1991 No.12

# 金材技研ニュース

科学技術庁
金属材料技術研究所

GaAs極微小単結晶／MnS介在物の腐食形態／プラズマ中の表面反応／CVIの成長機構／ジェットエンジン動翼用合金／日韓研究協力

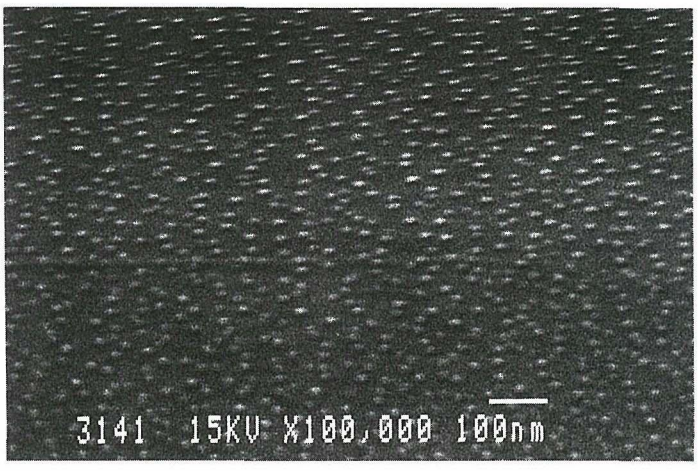
## 半導体ゼロ次元材料の創製

### —— スーパーアトムや量子井戸箱の実現に近付く ——

数mm角の半導体単結晶基板上に，別の半導体結晶の微粒子（0次元物質）を多数並べ，これを元の半導体で覆った材料に，スーパーアトムと量子井戸箱とがある。これらの半導体0次元材料は，両者とも，わずかな電場や磁場をかけるだけでその電気的あるいは光学的性質が大きく変化するなど，従来のバルク（塊状）半導体には期待できないさまざまな，新しい特性が現れると予想されている。しかし，これを実現するためには，1個1個の半導体結晶粒の直径が10nm（10万分の1mm）以下で，そのばらつきが10%以内であり，更に周囲の半導体との界面に欠陥やひずみがなく，結晶構造が連続的（エピタキシャル状態）であるなど，非常に厳しい条件を満していることが必要である。

当研究所は，半導体0次元材料を作製するための新しい技術として，超高真空中で結晶を成長させる方法を開発した。液滴エピタキシ法と名付けたこの方法を用いて，既にインジウムアンチモン（InSb）の0次元材料が得られている（金材技研ニュース，1991年，No.2参照）が，今回は，スーパーアトムや量子井戸箱に要求されている直径10nm以下，ばらつき10%以内の条件を満足するガリウムひ素（GaAs）0次元材料の作製に成功した。この場合には，基板としてGaAs単結晶板の表面に亜鉛セレン（ZnSe）をエピタキシ成長させたものを使用し，この上にガリウムの微小な液滴を形成させる。つぎに，これにひ素の分子線を照射してガリウムと反応させ，GaAsの極微小単結晶に変える。

この方法では，微結晶の配置を制御するまでには至っていないが，既に直径とそのばらつきの制御は可能になっている。波長のよくそろった高輝度レーザ光用発光素子の実現など，今後の進展が注目される。




**ガリウムの微小液滴にひ素の分子線を照射して作製したGaAs極微小単結晶の電子顕微鏡写真**



The use of NIMS library items is restricted to research and education purposes. Reproduction is not permitted.

# 高温水中での低合金鋼疲労き裂の発生と伝ぱ

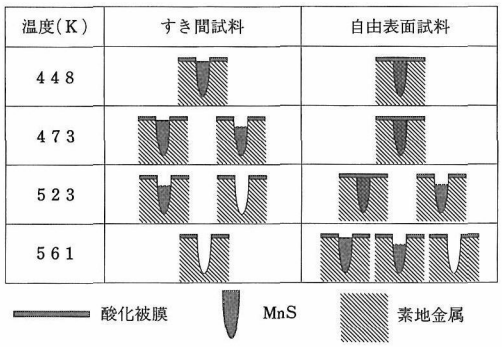
## —— カギを握る硫化マンガン介在物の溶解 ——

高温水と接触している低合金鋼の腐食疲労き裂は，鋼材中に非金属介在物として存在している硫化マンガン（MnS）の腐食などで生じる孔食（局部腐食の一種）を起点として，発生する場合が多い。また，このき裂の伝ぱは，鋼材の硫黄含有量（したがってMnS含有量）が多いほど，速くなることが知られている。すなわち，腐食疲労き裂の発生数もその伝ぱ速度も，低合金鋼中のMnS介在物の腐食と密接に関係している。

こうしたことから，当研究所では，き裂の内部を模擬するためのすき間を設けた試料と自由表面試料とを作って，沸騰水型原子炉（BWR）の冷却材環境を模擬した高温の純水（溶存酸素濃度0.2 ppm）中に72時間浸せきし，MnS介在物の腐食挙動を調べた。材料には圧力容器用低合金鋼（JIS SQV２A材）を用いたが，MnSの挙動がわかりやすいように，特に硫黄含有量が多い（0.014%S）ものを主として使用した。

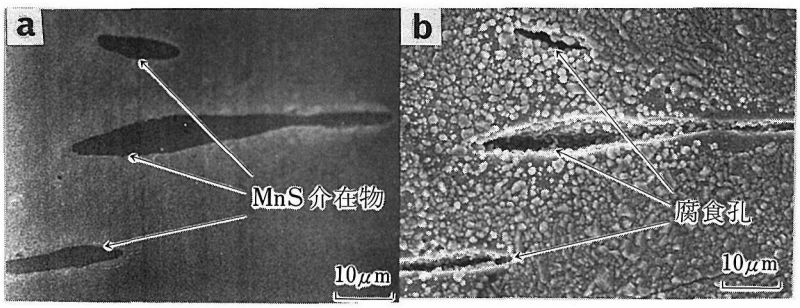
浸せき試験前後の試料表面を走査型電子顕微鏡で調べた結果の一例が，下の**写真**である。試験後に観察された腐食孔の形状・寸法は試験前のMnS介在物の形状・寸法と全く変わらず，試験条件が異なっても状況はこの例の場合と同じであった。このことは，周囲の母材が選択的に腐食したためにMnSが溶解せずに脱落して腐食孔となったのではないことを示しており，MnS自身が化学的に溶解して消滅していることがわかった。

この試験結果をまとめて，MnS介在物の腐食挙動の温度による変化を模式的に示すと，**図**のようになる。すき間試料では，MnSの溶解は473Kで始まり，523K以上でMnSが完全に溶解して腐食孔が形成される。自由表面試料ではこれより遅れて，MnSの溶解は523Kで始まり，561K以上で腐食孔が形成される。すなわち，MnS介在物の溶解は温度が高いほど，またすき間内ほど，加速される。一方，低合金鋼の高温水中における腐食疲労き裂伝ぱ速度の温度依存性を調べたところ，き裂伝ぱ速度は373Kと448Kの間では温度の上昇とともに低下するが，それ以上の温度では再びき裂伝ぱ速度が増大することがわかった。き裂伝ぱ速度が増大し始める温度はすき間試料のMnSが溶解し始める温度と一致しており，MnSの溶解がき裂伝ぱ速度増大の主要な原因であると考えられる。




MnS介在物の腐食形態を示す模式図

MnSが高温水に溶解すると，水素イオンが生成する。この水素イオンには，pHを低下させて鋼の腐食を促進する作用と，鋼に吸収されて水素脆化を起こす作用とがある。473K以上で疲労き裂伝ぱ速度が増大するのは，き裂伝ぱの経路にあるMnSが溶解し，き裂先端部が水素イオンの作用を受けるためである。以上の結果から，高温水にさらされる低合金鋼には，MnS介在物が少ない，すなわち硫黄含有量を極力低く抑えた材料の使用が望ましい理由が明らかになった。

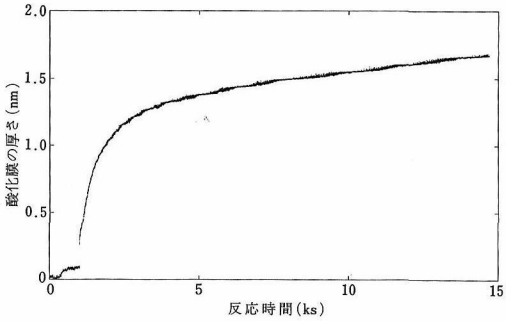



561Kにおけるすき間試料の腐食（a：試験前，b：試験後）

## 物質表面の高速でダイナミックな反応の解明へ

偏光変調解析法は，物質表面で光が反射する際の偏光状態の変化から，皮膜の厚さや屈折率を測定する偏光解析法の一種である。1回の測定時間が0.1秒と非常に短く，パソコンで実時間測定・データ処理が行えるので，物質表面状態の非常に速い変化を調べることができる。

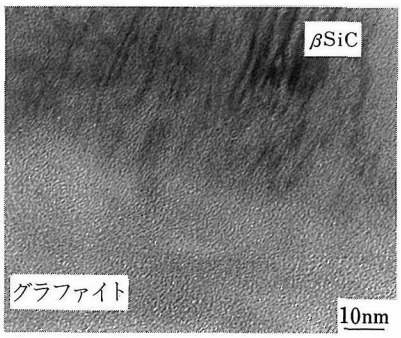
当研究所では，核融合炉の開発で重要なプラズマと壁材料の相互作用など，従来の方法では測定できなかった高速でダイナミックな表面状態の変化を，この方法で調べている。右の**図**は，酸素プラズマにさらされているけい素の表面に生成する酸化膜の厚さを測定した例である。このほか，プラズマのエネルギーや密度と酸化速度の関係なども明らかになってきた。




## 気相反応浸透法における炭化けい素の成長機構

当研究所は，気相反応浸透法（CVI）を利用して，高強度の炭素繊維／炭化けい素（SiC）複合材料の製造に成功(金材技研ニュース，1990年，No.8参照）している。この方法では，繊維束内部でもSiCの析出・成長が良好であるので，電子顕微鏡（右の**写真**）やX線回折で調べたところ，炭素繊維表面にグラファイトが認められた。

CVIの反応温度（1200℃以下）では炭素は通常結晶化しないので，反応ガスのトリクロロエチレン（$C_2H_5SiCl_3$）中の炭素が結晶化しながら析出した，と判断された。グラファイトのC－C間距離とSiCのSi－C間距離はほぼ等しいので，グラファイト上にはSiCが容易に析出できた，という成長機構を考えている。




## 高温耐食性ニッケル基粒子分散耐熱合金を開発

ジェット機のエンジン動翼は，高温で大きな遠心力を受ける上に，燃料中の硫黄と大気中の塩分である塩化ナトリウムとから生成する硫酸ナトリウムにより腐食される。当研究所は，先に開発したニッケル基粒子分散耐熱合金TMO-2に改良を加えて，ジェットエンジン動翼に使用するのに適した新合金TMO-10を開発した。

このTMO-10は，高温の耐食性を向上するクロムを5.9%から9.2%に増大し，密度が大きいタングステンを12.4%から8.0%に減らしたほかは，TMO-2とほぼ同組成である。しかし，TMO-10の硫酸ナトリウムに対する高温耐食性はTMO-2よりも20倍以上優れており，また，合金の密度は若干小さくなっている。

更に，この新合金のクリープ寿命は1050℃，157MPaの条件で15,000時間以上であり，TMO-2の同一条件における9,000時間よりも長い。耐熱合金のクリープ寿命を改善する作用を持つといわれているタングステンの添加量を減少させたにもかかわらず，クリープ寿命が逆に向上するという結果が得られた理由については検討中であるが，注目すべき現象と考えている。

## 韓国新素材特性評価センターへの研究協力

平成2年5月の日韓首脳会談において，我が国は韓国に対して，新素材についての先端的な評価技術に関する協力を行う旨の発言を行った。これを受けて，韓国標準科学研究院（KRISS，大田市）に新設された新素材特性評価センターを支援する技術協力プロジェクトが，国際協力事業団（JICA）により実施されることになった。このプロジェクトには，特性評価技術に関して先導的研究を行っている当研究所のほか，無機材質研究所，電子技術総合研究所，および財団法人ファインセラミックスセンターが協力する。

当研究所は，21件ある研究協力テーマのうち，力学物性分野で3件，磁気的特性分野で2件，組成分析分野で3件，非破壊評価分野で4件の，合計12テーマを分担する。協力は原則として共同研究方式とし，韓国からの研究者の研修受入れや日本からの専門家の派遣等を行い，JICAからは研究機材の供与を行うことになっている。これらについての覚書の調印が去る10月15日に行われ，5年間にわたるプロジェクトがスタートした。本プロジェクトに対する韓国側の期待は大きく，その成果が大いに注目されている。

# 海外での研究発表（1991年7月—12月）

**国際溶接会議**（6月29日～7月6日、オランダ・ハーグ）

1）Evaluation of Effect of Plate Thickness on Fatigue Strength of Butt Welded Joint by A Test Maintaining Maximum Stress at Yield Strength.
太田昭彦，廻　俊夫，鈴木直之

2）Evaluation of Fatigue Crack Propagation Properties under Random Loadings While Avoiding Crack Closure.
鈴木直之，太田昭彦，ほか2名

Int. Symp. Hydromechanics & Heat/Mass Transfer in Microgravity
（7月6日～7月14日，ソ連・モスクワ）

1）Evaluation of Wettability on The Solid-Liquid Interface under Microgravity by Liquid Bridge Method.
木村秀夫，ほか5名

2）Parabolic Flight Experiments to Evaluate Simulaiton Softwares —Uni-Directional Solidification of Succinonitrile—
木村秀夫，ほか4名

**国際放射線研究会議**（7月7日～7月12日，カナダ・トロント）

1）Time-Resolved Raman Study on Graphite under Ion Irradiation.
北島政弘，中村一隆

2）UPS Study of Mo(110) under $Ar^+$ Irradiation.
中村一隆，北島政弘

**国際複合材料会議**（7月14日～7月19日，アメリカ・ハワイ）

1）Fatigue Fracture Mechanism at High Temperature for SiC Whisker Reinforced A2024 Matrix Composite.
増田千利，田中義久，ほか2名

2）Tensile Fracture Mechanism for Boron Fibers.
増田千利，田中義久

**イオンビームによる金属の表面改質の国際会議**（7月15日～7月19日，アメリカ・ワシントン）

1）Structural Changes and Aging Behavior of Ar Ion Irradiated Superconducting BiSrCaCuO Thin Films.
貝瀬正次，斎藤一男

2）Thermal Spike and Displacement Effects in BiSrCaCuO Thin Films by Ar Ion Beams.
斎藤一男，貝瀬正次

**マルテンサイト変態に関する国際会議**（7月20日～7月24日，アメリカ・モントレー）

1）Shape Memory Characteristics of Ti-Ni Thin Films Formed by Sputtering.
石田　章，武井　厚，ほか1名

2）Formation of Ti-Ni Shape Memory Films by Sputtering Method.
石田　章，武井　厚，ほか1名

**Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers国際会議**
（7月21日～7月26日，アメリカ・サンディエゴ）

1）Development of Electron Moire Method Using A Scanning Electron Microscope.
岸本　哲，江頭　満，新谷紀雄

**焼結に関する国際会議**（7月24日～7月27日，カナダ・バンクーバー）

1）Sintering Characteristics of Iron Ultrafine Powders.
目　義雄，打越哲郎，大野　悟

**微粒子学会**（7月29日～8月2日，アメリカ・サンノゼ）

1）Mesoscopic Scale Materials as Intelligent Material.
中谷　功

**X線分析手法に関する環太平洋国際会議**（8月7日～8月16日，アメリカ・ハワイ）

1）An Improvement of Slit-System on Photon Factory Powder Diffractometer for Determination of Lattice Parameter and Strain of $\gamma'$-Phases in Ni Base Superalloys.
大野勝美，山縣敏博，山崎道夫，原田広史，ほか1名

2）Characterization of Thin Films by Grazing Incidence X-Ray Experiments Using Interference Effect.
桜井健次，ほか1名

**走査型トンネル顕微鏡に関する国際会議**（8月12日～8月16日，スイス・インターレーケン）

1）Micro-Corrosion Behavior of Steel in Aqueous Solution.
増田博之，松岡三郎，長島伸夫

**アジア太平洋腐食会議**（8月19日～8月30日，中国・北京）

1）Dissolution Behavior of MnS Inclusions in Low Alloy Steels in High Temperature Water.
松島志延，片田康幸，佐藤俊司，永田徳雄

2）Oxidation Resistant Coatings on Titanium Alloys and TiAl Intermetallic Compound.
武井　厚，石田　章

3）A Study on Permeability of Ions Through Paint Films.
小玉俊明，ほか1名

**国際磁気学会**（8月27日～8月30日，イギリス・オックスフォード）

1）Crystal Structures of Two Dimensional Antiferromagnet $RFe_2O_4$(R≡Y,Er) and Their Magnetic Properties under Pressure.
松本武彦，ほか6名

**磁性に関する国際会議**（9月2日～9月6日，イギリス・エジンバラ）

1）MBE Growth of $CeSi_2$ Thin Films and Their Electrical Transport Properties.
青木晴善，矢田雅規，磯田幸宏，宇治進也

2）Heavy Cyclotron Mass in Ferromagnetic Substance $UGe_2$.
青木晴善，宇治進也，清水　禎，ほか8名

3）Pressure Effects on The Yb Valence State in $YbIn_{1-x}Ag_xCu_4$ ($x=0 \sim 0.2$)
松本武彦，清水　禎，山田　裕，ほか1名

**米国材料試験協会**（9月9日～9月11日，イギリス・ケンブリッジ）

1）Object-Oriented Approach to Materials Strength Data Systems —A Prototyping Experience—
門馬義雄，坂本正雄，西島　敏

**固体表面に関するヨーロッパ会議**（9月9日～9月12日，スウェーデン・ストックホルム）

1）X-Ray Photoelectron Diffraction Studies of $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+x}$.
下田正彦，ほか3名

**米国金属学会国際会議**（9月16日～9月19日，アメリカ・サンディエゴ）

1）Microstructural Evolution and Tensile Properties of Ti-Rich TiAl Alloys.
竹山雅夫

**米国金属学会国際会議**（9月22日～9月26日，アメリカ・レークジュニーバ）

1）Correlation Between Short-Time Tensile Strength and Long-Time Creep-Rupture Strength of Commercial Superalloys.
門馬義雄，坂本正雄

**NACE International Relations Committee Symposium**（9月23日～9月26日，イギリス・ケンブリッジ）

1）Creep Embrittlement and Its Prevention Catalytic Reformer Equipment.
田中秀雄，九島秀昭，田淵正明，八木晃一，ほか1名

**燃焼合成国際会議**（9月23日～9月28日，ソ連・アルマアタ）

1）Combustion Synthesis of Oxide-Superconductor.
海江田義也，太田口稔，小黒信高

**New York State Institute on Superconductivity**（9月24日～9月26日，アメリカ・ニューヨーク）

1）Fabrication of Oxide Superconducting Thick Films by A Thermal Spraying Method.
吉田勇二，井上　廉，前田　弘，ほか4名

**東海大学超電導ワークショップ**（10月9日～10月12日，アメリカ・ハワイ）

1）Critical Current Properties of $Bi_2Sr_2Ca_1Ox$/Ag Superconducting Tape.
戸叶一正，熊倉浩明，北口　仁，前田　弘，ほか2名

**ゲルからのガラスとセラミックスに関する国際ワークショップ**
（10月6日～10月11日，スペイン・セビリア）

1）Preparation of Y-Ba-Cu Oxide Precursor by The Citrate Gel Process.
青木愛子，大野　悟，村松祐治

**表面界面国際会議**（10月14日～10月18日，ハンガリー・ブダペスト）

1）The Charaterization of Analysers by Using The Common Data Processing System.
吉原一紘，吉武道子，ほか1名

2）Rapid Diffusion Behavior in Metal Films and Its Thermodynamic Consideration.
吉武道子，吉原一紘

**鋳造および凝固プロセスのモデリングに関する国際会議**（10月18日～10月20日，韓国・ソウル）
1）Production of Al and Its Alloy Profile Rods by A Moldless Upward Continuous Casting Process.
佐藤　彰，大沢嘉昭，荒金吾郎

**表面分析に関する国際会議**（11月8日～11月9日，アメリカ・シアトル）
1）Common Data Processing for Surface Analysis.
吉原一紘

**極東非破壊試験会議**（11月15日～11月16日，韓国・ソウル）
1）Determination Condition of Probe Index and Beam Angle Using IIW Type Standard Test Block.
福原熙明

**核融合炉材料国際会議**（11月17日～11月22日，アメリカ・フロリダ）
1）Growth Rate of Dislocation Loop in Fe-Ni-Cr Alloy Under $Kr^+$ Ion and Electron Irradiation.
木本高義，ほか2名
2）Initial Damage in Graphite Under Ion Irradiation Studied by Real-Time Raman Measurements.
北島政弘，中村一隆
3）Helium Implantation Effects on Low Activation 9Cr Martensitic Steels.
長谷川晃，白石春樹
4）Microstructure and Mechanical Properties of CVI Cabon Fiber/SiC Composites.
野田哲二，荒木　弘，阿部富士雄，岡田雅年
5）High-Temperature Strength of Simple and Solute-Modified 10Cr-30Mn Austenitic Steels.
阿部富士雄，野田哲二，荒木　弘，中沢静夫
6）Tensile Properties of Neutron Irradiated 9Cr-WVTa Steels.
阿部富士雄，野田哲二，荒木　弘，ほか2名
7）Martensitic and Bainitic Steels for Fusion FWB Applications; Status and Development and Future Prospects.
阿部富士雄，ほか2名
8）Thermal Properties of Boron-Titanium Compounds as Plasma Facing Materials.
田辺龍彦，藤塚正和，新野　仁，ほか3名

**米国機械学会**（12月2日～12月6日，アメリカ・アトランタ）
1）Effect of Inclusions on Fatigue Properties of High Strength Steels.
金沢健二，阿部孝行

---

## ◆短　信◆

### ●訃報

元当研究所筑波支所長，**木村啓造**氏（71才）は，病気療養中のところ去る10月18日御逝去されました。謹んで哀悼の意を表します。

元当研究所科学研究官，**伊藤伍郎**氏（74才）は，病気療養中のところ去る11月5日御逝去されました。謹んで哀悼の意を表します。

# 研究発表会を開催

当研究所の創立35周年を記念する研究発表会を，去る11月14日に目黒本所において開催した。本年は，新材料創製の重点研究として取り組んでいる超電導技術，新合成技術，金属間化合物に関する８件の研究発表を行い，約200名の来聴があった。




## 〔1991年金材技研ニュース主要題目一覧〕


○No. 1 （通巻第385号）
新年のごあいさつ
非接触で材料の内部を画像化
データベース新システムの完成に向けて
高周波無電極プラズマで超電導体薄膜を作製
腐食の進行を原子レベルでその場観察

○No. 2 （通巻第386号）
原子力材料データフリーウェイに協力
フレッティング疲労に新知見
エピタキシ法で量子井戸箱の作製へ
レーザ加熱法による酸化物超電導体の組織制御
照射損傷の評価を能率的で安全に
近隣諸国から期待される原子炉材料の安全研究

○No. 3 （通巻第387号）**「材料設計」特集**
**究極の材料研究―材料設計の展開**
**進む材料設計のコンピュータ化**
**$\alpha + \alpha_2$ 型耐熱チタン合金の開発**
**X線回折の収差を精密に補正**

○No. 4 （通巻第388号）**「筑波移転」特集**
**進む筑波移転**
新研究所の建設計画
新研究所構想に基づく建物レイアウト
新しいコンセプトを取り入れた研究本館
特殊機能を持つ実験棟群
研究所を支える新しい施設とシステム
建設にいよいよ着手

○No. 5 （通巻第389号）**「磁界技術施設」特集**
**開発進む４種類のマグネットシステム**
世界最高水準の共同研究施設の建設へ
80Ｔ級ロングパルスマグネット
超精密磁界マグネット
20Ｔ級大口径超電導マグネットと40Ｔ級ハイブリッドマグネット

○No. 6 （通巻第390号）
表面化学分析共通化のソフトを完成
変形前の形状を室温で回復
金属間化合物の新しい延性改善法
組織表

○No. 7 （通巻第391号）
構造物の安全性の飛躍的向上へ
鉄基形状記憶合金の回復力
酸化物超電導体の簡便なテープ化法

○No. 8 （通巻第392号）**「画像処理の応用」特集**
**鉱石中の微量元素の存在状態が明確に**
**ひずみ分布図を迅速に作成**
**破面の立体図を簡便に作成するシステム**

○No. 9 （通巻393号）
タイ・フィリピンとの科学技術協力
超強力マグネット用の銅－銀合金線材を開発
非晶質合金リボンのスポット溶接
将来炉のための新材料開発の指針を取りまとめ

○No.10（通巻第394号）
DIMS（材料強度評価システム）を開発
高温用チタン基複合材料の開発
電子状態から高温超電導機構の解明へ
光ＣＶＤ法で結晶性SiC膜の合成に成功
微小欠陥検出用磁気センサの最適設計

○No.11（通巻第395号）
磁気双極子相互作用による新スピン波を観測
酸化物超電導体における超電導揺らぎ
ステンレス鋼の液体ナトリウムによる腐食

○No.12（通巻第396号）
半導体ゼロ次元材料の創製
高温水中での低合金鋼疲労き裂の発生と伝ぱ
物質表面の高速でダイナミックな反応の解明へ
気相反応浸透法における炭化ケイ素の成長機構
高温耐食性ニッケル基粒子分散耐熱合金を開発
韓国新素材特性評価センターへの研究協力



発行所　**科学技術庁金属材料技術研究所**
（本　所）〒153 東京都目黒区中目黒２－３－12
ＴＥＬ(03)3719-2271，ＦＡＸ(03)3792-3337
（筑波支所）〒305 茨城県つくば市千現１－２－１
ＴＥＬ(0298)51-6311，ＦＡＸ(0298)51-4556

通巻 第396号　　平成３年12月発行
編集兼発行人　真鍋　烈
印刷所　株式会社 三興印刷
東京都新宿区西早稲田２-１-18