分布への影響

3つの電位分布の磁界方位と電流方向が同方向を向くよう試料を回転させて示した。3つの電位分布は良好な一致をみせている。図8には、印加電流値で規格化したG-A間の電圧と磁界角の関係を示す。規格化された電圧と磁界角の余弦は直線関係にある。磁界角の余弦が試料テープ面に垂直な磁界成分に相当すること、及び、G-A間に生じる電圧の大きさが印加電流値に比例することから、G-A間に生じる電圧は磁界強度と電流値に比例するホール起電力に起因するものと考えられる。

超伝導試料と同一条件で熱処理した純銀試料(試料#3)についても電位分布を測定した。図9に、電流方向に沿った方向の比抵抗、及び、ホール起電力を磁界角の関数として示した。電流方向に沿った方向には、銀のオーム的抵抗が電圧降下を生じさせる。A-C間で測定した、超伝導試料と同一条件で熱処理した銀の比抵抗は、4.2K、5Tにおいて $1.38(\pm 0.13) \times 10^{-10} \Omega m$ であった。ホール起電力に相当する電圧は、電流方向に直交する方向(B-E間)で測定した。ホール起電力(V_H)、電流(I)、磁界(B)、銀のホール係数(R_H)、銀の厚さ(d)の関係は次式で示される；

$$V_H = -R_H(I \times B) / d \quad (1)$$

これより、磁界角 θ の磁界中で、電流方向に直交する方向に生じる電圧(V_H)は次式で与えられる。

$$V_H / I = -(R_H B / d) \cos(\theta) \quad (1')$$

図9では、電流方向に直交する方向に生じる電圧(V_H)と磁界角(θ)は直線関係を示している。この直線の傾きから、4.2Kにおける銀のホール係数を求めると $-1.00(\pm 0.02) \times 10^{-10} m^3 / C$ となる。

図5, 6, 7に示した電位分布の異常はホール起電力によって説明することが可能である。そのモデルを図10に示す。

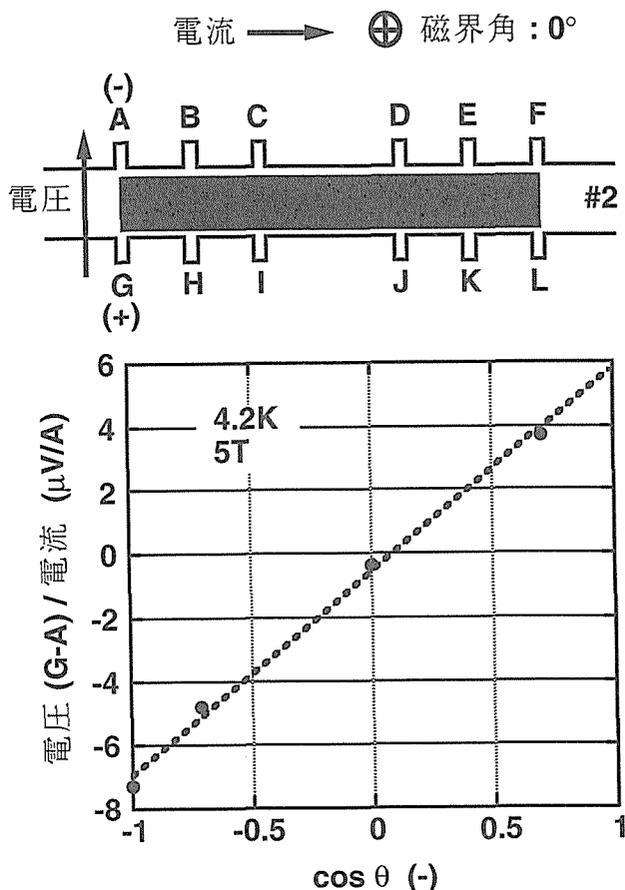


図8 試料超伝導層端部における発生電圧の磁界方位依存性

単純化のために、電流方向に沿って二つの電流経路を考え、印加電流は二つの経路に均等に分配されるものと想定する。

超伝導層のない銀基板単独では、ホール効果で生じる電界から受ける力とローレンツ力が釣り合うために、ホール起電力による電流は生じない。しかしながら、超伝導層の存在によって銀基板両側が短絡されるために、図10(a)に示す電流ループA-SA-SG-G-Aが形成される。金属／金属複合体におけるホール効果に起因する異常磁気抵抗についての報告¹²⁻¹⁵⁾では、常伝導金属／常伝導金属界面を通過するホール電流について議論されている。しかしながら、本研究ではホール効果に起因する電流は常伝導金属／超伝導層界面を流れている。10-20kA級アルミ安定化超伝導線材(Nb-Ti/Cu/Al)について、ホール効果によるアルミ安定化材の抵抗増加のために回復電流の劣化することが報告されている^{15,16)}。これらの文献では、超伝導体が常伝導状態となる高電流域におけるホール効果による異常抵抗を中心に議論されている。本研究では、電位分布の異常は電流の大小にかかわらず生じており、また、Bi-2212層も超伝導状態を保っている。電流トランスファー領域における、電流方向に沿った電流経路を図10(b)に示すように単純化して考える。ここで、電流は臨界電流値以下であり、

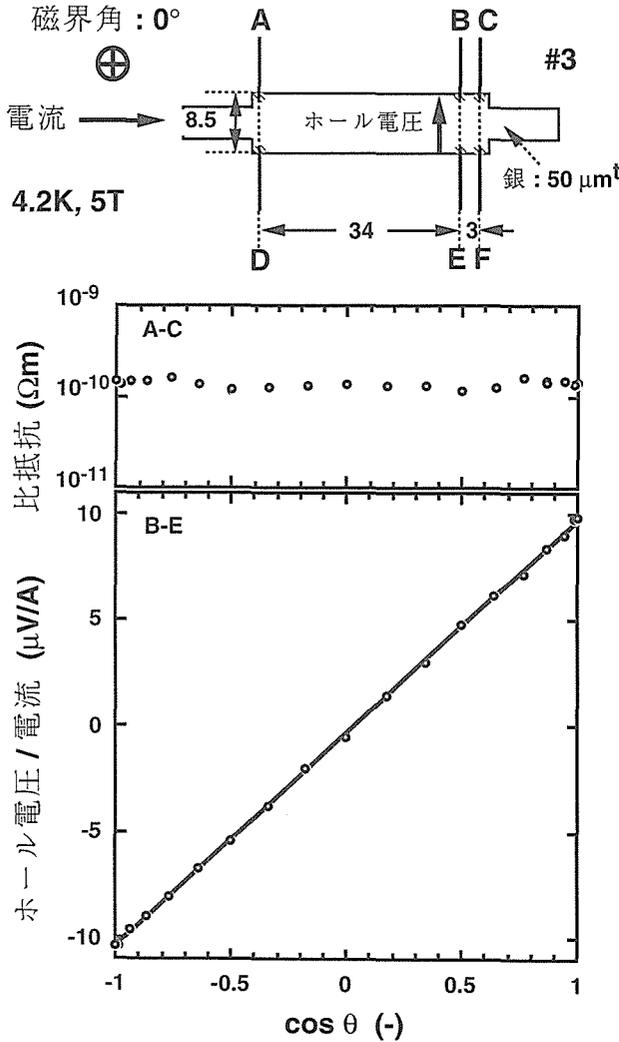


図9 銀の磁気抵抗及びホール係数

Bi-2212が超伝導状態を保っているために超伝導層内では抵抗がゼロである。電流トランスファー領域を三つに分割し、そのそれぞれに電流トランスファー経路を想定する。銀からBi-2212への電流トランスファーに伴う抵抗は、三つの経路で等しいものと仮定する。各部の銀基板の抵抗も等しいと仮定する。このとき、三つの経路への電流の分配は以下の3式で決定される；

$$I = I_1 + I_2 + I_3 \quad (2)$$

$$I_1 R_T = (I - I_1) R_{Ag} + I_2 R_T \quad (3)$$

$$I_2 R_T = I_3 (R_T + R_{Ag}) \quad (4)$$

ここで

- I : 全電流
- I₁, I₂, I₃ : 各トランスファー経路に分配される電流
- R_T : 銀からBi-2212への電流トランスファーに伴う抵抗
- R_{Ag} : 銀基板の抵抗

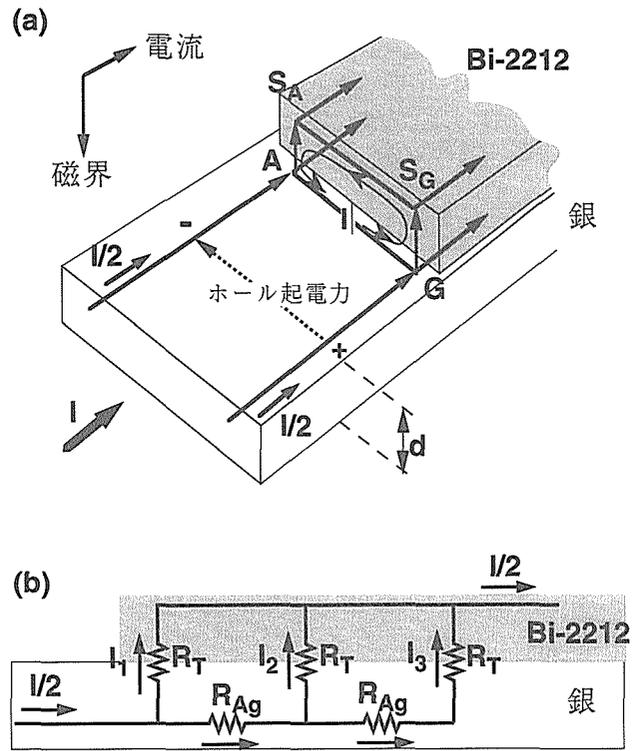


図10 ホール効果に基づくモデル (a) 単純化した電流経路、及び、(b) 電流トランスファー回路

これにより、分配される電流は式(5)～(7)で示される。(導出は付記に示す。)

$$I_1 = k_1 I : k_1 = \frac{(R_T^2 + 3R_T R_{Ag} + R_{Ag}^2)}{(3R_T^2 + 4R_T R_{Ag} + R_{Ag}^2)} \quad (5)$$

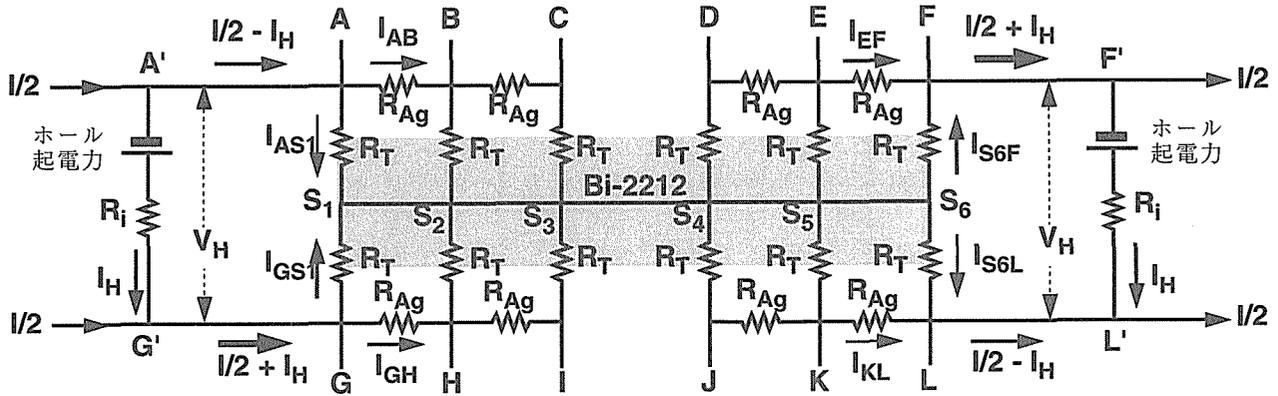
$$I_2 = k_2 I : k_2 = \frac{(R_T^2 + R_T R_{Ag})}{(3R_T^2 + 4R_T R_{Ag} + R_{Ag}^2)} \quad (6)$$

$$I_3 = k_3 I : k_3 = \frac{R_T^2}{(3R_T^2 + 4R_T R_{Ag} + R_{Ag}^2)} \quad (7)$$

R_T及びR_{Ag}は磁界強度にのみ依存し、電流値(臨界電流値以下の場合)と磁界方位には依存しないと仮定すると、分配係数(k₁, k₂, 及びk₃)は、定常磁界中では磁界角に関係なく定数となる。図10(a), (b)に示す二つのモデルに基づいて、試料#2の等価回路を図11に示すように表すことができる。ここで、

- V_H : ホール起電力
- I_H : ホール起電力による電流
- R_i : ホール起電力による電流ループに働く銀基板の抵抗

この等価回路の各四半部(例えば、A'-A-(B-C and S1-S2)-S3)について、図10(b)に示した電流トランスファーのモデルを適用することができる。これにより、試料端部A-B, E-F, G-H, 及びK-Lでの電圧降下は、式(5)に示した分配係数k₁を用いて、式(8)～(11)で表される。



⊕ 磁界 (0°)

図11 等価回路図

$$V_{A-B} = I_{A-B} R_{Ag} = (1 - k_1) R_{Ag} (I/2 - I_H) \quad (8)$$

$$V_{E-F} = I_{E-F} R_{Ag} = (1 - k_1) R_{Ag} (I/2 + I_H) \quad (9)$$

$$V_{G-H} = I_{G-H} R_{Ag} = (1 - k_1) R_{Ag} (I/2 + I_H) \quad (10)$$

$$V_{K-L} = I_{K-L} R_{Ag} = (1 - k_1) R_{Ag} (I/2 - I_H) \quad (11)$$

上式より、 $I_H > 0$ となる方位 0° の磁界中では、端子E-F及びG-Hに大きな電圧が発生する。 $(V_{A-B} < V_{G-H}, V_{E-F} > V_{K-L})$ 、図6, 7参照) これに対して、方位 180° の磁界中では、 $I_H < 0$ となり、発生する電圧は $V_{A-B} > V_{G-H}$ 、及び、 $V_{E-F} < V_{K-L}$ となる。一方、方位 90° の磁界中では、 $I_H = 0$ であるために、 $V_{A-B} = V_{G-H}$ 、及び、 $V_{E-F} = V_{K-L}$ となる。(図5参照) 以上に述べたように、実験結果はこのモデルによって十分に説明される。さらに、このモデルから、電圧 V_{A-G} 、及び、 V_{F-L} は式(12)、及び、(13)で表される。

$$V_{A-G} = V_{A'-G'} = V_H - I_H R_i \quad (12)$$

$$V_{F-L} = V_{F'-L'} = V_H - I_H R_i (= V_{A-G}) \quad (13)$$

ここで、ベクトル量である V_H 、及び、 I_H は磁界角の如何にかかわらず同一方向となることから、 V_{A-G} 、及び、 V_{F-L} はホール起電力よりも小さな値となる。本研究で求めたホール係数 $(-1 \times 10^{-10} \text{ m}^3/\text{C})$ を用いると、試料テープ面に垂直な5 Tの磁界中でのホール起電力は、

$$\begin{aligned} V_H/I &= -R_H B/d \\ &= 1 \times 10^{-10} \times 5 / (50 \times 10^{-6}) \text{ (V/A)} \\ &= 10 \text{ (}\mu\text{V/A)}. \end{aligned}$$

となる。図6に示した実験結果、及び、図8に示した直線関係から、A-GあるいはF-Lでの電位差は、 $4.1 \sim 7.2 \text{ (}\mu\text{V/A)}$ であり、ホール係数から求めたホール起電力の $10 \text{ (}\mu\text{V/A)}$ よりも小さな値となっている。A-G、及び、F-Lでの測定電圧のばらつきの原因として、電圧測定端子の配置に微妙なずれがしょうじていること、電圧測定端子への半田付けが理想的な点接触となっていないこと等が考えられる。し

かしながら、本報告で提唱したモデルは実験結果を十分に説明できるものである。故に、Bi-2212/Agテープ線材の、テープ面に垂直な磁界中における、変則的電位分布はホール効果に起因するものと結論される。

4 結言

Bi-2212/Agテープ線材の電流-電圧特性と電位分布を、様々な方位を持つ磁界中で測定した。臨界電流値以下の印加電流では、磁界方位に関係なく、Bi-2212超伝導層ではゼロ電圧が観測された。しかしながら、銀基板については、特にテープ面に垂直な磁界中で、変則的な電位分布が観測された。電流方向に沿って試料長手方向超伝導層両端近傍で、大きな電圧が観測された。また、電流方向に直交する方向にも大きな電圧が生じていた。これらの結果は、電流トランスファー領域において、銀基板内部での電流分布に偏りが生じていることを示している。印加電流が臨界電流値以下の場合には、観測された電圧は印加電流値、及び、テープ面に垂直な磁界成分の強度に比例している。そこで、電位分布の異常を説明するために、ホール効果に基づくモデルをたてた。このモデルは、実験結果と良好な一致を示した。

参考文献

- 1) Tomita, N., Arai, M., Yanagisawa, E., Morimoto, T., Fujii, H., Kitaguchi, H., Kumakura, H., Inoue, K., Togano, K., Maeda, H. and Nomura, K. Generation of 21.5T by a superconducting magnet system using a Bi-2212/Ag coil as an insert magnet Appl. Phys. Lett., (1994) 65 898-900
- 2) Kitaguchi, H., Kumakura, H., Togano, K., Kiyoshi, T., Inoue, K., Maeda, H., Tomita, N., Kase, J., Yanagisawa, E. and Kato, K. Superconducting magnet system containing Bi-2212/Ag coil generates 21.8T at 1.8K J. Electronic Mater. in press.
- 3) Tomita, N., Shimoyama, J., Kitaguchi, H., Kumakura, H., Togano, K., Maeda, H. and Nomura, K. Development of

- superconducting coil using Bi-2212/Ag tapes *Advances in Cryogenic Engineering*, Plenum Press, New York, (1994) 40 297-303
- 4) Tenbrink, J. and Krauth, H. Recent results on test winding and coils of Bi-2212/Ag HTSC wires *Advances in Cryogenic Engineering*, Plenum Press, New York, (1994) 40 305-311
- 5) Hayashi, S., Egi, T., Hase, T., Shibutani, K., Ogawa, R. and Kawate, Y. Oxide superconducting magnets operating near 20K *Advances in Cryogenic Engineering*, Plenum Press, New York, (1994) 40 319-325
- 6) Lue, J. W., Schwenterly, S. W., Lubell, M. S., Luton, J. N., Manlief, M. D., Joshi, C. H., Podtburg, E. R. and Masur, L. J. Test results of two small, high-temperature superconducting coil *Advances in Cryogenic Engineering*, Plenum Press, New York, (1994) 40 327-334
- 7) Shimoyama, J., Kadowaki, K., Kitaguchi, H., Kumakura, H., Togano, K., Maeda, H. and Nomura, K. Processing and fabrication of Bi-2212/Ag tapes and small scale coils *Appl. Superconductivity* (1993) 1 43-51
- 8) Kumakura, H., Togano, K., Dietderich, D. R., Maeda, H., Kase, J. and Morimoto, T. Jc characteristics of textured Bi-based oxide tapes *IEEE Trans. Magn.* (1991) 27 1250-1253
- 9) Kase, J., Morimoto, T., Togano, K., Kumakura, H., Dietderich, D. R. and Maeda, H. Preparation of the textured Bi-based oxide tapes by partial melting process *IEEE Trans. Magn.* (1991) 27 1254-1257
- 10) Togano, K., Kumakura, H., Kadowaki, K., Kitaguchi, H., Maeda, H., Kase, J., Shimoyama, J. and Nomura, K. Fabrication of Bi-2212/Ag composite superconductors by dip-coating process *Advances in Cryogenic Engineering*, Plenum Press, New York, (1992) 38 1081-1086
- 11) Shimoyama, J., Tomita, N., Morimoto, T., Kitaguchi, H., Kumakura, H., Togano, K., Maeda, H., Nomura, K. and Seido, M. improvement of reproducibility of high transport Jc for Bi-2212/Ag tapes by controlling Bi content *Jpn. J. Appl. Phys.* (1992) 31 L 1328-1331
- 12) Eckels, P. W., Iyer, N. C., Patterson, A., Male, A. T., Parker Jr., J. H. and Coltman, J. W. Magnetoresistance: the Hall effect in composite aluminum cryoconductors *Cryogenics*, (1989) 29 748-752
- 13) Kaneko H. and Yanagi, N. Enhancement of magnetoresistance due to Hall current in aluminum-copper composite *Cryogenics*, (1992) 32 1114-1120
- 14) Kaneko, H. Hall current in aluminum-copper composite *Advances in Cryogenic Engineering*, Plenum Press, New York, (1994) 40 451-458
- 15) Yanagi, N., Mito, T., Takahata, K., Sakamoto, M., Nishimura, A., Yamada, S., Imagawa, S., Yamaguchi, S., Kaneko, H., Satow, T., Yamamoto, J. and Motojima, O. Experimental observation of anomalous magnetoresistivity in 10-20 kA class aluminum-stabilized superconductors for

the large helical device *Advances in Cryogenic Engineering*, Plenum Press, New York, (1994) 40 459-468

- 16) Imagawa, S., Yanagi, N., Mito, T., Satow, T., Yamamoto, J., Motojima, O. and the LHD group Analysis of anomalous resistivity in an aluminum stabilized superconductor for the large helical device *Advances in Cryogenic Engineering*, Plenum Press, New York, (1994) 40 469-477

付 記

式(2)~(4)の解

$$I = I_1 + I_2 + I_3 \quad (2)$$

$$I_1 R_T = (I - I_1) R_{Ag} + I_2 R_T \quad (3)$$

$$I_2 R_T = I_3 (R_T + R_{Ag}) \quad (4)$$

(2) × (R_{Ag} + R_T) - (4)

$$I_1 (R_T + R_{Ag}) + I_2 (2R_T + R_{Ag}) - I (R_T + R_{Ag}) = 0 \quad (A1)$$

(A1) - (3)

$$I_2 (3R_T + R_{Ag}) = IR_T \quad (A2)$$

これより

$$I_2 = IR_T / (3R_T + R_{Ag}) \\ = I (R_T^2 + R_T R_{Ag}) / (3R_T^2 + 4R_T R_{Ag} + R_{Ag}^2) \quad (6)$$

(4), 及び, (6)より

$$I_3 = I_2 R_T / (R_T + R_{Ag}) \\ = IR_T^2 / (3R_T^2 + 4R_T R_{Ag} + R_{Ag}^2) \quad (7)$$

(2), (6), 及び, (7)より

$$I_1 = I - I_2 - I_3 \\ = I (R_T^2 + 3R_T R_{Ag} + R_{Ag}^2) \\ / (3R_T^2 + 4R_T R_{Ag} + R_{Ag}^2) \quad (5)$$

研究発表

(口頭)

- 1) H. Kitaguchi, H. Kumakura and K. Togano : Critical Currents in Superconductors for Practical Applications (SPA), Xi'an, China '97

"Anomalous Current Distribution in Transfer Region for Bi-2212/Ag Due to Hall Effect"

(誌上)

- 1) H. Kitaguchi, H. Kumakura, K. Togano : *Cryogenics* 36, 351-357 (96)
"Anomalous Current Distribution in Bi-2212/Ag Composite Superconducting Tape caused by Hall Effect"
- 2) 北口 仁, 熊倉浩明, 戸叶一正 : *低温工学* 31, 250-257 (96)
「ホール効果による Bi-2212/Ag 超伝導テープ線材の異常電流分布」

特記事項

本文は上記研究発表論文中の低温工学掲載のものにごく僅かの字句の修正を加えたものです。図に関しては図中の英語表記を日本語に改める処理だけを行っており、本質的内容については変わりありません。

超薄膜材料設計技術の開発に関する研究

振興調整費総合研究

第1研究グループ

羽多野毅, 有沢俊一, 矢田雅規, 石井 明, 中村恵吉*, 戸叶一正

物性解析研究部

葉 金花

平成6年度～平成8年度

要 約

厚さ100nm程度以下の薄膜からの全反射領域のX線回折においては、薄膜の厚さに対応して、即ち、薄膜表面からの反射X線と薄膜-基板界面からの反射X線が干渉して、振動パターンが観測される。この現象をビスマス系高温超伝導体の原子層蒸着薄膜に適用して、合成された薄膜の厚さ方向の堆積量の絶対量評価を行い、その厳密な評価に基づいた人工構造薄膜及び人工超格子薄膜の合成技術の確立へと結びつけた。ビスマス系高温超伝導体の場合、膜厚方向の結晶構造のユニット長（通常のビスマス系超伝導体ではc軸格子定数の1/2、超格子ではc軸格子定数そのもの）が比較的長いので、100nm程度以下の膜厚中に含まれるユニット数は数十ユニットに限定されている。この場合、全反射X線干渉パターンは、有限のユニット数の結晶粒からの回折パターンとなり、いわゆる Laue 関数項に対応したものとなり、全反射角と1次の Bragg 反射ラインとの間の振動の数は、薄膜に含まれるユニット数を正確に再現したものとなり、パターンの強度分布からは膜厚の揺らぎ（または表面の凹凸）の解析や結晶構造因子そのもののトレースが可能となる。薄膜の厚さに対する技術をビスマス系高温超伝導体薄膜のユニット数解析に適用し、ユニット数レベルを越える膜厚の測定評価を行い、この結果を適用して、ユニット毎の人工超格子の合成に成功した。併せて、混晶や非化学量論組成の解析を行った。特に、人工超格子においては、高温超伝導体における超伝導発現に関連して、構造が超伝導遷移温度に及ぼす影響について、系統的な解析を行っている。人工超格子高温超伝導体の超伝導遷移温度及びその起源を評価することで、ホール濃度がa-b面内の格子定数の変化に対応して増減し、超伝導遷移温度に影響を及ぼすことを見出し、人工的な超伝導体の設計指針を実験的に導き出すことに成功した。

一方で、全反射領域でのX線回折技術のその場観察制御法としての有効性を示すことに成功した。現在、薄膜合成時のその場観察法としては、反射高速電子線回折が有力な実験手段であるが、全反射X線法を薄膜合成時のその場観察法として適用できれば、その適用可能物質系は酸化物や有機物に拡がり、これらの分野での原子層レベルでの薄膜精密合成に道が開ける。さらに、全反射領域では、X線の表面内回折や表面の蛍光X線分析も可能であり、組成や面内の結晶構造・表面構造及び結晶配向のその場観測が可能であることからこの分野の更なる展開が望まれる。

1 緒 言

10年前に発見され、材料科学・固体物理学上の空前のフィーバーをもたらした高温超伝導体は、単に超伝導遷移温度が一桁上昇し、超伝導現象の広範な応用が開けたのみでなく、磁束融解現象やd波超伝導といった固体物理学上の新現象の発見引き起こし、また技術的な側面においても、単結晶・バルク・線材・薄膜の各分野において、従来の技術が革新的な発展を遂げる契機となった。特に、薄膜合成技術の領域においては、100種を越える高温超伝導体の結晶構造が、全て層状の銅ペロヴスカイト関連構造を有する

ことから、少なくとも4種以上の元素を含む多元系でありながらも、原子層蒸着による果敢な挑戦がなされ、相当の成果を挙げており、これらが他の物質、例えば、誘電体等に応用される契機となっている。高温超伝導体に関わる、学術的・技術的に急速な発展は、科学者・技術者の競争心と予算・人材の集中投資の生んだ優れた結果の好例といえるであろう。しかしながら、4種を越える元素からなり、しかも比較的大きな結晶構造の単位胞を有する物質を人工的に合成することは、それほど単純ではなく、解決すべき技術的課題が数多く残されている。シリコンの蒸着が一元系・ガリウム砒素が疑似一元系とすれば、本稿で取りあげるビスマス系高温超伝導体は実に五元系の薄膜合成技術となり、技術的には遥かに複雑なものになってしまう。薄膜化技術においても、半導体技術とともに発展した高度のレ

* 現在、中国浙江大学

ベルに達するには、余りにも複雑で困難な課題となっている。構成元素数が多いことに次ぐ、薄膜合成上その最も重大な、障害は、一連の高温超伝導体が酸化物であるため、蒸着時に酸化雰囲気が必要とされることにあり、化合物半導体等で開発された、超高真空技術がそのままでは適用出来ない点にある。

化合物半導体技術とともに発展した薄膜評価法の代表として、超高真空蒸着法における反射高速電子線回折法 (RHEED 法) が挙げられる。蒸着中の薄膜の表面すれすれに電子線を当てて、その回折パターンを蛍光スクリーンで観察するというものであるが、単に表面近傍の結晶構造のみでなく、表面の平滑性や基板と成長薄膜の粒径・方位関係・界面歪み等が解明される。さらに、蒸着中の動的な挙動観察により、成長の様式等も解明され、これらの結果が化合物半導体の薄膜合成技術にフィードバックされることにより、技術の革新的な発展が促されたわけである。RHEED 法は、さらに、薄膜合成中のその場観察制御法としても取り入れられ、成長中の逐次の情報で蒸着条件を制御し、より高い精度での人工的な物質合成に用いられてきた。しかしながら、これら数多くの利点を有する RHEED 法であるが、超高真空下での薄膜合成にしか適用できないという、問題点がある。そこで、本研究においては、RHEED 法に代わって、広範囲で応用可能な全反射領域の X 線分析法を高温超伝導体、特にビスマス系高温超伝導体に適用することを試みた。全反射領域の X 線分析法は、X 線の透過力が電子線のそれに較べて、桁違いに高いため、雰囲気下での蒸着法におけるその場観察法として、スパッタ・レーザーアブレーション・化学気相蒸着等、高真空下以外の蒸着法、また電子線照射のできない薄膜物質に対して有効と考えられる。X 線を用いたその場観察は広範囲の薄膜合成に有効であるが、電子線ほど扱いが容易でないため、応用は始まったばかりである。X 線は電子線に較べて、物質に対して与える損傷も少ないことから、有機分子系の薄膜合成技術にも応用できるという利点がある。近年、X 線のとくに全反射領域の技術が急速に進展し、干渉¹⁾・蛍光 X 線励起²⁾・面内回折³⁾と多元的なその場観察が可能になってきている。

膜厚、表面の構造・形状に対応した情報、さらに、蛍光 X 線分析を加えて表面の組成を測定することも可能である。さらに、この技術を発展させて、薄膜合成中のその場観察技術にまで持っていくためにも、基本的な技術的課題を克服していく必要があり、それらの技術的発展の延長線上には、半導体 (化合物半導体) や金属の様に、比較的結晶構造が単純な物質群ばかりでなく、高温超伝導体を始めとする酸化物等の化合物や有機分子系の物質群に広範な応用展開が期待される。本研究課題では、薄膜合成技術に普遍的に適用できるその場観察技術としての全反射領域の X 線分析技術の開発を目指して、その種となすべく全反射領域の

X 線分析法をビスマス系高温超伝導体に適用した。さらに、通常の X 線回折法とラザフォード背面反射法 (RBS 法) を組み合わせての、薄膜の評価法を示す。これらの精密解析技術を適用した結果、人工的なビスマス系高温超伝導体及びそれらの超格子構造の合成が可能となった。これら、人工物質において得られた知見についてもします。また、全反射 X 線法とその場観察技術への適用についても検討したので、その結果を示す。

2 ビスマス系高温超伝導体の原子層蒸着合成方法

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⁴⁾。シリーズ構造をもつビスマス系高温超伝導体の一格子単位 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ 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 (75mm φ) を用いた。各ターゲットの仕込み組成は、金属 Bi、 $\text{Sr}_3\text{Cu}_2\text{O}_7$ 、 CaCuO_2 である。基板加熱機構は各ターゲットの中心に配した回転軸に固定された。図 1 に示すように、薄膜を蒸着する基板は、*off-axis* ポジションで、ターゲットの横約 50mm の位置で、ターゲットの中心に向けて約 75° 傾けて配置された。インコネル 600 製の加熱ホルダーに銀ペーストを用いて固定された MgO (100) 単結晶基板をこの蒸着条件におけるビスマス系高温超伝導体の分解温度直下 (-10°C) の約 700°C に加熱し、各ターゲットを巡回するように計算機でプログラムされたステッピング・モーターにより回転して、 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

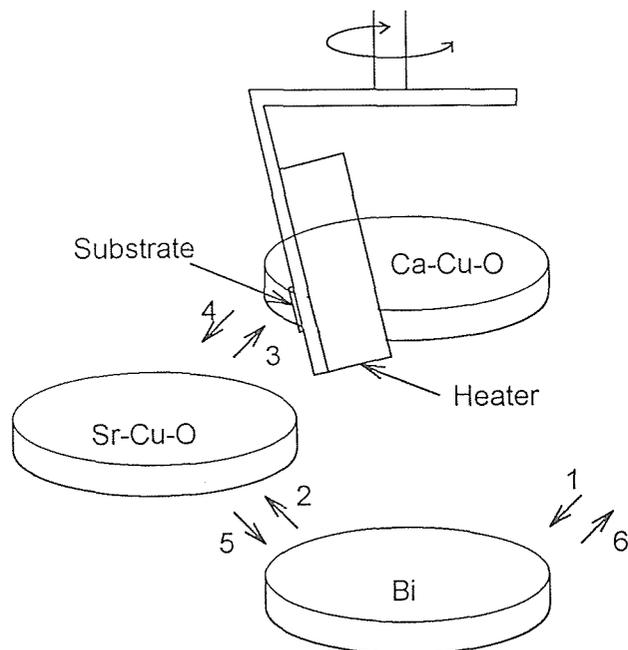


図 1 3 元交互スパッタ装置の原理図

合めて、 $n-1$ に対応する 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、各ターゲット基板を向ける蒸着時間は、 BiO 、 $\text{SrCu}_{0.5}\text{O}_{1.5}$ 及び CaCuO_2 の各層に対して、それぞれ約7、6及び10秒程度であった。

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⁵⁾。図2に示すように、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。エロージョン領域では、マグネトロン・カソードの形成する磁界の働きにより、プラズマ密度が高く、そこに形成されるバイアスでスパッタに寄与する Ar 正イオンとは逆向きに加速される負イオンが基板を照射することになる。そこで図1に示すように、基板はエロージョン領域直上を避けて、ターゲットの中心から50mm 離し、中心軸から75°傾けて設置した。

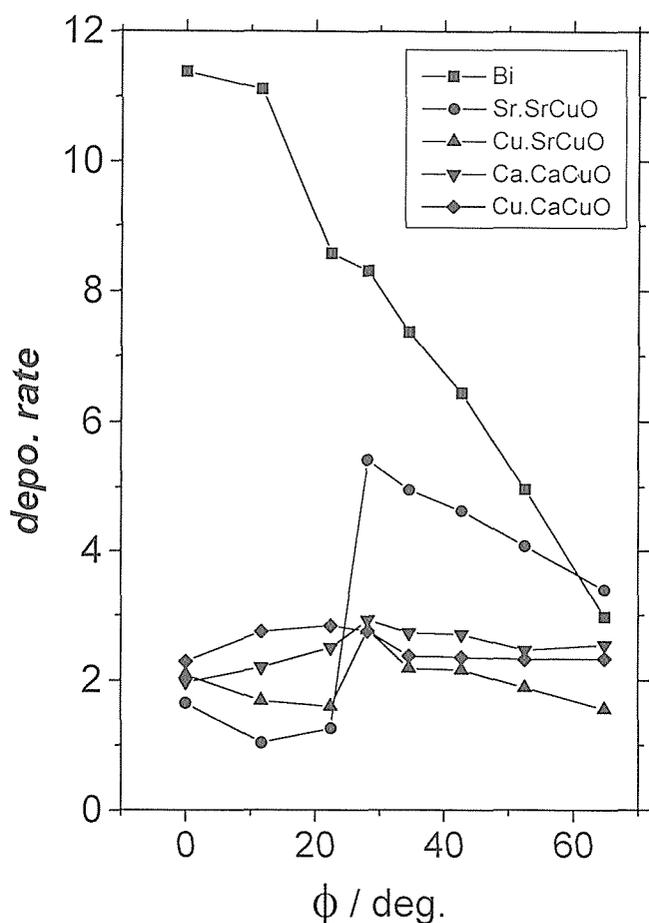


図2 BiのBiターゲットまわり、Sr及びCuのSrCuOターゲットまわり、Ca及びCuのCaCuOターゲットまわりのスパッタ量の角度分布、角度 ϕ はターゲットの中心軸からの傾き角を表す

3 構造・組成解析

ビスマス系の高温超伝導体は $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ という化学式で表され、 $n=1, 2, 3$ のシリーズ構造をもち、 $n>3$ の相も原子層蒸着法で合成することが可能である⁴⁾。一方で、シリーズ構造を有するがために、複数の相の混在(Intergrowth)が生じやすく、また気相急冷法の一つである各種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。全反射領域におけるX線回折(干渉)により、絶対量の解析を行い、さらに通常のX線回折法・ラザーフォード後方散乱法(RBS法)を組み合わせることにより相対量の制御を行った。

3.1 層数の測定

ビスマス系高温超伝導体のシリーズ構造で n の値を人工的に増やした、人工構造物質である2234相の薄膜合成を例にとって述べる⁶⁾。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。“Laue関数項”とは、有限のユニット数からなる薄膜によるX線回折に現れる干渉パターンである。高温超伝導薄膜の場合、通常 c -軸配向で成長するため、 c -軸方向の有限のユニット数に起因する干渉パターンである。通常のX線回折実験では、このユニット数を十分大きなものとして扱っているため、干渉パターンは観測されず、格子定数に対応したBragg条件を満たす回折条件の角度にのみ、デルタ関数的なピークが観測される。図3の(a)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。この測定では、X線源側の発散スリットとして、 $1/16^\circ$ のスリットを用いて、発散度の小さいX線ビームを測定に用いている。2234結晶の c -軸はほぼ完全に $\text{MgO}(100)$ 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められる。この薄膜の場合、設計通り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、表面の凹凸は高々 ± 1 ユニットであった。図3の(b)に平滑であることを仮定した薄膜、(c)に薄膜の半分が32ユニットの厚さで、残りは、31若しくは33ユニットであると仮定した薄膜からのX線回折干渉パターンの計算結果を示す。図3(a)の実測値における減衰のない振動から、この表面の凹凸はむしろ基板の凹凸を反映したものと考えら、薄膜はほぼ32ユニットで均一な厚さであることが分かる。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、さら

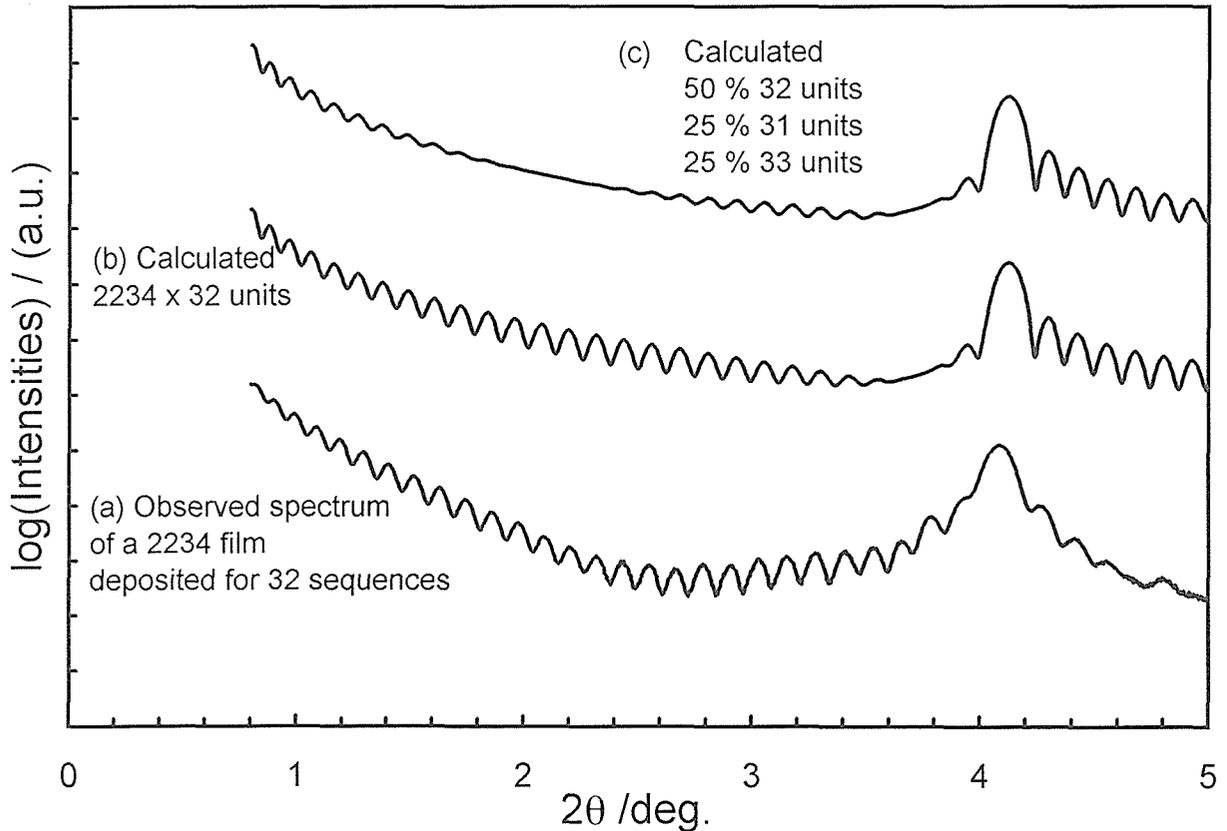


図3 人工合成2234相薄膜からのX線干渉パターン、回折強度のLaue関数項に相当する

に詳細な振動周期の解析から1原子層レベルの分解能での絶対量の解析が可能である。また振動強度から薄膜の厚さの均一性も確認できる。さらに、この振動パターンは結晶構造因子の角度依存性をトレースしているため、通常では、Bragg条件を満たす角度においてのみ得られるその値が、全反射領域全体で観測される。

3. 2 層成長過程の観察

前節では、完成した有限な厚さ(ユニット数)を有する薄膜の全反射領域におけるX線回折について述べたが、形成過程におけるX線回折を人工構造物質である2234相と通常の固相法でも合成できる2212相を1ユニット層(1/2ユニットセル)毎に交互に積層した、ピスマス系の高温超伝導体人工超格子 $(2234)_1(2212)_1$ を例にとって述べる⁷⁾。図4aに1~16ユニット層積層した薄膜の全反射領域におけるX線回折パターンを示す。少なくとも、3ユニット層以上になると積層数に対応したLaue関数項が明瞭に観測された。図4bに示す計算結果とも極めて良い一致が見られる。1または2ユニット層の場合は、僅かに振動は認められるものの計算との一致は良くない。MgO基板との格子整合性の悪さ等により、乱れた構造になっているものと考えられる。以上の結果から、少なくとも、3ユニット層程度以上の厚さになれば、整合性の悪いMgO基板を用いた場合でも、全反射領域におけるX線回折パターンから定量的に形成される薄膜の構造と原子層単位での膜厚を検出で

きることを示した。この手法は、装置の分解能にもよるが、100nm超程度までの厚さの薄膜に対して適用可能である。

3. 3 超格子構造の合成

図5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⁸⁾。4つのユニットが単位胞を形成することから、8nmを越える長いc軸方向の超周期に対応したBragg回折ピークが現れる。低角領域においては、単位胞 $(2234)_2(2223)_2$ 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6に示すように同じ比率での混晶の薄膜の超伝導遷移温度(T_c)と変わらなかった。2234相の T_c が60K、2223相の T_c が30Kであるが、わずか2ユニットずつを交互に積層した結果、 T_c が高い2223相の60Kが現れることがなく、2223相と2234相の中間の T_c が観測されるのは何故であろうか。近接する超伝導体の間に働く効果として、従来の金属系超伝導体で普遍的に見出される、近接効果(超伝導状態の浸みだし効果)があり、このモデルでも上記の結果は説明できる。即ち、 T_c の高いユニットから超伝導状態になっている電子対が外にしみ出すために、そのユニットにおける超伝導状態に凝縮する電子の数が減少し、凝縮エネルギーがその分減少するため、 T_c が下がるというものである。しかし、高温超伝導体の場合はコヒーレンス長(超伝導電子対の相関距離)が金属系の超伝導体のそれに較べて極端に短く、原子層間隔程度となっており、この効果の実効性

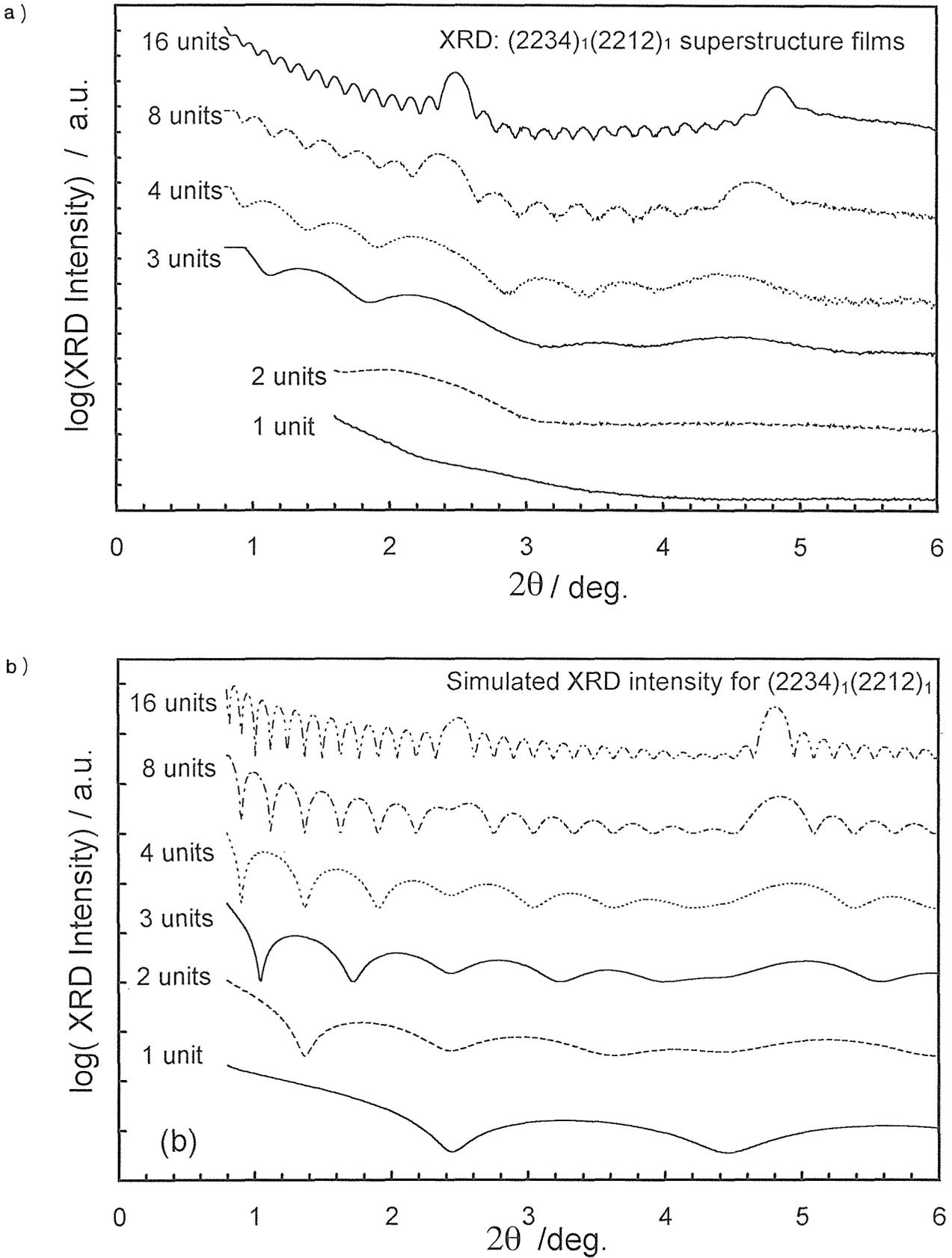


図4 a) 1-16ユニット厚さの $(2234)_1(2212)_1$ 超格子薄膜からのX線回折干渉パターン
b) 同じく, 計算値

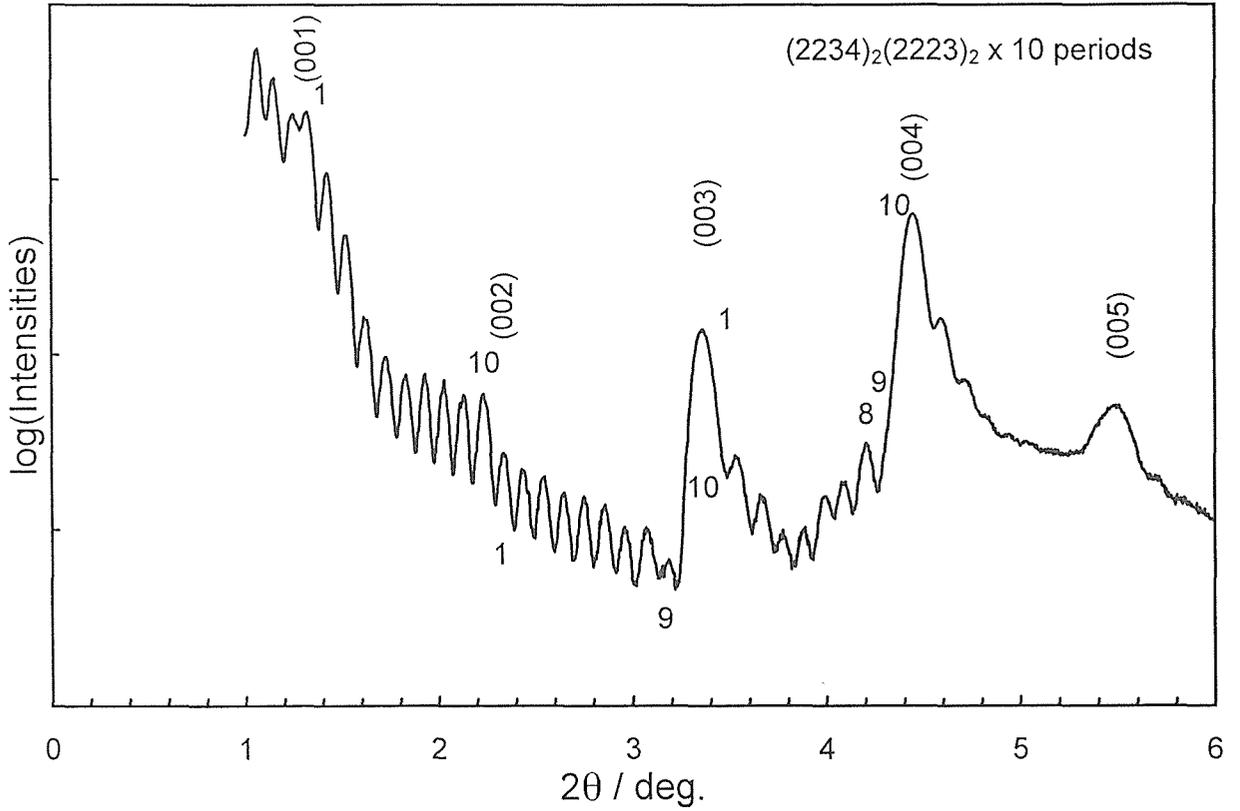


図5 $(2234)_2(2223)_2$ 超格子薄膜からのX線回折干渉パターン、繰り返し蒸着回数(10)に対応して、Braggピーク間に、10回の振動が観測される

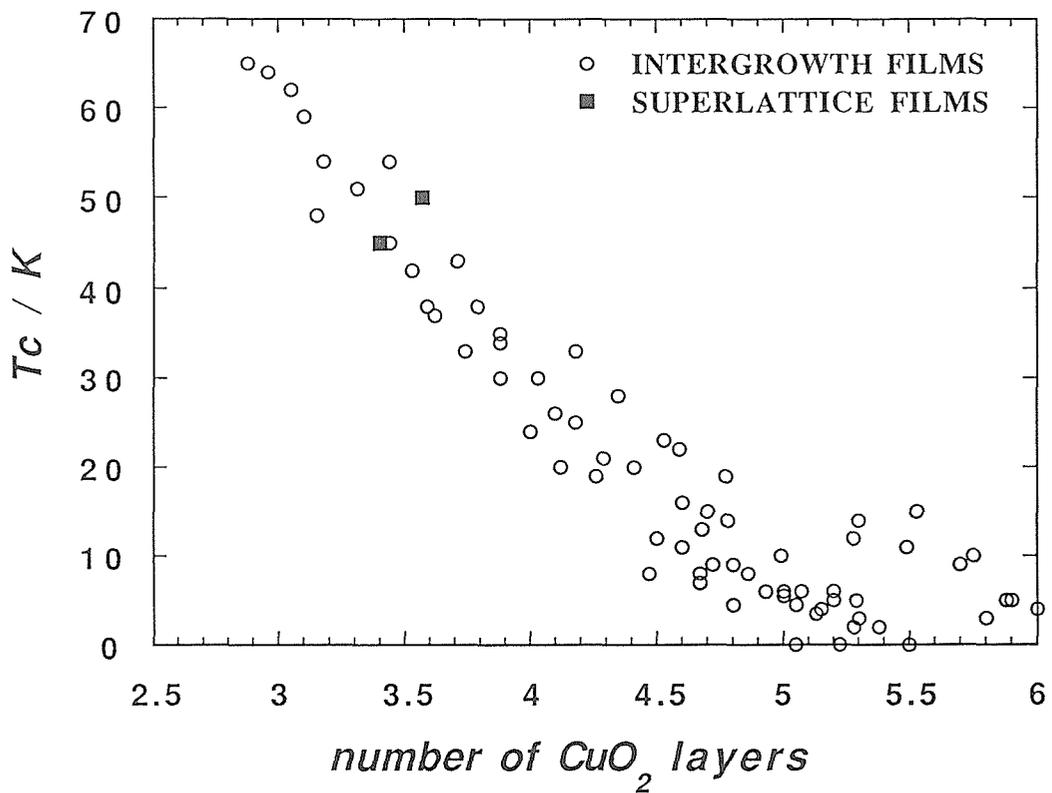


図6 合成されたビスマス系高温超伝導薄膜の超伝導遷移温度のユニット当たりの平均の銅-酸素原子面数依存性 (○)。 $(2234)_2(2223)_2$ 超格子薄膜のそれを■で示した

は疑わしい。特に、ビスマス系高温超伝導体のユニット間にあたる c -軸方向においては、この蛍光が最も顕著で、この方向のコヒーレント長は原子面間距離以下の0.01-0.1 nm 程度という実験結果が得られている。

一方で、高温超伝導体の T_c は銅原子あたりのキャリア数に対して、いわゆるパラボラ則が成り立つことが知られており、この観点からは、層間のキャリア移動 (Charge Transfer) 機構が考えられる。銅原子あたり、ホールがおよそ0.2個で、その結晶構造における T_c が最高となる。この状態をオプティマムドーピングと呼ぶ。これより、ホール数が少ない場合を、アンダードーピング (ホール不足)、多い場合をオーバードーピング (ホール過剰) と呼び、いずれもオプティマムの場合に較べて T_c が下がる。2223相は T_c を最高にするキャリア密度で、オプティマムドーピング、2234相はキャリア不足であることが知られている。ビスマス系高温超伝導体のホールの供給源 (ホールリザーブ) は、銅ペロヴスカイト層に挟まれた2枚の BiO_{1+x} 原子層にある過剰の酸素であると考えられている。構造によって、過剰量の変化もあるが、第1近似としては、ユニット当たり、 2δ 個のホールを n 個の銅原子が分けることになるので、 $n=3$ でオプティマムであれば、 $n<3$ ではホール過剰、 $n>3$ ではホール不足となると考えられ、実験結果とも一致している。

銅原子あたりのホール数が異なるユニットを超格子にした場合、ユニット間においてホールが移動するかどうかにか

については、実験的な証拠がないが、ユニットの a - b 面内の格子定数がホール濃度 (即ち、銅イオンの価数、この時 $r_{\text{Cu}^{2+}} > r_{\text{Cu}^{3+}}$) によって変化することから、逆に超格子を形成することにより a - b 面内の格子定数が影響を受ければ、ホール濃度の変化、即ち、ホールの移動がおきることが予測される。この場合、超格子の形成により、2つのユニットの a - b 面内の格子定数は一致するように変化するので、銅原子あたりホール数も一致する様に変化する。従って、ホール過剰ユニットからホール不足ユニットへのホールの移動が引き起こされ、この結果、それぞれのユニットにおいて、よりオプティマムドーピングに近づき、 T_c が上昇する筈である。

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、ホール過剰相及びホール不足相いずれの T_c よりも高い温度で超伝導が発現することが予想されるからである。文献4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^{4,9)}。2234相はホール不足であり、また冷却中の酸素分圧を高く設定することにより、2212相はよりホール過剰の状態とすることができる⁴⁾。図7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、二相の中間の2223相の生成が危惧されるが、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想され、合成された薄膜での

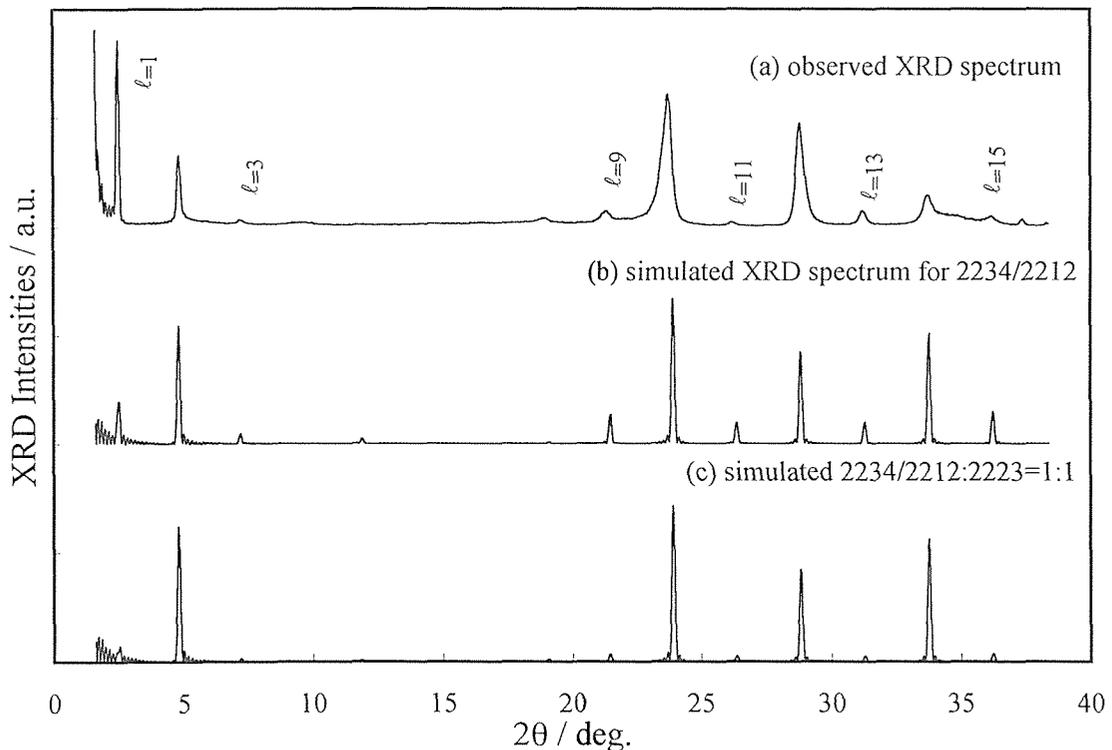


図7 $(2234)_1(2212)_1$ 超格子薄膜のX線回折パターン(a)と強度計算の結果(b)、(c)は50%の2223相の混晶があると仮定した場合の計算結果

2223相混在の比率は小さいと考えられる。図8に示すように、 $(2234)_1(2212)_1$ 超格子の T_c は単相の2234相及び2212相の T_c よりも高いことが見いだされた。図9に示すように、2234相及び2212相はそれぞれホール不足と過剰であり、 $(2234)_1(2212)_1$ 超格子のホール濃度は平均でやや不足がちではあるが2234相と2212相のそれと比較すればホール数が超伝導の発現に好適な方向にシフトした値を示した。これと同じことは、同じく人工的に合成された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である $(2245)_1(2201)_1$ 超格子においても同様に観測された。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ことが説明できる。

超格子構造の合成により、超伝導遷移温度が変化する機構としては、上記の他に、1. 層間結合が弱くなり、より2次元性が強くなり、超伝導性が失われるとする機構、2. 混晶 (Intergrowth) により、2223相が混生して、 T_c が上がるとする機構が考えられる。また、ビスマス系的高温超伝導体では、その極めて強い2次元性のために、超格子を作ってユニット間に他の相を挟み込んでも、有効な効果はなく、 T_c は変化しないというモデルも提案されている。

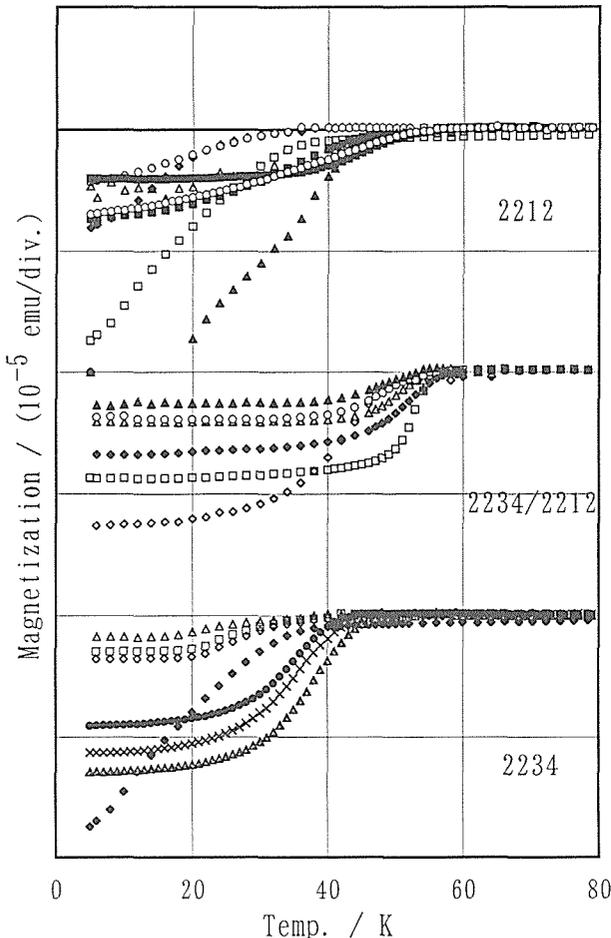


図8 $(2234)_1(2212)_1$ 超格子薄膜及びその構成ユニットである2234相と2212相薄膜のマイスナー効果

これらの機構を定量的に解明するため、さらに精密かつ系統的な研究が必要である。

3. 4 インターグロースの解析

ビスマス系的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、複数の相が混在しやすい (インターグロース) 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10に2234から2256にいたる9枚の薄膜から得た X 線回折パターンを示す¹⁰⁾。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二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。即ち、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¹¹⁾、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11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。

3. 5 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 $(\text{Bi}_2)_{1+x}(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_{3-2x}\text{Cu}_2\text{O}_{8+x}$ 等と表されるように、本質的に非化

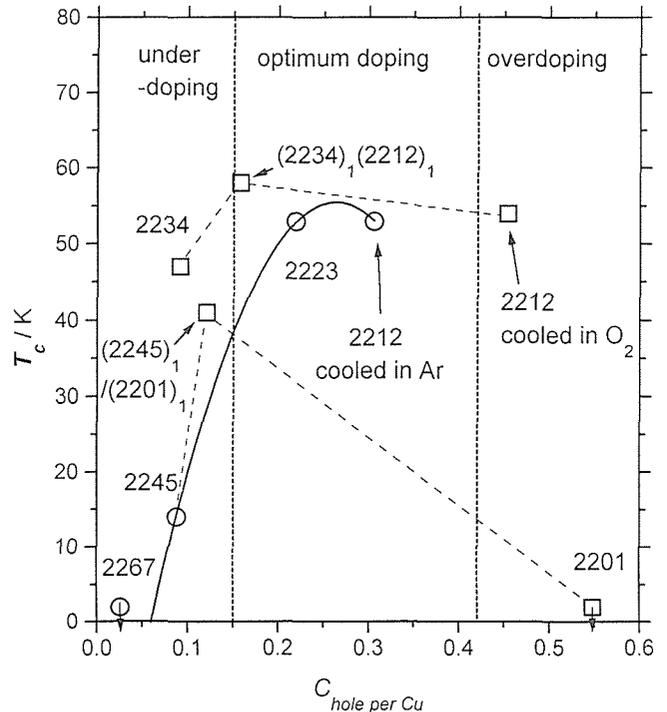


図9 単相薄膜及び超格子薄膜の超伝導遷移温度と銅原子あたりのホール数との関係

学量論組成を有し、それが蒸着法の気相急冷効果や格子欠陥の導入によりさらに拡大される。従って、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¹²⁾。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(インターグロース)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時間を決定することができるようになった。

4 全反射領域の蛍光X線法

3章において、多元系の薄膜の解析法・制御法について述べた。RBS法を用いた組成分析の部分を全反射領域の蛍光X線法で置き換えることにより、X線回折計を組み付けた蒸着装置において、構造・組成・膜厚・粒径といった、蒸着を制御する上で必要な情報を全て取得できることになる。このようなシステムにおいて、単に観測するだけでなく、その場で制御を行い、より高度な薄膜合成を行うことが可能になる。

結 言

全反射領域のX線回折現象をビスマス系高温超伝導体の原子層蒸着薄膜に適用して、合成された薄膜の厚さ方向の堆積量の絶対量評価を行い、その厳密な評価に基づいた人工構造薄膜及び人工超格子薄膜の合成技術の確立へと結びつけた。ビスマス系高温超伝導体の場合、全反射X線干渉パターンは、有限のユニット数の結晶粒からの回折パターンとなり、いわゆる Laue 関数項に対応したものとなり、

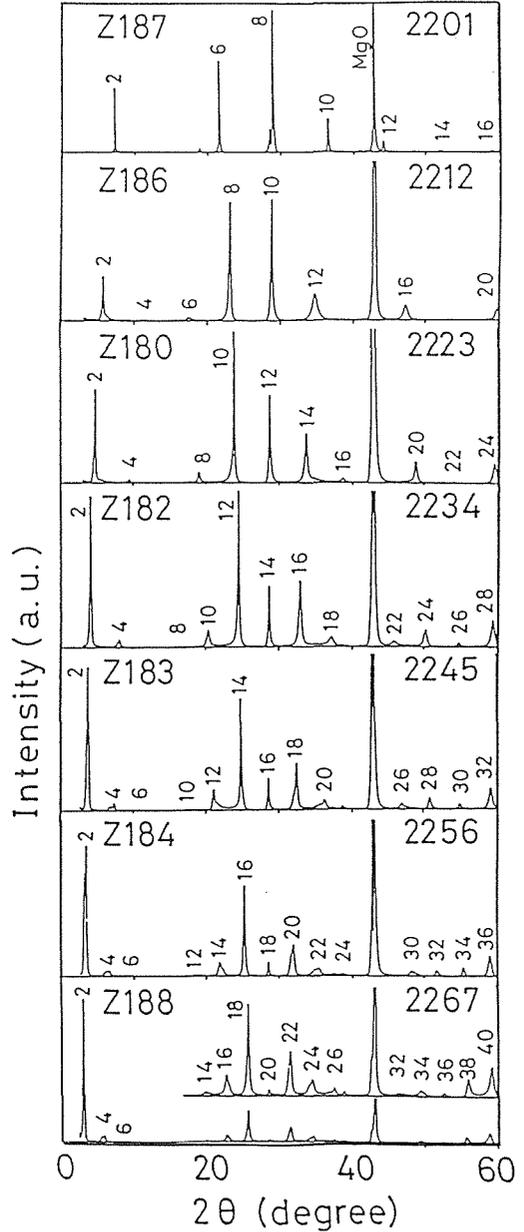


図11 銅-酸素原子面数が1-7枚の単相薄膜のX線回折パターン

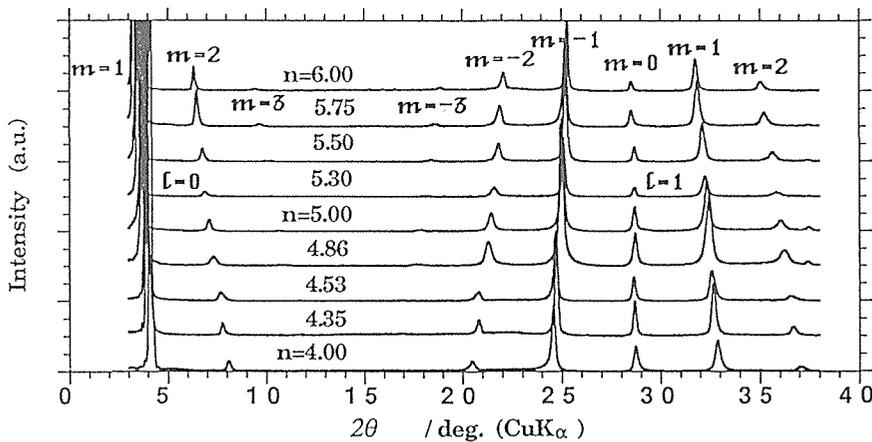


図10 平均のユニットあたりの銅-酸素原子面数が4-6枚の薄膜のX線回折パターン

全反射角と1次のBragg反射ラインとの間の振動の数は、薄膜に含まれるユニット数を正確に再現したものとなり、パターン強度分布からは膜厚の揺らぎ(または表面の凹凸)の解析や結晶構造因子そのもののトレースを行うことに成功した。薄膜の厚さに対する技術をビスマス系高温超伝導体薄膜のユニット数解析に適用し、ユニット数レベルを越える膜厚の測定評価を行い、この結果を適用して、ユニット毎の人工超格子の合成に成功した。人工超格子においては、高温超伝導体における超伝導発現に関連して、構造が超伝導遷移温度に及ぼす影響について、系統的な解析を行った。人工超格子高温超伝導体の超伝導遷移温度及びその起源を評価することで、ホール濃度が a - b 面内の格子定数の変化に対応して増減し、超伝導遷移温度に影響を及ぼすことを見出し、人工的な超伝導体の設計指針を実験的に導き出すことに成功した。

一方で、全反射領域でのX線回折技術のその場観察制御法としての有効性を示すことに成功した。現在、薄膜合成時のその場観察法としては、反射高速電子線回折が有力な実験手段であるが、全反射X線法を薄膜合成時のその場観察法として適用できれば、その適用可能物質系は酸化物や有機物に拡がり、これらの分野での原子層レベルでの薄膜精密合成に道が拓ける。さらに、全反射領域では、X線の表面面内回折や表面の蛍光X線分析も可能であり、組成や面内の結晶構造・表面構造及び結晶配向のその場観測が可能であることからこの分野の更なる展開が望まれる。

参 考 文 献

- 1) L. G. Parratt. Phys. Rev. 95(1954) 359.
- 2) D. K. G. de Boer, Phys. Rev. B44(1991) 498.
- 3) K. Hayashi, K. Ishida, T. Horiuchi and K. Matsushige, Jpn. J. Appl. Phys. 31(1992) 4081.
- 4) H. Narita, T. Hatano and K. Nakamura. J. Appl. Phys. 72(1992) 5778.
- 5) C. B. Eom, J. Z. Sun, B. M. Lairson, S. K. Striffler, A. F. Marshall, K. Yamamoto, S. M. Anlage, J. C. Bravman and T. H. Geballe, Physica C171(1990) 354.
- 6) 羽多野毅, 中村恵吉, 理研シンポジウム・プロシーディング「新世代材料プロセス」p33. (1996).
- 7) T. Hatano and K. Nakamura, in Bi-based High Temperature Superconductors, ed. H. Maeda and K. Togano, Marcel Dekker (1996) p545.
- 8) T. Hatano, K. Kadowaki and K. Nakamura, Physica B 194-196(1994) 2307.
- 9) T. Hatano, A. Ishii and K. Nakamura, J. Appl. Phys. 79 (1996) 2556.
- 10) T. Hatano, K. Nakamura, H. Narita, J. Sato, A. Ishi and S. Ikeda. J. Appl. Phys. 75(1994) 2141.
- 11) A. Tayler and H. Sinclair. Proc. Phys. Soc. (London) 57 (1945) 126.
- 12) T. Hatano, A. Ishi and K. Nakamura. Trans. Mater. Res.

Soc. Jpn 19A(1994) 575.

研 究 発 表

(口頭)

- 1) Bi系高温超伝導体人工格子, 2212/2234の超伝導特性, 羽多野毅, 中村恵吉, 日本物理学会, 平成7年3月(神奈川県物理学会).
- 2) Superconductivity in superstructure of Bi-based oxide thin films, T. Hatano and K. Nakamura, ISS '94, 1994.11. (Kita-Kyushu)
- 3) Bi系高温超伝導体人工格子の超電導特性, 羽多野毅, 中村恵吉, 日本物理学会, 平成7年9月(大阪府立大)
- 4) 反応性蒸着法における全反射X線によるその場分析, 羽多野毅, 理研シンポジウム, 平成8年1月(和光市)
- 5) Charge transfer enhancement of T_c in 2234/2212 superlattice structure, T. Hatano and K. Nakamura, Japan-US Workshop on Superconductivity, 1995.10. (Tsukuba)
- 6) Charge transfer enhancement of T_c in $(Bi_{2-x}Sr_x)_{2201}$ superlattice prepared by sequential magnetron sputtering, T. Hatano and K. Nakamura, Materials Research Society, 1995.11. (Boston)
- 7) 3元交互スパッタ法によるビスマス系高温超伝導薄膜の合成, 羽多野毅, Sputtering and Plasma Processing 技術部会第53回定例会, 平成8年9月(金材研, つくば)
- 8) Arイオン照射されたビスマス系高温超電導薄膜のアニール効果, 羽多野毅, 中村恵吉, 貝瀬正次, 斉藤一男, 日本物理学会, 平成8年10月(山口大学)
- 9) 3元交互スパッタ蒸着法によるビスマス系高温超伝導薄膜, 羽多野毅, ST-スクエア, 平成9年1月(工業技術院, つくば)
- 10) $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{4+2n}$ 人工積層薄膜超伝導体 ($2 < n < 7$) におけるホール濃度の $n-2$ 依存, 羽多野毅, 中村恵吉, 日本物理学会, 平成9年3月(名城大学)
- 11) Superconductivity in $Bi_2Sr_2Ca_3Cu_4O_{12}/Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ superlattice films, T. Hatano, A. Ishii and K. Nakamura, XXI-th International Conference in Low Temperature Physics, 1996.8. (Praha)
- 12) Annealing behavior of Ar ion irradiated $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{4+2n}$ superlattice and intergrowth films, T. Hatano, K. Nakamura, M. Kaise, K. Saito, C. S. Kim and Y. K. Cho, International Conference on Physics and Chemistry of Molecular and Oxide superconductors, 1996.8. (Karlsruhe)

(誌上)

- 1) Superconductivity in superstructure of Bi-based oxide thin films, T. Hatano and K. Nakamura, Advances in Superconductivity VII (1995) 877.
- 2) 反応性蒸着法における全反射X線によるその場分析, 羽多野毅, 理研シンポジウム・プロシーディング, 第2回「新世代材料プロセス」平成8年p33.
- 3) Enhancement of T_c in $(Bi_2Sr_2Ca_3Cu_4O_{12+\delta})_1(Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta})_1$ superlattice films by charge transfer, T. Hatano,

- A. Ishii and K. Nakamura, J. Appl. Phys. 79(1996) 2566.
- 4) Charge Transfer Enhancement of T_c in 2234/2212 superlattice structure, T. Hatano and K. Nakamura, Proc. Japan-US Workshop on Superconductivity, 1995. 10. (Tsukuba)
- 5) 3元交互スパッタ法によるビスマス系高温超伝導薄膜の合成, 羽多野毅, Proceeding of Sputtering and Plasma Processing vol. 11-2, 平成8年9月
- 6) Synthesis and superconductivity in $(\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_i\text{Cu}_5\text{O}_{14})_1$, $(\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6)_1$ superlattice films, T. Hatano, A. Ishii and K. Nakamura, Physica C273(1997) 342-348.
- 7) Superconductivity in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_3\text{Cu}_4\text{O}_{12}/\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ superlattice films, T. Hatano, A. Ishii and K. Nakamura, Czech. J. Phys. 46(1996) 1353.
- 8) Annealing behavior of Ar ion irradiated $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{4+2n}$ superlattice and intergrowth films, T. Hatano, K. Nakamura, M. Kaise, K. Saito, C. S. Kim and Y. K. Cho, J. Low Temp. Phys. 105(1996) 12.

超耐環境性先進材料開発のための組織と特性の基礎的解明— I (高比強度金属間化合物)

基盤研究

第3研究グループ

中村森彦, 信木 稔, 橋本健紀,
笠原和男, 熊谷達夫, 阿部英司,
辻本得蔵*, 有富敬芳**, 竹山雅夫***

機能特性研究部

富塚 功****, 阿部 (岡本) 三永子*****

物性解析研究部

木村 隆, 土肥春夫**

平成2年度～平成8年度

要 約

TiAl 基金属間化合物材料の室温延性, 塑性変形能, 高温強度, 耐酸化性などの改善を目指して, ミクロ組織制御と力学特性に関して基礎的観点から検討を加え, 次の結果を得た。(1)熱処理のみによってTi-48Al合金を様々なミクロ組織に制御することができ, 室温伸びの改善が認められた。また, マッシュ変態組織など急冷組織について透過電子顕微鏡, 高分解能電子顕微鏡を用いて微細な組織解析を行い, ミクロ組織の形成過程のメカニズムを示した。(2)恒温鍛造を用いたサーモメカニカルプロセッシングによって2元系合金, 多元系合金においてもラメラ粒を含まない微細等軸粒組織を作製することが出来た。微細等軸粒組織は1273K以上で大きな超塑性伸びを示し, 室温でも良好な延性を示した。(3)0.4at%Sb添加合金において1373Kで約160MPaの降伏強度と2.5%程度の室温伸びが得られた。また, 3~5 at%Sb添加合金を一方向凝固して初晶Sb-rich相を繊維状に伸長した組織では1373Kでおよそ250MPaの引張強度が得られた。(4)微量Y, 希土類元素添加は酸化皮膜剥離を抑制して耐酸化性を向上すること, 試験片表面加工層がTi-Al2元合金では1123K以下で効果をもつことなどを見出した。

1 緒言

将来の高速輸送機関として宇宙往還機が考えられている。宇宙往還機においてはエンジン部分, 機体部分ともに従来の航空機では考えられない高温に曝されるなど苛酷な環境が予想される。この様な21世紀における宇宙航空分野, またエネルギー関連分野を支える基盤材料として苛酷な環境に耐えることの出来る高温構造材料開発のために「耐環境性先進材料」に関する研究開発が通産省工業技術院の産業科学技術研究開発プロジェクトとして実施されてきた。

上記プロジェクトの一つとして宇宙往還機機体材料を想定した高比強度 TiAl 基金属間化合物材料の研究開発が室温延性3%以上, 1373Kでの引張比強度100MPaを目標に実施された。本研究は上記プロジェクトの一部として行われた。

TiAl 金属間化合物は比重が小さい(約3.8), 1073K程度まで強度の低下が見られない, 比較的耐酸化性が良好であるなどの理由から次世代の軽量高比強度耐熱材料として期待され, 研究開発が進められている。本化合物材料に求められる特性は良好な室温延性, 高温高強度, 薄板に加工して成形するための塑性加工性であり, さらに耐酸化性も必要である。これらの特性向上はミクロ組織と強く結びついている。我々はTiAl基合金のミクロ組織をどの様に制御できるか, また, それによって特性がどの様に改善されるかを中心に基礎的観点から研究を進めた。すなわち, 熱処理のみによってどの様なミクロ組織が得られるか, サーモメカニカルプロセッシングにより等軸粒組織に制御するためにはどの様な手法が必要か, などの検討を行い, ミクロ組織制御による室温延性, 高温強度, 塑性加工性の改善, さらに耐酸化性の改善について検討を加えた。

2 熱処理によるミクロ組織制御と力学特性

2.1 はじめに

TiAl系合金は化学量論組成から若干Ti-rich組成側で比較的良好な室温延性を示すことが知られている¹⁾。化学量

* 現茨城大学
** 退職
*** 現東京工業大学
**** 現第4研究グループ
***** 現構造体化ステーション

論組成近傍の Ti-Al 2 元状態図 (図 2-1²⁾) によれば, hcp- α Ti 相領域が融点直下まで存在し, ($\alpha + \gamma$ -TiAl) 2 相領域は温度の低下に伴って高 Ti 側に拡大している。また, ($\alpha + \gamma$) 2 相領域と γ 相領域の相境界は温度の上昇に伴って高 Al 側 (低 Ti 側) に傾いている。これらは TiAl 系合金の相変態によるマイクロ組織制御の可能性を示唆している。そこで, 本章では 2 元系 Ti-48at.%Al (以下合金組成について特に記載されない場合には at.% を表す。) を用いて, 相変態を利用した熱処理によるマイクロ組織変化を系統的に調べ, 対応して室温延性など力学特性を明らかにする研究を行った。

2. 2 ($\alpha + \gamma$) 2 相領域熱処理を用いたマイクロ組織制御と室温引張特性³⁾

写真 2-1 (a) に非消耗電極アルゴンアーク溶解によって作製した Ti-48Al 鋳塊の鋳造組織を示す。試料全面に細かい層状 (ラメラ) 組織が認められる。鋳造材を ($\alpha + \gamma$) 2 相領域である 1623K/3.6ks 保持した試料および 1623K/0.9 ks 保持後 1473K/3.6ks 保持した試料の組織を各々写真 2-1 (b) および (c) に示す。1623K 保持により凝固時に形成されたラメラ組織の中から γ 粒が成長する。その後の 1473K 保持により約数 10 μm に成長した γ 粒とラメラ組織領域 (コロニー) からなる混合組織となる。写真 2-1 (d) に

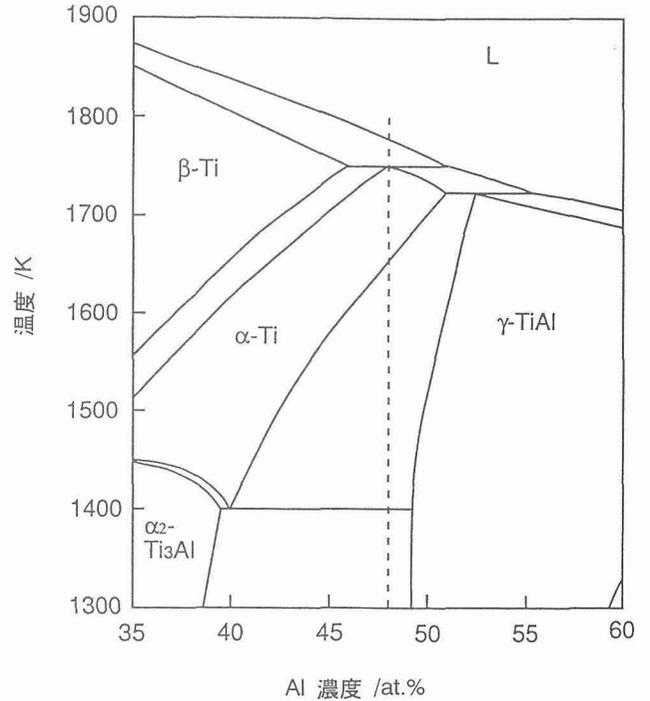


図 2-1 化学量論組成近傍での Ti-Al 2 元状態図

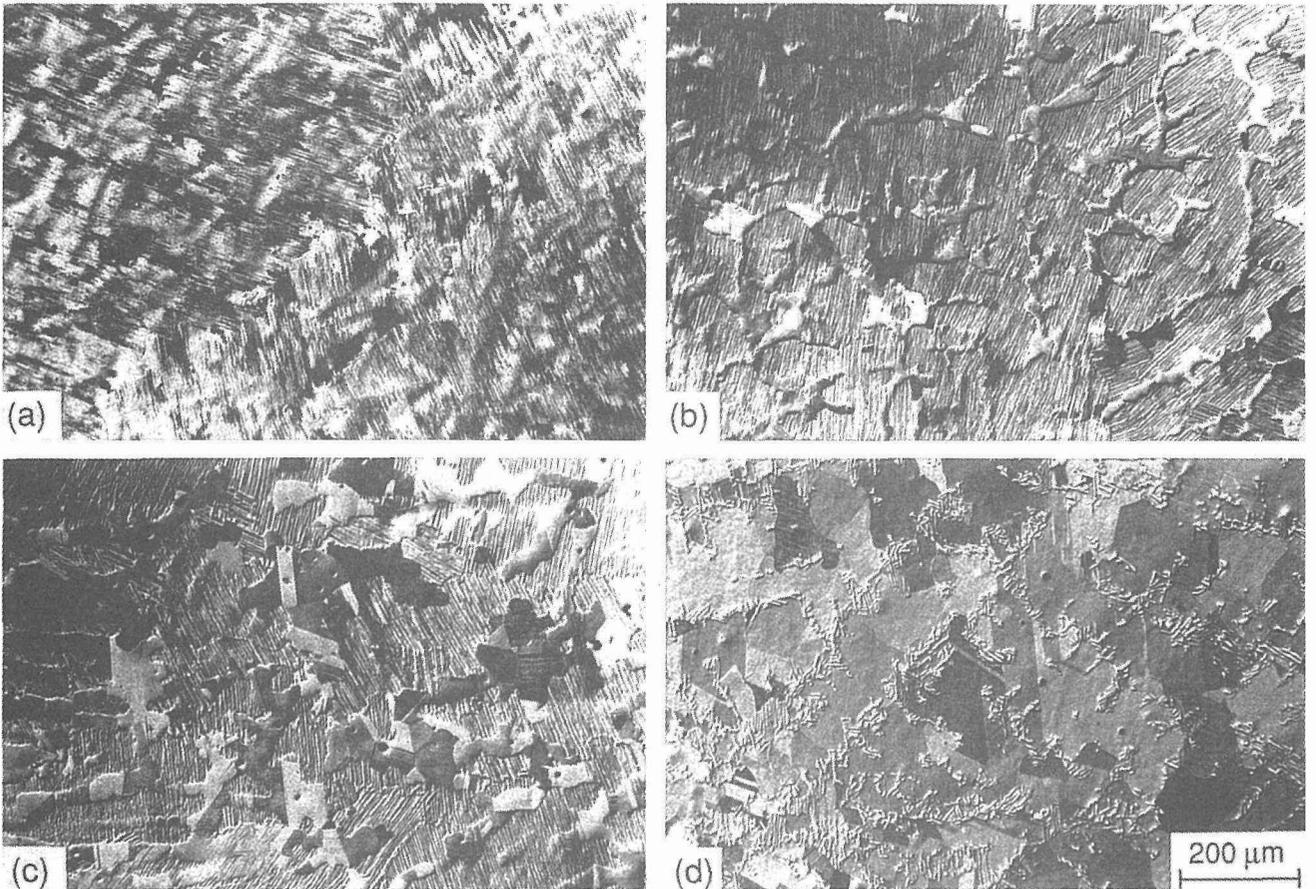


写真 2-1 熱処理した Ti-48at.%Al のマイクロ組織
 (a) 鋳造材 (b) 1623K/3.6ks (c) 1623K/0.9ks+1473K/3.6ks (d) 1473K/86.4ks

1473K/86.4ks 熱処理材のマイクロ組織を示す。1423K/86.4ks の熱処理により casting 時の細かいラメラ組織の大半は消失して約100 μm の γ 等軸粒組織となるが、一部の γ 粒界近傍に粗いラメラ組織がわずかに残る。

以上のように Ti-48Al の ($\alpha + \gamma$) 2 相領域内で $\alpha \rightarrow \gamma$ 相変態および両相の体積率の差を利用した熱処理による変化を調べた結果、本化合物は大きな熱処理性を示し、4つの組織に分類できることが明らかになった。すなわち、1) 全面が α_2 相と γ 相の層状構造からなるラメラ組織、2) ラメラ粒と γ 粒からなり、両者の粒径がほぼ等しい混粒 (duplex) 組織、3) ラメラ組織から混粒組織へ変化する遷移段階 (sub-duplex) の組織、4) ほとんど γ 粒のみからなる (near- γ) 組織である。これらの組織では γ 粒の体積率は 0~80% まで、また粒径 (コロニーサイズ) は約 50~300 μm まで変化する。

こうした4種の組織の材料で室温引張試験を行い、伸び、結晶粒径 (コロニーサイズ) と γ 粒体積率の関係を調べた。試験片寸法は平行部長さ10mm, 断面積3 \times 1mmで、ひずみ速度は1.6 $\times 10^{-4}\text{s}^{-1}$ である。伸びおよびコロニーサイズと γ 粒の体積率の関係を図2-2に示す。伸びは γ 粒の体積率が50%を超えると大きく増加し、80%では約1.2%となる。一方、コロニーサイズが300 μm から70 μm に大きく減少しても伸びは変化せず、またコロニーサイズが約50 μm と一定にも関わらず、 γ 粒体積率の増加に伴って伸びの顕著な増加が認められる。すなわち、室温延性とコロニーサイズとの相関性は小さく、 γ 粒の体積率が大きいほど室温延性の改善に有効であると考えられる。

2 相領域温度で熱処理を行い、Duplex あるいは near- γ 組織をもつ Ti-48Al を再度更に高い 2 相領域で熱処理を行うと、 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相変態によって γ 粒内に (111) γ //(0001) α_2 の方位関係をもつ α 板がウイドマンステッテン状に形成する。写真2-1(c)および(d)の組織を持つ試料に1623K/3.6ks の再熱処理を施して得られたマイクロ組織を写真2-2

に示す。これらの組織をもつ試料の室温引張応力~ひずみ曲線を図2-3に示す。試験条件は前述と同様である。Duplex および Near- γ 組織共にウイドマンステッテン状 α 相 (室温への冷却により α_2 相に規則化) を形成する熱処理により室温延性は各々0.2%から0.6%および1.2%から1.8%へ増加し、引張強度も向上する。延性の増加は γ 粒内の4つの {111} 面上に形成した α_2 相と母相との界面転位の

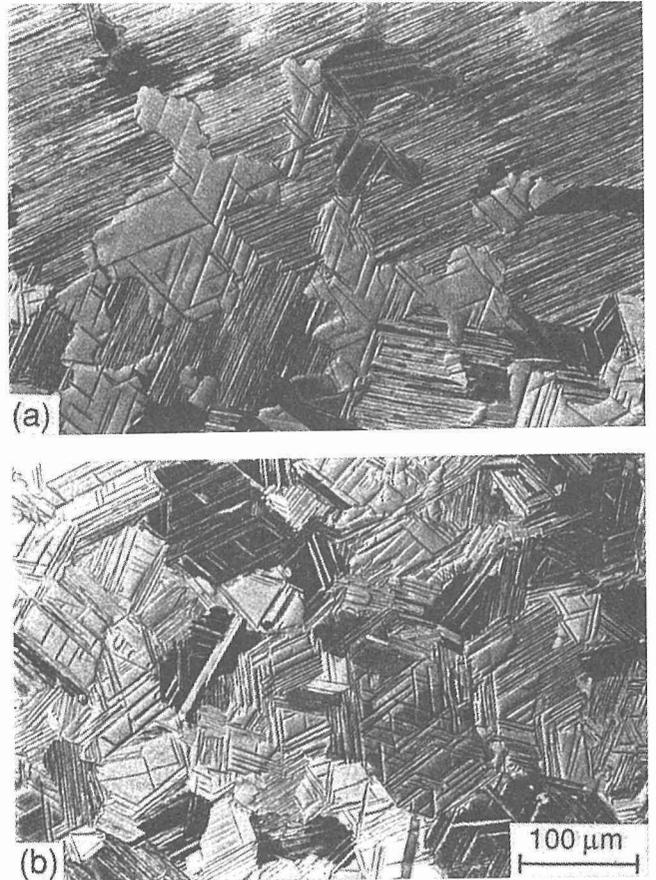


写真2-2 Ti-48at.%Alのウイドマンステッテン状組織
(a) Duplex + 1623K/3.6ks
(b) Near- γ + 1623K/3.6ks

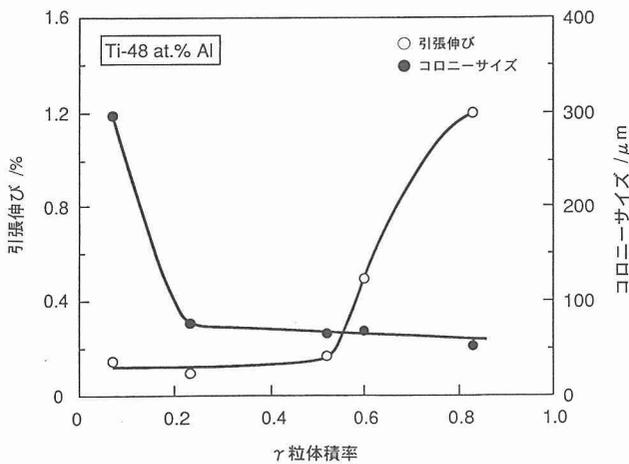


図2-2 γ 粒体積率による室温伸びとコロニーサイズの変化

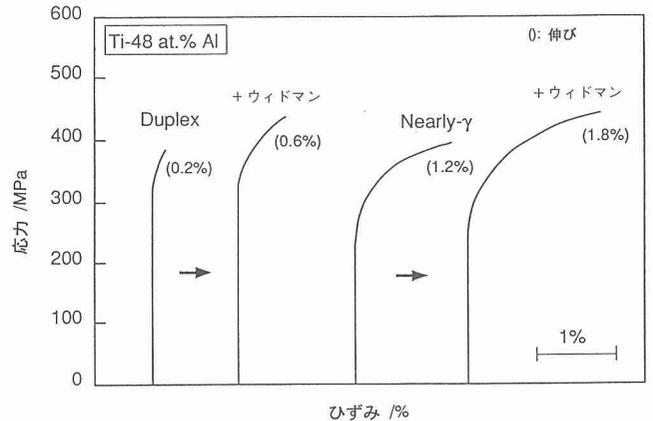


図2-3 Duplex, Near- γ およびウイドマンステッテン状組織をもつ試料の応力~ひずみ曲線

運動や板状 α_2 相による γ 粒の有効粒径の減少に起因すると推察される。

以上のように Ti-rich TiAl の力学特性は熱処理により形成されるマイクロ組織に依存し、室温延性の改善には図 2-4 に模式的に示すように、 γ 相の体積率の多いほど有効であること、また、 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相変態を利用したウイドマンステッテン状組織はさらに改善効果があることが明らかになった。

2. 3 高温急冷を利用したマイクロ組織制御^{2,4)}

アルゴンアーク溶解により作製した Ti-48Al 鋳塊から 7 × 7 × 10mm の試料を切り出し、高温 α 相領域で溶体化後冷却速度を氷水中焼入れから 0.06K/s まで変えて冷却してマイクロ組織変化を調べた。

写真 2-3 に 1683K/1.8ks 溶体化後種々の速度で冷却した試料の光学顕微鏡組織を示す。非常に遅い (0.06K/s) 冷却速度の場合、少量の塊状の γ 相を共存するラメラ組織になり、ラメラ層間隔は粗い (a)。冷却速度が 0.2K/s の場合、ほぼ完全なラメラ組織となり、ラメラ層間隔は狭い (b)。冷却速度が 3.6K/s と速くなるとラメラ粒内に方位の異なったラメラ組織がウイドマンステッテン状に現れる (c)。この様にして得られたラメラ層間隔は冷却速度の平方根に反比例して狭くなる。さらに冷却速度を早くするために氷水中に急冷した場合には、マッシブ様に変態した γ

単相組織が得られる (d)。以上のように、Ti-48Al は高温 α 相領域からの冷却速度によって γ 粒共存ラメラ組織からマッシブ変態 γ 相まで変化することが明らかとなった。

こうした組織変化を種々の熱処理により調べ、Ti-48Al の連続冷却変態 (CCT) 図を作成した (図 2-5)。M_s, L_s, G _{γ} は各々マッシブ変態、ラメラ形成、 γ 粒形成開始温度を、また M _{γ} , L_w, L, L+G _{γ} は各々マッシブ変態組織、

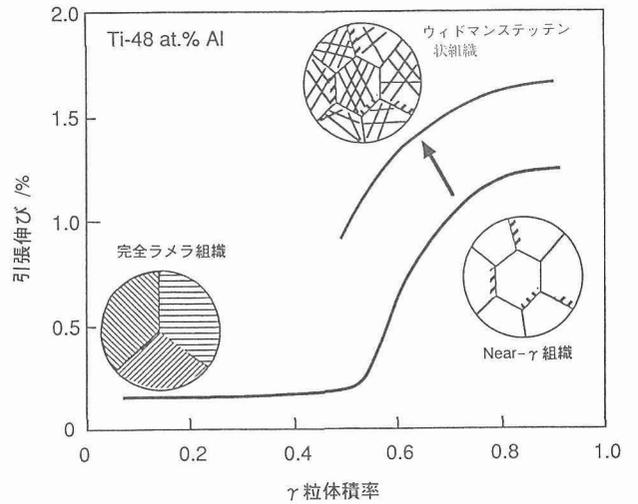


図 2-4 室温伸び改善のためのマイクロ組織制御の模式図

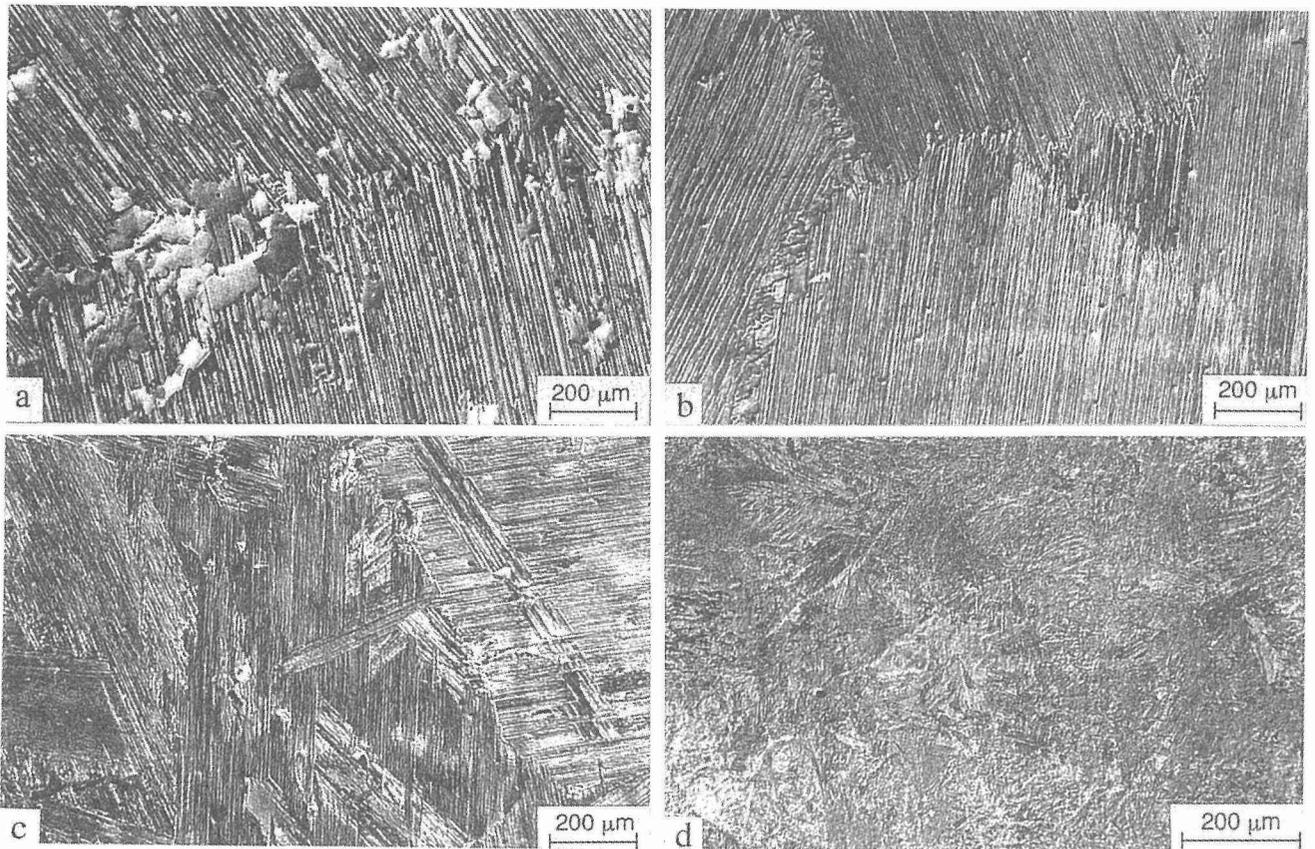


写真 2-3 1683K/1.8ks 保持後の Ti-48at.%Al のマイクロ組織に及ぼす冷却速度の効果 (a)0.06K/s (b)0.2K/s (c)3.6K/s (d)氷水中焼き入れ

ウイドマンステッテン状ラメラ組織、完全ラメラ組織、(ラメラ+ γ) 粒組織を示す。Mn 添加合金 (Ti-48Al-1.2Mn), Cr 添加合金 (Ti-46.5Al-3.5Cr) においても高温 α 相領域からの氷水中への急冷によって同様なマッシュ変態 γ 相を生じた。

マッシュ変態組織は γ 単相組織であり、1323K/86.4ks で時効処理を行うことにより等軸 γ 粒からなる組織が得られる (写真 2-4 (a))。等軸 γ 粒組織中には微細な α_2 粒が γ 粒界および粒内に存在する (写真 2-5)。一方、鑄造材を直接同じ温度で時効した場合には γ 粒とラメラ組織

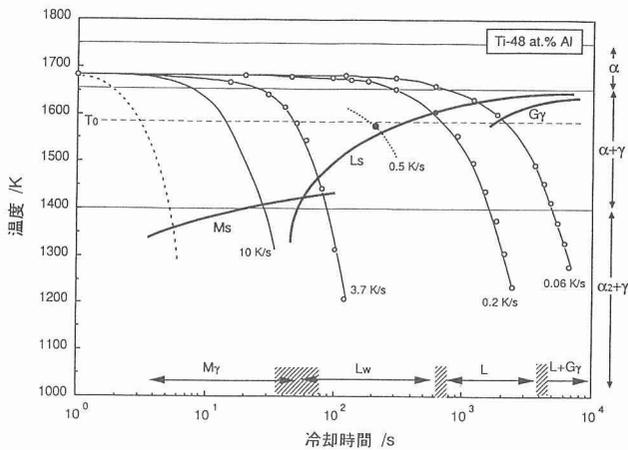


図 2-5 Ti-48at.%Al の CCT 図

の Duplex 組織になる (写真 2-4 (b))。Mn 添加合金, Cr 添加合金でもマッシュ変態組織の時効により γ 粒内, 粒界に微細な第 2 相を含んだ等軸 γ 粒組織が得られる。第 2 相は前者では α_2 相, 後者では bcc- β 相である。また, 時効温度が高くなるにつれて, α_2 相は粒状から棒状, 板状に変化して γ 粒内あるいは粒界に析出する (写真 2-6)。図 2-6 に Ti-48Al を高温 α 相領域から急冷することにより得られたマッシュ γ 相の等温変態 (TTT) 図を示す。時効温度が 1273K では粒状, 1573K 以上では板状, 中間温度では棒状の形態をもった α_2 相が観察される。1273K での短時間の時効処理により α_2 粒はマッシュ γ 相中に多数含まれる積層欠陥, 双晶, 転位上に析出することなく, 主にマッシュ γ 粒界に析出する。時効時間が長くなると α_2 粒の粗大化が起こると共に, ある潜伏期間を経た後急速な γ 粒の成長が起こり, γ 粒内に α_2 粒が取り込まれる。こうしたプロセスを経て γ 粒界および粒内に α_2 粒が析出した組織が最終的に形成される。

1573K での時効により α_2 相は γ 相境界のみならず, 粒内にもマトリックス γ 相と方位関係を持った沢山の薄い板状に析出する。時効時間が長くなると粒界の粒状 α_2 相と共に板状 α_2 相の成長が起こるが, 1273K 時効材と異なり, マトリックス γ 粒には粒成長などの大きな変化は起こらない。1273K と 1573K の中間温度領域では, 基本的には 1573K と同様な α_2 相の析出挙動が認められる。すなわち, 時効初期には α_2 相の γ 粒界への析出と粒内を横切る薄い板状 α_2 相の形成が見られる。時効時間を長くすると γ 粒成長が起こると共に粒内の薄い α_2 相は棒状もしくは厚い孤立板状に変化する。すなわち, 熱処理のみによってラメラ粒を含まない均質な γ 粒組織が得られ, 時効温度を制御することにより析出する α_2 相の形態を変えることも可能であることが明らかとなった。

2. 2 節で述べたように Ti-48Al では γ 粒内にウイドマンステッテン状に α_2 相を形成させると室温延性が向上す

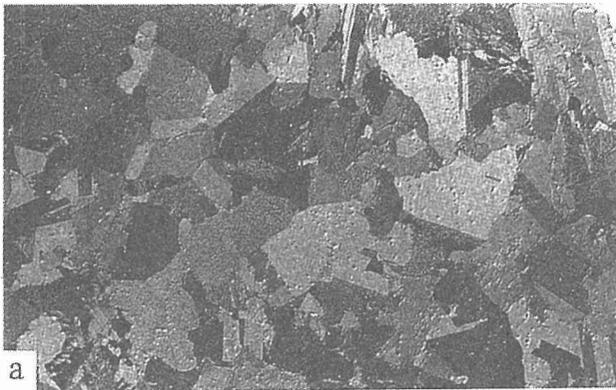


写真 2-4 Ti-48at.%Al マッシュ変態材
(a) および鑄造材
(b) の 1323K/86.4ks 時効後のマイクロ組織

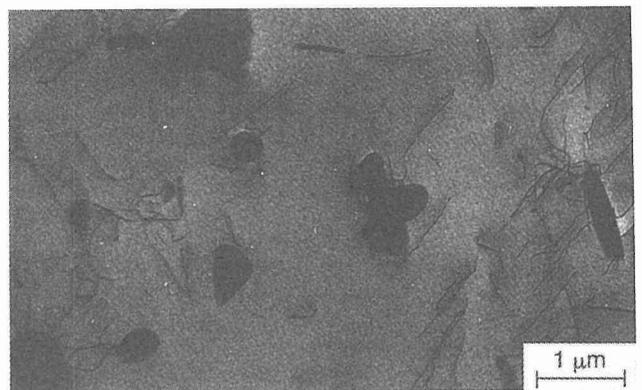


写真 2-5 1323K/86.4ks 時効後のマッシュ変態 Ti-48at.%Al の TEM 組織

ること、Ti-51Al 恒温鍛造材の γ 粒中に α_2 相を形成させると、 γ 単相材では 3% 以下であった真空中室温伸びが 6% 近くまで向上すること⁵⁾を考えると、以上述べたように急冷・時効熱処理のみによる TiAl 系合金のマイクロ組織制

御・微細化により室温特性の改善が期待できるであろう。

図 2-7 に Ti-48Al のビッカース硬度の冷却速度依存性を示す。マッシュ変態組織はラメラ組織に比べて高い硬度を示すが、時効処理により硬度は大きく低下する。ラメラ

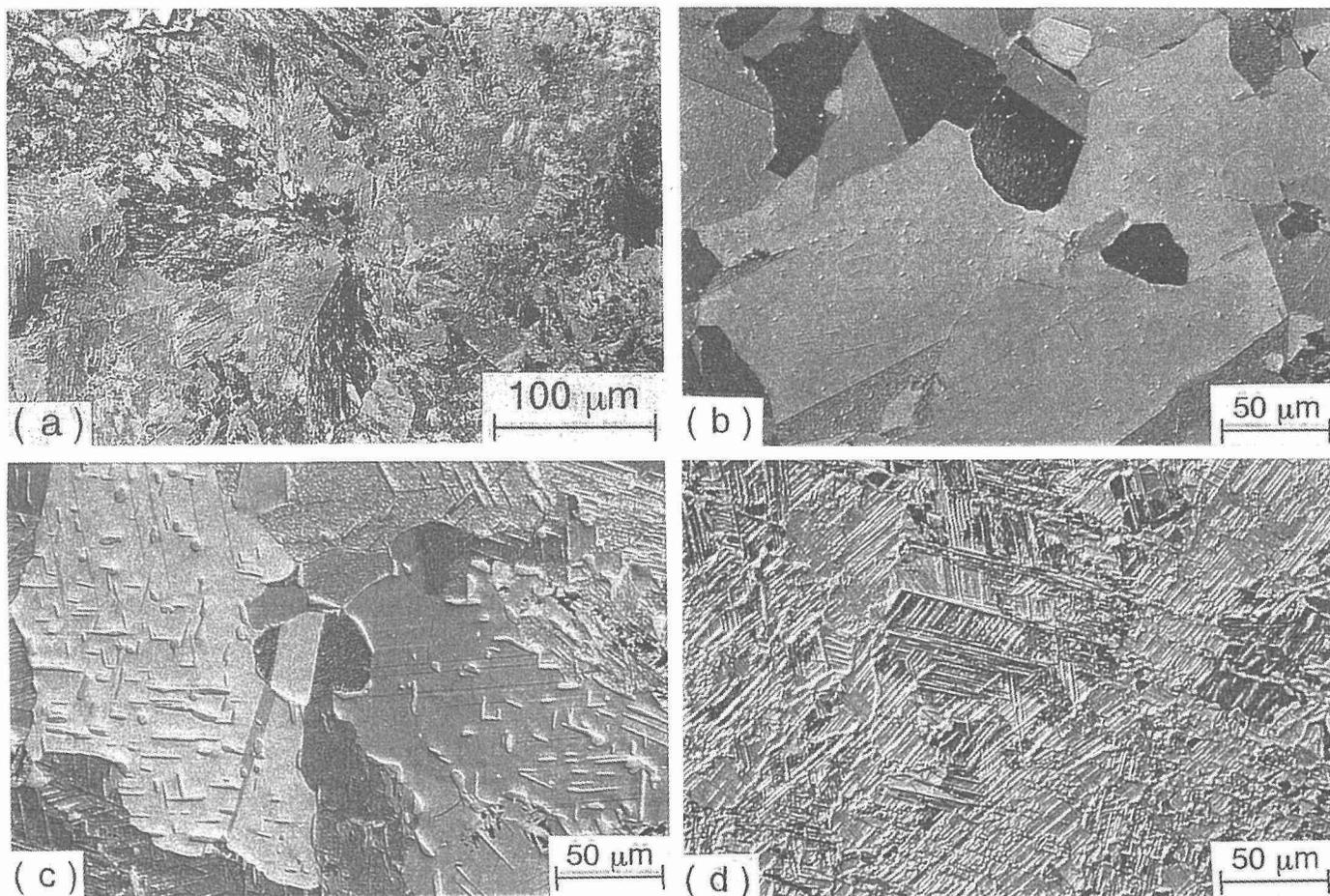


写真 2-6 マッシュ変態材の時効によるマイクロ組織変化
(a)急冷材 (b)1273K/86.4ks 時効 (c)1473K/86.4ks 時効 (d)1573K/600s 時効

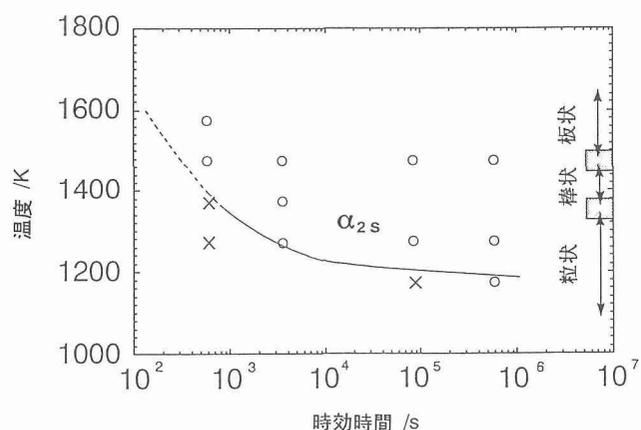


図 2-6 マッシュ変態した Ti-48at.%Al を等温時効した時の TTT 図

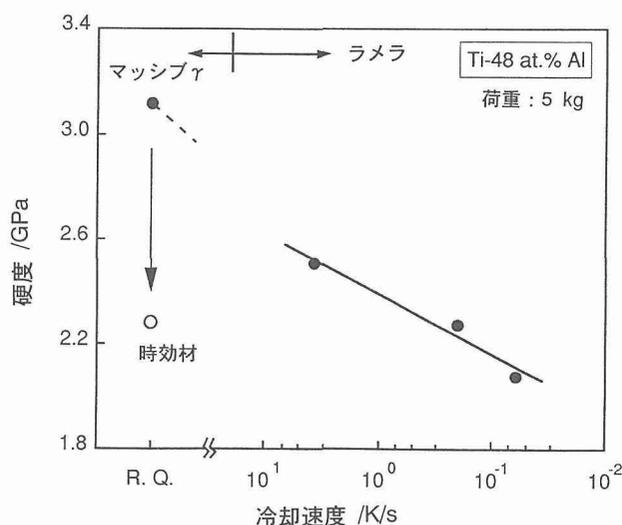


図 2-7 Ti-48at.%Al のビッカース硬度の冷却速度依存性 (R.Q: 氷水中焼き入れ)

組織の硬度変化は、冷却速度が速くなるほどラメラ間隔は小さくなることに対応している。また、マッシブ変態相の高硬度は多量の転位や面欠陥による。また、これらの欠陥の回復により硬度の低下が生じる。

2. 4 高温急冷材のミクロ組織の解析⁶⁻⁸⁾

マッシブ変態 γ 相の微細組織や形成過程を明らかにするために、 α 単相領域から急冷した試験片のミクロ組織を光顕、透過電顕を用いて検討した。用いた試料は前節と同様Ti-48Alのボタン溶解材で、試験片寸法は $7 \times 7 \times 10$ mmである。1683Kで1.8ksあるいは14.4ks保持後水中に急冷した後ミクロ組織を観察した。

写真2-6(a)および7に短時間保持後急冷材の光顕ならびに透過電顕写真を示す。急冷材は完全にマッシブ様に変態(γ_m 相)しており、他の相は観察されない。 γ_m 相中にはThermal Antiphase Boundary (TAPB)が認められる。写真2-8に長時間保持後冷却材の光顕写真を示す。短時間保持材と異なり、マッシブ変態した γ_m 相の領域Aとマッシブ変態していない領域Bが認められる。領域Bでは特定の方向に並んだラメラの弱いコントラストが認められ、変態領域Aの中にはラメラに沿って拘束されているものもある(写真2-8(b))。

TEM観察の結果、領域Bは α_2/γ ラメラ組織を形成しており、 α_2 相中には直径40nm程度のThermal Antiphase Domain (TAPD)が均一に分布していることが分かった。このことは急冷中に $\alpha \rightarrow \alpha_2$ 規則化が生じたことを示している。また、 γ 相板中にもTAPBのコントラストが認められる(写真2-9)。

写真2-8に示したように高温 α 単相領域での保持時間が長い場合には急冷によるマッシブ変態 γ_m 相の形成が抑制され、マッシブ変態領域と未変態領域が認められる。 γ_m 領域は旧 α 粒界に沿って、また未変態領域は粒内に見られ



写真2-7 1683K/1.8ks保持後水中冷却したTi-48at.%AlのTEM組織(写真2-6(a)に対応)

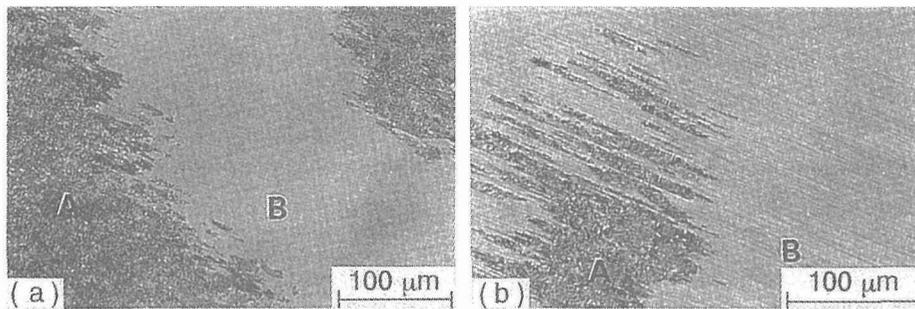


写真2-8 1683K/14.4ks保持後水中冷却したTi-48at.%Alの光顕組織
領域(A):マッシブ変態領域, 領域(B):未変態領域

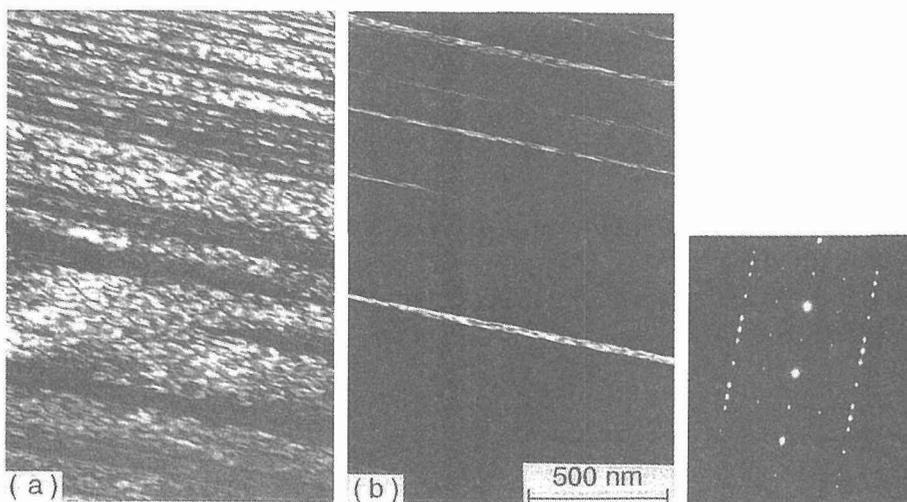


写真2-9 写真2-8の領域BのTEM写真
(a) $g=11\bar{2}0\alpha_2$, (b) $g=110\gamma$

るから粒界が γ_m 相の優先発生サイトと考えられる。長時間高温保持されて大きな旧 α 粒をもつ急冷材で γ_m 形成が抑制されることは、 $\alpha \rightarrow \gamma_m$ 変態に時間依存性があり、氷水焼き入れの間に結晶粒中央まで変態するほど変態速度は速くないことを示している。このようにして形成された未変態ラメラ領域に認められる特徴は、 γ 相板がTAPBのコントラストを持ち、 α_2 相のTAPBと連続していることであり、 γ_m と未変態 α_2/γ ラメラの相境界の形態がラメラを横切る方向へは複雑にジグザグしている一方、ラメラに平行な方向では真っ直ぐであることである(高分解能電顕観察により確認)。こうした観察結果から、氷水中焼き入れの間に、まず $\alpha \rightarrow \alpha_2$ 規則化がおこり、続いて γ 相板が形成し、その後 γ 相板に間に挟まれた α_2 相が γ 相板に沿って γ_m に変態することが考えられる。

未変態ラメラ領域が時効熱処理によりどの様に変化するかを調べた。氷水中冷却した試料の未変態領域の1173Kでの180s時効による組織変化を写真2-10に示す。時効温度までの加熱速度を出来るだけ速くするため塩浴中で時効を行った。写真2-10(b)に示すように時効によって得られた微細 γ 粒組織はマツシブ変態組織と識別できない。

マツシブ変態組織と未変態組織の混在する試料から未変

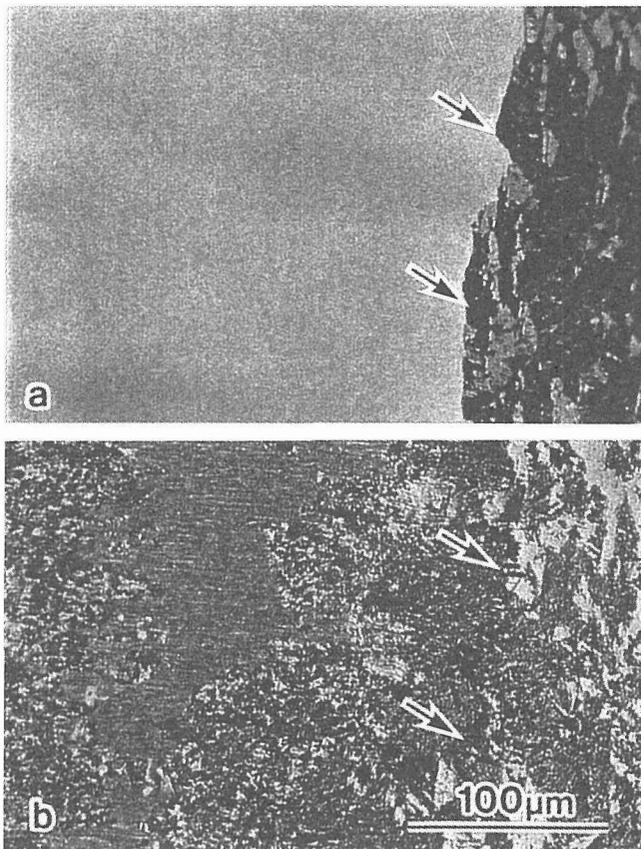


写真2-10 1173K/180s時効後の急冷材の組織変化
(a)急冷材、(b)時効後の(a)と同一場所
(矢印は時効前のマツシブ変態領域と未変態領域の境界を示す)

態領域のみの試験片を切り出して1123Kの塩浴中での時効による組織変化を調べた。30sあるいは60sの時効でマツシブ変態組織と識別できない組織が得られる。60sの焼き戻しで得られた γ 粒の透過電顕写真観察によれば、 γ 粒はミクロ双晶(又は積層欠陥)、逆位相領域、母相に垂直なc軸を持った γ バリエント、転位や微細 α_2 粒など多くの欠陥を含んでいる。

これらの結果から、急速な昇温による時効によって未変態組織である微細 α_2/γ ラメラ組織は微細 γ 粒組織に変化できることが明らかとなった。この微細 γ 粒組織は光学顕微鏡的にもマツシブ変態組織と識別できず、また透過電顕的にもマツシブ変態組織と同じ下部組織を持っている。したがって、高温 α 単相領域からの急冷によって得られるマツシブ変態組織の形成過程の一つとして、

不規則 α 相 \rightarrow 規則 α_2 相 $\rightarrow \alpha_2/\gamma$ ラメラ組織 \rightarrow 規則 γ_m 相が考えられる。

2.5 高分解能電子顕微鏡を用いたTiAlの相変態とミクロ組織の解析⁹⁻¹³⁾

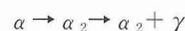
Ti-48Alのように($\gamma + \alpha_2$)2相金属間化合物の α -Ti(不規則hcp) $\leftrightarrow \gamma$ (L1₀規則化fcc)相変態には2つのプロセス、すなわち、hcp \leftrightarrow fcc構造変化と規則化のための原子の再配列が含まれる。我々は高分解能電子顕微鏡を用いてミクロンから原子オーダーの系統的ミクロ組織解析に基づき、アルゴンアーク溶解によって溶製したTi-48Alの $\alpha \leftrightarrow \gamma$ 相変態を検討した。高分解能電子顕微鏡として点間分解能0.17nmをもつ400KV透過電子顕微鏡(JEOL JEM-4000EX)を用いた。

2.5.1 微細ラメラ層の形成： $\alpha \rightarrow \alpha_2 + \gamma$

氷水急冷中に形成された微細ラメラ組織(写真2-8B)は α_2 規則相および双晶関係にある γ 相の薄い(数nmから数10nm)板から出来ており、その特徴は次の通りである。

- (1) hcpからfccへの基本格子変化のための部分転位レッジ(ledge)が γ 板の成長端における α_2/γ 相界面において観察される(写真2-11)。
- (2) α_2/γ 相境界のミスフィットは非常に小さく、 α_2/γ および γ/γ 双晶界面は広い範囲にわたって平らである。
- (3) 逆位相境界(APB)が α_2 および γ 板の両方に形成され、 α_2/γ および γ/γ 双晶界面を横切って原子レベルで連続である。
- (4) 急冷の間に α_2 相と γ 相の間に著しい組成変化が生じる。

こうした特徴から微細ラメラ構造の形成過程は、



で、長範囲拡散過程がこの相変態に関係するにしても、このメカニズムは剪断型の変位を含む原子移動によって強く支配されていると考えられる。

2. 5. 2 マッシブ変態： $\alpha \rightarrow \gamma_m$

高温からの急冷によって生じる $\alpha \rightarrow \gamma$ マッシブ変態はマクロな組成変動を伴わない変態で、その組織はランダムな方位をもつ微細 γ 粒より構成されている (写真 2-6 (a))。これら γ 粒内の微細構造の特徴は次の通りである。

(1) 互いに平行に並んだ高密度のミクロ双晶がいくつかの場所に形成される。また、ミクロ双晶と並んだ厚さ約 0.8~2.0nm の薄い hcp の板がマッシブ変態 γ 相中に存在する。

(2) 双晶境界は不規則で、(111) 鏡面上にはない。高さ約数 10nm の大きなレジが双晶界面に形成する (写真 2-12)。これらは双晶部分転位のパイルアップによる。

(3) 極端に薄い回転ドメイン壁がほとんどの APB に形成される。これらの回転ドメインは γ 相の高い APB エネルギーを低減するため単純 APB から成長したと考えられる。

これらの事実から、高温変態のため個々の原子の移動度

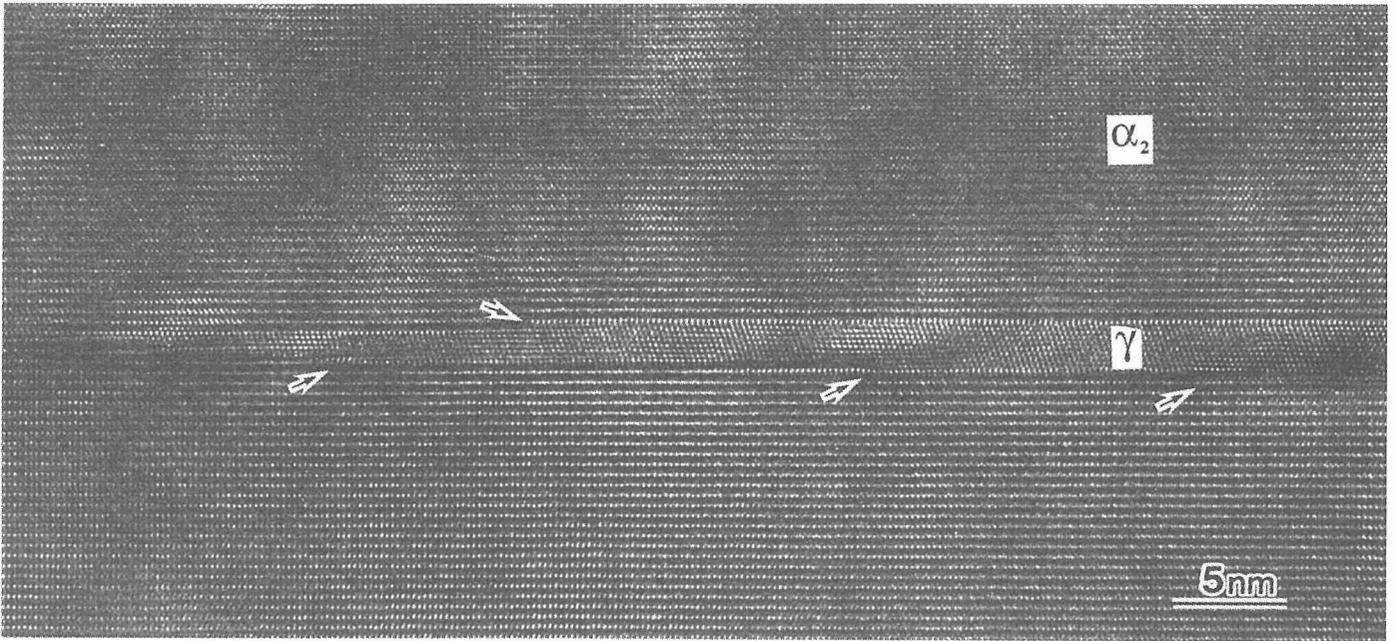


写真 2-11 微細 α_2/γ ラメラ組織における γ 板の成長端の高分解能電顕写真 (2 原子面の高さのステップがはっきりと認められる (矢印))

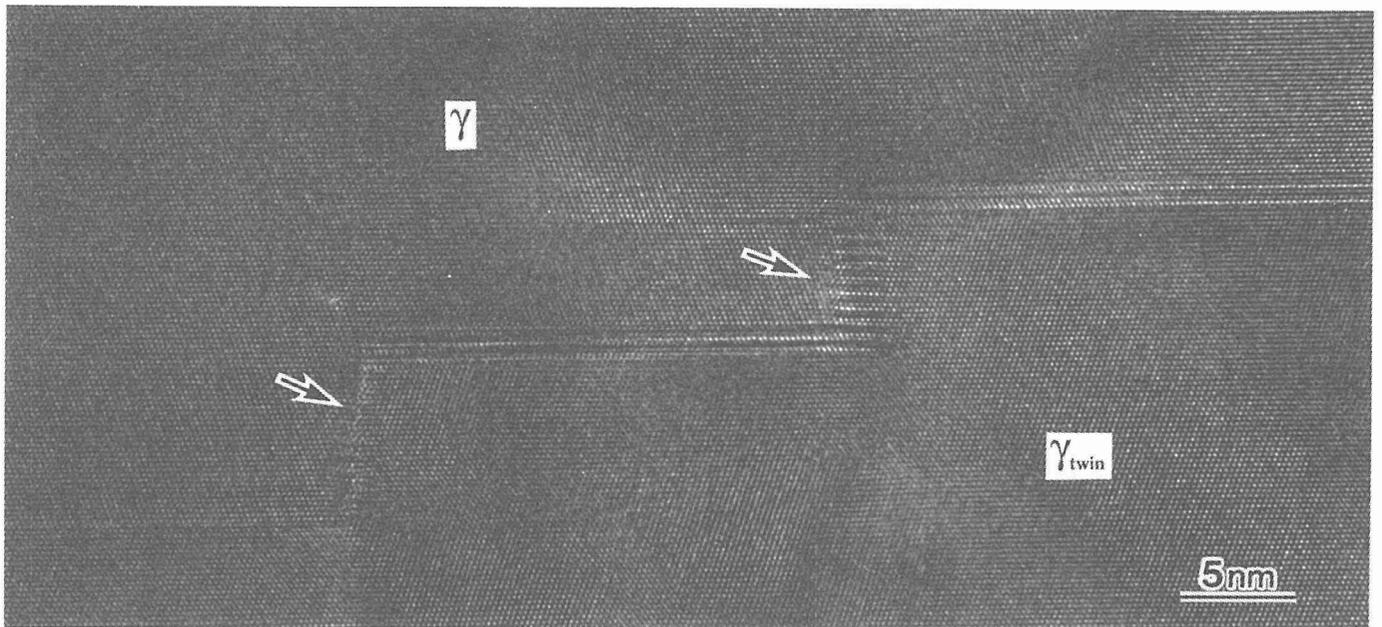


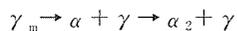
写真 2-12 マッシブ変態 γ 粒中の双晶境界の高分解能電顕写真 (多数の双晶転位の集積による大きなレジが境界に認められる (矢印))

は高いとしても、マッシュ変態は hcp から fcc への剪断型変位に基づくと考えられる。短距離拡散過程もこのマッシュ変態に関係し、 $L1_0$ 規則化と回転ドメインの成長を含む原子の再配列を生じると考えられる。

2. 5. 3 γ_m 相からの α_2 板の形成： $\gamma_m \rightarrow \alpha (\alpha_2)$

γ_m 相は過飽和 Ti 濃度をもつ準安定状態にあるから α_2 相が時効によって析出する。等温時効により粒状および微細板状 α_2 相の両方が形成するが、ここでは板状 α_2 相形成のメカニズムについて考える。

(1) 1473K の時効により微細板状 α_2 相が γ 粒内で γ 相の $\{111\}$ 面上に形成する (写真 2-7 (c))。この形成過程は



で表される。その境界面は平滑でなく、乱れた構造をしている。

(2) 等温時効初期に形成する微細板状 α_2 相は非常に大きなアスペクト比を持つ。これは長さ方向の成長が初期の段階で速いことを意味する。

こうした事実は、この変態メカニズムが板状析出の初期に支配的なレッジの移動による fcc-hcp 格子構造変化に基づくことを示している。

2. 6 小括

Ti-48Al を ($\alpha (\alpha_2) + \gamma$) 2相領域の温度で熱処理を行うことにより、完全ラメラ組織、duplex 組織、near- γ 組織が得られ、室温伸びは γ 粒の体積率の増大に伴って上昇した。さらに、これら組織中の γ 粒内にウイドマンステッテン状 α_2 相を形成することによって、室温伸びは更に増大することを見出した。

また、高温 α 単相領域からの急冷によりマッシュ変態した微細 γ 相組織が得られ、これを 1273K 以上の高温で焼き戻し時効することにより粒状、棒状あるいは板状の α_2 相を含む等軸 γ 粒組織を作製することが出来た。高温急冷材においてマッシュ変態相と共存する微細ラメラ組織についても熱処理による組織変化を検討し、可能なマッシュ変態過程の一つを明らかにした。さらに、 α 相領域から急冷した Ti-48Al の微細組織を高分解能電子顕微鏡で検討し、微細組織の形成過程のメカニズムを示した。

3 加工熱処理によるミクロ組織制御

3. 1 はじめに

TiAl 基金属間化合物鑄造材は一般に γ / α_2 相のラメラ組織を呈する (写真 2-1)。ラメラ組織はその後の熱処理のみによっては容易には壊すことができず、平衡状態図に従って γ 相と α_2 相の割合を変えながら残存する (写真 2-2)。通常の金属合金では圧延などの塑性加工と熱処理の組み合わせによってミクロ組織が制御される。TiAl 基金属合金では 1300K 以上の高温であっても通常の鍛造、圧延、押出などによって加工が出来ずに割れてしまう。こうした

難加工性を克服する手段の一つは恒温鍛造である。我々はすでに高温、低ひずみ速度の低 Z パラメータ (ひずみ速度 $\times \exp(Q/RT)$, Q は活性化エネルギー, T は絶対温度, R はガス定数) の条件下で、セラミックスダイスを用いた恒温鍛造が可能であることを示した¹⁴⁾。本研究では恒温鍛造を用いたサーモメカニカルプロセッシング (TMP) によりどの様にミクロ組織を制御することができるか、また、組織制御によって力学特性がどの様に改善されるかについて系統的に解析評価して、最適な組織形態とそれを達成させるための基本的 TMP 処理条件を示すことを目指している。

3. 2 Ti-Al 2 元系合金の微細等軸粒組織の作製¹⁵⁾

Al 量を 44~52at% まで変化させた TiAl 系合金を用いて、TMP により等軸結晶粒組織を作製する方法を検討した。1470K/36.4ks の均質化処理を施した材料の組織形態は 3 タイプに大別され、Al 量が 50at% 以上では、(a) γ 粒 + α_2 粒、47~50at% では (b) γ 粒 + γ / α_2 ラメラ粒 + α_2 粒で、Al 量の減少と共に γ 粒および α_2 粒は減少し、ラメラ粒の占有率が増加する。Al 量が 46at% 以下では全面に (c) γ / α_2 ラメラ粒となる。

1470K, $1 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ で恒温加工すると、いずれの組成の合金も動的再結晶を伴い結晶粒は微細化する (写真 3-1)。 (b), (c) 型組織の合金では付加応力軸にほぼ平行なラメラ層界面をもつ粒で双晶状の変形が活発で、その界面が動的再結晶の核発生サイトになり、結晶粒の微細化が進行する。しかし、応力軸に垂直な方位のラメラ粒は分断微細化を生じにくい。また α_2 粒が偏在する付近では微細な γ 粒の再結晶を生じる。その結果、(b), (c) 型の材料では混粒組織や未再結晶ラメラ粒を含む組織になりやすい。また ($\alpha + \gamma$) / ($\alpha_2 + \gamma$) 変態温度以下 (図 2-1 参照) の低温高応力で加工するとこの傾向は一層顕著になる。

均一微細組織にするためには、 α_2 粒やラメラ粒を均一に分散させることが重要である。また 1 回の恒温加工材で未再結晶ラメラ粒を含む場合にはひずみの方位を変えて繰り返し加工を加えることが有効である。一旦微細 α_2 粒を均一に分散させた組織にすると ($\alpha + \gamma$) および ($\alpha_2 + \gamma$) 領域の温度で加熱する限り、 α_2 相の量は変化するが結晶粒は粗大化しにくい。しかし α 相領域の温度に加熱すると結晶粒は粗大化し、全面が (c) 型になる。微量の α_2 粒を含む材料ではこうした加熱で γ 粒の粗大化が顕著である。

図 3-1 にこうした繰り返し恒温鍛造によって得られたラメラ粒の体積率の Al 濃度依存性を示す。第 1 段恒温鍛造により 48at% Al 以上の場合ラメラ粒が 20vol.% 以下に低下するが、Ti-rich 側では一般にまだ多くのラメラ粒が残存している。この試料を負荷方向を 90度変えて第 2 段鍛造するとラメラ粒の体積率はさらに低下する。さらに負荷方向を 90度変えて第 3 段の鍛造を加えるとさらにラメラ粒は減少する。これらの鍛造材に 1473K/3.6ks の熱処理を加えると残留ラメラ粒は著しく減少して、低 Al 濃度では 20vol.

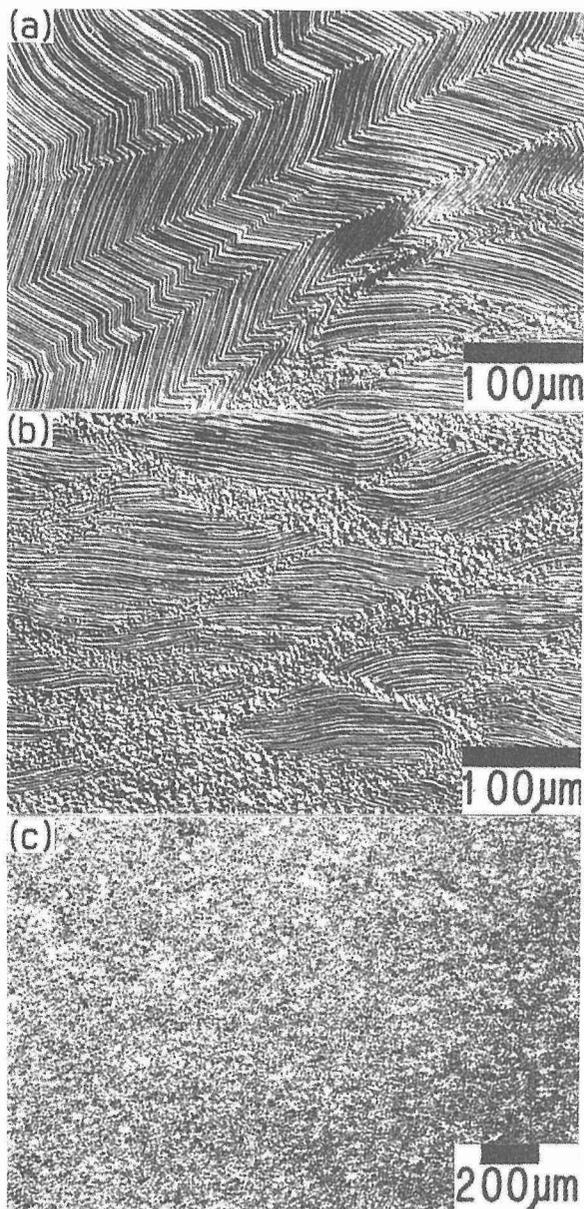


写真 3-1 Ti-46at.%Al の1470K 変形によるマイクロ組織変化 (ひずみ速度: $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, (a), (b)は上下方向から圧縮 (a)変形初期 (b)真ひずみ0.9 (c)繰り返し変形

%以下のラメラ粒が残るだけであり、47at.%Al以上ではすべて等軸粒となる。こうした結果は第2段鍛造材、第3段鍛造材とも同じである。図3-2にこうしたTMPによって得られたTi-Al2元合金における等軸 α_2 粒および γ 粒の結晶粒径のAl濃度依存性を示す。 γ 粒は46at.%以上のAl濃度の増大に伴って急に大きくなり、また α_2 粒はおよそ45at.%以下のAl濃度の低下と共に著しく大きくなる。したがって α_2 粒、 γ 粒ともに微細な等軸粒組織を得るためには、Al濃度は46at.%を中心とした狭い範囲にあることが必要である。

以上の結果、1470K (第1回) および1270K (第2, 3

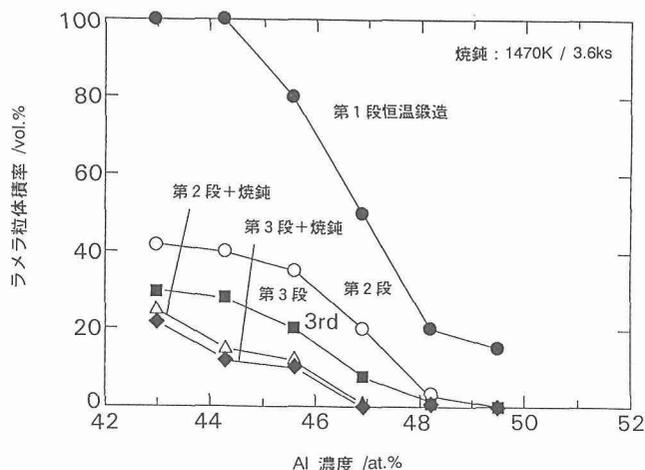


図3-1 TMPによるラメラ粒の体積率変化のAl濃度依存性

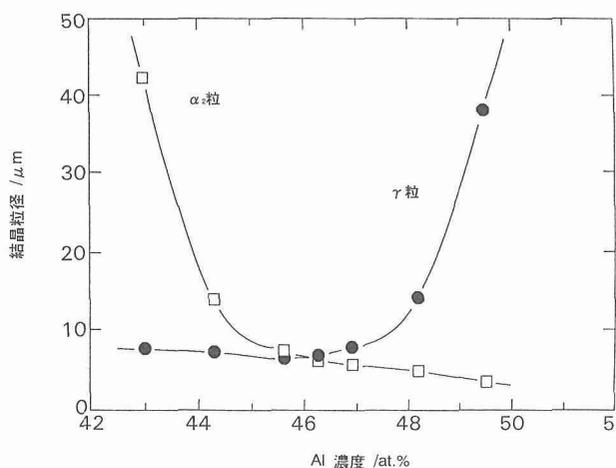


図3-2 TMPによる結晶粒径変化のAl濃度依存性

回)での連続3回の恒温鍛造およびその後の熱処理により平均結晶粒径 $5 \mu\text{m}$ から (a)型の材料では $300 \mu\text{m}$ 以上、(b), (c)型では $150 \mu\text{m}$ 程度までのすべての粒状の結晶組織に調整された材料を得ることができた。

3.3 Ti-Al2元合金の微細等軸粒組織の力学特性

TiAl基合金は γ 粒、 α_2 粒およびラメラ粒を形成し、これらの粒の大きさや形状および分布状態などの組織形態はTMPによって様々に変化する。また、ラメラ粒の形態や方位関係は力学特性に強く影響を及ぼす。したがって γ 粒、 α_2 粒、さらにラメラ粒を含む混粒組織の材料では力学特性に対して組織形態の影響が極めて複雑になり、組成の影響を判断する上で支障をきたす。そこで、TMPによりラメラ粒を含まない組織に制御したTiAl基合金を作製して力学特性に及ぼす結晶粒径などの効果を調べた。

Ti-46~52Al2元合金アーク溶解材からTMPによりラメラ粒を含まない、等軸結晶粒材料を得ることができた。結晶粒径は $5 \sim 300 \mu\text{m}$ で、室温、1070K、および1270Kにおける0.2%圧縮耐力を求めた。図3-3に0.2%耐力の結晶粒径依存性を示す。強度は、室温では結晶粒微細化と共

に上昇するが、1070Kでは結晶粒径に依存しない。また1270Kでは結晶粒の粗大化に伴って増大する傾向がある。しかしながら、図3-3に示すデータにはバラツキが大きい。そこで、組成、結晶粒径および α_2 相の量などの相関関係を重回帰分析によって求めた。ただし、Ti-rich合金では均一な粗大結晶粒は得られず、数100 μm の粗大粒と10 μm 以下の微細な γ および α_2 粒を含む混粒組織となる。結果の一例を表3-1に示す。耐力に対する諸因子の影響は次の通りである。室温では結晶粒径と α_2 相の含有量が有意で、1070Kでは何れのパラメータも有意でなく、

1270Kでは結晶粒径のみが有意であった。こうした γ 粒と α_2 粒からなる等軸粒組織においては1270Kにおける耐力の最大値は約190MPaと推定される。以上の結果から γ 粒+ α_2 粒からなる等軸粒組織において高温での強度を更に上昇させるためには固溶・析出強化などを図ることが必要であると推測される。

3.4 合金元素添加 TiAl 基合金の組織制御と力学特性

次に高温強度を改善するために、高融点元素を添加したTiAl基合金についてTMPに伴う組織変化を調べ、組織制御のために技術的問題点を検討した。

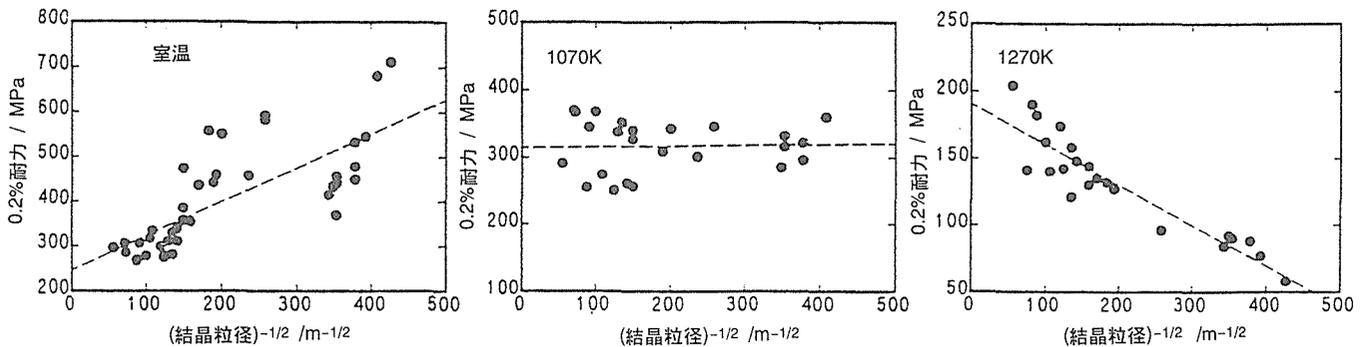


図3-3 Ti-Al 2元合金の0.2%耐力のHall-Petchプロット

表3-1 Ti-Al 2元合金の耐力に及ぼす組織因子の重回帰分析結果

変数	平均	最小値	最大値	標準偏差	t-値
耐力/100MPa	4.050	2.670	7.120	1.165	26.391
粒径/100m ^{-1/2}	2.076	0.550	4.264	1.147	16.157
α_2 相/vol.%	5.350	0.600	15.600	5.115	19.969

n=48、R**=0.956、t-検定 0.5% 有意

$$\sigma_{0.2} = 209 + 0.55/\sqrt{d} + 15.3V$$

($\sigma_{0.2}$ (耐力):MPa、d(直径):m、V(α_2 相体積率):vol.%)

(b)1270K

変数	平均	最小値	最大値	標準偏差	t-値
耐力/100MPa	1.318	0.580	20.40	0.378	30.830
粒径/100m ^{-1/2}	1.942	0.550	4.264	1.149	-10.985

n=24、R**=0.956、t-検定 0.5% 有意

$$\sigma_{0.2} = 191 - 0.30/\sqrt{d}$$

($\sigma_{0.2}$ (耐力):MPa、d(直径):m)

Ti-47Al-2V-1.5Nbを基本組成として、Hf, Ta, W, Reの高融点元素をさらに単独で1at.%添加したボタンアーク鑄塊のTMPによる組織制御について検討を加えた。1470K/86.4ksの均質化処理後、1170~1570K、 $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-1} \text{s}^{-1}$ のひずみ速度で、ひずみを加える方向を順に90度変えて真ひずみ0.6以上の恒温鍛造を3回加え、加工材およびその真空熱処理材について組織変化を調べた。鑄造材は2元系合金と同様にいずれもほぼ全面にラメラ組織を形成する。W添加材およびRe添加材では粒径数 μm の析出物がデンドライト界面が見られる。均質化処理材は焼鈍双晶を含む粒径50~100 μm の γ 粒と10 μm 以下の α_2 粒および30~40vol.%の残留ラメラ粒を含む組織である。1回目および2回目の鍛造はラメラ粒を分解し、均質化を図るため($\alpha + \gamma$)2相領域の高温で行った。この結果、20~30 μm の γ 粒になり、ラメラ粒はわずかに残留しただけであった。3回目の加工は($\alpha_2 + \gamma$)領域で行い、最終加工材はメタルフローに沿ったマクロ組織形態をもつが、いずれもラメラ粒を全く含まない再結晶組織で平均粒径は10 μm 以下の γ 粒および α_2 粒である。V添加合金の場合には γ 粒と規則化したBCC- β (B2)粒に少量の α_2 相の混じった等軸微細粒組織が1470Kでの第1段鍛造(真ひずみ1)とそれに続く1270Kでの第2段鍛造(真ひずみ1.5)で得られた。

TMPによって均一微細な等軸粒組織を得るためのキーポイントは、まずラメラ組織を分解し、ついで組織の微細化を図ることである。このための加工条件は、 γ および α 相が等量になる高温、低ひずみ速度で加工方向を変えて2回の恒温鍛造を行う。次に動的再結晶温度以上で高Zパラメータの条件で組織の微細化のための最終加工を行うことである。X線分析の結果、これらの合金には若干のB2相を含み、また添加元素の大半が α_2 相およびB2相に固溶していた。

加工後1420K/3.6ksの熱処理材では微細な γ 粒の領域と粗大な γ 粒領域が見られ、混粒組織となる。加工材で α_2 粒が不均一に分散しているとその後の熱処理において γ 相が混粒組織になりやすい。混粒組織の成因はこの他に加工集合組織や異常粒成長等も可能性としてはあるが、現在のところ α_2 相の不均一分散が主たる成因と考えられる。加工後1520K/3.6ks熱処理ではほぼ均一な γ 粒の組織になる。この処理材には γ 粒界の3重点に α_2 相の析出が若干認められる。 γ および α 相が等量になるような温度で短時間加熱すれば、均一な粒径の γ 相組織が出来ることを示唆している。1570K/3.6ks熱処理材では γ 粒の粗大化と γ 粒界における膜状の α_2 相の析出が見られ、 γ 粒界の3重点ではその厚みを増す。

恒温鍛造+熱処理によって粒径などを変えた等軸粒組織材について、1270Kでの強度をArガス中、ひずみ速度 $1 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ で圧縮試験により調べ、1270Kでの最高降伏強度

を降伏強度の粒径依存性などから推定した。

1270Kでの真応力~ひずみ関係には降伏現象が現れた。微細粒材では変形応力は降伏直後に急速に低下し、続いて定常変形応力状態を示した。一方、粗粒材では変形応力は降伏後ひずみと共に徐々に低下して、定常変形応力状態になった。表3-2に各組成合金について降伏強度の α_2 相量と結晶粒径についての重回帰分析の結果を示す。降伏強度 σ_y (MPa)は次式で表される。

$$\sigma_y = C - 0.8 \cdot V_{\alpha_2} - 0.401/\sqrt{d} \quad (3-1)$$

ここで、C(MPa)は表3-2に示される定数、 V_{α_2} (%)は α_2 粒の体積率、d(m)は平均粒径である。したがって、Cは単結晶に対応する降伏強度の最大値を表す。降伏強度に及ぼす添加元素の効果はTa, Re, W, Hfの順に増加する。Hf添加合金の最大降伏強度は約260MPaと推定され、2元合金に比べて21%の上昇である。添加元素は主に α_2 およびB2相中に存在し、1270Kの降伏強度は α_2 相の増加に伴って低下するから、これらの相を減少させれば、高温強度に及ぼす添加元素の効果が明確になるであろう。

合金元素添加したTiAl基合金もTMPによって微細等軸粒組織に調整できることが明らかになった。TiAl2元合金では($\gamma + \alpha_2$)微細粒混合組織にすることにより1270K以上で200%以上の超塑性伸びを示した¹⁶⁾。そこで、多量のVを含み、主に γ 相とB2相からなるTi-Al-Vを繰り返し恒温鍛造して、少量の α_2 相を含む($\gamma + B2$)2相微細等軸粒組織を作製し、高温での引張変形挙動を調べた。

図3-4は恒温鍛造したTi-43Al-13Vの870~1420Kにおける引張変形挙動を示す。1320K以上では著しく低い変形応力と大きな伸びを示す。1420K、ひずみ速度 $3 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ では真ひずみ約2、すなわち約600%以上の伸びを示す超塑性伸びが得られた。この($\gamma + B2 +$ 少量の α_2)相合金の優れた高温変形能は、B2相が γ 相に対して粒界すべりの潤滑剤として働いて粒界すべりを助長すると言うよりはむしろ、粒界分離に対する優れた抵抗をもたらすことによって生じると考えられる。図3-5にTi-39Al-9Vの高温加工性マップによる変形温度とひずみ速度の関係をしめす。高温低ひずみ速度で600%以上の大きな超塑性伸びを持つことを示している^{17,18)}。

恒温鍛造およびその後の熱処理によって得られた微細等軸粒組織は良好な室温伸びを示すことが期待される。そこで、TiAl2元合金、Ti-41Al-10V、固溶元素添加TiAl合金を恒温鍛造して等軸粒組織に制御して室温伸びを調べた。ひずみ速度は $1 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ である。Ti-50Alでは等軸 γ 粒組織、Ti-47, 48Al、固溶元素添加合金では($\gamma + \alpha_2$)等軸粒組織となり、多量のV含有合金では上に述べたように、少量の α_2 相を含む($\gamma + B2$)等軸粒組織になる。図3-6に室温真空中における引張応力~ひずみ曲線の例を示す。図に示すように($\gamma + \alpha_2$)粒あるいは γ 粒のみの等軸粒組織をもつ2元合金でも良好な室温延性を示し、特に、高

温で優れた超塑性伸びを示す Ti-41Al-10V 微細等軸粒組織では 8% 以上の延性が得られた。また固溶強化元素 (V, Nb, Hf など) を添加した Ti-48Al-M 合金でも等軸粒状組織にすることによって 6% 程度までの室温延性が得られた。図 3-7 に熱処理, TMP によりマイクロ組織を変えた場合の各合金の室温引張強度と伸びの関係を示す¹⁹⁾。

3. 4 微細等軸粒組織材の組織制御と高温引張特性

以上述べたように, TiAl 基合金のマイクロ組織を TMP を用いて均一微細な等軸粒組織に制御することによって超塑性伸びを示して塑性加工性は改善される。こうした等軸粒組織材は, また優れた室温伸びを示すものの, 高温強度は低下してしまう。したがって, TiAl 基合金を超塑性加工によって成形後には高温強度を改善する必要がある。すなわち, 均一微細な等軸粒組織材を熱処理を行ってマイクロ組

織を変えることが必要となる。粒界すべりが強度を支配するような高温においては結晶粒形態や粒界形状が強度に大きな影響を及ぼす。Ni 基超合金では結晶粒を一方向に成長させることにより高温強度が向上することが知られている。そこで, TMP によって作製した均一微細な動的再結晶粒組織材を出発材料として, これに熱処理を加えて結晶粒を一方向に伸長することが可能であるかを調べ, 結晶粒伸長が高温強度に及ぼす影響を引張試験により調べた。

Ti-47~48Al 2 元合金を用いて, 加工方向を変えた繰り返し恒温鍛造を加えて均一で微細な (結晶粒径, 10 μm 以下) 等軸粒組織材を作製した。これから直径 13mm の棒材を切り出して帯域焼鈍を行った。帯域焼鈍は高周波誘導加熱コイルを用いて, 加熱ゾーンの移動速度を 7×10^{-3} mm/s, $\alpha / (\alpha + \gamma)$ 相境界温度付近の高温で行い, 結晶粒の一

表 3-2 多元系 TiAl 基合金の耐力に及ぼす組成, 組織因子の重回帰分析結果

1270K

変数	平均	最小値	最大値	t-値	係数
共通合金				39.256	2.552
α_2 相/vol.%	8.775	0.380	28.600	-4.369	0.084 0.022 0.024 0.059
粒径/ $m^{-1/2}$	3.379	2.294	5.423	-25.919	-0.008 -0.401

$R^{**2}=0.944$, t-検定, $df(e)=33$

$$\sigma_{\alpha_2} = C - 0.8V - 0.401/\sqrt{d}$$

(σ_{α_2} (耐力):MPa, d(直径):m, V(α_2 相体積率):vol.%)

	基本組成	Hf	Ta	W	Re
C	255.2	263.6	257.4	257.6	261.1
2元合金からの増加(%)	15	21	16	16	18

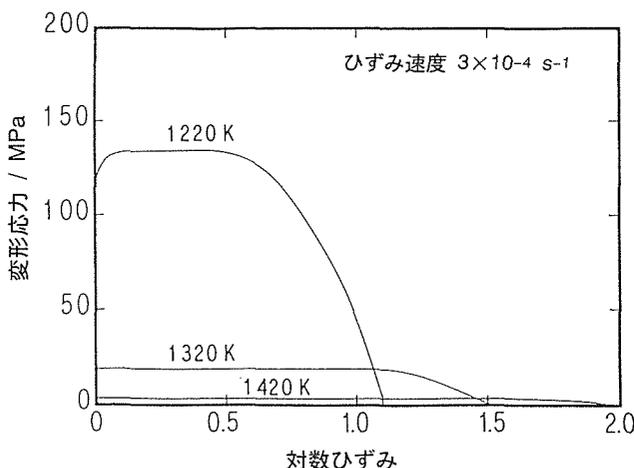


図 3-4 Ti-43Al-13V 合金の高温引張変形 (ひずみ速度: $3 \times 10^{-4} s^{-1}$)

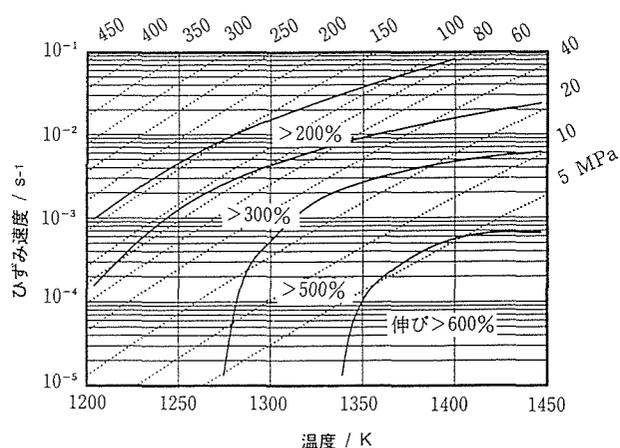


図 3-5 等軸粒組織 Ti-39Al-9V (at.%) 合金の変形応力および高温変形能マップ

方向への成長を調べた。帯域焼鈍材に1573K/7.2ksの熱処理を加えた後、引張試験片を機械加工し、さらに1173/18ks加熱した。試験片寸法は平行部3×4×18mmで、引張試験は 1×10^{-4} Paの真空中において 1×10^{-4} s⁻¹の定むすみ速度で、1073~1373Kの温度で行った。

加熱温度、加熱ゾーン移動速度、温度勾配の厳密な制御により微細粒組織からグレインアスペクト比 (GAR) が15以上に伸長したラメラ結晶粒組織の作製が可能であることが明らかになった。結晶粒サイズは焼鈍方向に25mm以上、直角方向には0.5~3mmで、Ti-47Alの方が小さい。

図3-8に模式的に示すように結晶方向は α_2 相のc軸方向が結晶粒の長手方向に平行なものから垂直なものまでランダムで、同一結晶方向に並ぶことはなかった。帯域焼鈍材より写真3-2に示すように伸長したラメラ組織粒をもつ引張試験片を切り出し、高温引張試験を行った。引張降伏強度は1073Kでは帯域焼鈍しない等軸粒組織の方が高く、また延性も大きい(図3-9)。また、引張強度は降伏強度を大きく上回って、加工硬化が大きいことを示している。1373Kでは図3-10に示すようにGARが大きくなるにつれて降伏強度は増大する。引張強度は降伏強度とほぼ等しく、ほとんど加工硬化しないことを示している。

ラメラ組織の単結晶であるPST結晶で良く知られているように、結晶方位によってラメラ組織の強度は大きく変化する²⁰⁾。したがって、図3-9および10で示した引張強度の変化がGARの変化にそのまま対応するかは問題がある。1073KではGARが大きいにもかかわらず引張強度が低下する原因の一つは、結晶粒の長手方向に垂直な方向の結晶粒サイズが試験片サイズを考慮すると大きい場合、ラメラ粒の方位が強度に大きく影響するためと考えられる。すなわち、GARが10以上の場合であっても、試験片の大半を变形容易方向に一方向成長したラメラ組織結晶粒が占めていて、その結果、引張強度は等軸粒組織に比べて低下したと考えられる。高温変形が主に粒界すべりによって支配される場合には、結晶粒の一方向伸長は引張強度上昇に寄与して、GARが大きい方が高強度を示すものと考えられる。

帯域焼鈍による結晶粒の一方向伸長は、超塑性成形と結びついて、塑性加工後の高強度化の一つの方法と考えられるが、ラメラ粒方位の制御がさらに高強度化をもたらすと考えられる。

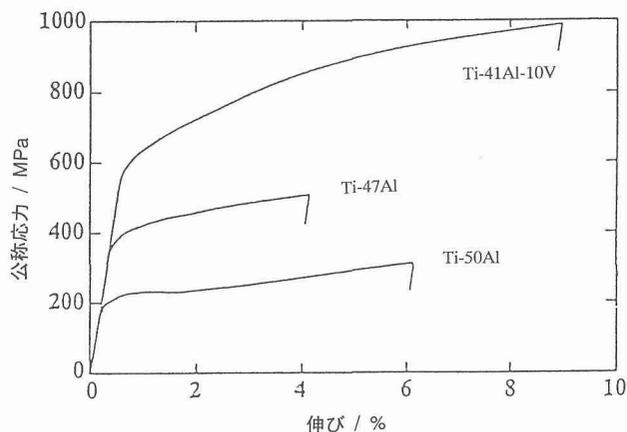


図3-6 等軸粒組織合金の室温真空中引張変形

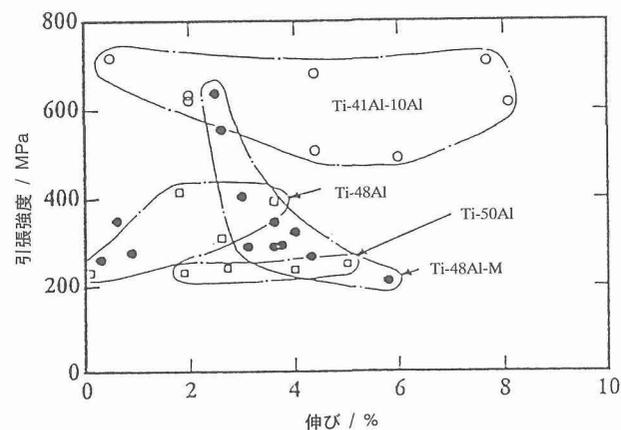


図3-7 等軸粒組織合金の室温真空中引張特性

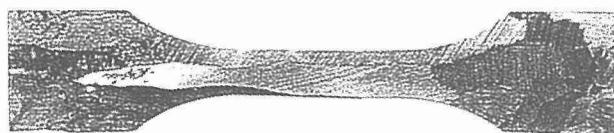


写真3-2 引張試験片のラメラ組織

再結晶組織制御

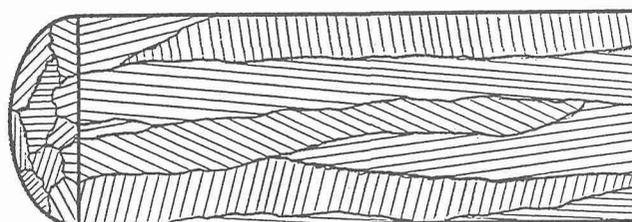


図3-8 一方向焼鈍材の再結晶組織の模式図

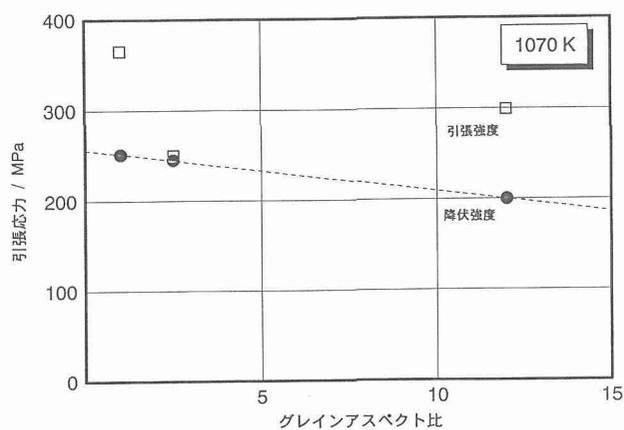


図3-9 1070Kでの引張強度のGAR依存性

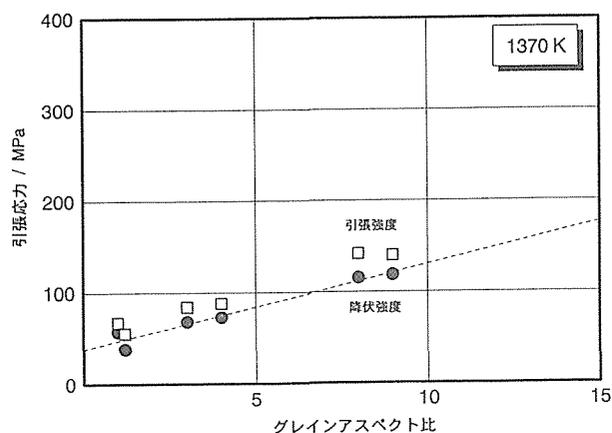


図3-10 1370Kでの引張強度のGAR依存性

3.5 小括

通常の鋳造で得られるTiAl基金属間化合物材料のミクロ組織は γ/α_2 ラメラ組織を呈し、室温伸びの欠如や難加工性の原因となっている。TMPによって均一微細な等軸粒組織を得るためのキーポイントは、まずラメラ組織を分解し、ついで組織の微細化を図ることである。このための加工条件は、 γ および α 相が等量になる高温、低ひずみ速度で加工方向を変えて2回の恒温鍛造を行い、次に動的再結晶温度以上で高Zパラメータの条件で組織の微細化のための最終加工を行うことである。またこうして作製されたTi-Al-V合金の微細等軸粒組織は高温で600%以上の超塑性伸びや室温真空中で8%以上の伸びを示した。

4 合金元素添加によるミクロ組織制御と力学特性

4.1 はじめに

TiAl基金属間化合物は1073K付近まで強度の低下が見られないが、それ以上の温度では強度は急激に低下する。したがって、前記プロジェクトの目標である1373K、比強度100MPaを実現するためには、1273K以上での高強度化が必要である。本研究では合金元素添加による固溶強化、析出強化、第2相強化などを利用して高温強度改善を試みた。

4.2 合金元素添加したTiAl基金属の強度の温度依存性²¹⁾

Cr, Ga, Hf, Nb, Pd, Sb, TaおよびZrを各々少量添加したTi-Al-M3元合金ボタンインゴットをアルゴンアーク溶解によって作製した。これらの添加元素は原子半径、原子量、価電子数、溶融温度、TiAl- γ 相中での占有サイトの観点から選んでいる。各元素はTi-Al2元合金に0.5~2at.%添加され、合金の公称組成は、 γ 相のAlサイトに置換する元素に対して50Ti-(50-x)Al-xM、Tiサイトに置換する元素には(50-x)Ti-50Al-xMである。ここでMは添加元素を表している。この他、これとは逆のTiおよびAl組成に1at.%Mを添加した合金(アンチサイト)、例えばAlサイト置換元素に対しては49Ti-50Al-1M、も作製した。

強度は圧縮試験により真空中で室温から1273Kまで、ひずみ速度 $1 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ で調べた。

図4-1はTa(a), Sb(b), Pd(c)およびCr(d)を添加した合金の圧縮降伏強度の温度依存性を示す。何れの添加元素によっても室温から1073Kまでは降伏強度は上昇する。873K~1273Kでは降伏強度は添加元素の原子半径に依存するが、原子量、価電子数、溶融温度には依存しない。TiあるいはAlの原子半径(ほとんど同じ)と添加元素の原子半径の差が大きいほど添加元素による強化は大きくなる。しかし、CrとSb以外の添加元素は1273Kでは強度上昇への寄与は小さい。CrとSbは各々Ti, Alの原子半径に比べて小さい、あるいは大きい半径をもって1273Kでは約50%の強度の上昇をもたらす。特にSbは少量の添加によって1273Kでの強化に有効で、強化はSb元素による γ 相の固溶強化によると考えられる。図4-2は1073Kおよび1273Kにおける0.2%耐力の上昇に及ぼす固溶元素の効果をTiおよびAlの原子サイズとの相違によって整理したものである。1073Kでは一般に原子サイズに差があるほど強度は高くなるが、更に高温の1273KではCrでは若干の強度上昇が認められるものの、Sbでは他の固溶元素と異なって大きな固溶強化をもたらすことがわかる。

4.3 Sb添加合金の組織と力学特性²²⁾

そこで、添加元素としてSbに着目して高温強度の向上を図った。前と同様、Alサイトに置換させるようにSb量を変えた合金の圧縮試験により、1273Kおよび1373Kでの0.2%耐力の変化を調べた。用いた合金はTi-(50-x)Al-xSb($x=0\sim 0.4\text{at.}\%$)で、1473K/10.8ks熱処理材である。また、ひずみ速度は $1 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ である。

図4-3に1273Kおよび1373Kでの0.2%圧縮耐力のSb濃度依存性を示す。0.4at.%Sb添加材では1273Kでおおよそ240MPa、1373Kでおおよそ160MPaの降伏強度を示し、無添加材の各々140MPa、90MPaに比べて大きく上昇する。Sb添加合金の高温強度上昇には固溶強化と析出強化の両方の効果があると考えられる。

さらに高温強度を向上させるため、多くのSbを添加して組織の変化を調べて γ 相付近のTi-Al-Sb平衡状態図を作製した。これに基づいて初晶Sb-rich相が第2相として存在する合金を溶製して、高温強度に及ぼす初晶Sb-rich相の効果を微量Sb添加合金と比較して調べた。図4-4に1373Kにおける γ 相付近のTi-Al-Sb3元状態図を示す。本状態図は光学顕微鏡およびEPMAを用いて得られたものである。同じ図中に高温強度等を調べた合金組成も示している。

3~6at.%Sb添加合金の100gボタンインゴットは熱処理の有無にかかわらず初晶として塊状のSb-rich相が体積率で10~40%存在する(写真4-1)。また、Sb-rich相組成の合金の1373Kでのピッカース硬度は460の高硬度を示した。1473K/10.8ks熱処理を施した0.1~0.4at.%Sb添加合

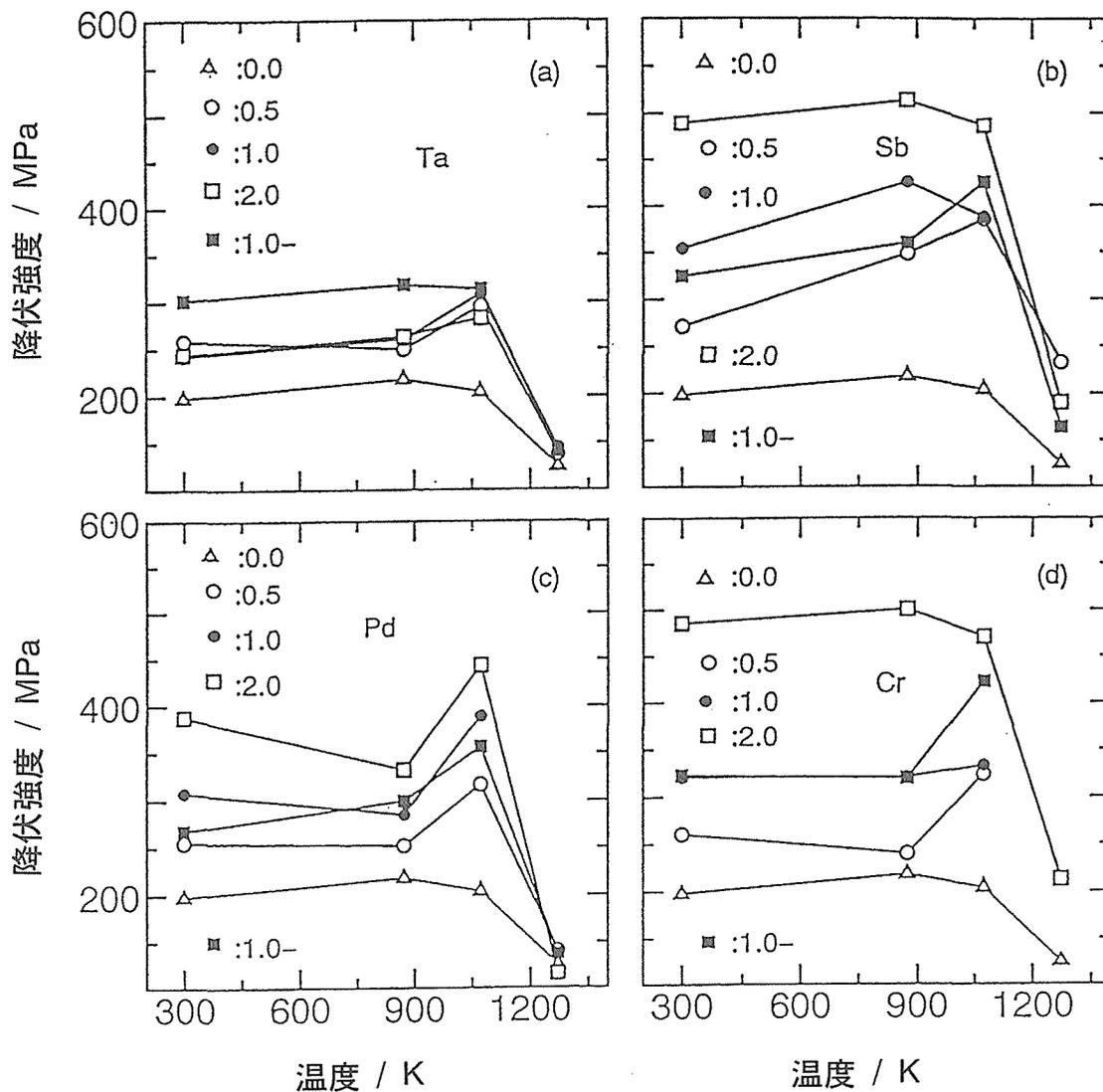


図4-1 2元および3元合金の降伏強度の温度依存性
(图中数値は添加元素の at.% を, 数値-はアンチサイト添加を表す)
(a) Ta 添加 (b) Sb 添加 (c) Pd 添加 (d) Cr 添加

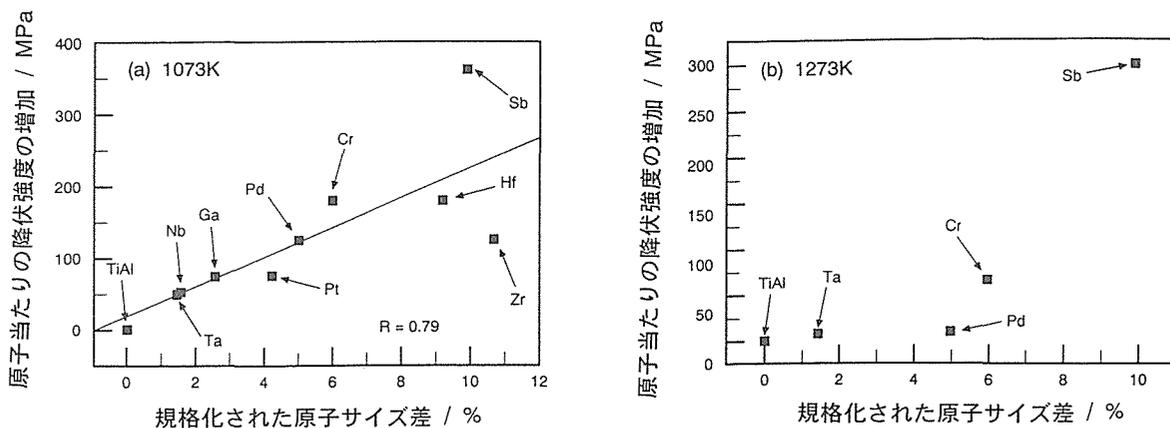


図4-2 1073K (a) および 1273K (b) での添加原子当たりの降伏強度上昇の添加元素の原子半径の差による変化
(添加元素の原子半径の差は Ti および Al の原子半径で規格化してある)

金および1673K/3.6ksの熱処理を施した10~40vol.%Sb-rich相含有合金の1373Kにおけるビッカース硬度、圧縮降伏強度および室温伸びを検討した。変形速度は1373Kでは $1 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ 、室温では $3 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ である。

微量Sb添加合金ではSb量の増加(S1~S4)と共に

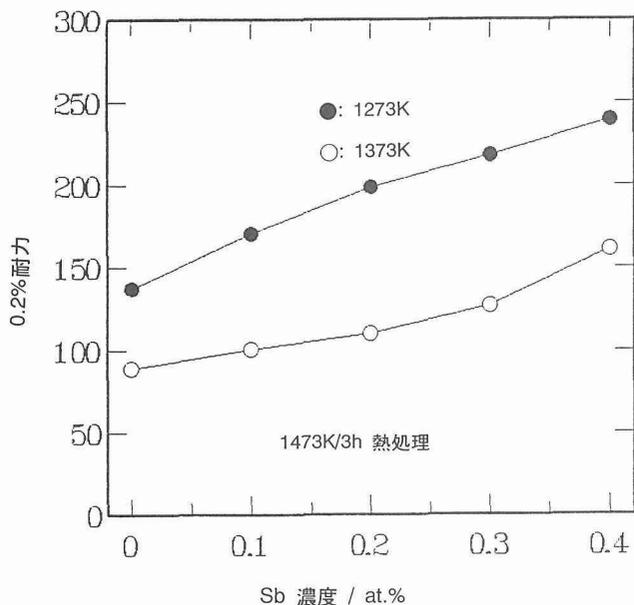


図4-3 高温での降伏強度のSb添加効果

1373Kにおける硬度、降伏強度は上昇し、強度と硬度の間には直線関係が認められた。また、Sb-rich相の増加(SB-1~SB-3)に伴って1373Kにおける硬度と強度は上昇し、最高160MPaの降伏強度を示した(図4-5)。この値はSbを0.4at.%添加し、初晶Sb-rich相を含まない合金(S-4)の強度と同じである(図4-3)。特に、高温硬度はSb-rich相含有合金(SB-1~SB-3)の方が微量Sb添加合金より高いにもかかわらず同様な降伏強度を示し、初晶Sb-rich相により更なる強度の向上は見られなかった。

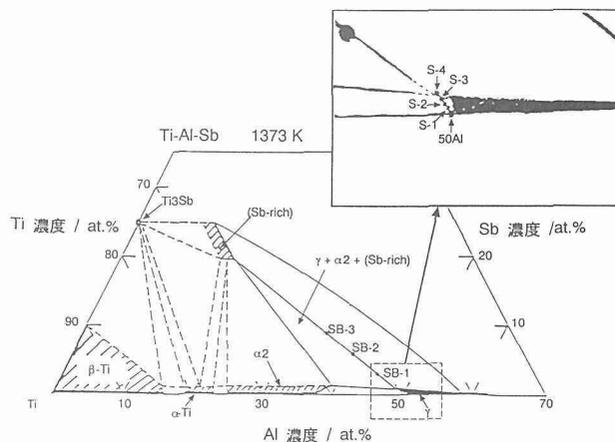


図4-4 Ti-Al-Sb系平衡状態図(1373K)と用いた合金組成

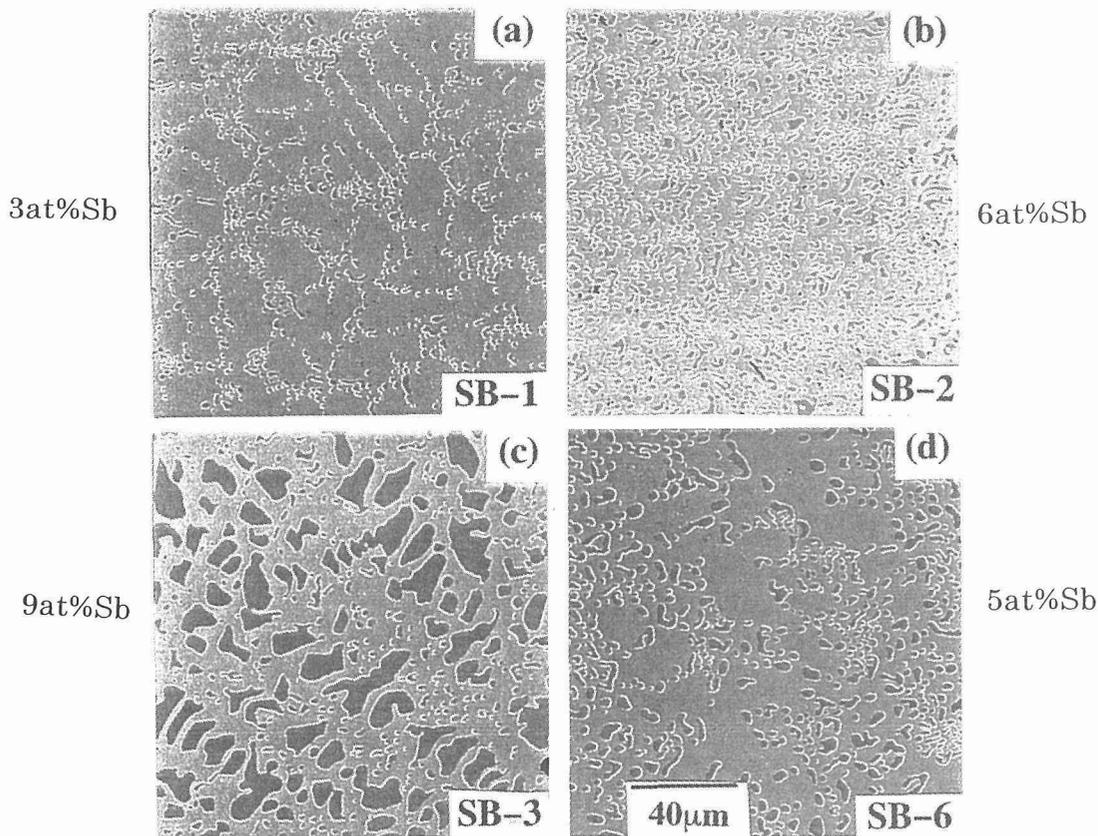


写真4-1 Sb添加合金中のSb-rich相の分布

微量 Sb 添加合金および Sb-rich 相含有合金の室温伸びを Ti-50Al と比較して図 4-6 に示す。1373K で高強度を示した 0.4at.%Sb 添加合金 (S-4) の室温伸びは 2.5% 程度である。一方、1373K で同様な強度を示した 40vol.%Sb-rich 相含有合金では室温伸びは著しく低下して 1% 以下になる²³⁾。

4. 4 Sb-rich 相含有合金の一方方向凝固と力学特性

Sb 多量添加合金では初晶 Sb-rich 相が塊状に認められる (写真 4-1)。こうした第 2 相複合合金では高温硬度に対応した高強度が得られなかった。こうした挙動から圧縮試験においては塊状に分布した高硬度の Sb-rich 相は荷重を負担せず、強度の低い母相 γ 相が主に負担していると考えられる。したがって、Sb-rich 相を一方方向に伸長させて繊維状にすることにより高温での引張強度の改善が期

待される。そこで、 γ 相中に初晶 Sb-rich 相を一方方向に成長させることを浮遊帯域溶融法によって試み、高温高強度化を図った。

Sb を 3 ~ 9 at.% 添加して、初晶 Sb-rich 相を形成する合金をアルゴンアークによって溶製した後、浮遊帯域溶融法によって一方方向凝固させ、Sb-rich 相を一方方向に成長させることを試みた。配合組成を表 4-1 に示す。溶融ゾーン移動速度は 10mm/h である。得られた一方方向凝固材の直径は約 12mm、長さは約 130mm である。

一方方向凝固材の長手方向に平行に試験片を切り出し、1373K 真空中で引張試験を行った。試験片の平行部サイズは $1 \times 5 \times 23\text{mm}$ 、引張速度は $2 \times 10^{-4}\text{s}^{-1}$ である。一方方向凝固のままの材料には後で述べるように気孔が多く認められたので、1473K/14.4ks の HIP 処理を加えてものについても引張試験を行った。また、比較のためにアルゴンアーク溶解して塊状 Sb-rich 相が分散したままの合金についても調べた。

表 4-1 一方方向凝固材の配合組成と 1373K での引張強度 (cast: 鑄造材, DS: 一方方向凝固材, DS+HIP: 一方方向凝固+HIP 材)

合金	配合組成 / at.%			1373K引張強度 / MPa		
	Ti	Al	Sb	cast	DS	DS+HIP
No. 1	57.0	33.0	5.0	110	208	231
No. 2	55.6	40.0	4.0	113		220
No. 3	54.2	42.8	3.0	116		167
No. 4	53.8	42.2	4.0	120	221	249
No. 5	52.0	44.0	4.0	124		168

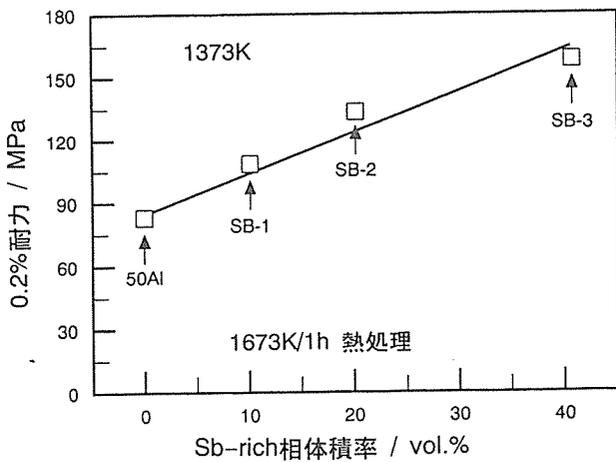


図 4-5 1373K での降伏強度に及ぼす Sb-rich 相の効果

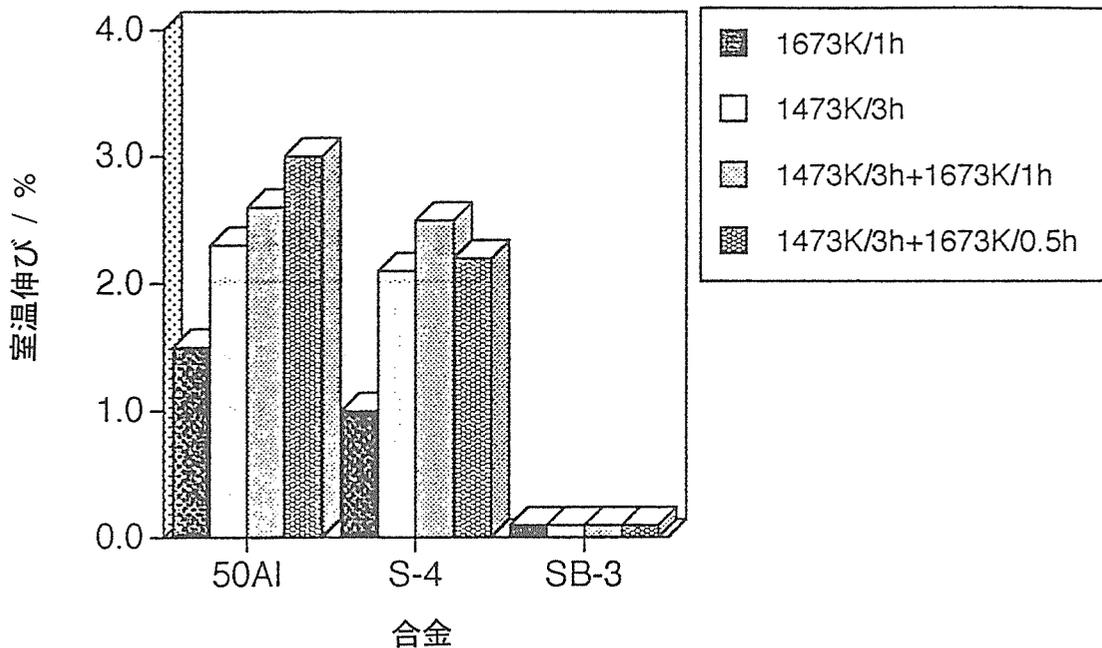


図 4-6 1373K で 160MPa の降伏強度を示した Sb 添加合金の室温伸び (S-4, SB-3 は図 4-4 参照)

一方向凝固による効果は添加したSb量によって異なり、6 at.% 以上のSb添加合金では初晶Sb-rich相が鑄造材と同様塊状形態を呈し、一方向凝固の効果は認められない。5 at.% 以下のSb添加合金では、Sb-rich相が一方向に伸長して、アスペクト比が10以上の繊維状形態が一方向凝固材中央部に認められた(写真4-2)。

繊維状Sb-rich相を含む合金は、1373Kでの引張試験により220MPaを超える強度が得られたが、低応力破壊して、1373Kでも伸びが認められない。低応力破壊した試験片の破断部付近ではSb-rich相の周辺に気孔が多く認められた。したがって、高い密度で形成された気孔が起点となって低応力破壊を引き起こすと考えられる。

そこで、一方向凝固材を1473KでHIP処理することにより気孔の除去を試みた。HIP処理材では気孔は著しく減少し、1373Kの引張試験では低応力破壊せずに10%以上の伸びが認められた。図4-7にHIP処理材の1373Kでの荷重-クロスヘッド変位曲線の例を示す。降伏後加工硬化をほとんど示さず、伸びの増大に伴って荷重は低下する。

表4-1に初晶Sb-rich相含有合金の組成と1373Kでの引張強度を示す。Sb-rich相が塊状に分散している鑄造材では引張強度は120MPa程度と低く、低応力破壊してしまうが、一方向凝固材では220MPa程度まで強度の向上が認められ、さらにHIP処理により250MPa程度まで強度を上昇させることが可能となった。ただし、一方向凝固+HIP材では室温伸びは微量Sb添加材に比べて小さく、およそ0.6%であった。

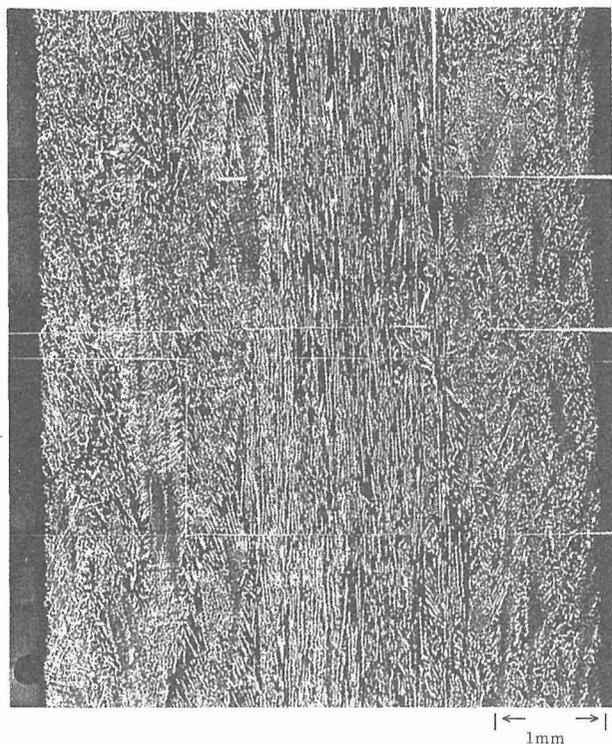


写真4-2 一方向凝固材の繊維状Sb-rich相の分布

4.5 小括

合金元素添加によるTiAl合金の1273K以上高温での高強度化を検討し、固溶強化を用いた高温高強度化にはTi, Alと差がある原子半径を持つ元素の添加が有効で、価電子数、溶融温度、原子量などは効果をもたない。Sbは微量の添加で大きな効果を持つことが明らかとなり、1373Kでの圧縮降伏強度は約160MPa、室温延性はおよそ2.5%を持つ。さらに1373Kでの高強度化のために初晶Sb-rich相による複合化を試みた。Sbを4 at.%添加した一方向凝固材をHIP処理することにより、1373Kでおよそ250MPaの引張強度と10%以上の伸びを得ることが出来た。ただし、室温伸びは0.6%と微量Sb添加合金に比べて小さかった。

5 TiAl基金属間化合物の耐酸化性

5.1 はじめに

TiAl基金属間化合物は多量のAlを構成元素としているから、通常のTi合金やTi₃Al基金属合金に比べて耐酸化性は良好なものNi基超合金に比べると著しく劣る。これはAlを多量に含有するにもかかわらずTi酸化物の生成速度が大きく、連続した緻密なAlの保護膜が形成されないためである²¹⁾。したがって、本化合物材料を高温大気中で使用する場合には耐酸化性の改善や酸化挙動の解明は重要である。

耐酸化性を改善するために合金元素添加、マイクロ組織の調整、表面状態の変化、表面被覆による方法を試みた。

5.2 合金元素添加による耐酸化性の改善^{23,24)}

大気中高温酸化挙動に及ぼす第3元素添加の効果をアルゴン-アーク溶解によって溶製したTi-50Al-1M (M=Cr, Y, Mn)、およびTi-48Al-XSi (X=0.15~0.5)を用いて検

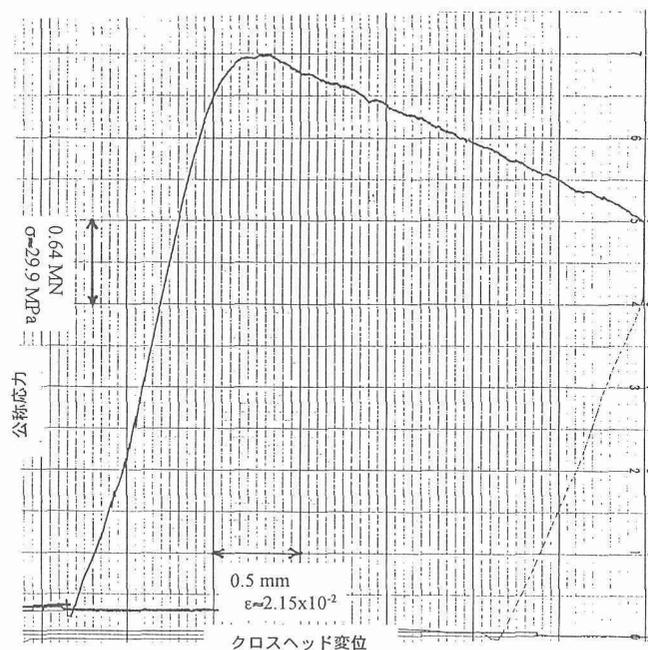


図4-7 一方向凝固+HIP材の1373K引張変形の例

討した。1273K/604.8ks の均質化熱処理を行った後、1173K 大気中で連続酸化試験を行い、酸化挙動を調べた。図5-1は保持時間と酸化増量の関係を示す。Cr, Y, Mn 添加合金は、無添加合金に比べていずれも酸化増量が大きく、酸化は容易であるが、Si 添加合金では酸化増量が小さく、耐酸化性の向上に Si 添加が有効であることを示す。また、添加 Si 量の増大に伴う耐酸化性は向上する。Si 添加による耐酸化性の向上は1223K においても認められた。

TiAl 基合金の高温での耐酸化性は50at.% を含んでいるにもかかわらず連続した Al_2O_3 膜が形成されないために悪い。また、材料表面に偏析した S が酸化膜の割れや剥離を引き起こすことも考えられる。鉄鋼材料では微量の Y 添加が高温酸化中の母材表面への S の偏析を抑えて、酸化皮膜の剥離を防ぎ、耐酸化性の改善に効果があることが知られており²⁵⁾、TiAl 合金においても Y 添加により耐酸化性の改善が期待される。また、Y 添加と同様な効果が希土類元素 (REM) の添加によっても得られると考えられる。そこで、Y および REM (Ce, Dy, Nd, Sm, Tb) を添加した TiAl 合金の耐酸化性、酸化皮膜の密着性について繰り返し酸化試験により検討した。

合金組成は Ti-50Al を基準に Al 量を一定にして、Y を 0.1 ~ 2 at.% あるいは REM を 0.2at.% 添加したもので、100g のボタンインゴットから酸化試験片を切り出し、大気中、1173K、1 サイクル18ks/18ks で 8 回までの繰り返し酸化

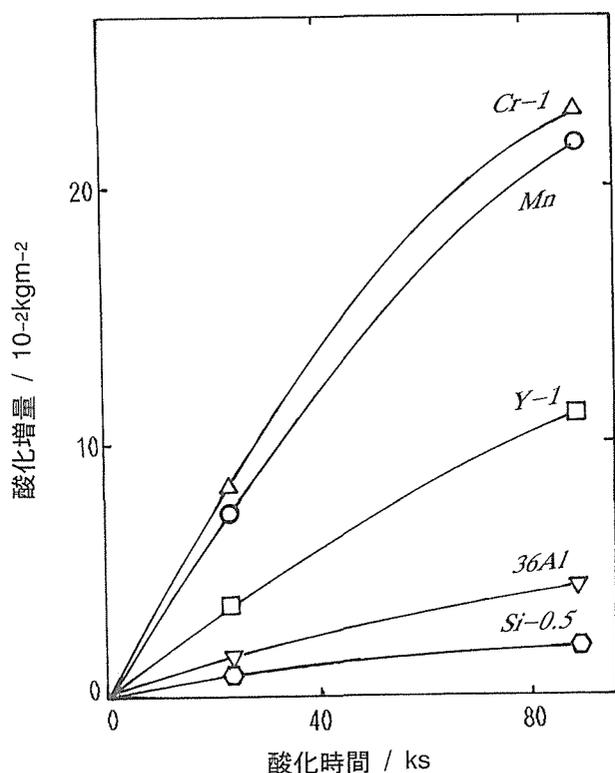


図5-1 大気中1173Kでの酸化増量の添加元素効果 (連続酸化)

試験を行った。繰り返し酸化試験は大気中高温炉で酸化後、室温大気中へ冷却することの繰り返しによって行った。耐酸化性は酸化増量 (剥離した酸化物を含んだ全酸化増量) と重量変化 (剥離した酸化物を除いた試料の重量変化) を調べて評価した。S の表面偏析はオージェ電子分光装置内で1100K に加熱しながら S の表面濃度を測定した。

Y 添加合金の繰り返し酸化による酸化増量は Y を 2 at.% 添加した場合を除き、無添加材 (50Al) の比で減少する (図5-2 (a))。図5-2 (b) に重量変化の繰り返し酸化回数による変化を示す。無添加材では重量変化は小さく、酸化増量の多くの部分は剥離した酸化物であることを示している。Y 添加量の増加に伴って重量変化は少なくなり、2 at.% Y 添加材では酸化スケールの成長は非常に速いが、剥離した酸化物は少ない。すなわち、Y の適量添加は酸化皮膜の割れや剥離の抑制に寄与し、酸化増量を低く抑えると考えられる。

図5-3は真空中1100K に加熱した際の試料表面のオージェスペクトルである。無添加材を19.8ks 加熱した場合には Fe や Ni 基合金よりは小さいが、S のピークが明瞭に認められる。一方、0.2at.% Y 添加材では86.4ks 加熱後に S のピークが認められない。すなわち、Y 添加には S の表面偏析を抑制する効果が認められる。したがって、Y の適量添加は S をトラップすることによって酸化皮膜の割れや剥離を抑制するため酸化増量が無添加材に比べて少なくなるものと思われる。

2 at.% Y 添加材では酸化皮膜の剥離抑制効果は認められたが、酸化増量の低減は見られず、逆に増加が見られ、耐酸化性は劣化した。この原因として γ 相中への Y の固溶限が小さいため、Y-rich 相が第2相として存在することと関係すると思われる。写真5-1に EPMA による各元素の分布像を示す。2 at.% Y 添加合金では Y-rich 相が γ 粒界に沿って存在し、酸素量も Y-rich 相で高いことが認められる。したがって、Y-rich 相を介して酸素の内方への侵入を容易にするため合金内部への酸化が促進されると考えられる。

図5-4 (a) に REM を 0.2at.% 添加した場合の酸化増量の繰り返し酸化回数による変化を示す。いずれの REM 添加材も無添加材に比べ酸化増量は少ない。図5-4 (b) に重量変化を示す。REM 添加材の重量変化は無添加材に比べて大きく、酸化皮膜の剥離の生じにくいことを示している。特に Tb や Dy 添加材ではこの傾向が強い。図5-3に示すように、Tb や Dy 添加材の1100K/90ks 加熱時のオージェスペクトルには S のピークは認められない。すなわち、REM 添加によっても S の表面偏析が抑制され、酸化皮膜の剥離を少なくして、耐酸化性の向上をもたらしているものと考えられる。

ただし、TiAl 合金では酸化皮膜剥離に対する REM 添加の効果は、Fe や Ni 基合金の場合ほど顕著でなく、REM

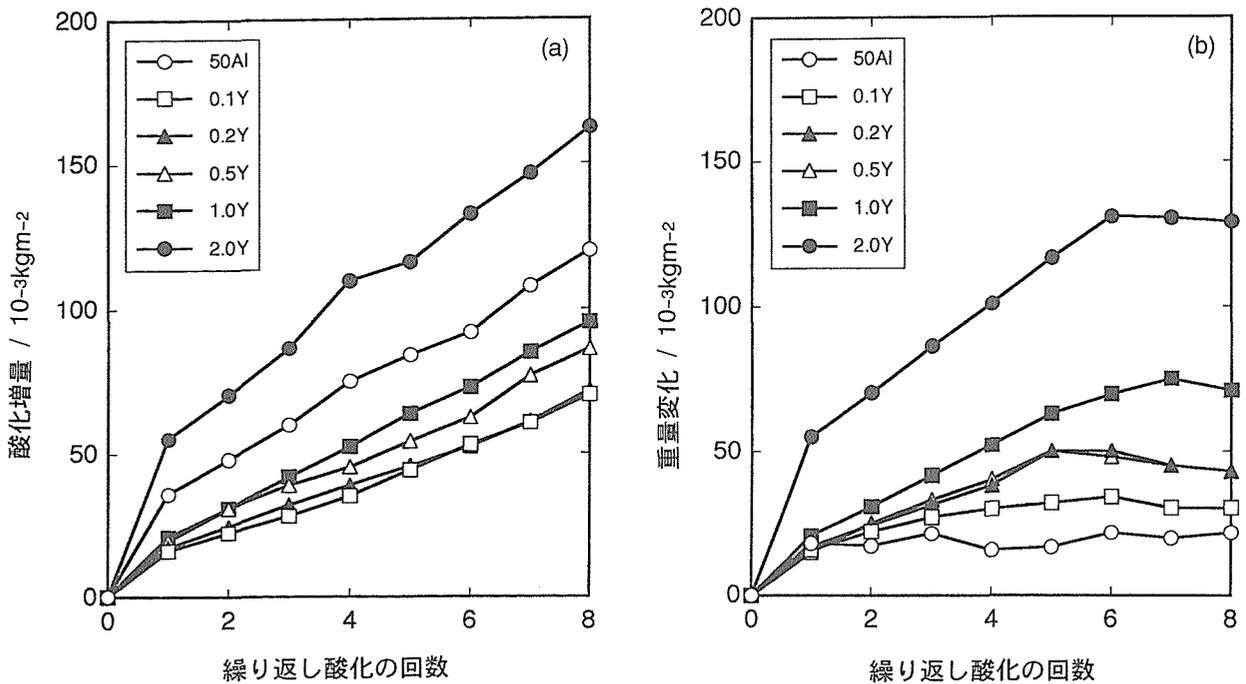


図5-2 大気中1173Kでの酸化増量(a)および試験片重量変化(b)に及ぼすY添加の効果(繰り返し酸化)

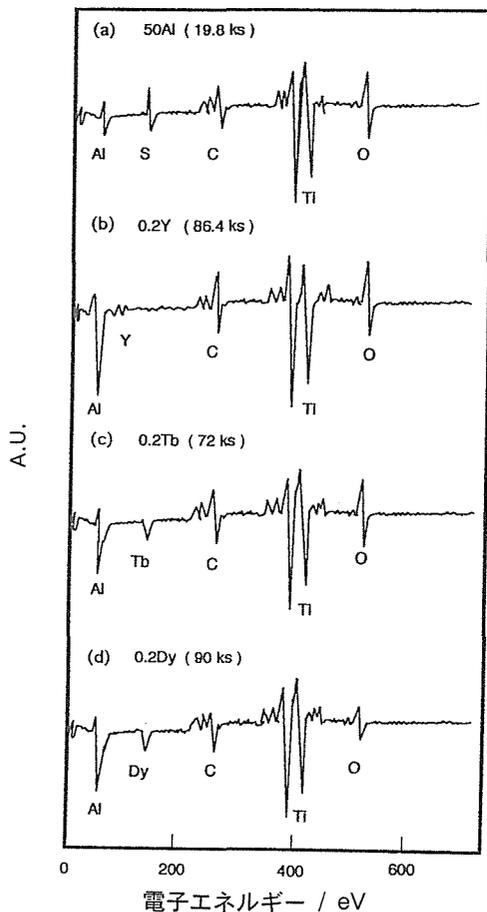


図5-3 真空中1100Kに加熱した試験片表面のオーグեսペクトル

添加材であってもある程度の酸化皮膜の剥離が生じる。また、REM無添加TiAl合金でもSの表面偏析はFeやNi合金より少ないにもかかわらず酸化皮膜の剥離が激しいのは、Sの偏析以外にも剥離を助長する因子があることが考えられる。

5.3 ミクロ組織が耐酸化性に及ぼす影響²⁶⁾

TiAl 鋳造材は通常 γ/a_2 ラメラ組織を示す。 γ 相はAlを多く含み、耐酸化性が良好であり、 a_2 相はAl含有量が γ 相に比べて少ないから耐酸化性が劣ると考えられる。したがって、Ti-50Alであってもラメラ組織材と γ 単相材では耐酸化性に相違の出ることが予想される。

Ti-50Al ボタン 鋳塊を用いて鋳造ままの組織とこれを1473K/86.4ks均質化した組織について連続酸化試験および繰り返し酸化試験を行って耐酸化性を調べた。連続酸化試験は大気中873K, 973K, 1073Kで180ksまで行い、繰り返し酸化試験は上記温度で18ks保持後室温まで空冷するサイクルを10回繰り返した。鋳造材の組織は完全ラメラ組織、均質化組織は γ 単相組織である。

両組織材とも、873Kでは180ksまでの連続酸化でも10回(18ks \times 10)の繰り返し酸化によってもほとんど酸化増量は認められなかった。図5-5に973Kおよび1073Kでの酸化試験の結果を示す。973Kでは連続酸化試験と繰り返し酸化試験で差はほとんど見られず、鋳造材より均質化材で酸化増量は少なかった。すなわち、 γ 単相組織材は a_2 相を多量に含むラメラ材よりも酸化速度が遅いことを示している。1073Kでは繰り返し酸化試験の方が連続酸化試験よりも酸化増量は大きい。特に、均質化材では繰り返し酸

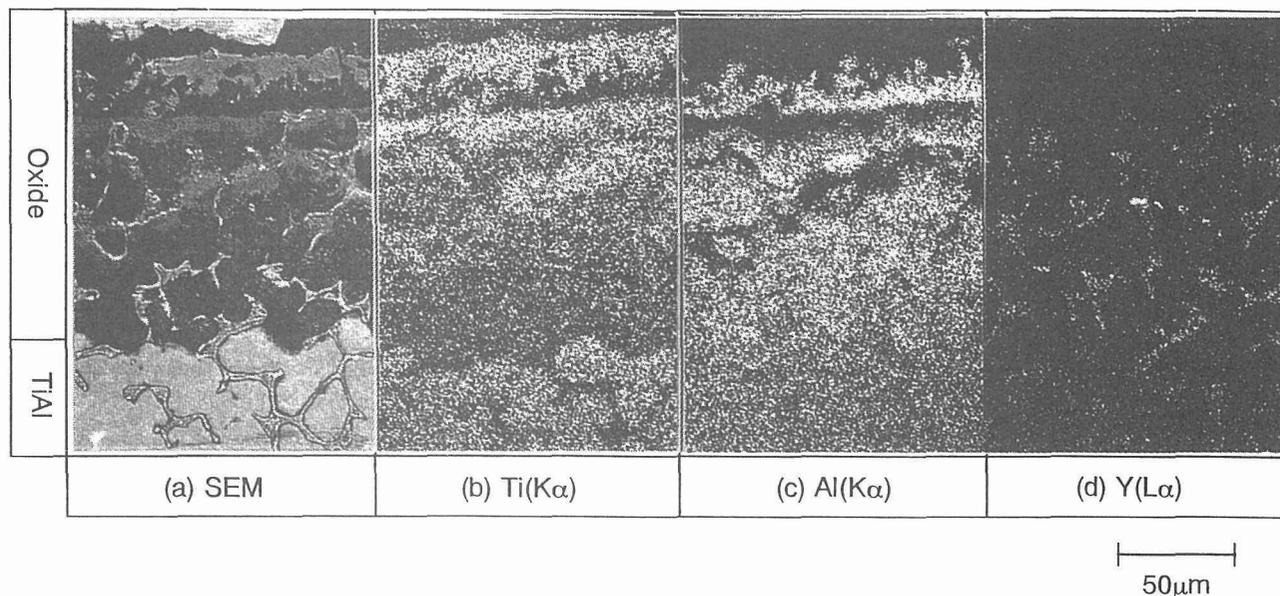


写真5-1 2at.%Y添加合金の酸化皮膜断面のEPMAによる元素分布(1173K/18ks, 8回繰り返し酸化)

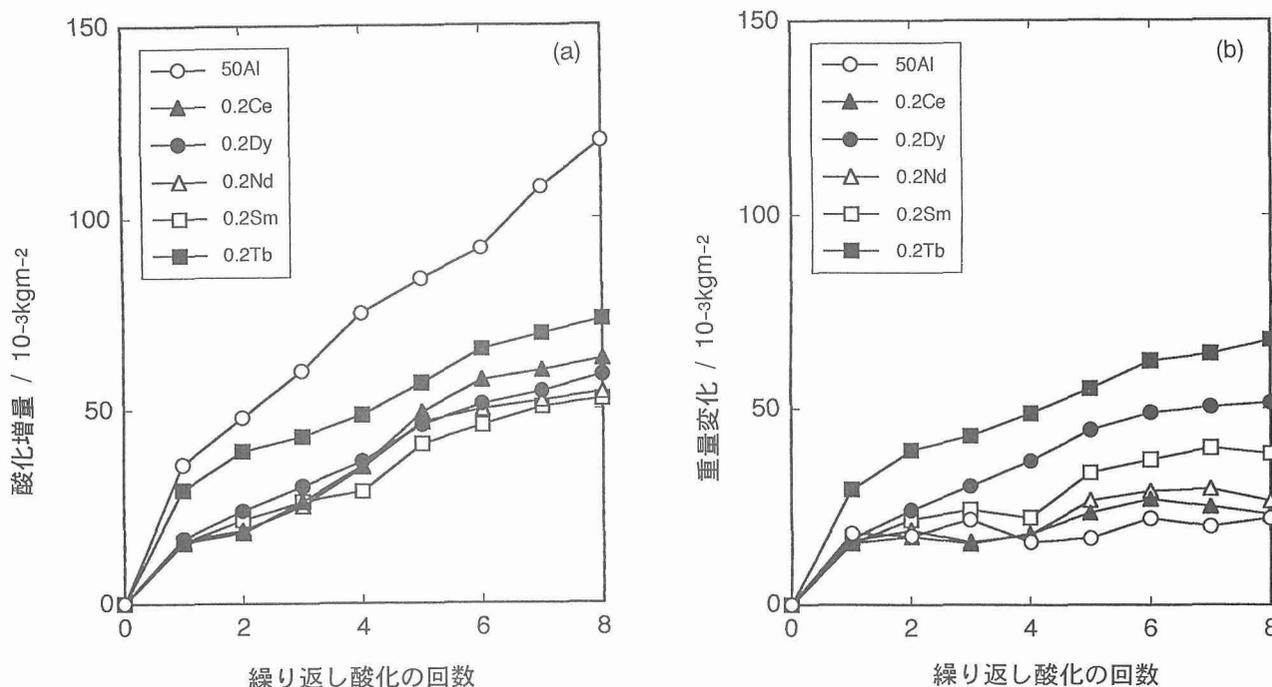


図5-4 大気中1173Kでの酸化増量(a)および試験片重量変化(b)に及ぼすREM添加の効果(繰り返し酸化)

化による増量が著しく大きく、1073Kでの繰り返し酸化ではマイクロ組織が試験片表面での母相と酸化スケールの間の密着性に影響することを示している。すなわち、均質化材では母相と酸化スケールの間の密着性が弱く、大きな酸化増量を示す。この原因として、均質化材では酸化スケールは多くの Al_2O_3 からなり、繰り返し冷却加熱時の熱応力によって影響されて、 casting材における多くの TiO_2 からなる酸化スケールに比べて剥離が容易になることが考えられる。連続酸化では両試料とも酸化皮膜が受ける熱応力の影響が

少ないため、酸化皮膜の剥離がほとんどなく、酸化増量は繰り返し酸化に比べて小さい。また、酸化増量は両試料とも同程度で、マイクロ組織の差が酸化速度に与える影響は少ないものと思われる。

5.4 表面状態が耐酸化性に及ぼす影響^{27,28)}

耐酸化性は材料の表面状態によって影響を受けることが予想される。そこで、Ti-50AlおよびTi-52Alボタン鋳塊を用いて、大気中酸化挙動に及ぼす試験片表面状態の影響を1000K~1273Kの連続酸化試験により調べた。鋳造材を

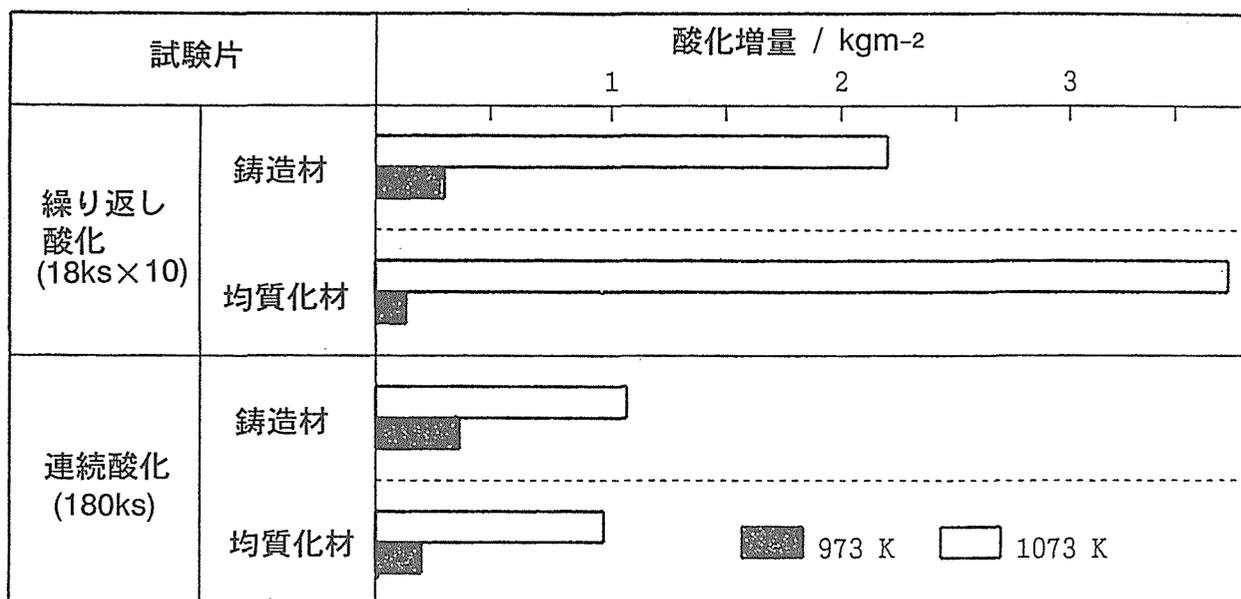


図5-5 973K および1073K での繰り返し酸化, 連続酸化による大気中酸化増量のマイクロ組織による効果

1473K/86.4ks 均質化処理後, 表面状態を変えるため試験片の最終仕上げを#600研磨紙で行い, ①表面加工層の存在する試験片 (#600材), ②表面加工層を電解研磨により除去した試験片 (EP 材), ③表面加工層をさらに付与するためサンドブラスト処理を施した試験片 (SB 材) の3種類を用いた。サンドブラスト処理には粒径約250 μm の高純度 Al₂O₃粒を用い, 吹き付け時間は30s である。1000K での耐酸化性は表面加工層の存在によって向上する。すなわち, 酸化増量はSB, #600, EP 材の順に大きくなる (図5-6 (a))。しかし, 試験温度が高くなると表面状態による酸化増量の差が小さくなり, 1173K, 1273K では差がなくなる (図5-6 (b))。

酸化増量が表面状態によって大きく変化した1000K/1620ks 酸化後の Ti-52Al の表面酸化物の形態を写真5-2 に示す。最も酸化増量が多い EP 材の表面では約数 μm の柱状の TiO₂結晶が認められるが, 酸化増量の小さい #600材では EP 材に比べて小さい約 1 μm の TiO₂の柱状結晶が全面に形成される。一方, 酸化増量が最も少ない SB 材では柱状の TiO₂結晶は認められない。生成した酸化物の Al₂O₃と TiO₂の X線回折強度比は酸化増量が小さかった試料ほど大きくなる。酸化増量に表面状態が影響されない 1273K/80.4ks 酸化後の表面生成酸化物は表面状態によらず柱状の TiO₂結晶であり, その大きさにも顕著な差は認められない。

第3元素添加材 (Ti-49Al-2Cr, Ti-48.4Al-1Mn, Ti-49.8Al-0.7Si) についても同様に高温酸化挙動に及ぼす試験片表面状態の影響を調べた。図5-7 に各合金を#600材, EP 材, SB 材における1123K/173ks 酸化後の酸化増量を2元合金と比較して示す。第3元素添加材では試験片加工層

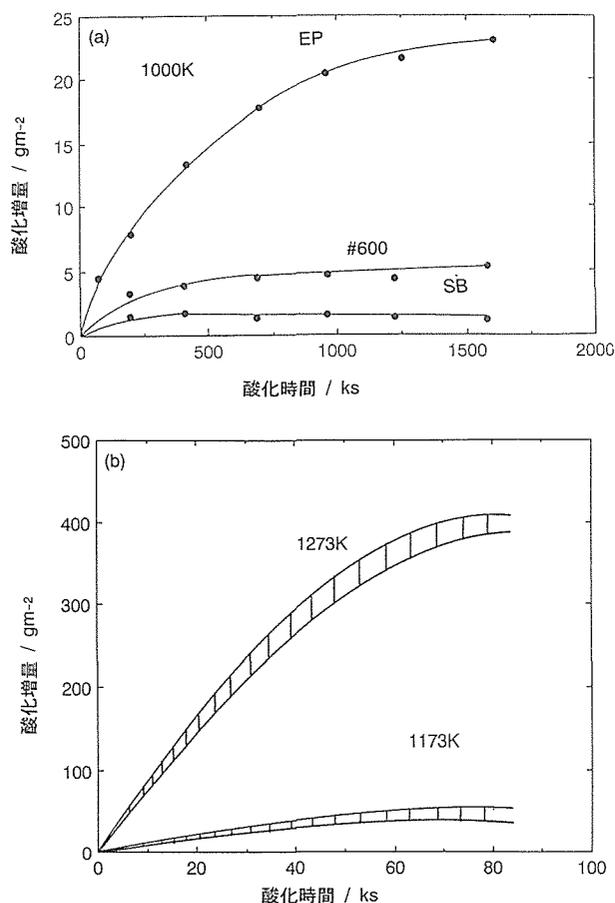


図5-6 1000K (a) および1173K, 1273K (b) で試験片表面状態が大気中酸化増量に及ぼす効果 (Ti-52at.%Al)

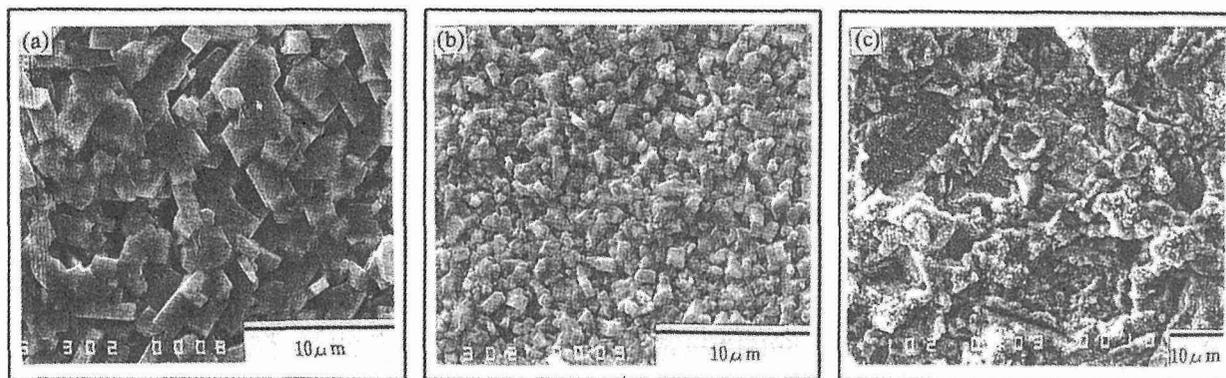


写真5-2 大気中1000K/1.62Ms 酸化後の酸化物形態の表面状態による影響
(a)EP 試験片, (b)#600試験片, (c)SB 試験片

合金	表面	酸化増量 /10 ⁻² kgm ⁻²	
		5	10
50 Al	E P	[Bar chart showing oxidation increase]	
	#600	[Bar chart showing oxidation increase]	
	S B	[Bar chart showing oxidation increase]	
52 Al	E P	[Bar chart showing oxidation increase]	
	#600	[Bar chart showing oxidation increase]	
	S B	[Bar chart showing oxidation increase]	
Cr	E P	[Bar chart showing oxidation increase]	
	#600	[Bar chart showing oxidation increase]	
	S B	[Bar chart showing oxidation increase]	
Mn	E P	[Bar chart showing oxidation increase]	
	#600	[Bar chart showing oxidation increase]	
	S B	[Bar chart showing oxidation increase]	
Si	E P	[Bar chart showing oxidation increase]	
	#600	[Bar chart showing oxidation increase]	
	S B	[Bar chart showing oxidation increase]	

EP:電解研磨
#600:#600 研磨
SB: サンドブラスト処理

図5-7 第3元素添加した合金の大気中酸化増量に及ぼす試験片表面状態の効果 (1123K/48h)

の増加による酸化増量の低減は認められず、逆に若干増加する傾向を示す。1173K/86.4ks 酸化後の表面状態による変化は2元合金同様認められない。酸化試験におけるこうした挙動から第3元素添加合金においては表面状態の酸化特性に及ぼす影響は認められない。これは添加元素による酸化皮膜の変化がより支配的であり、結果として表面加工層の存在の効果が現れないためと推測される。

5.5 小括

TiAl合金の大気中耐酸化性を改善することを目的に第3元素添加の効果、マイクロ組織の影響、表面状態の影響などについて調べた。第3元素添加ではSiの添加が耐酸化性の改善には有効であること、微量のYおよび希土類元素の添加がSの表面偏析を抑え、酸化皮膜の剥離を抑制することで耐酸化性向上に有効であることを見出した。ま

た、TiAl系2元合金では試験片表面の加工層の存在が1123Kまでの耐酸化性改善に有効であるがそれ以上の温度では効果を持たないこと、第3元素添加合金では表面加工層の効果は認められないことを明らかにした。その他アルミナijingによる耐酸化性の向上と室温引張特性に及ぼす影響を調べた。

6 結論

軽量耐熱材料と期待されているTiAl基金属間化合物材料の室温延性、塑性変形能、高温強度、耐酸化性などの改善を目指して、マイクロ組織制御と力学特性に関して基礎的観点から検討を加え、次の結論を得た。

- (1) 熱処理のみによってTi-48Al合金を完全ラメラ組織、duplex組織、near- γ 組織のみならず、マッシュ変態

γ 組織, 粒状, 板状などの α_2 相を含む γ 粒組織に制御することが出来た。 $(\gamma + \alpha(\alpha_2))$ 2相領域温度での熱処理を利用して作製した組織で室温伸びの改善が認められた。また, マッシュ変態組織など急冷組織について透過電子顕微鏡, 高分解能電子顕微鏡を用いて微細な組織解析を行い, ミクロ組織の形成過程のメカニズムを示した。

- (2) 恒温鍛造を用いたサーモメカニカルプロセッシングによって2元素合金はもとより多元系合金においてもラメラ粒を含まない微細等軸粒組織を作製することが出来た。微細等軸粒組織は1273K以上で超塑性伸びを示し, 室温でも良好な延性を示した。
- (3) 微量Sbを添加した合金において1273K以上の高温で強度の改善が認められ, 0.4at.%Sb添加合金では1373Kでおよそ160MPaの降伏強度と2.5%程度の室温伸びが得られた。また, 3~5 at.%Sb添加合金を一方向凝固して初晶Sb-rich相を繊維状の伸長した組織を作製することができ, 1373Kでおよそ250MPaの引張強度が得られた。
- (4) 耐酸化性改善を第3元素添加, 表面状態調整などにより検討し, 微量Y, 希土類元素添加は酸化皮膜剥離を抑制して耐酸化性を向上すること, 試験片表面加工層がTi-Al2元合金には1123K以下で効果もつことなどを見出した。

この他, TiAl基合金の室温延性が大気環境, 水素ガス環境により影響を受けて脆化することを見出した^{29,30)}。また, TiAl合金中の α_2 相の形態を立体的に観察するための電解エッチング方法を考案し, これを用いて酸素量の多い合金では特徴ある形態の α_2 相が増加することなどを見出した^{31,32)}。

参 考 文 献

- 1) Y-W. Kim, Mater. Res. Symp. Proc. vol. 213, p.777 (1991).
- 2) M. Takeyama, T. Kumagai, M. Nakamura and M. Kikuchi, "Structural Intermetallics", ed. by R. Darolia, J.J. Lewandowski, C.T. Liu, P.L. Martin, D.B. Miracle and M.V. Nathal, TMS, p.167 (1993).
- 3) M. Takeyama, Mater. Sci. Eng., A152 (1992) 269.
- 4) T. Kumagai, E. Abe and M. Nakamura, Scripta Mater., 36 (1997) 523.
- 5) T. Kumagai and M. Nakamura, Scripta Mater., 34 (1996) 1147.
- 6) T. Kumagai, E. Abe, M. Takeyama and M. Nakamura, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., vol.364, p.181, 1995.
- 7) T. Kumagai, E. Abe and M. Nakamura, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1996, accepted.
- 8) T. Kumagai, E. Abe and M. Nakamura, Mater. Trans. A, accepted.
- 9) E. Abe, T. Kumagai and M. Nakamura, Phil. Mag. Lett., 72 (1995) 291.
- 10) E. Abe, T. Kumagai and M. Nakamura, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., vol.400, p.281, 1996.
- 11) E. Abe, S. Kajiwara, T. Kumagai and M. Nakamura, Phil. Mag. A, 75 (1997) 975.
- 12) E. Abe and M. Nakamura, Phil. Mag. Lett., 75 (1997) 65.
- 13) E. Abe, T. Kumagai, S. Kajiwara and M. Nakamura, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1996, accepted.
- 14) M. Nobuki and T. Tsujimoto, ISIJ Inter., 31 (1991) 931.
- 15) M. Nobuki and T. Tsujimoto, Proc. Inter. Symp. on Intermetallic Compounds (JIMIS-6), ed. by O. Izumi, JIM, p. 451, (1991)
- 16) M. Nobuki and T. Tsujimoto, "Advanced Structural Materials", ed. by Y. Han, Elsevier, vol.2, p.355 (1991)
- 17) D. Vanderschueren, M. Nobuki and M. Nakamura, Scripta Met. Mater., 28 (1993) 605.
- 18) M. Nobuki, D. Vanderschueren and M. Nakamura, Acta Met. Mater., 42 (1994) 2623.
- 19) 信木 稔, 池野 進, 中村 森彦, 材料とプロセス, 6 (1993) 1582.
- 20) 乾 靖行, "金属間化合物—新高温構造材料としての可能性—", 金属間化合物共同研究会編, 日本金属学会, p.83 (1996).
- 21) 橋本健紀, 信木 稔, 土肥春夫, 木村 隆, 辻本得蔵, 中村森彦, 日本金属学会誌, 57 (1993) 989.
- 22) K. Hashimoto, M. Nobuki, H. Doi, E. Abe and M. Nakamura, "GAMMA TITANIUM ALUMINIDES", ed. by Y-W. Kim, R. Wagner and M. Yamaguchi, TMS, p.761, (1995).
- 23) 笠原和男, 橋本健紀, 土肥春夫, 辻本得蔵, 日本金属学会誌, 54 (1990) 948.
- 24) 笠原和男, 池田雄二, 木村 隆, 辻本得蔵, 日本金属学会誌, 60 (1996) 907.
- 25) Y. Ikeda, K. Nii and K. Yoshihara, Proc. 3rd JIM Int. Symp. on High Temperature Corrosion of Metals and Alloys, Suppl. to Trans. JIM, 24 (1983) 207.
- 26) 笠原和男, 武井 厚, 日本金属学会誌, 57 (1993) 544.
- 27) 笠原和男, 竹山雅夫, 日本金属学会誌, 57 (1993) 1288.
- 28) 笠原和男, 竹山雅夫, 辻本得蔵, 学振耐熱材料123委員会研究報告, 32 (1992) 355.
- 29) M. Nakamura, K. Hashimoto and T. Tsujimoto, J. Mater. Res., 8 (1993) 68.
- 30) M. Nakamura, N. Itoh, K. Hashimoto, T. Tsujimoto and T. Suzuki, Met. Mater. Trans. A, 25A (1994) 321.
- 31) N. Aritomi, K. Ogawa, K. Honma, K. Sato and T. Tsujimoto, Mater. Sci. Eng. A149 (1991) 41.
- 32) N. Aritomi, M. Takeyama, T. Toshioka, T. Tsujimoto and M. Nakamura, Intermetallics, 3 (1995) 281.

研 究 発 表

(口頭)

- 1) Ti-rich TiAlの熱処理による組織制御とその機械的性質,

- 竹山雅夫, 辻本得蔵, 日本金属学会春期講演大会, 1991. 4.
- 2) 金属間化合物 TiAl の高温酸化に及ぼす表面状態の影響, 笠原和男, 竹山雅夫, 辻本得蔵, 日本金属学会春期講演大会, 1991. 4.
 - 3) TiAl 系化合物材料の機械的性質に及ぼす環境の影響, 中村森彦, 橋本健紀, 辻本得蔵, 三浦孝義, 日本金属学会春期講演大会, 1991. 4.
 - 4) Microstructure and deformation properties in TiAl intermetallics containing Ti_3Al , M. Nobuki and T. Tsujimoto, Int. Symp. on Intermetallic Compounds (JIMIS-6), Sendai, JIM (1991)
 - 5) Effect of heat-treatment on tensile properties of forged TiAl base alloy with addition of manganese, K. Hashimoto, M. Nobuki, H. Doi, M. Nakamura, T. Tsujimoto, T. Suzuki, Int. Symp. on Intermetallic Compounds (JIMIS-6), Sendai, JIM (1991)
 - 6) TiAl 基合金の高温酸化に及ぼす表面状態及び第三元素添加の効果, 笠原和男, 竹山雅夫, 辻本得蔵, 腐食防食シンポジウム, 1991. 9.
 - 7) Microstructural evolution and tensile properties of Ti-rich TiAl alloys, M. Takeyama, Int. Symp. of High-Temperature Aluminides and Intermetallics, San Diago, ASM Inter., 1991. 9.
 - 8) γ -TiAl 基合金鑄塊中の α_2 相の形態, 有富敬芳, 小川一行, 本間一廣, 佐藤幸一, 辻本得蔵, 日本鉄鋼協会秋季講演大会, 1991. 10.
 - 9) 高融点金属元素含有 TiAl 基合金の組織形態, 信木 稔, 辻本得蔵, 日本鉄鋼協会秋季講演大会, 1991. 10.
 - 10) 4 種の Ti/Al 系金属間化合物材料の乾式酸化, 富塚 功, 中沢静夫, 宮崎昭光, 小泉 裕, 第38回腐食防食討論会, 1991. 10.
 - 11) 高比強度金属間化合物の組織と特性の基礎的解明, 辻本得蔵, 第2回超耐環境性先進材料シンポ, 次世代金属・複合材料協会, 日本産業技術振興協会, 1991. 11.
 - 12) 恒温鍛造した TiAl 基合金の室温引張延性, 中村森彦, 橋本健紀, 辻本得蔵, 伊藤直行, 鈴木敏之, 日本金属学会春期講演大会, 1992. 4.
 - 13) TiAl 基合金の高温強度に及ぼす添加元素の影響, 橋本健紀, 信木 稔, 土肥春夫, 中村森彦, 辻本得蔵, 日本金属学会春期講演大会, 1992. 4.
 - 14) 高融点金属元素 (Hf, Ta, W, Re) 含有 TiAl 基合金の機械的性質, 信木 稔, 辻本得蔵, 日本鉄鋼協会春季講演大会, 1992. 4.
 - 15) TiAl 系金属間化合物材料の酸化に及ぼす酸素分圧および窒素分圧の影響, 富塚 功, 中沢静夫, 宮崎昭光, 小泉裕, 腐食防食 '92, 1992. 4.
 - 16) Oxidation of TiAl Intermetallic Compounds, S. Tomizuka, S. Nakazawa, A. Miyazaki, Y. Koizumi and M. Okamoto, Advances in Corrosion and Protection, Univ. of Manchester, 1992. 7.
 - 17) Superplasticity of V Containing γ Base Titanium Aluminides, D. Vanerschueren, 信木 稔, 中村森彦, 日本金属学会秋期講演大会, 1992. 10.
 - 18) TiAl 金属間化合物の酸化挙動に及ぼす組織の影響, 笠原和男, 武井 厚, 日本金属学会秋期講演大会, 1992. 10.
 - 19) Ti-rich TiAl の $\alpha \rightarrow \gamma$ 変態に及ぼす冷却速度の影響, 竹山雅夫, 有富敬芳, 熊谷達夫, 中村森彦, 日本金属学会秋期講演大会, 1992. 10.
 - 20) Ti-rich TiAl の $\alpha \rightarrow \gamma$ massive 変態組織, 熊谷達夫, 竹山雅夫, 中村森彦, 日本金属学会秋期講演大会, 1992. 10.
 - 21) 恒温鍛造した TiAl 基合金の水素ガス中室温引張特性, 三浦孝義, 中村森彦, 竹山雅夫, 橋本健紀, 辻本得蔵, 鈴木敏之, 日本金属学会秋期講演大会, 1992. 10.
 - 22) TiAl 金属間化合物の酸化挙動と組織の関係, 笠原和男, 武井 厚, 腐食防食討論会, 1992. 10.
 - 23) 1100°C における TiAl と市販窒素ガスとの反応, 岡本三永子, 富塚 功, 中沢静夫, 宮崎昭光, 腐食防食討論会, 1992. 10.
 - 24) TiAl 基金属間化合物材料の組織と特性, 中村森彦, 第3回超耐環境性先進材料シンポ, 次世代金属・複合材料協会, 日本産業技術振興協会, 1992. 11.
 - 25) Ti-rich TiAl におけるマッシュ γ 相の形成過程, 熊谷達夫, 竹山雅夫, 中村森彦, 日本金属学会春期講演大会, 1993. 3.
 - 26) Microstructure and Mechanical Properties of TiAl Base Alloys, M. Nakamura, 第4回超耐環境性先進材料シンポ, 次世代金属・複合材料協会, 日本産業技術振興協会, 1993. 6.
 - 27) TiAl の耐酸化性の向上を目的としたウェットドライプロセスによる Ni-Al 複合皮膜, 笠原和男, 武井 厚, 腐食防食協会金属間化合物の耐酸化性向上分科会第3回研究会, 1993. 7.
 - 28) TiAl 合金の高温酸化に及ぼす第三元素添加の影響, 日本金属学会秋期講演大会, 1993. 10.
 - 29) V, Nb, Hf 添加 TiAl 基合金の機械的性質, 信木 稔, 池野 進, 中村森彦, 日本鉄鋼協会秋季講演大会, 1993. 10.
 - 30) マッシュ変態した γ -TiAl 相の焼き戻しによる組織変化, 熊谷達夫, 竹山雅夫, 中村森彦, 日本金属学会春期講演大会, 1994. 3.
 - 31) TiAl 基合金の常温延性および高温強度に及ぼす Sb 添加の影響, 橋本健紀, 信木 稔, 中村森彦, 日本金属学会春期講演大会, 1994. 3.
 - 32) 急冷により凍結した Al 濃度の高い α -Ti 相の高分解能電子顕微鏡観察, 阿部英司, 熊谷達夫, 中村森彦, 竹山雅夫, 日本金属学会春期講演大会, 1994. 3.
 - 33) 希土類元素添加 TiAl 基合金の高温酸化, 笠原和男, 木村隆, 池田雄二, 腐食防食協会, 金属間化合物の耐酸化性向上分科会第4回研究会, 1994. 3.
 - 33) Sb を添加した TiAl 基合金に析出する Sb-rich 相の結晶構造, 阿部英司, 橋本健紀, 土肥春夫, 中村森彦, 日本金属学会秋期講演大会, 1994. 10.
 - 34) Reaction process of $\alpha \rightarrow \gamma$ massive transformation in Ti-rich TiAl alloy, T. Kumagai, E. Abe and M. Takeyama, Mater. Res. Soc. (MRS) Fall Meeting, Boston, 1994. 12.

- 35) Y および希土類元素添加 TiAl 基合金の高温酸化, 腐食防食シンポジウム, 1994. 12.
- 36) TiAl 基合金のマイクロ組織と機械的性質, 中村森彦, 第5回超耐環境性先進材料シンポ, 次世代金属・複合材料協会, 日本産業技術振興協会, 1994. 12.
- 37) High temperature strength and room temperature ductility of TiAl base alloys with antimony, K. Hashimoto, M. Nobuki, H. Doi, E. Abe and M. Nakamura, 124th TMS Annual Meeting, 1995. 2.
- 38) Sb 添加 TiAl 基合金の常温延性と高温強度, 橋本健紀, 土肥春夫, 信木 稔, 磯田幸宏, 阿部英司, 中村森彦, 日本金属学会春期講演大会, 1995. 4.
- 39) マッシュ変態した γ -TiAl 相の高分解能電子顕微鏡観察, 阿部英司, 熊谷達夫, 中村森彦, 日本金属学会春期講演大会, 1995. 4.
- 40) Ti-48at.%Al 合金において形成される微細層状組織の高分解能電子顕微鏡観察, 阿部英司, 熊谷達夫, 中村森彦, 日本電子顕微鏡学会学術講演会, 1995. 5.
- 41) TiAl 基合金の引張り特性に及ぼすアルミナライジング処理の影響, 笠原和男, 橋本健紀, 辻本得蔵, 腐食防食討論会, 1995. 9.
- 42) 軽量耐熱構造用 TiAl 基合金の加工プロセス, 信木 稔, 北陸技術交流テクノフェア, 1995. 10.
- 43) チタン・アルミ基軽量耐熱金属間化合物材料の研究開発の現状, 中村森彦, 石川サイエンスフォーラム, 1995. 11.
- 44) TiAl 基合金のマイクロ組織と高温特性, 中村森彦, 第6回超耐環境性先進材料シンポ, 次世代金属・複合材料協会, 日本産業技術振興協会, 1995. 11.
- 45) Microstructure of extremely fine lamellar in a TiAl base alloy studied by high-resolution electron microscopy, E. Abe, T. Kumagai and M. Nakamura, Mater. Res. Soc. Fall Meeting, Boston, 1995. 12.
- 46) $\alpha \leftrightarrow \gamma$ phase transformation during rapidly quenching and heating in Ti-rich TiAl alloy, T. Kumagai, E. Abe and M. Nakamura, JIM's 95 Fall Meeting in Hawaii, 1995. 12.
- 47) Direct observation of APB formed in γ -TiAl phase by HREM, E. Abe, T. Kumagai and M. Nakamura, JIM's 95 Fall Meeting in Hawaii, 1995. 12.
- 48) $\alpha \leftrightarrow \gamma$ phase transformation in Ti-rich TiAl alloy, T. Kumagai, E. Abe and M. Nakamura, 125th TMS Annual Meeting, Anaheim, 1996. 2.
- 49) 一方向凝固した Sb 添加 TiAl 基合金の組織と高温強度, 橋本健紀, 平野敏幸, 磯田幸宏, 中村森彦, 日本金属学会春期講演大会, 1996. 3.
- 50) 再結晶 TiAl 基合金の機械的性質に及ぼすグレインアスペクト比の影響, 信木 稔, 中村森彦, 日本金属学会春期講演大会, 1996. 3.
- 51) マッシュ変態した γ -TiAl 相中の双晶の高分解能電子顕微鏡観察, 阿部英司, 梶原節夫, 熊谷達夫, 中村森彦, 日本金属学会春期講演大会, 1996. 3.
- 52) 高融点元素添加 TiAl 基合金の高温強度, 信木 稔, 中村森彦, 日本機械学会講演会, 1996. 4.
- 53) γ -TiAl 相中に形成された逆位相境界の高分解能電子顕微鏡観察, 阿部英司, 中村森彦, シンポジウム-先進材料の諸特性, 1996. 7.
- 54) High-resolution electron microscopy of interfaces in γ -TiAl based intermetallic alloy, E. Abe, T. Kumagai, S. Kajiwara and M. Nakamura, Int. Symp. on Interface and Materials Interconnection (JIMIS-8), JIM, Toyama, 1996.
- 55) マッシュ変態した γ -TiAl 相の分解過程, 熊谷達夫, 阿部英司, 中村森彦, 日本金属学会秋期講演大会, 1996. 9.
- 56) マッシュ変態した γ -TiAl 相中の逆位相ドメイン境界の構造, 阿部英司, 中村森彦, 日本金属学会秋期講演大会, 1996. 9.
- 57) TiAl 基合金の高温強度と組織制御, 中村森彦, 信木 稔, 橋本健紀, 第7回超耐環境性先進材料シンポ, 次世代金属・複合材料協会, 日本産業技術振興協会, 1996. 11.
- 58) Formation of fine γ grain structure through fine α_2/γ lamellar structure in Ti-rich TiAl alloy, T. Kumagai, E. Abe and M. Nakamura, Mater. Res. Soc. Fall Meeting, 1996. 12.
- 59) Microstructure of massively transformed γ -TiAl phase studied by HREM, E. Abe, T. Kumagai, S. Kajiwara and M. Nakamura, Mater. Res. Soc. Fall Meeting, 1996. 12.
- 60) Microstructure evolution through the $\alpha \rightarrow \gamma$ phase transformation in a Ti-48at.%Al alloy, T. Kumagai, E. Abe and M. Nakamura, 126th TMS Annual Meeting, Orlando, 1997. 2.
- 61) TiAl 基金属間化合物のマイクロ組織と特性, 中村森彦, 信木 稔, 橋本健紀, 笠原和男, 熊谷達夫, 阿部英司, 木村 隆, 有富敬芳, 竹山雅夫, 辻本得蔵, 第8回超耐環境性先進材料シンポ, 次世代金属・複合材料協会, 日本産業技術振興協会, 1997. 9.
- (誌上)
- 1) 第3元素を添加した TiAl 基合金の高温酸化挙動, 笠原和男, 橋本健紀, 土肥春夫, 辻本得蔵, 日本金属学会誌, 54 (1990) 948.
- 2) Microstructure and deformation properties in TiAl intermetallics containing Ti_3Al , M. Nobuki and T. Tsujimoto, Proc. Inter. Symp. on Intermetallic Compounds (JIMIS-6), ed. by O. Izumi, JIM, p.451, (1991)
- 3) Effect of heat-treatment on tensile properties of forged TiAl base alloy with addition of manganese, K. Hashimoto, M. Nobuki, H. Doi, M. Nakamura, T. Tsujimoto and T. Suzuki, Proc. Inter. Symp. on Intermetallic Compounds (JIMIS-6), ed. by O. Izumi, JIM, p. 457 (1991)
- 4) Influence of alloy composition on hot deformation properties of Ti-Al binary intermetallics, M. Nobuki and T. Tsujimoto, ISIJ Inter., 31 (1991) 931.
- 5) Morphology of α_2 phase in γ -TiAl-base alloy ingots, N. Aritomi, K. Ogawa, K. Honma, K. Sato and T. Tsujimoto, Mater. Sci. Eng. A149 (1991) 41.
- 6) Superplasticity of TiAl intermetallics, M. Nobuki and T.

- Tsujimoto, "Advanced Structural Materials", ed. by Y. Han, Elsevier, vol.2, p.355 (1991)
- 7) TiAl 化合物の構造用材料化技術, 信木 稔, 橋本健紀, 辻本得蔵, 日本金属学会報, 30 (1991) 49.
 - 8) TiAl 基合金の高温酸化に及ぼす表面状態及び第三元素添加の影響, 笠原和男, 竹山雅夫, 辻本得蔵, 学振耐熱材料123委員会研究報告, 32 (1992) 355.
 - 9) TiAl 金属間化合物の酸化挙動に及ぼす組織の影響, 笠原和男, 武井 厚, 学振耐熱材料123委員会研究報告, 33 (1993) 243.
 - 10) Microstructural evolution and tensile properties of Ti-rich TiAl alloys, M. Takeyama, Mater. Sci. Eng., A152 (1992) 269.
 - 11) 構造用金属間化合物の側面-TiAl 系を中心として-, 橋本健紀, FC Report, 10 (1992) 222.
 - 12) Alloy Design for Improvement of Ductility and Workability of Alloys Based on Intermetallic Compound TiAl, T. Tsujimoto, M. Nobuki and K. Hashimoto, Mater. Trans. JIM, 28 (1993) 989.
 - 13) Environmental Effect on Mechanical Properties of TiAl Base Alloys, M. Nakamura, K. Hashimoto and T. Tsujimoto, J. Mater. Res., 8 (1993) 68.
 - 14) Superplasticity in a Vanadium Alloyed Gamma Plus Beta Phased Ti-Al Intermetallics, D. Vanderschueren, M. Nobuki and M. Nakamura, Scripta Met. Mater., 28 (1993) 605.
 - 15) TiAl 金属間化合物の酸化に及ぼす組織の影響, 笠原和男, 武井 厚, 日本金属学会誌, 57 (1993) 544.
 - 16) TiAl 基合金の高温強度に及ぼす添加元素の影響, 橋本健紀, 信木 稔, 土肥春夫, 木村 隆, 辻本得蔵, 中村森彦, 日本金属学会誌, 57 (1993) 989.
 - 17) γ -TiAl 合金の高温酸化に及ぼす試料表面粗さの影響, 笠原和男, 竹山雅夫, 日本金属学会誌, 57 (1993) 1288.
 - 18) Cooling rate dependence of the α/γ phase transformation in titanium aluminides and its application to alloy development, M. Takeyama, T. Kumagai, M. Nakamura and M. Kikuchi, "Structural Intermetallics", ed. by R. Darolia, J.J. Lewandowski, C.T. Liu, P.L. Martin, D.B. Miracle and M.V. Nathal, TMS, p.167 (1993).
 - 19) Environmental effect on room temperature ductility of isothermally forged TiAl-base alloys, M. Nakamura, N. Itoh, K. Hashimoto, T. Tsujimoto and T. Suzuki, Met. Mater. Trans. A, 25A (1994) 321.
 - 20) ウェットドライプロセスの組み合わせによって Ni-Al 複合被覆した TiAl の高温酸化, 笠原和男, 武井 厚, 表面科学会誌, 45 (1994) 428.
 - 21) High temperature mechanical properties of vanadium alloyed γ base titanium-aluminides, M. Nobuki, D. Vanderschueren and M. Nakamura, Acta Met. Mater., 42 (1994) 2623.
 - 22) 構造用金属間化合物の特性と成形性, 信木 稔, "金属間化合物粗形材", 金属間化合物素形材加工調査委員会編, 素形材センター, p.72(1994).
 - 23) 金属間化合物の成形加工プロセス, 信木 稔, "金属間化合物粗形材", 金属間化合物素形材加工調査委員会編, 素形材センター, p.140(1994).
 - 24) 金属間化合物, 中村森彦, 化学経済, 41-13 (11月号) (1994) 124.
 - 25) Reaction process of $\alpha \rightarrow \gamma$ massive transformation in Ti-rich TiAl alloy, T. Kumagai, E. Abe, M. Takeyama, Mater. Res. Soc. (MRS) Symp. Proc., vol.364, p.181, (1995).
 - 26) High temperature strength and room temperature ductility of TiAl base alloys with antimony, K. Hashimoto, M. Nobuki, H. Doi, E. Abe and M. Nakamura, Proc. "GAMMA TITANIUM ALUMINIDES", ed. by Y-W. Kim, R. Wagner and M. Yamaguchi, TMS, p.761, (1995).
 - 27) Electrolytic isolation and quantitative determination of α_2 and non-metallic phases in γ -TiAl-base alloys, N. Aritomi, M. Takeyama, T. Toshioka, T. Tsujimoto and M. Nakamura, Intermetallics, 3 (1995) 281.
 - 28) Studies on the α - γ phase transformation mechanism in Ti-48at.%Al alloy by high-resolution electron microscopy, E. Abe, T. Kumagai and M. Nakamura, Phil. Mag. Lett., 72 (1995) 291.
 - 29) Fundamental Properties of Intermetallic Compounds, M. Nakamura, MRS Bulletin, 20-8 (1995) 33.
 - 30) 規則配列を直接覗こう!, 阿部英司, BOUNDARY, 11 (1995) 15.
 - 31) Y および希土類元素添加 TiAl 合金の繰り返し酸化, 笠原和男, 池田雄二, 木村 隆, 辻本得蔵, 日本金属学会誌, 60 (1996) 907.
 - 32) New ordered structure of TiAl studied by high-resolution electron microscopy, E. Abe, T. Kumagai and M. Nakamura, intermetallics, 4 (1996) 327.
 - 33) High-resolution electron microscopy of interfaces in γ -TiAl based intermetallic alloy, E. Abe, T. Kumagai, S. Kajiwara and M. Nakamura, Proc. JIMIS-8, JIM, p.319, (1996).
 - 34) Y および希土類元素添加 TiAl 合金の繰り返し酸化, 笠原和男, 池田雄二, 木村 隆, 辻本得蔵, 日本金属学会誌, 60 (1996) 907.
 - 35) Microstructure of extremely fine lamellar in a TiAl base alloy studied by high-resolution electron microscopy, E. Abe, T. Kumagai and M. Nakamura, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., vol.400, p.281, (1996).
 - 36) 金属間化合物の塑性と加工, 信木 稔, "金属間化合物と材料", 日本材料学会編, 掌華房, p.41(1996).
 - 37) TiAl 基合金の高温変形と超塑性, 信木 稔, "金属間化合物-新高温構造材料としての可能性-", 金属間化合物共同研究会編, 日本金属学会, p.285(1996).
 - 38) TiAl 系金属間化合物の環境脆化, 中村森彦, "金属間化合物-新高温構造材料としての可能性-", 金属間化合物共同研究会編, 日本金属学会, p.169(1996).
 - 39) 軽量耐熱材料としてのチタン・アルミ金属間化合物-ミクロ組織をどのように変えることができるか-, 中村森彦,

- Science & Techno news Tsukuba, 40-10(1996) 2.
- 40) High-resolution electron microscopy of twin interfaces in massively transformed γ -TiAl, E. Abe, S. Kajiwara, T. Kumagai and M. Nakamura, Phil. Mag. A, 75 (1997) 975.
- 41) Microstructural evolution of massively transformed γ -TiAl during isothermal aging, T. Kumagai, E. Abe and M. Nakamura, Scripta Mater., 36 (1997) 523.
- 42) The structure of antiphase domain boundaries in massively transformed γ -TiAl studied by high-resolution electron microscopy, E. Abe and M. Nakamura, Phil. Mag. Lett., 75 (1997) 65.
- 43) Formation of fine γ grain structure through fine α_2/γ lamellar structure in Ti-rich TiAl alloy, T. Kumagai, E. Abe and M. Nakamura, Mater. Res. Soc. Proc. Symp. 1996 (accepted).
- 44) Microstructure of massively transformed γ -TiAl phase studied by HREM, E. Abe, T. Kumagai, S. Kajiwara and M. Nakamura, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1996 (accepted).
- 45) $\alpha \leftrightarrow \gamma$ phase transformation in Ti-rich TiAl alloy, T. Kumagai, E. Abe and M. Nakamura, Mater. Trans. A (accepted).
- 46) アルミナイジング処理したTiAl基合金の高温酸化および引張特性, 笠原和男, 橋本健紀, 木村 隆, 中村森彦, 辻本得蔵, 材料と環境 (受理).
- 47) 微細層状構造, Alの過飽和度の高い α_2 -Ti₃Al規則相の局所構造, 阿部英司, “眼で見る物性論”, 電顕学会 (印刷中).

特 許

- 1) 組織制御されたTi-Al系金属間化合物の製造方法, 竹山雅夫, 熊谷達夫, 有富敬芳, 中村森彦, 出願: 平05-046040, 特公平08-964, 特許第2104115号, 1993.2.
- 2) TiAl基金属間化合物の高温酸化を抑制する方法とその製品, 岡本三永子, 富塚 功, 宮崎昭光, 中沢静夫, 特許出願: 平04-322329, 1993.11.
- 3) TiAl合金, 信木 稔, 橋本健紀, 中村森彦, 出願: 平05-346906, 特開平07-188816, 1993.12.
- 4) 高温高強度TiAl基合金, 橋本健紀, 信木 稔, 中村森彦, 土肥春夫, 出願: 平06-54807, 特開平07-242967, 1994.3.
- 5) TiAl base alloy having high strength performance at high temperature, K. Hashimoto, M. Nobuki, M. Nakamura and H. Doi, 米国特許出願: S.N. 08/398, 174

広い過冷却液体をもつ金属ガラスの創製と過冷却液体の構造解析

基盤研究

第3研究グループ

蔡 安邦, 佐藤 卓, 宝野和博

平成8年度

要 約

最近, 比較的安定な過冷却液体を示す金属ガラスが見出されており, 金属ガラスのバルク的な構造および性質の研究が可能になった。また, これらの金属ガラスには過冷却液体が広くて安定に存在するため, 過冷却液体の構造のダイナミックの研究も行なえる。本研究では上記のようなガラス形成能の高い合金を探索するとともに, 中性子散乱を用いて, 過冷却液体のその場観察を行い, 過冷却液体状態における力学性質を測定した。過冷却液体において, 結晶化に先立って広い範囲にわたって, 濃度揺らぎが生じていることを明らかにした。

1 はじめに

一般の酸化物ガラスを加熱すると, アモルファス状態のまま固体から液体状態に変化するガラス遷移温度以上加熱しても結晶化が容易に起こらない。結晶化温度とガラス遷移温度との温度域は過冷却液体であり, この温度幅が広くなればガラスの安定性が高くなる。最近, ガラス形成能の高い合金が見出され, バルク状の金属ガラスが容易に作製されるようになった。これらの新規の金属ガラスは, La や Zr のような大きな原子, Ni と Co ような小さな原子およびその中間の Al 原子の3種類の原子から構成される。本研究の第一の目的はこの要領を拡張して, 希土類金属基の金属ガラスを探索することである。

一方, 酸化物ガラスの過冷却液体の安定性は構成原子間の結合異方性に起因することが知られているが, アモルファス金属の過冷却液体の実態が明らかになっていない。そもそもガラス遷移や過冷却液体は非平衡状態の緩和現象によるものであり, この緩和現象の緩和時間は酸化ガラスに比べてアモルファス金属の方がずっと短い。従って, アモルファス金属の過冷却液体の構造を見る唯一な方法は, 中性子散乱を用いたその場の観測である。しかし, 超急冷法で作製したりボン状の試料からの中性子散乱が短時間では散乱強度が十分に蓄えることができない。そのため, アモルファス金属の過冷却液体の構造を観測するのは, 極めて困難であった。最近, 液体急冷技術の向上によりバルクアモルファス金属 (1, 2) の作製が可能となった。バルク状の金属ガラスを用いた中性子散乱ではより短時間で高い散乱強度が得られる。本研究は中性子散乱を用いて金属ガラスの過冷却液体の構造をその場で観測し, 温度変化または時間の経過に伴う過冷却液体の構造の変化を調べるとともに過冷却液体の本質を明らかにすることを第二の目的としている。

2 実験方法

Ce, La および Nd などの希土類金属, Al および Co や Ni の3元合金もしくは4元合金を所定の組成に秤量した後, アルゴン雰囲気中にアーク溶解を行なった。Pt と P の元素粉末を混合した後, 石英管に真空封入し, 電気炉で1時間ごとに100度くらいの昇温速度で徐々に加熱し, 1273K で3時間を保持した。焼結で得られた Pt-P 合金に Ni を添加した後, 再び石英管に真空封入し高周波炉にて溶解しこれを母合金とする。仕込み組成は $Pt_{60}Ni_{15}P_{25}$ である。バルク試料は真空中で溶解したのち, 銅製の金型に鑄込むことによって得られる。リボン状の試料はアルゴン雰囲気中で単ロール法を用いて作製した。熱的性質は示差走査熱量計を用いて評価した。中性子散乱は日本原子力研究所および高エネルギー物理学研究所にて行った。

3 結果と討論

3.1 金属ガラスの創製

$La_{55}Al_{25}Ni_{20}$ はかなり高い形成能を示す合金として知られている。本研究はこれと同様に La の代わりに Ce, Nd, Gd, Y で, また Ni の代わりに Cu で置換した場合, 10数種類にのぼる金属ガラスを見出した。これらの金属ガラスにはいずれも40K以上の過冷却液体域を示しており, ガラス形成能が高いことを示している。さらに, 探索した結果, Ce-Al-Ni-Cu では80K以上の過冷却液体域を示すことを見出した。金型鑄造の手法を用いて, この合金では約2mm厚さ, 10mm幅および50mm長さのバルク状の金属ガラスが得られる。しかし, これらの金属ガラスが極めて酸化されやすいため, 以下の過冷却液体の構造解析には Pt-Ni-P 合金を用いた。

3.2 過冷却液体の中性子小角散乱

示差走査熱量の変化による過冷却液体の評価は最も便宜

な方法である。図1に示差走査熱量計から得た金属ガラスの比熱曲線である。図中の $c_{p,q}$ と $c_{p,s}$ はそれぞれ as-quenched と一度ガラス遷移温度 (T_g) まで熱した金属ガラスの比熱曲線を表している。両比熱曲線に囲まれた領域に対応する熱量は加熱により生じた金属ガラスのエンタルピー緩和である。 T_g (約480K) を境にして、比熱が急激に上昇し約40Kの温度域にわたって一定値に保った後、結晶化温度で (T_x) で結晶化する。この T_x と T_g の温度幅を過冷却液体域と呼ぶ。

上記の T_g と T_x の温度に基づき、中性子散乱を行う温度と時間を決定した。図2に過冷却液体に入っている500Kで行った中性子小角散乱の強度の時間変化を示して

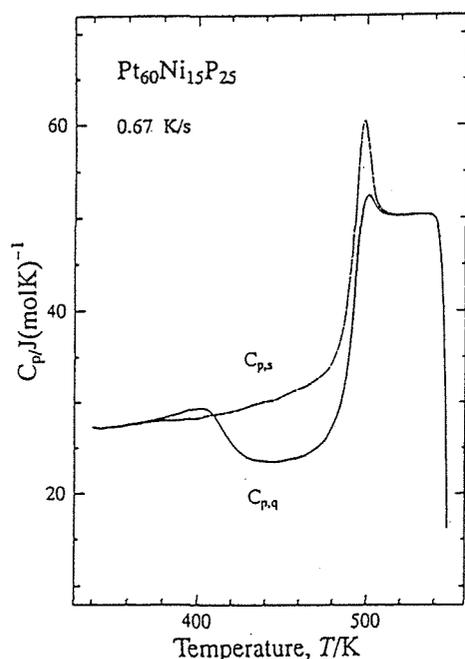


図1 Pt₆₀Ni₁₅P₂₅アモルファス合金の比熱曲線。 $c_{p,q}$ および $c_{p,s}$ はそれぞれ急冷状態と緩和状態を表している。

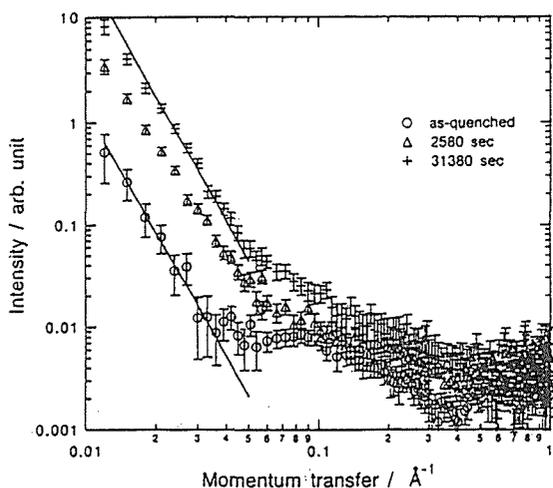


図2 500Kで異なる時間で得られた中性子小角散乱強度。

いる。室温に比べて、高温で行った中性子の散乱強度がかなり強くなっていることが見られる。 0.04\AA^{-1} 以下のQ域において、実線に示したような強度のQ⁻¹依存性が観測される。図2から各Q領域における散乱強度の時間変化を図3にまとめられている。いずれの場合において、各短時間側で明瞭な強度の増加を示した後、ほぼ飽和に達した。図4にさらに低Q側では500Kおよび520Kにおいてもほぼ同じ傾向を示しているが、時間に伴う強度の増加は図3に比べて著しい。この事実が図2においても観測される。つまり、高Q側に比べて、低Q側の強度の増加が速いことが見受けられる。

過冷却液体状態は緩和現象によるものであり、温度と時間の両方の関数になっている。従って、過冷却液体における原子の激しい運動を捕らえるのに、所定の温度でいかに短時間で統計の高い散乱強度が集積できるかによって決まる。本研究では、試料を過冷却液体の温度域において、30分ごとの積分強度を収集する。元来、過冷却液体では液体

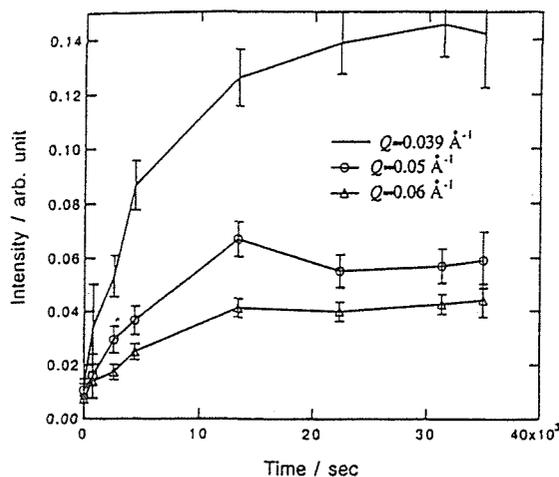


図3 500Kで0.05Å⁻¹における小角散乱強度の時間依存性。

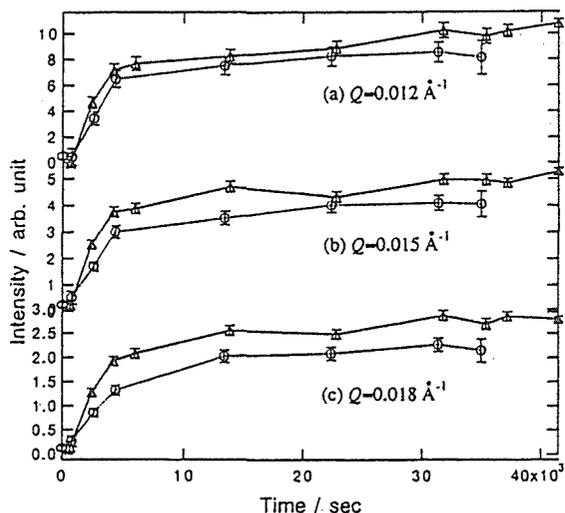


図4 低Qにおける小角散乱強度の時間依存性。(破線:500K, 実線:520K)

の特徴である原子の長距離運動の成分が存在するはずである。そして、アモルファス固体とは異なり、協同運動に基づく過冷却液体の自己拡散は中性子小角散乱では強度の減衰が期待できる。これを象徴するような兆候としては Q^{-1} 0.09 \AA^{-1} における hump (昇温する前) が時間とともに減衰する傾向にある。アモルファス合金の過冷却液体状態は as-quenched 状態に比べて、密度揺らぎが少ないことが考えられる。しかし、本研究では実験の精度から考えると、必ずしも、“液体” のような特徴を捕らえているとは言えない。このような“液体” 状態が極めて短時間内で現れると考えられる。一方、全体の散乱強度の時間変化において低時間側の急激な強度の増加は、温度の上昇に伴うアモルファス合金自身の構造緩和と原子振動に起因するものも含まれている。ただし、低 Q で強度の著しい増加は、過冷却液体において時間とともに、数十ナノメートルの長距離にわたって濃度揺らぎが発達していることを示唆している。

4 まとめ

本研究では、希土類金属基の金属ガラスの探索を行ない、バルク Pt-Ni-P 金属ガラスについて、過冷却液体の構造および力学性質を調べ、以下の結果を得た。

- (1) Ce-Al-Cu, Nd-Al-Cu および Gd-Al-Cu の合金系において 40K 以上の過冷却液体域をもつ金属ガラスを見出した。また、比較的長尺の Ce-Al-Ni-Cu バルク金属ガラスを作製した。
- (2) 過冷却液体において、結晶化に先立って広い範囲にわたって、濃度揺らぎが生じていることを観測した。

本研究の一部は東北大学金属材料研究所 柴田 薫氏および高エネルギー物理研究所 大友 季哉氏との共同研究によるものである。

参 考 文 献

- 1) A. Inoue, T. Zhang and T. Masumoto, Mater. Trans. JIM 31, 17(1990).
- 2) A. Peker and W.L. Johnson, Appl. Phys. Lett., 63, 2342 (1993).

研 究 発 表

(口頭)

- 1) ガラス遷移点前後における $\text{Ni}_{15}\text{Pt}_{60}\text{P}_{25}$ アモルファス合金の長：中距離構造, 柴田 薫, 樋口 毅, 蔡 安邦, 今井正幸, 鈴木謙爾, 日本物理学会 1997年52回年会
- 2) アモルファス $\text{Al}_{90-x}\text{Ni}_{10}\text{Ce}_x$ 合金の粘弾性測定: 佐藤 卓, 蔡 安邦, 中村森彦, 日本金属学会1996年秋期大会 (北海道大学)
- 3) Atom Probe studies of PdNiP (Cu) Supercooled liquids, H.G. Read: 宝野和博, 蔡 安邦, 井上明久, 日本金属学会 1996年秋期大会
- 4) $\text{Ni}_{15}\text{Pt}_{60}\text{P}_{25}$ アモルファス合金の中性子非弾性散乱: 柴田薫, 樋口 毅, 蔡 安邦, 鈴木謙爾, 日本物理学会1996年秋期大会 (山口大学)

(誌上)

- 1) Atom Probe Studies of Supercooled liquids: H.G. Read, K. Hono, A.P. Tsai and A. Inoue, J. de Phys. IV C-5-216.
- 2) Isothermal Evolution of Long Range Order in BulkMetallic Glass $\text{Ni}_{15}\text{Pt}_{60}\text{P}_{25}$ near Glass Transition; In-situ SANS Measurement: K. Shibata, T. Higuchi, A.P. Tsai, M. Imai and K. Suzuki Progress of Theoretical Physics Supplement No.126, 75.
- 3) Ferromagnetic Glasses with Stable Supercooled Liquid in Gd-Al-(Cu,Ni,Co) Alloys: A.P. Tsai, Y. Hitazawa, A. Inoue and T. Masumoto, J. High Temp. Mater. Processes., 1998 in press.

先端金属材料の超微細組織のサブナノメートル解析

基礎研究

第3研究グループ*

宝野和博, 村山光宏, W. T. Reynolds

計算材料研究部

大沼正人, 小野寺秀博

平成8年度

要 約

金属材料の優れた力学特性や機能特性は微細構造を制御することによって実現される。最近では、金属材料から極限の特性を引き出すために組織のサイズがナノスケールにまで微細化される傾向にあり、そのような超微細組織の解析は電子顕微鏡などの汎用的な手法では不可能である場合が多い。本研究はアトムプローブ電界イオン顕微鏡を主とした実験手法として、汎用的な電子顕微鏡法、小角散乱法などを相補的に用いてナノオーダーの微細構造に特性が支配される先端金属材料の微細組織を原子レベルで解析し、微細組織発現のメカニズム、さらには特性発現のメカニズムを解明した。具体的にはナノ結晶磁性材料、アルミニウム合金、鉄鋼材料、グラニューラー薄膜などにおいて微細組織解析の結果をもとに組織形成のメカニズムを相変態の観点から解明した。さらにグラニューラー薄膜の微細構造解析にもとづき、トンネル型電子伝導に基づく巨大磁気抵抗発現のメカニズムについて検討した。

1 はじめに

アトムプローブ電界イオン顕微鏡 (APFIM) は電界イオン顕微鏡 (FIM) に飛行時間型質量分析装置を取りつけたもので、金属表面の原子配置を FIM で観察し、電界蒸発する原子の質量を測定することによって個々の原子種を特定することができるというユニークな局所分析装置である^{1,2)}。分析の分解能は面内方向に $\sim 0.5\text{nm}$ 、試料の深さ方向に1原子面 ($\sim 0.2\text{nm}$) 程度であり、検出効率に質量依存性がないため炭素や酸素などの軽元素でも定量的に測定できるという究極的な局所分析装置である。軽元素を定量的に解析できることから、1970年代に U.S. Steel のグループにより鉄鋼材料の解析に用いられたのが実用金属材料の微細組織解析への応用の始まりで、以来アルミニウム合金などの低融点金属を含めた多くの金属材料の微細組織解析に応用され、他の手法では得られないユニークなデータを提供しつづけている。

また、最近では従来の飛行時間型アトムプローブに位置敏感型検出器を取り付け、原子の分布を3次元的に可視化することのできる3次元アトムプローブが実用化されている^{3,4)}。従来のアトムプローブが直径数ナノメートルの選択された微小領域から原子を収集して深さ方向に対する1次元の濃度プロファイルを測定していたのに対して、3次元アトムプローブでは $20 \times 20 \times 100\text{nm}$ 程度の領域における

合金元素の分布を3次元実空間上で可視化することが可能である。このような3次元アトムプローブの導入により、E. W. Müller により発明されて30年になるアトムプローブ分析法は、これまで以上に魅力的な高分解能分析手法として注目されている。

本研究では、複雑な合金組織の微細構造解析で他の手法にはないユニークな特徴を有するアトムプローブ分析法を用い、材料特性がナノオーダーの微細構造に由来するナノ結晶磁性材料、ナノ結晶高強度材料、アルミニウム合金、高強度鉄鋼材料、ナノグラニューラー材料などを原子レベルで解析し、その結果に基づいて組織形成ならびに特性発現のメカニズムを解明した。また、局所組成の定量分析では威力を発揮することができる反面、構造決定には不向きなアトムプローブの弱点を補うために、電子顕微鏡による構造解析も同時に行った。

2 アルミニウム合金中の溶質クラスターと微細析出物の同定

構造材料として用いられる高強度アルミニウム合金のほとんどすべてが時効析出による強化機構を利用している。従って実用アルミニウム合金における時効析出現象を理解することは単に学問的な興味にとどまらず、工業的にも極めて重要である。多くのアルミニウム合金では平衡相の析出に先立っていくつかの準安定相が析出することが知られており、また溶体化処理後室温に放置した状態でも溶質原子のクラスター形成が進行し、これが人工時効後の機械的性質や時効析出のキネティクスに大きな影響をおよぼすこ

* 研究開始時の組織、現在物性解析研究部

とが知られている。実用合金において見られるこのような準安定相やクラスターはその種類が多彩であると共にサイズが数10nm 程度と非常に微細であるため、回折的手法を用いてその構造を決定することは困難であり、さらに組成に関する情報を得ることは不可能であった。アルミニウム合金のFIM 観察は、アルミニウムの電界蒸発強度が低いために1980年代の前半までほとんど手つかずの状態であったが、近年20K 程度まで試料冷却の可能なアトムプローブが開発されることにより、日常的にアルミニウム合金の定量的なアトムプローブ分析が可能となってきた⁵⁾。

Al-Mg-Si 合金は車体軽量化の目的から近年自動車用ボディパネルとしての応用が検討されている。車体製造工程においては成型後175℃程度で30分間の焼き付け塗装を行うが、この塗装の乾燥過程でボディ用板材が時効硬化による十分な強度上昇を示すことが望まれている。Al-Mg-Si 系合金の時効析出に関する研究は、1960年代に主に擬2元系組成 (Al-Mg₂Si) についてその時効硬化挙動が研究されたが^{6,7)}、近年ではより大きな時効硬化性を得るために擬2元組成よりSi 量を増やしたSi 過剰組成が主流となっている。Si 過剰組成合金は溶体化処理後室温に放置することにより室温時効を生じて硬化することが報告されている⁸⁾。擬2元系合金は室温時効による硬化は顕著ではないが、その後の175℃における人工時効では、時効硬化をします。一方で、Si 過剰組成の合金は、室温時効後の人工時効による時効硬化性が著しく損なわれることが知られており、この室温時効によるその後の時効硬化のキネティクスの遅れの原因を解明することが強く求められている。室温時効ではG. P. ゾーンのような析出物は確認されておらず、溶質原子や焼き入れ空孔などのクラスタリングがこのような現象の原因と想像されているが、溶質クラスターなどの存在を直接検証することは極めて困難であるために、これらの現象に対する理解は十分に得られていないのが現状である。そこで、我々はAl-Mg-Si 合金の時効初期過程における溶質原子のクラスター形成過程を調べるために、種々の時効処理を加えたAl-Mg-Si 合金中の溶質のクラスター挙動をアトムプローブにより調べた¹³⁾。

図1に溶体化処理後、水焼き入れされたAl-0.65Mg-0.70Si (at.%) 合金のアトムプローブ分析結果を示す。この図では横軸に検出されたすべての原子数、縦軸に検出された溶質原子数がプロットされている (ラダーダイヤグラム)。この図で各溶質原子のプロットの傾きは溶質の局所濃度に相当し、横軸は試料表面からの深さに相当する。図から明らかのように、合金中でのSi 濃度はプロットの傾きから均一であることがわかる。一方Mg 濃度を示すプロットの傾きには局所的にMg 濃度の高い部分が観察され、Mg 原子がクラスターを形成していることがわかる。

多くのアルミニウム合金ではG. P. ゾーンと呼ばれる母相に完全整合な溶質集合体が形成されることが知られてい

るが、G. P. ゾーンは状態図中に準安定相として書き込むことができる。一方で我々が溶質クラスターと呼んでいるものは、組成を定義できないために状態図中に書き込むことのできない原子のクラスターであり、母相中で数10個程度の原子がある領域内で集合している状態をあらわしている。G. P. ゾーンは多くの場合、電子顕微鏡で歪みコントラストまたは原子散乱因子の相違によるコントラストを生じ、さらに電子線回折では形状に基づく散漫散乱が観察される。溶質クラスターは電子顕微鏡像でコントラストを与えず、回折においても特有な散乱に寄与しない。図2 (a) は室温で時効されたAl-Mg-Si 合金の高分解能電子顕微鏡像であるが、fcc 単相であり、析出物やG. P. ゾーンは確認されない。一方、単一原子からでもコントラストの得ることの出来るFIM 像ではSi 原子のクラスターの存在を示唆する像がえられている。図2 (b) は(022)面を1原子面ずつ電界蒸発させながら観察したFIM 像であるが、像中には数原子面にわたってSi 原子によると考えられる輝点がほぼ同じ位置に観察される (矢印)。これはSi 原子が複数の(022)面上でほぼ同じ位置に存在していることを示唆しており、このことからSi 原子は3次元的なクラスターを形成していることが分かる。これに対して高分解能電子顕微鏡像では原子の違いによるコントラストは得られ

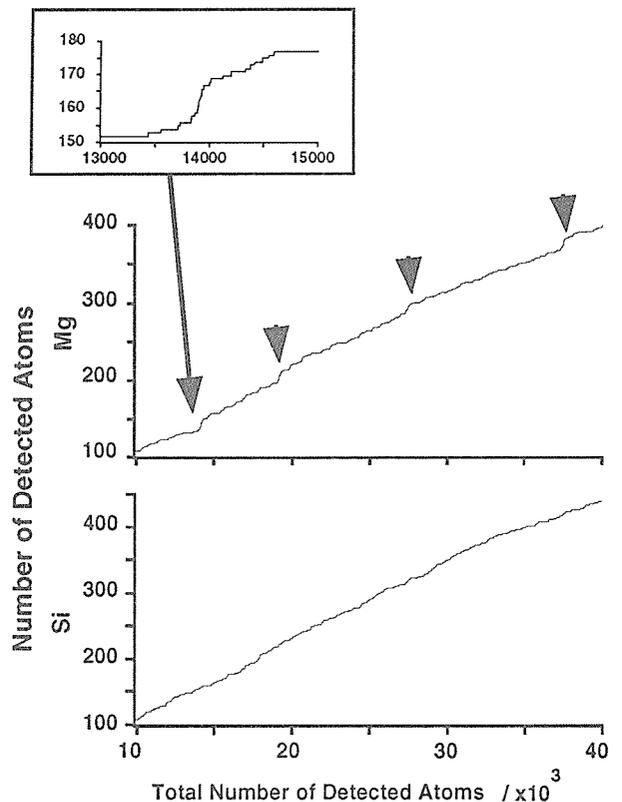


図1 焼き入れ直後のAl-0.65Mg-0.70Si (at.%) 合金の1次元アトムプローブによるラダーダイヤグラム。焼き入れ直後の段階ですでに局所的にMg 濃度が高い部分が存在している (矢印)

ないので、クラスターの存在を示すようなコントラストは得られず、マトリックスからの均一なコントラストだけが観察される。このように Al-Mg-Ag 合金中には室温時効中に溶質原子クラスターが形成されており、これらが室温時効による硬度上昇を引き起こすとともにその後の人工時効における析出反応のキネティクスを大きく変化させる原因となっていると考えられる。溶質クラスターの形成が人工時効による析出のキネティクスを遅らせるメカニズムは明らかではないが、ひとつの説明として室温時効で形成されたクラスターは高温時効時に復元し、核生成サイトとして作用しない一方で、空孔をトラップして時効析出のキネティクスを遅らせるなどのメカニズムが考えられる。

アルミニウム合金における析出前駆段階での溶質クラスターの形成は Al-Mg-Si 合金のみならず Al-Mg-Cu-Ag 合金^{14,15)}、Al-Cu-Mg 合金¹⁶⁾ などでも同様に見出されている。特に溶質元素濃度の低い場合には、3次元アトムプローブで明瞭に溶質原子クラスターを観察することが出来る。図

3は Al-1.9Cu-0.3Mg-0.2Ag 合金を180℃で5s時効したときに観察される Ag と Mg 原子の複合クラスターを3次元アトムプローブで観察した例である。Ag 原子と Mg 原子が同じ場所に集まって複合クラスターを形成しているが、この段階では Cu 原子はクラスター形成にかかわっていない。さらに詳細な3次元アトムプローブの観察結果によると¹⁵⁾、このような Ag-Mg の複合クラスターが {111} 面上板状に配列し、熱的に安定な Ω 相と呼ばれる {111} 面の板状の析出物の核生成サイトとして働くことが分かってきた。アトムプローブを用いることでこのように電子顕微鏡の分解能以下のクラスター形成過程を捕らえることができ、種々のアルミニウム合金における時効析出の前駆段階における溶質原子のクラスター挙動などを理解することができるようになってきた。

アトムプローブは、原子クラスターの解析のみならず、ナノスケールの微細な析出物中の溶質原子の濃度測定にも有効である。Al-Cu-Li 系合金に微量の Mg, Ag を添加すると著しい強度上昇が得られることが報告され、Al-Li-Cu-Mg-Ag-Zr 合金は溶接性に優れた超高強度アルミニウム合金として実用化されている (商品名 Weldalite)¹⁷⁾。この合金は

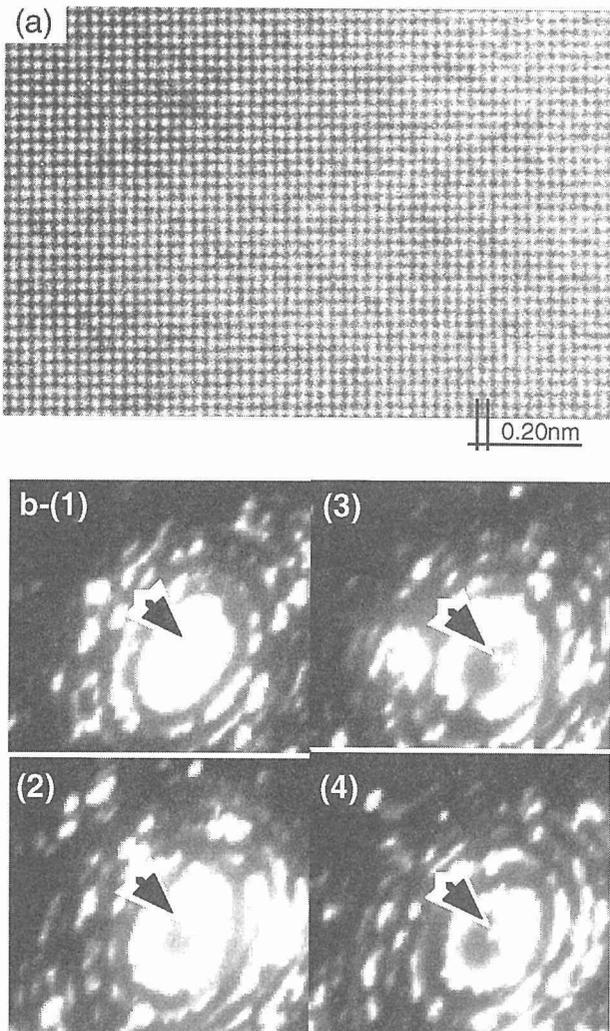


図2 室温時効された Al-Mg-Si 合金の (a) [001] 高分解能電子顕微鏡像と (b) (022) 面を1原子面づつ電界蒸発させながら観察した FIM 像

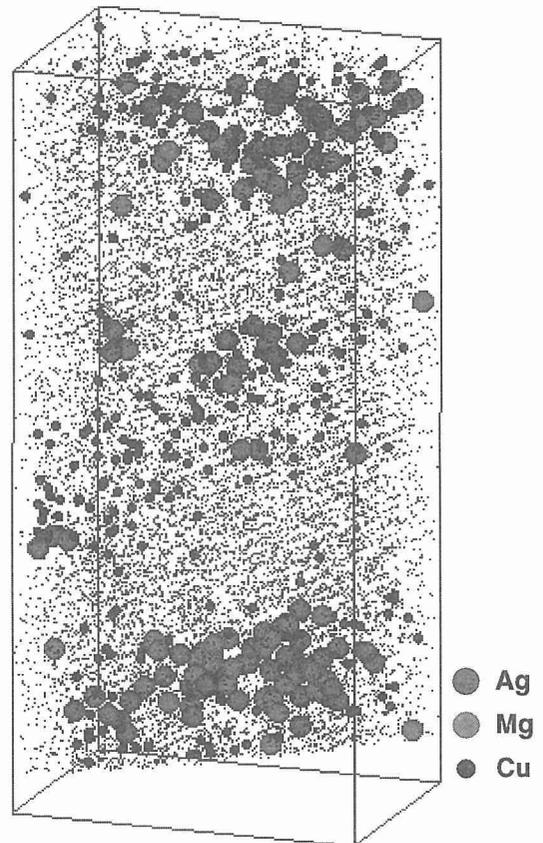


図3 180℃で5s時効された Al-1.9Cu-0.3Mg-0.2Ag 合金の3次元アトムプローブによる解析例。Ag と Mg 原子の複合クラスターが観察される。図中層状に観察されるのは Al の (111) 面の原子の積層配列である

降伏強度が700MPaと溶解鑄造法によって製造される展伸用アルミニウム合金中では最も高い強度を有しておりまた密度も低いので、次世代の航空宇宙材料として注目されている。通常のAl-Cu-Li系合金ではピーク硬さの状態において均一に分散した θ' 相と δ' 相が析出しており、それに加えて T_1 相(Al_2CuLi)が結晶粒界に粗大に不均一析出する。このためAl-Cu-Li合金では溶体化処理後に冷間加工を加えることによって転位を導入し、強度上昇に寄与する T_1 相を粒内に均一に分散させている。しかし、Mg, Agを微量に添加したWeldalite合金の場合は溶体化処理後に冷間加工を行わなくても T_1 相を粒内に均一に分散させることが可能である。これは、Mg, Agが $\{111\}$ 面に晶癖面を持つ板状の析出物の核生成を容易にしているためと考えられる。同様にAl-Cu合金にAgとMgを微量添加すると $\{111\}$ 面に Ω 相と呼ばれる板状析出物が析出するが、この析出物の場合はAgとMgが Ω/α 界面に偏析していることが1次元アトムプローブにより確認されている¹⁸⁾。Weldalite合金中の T_1 相でも同様の現象がおこっているのかどうかを確認することはAgとMgの微量添加の $\{111\}$ 板状析出物の均一分散のメカニズムを解明する上で極めて重要である。1次元アトムプローブを用いたこれまでの研究結果から T_1 相ではMgとAgの濃度が高くなっており、 θ' 相にはMgとAgが関与していないことは確認されている¹⁹⁾。ところが従来の1次元アトムプローブによる分析では T_1 相が非常に薄い板状の析出物であったために、AgとMgが T_1 相に分配しているのか、 T_1/α 界面に偏析しているのかを決定することはできなかった。1次元アトムプローブの場合、プローブホールで覆われた領域からだけ原子を収集するために、濃度を決定するための原子数が限られ、そのために濃度に大きな統計誤差が含まれることになる。一方、3次元アトムプローブでは原子種と原子位置を同時に決定するために、データを収集してから3次元表示された分析領域中の任意の領域の局所濃度を決定することが出来る。この場合原子数を十分に多くとれるので、統計誤差を少なくすることが出来る。このため単原子層程度の濃度変化も十分な精度で決定することが出来るようになる。そこで我々は3次元アトムプローブを用いて再度Weldalite中の T_1 析出物の分析を試みた。

図4は180°Cで120分時効したAl-5Li-2.2Cu-0.4Mg-0.1Ag-0.04Zr合金(Weldalite 049)を3次元アトムプローブによって $[111]_{Al}$ 方向に分析した結果である²⁰⁾。図4(a)には $\{111\}$ 面を横断面からみた原子マップが、図4(b)にはこの析出物に垂直に測定した濃度プロファイルが示されている。Al原子が層状に見えるのは、3次元アトムプローブが分析の深さ方向に単原子面の分解能を有していることを示している。 T_1 相の厚さは5原子面程度であるが、AgとMg原子はこの板状析出物とAl母相との界面に偏析している様子が観察される。このように3次元アトムプローブ

では原子の分布を原子レベルに近い分解能で観察することができるので、Al合金中に析出する超微細析出物からでも組成に関する情報を精度良く捉えることが出来る。

3 鉄鋼材料の微細組織の解析

鉄鋼材料は現在実用材料中もっとも多用されている構造材料であり、その基礎研究はすでにやり尽くされてしまったような印象も持たれている。実際、アトムプローブの金属分野への応用は鉄鋼材料の解析に始まり、現在でもこの分野に関する研究が最も多い。鉄鋼材料に関するテーマを

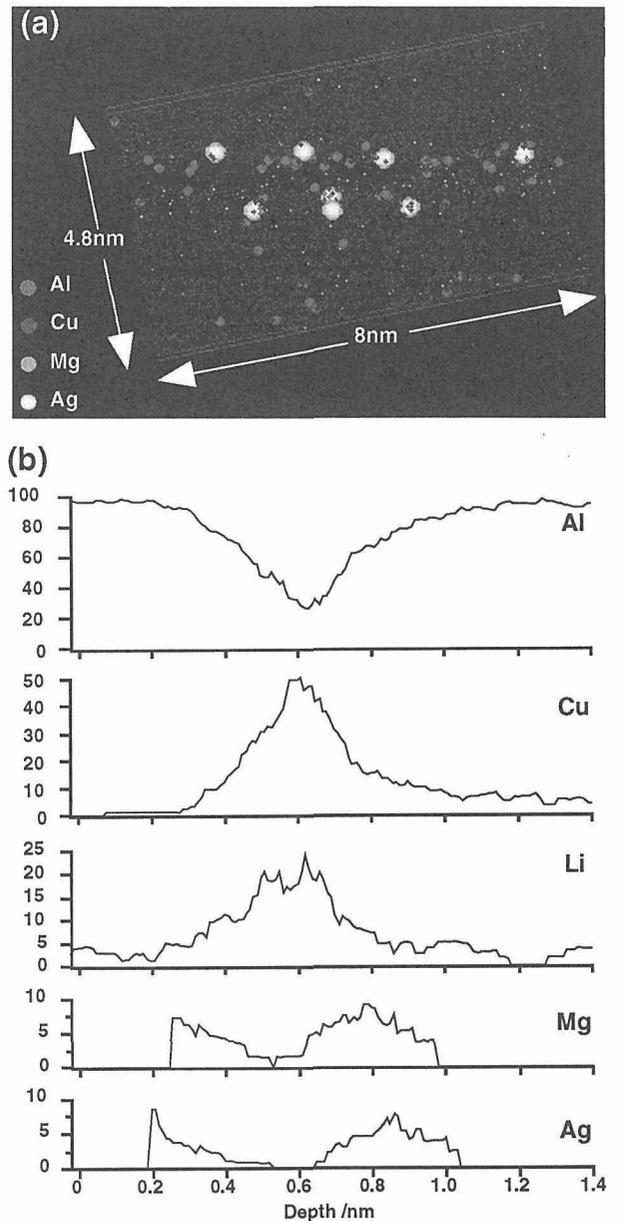


図4 (a) 180°Cで120分時効したAl-5Li-2.2Cu-0.4Mg-0.1Ag-0.04Zr合金(Weldalite 049)を3次元アトムプローブによって $[111]_{Al}$ 方向に分析して得られた原子マップと(b)板状析出物に垂直な方向への濃度プロファイル

設定すると、それに類似の研究はすでに数世代前に行われていたというような状況にしばしば遭遇する。にもかかわらず、我々は現在でもいくつかの鉄鋼材料の微細組織解析にアトムプローブを応用している。これは鉄鋼材料が現在においても最も重要な構造材料であり、かつ鉄鋼材料の微細構造が材料中最も複雑、多彩で奥が深いために研究意欲を十分刺激してくれるからである。

ピアノ線は古くから使われている鉄鋼材料であるが、現在のハイテク時代においても実用金属材料中で最も強い材料である。0.8%程度の炭素を含む共析鋼にパテンティングとよばれる熱処理を施しラメラ状のパーライト組織を得た後に、伸線により強加工を加えていくと著しい加工硬化をしめし、現在では3.6GPaの強度が実験室レベルで実現されている。材料の強度はその微細組織と深く関連があるので、加工や熱処理による材料の強化とそれを阻害する因子のメカニズムを解明するためには、その内部構造を解析することが必要である。しかし、3GPa級を超える強度のスティールコードでは、ラメラ間隔は6nm以下になり、強加工したピアノ線の微細構造はナノオーダーになっている。そのうえ、ピアノ線の微細組織形成には炭素の挙動を解明することが必要で、電子顕微鏡法による微細構造・組織解析には著しい限界がある。そこで我々は、最新の3次元アトムプローブや高分解能電子顕微鏡を駆使して、高強度パーライト鋼線の原子レベルでの微細構造解析をフロンティア構造材料センターと共同で進めている。

強加工されたピアノ線において、真歪みが増大すると、一部のセメンタイトが分解し、炭素がフェライト中へ再固溶するといわれているが炭素の固溶状態に関しては不明な点が多い。たとえば炭素は転位に固着され、加工とともに転位密度が増加し、そのために見かけのフェライト中の炭素濃度が増加すると考えられてもいるが、強加工後のラメラ組織中のフェライト中の転位密度は実は考えられているほど高くはない。図5は真歪み4.22に強加工されたFe-0.8C-0.5Mn-0.3Siパーライト鋼線の明視野像とセメンタイトの回折スポットから得られた暗視野像

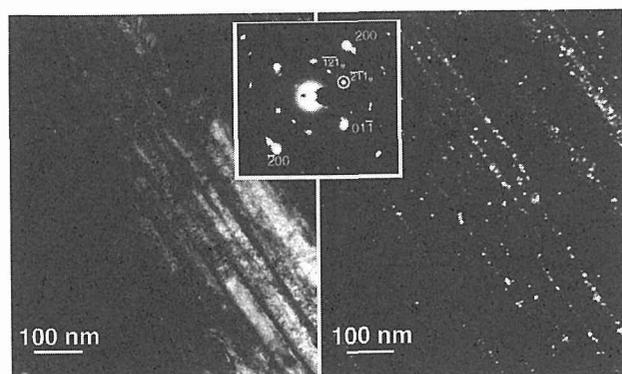


図5 真歪み4.22に強加工された Fe-0.8C-0.5Mn-0.3Siパーライト鋼線の明視野像とセメンタイトの回折スポットから得られた暗視野像

トの回折スポットから得られた暗視野像である。強加工により、パテンティング直後サブナノメートル間隔であったラメラ組織が、わずか20nm程度に微細化されている。暗視野像で観察すると、セメンタイトは高度の塑性変形によりナノオーダーに分断され、ナノ結晶状態になっている。さらに表皮部分の加工度の高いと考えられる部分では、セメンタイトは一部非晶質化していることも確認された。これらの強加工により、一部のセメンタイトが分解し、炭素がフェライト中に強制的に固溶されるといわれてきた。このことはこれまでのアトムプローブによる解析結果からも支持されていた²¹⁾。

このような現象を説明するために、伸線加工とともにフェライト中に高密度の転位が導入され、これが炭素の固着源となって見かけ上のフェライト中の固溶炭素濃度が上昇するという説明もなされてきたが²²⁾、実際には強加工後のフェライト中の転位密度は図5に見られるように、考えられている程高くない。このような炭素のフェライト中への強制固溶やその熱処理による変化を詳細に解明するために、現在我々はアトムプローブを用いて種々の加工、熱処理条件のパーライト鋼線の微細組織を解析しようとしている。図6(a)は真歪み4.2の ϕ 0.2mmのパーライト鋼線の電界イオン顕微鏡像である。このように20nm程度の間隔のラメラ組織も明瞭に観察することができる。このような原子像を得て、そこから元素の分布に関する情報を得ることができるのが3次元アトムプローブである。図6(b)には3次元アトムプローブによる炭素原子の分布状態をしめした元素マップがしめされている。炭素原子の密度が著しく高くなっている部分がセメンタイトであるが、フェライト中にも多くの炭素が固溶している様子が観察される。このようにこれまで良く理解されていなかった古くて新しいハイテク高強度材料の微細組織が現在原子レベルで解明されつつある。今後これらの解析結果から得られる知見により、さらに鋼線の高強度化への指針をあたえることが出来るのではないかと期待している。

構造用ステンレス鋼としてマルテンサイト組織に微細な析出物を分散させて、強度、耐食性の両者をバランス良く得ることのできる時効析出型のステンレス鋼がボイラー容器などに使用されている。PH17-4ステンレス鋼(Fe-17Cr-4Ni-3Cu-0.6Si-0.6Mn-0.27Nb-0.05C(wt.%))は溶体化処理後580℃4時間の析出硬化処理を行って、マルテンサイト母相中にCuを析出させ強度と靱性を得ている時効硬化型の構造用ステンレス鋼である。これを400℃程度の中温度領域で長期間使用するとさらに時効が進行し、強度上昇と共に脆化が進行する。このような中温度域の使用による脆化はこの鋼種を用いて作られる構造体の信頼性を脅かす因子として深刻な問題となっている。このような脆化は、マルテンサイト相が400℃程度の中温度域での長時間使用によりCrリッチな相とCr濃度の低い2相にスピノーダ

ル分解するためと考えられているが、この間 Cu の時効析出も同時に進行するため、脆化が相分離によるものか Cu 析出物の粗大化によるものかを検討しなければならない。

図7は400°Cで5000時間の時効処理を行った PH17-4ステンレス鋼のマルテンサイト相の1次元アトムプローブによる分析結果である。長時間時効により、マルテンサイト相がCrリッチな相とCr濃度の低い2相に分離していることが観察される。さらにCu濃度の高い析出物が観察され、この析出物にはMn, Si, Niが分配されているように観察される。しかし3次元アトムプローブにより同一の試料を解析した結果、このような1次元アトムプローブによる見かけ上のMn, Si, NiのCu析出物の分配は、実は図8にしめされるように微細なCu析出物に隣接した析出物をプ

ローブホールで同時に選択して分析してしまったために生じた artifact であることが判明した。図8(a)には3次元アトムプローブによる元素マップが、図8(b)には図(a)にしめされた円筒上の領域からえられた濃度プロファイルが示されている。この結果から明らかなように、NiとSi濃度の高い析出物(Mnもこの中に含まれていると考えられるが、3次元アトムプローブでは質量分解能の制約から、MnとFeを識別することができない)がCu析出物に接触して観察される。つまりNi, Si, Mn濃度の高い析出物(G相)が、Cu析出物とFe母相の界面で不均一析出した結果であることが分かる。このように3次元アトムプローブを用いることにより、これまで1次元アトムプローブで見えなかったような析出物の形態と組成に関する情報が正確に得られるようになってきた。

4 ナノ結晶磁性材料の微細組織解析

FeまたはCo基の非晶質合金を結晶化させると、結晶粒径が20nm以下のナノ結晶組織が形成されることがあり、このような組織をもつ合金が極めて高い透磁率を示すことが最近報告されて注目されている。これは結晶粒のサイズがferromagnetic exchange length以下になった場合に見かけの結晶磁気異方定数が低下するためである。Fe-Si-B-Nb-Cu合金はこのような現象を利用した最初のナノ結晶

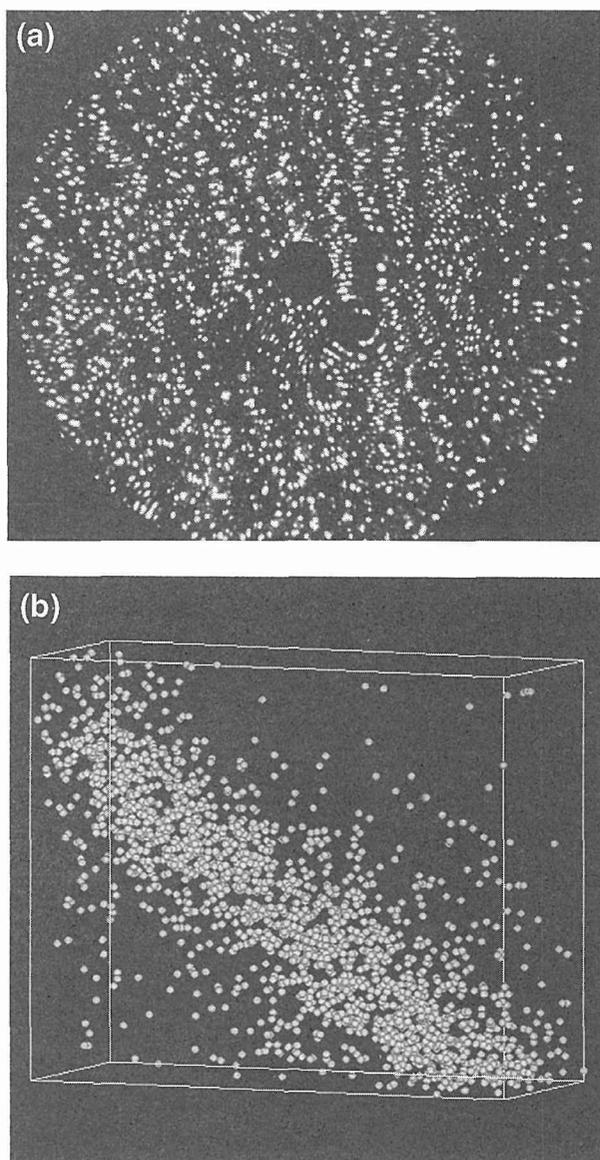


図6 (a)真歪み4.2, ϕ 0.2mmのFe-0.8C-0.5Mn-0.3Siパーライト鋼線の電界イオン顕微鏡像と(b)3次元アトムプローブによる炭素原子のマッピング

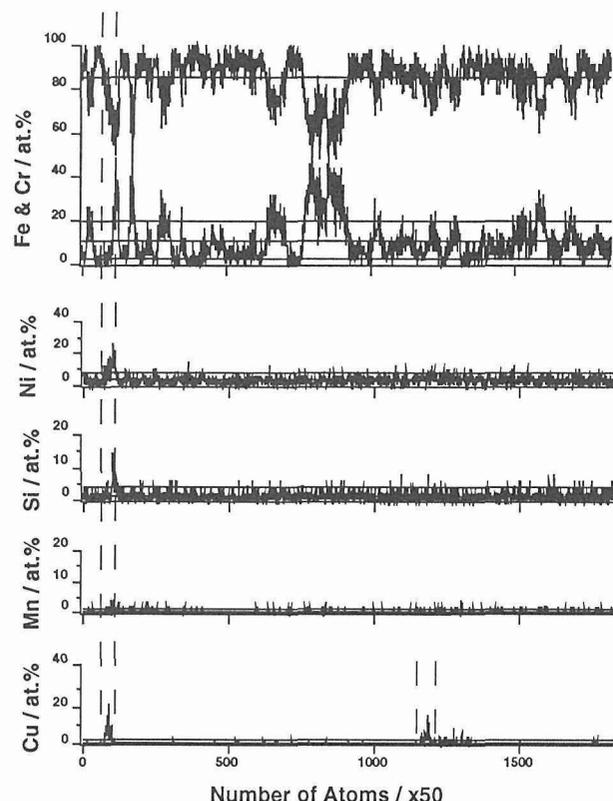


図7 400°Cで5000時間の時効処理を行ったPH17-4ステンレス鋼のマルテンサイト相の1次元アトムプローブによる分析結果

軟磁性材料の代表例であり²³⁾、この材料のアモルファス相からの結晶化によるナノ結晶組織の形成過程は1次元アトムプローブ及び高分解能電子顕微鏡による解析からおおむね明らかになっている^{24, 25)}。この合金では α -Feの初晶結晶化に先立ってCuのクラスタリングが生じることが報告

されているが、これまでの研究ではこのCuクラスタが α -Fe結晶粒の不均一核生成サイトとなっているか、初晶がCu濃度の低い非晶質部分から結晶化するのが不明であった²⁵⁾。

図9にFe-13.5Si-9B-3Nb-1Cu非晶質合金の結晶化初期(450°C, 10分)における3次元アトムプローブによる分析結果を示す。微細なCu原子の集合体が観察され、この段階においてCuは濃度が70at.%程度のクラスタを形成していることが明らかである。図9(b)は20at.%Cuの等濃度曲面であり、この図から分析領域のなかのクラスタの密度は $10^{24}/\text{m}^3$ 程度であり、ナノ結晶組織で見られる α -Fe結晶粒の数密度と同程度のオーダーであることが分かった。従って α -FeがCuクラスタを核生成サイトとして結晶化したとしても、高密度の α -Feを含むナノ結晶組織の形成は十分可能であることが分かる。実際にCu粒子が α -Feの核生成サイトとして作用していることを裏付ける3次元アトムプローブによる解析例が図10に示されている。

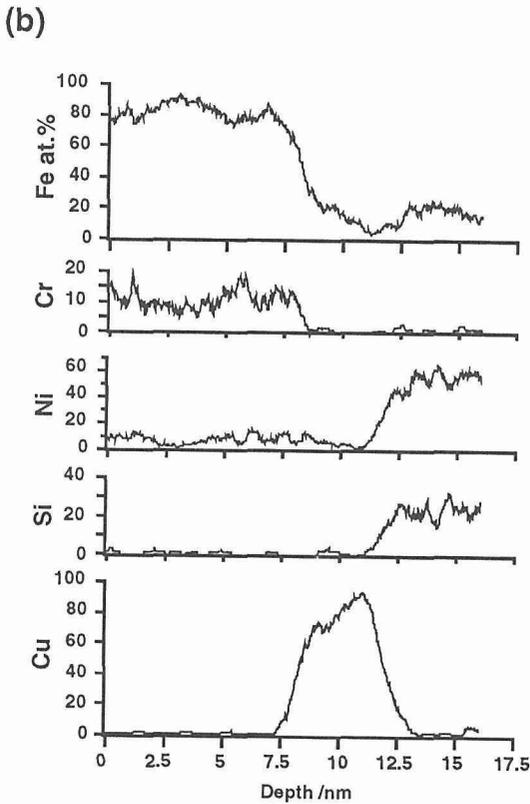
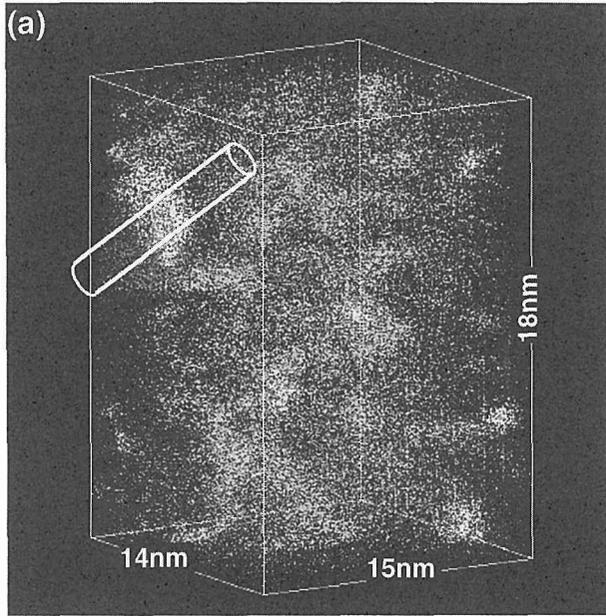


図8 (a)400°Cで5000時間の時効処理を行ったPH17-4ステンレス鋼のマルテンサイト母相の3次元アトムプローブによる原子マッピングと(b)Cu析出物近傍の濃度プロファイル。Ni, Si, Mn濃度の高い析出物がCu析出物に接触して観察される

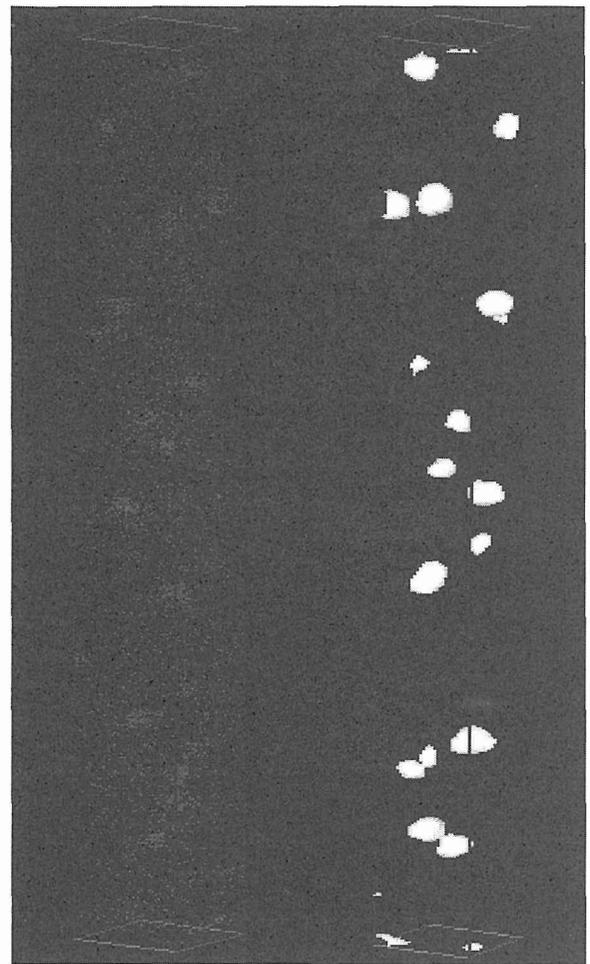


図9 Fe-13.5Si-9B-3Nb-1Cuアモルファス合金における450°C10分間の時効後の(a)3次元アトムプローブによる合金中のCu原子の分布および(b)Cu 20at.%の等濃度面

Cu のクラスターに隣接して α -Fe 相が観察されていることから、Cu クラスターを不均一核生成サイトとして α -Fe が晶出したと考えられる。この段階で Cu は既に fcc 構造をもつ微結晶であることも高分解能電子顕微鏡により確認されており、おそらく α -Fe は fcc Cu の (111) 面に (110) 面を接触させるような方位関係で不均一核生成したと予想される。これを証明するために、現在高分解能電子顕微鏡による追試を進めている。

ナノ結晶組織は軟磁気特性を発現するために有用なばかりではなく、大きな体積分率を有する軟磁性相と高い結晶磁気異方性を有する硬質磁性相をナノスケールで複合化させると、交換スプリング磁石として分類される磁石合金を作成することも可能である。最近我々は Co と Ga を複合添加した $\text{Fe}_3\text{B}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ナノコンポジット磁石の微細組織を 3次元アトムプローブで解析し、磁気特性を向上させるために添加された Co や Ga が組織形成にどのような役割を果たしているかを解明しつつある²⁶⁾。

5 Co-Al-O グラニューラー薄膜の微細構造

Co-Al-O グラニューラー薄膜は絶縁体マトリクス中に磁性金属粒子が分散した金属-非金属グラニューラー薄膜の一つである。この Co-Al-O グラニューラー薄膜は低 Al 濃度側では軟磁気特性を、高 Al 濃度側では巨大磁気抵抗効果を示し、磁気および電気伝導特性等について多くの研究が精力的に行われている^{27,28)}。三谷らは電子のトンネル現象に由

来すると考えられる磁気抵抗変化 (TMR) を示す $\text{Co}_{72}\text{Al}_{28}\text{O}$ グラニューラー薄膜について電気抵抗率、MR 比の酸素濃度依存性について検討し、30at%O 近傍で MR 比は最大値をとることを報告している²⁹⁾。この MR 比の挙動は微細組織と密接に関係することが予想されるが、TMR を示すグラニューラー薄膜では微細組織に関する研究はほとんど行われていないのが現状である。そこで本研究では電子の伝導と磁気抵抗効果、さらに微細構造との基本的な関係を理解するために、種々の酸素濃度の $\text{Co}_{72}\text{Al}_{28}\text{O}$ 系グラニューラー膜の微細構造を電子顕微鏡ならびに X 線小角散乱を用いて定量的に評価した³⁰⁾。

図11に種々の酸素濃度の試料の透過電子顕微鏡像を示す。酸素濃度の変化により微細組織は大きく変化する。 $\text{Co}_{72}\text{Al}_{28}$ 試料が比較的大きな B2 構造を持つ Co-Al の結晶粒から成るのに対し、 $\text{Co}_{61}\text{Al}_{26}\text{O}_{13}$ 試料はきわめて微細な組織を有している。明るく見えている領域が Al, O を主成分とする非晶質相、暗く見えている領域が Co を主成分とする粒子である。この組成では電気抵抗率 ρ の大きさおよび温度依存性は依然として金属的であり、図11(b)に示したように微細組織は明るい領域 (非晶質絶縁相) が暗い領域 (金属粒子) に取り囲まれており、金属粒子が互いに接触している。パーコレーション濃度を越えた $\text{Co}_{46}\text{Al}_{19}\text{O}_{35}$ 試料では反対に暗い領域 (金属粒子) が主相である明るく観察される非晶質絶縁相に取り囲まれていることがわかる (図11(c))。図12に MR 比が最大となる試料の高分解能電子顕微鏡像を示す。粒子の上部は fcc、下部は hcp の積層に対応しており、積層欠陥が存在している。ほぼすべての Co 粒子にこのような積層欠陥が含まれ、X 線および電子線回折パターンにも hcpCo と fccCo の回折線が混在する。さらに、ナノビーム EDX 分析の結果、MR 比が最大となる試料では、Co 粒子が Al をほとんど含まないことがわかった。酸素濃度が高い $\text{Co}_{38}\text{Al}_{15}\text{O}_{47}$ 試料の電子線回折パターンは CoO のリングが支配的であり、微細組織も図11(d)のように大きく異なっているが、酸素濃度が20~

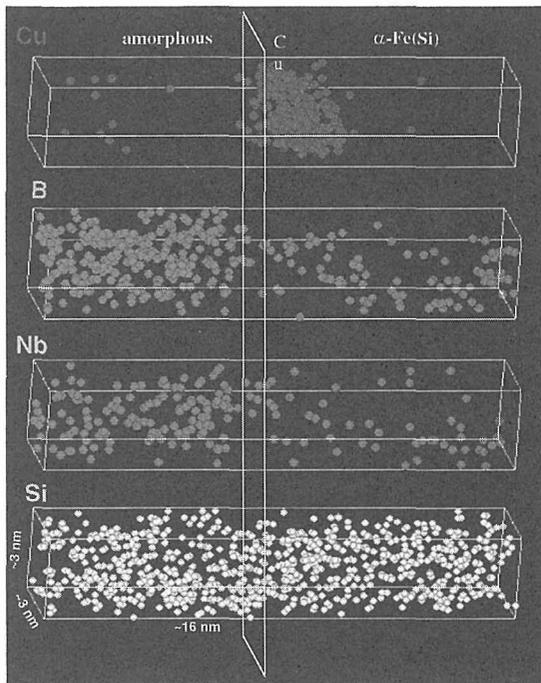


図10 550°C10分間熱処理された Fe-13.5Si-9B-3Nb-1Cu 合金の Cu 析出物近傍の原子分布。Nb, B の分布状況から Cu 析出物が α -Fe に接触していることが分かる

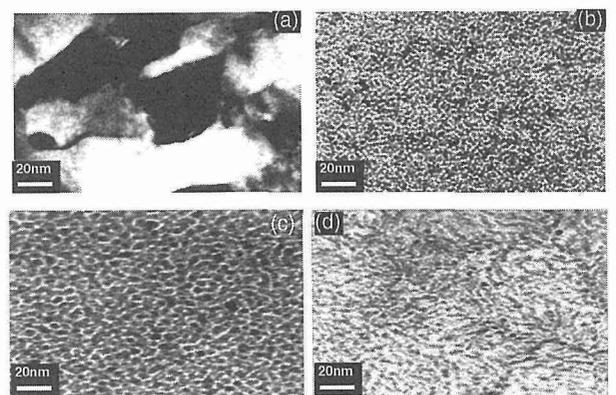


図11 $\text{Co}_{72}\text{Al}_{28}\text{O}$ 薄膜の種々の酸素濃度における微細構造の変化

40at%の試料では、いずれの微細組織とも図11(c)とほとんど差異はない。

しかしながら、これらの試料のX線小角散乱には粒子間の干渉によるピークが現れ、このピーク位置から求めた平均粒子間隔(重心間距離)は図13に示したようにMR比

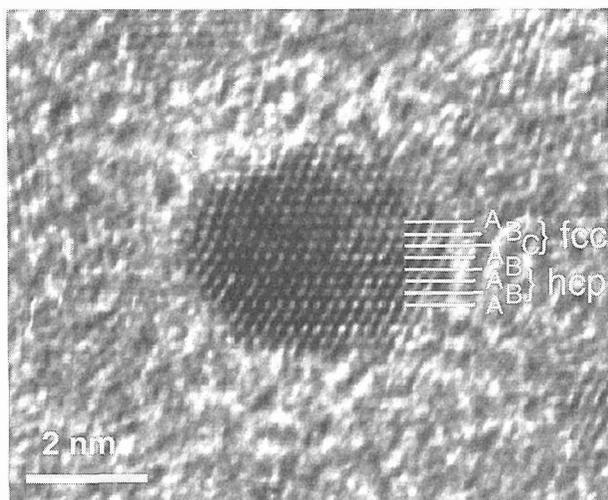


図12 最も大きな磁気抵抗変化の観察される試料のグラニューラー組織の高分解能電子顕微鏡像

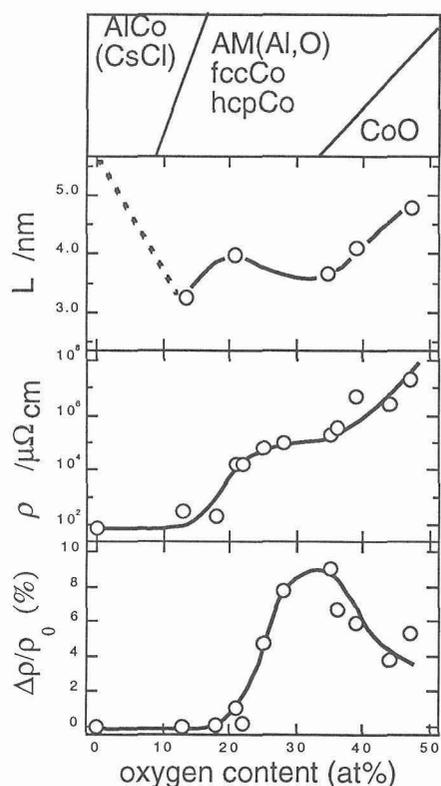


図13 X線小角散乱にあらわれた粒子間干渉によるピークから求めた粒子間距離と磁気抵抗変化の相関関係。このピーク位置から求めた平均粒子間隔(重心間距離)はMR比が最大となる試料で極小値をとる

が最大となる試料で極小値をとる。また、20~40at%の試料のスケールした小角散乱プロファイルはほぼ一致し、このことから粒子径、絶縁相の厚さともにMR比が最大となる試料で極小となると考えられる。絶縁相の厚さが薄いほど絶縁相に含まれるCo原子によるスピンの散乱確率が下がり、スピンの保存されやすくなるのが平均粒子間隔が極小となる試料でMR比が最大となることの一因として考えられる。

6 おわりに

本研究ではアトムプローブなどの高分解能材料解析手法を活用することによって実用合金中での時効析出過程による組織変化や析出物の組成分析をナノスケールで行い、これまでの解析手法では得られなかったような微細構造に関する知見を原子レベルで得ることができた。3次元アトムプローブを用いることで種々の金属材料中の合金元素を軽元素を含めて定量的に3次元実空間中に描き出すことが可能となり、実用合金からナノ結晶、非晶質合金に至る様々な材料についての時効、熱処理などにおける合金元素の挙動を原子レベルで解析することが可能となった。このような実験的アプローチを多くの先端金属材料の微細構造解析に応用することによって、材料特性の発現機構に関する重要な知見が得られると考えている。アトムプローブ法はサブナノスケールでの組成分析に最適な手法であるが、構造に関する情報がほとんど得られないので構造に関しては電子顕微鏡法との併用、さらには平均的な粒子サイズの定量的な解析には小角散乱法との併用が有効である。

現在我々の3次元アトムプローブでは、イオンの飛行時間測定に際してエネルギー補償を行っていないので、質量分析で質量電荷比の近い元素の分離が出来ないという制約がある。今後の課題としてはパルス印加法の改善や、エネルギー補償器の導入による質量分解能の改善が望まれる。

参考文献

- 1) M. K. Miller, A. Cerezo, G. D. W. Smith and M. G. Hetherington: Atom Probe Field Ion Microscopy, Oxford University Press, 1996.
- 2) 宝野和博: 電子顕微鏡31, 74(1996).
- 3) A. Cerezo, T. J. Godfrey and G. D. W. Smith, Rev. Sci. Instrum., 59, 862(1988).
- 4) D. Blavette, B. Deconihout, A. Bostel, J. M. Sarrau, M. bouet and A. Menand, Rev. Sci. Instrum., 64, 2911(1993).
- 5) K. Hono, N. Sano and T. Sakurai, Surf. Sci. 266, 350(1992).
- 6) D. W. Pashley, J. W. Rhodes and A. Sendorek, J. Inst. Metals, 94, 41(1966).
- 7) D. W. Pashley, M. H. Jacobs and J. T. Vietz, Phil. Mag., 16, 51(1967).
- 8) 橋本直子, 佐賀 誠, 菊池正夫, 植森龍治, 丸山直紀:

軽金属学会春季大会講演概要集 (1994).

- 13) M. Murayama, K. Hono, M. Saga and M. Kikuchi, *Mat. Sci. Eng. A*, in press.
- 14) K. Hono, T. Sakurai and I. J. Polmear, *Scripta Metall. Mater.* **30**, 695(1994). 92.
- 15) M. Murayama and K. Hono, *Scripta Mater.*, in press.
- 16) S. P. Ringer, K. Hono, T. Sakurai and I. J. Polmear, *Scripta Mater.*, **36**, 517(1997).
- 17) J. R. Pickens, F. H. Heubaum, L. S. Kramer, *Scripta Metall. Mater.* **24**, 457(1990).
- 18) K. Hono, N. Sano, S. S. Babu, R. Okano and T. Sakurai, *Acata Metall. mater.* **41**, 829(1993).
- 19) S. P. Ringer, K. Hono, I. J. Polmear and T. Sakurai, *Proc. Solid-Solid Phase Transformations*, eds. W. C. Johnson, J. M. Howe, D. E. Laughlin, W. A. Soffa, TMS, Warrendale, Pennsylvania, 1994, pp. 165.
- 20) M. Murayama and K. Hono, submitted to *Phil. Mag. Lett.*
- 21) T. Tarui, T. Takahashi, S. Ohashi and R. Uemori, *Iron and Steelmaker*, **21**, 25(1994).
- 22) H. W. Read, W. T. Reynolds Jr., K. Hono and T. Tarui, *37*, 1221(1997).
- 23) Y. Yoshizawa and K. Yamauchi, *Mater. Trans. JIM*, **31**, 307(1990).
- 24) K. Hono, K. Hiraga, Q. Wang, A. Inoue and T. Sakurai, *Acta Metall. Mater.*, **40**, 2137(1992).
- 25) K. Hono, J-L. Li, Y. Ueki, A. Inoue and T. Sakurai, *Appl. Surf. Sci.*, **67**, 398(1993).
- 26) D. H. Ping, K. Hono and S. Hirose, *J. Appl. Phys.* submitted.
- 27) S. Ohnuma, H. Fujimori, S. Mitani and T. Mautsuno: *J. Appl. Phys.*, **79**, 5130(1996).
- 28) H. Fujimori, S. Mitani and S. Ohnuma: *Mat. Sci. Eng.*, **B31**, 219(1995).
- 29) S. Mitani, H. Fujimori and S. Ohnuma: *J. Magn. Magn. Mat.*, **165**, 141(1997).
- 30) M. Ohnuma, K. Hono, E. Abe, H. Onodera, S. Mitani and H. Fujimori, *J. Appl. Phys.* **82**, 5646-5652(1997).
- APFIM studies of nanocrystallizations of amorphous alloys
MRS Proceedings, **400**, 203-208(1996).
- 5) J. Nishimaki, K. Hono, N. Hasegawa and T. Sakurai
Three dimensional atom probe analysis of CoCrTa thin film
Appl. Phys. Lett., **69**, 3095-3097(1996).
- 6) 宝野和博
3次元アトムプローブによる金属材料のサブナノメーター分析
まてりあ, **35**, 267-274(1996).
- 7) Y. Zhang, K. Hono, A. Inoue and T. Sakurai
Partitioning of Si in nanocrystalline Fe-Zr-B-Si alloy
Appl. Phys. Lett., **69**, 2128-2130(1996).
- 8) 宝野和博, 桜井利夫
アトムプローブによる非晶質合金のナノ結晶化の研究
まてりあ, **35**, 843-848(1996).
- 9) 宝野和博
アトムプローブ電界イオン顕微鏡の現状と新しい応用電子顕微鏡, **31**, 74-80(1996).
- 10) H. G. Read, K. Hono, A. P. Tsai and A. Inoue
Atom probe studies of supercooled liquids
J. de Phys. IV, C5, 211-216(1996).
- 11) H. G. Read and K. Hono
Phase-separation, partitioning and precipitation in MA956, an ODS ferritic stainless steel
J de Phys. IV, C5, 223-228(1996).
- 12) H. G. Read, H. Murakami and K. Hono
Decomposition precedes Al partitioning in MA956, an ODS ferritic stainless steel
Scripta Mater. **36**, 355-361(1997).
- 13) S. P. Ringer, K. Hono, T. Sakurai and I. J. Polmear
Cluster hardening in an aged Al-Cu-Mg alloy
Scripta Mater., **36**, 517-521(1997).
- 14) H. G. Read, K. Hono, A. P. Tsai and A. Inoue
Preliminary atom probe studies of PdNi(Cu)P supercooled liquids
Mater. Sci. Eng. A, A226/228, 453-457(1997).
- 15) K. Hono, Y. Zhang, A. Inoue and T. Sakurai
APFIM studies on nanocrystallization of amorphous alloys
Mater. Sci. Eng. A, A226/228, 498-502(1997).
- 16) K. Hono and T. Sakurai
Recent atom probe studies at IMR - a comprehensive review
Sci. Rep. RITU, A44, 223-240(1997).
- 17) S. P. Ringer, C. R. Hutchinson, K. Hono, I. J. Polmear and T. Sakurai
Clustering and precipitation processes in microalloyed aluminium alloys
Sci. Rep. RITU, A44, 241-251(1997).
- 18) H. G. Read, W. T. Reynolds Jr., K. Hono and T. Tarui
APFIM and TEM studies of drawn pearlitic wire

研究発表

(誌上)

- 1) Y. Zhang, K. Hono, A. Inoue and T. Sakurai
Clustering of Cu prior to the crystallization reaction in an Fe-Zr-B-Cu amorphous alloy
Scripta Mater. **34**, 1705-1710(1996).
- 2) K. Hono, E. Abe, T. Kumagai and H. Harada
Mechanism of ultrafine lamellar structure formation in Ti-48at.%Al alloy
Scripta Mater. **35**, 495-499(1996).
- 3) Y. Zhang, K. Hono, A. Inoue and T. Sakurai
APFIM studies of nanocrystalline microstructural evolution in Fe-Zr-B(-Cu) amorphous alloys
Mater. Sci. Eng. A, 217/218, 407-413(1996).
- 4) K. Hono, Y. Zhang, A. Inoue and T. Sakurai

- Scripta Mater. 37, 1221-1230(1997).
- 19) M. Ohnuma, E. Abe, K. Hono, H. Onodera, M. Mitani and H. Fujimori
Microstructure of Co-Al-O granular alloy thin films
J. Appl. Phys., 82, 5646-5652(1997).
- 20) M. Murayama, K. Hono, M. Saga and M. Kikuchi
Pre-precipitation solute clustering in Al-Mg-Si alloys
Mater. Sci. Eng. A, A250, 127-132(1998).
- 21) K. Hono, Y. Zhang, T. Sakurai and A. Inoue
Microstructure of a rapidly solidified Al-4V-2Fe ultrahigh strength aluminum alloy
Mater. Sci. Eng. A. (1998), A250, 152-157(1998).
- 22) M. H. Hong, K. Hono and M. Watanabe
Microstructure of FePt/Pt magnetic thin films with high perpendicular coercivity
J. Appl. Phys. (1998) 84, 4403-4409(1998).
- 23) K. Hono and M. Murayama
Nanoscale microstructural analyses by atom probe field ion microscopy
High Temperature Materials and Processes, 17, 69-85 (1998).
- 24) D. H. Ping, K. Hono and S. Hirosawa
Partitioning of Ga and Co in a $\text{Fe}_3\text{B}/\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ nanocomposite magnet
J. Appl. Phys. 83, 7769-7779(1998).
- 25) M. Murayama and K. Hono
Three dimensional atom probe analysis of pre-precipitate clustering in Al-Cu-Mg-Ag alloys
Scripta Mater. 38, 1315-1319(1998).
- 26) M. H. Hong, W. T. Reynolds and K. Hono
Atom probe and transmission electron microscopy investigations of heavily drawn pearlitic steel wire
Met. Mater. Trans. A, in press.
- 27) 村山光宏, 宝野和博
アトムプローブ FIM によるサブナノメートル分析 熱処理, 38, 20-25(1998).
- 28) M. Murayama, Y. Katayama and K. Hono
Microstructural evolution in PH 17-4 stainless steel after long term aging at 400°C Met. Mater. Trans. A., in press.
- 29) L. Reich, M. Murayama and K. Hono
Three dimensional atom probe characterization of solute clusters and precipitates in Al-Cu-Mg-Ag alloy
Acta Mater. 46, 6053-6062(1998).
- 30) K. Hono, M. Ohnuma, D. H. Ping and H. Onodera
Cu clustering and Si partitioning in the early crystallization stage of an $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Nb}_3\text{Cu}_1$ amorphous alloy Acta Mater. in press.
- 31) M. Murayama and K. Hono
Pre-precipitate clusters and precipitation processes in Al-Mg-Si alloys
Acta Mater. submitted.

粒子アSEMBルによるインテリジェント機能発現に関する研究

総合研究

インテリジェント材料研究グループ

新谷紀雄, 江頭 満, 岸本 哲, 京野純郎, 小林幹彦, 今野武志,

檀 武弘, 長谷正司, 不動寺浩, 桑原 誠*

平成4年度～平成8年度

要 約

材料に複数の機能をもたせた多機能材料や、さらには、センサー機能やアクチュエータ機能をうまく組み合わせさせて電子部品や機械部品並の高度な機能を発現するインテリジェント材料が重要な将来材料と位置づけられている。このような材料を創製しうる材料プロセスとして、粒子アSEMBル技術を開発している。粒子アSEMBルの考え方は、有用な機能をもった複数種類の粉体粒子を3次元的に秩序正しく周期的に配列させることにより、粉体粒子のもっている機能を足し合わせたり、組み合わせたりして、上記インテリジェントの機能を発現しようとする研究である。

粒子をアSEMBルする方法として、複数種類の粉体粒子を規則性をもって複合化させた、いわゆるオーダーミクスチャー粒子を作製し、このような複合粒子の集合体からなる多機能材料を創製する方法、粉体粒子をマイクロプローブにより、1個ずつ吸着し、所定の位置に配置し、その場所に接合する技術の開発、及び電子・イオンビームにより、セラミックス基板上にプラス或いはマイナス極に帯電させた帯電描画像を形成し、帯電に伴う静電気力により粉体粒子を帯電描画像上に並べる技術の開発、の3種のアプローチを実施しており、現在までに次のような研究成果が得られている。

(1) 強制帯電法により、2種類の大きさの違う粉体粒子をプラス或いはマイナスの任意の極に帯電させ、両粉体粒子を混合させることにより、大きい粒子の周りに小さい粒子を連続的に或いは分散して付着させたオーダーミクスチャー粒子の作製に成功した。この方法を用いて、半導体化チタン酸バリウムを親粒子とし、インジウム粒子を子粒子としたオーダーミクスチャー複合粒子を作製し、この複合粒子充填体が半導体化チタン酸バリウム焼結体と同じPTC特性（温度上昇に伴い電気抵抗が急増する特性）を示すことを明らかにした。このことは、PTC特性ヒーターや電子部品が塗布等により作製可能になることを意味する。また、半導体化チタン酸バリウム粒子、マンガン系酸化物を主成分とするNTC粒子及びインジウム粒子の3種類の粒子からなる複合粒子を作製し、この複合粒子充填体がPTC及びNTCの両特性を併せもつ多機能性を示すことを明らかにした。

(2) タングステン製のマイクロプローブを用い、プローブ操作及びプローブと金属基板との間の電圧制御により、基板上の金属粒子をプローブ先端に吸着・脱離させること、グロー放電により金属粒子を基板や他の粒子に接合させることなどに成功した。この方法を駆使し、磁歪特性をもつニッケル合金粒子を用いて、マイクロアクチュエータを試作した。

(3) 電子・イオンビームを用いて、セラミックス基板上に帯電描画像を形成し、シリカ粒子をその上に配列させることに成功した。この技術を用いて、マイクロガスセンサー等の開発を行っている。

1 緒言

今後重要となる材料研究は、材料自身がセンサー、アクチュエータ及びプロセッサ機能を併せもち、電子部品や機械部品のような高度で便利な機能を発現するインテリジェント材料の研究であり、そのため、国がインテリジェント材料研究を先導していく必要があると、科学技術庁の航空・電子等技術審議会答申「環境条件に知的に応答し、機能を発現する能力を有する新たな物質・材料の創製に関する

総合的な研究開発の推進について¹⁾に謳われている。材料がそのような機能をもつことが可能であろうか。現在、最も研究投資がなされ、高い技術水準を誇るエレクトロニクス分野におけるICを例にとると、IC1個の中に真空管に相当する機能素子、抵抗、コンデンサー等が微細加工により多数、一体的に組み込まれ、装置に相当する機能をもっている。ICは、一種のインテリジェント材料といえるであろう。もっと多くの分野で、このような展開が期待されよう。IC化のキーテクノロジーは多種の機能を一体化させる集積化技術であろう。そこで、本研究プロジェクトでは、材料機能を集積化させる主要な方法として、粒子アSEMBル技術の開発に着手することにした。

* 客員研究官（東京大学）

粒子アSEMBル技術研究は、機能をもつ単位であり、安定して供給可能であり、そしてアSEMBル可能な形態であるものとして、粉体粒子（以後単に粒子と呼ぶ）を選択し、粒子のもっている機能を加算することにより多機能材料を、また組み合わせて機能をシステム化させることによりインテリジェント材料を創製しようとする試みである。このような試みは、従来ないものであり、先ず、アSEMBル技術そのものの開発に重点をおいて研究開発を進めた。

2 粒子アSEMBル技術の概要

2.1 粒子アSEMBル基盤技術の現状

粒子を含めた微小物のハンドリング技術として研究されている方法をまとめたのが図1である。図ではハンドリングすべき物の大きさ、その応用を併せて示している。粒子の位置制御は、粒子の大きさに応じて様々な手段があるが、それらは扱う対象が単一粒子であるか粒子群であるかにより、先ず、2種の系統に分けられる。最初の系統は、粒子を1つずつ操作していく方法で、個々の粒子の位置制御は厳密である反面、大量の粒子を集積していくことは実際には困難である。2番目の系統は、粒子を群としてまとめて位置制御を行う方法である。そのため、個々の粒子の位置制御には不確実さがあるが、大量の粒子を集積することができる。大量の粒子を集積化するもう一つの方法として、粒子の自己組織化を利用する方法がある。この方法は、

大量の粒子の相対的な位置関係を精密に制御でき、2次元或いは3次元の周期構造体を作ることができるが、生成構造体の位置を制御することはできない。

粒子を集積化して、材料を創製し、部品を作製するには、サブミクロン以上の大きさの粒子を対象とする方が効率が良いが、図からも分かるように、研究はナノ粒子に集中しており、サブミクロン以上の粒子アSEMBル技術は未踏領域となっている。そこで、本研究では、サブミクロン以上の大きさの粒子を主対象とする粒子アSEMBル技術を開発することにした。

2.2 粒子アSEMBル技術の概要

本研究では、多機能材料やインテリジェント材料創製につながる有望な粒子アSEMBル技術として、図1及び2に示すような、粒子間の相互作用によりオーダードミクスチャー粒子を作製する粒子複合化技術の開発、粒子1個ずつをプローブにより、つまみ上げ、正確に配置し、接合するプローブマニピュレーション技術の開発、そして、電子・イオンビームにより基板上に帯電描画し、帯電像上に粒子を付着させ、粒子配列体を作製するビーム配列技術の開発の3種のアプローチを並行的に実施した。

粒子複合化技術は、複数種類の粒子を逆極に帯電させ、両者を混合することにより図2に示すようなオーダードミクスチャーとし、オーダードミクスチャー粒子を集積化させることにより、粒子の機能を加算させた多機能材料の創

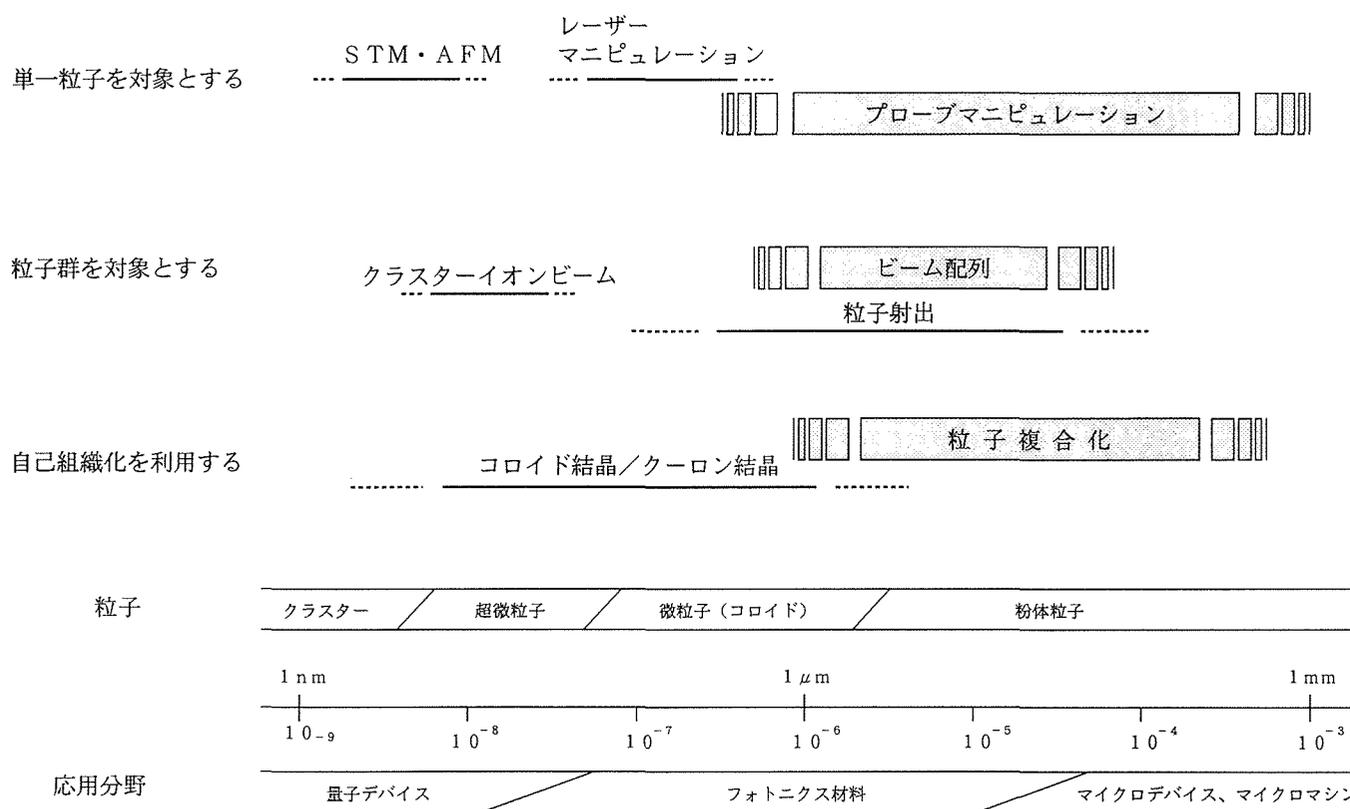


図1 粒子アSEMBル基盤技術マップ

製を目指している。

プローブマニピュレーション技術は、プローブ操作とプローブと基板間の電圧制御により、粒子1個ずつを目的の位置に配置し、設計通りに粒子を3次元的に配列し、粒子の機能を加算するだけでなく、相互作用も活かし、高次機能を発現させることを目標としている。

ビーム配列技術は、電子・イオンビーム描画により、高速で複雑な帯電像を得、帯電像上に粒子を一度に並べ上げ、この操作を繰り返すことにより、機能粒子からなる周期構造体を作製し、多機能、さらにはインテリジェントの機能を発現させる材料創製方法として確立させることを目標としている。

3 粒子複合化技術の開発と多機能材料の開発

3.1 粒子複合化技術の概要

粒子複合化技術として、本研究では強制帯電処理を採用した。二種の粒子の単純な混合のみにより、複合粒子を作

製することは可能であるが、粒子種間の接触電位差に基づく帯電を利用するため²⁾、粒子種の組み合わせに依存し且つ高帯電量は期待できないので、適用範囲が大きく制限される。これに対して、強制帯電処理では、帯電量、粒子種の組み合わせに理論的な制限はなく、いかなる粒子種の組み合わせによる複合粒子も実質的に作製可能である。

このようにして作製された、コアである親粒子とその表面に分散付着した子粒子とから成る複合粒子を構成単位とするバルク材は、粒子種に固有の各機能を併せ持つ多機能材料として使用できるほか、粒子を使用することによる相乗効果・機能の付加が期待される。

帯電処理装置は、図3に示すように対向接地電極、内径4mm、長さ21mmの一端封じの真ちゅう製円筒から成る電極、これに振動を与える圧電素子、および高圧電源、振動用電源で構成され、正負帯電用にそれぞれ一組、計二組用意した。帯電実験は、円筒電極にそれぞれ親粒子、子粒子を適量装入し、電極開口部を閉じ、それぞれ逆極性の

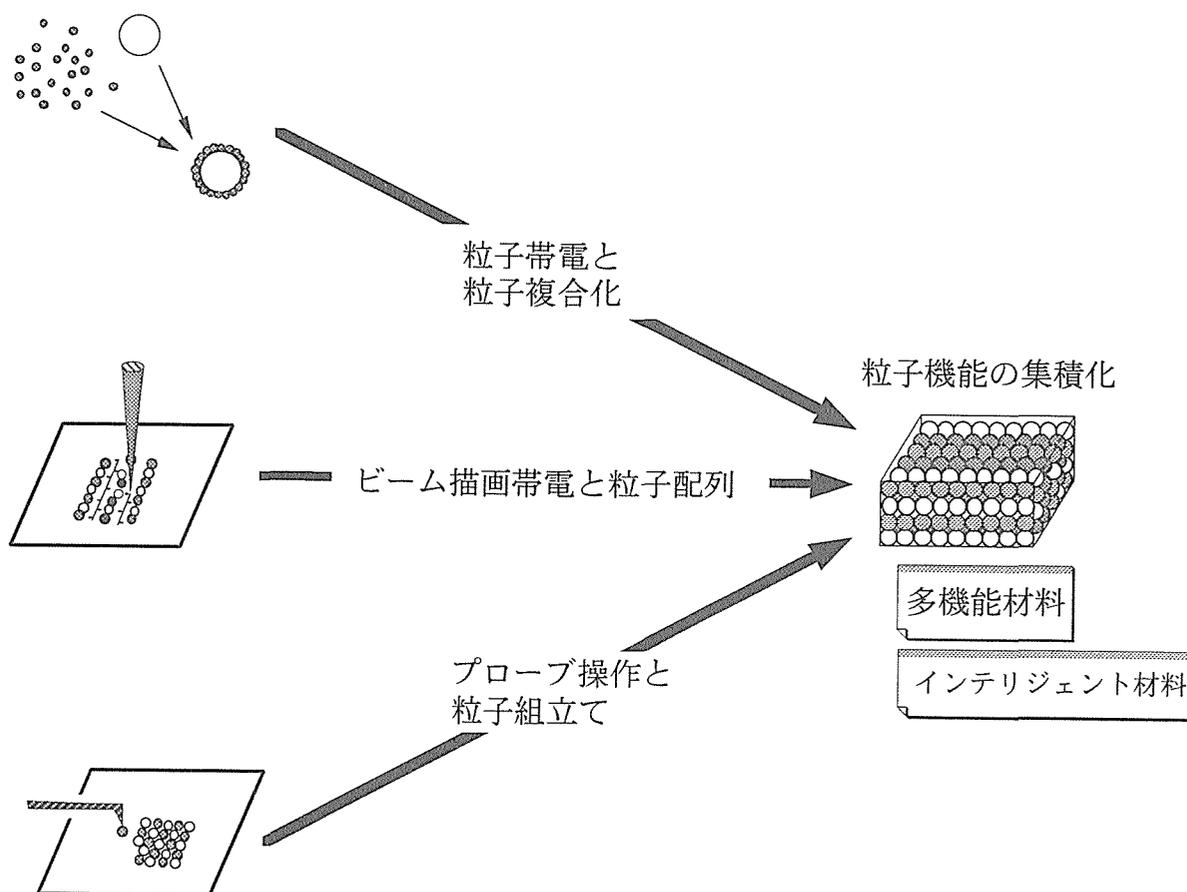


図2 粒子アSEMBルによる多機能材料・インテリジェント材料の創製

直流高電圧を印加する。続いて振動電圧を印加し、装入粒子の電極内での転動を促す。一定時間この状態を保持したのち、同時に電極開口部を開き、逆極性に帯電した粒子を静電界領域内に排出させ、静電引力により粒子の複合化を行わせる。

粒子の帯電量は、円筒電極開口部の直下にファラデーケージを置き、ケージ開口部を目開き1.5mmのステンレススチール製金網により静電遮蔽して測定した。なお、静電遮蔽をするのは、粒子排出時に帯電粒子とともに、高電界により電離したガス状のイオンがファラデーケージ内に流入し、測定帯電量に誤差を生ずるのを防止するためである。

電気抵抗の温度依存性の測定のために、内径1.8, 2.0mmのアルミナあるいは透明石英管内に複合粒子を充填し、In箔を介してステンレススチール製ロッド電極を上下より挿入して測定セルとし、これを恒温槽内にセットし、恒温槽内温度を室温からInの融点近傍まで昇降温して変化させた。この間一定電流を印加しセルの抵抗変化を測定した。この際、セル内の状態を一定に保持するため重錘により一定の荷重をかけた。

実験に供した粒子はAu粒子、正の電気抵抗温度係数を持つPTC粒子、負の電気抵抗温度係数を持つNTC粒子³⁾、In粒子の4種類である。Au粒子は石福金属製の直径400 μ mの球状粒子、PTC粒子は三井鉱山マテリアル製“PTC POWDER0508”粉をめものうの乳鉢ですりつぶし、油圧ハンドプレス機により80~320kgf/mm²の圧力でディスク状に圧粉したのち、数百 μ mの小粒子に分割し、これをアルミナ製のつぼに入れ、1330 $^{\circ}$ Cで1時間熱処理を行い110 $^{\circ}$ C/hrの冷却速度で徐冷して得た、直径150~800 μ mの半導体化したBaTiO₃粒子。NTC粒子はフェンウォール・エレクトロニクス製のディスク型NTCサーミスタ143-103QAG-RC1の焼結体部分を、めものうの乳鉢で粉碎後ふるい分けして32 μ m以下の粒子としたものである。この

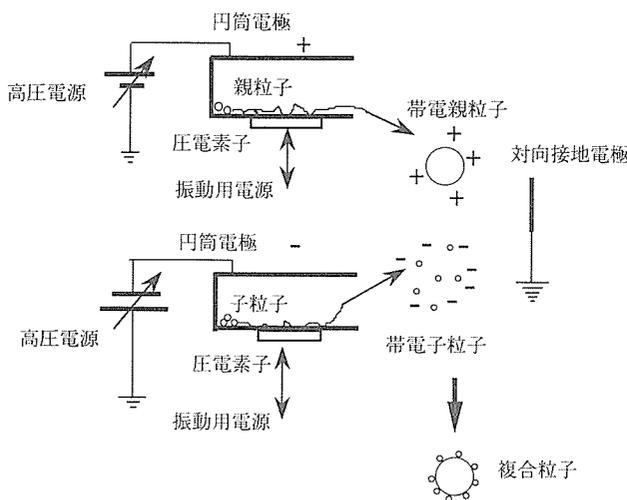


図3 粒子強制帯電装置の模式図

ためその形状は片状のものが多くきわめて不規則である。またIn粒子は三津和化学製金属In粒子の20 μ mふるい下である。

3.2 実験結果と考察

3.2.1 強制帯電による粒子の帯電量の測定

帯電処理による粒子の複合化においては、まず粒子の帯電量を正確に知ることが重要である。そこで、物理的にも化学的にも安定した金属であるAuの、粒径400 μ mの粒子を用いて帯電量を測定した。図4はその一例を示したものであり、ファラデーケージ中の電荷量は帯電粒子の飛来がなくても、周囲の雑音で増加するが、その大きさが粒子の帯電量に比して小さくかつほぼ一定であるため、これをブランク値とみなして差し引くことが容易に可能である。帯電粒子が飛来すると大きなジャンプを示すことがわかる。電極開口部の開放のみによっては、このような大きなジャンプは観測されないことを確認しており、ステンレススチール製の金網による電離ガスの遮蔽が有効であることが分かる。これらの結果をまとめて図5に示す。図中、点線は誘導荷電による最大帯電量と印加電圧との関係

$$q = 1.65 \times 4 \pi \epsilon_0 r^2 E \quad (1)$$

を、実線はコロナ荷電における同様の関係

$$q = 4 \pi p \epsilon_0 r^2 E \quad (2)$$

を示す。ここで、 q は最大帯電量(C)、 ϵ_0 は真空の誘電率(8.8541 $\times 10^{-12}$ F/m)、 r は粒子の半径(m)、 E は印加電界の強さ(V/m)、 p は $p = 2(\epsilon_s - 1) / (\epsilon_s + 2) + 1$ で定義され、物質に依存する定数、 ϵ_s は粒子の比誘電率である。導電体では $\epsilon_s \rightarrow \infty$ ゆえ $p = 3$ である。帯電量

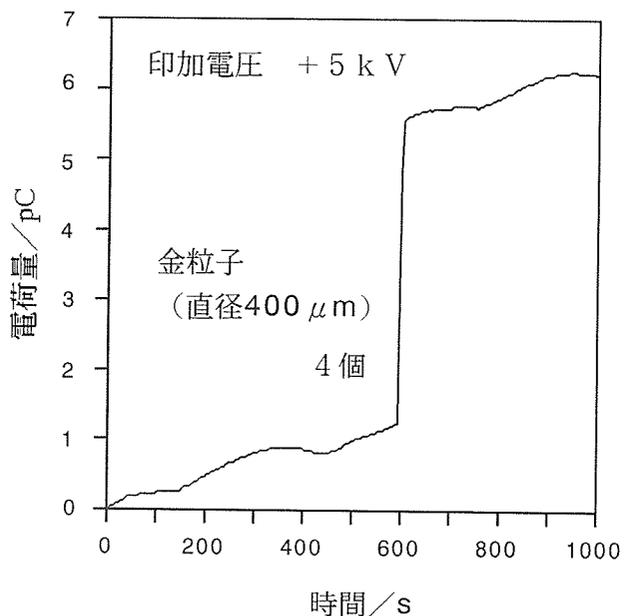


図4 粒子帯電量の測定例

の測定結果はばらつきが大きいものの、かなりの測定値が(1)式あるいは(2)式から理論的に予測される関係を越えている。これは電極先端での電界集中(係数 β)を考慮することにより説明される。0Vでの帯電量の値は電極材料である真ちゅうと粒子であるAuとの接触帯電量を示すものと考えられ、仕事関数の大きいAuが負に帯電しており、妥当な結果である。なお、半導体である半導体化BaTiO₃粒子、絶縁体であるジルコニア粒子についても同様の結果が得られており、本帯電装置により金属、半導体、絶縁体を問わず、任意の極性に帯電が可能であることが明らかにされた。

図6(a)は、半導体化チタン酸バリウム粒子の走査電顕写真で、図6(b)は、上記の強制帯電処理(±4kV, 30mIn)により形成された、半導体化チタン酸バリウム粒子とIn粒子から成る複合粒子の走査電顕写真である。半導体化チタン酸バリウム粒子の表面に、逆極性の静電気力によりひきつけられたIn粒子が、同極性の荷電による反

撥力により、互いに非連続に分散して付着している様子が良く分かる。

3. 2. 2 半導体化BaTiO₃-In複合粒子集合体のPTC特性

強制帯電処理で作製された半導体化チタン酸バリウム粒子とIn粒子から成る複合粒子を、3. 1で述べた測定セルに組み上げそのPTC特性を測定した。その結果は図7中の曲線(a)で示される。また、半導体化チタン酸バリウム粒子のみを充填して組み上げたセルおよびバルク焼結体ディスクセルの測定結果は、それぞれ図中の曲線(b)および(c)で示した。これらの結果を比較すると、室温における抵抗値は複合粒子充填セルの方が単一粒子セルより2桁程度小さく、且つバルク焼結体に比してもやや高い程度でPTC材料として十分であることが分かる。これは複合粒子を使用すると、低比抵抗のIn粒子が半導体化チタン酸バリウム粒子間に、オーミック接合して介在し、半導体化チタン酸バリウム粒子間の高い接触抵抗が、金属Inの抵抗値近くまで低下することによるものである。すなわち、Inの介在による接触界面における低抵抗化を利用したものである。

3. 2. 3 V型電気抵抗温度特性を持つ複合粒子集合体の作製

V型の電気抵抗温度特性をもつ材料は、電源投入時の突入電流の抑制、回路異常時の過電流防止、スイッチング機能等広い範囲に 응용が期待される。そこで、複合粒子による多機能化の一例として、V型電気抵抗温度特性材料作製を試みた。

まずNTC粒子、PTC粒子と同組成のディスク材の電気抵抗の温度特性を測定した結果を図8に示す。それぞれ典型的なNTC特性(a)、PTC特性(b)を示している。なお、ここで示すNTC特性は現在容易に我々の手に入るもので、最高性能のものではないことに注意したい。これらのディスク材をIn箔を介して直列に配したセルを組立て、電気抵抗の温度特性を測定した結果を図9に示す。当然のこと

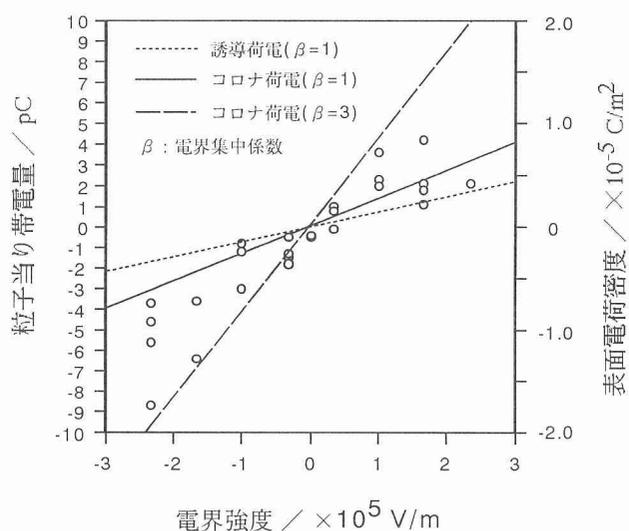


図5 粒子帯電量の電界強度依存性

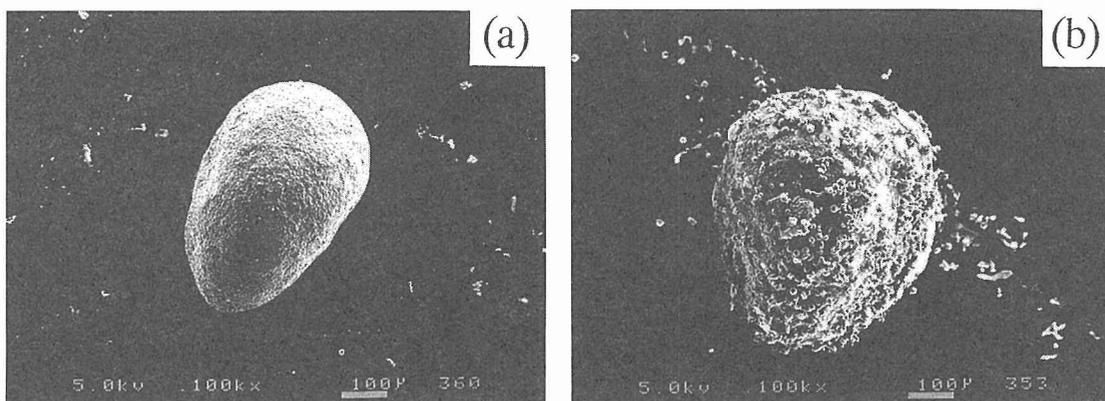


図6 半導体化チタン酸バリウム粒子の走査電顕写真
(a)複合化処理前 (b)複合化処理後

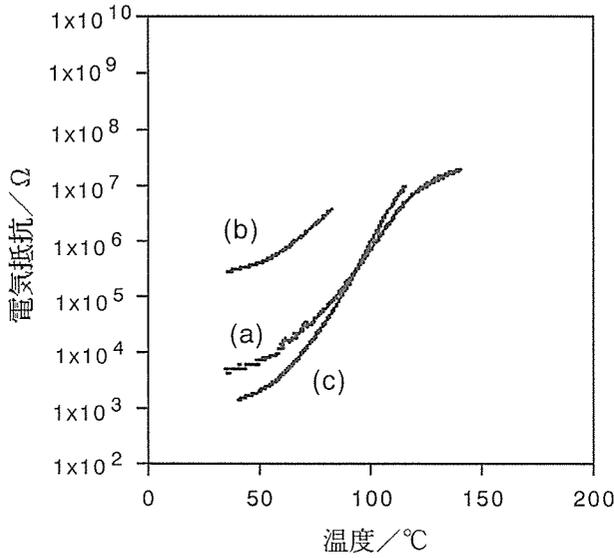


図7 充填セルの PTC 特性
 (a) 半導体化 BaTiO₃-In 複合粒子
 (b) 半導体化 BaTiO₃ 粒子
 (c) 半導体化 BaTiO₃ 焼結体ディスク

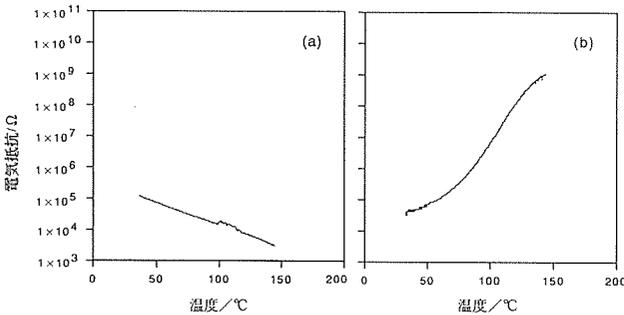


図8 NTC ディスク (a) および PTC ディスク (b) の電気抵抗温度特性

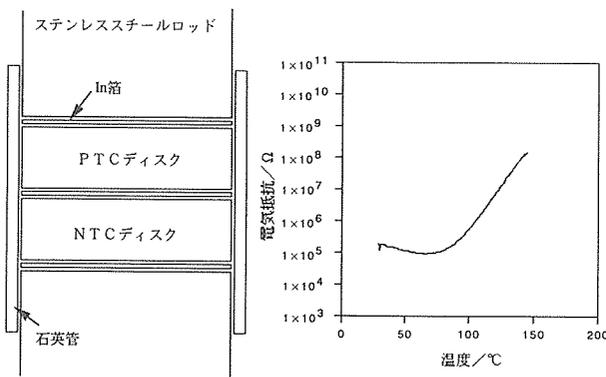


図9 NTC-PTC ディスク直列セルの模式図と電気抵抗温度特性

ながら NTC, PTC 特性の重畳した V 型の温度特性が得られることが分かる。次に、前述した半導体化 BaTiO₃-In 複合粒子、およびこれと全く同様の方法により作製した NTC-In 複合粒子のそれぞれの充填層を直列に配したセルの測定結果を図10に示す。図6 とほぼ同様の V 型の温度特性が得られている。以上のような結果に基づいて、図11 に示す概念図の如き複合粒子、即ち PTC 粒子, NTC 粒子の間に必ず In 粒子が介在するような複合粒子を作製すれば、このような複合粒子およびこれを構成単位とする集合体は同様に V 型の温度特性を持つ電気抵抗体となることが予想される。その測定結果を図12に示す。明瞭に V 型の温度特性が観察される。なお、電気抵抗の極小値が先の2例に比してかなり上昇しているが、これは NTC-In 複合粒子と PTC 粒子との強制帯電処理の際、NTC-In 複合粒子

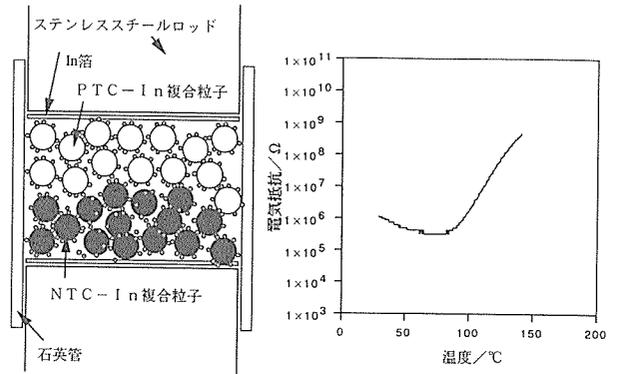


図10 複合粒子層直列セルの模式図と電気抵抗温度特性

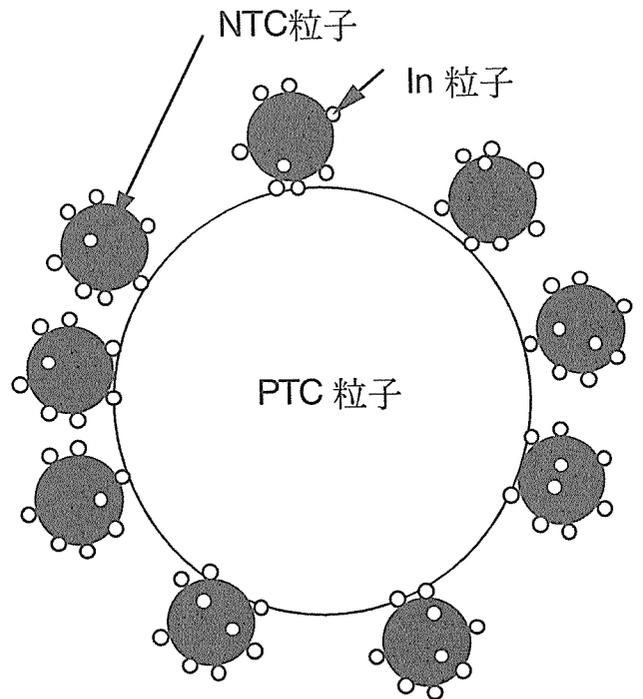


図11 PTC-NTC-In 複合粒子の概念模式図

からのIn粒子の脱落が観察されており、PTC粒子とNTC粒子との間に介在すべきIn粒子がかなり脱落しているためである。

3.3 小括

粒子アSEMBルの一手法として、強制帯電による粒子複合化のための基盤技術の開発を行い、半導体化チタン酸バリウム粒子とIn粒子から成る複合粒子の作製ならびにこの複合粒子集合体のPTC特性の測定を行った。さらに、これを一歩進め、PTC特性、NTC特性の2機能を併せた、V型電気抵抗温度特性を持つ複合粒子を作製し、その特性を調べた。いずれも粒子接触界面におけるIn粒子の介在による低抵抗化を利用したもので、本研究により、リジッドな焼結体としての従来の使用に加えて、任意の形状での使用という、この種の材料の多機能化と言う新たな活用の可能性が開かれた。

得られた結果をまとめると、

- (1) 円筒振動電極による粒子の帯電処理により、金属、半導体、絶縁体粒子を問わず帯電させることが可能であることを確認した。
- (2) 帯電処理により、半導体化チタン酸バリウム粒子とIn粒子とからなる複合粒子を作製した。
- (3) In粒子の介在による粒子界面の低抵抗化を利用することにより、この複合粒子を単位とする充填体を、PTC材料として焼結材同様に使用できることを明らかにした。
- (4) これらの材料は、従来のリジッドな焼結体とは異なり、充填などによる任意の形状での使用のほか、複合粒子単体での極小パーツとしての使用が可能である。
- (5) PTC、NTCディスクを直列に配することにより、V型の電気抵抗温度特性を確認した。

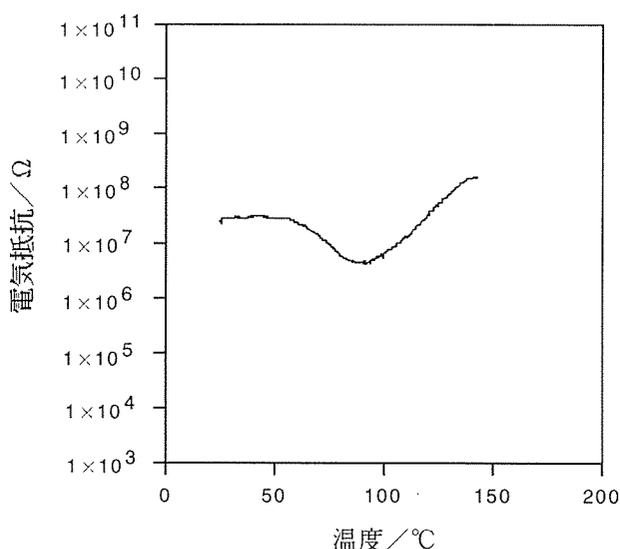


図12 PTC-NTC-In 複合粒子充填セルの電気抵抗温度特性

- (6) 半導体化 BaTiO₃-In 複合粒子、NTC-In 複合粒子の充填層を直列に配することにより、V型の電気抵抗温度特性を得た。
- (7) 半導体化 BaTiO₃粒子、NTC粒子、In粒子からなる複合粒子を二段階の強制帯電処理により作製し、これを構成単位とする充填体の電気抵抗温度特性を測定した結果、V型の電気抵抗温度特性を得た。
- (8) 上記複合粒子の結果は、In粒子の介在による異種粒子界面の低抵抗化を利用することにより、極小の電子パーツとしての使用、充填などによる任意の形状での使用に加えて、NTC、PTC特性を相互に独立に選択することにより、希望するV型特性が自由に得られる可能を示している。

4 プローブマニピュレーション技術の開発とアクチュエータ試作

4.1 プローブマニピュレーション技術の概要

開発したプローブマニピュレーション技術は、1本の同じマイクロプローブを用いて、プローブと基板間の電圧、極性を制御することにより、粒子配置¹⁾、微小接合、微細加工を行える特徴を持っている。

図13は粒子配置のプロセスを示している。この手法は(a)に示す粒子の探索、(b)の接触吸着、(c)に示す粒子の引き上げおよび指定場所への移動、そして(d)の配置、から構成されている。粒子の吸着はプローブ先端と基板間に形成される静電気力²⁾を利用して行われる。また、配置はプローブと基板間の負荷電圧を0Vにするか極性を逆にすることで可能となる。粒子が基板上の決められた位置に配置された後、次の接合過程へ移行する。

微小接合はプローブ、粒子、基板が接触した状態での仮接合とプローブを粒子から数十μm離れた状態での本接合の2段階で行われる。図14は、仮接合中の状態について示す。プローブと基板間に高電圧を負荷すると、粒子と基板

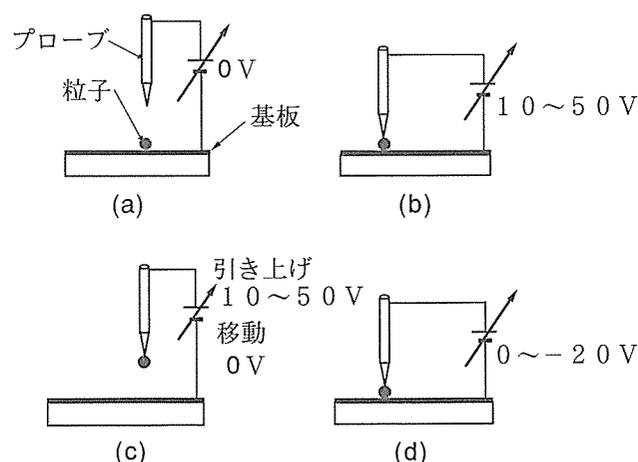


図13 粒子配置のプロセス図：(a)探索、(b)吸着、(c)引き上げおよび移動、(d)配置

間、あるいはプローブと粒子間にグロー放電が瞬間的に発生し、粒子と基板が接している境界部とプローブと粒子の境界部の一部が溶融接合する。さらに、本接合は仮接合された粒子からプローブを離し、プローブ、基板間に高電圧を負荷する。高電圧によって発生したグロー放電が粒子全体を巻き込み、仮接合された領域が強固となる。この2つのプロセスによって、粒子と基板の接合あるいは粒子同士の強固な接合が可能となる。

図15は微細加工時の状態を示す。加工は高融点プローブの先端を加工面から数 μm ~数十 μm 離しておき、プローブと基板間に高電圧を負荷する。プローブ先端とその真下の金属との間にグロー放電が起こり、スパッタリング及び溶融現象により、プローブ先端の真下の部分が削り取られ、微細な加工が可能となる。

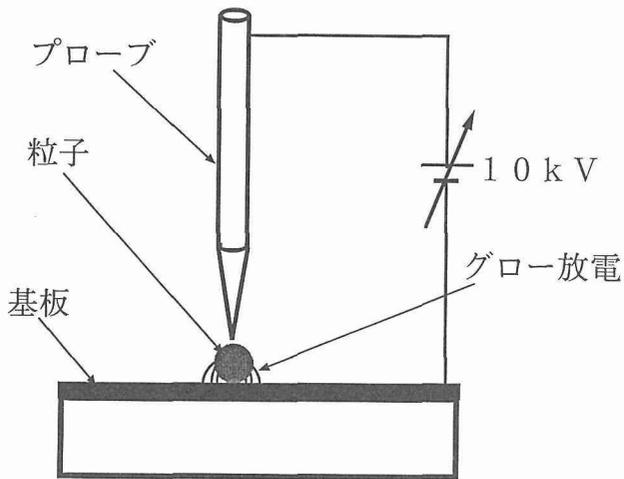


図14 微小接合のプロセス図

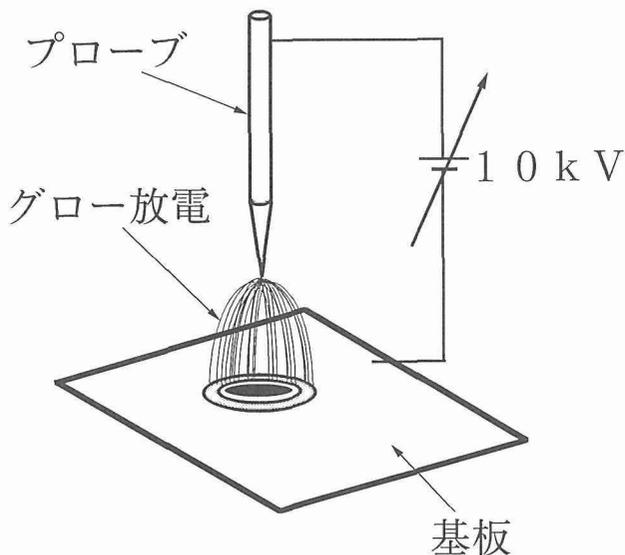


図15 微細加工のプロセス図

4. 2 実験結果と考察

プローブマニピュレーション技術の基本的な実験は、マイクロプローブとして先端径 $2\mu\text{m}$ に加工されたタングステン針、直径 $50\sim 100\mu\text{m}$ のAu粒子及びNi合金粒子、そして板厚 $100\mu\text{m}$ のAu基板を用いて実施した。

4. 2. 1 粒子配置

図16はプローブと基板間に 20V の電圧を負荷した時、粒子がプローブ先端に吸着され、引き上げられている様子を示している。粒子は常に電気力線の集中しているプローブ先端に付着していることから、プローブ先端の電界によって生じるグラディエント力によって粒子は吸着されるものと考えられる。さらに、プローブ先端に吸着された粒子はプローブと基板間の電圧を開放して電界をなくしても付着しつづけている。この粒子のプローブ先端付着を維持している力はファン・デル・ワールス力やプローブと粒子間の接触電位差による静電気力によるものと考えられる。

4. 2. 2 微小接合

図17はプローブと基板間に 10kV の電圧を負荷した時の、粒子と基板の仮接合の様子を示している。電源はコッククロフト・ウォルトン回路を用い、パルス状の高電圧が負荷される。高電圧負荷に伴い、粒子と基板間には青白い放電炎が観察され、この際生じる熱によって粒子と基板の接触部は溶け、粒子は基板に溶接される。

図18は粒子間の接合境界部断面のSEM写真を示す。2個の粒子の接合面は未溶着部が認められず、強固な接合となっている。さらに、この溶接断面組織について、EPMAを用いて定性的な組成分析を行った。EPMA分析は、AuとNi、Ni合金の添加元素であるPについて行われた。図19は接合部における、Au、Ni、Pの濃度のラインプロファイルである。AuとNi元素は相互拡散し、境界域を超えて検出されている。さらに、Ni合金粒子側のPの量が波状を呈しており、この現象は接合境界部付近で生じており、離れた所ではPの量はほぼ一定となる。Pの量に濃淡を呈

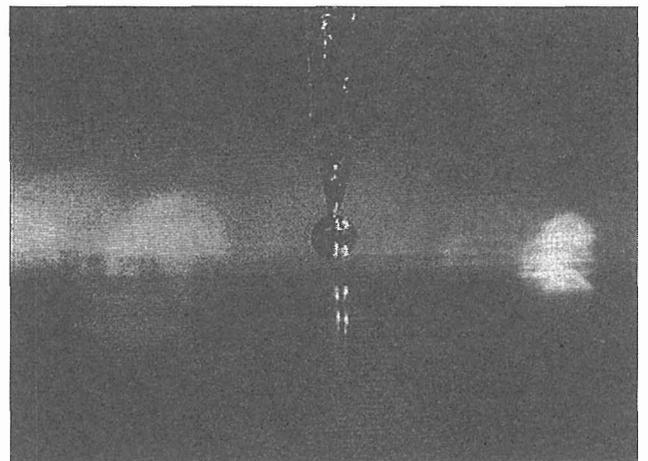


図16 粒子の吸着例

するのは溶解・凝固の際のデンドライト形成に伴うと考えられる。また、図18において、Au粒子中には黒く観察される点がある。これはAu粒子中のアルミナ粒子研磨粉である。

4. 2. 3 微細加工

図20は板厚100 μm のAu基板に直径約100 μm の穴をグロー放電によりあけている状態を示す。連続的なグロー放電に伴い、基板の放電照射されている部分がスパッタリングし、穴があいていく。プローブと基板間の電圧を1~2kVに保持した状態で、約7分間の放電により穴の深さは約80 μm 程度となった。

この加工プロセスでは、プローブ先端部に基板からスパッタリングされた微細粒子が付着し、先端形状の鈍化が生じる。このプローブ先端形状の鈍化は、位置精度や、加工精度において阻害要因となる。そのため、プローブ先端

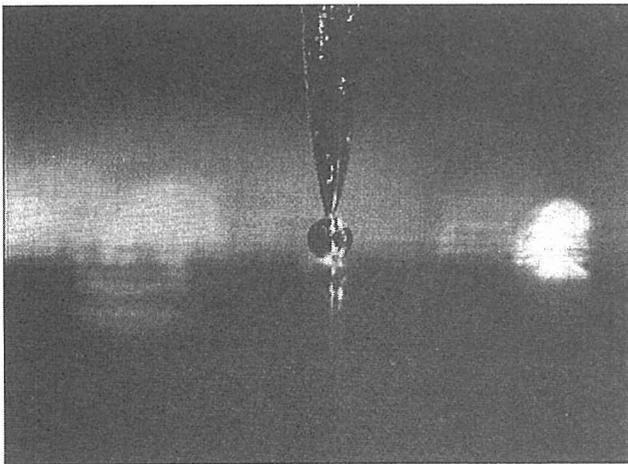


図17 微小接合例

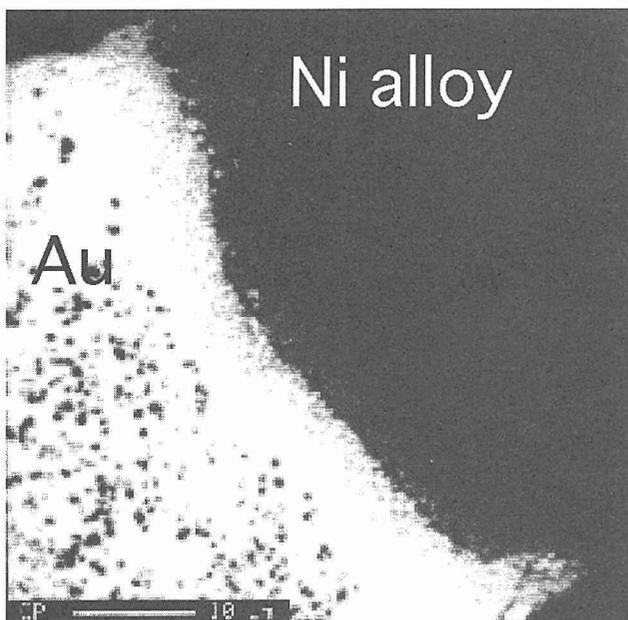


図18 接合部のSEM写真

形状の先鋭化は微細加工技術にとって重要な問題である。これを解決するために、プローブと基板間の電圧を負とし、-1~-2kV負荷したところ、プローブ先端に付着した微小なAu粒子が基板の穴周辺に飛ばされ、プローブは元の状態に戻り、プローブのセルフクリーニングが可能となった。

4. 2. 4 粒子タワーの試作

本研究で開発したプローブマニピュレーション技術の応用例として、Au粒子を5段積み重ねた微小構造物を試作した結果を図21に示す。1段目の粒子は基板の所定の位置に配置し、その粒子を基板へ接合した。さらに、プローブ粒子間距離を数 μm ~数十 μm として、プローブと基板間に約2kVの電圧を負荷し、グロー放電を起こす事により、粒子と基板の強固な接合を得る。次に、2段目の粒子を1段目の粒子の真上へ配置し、接合により溶接した。図21はこの操作を5回繰り返したものである。

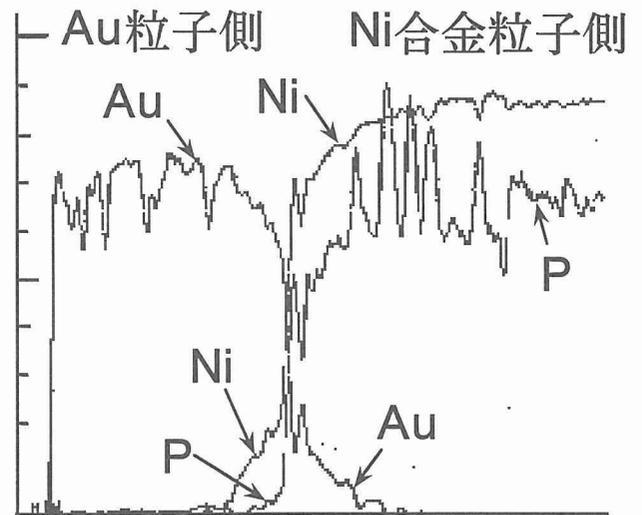


図19 Au粒子とNi合金粒子接合部のEPMAラインプロファイル



図20 微細加工例

4. 2. 5 マイクロアクチュエータの試作

図22は試作した搬送機能を有する微小構造物の模式図を示し、図23は試作した粒子アSEMBル体を示す。アクチュエータの1ユニットとなる微小構造物は、Pd基板上にNi合金粒子を斜め上方向に積み上げたもので、直進型マイクロアクチュエータはこのユニットを横方向に1mm間隔で3列、縦方向にやはり1mm間隔で2列とし、計6個のユニットからなる。

試作した直進型アクチュエータの動作確認は図22に示すように、アクチュエータの上面に板厚0.12mmのガラス小片を載せて行った。小片上面には直径20~50 μm のシリカ(SiO_2)粒子を実体顕微鏡による観察の際のマーカーとして接着剤で接着している。マイクロアクチュエータの駆動は基板下方から鋸歯状のシュミット波となる交番磁界を与えた。この交番磁界により、磁歪特性をもつNi合金粒子が上下の伸縮変形を生じ、アクチュエータ上面に配置したガラス小片はジャンプしながら直進運動した。

図24は直進型アクチュエータの動作確認を行った実験結果である。実体顕微鏡を通じて、ビデオでガラス小片の移動を観察したが、(a)図は実験開始前の、(b)図は実験終了後の画像である。実体顕微鏡の十字線と、図中に矢印で示した粒子の位置関係を比較すれば分かるように、ガラス小片に接着したセラミック粒子が確かに移送されている。したがって、本研究で開発したプローブマニピュレーション技術により、微小な搬送が可能となるマイクロアクチュエータを試作できていることが確認された。

4. 3 小括

マイクロプローブ法による粒子マニピュレーション技術の開発についての基本的な実験から得られた結果を以下に示す。

- (1) プローブと基板間の電圧を制御する事により、一粒ずつの粒子について、配置、微小接合、微細加工を1本のプローブでできることがわかった。
- (2) この技術を応用する事により、微小構造物の試作が可能となった。
- (3) 磁歪特性をもつニッケル合金粒子からなるマイクロアクチュエータを試作し、搬送機能をもつことを実証した。

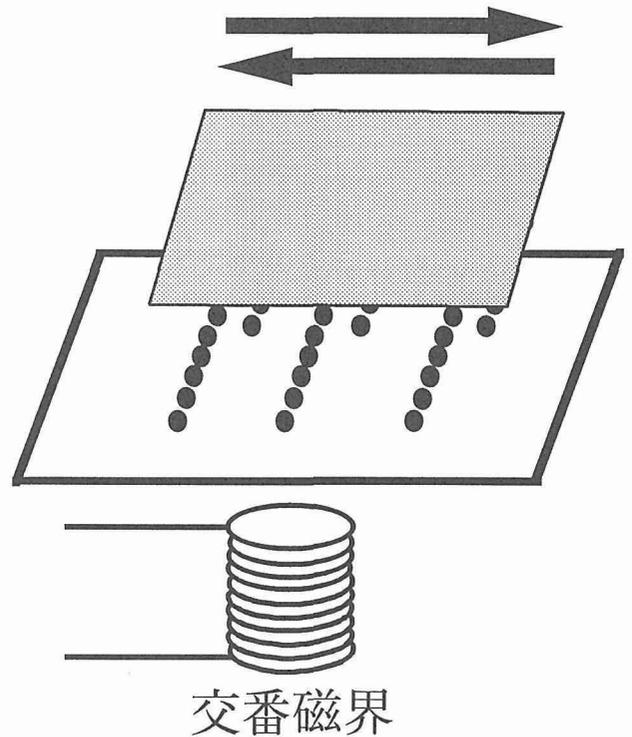


図22 搬送機能を有する微小構造物の運動模式図



図21 粒子の5段積み重ね構造の試作例



図23 マイクロアクチュエータの試作例

(4) 本研究で開発したプローブマニピュレーション技術を用いて数十マイクロオーダーの粒子のアセンブル体を試作したが、この技術はエレクトロニクスにおける実装やマイクロマシンの組立て等にも応用可能である。

5 電子・イオンビームを用いた粒子配列技術開発とセンサー試作

5.1 粒子配列技術の概要

粒子アセンブルでは、特定種類の粒子を特定の位置に配列することが求められる。そのため、われわれは電子ビーム、イオンビームを利用して粒子を配列する位置を決め、静電気力により粒子を帯電位置に誘導する方法を開発した。マイクロオーダー以下の粒子サイズでは、静電気力は分子間力や重力に匹敵する大きさとなり、粒子の誘導は充分に可能である。また、電子ビームやイオンビームによるパターンニングは、微細加工技術と関連して発展しており⁶⁾、粒子アセンブルにも適用可能と考えられる。

電子ビームやイオンビームを用いた粒子配列方法を、図25に示す。基板上を電子ビームまたはイオンビームで、あるパターンに沿って走査すると、基板に正または負の帯電パターンが作られる(描画)。粒子をパターンの近傍に持ってくる、粒子は静電気力でパターンに引き寄せられ、パターン上に吸着する(配列)。吸着した粒子はなんらかの方法で動かないようにし(固定)、再び描画、配列を繰り返す。その際、近傍に持ってくる粒子の種類を変えてやると、複数種類の粒子で配列体を作ることができ、さらに積層して立体構造を作ることができる。

以下では、上記の考えに基づき行った描画、配列、固定および積層の実験について、順に述べ、さらに粒子配列技術の応用について検討した結果を報告する。実験では、モデル粒子として直径5 μm の真球シリカ、基板は平滑で高絶縁性の多結晶チタン酸カルシウムを用いた。なお、粒子としてはシリカのような絶縁体だけではなく、金属粒子や半導体粒子も配列可能であることは確認されている。

5.2 実験結果と考察

5.2.1 描画

5.2.1.1 描画装置および描画方法

電子ビーム・イオンビームによる帯電像の形成のために、両方の鏡筒を備えたデュアルビーム装置を試作した。電子ビーム用鏡筒とガリウムイオンビーム用鏡筒を、試料ステージを設置した真空容器の上部に開き角40度で配置し、両ビームとも試料面上に焦点を結ぶようにした。描画の際は、試料ステージを傾けて、それぞれのビームが試料に垂

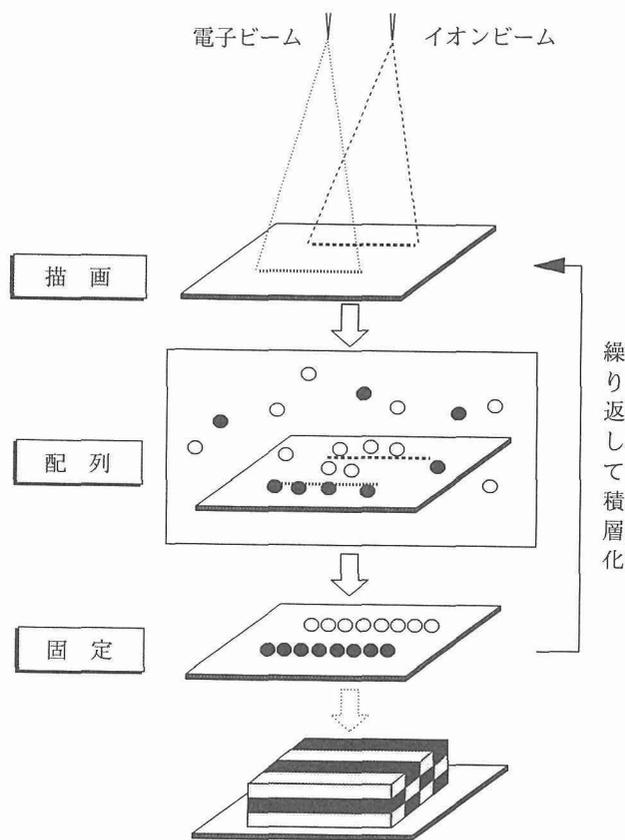
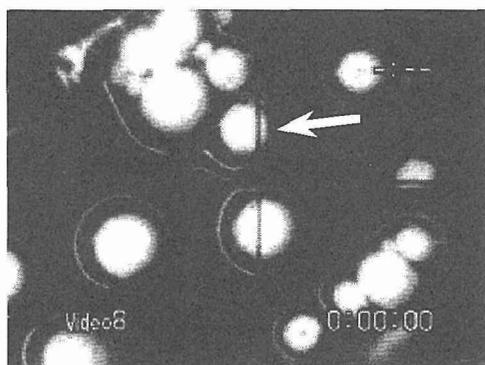
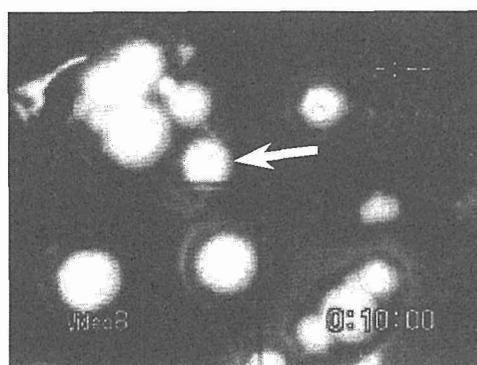


図25 電子ビーム、イオンビームを用いた粒子配列法



(a)



(b)

図24 直進型アクチュエータの動作確認結果：(a)作動前，(b)作動後

直に入射するようにした。両方のビームはコンピュータにより制御され、予め打ち込まれた画像データに従って走査し、任意の帯電パターンを作ることができる。

真空下で加速電圧およびドーズ量を変えて描画し、電位コントラスト法で帯電描画像の確認を行うと共に、表面電位計で基板全体の帯電極性や電荷の減衰の様子を調べた。電位コントラスト法とは、低加速電圧の走査電子顕微鏡観察のことで、帯電電荷量の違いによる2次電子放出量の違いをコントラストにして結像させるものである。低加速であるのは、帯電に及ぼす影響を最小限にするためである。電位コントラスト法で撮影した帯電像は、コンピュータ処理して帯電幅の広がりや、最適条件について検討した。

5. 2. 1. 2 描画結果および考察

図26(a), (b)はそれぞれ電子ビームおよびイオンビームで描画した結果である。電位コントラスト法では、正に帯電した領域は黒く、負に帯電した領域は白く見える。図よりわかるように、電子ビーム描画では描画領域は負に帯電すると推定される。一方、イオンビーム描画の場合は黒いパターンとなり、正の帯電パターンが形成されるようである。これらは表面電位計による直接測定でも裏付けられた。帯電パターンの正負を制御できるので、コロナ放電等による強制帯電や摩擦による自然帯電を利用して帯電させた粒子を配列する場合には、粒子の帯電電荷の正負に応じた帯電パターンを選ぶことができる。

電子ビームおよびイオンビームのスポット径は1 μm 以下であるが、基板に照射した際の散乱および帯電後の電荷の拡散により、帯電領域は数十 μm 以上にまで広がる。帯電領域の広がりとは主としてドーズ量により決まり、ドーズ量が多いほど大きいことがわかった。配列結果を考慮にいと、最適な加速電圧は10~20kV、最適ドーズ量は1 pC/ μm^2 以下と思われる。イオンの方が電子より重く動き難いので、一般にイオンビーム描画の方が電子ビーム描画の場合よりも帯電領域の広がりが少ない。最適条件での帯電幅は、イオンビームの場合約7 μm 、電子ビームの場合約20 μm であった。

基板は高絶縁性であるが、それでも帯電電荷は時間と共に拡散し、さらには消失していく。しかし、後述の配列処理と同じ操作（液に浸漬）をした後に帯電像を観察すると、線幅がやや広がっているが帯電像はそのまま残っていることがわかった。また、表面電位計による測定でも配列操作の時間（最大数分）程度では、電荷は全く減衰しないことが示された。従って、本プロセスにおいては帯電像の時間的な変化は無視してもよいことがわかった。

5. 2. 2 配列

5. 2. 2. 1 配列操作

帯電パターンの近傍に粒子を持ってくるために、ここでは描画基板を粒子分散液に浸漬する方法を採用した。帯電を保持するために、溶媒は不活性で非極性のものを用いた。

溶媒に粒子を装入して超音波洗浄器で粒子を分散させてから、描画基板を粒子分散液に所定の時間だけ浸漬し、引き上げて自然乾燥させる。帯電パターン上に並んだ配列粒子像は顕微鏡で観察を行うと共に、その写真をイメージスキャナを通じてデジタル画像化し、画像解析ソフトで解析を行った。

5. 2. 2. 2 配列結果および考察

粒子分散濃度および浸漬時間を変化させて配列操作を行った結果、付着粒子数は粒子分散濃度に大きく影響されることがわかった。分散濃度が $10^5/\text{ml}$ 以下ではパターン上に粒子は殆ど付着せず、 $10^7/\text{ml}$ 以上では、ノイズ粒子と呼ばれるパターン以外の部分に付着する粒子が多数現れる。付着粒子数は浸漬時間に対してほぼ直線的に増加するが、特に浸漬初期の数秒間は急増し、以後は漸増するようである。

図27には、直径300 μm の円を描画した基板を、分散濃度 $3 \times 10^6/\text{ml}$ の液に100秒間浸漬して得られた粒子像(a)および5秒間浸漬して得られた粒子像(b)を示す。いずれの図でも、描画パターン上に粒子が配列し、帯電領域に粒子が優先的に付着していることがわかる。(a)図では、連続的な線は得られるが、線幅は数十 μm に達し、粒子の上にさらに粒子が積み重なっている。一方(b)図では線幅は概ね1~3列に並ぶ程度であるが、粒子の欠損が多くあり、粒子は連続に並んでいない。またノイズ粒子の数は浸漬時間が長い方が多くなった。

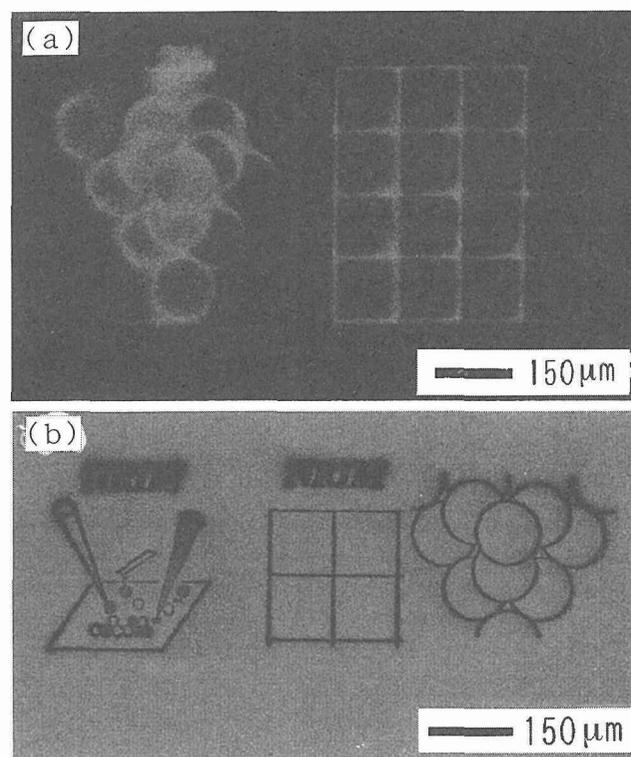


図26 電位コントラスト法で観察した帯電描画像
(a)電子ビーム描画, (b)イオンビーム描画

光学顕微鏡で粒子が帯電パターン上に吸着する様子を観察した。粒子は溶媒の流れに乗ってランダムに移動しており、粒子が帯電パターンから $20\mu\text{m}$ 程度の距離に近づいたときに、急に進路や速度が変わり、帯電パターンに引き寄せられて付着する。一方ノイズ粒子の場合は、粒子の速度がゆっくりと遅くなり、軟着陸するように基板の上に付着する。

基板上の電荷は静電場を形成し、近傍の物体にさまざまな力を及ぼすが、粒子を引き寄せるのは、分極力またはクーロン力のいずれかであると推定される。分極力は不均一電場中の物体が分極して、電気力線が集中する方向に引き寄せられる力で、クーロン力は帯電した物体が逆極の電荷に引き寄せられる力である。溶媒中の粒子に電荷を付与することはしていないが、液との摩擦により帯電していることは十分に考えられる。一方の力のみが粒子に作用しているとして、簡単なモデルからそれぞれの力の大きさを概算したが、どちらの場合も観察結果とは一致しなかった。現在のところは、いずれの力が主として作用しているかは不明である。

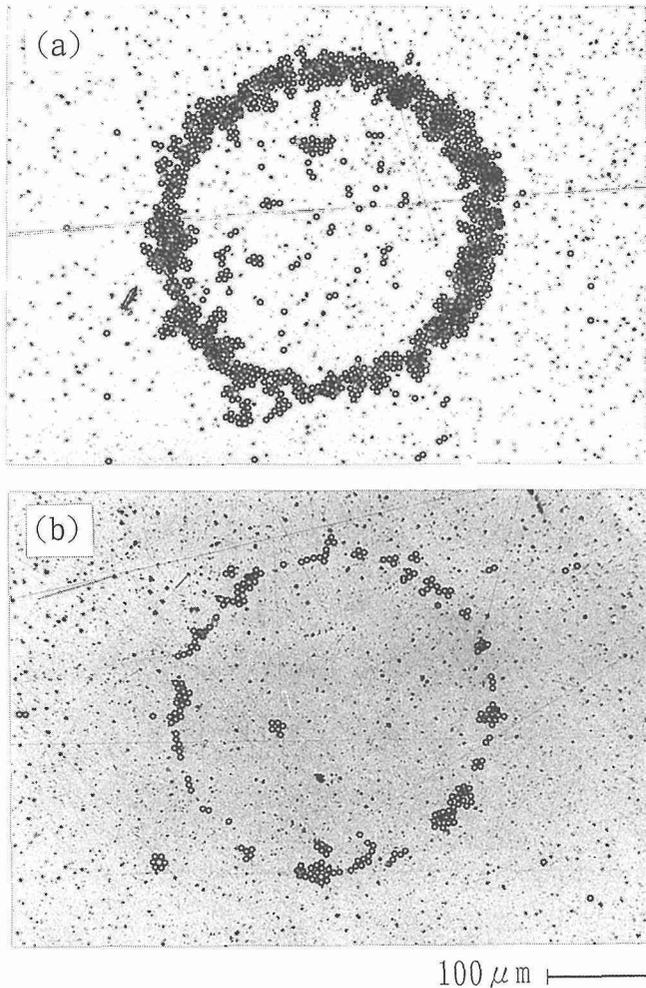


図27 環状に配列した粒子像
(a) 浸漬時間100秒, (b) 同5秒

次に帯電線上に付着する粒子の位置分布を調べた。その結果、線に平行な方向には均一分布、垂直な方向には正規分布していることがわかった。均一分布のパラメータである粒子数の線密度は粒子像の強度、正規分布のパラメータである標準偏差は粒子像の鮮明度に、それぞれ対応するものと考えられる。従って、線密度が高いほど、また標準偏差が小さいほど良い配列像であるといえる。図28はドーズ量、浸漬時間および分散液温度を変えて配列を行い、粒子数の線密度と標準偏差の関係調べた結果である。図27の(a), (b)の比較から示唆されるように、全体として粒子数の線密度が大きくなると標準偏差も大きくなっていくことがわかる。

粒子への帯電や、分散液の供給方法の改善等で、線密度を大きくして標準偏差を小さくすることは可能であろうが、それでも本方法では粒子位置のばらつきはある程度は避け難いと思われる。粒子を構成要素として材料を作るという観点からは、粒子の位置制御が多少悪くなくても、複数種類の粒子を配置できる方が重要と考えている。

5. 2. 3 固定および積層

基板上に配列した粒子は、静電気力のみでなく分子間力や液架橋力で強固に付着している。しかし、電子ビームやイオンビームが付着粒子の近傍を走査すると、粒子がビームに引きずられるように移動することが観察されており、すでに粒子配列を行った基板に再度描画を行う時には、予め粒子を固定する必要がある。固定に際しては、配列した粒子が移動しないこと、繰り返して行う描画や配列に影響しないことといった条件が課せられる。固定する方法は、熱処理や機械的プレス、被膜の形成といったことが考えられ、それぞれ粒子の種類や特性に応じて選択することになる。モデル粒子としてシリカを用いた実験では、フッ素系の被膜で固定した。

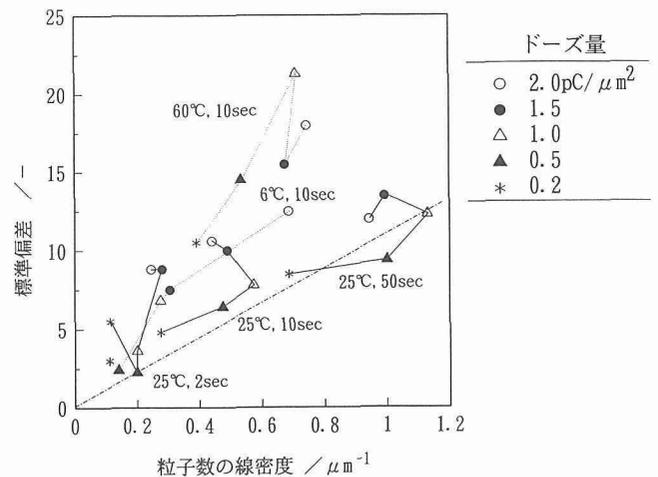


図28 配列粒子の標準偏差と粒子数の線密度の関係

シリカ粒子を配列した基板に市販のコートニング液 (旭化成 CYTOP) を、スピコーターで薄くむらなく塗布し、180℃で1時間の熱処理をすると、厚さ約0.2 μm の被膜が形成する。被膜のある基板に繰り返して描画、配列を行ったが、配列粒子の移動や剥離はなく、また描画プロセスや配列プロセスに対する影響も認められなかった。

帯電領域は深さ方向にも数十 μm 程度広がるので、例えば単粒子膜の上に粒子配列ができたとしても基板が影響していると考えられる。そこで粒子配列を基板とは無関係に何回でも繰り返せることを実証するために、厚さ約200 μm のシリカ粒子積層膜を作り、その上にこれまで述べてきた方法で粒子配列を行った。結果を図29に示す。ただし、配列した粒子を積層膜の粒子と区別するために黒色のシリカ粒子を用いた。積層膜が平滑でないために、配列粒子像は鮮明ではないが、ほぼ指定の位置に粒子が付着することが確認された。従って、原理的には描画、配列、固定を繰り返すことにより、立体的な粒子配列構造体ができることがわかった。

5. 2. 4 粒子配列技術の応用

ビームを利用した粒子配列技術を用いれば、複数種類の粒子を基板上的の任意の位置に配列できる。粒子の大きさは結晶粒に匹敵する大きさであるので、立体的な積層が実現できれば、結晶粒径の揃った材料や、規則的に第2相が分散した材料を設計し、設計図通りに作製することができるようになる。現在のところは積層が可能であるとの見通しが得られた段階である。そこで2次元的な配列でできるガスセンサーおよび光学デバイスへの応用を検討した。代表的な可燃性ガスセンサーの原理図を図30に示す。ガスの検知は酸化錫のようなn型半導体粒子同士の接触面で行われる。すなわち、可燃性ガスが存在しない状態では(a)図のように、粒子の表面に酸素が吸着して、粒子内の伝導電子をトラップしているため、粒子間の電気抵抗は高い。一方、可燃性ガスが存在する時は(b)図のように酸化反応により

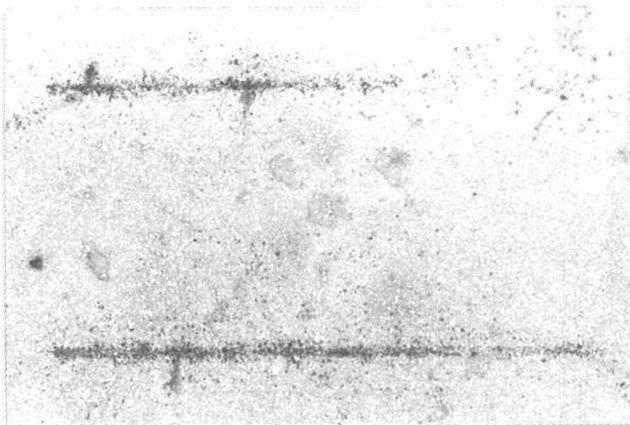


図29 積層粒子上に繰り返して配列した粒子

吸着酸素ガスが消費されるために、トラップされていた伝導電子が解放されて粒子間の電気抵抗が減少する。この電気抵抗の変化からガス濃度を検出し得る。

市販のセンサーでは、このガス受感部は粒子焼結体であるが、これは線状に配列した粒子で置き換えることができる。粒子が連続的に並べば、線幅に多少のむらがあっても受感部としての機能を果たすが、これは図27(a)からわかるように、現在の開発段階で十分に実現できる。粒子配列により受感部を作製すると、小型化が可能となり感度が増すことが期待される。また、複数種類の粒子を並べることが可能な本法の特長を活かして、ガス吸着特性が異なる粒子を平行に並べると、同時に複数のガスを測定できるマルチセンサーとなる。このようなセンサーは現在検討段階であるが、十分に実現可能である。また同様に、粒子の吸着特性を利用したイオンセンサーや湿度センサーへの応用も可能と思われる。

ミクロン～サブミクロンの粒子で、非常に精密な粒子の周期的な構造を作ることができれば、光フィルター、光スイッチ等の光学的なデバイスとなる⁷⁾。このような光学的応用の可能性を探るために、基板上的の格子点の位置にスポットの帯電像を作り、粒子を1つずつ格子状に配置することを試みた。結果を図31に示す。ほぼ描画スポットに対応した位置に粒子が付着したが、わずかではあるが粒子の

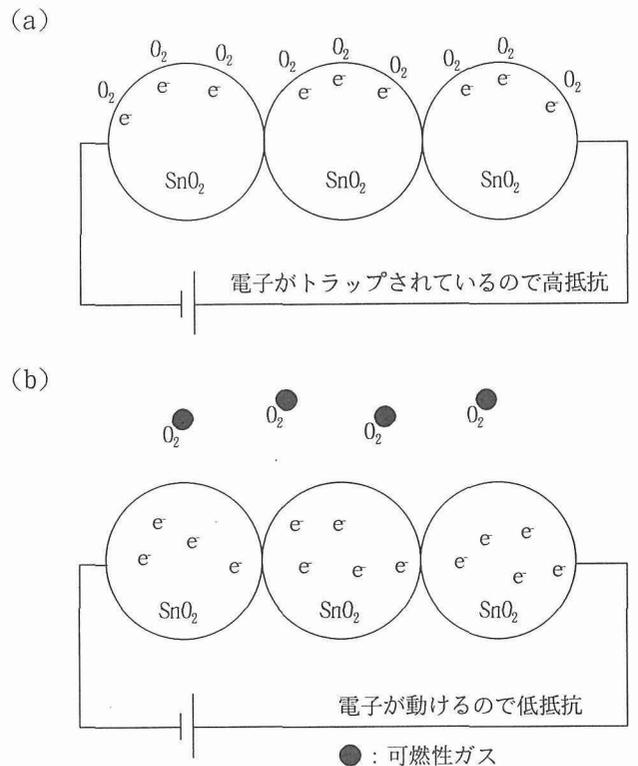


図30 ガスセンサーの原理
(a)可燃性ガスがない状態, (b)可燃性ガスがある状態

欠損があり、また粒子の凝集も認められる。プロセスの工夫により帯電パターンの広がりを抑えることを検討しているが、もし帯電スポットの広がりを $1\ \mu\text{m}$ 程度に抑えることができれば、各スポットに粒子を1つずつ配置することが可能となり、上記のような光学的应用が開けると思われる。

5. 3 小括

複数の種類の粒子を任意の位置に配列し、新しい材料を作るという目的で、絶縁性の基板に電子ビームまたはイオンビームで帯電パターンを描き(描画)、粒子分散液に浸漬して粒子をパターン上に並べる(配列)技術を開発した。モデル粒子としてシリカ粒子を用いて、描画、配列および粒子の固定のプロセスを繰り返すことにより、粒子を積層できることを確認し、3次元構造体作製の見通しが得られた。また、現開発段階における応用として、ガスセンサーおよび光学的な応用について検討を行った。

6 今後の展望と課題

多機能やインテリジェント機能といった、より高度な機能を発現する材料の創製を可能にするプロセス技術として、粒子アSEMBル技術に対象を絞り、また、具体的な粒子アSEMBル技術として、粒子複合化技術、プローブマニピュレーション技術及び粒子ビーム配列技術の3種の技術開発を並行的に進めてきた。これら粒子アSEMBルの基本的なプロセス技術は、従来にない新しい技術であるが、当初の目標を達成し、多機能やインテリジェント材料の創製への道を拓いたといえる。次の段階として、実用性や波及効果の大きい多機能やインテリジェント材料開発へと進むが、そのための技術開発の方向と課題についてまとめた。

(1) 粒子複合化技術

粒子サイズの大きい方の粒子を親粒子、小さい方の粒子を子粒子として、それぞれを逆極に帯電させ、両粒子間の静電気力により、親粒子の周囲に子粒子を付着させたオー

ダードミクスチャー粒子の作製に成功し、さらに大中小3種の粒子を親粒子、子粒子及び孫粒子とした3重構造の複合粒子の作製にも成功した。この方法は、全ての粒子に対して応用可能であるので、適切な機能粒子の組み合わせにより、2種さらには3種の機能をもつ多機能材料の創製が可能である。

現在までに、この方法を用い、塗布可能な PTC 特性をもつ複合粒子や PTC と NTC 特性を併せもつ多機能複合粒子を試作し、材料化している。

粒子複合化技術の今後の課題として、粒子を定量的に帯電化させる方法の確立、親粒子の周囲に付着する子粒子の割合の定量的な制御等の制御されたオーダードミクスチャー作製技術の確立がある。対象となる粒子サイズは、現在の所、 $10\text{--}200\ \mu\text{m}$ であるが、 100nm までの微粒子も対象とできるようにする必要がある。また、複合粒子を用いて、多機能材料2種類をこの技術の実証のために試作したが、より実用性が高く、電子部品のキーとなるような多機能材料の開発が今後の重要課題である。

(2) プローブマニピュレーション技術

プローブ操作と電圧制御だけで粒子を1個ずつ所定の位置に配置し、3次元的に積み重ねていくことを可能とする技術を開発し、既に、この技術により、磁歪特性をもつニッケル合金粒子を用いてマイクロアクチュエータを試作している。

このプローブマニピュレーション技術は、粒子アSEMBルだけでなく、エレクトロニクスにおける実装、マイクロマシンにおける組立などに広く応用が期待される。波及効果の大きい技術として提供できるように、要素技術の確立が求められる。さらにプローブへの粒子の吸着・脱離、接合及び加工のメカニズムや最適条件を明確にしていく必要がある。また、次の段階として、多数の粒子を1個ずつ次々と3次元構造に積み上げていくためには、装置のシステム化と自動化が重要となる。インテリジェント機能を発現する粒子アSEMBル体の設計に着手することも必要となっている。

(3) 粒子のビーム配列技術

多量の粒子を広い領域に一度に並べる方法として、電子・イオンビームを用いた粒子配列法を開発した。主要な要素技術は、基板の上にビーム描画による精細な帯電像を形成することと、帯電像上に粒子を整然と並べること、さらに並べた粒子を固定することである。明瞭な帯電像を得ることに成功したが、電子ビームを用いた帯電像の線幅は $20\ \mu\text{m}$ 、またイオンビームを用いた帯電像の線幅は $7\ \mu\text{m}$ とやや太く、これを $1\text{--}5\ \mu\text{m}$ 以下としたい。帯電像上の配列粒子の欠損も少なくしたい。そうすれば、電子回路作製への応用も可能となる。

粒子を設計通りに並べることに目途が得られたので、センサー機能やアクチュエータ機能をもつ粒子を周期的に、

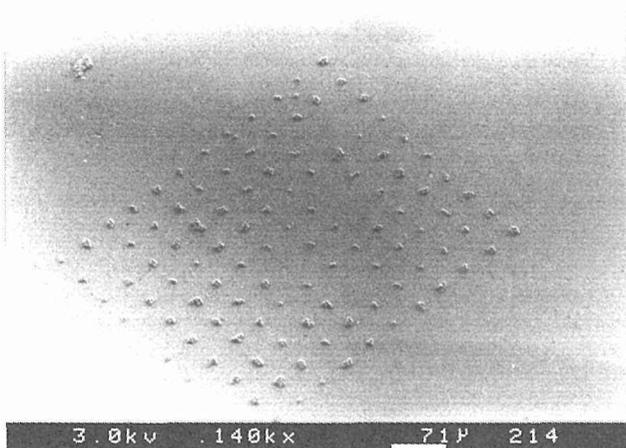


図31 スポット帯電上に配列した粒子

さらには回路を構成するように並べることが可能となっている。このような微構造をもち、その結果としてインテリジェント的機能をもつ材料の創製も可能となった。具体的な材料の設計・試作が今後の課題となっている。

本研究プロジェクトの主目標である粒子アセンブル基盤技術開発は、そのコンセプト作りや装置開発の段階からスタートしたことを考慮すれば、予想以上に進捗したといえる。今後は、これらの技術を活かした具体的な材料開発へと進めることが重要であろう。

参 考 文 献

- 1) 航空・電子等審議会諮問第13号に対する答申(科学技術庁), (1989)
- 2) 小口寿彦: 表面, 33(1995), 141
- 3) ニューケラスシリーズ編集委員会編: ニューケラス7, 半導体セラミクスとその応用, 学献社, (1990)
- 4) 佐藤知正, 宮崎英樹: J. Micromachine Soc., 7(1994), 33.
- 5) 静電気学会編: 静電気ハンドブック, オーム社, (1981), p.252
- 6) 日本学術振興会第132委員会編: 電子・イオンビームハンドブック, 日刊工業新聞社, (1986)
- 7) Joannopoulos, J.D., Meade, R.D. and Winn, J.N.: Photonic Crystal, Princeton Univ. Press, (1995).

研 究 発 表

(口頭)

- 1) 高温材料と余寿命予測, 新谷紀雄, 日本溶接協会, 1992.12
- 2) 多機能材料創製のための粒子アセンブル技術, 新谷紀雄, 江頭 満, 不動寺浩, インテリジェント材料フォーラム, 1994.3
- 3) バイモダル焼結体の空隙の分布について, 檀 武弘, 原田幸明, 皆川和己, 宮腰康樹, 日本金属学会, 1994.3
- 4) Diffusion in Au-Ag Liquid Alloy, Dan, T., Muramatsu, Y., Yamagata, T., Hoshimoto, K. and Kimura, T., The 19th International Symposium on Space Technology and Science, ISTS'94, 1994.5, Yokohama.
- 5) Powder particle assembly using electron beam for creation of multi-functional materials, Shinya, N., Egashira, M. and Fudouzi, H., The 2nd International Conference on Intelligent Materials, 1994.6, Williamsberg.
- 6) オーステナイトステンレス鋼の粒界クリープ損傷抑制によるクリープ破断特性の改善, 京野純郎, 田中秀雄, 村田正治, 新谷紀雄, 日本鉄鋼協会, 1994.10
- 7) 粒子配列のためのセラミクス基板上への電子ビーム帯電技術, 不動寺浩, 江頭 満, 新谷紀雄, 日本セラミクス協会, 1994.10
- 8) 不均一クリープ変形の観察・計測, 岸本 哲, 江頭 満, 新谷紀雄, 日本材料学会, 1994.12
- 9) オーステナイトステンレス鋼のクリープキャピティ生成の抑制効果, 京野純郎, 田中秀雄, 村田正治, 新谷紀雄, 日本材料学会, 1994.12
- 10) 静電界型プローブによる粉体粒子マニピュレーション (第1報), 今野武志, 江頭 満, 新谷紀雄, 日本機械学会, 1995.3
- 11) Powder Particle Manipulation Using a Probe with Dipole Electrodes and Its Application, Konno, T., Egashira, M. and Shinya, N., The 3rd Asia-Pacific Workshop on Intelligent Materials & The 4th Symposium on Intelligent Materials, 1995.3, Tokyo.
- 12) Powder Particles Assembly Technique Using Electron Beam, Fudouzi, H., Kobayashi, M., Egashira, M. and Shinya, N., The 3rd Asia-Pacific Workshop on Intelligent Materials & The 4th Symposium on Intelligent Materials, 1995.3, Tokyo.
- 13) 帯電および非帯電 CaTiO₃基板上への SiO₂粒子の付着, 小林幹彦, 不動寺浩, 江頭 満, 新谷紀雄, 資源・素材学会, 1995.3
- 14) セラミクス基板上への電子ビーム帯電による粒子配列 (1), 不動寺浩, 小林幹彦, 江頭 満, 新谷紀雄, 日本セラミクス協会, 1995.4
- 15) 電子線モアレ法による321ステンレスのクリープ変形挙動の観察, 岸本 哲, 新谷紀雄, 日本鉄鋼協会, 1995.4
- 16) 21世紀の材料及び材料技術, 新谷紀雄, 日本材料学会, 1995.5
- 17) Measurement and Analysis of Micro-creep Deformation Using Electron Moire Method, Kishimoto, S., Egashira, M. and Shinya, N., 1995 ASME/JSME PVP Conference, 1995.7, Honolulu.
- 18) マイクロメータサイズの粒子配列技術の開発, 不動寺浩, 小林幹彦, 江頭 満, 新谷紀雄, 粉体工学会, 1995.8
- 19) Electron Moire Method for Measurement of High Temperature Deformation, Kishimoto, S. and Shinya, N., 1995 Japan-Sino Bilateral Symposium on High Temperature Strength of Materials, 1995.8, Nagaoka.
- 20) 日米におけるインテリジェント材料・構造研究の現状, 新谷紀雄, インテリジェント材料・構造・国内パネル討論会, 1995.9
- 21) 誘電体基板上への粒子配列とその達成度評価, 小林幹彦, 不動寺浩, 江頭 満, 新谷紀雄, 資源・素材学会, 1995.9
- 22) Particles arrangement on dielectric substrates using electron beam, Kobayashi, M., Fudouzi, H., Egashira, M. and Shinya, N., International Symposium on Microsystems, Intelligent Materials and Robots, 1995.9, Sendai.
- 23) Powder Particle Manipulation Using Micro-probe and Assembly of Micro-structure, Konno, T., Egashira, M. and Shinya, N., International Symposium on Microsystems, Intelligent Materials and Robots, 1995.9, Sendai.
- 24) セラミクス基板上の帯電現象を利用した粒子配列技術, 不動寺浩, 小林幹彦, 江頭 満, 新谷紀雄, 日本セラミクス協会電子材料部会, 1995.10
- 25) セラミクス基板上への電子ビーム帯電による粒子配列 (2), 不動寺浩, 小林幹彦, 江頭 満, 新谷紀雄, 日本セ

- ラミックス協会, 1995.10
- 26) 金属材料強度にかかわる材料インテリジェンス, 新谷紀雄, 日本材料学会, 1995.11
- 27) 金属材料のインテリジェント化の試み, 新谷紀雄, 中部宇宙産業技術振興センター, 1995.11
- 28) 半導体化 BaTiO₃-In 複合粒子の PTC 特性, 檀 武弘, 江頭 満, 京野純郎, 不動寺浩, 新谷紀雄, 粉体工学会, 1995.11
- 29) 321ステンレス鋼のクリープ中の不均一変形と粒界損傷の生成, 岸本 哲, 新谷紀雄, 日本鉄鋼協会, 1995.11
- 30) Micro-scale structure fabrication using micro-probe, Shinya, N., Egashira, M. and Konno, T., SPIE's 1996 Symposium on Smart Structures and Materials, 1996.2, San Diego.
- 31) Arrangement of silica particles on calcium titanate substrate and its appraisal, Kobayashi, M., Fudouzi, H., Egashira, M. and Shinya, N., SPIE's 1996 Symposium on Smart Structures and Materials, 1996.2, San Diego.
- 32) マイクロプローブによる粉体粒子マニピュレーション・接合と微小物構築, 今野武志, 江頭 満, 新谷紀雄, 溶接学会, 1996.2
- 33) 金属材料のインテリジェント化 (研究開発の背景と目標), 新谷紀雄, 日本鉄鋼協会, 1996.3
- 34) Preparation of New PTCR Material by Particle Electrification Processing, Dan, T., Egashira, M., Kyono, J., Fudouzi, H. and Shinya, N., The 5th Symposium on Intelligent Materials & The UK-Japan Seminar on Intelligent Materials, 1996.3, Tokyo.
- 35) Powder Particle Assembly Technique Using Focused Ion Beam, Fudouzi, H., Kobayashi, M., Egashira, M. and Shinya, N., The 5th Symposium on Intelligent Materials & The UK-Japan Seminar on Intelligent Materials, 1996.3, Tokyo.
- 36) CaTiO₃基板上における SiO₂粒子配列プロセスに関する検討, 小林幹彦, 不動寺浩, 江頭 満, 新谷紀雄, 資源・素材学会, 1996.3
- 37) 321ステンレス鋼のクリープ中の粒界損傷と粒界の性質, 岸本 哲, 新谷紀雄, 日本鉄鋼協会, 1996.3
- 38) イオンビームを用いたセラミックス基板の帯電現象, 不動寺浩, 小林幹彦, 江頭 満, 新谷紀雄, 日本セラミックス協会, 1996.4
- 39) マイクロプローブによる粉体粒子アSEMBル技術の開発 (第1報), 今野武志, 江頭 満, 新谷紀雄, 日本機械学会, 1996.4
- 40) 集束イオンビーム描画によるマイクロサイズの粒子配列, 不動寺浩, 小林幹彦, 江頭 満, 新谷紀雄, 粉体工学会, 1996.5
- 41) Formation method of particles arrangement on substrate and its analysis, Kobayashi, M., Fudouzi, H., Egashira, M. and Shinya, N., The 3rd International Conference on Intelligent Materials, 1996.6, Lyon.
- 42) 金属材料強度に関するインテリジェンス, 新谷紀雄, 日本非破壊検査協会, 1996.7
- 43) 集束イオンビームを用いたクリープ損傷の観察, 岸本 哲, 日本材料学会関東支部 E S セミナー, 1996.9
- 44) 荷電ビームによるマイクロサイズ粒子のパターニング, 不動寺浩, 小林幹彦, 江頭 満, 新谷紀雄, 日本セラミックス協会電子材料部会, 1996.9
- 45) 粒子配列のための電荷付与, 小林幹彦, 不動寺浩, 江頭 満, 新谷紀雄, 資源・素材学会, 1996.10
- 46) Formation of electrified images using electron and focused ion beams, Fudouzi, H., Egashira, M. and Shinya, N., IEJ-ESA Joint Symposium, 1996.10, Tokyo.
- 47) 構造材料のインテリジェント化の試み, 新谷紀雄, インテリジェント材料フォーラム, 1996.11
- 48) V型電気抵抗特性をもつ複合粒子の作製, 檀 武弘, 江頭 満, 京野純郎, 不動寺浩, 新谷紀雄, 粉体工学会, 1996.11
- 49) マイクロプローブによる粉体粒子マニピュレーション・接合と微小物構築, 今野武志, 江頭 満, 新谷紀雄, 溶接学会, 1997.1
- 50) マイクロプローブによる粉体粒子マニピュレーション・接合と微小物構築 (第2報), 今野武志, 江頭 満, 新谷紀雄, 溶接学会溶接アーク物理研究委員会, 1997.2
- 51) 強制帯電処理複合粒子による V型電気抵抗温度特性材料の試作, 檀 武弘, 江頭 満, 京野純郎, 不動寺浩, 新谷紀雄, インテリジェント材料フォーラム, 1997.3
- 52) Preparation of new PTCR material by particle electrification processing, Shinya, N., Dan, T., Egashira, M., Kyono, J. and Fudouzi, H., SPIE's 4th Annual Symposium on Smart Structures and Materials, 1997.3, San Diego.
- 53) Micro actuator fabricated by powder particle assemblage using microprobe technology, Konno, T., Egashira, M. and Shinya, N., SPIE's 4th Annual Symposium on Smart Structures and Materials, 1997.3, San Diego.
- 54) マイクロプローブによる粉体粒子アSEMBル技術の開発 (第2報), 今野武志, 江頭 満, 新谷紀雄, 日本機械学会, 1997.3
- 55) 集束イオンビームによるセラミックス基板上での粒子配置, 不動寺浩, 小林幹彦, 江頭 満, 新谷紀雄, 日本セラミックス協会, 1997.3
- 56) 粒子アSEMBルのための配列粒子の固定, 小林幹彦, 不動寺浩, 江頭 満, 新谷紀雄, インテリジェント材料フォーラム, 1997.3
- 57) 基板上に配列した粒子の固定, 小林幹彦, 不動寺浩, 江頭 満, 新谷紀雄, 資源・素材学会, 1997.3
- 58) マイクロプローブによる微小物アSEMBル技術とその応用, 今野武志, 江頭 満, 新谷紀雄, 日本機械学会, 1997.6
- (誌上)
- 1) インテリジェント材料の研究開発動向, 新谷紀雄, 油圧と空気圧, 24(1993), 65.
- 2) Local strain sensing using piezoelectric polymer, J. of Intelligent Material Systems and S. Structures, Egashira, M. and Shinya, N., 4(1993), 558.
- 3) 高温強度及び環境強度, 新谷紀雄, 溶接学会誌, 63

- (1994), 375.
- 4) Diffusion in Au-Ag Liquid Alloy, Dan, T., Muramatsu, Y., Yamagata, T., Hoshimoto, K. and Kimura, T., Proc. The 19th International Symposium on Space Technology and Science, ISTS94-h-27p(1994), 1.
 - 5) Powder particles assembly using electron beam for creation of multi-functional materials, Shinya, N., Egashira, M. and Fudouzi, H., Proc. The 2nd International Conference on Intelligent Materials, (1994), 1142.
 - 6) 微小重力環境下での熔融金属対向拡散実験, 檀 武弘, 村松祐治, 山懸敏博, 星本健一, 木村 隆: 日本結晶成長学会誌, 21(1994), 385.
 - 7) Powder Particle Manipulation Using a Probe with Dipole Electrodes and Its Application, Konno, T., Egashira, M. and Shinya, N., Proc. The 3rd Asia-Pacific Workshop on Intelligent Materials & The 4th Symposium on Intelligent Materials, (1995), 91.
 - 8) Powder Particle Assembly Technique Using Electron Beam, Fudouzi, H., Kobayashi, M., Egashira, M. and Shinya, N., Proc. The 3rd Asia-Pacific Workshop on Intelligent Materials & The 4th Symposium on Intelligent Materials, (1995), 94.
 - 9) 高温強度及び環境強度, 新谷紀雄, 溶接学会誌, 64(1995), 378.
 - 10) 静滴法における画像解析法の特徴と適用範囲, 檀 武弘, 原田幸明, 村松祐治: 日本金属学会誌, 59(1995), 846.
 - 11) Particles arrangement on dielectric substrates using electron beam, Kobayashi, M., Fudouzi, H., Egashira, M. and Shinya, N., Proc. International Symposium on Microsystems, Intelligent Materials and Robots, (1995), 205.
 - 12) Measurement and Analysis of Micro-creep Deformation Using Electron Moire Method, Kishimoto, S., Egashira, M. and Shinya, N., PVP-315 Fitness-for-Service and decisions for Petroleum and Chemical Equipment, (1995), 533.
 - 13) Powder Particle Manipulation Using Micro-probe and Assemblage of Micro-structure, Konno, T., Egashira, M. and Shinya, N., Proc. International Symposium on Microsystems, Intelligent Materials and Robots, (1995), 447.
 - 14) Electron Moire Method for Measurement of High Temperature Deformation, Kishimoto, S. and Shinya, N., Proc. 1995 Japan-Sino Bilateral Symposium on High Temperature Strength of Materials, (1995), 71.
 - 15) 電位コントラスト, 不動寺浩, 粉体工学会誌, 33(1996), 234.
 - 16) 強制帯電処理による半導体化 BaTiO₃-In 複合粒子の作製とその PTC 特性, 檀 武弘, 江頭 満, 京野純郎, 不動寺浩, 新谷紀雄: 粉体工学会誌, 33(1996), 848.
 - 17) Drawing and observation of electrified images on ceramic substrates using electron beam, Fudouzi, H., Egashira, M. and Shinya, N., J. Ceramic Society of Japan (Int. Edt.), 104(1996), 532.
 - 18) Preparation of New PTCR Material by Particle Electrification Processing, Dan, T., Egashira, M., Kyono, J., Fudouzi, H. and Shinya, N., Proc. The 5th Symposium on Intelligent Materials & The UK-Japan Seminar on Intelligent Materials, (1996), 47.
 - 19) Powder Particles Assembly Technique Using Focused Ion Beam, Fudouzi, H., Kobayashi, M., Egashira, M. and Shinya, N., Proc. The 5th Symposium on Intelligent Materials & The UK-Japan Seminar on Intelligent Materials, (1996), 133.
 - 20) Formation of electrified images using electron and focused ion beams, Fudouzi, H., Egashira, M. and Shinya, N., Proc. IEJ-ESA Joint Symposium, (1996), 261.
 - 21) Arranging Method of Spherical SiO₂ Particles on CaTiO₃ Substrates, Kobayashi, M., Fudouzi, H., Egashira, M. and Shinya, N., Metallurgical Review of MMIJ, 13(1996), 65.
 - 22) 電子ビームを用いたセラミックス基板上への帯電像の形成とその観察, 不動寺浩, 江頭 満, 新谷紀雄, セラミックス学術論文誌, 104(1996), 556.
 - 23) CaTiO₃基板上における SiO₂粒子の配列プロセス, 小林幹彦, 不動寺浩, 江頭 満, 新谷紀雄, 資源と素材, 112(1996), 112, 481.
 - 24) Powder Particle Manipulation and Assemblage Using Microprobe, Egashira, M., Konno, T. and Shinya, N., J. of Intelligent Material Systems and Structures, 3(1996), 267.
 - 25) インテリジェント (スマート) 材料開発の背景と展望, 新谷紀雄, 素形材, 37-8(1996), 16.
 - 26) Micro-scale structure fabrication using micro-probe, Shinya, N., Egashira, M. and Konno, T., Smart Structures and Materials 1996/Smart Electronics and MEMS, 2722(1996), 36.
 - 27) Arrangement of silica particles on calcium titanate substrate and its appraisal, Kobayashi, M., Fudouzi, H., Egashira, M. and Shinya, N., Smart Structures and Materials 1996/Smart Electronics and MEMS, 2722(1996), 205.
 - 28) 金属材料に関するインテリジェンス, 新谷紀雄, Boundary, 12-3(1996), 7.
 - 29) Formation method of particles arrangement on substrate and its analysis, Kobayashi, M., Fudouzi, H., Egashira, M. and Shinya, N., Proc. The 3rd International Conference on Intelligent Materials, (1996), 842.
 - 30) 金属材料のインテリジェント化, 江頭 満, インテリジェント材料, 6(1996), 5.
 - 31) 微小な粒子の積み木細工, 今野武志, 溶接技術, 44(1996), No.10, 133.
 - 32) マイクロメートルサイズの粒子配列, 不動寺浩, 小林幹彦, 江頭 満, 新谷紀雄, 日本粉体工学会誌, 33(1996), 176.
 - 33) Preparation of new PTCR material by particle electrification processing, Shinya, N., Dan, T., Egashira, M., Kyono, J. and Fudouzi, H., Smart Structures and Materials 1997/Smart Materials, 3040(1997), 41.
 - 34) Micro actuator fabricated by powder particle assemblage using microprobe technology, Konno, T., Egashira, M. and Shinya, Smart Structures and Materials 1997/Smart

- Electronics and MEMS, 3046(1997), 64.
- 35) New method for the measurement of surface variations using a micro-device and a scanning electron microscope, Kishimoto, S. and Johnson C.J., Optical Engineering, 36 (1997) No.7.
 - 36) Application of Electron Beam Lithography to Study Micro-creep Deformation and Grain Boundary Sliding, Kishimoto, S., Mathew, M. D. and Shinya, N., Journal of Materials Science, 32(1997), 3411.
- 特 許
- 1) 帯電処理による複合粒子を利用した材料製造法, 新谷紀雄, 江頭 満, 京野純郎, 岸本 哲, 登録第2005311号, 1996.1.11
 - 2) 導電性樹脂被覆粒子を用いたバリスタ, 新谷紀雄, 江頭満, 京野純郎, 宮代 寛, 登録第2500359号, 1996.3.13
 - 3) 部品の製造方法, 新谷紀雄, 岸本 哲, 江頭 満, 京野純郎, 登録第2600097号, 1997.1.29
 - 4) ハイブリッドビーム描画装置, 新谷紀雄, 江頭 満, 不動寺浩, 特願平6-66432, 1994.4.12
 - 5) 双極子電極プローブと同プローブを用いた微小物操作方法, 今野武志, 江頭 満, 新谷紀雄, 特願平7-18259, 1995.02.06
 - 6) マイクロプローブによる微小部品・微小構造物の作製方法, 今野武志, 江頭 満, 新谷紀雄, 特願平7-246161, 1995.09.25
 - 7) 帯電処理による温度特性機能複合粒子の製造方法, 檀武弘, 江頭 満, 京野純郎, 不動寺浩, 新谷紀雄: 特願平7-258858, 1995.10.5
 - 8) V型電気抵抗温度特性材料, 檀 武弘, 江頭 満, 京野純郎, 不動寺浩, 新谷紀雄: 特願平8-313884, 1996.11.25

次世紀基盤材料探索のための基礎的研究

重点基礎研究

エコマテリアル研究チーム

原田幸明, 皆川和巳, 井島 清

損傷機構研究部

志賀千晃^{*1}

組織制御研究部

塚本 進^{*1}

計算機材料研究部

二瓶正俊

環境性能研究部

松岡三郎^{*2}

第三研究グループ

長井 寿^{*3}

機能特性研究部

西村 陸^{*4}

企画室長

八木晃一

0. 緒 言

この調査研究報告は、対象とする時間軸の区切りで3つの部分に別れている。まず始めは1980年代から現在に至る推移の部分である。これは、科学技術情報センターの文献検索を用いて、これまでの材料研究の分野ごとの推移盛衰の特徴を調べた。次いで現在に関わる部分であり、「フロンティア構造材料研究センター」を準備するために所内外で行われた調査およびディスカッションの内容を整理し構造材料研究の今日的課題の鮮明化を図った。最後がより将来に向けた部分である。そこでは、来るべき21世紀がSustainable Development (持続可能発展)をめざした「大量生産・大量消費」のパラダイムからの脱却、いわゆる「Dematerialization (脱物質化) 時代」へと傾斜していくとの想定の下に、Dematerialization 時代にふさわしい材料技術とそれを支える材料研究の方向性についての検討を行っている。

1. 80年代以降の金属系材料研究の動向

1. 1. 調査の目的と方法

現状の研究動向を把握するには、現在の先端の課題の認識とともに、量的な推移と質的な転換に対する時間座標に

従った認識が必要である。時間的な推移の量的な変化は、研究者数、予算投資額、特許の件数、学会構成員の数、研究テーマ数など様々な数値を用いることができるが、研究動向として最もよく用いられるものは発表論文数である。ここでは、日本科学技術情報センター (JICST) のオンライン検索機能を用いて、金属工学の各分野別の論文数の推移を調べた。

JICST では、A 科学技術一般、B 物理学、C 基礎化学…のように24の大分類に分けられており、ここで対象としたものはW 金属工学に分類される部分である。類似分類としては、Q 機械工学、N 電気工学、Y 化学工学などであり、これらの間での重複も許されていることを考えると無機系の材料に関する多くの部分もW 金属工学で代表できると考えられる。このW 金属工学は、WA 金属工学一般、WB 金属学、WC 金属加工技術、WD 金属の製錬・精練、WE 金属材料に中分類されている。このような分類項目ごとの推移を、副次検索機能の一つである「年度別絞り込み」を用いて各年毎の論文数を得た。また、鉄鋼の疲労、破壊、強度などの各領域および非鉄金属の元素毎の分類は、それぞれのキーワード検索を用いた。なお、この場合重複したものはダブルカウントされる。また、日本、アメリカ、ドイツのような国別の分類は、副次検索の国別絞り込みを用いたが、その際、日本の論文数が多くなるなど論文収集能力に国別の違いがあるため、1980年以降の金属工学分野のJICST 収集全論文数に対する、日本、アメリカ、ドイツの占有率、32%、21%、9%を得て、このそれぞれの値を、目的とする検索領域の論文数の年平均に乗じた数値を、それ

^{*1} 現フロンティア構造材料研究センター構造体化ステーション

^{*2} 現フロンティア構造材料研究センター評価ステーション

^{*3} 現フロンティア構造材料研究センター材料創製ステーション

^{*4} 現第4研究グループ

ぞれの国の基準値100とした指数(論文数指数)として表わした。

1. 2. 結果と考察

図1から図9は上記の方法で得られた各論文数の推移である。図1は金属工学分野全体のもので、各中分類毎(金属学に関しては、WB1金属組織学、WB2処理に伴う物理的機械的性質、WB3防食・腐食まで細分)の積み上げで示してある。全体的に金属加工技術が多く全体の半数近い。論文数の推移は1990年まで上昇しているがその後衰退し80年水準に戻っている。分野別では「処理に伴う性質」「腐食・防食」および半数近くを占める「金属加工技術」が同様の90年ピークの構造をしており、「金属工学一般」および「金属組織」はほぼ一定、「金属製造」は減少傾向である。

図2は「金属材料」の分野を対象材料別に見たもので、全体としては1990年をピークとするもののその後の減少は少なくピーク時の水準をわずかに下回るだけである。しかし、「鉄鋼」「非鉄金属」という従来の範疇ではここ15年間ほとんど変化がなかわずかに下向きであり、90年に向けての活性化とその維持は主として「複合材料」の研究によるものである。なお「金属間化合物」も量的にはまだ少ないものの「複合材料」と同様の傾向を示している。これを国毎に見たのが図3である。ドイツはそもそも「材料」の論文比率が低く年度による変化もあまりない。日本が90年から92年に掛けて大幅に落ち込みいまだ回復していないのに対して、アメリカは93-94年にも90と同規模のピークを示している。これは主として複合材料関係であるが、これが「アメリカ製造業の復活」と関係しているのか、また、95年以降の傾向は一時的なものか再度低落期に入るのかなど今後の推移が注目される。

どのような分野に応用されているかは、他の大項目との重複論文数でわかる。図4はN電気、R建設、Q機械、Y化学、V鉱山、M原子力の各工学分野にもエントリーされた金属材料関係の論文数である。このような応用分野の明確な研究は僅かに減少傾向ではあるものの総数としてはあまり変化はしていない。しかし、内訳を見ると、1982年には過半数であった、化学、鉱山、原子力のグループが96年には1割程度に低落しており、特に、原子力と鉱山関係は著しい減少である。一方で、機械関係はほぼコンスタントで、電気関係は変動的、確実にシェアを増やしているのが建設関係である。このように傾向は研究を要するような新しい材料のニーズが、原子力や化学プラントなどの特殊な生産領域から発生する傾向が、建設や電気、機械といったより消費者に近いサイドからのニーズに転化してきていることを意味していると考えられる。

図5および図6は、それぞれ、非鉄金属材料で対象とされた金属の種類と、鉄鋼材料で対象とされた特性別の推移である。非鉄金属材料は90年以降減少し82年水準も下回ってお

り、特にアルミニウムおよび銅の減少が著しい、TiやNiは90年以降も論文数は維持されており新領域の開発ニーズがあるためと考えられる。鉄鋼材料の対象領域では「耐熱」と「強度」が主体で、全体として88年から90年にピークを持った類似した推移をたどっており、全体の比率としては少ないものの、「韌性」はこの時期に他の約二倍の論文が出ており、「加工性」「溶接性」も同様の傾向である。

最も論文数の多い加工分野の内訳を図7に示す。全体の傾向は90年にピークを有するきれいな山形であり、量的にも図1の傾向はこの加工部門で決まっていると言えよう。この中で、「鑄造」「圧延」「鍛造」は比較的安定しており、一方で「表面処理」「粉末冶金」などは90年には82年の二倍以上の論文数が出されている。国別で見ると、ドイツは相対的に加工分野の論文が多い国であったが、日米などに先行して1987年から1989年にピークを迎え、その後低下傾向にあり現時点では1982年よりも論文比率としては劣ったところに位置している。日本は全体の傾向と同じように1990年のピークののち低下していつている。それに対してアメリカは、従来は加工分野の比率は低かったものが1990年のピークで平均レベルに回復し現在もそれをほぼ維持していつている。その内訳を見てみたのが図9であり、従来は論文数の多さから、「鑄造」「溶接・接着」「表面処理」のメジャーグループと「鍛造」「圧延」「粉末冶金」「塑性加工」「熱処理」のマイナーグループに分けられたものが、1990年以降「粉末冶金」が上昇しメジャーグループに参入する勢いを示している。日本の場合には全体がほぼ同じような傾向で、多分に「バブル」などと称される景気動向の影響を受けているのに対し、アメリカではこのような構造の変化をうかがわせる動きがあり、それが1990年以降の金属加工分野論文数の水準の維持につながっており、さらには図3で見たような材料開発関係論文数の1993-1994年のピークとも関連しているものと考えられる。

1. 3. まとめ

JICST収録論文から金属工学分野の論文数の推移を見てきたが、全体的に1990年をピークとして衰退もしくは停滞の傾向にあることを否めない。その中でも、応用分野としては「建設」「機械」といったより消費サイドに近い部分が「原子力」「化学」などのプラントニーズから拡大しており、高度に管理された領域で用いられる特殊素材から、広く普及し一般に用いられる素材への転換が起こりつつあることが伺える。また、日本、ドイツなどに対しアメリカが1990年以降も水準を維持していることは注目すべきであり、特に、金属加工分野における「粉末冶金」、材料開発における「複合材料」など従来のシェアを大きく変えて伸長している部分があり、このような構造の転換が1990年の水準を維持し発展させていく方向につながっているものと思われる。我が国においても1980年水準より交代しないためには、現在の生産システムに拘泥しない新しいもの作

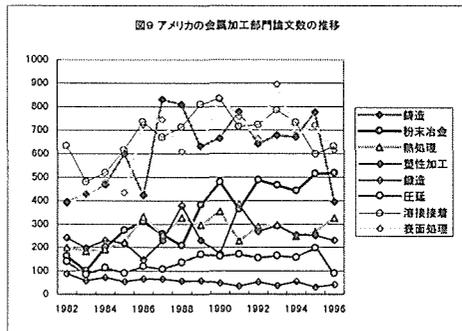
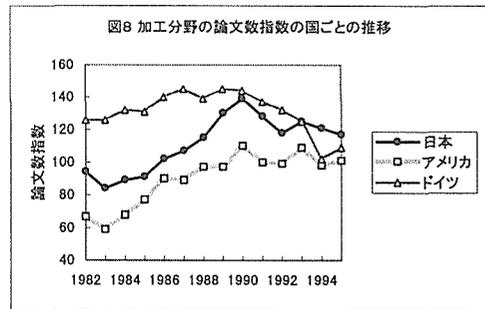
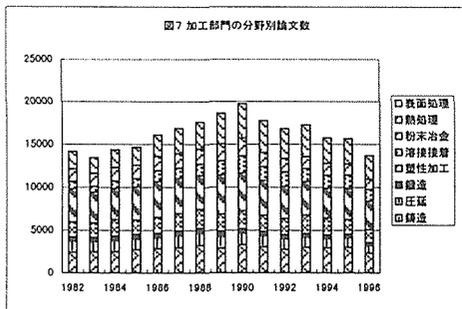
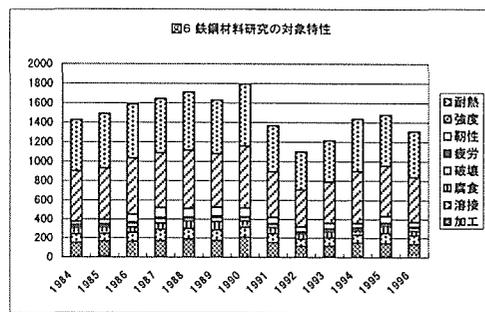
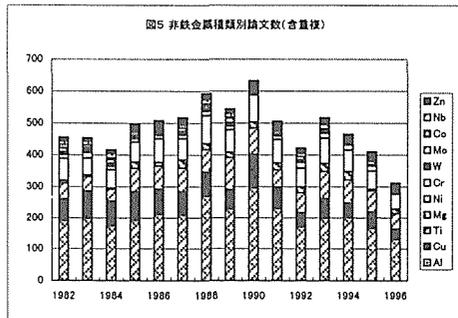
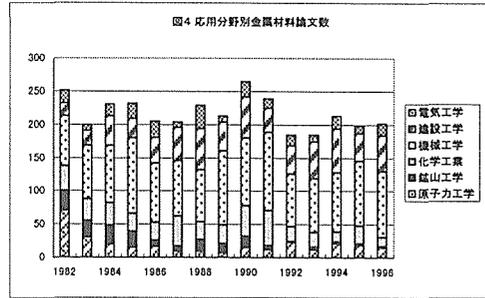
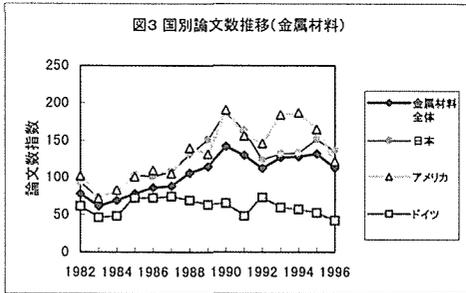
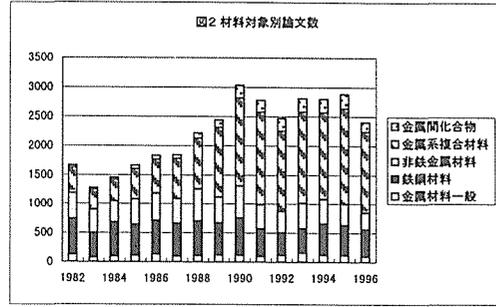
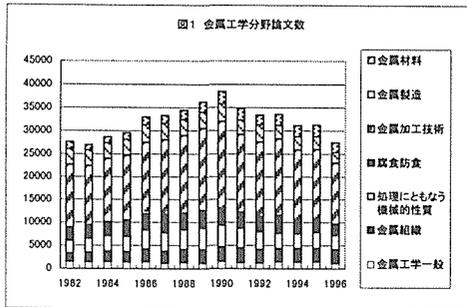


図1-図9 JICST登録文献にみる金属工学分野論文数の推移
 JICSTの分野別分類およびキーワード検索により検索された該当論文数を図示したもの。
 国別の論文数指数は、1982年から1996年までの当該検索項目合致全論文数を年数である15で除し、さらに同期間の金属工学分野総論文数に対する各国の比率を掛けたものを100としている。

図1-図9 JICST登録文献にみる金属工学分野論文数の推移

JICSTの分野別分類およびキーワード検索により検索された該当論文数を図示したもの。

国別の論文数指数は、1982年から1996年までの当該検索項目合致全論文数を年数である15で除し、さらに同期間の金属工学分野総論文数に対する各国の比率を掛けたものを100としている。

りの組織化が必要であろう。

2. 構造材料研究の今日的課題と超鉄鋼材料

2. 1. はじめに

鉄鋼を中心とする構造材料は国民生活の豊かさと安全性を支える基盤材料として現在多量に使用されている。これらの構造材料は多くの資源と多くのエネルギーを消費して作られているが、これらの限られた資源やエネルギーをもっと大切に、有効に使っていくための技術開発が強く望まれている。一方、これらの構造材料の使われ方やその性能に対する要求も多様化し、これまでより厳しくなっている。来るべき新世紀で要求される次世代型構造材料は人間や社会、自然との関わりの中でより安全で、より長寿命な、より幅広い環境で使用可能で、さらに経済的であることが強く望まれている。

このような背景の中で、「これまで構造材料の分野で世界のトップランナーとして走ってきた我が国が、来るべき新世紀においても同様の優位を保つための戦略であり、地球環境問題やエネルギー問題など地球規模で考えなければならない諸問題に対し、我が国から波及性・汎用性の大きいジェネリックテクノロジーとして発信することによりフロントランナーとしての責務を果たし、持続可能な発展を保障する新しい社会基盤の実現に不可欠な研究推進の構想」としてフロンティア構造材料研究センターが誕生した。本調査研究は、このフロンティア構造材料研究センターを準備する所内外の議論と平行しており、これらの論点を、特に研究実施に伴う研究資源等の諸要因に左右されない「あるべき姿」論として再度整理したものである。

2. 2. 構造材料研究の状況及び問題点

2. 2. 1 構造材料研究の重要性

構造材料の用途は多種多様であり、建築、自動車、機械などおよそ形のあるものはすべて構造材料で作られている。逆に形のあるものの性能を規定しているのが構造材料であると言える。自動車の車体から洗濯機の洗濯・脱水槽や本体に使われる制振鋼板、オーディオ製品内のピンチローラに至るまで、国民生活の豊かさを支える材料として身の回りでも数多く使われている。一方、高強度のワイヤーロープにより支えられる長大橋、荒海の中でも作業の安全性を保障する巨大な石油掘削プラットフォーム、極寒地での石油や天然ガスのパイプライン、快適な現代生活を支えている電力を供給する発電用火力プラントなど過酷な環境でも構造材料は使われている¹⁾。

このように国民生活あるいは社会生活の基盤として役立っている構造材料の95%は鉄鋼材料である。鉄鋼の生産は現在世界で年間7億トン程度であり、このうち日本、中国が共に約1億トンを生産している。国民1人当たりの鉄鋼年間消費量で比較すると、中国は日本の約1/10の水準にあり、将来これが日本の水準に達すると、鉄鋼生産量は

現在の約10倍になり、これだけで世界の鉄鋼生産量は現在の倍以上になってしまう。さらに、韓国やアセアン諸国の経済発展に伴う鉄鋼消費量の伸びを考慮すると現在の鉄鋼生産量の数倍の規模に達することが容易に予測できる。現状の技術体系のままの鉄鋼生産量の拡大は、鉄鋼資源や必要な熱エネルギー資源の枯渇危機を早めることになり、地球規模での環境問題をいっそう深刻化させる要因となることが懸念されている。

これらの諸問題を解決するためには、これまででない新しい視点で構造材料研究を見直し、来るべき新世紀の基盤材料として位置づけた次世代型構造材料研究開発に早急に着手する必要がある。例えば、自動車に使われている鋼板の強度が2倍になれば、車の軽量化による燃費向上により、年間約1千万キロリットルのガソリンが節約できる。また、寿命を倍にすることができれば、鉄鋼生産に必要なエネルギーの低減により、二酸化炭素発生量を年間約2%削減できる可能性がある²⁾。

人間の生活、社会や自然との関わりの中で構造材料をとらえ、より安全で、より寿命が長く、より広範囲の環境で使用でき、さらに経済的な材料、それが次世代型構造材料であり、その開発・実用化を目指した材料創製技術や構造化技術、さらに評価技術などの開発研究を大学や民間企業との密接な連携を保ちながら推進していく必要がある。

構造材料は現代のすべての技術、産業の基盤になっていることから、その波及効果は大きいことが期待され、ジェネリック・キーテクノロジーとして次世代型構造材料研究は科学技術創造立国を目指す我が国での最重要課題として位置づけられる。

2. 2. 2 構造材料研究の状況

我が国における構造材料研究については、戦後の激しい技術革新の中で世界に誇るべき成果を挙げてきた。その多くはニーズに対応した高付加価値鋼材の開発であったり、材料創製プロセスの改善、また構造物を製作するために必要な構造化技術や装置化技術の高度化など既存技術の改良や改善であった。

これらの研究は当研究所をはじめとする国研や産業界、大学で数多く行われてきた。しかしながら、構造材料が自動車³⁾や鉄道車両⁴⁾、橋梁⁵⁾や建築物⁶⁾など、その社会基盤的性格から個別のニーズ対応型研究にその主力が注がれてきており、産業界における技術開発力がその主体であったことは間違いない。しかし、そのために大学における材料系基礎科学の社会ニーズからの遊離、国立研究所における材料研究の個別専門化による社会ニーズへの不十分な対応など、多くの問題を生みだしてきている。また現在の我が国を取り巻く厳しい経済環境の中で産業界では研究投資の急速な縮小が行われてきており、来るべき21世紀で要求される新しい社会的ニーズに対応した新しい視点での構造材料開発への展開は従来の生産技術の単なる延長線上では対

応できない。

その一方で、これまで大学で行われてきた材料系基礎科学や国研における個別専門的材料研究の中から、来るべき新世紀に必要な新しい構造材料を生み出すための多くのシーズが生み出されている。例えば、構造材料の95%を占める鉄鋼材料では鉄鋼材料の持つ極限の性能を引き出すために、組織の微細化が有効と考えられている。現状の材料創製プロセスでは結晶粒径は10 μm程度が限界であり、これを1 μm以下にすることにより構造材料の強度について大きなブレークスルーが期待される⁷⁾。もちろんこのためのプロセスで多くのエネルギーを浪費するのでは本末転倒になり、構造材料の生まれから再利用までの長いサイクルの中で構造材料をとらえる新しい研究開発の視点が必要である。材料の構造化・装置化で問題となる接合技術についてもオキサイドメタラジー⁸⁾を利用したHAZレス接合技術開発や構造体の長寿命化に必要な耐食、耐磨耗、耐酸化などの表面改質技術などについても省プロセスを目指した材料製造ラインの中で表面処理を行い優れた皮膜を得る技術開発など、次世代構造材料として望まれている種々の性能に対処するための技術シーズがある。これらの技術シーズを体系化し、総合化することによりはじめて次世代構造材料の開発のためのブレークスルーになり得る。米国においてはATPP (Advanced Technology Projects Program) による基礎研究と応用研究の結合を目指し、国が積極的に産業界との共同研究を進めており、我が国においても国が積極的にリーダーシップを発揮し、来世紀における材料研究開発のフロントランナーを目指す施策が必要である。

過去我が国では高度成長期に多くの社会インフラを整備してきた。これらの多くが来世紀早々にはその更新時期を迎えることになり、その時の社会インフラのための基盤材料として使うべき次世代型構造材料には第一に人間の生活や社会、自然環境との調和が要求され、そのためにはこれまでにない新しい視点に立った構造材料が強く望まれており、重要かつ緊急の社会的課題となっている。

2. 2. 材料開発の課題

このような背景の中、図10に示すように目前に迫る21世紀においては、1) 従来型の材料開発のより一層の発展がますます求められるとともに、2) 地球環境問題に対応できる材料技術の構築、3) 非熟練労働力対応など産業構造の変化に対応する材料技術、4) 安全で豊かな暮らしへの多様要求に対応しうる材料技術、などが求められることが予想される。これらの要求に応えうる材料技術としていくためには、1) 不純物許容量が大きくリサイクル社会に適合する材料、2) ニアネットシェイプや成形性や溶接性、切削性に富む二次加工容易材料、3) 省プロセス化、複能プロセス化を指向したプロセスのリストラクチャリゼーション、などを目指した技術の開発や、4) 材料の特性面での機能倍増、5) 安全性、信頼性の増強、6) 新規材料機

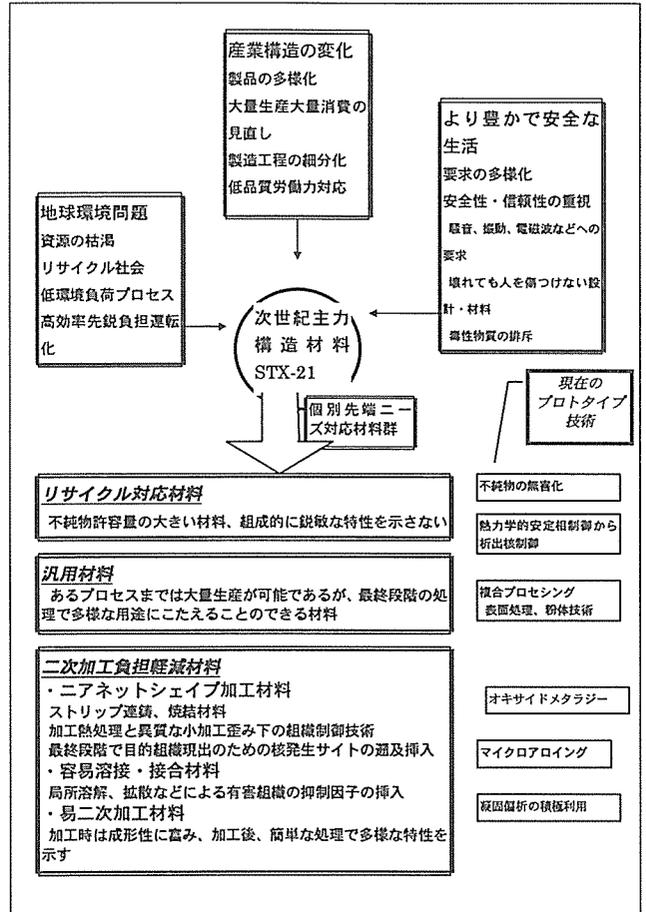


図10 次世紀材料開発の社会的背景と方向性

能の開発を進めていく必要があり、そのための総合的系統的な研究が求められている。

取り組みを強めるべき材料開発の課題としては、“Fail Safe”, “Long Life”, “Wide Applicability”の要件を充たすものとしてそれぞれ「高安全性構造材料」「長寿命構造材料」「広環境性構造材料」が挙げられる。

「高安全性構造材料」については、そもそも構造材料に求められる基本的機能は、強度と靱性であるが、この強度と靱性は一般的には合い反する傾向を持つとされており、構造体にかかる力を支える尺度である強度のみを増大させても、構造体中に存在する欠陥の許容度の尺度である靱性が低下してしまい安全性が確保できなくなる。材料が現実に使用される状態を考えると、単純に強度のみ、靱性のみ追求では不十分であり、高純度化、高纯净度化、組織微細化、複相構造化などの技術シーズをもとに、高強度化と高靱性化とを同時に実現していく努力が求められる⁹⁾。また、これら素材は溶接などを経て構造体となって始めて有用物として使用される。この構造化の段階で組織の変調や劣化因子が導入されては、以下に素材が優れていても意味がない。素材の特性をそのまま生かす事のできる溶接・接合技術や、溶接の熱履歴などを前提とした素材設計が求

められる。

「長寿命構造材料」では、①クリープ強度、②繰り返し応力、変形、摩耗、③酸化、腐食、④損傷のその場計測と余寿命予測などが問題となる。構造材料は長時間さまざまな使用環境条件にさらされ、経年変化によって当初持っていた性質を劣化させ、最終的には崩壊や破損に至る。これらの経年変化現象のメカニズムを明らかにし、その劣化度のモニタリングなどの計測技術と余寿命予測などの評価技術が重要である。また、それらのメカニズムの理解が材料設計や、表面構造設計に反映されていく必要がある。例えば、クリープ強度の面では、ごく微量の添加元素と炭素などの侵入型元素の原子クラスター濃度がクリープ基底強度を決定するという知見¹⁰⁾が得られており、また、高強度かつ高疲労強度の材料には微細組織制御が有効である¹¹⁾ことが知られている。これらの知見を材料の作り込みの段階からどのように組み込んでいくかが課題となる。

「広耐環境性構造材料」は、既存のエネルギーの有効利用、新エネルギーの開発、宇宙・航空・海洋・地核などの広範な技術分野の拡大に対応するもので、それらの目的のためにエネルギー変換などで求められる超高温から液化ガス利用などのための極低温、航空・宇宙環境で求められる軽くて強い高比強度など、過酷な使用条件に耐えてその限界を拡大していく構造材料の開発無しにはありえない。特に、超高温の分野では、燃焼、エネルギー変換等の高温化がエネルギーの高効率利用のために不可欠であり、超合金、金属間化合物、チタン合金、高融点金属、セラミックス、複合材料やそれらの表面改質などによる特性向上、信頼性データの取得などの系統的な研究が必要である。宇宙・航空の分野でも飛翔構造体用の軽量高強度材料が基本であり、高比強度金属材料、複合材料の一層の高度化が重要な過大となる。長大橋、メガフロート、石油切削用ブラッドフォーム等の海洋関連構造物や石油採掘などの地殻掘削ドリルなど海水や地下熱水、自重等に耐える高比強度の材料も人類圏の新たな領域の拡大のために重要な材料である。

これらを総括的に捉えるならば、それは、「使用される状態での構造寿命や強度を飛躍的に高める」ことに他ならない。従来の材料開発は物質開発や素塊開発の要素が強く、強度的に強い特性を持つ物質を開発しても、素塊から加工され溶接などの構造体化を経て実際に使用される段階での強度や寿命を飛躍的に増大させる面でまだ不十分であった。先述のような状況の下、今こそ材料学の知識を集約して強度・寿命を飛躍的に増大して使うことのできる材料の実現を図ることが重要である。

2. 3. スパイラル型研究と一貫材料創製ライン

材料学の知識を集約し構造寿命および材料強度を飛躍的に増大させるには、母材の「創製」技術、その「構造体化」技術、および使用に合致した信頼性を保証する「評価」技術の三位が一体となり相互に影響を及ぼし合いながら技術

レベルを高めていく必要がある。これらは、1) 溶接など構造化過程での組織変化をも意識した母材のつくりこみ、2) 材料評価で得られた強化機構・破壊機構等の知見を現実化した母材自体の強化、3) 母材特性を全面活用できる構造化技術と評価技術のように、相互に関連しあって進めるべきものであるが、従来の取り組みでは、前段階の製品を受け取るというかたちで上流から下流への一方向に与えられた特性の流れとして取り組まれる場合が多かった。そのため、構造体化の際に折角作り込まれた母材特性が失われたり、逆に使用時の材料評価からのフィードバックの希薄さから不必要に高い性能を持った母材や構造体を製造している場合もみられ、材料学の知識と経験を総合的に集約して「使える材料」を開発していくことでより効率的なシステムとしていける可能性がある。次世紀に向けた使用構造寿命と材料強度が飛躍的に高い構造材料の開発研究に於いては、これら「材料創製」、「構造化」、「評価」の3つの軸をスパイラルに連結した総合的取り組みが必要となる。

このようなアプローチのプロトタイプとしては、TiN,B微細分散による溶接性改善があり、これは母材の作り込みの段階から積極的に溶接時の組織制御因子を組み込んでおく¹²⁾発想である。近年の微細組織や微量原子の挙動に対する認識の進歩は、これらの取り組みをクレーム処理の試行錯誤から組織設計に基づく総合的予測へと質的に転換していく段階に達しており、意識的な総合化の努力とその実証による検証が、材料技術を21世紀を支えるにふさわしい科学的総合技術としてグレードアップをもたらし、使用構造寿命の飛躍的増大や使用時の材料強度の増大を達成していく事ができるであろう。

このような次世紀型構造材料を生み出すスパイラル研究の「材料創製」「構造化」「評価」のそれぞれの軸は他の軸と連携しより高次元での問題解決を推し進めるとともに、各々の技術開発ポイントを突破していくことが求められる。特に「材料創製」の部分は単に母塊の提供のみならず、研究のスパイラルがフィードバックされ高次化される部分であり、材料が構造化され様々な用途に使用される観点から、これまでの評価・解析技術で得られた材料学的知見をいかした母材を創出する必要がある。周知のように組織制御要素と材料特性の関連は密接で、微細組織は、高強度化、高靱性化、成形性に寄与し、複相組織は、高強度化、高靱性化、耐遅れ破壊性に、不純物制御は高疲労強度、耐食性に寄与する。また、材料組織の微細化は、粒界偏析溶質元素の希釈や粒界性格分布制御による方向性結晶成長制御など、不純物制御や高次組織制御の可能性も広げる波及性の大きい技術である。たとえば、微細粒組織では粒界の面積が飛躍的に増大し単位粒界面積当たりの偏析量が低下することにより材料の高純度化と同様の効果が期待できるし、他方で、タングステン単結晶の製造の例のようにインヒビターなどで微細粒の性格を制御し成長方向を制御する事で巨大

単結晶の製造にも利用できる。このような微細組織を制御し「サブミクロンオーダーの微細複相組織制御技術」を確立する事がひとつのキーテクノロジーとなる。

この「微細複相組織の制御」を効果的に行うサイズ的目標は1ミクロン以下の微細複相組織制御になるが、現在の微細化技術ではtオーダーの実材料で10ミクロンを切れていない。個々の要素技術として1ミクロン以下の技術が存在するが、これらはgオーダーの試験片レベルである¹³⁾。今後の方向として1ミクロン以下の複相組織を構造化可能なkgオーダーで実現する一貫製造ラインを整備し、tとgの間でマイクロの壁を突破することが重要である。シーズとして存在する微細複相化の方向¹⁴⁾には、a) 加工熱処理による変態・再結晶を利用¹⁵⁾、b) 冷間強加工による組織の破壊（フラグメンテーション）、c) 鍛造や高エネルギーミルなどによる高歪みの導入、d) 粉末技術や半溶融凝固¹⁶⁾を用いた、微細分散物制御、e) 急速凝固、加圧凝固、超音波凝固など凝固組織制御、などがある。この中でtオーダーの材料技術として現在成立しているのはa)の加工熱処理であるが、そこでも①生産性や圧延機の構造力学的制約により加工温度、歪み量、歪み速度などを、材料学的知見が予測するレベルまで到達出来ていない、②現用ラインに基づく熱-加工パターン設定のため対象領域がオーステナイト組織とその冷却過程の制御に留まっており、逆変態などを利用するマルチタイプのヒートパターンをとりづらい、などの制約から100-10 μ mオーダーの微細化にとどまっている。他方で、大圧下熱延+急冷、制御圧延+逆変態、焼入・焼戻+冷間加工+逆変態など、個別的にg規模

での微細化技術は確立されつつあり、技術の芽は存在しており実用化研究が待たれている。他の制御方法でも多くのシーズが発掘されてきており、メカニカルアロイングや急速凝固粉などでは材料化する際の組織粗大化の問題は残るもののgレベルでナノオーダーの微細組織も実現されており、またガトライジングや微粒化超塑性などの鍛造ベースや、高圧鋳造による微細分散組織技術も開発されてきている。

このような理論の前進と基礎的なシーズをもとに構造化できる材料として総合化していくには次のように前段階の組織の作り込みが次段階で高度に生かせる一貫材料創製設備を備えて総合化を進めることもひとつの考えである。この一貫材料創製設備の基本的構成は加工熱処理を主体とし、エネルギー注入-消散過程制御（変態・再結晶）による複相結晶粒超微細化（ $< 1\mu\text{m}$ ）を目指す、溶解からの一貫連続製造ラインをメインストリームとし、高エネルギーレベル組織形成（ミリング、三次元鍛造、静水圧圧延等冷間加工的方法）、微細分散制御（atomized technology等）、急速凝固、微細組織鋳造などの同じく複相結晶粒超微細加工へのアプローチをバイパスとして分岐・合流できるライン構成で、（析出粒子分散を含む）複相超微細組織による、高強度、高靱性、高成形性、高遅れ破壊性、（高疲労強度、高耐食性には高洗浄化で対応）の鉄鋼材料の創製を目指すものとなろう。その構成の例を図11に示しておく。

さらにスパイラルの他要素に関しても、次世紀基盤材料の構造体化技術としては、材料を強い強度を維持したまま長寿命で使用しうる構造体化を図るための接合技術として、

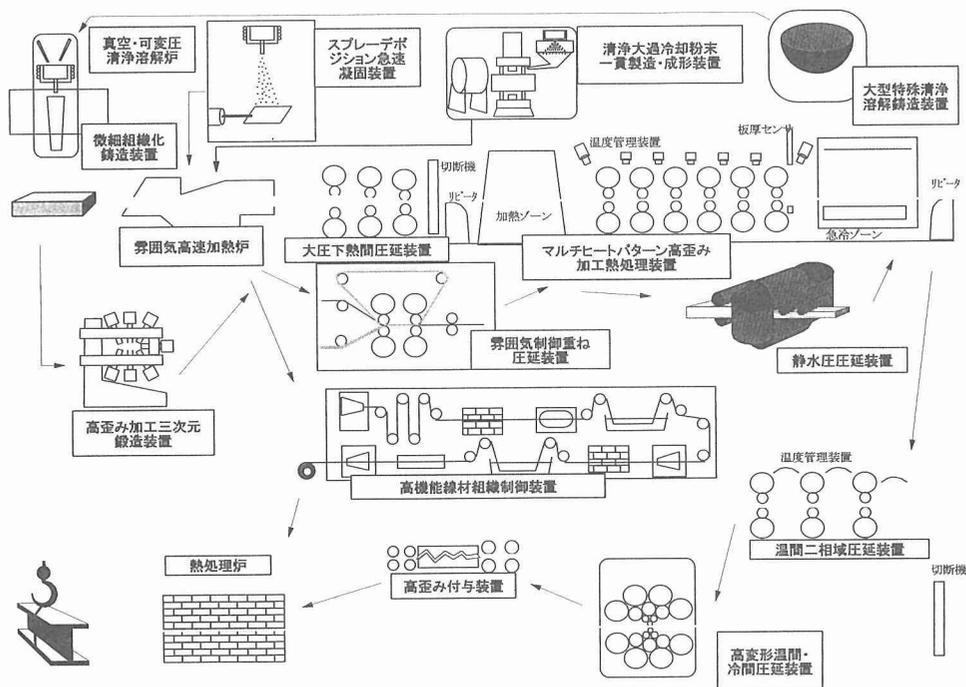


図11 一貫材料創製ラインの例

1) 溶接凝固部および熱影響部の組織予測と組織・止端形状改善技術, 2) 小入熱, 固相接合など組織保存型接合技術, 3) 表面処理による長寿命化技術などが追求すべき重要な技術であろう。また, 次世紀基盤材料の評価技術の面では, 材料の使用状態において高強度・長寿命を保持する材料および構造体の設計指針を与える評価技術として, 1) 高強度・長寿命に適応した短時間インテリジェント材料試験技術, 2) 新評価手法開発のための微細組織・微細構造解析技術, 3) 加工段階, 使用段階を意識した材料の新評価手法等がある。さらに, 先述した次世紀基盤材料の創製技術に関しても, 鉄鋼材料の高強度・長寿命化を図るための極微細化技術および介在物制御技術およびその要素技術は, 先述の1) 加工熱処理など, 固相-固相変態利用技術の可能性のみならず, 2) 凝固組織制御など液相-固相反応利用技術の可能性, 3) 焼結鍛造¹⁷⁾, スプレーディポジション¹⁸⁾など粉体および分散混合相利用技術の可能性など幅広く考えていくべきであろう。

3. 「Dematerialization 時代」の材料技術

ここまでは, 現在の技術や社会のあり方に立脚して将来に向けての課題とその可能性を検討してきた。しかし, 近年, 地球環境問題の深刻化や産業の空洞化, 情報化技術の進歩, 南北格差などの経済・社会環境の変化の中で, 現在の大量生産・大量消費を前提とした技術・生産体系からのパラダイム転換を迎えるべき段階に来ているとの見方も多い。しかるに, この章では, 人間活動および生産技術全般の転換という視点から材料技術のあり方について調査した結果を述べる。

3. 1. Sustainable Development と Industrial Ecology

来るべき21世紀を議論する際に, 近年最もよく用いられる表現のひとつに Sustainable Development がある。この概念に関わる世界的な動きを表1に年表として表してみた。1972年のローマクラブレポートは, それまでの人間活動の拡大に対する「無限の可能性」幻想に警鐘を鳴らし, 人類自らが自らの発展基盤を食いつぶしている現実を提起した

表1 持続可能発展に関する国連関係の取り組み

年	事柄	Keyword など
1972	ローマクラブレポート ストックホルム国連人間環境会議	成長の限界 かけがいのない地球
1973	国連環境計画 UNEP 設立	
1974- --1979	国連地球シリーズ会議 国連貿易・開発会議(1974 コココク), 世界人口会議(1974 プカレスト), 世界食糧会議(1974 ローマ), 国連人間居住会議(1976 バンクーバー), 国連水資源会議(1977 マルデルプラタ), 国連砂漠化防止会議(1977 ナイロビ), 開発のための国連科学技術会議(1979 ウィーン)	破壊なき開発, 新しい開発, 温かな開発, 思いやりある開発, 開発の代替的スタイル 等
1980	UNEP, 国際自然保護連盟 IUCN, 世界自然保護基金 WWF の世界保全戦略	Living Resources for Sustainable Development が問題として登場
1987	環境と開発に関する世界委員会 WCED 報告	"Our Common Future" Sustainable Dev... の概念定義
1989	環境サミット, ハーグ宣言 ヘルシンキ宣言, モントリオール議定書	CO2 規制の国際的枠組み オゾン層保護, フロン廃止
1991	IUCN, UNEP, WWF レポート	かけがいのない地球を大切に
1992	リオデジャネイロ地球サミット	行動計画「アジェンダ21」

ものである。それ以降, 国連地球シリーズ会議などさまざまなかたちで人類の活動と地球環境との関わりが議論されてきたが, 当時は, 主として食糧, 生物, 天然の再生性資源の保護と「開発」のありかたに焦点が当てられており, 比較的局地的な開発に対する留意事項の要素が強かった。1987年の Our Common Future の中で定義された Sustainable Development とは, 「将来の世代の要求を満たしつつ, 現在の世代の要求も満たすような開発を言う。持続的開発は鍵となる二つの概念を含んでいる。ひとつは何にも増して優先されるべき世界の貧しい人々にとって不可欠な『必要物』の概念であり, 他のひとつは, 技術・社会的組織のあり方によって規定される現在および将来の世代の要求を満たせるだけの環境の能力の限界についての概念である。」としている。

1989年のハーグ宣言とヘルシンキ宣言は, 「無限の可能性」幻想が食いつぶしているものが「自らの発展基盤」だけでなく「有限な地球環境」そのものであることを明らかにした。すなわち無害であると信じられエネルギー消費の増大に伴って指数関数的に排出量を増していた CO₂ や安定で無害な人工物質として多用されていたフロン類が地球の温暖化やオゾン層破壊という現在の地球生態系全体に影響を与えており, それ故に, CO₂ やフロン類を意図的に抑制する必要性を打ち出すに至ったのである。これをうけて, 1991年の Caring for The Earth では, Sustainable Development は「人々の生活の質的改善を, その生活支持基盤となっている各生態系の収容能力限度内で生活しつつ達成することである。『持続可能な経済』は『持続可能な開発』の結果選られるものであり, これによって『持続可能な開発』のための自然資源基盤は維持される。」と再定義している。

現時点でも Sustainable Development に関する議論は「持続経済成長論」から「技術否定主義」まで幅広く, 日本語訳も Sustainable が「持続可能」か「永続可能」か, Development が「開発」か「発展」かなど議論の尽きない面もある。しかし, Sustainable Development という表現が広範な意見や立場の違いを超えて受け入れられている背景には, 人間活動の拡大が無限に可能であるとの前提に立った1960-1970年代の開発方式の継続では環境破壊, 資源枯渇が進行し経済そのものの発展もあり得なくなるという認識の広まり, およびその下で, Sustainable Development を「人間を取巻く環境(地球環境)の有限性を認識した開発のあり方」としてその方向をいかにして探索していくのかという問題意識, がいまや共通のものになりつつあることを意味していると言える。

このような Sustainable Development の方向に対してのアプローチを Allenby は, ラジカル・エコロジー, ディープ・エコロジー, 現状維持路線, そして Allenby らが唱える産業エコロジーの4つのタイプに分類している¹⁹⁾。ラジ

カル・エコロジーは技術を否定しローテクノロジーへの回帰を図る牧歌的な方向を指向する。現状維持路線はその対局であり、現状維持のまま生産活動を継続し個別問題ごとに規制をしていく、環境圧力依存型とも言える。ディープ・エコロジーは技術は規制・コントロールすべきものと考え適正技術、可能な限りローテクを追求する方向である。法的規制や誘導によるライフスタイルの転換などはこのアプローチに属するものと考えられる。Allenby らの主張では、ラジカル・エコロジーは産業革命以前の自然依存（疫病・災害なども含む）状態に回帰し、現状維持路線も環境圧力という自然の逆襲に身を委ねる、最終的には同じ結果に陥ってしまうものとしている。また、ディープ・エコロジーには技術に対する懐疑があり、技術を問題解決の手段としてではなく問題の一部として捉えるため生産活動の中では実現困難とし、それに対して産業エコロジーは環境の物質代謝と産業の物質代謝の相互作用を考え環境制約のもとで将来における種々の悪影響を評価し最小にするのに役立つような産業を進めていくものとし、現実的な方向であるとしている。

この産業エコロジーの考え方は、かつて技術が疫病や災害などに対しように、人類が生み出した環境破壊による災厄に対しても技術や産業の課題として捉えていこうというものであり、かつ、技術や産業自体がその問題を内部化して転換していく必要性を説いている。これは、エコマテリアル化の考え方として、フロンティア性、環境調和性、アメニティ性を対立概念としてではなく総合化の要素として打ち出した考え方と類似するものであり、また、対処・対策としての技術ではなく「材料のエコマテリアル化」として材料技術の中に環境問題を内部化させていくという方向性も一致するものと言える。エコマテリアルをはじめ、近年叫ばれるようになった「環境適合設計 DEF」や「リサイクル容易設計 DER」²⁰⁾、「インバース・マニユファクチュアリング」²¹⁾さらには「資源循環型社会」や「人工物環境」などの認識は、産業エコロジーと同じ流れをもつ、技術と産業の転換により持続可能発展の基盤を形成していこうとする流れと見ることができる。

3. 2. Dematerialization 時代とは何か

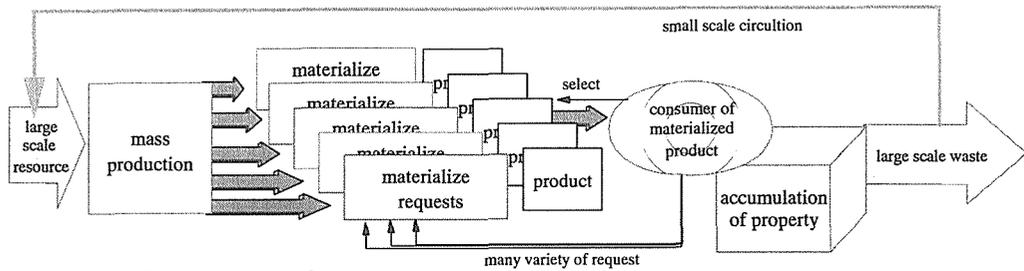
産業エコロジー的流れの中心的課題は、人類が生み出した人工の物質代謝が環境の物質代謝に影響を与えているという認識に基づき、その人工の物質代謝を増殖させている大量生産・大量消費パラダイムから新たなパラダイム転換²²⁾をいかに準備するかである。大量生産パラダイムの行き詰まりは、すでにアルビン・トフラーの「第三の波」の主テーマであった。しかし、この時点では「技術がどうのこうの」という問題からスタートせず、未来の社会はどうあるべきかという厳しい問いからスタートする」人々が「第三の波」を担うと指摘するのみでその方向性については白紙の状態であった。

ポスト大量生産パラダイム²³⁾の輪郭があらわになってきたのが「資源循環型社会」という考え方である。ここには、大量生産を支えてきた「無限性の前提」から「有限性」の中の循環という概念が明確に現れ、一旦人間環境の中に取り込まれた物質は、極力自然環境の物質代謝とは切り離して、人間環境の中での循環を高める方向である。インバース・マニユファクチャリングも、それを具体的に推し進めていく方向を明確にしようとする取り組みであり、「人間の活動とその結果の人工物は、物質循環においてそれ自身で閉じなければならない」とし、自社が市場に送り込み使用済みとなった製品を入力資源とする「逆工場」で、製造業の定義が「与えられた一定の資源を、常時その時点で最適な製品群として存在せしめる産業」へと変わっていきとしている²⁴⁾。

さらにすすんで、人工系で循環している物質そのものも少なくしていくという考え方が Dematerialization（脱物質化）である。現在の主唱者はアメリカの Graedel & Allenby やドイツの Schmidt-Bleek などである。Graedel らは、「Dematerialization は同じ機能を果たす製品への物質使用量を、その前の製品に比べて次第に少なくしていく」過程であるとし、コンピュータのダウンサイジングやマイクロマシン、ナノエンジニアリング等の微細組み立て技術、高速情報システムおよび製品の長寿命化などを技術的可能性の例として提示している。ドイツの Schmidt-Bleek に至っては、「ファクター10」と称して先進諸国の物質使用量削減目標を現在の10%とし、「技術者への最も重要な問いかけの一つは、今日一般化している物質消費の10%程度で、現在期待されているサービスを十分満足させる機械を製造することが、彼らの根本問題になるのかどうかということである」と問い掛けている²⁵⁾。

そもそも「脱物質化」という表現はそれ自体では目新しい物ではない。すでに1970年代から大量生産・消費の反省として「脱物質主義」との主張が多数存在していることがミシガン大学の Ingelhart らの調査でも報告²⁶⁾されており、さらに、情報化社会への期待が「モノから情報」へと変化していくことを指して使用されたこともあり、Schmidt-Bleek のような10%への削減の目標設定が広範に受け入れられているわけではないが、Dematerialization の方向性は特に現在の大量生産・大量消費のパラダイムと対比するかたちで広がってきている。すなわち、Dematerialization の方向は、現象論的には「物質の循環量を減らす」ことを意味するが、その実体としては、「生産主導、物質ありき」の発想から「需要主導、サービス主体」の発想への転換、別の言い方をすれば、「物質を所有する量」が豊かさの尺度であった時代から、「何が享受されるか」が尺度となる時代への転換を意味している。そこでは、物質はサービスを現実化する媒体であり、物質の生産と消費が自己目的化されるのではなく、物質はサービスを提供

1) material flow in the era of mass production



2) material flow in the era of dematerialization

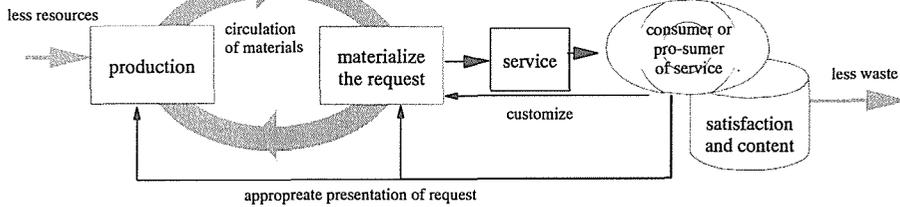


図12 Dematerialization 時代の物質フロー

して循環せしめられる。例えば、「使い捨てカメラ」と俗に呼ばれる「レンズ付きフィルム」のボディは、使い捨てとは全く逆に、「フィルムに結像させる」という機能を提供すると回収・再使用され、消費者はカメラというモノではなく本来の目的である写真そのものを手にすることができる。コピーマシンのレンタルシステムも同じようなサービス提供機能である。より材料に近づけて見るならば、現在の半導体チップや磁気媒体はプロダクト・アウトの性格が強く過剰スペックと使用後の処理を消費者に押し付けている大量生産時代の典型であるが、他方で発電所等の超合金タービンブレード等では使用時にはメンテ・管理され寿命が近くなれば取り外され再溶解して新たな原料となる。このように、物質化されたものの所有ではなくサービス主体の充足を与えるために物質を媒体として循環させていく Dematerialization のプロトタイプは多数存在している。

このように、Dematerialization の本質は、「モノを使わない」ようにすることではなくサービスという視点から物質を組織し管理し循環させることであり、その結果として物質の循環量を抑えることができるようになるであろう。そこでは、大量生産パラダイムにおいて、大量生産技術が同一規格の複製製品を安価に供給することによりモノの所有としての富の均質化意識を形成して来たのに対し、モノを媒介として与えられるサービスの機能や品質が問われそこに高付加価値を求める方向へと展開していくものと考えられる。交通・輸送を例にとってみると、現在は、大量生産による自動車が自家用として所有されサービスの享受の形態は個々の所有者に委ねられている。サービス産業がモノを保有し受益者がサービスのみを受けるといった形だけならば、鉄道やバス等の公共交通機関がそれに該当する。しかし、従来型の公共交通への回帰では時間、場所、移動の規模など各々の個別的な状況への対応力に劣ることは明

らかであり、Dematerialization 時代においても基本的には使用者が目的に応じて交通手段すなわち自動車を保有するという形態は変わらず、使用後のリサイクルを含めた物の管理と使用者の目的に合致したカスタマイズをサービス提供者が行いその質の高さを競い合うという図式が予想される。このような場合、「売ってしまえばおしまい」のプロダクト・アウト方式とは異なり、製品を循環させる技術、各個の需要の多様性に合わせてカスタマイズする技術、ニーズや条件の変化に応じて成長しながら有効寿命を長くする技術が必要となってくるものと考えられる。

3. 3. IMS, STEP, CALS, LCA

—Post 大量生産パラダイムの生産と情報技術—

上記のような方向性は、特に地球環境の有限性を意識したアプローチからのみ生じているわけではない。生産技術の面からも、従来のオートメーション、すなわちラインによる画一製品の流れ生産が将来に転機を迎えてきている。この動きは、一旦産業の空洞化に直面しようとしたアメリカにおいて顕著である。

20世紀の初頭のフォードに代表されるマスプロ生産方式はIE (Industrial Engineering) や自動化技術の進歩にバックアップされ一世を風靡したが、戦後はトヨタカンバン方式等に代表されるJIT (Just in time) 方式を採った日本等により製造業のリーダーシップの喪失、産業の空洞化の危機に直面し、1980年代の後半からJITの基本である3M (ムリ、ムダ、ムラ) の徹底排除を米国流に取り入れたLean (やせた、簡潔な) manufacturing やそのためのreengineering (語源はいくつかの要素を組み直して価値のあるものを作り出すこと、顧客満足からスタートして仕事の流れごとに組織横断的な効率化を図りサイクルタイムの短縮とコストダウンを図る) を推し進め失地回復を図ってきている²⁷⁾。さらに、Lean 生産方式やreengineering に付随す

るリストラが anorexic (神経性拒食症的) に陥る危険性を回避するため、大型ロットでの押し込み方式のマスプロ生産方式からマスカスタマイズ生産方式への転換をめざし concurrent engineering (製品と製品関連の各種プロセスを統合化して同時並行的に開発、設計業務を進めるためのシステマティックなアプローチ) を CALS (Continuous Acquisition and Lifecycle Support) 等の情報化システムをベースに進めてい Agile (敏捷な) manufacturing へとすすんでいる²⁸⁾。ここに見られるのは、CS (Customer Satisfaction) を重視しそのニーズに機敏に答えるために生産をフレキシブルに組織する方向であり、カスタマーの付加価値を創造することによって製造業は利益を受けるという考え方が定着してきつつある。

その中でもインターネットなどの情報化技術の進歩を的確に捉えたアプローチとして CALS がある。CALS は「すべてデジタルデータに基づいた製品のトータル・ライフサイクルにおいて、先端技術の応用、ビジネスプロセスの変革および国際規格や標準などを総合的に利用することによって、より効率的な製品開発や商取引および管理を可能とする政府と産業界の戦略」と定義されている²⁹⁾。この原点は1980年代の DoD (米国防総省) の軍事製品調達効率化であるが、商用 CALS として民用に転化され航空機 B777 の開発において日本企業を含む世界各国の製造業者がコンピュータネットワークの下に設計図面や部品特性の情報を交換・共有しながら組織・調達されていった。このような CALS を支えるものとして、STEP (Standard for The Exchange of Product Model Data) や SGML (Standard Generalized Markup Language) などの標準化が進められている。SGML は文書表記の標準化でありすでに WWW ホームページはこの SGML に基づいた HTML の基準のゆえに world wide に用いられることが可能となったものである。STEP は形状定義情報の共有化からスタートして製品の設計から生産工程まで部品特性などを含む技術・管理情報をモデル化し、ネットワークを用いた調達のための標準化表記法であり、特性の中には製品の LifeCycle 全般でカスタマーニーズにこたえる LifeCycle Engineering として、環境への負荷を表す LCA のインベントリーデータもその一部として組込もうという動きもある。

このように、アメリカを中心にグローバルな水平分業をネットワーク環境を中心にフレキシブルに再編成し製造業の復活をめざす動きが強まっており、情報化が多様なカスタマーニーズを設計の段階にダイレクトに反映することも可能になってきている。これと並んで、生産システム技術も70年代の専用ライン方式からマシニングセンターの NC プログラムの変更で多品種生産に適應できる FMS (Flexible manufacturing system) が80年代に登場し、さらに生産管理情報をコンピュータで統括する CIM (計算機統合生産) が工場内に持ち込まれるようになってきた。し

かし、FMS や CIM による多品種少量生産はあくまで単品大量生産の亜種としてハードウェアは温存してソフトウェアで対応可能な部分のみでのマイナーチェンジへの変更であり、急激な生産環境の変化や CALS などによる異業種との応答性には不十分であるという認識が強まってきている。これからのあり方として、生産システムそのもののあり方を自律分散系としフレキシブルなものにしていく IMS (知的生産システム) への方向が模索されている³⁰⁾。

このように、生産システムおよび調達などの情報システムはそれ独自の発展方向としてもカスタマーのニーズに合わせてフレキシブルかつ敏速に対応できるシステムを構築しようとしており、製品は固定的な最終機能のパフォーマンスから多様な使用条件に対応できることにより価値が上がり、最終製品のみを指向 (プロダクト指向) から製品を作る過程に価値を付与 (プロセス指向) へ、ひいては、製作段階へカスタマーの意志が反映する、アルビン・トフラー³¹⁾がかって指摘したような prosumer = producer + consumer 化への方向に進んできていると言える。そこでは、顧客ひとりひとりのニーズが異なるため価格優先の量産単品から価値優先の多品種多変量生産への移行がすすみ、価格によってシェアが決まるハード主体の市場から、顧客が認めることで価値が決まるソフト主体の市場へと変わって行く。この価値の部分に、資源循環型社会対応や Sustainable Development の意識が結びつけば製品というモノ (material) そのものではなく、カスタマーに合致したサービスを提供していく Dematerialization の時代へと突入していく基盤は、生産システムソフトの枠組みと言う意味では構築が始まっていると言える。

3. 4. Dematerialization 時代の材料技術に求められるもの

ここまで見てきたような変化は、大量生産を背景に製品をモノ (material) として供給することで価値を生じていたとみなすパラダイムから、カスタマーに合致したサービスが与えられることにより価値が生じるというパラダイムの転換として Dematerialization の時代と呼んでも差し支えないであろう。しかし、このようにすすんでくる Dematerialization の動きは material 不要論ではないことに留意しておく必要がある。むしろ material の重要性は増し、ライフサイクルを通じて効率的にサービスを提供する支えとなるマテリアルと、それを求められるサービスに応じてフレキシブルに提供できるプロダクトシステムが求められている。

それでは、Dematerialization 時代の材料には何が求められるか。先に述べた Schmidt-Bleek は材料等に求められるものとして40近くの項目を挙げているが、その中でも構造材料に関係するものを整理すると、

- a) 原料、生産、輸送の段階で物質やエネルギー消費の少ないこと

- b) 再生可能なこと
- c) 軽量, 高効率など使用時のエネルギーの小さいこと
- d) 耐久性に富み, 腐食, 疲労に強いこと
- e) メンテナンス可能で, 技術進歩に伴う最新モジュールと交換可能なこと

などが挙げられている。これらは, e) の技術進歩との適合性を除いて特に目新しいものではなく, エコマテリアル化などで追求されてきた方向の延長線上にある。

Dematerialization 時代の材料技術でもつばら問われるものは, カスタマーのニーズに合わせたフレキシブルな生産システムの中でそれに適合した材料を作り出し提供していく技術である。すなわち, 将来, カスタマーのサービス需要オリエンティッドの生産システムにより物質流束の徹底した効率化が図られる際, 生産プロセスの中では CALS などによりオープンシステムによる情報の共有, 共鳴が起こり, それをもとに新しい組織形態や自己組織化などに基づく本質的なフレキシブルプロダクトシステムが求められそれに応じたプロセスが生き残ることになる。そこでは, 型技術などにより同一の規格物を大量に供給する技術よりも下流側の要求に的確にこたえられる技術の方が求められるようになるであろう。そのために, 材料プロセスに求められるものとして, 合目的性, 自律性, 効率性が挙げられる。

合目的性とは他システムとの関連で結合しやすいようにプロセスの目的が明確であることである。すなわち, 「そこで製造される材料はどのような材料として使われるのか」が明確であることを指す。そこでは, オブジェクト指向のプロセス記述などにより他システムとのメッセージのやり取りを可能とするプロセス設計が求められる。「使用・循環時要求」と「特性設計」と結合してフレキシブルに「プロセス設計」が行われる。具体的には, 設計もライフサイクルや使用段階の評価を織り込んだ設計, すなわち tailored から design optimized by LCA へと進んでいき, Inverse Manufacturing のための要素などを designed-in したライフサイクル等から要求される要素の組み込みや, 特定の使用方向性, 表面特性などの designed-in が材料の用途に応じて明示的に組込むことができることである。

自律性とは英語では autonomous で autos (自己) と nomous (規則) よりなり, まず自立性, すなわち, リジッドな構成要素の一部から, 独立した素材提供機能へと転化していくことが求められる。これはフルセット型産業時代の一構成要素としての材料テクノロジーから関連分野の変化にもダメージを受けない自律分散型へ向かっていく上で必然的に求められることである。さらに, 規則という面では, 生み出される材料機能の自己表現, すなわちパラメータ記述, を可能にするということである。これは原材料の acceptability や得られる材料の特性変数の変化を定量的に記述できることを意味する。個のためにはプロセスダイナ

ミクスの理解に基づく, 原材料-制御因子-材料機能の明示的な関連付け, が行われなければならない, プロセスダイナミクスの科学をすすめる必要がある。これは材質の面のみならず複合構造や形態機能を動的に形成していくという素材材化の過程を考えるとより明確になり, 形状制御と組織の作り込みや基盤材形成と複合部処理など従来の単位プロセスの連続的結合からそれらの有機的共同を目指していくことになる。

効率性は自立するための必要条件である。プロセスが自立すると, 前工程の熱を利用できない冷熱鉄源になるなど一貫プロセス・大量生産の効率メリットを失うため, より意識的にプロセス内部の効率性を追求していく必要がある。例えば, エクセルギーの徹底利用があり, 熔融潜熱を多量に必要とされる再熔融を含まないプロセスや非平衡相, 遷移相の内部エネルギー変化を積極的に利用することが考えられる。また, 変化するもの利用, すなわち粒界, 遷移液相, 半熔融状態, 粉粒体など素材材化に必要な形態獲得の段階を動かしやすいときに変形させる。さらに, 複合構造の動的利用や微量因子の触媒的作用, 特にトリガーテクノロジーとでも呼ぶべき核形成の制御等も考えられる。さらに将来は, 物質の自己組織化過程の利用へも進んでいくであろう。

これらを獲得していくためにはプロセシングの課題としてのアプローチが必要である。それにはオブジェクト・オリエンティッド・プロセスデザインとでも呼ぶべきプロセスダイナミクスの理論化が重要であろう。そこでは, どのような物を創造・提案できるか, という段階から, どのように目的に合わせて制御した物を意図的に作れるか, ということが問われてくる。自らのプロセスを制御する因子を明確につかみ, 他システムとの情報的インターフェイス技術に基づいてプロセス設計ができる技術である。次いで, 方法・対象の拡大に対応していくには不均一系のプロセシングがポイントとなる。すなわちモノフェイズでは得られる特性なども変化に乏しいため, 自由度の拡大にはヘテロの構造, ヘテロの状態の利用が決定的となるものと考えられる。さらに統合化, 効率化を進めるには複数の要素の合体ではなく合成型の組織形成や, その組織形成とコンカレントな形状獲得など in-situ やコンカレント・プロセシングなどを推し進めていく必要がある。

また, 従来の設計目的とは異なる新しい分野へのプロセスの動員形態を追求していくことも今一つの方向である。地球環境問題などに対応できる材料を提供するプロセスの追求はこの視点からも有用な方法論を与えうるものとして期待できる。それには,

- a) 影響評価を組み込んだ材料設計, 例えば環境, 人体毒性など使用に係わる影響評価などを事前に設計段階から組込んでおく, これは従来の設計→製造→評価 から 評価→設計→…への流れを作っていく。

b) 従来になかった材料要素の組み込み, すなわちサイクル性, 解体性などをプロセスや材料システム化とも対応した組織や構造の形成・制御技術としていく。例えば複合系材料では以下の様な課題が考えられる。

- ・合体型複合材料 解体性因子組み込み decomposer の pre-install
- ・合成型複合相材料 不均一相の形成と制御
- ・複雑系複相材料 機能設計・特性設計技術の確立

c) 動員可能なプロセスの検討, すなわち上記を意図した材料の創製のために, どのようなプロセスが目的のために動員可能であり, またそのために個々の要素プロセスでは何を実現することが必要かを追求していく。例えば以下のようなものが考えられる。

- ・複合相・不均一系のダイナミックコントロール
- ・複合化プロセッシング, ハイパープロセッシング
- ・プロセスのフレキシブル適合化
- ・順エクセルギーフロープロセッシング

これからは, 技術の積み上げにより新物質を創造すれば社会が使ってくれるというプロダクト・アウトのフェイズから, 技術の組織化を進めて必要物を提供していくなかに技術的優位性が示されるというフェイズへと重心が移行していくであろうが, その組織化の手法は未進化である。今後目標の鮮明化と, 競争的, 競合的アプローチの中での模索が続けられていくであろう。

参 考 文 献

- 1) 野田忠吉:「鋼構造物の経済性及び技術的優位性」, 鉄鋼界, (1995)11, p26.
- 2) 「LCA 的視点からみた鉄鋼製品利用のエネルギー評価調査」日本鉄鋼連盟, 資源エネルギー庁(1997).
- 3) 徳永良邦, 山崎一正「自動車用薄鋼板の高機能化」まてりあ, 34(1995)6, p699.
- 4) 阪口章, 「鉄道車輛の現状と製造技術」, 塑性と加工, 37(1996)429, p1011.
- 5) 岡本健太郎, 「社会資本の充実と鉄鋼材料」, 鉄と鋼, 81(1995)4, p459.
- 6) 永田匡宏, 岡田忠義「耐震建築構造用鋼材の開発状況」, 鉄鋼界, (1995)10, p37.
- 7) 藤田広志: 金属, 57(1987), No.4, p5.
- 8) 井上泰: 「材料基礎技術」, 鉄と鋼, 81(1995)4, p445.
- 9) 秋末治: 「鉄鋼材料21世紀への展望」, 塑性と加工, 35(1994)5, p452.
- 10) 丸山公一: 「高温強度」, まてりあ, 36(1997)9, p877.
- 11) 牧正志: 「鉄鋼の組織制御の現状及び展望と問題点」, 鉄と鋼, 81(1995)4, p473.
- 12) 田中智夫: 「オンライン材質制御圧延法としての加工熱処理」, 塑性と加工, 36(1995)417, p1066.
- 13) 日本鉄鋼協会鉄鋼基礎共同研究会 鉄鋼の結晶粒超微細化部会報告書「鉄鋼の結晶粒超微細化」(1991).
- 14) 牧 正志: 「鉄鋼の組織制御の現状と将来の展望」, 鉄と鋼, 81(1995)11, p547
- 15) 酒井 拓: 「動的再結晶とその関連現象に関する研究の進展」, 鉄と鋼, 81(1995)1, p1.
- 16) 吉田千里: 「金属の半凝固加工プロセスと最近の進歩」, 素形材(1994)10, p7.
- 17) 保科栄介, 高橋和彦: 「焼結鍛造材の高強度化技術」, 素形材(1995)10p1.
- 18) 井川良雄, 伊丹 哲, 熊谷 憲, 安藤 剛: 「スプレイドポジション法とその圧延ロールへの適用」, 鉄と鋼, 75(1989)5, p766.
- 19) T.E.Graedel, B.R.Allenby, 「Industrial Ecology」, 後藤典弘訳, プレンティスホール・トッパン(1995).
- 20) 中村茂弘: 「リサイクル設計の技術」, 日本能率マネジメントセンター(1996).
- 21) 木村文彦: 「インバースマニュファクチャリングのためのライフサイクルモデリング」, ECEE'96第一回エレクトロニクスにおける環境技術シンポジウム論文集(1996)東京 p9.
- 22) 富山哲男, 梅田 靖: 「地球環境問題と産業システムのパラダイムシフト」, ECEE'96第一回エレクトロニクスにおける環境技術シンポジウム論文集(1996)東京 p175.
- 23) 「技術知の射程」, 吉川弘之監修, 東京大学出版会(1997).
- 24) 吉川弘之: 「テクノロジーの行方」(1996)岩波書店.
- 25) F.Schmidt-Bleek: 「ファクター10」, 佐々木健訳, シュプリンガー・フェアラーク東京(1997).
- 26) 「地球環境50の仮説」, 西岡秀三編訳, 東海大学出版会(1994).
- 27) 小林裕: 「リエンジニアリング」, 中経出版(1994).
- 28) 根津和雄: 「CALS でめざす米国製造業躍進のシナリオ」, 工業調査会(1995).
- 29) バインズ: 「CALS/E・コマースのしくみ」, 技術評論社(1996).
- 30) 伊藤正美, 市川惇信, 須田信英: 「自律分散宣言」, オーム社(1995).
- 31) Alvin Toffler: 「The Third Wave」, 徳岡孝夫監訳, 中公文庫(1980).

新しい水冷銅マグネットの設計及び要素技術の開発

ステーション研究

強磁場ステーション

井上 廉，木吉司，坂井義和，浅野稔久，

飯島安男，永井秀雄，佐藤明男，和田 仁

平成8年度

要 約

本研究は米国立強磁場研究所との共同研究として行われたもので、本年度は銀繊維分散強化銅合金シート材がビッター型水冷銅マグネット用導体材料として優れている事を実証するため、30T級の強磁場水冷銅マグネットを設計、製作した。

1 はじめに

銀繊維複合強化銅合金は金属材料技術研究所で最近、開発された新材料で、多数の銀合金フィラメントを含んだ銅合金母材から構成された複合体で、高い導電率と、高い機械的強度を併せ持つため、水冷銅マグネットや非破壊型パルスマグネット等の常伝導高磁場マグネット用導体材料として有望視されている。この合金材は、特にシート材への加工が比較的容易であるため、穴の空いたシート材を積み上げて作製するビッター型水冷銅マグネット用導体材料として最も有望視されている。

一方、当該共同研究の相手側である米国立強磁場研究所（NHMFL）は世界最大の水冷銅マグネット用大規模直流電源と大規模冷却水設備を持っており、また、ビッター型水冷銅マグネットの設計、製作に関して、世界で最も豊富な経験を持つマグネット設計グループを擁している。

双方の研究所は、上述のような相補的な補完関係にあるため、各種の共同研究が組みやすい。実際の研究テーマとして成立したかどうかとは別として、事実上の共同研究は長期間継続している。前年度、我々は共同研究により、銀繊維複合強化銅合金シートを使って、30T超級の世界最強のビッター型水冷銅マグネットの開発に成功している。現在、この水冷銅マグネットはNHMFLで、共同利用のマグネットとして貸し出され、フル活動している。

今年度は、この共同研究として、金属材料技術研究所で共同利用に供するための30T級の強磁場ビッター型水冷銅マグネットの設計及び製作を試みた。

2 ビッター型水冷銅マグネットの設計・製作

金属材料技術研究所とNHMFLの持つ電源及び水冷設備との間には、仕様に大きな相違点がいくつかあるので、NHMFLが昨年作製した水冷銅マグネットの設計はそのままでは使えない。本年度はまず、金属材料技術研究所が持つ電源と水冷設備の仕様に適合するようにビッター型水冷

銅マグネットの設計をやり直した。図1及び表1に新たに設計したビッター型水冷銅マグネットの構造図及びコイルパラメーターをそれぞれ示した。このマグネットは外層、中層、内層の3組のビッター型コイル同軸円筒状に組み合わせた構造を持つ多層ビッター型マグネットである。ビッター型は丈夫で、製作コストが安価だという長所を持つが、ビッター円盤の内周よりに応力が集中したり、クーリングチャンネルの周辺部に応力が集中する欠点を持つ。この設計では、3層に分けることで、内周部への応力集中を避けており、特に応力集中の著しい内層ビッターコイルでは、強度特性の優れた銀繊維分散強化銅合金を用いる事で、設計上の裕度を持たせている。さらに、クーリングチャンネルの形状を楕円にすることで、応力集中を緩和している。

このマグネットは、35kAの電流を流すと、30.04Tの磁場発生ができ、その時の電圧が、413.2V。また、120l/sの流量の冷却水を流すため圧力損として1.6MPaの水圧を必要とする設計である。当所の大規模直流電源の容量は35kV×430V、一方、大規模冷却水設備の容量は2.0MPa×220l/sなので、このマグネットを当所の設備で運転すると、ぎりぎり、30Tを有効内径32mmの空間に発生できる設計となっている。なお、最大磁場発生時のビッター盤に加わる最大応力は569MPaである。一方、銀繊維分散強化銅合金に期待できる0.2%耐力は800MPaであり、導体強度に関しては、十分な裕度を持った設計となっている。

図1及び表1に今年度設計されたビッターマグネットの概略構造図、及びコイルパラメーターをそれぞれ示した。中層及び外層のビッターコイルは、従来、NHMFLが標準的に使ってきたコイルと同一の構造、寸法、材料のマグネットとすることで、設計費及び製作費を低減している。なお、幅広の銀繊維分散強化銅合金のシート材の工業的製造技術はまだ、完全には確立しているといえず。強加工した無酸素銅のシート材を中層、外層コイルに使ったのはそのためである。

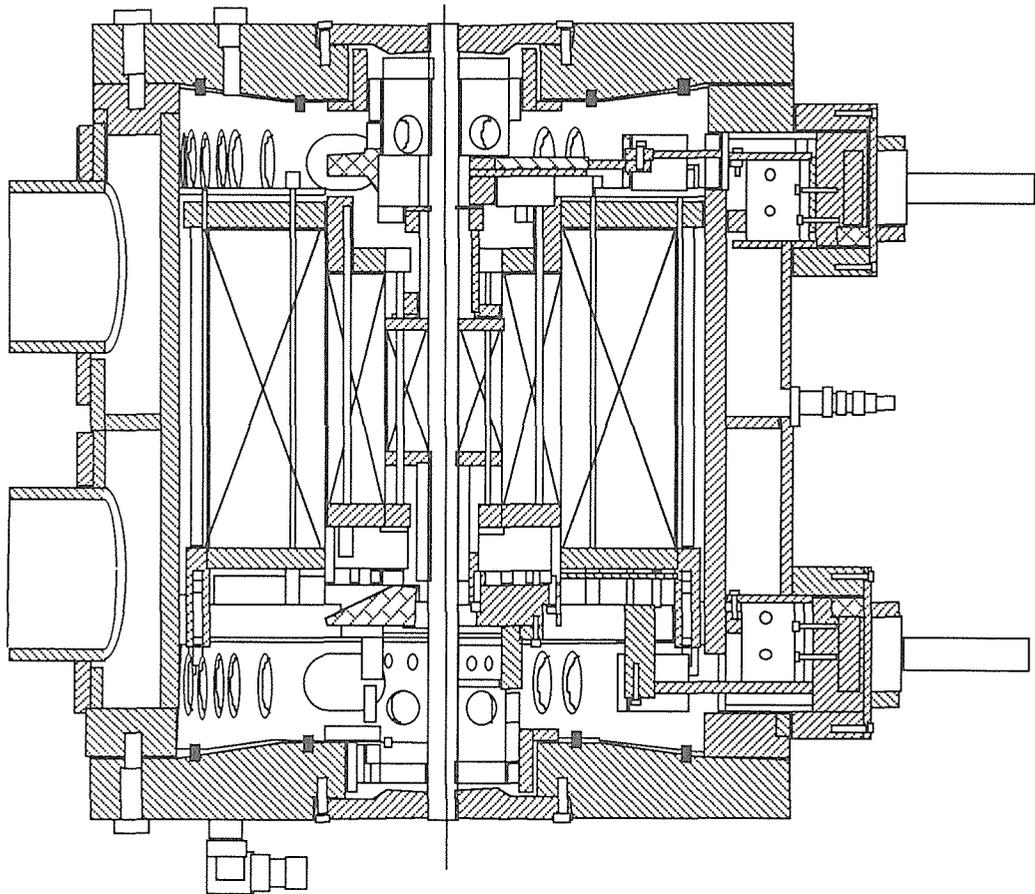


図1 新たに設計したピッター型水冷銅マグネットの構造

表1 新たに設計したピッター型水冷銅マグネットのコイルパラメーター

構成コイル名称	内層コイル	中層コイル	外層コイル
コイル内半径 (mm)	19.0	77.0	152.4
コイル外半径 (mm)	74.0	149.4	304.8
コイル長 (mm)	146.1	285.0	390.1
コイル部重量 (kg)	15	117	720
中心部最大磁場 (T)	30.04	16.40	7.09
導体材料	銀繊維分散銅	無酸素銅	無酸素銅
消費電力 (MW)	3.75	5.35	5.36
電圧 (V)	107.1	153.1	153.1
電圧 (kA)	35.00	35.00	35.00
電流密度 (A/mm ²)	725.7	213.4	85.6
電力密度 (W/mm ³)	12.35	0.89	0.14
クーリングチャンネル数	280	540	1200
水圧ドロップ (MPa)	1.6	1.6	1.6
流量 (l/s)	40.0	45.0	35.0
ターン数	52	76	94
タイロッド数	14	18	20

設計完了後、その設計に沿った性能（導電率；75% IACS, 0.2% 耐力；800MPa）と寸法（幅150mm, 厚さ0.4 mm）の銀繊維分散強化銅合金シート材を数百枚、当研究所で作製し、NHMFLLへ送った。NHMFLL側ではこのシート材に打ち抜き加工によりクーリングチャンネル用の楕円形の穴を280個開け、中心穴と外周円とを結ぶ一カ所が切れ込んだ構造のビッター円盤を作製した。全く同じ形状の穴を空けた厚さ0.15mmの絶縁盤も作製し、ビッター盤と絶縁盤とを相互に重ね合わせ、絶縁盤には切れ目を入れ、次のビッター盤の一部と電氣的に接触するようにする。このような工程を数百回繰り返し、重ねて積み上げたビッター盤と絶縁盤の複合体を52本のタイロッドで締め上げる事で、ビッター型内層水冷銅コイルへ組み上げた。同様の製法で中層、外層コイルも組み上げ、同軸円筒状にコイルケースに組み込んで、水冷銅マグネットとして完成させた。現在、この水冷銅マグネットの試運転をNHMFLLの装置を使って進めている段階である。設計開始から、製作までが、今年度この共同研究で進めた仕事である。

なお、この試運転結果が良好ならば、このマグネットは金属材料技術研究所に送り返され、当所の設備に組み込んで試運転が行なわれる。全ての試運転が順調に推移すると、このマグネットは来年度以降、強磁場ステーション内

に設置され共同利用のマグネットとして使用していく予定である。なお、前年度及び今年度において銀繊維分散強化銅シートを使った水冷銅マグネットの設計、製作が引き続き、順調にいった事から、銀繊維分散強化銅合金の優れた性能が安定かつ容易に得られ、工業的に優れていることが実証されたといえる。

今年度のNHMFLLとの間の共同研究では、主に上記の強磁場水冷銅マグネットの開発、製作に関する打ち合わせで多数の研究者の相互訪問が行われたが、そのほか、強磁場超伝導マグネット技術、大型超伝導マグネット冷却技術、酸化物超伝導体評価技術に関しても研究者の相互訪問による活発な討論、試料持ち回り評価試験等が行われた。

研究発表

（口頭）

- 1) Ultra High-Strength, High-Conductivity Cu-Ag Wires, Y. Sakai and H.-J. Schneider-Muntau: *Acta Metall. Mater.*, 45(1997): 1017-23.
- 2) NRIM/NHMFLL Joint Development of 30 T Magnet, M. D. Bird, S. Bole, Y. M. Eyssa, H.-J. Schneider-Muntau, T. Kiyoshi, T. Asano, Y. Sakai, K. Inoue, and H. Wada: to be published in *IEEE Trans. on Magn.*, (1998).

V₃Si 極細多芯線の微視的組織と電磁特性に関する研究

基盤研究

強磁場ステーション

竹内孝夫, 根本善弘*, 金 潤培**, 伊藤喜久男, 飯嶋安男***,

小菅通雄, 井上 廉***, 前田 弘****

平成6年度～平成8年度

要 約

拡散反応を制御した改良型ブロンズ法で製造が可能になった V₃Si 極細多芯線は、線材断面積あたりの臨界電流密度が大きいだけでなく、高電気抵抗バリアとして V₃Si フィラメントの周りに V₅Si₃ 常伝導化合物層を適正に残すことができるので、新しい高性能・交流用 A15 型化合物線材として注目されている。本研究では、V₃Si 極細多芯線の解明すべき電磁特性として、微視的組織に依存する磁束線のピン止め特性と交流損失特性の二つを取り上げた。テープ状導体のピン止め力の磁場方位依存性に関する実験データと提案したモデルとの整合性から、結晶粒界と超伝導/常伝導 SN 界面がそれぞれピン止め中心として作用することを確認した。また、SN 界面の要素ピン止め力も定量的に評価した。さらに、V₅Si₃ 化合物層に関しては、これが近接効果によるフィラメント間の結合を抑制してヒステリシス損失の低減に有効であることを明らかにした。

1 緒言

Nb₃Sn 化合物線材は、銅合金 (Cu-Sn 固溶体: ブロンズ) と Nb との複合体を伸線加工したのち拡散反応させてその境界面に Nb₃Sn 化合物相だけを層状に拡散生成するいわゆるブロンズ法により製造されている。同じ A15 型化合物に属する V₃Si にも、Cu-Si 固溶体と V との間でこのブロンズ法が適用できる^{1,2)}。しかし、生成する V₃Si 層は非常に薄く、むしろこの V₃Si 層と Cu-Si 固溶体 (本報告では便宜的にこの銅合金もブロンズと呼ぶ) の間に V₅Si₃ 層が優先的に厚く生成し、大きな overall J_c (線材全断面積あたりの臨界電流密度) が得られない³⁾。最近、我々は、V とブロンズの間の拡散反応がブロンズ中の Si の化学ポテンシャルによって支配されることに着目し、これによりブロンズ法を改良して 5T で 10⁹ A/m² を越える大きな overall J_c の V₃Si 極細多芯線を製造することに成功した⁴⁾。すなわち、ブロンズに含まれる Si の総量を V/Si 比で V₃Si に相当する 3 より若干多めに調整し、フィラメント径を 1 μm 以下にすることにより、結晶粒の粗大化が起らない比較的短時間の熱処理でブロンズ中の Si を反応させ、その濃度を 1 原子% 以下に低減させる。ブロンズ中の Si の化学ポテンシャルの低下により、いったん厚く生成した V₅Si₃ は不安定化し、これを V₃Si に変換してこれを厚く生成させる。このプロセスで生成する V₃Si の臨界温度 T_c は ~17K、ま

た上部臨界磁界 B_{c2} (4.2K) は ~20T で、それぞれ Nb₃Sn の特性に匹敵する。

この線材の特徴の 1 つは、微細な V₃Si 超伝導フィラメントを未変換の常伝導化合物 V₅Si₃ が被覆する断面構造である。この V₅Si₃ 化合物の電気抵抗率は 4.2K で ~15 μΩcm である⁵⁾。この値は、交流用 NbTi 極細多芯線において結合電流を遮断するためにフィラメント間に配置されている高電気抵抗バリア材のキュプロニッケル (CuNi) の値に匹敵する。したがって V₅Si₃ 化合物層を適正に残すことにより結合損失及び近接効果によるヒステリシス損失などの交流損失を効果的に低減することが期待できる。一方、NbTi より温度マージンが高い交流用超伝導線材として Nb₃Sn 化合物線材の開発も進められている。しかし、Nb₃Sn を拡散生成する熱処理中に Sn よりも Ni が Nb と優先的に反応してしまうため、CuNi を混合マトリックスとして超伝導フィラメント間に配置してマトリックスの高電気抵抗化を図る手法が適用できない。したがって、最終熱処理の拡散反応で生成する常伝導化合物を高電気抵抗バリアとして積極的に利用するこの手法は、温度マージンの高い交流用 A15 型化合物線材の新しい製造方法を提示したものとしても注目される。

V₃Si 極細多芯線材のもう一つの大きな特徴は、ヒステリシス損失 Q_h の低減を目指して芯径を細くすると overall J_c が大幅に増大することである。一般に A15 型化合物の主なピン止め中心は結晶粒界である。この V₃Si 線材の場合も拡散距離を短くして反応を短時間に終了させているので結晶粒の粗大化が抑制されている。しかし、交流用 NbTi 線材で指摘されているように、フィラメント径が 1 μm 程度以下になると超伝導 S-常伝導 N 界面によるピン止め力が

* 筑波大学連携大学院生

** 韓国標準研究所

*** 現第 4 研究グループ

**** 現東北大学教授

無視できなくなる。V₃Si 線材の overall J_c 特性をさらに向上するためには、現状で、両者がどの程度それぞれピン止め力に寄与しているのか正しく理解することが不可欠である。しかし、結晶粒界と SN 界面の幾何学的配置を考慮すると、これまでのように線状の試料を用いる限り、ピン止め力への結晶粒界と SN 界面の寄与を分離するのは困難である。

本研究では、V₃Si 極細多芯線の解明すべき電磁特性として磁束線のピン止め機構と交流損失特性と二つを取り上げた。これらの電磁現象はいずれも V₃Si 極細多芯線材の微視的組織と密接に関係する。光学顕微鏡や分析・走査電子顕微鏡 SEM/EDS により撮影した微視的組織は、パーソナルコンピュータの画像解析ソフトウェア (Optimas バージョン5.0) で容易に定量化できる。これらの微視的組織と電磁現象との相関を報告する。

2 磁束線のピン止め機構

2.1 粒界と SN 界面の分離

結晶粒界と SN 界面のピン止め力への寄与を分離するために、線状試料ではなく、2種類のテープ状試料を用意した (図1)。一つはいわゆる平角線で、単芯、1次スタック

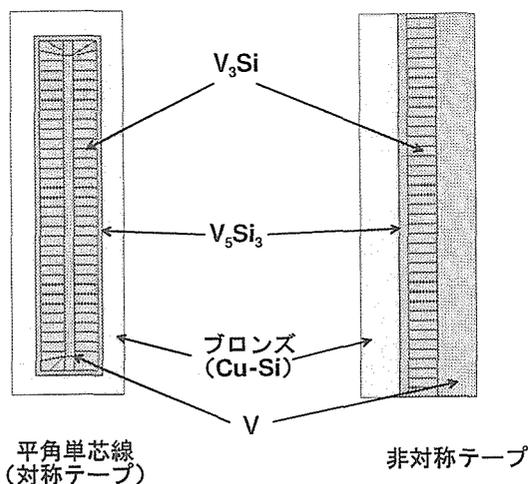


図1 平角単芯線 (対称) と接合・圧延テープ (非対称) における化合物層の配置

ク (82芯), 2次スタック (82x134芯)・Cu-Si/V 複合丸線 (overall の V/Si : 3.3) をそれぞれ平ロールでテープ状に冷間圧延しその後850℃で15分~192時間熱処理した試料である。ブロンズ /V₅Si₃/V₃Si/ 未反応 V /V₃Si/V₃Si₃/ ブロンズの順に、複合テープの中心面に対して左右対称に化合物層が生成している。もう一つは、バフ研磨した Cu-Si 板と V 板を各一枚重ねて200kg/mm²の圧縮応力下で真空中において700℃で15分間加熱することにより接合した複合板を、室温で平ロール圧延して作成したテープ試料である。これを900℃で熱処理するとブロンズ /V₅Si₃/V₃Si/ 未反応 V のように化合物が拡散生成する。丸線から成形した平角線と異なり、化合物層の配置は複合テープの中心面に対して非対称である。いずれのタイプのテープ状試料でも V₃Si の結晶粒は圧延面 (テープ表面) に垂直に柱状に成長するので、ピン止め中心となり得る結晶粒界と SN 界面は、お互いに垂直である。これらのテープ試料の仕様を表1に示す。V₃Si 結晶粒は柱状晶なので、V₃Si 層の厚さが V₃Si 結晶粒の長さに対応する。臨界電流 I_c の磁界方位依存性は超伝導スプリットマグネットを利用し、I_c プローブを横磁場中で0から360°回転させることにより実施した。このときテープ面が磁界方位に平行になる方位を $\theta = 0^\circ$ とした。テープ横断面の微視的組織は、画像解析を行って評価した。

A15型化合物の J_c の磁場方位角度依存性については、柱状晶の縦断面を楕円形 (長径2a, 短径2b) に近似して、磁場とテープ面の角度が θ のときにローレンツ力方向への楕円表面の投影面積が J_c に比例すると考えて導いた次式が知られている⁶⁾。

$$J_c \propto F_p = F_0 b (\cos^2(\theta + 90) + (b/a)^2 \sin^2(\theta + 90))^{-1/2} \quad (1)$$

これは θ が $(90^\circ + 180n^\circ)$ (n: 整数) のときに極大ピークが現れる周期関数である。柱状晶がテープ面に垂直に成長している場合、テープ面に垂直に磁場を印加すると ($\theta = 90^\circ + 180n^\circ$)、磁束線が動こうとする方向での粒界密度がもっとも高くなるので J_c が最大になる。ところが、V₃Si 平角多芯線について図2に示すように、 θ が $(90^\circ + 180n^\circ)$ (磁場がテープ面に垂直) だけでなく θ が $180n^\circ$ (磁場が

表1 平角成形加工した Cu-8.5原子%Si/V 複合体テープの仕様

寸法	単芯テープ	1次スタックテープ			2次スタックテープ
	フィラメント数	0.1'x2.15''mm	0.14'x1.97''mm		
フィラメントの厚さ	1	82			10988(82x134)
フィラメントの幅	49.85μm	7.69μm			0.44μm
熱処理条件	1000μm	62.38μm			3.58μm
V ₃ Si 層厚	1123Kx10h	1123K x15min	1123Kx5h	1123Kx192h	1123K x15min
V ₃ Si 結晶粒の幅	0.273 μm	0.074 μm	0.86 μm	2.47 μm	0.44(0.22x2) μm
V ₅ Si ₃ 層厚	too small	too small	0.32 μm	0.353 μm	0.07μm
	2.33 μm	0.433 μm	1.02 μm	0.387 μm	undetectable

テープ面に平行)でも極大ピークが現れる。この2種類の極大ピークは、ピン止め中心が2種類あることを示唆する。前述の議論から、垂直磁場でのピークは結晶粒界ピンニングにより、また平行磁場で現れるもう一つの極大ピークはSN界面に起因するピンニングと考えられる。そこで、(1)式で表される楕円形のピン止め中心に対するJ_cの角度依存性を2種類(S-N界面、粒界)のピン止め中心に対して拡張すると、お互いが直交して位相が90°ずれることを考慮して両者の寄与を加算すればよく、次式が導ける。

$$J_c(\theta) \propto F_p(\theta) \propto 2F_{0,gb}b_{gb}(\cos^2\theta + (b_{gb}/a_{gb})^2\sin^2\theta)^{-1/2} + 2F_{0,SN}b_{SN}(\cos^2(\theta+90) + (b_{SN}/a_{SN})^2\sin^2(\theta+90))^{-1/2} \quad (2)$$

図2の点線は、(2)式の形状因子b/aをパラメータとしてフィッティングさせた結果で、実験結果と極めて良い一致を示す。最適化して求めた形状因子はそれぞれ画像解析して求めたフィラメントおよび結晶粒のアスペクト比の実測値(表1)にほぼ一致する。例えば、1次スタック平角線を5時間熱処理した試料では、フィッティングに使用した形状パラメータのb_{gb}/a_{gb}とb_{SN}/a_{SN}は0.28と0.31であり、実測値はそれぞれ0.37と0.12である。ピン止め力の磁場方位依存性を極めて上手く説明できるこの2種類の楕円界面モデルは、柱状晶と直交するSN界面がピン止め中心として確かに作用することを示す有力な状況証拠である。

このほか、SN界面がピン止め中心として作用している状況証拠は以下の通りである。

- (1) 平行磁場ではI_cが熱処理時間とともに単調に増大せず、ごく短時間のうちに飽和しその後は一定値を示すこと。平行磁場では主なピン止め中心はSN界面であるから、電流分布はSN界面近傍に局在する。熱処理時間とともにV₃Si化合物層が厚くなってもピン止め中心の数

は増えないので、I_cの熱処理時間依存性はないはずで、その通りの実験結果が得られている。一方、垂直磁場では主なピン止め中心は結晶粒界である。粒界は化合物層の中に一様に分布するので電流分布も一様で、したがって化合物層が厚くなるとI_cは増加する(ただし、結晶粒そのものが粗大化するので粒界密度は減少しそれに対応してJ_cは熱処理時間とともに減少する)。

- (2) V₃Si化合物層厚が薄く生成する短時間熱処理のときほど、SN界面の寄与の大きさを示すパラメータのI_c(平行磁場)/I_c(垂直磁場)が大きくなること。
- (3) I_c(平行磁場)/I_c(垂直磁場)が低磁場になるほど大きくなること。図3に示すように、低磁場になると-90°、90°、270°で規格化されたI_cの極大は、0°、180°での値と比べて相対的に減少する。これはSN界面ピンニングが低磁場ほどその寄与が大きいことを示す。この傾向は、交流用NbTi極細多芯線などの結果と一致する。
- (4) 非対称テープ線材で現れるI_cの磁場方位依存性の非対称性。図4に示すように、非対称テープ線材では同じ平行磁場でも0°と180°のピークの高さが異なる。SN界面ピンニングは、磁束線が超伝導体内部に入ろうとする方向に電磁力が印加されたときに有効になることから、0°ではV/V₃Si界面が、また180°ではV₃Si/V₃Si₃界面が有効に働く。それぞれの界面を特徴付ける隣接する相同士の電気的特性、形状等に差があるから要素ピンニング力も異なり、そのためピークが非対称に現れる。一方、平角多芯テープ線材の場合には左右対称にV/V₃Si、V₃Si/V₃Si₃の界面が存在する。0°と180°のどちらでもV/V₃SiとV₃Si/V₃Si₃の寄与の平均が現れるので、0°と180°のピーク高さに差が現れない(図2)。なお、結晶粒界に起因する90°及び270°で

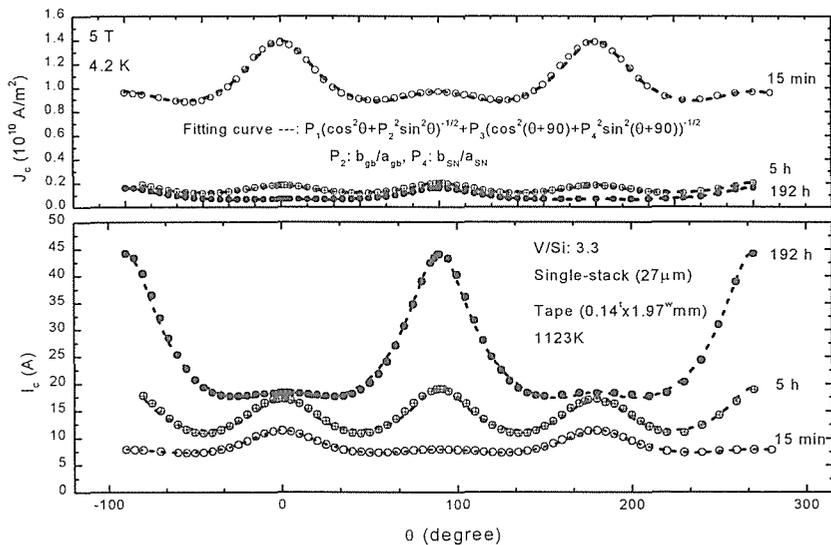


図2 850℃で種々の時間熱処理した1次スタック平角線の5TでのJ_cとI_cの磁場方位依存性。θは横磁場とテープ圧延面との角度。式(2)で曲線フィッティングした結果を破線で示す。

のピークは、対称・非対称テープ線材のどちらでも結晶粒界の配置は同等なので、90°と270°のピーク高さの不一致はどちらのテープ線材でも観察されない。

(5) SN 界面の配向度の低下に伴いピン止め力の角度依存性のピーク幅が増大すること。図5に単芯、1次スタックおよび2次スタック・平角線のピン止め力の磁場方位依存性を比較して示す。ピン止め力 ($\propto I_c$) のピークは単芯平角線で最もシャープに現れ、2次スタック平角線で最もブロードになる。フィラメントの配向度の目安として個々の楕円状フィラメント (SN 界面) の主軸方位とテープ面とのなす角度の分布を画像解析により求めると、図6に示すように、配向度が低い2次スタック平角線で、最もピン止め力のピーク幅が広がっている。(単芯平角線では定義から分布の広がりはない)。したがってSN 界面の配向度と連動して I_c の角度依存性 (ピーク幅) が変化しており、これもまたSN 界面がピン止め中心として作用している状況証拠として解釈できる。

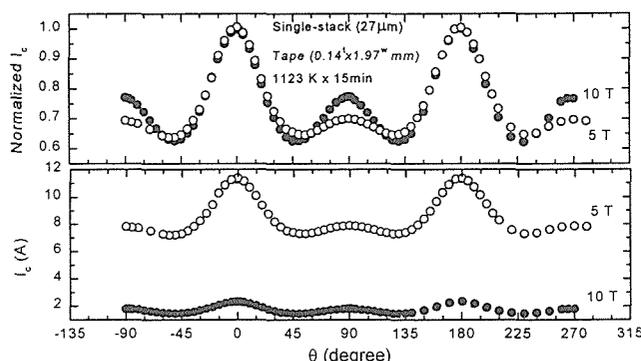


図3 高磁界(10T)および低磁界(5T)での I_c の磁場方位依存性。

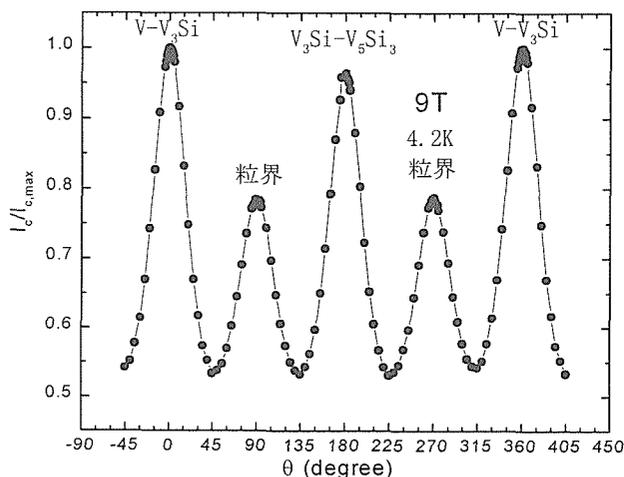


図4 化合物の配置が非対称な接合・圧延テープでの I_c の磁場方位依存性。

2. 2 ピン止め力の磁場依存性

図7は θ が0°, 45°, 90°の磁場方位での J_c と体積ピン止め力 F_p の磁場依存性を示す。 F_p が最大になるピーク磁場は θ が90°から0°に小さくなるとともに減少する。また、45°の J_c (F_p) 対 B 曲線は3Tで90°の J_c (F_p) 対 B 曲線と交差する。これは、低磁界になるほどSN 界面ピンニングの寄与が大きくなり、例えば3T以下になると結晶粒界ピンニングに起因する I_c のピークが見かけ上消失することであり、図3のデータと矛盾しない。

図8は平行磁場および垂直磁場での F_p 対 B/B_{c2}^* 曲線に及ぼす V_3Si 層厚の影響を整理して示す。[overall $J_c \times B$] 対 B/B_{c2}^* 曲線も参考のためにプロットする。 V_3Si 層厚が薄くなると、SN 界面密度と結晶粒界密度は増加する。したがって、850°Cで15分熱処理した1次スタック平角線のように V_3Si 層が0.1 μm より薄くなる場合は、ブロンズ法 Nb_3Sn 線材でこれまでに報告されている最大値に匹敵する

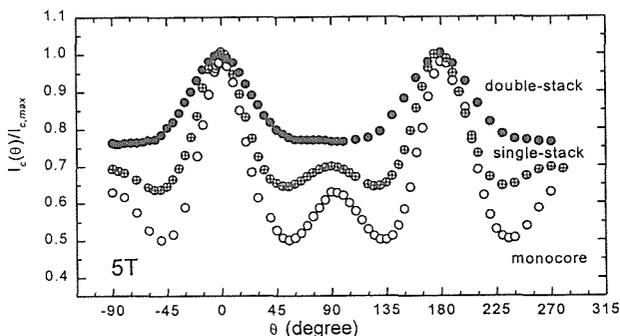


図5 単芯、1次スタック (82芯) および2次スタック (82x134芯) 平角線の磁場方位依存性。

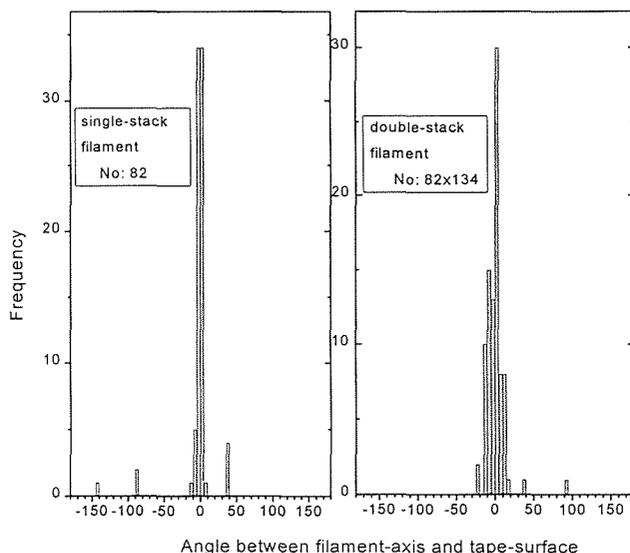


図6 1次スタックおよび2次スタック平角線における楕円状フィラメントの主軸方位とテープ圧延面となす角度の分布。角度が0°のときにフィラメントがテープ圧延面に平行に配向する。

ほどの極めて大きな J_c (F_p) が得られる。ただし層厚が薄
いから V₃Si の体積比が小さく結局 overall J_c は小さい。一
方、2次スタック平角線を短時間の熱処理で V を残さず
V₃Si に変換できれば V₃Si の体積比が大きくなり、overall
 J_c は大きくなる。図2の J_c の角度依存性のデータから予測
できるように、長時間 (192h) 熱処理した1次スタック平
角線を除いて、平行磁場で F_p のほうが垂直磁場で
の値より大きい。 $F_p(\theta=0^\circ)/F_p(\theta=90^\circ)$ で定義される異
方性因子は、1種類の楕円状ピン止め中心だけが存在する
のであれば、その楕円の形状因子 b/a に対応する。しかし、

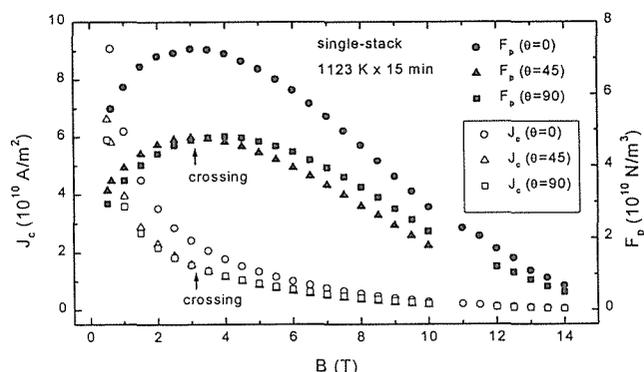


図7 θ が 0° , 45° , 90° の磁場方位での J_c と F_p の磁場依存性。

2種類のお互いが直交するピン止め中心があると、両者の
寄与を反映したものになるはずである。例えば、 $F_p(\theta=0^\circ)/F_p(\theta=90^\circ)$ は熱処理時間とともに小さくなるが、
これは熱処理時間が長くなるほど結晶粒界ピンニングの寄与
が大きくなることを示唆する。

図8に示した平行磁場および垂直磁場で F_p の磁場依
存性について、それぞれが Kramer のスケーリング則 $F_p \propto (B/B_{c2})^\gamma (1-B/B_{c2})^\delta$ にしたがうと仮定してフィッティング
を行った結果を表2に整理する。 B_{c2}^* は B_{c2} をフィッティ
ングパラメータとして計算した値である。 J_c の角度依存性
において垂直磁場で顕著な極大値を示した長時間熱処理試料
では、測定した磁場領域 (最大14T) での F_p の劣化が小さ
く、 F_p の磁場依存性が Kramer のスケーリング則からはず
れて B_{c2}^* が見かけ上極めて大きくなってしまふ。平行磁場
と垂直磁場のもとで B_{c2}^* に異方性が現れる。この異方性は
V₃Si 結晶の優先方位を反映しているのかも知れないが、そ
の理由については引き続き検討中である。平行磁場での
 F_p が垂直磁場でそれより大きくなっているときには、
平行磁場で γ が小さくなり δ が大きくなっている。いずれ
にせよ、平行磁場と垂直磁場とでは γ と δ の値を通してピ
ン止め力の磁場依存性が異なっており、SN 界面と結晶粒
界の2種類のピン止め中心があることを反映している。

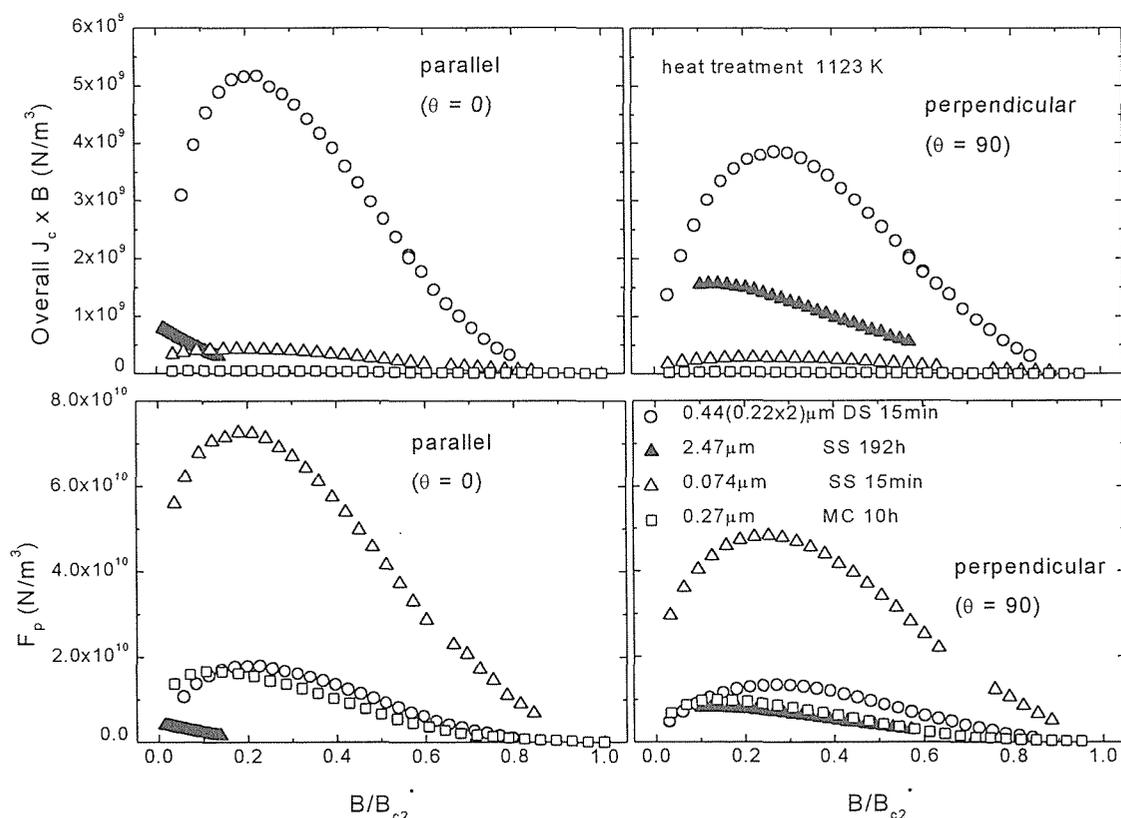


図8 F_p [および overall $J_c \times B$] の磁場依存性に及ぼす V₃Si 化合物層厚の影響。○：2次スタック平角線で V₃Si 層厚が 0.44 (0.22x2) μm , \triangle ：1次スタック線で V₃Si 層厚が 0.074 μm , \blacktriangle ：1次スタック線で V₃Si 層厚が 2.74 μm , \square ：単
芯平角線で V₃Si 層厚が 0.27 μm 。

表2 F_p 対 B 曲線を $F_p \propto (B/B_{c2}^*)^\gamma (1-B/B_{c2}^*)^\delta$ でフィッティングして求めたパラメータ

熱処理条件		単芯テープ		1次スタックテープ		2次スタックテープ	
		1123Kx10h	1123Kx15min	1123Kx192h	1123Kx15min		
平行磁場 ($\theta=0^\circ$)	γ	0.39	0.37	(0.05)	0.74		
	δ	2.85	1.84	(8.18)	2.75		
	B_{c2}^*	13.4 T	16.6 T	(101 T ?)	17.6 T		
垂直磁場 ($\theta=90^\circ$)	γ	0.47	0.47	(0.31)	0.81		
	δ	2.64	1.63	(2.12)	2.28		
	B_{c2}^*	14.7 T	15.8 T	(24.5 T)	16.6 T		

V_3Si 化合物層厚が薄くなると SN 界面および結晶粒界密度が増加する。したがって、図8は、種々のピン止め中心密度の試料について F_p の磁場依存性を比較していることになる。Kramer モデルによれば、 Nb_3Sn では結晶粒界密度を増大させて低磁界での F_p を向上できる。しかし、粒界でのピン止め力が磁束線格子の最大せん断力より強いので、高磁界領域では磁束線格子がせん断フローを起こし、 F_p は結晶粒界密度によらず一定になる。これが飽和現象である⁷⁾。中性子照射したバルクの V_3Si 結晶でも高磁界での F_p が飽和することが報告されている⁸⁾。しかし、 V_3Si 化合物層が非常に薄くて SN 界面および結晶粒界密度が高くなっている場合には、平行磁場と垂直磁場の両方とも、高磁界で F_p が飽和していないように見える (図8)。ただしこの場合も、その γ と δ の値 (表2) は Kramer モデル ($\gamma : 0.5, \delta : 2.0$) から大きくはずれていない。Matushita らは要素ピン止め力 f_p またはピン止め中心密度 N_p が大きくなると F_p の磁場依存性が飽和型から非飽和型に移行することを報告している⁹⁾。そこで、SN 界面の f_p を評価するため、粒界ピンニングが無視できる平行磁場に於いて、低磁界 (4T) での平角線の F_p を V_3Si 化合物層厚の逆数に対してプロットした (図9)。比較のためピン止め中心が結晶粒界の場合の F_p についても文献値をプロットする¹⁰⁾。プロットの傾きの大きさがそれぞれの f_p の大きさに比例する。図中に最小二乗法で求めた傾きの値を示す。両者を比較して、SN 界面での要素ピン止め力は結晶粒界の場合と比べて2~3倍程度の大きさであることが判る。しかし、結晶粒界の f_p は、 V_3Si と Nb_3Sn ではほぼ同じ強さであることが報告されており¹⁰⁾、その Nb_3Sn の場合には飽和現象を示す。したがって、図8の実験データは、必ずしも V_3Si 極細多芯線が非飽和現象を積極的に示唆するデータとは言えないであろう。

V_3Si 結晶粒の形態の特徴として、テープ状試料だけでなく、丸線試料においてもフィラメントの中心に向かって柱状晶的に成長することが挙げられる。 V_3Si を拡散生成する熱処理温度 (700~800℃) はブロンズ法 Nb_3Sn 線材の場合とほぼ同等であるが、それぞれの融点 ($V_3Si : 1925^\circ C, Nb_3Sn : 2130^\circ C$) を考慮すると Nb_3Sn より相対的に高温熱処理を施していることになる。そのため柱状晶に成長し易いと考えられる。本実験において SN 界面と結晶粒界の寄

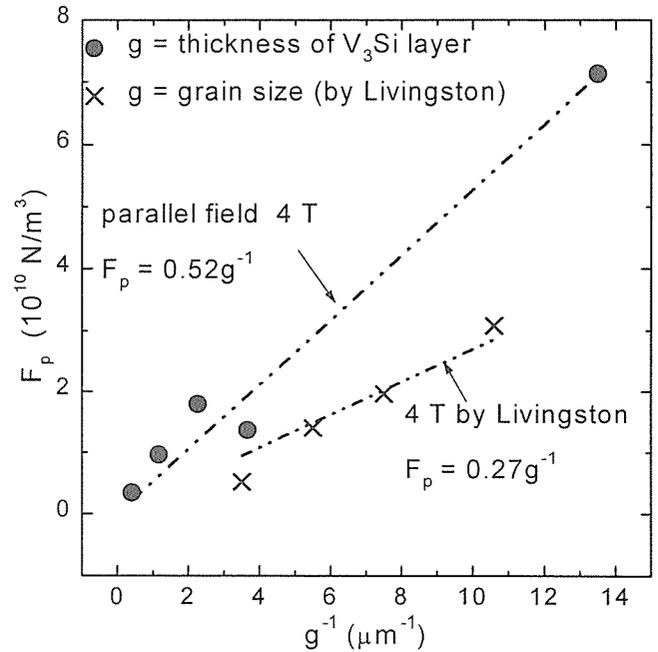


図9 V_3Si 化合物層厚の逆数に対してプロットした、テープ圧延面に平行な横磁場方位での F_p (4T)。 F_p と結晶粒径の逆数との関係 [Ref.10] も比較のために図にプロットしている。

与を予想以上にきれいに分離できたのはこの V_3Si 結晶粒の特徴が幸いたためであることを本節の最後に付記する。

3 交流損失特性

交流損失の低減に常伝導 V_3Si_3 化合物層が本当に有効か調べるために、 V_3Si_3 層厚の異なる試料を試作した。overall の V/Si 比がそれぞれ 2.7 (Si 過剰), 3.0 (化学量論比), 3.3 (Si 不足) の 3 種類のダブルスタック V/Cu-8.5at% Si 複合線 (フィラメント数: 82x134) を作成するとともに、それぞれを種々の時間の長さで熱処理して V_3Si に変換せずに異なる厚さの V_3Si_3 層がフィラメントの周りに残っている試料を作成した。overall の V/Si 比が 2.7 の試料では、ブロンズ中の Si の総量を増やすためにフィラメント間隔を大きく設計した。伸線加工および中間焼鈍条件は同じに揃えたが、この V/Si 比が 2.7 の試料において V フィラメントの不均一変形が顕著に現れ、丸状でなく扁平した

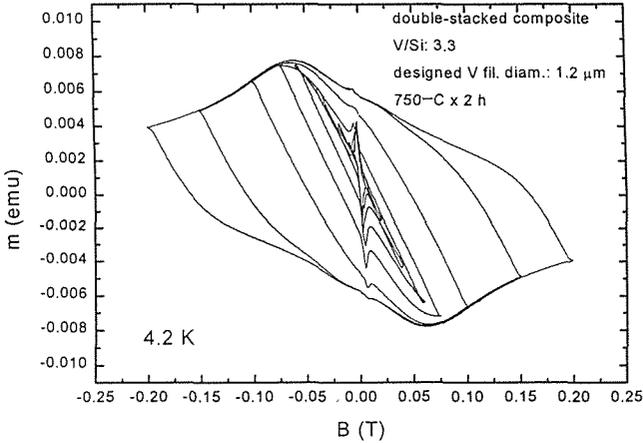


図10 V/Si 比が3.3で設計 V 芯径が1.2 μ m の多芯線を 750 $^{\circ}$ C で 2 時間熱処理した場合の磁化曲線。

リボン状のフィラメントになってしまった。フィラメントの不均一変形はフィラメント間のブリッジングを促進するので、後述するように交流損失への overall の V/Si 比の影響に関しては予想に反した結果が得られた。

Q_h 、超伝導有効芯径 D_{eff} などの交流損失特性は、磁化曲線より解析評価した。磁化測定は、試料振動型磁力計 VSM 用いて、長さ 5 mm の短尺試料について外部磁界を ± 8 T まで 1.5-37.5kOe/min の掃引速度で印加して行った。

図10に V₃Si 極細多芯線の典型的な磁化曲線の例を示す。V/Si 比が3.3で設計 V 芯径が1.2 μ m の多芯線を750 $^{\circ}$ C で 2 時間熱処理した場合の磁化曲線であり、種々の外部磁場振幅 B_m について示す。下部臨界磁場 B_{c1} より小さな磁場下では超伝導体に磁束線が侵入しないので磁束線のピン止めに由来するヒステリシス現象はないはずだが、磁場振幅が 0.02T 以下でヒステリシス現象が観察される。しかし、磁場が0.02T をいったん越えると磁化は可逆的に振る舞い、さらに外部磁場が増加して0.05T を越えると、V₃Si 内部での磁束線のピン止めに起因すると考えられるいわゆる通常のヒステリシス現象が現れる。図11に Q_h の外部磁場振幅依存性を示す。一般に、超伝導体の Q_h は低磁場で外部磁場振幅の ~ 3 乗に比例し、高磁場で外部磁場振幅に正比例してその間はスムーズに遷移する。しかし、V₃Si 極細多芯線材の場合、低磁場領域での異常なヒステリシス現象のために低磁場側で階段状に変化している。この低磁場領域でのヒステリシス損失は試料温度を4.2K から10K まで上昇させると観察されない。磁場及び温度を高くすると消失するこの異常なヒステリシス曲線は、V₃Si 以外の上部臨界磁場の低い超伝導体の磁化（反磁性）を検出していた可能性が高い。臨界温度が4.2K と10K の間で、4.2K での上部臨界磁場が0.05程度と考えられる超伝導体としては、(1) スタック材の Ta (T_c : 4.48K), (2) 未反応の V 芯 (T_c : 5.3K), (3) 近接効果で超伝導化したブロンズマトリックス、などが挙げられる。図12は外部磁場が0.01T のときにお

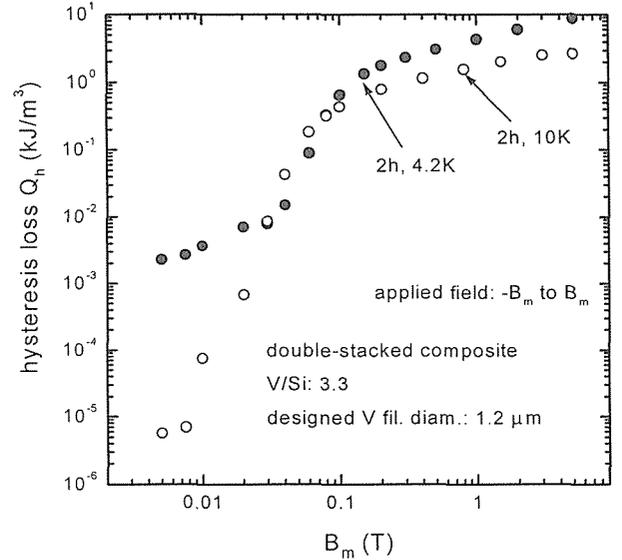


図11 V₃Si 極細多芯線のヒステリシス損失 Q_h の外部磁場振幅依存性。

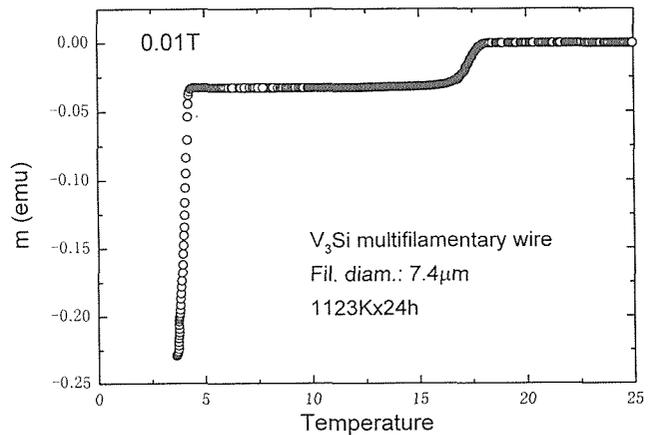


図12 外部磁場が0.01T のときにおける V₃Si 極細多芯線の磁化の温度依存性。

る磁化の温度依存性を示す。測定装置の能力で温度を3.6K までしか下げられないが、温度上昇とともに ~ 4 K で最初の超伝導 \rightarrow 常伝導遷移が終了し、ついで ~ 17 K で V₃Si と考えられる超伝導 \rightarrow 常伝導遷移が完了した。それぞれの遷移高さが超伝導部分の体積比に比例するので、低温側超伝導体の体積は少なくとも高温側の V₃Si の 6 倍以上なければならない。熱処理前の Ta, V, 1 次スタック領域のブロンズの体積（設計値）はそれぞれ V₃Si (V) フィラメントの 6.1 倍, 1 倍, 4 倍であることから、低磁界で現れる異常なヒステリシスは Ta による可能性が極めて高い。これより、今後の導体設計において Ta を含まない構造にする指針を得た。

次に、この Ta の影響が無視できる 1.5 T 以上の磁界領域において、励磁と減磁で現れる単位体積あたりの磁化の差 ΔM と、シース材の断面積も考慮して 4 端子法で実測した

overall J_c の値を用いて、次式から D_{eff} を算出した。

$$D_{eff} = 3\pi \cdot \Delta M / 4 \mu_0 \cdot \text{overall } J_c$$

図13に種々の条件で熱処理した V/Si 比が3.3の試料について、 D_{eff} の磁界依存性を示す。白抜き記号で示した試料はいずれも overall J_c の最適熱処理条件より短時間側で熱処理している。そのため V_5Si_3 が完全に分解せず、これらの試料では個々の V_3Si フィラメントを V_5Si_3 が被覆した構造になっている。このような熱処理条件では D_{eff} は1.5T から7Tの磁場領域でほぼ一定である。Vフィラメント径の設計値 D_f が $1.2\mu\text{m}$ と $1.9\mu\text{m}$ の試料で D_{eff} はそれぞれ $2.8\mu\text{m}$ と $3.4\mu\text{m}$ である。これらの値は、現在交流用に開発されつつあるブロンズ法 Nb_3Sn 極細多芯線で報告されている最小値にほぼ匹敵する。しかし、 D_{eff}/D_f は1.8から2.3で、化合物生成によるフィラメント自身の体積膨張を考慮してもこの比はかなり大きい。これはフィラメント間に電気的結合が生じていることを示す。高電気抵抗率の V_5Si_3 化合物層が近接効果による超伝導電子の染み出しを抑制するので、近接効果によるフィラメント間の結合はないと考えられる。磁場依存性が小さいことは近接効果的な結合でないことを示唆する。したがって、これらの試料の結合はブリッジングによる物理的な結合のために生じたと考えられる。Vフィラメントの不均一変形がもっとも少なかった V/Si 比が3.3の試料でも、図14に示すように、フィラメントがいくらか扁平に変形し局所的にフィラメントの間隔が短くなっている。そのような場所で反応により合体しブリッジングが生じていると考えられる。 V_3Si 極細多芯線の製造工程では実験室規模であるために、商用の交流用線材の製造ではフィラメントを均一に変形させるために不可欠な静水圧押し出しを、省略している。スタック材をカセットロー

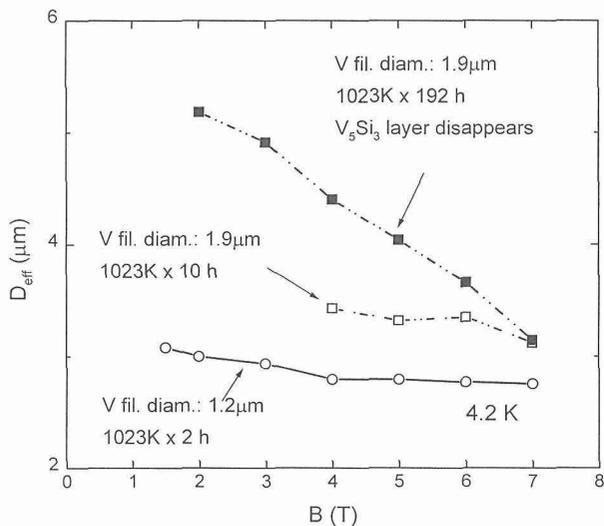


図13 種々の条件で熱処理した V/Si 比が3.3の試料の D_{eff} の磁界依存性。白抜き記号で示した試料は、熱処理時間が比較的短く、 V_5Si_3 化合物層が V_3Si フィラメントの周りに残っている。

ラダイスで伸線加工ができるサイズまで、むしろ加工・対称性の悪い溝ロールで圧延加工した。そのために V フィラメントの不均一変形が生じたと考えられる。しかし、逆に、そのような均一な伸線加工が望めない条件で多芯線を試作したにもかかわらず、 Nb_3Sn に匹敵する D_{eff} が得られたことを強調したい。V 自身の冷間加工性は少量の Ti 添加により大幅に改善することが知られており、現在、V-0.5 原子%Ti 合金フィラメントの極細多芯線を試作中で、V よりも良好な加工性が確認されている。したがって、V フィラメントへの Ti の合金添加と静水圧押し出し加工を組み合わせることにより伸線加工の対称性が改善でき、これによりさらに有効芯径を小さくすることが期待できる。

一方、熱処理時間が最適熱処理時間より長くなると (192h)、 V_5Si_3 は消失し、それに伴い D_{eff} の磁界依存性が顕著に現れ、 D_{eff} は磁界の低下とともに増加する。ブリッジングまで至らないが局所的にフィラメント間隔が狭まった所では、長時間熱処理でフィラメント間の高電気抵抗バリア (V_5Si_3 層) が消失する。そのため近接効果によりフィラメント間の結合が生じたと考えられる。なお、ブロンズ中の Si 濃度は V_5Si_3 化合物層が消失するかなり前からすでに 1 原子%以下に達している。したがって 1 原子%以下になってからのわずかなマトリックスの電気抵抗率の低下がこの近接効果の直接的な原因とは考えられない。

図15に磁場を1.5から17.5kOe/minの励磁速度で印加したときの規格化した D_{eff} の変化をプロットする。 V_5Si_3 化合物層が消失せずに V_3Si フィラメントの周りに残っている試料では、高磁界でも D_{eff} (5.8T) はほとんど磁場の励磁速度に依存しない。ところが熱処理時間が長くなって (192h) V_5Si_3 層が消失すると、 D_{eff} (5.8T) は励磁速度とともに大きくなる。一般に、フィラメントが変動磁場中にさらされるとマトリックスに励磁速度に依存した渦電流が流れ、そのためフィラメント間が結合する。結合の大きさは励磁速

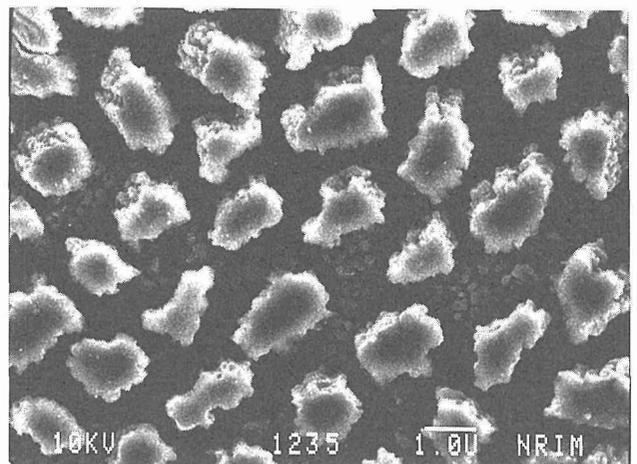


図14 V/Si 比が3.3で V フィラメント径の設計値が $1.2\mu\text{m}$ の多芯線の熱処理前の横断面組織。ブロンズを選択的にエッチングで除去したのち SEM で撮影した。

度(周波数)に依存する。しかし、この場合、常伝導マトリックスに遮蔽電流を誘起するほど大きな励磁速度であるとは考えにくい。図15でV₅Si₃層が消失した場合に観測された有効芯径の励磁速度依存性は、むしろ、高磁界でフィラメント間の近接結合が弱くなって部分的に抵抗成分が現れるために生じると考えられる。弱い結合部分を介して流れる(超伝導)遮蔽電流はある時定数で減衰しており、これが適度にゆっくり変化する外部磁場に対して敏感に変化すると考えられる。近接効果は低磁界(0.5T)になると強く現れる。フィラメント間が近接効果で十分強く結合していれば、遮蔽電流が減衰することもないので励磁速度依存性がなく、D_{eff}は最初から十分大きい。V₅Si₃化合物層は高磁界でも近接効果を抑制しており、そのため有効芯径の励磁速度依存性が現れなかったと理解できる。

図16はV/Si比が2.7-3.3でVフィラメント径が~1μmの試料について、励磁速度が3.75kOe/minで±0.75Tの磁界範囲の磁化曲線の閉ループ面積から求めたQ_hを、750°Cでの熱処理時間に対してプロットしたものである。0.75Tでのoverall J_cが大きすぎて測定できなかったので、かわりに3Tでのoverall J_cでこのQ_hを除したQ_h/[overall J_c(3T)]の値も図中にプロットしている。Q_hは、D_{eff}および磁場振幅値B_mにおけるoverall J_cの積に比例する。Overall J_cの磁場依存性が試料間で大幅に違わないと仮定すると、Q_h/[overall J_c(3T)]はD_{eff}を表す。熱処理時間が長くなると、Q_hおよびQ_h/[overall J_c(3T)]は増加する。OverallのV/Si比が小さい試料ほど、Siの総量が多いことからV₃SiフィラメントをV₅Si₃化合物層が厚く覆い、そのためD_{eff}(Q_h/[overall J_c(3T)])が小さくなると期待されていた。しかしながら、V/Si比が2.7の試料のQ_h/[overall J_c(3T)]は、V/Si比が3.3の試料よりもむしろ大きい。本節の冒頭で述べたようにV/Si比が2.7の試料ではVフィラメントの不均一変形が顕著であったためと考えられる。

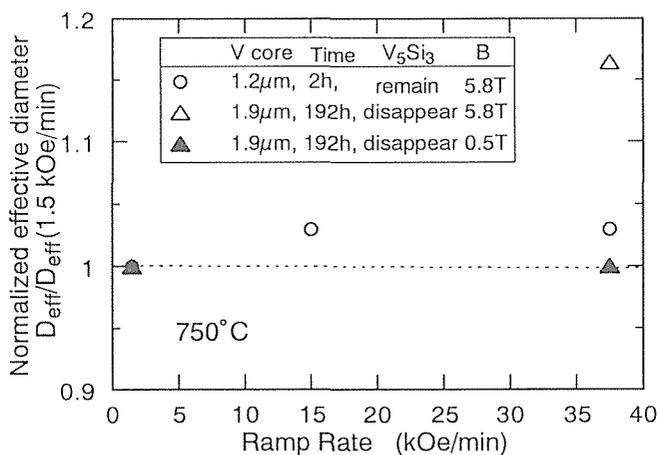


図15 V/Si比が3.3の試料での規格化したD_{eff}への励磁速度の影響。

4 結論

改良型ブロンズ法により作成したJ_cの大きなV₃Si極細多芯線について、磁束線のピンニング特性および交流損失特性をその微視的組織と関連させて研究した。平角複合線(対称)および接合圧延テープ(非対称)を作成し、これについてJ_c(F_p)の磁場方位依存性を調べた。圧延面に平行と垂直な磁場方位で2種類のJ_c(F_p)の極大ピークが現れること、また、直交する2種類の楕円界面モデルを適用することによりそれぞれがSN界面ピンニングと粒界ピンニングのために生じていることを明らかにした。また、SN界面ピンニングのI_pの大きさは粒界ピンニングの場合の2~3倍であることも明らかにした。交流損失特性に関してはQ_hおよびD_{eff}を評価した。V₃Siフィラメントの周りにV₅Si₃化合物層を適正に残すことは、近接効果を抑制しQ_hを低減するのに有効であることを明らかにした。またQ_hをさらに低減するためには伸線加工でのフィラメントの不均一変形を抑制することが重要であることを指摘した。今後の導体試作についても、(1)4.2Kでも低磁界領域でTaによるヒステリシス損失が現れることを考慮してTaを含まない構造にすること、(2)Tiなどの合金添加によりV自身の加工性の改善すること、(3)静水圧押し出し加工を適用すること、などの製作指針を導出した。

参考文献

- 1) K. Tachikawa, Y. Yoshida and L. Rinderer, *J. Mater. Sci.*, 7(1972) 1154.
- 2) J. D. Livingston, *J. Mater. Sci.* 12(1977) 1759.
- 3) M. Suenaga and W. B. Sampson, Proc. 1972 Appl. Supercond. Conf. IEEE, New York (1972), 481.
- 4) T. Takeuchi and K. Inoue, V₃Si multifilamentary super-

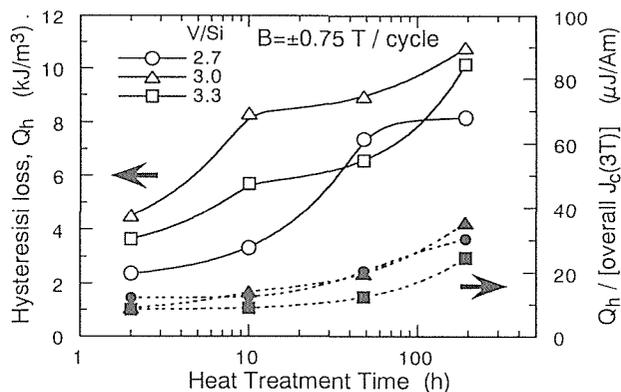


図16 Vフィラメント径の設計値が~1μmで種々のV/Si比の試料における、±0.75Tの磁場範囲でのQ_h(励磁速度:3.75kOe/min)の熱処理時間(750°C)依存性。Q_h/[overall J_c(3T)]の値もプロットしている。

- conductor produced by a modified bronze process, *J. Appl. Phys.* 74(1993) 6454.
- 5) F. Nava, O. Bishi and K. N. Tu, *Phys. Rev. B* 34(1986) 6143.
 - 6) S. Takacs and M. Jergel, *Czech. J. Phys.* B 23(1973) 636.
 - 7) 松下照男, 磁束ピンニングと電磁現象, 産業図書, 1994.
 - 8) R. Meier-Hirmer, H. Kupfer and H. Scheurer, *Phys. Rev. B* 31(1985) 183.
 - 9) T. Matsushita and H. Kupfer, *J. Appl. Phys.* 63(1988) 5048.
 - 10) J. D. Livingston, *Phys. Stat. Sol. (a)* 44(1977) 295.

研究発表

(口頭)

- 1) V_3Si 多芯線の臨界電流密度特性に及ぼす拡散組織の影響, 竹内孝夫, 井上 廉, 前田 弘, 日本金属学会1994年春期大会, 1994,4
 - 2) V_3Si multifilamentary superconductors for A.C. use, T. Takeuchi, Y. Nemoto, K. Itoh, Y. Iijima, M. Kosuge, K. Inoue and H. Maeda, Int'l Workshop on Adv. in high Magnetic Fields, Tsukuba, 1995,2.
 - 3) Development of metallic superconductors at TML, T. Takeuchi, Y. Iijima, M. Kosuge, K. Itoh, T. Kuroda, K. Inoue, Y. Nemoto and H. Maeda, Int'l Workshop on Adv. in high Magnetic Fields, Tsukuba, 1995,2.
 - 4) Critical current density and microstructures of V_3Si multifilamentary superconductors, Int'l Cryogenic Mat. Conf. 1994 Topical Conference, 1994,10.
 - 5) Magnetic properties and microstructure of V_3Si multifilamentary superconductors, T. Takeuchi, Y. B. Kim, K. Itoh, Y. Nemoto, Y. Iijima, M. Kosuge, K. Inoue and H. Maeda, Appl. Supercond. Conf., 1994,10
 - 6) 極細多芯超伝導線のメタラジー, 竹内孝夫, 平成6年度金属材料技術研究所研究発表会, 1994,11.
 - 7) Superconducting properties of V_3Si multifilamentary superconductor, T. Takeuchi, Y. Nemoto, K. Itoh, Y. Iijima, M. Kosuge, K. Inoue and H. Maeda, Int'l Cryogenic Mat. Conf. 1995,7.
 - 8) V_3Si 複合多芯テープのピンニング特性と微視的組織, 竹内孝夫, 根本善弘, 飯嶋安男, 小菅通雄, 伊藤喜久男, 井上 廉, 前田 弘 1995年秋季低温工学超電導学会, 1995,11.
 - 9) V_3Si 極細多芯線の磁気的特性と微視的組織, 竹内孝夫, 伊藤喜久男, 根本善弘, 飯嶋安男, 小菅通雄, 井上 廉, 前田 弘 1995年秋季低温工学超電導学会, 1995,11.
 - 10) 拡散接合・圧延法で作製した V_3Si テープの pinning 特性, 根本善弘, 竹内孝夫, 前田 弘, 1995年秋季低温工学超電導学会, 1995,11.
 - 11) SN-interface flux pinning in bronze processed V_3Si conductor, Y. Nemoto, T. Takeuchi, H. Maeda and K. Togano, 16th Int'l Cryogenic Engin. Conf./ Int'l Cryogenic Mat. Conf. 1996,5.
 - 12) 拡散反応制御により作製した先進 A15型化合物極細多芯線材, 竹内孝夫, 低温工学協会 東北・北海道支部 平成8年度シンポジウム「先進超伝導材料」1996,8.
 - 13) 超伝導 A15型化合物線材の磁束ピンニング特性, 竹内孝夫, 村上幸伸, 和田 仁, 日本金属学会1997年春期大会, 1997,3.
- (誌上)
- 1) V_3Si multifilamentary superconductor with high overall J_c , T. Takeuchi, K. Inoue, M. Kosuge, Y. Iijima and K. Watanabe, Adv. Cryo. Engin., 40(1994) 891-898.
 - 2) 交流用ブロンズ法 V_3Si 極細多芯線の開発, 竹内孝夫, 伊藤喜久夫, 井上 廉, 低温工学, 29(1994) 386-395.
 - 3) Magnetic properties and microstructure of V_3Si multifilamentary superconductors, T. Takeuchi, Y. B. Kim, K. Itoh, Y. Nemoto, Y. Iijima, M. Kosuge, K. Inoue and H. Maeda, IEEE Trans. Appl. Superconductivity, 5(1995) 1785-1788.
 - 4) Critical current density and microstructures of V_3Si multifilamentary superconductors, T. Takeuchi, Y. Nemoto, Y. Iijima, M. Kosuge, K. Inoue and H. Maeda, "Critical State in Superconductors," Ed.K. Tachikawa et al.1995, World Scientific Publ. Ltd. p.253-256.
 - 5) V_3Si 線材, 竹内孝夫 *ISTEC ジャーナル*, 8(1995) 46-48.
 - 6) V_3Si Wire, T. Takeuchi, *ISTEC Journal*, 8(1995) 48-50.
 - 7) 極細多芯超伝導線のメタラジー, 竹内孝夫, まてりあ (日本金属学会報), 35(1996) 220-224.
 - 8) 拡散反応制御により作製した先進 A15型化合物極細多芯線材, 竹内孝夫, 低温工学協会 東北・北海道支部 平成8年度シンポジウム「先進超伝導材料」資料集
 - 9) Superconducting properties of V_3Si multifilamentary conductor, T. Takeuchi, Y. Nemoto, K. Itoh, Y. Iijima, M. Kosuge, K. Inoue and H. Maeda, Adv. Cry. Engin. 42 (1996) 1391
 - 10) SN-interface flux pinning in bronze processed V_3Si conductor, Y. Nemoto, T. Takeuchi, H. Maeda, K. Togano, Proc. The16th ICEC/ICMC, Ed., T. Haruyama, T. Mitsui and Y. Yamaufji, Kitakyushu, May 1996, Elsevier Science, p.1757-1760.

特 許

- 1) V_3Si 超電導極細多芯線材の製造法 竹内孝夫, 井上 廉, 第2517867号 平成8年5月17日 (平成9年4月14日 第56回注目発明に選定)

同位体変換制御材料に関する研究

第2研究グループ

野田哲二, 鈴木 裕, 荒木 弘, 藤田充苗,
白石春樹, 阿部富士雄, 古屋一夫, 岡田雅年
平成4年度～平成8年度

1 緒言

物質は元素の組み合わせによって構成されているが、周期表に見られるように元素の数は百数個と限られており、これまで見いだされた材料以外の未知の物質を探すのは容易ではない。しかし、多くの元素は単一の基本元素から成るのではなく、多種類の質量の異なった元素いわゆる同位体で構成されている。同位体レベルで元素を仕分けると、その数は4千～5千個にもなり、組み合わせると、物質の数はほぼ無限ともいえる。

これまで同位体といえば、トレーサーとしての利用が主で、材料として用いるのはウランのような特殊な例しかなかった。これは、特定の同位体だけを大量に取り出すことが、極めて困難であることと、同位体が化学的に性質が変わらないと説明されてきたことにある。

しかし、特定の同位体で構成された材料が実現すると、まず、核的な特性はもちろんのこと、同位体をそろえることによって材料の物性面でもこれまでにない特異な特性が期待される¹⁾。

自然界のSiは質量数が28, 29及び30の同位体から構成されている。それぞれの同位体組成比を任意に変えることができると、核的性質、熱物性等においてより優れた特性を示すことが期待される¹⁾。²⁸SiのみからなるSiでは同位体散乱低減による熱伝導度の上昇が予測される²⁾。また、²⁹Si, ³⁰Siで構成されるSiCは高速中性子照射下でも低誘導放射化の観点で有利であり¹⁾、さらに高濃度の³⁰Siを含むSiは大口径の均一組成のn型半導体製造を容易にする³⁾。しかし、これまでSi同位体はいわゆる電磁分離による生産が一般的であるため、極微量しか手に入られずトレーサー利用しかなされていなかったのが現状である。このため本研究においては主にSiの同位体濃縮と材料化に関する研究開発を進めた。また、核的特性に優れ、かつ高温材料として最も有望な材料であるSiC並びにSiC複合材料の高機能化を目指した材料合成技術開発、さらに核変換特性を評価する計算コード開発を行った。

2 Si同位体濃縮

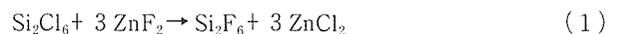
Siの同位体濃縮に関して、近年、赤外波長域のレーザーをフルオロシランガスの一種であるSi₂F₆ガスに照射することにより比較的容易にSi同位体を得ることができると

が見出された^{4,5)}。本研究ではしたがって、主にSi₂F₆ガスを用いて、Si同位体濃縮の最適化の検討を行った。

2. 1 同位体作業ガスの合成

2. 1. 1 はじめに

同位体濃縮のためには、後述するように、高純度の作業ガスを得る必要がある。Si₂F₆は市販されていないガスであり、まず、Si₂F₆ガスの高収率・高純度合成を検討した。Si₂F₆の合成法として、Si₂Cl₆をSbF₃, AsF₃, SnF₄, ZnF₂等により(1)式のような反応に従ってフッ素化するいわゆるハロゲン交換反応が知られている。



本研究では、このような反応によるSi₂F₆生成の最適条件を求めた。

2. 1. 2 実験方法

Si₂F₆は可視光によっても容易に分解しやすいため、反応温度ができるだけ上昇しない条件で合成する必要がある。このためフッ素化反応が最もゆるやかであると考えられるZnF₂を選んだ。また、反応の進行に伴って反応生成物が凝固して、反応がそれ以上進まなくなることが考えられるため、溶媒または凝固抑制剤を加えることが必要となる。

ガス合成の手順は以下の通りである。

まず無水のZnF₂を573Kで窒素ガスフロー下で約48時間、ついで真空中で8時間加熱脱水を行った。脱水したZnF₂、40gを1000mlの反応容器内で40mlの溶媒に懸濁させ、ほぼ大気圧の窒素気流中で懸濁液を攪拌しながらSi₂Cl₆を25g滴下した。反応温度は273～360Kである。発生したガスを253Kのトラップを通して精製した後、-183Kのトラップで採取した。さらに、500mlのシリンダーに移して圧力並びにガス組成を赤外分光分析により求めた。

表1に反応に用いた各種溶媒の物性値を示す。溶媒としてはベンゼン、デカン、塩化ブチル、並びにオキシベンゼンを検討した。いずれも沸点が353K以上である。

2. 1. 3 結果及び考察

図1に各種溶媒を用いたときのSi₂F₆の生成収率と反応温度との関係を示す。なお生成収率はSi₂Cl₆が(1)式に従って100%反応が進んだと仮定した時の値に対する割合である。デカン+ブチルエーテル、ベンゼン、塩化ブチルを用いた時は約310K以下ではSi₂F₆は殆ど生成せず、ま

た、それ以上の温度では数10%に留まっている。一方、オキシベンゼンでは、約290~320Kの温度範囲では最高80%、平均50~60%の収率が得られている。

図2は副生成物として生じるSiF₄濃度と温度の関係を示している。Si₂F₆の収率の高かったオキシベンゼンでは2%以下である。これに対してデカン+ブチルエーテルでは約320K以上では温度とともに増加している。この結果と図1の結果とを照らし合わせれば、デカン+ブチルエーテルでの不純物の大部分はSiF₄であることがわかる。なお、種々のオキシベンゼンの中で、フェネトールを使用した時に最高99.9%の高純度のSi₂F₆が得られた。

図3は生成収率に対するSi₂Cl₆の滴下速度の効果を示し

ている。0.003~0.01cm³/sの範囲ではほぼ一定である。

以上のように、オキシベンゼンを溶媒として用いた時に高収率でSi₂F₆が生成した理由を明らかにする目的で、オキシベンゼン-Si₂Cl₆系の状態図を凝固点測定から検討した。

図4、図5はそれぞれアニソール-Si₂Cl₆及びフェネトール-Si₂Cl₆混合液体の凝固点を示す。凝固点には、オキシベンゼン/Si₂Cl₆のモル比が3:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:3の組成においてピークが認められる。また、混合液体は茶褐色を呈していることから、これらの組成の錯体が形成されているものと判断された。Si₂F₆合成に伴い、反応液の色は再び透明になる。反応時のオキシベンゼン/Si₂Cl₆組成比を考慮すると、混合液の錯体組成はほぼ3:

表1 Si₂F₆合成用溶媒の融点及び沸点

Solvent	Chemical formula	m.p.(°C)	b.p.(°C)
n-Decane	CH ₃ (CH ₂) ₈ CHO	-30	174
Dibutyl ether	(CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₂) ₂ O	-98	142
Butyl chloride	CH ₃ (CH ₂) ₃ Cl	-123	77
Benzene	C ₆ H ₆	5.5	80
Anisole (Methoxybenzene)	C ₆ H ₅ OCH ₃	-37	154
Phenetole (Ethoxybenzene)	C ₆ H ₅ OC ₂ H ₅	-30	170
4-Methylanisole (4-Methoxytoluene)	CH ₃ C ₆ H ₄ OCH ₃		174

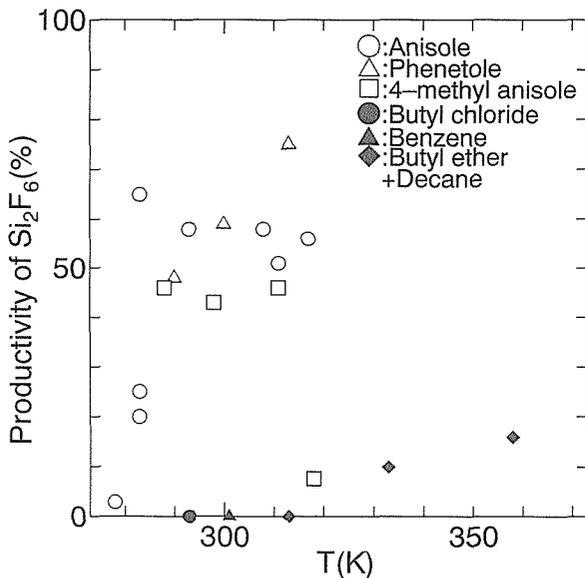


図1 Si₂F₆の収率と反応温度の関係

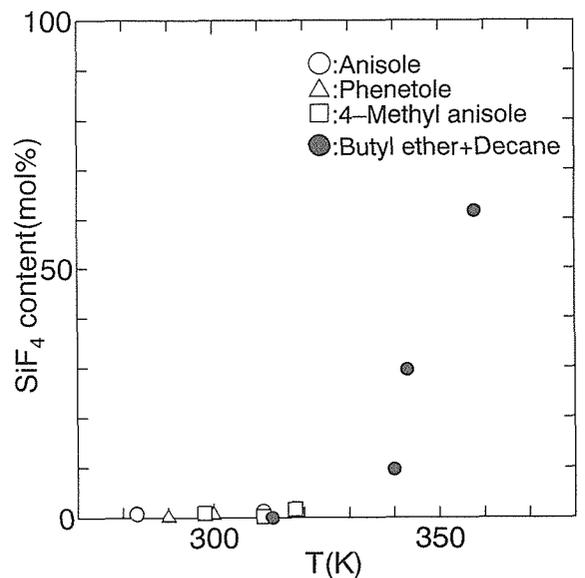
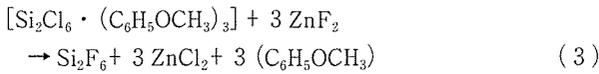
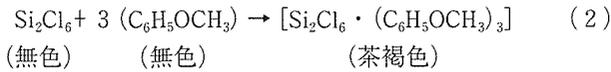


図2 不純物としてのSiF₄生成割合と反応温度の関係

1 になっているものと考えられた。したがって、アニソールを溶媒として用いた時の Si_2F_6 合成反応過程は、



のように推定される。

以上のように、オキシベンゼンを溶媒として使用する

と、いったん $\text{Si}_2\text{Cl}_6 \cdot \text{オキシベンゼン}$ 錯体が形成され、この錯体を介して Si_2F_6 ガス生成反応が進むため、緩やかな反応となり、高純度の Si_2F_6 が高収率で生成できるものと判断された。また、生成した ZnCl_2 が溶媒中に溶解し、常に ZnF_2 新生面で反応が進行することも高収率化につながったと考えられる。

なお本研究では Si_2F_6 の他に同様なフッ素化反応により SiHCl_3 より SiHF_3 も合成した。

2. 1. 4 小括

以上の結果をまとめると、

- 1) Si_2Cl_6 の ZnF_2 によるフッ素化による Si_2F_6 合成においてオキシベンゼンを溶媒とすることにより、収率が最大 80% で純度が 99.9% の Si_2F_6 を得ることができた。
- 2) 高収率・高純度の Si_2F_6 が生成された理由として、オキシベンゼンが Si_2Cl_6 と中間錯体を形成し、この中間体を介して Si_2F_6 生成反応が緩やかに進行することによると考えられた。

2. 2 赤外レーザーによるシリコン同位体の濃縮

2. 2. 1 はじめに

これまで Si 同位体はいわゆる電磁分離による生産が一般的であるため、極微量しか手に入らずトレーサー利用しかなされていないのが現状である。このため材料化につながる同位体濃縮技術が望まれる。一方、赤外レーザーを用いた多光子解離反応により多くの元素の同位体分離が試みられ⁴⁾、Si については近年 Si_2F_6 を用いて比較的容易に Si 同位体が得られることが見いだされた^{5,6,7)}。

本研究においては、レーザー波長の他に Si 同位体の濃縮度に及ぼす、レーザーエネルギー、 Si_2F_6 ガスの流量並びに圧力の影響を調べ、それぞれの Si 同位体の濃縮の最適条件を検討した。

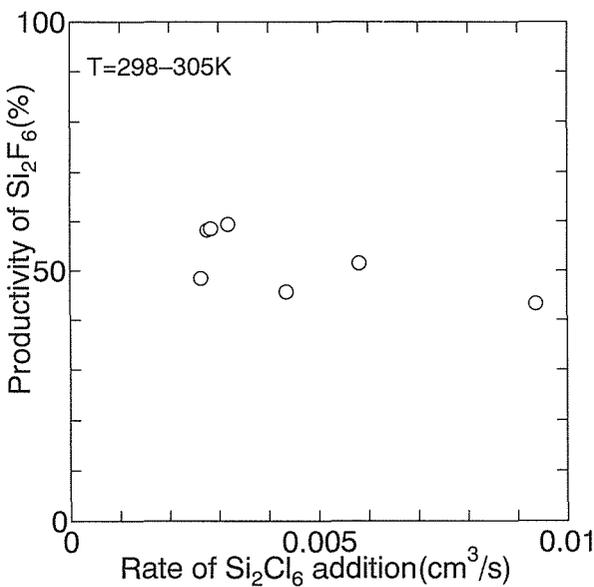


図3 Si_2F_6 の収率と Si_2Cl_6 滴下速度との関係

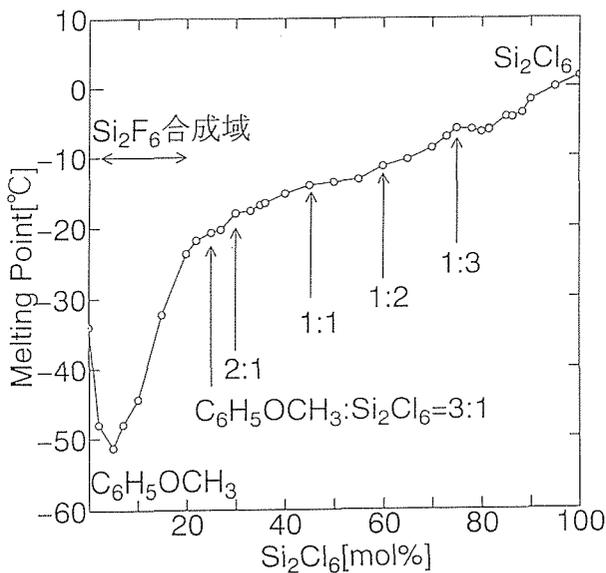


図4 アニソール- Si_2Cl_6 混合溶液の凝固点

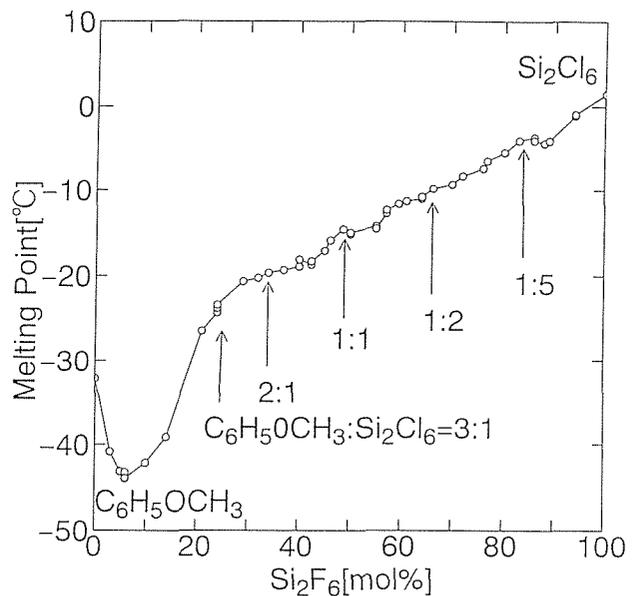


図5 フェネトール- Si_2Cl_6 混合溶液の凝固点

2. 2. 2 実験方法

反応に用いた Si_2F_6 は前節で述べたように、純度99%の Si_2Cl_6 を ZnF_2 によりフッ素化して合成した。なお Si_2F_6 合成時に微量の SiF_4 が副生したため、 Si_2F_6 と SiF_4 の沸点が -18.5°C 及び -86°C と異なることを利用して、実験に使用する前に真空蒸留を行い、残存 SiF_4 量が0.3vol%以下になるようにした。なお、 Si_2F_6 中の SiF_4 量は FTIR (日本電子製: JIR-7000) を用いて検量法により定量した。

図6に実験装置の概略を示す。光源にはグレーティングにより波長選択を行った TEA CO_2 パルスレーザー (LUMONICS 社製: TEA-841) を用い、焦点距離1.5mの ZnSe 製レンズによってわずかにビームを集束させた。レーザー出力は、 $3.1\text{--}6.3\text{kJ/m}^2$ 、パルスの半値幅は104nsで、繰り返し数は1~16Hzとした。反応容器には、両端に KCl 製ビーム導入窓を備えた直径20mm、長さ100mmのパイレックスガラス製セルを使用した。レーザービームの大きさは入射窓の位置で $30\times 30\text{mm}$ でほぼ反応容器内全体が照射される。実験を行った波数域は $934.929\text{--}980.969\text{cm}^{-1}$ 、照射エネルギーフルエンスは反応容器前面で $3.0\text{--}6.3\text{kJm}^{-2}$ とした。また Si_2F_6 ガスの圧力は $10.7\text{--}266.6\text{Pa}$ 、流量は標準状態で $8.3\text{--}66.7\times 10^{-7}\text{mm}^3\text{s}^{-1}$ とした。室温でレーザー照射約200s後のほぼ定常状態に達してから反応ガスを300s間捕集した。生成した SiF_4 および未反応の Si_2F_6 は共に一旦液体窒素トラップにて捕集した後、低温分溜によってそれぞれ分離した。分離後の SiF_4 と Si_2F_6 ガスを一定容積のシリンダーに回収し、圧力上昇値によりそれぞれの量を求めた。同位体比は4重極質量分析器 (日電アネルバ社製: AQUA-360) を用いて生成 SiF_4 に対しては SiF_3^+ 、 Si_2F_6 については Si_2F_5^+ フラグメントイオンの質量スペクトル強度測定から得た。 Si_2F_6 は $^{28}\text{Si}^{28}\text{SiF}_6$ 、 $^{28}\text{Si}^{29}\text{SiF}_6$ 、 $^{28}\text{Si}^{30}\text{SiF}_6$ 、 $^{29}\text{Si}^{29}\text{SiF}_6$ 、 $^{29}\text{Si}^{30}\text{SiF}_6$ 及び $^{30}\text{Si}^{30}\text{SiF}_6$ の6種類の同位体ガスから

成る。 Si_2F_5^+ イオンのなかで $^{28}\text{Si}^{30}\text{SiF}_5^+$ と $^{29}\text{Si}^{29}\text{SiF}_5^+$ の質量スペクトルが重なるため直接、それらの同位体比を求めることはできないと考えられた。そこでレーザー照射後の未反応の Si_2F_6 を同位体選択性のない紫外光により、さらに SiF_4 に分解しその SiF_3^+ イオンの質量スペクトル強度より未反応 Si_2F_6 中における各同位体 Si の濃度を推定した。その結果、同位体平衡が成り立っているとして Si_2F_5^+ の質量スペクトル強度より求めた濃度と一致した。従って本実験では以後 $^{28}\text{Si}^{30}\text{SiF}_6$ と、 $^{29}\text{Si}^{29}\text{SiF}_6$ 濃度についてはそれぞれの同位体平衡条件関係式⁸⁾を使って求めた。なお、原料ガスの Si_2F_6 中には0.3vol%以下の微量の SiF_4 が含まれている。この不純物 SiF_4 は微量でも SiF_4 中の同位体比測定に誤差を生じる。したがって本実験では照射後得られた SiF_4 中の同位体比についてはすべて純度100%に換算した値を用いた。

2. 2. 3 実験結果

2. 2. 3. 1 Si_2F_6 の赤外吸収特性

図7に $900\text{--}1100\text{cm}^{-1}$ における Si_2F_6 ガスの赤外吸収スペクトルと使用した CO_2 レーザーの発振ラインを示す。なお Si_2F_6 は真空蒸留を繰り返して純度99.9vol%以上に高純度化して測定に供した。 Si_2F_6 は 990cm^{-1} 付近に $^{28}\text{Si}\text{-F}$ 結合の伸縮振動による強い吸収スペクトルを示す。 ^{29}Si 及び ^{30}Si による吸収は、この図では明確ではないが、より低波数側に現れると考えられている⁹⁾。

一方この付近には CO_2 レーザーの10R, 10P 発振ラインが存在するため、適当な波数を選択することで ^{29}Si や ^{30}Si を含む Si_2F_6 分子の多光子解離が起こり次式のように分解する^{5,6)}と考えられている。

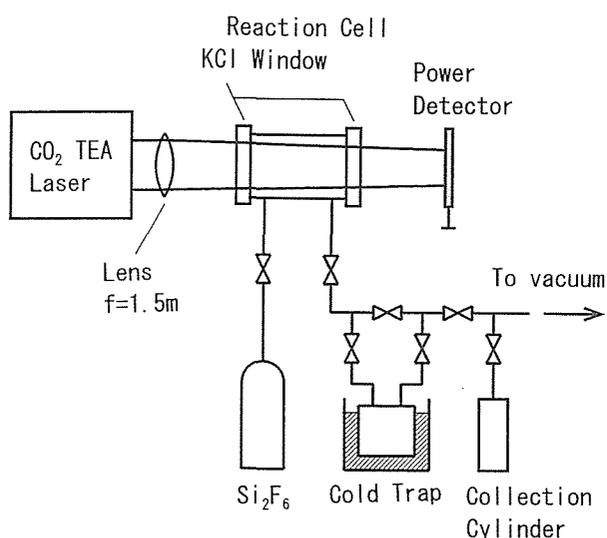


図6 同位体濃縮装置の概略

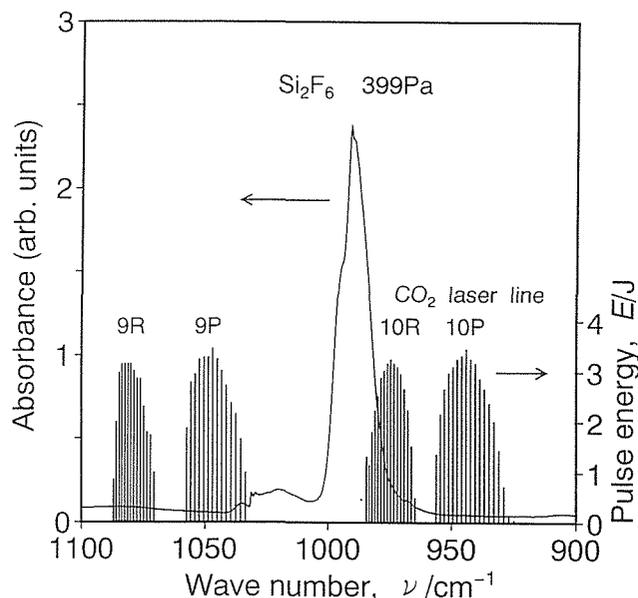


図7 Si_2F_6 の赤外スペクトルと CO_2 レーザー発振ライン

この生成ガスである SiF_4 と未反応 Si_2F_6 とは前述したようにそれらの沸点が大きく異なるため容易に分離が可能である。また、分解に伴って、反応容器壁面及び窓に白色の生成物が認められた。これは、(4)の反応による SiF_2 がポリマー化したものと考えられている⁵⁾。

2. 2. 3. 2 レーザ波長の影響

図8に照射エネルギーフルエンス 4.3kJm^{-2} 、ガス流量 $16.7 \times 10^{-3}\text{cm}^3\text{s}^{-1}$ 、圧力 26.6Pa で照射した場合の生成 SiF_4 中の ^{28}Si 、 ^{29}Si 及び ^{30}Si 濃度の照射波数依存性を示す。なお、照射前の自然状態における ^{28}Si 、 ^{29}Si 及び ^{30}Si の濃度はそれぞれ 92.23% 、 4.67% 、 3.10% である。図に示すように $945 \sim 955\text{cm}^{-1}$ で ^{29}Si 、 ^{30}Si とともに自然存在比に比べ大きく濃度が上がっていることが判る。特に 951.203cm^{-1} で照射した場合、 SiF_4 中の ^{29}Si は 7% 、 ^{30}Si は約 43% を占めている。この図からわかるように、 ^{29}Si は、より高波数側の 960cm^{-1} 付近に濃縮度のピークを持つと思われる。しかし図中破線で示した領域は図7に示した様に 10P 、 10R 発振ラインの境界域でありレーザー出力が極めて弱く反応ガスの分解が行えなかった。他方、 SiF_4 中の ^{28}Si 濃度の波数依存性は、 ^{29}Si 及び ^{30}Si と逆の傾向になる。 $975 \sim 980\text{cm}^{-1}$ では、照射波数が ^{28}Si の吸収スペクトルに近づくため ^{28}Si を含む Si_2F_6 の分解が優先する。この波数域では、 SiF_4 中には ^{28}Si がわずかに濃縮する。 980.969cm^{-1} では、 $^{28}\text{SiF}_4$ の濃度は照射前に比べて 1.01 倍となった。

図9は未反応 Si_2F_6 中の各同位体種の濃度を示す。照射前には $^{28}\text{Si}^{28}\text{SiF}_6$ 、 $^{28}\text{Si}^{29}\text{SiF}_6$ 、 $^{28}\text{Si}^{30}\text{SiF}_6$ 、 $^{29}\text{Si}^{29}\text{SiF}_6$ 、 $^{29}\text{Si}^{30}\text{SiF}_6$ 及び $^{30}\text{Si}^{30}\text{SiF}_6$ の濃度はそれぞれ 85.06% 、 8.61% 、 5.72% 、 0.22% 、 0.29% 、 0.10% である。図から明らかのように、 $945 \sim 955\text{cm}^{-1}$ の波数域では $^{28}\text{Si}^{28}\text{SiF}_6$ を除いて各同位体分子種は波数の増加とともに減少している。特に 950cm^{-1} 付近

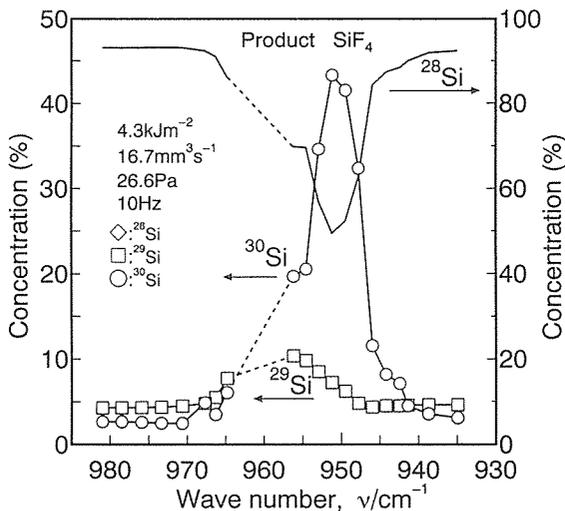


図8 分解生成物、 SiF_4 中のシリコン同位体の組成比とレーザー波数との関係

では $^{30}\text{Si}^{30}\text{SiF}_6$ は相対的に大きな濃度低下を起こす。一方 $965 \sim 980\text{cm}^{-1}$ 域では再び波数とともに濃度が増加し、 $975 \sim 980\text{cm}^{-1}$ 域では自然状態の同位体比を越えた。 Si_2F_6 中で $^{28}\text{Si}^{28}\text{SiF}_6$ だけが他の分子種と逆の傾向を示し、 956cm^{-1} 付近で濃縮化が認められ、また 980cm^{-1} では自然状態よりも濃度が低下している。これは、 SiF_4 で ^{28}Si が濃縮していることに対応している。

図10はレーザー照射後、捕集したガス中の Si_2F_6 と SiF_4 の生成量を示す。なお供給 Si_2F_6 量は $7.44 \times 10^{-7}\text{mol/s}$ であり、捕集した Si_2F_6 と SiF_4 量を合わせた値は供給量よりもやや少ない傾向にある。これは液体窒素冷却トラップによる捕集時に真空ポンプ側へ幾分かの量が流出したことによると考えられる。 ^{30}Si が 43.3% に濃縮した 951.203cm^{-1} での SiF_4 の収率は 4.4% であった。 ^{29}Si については、本レーザーの 10P の終端波数 956.205cm^{-1} で約 9% となった。レーザー波数が長くなるにつれて ^{28}Si を含むガスが分解しやすくなるため、 SiF_4 の生成量が増加している。

2. 2. 3. 3 レーザエネルギー及び繰り返し数の影響

図11に波数を 951.203cm^{-1} の一定とした時の SiF_4 中の ^{29}Si ならびに ^{30}Si の濃度とレーザーエネルギーとの関係を示す。 ^{30}Si についてはレーザーエネルギー約 4kJm^{-2} でほぼ最大となっている。一方、 $^{29}\text{SiF}_4$ の濃度は、エネルギーとともに増加している。最大濃縮度の得られた 956cm^{-1} の波数でも同様の傾向が認められた。これは本実験のレーザー波数域では fig.3において見られたようにまだ ^{29}Si の最適波数に到達していないためであると考えられる。

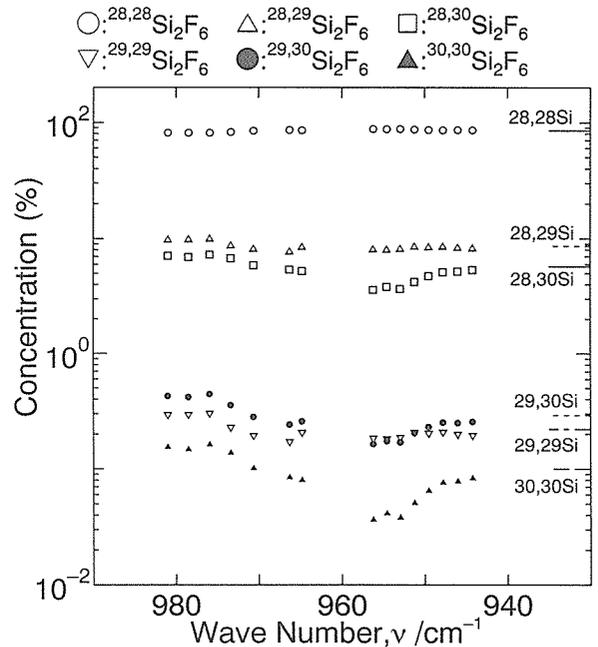


図9 未反応 Si_2F_6 中の各種同位体分子種の濃度とレーザー波数との関係

一方, $^{29}\text{SiF}_4$ と $^{30}\text{SiF}_4$ の濃縮化に及ぼすレーザーの繰り返し数の影響を図12に示す。両方の濃度とも繰り返し数とともに増加するが, 約10Hz以上ではほぼ一定になる。

2. 2. 3. 4 原料 Si_2F_6 の圧力及び流量の影響

図13は生成した SiF_4 中の ^{30}Si 同位体濃度と反応容器中の Si_2F_6 供給ガス圧力との関係を示している。 ^{30}Si 濃度は約70Paより低い圧力では飽和する傾向にあるが, 100Paより高い圧力では減少している。圧力を一定にして, ^{30}Si 濃度に及ぼす Si_2F_6 の流量の影響を調べた結果が図14である。約40 mm^3s^{-1} 以下ではほぼ一定になり, それより大きい流量では, 減少する傾向にある。

^{29}Si についても Si_2F_6 の圧力及び流量の影響を調べたところ, ほぼ ^{30}Si と同じような結果が得られた。

2. 2. 3. 5 Si 同位体濃縮の最適条件

以上のように各種実験条件を検討した結果, ^{29}Si , ^{30}Si の最大濃縮が得られる条件をまとめると, 表2のようになる。 ^{29}Si については, 本レーザーの10P領域の終端の956.205 cm^{-1} , 最大レーザー出力6.3 kJm^{-2} で濃度12.3%の $^{29}\text{SiF}_4$ が収率9.6%で得られた。なお, ^{29}Si のより高濃縮化のためには, 最適波長と考えられる960 cm^{-1} 付近で発振可能かまたは, より高出力のレーザーが必要と思われる。

一方, ^{30}Si については, 最適レーザー波数は951.203 cm^{-1} であり, レーザー出力4.3 kJm^{-2} において, 43.3%の ^{30}Si 濃度の SiF_4 が収率4.4%で連続的に得られる。

^{28}Si については, 958 cm^{-1} 付近の波数で SiF_4 として回収しても, 濃縮度は1.01倍ほどであり, より高濃度の $^{28}\text{SiF}_4$ を得ることは難しい。しかし, 表2に見られるように, ^{29}Si , ^{30}Si が SiF_4 中に濃縮化される条件では, 逆に未反応の Si_2F_6 中に ^{28}Si がより濃縮化され, しかも60数%の高収量で回収されることがわかる。したがって, ^{28}Si の場合の高濃縮化

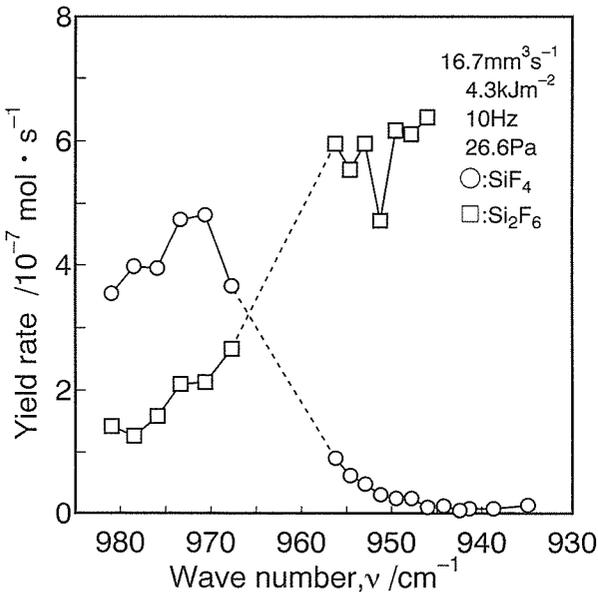


図10 レーザー照射によって生成した SiF_4 ならびに未反応 Si_2F_6 の収率とレーザー波数との関係

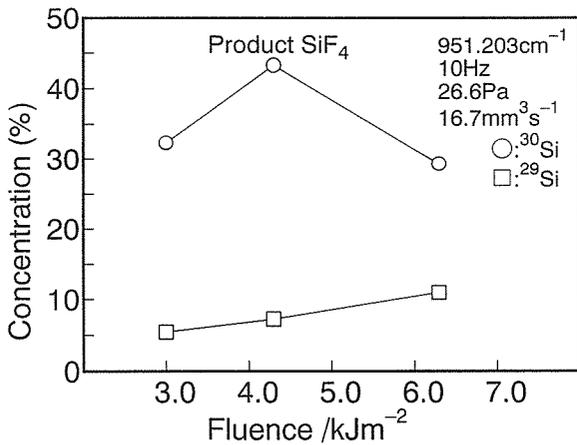


図11 ^{30}Si 及び ^{29}Si 濃度とレーザー出力との関係

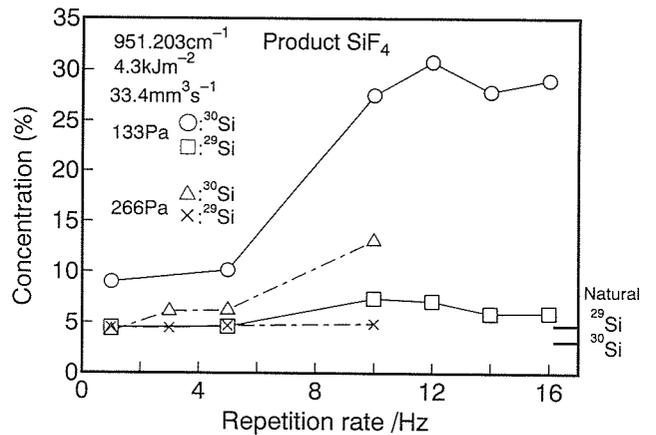


図12 ^{30}Si 及び ^{29}Si 濃度とレーザーの繰り返し数との関係

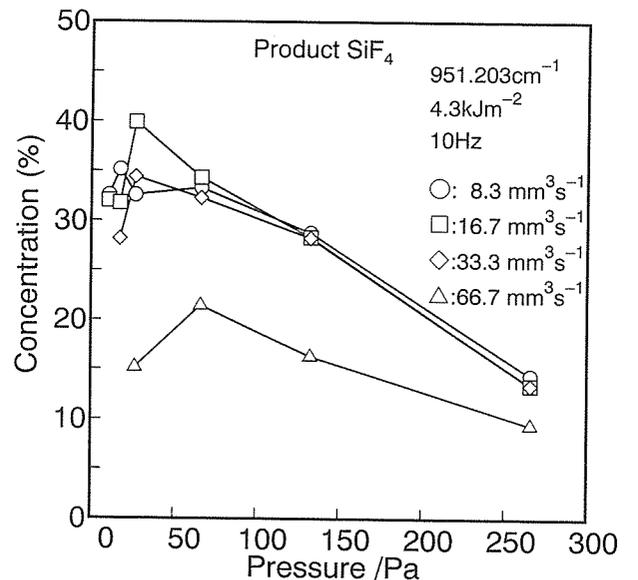


図13 ^{30}Si 濃縮に及ぼす反応圧力の影響

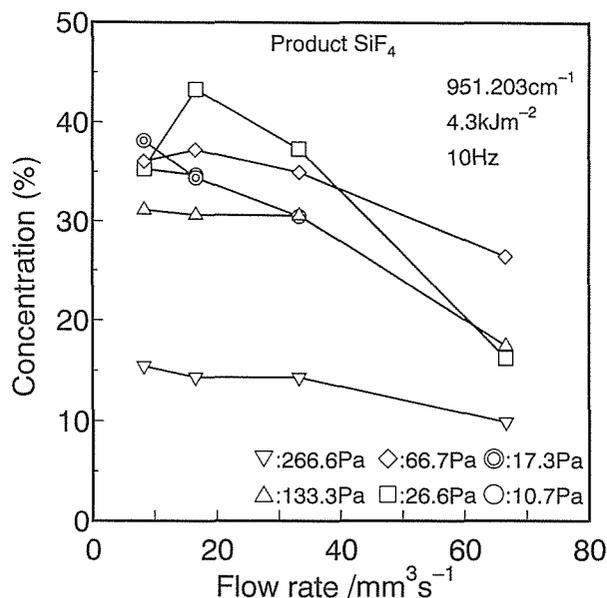


図14 ³⁰Si濃縮に及ぼす流量の影響

は、SiF₄ではなく Si₂F₆の形で行った方が有利であると考えられる。

2. 2. 4 考察

2. 2. 4. 1 Si₂F₆の同位体選択分解

Si₂F₆に赤外域の特定の波長のレーザーを照射すると、Si同位体選択分解反応がおこる。ここでは、(4)式で表される反応の妥当性と、どのような分子種が選択分解において支配的であるかを検討する。Si₂F₆は、すでに述べたように ²⁸Si²⁸SiF₆, ²⁸Si²⁹SiF₆, ²⁸Si³⁰SiF₆, ²⁹Si²⁹SiF₆, ²⁹Si³⁰SiF₆及び ³⁰Si³⁰SiF₆の6個の同位体分子種から成る。レーザー照射による分解反応が不可逆的に(4)式に従って起こるとする。また、生成するSiF₂は固体とし、他の副生成反応はないと仮定すると、それぞれの分子種の反応は、

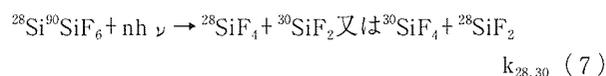
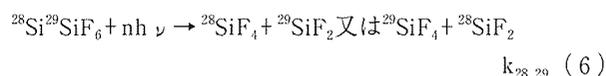
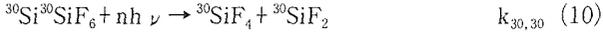
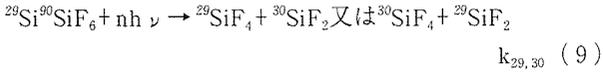


表2 ²⁸Si及び³⁰Siの濃縮結果

	²⁹ Si		³⁰ Si	
Wavenumber(cm ⁻¹)	956.205		951.203	
Energy Fluence(kJ/m ²)	6.3		4.3	
Pressure(Pa)	26.6		26.6	
Flow Rate(mm ³ /s)	16.7		16.7	
Isotopic Composition(%)				
	Natural	Product	Residual	Product
	Si ₂ F ₆	SiF ₄	Si ₂ F ₆	SiF ₄
²⁸ Si	92.23	69.3	95.4	49.5
²⁹ Si	4.67	12.3	3.5	7.2
³⁰ Si	3.1	18.4	1.1	43.3
Enrichment factor, β				
		Product	Residual	Product
		SiF ₄	Si ₂ F ₆	SiF ₄
²⁸ Si		0.75	1.03	0.54
²⁹ Si		2.63	0.75	1.54
³⁰ Si		5.94	0.35	14.0
Yield(%)		9.6	69.8	4.4
				63.4



となる。

ここで $k_{28,28}$, $k_{28,29}$, $k_{28,30}$, $k_{29,29}$, $k_{29,30}$ 及び $k_{30,30}$ はそれぞれの分子種の見かけの分解速度定数である。 Si_2F_6 は一定流量, q で反応容器に供給され, レーザ光が反応容器内全体積, V にわたって照射されているとすると, 反応容器内の Si_2F_6 の濃度変化は

$$d^{i,j}\text{Si}/dt = -k_{i,j}\text{Si} + (q/V)^{i,j}\text{Si}(0) - (q/V)^{i,j}\text{Si} \quad (11)$$

で表される。ここで $^{i,j}\text{Si}(0)$, $^{i,j}\text{Si}$ はそれぞれ反応容器入り口及び出口における $^{i,j}\text{SiF}_6$ (i 及び $j=28, 29, 30$) の濃度である。 $k^{i,j}$ は (5) - (10) 式の反応に対応する速度定数である。

同様に SiF_4 の濃度変化は,

$$d^i\text{Si}/dt = k_{i,j}^{i,j}\text{Si} + (1/2) \sum k_{i,j}^{i,j}\text{Si} - (q/V)^i\text{Si} \quad (i \neq j) \quad (12)$$

となる。ここで ^iSi は $^i\text{SiF}_4$ ($i=28, 29, 30$) の濃度を表す。定常状態では (11) 及び (12) 式の左辺はともに零になる。

図8, 9及び10の結果は, ほぼ定常状態で得られた値と考えられるので, 図9と10のデータを使って (11) 式に入れると, 各レーザー波数における $k_{i,j}$ が得られる。さらに (12) 式を書き換えると

$$(q/V)^i\text{Si} = k_{i,j}^{i,j}\text{Si} + (1/2) \sum k_{i,j}^{i,j}\text{Si} \quad (i \neq j) \quad (13)$$

となり, $k_{i,j}$ 値をこの式に代入すれば $^i\text{SiF}_4$ の定常生成速度が求められる。

図15は (11) 式を使って計算した各分子種の $k_{i,j}$ 値をレーザー波数に対してプロットしてある。この図からわかるように, 低波数域では $^{30}\text{Si}^{30}\text{SiF}_6$ の見かけの分解反応速度定数がもっとも大きく, 各分子種間の大きさの順序は $k_{30,30} > k_{29,30} > k_{28,30} > k_{29,29} > k_{28,29} > k_{28,28}$ となる。一方, 高波数域, 特に 975cm^{-1} 以上では, $k_{28,28} > k_{28,29} > k_{28,30} > k_{29,29} > k_{29,30} > k_{30,30}$ のように, ほぼ逆になっている。これらの結果は低波数側で ^{30}Si が, 高波数で ^{28}Si を含む Si_2F_6 が選択的に分解されることをよく説明している。

これら Si_2F_6 の分解速度定数, $k_{i,j}$ を (13) 式に代入すると, 各同位体 $^i\text{SiF}_4$ の生成速度が得られる。一方, 実験的に $^i\text{SiF}_4$ は測定されているので, 実測値との比較ができる。

図16はこのようにして求めた各同位体 SiF_4 の生成速度の計算値と実測値とをレーザー波数に対してプロットしたものである。両者はほぼ一致しており, レーザによる Si_2F_6 の分解反応は (5) ~ (10) 式の反応によるものと考えられる。また, 同位体による選択性は, 各同位体分子種の見かけの反応定数, $k_{i,j}$ の波数依存によって説明できる。

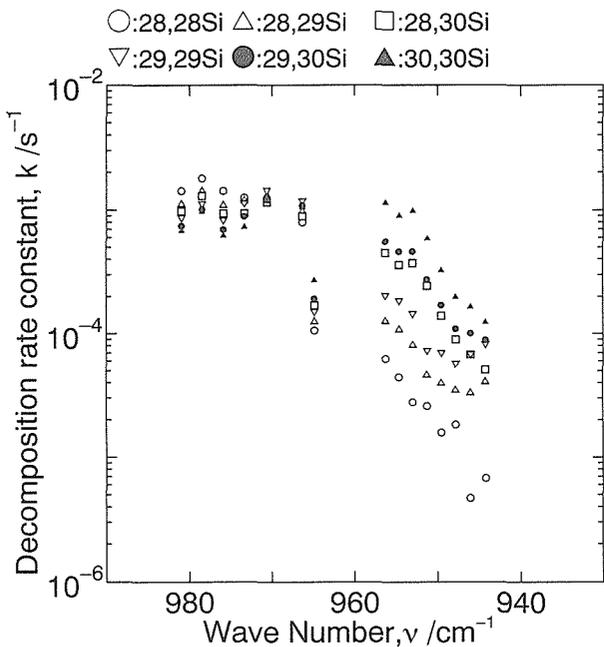


図15 各同位体 Si_2F_6 分子種の見かけの分解速度定数

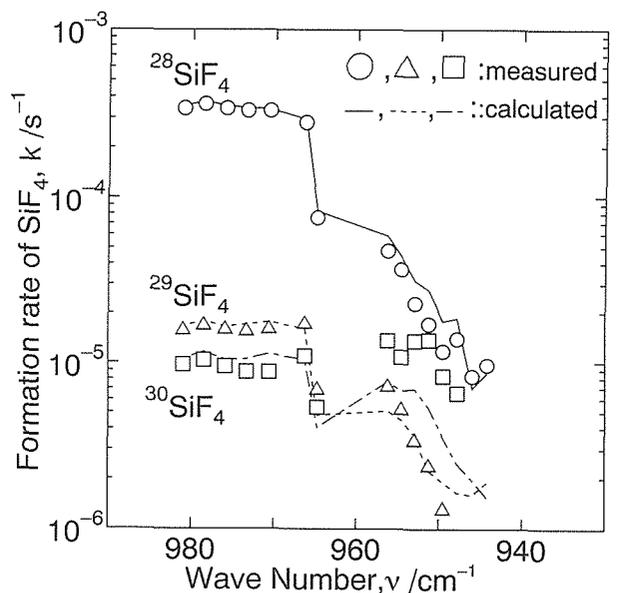


図16 同位体 SiF_4 ガスの生成速度の計算値と実測値との比較

2. 2. 4. 2 Si 同位体の濃縮に及ぼす各種実験因子の影響

実験結果で述べたように、²⁹Si 及び ³⁰Si の濃縮には、レーザー波数の他にレーザーエネルギー、繰り返し数、反応ガスの流量、圧力などが影響を与える。³⁰Si の濃縮度は、レーザー波数が約10Hz 以上、エネルギーが4.3kJ/m²付近で最大となった。また濃縮度は流量が小さいほど、また圧力が低いほど上昇した。

図17はレーザー波数951.203cm⁻¹、エネルギー4.3kJm⁻²、繰り返し数10Hz、ガス圧力が26.6Pa の条件で得られた³⁰SiF₄ の濃度とガス流量の関係を示す。図中の実線は前節で求めた各同位体の見かけの分解速度定数 $k_{i,j}$ から計算した³⁰SiF₄ 濃度である。速度定数から予測される³⁰SiF₄ の濃度はわずかではあるが、流量とともに増加傾向にある。しかし、実測値は約40mm³s⁻¹以上では流量とともに低下している。図中の括弧内の値は反応容器内の平均滞在時間を示す。すなわち、10Hz の照射条件では、66.8mm³s⁻¹の流量のガスは反応容器を通過する間に1回照射されるかどうかぎりぎりであり、それより流量が大きい場合には反応ガスのある部分は照射を受けずに通過してしまうことになる。一方、流速が約40mm³s⁻¹以下では反応容器内に留まっている間に2回以上の照射を受けることになる。また、この流量以下では³⁰SiF₄ の濃度がほぼ変わらないことから、分解反応は反応容器内に2回以上の照射を受ければ完了するものと判断される。

一方、図13に示されているように反応ガスの圧力を増加させた場合にも³⁰SiF₄ の濃度低下が観察された。一般にレーザー照射による分解反応において同位体選択性が顕著になるのは、分子同士の反応が無視し得る時である⁴⁾。そこ

で、本実験条件でのガス分子の衝突回数を推定した。一個のSi₂F₆分子を剛球模型と見なすと、分子同士の衝突回数、Zは $Z = 2^{1/2} \pi N d^2 c$ 及び $c = (8RT/\pi M)^{1/2}$ の関係から求められる。ここでNは単位体積あたりの分子数、dはSi₂F₆を球とみなした時の半径、cは速度、Mは分子量、Rは気体定数である。

図18はSi₂F₆の圧力と、レーザーが照射される103nsの間の衝突回数の関係を示している。100Pa以下の圧力では、レーザー照射中の衝突回数は1以下である。一方100Pa以上ではSi₂F₆分子同士の衝突が複数回起こることになり、分子間同士の反応も起こることが考えられる。したがって、図13においてガス圧力の上昇に伴って濃縮度が低下するのは、このような分子同士の衝突によるものと見なすことができる。²⁹Siについても³⁰Siとほぼ同じように説明される。なお、Si₂F₆の同位体選択分解に及ぼす各種実験因子の効果をより明らかにするためには、各同位体分子種の見かけの分解速度定数、 $k_{i,j}$ についてのより詳細な検討が必要となろう。

2. 2. 4. 3 Si 同位体の高濃縮化

表2で示したように、Si₂F₆をレーザーで照射すれば高濃度の²⁹Si、³⁰Siを含むSiF₄ガスが連続的に得られる。³⁰Siについていえば、最高43.3%の濃度が到達されている。しかし、図17の計算結果は、濃度がほぼ飽和していることを示しており、より高濃度の³⁰Siを得るのは難しいと考えられる。これは、最適波数の950cm⁻¹付近で $k_{30,30}$ が $k_{28,30}$ よりは大きいものの、自然状態で²⁸Si³⁰SiF₆の量が³⁰Si³⁰SiF₆より圧倒的に多く、³⁰SiF₄の生成の際には必ず²⁸SiF₄の生成を伴うためである。また、いったん生成したSiF₄はSi₂F₆に比べて同位体選択分解性が低く、SiF₄を用いてさらに高濃縮化

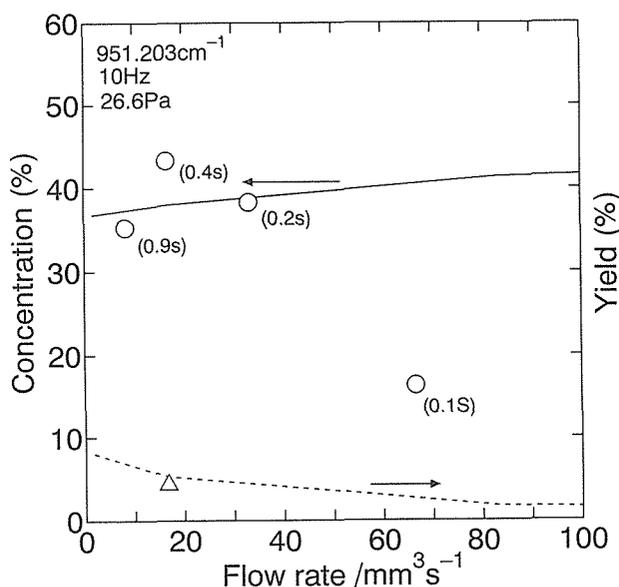


図17 ³⁰Si 濃度及び収率に及ぼすガス流量の影響実線及び破線は計算値

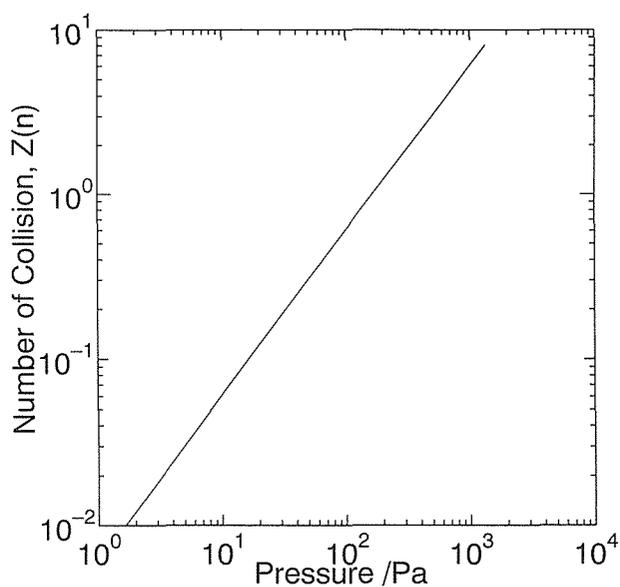


図18 ガス分子の衝突回数と真空度の関係

を図ることは難しい¹⁰⁾。

さて、図9ではレーザー照射後、未反応 Si_2F_6 中の個々の同位体分子種の濃度とレーザー波数の関係を示したが、 ^{28}Si 、 ^{29}Si 、 ^{30}Si に注目してそれらの同位体比を再プロットすると、図19のようになる。すでに述べてきたように、 $945\text{--}955\text{cm}^{-1}$ の低波数側では未反応 Si_2F_6 中に ^{28}Si が濃縮される。一方、 $965\text{--}980\text{cm}^{-1}$ の高波数域では逆に ^{29}Si 、 ^{30}Si が濃縮される。 980.969cm^{-1} で照射した場合 ^{29}Si は約5.4%、 ^{30}Si は約3.9%の濃度になる。したがって、高波数域でレーザーを照射し、その後未反応の Si_2F_6 に 950cm^{-1} 付近で照射すれば、50%以上の濃縮度の $^{30}\text{SiF}_4$ が容易に得られることが示唆される。 ^{29}Si についても 956.205cm^{-1} で得られている12.3%よりも高濃度を同様の操作により達成できるものと考えられる。なお、 ^{29}Si の高濃縮化ではこれに加えて最適波長の約 960cm^{-1} 付近で発振可能な高出力のレーザーの実現が必要と思われる。

^{28}Si の高濃縮化に関しては SiF_4 よりも未反応の Si_2F_6 で回収するほうが有利であることをすでに述べた。これは 950cm^{-1} 付近での ^{29}Si 及び ^{30}Si を含む Si_2F_6 の選択分解性が 980cm^{-1} 付近での ^{28}Si に比べてはるかに大きいことによる。したがって、 Si_2F_6 から ^{29}Si 及び ^{30}Si を選択分解によって除く操作を行えば、 Si_2F_6 中に ^{28}Si を高濃縮化することができる。しかも、fig.5に見られるように、 $945\text{--}955\text{cm}^{-1}$ での SiF_4 の生成量はわずかであるため、高収率で高濃度の ^{28}Si が得られると考えられる。そこで、 951.203cm^{-1} (10P12)のレーザー光でまず ^{30}Si を選択分解させ、次に 956.205cm^{-1} (10P6)の光で ^{29}Si を SiF_4 として取り除くことを試みた。

図20は10P12のレーザーを照射し、ついで10P6の光を照射した時の ^{28}Si 、 ^{29}Si 、 ^{30}Si の濃度変化を示している。10P12の

光により ^{30}Si を含むガスが選択的に分解された。2度の照射により Si_2F_6 中の ^{30}Si 濃度は約1%まで下がった。さらに10P6の光により ^{29}Si を含むガスが分解されている。この図より4サイクルの照射の結果、 Si_2F_6 中の ^{28}Si 濃度は自然状態の92.23%から97.6%まで増加した。なお、最終的な収率は約20%であった。したがって、以上のような方法を使用すれば、高収率でかつ高濃縮度の ^{28}Si を得ることが可能であることがわかる。

2. 2. 5 ^{28}Si の高濃縮・高収量化

前節で述べたように、 ^{28}Si については97%以上の高濃縮化が比較的容易に行える。そこで、より高濃縮化と同時に、より効率的に多量の Si_2F_6 を扱うことができるように、長尺の反応セルを用いて実験を行った。反応セルはステンレス製の直径60mm、長さ2mの円筒管である。レーザー導入窓にはNaCl結晶を用いた。レーザービームは導入窓で $30\times 30\text{mm}$ 、反応セル中心部で $6\times 7\text{mm}$ に絞られる。レーザー出力は1.62-3.2Jで、反応セル中心部では最大 76kJ/m^2 にもなる。本セルを用いて照射したときの未反応 Si_2F_6 中のSi同位体組成のレーザー波数依存性を図21に示す。短尺セルに比べて断面あたり、高いレーザー出力が得られるため、ガスの分解が進み、図19の結果に比べて、未反応 Si_2F_6 中の同位体組成の波数依存性がより顕著に現れている。

^{28}Si は約 956cm^{-1} の波数で97%まで濃縮されている。したがって、ここでは、未反応 Si_2F_6 中に ^{28}Si を高濃縮化することを試みた。

図22は ^{28}Si 濃度に及ぼす原料の Si_2F_6 流量の影響を示している。流速がより遅いほど濃度が増加している。

図23に波数 956cm^{-1} におけるレーザー出力依存性を示す。

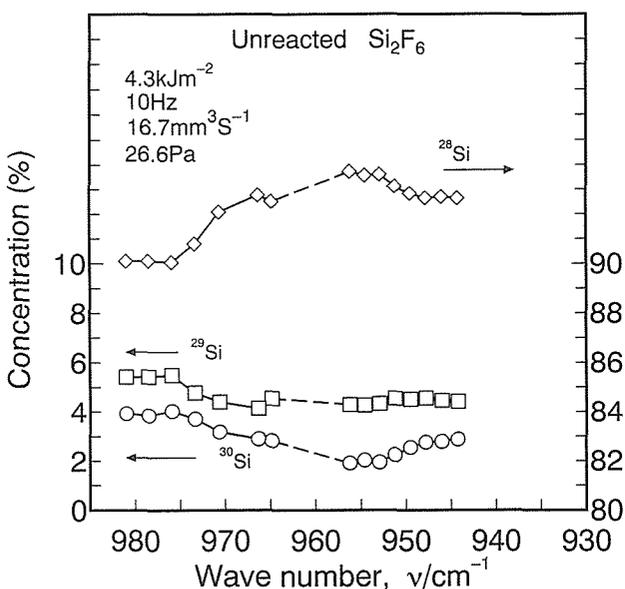


図19 未反応 Si_2F_6 中のSi同位体組成比とレーザー波数の関係

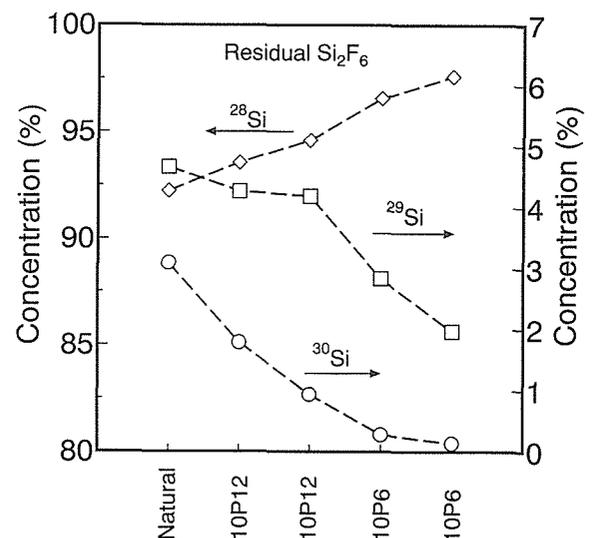


図20 レーザー波数を変えて照射を繰り返した時の未反応 Si_2F_6 中の同位体組成比の変化

レーザー出力が大きいほど ^{28}Si は高濃度になる。図21より最適なレーザー波数は 956cm^{-1} であるが、図7に見られるように10P域でのレーザー出力は約 945cm^{-1} でピークとなっている。そこで、最大出力での ^{28}Si 濃縮度に及ぼすレーザー波数依存性を調べた。図24にその結果を示す。より高い出力が得られる 953cm^{-1} では ^{28}Si 濃度は99%を越えている。

^{28}Si の濃縮は不活性ガスの添加によってより加速される。図25にはArを添加した時のAr流量と各同位体濃度

の変化が示されている。 ^{28}Si 濃度は約 $100\text{mm}^3/\text{s}$ までAr流量とともに増加する。

図26は各種不活性ガス添加による ^{28}Si 濃縮効果を示している。HeとArでは殆ど差はなく、 953cm^{-1} の波数では、99.5%以上の濃度の ^{28}Si が約4%の収率で得られる。

表3は本実験で最大濃縮された ^{28}Si が連続的に得られる条件を表している。 ^{28}Si は 953cm^{-1} の波数で99.72%まで濃縮されている。より高波数で、より高いレーザー出力が可能ならば、さらに高濃縮化が進むものと考えられる。

図27は ^{28}Si 濃度と収率との関係を示している。高濃縮化

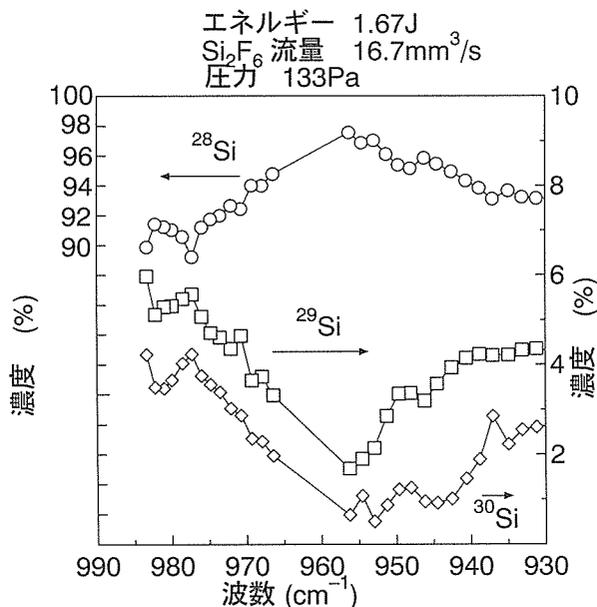


図21 長尺反応セルを用いた時の未反応 Si_2F_6 中Si同位体組成比とレーザー波数の関係

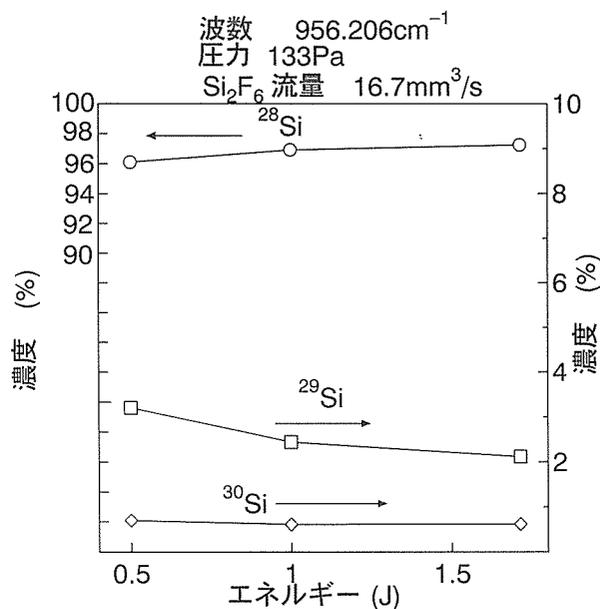


図23 ^{28}Si 濃度とレーザー出力との関係

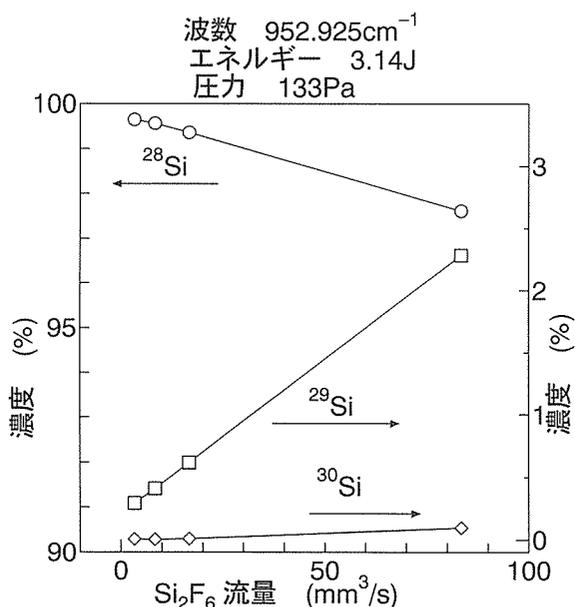


図22 ^{28}Si 濃縮に及ぼす Si_2F_6 流量の影響

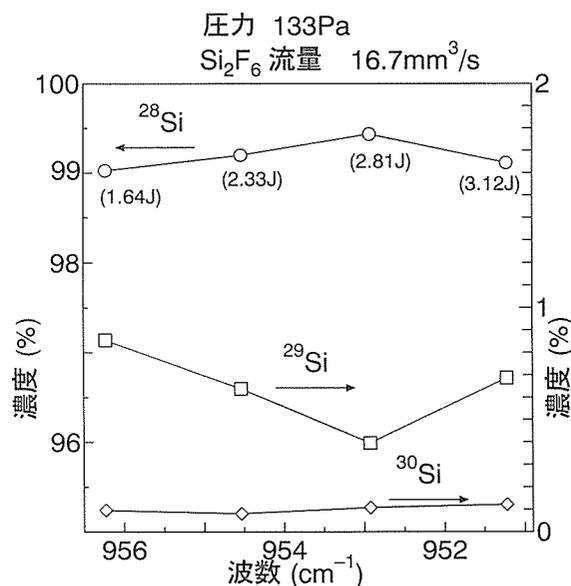


図24 最大レーザー出力における ^{28}Si 濃度とレーザー波数との

するとともに、 Si_2F_6 ガスの分解も進むため、収率は低下する傾向にある。約95濃度の ^{28}Si であれば、80%近い収率となっている。

2. 2. 6 小括

Si_2F_6 の赤外レーザー照射によるSi同位体濃縮を検討した結果をまとめると以下の通りである。

- 1) Si同位体の濃縮度はレーザー波数に最も依存している。
945~955 cm^{-1} で照射すると、生成した SiF_4 中には ^{29}Si

及び ^{30}Si が、未反応 Si_2F_6 中には ^{28}Si が濃縮された。一方975~980 cm^{-1} で照射した場合、 ^{28}Si が逆に SiF_4 中にわずかに濃縮された。

- 2) ^{30}Si の最適濃縮波数は951.203 cm^{-1} であり、43.3%の濃度で収率4.4%の $^{30}\text{SiF}_4$ が連続的に得られた。
- 3) $^{29}\text{SiF}_4$ については、 CO_2 レーザー発振域の10Pの終端の956.205 cm^{-1} で濃度が12.3%、収率9.6%となった。
- 4) SiF_4 中の ^{29}Si 及び ^{30}Si の濃縮度はガス圧力、流量に影響される。照射中のガス分子同士の衝突を低減するため100Pa以下の低圧にする必要がある。また、流量、レーザー繰り返し数については、ガスが反応容器内を通過中

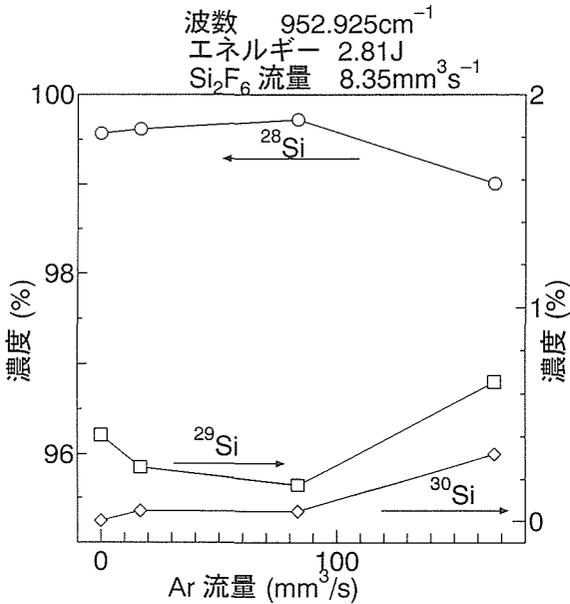


図25 ^{28}Si 濃縮に及ぼすAr添加の効果

表3 ^{28}Si の最大濃縮結果

Wavenumber	952.925 cm^{-1}
Energy	7.47 kJ/m^2
Pressure	931Pa
Si_2F_6 Flow Rate	8.35 mm^2/s
Ar Flow Rate	83.5 mm^2/s

Natural Si_2F_6	Residual Si_2F_6	Product SiF_4
$^{28}\text{Si}=92.23\%$	$^{28}\text{Si}=99.72\%$	$^{28}\text{Si}=81.65\%$
$^{29}\text{Si}=4.67\%$	$^{29}\text{Si}=0.21\%$	$^{29}\text{Si}=5.3\%$
$^{30}\text{Si}=3.10\%$	$^{30}\text{Si}=0.07\%$	$^{30}\text{Si}=13.07\%$

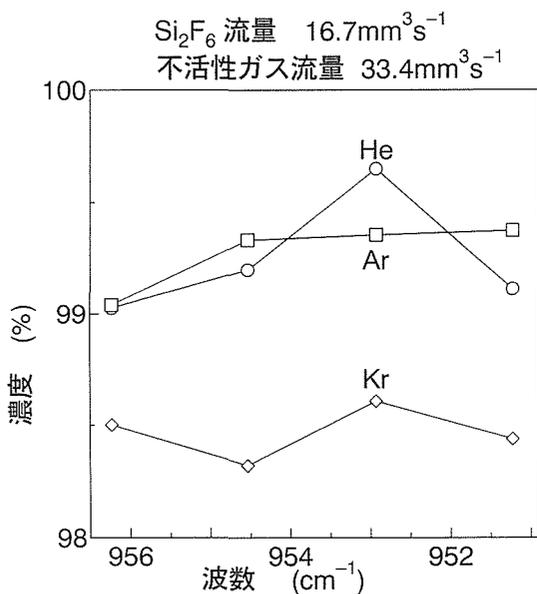


図26 ^{28}Si 濃縮に及ぼす各種不活性ガス添加の効果

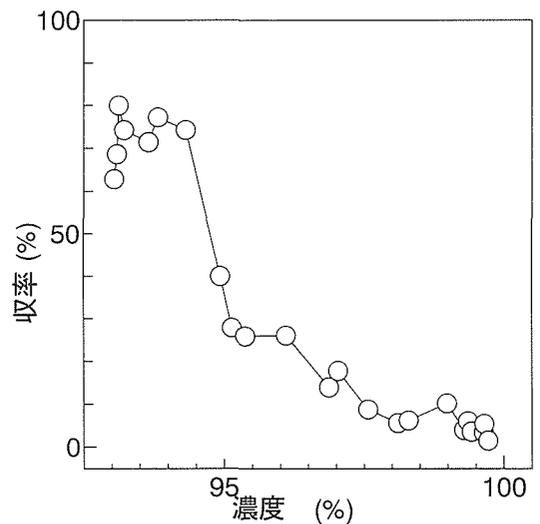


図27 ^{28}Si 濃縮と収率との関係

に数回照射される条件を選ぶ必要がある。

- 5) ^{29}Si 及び ^{30}Si をより高濃縮化を図るためには、975-980 cm^{-1} 域で ^{28}Si を優先分解・低減させた後、未反応 Si_2F_6 を950 cm^{-1} 近傍で照射する方法が示唆された。
- 6) さらに、実験データより、 Si_2F_6 のレーザによる同位体選択分解は、 $\text{Si}_2\text{F}_6(\text{gas}) + n\text{h}\nu \rightarrow \text{SiF}_4(\text{gas}) + \text{SiF}_2(\text{solid})$ に従って起こり、 ^{28}Si 、 ^{29}Si 、 ^{30}Si の濃縮は、 $^{28}\text{Si}^{28}\text{SiF}_6$ 、 $^{28}\text{Si}^{29}\text{SiF}_6$ 、 $^{28}\text{Si}^{30}\text{SiF}_6$ 、 $^{29}\text{Si}^{29}\text{SiF}_6$ 、 $^{29}\text{Si}^{30}\text{Si}$ 及び $^{30}\text{Si}^{30}\text{SiF}_6$ の6種類の分子種の見かけの分解速度定数がそれぞれ異なるレーザ波数依存性を有することで説明された。
- 7) ^{28}Si の濃縮化については980 cm^{-1} 近傍で SiF_4 として生成するよりも、 ^{29}Si 、 ^{30}Si を含む Si_2F_6 を優先的に分解させて、未反応 Si_2F_6 中に ^{28}Si を濃縮するほうがより有効である。 ^{28}Si の濃縮度はレーザ出力が高くかつ不活性ガスを添加することにより増加する。レーザ波数、953 cm^{-1} 、レーザ出力、7.47 kJ/m^2 、Ar 流量、83.5 mm^3/s の条件下で、99.72%の ^{28}Si 濃度の Si_2F_6 ガスが約収率4%で連続的に得ることができた。

3 同位体 Si 膜の製造

前章で得られた結果より赤外レーザ照射により、シリコン同位体が濃縮された Si_2F_6 及び SiF_4 を得ることができた。ここでは、これらのフッ化シリコンより Si 膜を製造することを検討した。

3.1 方法

同位体濃縮 SiF_4 及び Si_2F_6 からプラズマ CVD を用いて直接 Si 膜を生成することを試みた。 SiF_4 及び Si_2F_6 の分解は出力約360Wのマイクロ波を加えることにより行った。反応管は直径30mmの透明石英製円筒管である。まず、自然同位体比の SiF_4 ガスについて分解を行った。 SiF_4 流量を2~20SCCM、さらに Ar ガス、 H_2 ガスをそれぞれ30~500SCCMの流量で添加し、反応管内部の圧力を0.1~2 Torrとして、円筒管内壁表面への Si 析出を行った。なお、Ar ガスの添加はプラズマ点火を助成するためである。また、 H_2 はプラズマ化した SiF_x ($X=1\sim 4$)による析出物のエッチングを抑制するために加えた。未反応ガスは液体窒素トラップにより採取し、再びプラズマ CVD により Si 薄膜製造に使用した。

3.2 結果

プラズマ中心より下流側、温度約350~450 $^{\circ}\text{C}$ で Si の析出が認められた。また、これより低い温度では SiF_2 のポリマーが析出し、温度が高い場合には SiF_x が析出した Si を逆にエッチングすることがわかった。Si の生成効率は、原料ガス中の Si 量に対する析出量の割合から最高28%であった。

図28には約370 $^{\circ}\text{C}$ で析出させた Si の X 線回折スペクトルの測定結果を示す。(111)、(220)、(311)の Si 結晶のピークが観察される。したがって、比較的低温においても

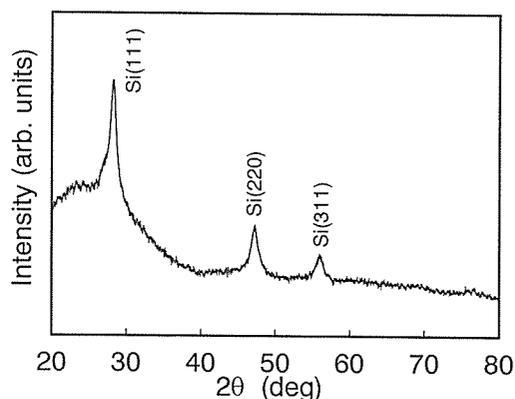


図28 SiF_4 をプラズマ CVD により直接分解して作製した Si 膜の X 線回折結果

結晶性 Si が本法により析出させることができることがわかった。原料ガスに CH_4 または C_3H_8 を添加することにより、比較的容易に SiC を合成できるものと考えられるが、化学量論組成の材料を得るにはさらに溶解あるいは昇華析出等の操作が必要である。本実験ではさらに、同位体濃縮したフッ化シリコンを用いて Si 薄膜を作製した。この薄膜のシリコン同位体比測定を測定したところ、ほぼ、分解前のガス中組成と一致した。

3.3 小括

プラズマ CVD を用いて SiF_4 及び Si_2F_6 ガスの直接分解による Si 薄膜製造を行った。

その結果、結晶性の Si 膜が温度350-450 $^{\circ}\text{C}$ の範囲で合成することができた。さらに、この方法により、実際の同位体濃縮フッ化シリコンガスに適用し、同位体濃縮シリコン膜を得ることができた。

4 SiC の高機能化

4.1 高純度 SiC/SiC 複合材料の製造

4.1.1 はじめに

Si 化合物のなかで、SiC は耐熱性に富むとともに、良好な熱伝導性、耐酸化性、中性子に対する核的特性に優れていること、さらに高いバンドギャップを有することから、宇宙航空、原子力用等の構造材料から半導体等のエレクトロニクス材料までの幅広い範囲での利用が考えられている。構造材料としての利用には、SiC そのものは脆い材料であるため、粒子あるいはウイスカー分散ならびに長繊維強化によって韌性改善を図った複合材料いわゆる CMC (Ceramic Matrix Composite) が開発されつつある。特に長繊維強化 CMC では大幅な機械的特性の改善が期待される。SiC の複合材料として炭素繊維/SiC あるいは SiC 繊維/SiC 等の長繊維強化 CMC が実際に航空機材料の部品として適用されているが、近年、高温のプラズマ及び高速中性

子照射にさらされる核融合炉の第1壁ならびにブランケット材料の候補材料として注目を浴びている^{11,12)}。これはSiCが耐照射損傷性において良好な性質を有するとともに、核変換によって生じる誘導放射能が短時間で減衰するため、極めて優れた低放射化材料と考えられているためである¹²⁾。

これまで当所ではCVI (Chemical Vapor Infiltration) 法によるSiC複合材料の開発を進めてきた。CVI法の特徴は、どのような形状の材料の要求にも対応できることと、高純度の材料が得られる特徴を有している。本研究では従来から進めてきたCVI法によるSiC繊維/SiC複合材料の熱的安定性材料特性改善を中心として高純度SiC複合材料の開発を進めた。

4. 1. 2 実験方法

SiC繊維には通常の酸素不融化 (Nicalon CG) と電子線不融化 (Hi-Nicalon) 処理を行ったものを用いた。プリフォームはUD及び2Dの34mmφ×3mmの大きさで、反応温度、1273-1373KにおいてC₂H₅Cl₃Si (ETS) の熱分解によってプリフォーム内にSiCを含浸させた。反応圧力は14.7-17.3kPaで、水素ガスをキャリアーとして用いた。

作製した試料に対して、組織観察、室温曲げ、ならびに中性子放射化分析による不純物測定を行った。

なお曲げ試験片の大きさは40mm×3mm×3mmで、試料長手方向中心部にノッチをつけた。曲げ試験はクロスヘッド速度、8.33×10⁻³mm/sで行った。

熱安定性は、1×10⁻⁴Paの真空中、温度1273K-2273Kで3.6ks加熱し、加熱前後の組織ならびに機械的性質の変化により検討した。

4. 1. 3 結果及び考察

4. 1. 3. 1 ミクロ組織及び組成

作製したSiC/SiC複合材料の緻密度は、ほぼ90%近い材料が得られた。写真1にUDのSiC/SiC複合材料の断面組織を示す。写真の組織は試料厚みに対してほぼ中心部であり、気相含浸がよく進んでいることがわかる。マトリックスのSiCはβ型の立方晶SiCである。

表4には原子炉による放射化分析の結果が示されている。放射化分析では極めて微量でも検知されるため、多くの元素が見出されている。しかし、酸素、窒素、塩素を除いてほとんどの元素についてはppmかそれ以下で、複合材の純度は極めて高かった。なお、従来のNicalon SiC繊維中には熱酸化不融化処理を行っているため、酸素が約12%、窒素が約0.2%含まれている。このため電子線照射不融化処理を行って酸素量が0.5%、窒素量が0.05%のHi-Nicalon繊維が開発された¹⁶⁾。Hi-Nicalon繊維はよりSiC結晶化が進んでいるため、耐熱・耐照射損傷に優れており¹⁶⁾、今後のSiC繊維の主流になると期待される。

一方、構造材料としては、機械的特性等構造材料に要求される諸特性に優れていなければならない。

表5にはSiC及びCVI法によるSiC/SiC複合材料の材料

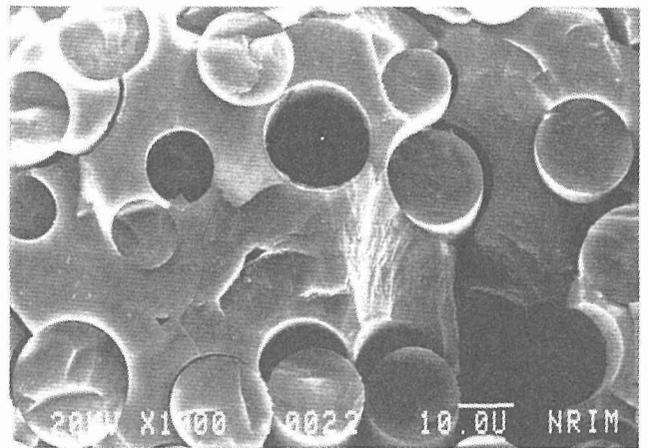
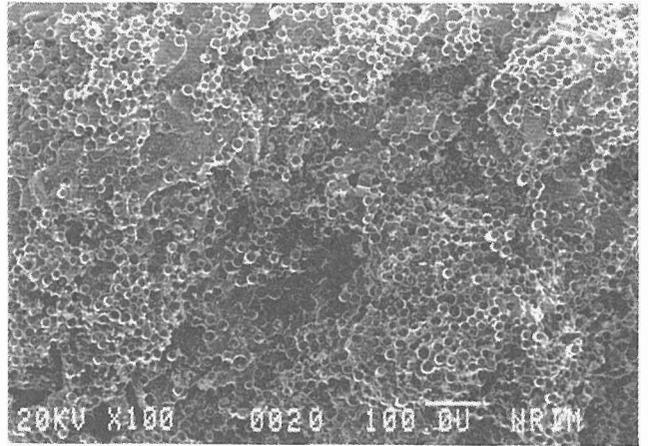


写真1 UD SiC/SiC複合材料の断面ミクロ組織

特性をまとめた。CVI法では空隙を完全になくすことは困難であるのと繊維とマトリックスの異相界面が存在するため、熱伝導度がSiC単体に比べて低くなっている。しかし、繊維強化によって破壊靱性値が向上し、セラミックス固有の脆さが改善されている。さらに、微小の空隙はかえって繊維の拘束を低減し、繊維の引き抜き、架橋等を起こし易くして材料に変形能を与える。ステンレス鋼と比較すると、靱性において劣るものの、単位厚さあたりに受ける熱負荷は大きくとれるため、高温構造材料としての可能性を十分に備えているものと考えられる。

4. 1. 3. 2 熱的安定性

図29はNicalon繊維によるSiCl/SiCおよびHSiCl/SiC複合材の破壊靱性値と熱処理温度との関係を示している。両複合材料とも製造した段階では10~25MPa・m^{1/2}とSiC単体に比べて3~10倍となっている。加熱することによりSiC繊維は写真2に示されているように、劣化する傾向にある。特に2273K近傍では複合材中のNicalon繊維が分解した。これは酸素不融化プロセスによるため、通常Nicalon繊維は酸素を約12%と多く含むため、高温でSiO₂の形で昇華し、その結果繊維構造が壊れるものと判断され

表4 SiC/SiC 複合材料中の不純物の中性子放射化分析結果 (mass ppm)

Element	C/SiC	SiC/SiC	HSiC/SiC	C fiber	Nicalon	Hi-Nicalon
Al	<1.0	<0.56	<0.56	<20	<20	<20
Ti	<1.1	<1.9	<1.9	<10	<10	<10
V	<0.7	<0.3	<0.3	<2	<0.8	<2
Mn	<0.2	0.022	0.8	5.8	9.5	5.2
Na	0.21	0.32	1.70	3.2	3.2	2.2
K	<0.13	<0.52	0.82	2.5	0.96	1.1
Sc	<0.0068	0.0076	0.0021	<0.024	0.0055	0.00044
Cr	3.9	8.0	2.1	69	27	6.1
Fe	7.1	<4.0	4.5	37	110	24
Co	0.069	0.12	0.029	0.24	0.77	0.7
Ni	4.1	4.2	0.8	4.6	15	12
Cu	<0.89	<1.5	2.1	24	4.8	<0.5
As	0.11	0.1	0.083	0.014	0.01	0.028
Br	0.052	0.047	0.07	1.7	<0.003	0.13
Sb	0.01	0.033	0.015	<0.01	0.032	0.019
La	0.033	0.022	0.021	0.078	0.010	0.0057
Ce	0.066	0.011	0.053	<5.9	<0.03	<0.03
Ta	<0.005	<0.11	0.0047	2.8	0.12	0.039
W	0.051	0.1	0.1	2.0	1.6	2.4
Au	0.00045	0.0015	0.0003	0.0013	0.00015	0.00018
Hg	0.074	<0.006	<0.006	0.1	0.083	0.058
Ga	<0.001	0.048	<0.002	0.016	<0.062	<0.003
Mo	<1.1	<1.8	0.22	4.6	1.9	3.9
Ba	<1	<0.6	<0.4	<4	0.71	<1
Zn	<0.2	0.18	0.37	<0.8	<0.2	0.52
Zr	<3	<1	<1	<10	6.1	<3
Ag	<0.03	<0.01	<0.0095	<0.09	<0.02	<0.02
Nd	<0.2	<0.09	<0.07	<0.6	<0.1	<0.2
Eu	<0.0003	0.00066	0.0015	0.0012	0.00049	0.0012
Hf	<0.018	0.012	0.160	0.014	0.13	<0.004
Pt	<1.0	<1.0	<2	62	41	62
O(%)	<0.38	5.79	0.38	0.030	11.5	0.418
N(%)	<0.01	0.114	0.01	0.011	0.20	0.052
Cl(%)	0.1	0.02	0.02	<0.02	<0.05	<0.01

表5 SiC 及び SiC/SiC 複合材料の諸特性とステンレス鋼との比較

	CVD SiC Norton	2D CVI SiC/SiC SEP	1D CVI SiC/SiC NRIM	SUS316
密度(g/cm ³)	3.21	2.5	2.59	8.0
空隙率(%)		10-20	10-20	
熱伝導率(W/m/k) (室温)	144-287			15
繊維に平行		19		
垂直		9.5	5	
熱膨張率($\times 10^{-6}/K$) (室温)	2.4			17
繊維に平行		3		
垂直		1.7		
ヤング率(GPa)	466	200	107	210
曲げ強度(MPa) (室温)	595	300	500-800	
破壊靱性値(MPa.m ^{1/2})	2.7-3.3	30	10-25	150
熱負荷応力因子(W/cm)	460	50	100	17

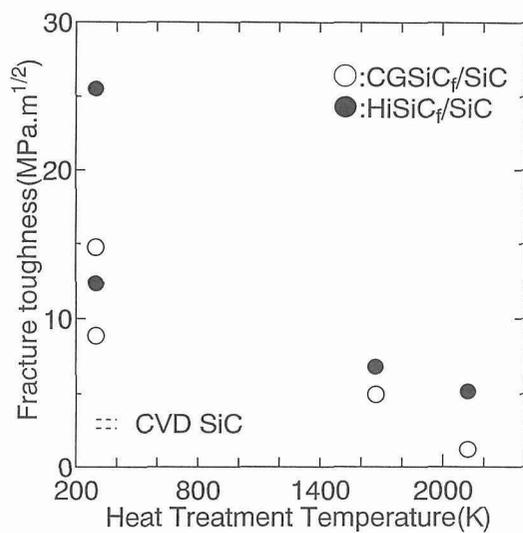


図29 SiC/SiC 複合材料の破壊じん性値と熱処理温度の関係

CG Nicalon SiC_f/SiC Hi Nicalon SiC_f/SiC

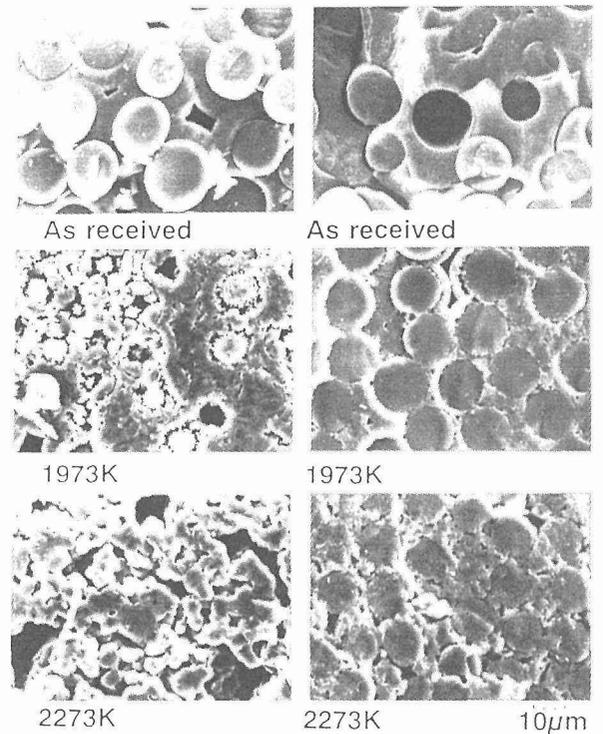


写真2 SiC/SiC 複合材料の高温加熱による組織変化

た。

これに対してHi-Nicalon 繊維を用いた時は、2273K においても繊維形状が保たれた。原子炉環境の中性子照射による劣化を考慮すると、Hi-Nicalon 繊維のような、よりSiC 組成に近い繊維を用いることが、複合材料において好ましいことが示唆される。なお、CVI 法によるSiC/SiC 複合材料の問題点は、表5に示されているように熱伝導度がSiC 単体に比べて低いことである。この改善のためには、複合材の緻密度ならびに繊維/マトリックス界面の熱伝導度を上げることが必要である。

4. 1. 3. 3 小括

CVI 法によって、金属不純物量が極めて少なく、また、破壊じん性値が改善されたSiC 繊維/SiC 複合材料が製造された。また、より化学量論組成に近いSiC 繊維を用いることにより、2273K 近くまでの耐熱性を向上させることができることがわかった。なお、熱伝導度がSiC 単体に比べて低いため、今後、複合材料の緻密度の向上、繊維/マトリックス界面の制御が必要である。

4. 2 SiC/SiC 複合材料の核的特性評価とSi 同位体制御

4. 2. 1 はじめに

すでに述べてきたように、SiC/SiC 複合材料は、耐熱、低放射化及び低核発熱性から将来の核融合炉の第1 壁材料として有望と考えられている。SiC を構成しているSi は自然状態では、 ^{28}Si 、 ^{29}Si 及び ^{30}Si の安定同位体から成っている。近年、核融合中性子照射環境下では、SiC 中の ^{28}Si から生成する長半減期核種の ^{26}Al (半減期 7.2×10^5 年) からの γ 線が、わずかであるが長期にわたって放出されることが危惧されている。 ^{26}Al は主に



の反応によって生じる。したがって、もし、Si が ^{28}Si 以外の同位体から構成されれば ^{26}Al の生成を極力抑制することができる。ここでは、第2章で得られたシリコン同位体濃縮の結果をもとに、SiC の核的特性の制御の可能性について検討した。

4. 2. 2 核変換シミュレーション

同位体の核変換効果については、当所で開発したIRAC コード¹⁶⁾を同位体制御材料に適用するよう拡張を図っている。核変換特性においては材料に照射される中性子のエネルギー Spektral が重要な役割を果たすため、材料が使用されると想定される条件等を考慮する必要がある。このため、同位体制御材料が最も有効に利用されると考えられる核融合炉の中性子スペクトル計算を組み込んだ核変換計算コードの開発を行った。図30は計算の流れ図である。計算に用いた核データは、JENDL-3、FENDL-1.1及びFusion40である。中性子スペクトルの計算にはANISN

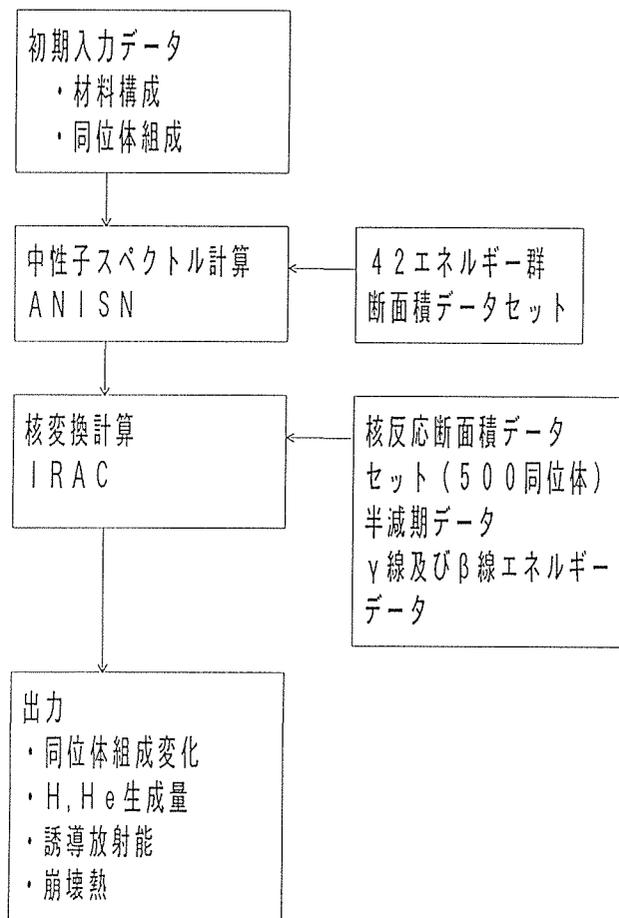


図30 核変換計算の流れ図

コードを用いた。SiC/SiC を構造材料とした時の中性子スペクトル計算の一例を図31に示す。この図において、第1壁及びブランケット構造材料はSiC/SiC とし、冷却材にHe ガス、T 増殖材に Li_2ZrO_3 、遮蔽材にSiC/SiC 及び B_4C を用いている。他の候補構造材料として比較して、液体Li 冷却のV 合金よりは顕著でないが、ステンレス鋼に比べて熱中性子成分が比較的少ないことが示されている。このような計算手法を用いて、同位体材料の核変換挙動のシミュレーションを行った。

4. 2. 3 SiC の同位体制御

第2章では、 Si_2F_6 ガスに特定の波長のレーザを照射することにより ^{28}Si 、 ^{29}Si 並びに ^{30}Si をそれぞれ濃縮することができることを述べた。その際、同位体選択分解により生成する SiF_4 あるいは、未反応 Si_2F_6 中にそれぞれ濃縮する方法がある。いったん SiF_4 の形にしてしまうと、 SiF_4 の同位体分解選択性が極めて低いので、その後さらに濃縮させることは難しい。 ^{30}Si の場合、一回の照射で43%の濃度の SiF_4 を得ることができたが、より高濃縮化させることはこの方法では困難である。一方、必要としない同位体を SiF_4 として分解させ、未反応 Si_2F_6 中に濃縮すれば、理論上100%近くまで濃縮が可能である。 ^{28}Si については、自然同位体比

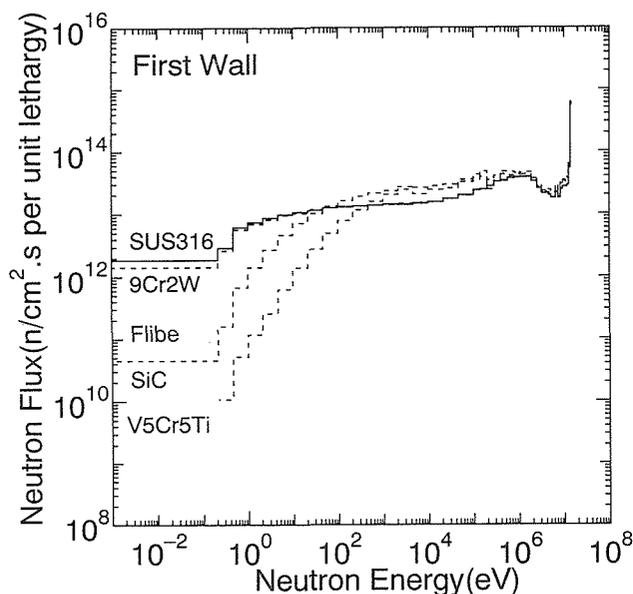


図31 各種ブランケット組成と第1壁における中性スペクトル

が92%と、Si中の大部分を占めているため、一回の照射でも99%以上の高濃縮化が可能である。

³⁰Siの高濃縮化については、2.2.4.3節で議論したように、未反応Si₂F₆を利用することが考えられる。

図19の見られるように、945-955cm⁻¹の低波数側では未反応Si₂F₆中に²⁸Siが濃縮される一方、965-980cm⁻¹の高波数域では逆に²⁹Si、³⁰Siが濃縮される。980.969cm⁻¹で照射した場合²⁹Siは約5.4%、³⁰Siは約3.9%の濃度になる。したがって、高波数域でレーザを照射し、その後未反応のSi₂F₆に950cm⁻¹付近で照射すれば、50%以上の濃縮度の³⁰SiF₄が容易に得られることが示唆される。²⁹Siについても956.205cm⁻¹で得られている12.3%よりも高濃度を同様の操作により達成できるものと考えられる。図32に³⁰Siの濃度と繰り返し操作回数との関係を示した。約6回の操作により90%以上の高濃度になることが予想される。

図33は以上のように³⁰Siを濃縮して作製したSiC/SiCを核融合炉の第1壁材料として使用したときの誘導放射能減衰をシミュレーションにより検討した結果を示している。図中の数字はSi₂F₆にレーザ照射・分離回収の繰り返し数である。10μSv/hは、材料に接触が許容し得る値であり、10μSv/yは規制除外の目安である。約16回の分離操作を繰り返せば、³⁰Siの純度は99.99%以上となり、ほぼSiからの²⁶Alの生成を考慮しなくても良いことになる。

4. 5. 4 小括

Si₂F₆の赤外レーザ照射によるシリコン同位体の選択分解の結果から、³⁰Siを99.99%以上に高濃縮することが可能であることが示唆された。計算シミュレーションにより、この高濃縮³⁰Siを用いてSiC/SiCを作製し、核融合炉の第1壁材料に適用した結果、長半減期核種の²⁶Alの生成が無視

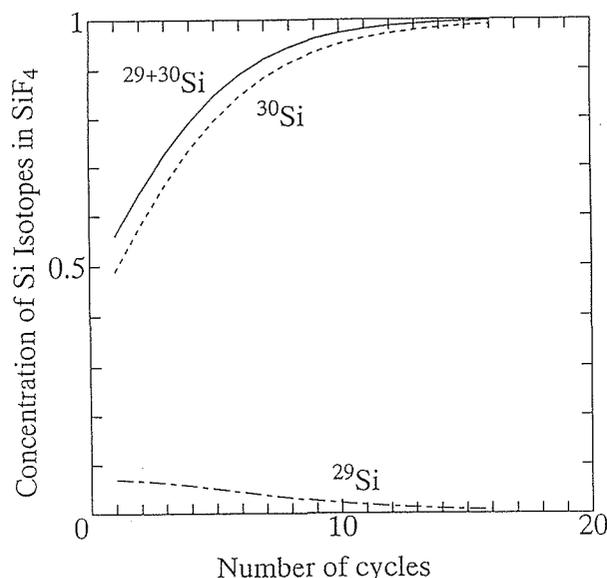


図32 Si₂F₆へレーザ照射・回収操作回数と²⁹Si、³⁰Si濃度の関係

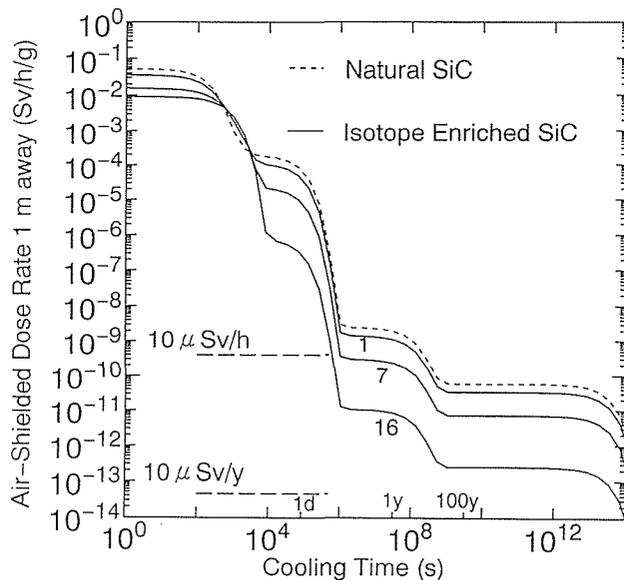


図33 ³⁰Si濃縮SiC/SiC第1壁の誘導放射能減衰

し得るようになることが示唆された。

5 結言

材料の本質的な核的特性の改善のためには、元素ではなく同位体レベルで材料組成を制御する必要がある。本研究ではシリコンを中心として材料化を目指した同位体濃縮とSi薄膜製造、さらに核的特性に優れたSiCの構造材料としての高機能化を目指した開発研究を行った。得られた結果を要約すると以下ようになる。

1) Si同位体分離用作業物質の合成

Si同位体分離の有効な作業物質であるSi₂F₆ガスを

収率約80%, 純度99.9%で得ることができた。

2) Si 同位体の濃縮

赤外レーザーを用いて Si_2F_6 の同位体選択分解を行い、それぞれ ^{28}Si , ^{29}Si , ^{30}Si 高濃縮化の条件を明らかにした。 ^{28}Si については一回の照射により未反応の Si_2F_6 に 99.72% まで濃縮することができた。 ^{29}Si については 956.205cm^{-1} で濃度が 12.3%, 収率 9.6% であった。一方、 ^{30}Si の最適波数は 951.203cm^{-1} で、43.3% の濃度で収率 4.4% の SiF_4 が連続的に得られた。

3) Si_2F_6 の同位体選択分解反応は、 $\text{Si}_2\text{F}_6 + n\text{h}\nu \rightarrow \text{SiF}_4 + \text{SiF}_2$ において各同位体分子種のレーザー波数依存性で説明することができた。

4) ^{30}Si のより高濃縮化は、 ^{28}Si と同様、未反応 Si_2F_6 中に繰り返し濃縮することにより実現される。

5) 同位体濃縮した Si フッ化物から Si または Si 化合物を合成する方法としてプラズマ CVD 法による SiF_4 及び Si_2F_6 の直接分解を試みた。反応温度を約 350~450°C に制御することにより約 28% の高収率で Si 結晶を析出させることができた。

6) 気相反応浸透法 (CVI) による SiC/SiC 複合材料の高機能化を進めた。材料の純度は、酸素、窒素及び塩素を除けば 99.99% 以上になる。また、破壊靱性値は SiC 単体に比べて約 3~10 倍高くなった。また、化学量論組成に近い SiC 繊維を用いることにより 2000°C 付近までの高温安定性に優れた材料が得られることがわかった。

7) 計算シミュレーションにより ^{30}Si を濃縮した SiC/SiC 複合材料を核融合炉の第 1 壁に使用すると、優れた低放射化性能を示すことが予測された。

以上の結果から、材料化につながる Si 同位体濃縮条件が明らかになった。今後、核的特性のみならず、材料物性面から同位体制御材料の高機能化を進める予定である。

参 考 文 献

- 1) 野田哲二: 金属, 7(1993), 32.
- 2) P.G. Klements: Int. J. Thermophysics, 2(1981), 323.
- 3) 高橋秀武, 三村謙: 新金属工業, 347(1992), 56.
- 4) 大山俊之, 荒井重義: レーザー研究, 2(1982), 27.
- 5) M. Kamioka, Y. Ishikawa., H. Kaetsu, S. Isomura and S. Arai: J. Phys. Chem., 90(1986), 5727.
- 6) S. Arai, H. Kaetsu and S. Isomura: Appl. Phys., B53(1991), 199.
- 7) 鈴木裕, 荒木弘, 野田哲二: 日本金属学会誌, 58(1994), 1101.
- 8) H. Suzuki, H. Araki and T. Noda: Proc. 2nd Japan/China Symposium on Materials for Advanced Energy Systems and Fission and Fusion Engineering, Tokyo, (1994), 62.
- 9) L. Halonen: J. Mol. Spectrosc., 120(1986), 175.
- 10) J. Lymann and S. Rockwood: J. Appl. Phys., 47(1976), 595.

- 11) Sharafat, S., Wong, C.P.C., and Reis, E.E.: Fusion Technol., 19(1991), 901.
- 12) G. Hopkins and E.T. Cheng: Nucl. Technol., 4(1983), 528.
- 13) 井関孝善, 原子力学会秋季大会予行集, (1985).
- 14) D.P. Stinton, A.J. Caputo and R.A. Lowden: Am. Ceram. Soc. Bull., 65(1986), 347.
- 15) 杉山幸三, 電気製鋼, 59(1988), 271.
- 16) K. Okamura, M. Sato, T. Seguchi, S. Kawanishi: Proc. 1st Japan Int. SAMPE Symp., (1989), 929.
- 17) T. Noda, H. Araki, F. Abe and M. Okada: Trans. NRIM, 30, No4, (1988), 185.

研 究 発 表

(口頭)

- 1) T. Noda, F. Abe, H. Araki, H. Suzuki and M. Okada, Prospect of Material Process for Low Activation, 4th Int'l Symp. Advanced Nuclear Energy Research Roles and Direction of Materials Science in Nuclear Technology, 1992.2.
- 2) 鈴木裕, 野田哲二, 荒木弘, 阿部富士雄, グラファイト基板上のレーザー CVDSiC 膜の結晶性, 日本金属学会, 1992.4.
- 3) 野田哲二, 荒木弘, 阿部富士雄, 鈴木裕, 岡田雅年, 気相反応浸透法による炭素繊維/SiC 複合材料の製造, 日本原子力学会, 1992.10.
- 4) 野田哲二, 荒木弘, 井沢君江, 阿部富士雄, 鈴木裕, 岡田雅年, CVI 炭素繊維/SiC 複合材料の放射化評価, 日本原子力学会, 1992.10.
- 5) 荒木, 野田, 鈴木, CVI 法による炭素繊維/SiC 複合材料製造性に及ぼす原料ガスの効果, 日本金属学会, 1992.10.
- 6) 鈴木, 野田, 荒木, 紫外レーザー CVD によるグラファイト基板上の SiC 膜の生成, 日本金属学会, 1992.10.
- 7) T. Noda, Japanese Perspective on Data Base Needs, "IEA-WS on Ferritic/Martensitic steels, Tokyo", 1992.10.
- 8) 鈴木, 野田, 荒木, 紫外レーザー CVD による SiC 膜の結晶性に及ぼす入射方向の影響, 応用物理学会, 1993.9.
- 9) 鈴木, 野田, 荒木, Si_2F_6 の同位体優先分解に及ぼすパルス赤外レーザー照射効果, 応用物理学会, 1993.9.
- 10) 野田, 鈴木, 荒木, 荒井, ヘキサフオロジシランを用いた赤外レーザー照射による Si の同位体分離, 日本金属学会, 1993.10.
- 11) 荒木, 鈴木, 野田, "気相反応浸透法によって作製した炭素繊維/SiC, SiC 繊維/SiC 複合材料の特性", 日本金属学会, 1993.10.
- 12) T. Noda, H. Araki, H. Suzuki, Processing of high purity SiC composites by chemical vapor infiltration (CVI), 6th ICFRM, 1993.9.
- 13) H. Suzuki, H. Araki, T. Noda, SiC film formation by ArF laser CVD, SAMPE-3, 1993.12.
- 14) 荒木, 鈴木, 野田, 岡田, CVI によって作製した C/SiC 及び SiC/SiC 複合材料の諸性質, 日本原子力学会,

- 1994.3.
- 15) 野田, 荒木, 鈴木, 阿部, 岡田, C/SiC 及び SiC/SiC 複合材料中の不純物と放射化評価, 日本原子力学会, 1994.3.
 - 16) 阿部, 野田, 荒木, 岡田, 鳴井, 茅野, 9Cr マルテンサイト鋼の中性子照射脆化挙動, 日本原子力学会, 1994.3.
 - 17) 鈴木, 荒木, 野田, 荒井, パルス赤外レーザーによる Si_2F_6 の同位体濃縮, 日本金属学会, 1994.3.
 - 18) 野田, 鈴木, 荒木, 岡田, Si の赤外レーザーによる同位体分離, 日本金属学会, 1994.3.
 - 19) 野田, 核融合炉材料としての低放射化材料の適用性について, 日本金属学会照射材料評価研究会, 1994.3.
 - 20) T. Noda, H. Araki, H. Suzuki, Preparation of C fiber/SiC and SiC fiber/SiC composites by CVI for Low Activation, Proc. 2nd Japan/China Symp., 1994.6.
 - 21) H. Suzuki, H. Araki, T. Noda, Isotope Separation of Si by Infrared Multi-Photon Decomposition (IRMPD), Proc. 2nd Japan/China Symp., 1994.6.
 - 22) M. Fujita, T. Noda, H. Shiraishi, Data System of Transmutation and Radioactivation for Nuclear Material Design, Proc. 2nd Japan/China Symp., 1994.6.
 - 23) 野田, 荒木, 鈴木, 阿部, 岡田, Impurities and Induced Activity of CVI SiC Composites, 日本原子力学会, 1994.9.
 - 24) 鈴木, 荒木, 野田, レーザ CVDSiC 膜の組織と光学特性, 日本金属学会, 1994.10.
 - 25) 鈴木, 荒木, 野田, 赤外レーザーによる Si_2F_6 の同位体選択分解, 日本金属学会, 1994.10.
 - 26) 野田, 高線量域での放射化, ヘリカル WS, 1994.10.
 - 27) 野田, Processing and properties of CVI SiC-carbon materials, 超高温材料国際シンポジウム, Proc. 4th ISUTM, 15-25, 1994.11.
 - 28) 野田, 鈴木, 荒木, Si 同位体分離用 Si_2F_6 の合成, 日本金属学会, 1994.10.
 - 29) 野田, 鈴木, 荒木, 岡田, Si_2F_6 ガスの同位体選択分解に関する一考察, 日本金属学会, 1995.4.
 - 30) 鈴木, 荒木, 野田, 赤外レーザーによる ^{28}Si の高濃縮化, 日本金属学会, 1995.4.
 - 31) 鈴木, 荒木, 野田, Si_2F_6 を用いた Si 同位体濃縮における不純物 SiF_4 の影響, 日本金属学会, 1995.4.
 - 32) 荒木, 野田, 鈴木, CVI 炭素繊維/SiC 複合材料の曲げに及ぼす炭素前コーティング処理の効果, 日本金属学会, 1995.4.
 - 33) 野田, 荒木, 鈴木, 岡田, CVISiC/SiC 複合材料の高温安定性, 日本原子力学会, 1995.3.
 - 34) 野田, バナジウム合金の腐食性について, ヘイカル WS, 1995.6.
 - 35) 野田, 鈴木, 荒木, 岡田, 低放射化のためのシリコン同位体分離, ICFRM-7, 1995.9.
 - 36) 野田, 核変換ならびに低放射化に関する評価と課題, ICFRM-7, 1995.9.
 - 37) 藤田, 野田, 各種第1壁材料の核変換挙動に及ぼす中性子スペクトル効果, ICFRM-7, 1995.9.
 - 38) 鈴木, 荒木, 野田, 赤外レーザーによる Si 同位体濃縮, 6th ICSCRM, 1995.9.
 - 39) 荒木, 野田, 鈴木, 岡田, CVISiC/SiC 複合材料の組織・機械的特性に及ぼす加熱処理効果, 日本原子力学会, 1995.10.
 - 40) 野田, 藤田, 荒木, 鈴木, W 及び V 合金の核変換挙動に及ぼす中性子スペクトル効果, 日本原子力学会, 1995.10.
 - 41) 野田, ヘリカル型核融合炉 FFHR における構造材料照射効果の検討, 日本原子力学会, 1995.10.
 - 42) 野田, 藤田, 核融合炉用第1壁材料の核変換に及ぼす中性子スペクトル効果, 第3回日中シンポジウム, 1995.10.
 - 43) 野田, 荒木, 鈴木, 岡田, 気相法 SiC/SiC 複合材料の高温安定性, 第3回日中シンポジウム, 1995.10.
 - 44) 野田, 藤田, 山本, 白石, 各種第1壁材料の核変換挙動に及ぼす中性子スペクトル効果, 第1回核融合エネルギー連合講演会, 1995.12.
 - 45) 野田, 藤田, 荒木, 鈴木, 第1壁材料の核変換挙動に及ぼすブランケット組成の影響, 日本原子力学会, 1996.3.
 - 46) 野田, 藤田, 核反応予測システムを用いた核融合炉材料の材料設計, CMSMD'96, 1996.1.
 - 47) T. Noda, H. Araki, H. Suzuki, M. Fujita, Stability of CVI SiCf/SiC composites in vacuum at high temperatures, Material Chemistry '96, 1996.1.
 - 48) T. Noda, H. Araki, H. Suzuki, M. Fujita, Stability of CVI SiCf/SiC composites in vacuum at high temperatures, Proc. Material Chemistry '96, 1996.1.
 - 49) 野田, 核融合炉用低放射化材料と核変換制御, 96 Symposium on Advanced Research of Energy technology, 1996.3.
 - 50) 野田, 藤田, W の核変換挙動に及ぼす多段反応の効果, 日本原子力学会, 1996.9.
 - 51) 野田, 核融合炉用バナジウム合金の高純度化, US-J WS LA structural materials for fusion applications, 1996.5.
 - 52) 野田, 荒木, 鈴木, 金材技研における高純度 SiC/SiC 製造の現状, SiC/SiC 研究会, 1996.7.
 - 53) T. Noda, H. Suzuki, H. Araki, Enrichment of silicon isotope by infrared laser irradiation, 4th China-J symposium, 1996.8.
 - 54) 野田, 鈴木, 荒木, 赤外レーザーによる Si_2F_6 の同位体選択分解, 金属学会, 1996.9.
 - 55) 野木, 田中, 今井, 平野, 野田, ボロン結晶の体積に関する同位体効果について, 金属学会, 1996.9.
 - 56) 田中, 塩田, 鈴木, 野田, 赤外レーザーによる ^{28}Si 濃縮に及ぼす Si_2F_6 及び不活性ガス流量の影響, 金属学会, 1996.9.
 - 57) 竹内, 塩田, 鈴木, 野田, Si 同位体分離作業ガス Si_2F_6 の合成, 金属学会, 1996.9.
 - 58) T. Noda, T. Muroga, Y. Sagara, O. Motojima et al., A study of neutron irradiation effects related to the materials design for FFHR, 4th China-J symposium, 1996.8.
 - 59) 野田, Flibe の核変換, FFHR 研究会, 1996.8.
 - 60) 野田, 核融合炉第1壁候補材料の核変換挙動, 原子力学会, 照射関連法の高度化専門委員会, 1996.8.

- 61) 荒木, 野田, CVI 2DSiC/SiC 複合材料の組織・機械的特性に及ぼす加熱処理の影響, SiC/SiC 研究会, 1996.10.
 - 62) T. Noda, H. Araki, A. Kohyama, Preparation of high purity SiC/SiC composites, IEA WS on SiC/SiC, 1996.10.
 - 63) T. Tanaka, I. Shiota, H. Suzuki, T. Noda, Enrichment of ²⁸Si by Infrared Laser Irradiation, FGM '96, 1996.10.
 - 64) 野田, 高融点金属の放射化基準の適合性, FFHR 研究会, 1996.11.
 - 65) H. Suzuki, H. Araki, T. Noda, Formation of Nano-crystalline SiC Films by Laser CVD at Low Temperatures, 2nd Int'l Sym. on Advanced Phys. Fields, 1997.2.
 - 66) 野田, 藤田, 荒木, 鈴木, 核融合第1壁材料としてのWの組成変化及び誘導放射能, 原子力学会, 1997.3.
 - 67) 荒木, 鈴木, 野田, CVI SiCf/SiC 複合材料の組織及び曲げ特性に及ぼす真空加熱処理効果, 金属学会, 1997.3.
 - 68) 野田, 高Z材料の誘導放射能評価と今後の課題, 核融合科学研究所研究会, 1997.3.
- (誌上)
- 1) 野田, 低放射化材料開発の現状, 学振122委平成3年度第5回委員会資料, (1992)
 - 2) 野田, 光化学, 金属材料の化学, 日刊工業新聞, (1992) 223-243.
 - 3) T. Noda, F. Abe, H. Araki, H. Suzuki and M. Okada, Prospect of Material Process for Low Activation, JAERI-M 92-207, (1992), 567-572.
 - 4) T. Noda, H. Suzuki, H. Araki, F. Abe and M. Okada, Formation of polycrystalline SiC film by excimer-laser chemical vapour deposition, J. Mat. Sci. Letters, 11(1992), 477-478.
 - 5) T. Noda, H. Araki, F. Abe, H. Suzuki, M. Okada, Preparation of Carbon fiber/SiC Composite by Chemical Vapor Infiltration, ISIJ Int'l. 32, 8(1992), 926-931.
 - 6) F. Abe, S. Nakazawa, H. Araki, T. Noda, The role of microstructural instability on creep behavior of a martensitic 9Cr-2W steel, Metallurgical Transactions A, 23A, 2(1992), 469-477.
 - 7) H. Araki, T. Noda, F. Abe, H. Suzuki, Interfacial structure of CVI carbon fiber/SiC composite, J. Mat. Sci. Letters, 11(1992), 1582-1584.
 - 8) T. Noda, H. Suzuki, H. Araki, F. Abe, M. Okada, Microstructure and growth of SiC film by excimer laser CVD at low temperatures, J. Mat. Sci., 28(1993) 2763-2768.
 - 9) T. Noda, H. Araki, F. Abe and M. Okada, Microstructure and Mechanical Properties of CVI Carbon fiber/SiC Composites, J. Nucl. Mat., 191-194(1992), 539-543.
 - 10) H. Suzuki, H. Araki, T. Noda, Effect of incident direction of ArF laser to graphite substrate on the formation of photo-CVD SiC film, J.J.A.P., 32, 8(1993), 3566-3571.
 - 11) F. Abe, T. Noda, H. Araki and S. Nakazawa, High-temperature Strength of Simple and Solute-modified 10Cr-30Mn Austenitic Steels, J. Nucl. Mat., 191-194(1992) 668-671.
 - 12) F. Abe, T. Noda, H. Araki, M. Narui and H. Kayano, Tensile Properties of Neutron Irradiated 9Cr-WV Ta Steels, J. Nucl. Mat., 191-194(1992), 845-849.
 - 13) F. Abe, T. Noda, M. Okada, Optimum alloy compositions in reduced-activation martensitic 9Cr steels for fusion reactor, J. Nucl. Mat., 195(1992), 51-67.
 - 14) T. Shikama, M. Fujitsuka, H. Araki, T. Noda, T. Tanabe, H. Shinno, Irradiation behavior of carbon-boron compounds and silicon carbide composites developed as fusion reactor materials, J. Nucl. Mat., 191-194(1992) 611-615.
 - 15) F. Abe, H. Araki, T. Noda, Effect of microstructural evolution in bainite, martensite, and δ ferrite on toughness of Cr-2W steels, Mat. Sci. Tech., 8, 9(1992), 767-773.
 - 16) T. Noda, H. Araki, H. Suzuki, F. Abe, Processing of Carbon Fiber/SiC Composite for Low Activation, Mat. Tran. JIM, 34, 11(1993), 1122-1129.
 - 17) T. Noda, Overview on SiC-carbon materials, Proc. 6th intl. WS on carbon materials, (1993), 61-79.
 - 18) 野田, ベリリウム機械的特性, ベリリウム利用への英知, ベリリウム技術研究専委, 3(1993), 56-72.
 - 19) 野田, 同位体制御材料, 金属, 7(1993), 32-37.
 - 20) 阿部, 野田, 岡田, 低放射化元素からなる鉄鋼材料の析出相および母相安定性の制御, 日本金属学会会報, 32, 8(1993), 543-552.
 - 21) 野田, 低誘導放射化材料, プラズマ核融合学会誌, 70, 6(1994), 628-633.
 - 22) H. Suzuki, H. Araki, T. Noda, Microstructure of SiC thin films produced on graphite by excimer-laser chemical vapour deposition, J. Mat. Sci. Letters, 13(1994), 49-52.
 - 23) T. Noda, H. Araki, H. Suzuki, Processing of high purity SiC composites by chemical vapor infiltration (CVI), J. Nucl. Mat., 212-215(1994), 823-829.
 - 24) F. Abe, T. Noda, H. Araki, M. Okada, Development of reduced-activation martensitic 9Cr steels for fusion reactor, J. Nucl. Sci. Technol., 31, 4(1994), 279-292.
 - 25) T. Noda, H. Araki, H. Suzuki, Preparation of C fiber/SiC and SiC fiber/SiC composites by CVI for Low Activation, Proc. 2nd Japan/China Symp., (1994), 291-296.
 - 26) H. Suzuki, H. Araki, T. Noda, Isotope Separation of Si by Infrared Multi-Photon Decomposition (IRMPD), Proc. 2nd Japan/China Symp., (1994), 297-301.
 - 27) M. Fujita, T. Noda, H. Shiraishi, Data System of Transmutation and Radioactivation for Nuclear Material Design, Proc. 2nd Japan/China Symp., (1994), 454-459.
 - 28) 鈴木, 荒木, 野田, 赤外レーザーによるSi₂F₆の同位体選択分解に及ぼす波長効果, 日本金属学会誌, 58, 9(1994), 1101-1102.
 - 29) T. Noda, H. Araki, H. Suzuki, F. Abe and M. Okada, Impurities and evaluation of induced activity of SiC composites prepared with chemical vapor infiltration, J. Nucl. Sci. Technol., 31, 10(1994), 1059-1065.
 - 30) T. Noda, H. Araki, H. Suzuki, Processing of high purity SiC composites by chemical vapor infiltration (CVI), J.

- Nucl. Mat., 212-215(1994), 823-829.
- 31) H. Araki, T. Noda, H. Suzuki, F. Abe, M. Okada, Effect of Pyrocarbon Pre-Coating on the Mechanical Properties of CVI Carbon Fiber/SiC Composites, J. Nucl. Sci. Technol., 32, 4(1995), 369-371.
 - 32) 野田, 高線量域における放射化, ヘリカル型核融合炉材料検討資料集(1), (1995), 78-93.
 - 33) 高橋, 野田, 高エネルギー-粒子線照射による核変換反応を利用した組成制御と新材料, 日本金属学会報, 34, 8 (1995), 966-968.
 - 34) H. Suzuki, H. Araki, T. Noda, Si isotope enrichment by infrared laser, "Silicon carbide and related materials, IOP Publishing Ltd", (1996), 1103-1106.
 - 35) 野田, 高純度 SiC/SiC 複合材料, 新素材, 17, 1(1996) 62-65.
 - 36) 野田, バナジウム合金の腐食性について, ヘリカル型核融合炉材料検討資料集(2), (1996), 136-146.
 - 37) J. Yu, Y. Chen, Y. Wang, W. Zhang, S. Xu, T. Noda, M. Okada, Research on SiC/SiC composite under ^{14}MeV electron beam cyclic irradiation, 3rd Sino-Japanese Symp. Materials for Advanced Energy Systems, (1996), 142-148.
 - 38) T. Noda, H. Araki, H. Suzuki, M. Okada, High-Temperature Stability of CVI SiC/SiC Composites, 3rd Sino-Japanese Symp. Materials for Advanced Energy Systems, (1996), 217-221.
 - 39) T. Noda, M. Fujita, Effect of Neutron Spectra on The Transmutation of First Wall Materials, 3rd Sino-Japanese Symp. Materials for Advanced Energy Systems, (1996), 289-294.
 - 40) T. Noda, M. Fujita, Material Design for Fusion Reactors using Simulation of Nuclear Reactor (IRAC), Modelling and Simulation for Materials Design, (1996), 309-314.
 - 41) M. Fujita, Y. Kurihara, T. Yokokawa, T. Noda, Some trails on WWW server of NRIM site in "Data free way", Modelling and Simulation for Materials Design, (1996), 315-320.
 - 42) 野田, 核融合炉用低放射化材料と核変換制御, Proc.'96 Symposium on Advanced Research of Energy technology, (1996), 395-402.
 - 43) T. Noda, H. Suzuki, H. Araki, M. Okada, Si isotope separation for low activation, J. Nucl. Mat., 233-237(1996), 1496-1499.
 - 44) T. Noda, Evaluation of transmutation and low induced radioactivity and requirements for candidate structural materials, J. Nucl. Mat., 233-237(1996), 1475-1480.
 - 45) T. Noda, M. Fujita, Effect of neutron spectra on the transmutation of first wall materials, J. Nucl. Mat., 233-237(1996), 1491-1495.
 - 46) J. Yu, Y. Chen, Y. Wang, W. Zhang, S. Xu, T. Noda, Research on plasma-facing component materials, J. Nucl. Mat., 233-237(1996), 771-775.
 - 47) K. Yamazaki, A. Kohyama, H. Matsui, O. Mitarai, T. Noda, Design assesment of Heliotron Reactor, IAEA-CN-64/G1-5(1996), 1-10.
 - 48) H. Suzuki, H. Araki, N. Ishikawa, T. Noda, Formation of Nano-crystalline SiC Films by Laser CVD at Low Temperatures, J. Surface Analysis, 3(1997), 426-430.
 - 49) 鈴木, 荒木, 野田, 赤外レーザー照射による Si 同位体の濃縮, 日本金属学会誌, 61, 2(1997), 145-152.
 - 50) 野田, 高融点金属の放射化基準の適合性, ヘリカル型核融合炉材料検討資料集(3), (1997), 28-36.
- (特許)
- 1) 野田, 荒木, 阿部, 鈴木, 結晶性 SiC 膜の製造法, 平成 8-006180(8.9.18)特許第2090572号.
 - 2) 野田, 鈴木, 荒木, 六フッ化二ケイ素の合成法, 特出願 07-068414.
 - 3) 野田, 鈴木, 荒木, Synthesis of pure disilicon hexafluoride, 出願95-F-038US.

注入析出型の半導体ナノ結晶の構造と物性に関する共同研究

科学技術振興調整費二国間型国際共同研究

精密励起場ステーション

古屋一夫, 福田芳雄, 石川信博, 田中美代子, 野田哲二,

チャールズ アレン*, ロバート バーチャー*

平成8年度

要 約

結晶性材料に強制的にイオン注入・析出させた原子クラスターの原子レベルの構造を, 米国アルゴンヌ国立研究所と共同で研究した。6 H-SiC とクオーツ (SiO₂) の電子顕微鏡 (TEM) 試験片を作製し, 100keV の Ge⁺ を注入し, 析出した微結晶を TEM 観察した。さらに室温注入した材料を300から1500℃の温度で焼鈍し, 可視発光の有無とその特性を調べた。850℃での Ge⁺ 注入では SiO₂ は非晶質化した, 6 H-SiC は結晶性を保ち, 約 2 nm の Ge と思われる粒子が析出した。発光特性では500℃焼鈍した SiO₂ で強い発光ピークが約500nm に観察された。微結晶の構造と電子顕微鏡による結像の関係を明らかにするため, 去年に引き続き Al 中の FCC 構造 Xe 結晶のイメージシミュレーションを行った。8つの {111} 面と6個の {100} 面に囲まれた14面体を Xe 微結晶のモデルとし, これを Al 結晶中に埋め込んで, マルチスライス法によるイメージ計算を行った。実際の高分解能原子構造観察と条件を同一にするため, [110] 軸上照射からわずかに結晶軸を傾斜させて計算すると, 画像は実際の観察結果をよく説明し, Al の格子縞が観察されず Xe のみの格子縞が観察できること, 析出物の正確な形状が3次元モデルと良く一致していることがわかった。

1 緒言

非平衡状態でイオン注入され, 物質中に析出した半導体・ガス原子クラスターのサイズは単原子から数100nm の広範囲な分布を示す。この構造に依存した電子状態の変化は, 発光特性等に大きな影響を持ち, 量子サイズ効果との関連が注目される重要な課題である。また材料科学の観点からはナノメートル領域での結晶の安定性や非平衡結晶の生成, 特異な界面反応等の先端的・学問的な多くの課題を含んでいる。すなわち, 析出した原子クラスターはサイズに応じて異なった結晶構造と形状をとり, 電子状態の変化に起因して発光特性等に変化を生じる。しかし, これら物質中に閉じ込められたナノ結晶の構造と物性を詳細に測定する手段は確立しておらず, 量子サイズ効果との関係も不明である。

半導体のナノ結晶を得る一般的な手法の1つはイオン注入によるものである。イオン照射により多くの材料が非晶質化することから, 基板として非晶質膜, 特に SiO₂ を用いる場合が多く, 注入イオン種は Ge や Si, Ga, N, As 等, 多岐にわたる。図1には典型的な実験手法を模式的に示した。発光特性は注入後の焼鈍温度の関数として研究される場合が多い。Yang ら¹⁾ は非晶質 SiO₂ に70keV の Ge⁺ を注入し, 600~1200℃の注入後焼鈍を行い, 約700nm で可視発光することを明らかにした。また Zhu ら²⁾ は500keV

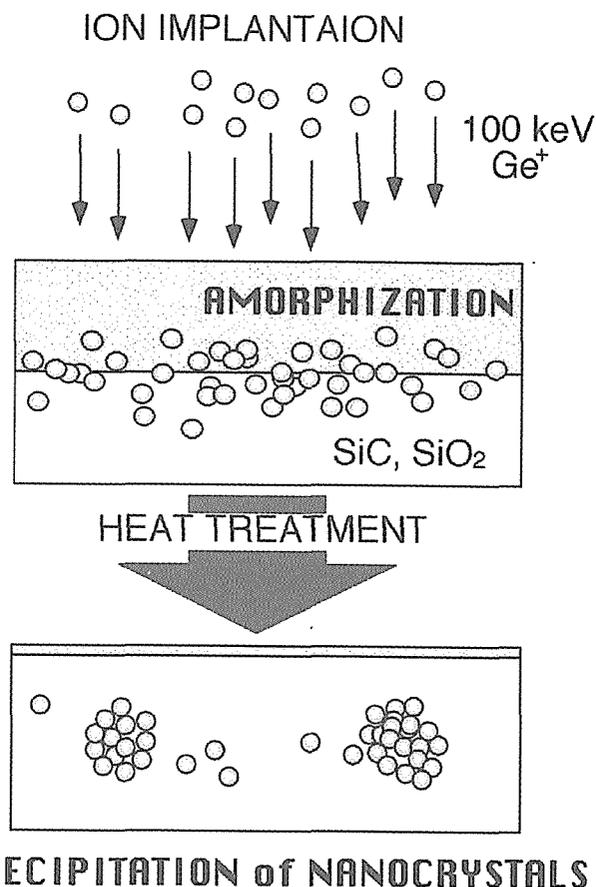


図1 6 H-SiC とクオーツ (SiO₂) への Ge イオン注入の模式図

* 米国アルゴンヌ国立研究所

の Ge^+ を $0.6 \sim 3 \times 10^{17}/\text{cm}^2$ 注入した SiO_2 を $600 \sim 1000^\circ\text{C}$ で焼鈍すると、 $3 \sim 27\text{nm}$ の Ge 粒子が析出することを示した。注入イオンが Si である場合、発光する焼鈍温度は広がり、発光波長もそれに依りて変化した^{3,4)}。これらの現象を説明するためには電子顕微鏡 (TEM) 法を用いて、半導体ナノ結晶の構造を詳細に解析する必要があるだけでなく、生成母相の効果、すなわちナノ結晶析出に及ぼす非晶質 SiO_2 の影響を明らかにする必要がある。

本研究では、これまでイオン注入法の応用において先駆的な研究を行ってきた米国アルゴンヌ国立研究所と共同して、結晶性の 6H-SiC とクォーツ (SiO_2) に Ge^+ によるイオン注入する実験を行い、析出した微結晶を TEM 観察し、発光特性を分析する研究を行った。さらにナノ結晶の構造と母相との関係を考慮して TEM における画像を解析するため、去年度に引き続き Al 中の Xe 結晶を取り上げ、イメージシミュレーションを行った。

2 実験方法

6H-SiC とクォーツ (SiO_2) から 3mm のディスクを切り出し、機械研磨とイオン研磨により薄膜試験片とし、TEM 観察下でのイオン注入用の試料とした。また注入後の発光特性評価用の試料は機械研磨後の平滑面を保持した $15 \times 10\text{mm}$ の短冊状である。 Ge^+ の注入はアルゴンヌ国立研究所に設置されている NEC-650kV -タンデム加速器を用いて、TEM 観察下では 850°C 、発光特性評価用では室温で行った。 Ge イオンが TEM 試料中に留まる必要があるため、 Ge^+ の注入エネルギーは TRIM コード⁵⁾ による計算で求めた。発光特性評価用のバルク試料では図 2 に示すように 100keV とした。この時の 6H-SiC とクォーツ (SiO_2) 中での Ge の飛程は約 65nm であり、深さ方向の分布幅は約 30nm である。また TEM 観察用薄膜試料に対しては 60keV とした。照射量は最大 $3 \times 10^{20}\text{ions}/\text{m}^2$ である。

TEM 観察下でのイオン注入はアルゴンヌ研究所のイオンビームラインに接続された H-9000 透過型電子顕微鏡を用いて 300kV で行い、明視野と制限視野観察した。発光特性評価用試料は当研究所に持ち帰り、 $4 \times 4\text{mm}$ に切り出した後、真空中で $300 \sim 1500^\circ\text{C}$ で 1 時間焼鈍し、蛍光寿命測定装置を用いてフォトルミネッセンス (PL) を室温で測定した。この時の励起光は N_2 パルスレーザ (337nm) であり、波長範囲 $400 \sim 900\text{nm}$ 、寿命範囲 $0 \sim 10\text{ns}$ で測定した。

Al 中の Xe 結晶のイメージシミュレーションでは、金属材料技術研究所に設置されている JEM-ARM-1000 型超高压透過型電子顕微鏡を用いた、加速電圧 1000kV 、分解能 0.13nm での高分解能観察結果に基づいて、3次元モデルを作り、これを Al 母相中に挿入した超格子モデルを作製した。実際の高分解能観察と一致させるため、この超格子は $[110]$ 軸からわずかに傾け、この効果が TEM 画像に及

ぼす影響を調べた。イメージシミュレーションはマルチスライス法により行った⁶⁾。試料の厚さは 7nm とし析出物はモデルの中心に置いた。電子線の結像条件は JEM-ARM1000 に合わせ、焦点のぼけ量 Δ は 10nm 、球面収差 C_s は 2.6mm 、電子線の開き角 α は 0.3mrad であった。計算した焦点範囲は $+10 \sim -200\text{nm}$ である。

3 実験結果及び考察

3.1 Ge イオン注入した 6H-SiC と SiO_2 の TEM 観察と発光特性

一般に半導体結晶に室温でイオン注入すると $10^{18}\text{ions}/\text{m}^2$ 程度の照射量で非結晶化を引き起こす。これを避けるため、本実験では 850°C でのイオン注入を行った。図 3 は 6H-SiC の結晶に Ge を $1.8 \times 10^{20}\text{ions}/\text{m}^2$ 注入したときの透過電顕写真 (TEM) と制限視野回折図形 (SAD) である。SAD に見るように結晶を示す斑点が維持されており、非晶質化は起こらなかった。さらに TEM では約 2nm の Ge と思われる粒子が析出しているのが観察された。一方同一条件での SiO_2 の照射実験では、 850°C の高温注入であるにも関わらず、TEM 試料は非晶質化し、SAD にはリング状のパターンが観察された。これがイオン注入によるものであるか、TEM の電子線 (300keV) によるものなのか不明であるが、これらの相変化のため、注入した Ge ナノ結晶の形状は明らかではなかった。

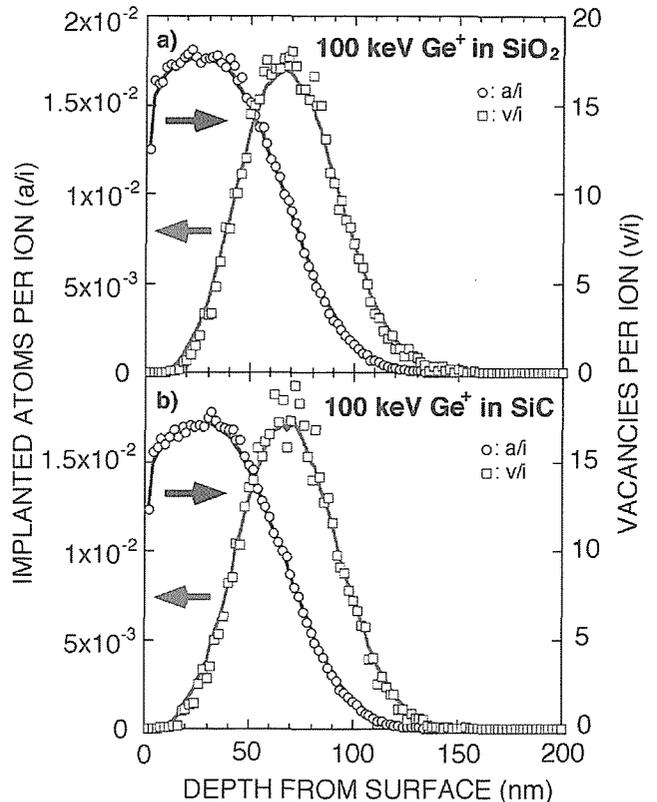


図 2 TRIM コードで計算した SiC 及び SiO_2 中における 100keV の Ge^+ を注入したときの Ge の分布

室温で Ge イオン注入し、その後熱処理した 6 H-SiC と SiO₂ からの発光を測定した例を図 4 に示した。焼鈍温度を 300 から 1500℃ と大きく変化したが、SiO₂ を 500℃ で焼鈍した場合に図に示すような強い発光が観察された。発光のピーク波長は約 500nm であり、ピークはブロードで 350~650nm に広がっている。注入量が 1 × 10¹⁶ ions/m² から 3 × 10¹⁶ ions/m² に増大すると、発光強度は増大し、ピーク位置は長波長側にわずかにシフトした。

図 5 には SiO₂ からの発光の寿命曲線を示した。いずれの注入量でも寿命曲線は 2 つの要素からなる直線で近似でき、 $I = \exp(-t/\tau_1) + \exp(-t/\tau_2)$ で示される。この減衰曲線の常数 τ_1 と τ_2 は注入量に依存せず、 τ_1 ではほぼ 0.5~0.6ns、 τ_2 ではほぼ 3.2~3.6ns の範囲にあり、発光の機構が両者で同一であることを示していた。

Min ら⁷⁾ は非晶質 SiO₂ に Xe と Si イオンを注入し、注入量と焼鈍温度の関数として発光特性を測定した。Xe イオン注入の場合、1000℃ の焼鈍により約 600nm にピークを持つ発光が観察され、その寿命は 100ns 以下であった。この発光は 600eV の重水素照射によりクエンチされることから、SiO₂ 中の欠陥によるものであると考えられた。さらに Si イオン注入した場合の発光は約 800nm に観察でき、この時の寿命は約 1 ms であり、Si 微結晶と関係していると結論づけている。本研究の結果は、500℃ の焼鈍で約 500nm に 3~4 ns の寿命の発光が発生するものであり、ピーク波長と寿命は Min らの Xe の場合と一致している。しかし温度は大きく異なり、SiO₂ の欠陥によるとは考えられない。また本研究では結晶性の SiO₂ (クオーツ) を使用しているため、イオン注入による非晶質化が起こるにしても、焼鈍挙動が変化する可能性は大きい。これらに関しては今後 TEM 観察を通じて解明していく予定である。

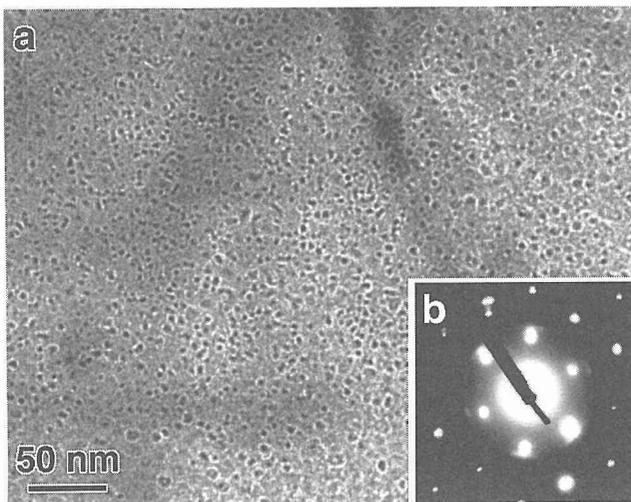


図 3 850℃ で 1.8×10^{20} ions/m² まで Ge⁺ を注入した 6 H-SiC の電子顕微鏡写真, a) 明視野像, b) 制限視野回折像

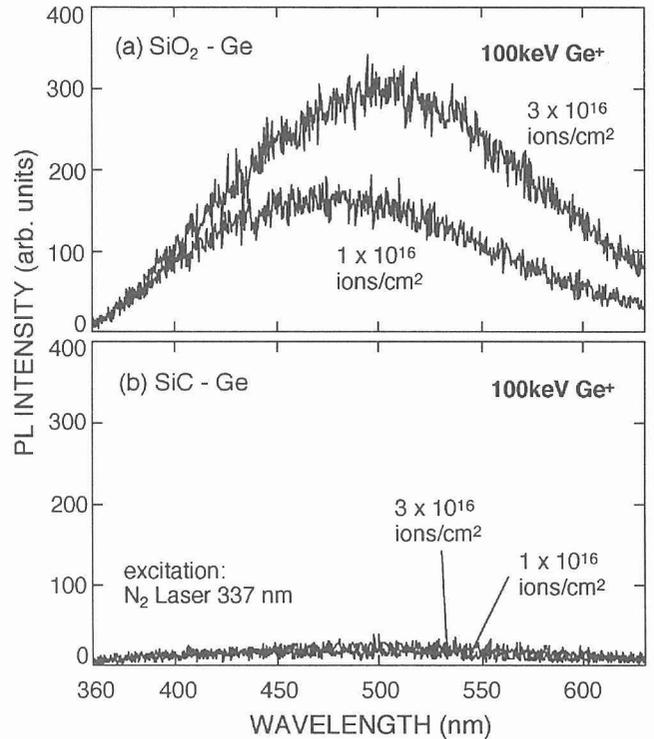


図 4 Ge⁺ を注入し、その後 500℃ で焼鈍した 6 H-SiC とクオーツ (SiO₂) の発光スペクトル

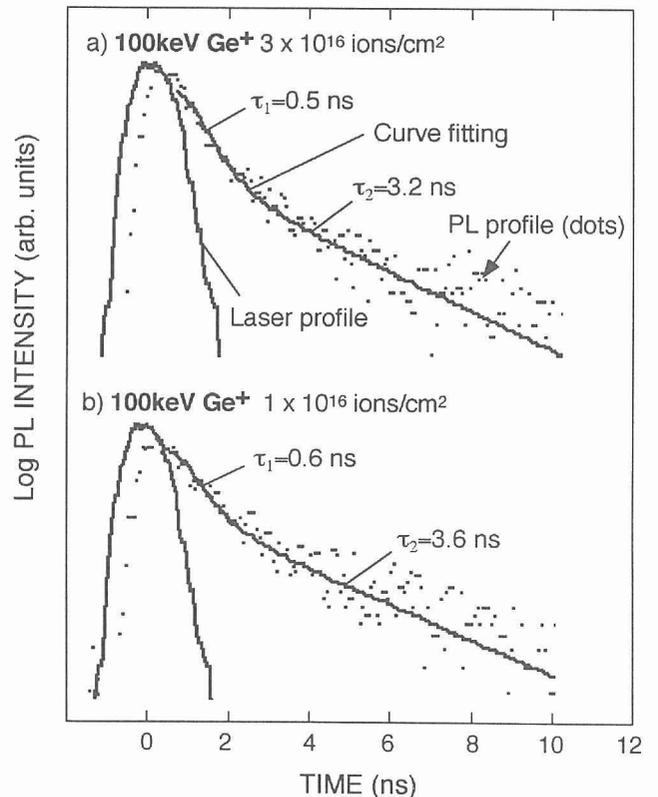


図 5 Ge⁺ を注入し、その後 500℃ で焼鈍した SiO₂ の発光寿命曲線

3. 2 Xe ナノ結晶の高分解能観察結果とイメージシミュレーションに及ぼすオフブラッグ照射の効果

前年度の研究で、Al の Xe ナノ結晶は母相と完全に整合性を保っているため、通常の低指数方位での軸上照射では母相と析出物の両者が同時にブラッグ条件を満たすため、析出物のみを母相より浮き立たせて結像させることは困難であった⁸⁾。しかし、試料や電子線をわずかに傾けて、ブラッグ条件からずらし析出物の回折だけを強調させることにより、析出物だけを明瞭に結像させることが可能である。図6はこの方法を採用し、Al の格子縞が写らない条件で撮影した Xe 析出物の高分解能写真である。ブラッグ条件からずらしたために最適な決像条件をもたらす焦点はずれ量も変化するため、実験的に最良画像を決定した。図中には Xe 析出物みの格子縞が観察され、Al の格子縞は観察されていない。最も注目すべきことは、析出物の輪郭が明瞭に現れていることであり、その形状を容易に理解することができる。2次元画像で見ると、析出物は4つの {111} 面と2つの {100} 面によって囲まれた六角形をしている。上記の結果に基づいて、3次元的な結晶モデルを構築した。Al 中の非固溶性の析出物・介在物に関しては、イオン注入による Tl や Pb の析出が知られており、この場合のモデルとしては等価な {111} 面によって囲まれた正8面体の6

個の頂点を全て {100} 面で切り落とした14面体が提案されている^{9,10)}。このモデルの [111] と [110] 方向の投影図を図7に示した。これを Xe の場合に当てはめ、格子定数の差を考慮して可能となる Xe-Al の超格子モデルを作製した。このモデルの大きさは4.1nm × 4.9nm × 4.6nm であり、Al と Xe の原子数はそれぞれ5444と201であった。

実際の高分解能観察では [110] からわずかに傾斜して観察しているため、マルチスライス法を応用したイメージシミュレーションでも、超格子モデルを傾斜した。その角度は [110] 軸に対して約3度であった。図8にはシミュ

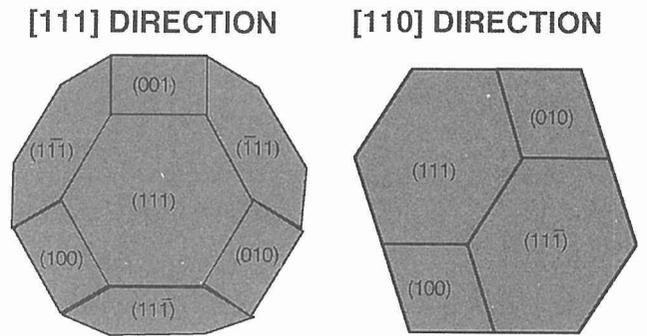


図7 TEM 観察結果から作製した Xe 析出物のモデル。

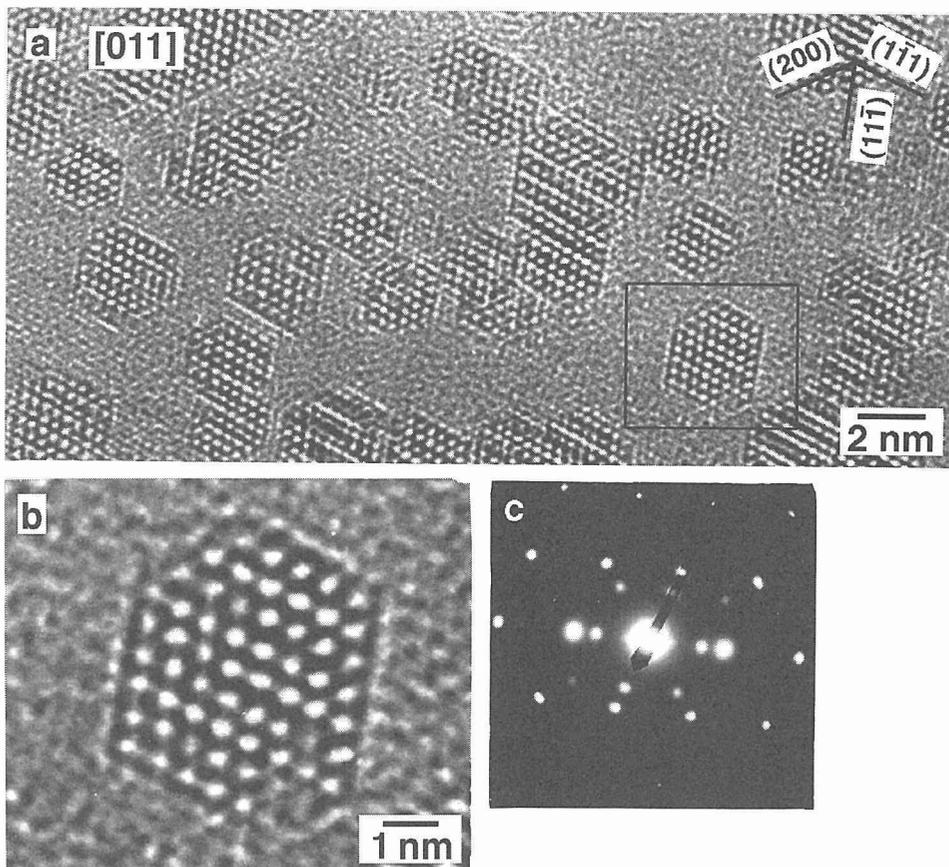


図6 オフブラッグ条件で撮影した Xe 析出物の高分解能電子顕微鏡像。電子線の入射方向は [011] 近傍である。a) 低倍率高分解能像, b) 拡大図, c) 制限視野回折像。

レーションの結果を示した。焦点はずれ量を+50から-200nmまで、4 nm おきに変化させて計算を行い、画像を得た。焦点はずれ量が-56nmのときのシミュレーション像は実験に使用した電子顕微鏡 (JEM-ARM1000) におけるシェルツァー条件であるが、ブラッグ条件からはずれているため、観察した画像とは一致していない。Xeのみによる結像が実現される焦点はずれ量の条件は、+28と-76nmの場合であり、前者では白色で、後者では黒色のコントラストで観察されている。興味深い点は、シミュレーション像と高分解能像の両方でAlとXeナノ結晶の界面が明瞭に識別できる点である。これはシミュレートモデルにおいてAlとXeの界面での歪みや緩和を考慮していないにもかかわらず、それが画像に大きな効果を持たないことを示している。Xeはファンデルワールス結晶として析出していると考えられ、Xe-XeとXe-Alの相互作用エネルギーはAl-Alのそれよりはるかに小さいと考えられる。このためAlに拘束されたXe原子が、Alとあまり相互作用することなく、弱い結合で析出しているため、結晶界面での緩和がAlの構造に影響することなく、従って明瞭な境界構造を示したと考えられた。

4 結言

結晶性材料に強制的にイオン注入・析出させた原子クラスターの原子レベルの構造を、米国アルゴンヌ国立研究所と共同で研究した。

- (1) 6H-SiCとクオーツ (SiO₂) の電子顕微鏡 (TEM) 試験片を作製し、60keVのGe⁺を850℃で注入し、TEM観察した。SiO₂は非晶質化したのでGe微結晶は

確認できなかったが、6H-SiCは結晶性を保ち、約2 nmのGeと思われる粒子が析出した。

- (2) さらに100keVのGe⁺を室温で注入した材料を300から1500℃の温度で焼鈍し、可視発光特性を調べた。500℃焼鈍したSiO₂で強い発光ピークが約500nmに観察された。発光寿命は0.5~3.6nsであった。発光機構はGe微結晶によるものと、SiO₂中の欠陥によるものが考えられた。
- (3) 微結晶の構造と電子顕微鏡による結像の関係を明らかにするため、去年に引き続きAl中のFCC構造Xeのイメージシミュレーションを行った。8つの{111}面と6個の{100}面に囲まれた14面体をXe微結晶のモデルとし、これをAl結晶中に埋め込んで、マルチスライス法によるイメージ計算を行った。高分解能原子構造観察と同様に軸上照射からわずかに結晶軸を傾斜させた場合の画像は実際の観察結果をよく説明し、Alの格子縞が観察されずXeのみの格子縞が観察できること、析出物の正確な形状が3次元モデルと良く一致していることがわかった。

参考文献

- 1) C. M. Yang, K. V. Shcheglov, K. V. Vahala and H.A. Atwater: Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res., B106(1995) 433
- 2) J. G. Zhu, C. W. White, J. D. Bidai, S. P. Withrow and Y. Chen, J. Appl. Phys., 78(1995) 4386
- 3) S. Guha, M. D. Pace, D. N. Dunn and I. L. Singer: Appl. Phys. Lett., 70(1997) 1207
- 4) T. Shimizu-Iwayama, Y. Terao, A. Kamiya, M. Tanaka, S.

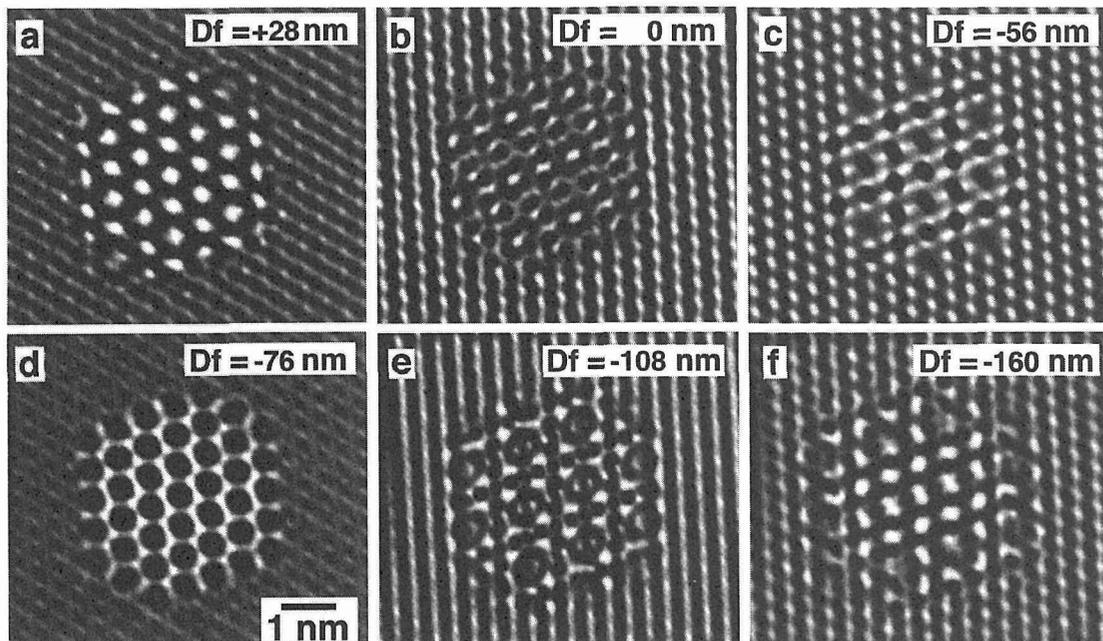


図8 オフブラッグ方向に約3度傾斜した超格子モデルについて、マルチスライス法で計算したAl中のXe析出物の高分解能シミュレーション像。Xeのみによる画像が得られる焦点はずれ量 (Df) は+28と-76nmである。

- Nakao and K. Saitoh: Thin Solid Film, 276(1996) 104
- 5) J. F. Ziegler, J. P. Biersack and U. Littmark, The stopping and range of ions in solids, vol.1, Pergamon Press. (1985)
 - 6) Total Resolution, 20 Florida Ave., Berkeley, California, USA
 - 7) K. S. Min, K. V. Shcheglov, C. M. Yang and H. A. Atwater, Appl. Phys. Lett., 69(1996) 2033
 - 8) 古屋一夫, 福田芳雄, 石川信博, 田中美代子, 金属材料技術研究所研究報告集19, (1996) p541
 - 9) L. Grbk, J. Bohr, H. H. Andersen, A. Johansen, E. Johnson, L. Sarholt-Kristensen and I. K. Robinson, Phys. Rev. B45(1992), 2628
 - 10) S. Q. Xiao, E. Jhonson, S. Hindenberger, A. Johannsen, K. K. Bourdelle and U. Dahmen, J. microscopy 180(1995), 61
- 4) Al 結晶中に析出した固体 Xe 粒子の高分解能観察による原子構造の決定, 古屋一夫, 淡路晃弘, R. C. Birtcher, C. W. Allen: 日本電子顕微鏡学会第53回学術講演会, 平成9年5月
 - 5) Direct imaging of atomic structure of Xe nano-crystals embedded in Al, K. Furuya, M. Song, K. Mitsuishi, R. C. Birtcher, C. W. Allen and S. E. Donnelly: Inter. Centennial Symp.on Electron, Cambridge, (1997)
 - 6) 1 MeV electron irradiation of solid Xe nano-clusters in Al-An In-situ HRTEM study, S. E. Donnelly, K. Furuya, M. Song, R. C. Birtcher, C. W. Allen: Inter. Centennial Symp.on Electron, Cambridge, (1997)

研究発表

(口頭)

- 1) HRTEM analysis of Xe precipitates ion implanted aluminum, N. Ishikawa, K. Furuya, M. Awaji, R. C. Birtcher, C. W. Allen: Ion Beam Modification of Materials-96, Albuquerque, (1996)
 - 2) Al 結晶中に析出した Xe 結晶の構造解析, 淡路晃弘, 古屋一夫, 石川信博, 齋藤鉄哉: 日本物理学会平成8年秋期大会, 平成8年9月
 - 3) イオン注入した Al 中に析出した固体不活性ガス粒子の形態の高分解能電顕観察, 石川信博, 古屋一夫, 淡路晃弘, R. C. Birtcher, C. W. Allen: 日本金属学会平成8年度秋期大会, 平成8年9月
- 1) HRTEM analysis of Xe precipitates ion implanted aluminum, N. Ishikawa, K. Furuya, M. Awaji, R. C. Birtcher, C. W. Allen, Nucl. Inst. and Meth, (to be submitted)
 - 2) Modeling of Precipitated Xe Atoms in Aluminum and Fresnel Effect in HRTEM Imaging, M. Awaji, N. Ishikawa and K. Furuya, Nanostructured Materials (to be accepted)
 - 3) Direct imaging of atomic structure of Xe nano-crystals embedded in Al, K. Furuya, M. Song, K. Mitsuishi, R. C. Birtcher, C. W. Allen and S. E. Donnelly: Proc. of Inter. Centennial Symp.on Electron, Cambridge, (to be published)
 - 4) 1 MeV electron irradiation of solid Xe nano-clusters in Al-An In-situ HRTEM study, S. E. Donnelly, K. Furuya, M. Song, R. C. Birtcher, C. W. Allen: Proc. of Inter. Centennial Symp.on Electron, Cambridge, (to be published)

表面分析のデータベース化に関する研究

振興調整費省際ネットワーク推進制度

極高真空場ステーション

吉原一紘, 吉武道子

名古屋工業大学

後藤敬典*

平成6年度～平成8年度

要 約

電子分光を用いる表面分析法が実用化されて、広く市場に出回りはじめてから既に20年以上が経過している。その間に、電子分光法に対するユーザーの認識は「定性分析法」から「定量分析法」へと厳しいものになってきた。1982年にVAMASプロジェクトが発足して以来、ハードウェアの面では、強度軸やエネルギー軸の較正法に関して幾つかの提案がなされたし、またソフトウェアの面でもバックグラウンド差引法や電子の固体からの脱出深さ計算方法等に関して精力的な研究がなされた。これらの成果により、表面分析スペクトルデータを共通で評価できる下地ができたため、1994年度よりインターネットを利用した表面分析データベースを構築するという計画が開始された。ここではインターネットを用いた表面分析データベースの構築に関して、その概要およびアクセス方法について記す。

1 緒言

近年、精力的に研究開発されている薄膜等に代表される先端材料はその表面組成が物性に大きな影響を与えている。このような表面組成を解析するために、オージェ電子分光法、X線光電子分光法、二次イオン質量分析法などの表面分析法がさまざまな産業分野で多用されている。しかし、これらは分析法としての歴史が浅く、表面組成決定法の確立のために必要となるスペクトルデータベースの整備が強く求められているにも関わらず、電子の平均自由行程や背面散乱係数などの物理パラメーターの不統一、基準スペクトルデータの欠如等の原因で整備が遅れていた。

1982年にベルサイユにおける先進国首脳会議において、表面分析法に関する標準化を目指したプロジェクト (Versailles Project on Advanced Materials and Standards: VAMAS プロジェクト) が発足したことに伴い、表面分析法の標準化、規格化を目指した国際共同研究が開始された。電子分光法の基本的な考え方は、試料から放出された電子のエネルギー分布をいかに正しく観測するかということである。しかし、実際に装置から得られるスペクトルは、装置の特性により歪んでくる。したがって、その歪みをどのように補正するかということが、実際の測定のとときはもちろん、スペクトルデータを共有する上でも重要となる。VAMAS プロジェクトでは、これまでに装置特性の較正法については、エネルギー軸の補正方法¹⁻³⁾、強度軸の補正方法⁴⁾に関

する共同研究を行い、標準的な校正手法を推薦した。これにより、異なった装置から得られたスペクトルデータも校正することにより、共通化することができる見通しが立ったため、各機関で得られたスペクトルデータを集積したデータベースを作ることとした。現在の市販の表面分析装置は全てスペクトルデータをコンピューターで処理するようになっている。しかし、各研究機関で取得されたスペクトルデータを共通で評価し、データベースとして共有するためには、各社各様に決めているデータ構造の規格化と、規格化されたデータ構造を基に表示や処理するソフトウェアの開発が必要である。したがって、共通表示させるためのデータの規格化も合わせて進行することを目的とした。

2 データ構造の統一

データ構造の統一化に関して、VAMAS プロジェクト参加機関の合意に基づき、1988年にVAMAS Surface Chemical Analysis Standard Data Transfer Format (VAMAS フォーマット)⁵⁾が決定された。これは、データの記述の方法を定義したもので、データ取得の条件を記述したヘッダー部とスペクトルデータの数値列からなるデータ部から構成されている。現在、スペクトルのデータベース化を考慮に入れて、データの取得条件ばかりでなく、試料の条件、分光器の校正条件、データの加工条件を記述することが提案された。この変更を含んだ形で、本フォーマットのISO規格化が検討されている⁶⁾。VAMAS 活動の一貫として、スペクトルデータ構造の一応の統一基準が決定されたことを受けて、異なった表面化学分析機種から得られたスペクトルデータでも共通でデータ処理できるソフトウェア

* 振興調整費研究一部委託

3 インターネット

(Common Data Processing System) を作製した。このソフトウェア作製の目的は、①各メーカの装置から出力されるスペクトルデータを自動的に VAMAS フォーマットに変換すること、②今まで多くの研究者から提案されたデータ処理法を検証するための共通のコンピューター環境を提供すること、③各人が使用している分光器の特性を決定する指針を与えること、および④スペクトルのデータベースを作成することである。

Common Data Processing System Version 4.0は、OS は Windows である。言語は、構造化された言語の中では最も簡単と思われる、Visual-BASIC を採用しており、ソースプログラムは公開されている。表面分析データベースには、Common Data Processing System のメニュー画面からインターネットを通じてアクセスすることが推奨される。なお、Common Data Processing System はインターネットで sekimori.nrim.go.jp よりダウンロードできる。現在は、Windows95上で稼働する Version 5.0も同時にアップロードされている。

Common Data Processing System を使用すると異なるメーカーで取得されたスペクトルでもコンピューター上に同時表示させ、比較検討することができる。図1に Ni の XPS スペクトルとオージェスペクトルをそれぞれ異なる機関で取得し、表示させた結果を示す。

もともとインターネットとは、複数のコンピューターネットワークを相互に接続して1つの巨大なネットワークを構築すること、またはそのように構築されたコンピューターネットワークを指す。実際には多種多様な機器を使ってネットワークが構成されているが、ユーザーはそのようなことを気にすることなく、地球の裏側にあるコンピューターに対しても、隣の机の上のコンピューターと同じように通信し、どこからでも同じサービスを利用することができる。さらに、そのようなネットワークのうち、ネットワークプロトコル (コンピューターやそのプログラム同士が通信する際の通信手順) として TCP/IP (Transmission Control Protocol/ Internet Protocol) を利用しているものを固有名詞の「インターネット」という。ここで TCP/IP とは米国防総省の要請を受けて開発されたネットワークプロトコルで、UNIX ワークステーションを中心に、パソコンからスーパーコンピューターに至るまで広く使われている。

一口にインターネットを利用するといっても、電子メールやニュースグループ、メーリングリスト、WWW ページなど様々な利用形態がある。WWW はハイパーテキスト型の情報検索システムのことで、インターネットにつながれたサーバーコンピュータの HTML 言語 (Hyper Text Markup Language) で書かれた情報部分 (ホームページ)

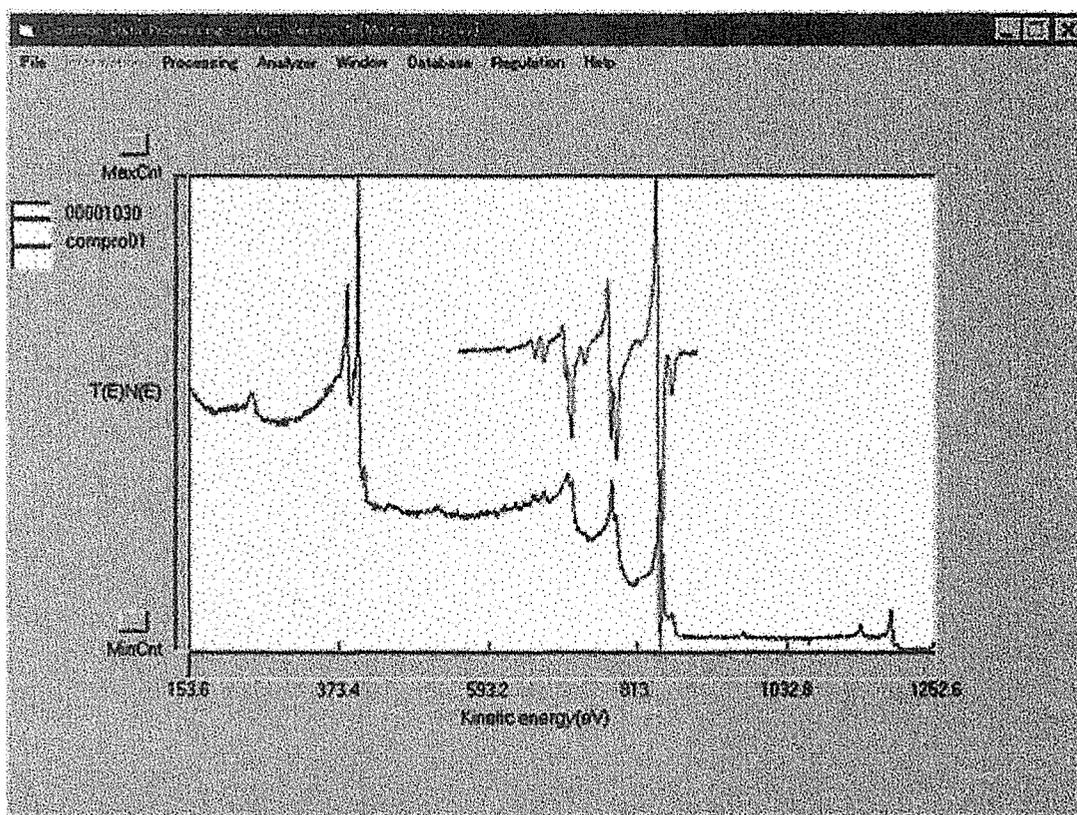


図1 異なる装置で得られた Ni の XPS スペクトルとオージェスペクトルを同時表示させた例

にアクセスできるものである。現在では、多くの機関（個人）が、ホームページを作って公開しており、WWWは現在のインターネットブームの中心となっている。

事業所の主コンピューターがインターネットに接続されており、職場のパソコンがLAN (Local Area Network) で主コンピューターに接続している場合はユーザーインターフェースプログラム（ブラウザと呼ばれる。Mosaic, Netscapeなどが市販されている。）を職場のパソコンにインストールしておけばWWWを利用することができる。一方、個人の場合には、通常はプロバイダーと呼ばれるインターネットとの接続をサービスする会社と契約し、モデム（一般に、公衆電話回線やアナログ専用回線を用いてコンピューターを相互接続する際に用いられる機器で、デジタル信号とアナログ信号の変復調を行う）を通して個人コンピューターとプロバイダー間を電話回線で接続してインターネットを利用する。もちろん、モデム機器だけではなく、通信ソフトと上記のブラウザも必要である。最近、通常の電話回線ではなく、データ通信専用の回線（ISDN: Integrated Services Digital Network）の普及も著しく、個人が容易にインターネットを利用する時代が到来したといえよう。

4 表面分析データベースの基本的構想

表面分析データベースは、スペクトルデータ部分と物理パラメータデータ部分とからなるが、本節では、スペクトルデータ部分のみを説明する。

このプロジェクトで作成しているスペクトルデータベースは、既に出版されている標準物質の基準スペクトルを収集したデータベースとは異なり、ありとあらゆる条件で取得したさまざまな物質表面を、取得条件等をきちんと記述・整理してデータベース化したものとするを考えている。このようなデータベースができあがると、ユーザーがいろいろな条件で取得したスペクトルをデータベース側にインターネットを介して送信すると、データベースが自動的に判定して回答を戻すことが可能となる。

オージェ電子スペクトルやX線光電子スペクトルデータなどの収集には、表面分析に関係する業務を実施している約120機関の方々が「表面分析研究会」という任意団体を組織して協力していただいている。現在、表面分析研究会の方々の協力により、試料の選定、データ取得法の決定などが進んでおり、すでに取得したデータの一部はデータベース化され、金属材料技術研究所のHP9000というワークステーション (sekimori.nrim.go.jp) に記録されている。データベースは検索に必要な項目のみを集めた部分 (Index) とスペクトルを集めた部分からなる。検索に必要な項目部分はOracleというデータベース作成ソフトウェアで作られており、データベース作成用共通言語 (SQL) で書かれている。ユーザーはインターネットで、

このIndexにアクセスする。検索に成功すると検索項目に合致したスペクトルのリストが表示されるので、その中の一つを選択すると、スペクトルを集めた部分にアクセスして、該当スペクトルを表示する。なお、この検索システムの開発はNTTソフトウェア研究所との共同研究で行われたものである。

5 スペクトルの校正

スペクトルデータベースを作成するためには、エネルギー軸および強度軸に関して互換性がなくてはならない。しかし、これまでは分光器のエネルギー軸及び強度軸を補正する共通の方法がなかった。そこで、本研究では各機関が各自の分光器を校正して互換性のあるスペクトルを供給する体制を作ることを目的とした。

5.1 エネルギー軸の校正

我々が観測する電子のエネルギーは、分光器の真空準位から測定した運動エネルギーを観測することになる。しかし、分光器の真空準位は装置毎に異なるために、校正用のエネルギー基準としては、フェルミ準位をとる必要がある。

AESの場合には、電子の運動エネルギーをそのまま報告することになるため、報告された値は分光器の仕事関数の影響を受けたものとなる。したがって、各自がそれぞれ分光器の仕事関数を求めない限り、ピークの位置データの相互比較は困難となるが、分光器の仕事関数を正確に求めることは容易ではない。

現在、Seah, Smith and Anthonyから報告されたフェルミ準位を基準とした値を使用して、各自の分光器の仕事関数の補正值を簡便に計算する方法が提案されている。すなわち、各自が測定したCu, Ag, Auのピーク位置（真空準位を基準にして）と基準値との差をオフセット関数と定義し、補正に使用する方法である。本来はこの補正值は分光器の仕事関数と一致するはずであるが、実際にはこの関数はデジタルポルトメーターの誤差なども加わって、エネルギー依存性を持ち、仕事関数とは必ずしも一致しない。

求めたオフセット関数は次式に示すような電子の運動エネルギーの一次式で記述され、この式を使用すれば各自のデータをフェルミ準位を基準とした値に変換できる。

$$\text{オフセット関数} = A \cdot E_k + B$$

求めたオフセット関数を電子の運動エネルギーの一次式で記録しておく、各自のデータをフェルミ準位を基準とした値に変換できる。

XPSの場合には、観測した運動エネルギーは束縛エネルギーに変換して報告する。この場合、分光器のエネルギー軸の“0”をフェルミ準位にとることが通常であるために、フェルミ準位がはっきり観測できる物質（例えばNi）のフェルミ準位を“0”として原点を決め、次に、Cu, Ag, Auの束縛エネルギーの基準データを参照し、同様にオフ

セット関数としてエネルギー軸を補正し、記録しておけばよい。現在は、Anthony and Seah から提案されている値がXPSのエネルギー軸較正のための“標準”データとして使われている。

5. 2 強度軸の補正

分光器を経たスペクトル強度は、次式で与えられる測定信号強度 $I(E)$ として観測される。

$$I(E) = H(E) \cdot T(E) \cdot D(E) \cdot F(E) \cdot n(E)$$

ここに、 E はエネルギー、 $H(E)$ は残留磁界や分光器内部で発生した電子がスペクトルに及ぼす擾乱の効果、 $T(E)$ は分光器の透過関数、 $D(E)$ は検出器（二次電子増倍管）の効率、 $F(E)$ は信号計測システムにおけるエネルギーに依存した伝達効率を表している。 $n(E)$ は測定すべき試料から放出される信号電子のスペクトルであり、固体表面に照射する励起線源の強度に比例する。表面分析法を標準化するためには、これらスペクトル強度に影響を与える因子を正確に定義し、 $I(E)$ から $n(E)$ を推定することから始めていかななくてはならない。しかし通常、分光器特性に与える各因子を正確に求めることは容易ではない。そこで、AESとXPSの“標準”スペクトルを決めておき、各自が取得したスペクトルをその“標準”スペクトルで割り算し、その結果を強度補正関数として登録しておくという方法が提案されている。現在、AESについては、“標準”スペク

トルとして、Gotoらにより試作された分光装置により取得したAu, Ag, Cuスペクトルが、また、XPS“標準”スペクトルとしては、ダブルパスCMAにより取得したAu, Cuスペクトルを“標準”スペクトルとして採用しようという考えがある。Gotoらの試作した分光器は設計の工夫によりstray電子（分光された電子が分光器の出射スリット近辺を衝撃し、それにより発生した二次電子）の量を5%以下に抑え、またチャンネルトロン代わりに計測効率にエネルギー依存性のないファラディカップを用い、オージェ電流の絶対量が測定できるようになっている。また、ダブルパスCMAにはインプットレンズが無いために、透過特性が単純であり、“標準”スペクトルを取得するには適した装置であると思われるからである。

図2に市販の装置で取得されたCuのオージェスペクトルをGotoらのスペクトルで割り算した結果を表示する。この曲線の形状はどの分光器から得られたものもほぼ同一の形をしており、チャンネルトロンエネルギー特性を示している。

6 表面分析データベースのインターネットでの利用

インターネット上でデータベースを検索するためにもっとも考慮しなければならないことは、不特定多数のユーザー側との間に張られるセッション管理である。現在の状況では事実上セッション管理ができないために、絞り込み

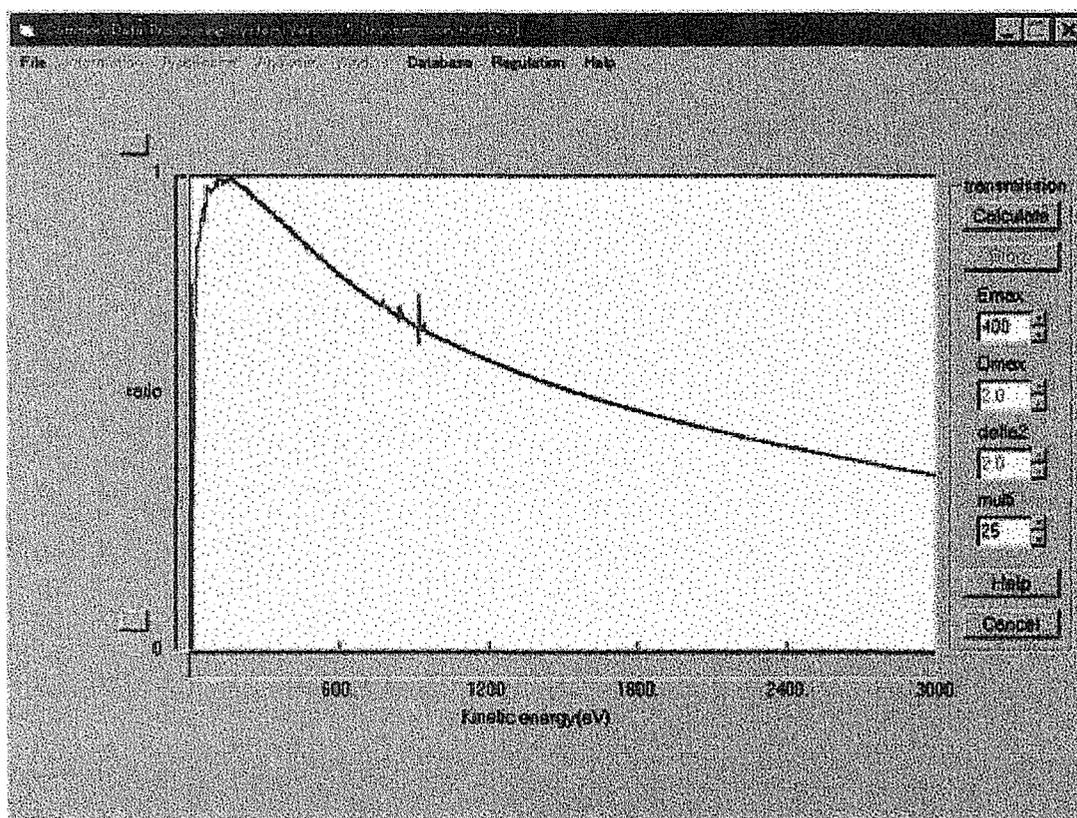


図2 市販の装置で取得されたCuのオージェスペクトルをGotoらのスペクトルで割り算した結果

を伴わない検索システムを構築する事にした。また、ユーザーにとって最も重要なのは検索用インディックスがどのような項目から作られているかということである。本振興調整費分科会における議論を経て、現在、表1に示すように、29項目からなる選択肢をインターネットの画面上で選択することによって希望のスペクトルが検索できるようになっている。

パソコンがインターネットにつながれていると、Netscapeなどのブラウザがインストールされていれば「http://sekimori.nrim.go.jp」と入力すると、データベースのホームページが表示される。データベースの利用に関しては利用状況等を調査するために、会員制度を設けている。会員と非会員ではデータの用法に若干の差があり、会員の場合にはスペクトルのダウンロードが可能となっている。ただし、会員への登録は容易にインターネット上で行えるようになっている。現在約300名が会員として登録されており、その内の6割は海外からの入会者である。

表面分析データベースはホームページのDatabaseと書かれた箇所をクリックするとアクセスでき、会員の場合には、図3に示すような検索画面が現れ、検索入力ができる。検索項目は表1の中から選択する。

6. 1 表面分析データベース検索例

たとえば、Feの表面に吸着したCのオージェスペクトルを見たいというような場合には図4に示すような入力をする。本プロジェクトで構築しているこのデータベースは、これまで出版されているデータベースとは異なり、表面分析技術者がさまざまな装置を用い、さまざまな条件で取ったスペクトルが記録されている。このようなデータベースの場合には、取得条件をきちんと記述することが重要である。取得条件が正確に記述されていれば、理想的にはあらゆる状態の表面の同定がこのデータベースを用いることに

よって可能となる。

現在のところ、検索方法は必ずしも最終目的にそったものとはなっていない。これはあくまでも仮の検索方法なので、取得条件や試料の前処理条件をどのようにキーワード化し、Indexに書き込んでいくかという検討を早急に進めたい。

検索条件を入力した後送信すると、検索条件に合致した

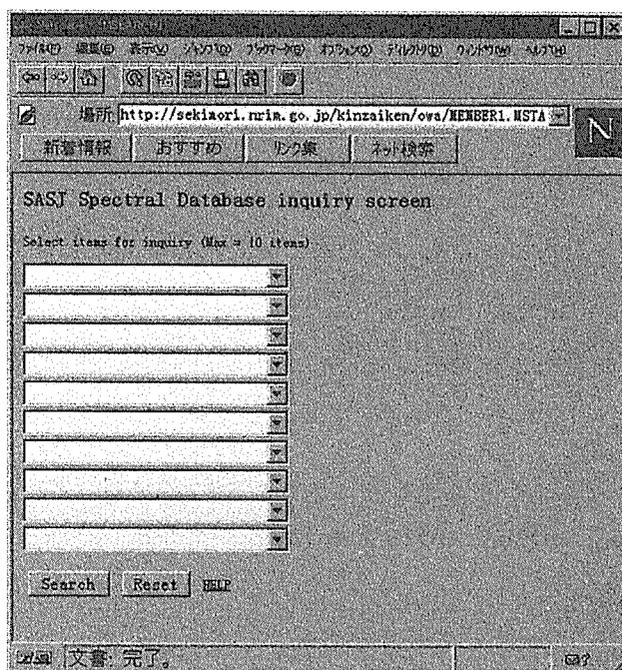


図3 スペクトルデータベースの検索条件入力画面

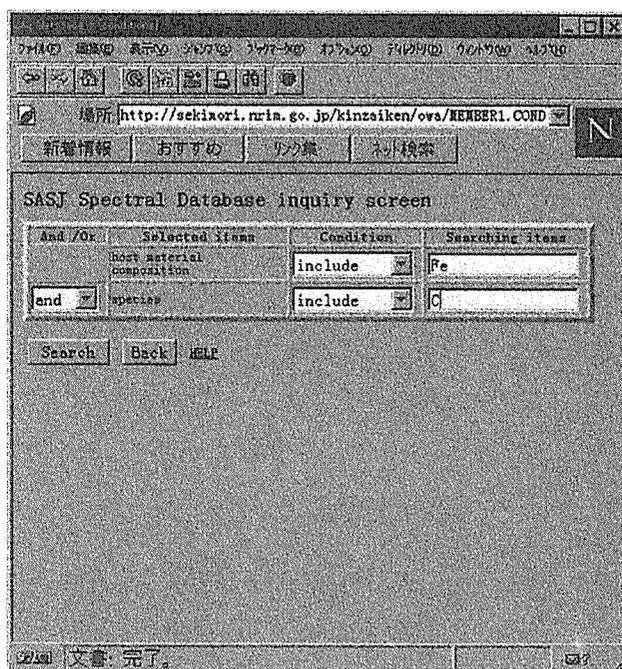


図4 Feの表面に吸着したCのスペクトルを検索したいときの入力例

表1 表面分析データベース検索項目

institute	ex situ preparation
instrument	in situ preparation
operator	charge control condition
experiment	technique
keywords	analysis source
experiment mode	source energy
host material name	analysis mode
IUPAC chemical name	species
CAS number	transitions
host material composition	abscissa start
crystal structure	abscissa end
form of products	group
crystallinity	ranking
material family	registered date
special material classes	

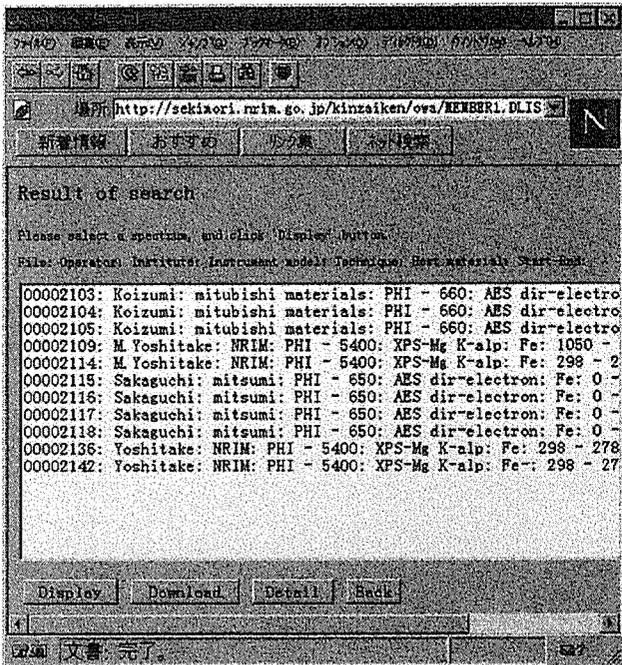


図5 検索条件に合致したスペクトルのリスト表示

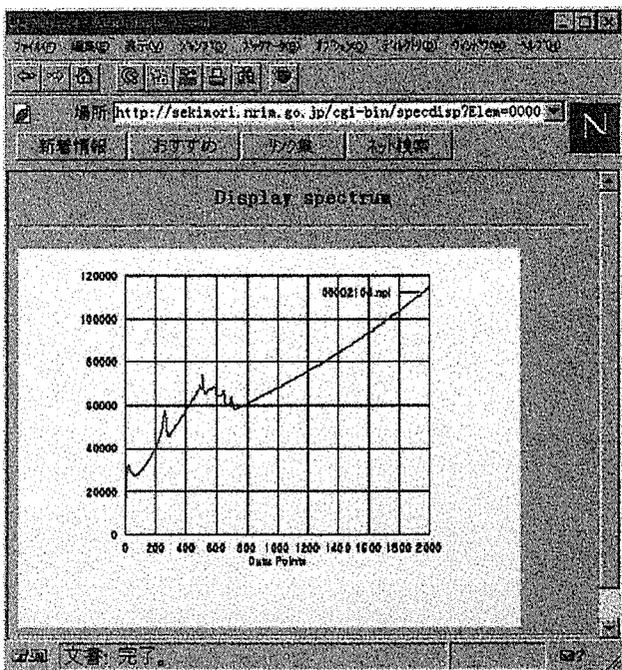


図6 検索条件に合致したスペクトルの表示

スペクトルデータのリストが図5のように表示される。確認したいスペクトルをクリックすると、図6のようにスペクトルが表示され、さらに自分のコンピューター上にダウンロードできる。

7 総括

データベースを作るということは「科学」ではないと考

える人もいるが、表面分析データベースを作成することは、データをいかに正確に取得し、それをいかに正確に記述して正しく伝達するかという研究の集大成であり、これは「科学」の基本である。

表面分析データベースのインターネット化により、多くの研究者や技術者がデータを共有できるプラットフォームが形成されることになる。第I期の目標である基本的な検索システムの構築はできたが、今後はこのようなプラットフォームを経由して皆が自由に様々な分析データを交換をすることができるように一層充実した検索システムおよび物理パラメータデータベースとの統合を図っていく。

参考文献

- 1) M.P.Seah, G.C.Smith, M.T.Anthony: Surf.Interface Anal., 15(1990) 293.
- 2) M.T.Anthony, M.P.Seah: Surf.Interface Anal., 6(1984) 95.
- 3) 藤田大介, 吉原一紘: 表面科学, 14(1993) 429.
- 4) 吉武道子, 吉原一紘, VAMAS-SCA-Japan: 表面科学, 15(1994) 376.
- 5) W.A.Dench, L.B.Hazel, M.P.Seah: Surf.Interface Anal., 13(1988) 63.
- 6) K.Yoshihara, M.Yoshitake: J. Surf. Anal., 2(1996) 70.
- 7) K.Yoshihara, M.Yoshitake: J.Vac.Sci.Technol., A12(1994) 2342.

研究発表

(口頭)

- 1) 表面分析データベースの構築, 吉原一紘, 吉武道子, 金属学会, 1995年3月
Surface Analysis Database, K.Yoshihara and M.Yoshitake, IVC-13, Sept. 1995
- 2) インターネットとデータベース, 吉原一紘, 吉武道子, 金属学会, 1995年10月
- 3) インターネットで利用できる表面分析データベース, 吉原一紘, 吉武道子, 日本表面科学会, 1995年12月
- 4) スペクトルデータベース, 吉原一紘, 吉武道子, 金属学会, 1996年4月
- 5) 表面分析の標準化とデータベース, 吉原一紘, 吉武道子, 鉄鋼協会, 1996年10月

(誌上)

- 1) Sharing of Auger electron spectroscopy and x-ray photoelectron spectroscopy spectral data with the COMMON DATA PROCESSING SYSTEM, K.Yoshihara and M.Yoshitake, J.Vac.Sci.Technol., A12, (1994) 2342
- 2) Construction of the Surface Analysis Network Database, K.Yoshihara and M.Yoshitake, J. Surf. Anal., 1, (1995) 369
- 3) オージェ電子分光法における装置間のエネルギー特性に関するラウンドロビン, 吉武道子, 吉原一紘, 表面科学, 15(1994) 376

- 4) 共通データ処理環境用 XPS 2 次基準スペクトルのエネルギー特性評価, 吉武道子, 吉原一紘, 表面科学, 16(1995) 434
- 5) 表面分析の重要性—現状と将来—, 吉原一紘, 表面技術, 47(1996) 286.
- 6) 正しいスペクトルを得るために—標準化の目指すもの, 吉原一紘, 表面分析研究会誌, 1(1995), 5
- 7) 電子分光法による表面定量分析法の進歩, 吉原一紘, 表面科学, 16(1995) 18.
- 8) 標準 CMA 分光器で得た絶対オージェスペクトル, 後藤敬典 (名工大), 竹内嘉紀 (名工大) : 表面科学, 17,(1996) 417
- 9) True Auger spectral shapes(standards), Y.Takeichi, K. Goto, V.Gaidarova, Appl.Surf.Sci., 100/101(1996), 25
- 10) Database for Surface Analysis, M.Yoshitake and K. Yoshihara, J. Korean Vac. Soc. 5, (1996)57
- 11) Carbon reference Auger electron spectra measured with a high-performance CMA, K.Goto and Y.Takeichi, J.Vac.Sci. Technol., A14, (1996) 1408
- 12) Surface Chemical Analysis - Information Formats K. Yoshihara and M.Yoshitake, J.Surf.Anal., 2, 70(1996)
- 13) インターネットで検索できる表面分析データベース, 吉原一紘, ぶんせき, (1996) 836.
- 14) 表面分析データベースとインターネット, 吉原一紘, 金属, 66(1996) 575.
- 15) インターネットを用いた表面分析データベースの利用法, 吉原一紘, 表面分析研究会誌, 2, (1996) 158

科学技術庁金属材料技術研究所
編集委員会研究報告集小委員会

編集委員長	白平	石田	春俊	樹也
編集委員	二平	瓶野	正敏	俊幸
〃	打茂	越筑	哲高	一郎
〃	呂篠	原嘉	芳健	一則
〃	沼塚	澤本	史	郎修
〃	梅山	沢脇		修寿
〃		企画室	普及	係
事務局				

研究報告集 20

平成10年3月20日 印刷
平成10年3月27日 発行
発行所 科学技術庁金属材料技術研究所
〒305-0047 茨城県つくば市千現1-2-1
TEL (0298) 59-2045 (ダイヤルイン)
FAX (0298) 59-2049
印刷所 株式会社 イセブ
〒305-0005 茨城県つくば市天久保2-11-20
TEL (0298) 51-2515