

研究報告集 22

科学技術庁
金属材料技術研究所

NATIONAL RESEARCH INSTITUTE FOR METALS

研究報告集 22 の発行にあたって

金属材料技術研究所研究報告集をお届け致します。本報告集は平成10年度に終了した研究課題38テーマの研究成果を収録したものです。各テーマのなかから個々の研究成果は、その時々学協会等に口頭又は誌上で発表しておりますが、本報告集はそれらを集大成し、総合論文の形にまとめております。これにより各研究課題の成果を皆様に十分ご理解いただき、広く活用されることを期待しております。

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

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

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

平成12年 3 月

金属材料技術研究所

所 長 岡 田 雅 年

研究報告集 22

目 次

超高压下での電子状態制御に関する研究	1
角度分散型低温高压高精度結晶構造解析に関する研究	9
高対称性金属錯体の縮退した基底電子配置と電子遷移に関する研究	13
チタン合金の疲労挙動と電顕組織に関する研究	21
高温・超高温材料の高温特性の向上に関する研究	31
変形・破壊に及ぼす低温域水素ガス雰囲気の影響に関する研究	49
高強度複相材料の変形・破壊機構の解明に関する研究	59
燃焼合成反応の研究	73
ミクロ細孔の制御と利用に関する基礎研究	79
超微粒子の光触媒機能に関する研究	97
半熔融状態での塑性変形による組織制御に関する研究	107
ステンレス鋼とⅣ～Ⅵ族金属との異材拡散接合に関する研究	117
薄膜における固層反応と表面解析に関する研究	127
構造材料用被覆の耐久性評価に関する研究	133
核融合炉用高温超伝導体の極低温その場観察・解析技術に関する研究	149
ピスマス系酸化物超伝導線材の粒界構造制御	165
高温超伝導体の構造とメカニズムの解明	169
複合環境用材料の表面反応・欠陥成長過程の実時間解析と表面物性評価	181
大規模第一原理分子動力学法による先端デバイスのプラズマ反応ダイナミクスに関する先導的研究	203
原子配列制御による非線形光学酸化物の波長変換特性発現に関する研究	213
Nb ₃ Al 極細多芯超電導体の開発	217
マイクロセル構造材料の創製に関する研究	219
生体適合性に優れた生体用構造材料に関する研究	223
原子力用材料の微視組織を考慮した計算力学特性解析法及び組織構成最適設計法の開発	241

超伝導材料の安定性に関する研究 263

極限粒子場における材料損傷の計測評価・制御技術の開発に関する研究 285

放射光を利用した極微量照射欠陥の解析技術の確立 303

物質組成・状態・構造解明のための表面分析データベースに関する研究 327

表面歪エネルギーを利用した自己組織化表面単層膜の解析と制御に関する研究 335

ナノスペースラボによる新材料の創製に関する研究 343

次世代高機能鋳鉄の創製と複合化に関する基礎的研究 363

マルテンサイト組織の回復・軟化特性を評価する手法の高度化に関する研究 371

コールドクルーシブル浮上溶解法の介在物分離特性に関する研究 379

金属基複合材料の界面反応損傷に関する研究 387

原子レベルの反応損傷評価に関する研究 397

光触媒作用による環境浄化機能を備えた金属材料の開発 407

建築構造用鋼の延性／ぜい性破壊に関する研究 423

強靱ジルコニアの正方晶安定性と高温機械的性質に関する研究 435

超高压下での電子状態制御に関する研究

基盤研究

物性解析研究部

平成 8 年度～平成 10 年度

物性解析研究部

松下明行、名嘉節、葉金花、唐捷、阿部英樹、上原 満^{*1}、石田 進^{*2}、C.R.B.Turumella^{*3}、

松本武彦^{*4}、木村 隆

機能特性研究部

北澤英明

東北大学

福田承生

カリフォルニア大学

S.M.Kauzlarich

ワシントン大学

J.S.Schilling

1. 緒言

原子に束縛されている電子と自由に結晶中を動く電子との相互作用が特異な材料特性を付与する物質群が最近注目を集めている。その代表例として、高温超伝導、重い電子、金属－非金属転移等が挙げられる。本研究では、超高压を電子状態制御の主要な手段として、それらの機構解明を図り、新材料創製の基礎科学に資することを目的としている。

このような目的から、酸化物高温超伝導体 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ とその圧力効果、3d遷移金属化合物 Fe_2VAl の物性と熱処理効果、 $\text{CuIr}_2(\text{Se,S})_4$ の圧力誘起絶縁体転移、 $\text{RT}_2\text{B}_2\text{C}$ (R=希土類、T=遷移元素) の合成と物性、砒素酸化物 $\text{Ba}_2\text{MnZnAs}_2\text{O}_2$ の物性について主に研究を行った。

2. 酸化物高温超伝導体における Pr 効果

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ を代表とする $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (R:希土類元素) 酸化物高温超伝導体が発見されてからの 10 年間、Y を Pr に置き換えた $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ は超伝導特性を示さない例外として信じられてきた。理論的にもこの現象を説明するために様々な仮説が提案されていた。中でも、Pr 原子の 4f 軌道が酸素原子の 2p 軌道と混成状態になるため、ホールが動きにくい状態となり、超伝導を示さなくなるという混成軌道説が広く受け入れられていた。しかし、最近特殊な手法、例えば薄膜法、溶媒移動帯溶融法 (TSFZ) によって作製された

$\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ が超伝導を示すことが報告された。この研究はこの新しい超伝導体の機構解明を目的としている。

この研究においては極限状態 (高压、低温) での物性測定などを含んだ複数の手法を用い、様々な角度から超伝導現象の究明を行った。まず、キュービックアンビル型高压装置を用いた電気抵抗測定により、 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 単結晶の加圧下における超伝導転移温度の変化を調べた。また、加圧下の物性変化を本質から究明するため、高分解能ダイヤモンドアンビル加圧装置を用い、加圧下の結晶構造変化をも調べた。さらに X 線プリセッションカメラ及び四軸回折計を用いた単結晶構造解析を通じ、超伝導を示す TSFZ 試料と示さないフラックス試料との構造上の違いを明らかにした。図 1 に示すように、加圧に伴い、 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ の超伝導転移温度 T_c が急激に高くなることが観察された。従来の Pr 部分置換試料では加圧に伴い T_c は急激に低下するので、この結果は驚くべきことである。また、最もよく知られている $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ 酸化物超伝導体の転移温度が 1 万気圧あたり 1K ぐらいしか上がらないことにに対し、 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ では 7K も高くなり、圧力効果が異常に大きいことも判明した。10 万気圧での T_c 上昇が最大 50K にも観察され、酸化物超伝導体においては記録的な値となった。さらに、通常酸化物超伝導体はある程度高い圧力 (～4 万気圧) をかけると、 T_c が上昇しにくくなり、さらに圧力をかけると T_c が逆に下がることにに対し、 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ では測定限界の 10 万気圧まで上昇を続けている。一方、加圧下の結晶構造変化は格子定数が連続的に圧縮されていくことに留まり、相転移などは観測されなかった。加圧下における軸長の縮小から、Pr と O の距離が短くなることが容易に想像できる。仮に軌道混成説が正しければ、加圧下においては軌道混成がより強くなり、 T_c の低下が予想

*1 現在：退官

*2 科学技術特別研究員

*3 STA フェロー、現在：ノースウェスタン大学

*4 現在：計算材料研究部

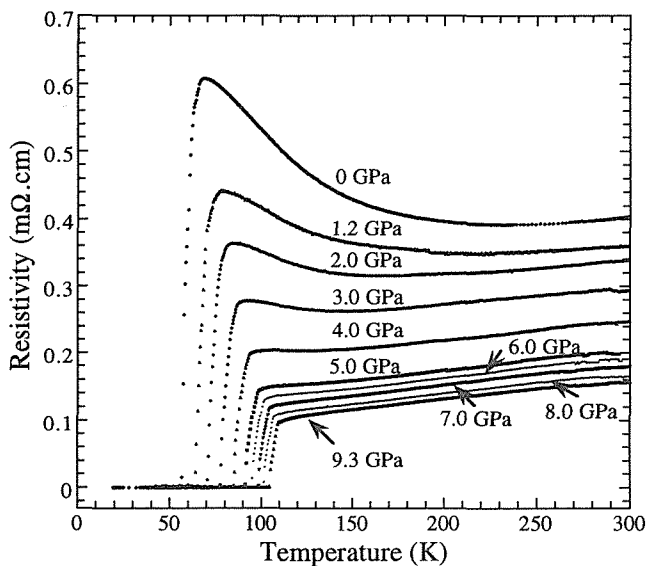


図 1

される。従って、本研究で明らかになった加圧下における T_c の著しい上昇と軸長の縮小は従来 $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ の非超伝導性を解釈する軌道混成説を否定する。

単結晶構造解析から、超伝導を示すTSFZ試料と示さないフラックス試料の構造パラメータに微妙な違いのあることが明らかになった。特にCu (1) の占有率と頂点酸素O (4) の熱振動に明らかな違いが見受けられた。Cu (1) サイトにおいて非超伝導フラックス結晶では最大30%まで欠損することに対し、超伝導TSFZ法試料では欠損がほぼないことが分かった。それと関連し、フラックス結晶では頂点酸素O (4) の平衡位置での熱振動が異常に大きい。これらの現象は Pr^{3+} と Ba^{2+} のイオンサイズが近いことから、置換が起りやすく、その結果、徐冷法で作製した従来のフラックス試料では Pr^{3+} の置換によってBaサイト近傍の電荷バランスが崩れ、Cu (1) サイトに欠損が導入されたり、頂点酸素O (4) の位置が安定できなくなることが推測できる。一方、TSFZ法単結晶は高い温度から急冷して作製したため、PrとBaの置換が抑えられ、超伝導に繋がったことが考えられる。勿論、Cu (1) 位置の欠損状態自身も超伝導特性の出現に深く関わっていることが否定できない。

以上のように、本研究は長年に渡り論争されてきた $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ の非超伝導性の原因究明に有力な情報を提供した。また、本研究で発見された巨大な圧力効果は酸化物超伝導体におけるキャリア分布などについて再考察を行う必要があることを示唆し、高温超伝導体の発現機構究明にも寄与することが期待できる。

3. Fe_2VAl の物性に及ぼす熱処理効果

$(\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x)_3\text{Al}$ は D0_3 構造を持ち、強磁性転移を示す化合物である。種々の物性はV濃度と共に変化し、幾つかの物

性は従来にない特異なものである。これまでの研究により、(1) キュリー温度 T_c は、V濃度が増加するにつれて低下し、 $x=0.33$ 付近で消失する、(2) 電気抵抗の温度係数は T_c 以下では正であるが、 T_c 以上少なくとも1273Kまで負の温度係数を示す、(3) X線光電子分光によると $x=0.33$ 試料は金属と考えられるが、NMR測定では否定的である、(4) $x=0.33$ の試料では、低温の比熱測定において、 γ 値が温度低下とともにenhanceされる、(5) 格子常数は、 $x=0.33$ で極小をとる、(6) $x=0.33$ 付近の組成で負の巨大磁気抵抗を示す、などが分かっている。このように、磁気抵抗や比熱の異常は $x=0.33$ すなわち Fe_2VAl の組成で最も顕著であり、磁性や格子常数もこの組成を境に変化している。そこで本研究は、帯磁率、低温比熱、輸送特性とその熱処理効果を調べることで、 Fe_2VAl で何が起っているかを調べることを目的とする。

3. 1 輸送特性の熱処理効果

まず電気抵抗の熱処理依存性を調べた。徐冷した試料では、キュリー点 T_c に対応する温度で鋭いカブスが観察されるのに対し、クエンチした試料では観察されずキュリー点は消失したものと考えられる。電気抵抗の温度依存性はキュリー点以上で見ればどちらも半導体的であるが、徐冷試料よりもクエンチ試料の方が顕著である。また、比抵抗の絶対値もクエンチ試料の方が約4倍高い。このように、熱処理により電気抵抗が大きく変化する事が分かった。

次に、ホール係数測定を行った。これにより、徐冷試料とクエンチ試料のユニットセルあたりのキャリア数はそれぞれ0.08個、0.015個であり、電気抵抗の絶対値の違いは、キャリア密度の違いからきていることが分かった。また、通常の金属よりはるかにキャリア密度は小さく、この物質は半導体か半金属であるといえる。ホール係数の温度依存性は単調ではなく、徐冷、クエンチ試料共にキャリア密度は温度とともに急速に増加したあと30K付近でピークをとって一旦減少し、その後再び増加してゆく。低温部分の温度依存性はアルヘニウスプロットでよく直線に乗り、熱活性化型である。低温での活性化エネルギーはクエンチ試料で0.8Kと非常に小さいエネルギーギャップであった。これらの結果からこの物質は、比較的大きなエネルギーギャップ中に、数Kという非常に小さなエネルギーギャップがある系と考えられる。また、徐冷試料では T_c において電気抵抗が鋭いカブスを作り、その温度係数が変わるが、ホール係数測定では、 T_c において全く異常を示さず、電気抵抗における鋭いカブスは、易動度の変化であることがわかった。すなわち、強い磁気散乱が電気抵抗の半導体的挙動に大きく寄与していると考えられる。なお徐冷試料とクエンチ試料について粉末X線回折により差異を調べたが顕著な違いは今のところ見出されていない。

3. 2 低温比熱の熱処理依存性

Fe_2VAl は低温で比熱Cのエンハンスメントがあり、ヘビーフェルミオンのように温度低下と共に C/T の値が増加して

いくことが知られている。本研究でこの挙動の熱処理効果を調べたところ、徐冷試料よりも急冷試料においてこの挙動ははるかに顕著であることが分かった。また徐冷試料で現れる強磁性転移は比熱では明瞭でなく、小さなカスプが観察されるだけであった。これらの挙動についてさらに詳しく調べるために、希釈冷凍機を用いた比熱測定を行った。この結果 C/T の値は温度低下と共に増加するが、0.8K から 1K 付近でピークを作り、その温度以下では温度低下と共に低下していくことが分かった。電気抵抗はこの比熱のピークとは関係なく温度低下と共に単調に増加していくので、相転移等がピークの起因ではない。いまのところホール係数測定で見出された 1K 程度の大きさのエネルギーギャップによるショットキー型比熱によりピークが見えているものと考えている。

3. 3 磁性の熱処理依存性

熱処理の種類を問わずこの系の特徴的な挙動は、磁化の磁場依存性を測定したときに、強磁性的な成分があることである。粉末 X 線や SEM の測定では不純物相は一切観察されないことから、この強磁性成分は、本質的な性質かもしれないが、ミクロン以下の微量な不純物相と考えられる。この強磁性成分を除いた帯磁率を求めるために、各温度で M-H カーブを測定し強磁性成分を除いた勾配から帯磁率を求めた。このようにして得た帯磁率の温度依存性を、幾つかの試料について図 2 に示す。図のようにいずれの試料もキュリーワイス則によく従うが、Fe あたりの有効磁気モーメントは 0.3 ~ 0.9 ボア磁子と熱処理によって大きく変化することが分かった。熱処理による構造変化は、X 線では検出できない程度のものである。それにもかかわらず、磁性が数倍変化するという結果は、大変興味深い結果と言えよう。また、キュリーワイス則から求めたワイス温度は、徐冷試料

で 16K、急冷試料で 5 K で、それぞれの $T_c=16K$, 0K と良く相関している。この他、強磁性成分の温度依存性は、低温で発散する傾向を示した。強磁性成分がいわゆる強磁性不純物が起源であれば、このような温度依存性を示すことは考えにくい。

3. 4 まとめ

以上のような Fe_2VAl における物性の熱処理依存性の起因は、X 線に変化が見られないような何らかの微量な組織学的な変化ということになる。最も有りそうなのは、構成原子の混合である。中でも、V は Fe に囲まれたサイトであり、V と Fe が置換すると、部分的に Fe のクラスターができ、このクラスターが種々の物性変化を生み出している可能性がある。今後、メスバウアー測定や NMR などにより、ミクロな情報を得る必要がある。

4. $CuIr_2(Se,S)_4$ の圧力誘起絶縁体転移

スピネル化合物 $CuIr_2(Se,S)_4$ は、常圧で金属—絶縁体転移を起こすことが知られている。 $CuIr_2S_4$ では、この相転移は 230K で生じるが、S を Se で置換すると転移温度は低下し、 $CuIr_2Se_4$ では、低温まで完全に金属になっている。これらの化合物において、加圧すると金属—絶縁体転移温度は増加し、 $CuIr_2S_4$ では、2GPa で室温でこの転移が見られ、転移温度は常圧と比べると 70K も上がったことになる。また、圧力下においては、全ての組成試料の電気抵抗が加圧と共に増加し、絶縁体が安定になっていることを示している。特に $CuIr_2Se_4$ の場合には、常圧下では金属相であるが、加圧すると電気抵抗の温度係数は正から負になり、最終的に半導体の振る舞いをしている。通常物質は、圧力下で金属相の方が安定であることが多く、圧力下で絶縁体相が安定であるこの系は、大変興味深い。これらの圧力効果の起因を調べるために、常圧下のホール係数測定、高压下の X 線回折実験を行った。

4. 1 ホール効果測定

ホットプレスで高密度の試料を焼結し、うすく研磨した板状試料を用いた。13T の磁場を試料面に垂直に加え、電流は試料面内、磁場に垂直に流した。 $CuIr_2S_4$ の 230K 以上の金属相では、ホール電圧が小さく測定ができなかったが、絶縁体相では、ホール抵抗は温度低下と共に緩やかに増加し、50K 以下では急速に大きくなった。これは電気抵抗の振る舞いと対応している。この温度依存性から求めたエネルギーギャップの大きさは 460K であった。またホール抵抗の符号から、多数キャリアはホールであることが分かった。一方、 $CuIr_2Se_4$ においては、電気抵抗は金属的な振る舞いをしていて、ホール抵抗には温度依存性があり、またキャリア数は小さく 0.01 個/unit cell 程度で、半金属と考えられる。また、ホール抵抗の符号が負であることから、多数キャリアは電子であることが分かった。

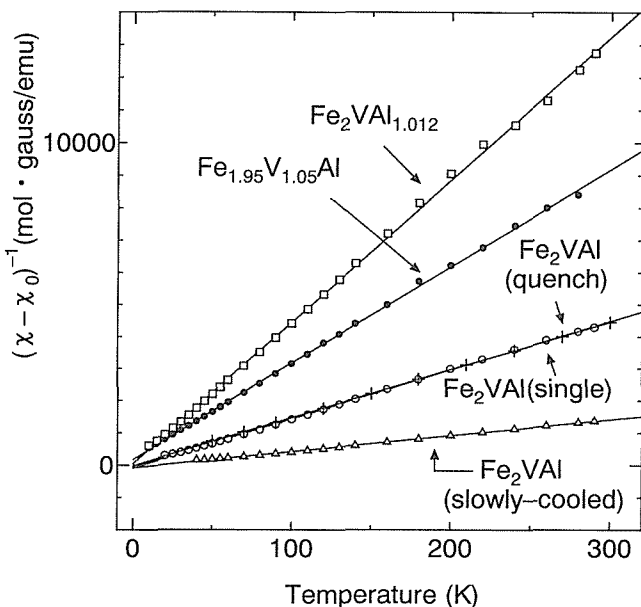


図 2

4. 2 高圧・低温条件での構造解析

CuIr_2Se_4 についてダイヤモンドアンビルによる低温・高圧の構造解析を行った。X線回折は放射光施設を利用した。 CuIr_2Se_4 は常圧下では立方晶 ($a=10.31 \text{ \AA}$) である。室温において圧力を増加させると9GPa付近で新しい反射ピークが(131)と(400)付近に現れ、圧力と共にこれらの新しいピークはより顕著となり、12GPaでは正方晶 ($a=7.11 \text{ \AA}$, $c=10.16 \text{ \AA}$) と考えられるパターンとなった。一方、144Kでの測定では、5GPaにおいて正方晶相が出現することが分かった。 CuIr_2S_4 では常圧下で立方晶から正方晶に絶縁体転移する。このことから類似の構造変化が起こっている可能性が高いと考えている。

CuIr_2Se_4 は常圧下では2つの構造ユニットから構成されている。一つはCuを囲む CuSe_4 四面体ユニットであり、今一つはIrを囲む IrSe_6 八面体ユニットである。このうち IrSe_6 八面体ユニットは、常圧では稜を共有しながらまっすぐ直線的に繋がった構造を作っている。圧力によりこの直線的な八面体ユニットが変形し、結晶対称性が低下しフェルミレベルにエネルギーギャップが開いたと考えている。今後、より精度の高い構造解析が必要である。

5. $\text{RT}_2\text{B}_2\text{C}$ (R=希土類、T=遷移元素) の合成と物性

この系において、 $\text{T}=\text{Ni}$ については超伝導と磁気転移が共存する系として興味を持たれ、多数の研究があるが、 $\text{T}=\text{Rh}$ についてはまだほとんど研究されていない。そこで、 $\text{RRh}_2\text{B}_2\text{C}$ (R=Gd, Sm, Nd, Ho, Dy) について合成と物性測定を行った。その結果、この系は2つの磁気転移を示すことが分かった。一つの磁気転移は希土類の反強磁性転移で、数Kで起こり (T_1)、今一つは数十Kで生じる (T_h)。帯磁率測定で見ると、 T_h 以下で強磁性成分が発生する。このため強磁性不純物の可能性も考えられたが、高品質化しても現れること、比熱にも明瞭に現れることなどから本質的なものと結論された。転移温度 T_1, T_h を希土類元素のde Gennes因子でプロットすると良く直線に乗る。このことは、両方の転移とも希土類元素が関係し、RKKY相互作用が相転移の駆動力になっていることを示している。現在のところ、 T_h の相転移についてはよく分かっていない。今後、NMRなどによりミクロな情報を得ることが必要である。

6. $\text{Ba}_2\text{MnZn}_2\text{As}_2\text{O}_2$ の物性

$\text{A}_2\text{Mn}_3\text{Pn}_2\text{O}_2$ (A=Sr, Ba; Pn=P, As, Sb, Bi) は、 $\text{Sr}_2\text{Mn}_3\text{As}_2\text{O}_2$ 型構造 (I4/mmm) を持つ化合物で、最近系統的に合成され、2次元反強磁性体と思われる挙動を示すことが明らかにされている。この化合物は、 Mn_2Pn_2 層と MnO_2 層が間にアルカリ土類イオンを挟んで交互に積み重なった層状構造をとる。 Mn_2Pn_2 層は ThCr_2Si_2 構造に類似した構造を持ち、 MnO_2 層は酸化物高温超伝導体のいわゆる CuO_2 面と類似構造である。さて、最近共同研究者のOzawa et al. によって、

Mn_2Pn_2 層のMnをZnに置き換えた砒素酸化物が新しく合成された。この新しい化合物では、 Zn_2As_2 層と MnO_2 層が交互に積層した構造を持っており、 MnO_2 層の性質が現れることが期待され興味深い。今回、この物質の物性を幾つか測定した。試料はBaO, Mn, Zn, Asを2:1:2:2に混合したものをペレット状に圧縮成型し、加熱することにより合成した。試料はX線回折により検査したが、不純物相は検出されなかった。

300Gで測定した直流帯磁率は、約140K以上でキュリー-ワイス則 $\chi = C / (T - \theta)$ (C, θ 定数) に従う。キュリー-ワイス則から求めたMnあたりの有効磁気モーメントは $5.9 \mu_B$ で、 $S=5/2$ の値 $5.91 \mu_B$ に良く一致しており、 Mn^{2+} イオンがhigh spin stateをとっているものと考えられる。また θ の値は-41Kで、反強磁性的な相関を持つことが分かる。140K以下では、キュリー-ワイス則からずれるが、これはこの物質の2次元性のためと考えられ、2次元ハイゼンベルグモデルを用いてフィットすることもされている。30Kにおいて、磁気転移を示すが、この転移点以下の温度領域では、ゼロ磁場冷却と磁場冷却で帯磁率の大きさが異なる値を示すようになる。この挙動はスピングラスに特徴的な挙動である。そこで、この磁気転移について詳しく調べるため、低温比熱と交流帯磁率を測定した。図3には、 $\text{Ba}_2\text{MnZn}_2\text{As}_2\text{O}_2$ と $\text{Ba}_2\text{Mn}_3\text{As}_2\text{O}_2$ の比熱データを示す。 $\text{Ba}_2\text{MnZn}_2\text{As}_2\text{O}_2$ の比熱は、 $C = \gamma T + \beta T^3$ (γ, β 定数) の式で良く記述でき、 γ, β の値はそれぞれ $38.7 \text{ mJmol}^{-1}\text{K}^{-2}$ と $1.414 \text{ mJmol}^{-1}\text{K}^{-4}$ であった。 βT^3 項が結晶格子の寄与のみであると仮定すると β から求めたデバイ温度は111Kである。一方 $\text{Ba}_2\text{Mn}_3\text{As}_2\text{O}_2$ には γT 項は観察されず、 $\text{Ba}_2\text{MnZn}_2\text{As}_2\text{O}_2$ の特徴的は、比熱にT比例項が現れることであることが分かる。この物質は半導体であるため、T比例項は金属の起源ではありえない。T比

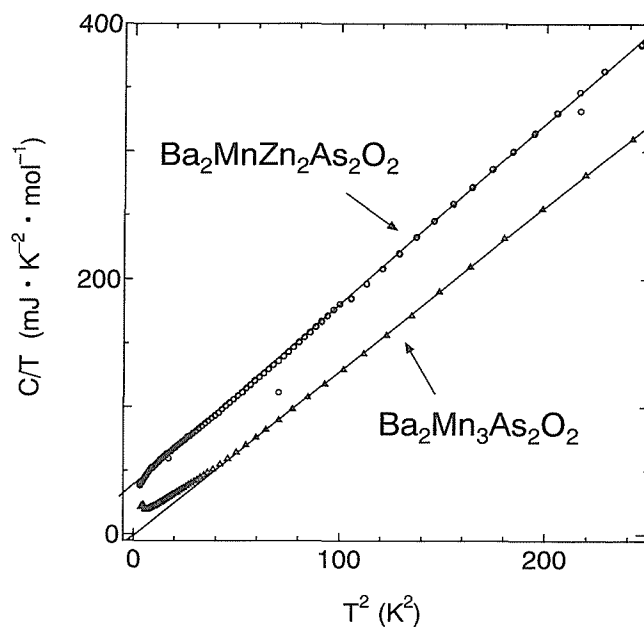


図 3

例項がスピングラス状態の特徴であることから、比熱の結果はこの物質がスピングラス状態にあることを支持していると言える。また、 $\text{Ba}_2\text{Mn}_3\text{As}_2\text{O}_2$ は $\text{Ba}_2\text{MnZn}_2\text{As}_2\text{O}_2$ のような磁気転移を示さないことから、磁気転移と T 比例項には関係があると考えられ、やはりスピングラス説を支持している。さらに、33Hz と 3333Hz で測定した交流帯磁率の結果を比べると、カスプの位置に周波数依存性が認められ、やはりスピングラス転移の特徴を示している。このように、この物質は低温でスピングラス転移を起こすことが分かったが、その起源は何であろうか。一般に、スピングラス状態が現れるには、強磁性的な相互作用と反強磁性的な相互作用があって、それらがランダムネスのためにフラストレーションを起こすような状況が必要である。強磁性と反強磁性の混合についての一つの説明は、面内と層間の相互作用の符号が違うとするもので、実際にそのような例が他の物質系では報告されている。今一つの説明は、超交換相互作用と 2 重交換相互作用の競合に起源を求めるものである。実は $\text{A}_2\text{Mn}_3\text{Pn}_2\text{O}_2$ 系でも Mn-O 間距離が短くなりキャリアのトランスファーが大きくなると、類似の磁気転移を示すことが分かっている。これは、2 重交換相互作用による強磁性的な相互作用が強くなり、超交換相互作用と拮抗するようになった可能性がある。いずれにしてもこれらの相互作用が、たぶん Mn と Zn の混合によるランダムネスによりスピングラス転移を引き起こしたのではないかと想像される。

研究発表

(口頭)

- 1) $\text{ReRh}_2\text{B}_2\text{C}$ (Re= 希土類) 化合物の合成と結晶化学、葉金花、松本武彦、穴戸統悦、佐々木孝彦、高橋利次、小原和夫、野手竜之介、福田承生、希土類討論会、8. 5
- 2) High-Pressure Study of Antiferromagnetic Order in $\text{CePd}_2(\text{Al,Ga})_3$, J.Tang, H.Kitazawa, A.Matsushita, T.Matsumoto, SCES'96, 1996.8, Zurich
- 3) Pressure-Induced Magnetic Transition in CeP, T. Naka, T. Matsumoto, N. Mori, Y. Okamoto, Y. Haga, T. Suzuki, Gordon Conference on Research at High Pressure, 1996.6, Meriden
- 4) Synthesis and Characterization of New Quaternary Borocarbides $\text{RRh}_2\text{B}_2\text{C}$ (R=rare earth), J. Ye, T. Shishido, T. Sasaki, T. Takahashi, K. Obara, R. Note, T. Matsumoto, T. Fukuda, ISBB'96, 1996.8, Barden
- 5) $\text{CuIr}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_4$ の電気抵抗での圧力効果 2、小阪孝幸、唐捷、松本武彦、古林孝夫、永田正一、加藤祥昭、浅野肇、日本物理学会、8. 10
- 6) 圧力下における $\text{U}(\text{Pt}_{1-x}\text{Pd}_x)_3$ の反強磁性秩序の抑制、唐捷、松下明行、松本武彦、Anne de Visser、日本物理学会、8. 10
- 7) $\text{Y}_{0.6}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3$ の金属-絶縁体転移とその圧力効果、名嘉節、松本武彦、伊賀文俊、西原美一、高压討論会、8. 11
- 8) $\text{Yb}(\text{Ag}_{1-x}\text{In}_x)\text{Cu}_4$ の高压磁化率、阿部英樹、名嘉節、松本武彦、辻井直人、吉村一良、一菅皓二、日本物理学会、8. 10
- 9) Pressure Effect on the Valence State of TmTe, J.Tang, T.Matsumoto, T. Kosaka, T. Matsumura, T. Suzuki, N. Mori, ICCMHP, 1996.11, Bombay
- 10) Ce-Pd-Al 系金属間化合物の反強磁性秩序の圧力効果、唐捷、北澤英明、松下明行、松本武彦、高压討論会、8. 11
- 11) 新化合物 $\text{RRh}_2\text{B}_2\text{C}$ (R= 希土類) の結晶構造の希土類元素依存性、葉金花、木村隆、松本武彦、穴戸統悦、高橋利次、小原和夫、野手竜之介、福田承生、日本結晶学会、8. 11
- 12) Pressure Effect on Tc in $\text{RbBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ (R=Sm,Er,Ho,Gd) Superconductors, J.Tang, A. Matsushita, T.Matsumoto, Y. Okada, Y. Yamada, S. Horii, T. Kosaka, M2S-HTSC-V, 1997.2, Beijing
- 13) $\text{CuIr}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_4$ の電気抵抗での圧力効果 III、小阪孝幸、唐捷、松本武彦、古林孝夫、永田正一、加藤祥昭、浅野肇、日本物理学会、9. 3
- 14) 圧力下での PrCu_2 の物性、唐捷、松下明行、松本武彦、接待力生、パールハットアヘメト、アブリーズメリケ、大貫惇睦、日本物理学会、9. 3
- 15) $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ の超伝導特性と結晶構造の関連、葉金花、Z. Zou、岡邦彦、伊藤利充、西原美一、松本武彦、日本物理学会、9. 3
- 16) $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ の金属-絶縁体転移と磁化率と電気抵抗の圧力効果 II、名嘉節、松本武彦、伊賀文俊、西原美一、日本物理学会、9. 3
- 17) Pr 置換した Y 系高温超伝導体と圧力効果、松下明行、堀井滋、山田裕、山田修義、超伝導マグネティクス専門研究会、9. 3
- 18) Pressure Induced Insulating Phase in $\text{CuIr}_2(\text{S,Se})_4$, J. Tang, T. Furubayashi, T. Kosaka, S. Nagata, Y. Kato, T. Matsumoto, APS, 1997.3, Kansas City
- 19) $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ の金属-絶縁体転移の圧力効果、名嘉節、松本武彦、伊賀文俊、西原美一、高压討論会、9. 8
- 20) Specific Heat of $\text{U}(\text{Pt,Pd})_3$ under Pressure, J. Tang, T. Matsumoto, A. de Visser, A. Matsushita, International Conference on Magnetism, 1997.7, Cairns
- 21) Metal-insulator transition of $\text{CuIr}_2(\text{S,Se})_4$ under high pressure, J. Tang, T. Matsumoto, T. Furubayashi, T. Kosaka, S. Nagata, Y. Kato, International Conference on Magnetism, 1997.7, Cairns
- 22) 高压下における $\text{CuIr}_2(\text{S,Se})_4$ の構造および輸送特性、

- 唐捷、松本武彦、古林孝夫、小阪孝幸、永田正一、加藤祥昭、浅野肇、高压討論会、9. 8
- 23) High Pressure Apparatus for in situ X-ray Diffraction and Electrical Resistance Measurement at Low Temperature, J. Tang, T. Matsumoto, N. Mori, AIRAPT-16, 1997.8, Kyoto
- 24) Arc-melting Synthesis and Crystal Chemistry of RT_2B_2 (C) (R=rare earth, T=Rh, Co) Compounds, J. Ye, T. Shishido, T. Matsumoto, T. Fukuda, ICFE3, 1997.9, Paris
- 25) Pressure Effects on Structure and T_c in Superconducting $PrBa_2Cu_3O_x$, J. Ye, Z. Zou, A. Matsushita, K. Oka, Y. Nishihara, T. Matsumoto, AIRAPT-16, 1997.8, Kyoto
- 26) : Structural Differences of Superconducting and Non-superconducting $PrBa_2Cu_3O_x$ Crystals, J. Ye, Z. Zou, K. Oka, Y. Nishihara, T. Matsumoto, ISS'97, 1997.10
- 27) $PrBa_2Cu_3O_x$ の超伝導、葉金花、Z. Zou、岡邦彦、伊藤利充、西原美一、松本武彦、応用物理学会研究会、9. 7
- 28) $(Fe_{1-x}V_x)_3Al$ の物性、松下明行、山田裕、加藤雅章、西野洋一、水谷宇一郎、日本物理学会、9. 10
- 29) $Pr_2Ba_4Cu_7O_{15}$ 単結晶の圧力下の輸送特性、松下明行、堀井滋、葉金花、山田裕、山田容士、平林泉、日本物理学会、9. 10
- 30) RRh_2B_2C (R=Nd, Sm, Gd) の磁性、名嘉節、葉金花、穴戸統悦、福田承生、人工結晶討論会、9. 11
- 31) $CeRu_2$ の圧力誘起現象、名嘉節、唐捷、竹屋浩幸、平田和人、日本物理学会、9. 10
- 32) スピンラダー系 $(Sr,Ca)_{14}Cu_{24}O_{41+d}$ の高压磁化率、名嘉節、磯部雅朗、室町英治、松本武彦、日本物理学会、9. 10
- 33) $RT_2B_2C_x$ (R=希土類、T=遷移金属、 $0 \leq x \leq 1$) の合成および特性のX依存性、葉金花、松本武彦、穴戸統悦、小原和夫、菅原孝昌、福田承生、人工結晶討論会、9. 11
- 34) $PrBa_2Cu_3O_x$ の超伝導特性と結晶構造の関連II、葉金花、Z. Zou、岡邦彦、西原美一、松本武彦、日本物理学会、9. 10
- 35) 超伝導 $PrBa_2Cu_3O_x$ の高压下における電子輸送現象、葉金花、Z. Zou、岡邦彦、西原美一、松本武彦、松下明行、日本物理学会、9. 10
- 36) 単結晶 $CeRh_2(Si_{1-x}Ge_x)_2$ の強磁場磁化、阿部英樹、鈴木博之、北澤英明、木戸義勇、日本物理学会、9. 10
- 37) Ce を含む超伝導体の圧力効果、名嘉節、東北大金研ワークショップ、9. 11
- 38) Magnetic Transition in RRh_2B_2C (R=Nd, Sm, and Gd), T. Naka, S. Ishida, J. Ye, T. Shishido, T. Fukuda, 7th Joint MMM-Intermag Conference, 1998.1
- 39) 希土類化合物 $RT_2B_2C_x$ (R=希土類、T=遷移金属) の合成と結晶化学、葉金花、穴戸統悦、福田承生、東北大金研ワークショップ、9. 11
- 40) Pressure Effects on Superconducting $PeRa_2Cu_3O_x$, J. Ye, Z. Zou, 1st International Conference on New Theories, Discoveries, and Applications of Superconductors and Related Materials, 1998.2, Baton Rouge
- 41) 圧力下での $CuIr_2(S_{1-x}Se_x)_4$ の電気抵抗と構造変化、唐捷、松本武彦、古林孝夫、松下明行、松本信洋、永田正一、日本物理学会、9. 10
- 42) $CuIr_2(S,Se)_4$ のホール効果、唐捷、宇治進也、寺倉千恵子、名嘉節、松本武彦、古林孝夫、松下明行、松本信洋、永田正一、日本物理学会、10. 3
- 43) In situ X-ray Diffraction and Electrical Resistance Measurements at High pressure and Low Temperature, J. Tang, T. Matsumoto, 第3回日中高压セミナー、1998. 4、四川
- 44) Pressure Dependence of Transport Properties in $CuIr_2(S,Se)_4$, J. Tang, S. Uji, T. Naka, T. Matsumoto, T. Furubayashi, A. Matsushita, S. Nagata, N. Matsumoto, APS, 1998.3, Los Angeles
- 45) Instability of Metallic Phase in $CuIr_2Se_4$ at High Pressure, J. Tang, T. Naka, T. Matsumoto, T. Furubayashi, S. Nagata, N. Matsumoto, SCES, 1998.7, Paris
- 46) Specific Heat of $Ce(Ru,Rh)_2Si_2$ under Pressure, J. Tang, T. Matsumoto, H. Abe, A. Matsushita, SCES, 1998.7, Paris
- 47) Superconducting and Structural Properties of $PrBa_2Cu_3O_x$ Under High Pressure, J. Ye, Z. Zou, K. Oka, Y. Nishihara, A. Matsushita, T. Matsumoto, SCES, 1998.7, Paris
- 48) Pressure Effect on Superconductivity and Structure of $PrBa_2Cu_3O_x$, J. Ye, Gordon Conference, 1998.6, Meriden
- 49) Crystal Structure Analysis of the Superconducting $PrBa_2Cu_3O_x$ Compound, J. Ye, Z. Zou, K. Oka, Y. Nishihara, A. Matsushita, T. Matsumoto, ASCA'98, マレーシア
- 50) Effects of Pressure on the Electrical Resistivity of Iodine-Doped Polyacetylene, A. Matsushita, K. Akagi, T.-S. Liang, H. Shirakawa, ICSM98, 1998.10, モンペリエ
- 51) T.V.Chandrasekhar Rao, 名嘉節、宇治進也、M.J. Higgins, S. Bhattacharya, 日本物理学会、10. 9
- 52) $Ba_2MnZn_2As_2O_2$ の物性、松下明行、T.C.Ozawa、S.M.Kauzlarich、西郡至誠、山田裕、日本物理学会、10. 9
- 53) $PrBa_2Cu_3O_x$ 焼結体の加圧下における電気抵抗及び結晶構造の変化、葉金花、伊豫彰、Z. Zou、西原美一、唐捷、松下明行、日本物理学会、10. 9
- 54) Structural and Superconducting Properties of $PrBa_2Cu_3O_x$, J. Ye, Z. Zou, K. Oka, Y. Nishihara, A. Matsushita, T. Matsumoto, International Rare Earth Conference, 1998.10, Fremantle
- 55) Physical properties of Heusler-type Fe_2VAl compound,

- A. Matsushita, Y. Yamada, EMMA'98, 1998, Zaragoza
- 56) Fe_2VAl の物性、松下明行、山田裕、西郡至誠、日本金属学会、10. 9
 - 57) CuIr_2Se_4 の電子状態の圧力効果、唐捷、宇治進也、名嘉節、川上隆輝、松本武彦、古林孝夫、松下明行、永田正一、日本高压討論会、10. 11
 - 58) $\text{Ce}(\text{Ru,Rh})_2\text{Si}_2$ の高压比熱、唐捷、松下明行、北澤英明、松本武彦、日本物理学会、10. 9
 - 59) $\text{SrBaCa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ と $\text{SrBaCa}_2\text{Cu}_3\text{ClO}_x$ の物性及び結晶構造、葉金花、Z.Zou、西原美一、日本物理学会、11. 3
 - 60) TmTe の高压比熱、唐捷、松本武彦、鈴木孝、松村武、日本物理学会、11. 3
 - 61) CuIr_2Se_4 の圧力誘起構造相転移、唐捷、松本武彦、古林孝夫、松下明行、松本信洋、永田正一、亀掛川年美、J.Z. Hu, F.X. Su, H.K. Mao, 日本物理学会、11. 3
- (誌上)
- (1) J. Ye, T. Shishido, T. Sasaki, T. Takahashi, K. Obara, R. Note, T. Matsumoto, T. Fukuda: Synthesis and Characterizations of New Quaternary Borocarbides $\text{RRh}_2\text{B}_2\text{C}$ (R=rare earth), *Journal of Solid State Chemistry*, 133, 77 (1997).
 - (2) J. Tang, H. Kitazawa, A. Matsushita, T. Matsumoto: High-pressure study of antiferromagnetic order in $\text{CePd}_2(\text{Al,Ga})_3$, *Physica B* 230-232, 208(1997).
 - (3) J. Tang, T. Matsumoto, T. Kosaka, T. Matsumura, N. Mori, T. Suzuki: Structural and electrical properties of TmTe under high pressure, *Advances in High Pressure Research in Condensed Matter*, 419(1997).
 - (4) J. Tang, Y. Okada, Y. Yamada, S. Horii, A. Matsushita, T. Kosaka, T. Matsumoto: Pressure Effect on T_c in $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ (R=Sm, Er, Dy) Superconductors, *Physica C* 282-287, 1443(1997).
 - (5) T. Shishido, J. Ye, T. Sasaki, R. Note, K. Obara, T. Takahashi, T. Matsumoto, T. Fukuda: Growth of the Single Crystals in the Systems with R-Rh-B and R-Rh-B-C (R= rare earth) from Molten Copper Flux, *Journal of Solid State Chemistry*, 133, 82(1997).
 - (6) T. Furubayashi, T. Kosaka, J. Tang, T. Matsumoto, Y. Kato, S. Nagata: Pressure induced metal-insulator transition of spinel CuIr_2Se_4 , *J. Phys. Soc. Japan*, 66, 1563(1997).
 - (7) H. Kitazawa, S. Nimori, J. Tang, F. Iga, A. Donni, T. Matsumoto, G. Kido: Magnetic phase transition of competing system CePtAl , *Physica B* 237-238(1997) pp.212-214
 - (8) T. Matsumura, T. Kosaka, J. Tang, T. Matsumoto, H. Takahashi, N. Mori, T. Suzuki: Pressure induced semiconductor to metal transition in TmTe , *Phys. Rev. Letters* 78, 1138(1997).
 - (9) K. Lii and J. Ye: Hydrothermal Synthesis and Structures of $\text{Na}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$ and $\text{Na}_3\text{In}_2(\text{AsO}_4)_3$, *Synthetic Modifications of the Mineral Alluaudite*, *Journal of Solid State Chemistry*, 131, 131(1997).
 - (10) L. Shi, T. Ohba, T. Hara, J. Ye, M. Tanaka, Y. Zhang: A study of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}$ superconducting crystals by diffuse scattering measurement, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 9, 2585(1997).
 - (11) T. Shishido, J. Ye, M. Oku, K. Kudoh, S. Okada, T. Sasaki, T. Matsumoto, T. Fukuda: Crystal Growth and Characterizations of ErRh_3B_2 , *Journal of Alloys and Compounds*, 248, 18(1997).
 - (12) T. Shishido, H. Yamauchi, K. Kudoh, S. Okada, J. Ye, A. Yoshikawa, H. Horiuchi, T. Fukuda: Solid Solution Range of Boron, Microhardness and Magnetic Properties of the Perovskite-type GdRh_3B Obtained by Arc-melting Synthesis, *Japanese Journal of Applied Physics*, 36, L1436(1997).
 - (13) J. Ye, Z. Zou, A. Matsushita, K. Oka, Y. Nishihara, T. Matsumoto: Pressure Effects on Structure and T_c in Superconducting $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, *Rev. High Pressure Sci. Technol.*, 7, 577(1998).
 - (14) T. Naka, T. Matsumoto, N. Mori, Y. Okayama, Y. Haga, T. Suzuki: Pressure-induced Magnetic Transition in CeP , *Physica B*, (1998)
 - (15) J. Ye, Z. Zou, A. Matsushita, K. Oka, Y. Nishihara, T. Matsumoto: Unusually Large T_c Enhancement in Superconducting $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ under Pressure, *Phys. Rev.*, B58, R619(1998).
 - (16) S. Ishida, M. Suzuki, N. Mori, S. Todo, N. Shiratori: Ultrasonic Study of the High temperature Phase of Fe_3O_4 , *J. Phys. Soc. Jpn.*, 67, 3125(1998).
 - (17) H. Abe, H. Kitazawa, H. Aoki: de Haas-van Alphen Effect Study of CeRh_2Si_2 , *J. Phys. Soc. Jpn.*, 67, 1852 (1998).
 - (18) T. Naka, T. Matsumoto, F. Iga, Y. Nishihara: Pressure Effect on Metal-Insulator Transition in $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$, *Rev. High Pressure Sci. Technol.*, 7, 608 (1998).
 - (19) T. Shishido, J. Ye, S. Okada, K. Kudo, H. Yamauchi, A. Yoshikawa, K. Ohara, T. Sugawara, T. Fukuda: Nonstoichiometry of B in perovskite-type compound GdRh_3B_x and Relation with Boron Content and Hardness, and oxidation resistivity, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 106, 106(1998).
 - (20) Z. Zou, J. Ye, K. Oka, Y. Nishihara: Superconducting $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$, *Physical Review Letters*, 80, 1074(1998).
 - (21) T. Shishido, J. Ye, K. Obara, T. Fukuda: Synthesis of the $\text{GdCo}_2\text{B}_2\text{C}_x$ ($x=0-1$) and Study on the Changing of the Crystal Structure with Carbon Content, x , *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 106, 299(1998).

- (22) J. Ye, Z. Zou, K. Oka, Y. Nishihara, T. Matsumoto: Structural Differences of Superconducting and Non-superconducting $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Crystals, *Advances in Superconductivity X/1*, 215(1998).
 - (23) Z. Zou, K. Oka, J. Ye, Y. Nishihara: Magnetic Characteristics of the Superconducting TSFZ $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ Crystal, *Advances in Superconductivity X/1*, 123(1998).
 - (24) K. Oka, Z. Zou, J. Ye: Crystal Growth of Superconductive $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$, *Physica C*, 300, 200(1998).
 - (25) J. Ye, T. Shishido, T. Matsumoto, T. Fukuda: Arc-melting Synthesis and Crystal Chemistry of $\text{RT}_2\text{B}_2\text{(C)}$ (R=rare earth, T=Rh, Co) Compounds, *Journal of Alloys and Compounds*, 275-277, 76(1998).
 - (26) Z. Zou, J. Ye, K. Oka, Y. Nishihara: Magnetic and Structural Properties of Superconducting $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ grown by TSFZ method, *Journal of Alloys and Compounds*, 275-277, 37(1998).
 - (27) J. Ye, T. Shishido, T. Kimura, T. Matsumoto, T. Fukuda: End member of Rh-based quaternary boro-carbide, $\text{ErRh}_2\text{B}_2\text{C}$, *Acta Crystallographica, C* 54, 1211(1998).
 - (28) T. Shishido, K. Kudoh, S. Okada, J. Ye, M. Oku, H. Horiuchi, T. Fukuda: Electrical Resistivity, Oxidation Resistivity and Hardness of the Single Crystal Compounds in the Er-Rh-B System, *Journal of Alloys and Compounds*, 280, 65(1998).
 - (29) Z. Zou, J. Ye, K. Oka, Y. Nishihara: Synthesis and Properties of $\text{In}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Cu}_2\text{O}_5$ ($x=0, 1$) Compounds, *Journal of Materials Science Letters*, 17, 1191(1998).
 - (30) J. Ye, Z. Zou: Pressure Effects on Oxygen Deficient Superconducting $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, *International Journal of Modern Physics B*, 12, 3235(1998).
 - (31) Z. Zou, J. Ye, K. Oka, Y. Nishihara: Characterization of Superconducting $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, *International Journal of Modern Physics B*, 12, 3242(1998).
 - (32) Z. Zou, J. Ye, H. Kawanaka, T. Minawa, H. Bando, Y. Nishihara: Superconductivity and Crystal Structure of $\text{LaBaCuO}_2\text{BO}_3$, *Advances in Superconductivity XI/1*, 1998. in press.
 - (33) T. Shishido, M. Oku, S. Okada, K. Kudoh, J. Ye, T. Sasaki, Y. Watanabe, A. Toyota, H. Horiuchi, T. Fukuda: Chemical State and Properties of the New Compound $\text{Nb}_5\text{Sn}_2\text{Ga}$ Grown by the Self-component Flux Method Using Tin as a Solvent, *Journal of Alloys and Compounds*, 281, 196(1998).
 - (34) J. Tang, A. deVisser, A. Matsushita, T. Matsumoto: Specific heat of U(Pt,Pd)_3 under pressure, *J. Magn. Magn. Mater.*, 177-181, 465(1998).
 - (35) J. Tang, T. Matsumoto, T. Furubayashi, T. Kosaka: Metal-insulator transition of $\text{CuIr}_2(\text{S,Se})_4$ under high pressure, *J. Magn. Magn. Mater.*, 177-181, 1363(1998).
 - (36) J. Tang, T. Furubayashi, T. Kosaka, S. Nagata, Y. Kato, T. Matsumoto: Structural and transport properties of $\text{CuIr}_2(\text{S,Se})_4$ under high pressure, *High Pressure Science & Technology*, 7, 496(1998).
 - (37) J. Tang, T. Matsumoto, N. Mori: High Pressure Apparatus for in situ X-ray Diffraction and Electrical Resistance Measurement at Low Temperature, *High Pressure Science & Technology*, 7, 1496(1998).
 - (38) A. Matsushita, Y. Yamada: Physical Properties of Heusler-type Fe_2VAl Compound, *J. Magn. Magn. Mater.*, 196-197, 669(1999).
 - (39) J. Tang, T. Matsumoto, H. Abe, A. Matsushita: Specific Heat of the Spin Density Wave State in $\text{Ce(Ru0.85Rh0.15)2Si2}$ under Pressure, *Solid State Comm.*, 109, 445(1999).
 - (40) J. Tang, T. Matsumoto, T. Naka, T. Furubayashi, S. Nagata, N. Matsumoto: Instability of Metallic Phase in CuIr_2Se_4 at High Pressure, *Physica B*, 259-261, 857(1999).
 - (41) J. Ye, Z. Zou, K. Oka, Y. Nishihara, A. Matsushita, T. Matsumoto: Superconducting and Structural Properties of $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ Under High Pressure, *Physica B*, 259-261, 533(1999).
 - (42) Y. Nishihara, Z. Zou, J. Ye, K. Oka, T. Minawa, H. Kawanaka, H. Bando: Superconductive and Non-superconductive $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$, *Bulletin of Materials Science*, 22, 101(1999).
 - (43) T. Shishido, J. Ye, S. Okada, K. Kudo, M. Oku, A. Yoshikawa, H. Horiuchi, T. Fukuda: Relationship between Boron Content and Hardness and Oxidation Resistance of the Nonstoichiometric Perovskite-Type ScRh_3B_x Compound, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 107, 546(1999).
 - (44) J. Ye, S. Sadewasser, J.S. Schilling, Z. Zou, A. Matsushita, T. Matsumoto: Evidence from High-Pressure Experiments that $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ is a Normal $\text{Yb}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ -like Oxide Superconductor, *Physica C*, in press.
 - (45) A. Matsushita, K. Akagi, T.-S. Liang, H. Shirakawa: Effects of Pressure on the Electrical Resistivity of Iodine-doped Polyacetylene, *Synthetic Metals*, in press.
 - (46) S. Ishida, T. Naka, A. Matsushita, J. Ye, T. Shishido, T. Fukuda: The Physical Properties of the New Quaternary Borocarbides $\text{RRh}_2\text{B}_2\text{C}$ (R=Gd, Sm and Nd), *Physica B*, to be published.
- (特許)
- 1) 磁場誘起強磁性珪素化合物、阿部英樹、上原満、松下明行、特願平 11-110885、11.4.19

角度分散型低温高压高精度結晶構造解析に関する研究

重点基礎研究
物性解析部第二研究室
唐 捷, 松下 明行
平成10年度

要 約

本研究では、圧力効果の起源である結晶構造の低温高压下での変化を高精度で捉えるための低温高压高精度結晶構造解析装置を構築し、その実験技術の開発を行った。また、本研究では、同装置を用いて CuIr_2Se_4 の低温高压下での精密構造測定を行った。さらに $\text{CuIr}_2(\text{S,Se})_4$ についても測定を行い、S置換による置換効果と圧力効果の関係を構造変化の観点から調べた。これらの結果から、電子格子相互作用、電子相関と金属―絶縁体転移との関係を明らかにし、転移の機構解明を行った。

1. はじめに

低温高圧力下の研究は物性研究にとって重要である。近年、低温高压の発生技術はめざましく進歩し、広い分野で利用されるようになった。多くの物質材料は圧力下による物性変化に伴って結晶構造も変化する。構造相転移が起こらない場合でも、電子格子相互作用によって、物性変化と構造変化は密接に結びついている。材料物性分野で見出される多彩な圧力効果は特に低温で顕著となる。比較的弱い相互作用によって起こる磁性体や誘電体の相転移や超伝導転移などがその代表例である。高温では熱振動で隠されていたこれらの現象は、低温にすることによってはじめて研究が可能になる。さらに、相転移や反応の速度は温度によって変化させることができ、低温で相転移させることにより、準安定相を出現させることも可能である。

これまで低温高压下での物性測定は様々行われてきたものの、低温高压力下の構造測定には実験上の困難が多いため構造解析はあまり進んでおらず、物性変化と構造変化の関係を明らかにした研究は少ない。低温高压力下構造測定で特に困難な点は、圧力セル中の数百ミクロンという小さい試料に、クライオスタットを通してX線回折実験を行わなくてはならないことにある。冷却によるクライオスタットや圧力セルの熱収縮により試料位置が変化するため、一層難しい技術となる。この他、長時間にわたるX線の露光の間、圧力や温度を一定に保つ技術も必要である。

さて、最近、 CuIr_2Se_4 スピネル化合物が、金属―絶縁体転移を低温高压下で示すことが当所において発見された。普通は絶縁物質は圧力下で金属相になるのが一般的であるが、この物質は圧力下で、絶縁相が安定になるという点で非常に興味深い。その機構はまだ明らかにされていないが、金属絶縁体転移と結晶構造の変化が結びついていると考えられている。

本研究では、圧力効果の起源である結晶構造変化を低温

高压下で高精度で捉えるための低温高压高精度結晶構造解析装置を構築し、その実験技術の開発を行う。そして、同装置を用いて CuIr_2Se_4 の低温高压下での精密構造測定を行い、電子格子相互作用、電子相関と金属―絶縁体転移との関係を明らかにし、転移の機構解明を行うことを目的とした。

2. 低温高压高精度結晶構造解析装置の開発

2-1 低温圧力実験

ダイヤモンドアンビル装置 (DAC) は小型でありながら、高い圧力を発生できるので、低温高压実験に適している。しかしながら、高圧力実験では試料が数百ミクロンと小さくなるので、構造測定は容易ではない。また、低温の発生技術や真空技術が、物性測定技術や高圧力発生技術の他に必要となる。これらは、お互いに相反する条件を要求することが多く、個々の技術は比較的容易でも、全体としてはかなり面倒となることが多い。低温高压実験の場合、温度変化に起因する圧力変化を常に補正して圧力を常に一定に保つ必要がある。そのための手法として、ガス圧を利用し、外部から常に加圧値を制御できるようにするやり方がある。このようなガスによる加圧機構として、ペローズを用いるやり方とメンブレンを用いるやり方がある。ペローズ内蔵型の DAC はどうしても全長が長くなってしまうので、大型のクライオスタットが必要となる。このため、DAC をできるだけ小型にできるメンブレン内蔵型のものを本研究では採用した (Fig. 1)。この機構の欠点としては、メンブレンの動作長が短く、ガasketの予備加圧などの操作には使いづらいこと、加圧中にダイヤモンドが破壊すると、メンブレンも同時に破壊されること、回転止め機構が省略されていることなどである。しかし、これらの欠点は、操作の習熟により回避できると考えられる。

Fig. 2 にクライオスタットの試料部を示す。ダイヤモンドはベリリウムの台座に置かれ、X線に対する窓の開き角は全体で90度である。加圧はDAC内のメンブレンにHeガス

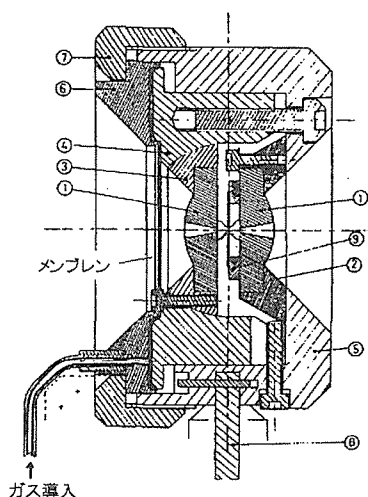


Fig.1 メンブレン内蔵型 DAC

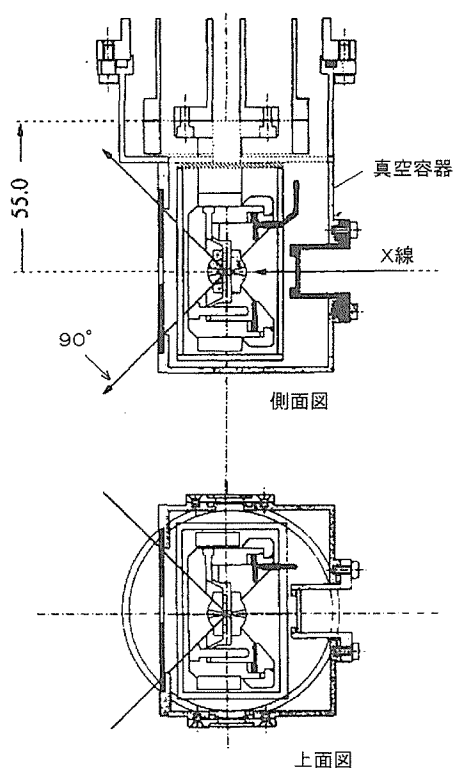


Fig.2 低温高圧力下の X 線回折実験試料部

を導入することで行う。クライオスタット内部の加圧系は、外径1mmのステンレス管により配管されているので、DACにメンブレンを取り付けるのが容易に行える。クライオスタットの窓には、マイラーが張られ、可視光とX線が透過できる。試料位置は、顕微測光系のモニターにより、上下、左右、前後いずれも $10\ \mu\text{m}$ の精度で決めることができる。室温から10Kまで冷却したとき、クライオスタットの熱収縮のため、試料位置は約1mmも上昇するので、試料位置の観察は不可欠である。X線の測定では、2次元検出器のIPの使

用により、デバイリングが全測定でき、回折線の強度測定の精度を向上させることができる。低温でも短時間での測定が可能である。冷凍機による冷却により10Kまでの測定ができる。

Fig.3に示しているように、本装置は最大20GPaの圧力発生を目標として、極めて高い圧力を発生することが可能なダイヤモンドアンビルを用いている。また、温度領域は、試料を含む高圧発生装置をクライオスタット内に設置し、室温から10Kまでの測定が可能となるようにした。さらにX線回折は、バックグラウンドレベルが低く分解能が高い角度分散型によって高精度測定を行った。本装置では、試料の周囲に圧力発生装置及び低温発生装置があるために、通常のX線装置では、強度が弱く回折パターンが不鮮明となる。この問題を解決するためにX線源にタンゲステンを用いモノクロメータを装着することにより高輝度化を行った。

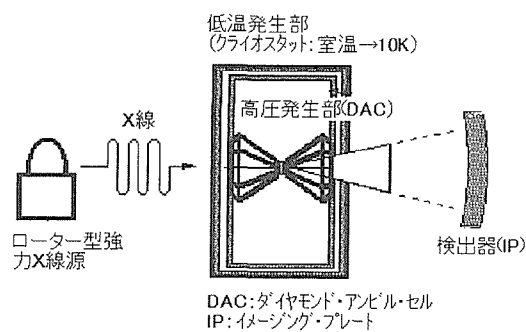


Fig.3 装置概略図

2-2 CuIr_2Se_4 の低温高圧下での精密構造測定

本研究では、同装置を用いて CuIr_2Se_4 の低温高圧下での精密構造測定を行った。さらに $\text{CuIr}_2(\text{S},\text{Se})_4$ についても測定を行い、S置換による置換効果と圧力効果の関係を構造変化の観点から調べた。これらの結果から、電子格子相互作用、電子相関と金属-絶縁体転移との関係を明らかにし、転移の機構解明を行った。

スピネル化合物 CuIr_2Se_4 は常圧室温では金属相であるが、10GPaまでの加圧では、電気絶縁体状態が安定化する。電気抵抗の10Kでの温度係数は、約4GPaで正から負になり、最終的に半導体の振る舞いを示す。SeをSで置換した CuIr_2S_4 も常圧室温では金属相であるが230Kで金属-絶縁体転移をおこすことが知られている。SをSeで置換していくと体積は増加し、転移温度は低下する。Seの置換濃度が80%以上になると、完全に金属的な振る舞いを示すようになる。今回、室温および低温下での高圧X線測定を行って、結晶構造の変化を精密に調べた結果では、Fig.4に示されているように144K、5GPaで、立方晶から正方晶への構造相転移が見られた。これは、 CuIr_2S_4 の場合の金属絶縁体転移と同じであり、したがって4GPaでの電気抵抗の温度係数の変化は、構造相転移によるものと考えられる。また、室温では

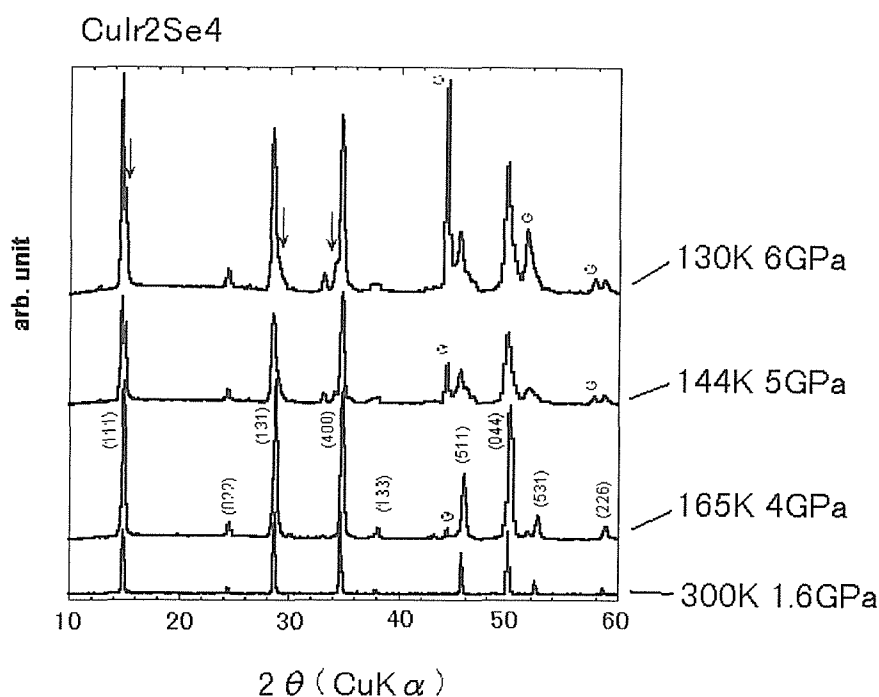


Fig.4 CuIr_2Se_4 の各圧力・温度下での X 線回折パターン

11GPa 付近でこの相転移が見られ、さらに 25GPa 以上でアモルファス化の傾向が観測された。

4. おわりに

超高压を用いて物質の状態や性質を変化させる研究は、新しい物質や物性の探求といった観点からも大変将来性の高い研究であるが、そのなかでも基礎データとして重要なのは超高压下の物質の構造変化である。本研究では、超高压・低温という極めて難しい条件のもとで物質の構造を決めることができる装置を立ち上げ、実際に $\text{CuIr}_2(\text{Se},\text{S})_4$ という物質の構造変化を検出することに成功した。興味深い量子現象の多くが低温で生ずることを考えれば、本研究の成功により、今後の超高压物性研究を進めることに資すると考えられる。

研 究 発 表
口 頭 発 表

「 CuIr_2Se_4 における圧力誘起構造相転移」

唐 捷、松下明行、古林孝夫、松本武彦、亀卦川卓美、永田正一; 日本物理学会第 54 年会

論 文 発 表

"Crystal Structure of High Pressure Phase in CuIr_2Se_4 and CuIr_2S_4 "

J. Tang, A. Matsushita, T. Furubayashi, T. Matsumoto, T. Kikegawa, and S. Nagata, to be published, High Pressure Research,

高対称性金属錯体の縮退した基底電子配置と電子遷移に関する研究

振興調整費重点基礎研究

物性解析研究部

砂金 宏明, 加賀屋 豊, モハメド・ハサン・ザヒール

平成10年度

要 約

- (1) 5価アンチモンのフタロシアニン錯体, $[\text{Sb}(\text{pc})\text{Cl}_2]^+$ (pc^- = フタロシアニンジアニオン), の一電子還元体 (ラジカルアニオン) を, 電気化学的方法を用いずにまた副反応を併発することなく発生させる簡便な方法を見いだした。
- (2) $[\text{Sb}(\text{pc})\text{Cl}_2]^+$ を電気化学的に還元し, 生成した一電子還元体 (ラジカルアニオン) の分光光学 (電子遷移) 的性質を電子吸収分光法及び磁気円偏光二色分散分光法により明らかにし, 特に測定温度を低下させるとともにその磁気円偏光二色分散スペクトル強度が著しく増加することを見いだした。
- (3) 上記の磁気円偏光二色分散スペクトルの温度変化を一電子還元体の基底電子状態に基づいて考察し, 還元後も当該錯体の対称性が保たれており, 基底電子配置が二重に縮退していることを推定した。

1. 緒 言

分子1個が1個の素子として働く分子素子は, 現在最も魅力的で挑戦的な研究分野の1つであり, このような素子の実現が可能になれば, 単に学術的な興味にとどまらず, 理論的限界の見え始めた電子素子の集積度の高度化にも福音をもたらすだろう。¹⁾ 酵素・蛋白質等のある種の生体内物質は分子素子の好例とみなすことができる。その反応中心にはしばしばある種の金属が存在し, その存在が反応中心として機能する上で重要な特異な電子状態をもたらすことが知られている。本研究で特に注目しているのは不對電子が安定化する化合物 (ラジカル) である。その様な物質は, 分子性導電物質, 光電変換物質, 磁気光学材料, および分子強磁性体等の候補として関心を集めている。ところが一般に, 不對電子は対を作ろうとするために化学的に不安定であり,

容易に二量化したり他の化学種 (例えば酸素・水) と反応する。本研究の目的は, このような特異な電子状態を示す安定な物質を人為的に作り出すことであり, 特に当該研究テーマではアンチモンとフタロシアニンとの錯体の一電子還元体 (ラジカルアニオン) の電子状態を探ることを目的としている。

フタロシアニンは, 図1にも示す通り, 対称性の高い大きな共役 π 電子系化合物であり, その金属錯体は太陽電池, 光記録材料, 酸化還元触媒等21世紀の夢の材料とも言われている。²⁾ 金属フタロシアニン錯体は可逆な一電子酸化あるいは還元を受けることが知られているが, その結果生じた不對電子が大きな共役系により安定化することが期待できる。実際当研究室において, フタロシアニンと希土類金属とが2:1の組成を持つ金属錯体では, 不對電子を持つ状態が最も安定であることを明らかにしてきた。³⁾ 同様の化合物を作

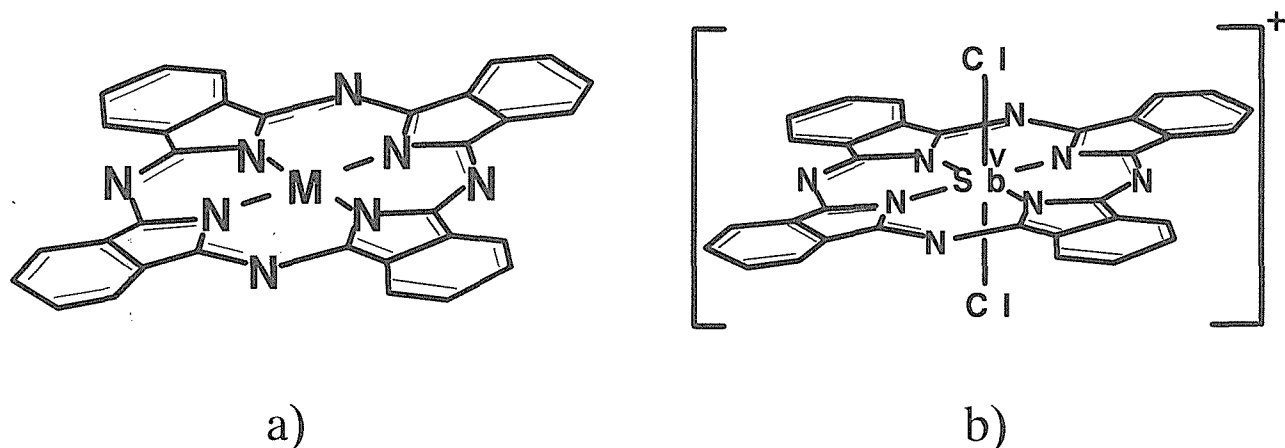


図1 金属フタロシアニン錯体の分子構造: a) 一般的な金属フタロシアニン錯体, b) 本研究で取り扱うジクロロ (フタロシアニナト) アンチモン (V) 錯体

る目的で、希土類金属と同じ価数で同程度のイオン半径を持つビスマスの錯体の合成を試みたが、ビスマス錯体の化学的不安定性の故にこの目的は果たせなかった。^{4,5)}そこで本研究ではより安定な化合物を作る目的で、ビスマスよりもイオン半径が一回り小さい(周期表で1周期上の)3価のアンチモンを研究対象として取り上げた。しかしながら実際に得られた錯体においてアンチモンは5価であり、さらにこの錯体が既知のフタロシアニン錯体とは著しく異なる物性を示すことを明らかにしてきた。⁶⁻⁸⁾特筆すべきは本錯体の異常に高いフタロシアニン環還元電位であり、既知のフタロシアニン錯体のそれよりも1 V近くも正電位側にシフトしていること、即ち、この錯体は非常に強い酸化剤であり、自らが容易に還元されることが判った。さらにこの錯体を還元して安定なラジカルアニオンを発生させ、その電子吸収スペクトル及び磁気円偏光二色分散スペクトルを測定した結果から、この錯体の骨格(フタロシアニン環)が還元後も高い対称性を保っていることを推定した。⁷⁾また電気化学的測定によるこの錯体の第四還元までの還元電位の測定結果はこの結論を強く支持し、さらに第二還元後もその対称性は保持されている、という結論が得られた。⁸⁾

ある分子がフタロシアニンの様に高い対称性を持つ場合(一般的には3回回転軸より高い対称要素を有する場合)その分子は複数の同一エネルギー準位に複数の独立した分子軌道を持ち得る(図2)。このような軌道を「縮退した軌道」と言う。また同一のエネルギー準位に複数の状態が存在する場合、同様に「縮退した状態」という。この「縮退した」軌道(状態)は、磁場・電場等の摂動があつて初めてとける(エネルギー準位が分裂する)。

フタロシアニン環が一電子還元後も D_{4h} の対称性を保っているという示唆は大変興味深い。何故なら一般に縮退した電子軌道に不対電子が存在する場合、分子が歪んで対称性の低下が起こり、縮退がとける(ヤーン・テラー効果)ことが知られているからである。またもし更にもう一電子還元後もその対称性を保っていれば、フタロシアニンの最低空軌道(LUMO)は二重に縮退しているの、二電子還元体の基底状態は三重項状態(新たに加えられた二電子は対

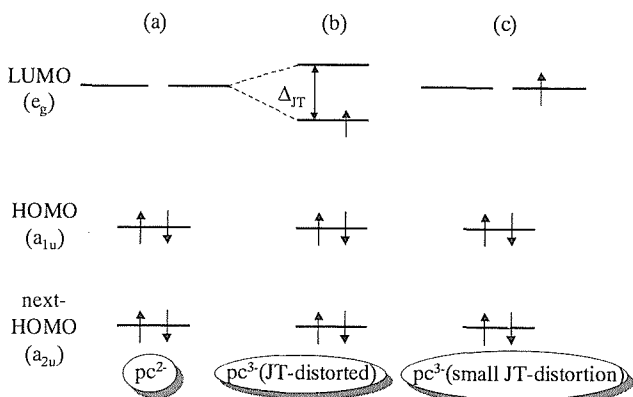


図2 縮退した軌道とヤーン・テラー効果

を作らず、スピンを揃えている)となるはずである。この仮説は、もし三重項状態が基底状態であるとすれば、この錯体は新しいタイプの分子磁石のユニットとなりうる、という重要な示唆を含んでいる。対称性の高い分子の縮退した電子軌道を利用し不対電子のスピン向きを揃えることが出来れば、その分子は分子磁石の構成単位となりうる。本研究の目的は、同錯体が還元後も高い対称性を保ち、縮退が解けていないことを分光学的に検証することにある。

2. 実験

2-1. 試薬：三塩化アンチモン無水物($SbCl_3$)は高純度化学製99.9%のものをそのまま用いた。錯体の化学的還元には純度99.9%の粒状(田中貴金属製直径約3 mm, 約240 g)の金属銀を用いた。その他の試薬は市販の試薬純度のものをそのまま用いた。電気化学測定に用いたジクロロメタンは、アルゴン気流下五酸化二リン上で還流した後蒸留した。フェロセンについては、市販の試薬特級品を、昇華を3度繰り返して精製した。過塩素酸テトラブチルアンモニウム(TBAP)については、既知の方法⁹⁾により合成・精製した。

2-2. ヘキサクロロアンチモン(V)酸ジクロロ(フタロシアニナト)アンチモン(V)錯体,

$[Sb(pc)Cl_2]^+SbCl_6^-$ の合成

11.2 g のフタロニトリルと10.0 g の三塩化アンチモン($SbCl_3$)の混合物(モル比2:1)をフラスコに入れ、容器中をアルゴンで置換した後に密閉し、攪拌しながら150℃で十時間加熱した。得られた粘性暗緑色組成生物のうち5 gをジクロロメタンに懸濁させ、目的の錯体を抽出し、ほぼ等容積のヘキサンを加えることにより、緑色の固体を得た。これをさらにジクロロメタン/ヘキサンから再結晶すると、0.8 gの緑色の結晶性粉末 $[Sb(pc)Cl_2]^+SbCl_6^- \cdot CH_2Cl_2$ が収率13.5%(三塩化アンチモンに対して)で得られた。元素分析値; C, 35.15%; H, 1.67%; N, 10.49%。理論値($C_{33}H_{18}N_8Cl_{10}Sb_2$ として); C, 35.24%; H, 1.61%; N, 9.97%。

2-3. 酸ジクロロ(フタロシアニナト)アンチモン(V)錯体ラジカルアニオン種, $[Sb(pc)Cl_2]^{\cdot-}$ の化学的発生

質量既知の $[Sb(pc)Cl_2]^+SbCl_6^-$ 錯体を体積既知のジクロロメタンに溶解し、その溶液に15分間アルゴンを通気することにより脱酸素を行った。アルゴン通気による溶媒の蒸発に伴う濃度変化を補正するために、溶液の電子吸収スペクトルを測定し、その吸収極大波長(726 nm)における吸光度から、既知のモル吸光係数を用いて正確な濃度を算出した。この溶液(約 $5-7 \times 10^{-6} M$; 110 ml)をアルミホイルで遮光し、金属銀(10個)を加え、室温でかくはんした。かくはんの間、溶液の色は徐々に黄緑から青紫へと変化した。また錯体の電子吸収スペクトルの変化は図3に示す通りに変化

し、726nmの特徴的な吸収帯の強度が時間とともに減少し、同時に599及び1059nmに新しい吸収帯が現れた。反応終了後の電子吸収スペクトル(図2)は既知のアンチモン-フタロシアニン錯体の一電子還元体($\text{pc}^{\cdot-}$ 種)のスペクトルと一致した。⁷⁾ また346, 386, 436, 630, 及び762nmに等吸収点が観測され、この溶液中には原料の $[\text{Sb}(\text{pc})\text{Cl}_2]^+$ と一電子還元体 $[\text{Sb}(\text{pc})\text{Cl}_2]^{\cdot-}$ の二つの化学種の平衡混合物であることが明らかになった。

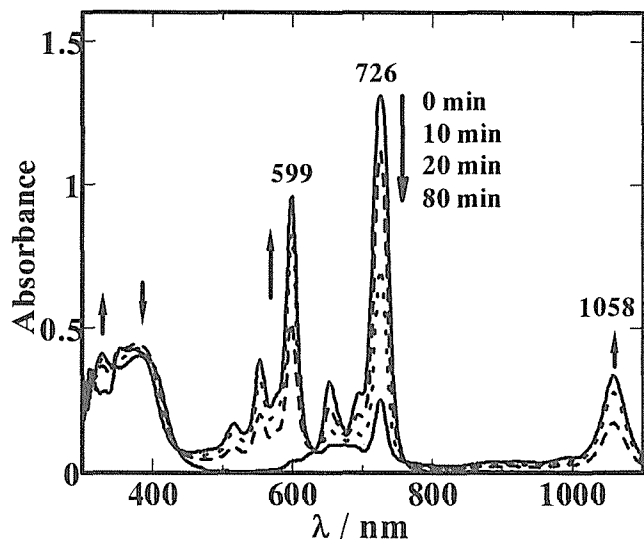


図3 a) 錯体のジクロロメタン溶液中における金属銀による接触還元に伴う電子吸収スペクトルの変化

2-4. 分光測定

磁気円偏光二色分散スペクトルについては、最高0.67 Tまで発生できる電磁石(日本分光製 MCD-104)を装備した日本分光J-720型磁気円偏光二色分散計を用いて行った。測定温度は、日本分光製クライオスタートCRYL-320及び同社製TC-22 A温度制御装置を用いて、 $+10^{\circ}\text{C}$ ～ -80°C の範囲で任意の温度($\pm 0.2^{\circ}\text{C}$)に設定した(注: 純粋なジクロロメタンの凝固点は -96°C)。室温における電子吸収スペクトルは、島津UV-160 A分光光度計または日立U-3500自記分光光度計に記録した。低温における磁気円偏光二色分散スペクトル測定においては、特に断らない限り磁場を0.647 Tに設定した。また特に断らない限り、磁気円偏光二色分散スペクトルにおける信号の符号は、光の進行方向と磁場の方向が平行である場合について記している。また低温における電子吸収スペクトルは、電磁石を用いずに、J-720型自記円偏光二色分散計を用いて行った。すべての測定は元素分析値が既知の試料について行った。

2-5. 電気化学測定

サイクリックボルタンメトリーは、北斗電工HB-104関数発生器および理化電気RY11 A型XY記録計に接続した北斗電工HA-501ポテンショスタット/ガルバノスタットを用い、通常の三電極法により $23.0 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ でアルゴン雰囲気

下で行った。作用電極としてグラッシーカーボン電極を、対向電極として白金線をそれぞれ用いた。銀線/0.01 M硝酸銀(0.1 M過塩素酸テトラブチルアンモニウムのアセトリル溶液)を参照電極とし、0.1 Mの適当な支持電解質の溶液を塩橋(バイコールガラス製)で測定セルから分離した。測定の最後にフェロセンを系内に加え、その酸化還元対の半波電位(Fc^+/Fc)を内部標準として用いて校正を行った。すべての測定は元素分析値が既知の試料について行った。

3. 結果および考察

3-1. ラジカルアニオン種の発生

$[\text{Sb}(\text{pc})\text{Cl}_2]^+[\text{SbCl}_6]^-$ のジクロロメタン溶液中におけるサイクリックボルタモグラムを図4に示す。 -0.04V 及び -0.42V vs. Ag^+/Ag に第一及び第二還元波がそれぞれ観測された。これらの還元が可逆な一電子過程であり、中心のアンチモン(V)イオンではなくフタロシアニン上で起こっていることは既に報告した通りである。また特筆すべきはその第一フタロシアニン環還元電位であり、既知の金属フタロシアニン錯体のそれより1 V程度陽極側にシフトしている。これらの還元電位については、種々の対陰イオンの塩(過塩素酸塩、四フッ化ホウ酸塩、六フッ化リン酸塩)についても測定したが、対陰イオンの種類に関係ないことは既に報告してきた通りである。⁸⁾ この錯陽イオンの第一還元電位が Ag^+/Ag に対して -0.04V であることは即ち、この錯陽イオンは

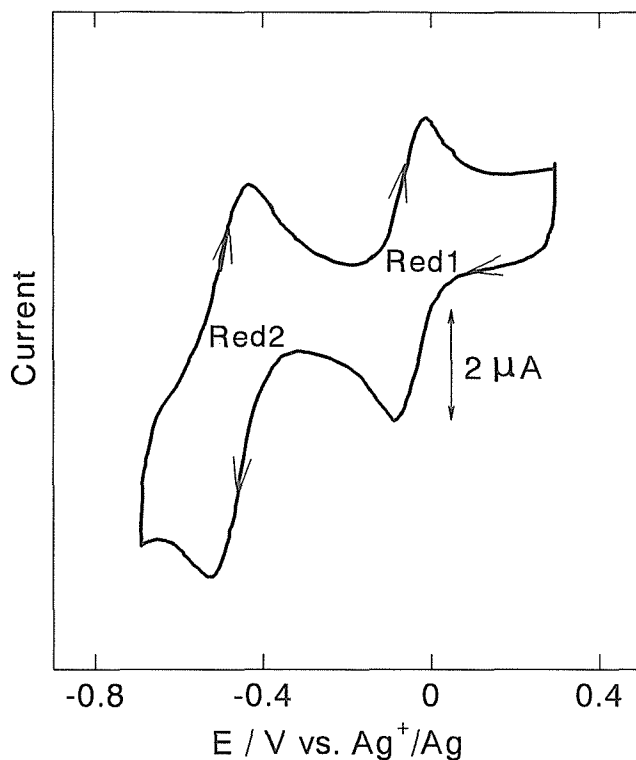


図4 アンチモン-フタロシアニン錯体のジクロロメタン溶液中におけるサイクリックボルタモグラム

金属銀に還元され得ることを示唆しているが、これは実際に図3に示すように実験的に確かめられた。

一般にフタロシアニン (pc^{2-}) の還元電位は十分卑である¹⁰⁾ ために、その一電子還元種 (pc^{3-}) が発生しても溶存する酸素や水分を還元し、自身は容易にもとの化学種 (pc^{2-}) へと再酸化される。従って (pc^{3-}) 種の分光学的性質を測定するのに十分な濃度で発生させるためには、乾燥した溶媒・電解質を用い、十分に脱酸素した雰囲気中で定電位電解を行う¹¹⁾ か、或いは同様に十分に乾燥・脱酸素された雰囲気中で金属ナトリウムの様に活性な金属を用いて還元せざるを得なかった。¹²⁾ 前者の場合、分光測定を電気化学的に制御した複雑な測定系が必要であり、後者の場合は還元剤の化学量論を厳密に制御することが必要であり (フタロシアニンは一般に4電子までを段階的に受け入れることが知られている¹⁰⁾)、またしばしば好ましくない副反応を併発することが知られている。¹³⁾ 実際このアンチモン錯体の場合も、化学的に還元すると、副反応を併発し、系内に分光測定上好ましくない不純物が発生することを報告してきた。これは恐らく、この錯陽イオンが非常に還元されやすいことに加え、第一還元電位と第二還元電位が互いに近い ($\Delta E = -0.4 \text{ V}$) ために、一般的には弱い還元剤でも反応が第一還元にとどまらず、第二還元及びより高次の還元反応まで引き起こし、しかも第一還元体が化学的に安定であるのに対し第二還元体はサイクリックボルタンメトリーの時間スケールでも不安定であるためであると考えられる。⁸⁾ 一方、銀の酸化電位が錯体の第一還元電位とほとんど一致しているために、金属銀に錯体に電子一個を押し込む還元力はあるが、第二還元電位から離れているため、二個目の電子を押し込む還元力はない。従ってどんなに過剰の銀が系内に存在しても、第一還元しか起こらない。本研究で見出した金属銀による一電子還元体の発生方法は、単に簡便だけではなく、以上の観点からも非常に優れた方法である。さらにこの方法では、副生成物である銀イオンが紫外～近赤外光波長域に吸収を持たないため、この波長域における分光測定の妨害をしない。従って目的とする一電子還元種の分光特性だけが得られる点においても本研究には都合がよい。

3-2. ラジカルアニオン種の分光学的性質

3-2-1. 室温における測定

金属銀による還元で発生させたアンチモン-フタロシアニン錯体の一電子還元体 (ラジカルアニオン) のジクロロメタン中における電子吸収並びに磁気円偏光二色分散スペクトルを図5に示す。両者のスペクトルはいずれも、既知の電気化学的に発生させたラジカルアニオンのスペクトルと一致している (注: 前報では近赤外光波長域のスペクトルは報告していない)。即ち、電子吸収スペクトルにおいては328, 382, 553, 599, 及び1059 nmに吸収帯を示し、既に報告した通り、それぞれB帯, LMCT吸収帯, $n \rightarrow \pi^*$ 遷移, $\pi^* \rightarrow \pi^*$ 遷移, 及びQ帯と帰属できる。⁷⁾ また磁気円偏光二色

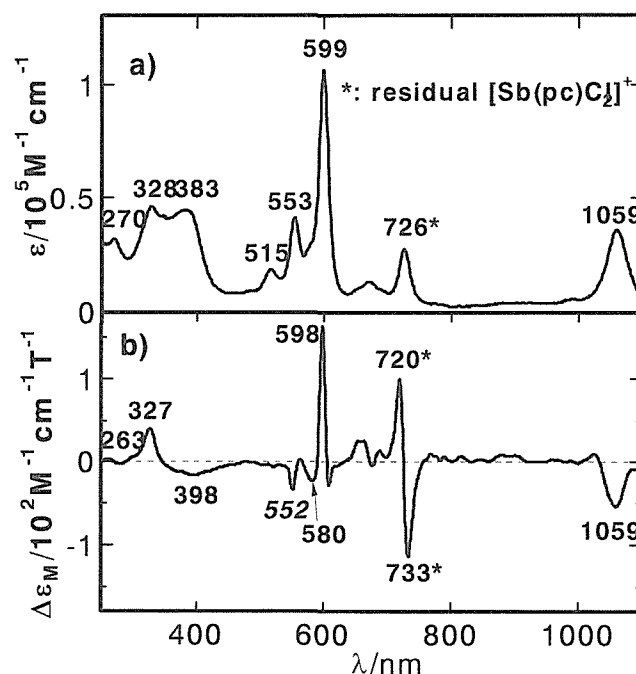


図5 ラジカルアニオンのジクロロメタン溶液中における
a) 電子吸収およびb) 磁気円偏光二色分散スペクトル

分散スペクトルにおいては328 (+), 599 (+), 及び1059 (—) nmに3本のシャープな信号を示した (括弧内の符号は磁気円偏光二色分散スペクトルにおける符号を表す)。特に1059nmにおける吸収帯はフタロシアニンのラジカルアニオン種に特有のマーカーバンドである。前報ではその磁気円偏光二色分散スペクトルについては報告しておらず、本研究で初めて近赤外領域におけるその詳細が明らかになった。この信号も他の吸収帯と同様にシグナルの極小波長と電子吸収スペクトルの吸収極大波長が一致しており、かつ他の信号とは孤立しているので、その結果は前報における議論とは矛盾していない。

フタロシアニンの化学的還元にはしばしば副反応を伴い、副反応生成物が近赤外波長域に (ラジカルアニオン種特有のマーカーバンド以外に) ブロードな吸収を示すことが報告されているが、¹³⁾ 図3から明らかに800–1000nm波長域には目立った吸収帯は観測されず、副反応生成物による吸収は無視できる。また図中、電子吸収スペクトル中の726nmにおける吸収帯並びに磁気円偏光二色分散スペクトル中の同波長を中心とする微分型のシグナル (ファラデーのA項) は、いずれも未反応の錯陽イオン, $[\text{Sb}(\text{pc})\text{Cl}_2]^+$, によるものと帰属される。

特筆すべきはここで得られたラジカルアニオンの電子吸収ならびに磁気円偏光二色分散スペクトルの単純さであり、Stillmanらの報告したスペクトル^{11,13)}とは大きく異なることである。彼らは亜鉛及びマグネシウムのフタロシアニン錯

体ラジカルアニオンの電子吸収ならびに磁気円偏光二色分散スペクトルを報告しているが、本研究におけるアンチモン-フタロシアニン錯体のスペクトルよりはるかに複雑である。即ち、550–650nmの領域に、強度がほぼ等しく、かつ磁気円偏光二色分散スペクトルの符号だけが異なる1対のガウス型の吸収帯が現れる事を報告し、このスペクトル強度が測定温度に無関係にほぼ一定であることを報告した。これは、亜鉛及びマグネシウム錯体の磁気円偏光二色分散スペクトルがファラデーのB項だけからなることを意味している。電子遷移が縮退した場合に現れるファラデーのA項やC項と異なり、B項はどのような場合にも現れる。従ってファラデーのA項（未反応の $[\text{Sb}(\text{pc})\text{Cl}_2]^+$ によるシグナルを除いて）や温度依存性の項（C項）が現れないことから、彼らは、フタロシアニン環が一電子還元後にヤーン・テラー効果により対称性が D_{4h} から少なくとも C_{2v} まで低下し、縮退がとけたと結論している。既知の金属フタロシアニン錯体が、還元後に著しいヤーン・テラー効果により縮退がとけることは良く知られている。^{11,13,14} しかしながらアンチモン錯体の場合、図5より明らかに、磁気円偏光二色分散スペクトルが正（328および599nm）および負（1059nm）の孤立したシグナルだけからなり、正と負のシグナルは互いに十分離れている。このことは、この磁気円偏光二色分散スペクトルがファラデーのB項だけの寄与である（B項は如何なる場合でも現れる）とは考えにくいことを意味し、基底状態が一電子還元後も著しいヤーン・テラー効果を受けずに二重に縮退していることを示している。

3-2-2. 温度変化

3-2-1において、室温におけるアンチモン-フタロシアニン錯体ラジカルアニオンの磁気円偏光二色分散スペクトルの単純さから、ファラデーのB項だけが支配的であるとは考えにくいことを議論した。またスペクトルの形状が微分型でなくガウス型である点に基づき、ファラデーのA項が支配的でないことは明らかであるから、このスペクトルはファラデーのC項が支配的であると考えられる。即ち、このラジカルアニオンの基底電子状態が二重に縮退していることが考えられる。このことを実験的に明らかにするために、磁気円偏光二色分散スペクトルの温度変化を調べた。測定温度を+10～-80℃の範囲で変えて磁気円偏光二色分散スペクトルを測定した結果を図6に示す。最も特徴的な599nmの磁気円偏光二色分散スペクトル強度は、測定温度低下とともに大きくなり、-80℃における強度は+10℃の時より72%増大した。この温度変化は完全可逆であり、+10℃まで昇温すると元のスペクトルを再現した。さらに599nmにおける磁気円偏光二色分散スペクトル強度を絶対温度の逆数に対しプロットすると、図7の様になり一次の依存性を示すことが判った。以上のことは、ラジカルアニオンの磁気円偏光二色分散スペクトルにおいては、主にファラデーのC項が寄与していることを示しており、基底

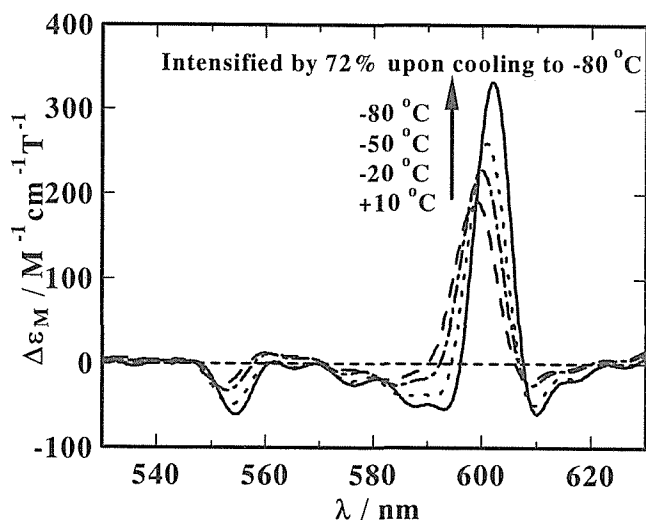


図6 ラジカルアニオンのジクロロメタン溶液中における磁気円偏光二色分散スペクトルの温度依存性(599nm)。濃度： $6.09 \times 10^{-7} \text{M}$

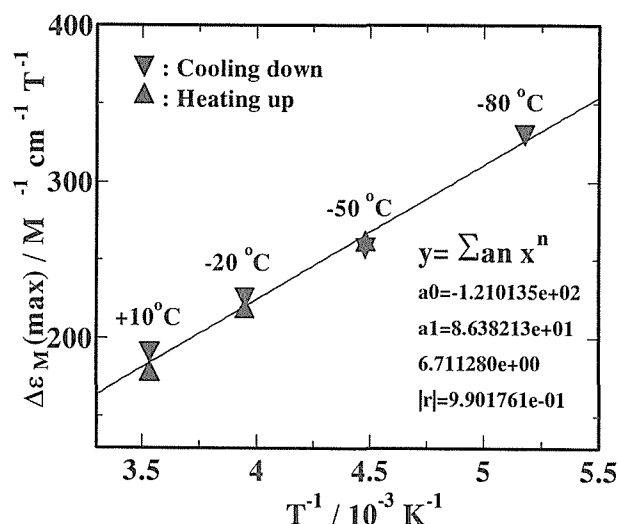


図7 599nmにおける磁気円偏光二色分散スペクトル強度と絶対温度の逆数との関係

状態が一電子還元後も二重に縮退していることを示唆している。

一般に縮退した軌道に電子が入った場合（かつその軌道が電子で満たされない場合）、分子の骨格が歪み、その対称性が低下することにより、軌道の縮退が解け、電子的に分子の基底状態が安定化する（ヤーン・テラー効果）ことが知られている。^{11, 13} フタロシアニンのLUMOが二重に縮退していることは良く知られている。¹¹⁻¹³ 一電子還元を受けることはこの縮退したLUMOに電子が入ることに相当するので、フタロシアニン環の還元後にヤーン・テラー効果が起こることは特段不思議なことではない。実際に二電子還元体がESR信号を示さない¹⁵ことや、一電子還元体の磁気

円偏光二色分散スペクトルの研究から、還元後に顕著なヤーン・テラー効果が起きている^{11,13)}ことが報告されている。それにも拘わらず本研究においてフタロシアニンの一電子還元体の磁気円偏光二色分散スペクトルについて、大きな温度依存性が観測されたことは、一電子還元後もフタロシアニン環が顕著なヤーン・テラー歪みが起きず、分子の対称性が保持されていることを示唆している。

この顕著なヤーン・テラー効果の有無は、中心金属のイオン半径、測定に用いた溶媒の種類(性質)、および分子構造との関連から議論することが出来る。まず第一に、中心金属のイオン半径を同じ6配位で比較すると、亜鉛(II)およびマグネシウム(II)がそれぞれ0.745および0.72 Åであるのに対し、アンチモン(V)のそれは0.61 Åと小さい。¹⁵⁾ 第二に本研究は中心金属への配位能力を持たないジクロロメタン溶液で行ったが、既知の一電子還元体分光学的性質は配位能力を持つ溶媒(DMF(ジメチルフォルムアミド)あるいはDMA(ジメチルアセトアミド))中で調べられている。配位性の溶媒中においては溶媒分子は中心金属に配位し、平面4配位よりむしろ、溶媒分子をアピカル配位子とした四角錐5配位構造をとると予想される。一方、ジクロロメタン溶液中ではそのような効果はほとんど無視できると考えて良い。即ち平面4配位構造をとると予想される。以上のことを総合すると、配位性溶媒中における亜鉛およびマグネシウム錯体は非対称な溶媒和を受け、その結果中心金属の位置はフタロシアニンの面から浮き出た構造を取ると考えられる。実際、アピカル配位子をもつ亜鉛やマグネシウムのフタロシアニン錯体においては、中心金属がキャビティーの内部に収まりきらず、フタロシアニン面より浮き上がっている構造であることが知られている;^{16,17)}例えばトリエチルアミンをアピカル配位子に持つ亜鉛の錯体の場合、亜鉛イオンはフタロシアニン面より約0.5 Å程度浮き出ていることがX線構造解析の結果明らかになっている。¹⁷⁾ 他方、アンチモン錯体, $[\text{Sb}(\text{pc})\text{Cl}_2]^+$ 、の分子構造を単結晶X線構造解析によって決定することに、極最近成功した。¹⁸⁾ その結果、フタロシアニン環自身の構造には何ら異常が見られず、一方でフタロシアニン環のキャビティーに中心金属のアンチモンが収まっていることが明らかになった。

ヤーン・テラー歪みは分子の振動の方向に起こるので、分子面骨格がルーズであれば分子面内振動は容易に起こり、従ってヤーン・テラー効果は顕著になると考えられるし、逆に骨格がリジッドであれば分子面内振動は抑制され、その結果ヤーン・テラー効果は無視できるほど小さくなる可能性がある。フタロシアニン環に限って議論をすれば、フタロシアニン環のキャビティーに中心金属がフィットしていればフタロシアニン骨格はリジッドになり、他方フタロシアニン環のキャビティーから中心金属が浮き出ればフタロシアニン環はルーズになると考えられる。即ち、アンチモン錯体の場合、キャビティー内の中心金属の存在がフタロ

シアニン環骨格のヤーン・テラー効果を小さくし、亜鉛やマグネシウム錯体の場合、非対称な溶媒和の結果キャビティーから中心金属が浮き出たためフタロシアニン骨格がルーズになり、ヤーン・テラー効果が無視できなくなるものと考えられる。

4. 結 言

アンチモンのフタロシアニン錯体, $[\text{Sb}(\text{pc})\text{Cl}_2]^+$ 、の一電子還元体(ラジカルアニオン)をジクロロメタン溶液中で金属銀と接触させることにより、室温で容易に、しかも副反応を併発することなく発生させることに成功した。さらにこの化学種の磁気円偏光二色分散スペクトルは、測定を行った+10〜80℃の範囲で著しい温度依存性を示し、測定温度の低下とともに増大することを明らかにした。また−80℃における磁気円偏光二色分散スペクトル強度は、+10℃におけるスペクトル強度の72%増大していることを明らかにし、かつスペクトル強度が測定温度の逆数に一次の依存性を示すことを明らかにした。以上のことからこのラジカルアニオンの磁気円偏光二色分散スペクトルにおいては、主にファラデーのC項が支配的であり、従ってこの化学種の基底状態は二重に縮退していることを示唆した。このことから錯体の骨格はフタロシアニン環還元後も著しいヤーン・テラー歪みを受けず、その対称性が低下していないことを推定した。

フタロシアニン環が一電子還元後も D_{4h} の対称性を保っているという示唆は大変興味深い。もし更にもう一電子還元後もその対称性を保っていれば、フタロシアニンのLUMOは二重に縮退しているので、二電子還元体の基底状態は三重項状態(新たに加えられた二電子は対を作らず、スピンを揃えている)となるはずである。この仮説は、もし三重項状態が基底状態であるとすれば、この錯体は新しいタイプの分子磁石のユニットとなりうる、という重要な示唆を含んでいる。残念なことに二電子還元体が化学的に不安定であるため、この系においてはこの仮説の分光学的な検証はできなかった。二電子還元体が安定化する新しい化合物の合成の試みは、目下進行中の研究課題の一部として行われている。

5. 文 献

- 1) 例えば、相澤益男、応用物理、64(1995)、974。
- 2) "Phthalocyanines; Properties & Applications," ed by Leznoff, C. C. and Lever, A. B. P., VCH Publications, New York, Vol. 1-4.
- 3) Isago, H. and Hasegawa, R.: Chem. Express, 4(1989), 233.
- 4) Isago, H. and Kagaya, Y.: Bull. Chem. Soc. Jpn., 67(1994), 383.
- 5) Isago, H. and Kagaya, Y.: Bull. Chem. Soc. Jpn., 67(1994), 3212.

- 6) Kagaya, Y. and Isago, H.: Chem. Lett., 1994, 1957.
- 7) Isago, H. and Kagaya, Y.: Bull. Chem. Soc. Jpn., 69(1996), 1281.
- 8) Kagaya, Y. and Isago, H.: Bull. Chem. Soc. Jpn., 70(1997), 2179.
- 9) Sawyer, D. T. and Roberts, Jr., J. L., "Experimental Electrochemistry for Chemists,"
- 10) Lever, A. B. P., Milaeva, E. R., and Speier, G., "Phthalocyanines; Properties & Applications," ed by Leznoff, C. C. and Lever, A. B. P., VCH Publications, New York, Vol. 3, Chap. 1.
- 11) Mack, J., Kirkby, S., Ough, E., and Stillman, M. J.: Inorg. Chem., 31(1992), 1717.
- 12) Stillman, M. J. and Noyokong, T.: "Phthalocyanines; Properties & Applications," ed by Leznoff, C. C. and Lever, A. B. P., VCH Publications, New York, Vol. 1, Chap. 3.
- 13) Mack, J. and Stillman, M. J.: J. Am. Chem. Soc., 116(1994), 1292.
- 14) Clack, D. W., Hush, N. S., and Yandle, J. R.: Chem. Phys. Lett., 1(1967), 157.
- 15) Shannon, R. D.: Acta Crystallogr., Sect. A, 32(1976), 751.
:Shannon, R. D. and Prewitt, C. T., Acta Crystallogr., Sect. B, 25(1969), 925.
- 16) Fischer, M. S.; Templeton, D. H.; Zalkin A. and Calvin, M.; J. Am. Chem. Soc., 93(1971), 2622.
- 17) Kobayashi, T.; Ashida, T.; Uyeda, N.; Suito E. and Kakudo, M.; Bull. Chem. Soc. Jpn., 44(1971), 2095.
- 18) Isago, H.; Ye, J.; Kagaya, Y.; Adachi, K.; Kawata, S.; manuscript in preparation.
- Leznoff, M. F. Ryan, R. A. Metcalfe, R. Davids, and A. B. P. Lever, Bull. Chem. Soc. Jpn., 71, 1039-1047(1998).
- 2) Rapid Reactions of Phthalocyanines with Tellurium Tetrachloride in Non-aqueous Solutions, Y. Kagaya and H. Isago: J. Porphyrins and Phthalocyanines, in press.
- 3) An Adjacent Dibenzotetraazaporphyrin: A Structural Intermediate between Tetraazaporphyrin and Phthalocyanine, N. Kobayashi, H. Miwa, H. Isago, T. Tomura: Inorg. Chem., 38, 479-485(1999).
- 4) Synthesis and NMR Studies of a Single Isomer of an Alkynyl Substituted Binuclear Phthalocyanine, H. Isago, D. Terekhov, and C. C. Leznoff, J. Porphyrins Phthalocyanines, 1, 135-140(1998).

(出願特許等)

- 1) 発明者：砂金宏明，加賀屋豊，Md. H. Zahir，出願者：岡田雅年，「フタロシアニンラジカルアニオン」，特許番号 29492309
- 2) 発明者：砂金宏明，加賀屋豊，Md. H. Zahir，出願者：岡田雅年，「フタロシアニンラジカルアニオンの製造方法」，出願番号 10-272257，出願日平成 10 年 9 月 25 日

6. 研究発表

(口頭)

- 1) 砂金宏明，Md. H. Zahir，加賀屋豊：第 76 回日本化学会(1999)。「ジクロロ(フタロシアニナト)アンチモン(V)錯体のラジカルアニオン種の特異な電子吸収及び磁気円偏光二色分散スペクトル」
- 2) H. Isago, Md. H. Zahir, and Y. Kagaya, 217th National Meeting of American Chemical Society, Anaheim, USA, 1999: "Unusual Electronic Absorption and Magnetic Circular Dichroism Spectra of Anion-radical Phthalocyanine Species of Dichloro(phthalocyaninato)antimony(V) Complex"

他 5 件

(誌上)

- 1) Aggregation Effects on Electrochemical and Spectroelectrochemical Properties of [2,3,9,10,16,17,23,24-Octa(3,3-dimethyl-1-butynyl)phthalocyaninato]cobalt(II) Complex, H. Isago, C. C.

チタン合金の疲労挙動と電顕組織に関する研究

経常研究

力学機構研究部

貝沼紀夫*、森藤文雄

材料創製ステーション

高橋順次、宗木政一

平成9年度～平成10年度

要 約

本研究では、チタン合金と他の各種金属材料の疲労軟化、疲労硬化挙動の結晶系依存性 (BCC, FCC, HCP), 応力比依存性及び加工硬化依存性などを比較検討し、透過電顕組織観察と合わせて、多くの金属材料の疲労軟化、疲労硬化の特徴を明らかにすることを目的とした。疲労の最大応力と破断繰返し数の関係 (S-N曲線) から、疲労強度は焼鈍材より加工材の方が高くなった。また、疲労強度の応力比依存性では、応力比 $R=1$ の方が $R=0.1$ よりも疲労強度が低かった。

焼鈍材の疲労試験では、通常の場合、疲労の応力比に関係なく疲労硬化が認められた。加工材の $R=1$ における疲労軟化の顕著な結晶系はBCCとFCCであり、HCPでは疲労軟化は比較的小さいものであった。しかし、FCCの304ステンレス鋼では疲労軟化が認められなかった。BCCとFCC加工材の $R=0.1$ では硬さ変化は殆どなく、疲労軟化は認められなかった。しかし、HCP加工材では $R=0.1$ の場合にも小さな疲労軟化が認められた。透過電顕観察によると、BCCとFCC焼鈍材の $R=1$ の疲労試験では明瞭なセル組織が形成される場合が多かった。HCP焼鈍材の $R=1$ の高応力側において、純Tiでは層状のセル組織が部分的に形成されたが、純Zrでは高密度転位組織となりセル組織は観察されなかった。BCCとFCC焼鈍材の $R=0.1$ の疲労硬化組織は、低応力側ではもつれた転位のセル組織、高応力側では高転位密度の不明瞭なセル組織が認められた。また、セル組織が形成されない場合は、多数の変形による転位が認められ、高応力になるにつれて転位密度は増加した。HCP焼鈍材の $R=0.1$ の疲労硬化状態では、低応力側ではもつれた転位が、高応力側では高密度転位組織が観察され、セル組織は観察できなかった。このように、疲労硬化挙動は種々の転位密度の増加によることが明らかであった。BCCとFCC加工材の $R=1$ の疲労軟化組織では、転位の再配列により加工組織が消失し、高応力になるほど転位密度が減少した明瞭なセル組織に変化した。但し、304ステンレス鋼ではセル組織は観察されなかった。HCP加工材の $R=1$ の疲労軟化状態では層状のセル組織が部分的に観察された。BCCとFCC加工材の $R=0.1$ の疲労軟化しない組織は、転位密度が高い加工組織のままであった。HCP加工材の $R=0.1$ の疲労軟化状態では加工変形組織が主体で一部に転位密度の低い領域が認められたが、セル組織は観察されなかった。

1. 緒 言

疲労試験後の引張強度が疲労試験前の強度より低い場合を、一般的に疲労軟化と呼んでおり、逆に強度が高い場合を、疲労硬化と呼んでいる。疲労軟化挙動は純アルミニウム、純銅及び純鉄などで認められている。これは強加工した材料を疲労させると、引張強度が低下するとともに疲労強度も低下するもので、材料学的に問題視されている。しかし、疲労軟化挙動の結晶系依存性や応力比依存性については必ずしも明白ではない。疲労破壊機構を明らかにするためには疲労軟化、疲労硬化挙動の結晶系依存性と応力比依存性を検討し、これら疲労挙動と微細組織との関係を明らかにする必要がある。一方、これまでにチタン材料の疲労軟化と疲労硬化に注目した研究は殆どない。また、チタン材料の疲労挙動と微細組織の関係についての研究は非常に少な

い。そこで本研究では、先ずチタン材料の疲労軟化、疲労硬化挙動が現れる条件を明らかにするために、これら疲労挙動の結晶系依存性、応力比依存性などを微細組織観察と合わせて調べた。次に、各種金属材料について、同様に疲労軟化と疲労硬化挙動の結晶系依存性、応力比依存性を調べた。さらに、これらの材料の疲労挙動と微細組織との関係を系統的に比較検討し、疲労軟化、疲労硬化機構を明らかにすることを目的とした。用いた材料は最密六方金属 (HCP) の純Ti、純Zr、体心立方金属 (BCC) の純鉄、13Crステンレス鋼、Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr (β 型チタン合金)、面心立方金属 (FCC) の純Ni、304ステンレス鋼である。

2. 実験方法

α 型チタン材 (HCP) としての純Ti (JIS第2種) は35 ϕ 丸棒焼鈍材を購入した。これを20 ϕ まで冷間溝圧延して加工材 (67%) とし、焼鈍材は973K 1.8ks 真空焼鈍炉冷処理をした。 β 型チタン合金 (BCC) のTi-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr 合

*退官

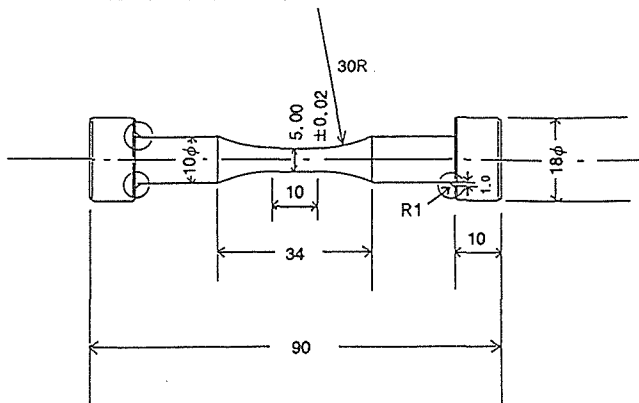
金はプラズマ・電子ビーム溶解炉で約5Kgのインゴットを溶製し、熱間プレス及び熱間圧延で40mm角棒状試料を作成した。これを焼鈍処理と冷間溝圧延により26φの棒状に圧延した。これらの棒材を1073K 1.8ksの再結晶熱処理後、16φまで冷間溝圧延して加工材(62%)とし、焼鈍材は1073K 1.8ks 真空焼鈍炉冷処理をした。

純Zr (HCP) は市販の30φ丸棒焼鈍材を購入した。これを14φまで冷間溝圧延して加工材(78%)とし、焼鈍材は973K 1.8ks 真空焼鈍炉冷処理をした。

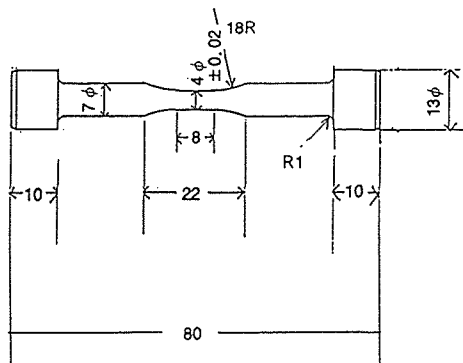
純Ni (FCC) は約10Kg 真空溶解で溶製し、熱間プレスと冷間溝圧延により30φの棒材にした。また、304ステンレス鋼 (FCC) は市販の30φ丸棒材を購入した。これらを25φまで冷間溝圧延した後、1173K、3.6ks焼鈍した。さらに、これを14φまで冷間溝圧延して加工材(68%)とし、焼鈍材は1173K 1.8ks 加熱処理をした。

BCCの純鉄(32φ)および13Crステンレス鋼(30φ)は市販の丸棒をスタート材とし、これらを25φまで冷間溝圧延した後、1073K 3.6ks 真空焼鈍した。さらに、これらを14φまで冷間溝圧延し、冷間加工材(68%)はそのまま、焼鈍材は1073K 1.8ks 真空焼鈍炉冷処理をした。

これから図1に示す形状の疲労試験片を作製した。純Tiは平行部5φx10mm、その他の材料は全て平行部4φx8mmの丸棒試験片を作製した。



(a) 疲労試験片 (5φ用)



(b) 疲労試験片 (4φ用)

図1 疲労試験片

疲労試験は東京衡機製のハイドロパルスPS10型の油圧型疲労試験機(動的最大応力: ±8ton)を用い、大気中、室温における軸荷重制御により、周波数4Hz、応力比R=1(引張-圧縮)とR=0.1(引張-引張)の条件で行った。

疲労破断後の試験片から平行部に垂直に切断し、これら試料のビッカース硬さ測定、光学顕微鏡観察、走査電顕観察、透過電顕観察を行った。

3. 結果と考察

3.1 HCPの疲労挙動と微細組織

3.1.1 純Ti

純Tiの最大応力と破断繰返し数の関係(S-N曲線)を図2に示す。加工材のR=0.1の 10^6 回における疲労強度は471MPa、焼鈍材のR=1のそれは186MPa程度であった。疲労強度は焼鈍材よりも加工材の方が高く、またR=1の方がR=0.1よりも疲労強度が低かった。

疲労破断後の平行部の硬さ変化を図3に示す。焼鈍材、加工材の硬さはそれぞれ148、240であった。焼鈍材のR=1の試験ではいずれの応力でも疲労硬化が認められたが、R=0.1の試験では高応力側において疲労硬化が少し大きくなる傾向があった。一方、加工材では応力比に関係なく、小さな疲労軟化が認められた。

透過電顕観察によると、焼鈍材のR=1の疲労試験の低応

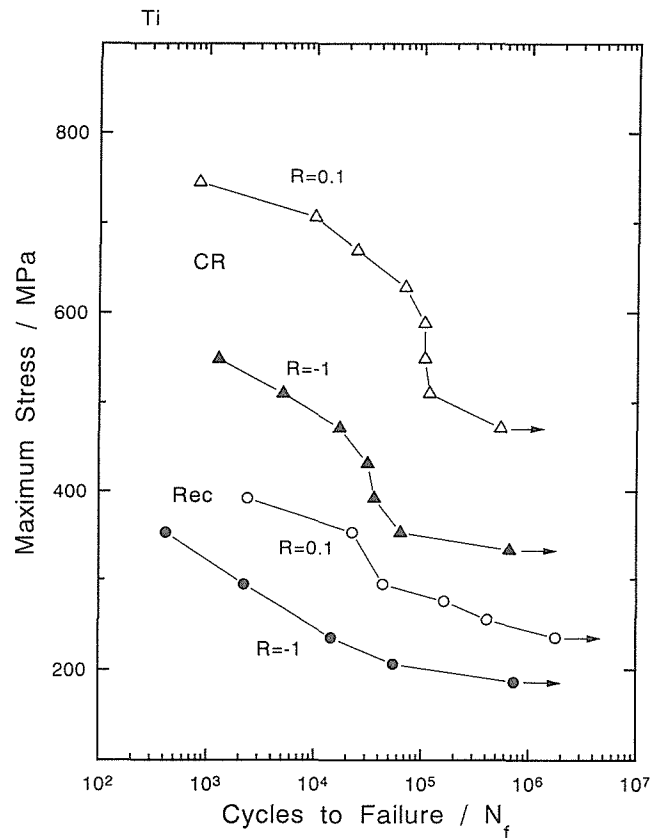


図2 純Tiの疲労S-N曲線

力側では、転位密度が低く転位ループが部分的に認められた。また、高応力側では転位密度の高いセル境界と転位密度の低いマトリックスから形成される層状のセル組織が部分的に観察された(図4a)。焼鈍材の $R=0.1$ の疲労試験では低応力側では転位密度の低いもつれた転位、高応力側では転位密度の高い加工転位組織が認められ、明瞭なセル組織は観察されなかった。一方、疲労前は比較的均一な加工転位組織であった加工材の $R=-1$ の疲労軟化組織では、転位密度が低くなった層状のセル組織が部分的に観察された(図4b)。 $R=0.1$ の疲労試験では加工変形組織の一部に転位密度の減少が認められた。しかし、明瞭なセル組織は観察されなかった。

3.1.2. 純Zr

純ZrのS-N曲線を図5に示す。加工材の $R=0.1$ の 10^6 回における疲労強度は610MPa、焼鈍材の $R=-1$ のそれは220MPa程度であった。疲労強度は焼鈍材よりも加工材の方が高く、 $R=-1$ よりも $R=0.1$ の方が高くなった。

疲労破断後の硬さ変化を図6に示す。焼鈍材、加工材の硬

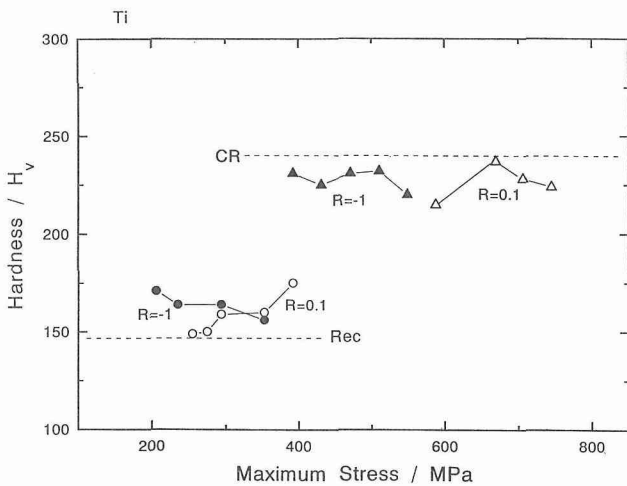


図3 純Tiの疲労破断後の硬さ変化

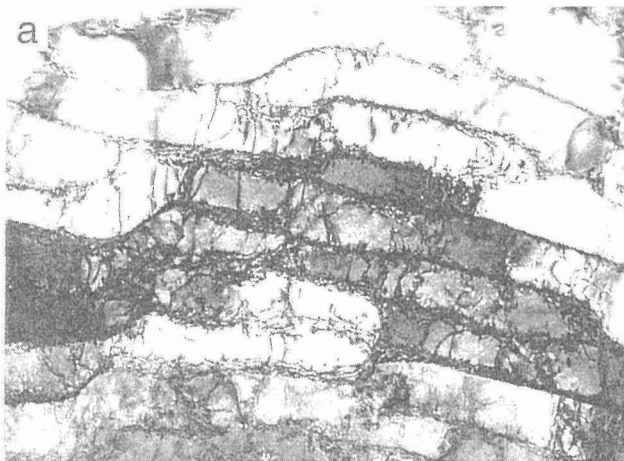


図4a 純Ti焼鈍材の $R=-1$ の疲労硬化組織

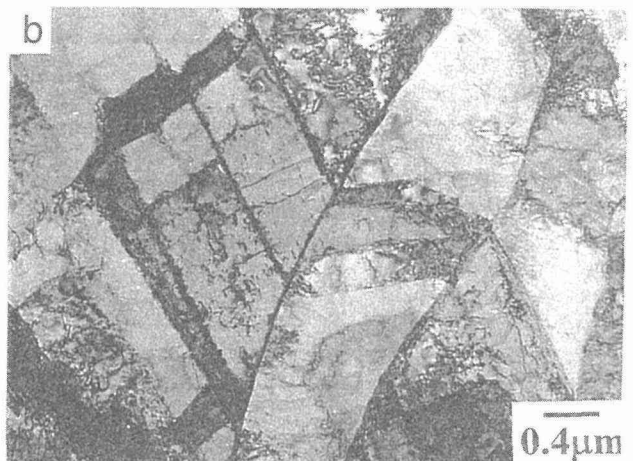


図4b 純Ti加工材の $R=-1$ の疲労軟化組織

さはそれぞれ170, 222であった。純Zrの焼鈍材では、いずれの応力比の疲労試験でも疲労硬化が認められた。また、純Zrの加工材では、 $R=-1$ と $R=0.1$ のいずれの応力比の疲労試験でも、小さな疲労軟化が認められた。

透過電顕観察によると、疲労硬化した焼鈍材の組織では、 $R=-1$ の場合、低応力側では方向性を持った転位ループの集まりが認められ、高応力側ではもつれた転位組織(図7a)が形成され、セル組織は観察されなかった。一方、 $R=0.1$ の場合、低応力側ではもつれた転位が認められ、高応力側ではさらにその密度が増加した。小さな疲労軟化が認められた加工材の透過電顕組織では、 $R=-1$ の時、部分的に転位密度の低くなった明瞭なセル組織が形成されていた(図7b)。しかし、 $R=0.1$ では、転位密度が高い加工組織が主体であり、一部に転位密度の低い領域が観察された。

疲労軟化挙動は、後述するようにBCC, FCCの加工材の $R=0.1$ の疲労試験では認められなかったが、HCPではいずれの応力比の疲労試験でも認められた。また、FCC, BCCの加工材の $R=-1$ の疲労試験では、顕著な疲労軟化挙動が認められた。これはすべり系が沢山あることと、積層欠陥エネルギーが高く、容易に転位がクロススリップし易いために、加工で導入された高密度の転位組織が疲労変形により転位の再配列が行われ、セル組織を形成して転位密度を低くするためと考えられた。HCPである純Tiや純Zrでは、変形の主すべり系は柱面で生じ、すべり系が少ないために疲労軟化は起こらないと考えられていた。しかし、比較的小さな疲労軟化挙動が認められ、それを示す転位密度が低下した層状のセル組織を確認することができた。このように、同じHCPである純Zrと純Tiの疲労挙動および電顕組織とを比較すると、いずれも類似の傾向が認められた。

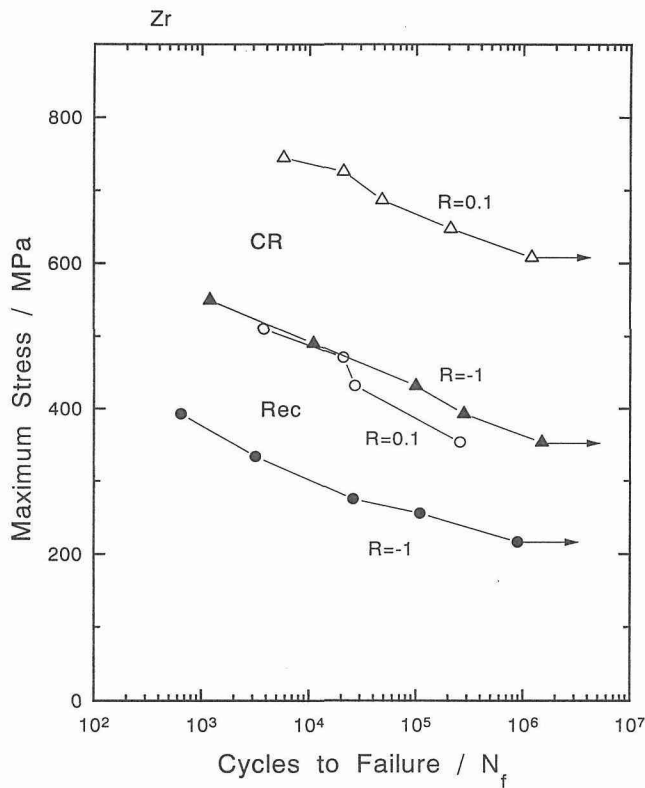


図5 純Zrの疲労S-N曲線

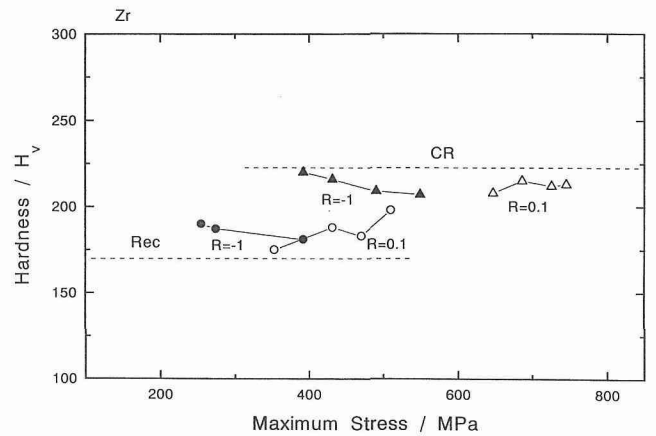


図6 純Zrの疲労破断後の硬さ変化

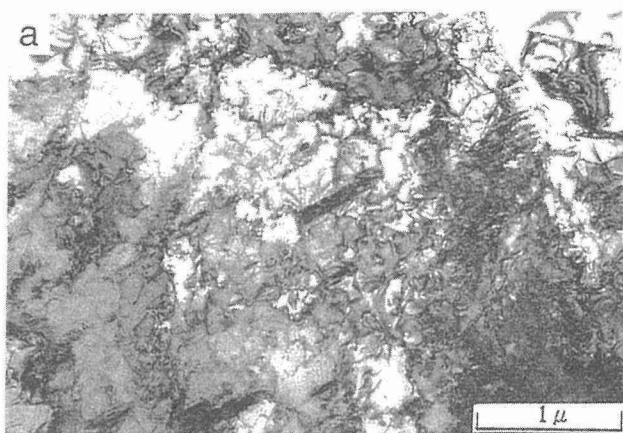


図7 a 純Zr焼鈍材のR=-1の疲労硬化組織

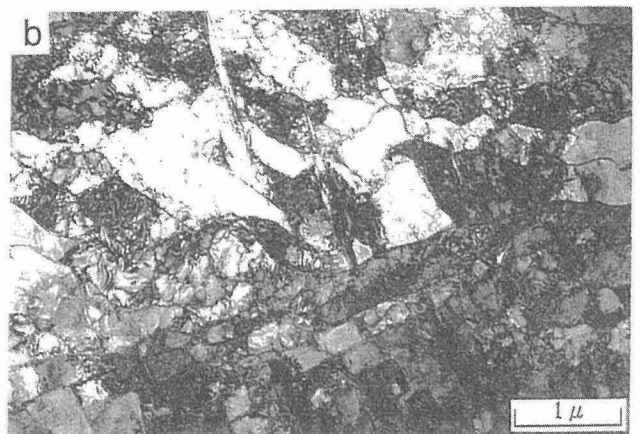


図7 b 純Zr加工材のR=-1の疲労軟化組織

3.2 BCCの疲労挙動と微細組織

3.2.1 純鉄と13Crステンレス鋼

純鉄と13Crステンレス鋼のS-N曲線を図8、図9に示す。純鉄の加工材R=0.1の 10^6 回における疲労強度は588MPa、焼鈍材のR=1のそれは140MPa程度であった。13Crステンレス鋼の加工材R=0.1の 10^6 回における疲労強度は920MPa、焼鈍材のR=1のそれは260MPa程度であった。疲労強度は両材料とも焼鈍材よりも加工材の方が高く、R=1よりもR=0.1の方が高くなった。

それぞれの疲労破断後の硬さ変化を図10、図11に示す。純鉄の焼鈍材、加工材の硬さはそれぞれ115、198であった。

13Crステンレス鋼の焼鈍材、加工材の硬さはそれぞれ202、326であった。疲労破断後の硬さ変化は、両材料とも焼鈍材ではR=-1、R=0.1のいずれの場合でも顕著な疲労硬化が認められた。疲労硬化量はR=-1のときよりもR=0.1の方が大きくなった。加工材ではR=-1の時、両材料とも顕著な疲労軟化が認められた。但し、13Crステンレス鋼の疲労軟化の割合は、純鉄よりも比較的小さなものであった。両材料ともR=0.1のときには硬さ変化は少なく、疲労軟化は生じなかった。

透過電顕観察によると、両材料ともほぼ同様な組織変化の傾向が認められた。焼鈍材のうち、R=-1の純鉄の疲労硬

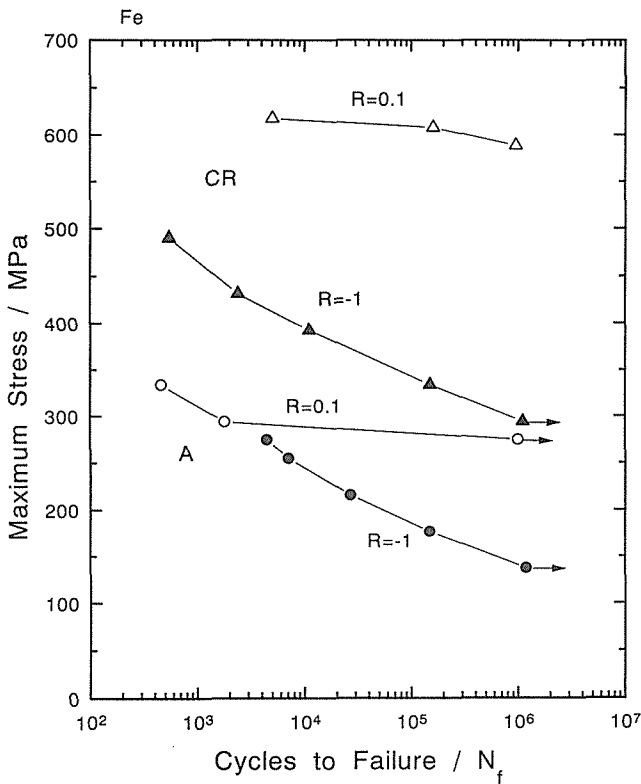


図8 純鉄の疲労S-N曲線

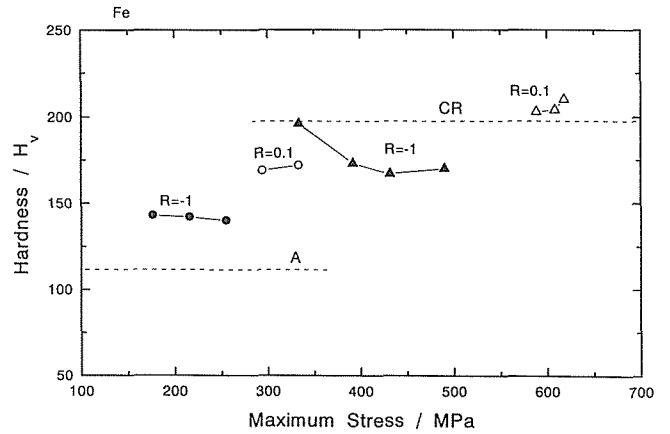


図10 純鉄の疲労破断後の硬さ変化

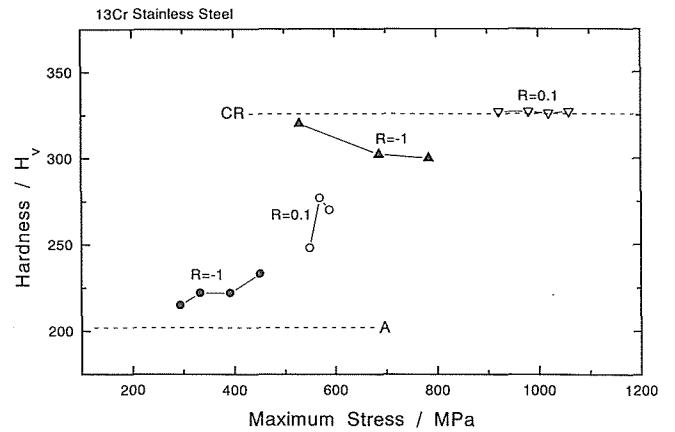


図11 13Cr ステンレス鋼の疲労破断後の硬さ変化

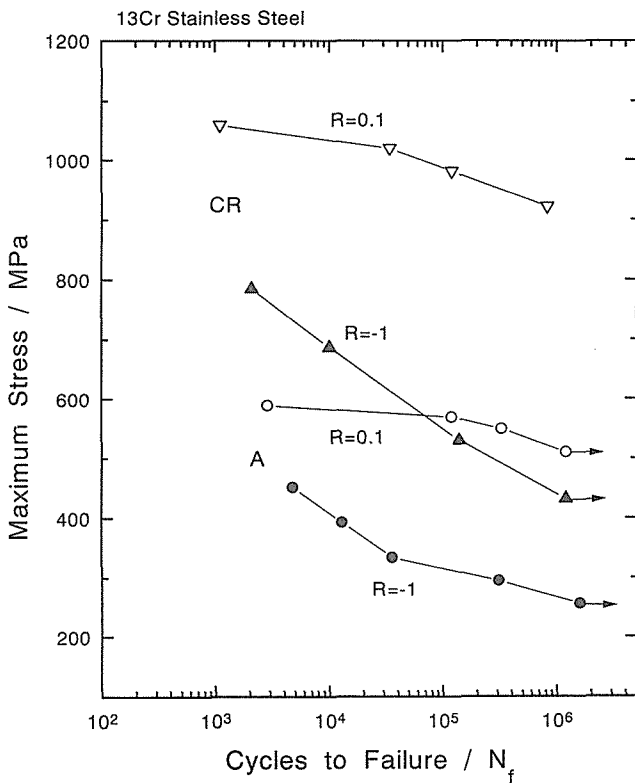


図9 13Cr ステンレス鋼の疲労S-N曲線

化材では、多数の粒内転位と亜粒界のみ転位密度の高い明瞭なセル組織が観察された(図12a)。R=0.1の疲労硬化材では多数の変形による転位が認められ、セル組織は形成されなかった。疲労試験前は転位密度の高い組織であった加工材のうち、R=-1の純鉄の疲労軟化材では、高応力になるほど転位密度が減少した明瞭なセル組織に変化した(図12b)。一方、R=0.1の疲労軟化しない材料では、転位密度が高い加工組織のままであった。

3.2.2 Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr 合金

β 型チタン合金であるTi-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr合金のS-N曲線を図13に示す。加工材のR=0.1の 2×10^5 回における疲労強度は510MPa、焼鈍材のR=-1のそれは275MPa程度であった。疲労強度は焼鈍材よりも加工材の方が高く、R=-1の方がR=0.1よりも低かった。

疲労破断後の硬さ変化の結果を図14に示す。焼鈍材、加工材の硬さはそれぞれ273、358であった。焼鈍材ではR=-1のとき、小さな疲労硬化を示した。しかし、R=0.1では僅かな疲労硬化しか認められなかった。加工材ではR=-1のときに比較的小さな疲労軟化挙動が認められた。

透過電顕観察によると、焼鈍材のR=-1では層状組織と

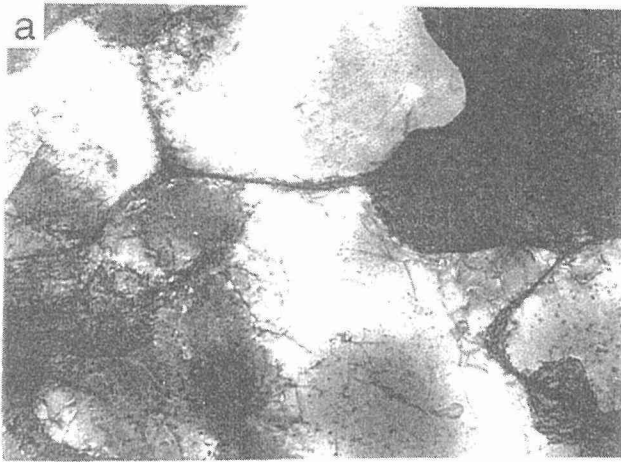


図 12a 純鉄焼鈍材の $R=-1$ の疲労硬化組織

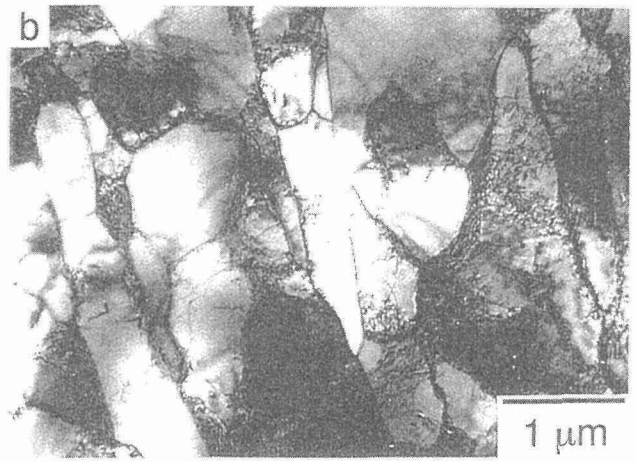


図 12b 純鉄加工材の $R=-1$ の疲労軟化組織

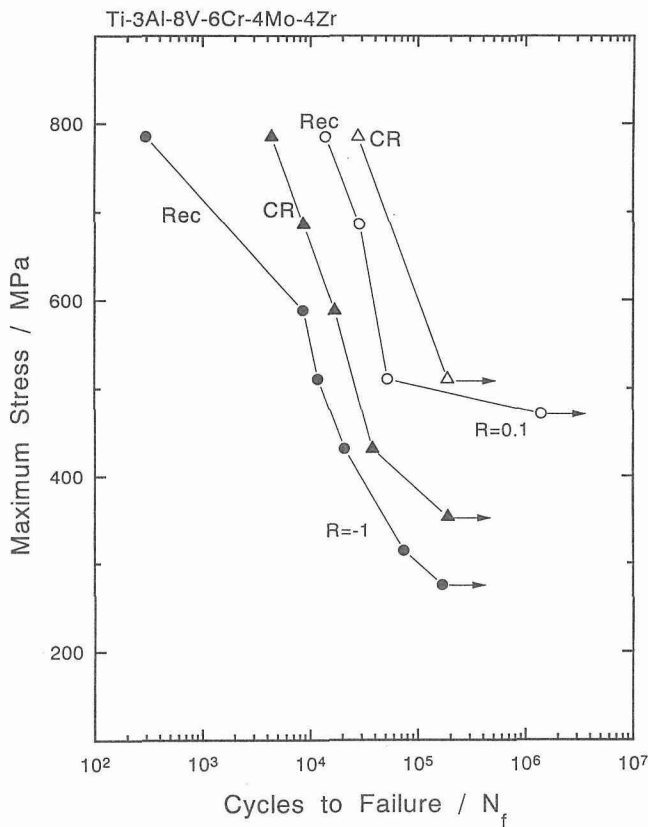


図 13 Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr 合金の疲労 $S-N$ 曲線

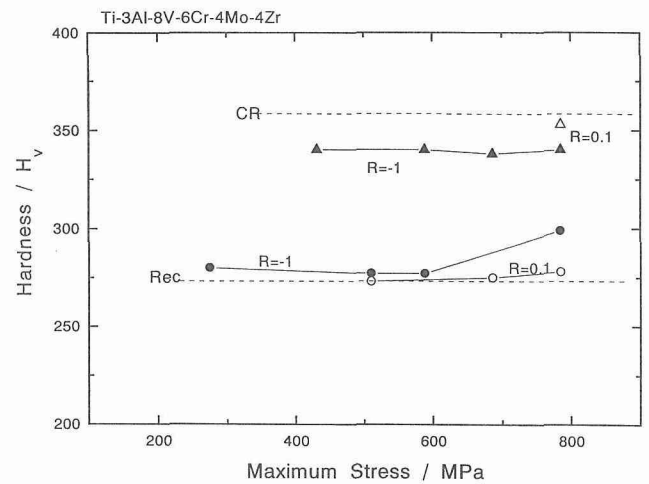


図 14 Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr 合金の疲労破断後の硬さ変化

なった転位ループや転位の集積 (図 15a) が観察されたが、セル組織は確認できなかった。 $R=0.1$ でも同様な転位の蓄積を示す層状組織が観察された。加工材ではいずれも小さな疲労軟化を示す不均一な多数の変形加工組織 (図 15b) が観察されるのみで、セル組織は認められなかった。

Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr 合金は BCC であり、すべり系が沢山あることからこの合金も顕著な疲労軟化挙動を示すものと当初は考えていた。しかし、透過電顕組織に見られるよう

に変形は均一でなく、すべり変形が異方性を持つことが示唆された。従って、疲労軟化の割合はすべり系の少ない HCP と同程度にすぎなかった。また、13Cr ステンレス鋼の疲労軟化の割合も純鉄ほど顕著でなく、HCP と同程度の比較的小さなものであった。さらに、各種材料の引張試験の結果から推測すると、これらの材料の特徴は加工硬化率が低いことにも起因していると考えられる。ただ単に結晶系が BCC であれば疲労軟化が顕著に現れるとは言えないことをこの結果は示している。他の BCC 材料の疲労軟化挙動と比較するなど今後の研究課題である。

3.3 FCC の疲労挙動と微細組織

3.3.1 純 Ni と 304 ステンレス鋼

純 Ni と 304 ステンレス鋼の $S-N$ 曲線を図 16, 図 17 に示す。純 Ni の加工材 $R=0.1$ の 10^6 回における疲労強度は 530MPa, 焼鈍材の $R=-1$ のそれは 120MPa 程度であった。304 ステンレス鋼の加工材 $R=0.1$ の 10^6 回における疲労強度は 910MPa, 焼鈍材の $R=-1$ のそれは 250MPa 程度であった。両材料ともに加工材の疲労強度が高く、 $R=-1$ の方が $R=0.1$ よ

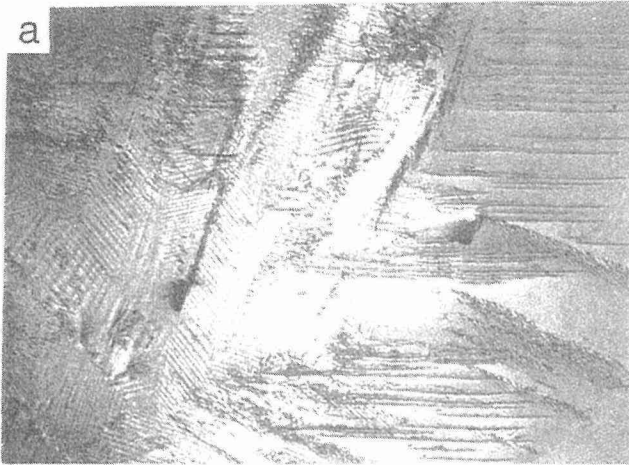


図 15a Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr 合金焼鈍材の $R=-1$ の疲労硬化組織

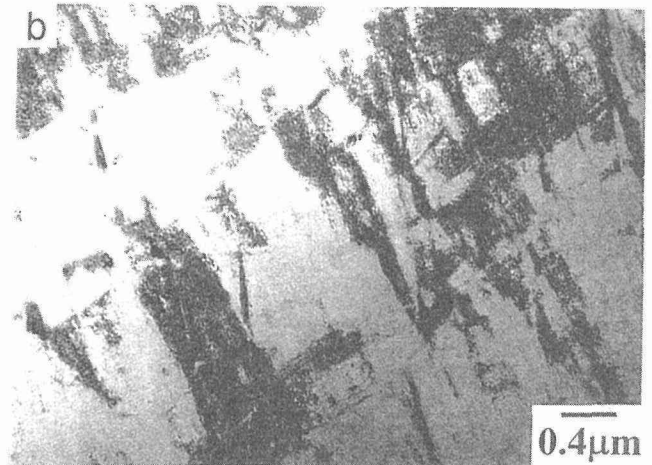


図 15b Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr 合金加工材の $R=-1$ の疲労軟化組織

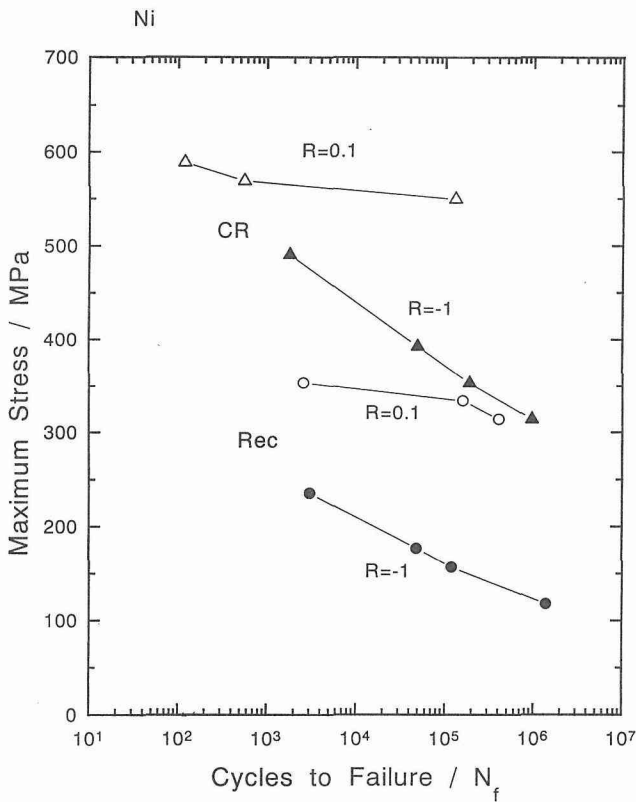


図 16 純 Ni の疲労 S-N 曲線

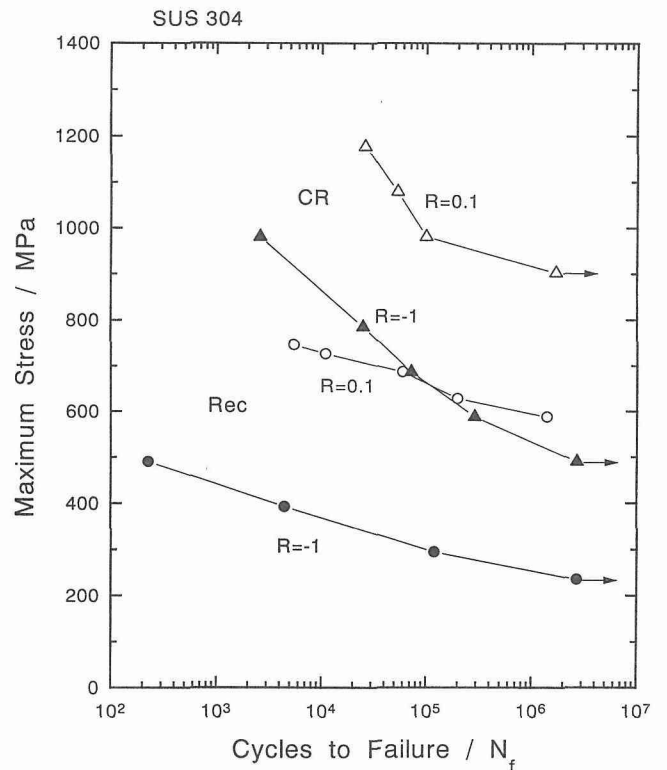


図 17 304 ステンレス鋼の疲労 S-N 曲線

りも疲労強度が低くなった。

それぞれの疲労破断後の硬さ変化を図 18, 図 19 に示す。純 Ni の焼鈍材, 加工材の硬さはそれぞれ 118, 214 であった。304 ステンレス鋼の焼鈍材, 加工材の硬さはそれぞれ 223, 420 であった。両材料の焼鈍材では, いずれの応力比の疲労試験でも顕著な疲労硬化挙動が認められた。また, 疲労硬化量は $R=1$ のときよりも $R=0.1$ の方が大きくなった。加工材において顕著な疲労軟化挙動が認められたのは, 純 Ni の $R=-$

1 の場合のみであった。純 Ni 加工材の $R=0.1$ のときには軟化は生じなかった。一方, 304 ステンレス鋼加工材ではいずれの応力比の疲労試験でも硬さ変化は認められなかった。

透過電顕観察によると, 純 Ni 焼鈍材の $R=-1$ の疲労硬化組織は, 低応力側では多数の転位ループの集合体, 高応力側では明瞭なセル組織が観察された (図 20a)。 $R=0.1$ の場合は疲労硬化がより大きく, もつれた転位のセル組織および高転位密度の不明瞭なセル組織が認められた。純 Ni 加工材の疲

疲労軟化組織では、転位の再配列により加工組織が消失し、亜粒界のみに転位が存在する明瞭なセル組織に変化した (図 20b)。硬さ変化の認められなかった純 Ni 加工材の $R=-1$ の疲労組織は加工転位組織のままであった。304 ステンレス鋼焼鈍材の $R=1$ の疲労硬化組織は低応力側で転位の集合体と積層欠陥、高応力側では少し不明瞭なセル組織が認められた (図 21a)。304 ステンレス鋼焼鈍材の $R=0.1$ の疲労硬化組

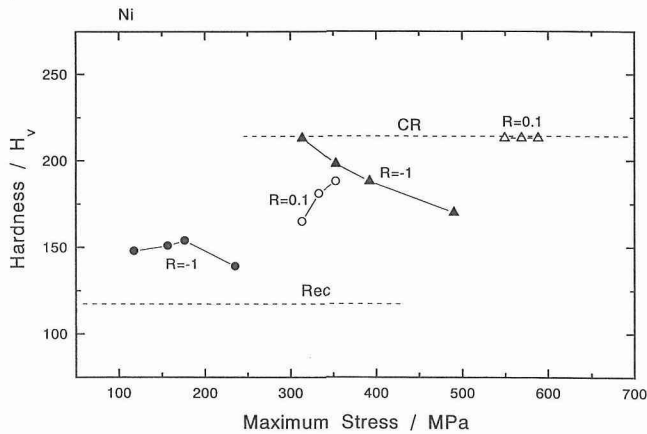


図 18 純 Ni の疲労破断後の硬さ変化

織は低応力側で方向性をもった転位と積層欠陥、高応力側では転位密度の高い帯状加工転位組織が認められた。硬さ変化が認められなかった 304 ステンレス鋼加工材の $R=-1$ の疲労組織は加工転位組織のままであった (図 21b)。304 ステンレス鋼で疲労軟化挙動が認められないのは、純 Ni に比べ転位の積層欠陥エネルギーが低いため、クロススリップによる転位の再配列が容易でなく、転位密度の低下が生じに

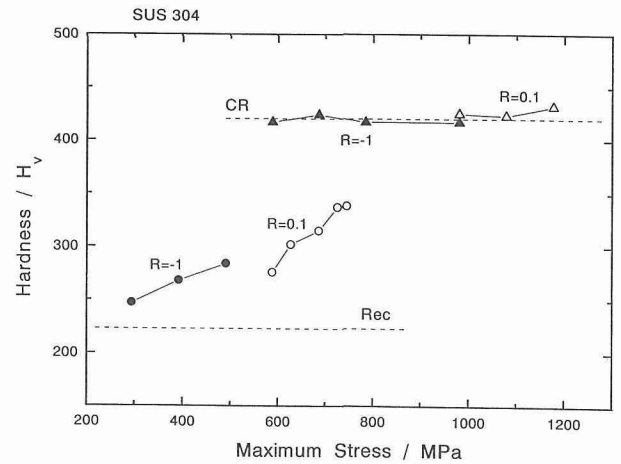


図 19 304 ステンレス鋼の疲労破断後の硬さ変化

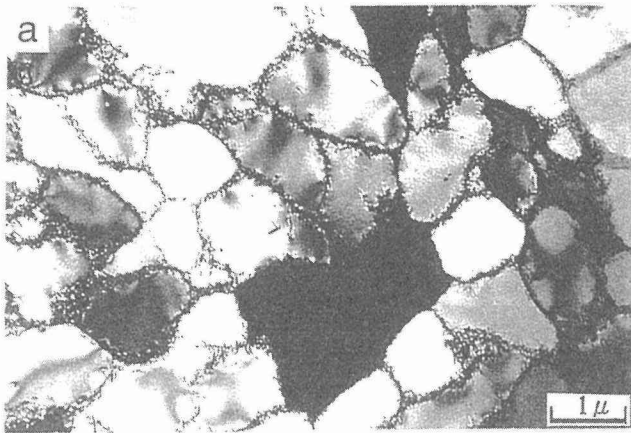


図 20a 純 Ni 焼鈍材の $R=-1$ の疲労硬化組織

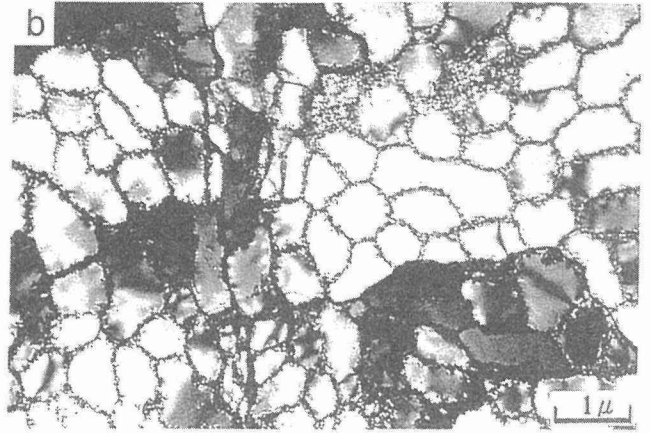


図 20b 純 Ni 加工材の $R=-1$ の疲労軟化組織

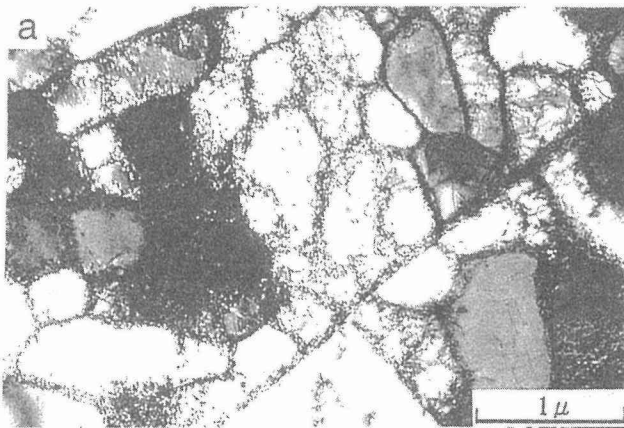


図 21a 304 ステンレス鋼焼鈍材の $R=-1$ の疲労硬化組織

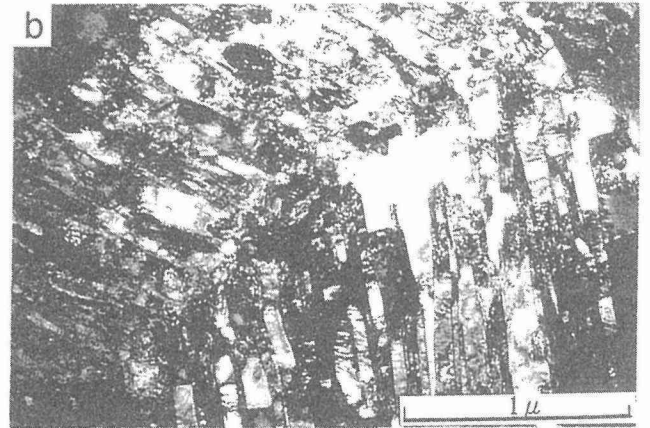


図 21b 304 ステンレス鋼加工材の $R=-1$ の疲労組織

くいためであると考えられた。

4. 結 言

チタン合金を含む各種金属材料の加工材と焼鈍材について、疲労軟化と疲労硬化挙動の結晶系依存性（BCC, FCC, HCP）、応力比依存性を検討し、これら疲労挙動と電顕組織との関係を系統的に比較検討した。用いた材料はHCPの純Ti、純Zr、BCCの純鉄、13Crステンレス鋼、Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr(β 型チタン合金)、FCCの純Ni、304ステンレス鋼である。

主な結果は以下の通りである。

焼鈍材の疲労試験では、通常の場合、疲労の応力比に関係なく疲労硬化が認められた。また、疲労硬化量は引張—圧縮($R=-1$)の疲労試験よりも引張—引張($R=0.1$)の疲労試験の方が大きくなった。 $R=-1$ の疲労試験で疲労硬化の割合が比較的小さなものは、BCCの13Crステンレス鋼とTi-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr合金、HCPの純Tiと純Zrであった。一方、 $R=0.1$ の疲労試験において、比較的小さな疲労硬化を示したのはHCPの純Tiと純Zrであり、疲労硬化の割合は $R=-1$ の時と同程度であった。

BCCとFCC加工材の疲労試験では、通常、 $R=-1$ の疲労試験のみに疲労軟化挙動が認められた。しかし、 $R=0.1$ の疲労試験では硬さ変化は殆どなく、疲労軟化は認められなかった。例外は304ステンレス鋼で、 $R=-1$ の疲労試験において硬さ変化は認められなかった。これについては転位の積層欠陥エネルギーが低く、クロススリップによる転位の再配列が容易に出来ないためと考えた。

HCP加工材では $R=-1$ と $R=0.1$ いずれの応力比の疲労試験でも比較的小さな疲労軟化挙動が認められた。

透過電顕観察によると、BCCとFCC焼鈍材の $R=-1$ の疲労硬化組織は、低応力側では多数の転位ループの集合体や粒内転位が認められ、高応力側では亜粒界のみ転位密度の高い明瞭なセル組織が観察された。

HCP焼鈍材の $R=-1$ の疲労硬化状態では、低応力側では転位ループやもつれた転位、純Tiの高応力側では層状のセル組織が部分的に形成され、純Zrでは高密度転位組織となりセル組織は観察されなかった。

BCCとFCC焼鈍材の $R=0.1$ の疲労硬化組織は、低応力側ではもつれた転位のセル組織、高応力側では高転位密度の不明瞭なセル組織が認められた。また、セル組織が形成されない場合は、多数の変形による転位が認められ、高応力になるにつれて転位密度は増加した。

HCP焼鈍材の $R=0.1$ の疲労硬化状態では、低応力側ではもつれた転位が、高応力側では高密度転位組織が観察され、セル組織は観察できなかった。

BCCとFCC加工材の $R=-1$ の疲労軟化組織では、転位の再配列により加工組織が消失し、高応力になるほど転位密度が減少した明瞭なセル組織に変化した。但し、304ステンレ

ス鋼ではセル組織は観察されなかった。

HCP加工材の $R=-1$ の疲労軟化状態では層状のセル組織が部分的に観察された。

BCCとFCC加工材の $R=0.1$ の疲労軟化しない組織は、転位密度が高い加工組織のままであった。

HCP加工材の $R=0.1$ の疲労軟化状態では加工変形組織が主体で一部に転位密度の低い領域が認められたが、セル組織は観察されなかった。

以上のように、チタン合金を含む各種金属材料の疲労破壊後の硬さ変化と微細組織観察から疲労挙動の結晶系依存性と応力比依存性を検討し、疲労硬化と疲労軟化の組織の特徴を明らかにすることができた。しかし、本研究では疲労変形途中の特性評価や組織観察はなされていない。疲労破壊に至る過程を表面観察、クラックの発生と伝播および内部組織観察などから調べ、疲労破壊機構を理解するための基礎的検討をさらに行う必要がある。

研 究 発 表

(口頭)

- 1) Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr合金の疲労挙動と微細組織の特徴、森藤文雄、高橋順次、宗木政一、貝沼紀夫、日本金属学会、H9.4.
- 2) Weldability and fracture of Mo-50%Re welds, F.Morito, 14th Inter. Plansee Seminar, Reutte, Austria, 1997.5.
- 3) Ti-6Al-4V合金の疲労挙動と微細組織、森藤文雄、高橋順次、宗木政一、貝沼紀夫、日本金属学会、H9.9.
- 4) Radiation embrittlement of Mo-Re welds under low temperature irradiation in the SM reactor, V.P.Chakin, F.Morito, V.A.Kazakov, Y.D.Goncharenko and Z.E.Ostrovsky, 8th Inter. Conf. on Fusion Reactor Materials, Sendai, Japan, 1997.10.
- 5) Fatigue behavior and microstructure of pure titanium, F.Morito, J.Takahashi, S.Muneki and T.Kainuma, TMS Symposium, Non-Aerospace Applications of Titanium, San Antonio, USA, 1998.2.
- 6) 軟鋼の疲労挙動と微細組織、森藤文雄、高橋順次、貝沼紀夫、日本金属学会、H10.3.
- 7) 純Niと304ステンレス鋼の疲労挙動と電顕組織、貝沼紀夫、森藤文雄、高橋順次、日本金属学会、H10.9.
- 8) 純鉄と13Crステンレス鋼の疲労挙動と微細組織、森藤文雄、高橋順次、貝沼紀夫、日本金属学会、H11.3.
- 9) 純ジルコニウムの疲労挙動と電顕組織、貝沼紀夫、森藤文雄、高橋順次、日本金属学会、H11.3.

(誌上)

- 1) Structures and properties of molybdenum-rhenium alloys, F.Morito, Rhenium and Rhenium Alloys, B.D.Bryskin, ed., TMS, (1997),559-568.
- 2) Weldability and fracture of Mo-50%Re welds, F.Morito,

- Proc. 14th Inter. Plansee Seminar, H.Kneringer, P.Rödhammer and P.Wilhartitz, eds., Plansee AG, 1 (1997), 1037-1049.
- 3) Impurity-induced embrittlement of heat-affected zone in welded Mo-based alloys, A.V.Krajnikov, F.Morito and V.N.Slyunyaev, Inter. J. of Refractory Metals and Hard Materials, 15(1997),325-339.
- 4) Fatigue behavior and microstructure of pure titanium, F.Morito, J.Takahashi, S.Muneki and T.Kainuma, Non-Aerospace Applications of Titanium, F.H.Froes, P.G.Allen and M.Niinomi, eds., TMS, (1998),29-36.
- 5) Radiation embrittlement of Mo-Re welds under low temperature irradiation in the SM reactor, V.P.Chakin, F.Morito, V.A.Kazakov, Y.D.Goncharenko and Z.E.Ostrovsky, J. Nuc. Mater., 258-263(1998),883-888.

高温・超高温材料の高温特性の向上に関する研究

一般研究
力学機構研究部
田辺 龍彦, 武藤功, 藤塚正和,
第3研究グループ
中村森彦, 信本稔, 熊谷達夫*
平成8年度－平成10年度

要 約

本研究は高温材料としてTiAl金属間化合物合金を、また超高温材料として核融合炉プラズマ対向候補材料のグラファイト及びタングステンを取り上げ、それらの特性向上に資することを目的とした。TiAl合金では49at.%Al, 51at.%Alの二元合金及び48at.%Al-2at.%Cr-2at.%Nb合金について、組織制御により単相、2相（ラメラ組織を含む）組織を有する材料を製造し、高純ヘリウム中1073～1373 Kにおいてクリープ破断試験を行い、組織のクリープ破断特性に及ぼす影響を明らかにした。グラファイトについてはTiCあるいはTiB₂を含有させ、特性の向上を図り、タングステンでは中性子照射による核変換生成物であるReに着目し、W-Re合金（最大25mass%Re）を製造し、Re量の耐熱衝撃特性、熱伝導率及び機械的性質に及ぼす影響を明らかにした。

1. TiAl 金属間化合物

軽量耐熱構造用の先端材料として期待されているTiAl系金属間化合物の実用化には室温延性、高温強度及び耐食性の改善が重要である。本研究では49at.%Al, 51at.%Alの二元合金及び48at.%Al-2at.%Cr-2at.%Nb合金を製造し、熱処理によって得た種々の金属組織を有する材料について室温引張試験及び高温クリープ破断試験を行い、金属組織あるいは組成の諸特性に及ぼす影響を調べた。

1.1 供試合金及び試験片

スカル溶解（20kg）したTi-49at.%Al（49Alと略称）、-51at.%Al（51Alと略称）及び-48at.%Al-2at.%Cr-2at.%Nb（CNと略称）の3本のTiAlインゴットを1473K×2h加熱後、熱間押出（押出比6.5）された18mm径（49Al, CN）及び15mm径（51Al）の棒材を供試材とした。供試材の化学組成を表1に示す。これら供試材を真空中（ $< 2 \times 10^{-3}$ Pa）において表2の熱処理により49Alでは60,140,220,350 μ mの平均粒径を有する4種の単相 γ （TiAl）粒組織、ほぼ完全なラメラ組織（コロニー径:435 μ m）、 γ 粒内に板状 α_2 相（ α_2 （Ti₃Al））が析

出した組織（ γ 粒径:150 μ m）及び γ 結晶粒界に α_2 相が析出した組織（ γ 粒径:50 μ m）の7種を、51Alについては表3の熱処理により60, 485 μ mの平均粒径を有する単相 γ 粒組織及び γ 結晶粒界及び粒内に α_2 相が析出した組織（ γ 粒径:130, 350 μ m）の4種を、またCNでは粒径60,120 μ mの単相 γ 粒組織、 γ 結晶粒界及び粒内に α_2 相が析出した組織（ γ 粒径:70 μ m）及びほぼ完全なラメラ組織（コロニー径:800 μ m）を表4の熱処理により得た。二元合金では γ 粒径をかなり任意に変えられたが、多元合金では γ 粒径を大きくすることは困難であった。

供試材とそれらの熱処理後の光顕による金属組織を写真1, 2, 3に示す。写真が示すように、熱処理温度の高温化あるいは保持時間の経過と共に γ 粒径は増大し、粒界は直線的になり等軸 γ 粒が均一に分布した金属組織となった。また、供試材の押出方向に多数存在していた微細な γ 粒+ α_2 粒の帯状組織は高温、長時間の熱処理によりほぼ完全に消失した。表2, 3, 4には同時に α_2 相の体積率も示してある。

熱処理終了後、全長約65mm、平行部直径6mm ϕ 、平行部長さ25～30mmの肩付丸棒引張試験片を採取し、室温引張試験及び高温クリープ破断試験に供した。クリープデータの比較のためにNi-基可鍛性超耐熱合金として有名なInconel 617（Ni-20Cr-8.6Mo-11.7Co-1Fe-Ti-Al-C）合金を選んだ。

1.2 引張試験及びクリープ破断試験

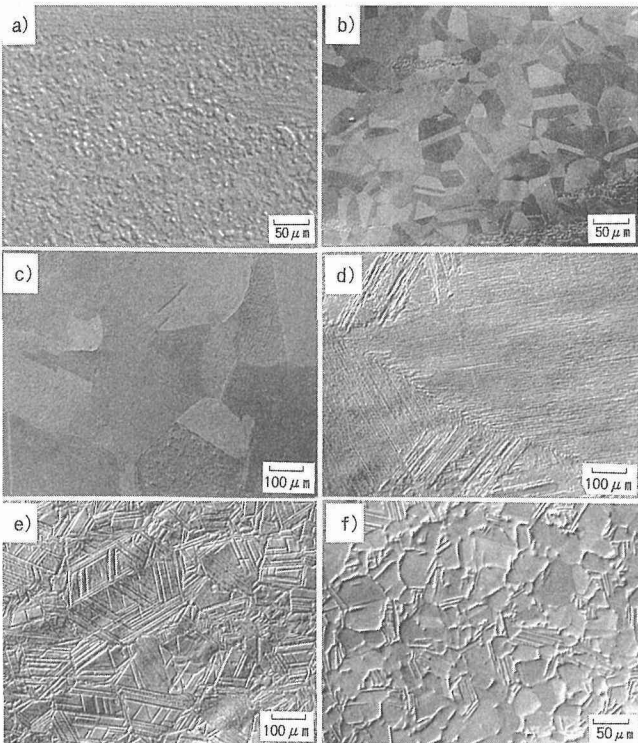
新興通信製TOM10000X（Instron type）を用いてひずみ速度 1.3×10^{-4} /sで各熱処理材の室温引張試験を大気中で行った。

また各熱処理材の定荷重クリープ試験を1023, 1173, 1273, 1373 Kの試験温度で行った。試験雰囲気は酸化を極

表1 TiAl合金の化学組成（mass%）

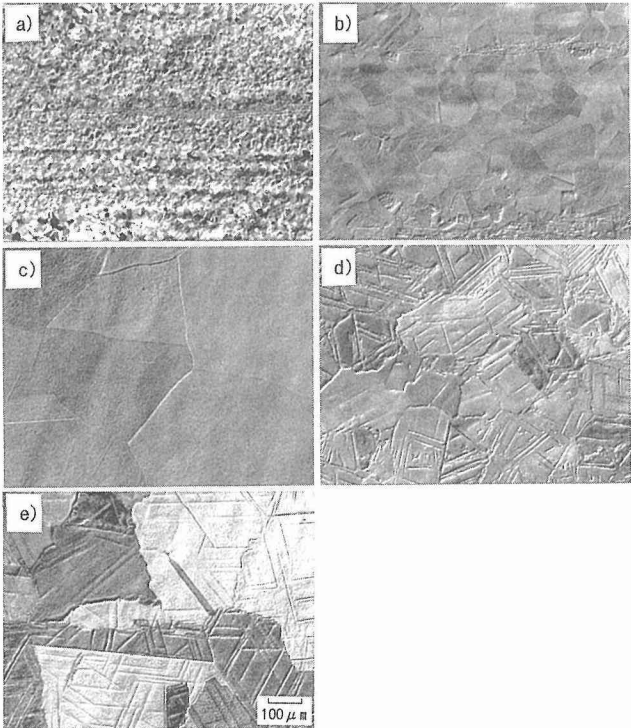
合金呼称	Al	Cr	Nb	O	C	Ti
49Al	34.88 (48.74at.%)	-	-	0.021	0.007	bal.
51Al	36.8 (50.81at.%)	-	-	0.038	0.005	bal.
CN	33.12 (47.73at.%)	2.62 (1.96at.%)	4.73 (1.98at.%)	0.053	0.005	59.53 (48.33at.%)

* 現防衛大学校



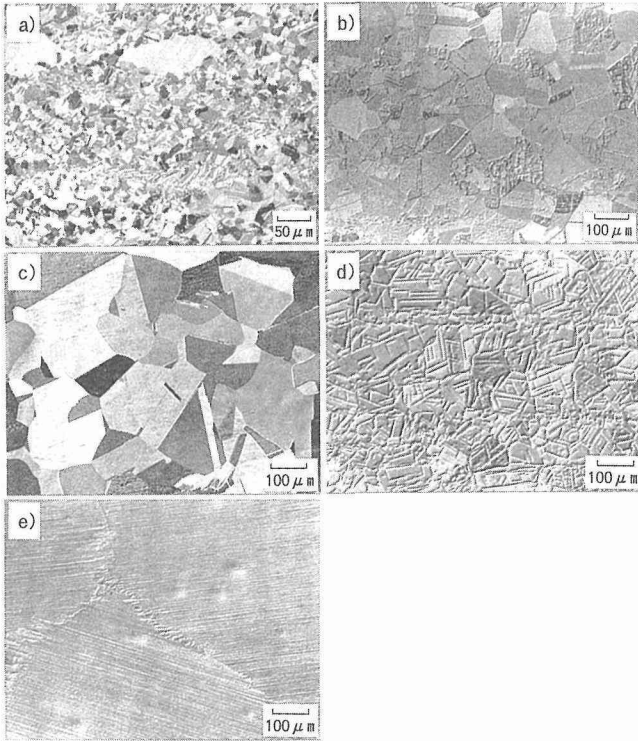
供試合金 a), 単相 γ 粒 $60\mu\text{m}$ b), $350\mu\text{m}$ c) の単相組織と $\gamma + \alpha_2$ 2相組織のフルメラ組織 d), 板状 α (α_2) 相が γ 粒内に析出した γ 粒組織 e) 及び γ 結晶粒界に α (α_2) 相が析出した γ 粒組織 f)

写真 1 49A1 供試合金と熱処理後の光顕による金属組織



供試合金 a), 単相 γ 粒 $60\mu\text{m}$ b), $485\mu\text{m}$ c) の単相組織と γ 粒内・粒界に α (α_2) 相が析出した γ 粒 $130\mu\text{m}$ d), $350\mu\text{m}$ e) の $\gamma + \alpha_2$ 2相組織

写真 2 51A1 供試合金と熱処理後の光顕による金属組織



供試合金 a), 単相 γ 粒 $60\mu\text{m}$ b), $120\mu\text{m}$ c) の単相組織と $\gamma + \alpha_2$ 2相組織の γ 粒内・粒界に α (α_2) 相が析出した組織 d) とフルメラ組織 e)

写真 3 48A1-2Cr-2Nb 供試合金と熱処理後の光顕による金属組織

表 2 Ti-49Al 合金の熱処理後の組織, 粒径, α (α_2) 相の体積率

金属組織 (呼称)	熱処理条件 (炉冷)	結晶粒径 (μm)	α_2 体積率 (%)
γ 単相	$\gamma-S$	1413K $\times$ 1h	60
	$\gamma-M$	1423K $\times$ 24h	140
	$\gamma-L$	1433K $\times$ 50h	220
	$\gamma-L L$	1708K $\times$ 1/4h + 1423K $\times$ 24h	350
二相	フルメラ	1708K $\times$ 1/12h	435*
相	γ 粒内/板状 α	1623K $\times$ 1h	150
	γ 粒界/ α	1603K $\times$ 2h	50

真空中 $< 2.7 \times 10^{-4}\text{pa}$ * : コロニー

表 3 Ti-51Al 合金の熱処理後の組織, 粒径, α (α_2) 相の体積率

金属組織 (呼称)	熱処理条件 (炉冷)	結晶粒径 (μm)	α_2 体積率 (%)
γ 単相	$\gamma-S$	1423K $\times$ 1h	60
	$\gamma-L$	1523K $\times$ 25h	485
二相	$\gamma + \alpha_2$	1693K $\times$ 1/2h + 1493K $\times$ 2h + 1668K $\times$ 2h	130
		1543K $\times$ 25h + 1668K $\times$ 2h	350

真空中 $< 2.7 \times 10^{-4}\text{pa}$

表 4 Ti-48Al-2Cr-2Nb 合金の熱処理後の組織、粒径、 α_2 (α_2) 相の体積率

金属組織 (呼称)	熱処理条件 (炉冷)	結晶粒径 (μm)	α_2 体積率 (%)
γ 単相	γ -S	1313 K $\times$ 50 h	60
γ 相	γ -L	1663 K $\times$ 1/2 h + 1373 K $\times$ 30 h	120
$\gamma + \alpha_2$	$\gamma + \alpha_2$	1593 K $\times$ 10 h	70
フルメラ	フルメラ	1673 K $\times$ 1/2 h	800*

真空中 $< 2.7 \times 10^{-4}$ Pa *: コロニー

力避けるため高純ヘリウム (He) ($\text{O}_2 < 2\text{ppm}$, 露点 $< 200\text{K}$) を用いた。高純 He は高温の Cu を使用する高温精製装置と液体窒素で冷却されたモルキュラーシーブスを使用する低温精製装置を有する He 循環装置 (閉ループ) からクリープ試験機に供給された。酸素濃度及び露点をジルコニア式酸素分析計 (NGK) 及び SHAW の露点計で定期的にモニターした。クリープひずみはダイヤルゲージで計測されたプルロッドの変位から求めた。クリープ破断後、試験片縦断面の金属組織を光顕あるいは SEM で観察し γ 粒径あるいは α_2 粒の形態の変化について調べた。

1.3 実験結果および考察

(a) 49Al

クリープ破断特性

図 1 に He 中、1273K における 5 種類の組織材の応力-破断時間曲線を示す。比較のため、Ni-基超耐熱合金の Inconel 617 のデータを入れた。同一応力レベルでは γ 粒径最大 350 μm の材料の破断寿命が一番長く、最小 γ 粒径 60 μm の材料が一番寿命が短い。結晶粒径 140 及び 220 μm のデータは最大及び最小粒径の寿命の間で粒径の順に存在していた。フルメラ組織材は応力 49MPa では γ 粒径最大の材料と同等の寿命を有したが、低応力側では Inconel 617 合金よりも明らかに短くなっている。 γ 粒組織に α_2 相を有する 2 種類の材料のうち γ 粒界に α_2 を有する材料は γ 粒径が 50 μm にも係わらず、60 μm の単相 γ 粒径材よりも破断寿命が長かった。 γ 粒中に板状 α_2 を有する材料は γ 粒径 140 μm と

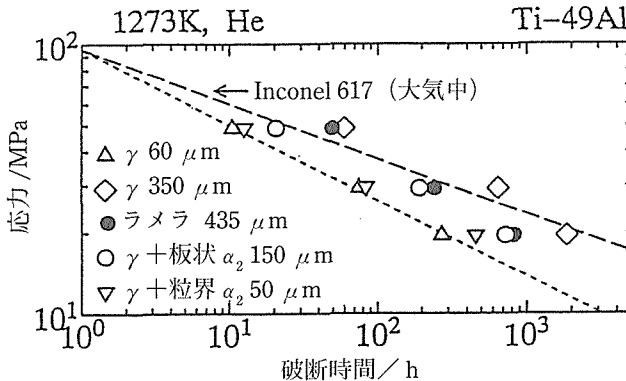


図 1 49Al 合金の 1273K, He 中における 5 種類の組織材の応力-破断時間曲線

ほぼ同じ破断寿命を示した。本研究で取り上げた Ti-49 Al 合金の γ 粒径 350 μm の材料は Inconel 617 合金と同等あるいはそれ以上のクリープ破断強度を有していることが明らかであり、 γ 粒径を大きくすることにより破断寿命の著しい向上が認められた。

応力 19.6MPa (1273K, He) における 5 種類の金属組織のクリープ曲線の例を図 2 に示す。いずれも、遷移、定常、加速の三段階を経て破断に至っている。金属組織から見ると γ 粒径 350 μm の材料が最もクリープ抵抗が高く、粒径が最小の 60 μm 材料が最もクリープ抵抗が低かった。 γ 粒径の大きい方が破断寿命が増加する傾向はこの図にも現れている。

一方、破断伸びは粒径に依存せず、 γ 粒径 350 μm の材料を除いて、破断した材料全てにおいて破断伸びは 100% 以上であった。また、破断部近傍も十分絞られており破断絞りも全ての材料において概ね 90% 以上であり、その破面はチゼルポイント破壊を呈していた。 γ 粒径 350 μm の材料で破断伸びが減少したのは加速クリープ段階で試験機にリークがあり酸化が起こったためと考えている。実際、酸化が起こらなかった同材の応力 29.4MPa での破断材 (破断時間 648h) の破断伸びは 99% で十分なクリープ破断延性を有しているからである。

各組織材について負荷応力と定常クリープ速度の関係を求めたものが図 3 である。 γ 粒径が大きくなるほど、定常ク

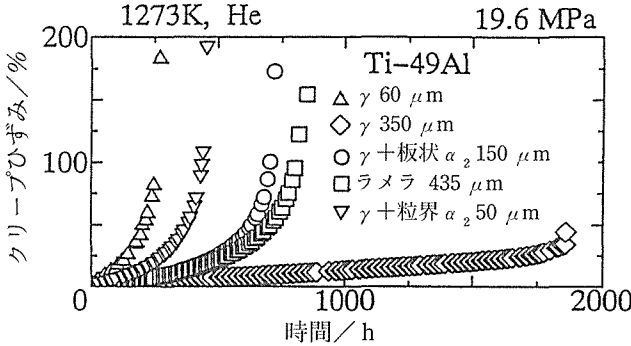


図 2 49Al 合金の応力 19.6MPa (1273K, He) における 5 種類の組織材のクリープ曲線の例

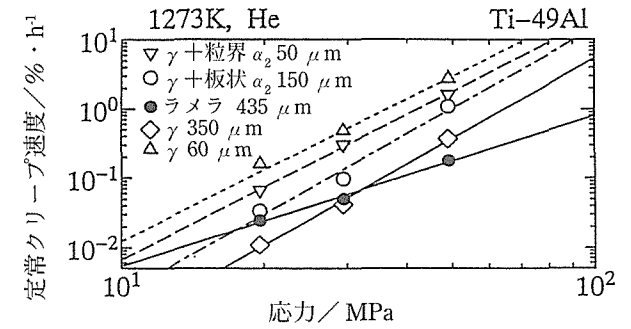


図 3 49Al 合金の各組織材について負荷応力と定常クリープ速度の関係

リープ速度が低下する。フルメラ組織のデータを除いてほぼ同じ勾配の直線にデータはよく載っている。定常クリープ速度と応力の関係、 $\dot{\epsilon} = A \sigma^n$ 、における応力指数 n 値は 3.8 ~ 4 程度の範囲に収まっており、 n 値の違いが変形機構の相違に対応するという仮定に立てば、60 ~ 350 μm の γ 粒径および γ 粒中に板状 α や γ 粒界に α を持つ γ 粒材料ではクリープ試験前の組織が異なっても同じ様な変形機構が働いているということが出来る。一方、フルメラ組織では n 値は 2.1 となり変形機構が前者と異なっているとみせる。フルメラ組織材の寿命が低応力側で短くなっているのはここに原因があるかもしれない。

図4は1273Kの高純He雰囲気中で得られた破断寿命と結晶粒径の関係を示している。実線は単相 γ 合金の粒径に対して描かれている。フルメラ組織についてはコロニーサイズを粒径とした。この図から明らかに、 γ 粒径が大きい方が寿命が長く、フルメラ組織材の寿命は同一 γ 粒径材と比較して低応力側ほど短くなり、逆に γ 粒界に α_2 相を有する材料ではそれが長くなっていることが分かる。同様の関係は結晶粒径と定常クリープ速度の関係についても得られた。これらの結果から、Ti-49at.%Al合金ではフルメラ組織よりは γ 粒径を粗大にした方がクリープ破断特性の良好な材料が得られること、及びその γ 粒界に α_2 相を析出させることが出来れば更にクリープ破断特性が向上する可能性があることが明らかとなった。

上記の結果から、クリープ寿命あるいはクリープ抵抗は γ 粒径最大の材料で最大で、最小材料で最小であったので、この2種類の材料について1023 ~ 1373Kの温度範囲でクリープ破断試験を行った。Nobuki et al¹⁾ によると1073Kを境として0.2%耐力の大きさが粗粒材と細粒材で逆転するので、1023Kでは細粒材のクリープ抵抗が粗粒材よりも大きくなることが期待された。

図5, 6は1023 ~ 1373Kにおける γ 粒径350 μm と60 μm の応力-破断時間曲線及び定常クリープ速度と応力の関係を示す。

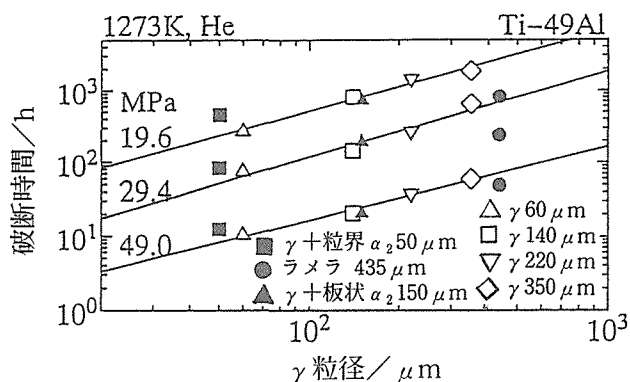


図4 49Al合金の1273K, 高純He雰囲気中で得られた破断寿命と結晶粒径の関係

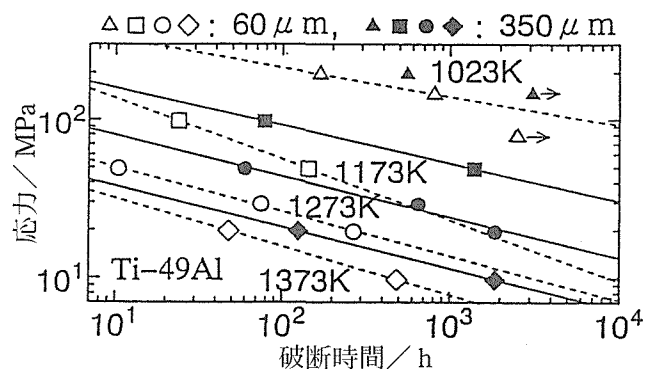


図5 49Al合金の1023 ~ 1373Kにおける γ 粒径60 μm と350 μm の応力-破断時間曲線

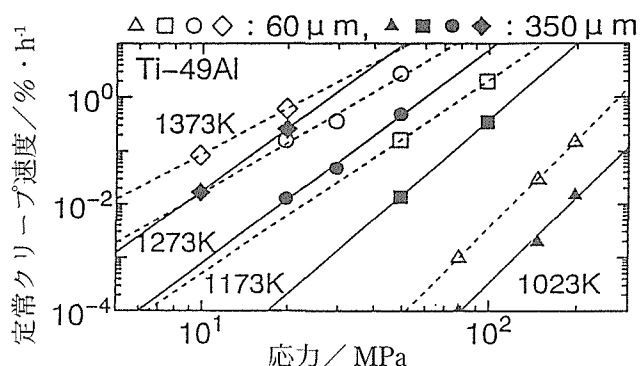


図6 49Al合金の1023 ~ 1373Kにおける γ 粒径60 μm と350 μm の定常クリープ速度と応力の関係

γ 粒径の大きい材料はいずれの温度においても粒径の小さい材料よりも破断寿命は長く、定常クリープ速度も小さい。細粒材の定常クリープ速度(最小クリープ速度)が粗粒材のそれよりも大きいというデータは1033KにおいてTi-49Al-IVでも得られている²⁾。これらの結果は本系合金におけるクリープ強度と引張強度の本質的な相違を示唆しているものと思われる。また、本系合金では1023 ~ 1373Kの広範な温度範囲で γ 粒径の粗粒材の方が細粒材よりもクリープ強度が大きいことが明らかとなった。

図7はクリープ強度が最大の γ 粒径350 μm の材料とInconel 617合金のLarson-Millerパラメータプロットである。1023 ~ 1373Kの広範な温度範囲でTi-49at.%Al合金粗粒材はNi-基超耐熱合金に匹敵あるいはそれを上回るクリープ強度を有しているということが出来る。

クリープ破断伸びは殆どの材料で広範な温度範囲にわたって90%以上であったが、1023Kの低い試験温度では γ 粒径最大の材料は粒径最小材料よりも破断寿命は長い、前者の破断伸びは数千時間の破断時間で30%に減少した。一方、 γ 粒径の小さい材料は80 ~ 100%近くの破断伸びから数千時間の破断時間で45%に減少した。減少しても30%以上の破断伸びは高温構造材料としては十分である。従って破断延性から見れば49Alは構造材料としては十分なクリープ破

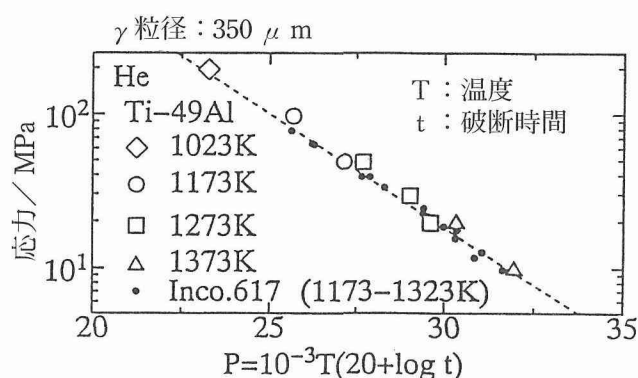


図7 49Al合金のクリープ強度が最大の γ 粒径 $350\mu\text{m}$ の材料とInconel617合金のLarson-Millerパラメータプロット

断延性を有しているということが出来る。

金属組織

写真4は1273K, 817.8hで破断したフルメラ組織を有する材料の縦断面における破断部近傍(2a))と掴み部(2b))の光顕による金属組織を示している。試験前の写真1(d)の組織と比較して破断後の破断部近傍ではラメラ組織が見られず動的再結晶による細かな γ 粒組織が認められた。

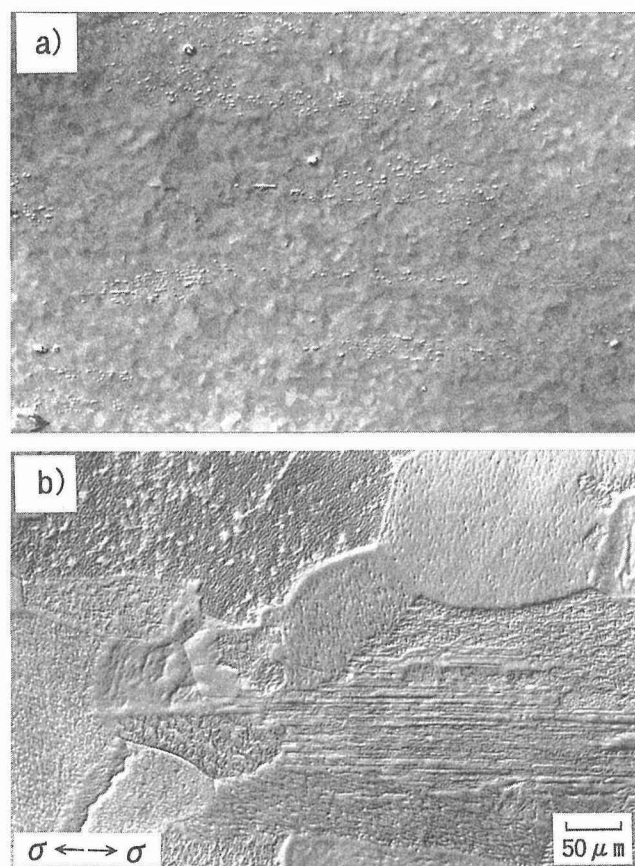


写真4 49Alの1273K, He, 817.8hで破断したフルメラ組織材の破断部近傍a)と掴み部b)の光顕による金属組織

Worthら²⁾はTi-48Al-1Vのラメラ組織においては動的再結晶は生じないと報告しているが、これは試験温度が1088Kと低いことが原因と思われる。本研究では1173K以上ではフルメラ組織以外でも試験前の金属組織に関係なく破断材の破断部近傍に動的再結晶が共通して生じていた。

掴み部でも組織変化が起こり、完全なラメラ組織は殆ど認められず、ラメラが消滅し γ 組織に変化した粒が数多く観察された。

破断部近傍の動的再結晶を起こしている領域は破断面から遠ざかるとその量が減少した。従って動的再結晶の生じている領域が大きいとクリープ破断伸び及び破断絞りが大きくなり、酸化等の腐食による表面への影響が小さければ、超塑性的な伸び及びチゼルポイント破壊に至ると考える。即ち、本系合金では動的再結晶が起きると考えられる1173K以上の温度でクリープ破断試験をして破断伸びが小さかったり、チゼルポイント的破壊を示さなかった場合は試験雰囲気による試験片表面の酸化等の腐食が延性低下の原因と疑うべきである。

Ti-Al金属間化合物での高温(1173K以上)クリープ試験後の破断材の金属組織観察の結果、クリープの進行に伴って組織が大きく変化していくということが明らかとなった。そのため、破断材では、破断伸びが100%前後の高い値を示すことから分かるように、従来のNi-基超耐熱合金で見られたような粒界ボイドは観察されない。即ち、本系合金の破壊のモードは粒界ボイドの生成・成長ではなく、粒界近傍の動的回復・再結晶等の組織要因に律せられていると思われる。

(b) 51Al

クリープ破断特性

51Al合金の1273Kにおける応力-破断時間曲線を図8に示す。細粒材の破断寿命が粗粒材より短いのは49Al合金と同じであるが、 α_2 相を析出させた $130\mu\text{m}$ の γ 粒径を有する材料(2相材)が粗粒材よりも寿命が長く、2相材の粗粒材($350\mu\text{m}$)は最長の破断寿命を有していた。49Alのデータから予測した如く γ 粒径を大きくした組織に α_2 相を析出させた材料が長い破断寿命を示した。

図9は51Al合金の1273K, 19.6MPaにおけるクリープ曲線を表している。細粒材及び粗粒材はいずれも100%近くの良い破断延性を有しているが、2相材では40~60%程度であった。

γ 単相材では定常クリープ段階が短いのにに対し、2相材では非常に長い定常クリープ段階を示し、しかも γ 粒径が大きいほど長くなる傾向にあった。

クリープ曲線を基にして得られた最小クリープ速度と負荷応力の関係を図10に示す。従来と同様、クリープ抵抗は細粒材よりも粗粒材の方が大きい。しかし、 γ 粒径の小さい2相材が粗粒材と同程度あるいはそれ以上のクリープ抵抗を示すことは注目に値する。49Alでは板状の α_2 が粒内に析

出してもクリープ抵抗及び寿命に影響を与えないが、粒界に α_2 相を析出させるとクリープ抵抗が高くなることを示したが、51Alにおいても恐らく粒界に析出している α_2 相がクリープ抵抗を高めたものと思われる。応力指数 n 値は γ 単相材で2.5程度、2相材では5程度であり、変形機構が単相材と2相材で異なっている可能性を伺わせる。

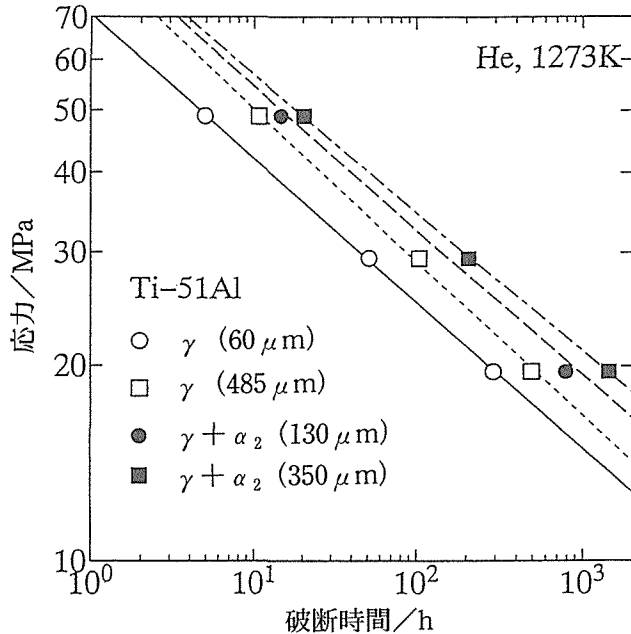


図8 51Al合金の1273K, He中における各組織材の応力-破断時間曲線

金属組織

写真5は1023Kで196MPaの負荷応力のもとで87.5h時間（破断伸び：16.8%）で破断した細粒材（a）及び1373Kで19.6MPaの負荷応力のもとで72.3h時間（破断伸び：73.1%）で破断した2相材（b）の破断部近傍の顕微鏡写真である。1023Kでは γ 粒界に沿ってのクラックが認められ、細粒材は

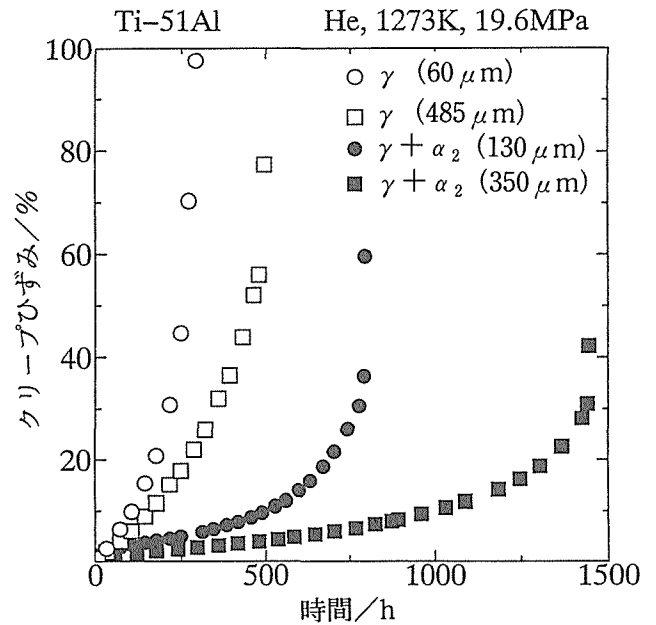
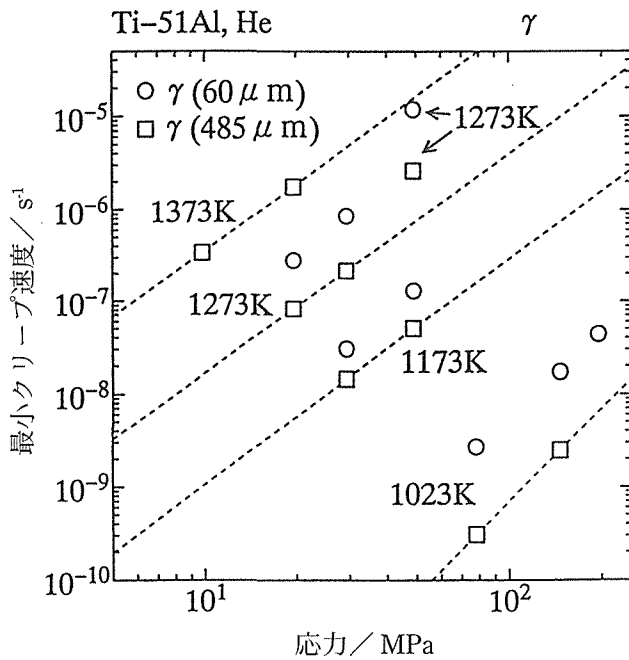
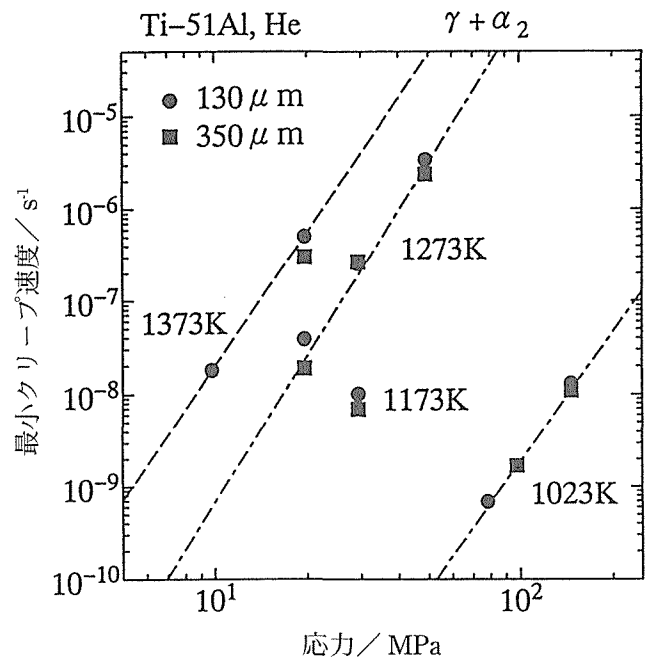


図9 51Al合金の1273K, 19.6MPaにおける各組織材のクリープ曲線の例



(a)



(b)

図10 51Al合金の1023～1373Kにおける γ 単相組織材 (a) と $\gamma + \alpha_2$ 2相組織材 (b) の負荷応力と最小クリープ速度の関係

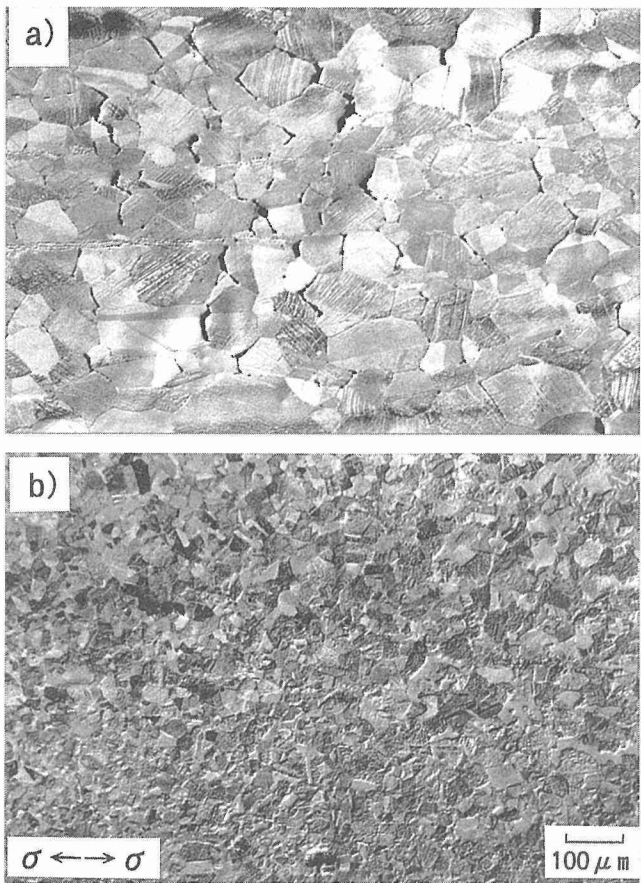


写真 5 51Al の He 中、1023K、196MPa、87.5h で破断した単相 γ 粒 $60\mu\text{m}$ 組織材 a) 及び 1373K、19.6MPa、72.3h で破断した 2 相 $130\mu\text{m}$ 組織材 b) の破断部近傍の光顕による金属組織

この温度では粒界破壊をしている。このことは 1023K においても結晶粒径の大きい材料の方がクリープ抵抗が高いことを意味している。一方、1373K における 2 相材の破断部近傍の組織は 1173K 以上で破断した材料に共通な動的再結晶組織である。動的再結晶が起きるため、析出していた α_2 相は消失し、試験前の組織とは全然異なった組織を呈する。このような組織を持つとチゼルポイント破壊となり、破断紋りが 100% 近くになるのが普通であるが、この場合も紋りは 98.9% であった。

(C) CN

クリープ破断特性

CN 合金の 1023 及び 1273 K での応力・破断時間曲線を図 11, 12 に示す。1023 K の 196 MPa では α_2 相を有する材料 (γ 粒径: $70\mu\text{m}$) の破断寿命が最も短くラメラ材 (コロニー径: $840\mu\text{m}$) のそれが最も長かった。未だ、試験中のものもあり確定的なことはいえないが、低応力側ではラメラ材よりも粗粒材 ($120\mu\text{m}$) の方が寿命が長くなる傾向にある。 α_2 相を有する材料は低応力側でも寿命が短いようである。一方 1273K では 49Al 及び 51Al と同様、細粒材 ($60\mu\text{m}$)

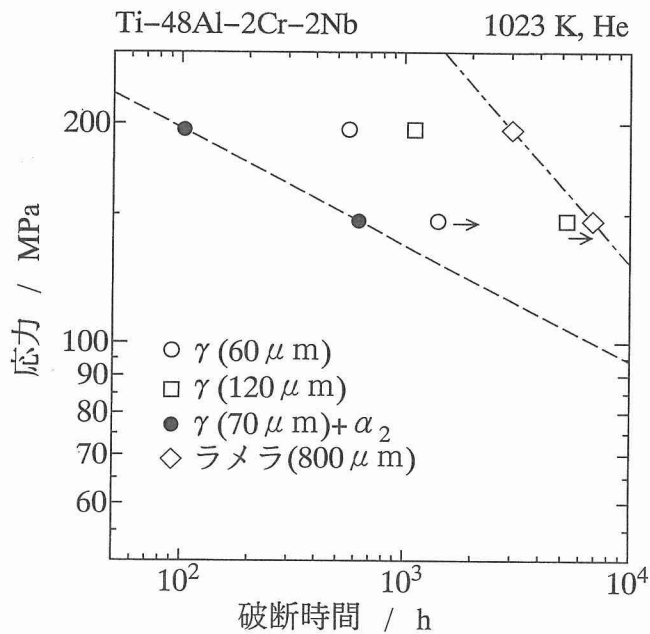


図 11 CN 合金の 1023K、He 中における各組織材の応力－破断時間曲線

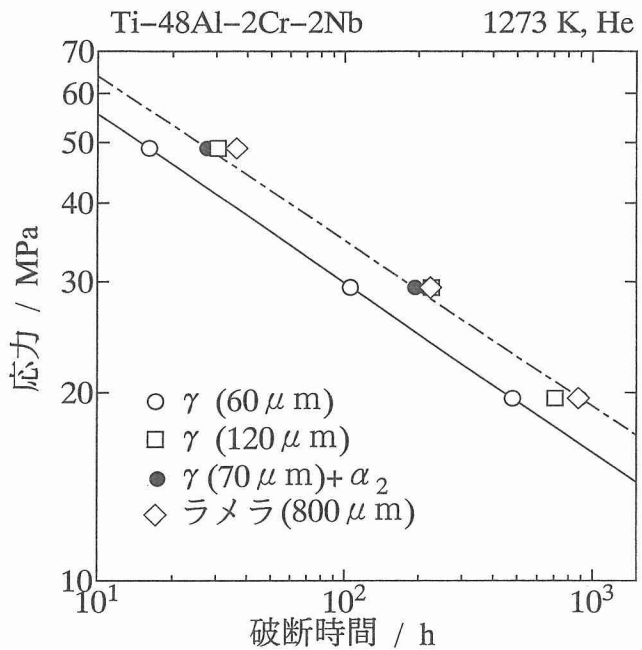


図 12 CN 合金の 1273K、He 中における各組織材の応力－破断時間曲線

の破断寿命が最も短く粗粒材、 α_2 相を有する材料及びラメラ材はほぼ同様の寿命を有していた。低応力側ではどちらかという α_2 相を有する材料 (一点鎖線) が最も寿命が長くなる傾向にあった。

図 13, 14 は同様に CN 合金の 2 温度におけるクリープ曲

線を表している。1023Kでは α_2 相を有する材料の破断延性が際だって高く、100%を越えていた。細粒材では50%程度であり、粗粒材及びラメラ材は20%以下であった。応力の低下により α_2 相を有する材料及びラメラ材の破断伸びは低下したがそれでも前者では70%程度となった。1273Kにおいてはいずれも100%以上の良好な破断伸びを示した。特に α_2 相を有する材料はラメラ材とほぼ同様なクリープ曲線を示し、破断寿命の図と併せて考えると、 α_2 の析出処理が高温のクリープ特性の向上に有用であることが示されている。

これらのクリープ曲線を基にして得られた最小クリープ速度と応力の関係を図15, 16に示す。1023Kでは α_2 の析出処理材のクリープ速度が他よりも極端に大きくなった、応力指数 n 値も6.7と大きかった。単相材では γ 粒径の小さい方がクリープ速度が大きいというのは49Al, 51Alで見られたことであるがラメラ材が粗粒材とほぼ同じクリープ速度を有していることが今回明らかとなった。これらの材料の応力指数は3.8前後であった。一方、1273Kにおいては細粒材が最もクリープ速度が大きく、ラメラ材がもっともクリープ速度が小さい結果となった。単相 γ 材では γ 粒径の大きい方がクリープ速度は小さいということは従来と同じ結果である。この温度では α_2 の析出によりクリープ速度は低下して粗粒材と同程度になっている。応力指数は全ての材料で3.4程度であった。

金属組織

写真6は1023K, 196MPaの応力で破断したCN合金の組織を表している。単相 γ 材及びラメラ材では γ 粒あるいはコロニーの変形が殆ど認められないのに対し、 α_2 を析出した γ 粒は良く変形している。クラックはいずれも粒界ある

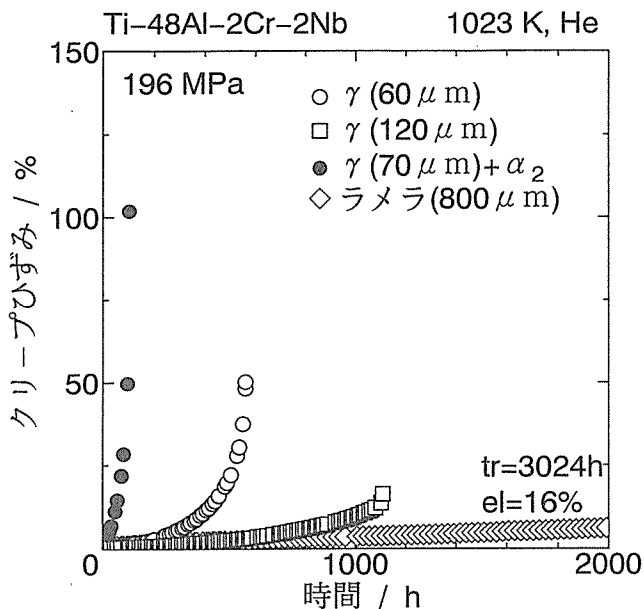


図13 CN合金の1023K, 196MPaにおける各組織材のクリープ曲線の例

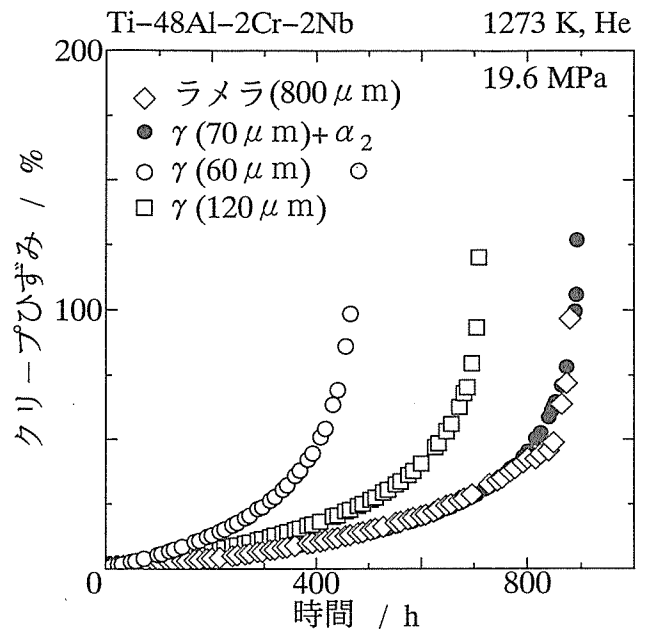


図14 CN合金の1273K, 19.6MPaにおける各組織材のクリープ曲線の例

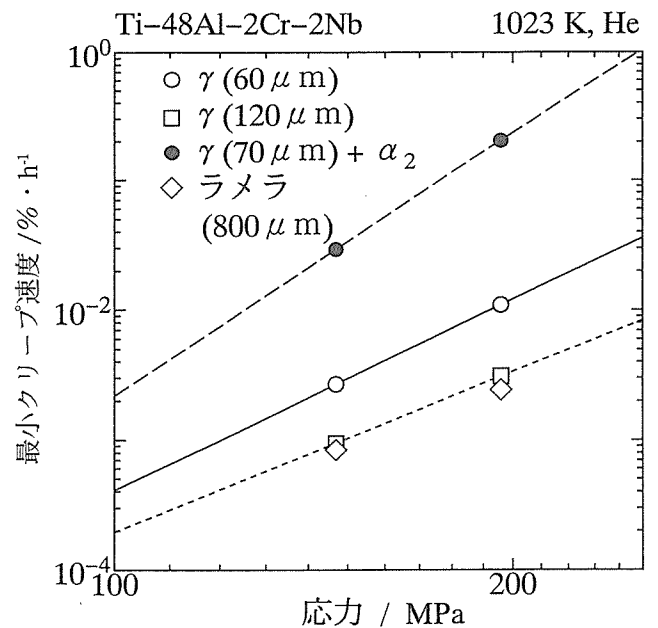


図15 CN合金の1023Kにおける各組織材の最小クリープ速度と負荷応力の関係

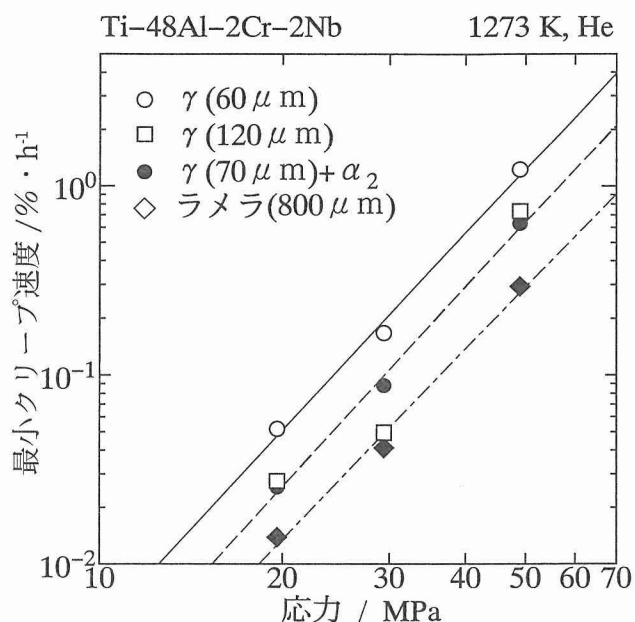


図 16 CN 合金の 1273K における各組織材の最小クリープ速度と負荷応力の関係

いはコロニー境界に存在し、 α_2 を析出した 2 相材ではクラックの割合が他よりも多い傾向が認められる。これは α 粒を含む γ 粒が極限まで変形した後に発生したものと思われる。これについては確認するために現在中断試験を行っている。

ラメラ材は 1023K ではまだラメラの構造を維持しているが 1273K ではラメラ組織は写真 4 と同様、崩れて細かい γ 組織となっていた。他の組織を有する CN 合金も全て 1273K 以上では動的再結晶により微細な γ 組織に変わり、粒界粒内にあった α_2 相は消失していた。49Al, 51Al と同様 1273K 以上での破断伸びの上昇は動的再結晶が原因である。

1.4 49Al 合金、51Al 合金及び CN 合金の比較

クリープ破断特性

3 合金共、細粒材は結晶粒径が同じ 60 μm であるのでクリープ曲線の比較を行ってみた。図 17 及び 18 は 1023 及び 1273K における 3 合金のクリープ曲線を示している。いずれの場合も、CN 合金の寿命が 49Al 及び 51Al よりも長く、ほぼ 2 倍～4 倍の寿命を有していることが分かる。またこれらの図における定常クリープ速度は、1023K では $1.96 \times 10^{-2} \%$ /h (49Al), $7.6 \times 10^{-3} \%$ /h (51Al), $2.7 \times 10^{-3} \%$ /h (CN) であり、1273K では $1.6 \times 10^{-1} \%$ /h (49Al), $9 \times 10^{-2} \%$ /h (51Al), $5.2 \times 10^{-2} \%$ /h となり CN のクリープ速度が最も小さく、49Al と 51Al では 51Al の方が 49Al のほぼ 1/2 であった。

定常クリープ速度が小さいにも関わらず、51Al の寿命が短いのは早い段階で加速クリープ段階に入るからであり、1023K では、これは 51Al における粒界ボイドの生成・成長速度が 49Al のそれよりも大きいためであると考えられ、この本質は 51Al の粒界は 49Al の粒界よりも弱いということ

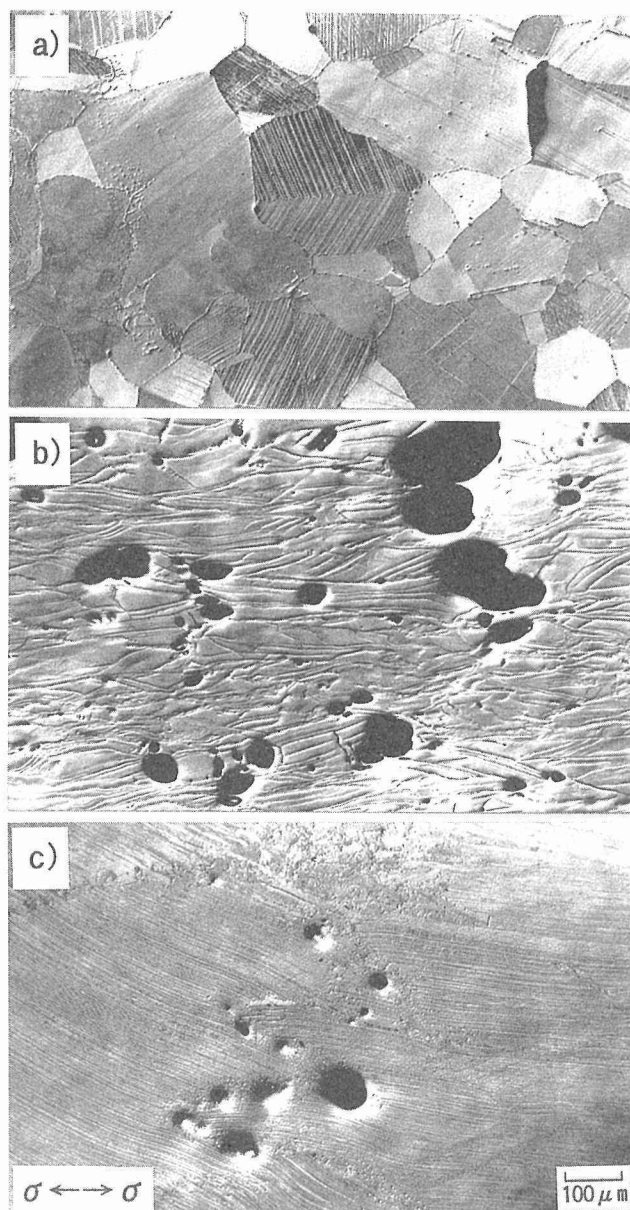


写真 6 CN 材の 1023K, He 中, 196MPa の条件下, 1109.9h で破断した单相 γ 粒 120 μm 組織材 a), 102.8h で破断した二相 70 μm 組織材 b) 及び 3024h で破断したフルメラ組織材 c) の破断部 4mm 付近の光顕による金属組織

であろう。従って、動的再結晶が生じる 1273K では加速クリープに入る時間に大差なく破断寿命もほぼ同一になる。

破断伸びについては図から分かるように 49Al が最も延性に富み、CN もそれにほぼ匹敵するが、51Al は最小の延性を示した。

Larson-Miller パラメータを用いて 3 合金と Inconel 617 の比較を示したのが図 19 である。いずれの合金でも最長の寿命を示した組織を選び CN については、更に γ 粒径 60 μm のデータも示した。取り上げた Ti-Al 合金は Inconel 617 とほ

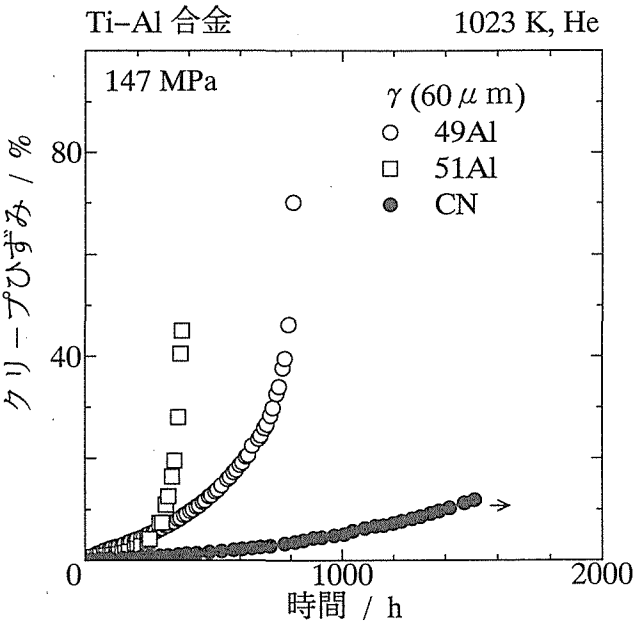


図 17 49Al, 51Al 及び CN3 合金の単相 γ 細粒 $60 \mu\text{m}$ 材の 1023K, 147MPa のクリープ曲線の比較

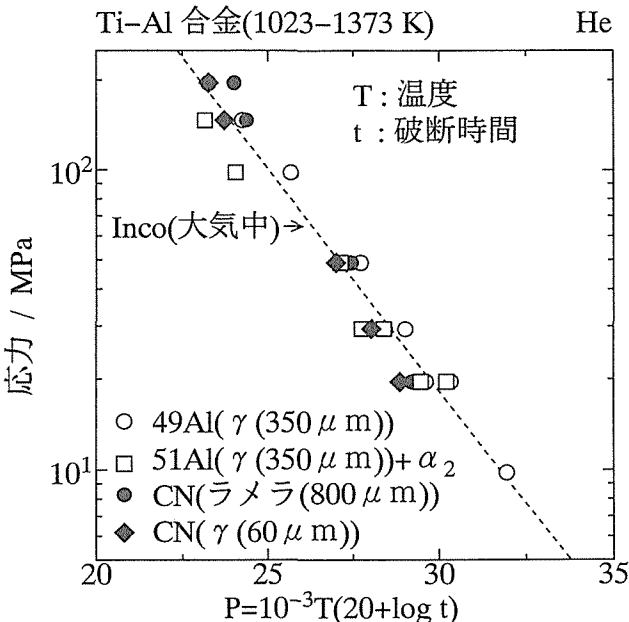


図 19 49Al, 51Al, CN3 合金の材料と Inconel 617 合金の Larson-Miller パラメータプロット

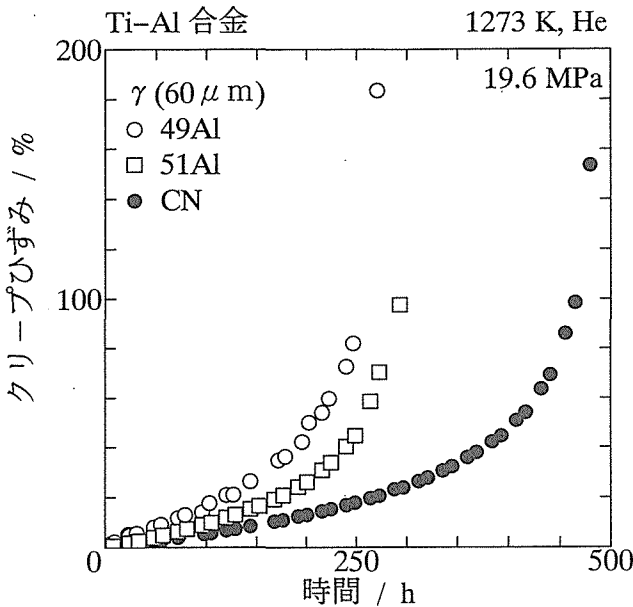


図 18 49Al, 51Al 及び CN3 合金の単相 γ 細粒 $60 \mu\text{m}$ 材の 1273K, 19.6MPa のクリープ曲線の比較

ば同様のクリープ破断強度を有していることがわかる。CN は低温高応力側で Inconel 617 よりも強いが高温低応力側でそれより弱い。これはラメラ組織が高温長時間側で崩れていくためである。CN の細粒材は他の細粒材よりはるかに破断強度が大きかったが図で見るとやはり高温低応力側で弱くなる。一方、49Al は Inconel 617 とほぼ同様の強度を低温高応力から高温低応力まで安定して保っている。

室温引張試験結果

表 5 はクリープ破断試験と同じ試験片を使用して得た 49Al, 51Al 及び CN 合金の室温引張試験結果を示している。3 合金の中で CN 合金が高い 0.2% 耐力、引張強さ、破断延性を示している。特に破断伸びは CN の γ 単相細粒材で最高 6.5% の値を示した。49Al ではラメラ組織あるいは α_2 を析出させた組織が単相材よりも高い破断伸びを示すが 51Al ではそのような傾向は見られない。従って 51Al は延性に乏しい材料と考えざるを得ず、組織制御によっても延性の向上は期待できない。

表 5 Ti-49Al, 51Al 及び CN 合金の 295K の引張試験結果

記号	γ 粒径 μm	$\sigma_{0.2}$ kgf/mm^2	σ_B kgf/mm^2	δ %	
49-L	220	25.6	26.6	0.43	
49-LL	350	26.8	29.5	0.57	
49-X	150	26.6	33.3	1	(γ 粒内に板状 α_2 相)
49-Y	435*	31.0	38.4	1.54	(フルラメラ, *): コロニーサイズ
49-Z	50	27.0	34.2	1.08	(γ 粒界に α_2 相)
51-S	60	27.3	31.9	0.63	
51-L	485	26.5	29.2	0.42	
51-AS	130	24.8	27.6	0.48	(γ 粒内に板状, 粒界にも α_2 相)
51-AL	350	23.4	25.2	0.44	(α_2 相同上, 粒径が大きい)
CN-S	60	34.3	36.6	6.5	
CN-G	120	31.8	35.8	3.7	
CN-FL	800*	38.3	40.1	4.3	(フルラメラ, *): コロニーサイズ
CN-A	70	32.3	37.3	3.7	(γ 粒内に板状, 粒界にも α_2 相)

引張速度: $1.3 \times 10^{-4} / \text{s}$, G, L: 25mm 直径: 6φ

総合評価

クリープ破断試験結果と室温引張試験結果を併せて考えると、51Alは定常クリープ速度は低いものの、室温延性が小さいしクリープ破断特性も他よりも劣るので現状では3合金のなかで最も実用には向かないと思われる。49Alのフルメラ材は二元合金中では最大の引張伸びを示したが(1.54%)、1273Kではクリープ強度が落ちてくる。1023~1373Kでクリープ破断特性の最も良かった49Alの粗粒材(350 μ m)の室温伸びは1%にも達していないが何らかの方法で粒界に α_2 を析出させれば室温延性も1%以上になるであろう。CN合金は金属間化合物としてはかなりの室温延性を有しているので1023K程度の低温高応力側では実用に最も近い所にある。しかし高温低応力側ではクリープ強度に問題がある。

全体的に見て、単相材は49Alであれ51Alであれ、低い延性を示している。従って、 γ 粒界に α_2 を析出させた49Al系の材料で γ 粒を粗大化することが出来ればクリープ破断特性と室温延性の両方が良好で、1023~1373Kまでの温度範囲でInconel 617を上回る耐熱合金が得られると思われる。

2. 超高温材料

グラファイト及びタンゲステン(W)は高融点材料のなかでも熱伝導が良いので将来の核融合炉プラズマ対向材料として有力視されている。しかしグラファイトについては高温での昇華速度が高いことや熱伝導の中性子照射による劣化が問題で、それらを改善することが重要であり、またWでは、例えばアーマ材として使った場合中性子の重照射後のWのレニウム(Re)への核変換による特性変化を調べることが重要である。そこでグラファイトについてはその一部をTiCあるいはTiB₂に置き換えることを試みた。TiC及びTiB₂はかつてプラズマ対向材料の候補材であった。Wでは熱及び機械的性質に及ぼすRe量の影響について検討した。また、W-Re合金の熱拡散率に及ぼす中性子照射の効果についても調べた。

2.1 グラファイト材料

(a) 実験方法

供試材としてグラファイト化合物及び市販の等方性黒鉛(IG110U)を用いた。TiC及びTiB₂を含有するグラファイトを得るため、黒鉛粉末(10 μ m)、チタン粉末(1.3 μ m)、及びボロン粉末(0.15 μ m)をメチルアルコール中で混合攪拌し乾燥した後、真空中2273Kで50MPaの圧縮応力の下でホットプレスを行った。得られた素材の形状は30~60mm径で厚さが約20mmの円盤であった。表6にグラファイト、TiC及びTiB₂の推定組成を示す。これらの素材から径20mm、厚さ5~10mmのディスクを採取し、熱衝撃試験片とし、8mm径、厚さ1mmのディスクを採取し、熱拡散率測定用試料とした。また厚さ3mm、幅5mm長さ36mmの短冊を採取し3点曲げ試験片とした。熱衝撃試験は電子ビーム

表6 グラファイト、TiC及びTiB₂の推定組成(Wt. %)

試料	TiC	TiB ₂	グラファイト
CTB12	45	5	50
CTB14	35	5	60
CTB16	10	5	85
CTB18	45	15	40

熱衝撃試験機を用いて照射ビーム径13mm、最大電流250A、最長13secの条件で行われた。その際に試料電流と試料温度の変化を記録した。また、熱定数測定装置(レーザーフラッシュ法)を用いて熱拡散率の測定を行った。機械的性質としては引張試験機TOM500(新興通信製)を使用して室温で三点曲げ試験を行い三点曲げ強度を求めた。合成したグラファイト化合物の構成物を確認するためX線回折を行った。

(b) 実験結果及び考察

図20に合成したグラファイト化合物のX線回折結果の例を示す。化合物はグラファイト、TiCおよびTiB₂のみから成っている。

熱衝撃試験中の試料電流及び試料温度変化の例を図21に示す。電流の変化は溶融開始までの潜伏時間(t_l)と溶融時間(t_m)から成っている。一方試料温度は試験開始から温度が急激に上昇し、その後、溶融開始まで緩やかに温度が上がり、溶融開始で急激に上昇し溶融中はほぼ一定の温度に保持され試験終了とともに下がっていくという推移を辿る。

表7は化合物の t_l 及び t_m とマクロクラックの生成時間(T_{CN})と熱拡散率を示している。クラックの生成時間は記録紙上で試料電流の急激な低下と回復から読みとった。 t_l はTiCの増加とともに長くなりTiB₂があると更に長くなるがTiB₂の存在は T_{CN} を著しく低下させた。

表8はグラファイト化合物とIG110Uの溶融データの例を示している。入熱量を種々変化させて溶融体積とエネルギーフルエンスの関係を調べたのが図22である。この図からCTB12がエネルギーフルエンスの広範囲に涉って他の化合物よりも損耗体積が少ないことがわかる。またIG110Uと比べて今回合成した材料全ての損耗体積はほぼ同等かそれより小さいということが出来る。CTB12が特に優れていたのは熱拡散率が他よりも高いことにも原因があると思われる。

熱衝撃試験終了後の試料の外観を調べた結果、クレーター状の損耗が全ての試料に認められた。グラファイト量の低い試料ではクレーターは金属光沢を持ち、高いものでは黒っぽい様相が認められた。クレーターから発生したクラックが全ての試料に認められた。これらのクラックは試料の底面にまで達していた。しかし壊滅的な破壊は起こっていなかった。

三点曲げ試験の結果をTiC含有率で整理したのが図23である。明らかに曲げ強度はTiCの増加とともに増加してい

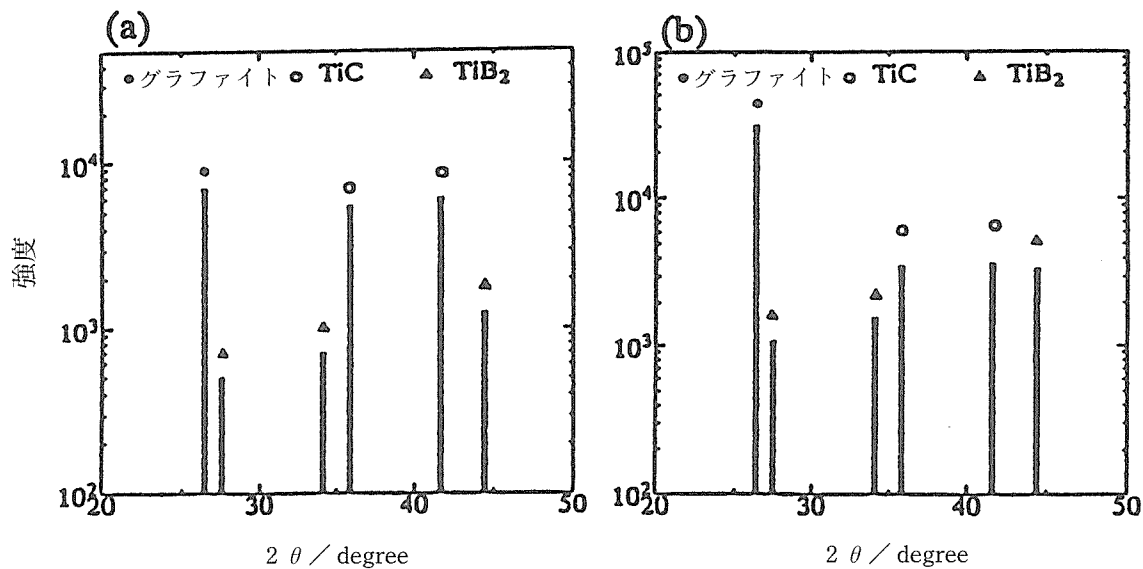


図 20 グラファイト化合物 CTB12 (a) と CTB16 (b) の X 線回析結果の例

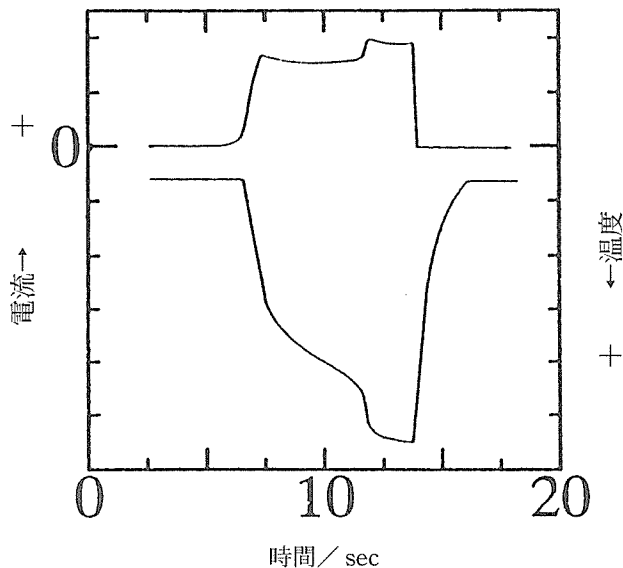


図 21 熱衝撃試験中の試料電流及び試料温度変化の例

表 7 グラファイト化合物の潜伏時間 (t_l), 溶融時間 (t_m), マイクロクラックの生成時間 (t_{CN}) 及び試験時間 (t) と熱拡散率 (t_D)

試 料	t_l (sec)	t_m (sec)	t_{CN} (sec)	t (sec)	t_D (cm^2/s)
CTB12	0.21	12.02	3.13	12.23	0.26
CTB14	0.068	12.14	5.64	12.21	0.17
CTB16	0.056	12.28	2.33	12.33	0.18
CTB18	0.364	11.84	0.48	12.20	0.19

表 8 グラファイト化合物と IG110U の溶融データ

試 料	溶融深さ (mm)	損傷面積 (mm^2)	重量減 (g)	熱流束量 (MW/m^2)	溶融時間/ t_m (sec)
CTB12	0.70	31.75	0.013	30.0	12.2
CTB14	0.50	44.62	0.007	30.0	12.2
CTB16	0.61	49.48	0.021	30.0	12.3
CTB18	1.005	27.88	0.013	32.0	12.2
IG110U	0.49	25.13	0.011	26.5	7.8

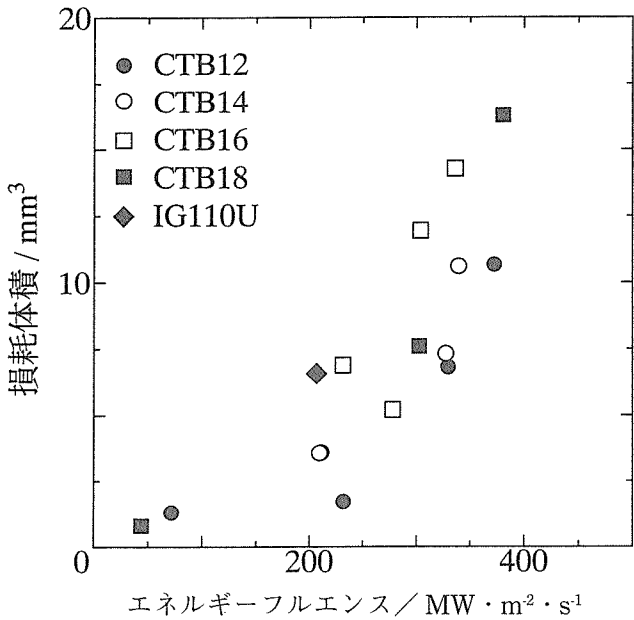


図 22 グラファイト化合物と IG110U の入熱量を変化させた場合の溶融体積とエネルギーフルエンスの関係

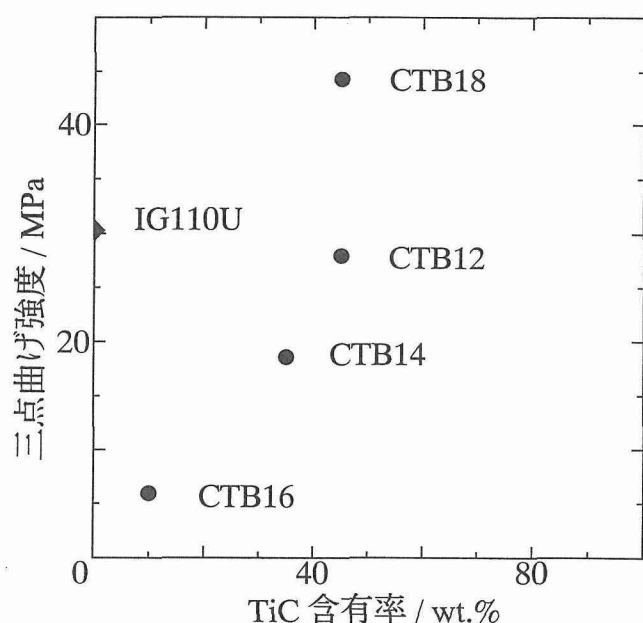


図 23 グラファイト化合物とIG110Uの三点曲げ強度とTiC含有率の関係

く。グラファイト含有率で整理するとグラファイト含有率の増加とともに曲げ強度は低下していった。同じTiC量の場合、CTB12よりTiB₂量が多い、TB18の方が強度が高いことから今回合成した材料の曲げ強度はグラファイト中のTiC+TiB₂量によって支配されていると見なせるだろう。IG110Uと比較するとCTB12及びCTB18がほぼ同等かそれよりも強度が高かった。以上のことを総合的に判断すると今回合成した材料ではCTB12相当の材料がプラズマ対向材料としてIG110Uと同等あるいはそれより優れていると言うことが出来よう。

2.2 タングステン (W) 系材料

(a) 実験方法

供試材としてW, W-5.3%Re (W-5%Re), -9.8%Re (W-10%Re) 及び-25%Re (W-25%Re) (mass%) を用いた。全ての材料は20～30mm径のディスクであり、1373Kで15min.の応力除去熱処理を施したものから熱衝撃試験片(20mmφ×1～10mm厚さ)三点曲げ試験片(3mm×1mm×20mm)及び熱拡散率測定試料(8mmφ×1mm)を採取した。熱拡散率測定試料の一部については日本原子力研究所のJMTRで330K, 48hの条件で中性子照射を行った。その際の熱中性子及び高速中性子(E>1MeV)のフルエンスはそれぞれ 1.5×10^{19} , 1.15×10^{18} n/cm²であった。

(b) 実験結果及び考察

図24はW-Re合金の溶融潜伏時間 t_l と試料厚さの関係を示している。厚さが増加すると潜伏時間は直線的に増加するが、増加速度が合金によって異なる。融点がWで3695KからW-25%Reの3333KまでRe量の増加により減少することを考えると明らかに融点が低いほど増加速度は低くなる。

例えば熱流束23 MW/m²が10sec入る場合W-Re合金の溶融限界厚さはW:8.26, W-5%Re:8.57, W-10%Re:9.21, W-25%Re:10.21mmとなる。従って、WとW-25%Reの間には2mmの板厚の差がある。写真7は熱衝撃試験後の試料表面を示している。損耗部はクレーター状を呈しており、W-25%Reで他の試料とけた違いに大きなクレーターが認められる。損傷を受けていない部分ではクラックは見られなかった。

図25(a)(b)はそれぞれ厚さが約5mm及び10mmの場合の熱流束30MW/m²の条件下での t_M と損耗体積の関係を示す。当然のことながら損耗体積は溶融時間及び試料厚さに依存する。又融点が高いほど損耗体積は減少するので明らかにW-25%Reが最大の損耗体積を示した。

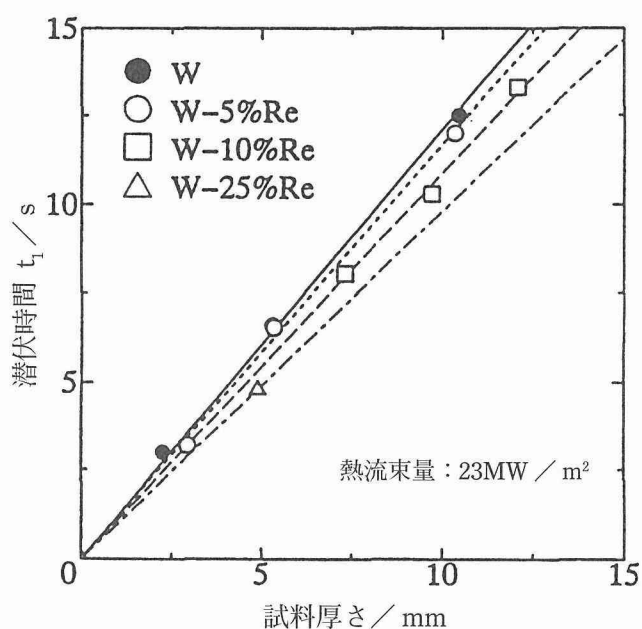


図 24 W-Re合金の溶融潜伏時間と試料厚さの関係

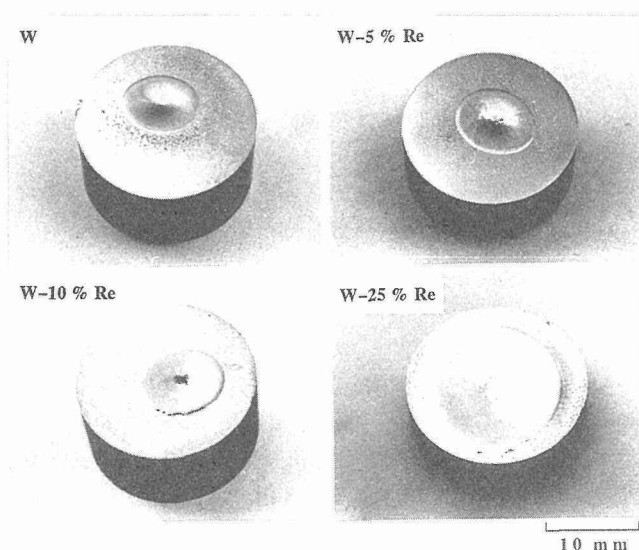


写真 7 W-Re合金の熱衝撃試験後の試料表面外観

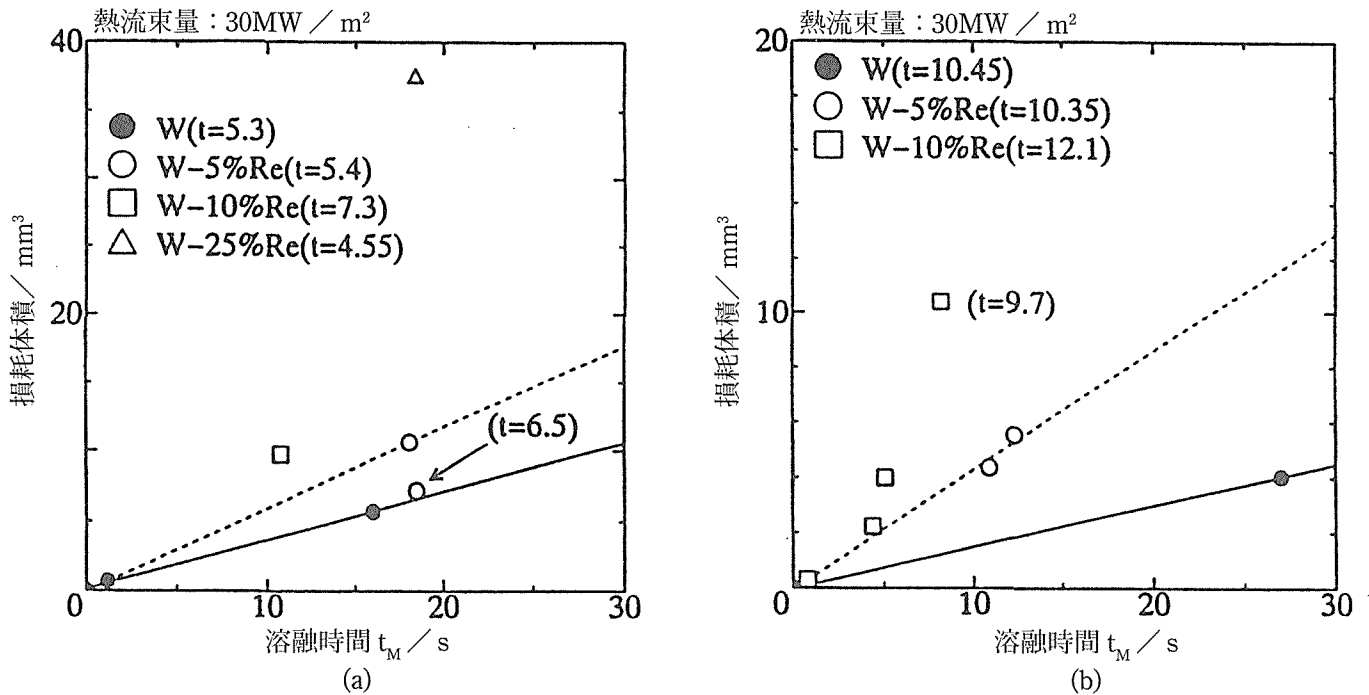


図 25 W-Re 合金の熱流束量 30MW/m² の条件下における試料厚さ約 5mm (a) と約 10mm (b) の溶融時間 t_M と損耗体積の関係

W-25%Re の重量減は他の W-Re 合金に比べて際だって多かった。厚さ 4.5mm の W-25%Re では 159mg であったのに対し、厚さ 5.3mm の W では 26mg であった。厚さの違いを考慮しても蒸発による重量減は W の約 5 倍である。このことは核融合炉のプラズマ汚染にとっては深刻な問題となろう。

写真 8 は熱衝撃試験後のクレーター中心部の縦断面の SEM 観察組織である。W では柱状晶が試料表面から成長し、再結晶して粗大化した結晶にぶつかっている。その下には微細結晶粒の領域がある。ここではボイドもクラックも観察されなかった。この様な組織は Re 量が 10% のものまで共通して認められた。W-25%Re では全く異なる組織が観察された。ここでは合金成分が多いことによるデンドライト組織がはっきりと認められた。また、内面が滑らかな大きなボイドがクレーター底部の下に認められた。これは多分不純物ガスの存在を示していると思われる。デンドライト領域でも小さなクラックが見られるが大きな損傷がデンドライトと再結晶粒の界面で観察された。

室温三点曲げ試験における W-Re 合金の荷重-変位曲線を図 26 に示す。W 及び W-5%Re では塑性変形が圧延材でも焼鈍材でも認められなかったが、W-10%Re では焼戻材でわずかながら延性が、W-25%Re では大きな延性が圧延材でも焼鈍材でも認められた。三点曲げ強度と Re 量の関係を図 27 に示す。概ね Re 量の増加とともに強度が増加していく。W-25%Re の強度は W のその 3~4 倍である。

室温における W の熱拡散率に及ぼす Re 量の影響を図 28 に示す。熱拡散率は Re 量とともに直線的ではなく放物線的

に減少した。熱伝導率と熱拡散率の関係から W 及び W-Re 合金の熱伝導率を計算した結果、W:174, W-5%Re:72, W-10%Re:56, W-25%Re:34 W/m・K を得た。W の熱伝導率は W-25%Re の 5 倍程度である。

熱拡散率から計算した熱伝導率の温度依存性を図 29 に示す。ここで W と W-26%Re のデータは文献^{3, 4)} から引用した。W の熱伝導率は温度の上昇とともに 1000K まで急激に低下しその後緩やかに低下していくのに対し、W-Re 合金のそれは温度の上昇とともに上昇し恐らく 1000K 以上では緩やかな上昇あるいは下降を示すと推定されるので W の熱伝導率と大差が無くなるような傾向にあるだろう。

中性子照射した W, W-5%Re, W-25%Re の室温での熱拡散率はそれぞれ 0.65, 0.26 そして 0.13 であった。これらの値は非照射材と殆ど変わらないので 1.5×10^{19} n/cm² の中性子照射は W-Re 合金の熱拡散率を変えるまでには至らなかったと結論される。

3. 結 言

3.1 TiAl 系高温材料

本研究では Ti-49 Al, -51Al 及び -48Al-2Cr-2Nb 合金の室温引張特性及びクリープ破断特性におよぼす金属組織の影響について調べるため、熱処理により、粒径の異なる γ 単相組織、フルメラ組織、あるいは γ 粒内、粒界に α (α_2) 相を析出させた組織を与えた材料について、室温引張試験及び 1023~1373K の高純ヘリウム中でクリープ破断試験を行

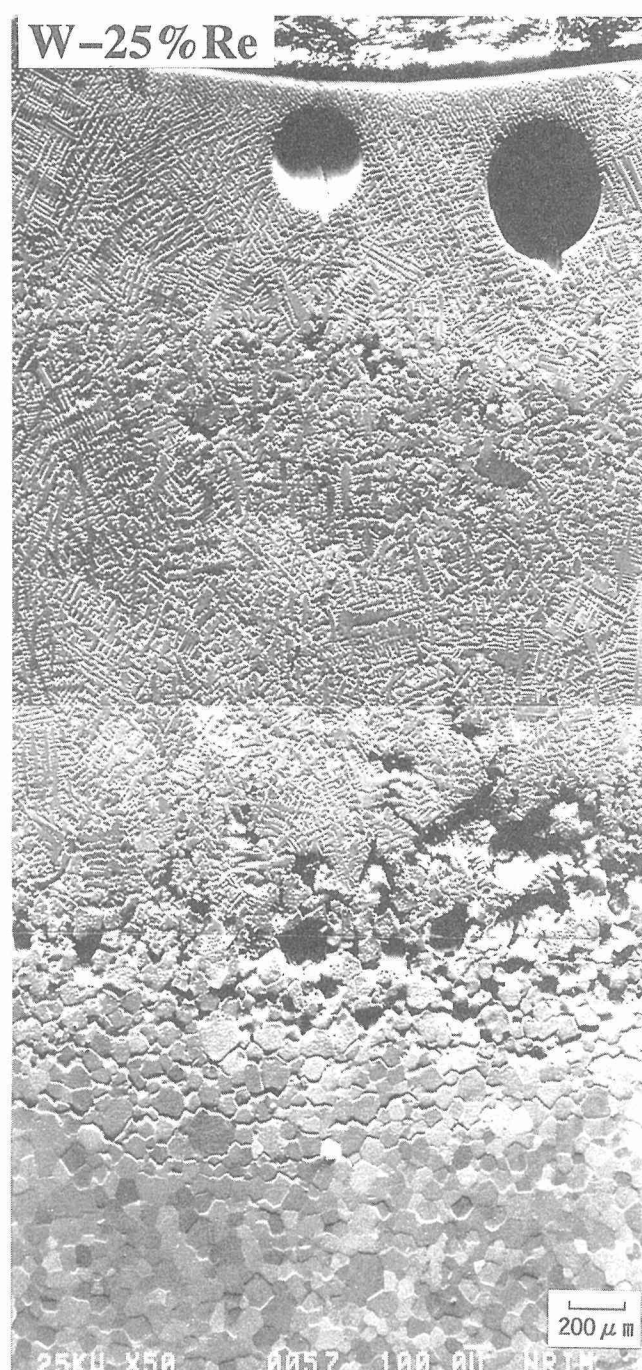
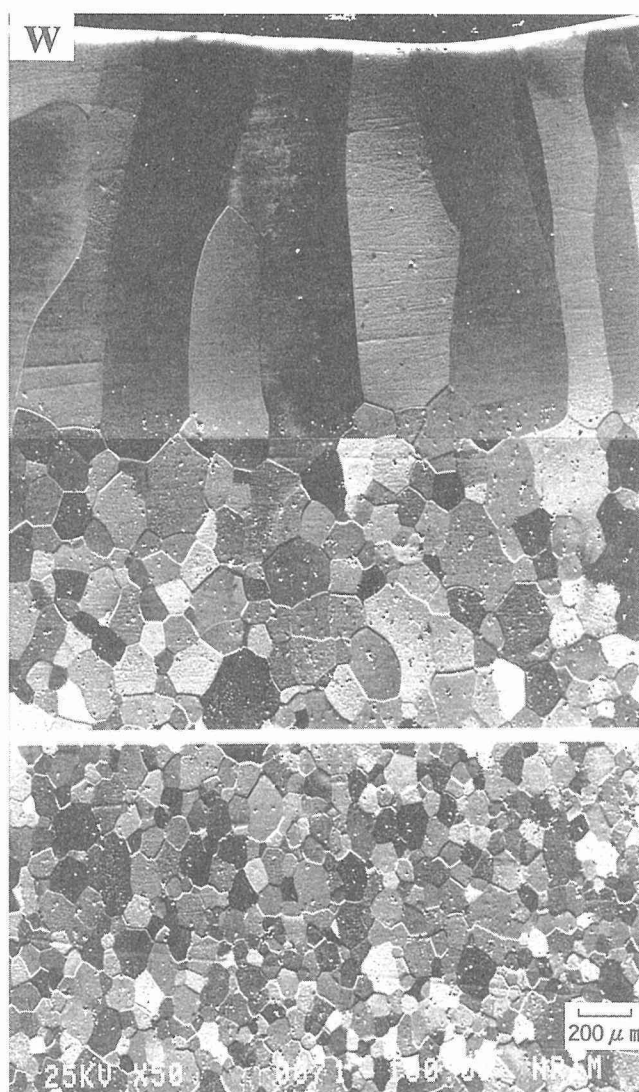


写真8 W 及び W-25%Re 合金の熱衝撃試験後のクレーター中心部の縦断面の SEM 観察組織

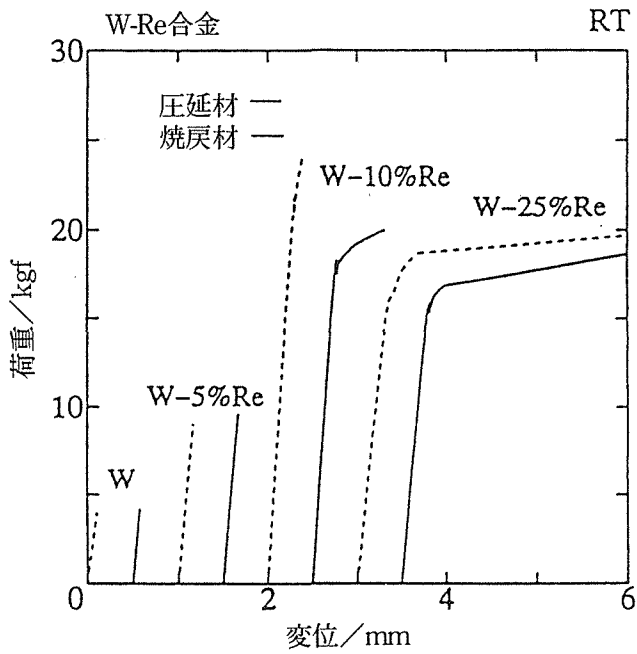


図 26 W-Re合金の圧延材と焼鈍材の室温、三点曲げ試験における荷重－変位曲線

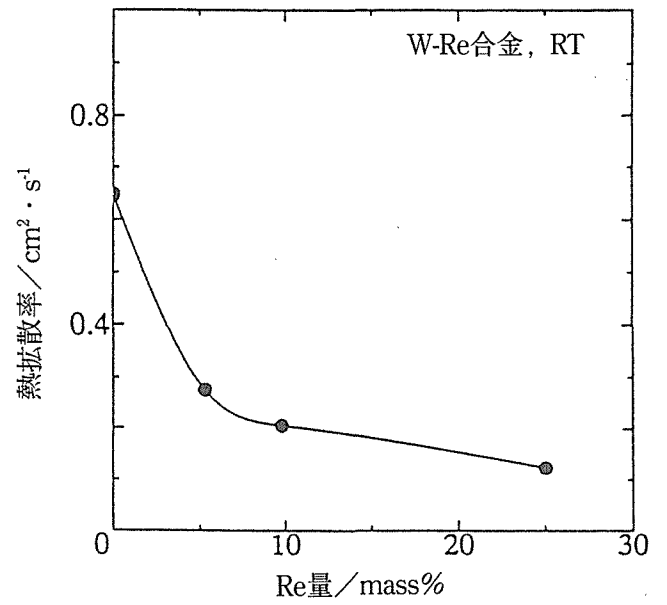


図 28 室温における W-Re合金の熱膨散率に及ぼす Re 量の関係

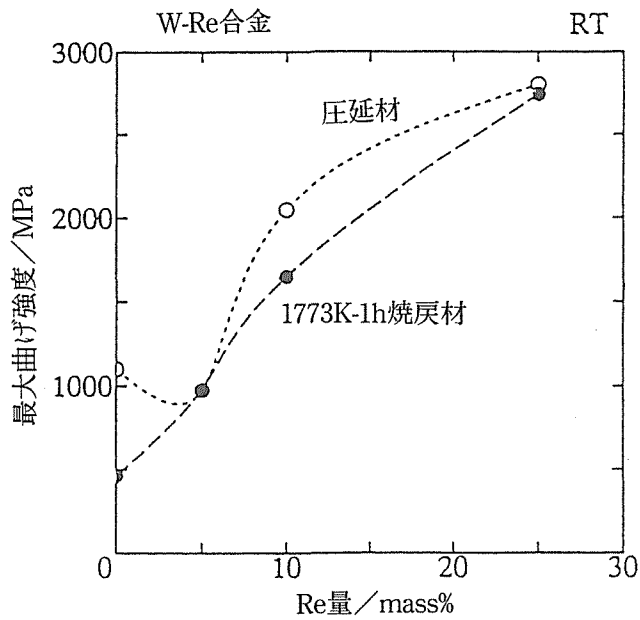


図 27 W-Re合金の室温、三点曲げ強度と Re 量の関係

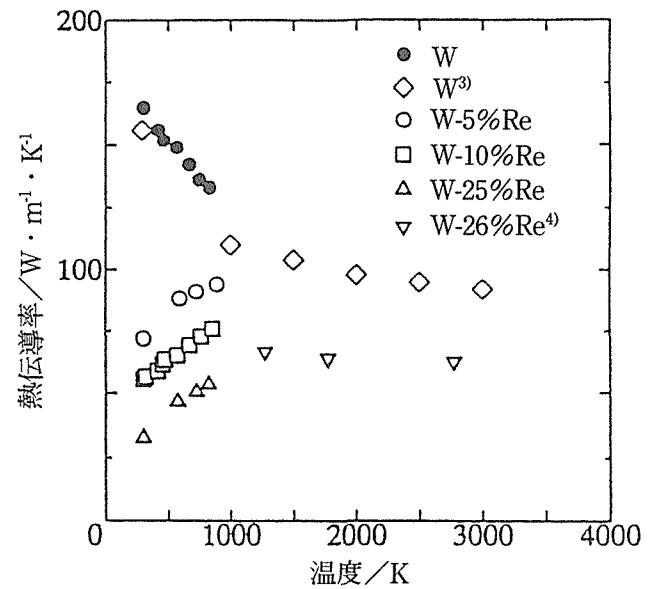


図 29 W-Re合金の熱伝導率の温度依存性

い、以下の結論を得た。

- 1) 1023-1373 Kの温度範囲で γ 単相材では γ 粒径の大きい方がクリープ破断寿命が長い。フルメラ材は1023 K程度の低温では γ 単相材よりもクリープ寿命が長い傾向にある。 α_2 相を析出させた材料は1023Kでは高い破断延性を有するが破断寿命は短い。しかし、1273K以上では優れたクリープ破断特性を有していた。逆にフルメラ材は高温低応力側でクリープ抵抗が小さくなった。
- 2) 49Alの粗粒材は1023～1373Kの範囲でInconel 617合金と同等あるいはそれ以上のクリープ破断強度を有することが判明した。ただし室温延性が小さいのでその改良が必要である。粗粒材に α_2 相を粒界に析出させる熱処理がそれを解決すると思われる。
- 3) 金属組織の点から見ると、1273K程度の高温ではクリープ中に動的再結晶が生じ、元の組織は完全に崩れてしまう。これが高温での破断延性の向上の原因である。 α_2 相の存在は低温では延性の向上に、高温ではクリープ抵抗の向上に役立っているがそれらのメカニズムについては今後の問題である。

3.2 グラファイト及びタングステン系超高温材料

粉末冶金法で製造したTiCあるいはTiB₂を含有するグラファイト及びタングステン-レニウム合金について熱衝撃試験、三点曲げ試験あるいは熱拡散率測定試験を行い、グラファイトではTiC等の含有率の、また、タングステンではレニウム量の諸特性に及ぼす影響を調べた結果以下の結論を得た。

グラファイト系材料

- 1) Ti, C, Bの粉末を用いて製造した試料はグラファイト、TiC、及びTiB₂のみから成っていた。
- 2) TiC及びTiB₂を含有するグラファイトの熱衝撃試験においては溶融潜伏時間 (T_1) が存在し、それはTiC量の増加とともに増加した。
- 3) 熱衝撃試験及び3点曲げ試験結果から見て市販のIG110Uよりも優れた特性を持つ材料が得られた。

タングステン系材料

- 1) 熱衝撃試験: Re量の増加とともにW-Re合金の T_1 は減少し、損傷体積は増加した。この結果はWがブラズマ対向材料としてW-Re合金よりも優れていることを示唆している。
- 2) 三点曲げ試験: 最大曲げ強度及び曲げ延性はRe量の増加とともに増加した。
- 3) 熱特性: Wの室温の熱拡散率(熱伝導率)はRe量の増加とともに放物線的に低下した。温度の上昇によりWの熱伝導率は低下したがW-Re合金の熱伝導率は上昇した。
10¹⁹ n/cm²の中性子照射ではW-Re合金の熱拡散率は変

化しなかった。

4 参考文献

- 1) M.Nobuki and T.Tsujimoto : Proc. Int.Sympo.on Inter-metallics (JIMIS-6), Editor, O.Izumi, (1991) 451.
- 2) B.D.Worth, J.W.Jones and J.E.Allison : Metall.Trans. A (1995), p2947.
- 3) M.A.Morris, Intermetalli, s 4 (1996) ,p417.
- 4) 井上等、理化学事典 (1958) , 岩波書店
- 5) The NILACO Corporation, High Purity Metals&Cera-mics for R&D, (1994-1995), The NILACO Corporation, Japan.

口 頭 発 表

- 1) Ti-49at.%Al 合金のクリープ破断特性に及ぼす組織の影響、武藤功,川野豊,田辺龍彦,中村森彦,機械学会,第73期通常総会講演会,習志野,千葉,平成8年4月
- 2) Ti-49at.%Al 合金のクリープ破断特性に及ぼす組織の影響 (II)、武藤功,川野豊,田辺龍彦,中村森彦,機械学会, M&M '96, 材料力学部門講演会, 津, 三重, 平成8年4月
- 3) TiC及びTiB₂含有グラファイトの熱衝撃抵抗、第13回韓日 ニューセラミックセミナー, 浦項, 韓国, 平成8年11月
- 4) Ti-49at.%Al 合金のクリープ破断特性に及ぼす金属組織の影響、武藤功,川野豊,田辺龍彦,中村森彦,学振耐熱金属材料第123委員会, 東京, 平成9年7月
- 5) Effect of Microstructure on the Creep Rupture Properties of Ti-49at.%Al, I.Mutoh, Y.Kawano, T.Tanabe and M.Nakamura, ICM&M '97, Int. Conf. on Materials and Mechanics '97, Tokyo, Japan, July '97
- 6) Creep Damage in Welded Joints of a Ni-base Heat Resistant Alloy Hastelloy XR, T.Tanabe, Y.Kurata, I.Mutoh, H.Tsuiji, K.Hiraga and M.Shindo, 11th Int. Conf.on Strength of Materials, Prague, Czech Republic, August '97
- 7) タングステン及びタングステン-レニウム合金の高熱負荷試験、藤塚正和,武藤功,田辺龍彦,四竈樹男、原子力学会1997年秋の大会、宜野湾市, 沖縄、平成9年10月
- 8) ハステロイ XRの温度/荷重変動条件下のクリープ挙動、辻宏和, 田辺龍彦, 中曾根祐司, 中島甫、同上
- 9) High Resolution Electron Microscopy of γ -TiAl and Al Irradiated with 15KeV Helium Ion at Room Temperature, M.Song, K.Furuya, T.Tanabe and T.Noda, 8th Int. Conf. on Fusion Reactor Materials, Sendai, Japan, October '97.
- 10) Ti-51at.%Al 合金のクリープ破断特性に及ぼす金属組織

の影響、武藤功、川野豊、田辺龍彦、中村森彦、金属学会、第 122 回大会、東京、平成 10 年 3 月

- 11) Microstructure Control and High Temperature Properties of TiAl Base Alloys, M.Nakamura, M.Nobuki, T.Tanabe, T.Kumagai, I.Mutoh and E.Abe, Kyoto Workshop on High-Temperature Intermetallics, Kyoto, Japan, May '98.
- 12) Effect of Re Addition on Thermal and Mechanical Properties of W, M.Fujitsuka, I.Mutoh, T.Tanabe and T.Shikama, 9th Int.Conf. on Modern Materials & Technology, Florence, Italy, June '98.
- 13) Effect of Microstructure on Creep Rupture Properties of Ti-51at.%Al at High Temperatures, I.Mutoh, Y.Kawano, T.Tanabe and M.Nakamura, 3rd Pacific Rim Int.Conf. on Advanced Materials and Processing (1998), Honolulu, Hawaii, USA, July '98.
- 14) Ti-51at.%Al 合金のクリープ変形組織観察、熊谷達夫、宇都宮志穂、武藤功、田辺龍彦、中村森彦、金属学会第 123 回大会、松山、愛媛、平成 10 年 9 月
- 15) Ti-48at.%Al-2at.%Cr-2at.%Nb 合金のクリープ破断特性に及ぼす金属組織の影響、武藤功、井上香織、田辺龍彦、中村森彦、金属学会第 125 回大会、金沢、石川、平成 11 年 11 月。
- 16) Effect of Neutron Irradiation on Thermal Diffusivity of W-Re Alloys, M.Fujitsuka, B.Tsuchiya, I. Motoh, T.Tanabe and T.Shikama, 9th Int.Conf. on Fusion Reactor Materials, Colorado Springs, Colorado, USA, October '99.

誌 上 発 表

- 1) Ti-49at.%Al 合金のクリープ破断特性に及ぼす組織の影響、武藤功、川野豊、田辺龍彦、中村森彦、機械学会、第 73 期通常総会講演論文集 #1925 (1996) 175.
- 2) Corrosion Behavior of Single Phase Titanium-Aluminum Alloys in an Impure Helium Environment, I.Mutoh, T.Tanabe and M.Nakamura, J.Nucl. Mater., 231 (1996) 132.
- 3) High Heat Load Test on Tungsten and Tungsten Containing Alloys, M.Fujitsuka, I.Mutoh, T.Tanabe and T.Shikama, J.Nucl.Mater., 233-237 (1996) 638.
- 4) Ti-49at.%Al 合金のクリープ破断特性に及ぼす組織の影響 (II)、武藤功、川野豊、田辺龍彦、中村森彦、機械学会、M&M '96、材料力学部門講演論文集 No.1053 vol.B (1996) 31.
- 5) Thermal Shock Resistance of Graphites Containing TiC and TiB₂, Proc. of 13th Korea-Japan Seminar on New Ceramics, B25 (1996) 299.
- 6) Ti-49at.%Al 合金のクリープ破断特性に及ぼす金属組織の影響、武藤功、川野豊、田辺龍彦、中村森彦、学振耐

熱金属材料第 123 委員会研究報告、vol.38 (1997) 139.

- 7) Effect of Microstructure on the Creep Rupture Properties of Ti-49at.%Al, I.Mutoh, Y.Kawano, T.Tanabe and M.Nakamura, ICM&M '97, Int. Conf. on Materials and Mechanics '97, (1997) 335.
- 8) Creep Damage in Welded Joints of a Ni-base Heat-Resistant Alloy Hastelloy XR, T.Tanabe, Y.Kurata, I.Mutoh, H.Tsuji, K.Hiraga and M.Shindo, J.Mater.Sci&Engg., A234-236 (1997) 1087.
- 9) タングステン及びタングステン-レニウム合金の高熱負荷試験、藤塚正和、武藤功、田辺龍彦、四電樹男、原子力学会 1997 年秋の大会予稿集、第 1 分冊 (1997) 144.
- 10) ハステロイ XR の温度／荷重変動条件下のクリープ挙動、辻宏和、田辺龍彦、中曽根祐司、中島甫、原子力学会 1997 年秋の大会予稿集、第 3 分冊 (1997) 920.
- 11) Ti-51at.%Al 合金のクリープ破断特性に及ぼす金属組織の影響、武藤功、川野豊、田辺龍彦、中村森彦、金属学会、第 122 回大会講演概要 (1998) 271.
- 12) Microstructure Control and High Temperature Properties of TiAl Base Alloys, M.Nakamura, M.Nobuki, T.Tanabe, T.Kumagai, I.Mutoh and E.Abe, Intermetallics, vol.6 (1998) 637.
- 13) Effect of Microstructure on Creep Rupture Properties of Ti-51at.%Al at High Temperatures, I.Mutoh, Y.Kawano, T.Tanabe and M.Nakamura, 3rd Pacific Rim Int.Conf. on Advanced Materials and Processing (1998), vol.2 (1998) 331.
- 14) Ti-51at.%Al 合金のクリープ変形組織観察、熊谷達夫、宇都宮志穂、武藤功、田辺龍彦、中村森彦、金属学会第 123 回大会講演概要 (1998) 352.
- 15) Effect of Re Addition on Thermal and Mechanical Properties of W, M.Fujitsuka, I.Mutoh, T.Tanabe and T.Shikama, Advances in Science and Technology 24. Innovative materials in Advanced Energy Technologies, ed. P.Vincenzini, Techna, (1999) 339.
- 16) High Resolution Electron Microscopy of γ -TiAl and Al Irradiated with 15KeV Helium Ion at Room Temperature, M.Song, K.Furuya, T.Tanabe and T.Noda, J.Nucl.Mater., vol.271&272 (1999) 200.
- 17) Ti-48at.%Al-2at.%Cr-2at.%Nb 合金のクリープ破断特性に及ぼす金属組織の影響、武藤功、井上香織、田辺龍彦、中村森彦、金属学会第 125 回大会講演概要 (1999) 177.
- 18) Effect of Neutron Irradiation on Thermal Diffusivity of W-Re Alloys, M.Fujitsuka, B.Tsuchiya, I.Mutoh, T.Tanabe and T.Shikama, 9th Int. Conf. on Fusion Reactor Materials, Colorado Springs, (1999) 250.

変形・破壊に及ぼす低温域水素ガス雰囲気の影響に関する研究

基盤研究

力学機構研究部

緒形俊夫, 由利哲美

平成8年度～平成10年度

要 約

極低温水素環境下で用いられるオーステナイト系ステンレス鋼SUS304L, SUS316Lの溶接材およびアルミニウム合金A5083の溶接材を用いて、液体ヘリウム温度における高サイクル及び低サイクル疲労特性を求め、母材および溶接材とも試験温度の低下とともに疲労寿命曲線は長寿命側に移行すること、低温では微小な溶接欠陥の影響が大きいこと、疲労特性に及ぼす δ フェライトの影響は少ないことなどを明らかにするとともに、SUS304L, SUS316Lの δ フェライトが0%、5%、10%の溶接材の各部位の破壊靱性を小型の円周切欠付き引張試験片による破壊靱性試験により求め、本試験法によって得られた破壊靱性J-Riceは、従来のCT試験片によって得られた J_{Ic} より概して高い値を示し、溶接金属部のJ-Riceの値は、母材部より小さく、SUS304L, SUS316Lとも δ フェライト量の増加とともに減少しており、長時間水素チャージによる水素脆性の影響により、SUS304Lの5%及び10% δ フェライト材で靱性が低下することなどを明らかにした。

1 緒 言

近年、二酸化炭素・メタン等による地球温暖化への影響、フロン層のオゾン層破壊による人体への影響といった地球環境問題が重要視されている。このような中で、次世代のエネルギーとしてこれまでの化石燃料に依存しないクリーンなエネルギーが考えられており、NEDO（新エネルギー・産業技術総合開発機構）を中心にWE-NET（水素利用国際クリーンエネルギーシステム技術）プロジェクトが平成5年度から開始され、水素の効率的な利用が検討されている^{1) 2)}。

WE-NETプロジェクトでは、液体水素大量貯蔵タンク、液体水素大量輸送タンカーといった大型構造物を対象とし、液体水素温度（20K）及び低温水素ガス環境中で用いられる構造材料が求められている。このような液体水素環境で使用される構造材料においては、極低温かつ水素環境下で長時間使用されること、種々の実用的溶接方法が適用されること、また複雑な荷重条件が加わることなど、従来の使用条件とは大きく異なると考えられる。

大型構造物の長期にわたる信頼性を評価するには、疲労特性は重要である。オーステナイト系ステンレス鋼は極低温域で使用実績はあるものの、溶接部の極低温域での疲労特性に関するデータは少なく、特に、溶接材の液体水素温度以下における長時間の疲労特性に及ぼす δ フェライトの影響等を系統的に調べた研究は少ない。

オーステナイト系ステンレス鋼の溶接材の高温割れ防止には、オーステナイト中の δ フェライト量を制御することが極めて有効であり、通常室温で約5%以上の δ フェライトが含まれている³⁾。 δ フェライトはbcc構造であるため、低

温で脆化することが知られている。これまでに、液化天然ガス温度以下から液体ヘリウム温度域までの、オーステナイト系ステンレス鋼溶接材における δ フェライトの機械的性質に及ぼす影響についての報告としては、 δ フェライト量の増加に伴い静的強度は上昇する⁴⁾が、靱性は低下する^{4) - 8)}、 δ フェライトが疲労き裂の進展を速める⁹⁾等がある。脆化の原因としては、き裂が δ フェライトあるいは δ フェライト/オーステナイト界面を優先的に伝播する^{4) 5)}、 δ フェライトの析出形態が関与している¹⁰⁾、また溶接部のような凝固組織の場合、不純物元素が最終凝固部に濃縮することや、多層溶接の場合は再熱の影響で炭化物等が析出する^{7) 8) 11) 12)} こと等も報告されている。しかしながら、液体水素温度以下における疲労特性に及ぼす δ フェライトの影響については、十分な検討はなされていない。

また、アルミニウム合金においても、これまでの溶接部の極低温域における疲労特性に関する報告としては、例えば鈴木らによる低サイクル疲労試験の報告があり、アルミニウム合金の場合は4Kの方が室温に比べ母材との疲労寿命曲線の差が大きくなると報告しているが、その疲労寿命低下に関する考察はなされていない。

一方、構造物の設計・安全性の評価には、構造材料の強度や疲労特性と並んで破壊靱性は重要な特性である。極低温構造材料の破壊靱性の評価は、主に室温における試験法であるASTM E 813-89、あるいは1998年に制定された液体ヘリウム中における J_{Ic} 試験法であるJIS Z 2284に基づいて行われている。これらの試験法において標準試験片は厚さ25mmの1TCT試験片であり、試験片の採取には多くの材料が必要となりまた元々の厚さが薄い材料や溶接部材の局

部の特性評価には不向きである。溶接部材ではき裂の進展が局部的に不規則となり、得られたデータも有効になり難い。また試験に際しても、試験片加工後、予き裂の導入、その後のサイドグループ加工があり、試験中も多数回の除荷を行うため、試験時間を要し、特に液体ヘリウム中ではコストがかかる、き裂の負成長等の多くの課題がある。

切欠引張試験による破壊靱性（J 積分）の簡便評価式は、J.R.Rice ら¹³⁾ によって提案されていたが、当時は、き裂に相当するような鋭い切欠を入れる技術がなく、また微小な変位を測定する技術がなく、十分実用化に至らなかった。近年、Nyilas ら¹⁴⁾ が、放電加工により鋭い切欠を入れた試験片により求めた破壊靱性値と C T 試験片より求めた値の相関が良いことを示し、西村ら¹⁵⁾ によって試験法の理論的解析や試験条件の改善等が行われ、特に液体ヘリウム中での簡便かつ局所の破壊靱性の評価法として注目され、VAMAS においても標準化への活動が行われている。

本研究では、低温域水素ガス雰囲気下における材料特性の評価法を開発しその特性に及ぼす組織と水素ガスの影響を調べるため、オーステナイト系ステンレス鋼とアルミニウム合金の溶接材を用いて、液体ヘリウム温度における高サイクル及び低サイクル疲労特性を求め、疲労特性に及ぼす溶接組織の影響を検討するとともに、溶接材の各部位の破壊靱性を小型試験片を用いた破壊靱性試験により求め、C T 試験片で得られた値と比較・評価することにより、溶接部の破壊靱性のより正確な評価を目指すとともに、実用環境により近い、低温度長時間水素チャージによる水素脆性の影響について検討した。

2．供試材および実験方法

2.1 供試材

供試材は、オーステナイト系ステンレス鋼の SUS304L と SUS316L 及び Al-Mg 系アルミニウム合金の A5083 の市販材で、板厚 30mm の熱間厚板材である。その化学成分を表 1 a) と b) に示す。オーステナイト系ステンレス鋼溶接材は、

開先形状は U 字型開先とし、突き合わせ TIG 自動溶接法にて片面より 17 層積層し溶接継手を製作した。溶接棒は、Delong の組織図¹⁶⁾ に基づき、 δ フェライト量が異なっても引張特性が変わらないように Cr および Ni 量を調整したもので、疲労特性の評価には δ フェライト量が 10% 程度になるものを用い、破壊靱性の評価には δ フェライト量が 0, 5, 10% のものを用いた。アルミニウム合金の溶接継手の作製は、X 字開先加工を施し、溶接ワイヤ A5183WY を用い表裏各 1 パスずつの MIG 溶接を行なった。また、各供試材の溶接部とも放射線透過試験による非破壊検査より JIS 1 級を満たしている。

疲労試験に用いた試験片の形状を図 1 に示す。母材の試験片についてはすべて圧延方向に対して直角である C 方向より採取した。引張試験片溶接材は全体が溶接材となるように溶接方向に対し平行に採取した。高サイクルおよび低

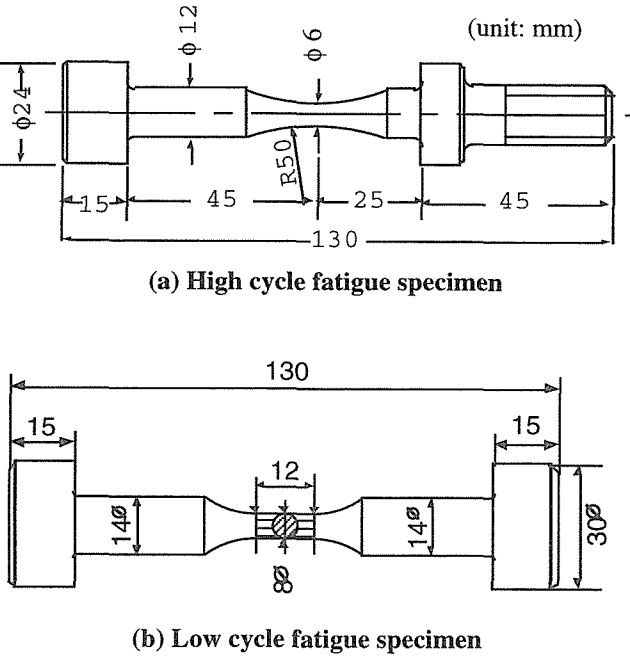


図 1 高サイクル及び低サイクル疲労試験片の形状と寸法 (mm)

表 1 a) SUS304L と SUS316L の母材と溶接材の化学組成と (wt%) と δ フェライトの含有量

Materials		C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	N (ppm)	O (ppm)	H (ppm)	δ ferrite (%)
Base	SUS304L	0.017	0.56	0.87	0.031	0.0021	9.05	18.33	0.17	0.24	412	28	1.7	—
	SUS316L	0.022	0.52	0.85	0.026	0.0005	12.09	17.59	2.13	0.28	380	15	3.2	—
Weld	W304L	0.014	0.40	1.51	0.021	0.003	9.74	19.08	0.01	—	350	40	1.3	10.5
	W316L	0.013	0.41	1.43	0.019	0.002	12.08	19.03	2.03	—	300	25	0.8	9.9

表 1 b) A5083 の母材と溶接材の化学組成と (wt%)

Materials	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Ti	Al
Base	0.14	0.10	0.03	0.70	4.73	0.08	0.02	RE
Weld	0.10	0.17	0.02	0.66	4.54	0.08	0.03	RE

サイクル疲労試験片とも、平行部が十分溶接部に含まれることから、溶接方向に対し直角に試験片を採取した。但し、A5083 溶接材については 2nd パス部より採取した。

破壊靱性の評価では、溶接部の各部の特性を評価するため、図 2 のように放電加工により試験片を採取しスリットを加工し、円周切欠付き引張試験片を作製した。水素チャージは、100℃、100atm で、1364 時間行った。試験片の本数は 1 鋼種につき 12 本であるが、水素チャージを行った鋼種については、水素分析に 1 本用いたため、試験した本数は 11 本である。水素チャージ材の水素含有量は、水素分析の結果、SUS304L では約 9ppm、SUS316L では約 8ppm であった。

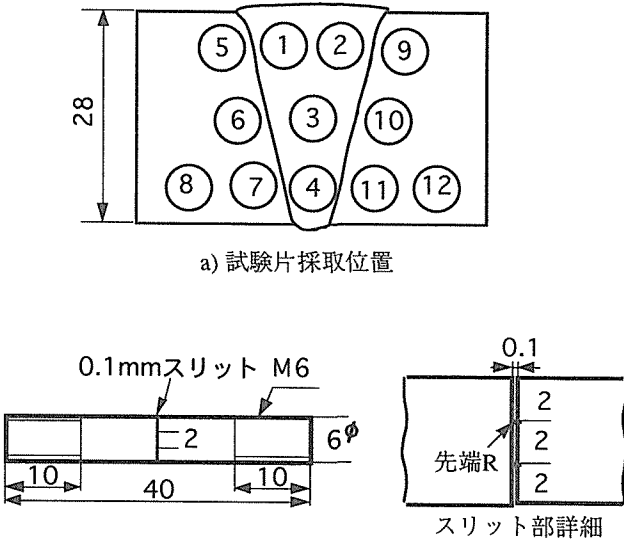


図 2 試験片採取位置及び試験片寸法

2. 2 疲労試験

疲労試験機は油圧サーボ試験機を用いて行なった。高サイクル疲労試験は、荷重制御下、応力比 $R = 0.01$ 、荷重波形は正弦波を用いた。試験周波数は 10Hz で行なった。ただし、4 K では試験片の発熱等¹⁷⁾を考慮し 10⁶ 回までは 4Hz で行い、その後 10Hz に加速して行なった。また、4 K における疲労試験では長時間試験が可能な極低温疲労試験機¹⁵⁾を用いた。試験温度は 293 K、77 K および 4 K である。4 K における低サイクル疲労試験は JIS Z 2283 に準拠して行ない、77 K および 293 K の試験も同様に行なった。ひずみ制御下、応力比 $R = 1$ 、荷重波形は三角波、ひずみ速度 $4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 、応力振幅は主には $\pm 0.3\%$ 、 $\pm 0.5\%$ 、 $\pm 1\%$ で行ない、試験中の塑性ひずみ範囲もコンピューターにより測定した。また、破損繰返し数（疲労寿命）は $\sigma_{\max}$ から 25% だけ $\sigma_{\max}$ が減少したときの繰返し数である。

2. 3 引張試験による破壊靱性 J の評価 (JETT)

円周切欠付き引張試験片による破壊靱性試験は、引張試験により破断するまでのエネルギーを求めることにより、き裂が不安定成長するまでの靱性を求めようとするもので

ある。

十分深く鋭い円周切欠付きを有する丸棒試験片における J 積分の計算式は、J.R.Rice ら¹⁸⁾によって、次式で与えられる。

$$J = \frac{1}{2\pi r^2} \left[3 \int_0^{d_c} P d(c) - P d_c \right] \quad (1)$$

ここに、 r は円周切欠付き底部の半径、 P は荷重、 d_c は切欠が導入された荷重点における変位で、 d_c は次式となる。

$$d_c = d_{e_x} - d_{n_c} \quad (2)$$

ここに、 d_{e_x} は試験中に 2 つの伸び計によって測定された変位、 d_{n_c} は切欠がない場合のゲージ長さ (G.L.) の弾性分である。従って、 d_{n_c} は、

$$d_{n_c} = (G.L.) * P / (E \pi R^2) \quad (3)$$

となる。 E はヤング率である。本試験において 4 K での E の値は、205 GPa を代表値として用いた。

式 (1) - (3) により、破断までのエネルギーを計算する。

変位の測定には、試験片のベンディングによる測定誤差をなくすため、ゲージ長さ 15mm の伸び計を 2 個用い、それぞれスリットをまたぐ相対する位置に設置し、それぞれの出力をソフトウェア上で平均化処理を行った。また引張試験の変位速度は、0.1mm/min である。

試験温度は昨年度の予備試験の結果から、本材料のように靱性が高い材料では本試験法が低温でのみ有効であるため、液体ヘリウム温度、4 K においてのみ試験を行った。 δ フェライト量が異なる溶接材でも、母材部は同質材料と見なした。

2. 4 組織観察および破面観察等

オーステナイト系ステンレス鋼の腐食液には王水および混酸等を、アルミニウム合金にはリン酸水溶液およびクロール液等を用い、光学顕微鏡による組織観察を行なった。疲労試験後の走査電子顕微鏡 (SEM) による破面観察、エネルギー分散型 X 線分析装置 (EDS) による組成分析等も行なった。また、フェライト量の測定は、フェライトスコープを用いて行なった。

3 実験結果および考察

3. 1 ミクロ組織

SUS304L および SUS316L 母材には、L 方向に伸びたフェライトが観察される。フェライト量を測定した結果、SUS304L には約 2%、SUS316L には約 1% のフェライトが含まれていた。 δ フェライト 5% と 10% の溶接材には、樹枝状に δ フェライトが析出しており、Fusion line 近傍では結晶粒の粗大（がわずかに認められた。ただし、SUS316L 溶接材のパス間界面（最終凝固部）に $M_{23}C_6$ 型炭化物および Al/Mn 系酸化物が多少観察された。

A5083母材は圧延方向に結晶粒が伸びており、所々に約10 μm の大きさである晶出物（主にはAl-Fe-Mn-Si-Mg系）が、溶接部では数 μ の大きさの微細な晶出物（主にはAl-Si-Mg系）が認められた。

各供試材溶接部におけるマクロ組織観察の結果では、ブローホールおよび溶着金属割れといった溶接欠陥等は認められなかった。

3.2 引張特性

各供試材の室温（293 K）、液体窒素温度（77 K）および液体ヘリウム温度（4 K）における引張特性を、表2にまとめて示す。

表2 SUS304L, SUS316L 及び A5083 の 293K, 77K と 4K における引張特性

Materials	T (K)	YS(MPa)	TS(MPa)	ϵ (%)	ϕ (%)
SUS304L (Base)	293K	251	592	69.5	80.4
	77K	350	1557	40.0	65.7
	4K	389	1727	36.5	54.0
W304L (Weld)	293K	402	577	56.4	81.3
	77K	383	1371	41.6	54.7
	4K	470	1563	34.0	36.6
SUS316L (Base)	293K	256	575	61.0	82.5
	77K	403	1300	54.9	71.8
	4K	561	1536	49.0	53.5
W316L (Weld)	293K	453	582	54.6	74.1
	77K	565	1229	49.8	57.6
	4K	678	1403	34.6	25.2
A5083 (Base)	293K	153	310	18.1	30.7
	77K	168	433	36.3	32.5
	4K	192	577	30.3	35.4
A5083 (Weld)	293K	139	281	22.8	37.8
	77K	165	396	29.6	26.3
	4K	187	484	20.3	21.3

T:Temperature YS:Yield strength TS:Tensile strength
 ϵ :Elongation ϕ :Reduction of area

3.3 疲労特性と疲労破面

3.3.1 オーステナイト系ステンレス鋼の高サイクル疲労特性

SUS304L および SUS316L 母材および溶接材の 293 K、77 K および 4 K の各試験温度における S-N 曲線を図3に示す。両者の母材および溶接材とも、試験温度の低下とともに S-N 曲線は高応力側に移行している。また、各試験温度において母材の S-N 曲線の方が溶接材のそれよりも高応力側であり、SUS304L では試験温度の低下とともにその差は顕著になっている。

各試験温度における 10^6 回疲労強度 (10^6 FS) の引張強さ (TS) に対する比、 10^6 FS/TS は、SUS304L は母材および溶接材とも試験温度の低下とともに減少傾向を示しているが、SUS316L は母材および溶接材とも、293 K から 77 K では低下しているが、4 K では 77 K より高い値を示している。一般的に、金属においては試験温度の低下は強度の上昇を伴い、また極低温においても引張強さに疲労強度は依存する。これまでに得たチタン合金、オーステナイト系ステンレス

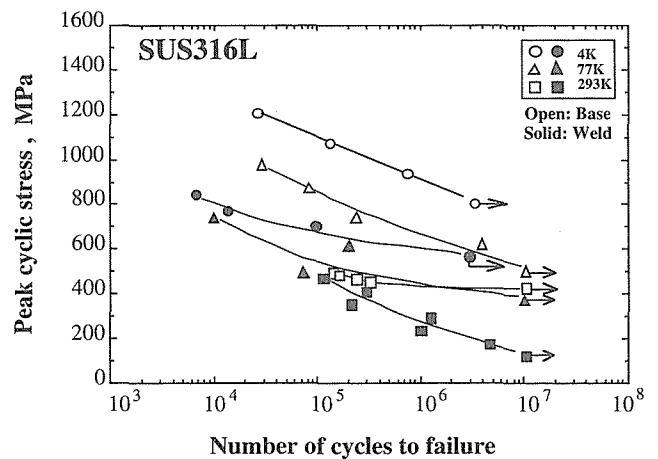
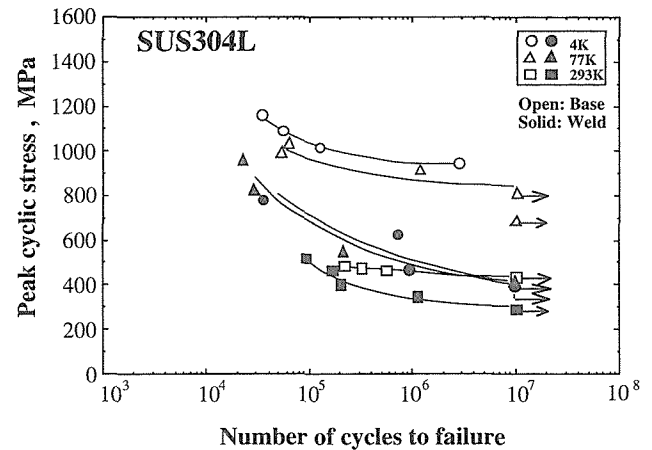


図3 SUS304L, SUS316L の母材と溶接材の 293, 77, 4K における S-N 曲線

鋼の 10^6 FS/TS の比は 0.5～0.7 程度で、試験温度が低下してもほぼ一定か、あるいは上昇傾向にある¹⁹⁾。本研究での各母材の 10^6 FS/TS の比はおおむね 0.5～0.8 程度となっており、これまで得られたものと同程度もしくは高い値を示している。しかしながら、各溶接材の 10^6 FS/TS の比は 0.35～0.7 程度で、各母材のそれよりも低下しており、また 77 K 以下で顕著であった。

各試験温度における両者の母材の疲労き裂発生点は、すべて表面近傍で発生していたが、両者の溶接材においてはすべて試験片内部で観察された。SUS304L 溶接材の SEM 写真を図4 (a) に示すが、マイクロボイドである。このマイクロボイドは、母材では観察されなかったことから、溶接の際に生じたブローホールであり、そのブローホールの大きさは 200～700 μm であった。この大きさのブローホールは、溶接部の非破壊検査の JIS 1 級の許容範囲内の欠陥寸法ではあるが、応力集中サイトとなり疲労特性を低下させる要因になっている。一方、SUS316L 溶接材には図4 (b) に示すような割れが疲労破面に観察され、また割れから疲労き裂が発生している。このような割れは、事前の非破壊検査および

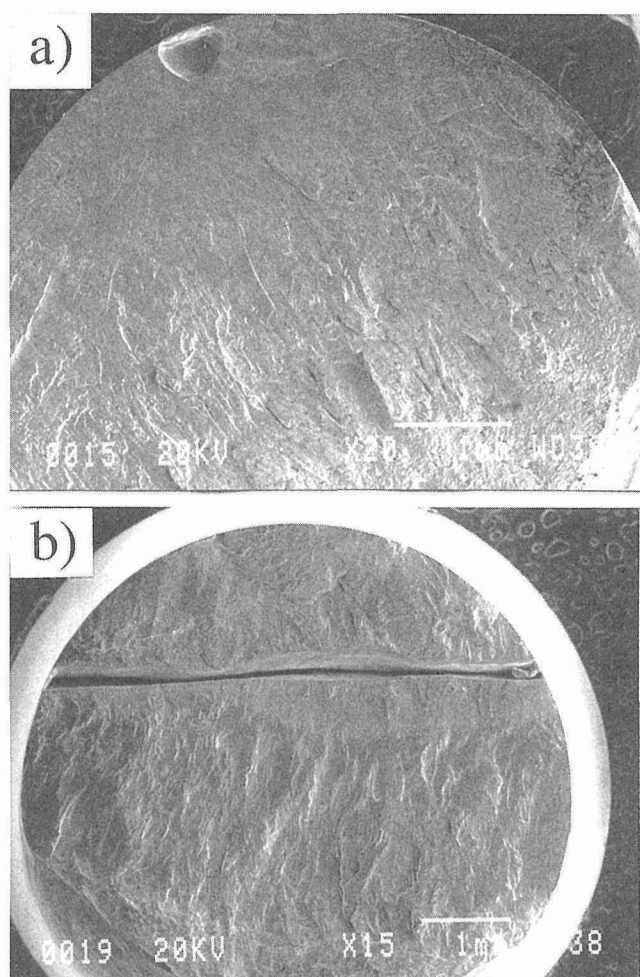


図4 (a) SUS304Lと (b) SUS316Lの溶接材4Kにおける疲労破面

組織観察からは検出されなかったもので、疲労試験中あるいは試験片破断時に生じたものである。この割れが、SUS316L溶接材においては応力集中サイトとなり、疲労特性を低下させる要因になっている。この割れについて以下の観察を行い考察した。

疲労試験後の破面に対し、垂直に切断した横断面の組織観察から、割れは試験片表面から試験片内部に250 μm 程の深さがあり、またその割れの下部方向にはある方向性を持って、数 μm ～15 μm 程度の大きさの介在物が連なって観察され、この割れはパス間界面（最終凝固部）と判断された。溶接部といった凝固組織の場合、不純物元素が最終凝固部に濃縮することや、多層溶接のため再熱の影響で炭化物等の析出があり、低温での靱性等を低下させることが知られている^{7) 8) 11) 12)}。SUS316L溶接材には、事前の組織観察および組成分析等で、パス間界面に M_{23}C_6 型炭化物およびAl/Mn系酸化物の存在が確認されている。以上の観察結果から、溶接の際パス間界面に M_{23}C_6 型炭化物およびAl/Mn系酸化物等が連なって形成され、これらが疲労試験中にボ

イド形成の引き金となり、ボイド発生ならびに成長を容易ならしめ、疲労試験中または試験片破断時において、疲労破面に割れが生じたものと考察される。

一方、オーステナイト系ステンレス鋼の溶接材に含まれる δ フェライトは、bcc構造であり低温において脆化するため靱性を損ねる。脆化の原因としては、 δ フェライトあるいは δ フェライト/オーステナイト界面での割れが顕著になること等が報告されている^{4) 5)}。また、 δ フェライトは疲労き裂の進展を加速するが、 δ フェライト量が0%から約7%に増加しても、 -162°C での高サイクル疲労特性にはほとんど影響が見られず、それぞれの疲労限の引張強さに対する比は、約0.5で変化が見られない⁹⁾。本研究における各溶接材の疲労き裂の発生箇所は、試験温度の低下によっても変化はなかった。すなわち、各試験温度における疲労き裂発生点は、SUS304L溶接材はすべて微小なブローホールであり、SUS316L溶接材はパス間界面の割れである。また、各溶接材の疲労破断後における疲労破面近傍の δ フェライトの様相を、横断面の組織観察により行なったが、4Kで行なった試験片においても、疲労破面が δ フェライトあるいは δ フェライト/オーステナイト界面を選択的に進んでいるような、明らかな様相は認められなかった。ただし、用いた溶接材には約10%の δ フェライトが含まれており、 δ フェライト組織に対応する疲労破面上での凹凸が多少観察された。したがって、疲労特性に及ぼす δ フェライトの影響がまったくないとは言いがたいが、ブローホール等といった溶接欠陥が存在する場合は、溶接欠陥が優先的に疲労き裂の発生点になる。例えば、溶接材に溶接欠陥がまったく存在しない場合は、低温において脆化する δ フェライトが、疲労き裂発生点になり得ると考えられる。その場合でも、溶接欠陥が存在する材料の疲労特性よりも良好なものが得られることが予想される。また、 δ フェライトが疲労き裂発生点になる場合は、 δ フェライト量あるいは δ フェライトの析出形態^{10) 20)}等といったことが、極低温における疲労特性に影響を与えるものと考えられる。

以上のことから、極低温におけるオーステナイト系ステンレス鋼のSUS304LおよびSUS316L溶接材の疲労特性の低下を押さえるには、 δ フェライトの影響よりもブローホール等といった溶接欠陥の方が大きく作用するため、溶接欠陥を最小限に留めるよう配慮することが重要であり、これを制御することで疲労特性は改善されることが期待される。

3.3.2 オーステナイト系ステンレス鋼の低サイクル疲労特性と疲労破面

SUS304Lの293, 77, 4Kにおける繰返し数と最大応力の関係を各全ひずみ範囲について図5に示す。293 Kでは、それぞれ徐々に最大応力が上昇し、0.6%を除いて全ひずみ範囲の大きい順に100回付近から急激に最大応力が上昇し破損に至っている。77 Kおよび4 Kの傾向はほぼ同じで、それぞれ繰返し数が4回目位から急激に最大応力が上昇し、特に全

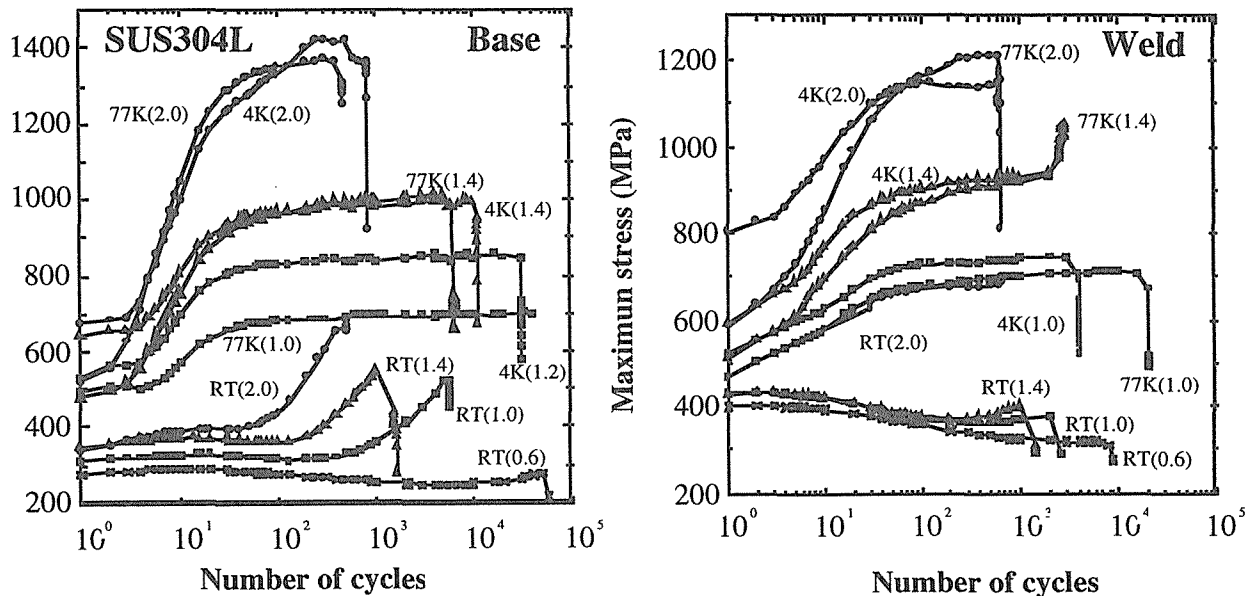


図5 SUS304Lの母材と溶接材の293, 77, 4Kにおける繰返し数と最大応力の関係

ひずみ範囲最も大きい2.0%のものが顕著に上昇している。一方溶接材は、293 Kでは、全ひずみ範囲の2.0%を除いて、最大応力が徐々に低下してゆき破損に至っている。この最大応力が徐々に低下した原因の一つには、293 Kでの溶接材の降伏強度が高いことが考えられる。77 Kおよび4 Kにおいては、母材ほどではないが、試験開始から最大応力は上昇する傾向を示している。SUS316Lの母材及び溶接材についても、SUS304Lとほぼ同様の結果が得られた。

各試験温度でのSUS304LとSUS316Lの母材および溶接材における疲労寿命と全ひずみ範囲の関係を図6に示す。両者の母材および溶接材とも、試験温度の低下とともに疲労寿命に対するひずみ範囲は、大きくなっているが、77 Kと4 Kの差は大きくない。また、各試験温度において溶接材の方が疲労寿命に対するひずみ範囲は小さくなっている。低温で疲労寿命が長くなるのは、温度が下がるのに伴い試験中の加工硬化が著しくなり、実質的な塑性ひずみ範囲が小さくなるためと考えられる。試験後の破面観察では、試験温度の低下とともに凝固時の δ フェライト組織を反映したものとなっているが、 δ フェライトの疲労寿命への影響は少ないと言える。

3.3.3 アルミニウム合金の高サイクル疲労特性と疲労破面

A5083母材および溶接材の293 K、77 Kおよび4 Kの各試験温度におけるS-N曲線を図7に示す。両者の母材および溶接材とも、試験温度の低下とともにS-N曲線は高応力側に移行している。また、各試験温度において母材のS-N曲線の方が溶接材のそれよりも高応力側であり、試験温度の低下とともにその差が大きくなる傾向を示している。

母材の疲労き裂発生点は、各試験温度においてすべて表面近傍であったが、4 Kおよび77 Kの急速破面には、従来、

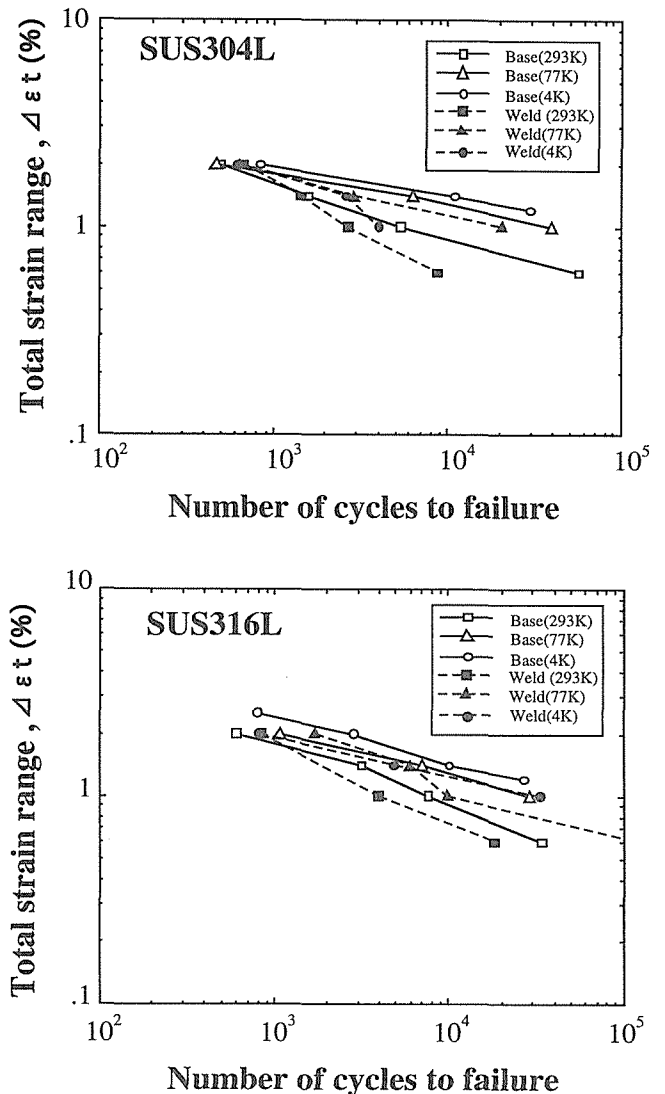


図6 SUS304LとSUS316Lの母材と溶接材の293, 77, 4Kにおける疲労寿命と全ひずみ範囲の関係

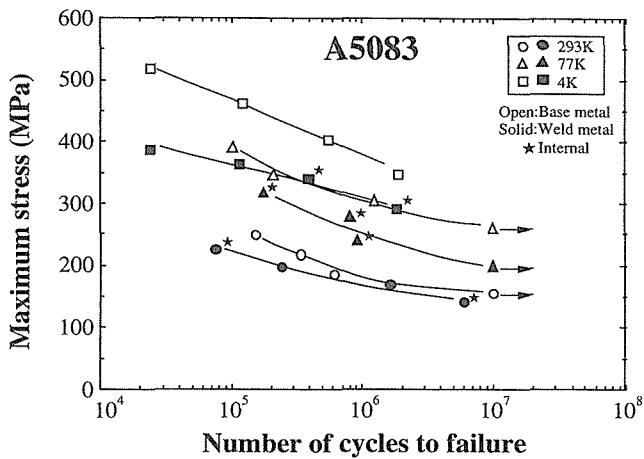


図7 A5083の母材と溶接材の293, 77, 4KにおけるS-N曲線

低温での引張および衝撃破面等で報告されている層状破壊が観察され、層状破壊の進展は圧延方向に対して平行に進んでいる。この層状破壊は晶出物を含む相の低温脆化に起因するものであると考えられる。

溶接材の疲労き裂発生点は、各試験温度での全破断材11点中7点が内部で観察された。疲労き裂の発生点は溶接の際生じたブローホールでその大きさは約50～90 μ m程度であり、SUS304L溶接材で観察されたものよりかなり小さい。図7に示すように、A5083溶接材ではブローホールによる疲労特性への影響は少なく、また母材の破面で観察された層状破壊は観察されなかった。極低温におけるA5083母材および溶接材の高サイクル特性の一層の改善には、晶出物量の形態制御およびブローホール等の溶接欠陥を最小限に留めることが重要であると考えられる。

3.4 小型試験片を用いた破壊靱性試験

3.4.1 J積分値

不安定破壊を生じるまでのエネルギーを(1)式を用いて計算し、J-Rice (N/mm) として求めた結果を、試験片採取部に対応させて図8に示す。また、小型破壊靱性試験法によって得られた破壊靱性J-Riceの値と、CT試験片によって得られた J_{IC} の値との比較および水素チャージの影響を表3に示す。

母材部では、溶接金属に近い熱影響部と少し離れた部分との差は明瞭ではなかった。従来の報告^{14), 15)}によれば、本試験法で得られるJ-Riceの値のバラツキは、靱性の小さい材料で10～20%、ステンレス鋼のように靱性の高い材料でのバラツキは、20～30%程度なので、本結果における母材部の値のバラツキも、予想の範囲内であった。

3.4.2 δ フェライト量の影響

溶接金属部では、バラツキは大きいものの、これまでのシャルピー衝撃試験及びCT試験片による破壊靱性試験の結果と同様に、SUS304L, SUS316Lとも δ フェライト量の増加とともに、得られたJ-Riceの値は減少しているが、CT

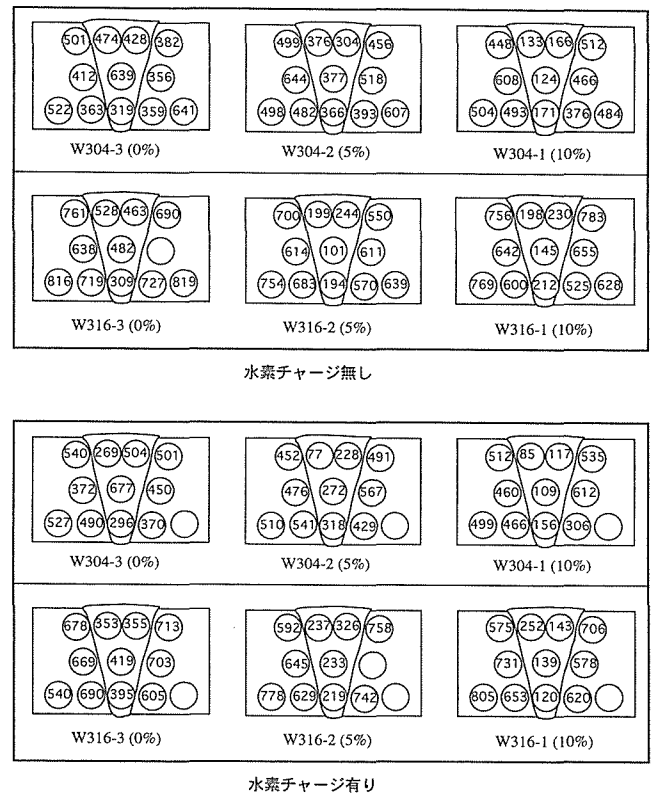


図8 SUS304L, SUS316Lの δ フェライト各含有量溶接材の各温度におけるJ-Rice (N/mm) の分布図

表3 小型破壊靱性試験法によって得られた破壊靱性J-RiceとCT試験片によって得られた J_{IC} との比較および水素チャージの影響

鋼種	δ フェライト量	CT試験片による J_{IC} (kJ/m ²)	水素チャージ無材のJ-Rice (N/mm)	水素チャージ有材のJ-Rice (N/mm)
SUS304L	母材部	3 3 3	356 - 644	370 - 567
	0 %	4 6 2	319 - 639	269 - 677
	5 %	9 9	304 - 377	77 - 318
	10 %	6 8	124 - 171	85 - 156
SUS316L	母材部	1 2 4 6	525 - 816	540 - 778
	0 %	1 9 9	309 - 528	353 - 419
	5 %	1 4 0	101 - 244	219 - 326
	10 %	7 9	145 - 230	120 - 252

試験片による値の傾向とは一致していない。また、今回の試験においても、溶接金属部の靱性の分布として、どの部分が高くまた低いかの傾向は導き出せなかった。表3に示すように、本小型破壊靱性試験法によって得られた破壊靱性J-Riceの方が、SUS316Lの母材以外は、CT試験片によって得られた J_{IC} の値より高い。このSUS316Lの母材については、本試験法によって得られる値は、CT試験片を用いた従来の試験法で有効になり難い、高い靱性を有する材料において低めに¹⁴⁾とされているのと同じ傾向である。他の材料において、CT試験片で得られた値が低いのは、き裂進展の直線性やき裂の負成長による破壊靱性の安全側判定の影

響も考えられるが、C T試験片のように大きい材料でも、材料中に散在している脆い δ フェライト相の影響を忠実に反映しているとも言える。

ステンレス鋼溶接材の低温における破壊靱性値を評価する上で、本試験法によって得られた値は、従来のC T試験片による試験法で得られる値の十分参考になるもので、得られる破壊靱性値の妥当性については、有効無効の判断を含めて今後の検討を有する。

3.4.3 水素チャージの影響

100℃, 100atm, 1364時間の低温度長時間水素チャージによって各鋼種とも約8ppmの水素が導入されたが、これによる水素脆性は、SUS316Lの各鋼種及びSUS304Lの母材部や0% δ フェライト材では見られず、SUS304Lの5%及び10% δ フェライト材において、靱性値の低下が見られた。

3.4.4 破面観察

図9に、SUS304Lの10% δ フェライト溶接金属部のNo.4の破面を示す。母材部は、切欠部が絞れた痕跡も見られ、破面は全般的に、ディンプルを示している。溶接金属部は、樹枝状の凝固組織が破面の大部分を占め、特に10% δ フェライト材では、SUS304L, SUS316Lとも δ フェライトによる脆化の影響が大きいことが観察される。また長時間水素チャージによる水素脆性の影響が見られたSUS304Lの5%及び10% δ フェライト材においては、破面に顕著な段状部が見られ、導入された水素により、溶接組織内の δ フェライト相部の脆化が大きくなったことが考えられる。

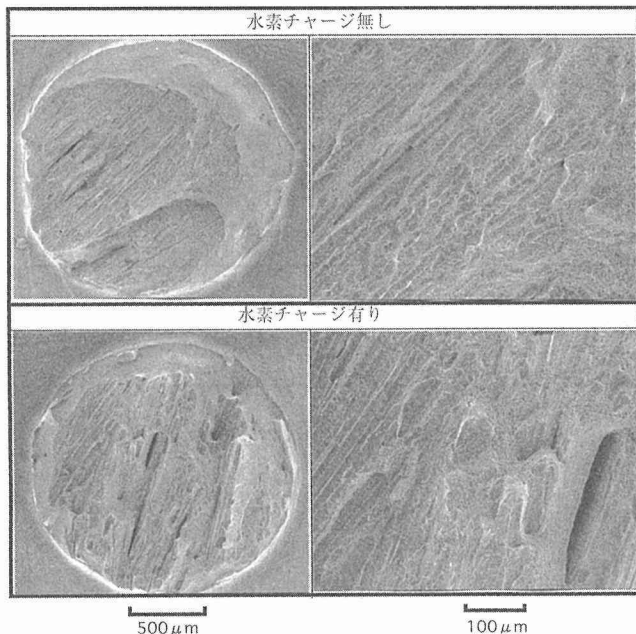


図9 SUS304Lの10% δ フェライト溶接金属部の破面

4 結 言

4.1 極低温疲労特性

- (1) SUS304LとSUS316LおよびA5083の母材および溶接材とも、試験温度の低下とともに疲労寿命曲線は長寿命側に移行した。また、各溶接材の各試験温度における疲労寿命曲線は、母材のそれよりも低応力あるいは低ひずみ側であるが、高サイクル疲労においては試験温度の低下とともにその差は顕著になった。
- (2) SUS304LとSUS316Lの高サイクル疲労において、各母材の 10^6 FS/TSは約0.5～0.8であったが、各溶接材の 10^6 FS/TSは約0.35～0.7で母材の値より77K以下で大きく低下した。A5083の各試験温度における 10^6 FS/TSは、母材・溶接材とも0.6～0.7の範囲内であり、極低温においても溶接材は良好な疲労特性を示した。
- (3) 各試験温度における母材の疲労き裂発起点は、SUS304LとSUS316LおよびA5083とも全て表面近傍であった。
- (4) 各試験温度におけるSUS304L溶接材の疲労き裂発起点は微小なブローホールであり、SUS316L溶接材ではパス間界面（最終凝固部）の割れであり、溶接の際にパス間界面に形成された $M_{23}C_6$ 型炭化物およびAl/Mn系酸化物が引き金となり、疲労試験中または試験片破断時に形成されたものである。
- (5) SUS304LおよびSUS316L溶接材の極低温高サイクル疲労および低サイクル疲労特性に及ぼす δ フェライトの影響は少なく、A5083においても、ブローホール等の溶接欠陥を最小限に留めるよう配慮することが重要であり、これを制御することで疲労特性は改善されることが期待される。今後は、低温におけるブローホール等の溶接欠陥の限界値の把握や組織の影響の詳細な検討が重要と考えられる。

4.2 小型試験片を用いた破壊靱性試験

SUS304LおよびSUS316Lの溶接材の各部位の4Kにおける破壊靱性を円周切欠付き引張試験片による破壊靱性試験により求め、溶接材の各部位の破壊靱性の比較、組織との対応、長時間水素チャージによる水素脆性の影響、及びC T試験片で得られた値と比較・評価を行い、以下のことを明らかにした。

- (1) 本試験法によって得られた破壊靱性J-Riceは、従来のC T試験片によって得られた J_{Ic} より概して高い値を示した。
- (2) 溶接金属部のJ-Riceの値は、母材部より小さく、SUS304L, SUS316Lとも δ フェライト量の増加とともに減少している。
- (3) 長時間水素チャージによる水素脆性の影響は、SUS304Lの5%及び10% δ フェライト材で靱性が低下し、破面に顕著な段状部が見られた。

今後は、本試験法によって得られたデータの有効性をさ

らに高めるため、追試験行うとともに、詳細な組織・破面観察を行う予定である。

参考文献

- 1) 水素利用国際クリーンエネルギーシステム技術 (WE-NET) サブタスク 6 成果報告書 (平成 7 年度), 新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO), (1996) .
- 2) 水素利用国際クリーンエネルギーシステム技術 (WE-NET) サブタスク 6 成果報告書 (平成 8 年度), 新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO), (1997) .
- 3) 第 3 版溶接便覧, 溶接学会編, 丸善, 東京, (1977) .
- 4) D.T.Read, H.I.Mchenry, P.A.Steinmeyer and R.D.Thomas, Jr : Welding Journal , 59 (1980) , 104s.
- 5) 岡田秀治, 中川英樹, 石毛健吾, 藤井秀樹, 和田洋流, 斉藤正洋, 緒形俊夫, 堀谷貴雄: 1997 度春季低温工学・超電導学会講演 IT 要集, (1997) , S69.
- 6) E.R.Szumachowski and H.F.Reid : Welding Journal , 57 (1978) , 325s.
- 7) 恩沢忠男, 高崎明人, 田村 博: 溶接学会論文集, 6 (1988) 2, 272.
- 8) K.A.Yushchenko, V.S.Savchenko, A.M.Solokha and S.A.Voronin : Advances in Cryogenic Engineering, 40 (1994) , 1263.
- 9) 向井孝慈, 星野和男: 日新製鋼技法, 53 (1985) , 27.
- 10) O.Kamiya, K.Kumagai and Y.Kikuchi: Proc. of Int. Conf. on Stainless Steels, ISIJ, Chiba, (1991) , 473.
- 11) 恩沢忠男, 高崎明人, 田村 博: 溶接学会論文集, 6 (1988) 1, 128.
- 12) O.Kamiya and K.Kumagai: Journal of Materials Science, 25 (1990) , 2017.
- 13) J.R.Rice, P.C.Paris, and J.G.Merkle, Some further results of J-integral analysis and estimates, in: ASTM Special Technical Publications 536, (1973) p.231
- 14) A. Nyilas and B. Obst, A new test method for characterizing low-temperature structural materials, Advances in Cryogenic engineering (materials) , vol.42A (1996) p.353
- 15) A. Nishimura, J. Yamamoto, and A. Nyilas, Fracture toughness evaluation at cryogenic temperature by round bar with circumferential notch, Advances in Cryogenic engineering (materials) , vol.44A (1998) p.145
- 16) W.T.Delong ,G.A.Ostrom and E.R.Szumachowski :Welding Journal , 35 (1956) , 521s.
- 17) 緒形俊夫, 石川圭介, 長井 寿, 由利哲美, 梅澤 修: 低温工学, 26 (1991) 3, 190.
- 18) 由利哲美, 長井 寿, 緒形俊夫, 梅澤 修, 石川圭介: 低温工学, 26 (1991) 3, 184.
- 19) 長井 寿, 由利哲美, 梅澤 修, 緒形俊夫, 石川圭介: 低温工学, 26 (1991) 4, 255.

- 20) S.A.David : Welding Journal , 60 (1981) , 63s.

研究発表

口頭

- 1) Fracture Toughness and Impact Properties of Aluminum Alloy 5083 at Low Temperatures, Ogata, T., Kobayashi, M., and Ishikawa, K., ICEC16/ICMC, H8. 5
- 2) ISO「-196℃までの極低温における引張試験方法」のための試験冷却時間に及ぼす材質とサイズの影響, 由利哲美, 緒形俊夫, 鉄鋼協会講演大会, H8.9
- 3) オーステナイト系ステンレス鋼溶接部の極低温域での機械的性質に及ぼす δ -フェライト量の影響, 斉藤正洋, 堀谷貴雄, 緒形俊夫, 藤井秀樹, 低温工学・超電導学会, H.9. 5
- 4) オーステナイト系ステンレス鋼溶接部の極低温域での機械的性質に及ぼす δ -フェライト量, 水素チャージの影響, 岡口秀治, 中川英樹, 石毛健吾, 藤井秀樹, 和田洋流, 斉藤正洋, 緒形俊夫, 堀谷貴雄, 低温工学・超電導学会, H.9. 5
- 5) アルミニウム合金溶接金属部の極低温域での機械的性質に及ぼす溶接ワイヤ組成の影響, 石毛健吾, 倉本繁, 緒形俊夫, 藪本政男, 低温工学・超電導学会, H.9. 5
- 6) オーステナイト系ステンレス鋼の溶接金属の極低温高サイクル疲労特性, 由利哲美, 緒形俊夫, 斉藤正洋, 平山義明, 鉄鋼協会講演大会, H.9. 9
- 7) 極低温におけるステンレス鋼溶接材の疲労特性, 緒形俊夫, 由利哲美, 斉藤正洋, 平山義明, 低温工学・超電導学会, H.10. 5
- 8) 極低温における 9%Ni 鋼の高サイクル疲労特性, 由利哲美, 緒形俊夫, 低温工学・超電導学会, H.10. 5
- 9) 極低温におけるオーステナイト系ステンレス鋼溶接材の低サイクル疲労特性, 由利哲美, 緒形俊夫, 斉藤正洋, 平山義明, 鉄鋼協会講演大会, H.10. 9
- 10) オーステナイト系ステンレス鋼溶接部の小型破壊靱性試験片による極低温における破壊靱性と溶接組織, 緒形俊夫, 由利哲美, 鉄鋼協会講演大会, H.10. 9
- 11) 液体水素雰囲気下材料試験装置を用いた材料特性評価, 藤井秀樹, 山本章夫, 緒形俊夫, 斉藤正洋, 岡口秀治, 中川英樹, 鉄鋼協会講演大会, H.10. 9
- 12) オーステナイト系ステンレス鋼溶接部の低温特性に及ぼす δ -フェライトの影響, 中川英樹, 斉藤正洋, 藤井秀樹, 岡口秀治, 和田洋流, 緒形俊夫, 鉄鋼協会講演大会, H.10. 9
- 13) オーステナイト系ステンレス鋼溶接部の低温特性に及ぼす水素チャージの影響, 岡口秀治, 緒形俊夫, 中川英樹, 藤井秀樹, 斉藤正洋, 藪本政男, 鉄鋼協会講演大会, H.10. 9

誌上

- 1) Load-controlled Tensile Test of Steels and Alloys in Liquid Helium, Ogata, T. and Yuri, T., Proc. of Sixtennth International Cryogenic Conference/International Cryogenic Materials Conference Part 3, (1997) , 1899
- 2) Evaluation Tests of Structural Materials Used for Liquid Hydrogen Storage and Transportation System, Horiya, T., Yamamoto, N., Iida, T., Yamamoto, A., Okaguchi, S., Yaegashi, N., Doko, T., Saito, M., Yokogawa, K., and Ogata, T., Proc. of Sixtennth International Cryogenic Conference/International Cryogenic Materials Conference Part 3, (1997) , 1915
- 3) Hydrogen Embrittlement of Austenitic Stainless Steels at Low Temperature, Okaguchi, S., Horiya, T., Ishige, K., Saito, M., Yaegashi, N., Yamamoto, A., Nakagawa, H., Yokogawa, K., and Ogata, T., Proc. of Sixtennth International Cryogenic Conference/International Cryogenic Materials Conference Part 3, (1997) , 1923
- 4) Effects of delta-ferrite Phase on the Mechanical Properties of the Weld Metals of Austenitic Stainless Steels at Low Temperatures, Nakagawa, H., Yabumoto, M., Saito, M., Okaguchi, S., Fujii, H., Wada, Y., Iida, T., Ogata, T., Pro. of WORLD HYDROGEN ENERGY CONFERECE XII, vol. 3, (1998) 1853-1862
- 5) Evaluation of Mechanical Properties of Austenitic Stainless Steels and Aluminum Alloy in Liquid Hydrogen, Fujii, H., Yabumoto, M., Ogata, T., Hayashi, M., Saito, M., Okaguchi, S., Wada, Y., Iida, T., Nakagawa, H., Proc. of WORLD HYDROGEN ENERGY CONFERECE XII, vol. 3, 1892-1902 (1998)
- 6) 極低温におけるオーステナイト系ステンレス鋼溶接材の高サイクル疲労特性, 由利哲美, 緒形俊夫, 斉藤正洋, 平山義明, 鉄と鋼, vol. 84, 888-895 (1998)

高強度複相材料の変形・破壊機構の解明に関する研究

鈴木洋夫¹、高倉英樹¹、三原邦照²、Deliang Zhang³

1：科学技術庁金属材料技術研究所

305-0047 つくば市千現 1-2-1

2：古河電気工業（株）メタル総合研究所

321-1439 日光市清滝町 500

3：STA fellow, now Senior Lecturer, Waikato Univ

[1] 高強度高導電性銅基複相合金の創製に関する研究

鈴木洋夫、三原邦照、Deliang Zhang

1. はじめに

銅合金の歴史は古く BC10～BC5 世紀の砲金時代 (Bronze Age) に遡る。青銅 (Cu-Sn) と黄銅 (Cu-Zn) がその代表的合金で古代エジプト時代に多用されていた矢尻も青銅製という⁽¹⁾。これらの合金は鋳造性ならびに加工性に優れ、戦争とともにその技術は発展し、女性の装飾品、食器あるいは仏像などにも重宝されてきた。本稿の直接の目的ではないが、銅は大気腐食性に優れ、緑色をした青錆を表面に生成し、荘厳な雰囲気醸成することから神社仏閣の屋根材に重宝がられている利点もある。これは大気に含まれる硫酸との反応により密着性に優れる銅硫酸塩、 $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ を形成するためである⁽¹⁾。

さて、現在の国内生産量を比較すると鉄鋼が約 1 億トン、銅ならびにアルミニウムはそれぞれ 300 万トン、チタンは 1 万トン弱である。銅製品のうち約 100 万トン強が板、線などのいわゆる伸銅品（熱間加工や冷間加工により製造された製品）と称され、鋳造品と区別されている。

1.1 銅の電氣的性質

銅は周期表の IB に属し、結晶構造は fcc で銀に次いで優れた導電性と熱伝導性を有することが大きな特徴である。電気抵抗は $R = \rho L/S$ （ここに L は試料長さ、 S は断面積）で定義され、 ρ は電気比抵抗、その逆数 $1/\rho$ を導電率 (σ) と呼ぶ。導電率は 20℃ における単位長さ、単位断面積を持つ金属の導電率と国際標準軟銅のそれとの比で定義される。実際には国際標準軟銅の体積比抵抗 $17.24 \times 10^{-3} \mu\Omega \cdot \text{m}$ を材料の体積比抵抗で除した百分率の比 (%IACS, International Annealed Copper Standard) で表す。電気抵抗は伝導電子の散乱確率に依存し、主な散乱要因としては (1) 格子の熱振動、(2) 不純物原子、(3) 空孔、転位、結晶粒界などの格子欠陥があげられる。Matthiessen 則では $\rho = \rho_T$ (格子振動の温度依存項) + ρ_R (不純物、欠陥依存項) と表現される。また、材料中に含まれる不純物の濃度の目安として室温と

4.2K における抵抗比、 $\rho(298\text{K}) / \rho(4.2\text{K})$ を使うこともある。市販の純金属ではこの比が 100 以下であるが、例えば木村ら⁽²⁾の超高純度鉄では 5000 以上にも達する値が得られている。電気比抵抗は $\rho_R = (\Delta Z)^\circ\text{C}$ と表現され銅と添加元素の最外殻電子数の差 (ΔZ) と濃度 (C) に比例する (Linde 則)。価電子数の差が大きくなるに従い伝導電子の散乱確率も大きくなるためである。純銅に各種の不純物元素を添加した際の導電率の変化を図 1⁽³⁾ に示す。ここに、Ag, Zn, Ga, As はこの法則に従っているが、Fe, Co, Ni などの強磁性の遷移金属では導電率の低下が著しい。これは d 電子の存在や磁気モーメントの影響を強く受けるためである。4 価の P や Fe なども固溶体状態では悪影響をもたらすが、例えば第三元素の添加で析出物に形態を変化させることができれば導電性を向上させることができそうである。さらに、熱伝導 (κ) も伝導電子の振る舞いに支配されていて電気伝導度と比例関係を持つ ($\kappa / \sigma L$, Wiedemann-Franz 則)。

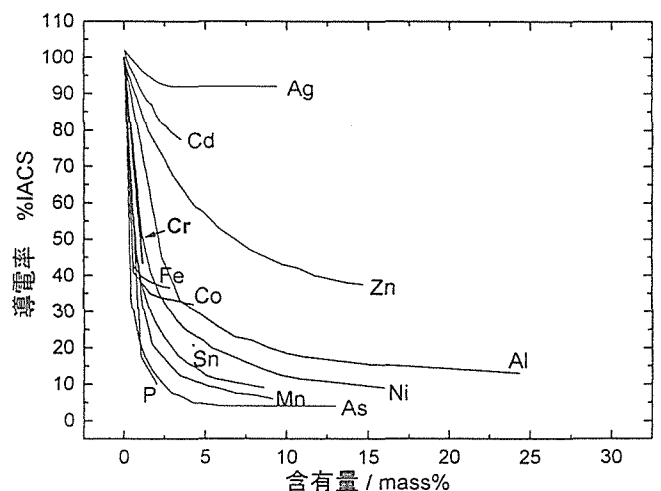


図 1 Cu の電導率に及ぼす不純物含有量の影響⁽³⁾

1.2 強化機構

強化方法としては (1) 固溶体強化、 $\sigma = C^{2/3}$ 、(2) 析出強化、 $\sigma = \mu b / \lambda$ 、(3) 冷間加工による転位密度強化、 $\sigma = \mu b \rho^{1/2}$ 、(4) 結晶粒度微細化、 $\sigma = \sigma_0 + k d^{-1/2}$ 、(5) 第二相による複相強化、 $\sigma = f_1 \sigma_1 + f_2 \sigma_2$ (後述する)、が代表的なものである。これらのうち、(2) ~ (5) の因子は導電率をあまり下げずに強化に役立つ。強加工で格子欠陥を導入しても銅合金での導電率低下は高々 3 ~ 4 % である (本結果は後述するが文献⁽³⁾でも同様である)。

1.3 従来の高強度導電性合金

純銅 (強度は 200MPa から 350MPa) は電気伝導性、熱伝導性に優れ、さらに合金化により高強度化、高耐食性などを実現している。これらの特徴を生かしてリードフレームやコネクタ、磁石コイル、配線器具などの電気や電子分野、風呂釜、厨房品など日用品まで利用分野は広い。

強化方法としては固溶強化と析出強化がもっとも一般的である。固溶強化型の典型は Cu-Zn 合金 (黄銅) と Cu-Sn 合金 (青銅) である。さらにこの系に Al, Mn, Fe などを加えて 250 から 600MPa までの強度を得ている。それ以外に Cu-Ni (キュプロニッケル)、Cu-Al (アルミニウム青銅)、Cu-Zn-Ni (洋白) などもある。析出強化型には Cu-Fe、Cu-Fe-P、Cu-Ni-Si、Cu-Cr など (いずれも合金の含有量は数%以下) があり、最高強度水準は Cu-Be 系合金で 500 から 1400MPa を達成しているが、これらの合金系においては高強度化は導電率低下につながっている。

1.4 銅基複合材料

銅に固溶しにくい元素を 5% 以上添加していわゆる二相分離型の複相合金にすることにより導電率には影響を与えずに高強度化を達成する方法が近年注目されている。現在までに Cu-(Fe, Cr, Si)⁽⁴⁾、-Ag、-Fe⁽⁵⁾、Cu-Ag^{(6)~(7)}、Cu-Nb⁽⁸⁾、^{(11)~(12)}、Cu-Cr^{(9)~(10)}、^{(12)~(13)}、Cu-Fe^{(9)~(10)}、Cu-Mo⁽⁹⁾、⁽¹³⁾、Cu-Ta⁽¹²⁾、Cu-Ni-W⁽⁹⁾、などの合金について研究報告がある。金材技研で開発したブロンズ法により製造する超伝導多芯線、Cu-Nb₃Sn⁽¹⁴⁾、Nb₃Al⁽¹⁵⁾ もこの部類に入る。材料の製造方法としては機械的混合と強加工の組み合わせ (ブロンズ法もこの一つ)、粉末法、溶解超急冷法、含浸法、ジェリーロール法、クラッドチップ法、アーク溶解法などがあり⁽¹³⁾、特に金属系の超伝導線材の製造技法として研究が進んでいるが、いずれも製造コストが高いのが難点である。これらのうち、原料を融点以上で溶解し均一混合した後の凝固・冷却過程で Cu 母相中に第二相として晶出させた二相分離合金を鑄塊とし、その後の熱間加工や冷間加工によりファイバー状に均一分散させた複合材料 (この技法で製造した複相材料を in situ composite と呼ぶ) の製造法がコスト的にも魅力がある。このような複合材料で実用に供されている数少ない例に Cu-Ag 合金⁽¹⁶⁾がある。

これらの複相材料の強化機構に関しては第二相が運動する転位の障壁となるとして Hall-Petch 式に類似の関係が成り

立つとする (1) 式⁽¹¹⁾

$$\sigma = \sigma_0 + 5.6 \alpha G b^{-1/2} (\epsilon / \lambda)^{-1/2} \quad (1) \text{ 式}$$

と、複合則において変形するのは母相のみで第二相は弾性変形による寄与があるとして導出した (2) 式⁽¹⁷⁾が有名である。

$$\sigma = [f_{Cu} [\sigma_0 (Cu) + \sigma_1 + \sigma_2] + f_X 0.2\% E_X] / (1 - f_X E_X / E) \quad (2) \text{ 式}$$

ここに、

$$f_X = 1 - f_{Cu} \text{ (第二相 X の体積分率)}$$

$$E = f_{Cu} E_{Cu} + f_X E_X \text{ (} E_{Cu}, E_X \text{ : 母相、第二相のヤング率)}$$

$$\sigma_1 = 5.86 \cdot \ln (\phi / 2b) / \lambda - \phi = 100 \text{MPa (析出物の分散強化による寄与)}$$

$$\sigma_2 = 5.86 \{ [1.47t (Cu) + w (X)] / [1.47t (Cu)]^2 \cdot \ln [1.4w (X) / 4b] \}$$

(第二相 X の転位の運動への寄与、t (Cu) : 母相の厚み、w (X) : 第二相 X の幅)

2. Cu-15mass%Cr-C,Zr 三元系合金における高強度化高導電率化

Cu-Cr 二元系ではプロセスの最適化により強度 906MPa、導電率 76%IACS を達成したが、銅合金の理論強度 ($\mu / 6$) の 20% にも達していない^{(18)~(22)}。本研究では導電率を 75%IACS 近くに維持しつつさらなる高強度化を達成することを目指す。既述のように、Cu-Cr 二相合金における高強度化は Cr ラメラ間隔の微細化と冷間加工による Cu 母相への加工歪みの導入で得られているが、Cr の析出による強度上昇は小さい。さらなる高強度化の方策として第三元素の添加による組織の微細化、析出強化などを検討した。

ここでは、全く報告例が無いものの Cr との親和力の強い侵入型元素 C の添加効果ならびに低 Cr 合金系で析出硬化作用のある Zr 添加の効果を検討した結果をまとめる。C を 0.015mass% 添加した Cu-15mass%Cr-0.015mass%C 合金⁽²³⁾では初晶として析出する Cr の柱状デンドライトが発達し、結果的にはミクロ組織の微細化に有効であることを見出した。冷間圧延後 773K-1h の時効処理により 73.2%IACS、引張強度 965MPa の特性が得られた。

Zr を 0.15mass% 添加した Cu-15mass%Cr-0.15mass%Zr 合金は冷間加工により Cu 母相中の転位密度は増加して高い強度を示すと共に時効によりこれらの転位上にも Cr が微細に析出して顕著な析出硬化をもたらす。その結果、冷間加工とその後の 750K 時効処理により引張強度 1150MPa、導電率 71%IACS の世界最高水準の特性を有する材料が開発できた^{(24)~(26)}。

現在これらの合金は実用化に向けて古河電気工業 (株) で 150kg 規模の鑄塊を製造し確性試験を展開しているところである。

3. Cu-Cr複相合金の時効特性と強度におよぼすTiの効果

Zr添加と同様に時効析出による強度増加が期待できることに加えて原料価格が安いという魅力がある。既に、実用合金としてCu-4mass%Ti合金があり1100MPaの高強度を達成している⁽²⁷⁾が、この合金の導電率は15%IACSと低く魅力がない。ここではCu-15mass%Crを基本にしてTiを0.1から0.5%の微量添加の効果を検討する。

3.1 実験方法

Cu (4N : 99.99%) と Cr (4N : 99.99%), Cu-25mass%Tiの母合金を準備し、高周波真空溶解炉 (VIM) を用いて45mm × 45mm × 120mmの約2kg 鋳塊を溶製した。溶解温度は約1800K、溶湯保持時間は約20min、鑄込み温度は約1750Kで行った。溶製した鋳塊から分析試験片を切り出し成分分析を行った。その結果をTable 1に示す。

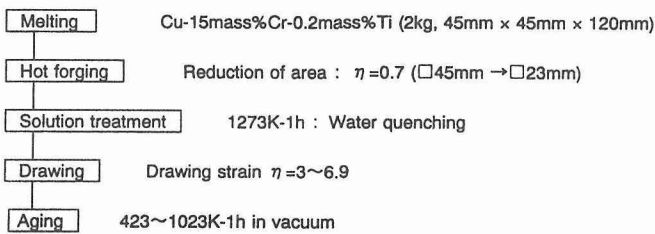
Table 2に示す製造工程表に従って鋳塊は1173K、加工度 $\eta=0.7$ の熱間鍛造を行い、1273K-1hの溶体化処理を施した後、表面の酸化膜を除去した。ここで、 $\eta=\ln(A_0/A_1)$ 、 A_0 、 A_1 は加工前、後の断面積である。その後、線引き後の径を合わせるために5~400mm²の種々の断面積に切断し、溝ロールとカセットローラーダイスを用いて冷間線引加工を行い、冷間加工度 η を3~6.9まで変えた線材に仕上げた。なお、本論文中の η は冷間加工開始からの加工率を表記し、熱間加工時の η は含んでいない。線材は真空中 (<1 × 10⁻³ Pa) で423~1023K-1hの等時間時効処理を行った。

鋳塊から熱間鍛造後、溶体化処理を施したST材、それに冷間加工したSTC材、さらに時効を行ったSTCA材と、溶体化処理後に時効を行った材料STA材、ならびに、種々の加工率で加工した材料を準備した。それらの材料は湿式研磨を行い、光学顕微鏡、SEM (JSM-6100, JEOL)、TEM (JEM-2000FX, JEOL) にて組織観察を実施した。なお、付属のEDS (Energy Dispersive X-ray Spectrometer) により元素定性分析を行った。

Table 1 Chemical of alloy composition

(mass%)							
15CT	Cr	Ti	O	S	Ca	Fe	Cu
	15.0	0.20	0.002	<0.001	0.002	<0.001	Bal.

Table 2 Manufacturing process for wire specimens of Cu-15Cr-0.2Ti(15CT) alloy



次に、線材のマクロ硬度測定を硬度計 (MVK-H2, 荷重2.94kN) で、また、Cu、Cr各相のミクロ硬度を微少硬度計 (AKASHI, 荷重49N) で行った。なお、特に断わらない限り硬度は線材の伸線方向に平衡な断面 (L方向) の測定値である。

線材のTEM試料作製はツイングジェット研磨法を用いた。電解液はリン酸:1+エチルアルコール:3、液温=260K、10V、0.1Aの条件で薄膜を作成し、仕上げに293K、3kV、9°の条件でイオンミリング (Model 600,GATAN) を10min間行った。また、Cr相のみの直接観察の場合は線材を希硝酸溶液にて腐食し、濾紙を用いて腐食液と分離した。分離したCr相は十分に洗浄、乾燥後、ダブルメッシュホルダー (Mo製) を用いて固定し、いずれも加速電圧200kVで観察した。

線材の導電率測定には293Kの恒温槽中で四端子法を用いた。端子間距離は100mmで電極正負を逆転させて、平均の比抵抗値を測定し導電率 (%IACS) を算出した。

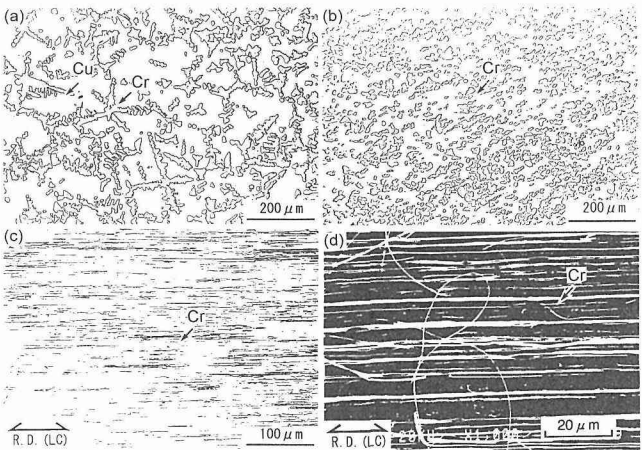
引張試験はL=100mm × ϕ 1mmおよび ϕ 0.7mm、平行部=40mm、歪ゲージ長25mmの試験片をインストロン型試験機 (DSS-10T, Shimadzu) を用いて、293Kでクロスヘッド速度2mm/minの条件で行った。

3.2 実験結果

3.2.1 鋳塊ならびに冷間加工材の組織

Table 1に示す鋳塊分析結果より所望の元素を目的量含有し、且つ、不純物元素の少ない15CT (Cu-15Cr-0.2Ti) を溶製した。なお、SEMに付属するEDS分析より添加したTiが晶出していないことを確認した。

Fig.1 (a) は鋳塊組織、(b) は熱間鍛造後に溶体化処理を施した組織 (ST材)、(c) は $\eta=6$ まで冷間加工した線材 (STC



- (a) As cast
- (b) After hot forged and solution treated at 1273K for 1h and water quenched
- (c) Longitudinal cross section, after cold drawn at $\eta=6$
- (d) Cr fibers after removing Cu matrix by selective etching, cold drawn at $\eta=6$

Fig.1 Microstructure of Cu-15Cr-0.2Ti(15CT)

材)の組織の光顕観察結果を示す。(d)は同線材の表面Cu相を希硝酸で腐食した試料のCrファイバーのSEM像を示す。(a)の鋳塊組織ではCu母相中にCrが晶出しており、このCr晶は等軸晶よりもむしろ針状晶の方が多い。筆者らはC添加を行ったCu-Cr合金に関する研究報告⁽²³⁾において凝固時の過冷度が増せばCr初晶が針状化する傾向を示す結果を報じており、Ti添加の場合も過冷度の増加が認められる。(b)に示すように熱間鍛造を行うことによりCr初晶は破碎されCu相中にほぼ均一に分散する。冷間加工後の組織(c)はCr相が加工方向に伸長した組織となり、(d)の観察からファイバー状の形を成していることが判った。

3.2.2 冷間加工によるCu, Cr相の形状変化

Fig.2に15CT, 15Cr⁽¹⁹⁾の η とCu相の厚み(d)ならびにCr相の厚み(t)の変化を示す。d, t共に指数関数的に減少し最高加工度 $\eta=6.9$ でいずれも最小値を示す。15Cr⁽¹⁹⁾の場合はdの方がtよりも減少率の大きい、15CTはtに比べてdの方の減少率の大きい傾向を示す。また、各合金のdの減少率に着目して実験式(1), (2)を得た。いずれの合金においてもCu相の厚み減少率はほぼ同じである。

$$15CT \quad dCu(\eta) = 14.5 \exp(-0.42) \quad (1)$$

$$15Cr \quad dCu(\eta) = 8.6 \exp(-0.44) \quad (2)$$

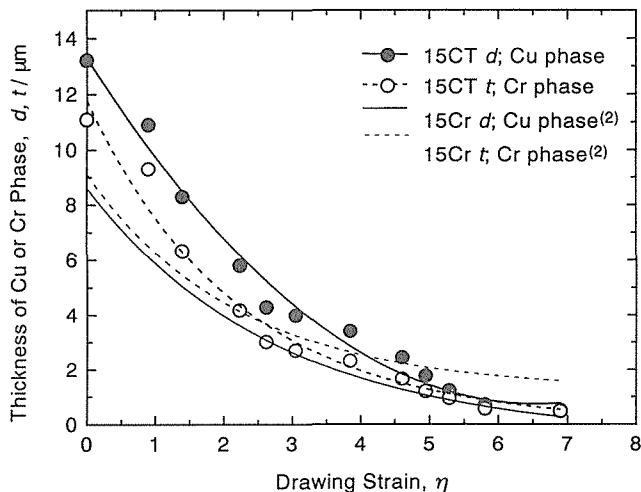


Fig.2 Effect of drawing strain on the thickness of Cu phase d and Cr phase t in Cu-15Cr-0.2Ti(15CT) and Cu-15Cr(15Cr)⁽²⁾

3.2.3 冷間加工材(STC材)の特性

Fig.3(a)に線材のマクロ硬度、ならびにCu, Cr各相のミクロ硬度の η 依存性変化を示す。マクロ硬度はST材($\eta=0$)ではHv=90から η の増加とともに高くなり、最高加工度 $\eta=6.9$ ではHv=178を示す。マクロ硬度とCu相のミクロ硬度はほぼ同じ傾きの直線、Cr相のミクロ硬度はその傾きの約半分の直線に従って増加する。Cu-15Crの報告⁽¹⁹⁾ではCu相とCr相の傾きは同じであることから、Tiを添加したことで、加工による歪みがCr相よりもCu相に蓄積されや

すくなったと考えられる。また、15Cr⁽¹⁹⁾のCr相は加工硬化せず硬度の増加はわずかであるが、15CTのCr相は η の増大と共に硬度が増加することがわかった。

Fig.3(b)に0.2%耐力(0.2PS)および引張強度(σ_B)と η の関係を示す。ST材($\eta=0$)では $\sigma_B=292\text{MPa}$ であり η が大きくなるに従って0.2PSと σ_B は高い値を示し、 $\eta=6.9$ において最高強度 $\sigma_B=1025\text{MPa}$ を発現した。0.2PSはST材を除きいずれの η においても σ_B よりも約30MPa低い値を示す。なお、伸びは $\eta=0$ で9.1%、 $\eta=4$ で3%、 $\eta=5.3$ で0.25%である。

また、導電率は15CTのST材($\eta=0$)で33.8%IACS、 η が大きくなるに従って減少し $\eta=6.9$ で29.5%IACSを示した。15Cr⁽¹⁹⁾のST材の約49%IACSと比較して、15CTのST材は導電率が低下していることからTiが固溶されていることが推測された。冷間加工材で導電率が減少するのは、加工により導入される空孔や転位などの格子欠陥が原因と考えられる。純銅を99%冷間加工した場合に約4%IACSの導電率降下が生じるとの報告⁽²⁸⁾があり、これは本研究結果とほぼ一致した値である。

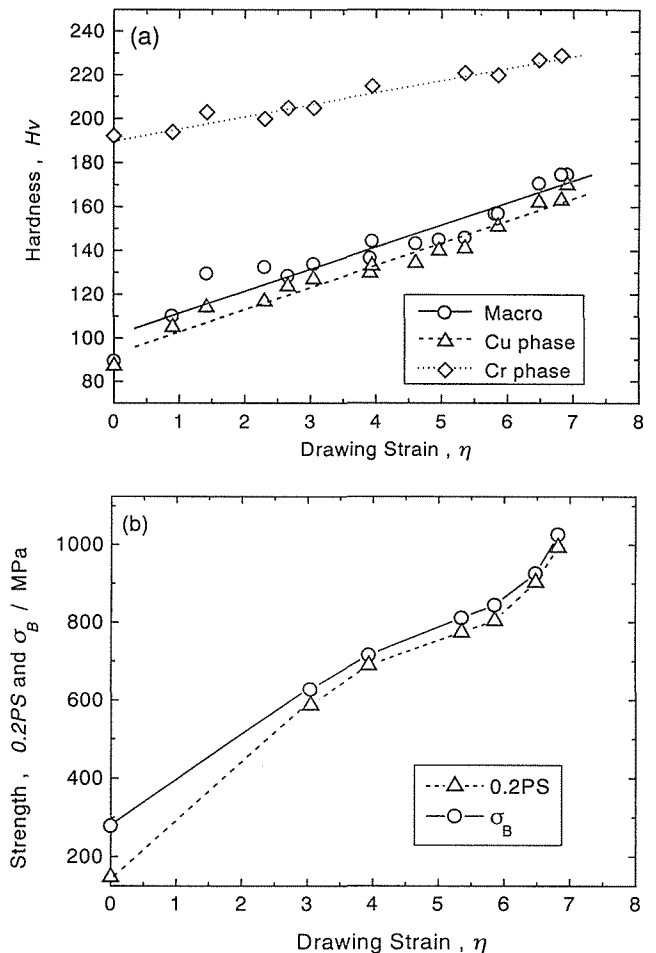


Fig.3 Relationship between (a) hardness, (b) strength and drawing strain in Cu-15Cr-0.2Ti(15CT)

3.2.4 冷間加工後の時効特性

(1) 導電率の変化

Fig.4に $\eta = 5.3$ まで冷間加工後に種々の温度で1hの時効を行なったSTCA材と冷間加工なしのSTA材の導電率測定結果を示す。導電率は時効温度の上昇と共に回復し、その回復はSTCA材の方がSTA材よりも顕著である。導電率の回復は時効析出に対応し固溶Cr、Tiの減少によると考えられる。よって、冷間加工による格子欠陥の導入が析出促進に寄与していることが推察される。

STCA材は723K以上で70%IACS以上の高導電性を示し、ピーク温度は748K、時効温度の高温側では析出したCr、Tiの再固溶が生じ⁽²⁹⁾導電率は減少する。

(2) 硬度の変化

Fig.5 (a) に15CT,15Cr⁽²⁹⁾を種々の温度で1hの時効を行なったSTCA材($\eta = 5.3$)とSTA材($\eta = 0$)のマクロ硬度変化を示す。なお、 $\eta = 3 \sim 6.9$ まで変えた材料を導電率ピークを示した748Kで時効した15CTのマクロ硬度も同図中に示した。

15CTのSTCA材、STA材ともに時効温度が高くなるに従って硬くなる。STCA材は冷間加工まま材でHv=142であるが698Kの時効によりHv=192まで増加する。これは15Cr⁽²⁹⁾とは異なり明確な時効硬化を示す特徴を持つ。

STA材に比べSTCA材の硬度は全体的に高く、ピークを示す温度もSTA材は723Kであるのに対しSTCAは約673Kと約50K低温側にずれる。これは、冷間加工によって導入される転位などによりCr、Ti等の析出が促進されているためと推察される。

また、 η を変えて748Kで時効した材料のマクロ硬度は η が増加するほど高い値を示す。

次に、Fig.5 (b) に15CTを種々の温度で1時間の時効を行なったSTCA材($\eta = 5.3$)とSTA材($\eta = 0$)のCu、Cr相のミクロ硬度を示す。15CTのCu相の硬度はSTCA材、STA

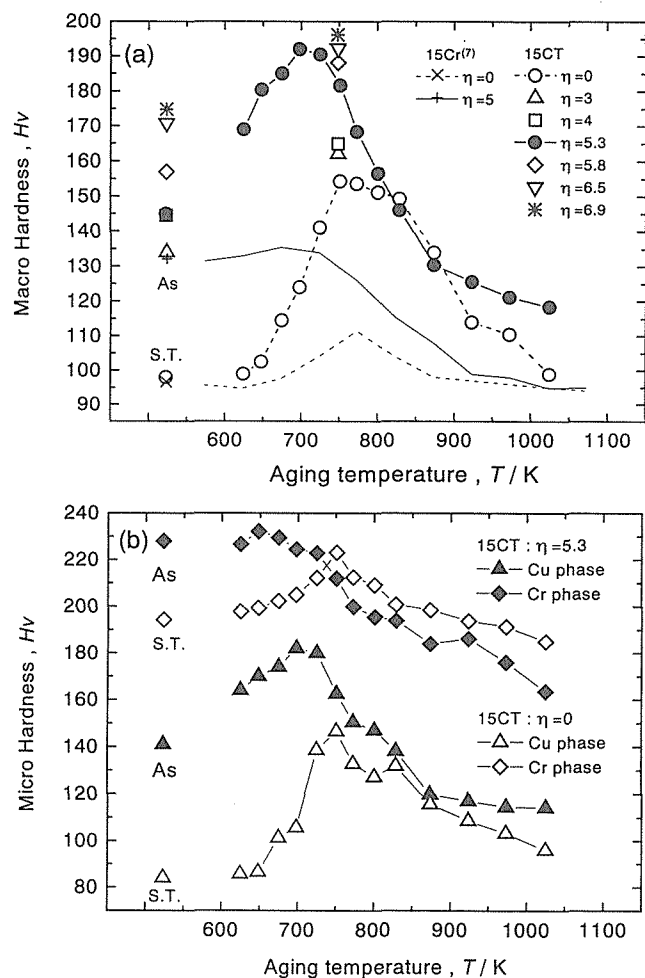


Fig.5 Effect of aging temperature on
(a) macro hardness of Cu-15Cr-0.2Ti(15CT) and Cu-15Cr(15Cr)⁽²⁹⁾
(b) micro hardness Cu phase and Cr phase of Cu-15Cr-0.2Ti(15CT)

材共に (a) のマクロ硬度と同様に時効硬化を示し、そのピークも同様にずれる。

また、Cr相にも硬度増加が認められる。特に、Cr相のSTA材は748Kで明瞭な硬度上昇を示す。これは、15Cr⁽²⁹⁾では見られなかった硬化である。

(a)、(b) のマクロ硬度と各相のミクロ硬度の関係を複合材で適用されている複合則を用いて解析した。STA材、STCA材ともに各相のミクロ硬度を用いて複合則で計算した値は、マクロ硬度とよく一致した。

(3) 0.2PS および σ_B の変化

Fig.6に15CTを $\eta = 5.3$ まで冷間加工後に種々の温度で1hの時効したSTCA材と比較のために $\eta = 5$ まで加工した15Cr⁽²⁹⁾のSTCA材の σ_B の変化を示す。冷間加工まま材と比較すると15CTの0.2PSと σ_B は15Crに対し175MPa高い。時効材に注目すると15Crでは時効温度が高くなるに従って強度の低下が見られるのに対し、15CTは723Kまで冷間まま

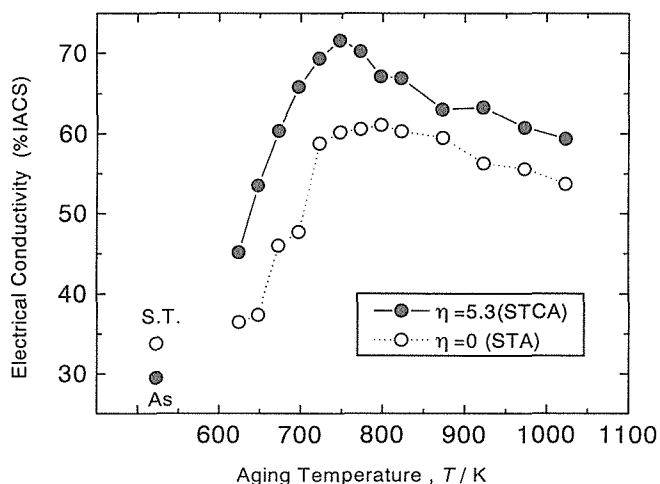


Fig.4 Effect of aging temperature on the electrical conductivity of Cu-15Cr-0.2Ti(15CT)

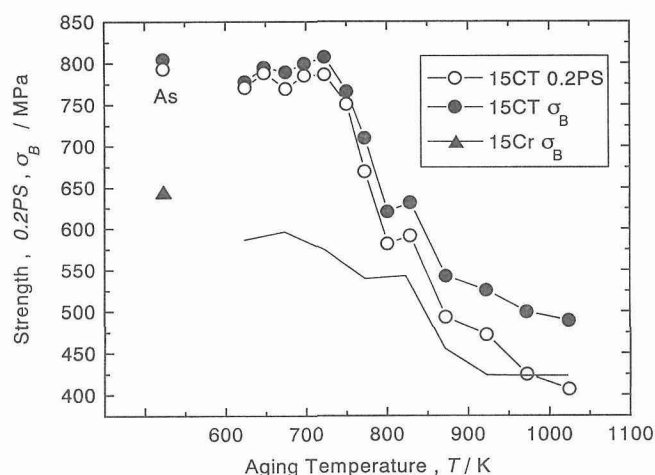


Fig.6 Effect of aging temperature on the strength of Cu-15Cr-0.2Ti(15CT) and Cu-15Cr(15Cr)⁽⁷⁾.

Drawing strain is $\eta = 5.3$ for and $\eta = 5$ for 15Cr.

材と同じ0.2PSと σ_B を維持する。773K以上の温度ではいずれの合金も強度の低下が見られるが、過時効領域でも15CTの方が強度は高い。 $\eta = 6.9$ の線材を723K-1hの時効処理を行うことで $\sigma_B = 1025\text{MPa}$ 、 $EC = 70.3\%$ IACSの材料を得ることができた。なお、伸びは723K-1h材で1.1%、823K-1h材で2.3%であった。

3.2.5 冷間加工まま材 (STC 材) の TEM 観察

Fig.7の (a) に $\eta = 3$ 、(b) に $\eta = 5.3$ のSTC材の伸線方向(L断面) TEM観察結果を示す。(a) $\eta = 3$ のCu相は伸線方向に伸びた粒を形成しており、幾つかの部位でその幅を測定したところ平均で約250nmあった。Cu粒内には転位が粗に分布しているところと密に分布している部分が混在し、セル組織を形成していることがわかった。次に、(b) $\eta = 5.3$ では $\eta = 3$ で観察されたCu粒のセルが伸線方向に伸び、約220nm幅の強加工組織を示すバンド組織として観察される。Cu粒内の転位密度は高く、粒界の幾つかは大傾角粒界へ発達し個々の粒界も明瞭である。坪川らの15Crの報告⁽³⁰⁾では、これほど明瞭なバンド組織は観察されておらずCu相は加工再結晶もしくは回復組織であった。しかし、15CZ⁽²⁴⁾ではZrの固溶によりCu母相は加工によって導入された転位の回復、消滅が生じにくいためにバンド組織を形成したとしている。本実験においてもTiの固溶効果が寄与し、冷間加工により強加工組織を示すバンド組織が発達したと考えられる。

$\eta = 6.9$ のバンド幅は約180nmであり、 η の増加とともにバンド幅も小さくなることを確認した。Cu粒がバンド状に発達しながら微細化することで、強度増加に寄与していると考えられる。

3.2.6 時効材 (STCA 材) の TEM 観察

Fig.8に15CTの $\eta = 5.3$ の線材を773K-1h (a,b,c) ,823K-1h (d) 時効したSTCA材のTEMによるCu母相の観察結果を

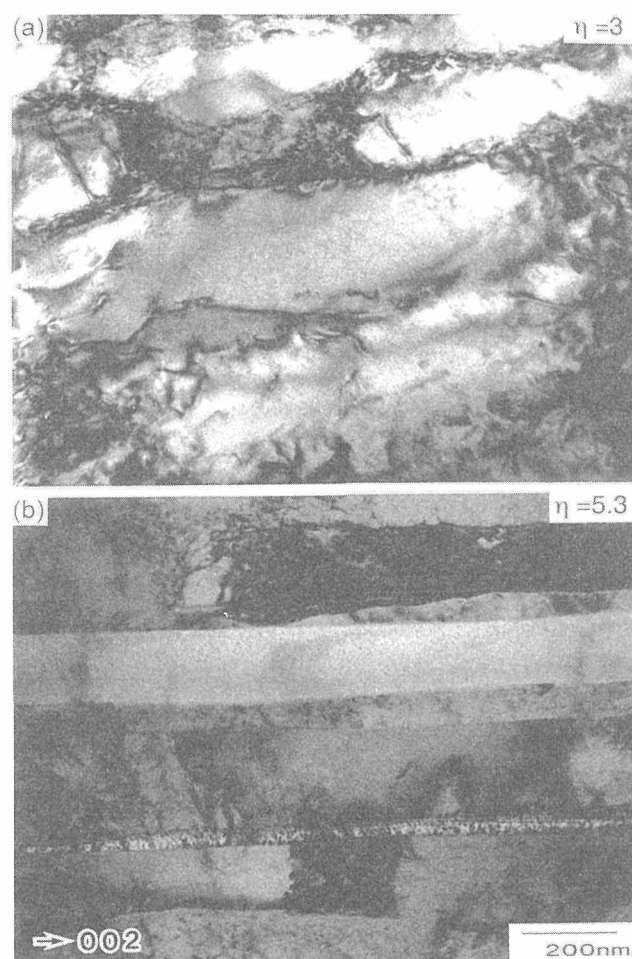


Fig.7 TEM bright field images of longitudinal cross section of Cu matrix, as rolled Cu-15Cr-0.2Ti(15CT)

Drawing strain is (a) $\eta = 3$, (b) $\eta = 5.3$

示す。(a) バンド組織内部には高密度の転位が観察されるとともに、(b) に示した約5~20nmの微細な析出物が多数確認され、転位上に析出している析出物(A)も多く観察される。(c) は入射方位をわずかに傾けて析出物のみを観察し易くした組織であるが、球状の析出物(B)と歪み場を持つ(C)が観察された。析出物A, B, Cともに付属のEDS分析からCrのみのピークを示す析出物のほかに、Tiを含むピークが検出される析出物もあった。現在、さらに検討中である。

また、このバンド組織は773Kまでの時効材では冷間加工まま材と同じ幅を保っていることが確認されたが、(d) 823K-1h時効材では内部の転位が消滅し、ほとんどの粒が再結晶を起こしていた。バンド状の粒界区別がはっきりしなくなり、内部の析出物も歪み場を失い粗大化していた。

次に、Fig.9に15Crと15CTのCr相のTEM観察結果を示す。これは、Cr相のみを分離し直接観察したものである。(a) は冷間加工まま材の観察結果であるが、15Cr, 15CTとも転位が加工方向に約100~200nmの幅で並んで観察される。この転位は坪川らが報告⁽¹⁴⁾している、すべり変形により生じ

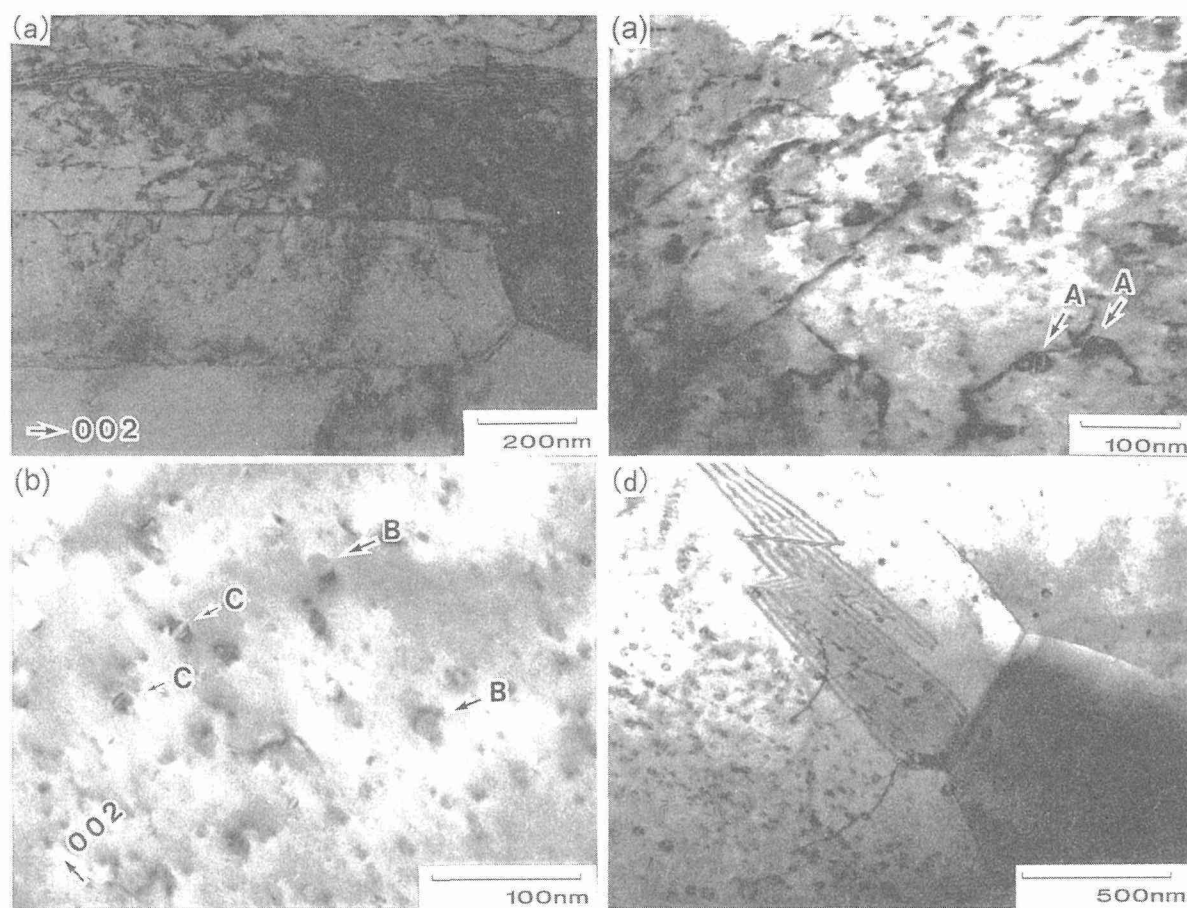


Fig.8 TEM images of Cu matrix, aged at (a, b, c) 773K and (d) 823K for 1h in Cu-15Cr-0.2Ti(15CT)

(a) : dislocation distribution in Cu matrix

(b, c) : Cr and Ti containing precipitates (A, B, C)

(d) : Cu matrix

た転位である。

(b) に 723K-1h の時効処理材を示す。15Cr に比べ 15CT は転位密度が高く、その転位上に析出物が確認される。この析出物が、Fig.5 (b) に示した Cr 相の時効硬化に寄与していると考えられる。なお、Cr と Ti には例えば Cr_2Ti などの析出相が考えられるがその同定はできなかった。

3.3 考察

3.3.1 Hall-Petch に類似の関係式

Cu 基複相合金の STC 材の強度を Cu 相の厚さ (d) もしくは第二相の間隔を用いて Hall-Petch に類似の関係式で評価することが Cu-Nb^{(11), (17)}, Cu-Ag⁽¹⁶⁾, Cu-Cr^{(19), (24)} 等で報告されている。15CT 合金の 0.2PS, σ_B について検討した結果を Fig.10 に示す。 d が減少すれば 0.2PS と σ_B は増加し、その直線の傾きは 15Cr⁽¹⁹⁾ よりも大きく 15CZ⁽²⁴⁾ に近い。15CT は 15CZ と同じく Cu 相は加工歪みの蓄積が Cr 相よりも高いことを Fig.3 (a) で示しており、Fig.8 の TEM 観察結果から強加工組織であるバンド組織を形成していることも確認されている。従って、このバンド組織の形成が 15Cr よりも高強度性を示す原因と考えられる。

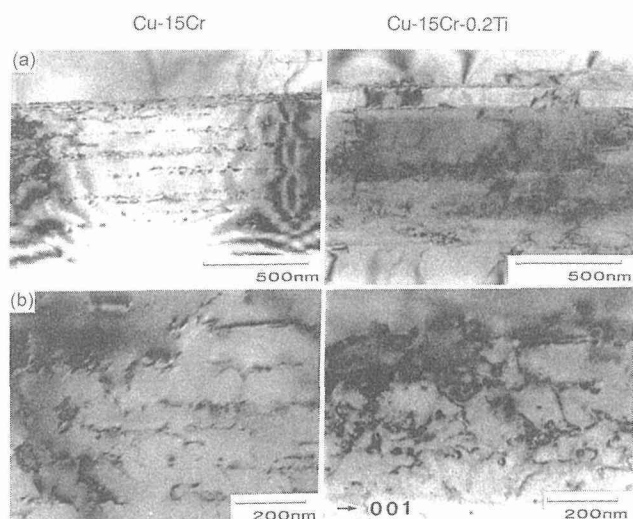


Fig.9 The TEM images of Cr fiber with Cu-15mass%Cr and Cu-15mass%Cr-0.2mass%Ti. Drawing strain is $\eta = 5.3$

(a) : As rolled, (b) : aged 673K at 1h

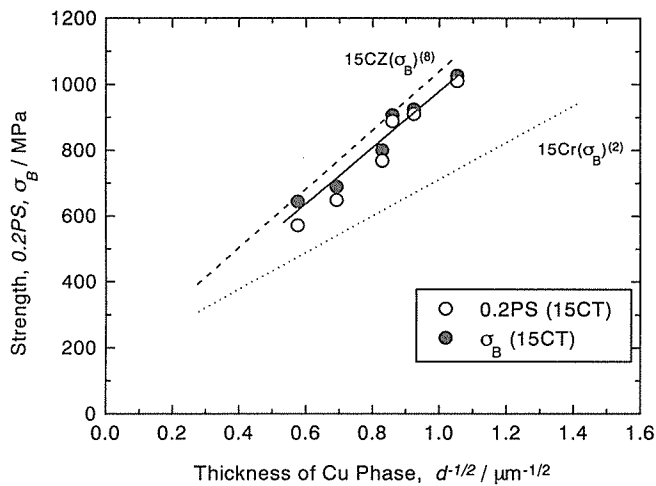


Fig.10 Relationship between 0.2% yield strength, tensile strength and thickness of Cu, d in the cold drawn Cu-15Cr-0.2Ti(15CT), Cu-15Cr-0.15Zr(15CZ)⁽⁸⁾ and Cu-15Cr(15Cr)⁽¹²⁾

3.3.2 時効熱処理の影響

15Crでは時効硬化しないが、15CTでは明瞭な硬化があることをFig.5で示した。これは、Fig.8で示したCu母相中に析出するCr析出物とCu-Ti析出物が寄与しているためと考えられる。

Jinら⁽²⁹⁾の15Crの観察でCu母相にCrの析出が確認されている。しかし、STCA材では転位上へのCr析出は無いため、Cu母相の再結晶温度約573Kを723Kまで上昇させるものの、硬度の増加は示さないことを報告している。15CTのCu相ではCr析出物の他にTiを含む析出物が明瞭な硬度増加に寄与し、かつ、再結晶温度を上昇させ、高温時効でも優れた効果を示すと推察される。しかし、斉藤らのCu-4mass%Ti合金の報告⁽²⁷⁾にあるスピノーダル分解による針状の析出物は観察されていない。これは、Ti添加量が少ないためと考えられる。

また、15CTではFig.5 (b) に示したようにCr相の時効硬化が認められ、Fig.9で示したようにCr相への析出が確認された。以上のように母相と共に第二相も強化される可能性が示唆された。更に高強度を有する材料の開発が期待される。

3.3.3 硬度と引張強度の関係

これまでの多くの研究^{(31)~(33)}から、金属材料の硬さと強度の間の関係は、 $\sigma_B \cong \alpha H_v + \beta$ の直線式が適用される。

ここに、 H_v は硬度、 σ_B は引張強度 (MPa)、 α と β は材料別の実験より得られる定数である。良く知られているように金属材料では $\alpha \sim 3$ である。

しかし、その関係式を複相合金で検討した例は皆無である。そこで、15CTの冷間加工まま材のSTC材 (Fig.3 (a) (b)) と $\eta = 5.3$ を種々の温度で時効したSTCA材 (Fig.5,6) に適用した場合の結果をFig.11に示す。また、比較のため

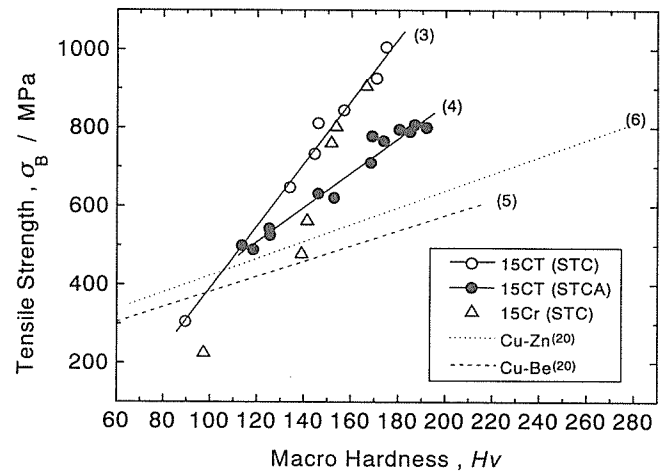


Fig.11 Relationship between tensile strength and macro hardness in Cu-15Cr-0.2(15CT), Cu-15Cr(15Cr), Cu-Zn (C2600)⁽²⁰⁾

に15CrのSTC材とJIS⁽³⁴⁾より引用した固溶強化型のCu-Zn合金 (C2600) と析出強化型Cu-Be (C1720) の関係も図中に点線で示す。

15CTはSTC材、STCA材ともに硬度の増加とともに強度向上が見られ、引張強度と硬度は直線関係を示す。しかし、式 (3)、(4) で示す本複相材料のSTC材とSTCA材では別の直線で近似される。金属材料の場合、加工硬化と時効硬化させた場合はその強化方法によらず、一つの直線 (5)、(6) で表される。

$$15CT (STC) : \sigma_B \cong 8.0H_v - 409 \quad (3)$$

$$15CT (STCA) : \sigma_B \cong 4.4H_v - 16.5 \quad (4)$$

$$Cu-Zn : \sigma_B \cong 1.9H_v + 187 \quad (5)$$

$$Cu-Be : \sigma_B \cong 2.2H_v + 197 \quad (6)$$

15CTのSTC材の直線の傾き (α) はSTCA材より大きく、比較材のCu-Zn、Cu-Be合金の値 (式 (5) (6)) は小さい。また、冷間加工まま材 (STC) の α の値は報告されている値、例えば炭素鋼 (S25C鋼) (33) の $\alpha \sim 3.44$ やSUS304鋼⁽³³⁾の $\alpha \sim 4$ に比べても高い。

そこで、強化方法の違いによって引張強度の硬度依存性が異なる原因について考察するために、二相組織を持つ複相材の評価試験方法を検討した。まず、硬度測定は $H_v = \pm 10$ の誤差を含み、線材の圧延断面方向 (T方向) で測定した硬度は、L方向より約 $H_v = 5$ 高い値を示す。また、硬度の荷重依存性を1.96~19.6kNの範囲まで調べたが H_v は約10の増加する荷重依存性の傾向は示した。さらに、今回用いた測定荷重2.94kNでの圧痕の径は、例えば $\eta = 5.3$ 材では0.12~0.15mmであり、各相の厚さより2桁以上と十分に大きい。従って、硬度測定には問題がないと判断した。

他の要因としては材料内部歪の寄与が考えられる。冷間加工材では圧縮歪が蓄積される^{(11), (17)}。また、複相材料において引張と圧縮試験ではその試験方法で0.2PSと σ_B に差

が生じることが報告⁽¹⁷⁾されている。硬度測定は圧縮試験であり圧縮歪を蓄積させるため、材料の内部歪と圧縮歪の関係を確認にする必要がある。これらを考察するためには同一試験片引張試験と圧縮試験を進める必要があり、今後の課題である。

3.4 結言

Cu-15mass%CrにTiを添加した材料を作製し、鑄造組織、冷間加工組織と時効特性について調査したところ、以下のことが判った。

- (1) 冷間加工による加工歪はCu相に蓄積されやすく、強加工組織を示すバンド組織となることが確認された。
- (2) 冷間加工材の力学的性質 ($0.2PS$, σ_B) はCu相間隔: d の-1/2乗に比例するHall-Petchに類似の関係式で整理できる。
- (3) 二次硬化を示す時効処理により冷間加工まま材を上回る時効特性を示す。
- (4) TEMによる観察からCu相、Cr相に析出が確認され、これらの析出物が硬度向上に寄与していると考えられる。
- (5) 複相材の強度と硬度には直線的関係が見られるが、冷間加工まま材の勾配は他の金属より大きい。
- (6) $\eta = 6.9$ の線材で $\sigma_B = 1025\text{MPa}$ 、 $EC = 70.3\%$ IACSの材料の開発に成功した。

本研究を行うにあたりご支援いただいた古河電気工業(株)メタル総合研究所、志賀章二所長、大山好正室長に厚くお礼申し上げます。また、透過電子顕微鏡観察では日鐵テクノリサーチ(株)の協力で実施した。ここに、感謝の意を表します。

文 献

- (1) 「非鉄金属材料」、金属工学講座材料編II, No.9、吾妻潔 他編、朝倉書店
- (2) 木村 宏: まてりあ、38 (1999)、393
- (3) 村上陽太郎、亀井 清: 「非鉄金属材料学」、第13刷、朝倉書店 (1991)
- (4) 馬越祐吉、山口正治、近藤拓士、美馬源次郎: 日本金属学会誌、35 (1971)、223
- (5) G.Wassermann: Z.Metallkde, 64 (1973)、844
- (6) G.Frommeyer and G.Wassermann: Acta metall., 23 (1975)、1353
- (7) G.Frommeyer: Phys.Chem., 82 (1978)、323-328
- (8) J.Berk, J.P.Harbisson and J.L.Bell: J.Appl.Phys., 49 (1978)、6031
- (9) P.D.Funkenbusch, T.H.Courtney and D.G.Kubisch: Scripta Metall., 18 (1984)、1099
- (10) P.D.Funkenbusch, T.H.Courtney: Acta metall., 33 (1985)、913
- (11) W.A.Spitzig, A.R.Pelton and F.C.Laabs: Acta Metall., 35 (1987)、2427
- (12) J. D. Verhoeven, W. A. Spitzig, L. L. Jones, H. L. Downing, C. L. Trybus, E. D. Gibson, L. S. Chumbley, L. G. Fritzemeier, and G.D.Schmittgrund: J.Mater.Eng., 12 (1990)、127
- (13) T.Takeuchi, K.Togano, K.Inoue and H.Maeda: J.Less-Common Metals, 157 (1990)、25
- (14) 田中吉秋、太刀川恭治: 日本金属学会誌、40 (1976)、502
- (15) T.takeuchi, T.Kuroda, K.Itoh, M.Kosuge, Y.Iijima, T.Kiyoshi, F.Matsumoto and K.Inoue: J.Fusion Energy, 11 (1992)、7
- (16) 坂井義和、井上廉、浅野稔久、前田弘: 日本金属学会誌、55 (1991)、1382
- (17) C.Biselli and D.G.Morris: Acta Metall. Mater., 42 (1994)、163
- (18) 安達和彦、坪川純之、竹内孝夫、鈴木洋夫: 日本金属学会誌、61 (1997)、391
- (19) 安達和彦、坪川純之、竹内孝夫、鈴木洋夫: 日本金属学会誌、61 (1997)、397
- (20) Y.Jin, K.Adachi, T.Takeuchi, and H.G.Suzuki: Materials Sci. & Eng., A212 (1996)、149
- (21) Y.Jin, K.Adachi, T.Takeuchi, and H.G.Suzuki: Appl.Phys.Letters, 69 (1996)、1391
- (22) Y.Jin, K.Adachi, T.Takeuchi, and H.G.Suzuki: Metall. Trans.A, 29A (1998)、2195
- (23) 三原邦照、竹内孝夫、鈴木洋夫: 日本金属学会誌、61 (1997)、1044
- (24) 三原邦照、竹内孝夫、鈴木洋夫: 日本金属学会誌、62 (1998)、238
- (25) 安達和彦、三井達郎、鈴木洋夫: 日本国特許 第2869859 (H11.1.18)
- (26) 三原邦照、佐久間信夫、鈴木洋夫、宮内理夫: 日本国特許 第2895796 (H11.3.5)
- (27) 齊藤一男、飯田恵一、渡辺亮治: 日本金属学会誌、31 (1967)、641.
- (28) 橋口隆吉: 非鉄金属材料、朝倉書店 (1959)、p7.
- (29) Y.Jin, K.Adachi, Y.Takeuchi and H.G.Suzuki: Matter. Letters, 32 (1997)、307.
- (30) 坪川純之、安達和彦、鈴木洋夫: 日本金属学会秋期大会講演概要 (1996)、p320.
- (31) 吉沢武男、黒木剛司郎: 日本機械学会誌、64 (1961)、95.
- (32) 吉沢武男: 硬さ試験法とその応用、裳華房 (1967)、p286.
- (33) 金属材料技術研究所: 金材技研疲労データシート資料 5, JIS 機械構造用鋼の基本的疲労特性 (1989)、p36.
- (34) 日本規格協会: JIS ハンドブック 2 非鉄、日本規格協会 (1991)、p241.

[2] チタン合金の熱間加工性—連続鋳造プロセスの可能性評価

鈴木洋夫、高倉英樹

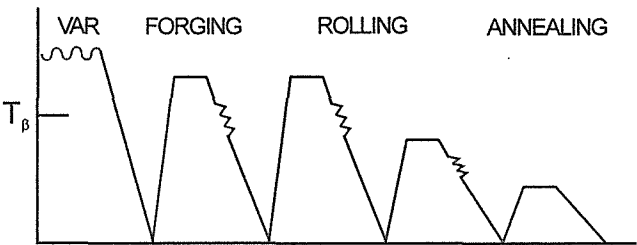
概 要

Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo (6-2-4-2), Ti-10V-2Fe-3Al (10-2-3), Ti-15V-3Sn-3Cr-3Al (15-3-3-3) および NiTi 合金の熱間強度と熱間延性を 900K から融点まで調べて、その結果を Ti-6Al-4V ならびに炭素鋼のそれと比較検討した。チタン合金は 1300K から 1600K の β 域では脆化がなく熱間強度も低い。 α ないしは $\alpha + \beta$ 合金では β -Transus、 T_β (変態温度) 直下から 900K 温度域で脆化が生じる。これらの結果からチタン合金においても連続鋳造とそれに引き続く直送圧延プロセスにおいて T_β より高温側で仕上げる限り熱間脆性による割れを心配することなく適用可能なことを明らかにした。

1. 緒 言

図 1 にチタン合金の従来の製造プロセスと鉄鋼製造においては通常操作となっている連続鋳造 (CC) とそれに引き続く熱間直接圧延 (HDR) の熱履歴を示す。チタン合金の生産性向上、省エネルギー、品質の均質化などによる大幅な製品価格の低減が必須の課題であり、その観点から連続鋳造ならびに直接圧延による製造プロセスの実現は極めて魅力的である。著者は既に炭素鋼において 900K から融点域までの広い温度範囲における熱間延性、熱間強度の温度ならびに歪み速度依存性、熱履歴依存性、化学成分の影響など広範囲に調べ、それらの結果に基づいて CC-HDR プロセスで健全な材料を製造する最適熱履歴、操作条件などを提案して実用に供している (図 2) ^{(1) - (3)}。この考えに基づき、チ

Conventional process



Continuous Casting and Direct Hot Rolling

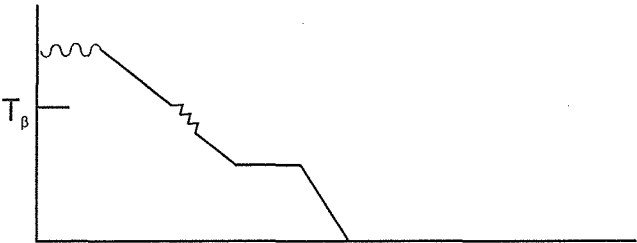


図 1 Comparison of the heat cycles between conventional process and continuous casting and hot direct rolling of titanium alloys

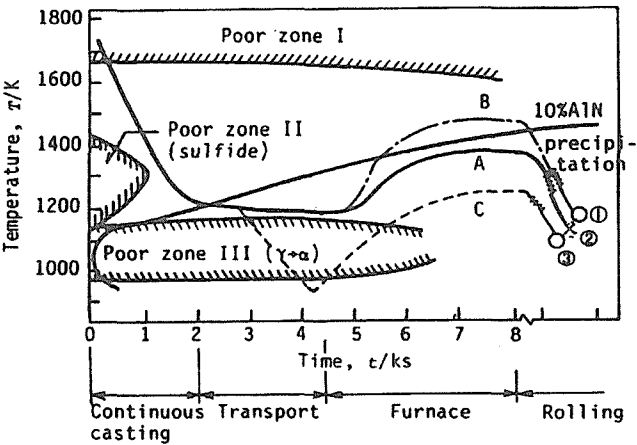


図 2 Ductility trough-time-temperature relation and cooling pattern to avoid crackings (B)

タン合金においても 700K から融点域までの温度域における強度ならびに延性に関する系統的な研究を行い新プロセス適用の可能性を論じた。

2. 実験内容

6-2-4-2、10-2-3、15-3-3-3 合金は真空アーク溶解 (VAR) した鋳塊を β ならびに $\alpha + \beta$ 域で鍛造して試験片を切り出した。NiTi は燃焼合成法 ⁽⁴⁾ によった。化学組成については表 1 に示す。熱間加工性の評価にはグリーンブル試験 ⁽⁵⁾ を用いた。

表 1 Chemical compositions of alloys (wt%)

Heat	Al	V	Cr	Sn	Mo	Fe	O	C	N	Zr	Ni	Ti
6-2-4-2	6	-	-	2	2	-	-	-	-	4	-	Base
10-2-3	3	10	-	-	-	2	-	-	-	-	-	Base
15-3-3-3	3.2	15.2	3.17	2.97	-	0.14	0.18	0.010	0.008	-	-	Base
NiTi	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50	Base

3. 実験結果

3. 1 Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo (near α)

この合金は耐熱性があり、エンジン周りに使用されている。いったん 1473K に加熱後の冷却過程で引張（溶体化引張）と試験温度に加熱して引張（再加熱引張）における延性（断面収縮率、RA）と引張強度（ $\sigma_{\max}$ ）の試験温度依存性を図3に示す。この合金の T_{β} は 1267K である。再加熱引張では 973K から T_{β} まで延性は 60% 以下の低い値を示す。一方、溶体化引張では 1073K 以上の温度では良好な延性を示す。1123K から 1223K における引張強度の違いは溶体化引張においては β から α への変態が抑制されているためで冷却中に β 相が支配的な変形を行う場合には変形応力は小さく延性も良好である。この結果は既報の結果⁽⁶⁾とも良くあう。すなわち、焼入れ性の良好な Ti-6Al-6V-2Sn では β 域での溶体化による延性向上が著しいものの、焼入れ性の悪い合金、Ti-5Al-2.5Sn ではこの効果が小さい。図4には $\dot{\epsilon} = 5/\text{s}$ における真応力-真歪み曲線を示す。1173K 以上の温度のデータは動的回復型の代表的な応力-歪み曲線を示し、加工硬化と加工軟化が均衡しており引張歪みも大きな値を示す。他方、1073K と 1123K のそれは加工硬化型の曲線で、降伏後に加工硬化し破断に至り伸びも小さい。真応力の歪み速度依存性は図5に示したが、 m 値は β 域で 0.05 ~ 0.10、 α 域で 0.12 ~ 0.18 と小さい値を示す。

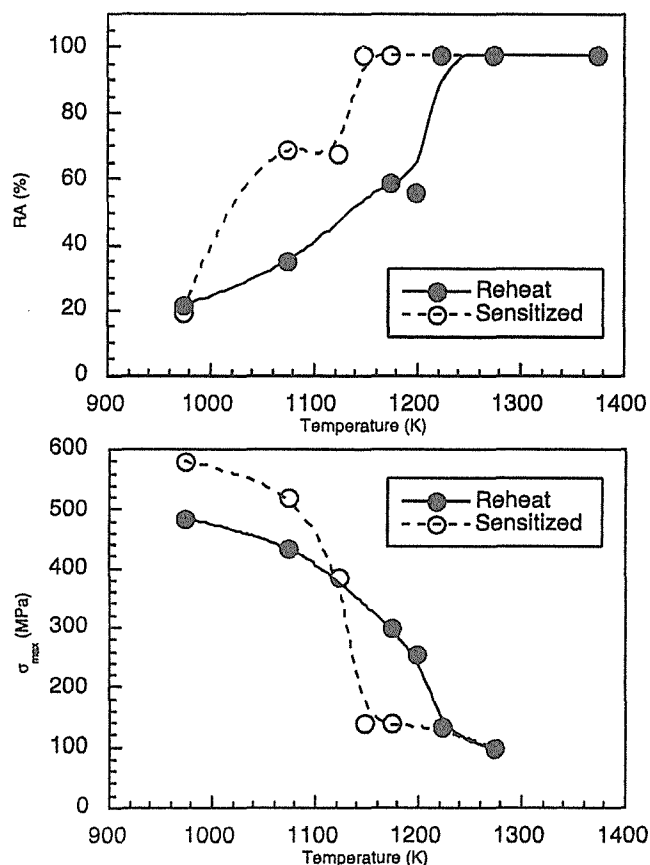


図3 The change of RA and $\sigma_{\max}$ against test temperature at $\dot{\epsilon} = 5/\text{s}$ Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo

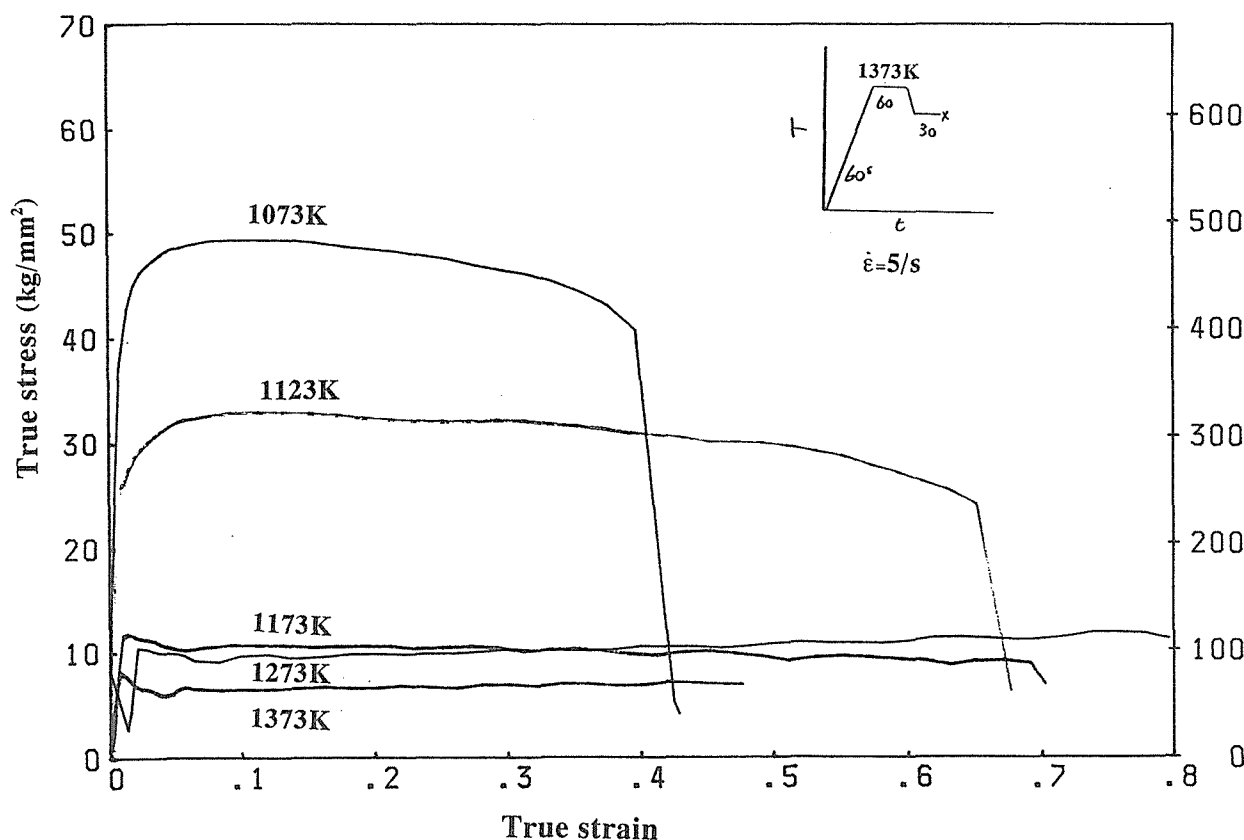


図4 True stress-true strain curves at $\dot{\epsilon} = 5/\text{s}$ Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo

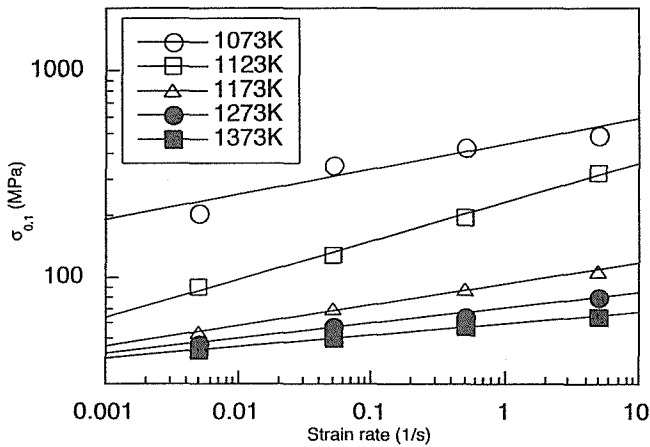


図 5 Strain rate dependence of true stress in Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo

3. 2 Ti-10V-2Fe3Al (near β)

この合金はTIMET社で開発された高強度高靱性合金で飛行機の強度部材に適用を考えている。 β 鍛造では針状組織となり高靱性を示す。他方、 β 鍛造では等軸晶組織を呈し高強度と延性に優れる。この合金の欠点は鋳塊製造時の凝固時にFeの偏析が生じる危険性がある ($k=0.5$ 程度)。従って、凝固偏析も軽減される CC-HDR の新プロセスは極めて魅力ある製造法となる。

図6は種々の温度における真応力-真歪み曲線を示す ($\dot{\epsilon}=5/s$)。873Kの曲線は $\alpha + \beta$ 域の代表的なデータであり加工硬化した後に破断する型である。973K以上の温度では全て動的回復型に属し、延性も良好である。真応力の歪み速度依存性は図7に示す。

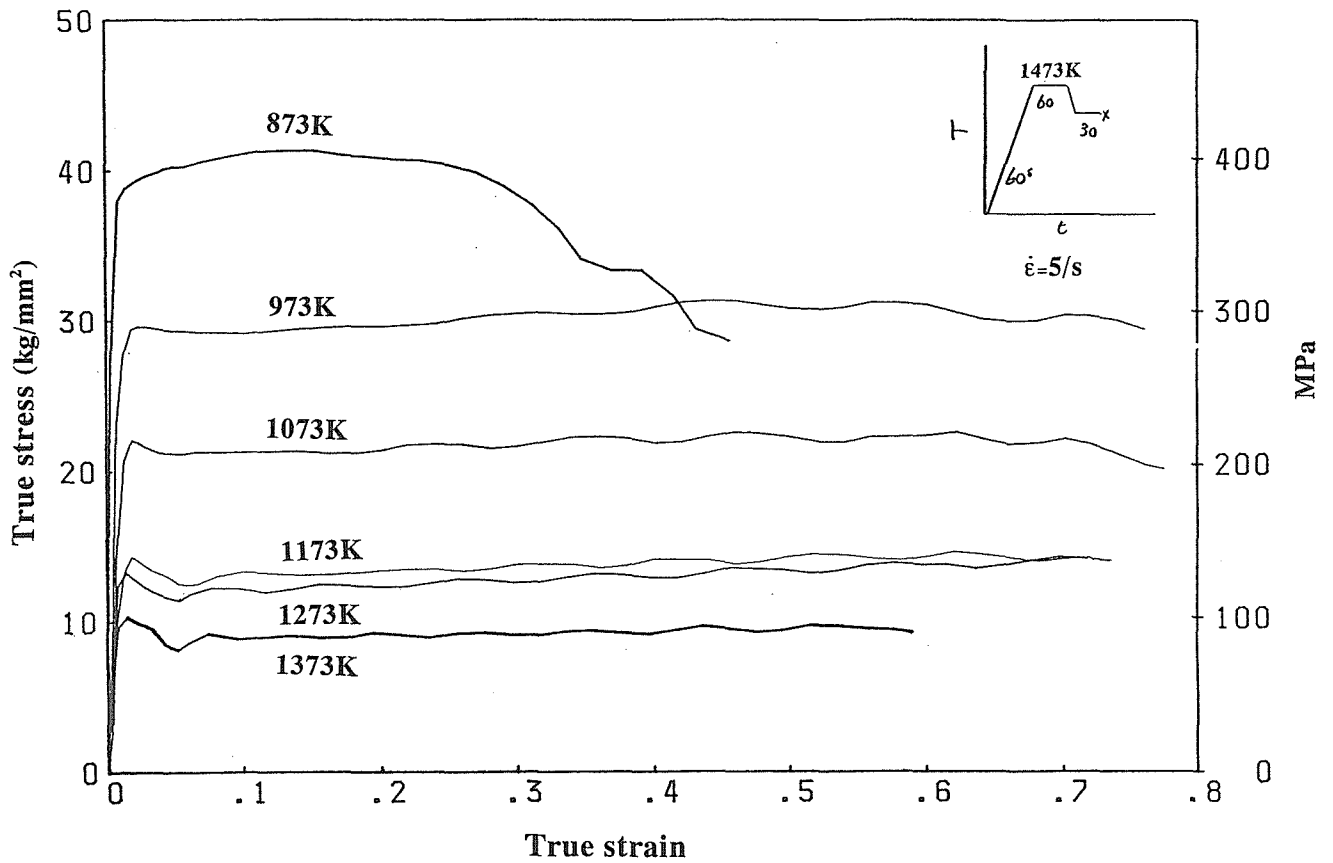


図 6 True stress-true strain curves at $\dot{\epsilon}=5/s$ Ti-10V-2Fe-3Al

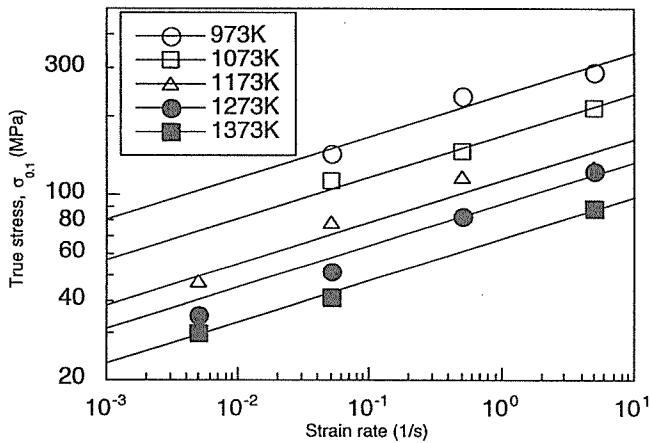


図7 Strain rate dependence of true stress in Ti-10V-2Fe-3Al

3. 3 Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al (β)

高強度と冷間加工性に優れた合金である。図8は種々の温度における真応力—真歪み曲線を示す ($\dot{\epsilon}=5/s$)。さらに、図9には真応力の歪み速度依存性を示す。図10には熱間延性RAの歪み速度依存性を示す。900Kから1150Kの間で延性が低下しているがこれは粗大粒の粒界に変形が集中しているためであり、この領域では粒界破壊も観察される。従っ

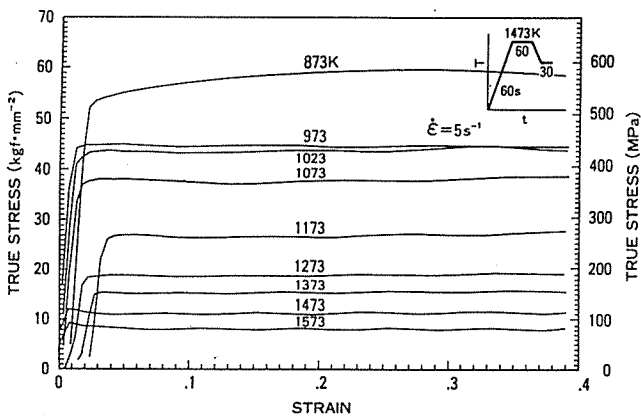


図8 True stress-true strain curves at $\dot{\epsilon}=5/s$ in Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al

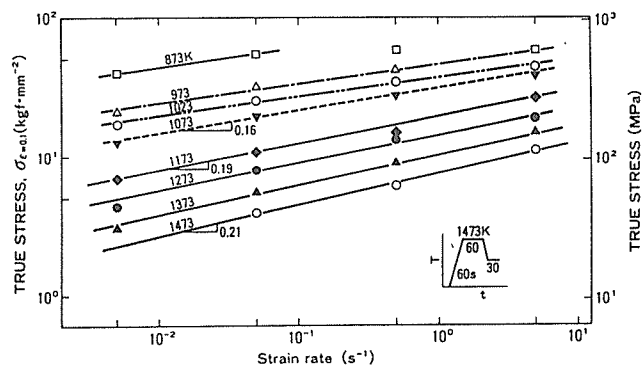


図9 Relationship between true stress at $\epsilon=0.1$ and strain rate in the beta forged Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al

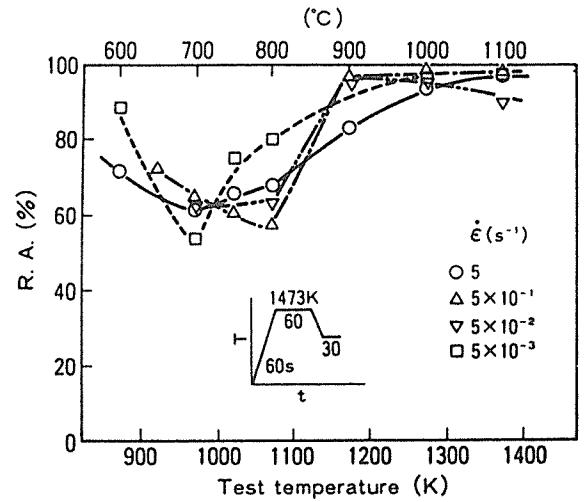


図10 Effect of strain rate on the hot ductility of beta forged Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al

て、熱間脆性の一種であるが、RAの絶対値は50%以上あり他の合金に比べると延性は良好である。

3. 4 NiTi

引張強度と延性の温度依存性を図11に示す。他の合金に比べて引張強度は高い値を示すが、熱間延性は良好で融点近傍の1400KまでRAは80%以上の値を示す。

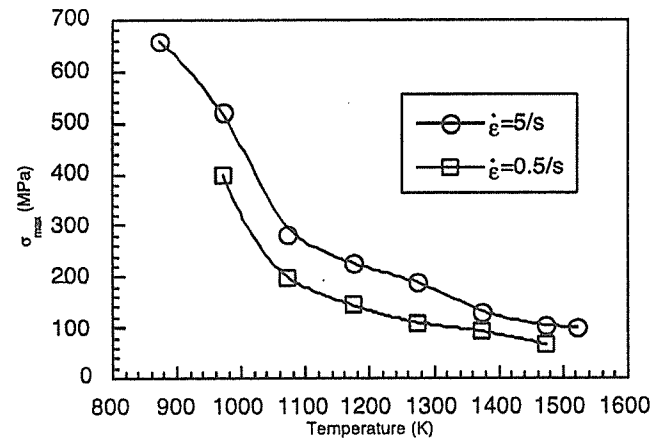
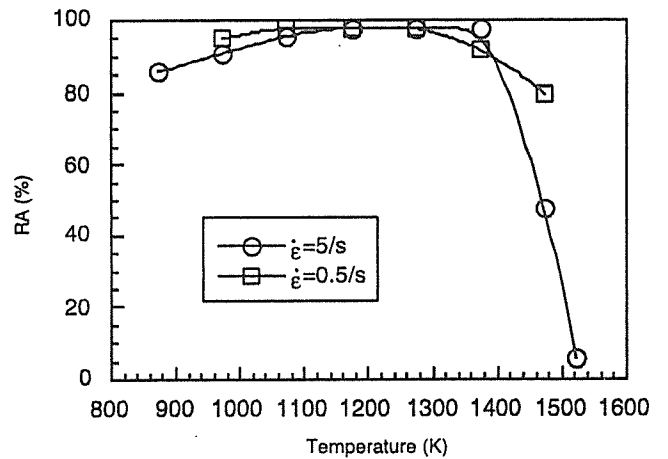


図11 The change of RA and σ_{max} against test temperature at $\dot{\epsilon}=5/s$ in NiTi alloy

3. 5 歪み速度依存性指数、m 値、変形の活性化エネルギー、Q の導出

チタン合金の高温域における変形様式を考察するために Sellars ら⁽⁷⁾ が導いた高温変形構成方程式 (1) を用いて解析する。

$$\dot{\epsilon} = A f(\sigma) \exp(-Q/RT) \quad (1)$$

応力関数、 $f(\sigma)$ 、は式 (2)

$$f(\sigma) = B \sigma^m \quad (2)$$

ここに、A, B は定数。これらより m および Q は以下のようになる。

$$m = 1/m^* = d \ln \sigma / d \ln \dot{\epsilon} \quad (3)$$

$$Q = R d \ln \dot{\epsilon} / d (1/T) \quad (4)$$

これらの式を用いて算出したチタン合金の物性値を表2に示す。m = 0.1 ~ 0.2 の値は変形が母相の転位運動によることを意味する。また、Q = 230 kJ/mol は β 相中での Ti の自己拡散の活性化エネルギーに等しい。Ti-6Al-4V の $\alpha + \beta$ 域での値が大きい理由は明確ではない。この合金ではこの領域で超塑性特性も発現することからその現象も拾っているかも知れない。

表 2 Strain rate sensitivity coefficient and activation energy for titanium alloys

Alloys	Range	m	Q(kJ/mol)
Ti-6Al-4V	β		268
Ti-6Al-4V	$\alpha + \beta$		596
Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al		0.20	253 ± 10
Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo		0.05 ~ 0.10	212
Ti-10V-2Fe-3Al	β	0.15	220

4. 考 察

真応力—真歪み曲線の解析から β 域では動的回復型の変形を行い、延性は良好なことがわかった。構成方程式による変形機構の解析の結果、 β 域での変形は母相中での転位の運動に基づき、その活性化エネルギーは Ti の拡散の活性化エネルギーと同等であった。一方、熱間延性については調べた全ての合金について β 域での延性は極めて良好であった。これは炭素鋼と違い、チタン合金は高純度であり、この温度域では粒界に析出する元素もなく従って II 領域脆性は存在しないものと考察される。しかしながら、Ti-6-2-4-2 では 900K から T_β の温度域に脆化域が存在する。この脆化は既に報告しているが、 α 合金や $\alpha + \beta$ 合金でも存在し、脆化の原因は β 粒界に沿って生成する α 相の周りの強度の低い β 相に歪みが集中するために生ずる異相界面での脆化で本質的なものである。脆化の軽減策としては β 粒を細粒化、 β 域からの急冷などがあげられるが連続鋳造などのプロセスを考えた場合にはこのような対策は成立しにくい。従って、この温度域を避けた操業をすることが賢明である。すなわち、連続鋳

造操業において曲げ応力のかかる温度を T_β 以上の高温操業にすることである。なお、目下、国内でも開発中のストリップキャストはチタン合金の製造に好ましいプロセスである。

引 用 文 献:

- 1) H.G.Suzuki, S.Nishimura, S.Yamaguchi: Trans.Iron Steel Inst., Jpn.22 (1982) ,48.
- 2) H.G.Suzuki, S.Nishimura, Y.Nakamura: Trans.Iron Steel Inst., Jpn.24 (1984) ,54.
- 3) H.G.Suzuki, S.Nishimura, J.Imamura, Y.Nakamura: Trans.Iron Steel Inst., Jpn.24 (1984) ,54
- 4) Y.Kaieda: Proc.1st US-Japan workshop on combustion synthesis, 1990
- 5) H.S.Ferguson: Proc. 7th Physical Simulation of Casting, Hot Rolling and Welding (1997) 1.
- 6) H.G.Suzuki and D.Eylon: Materials Science and Engineering, A243 (1998) ,126.
- 7) M.Sellars and W.J.McG.Tegart: Mem.Sci.Rev.Met.,63 (1966) ,731.

燃焼合成反応の研究

人当研究費研究
燃焼合成研究チーム
海江田義也、小黒 信高
平成8年度～平成10年度

要 約

従来法による金属間化合物の製造上の難点を克服し、しかも性能とコストの点で従来法と競合し得る製造法として、素粉末を原料とし、化学反応を基本とする燃焼合成法を用いた金属間化合物の新製造法の開発を継続した。化合物の構成元素間の生成熱を利用する燃焼合成法では、マクロ的に材料を溶解することなく化合物を合成できるので、るつば材との反応を避けることができ、重力偏析の無い均質な素材を作ることが原理的に可能であることが実証されている。本研究で開発した燃焼合成法を利用した製造技術は金属間化合物の製造の非常に有力な手段であることが製造実績で証明されているので、金属間化合物の実用化を達成する最も有望な製造法となることが期待できる。ただし、金属間化合物そのものの活発な利用が実現しないと、製造法の発展はありえない。燃焼合成法で、相当数の種類の金属間化合物が製造可能である。しかし、燃焼合成法では、合成後の相対密度は原料粉末の相対密度と同程度であるので、HIPなどによって高密度化して、バルク材を製造する必要があり、このコストが無視できなかった。本研究では、対象とする金属間化合物として軽量高温構造材料の候補として有望視されている γ -TiAlを主体とした材料の燃焼合成の研究を行った。また、高密度化する手段としては、プラズマ活性化焼結法を採用し、この方法と燃焼合成法の組み合わせの妥当性を探った。TiAlの機械的性質を向上させるために、Mnを添加させることが行われているが、対酸化性を悪くすると言われている。そこで本研究では、燃焼合成法で製造したTiAl-Mnをプラズマアーク焼結法で焼結して、酸化試験を行い、従来法によるものと比較し、燃焼合成法によって製造した場合の特徴を研究した。燃焼合成法によって製造した場合、従来のアーク溶解法によって作成されたものと同等または、多少良い成績がでた。しかも、従来法の様に、HIPなどの完全ではあるが、非常に高級なプロセスを使わないで、簡便なプラズマ活性化焼結法で固化できた試料で良い結果がでたことはこの燃焼合成法の用途が更に広がることが期待できる。

1 緒 言

本研究では、燃焼合成反応を基礎から解明するために、固体粉末間の反応現象を調べ、原料粉末の組み合わせと性質と反応との関係を明らかにし、固体の化学反応の基本を更に詳しく把握するとともに、燃焼合成によって製造した材料の性質を研究することを主要な目標としている。燃焼合成法で製造した合成物の物理的、機械的性質を調べ、データを蓄積して燃焼合成法プロセスの更なる進歩・発展をはかることは重要である。研究の対象となる元素の組み合わせや、成分比の変化と燃焼合成の関係を明らかにする。液相の関与する系や気相の関与する系、成分比が最終性能に影響を及ぼす組み合わせなどに注目して、反応の基本を明らかにする。燃焼合成法で製造した合成物を解析し、化学反応、熱伝達、反応の伝播、物質輸送等の合成挙動を解明し、固体の化学反応とその伝播、合成に関する理解を更に深めるとともに、データを蓄積して、実際のプロセスで製造される材料の性能の向上に反映させる。

本研究では従来法による金属間化合物の製造上の難点を克服し、しかも性能とコストの点で従来法と競合し得る製造法として、素粉末を原料とし、化学反応を基本とする燃焼

合成法を用いた金属間化合物の新製造法の開発を継続した¹⁻³⁴⁾。化合物の構成元素間の生成熱を利用する燃焼合成法では、マクロ的に材料を溶解することなく化合物を合成できるので、るつば材との反応を避けることができ、重力偏析の無い均質な素材を作ることが原理的に可能であることが実証されている¹⁻¹⁸⁾。本研究で開発した燃焼合成法を利用した製造技術は金属間化合物の製造の非常に有力な手段であることが製造実績で証明されている³⁰⁾ので、金属間化合物の実用化を達成する最も有望な製造法となることが期待できる。ただし、金属間化合物そのものの活発な利用が実現しないと、製造法の発展はありえない。燃焼合成法で、相当数の種類の金属間化合物が製造可能である。しかし、燃焼合成法では、合成後の相対密度は原料粉末の相対密度と同程度であるので、HIPなどによって高密度化して、バルク材を製造する必要があり、このコストが無視できなかった。

本研究では、対象とする金属間化合物として軽量高温構造材料の候補として有望視されている γ -TiAlを主体とした材料の燃焼合成の研究を行った。また、高密度化する手段としては、プラズマ活性化焼結法³⁵⁻³⁷⁾を採用し、この方法と燃焼合成法の組み合わせの妥当性を探った。TiAlの機械的性質、特に延性を向上させるために、Mnを添加させることが

行われているが、対酸化性を悪くされている³⁸⁾。そこで本研究では、燃焼合成法で製造したTiAl-Mnをプラズマアーク焼結法で焼結して、酸化試験を行い、従来法によるものと比較し、燃焼合成法によって製造した場合の特徴を研究した。なお、比較検討材料として、Mnを加えない化学量論組成のTiAlも全く同様の条件で実験した。

2 実験方法

2.1 原料と調整

本実験で使用したTi、Al、Mnの原料粉末の化学分析値を表1に示す。Tiの製造メーカーは、住友シチックス株式会社、Alは東洋アルミニウム株式会社、Mnは東洋曹達工業株

式会社製である。3種類の原料粉末は、ふるって45 μm以下の粉末のみを使用した。原料は所望の成分となるように秤量した後、ポリウレタンポットとポリウレタンボールを用いてアルゴンガスに封じて、乾式混合した。原料は9kg/バッチで12時間混合した。比較用のTiAlも同様に実験した。

2.2 燃焼合成実験

燃焼合成は図1に示す黒鉛るつぼに原料混合粉末を充填して行った。燃焼合成の環境は1×10⁻⁵Torr以下の真空中で行った。充填量は9kgである。図に示すようにるつぼの上部の壁からモニター用熱電対を差し込んで、温度の測定を行った。粉末の温度を直接測定することはできないが、予熱の温度と、燃焼合成が成功したかどうかを感知することは

表1 原料粉末の化学分析値 (質量%)

	Ti	Al	Mn	Fe	Si	Cl	Mg	N	C	Cu	P	S	H	O
Ti粉末	99.4up		0.001	0.017	<0.010	0.018	0.006	0.005	0.006				0.020	0.34
Al粉末		99.991		0.004	0.004					0.001				
Mn粉末			99.96	0.010	0.002				0.004		0.0001	0.023		

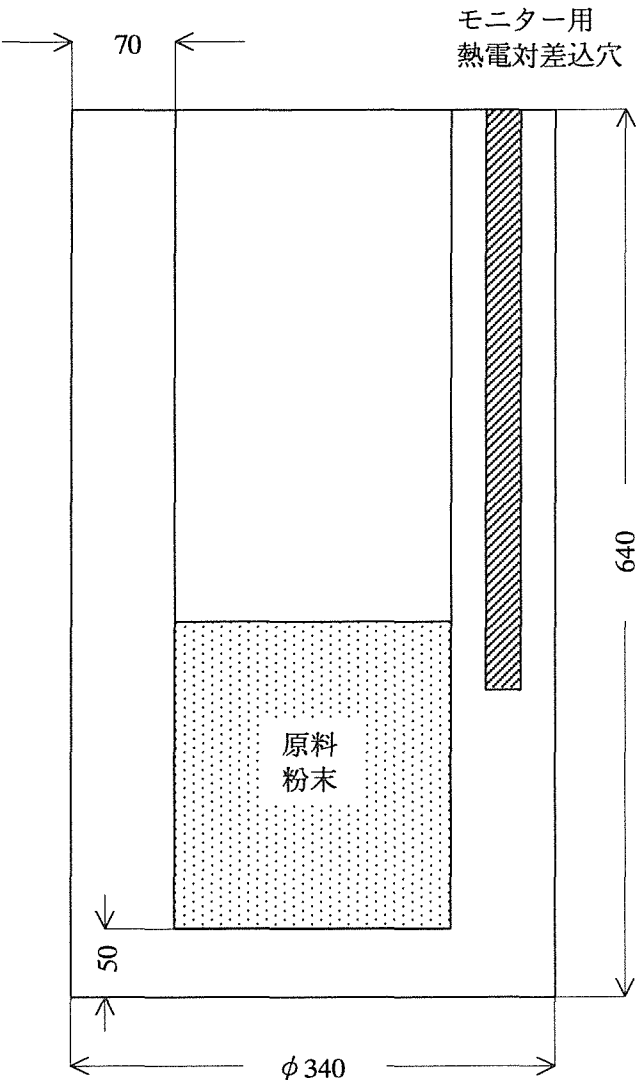


図1 燃焼合成用黒鉛容器

できる。燃焼合成の温度履歴は、図2に示すように4時間かけて昇温し、430℃に4時間保持して、粉末を乾燥させるとともに昇華性の不純物を除去した後、電気スパークで原料混合粉末の上部を1秒間加熱して、燃焼合成の反応を開始させた¹⁻¹¹⁾。なお、TiAlの生成熱はΔH=-75kJ/molである¹⁰⁾。モニター用の熱電対で燃焼合成が起こったことを確認した後は、炉の電源を遮断して真空中で冷却し、実験開始24時間後に燃焼合成装置から取り出した。取り出した合成粉末は、軽く焼結した状態であるので、これをグローブボックス中で軽く砕き、アルゴンガス雰囲気中の乾燥状態で再びポリウレタンのポットとボールで粉碎した。比較用のTiAlも同様に実験した。

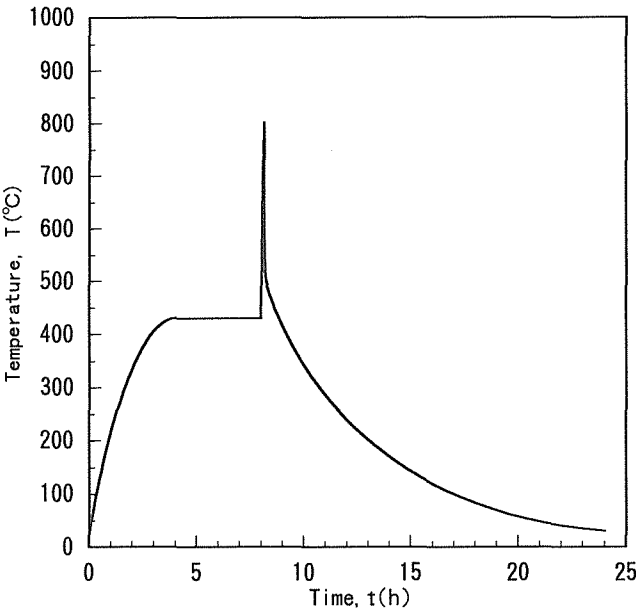


図2 燃焼合成実験の温度履歴

2.3 プラズマ活性化焼結の実験

本実験では、燃焼合成によって作成した試料粉末を放電焼結法の一つであるプラズマ活性化焼結法（PAS：Plasma Activated Sintering）³⁵⁻³⁷⁾によって焼結し、固化した。本研究では、ソディック社製のPAS-P10-0023を用いて焼結を行った。使用した型は電極棒用グラファイトから削りだしたもので、寸法は外径:45mm、内径：20mm、高さ 40mmの円筒形である。この型に試料粉末を装填し、上下からピストンで粉末を圧縮しつつ焼結するのである。焼結直後に、試料の比重をMirage ED-120Tの比重計で測定し、焼結の進行程度を判定した。

2.4 試料の酸化実験：

試料の高温酸化に及ぼす製造方法の影響を調べるための、等温酸化実験を行った。試料雰囲気は大気中である。試験温度は1173K、5時間ごとに試料を電気炉から取り出し、重量を測定する方法で行った。比較試料として、同一の原材料からアーク溶解法で作成したTiAl-Mn材とアーク溶解した化学量論組成のTiAlの酸化実験も行った。

3 実験結果と考察

3.1 燃焼合成した TiAl-Mn 粉末

燃焼合成したTiAl-Mn粉末を分析した結果を表2に示す。実験に使用した粉末の粒度をレーザ回折式粒度分析計（マイクロトラック）で分析した結果を図3に示す。粉末の平均体積径は29.97 μ m、累積50%粒径は29.66 μ mであった。

表 2 燃焼合成によって製造した TiAl-Mn の化学分析値（質量%）

元素 含有量	Ti	Al	Mn	Fe	Si	O
	62.7	33.8	3.01	0.024	0.016	0.40

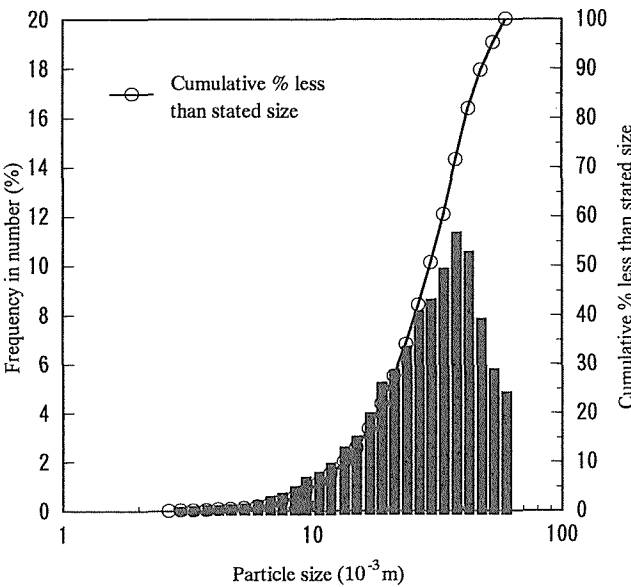


図 3 燃焼合成法で製造した TiAl-Mn 粉末の粒度分布

体積比表面積は0.260m²/cm³であった。図4に主な原料であるTiとAl粉末及び燃焼合成で製造したTiAl-Mn粉末のX線回折結果を示す。図5には、燃焼合成したTiAl-Mn粉末のX線回折結果のピークからこの粉末が主として、TiAlから構成されており、一部AlTi₃から成り立っていることが示されている。

3.2 プラズマ活性化焼結した試料

試料は、15g ずつ 10 回焼結をした。全部健全に焼結できていた。そのうちの1 試料を酸化実験に用いた。その試料のPAS焼結の条件は、以下の通りであった。焼結雰囲気：大気中、焼結時の圧力：300kg/cm²、焼結温度：1,200℃、焼結時間：280 秒、焼結時の試料の縮み量＝10.7mm、焼結後に測定した比重：3.91。TiAlの密度は3.7～3.9と報告されている³⁹⁾ので、ほぼ、真密度に近い程度まで焼結できていると考えられる。比較用のTiAlも同様に実験したが、その比重は3.76であった。

3.3 試料の等温酸化曲線

実験した試料の等温酸化曲線を図6に示す。Mnを加えた本試料は、比較用の化学量論組成のTiAlに比べて対酸化性が悪いことが明瞭である。しかし、Mnを添加した試料での比較では、30時間程度までは差が明瞭ではないが、30-50時間の酸化実験では、明らかに燃焼合成とプラズマ活性化焼結で作成した試料の方が酸化増量が少なく、同一原料を用いても、製造法によって対酸化性に差がでてくることがはっきりした。その差はあまり大きくはないが、燃焼合成法

によれば、原料の比重差に無関係に試料作成できるのに対し、溶解法では重力偏析がさけられないことが原因であろう。今回の試料は15gと小さいものであったが、もっと大きな試料になれば、その差はもっと大きかったと思われる。プラズマ活性化焼結法の焼結機構は、未だに正確なところは不明であるが、その焼結機構は、およそ次のように説明されている³⁵⁾。粉体に直接電圧を加えると、粉体粒子間のマイクロ放電が起こってプラズマが発生する。このプラズマの衝撃により、粒子の表面の酸化被膜や吸着ガスなどの不純物が蒸発する。同時に、粒子表面に熱やひずみのエネルギーが蓄積して活性化される。続いて直流に高周波を重ねた電源を使って、活性化した粒子間の接触部にジュール熱を発生させ、熱拡散を起こさせる。この時、電圧による電界拡散が平行して生じるので、短時間に焼結できると説明されている。放電焼結の機構を直接に調べることは非常に困難であるので、正確にこのような機構で焼結が起こっているかどうかは断言できないが、焼結の経験は蓄積されており、非常に簡

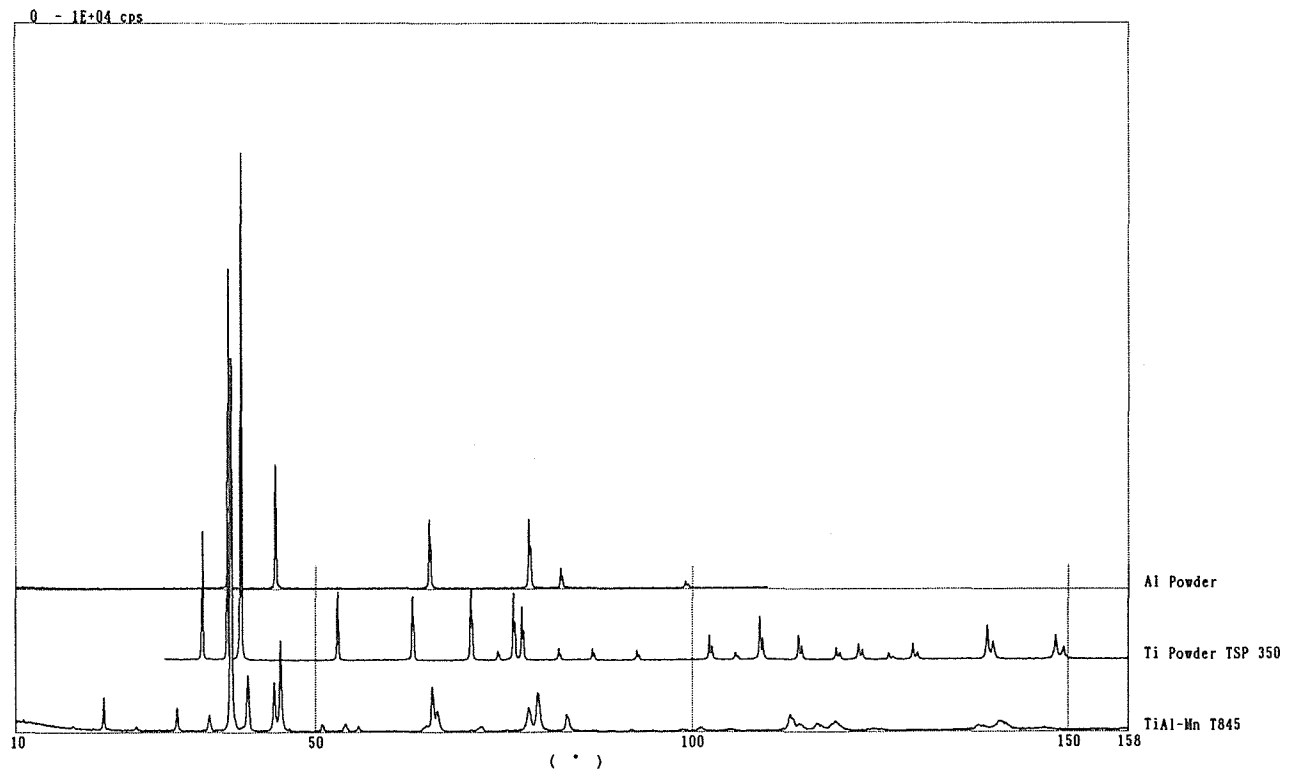


図4 主原料のTiとAl粉末、及び燃焼合成法で製造したTiAl-Mn粉末のX線回折結果

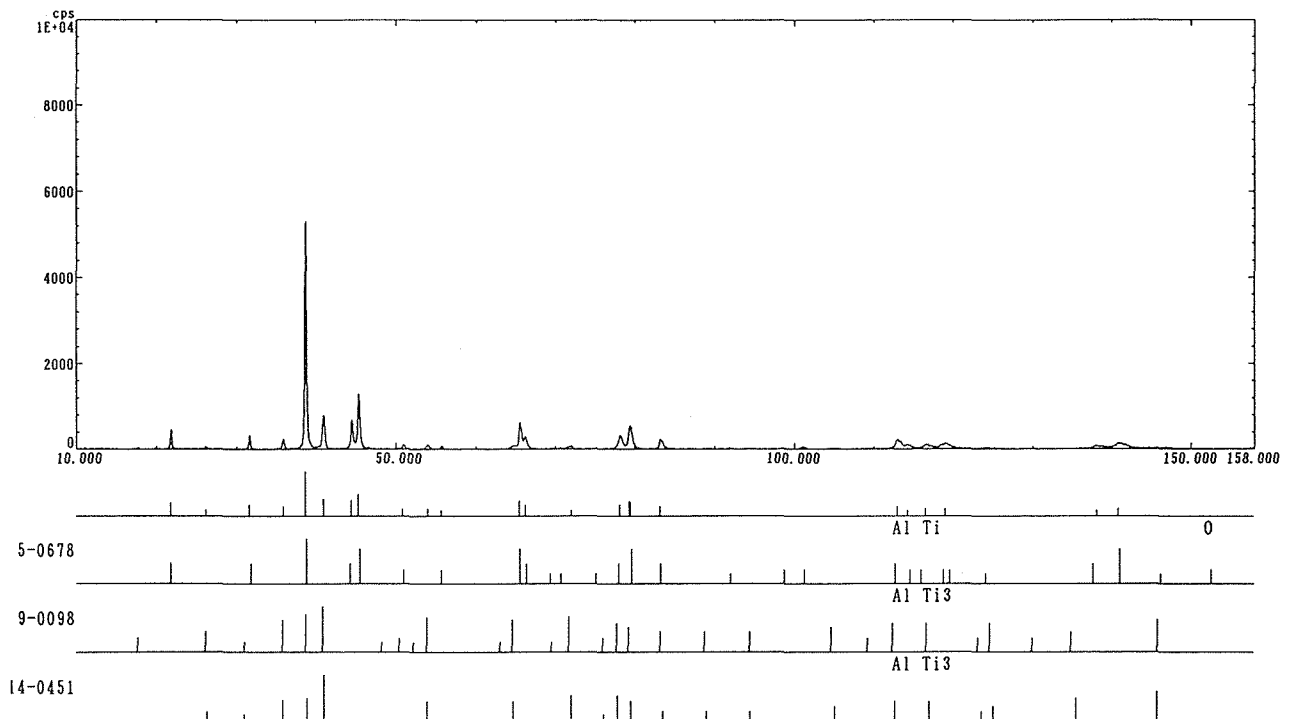


図5 燃焼合成法で製造したTiAl-Mn粉末のX線回折定性分析結果

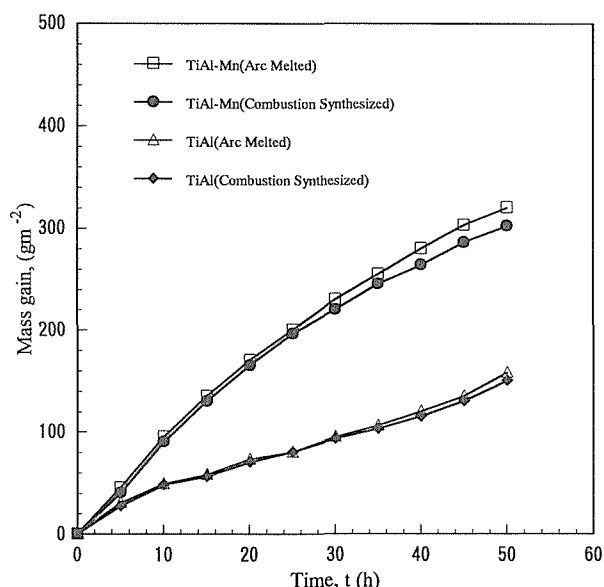


図6 燃焼合成法で製造したTiAl-Mnの等温酸化曲線

単に短時間に焼結できる。

従って、今までTiAl系金属間化合物を燃焼合成法で製造した場合は、必ず熱間等方圧プレス(HIP)で焼結固化してバルク材を製造していた。この方法はきわめて確実な方法であるが、時間と手間がかかり、そのコストは非常に高価であった。これに比べて、本研究で採用したプラズマ活性化焼結法では、わずか数分で真密度まで焼結固化できるので、大変に簡便で、低コストの焼結法である。金属材料技術研究所で開発した燃焼合成法とプラズマ活性化焼結法の組み合わせによって、金属間化合物製造への利用の範囲が広がることが予想される。

4 結 言

本研究では、燃焼合成反応を基礎から解明するために、反応現象を調べ、データを蓄積して燃焼合成法プロセスの更なる進歩・発展をはかるとともに、燃焼合成によって製造した材料の性質を向上させることを主要な目標として研究を行った。その一環として、軽量高温構造材料の候補として有望視されている γ -TiAlを主体とした材料の機械的性質を向上させるために、Mnを添加させたTiAl-Mnを燃焼合成法で製造し、プラズマ活性化焼結法で固化して、酸化試験を行い、従来法によるものと比較した結果、燃焼合成法によって製造した場合、従来のアーク溶解法によって作成されたものと同等または、多少良い成績が得た。しかも、従来の様に、HIPなどの完全ではあるが、非常に高級なプロセスを使わないで、簡便なプラズマ活性化焼結法で固化できた試料で良い結果が得たことはこの燃焼合成法の用途が更に広がることが期待できる。

参 考 文 献

- 1) 海江田義也、尾家正、志手秀司：日本国特許 登録第1816876号。
- 2) 海江田義也、太田口稔：日本国特許 登録第1790370号。
- 3) 海江田義也、尾家正：日本国特許 登録第1969154号。
- 4) 海江田義也、尾家正：日本国特許 登録第1775865号。
- 5) 海江田義也、尾家正：日本国特許 登録第1802087号。
- 6) 海江田義也、太田口稔、小黑信高、尾家正：日本国特許 登録第1990250号。
- 7) 海江田義也：日本国特許 特開平10-202639。
- 8) 海江田義也：日本国特許 特開平10-317117。
- 9) 海江田義也：米国特許出願09/010,791。
- 10) 海江田義也：日本国特許 特願平10-193478。
- 11) 海江田義也：日本国特許 特願平10-193479。
- 12) 海江田義也：塑性と加工28(1987)3-8。
- 13) Y.Kaieda: SINTERING '87 vol.1 (1988)557-562。
- 14) Y.Kaieda: MRS Int'l. Mtng. on Adv. Mats. vol.9 (1989)623-628。
- 15) Y.Kaieda: J.Am. Ceram.Soc., (1989)1047-1049。
- 16) Y.Kaieda, M.Nakamura, M.Otaguchi, N.Oguro: Proc. 1st US-JAPAN Workshop on Combust. Syn.(1990)207-217。
- 17) Y.Kaieda, M.Otaguchi, N.Oguro: Combustion and Plasma Synthesis of High-Temperature Materials (1990) 106-113。
- 18) 海江田義也：熱処理31(1991)15-22。
- 19) 海江田義也、太田口稔、小黑信高：金属材料技術研究所報告集12(1991)113-120。
- 20) 海江田義也、その他：日本金属学会会報30(1991)554-556。
- 21) 海江田義也、尾家正：ニューセラミックス(1992)87-92。
- 22) 海江田義也：金属(1992)76-81。
- 23) Y.Kaieda, M.Otaguchi, N.Oguro: Int. J. Self-Prop. High-Temp. Synth. 1(1992)246-256。
- 24) 海江田義也、太田口稔、小黑信高：金属材料技術研究所報告集14(1993)149-151。
- 25) S.E.Niedzialek, G.C.Stangle, Y.Kaieda: J.Mater.Res. 8 (1993)2026-2034。
- 26) Y.Kaieda: Proc.1993 Powd.Met. World Congress, (1993) 395-400。
- 27) 海江田義也：日本セラミックス協会誌、3(1994)203-205。
- 28) E.Niedzialek, G.C.Stangle, Y.Kaieda: Int.J.Self-Prop. High-Temp. Synth. (1993) 269-280。
- 29) 海江田義也、その他：金属材料技術研究所報告集15 (1994)225-234。
- 30) Y.Kaieda: Advanced Synthesis and Processing of Composites and Advanced Ceramics, 56 (1995)27-38。
- 31) 海江田義也：まてりあ、35(1996),613-615。

- 32) 海江田義也、太田口稔、小黒信高：金属材料技術研究所報告集 19(1997)103-110.
- 33) 海江田義也：粉体および粉末冶金 vol.46, No.1 (1999) 9-15
- 34) Y.Kaieda: Journal of Materials Synthesis and Processing, vol.7, No.2(1999) 67-82.
- 35) 柳沢平、畑山東明、松木一弘：まてりあ、33(1994)1489.
- 36) K.Inoue: US Patent No.3,241,956 March, (1962).
- 37) K.Inoue: US Patent No.3,250,892 May, (1966).
- 38) S.Taniguchi, T.Shibata: Intermetallics 4(1996)S85-S93.
- 39) 「金属間化合物素形材」素形材センター、平成 6 年、23.

研 究 発 表

(誌上)

- 1) 燃焼合成法による金属間化合物製造の現況と展望、海江田義也、まてりあ、35(1996),613-615.
- 2) 高圧成形用超伝導材料原料粉末の諸特性に関する研究、海江田義也、太田口稔、小黒信高、和田仁、伊藤喜久男、黒田恒生、金属材料技術研究所報告集18(1996)143-154.
- 3) 固体の化学反応と伝播、合成に関する研究、海江田義也、太田口稔、小黒信高、金属材料技術研究所報告集 19(1997)103-110.

- 4) 微小重力下での窒化反応によるチタンの微視組織、海江田義也、粉体および粉末冶金 vol.46, No.1 (1999) 9-15
- 5) Morphology Change in Optical Microscopic Microstructure of Titanium by Nitriding Reaction and Combustion Synthesis Under Normal and Microgravity、Y.Kaieda、Journal of Materials Synthesis and Processing, vol.7, No.2 (1999) 67-82.

特 許

- 1) セラミックスチューブの製造方法、海江田義也、特開平 10-202639、平成 9 年 1 月 22 日、特許第 2997759 号、平成 11 年 11 月 5 日
- 2) 形状記憶材料の製造方法、海江田義也、特開平 10-317117、平成 9 年 5 月 19 日
- 3) Making of Ceramic Tube、海江田義也、米国特願 09/010,791、平成 10 年 1 月 22 日、米国特許第 5,972,274 号、平成 11 年 10 月 26 日
- 4) 金属間化合物の製造方法、海江田義也、特願平 10-193478、平成 10 年 7 月 8 日、特開 2000-26927、平成 12 年 1 月 25 日
- 5) 金属間化合物の製造方法、海江田義也、特願平 10-193479、平成 10 年 7 月 8 日、特開 2000-26925、平成 12 年 1 月 25 日

ミクロ細孔の制御と利用に関する基礎研究

基盤研究
プロセス制御研究部
目 義雄、小澤 清、打越哲郎、鈴木 達、大野 悟、
奥山秀男、江口美佳*、Benjamin Hatton**、袖山研一***
平成 8 年度～平成 1 0 年度

要 約

ミクロ細孔として、微粒子集合体からなるものと、層間化合物の構造中に存在するものを取り上げる。微粒子を利用した任意サイズの細孔を有する多孔質体あるいは大比表面積を有する多孔質体、構造中に細孔が存在する層間化合物の層間を利用した機能特性の優れた材料を創製することを目標とし、以下の結果を得た。

(1) 微粒子固化による細孔制御と利用

微粒子の凝集状態に応じて、次の 2 つの手法により、多孔質体を作成した。弱く凝集した微粒子に対しては、コロイド化学的手法を用いて成型し、細孔径の制御された多孔質体を作成した。強く凝集した微粒子に対しては、放電焼結を利用した大比表面積多孔質体を作成した。また、微粒子と微粒中空体との複合化により、軽量、高機能の多孔質体作成が可能であることを示した。

(2) 層間化合物空間を利用した材料合成と電気的性質

バナジウム酸化物系の層間に有機物が挿入された $(\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3)[\text{V}_4\text{O}_{10}]$ から有機成分を熱的に脱離させると、その層間にリチウムの挿入が可能であり、リチウム挿入量が増加することを示した。また、従来と異なった方法によるアモルファスアンチモン酸の合成方法を見出し、それについてのキャラクタリゼーションを行なった。更に、アモルファスアンチモン酸膜、立方晶アンチモン酸の無配向膜、及び(111)配向膜を独自の方法で作製し、すぐれたプロトン伝導特性を示すことを明らかにした。

1 緒 言

本研究では、ミクロ細孔として、微粒子集合体からなるものと、層間化合物の構造中に存在するものを取り上げた。前者は、微粒子の分散状態に応じて、2 つの手法により、多孔質体の作成を試みた。即ち、弱く凝集した微粒子に対しては、コロイド化学的手法を用いて成型し、細孔径の制御された多孔質体を、強く凝集した微粒子に対しては、放電焼結を利用した大比表面積多孔質体の作成を目標とした。さらに、微粒子と微粒中空体との複合化により、軽量、高機能の多孔質体の作成を試みた。後者は、構造中に細孔が存在する層間化合物について、その層間に異種元素を挿入あるいは特定のイオンのみ移動可能な層間を利用し、機能特性の優れた材料を創製することを目標とした。

2 微粒子プロセッシングによる多孔質体の作成

2.1 はじめに

微粒子を出発として多孔質体を作成する際に、微粒子の凝集状態により、次の 2 つの手法を検討した。ファンデルワールス力などによる弱い凝集の微粉体は、液中での超音

波照射やミリング操作によりある程度単分散・凝集を制御させることができる。この場合、後述するコロイドプロセスを利用することにより、細孔分布を制御した多孔質体の作成が可能である。一方、金属微粒子など強固に凝集したものでは、液中に単分散させることは困難である。この場合、微粒子の持つ大きな比表面積を保ったまま多孔質体化する手法が考えられる。その手段として、短時間に直流パルス電流を印加し、加圧焼結を行う手法 (PAS 焼結) を用いることにより、多孔質体を作成を試みた。

表 1 コロイドプロセスの手法とそのメカニズムによる分類

方法	作用する力	動かないもの	動くもの
鑄込み成形 (Slip Casting)	毛管吸引力	粒子イオン	溶媒
加圧／減圧 鑄込み成形法 (Pressure Filtration / Vacuum Casting)	毛管吸引力 and/or 加圧力 and/or 吸引力	粒子イオン	溶媒
遠心成形法 (Centrifugal Sedimentation)	遠心力	イオン	粒子 溶媒
テープキャスト (ドクターブレード法) (Tape Casting)		溶媒 粒子イオン	
電気泳動法 (Electrophoretic Deposition)	電気的水和力 電気化学的力	溶媒	粒子イオン

* 現在：茨城大学、
** 現在：University of Toronto
*** 鹿児島県工業技術センター

本研究で用いたコロイドプロセスの手法を表1に示した¹⁾。スリップキャストは、最も広く用いられる方法であり、吸質性のある型にサスペンションを流込み着肉層を得る方法である。プレッシャーフィルトレーション及び減圧鋳込成形は、いずれもスリップキャスト時のケーキ濾過速度を増大させる目的で、サスペンションの加圧または多孔質型の外部より濾液の吸引を行う方法である。遠心沈降成型はサスペンションに遠心力を与え粒子を沈降・堆積させる方法であり多孔質の型を必要としない。テープキャストは、サスペンションをドクターと呼ばれるナイフエッジから流出させるとともにそれをキャリアフィルム上に受けながら移動させ、シート状の膜を成形する方法であり、積層膜の作製にも適した方法である。EPD法は、帯電した粒子自身が外部より印加した電場の作用を受け基板上へ移動・堆積するため、他の手法では成形に時間を要する微粒子系に適した手法である。ここでは、紙数の都合で、スリップキャストでの結果のみを紹介する。

コロイドプロセスでは、成形体の良否が如何に分散したサスペンションを作製できるかにかかっていると言っても過言ではない。分散を考える上で重要な因子は、粉体の粒径に依存するファンデルワールス力と粉体表面の電荷である。ここでは、主に、粒子表面に高分子電解質を吸着させる方法を用いた。この場合、ポリマー側鎖の解離による静電反発の効果とポリマー自体の立体反発効果が期待でき、多元系への適用も可能である²⁾。

2.2 実験方法

用いた試料は次節に示す。本研究での主な実験手法は、以下の通りである。

- (1) 高分子電解質として、ポリメタクリル酸あるいは、ポリカルボン酸を用い、粘度が最少になる添加量を各粉末に対して決定し、分散した。ここで、粘度の測定は、コーンプレート型粘度計を用い、25℃で行なった。サスペンションは、攪拌しながら超音波照射 (600 W, 20 kHz; 島津 USP-600) を約10分間行うことにより分散させ、一昼夜攪拌後、石膏型に流し込みスリップキャストした。
- (2) 成形体の細孔分布は、水銀ポロシメーターで測定し、水銀の表面エネルギー 0.48 N/m、接触角 140 度の値を用いて算出した。成形体および焼結体の密度は、それぞれケロシン、蒸留水を用いたアルキメデス法で測定した。
- (3) セラミックサスペンションの場合、粒径が 10 nm 以上では、最も大きな相互作用ポテンシャルは重力による沈降である。従って、分散したサスペンションは、密度差、粒径差により、沈降速度に違いが生じ、多元分系の場合組織の長距離不均一が起こる。そこで、水に対する粉体の体積分率を 30% 以上にすることにより、これを防止した。
- (4) サスペンション中の粒子の表面電位および粒径を測定

することにより、分散・凝集特性を評価した。化学結合した凝集粒子あるいは金属微粒子では、コロイドプロセスによる細孔粒径制御は困難であり、この場合、放電焼結による大比表面積多孔質体の作成に目的を絞った。尚、放電装置の概略は、次節に記す。

2.3 結果および考察

アルミナ (大明化学製, TMDR: 粒径 100 nm) とジルコニア (東ソー製, TZ3Y: 粒径 70 nm) の pH に対する表面電位の測定結果を図1に示す。強酸性ではともに大きな正の表面電位を持ち分散させることができるが、アルカリ側では負の電位は小さく、特に微粒子の場合分散には不十分である。そのため、前述した高分子電解質を適量添加することにより、カルボキシル基の解離による負の表面電位および高分子吸着による立体障害を利用して分散させることを試みた。

入手したままの微粉末は、種々の凝集力で凝集しており、これを液中で分散させるために、本研究では超音波照射を行った。上記アルミナ・ジルコニアの混合サスペンションについて、超音波照射出力と粒子サイズの関係、それをスリップキャストし、細孔分布を水銀ポロシメーターで測定したのが図2である。超音波照射により生成されるキャビティの成長・消滅に伴う圧力により、凝集粒子は微細化されることがわかる。但し、後述するように超音波照射で微細化される粒子の凝集は、ファンデルワールス力などの弱い力で凝集した微粒子に対してのみである。凝集粒子を高出力で分散させたサスペンションからスリップキャストした成形体は、非常に狭い範囲の細孔分布を示していることがわかる。この細孔径は、微粒子が単分散した状態では、微粒子のサイズに依存するので、微粒子を単分散することができれば、微粒子のサイズを調整することにより、細孔径を制

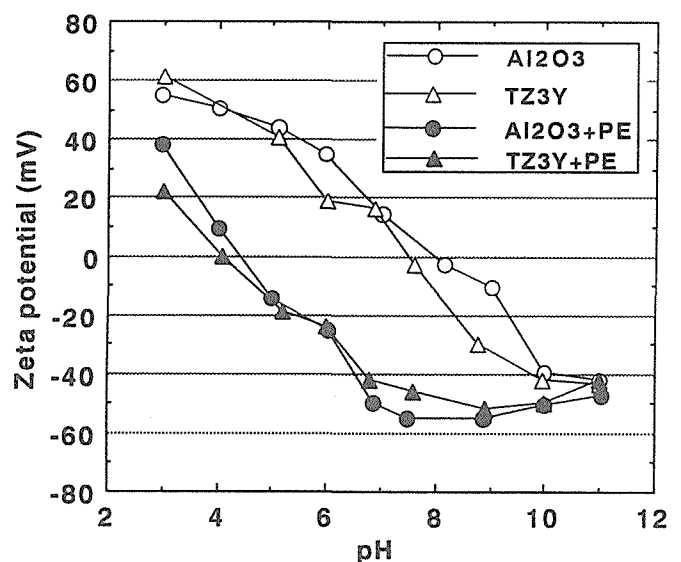


図1 アルミナおよびジルコニア微粒子の pH と表面電位の関係。黒印は、高分子電解質を添加したもの。

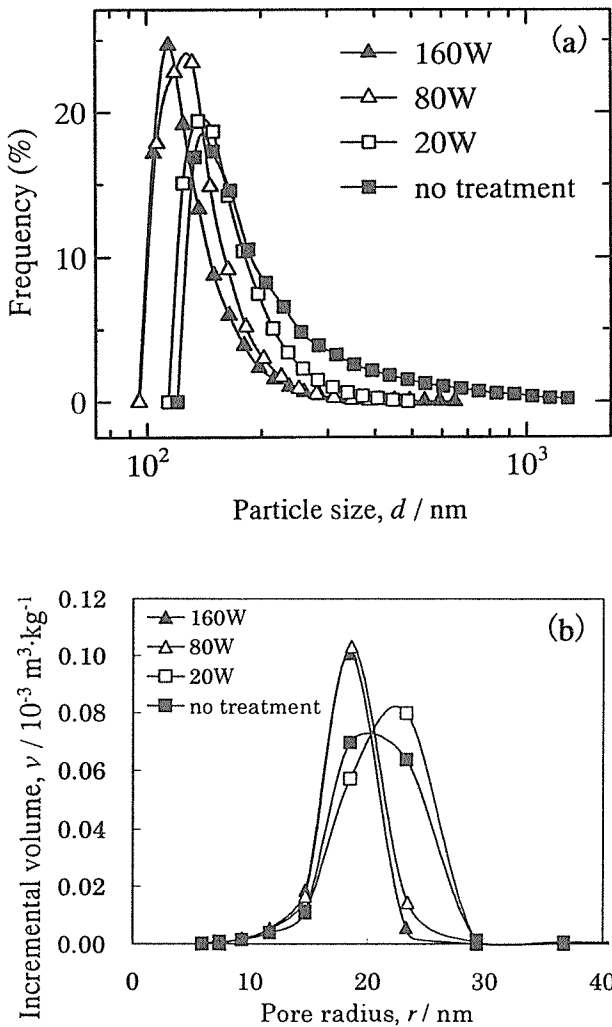


図2 アルミナ-ジルコニア混合サスペンションの粒子サイズ (a) およびスリップキャスト後の細孔分布 (b) に与える超音波照射出力の影響

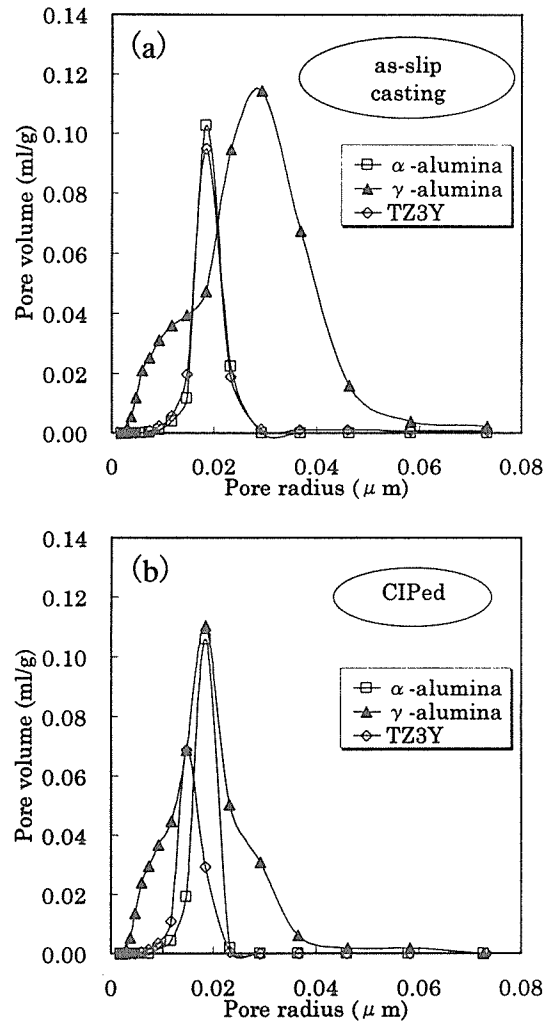


図3 ジルコニア、および2種類のアルミナのスリップキャスト後 (a)、およびさらにCIP処理後 (b) の細孔分布

御できることを示している。尚、ある程度の強度を持たせるためには、ネック成長が観察される程度の低温加熱すれば良く、この場合細孔径の変化は僅かである。

どの程度までの微粒子を単分散させられ、スリップキャストにより細孔径を制御できるかを実験的に見るため、前記した粒径 70 nm のジルコニア、100 nm のアルミナ、および 20 nm のアルミナ (γ -アルミナ、大明化学製) について、高分子電解質添加、超音波照射によりサスペンションを調整し、スリップキャストしたもの、および、より充填密度を高めるために 400 MPa の等方圧力 (CIP) で処理したものについて細孔分布を測定した (図 3)。図に見られるように、70 nm のジルコニアおよび 100 nm のアルミナは、狭い細孔分布であるが、20 nm のアルミナは、超音波照射では微細化されない凝集粒子により、細孔径の大きな集団が形成されることがわかる。この大きな細孔は、高圧の CIP 処理でも残り、細孔制御は、困難であることを示している。これは、20 nm の微粒子の作成において、乾燥あるいは熱分解過程で

小さな 1 次粒子同士が化学結合により 2 次、3 次の強固な凝集粒子を形成したことに起因し、強固に凝集した微粒子は、本研究で用いた超音波照射程度の力では微細化されないと解釈される。最近、アルミを蒸発、酸化させる気相法により作成した 30 nm のアルミナが入手でき、この粉末は、電子顕微鏡観察から単分散しており、溶液中でも凝集が少なく、細孔径の狭い多孔体をコロイドプロセスで作製できることが分かった³⁾。このことは、気相法などにより単分散粒子が作製可能であれば細孔径を制御した多孔質体を作成できることを示している。尚、比較的安価な液相法により微粒子多孔質体を作成しようとする場合、加熱処理により粉体を経由しないで、液相に微粒子を生成したその状態で、pH 制御あるいは有害なイオンをイオン交換樹脂などにより除去し、サスペンションとしてそのまま利用するという手法も可能である。オキシ塩化ジルコニウムの加水分解によって作成したジルコニアゾルから Cl^- イオン除去、濃縮することにより、サスペンションを作成し、プレッシャーフィ

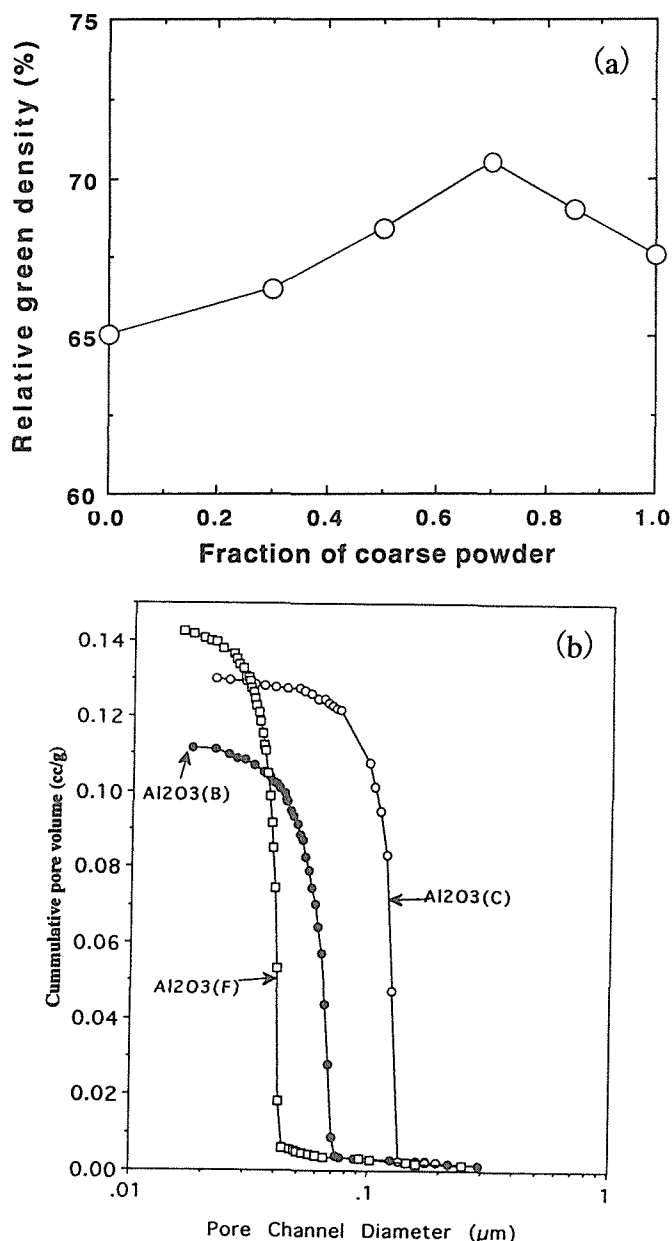


図4 バイモーダル粉の配合比とスリップキャスト後の密度 (a) および細孔分布 (b) の関係

ルトレーションで多孔質体を作成できることを示した⁴⁾。

さらに、細孔径の調節手法として、バイモーダル粉の適用が考えられる。これは、大きな粉でできた隙間に小さな粉を入れることで細孔径を階層化する方法である。図4は、粒径200 nmと780 nmのアルミナ微粉(住友化学製: AKP)の混合サスペンションを作成し、スリップキャストした後の密度の実測値を示したものである。粒径比が1:4の時、大きな粒子と小さな粒子の比が7:3で幾何学的な最密充填になり、実測結果と一致する。それぞれの細孔分布を図に示すが、大きな粒子からできた細孔に小さな粒子が充填した階層構造の細孔ができることを示している。

前述したように、強固な凝集の場合、コロイド化学的手法

の適用は効果がない。そこで、微粒子の大比表面積を保持したままの多孔質体化をPASにより試みた。図5に、PAS装置を示す⁵⁾。Ni超微粒子(真空冶金製、比表面積約40 m²/g)をモデルとして、モールドにグラファイト、ON-OFFのパルス間隔80 msec、電流500 A、50 MPaの加圧下で放電焼結を行った。別に、同じ装置を用いて、同一の昇温条件下でパルス電流の有無によるガス放出量を調べたところ、パルス通電の方が連続通電より遙かに多くのガス放出が観察された。これは、パルス電流により表面に吸着しているガスが大量に放出され、表面が清浄化されることを示唆している。図6は、昇温速度と収縮率を示す。約15秒(A点)という極めて短時間で収縮率が最大になっているのが分かる。図のA点とB点でのSEM写真も図に示す。比表面積は、A、B点でそれぞれ、44.8、17.9 m²/gで、いずれも大きな比表面積を保ったまま固化できることが示された。

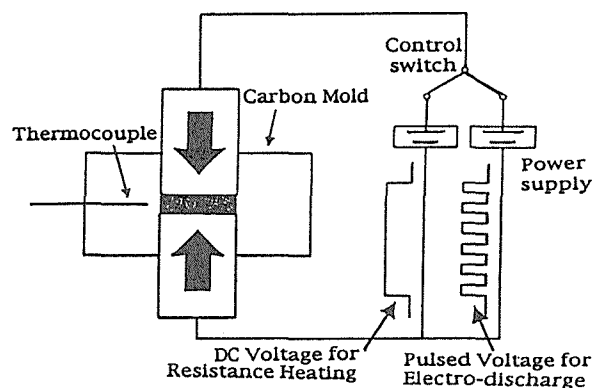


図5 PAS装置の模式図

3 微粒中空体を利用した多孔質体の作成と特性

3.1 はじめに

母相となる粒子に中空粒子あるいは発泡性の粒子を混合させて多孔質体を作る手法について検討した。中空粒子の作成については、鹿児島県工業技術センターと共同で、シラスなどのガラス質火山砕屑物を原料として、平均粒径15 μm以下、かさ密度0.5 (10³ kg m⁻³)以下の微粒シラスパルーンの合成に成功し、その特性を明らかにしてきた^{6, 7)}。

ICパッケージのセラミックス基板材料として、現在、アルミナ基板が主流となっている。コンピュータの信号処理の高速化のためには、セラミックス基板の信号伝搬遅延を短縮する必要がある、誘電率の低い基板材料が要求される。材料内部に気孔(比誘電率1.0)を導入する手法は⁸⁾低誘電率化する方法として興味深い。そこで、加熱中に発泡の可能性がある微粉砕シラスまたは中空体の微粒シラスパルーンを用いて、シラス/アルミナ系軽量複合体の作製条件を検討した。その焼結体の気孔率、微構造、熱膨張、曲げ強度、比誘電率を評価し、シラス/アルミナ系軽量複合体のセラミックス基板材料としての有効性を検討した。

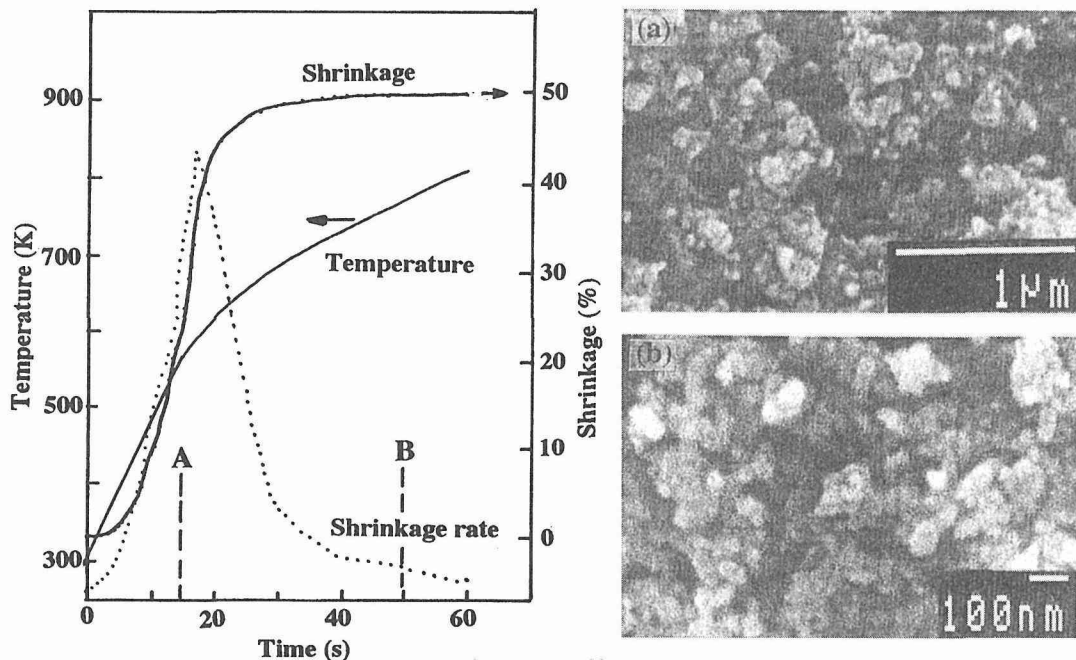


図6 Ni超微粒子のPAS焼結挙動と焼結後のSEM写真
(a) 左図のA、(b) B点での破面

3.2 実験方法

微粉碎シラスは、吉田シラスを衝突板式ジェット気流粉碎分級装置で粉碎して得た平均粒径 $8.2\ \mu\text{m}$ 、粒子密度 $2.36\ (10^3\ \text{kg m}^{-3})$ 、カサ密度 $1.1\ (10^3\ \text{kg m}^{-3})$ の原料粉体を用いた。微粒シラスバルーンは、内燃式媒体流動床炉⁶⁾により微粉碎シラスを 1000°C の焼成温度で急速加熱発泡させて合成したもので、平均粒径 $15.0\ \mu\text{m}$ 、粒子密度 $1.30\ (10^3\ \text{kg m}^{-3})$ 、カサ密度 $0.3\ (10^3\ \text{kg m}^{-3})$ のものをを用いた。アルミナ粉体は、住友アルミ精錬製 α -アルミナ粉体(平均粒径 $0.5\ \mu\text{m}$)を用いた。

微粉碎シラスと微粒シラスバルーンのpHとゼータ電位の関係を測定した結果を基にpHをアルカリ側にし、高分子電解質を適量添加することによりサスペンションを作製した。アルミナに対する微粉碎シラスあるいは微粒シラスバルーンの割合は両者とも28.6 mass%とした。サスペンションをスリップキャスト、乾燥し、大気中、 $2.5^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温し、 $1300\sim 1500^\circ\text{C}$ で1時間保持焼成した。

焼結体強度は $3\times 4\times 35\ \text{mm}$ の直方体に研削、研磨し、スパン間30mm、クロスヘッド速度 $0.05\ \text{mm}/\text{min}$ の3点曲げ法で測定した。出発原料の粒子密度および焼結体の真密度は、Heガス置換法により求めた供試体の体積とその重量から算出した。開気孔率、カサ密度はJIS R2205に準じて測定を行い、閉気孔率は真気孔率から開気孔率を差し引いて求めた。

比誘電率は、厚さ約3 mm、約50 mm角に平面加工した焼結体に対し、LCZメーター(HP 4285A型)と内径38mmのガード付き誘電体測定電極(HP 16451B型)を用い、電

極接触法により周波数1 MHzの条件で測定した。

3.3 結果および考察

図7に示すように、微粉碎シラスは複雑形状の角張った形状を、微粒シラスバルーンは滑らかな球面を呈し、外殻の厚さが $0.5\ \mu\text{m}$ 以下の中空ガラス球状体からなる⁶⁾。スリップキャスト後、 110°C で乾燥した成型体の密度は、微粉碎シラス/アルミナ成型体(以下SA成型体と略す)と微粒シラスバルーン/アルミナ成型体(BA成型体)で、それぞれ

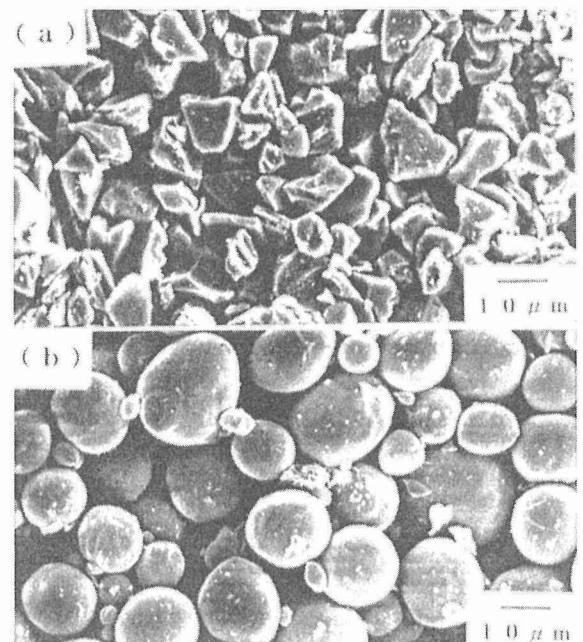


図7 粉碎シラスと発泡後のシラスバルーンのSEM写真

3.22、2.65 (10^3 kg m^{-3}) であった。

成形体の焼結収縮挙動を図8に示す。BA成形体は、900℃付近から収縮し始め、1500℃まで収縮し続ける。しかし、SA成形体は、アルミナのみと同様に1030℃付近から収縮し始め、1410℃付近でアルミナのみよりも収縮率が小さくなり、1500℃まで緩やかな収縮曲線を示した。これは、ムライトの生成に起因していることがわかった。1500℃までの熱収縮率は、アルミナ粉のみが13.1%であり、SA成形体が9.9%、BA成形体が16.4%であった。BA成形体が約900℃で収縮を開始するのは、微粒シラスバルーンが、 $0.5 \mu\text{m}$ 以下の薄い外殻からなる中空体であり、約900℃で軟化することによると考えられる。

複合体の作製においては、SA成形体が1400℃付近でアルミナのみと焼結挙動を異にすることから、焼成温度を1300～1500℃とした。

微粉碎シラスまたは微粒シラスバルーンとアルミナ粉体を混合し、1300～1500℃で1時間焼結したシラス／アルミナ系軽量複合体を、それぞれ、SA焼結体、BA焼結体、アルミナのみをA焼結体とし、各焼成温度を語尾につけて略称する。

図9に、1300～1500℃で焼成したシラス／アルミナ複合体のカサ密度と粉碎した粉より測定した真密度を示す。SA焼結体およびBA焼結体は、A焼結体に比べて、焼成温度上昇によるカサ密度の増大の幅が小さく、微粉碎シラスを添加したものは1300℃でアルミナのみより焼結が進んでいることがわかる。SA1500で真密度が減少するのは、ムライトの生成量が多いことによると考えられる。

図10に、1300～1500℃で焼成したSA焼結体、BA焼結体、A焼結体の閉気孔率と開気孔率の関係を示す。SA焼結体の開気孔率は、1300℃～1500℃でほぼ0%であり、閉気孔率は、SA1500でもSA1400と同等の12.2%を示した。それに対し、BA焼結体は、焼結温度上昇とともに開気孔率が減少してい

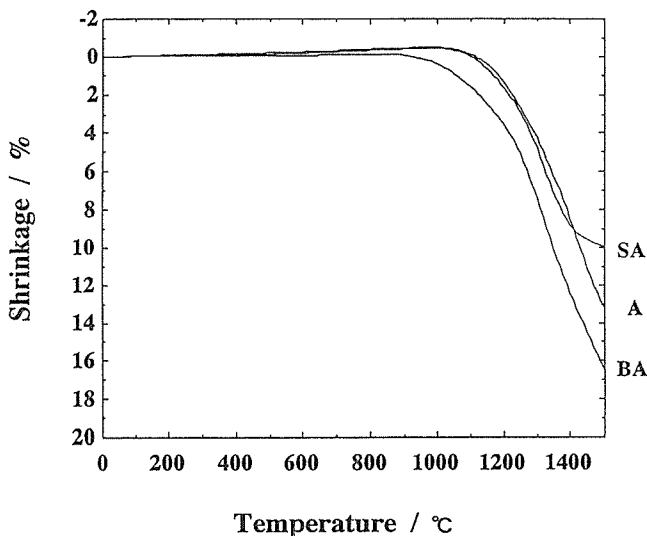


図8 スリップキャスト成形体の焼結収縮挙動

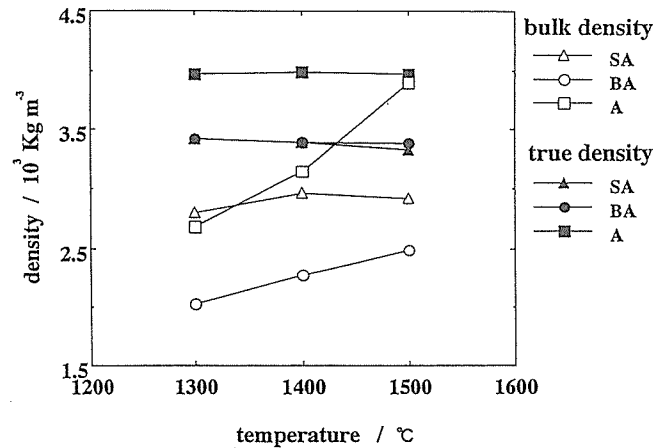


図9 焼結体の焼成温度と密度（かさ密度および真密度）の関係

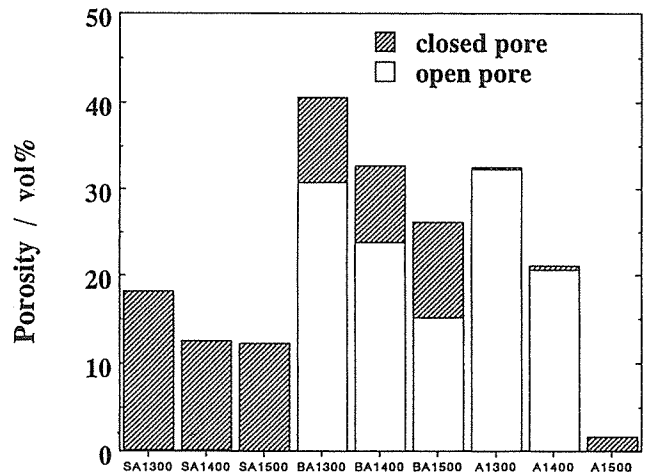


図10 焼結体の焼成温度と気孔率（閉気孔率および開気孔率）の関係
数値は焼成温度を示す。

るが、BA1500でも開気孔率が15vol%存在し、閉気孔率はBA焼結体で最大の11 vol%を示した。SA焼結体、BA焼結体は、1400℃の焼成温度で最大の曲げ強度を示し、SA焼結体の方が高強度であり、1400℃ではA焼結体と同等の曲げ強度を示した。中空粒子による多孔質体化は、強度の低下を防ぐことが分かった。

比誘電率と気孔率の関係を図11に示す。いずれも気孔率の増加と共に比誘電率が低下している。ここで、球状粒子の分散した複合体の誘電率については、下記のMaxwellの関係式が知られている⁹⁾。

$$K_c = [V_m K_m \{2/3 + K_d / (3K_m)\} + V_d K_d] / [V_m \{2/3 + K_d / (3K_m)\} + V_d]$$

ここで、 V_d : 球状粒子の体積割合、 K_d : 球状粒子の誘電率、 V_m : マトリックスの体積割合、 K_m : マトリックスの誘電率である。

アルミナ焼結体について、この球状粒子を気孔として計算した結果を破線で示す。計算値と実測値はよく一致して

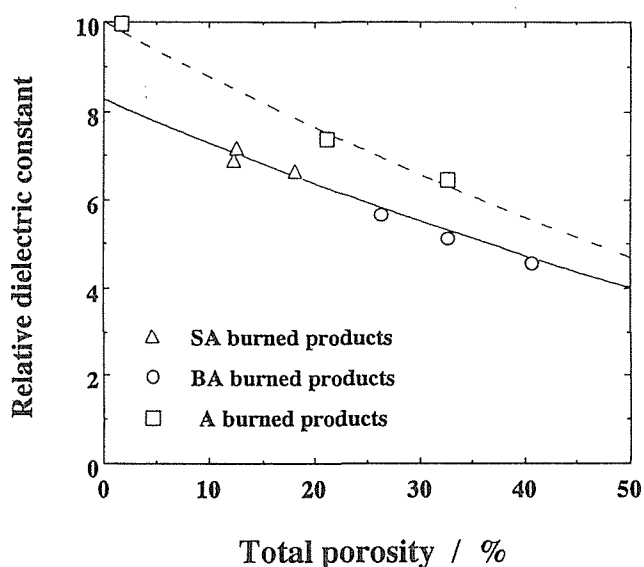


図 11 焼結体の全気孔率と比誘電率の関係

破線：アルミナ焼結体における Maxwell 曲線

実線：シラス／アルミナ軽量複合体における Maxwell 修正曲線

いる。一方、ムライトの生成した SA1500 と BA1500 を除いたシラス／アルミナ複合体についての結果を実線で示す。Maxwell の修正曲線は、SA、BA 焼結体の実測値とよく一致した。ムライトの生成量が多かった SA1500 については、ムライトの生成していないシラス／アルミナ複合体の Maxwell の修正曲線よりやや低めの値を示した。このように、Maxwell の関係式を適用することにより、全気孔率から比誘電率の予測が可能であることが示された。

4 (H₃N (CH₂)₃NH₃) [V₄O₁₀] のリチウム挿入挙動

4.1 はじめに

層状の結晶構造を持つバナジウム (V (V), V (IV)) 酸化物はリチウム挿入ホストとして興味ある性質を示し、リチウム二次電池正極材料としても注目されている。V₂O₅ は、その層間にリチウムが挿入され、それに伴って、結晶構造の転移が起こる¹⁰⁾。これに対応してリチウムイオンに関する可逆電位は階段状に変化する。V₂O₅ の層状結晶においては、通常、層間へ挿入可能なイオンは小さい H⁺、Li⁺ だけである¹¹⁾。一方、層間に水分子を含む V₂O₅ キセロゲルは、層間距離が大きく、層間に Li⁺ のみならず、例えばフェロシニウムカチオンなどの大きいイオンの挿入が容易に起こる¹²⁾。このような 2 つの異なったリチウム挿入挙動は、層間に働く力の大きさに依存した、層状バナジウム酸化物の性質の両極を示すもっとも典型的な 2 つの例である。

層間に大きいイオンあるいは分子を含む層状化合物は、キセロゲル類似の性質と層間物質の骨格との相互作用によるホストの物性の変化、層間物質とリチウムイオンとの相互作用などによる性質の多様性を持つことが予想されるが、

(C₆H₁₄N₂) V₆O₁₄H₂O の例を除いて¹³⁾、リチウム挿入挙動は知られていない。本研究では、広い層間を持つ層状バナジウム酸化物のリチウム挿入ホストとしての性質に注目し、層間に有機カチオンを含む層状化合物として (H₃N (CH₂)₃NH₃) [V₄O₁₀] (1) からの層間物質の脱離とリチウム挿入の挙動を調べた。ついで、層間有機アミンの濃度の制御の可能性とリチウム挿入の影響を調べ、有機物を層間を含む層状 V (V, IV) 酸化物のリチウム挿入ホストとしての基本的性質を明らかにした。

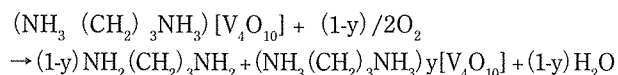
4.2 実験方法

化合物 (1) は、水熱法で合成した。オートクレーブ (346 ml) へ V₂O₅ : 2.22 g、H₂O : 17.5 ml、1 mol/l HCl : 15 ml、H₂N (CH₂)₃NH₂ : 1.5 ml を計り取り、180 °C、66 時間加熱後徐冷し、黒色のプレート状の単結晶が得られた。TG-DTA 測定、XRD 測定の結果から、目的の化合物 (1) であることを確認した。

電気化学的なリチウム挿入は、試料電極に -100 μA cm⁻² の電流密度でカソード電流を流して行った。その際、放電によるリチウムの挿入量は、試料の重量、電流密度および積分分極時間から計算した。試料電極の作成は、次のように行った。化合物 (1) および後述する熱脱離の方法によってその層間の有機成分の一部を脱離させた試料 70 wt%、アセチレンブラック (AB) 25 wt%、テトラフルオロエチレン (PTFE) 5 wt% をめのう乳鉢で混合し、この混合粉末を多孔質ニッケル基板上に 200 MPa で 5 分間加圧成型してペレットを作製した。このペレットの多孔質ニッケル基板が露出した側に銀ペーストで導線とオートミックコンタクトをとり、反対側の面のみ露出するよう側面と背面をシリコン樹脂で絶縁して作製した。ピーカー型 3 電極系セルを用いて、25 °C でリチウム挿入反応 (放電反応) を行った。その際、参照極および対極にはそれぞれ金属リチウム片を、電解液には 1 mol · m⁻³ 過塩素酸リチウム／炭酸プロピレン溶液 (LiClO₄ / PC) を使用した。

4.3 結果および考察

(H₃N (CH₂)₃NH₃) [V₄O₁₀] からの層間の有機成分の脱離の可能性を知るために TG、DTA 測定を行い、その結果の一例を図 12 に示した。約 380 °C で (1) が完全に分解し、その後の重量増加を経て、V₂O₅ が生成する (試料は、最終的にオレンジ色で XRD により V₂O₅ と確認された)。これより低い温度域で、2 段階 (250 °C、310 °C) で有機成分の脱離が起こっていると考えられる。各温度で一定温度での TG/DTA 測定結果から、前者は (1) から DAP と雰囲気中の酸素を取り込んだ H₂O の脱離、後者は、DAP と格子中の酸素を用いた H₂O の脱離 (これによって V₄O₉ が生成する) と推定された。従って、ここでは、有機成分の脱離を 250 °C で行い、次の脱離反応時間を変えて、y の異なる試料を作成した。



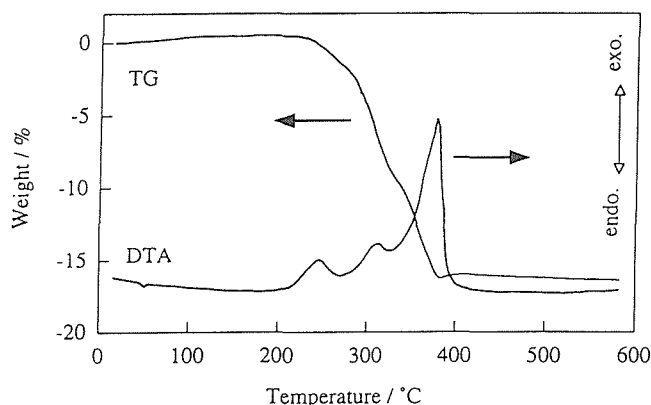


図 12 大気中、2 °C/min で加熱中の $(\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3)[\text{V}_4\text{O}_{10}]$ の TG-DTA 曲線

と考えられる。

化合物 (1) の V の価数は $(\text{NH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3)_y[\text{V}(\text{V})_2\text{V}(\text{IV})_2\text{O}_{10}]$ で表され V (IV) を含み、V (IV) は、不対電子を持つため、ESR に対する応答が予想される。y の減少とともに V (IV) が減少すると考えられるので、V (IV) の存在およびそれらの濃度変化を調べるために ESR 測定を行った。ESR 測定の結果を図 13 に示した。1 本のブロードなスペクトルが得られ、スペクトルの位置 ($g=1.97$) から V (IV) のシグナルであると判断された。この 1 本のブロードなシグナルの形状は固体中に高い濃度で存在し、イオン間の相互作用のある典型的な形である。y=1.0, 0.87, 0.75 のシグナルの線

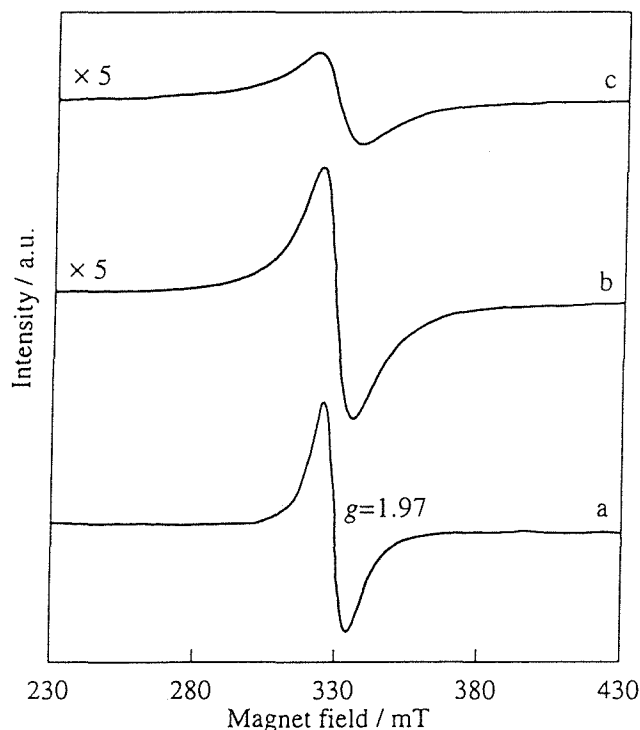


図 13 $(\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3)[\text{V}_4\text{O}_{10}]$ の ESR スペクトル
a : y=0.1, b : y=0.87, c : y=0.75

形はほぼ同様で、V (IV) のバナジウムの応答が強く表れていると考えられる。シグナルの強度は、y 値が小さくなるとともに減少する。これは、この y 値の範囲では、有機成分の量が減少すると、 $(\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3)[\text{V}_4\text{O}_{10}]$ における V (IV) は、V (V) に酸化され、V (IV) の濃度が減少するためと考えられる。

G.I.T.T. より開回路電位は、電流遮断時からの時間に対して経験的な関係に基づいて時間 $t^{1/2}$ に対して電位をプロットし、この方法によって得られた開回路電位と x 値との関係を図 14 に示した。x=0 付近の開回路電位は、y の大きいものほど低く、式 (1) の酸化状態の変化に対応した。y=1.0 の試料では、3.2 V と 2.75 V に、短いプラトーがあり、x=1.0 を越えると急激に低下し、約 2.0 V に落ちつく。これに対し y<1.0 では、2.9 V と 2.5 V 付近にプラトーが見られ、その後は y=1.0 と同様に 2.0 V 付近へよりなだらかに低下する。有機成分の脱離によって 2.9 V と 2.5 V のプラトーが生じ、y が小さくなると 2.9 V のプラトーが長くなり、2.5 V のプラトーは短くなる傾向を持つ。約 2.0 V に達するまでの x 値は、y=1.0 では約 x=3 で、y<1.0 では約 x=4 である。

y<1.0 では、有機成分の脱離によって 2.9 V と 2.5 V の開回路電位に相当する新しいリチウム挿入サイトが形成され、リチウムの挿入は、x=2.0-2.5 まで延びる。この開回路電位は y=1.0 の場合よりも低く、これは、新たに生成したリチウムイオンの挿入サイトの安定化エネルギーが y=1.0 の結晶構造に比べて層間の配列が無秩序になったことによると考えられた。

リチウム挿入した試料の ESR 測定を行い、その結果を図

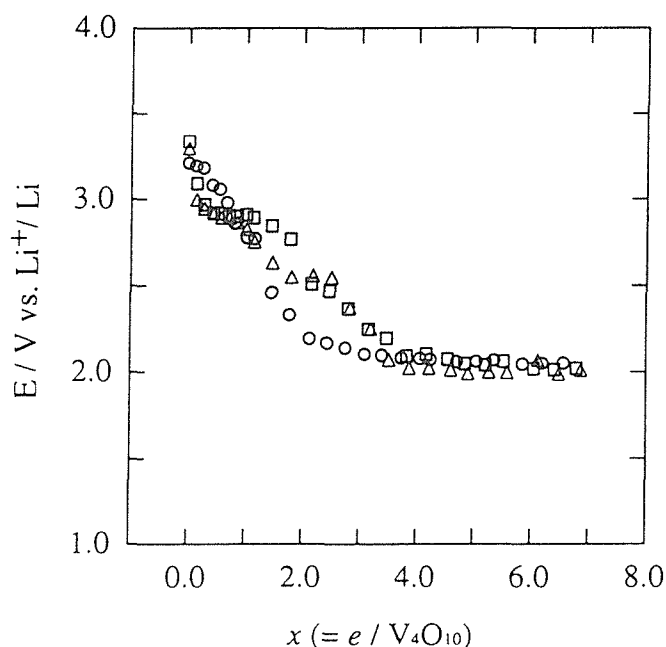


図 14 開回路電位と X の関係

○ : y=0.1, △ : y=0.87, □ : y=0.75

15に示した。リチウムを挿入した試料は、アセチレンブラック (AB) 25 wt%、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 5 wt% の混合試料へ電流密度 $-100 \mu \text{Acm}^{-2}$ で電気化学的にリチウムを挿入したものである。図15のどのスペクトルにも2つのシグナルが現れた。低磁場側に見られるシグナルは、リチウム挿入前にはなかったシグナルで、これは、アセチレンブラックのものと考えられる。V (IV) に帰属されるスペクトルの強度は、どれもリチウム挿入前より小さくなり、リチウム挿入によって V (IV) の量が減少していると考えられた。

電流密度 $-100 \mu \text{Acm}^{-2}$ で $y=0.75, 0.8, 1.0$ の試料へ電気化学的にリチウムを挿入したときの電位と x との関係を図16に示した。 $y=1.0$ の試料においては $x=1$ 付近にリチウムの挿入限界があることがわかった。これと比較して $y=0.75, 0.87$ の有機成分を脱離した試料において分極が顕著に小さくなった。さらに分極に対する速度因子を明らかにするためにリチウム挿入に対する電流密度の影響を調べた。その結果を図17に示した。 $y=1.0$ の試料では、電流密度によって分極の度合いが大きく違い、一方、 $y=0.75, 0.87$ の試料では、電流密度の影響は小さかった。従って、有機成分の脱離によってリチウムの挿入速度 (拡散速度) が大幅に増大したものと考えられる。

図18-a, b, cには、リチウムの挿入脱離 (放充電) を行った結果を示した。放充電は電流密度をとし、 $\pm 30 \mu \text{Acm}^{-2}$ 電解液の分解の起こらない上限電位3.6 V、下限電位1.5 V の範囲で行った。有機成分を脱離した試料 $y=0.75, 0.87$ は、有機成分を脱離させていない試料 $y=1.0$ と比べると有機成分を脱離した分 (V (IV) $\rightarrow$ V (V)) 以上に V (V) $\rightarrow$ V (IV) の還元を伴うリチウム挿入が起こり、わずかの有機成分の脱離

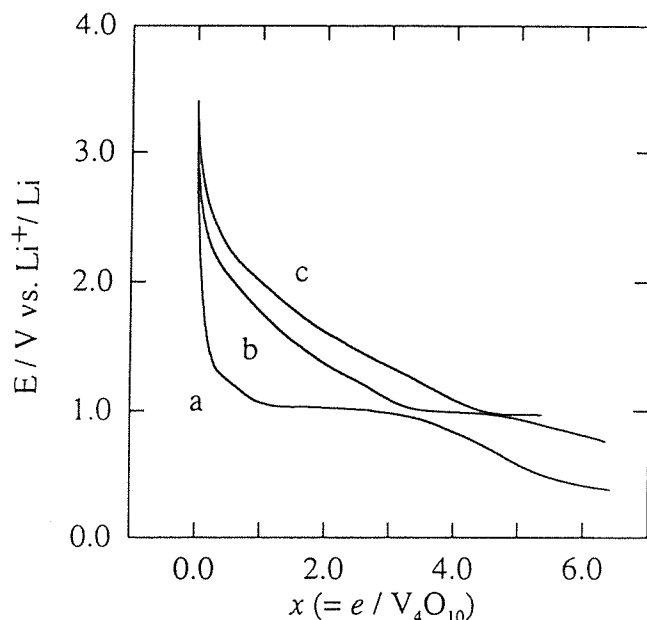


図16 $(\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3)[\text{V}_4\text{O}_{10}]$ へ電気化学的にLiを挿入したときの電位と x との関係

a : $y=1.0$, b : $y=0.87$, c : $y=0.75$, $-100 \mu \text{Acm}^{-2}$

がりリチウム挿入の大幅な電気量の増加をもたらすことがわかった。このことから有機成分の脱離によるリチウム挿入量の増加は、脱離に伴うバナジウム成分の酸化によるよりも、脱離に伴う層間構造の変化によるものと考えられた。なお、放充電を充電で終了させた後の試料のXRDには LiVO_3 の回折線が観測された。生成した第二相の再酸化によるものと推定された。

5 アンチモン酸の合成とプロトン伝導度の測定

5.1 はじめに

アンチモン酸 ($\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) は室温でも高いプロトン伝導を示し¹⁴⁾、しかも Li^+ イオンに対して優れた選択吸着特性を示す興味ある物質である。アンチモン酸には結晶構造の違いによって、立方晶、単斜晶及びアモルファスアンチモン酸の3種類が知られている¹⁵⁾。立方晶アンチモン酸は SbCl_5 の加水分解によって合成できることが以前より広く知られている。また、単斜晶アンチモン酸は、現在までのところ、濃硝酸水溶液中でのリチウムアンチモン酸 (LiSbO_3) の Li^+ と H^+ のイオン交換によってのみ合成できることが知られている¹⁵⁾。ここで中間性生物である LiSbO_3 は Li_2CO_3 と Sb_2O_3 との高温 (900°C) での固相反応によって合成されていたが、著者らは金属アルコキシドを用いることで、比較的低温 (500°C 以下) 以下で合成できることをすでに見出した¹⁶⁾。一方、アモルファスアンチモン酸の合成に関する報告は極めて少なく、 SbCl_5 の加水分解物を室温で1年間かけて風乾させて得たという報告がある程度である¹⁷⁾。

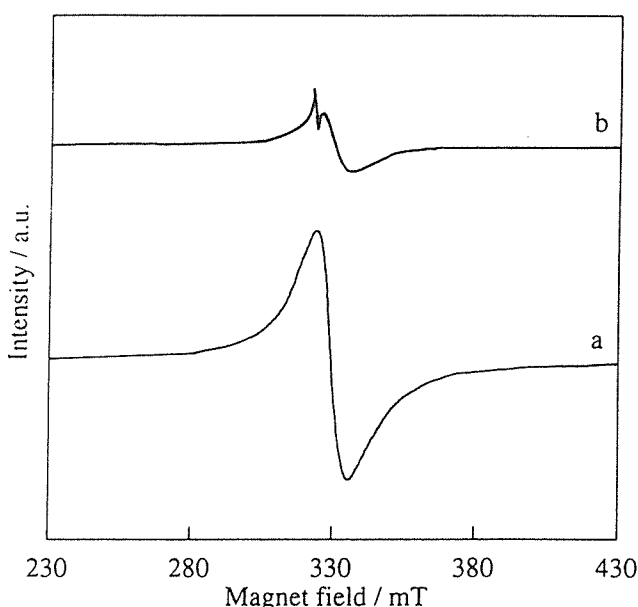


図15 Li挿入後のESRスペクトル

a : $X=0$, b : $X=2.0$

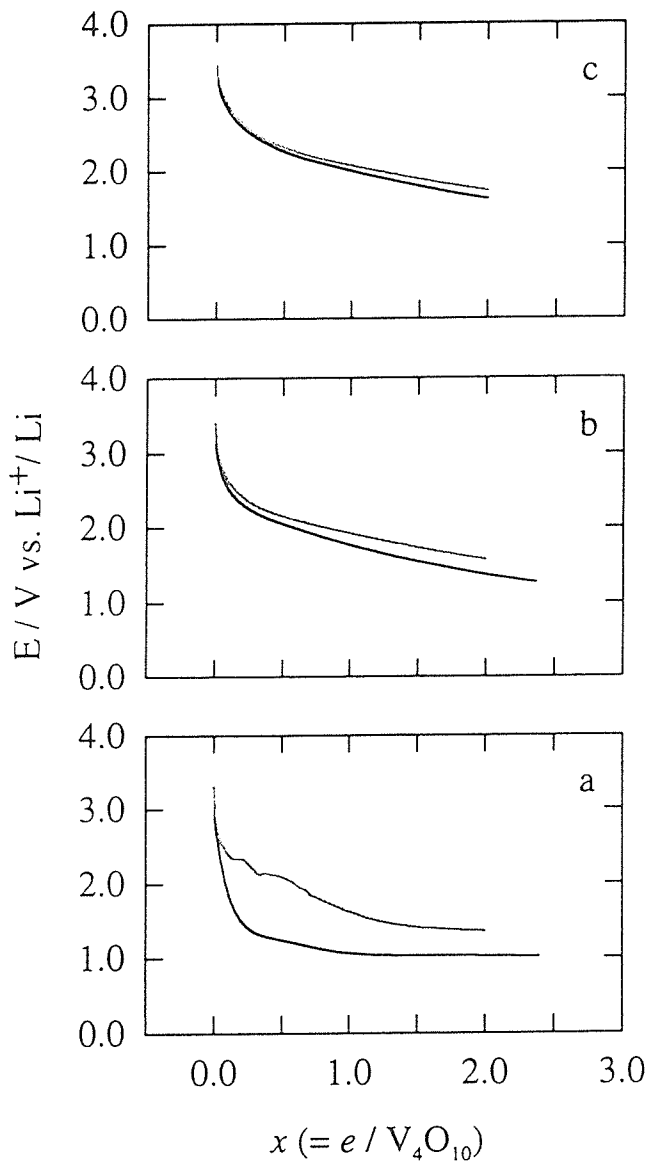


図 17 Li 挿入に対する電流密度の影響
 a : $y=1.0$, b : $y=0.87$, c : $y=0.75$
 (点線 $-30 \mu \text{A cm}^{-2}$, 太線 : $-100 \mu \text{A cm}^{-2}$)

本研究では、従来の手法である SbCl_5 の加水分解法と異なった方法でアモルファスアンチモン酸の合成を行ない、それについてのキャラクタリゼーションを行なった。更に、アモルファスアンチモン酸膜、立方晶アンチモン酸の無配向膜、及び (111) 配向膜を作製し、それらのプロトン伝導度を測定し、その差異について検討を行なった。本研究における合成では、いずれの場合も、金属アンチモン粉末、またはアンチモンのアルコキシドと過酸化水素水とを反応させ、中間生成物としてアンチモンの過酸化ポリ酸化化合物を経る合成方法を採用した¹⁸⁾。この方法では、出発原料として金属ハロゲン化物を使用しないので、ハロゲン化物イオンの残留がく、更に、高温での加熱処理を必要としないなどの利

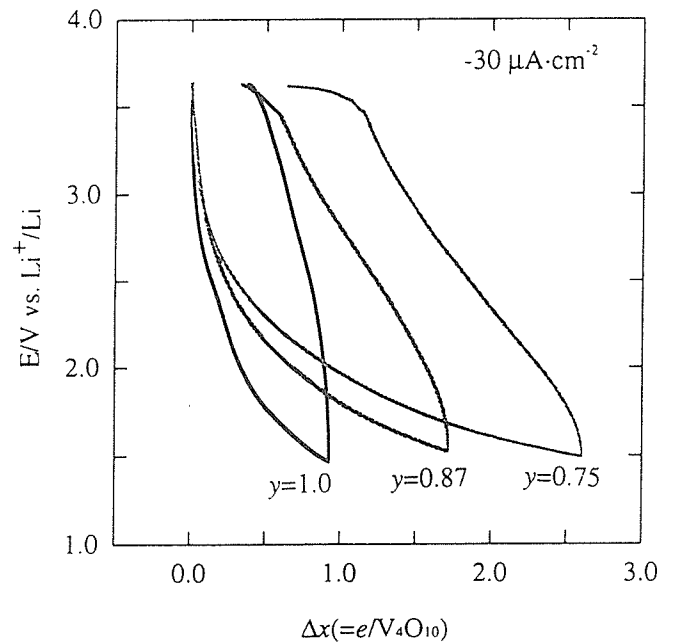


図 18 Li の充放電特性

点がある。

5.2 実験方法

合成の出発物質としてアンチモン-*n*-プロポキシド ($\text{Sb}(\text{O}-n\text{-C}_3\text{H}_7)_3$ 、高純度化学研究所製、純度 99.999%) を用いた。これを 0.01 mol 秤量して $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ 、0.27 mol で希釈した。この溶液を氷水で冷却しながら、 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}/n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ 混合溶液 (H_2O_2 : 0.24 mol, H_2O : 1.08 mol, $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$: 0.34 mol) を加えた。 H_2O 混合溶液を加えると溶液はわずかに白濁し、粘性が上昇してゾル状となった。次に、溶液を氷水で冷却しながら、溶液中に Pt 箔を投入して 24 h 反応させ、未反応の H_2O_2 を分解させた。反応終了後 Pt 箔を取り除き、室温でエバポレーターを用いて溶液中の大部分の $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ を真空蒸留によって除去した。さらに、溶液中の残留有機物を除去する目的で、ジエチルエーテルを用いた抽出操作を 2 回行なった。アモルファスアンチモン酸粉末は、抽出操作を行なった後の溶液を室温で 48 h 真空乾燥 (10^3 Pa) させて、透明な硬いガラス状の物質を得た。得られたアモルファスアンチモン酸粉末について TG-DTA、FT-IR、昇温脱離、及び水の吸着等温曲線の測定を行い、評価した。

本研究では 3 種類のアンチモン酸膜 (アモルファスアンチモン酸膜、立方晶アンチモン酸の無配向膜、及び (111) 配向膜) を作製した。アモルファスアンチモン酸膜は、上記アモルファスアンチモン酸粉末合成において、ジエチルエーテルによる抽出操作を行なった後の溶液を用いて、スピコーティング法によって石英ガラス基板 ($1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ 、厚さ 0.5 mm) 上に作製した。得られた膜は大気中、 120°C で 10 min 乾燥した。立方晶アンチモン酸の無配向膜の作製方法は、アモルファスアンチモン酸膜の作製方法で用いた試薬

を同量使用し、操作もほぼ同じとした。ただ、 $\text{Sb}(\text{O}-n\text{C}_3\text{H}_7)_3$ と H_2O_2 との反応温度を約 100°C とした。一方、立方晶アンチモン酸の(111)配向膜の作製には、出発原料として金属アンチモン粉末を使用した。両者の膜は、アモルファスアンチモン酸膜の場合と同様に、石英ガラス基板上にスピコーティング法で作製し、最終的に大気中、 120°C で10min乾燥した。

得られた各種膜についてSEM、XRD、及びプロトン伝導度測定を行なった。また、それぞれの膜原料溶液中の微粒子について透過電子顕微鏡(TEM)観察を行なった。

プロトン伝導特性の評価するため、まずイオン輸率を求めた。ポテンシオスタット(北斗電工(株)、HA-3001A)を用いて、直流2端子法による伝導度を測定した。このための試料として、アモルファスアンチモン酸、及び立方晶アンチモン酸粉末のディスク状成型体(直径13mm、厚さ $\sim 1\text{mm}$)を作製した。更に、電極として、Niスポンジをディスクの両側に147 MPaで圧着し、その部分にPt線をAgペーストで接着させた。これを相対湿度一定のデシケーター中に48h以上保持して試料の水分濃度を一定とした後、試料全体をエポキシ樹脂で覆い、硬化させて測定用試料とした。

一方、アモルファスアンチモン酸膜、立方晶アンチモン酸の無配向膜、及び立方晶アンチモン酸の(111)配向膜について、 $\text{Ar}/\text{H}_2\text{O}$ 混合ガス中で相対湿度を変化させて、 20°C におけるプロトン伝導度を測定した。相対湿度は9-100%の間で変化させた。測定は、2端子法による交流インピーダンス法を用いて、周波数を100Hz-15MHzの範囲で変化させて行なった。電極の取り付けには、膜表面に伝導度測定部分を幅1.0mmだけ残してAuを真空蒸着させ、Auの蒸着部分にPt線をAgペーストを用いて取り付ける方法を用いた。膜厚は、SEM観察により求めた。

5.3 結果および考察

図19に3種類の膜(アモルファスアンチモン酸膜、立方晶アンチモン酸の無配向膜、及び立方晶アンチモン酸の(111)配向膜)のXRDパターンを示す。3つのパターンに共通して見られる $2\theta \approx 22^\circ$ 付近の幅の広い回折ピークは、石英ガラス基板からのものである。アモルファス膜のパターンには、立方晶アンチモン酸の(111)、(222)からのわずかな回折線を除き、ほとんど回折線が見られない。無配向膜のパターンは立方晶アンチモン酸の粉末のパターンとほぼ等しい。一方、(111)配向膜のパターンでは、立方晶アンチモン酸の(111)、(222)からの回折線が非常に強く観測され、この膜が基板に対して強く(111)配向していることを示している。

図20に3種類の膜表面のSEM写真を示す。図20(a)、(b)からわかるように(111)配向膜の表面は特異な構造をしている。すなわち、膜表面には、一辺が $1\mu\text{m}$ 以下の正三角形をした微粒子の集団の存在が確認できる。これらの正三角形は立方晶アンチモン酸の $\{111\}$ 面と考えられる。膜断

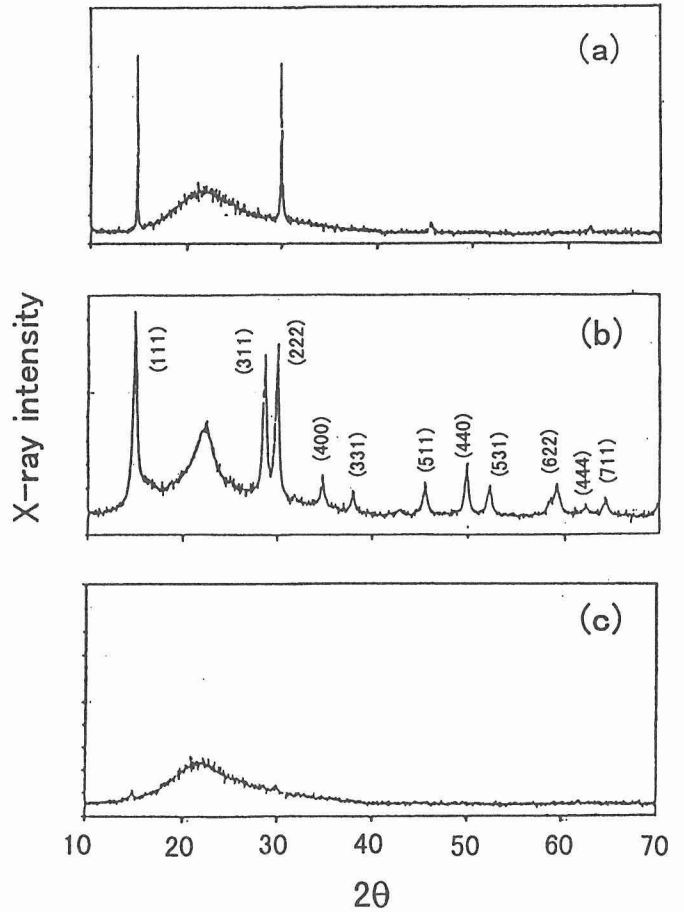


図19 3種類のアンチモン酸のX線回折

(a) 立方晶(111)配向膜、(b) 立方晶無配向膜、(c) アモルファス膜

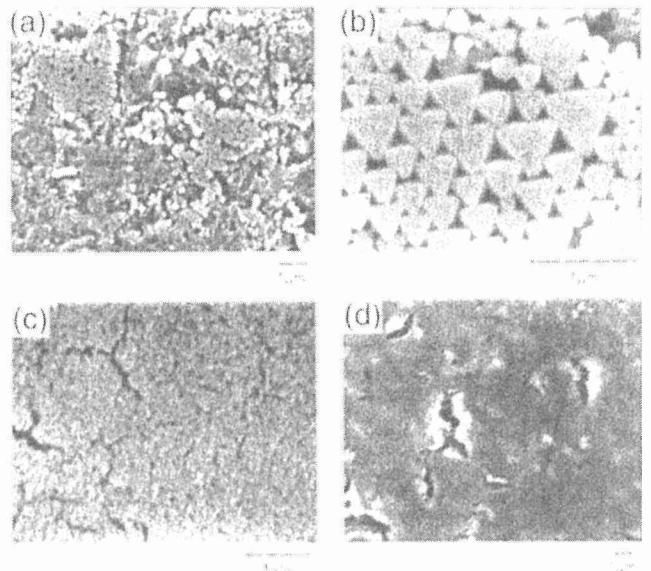


図20 3種類の膜のSEM写真。(a)、(b)：配向膜、(c) 無配向膜、(d) アモルファス膜

面などのSEM観察から、このような構造は膜内部においても存在していた。図20 (c) の無配向膜は直径が $0.1\ \mu\text{m}$ 以下の微結晶粒から成り、その表面にはわずかなクラックが存在している。図20 (d) のアモルファス膜表面はわずかな気孔の存在が確認できるが、均一な構造をしていることがわかる。

(111) 配向膜に見られるような立方晶アンチモン酸の単結晶粒が合成のどの段階で生成するのか調べるために、TEM観察を行なった。図21にその結果を示す。図に示した試料は、金属アンチモン粉末と H_2O_2 水溶液の反応を1時間だけ行ない、溶液中に生成した微粒子のTEMの明視野像とその制限視野回折像である。微粒子の大きさは20-80 nmの範囲にあり、回折像は立方晶アンチモン酸の単結晶のパターンを示していた。つまり、金属アンチモン粉末と H_2O_2 水溶液との反応では、反応の初期の段階で立方晶アンチモン酸の単結晶微粒子が生成していると考えられる。

図22に本研究の代表的な分極—非分極曲線を示す。図に示した曲線は、 $\text{Sb}(\text{O}-n\text{C}_3\text{H}_7)_3$ と H_2O_2 との反応から合成した立方晶アンチモン酸粉末のプレス成型体を、 20°C 、 1V の直流で測定したものである。図の分極、非分極曲線のかかなりよい対称性から、試料の電極付近で非可逆的な化学反応が起こっておらず、電極でのイオンブロッキングが生じていることわかる¹⁹⁾。図23に同じ試料を用いた交流インピーダンス測定における複素インピーダンス (Cole-Cole) プロットの測定結果を示す。交流インピーダンス測定は 20°C 、交流電圧 0.05V でおこなった。プロットはきれいな半円と傾きが約 45° の直線として得られ、イオン伝導における単一緩和と、電極のイオンブロッキングが生じていること示している。図22、23から試料のイオン輸率 (t_i) が次の式によって求まる。

$$t_i \equiv \sigma(\text{ion}) / \sigma(\text{total}) = 1 - \sigma(\text{electron}) / \sigma(\text{total}) \\ = 1 - \sigma(\infty) / \sigma(0) = 1 - I(\infty) / I(0)$$

ここで $I(\infty)$ と $I(0)$ は、理論的には直流分極曲線におけるそれぞれ平衡電流値、及び初期の立ち上がりの電流値

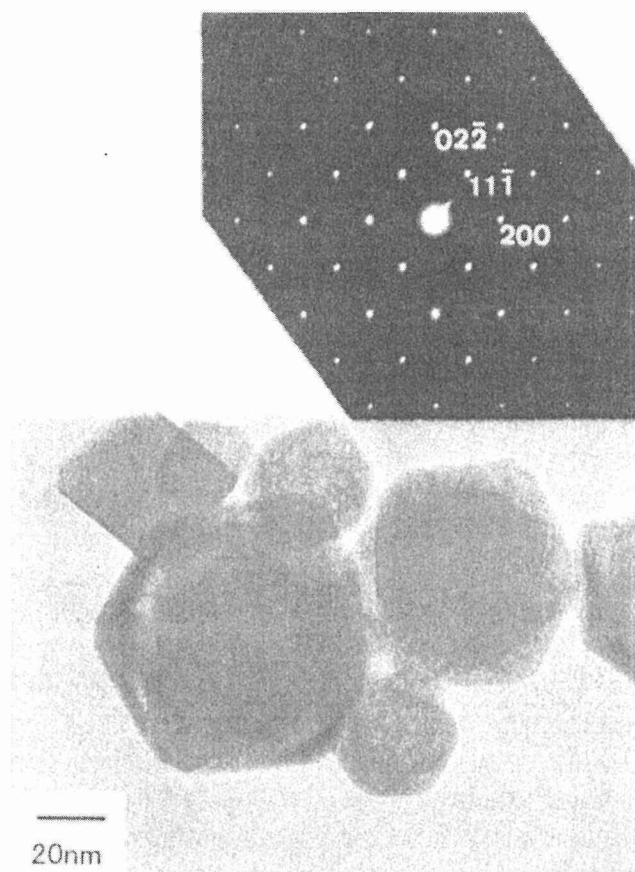


図21 立方晶アンチモン酸微粒子のTEM写真

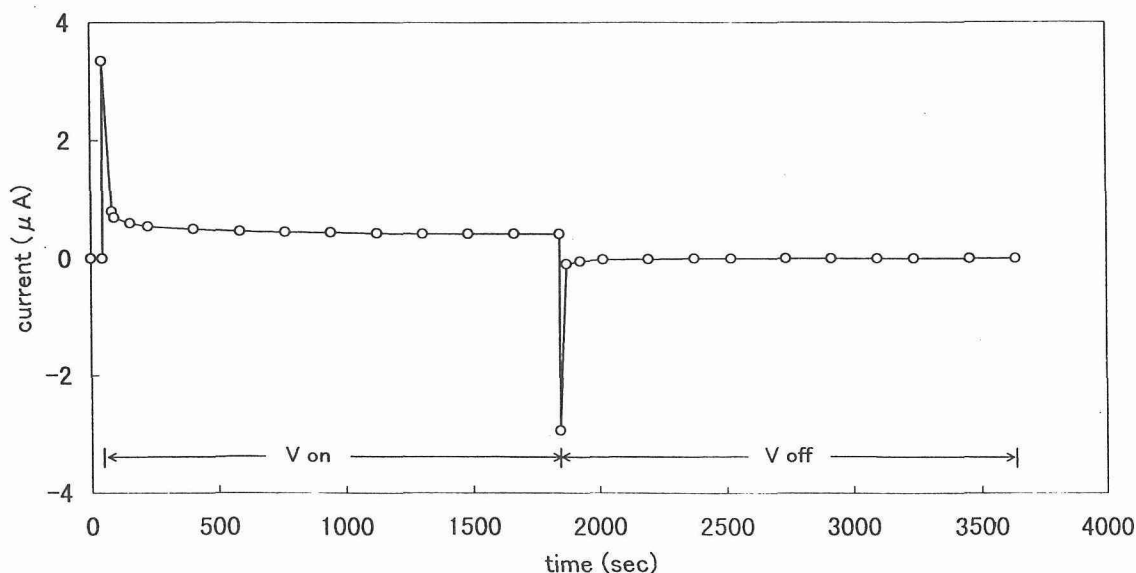


図22 立方晶アンチモン酸成型体の分極—非分極曲線

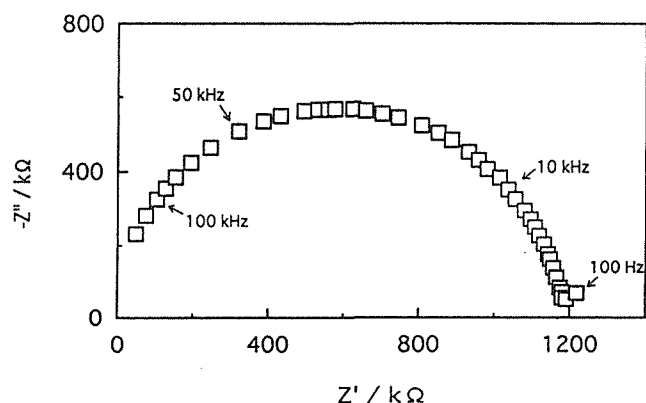


図 23 図 22 と同一試料の複素インピーダンスプロット

である。しかし、装置の時間的な遅れなどから正確な $I(0)$ を分極曲線から求めることは不可能である。そこで $I(0)$ は交流インピーダンス測定から求めた。このようにして求めた試料の輪率 (t) は 0.98 であった。ここでは結果を示していないが、金属アンチモン粉末と H_2O_2 との反応から合成した立方晶アンチモン酸粉末、及び $Sb(O-n-C_3H_7)_3$ と H_2O_2 との反応から合成したアモルファスアンチモン酸粉末についても同様な測定を行った。いずれの場合も輪率は 0.98 以上であった。

図 24 に 3 種類の膜（アモルファスアンチモン酸膜、立方晶アンチモン酸の無配向膜、及び (111) 配向膜）の 20℃ における各相対湿度でのプロトン伝導度の測定結果を示す。いずれの場合も伝導度は、相対湿度が 9-100% で変化するにつれて、約 3 桁の範囲で変化している。また、(111) 配向膜の伝導度は相対湿度が 11-85% まで変化するにつれて、 $1.65 \times 10^{-5} - 2.89 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ で増加しており、これは無配向膜あるいはアモルファス膜よりも 1 桁以上大きい。一般に、多くの室温プロトン伝導体における伝導度の大小は水分濃度に大きく依存する。同様な関係は本研究の 3 種類のアンチモン酸膜においても見られる。しかし、本研究の 3 種類の膜における伝導度の大小を、水分濃度の違いだけで説明することはできない。すなわち、別に行った粉末試料での水の吸着等温曲線から推定した各相対湿度での各膜の水分濃度 $n(Sb_2O_5 \cdot nH_2O)$ は、アモルファスアンチモン酸膜で $n = 3.1 - 3.9$ 、立方晶アンチモン酸の無配向膜、及び (111) 配向膜で $n = 2.3 - 3.2$ であった。このことは、(111) 配向膜における伝導度に、水分濃度以外の要因が影響していることを示唆している。アンチモン酸のプロトン伝導は水分子の水素結合を介した Grotthuss 型といわれている²⁰⁾。また、著者らは、立方晶アンチモン酸分子の大部分の水分子は、結晶のチャンネル構造中に存在することを確認した²¹⁾。つまり、立方晶アモルファス酸のプロトン伝導は、チャンネルにそった伝導が主と考えられる。(111) 配向膜における伝導度の上昇は、プロトン伝導の異方性と関連しているものと考えら

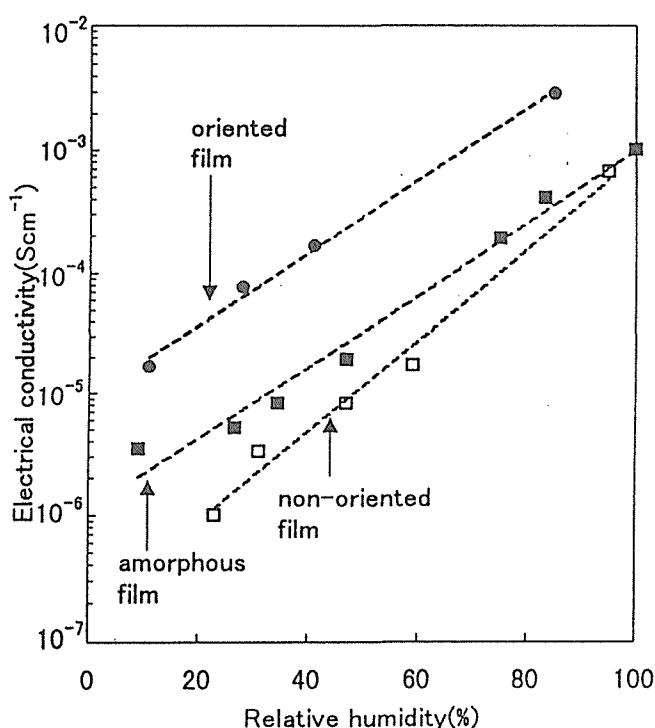


図 24 3 種類のアンチモン酸の伝導度と相対湿度の関係

れる。

以上見てきたように、アンチモン酸の伝導度には水分濃度と構造（チャンネルの整列など）が関係する。そこで前者に関連して、アンチモンより大きなイオン半径をもった金属イオンを固溶させることでチャンネルの体積を増し、その結果、水吸着量の増加の可能性について検討し、ビスマスを固溶させた立方晶アンチモン酸を合成した。その伝導度は相対湿度が 60% ですでに 10^{-3} Scm^{-1} を超え、大きなプロトン伝導を示した²²⁾。

6 結言

微粒子の分散・凝集制御を利用した細孔径の制御は、低温で成型体を緻密化する手法にも通じ、微細粒焼結体の作成とも共通した課題である。特に、ナノ粒子がミクロンサイズの母相に分散したナノコンポジットあるいはナノサイズの粒子からのみ構成されるナノ相材料の合成は、第 2 章での取り組みの延長線上にある。その後の展開として、(1) 微細粒、緻密化、粒成長抑制元素の添加が要求される超塑性材料の作成、(2) 力学特性および機能特性の優れたナノコンポジットの作成、を指向し、(1) は特別研究として、(2) は経常研究「ナノ構造制御と機能特性」に引き継ぐ予定である。また、構造中にナノオーダーの空隙が存在する層間化合物として、アンチモン酸では、アンチモンに異原子価、サイズの異なる金属イオンを置換することによるナノ空間の制御、水吸脱着の挙動、そしてプロトンイオン伝導との関係は、非常に興味深い。本研究で明らかになった配向制御による特

性向上と合わせて、添加元素による特性への影響は、基礎的な伝導機構の解明と並行して、実用材料としての展開を計るため、前記経常研究で引き続いて研究を行う予定である。

参 考 文 献

- 1) P. Sarkar and P. S. Nicholson: J. Am. Ceram. Soc., 79 (1996) 1987.
- 2) Y. Sakka, D. D. Bidinger and I. A. Aksay, J. Am. Ceram. Soc, 78 (1995) 479.
- 3) B.D. Hatton, T.S.Suzuki and Y.Sakka, J. Jpn. Soc. Powder Powder Met., 46 (1999) 1284.
- 4) T. Uchikoshi, Y. Sakka, K. Ozawa and K. Hiraga, J. Mater. Res., 13 (1998) 840.
- 5) 洪 性賢、小澤 清、目 義雄、粉体および粉末冶金、42 (1995) 323.
- 6) 袖山研一、目 義雄、神野好孝、田畑一郎、J. Ceram. Soc. Japan, 104 (1996) 963.
- 7) 袖山研一、目 義雄、神野好孝、浜石和人、J. Ceram. Soc. Japan, 105 (1997) 79.
- 8) S. Wu., L. C. Dejonghe., V. B. Dutta., Dielectric Ceramics, (1993) 299.
- 9) Y. Chiang, D. P. Birnie, W. D. Kingery, "Physical Ceramics", John Wiley & Sons, Inc., (1997) pp.466-73.
- 10) C. Delmas, et al., J. P. Doumerc, Solid State Ionics, 69 (1994) 257.
- 11) M. Eguchi, Y. Muranushi, T. Miura, T. Kishi, Solid State Ionics, 57 (1992) 307.
- 12) P. Aldebert, N. Baffier, J. J. Legendre, J. Livage, Rev. Chem. Miner., 19 (1982) 485
- 13) L. F. Nazar, B. E. Koene, J. F. Britten, Chem. Mater., 8 (1996) 3.
- 14) W. A. England and R. T. C. Slade, Solid State Commun., 33 (1980) 997.
- 15) R. Chitrakar and M. Abe, Solvent Extraction and Ion Exchange, 7 (1989) 721.
- 16) 小澤 清、目 義雄、天野宗幸、J. Ceram. Soc. Japan, 104 (1996) 185.
- 17) 阿部光雄、工業化学雑誌、70 (1967) 2226.
- 18) A. Kishimoto and T. Kudo, Solid State Ionics, 53/56 (1992) 993.
- 19) S. Y. Bae, M. Miyayama, and H. Yanagida, J. Am. Ceram. Soc., 77 (1994) 891.
- 20) W. A. England, M. G. Cross, A. Hamnett, P. J. Wiseman, and J. B. Goodenough, Solid State Ionics, 1 (1980) 231.
- 21) Y. Sakka, K. Sodeyama, T. Uchikoshi, K. Ozawa, and M. Amano, J. Am. Ceram. Soc., 79 (1996) 1677.
- 22) K. Ozawa, Y. Sakka, and M. Amano, Mater. Res. Soc.

Symp. Proc. , 548 (1999) 599.

研 究 発 表

(口頭発表)

- 1) コロイドプロセスによる SiO_2 添加ジルコニアの作製と焼結挙動、打越、目、平賀、小澤、日本セラミックス協会年会、1996.4.
- 2) 微粒シラスバルーンの合成 (II)、袖山、目、粉体粉末冶金協会、1996.5.
- 3) Pressure Filtration of Alumina Fine Particles, T. Uchikoshi, Y. Sakka and K. Ozawa, 5th World Congress of Chemical Engineering, Sandiego, 1996.7.
- 4) Preparation and Electrical Conductivity Measurement of Amorphous Antimonic Acid Films, K. Ozawa, Y. Sakka and M. Amano, ICOM'96, 1996.8.
- 5) 種々のアンチモン酸の水吸脱着特性、目、打越、小澤、天野、コロイドおよび界面化学討論会、1996.9.
- 6) 銅バナジウム複合酸化物 ($\text{nCuO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$) へのリチウム挿入反応、江口、目、岸、電子材料研究討論会、1996.9.
- 7) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 微粒子系のコロイドプロセス、鈴木、目、平賀、日本金属学会、1996.9.
- 8) 配向アンチモン酸薄膜の作製、小澤、目、天野、同上
- 9) Ni-TiN 複合超微粒子の水素ガス吸脱着特性、目、大野、打越、奥山、日本セラミックス協会秋季大会、1996.10.
- 10) ジルコニアスラリーの加圧鋳込成型と焼結、打越、目、小澤、平賀、同上。
- 11) 砂媒体流動床炉を用いた微粒シラスバルーンの合成、袖山、目、神野、同上
- 12) 砂媒体流動床炉を用いた微粒シラスバルーンの製造プロセス、袖山、目、粉体に関する討論会、1996.11.
- 13) Characterization Proton Conducting Antimonic acids with Amorphous, Cubic and Monoclinic Structures, Y. Sakka, K. Sodeyama, T. Uchikoshi and K. Ozawa, MRS Fall Meetings, Boston, 1996. 12.
- 14) Preparation and Sintering of Silica-doped Zirconia by Colloidal Processing, T. Uchikoshi, Y. Sakka, K. Ozawa, and K. Hiraga 同上
- 15) Preparation and Electrical Conductivity Measurement of LiSbO_3 Thin Films, K. Ozawa, Y. Sakka and M. Amano, 同上
- 16) Colloidal Processing and some properties of SiO_2 doped 3Y-TZ, T. Uchikoshi, K. Ozawa, Y. Sakka and K. Hiraga, WORKSHOP ON FUNCTIONAL INTERFACES IN CERAMIC MATERIALS, 1997.3.
- 17) Colloidal Processing and superplastic properties of Al_2O_3 - ZrO_2 systems, T. Suzuki, K. Nakano, Y. Sakka and K. Hiraga, 同上
- 18) Preparation of nanostructured ZrO_2 systems through a

- colloidal processing, Y. Sakka, T. Uchikoshi and K. Hiraga, 同上
- 19) 銅バナジウム複合酸化物 ($n\text{CuO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$) へのリチウム挿入反応, 江口、目、岸, インテリジェント材料シンポジウム, 1997.3.
 - 20) コロイドプロセスで作成した ZrO_2 分散 Al_2O_3 の高温変形, 鈴木、中野、目、平賀、日本金属学会, 1997.3.
 - 21) 配向アンチモン酸膜の電気伝導度, 小澤、目、打越、天野, 同上
 - 22) コロイドプロセスによるシリカ添加ジルコニアの作製と電気伝導, 打越、目、小澤、平賀, 同上.
 - 23) 酸化銅添加ジルコニアのコロイドプロセスと焼結, 目、鈴木、打越、平賀, 日本セラミックス協会年会, 1997.3.
 - 24) Preparation of Fine-Grained Zirconia Systems Through a Colloidal Processing, Y. Sakka, T. Uchikoshi, K. Ozawa, T. S. Suzuki and K. Hiraga, Ceramic Processing'97, サンタバーバラ市 1997.9.
 - 25) Preparation of Shirasu/Alumina Lightweight Composites Through a Colloidal Processing, Y. Sakka and K. Sodeyama, 同上
 - 26) $(\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3)[\text{V}_4\text{O}_{10}]$ のリチウム挿入挙動, 江口、小澤、目, 電気化学会秋季大会, 1997.9.
 - 27) Colloidal Processing and some properties of CuO-doped ZrO_2 , Y. Sakka, T.S. Suzuki, T. Uchikoshi, K. Ozawa and K. Hiraga, IUMRS, 1997.9.
 - 28) Processing of fine-grained monoclinic zirconia ceramics by colloidal processing, T. Uchikoshi, Y. Sakka, K. Ozawa and K. Hiraga. 同上
 - 29) Colloidal processing and superplasticity of Al_2O_3 - ZrO_2 systems, T. S. Suzuki, K. Nakano, Y. Sakka and K. Hiraga, 同上
 - 30) Preparation and Electrical Properties of Three Types Antimonic Acid Films, K. Ozawa, Y. Sakka and M. Amano, 同上
 - 31) Electrochemical Property of $\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3[\text{V}_4\text{O}_{10}]$ as a Lithium Insertion Host, M. Eguchi, K. Ozawa and Y. Sakka and T. Kishi, 同上
 - 32) Processing of Hollow Glass Microspheres from Pulverized Shirasu, K. Sodeyama, Y. Sakka, Y. Kamino and K. Hamaishi, 同上
 - 33) ゴルゲル法を用いた SiO_2 ドープジルコニア多結晶体の作製, 小澤、目、打越、平賀、金属学会秋期大会, 1997.9.
 - 34) SiO_2 添加正方晶ジルコニアの超塑性変形とイオン伝導度, 目、打越、平賀、日本セラミックス協会秋期大会, 1997.10.
 - 35) Preparation of fine microstructure $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ composites by colloidal processing, T. S. Suzuki, K. Nakano, Y. Sakka and K. Hiraga, PCRM, サンフランシスコ市, 1997.10.
 - 36) 微粒子のコロイド分散における超音波照射の効果, 鈴木、中野、目、平賀、粉体粉末冶金協会秋季大会, 1997.11.
 - 37) コロイドプロセスによるアルミナ添加正方晶ジルコニアの作製, 阿久津、目、鈴木、平賀、伊藤、同上
 - 38) Al_2O_3 - ZrO_2 系のコロイドプロセス, 目、鈴木、阿久津、平賀、粉体工学会, 1997.11.
 - 39) コロイドプロセスによる微細構造物質の作製, 目、打越、鈴木、小澤、平賀、日本 MRS シンポジウム 1997.12.
 - 40) Preparation and some properties of SiO_2 -doped tetragonal zirconia, Y. Sakka, T. Uchikoshi, K. Ozawa, K. Morita, H. Yasuda and K. Hiraga, US-Japan Workshop on Electrically Active Ceramic Interfaces, Boston, 1998.3.
 - 41) アルミナ添加正方晶ジルコニアの作製と特性, 阿久津、目、鈴木、平賀、伊藤、インテリジェントマテリアルフォーラム, 1998.3.
 - 42) 3種類のアンチモン酸の作製と電気伝導度測定, 小澤、目、天野, 日本セラミックス協会年会, 1998.3.
 - 43) Fabrication of nanostructured monoclinic zirconia ceramics by colloidal processing, T. Uchikoshi, Y. Sakka, K. Ozawa and K. Hiraga, MRS Spring Meetings, San Francisco, 1998.5.
 - 44) 立方晶 ZrO_2 - Al_2O_3 系のコロイドプロセス, 目、鈴木、阿久津、平賀、粉体粉末冶金協会春季大会, 1998.6.
 - 45) ジルコニア添加アルミナ系セラミックスの微構造制御と超塑性特性, 目、鈴木、平賀、同上.
 - 46) コロイドプロセスで作製した ZrO_2 分散 Al_2O_3 基セラミックスの組織と引張り変形, 鈴木、目、中野、平賀、同上
 - 47) Preparation of fine-grained zirconia and alumina ceramic systems through colloidal processing, Y. Sakka, T. Uchikoshi, K. Ozawa, T. Suzuki and K. Hiraga, 9th CIMTEC, Florence, 1998.6.
 - 48) Preparation and some properties of SiO_2 -doped ZrO_2 , Y. Sakka, T. Uchikoshi, K. Ozawa and K. Hiraga, 9th CIMTEC, 同上
 - 49) Superplastic Tensile Ductility in a Zirconia-Dispersed Alumina Produced by Colloidal Processing, T. S. Suzuki, Y. Sakka, K. Nakano and K. Hiraga, Towards Innovation in Superplasticity II, 1998.9.
 - 50) コロイドプロセスによる SiC ウィスカー分散アルミナの作成, 鈴木、大塚、目、平賀啓二郎, 日本金属学会秋季大会, 1998.9.
 - 51) ZrO_2 - Al_2O_3 系のコロイドプロセス, 目、鈴木、阿久津、平賀、同上
 - 52) ビスマス添加アンチモン酸の合成と電気伝導度測定, 小澤、目、天野、日本セラミックス協会秋季シンポジウム, 1998.10.

- 53) Preparation and electrical conductivity of bismuth-doped antimonite acids, K. Ozawa, Y. Sakka and M. Amano, MRS Fall Meeting, Boston, 1998.11.
 - 54) Colloidal Processing and Superplasticity of Monoclinic, Tetragonal, and Cubic-zirconia Dispersed Aluminas, T. S. Suzuki, Y. Sakka, K. Nakano and K. Hiraga, 日本MRS学術シンポジウム, 1998.12.
 - 55) Colloidal processing and some properties of alumina dispersed tetragonal zirconia, S. Akutsu, Y. Sakka, T. S. Suzuki, K. Hiraga and S. Itou, 同上
 - 56) コロイドプロセスによるアルミナ基複合材料の作製, 目、鈴木、平賀、セラミックス基礎討論会, 1999.1.
 - 57) ビスマス添加アンチモン酸のプロトン伝導, 小澤、目、天野, 日本セラミックス協会年会, 1999.3.
 - 58) コロイドプロセスによるアルミナ添加正方晶ジルコニアの作製とその特性、目、鈴木、阿久津、平賀、同上
 - 59) コロイドプロセスにより作成したアルミナ添加ジルコニアの超塑性, 鈴木、目、阿久津、平賀、日本金属学会, 1999.3.
- (誌上)
- 1) 金属アルコキシドからのLiSbO₃薄膜の作製、小澤 清、目 義雄、天野宗幸、J. Ceram. Soc. Japan, 104 (1996) 185-189.
 - 2) HYDROGEN SORPTION-DESORPTION CHARACTERISTICS OF MIXED AND COMPOSITE Ni-TiN NANOPARTICLES, Y. Sakka and S. Ohno, NanoStruct. Mater., 7 (1996) 341-353.
 - 3) Water Sorption-Desorption Characteristics of Proton-Conducting Antimonite Acids with Cubic and Monoclinic Structures, Y. Sakka, K. Sodeyama, T. Uchikoshi, K. Ozawa and M. Amano, J. Am. Ceram. Soc., 79 (1996) 1677-1680.
 - 4) Pressure Filtration of Alumina Fine Particles, T. Uchikoshi, Y. Sakka and K. Ozawa, in 5th World Congress of Chemical Engineering, Volume IV, (1996) pp1007-1012.
 - 5) アモルファスアンチモン酸の合成と電気伝導度測定, 小澤 清、目 義雄、天野宗幸、J. Ceram. Soc. Japan, 104 (1996) 756-759.
 - 6) Hydrogen desorption characteristics of composite Co-TiN nanoparticles, Y. Sakka and S. Ohno, Appl. Surf. Sci., 100/101(1996) 232-237.
 - 7) Effect of adsorbed water on electric conductivity of antimonite acids with different structures, T. Uchikoshi, Y. Sakka and M. Amano, Solid State Ionics, 89 (1996) 351-354.
 - 8) 微粒シラスバルーンの合成と評価、袖山研一、目 義雄、神野好孝、田畑一郎、J. Ceram. Soc. Japan, 104 (1996) 963-968.
 - 9) 微粒シラスバルーンの特性、袖山研一、目 義雄、神野好孝、浜石和人、J. Ceram. Soc. Japan, 105 (1997) 79-84.
 - 10) Al₂O₃-15vol%ZrO₂ 微粒子系のコロイドプロセス、鈴木達、目 義雄、平賀啓二郎、粉体および粉末冶金、44 (1997) 356-361.
 - 11) PREPARATION AND ELECTRICAL CONDUCTIVITY MEASUREMENT OF LiSbO₃ THIN FILMS, K. Ozawa, Y. Sakka and M. Amano, Mater. Res. Soc.Symp. Proc., 453 (1997) 617-622.
 - 12) CHARACTERIZATION OF PROTON CONDUCTING ANTIMONITE ACIDS WITH AMORPHOUS, CUBIC AND MONOCLINIC STRUCTURES, Y. Sakka, K. Sodeyama, T. Uchikoshi, K. Ozawa and M. Amano, Mater. Res. Soc.Symp. Proc., 453 (1997) 629-634.
 - 13) PREPARATION AND SINTERING OF SILICA-DOPED ZIRCONIA BY COLLOIDAL PROCESSING, T. Uchikoshi, Y. Sakka, K. Ozawa and K. Hiraga, Mater. Res. Soc.Symp. Proc., 457 (1997) 33-38.
 - 14) MORPHOLOGY AND HYDROGEN DESORPTION CHARACTERISTICS OF Ni-TiN NANOCOMPOSITE PARTICLE PREPARED BY RF PLASMA, Y. Sakka, H. Okuyama, T. Uchikoshi and S. Ohno, NanoStruct. Mater., 8 (1997) 465-475.
 - 15) シラス/アルミナ系軽量複合体の合成とその特性 袖山研一、目 義雄、神野好孝、浜石和人、J. Ceram. Soc. Japan, 106 (1997) 815-820.
 - 16) 媒体流動床炉を用いた微粒シラスバルーンの製造プロセス、袖山 研一、目 義雄、神野好孝、関 博光、西元研了、矢崎 誠、粉体工学会誌、34 (1997) 697-703.
 - 17) ゴルーゲル法によるSiO₂添加ZrO₂粉体の作製、小澤清、目 義雄、打越哲郎、平賀啓二郎、J. Ceram. Soc. Japan, 106 (1998) 234-236.
 - 18) シラスバルーンを用いた軽量陶器の合成と特性、袖山研一、目 義雄、神野好孝、浜石和人、国生徹郎、関博光、J. Ceram. Soc. Japan, 106 (1998) 333-338.
 - 19) Preparation and some properties of SiO₂-doped tetragonal zirconia, Y. Sakka, T. Uchikoshi, K. Ozawa, K. Morita, H. Yasuda and K. Hiraga, Proc. US-JAPAN Workshop on Electrically Active Ceramic Interfaces, (1998) 97-100.
 - 20) PREPARATION AND ELECTRICAL PROPERTIES OF THREE TYPES OF ANTIMONITE ACID FILMS, K. Ozawa, Y. Sakka and M. Amano, J. Mater. Res., 13 (1998) 830-833.
 - 21) PROCESSING OF FINE-GRAINED MONOCLINIC ZIRCONIA CERAMICS BY COLLOIDAL PROCESSING, T. Uchikoshi, Y. Sakka, K. Ozawa and K. Hiraga, J. Mater. Res., 13 (1998) 840-843.

- 22) Pressure Filtration and Sintering of Fine Zirconia Powder, T. Uchikoshi, Y. Sakka, K. Ozawa and K. Hiraga, J. Europ. Ceram. Soc., 18 (1998) 669-674.
 - 23) The effect of ultrasonication on the colloidal dispersion of Al_2O_3 and ZrO_2 in pH controlled suspension, T. S. Suzuki, Y. Sakka, K. Nakano and K. Hiraga, Mater. Trans., JIM, 39 (1998) 689-692.
 - 24) Fabrication of nanostructured monoclinic zirconia ceramics by colloidal processing, T. Uchikoshi, Y. Sakka, K. Ozawa and K. Hiraga, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 502 (1998) 103-107.
 - 25) PREPARATION OF FINE-GRAINED ZIRCONIA SYSTEMS BY COLLOIDAL PROCESSING, Y. Sakka, T. Uchikoshi, K. Ozawa, T. S. Suzuki and K. Hiraga, Ceramic Transactions, 83 (1998) 233-240.
 - 26) Preparation of Shirasu/alumina lightweight composites through a colloidal processing, Y. Sakka and K. Sodeyama, Ceramic Transactions, 83 (1998) 283-290.
 - 27) ジルコニア添加アルミナセラミックスの微構造制御と超塑性特性, 目 義雄、鈴木 達、中野恵司、平賀啓二郎、粉体および粉末冶金, 45 (1998) 1186-95.
 - 28) Superplastic Tensile Ductility in a Zirconia-Dispersed Alumina Produced by Colloidal Processing, T.S.Suzuki, Y. Sakka, K. Nakano and K. Hiraga, Mater. Sci. Forum, 304-306 (1999) 489-494.
 - 29) ELECTROCHEMICAL PROPERTY OF $(\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3)[\text{V}_4\text{O}_{10}]$ AS A LITHIUM INSERTION HOST, M. Eguchi, K. Ozawa, Y. Sakka and T. Kishi, J. Japan Soc. Powder Powder Met., 46 (1999) 305-311.
 - 30) Preparation and electrical conductivity of bismuth-doped antimonate acids, K. Ozawa, Y. Sakka and M. Amano, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., 548 (1999) 599-604.
 - 31) Preparation of fine expanded perlite, K. Sodeyama, Y. Sakka, Y. Kamino and H. Seki, J. Mater. Sci., 34 (1999) 2461-68.
 - 32) Preparation and some properties of SiO_2 -doped ZrO_2 , Y. Sakka, T. Uchikoshi, K. Ozawa and K. Hiraga, Adv. Sci. Technol., 14B (1999) 81-88.
 - 33) Preparation of fine-grained zirconia and alumina ceramics systems through colloidal processing, Y. Sakka, T. Uchikoshi, K. Ozawa, T.S. Suzuki and K. Hiraga, Adv. Sci. Technol., 14B (1999) 593-604.
- (特許)
- 1) 高プロトン伝導性アンチモン酸膜とその製造方法、小澤 清、目 義雄、打越哲郎、天野宗幸、特許第3012918号 (平成11年12月17日)
 - 2) ビスマス固溶アンチモン酸、小澤 清、目 義雄、打越哲郎、天野宗幸、特許第945975号 (平成11年7月2日)
 - 3) 単斜晶ジルコニア緻密焼結体とその製造方法、打越哲郎、小澤 清、目 義雄、平賀啓二郎、特許第2952349号 (平成11年7月16日)

超微粒子の光触媒機能に関する研究

基盤研究

プロセス制御研究部

大野 悟, 奥山秀男, 目 義雄, 打越哲郎

物性解析研究部

本間一廣

平成8年度～平成10年度

要 約

光触媒は環境浄化や次世代のソフトエネルギー開発等と関連し各方面で注目されるとともに、光触媒の代表格であるTiO₂超微粒子についてもより高い活性や機能を有する合成法の開発が要望されている。

本研究では、高周波熱プラズマのような超高温の熱プラズマプロセスを利用することにより光触媒の高活性化に要求される結晶性の高い超微粒子が得られる可能性のあることに着目し、同法により完全なドライプロセス条件下でTiO₂超微粒子を合成するとともに、得られたTiO₂超微粒子の超微粒子特性と光触媒活性との関係について検討した。その結果、この方法によれば結晶性の高いTiO₂超微粒子が得られるとともに、その光触媒活性がルチル相とアナターゼ相の組成比によって著しく変化し、約40mass%アナターゼ付近で極大となることを見出した。また、本実験によって得られたTiO₂超微粒子の光触媒活性はいずれの組成（約35～75mass%アナターゼ）においても従来のウェットプロセスで合成したTiO₂超微粒子よりも高く、とくに上述の極大値付近では数千倍以上に達することを明らかにした。

1. 緒言

近年、光触媒の持つ特異な反応性を殺菌・抗菌、防汚、防曇、空気・水浄化など、我々を取り巻く環境の浄化へ応用し快適な空間を作り出す試み—光クリーン革命とも呼ばれる—が活発化している。また、光触媒は植物の光合成と同様に太陽エネルギーを直接化学エネルギーに変換する有力な手段（人工光合成）としても着目され、ソフトエネルギー開発の新しいホープとして全世界的に研究開発が進められている。

この光触媒によって進行する化学反応は、光エネルギーを吸収することによって電子的に励起された触媒が直接反応系に作用（酸化・還元）して進行するものである。このように触媒が電子的に励起されるということは、反応系の温度よりも電子の温度だけが極めて高い状態に置かれている…見方を変えれば低温プラズマと類似の状態にあることになる。このような励起種が反応に関与する結果、光触媒反応では平衡論的には反応が進行しないような条件下であっても反応を引き起す（例えば、室温における水の分解）ことが可能となっている。この性質は従来のいわゆる触媒とは全く異なった機能であり、光触媒反応を利用することにより従来の触媒では達成できない多様な化学反応を進行させることが可能となるものと考えられる。なお、光触媒機能を有する物質には多種多様なものが知られているが、先に述べたような諸反応に適用される光触媒には触媒活性、安定性、安全性等の諸点からTiO₂が多用されており、その超微粒子は主としてウェットプロセスによって合成されている。

一方我々は、これまでアークプラズマや高周波熱プラズマ等の超高温の反応場を利用してドライプロセスによる各種超微粒子の合成とその特性評価について研究を進めてきたが、この方法によればウェットプロセスでは得られない特性や特異な形態を有する超微粒子を合成できることなどを明らかにしてきた。さらに、このようなプロセスによって合成した複酸化物超微粒子—例えば、Ni-Ti-O系—が比較的高い光触媒活性を示すことも見出された。そこで本研究では、光触媒材料として最も多く用いられているTiO₂を対象に、高周波熱プラズマによる合成条件と超微粒子特性の関係について検討するとともに、得られたTiO₂超微粒子を水の光分解用触媒に適用した際における光触媒活性挙動について調査した。

2. 光触媒用TiO₂の高活性化について

活性の高い光触媒が満たすべき条件として：①再結合中心が少ないこと、および②基質の表面吸着量が多いこと、などが指摘されている。ここで、第①項は、光触媒が光エネルギーを吸収して生成した正孔と電子の再結合が結晶内部や表面の欠陥で生じることと関連するもので、それらの欠陥を少なくすること、言換えれば結晶学的に高純度であることが要望されることになる。さらに、再結合中心の観点よりすると、触媒表面に不純物の吸着が少ない、すなわち化学的にも高純度であることが望ましいことになると考えられる。また、第②項は、光触媒反応は表面に吸着した基質が電子あるいは正孔を補足することで生起することによるもの

で、表面吸着サイトの性質が同一であれば表面積の大きい程度活性が向上することになる。すなわち、光触媒の微粒子化はこの点からも重要な因子と考えられている。

なお、光触媒用 TiO_2 微粒子としては一般にアナターゼ構造を有するものが用いられるが、この相は TiO_2 の低温準安定相であり、 640°C 以上の加熱により不可逆的にルチル相（アナターゼ相よりも光触媒活性が低いと考えられている）に転移する。このため、結晶性の改善や吸着不純物除去等の目的で熱処理を施した場合、アナターゼ相がルチル相に転移する可能性があるばかりではなく、そのような熱処理は微粒子の焼結を促進し、著しい比表面積の低下を招くなどの問題がある。このことは、熱処理によって酸化チタンの光触媒活性を飛躍的に向上させることが困難であることを意味するとともに、高活性な TiO_2 は合成のままの状態を高活性に必要な条件を有する必要があることを示唆している。したがって、 TiO_2 微粒子の光触媒活性の向上を図るためには、その合成プロセスの面から検討する必要があるものと考えられている。

ここで、我々がこれまで手掛けてきた熱プラズマを用いた超微粒子合成技術の一つである高周波熱プラズマCVD法には以下のような特徴がある。

(1) 無電極放電であるため、様々な腐食性ガスや活性ガス

を使用することができる。

(2) 完全なドライプロセスを構築することができるため、化学的に高純度の超微粒子を得ることができる。

(3) 超高温を経由した合成であるため、結晶性の高い超微粒子が得られるとともに通常の反応温度では生成しない高温相などの非平衡相の合成も可能となる。

ここで、(2) および (3) 項の特徴は、上述の光触媒用 TiO_2 の高活性化に要求される諸特性を有する微粒子を合成する手段として有効であることを示しており、同法によって合成された超微粒子は特別な後処理なしで光触媒に要請される特性があらかじめ付与されている可能性があるものと考えられる。

3 TiO_2 超微粒子の合成

3.1 高周波プラズマ CVD 装置

本実験で使用した高周波熱プラズマCVD装置における反応室の概略図を図1に示した。同図に示したように、反応室は上部に高周波プラズマトーチ（内径50mm）が設置され、下部にはこのプラズマトーチの中心軸上に対向した形で反応ガス導入用のカウンターノズル（外径20mm）が配置されている。なお、カウンターノズルからの噴出ガスをプラズマ尾炎部全体に均等に作用させるため、図中に示したように、

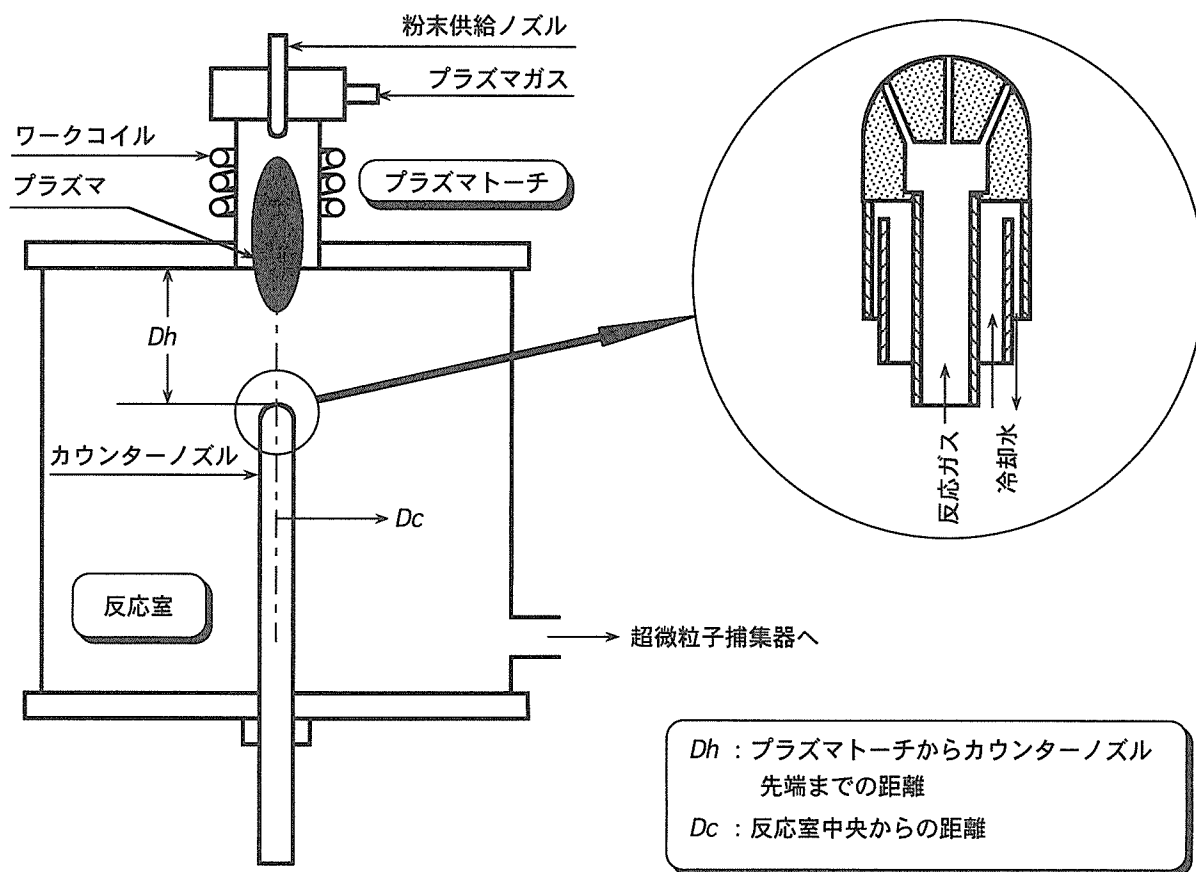


図1 高周波プラズマ装置反応室概略図

噴出口は軸中心部に1個所および中心軸から等距離の同心円上に3個所の計4個所に分岐されている。このように反応ガスをカウンターノズルから供給する方式を採用することにより、高周波プラズマの安定性を確保できると同時に、ノズル先端位置や反応ガスの組成・流量を変化させることにより反応領域の温度を制御できるという特徴がある。

本装置による TiO_2 超微粒子の合成は、所定の出力でArプラズマを発生させた後、高周波プラズマトーチ上部に設置された粉末導入ノズルを介して金属Tiをプラズマ中に供給・蒸発させるとともに、プラズマフレーム尾炎部へカウンターノズルを通じて反応ガス(O_2 あるいは O_2 -Ar混合ガス)を噴出させることによって行った。また、この反応によって生成した TiO_2 超微粒子は、反応室の下部側方に設けられたガス排出口を通じて系内ガスとともに超微粒子捕集器へ吸引・搬送し、フィルターによって捕集した。

TiO_2 超微粒子の合成条件をまとめて表1に示したが、本実験では、プラズマの安定性を維持するため、作動ガスおよび粉末送給ガスはいずれも純Arとした。また、カウンターノズルから供給される反応ガス(O_2)の組成は、5～100vol% O_2 -Arの範囲で種々変化させるとともに、プラズマトーチ出口からカウンターノズル先端までの距離(Dh)についても20～280mmの範囲で変化させた。なお、表中に示したように、本実験では完全なドライプロセスによる合成を図るために、Ti原料には金属Ti粉末を使用した。

表1 高周波プラズマによる TiO_2 超微粒子合成条件

高周波プラズマ	作動ガス 出力	Ar 50 L/min (total) 5～6kV, 3～4A
反 応 ガ ス	ガス流量 組成	8 L/min 5～100vol% O_2 -Ar
出 発 物 質	金属Ti粉 純度 送給速度	-325 mesh 99.9% 2 ± 0.3 g/min

3.2 実験結果

3.2.1 反応室内の温度分布

本装置では反応ガスをカウンターノズルを介して導入する方式を採用している。したがって、通常のプラズマCVDのようにプラズマ中へ直接反応ガスを導入した場合とは異なり、反応ガスを供給する位置(ノズル距離: Dh)によって反応温度や反応領域が大きく変化する、すなわち反応状況が大きな影響を受けることも予想される。そこで、このノズル位置によって反応室内の温度分布がどのように変化するかを見積もるため、 TiO_2 超微粒子の合成時と同一のプラズマ発生条件でArプラズマのみを発生し(金属Ti粉末は供給せず)、カウンターノズル位置を種々変化させた場合の反

応室内の温度分布をR熱電対により測定した。

図2に、カウンターガスを20% O_2 -Arおよび100% O_2 とし、流量を8L/minとした場合におけるカウンターノズル先端と同一平面上における反応室内の温度分布を示した。なお、同図中には、比較のためにカウンターガスを噴出させない場合の測定結果もあわせて示した。

図図に見られるように、反応室内の温度分布は主としてカウンターノズル位置にのみ依存し、カウンターガス中の酸素濃度の影響は明確には認められなかった。また、カウンターノズル位置(Dh)がプラズマトーチ出口直下20mmの場合、プラズマ中心軸に近い $Dc=15\text{mm}$ 付近ではカウンターガス流の有無に関らず1600℃以上の高温となっているが、いずれも中心軸からの距離の増大にともない急激に温度が低下しており、高温部が比較的狭い範囲に集中していることを示している。なお、 $Dc=50\text{mm}$ 付近の温度は、カウンターガス流がある場合の方が若干低い値を示しているが、この差異はカウンターガス流による遮蔽効果の有無によるものと考えられる。このカウンターガス流による遮蔽効果および冷却効果は、カウンターノズル位置がプラズマトーチから離れるとともに顕著となり、カウンターノズル位置が180～280mmにおける中心軸近傍($Dc=15\text{mm}$)の温度はカウンターガス流の無い場合に比べて数百度以上も低下する傾

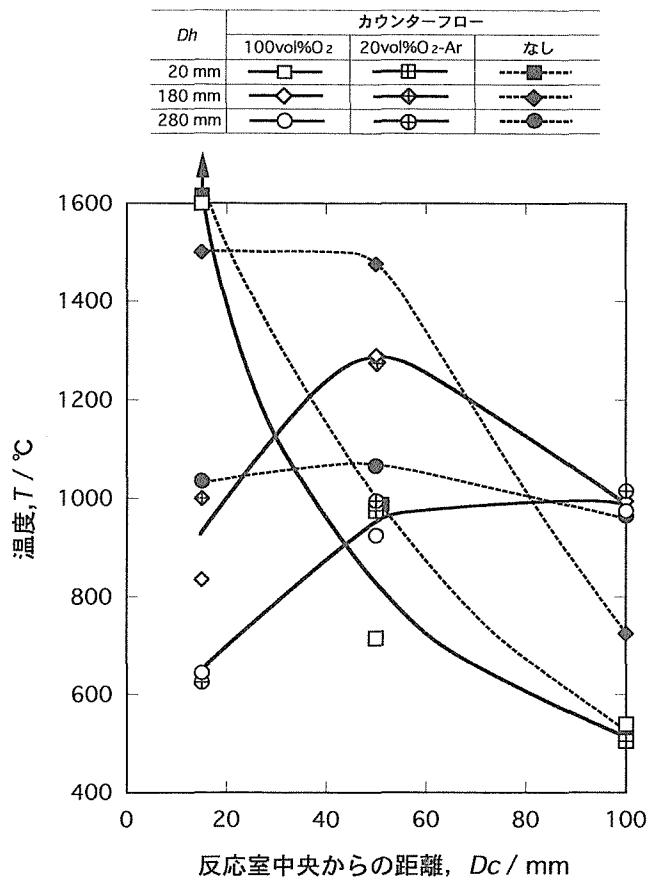


図2 反応室内の温度分布

向を示している。しかしながら、中心軸から離れた $D_c=50\sim 100\text{mm}$ 付近では逆に温度が上昇し、カウンターガス流の無い場合とほぼ同程度の温度となっており、カウンターガス流による遮蔽効果・冷却効果が比較的弱くなっていることがわかる。このように、本装置における反応室内の大部分の温度はTiの融点 (1800°C) よりも著しく低く、Tiの酸化反応もプラズマフレーム中に酸素を導入した場合と異なった過程となることが予想される。

3.2.2 TiO_2 超微粒子の組成

XRD 測定の結果、本実験で得られた TiO_2 超微粒子は、いずれの合成条件においても主としてルチル相およびアナターゼ相の2相から構成されていることが認められた。しかしながら、反応ガス中の酸素濃度が5~10%の場合にはわずかなではあるが Ti_2O 相あるいはTi相の存在が認められ、この雰囲気条件では酸化反応の進行が不十分であることを示している。なお、後述する各種の測定には、X線回折において Ti_2O 相あるいはTi相の存在が認められなかった試料についてのみ実施した。

図3には、得られた TiO_2 超微粒子のアナターゼ含有量と反応ガス中の酸素濃度の関係を示した。なお、アナターゼ含有量は、ルチル(110)およびアナターゼ(101)のX線回折強度比から算出した。 TiO_2 超微粒子のアナターゼ含有量は、いずれのカウンターノズル距離についても反応ガスの酸素濃度の低下とともに減少する傾向を示し、とくに、超微粒子中に低級酸化物の Ti_2O 相や未反応のTi相が観察された10vol% O_2 以下では急激にアナターゼ相が減少している。

これらの結果ならびに本実験における反応ガスがプラズマ気流に対向したカウンターノズルから供給されること、

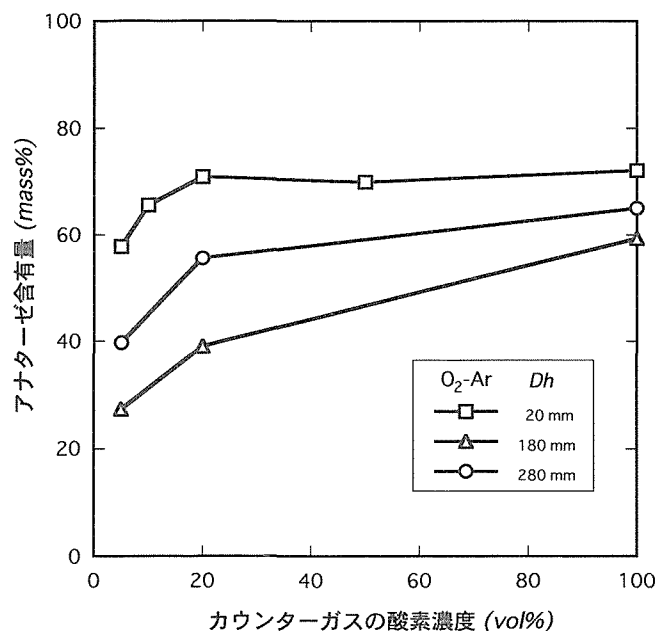


図3 超微粒子のアナターゼ含有量と反応ガス酸素濃度との関係

およびその気流衝突界面近傍の温度が比較的低いことなどよりすると、 TiO_2 超微粒子はプラズマ中の均一気相反応で生成したものではなく、図4の模式図に示したように、Ti蒸気がプラズマ尾炎部で金属Ti粒子（クラスター状粒子あるいは液滴粒子等）として凝縮した後酸素と反応する一いわゆる不均一気相反応過程で生成したものと推定される。

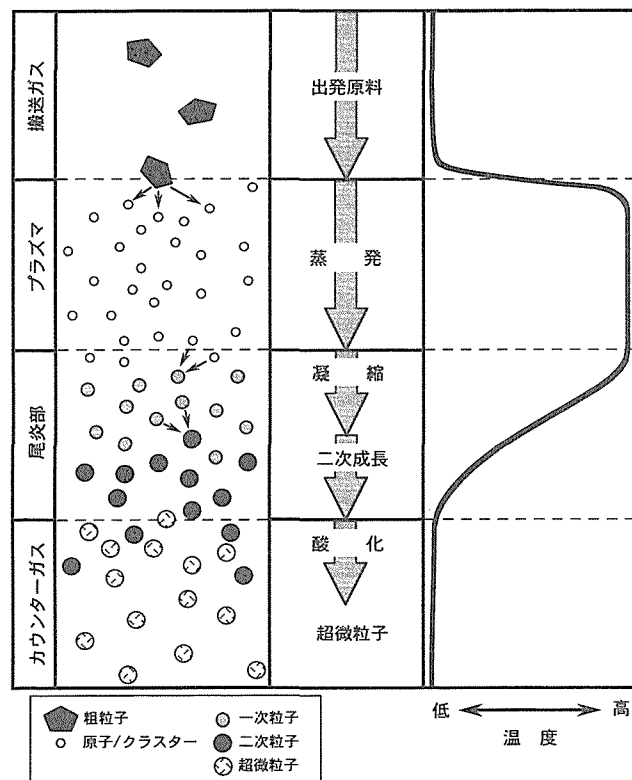
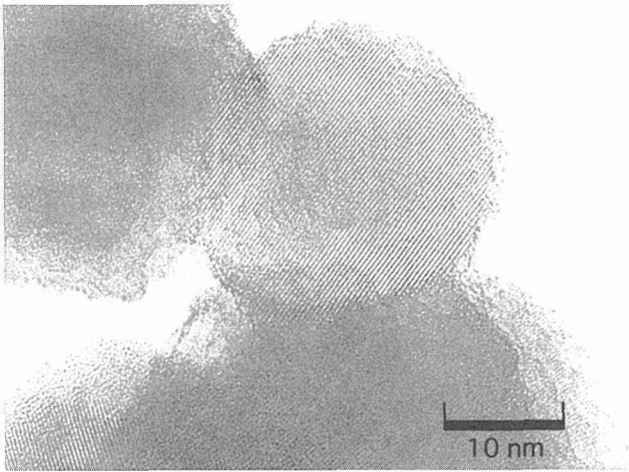


図4 プラズマCVDにおける TiO_2 超微粒子の生成機構模式図

3.2.3 粒子形態

本実験で得られた TiO_2 系超微粒子はほぼ球形の粒子であり、その多くは図5の透過電子顕微鏡写真(アナターゼ粒子)の格子像にも見られるように単結晶に近い構造を示している。なお、一部には複数の粒子が合体して形成されたと見られる粒子も認められたが、アナターゼ相とルチル相の結合した構造を有する粒子の存在は確認できなかった。これらの結果は、本実験で得られた超微粒子は主としてアナターゼ粒子とルチル粒子の混合粉であり、両相の結合した複合超微粒子の存在は極めて少ないことを示している。このように生成する超微粒子がアナターゼ粒子とルチル粒子の混合粉となる原因は、両相の生成温度領域が異なるためと考えられる。

なお、本実験で得られた TiO_2 超微粒子の比表面積は約 $10\sim 15\text{m}^2/\text{g}$ の範囲であり、カウンターノズル距離の増大および反応ガス中の酸素濃度の低下とともに若干減少する傾向が認められた。

図5 合成したTiO₂超微粒子（アナターゼ）のTEM写真

3.2.4 紫外分光

TiO₂超微粒子の基本的な光学的性質であり、かつ光触媒特性とも関連の深い光吸収特性を可視・紫外分光光度計を用いて測定した。一例として図6に、56mass%アナターゼ・ルチル（ $D_h=280\text{nm}$, 20vol%O₂-Ar）超微粒子の透過率曲線(A)およびその一次微分曲線(B)を示した。また比較のために、同図中には試薬のアナターゼおよびルチルについての測定結果も合わせて示したが、それらの微分曲線からわかるように、本実験で合成したTiO₂超微粒子の透過率曲線

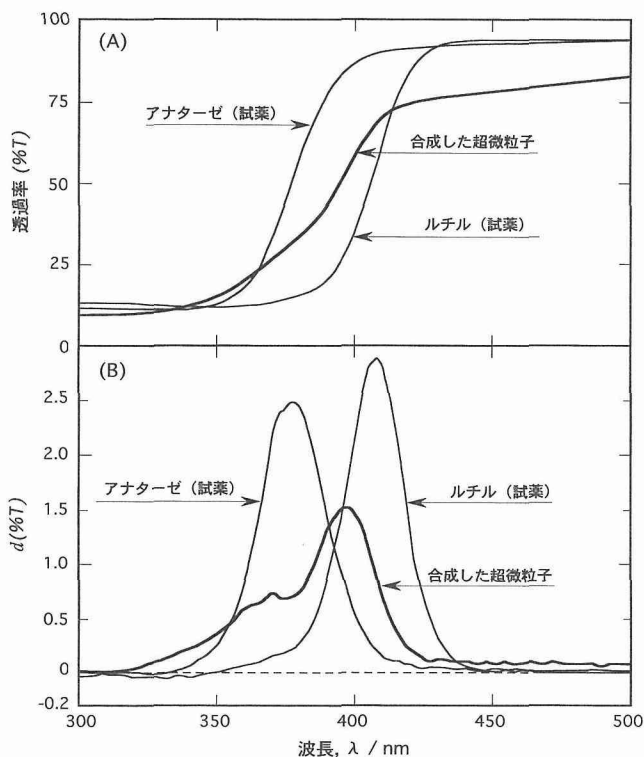


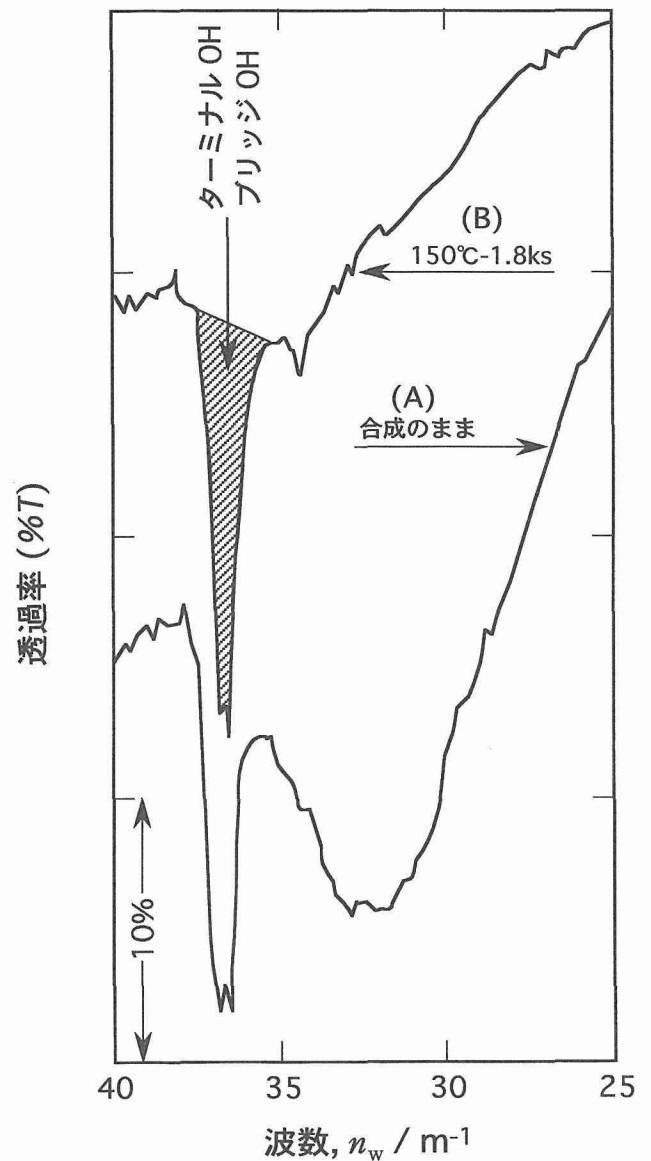
図6 超微粒子の可視紫外分光曲線 (A) とその微分曲線 (B)

はその組成を反映してアナターゼとルチルの透過率曲線を重ね合わせた形となっている。

なお、本実験で得られたTiO₂超微粒子の長波長(>400nm)域における透過率は、いずれも試薬のルチルあるいはアナターゼよりも小さい値を示している。これは、本実験で合成したTiO₂超微粒子は可視光領域においても光エネルギーを吸収する傾向を有することを示すものであるが、その吸収率と合成条件との関係は明確にすることができなかった。

3.2.5 赤外分光

図7に、本実験で得られたTiO₂超微粒子の典型的な赤外スペクトルを示した。同図に見られるように、TiO₂超微粒子の赤外スペクトルには、波数32m⁻¹付近にブロードな吸収が、また波数37m⁻¹付近には鋭い吸収ピーク（2ピーク）

図7 超微粒子の赤外分光スペクトル
(A) 合成のまま, (B) 熱処理: 150°C-30min

が観察されるが、前者は多価OH基に、後者はブリッジOH基（高波数側）とターミナルOH基（低波数側）にそれぞれ帰属するものと推定される。なお、前者の多価OH基は150℃で30min程度の加熱処理を施すことにより容易に脱離し、(B)に示したように、赤外スペクトルにはブリッジOH基とターミナルOH基による吸収のみが観察されるようになる。なお、このような吸着OH基量の増大とともに光触媒活性の低下することが知られており、電子-正孔の再結合中心の大きさを評価する一つの指標と見なされている。

図8は、150℃・30minの加熱処理後に残留したブリッジOH基とターミナルOH基の吸収スペクトルについて、図9-(B)中の斜線部分を積分して求めた強度 ($I_{\Sigma OH}$) と超微粒子組成との関係を示したものである。測定結果は大きくばらついているが、OH基吸着量は、大略アナターゼ含有量の増大、換言すればルチル含有量の減少とともに増大する傾向を示している。このことは、高温で生成するルチル粒子の方が低温で生成するアナターゼ粒子よりも表面欠陥が少ないことを意味しているものと考えられる。なお、約アナターゼ含有量が約70%の試料のOH基吸着量は、市販の光触媒用アナターゼ超微粒子の約1/2～1/4の値であった。

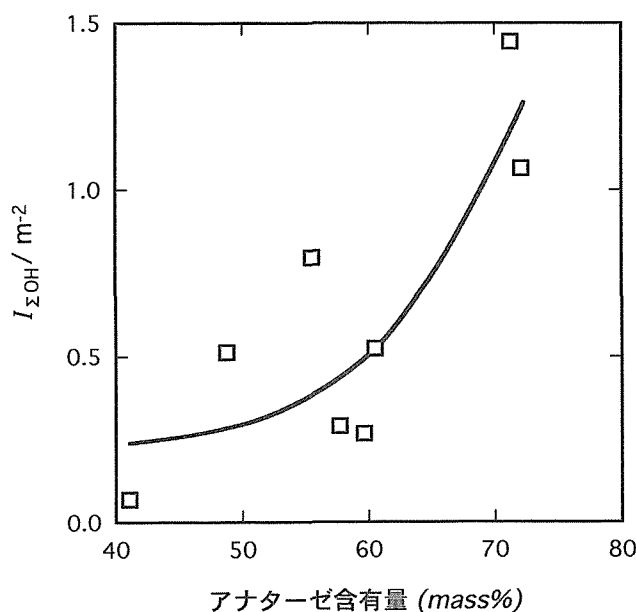


図8 吸着OH基量とアナターゼ含有量の関係

4. TiO_2 超微粒子の光触媒活性

4.1 実験方法

図9に、本実験で使用した閉鎖循環式光触媒反応装置の概略図を示した。本装置による水の光分解反応は、マグネチックスターラーにより反応容器内で TiO_2 超微粒子をアルカリ水溶液中に懸濁させるとともに、反応容器内を脱気・Ar置換（大気圧）した後、系内ガスを循環しつつ懸濁液上方より

人工太陽照明灯による疑似太陽光を照射することによって行った。また、発生した分解ガスはマイクロシリンジで採取し、ガスクロマトグラフにより定量した。なお、水の光触媒分解における実験条件を表2に示した。

4.2 実験結果

図10に、本実験で得られた TiO_2 超微粒子を水の光分解用触媒に適用した際における水素発生量と超微粒子組成の関係を示した。同図に見られるように、水素放出量から見た触媒活性は、アナターゼ含有量が約40%以下ではアナターゼ含有量に関らず極めて小さい値を示しているが、アナターゼ含有量が約40%付近で急激に立上り極大値に達している。試料のアナターゼ含有量がさらに増加すると触媒活性は再び減少に転じ、約70%付近では極大値の大略1/20にまで低下している。なお、同図中には、比較のために市販の光触媒用 TiO_2 超微粒子の測定結果（図中■印）を示したが、この極大値における活性はそれら超微粒子の約1000倍以上となっている。

このように、本実験で得られた TiO_2 超微粒子がルチル超微粒子とアナターゼ超微粒子の混合粉にもかかわらず高い触媒活性を示した主因は明らかではないが、以下のような各要因が相乗的に作用したためと考えられる。

- ① 粒子の内部および表面の欠陥が少なく、結晶学的に高純度である。
- ② ルチル粒子とアナターゼ粒子が吸着層等の障壁なしで直接接触している。
- ③ 不純物の吸着等が少なく、化学的に高純度である。
- ④ 可視光領域においても光エネルギーを吸収する。

ここで、①項は2章で述べたように、光触媒の高活性化に要請される重要な特性の一つである。また、②項は本実験のように高温を経由したドライプロセスにより合成された混合超微粉の特徴の一端が現れたもので、ルチル粒子とアナターゼ粒子が一種の複合化した状態で凝集していることに起因する活性増大効果である。すなわち、本実験におけるルチル粒子とアナターゼ粒子はいずれもその粒子表面にほとんど吸着層を持たない状態で生成すると考えられる。このような粒子が気相中で混合した場合、図11-(a)に示したように、各粒子は吸着層を介することなく直接的に接触した一種の複合系を構成することになる。なお、一般の超微粉と同様に、この複合系の凝集単位（数百nm～数 μ mと考えられ、通常の機械的エネルギーでは分散できない）は、その後の過程で不純物等を吸着した場合でも分離することなくルチル-アナターゼ間の接触は保たれているものと考えられる。一方、別々に調製したルチル超微粒子とアナターゼ超微粒子を機械的に混合した場合（それぞれの超微粒子についてのある凝集単位より以下の領域で均一に混合することは困難）、図11-(b)に示したように、粒子の接触は各粒子の吸着層を介しての接触となり、上述のようなルチル粒子とアナターゼ粒子の直接的な接触はほとんど起り得ないと考え

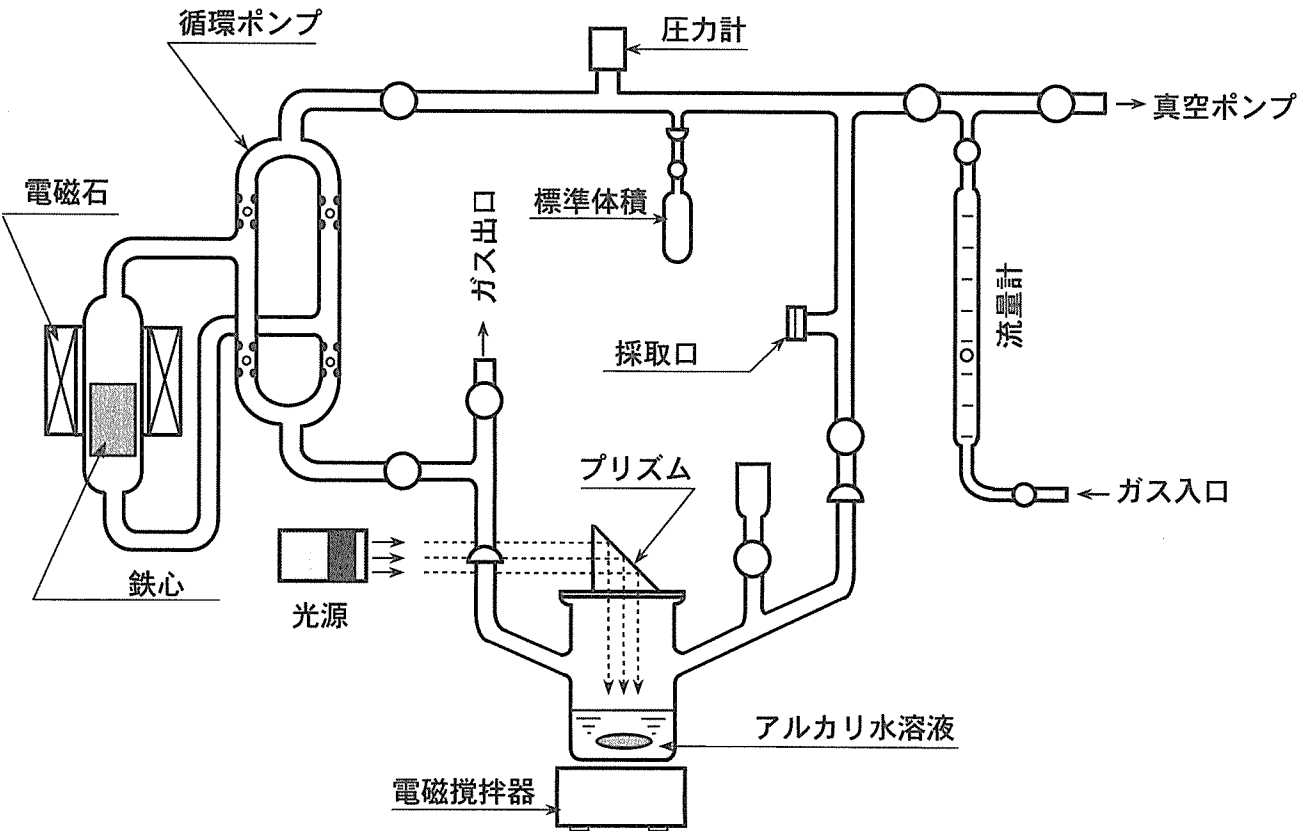


図 9 光触媒反応装置概略図

表 2 水の光触媒分解における実験条件

光 源	人工太陽灯 (100 W)
照 射 強 度	~100 J/m ² at 365nm
照 射 面 積	1.5cm×2.0cm
被 分 解 液	5 mass% NaOH aq. (10ml)
触媒使用量	~0.3 g
雰 囲 気	Ar (0.1MPa)
反 応 時 間	20 h

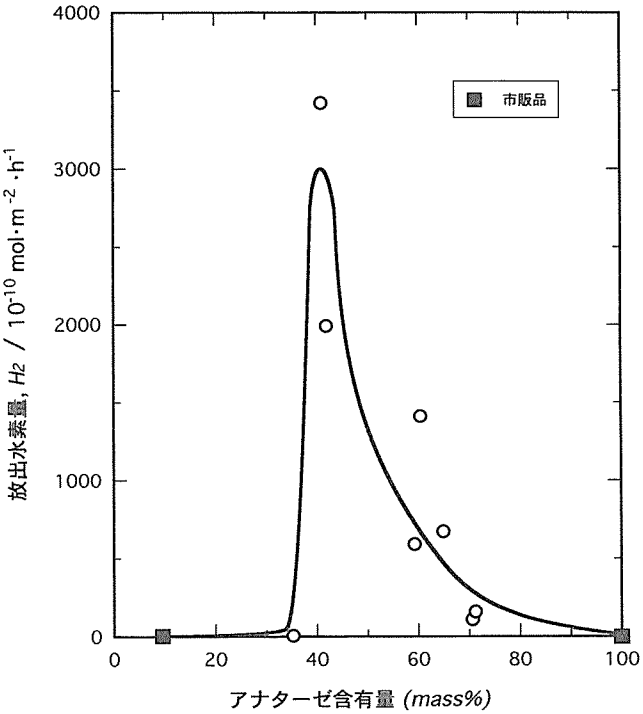


図 10 水素発生量とアナターゼ含有量との関係

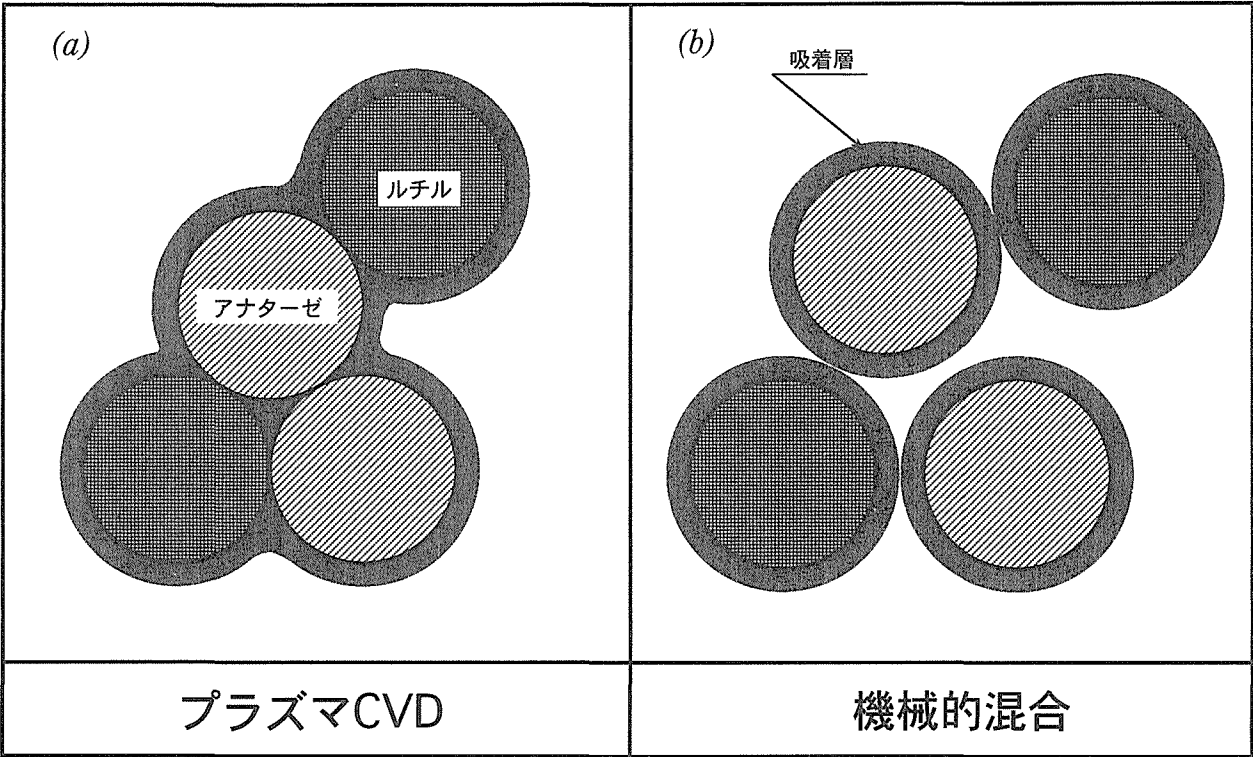


図 11 超微粒子の混合状態

られる。このようなルチルーアナターゼの複合系の存在は、Bickley らがルチル-アナターゼの複層超微粒子において見出したように、アナターゼ結晶中に生成する励起電子-正孔の電荷分離に効果的であり、光触媒活性を増大させる大きな要因となっているものと考えられる。この電荷分離に関連し、本実験で得られた TiO_2 超微粒子の粒径が比較的大きいことも酸化・還元サイトの分離という点で有利に働いているものと推定される。なお、得られた TiO_2 超微粒子の光触媒活性には著しい組成依存性が見られたが、この原因は主としてルチル粒子とアナターゼ粒子の接触割合に起因するものと推定される。

③および④項については、あくまでも仮定の域を出ないが、不純物の増大により基質吸着量の減少あるいは再結合中心の増大する可能性があること、また可視光領域の光エネルギーも水の分解に寄与する可能性があることなどよりすれば、上記各項はいずれも光触媒活性を増大させる要因になり得るものと考えられる。

6. 結言

近年、種々の分野で光触媒技術が利用されつつあり、それとともに触媒そのものの高活性化が強く求められている。本研究では光触媒の高活性化の可能性を探索する一環として、これまで継続して研究を進めてきた熱プラズマを利用した超微粒子合成技術を基に高周波熱プラズマCVDによる

光触媒用超微粒子（主として光触媒材料の代表格である TiO_2 ）の合成を行うとともに、得られた光触媒超微粒子の光触媒機能の評価を行った。その結果、同法によって合成した TiO_2 超微粒子は従来のウェットプロセスで合成した超微粒子に比べて極めて高い活性を示すとともに、その活性が組成（ルチル/アナターゼ）によって著しく変化し、約40mass% アナターゼ付近で極大値を示すことなどが見出された。このプロセスによって得られた TiO_2 超微粒子の特異な光触媒機能の発現機構などの詳細については不明な点が多く今後更なる検討が必要と思われるが、熱プラズマプロセスによる超微粒子合成のユニークな一面が現れたものと考えられる。

研 究 発 表

(口頭)

- 1) 高周波プラズマCVDにより合成した Ni-Zr-O 系超微粒子の光触媒活性：奥山秀男，大野 悟，本間一広，粉体粉末冶金協会，1996.11
- 2) 高周波プラズマにより合成した Ti-O 系超微粒子の光触媒特性：大野 悟，奥山秀男，本間一広，金属学会，1997.9
- 3) 高融点金属超微粒子の発火挙動：奥山秀男，本間一広，大野 悟，粉体粉末冶金協会，1998.11

(誌上)

- 1) 高周波プラズマにより合成した TiO_2 超微粒子の光触媒活性：奥山秀男，本間一広，大野 悟，金属学会誌，63 (1999),74.

半溶融状態での塑性変形による組織制御に関する研究

基盤研究

プロセス制御研究部

田頭 扶、城田 透、木村 隆*

平成8年度～平成10年度

* 物性解析研究部

要 約

半溶融加工は、新材料創製手段として多くの期待を集めているが、半溶融状態にある金属に塑性加工を加えると、液相の先行流動による自由表面への流出や加工時での形状保持性の不足のため、健全な組織を得るうえで多くの問題点を生ずる。本研究は、半溶融金属の塑性加工における上記問題点を解決するための具体的方法を提案し、その技術的可能性の検証を行った。他方、半溶融加工による新たな集合組織制御の可能性を探るため、半溶融状態での塑性加工における結晶の配向性についての検討を行った。

1) 半溶融シース加工の提案と組織制御：ここでは、上記問題点の解決を図るため、半溶融状態にある金属を同系統の固相金属でシースして塑性変形を与えるような新しい半溶融加工法を提案した。この加工モードにおいて、その変形挙動、内部凝固組織、外皮金属との接合性などに及ぼす温度、加工度、固相分率などの制御因子の影響効果を包括的に明らかにした。外皮を純アルミニウムそして内部の半溶融金属を亜共晶Al-Si合金とした加工実験により、同系統の外皮材でも溶損することなく高い成形性を示し、外皮材でシースされた成形体を得ることができた。一方、内部材である半溶融合金は大きな塑性変形を加えても、液相は先行流動することなく、均一でボイドのない健全な凝固組織が得られること、また、内外材の接合状態も良好であることを確認した。

2) 半溶融加工による結晶の配向化：ここでは、主として亜共晶Al-Si合金を用いた半溶融域での圧縮加工実験を行い、半溶融条件と形成される結晶方位との関係を検討した。その結果、固相分率および圧下率によって、現れる方位が大きく変化することを確認した。すなわち、固相分率および圧下率が低い条件ではランダム方位が、固相分率および圧下率が中程度では{100}方位が、固相分率および圧下率が高くなると{100}方位に加えて{110}方位が現れた。固相分率50%位の半溶融域では、樹枝状晶の液相中での破碎と回転による機構により、従来の固相の塑性加工におけるすべり変形機構では得られない配向の{100}方位が生ずることが明らかになり、半溶融加工が結晶制御の新たな手段のひとつになり得ることを確認した。

1 まえがき

現在、半溶融加工については、研究の力点が機械的攪拌などによる組織微細化に向けられており、次の段階で当然必要不可欠な成形時の塑性加工による組織変化についての研究は遅れている。とくに塑性加工においては、加工材の形状保持性、液相の先行流動による組織の不均一性、凝固に伴うボイドの発生が問題となり、これらを抑制する解決策が必要とされている。一方、半溶融加工における変形メカニズムは多様（粒の破碎、移動、回転、すべりなど）であり、これを利用することにより、従来の加工技術にはない新しい組織制御が期待できる。しかし、それらを活用し得る加工法へ展開するための研究はあまりみられない。そこで、本研究では、まず、半溶融金属への塑性加工適用上の上記問題点を解決するため、半溶融シース加工を新たに提案し、その技術的

可能性を検討する。併せて、本研究では、半溶融金属の塑性加工による組織制御の新たな可能性を探るため、半溶融加工による結晶配向化の検討を行う。

2 半溶融シース加工の提案と組織制御

2.1 緒言

半溶融加工は、従来の塑性加工に比べて、変形抵抗が小さく、大変形が容易であり、一方、通常の casting 加工に比べ、多様な組織制御が可能など加工技術上の大きな特長を有し、今後の新しい材料創製手段のひとつとして多くの期待を集めている。しかし、半溶融状態にある金属に塑性加工を加えると、加圧による液相の先行流動が起り、液相が自由表面へ流出することがあり、塑性加工時の形状保持性も乏しい。このように、半溶融金属の塑性加工には健全な組織を得るうえで多くの問題点がある。ここでは、これらの問題点を解

決するため、半溶融状態にある金属を同系統の固相金属で被覆して塑性変形を与えるような半溶融シース加工を提案するとともに、外皮材（シース材）の成形性、内部材の組織および外皮材との接合性と加工条件との関係を実験的に明らかにし、同加工法の技術的可能性を検討する。

2. 2 本加工法の原理

図1に本加工法の原理を示す。金型内にセットした中空金属体の内部に内部材となる半溶融状態の金属を挿入し、同金属を加圧することにより、外皮材をバルジ成形する。半溶融金属が凝固するまで加圧は保持する。これにより、被覆型複合成形体が製造できる。本法は、すでに著者らが開発した複合化加工法「キャストバルジング」¹⁾を半溶融加工に応用するものである。本加工モードにおいては、変形中の半溶融金属は外皮材による自由表面の拘束があるため、液相の先行流動は起こりにくいと考えられ、組織の均一化が期待できる。また加工時には液相の存在、バルジ成形に伴う新生面の発生及び高圧の発生があり、内外材の良好な接合ならびに内部材の健全な組織が期待できる。さらに半溶融状態で加工することにより、①加工温度を低くできるので同系統の材料組み合わせでも界面での過剰反応や外皮材の溶損が抑えられる、②固相分率を適切に選べば、固体的取り扱いが可能となり、中空金属体への挿入が容易かつ安全である、などの利点に加わる

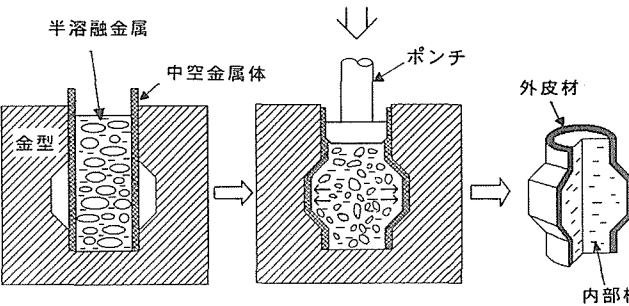


図1 本加工法の原理

2. 3 実験方法

内部材としての半溶融状態で用いる金属はAl-Si系の亜共晶合金である。これは図2に示す様に半溶融領域が比較的広い。外皮材（シース材）は純Alで、市販の引き抜きパイプ（外径30mm、肉厚1～2mm、長さ110mm）を用い、加工実験に供した。加工実験の条件因子として固相分率（ ψ ）、加工温度（T）、バルジ変形度（ ϵ ）をとりあげた。このうち、固相分率と加工温度の条件はSi濃度の異なる合金を準備して、図2で示す斜線の範囲内で変化させた。表1に本実験における合金のSi濃度、加工温度および固相分率の関係を示す。図3には用いた金型の形状と寸法を示すが、金型のキャビティの最大内径（D）を変えることにより、バルジ変形度を変化させた。その変形度は円周方向歪み ϵ （ $\epsilon = \ln(D/D_0)$ 、 $D_0 = 30\text{mm}$ ）で表示した。加圧には50ton油圧プレス

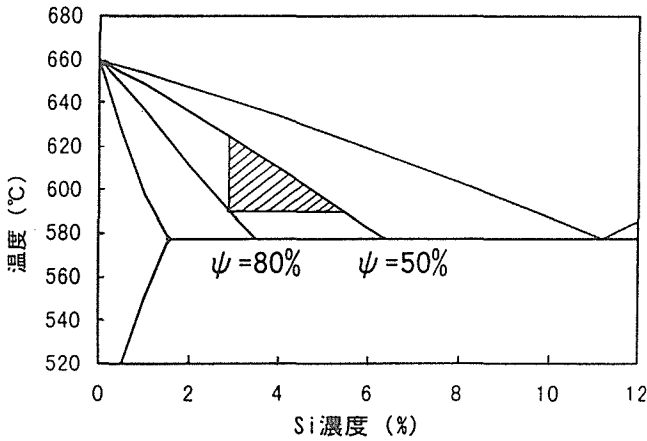
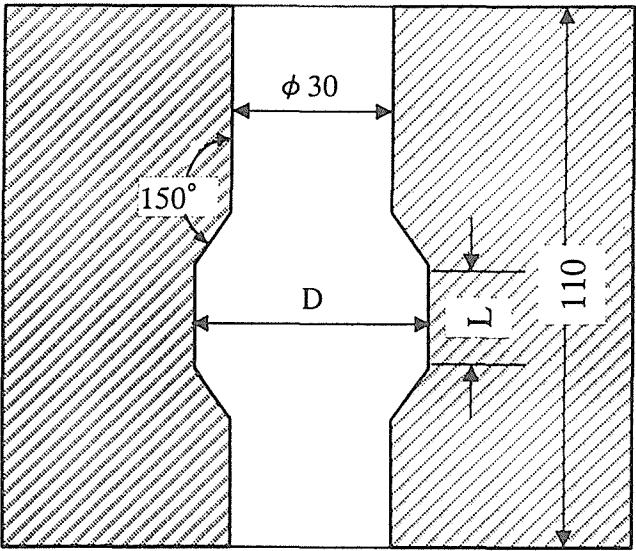


図2 Al-Si系状態図

表1 合金のSi濃度、加工温度および固相分率の関係

Si濃度 (%) \ 温度 (°C)	2.9	4.2	5.4
625	50	—	—
612	65	—	—
607	—	50	—
590	80	65	50



D (mm)	33	36	39	42
L (mm)	40.6	35.4	30.2	25.0
ϵ	0.95	0.18	0.26	0.34

$\epsilon = \text{円周方向ひずみ} = \ln(D/D_0)$

図3 実験に使用した金型および寸法

を用い、加圧条件は一定 ($P=170\text{MPa}$) とした。被加工材 (外皮材、内部材) の加熱方法として図4に示すような二通りの方法を取り上げて比較検討を行った。すなわち、A) 内部材を中空金属体に挿入した状態で半溶融域まで加熱し、これらを加工直前に金型にセットする (以下、これを加熱法Aとする)、B) 内部材のみを半溶融域まで加熱し、これを加工直前に予め金型にセットされている中空金属体に挿入する (同じく加熱法Bとする)。得られた被覆成形体については、外皮材の成形性、内部材の組織および内外材の接合性を調べた。

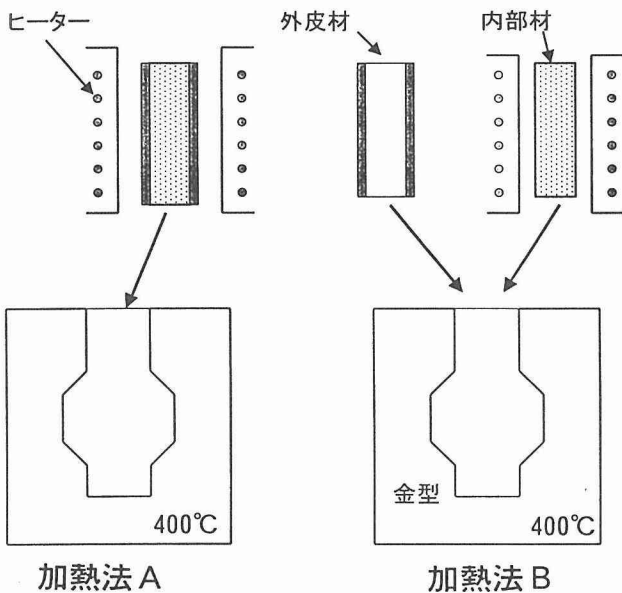


図4 加工用試料の加熱方法

ではこれが避けられている。写真1は得られた被覆成形体の外観である。

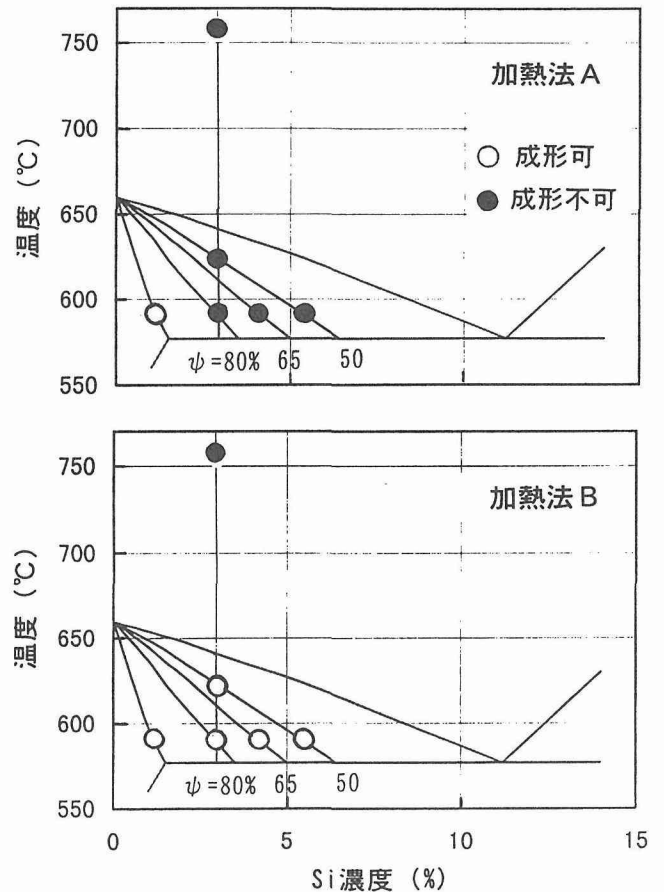
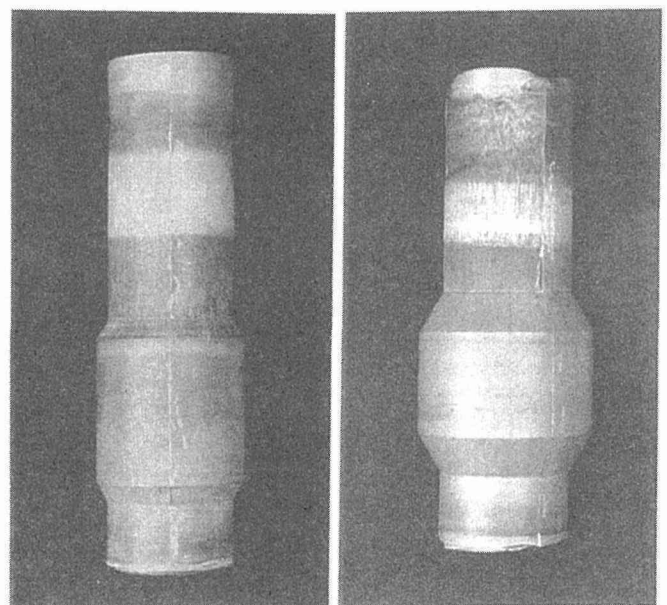


図5 外皮材の成形性
(金型キャビティ: $D=39\text{mm}$)

2. 4 結果及び考察

2. 4. 1 外皮材 (シース材) の成形性

前述したように、内部組織の均一化のためには加工時における液相の先行流動の抑制が必要であり、本実験の方式では、外皮材による拘束にそれを期待している。従って、加工中に外皮材の破断が起こらないことが重要である。図5は、外皮材の成形可否を半溶融条件および加熱方法との関係で調べた結果である。同図には参考のために内部材が完全溶融している領域での成形実験 (注湯温度 760°C) の結果も示されている。完全溶融の場合では当然のことながら溶湯との接触により外皮材が溶損し、成形は不可能である。また、半溶融域での成形でも、加熱法Aでは破断が起こる場合が多く、成形が困難であった。これに対し、加熱法Bでは成形性が改善され、本実験では、 $\psi=50\% \sim 80\%$ 、 $T=590^\circ\text{C}$ の半溶融条件で、少なくとも $\epsilon=0.34$ ($D=42\text{mm}$) までの成形が可能であった。加熱法Aの場合に破断が起こり易い理由は、加熱中に液相が生じ、これと外皮材 (中空金属体) が反応し、加工開始する以前に局所的溶損が起こったためと考えられる。加工開始以前に液相との接触のない加熱法B



$\epsilon=0.10$

$\epsilon=0.26$

写真1 得られた被覆成形体の外観

2. 4. 2 内部材の組織

写真2は得られた試料の横断面のマクロ組織の一例である。これは $\psi = 65\%$, $\epsilon = 0.26$ の場合であるが、ほぼ様なマクロ組織を示していることがわかる。前述のように半熔融金属を塑性加工すると加工中に液相の先行流動が起こり、周辺部に共晶の大きな偏析の生ずることが懸念される。しかし、本実験では、その様な形跡は全く認められない。すなわち、本加工法では液相の先行流動は起こりにくいことが実証された。一方、写真3は被覆成形体内部のミクロ組織である。いずれの場合でも中心部と外周部とに大きな差異は認められず、半径方向にほぼ一様であった。以上のように本加工法で得られた内部組織はマクロ的およびミクロ的にも均一であることが確かめられた。これは本加工モードでは、半熔融金属が外皮材によって拘束された状態で変形を受け、変形時には固相、液相が一様に流動してゆくためと考えられる。なお、同ミクロ組織にはボイドはほとんど見られず、加圧下で凝固させたことの効果も確かめられた。以上により、本加工モードにおける外皮材の存在および内部材への加圧は内部組織の健全化にとってきわめて有効であることが確認された。

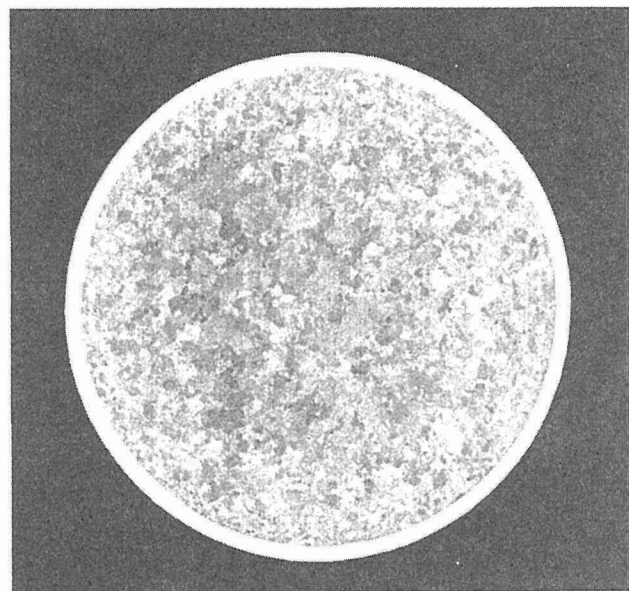


写真2 被覆成形体横断面のマクロ組織
(Al-4.2%Si, $\psi = 65\%$, $\epsilon = 0.26$)

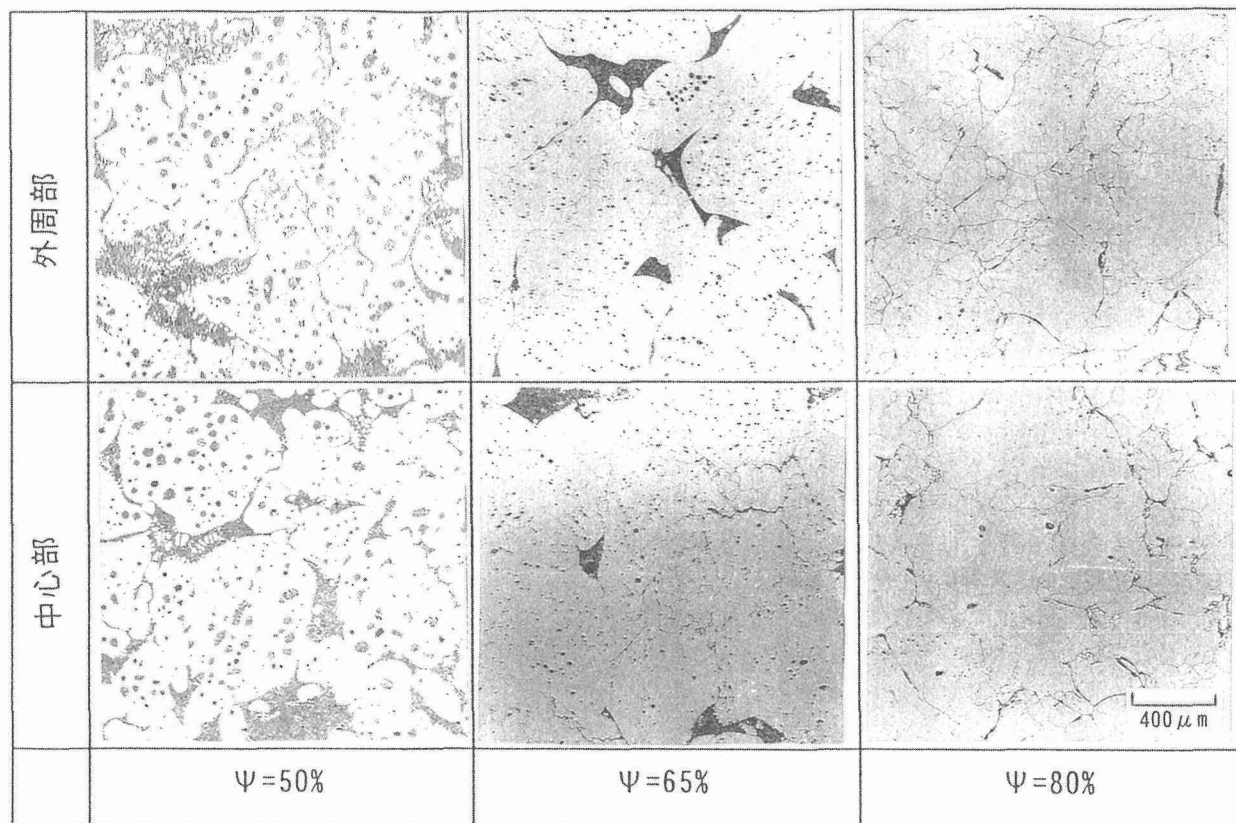


写真3 被覆成形体のミクロ組織
($\epsilon = 0.34$)

2. 4. 3 内外材の接合性

本加工法において半熔融金属を同系統の金属で被覆し塑性加工することの主たる目的は内部組織の健全化にあることは前述のとおりである。しかし、この加工により、内外材は一体化して成形されており、前述の「キャストバルジング」における結果からも推測されるように、両材料は強固に接合している可能性が大きい。そして、この接合一体化を同系統材料の被覆加工という積極的な意味でとらえれば、内外材の選択によっては表面機能の高度化あるいはリサイクル低品位材の有効利用などの応用にも展開し得ると考えられる。そこで、ここでは、内外材の接合性について検討を行った。接合性は接合界面の接合強さおよび同界面のマイクロ組織により評価した。接合強さは、接合界面のせん断試験により求めた。試験片は、図6に示すように被覆成形体の平行部を軸と垂直に3mm厚に切り出したものを用い、せん断には同図に示すようなせん断治具を用いた。図7は得られた被覆成形体における内外材界面の接合強さの測定結果である。半熔融状態で成形したもの ($\psi=50\sim80\%$) はほぼ一定のせん断強度値を示している。この値が本合金のせん断強度 (70~80MPa)²⁾ に近いことから、本被覆成形体の接合状態はきわめて良好であると判断できる。比較のために行った内部材が固相のみの場合 ($\psi=100\%$) をみるとせん断強度値は半減しており、接合は不完全である。従って、接合反応によって液相の存在すなわち半熔融状態であることの意義はきわめて大きいものといえる。さらに塑性変形を全く与えず ($\epsilon=0$)、圧力のみを付加させた条件 ($P=170\text{MPa}$) のものと比較してみると、塑性加工したもの ($\epsilon=0.26$) の強度はいずれも高く、塑性変形の効果がきわめて大きいことがわかる。写真4は接合界面のマイクロ組織の一例である。これより内外材は完全な接合状態にあることがわかる。以上のように、本加工モードで得られた被覆成形体の接合界

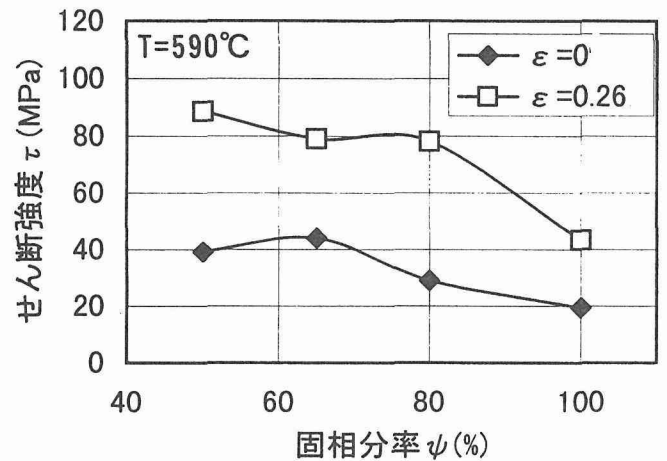


図7 接合界面の接合強さ

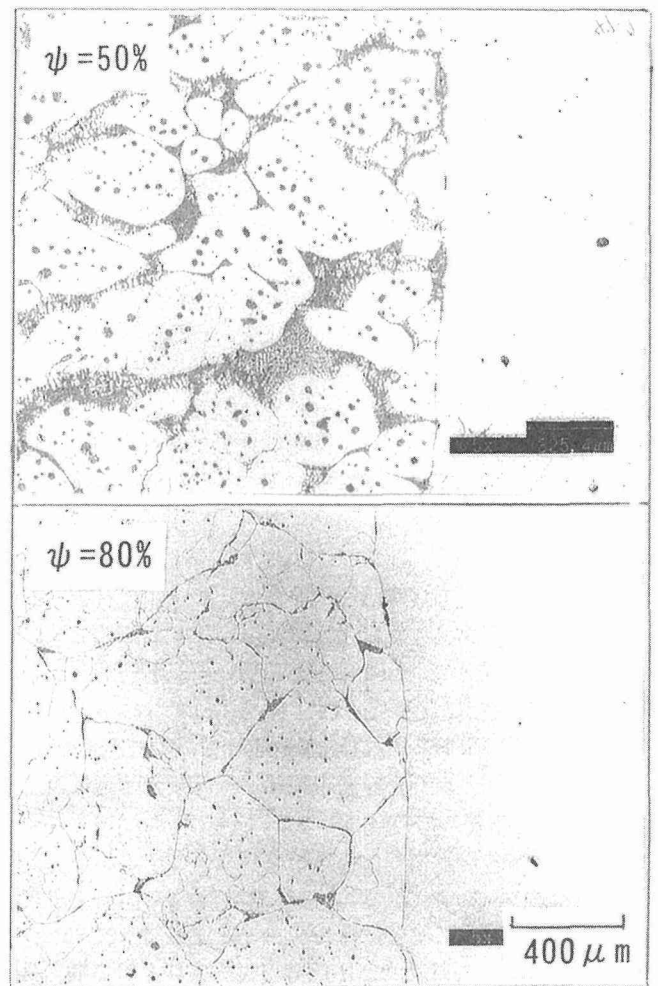


写真4 接合界面のマイクロ組織
(Al-2.9%Si, $\epsilon=0.26$)

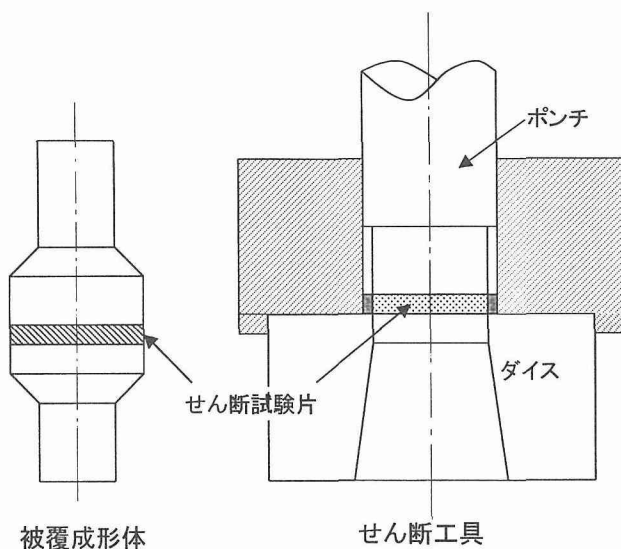


図6 せん断試験片およびせん断治具

面はきわめて強固であることが確かめられた。本加工モードで接合が強固となる理由として、成形中の塑性変形が外皮材に新生面の発生をもたらし内外材界面の固液反応を促

進めることに加えて加圧が同界面の接触を確実なものにすることが挙げられる。

2. 5 小括

半溶融加工による内部組織の改善を図る方法として、半溶融金属を同系統の固相金属で被覆(シース)し塑性加工するような新しい加工モードを提案した。半溶融金属に亜共晶 Al-Si 合金、被覆金属に純 Al を用いた加工実験により、その技術的可能性ならびに本法による組織改善効果が確認された。本法は、材料組織の改善ばかりでなく、被覆複合化による材料表面の高機能化あるいはリサイクルなどによる低品位材の有効利用のための加工技術へと発展させることが期待できる。

3 半溶融加工による結晶の配向化

3. 1 緒言

半溶融状態の金属は変形抵抗が小さく、大変形が容易であるなど塑性加工側からみると加工技術上の大きな利点を有するが、それと同時に変形メカニズムが従来の塑性加工とは異なり、固相の塑性変形の他に液相中での固相粒子の移動、破壊、回転などがあることから、多様かつ特異な組織制御が期待できる³⁾。これまでも半溶融加工を利用した結晶粒微細化、粒子分散化などの技術が開発されているが、結晶の配向化に関する研究は少ない。わずかに磁性材料の結晶粒の配向化⁴⁾、固相粒子配向化のシミュレーション⁵⁾などの研究があるが、半溶融加工における加工条件と結晶配向との関係を基礎的かつ系統的に検討した研究はない。そこで、本研究では、半溶融状態で塑性変形を加えた材料の結晶配向性すなわち集合組織を実験的に調べ、同集合組織形成の特徴を明らかにする。

3. 2 実験方法

塑性変形のモードは単純圧縮とした。実験用の合金として前出の図 2 に示すように半溶融領域の比較的広い亜共晶 Al-Si 合金を選んだ。図 8 は圧縮に用いた試料の切り出し位置および切り出し方向を示す。試料はインゴット中央部の等軸晶の部分から円柱状(直径 24mm、高さ 15mm)に切りだした。切りだした試料の組織とその集合組織は後述する。図 9 は圧縮方法の略図であり、試料は、圧縮加工による自由表面からの液相の流出を防ぐため、図中に示すように純 Al パイプ(2mm 厚)でシースされている。試料を所定の温度に加熱し、所定時間保持後、一定速度($v=21.6\text{mm/sec}$)の圧縮加工を加えた。圧縮時の実験条件としては、温度一定で固相分率(ϕ)、圧下率(R)を種々変化させた。但し、温度一定の条件で固相分率を変えるにあたり、合金の Si の濃度を変えた。圧縮時の潤滑には BN 粉を用いた。圧縮には 50ton 油圧プレスを用いた。圧縮変形後の冷却は空冷とした。比較のため、共晶点以下の固相域における熱間圧縮実験も行った。得られた試料については、X 線極点図により、集合組織を調べた。なお、集合組織の方位は、極点図の他に極

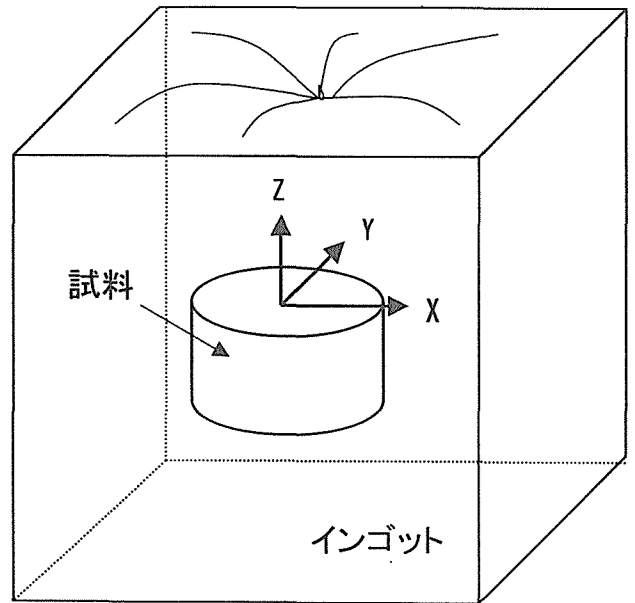


図 8 試料の切り出し位置

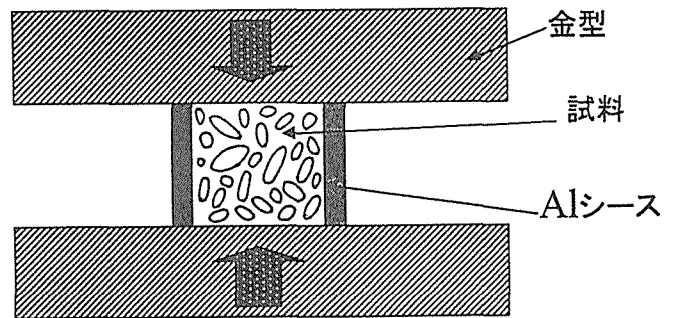


図 9 圧縮方法の略図

点図から得られる以下に示すような半径方向の強度分布($J(\alpha)$)で判定した。一軸圧縮の場合、極点図上の強度分布は多くの場合円対称となるので、半径方向の強度分布($J(\alpha)$)で集合組織の方位を判断することができる。ここに $J(\alpha)$ とは下記の式に示すように極点図の半径方向角度(α)毎に、強度を円周方向角度(β)に沿って積分平均したものである。

$$J(\alpha) = \int_0^{360} I(\alpha, \beta) d\beta / \int_0^{360} d\beta$$

但し、 $I(\alpha, \beta)$ は極点図上の強度である。また極点図の中心を $\alpha=90^\circ$ とする。

3. 3 結果および考察

3. 3. 1 圧縮加工前の試料の組織

写真 5 にインゴットから切り出した圧縮用試料のミクロ組織の一例を示す。組織はデンドライトであり、デンドライト粒の隙間に共晶が見られる。デンドライト粒の方位はほぼランダムであった。本実験では、上記の試料を半溶融状態に加熱し、圧縮変形を加えるが、加熱中における組織変化が

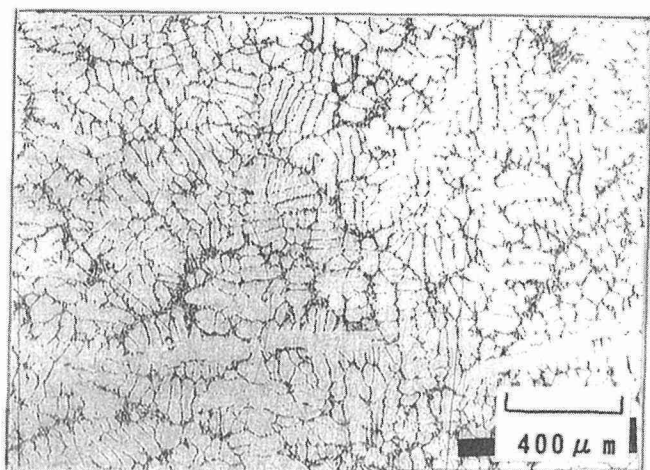


写真5 圧縮加工用試料のミクロ組織
(Al-4.7%Si, as cast)

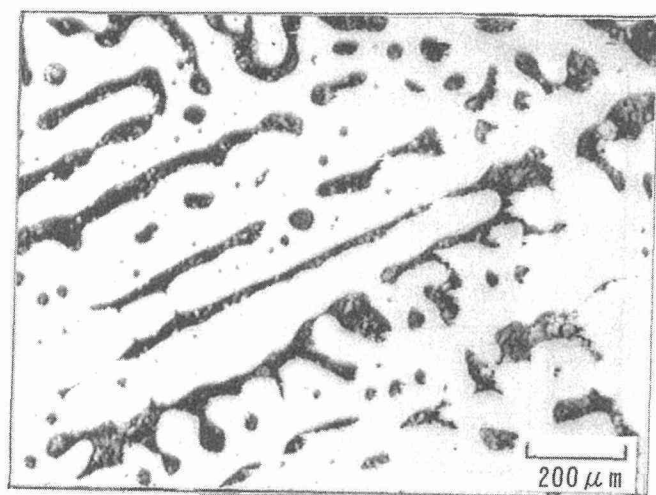
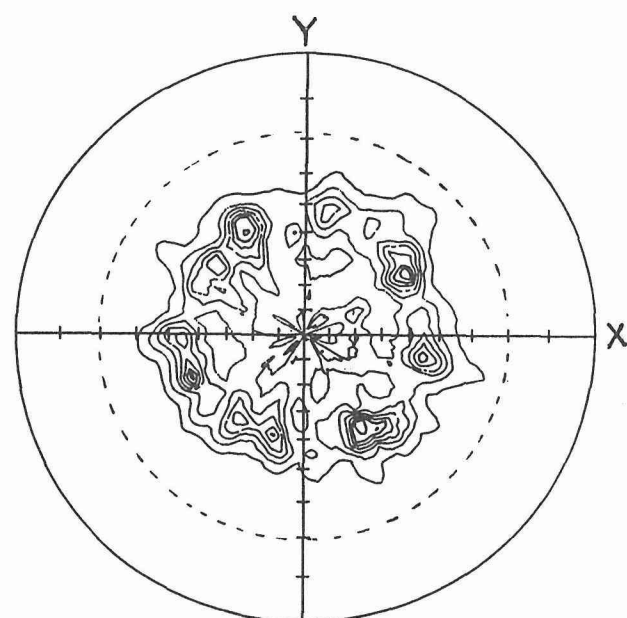
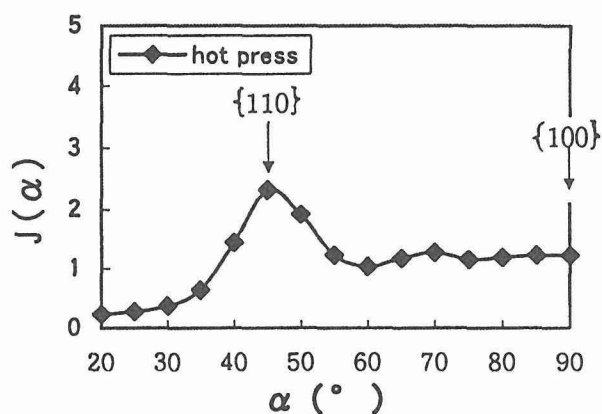


写真6 圧縮加工直前のミクロ組織
(Al-4.7%Si, 600°C × 30min → 水冷)



{100} 極点図



半径方向強度分布

図10 熱間加工材の集合組織

(Al-4.7%Si, T=560°C, R=50%)

考えられる。そこで、上記試料を600°Cの半熔融状態に加熱し、これを30分保持後水冷したものについて、ミクロ組織を調べた。その結果を写真6に示す。デンドライト粒は細長く成長していることがわかる。本実験では、この状態で圧縮加工が行われたものと考えられる。

3. 3. 2 熱間加工材の集合組織

半熔融加工材との比較のため、ここでは、熱間加工材（加工温度 560°C）の集合組織を調べた。図10に同加工材の{100} 極点図及びその半径方向強度分布 ($J(\alpha)$) を示す。熱間加工材の場合、板面平行 {110} が強く現れている。この方位はFCC金属の圧縮加工の集合組織として従来から良く知られており、結晶のすべり系でのすべりにもとづく集合組織形成機構すなわち「すべり変形」によって形成されるものである。

3. 3. 3 半熔融加工材の集合組織

一例として、 $\psi=50\%$ (T=600°C) の半熔融条件で、R=50%の圧縮で得られた試料の集合組織を図11に示す。同図から、集合組織は板面平行 {100} であり、前記の熱間加工材と全く異なった方位が現れていることが分かる。この方位がどのような条件で現れるかを検討するため、方位形成に及ぼす圧下率ならびに固相分率の影響を調べた。以下はその結果である。

(a) 圧下率の影響：固相分率一定 ($\psi=50\%$) および加工温度一定 (T=600°C) の条件で、圧下率の影響をみた。図12はその結果で、ここでは半径方向の強度分布図で示す。R=30%では特別な方位は現れず、R=50%では板面平行な {100} が現れ、そしてR=70%では板面平行な

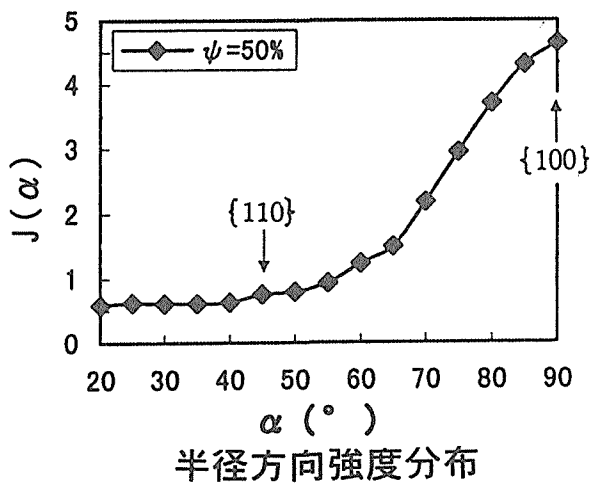
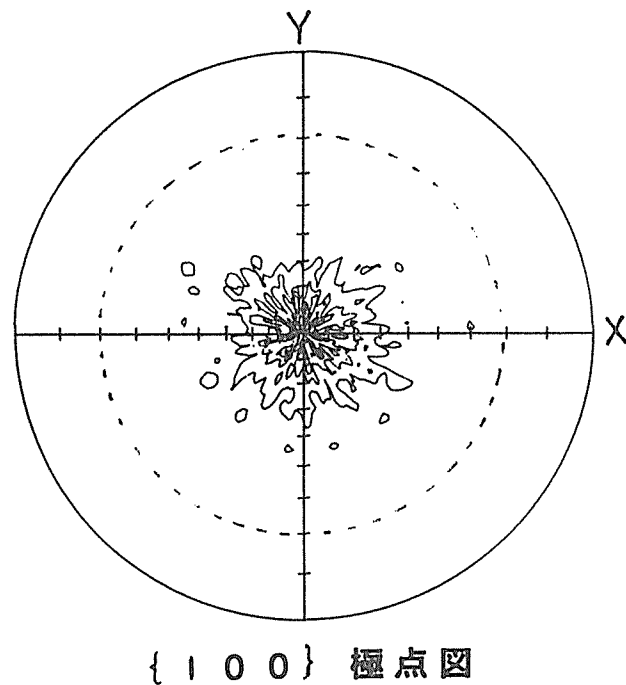


図 11 半溶融加工材の集合組織
(Al-4.7%Si, $T=600^{\circ}\text{C}$, $R=50\%$)

$\{100\}$ に加えて新たに板面平行な $\{110\}$ が現れるようになる。この $\{110\}$ 方位の出現は半径方向 $\{110\}$ 強度分布図をみるとよく判る。

(b) 固相分率の影響：圧下率一定 ($R=50\%$) および加工温度一定 ($T=600^{\circ}\text{C}$) の条件で、固相分率の影響をみた。図 13 に示すように、 $\psi=25\%$ ではとくに明かな方位は現れていないが、 $\psi=50\%$ では板面平行な $\{100\}$ が現れる。 $\psi=75\%$ では板面平行な $\{100\}$ が相対的に減少し、板面平行な $\{110\}$ が強く現れるようになる。

3. 3. 4 半溶融領域での集合組織の形成

表2は半溶融圧縮加工で現れた集合組織の方位を固相分率および圧下率との関係でまとめたものである。これを見る

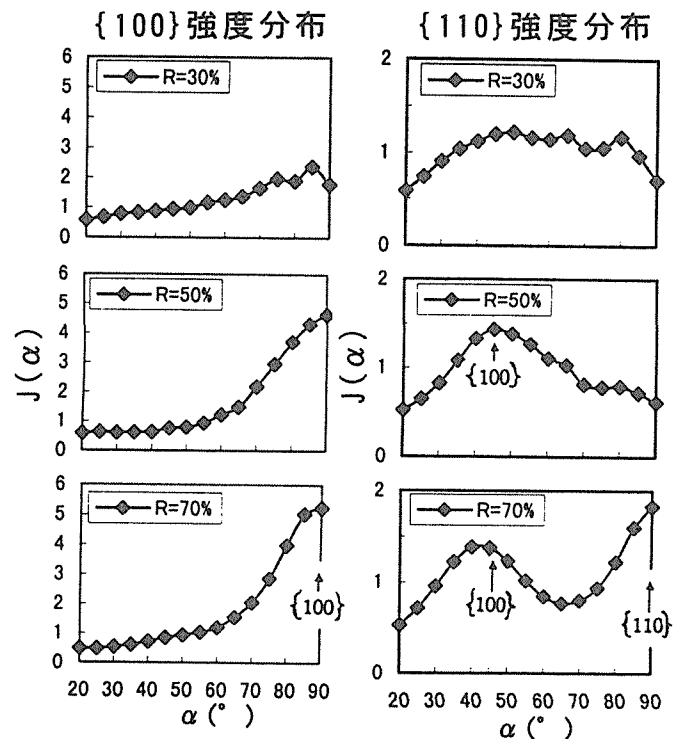


図 12 方位の形成に及ぼす圧下率の影響
($T=600^{\circ}\text{C}$, $\psi=50\%$)

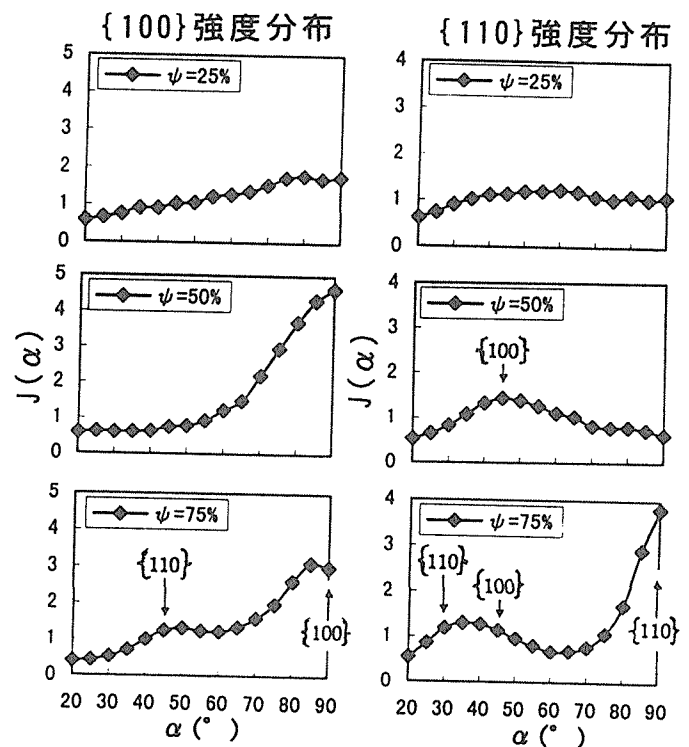


図 13 方位の形成に及ぼす固相分率の影響
($T=600^{\circ}\text{C}$, $R=50\%$)

と $\{100\}$ 成分は固相分率および圧下率がともに中程度以上で現れ、さらに両者の値が増えると、 $\{110\}$ 成分が新たに加

わることがわかる。このうち {110} 成分は、前記図10にも示した様に通常の熱間加工の集合組織形成と同様、FCC 金属の圧縮変形に伴う「すべり変形」によるものである。しかし {100} 成分の方は、同じく圧縮加工により生じたものと思われるが、上記の機構では説明できない。そこで、半溶融状態での変形過程を検討するため、圧縮過程に伴うマイクロ組織の変化を調べた。写真7は固相分率一定 ($\psi=50\%$) で圧下率の影響を示している。R=30%,R=50%では柱状の固相粒が、加工前(写真6参照)に比べ短くなってはいるものの、それ自身はほとんど圧縮変形を受けていない。すなわち、この段階までの変形ではデンドライト樹枝の折損、移動、剛体的回転が行われるものと思われる。R=70%になると粒は細くなっており、粒自身が大きな変形を受けたことを示している。すなわち、圧下が進んだこの段階では、上記の変形機構よりは、粒自身の圧縮変形が支配的となり、通常の熱間加工と同様のすべり変形が起こるものと考えられる。固相分率が高くなると、同様にすべり変形が支配的となることは容易に類推される。以上のことから、半溶融加工では、方位形成機構として「固相粒の剛体的回転」と「すべり変形」の二つを考えることができる。上記の {100} 方位の形成は、前者の機構によるものと思われ、その形成過程は、 $\langle 100 \rangle$ 方向に成長したデンドライトの折損で生成した $\langle 100 \rangle$ 方向をもつ柱状固相粒子が、圧縮軸に垂直な方向へ剛体的に回転することで説明できる。この機構では、形成される方位は合金の結晶構造で決まらず、凝固時あるいは再加熱時の結晶成長方向で決まることになる。従って、半溶融加工による集合組織は加工のマクロな幾何学的条件以外に、材料中のデンドライトに代表されるような粒のマイクロな幾何学的形態にも支配されると考えられる。

3. 4 小括

半溶融加工による集合組織の形成の特徴を明らかにするため、半溶融状態の亜共晶 Al-Si 合金を圧縮加工し、X線極点図法により、加工材の集合組織を調べた。得られた結果は以下のとおりである。

- 1) 固相分率、圧下率がともに中程度の加工条件で {100} 方位が現れた。
- 2) 固相分率、圧下率がともに高くなると上記 {100} 方位に {110} 方位が新たに加わる。
- 3) {110} 方位の形成は通常の熱間圧縮と同様、すべり変

表2 加工条件と方位との関係

		固相分率 ψ %			
		25	50	75	
圧下率 R %	30		Random	{100}+{110}	
	50	Random	{100}	{100}+{110}	
	70	{100}+{110}	{100}+{110}	{100}+{110}	
		w w	s w	w s	

強度レベル (w<s<vs)

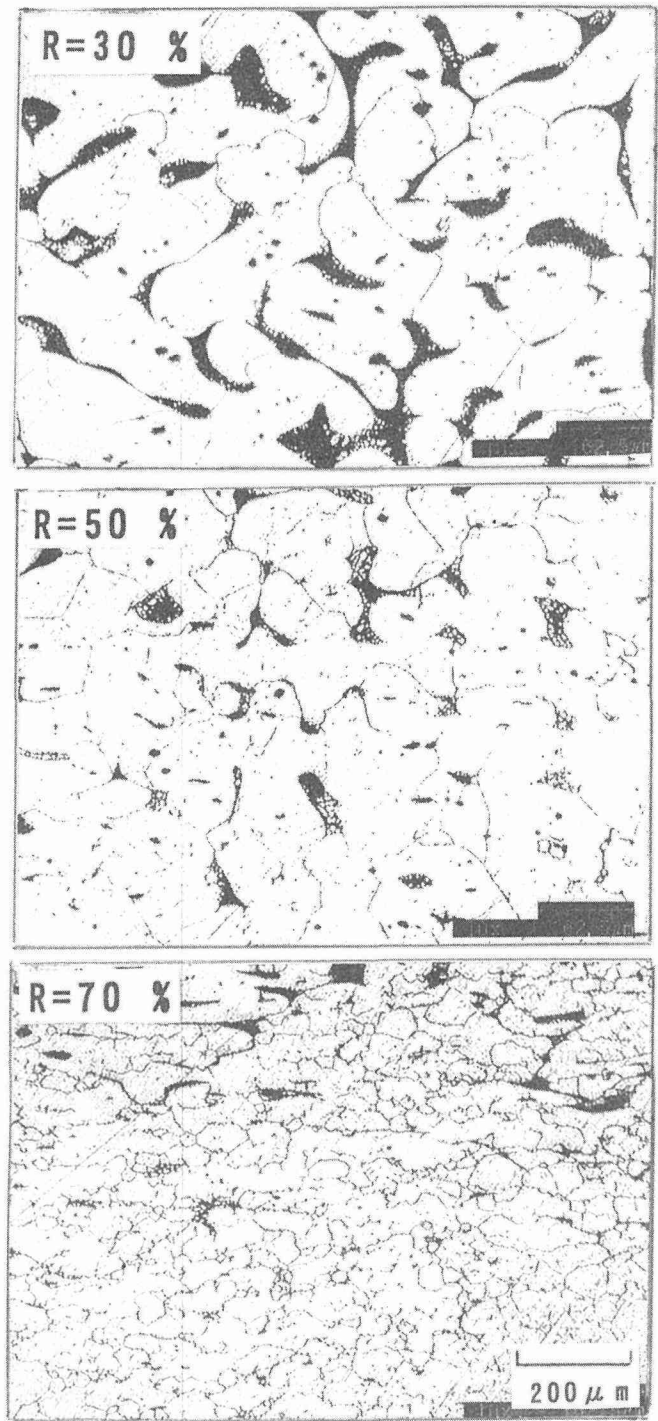


写真7 圧縮加工材のマイクロ組織 (Al-4.7%Si, $\psi=50\%$)

形によるものであるのに対し、{100} 方位の形成は $\langle 100 \rangle$ 方向に成長した固相粒子の剛体的回転によるものと考えられる。

以上の結果より、半溶融加工においては、その加工条件を適切に選べば、半溶融加工ゆえの特異な集合組織を形成させることができ、半溶融加工は結晶配向化の面からも有力な組織制御の手段となり得る。

参考文献

- 1) 城田 透、小島重信、田頭 扶：塑性と加工、28-322 (1987) ,p1173
- 2) 日本金属学会編：金属データブック、p164.
- 3) 木内 学：塑性と加工,30-400 (1994) ,470.
- 4) Shimoda,T.,Akioka,K.,Kobayasi,O.& Yamagami, T.: IEEE Trans.Magnetics,25-5, (1989) ,4099.
- 5) 森謙一郎、大津雅亮、小坂田宏造、塩見誠規：平成6年塑性加工春季講演論文集，(1994) ,431.

研究発表

(口頭)

- 1) 鋳造と塑性加工の複合プロセス、田頭 扶、城田 透、日本鉄鋼協会第 134 回秋期講演会、平成 9 年 9 月
- 2) 半溶融加工による集合組織の形成、城田 透、田頭 扶、韓 範釋、塑性加工連合講演会、平成 9 年 11 月
- 3) An Attempt for Fabrication of Clad Parts through Semi-Molten Processing, Dendo,T.,Shirota,T.,Kimura, T., Han,B., 5th International Conference on Semi-Solid, Processing of Alloys and Composites, 1998,6
- 4) 半溶融加工による被覆型複合成形体の製造、城田 透、田頭 扶、木村 隆、韓 範釋、塑性加工春季講演会、平成 10 年 5 月
- 5) EPMA・X線画像解析データを応用した Al-Si 合金と Cu の接合境界の分析、木村 隆、深町正利、城田 透、田頭扶、日本金属学会第 122 回講演会、平成 10 年 3 月
- 6) オージェ電子分光法を応用した Cu/Al 接合境界の分析、木村 隆、深町正利、石川信博、本間一廣、城田 透、

田頭 扶、日本金属学会第 124 回講演会、平成 11 年 3 月 (誌上)

- 1) An Attempt for Fabrication of Clad Parts through Semi-Molten Processing, Dendo, T., Shirota, T., Kimura, T., Han, B., Proc. of the 5th International Conference on Semi-Solid Processing of Alloys and Composites, 1998, p131-138
- 2) 加工溶浸による Ti-Al 系金属間化合物の合成、城田 透、田頭 扶、橋本 健紀、土肥春夫、木村 隆、中村森彦、塑性と加工、38-435 (1997-4) , P377-381
- 3) 半溶融加工による被覆型複合成形体の製造、城田 透、田頭 扶、木村 隆、韓 範釋、塑性と加工、投稿中
- 4) 半溶融加工による集合組織の形成、城田透、田頭扶、韓 範釋、塑性と加工、投稿中

特 許

- 1) 加圧接合法、城田 透、田頭 扶、木内 学、登録日平成 8 年 10 月 22 日、登録番号 2099131
- 2) 半溶融合金の加圧溶浸法、城田 透、田頭 扶、木内学、登録日平成 8 年 11 月 6 日、登録番号 2104109
- 3) 金属の被覆複合加工法、田頭 扶、城田 透、韓 範釋、出願番号：平成 10 年特許願第 44021 号
- 4) 金属の部分複合化加工法、田頭 扶、城田 透、韓 範釋、出願番号：平成 10 年特許願第 44020 号
- 5) 溶融または半溶融・半凝固金属の加圧法、田頭 扶、城田 透、韓 範釋、出願番号：平成 10 年特許願第 44022 号

ステンレス鋼とⅣ～Ⅵ族金属との異材拡散接合に関する研究

基盤研究

プロセス制御研究部

春日井孝昌、颯娃一夫

物性解析研究部

深町正利、木村隆、本間一廣

芝浦工業大学材料工学科

中田毅

平成8度～平成10年度

要 約

本研究はステンレス鋼SUS304LとⅣ～Ⅵ族金属との異種材料拡散接合に関する研究と片状黒鉛鋳鉄の熱処理特性と変態挙動に関する研究とに大別され、後者は芝浦工業大学との共同研究で行ったものである。

ステンレス鋼SUS304LとⅣ～Ⅵ族金属との異種材料拡散接合部は各種の金属間化合物を生成する。ここではSUS304LとⅣ～Ⅵ族金属との異種材料拡散接合を行い、接合部に生成する金属間化合物相、接合部における各種元素の拡散挙動、および接合割れとの関係を周期律表との関連で系統的に調べた。いずれの接合部も接合強さが最大を示す接合温度が存在した。これよりも接合温度が低い場合は接合部に未接合部が存在し、接合温度が高い場合は接合部に金属間化合物層が厚く生成して接合強さを低下させた。このような温度で接合した接合部はボイドあるいは割れが特定の金属間化合物相に発生し、これが接合強さの低下を招いたと考えられる。

片状黒鉛鋳鉄の材質改善方法として熱処理法が考えられる。しかし、熱処理法を確立するためには片状黒鉛鋳鉄の熱処理データを完備する必要がある。ここではSi量を約0.7～4.5%含む片状黒鉛鋳鉄を用い、熱処理特性に及ぼすSiの影響を調べるとともに、片状黒鉛鋳鉄のフェライト・パーライト変態の機構を明らかにした。Si量の増加によりCCT図のフェライト変態域は高温短時間側へ移動し、パーライト変態域は若干高温側へ移動した。Ms温度はSi量の増加とともに高温側へ移動した。 γ 化温度の上昇によりフェライトおよびパーライト変態域は約4%Si以上になるとやや低温側へ移動した。片状黒鉛鋳鉄のCCT図中でフェライト変態域がパーライト変態域中に存在する、すなわちフェライト変態開始温度がパーライト変態開始温度よりも低くなるSi量の範囲は約1～3%であり、 γ 化温度に影響されなかった。この特異な現象は片状黒鉛鋳鉄中に黒鉛が存在することによるものであり、冷却途中でマトリックス中のC量が増加することに起因すると考えられ、その変態の機構を明らかにした。

1. ステンレス鋼 SUS304L とⅣ～Ⅵ族金属との異種材料 拡散接合

1. 1 緒言

二元系状態図から明らかなように、異種金属の接合部は固溶体を作る系と金属間化合物を作る系とがある。固溶体を形成する異種金属間では各種の接合法を適用できるが、金属間化合物を生成する異種金属間の接合では接合部に生成する金属間化合物により接合割れあるいは接合部の強度不足等の問題が生じる。とくにアーク溶接等の熔融溶接では接合部を熔融・凝固させるために様々な金属間化合物が多量に生成し、健全な溶接継手を得ることが難しい。これに対して、拡散接合は接合条件を制御することにより金属間化合物反応の制御が他の接合法よりも行いやすいという利

点がある。

本研究は金属間化合物を生成する系であるステンレス鋼SUS304LとⅣ～Ⅵ族金属との異種材料拡散接合をこころみ、異材接合部の接合性を接合部に生成する金属間化合物相、異材接合部における元素の拡散挙動、および接合割れとの関係を周期律表との関連で系統的に調べたものである。

1. 2 実験方法

供試材はSUS304LとⅣ～Ⅵ族の工業用純金属を用いた。試験片はSUS304L及びZrが $\phi 12 \times 30\text{mm}$ であり、その他の工業用純金属は $\phi 14\text{mm} \times 0.1 \sim 1.0\text{mm}$ をインサート材として用いた。接合部はバフ研磨し、接合には高周波誘導加熱を用いた。接合温度は973～1223K、接合圧力は10MPa、接合雰囲気は $3 \sim 6 \times 10^{-3}\text{MPa}$ で行った。加熱速度は1.67K/sである。引張試験片は接合面を中心に $\phi 8\text{mm} \times$ 平行部長

さ8mmに旋盤加工し、インストロンにより試験した。接合部の金属学的解析には走査型電子顕微鏡 (SEM)、X線回折装置及びX線マイクロアナライザー (EPMA) を用いた。

1. 3 結果及び考察

1. 3. 1 接合部の強さ

図1に一例としてSUS304L/Zr及びSUS304L/Ta拡散接合継手の接合強さにおよぼす接合条件の影響をまとめて示す。継手の接合強さはSUS304L/Zrが接合温度1123Kで約300MPa、SUS304L/Taが接合温度1223Kで約470MPaの値が得られた。接合温度がこの温度以下あるいは以上になると接合強度が低下した。

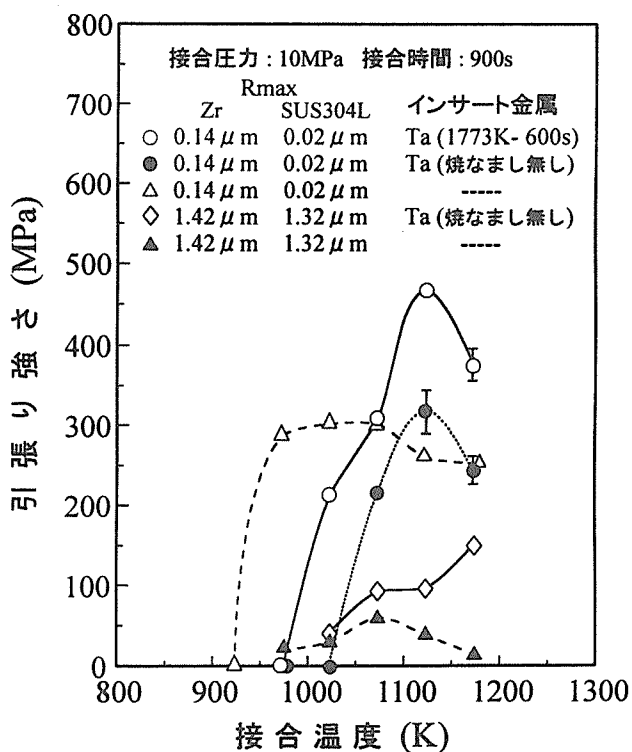
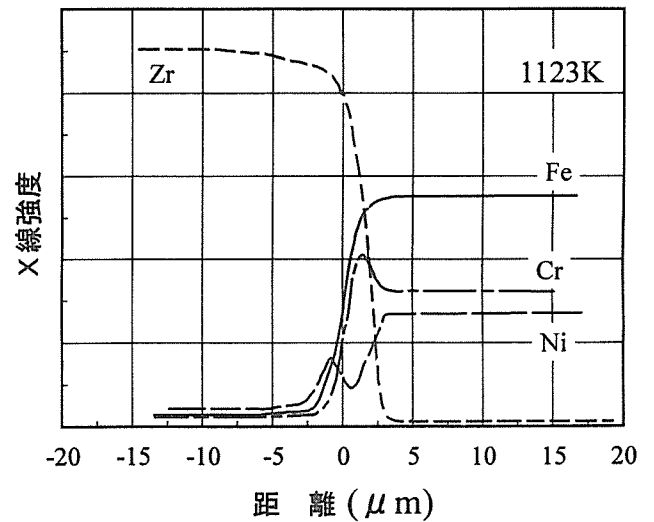


図1 SUS304L/Zr および SUS304L/Ta 拡散接合部の接合強さと接合条件

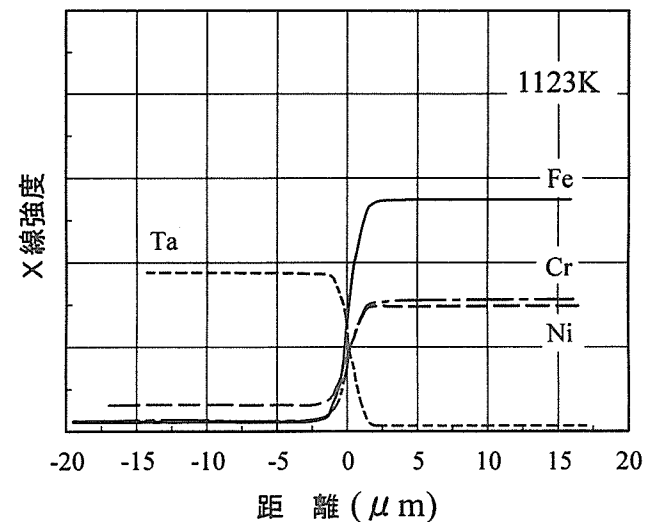
引張試験片の破断位置はいつれの接合継手もすべて接合部であり、母材破断はなかった。引張り試験後の破面観察によると、最高強さが得られた接合温度よりも低い接合温度では破断面上に未接合部が存在しており、接合温度が低いほど未接合部の領域が広がった。一方、接合強さが最大値を越えた接合温度になると未接合部が観察されなかったが、これは次項で述べる金属間化合物の生成により接合強さが低下したものと考えられる。

1. 3. 2 接合部における元素の拡散挙動と金属間化合物

図2は一例としてSUS304L/Zr及びSUS304L/Ta拡散接合部における各元素の分布状況をEPMAで線分析した結果を示す。SUS304L/Zr接合部における元素の分布状況は特異な



a) SUS304L/Zr 接合部



b) SUS304L/Ta 接合部

図2 1123K-900sで接合したSUS304L/ZrおよびSUS304L/Ta 拡散接合部における各種元素の分布例

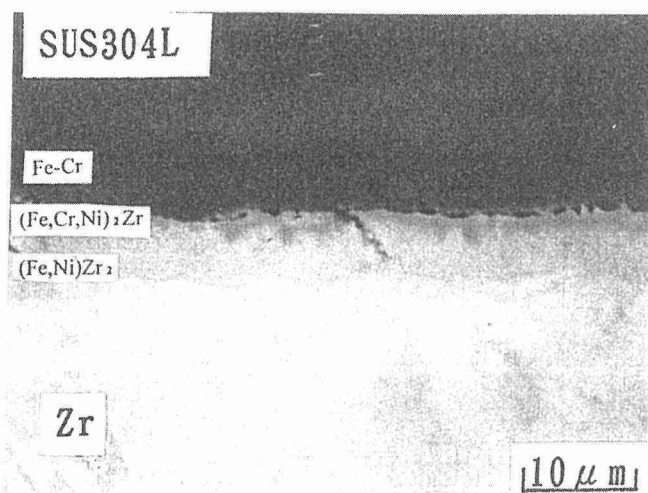
現象が現われており、Crが接合部のSUS304L側で濃縮し、NiはCr濃縮域で希釈されていた。これよりもZr側になるとNiが濃縮した。このSUS304L側におけるCrの逆拡散は他のIV族金属も共通していた。SUS304L/Ta接合部はSUS304LとIV族金属の接合部に観察されたような元素分布の特異な現象が見られなかった。

EPMA結果にあるようにSUS304L/Zr接合部における拡散層の幅とSUS304L/Ta接合部の拡散層の幅は大きく異なっていた。両接合部における各元素の拡散係数を比較すると、1123Kにおけるα-Zr中のFeの拡散係数は約 $10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ 、Ta中のFeの拡散係数は約 $10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ のオーダーである¹⁾。従って、SUS304L/Ta接合部における拡散層の幅が

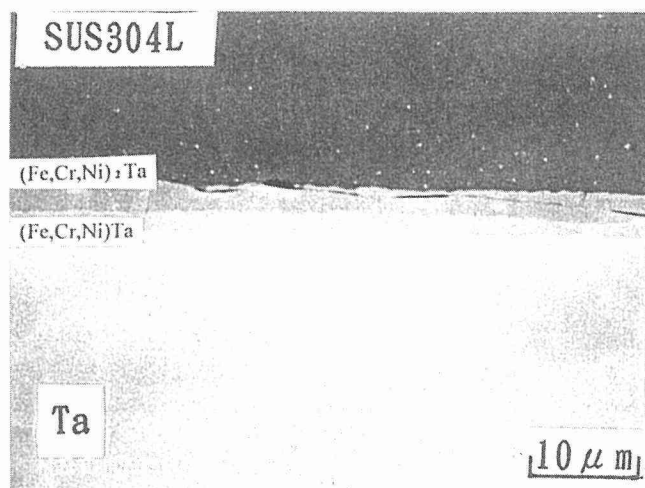
SUS304L/Zrの拡散層よりも狭いのは拡散係数の違いによるものであろう。SUS304L/Zr接合部における拡散層の幅が10数 μm あるにしても、金属間化合物層の幅はこれよりも狭く、SUS304L/Ta接合部のように拡散係数の小さな金属との組み合わせでは化合物相の幅が極めて狭くなると考えられる。そこで、EPMAを用いて0.2 μm のインターバルで512 $\times$ 512点の面分析による各元素の定量分析を行い、各元素の組成マップ図を作成して金属間化合物を同定した。SUS304L/Ti接合部はSUS304L側からFe-Cr相、TiFe₂、TiFeが、SUS304L/Zr接合部はSUS304L側からFe-Cr相、Fe₂ZrおよびFeZr₂が、さらにSUS304L/Hf接合部の場合はSUS304L側からFe-Cr相、FeHf₂が生成していた。この結果から図2のEPMAによる線分析で測定されたSUS304Lに接するCrの濃縮域はFe-Cr相によるものであり、Zr側のNi濃縮域は(Fe,Ni)Zr₂によるものであるといえる。これらSUS304L/Ⅳ族金属接合部にみられたFe-Cr相は組成的にCr及びNiを固溶した α -Fe、あるいはNiを固溶した σ 相とも考えられる。伊藤等²⁾はSUS304L/Tiの拡散接合部に生成するFe-Cr相がFeとTiとを固溶する σ 相及び α -Crであると述べている。このFe-Cr相はCr及びNi等を固溶する α -Fe、 σ 相及び α -Cr相の可能性があるが、いずれの相も互いに組成が類似し、しかもX線回折の回折線ピーク角度が類似していることからFe-Crの詳細については今後も調べる必要があると考えられる。SUS304L/Ta接合部はSUS304L側からFe₂Ta、FeTaが生成しており、接合温度の上昇はFe₂Taの生成を促進する傾向にあった。金属間化合物は結晶学的にはいずれも上記の結晶構造を持つ金属間化合物であるが、CrあるいはNiを、またNi及びCrを同時に固溶したFeとの金属間化合物であり、例えばSUS304Lに含まれているCrあるいはNiとの金属間化合物は観察されなかった。以上のように、拡散接合部に生成した金属間化合物は状態図に示された複数の金属間化合物が観察されたが、必ずしも状態図に示された金属間化合物のすべては生成しなかった。この理由として、各金属間化合物の生成自由エネルギーの違い等が考えられる。

1. 3. 3 接合部の割れと金属間化合物

図1に示した接合強さが極大値を示す接合条件ではSUS304L/Zr及びSUS30L/Ta接合部の接合部に割れが観察されなかった。しかし、接合強さが極大値を示す接合条件よりも高い温度で接合すると、接合温度の上昇に伴い接合強さが低下した。極端な例では、SUS304L/Hf接合部では接合終了後に接合装置内で試験片が2分し、SUS304L/Ti接合部では機械加工中に試験片が破断した。このように、接合温度が高く、金属間化合物層の幅が広がる接合条件になると図3のようにボイドあるいは割れが接合部の特定な箇所に発生した。これら接合部に発生したボイドあるいは割れの発生場所をEPMA結果から推定すると、SUS304L/Zr接合部はFe₂Zr、SUS304L/Ti接合部はTiFe、またSUS304L/Hf接



a) SUS304L/Zr 接合部



b) SUS304L/Ta 接合部

図3 接合部に生じたボイドあるいは割れの例

合部はFeHf₂、SUS304L/Ta接合部はFe₂Ta相であった。接合直後に2分した試験片あるいは接合温度が高くしかも接合強度の低下した引張試験片の破面を観察すると、いずれも破面上にはリバーパターンのよく発達した脆性破面を呈していた。これらの破面を用いてX線回折を行い、破面上の金属間化合物を調べた。X線回折はX線の入射角を90°、あるいは入射角を3°にして行った。その1例を図4に示す。これによると、SUS304L/Zr接合部は γ -Fe、 α -Fe（または σ 相あるいは α -Cr相）が、SUS304L/Ti接合部はTi及びTiFeの、またSUS304L/Hf接合部はHf及びFeHf₂のが同定された。一方、SUS304L/Ta接合部は γ -Fe及びFe₂Taが同定された。

以上の結果から、接合強さの低下は接合部のボイドあるいは割れの発生した金属間化合物相と密接な関係があり、

これら各相の過剰な生成によると考えられる。

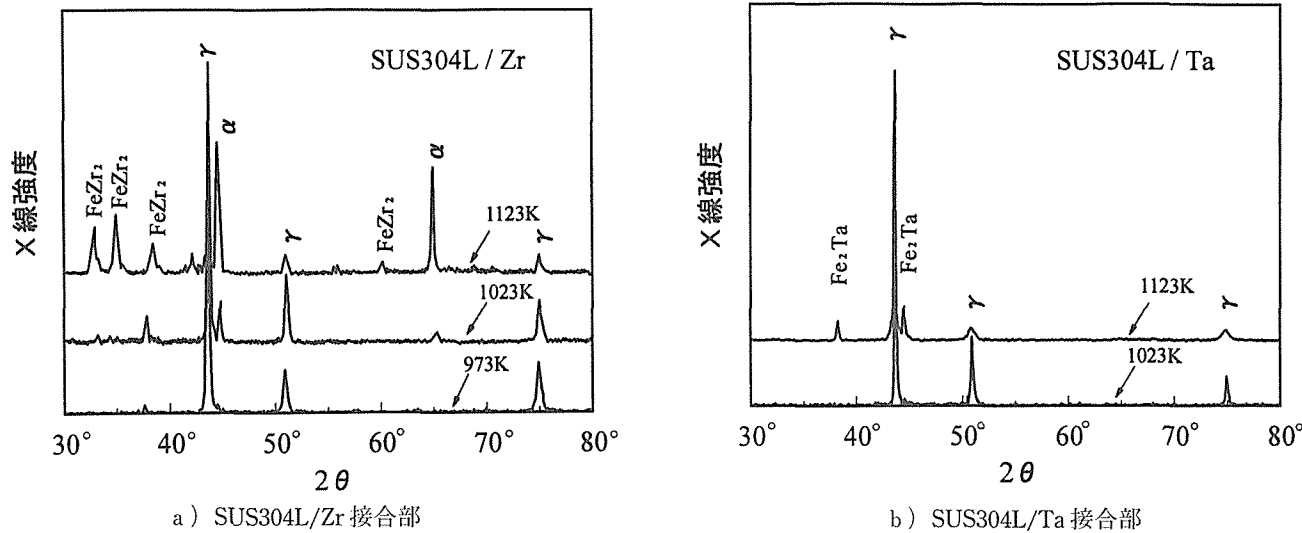


図4 拡散接合部の引張破断面におけるX線回析例

1. 4 結論

ステンレス鋼SUS304LとⅣ～Ⅴ金属との異種材料拡散接合をこころみ、下記のような結論を得た。

- 1) 接合温度と接合強さとの関係を調べると、いずれの異種材料接合部も接合強さが最大を示す接合温度が存在した。これよりも接合温度が低い場合は接合部に未接合部が存在し、接合温度が高い場合は接合部に金属間化合物層が厚く生成して接合強さを低下させた。
- 2) 引張試験片の破断位置はいずれの組み合わせの異種材料も接合部であり、母材破断はなかった。引張試験後の破面観察によると接合温度が高かつ接合強さの低い場合はリバーパターンのよく発達した脆性破面であった。
- 3) このような温度で接合した試験片にはボイドあるいは割れが接合部に生成した特定の金属間化合物相に発生し、これが接合強さの低下を招いたと考えられる。

2. 片状黒鉛鑄鉄の熱処理特性と変態挙動

2. 1 緒言

各種鑄鉄材の中で生産量の約70%を占め、優れた鑄造性を有し、しかも最も安価である片状黒鉛鑄鉄の機械的性質を容易に低コストで顕著に改善することが可能になれば、鑄

物の軽量化が実現するものと考えられる。機械的性質の現実的で効果的な改善方法として熱処理法³⁾が考えられる。現在、可鍛鑄鉄のみにJIS規格の熱処理法があるが、他の鑄鉄には熱処理に関する規格が無く、熱処理データが乏しいために熱処理法も確立されていないという現状にある。そのため鑄鉄の熱処理法を確立する前提条件とし、鑄鉄の変態挙動を解明することが最重要と考えられる。本研究はSi量を実用範囲外まで拡張した約0.7～4.5%含む5種類の片状黒鉛鑄鉄を用い、熱処理特性に及ぼすSiの影響を調べるとともに、片状黒鉛鑄鉄のフェライト・パーライト変態の機構を明らかとしたものである。

2. 2 実験方法

いずれの供試材も高周波誘導炉により1623±25Kで溶解し、3インチY型ブロックのCO₂鑄型に鑄込んだ。表1にこれら5種類の片状黒鉛鑄鉄の化学組成を示す。オーステナイト(γ)化条件は1223K－900s及び1323K-900sであり、CCT図作成のための熱サイクルはAc₃またはAc₁から773Kまでの冷却時間(以後、冷却時間とはAc₃またはAc₁から773Kまでの冷却時間をいう)が約4sから4000sまでの7種類を用いた。試験片(φ3mm×10mm)の加熱冷却は富士電波工機(株)製のFormaster-Fを使用し、変態温度の測定は熱

表1 各種片状黒鉛鑄鉄の化学組成 (mass%)

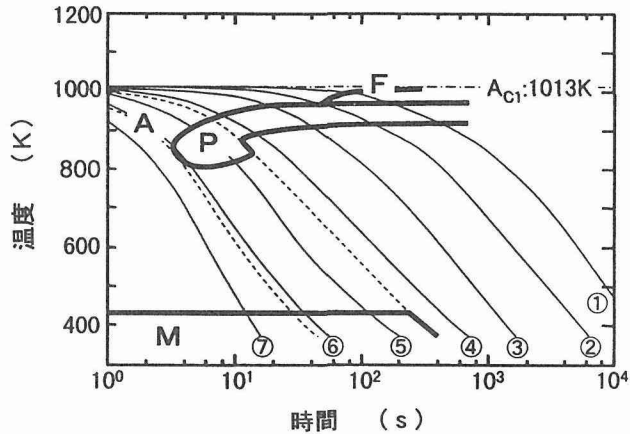
	C	Si	Mn	P	S
0.7Si鑄鉄	3.06	0.73	0.28	0.045	0.054
1.6Si鑄鉄	3.11	1.61	0.24	0.046	0.052
2.6Si鑄鉄	3.04	2.60	0.27	0.066	0.050
3.5Si鑄鉄	3.09	3.53	0.26	0.067	0.044
4.5Si鑄鉄	3.09	4.48	0.26	0.059	0.043

膨張法を用いた。試験片の冷却後の硬さはピッカース硬さ試験機（試験荷重 98N）により測定した。

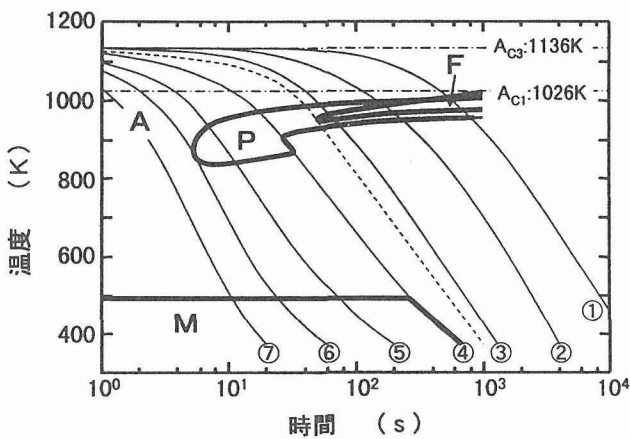
2. 3 実験結果

2. 3. 1 熱処理用 CCT 図におよぼす Si の影響

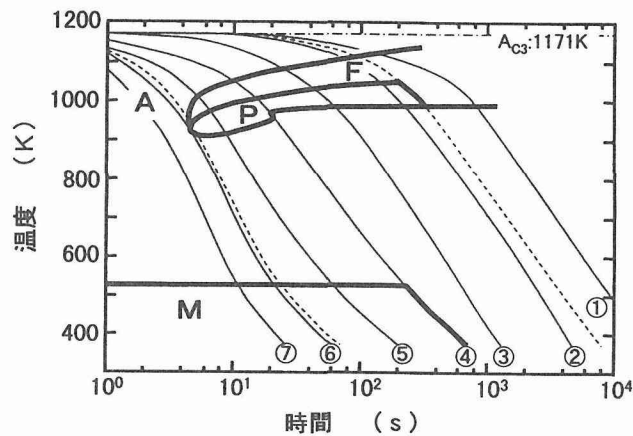
γ 化条件が 1223K - 900s の CCT 図を図 5⁴⁾ に示す。本



a) 0. 7 S i 鑄鉄



b) 2. 6 S i 鑄鉄



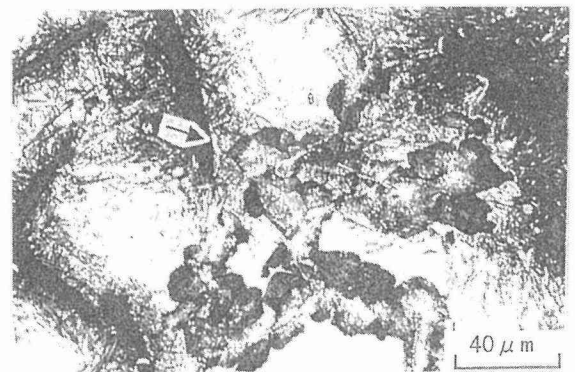
c) 4. 5 S i 鑄鉄

図 5 Si 量の異なる片状黒鉛鑄鉄の CCT 図
(オーステナイト化温度 1223K-900S)

研究の実験冷却時間範囲ではいずれの鑄鉄も、ベイナイトは析出しなかった。マトリックス中の旧 γ 粒界に初析セメンタイトの allotriomorphs は析出したが、セメンタイト析出量が極めて少なく、CCT 図中にその変態域を示さなかった。フェライト変態域は Si 量の増加とともに短時間側でも存在するようになり、とくに 3%Si 以上になると高温短時間側に移動した。4.5Si 鑄鉄は約 1000 s 以上の冷却時間でフェライト変態域のみ存在した。パーライト変態域は Si 量の増加とともに高温側へ移動した。Ms 温度は Si 量の増加により高くなった。約 1~3%Si の範囲では CCT 図中のフェライト変態域がパーライト変態域中へ潜り込んでいた。この場合、初析フェライトとパーライトのどちらが先に析出したかを冷却後のミクロ組織から判定することは不可能であった。連続冷却途中のフェライト及びパーライト変態の様相を調べるために、一例として 2.6Si 鑄鉄 CCT 図の冷却曲線③を用い、冷却途中で試験片を急冷して組織観察した結果を図 6 に示す。冷却途中の 998K では矢印部に初析セメンタイトがマトリックスである γ 粒界に析出し、このセメンタイトからパーライトが成長しており、フェライトは γ 粒界及び黒鉛周囲のいずれにも析出していない。温度が 985K に低下すると、矢印部の黒鉛周囲から初析フェライトが析出を始める。 γ 粒界のセメンタイトから析出したパーライトは 998K



a) 998KW.Q.



b) 985KW.Q.

図 6 2.6Si 鑄鉄のフェライト・パーライト変態の様相

の段階よりも大きく成長している。このように、パーライトが初析フェライトよりも高温で変態を開始するのは、変態初期にマトリックス中の γ 粒界から初析セメンタイトが析出し、このセメンタイトを核としてパーライトが成長し、黒鉛周囲から析出する初析フェライトよりも高温で変態を開始することによる。なお、 γ 化温度が1323Kの場合も約1～3%Siの範囲でCCT図のフェライト変態域がパーライト変態域中に潜り込んでいた。

2. 4 考察

2. 4. 1 フェライト・パーライト変態の特異現象とSi量

これまで明らかにされたフェライトとパーライトの変態過程はおもに鋼の分野で明らかにされてきたものである。鋼の場合、Fe—セメンタイトの準安定系で拡散変態が進行すると考えられ、変態前のマトリックスは γ 1相であり、亜共析鋼の場合はフェライトが、過共析鋼の場合はセメンタイトが γ 粒界から初析相として析出し、温度の低下とともにこれらの初析相を核としてパーライトが成長する⁶⁾。このために、フェライトはパーライトよりも高温で変態する。しかし、片状黒鉛鋳鉄では変態挙動が鋼と若干異なり、パーライトがフェライトよりも高い温度で変態を始め、CCT図を作成するとパーライト変態域中にフェライト変態域が存在していた^{4), 5), 7)}。このことは片状黒鉛鋳鉄がFe—黒鉛の安定系とFe—セメンタイトの準安定系との2つの系によって拡散変態が進行すること起因し、冷却途中のC濃度がマトリックス内部と黒鉛周囲とで異なることによると考えられる。

C.Zener⁸⁾ 及びH.I.Aaronson⁹⁾ によるフェライトあるいはセメンタイト allotriomorphの厚さ方向に関する成長式を用い、H.I.Aaronsonのセメンタイトの項を黒鉛に置換え、黒鉛の成長に伴うマトリックス内部のC濃度変化を調べた。平滑な γ ：黒鉛境界におけるC濃度分布は近似的に図7のように示される。マトリックスにおけるCの拡散領域 Δx の距離は次式から求められる¹⁰⁾。

$$\Delta x = 2 (Dt)^{1/2} (C_G - C_\gamma)^{1/2} / (C_G - C_{\gamma^G})^{1/2} \quad \dots \dots \dots (1)$$

ここでDは γ 中のCの拡散係数、tは時間、 C_G は黒鉛のC濃度、 C_γ は γ 化時のC濃度、 C_{γ^G} は黒鉛と接する γ 界面のC濃度、である。冷却直後のマトリックス中央部におけるC濃度は C_γ であるが、図8のように冷却が進み、 Δx が黒鉛間距離の1/2より大きくなったときはマトリックス中央部におけるC濃度 C_γ^M は(2)式ようになる。

$$C_\gamma^M = C_{\gamma^G} + \{ (GS - \Delta x) \cdot (C_\gamma - C_{\gamma^G}) \} / \Delta x \quad \dots \dots \dots (2)$$

GSは黒鉛間の平均距離である。この計算に用いたCの拡散係数はR.F.Mehl等¹²⁾の約2.5%Siのデータを用いた。また、(2)式は恒温変態のものであり、本研究では連続冷却変態のために加算則を用いて計算した。図9は γ 化温度1223Kの2.6Si鋳鉄CCT図の冷却①と冷却③について(9)式から

計算したマトリックス中央部におけるC濃度を示す。図中の A_{Gr} はThermo-calc¹¹⁾、 A_γ および A_{cm} はB.Uhrenius¹³⁾が熱力学的に計算したFe-C-Si系のものを用いた。冷却①では黒鉛に接する γ 中のC濃度は A_{Gr} にそって低下する。一方、マトリックス中央部のC濃度は約1210K以下になると減少し始め、1170Kで A_{Gr} と一致する。黒鉛周囲およびマトリックス中央部のC濃度は温度の低下とともに A_{Gr} にそって低下する。このことはマトリックス中央部にセメンタイトが析出せず、フェライトが黒鉛周囲に析出し、このフェライトを核としてパーライト変態が始まることを意味する。次に冷

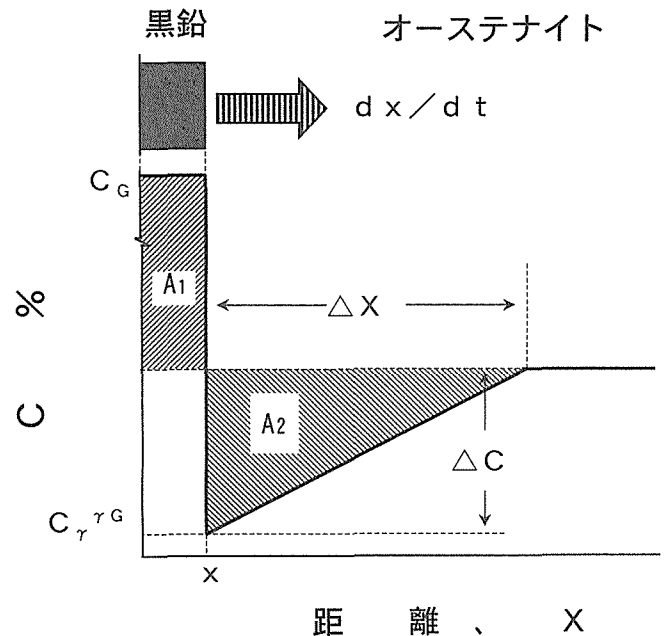


図7 黒鉛と接するオーステナイト中のC濃度分布 (模式図)

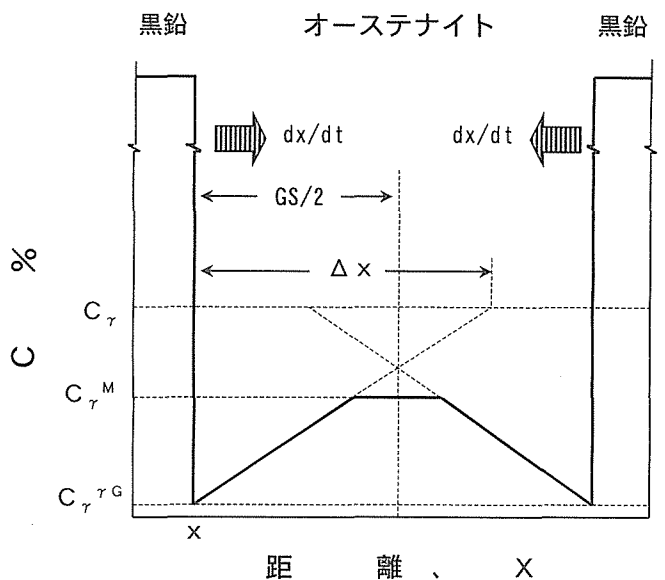


図8 C減少領域が黒鉛間距離の半分以上に進んだときのオーステナイト中のC濃度分布 (模式図)

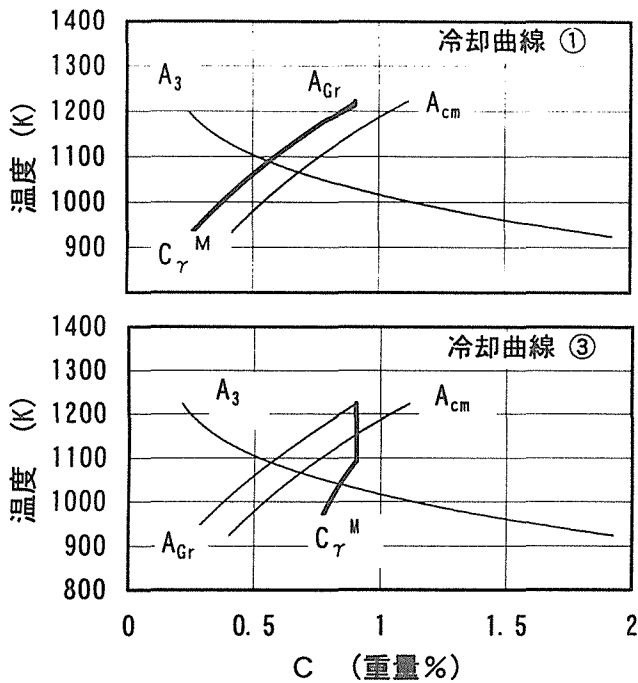
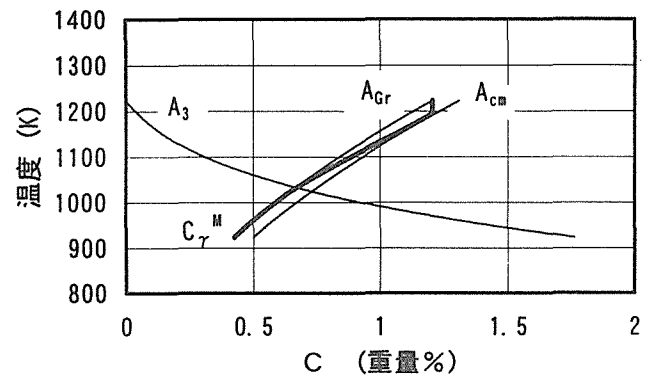


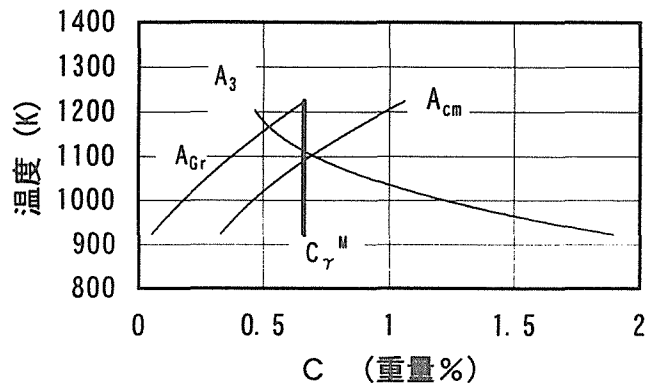
図9 2.6Si 鑄鉄の冷却に伴うマトリックス中央部のC 濃度変化計算結果

却③のように冷却時間が短くなると、マトリックス中央部はC 濃度が γ 化時のC 濃度を保ち、 A_{cm} と約1150K で交差する。すなわち、マトリックス中央部でセメンタイトの析出が可能となり、セメンタイト析出が始まる。さらに温度が下がって A_3 線と交差すると、パーライトがセメンタイトを核として変態する。パーライトは核となるセメンタイトがすでに存在しており、容易に成長を始めるものと考えられる。一方、黒鉛と接する γ のC 濃度は A_{Gr} にそって低下して約1090K で A_3 と交差し、フェライト変態が始まる。しかし、フェライトの核生成には潜伏期間があり、核生成の段階を経てフェライトへと成長する温度は1090K よりも低くなるであろう。従って、マトリックス中央部のセメンタイトを核として成長するパーライトは黒鉛周囲で核生成の段階から変態するフェライトよりも高い温度で変態を始めるものと考えられる。なお、この計算結果は γ 化温度が1323K の場合でも同様の結果が得られ、CCT 図の結果をうまく説明することができた。

図10に0.7%Siと4.5%Siの状態図およびマトリックス中央部のC 濃度計算結果をCCT 図とともに示す。a) は0.7%Si 鑄鉄の $A_{c_3} \sim 773K$ の冷却時間が約2500sのマトリックス中央部のC 濃度変化を示す。これによるとマトリックス中央部のC 濃度は温度が低下しても A_{cm} と交差しない。すなわち、マトリックス内部にセメンタイトが析出せず、フェライト変態開始温度はパーライト変態開始温度よりも高い。しかし、冷却時間が②よりも短くなると黒鉛周囲にフェライトと認め得るほどのフェライトは成長せず、パーライト1相と



a) 0.7Si 鑄鉄、冷却曲線①



b) 4.5Si 鑄鉄、冷却曲線⑤

図10 マトリックス中央部の冷却に伴うC 量変化計算結果 (オーステナイト化温度1223K-900s)

なる。本研究で対象とした冷却時間範囲ではもっとも冷却時間の長い冷却曲線①でもフェライトはパーライトよりも高温で変態すること、図5のCCT 図のように低Si 量のはフェライトの析出する冷却時間範囲が狭いことから、これまで述べてきたフェライト・パーライト変態の特異現象は見られなくなる。一方、Si 量の多い片状黒鉛鑄鉄ではフェライトが短い冷却時間から長い冷却時間にわたる広範囲な冷却時間範囲で析出する。b) は4.5%Si 鑄鉄の冷却時間が16sのマトリックス中央部におけるC 濃度変化である。マトリックス中央部のC 濃度は γ 化時のままを保ち、 A_{cm} よりも高温で A_3 と交差し、セメンタイト析出は難しい。4.5% 鑄鉄の冷却時間が長い場合の計算結果は、2.6Si 鑄鉄の冷却①と同様であり、マトリックス中央部のC 濃度は A_{Gr} にそって低下した。この結果、Si 量の多い片状黒鉛鑄鉄はマトリックス中央部に初析セメンタイトが析出せず、フェライト変態がパーライト変態よりも高温で進行するという結果となる。また、Si 量が多くなると晶出黒鉛量の増加によって黒鉛間

距離が短くなり、マトリックス中央部のC量は低下して初析セメンタイトがより析出しにくくなる。

以上のことから、片状黒鉛鋳鉄でパーライト変態開始温度がフェライト変態開始温度よりも高くなるためにはフェライトとパーライトとが析出成長し、しかもマトリックス内部からセメンタイトが析出する場合に限られる。この特異な現象は黒鉛が加熱時に γ 中へ溶解し、冷却時には黒鉛の成長によってマトリックスのC濃度が局部的に大きく変化することに起因し、限られたSi量範囲のしかも限られた冷却時間範囲で生じる片状黒鉛鋳鉄独特の現象と考えられる。

2. 4. 2 片状黒鉛鋳鉄のフェライト・パーライト変態機構

実験結果^{4), 5)} および上述の計算結果をもとに、片状黒鉛鋳鉄の冷却途中におけるフェライト・パーライト変態の機構は図11のようになると考えられる。図11は図5の2.6Si鋳鉄を例にとったものであり、丸文字は図5のCCT図の冷却曲線番号である。①の冷却時間が長い場合、温度が低下するにつれてマトリックス中のCは黒鉛に向かって拡散し、マトリックス内部のC濃度は A_{Gr} にそって減少する。 A_{Gr} と A_3 との交差温度以下になると黒鉛周囲からフェライトが析出し(上図)、さらに A_{cm} 以下になるとこのフェライトを核としてパーライトが成長する(下図)。この場合、マトリックス中央部をも含めてセメンタイトの析出はない。これは従来から考えられているフェライト・パーライト変態機構である。次に、③のように冷却時間が①よりも短くなると、黒鉛周囲のC量の減少領域は黒鉛周囲の γ に限られ、マトリックス内部は γ 化直後のC濃度を保つ。このため、 A_{cm} 以下になるとマトリックス中央部の γ 粒界からセメンタイトが析出を始め、 A_3 以下の温度になるとこのセメンタイトからパーライト変態が始まる(上図)。一方、黒鉛周囲の γ におけるC濃度は冷却時間の長い①と同様 A_{Gr} にそって低下する。 A_3 と A_{Gr} との交差温度以下になるとフェライトが黒鉛

周囲から析出し、このフェライトを核としてパーライトが成長を始める(下図)。⑤の場合、マトリックス内部は③と同様に γ 粒界から析出したセメンタイトからパーライトが析出を始める(上図)。黒鉛周囲では黒鉛から析出したフェライトは核生成するがフェライトとして成長できず、パーライトの核としての役割をするに止まり、パーライト変態のみ進行する(下図)。なお、③および⑤のような冷却ではパーライトはマトリックス内部と黒鉛周囲との2箇所から変態する。

2. 5 結論

Siを約0.7～4.6mass%含む片状黒鉛鋳鉄を用い、オーステナイト化温度1223K及び1323Kの熱処理用CCT図を作成し、片状黒鉛鋳鉄の連続変態挙動におよぼすSiの影響を調べた。その主な結論は下記のものであった。

1) CCT図のセメンタイト変態域は約1%Si以下の γ 化温度1323Kの場合にのみ存在した。いずれの γ 化温度及びSi量のものもベイナイトは析出しなかった。セメンタイトは約3%Si以下で析出したがその析出量はきわめて僅かであり、CCT図中にその変態域を示さなかった。いずれのSi量の片状黒鉛鋳鉄もCCT図中にフェライト及びパーライト変態域が存在した。

2) Si量の増加によりCCT図のフェライト変態域は高温短時間側へ移動し、パーライト変態域は若干高温側へ移動した。Ms温度はSi量の増加とともに高温側へ移動した。 γ 化温度の上昇によりフェライトおよびパーライト変態域は約4%Si以上になるとやや低温側へ移動した。

3) 片状黒鉛鋳鉄のCCT図中でフェライト変態域がパーライト変態域中に潜り込むSi量の範囲は約1～3%であり、 γ 化温度に影響されなかった。

4) この特異な現象は片状黒鉛鋳鉄中に黒鉛が存在することによるものであり、冷却途中でマトリックス中のC量が増加することに起因すると考えられ、その変態の機構を明らかにした。

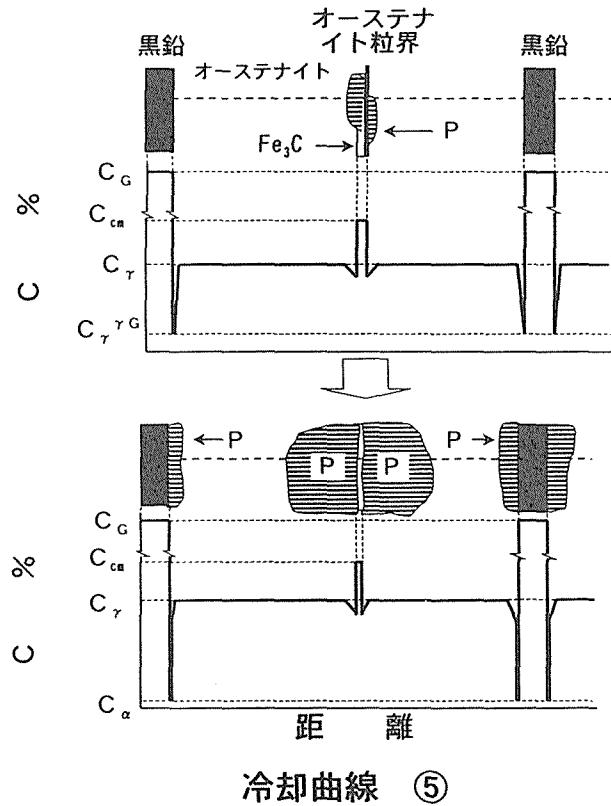
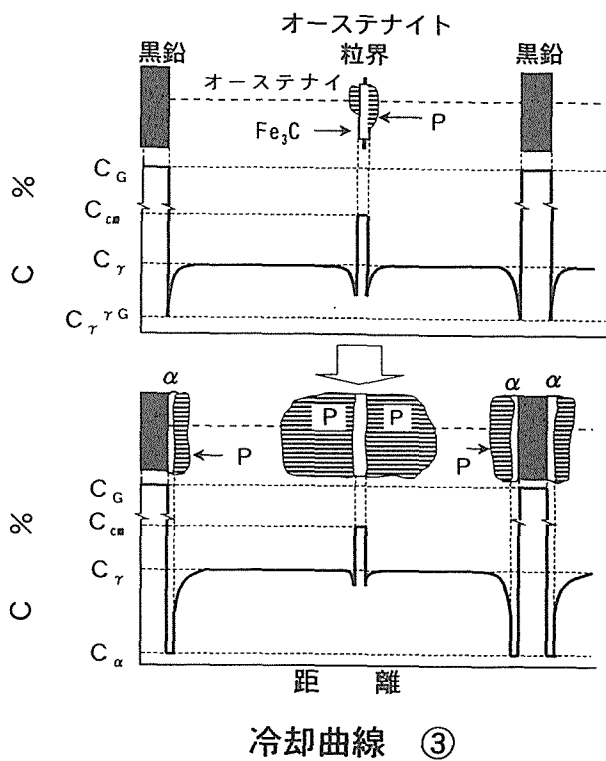
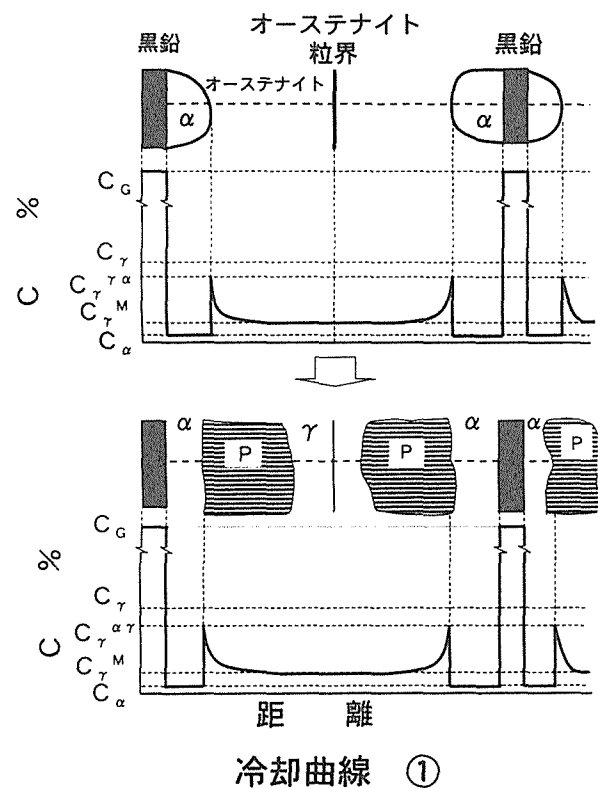


図 11 2.6Si 鑄鉄のフェライト・パーライト変態機構

参考文献

- 1) H. Mehrer, "LANDOLT-BORNSTEIN Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology Vol.26", Springer-Verlag (1990) 106-118.
- 2) 伊藤雅章、木村嚇雄、家城悌、小谷啓子、圓城敏雄、池内建二, “チタンと304ステンレス鋼の拡散接合部における接合界面反応層”, 溶接学会溶接冶金研究委員会資料 WM-1382-91 (1991)
- 3) 鑄造技術講座編集委員会: 普通鑄鉄鑄物 (日刊工業新聞社) (1967)
- 4) 中田毅, 久保田智, 春日井孝昌, 額娃一夫, 小林竜彦: 片状黒鉛鑄鉄の熱処理特性に及ぼすSiの影響、鑄造工学 72-1 (2000) 14
- 5) 中田毅, 久保田智, 春日井孝昌, 額娃一夫, 小林竜彦: 片状黒鉛鑄鉄の熱処理特性に及ぼすオーステナイト化温度の影響、鑄造工学 72-1 (2000) 20
- 6) M. Hillert: The Formation of Pearlite (Decomposition of Austenite by Diffusional Process), Interscience Publishers, New York (1962) 167
- 7) 中田毅, 西山博輝, 春日井孝昌, 菅野利猛: 片状黒鉛鑄鉄の熱処理時における連続冷却変態挙動、鑄造工学 68 (1996) 988
- 8) C. Zenner: J. Appl. Phys., 20, 950 (1949)
- 9) H. I. Aaronson: "The Proeutectoid Ferrite and The Proeutectoid Cementite Reactions", Decomposition of Austenite by Diffusional Process, John Wiley & Sons Inc., (1962) 167
- 10) 中田毅, 久保田智, 春日井孝昌, 額娃一夫, 小林竜彦: 片状黒鉛鑄鉄のフェライト・パーライト変態、鑄造工学 72-1 (2000) 26
- 11) B. Sundman, B. Jansson, and J.-O. Andersson: CALPHAD 9 (1985) 153
- 12) C. Wells, W. Batz, and R. F. Mehl: Trans. AIME, 188 (1950) 553
- 13) B. Uhrenius: "A Compendium of Ternary Iron-Base Phase Diagrams", Proc. of a Sympo. on Hardenability Concepts with Applications to Steel, (1977) 28
- 1) 片状黒鉛鑄鉄の熱処理時におけるフェライト及びパーライト変態、中田毅、春日井孝昌、日本金属学会 1997 年春期大会、1997 年 3 月
- 2) 片状黒鉛鑄鉄の再現溶接熱影響部の連続冷却変態挙動、中田毅、福原航輔、町田宏司、春日井孝昌、小林竜彦、日本鑄造工学会第 131 回全国講演大会、1997 年 10 月
- 3) 中田毅、星山昌之、石井淳、春日井孝昌、小林竜彦、中島一明、日本鑄造工学会 1997 年 10 月
- 4) 溶接用 SH - CCT 図に関する一考察、春日井孝昌、溶接学会第 152 回溶接冶金研究委員会、1998 年 5 月
- 5) SUS3041 と IV 族金属との拡散接合部に生成する金属間化合物と割れ、春日井孝昌、額娃一夫、深町正利、木村隆、本間一廣、日本金属学会 1998 年秋期大会、1998 年 9 月
- 6) 片状黒鉛鑄鉄のフェライト及びパーライト変態、春日井孝昌、中田毅、額娃一夫、日本鑄造工学会第 133 回全国講演大会、1998 年 11 月
- 7) 片状黒鉛鑄鉄の熱処理特性に及ぼすCの影響、中田毅、鈴木啓之、春日井孝昌、小林竜彦、日本鑄造工学会第 133 回全国講演大会、1998 年 11 月
- 8) C 量が異なる片状黒鉛鑄鉄の熱処理特性に及ぼすオーステナイト化温度の影響、中田毅、鈴木啓之、春日井孝昌、小林竜彦、日本鑄造工学会第 133 回全国講演大会、1998 年 11 月

(誌上)

- 1) 片状黒鉛鑄鉄の熱処理時における連続冷却変態挙動、中田毅、西山博輝、春日井孝昌、菅野利猛、鑄造工学、68-11 (1996) 988
- 2) SH-CCT diagrams for welding and continuous cooling transformation behaviour for ductile cast iron, Takeshi Nakata, and Takayoshi Kasugai, Int. J. Cast Metals Res., 10 (1997) 99
- 3) 片状黒鉛鑄鉄の熱処理特性に及ぼすSiの影響、中田毅、春日井孝昌、額娃一夫、小林竜彦、久保田智、鑄造工学、72-1 (2000) 14
- 4) 片状黒鉛鑄鉄の熱処理特性に及ぼすオーステナイト化温度の影響、中田毅、春日井孝昌、額娃一夫、小林竜彦、久保田智、鑄造工学、72-1 (2000) 20
- 5) 片状黒鉛鑄鉄の熱処理時におけるフェライト・パーライト変態、春日井孝昌、中田毅、額娃一夫、鑄造工学、72-1 (2000) 26

研究発表

(口頭)

薄膜における固層反応と表面解析に関する研究

研究員等積算庁費
特別研究官
ホフマン シーグフリード
精密励起場ステーション
吉原一紘
科学技術特別研究員
Kyung-youl Min
COE フェロー
Andrei Rar

要 約

オージェ電子分光法を用いたスパッタリングによる深さ方向分析における、深さ方向分解能の向上に関する研究を実施した。表面深さ分解能に影響を与える表面粗さ、ミキシング量の2つのパラメータがどのように変化するかを、スパッタリングにはAr, Xe, SF₆ガス、試料にはGaAs/AlAs多層膜を用いて調べた。その結果、深さ方向分解能はイオンスパッタリングのエネルギーを減少させ、入射角を増加させると改善されることを確認した。イオン種についてはAr, Xe, SF₆の順に深さ方向分解能(Δz)は改善され、最高で $\Delta z=1.6\text{nm}$ を得た。本研究に用いたMRIモデルを当研究所で開発したソフトウェアCommon Data Processing System(COMPRO)に組み込み、配布した。

1 緒 言

最近の半導体産業における微細構造化に対応するためには、ナノメートルレベルでの深さ方向分解能を持つ分析方法を開発することが急務である。現在、最も有望な方法はイオンスパッタリングによる深さ方向分析である。この有用性を検証するためには原子レベルで平坦な構造を持つGaAs/AlAs試料を用いて試験をする必要がある。最近、シリコン中にドーブしたボロンのデルタ層を600eVのエネルギーのSF₆でスパッタリングしながら飛行時間型二次イオン質量分析法により分析した結果、 $\Delta z=1.6\text{nm}$ という値が得られたという報告がある。ここで Δz は深さ方向分解能である。

深さ方向分解能は、主に以下の3種類のパラメータによって決定される。すなわち、ミキシング量(w)、表面粗さ(σ)、及び情報深さ(λ)である。これらのパラメータがどのように深さ方向分解能に影響するかは、著者らが開発したMRI(Mixing-Roughness-Information depth)モデルにより説明できる。 Δz を2nm以下にするためには、これらのパラメータを細心の注意を払って最小化しなければならない。ここでは、主に、スパッタリングガスの種類、イオンのエネルギー、イオンの入射角が上記3種類のパラメータにどのような影響を与えるかを検証した。

2 実験方法

実験に用いたオージェ電子分光装置は、Fison Microlab

310Fである。分析領域は $100\text{ }\mu\text{m} \times 100\text{ }\mu\text{m}$ とし、イオンビームを $50\text{mm} \times 50\text{mm}$ の範囲で走査しながらスパッタリングして、オージェ電子分光法による分析領域がスパッタレータの底部に十分含まれるようにした。オージェ電子分光法の一次電子は10kV, 50nAとした。試料はGaAs/AlAs多層膜で、構造は、48GaAs/1AlAs/48GaAs/4AlAs/46GaAs/20AlAs/GaAs(基板)となっている。ここで数字は層数を示す。スパッタリングにはAr, Xe, SF₆を用い、イオンエネルギーは500eVから1keV、イオンの入射角は試料面の垂線方向に対し、58度から80度に変化させた。なお、SF₆ガスを用いた場合、主たるイオン種はSF₅⁺である。

Ga(LMM, 1065eV)のピーク面積をスパッタリング時間に対して測定し、第2層にあるAlAs層を深さ方向のマーカーとして、スパッタリング時間を深さ方向の絶対値に変換した。

スパッタリング後の表面荒さの測定には、AFMを用いて行った。その際の分析面積は 0.5×0.5 から $40 \times 40\text{ }\mu\text{m}$ とした。

3 結果と考察

図1に入射エネルギー500eVの条件で、SF₆によるイオンスパッタリングを実施したときの、GaAs/AlAs多層膜試料の最初の2層部分の深さ方向分布を示す。なお、図1aには入射角68度の場合、図1bは80度の条件である。図中の実線はMRIモデルを用いて求めた理論的な深さ方向分布曲線である。得られたパラメータは図1の説明文中に示してある。

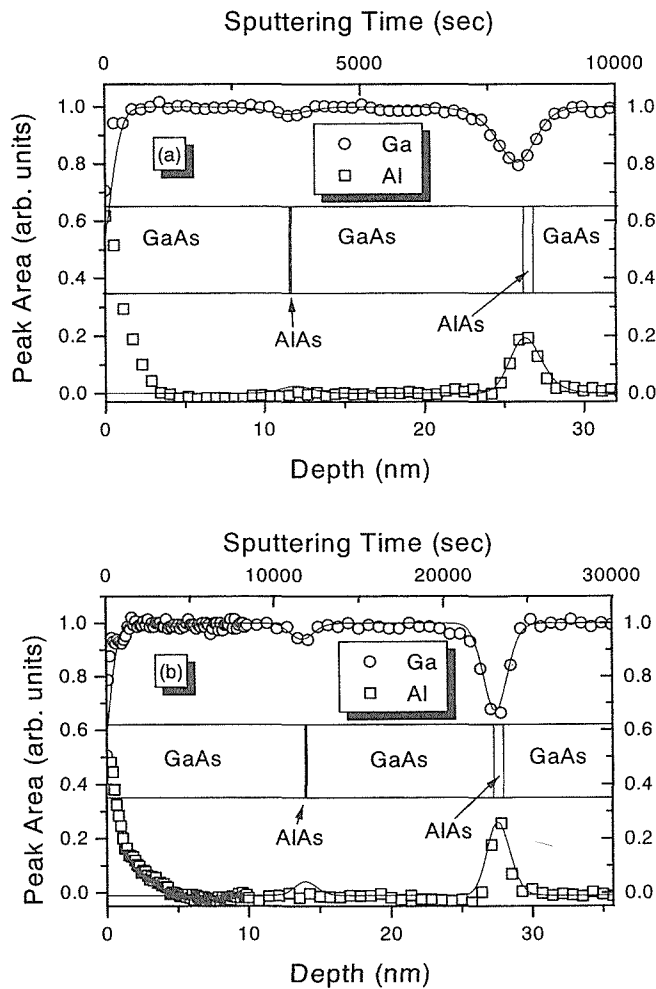


図1 GaAs/AlAs多層膜のAES深さ方向分析結果(最初の2層のみを示す)。スパッタリングには500eVのSF₆ガスを用いた。測定ピークはGa (LMM, 1065eV) (○で示す)とAl (LVV, 68eV) (□で示す)。図1aはイオン入射角68度, MRIパラメータは $w=0.7\text{nm}$, $\sigma=0.8\text{nm}$, $\lambda(\text{Ga})=1.03\text{nm}$, $\lambda(\text{Al})=0.25\text{nm}$, 図1bはイオン入射角80度, MRIパラメータは $w=0.4\text{nm}$, $\sigma=0.7\text{nm}$, $\lambda(\text{Ga})=0.29\text{nm}$, $\lambda(\text{Al})=0.07\text{nm}$ の場合をそれぞれ示す。

ただし, MRIモデルは多層膜が全てデルタ層であることを仮定したモデルであることに注意しなくてはならない。

深さ方向分解能, およびMRIモデルにより求めたパラメータがスパッタリングに用いたイオン種やスパッタリング条件によってどのように変化するかを示したのが図2である。深さ方向分解能 Δz は以下のように表すことが出来る。

$$\Delta z = [(1.6w)^2 + (2\sigma)^2 + (1.6\lambda)^2]^{1/2}$$

ただし, ガウス分布を仮定すると, 深さ方向分解能関数のFWHMは 2.36σ である。図2から分かるように, 深さ方向分解能は, スパッタリングガスがAr, Xe, SF₆の順に改善さ

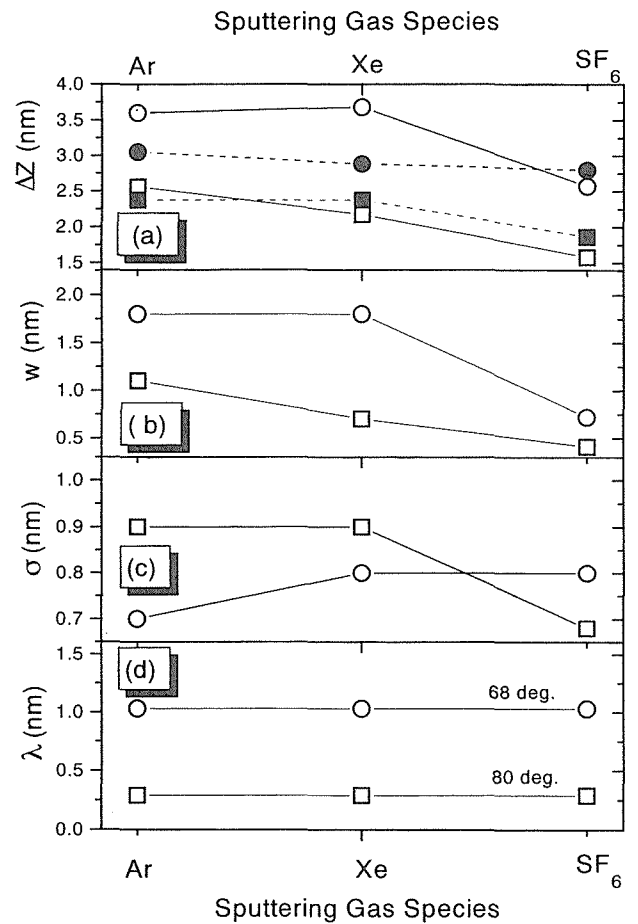


図2 スパッタリングガス種をAr, Xe, SF₆と変化させたときのMRIパラメータの変化。スパッタリング条件は, イオンエネルギーが500eV, 入射角は68度(○で示す)と80度(□で示す)。(a): 深さ方向分解能(MRI式から求めた値(白印), FWHMから求めた値(黒値)), (b): ミキシング層, (c): 表面粗さ, (d): 情報深さ

れ, 入射角が高角になるにつれ小さくなっている。この傾向は w , σ , λ の各パラメータに関してもほぼ同様である。ただし, オージェ電子の平均脱出深さに関しては, 文献値を基準として, 角度依存性を計算した。

ArとSF₆のミキシング量の著しい相違に関しては, 原子同士の衝突エネルギーによって説明できる。SF₆の場合の主なイオン種はSF₅⁺で総質量は127amuである。したがってイオウ原子(32amu)は全エネルギーのおよそ25%(126eV), フッ素原子(19amu)はおよそ15%(75eV)を得ることになる。このような低エネルギーでは, 斜入射の場合のイオンの入射深さは1ないし2層である。これはミキシングの値と一致している。なお, ミキシングに及ぼす影響で最も大きい要素はイオンの質量である。したがって, SF₆の場合には質量分離してF⁺またはSF⁺イオンを用いることにより深さ方向

分解能をさらに向上させることが期待できる。
Ar (500eV) と SF₆ (1keV) を用いたときの、MRI モデルの各パラメータのイオン入射角依存性を図 3 に示す。入射角度が大きくなるとミキシング量と表面粗さが小さくなる。Δz が小さくなる最大の理由は情報深さが小さくなるためである。

図 4 にイオンの入射角 80 度の場合について、イオンのエネルギーと MRI パラメータの関係を示す。イオンのエネルギーを増加させるとミキシング量と表面粗さが増加する。

MRI モデルから求めた表面粗さの値と、実際に AFM を用いて測定した値とを比較した結果を表 1 に示す。AFM で測定した値は MRI モデルから求めた値の約半分となっている。この理由の第 1 は AFM の測定方法が長周期の粗さの情報を把握していないことにある。第 2 には実際のミキシング領域はぼやけた領域であるにもかかわらず MRI モデルでは理想的な層状モデルを仮定していることにある。さらに、計算で求めた値には試料作製時の界面の粗さが加えられている。なお、試料作製時の界面の粗さは GIXR による測定では約 0.5nm であった。

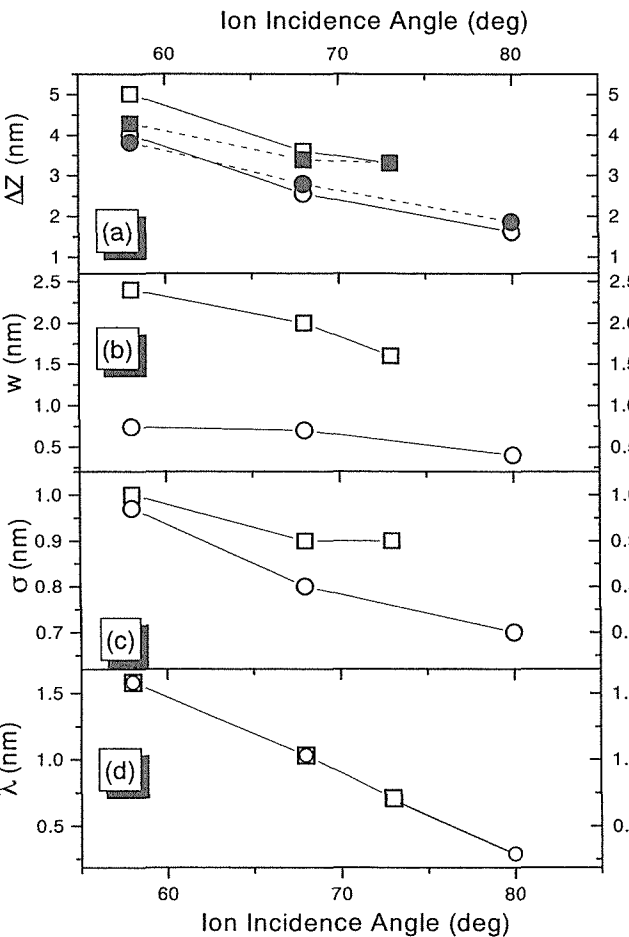


図 3 MRI パラメータの入射角度依存性。スパッタリングには 500eV の SF₆, 1keV の Ar を用いた。(a) から (d) の意味は同じ。

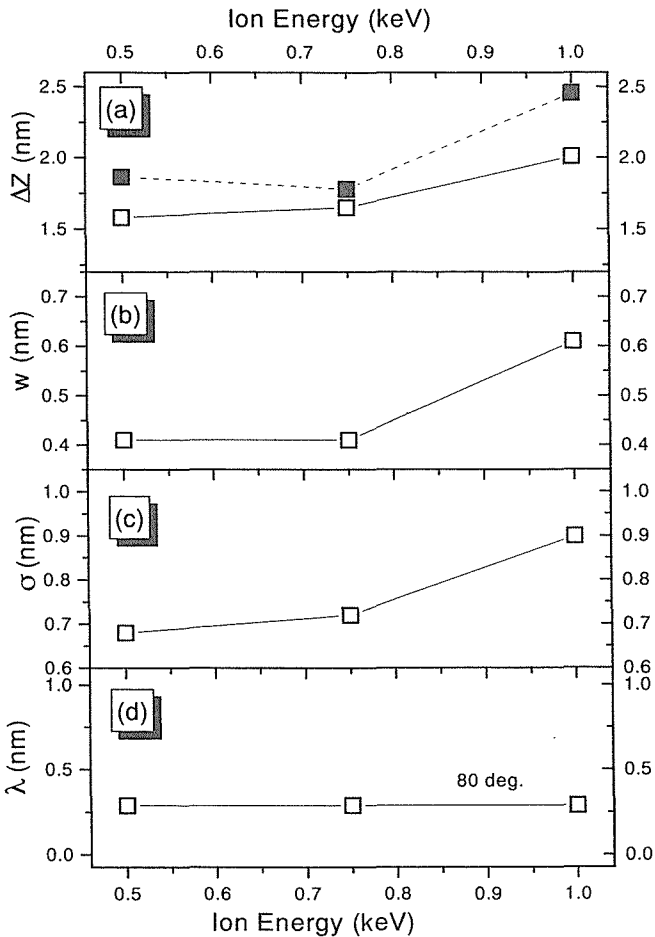


図 4 MRI パラメータのイオンエネルギー依存性。スパッタリングには SF₆ を用い入射角は 80 度とした。(a) から (d) の意味は同じ。

表 1 イオンスパッタリングガスに SF₆ を用いた場合の、深さ方向分解能のイオンエネルギーと入射角度依存性

Ion energy (keV)	Angle (°)	σ from MRI (nm)	σ from AFM (nm)
0.5	68	0.8	0.3
1.0	80	0.9	0.4
0.5	80	0.7	0.35

4 ソフトウェアへの組み込み

当研究所では、電子分光法で得られたスペクトルを解析するソフトウェア Common Data Processing System (COMPRO) を作成している。このソフトウェアは Windows95/98/NT で稼働する。MRI モデルを広く普及させるために、このソフトウェアに組み込みインターネットで配布することとした。以下に本研究の場合のソフトウェアの使用法を示す。

{File} - {Open}メニューから[Aes_algaas_Depth.npl]を選択する。GaAs/AlAsの多層膜をスパッタリングして得られたAl-KLLの深さ方向スペクトルが現れる。最初の小さな山が単層のAlをスパッタリングした結果である。{Processing} - {Analyze depth profile} - {MRI model simulation}をメニューから選択する。図5に示すように、このプロファイルは横軸が時間のため、横軸のスケールを実際の深さに変更しなければならない。この場合はスパッタリング速度を"0.03"nm/sと入力する。

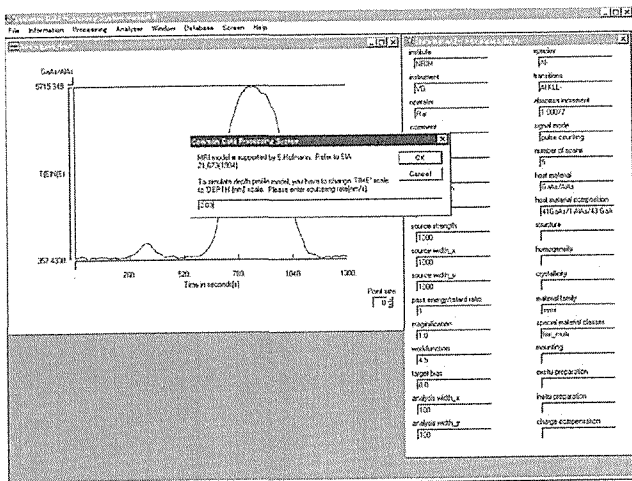


図5 COMPRO上のMRIモデルの初期画面

MRIモデルの各パラメータの意味は以下の通りである。
ミキシングの効果 (M)

$$g(w) = \exp [-(z-z_0+w)/w]$$

表面荒さの効果 (R)

$$g(\sigma) = \frac{1}{(2\pi\sigma^2)^{1/2}} \cdot \exp \left[-\frac{(z-z_0)^2}{2\sigma^2} \right]$$

情報深さの効果 (I)

$$g(\lambda) = \exp [-(z-z_0)/\lambda]$$

MRIモデルによるシミュレーションとは、これらのパラメータを変更して、観測されたスペクトルから真の分布を推定する方法である。10nm前後にある小さなピークに着目する。スペクトル表示領域の左側にある[Zoom(set)]ボタンを押して、ピークを拡大する。

デプスプロファイル表示領域の上部にパラメーターのフレームがあるので、[Information depth]を"1.16"とし、[Mixing zone width]を"1.5"とし、[Surface roughness]は"0.7"とする。次に[Layer model]と書かれたフレームの中の[Create]ボタンを押し、理想的な層状化合物を仮定する。各層は [Layer model]フレームの[Position], [Thickness], [Conc.]の値により作成することが出来る。ここでは、[Position]を"5.7"nmに、[Thickness]を"0.28"nmに、[Conc.]を

"1"に設定し、[Layer model]フレームの上部にある[Calculate]ボタンを押すと、深さ5.7nmのところに幅0.28nmのAlの層をスパッタリングしたときに得られる曲線が図6に示すように、MRIモデルにより求められた。

フィッティングを向上させるために [Mixing zone width]を"1.0"とし、[Surface roughness]は"0.6"とし、層構造を[Position]を"5.6"nmに、[Thickness]を"0.28"nmに設定すると、図7に示すようにさらに良い一致が得られる。

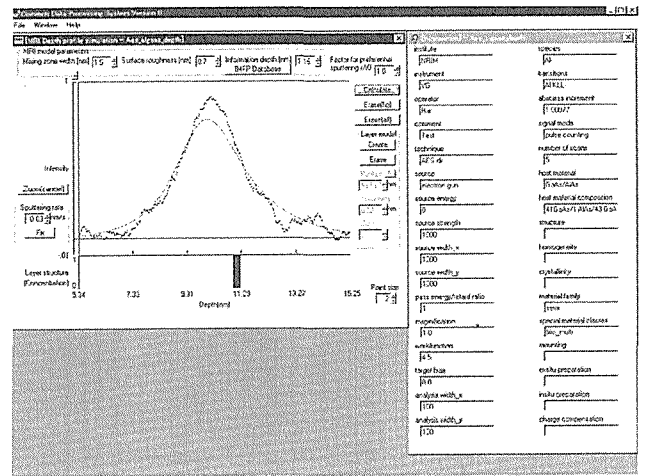


図6 MRIモデルの第一近似画面

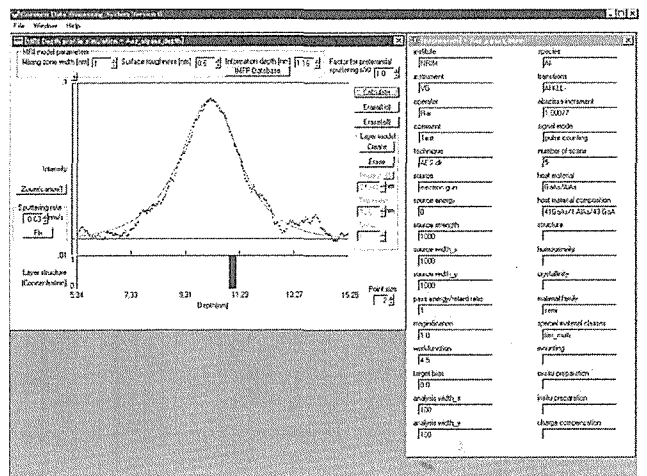


図7 MRIモデルの第二近似画面

5 結 言

GaAs/AlAs 多層膜のオージェ電子分光法による深さ方向分析を、ガス種をAr, Xe, SF₆, 入射角を58, 68, 73, 80度、イオンエネルギーを0.5, 0.75, 1.0keVと変化させて求めた。深さ方向分解能はイオンエネルギーを減少させ、入射角を増加させると改善されることを確認した。ガス種がAr, Xe, SF₆の順に深さ方向分解能(Δz)は改善され、最高でΔz=1.6nmを得た。

MRIモデルを用いて、定量的にミキシング量、表面粗さ、情報深さを求めた。ミキシング量と表面粗さはイオンエネルギーを減少させ、入射角を増加させると減少することが明らかになった。ミキシング量は SF_6 を用いたときに最小となることがわかり、これはイオンの衝突エネルギーにより説明できた。特に SF_6 を用いたときに、入射エネルギーは500eV、入射角度は80度でミキシング量が2層 ($w=0.4nm$) 以下という値が得られた。この値はスパッタリングにより単層ごとの分析が可能であることを示している。なお、 SF_6 のようなクラスターイオンを用いると特別な工夫なしに低エネルギーのイオン照射が可能となり、深さ方向分解能を向上させることが期待できる。

MRIモデルを当研究所で開発したソフトウェア Common Data Processing Systemに組み込み、インターネットで配布した。

研究発表 (誌上)

- 1) S. Hofmann, Fundamentals of depth profiling by ion sputtering, *Journal of Surface Analysis* **2**, (1996), 79-88
- 2) K. Min, Y. Suzuki, R. Mitsuhashi, M. Inoue, R. Shimizu and S. Hofmann, Anomaly in sputtering on titanium nitride film growth by post-irradiation processing, *Jpn. J. Appl. Phys.* **35**, (1996), 221-225
- 3) S. Hofmann, Experimental and theoretical depth resolution functions in AES depth profiling, *Journal of the Korean Vacuum Society* **5**, 1-6 (1996)
- 4) H.-I. Lee, R. Shimizu, M. Inoue, K. Kajiwara and S. Hofmann, Monte Carlo simulation of Auger depth profiling of GaAs/AlAs superlattice structure by Ar⁺ ion sputtering, *Jpn J. Appl. Phys.* **35**, (1996), 2271-2274
- 5) K. Min, S. Hofmann and R. Shimizu, Surface orientation and structure of ion beam processed TiN films, *Thin Solid Films* **295**, (1997), 1-4
- 6) S. Hofmann, Ultimate depth resolution in sputter profiling, *J. Surface Analysis* **3**, (1997), 389-393
- 7) H. J. Steffen and S. Hofmann, Phase and nanostructure information by plasmon excitation with Auger electrons, *J. Surface Analysis* **3**, (1997), 464-467
- 8) K. Min, A. Kasahara, K. Yoshihara, S. Hofmann and R. Shimizu, Surface structure of Titanium Nitride prepared by ion beam irradiation and RF sputtering processes, *J. of the Vacuum Society of Japan (Shinku)* **40**, (1997), 197-200
- 9) S. Hofmann, Quantitative Auger electron spectroscopy in sputter depth profiling, *Vacuum* **48**, (1997), 607-612
- 10) T. Woehner, G. Ecke, H. Roessler, S. Hofmann, Sputtering induced surface roughness of polycrystalline Al films and its influence on AES depth profiles, *Surf. Interface Anal.* **26**, (1998), 1-8
- 11) S. Hofmann, Applications of the MRI-model in sputter depth profiling, *J. Surface Analysis* **4**, (1998), 9-13
- 12) S. Hofmann, Sputter depth profiling of thin films, *High Temp. Materials and Processes* **17**, (1998), 13-28
- 13) S. Hofmann and A. Rar, Ultrahigh resolution in sputter depth profiling with Auger electron spectroscopy using ionized SF_6 molecules as primary ions, *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, L758 — L760
- 14) S. Hofmann and J. Schubert, Determination and application of the depth resolution function in sputter profiling with SIMS and AES, *J. Vac. Sci. Technol.* **A 16**, (1998), 1096-1102
- 15) S. Hofmann, Sputter depth profile analysis of interfaces, *Rep. Prog. Phys.* **61**, (1998), 827-888
- 16) S. Hofmann and K. Yoshihara, The MRI-model in COMPRO Ver. 5: A new data processing software for the quantitative evaluation of sputter depth profiles, *J. Surf. Anal.* **5**, (1999), 40-43
- 17) A. Rar, S. Hofmann, K. Yoshihara and K. Kajiwara, Depth profiling of GaAs/AlAs multilayers: dependence of the depth resolution parameters on the sputtering conditions, *J. Surf. Anal.* **5**, (1999), 44-47
- 18) A. Rar, D.W. Moon and S. Hofmann, Quantification of Dimer (Al_2^+ , Ga_2^+) SIMS depth profiles of a GaAs/AlAs Multilayer structure using the MRI model, *J. Surf. Anal.* **6**, (1999), 29-33
- 19) A. Rar, S. Hofmann, K. Yoshihara and K. Kajiwara, Optimization of depth resolution parameters in AES sputter profiling of GaAs/AlAs multilayer structures, *Appl. Surf. Sci.* **144-145**, (1999), 310-314

構造材料用被覆の耐久性評価に関する研究

経常研究

特別研究官室

小玉俊明、馬場晴雄、田原 晃、片山英樹

平成 8 年度～平成 10 年度

要 約

構造材料に対する塗覆装技術は社会資本の長寿命化の目的で最も広く用いられる手法である。本研究は塗覆装の環境劣化評価を実施し、被覆用高分子材料の耐久性に関する環境因子の指標化を図ると同時に、劣化機構の解明を検討した。また、有機物の電解重合処理により、金属表面上に有機皮膜を形成させ、金属防食能の検討を行った。さらに、塗覆装の欠陥部の検出、防食限界の検出法の検討を行った。

1 緒 言

社会の成熟化・高齢化に伴い、社会資本の長寿命化の要請は今後の必然的動向である。塗覆装技術は社会資本の長寿命化目的で最も広く用いられる手法である。本研究は材料の環境劣化の評価を国内外の機関協力を得て実施し、被覆用高分子材料の耐久性に関する環境因子の指標化を図ることを目的として開始した。同時に劣化機構解明および塗覆装の耐久性改善を目指して有機高分子材料と金属の密着

機構と化学結合を調べ高分子材料の劣化に伴う構造変化を追跡するとともに、欠陥を有する被覆金属の防食限界の検出法とその機構を解明する研究を実施した。

2 高分子被覆の耐環境劣化

2. 1 耐環境劣化評価法

大気環境における鉄鋼構造物は、美観や防食のため裸のまま使用されることは少なく、さまざまな塗覆装を施して使用されている。特に多く用いられる有機塗膜の場合、屋外環境にさらされると、温度、湿度、大気汚染物質（SO_x、NO_x など）などのほかに太陽光からの影響も受けるため、

屋内のものと比較して劣化が速いことが知られている¹⁾。

本研究では、アルキドおよびエポキシ塗装材について大気暴露試験を行い、外観変化の測定を行った。大気暴露試験は本研究所および千葉県銚子市（財）日本ウェザリングテストセンターにおいて実施した。大気環境における塗膜劣化の目安として定期的に光沢測定を行い、光沢保持率が所定の値に達した場合に試験片を採取した。

採取した試験片は光沢率の測定を行った後、塗膜の防食性能について交流インピーダンス法により電気化学的に評価し^{2)～6)}、外観変化との相関について調べた。インピーダンス測定は 0.5kmol/m³ NaCl 水溶液に 3 日間自然浸漬した後、標準抵抗（10k Ω）を用いる手法で行った。

また、走査型電子顕微鏡（SEM）観察、エネルギー分散型 X 線回折（EDX）による塗膜の表面観察および分析、さ

らにフーリエ変換赤外分光（FT-IR）法による塗膜の化学的変化である分子構造変化について測定した。得られたデータから大気環境における有機塗膜の劣化機構について検討した。

試料としては長油性アルキド塗料およびエポキシ塗料を塗装したアルミニウム板を用い、下地処理としてリン酸クロメート処理を施した。塗料は白色、赤色およびクリアのものを使用し、顔料添加による耐候性への影響も調べた。

2. 2 顔料を含む有機塗膜

図 1 に白色および赤色塗膜の光沢保持率の経時変化を示す。塗膜の種類に関係なく白色および赤色の塗膜は暴露時間とともに光沢保持率が低下している。これは大気暴露により塗膜の樹脂部分が劣化し、塗膜表面の粗度が大きくなったことに起因すると考えられる。白色塗膜の光沢保持率の低下速度は赤色塗膜に比べて速い。これは白色塗膜の顔料として使用されている酸化チタンの紫外線吸収による影響であると考えられる。一方、日射量に対する光沢保持率の劣化挙動はどちらの塗膜も塗膜や高分子の劣化モデルとして知られている Gomperz curve や Logistic curve になっているが、エポキシ塗膜ではアルキド塗膜と比較して非常に短期間で光沢保持率の低下が見られる。これは樹脂部分の耐候性に起因するものであり、一般にエポキシ塗膜はアルキド塗膜と比較して耐候性に劣ることが知られている。

塗膜の光沢保持率の低下とともに、塗膜表面は水に対して濡れ易い状態に変化しており、塗膜自体の電気化学的な性質も変化していると予想される。図 2 はつくば市で 92 日間大気暴露した白色および赤色アルキド塗膜のインピーダンス特性を示す。高周波数側においてインピーダンスは周波数に対し傾き -1 を示し、位相差は -90° 付近まで下がっている。このインピーダンスは溶液抵抗、塗膜容量、塗膜抵抗からなる単純な等価回路で表すことができる。図 3、4 は塗膜容量および塗膜抵抗の日射量に対する変化を示す。

アルキド塗膜では、塗膜容量、塗膜抵抗ともほとんど変化しておらず、光沢保持率の低下や、塗膜表面の濡れ性の変化

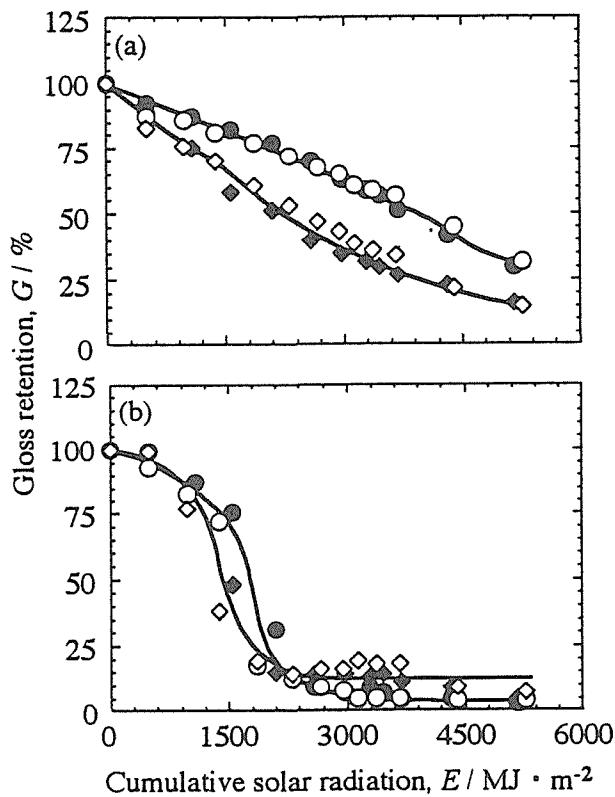


図1 a) アルキドおよびb) エポキシ皮膜の光沢率と日射量の関係；◇白色 (つくば)、○赤色 (つくば)、◆白色 (銚子)、○赤色 (銚子)。

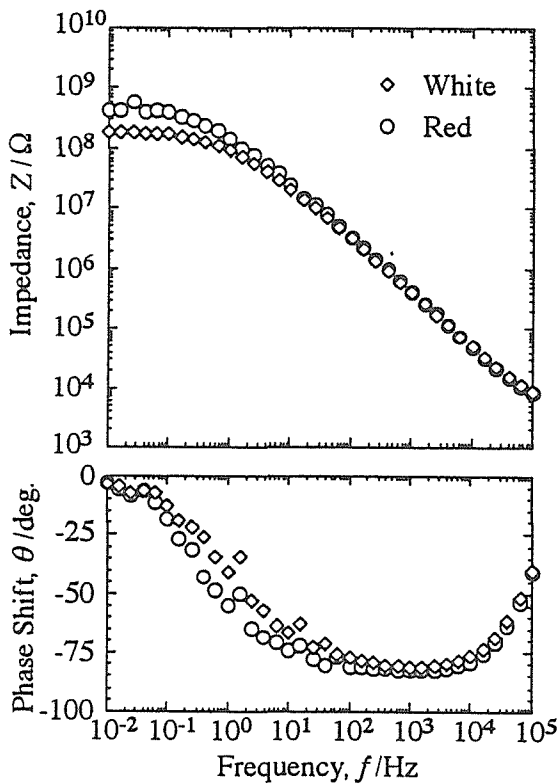


図2 つくばで92日間暴露したアルキド皮膜のインピーダンス図

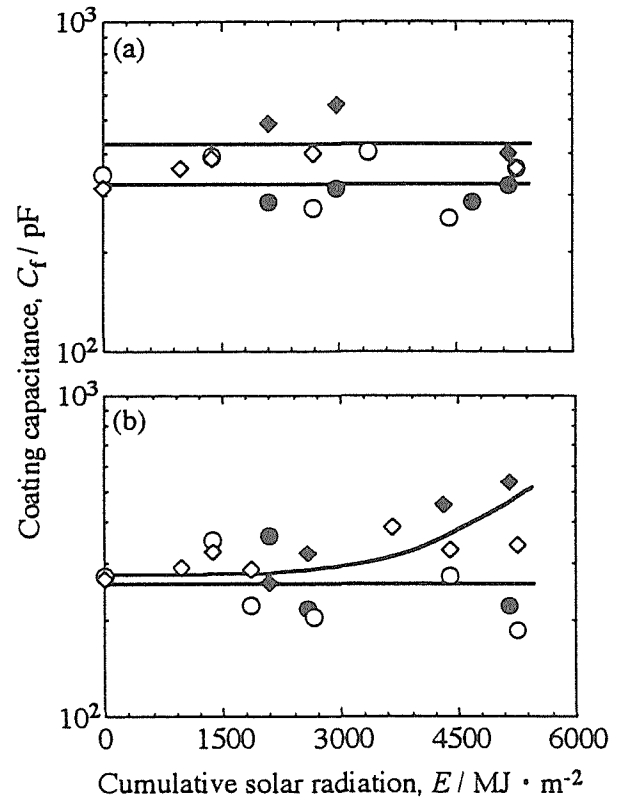


図3 a) アルキドおよびb) エポキシ皮膜の日射量と塗膜容量の関係；◇白色 (つくば)、○赤色 (つくば)、◆白色 (銚子)、○赤色 (銚子)。

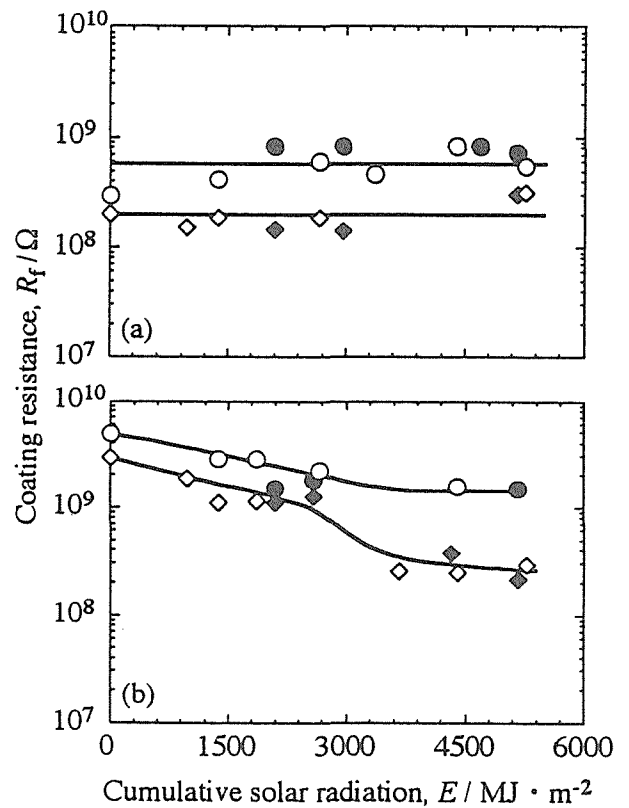


図4 a) アルキドおよびb) エポキシ皮膜の日射量と塗膜抵抗の関係；◇白色 (つくば)、○赤色 (つくば)、◆白色 (銚子)、○赤色 (銚子)。

が生じて、耐食性や塗膜の密着性は維持されていることがわかる。一方、エポキシ塗膜の場合には白色塗膜において日射量が $80\text{MJ}/\text{m}^2$ を越えたあたりから、塗膜容量は増加傾向を示し、塗膜抵抗は急激に低下している。赤色塗膜では塗膜容量の変化はなかったが、塗膜抵抗が緩やかに低下している。

日射量に対する塗膜表面での顔料の濃度変化について調べるため、エネルギー分散型X線分析を行った。その結果を図5に示す。注目した元素は酸化チタンを主顔料とする白色塗膜ではTi、クロム酸鉛を主顔料とする赤色塗膜の場合はPbである。ここでは、初期の塗膜表面の元素濃度を1として比で表している。アルキド塗膜、エポキシ塗膜とも日射量の増加とともにTiおよびPbの塗膜表面濃度は増加しており、劣化とともに塗膜表面の顔料は濃縮することがわかる。日射量に対する塗膜表面の顔料濃度の変化速度を比較すると、どちらの元素においてもエポキシ塗膜の方が早く、このことからエポキシ塗膜がアルキド塗膜に比べて耐候性が悪いことがわかる。また、エポキシ塗膜では、日射量が $80\text{MJ}/\text{m}^2$ を越えたあたりから一定値になっており、表面の顔料濃度の飽和とともに顔料の脱落も開始していると考えられる。

2. 3 顔料を含まない塗膜

図6につくば市で暴露したアルキド・クリア塗膜のインピーダンス特性を示す。インピーダンス特性の経時変化を見ると、大気暴露時間の増加とともに大きく特性が変化しており、特に、183日、423日暴露後の試料では、位相差において低周波数側にもう一つの容量成分が見られる。これは塗膜/下地金属界面の電気二重層容量に対応しており、このインピーダンス特性は塗膜剥離を起こしている塗装鋼板と同様の等価回路で表すことができる。したがって、183日以上の大気暴露では塗膜剥離が生じ、塗膜と下地金属との密着性が失われていると考えられる。

図7に日射量に対するクリア塗膜の抵抗変化を示す。塗膜抵抗の値は耐水性の優れているエポキシ塗膜の方がアルキド塗膜と比較して高い値を示しているが、アルキド塗膜、エポキシ塗膜ともに日射量の増加に対して塗膜抵抗値は大きく低下している。クリア塗膜の場合、紫外線を反射・吸収する作用を持つ顔料が含まれていないため、日射量に対する塗膜表面の変化が非常に大きいことが原因であると考えられる。SEM観察の結果、アルキド塗膜、エポキシ塗膜とも大気暴露後、塗膜表面には割れが生じており、特に、エポキシ塗膜では、日射量の増加による塗膜表面の割れ数の増加が顕著であった。塗膜表面の割れは樹脂部分のポリマー結合が切断されて、塗膜が硬化することにより生じるため、大気暴露による分子構造の変化をフーリエ変換赤外分光測定で行った(図8)。紫外線による光酸化反応によって生成するカルボニル基に注目し、C-H伸縮に対応する吸収帯(2926cm^{-1})のピーク強度に対する 1720cm^{-1} 付近のC=O伸

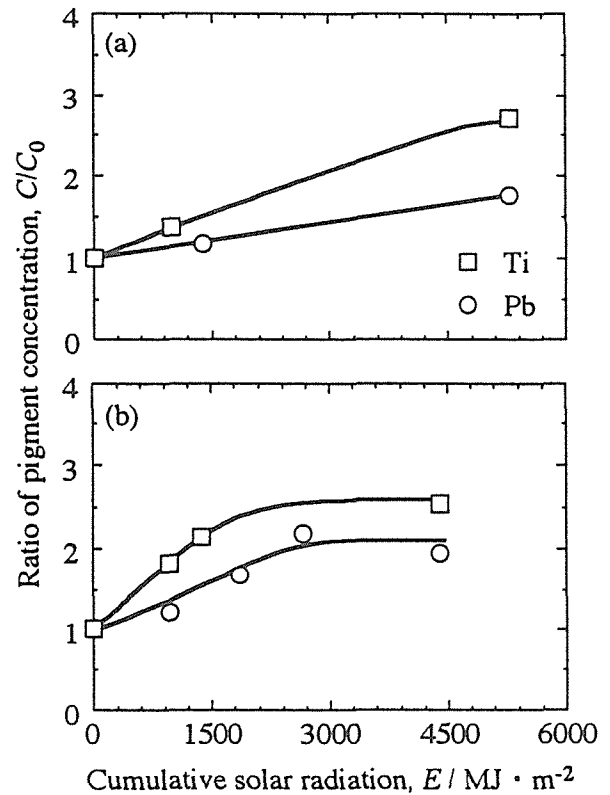


図5 a) アルキドおよび
b) エポキシ皮膜表面の顔料濃度と日射量の関係

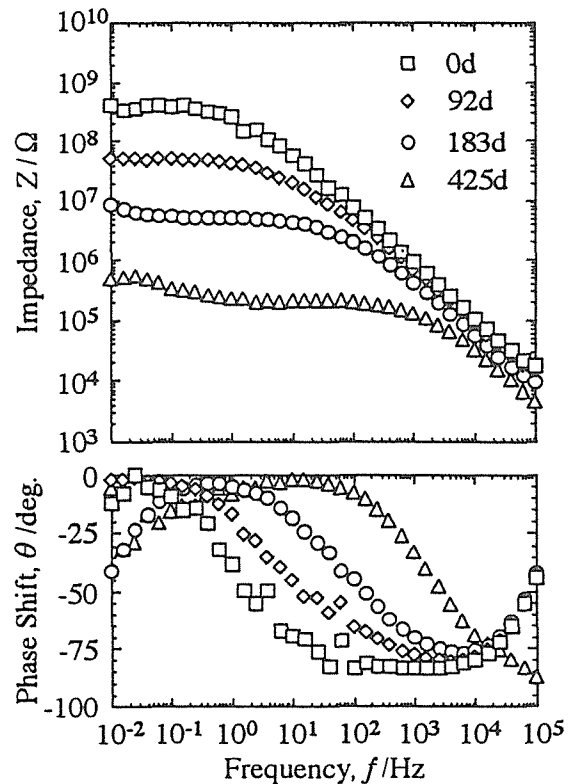


図6 つくばで暴露したアルキド・クリア皮膜のインピーダンス変化

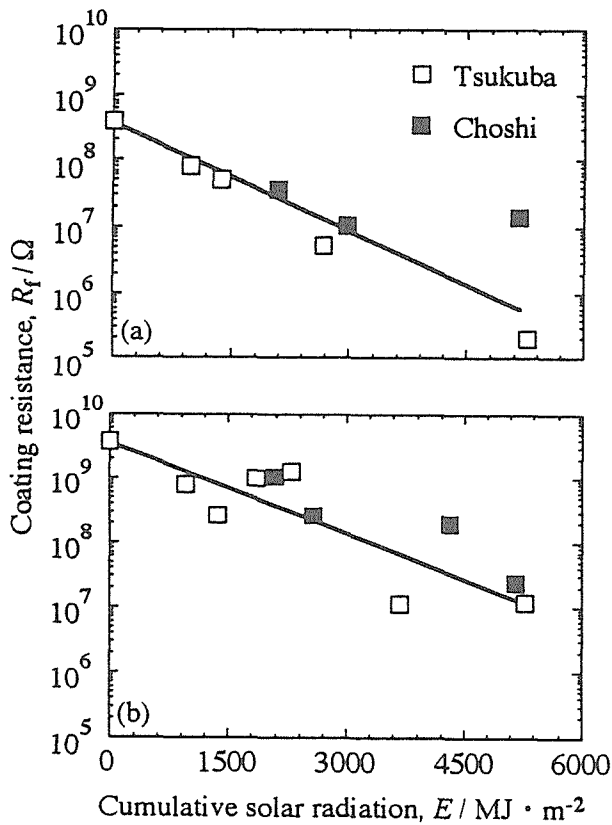


図7 a) アルキドおよびb) エポキシ・クリア皮膜の日射量と電気抵抗の関係

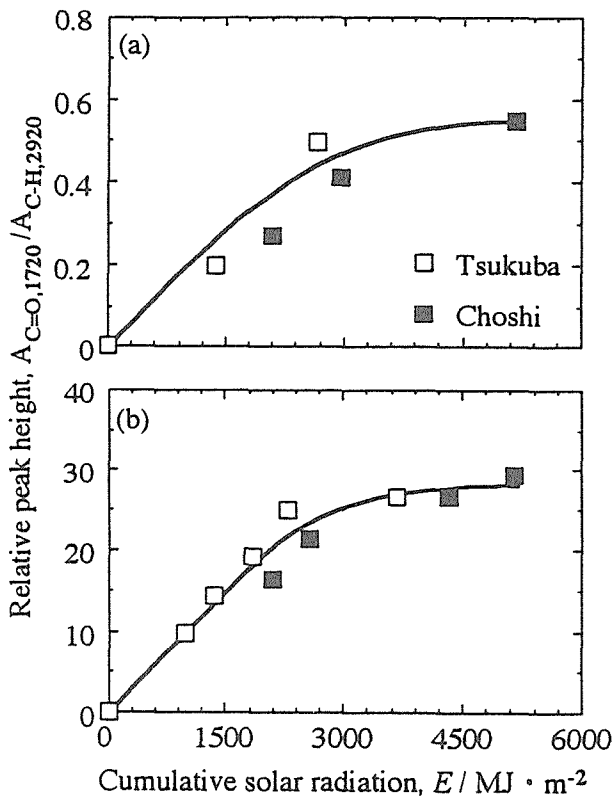


図8 a) アルキドおよびb) エポキシ・クリア皮膜のFT-IR測定で得られたピーク強度比 ($A_{C=O, 1720}/A_{C-H, 2920}$) と日射量の関係。

縮のピーク強度の相対値で評価した。アルキド塗膜の場合には、初めからカルボニル基が存在するため、初期値からの増加分として算出した。アルキド塗膜、エポキシ塗膜ともに日射量の増加に対し、カルボニル基の生成量は増加しているが、エポキシ塗膜のカルボニル基生成量はアルキド塗膜と比較して非常に大きくなっており、日射によって塗膜が著しく劣化することがわかる。

2. 4 大気環境における有機塗膜の劣化機構

ここでは、本研究で得られた結果を元に従来から提唱されている塗膜劣化機構について検討した。図9に塗膜劣化機構の模式図を示す。これは、Collingら⁷⁾が提唱している塗膜の収縮モデルであり、(a)は顔料を含む塗膜、(b)は顔料を含まないクリア塗膜の模式図である。顔料を含む塗膜の場合、大気暴露により太陽光にさらされると、塗膜の樹脂部分が劣化し、塗膜表面の顔料の濃度は上昇し始める。

これにより、塗膜表面の粗度は大きくなり、光沢率は低下する。しかしながら、顔料は太陽光からの紫外線を反射・吸収する効果を持っており、塗膜中への紫外線の透過や樹脂に対する紫外線の影響は顔料を含まない塗膜と比較して少ない。そのため、樹脂部分の劣化は次第に抑制され、塗膜表面は顔料が非常に濃縮した状態となる。これはEDX分析の結果において、塗膜表面の顔料濃度が日射量に対して増加していたことから明らかである。また、塗膜抵抗は塗膜中

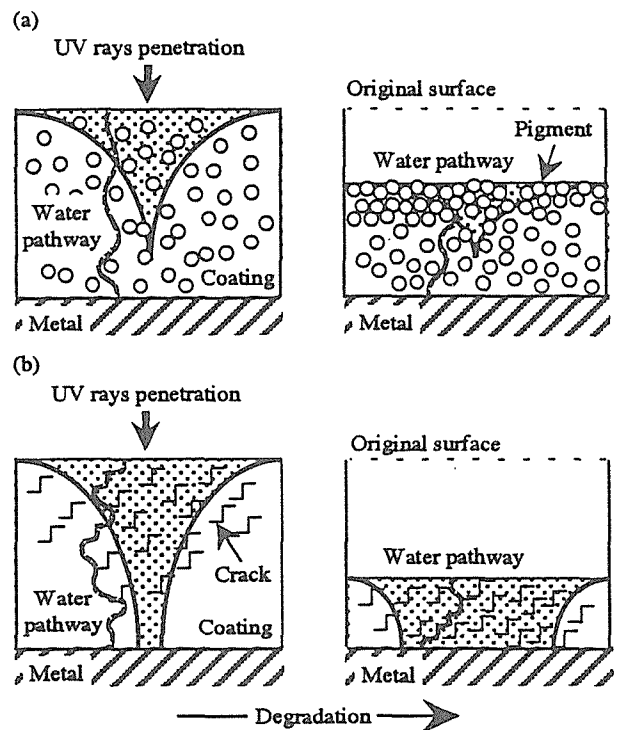


図9 a) 顔料を含んだ有機塗膜とb) 顔料を含まない有機と膜の大気劣化メカニズムの模式図

の水の透過し易さに対応するものであり、塗膜中の水の経路が大きく影響すると考えられる。アルキド塗膜では、日射量に対して塗膜抵抗がほとんど変化していなかった。これは、塗膜劣化が進行した状態では、塗膜表面の顔料の濃縮効果により、水の進入や透過が抑制され、塗膜抵抗すなわち耐食性が維持されるためと考えられる。一方、エポキシ塗膜の場合、日射量に対して塗膜抵抗が低下しており、特に白色塗膜では日射量が80MJ/m²を越えたあたりから、急激に低下している。エポキシ塗膜はアルキド塗膜と比較して耐候性に劣ることが知られており、この塗膜抵抗の低下は樹脂部分の劣化の進行に伴う顔料の脱落に起因するものと考えられる。これは、日射量が80MJ/m²付近から顔料濃度が飽和するというEDX分析結果からも予想できる。

クリア塗膜の場合、暴露試験後の表面SEM観察結果から塗膜表面に割れが生じており、FT-IR測定の結果からは塗膜表面の分子構造の変化も確認され、塗膜劣化がポリマーの切断による割れで進行することがわかった。クリア塗膜は紫外線を反射・吸収する顔料を含んでいないだけでなく、紫外線の透過率も良いため、劣化に伴う割れが塗膜の中にまで生じていると考えられる。インピーダンス測定において、塗膜抵抗は日射量の増加と共に大きく低下しており、また更なる劣化により塗膜の剥離も確認された。塗膜中に生じた割れは水の進入経路になりやすいと考えられ、日射量の増加とともに割れが塗膜中に増えることで、塗膜の電気抵抗が低下すると考えられる。さらに劣化が進行した場合、塗膜/下地金属界面に到達する割れも発生し始めるため、塗膜剥離が生じると考えられる。

2. 5 小 活

大気暴露したアルキドおよびエポキシ塗料を塗装したアルミニウム板について外観変化の測定・分析および交流インピーダンス法による電気化学的な測定を行った結果、以下の知見が得られた。

- (1) クリア塗膜の抵抗は日射量の増加とともに低下し、長期の暴露では塗膜の密着性低下を引き起こす。それに対し、顔料を含む塗膜の場合、塗膜抵抗は高い値を保持しており、顔料の添加による耐食性向上の効果が確認された。
- (2) エポキシ塗膜はアルキド塗膜と比較して日射量の影響を大きく受け、顔料を含む塗膜の場合においても顔料の脱落に起因する塗膜抵抗の低下がみられた。
- (3) 交流インピーダンス法は塗膜自体の劣化を定量的に評価する上で非常に有効であり、さらに外観測定や分析を組み合わせることで、塗膜の劣化機構の解明においても有用な手法である。

3 有機被覆と金属の結合

3. 1 トリアジンチオール の定電位電解法による銅の腐食抑制

金属と強い結合性を示すチオール基 (-SH) と置換基としてのアルキルアミノ基の疎水部 (-R) から成るトリアジンチオール (NC (SH) NC (SH) NC-R、以下TDTと記す) は銅、亜鉛、ニッケルなどの金属と高い反応性を示すことが知られている。TDT溶液に銅を浸漬すると、TDTの酸化反応により銅表面に有機薄膜が生成することが見出され、銅の腐食を防止することが示されている^{8) ~10)}。

著者らはこれまで、種々の置換基を持つTDT溶液中における銅の反応性および定電位電解での最適電解条件を得るために、電気化学的に検討を行ってきた。また、これらのTDT溶液中において、アノード酸化反応により生成した銅表面皮膜の腐食抑制効果について評価し、皮膜の分子量分布状態およびその特性についても検討を行った¹¹⁾。

私たちは銅表面に有機質の薄膜を生成させるとき、二つの視点から改良を加え、防食性能の向上に期待した。第一は定電位電解法によりチオール基間の重合を進め高分子化させるとともに、チオールと銅間の結合反応を促進させ、銅と皮膜との密着性向上を図るものである。第二はTDTそのものの改質および高機能化によって、置換基 (-R) に炭素鎖の長い疎水基を持つアルキルアミノ基を導入したTDTを用いることにより、高耐食性でかつ撥水性の高い表面を得るのである。

本節では、高い腐食抑制率を示した置換基 (-R) に -N (C₈H₁₇)₂を持つTDTに注目し、銅の腐食抑制効果に及ぼす電解電位、溶液濃度および電解時間の影響について検討し、生成した皮膜の構造および特性等について調べた。また、TDTの置換基の炭素数と腐食抑制率の関係についても調べた。

3. 2 実験方法

3. 2. 1 試料と試薬

供試材は板状のリン脱酸銅 (JIS H3300 C1220-OL) 20×40×1mmを用いた。この板料片はエメリー研磨紙 # 1200まで湿式研磨後、アセトンで超音波脱脂、アルコール洗浄および水洗乾燥して試験に供した。本実験に使用したTDT類は置換基に -N (C₈H₁₇)₂を持つ6-ジオクチルアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジチオールモノナトリウム塩 (C₈H₁₇)₂N-TDTおよび置換基Rに炭素数n=2, 4, 6, 10, 12, 16, 18を有する (CH₃)₂N-TDT、(C₂H₅)₂N-TDT、C₂H₅C₄H₉N-TDT、(CH₂)₉CH₃HN-TDT、(CH₂)₁₁CH₃HN-TDT、(C₈H₁₇)₂N-TDTおよびC₁₈H₃₅HN-TDTのナトリウム塩である。

3. 2. 2 電気化学的測定および定電位電解処理

電気化学測定は種々の濃度の (C₈H₁₇)₂N-TDTおよびそれぞれ置換基Rに炭素数n=2, 4, 6, 10, 12, 16, 18を有する前記の5mM TDT類と0.1M Na₂CO₃を含む溶液を電解液とし、作用極に銅板 (露出面積1cm²)、対極にpt板を用いて行った。動電位アノード分極測定は50mV/minの走査速度で自然浸漬電位からアノード方向に電位を走査して行った。溶液温度は分極測定の間40℃に保持した。なお、電位

は飽和カロメル電極 (SCE) 基準で測定した。

銅表面にTDTの保護的な皮膜を生成させるために、5mM (C_8H_{17})₂N-TDT 溶液中で 40℃、5min 浸漬処理 (Esp) および種々の電位で定電位電解処理を行った。また、(C_8H_{17})₂N-TDT の濃度および電解時間を変化して定電位電解処理を行った。置換基Rの炭素数差異なるTDTの皮膜生成は動電位アノード分極曲線における最大電流値の電位でそれぞれ定電位電解処理を行った。

3. 2. 3 TDT 処理した銅の腐食試験

定電位電解処理した銅および無処理の銅は電気化学測定および浸漬試験を行って評価した。TDT溶液中において、所定の電位で定電位電解処理および浸漬処理した銅試料はアルコール洗浄後、25℃、3%NaCl (pH 6.6) 溶液中で分極測定を行った。また、同様な処理を施した銅試料は25℃、0.1M HCOONa (pH6.8) 溶液中に 15hr 浸漬することによって耐食性を評価した。腐食抑制率は試験溶液中に溶出した銅イオン量を原子吸光分光分析 (AAS) によって求め、処理したものと無処理の試験片の腐食速度比から計算し決定した。

3. 2. 4 接触角および膜厚測定

定電位電解処理した銅表面の酸化皮膜の撥水性は蒸留水を用いて大気下で液滴法により銅表面上に水滴を落下して、

接触角を測定することによって求めた。銅表面皮膜の膜厚は触針式形状段差測定機で測定した。

3. 2. 5 X線光電子分光法 (XPS) および高感度反射赤

外分光法 (FT-IR) によるアノード皮膜解析銅表面上に生成した酸化皮膜の分析はを用い、Cu、O、C、S、Nそれぞれの成分の結合状態についてMg K α 線によるX線光電子分光法を用いて行った。また、赤外線の入射角 80° で高感度反射赤外分光法により赤外吸収スペクトルを測定し、酸化皮膜の構造を解析した。

3. 3 電気化学測定および定電位電解処理による腐食抑制評価

種々の濃度の (C_8H_{17})₂N-TDT 溶液中 (40℃) における銅の動電位アノード分極曲線を図 10 に示す。種々の濃度の (C_8H_{17})₂N-TDT 溶液中で銅試料を自然電位からアノード方向へ動電位分極すると、二つの酸化電流のピークを示すことがわかる。濃度差により多少ピークの電位に違いはあるが、0.25 ~ 0.38V (SCE) 付近に (C_8H_{17})₂N-TDT の第一の酸化電流を示すピークが現れ、ついで 1.25V (SCE) 付近に第二の酸化電流を示すピークが現れる。直井ら¹²⁾ は 2, 5-ジメルカプト-1, 3, 4-チアジアゾール溶液中でのサイクリックボルタモグラムで同じような二つの酸化電流のピークを

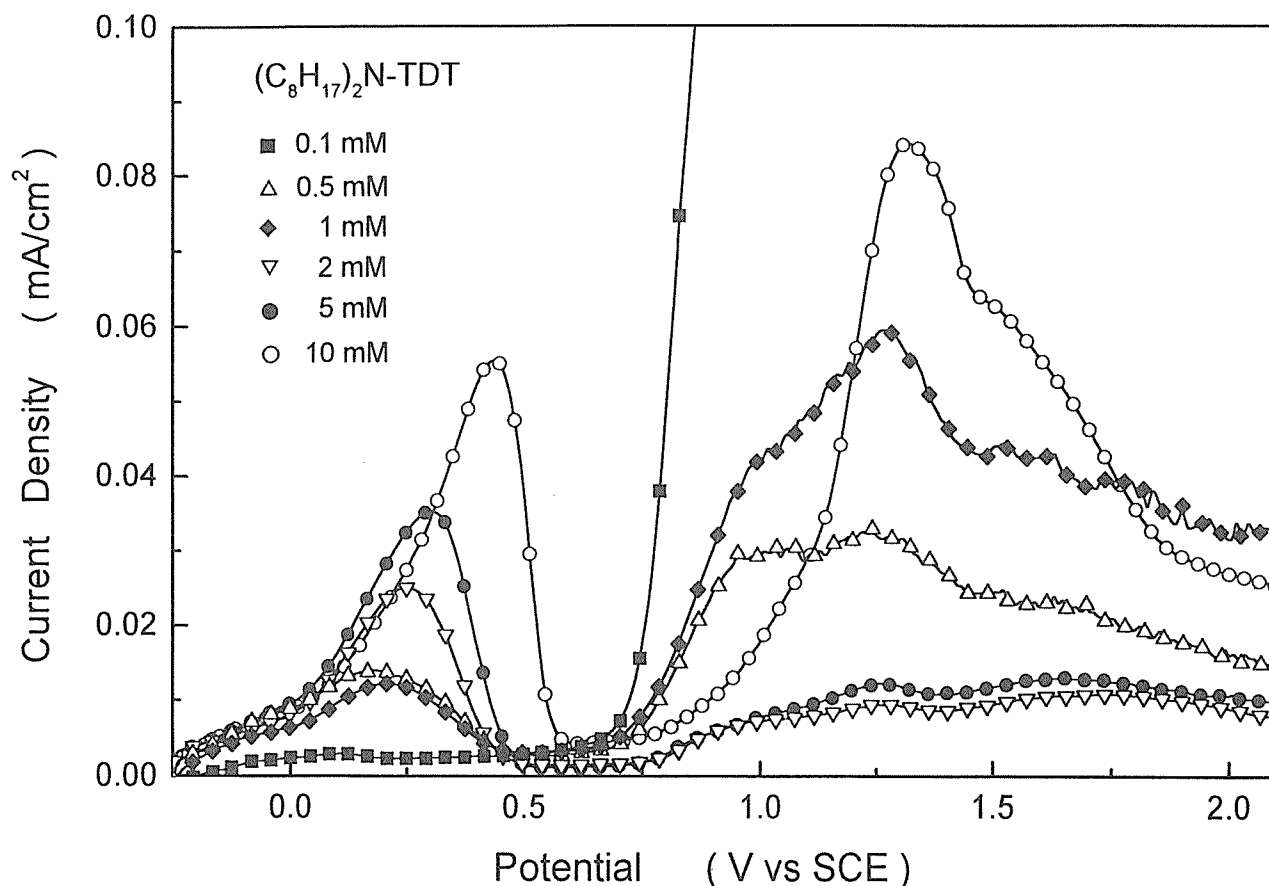


図 10 種々の濃度の (C_8H_{17})₂N-TDT 溶液中における銅のアノード分極曲線

示した。それによると、この二つの酸化ピークの第一酸化電位 (0.8VvsAg/Ag^+) ではチオラートアニオン S^- からのチールラジカル $\text{S}\cdot$ の生成、第二酸化電位 (1.4VvsAg/Ag^+) ではメルカプト基 SH の脱プロトンを伴った $\text{S}\cdot$ への酸化反応がそれぞれ起きており、ラジカルがカップリングしてジスルフィドを生成することを示した。図に示すように、 0.1mM の低濃度の場合には $(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{N-TDT}$ の酸化電流は非常に小さく、 0.75V (SCE) 付近より電流の急激な上昇がみられ、銅の溶出が認められた。このように、非常に低い濃度の場合には生成したチールラジカルが他の分子と逐次カップリングする前にチールラジカル同士で結合し、二量体程度の結合で終わるためと考えられる。

無処理および 5mM $(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{N-TDT}$ 溶液中における第二酸化電流ピークを示す電位で定電位電解 (1.25VvsSCE) した銅の 3% NaCl 中における分極曲線を図 11 に示す。 1.25V (SCE) で定電位電解して皮膜を生成した銅は無処理のものと比較して、自然電位は貴な方向に移動するとともに、銅表面の緻密な皮膜生成のために腐食電流が減少してアノード反応を抑制する。また、カソード反応すなわち、溶存酸素の還元反応も抑制する。

また、 5mM $(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{N-TDT}$ 溶液中の種々の電位で定電位電解して皮膜を生成した銅は自然浸漬処理 (Esp) した銅と比較してアノード電流密度が減少する。定電位電解電位が高くなるとともに、アノード電流密度は減少しており、特に 1.00V (SCE) より高い電位で定電位電解処理した場合にはアノード電流密度の著しい低下がみられ、アノード反応を著しく抑制することがわかる。これは第二酸化電位領域でメルカプト基 SH の脱プロトンを伴った $\text{S}\cdot$ への酸化反応が起こり、ラジカルがカップリングして銅表面でジスルフィド結合を生成したことによるためと考えられる。

5mM $(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{N-TDT}$ 溶液中で浸漬処理 (Esp) および種々の電位で定電位電解して皮膜を生成した銅の 0.1M HCOONa 溶液中における腐食抑制率、接触角および皮膜厚さを表 1 に示す。銅の腐食抑制率は溶出した銅の量から $\text{IE}(\%) = 100(1 - \text{CR}/\text{CR}^0)$ の式より計算して求めた。ここで、 CR 、 CR^0 はそれぞれ皮膜のある場合とない場合の腐食速度である。浸漬処理 (Esp) および 0.00V (SCE) で定電位電解処理した場合には銅表面に生成した皮膜の厚さおよび水の接触角は比較的低く、腐食抑制率はあまり良くなかった。これらの場合 $(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{N-TDT}$ は溶解している酸素によって非常にゆっくりと酸化反応をおこすが、ラジカルがカップリングしてジスルフィドを生成するまでには至らず、二量体程度の結合で終わるためと考えられる。一方、 0.38V (SCE) 以上の電位で定電位電解処理した場合には水の接触角が大きくなり、撥水性が向上する。また、皮膜厚さも増加して高い腐食抑制率を示した。これは銅表面で -SH 基の脱プロトンを伴った $\text{S}\cdot$ への酸化反応が起こり、ラジカルがカップリングしてジスルフィドを生成するためである。

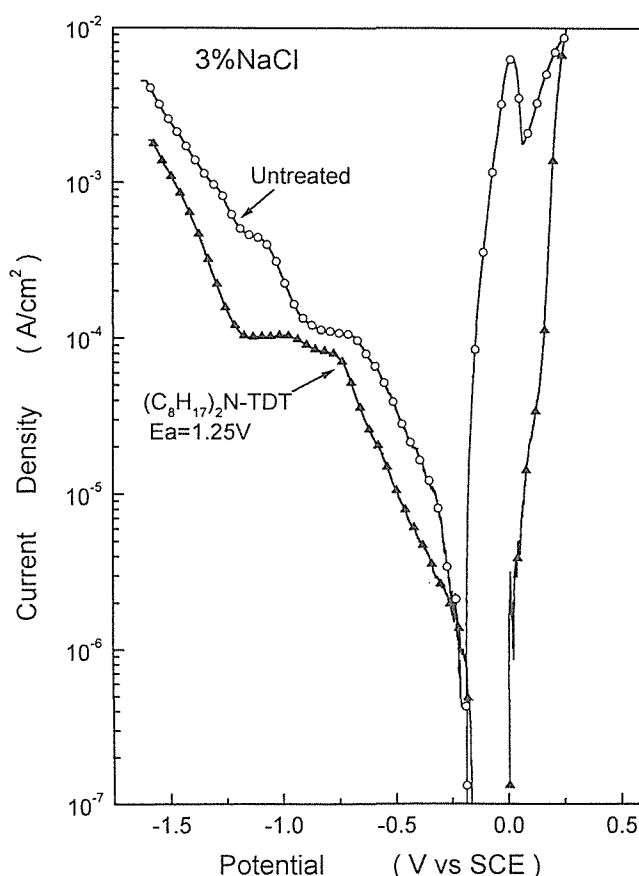


図 11 無処理および 5mM $(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{N-TDT}$ 溶液中で定電位電解 (1.25VvsSCE) した銅の 3% NaCl 中における分極曲線

種々の濃度の $(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{N-TDT}$ 中の 1.25V (SCE) で定電位電解した銅の 3% NaCl 中におけるアノード分極曲線を図 12 に示す。 0.1mM $(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{N-TDT}$ 中で定電位電解して皮膜を生成した銅は高い電流密度を示し、銅の溶出が認められる。一方、 $1 \sim 10\text{mM}$ $(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{N-TDT}$ 中で定電位電解して皮膜を生成した銅は低い電流密度を保持し、アノード反応を著しく抑制する。これらの濃度範囲では水の接触角約 96° 、皮膜厚さ約 40nm とほぼ一定で、腐食抑制率も著しい増加は示さず、ほぼ一定の値 $0.04\text{mg}/\text{cm}^2\text{h}$ を示す。濃度を高くしても水の接触角および皮膜の厚さもほぼ一定であり変化を示さないことから、銅に対する $(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{N-TDT}$ の皮膜率は皮膜が一定の厚さに達するともはや変化しないことを意味している。

3.4 皮膜の構造

5mM $(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{N-TDT}$ 中で浸漬処理および所定の電位で定電位電解して生成した銅表面皮膜の高感度反射赤外吸収スペクトルを図 13 に示す。 0.38V 、 1.25V (SCE) で定電位電解を行ったものは 1520cm^{-1} 付近、 1480cm^{-1} に α - $\text{C}=\text{N}$ 型の存在を示す $\text{C}=\text{N}$ 結合に由来する $\text{C}=\text{N}$ 伸縮振動、 1220cm^{-1} 付近に $\text{C}-\text{N}$ 伸縮振動、 1140cm^{-1} に $\text{C}=\text{S}$ 伸縮振動および 860cm^{-1} 付近

表1 5mM $(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{N-TDT}$ 中で浸漬処理 (Esp) および種々の電位で定電位電解した銅の 0.1M HCOONa 中における腐食抑制率、接触角および皮膜厚さ

R-TDT ¹⁾ -R	Ea ²⁾ (VvsSCE)	θ ³⁾ (degree)	D ⁴⁾ (nm)	CR ⁵⁾ ($\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{h}$)	IE ⁶⁾ (%)
Bare Cu	-	70.5	-	0.396	-
-N(C_8H_{17}) ₂	Esp	96.5	23	0.092	76.8
	0.00	96.5	36	0.113	71.5
	0.38	97.0	41	0.042	89.5
	0.70	96.7	39	0.038	90.5
	1.00	97.7	40	0.063	84.2
	1.25	97.2	44	0.046	88.4
	1.50	97.2	97	0.058	85.3
	1.70	98.0	128	0.067	83.2

1) Triazine dithiol.

2) Potential of anodic treatment.

3) Contact angle of water drop on treated Cu surface.

4) Film thickness.

5) Corrosion rate.

6) Inhibition efficiency. $\text{IE}(\%) = 100(1 - \text{CR}/\text{CR}^0)$

に C-S 伸縮振動が認められる。また、 2926cm^{-1} 付近に置換基である CH_2 基 (メチレン基) の存在を示す C-H 伸縮振動の吸収が確認できる。このことより、銅表面に生成した皮膜は $(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{N-TDT}$ から成っていることを示す。一方、浸漬処理 (Esp) を行ったものは $\text{C}=\text{N}$ に基づく伸縮振動のみ認められるものの、その吸収の強度は小さく、メチレン基の存在を示す C-H 伸縮振動は確認できなかった。

皮膜の構造をさらに明確にするために、5mM $(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{N-TDT}$ 溶液中 1.25V (SCE) で定電位電解および浸漬処理 (Esp) した銅表面皮膜の XPS により分析を行った。S2P スペクトルの構成成分について波形分離すると、1.25V (SCE) で定電位電解した場合は S-S 結合によるスペクトル強度が一番強く、硫化物 (CuS) によるスペクトルが一番弱いことがわかった。これは生成した皮膜の約 71% が S-S 結合、すなわちジスルフィド結合を介してトリアジン環が重合していることを示唆している。一方、浸漬処理 (Esp) した場合は硫化物 (CuS) によるスペクトルが一番強く、S-S 結合によるスペクトル強度は弱くなっていることがわかった。すなわち、1.25V (SCE) で定電位電解した銅表面の S-S 結合と硫化物 (CuS)

の存在比率が逆転しており、定電位電解した銅表面は $(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{N-TDT}$ のアノード酸化反応によって S-S 結合を介して重合が促進することがわかった。

3.5 TDT の置換基の炭素数による銅の腐食抑制効果

置換基の炭素数差による 5mM TDT 中における銅の動電位アノード分極曲線を図 14 に示す。TDT の置換基であるアルキルアミノ基の種類によって若干異なるが、それぞれ 1.00V ~ 1.25V (SCE) に TDT の酸化電流を示すピークが認められる。これらのピーク酸化電流値における電位で定電位電解を行った。置換基の炭素数差による TDT 中で定電位電解して皮膜を生成した銅の 3%NaCl 中におけるアノード分極曲線を図 15 に示す。このアノード分極曲線からわかるように、置換基のアルキル鎖長の長いもの、すなわち炭素数が 10 以上のものはアノード反応を著しく抑制するが、それ以下のものはアノード反応を大きく抑制しない。炭素数の多いものは銅表面に強い皮膜を形成するために、アノード反応を抑制するものと考えられる。

TDT の置換基であるアルキルアミノ基の炭素数が増えるほど、すなわちアルキル鎖長が長くなるほど銅の腐食抑制率は高く

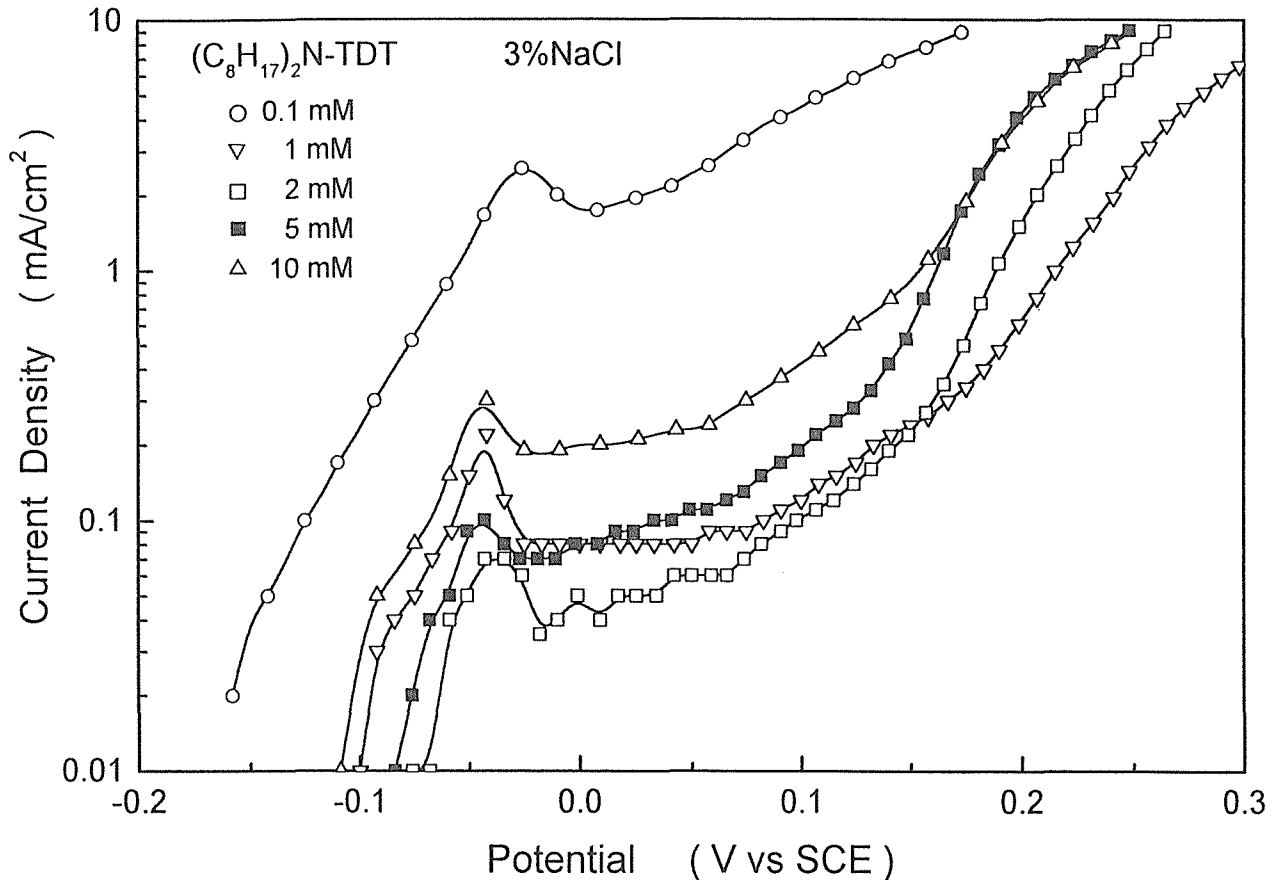


図 12 種々の濃度の $(C_8H_{17})_2N$ -TDT 中の 1.25V (SCE) で定電位電解した銅の 3%NaCl 中におけるアノード分極曲線

なる。特に、炭素数が10以上の場合には83%以上の高い腐食抑制率を示した。これは置換基であるアルキルアミノ基の炭素鎖が長くなるとともに、定電位電解によって生成した銅表面皮膜の水による接触角が大きくなり、銅表面の撥水性が向上したためと考えられる。

3.6 小 活

銅に対する TDT の腐食抑制効果に及ぼす電解電位、溶液濃度および電解時間の影響について検討し、銅表面に生成した皮膜の構造および特性等について調べた結果、次のことがわかった。

- 1) 種々の濃度の $(C_8H_{17})_2N$ -TDT 溶液中で銅をアノード分極すると、二つの酸化電流のピークを生ずる。
- 2) 第二酸化電流ピークを示す 1.25V (SCE) で定電位電解することによって、TDT は α - ω 基間の重合を進め高分子化するとともに、表面皮膜の成長を促進し銅の腐食を抑制する。
- 3) 5mM $(C_8H_{17})_2N$ -TDT 溶液中で定電位電解することによって銅の腐食は大きく抑制される。
- 4) 5mM $(C_8H_{17})_2N$ -TDT 溶液中の種々の電位で定電位電解した銅はその電位が高くなるとともに、アノード電流密度は減少し腐食は抑制される。
- 5) TDT の置換基に炭素鎖の長いアルキルアミノ基を導入することにより、高耐食性で高撥水性の表面が得られ、銅の腐食を抑制する。

4 金属被覆の欠陥部の防食評価

4. 1 ケルビンプローブを利用した電位分布測定

金属被覆の欠陥部、すなわち金属表面に異種金属境界を有する試料の境界近傍の電位分布を測定した例は、浸漬型参照電極を利用した Zn/Fe 系¹³⁾ あるいは Al-Zn 合金 / Al 合金¹⁴⁾ 等での実測あるいはモデル計算が存在する。我々は非接触型の参照電極であるケルビンプローブ^{15) ~ 18)} を利用して、純水薄膜下の Zn の Fe に及ぼす防食効果について検討した結果を報告してきた¹⁹⁾。ケルビンプローブの大きな利点は、大気腐食のように非常に薄い水膜が金属表面に存在する場合の電位分布測定を行う際に、水膜と非接触で電位測定を行うため、測定系の擾乱を招かず、腐食が進行している状態での真の電位分布を測定できる点である。

本節では、種々の濃度の NaCl 水溶液薄膜下での溶融亜鉛めっき銅板のガルバニック腐食に関して、ケルビンプローブを用いて電極電位を測定し、境界近傍の電位分布について検討し、金属被覆に欠陥部が生じた場合の防食評価に対するケルビンプローブの有用性を検討した。

4. 2 試料およびケルビンプローブ

本実験では、溶融亜鉛めっき銅板 (めっき量 50g/m²、めっき厚約 7 μ m) を用い、表面積の約半分の Zn めっき部分を化学研磨、エメリー研磨によって除去し、亜鉛を被覆した部

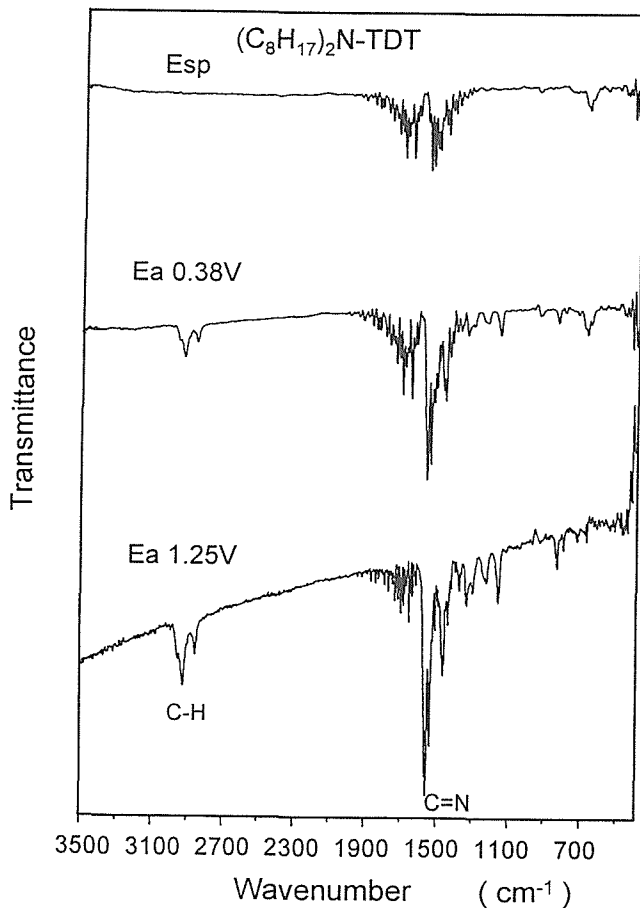


図 13 5mM $(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{N-TDT}$ 中で処理した銅表面皮膜の高感度反射赤外吸収スペクトル

分と下地の銅が露出した部分を有する試料を作製した。アセトンにより測定表面の脱脂処理を行った後、Zn/Fe境界に垂直方向にケルビンプローブを走査して電位分布の測定を行った。

ケルビンプローブには直径0.5mmのAg線（純度99.95%）を利用した。このAg線に塩素化処理を施し表面をAgClで被覆し、その断面部分をプローブとして使用した。側面部分はエナメル樹脂で被覆した。また、プローブの電位校正はpH5に調整した5%NaCl水溶液中に浸漬した、塩素化処理を施したAg、脱脂処理を施したCuおよびZnの電極電位の測定により行った。

測定は以下の手順で行った。試料表面にポリ塩化ビニルの防錆用フィルムを張り、直径30mmの穴を開け、試料を露出させた。この穴に水溶液0.5mlを注入した後、測定室内に乾燥空気を導入し、溶液中の水分を蒸発させ水溶液の厚さを徐々に薄くし、ケルビンプローブにより試料の電極電位を測定した。但し、電位の測定中は測定室内に湿度90%の空気を導入し、水膜からの水分の蒸発を遅らせた。測定、乾燥の過程を繰り返し、水膜が完全に消失するまで電位測定を繰り返した。

4. 3 電位分布に及ぼす水膜厚さの影響

純水膜を試料表面上に載せた場合のZn/Fe境界近傍の電位分布の変化を図16に示す。●印は水膜厚さが400 μm 、○印は厚さ100 μm の場合である。Zn/Fe境界に垂直の線上を一定間隔でZn表面からFe表面上へプローブを走査し、電位測定を行った。横軸は境界からの距離を表わし、マイナス側がZn表面を、プラス側がFe表面を示す。水膜の厚さにより電位は多少異なるが、Zn表面上では電位がほぼ一定であり、-1.1~-1.2 V近傍の電位を示した。また、図から明かなように境界近傍のFe表面上には電位の遷移する領域が観察された。この領域は水膜の厚さによって異なり、水膜の厚さが小さくなると遷移域が小さくなることがわかった。この遷移領域はZnとカップルすることによるFeの電位が変化する領域を示し、水膜厚さ100 μm で約3~4mmであった。また、境界から十分離れたFe表面上の電位は約-0.7Vで、この電位はZnとのカップリングの影響のない、Feの浸漬電位を示す。

4. 4 電位分布に及ぼす溶液の影響

種々の濃度のNaCl溶液を試料表面上に載せた場合の結果を図17に示す。図17a)は液膜の厚さが400 μm の場合、b)は100 μm の場合である。a)の場合には、NaClの濃度を徐々に大きくすると遷移領域は徐々にFe表面側へと大きくなり、0.5%の濃度では測定領域全体がほぼ遷移領域となった。液膜を薄くしたb)の場合にも同様の結果が得られているが、a)に比べると遷移領域の巾が小さくなり、たとえば、0.5%の溶液では約10mmとなる。しかし、純水と比べるとその巾は極めて大きくなる。図17の結果は、溶液の電気抵抗が高いほど、また液膜厚が薄いほどカソード防食の及ぶ距離は短くなるという経験と一致した。

この電位分布を理論的に説明するため、次節に述べる電送線モデル^{20), 21)}による解析を試みた。

4. 5 電送線モデルによる電位分布の解析

図18に示したように、試料表面に存在する水膜の溶液の単位長さあたりの溶液抵抗をRs、単位長さあたりの分極抵抗をRpとすると、試料表面の微小領域dxについて電圧降下および漏洩電流は次式で表せる。

$$-dV(x) = I(x) R_s dx \quad (1)$$

$$-dI(x) = V(x) / R_p dx \quad (2)$$

従って、電圧、電流の一般解は

$$V(x) = A \exp(=x) + B \exp(-\gamma x) \quad (3)$$

$$I(x) = -\{A \exp(=x) - B \exp(-\gamma x)\} / Z_0 \quad (4)$$

となる。ここで、A、B、=、Z0は定数である。

式(3)、(4)を次の境界条件で解くと

$$I(x) = I_0, V(x) = V_0 \quad (\text{at } x=0)$$

$$I(x) = 0, V(x) = 0 \quad (\text{at } x=\infty)$$

電圧分布V(x)および電流分布I(x)に関して、次式が得られる。

$$V(x) = V_0 \exp(-\gamma x) \quad (5)$$

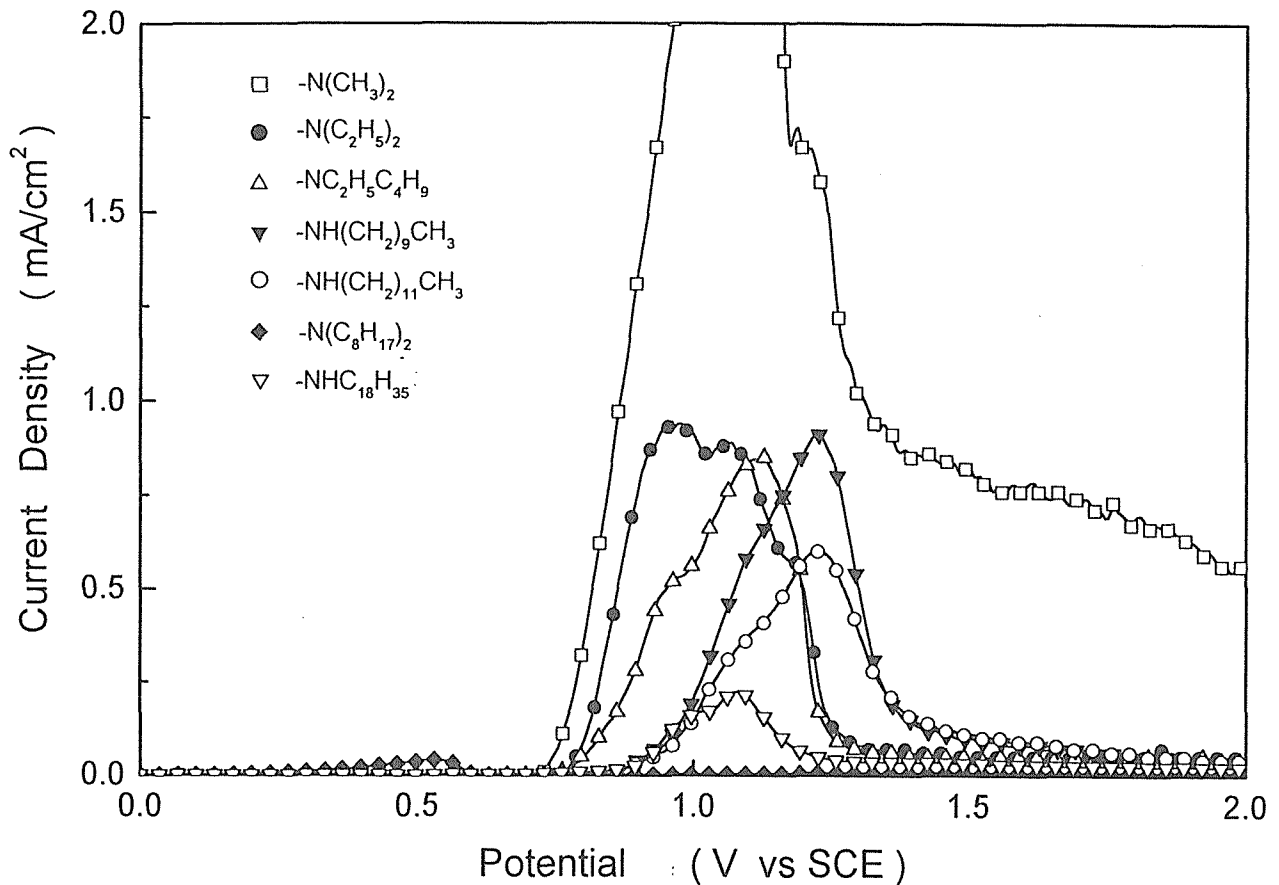


図 14 置換基の炭素数差による 5mM TDT 中における銅の動電位アノード分極曲線

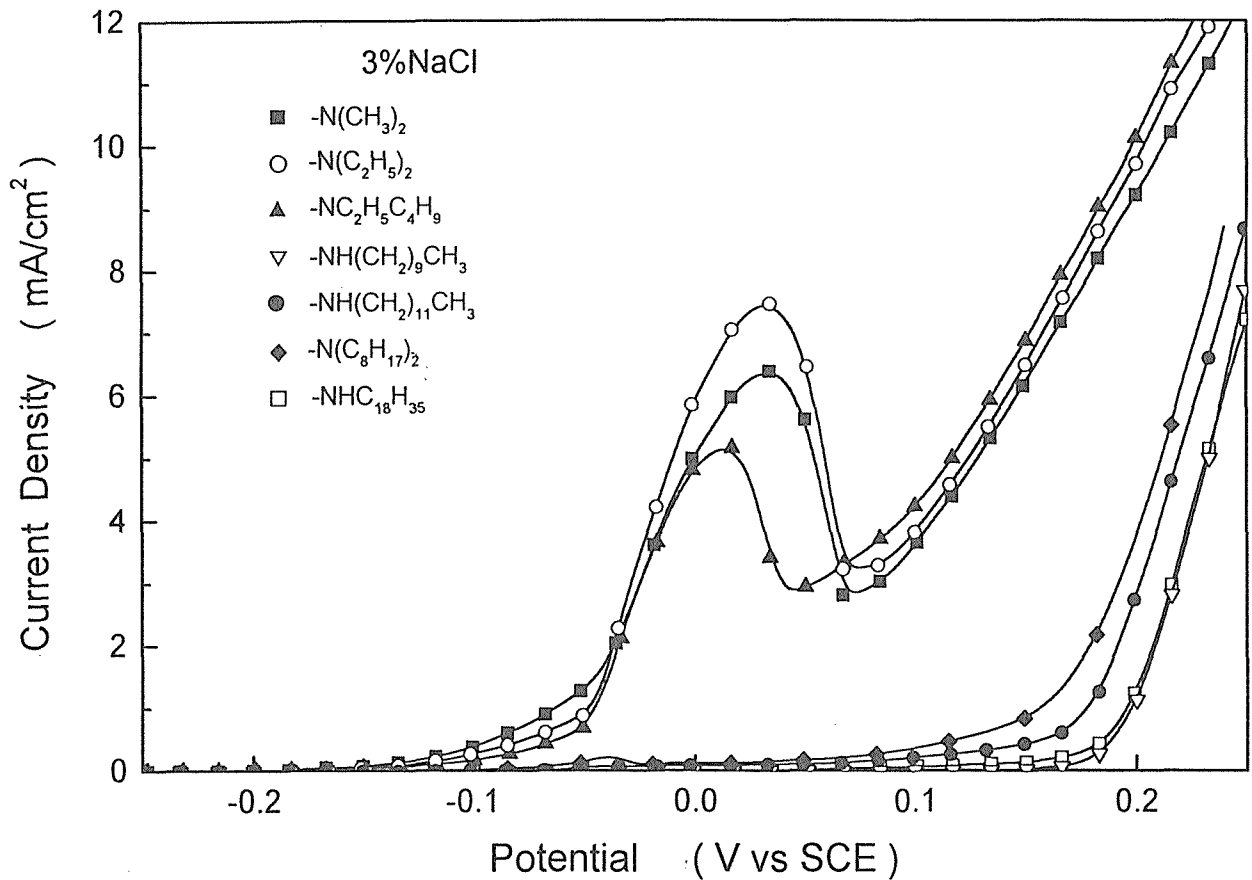


図 15 置換基の炭素数値による TDT 中で定電位電解した銅の 3%NaCl 中でのアノード分極曲線

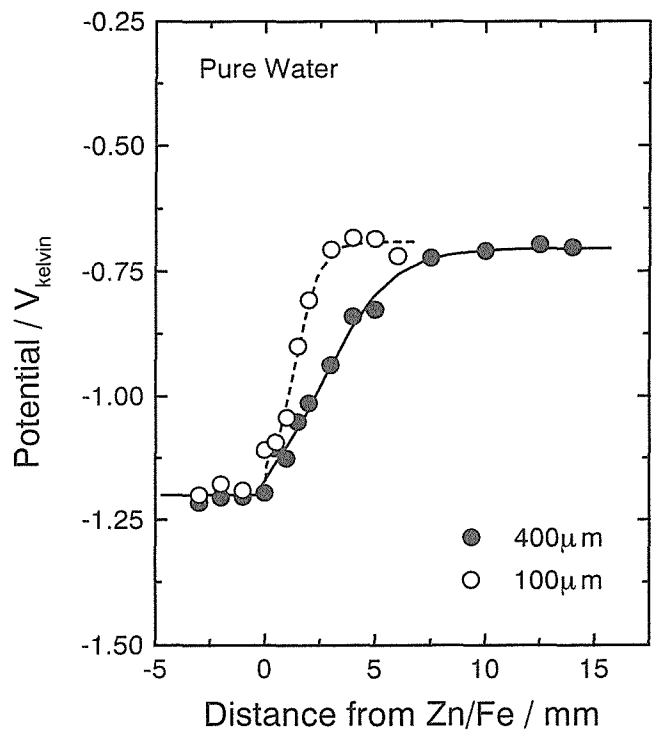


図 16 Zn/Fe 境界近傍の電位分布の変化

$$I(x) = (V_0/Z_0) \exp(-\gamma x) \quad (6)$$

ただし $\gamma = (Rs/Rp)^{0.5}$

$$Z_0 = (Rp \cdot Rs)^{0.5}$$

さらに、式 (5) は

$$\ln(V(x)/V_0) = -\gamma x \quad (7)$$

となり、 $\ln(V(x)/V_0)$ と x の間には原点をとる傾き $-\gamma$ の直線関係が成立することがわかる。

また、水膜の厚さを d (cm)、水膜の Fe/Zn 境界に平行方向の単位長さを u (cm) とするとき、上式における Rs と通常用いられている比抵抗 ρ (Ω cm) との間には次の関係がある。

$$Rs = \rho / (u d) \quad (8)$$

金属表面に存在する溶液が純水の場合には、空気中の炭酸ガスが飽和し、溶液中に溶出した Zn^{2+} が析出した白さび $Zn(OH)_2$ と共存するという平衡が成り立っていると仮定し、得られる平衡式および電気中性条件から $[Zn^{2+}]$ 及び $[HCO_3^-]$ のイオン濃度を計算した¹⁹⁾。計算されたイオン濃度と各イオンのモル伝導率より、この溶液の比抵抗を $50k \Omega \cdot cm$ と推定した。

NaCl 溶液の場合には、測定の過程で、水分の蒸発により水溶液は濃縮し、最終的に乾固する。30mm ϕ のフィルムの穴に注入した 0.5ml の水溶液について表面張力の影響がないと仮定すると、水分の蒸発により液膜 400 μm になると塩濃度は約 1.7 倍に濃縮され、さらに 100 μm では約 7 倍に濃縮される。この濃縮された水溶液の比抵抗の値は実測値を外挿することによって求められ、例えば 0.5% 水溶液の場合

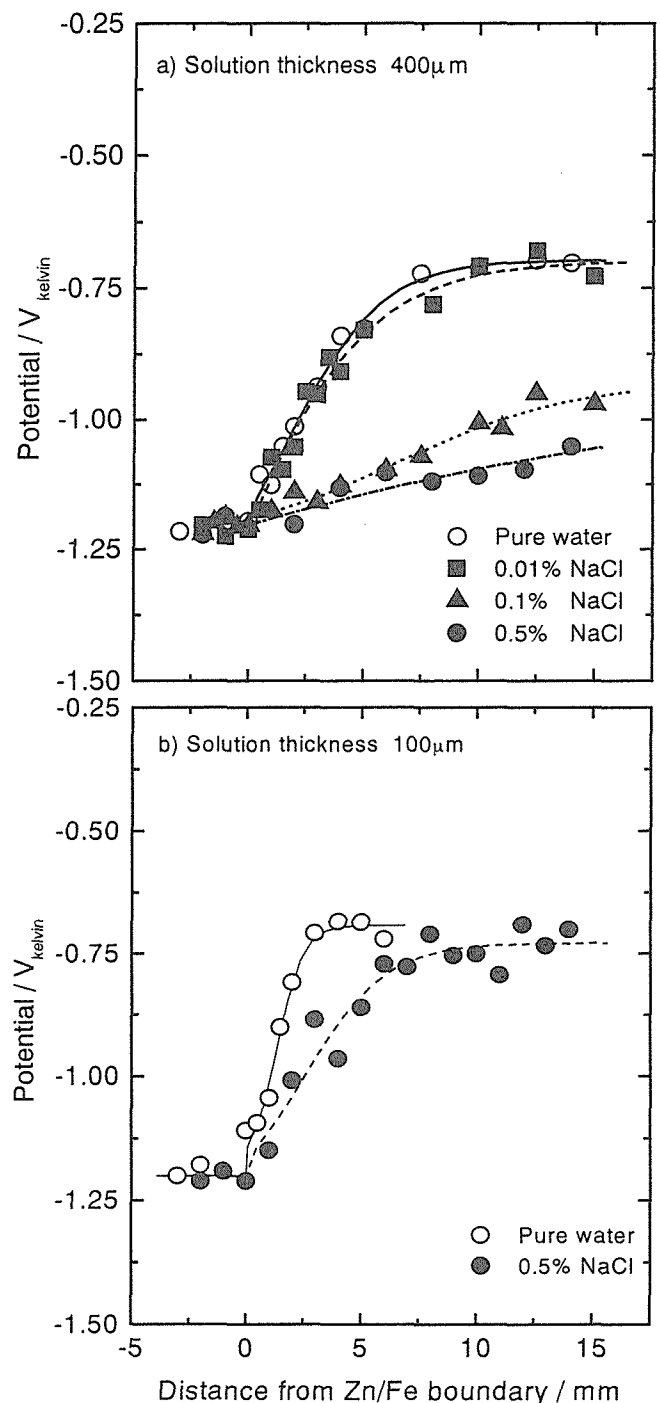


図 17 種々の NaCl 溶液を載せた試料表面の電位分布
; a) 溶液厚さ 400 μm , b) 100 μm

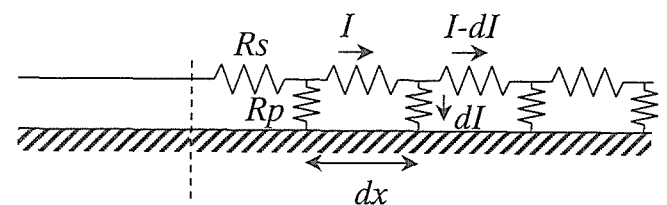


図 18 電送線モデルの模式図

には $400\ \mu\text{m}$ で $65\ \Omega\cdot\text{cm}$ 、 $100\ \mu\text{m}$ で $17\ \Omega\cdot\text{cm}$ という値が得られる。

電送線モデルを用いて数値解析した一例を図19に示す。図はこの解析を厚さ $400\ \mu\text{m}$ (0.04cm) の純水の測定結果に適用した例である。使用した溶液抵抗については、この溶液の推定比抵抗の値と水膜厚さから R_s を $5000\text{k}\ \Omega\cdot\text{cm}^{-1}$ と仮定した。式(7)の関係を検討するため、図の縦軸は $\ln(\Delta V(x)/\Delta V_0)$ とした。ここで、 ΔV_0 は Zn と Fe の腐食電位の差であり、本研究では 0.5V とした。 $\Delta V(x)$ は境界からの電位の変化量である。また、図の横軸は Zn/Fe 境界からの距離を示す。マイナス側が Zn 表面、プラス側が Fe 表面を示す。図中の●印は実測結果である。Zn/Fe 境界から Fe 表面上の測定に関しては直線関係が得られており、式(7)を満足することがわかった。また、図中の直線は R_p の値を $10\sim 1000\text{k}\ \Omega\cdot\text{cm}$ と仮定したときの計算値を表わす。分極抵抗 R_p を $100\sim 200\text{k}\ \Omega\cdot\text{cm}$ とすると測定結果と計算値とが一致することがわかった。中性溶液中における Fe の分極抵抗の値は約 $10\text{k}\ \Omega\cdot\text{cm}$ 程度である。境界近傍の分極抵抗の推定値はこの数十倍程度と比較的高い値であり、Zn による犠牲防食によりカソード分極されていることが確認できた。

同様に、 0.1% 及び 0.5% NaCl 水溶液 $400\ \mu\text{m}$ (0.04cm) の測定結果に適用した場合には、分極抵抗 R_p を $50\text{k}\ \Omega\cdot\text{cm}$ ないしはそれ以下に仮定すると測定値と計算値とが一致することがわかった。

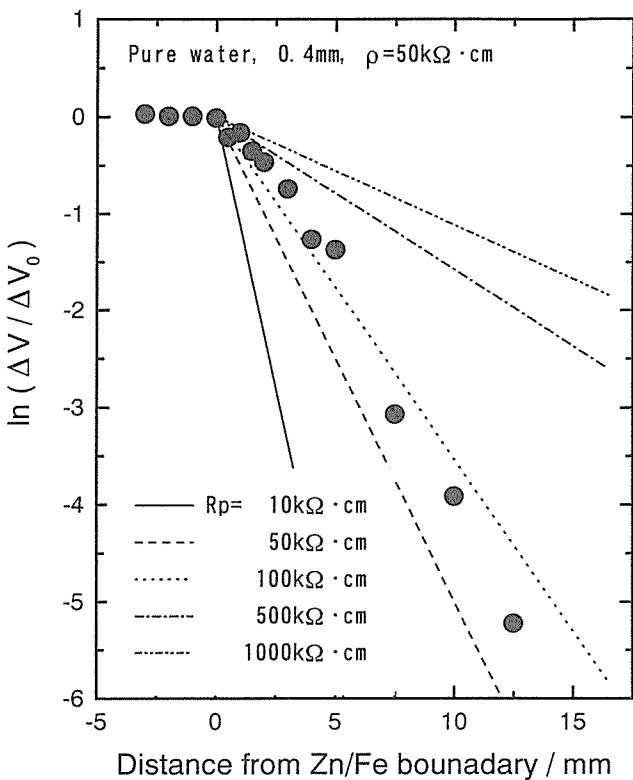


図19 電送線モデルによる計算値と実測値の比較
； $400\ \mu\text{m}$ 厚さの純水の場合

モデル計算で用いたパラメータ γ は溶液の比抵抗 ρ と溶液の厚さ δ の間に以下の関係式を満たすことが式(8)より導出される。

$$\gamma = \{R_p^{-1} (\rho / \delta)\}^{0.5} \quad (9)$$

$1/\gamma$ の値は式(5)より電位 $V(x)$ が V_0 の $1/e$ 倍、すなわち $1/2.72$ 倍になる距離となる。この(9)の値は Zn による電気防食が到達する距離の目安となる。

図から求められる γ の値が式(9)を満足するかどうか調べるため、4種類の溶液の比抵抗および溶液厚さを用いて整理すると、図20の関係が得られた。図中の直線は傾き -0.42 を示し、ほぼ式(9)の関係を満足することがわかった。従って、薄水膜系でのガルバニックカップルの防食電位の到達距離は ρ/δ の平方根に反比例することが実験的にも確かめられた。

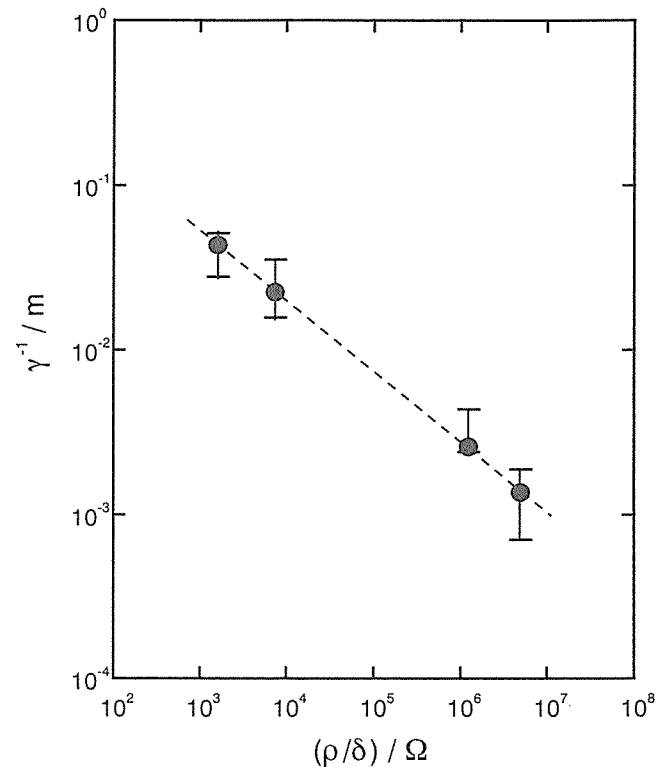


図20 γ^{-1} と ρ/δ の関係；ここで、 $\gamma = \sqrt{R_s/R_p}$ 、 P は溶液抵抗、 δ は溶液の厚さである

4. 6 小活

非接触型電極であるケルビンプローブを使用し、Zn/Fe 境界近傍の電位分布を測定した結果、以下のような結論が得られた。

- 1) ケルビンプローブで純水～ 0.5% NaCl 水溶液薄膜下の Zn 表面の電位を測定したところ、約 $-1.1\sim -1.2\text{V}$ (vs kelvin 基準) の電位を示した。
- 2) Fe 表面上での境界近傍は Zn 表面上の電位と近い値を示すが、境界から離れるに従って約 -0.7V の値に収斂

した。この遷移領域はZnとカップルすることによるFeの電位が変化する領域であり、液膜の厚さ及び水溶液の濃度と共にこの領域は大きくなった。

- 3) NaCl水溶液膜下ではその低い溶液抵抗のためZnの犠牲防食領域は純水と比べて非常に大きい。
- 4) 境界近傍での電位分布は電送線モデルで説明でき、薄水膜系ではZnの防食電位の到達距離は ρ / δ の平方根に反比例する。
- 5) 以上より、金属被覆に欠陥部が生じた場合の防食評価にケルビンプローブの利用は有効であることがわかった。

5 結 言

構造材料用塗覆装の耐久性評価に関して研究を実施し、以下の点が明らかとなった。

- 1) 大気暴露した有機高分子塗膜は日射量とともに劣化し、特にエポキシ・クリア塗膜の劣化が著しい。顔料を含む場合には、顔料の紫外線吸収・反射効果により劣化速度は緩やかとなる。交流インピーダンス法は塗膜の劣化を定量的に評価する有効な手段となりうる。
- 2) 有機インヒビターであるトリアジンチオール溶液中で銅を電解することにより、金属-チオール基の結合反応が起こると同時に、チオール基自身も酸化重合して金属表面上に耐食性のある安定な有機高分子皮膜が生成することがわかった。適切な電解条件を選択することにより、銅の腐食抑制効果が著しく向上することがわかった。
- 3) 防食用金属被覆層の欠陥部の検出、また防食評価に関してケルビンプローブの有効性を明らかとした。

参考文献

- 1) A.Davis and D.Sims, Weathering of Polymers, Applied Science Publishers Ltd, London (1983) .
- 2) D.F.Wei, I.Chatterjee and D.A.Jones, Corrosion, 51, 97 (1995) .
- 3) R.D.Armstrong and J.D.Wright, Corros.Sci., 33, 1529 (1992) .
- 4) David C.Silverman, Electrochimica Acta, 38, 2075 (1993) .
- 5) F.Mansfeld, Corrosion, 50, 741 (1994) .
- 6) F.Mansfeld and C.H.Tsai, Corrosion, 47, 958 (1991) .
- 7) J.H.Colling and J.Dunderdale, Progress Org.Coatings, 9, 47 (1981) .
- 8) 森 邦夫、中村儀郎、奥村 実、宮崎松生:日本化学会誌 6, 786 (1977) .
- 9) 森 邦夫、中村儀郎、奥村 実、宮崎松生:日本化学会誌 11, 1477 (1979) .
- 10) 森邦夫、斉藤実、中村儀郎:日本化学会誌 4, 725 (1987) .

- 11) H.Baba, T.Kodama, K.Mori and H.Hirahara: Corros. Sci., 39, 555 (1997) .
- 12) K.Naoi, Y.Oura, Y.Iwamizu, N.Oyama: J. Electrochem. Soc., 142, 354 (1995) .
- 13) X.G.Zhang; J.Electrochem.Soc., 143, 1472 (1996) .
- 14) 橋本郁郎、田中敏行、久本淳他、第43回腐食防食討論会講演集、509 (1997) .
- 15) R.Gomer and G.Tryson; J.Chem.Physics, 66, 4413 (1977) .
- 16) M.Stratmann; Corr. Sci., 27, 869 (1987) .
- 17) S.Yee, R.A.Oriani and M.Stratmann; J.Electrochem.Soc., 138, 55 (1991) .
- 18) 水流徹、横山優子、王佳、第39回腐食防食討論会講演集、47 (1992) .
- 19) 田原晃、小玉敏明、材料と環境、46, 717 (1997) .
- 20) 西方 篤、高橋岳彦、水流 徹、腐食防食' 92講演集、65 (1992) .
- 21) 熊谷草平、西方篤、水流徹、腐食防食' 93講演集 (1993) .

研究発表

(口頭)

- 1) 大気環境における有機塗膜の防食性能と劣化機構、片山英樹、田原晃、小玉俊明、田辺弘往、C.Bhamornsut、腐食防食協会、9.9
- 2) Atmospheric Degradation and Corrosion Resistance of Organic-coatings, H.Katayama, A.Tahara, T.Kodama and C.Bhamornsut, Advances in Corrosion Protection by Organic Coatings, 1997.10, Noda
- 3) 大気環境における有機塗膜の劣化過程、片山英樹、田原晃、小玉俊明、超鉄鋼ワークショップ'98、10.1
- 4) 大気暴露した有機塗膜の環境劣化、片山英樹、小玉俊明、C.Bhamornsut、日本鉄鋼協会、10.4
- 5) 塗装金属の耐候性・耐食性に関する電気化学的評価、片山英樹、小玉俊明、電気化学会コロージョンドリーム'98、10.7
- 6) トリアジンチオールの定電位電解法による銅の腐食抑制、馬場晴雄、小玉俊明、腐食防食協会、1997.9
- 7) Kelvin Probeによる金属電極の電位分布測定、田原晃、小玉俊明、腐食防食協会、8.5
- 8) Kelvin Probeによる薄水膜下での電極電位測定、田原晃、小玉俊明、腐食防食協会、8.10
- 9) Kelvin Probeによる金属表面の電位分布測定、田原晃、小玉俊明、東京理科大学分析化学セミナー、9.7
- 10) Kelvin Probeによるガルバニック腐食の測定、田原晃、小玉俊明、腐食防食協会、9.11
- 11) 水膜下亜鉛めっきの防食電位の測定、田原晃、小玉俊明、腐食防食協会、10.5

- 12) T. Kodama, T. Nishimura, K.Kurosawa; "Accelerated Corrosion Tests Simulating Marine Atmosphere for Low-alloy Steels", First Asian Pacific Conference on Harmonization of Durability Standard and Performance Tests for Components in Buildings and Infrastructure, Bangkok, Sept.1999
- (誌上)
- 1) Corrosion Monitoring of Zn and Zn-Al Coated Steels under Wet-Dry Cyclic Conditions Using AC Impedance Method, H.Katayama, Y.-C. Tay, A.S.Viloria, A.Nishikata and T.Tsuru, MATERIALS TRANSACTIONS, JIM, 38 1089 (1997)
- 2) Atmospheric Degradation and Corrosion Resistance of Organic-coatings, J. Electrochem. Soc., H.Katayama, I.Tahara, T.Kodama and C.Bhamornst, Proceedings Volume 97-41, 113 (1998)
- 3) 光音響法による表面解析、片山英樹、水流徹、材料科学、34 (1997)、259.
- 4) Corrosion Inhibition of Copper by Potentiostatic Anodization in Triazinedithiol Solutions, H.Baba, T.Kodama, K.Mori and H.Hirahara, Corrosion Science, 39, 555 (1997)
- 5) Corrosion Inhibition and Characteristics of Triazinedithiol Surface Film on Copper by Potentiostatic Anodization, H.Baba and T.Kodama, Corrosion Science, 41, 1987-2000 (1999)
- 6) Kelvin Probe による金属電極の電位分布測定、田原晃、小玉俊明、材料と環境、46 (1997)、717.
- 7) ケルビンプローブによるガルバニック腐食の測定、田原晃、小玉俊明、材料と環境、47 (1998)、391.
- 8) Potential Distribution Measurement in Galvanic Corrosion of Zn/Fe Couple by Means of Kelvin Probe, Corrosion Science, (1999) 印刷中
- 9) 化学ポテンシャル図による鉄複合酸化物の推定、田原晃、小玉俊明；材料と環境 印刷中
- 10) T. NISHIMURA, K.KUROSAWA, T. KODAMA; "Effect of NaCl on Corrosion Behavior of Low Alloy Steel in Wet and Dry Condition"; Electrochemical Society, paper-458 (1999)

核融合炉用高温超伝導体の極低温その場観察・解析技術に関する研究

原子力研究

第1研究グループ

木本高義^{※1}，孫威^{※2}，竹田寿之^{※3}，矢田雅規^{※4}，

福富勝夫，戸叶一正，平賀賢二^{※5}

表面界面制御研究部

池田省三^{※6}

研究総務官

齋藤鐵哉

平成6年度～10年度

要 約

核融合炉の超伝導コイル用の材料として開発が期待されている酸化物高温超伝導体は低温で格子異常を示すことが知られている。この低温での格子異常が超伝導発現のメカニズムに関与しており、材料開発を行うためには透過型電子顕微鏡（TEM）を用いた低温での高分解能観察が必要になる。しかし、現状では低温でのTEMの像分解能は、試料のドリフトや振動のために、室温に比べて10倍以上も低い。そこで、本研究では低温でのTEMの撮影分解能を室温レベルにまで引き上げるための装置開発を行うことを主な目的とした。また、酸化物高温超伝導体の低温での格子異常に関する実験、電子回折法による格子異常研究の実験手法の開発及び新型電子線源の開発も行った。

低温でのTEMの分解能低下は、温度の不安定制御に伴う試料のドリフトや冷却のために使用する液体ヘリウムの循環や蒸発に伴う試料の振動に起因する。この試料のドリフトの問題を克服するために、極短時間の撮影を連続的に繰り返すことができる高速撮像式CCDカメラシステムを開発するとともに、連続的に短時間撮影した複数枚のTEM像をシフト加算するためのソフトウェアを開発した。これにより、低温でドリフト中の試料から鮮明な格子像を撮影することができた。さらに、TEMの画像微動用電磁石（イメージシフト）をコンピュータでリアルタイム制御することにより、試料がドリフトしていても結像されるTEM像のドリフトを抑制することに成功した。他方、試料の振動の問題を克服するために、ヒーターを用いた従来の試料の温度制御方法に替えて、液体ヘリウムの循環制御とレーザー加熱を利用した新しい温度制御方法を開発した。これにより、TEM像撮影中の試料の振動を抑制することができた。開発した方法を総合的に用いることにより、低温でも室温と同じレベルの高い分解能のTEM像を撮影することに成功した。

電子回折強度から酸化物高温超伝導体の規則度を測定するためのシステムの開発を行った。特に、吸収の効果を考慮してその精度を向上させた。Bi2212単結晶について、収束電子線回折法（CBED）とX線回折実験の両方を用いて低温での格子定数の測定実験を行い、約210～215K近辺に格子異常が存在することを明らかにした。大角度収束電子線回折法（LACBED）を用い、Bi2212の空間群を決定した。また、カルコゲナイドスピネル構造を有するCuIr₂S₄の低温での相変態をTEMを用いて調べ、約230Kの温度で特異な相変態をすることを明らかにした。

凸レンズしか使えないTEMでは球面収差の影響が大きくなるため、その像分解能は電子の波長から計算される値に比べて100倍以上も低い。本研究では、この問題を克服してTEMそのものの像分解能を将来飛躍的に向上させるため、思考実験を行った後に、新しい方式の超高輝度電子線源の開発に着手した。すなわち、レーザー照射による外部光電効果を利用した新型TEM用電子線源の研究開発に必要な特殊な各種実験装置を設計し作製した。

1 緒 言

現在最も実現の可能性が高いと考えられている磁気閉じこめ型の核融合炉においては、高温高密度のプラズマを閉じ込める巨大電磁石を運転コストの低い超伝導コイルで作製することが不可欠とされている。さらに、核融合炉が将来経済的な観点から商用炉として成立するためには、高価な液体ヘリウムではなく、安価な液体窒素で冷却して使用で

- ※1 現在：物性解析研究部
- ※2 科学技術特別研究員（現在：東北大学）
- ※3 外来研究員（現在：オムロン（株））
- ※4 現在：第2研究グループ
- ※5 客員研究官（東北大学）
- ※6 現在：退官

きる超伝導コイルを用いる必要がある。このため、液体窒素温度以上で使用可能な酸化物高温超伝導体の開発は核融合炉の実用化にとって炉工学上の最重要課題のひとつとなっている¹⁾。しかし、酸化物高温超伝導体の超伝導発現のメカニズムが分かっていないために、材料開発の指針が得られずに研究開発を行わざるを得ない状況が継続している。最近、極低温における酸化物高温超伝導体の中性子回折²⁾、EXAFS³⁾、イオンチャンネル⁴⁾等の実験により超伝導転移温度(T_c)近傍において局所的な結晶構造の変化が生じていることを示す実験結果や T_c 以上の低温領域での格子定数の異常な温度依存性を示す実験結果⁵⁾も得られるようになった。これは酸化物高温超伝導体に特有な現象であり、この低温での格子異常は CuO_2 面内の酸素原子の変位に因るものと考えられている⁶⁾。すなわち、このような格子異常は、電子-格子相互作用の議論では説明ができず、ポーラロンの局所電子-格子結合による面内酸素の移動によって説明できると考えられ、超伝導発現のメカニズムに密接な関係があると考えられている⁷⁾。この現象を実験的に解明し、酸化物高温超伝導体の材料開発を行うためには透過型電子顕微鏡(TEM)を用いた低温での高分解能観察が必要になる。

TEMには凸レンズしか実用的には用いることができず、光学顕微鏡のように凸レンズと凹レンズを組み合わせることで球面収差の影響を取り除くということはTEMではできない。このため、TEMの像分解能は電子の波長から計算される回折収差に因る限界値に比べて100倍以上も低い。長年TEMの分解能がただか1オングストローム程度にとどまっている所以である。試料を冷却したり加熱したりする場合のTEM像の撮影分解能はさらに10倍以上低くなる。冷却の場合も加熱の場合も、わずかな温度変動による試料のドリフト(微動)が撮影中のTEM像のドリフトをもたらすために、撮影分解能は著しく低下する。試料を冷却する場合には、液体ヘリウムや液体窒素の冷媒の循環や蒸発に伴う振動があるために、撮影分解能はさらに低下する。TEM関連メーカーやTEM関連研究者はこのような重大な問題を長年放置していた。将来、低温において酸化物高温超伝導体中の酸素原子等を鮮明に撮影し、低温での格子異常の研究を行うためには、①TEMの像分解能そのものを飛躍的に向上させるとともに、②低温での撮影分解能を室温レベルにまで引き上げることが必要である。そこで、本研究では、低温におけるTEMの撮影分解能を室温レベルにまで引き上げるための装置開発を行うことを主要な研究目的とした。TEMの像分解能そのものを将来飛躍的に向上させるためには、既存の電子線源よりも遥かに高い輝度の電子線源を開発する必要がある。このため、本研究では、新しい方式の電子線源に関する検討・調査を行い、その開発に着手することも研究目的とした。

最近、原子の規則的配列の乱れが酸化物高温超伝導体の

性能を劣化させることが知られるようになった⁸⁾。本研究においては、電子回折強度の精密測定をすることによって、酸化物高温超伝導体における原子の規則配列を測定するためのシステムを開発することも目指した。収束電子回折(CBED)と呼ばれる特殊な電子回折の手法を用いると通常の電子回折では得られない結晶構造の解析に関する情報が得られる。本研究では、このCBED法を用いて、酸化物高温超伝導体の低温での格子異常を研究することも目的とした。

2 低温でのTEMの撮影分解能向上のための装置開発

2.1 試料のドリフト対策のための装置開発

2.1.1 短時間撮影用CCDカメラ撮像装置の開発

TEMの試料を液体ヘリウムで冷却してある温度に保って高い倍率で観察すると、試料が振動しているために何も見えない場合がある。また振動がゆるやかな場合でも、試料の温度のわずかな時間的変動による熱膨張の時間変化に伴い試料がゆるやかに動く(ドリフトする)。この冷却時の振動とドリフトの程度は、冷却設定温度によって大きく異なり、同じ設定温度でも時間的に変化するが、いずれも低温におけるTEMの撮影分解能の低下をもたらす。ちなみに、試料を加熱して高温に保持しようとする場合では、試料のドリフトのみが生じて、TEMの撮影分解能の低下をもたらす。本研究では、まずこのドリフトの問題を解決するための装置開発から着手することにした。この問題を解決する方法としては、2通りの方法が考えられる。ひとつは、試料の温度変動を極力小さくする方法である。他は、試料がドリフトしていても鮮明なTEM像を撮影する方法である。前者の方法は技術的に飽和状態にあると考え、本研究では主に後者の方法について検討することとした。

TEM像を写真フィルムで撮影する場合、数秒間の撮影時間を要する。この間にドリフトした距離だけTEM像にぶれを生じ、撮影分解能の低下を引き起こす。撮影時間が短いほどこの像ぶれは少なくなる。そこで、CCDカメラとマイクロチャンネルプレート(Microchannel Plate: 以下、MCP)を組み合わせた短時間の撮影が可能なTEM用の高速撮像システムを初めて開発した。図1に、既存の200 kVのTEM(像分解能は0.23nm, 格子像分解能は0.14nm)に取り付けた高速撮像用CCDカメラシステムの概要を示す。このTEMには、電子回折強度の精密測定を行うために開発したCCDカメラシステムがすでに取り付けられていたので、本研究で開発した高速撮像用CCDカメラシステムとの交互使用が可能な構造とした。すなわち、図1に示されるようにMCP、YAG及びプリズムから構成される部品については、使用する時にのみ電子線の通路に入るようにエアシリンダーで遠隔操作することとした。開発した高速撮像用CCDカメラシステムのカメラ部の実物写真と説明図を図2に示す。また、図3にはMCPを用いた電氣的

シャッターの原理を示す。MCPは内壁を抵抗体とした極細(本装置では直径 $10\mu\text{m}$)のチャンネルを数百万本束ねた薄い円盤(本装置では厚さ 0.48mm)である。個々のチャンネルの両端に図3(b)に示されるように順方向の電圧を印加すると、チャンネル内壁に衝突した入射電子は2次電子を発生し、この2次電子がさらにチャンネル内壁に衝突し、次々と2次電子の個数が増幅され、出力側から多数の電子が放出される。チャンネルの両端にパルス電圧を印加すれば、パルスの幅に応じた時間だけ、電子はチャンネルを通過する。この動作原理を利用したのが、高速撮像用CCDカメラシステムである。すなわち、TEM像の結像に寄与する電子はMCPに衝突するが、両端に順電圧が印加された時間幅だけ電子はMCPでその個数を増幅して直下のYAG蛍光板に照射される。YAG蛍光板からの光はプリズムで進路を変えた後にCCDカメラの受光面に結像され、その情報はリアルタイムでコンピュータに入力されることになる。高速撮像用CCDカメラシステムを用いて撮影できる最短の露出時間は50ナノ秒(=1億分の5秒)である。CCDカメラとしては、浜松ホトニクス(株)社製の冷却型CCDカメラ(C4880)を用いた。開発した高速撮像式CCDカメラシステムの主要性能を表1に示す。この表には、電子回折強度から酸化物高温超伝導体の規則度を導出するためのソフトウェアの開発に用いた既存の回折強度測定用のCCDカメラの主要性能も示した。

図4に、液体ヘリウム冷却ホルダーを用いて45Kの温度に冷却された酸化物高温超伝導体 $\text{Bi}_{1.85}\text{Pb}_{0.35}\text{Sr}_{1.9}\text{Ca}_{2.05}\text{Cu}_{3.05}\text{O}_x$ (以下、「Bi2223」と略す。)の試料から、開発した高速撮像用CCDカメラで撮影した格子像を高画質プリンターPICTOGRAPHY3000を用いてプリントした写真を示す。温度が45Kと低いため液体ヘリウムの蒸発が少なく試料の振動は抑えられていたが、試料はゆっくりとドリフトしていた。1秒間の撮影時間では、像ぶれのために格子像は識別できなかった(図4(a))。これに対して、0.1秒間の短時間撮影ではc軸方向の格子縞が識別される(図4(b))。しかし、撮影時間が短いために、0.1秒間の撮影像の画質は劣化している。これは、結像に寄与する電子の個数が少ないために生じる現象であり、信号量S(Signal)と統計的誤差N(Noise)の比 S/N が低下することに因る。図5は、室温でBi2223の格子像を撮影時間を変えて高速撮像式CCDカメラシステムを用いて撮影・プリントしたTEM像である。2秒間の露出ではc軸方向の格子縞とb軸方向のモジュール構造が鮮明に識別されるが、撮影時間の短縮とともに S/N 比が低下して画質が劣化していることが分かる。MCPに入射した1個の電子が放出する初段の2次電子の個数がポアソン分布に従い、1個の初段2次電子がMCPで最終的に増幅される電子の個数がファリー分布に従うことから、MCPで増幅されて結像する今回の場合の S/N 比 ρ は近似的に次式で与えられる：

$$\rho \cong (N\delta / (\delta + 2))^{1/2} \quad (1)$$

ここに、 N は撮影時間内にMCPの各チャンネルの面積あたりに飛来する電子の平均個数であり、 δ は1個の初段2次電子がMCPで増幅されて放出される電子の平均個数(増幅率)である。ファラデーカップを用いて撮影時の電子線の電流値を測定し、(1)式を用いて S/N 比 ρ を計算した結果は図5の脚注に示すとおりである。格子縞が鮮明に識別されるためには、 S/N 比が2以上(図5(a)~(d))である必要があることが分かる。

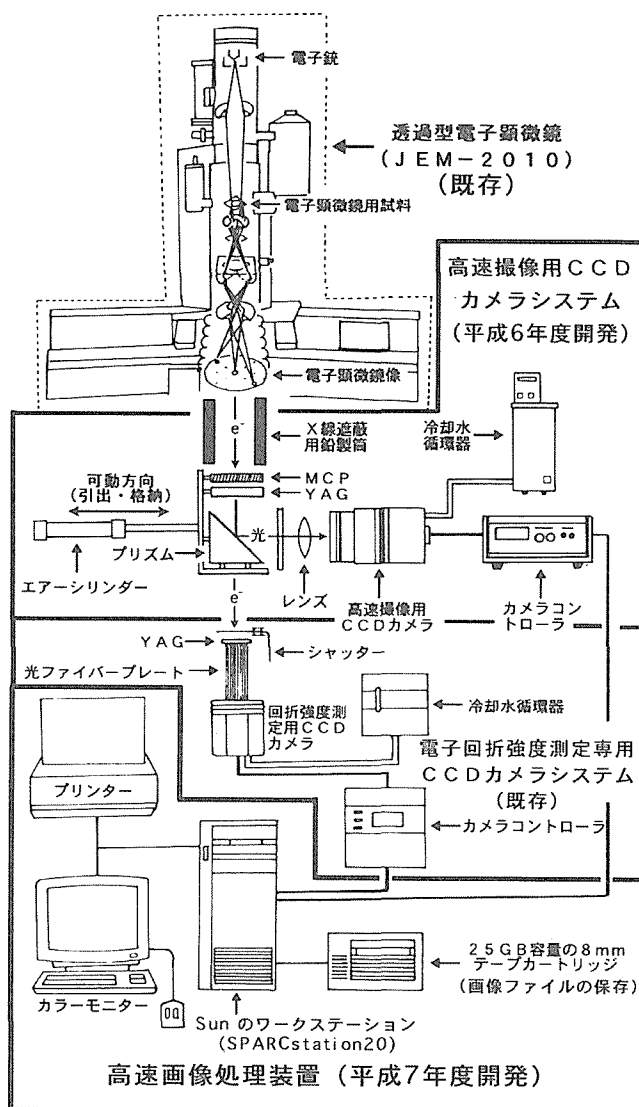


図1 既存の200kVTEMに取り付けた「高速撮像用CCDカメラシステム」の概略図

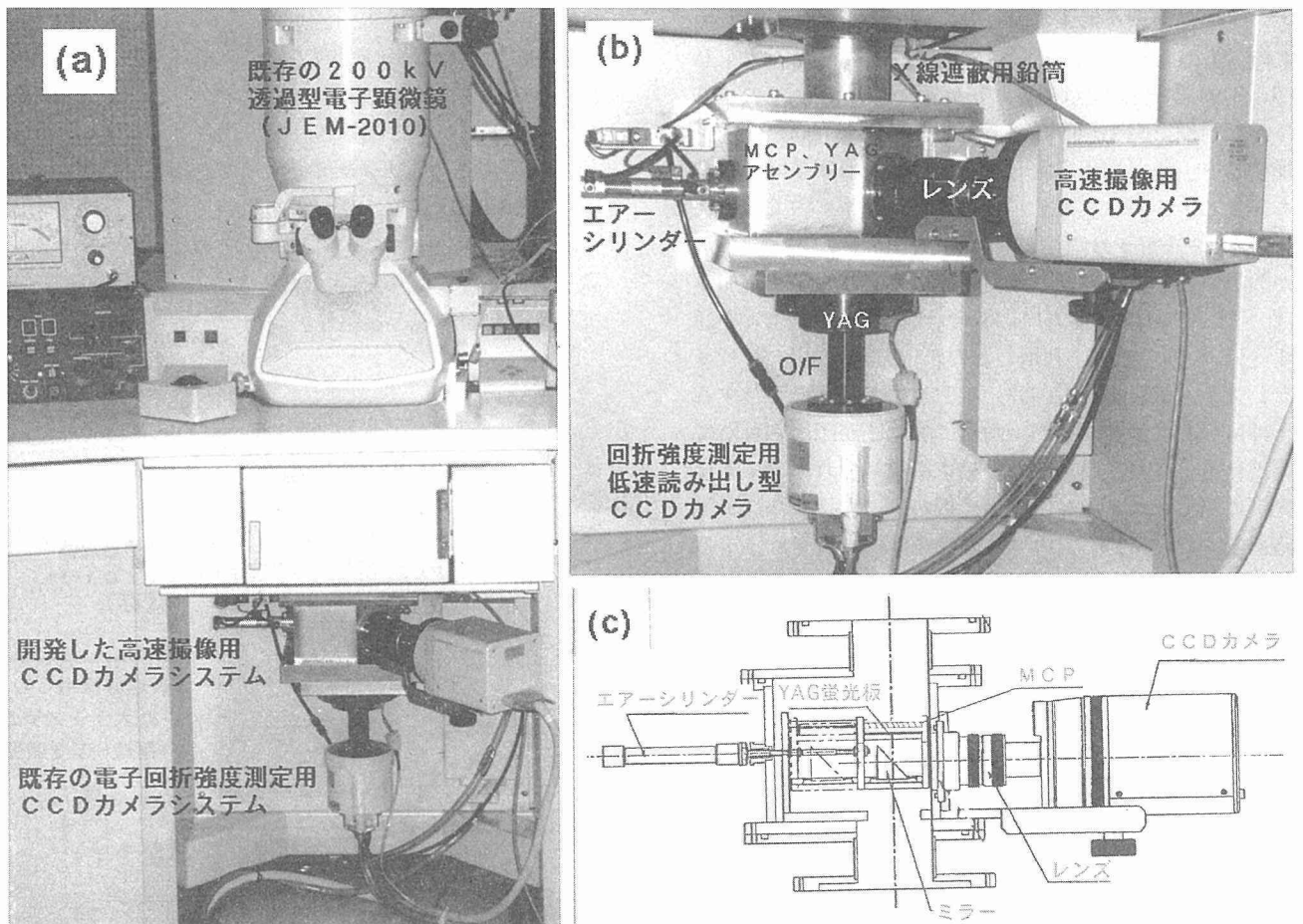


図2 開発した「高速撮像用CCDカメラシステム」のカメラ部。(a) TEMへの組み込みを示す写真, (b) カメラ部の写真, (c) カメラ部の側面図

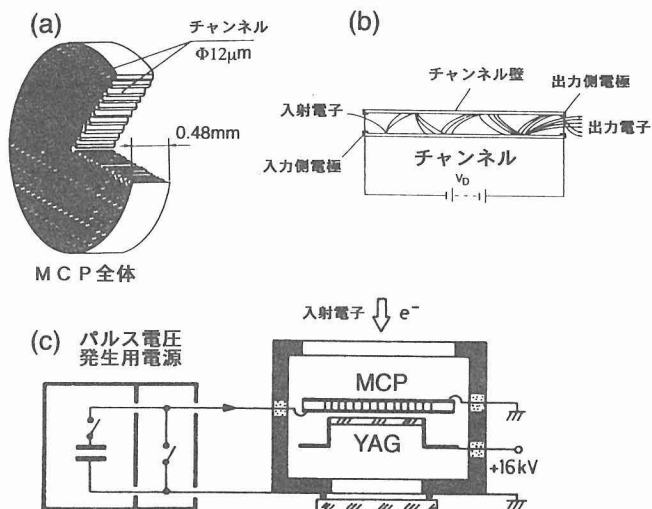


図3 MCPを利用した短時間撮像の原理。(a) MCP全体図, (b) 1個のマイクロチャンネル中の電子数の増幅, (c) MCPを利用した高速電子シャッター

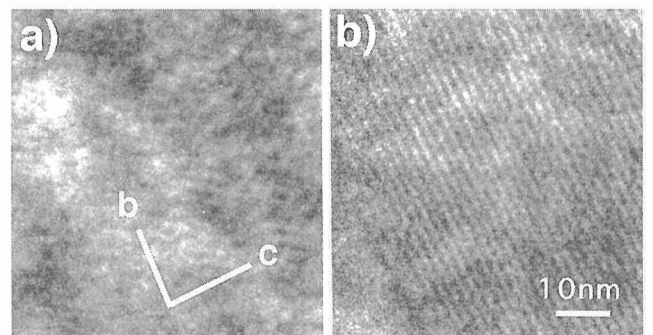


図4 45Kでドリフト中のBi2223からのTEM像。撮影時間: (a) 1秒間, (b) 0.1秒間

表1 CCDカメラシステムの主要性能

開発した高速撮像用CCDカメラシステム

MCP	
全体の直径	: 25 mm
各チャンネル径	: 10 μ m
チャンネル間距離	: 2 μ m
電子増幅率	: 10 - 1000 倍
画像取込み時間	: 50 ナノ秒以上
シャッター	: 電気式 (振動なし)

CCDカメラ (高速及び低速読み出し兼用)	
全体の大きさ	: 12 $\times$ 12 mm
画素数	: 1000 $\times$ 1018
各画素の大きさ	: 10 $\times$ 10 μ m
ダイナミックレンジ:	
1024 (高速読み出しモード)	
4096 (低速読み出しモード)	
受光面の温度	: -30 $^{\circ}$ C

既存の回折強度測定用CCDカメラシステム

CCDカメラ (低速読み出し型)	
全体の大きさ	: 13.8 $\times$ 13.8 mm
画素数	: 512 $\times$ 512
各画素の大きさ	: 27 $\times$ 27 μ m
ダイナミックレンジ:	
64000 (非MPPモード)	
40000 (MPPモード)	
受光面の温度	: -42 $^{\circ}$ C
画像取込み時間	: 0.1 秒以上
シャッター	: 機械式 (振動有り)

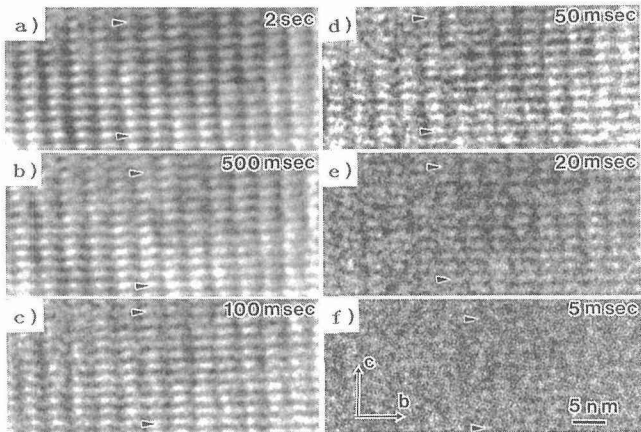


図5 室温で撮影したBi2223の格子像の撮影時間依存性。
(a) 撮影時間2秒間, S/N 比 $\rho=13.6$, (b) 0.5秒間, $\rho=6.8$, (c) 0.1秒間, $\rho=3.0$, (d) 0.05秒間, $\rho=2.2$, (e) 0.02秒間, $\rho=1.4$, (f) 0.005秒間, $\rho=0.7$

2.1.2 短時間撮影像の連続取り込みとシフト加算用ソフトウェアの開発

低温でドリフトしている試料から格子像のような高い分解能をようするTEM像を撮影するためには、撮影時間を短くすることがある程度有効であることが分かった(図4)。しかし、撮影時間の短縮は結像に寄与する電子の数の減少を引き起こすため、 S/N 比が低下して画質は劣化する。ドリフトが速くなるほど撮像時間を短くする必要があるため、この画質の劣化は問題となる。この問題を解決するには、TEMに用いる電子線源の輝度を高くするか、連続的に短時間撮影した複数枚のTEM像を、その位置ずれを補正した後にTEM像を加算するかしてMCPの1チャンネル当たりの S/N 比を2以上に向上させる必要がある。そこで、後者の方法を用いて S/N 比を向上させるためのソフトウェアの開発を行った。

まず、短時間のTEM像のコンピュータへの取り込みを連続的に行い、 S/N 比向上のための画像処理を高速で行うため、Sun社のワークステーションを中心とした画像処理関連のハードウェアとカメラ制御用のソフトウェアの開発を行った。これにより、短時間撮影を次々に行い、1秒間に5枚のスピードで短時間撮影像の画像情報をコンピュータの主メモリーに、最高約160枚まで入力することが可能となった。1秒間に5枚のスピードはカメラ側の電気信号の送信速度によって律速される。画像取り込み用のソフトウェアは、"Snapper"と呼ばれる市販のソフトウェアを利用してCCDカメラの制御を行うように開発した。表2に開発したTEM像の短時間撮影像の連続取り込みシステムの性能を示す。

表2 TEM像の短時間撮影像の連続取り込みシステムの性能緒元とコンピュータシステム

TEM像 (約2.1MB) の連続画像取り込み	
1回の最短撮像時間: 50ナノ秒間 (1億分の5秒)	
連続取り込み速度: 約5枚/秒	
最大取り込み枚数: 約160枚	
画素: 1000 $\times$ 1018	
ダイナミックレンジ: 1024	

コンピュータシステム	
ワークステーション: Sun SPARCstation 20 モデル514MP	
主メモリー: 384MB	
演算速さ: 6598 SPECrate_int92	
ハードディスク: 記憶容量: 10GB	
用途: 画像ファイルの一時保存	
8mmテープ記憶装置: 記憶容量: 25GB (テープ1本分)	
用途: 画像ファイルの長期保存	
プリンター: PICTROGRAPHY 3000	
(フルカラー、白黒256階調)	

ドリフトしている試料について、短時間の撮像を1秒間に約5枚のスピードで次々に行って得られるTEM像はお互いに試料のドリフト方向に位置ずれしている。本研究では、この位置ずれしている複数枚のTEM像について、その位置ずれの方向と距離を計算し、位置ずれを補正しながら各像を加算（以下、「シフト加算」という。）するためのソフトウェアを開発した。2枚の画像間の位置ずれの方向と距離の計算は、1枚目の画像内に適当な大きさを有する正方形の注目領域(Kernel Area)を設け、2枚目の画像の中に設けた正方形の搜索領域(Search Area: 注目領域よりも大きく、中心は同じ)の中に同一画像を見出すという画像認識法に基づいて行った。画像認識は、注目領域の画像Aとこれと同じ大きさの搜索領域内の任意の画像Bについて、各画素間の強度の差分の総和を計算し、その差分の総和を最小とする画像Bを搜索領域内に見出すことにより行った。また、シフト加算によって得られた画像について、後述するように必要な画像の切り出しやフーリエ変換による画像のノイズ除去のためのソフトウェアも開発した。さらに、CCDカメラの撮影ムラを取り除くためのフラットフィールド処理のためのソフトウェアも作製した。これら一連の画像処理のためのソフトウェアは、Sunのワークステーションで動作する仏国製の"Visilog"と呼ばれる画像処理基本ソフトの拡張機能としてC言語を用いて開発した。図6に、本研究において開発した画像の取り込みと画像処理用のソフトウェアの働きと動作環境を簡略に示す。画像の

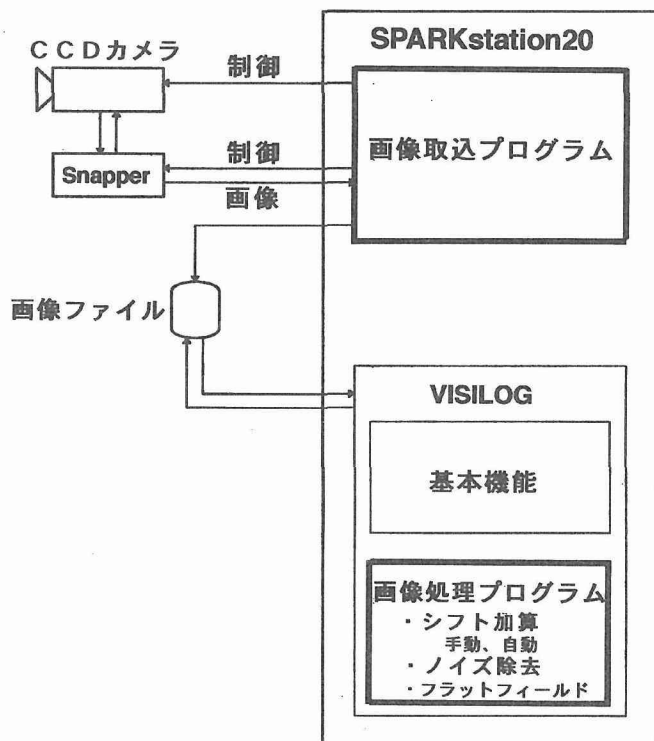


図6 開発した画像の取り込みと画像処理用ソフトウェアの働きと動作環境を示す概略図

取り込みと画像処理のためのソフトウェアのソースプログラムは約5300行にも及ぶ膨大なものであった。

図7はドリフト中のシフト加算処理を連続的に行うためのCRT上のウィンドウ画面の例である。この画面は、比較的速くドリフトしている試料(Bi2223)について、連続的に短時間撮影した30枚の格子像のシフト加算の計算を終了した後の画面である。左上の像は30枚目の短時間撮影像であり、正方形の枠は画像認識のために設けた注目領域(1枚目の画像では、中央にあった。)である。また、右上の像は30枚の短時間撮影像をシフト加算して得られた像であり、その一部を拡大した像が左下の像である。図8には、図7の例に対応するシフト加算処理の結果を示した。すなわち、ドリフトしているBi2223の格子像について、1枚目のTEM像(図8a)、30枚目のTEM像(図8b)及び30枚のTEM像をすべてシフト加算した像(図8c)を比較したものである。1秒間の撮影では、試料のドリフトのために格子縞は観察されなかったが、撮影時間が0.1秒間と短いために格子縞が観察されている(図8a & b)。しかし撮影時間が短いために、S/N比が低くなり画質は良くない。これに対して、30枚のTEM像をシフト加算して得られた

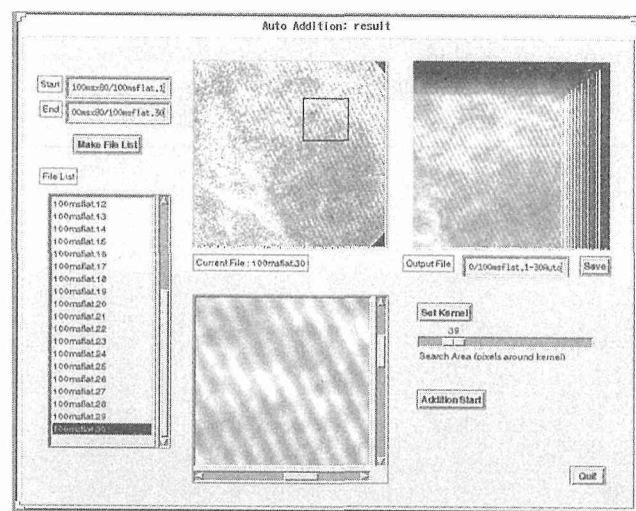


図7 開発したソフトウェアを用いてシフト加算処理を行うためのCRT上の操作画面

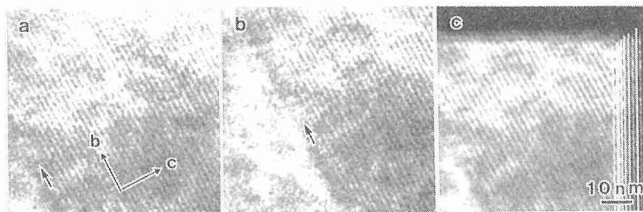


図8 ドリフトしているBi2223からの格子像の短時間撮影像(a: 1枚目, b: 30枚目)と30枚の撮影像のシフト加算像(c)

TEM像では、 S/N 比が $30^{1/2} \approx 5.48$ 倍に向上しており、鮮明な格子縞が観察できる(図8c)。図8cのTEM像における右部と上部はシフト加算のなごりを示すものである。ちなみに、この例では、右上方向に約 $3.3\text{nm}/\text{秒}$ のスピードで試料がドリフトしていたことになる。0.1秒間でのドリフトの距離である 0.33nm はBi2223の格子縞の間隔 1.78nm に比べて十分に小さい。このように撮影時間におけるドリフト距離が識別すべき距離に比べて充分小さい場合には、短時間撮影を連続的に行って得られるTEM像をシフト加算することにより、ドリフトしている試料からも鮮明なTEM像を得ることができる。シフト加算処理を行ったTEM像はシフト加算のなごり(例えば、図8cの上部と右部)があるため、この部分をコンピュータ操作で切り出す必要がある。シフト加算処理を含む一連の画像処理の流れを図9に要約して示す。

画像処理の流れ

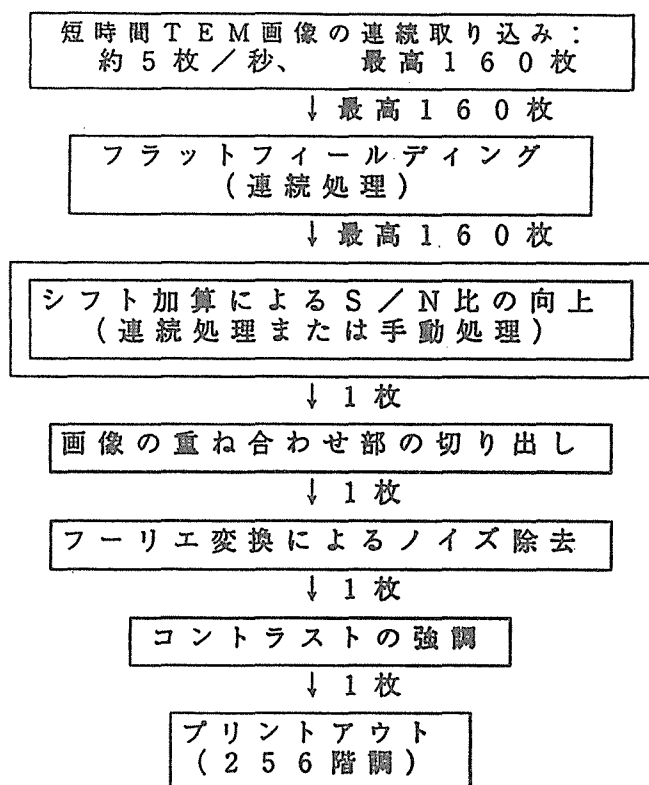


図9 「シフト加算処理」を柱とする開発した画像処理の流れ

2. 1. 3 イメージシフト用電磁石のコンピュータ制御システムの開発

シフト加算後のなまのTEM像は図8cに示されるようにシフト加算のなごりが生じる。試料のドリフト速度が速くなるほどこの部分の面積が大きくなり、必要となるシフト加算像の面積は小さくなる。そこで、蛍光板に結像するTEM像を微動させるためにTEMが常備しているイメージシフトと呼ばれる電子線をわずかに偏向させる電磁石をコンピュータで制御することにより、試料が速くドリフトしてもTEM像のドリフトを遅くするためのシステムの開発を行った。

図10にイメージシフト用電磁石のコンピュータ制御等を示す概略図を示す。図1が短時間撮像用CCDカメラ装置の実際に近い概略図であるのに対して、図10は装置開発の全容を概略的に示したものである。(図10では、簡略のため図1にある回折強度測定用CCDカメラを省いた。)

図10に示すように、イメージシフト用電磁石はA/D変換器を介してSunのワークステーション (SPARKstation20) によって制御される。A/D変換器としては、16ビットの変換分解能を有するDAS BOX Model-16/100を用いた。また、コンピュータ制御のためのソフトウェア開発はC言語を用いて行った。イメージシフトのコンピュータ制御のためのソフトウェアのソースプログラムは約9500行にも及ぶ膨大なものであった。開発したソフトウェアを用いて行うイメージシフト用電磁石の制御を行い、TEM像のドリフトを抑制させながらTEM像の連続取り込みを行う場合のコンピュータ操作手順の流れ図を図11に示す。また、イメージシフト用電磁石のコンピュータ制御用のウィンドー画面を図12に示す。この画面上のAuto Shift & Snapのボタンをマウスでクリックすると、予め設定した条件のもとで、イメージシフトの電磁石制御を開始し、TEM像の短

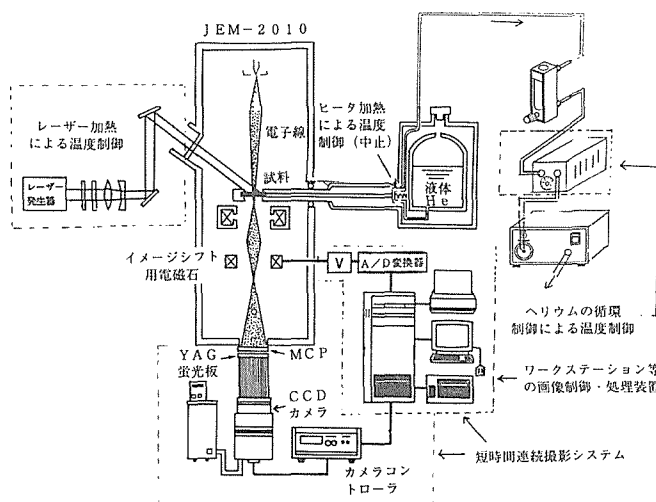


図10 イメージシフト用電磁石のコンピュータ制御を含む各開発装置の概念図

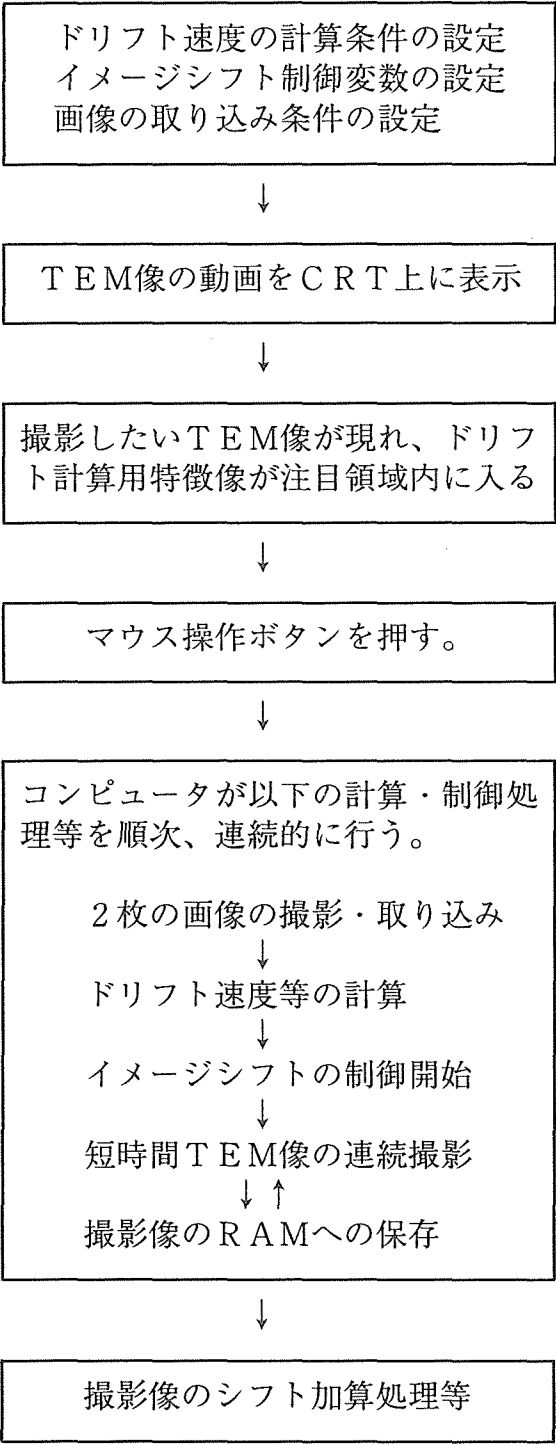


図 11 イメージシフト用電磁石のコンピュータ制御の操作手順を示す流れ図

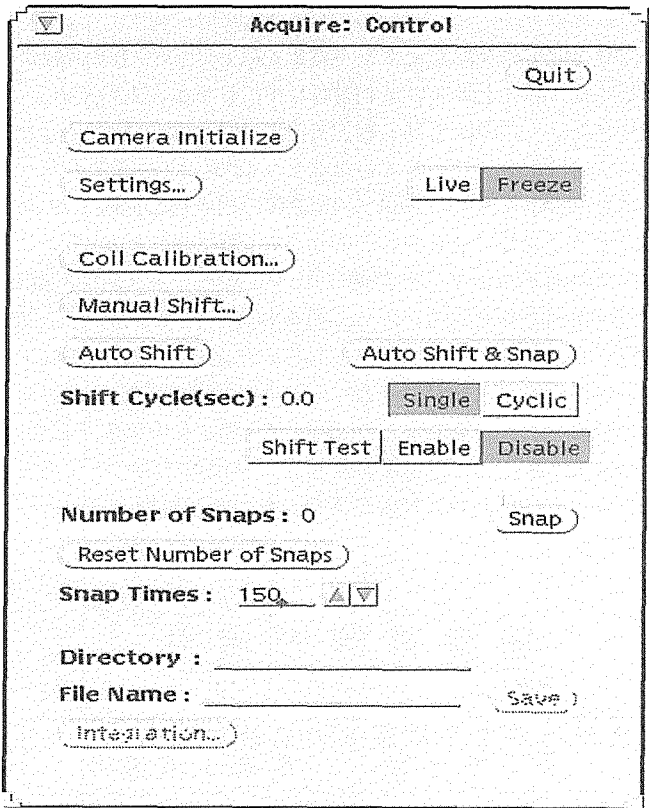


図 12 開発したソフトウェアによるイメージシフト用電磁石のコンピュータ制御用の CRT 操作画面

時間撮影を連続的に行うことができる。開発したシステムを用いると、試料がドリフトしていても蛍光板上の TEM 像のドリフトを抑制できることが確認された。

2. 2 試料の振動対策のための装置開発

2. 2. 1 液体ヘリウムの流量制御による温度制御法の開発

従来、TEM の試料冷却用の液体ヘリウムホルダーでは、ヒーターを用いて温度制御が行われていた。この方法では液体ヘリウムが激しく蒸発する際に発生する振動や液体ヘリウムと気体ヘリウムが循環する際に発生する振動が試料に伝わる。これは比較的高い温度に試料を冷却する場合には特に顕著になる。冷却用に液体窒素を用いた場合も同じである。この試料の振動のために当然ながら撮影分解能は著しく低下する。振動が緩やかな場合には、試料のドリフト対策のために開発した方法により撮影分解能を向上させることができるが、通常程度の振動ではこの方法には限界がある。このため、TEM 像撮影中に試料の振動を抑制できる温度制御法を開発することとした。

本研究では、液体ヘリウムの蒸発の原因となるヒーターによる温度制御の代わりに、液体ヘリウムの循環のオン・オフの時間間隔を変化させることにより試料の温度制御を行う方法を開発した。図 13 にこの方法による温度制御を説明

する概略図を示す。この図で、開発した「ヘリウム流量制御器」は、電磁弁の開閉によってヘリウムの流れをある時間間隔で稼働（オン）させたり停止（オフ）させたりさせるものであり、この時間間隔を制御することにより試料の温度を制御する。液体ヘリウムと気体となったヘリウムが循環している間は熱交換器での冷却作用により試料が冷却され、循環が停止している間はこれがないため試料の温度は上昇するからである。図14にこの「ヘリウム流量制御器」を用いて、振動中のBi2223から得られた格子像を例として示す。図14 b) は液体ヘリウムを循環させている時に撮影したTEM像であり、ヘリウムの循環に伴う試料の振動のためにc軸方向の格子縞は観察されない。これに対して、図14 a) は液体ヘリウムの循環を停止させている時に撮影したTEM像であり、試料の振動が抑制されているためにc軸方向の格子縞やb軸方向の変調構造によるコントラストが鮮明に観察されている。このように、開発した「ヘリウム流量制御器」を用いる温度制御法では、ヘリウムの循環が停止している間は試料の振動を抑制できる。また、この方法を用いる

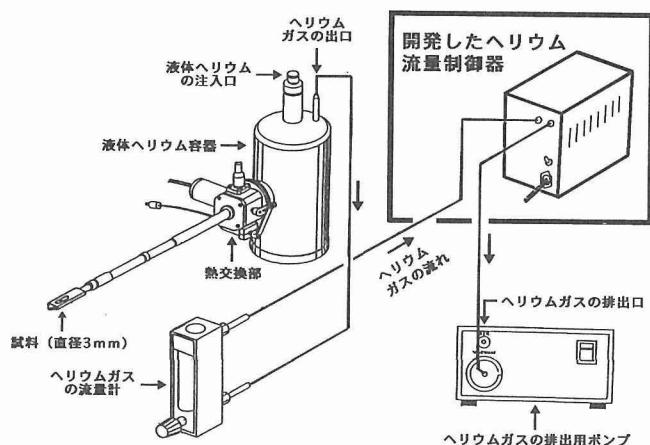


図13 開発した「液体ヘリウム流量制御器」を用いた新しいTEM用試料冷却ホルダーの温度制御法

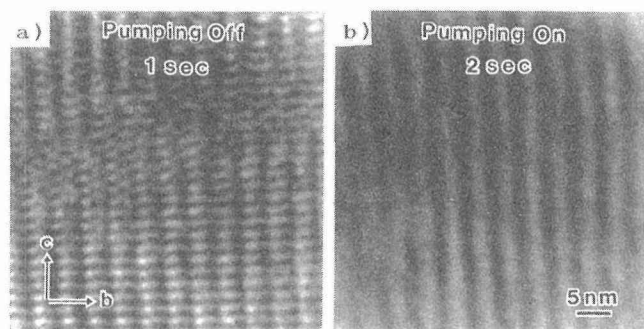


図14 「液体ヘリウム流量制御器」を用いて80Kで振動中のBi2223から得られた格子像。a) ヘリウムガスの流れの停止時に撮影、b) ヘリウムガスの高流量時に撮影

と、ヒーターを用いる場合に比べて、液体ヘリウム容器内の液体ヘリウムの保持時間が約3倍伸びるという利点がある。他方、この方法での温度制御だけでは低温ほど試料の温度変動が大きくなるという欠点がある。

2.2.2 レーザー照射による温度制御法の開発と試料温度の測定法の開発

一般に温度が低くなるほど試料温度を一定に制御することは困難であるが、TEMでは特殊な状況にあるためにこれがより困難となり、オングストローム単位での試料のドリフトを招く。「ヘリウム流量制御器」を用いて温度制御を行うと、液体ヘリウムの循環が停止している間は試料の振動を抑制できるが、低温ほど試料の温度変動がより大きくなり、試料のドリフトもより速くなるという欠点がある。この欠点を克服するために、試料にレーザーを照射して温度変動を小さくすることを試みた。また、TEM用の液体ヘリウム（または窒素）冷却ホルダーでは試料から離れた位置で温度測定を行うため試料の実際の温度を正確に測定していない。すなわち、熱交換部と試料の間には温度勾配があるため、液体ヘリウム冷却ホルダーで測定されて表示される温度は、試料の真の温度に比べて、10～20℃低い。そこで本研究では直接試料に熱電対を接触させることにより温度を正確に測定する方法の開発を行った。

図15の写真の左側に見えるのは開発した試料へのレーザー照射と試料の直接温度測定を行うための装置である。写真の右側に見えるのは液体ヘリウム試料冷却ホルダーである。試料へのレーザー照射は光ファイバー（コア部の直径が0.05mm、クラッド部の直径が0.125mm、外側被覆部の直径が0.9mm）を介して行った。また、試料の冷却効果を損なうことのないように細い（直径0.0127mm）K型（アルメル・クロメル型）熱電対を用いた。光ファイバーと熱電対の試料までの導入は外側被覆部の直径が0.64mmの極細工業用内視鏡を共に導入し、CCDカメラに接続してテレビ観

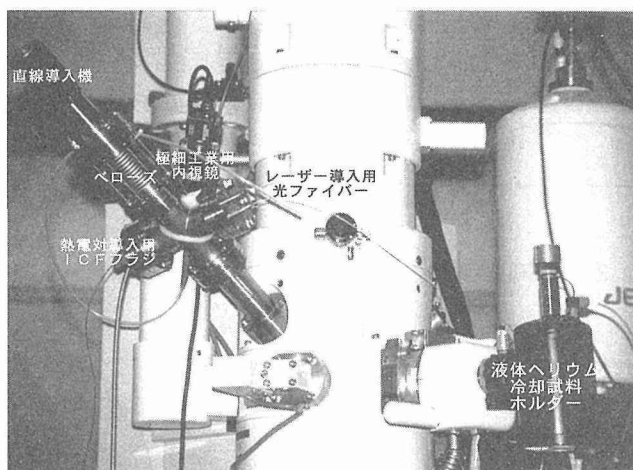


図15 TEM試料への光ファイバーを用いたレーザー照射と温度の精密測定のため開発した装置

察しながら行った。光ファイバー、熱電対及び極細工業用内視鏡は直径 1 mm のステンレス製の棒に固定させ、このステンレス棒をベローズ式の直線導入機で前進させながら TEM の試料室へ至る貫通穴を通した。先端部の進行方向は、極細工業用内視鏡が映し出すテレビ画面を見ながら、直線導入機に接続している真空対応ベローズの向きを変えて調整させた。光ファイバーと極細工業用内視鏡の真空シールには、Cajion 社製のウルトラ・ツール継手を用いて行った。

レーザー照射用に用いたアルゴンイオンレーザーの性能緒元を表 3 に示す。このアルゴンイオンレーザーは、後述するように外部光電効果を利用した新しい高輝度電子線源用にも使用した。温度制御のために試料に照射されるレーザーの強度の調整は、レーザー出射口と光ファイバーへの集光のためのレンズとの間に設置した 2 枚の偏光板の偏光面の向きのなす角度を変化させることにより行った。すなわち、熱電対で検出した温度に基づきこの角度をコンピュータで制御することにより温度制御を行った。

以上述べた低温での撮影分解能の向上のために開発した装置やソフトウェアを駆使することにより、ほぼ室温と同程度の撮影分解能が得られることを確認した。

表 3 アルゴンイオンレーザーの性能緒元

発振方式	：アルゴンイオンレーザーで連続発振		
レーザー波長域	：275.4～528.7nm		
レーザー出力	：275.4～305.5nmの波長域で0.3W以上		
	488nmの波長のみで	4.0W以上	
	514.5nmの波長のみで	5.0W以上	
ビームの直径	：2.1mm (1/e ² で定義。波長514.5nm)		
ビーム広がり角	：0.45mrad (波長514.5nm)		
各種制御機能	：ビーム位置安定化、ライトレギュレーション、オートフィル、 望遠ハーフ、自己診断機能等		
電源	：200V、150A		
冷却水	：20リットル／分、5kg／cm ³		
付属装置	：パワーメーター（レーザーの出力測定） ビームスキャン（レーザーの直径測定）		

3 電子回折による解析技術の開発と酸化物高温超伝導体の低温での格子異常への応用

本研究では、電子回折による解析技術の開発も目指すとともに、酸化物高温超伝導体の低温での格子異常の研究への応用も目指した。

酸化物高温超伝導体の超伝導特性は原子配列の規則度によって変化することが報告されている。従来、X線回折強度の解析からこの規則度を求める方法が用いられてきた。こ

のX線回折は一定の大きさの単結晶から規則度を測定する必要があり、局所的な規則度の測定には適さない。ところで、低温での酸化物高温超伝導体の格子異常は原子配列の規則性の局所的なゆらぎを引き起こしている可能性がある。このことを将来的に解明するためには、酸化物高温超伝導体の規則度の局所的なゆらぎを測定するための新しい解析方法を開発する必要がある。そこで、電子回折強度から規則度を導出するための計算機プログラムの開発を行った。開発に当たって、電子の吸収効果を考慮した。このため、電子回折強度からの最小自乗法によるパラメータフィッティングにより吸収係数を計算するための計算機プログラムも開発した。また、計算で求めた吸収係数を用いて規則度を計算するための計算機プログラムも開発した。吸収の効果は結晶内ポテンシャルに虚数部を導入することにより取り入れることができる^{9)・10)}が、例えば Cu₃Au 合金の場合には、ポテンシャルの虚数部 V_i と実数部 V_r との比は、 $g = (000)$ 以外の反射に対しては次式で与えられることが分かった。

$$V_i/V_r = 0.044|g|^2 - 0.232|g| + 0.31 \tag{2}$$

表 4 は、この結果を用い、吸収の効果を検討して計算された Cu₃Au 合金の規則度を吸収の効果を検討しないで計算した値と比較したものである。規則度の計算に (100) 規則格子反射と (200) 基本格子反射の強度比を用いた場合には、規則度の計算値に及ぼす吸収の効果は小さい。しかし、他の規則格子反射と基本格子反射の強度比の組み合わせに対しては、吸収の効果は著しく大きいことが分かる。このように、吸収の効果を検討することにより、電子回折強度からの規則度の計算精度を向上させることができた。本研究では、開発したソフトウェアで導出した規則度を X 線回折による既知の実験データと比較し、その妥当性を確認した。

表 4 規則度の計算値に及ぼす吸収の効果。Cu₃Au (250℃で 1369 時間時効) の場合の計算例。

規則度の計算に用いた 電子回折強度の比の 組み合わせ	7つの測定点について計算した規則度の平均値	
	吸収効果を考慮しない場合	吸収効果を考慮した場合
I_{100}/I_{200}	S = 0.989	S = 0.953
I_{110}/I_{200}	S = 1.156	S = 0.928
I_{100}/I_{220}	S = 0.675	S = 0.973
I_{110}/I_{220}	S = 0.569	S = 0.980

本研究では収束電子回折 (Convergent-Beam Electron Diffraction: 以下 CBE D と略す) と呼ばれる特殊な電子回折法を用いて Bi₂Sr₂CaCu₂O₈ (Bi2212) 単結晶の低温での格子異常に関する研究も行った。図 16 a) は 165 K で撮影した Bi2212 の CBE D 図形である。CBE D 図形には結晶構造に関する多くの情報が含まれている。図 16 a) の CBE D 図形の場合には、Holz(Higher Order Laue Zone) 線と呼

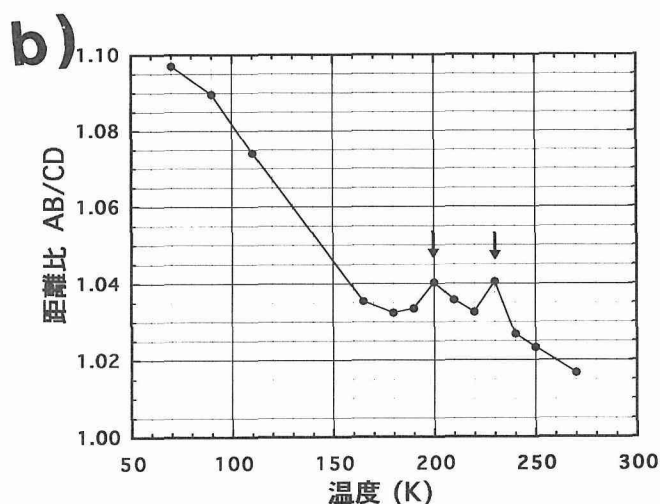
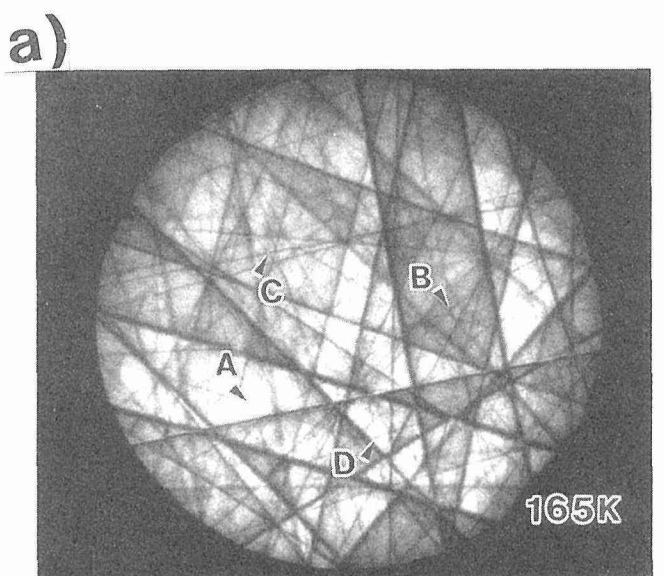


図 16 Bi2212 単結晶の 165K における (a) 収束電子回折 (C B E D) 図形と (b) 距離比 AB/CD の温度依存性

ばれる細い線が交差する点の間の距離の比 (例えば, 点 A と B の距離 AB と点 C と D の距離 CD の比 AB/CD) は結晶の面間隔を反映している。図 16 b) は図 16 a) に示される Holtz 線の交差点間の距離の比 AB/CD の温度変化の測定結果を示したグラフである。(このグラフの温度は液体ヘリウムホルダーで表示された温度であり, 実際の試料の温度はこの表示温度より約 15 K 高い。) このグラフから, 矢印で示した約 200 ~ 230 K の温度範囲において, 結晶の面間隔が温度とともに不規則に変化していることが分かる。図 17 に, 同じ Bi2212 単結晶の (115) 格子面間隔の温度変化を X 線回折法を用いて測定した結果を示す。図 17 から, 矢印で示した約 210 ~ 220 K の温度近辺で格子定数の異常な温度依存性が生じていることが分かる。このように, TEM を用いた C B E D の実験も X 線回折の実験も

ほぼ同じ温度範囲で Bi2212 の格子定数の異常な温度依存性が観察された。この Bi2212 は当研究所で作製された良質の単結晶であることが J E M-4000 E X 型の TEM を用いて撮影した原子構造像 (図 18) によって確認されている。従って, Bi2212 では 210 ~ 230 K の温度範囲において格子異常が発生することが本質的な現象であると考えられる。このような低温での格子異常は他の酸化物高温超伝導体でも数多く観察されている。この格子異常という酸化物高温超伝導体に特有な現象はその超伝導発現機構を解明する上で本質的に重要な現象として注目されている。

C B E D を用いて低温での結晶構造の解析手法の開発に関する研究も行った。C B E D は結晶の対称性に関して強力な解析手法を提供する。図 19 は, 13.7 K の温度の Bi2212 単結晶から得られた大角度収束電子回折 (L A C B E D) 図形である。この回折図形を解析した結果, Bi2212 の結晶構造が B b m b タイプの空間群に属することを初めて明らかにした。

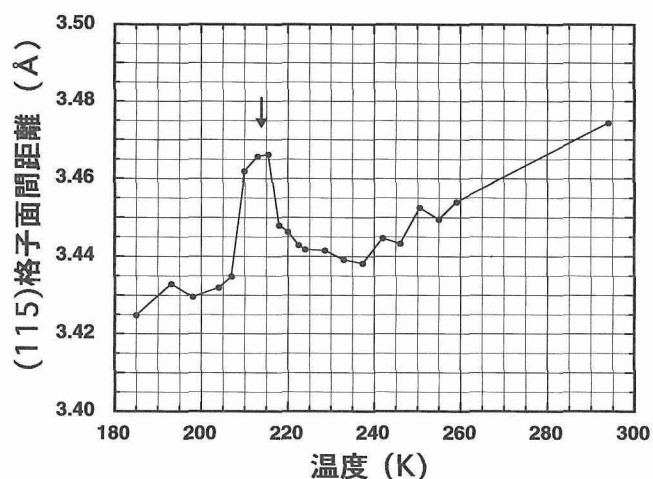


図 17 X 線回折法で測定した Bi2212 単結晶の (115) 格子面間隔の温度依存性

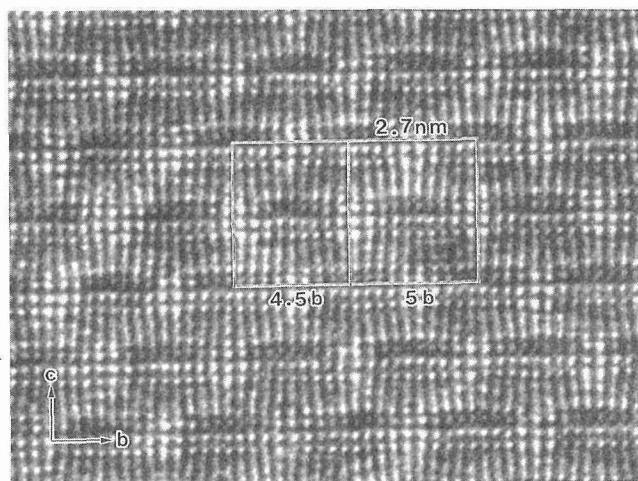


図 18 Bi2212 単結晶の高分解能電子顕微鏡像 (原子構造像)

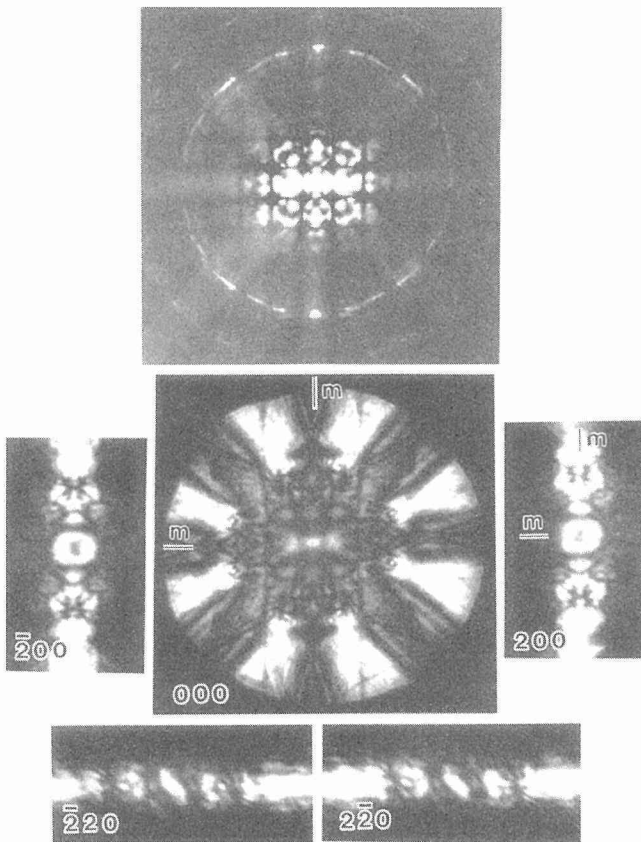


図 19 13.7 K の温度で撮影して得られた Bi2212 単結晶の L A C B E D 図形

低温で相変態を生じることが電気抵抗の測定等から最近判明した物質である CuIr_2S_4 について、低温での電子回折実験を行った。 CuIr_2S_4 はカルコゲナイドスピネル構造を有するが、Ir を Rh で置き換えると 4.7 K 以下の温度では超伝導体となる¹¹⁾。 CuIr_2S_4 は 230 K 以上では金属的な電気伝導度を示すが、230 K 以下では半導体となる¹²⁾。電子回折実験の結果、 $T_c \sim 230$ K 以下では、図 20 に示されるような超格子反射を示す回折斑点が観察された。このことから、約 230 K で結晶構造の変化が生じたことが明らかとなった。また、約 230 K 以上の温度では立方晶であるのに対して、約 230 K 以下の温度では正方晶であることが、図 21 に示される C B E D 図形から明らかになった。なお、X 線回折実験による解析結果から、低温相では a 軸方向と c 軸方向の格子定数の比はわずかに 1.033 であり、C B E D が結晶の対称性の識別に有力な方法であることが確認された。さらに、低温相では双晶構造が出現するという興味ある実験結果も得られており、超伝導発現機構を理解する上で貴重な情報が得られた。

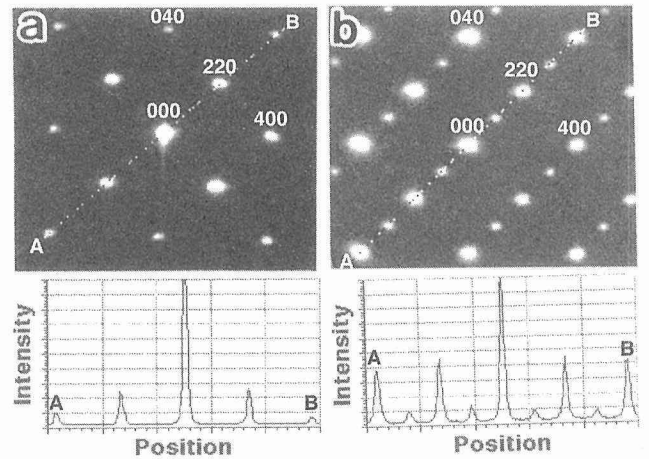


図 20 CuIr_2S_4 の (001) 回折図形とその $\langle 110 \rangle$ 方向の電子回折強度のプロファイル。a) 288 K, b) 80 K

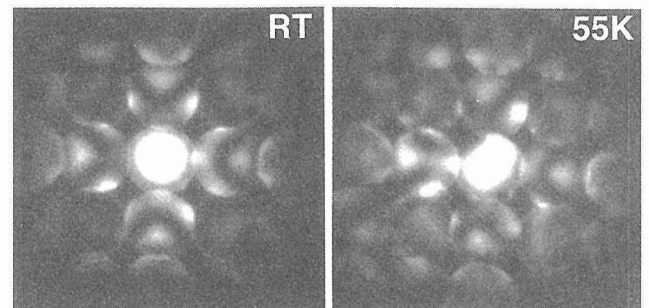


図 21 CuIr_2S_4 の (001) 収束電子回折 (C B E D) 図形。a) 室温, b) 55 K

4 光電効果を利用した新しい高輝度電子線源の開発

本研究は低温での撮影分解能の向上を主目的としてスタートした。この目的を達成するため、試料のドリフト対策として短時間の撮像装置の開発を行った。仮に、極めて輝度の高い電子線源が開発できれば、短時間撮影で問題となる S/N 比の低下の問題は一挙に解決できる。そこで、従来の電子線源に比べて桁違いに高い輝度を有する新しい方式の電子線源のアイデアを研究開始当初に得た。すなわち、外部光電効果を利用した電子線源である。これは、電子線陰極の先端に量子効率 (1 個の光子の照射によって放出される電子の個数の割合 (%)) の高い物質を被覆し、これにレーザー光を照射して大量の収束電子を放出する電子線源である。約 2 年間の文献調査と思考実験の後に、この電子線源開発のための装置開発に着手した。

平成 8 年度に「フィラメント照射用レーザー装置」(その性能緒元を表 3 に示す) と「レーザー集光照射実験装置」を開発・作製した。ちなみに、このレーザー発生装置から発生する 488nm の波長で 10mW の出力のレーザー光が量子効率 20% の物質に照射されると、既存の熱電子型や電界放射型の電子線源に比べて、10000 倍の個数の電子が発生する。9

年度には、「レーザー照射型電子銃」と「フィラメント特殊被覆装置」を開発・作製した。可視光による光電子放出効率（量子効率）が高い Cs_3Sb 、 Na_2KSb 、 Rb_3Sb 等のアルカリハライドは化学的に活性なため¹³⁾、これを陰極先端部に被覆する装置には特殊な工夫を施した。また、レーザー照射部の温度が高いとその量子効率が時間とともに低下するため、レーザー照射部の効果的な冷却方法を考案した。10年度は「レーザー照射型電子銃用電子顕微鏡」を開発・作製するとともに、8年度に作製した「レーザー集光照射実験」装置を改造して、冷却機構を有し、7 kVまでに加速した光電子を引き出して、その電子線量を測定できるようにした。

TEMでは実用的な凹レンズを作製できないために、光学顕微鏡のように凸レンズと凹レンズを組み合わせて球面収差を取り除くことができない。このため、TEMの像分解能はその波長によって決まる回折収差に因る原理的な像分解能に比べて約100倍も低い。（光学顕微鏡では球面収差が完全に取り除かれるので、その像分解能は可視光の波長程度と原理的分解能に近い。）この問題を解決するために電子線ホログラフィーが考案されたが、電界放射型電子線源程度の輝度ではTEMの像分解能を向上させるには不十分である。本研究で開始した光電効果を利用した超高輝度電子線源が実用化されれば、TEMの分解能は現在の1 Åから0.01 Åにまで向上することが期待される。また、電子線ホログラフィーによる磁束量子の観察¹⁴⁾の精度もこの新型電子線源により格段に向上する。この新型電子線源がX線発生装置、電子線加速器等の超高輝度電子線源として実用化された場合の効果は計り知れず大きいことが期待されることは言うまでもない。

本研究で開発・作製した装置を用いて、11年度からの人当研究費研究課題「高量子効率物質の被覆とTEM用ホトカソードの光電子放出特性に関する基礎的研究」において、この新しい電子線源の実用化のために必要な基礎研究を行っている。

5 結 言

核融合炉用高温超伝導コイルを開発するためには、低温での酸化物高温超伝導体の高分解能像の撮影を行う必要がある。しかし、低温におけるTEMの撮影分解能は、温度制御の不安定性に因る試料の微動（ドリフト）と冷却に用いる液体ヘリウムの循環・蒸発に因る試料の振動のため、室温観察に比べて約10倍以上も低下する。本研究では、この問題を解決して低温でのTEMの撮影分解能を室温レベルにまで向上させることを主目的とし、様々な技術開発を行った。試料のドリフトの問題は、TEM像の短時間撮影、特殊な画像処理及びTEMの偏向電磁石のコンピュータ制御によって、試料が低温でドリフトしていても鮮明な高分解能像を得るための技術開発を行い、その解決を図った。ドリフト対策としては、短時間の撮像を可能とする「高速撮像式CCD

カメラシステム」、「高速画像処理装置」及び「画像のシフト加算処理用ソフトウェア」を開発した。これによって、短時間撮影を連続的に行って得られる複数枚のTEM像の「シフト加算処理」（互いに位置ずれている複数枚TEM像を互いにシフト後に加算して画質を向上させる処理）により、低温でドリフトしている試料から鮮明な格子像を撮影することに成功した。さらに、TEMの像微動用偏向（イメージシフト）用電磁石をコンピュータ制御し、TEM試料がドリフトしていてもTEM像そのもののドリフトを抑制するためのソフトウェア等を開発し、速くドリフトしている試料からでも高分解能像を撮影できるようにした。また、試料の振動対策のため、従来のヒーターによる温度制御に替わり、試料の冷却に用いる液体ヘリウムの循環（流れ）の開閉を行いその時間間隔から温度を制御する方法を新たに開発した。この方法を用いると、液体ヘリウムの流れが停止している間は、試料の振動が抑制され、高分解能像の撮影が可能となった。この方法では、低温ほど温度変動が大きくなり、試料のドリフト速度が速くなるために、レーザー照射による温度制御の方法を開発し、これを併用することで温度変動を小さくした。また、従来TEM試料の温度を正確に測定できなかったが、細い熱電対を試料に直接接触させて温度を測定するための装置開発も合わせて行った。これらの撮影分解能向上のために開発した様々な方法を用いることにより、低温でのTEMの撮影分解能を室温レベルにまで向上させることに成功した。

本研究では、電子回折による解析技術の向上を図るとともに、電子回折法を用いた低温での酸化物高温超伝導体の格子異常等の研究も行った。まず、電子回折強度から酸化物高温超伝導体の規則度を測定するためのソフトウェアを開発した。また、 Bi2212 単結晶について、収束電子回折法を用いて低温での格子定数の測定を行った結果、約200～230 Kの温度範囲で格子定数が温度とともに不規則に変化していた。X線回折実験でも、ほぼ同じ温度範囲（約210～215 K）で同様な格子定数の温度依存性の異常が認められた。このような低温での格子異常は酸化物高温超伝導体に特有な現象であり、その超伝導発現機構を解明する上で重要な現象として注目される。また、カルコゲナイドスピネル構造を有し約230 Kで金属－半導体の相変態を生じる CuIr_2S_4 について、低温での電子回折実験を行った。その結果、 $T_c \sim 230$ K以下で超格子反射を示す回折斑点を観察し、CBEDの解析から室温で立方晶であった結晶構造が230 K以下で正方晶へ変化し、低温相では双晶構造が認められるなど有用な情報を得た。

本研究では、短時間撮像による高分解能化を図る過程で、超高輝度電子線源となる可能性のある光電効果を利用した新方式の電子線源のアイデアを得た。2年間の文献調査と思考実験の後、このアイデアを実現するための装置開発を開始した。すなわち、「フィラメント照射用レーザー装置」、

「レーザー集光照射実験装置」, 「レーザー照射型電子銃」等を開発・作製した。また, 可視光の光電効果による電子放出効率 (量子効率) の高いCs₃Sb等のアルカリハライドは化学的に活性化ため, これを陰極先端部に被覆するための特殊な装置やレーザー照射部の効果的な冷却方法を考案し, この新型電子線源が電界放射型電子線源等の従来の電子線源の輝度を遙かに上回る超高輝度電子線源となる見通しを得た。これにより, 将来TEMの像分解能が現在の1 Åから0.01 Åに引き上げられる可能性がでてきた。

参 考 文 献

- 1) 「核融合研究開発の推進について」(平成4年5月18日) 原子力委員会核融合会議
- 2) B.H.Toby, T.Egami, J.D.Jorgensen and M.A. Subramanian, Pys. Rev. Let., **64**(1990)2414
- 3) J.Mustre de Leon, S.D.Contradson, I.Bastistic and A.R.Bishop, Pys.Rev.Lett., **65**(1990)1675
- 4) T.Haga, K.Yamaya and Y.Abe, Pys.Rev.B, **41**(1990)826
- 5) L.Sun, Y.Wang, H.Shen and X.Cheng, Pys.Rev.B, **38** (1988)5114
- 6) M.Arai, K.Yamada, S.Hosoya, A.C.Hannon, Y.Hidaka, A.D.Taylor and Y.Endo, Bull. Electrotech. Lab. **58**, (1994) 22
- 7) 藤田敏三, 前野悦輝, 中村文彦, 応用物理, **61**(1992), 444
- 8) J.Ye and K.Nakamura: Pys. Rev. B, **50**(1994)7099
- 9) D.M.Bird and Q.A.King: Acta. Cryst., **A46**(1990)202
- 10) A.Weickenmeier and H.Kohl: Acta. Cryst., **A47**(1991) 590
- 11) N.H.van Maaren, G.M.Schaeffer and F.K.Lotgering, Phys. Lett. **25A** (1967) 238
- 12) S.Nagata, T.Hagino, Y.Seki and T.Bitoh, Pysica **B194-196** (1994) 1077
- 13) L.R.Danielson, C.Lee and P.E.Oettinger, Application of Surface Science, **16** (1983) 257
- 14) 外村彰, 応用物理, **63** (1994) 222

研 究 発 表

(口頭)

- 1) Development of CCD Camera System for On-line and Precise Measurement of Electron Diffraction Intensities and its Application to the Investigation of Ordering of Ordering in Cu₃Au Alloy, Kimoto, T. and Saito, T., 第13回国際電子顕微鏡学会, 6.7
- 2) CCDカメラを用いた電子線回折強度測定による長範囲規則度導出システムの開発, 木本高義, 竹田寿之, 孫威, 信田重成, 日本金属学会, 7.4
- 3) 電子回折強度測定法を用いた長範囲規則度導出システムの開発と規則化過程に関する基礎研究への応用, 木本高義, 竹田寿之, 孫威, 信田重成, 日本電子顕微鏡学会, 7.5
- 4) 電子回折強度から求めたCu₃Au及びB添加したNi₃Al合金の粒界近傍における規則度, 木本高義, 竹田寿之, 日本結晶学会, 7.10
- 5) Application of a High-Speed CCD Camera with MCP to TEM Imaging of (Bi,Pb)₂Sr₂Ca₂Cu₃O₁₁ at room and Low-Temperatures, 木本高義, 孫威, 日本金属学会, 7.12
- 6) Larger Single Crystal Bi₂212 Prepared by Floating Zone Method: High-Resolution Electron Microscopy and Low-Temperature Electron Diffraction, 孫威, 木本高義, 茂筑高士, 門脇和男, 日本金属学会, 7.12
- 7) Order Parameter Near Grain-Boundary in Cu₃Au and B-Doped Ni₃Al Alloys Determined from Electron Diffraction Intensities, 木本高義, 竹田寿之, 大嶋建一, 日本金属学会, 7.12
- 8) CCDカメラを用いた電子回折による長範囲規則度の測定, 木本高義, 日本金属学会分科会シンポジウム, 8.1
- 9) Improvement of Low-Temperature TEM Imaging of (Bi,Pb)₂Sr₂Ca₂Cu₃O₁₁ with High Speed CCD Camera, 木本高義, 孫威, 第6回アジア・太平洋電子顕微鏡学会, 8.7
- 10) HREM and Low-temperature Electron Diffraction on Studies of the Bi₂212 Single Crystal Grown by Floating Zone Method, 孫威, 木本高義, 茂筑高士, 第6回アジア・太平洋電子顕微鏡学会, 8.7
- 11) Long-range Order Parameter Near Grain Boundary in Cu₃Au and B-Doped Ni₃Al Determined from Electron Diffraction Intensities Detected by CCD Camera, 木本高義, 竹田寿之, 第6回アジア・太平洋電子顕微鏡学会, 8.7
- 12) Floating Zone 法によって作製したBi₂212単結晶の高分解能電子顕微鏡観察と低温における電子回折, 孫威, 木本高義, 茂筑高士, 日本電子顕微鏡学会, 8.5
- 13) ドリフト試料を高速撮像用CCDカメラで短時間連続撮影した電子顕微鏡像のシフト加算処理によるS/N比の向上, 木本高義, 川守田美子, 孫威, 日本電子顕微鏡学会, 8.5
- 14) 低温での高分解能電子顕微鏡観察のための高速撮像用CCDカメラシステムと液体ヘリウムの流量制御器の開発及びBi₂223の格子像観察への応用, 木本高義, 孫威, 丸野正, 家永勝治, 日本電子顕微鏡学会, 8.5
- 15) 電子顕微鏡によるCuIr₂S₄の低温での相変態に関する研究, 木本高義, 孫威, 古林孝夫, 松本武彦, 永田正一, 日本金属学会, 97.9
- 16) 電子顕微鏡によるCuIr₂S₄の低温構造相転移に関する研究, 木本高義, 孫威, 古林孝夫, 松本武彦, 永田正一, 日本結晶学会, 97.11

- 17) 低温での電子顕微鏡の高分解能化のための技術開発,
木本高義, 川守田美子, 日本金属学会, 98.9

(誌上)

- 1) Development of CCD Camera System for On-Line and Precise Measurement of Electron Diffraction Intensities and its Application to the Investigation of Ordering of Ordering in Cu_3Au Alloy, Kimoto, T. and Saito, T., Proc. 13th Int. Cong. on Electron Microscopy, (1994), 7
- 2) C C D カメラを用いた電子回折による長範囲規則度の測定, 木本高義, 最新の電子顕微鏡技術で探る材料の構造と物性, 日本金属学会, (1996), 33
- 3) 高速撮像式 C C D カメラシステムー画像処理等を用いた低温での T E M 像分解能の向上ー, 木本高義, 高速・高感度・高解像度の電子撮像技術, 日本電子顕微鏡学会, (1996), 7
- 4) Improvement of Low-Temperature TEM Imaging of $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{11}$ with High Speed CCD Camera, Kimoto, T. and Sun, W., Proc. 6th Asia-Pacific Conf. on Electron Microscopy (1996), 79
- 5) HREM and Low-temperature Electron Diffraction on Studies of the Bi2212 Single Crystal Grown by Floating Zone Method, Sun, W., Kimoto, T. and Mochiku, T., Proc. 6th Asia-Pacific Conf. on Electron Microscopy (1996), 189
- 6) Long-range Order Parameter Near Grain Boundary in Cu_3Au and B-Doped Ni_3Al Determined from Electron Diffraction Intensities Detected by CCD Camera, Kimoto, T. and Takeda, T., Proc. 6th Asia-Pacific Conf. on Electron Microscopy (1996), 85
- 7) High-Resolution Electron Microscopy and Low-Temperature Electron Diffraction Studies of a Bi2212 Single Crystal Grown by the Floating Zone Method, Sun, W., Kimoto, T. and Mochiku, T., J. of Superconductivity, 10 (1997), 649
- 8) Development of High-Speed CCD Camera System for Improvement of TEM Image Resolution at Low Temperatures, Kimoto, T. and Kawamorita, Y. Ultramicroscopy, to be published

特 許

- 1) LASER-IRRADIATION ELECTRON GUN, Kimoto, T., オランダ国特許 No.1002246, 1998.7 登録
- 2) 電子顕微鏡システム, 木本高義, 日本国特許第 3020157 号, 平成 12 年 1 月 14 日登録

ビスマス系酸化物超伝導線材の粒界構造制御

重点基礎研究
第1研究グループ
熊倉浩明 藤井宏樹 北口 仁 松本 明善 戸叶一正
平成10年度

要 約

高濃度鉛添加ビスマス系超伝導体は単結晶では非常に優れた特性が得られるが、線材においては鉛に富む化合物 (Ca_2PbO_4) の粒界偏析のために、臨界電流密度が大幅に低下するという難点がある。本研究では、まずこの Ca_2PbO_4 の安定性を調べ、その結果に基づいて高温からの急冷により Ca_2PbO_4 相の粒界偏析の抑制を試みた。その結果、偏析が抑制されて結晶粒間の結合が強化され、臨界電流密度の改善が得られた。

1. 緒言

ビスマス系酸化物超伝導線材においては、結晶粒同士の結合を強固にし、粒間を流れる超伝導電流密度 J_c を高めてやる事が極めて重要である。粒間の結合を強くするには、結晶粒の方位を揃えてやる事が重要であり、この結晶粒の配向化により、かなり高い J_c が達成されている。また、熱処理中の酸素分圧を高めてやることにより、結晶粒界に存在するアモルファス相の頻度が低下し、これによっても J_c が向上することがわかっている。最近ビスマス系の $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ (Bi-2212) 単結晶においては、ビスマスを高濃度の鉛で置換すると高温での J_c がかなり大幅に向上することが報告され注目される。この鉛置換を線材に適用する研究もいくつか行われているが、上述の配向化や酸素熱処理を施しても線材の J_c が逆に大幅に低下してしまう。これは、線材においては結晶粒界に非超伝導酸化物である Ca_2PbO_4 が析出し、これが結晶粒同士の結合を大幅に低下させて結晶粒間に超伝導電流が流れるのを阻止するためと考えられる。

そこで本研究ではまず、バルク焼結試料を用いて Ca_2PbO_4 の安定領域を調べ、その結果に基づいて、Pb置換 Bi-2212/Ag厚膜テープ線材における粒界の結合特性を改善させる作製プロセスについて検討した。

2. バルク材

最初に、通常の粉末焼結法によりバルク試料を作製した。 $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ ((Bi,Pb)-2212) の組成において、 $x=0.2$ となるように原料を調製し、大気中、1053K で仮焼後、1113K で焼成した。Bi-2212 における Pb の置換量は、酸素分圧 (P_{O_2}) や温度によって影響される事が知られているので、得られた (Bi,Pb)-2212 粉末を、種々の P_{O_2} 、温度の下で20時間アニールし、急冷した。X線回折の結果、アニール前の粉末には、 Ca_2PbO_4 相は見られなかったが、873K 以上のアニールで Ca_2PbO_4 の X線回折ピークが現れ始め、さらに高温では、

温度が高くなるにつれてこのピークが小さくなり、最後には消失した。これに対応して、EDSによる組成分析から、高温では Bi-2212 相における Pb 置換量が増加していることが確認された。図1には、 $P_{\text{O}_2}=0.21\text{atm}$ および $P_{\text{O}_2}=1\text{atm}$ でアニールし、急冷した場合の X線回折パターンを示す。 $P_{\text{O}_2}=0.21\text{atm}$ の場合1083K のアニールでは Ca_2PbO_4 に対応するピークがわずかに認められるが、1113K では完全に消えているのがわかり、高温で Ca_2PbO_4 は不安定であることがわ

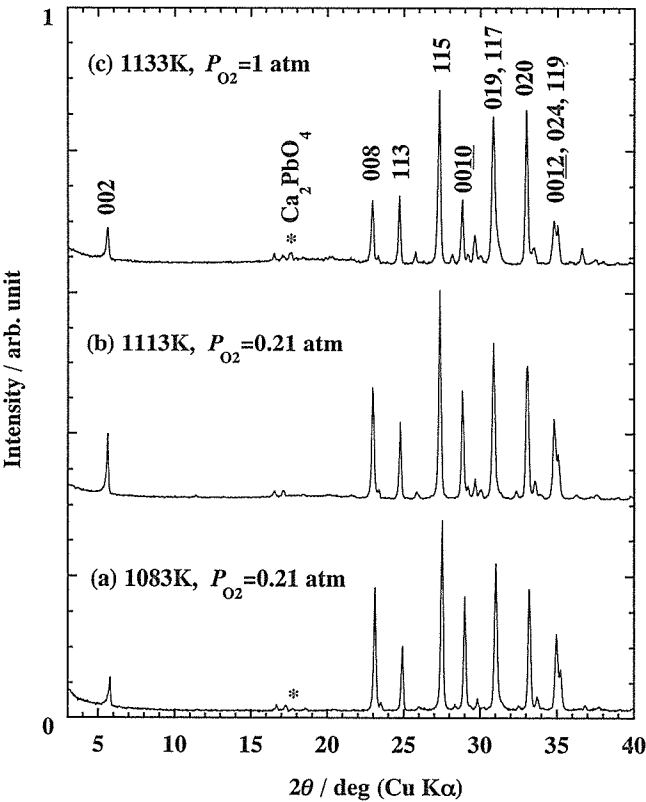


図1 種々の温度で20時間アニールした $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ バルク試料の X線回折パターン
酸素分圧 P_{O_2} は 0.21atm ならびに 1atm とした。

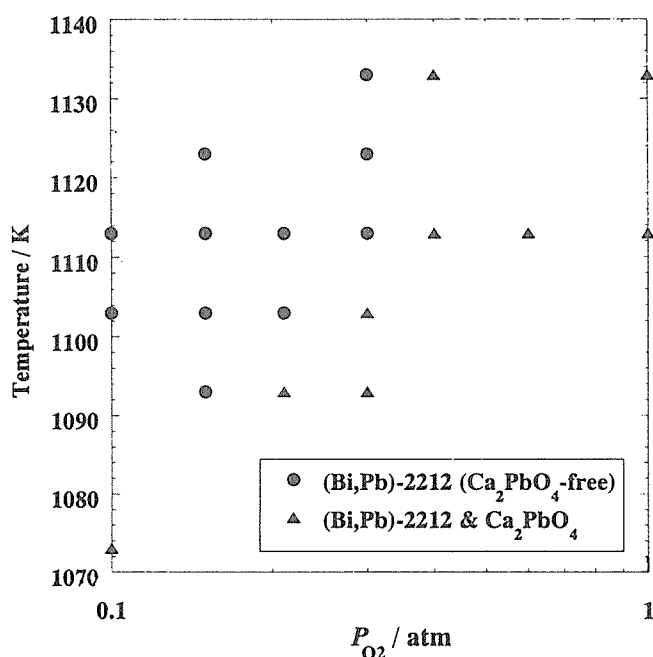


図2 種々の酸素分圧 P_{O_2} 、温度下での Ca_2PbO_4 の生成領域

かる。しかしながら $P_{O_2}=1\text{atm}$ の場合は、1133Kの高温においても Ca_2PbO_4 のピークが明瞭に認められ、酸素分圧が高くなると Ca_2PbO_4 が安定化することがわかる。図2には、このようにしてX線回折で調べた、種々の P_{O_2} 、温度の下での Ca_2PbO_4 の生成領域を示す。 Ca_2PbO_4 は低温、高 P_{O_2} 下で安定であり、粒界への Ca_2PbO_4 の析出を抑制するには、高温、低 P_{O_2} 下で試料を作製し、800K程度まで急冷することが有効であると考えられる。

3. 線 材

次に(Bi,Pb)-2212/Ag厚膜テープをいわゆるディップコート法により作製した。粉末焼結法で(Bi,Pb)-2212粉末を作製し、これにバインダー、分散剤、溶媒を加えてペーストを得た。このペーストを、銀基板テープ上に50 μm 程度の厚みになるように均一に塗布し、Bi-2212/Ag線材の通常の熱処理である冷却速度5K/hでの部分熔融-徐冷熱処理を施した。上記バルク試料で得た結果に基づいて、 $P_{O_2}=0.21\text{atm}$ の下で、徐冷終了温度(T_{end})=1,103Kから、(A)炉冷(fc)、(B)急冷(rc)、及び(C) $T_{\text{end}}=1083\text{K}$ から炉冷(fc)の、3種類の熱処理を行った。こうして得られたBi-2212厚膜をX線回折で調べたところ、いずれもc軸配向しているのが確認された。

図3に、これらの試料の交流帯磁率の振幅依存性を示す。(C)、(A)、(B)の順に超伝導遷移の振幅依存性が小さくなっていく事がわかる。交流帯磁率の振幅依存性は、結晶粒の結合性を反映しており、振幅依存性が小さいほど結合特性は良好である。図2により、熔融状態からの徐冷が終了する温度(1,103K)では Ca_2PbO_4 は認められないが、(A)ではその後の徐

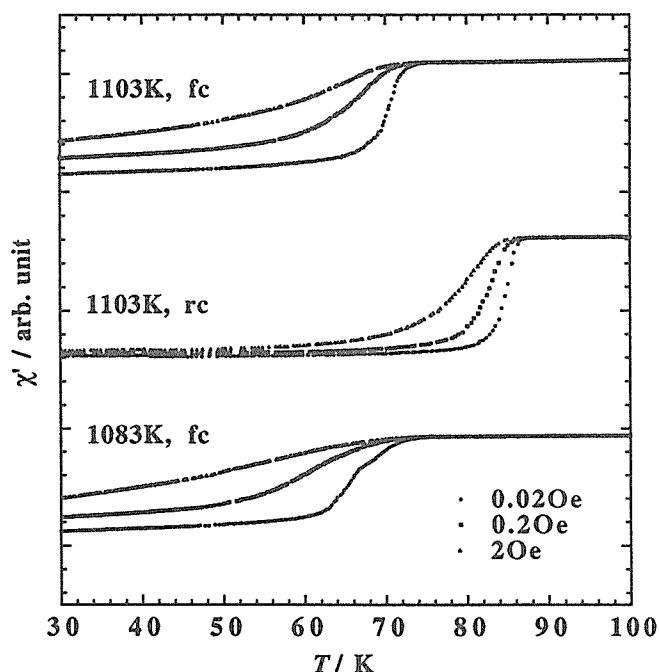


図3 (Bi, Pb) -2212/Ag厚膜の交流帯磁率の実数部の振幅依存性

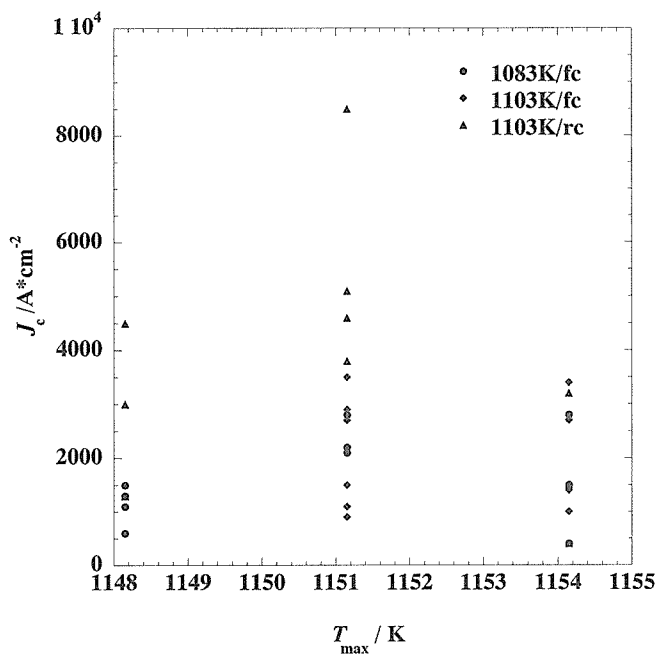


図4 炉冷ならびに急冷した $Bi_{1.8}Pb_{0.2}Sr_2CaCu_2O_y$ /Agテープの4.2K, 7Tにおける J_c 。横軸は徐冷開始温度 T_{max} 。

冷によって Ca_2PbO_4 が粒界に析出してくるのに対して、(B)では急冷によって Ca_2PbO_4 の粒界析出が抑制され、粒界結合特性が向上すると考えられる。

図4に(A),(B)(C)の熱処理を行った三つの試料の4.2K, 7Tにおける抵抗法による J_c を示す。ただし、徐冷前の部分溶

融状態の温度 $T_{\max}$ は 1148K、1151K、1154K とした。これからわかるように J_c 値にはかなりバラツキがあるものの、炉冷した試料(A)、(C)で $2,000\text{A}/\text{cm}^2$ 前後であるのに対し、急冷試料(B)ではこれらより 2 倍程度高く、最高は J_c が $8,000\text{A}/\text{cm}^2$ 以上と、急冷することにより大幅に向上するのが確認された。図 5 には、 $T_{\max}=1151\text{K}$ の三つの試料(A)、(B)、(C)についてゼロ磁界で規格化した場合の J_c の磁界依存性を示す。急冷をした試料(B)は、炉冷をした試料(A)、(B)よりも J_c の磁界依存性が小さいが、これは急冷をした試料では炉冷した試料に比べて Ca_2PbO_4 の粒界析出量が小さく、それだけ粒間結合が強固になって磁界依存性が改善されたものと考えられる。

以上の研究結果から、Pb 置換 Bi-2212/Ag テープ線材において Ca_2PbO_4 の粒界析出による J_c 特性の劣化を防ぐには、高温からの急冷が有効であることが明らかとなった。

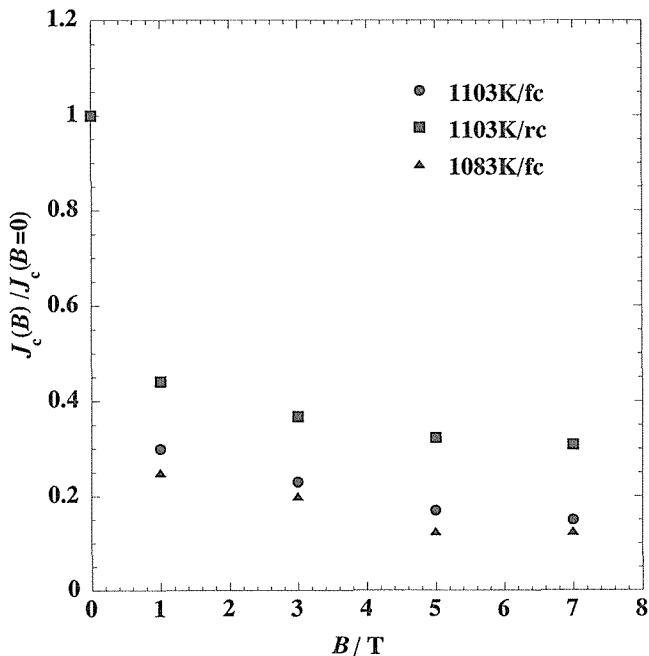


図 5 炉冷ならびに急冷した $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y/\text{Ag}$ テープの 4.2K における J_c の磁界依存性。

4. 結 言

本研究において高温からの急冷により粒界への Ca_2PbO_4 相の偏析を抑制し、これによって結晶粒間の結合を強化して臨界電流密度を改善することに成功した。臨界電流密度の値そのものはまだ実用レベルには達していないが、鉛添加 Bi-2212 線材の問題点を解決する手がかりを得たと考えられ、現在さらに J_c を改善すべく研究を進めている。

参 考 文 献

1) H. Kumakura, H. Kitaguchi, K. Togano and N. Sugiyama,

J. Appl. Phys. **80**(1996)5162.

2) H. Fujii, H. Kumakura, H. Kitaguchi, K. Togano, W. Zhang, Y. Feng and E.E. Hellstrom, IEEE Trans. Appl. Supercond. **7**(1997)1707.

3) H. Miao, H. Kitaguchi, H. Kumakura and K. Togano, Physica **C298**(1998)312.

4) H. Fujii, H. Kumakura and K. Togano, J. Mater. Res. **14**(1999)349.

研 究 発 表

(口頭)

Pb 置換 Bi-2212/Ag 厚膜の組織と超伝導特性、藤井宏樹、菱沼良光、北口 仁、熊倉浩明、戸叶一正、第 60 回低温工学・超伝導学会 1999 年 6 月

(誌上)

Microstructure and superconducting properties of Pb substituted Bi-2212/Ag tapes, H. Fujii, Y. Hishinuma, H. Kitaguchi, H. Kumakura and K. Togano, Physica C (in press)

高温超伝導体の構造とメカニズムの解明

第一研究グループ	平田 和人、茂筑 高士、 竹屋 浩幸、戸叶 一正、 立木 昌*
計算材料研究部	胡 曉、
日立製作所基礎研究所	小野木 敏之、菅野 量子、
東京大学物性研究所	松田祐司、
東北大学金属材料研究所	小山 富男、
筑波大学物理系	大橋 洋士
平成8年度～平成10年度	

要 約

酸化物高温超伝導体はその結晶構造に由来して電磁場中で特有の超伝導特性を持つ。本研究では、酸化物高温超伝導体の結晶構造に由来した特異な超伝導特性を、計算機シミュレーションにより解析する。このために、超伝導状態のモデル化、スーパーコンピュータ上での数値計算アルゴリズム、プログラムの開発を行う。そして、高温超伝導体本来の磁束線のピンニング機構を解明し、かつ、応用材料としての超伝導特性を向上させるために仮想的な欠陥を導入し、ピン止め力の強い超伝導体の条件を見出すこと、さらに、酸化物高温超伝導体の特有の現象であるジョセフソンプラズマ現象などを解明し、デバイスへの基礎を確立する。

1. 緒 言

酸化物高温超伝導体の発見は、その超伝導転移温度が液体窒素温度を超えたことによって、社会に大きなインパクトを与えた^{1,2)}。しかしながら、高温超伝導体の物理的特性にはそれ以上の非常に興味深い現象を秘めていることが高品質な単結晶を育成し、物理特性を測定することによって明らかとなってきた。特に、高温超伝導体が有する層状性結晶構造は超伝導層と非超伝導層から構成されていることから、超伝導状態に異方性を生じさせ、かつ、超伝導体そのものにジョセフソン接合を内在させる原因になっている。高温超伝導体の異方性は長所、短所を生み出している。応用上、特に重要である、臨界電流密度に関しては、磁場が高温超伝導体の超伝導層に平行にかけられたときには磁場の影響は少なく、磁束線の固有ピン止め効果が層状構造によって強められ、極低温で数百テスラ以上の磁場中でも有限な臨界電流密度を有することが予想されている。逆に、超伝導層に垂直にかけられたときには磁場の増加とともに著しい減少を示す。これは材料自体に粒界の制御などの材料学的に未解決な問題があるものの、高温超伝導体そのものに潜む本質的な性質も重要な因子と考えられる。

高温超伝導体の中でも最もクリーンな系として知られている $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-x}$ (Bi-2212) 単結晶は異方性が強く、磁場が垂直にかけられたときの磁氣的な相図はこれまでの金属系超伝導体とは全く異なる様相を示す。混合状態の大部分は磁束線の液体状態で占められ、応用上重要な不可逆曲線は 20 K から 30 K の低温領域でのみ立ち上がり、高温領域で

は非常に小さな磁場領域 (数十ミリテスラ) にある。この混合状態の大部分を占める磁束線の液体状態は磁束線の統計的な熱揺らぎが大きく、系が超伝導状態であっても臨界電流密度はゼロであり有限な抵抗を発生する。不可逆曲線自体は欠陥などによる磁束線のピン止めによって決まる便宜的・人工的な境界線であるが、応用上、臨界電流密度を決定するという重要な意味をもっている。高温超伝導体の応用にはこの不可逆曲線を高磁場、かつ、高温領域へと引き上げるために磁束線のピン止め中心を探索することが重要であるが、その基礎として高温超伝導体そのものの磁氣的性質を求めることも高温超伝導体の基底状態という意味で解明しなければならない。

高温超伝導体が有する本質的な特性を知るためには、実験的には結晶欠陥のできる限り少ない高品質な単結晶を作製しその特性を測定することで可能となるが、現実問題として高品質な単結晶作製には限界がある。高温超伝導体の二次元的な超伝導的性質を求めるには高温超伝導体をモデル化し、計算機シミュレーションにより解析・検討することが理想的な結晶性を仮定できることから有力な手段となる。しかしながら、高温超伝導体内の磁束線のように系の熱的揺らぎが大きい場合、大規模な計算を行わなければ、系の揺らぎを十分に取り入れた諸物理量の統計を取り扱うことはできない。そこで、スーパーコンピュータを用いたシミュレーションが必要となり、かつ、実際に計算を行う場合に求める物理量によって計算モデルを取捨選択しなければならぬ。計算のモデルにはスピン系の解析で良く知られている XY モデル、或いは、超伝導状態の古典的な解析としての

London-Maxwell モデルなどがある。また、金属系超伝導体と非超伝導体とを積層した層状構造材料の超伝導状態をモデル化した、Lawrence-Doniach モデルが知られている。これらのモデルを高温超伝導体に適用し、モンテカルロ法や分子動力学的法などの数値計算手法を用いて高温超伝導体における混合状態の本質的な特性を解明することが可能になると考えられた。

さらに、計算機シミュレーションでは磁束線のピン止め中心として仮想的な“欠陥”を導入することも可能であり、種々の形状やピンニング力を有する広い意味での“欠陥”についてその物理特性への影響が解析可能である。このような仮想的な欠陥を理想的な結晶性を有する高温超伝導体に導入することにより、臨界電流密度の向上を目指した高温超伝導体の材料設計をすることができると考えられた。かつ、実際に作製された単結晶にこれらの欠陥を導入し特性を評価することで計算へのフィードバックが可能になり、磁束線のピン止め機構の解明へと繋がるものと考えられた。

高温超伝導体でもう一つの重要なことは、単結晶に内在する、非超伝導層を挟んで超伝導層間に生ずるジョセフソンの結合である。固有ジョセフソン接合は P. Müller 等によって 1991 年に Bi-2212 単結晶で初めて検証された³⁾。さらに、高温超伝導体の固有ジョセフソン接合は単なる一つのジョセフソン接合の多接合系ではなく、個々のジョセフソン接合が互いに相互作用を及ぼし合って、ジョセフソンプラズマを生ずることが立木等によって、1995 年に理論的に予測された⁴⁾。これは超伝導層に垂直方向の、超伝導粒子のコヒーレンス長が高温超伝導体では数 Å しかなく、遮蔽効果が十分でないことに起因している。ジョセフソンプラズマの存在の実験的な検証は内田等による光学測定により既に $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 単結晶で行われていた⁵⁾。そして、松田等により Bi-2212 単結晶での、マイクロ波の共鳴吸収測定で直接その存在が確認された⁶⁾。ジョセフソンプラズマの存在は高温超伝導体特有の現象であり、超伝導粒子の集団的な素励起状態である。高温超伝導体の超伝導のエネルギーギャップが大きいと、ジョセフソンプラズマは超伝導体内に減衰することなく、安定に存在しうる。ジョセフソンプラズマの周波数は数テラヘルツにも達することが予測されており、これまで半導体で達成された発振周波数を遙かに凌ぎ、高速通信や大量情報伝達への分野で革新的な素子に成り得る可能性を秘めている。ジョセフソンプラズマ現象は基本的に非線形な現象であり、解析的に現象を解明することが殆ど不可能であり、スーパーコンピュータなどを用いた大規模な数値計算により現象を解明することが不可欠であると考えられた。

このように高温超伝導体には非常に新規な現象が存在する可能性があり、実験による現象解明だけでは高温超伝導体の本質に迫ることは不十分であると考えられた。計算機シミュレーションを用いた解析と実験結果の解析とを平行

して行い、かつ、相補的に現象を解明することで高温超伝導体の応用を促進させることが可能になると考え、本研究を遂行した。

2. 研究目的

酸化物高温超伝導体は、超伝導層と非超伝導層とから成る結晶構造に由来して、電気的、磁気的特性に非常に特異な振る舞いが観測されている。この結晶構造と結晶自体の組成は磁束線のピンニング特性に密接に関連し、応用上重要な臨界電流密度やジョセフソンプラズマ共鳴の特性を定めている。本研究の目的は、多様な結晶構造と磁束線のピンニング、プラズマ共鳴の関係を定性的かつ定量的に解明し、異方性やピンニング力の制御によって、臨界電流密度の高い高温超伝導体材料を設計する指針を与えること、そして、超伝導体内部の磁束線状態に依存するジョセフソンプラズマ共鳴特性を計算機シミュレーションにより解明することにある。本研究は臨界電流密度等の応用上重要な特性の向上を目指し、高品質な単結晶の特性を評価することにより得られた高温超伝導体本来の性質を、計算機シミュレーションを通して理論的に解析する。このための、超伝導状態のモデル化、スーパーコンピュータ上での数値計算アルゴリズム・プログラム開発を行い、種々の物理量を定量的に計算した結果を実験値と総合的に比較、検討する。これにより、高温超伝導体の電場、磁場中での超伝導状態を明らかにする。

3. 研究方法

本研究制度は官民共同の研究体制をとり、実験グループと数値計算解析グループとに別れ、相互の連携を密接に保ちながら研究を遂行することが重要と考えられた。そこで、実験グループは、高品質単結晶の作製を金属材料技術研究所が受け持ち、結晶の特性評価として、磁気的特性を金属材料技術研究所、そして、ジョセフソンプラズマ共鳴吸収測定を東京大学物性研究所とで分担した。また、高温超伝導体への人工的な欠陥の導入として、重イオン照射による柱状欠陥を、東京工業大学と理化学研究所、フランスのエコールポリテクニックのグループに依頼した。さらに、数値計算グループは、高温超伝導体の結晶構造が銅-酸素原子面(CuO_2)から成る二次元超伝導面が固有ジョセフソン接合によって結合した超伝導多層膜と見なせることに着目し、Lawrence-Doniach モデルに基づくモンテカルロシミュレーションを日立製作所基礎研究所が担当し、柱状欠陥を導入した場合、或いは、点状欠陥を人工的に導入した場合の磁気的な相図、動力学特性の数値計算を行った。また、XY モデルによる磁気的な相図のモンテカルロシミュレーションを金属材料技術研究所、超伝導状態の集団励起モードのモンテカルロシミュレーションを筑波大学、London-Maxwell モデルに基づいた固有ジョセフソン接合系の分子動力学法を東北大学金属材料研究所がそれぞれ担当し、実験グループとの密接な

連携を保ち、数値計算条件の厳密化と実験値との対比を行い、計算結果と実験結果とを比較しながら現象の解析を行った。

4. 研究成果

4.1 磁束線格子融解現象 - 一次転移の証明

高温超伝導体の c 軸に平行 (超伝導層に垂直) な磁場を印加した場合、外部磁場は量子化された磁束線 (渦糸) の形で第 2 種超伝導体の内部に侵入する。極めてクリーンな超伝導体、すなわち、欠陥の少ない単結晶では多数の磁束線が低温でアブリコソフ三角格子を組むことが知られている。しかしながら、超伝導転移温度が高く、二次元的異方性の大きい高温超伝導体では熱揺らぎの効果が高温領域で顕著となるため、磁束線三角格子 (固体状態) はある温度 T_m 以上で熱的に融解する可能性が実験的^{8,9)}、理論的に指摘されていた。 T_m 以上の温度では磁束線はちょうど高分子液体のような磁束線の液体となっており、ピンニングが働かず、その結果として臨界電流密度がゼロとなる。この磁束線格子の熱融解転移現象が高温超伝導体の応用上の障害となっているため、融解転移の統計力学的性質 (相転移の証明や転移の次数) を理論的に解明することが、高温超伝導体発見当初から極めて重要な研究課題となっていた。しかし、従来の解析手法はリンデマン則のような経験則や小規模系 (磁束線数が数十本程度) でのシミュレーション (計算時間 10 万モンテカルロ・ステップ) に限られていたため、不純物や欠陥等の全くない理想的な系においてさえもその理論的帰結は不十分とされていた⁹⁾。

そこで、胡・立木 (金材技研) 等のグループは、欠陥のない理想的な高温超伝導体を対象に、欧米を中心に盛んに研究されてきた、いわゆる「フラストレートした XY モデル」を独自に開発した。高度にベクトル化されたモンテカルロ・アルゴリズムを新たに開発することにより、大規模系 (磁束線数 100 本) でのシミュレーション (計算時間 400 万モンテカルロ・ステップ) にわたるコンピュータシミュレーションを実行することが可能となった。その結果として、磁束線格子から液体状態への熱的融解現象が、 T_m で比熱にデルタ関数的増大を伴った「一次相転移」によって起こるという決定的な数値的証拠を得た (図 1 参照)¹⁰⁾。この計算によって得られた比熱のデルタ関数的増大は高品質な $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 単結晶を用いた精密な測定によって確認されており、実験観測値との非常に一致を見ている。

また、数値計算によれば、一次転移は超伝導面内の磁束線配位秩序 (三角格子) と面間方向の線状秩序が同時に消失することが原因と考えられている。このとき、高温側の磁束線液体は、層間の超伝導コヒーレンスも消失した、いわゆる、「デカップル液体」として存在する可能性が示唆された。実験では磁束線の層間コヒーレンスを、ジョセフソンプラズマ共鳴という新しいプローブによって極めて精密に測定す

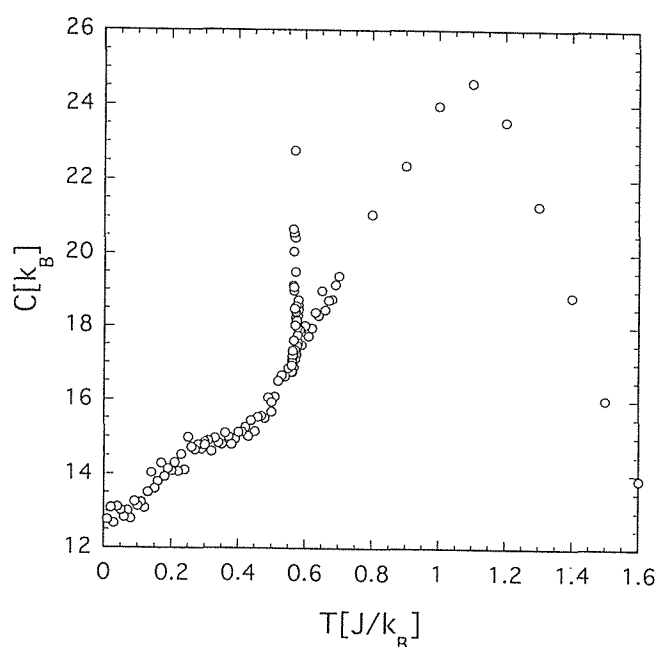


図 1 XYモデルを用いたモンテカルロシミュレーションによって求められた一磁束線、一層当たりの比熱の温度依存性。デルタ関数的な比熱の飛びが観測されており、一次の相転移であることを示している。

ることができる⁹⁾。そこで、松田・平田等の実験グループは、欠陥の少ない高品質な Bi-2212 単結晶を用い、プラズマ共鳴周波数 ω_p の温度 (T)-磁場 (B) 依存性を系統的に測定した。その結果、磁化測定から得られた磁束線格子融解曲線直上から高温側の広い温度領域で、デカップル液体として理論的に期待される振る舞い: $\omega_p \propto 1/TB$ を見出した (図 2 参照)。このことから、磁束線格子の融解現象が、いわゆる、固体から液体への単なる融解ではなく、磁束線格子からパンケーキ渦のガス状態への「昇華」であることを実験的に突き止めた¹²⁾。

さらに胡等¹³⁾、そして、Schafranju^{K14)} 等は、外部磁場を超伝導層に平行に印加した場合の磁束線構造についても解析した。これまでは超伝導の異方性に基づいて磁場侵入長が異なることから、超伝導体を貫くジョセフソン渦糸格子は c 軸方向に潰れ、面方向に延びた三角格子と考えられていた。一つのジョセフソン磁束線の構造は走査 SQUID 顕微鏡観察により、最近、Kirtley 等によって明らかとなったが¹⁵⁾、ジョセフソン磁束線の分布はこれまでの予想とは全く異なった、結晶の c 軸方向に波打った、モザイク型の格子を組むこと (図 3)、そして、高温ではそのモザイク型格子が二次相転移により融解することを新たに見出した。平田等の実験グループはビッター法による磁束線の直接観察を試み、 Bi-2212 単結晶にモザイク型の磁束線構造が現れることを確認した (写真 1)¹⁶⁾。これらの事実は超伝導層間の絶縁層がイントリンシックなピンニング中心として本質的に重要な

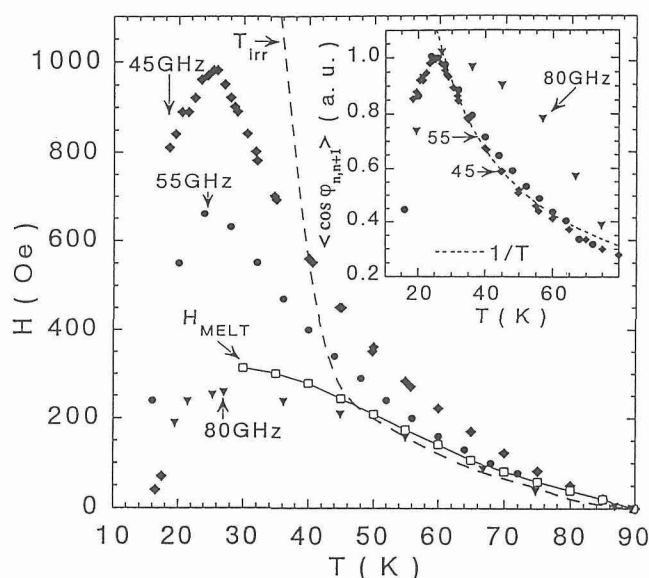


図2 Bi-2212単結晶におけるジョセフソンプラズマ共鳴磁場の温度依存性を各周波数について示した。挿入図は実験結果から求めた層間の位相差の余弦成分の平均値の温度依存性を示しており、磁束線が液体状態の時は $1/T$ に比例し、格子状の磁束線状態(80GHz)とは明らかに異なる温度依存性を示していることがわかる。

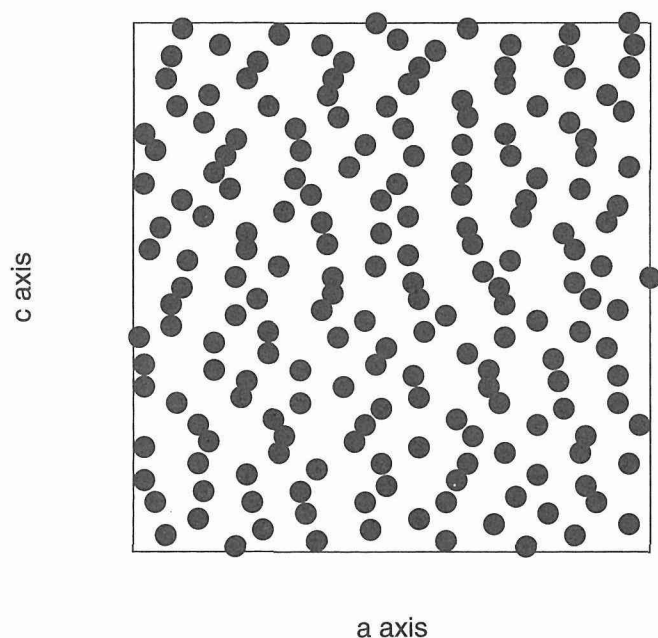


図3 XYモデルを用いたモンテカルロシミュレーションによって求められた磁束線分布(写真1とはc軸方向のスケールが異なるが類似した磁束線の分布が観察される)。

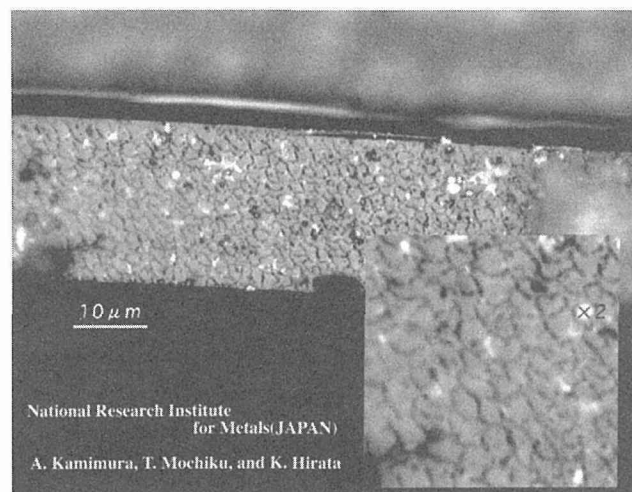


写真1 ビッター法によって得られた磁束線分布。網目状の磁束線分布をなしていることがわかる(磁束線は超伝導層に平行であり、測定温度は4.2K)。

役割を果たすことを示すものである。平行磁場中の磁束線状態は数値計算により磁気的な相図が先に決定され、実験的な検証が後になってしまっている。これは測定上の精度の問題が主な原因と考えられ、今後の課題として残っている。

以上のように、欠陥の全くない理想的な結晶性を有する高温超伝導体において、磁束線格子の融解転移の性質や磁束線状態の特徴が計算機シミュレーションによって初めて解明された。また、一方、実験グループの、単結晶の高品質化への努力と精力的な物性測定により、理論計算と実験結果との良い一致が最近になって初めて見られるようになったことは大きな進歩と言える。

4.2 高温超伝導体の磁気的相図

これまでは高温超伝導体に欠陥のない理想的な結晶性を有する単結晶における磁束線状態について述べてきた。しかしながら、実際の系においては単結晶の作製上、必然的に(統計力学上)結晶欠陥が単結晶内に含まれてしまう。それでは結晶欠陥が含まれた場合にはこれらの結晶欠陥が単結晶の磁気的な特性にどのように効いてくるのであろうか？一般的に単結晶内の結晶欠陥としては極めて多彩なものがこれまで知られているが、その中で点状欠陥と柱状欠陥を取り上げる。これは実験的に導入し易いためでもあるが、点状欠陥は単結晶内に含まれている可能性が十分にあること、そして、柱状欠陥は高温超伝導体のピン止め中心として非常に効果的であることが知られているためである。以下、二種類の欠陥についての数値計算結果と実験結果について述べるが、それぞれの欠陥で極めて現実の系に近い結果が得られたこと、そして、物理的にも非常に興味深い現象が明らかとなった。

4.2.1 点状ピン止め中心がある場合

c軸方向に磁場がかけられたとき高温超伝導体 Bi-2212 単結晶の磁氣的な相図はこれまで図 4 (a)に示すような特徴を有するものと思われていたが、最近になって、Fuchs 等はホール素子を用いた測定でさらに複雑な境界があることを報告している¹⁷⁾。その一つの境界は 30 K 付近から立ち上がり、温度低下とともに 2D-3D 次元交差磁場領域を突き抜け、ほとんど垂直に高磁場へと延びている (図 4 (b))。金材技研の実験グループもこのような境界があることを確認しており、境界より低温側では磁化にほとんど温度変化がない。これらの事実は低温でなんらかの磁束線のピン止めが

強まっているものと予想できる。数値計算によりこれらのことを確認するため、ピン止め中心を仮定して種々の物理量の数値計算を試みた。

理想的な単結晶 (Bi-2212) に点状ピン止めを仮想的に導入し、Lawrence-Doniach モデル¹⁸⁾を用いたモンテカルロシミュレーションにより超伝導層内の磁束線の揺らぎ、磁束線格子のブラッグピーク強度、比熱などの物理量の数値計算を行い、磁氣的相図を求めた (図-5 参照)。この結果、これまで固体のガラス状態と考えられていた磁氣的な相に、低温においては超伝導面内で点状ピン止め中心に磁束線が強く捕獲されている領域が存在し、かつ、ある温度 (約 20-30 K) 以上で熱的な励起により磁束線がピン止め中心から抜け出す境界があることを見出した¹⁹⁾。これは熱的なエネルギーがピン止めポテンシャルエネルギーに勝つためと考えられる。この状態では磁束線はピン止め中心に弱く捕獲された状態となっている。従って、この境界は磁束線のデピンニングを決定していると考えられる。さらに高温になると磁束線がc軸方向で (層間で) デカップリングする領域が見い出され、c軸方向の長距離相間が消失する境界があることを示していると考えられる。したがって、この境界より高温では磁束線は完全に液体状態になっていることになる。これらの数値計算結果は実験とよく一致しており、実際の系における Bi-2212 単結晶の磁氣的相図の全貌が解明されたと言っても良いであろう。

4.2.2 柱状欠陥を有する高温超伝導体の磁氣的相図

次に高温超伝導体に人工的な欠陥を導入した場合について述べる。人工的な欠陥の中でも重イオン照射による欠陥の生成は高温超伝導体に柱状の絶縁領域を形成することが判明している²⁰⁾。そして、柱状欠陥は高温超伝導体の不可逆曲線を高磁場・高温領域へと引き上げる有力なピン止め中心であることも知られていた²¹⁾。これは欠陥の半径が超

高温超伝導体の磁場-温度相図

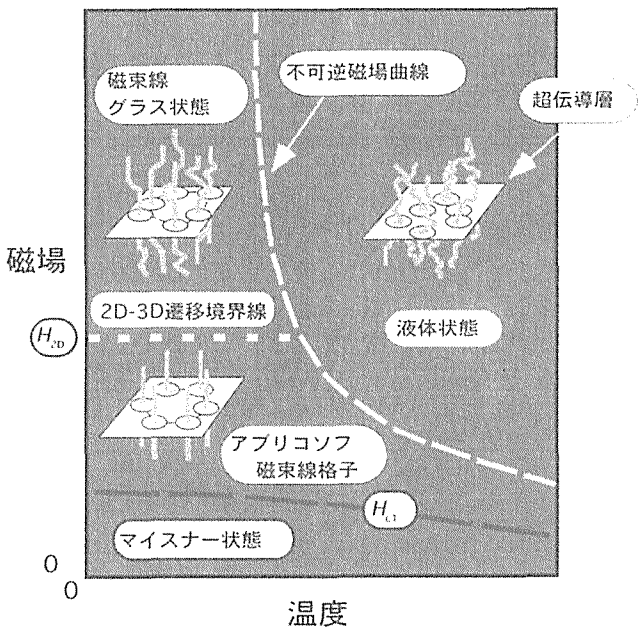


図 4 (a)高温超伝導体の超伝導層と垂直に磁場がかけられたときの磁束線の状態図。

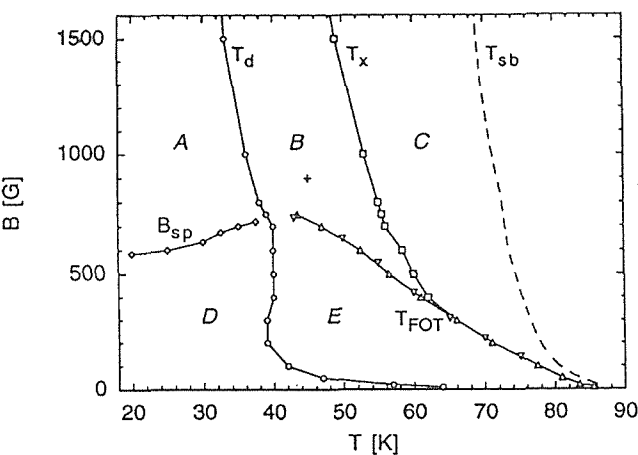


図 4 (b)ホール素子により精密に測定された局所磁化の変化から求められた磁氣的な相図 (文献 37 より)。

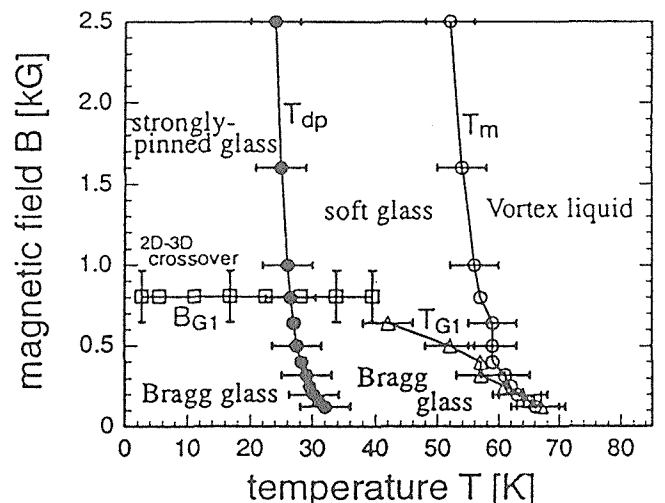


図 5 Lawrence-Doniachモデルに基づいてモンテカルロシミュレーションにより求めた、点状欠陥を導入した Bi-2212 の磁氣的相図。

伝導コヒーレンス長と同オーダーであり、また、その線状性により磁束線とのトポロジカルな相性が良いからである。さらに、イオン種、照射エネルギーや照射密度を変化させることにより欠陥の半径や密度を人工的に制御できることから、欠陥と磁束線の複雑な相互作用を調べる上で理想的な研究手段ともなり得る。従来の理論では、低温側で磁束線が柱状欠陥に強くピン止めされ凍結したボーズガラスと呼ばれる固体相が現れ、高温では2次転移によって磁束線液体状態へと融解することがNelson等によって予言されていた²²⁾。このガラス融解転移は実験によっても確認されていたが²³⁾、その磁気的全貌は明らかにされていなかった。

ところが、柱状欠陥は磁束線の統計・熱力学的観点からも非常に興味深い現象を生じさせていることが最初に実験により確認された。5.4GeV Pb イオン照射によって柱状欠陥を導入したBi-2212単結晶で、ジョセフソンプラズマ共鳴吸収測定⁶⁾により、磁束線の液体状態と考えられる不可逆曲線より高温・高磁場領域において、マイクロ波共鳴吸収強度の磁場依存性に二重共鳴ピークが観測されたことである(図6参照)²⁴⁾。この二重ピークは狭い温度範囲で観測され、マッチング磁場 B_ϕ ($B_\phi = n \times \phi$; ϕ は磁束量子の大きさで

あり、 n は柱状欠陥の密度である) より低磁場に現れ、 B_ϕ のちょうど1/3付近に現れている。低磁場側のピーク B_{LF} は高温から二重ピークが現れる磁場まで $1/T$ に比例し、Koshelev²⁵⁾ が高温近似で展開した理論で記述され、磁束線がデカップルした液体状態になっていることを示している。高磁場側のピーク B_{HF} は $1/T$ に比例しておらず、磁束線はデカップルした液体状態とは異なる状態であることを示唆している。また、二重ピークが観測される温度で共鳴磁場の角度依存性を測定すると(図7参照)、柱状欠陥密度に相当するマッチング磁場 B_ϕ の1/3より高磁場領域では広角まで共鳴磁場に角度依存性がなくほぼ一定であること、低磁場領域では c 軸方向の磁場成分で規格化される結果が得られた²⁶⁾。これらの結果は高磁場領域では磁束線は線状になっており、低磁場領域では液体状態になっていることを示唆する。これは柱状欠陥のない試料と対照的に、低磁場のデカップル液体が高磁場側では逆に「層間方向にカップルした液体相」へと相変化する可能性を示している²⁶⁾。そして、共鳴ピークが三重、或いは、4重ではなく、二重ピークを示すこ

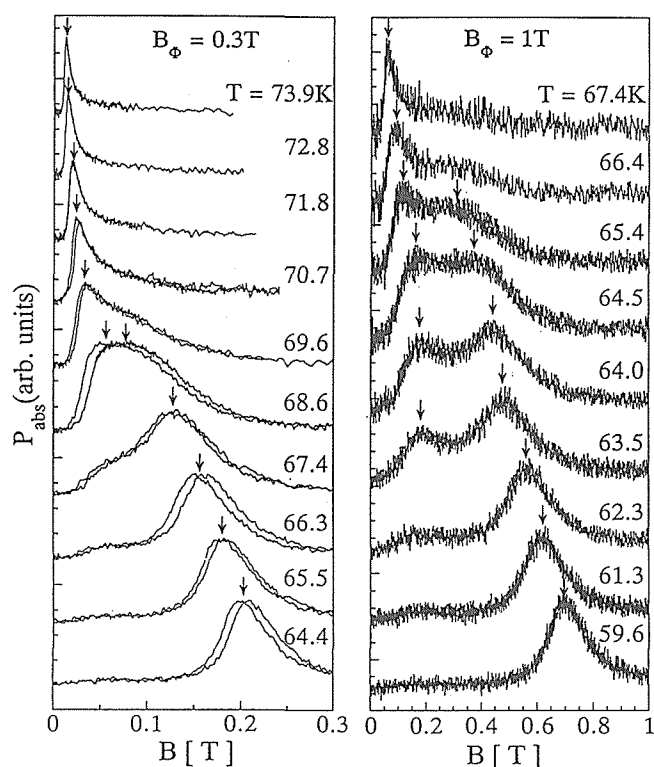


図6 ジョセフソンプラズマ共鳴吸収測定により得られた共鳴吸収強度の磁場依存性。数Kの狭い温度範囲に二重の共鳴ピークが観測されている。 B_ϕ は柱状欠陥密度に相当する磁場強度を示す。異なった欠陥密度を有する試料においても二重ピークが観測されている。

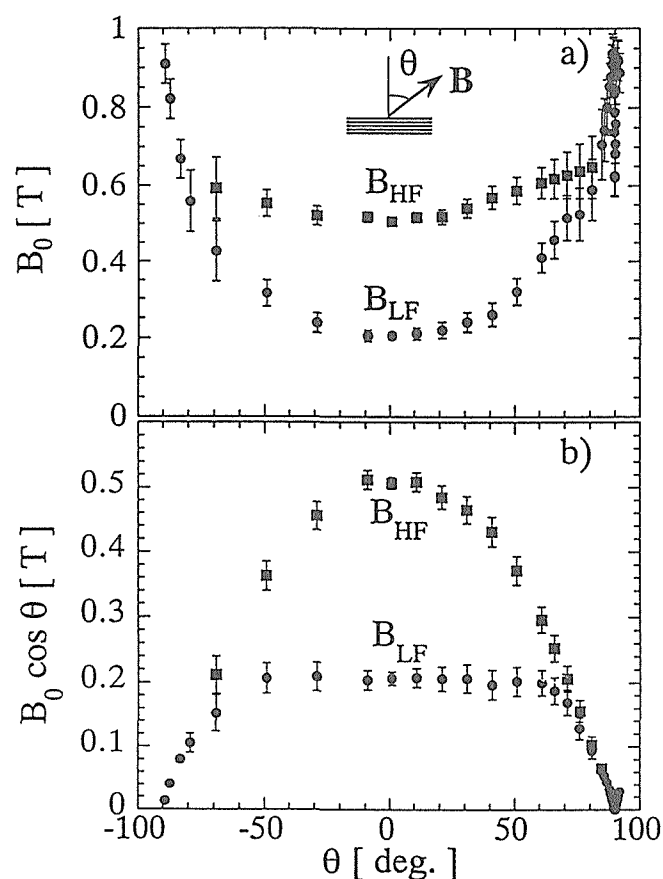


図7 a) ジョセフソンプラズマ共鳴磁場の角度依存性。b) 共鳴磁場の c 軸方向の磁場成分の角度依存性。 B_{HF} 、 B_{LF} はそれぞれ二重共鳴ピークの高磁場側と低磁場側を示す。それぞれの磁場ピークの角度依存性が異なることがわかる。

とから、この相変化が不連続に生ずることを示唆している。

この新規な相転移の可能性を調べるために、菅野-小野木等の理論グループは、Bi-2212単結晶の超伝導状態に妥当なLawrence-Doniachモデルから出発し、さらに柱状欠陥をモデル化した系において、任意の温度・磁場領域での磁束線状態を解析できるモンテカルロシミュレーション技術を開発した。その結果、柱状欠陥を有するBi-2212の磁気的相図において、不可逆曲線（融解曲線）を精密に計算することに成功した（図8参照）²⁷⁾。実線はボーズグラス相と磁束線液体相を分ける不可逆曲線（融解曲線）を示し、柱状欠陥のないクリーンな系（図8挿入図の点線）と比較すると、 B_{ϕ} より高磁場側では欠陥のない場合の融解曲線に急速に接近し、ピン止めが効果的でないことを示している。一方、 B_{ϕ} 以下の磁場領域では、融解曲線は高温高磁場側に大きくシフトし、ピン止め効果が強く現れている。これらの計算結果は実験で得られた不可逆曲線と良い一致を示している²¹⁾。さらに、 B_{ϕ} 以下の磁場領域で融解曲線に特徴的な振る舞いが観測されている。図8に示すように、 B_{ϕ} の1/3付近で不可逆曲線がリエントラントになること、そして、太い点線で示した、新たに見つかった不連続な転移線である。融解曲線のリエントラント的な振る舞いは磁化測定により確認されている^{28,29)}。また、転移線が温度軸に平行であることは転移が磁場誘起型であることを示す。転移磁場の両側での磁束線の状態は、欠陥内部に滞在する磁束線の捕捉確率の磁場依存性に現れ、これを図9(a)に示す。十分に低温低磁場領域では層内の磁束線間相互作用が非常に弱いため、個々の磁束

線は独立に一对一で欠陥に捕捉されている（図9(b)）。磁場の増加とともに磁束線の層内斥力型相互作用のために捕捉確率は減少する。ところが捕捉確率は $B_{cr} \sim B_{\phi}/3 \ll B_{\phi}$ で不連続なジャンプを示す。捕捉確率がジャンプする磁場 B_{cr} に温度依存性は殆ど見られない。しかし、ジャンプの高さは温度依存性を持ち、融解温度付近の液体相で最も大きくなる。このときの磁束線の状態は、 $B \leq B_{cr}$ で磁束線は自由に動き回り、デカップルしている（図9(c)）。これに対して、 $B \geq B_{cr}$ では図9(d)に示す通り、c軸方向の相関が著しく増加して部分的なカップリングが起こっている。このように不連続な転移は磁束線状態の全く新しい転移であることがシミュレーションにより判明し、かつ、ジョセフソンプラズマ共鳴で観測された二重共鳴ピークや磁化測定での異常な振る舞いなどの実験事実を数値的に説明することに成功した。

また、上記の数値的な予言に基づき、磁束線グラス相における精密な磁化測定を行い、 $B_{\phi}/3$ 付近の磁場領域で上記転移が原因と考えられる新規な「ピーク効果」（臨界電流密度の増大）を発見した^{28,29)}。他方、菅野-小野木等は、個々の磁束線状態に対する電流-電圧特性及び臨界電流密度を定量的に導出するアルゴリズムを新たに開発し、これを、上記の

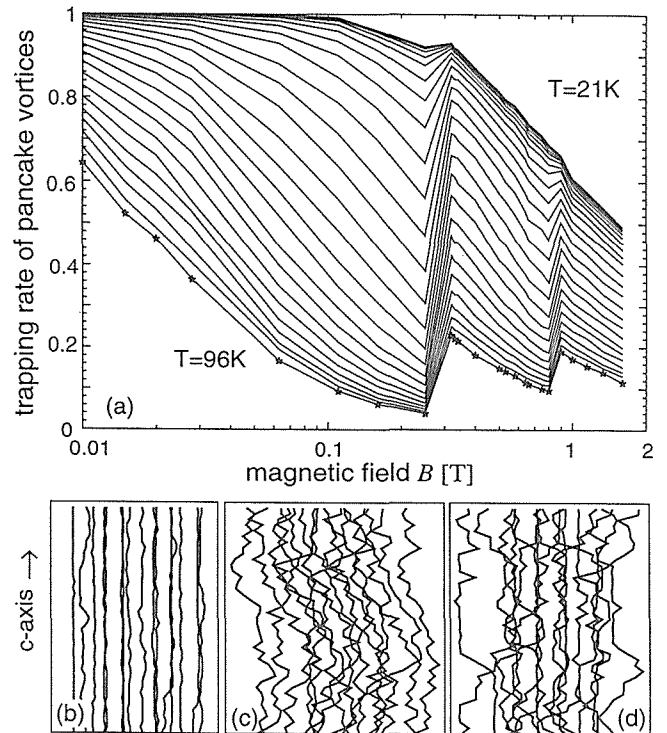


図9 (a)Lawrence-Doinachモデルに基づいてモンテカルロシミュレーションにより求めた、柱状欠陥を導入したBi-2212における、柱状欠陥への磁束線の捕捉確率。c軸方向の磁束線状態を、それぞれ、(b) $B=0.015$ ($< B_{\phi}/3$), 4.5K、(c) $B=0.25$ T ($< B_{\phi}/3$), 63K、(d) $B=0.34$ T, 63K ($> B_{\phi}/3$)の場合について示してある。

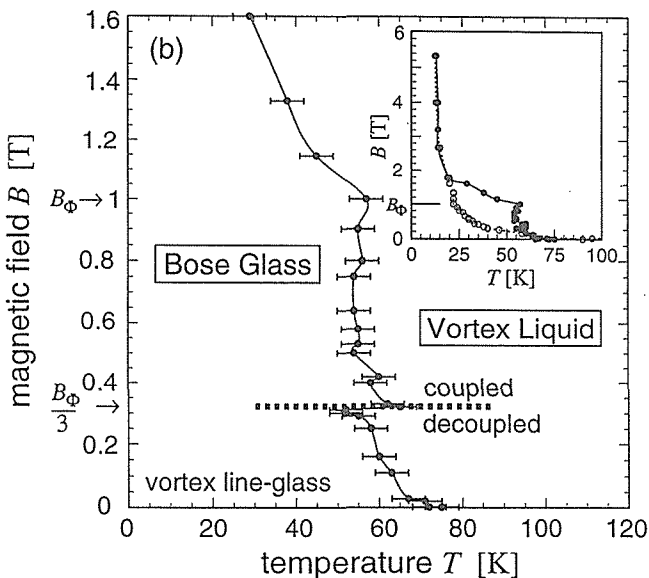


図8 Lawrence-Doinachモデルに基づいてモンテカルロシミュレーションにより求めた、柱状欠陥を導入したBi-2212の磁気的相図。挿入図は柱状欠陥無し（白丸）と柱状欠陥有り（黒丸）の場合の不可逆曲線。

柱状欠陥を有するBi-2212系に適用し、臨界電流密度にピーク効果を直接シミュレートすることに成功している^{30,31)}。

これらの計算に用いた手法は柱状欠陥のみならず、点状欠陥や面状欠陥などの多様な欠陥分布に対しても有効であり、臨界電流密度を向上させる設計則を理論的に見出していく上で有用である。また、上記の一連の研究成果は、実験グループと計算グループの密接な連携により得られた日本独自の研究成果であり、学術的なインパクトが大きいとともに、今回初めて発見されたる n 会電流密度のピーク効果は応用上も重要である。そして、高温・高磁場領域においても臨界電流密度の高い超伝導材料を設計する指針の一つになると期待される。

4.3 固有ジョセフソン接合特性

高温超伝導体が有するもう一つの特徴は、超伝導層-非超伝導層-超伝導層の積層結晶構造に由来して生ずる、固有ジョセフソン効果である。高温超伝導体におけるジョセフソン効果は高温超伝導体の c 軸方向のコヒーレンス長が原子間距離程度と非常に短いためデバイ長と同じ程度になり、多の超伝導層との相互作用が問題となる。このため、固有ジョセフソン効果は、ジョセフソン効果³²⁾の解析が単接合で行われていたのに対して、多接合系を取り扱い、かつ、個々の接合は多の接合と相互作用を及ぼし合うため、非線形な数式を解かなければならない。したがって、解析的に固有ジョセフソン効果を解くことは殆ど困難で、数値解析に頼らざるを得ない。このような観点から、固有ジョセフソン効果の解明を試みた。

4.3.1 固有ジョセフソン接合の電流-電圧特性

固有ジョセフソン接合の c 軸方向の電流-電圧特性は、P.Müller等によって多重ブランチ構造が報告されており³⁾、当初、彼らは多重ブランチの成因が単結晶内の不均一性のためであると説明していた。即ち、単結晶内の固有ジョセフソン多重接合の中で、ジョセフソン臨界電流密度の小さい接合が電流の増大とともに最初に常伝導状態になり、有限な電圧を生ずる。このような有限電圧状態が電流の増加とともに順次に起こり、多重ブランチを形成すると考えた。しかしながら、この場合には最初に現れる有限な電圧状態の第一ブランチはいつも同じ電圧、電流値に現れるはずであるが、我々の測定では第一ブランチは測定サイクルごとに異なった電圧値を示す。

これらの電流-電圧特性を解析するため、立木等の理論グループは電圧と位相差のジョセフソンの関係式を、荷電効果を含めた形で定式化し、数値計算を試み、多重ブランチを再現することに成功した³³⁾(図10参照)。その結果、多重ブランチの原因が集団的な縦ジョセフソンプラズマモードが定常的な電荷密度波に凍結した結果として一つのブランチが形成されることを突き止めた。

また、磁場中の固有ジョセフソン素子の特性解析について超伝導層に平行に磁場をかけ、 c 軸方向に電流を流した

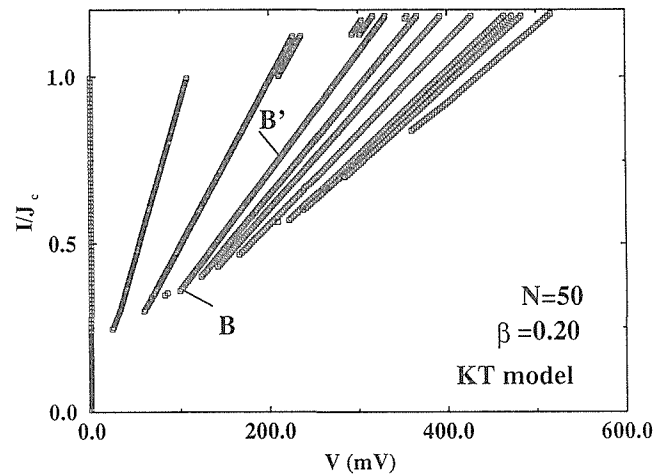


図10 小山一立木モデルによる固有のジョセフソン素子の電流-電圧特性。

場合、ジョセフソン磁束線の分布を磁場の大きさをパラメーターとして非線形なジョセフソン方程式を数値計算により解くことで、ジョセフソン磁束線の分布に位相が揃った配置が出現し、 c 軸方向の電流値が急激に増加する結果が得られた³⁴⁾。この状態ではジョセフソン磁束線は c 軸方向の電流により光速に近い速度で平行移動し、ジョセフソンプラズマを励起できることが提言された。実験による検証を行うことが今後の課題であろう。

4.3.2 ジョセフソンプラズマモードの特性解析とその応用

外部からの電磁気学的働きにより c 軸方向にジョセフソン電流が流れると、この電流は高温超伝導体内部にジョセフソンプラズマと呼ばれる、特有の電磁場励起が現れることが、立木等により理論的に予言されていた⁴⁾。立木等の理論グループは、まず、超伝導層に平行に電磁場を入射した場合の、電磁場の反射率、透過率の周波数依存性を解析した。プラズマ周波数以上の高周波数領域で、反射率、透過率ともに周波数に対して振動を示すことがわかった。これは、電磁波により励起された横プラズマが試料の両表面で反射し干渉するためである。このジョセフソンプラズマの解析により、 $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ 単結晶において観測された反射率の振動現象⁵⁾を説明することに成功した。

松田等は、マイクロ波共鳴吸収の手法を駆使して、Bi-2212単結晶においてジョセフソンプラズマ波(縦プラズマ)を実験的に観測することに初めて成功した。ジョセフソンプラズマは磁束線と強く結合するため、前述のように実験観測と計算結果とを相互比較することで、高温超伝導体の磁束状態の統計力学的性質を探るための極めて重要なプローブが確立した。これは、ジョセフソンプラズマ現象の応用の一つとして今後もその発展が期待される。

また、ジョセフソンプラズマ波は、超伝導の準粒子励起エネルギーギャップより小さく減衰が起こりにくいため、何らかの方法でプラズマ波を励起させると、数十GHzから

THz帯での強力な光（電磁波）発振源となる。則ち、高温超伝導体をサブミリ波領域の発振源として通信用デバイスに応用できる可能性がある。そこで、小山-高橋（東北大学金研）-立木等の理論グループは、プラズマ波の具体的な励起方法として、(a) 超伝導平面に平行磁場中でのジョセフソン渦糸の運動を利用する方法、(b) ACジョセフソン効果を利用する方法、(c) 準粒子注入による非平衡超伝導状態を利用する方法等を提案した（図11参照³⁵⁾。超伝導の微視的理論から出発し、多様な角度から、高温超伝導体内部のプラズマ励起を記述する上で妥当な基礎方程式（計算モデル）が解析的に導出された。これらは、高温超伝導体での発振条件（電場、磁場、結晶構造異方性）を探る基礎方程式として重要であり、これらのモデルを用い、種々の方法が検討された。特に、超伝導層に平行に磁場を印加した場合³⁴⁾、ジョセフソン渦糸が形成されるが、このジョセフソン渦糸は通常のアプリコソフの磁束渦糸とは異なり、磁束線のコアを持たない。このため、超伝導面に沿う運動にはピンニング力は働か

ず、電流を超伝導層に垂直に流すことにより、磁束フローを介して多数の渦糸をコヒーレントに駆動させることが可能となる。上記理論モデルに基づく数値シミュレーション（分子動力学的手法）が実行され、高温超伝導体での光発振条件や磁束フロー形態の相違に依存した発振メカニズムを明らかにすることに成功した。

4.5 ゴールドストーンモードと超伝導

大橋（筑波大学）らの理論グループは、超伝導状態において、連続対称性の自発的破れによって生ずる集団励起状態（ゴールドストーン・モード）がどのように現れるかを解析した^{36,37)}。超伝導体の場合、連続対称性はゲージ対称性であり、超伝導の秩序パラメーターの位相普遍性である。もし、電子に電荷がなければ、この位相の集団運動が音波的分散 $\omega=vq$ を有するゴールドストーン・モードとなる。しかしながら、現実の系では電荷を有し、位相の振動は電荷密度の振動と相互作用するため、集団運動は電子間長距離クーロン相互作用を受ける。この長距離相互作用が存在する系では、ゴールドストーンの定理は成立せず、Anderson-Higgs機構によると、ゴールドストーン・モードは波数が0でも有限なエネルギーを持つプラズマとなって消えてしまう。このため、現実の超伝導体ではゴールドストーン・モードは存在しないことになる。ところが、CarlsonとGoldmanは実験により超伝導Alの秩序パラメーターの位相の揺らぎを測定し、集団励起が存在することを発見した³⁸⁾。超伝導転移温度直下でゴールドストーン・モードが復活した理由として、熱的に励起された準粒子の遮蔽効果が重要であることが指摘されていたが、詳細は明らかではなかった。これに対して、従来は正しく扱われていなかった準粒子がもたらすランダウ減衰効果を考慮すると、従来の理論的予想とは逆に、ゴールドストーン・モードはよりクリーンな系よりむしろダーティーな系でなくては観測できないことが明らかとなった。高温超伝導体の場合に適用するには、d波超伝導、異方的常伝導・超伝導特性などを考慮する必要がある³⁹⁾、今後の理論展開が期待される。高温超伝導体での、新規な電磁場による励起現象モードとしての観測が期待されるが、本研究期間内での検出はできなかった。

4.6 SO(5)対称性を有する高温超伝導モデルの相図

SO(5)対称性モデルはスタンフォード大学のZhang⁴⁰⁾によって提唱された、高温超伝導発現機構解明の画期的な理論として注目されている。胡等はSO(5)モデルを基に、温度-ケミカルポテンシャル上での相図をモンテカルロ・シミュレーションにより数値的に計算し、超伝導相、反強磁性相、常伝導相の相境界や相転移の次数を正確に求めた⁴¹⁾。特にこのモデルによる量子磁束コアは通常の磁束コアとは異なり、反強磁性的なコアを形成していることが指摘されており、高温超伝導体の超伝導発現機構の解明とも関連し、実験的な検証が必要である。

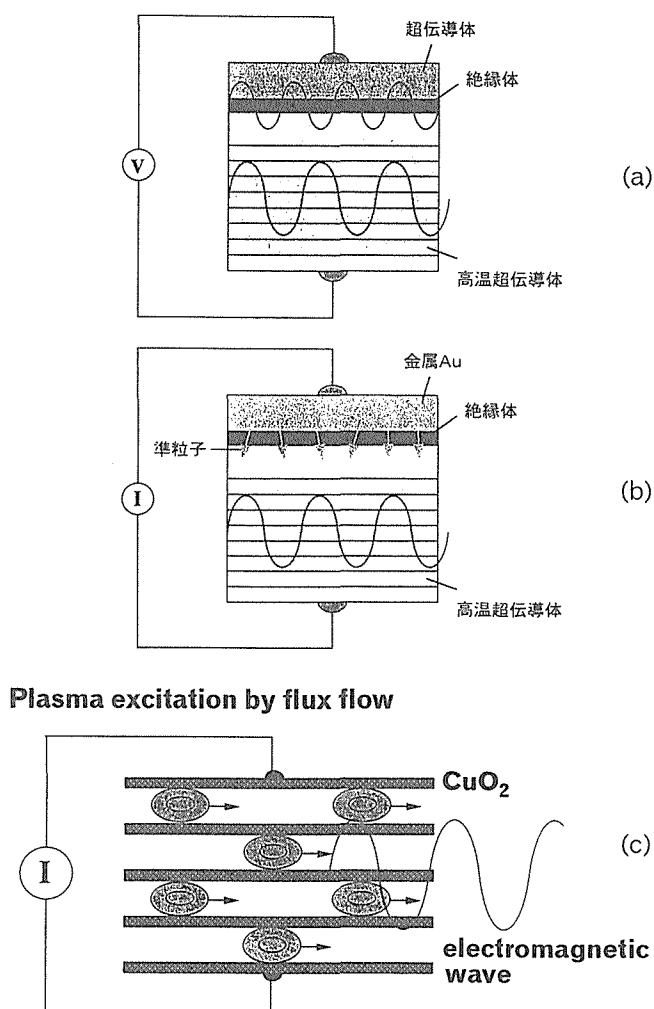


図11 ACジョセフソン効果(a)、準粒子注入(b)、そして、ジョセフソン渦糸の磁束フロー(c)を利用したジョセフソンプラズマの励起方法（概念図）。

5. 結 語

本研究では、幾つかの研究所、大学の実験、理論グループとが連携して、高温超伝導体の異方的結晶構造に基づいて現れる多くの物理現象を説明することができた。高温超伝導体そのものが有する特性として、磁束線格子融解現象が一次の相転移であること、ジョセフソンプラズマ現象の予言と実験的検証、電流-電圧特性の解明、ジョセフソンプラズマを利用したテラヘルツ級発振源への利用など、オリジナルな研究成果を挙げることができた。そして、ジョセフソンプラズマ共鳴現象を利用して、高温超伝導体の磁氣的相図を解明するための新しい実験手段を確立することができた。また、高温超伝導体の応用として重要な臨界電流密度を向上させるため、異なった種類のピン止め中心を導入し、数値シミュレーションにより高温超伝導体の電磁氣的な特性を説明することができ、新規な相転移を提言し、かつ、その幾つかは実験により確認することができた。これらの研究成果は実験グループと理論グループとの緊密な連携により達成されたものであり、官民共同研究制度の長所が十二分に発揮されたものと考えられる。今後の計算科学技術関連の共同研究制度においても、実験と理論グループとが連携した体制を取ることが両者の発展に望ましい形態であろう。

数値実験としての計算機シミュレーションは、その世界的な潮流において益々重要な地位を占めつつある。高温超伝導体の場合、実験からのアプローチだけでは説明できない新規な現象が多々あり、本研究で開発したモデル、数値計算プログラムを有効に活用するためにも本研究制度で築き上げた研究体制を継続し発展させることが、今後、重要であろう。

参 考 文 献

- 1) J.G. Bednorz and K.A. Müller, *Z. Phys. B-Condensed Matter* **64**(1986), 189.
- 2) M.K. Wu, J.R. Ashburn, C.J. Torng, P.H. Hor, R.L. Meng, L. Gao, Z.J. Huang, Y.Q. Wang C.W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* **58**(1987), 908.
- 3) R. Kleiner, F. Steinmeyer, G. Kunkel and P. M. Kleiner, F. Steinmeyer, G. Kunkel and P. Müller, *Phys. Rev. Lett.* **68**(1992), 2394.
- 4) M. Tachiki, T. Koyama and S. Takahashi, in "Coherence in High Temperature Superconductors", G. Deutscher, A. Revcolevschi (Eds), World Scientific, Singapore, 1996, p.371.
- 5) K. Tamasaku, Y. Nakamura and S. Uchida, *Phys. Rev. Lett.* **70**(1992), 7065.
- 6) Y. Matsuda, M.B. Gaifullin, K. Kumagai, K. Kadowaki and T. Mochiku, *Phys. Rev. Lett.* **75**(1995), 4512.
- 7) E. Zeldov, D. Majer, M. Konczykowski, V.B. Geshkenbein, V.M. Vinokur and H. Shtrikman, *Nature (London)* **375** (1995), 373.
- 8) A. Schilling, J.A. Fischer, N.E. Phillips, U. Welp, D. Dasgupta, W.K. Kwok and G.W. Crabtree, *Nature (London)* **382**(1996), 791.
- 9) 例えば、総合報告として、G. Blatter, M.V. Feigel'man, V.B. Geshkenbein, A.I. Larkin and V.N. Vinokur; *Rev. Mod. Phys.* **66**(1994), 1125.
- 10) X. Hu, S. Miyashita and M. Tachiki, *Phys. Rev. Lett.* **79** (1997), 3498.
- 12) Y. Matsuda, M.B. Gaifullin, K. Kumagai, M. Kosugi and K. Hirata, *Phys. Rev. Lett.* **78**(1997), 1972.
- 13) X. Hu, S. Miyashita and M. Tachiki, *Phys. Rev. Lett.* **79** (1997), 3498.
- 14) S.E. Schafranyuk, M. Tachiki and T. Yamashita, *Physica C* **293**(1997), 96.
- 15) J.R. Kirtley, V.G. Kogan, J.R. Clem and K.A. Moler, *Phys. Rev. B* **59**(1999), 4343. A.A. Tsvetkov, D. van der Varel, K.A. Moler, J.R. Kirtley, J.L. de Boer, A. Meestra, Z.F. Ren, N. Kolesnikov, D. Dulic, A. Damascelli, M. Gruninger, J. Schutzmann, J.W. van der Eb, H.S. Somal and J.H. Wang, *Nature (London)* **395**(1998), 360.
- 16) "Bitter Patterns on Bi-2212 Single Crystal with H//ab-plane", A. Kamimura, K. Hirata and T. Mochiku, International Workshop on Vortex Physics in High-Temperature Superconductors, Hachimantai, Japan, Jun 21-26, 1998.
- 17) D. Fuchs, E. Zeldov, T. Tamegai, S. Ooi, M. Rappaport and H. Shtrikman, *Phys. Rev. Lett.* **80**(1998), 4971.
- 18) W.E. Lawrence and S. Doniach, in *Proceedings of LT12*, Kyoto, 1970, edited by E. Kanda (Keigaku, Tokyo, 1971), p.361.
- 19) "Two-stage Melting of Disordered Vortex-line Lattice in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ", R. Sugano, T. Onogi, K. Hirata and M. Tachiki, International Conference on Low Temperature Physics, Helsinki, Finland, Aug. 4-11, 1999, to be published in *Physica B*.
- 20) 例えば、“層状物質円柱状欠陥のSTS観察”金子真一、坂田英明、小野泰弘、田口義雄、西田信彦、神原正、日本物理学会第53回年会、1998年3月30-4月2日（習志野、船橋）。
- 21) F.M. Sauerzopf, H.P. Wiesinger, H.W. Weber, G.W. Crabtree and J.Z. Liu, *Physica (Amsterdam)* **162-164C**, (1989), 751; L. Civale, A.D. Marwick, M.W. McElfresh, T.K. Worthington, A.P. Malozemoff, F. Holtzberg, J.R. Thompson and M.A. Kirk, *Phys. Rev. Lett.* **65**(1990), 1164.
- 22) D.R. Nelson and V.M. Vinokur, *Phys. Rev. Lett.* **68** (1992), 2398.
- 23) R.C. Budhani, M. Suenaga and S.H. Liou, *Phys. Rev. Lett.*

- 72(1994), 566; J. van der Beek, M. Konczykowski, V.M. Vinokur, T.W. Li, P.H. Kes and G. W. Crabtree, Phys. Rev. Lett. **74**(1995), 1214.
- 24) M. Kosugi, Y. Matsuda, M.B. Gaifullin, L.N. Bulaevskii, N. Chikumoto, M. Koczykowski, J. Shimoyama, K. Kishio, K. Hirata and K. Kumagai, Phys. Rev. Lett. **79**(1997), 3763.
- 25) A.E. Koshelev, Phys. Rev. Lett. **77**(1996), 3901.
- 26) M. Kosugi, Y. Matsuda, M.B. Gaifullin, L.N. Bulaevskii, N. Chikumoto, M. Koczykowski, J. Shimoyama, K. Kishio and K. Hirata, Phys. Rev. **B59**(1999), 8970.
- 27) R. Sugano, T. Onogi, K. Hirata and M. Tachiki, Phys. Rev. Lett. **80**(1998), 2925.
- 28) N. Chikumoto, M. Kosugi, Y. Matsuda, M. Konczykowski and K. Kishio, Phys. Rev. **B57**(1998), 14507.
- 29) "DC Magnetization Measurements on $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ Single Crystals with Columnar Defects", Proceedings of the 10th International Symposium on Superconductivity", K. Hirata, T. Mochiku, S. Miyamoto and N. Nishida, Oct.27-30, 1997, Gifu, Japan, Advances in Superconductivity X, Osamura and Hirabayashi(eds.), Springer, 1998, p. 553.
- 30) "Anomalous Peak Effect and Current-Driven Flux Lines in Irradiated $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$: a Computer Simulation Study", Proceedings of the 11th International Symposium on Superconductivity, R. Sugano, T. Onogi, K. Hirata and M. Tachiki, Nov.16-19, 1998, Fukuoka, Japan, to be published in Advances in Superconductivity XI, N. Koshizuka and S. Tajima(eds), Springer, 1999, p. 207.
- 31) R. Sugano, T. Onogi, K. Hirata and M. Tachiki, to be published in the October issue of Phys. Rev. **B60**(1999).
- 32) B.D. Josephson, Phys. Lett. **1**(1962), 251.
- 33) M. Machida, T. Koyama and M. Tachiki, Physica **C300**(1998), 55.
- 34) M. Machida, T. Koyama, A. Tanaka and M. Tachiki, submitted to Phys. Rev. Lett.
- 35) S. Yamashita and M. Tachiki, Jpn. J. Appl. Phys. **35**(1996), 4314.
- 36) Y. Ohashi and S. Takada, Phys. Rev **B59**(1999), 4404.
- 37) 大橋洋士、高田慧、固体物理 **32** (1997)、903.
- 38) R.V. Carlson and A.M. Goldman, Phys. Rev. Lett.**31**(1973), 880.
- 39) Y. Ohashi and S. Takada, submitted to Phys. Rev.**B**
- 40) S.-C. Zhang, Science **275**(1997), 1089.
- 41) X. Hu, T. Koyama and M. Tachiki, Phys. Rev. Lett. **82**(1998), 2568.

複合環境用材料の表面反応・欠陥成長過程の実時間解析と表面物性評価

総合研究

第2研究グループ

北島正弘、石岡邦江、中村（板倉）明子、

中村一隆（現東工大）、矢田雅規

白石春樹（前極限場研究センター長）

平成6－10年度

要 旨

照射環境下（イオンビーム、プラズマ、分子線、レーザー光、およびマイクロクラスター、等）における材料表面での化学反応や欠陥生成のダイナミクスを解析するための研究手法を開発し、以下のような結果を得た。

- 1) 実時間ラマン測定（秒オーダー）によりイオン照射下における材料の欠陥生成速度を測定し、点欠陥によるフォノン閉じこめ現象を観察した。
- 2) 材料の格子振動を時間領域（フェムト秒オーダー）で直接観察するための技術を開発し、この技術がイオン照射材料の欠陥評価に使えることを実験的に初めて確認した。
- 3) 新しいタイプの格子欠陥として、シリコン結晶中に捕捉された水素分子をラマン分光により発見した。
- 4) 表面から脱離する分子の運動状態を測定するために（共鳴）多光子イオン化装置を開発した。これを用いて固体表面における酸素分子線の反応性散乱の研究を行い、脱離する分子の回転、振動状態分布を測定することにより、エッチング反応による分子脱離のメカニズムを明らかにした。
- 5) 実時間偏光解析法を用いて、プラズマ酸化による半導体極薄酸化膜成長におけるプラズマ種および表面ポテンシャル構造の役割を明らかにした。室温での酸化速度の制御を行いMOS特性を示す極薄シリコン酸化膜を得た。また同じ手法により 金属のプラズマエロージョンのしきい値をその場決定する方法を提案した。
- 6) 多光子イオン化装置を炭素マイクロクラスター発生およびアブレーション時の酸化反応の研究に応用し、反応により生成した分子とクラスターの運動エネルギーを決定した。

1 緒 言

照射にさらされた材料の表面領域では、サブピコ秒から秒までのさまざまな時間スケールにわたって化学反応、欠陥生成反応が誘起される。照射に起因する広い時間軸の材料挙動のうち、とくに結晶への原子・イオン打ち込みによる格子欠陥生成、拡散の過程や、プラズマなど活性化学種と材料表面との化学反応など、高速の過程が材料特性へ及ぼす効果の重要性に注目した。これらの効果を評価するためには、各現象の時間スケールに対応する解析評価の技術基盤の確立が必要となる。そこで、照射下（イオンビーム、プラズマ、分子線、レーザー光、およびマイクロクラスター、等）における材料物性の時間変動に着目し、材料表面における化学反応や格子欠陥生成の速度論、動力学（ダイナミクス）を解析するための新たな実時間解析技術の開発、およびこれを用いて活性化学種および光照射下における材料物性の時間挙動の研究を行った。本報告はその研究成果について以下のような構成で報告する。

- 1 緒言
- 2 欠陥生成（損傷）過程の振動分光による研究
- 3 表面反応の動力学的研究（ダイナミクス）
- 4 表面物性の解析と評価

5 結言

2章では、実時間ラマン測定を用いた欠陥によるフォノン閉じこめの観察、格子振動を高速時間分解で観察するための基本技術の開発とその欠陥評価への適用性の検討、および新しいタイプの格子欠陥としての結晶中水素分子の発見の研究について述べる。3章では、表面における反応性散乱によって生成脱離する分子の運動状態を測定するための装置の開発と、脱離ダイナミクスの研究について述べる。4章では、実時間偏光解析による金属のプラズマエロージョン速度、プラズマ酸化による極薄酸化膜の生成速度とそのメカニズム、および炭素のレーザーアブレーション反応（マイクロクラスターの発生、酸化）等について報告する。

2 欠陥生成(損傷)過程の振動分光による研究

2.1 イオン照射中の欠陥成長の実時間測定—欠陥によるフォノン局在化の観察

2.1.1 はじめに

イオン照射は材料の表面改質やクリーニングのために広く用いられており、これを利用したドーピングやエッチングは半導体プロセスの制御においても重要な技術のひとつである。イオン照射下では原子の弾き出しや異原子の注入にともなう固体構成原子の再配列が起き、高線量の場合に

はアモルファス化が起こる。イオン照射後の材料表面の組成や構造はさまざまな分析方法を用いて調べられているが、照射下での材料表面の過渡的挙動についてはほとんど調べられていない。格子振動（フォノン）のラマン散乱は、欠陥などの格子乱れによってそのスペクトル形状が敏感に変化するため、結晶の評価に広く用いられてきた。ラマンスペクトルの形状から「フォノン相関長（距離）」（フォノンが擾乱を受けずに伝播する平均距離、すなわち結晶サイズパラメータを与える）を定量的に評価することができる。

われわれは低エネルギーイオン照射下の固体のラマンスペクトルを秒単位の実時間でモニターできる測定装置を用いて、グラファイトおよび半導体結晶における照射初期のフォノン相関距離の変化を実時間で観測し、格子乱れの形成過程の速度論に関する研究を行った。

2.1.2 フォノン相関長の変化

図1にHeイオン照射下のGaAs結晶の典型的なラマンスペクトルを示す。イオン照射量の増大とともに、 290cm^{-1} 付近のLOフォノンピークが低波数シフトし、幅が非対称に広がる。このスペクトル変化は、結晶に乱れが導入されたために、ブリルアンゾーンの中心 ($q=0$) のフォノンのみが観測されるという完全結晶における選択律が破れることによる。「空間相関モデル」ではフォノン相関距離がLの場合の波数 ω におけるラマン散乱強度 $I(\omega)$ は以下のように与えられる：

$$I(\omega) \propto \int \frac{d^3k \exp(-k^2 L^2/4)}{[(\omega - \omega(k))^2 + (\Gamma_0/2)^2]} \quad (1)$$

ここで k は波数ベクトル、 $\omega(q)$ はフォノン分散関係、 Γ_0 は完全結晶の線幅である。

グラファイトにイオン照射を行った場合には、結晶性のフォノンピーク(1580cm^{-1})に加えて新たなラマンピークが 1360cm^{-1} 付近に成長する。この二つのピークの強度比から経験則にグラファイト面内でのフォノン相関距離(L_a)が見積もられる。

図2および図3にイオン照射下のラマンスペクトルから見積もったグラファイトおよびGaAsのはフォノン相関距離をそれぞれ示す。フォノン相関距離は、グラファイトではイオン照射量の $1/2$ 乗に逆比例して、またGaAsでは $1/3$ 乗に逆比例して減少する。フォノン相関距離は完全結晶では無限大で、その減少は格子振動の自由な伝播がイオン照射による欠陥生成によって乱され、フォノンが空間的に局在化することを意味している。フォノン相関距離のイオン照射量依存性は結晶構造を反映している。二次元結晶であるグラファイトの面内の点欠陥間の平均距離は点欠陥密度（照射量に比例）の平方根の逆数で表されるが、三次元結晶であるGaAsでは立方根の逆数で表される。観測された照射量依存性は、グラファイトではフォノンがいくつかの点欠陥に囲まれた平面に、GaAsでは点欠陥に囲まれた三次元的空間

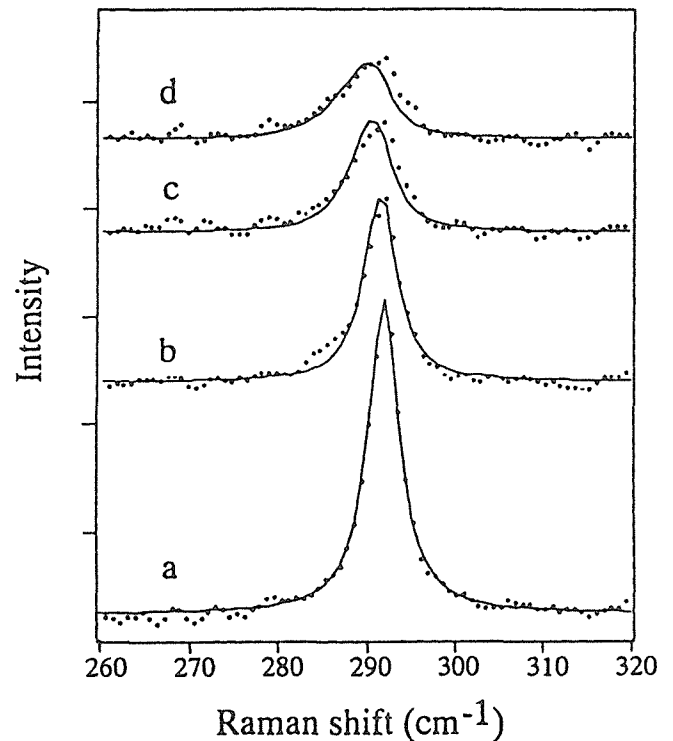


図1 5keVHe⁺照射中のGaAs結晶((100)面)のLOフォノンのラマンスペクトル変化
a)照射前、b)5.6x10¹⁹He/cm²、c)1.4x10²⁰He/cm²、およびd)3.4x10²⁰He/cm²。

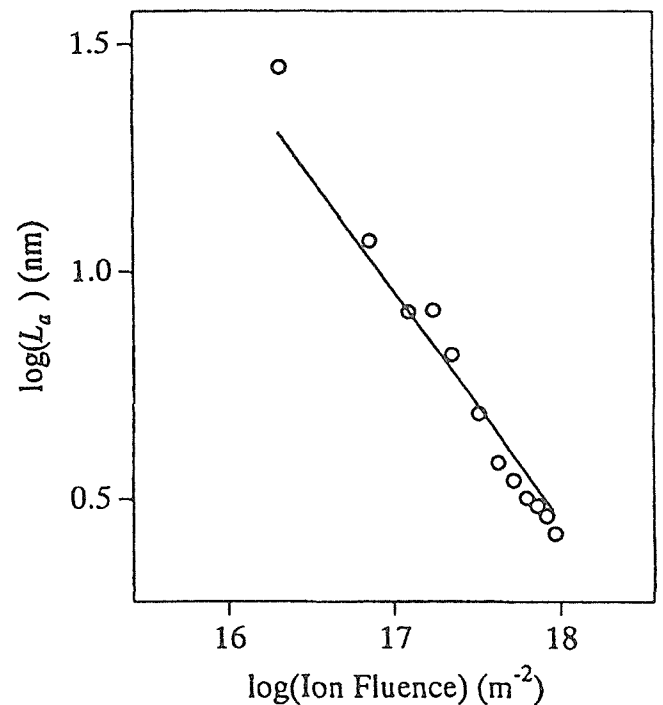


図2 3keVHe⁺照射中のグラファイトのフォノン相関長さ(距離) L_a とイオン線量との関係。○：測定点、実線：点欠陥間の平均距離の変化。

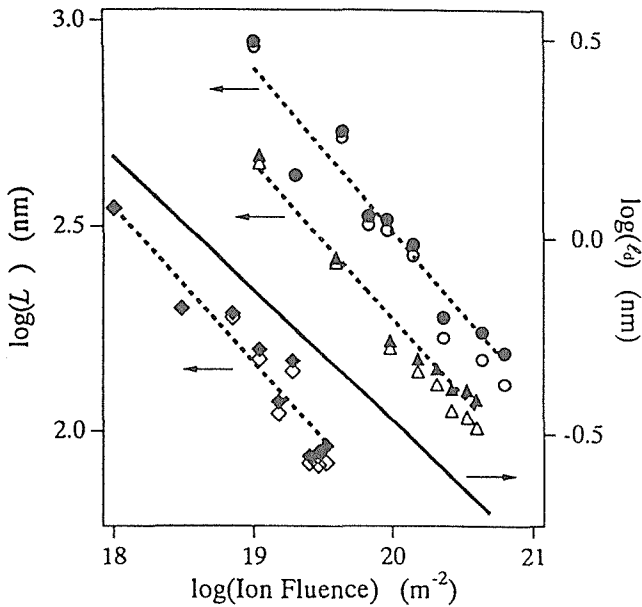


図3 5keVHe⁺照射中のGaAsのフォノン相関長さ(距離) L とイオン線量との関係。ラマン散乱の励起光は514.5nm (●, ○)、488nm (▲, △) および472.7nm (■, □) を使用。実線: 点欠陥間の平均距離の変化。

に閉じこめられることを示している。フォノン相関距離と点欠陥間の平均距離とを比較すると、グラファイト(図2)では非常に一致が見られ、面内の格子振動の伝播が一つの点欠陥によって完全に断ち切られることを意味している。GaAs(図3)の場合にもフォノン相関距離は点欠陥間平均距離と比例関係にあるが、前者は後者よりも一桁以上大きい。このことは、GaAsでも点欠陥がフォノン相関距離の減少を支配しているが、空格子クラスターなど欠陥の集合体が照射中に生成することを示唆している。ゲルマニウム(Ge)についてもGaAsと同様の結果が得られており、フォノン相関距離と点欠陥間平均距離の絶対値の乖離が三次元構造結晶に共通して見られる減少であることを示している。

2.1.3 小括

イオン照射下の固体結晶に対して実時間ラマン分光測定を行って、欠陥生成過程を速度論的に評価した。その結果、点欠陥によるフォノンの空間的閉じこめ現象が起きていることを明らかにした。

2.2 格子振動の直接観察と動的欠陥解析への適用

前節では、ラマンスペクトルの秒単位の変化の観測と、それによって明らかにされた欠陥によるフォノンの空間的閉じ込めについて報告した。本節では、フォノンの超高速時間領域での観測という新しい欠陥解析手法について報告する。

近年、材料表面へのイオン注入やプラズマ表面相互作用などの照射現象が、固体内での原子の衝突連鎖や欠陥の拡散などの高速現象に着目して研究されつつある¹⁾。このような現象は、周波数領域の従来の振動分光では直接観測でき

ず、より速い時間分解を持った手法が必要とされる。我々はイオン照射による格子欠陥生成の高速解析技術の開発を目指し、超短パルスレーザーを用いて格子振動を直接観測するコヒーレントフォノン測定装置を開発した。

2.2.1 測定概念および実験装置

コヒーレントフォノンとは位相の揃った原子の集団振動のことであり、フォノンの振動周期よりも短い時間幅のレーザーパルスによって励起される。フォノンの振動周期はピコ秒(1兆分の1秒)からサブピコ秒であり、また励起されたコヒーレントフォノンの減衰時間もピコ秒の時間領域で起こるため、フォノンのダイナミクスを観測するためには、それよりも短い時間幅のレーザーパルスが不可欠である。我々は、約100フェムト秒の時間幅のパルスレーザーを光源として、光ヘテロダイン検出による時間分解反射率測定システムを構築した(図4)。ここでは、強いポンパルスによってコヒーレントフォノンを励起し、これに対して可変の遅延 t を与えた弱いプローブ光の反射強度を測定することによって、励起後 t のフォノンの強度(振幅)を検出する。反射率の時間挙動はコヒーレントフォノンおよび励起電子状態の緩和を反映するが、前者は格子振動の周期で正弦関数的に振動するのに対して後者は指数関数的に減衰するので容易に分離できる。我々の時間分解能で観測することのできるフォノンの振動数は 200 cm^{-1} 程度以下であり、半金属などの低振動数フォノンがこれに該当する。実際に半金属のビスマスにおいて A_{1g} モードに相当するコヒーレントフォノンが得られた(図5)。これについては次節で詳しく述べる。今後、グラファイトやシリコン等の高振動数フォノンをもつ材料にコヒーレントフォノン測定を適用するためには、時間分解能の向上(50フェムト秒以下)及び信号のS/N比の向上が必須である。

2.2.3 格子振動の直接観察と欠陥生成

我々は、上記コヒーレントフォノン測定装置を利用して、イオン照射材料における低振動数のフォノンをフェムト秒の時間領域で直接観測し、格子欠陥によるフォノンの動的

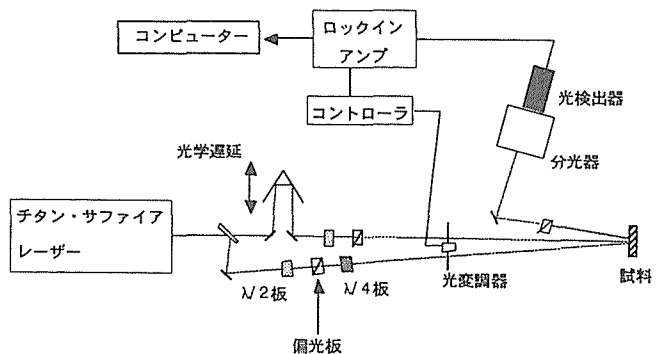


図4 フェムト秒短パルスレーザーを用いた超高速時間分解反射率測定システム。光源は、チタン・サファイアレーザー(パルス幅は約100fs)。

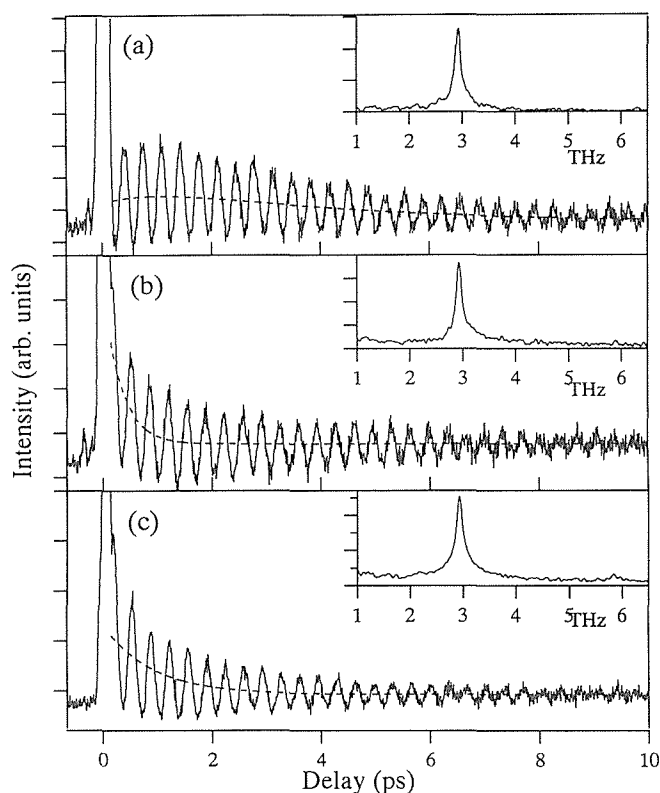


図5 Biにおけるコヒーレントフォノンの信号の実測。
(a)単結晶、(b)蒸着膜、(c)イオン注入した蒸着膜。

挙動への影響を評価することを試みた。対象とする試料としては、振動数約 100cm^{-1} に A_{1g} フォノンをもつ半金属材料のビスマスを選んだ。ビスマスは蒸着による試料作成が簡便であり、また過去に他グループによってコヒーレントフォノンが測定されているため、開発した装置の有効性を確かめるための標準的試料として適切である。

図5にビスマスの単結晶、蒸着膜、 500keVBi^+ イオンを $1 \times 10^{15}\text{Bi}/\text{cm}^2$ 照射した蒸着膜の試料で得られた反射率を、ポンプ・プローブ間の遅延の関数として示す。遅延に対して正弦関数的に振動する成分がコヒーレントフォノンであり、その周波数はビスマスの A_{1g} フォノンの周期(2.914THz)と一致する。コヒーレントフォノンによる信号に加えて、点線で示した指数関数的に減衰するバックグラウンドが観測されるが、これは励起電子状態の緩和を反映しているものと考えられる。図6はコヒーレントフォノンの振動挙動をより見やすくするために電子によるバックグラウンドを差し引いたものである。遅延の増大とともに正弦関数的な振動の振幅が減少するのは、コヒーレントフォノンの緩和を意味している。格子乱れの度合いの異なるビスマス試料を比較したところ、単結晶では緩和時間 $\tau = 4.72$ ピコ秒、蒸着膜では $\tau = 3.48$ ピコ秒、イオン注入した蒸着膜では $\tau = 2.14$ ピコ秒という結果が得られた。コヒーレントフォノンの緩和には、波数ベクトル空間におけるフォノン-フォノン相互

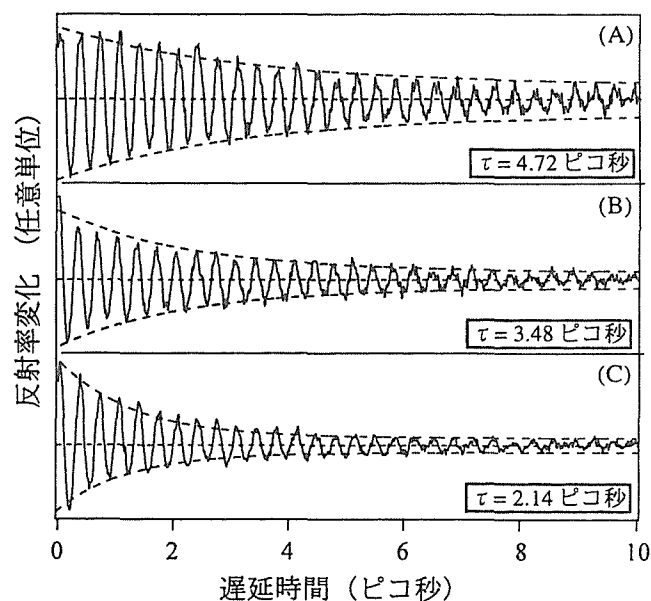


図6 Biにおけるコヒーレントフォノンと減衰時間 τ 。
フォノンビートの変化を強調するため図5のデータからバックグラウンドを差し引いてある。(a)単結晶、(b)蒸着膜、(c)イオン注入した蒸着膜。

作用によるエネルギー緩和が支配的であると考えられる。ここで得られた結果は、単結晶よりも蒸着膜の方が(結晶性が悪いために)波数ベクトルの広がり大きいことを示しており、さらにイオン注入した蒸着膜では、照射によって生じた結晶中の格子欠陥の存在がコヒーレントフォノンの緩和時間を短くしているものと考えられる。緩和時間 τ の欠陥生成による減少は、我々によって初めて見いだされた。このようにコヒーレントフォノンの緩和時間は、結晶の乱れに非常に敏感である。

2.2.4 小括

今後この装置の時間分解能および検出感度を改善することにより、グラファイトやシリコン等のより一般に応用性の高い材料の結晶欠陥の評価に大きな力を発揮するものと期待できる。また、本成果は表面フォノンや分子振動のダイナミックスの解明へ連ながるものである。

2.3 結晶中の水素分子の研究

2.3.1 はじめに

水素は材料の基本的性質を左右する重要な添加物・不純物であり、核融合材料、水素貯蔵材料、水素脆化の問題など幅広い分野で研究されている。特に半導体中の水素は、電子材料物性やデバイス特性に大きな影響を与えることが近年明らかになっている。ところが半導体中の水素の状態、構造については不明な点が多く、特に半導体結晶中における水素分子の存在は理論計算から予測されていたものの、これを直接的に示す実験結果はなかった。我々はシリコン結晶中で水素が分子として存在することを、ラマン散乱分光法

により直接確認することに初めて成功した。

2.3.2 実験

シリコン結晶への水素の導入には水素プラズマを用いた(図7)。結晶をプラズマ発生源(マイクロ波キャビティ)より60cm下流に置くことにより、イオンや電子によるシリコン結晶試料の損傷を抑え、原子状水素のみが試料中に導入される配置となっている(水素原子処理)。熱電対と水素原子との反応による温度上昇を避けるため、処理中の試料温度は赤外レーザー光(波長1310nm)の試料による干渉を利用してモニターした(精度 $\pm 2.5^\circ\text{C}$)。処理後のSIMS¹⁾測定によると、試料温度 400°C で3時間水素原子処理を行った試料では、表面から深さ約40nm付近に水素の濃度ピーク($5 \times 10^{20} \text{ H/cm}^3$)を有し、導入された水素の総量は $5 \times 10^{15} \text{ H/cm}^2$ であった。ラマン散乱測定はアルゴンイオンレーザーの514.5nm光を励起光として、室温で行った。散乱光は 90° 配置で集光し、分光後CCDカメラで検出した。

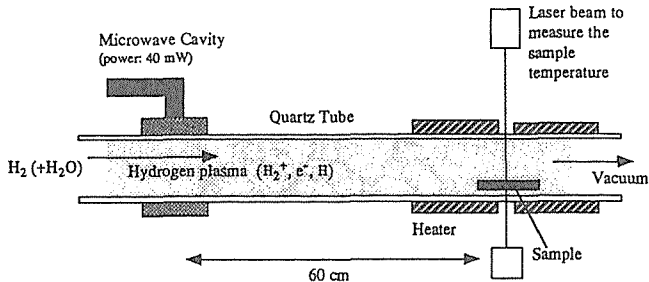


図7 水素原子処理（水素化）装置図

2.3.3 ラマン散乱によるシリコン中の H_2 の確認

図8 a)に基板温度 400°C で水素原子処理した結晶のラマンスペクトルを、未処理の結晶のスペクトルと合わせて示す。導入された水素原子の大部分はシリコン結晶格子のSi-Si結合を切断してSi-H結合を生成し、この伸縮振動が 2100cm^{-1} 付近に現れることが知られている。水素原子処理後に 4150cm^{-1} 付近に現れるラマンバンドは我々のグループが初めて観測したもので、重水素原子処理した場合には 2990cm^{-1} に(図8 b)、また水素と重水素の混合プラズマを用いて処理した場合には 3630cm^{-1} にアイソトープシフトを示した。振動数がそれぞれ気相の H_2 、 D_2 、HDに極めて近いことから、これらのラマンバンドは水素分子の振動バンド(Q_1)と同定された。水素原子処理後に 590cm^{-1} 付近に観測されるラマンバンドはやはり気相水素との比較から H_2 の回転バンド($\text{S}_0(1)$)と同定された。これらの観測から、水素原子処理を行ったシリコン結晶中で水素が分子として安定に存在することが直接検証された。 H_2 振動バンドの線幅は 30cm^{-1} と気相の H_2 と比べて2桁も大きい。線幅が大きいことは H_2 と周囲のシリコン結晶格子との間に何らかの相互作用があることを示唆しているが、振動数が気相の H_2 とほとんど等しいことから、その相互作用は極めて弱いものと推測され

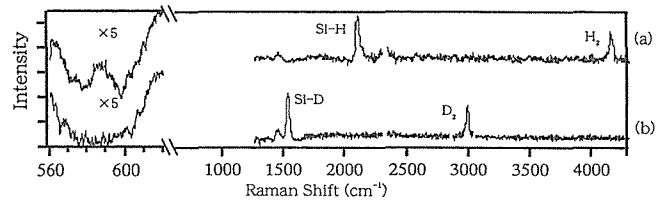


図8 水素原子(a)および重水素原子処理(b)をおこなったSiのラマンスペクトル

る。いくつかの理論計算によると、結晶の格子間に位置する H_2 では電子の再分布のためにH-H結合が弱くなるため、気相に比べて振動数が減少すると予測されている。 4158cm^{-1} に現れるラマンバンド（以下これを $\text{H}_2(\text{I})$ とする）は、水素原子処理中にシリコン結晶中に生成するプレートレットの隙間に存在するガス状の H_2 に帰属されるとする考えが有力である^{2,3)}。

我々のグループによる水素分子の観測に引き続いて、多くのグループによりシリコン中の水素分子に関する実験、理論的研究がなされている。最近、 150°C で直流放電により発生させた水素プラズマにさらしたn型シリコンにおいて、 3601cm^{-1} に線幅の狭く弱いラマンバンドが観測された。同位体シフトから H_2 による振動バンドと同定された（以下これを $\text{H}_2(\text{II})$ とする）が、振動数が気相の H_2 より著しく低く、上記の理論計算値に比較的近いことから、シリコン結晶格子間位置の H_2 であると主張されている^{4,5)}。しかしながらこのラマンバンドには、HD分子が観測されていないこと、シリコンの格子間の数を考慮に入れると強度が小さすぎることで、n型のみで観測されp型では観測されていないこと等、多くの不明な点が存在した。これらの点を明らかにするため、我々は様々な温度で水素原子処理を行い、n型およびp型シリコンのラマンスペクトルを詳細に調べた。図9 a)およびb)に示すように、 4158cm^{-1} の $\text{H}_2(\text{I})$ に加えて、n型、p型ともに 3601cm^{-1} に弱いラマンバンド($\text{H}_2(\text{II})$)が観測された。重水素原子処理を行ったシリコン結晶では、これに対応して 2629cm^{-1} に $\text{D}_2(\text{II})$ によるラマンバンドが観測された(図9 c)。また水素・重水素混合原子処理を混合ガス比 $\text{H}_2:\text{D}_2=10:90$ で行ったところ、対応するHDのラマンバンドHD(II)が 3177cm^{-1} に現れた(図9 d)。混合ガス中の重水素比がより少ない場合(例えば $\text{H}_2:\text{D}_2=50:50$)にはHD(II)は観測されなかった。この水素分子生成における同位体効果についてはより詳細な実験が必要である。また、 $\text{H}_2(\text{II})$ には分子の異なる回転量子数(オルソ、パラ水素)に対応するバンドの分裂が見られず、このことは $\text{H}_2(\text{II})$ が回転していない可能性を示唆している。図10は $\text{H}_2(\text{II})$ 強度を水素原子処理温度に対したものである。n型では 60°C のような低温でも $\text{H}_2(\text{II})$ の形成が見られるが、p型では 200°C 以上で処理しないと観測されないという、顕著な基板温度依存性が見られる。これはフェルミ準位が $\text{H}_2(\text{II})$ 形成に影響を及ぼしている

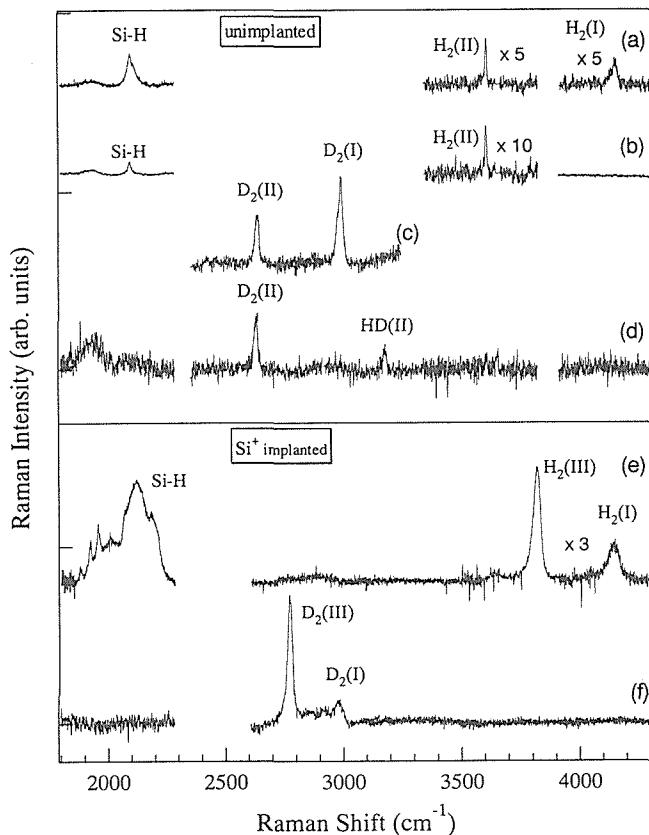


図9 各種の水素プラズマで水素化したSiのラマンスペクトル。a)H処理n型Si、b)H処理p型Si、c)D処理n型Si、d)H+D処理n型Si、e)H処理Si⁺注入Si、およびf)D処理Si⁺注入Si。

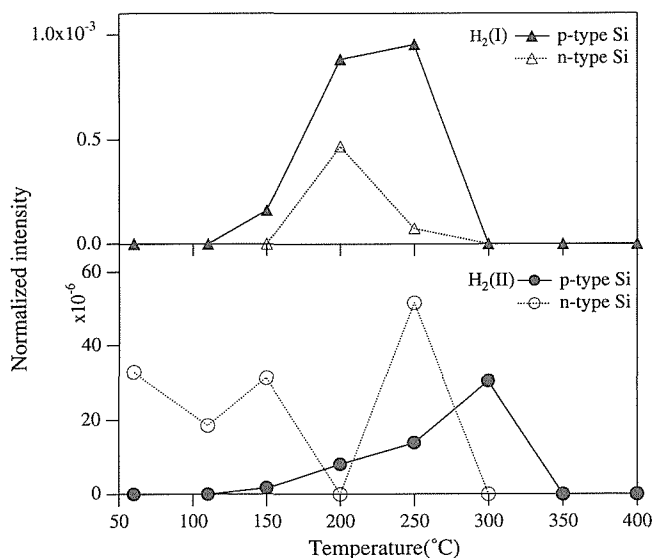


図10 n型Siおよびp型Si中の水素分子の Q_1 振動バンドの水素化温度依存性。 $H_2(I)$ および $H_2(II)$ は 4158cm^{-1} および 3601cm^{-1} の H_2 をそれぞれ表す。

ことを示唆している。 $H_2(II)$ が実際にシリコン結晶格子間に存在しているのか、あるいは他の欠陥が関与するかについては、さらに研究が必要である。

2.3.4 水素分子生成への欠陥の影響

シリコン結晶中で観測された振動数の異なる二つの水素分子($H_2(I)$ および $H_2(II)$)は、シリコン結晶中の異なる環境に捕捉されていると考えられている。格子間位置のように狭い空間に捕捉された水素分子には周囲の格子から電荷が移動して結合が伸び、振動数が気相に比べて低下する。一方プレートレットなどのより広い空間に捕捉された水素分子と格子との相互作用は非常に小さく、そのため振動数は気相に近い。この解釈によれば、正四面体位置とプレートレットの中間の大きさのサイトに捕捉された水素分子は、これまでに観測された二つの振動数の中間の値を持つと予測される。このモデルを確かめるために、我々はイオン注入によってシリコン結晶に中間の大きさの欠陥(多原子空孔)を導入し、これに捕捉された水素分子をラマン散乱分光で観測することに成功した。

多原子空孔はシリコン結晶に室温で 200keV の Si^+ イオンを線量 1×10^{13} から $5 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ の範囲で注入することによって導入した。室温でイオン注入を行った場合、一次生成物である点欠陥が寄り集まって最終的に多原子空孔が生成することが知られている⁶⁾。結晶の乱れの度合いはシリコンの光学フォノンのラマンピークの形からフォノン相関距離として定量的に見積った(式(1))。

図9 eに線量 $2 \times 10^{14} \text{Si}^+/\text{cm}^2$ でイオン注入した後に 250°C で水素原子処理を行ったシリコン結晶のラマンスペクトルを示す。原子処理後に、イオン未注入のシリコン単結晶でも観測された水素分子 $H_2(I)$ に加えて、 3822cm^{-1} にもラマンピークが観測された。このピークは線量 $1 \times 10^{13} \sim 5 \times 10^{14} \text{Si}^+/\text{cm}^2$ の範囲でイオン注入を行った試料でのみ観測され、明らかにイオン注入により導入した欠陥と関連している。イオン注入シリコン試料に重水素原子処理および水素・重水素混合原子処理を行うと、このラマンピークはそれぞれ 2770cm^{-1} (図9 f)および 3353cm^{-1} に同位体シフトを示す。その振動数の比が気相水素とよく一致することから、 3822cm^{-1} に観測されたラマンピークはイオン注入によって導入された多原子空孔に捕捉された水素分子と同定される(以下 $H_2(III)$ と称する)。多原子空孔のサイズ、構造、水素終端の影響および H_2 の詳細な捕捉位置の決定については今後さらに研究が必要である。

2.3.5 小括

この観測によって、シリコン中で捕捉環境の異なる、少なくとも三種類の水素分子が安定に存在することが確認された。図11に観測された H_2 のラマンスペクトルと推定されるそれらの捕捉構造をまとめる。一連の結果は半導体中で水素の関連する欠陥が非常に多様な形で存在することを示している。また水素分子はキャリアの不活性化を起こさな

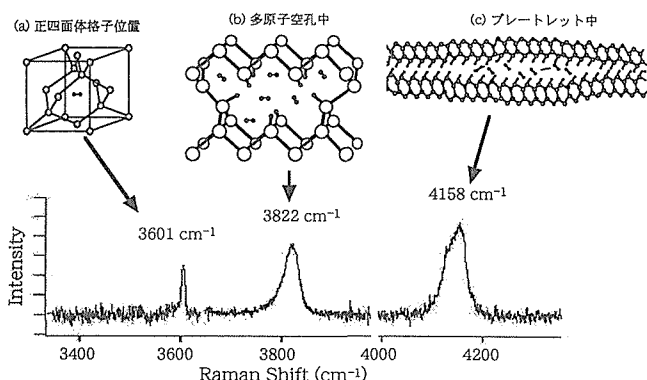


図 11 水素分子のラマンスペクトルとその予測される捕捉状態。3つの振動数の異なる水素分子(H_2 (I): 4158cm^{-1} , H_2 (II): 3601cm^{-1} および H_2 (III): 3822cm^{-1})の存在が確認された。

いという点でデバイス特性改良にも有用であると期待され、シリコン結晶中で水素分子が生成する温度などの条件を確立することには大きな意義がある。

3 表面反応の動力学的研究 (ダイナミクス)

3.1 共鳴多光子共鳴イオン化検出による脱離反応ダイナミクス

反応過程を解明し材料の反応性を制御するためには、原子・分子レベルでの反応粒子の動きを直接的に理解すること、すなわち動力学(ダイナミクス)な研究が必要となる。本研究では、脱離気体分子の内部エネルギー(振動・回転)状態を観測するための共鳴多光子イオン化(REMPI)測定装置を開発し、エッチング反応過程の研究に適用した。固体表面におけるエッチング反応は、第一壁のプラズマ侵食・水素リサイクリング、高温での酸化膜生成、半導体の表面清浄化・リソグラフィなどの係わる重要な反応過程であり、これまで、エッチング反応のダイナミクスの研究はほとんど行われていなかった。そこで、本節では第一段階の研究として、シリコンの高温での酸素エッチング反応の研究の結果についてのべる。

3.1.1 実験装置と方法

パルス酸素分子線を高温のSi表面に照射し、生成脱離してくるSiO分子の内部エネルギー状態分布を共鳴多光子イオン化質量分析を用いて調べた。実験装置の全体図を図12に示す。真空システムは超高真空($<10^{-8}\text{Pa}$)の反応チャンバーと飛行時間型質量分析器(TOF-MS)の飛行管から構成される。パルス分子線は $150\mu\text{s}$ のゲート時間のパルスバルブから噴出され、 10Hz で動作するレーザーシステムに同期させ、脱離分子のイオン強度の遅延時間による変化を測定した。実験に使用した試料は約 1300K まで通電加熱により加熱される。レーザーイオン化のレーザーは試料表面に対して平行になるように導入し、生成したイオンはTOF飛行管

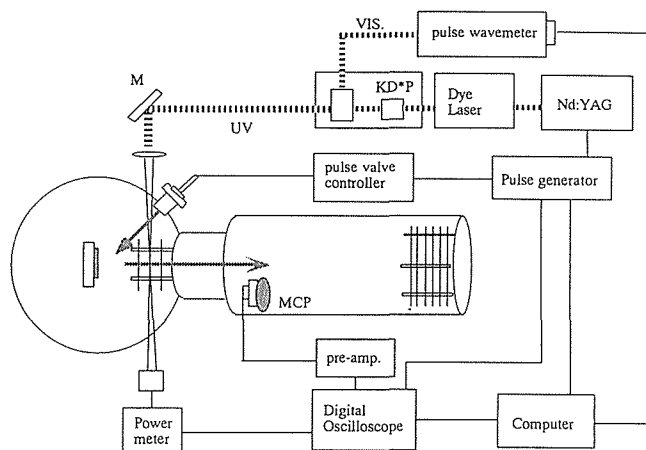


図 12 実験装置概略図。左側の反応室に備えられたパルスバルブより酸素を入射する。脱離SiOはレーザーでイオン化されたのち、電場で右側の角度反射型TOFに導かれ、MCPにて検出される。

に導いた後、チャンネルプレートで検出後デジタルオシロスコープに取り込んだ。パルス同期はデジタル遅延発生器を用いて行った(試料、レーザーおよび分子線の関係は図13に示す)。

REMPI測定用のレーザーシステムは、Nd:YAG励起の色素レーザーおよびオートトラッカーで構成される。レーザーは 10Hz で動作し、パルス幅は約 8ns である。SiOのREMPI測定は 288nm 付近の波長を用いて行った。波長分解能は $\sim 0.01\text{nm}$ であった。図14にSiOのポテンシャルエネルギーを示す。共鳴状態として用いたのは $H^1\Sigma^+$ で、基底状態からの遷移($H^1\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+$)は 288nm の2光子吸収に対応する。SiOのイオン化は3光子吸収による(2+1)REMPIを行った。 288nm の光は、YAGレーザーの 532nm の光で色素レーザーを励起し、色素レーザーからの光(約 584nm)をKD*P結晶中で2倍波にして生成した。この光をレンズでイオン化部に集光し、分子のイオン化を行った。

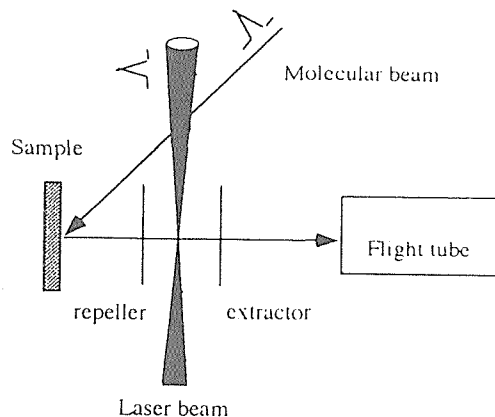


図 13 試料、パルス分子線およびイオン化レーザーの配置関係。

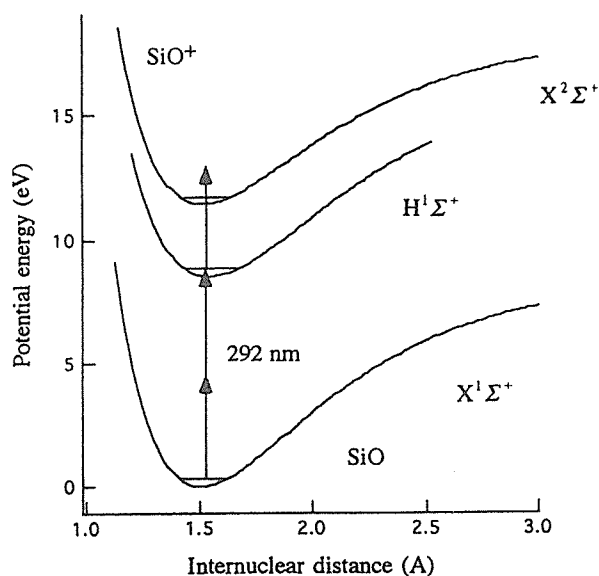


図 14 SiO のポテンシャルエネルギーと励起レーザーの波長。

3.1.2 脱離分子(SiO)のイオン強度変化と振動回転分布

パルス酸素分子線を、超高真空チャンバー内で表面温度 1023 K から 1273 K の Si 表面に照射した。レーザー多光子イオン化質量分析 (図 15) から表面での反応性散乱による生成物として SiO だけが生成脱離してくることがわかった。図 16 は各試料温度での脱離 SiO 分子のウェーブフォーム (パルス分子線照射後のイオン強度の時間変化) を示す。温度が下がるにつれて表面反応速度が遅くなることに伴い、ピーク位置が遅くなり、線形がブロードになっていることが分かる。これらのウェーブフォームから求められた SiO の脱離速

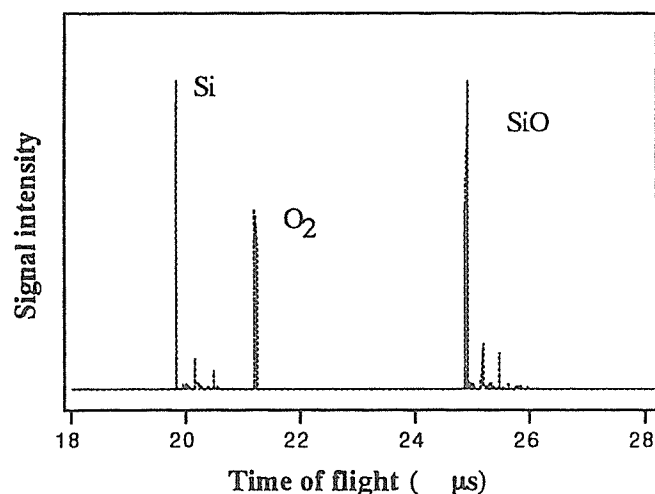


図 15 TOF スペクトルに一例。イオン化は YAG4 倍波で行った。SiO はシリコンのエッチング反応により生成されたものである。

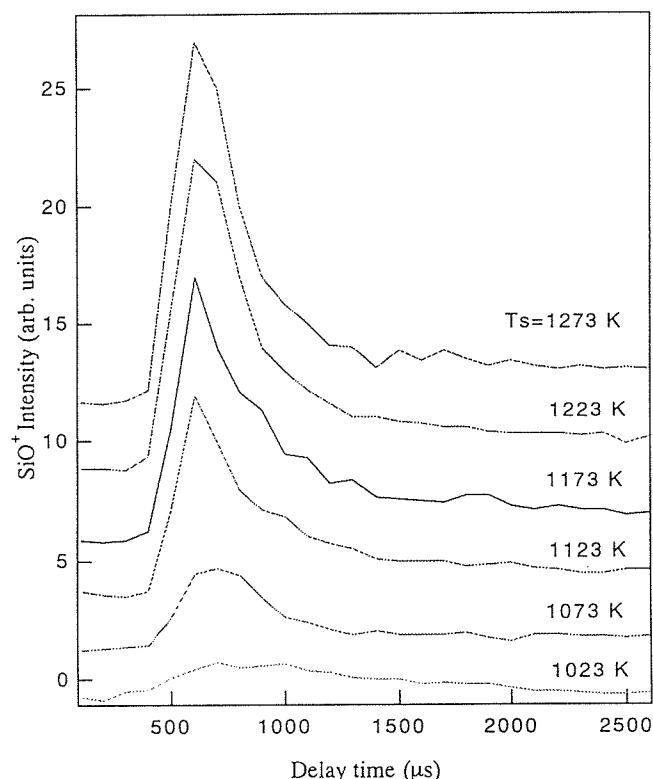


図 16 各試料温度での脱離 SiO 分子のウェーブフォーム (パルス分子線照射後のイオン強度の時間変化)。これら時間曲線から SiO 脱離速度がわかる。

度定数は

$$k(s^{-1}) = 8 \times 10^{16} \exp(3.0/k_B T) \quad (2)$$

であった。

図 17 に 1250 K の Si 表面に酸素分子を照射したときの SiO の 2+1 REMPI スペクトルをしめす。最も感度の高い H X 遷移の場合である。よく分離した 3 つの振動バンド (H X (0,0), H X (1,1), H X (2,2)) が観測される。これらは SiO のそれぞれ基底状態、第 1 励起状態、第 2 励起状態の振動に対応する。振動スペクトル上の微細構造は SiO の回転レベルによるものであるが、(分子の質量が大きく) 回転定数が小さいために回転ラインは十分には (用いたレーザーの波数分解能では) 分離されなかった。

表面反応により生成脱離した SiO の振動分布を REMPI スペクトルから求めることができる。図 18 に SiO の各振動バンドのシグナルの積分強度を振動エネルギーに対してとったボルツマンプロットを示す。ボルツマンプロットはよい直線性をしめし、直線の傾きから見積もった SiO の振動温度は $T_v = 1300 \pm 250 \text{ K}$ であり、これは試料温度 (1250 K) とよく一致する。このことから表面反応により生成脱離した SiO の振動分布は表面と熱平衡にあるものと考えられる。また回転分布にはボルツマン分布を仮定しシミュレーションを行い、実測スペクトルへのフィティングから求められた回

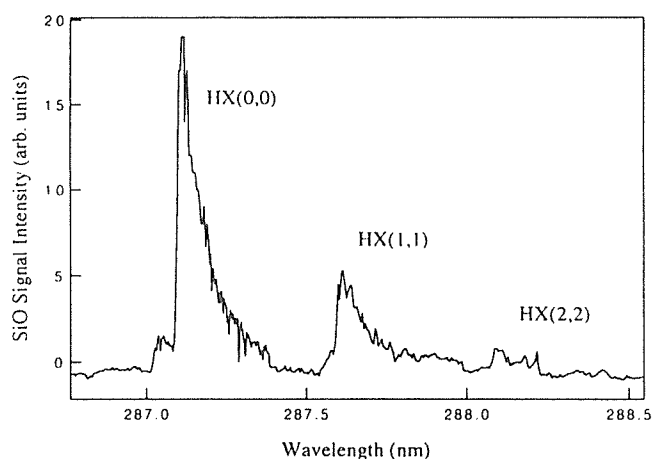


図 17 SiO 分子の REMPI スペクトル。SiO の 3 つの振動状態 $v=0, 1, 2$ が観測されている。各振動状態の中は回転状態の分布に対応している。

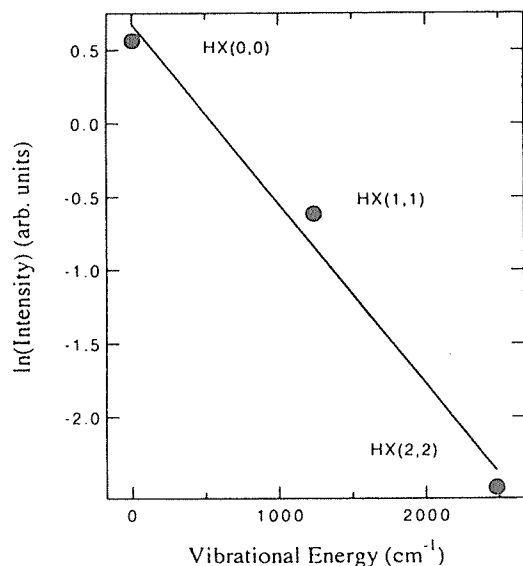


図 18 SiO の振動バンドのシグナル強度の振動エネルギーに対するボルツンプロット。ボルツンプロットはよい直線性をしめし、直線の傾きから見積もった SiO の振動温度は $T_v = 1300 \pm 250 \text{ K}$ であった。

転温度は $T_R = 1200 \pm 250 \text{ K}$ であった。やはり、試料温度に近い。したがって、SiO の振動分布および回転分布は表面と熱平衡にあることが分かる。SiO の表面での滞在時間 τ ($=1/k$) は (2) 式より、1250K 付近で $10 \mu\text{s}$ と見積もられた。これは表面と熱平衡になるためには十分な長さである。また、振動回転分布ににおいて顕著な面方位依存性は観察されなかった (Si(111) と Si(100) の比較で)。さらに SiO 脱離フラックスの角度分布は $\cos$ 則で近似でき、やはり振動回転分布に角度依存性はなかった。これらのことから、SiO 脱離は等方的であり、基板からの脱離経路の途中で、分子がかなり自由

に回転できる遷移状態を経ることが明らかになった。また、 O_2 ビームと Ge に関する同様の研究から、脱離する GeO 分布は表面と熱平衡にあることが分かった。

3.2 小括

これらの結果は、脱離 SiO 分子の運動状態は基板シリコンの温度により制御できる事を意味する。また、SiO 信号強度の時間発展から、エッチングの反応速度が定量できた。本装置の開発と研究により、表面のエッチング反応の動的過程 (ダイナミクス) を研究する技術基盤が確立された。活性な酸素原子や水素原子等のラジカルビームとの反応ダイナミクスの研究が今後の課題である。

4 表面物性の解析と評価

4.1 レーザーアブレーションとマイクロクラスター反応の研究

4.1.1 はじめに

照射により強い励起を受けた表面は、通常の平衡状態では見られない物理的、化学的興味ある現象を示す。特に、強いレーザー光の照射によりターゲットを瞬間的に蒸発させるいわゆるレーザーアブレーションは、クラスタービームソースや蒸着ビームソースへ利用でき、新材料開発の有力な手段である。レーザーアブレーションは光励起、格子歪み、電離、粒子輸送、熱拡散等の過程が複雑に絡み合って進行する現象であり、それを解析・制御するためには現象の微視的な動力学的理解が重要である。本研究では 3 章で述べた実験装置を応用し、酸素雰囲気下でグラファイトのレーザーアブレーションを行い、カーボンマイクロクラスタービームの発生と反応性に関する研究を行った。

4.1.2 実験

実験の概念を図 19 に示す。グラファイト試料 (HOPG) は超高真空の反応室に設置した。試料表面へ径 1mm のノズル

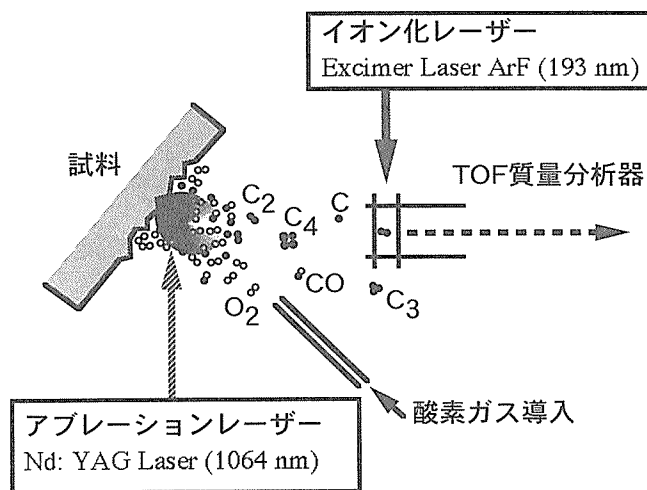


図 19 実験装置概略図。YAG レーザーのアブレーションで生成されたクラスターはエキシマレーザーでイオン化され、TOF で質量分析される。

を経由し酸素ガスを吹き付けた。酸素ガス流入時の反応室内圧力(P_i)は $\sim 10^{-4}$ Paであった。この時、サンプル表面上での P_s は、 P_i の約40倍であった。酸素分子照射と同時に、パルス赤外光(Nd:YAGレーザー;波長1064nm、繰り返し周波数3Hz、パルス幅9ns、出力1.5W/cm²)を照射した。生成分子種のイオン化は紫外光ArFエキシマレーザー(193nm、3Hz、パルス幅8nm、出力40-60mJ/pulse)を、試料表面から60 $\pm$ 3mmの位置で集光し行った。YAGレーザーとエキシマレーザー間のパルス同期はデジタル遅延発生器を用いて行った。

4.1.3 結果

図20に酸素ガス圧 $\sim 8.0 \times 10^{-4}$ Pa時の典型的な質量スペクトルを示す。グラファイトの酸化反応による生成種として $m/e=28$ にCOが検出された。COの密度は、 1.3×10^{10} molecules/cm³と見積もられた。炭素の酸化物で検出されたのはCOのみで、CO₂などは検出されなかった。またレーザーアブレーションによるカーボン(マイクロ)クラスター C_x として C , C_2 , C_3 が検出され、レーザー出力の増大に応じて C_4 , C_5 が検出された。カーボンクラスター酸化物 C_xO ($x=2, 3, \dots$)が観測されなかったことから、アブレーションで発生するカーボンクラスターの反応性は低いことが分かった。また、紫外光を照射しないときには信号が検出されなかったことから、すべての脱離種は中性で脱離してくることが分かった。Siについてもアブレーション酸化反応実験を行ったが、グラファイトと同様にマイクロクラスター Si_x ($x=1, 5$)および SiO 分子の生成が確認された。

炭素クラスターは、赤外レーザーでグラファイト表面がアブレーションされ、形成されるプラズマから生じる。COの生成メカニズムとしては、表面反応と気相反応の2経路が考えられる。前者では、O₂がグラファイト表面に解離吸着しCOを形成した後、光照射によってCOが脱離してくる。

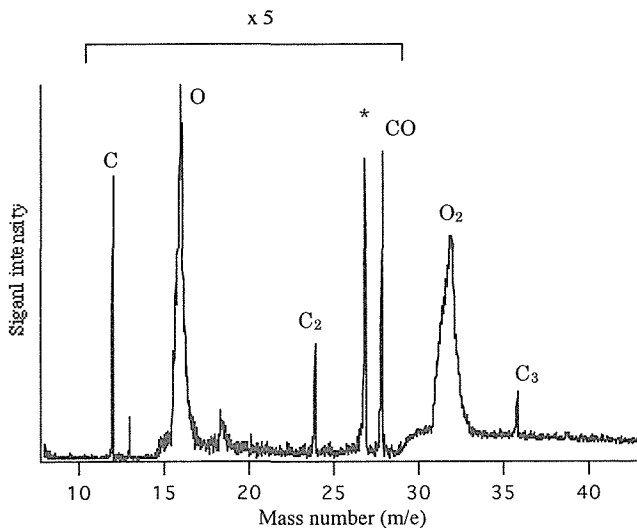


図20 アブレーションによる生成分子種の質量スペクトル。
 C , O , C_2 , CO , O_2 , C_3 が測定されている。

後者では、アブレーションにより炭素クラスター C_x が生成された後、それらが飛散する過程でO₂ (あるいはO) 衝突し、COを形成する。

これを検証するために、ノズルから試料表面への酸素ガス流入は一定に保ったまま、反応室に取り付けた別のバリアブルリークバルブから酸素ガスを反応室内にリークし、 P_i を変化($P_i = 6.0 \times 10^{-4} \sim 6.0 \times 10^{-3}$ Pa = $1.4 \times 10^{11} \sim 1.4 \times 10^{12}$ molecules/cm³)させ、この時のCOの収量の変化を観察した。その結果、COの信号強度はバックグラウンドの酸素分圧 P_i に依らず一定であった。このことから、COは表面反応によって生成されることが示唆された。すなわち、赤外レーザー照射下でグラファイトのC-Cボンドが切断され、それを酸素がアタックしC=Oボンドの形成が促進され、最後に表面からCOが脱離する。

CO信号の時間発展は、赤外光と紫外光の間の遅延時間を変化させることにより測定した。図21に、CO, C , C_2 , C_3 各脱離種の信号の時間発展を示す。各プロファイルは一つのマクスウェル・ボルツマンプロットではフィットできず、これは試料表面が等温でないことを示している。CO, C , C_2 , C_3 の平均速度はすべて約 1.0×10^3 (m/sec)と各々の質量差によらず一定の値となった。またこれは温度で表すと高々1300K以下であり、レーザー照射による表面の最高温度6900Kより極めて低い。これらの結果は、すべての分子種が赤外光照射によって活性化されたグラファイト表面で生成され、それらがグラファイト表面の最上層の爆発的膨

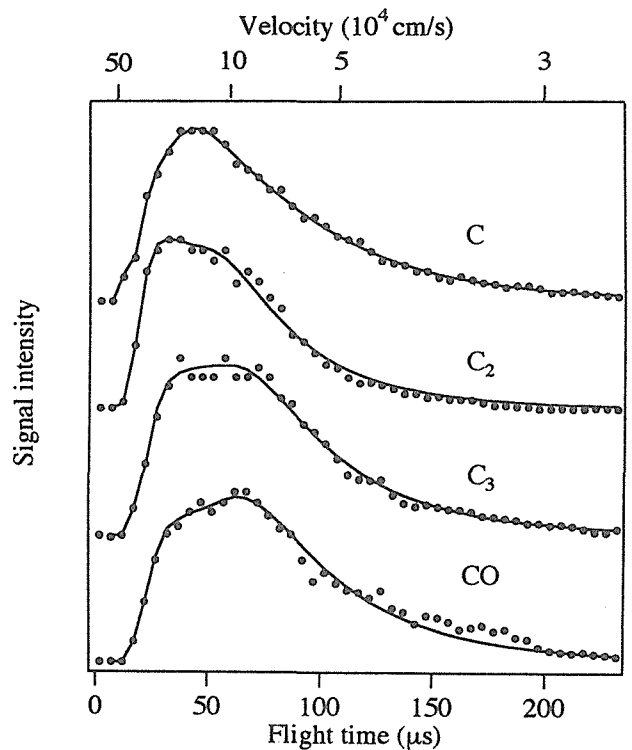


図21 C , C_2 , C_3 およびCOの各飛行時間(運動速度)プロファイル。

張により吹き飛ばされたためと解釈された。

4.1.3 小括

本研究に関連して、新しい結晶相として注目される窒化炭素系材料の被膜を試作した。今後は酸化過程に加えて窒素分子ビーム照射下でのアブレーション実験がCN化合物生成機構の解明の観点から興味を持たれる。プラズマ表面相互作用研究の観点からは、水素プラズマ照射環境研究のための水素原子照射下でのレーザーアブレーションが課題である。

4.2 実時間偏光解析によるプラズマ表面相互作用の速度論的研究

固体表面のプラズマ酸化の機構は、プラズマ中にイオン、電子および活性な原子・分子が存在し、その反応過程が複雑であるため、十分には理解されていない。ここではプラズマによる膜の成長およびその逆の固体表面の侵食挙動に関する速度論的な解析と評価について述べる。

4.2.1 プラズマによる極薄シリコン酸化膜の生成および酸化速度

4.2.1.1 はじめに

プラズマ酸化は、酸素プラズマを利用し、熱酸化では不可能な低い温度でも酸化膜を成長させることができる点で有利な手法である。シリコンの酸化はMOS (Metal Oxide Semiconductor) 型デバイスの製造においても鍵となる重要なプロセスであり、素子の高集積化にともない絶縁性に優れた極薄酸化膜 (3nm) 生成が期待されている。また、最近シリコン系膜は核融合炉第一壁材料の候補材の一つとして考えられており、そのプラズマとの相互作用の研究も重要である。シリコンのプラズマ酸化では、試料バイアス依存性に関する重要性が指摘されている。酸化膜が厚い領域 (3～100 nm) では、正バイアス依存性から、O⁻の酸化膜内の輸送過程が酸化を律速していると報告されている。しかし、酸化初期 (< 3 nm) についての系統的な研究報告はない。本研究ではシリコンの極薄酸化膜の成膜、および表面酸化過程における化学種の役割を明らかにするために、プラズマ酸化初期速度の試料バイアス依存性について詳細に検討した。

4.2.1.2 実験

プラズマ酸化は、超高真空チャンバー内 (base pressure < 1×10^{-7} Pa) で行った。酸素プラズマは酸素ガスの高周波放電 (13.56 MHz) により生成した。ラングミュア短針による測定から、同プラズマの電子温度 (Te)、プラズマ密度 (Np)、プラズマ電位 (Vp) および浮遊電位 (V_f) はそれぞれ、5-6 eV、 $2.4 \times 10^7/\text{cm}^3$ 、23-27 V および 9-10 V であった。試料には直流電圧を印加し、バイアスを -60 V から +60 V の電圧の範囲で制御した。プラズマ酸化中の膜成長は実時間偏光解析パラメーター Δ 、 Ψ (あるいは膜厚) によりモニターした。時間分解能は 0.1 秒であり、本実験では、サンプリング時間および時間間隔は 1 秒で設定した。

4.2.1.3 酸化速度の試料バイアス依存性および表面ポテンシャル変動

図22は酸化膜厚の時間依存性を示す。酸化がバイアスに強く影響されるのがわかる。原子間力顕微鏡の観察によると、これら酸化膜の粗さは0.14nmとかなりフラットな表面であった。また膜厚の均質性も大変良好で (1cmx1cmの面積で $2.8\text{nm} \pm 0.1\text{nm}$) であった。電気容量-電圧曲線 (C-V) の測定から厚さ 3nm のプラズマ酸化膜が MOS 特性を十分示すことが分かった。図23はそれぞれの酸化時間における酸化速度 [nm/s] のバイアス依存性を表す。酸化速度はバイアス電圧に依存し、プラズマ酸化開始直後では、それが顕著である。すなわち、放電開始直後は、酸化速度は +27 V 付近に極小を有し、正、負バイアス双方において増加している (図23(a))。これまでの研究によると^{7,8)}、膜厚が 3 nm 以下の薄膜領域では、酸化速度のバイアス依存性はないとされていた。これに対して、本実験では、正負両バイアスで酸化速度のバイアス依存性を明瞭に観察することができた。この結果は、酸化膜の非常に薄い領域では、プラズマからの中性酸素原子および (正負) イオンと表面との直接反応が主たる反応過程であることを示す。

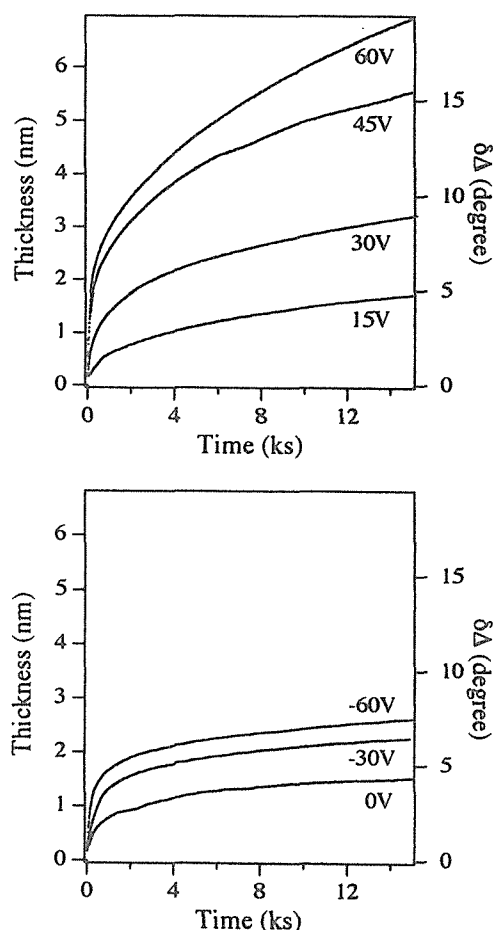


図22 酸化膜厚 (および Δ の相対変化) と酸化時間の関係。酸化速度は試料印加バイアスで異なる。

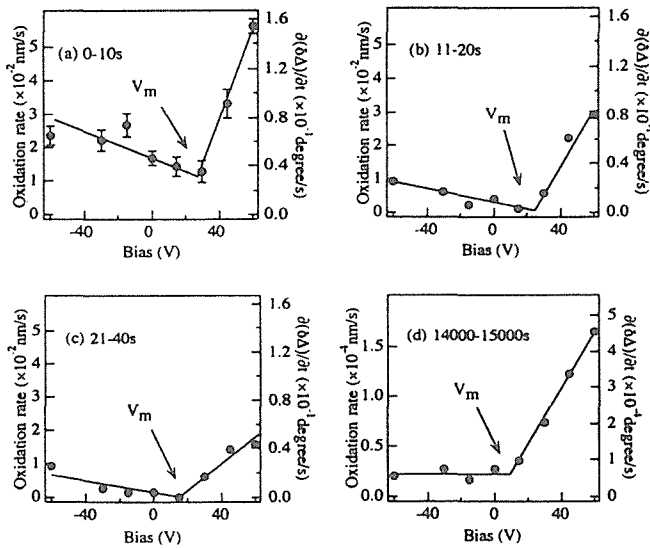


図 23 酸化速度の試料バイアスとの関係。バイアス依存性は酸化時間によって変動する。

長時間酸化後 (図 23(d)) では正バイアス側はバイアスの増加とともに酸化速度が増加する。これは、酸化膜が厚い領域でも、負イオンによる酸化が支配的であることを示している。この領域では、酸化が膜内の電位勾配による O^- の輸送により支配されるとする Cabrera-Mott モデルが適用でき、酸化膜厚は酸化時間に対して $d=A+Bt^{1/2}$ の関係が成り立つ。一方、約 +10 V 以下の負バイアス側では、酸化速度にバイアス依存性はなく一定の値を有し、これは中性酸素原子による酸化のみが起きていることを表す。

プラズマ酸化速度は、バイアス依存性に極小値を有する (図 23)。この酸化速度が極小を示すときのバイアスを V_m とすると、 V_m は酸化時間によって変化する (図 24)。以下に述べるように、この時間変化は酸化中の表面電位の変動に対応する。 V_m は、放電開始直後は、+27V 付近でプラズマ電位 (V_p) と一致する。この極薄膜領域では、酸化速度は

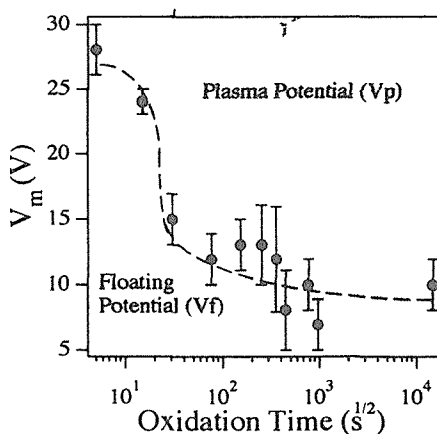


図 24 V_m (酸化速度の極小値でのバイアス) の時間変化。 V_m の変動は酸化膜成長中に表面ポテンシャルが移行変換することを表す。

シース内での酸素種の表面への流速の大小で決まるから、酸化速度が最小となるのは表面電位がプラズマ電位と等しい時である。上記の結果 ($V_m=V_p$) はこれに対応する。一方、長時間酸化後は、 V_m は浮遊電位 V_f とほぼ一致する +10V 付近で一定になる。長時間酸化後は膜は十分厚いので、酸化速度は膜内での酸素種 (O^- および O) の輸送で決定される。表面電位 (絶縁膜では浮遊電位 V_f に等しい) が試料バイアスと等しいか大きいとき、負イオンの輸送は抑制されるため、酸化速度は小さくなる。 ($V_m=V_f$) の結果はこれに対応する。

4.2.1.4 小括

このように酸化速度のバイアス依存性の測定により、極薄膜領域におけるプラズマ中の化学種およびプラズマ/表面ポテンシャル構造との関係を詳細に明かし、プラズマ酸化における極薄膜の成長制御の手がかりを得た。また、本法で作成した酸化膜で MOS 特性を示す C-V 曲線が得られた。

4.2.2 タングステンの Ne プラズマエロージョンの評価

本研究は我々が開発した実時間偏光解析法を核融合炉プラズマ対向材料のエロージョン評価に適用したものである。第一壁表面はプラズマからの侵食により損耗するが、表面侵食はイオンのエネルギーに強く依存し、エネルギーがある値 (しきいエネルギー) より低ければ理論的には全く損耗を受けない。したがって、プラズマ対向材料の研究開発において表面侵食のしきいエネルギーをより正確に決めることは重要である。一方、プラズマ閉じこめの研究では、タングステンはダイバータ材の候補として、またネオンはダイバータへの熱負荷を軽減させる目的でプラズマに入射される不純物ガスとして考えられている。そこで、ネオンプラズマによるタングステン膜の表面侵食のしきいエネルギーを実時間偏光解析法を適用し決定した。

4.2.2.1 実験

ネオンプラズマは RF 放電により生成した。プローブ測定より、電子温度は 10-11eV であり、プラズマ密度は $3.3 \pm 0.3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ であった。タングステン試料は厚さ約 100nm の膜であり、径 2.5 cm のシリコン基板に電子ビーム蒸着により作成した。プラズマ侵食は 0 から -1000 V の間で試料バイアスを変えながら、偏光解析パラメータ Δ および Ψ の実時間変化よりモニターした。膜厚変化は Δ の変化 ($\delta \Delta$) から評価した。 Δ が増大することは膜厚が減少することを意味する: 膜厚 (nm) = $-\delta \Delta / 1.3^\circ$ 。プラズマ中の不純物は 4 重極質量分析で調べた (< 1 % total C, N, O)。

4.2.2.2 結果

図 25 は連続的に印加バイアスを変えたときの、W 膜の $\delta \Delta$ と侵食時間との関係の一例である。ネオンプラズマ放電下での試料にバイアスを印加すると、 Ne^+ によるタングステン膜の損耗に対応して Δ は時間にはほぼ直線的に増加する (W 膜厚はプラズマ侵食により減少する)。その傾きはバイ

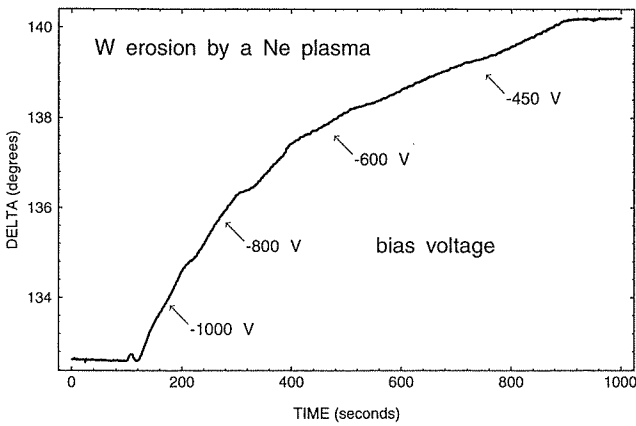


図 25 W の Ne プラズマ侵食中 Δ (DELTA) の時間変化。

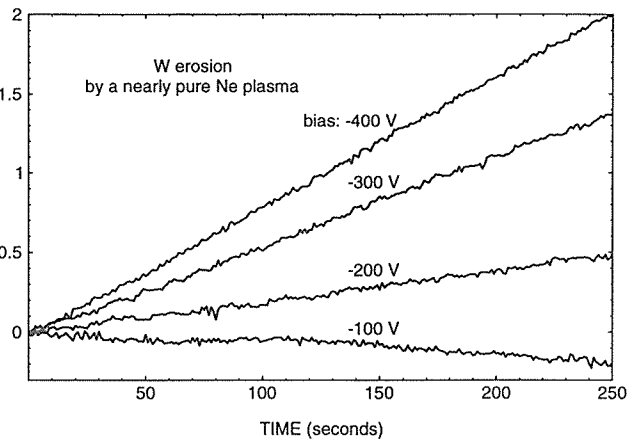
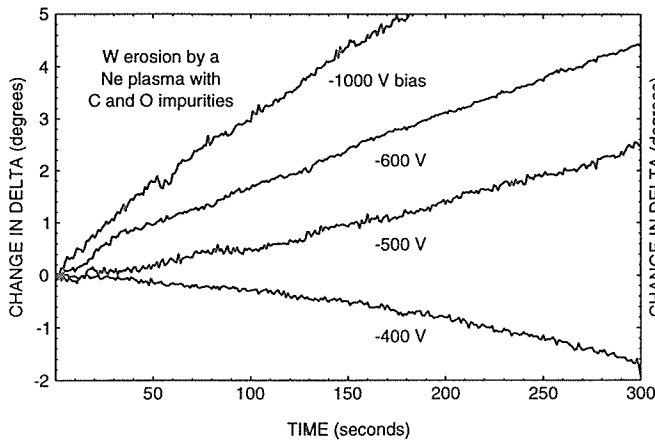


図 26 各バイアスでの Δ (DELTA) の変化。 Δ の増加は W 膜厚の減少を意味する：膜厚 (nm) = $-\delta \Delta / 1.3^\circ$ 。

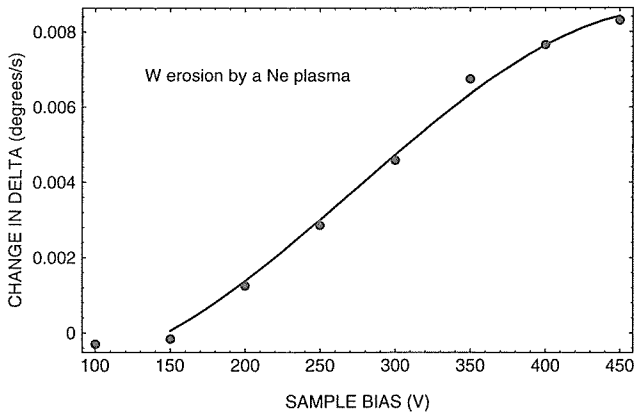


図 27 Ne プラズマ侵食時の W の侵食速度と試料バイアスとの関係

アスを下げると減少する。侵食速度はプラズマ中の不純物の濃度に強く影響される。プラズマ中の不純物レベルが高い場合は低い場合と比べて侵食速度 ($|\delta \Delta / \delta t|$) は明らかに小さい (図 26)。例えば -400V ではきれいな Ne プラズマのときに W の侵食が起きているが、不純物レベルが高いときには同じバイアスで膜厚が逆に増えている。バイアスが大きいき、物理的スパッタリングが主たる過程とな

る。一方、しきいエネルギー近くでは、W 表面では吸着や打ち込み等の不純物との反応による「蒸着」が起きていることを表す。

図 27 は侵食速度 ($|\delta \Delta / \delta t|$) と試料バイアスとの関係である。侵食速度はバイアスが下がると減少して、 -100V 付近でほとんど侵食が認められない。表面侵食のしきいエネルギーは $120 \pm 15\text{ eV}$ と見積もられた。この値は計算から予想される物理的スパッタリングのしきいエネルギーの理論値よりやや大きい。現実のプラズマ中では不純物の混入が避けられず、理論からのずれは上記不純物による化学効果の重要性をあらわす。

4.2.2.4 小括

しきいエネルギーは通常の重量減少法では長時間の照射を要し、またエネルギーがしきい値に近づくにしたがって測定の不確定性が増大する。本法ではこれの問題を突破し秒オーダーの間隔で素早く決定できる手法を提供する。また、プラズマ中不純物と表面との化学反応のエロージョン速度への影響も、質量分析などとの組み合わせにより、容易に評価できる。

5 結 言

本研究は「原子力基盤技術総合的研究 (クロスオーバー研究)」の 1 総合課題「複合環境用マルチコンポジット材料の開発」研究の一環として実施された。同総合課題への主要参加機関は原研、動燃 (現核燃料サイクル機構)、無機材研、物質研であり、これに加えて東大、東北大、名工大等の大学も参加した。金材技研は上記課題のうち、照射下での表面反応や損傷過程の解析およびそのための新しい動的解析手法の開発を分担した。

本研究ではイオンビーム、プラズマ、分子線、マイクロクラスターおよびレーザー光の照射下における材料物性の時間挙動に着目し、表面における化学反応や欠陥生成過程を

実時間解析するための手法を開発することを主要な目的として、以下のような結果を得た：

一欠陥生成（損傷）過程の振動分光による研究については、格子振動を時間領域で直接観察するための基本技術を開発し、その技術をイオン照射材料の欠陥評価に使えることを実験ではじめて確認した。実時間ラマン測定による欠陥の速度論議論から、点欠陥によるフォノン閉じこめ現象を観察した。また、結晶の新しい格子欠陥としての水素分子を結晶シリコンでラマン分光を用いて発見した。

一表面反応の動力学的研究（ダイナミクス）については、表面、脱離する分子の運動状態を測定するため、（共鳴）多光子イオン化装置を開発した。その装置を用いて、パルス酸素分子線と固体表面の反応の研究を行い、エッチング反応によって生成脱離する分子の運動状態（回転、振動）を実測し、脱離のダイナミクスを明らかにした。

一表面物性の解析と評価については、実時間偏光解析により極薄酸化膜の成長におけるプラズマ種、表面ポテンシャル構造およびプラズマ種の役割を明らかにした。この方法により、室温で酸化速度の制御を行いMOS特性を示す極薄シリコン酸化膜を得た。また、同法によりタングステン（ネオン）プラズマエロージョンのしきい値をその場で決定する方法を提案した。さらに多光子イオン化装置を炭素のマイクロクラスター発生およびアブレーション時での酸化反応性の研究に適用し、反応生成分子とクラスターの運動エネルギーを決定した。

結果の意義および今後の課題については、各節の小活に述べているので重複は避けるが、特に超高速格子振動解析については、さらに測定精度の向上を図り欠陥など材料物性変化の評価に適用していきたい。また、表面反応ダイナミクス研究については、化学的活性な水素や酸素の原子ビームを使った反応プロセスの研究を進める予定である。

参考文献

1. 例えば、関村直人、「核融合炉材料工学と高速現象」第10回核融合炉材料研究会報告書、H 8 年、p 36。
2. Y. Okamoto, M. Saito, and A. Oshiyama, Phys. Rev. B56, R10016 (1997)。
3. C. G. Van. de Walle, Phys. Rev. Lett. 80, 2177 (1998)。
4. A. W. R. Leitch, V. Alex, and J. Weber, Phys. Rev. Lett. 81, 421 (1998)。
5. R. E. Prichard, M.J. Ashwin, R.C.Newman, J.H.Tucker, E.C.Lightowlers, M.J.Binns, R. Falster, and S.A.McQuiaid, Phys. Rev. B56, 13118 (1997)。
6. K. Murakami, K. Masuda, K.Gamo, and S. Namba, Jpn. J. Appl. Phys. (1974)。
7. D.A.Carl, D.W.Hess, and M.A. Lieberman, J. Vac. Sci. Technol. A48, 2924 (1990)。
8. J. Joseph, Y.Z.Hu, and E.A. Irene, J. Vac. Sci. Technol.

B10, 611 (1992)。

研究発表

(口頭)

1. 中村一隆、黒木博、北島正弘、「Si 表面酸化反応で生成脱離した SiO の振動回転分布」化学反応討論会、都立大、平成 6 年 5 月 31 日～6 月 2 日。
2. 北島正弘、上岡功、「照射による表面物性変化の動過程の研究」テキサスインスツルメント筑波研究開発センターコロキウム、テキサスインスツルメント筑波研究開発センター、平成 6 年 7 月 13 日。
3. 上岡功、中村一隆、河辺隆也、北島正弘「シリコンのプラズマ酸化の試料バイアス効果」物理学会、静岡大学、平成 6 年 9 月 2 日～5 日。
4. 浅利栄治、中村一隆、河辺隆也、北島正弘、「ラマン分光によるイオン照射グラファイトの熱緩和過程の研究」プラズマ核融合学会、宇都宮大学、平成 6 年 10 月 2 日～5 日。
5. K.G.Nakamura and M.Kitajima, "Resonantly Enhanced Multiphoton Ionization of SiO Desorbing from Si(111) in Reaction with O₂", 41st National Symposium American Vacuum Society, Denver, October 24-28, 1994.
6. M.Kitajima, I.Kamioka and K.G.Nakamura, "Real-Time Investigation of DC Bias Effects on Ultra Thin Silicon Oxide Growth in an Oxygen Plasma", 41st National Symposium American Vacuum Society, Denver, October 24-28, 1994.
7. M.Kitajima, I.Kamioka, K.G.Nakamura and T.Kawabe, "Effects of DC bias on plasma oxidation rate of solid surface", 1994 International Conference on Plasma Physics, Foz do Iguacu - PR - Brazil, 31 October - 4 November, 1994.
8. 石岡邦江、「固体溶媒中の放射線化学反応の初期過程」、材料反応研究会、金属材料技術研究所、平成 6 年 11 月 1 日。
9. 中村一隆、北島正弘、「Si 表面での O₂ 分子線散乱で生成する SiO の振動回転分布」第 14 回表面科学講演大会、早稲田大学、平成 6 年 11 月 30 日～12 月 2 日。
10. 石岡邦江、浅利栄治、中村一隆、北島正弘、「イオン照射 GaAs 表面の実時間ラマン分光測定」第 14 回表面科学講演大会、早稲田大学、平成 6 年 11 月 30 日～12 月 2 日。
11. 上岡功、北島正弘、河辺隆也、中村一隆、「シリコンのプラズマ酸化における酸素イオンの効果」第 14 回表面科学講演大会、早稲田大学、平成 6 年 11 月 30 日～12 月 2 日。
12. 北島正弘、「表面損傷のラマン分光による研究」、「照射相関法の高度化」研究専門委員会第 9 回会合、東京大学、平成 6 年 12 月 20 日。
13. 中村一隆、「レーザー共鳴多光子イオン化法によるシリ

- コン表面酸化反応ダイナミクスの研究」,「分子-表面ダイナミクス」研究会、分子科学研究所、平成7年2月23日～25日。
14. 上岡功、中村一隆、河辺隆也、北島正弘、「シリコンのプラズマ酸化と表面電位の変動」日本物理学会第50回年会、神奈川県横浜キャンパス、平成7年3月28日～31日。
 15. 石岡邦江、中村一隆、北島正弘、「イオン照射GaAsにおけるフォノン局在化」第42回応用物理学関連講演会、東海大学湘南校舎、平成7年3月28日～31日。
 16. 中村一隆、北島正弘、「共鳴多光子イオン化によるSi表面酸化反応の研究」化学反応討論会、北海道大、平成7年5月31日～6月2日。
 17. K. Ishioka, K.G. Nakamura and M. Kitajima, "Phonon Localization in Ion-irradiated GaAs", 13th International Vacuum Congress/9th International Conference on Solid Surface, Yokohama, 25 - 29 September, 1995.
 18. I. Kamioka, K.G. Nakamura, T. Kawabe and M. Kitajima, "Initial Plasma Oxidation Kinetics of Silicon : DC bias Effects", 13th International Vacuum Congress/9th International Conference on Solid Surface, Yokohama, 25 - 29 September, 1995.
 19. K.G. Nakamura and M. Kitajima, "Internal State Distributions of SiO Produced by Reactive Scattering of O₂ with Si Surface", 13th International Vacuum Congress/9th International Conference on Solid Surface, Yokohama, 25 - 29 September, 1995.
 20. K. Ishioka, K.G. Nakamura and M. Kitajima, "Real-time Observation of Phonon Correlation Length Change in Ion-irradiated GaAs Surface", American Vacuum Society 42nd National Symposium, Minneapolis, 16 - 20 October, 1995.
 21. 石岡邦江、中村一隆、北島正弘、「イオン照射Geのフォノン局在化」第15回表面科学講演大会、早稲田大、平成7年11月28日-11月30日。
 22. 上岡功、北島正弘、中村一隆、「Ge(100)表面でのO₂分子線反応性散乱」第15回表面科学講演大会、早稲田大、平成7年11月28日～11月30日。
 23. 遠藤明、山内亮、久保百司、Andras Stirling、宮本明、中村一隆、北島正弘、「Siの表面酸化反応におけるダイナミクス及び電子状態に関する量子化学的検討」第15回表面科学講演大会、早稲田大、平成7年11月28日～11月30日。
 24. M. Kitajima, "Real-time Measurements of Chemical Reaction and Damage Processes of Surfaces", International Symposium on Material Chemistry in Nuclear Environment, 14 - 15 March, 1996.
 25. I. Kamioka, K.G. Nakamura, M. Kitajima, and T. Kawabe, "Molecular Beam Reactive Scattering of O₂ on a High Temperature Ge Surface", International Symposium on Material Chemistry in Nuclear Environment, 14 - 15 March, 1996.
 26. K.G. Nakamura, I. Kamioka, and M. Kitajima, "Dynamics of SiO Desorption in Reactive Scattering of Pulse Oxygen Molecular Beam with a Silicon Surface", International Symposium on Material Chemistry in Nuclear Environment, 14 - 15 March, 1996.
 27. A. Endou, A. Stirling, R. Yamauchi, E. Broclawik, M. Kubo, A. Miyamoto, K.G. Nakamura, M. Kitajima, "Quantum Chemical Study on the Silicon Surface Oxidation", International Symposium on Material Chemistry in Nuclear Environment, 14 - 15 March, 1996.
 28. I. Kamioka, M. Kitajima, T. Kurashina, K.G. Nakamura, T. Kawabe, Ch. Gerber, and J.K. Gimzewski, "Initial Plasma Oxidation Kinetics of Silicon and Surface Potential Change", International Symposium on Material Chemistry in Nuclear Environment, 14 - 15 March, 1996.
 29. T. Hirata, K. Ishioka, and M. Kitajima, "Infrared and Raman Spectroscopic Study of the Ti_{1-x}Sn_xO₂ Solid Solutions", International Symposium on Material Chemistry in Nuclear Environment, 14 - 15 March, 1996.
 30. K. Ishioka, K.G. Nakamura, and M. Kitajima, "Phonon Localization in Ion-irradiated Semiconductors", International Symposium on Material Chemistry in Nuclear Environment, 14 - 15 March, 1996.
 31. 遠藤明、宮本明、A. Stirling、中村一隆、北島正弘、「Si表面の酸化プロセスにおけるダイナミクスならびに電子状態に関する量子化学的検討」応用物理学会、東洋大、平成8年3月26日～3月29日。
 32. 北島正弘、中村一隆、石岡邦江、「原子力極限環境材料の開発に関する研究・原子力極限環境における材料化学に関する研究」日本原子力学会1996年春の年会、大阪大、平成8年3月27日～3月29日。
 33. K. Ishioka, K.G. Nakamura, M. Kitajima, "Kinetics of Lattice Disorder in Semiconductors Induced by Low-energy Ion Irradiation", Joint International Symposium of the '96 MRS-J Conference and the 3rd Ion Engineering Conference, Makuhari International Conference Hall, 23-24 May, 1996.
 34. 深田直樹、佐々木慎一、村上浩一、石岡邦江、北島正弘、藤村修三、菊地純、羽田肇「水素原子処理によるSi結晶中での水素分子生成」第12回化学反応討論会、姫路工大、平成8年5月29日-31日。
 35. 上岡功、北島正弘、河辺隆也、中村一隆「酸素分子線のGe(100)表面での反応性散乱のREMPI測定」第12回化学反応討論会、姫路工大、平成8年5月29日-31日。

36. M. Kitajima, I. Kamioka, K.G. Nakamura, "Initial plasma oxidation of silicon studied by real-time ellipsometry", International Symposium on Polarization Analysis and Applications to Device Technology, Yokohama, 12-14 June, 1996.
37. 佐々木慎一、深田直樹、村上浩一、石岡邦江、北島正弘、藤村修三、菊地純、羽田肇「水素原子処理した Si 結晶中の水素分子の形成」応用物理学会、九州産業大、平成 8 年 9 月 7 日 - 10 日。
38. 深田直樹、佐々木慎一、村上浩一、石岡邦江、北島正弘、藤村修三、菊地純、羽田肇「Si 結晶中の水素分子形成の基板温度依存性」応用物理学会、九州産業大、平成 8 年 9 月 7 日 - 10 日。
39. M. Kitajima, R. Bastasz, T. Kurashina, and I. Kamioka, "Threshold Ion Energy for the Erosion of Tungsten by a Neon Plasma", International Conference on Plasma Physics, Nagoya, 9-13 September, 1996.
40. 上岡功、北島正弘、河辺隆也、中村一隆「高温 Ge(100) 表面の O_2 分子線散乱による反応生成物 GeO の共鳴多光子イオン化」日本物理学会 1996 年秋の分科会、山口大、平成 8 年 10 月 1 日 - 4 日。
41. I. Kamioka, M. Kitajima, T. Kawabe, and K.G. Nakamura, "Resonance enhanced multiphonon ionization detection of GeO desorbing in reactive scattering of O_2 with Ge (100) surface", American Vacuum Society 43rd National Symposium, Philadelphia, 14-18 October, 1996.
42. N. Fukata, S. Sasaki, K. Murakami, K. Ishioka, M. Kitajima, S. Fujimura, "Hydrogen Molecules in crystalline Silicon Treated with Atomic Hydrogen Studied by Raman Spectroscopy", American Vacuum Society 43rd National Symposium, Philadelphia, 14-18 October, 1996.
43. R. Bastasz, M. Kitajima, T. Kurashina, and I. Kamioka, "Ellipsometry Study of the Threshold Energy for Plasma Erosion: Neon on Tungsten", American Vacuum Society 43rd National Symposium, Philadelphia, 14-18 October, 1996.
44. K. Ishioka, K.G. Nakamura, M. Kitajima, N. Fukata, S. Sasaki, K. Murakami, S. Fujimura, J. Kikuchi, and H. Haneda, "Raman Spectroscopic Study on Hydrogen Molecules in Crystalline Silicon Treated with Atomic Hydrogen", 2nd International Symposium on Control of Semiconductor Interfaces, Karuizawa, 28 October - 1 November, 1996.
45. K.G. Nakamura, I. Kamioka, and M. Kitajima, "Pulse molecular beam reactive scattering of O_2 on semiconductor surfaces studied with resonance enhanced multiphoton ionization", 2nd International Symposium on Control of Semiconductor Interfaces, Karuizawa, 28 October - 1 November, 1996.
46. 深田直樹、佐々木慎一、村上浩一、石岡邦江、中村一隆、北島正弘、菊地純、藤村修三、羽田肇「水素原子処理シリコン結晶中の水素分子」第 16 回表面科学講演大会、早稲田大、平成 8 年 11 月 28 日 - 29 日。
47. K. Murakami, N. Fukata, S. Sasaki, K. Ishioka, K.G. Nakamura, M. Kitajima, S. Fujimura, J. Kikuchi, and H. Haneda, "Formation of Hydrogen Molecules in Crystalline Silicon Treated with Atomic Hydrogen", Material Research Society Fall Meeting, Boston, 2 - 6 December, 1996.
48. K. Ishioka, K.G. Nakamura, M. Kitajima, N. Fukata, S. Sasaki, K. Murakami, S. Fujimura, J. Kikuchi, and H. Haneda, "Formation Mechanism and Thermal Stability of Hydrogen Molecules in Crystalline Silicon", American Physical Society March Meeting, Kansas City, 17-21 March 1997.
49. 深田直樹、佐々木慎一、石岡邦江、中村一隆、北島正弘、菊地純、藤村修三、羽田肇、村上浩一、「水素分子の形成と Si の結晶性」応用物理学会、日本大学、平成 9 年 3 月 28 日 - 31 日。
50. 深田直樹、立石誠治、石岡邦江、中村一隆、北島正弘、菊地純、藤村修三、羽田肇、村上浩一、「Si 結晶中に捕捉された水素分子の熱的挙動」応用物理学会、日本大学、平成 9 年 3 月 28 日 - 31 日。
51. K.G. Nakamura, K. Ishioka, M. Kitajima, and K. Murakami, "Hydrogen Molecule in Silicon Crystal", Material Research Society, March Meeting, San Francisco, 31 March - 4 April 1997.
52. 深田直樹、村上浩一、中村一隆、石岡邦江、北島正弘、菊地純、藤村修三、「シリコン結晶中の水素分子のラマン分光」顕微鏡学会、東京大学、平成 9 年 5 月 20 日 - 21 日。
53. 中村一隆、丑田公規、柴田裕実「化合物半導体のフェムト秒時間分解表面反射率のヘテロダイナ法を用いた測定」分光学会、東京大学、平成 9 年 5 月 20 日 - 21 日。
54. 中村一隆、石岡邦江、北島正弘、村上浩一、遠藤明、久保百司、宮本明「シリコン結晶中の水素分子に関する理論計算」第 13 回化学反応討論会、北陸先端技術大、平成 9 年 5 月 28 日 - 30 日。
55. H. Kimura, K. Ishioka, and M. Sato, "Characterization on Polycrystalline $Ba(B1-xMx)2O_4$ (M:Al or Ga)", 15th Conference on Crystal Growth and Epitaxy, Fallen Leaf Lake, CA, 1-4 June 1997.
56. 中村一隆、北島正弘、遠藤明、久保百司、宮本明「シリコン結晶中の水素分子」1997 計算化学・理論化学討論会、江東区文化センター、平成 9 年 6 月 23 日 - 24 日。
57. M. Kitajima, K. Ishioka, K.G. Nakamura, N. Fukata, K.

- Murakami, J. Kikuchi and S. Fujimura, "Hydrogen Molecules in Crystalline Silicon", 19th International Conference on Defects in Semiconductors, Aveiro, 21-25 July 1997.
58. K. Ishioka, K.G. Nakamura, M. Kitajima, N. Fukata, K. Murakami, J. Kikuchi and S. Fujimura, "Trapping Site of Hydrogen Molecules in Crystalline Silicon", 19th International Conference on Defects in Semiconductors, Aveiro, 21-25 July 1997.
59. N. Fukata, K. Murakami, K. Ishioka, K.G. Nakamura, M. Kitajima, H. Haneda, S. Fujimura, and J. Kikuchi "Thermal Stability of Hydrogen Molecules in Crystalline Silicon", 19th International Conference on Defects in Semiconductors, Aveiro, 21-25 July 1997.
60. 深田直樹、立石誠治、仲野谷仁茂、石岡邦江、中村一隆、北島正弘、菊地純、藤村修三、羽田肇、村上浩一「シリコン結晶中の水素分子の形成領域」第57回応用物理学学会学術講演会、秋田大学、平成9年10月2日～5日。
61. 木村秀夫、石岡邦江「 $\text{Li}_2(\text{B}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_7$ 結晶の育成と評価」第57回応用物理学学会学術講演会、秋田大学、平成9年10月2日～5日。
62. M. Kitajima, I. Kamioka, M. Matsumura, T. Sakoda, Y. Hirose, and Y. Nishioka, "Electrical Properties of the Ultrathin (3nm) Silicon Oxide Film Grown by Low Density Oxygen Plasma at Room Temperature" 44th National Symp. of American Vacuum Society, San Jose, 20-24 October, 1997.
63. T. Kurashina, I. Kamioka, K.G. Nakamura, "Surface Stress of Silicon Induced by Plasma-surface Interactions" 44th National Symp. of American Vacuum Society, San Jose, 20-24 October, 1997.
64. M. Kitajima, T. Kurashina, I. Kamioka, K.G. Nakamura, "Surface Stress of Silicon Induced by Plasma-surface Interactions" 44th National Symp. of American Vacuum Society, San Jose, 20-24 October, 1997.
65. K.G. Nakamura, M. Kitajima, A. Endou, M. Kubo, and A. Miyamoto, "Theoretical Calculation of Hydrogen Molecule Trapped in Silicon Crystal" 44th National Symp. of American Vacuum Society, San Jose, 20-24 October, 1997.
66. I. Kamioka, M. Kitajima, K.G. Nakamura, and T. Kawabe, "CO Desorption in a Laser Assisted Reaction of O_2 with a Graphite" 44th National Symp. of American Vacuum Society, San Jose, 20-24 October, 1997.
67. T. Kurashina, K.G. Nakamura, T. Kawabe and M. Kitajima, "Stress Measurements during the Ultrathin Oxide Growth on Silicon", 4th Int. Symp. on Atomically Controlled Surfaces and Interfaces, Waseda University, 27-30 October 1997.
68. K.G. Nakamura, K. Ishioka, M. Kitajima, N. Fukata, K. Murakami, A. Endou, M. Kubo, A. Miyamoto, "Hydrogen Molecule Trapped in Silicon Crystal", 4th Int. Symp. on Atomically Controlled Surfaces and Interfaces, Waseda University, 27-30 October 1997.
69. I. Kamioka, M. Kitajima, K.G. Nakamura, and T. Kawabe, "Translational Energy Distribution of CO Produced by Laser Assisted Reaction of O_2 with a Graphite Surface", 4th Int. Symp. on Atomically Controlled Surfaces and Interfaces, Waseda University, 27-30 October 1997.
70. 深田直樹、村上浩一、石岡邦江、中村一隆、北島正弘「結晶Si中のHは何を起こすのか」第24回アモルファスセミナー、北陸先端技術大、平成9年11月12日～14日。
71. 中村一隆「半導体表面反応のダイナミクス」表面反応シンポジウム、東北大科学計測研、平成9年11月20日～21日。
72. 北島正弘「シリコンの極薄酸化膜の低温成長と特性」表面反応シンポジウム、東北大科学計測研、平成9年11月20日～21日。
73. 石岡邦江「結晶性半導体中の水素分子」表面反応シンポジウム、東北大科学計測研、平成9年11月20日～21日。
74. 深田直樹、村上浩一、石岡邦江、中村一隆、北島正弘、菊地純、藤村修三、羽田肇「シリコン結晶中の水素分子の構造と熱的安定性」第17回表面科学講演大会、早稲田大学、平成9年12月2～4日。
75. 北島正弘、「プラズマによる極薄膜シリコン酸化物成長と物理的性質」International Workshop on Formation, Characterization and Reliability of Ultrathin Silicon Dioxides, NTT 御殿場研修センター、平成10年1月23～24日。
76. 清水達夫、松村三江子、西岡泰城、北島正弘、「プラズマ酸化膜に対するプラズマ水素処理の効果」International Workshop on Formation, Characterization and Reliability of Ultrathin Silicon Dioxides, NTT 御殿場研修センター、平成10年1月23～24日。
77. K. Ishioka, K.G. Nakamura, M. Kitajima, and K. Ushida, "Optical Heterodyne Detected Optical Kerr Effect in GaAs", 5th International Workshop on Femtosecond Technology (FST98), Tsukuba, 12-13 February 1998.
78. 中村一隆、石岡邦江、北島正弘、遠藤明、久保百司、宮本明「シリコン結晶中の水素分子の理論計算」第45回応用物理学関係連合講演会、東京工科大学、平成10年3月28日～31日。
79. 仲野谷仁茂、立石誠治、深田直樹、石岡邦江、中村一隆、北島正弘、菊地純、藤村修三、村上浩一「シリコン結晶中の水素分子の形成機構」第45回応用物理学関係

- 連合講演会、東京工科大学、平成10年3月28日～31日。
80. 立石誠治、仲野谷仁茂、深田直樹、石岡邦江、中村一隆、北島正弘、菊地純、藤村修三、村上浩一「イオン注入シリコンの結晶性と水素分子形成」第45回応用物理学関係連合講演会、東京工科大学、平成10年3月28日～31日。
81. 村上浩一、深田直樹、北島正弘、石岡邦江、藤村修三、「結晶シリコン中の水素分子の検出とその挙動」日本物理学会第53回年会、日本大学&東邦大学、平成10年3月30日～4月2日。
82. K. Murakami, N. Fukata, K. Ishioka, M. Kitajima, H. Haneda, and S. Fujimura "Formation Process and Sites of Hydrogen Molecules in Crystalline Silicon", European Material Res. Soc., Strassbourg, 16-19 July, 1998.
83. M. Kitajima, K. Ishioka, S. Tateishi, K. Nakanoya, N. Fukata, K. Murakami, S. Fujimura, S. Hishita, M. Komatsu and H. Haneda, "Effects of Crystal Disorder on the Molecular Hydrogen Formation in Silicon", European Material Res. Soc., Strassbourg, 16-19 July, 1998.
84. 深田直樹、村上浩一、中村一隆、石岡邦江、北島正弘、菊地純、藤村修三、「シリコン結晶中の水素分子のラマン分光」分光学会、東京大学、平成9年5月20日～21日。
85. K. Murakami, K. Ishioka, M. Kitajima, H. Haneda, "Formation process and sites of H₂ in crystalline Si", European Material Res. Soc., Strassbourg, 16-19 June, 1998.
86. K. Murakami, K. Ishioka, M. Kitajima, H. Haneda, "Effects of crystal disorder on the molecular hydrogen formation in Si", European Material Res. Soc., Strassbourg, 16-19 June, 1998.
87. 中村(板倉)明子、成島哲也、北島正弘、「シリコンのプラズマ酸化中の表面応力の測定」原子衝突研究協会第23回研究会、慶應義塾大学、平成10年8月20日～22日。
88. A.N. Itakura, M. Kitajima, T. Kurashina, T. Narushima, "Surface Stress in Silicon Oxidation with Applying Sample Bias", AVS 45th International Symposium, Baltimore, 2-6 Nov., 1998.
89. 中村(板倉)明子、北島正弘、成島哲也、清水達夫、西岡泰城、「シリコン酸化表面の水素化にともなう偏光解析パラメーターの変化」、物理学会1998年秋の分科会、沖縄国際大学、平成10年9月25日～28日。
90. 中村(板倉)明子、北島正弘、成島哲也、河辺隆也、「バイアスを印加したプラズマ酸化過程におけるSi表面応力の研究Ⅱ」、物理学会1998年秋の分科会、沖縄国際大学、平成10年9月25日～28日。
91. 中村(板倉)明子、北島正弘、成島哲也、河辺隆也、「バイアスを印加したプラズマ酸化過程におけるSi表面応力の研究Ⅰ」、物理学会1998年秋の分科会、沖縄国際大学、平成10年9月25日～28日。
92. 北島正弘、石岡邦江、「ラマン散乱による格子欠陥の研究」、第8回格子欠陥フォーラム、沖縄県那覇市、平成10年9月22日～24日。
93. 石岡邦江、丑田公規、菱田俊一、中村一隆、北島正弘、「イオン照射ビスマスのフォノンダイナミクス」、物理学会1998年秋の分科会、琉球大学、平成10年9月25日～28日。
94. T. W. Little, A. Endou, A. Miyamoto, M. Kitajima, F. S. Ohuchi, "Surface Chemistry of NF₃ Plasma and Si Surface Interaction", AVS 45th International Symposium, Baltimore, 2-6 Nov., 1998.
95. 石岡邦江、北島正弘、丑田公規、中村一隆、「イオンビーム照射固体のコヒーレントフォノン分光」、放射線化学討論会、神戸大学、平成10年10月5日～7日。
96. 中村(板倉)明子、成島哲也、北島正弘、「酸化過程におけるシリコン表面応力の研究」、第10回日本MR S学術シンポジウム、かながわサイエンスパース(川崎市)、平成10年12月10日～11日。
97. 中村(板倉)明子、吉原一紘、土佐正弘、「BN処理ステンレス鋼の水素透過特性と表面構造」、鉄鋼協会第6回フォーラム-鉄鋼材料の組織と特性に及ぼすボロンの影響-、東京大学、平成10年12月4日。
98. 中村(板倉)明子、北島正弘、成島哲也、河辺隆也、「Siの極薄酸化膜形成による微小表面応力の測定」、表面科学会(第18回表面科学講演大会)、早稲田大学、平成10年12月1日～3日。
99. 中村(板倉)明子、北島正弘、成島哲也、河辺隆也、「プラズマ酸化過程における表面応力の研究」、日本真空協会第39回真空に関する連合講演会、大阪、平成10年11月11日～13日。
100. 中村(板倉)明子、北島正弘、成島哲也、清水達夫、西岡泰城、「水素化が及ぼすシリコン表面の光学パラメーターの変化」、日本真空協会第39回真空に関する連合講演会、大阪、平成10年11月11日～13日。
101. K. Ushida, K. Ishioka, S. Hishida, K. Nakamura, and M. Kitajima, "Effect of Disorders Artificially Generated by Ion Beam Irradiation on the Dephasing of Coherent Phonons", 1st International Symposium on Atomic Scale Processing and Novel Properties in Nanoscopic Materials, 9-11 Nov., 1998.
102. K. Ushida, M. Kitajima and K. Ishioka et al, "Acceleration of Dephasing of Coherent Phonons Induced by Ion Implantation", アジア太平洋科学技術フォーラム、平成10年11月10日～11月13日。
103. 中村(板倉)明子、成島哲也、北島正弘、「プラズマ酸

- 化によるシリコン表面酸化層の微小応力の研究」、第4回薄膜・表面物理研究会、平成11年1月22日～1月23日。
104. 村上浩一、北島正弘、「結晶シリコン中の水素分子と水素複合体中心」、第22回表面科学研究会、平成11年2月3日～2月4日。
 105. 丑田公規、石岡邦江、北島正弘、「コヒーレントフォノン分光のイオンビームによる表面改質への応用」、第22回表面科学研究会、平成11年2月3日～2月4日。
 106. 中村(板倉)明子、北島正弘、成島哲也、「シリコン酸化表面の微小応力の測定」、第22回表面科学研究会、平成11年2月3日～2月4日。
 107. 北島正弘、丑田公規、石岡邦江、中村一隆、「コヒーレントフォノン分光による固体格子の乱れの解析」、第36回大阪大学放射線実験所研究会、平成11年2月24日～2月25日。
 108. 北島正弘、「ラマン分光による水素分析」、日本真空協会2月例会・日本表面科学会第23回表面科学研究会、平成11年2月5日。
 109. 丑田公規、石岡邦江、北島正弘、中村一隆、F.M.Zimmerman、菱田俊一、「光ヘテロダイナミコヒーレントフォノン分光を用いた固体格子の乱れの解析」、理研シンポジウム「コヒーレント科学」、平成11年2月2日。
 110. 中村(板倉)明子、成島哲也、河辺隆也、北島正弘、「酸化中の表面応力と基板表面粗さとの関連」、第4回薄膜表面物理研究会、平成11年1月22日～1月23日。
 111. F.M.Zimmermann, K. Ishioka, and M. Kitajima, "Excitation of Coherent Phonons in by Ultrashort Laser Pulses: Displacive vs. Impulsive Excitation Mechanisms", American Physical Society, 20-26 Mar., 1999.
 112. 中村(板倉)明子、北島正弘、山田有場、宮本明、他、「シリコン酸化膜における応力特性の計算化学的検討」、応用物理学会、平成11年3月28日～3月31日。
- (誌上)
1. H. Kuroki, T. Kawabe, and M. Kitajima, "Real-time Ellipsometric observation of refractive index change under ultra thin oxide film growth", Solid State Commun. 88, 10, pp. 785-788 (1994).
 2. H. Kuroki, K.G. Nakamura, I. Kamioka, T. Kawabe, and M. Kitajima, "Real-time observation of ultrathin silicon oxide film growth using ellipsometry", J. Vac. Sci. Technol. A12, 4, pp.1431-1434 (1994).
 3. K.G. Nakamura, H. Kuroki, and M. Kitajima, "Multiphoton ionization detection of a SiO molecule formed by O₂ oxidation of a silicon surface", J. Appl. Phys. 75, 8, pp. 4261-4263 (1994).
 4. E. Asari, I. Kamioka, W.A. Lewis, T. Kawabe, K.G. Nakamura, and M. Kitajima, "Ion mass effect on lattice disordering rate of graphite under low energy ion irradiation", Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 91, pp. 545-548 (1994).
 5. E. Asari, I. Kamioka, K.G. Nakamura, T. Kawabe, W.A. Lewis, and M. Kitajima, "Lattice disordering in graphite under rare-gas ion irradiation studied by Raman spectroscopy", Physical Review B 49, 2, pp. 1011-1015 (1994).
 6. T. Hirata, E. Asari, and M. Kitajima, "Infrared and Raman spectroscopic studies of ZrO₂ polymorphs doped with Y₂O₃ or CeO₂", J. Solid State Chemistry, 110, pp. 201-207 (1994).
 7. T. Hirata, M. Kitajima, K.G. Nakamura, and E. Asari, "Infrared and Raman Spectra of solid solutions Ti_{1-x}ZrxO₂ (x ≤ 0.1)", J. Phys. Chem. Solids, 55, 4, pp. 349-355 (1994).
 8. M. Kitajima, E. Asari, and K.G. Nakamura, "Real-time observation of thermal relaxation of initial damage in graphite under ion irradiation", J. Nuclear Materials, 212-215, pp. 139-142 (1994).
 9. M. Kitajima, I. Kamioka, K.G. Nakamura, and T. Kawabe, "Effects of DC bias on plasma oxidation rate of solid surface", Proceedings of 1994 International Conference on Plasma Physics, Foz do Iguacu - PR - Brazil.
 10. K.G. Nakamura, M. Kitajima, and E. Asari, "Real time Raman measurements of GaAs under low energy He⁺ irradiation", J. Material Science Letters, 13, pp. 1767-1768 (1994).
 11. K.G. Nakamura and M. Kitajima, "Resonance enhanced multiphonon ionization detection of SiO desorbing from a Si(111) surface in reaction with O₂", Appl. Phys. Lett. 65, 19, pp. 2445-2447 (1994).
 12. 北島正弘、「シリコンのプラズマ酸化の偏光解析研究」真空、37, 10, pp. 815-825 (1994).
 13. 北島正弘、「実時間偏光解析によるプラズマ酸化の研究」Jasco Report, 36, 5, 48 (1994).
 14. 浅利栄治、中村一隆、河辺隆也、北島正弘、「重水素イオン照射されたグラファイトの熱緩和」表面科学、15, 10, pp. 660-663 (1994).
 15. 北島正弘、浅利栄治、中村一隆、「グラファイト終了表かの結晶格子乱れとその熱緩和過程」炭素、166, pp. 47-54 (1995).
 16. K.G. Nakamura and M. Kitajima, "Reactive scattering of O₂ with the Si(111) surface: Resonance enhanced multiphoton ionization of SiO", J. Chem. Phys. 102, 21, pp. 8569-8573 (1995).
 17. K. Ishioka, K.G. Nakamura, and M. Kitajima, "Phonon confinement in GaAs by defect formation studied by real-time Raman measurements", Phys. Rev. B52, 4, 2539-2542

- (1995).
18. Yoshinori Kobayashi, Isao Kojima, Shunichi Hishita, Takenori Suzuki, Eiji Asari, and Masahiro Kitajima, "Damage-depth profiling of an ion-irradiated polymer by monoenergetic positron beams", *Phys. Rev. B* 52, 2, 823 (1995).
 19. 上岡功、北島正弘、河辺隆也、中村一隆、菱田俊一「シリコンのプラズマ酸化における酸素イオンの効果」表面科学第16巻第8号、pp. 32-37 (1995).
 20. 岡本眞實、北島正弘、三橋武文、小林慶規、木内清、加納茂機「原子力極限環境材料の開発」日本原子力学会誌第37巻第9号、pp.796-806 (1995).
 21. 中村一隆、北島正弘、「Si表面でのO₂分子線散乱で生成脱離するSiOの振動回転分布」表面科学第16巻第9号、pp. 41-44 (1995).
 22. K. Ishioka, K.G. Nakamura, and M. Kitajima, "REDUCTION IN RAMAN INTENSITY OF Si(111) DUE TO DEFECT FORMATION DURING ION IRRADIATION", *Solid State Commun.* 96, 6, pp. 387-390 (1995).
 23. I. Kamioka, K.G.Nakamura, T. Kawabe and M.Kitajima, "AN ELLIPSOMETRIC STUDY OF THE EFFECTS OF DC BIAS OF THE PLASMA OXIDATION OF SILICON", *Solid State Commun.*, 97, 6, pp. 531-534 (1996).
 24. M.Kitajima, I. Kamioka, K.G.Nakamura, and S. Hishita, "Oxidation rate and surface-potential variations of silicon during plasma oxidation", *Phys. Rev. B* 53, 7, pp.3993-3999 (1996).
 25. T. Hirata, K. Ishioka, and M. Kitajima, "Raman spectra of MoO₃ implanted with protons", *Appl. Phys. Lett.*, 68, 4, pp.458-460 (1996).
 26. Kazutaka G. Nakamura, Isao Kamioka, and Masahiro Kitajima, "Dynamics of SiO desorption in reactive scattering of O₂ with a silicon surface", *J. Chem. Phys.*, 104, 9, pp. 3403-4 (1996).
 27. M. Kitajima, "Real-time Measurements of Chemical Reaction and Damage Processes of Surfaces", *Proc. Int. Symp. on Material Chemistry in Nuclear Environment*, pp. 87-94 (1996).
 28. I. Kamioka, K.G. Nakamura, M. Kitajima, and T. Kawabe, "Molecular Beam Reactive Scattering of O₂ on a High Temperature Ge Surface", *Proc. Int. Symp. on Material Chemistry in Nuclear Environment*, pp. 439-443 (1996).
 29. K.G. Nakamura, I. Kamioka, and M. Kitajima, "Dynamics of SiO Desorption in Reactive Scattering of Pulse Oxygen Molecular Beam with a Silicon Surface", *Proc. Int. Symp. on Material Chemistry in Nuclear Environment*, MC'96, pp. 445-451 (1996).
 30. A. Endou, A. Stirling, R. Yamauchi, E. Broc flawik, M. Kubo, A. Miyamoto, K.G. Nakamura, M. Kitajima, "Quantum Chemical Study on the Silicon Surface Oxidation", *Proc. Int. Symp. on Material Chemistry in Nuclear Environment*, MC'96, pp. 453-460 (1996).
 31. I. Kamioka, M. Kitajima, T. Kurashina, K.G. Nakamura, T. Kawabe, Ch. Gerber, and J.K. Gimzewski, "Initial Plasma Oxidation Kinetics of Silicon and Surface Potential Change", *Proc. Int. Symp. on Material Chemistry in Nuclear Environment*, MC'96, pp. 551-557 (1996).
 32. T. Hirata, K. Ishioka, and M. Kitajima, "Infrared and Raman Spectroscopic Study of the Ti_{1-x}Sn_x(Zr)_xO₂ Solid Solutions", *Proc. Int. Symp. on Material Chemistry in Nuclear Environment*, MC'96, pp. 575-586 (1996).
 33. K. Ishioka, K.G. Nakamura, and M. Kitajima, "Phonon Localization in Ion-irradiated Semiconductors", *Proc. Int. Symp. on Material Chemistry in Nuclear Environment*, MC'96, pp. 725-732 (1996).
 34. 北島正弘「原子力材料分野について（複合環境用マルチコンポジットマテリアルの開発）[1]複合環境用材料の表面反応・欠陥成長過程の実時間解析と表面物性評価」原子力工業第42巻第5号、pp. 14-18 (1996).
 35. T. Hirata, K. Ishioka, and M. Kitajima, "Vibrational Spectroscopy and X-ray Diffraction of Perovskite Compounds Sr_{1-x}M_xTiO₃ (M = Ca, Mg; 0 ≤ x ≤ 1)", *J. Solid State Chemistry*, 124, pp. 353-359 (1996).
 36. N. Fukata, S. Sasaki, K. Murakami, K. Ishioka, M. Kitajima, S. Fujimura, and J. Kikuchi "Formation of Hydrogen Molecules in n-Type Silicon", *Jpn. J. Appl. Phys.* 35 pp. L1069-L1071 (1996).
 37. K. Ishioka, K.G.Nakamura and M.Kitajima, "Phonon Localization in Ion-irradiated GaAs", *Surface Science*, 357-358, pp. 495-499 (1996).
 38. I. Kamioka, K.G.Nakamura, T. Kawabe and M.Kitajima, "Initial Plasma Oxidation Kinetics of Silicon : DC bias Effects", *Thin Solid Films*, 281-282, pp. 98-101 (1996).
 39. K. Murakami, N. Fukata, S. Sasaki, K. Ishioka, M. Kitajima, S. Fujimura, J. Kikuchi, and H. Haneda "Hydrogen Molecules in Crystalline Silicon treated with Atomic Hydrogen", *Phys. Rev. Lett.* 77, 15, pp. 3161- 3164 (1996).
 40. M.Kitajima, I. Kamioka, T. Kurashina, and K.G.Nakamura, "Initial Plasma Oxidation of Silicon Studied by Real-time Ellipsometry", *SPIE Proc.* 2873, pp.246-249 (1996).
 41. M. Kitajima, R. Bastasz, T. Kurashina, and I. Kamioka, "Threshold Ion Energy for the Erosion of Tungsten by a Neon Plasma", *Proc. 1996 Int. Conf. on Plasma Physics*, 1418 (1996).
 42. K. Ishioka, K.G.Nakamura and M.Kitajima, "Raman measurements on Ge under irradiation of 5-keV He⁺", *J. Ma-*

- terial Sci. Lett., 16, pp. 281-282 (1997).
43. K.G. Nakamura, K. Ishioka, M. Kitajima, and K. Murakami, "AB INITIO CALCULATION OF THE HYDROGEN MOLECULE IN SILICON", Solid State Commun. 101, 10, pp. 735-738 (1997).
44. K.G. Nakamura and M. Kitajima, "Vibration and Rotation of Hydrogen Molecule in Silicon", Jpn. J. Appl. Phys., 36, pp. 2004 - 2006 (1997).
45. E. Asari, K.G. Nakamura, T. Kawabe, and M. Kitajima, "Observation of relaxation processes of disorder in ion-irradiated graphite using Raman spectroscopy", J. Nuclear Materials, 244, pp. 173 -175 (1997).
46. K. Ishioka, K.G. Nakamura, M. Kitajima, N. Fukata, S. Sasaki, K. Murakami, S. Fujimura, J. Kikuchi, and H. Haneda, "Raman Spectroscopic Study on Hydrogen Molecules in Crystalline Silicon Treated with Atomic Hydrogen", Appl. Surf. Sci. 117/118, pp. 37 - 41 (1997).
47. K.G. Nakamura, I. Kamioka, and M. Kitajima, "Pulse molecular beam reactive scattering of O₂ on semiconductor surfaces studied with resonance enhanced multiphoton ionization", Appl. Surf. Sci. 117/118, 42 - 46 (1997).
48. I. Kamioka, M. Kitajima, T. Kawabe, K.G. Nakamura, "GeO Desorption in Reactive Scattering of an Oxygen Molecular Beam with a Ge(100) Surface", Jpn. J. Appl. Phys. 36, pp. 3469 - 3473 (1997).
49. 深田直樹、佐々木慎一、村上浩一、石岡邦江、中村一隆、北島正弘、菊地純、藤村修三、羽田肇「水素原子処理シリコン結晶中の水素分子」表面科学 18, 8, pp. 495 - 500 (1997).
50. H. Kimura, K. Ishioka, M. Sato, "Estimation of SHG properties on Polycrystalline Ba(B_{1-x}M_x)₂O₄ (M:Al or Ga)", J. Material Science Letters, 16, 16, pp. 1375 - 1377 (1997).
51. K. Ushida and K.G. Nakamura, "Subpicosecond Carrier dynamics in GaAs studied with optical heterodyne detection", Solid State Commun. 103, 9 pp. 525-527 (1997).
52. N. Fukata, S. Sasaki, K. Murakami, K. Ishioka, K.G. Nakamura, M. Kitajima, S. Fujimura, J. Kikuchi and H. Haneda, "Hydrogen Molecules and Hydrogen-related Defects in Crystalline Silicon", Phys. Rev. B 56, 11, pp. 6642- 6647 (1997).
53. 中村一隆、北島正弘「Eley-Rideal反応の2次元トラジェクトリー計算」表面科学 18, 11, pp. 700-701 (1997).
54. N. Fukata, S. Sasaki, K. Murakami, K. Ishioka, K.G. Nakamura, M. Kitajima, S. Fujimura, J. Kikuchi and H. Haneda, "Hydrogen Molecules in Defective Silicon", Jpn. J. Appl. Phys. 36, pp. L1456-L1459 (1997).
55. K.G. Nakamura, K. Ishioka and M. Kitajima, "Hydrogen Molecule in Group IV Element Crystal", Jpn. J. Appl. Phys., 36, pp. L1479-L1480 (1997).
56. M. Kitajima, "Defects in Crystals Studied by Raman Scattering", Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 22, 4, pp. 275-349 (1997).
57. K.G. Nakamura, K. Ishioka, M. Kitajima, and K. Murakami "Hydrogen Molecule in Silicon Crystal", Mat. Res. Soc. Symp. Proc. ,469, pp. 229-232 (1997).
58. K.G. Nakamura, K. Ishioka, M. Kitajima, A. Endou, M. Kubo, and Akira Miyamoto, "Theoretical calculation of hydrogen molecule in silicon", J. Chem. Phys. ,108, 8, pp. 3222-3225 (1997).
59. M. Kitajima, K. Ishioka, K.G. Nakamura, N. Fukata, K. Murakami, J. Kikuchi and S. Fujimura, "Hydrogen Molecules in Crystalline Silicon", Materials Science Forum, 258-263, pp. 203-210 (1997).
60. N. Fukata, K. Murakami, K. Ishioka, K.G. Nakamura, M. Kitajima, H. Haneda, S. Fujimura, and J. Kikuchi "Thermal Stability of Hydrogen Molecules in Crystalline Silicon", Materials Science Forum, 258-263, pp. 211-216 (1997).
61. K. Ishioka, K.G. Nakamura, M. Kitajima, N. Fukata, K. Murakami, J. Kikuchi and S. Fujimura, "Trapping Site of Hydrogen Molecules in Crystalline Silicon", Materials Science Forum, 258-263, pp. 235-240 (1997).
62. I. Kamioka, K. Izumi, M. Kitajima, T. Kawabe, K. Ishioka, K.G. Nakamura, "Translational Energy Distribution of CO Produced in Infrared-Laser-Assisted Reaction of O₂ with a Graphite Surface", Jpn. J. Appl. Phys. 37, pp. L74-L76 (1998).
63. K.G. Nakamura, K. Ishioka, M. Kitajima, N. Fukata, K. Murakami, A. Endou, M. Kubo, and A. Miyamoto, "Hydrogen molecule trapped in silicon crystal", Appl. Surf. Sci. 130-132, 243 - 247 (1998).
64. M. Kitajima, K. Ishioka, S. Tateishi, K. Nakanoya, N. Fukata, K. Murakami, S. Fujimura, S. Hishita, M. Komatsu and H. Haneda, "Effects of Crystal Disorder on the Molecular Hydrogen Formation in Silicon", Mater. Sci. Eng. 130-131, 243-247 (1999).
65. K. Nakamura "Potential energy surface of hydrogen abstraction by an H atom on the monohydride Si(100) surface" Chem. Phys. Lett. 285, 21-24 (1998).
66. E. Asari, M. Kitajima and K. Nakamura, "A kinetic study of the recovery process of radiation damage in ion-irradiated Graphite using real-time Raman measurements", CARBON 36, 1693-1696 (1998).
67. 中村(板倉)明子、北島正弘、成島哲也、河辺隆也、「プラズマ酸化過程における表面応力の研究」、真空、印刷中。

68. 中村(板倉)明子、北島正弘、成島哲也、清水達夫、西岡泰城、「水素化がおよぼすSi表面の光学パラメーターの変化」、真空、印刷中。
69. A. Nakamura, T. Narusima, and M. Kitajima, "Surface stress in Silicon Oxide Layer", Transaction of Materials Research Society of Japan, ., in press.
70. K. Ishioka, K. Ushida, K. Nakamura, S. Hishida, M. Kitajima, "Effect of Ion Irradiation on Coherent Phonon Dynamics in Bismuth", Jpn. J. Appl. Phys. part 2 (Letters), ., in press.
71. M. Kitajima, K. Ishioka, K. Nakanoya, S. Tateishi, T. Mori, N. Fukata, K. Murakami, and S. Hishida, "Three Different Forms of Hydrogen Molecules in Silicon", Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 38, Part 2(Express Letters), No. 7A, pp. L691-L693, 1998.
72. 北島正弘、石岡邦江、他、「シリコン中の3つの異なる水素分子」、応用物理、投稿中。
73. K. Murakami, K. Ishioka, M. Kitajima, S. Tateishi, K. Nakanoya, T. Mori, and S. Hishida, "A New Type of Hydrogen Molecules in Silicon", Physica B, Submitted
74. M. Kitajima, K. Ishioka, K. Murakami, K. Nakanoya, and T. Mori, "TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE HYDROGEN MOLECULES IN n- and p- TYPE SILICON", Physica B, Submitted
75. K. Ishioka, M. Kitajima, S. Tateishi, K. Nakanoya, N. Fukata, K. Murakami, and S. Hishida, "Hydrogen Molecules in Multivacancies in Silicon", Phys. Rev.B, submitted.
76. 中村(板倉)明子、成島哲也、北島正弘、倉品貴之、寺石和夫、他2名、「シリコン酸化膜成長過程の表面応力変動」、真空、印刷中。
77. A. Hotzel, K. Ishioka, E. Knoesel, M. Wolf, G. Ertl, "Can we control lifetimes of electronic states at surfaces by adsorbate resonances?", Chem. Phys. Lett. 285 (1998) 271-277.
78. A. Hotzel, G. Moos, K. Ishioka, M. Wolf, G. Ertl, "Femtosecond electron dynamics at adsorbate-metal interfaces and the dielectric continuum model", Appl. Phys. B68, 615-622 (1999) .
79. 北島正弘、他、「MOS物性を発現する極薄シリコン酸化膜の製造方法」、特願平 9-282413

大規模第一原理分子動力学法による先端デバイスの プラズマ反応ダイナミクスに関する先導的研究

総合研究

第2研究グループ

北島正弘, 中村一隆 (現東工大), 板倉 (中村) 明子

東北大学工学部

宮本 明, 久保百司, 高見誠一, 寺石和夫

平成8年～10年度

要 約

プラズマ反応は熱反応と異なり, プロセスの低温化が容易であることや様々な活性種の選択が可能であるなどの特徴を持つ一方, それぞれの活性種が様々なエネルギーを持ちうることから, その反応過程は複雑になっており, プラズマ反応プロセス全体の理解を困難なものとしていた。本研究は実験的手法および計算化学的手法を協調的に活用して, この複雑なプラズマ反応プロセスの解明を行ない, さらに今まで試行錯誤的に得られていたプラズマ反応プロセス制御の指針を理論的に得ることを最終的な目的としている。我々はこの目標のために, まずさまざまな新規実験装置の開発を行なうと共に, 粗視化第一原理分子動力学プログラム群を開発し, 系の原子・電子レベルでの挙動の解明を行なった。本研究では, (1) 粗視化第一原理分子動力学プログラムの開発, (2) 粗視化第一原理分子動力学プログラムの妥当性および速度の検証, (3) Si表面酸化過程におけるSiO分子脱離過程, (4) 高エネルギー酸化種によるSi表面酸化過程, (5) 水素終端シリコン表面の低エネルギー酸化種による酸化過程, (6) 計算化学による微小応力変動の解明, (7) 計算化学によるSi結晶中に存在する水素分子由来のラマン振動数予測, (8) Hybrid粗視化第一原理分子動力学法の開発などに関する検討を行ない, さらにこれらの成果をもとにして今までの手法では得られなかった平坦な酸化膜を形成可能なシリコンプラズマ酸化プロセスを実現した。今後, 本研究で開発した粗視化第一原理分子動力学プログラム群の活用により, シリコン酸化反応にとどまらずプラズマ反応プロセス全般の複雑化学反応系の解明および制御が可能になると考えられる。

1 緒 言

プラズマ反応はドライエッチング, 薄膜蒸着, 表面清浄化など将来の半導体デバイス製造技術の鍵となるプロセスであり, 近年の半導体大規模集積化・高速化の要求に伴い, 原子・分子レベルでプラズマ反応を理解及び制御することが必須となりつつある。例えば, シリコンのプラズマ酸化は通常の熱反応では不可能な基板の低温化が可能で, あらゆる活性種の選択・組合わせが可能なこと, 広い範囲でのエネルギー制御が容易なことなどの特徴をもち, 絶縁性に優れた極薄酸化膜の形成が要求されるMOS型半導体素子の製造手段として有望なプロセスである^{1,2}。ところが, プラズマ中では中性分子の他にイオン・単原子ラジカル・電子が存在し, プラズマ反応プロセスとはそれらの複合反応過程であることから, 熱反応と比較して反応過程は複雑なものになっており1つ1つの反応過程の詳細な理解が進んでいない。よって新規プラズマ反応プロセスの提言には半導体のプラズマ反応ダイナミクスの理論的解明・体系化が不可欠であり, プラズマ反応ダイナミクスの理解が世界的な急務である。

この複雑なプラズマ反応プロセスを解明するには, 実験

的検討と計算化学的検討の片方のみでは不十分で, その両者より得られた知見を有効に活用することが不可欠である。具体的には, 実験で得られた特異な現象を計算化学により検証・モデル化し, その妥当性をさらに実験で検証するという作業を繰り返すことによってのみ, 複雑なプラズマ反応ダイナミクスの理解が可能になるであろう。我々は, 計算化学的アプローチを活用して実際の材料開発プロセスの提案を行なっている東北大学大学院工学研究科材料化学専攻の宮本研究室と共同研究を行ない, 以下に示す研究を通じてプラズマ反応の解明を進めることを目的としている。まず, 実験と明確に対応する大きさを持つ計算モデルを合理的な時間内で計算するために, 粗視化第一原理分子動力学プログラム群を新規に開発する。従来の第一原理分子動力学では必要とする計算時間が非常に長く, たとえスーパーコンピュータを使用したとしても現実的な大きさを持つモデルを取り扱うことは実質的に不可能であった。そこで, まず大規模系のダイナミクスを精密に記述する手法を確立するために, 従来の第一原理分子動力学法と比べ数千倍ないしそれ以上高速な粗視化第一原理分子動力学法を開発する。さらに反応中心を粗視化第一原理分子動力学法で, 周囲の環境場を古典分子動力学法で扱うHybrid粗視化第一原理分子

動力学法の開発に取り組む。次に、これらのプログラム群を活用することにより、シリコンのプラズマ酸化を主たる対象として酸素原子などによるシリコン表面の酸化過程およびそれに付随する現象を精密に計算・解析することを目的とする。以上の研究を通じて、複雑な化学反応の集合体であるシリコンプラズマ酸化反応プロセスに関してその反応過程を原子レベルで解明し、既存の手法では不可能であったシリコン酸化膜の平坦性を実現するプラズマ酸化反応プロセスを提案することができると考えられる。

2 粗視化第一原理分子動力学プログラムの開発

プラズマ反応プロセスでは電子の授受を伴う化学反応が生じており、従来の古典分子動力学プログラムで記述することは全く不可能である。一方、第一原理分子動力学プログラムでは現在使用可能なスーパーコンピュータを用いたとしても実質的に扱うことのできる原子数は高々十数個程度であり、本研究が対象とする系を合理的な時間内で計算する事は出来ない。そこで我々は密度汎関数理論に基づく第一原理計算プログラムと同等の精度を保ちながらこれと比べて非常に高速な計算を可能とする粗視化第一原理分子動力学プログラムの開発を行なった。このプログラムは拡張Huckel法に基礎を置くことにより高速化を実現しており、ここで用いるハミルトニアン行列の対角成分は第一イオン化エネルギーに等しく、非対角成分は次式のように決定されている。

$$H_{ij} = 1/2 K S_{ij} (H_{ii} + H_{jj})$$

ここで S_{ij} ($i \neq j$) は重なり積分, H_{ii} , H_{jj} はそれぞれ原子軌道 χ_i , χ_j の電子のイオン化ポテンシャルである。Kは核間距離Rに依存し、カルツァフェリの式と呼ばれる以下の式で求められる。

$$K = 1 + (k + \Delta^2 - \Delta^4 \kappa) \exp \{-\delta (R - d_0)\}$$
$$\Delta = (H_{ii} - H_{jj}) / (H_{ii} + H_{jj})$$

核間反発項のポテンシャルには、Calzaferriによって提案された近接補正ポテンシャル³を用いた。ここで使用するパラメータは第一原理計算プログラムで得られた結果に合わせるように決定されているため、精度は十分に保たれている。この取扱いの妥当性については次章で議論する。

3 粗視化第一原理分子動力学プログラムの妥当性および速度の検証

本研究で開発した粗視化第一原理分子動力学プログラムの妥当性およびその速度の検証を行なった。まず、最適化したパラメータを用いてSi-O分子についてポテンシャルカーブを描き、密度汎関数理論に基づく第一原理計算プログラムであるADFと比較した結果を図1に示す。横軸は核間距離、縦軸は結合エネルギーを示し、実線はADF、点線は粗視化第一原理分子動力学プログラムの計算結果を示す。これより、平衡核間距離以外でもポテンシャルカーブがよく一致していることがわかり、本プログラムで採用した手法の妥当性が証明された。さらに、このプログラムが既存の第一原理分子動力学プログラムと比べてどの程度高速であるかを評価するため、酸素原子による水素終端シリコン表面の酸化を例にとり、粗視化第一原理分子動力学プログラムと従来の第一原理分子動力学プログラムのそれぞれが分子動力学の1ステップの計算に必要な時間を比較した。ここでは系をSi10H16クラスターの酸化プロセスとして、比較の対象となる第一原理分子動力学法にはMSI社の開発したCastepプログラムを用いた。表1から本研究にて我々が開発した粗視化第一原理分子動力学法は、従来の第一原理分子動力学法に比べて約1.9×10⁴倍程度高速である事が確認できる。従って、本プログラムは大規模系や長時間のシミュレーションに対して特に有効であることが証明された。

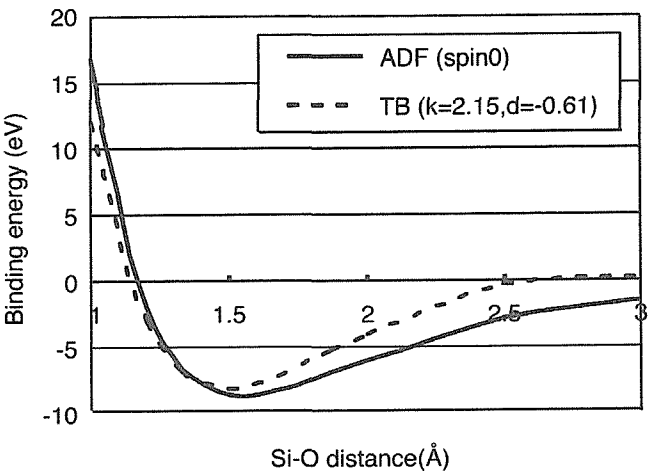


図1 従来の第一原理量子化学プログラムと粗視化第一原理量子分子動力学プログラムによるSi-O分子のポテンシャル

表1 粗視化第一原理量子分子動力学法と従来の第一原理分子動力学法のCPU時間の比較

系	粗視化第一原理量子分子動力学法による1 stepのCPU時間(s)	従来の第一原理分子動力学法による1 stepのCPU時間(s)
Si ₁₀ H ₁₆ + O	0.44	8.4 × 10 ³

4 Si 表面酸化過程における SiO 分子脱離過程

Si 表面の酸化過程では基板温度が900℃程度以下の時SiO₂が形成されるが、それ以上では蒸気圧の高いSiOが形成され気相中に脱離していく。このSiO分子の脱離は酸化シリコンのエッチング反応でもあり実用上重要であるが、その脱離機構については良く知られていなかった。共鳴多光子イオン化質量分析器を用いた我々の研究より、Si 表面より脱離するSiO 分子は振動、回転温度のいずれも Si 表面と熱平衡にあったという興味深い結果が得られている⁴⁵。そこで我々はSiO 分子の脱離過程における原子レベルでの挙動を探るため、この実験による観察に加えて計算化学を用いた検討を行なった。

まずSiO 分子がSi 表面から脱離する直前にとりうる構造を求めるため、第一原理量子化学計算を用いて、Si₄H₉ クラスタモデル上へのSiO 分子の吸着構造が図2に示すように2つ存在しうることを明らかにし、さらにこの状態からSiO分子が脱離する際に必要なエネルギーを求めた。その結果、いずれの吸着構造からの脱離過程においても、活性化障壁を伴う遷移状態は存在しないことが明らかとなった。さらに脱離に必要なエネルギーとして (a) on top 形態と (b) bridging 形態でそれぞれ 79.6 kcal mol⁻¹ と 96.3 kcal mol⁻¹ が得られ、実験値と定性的な一致を見た。次にSiO 分子が脱離する動的過程を追跡するため、粗視化第一原理分子動力学プログラムを用いて検討を行なった。モデル Si (111) 面はSi₉H₁₅O₃ クラスタにより表現し、SiO 分子の脱離を再現するため1つのO 原子をその平衡位置より変位させた状態から分子動力学計算を開始した。分子動力学計算のスナップショットを図3に示す。SiO 分子は約1500 step までSi 表面と結合していたが、その後脱離した。その後しばらくはSi 表面近傍に存在して弱く吸着していたが、SiO 分子はこの弱い吸着過程で基板と熱平衡状態に達したものと考えられる。以上の検討より、SiO 分子の脱離過程が原子レベルで明らかになり、脱離したSiO 分子がSi 表面と熱平衡である理由が解明された。さらに、実験では得られなかった脱離前のSiO 分子の吸着構造などに関する知見も得られ、これはSiO 分子脱離の表面構造依存性を示唆するものと考えられる。このように、計算化学によるアプローチは表面反応の素過程の解明に必須な手法であり、今後さらに適用範囲が広まるも

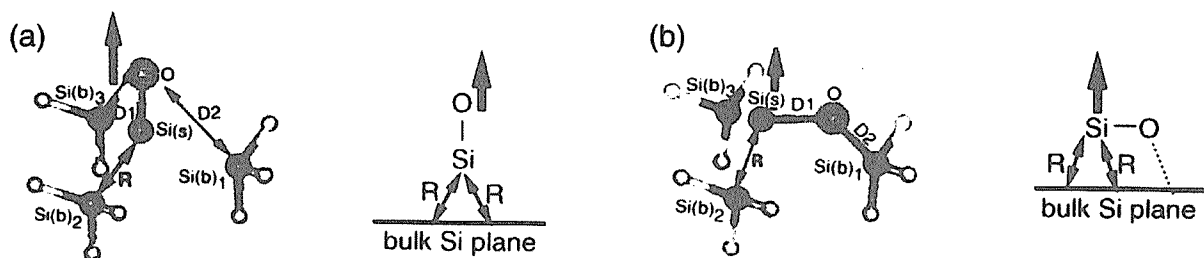


図2 脱離直前のSiO 分子の状態 (a) on top (b) bridging

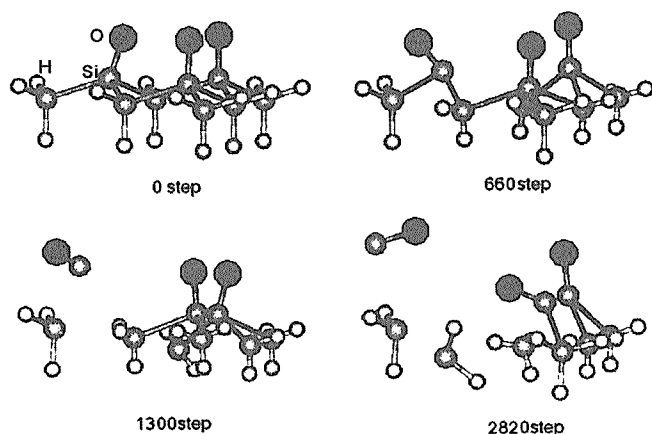


図3 SiO 脱離過程のスナップショット、SiO 分子は約1500step 目に脱離した

のと思われる。

5 高エネルギー酸化種による Si 表面酸化過程

本研究を遂行する過程で、我々は基板のプラズマ密度、酸化種の運動エネルギーなどを調整することにより、0.15nm のroughnessを持つ酸化膜を低温で形成した^{6,7}。そこで我々はさらに高度な平坦性制御を実現するため、入射する酸化種の並進エネルギーが高いとき、表面近傍におけるどのような酸化種の挙動が平坦性の欠如につながるのかを計算化学を用いて解明した。計算には水素終端 Si (100) 2×1 表面を示すクラスタモデルを用い、このモデルに酸素原子を照射した後の動的過程を粗視化第一原理分子動力学プログラムを用いて明らかにした。酸素原子の並進エネルギーは4, 8, 12, 16 eV とし、プラズマ酸化過程のエネルギー依存性を検討した。

本研究で開発した粗視化第一原理分子動力学プログラム法を用いて、Si (100) 面を表わすクラスタモデルに酸素原子1つを照射して、Si (100) 2×1面の酸化過程を追跡した。このような大規模な系に第一原理分子動力学法を適用するのは計算時間の観点から事実上不可能であり、本研究で開発した手法が大規模系で特に有効であることが証明された。

照射エネルギーが4 と12 eVの時の酸素原子照射後の最終構造を図4に示す。これを比較すると、照射エネルギーが4 eVの時は酸化が最表面に限定され、モデルの内部にまで酸

化は進行しなかった。一方、照射エネルギーが高い場合、酸素は最表面からモデル内部の5層目まで分散している様子が確認できた。図5は一定の間隔において酸素原子を10個照射後の初期構造と最終構造を比較して、Si原子の移動距離が照射エネルギーにどのように依存するかを示したものである。結晶Si中のSi-Siの距離は2.35 Åであるので、照射エネルギーが4 eVの時は大部分のSi原子は一原子以下の距離で移動したが、それでもある程度の歪みがもたらされることが明らかとなった。一方、照射エネルギーが高いときには全体的にSiの移動距離は大きくなり、数個のSiは5～8 Åも移動した。先ほどの照射エネルギーが高い場合に酸素は広く分散するという結果と併せると、酸化種の基板垂直方向の並進エネルギーは、酸化種がSi原子と相互作用をしつつ減速する過程でSi原子の初期位置からの変位をもたらし、シリコン欠陥の生成・結晶構造の歪みを誘起すると結論づけられた。さらに4 eVという比較的小さい入射エネルギーにおいてもシリコン結晶の変位が促進されることが明らかとなった。以上の結果は、平坦なシリコン酸化膜を得るためには、 O^- や O_2^+ などのイオン種のエネルギーを極限まで小さくするか、もしくは基板の電位により加速されるこ

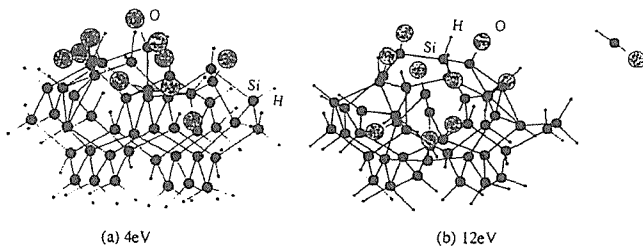


図4 10個の酸素原子に (a) 4 eV, (b) 12 eVの並進エネルギーを与えてSi (100) 2×1面に照射させた時の最終構造

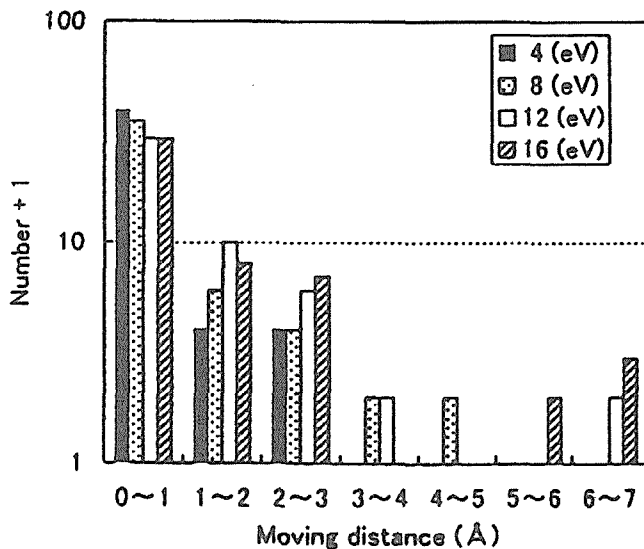


図5 各酸素原子照射エネルギーにおける初期状態と最終状態間のSi原子の変位

との無い中性の酸素原子種を用いるプラズマ酸化が必須であるというプラズマ酸化プロセス改善の指針を示している。

6 水素終端シリコン表面の低エネルギー酸化種による酸化過程

先の研究ではSi表面が高エネルギー酸化種により酸化された時に、酸化後のSi表面に歪みが誘起されることを明らかにした。ここでは低エネルギー酸化種で酸化される場合を想定し、酸化後の表面構造を計算化学により明らかにした結果を報告する。低エネルギー酸化種による酸化を考慮するため、水素終端Si表面のSi-Si結合間に酸素が挿入された構造を複数想定し、この構造間の熱力学的な安定性を比較して酸化の進行に伴う表面構造の変化を評価した。用いたモデルは水素終端Si (100) 2×1, 水素終端Si (111) 1×1であり、このモデルの3層目までのSi-Si結合の間に1～5個まで酸素を挿入して、半経験的分子軌道 (AM1) 法により各酸素配置のエネルギーを計算・比較した。

計算の結果、1つ目の酸素挿入ではいずれのモデルにおいても最表面のSi-Si結合が酸化される場合が最も安定であることがわかった (図6)。2個目の挿入では、やはりいずれのモデルでも最表面のSi-Si結合に2つ目の酸素が入ったときに安定となった。酸素が3個挿入される場合、Si (100)-2×1面では離れたダイマーサイトが酸化される場合と、3つの酸素が2つの酸素2配位のSiを介して繋がった場合とではほとんどエネルギー差はなかった。一方Si (111)-1×1面では、離れた表面サイトに酸素が挿入される場合のエネルギーは、3配位Siを介して3つの酸素が繋がった場合より24 kcal/molも不安定となった。これよりSi (111)-1×1面では酸化物の島の成長の方が新たな酸化物の核の生成より優先されることが予想される。この計算を酸素が5個まで挿入された場合について検討を行なった結果、Si (100)-2×1面では新たな酸化物の核の生成と、酸化物の

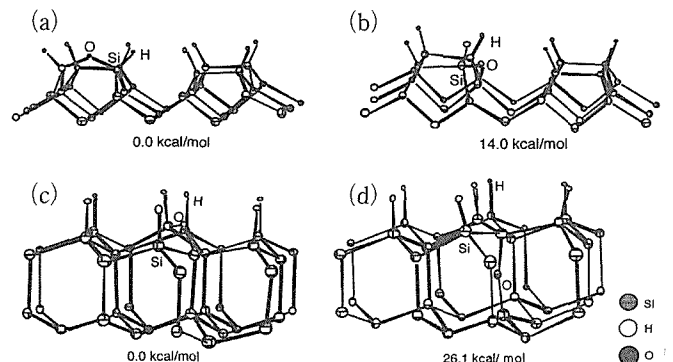


図6 1つの酸素原子を (a), (b) 水素終端Si (100) 面, (c), (d) 水素終端Si (111) 面のSi-Si結合間に挿入した構造と、(a), (c) を基準としたエネルギー安定性。ここでは酸素の挿入位置を明確に示すためにモデル表面の上部3層のみを表示している。

島状成長の確率がほぼ等しく、酸化は比較的高分散して均一に進行することが予測された。一方Si (111) -1×1面では、酸化物の横方向への成長が新たな核の生成より有利であるため、局所的にlayer-by-layerに成長していくことが予測される。このようなSi表面の初期酸化膜構造の解明は次に報告するSi表面の応力発生メカニズム解明に必須な情報であるが、実験的な手法ではこのような微視的な構造の解明は困難であり、計算化学によるアプローチが非常に有効であることが示された。

7 計算化学による微小応力変動の解明

現在、シリコン表面の酸化プロセスは半導体素子作製において最も重要なプロセスの内の一つである。シリコンの酸化過程ではシリコンと酸化シリコン中のシリコン密度が異なるため界面で応力が発生し、これがドーパントの偏析や配線の断線などを促進することが知られており、信頼性の高い半導体素子作製には応力発生メカニズム及びその面方位依存性の解明が必須となっている。我々はすでに低エネルギー酸化種によりシリコン表面を酸化した場合、エネルギー的にとりうるべき酸化構造を計算により予測している。そこで、この成果を利用したシリコン酸化表面モデルを作製して、シリコン表面初期酸化過程での応力の膜厚依存性を評価した。15×15×50 Å³程度のサイズを持つスラブモデル(図7)を用いて、layer-by-layer様式にて酸化が進行する場合の歪み変動を計算した所、Si (100) 表面のダイ

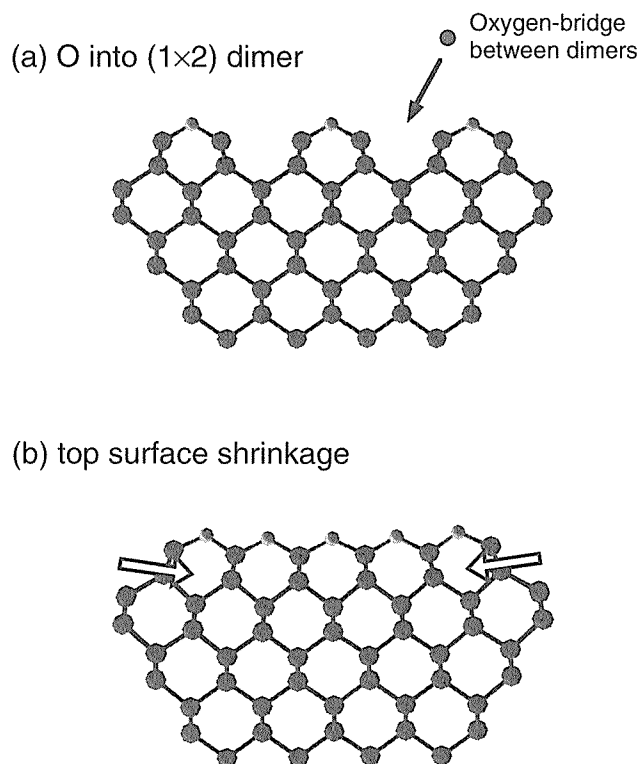


図7 プラズマ酸化時に確認された引っ張り応力を説明する表面酸化モデル

マー間の酸素の架橋に伴う引っ張り応力の発生及び2層目以降に酸素原子が挿入されることによる圧縮応力の発生が示唆された。この結論は2つの可能性を示している。1つは、この引っ張り応力は面方位依存であること、2つ目は原子レベルでフラットな表面を酸化する場合と、ステップを有する基板表面を酸化する場合とでは応力の発生が異なってくることである。このモデルおよび予測を検証するため、対応して、実験による初期酸化過程での発生する微小応力の測定手法の開発及び応力変動の実測を行っているところである。

8 計算化学によるSi結晶中に存在する水素分子由来のラマン振動数予測

半導体プロセスにおいて、水素は不純物や欠陥及び表面のダングリングボンドと結合して、これらをパッシベーションする⁸役割を持つ一方、結晶中に取り込まれた水素そのものがドナーやレセプターを不活性化してしまう例⁹や、不純物準位を形成する可能性があることが最近指摘されている。結晶Si中に過剰の水素が導入されると、水素は分子として存在すると理論計算により予測^{10,11}されていたが、水素分子が感じる環境と分子の振動状態との関係は明らかにされていなかった。我々は実験より、気相の水素分子と同程度の4160 cm⁻¹付近のラマンバンドを観測し、Si結晶中に水素分子が存在することを初めて実験的に確認した^{12,13}。そこで我々は、水素分子の振動が強く制限される場合のラマンバンド位置を明らかにするため、密度汎関数理論に基づく第一原理分子動力学プログラムを用いて、3次元周期境界条件の下でシリコン結晶中の水素分子の挙動を計算化学を用いて解明した。計算は一般化密度勾配近似のレベルで行なった。まず水素分子が強く周囲から影響を受ける場合を考慮するため、64個からなるSi結晶の単位格子からいくつかのSi原子を除いたSi原子空孔モデルを作製し、ここに水素分子が存在するときに示す振動数を求めた。図8に水素終端された2原子空孔モデルを示す。分子動力学計算の1ステップは0.2 fsとし、合計で500ステップの計算を行なった。その結果、まず水素終端1原子空孔にトラップされた水素分子由来のラマン振動数は3832 cm⁻¹であることが分かった。これは我々が極最近ラマン散乱によりイオン打ち込みシリコン中に観測した3820 cm⁻¹の振動バンドを予測するものである^{14,15}。同様に、Tdサイト(Siの四面体格子間隙)の場合は3342 cm⁻¹であることが示された。一方、これよりはるかに大きな空孔モデルを作製し、水素原子が周囲から影響をほとんど受けない場合についても検討をおこなった。先程と同じ単位格子に面状欠陥を導入し、そこに水素分子が存在する時の振動数を計算した所、4063 cm⁻¹の位置にラマン振動数が存在すると予測された。以上の計算化学による検討から、現在表2に示すようなラマンバンド位置と水素分子の存在様態との関連が明らかとなっている。

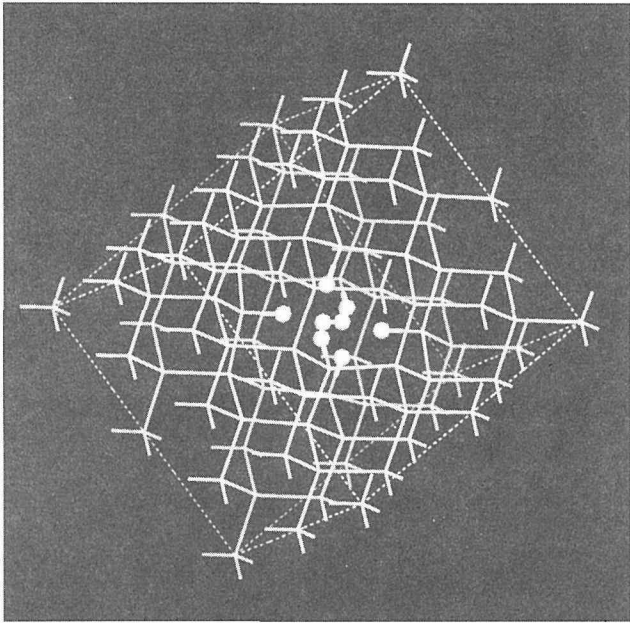


図 8 水素分子の振動数計算に用いたモデル
ここではV₂空孔が水素で終端されたモデルを示している。

表 2 シリコン結晶中に存在する水素分子の振動数 (cm⁻¹)

	Calculated value
T _d site	3342
Single atom vacancy	3832
Platelet	4063
Gas molecule	4264

9 Hybrid 粗視化第一原理分子動力学法の開発

本研究が対象とするシリコン表面酸化反応を記述する場合、表面構成原子は多数であるが、気相より飛来する原子およびこれと反応する表面原子の数は限られている。この場合、反応中心以外の原子は熱浴および計算モデルの構造を維持するための外場としての役割しか持たず、そのダイナミクスの記述は古典分子動力学法の範囲で十分である。そこで反応中心のみを電子状態を考慮した手法で、周囲を古典分子動力学により記述すれば計算の高速化が図れることになる。本研究では以上の方針に従い高速化を実現したHybrid 粗視化第一原理分子動力学法の開発に成功した。ここでは本プログラムを、d軌道を含むためシリコン原子の酸化反応よりもさらに複雑な系であるPd上でのH₂分子の活性化過程(図9)に適用して、その有効性を確認した例を紹介する。この例ではH₂分子とこれと反応する4つのPd原子が粗視化第一原理分子動力学法で、他の部分が古典分子動力学法により扱われている。このように本プログラムでは、気相分子と表面との1回の衝突・反応過程を扱う際に気相分子およびこれと相互作用する数個の表面原子のみを精密

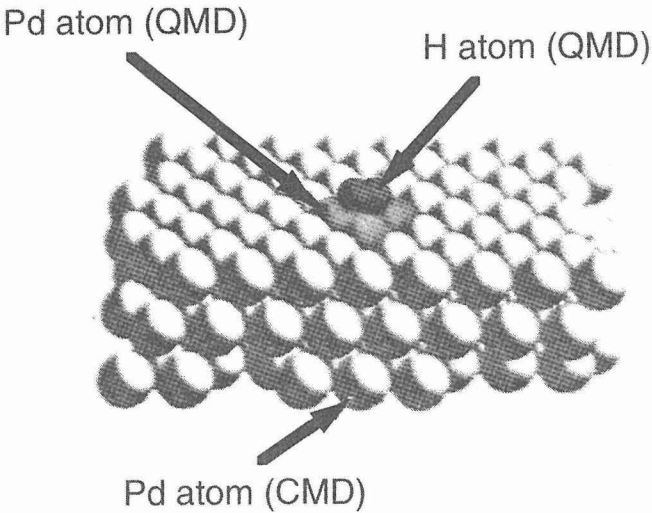


図 9 Hybrid 粗視化第一原理分子動力学法をPd (111) 表面上でのH₂分子の活性化過程に適用した例。反応中心であるPd原子とH原子は粗視化第一原理分子動力学法(QMD)で、その他のPd原子は古典分子動力学法(CMD)で扱われている。

な粗視化第一原理分子動力学法で、その他の部分を高速な古典分子動力学法で解くことにより、精度を保ったまま計算の高速化を実現している。この結果、従来の第一原理分子動力学プログラムと比較して数千から数万倍の高速化を実現した。ここに示したように、Hybrid 粗視化第一原理分子動力学プログラムは表面化学反応を高速かつ精密に扱う際に特に有効であると考えられ、その妥当性を広範囲で確認することに成功した。従って、本研究で取り上げているSi表面のプラズマ酸化過程の検討には最適であり、現在本プログラムを用いたプラズマ酸化過程の検討が進行中である。

10 結 言

本研究の成果として、まずプラズマ反応プロセスを解明するために必須である粗視化第一原理分子動力学プログラム及びHybrid粗視化第一原理分子動力学プログラムの開発に成功したことが挙げられる。そして、実験的検討および上記のプログラムを用いた計算化学的検討から得られた知見を総合して、シリコンプラズマ酸化反応などの解明を行なった。具体的には、シリコン酸化に伴う表面からのSiO分子脱離、シリコンの高エネルギー酸化種による酸化過程、酸素原子による酸化を想定した極薄酸化膜構造のエネルギー的安定性評価、シリコンプラズマ酸化過程における微小応力変動、シリコン結晶中の水素分子の振動状態などについて、今まで全く得られていなかった原子・電子レベルでの知見を得ることに成功した。紙面の関係でここでは触れなかったが、本研究ではこれらの成果に加えてNF₃とSiの相互作用、シリコン表面酸化時のPotential Mean Surfaceの解明などに様々な対象に対して多数の成果を得ている。さら

に我々はこれらの成果より、プラズマ酸化プロセス制御のための指針を得ることに成功した。具体的には、酸化シリコン膜の平坦性を向上するために低エネルギー酸化種を使う必要があること、また酸化に伴う応力の発生はシリコン表面の面方位や形成されたシリコン酸化膜の構造に大きく依存するので、面方位および酸化膜構造の制御により応力発生を抑制できる可能性があることなどである。

このように本研究の特徴的な点は、世界的にも新しい実験的手法および新規な粗視化第一原理分子動力学プログラムを用いて全く知られていない知見を得たことだけではなく、実用的に非常に重要なプラズマプロセスの問題に対する解答を与えている点にある。本研究で用いたような、新たな計算化学プログラムの開発及び実験装置の開発を行なった上で、実験的手法と計算化学的な手法を協調的に活用する共同研究体制は、今後もプラズマ反応プロセス以外の複雑な過程が関与している系を解明し、原子レベルでの描像を得るために必要不可欠な手段であると確信している。

研 究 発 表

(口頭発表)

- 1) 第46回春季応用物理学会「Tight-binding 分子動力学法によるシリコンプラズマ酸化過程の検討」杉左近潔, 山田有場, S.S.C. Ammal, 高見誠一, 久保百司, 宮本 明, 北島正弘, 1999.3.
- 2) 第46回春季応用物理学会「シリコン酸化膜における応力特性の計算化学的検討」山田有場, 杉左近潔, 遠藤 明, 高見誠一, 久保百司, 寺石和夫, 宮本 明, 板倉明子, 北島正弘, 1999.3.
- 3) 日本化学会第76春季大会「シリコン酸化膜の応力特性の計算化学的検討」山田有場, 杉左近潔, 遠藤 明, S.S.C. Ammal, 高見誠一, 久保百司, 寺石和夫, 宮本 明, 板倉明子, 北島正弘, 1999.3.
- 4) 化学工学会第64年会「Tight-binding 分子動力学法を用いたシリコンプラズマ酸化過程の検討」山田有場, 杉左近潔, 遠藤 明, S.S.C. Ammal, 高見誠一, 久保百司, 宮本 明, 北島正弘, 1999.3.
- 5) 極薄シリコン酸化膜の形成・評価・信頼性 (第4回研究会)「Tight-binding 分子動力学法を用いたシリコンプラズマ酸化過程の検討」山田有場, 杉左近潔, 遠藤 明, S.S.C. Ammal, 高見誠一, 久保百司, 宮本 明, 北島正弘, 1999.1.
- 6) 第18回表面科学講演大会「Tight-binding 分子動力学法によるシリコンプラズマ酸化過程のダイナミックス」山田有場, 遠藤 明, 久保百司, 寺石和夫, S.S.C. Ammal, 宮本 明, 北島正弘, 1998.12.
- 7) 第59回応用物理学会「シリコン表面の酸化反応におけるポテンシャル曲面の計算」寺石和夫, 山田有場, 遠藤 明, 軍司勲男, S.S.C. Ammal, 久保百司, 宮本 明, 北島正弘, 1998.9.
- 8) 第59回応用物理学会「Tight-binding 分子動力学法を用いたシリコン酸化過程のダイナミックス」山田有場, 遠藤 明, 寺石和夫, 久保百司, S.S.C. Ammal, 宮本 明, 北島正弘, 1998.9.
- 9) 化学工学会第31回秋季大会「 NF_3 とシリコンの相互作用に関する量子化学的検討」遠藤 明, 山田有場, 久保百司, 寺石和夫, S.S.C. Ammal, 宮本 明, 北島正弘, T.W. Little, F.S. Ohuchi, 1998.9.
- 10) 電子情報通信学会技術研究報告 シリコン材料・デバイス研究会「 NF_3 とSi基板の相互作用: 密度汎関数法による検討」遠藤 明, 山田有場, S.S.C. Ammal, 久保百司, 寺石和夫, 宮本 明, 北島正弘, T.W. Little, F.S. Ohuchi, 1998.8.
- 11) 電子情報通信学会技術研究報告 シリコン材料・デバイス研究会「シリコン表面の酸化反応ポテンシャル曲面の計算」寺石和夫, 山田有場, 遠藤 明, 軍司勲男, S.S.C. Ammal, 久保百司, 宮本 明, 北島正弘, 1998.8.
- 12) 電子情報通信学会技術研究報告 シリコン材料・デバイス研究会「Tight-binding 分子動力学法を用いたSi酸化過程におけるSiOの脱離挙動」山田有場, 遠藤 明, 高羽洋充, 寺石和夫, 久保百司, S.S.C. Ammal, 宮本 明, 北島正弘, 1998.8.
- 13) 第45回春季応用物理学会「シリコン結晶中の水素分子の理論計算」中村一隆, 石岡邦江, 北島正弘, 遠藤 明, 久保百司, 宮本 明, 1998.3.
- 14) 第45回春季応用物理学会「分子動力学法によるSi表面の酸化過程のダイナミックス」山田有場, 軍司勲男, 遠藤 明, 高羽洋充, 久保百司, 寺石和夫, 宮本 明, 中村一隆, 北島正弘, 1998.3.
- 15) 第45回春季応用物理学会「シリコン表面の酸化反応過程: 量子力学的検討」寺石和夫, 高羽洋充, 山田有場, 遠藤 明, 軍司勲男, A. Chatterjee, 久保百司, 宮本 明, 中村一隆, 北島正弘, 1998.3.
- 16) 日本化学会第74春季大会「シリコン表面の酸化過程に関する量子化学的検討」寺石和夫, 高羽洋充, 山田有場, 遠藤 明, 軍司勲男, A. Chatterjee, 久保百司, 宮本 明, 中村一隆, 北島正弘, 1998.3.
- 17) 日本化学会第74春季大会「Tight-binding 分子動力学法によるSi表面の酸化過程のダイナミックス」山田有場, 軍司勲男, 遠藤 明, 高羽洋充, 久保百司, 寺石和夫, 宮本 明, 中村一隆, 北島正弘, 1998.3.
- 18) 極薄シリコン酸化膜の形成・評価・信頼性 (第3回研究会)「量子化学計算による水素終端Si表面の初期酸化における酸素配置の検討」寺石和夫, 高羽洋充, 山田有場, 遠藤 明, 軍司勲男, A. Chatterjee, 久保百司, 宮本 明, 中村一隆, 北島正弘, 1998.1.
- 19) 第17回表面科学講演大会「シリコン基板表面の酸化薄

- 膜の原子配列：量子化学的検討」寺石和夫，高羽洋充，山田有場，遠藤 明，軍司勲男，A. Chatterjee，久保百司，宮本 明，中村一隆，北島正弘，1997.12.
- 20) 第58回応用物理学会「シリコン結晶中における水素のダイナミックス：Tight-binding 分子動力学法による検討」高明洋充，山田有場，軍司勲男，久保百司，寺石和夫，宮本 明，中村一隆，北島正弘，1997.10.
 - 21) 第58回応用物理学会「シリコン表面の酸化に関する量子化学的検討」寺石和夫，高羽洋充，山田有場，遠藤 明，軍司勲男，A. Chatterjee，久保百司，宮本 明，中村一隆，北島正弘，1997.10.
 - 22) 第58回応用物理学会「Si表面の酸化およびそれに伴うSiO脱離過程に関する量子化学的検討」遠藤 明，近江靖則，高明洋充，山内 亮，久保百司，寺石和夫，A. Chatterjee，宮本 明，中村一隆，北島正弘，1997.10.
 - 23) The Fourth International Symposium on Atomically Controlled Surfaces and Interfaces, "SiO Desorption Process from Si Surface as Investigated by Quantum Chemical Calculations", A. Endou, A. Stirling, R. Yamauchi, E. Broclawik, M. Kubo, A. Miyamoto, K. G. Nakamura, M. Kitajima, 1997.10.
 - 24) 化学工学会第30回秋季大会「シリコン表面酸化反応のダイナミックスに関する量子化学的検討」遠藤 明，山内 亮，久保百司，A. Stirling，E. Broclawik，宮本 明，中村一隆，北島正弘，1997.9.
 - 25) 1997 計算化学・理論化学検討会「シリコン結晶中の水素分子」中村一隆，北島正弘，遠藤 明，久保百司，宮本 明，1997.6.
 - 26) 第13回化学反応討論会「シリコン結晶中の水素分子に関する理論計算」中村一隆，石岡邦江，北島正弘，村上浩一，遠藤 明，久保百司，宮本 明，1997.5.
- (論文発表)
- 1) 山田有場，杉左近潔，遠藤 明，高見誠一，久保百司，宮本 明，北島正弘，表面科学，"シリコンプラズマ酸化過程のTight-binding分子動力学シミュレーション"，submitted.
 - 2) A. Endou, T.W. Little, A. Yamada, K. Teraishi, M. Kubo, S.S.C. Ammal, A. Miyamoto, M. Kitajima, and F.S. Ouchi, "Chemical Interaction of NF₃ with Si (Part-II): Density Functional Calculations Studies", submitted.
 - 3) A. Yamada, A. Endou, H. Takaba, K. Teraishi, S.S.C. Ammal, M. Kubo, K.G. Nakamura, M. Kitajima, and A. Miyamoto, "Tight-binding Molecular Dynamics Simulation of Desorbed SiO Molecule during the Oxidation of Si (111) Surface", Jpn. J. Appl. Phys. 38, 2434 (1999).
 - 4) K. Teraishi, A. Endou, I. Gunji, M. Kubo, A. Miyamoto, and M. Kitajima, "Use of Umbrella Sampling in the Calculation of the Potential of the Mean Force for Silicon Surface Oxidation", Surf. Sci. 426, 290 (1999).
 - 5) K.G. Nakamura, "Potential Energy Surface of Hydrogen Abstraction by a H Atom on the Monohydride Si (100) Surface", Chem. Phys. Lett. 285, 21 (1998).
 - 6) K.G. Nakamura, K. Ishioka, M. Kitajima, N. Fukata, K. Murakami, A. Endou, M. Kubo, and A. Miyamoto, "Hydrogen molecule trapped in silicon crystal", Appl. Surf. Sci. 130-132, 243 (1998).
 - 7) K. G. Nakamura, K. Ishioka, M. Kitajima, A. Endou, M. Kubo, and A. Miyamoto, "Theoretical Calculation of Hydrogen Molecule in Silicon", J. Chem. Phys. 108, 3222 (1998).
 - 8) K. Teraishi, H. Takaba, A. Yamada, A. Endou, I. Gunji, A. Chatterjee, M. Kubo, A. Miyamoto, K. Nakamura, and M. Kitajima, "Quantum Chemical Study on the Oxidation Process of a Hydrogen Terminated Si Surface", J. Chem. Phys. 109, 1495 (1998).
 - 9) K.G. Nakamura, K. Ishioka, M. Kitajima, and M. Murakami, "Ab Initio Calculation of Hydrogen Molecule in Silicon", Solid State Commun. 101, 735 (1997).
 - 10) K.G. Nakamura and M. Kitajima, "Vibration and Rotation of Hydrogen Molecules in Silicon", Jpn. J. Appl. Phys. 36, 2004 (1997).
 - 11) K.G. Nakamura, K. Ishioka, and M. Kitajima, "Hydrogen Molecule in Group IV Element Crystal", J. Appl. Phys. 36, L1479 (1997).
 - 12) 中村一隆，北島正弘，"Eley-Rideal 反応の2次元トラジェクトリー計算"，表面科学，18，700 (1997).
 - 13) A. Endou, A. Stirling, R. Yamauchi, E. Broclawik, M. Kubo, A. Miyamoto, K. G. Nakamura, and M. Kitajima, "Quantum Chem Study on SiO Desorption from Si (111) Surface", Surf. Sci. 387, 59 (1997).

参 考 文 献

- 1) D. A. Carl, D. W. Hess, M. A. Lieberman, T. D. Nguyen, and R. Gronsky, J. Appl. Phys. 70, 3301 (1991).
- 2) Y. Z. Hu, Y. Q. Wang, M. Li, J. Joseph, and E. A. Irene, J. Vac. Sci. Technol. A11, 900 (1993).
- 3) G. Calzaferri, L. Forss, and I. Kamber, J. Phys. Chem. 93, 5366 (1989).
- 4) Kazutaka G. Nakamura, Isao Kamioka, and Masahiro Kitajima, J. Chem. Phys. 104, 3403 (1996).
- 5) K.G. Nakamura and M. Kitajima, J. Chem. Phys. 102, 8569 (1995).
- 6) I. Kamioka, K.G. Nakamura, T. Kawabe and M. Kitajima, Solid State Commun. 97, 531 (1996).
- 7) M. Kitajima, I. Kamioka, K.G. Nakamura, and S. Hishita,

- Phys. Rev. B53, 3993 (1996).
- 8) J. I. Pankove and N. M. Johnson, "Hydrogen in Semiconductors" (Academic Press, New York, 1991).
 - 9) K. Bergman, M. Stavols, S. J. Pearton, and J. Lopaia, Phys. Rev. B 37, 2770 (1988).
 - 10) C. G. van de Walle., Phys. Rev. B 40, 4579 (1994).
 - 11) K. G. Nakamura, K. Ishioka, M. Kitajima, and K. Murakami, Solid State Commun. 101, 735 (1997).
 - 12) K. Murakami, N. Fukata, S. Sasaki, K. Ishioka, M. Kitajima, S. Fujimura, J. Kikuchi, and H. Haneda, Phys. Rev. Lett. 77, 3161 (1996).
 - 13) K. Ishioka, K.G. Nakamura, M. Kitajima, N. Fukata, S. Sasaki, K. Murakami, S. Fujimura, J. Kikuchi, and H. Haneda, Appl. Surf. Sci. 117/118, 37 (1997).
 - 14) M. Kitajima, K. Ishioka, K. Nakanoya, S. Tateishi, T. Mori, N. Fukata, K. Murakami, and S. Hishida, Jpn. J. Appl. Phys. Part 2 38, L691 (1998).
 - 15) K. Ishioka, M. Kitajima, S. Tateishi, K. Nakanoya, N. Fukata, K. Murakami, and S. Hishita,, Phys. Rev.B, in press.

原子配列制御による非線形光学酸化物の波長変換特性発現に関する研究

第4研究グループ

木村秀夫, 宮崎昭光, 賈 曉鵬*¹

平成10年度

要 約

BaO-B₂O₃-Al₂O₃系において, 従来ガラス形成が報告されている組成領域で, るつぽを使用しない溶融引き下げ法によりガラス, 結晶の育成を試みた。また, ガラス形成, 結晶生成組成の再検討を行い, 固相液相の平衡関係を検討した。さらに, 育成されたガラス, 結晶における第2高調波発生の有無を調べ, 屈折率, 誘電率を測定することにより, 第2高調波発生による波長変換特性の発現について検討した。

1 はじめに

β -BaB₂O₄のBの一部をAlで置換したガラスおよび結晶は, 置換原子の配列を制御することにより第2高調波発生用の非線形光学酸化物として期待できるが, その育成には白濁化あるいは結晶化という問題がある。我々は結晶直径の小径化により, これらの解決を試みてきたが¹⁾, その一方で, これらは育成時の固相液相の平衡関係にも大きく左右され, 高調波発生相の視点からの平衡関係の検討が必要である。また, 引き上げ法で育成された結晶の場合には, この置換により第2高調波強度が増大することを見出ししているが²⁾, その発現機構については十分には検討されていない。

本研究においては, BaO-B₂O₃-Al₂O₃系においてガラス形成が報告されている組成領域³⁾, および β -BaB₂O₄近傍組成を中心に, ガラス形成, 結晶生成組成を溶融徐冷法, 溶融急冷法, 溶融引き下げ法により調べるとともに, 固相液相の平衡関係を検討した。また, 育成されたガラス, 結晶における第2高調波発生の有無を調べ, 屈折率, 誘電率の測定を行うことにより, 第2高調波発生による波長変換特性の発現について検討した。

2 実 験

図1には, 文献によるガラス形成組成領域と³⁾, 今回ガラス, 結晶の育成を試みた16個の試料の組成を示す。これらの組成について, それぞれ純度4NのBaCO₃, B₂O₃, Al₂O₃粉末原料からPtるつぽを用いて, 大気中, 950~1000℃で溶融後徐冷させる溶融徐冷法により出発試料を合成した。報告されているガラス形成組成領域内でも, 結晶が生成する組成があった。また, Ptるつぽより融液との濡れ性が悪いhBNるつぽ, グラファイトるつぽを用いて溶融後急冷させる溶融急冷法で作製した試料でも同様な結果が得られたが, ここではるつぽの損傷を考慮して, 出発試料の合成は主

として溶融徐冷法により行った。

これらの出発試料を用いて, 図2に示す溶融引き下げ法により棒状ガラス, 結晶の育成(ガラス相, 結晶相の生成)を行った⁴⁾。これは, Ptチューブ内で融解した出発試料にPt線を下方から挿入し, 融液と接触させた後, Pt線を引き下げることにより, Pt線の先端から棒状ガラス, 結晶を育成する方法である。

第2高調波発生の有無は, 育成されたガラス, 結晶を粉末にし, これに波長1064 nmのYAGレーザーを照射することにより調べた。

屈折率は, ガラスが得られた組成の試料について, 図3に示すような近接場光学を利用したプリズムカップリング法により測定した。これは, 屈折率既知のプリズムと表面を光学研磨した板状の測定試料を接触させ, プリズムを通して接触界面にレーザー光線を入射し, 試料を回転させた場合に全反射モード(通常の反射)から導波路モードに移項する時の臨界角から屈折率を求める方法である。試料の大きさ

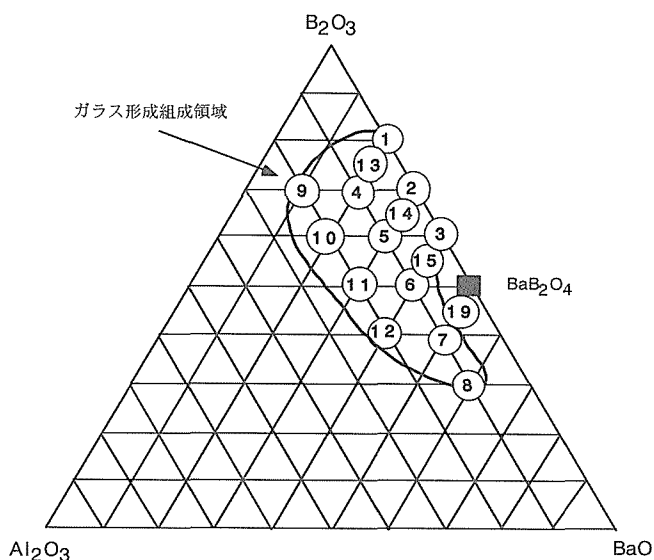


図1 ガラス形成組成領域(実線の内側)と出発試料作製組成。番号は任意。

* 1 外来研究員 (DEO 研)

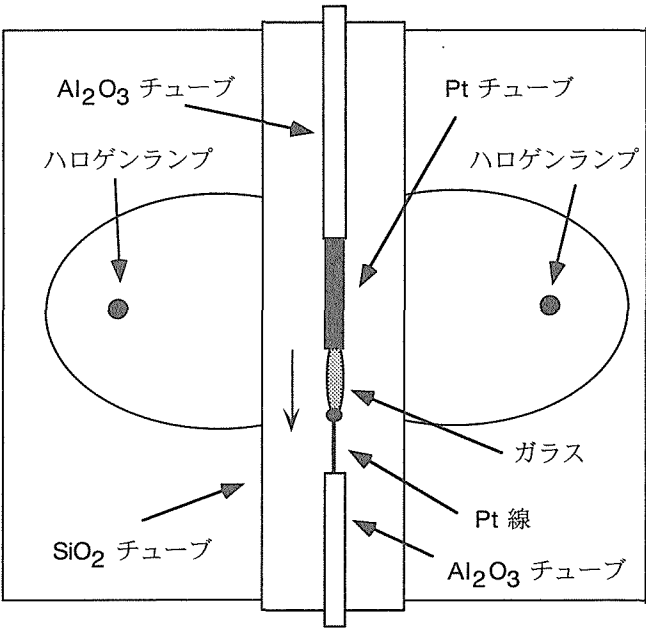


図2 溶融引き下げ法の原理（ガラス育成の場合）。

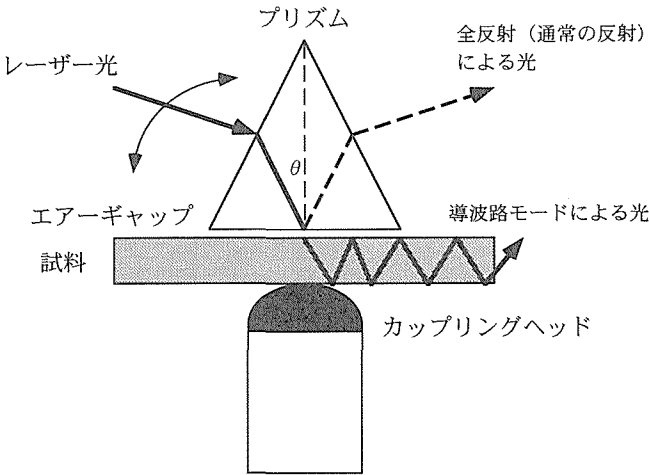


図3 プリズムカップリング法による屈折率測定の方法。

は約3×3×1 mmで、片面に光学研磨を施した後、室温で測定を行った。使用したレーザーは、波長633 nmのHe-Neレーザーである。

誘電率は、交流ブリッジ法により室温で測定した。試料の大きさは約3×3×1 mmで、両面に光学研磨を施した後、AgペーストでCu電極を固定した。測定周波数は1～100 kHzである。また、測定システムの浮遊容量を誘電率既知（9.4）のc軸方位サファイア単結晶を用いて評価し、除去した⁵⁾。

3 結果と考察

図4には、溶融引き下げ法により育成されたガラス、結晶の組成を示す。るつぽを使用しない方法であるため、出発試料の場合よりガラス形成組成領域は広がる傾向があったが、No.8, 9の試料についてはガラス化しなかった。また、No.3,

6, 7の試料については、引き下げ条件によりガラス、結晶の両方が育成された。Ptるつぽ、hBNるつぽ、グラファイトるつぽを用いた融解では、融液はるつぽに融着する傾向があるが、るつぽを使用しない溶融引き下げ法ではそれが無く、試料の取り出しが容易という特徴がある。

育成されたガラスにYAGレーザーを照射したところ、図4に示すように0.05% Al₂O₃の組成で、波長532 nmの弱い第2高調波発生が観察された。図5には、ガラスにおいて発生した第2高調波のスペクトルの一例を示すが、バックグラウンドと比較すると、その弱さがよくわかる。これは、マクロに対称中心があるガラスでは、位相整合条件を満足できないためである。また、結晶が育成されたNo.3, 6, 7, 19の試料については、β-BaB₂O₄と同程度の強度の第2高調波が観察された。図6には、これらの組成の結晶において発生

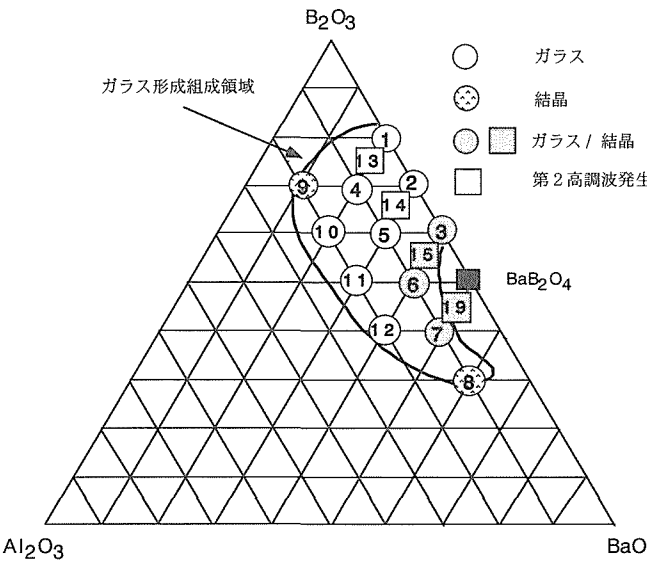


図4 溶融引き下げ法により育成されたガラス、結晶の組成と第2高調波発生組成。

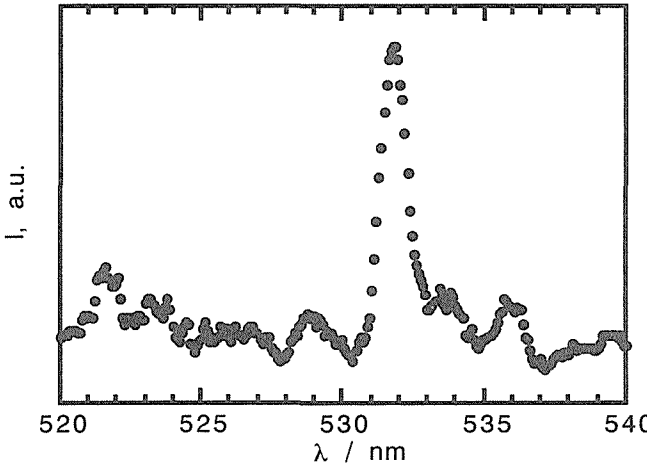


図5 ガラスにおいて発生したYAGレーザーの第2高調波の一例。λ：波長，I：強度。強度は任意。

した第2高調波のスペクトルを示す。粉末X線回折によると、これらの組成の結晶では β -BaB₂O₄と同じ構造に相当するピークが観察され、また、格子定数もAl量の増加とともに若干増大する傾向があるものの、ほぼ近い値が得られたことから、これらの組成の結晶は β -BaB₂O₄組成に近いものであると推定される。図7には、これらの結果から推定されるBaB₂O₄組成近傍における固相液相の平衡関係を示す。

図8には、 β -BaB₂O₄のBの一部をAlで置換して、引き上げ法により育成された β -Ba(B_{1-x}Al_x)₂O₄結晶における第2高調波強度のAl量依存性を示す。第2高調波強度は、Al量の増加とともに増大する傾向がある。

図9には、屈折率の測定結果を示す。Al量の増加にともない屈折率はわずかに減少し、Ba量の増加にともない屈折

率は大きく増大する傾向が得られた。これまでに行われた多くの結晶における第2高調波強度の研究から、結晶の屈折率が高いほど第2高調波強度が増大することが知られている⁹⁾。よって、図8に示した引き上げ法で育成された結晶における第2高調波強度のAl量に対する増大は、置換による屈折率の増大によるものとして考えることができる。しかし、実際には屈折率はAl量の増加にともなわず、Ba量の増加にともなわずに増大している。これは、引き上げ法による結晶育成の際には、固相液相の平衡関係によってBaリッチ側に固相の組成がずれ、その結果屈折率が増大したものと考えることにより説明できる。

図10には、周波数100 kHzにおける誘電率の測定結果を示す。測定した範囲での誘電率の周波数依存性は、明瞭には観察されなかった。一般に屈折率と誘電率との間には、 $n^2 = \epsilon / \epsilon_0$ (n : 屈折率, ϵ : 誘電率, ϵ_0 : 真空の誘電率) の関係があるが、屈折率と同様に、Al量の増加にともない誘

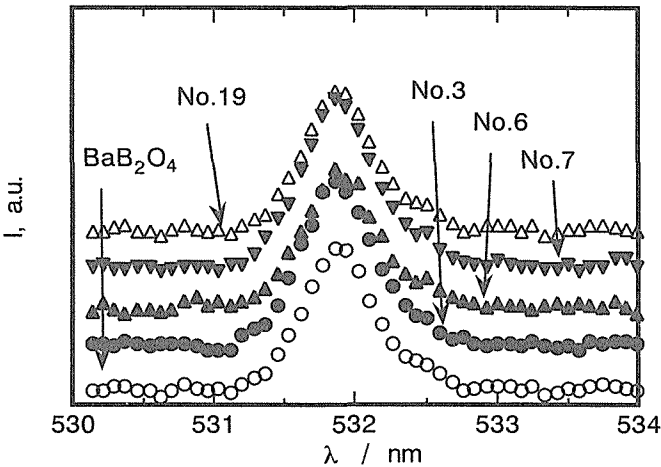


図6 結晶において発生したYAGレーザーの第2高調波。
λ: 波長, I: 強度。強度は任意で、番号は図4に対応する。

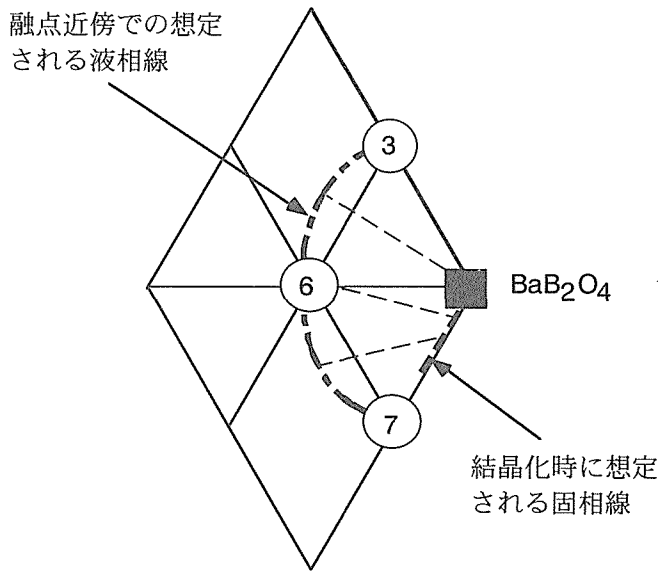


図7 推定されるBaB₂O₄組成近傍における固相液相の平衡関係。

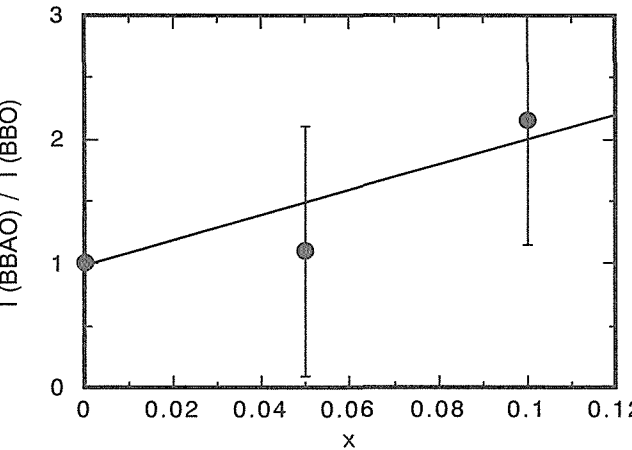


図8 引き上げ法により育成された β -BaB₂O₄ (BBO) のBをAlで置換した結晶 (BBAO) における第2高調波強度のAl量 (x) 依存性。BBOとの比 ($I(\text{BBAO}) / I(\text{BBO})$) で示す。

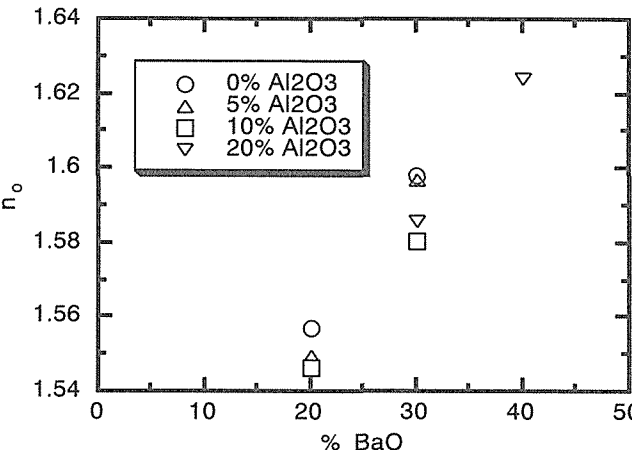


図9 BaO-B₂O₃-Al₂O₃系におけるガラスの屈折率 (n_o)。測定波長は633 nm。

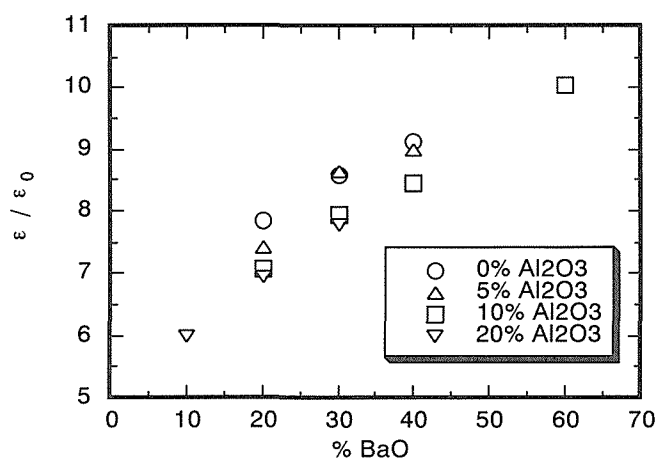


図 10 BaO-B₂O₃-Al₂O₃系におけるガラス、結晶の誘電率 (ϵ'' / ϵ')。測定周波数は 100 kHz。

電率が増大する傾向が得られた。両者の値が一致しないのは波長分散のためであり、一般に屈折率は低波長になれば増大する傾向がある。

4 まとめ

BaO-B₂O₃-Al₂O₃系において、溶融引き下げ法によりガラス、結晶の育成（ガラス相、結晶相の生成）組成について調べた。ガラス形成組成領域内でも結晶が育成される組成があった。育成されたガラス、結晶にYAGレーザーを照射したところ、0.05% Al₂O₃の組成のガラスで、弱い第2高調波の発生が観察された。 β -BaB₂O₄に近い組成から育成された一部の結晶においては、強度の強い第2高調波の発生が観察された。引き上げ法で育成された β -Ba(B_{1-x}Al_x)₂O₄結晶においては、Al量の増加にともなって第2高調波強度が

増大する傾向があるが、屈折率、誘電率の測定からは、これらの値の増大が第2高調波強度の増大の一因であると推定される。

参 考 文 献

- 1) Miyazaki, A., Kimura, H., Jia, X., Shimamura, K., and Fukuda, T.: Cryst. Res. Technol. 34 (1999), 817.
- 2) Kimura, H., Ishioka, K., and Sato, M.: J. Mater. Sci. Lett. 16 (1997), 1327.
- 3) 今岡稔: ガラスハンドブック, 作花済夫, 境野照雄, 高橋克明 編集, 朝倉書店, (1975), p.884.
- 4) Miyazaki, A., Kimura, H. and Jia, X.: J. Crystal Growth (投稿中) .
- 5) 理科年表: 国立天文台 編集, 第67冊, 丸善, (1994), p.530.
- 6) Kurtz, S.K. and Perry, T.T.: J. Appl. Phys. 39 (1968), 3798.

研 究 発 表

(口頭)

- 1) 溶融引き下げ法によるBaO-B₂O₃-Ga₂O₃の育成, 宮崎昭光, 賈曉鵬, 木村秀夫, 日本金属学会, 11.03.
- 2) Fz法により育成したBaO-B₂O₃-Al₂O₃系結晶・ガラスの誘電率と屈折率, 木村秀夫, 宮崎昭光, 賈曉鵬, 応用物理学会, 11.09.

(誌上)

- 1) Glass and crystal growth by floating zone method, Miyazaki, A., Kimura, H. and Jia, X.: J. Crystal Growth (投稿中).

Nb₃Al 極細多芯超電導導体の開発

個別重要国際共同研究

第4研究グループ

井上 廉, 吉田勇二, 飯嶋安男, 菊池章弘

オハイオ州立大学

E.W.Collings, F.Buta, M.D.Sumption

平成10年度～平成10年度

要 約

本研究は米国オハイオ州立大学との共同研究で行われたもので、急熱急冷法 Nb₃Al 線材において、急熱急冷処理条件の中で、超伝導特性を決定している主条件を抽出することを目的として行った。急熱急冷処理条件の中で線材到達最高温度が最も重要で有ることが判明し、この温度が約2000℃の場合、最も優れた超伝導特性を得ることができた。

1 緒 言

A15相金属間化合物のNb₃Alは数十年前から有望な超伝導材料として、実用化が検討されてきた。しかし、NbとAlの相互拡散によるNb₃Al生成速度が大変遅い事と、優れた超伝導特性を示す化学量論組成のNb₃Alが2000℃付近の高温でのみ安定であるため、長い間、優れた特性を持つ線材を得ることができなかった。近年、我々は生成速度が遅い問題は多量の拡散対を含んだNb/Alマイクロ複合体を使う事で解決し、化学量論組成からずれる問題は急熱急冷処理で逃げる新製法を考案した。

具体的には、ジェリーロール法(Nb箔とAl箔を重ねてジェリーロール状の複合体を伸線加工する製法)やNbチューブ法(NbパイプにAl棒を挿入して伸線加工した単芯複合線をさらに多数本Nbパイプ中に束ねて伸線加工する製法)で極細多芯構造のNb/Alマイクロ複合体線を作製し、この複合体線を移動させながら通電加熱で、約2000℃まで急加熱し、連続的にGa浴中を通過させる事で、急冷し、Nb-25at%Al bcc過飽和固溶体フィラメントを複合線中に生成させ、さらに800℃付近で追加熱処理することで、このbcc過飽和固溶体から、化学量論組成に近いA15相Nb₃Alを析出させると、従来の実用超伝導材料の3～5倍の大きなJ_cを示す極細多芯超伝導線材となることを見出した。さらに、この線材は機械的歪みを加えた場合の超伝導特性の劣化が実用Nb₃Sn線材の十分の一程度と極めて少ないことが明らかにされ、実用超伝導線材として極めて有望であることが明らかにされた。

このような我々の研究成果に触発され、オハイオ州立大学のグループは独自に急熱急冷装置(写真1)を作製し、Nb₃Al線材の研究を始めた。現在、世界で、この新製法によるNb₃Al線材の研究を進めているのは金材技研、日立電線、及びオハイオ州立大学だけである。ところが、急熱・急冷処

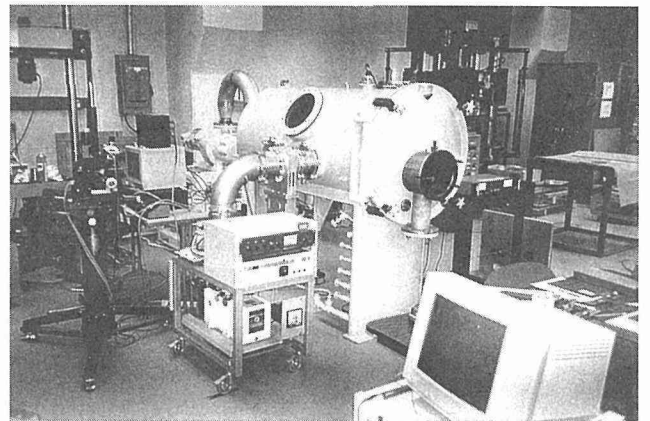


写真1 オハイオ州立大学が試作した急熱急冷装置

理のNb₃Al超伝導線の製造条件には、検討を必要とする製造条件パラメーターが極めて多い。一方、この分野の研究者の数が極めて少ないので、製造条件の最適化研究が極めて不十分である。逆に言うと、このNb₃Al新超伝導線材は、まだまだ多くの発展の可能性を秘めている。

本共同研究は、この製造条件の最適化研究の中で、特に急熱・急冷処理条件について検討を行った。具体的には相互の装置で同一のNb/Alマイクロ複合体線材を使い、急熱急冷処理を行い、最も優れた超伝導特性が得られる急熱・急冷条件を求め、急熱急冷装置の違いにより、最適急熱急冷条件に相違があるかどうかを明らかにすることに、主な研究目的がある。

2 研究方法

オハイオ州立大学はあまり優れた伸線加工装置を持っていないので、金属材料技術研究所の伸線加工装置を使ってマイクロ複合体線を作製した。伸線加工にはオハイオ州立大学の研究者も参加した。金属材料技術研究所の試料は、最

初からNbチューブ法により極細多芯マイクロ複合体線を作製したが、オハイオ州立大学の試料は途中までジェリーロール法でIGC社が作製した単芯複合線を多数本Nbパイプ中に複合した後、伸線加工して極細多芯マイクロ複合体線を作製した。この線材をそれぞれの研究機関の急熱急冷装置を使って、急熱急冷処理した後、追加熱処理して、超伝導特性を評価する事を目標とした。

本共同研究は研究期間が1年間と短かいので、まず、超伝導特性の良く判っているNbチューブ法マイクロ複合体線について、オハイオ州立大学の急熱急冷処理装置を使って、急熱・急冷処理を行った。これには当所の研究者も立ち会い、装置操作の個人差によるエラーが入らないよう細心の注意を払った。なお、オハイオ州立大学側が作製したのジェリーロール法マイクロ複合体線についての検討は後年度に先送りした。

3 結果及び結論

オハイオ州立大学の急熱急冷装置で処理した Nb₃Al 線材も、当所の急熱急冷装置で処理した場合とほぼ、同一の超伝導特性 [$T_c = 17.1 \sim 17.4$ K, $H_{c2}(4.2$ K) = 26.2 ~ 27.1 T, $J_c(4.2$ K, 20 T) = 150 ~ 350 A/mm²] を示した。また、線材移動速度を1 m/秒~0.2 m/秒と変えてみたが、得られたベストの超伝導特性は変わらなかった。この共同研究で得られた実験結果を整理してみると、急熱急冷条件の中で最も重要なのは、線材到達最高温度で、これに対し、急冷速度及び高温維持時間の影響は実験した範囲内ではあまり大きくない事が明らかになった。

両者の急熱急冷装置で最も異なる点は、通電加熱長さが当所の装置では100 mmであるのに対し、オハイオ州立大学の装置では140 mmである。このように通電加熱長さが異なると、最適加熱電力は当然異なってくる。しかし、線材到達最高温度で整理して比較すると両装置とも約2000℃の線材到達最高温度の場合にベストの超伝導特性が得られていた。なお、線材到達最高温度の決定方法は金属材料技術研究所とオハイオ州立大学で異なっており、我々は断熱状態を仮定し、加熱電力の積分値と線材熱容量によって計算により決定していた。オハイオ州立大学ではフォトダイオードを使った光による非接触温度測定を行っていた。我々は今後、この温度測定法を従来の方法と併用することで温度測定の

信頼性を高めることができると判断しており、次年度以降、装置改造を行いフォトダイオード温度計測を可能としていく計画である。また、断面の組織観察法としてオハイオ州立大学では特殊な陽極酸化法を用いており、極めて便利であることが判った。

本研究を行うことで、急熱急冷処理条件の中で、最も重要なパラメータは線材到達最高温度であることが確定し、今後の製造条件最適化研究を進める上で検討条件をしぼることができ、極めて有益である。その他、今後、急熱急冷装置を改造していく上で種々の参考となる示唆をこの共同研究で得ることができた。

研 究 発 表

(口頭)

- 1) 急熱急冷／変態Nb₃Al超電導線材の安定化におけるイオンプレATINGの効果, 菊池章弘, 福富勝夫, 飯嶋安男, 竹内孝夫, 吉田勇二, 井上廉, 第59回1998年秋季低温工学・超電導学会, 1998年10月, 山口県教育会館／社会福祉会館
- 2) イオンプレATINGによる急熱急冷／変態Nb₃Al超電導線材への銅安定化層の被覆, 菊池章弘, 福富勝夫, 飯嶋安男, 竹内孝夫, 井上廉, 日本金属学会1998年秋期大会, 1998年9月, 愛媛大学
- 3) Effects of Additional Elements to Nb₃Al Multifilamentary Wire Fabricated by Rapid-Heating/Quenching Process, National Research Institute for Metals, Y. Iijima, A. Kikuchi, K. Inoue, T. Takeuchi, Applied Superconductivity Conference (ASC), September 1998, Palm Desert, USA.
- 4) 急熱急冷した Nb₃(Al,Ge) 多芯線材における臨界電流密度の向上, 菊池章弘, 飯嶋安男, 吉田勇二, 井上廉, 第60回春季低温工学・超電導学会, 1999年6月, 北海道大学

(誌上)

- 1) Effects of Additional Elements to Nb₃Al Multifilamentary Wire Fabricated by Rapid-Heating/Quenching Process, Y. Iijima, A. Kikuchi, K. Inoue, T. Takeuchi, To be published in IEEE Trans. on Appl. Supercond. Vo. 9, 1999.

マイクロセル構造材料の創製に関する研究

科学技術振興調整費重点基礎研究

第5研究グループ

岸本 哲, 新谷紀雄, 小林幹彦, 檀 武弘, 京野純郎, 謝 惠民*

平成10年度

要 約

軽量で制振性、消音性さらには衝撃吸収性等の多数の機能を有する材料を開発するため、高分子をセルとして、金属をセル壁とする、今までにないマイクロメーターオーダーのクローズドセル構造金属材料を作製した。さらにこの材料の性能を評価し、インテリジェント材料やスマートストラクチャーへの応用の可能性について検討した。

1 緒 言

近年、セル構造体特有の形状により生ずる軽量および衝撃吸収性などの諸性質に注目が集まり、広く研究が行われている¹⁾。セル構造材料はセル壁に囲まれた空間が閉じていないオープンセル構造材料と閉じた空間のクローズドセル構造材料に大別される。特にクローズドセル構造体はセル内に他の物質が密閉されて存在するため、特異な機能を有すると考えられ、様々な分野に応用できると考えられる。しかし、金属をセル壁とするクローズドセル材料は溶融させた金属中にガスや水素化合物を添加させて発泡させた^{2),3)}ものがほとんどであり、内包される物質はほとんどが気体であった。内包する物質を、例えば高分子材料にすれば、軽量で制振性や衝撃吸収性等の多数の機能を有する構造材料を開発できると考えられる。

そこで本研究においては、高分子をセル材として内包し、金属をセル壁とするマイクロクローズドセル構造の金属材料を作製する技術を開発し、さらにこの技術を用いて開発したマイクロクローズドセル構造金属材料の材料の性能を評価した。

2 クローズドセル構造金属材料の作製法

高分子材料を内包するマイクロクローズドセル金属材料作製法を図1に示す。作製の手順は以下の通りである。1) ミクロンサイズの高分子粒子に金属をコーティングする。2) これを成形容器に充填し、等方静水圧加圧により成型する。3) さらに、真空中で加熱・焼結すると高分子を内包するクローズドセル構造金属材料が完成する。

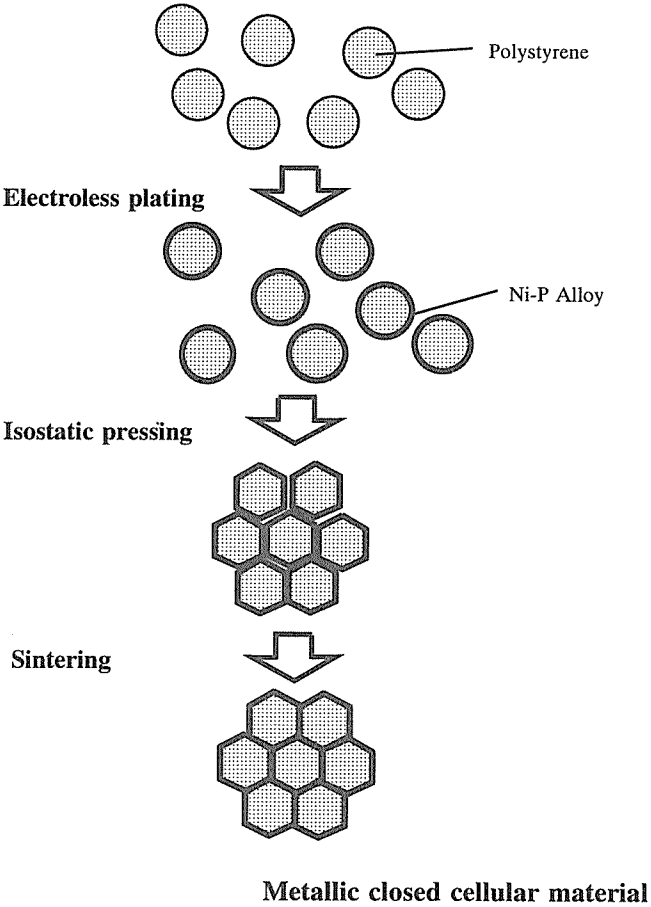


図1 クローズドセル構造材料作製手順

3 実験方法

本研究に用いた高分子粒子は、直径10 μm のポリスチレン粒子に無電解メッキにより約0.5 μm の厚さでNi-2.5%P合金をコーティングしたメタルコートポリスチレン粒子（日本合成ゴム製）である。これを直径10mm高さ10mmのフッ素系ゴム成形容器に充填し、80～90℃における等方静水圧加圧により直径約8.5mm高さ8.5mm、および直径16mm高

* STAフェロー

さ11mmの円柱状のグリーン体を作製した。さらにこれを真空中で800℃において加熱・焼結し、ポリスチレンを内包するクローズドセル構造体を作製した。

さらに等方静水圧後のグリーン体および焼結後のクローズドセル構造体の断面を走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察し、後者に対してはエネルギー分散型X線分光法 (EDS) による炭素の同定を行った。また、機械的性質を測定するために圧縮試験および超音波減衰率測定を行った。

4 実験結果

4. 1 クローズドセル金属材料の作製

上記手法により作製した等方静水圧後のグリーン体および焼結後のクローズドセル構造金属材料 (焼結温度: 800℃, 焼結時間: 1h) の断面のSEM観察の結果を図2および図3に示す。図2においてはポリスチレンの粒子は等方静水圧加圧時の加熱によりポリスチレンが軟化し、多面体に変形して最密の状態になっている。このグリーン体を焼結して作製したクローズドセル構造金属材料の断面を示す図3に

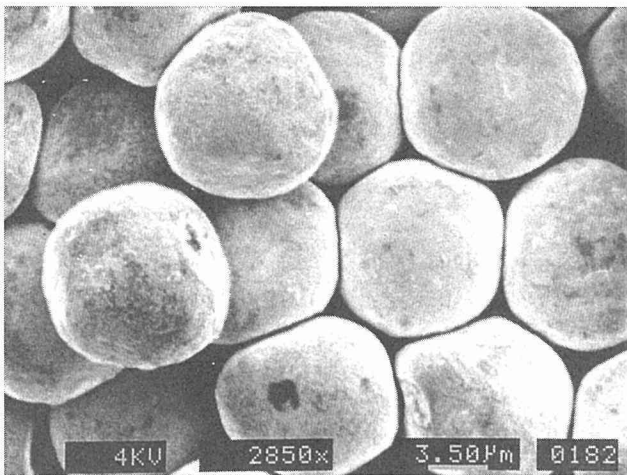


図2 等方静水圧加圧後の走査型電子顕微鏡写真

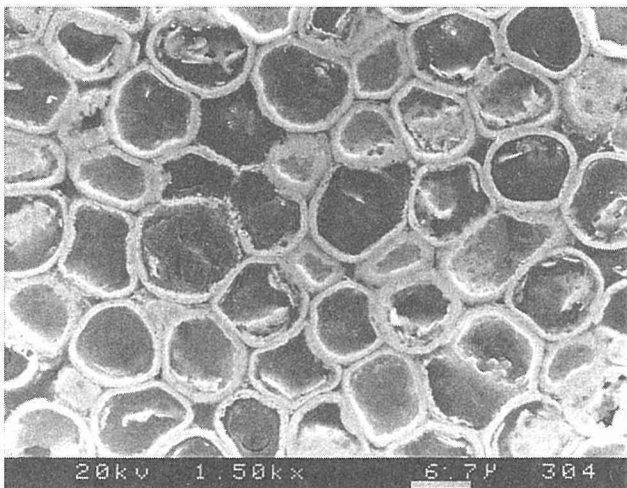


図3 焼結後のクローズドセル構造材料の断面の走査型電子顕微鏡写真

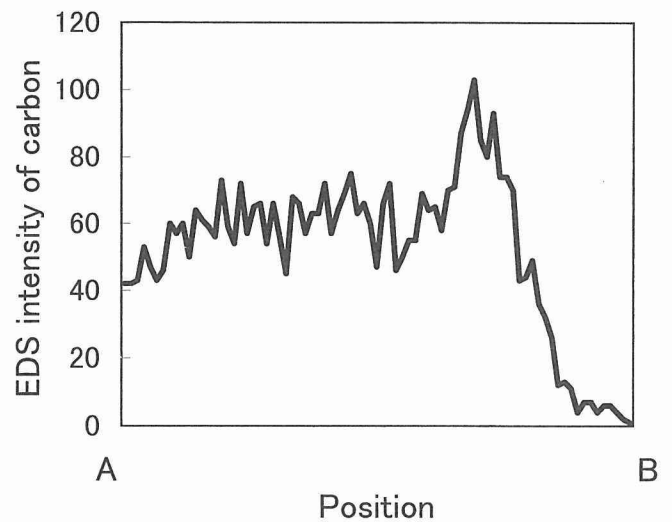
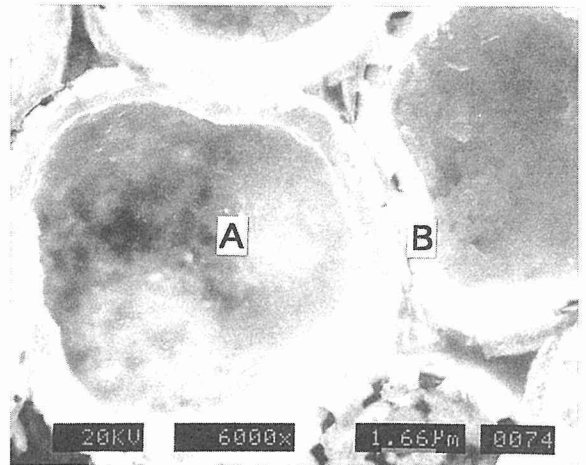


図4 焼結後のクローズドセル構造材料の断面の走査型電子顕微鏡写真 (a) セル内およびセル壁にかけての炭素 (C) の強度分布 (b)

においては、一部ポリスチレンの無いセルや空隙があるものの、ほとんどのセル内に何らかの物質が存在している。さらに拡大したセル内部よりセル壁にかけてEDS観察した結果を図4 (a) および (b) に示す。図4 (a) のAからBにかけての炭素の強度を (b) に示す。セル内では炭素を観察し、セル壁の部分で炭素の強度は減少している。

4. 2 機械的性質

本材料の機械的性質を調査するため、室温において圧縮試験を行った。その一例を図5に示す。これは800℃において焼結したクローズドセル金属材料の応力-ひずみ曲線である。応力-ひずみ曲線は、初期の弾性領域、ひずみに対して応力がほぼ一定のプラトウ領域、および鋸歯状を示す領域に分かれた。破面のSEM観察を行った結果、破面は荷重方向に平行に生じていた。破面には破壊されたセルが観察された。また本実験における試料の密度と弾性率との関係を図6に示す。密度の増加に伴い、弾性率も大きくなっている。

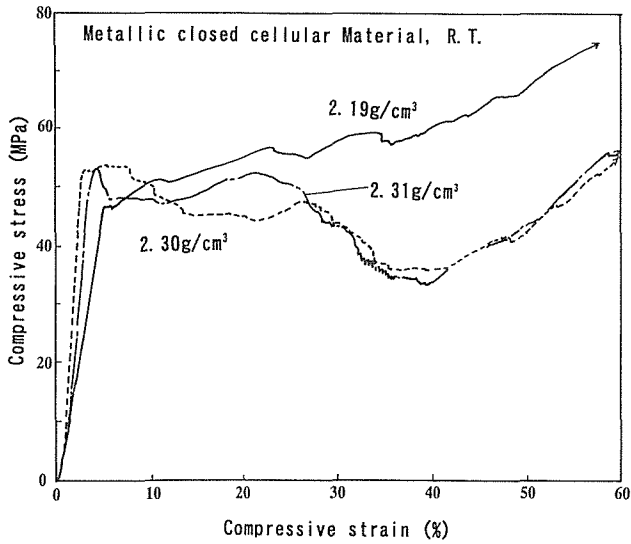


図5 クローズドセル構造材料の圧縮試験による応力-ひずみ曲線

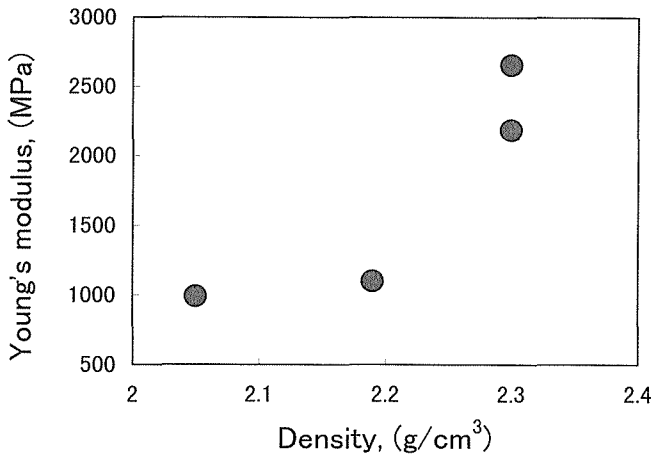


図6 クローズドセル構造材料の密度と弾性率との関係

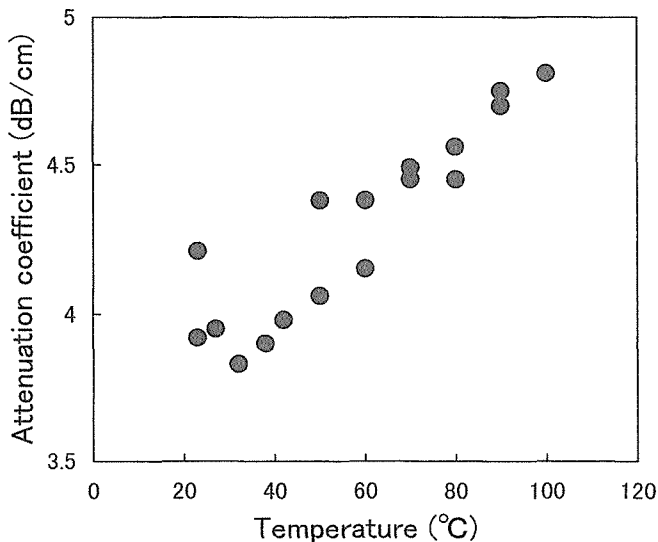


図7 温度と超音波減衰率との関係

4. 3 超音波減衰率

本材料の制振性を調査するために、温度を室温から100℃まで変化させ本材料の超音波減衰率を測定した。その結果を図7に示す。室温における減衰率は3.8～4.8dB/cmと金属材料に比べて非常に大きく、またこの減衰率は温度の上昇とともに大きくなっている。

5 考 察

5. 1 クローズドセル金属材料

図2に示すように、上記手法により作製した等方静水圧後のグリーン体は、ポリスチレンの粒子が等方静水圧加压時の加熱によりポリスチレンが軟化し、多面体に変形して最密の状態になっている。このグリーン体を焼結して作製したクローズドセル構造金属材料の断面を示す図3においては、一部ポリスチレンの無いセルや空隙があるものの、ほとんどのセル内に何らかの物質が存在している。この物質を調査するために、エネルギー分散型X線分光法によりセル内およびセル壁にかけての炭素(C)の強度分布を測定した。図4(b)に示すように炭素の分布強度はセル内で高くセル壁の部分では低くなっている。断面の研磨にはエメリー紙と Al_2O_3 を用いており、セル内には炭素を含む物質、すなわちポリスチレンが存在しているものと考えられる。よって、本材料はポリスチレンを内包し、セル壁をNi-P合金とするクローズドセル材料であると考えられる。

5. 2 機械的性質

本材料の圧縮試験による応力-ひずみ曲線は、初期の弾性領域、ひずみに対して応力がほぼ一定のプラトウ領域、および鋸歯状を示す領域に分かれた。破面のSEM観察を行った結果、破面は荷重方向に平行に生じていた。破面には破壊されたセルが観察され、応力-ひずみ曲線が鋸歯状を示すのはセル同士が剥離してき裂が生じることによって生じると考えられる。このように本材料は約50MPaと小さな応力から塑性変形を開始し、徐々に応力が増加しながら長く変形し続けるため、多量のエネルギーを吸収できるものと考えられ、衝撃エネルギー吸収材として有用であると考えられる。

また、図5より明らかなように、本材料の弾性率と密度との関係は、密度が高い方が弾性率は大きくなる傾向にある。これは焼結率を変えることにより、本材料の弾性率をコントロールできることを示唆する。

5. 3 制振性

本研究においては、本材料の制振性を調査するために、超音波減衰率を測定した。本来、材料の制振性は、面内曲げ振動やねじり振動試験より求める減衰能を用いるが、本研究では今までのところ試料が小さいため、この減衰能が測定できなかった。そこで弾性波の減衰の様子を示す超音波減衰率を用いた。図7に示すように、減衰率は3.8～4.8dB/cmと金属材料のそれ(0.1～2.5dB/Cm)に比べて非常に大き

い。この事はこの材料が良い制振性を持つことを示唆する。

5. 4 発展性

本研究においてはセル内に内包される物質を高分子材料のポリスチレンとしたが、他の物質を内包させることも可能である。しいては、内包する物質を変えることにより、本クローズドセル構造金属材料の性質を変えることも可能である。金属を内包させた場合は剛性の高い材料となり、ポリスチレンよりも軽く柔らかい高分子を内包させた場合は軽くエネルギー吸収性の良い材料となる。軽量で制振性が良く、剛性があり、強度が高い材料ができれば、宇宙構造材料や航空機用材料として利用できると考えられる。

6 結 言

ポリスチレンを内包し、Ni-P合金をセル壁とするクローズドセル構造体を作製した。この材料は高いエネルギー吸収率と超音波減衰率を持ち、また、セル内の物質を変えることにより材料の性質を変化させることができると考えられ、インテリジェント材料やスマートストラクチャー用部材として利用できる可能性を示した。

参 考 文 献

- 1) L.J. Gibson and M.F. Ashby, Cellular solids - structure and properties, Pergamon Press, Oxford, 1988.
- 2) J.T. Beals and M.S. Thompson, J. Mat. Sci., 32(1997)595.
- 3) Sugiyana Y, Meyer J, He MY, Bert-Smith H, Grenstedt J, Evans AG. On the mechanical performance of closed cell AL alloy forms. Acta Mater. 45(1997)5245.

研 究 発 表

(口頭)

- 1) Development of Three Dimensional Micro-honeycomb Materials, S. Kishimoto and N.Shinya, The 4th Interna-

tional conference on Intelligent Materials, 1998. 10, Tokyo.

- 2) スマートマテリアルのためのクローズドセル構造材料
岸本 哲, 新谷紀雄, 日本学術会議先端材料技術スマートマテリアルWG, 1998.11
- 3) Development of Metallic Closed Cellular Materials Containing Polymer, S. Kishimoto and N.Shinya, 1998 MRS Fall Meeting, 1998.12, Boston.
- 4) ポリスチレンを内包するマイクロクローズドセル構造金属体, 岸本 哲, 新谷紀雄, 第8回インテリジェント材料シンポジウム, 1999.3
- 5) Development of Metallic Closed Cellular Materials Containing Polymer, S. Kishimoto and N.Shinya, The 5th IUMRS International Conference on Advanced Materials, 1999.6, Beijin.
- 6) Development of Metallic Closed Cellular Materials Containing Polymer for Smart Structures, S. Kishimoto and N.Shinya, 6th Japan Tnternational SAMPE Symposium and Exhibition, 1999.10, Tokyo.

(論文)

- 1) New Fabrication Method for Metallic Closed Cellular Materials Containing Polymer. S. Kishimoto and N.Shinya, Materials and Design, (投稿中)
- 2) Development of Novel Metallic Closed Cellular Materials, S. Kishimoto and N.Shinya, Journal of Intelligent Material Systems and Structures, (投稿中)

(受賞)

- 1) S.Kishimoto, MRS Outstanding Poster Award 受賞
(1998 MRS Fall Meeting 1999.12 にて)

生体適合性に優れた生体用構造材料に関する研究

特別研究

生体融和材料研究チーム

塙 隆夫, 中沢興三, 丸山典夫, 山本玲子, 廣本祥子, 角田方衛*, 慕 鷹**, 小林 剛***

平成6年度～平成10年度

要 約

本研究は、生体材料の細胞毒性の定量的評価、生体材料と細胞との結合力測定、力学的刺激に対する細胞の応答反応の観察・測定、及び生体材料のフレッティング・腐食・疲労特性を評価することにより、生体材料の生体適合性に関する材料科学的・力学的指導原理の確立に資するデータの蓄積を目標としたものである。

材料が生体中でフレッティング疲労を起こした場合に発生する金属イオンや摩耗粉の毒性を明らかにし、金属塩の細胞毒性を系統的に評価した。その結果、体内に埋め込まれた金属材料がフレッティング疲労荷重を受ける場合、それによって生じる極微量の溶出イオンや摩耗粉が生体に対して害を為す可能性が示された。また、金属塩の細胞毒性の細胞種間における高い相関性が認められ、どの細胞に対しても相対的に細胞毒性の低い金属元素が存在することが示された。

材料の生体親和性を定量的に評価するために、材料表面への細胞接着力測定装置を新たに開発し、実際の材料での細胞接着特性を評価した。材料に対する細胞の接着特性は同じ日に細胞を準備すれば再現性があることがわかった。また、細胞接着性タンパク質を被覆した表面では、高い細胞接着性が示された。本装置は、材料-細胞間の定量的接着特性評価法の確立や細胞の力学的性質の解明に有用である。

耐摩耗特性に優れているCo-Cr合金の生体内環境下における疲労試験およびフレッティング疲労試験を行ったところ、Co-Cr合金の疑似体液中での高サイクル側のフレッティング疲労強度は、Ti-6Al-4V合金あるいはSUS316Lステンレス鋼に比べて約2倍高い値を示した。これは人工股関節のようなフレッティングと繰返し荷重が加わる部分に使用される生体材料としてCo-Cr合金が優れた特性を有していることを示している。

新たに開発した股関節シミュレータを用いて、COP合金骨頭とUHMWPEソケットの組合せの人工股関節の長時間摩耗特性に及ぼす潤滑液の温度と粘度の影響を検討した。その結果、摩耗量は温度あるいは粘度が高いと低下し、ソケットの駆動トルクは歩行回数の増加とともに増加した。その増加量は摩耗量と良い相関を示した。また、摩耗量の大きかった試料におけるソケットの摩耗進展方向は揺動角度約 $\pm 20^\circ$ の歩行踏み出し方向であり、最大荷重に対応する 0° の方向ではなかった。

1 はじめに

生体材料に要求される重要な性質は、無毒性、生体組織との結合性、界面における非異物反応性、高疲労強度、耐摩耗性、耐食性などである。本研究は、生体材料の細胞毒性の定量的評価、生体材料と細胞との結合力測定、力学的刺激に対する細胞の応答反応の観察・測定、及び生体材料のフレッティング・腐食・疲労特性を評価することにより、生体材料の生体適合性に関する材料科学的・力学的指導原理の確立に資するデータの蓄積を目標とする。急速な高齢化社会の到来の中で、質的に豊かで人間が尊重される社会を目指すために、生体材料に関する研究の重要性和緊急性がクローズアップされている。これは、生体材料に対する需要が増加すると同時に生体材料埋込み後の余寿命が長くなったために、生体材料の安全性及び耐久性が重要な課題となってきた

たからである。産業、生活の基盤である金属材料は、人体の機能を代行する材料として、人類の未来に重要な役割を演じることが期待されている。しかしながら現在使用されている金属系生体材料は元々工業用に開発されたものを生体用に転用したもので、生体への毒性、生体組織との接着性、生体内における腐食・摩耗・疲労強度等の生体適合性を十分に満足していない。そのため、本研究では、さらに優れた生体適合材料を開発するために必要な基礎データを集積を目的とする。

2 材料の細胞毒性に関する研究

2. 1 緒言

生体材料は常に生きた組織や細胞と接した状態で使用されるため、生体に対して無毒であることが求められる。機能的に優れた材料であっても、体内に埋め込むことで癌やアレルギーなどを引き起こすものは、生体材料として使用することはできない。人体内は大気中よりも酸素分圧が低く、また体液は塩化物イオンやアミノ酸を含む電解質溶液であるため、体内に埋め込まれた金属材料は多少なりとも腐食

* 現在：客員研究官

**現在：京都大学

***物性解析研究部

を生じる。また、人工骨や人工歯根、人工関節などでは、歩行や咀嚼に伴う繰返し荷重が加わるために、摺動部あるいは材料と周囲の骨組織との間で摩耗を生じ、そのため生じた金属イオンや摩耗粉が、生体に対して害を為すことがある。

金属イオンや摩耗粉の生体に対する毒性は、その量と生体反応との関係で決まる。どのような物質に対しても生体が許容する濃度範囲があり、その範囲外では有害作用を示す。例えば、毒物でも少量ならば毒性を示さないが、体に必要な栄養素であっても量を過ぎれば有害作用を示す。これまでに、臨床例や疫学的研究、あるいは動物実験の結果に基づいて金属化合物の生体に対する毒性が報告されている。しかし、体内における金属化合物の量と化学的狀態を把握することが難しいため、*in vivo* (生体内) における金属化合物の量と毒性の関係はほとんど明らかにされていない。したがって、培養細胞を用いて種々の金属化合物の毒性を定量的かつ体系的に評価することは重要である。

そこで、疑似体液を使用した生体内疑似環境下で、既存生体用金属材料のフレッティング疲労試験を行い、試験後の疑似体液中の金属元素の定量および疑似体液の細胞毒性評価を行った。ここで、フレッティングとは、繰返し荷重が加わる部材に接触箇所がある場合に、そこで生じる微小振幅の摩耗を指す。また、低毒性新生体用金属材料開発における合金組成決定指針のための基礎データ集積を目的として、各金属イオンおよび金属酸化物微粒子の細胞毒性を定量的・体系的に評価した。

2. 2 既存生体用金属材料のフレッティング疲労試験における試験溶液中の金属元素の定量および細胞毒性評価

2. 2. 1 目的

体内に埋入された材料が破損する原因の一つに、フレッティング疲労がある。繰返し荷重の加わる部材にボルト結合部のような接触箇所があるとフレッティングが生じ、フレッティング損傷部からき裂が発生し、伝播して破壊に至る。この現象をフレッティング疲労という。フレッティング疲労破壊はボーンプレートとスクリュー、人工股関節やその固定用ワイヤなどで起こる。

体液は金属の腐食に影響を及ぼす塩化物イオンやアミノ酸、タンパク質等を含む電解質溶液であり、そのpHは通常7であるが、炎症時には約5.2まで低下する。また、体内における酸素分圧は細胞間では大気中の約1/4以下である。したがって、生体内は金属にとって腐食を生じやすく、破壊された不働態皮膜が修復されにくい環境であると言える。SUS316Lステンレス鋼やTi-6Al-4V合金のような非貴金属合金は、材料表面に形成された不働態皮膜により高い耐食性が保たれており、水溶液中で皮膜が破壊されても直ちに皮膜は再生する。しかし、生体内の酸素分圧は大気中よりも低く、繰返し破壊が起こるので、多くの金属イオンが溶出し

溶出した金属イオンが生体に対して毒性を示す可能性がある。しかしながら、これまで生体内疑似環境下でフレッティング疲労試験中に溶出した金属元素の定量および細胞毒性評価は行われていない。

そこで、既存生体用金属材料であるSUS316Lステンレス鋼 (SUS316L)、工業用純Ti (CP Ti) およびTi-6Al-4V合金 (Ti-6Al-4V) を用いて、生体内疑似環境下でフレッティング疲労試験を行い、試験後、疑似体液中に含まれる金属元素を定量し、さらに疑似体液の細胞毒性を培養細胞を用いて評価した。

2. 2. 2 実験方法

使用したSUS316L、CP Ti、Ti-6Al-4Vの化学組成を表1および表2に、これらの材料の機械的性質を表3に示す。フレッティング疲労試験片およびパッドの形状を図1に示す。生体内疑似環境下フレッティング疲労試験の模式図を図2に示す。試験には±10 t電気油圧型疲労試験機を用いた。試験は、サイン波の応力波形を用い、応力比0.1の軸荷重下で、応力繰返し速度2 Hz、疑似体液で行った。疑似体液として37±1℃のカルシウム・マグネシウム不含リン酸緩衝液 (PBS (-)) を用いた。試験中は常時4 vol.%O₂-96 vol.%N₂ ガスをバブリングした。試験槽の容積は約150 mLであり、図1に示した試験片がPBS (-) と接する表面積は約2000mm²である。

試験終了後、PBS (-) を回収し、紫外線照射により滅菌した後、溶液の一部を0.22 μmメンブレンフィルターによりろ過した。未ろ過およびろ過試験溶液中の金属元素を黒鉛炉原子吸光法により定量した。分析はTi、Al、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Moの10元素について行った。各材料の試験片をフレッティング疲労試験と同じ条件でPBS (-) 中にセットし、無荷重下で約30 d静置後回収した溶液 (静置液) および未使用PBS (-) についても、同様に分析を行っ

表1 SUS316Lの化学組成 (mass%)

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Fe
0.019	0.48	1.18	0.38	0.13	12.10	16.72	2.05	Bal.

表2 CP Ti およびTi-6Al-4Vの化学組成 (mass%)

	H	O	N	C	Fe	Al	V	Y	Ti
CP Ti	0.002	0.078	0.004	-	0.054	-	-	-	Bal.
Ti-6Al-4V	0.001	0.143	0.006	0.005	0.200	6.15	4.19	<0.001	Bal.

表3 SUS316L,CP Ti,Ti-6Al-4Vの機械的性質

	Y.P.(MPa)	T.S.(MPa)	El.(%)	R.A.(%)
SUS316L	239	547	66	78
CP Ti	284	422	34	-
Ti-6Al-4V	922	990	18	52

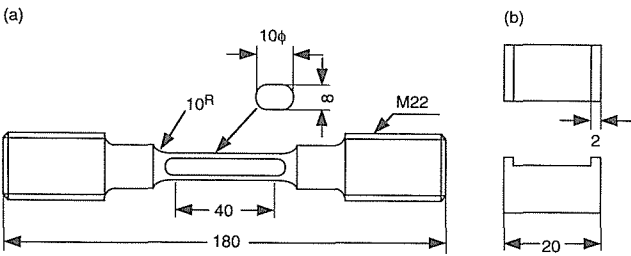


図1 疲労試験変 (a) およびフレットングパッド (b) (mm)

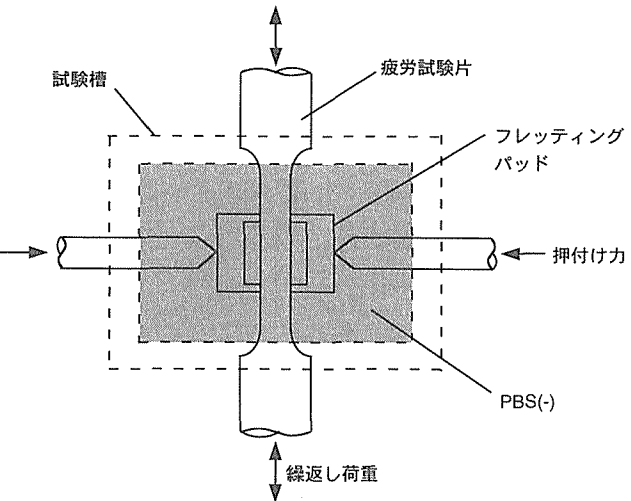


図2 生体内疑似環境下フレットング疲労試験模式図

た。

未ろ過およびろ過試験溶液の細胞毒性を、マウス由来の骨原性細胞MC3T3-E1を用いて、コロニー形成試験により調べた。10vol.%牛胎児血清を含む α -MEM培地2mL中に約400個のMC3T3-E1を播種し、37℃、5%CO₂雰囲気下で培養した。翌日、あらかじめ培地で0、20、40、60、80、100 vol.%に希釈しておいた未ろ過およびろ過試験溶液を、細胞を播種した培地に2 mLずつ添加した。コントロールとして、試験溶液の代わりに未使用PBS (-) を添加した。試料数は、各濃度につき4とした。8d 培養後、メタノール固定およびギムザ染色し、コロニー数を測定した。コントロールのコロニー数を100としてコロニー形成率を求めた。

2. 2. 3 結果と考察

SUS316L、CP Ti、Ti-6Al-4Vのフレットング疲労試験における応力振幅 (σ_a)、パッド接触面圧 (p) および破断繰返し数 (N_f) を表4に示す。SUS316Lについては、フレットング疲労試験の N_f が異なる2種類についての結果を示す。各材料のろ過および未ろ過試験溶液中の微量金属元素の定量結果を表5に示す。いずれの材料についても、メンブレンフィルターでろ過することによって、溶液中に含まれる微量金属元素の濃度が減少した。このことから、試験溶液中の金属元素は、イオンや錯体等の可溶性金属化合物だけ

表4 SUS316L,CP Ti,Ti-6Al-4Vのフレットング疲労試験結果

	SUS316L(1)	SUS316L(2)	CP Ti	Ti-6Al-4V
σ_a (MPa)	207	207	182	250
p(MPa)	20	30	20	20
N_f	1.03×10^5	9.03×10^4	5.00×10^4	1.35×10^5

表5 フレットング疲労試験後回収したPBS(-)中の微量金属元素濃度 (μ g/L)

	未使用 PBS(-)	SUS316L 静置液	SUS316L (1)	SUS316L (2)	CP Ti 静置液	CP Ti 静置液	Ti-6Al-4V 静置液	Ti-6Al-4V 静置液
Al	ろ過	2	4	4	2	3	2	3
	未ろ過	*	5	50	5	4	3	37
Ti	ろ過	*	*	*	*	*	*	*
	未ろ過	*	6	*	6	720	6	4400
V	ろ過	*	-	-	*	*	*	170
	未ろ過	*	*	-	*	*	*	390
Cr	ろ過	*	*	2	*	*	*	*
	未ろ過	*	*	5	12	*	*	9
Mn	ろ過	*	1	1	*	*	*	*
	未ろ過	1	*	1	2	*	*	*
Fe	ろ過	3	3	100	3	2	2	2
	未ろ過	2	3	140	300	3	6	12
Co	ろ過	-	-	-	-	*	-	*
	未ろ過	-	-	-	-	*	-	*
Ni	ろ過	3	18	21	3	4	3	3
	未ろ過	*	3	42	58	3	4	3
Cu	ろ過	*	*	*	*	*	*	*
	未ろ過	-	*	*	*	*	*	*
Mo	ろ過	*	*	*	*	*	*	*
	未ろ過	-	*	*	*	*	*	*

* 検出限界以下。各元素の検出限界は以下の通り。Mn: 1ppb(μ g/L)、Al、Cr、Fe、Co、Cu: 2ppb、Ti、V、Mo: 5ppb。

ではなく、摩耗粉として存在していることがわかる。また、CP TiとTi-6Al-4Vの分析値にないNiが検出されていることは注目すべきである。

各材料のろ過および未ろ過試験溶液中の総金属元素量に対するMC3T3-E1のコロニー形成率を図3に示す。試験溶液中の総金属元素量は表5の分析値より計算し、コロニー形成試験における各試験溶液の希釈度を乗じて求めた。細胞毒性の強さを相対的に比較すると、未ろ過試験溶液については、強い順にSUS316L (1) > SUS316L (2) > CP Ti > Ti-6Al-4V、ろ過試験溶液については、CP Ti > SUS316L (1) > SUS316L (2) > Ti-6Al-4Vとなった。また、いずれの材料についても、ろ過試験溶液中に含まれている金属元素の方が、未ろ過試験溶液中の金属元素よりも細胞毒性が強い傾向が認められた。このことは、体内で生じた摩耗粉よりもイオンや錯体などの可溶性金属化合物の方が、細胞毒性が強いこ

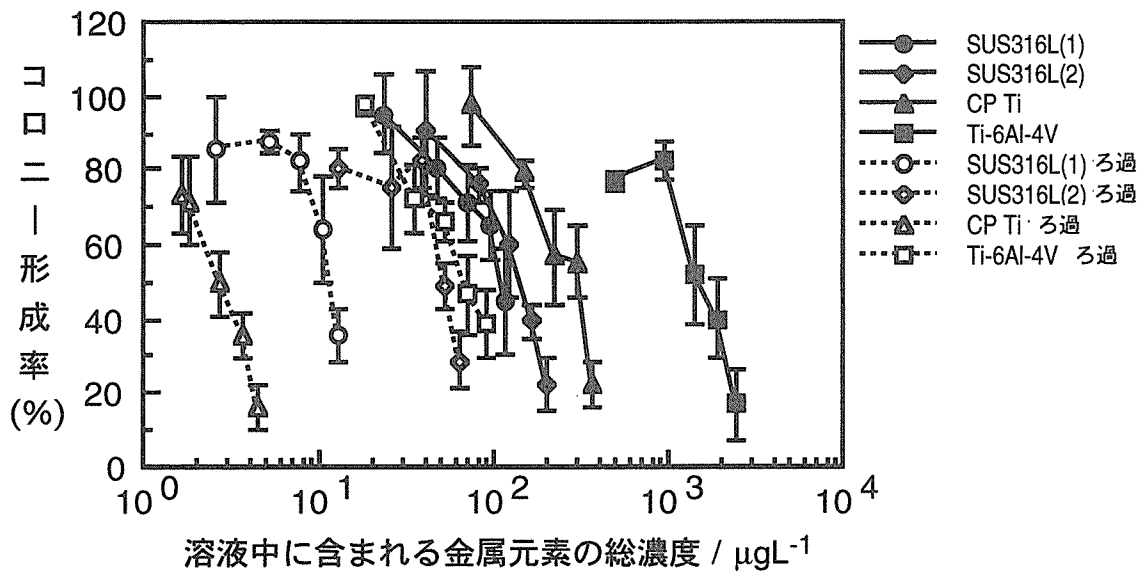


図3 フレッシング疲労試験溶液の細胞毒性評価結果

とを示している。また、本結果から求められた細胞毒性の強さの順序は、材料から体内に排出された金属化合物の総量が等しいと仮定した場合のものである。体内における腐食・摩耗環境が変わると、排出される可溶性・不溶性金属化合物の組成や割合が変化するため、細胞毒性の強さも変化すると考えられる。

2. 3 金属イオン・金属酸化物微粒子の細胞毒性の定量的・体系的評価

2. 3. 1 目的

材料の細胞毒性は、従来、材料上で細胞を直接培養する方法、または材料からの抽出物を細胞に作用させる方法で調べられてきた。しかし、実際に生体用に使用されている材料は合金のことが多く、上述の方法による細胞毒性試験では、細胞毒性を示す原因物質（あるいはそれに含まれる金属元素）は不明であり、低毒性の新生体用金属材料の構成元素としての金属元素の選択に対する具体的指針が得られなかった。生体安全性の高い材料の開発には、材料を構成する各金属元素についての定量的かつ体系的毒性評価が不可欠である。そこで、2種類の培養細胞を用いて、コロニー形成試験により43種類の金属塩の細胞毒性評価を行った。同様に、摩耗粉の細胞毒性を調べるために、形状や粒径、化学組成の異なる10種類の金属酸化物微粒子の細胞毒性評価を行った。

2. 3. 2 実験方法

実験に使用した金属塩を表6および表7に示す。これらの金属塩は、培地中で解離し金属イオンが生じると期待される。用いた細胞は、マウス線維芽細胞L929およびマウス骨原性細胞MC3T3-E1である。L929は10vol.%牛胎児血清を含むEagle's MEM培地4mL中に約120個播種し、37℃、5%CO₂雰囲気下で培養した。MC3T3-E1は10vol.%牛胎児血清を含

むα-MEM培地4mL中に約400個播種し、同様に培養した。翌日、あらかじめ適切な濃度に希釈しておいた金属塩含有PBS (-) 溶液40 μLを添加した。コントロールとして、金属塩含有溶液の代わりにPBS (-) を添加した。試料数は、各濃度につき4とした。さらに8d培養後、メタノール固定およびギムザ染色し、コロニー数を測定した。コントロールのコロニー数を100としてコロニー形成率を求め、各金属塩についてコロニー形成率を50%に低下させる濃度IC₅₀を計算し、細胞毒性の強さの評価指標とした。

実験に用いた酸化物微粒子を表8に示す。摩耗粉から金属イオンが溶出すると金属イオンの毒性と摩耗粉の毒性を区別できなくなるため、培地中への金属イオンの溶出が少な

表6 金属塩のマウス線維芽細胞L929に対する細胞毒性

金属塩	IC ₅₀ (mol·L ⁻¹)	金属塩	IC ₅₀ (mol·L ⁻¹)	金属塩	IC ₅₀ (mol·L ⁻¹)
K ₂ Cr ₂ O ₇ *	1.58×10 ⁻⁶	SnCl ₂	1.41×10 ⁻⁴	MoCl ₅	1.19×10 ⁻³
CdCl ₂	2.51×10 ⁻⁶	InCl ₃	1.45×10 ⁻⁴	ZrCl ₄	1.64×10 ⁻³
VCl ₃	2.82×10 ⁻⁶	IrCl ₄	1.51×10 ⁻⁴	TaCl ₅	1.88×10 ⁻³
AgNO ₃	4.25×10 ⁻⁶	TiNO ₃	1.60×10 ⁻⁴	BaCl ₂	2.11×10 ⁻³
HgCl ₂	1.28×10 ⁻⁵	PdCl ₂	1.74×10 ⁻⁴	RbCl	3.53×10 ⁻³
SbCl ₃	1.68×10 ⁻⁵	YCl ₃	2.54×10 ⁻⁴	NbCl ₅	3.63×10 ⁻³
HgCl	2.91×10 ⁻⁵	CuCl	2.74×10 ⁻⁴	Al(NO ₃) ₃	4.18×10 ⁻³
Ti(NO ₃) ₃	3.49×10 ⁻⁵	RhCl ₃	4.07×10 ⁻⁴	FeCl ₃	5.42×10 ⁻³
GaCl ₃	3.60×10 ⁻⁵	Pb(NO ₃) ₂	5.41×10 ⁻⁴	RuCl ₃	5.85×10 ⁻³
CuCl ₂	4.15×10 ⁻⁵	WCl ₆	6.22×10 ⁻⁴	FeSO ₄	6.95×10 ⁻³
MnCl ₂	4.59×10 ⁻⁵	Cr(NO ₃) ₃	7.43×10 ⁻⁴	SrCl ₂	1.15×10 ⁻²
CoCl ₂	8.12×10 ⁻⁵	Bi(NO ₃) ₃	7.64×10 ⁻⁴	LiCl	1.32×10 ⁻²
ZnCl ₂	9.28×10 ⁻⁵	TiCl ₄	1.09×10 ⁻³	SnCl ₄	6.65×10 ⁻²
BeSO ₄	9.42×10 ⁻⁵	CsCl	1.10×10 ⁻³		
NiCl ₂	1.06×10 ⁻⁴	HfCl ₄	1.16×10 ⁻³		

IC₅₀: L929のコロニー形成率を50%に低下させる培地中の金属塩濃度
*K₂Cr₂O₇のIC₅₀はCrO₄²⁻として計算した値

表 7 金属塩のマウス骨原性細胞MC3T3-E1に対する細胞毒性

金属塩	IC ₅₀ (mol・L ⁻¹)	金属塩	IC ₅₀ (mol・L ⁻¹)	金属塩	IC ₅₀ (mol・L ⁻¹)
CdCl ₂	1.36×10 ⁻⁶	Ti(NO ₃) ₃	2.38×10 ⁻⁵	HfCl ₄	9.33×10 ⁻⁴
InCl ₃	2.03×10 ⁻⁶	SnCl ₂	2.50×10 ⁻⁵	RuCl ₃	9.99×10 ⁻⁴
VCl ₃	2.25×10 ⁻⁶	GaCl ₃	2.53×10 ⁻⁵	SrCl ₂	1.08×10 ⁻³
BeSO ₄	2.28×10 ⁻⁶	Pb(NO ₃) ₂	3.19×10 ⁻⁵	SnCl ₄	1.11×10 ⁻³
SbCl ₃	2.49×10 ⁻⁶	CuCl	3.40×10 ⁻⁵	BaCl ₂	1.26×10 ⁻³
AgNO ₃	2.77×10 ⁻⁶	MnCl ₂	3.81×10 ⁻⁵	CsCl	1.32×10 ⁻³
HgCl ₂	5.39×10 ⁻⁶	TiNO ₃	4.59×10 ⁻⁵	NbCl ₅	1.47×10 ⁻³
K ₂ Cr ₂ O ₇ *	9.44×10 ⁻⁶	NiCl ₂	5.22×10 ⁻⁵	TaCl ₅	2.06×10 ⁻³
CoCl ₂	1.12×10 ⁻⁵	ZnCl ₂	9.00×10 ⁻⁵	ZrCl ₄	2.83×10 ⁻³
Bi(NO ₃) ₃	1.20×10 ⁻⁵	YCl ₃	1.42×10 ⁻⁴	Al(NO ₃) ₃	2.92×10 ⁻³
IrCl ₄	1.20×10 ⁻⁵	WCl ₆	3.20×10 ⁻⁴	MoCl ₅	3.52×10 ⁻³
Cr(NO ₃) ₃	1.27×10 ⁻⁵	FeCl ₃	3.28×10 ⁻⁴	RbCl	3.52×10 ⁻³
HgCl	1.56×10 ⁻⁵	PdCl ₂	5.58×10 ⁻⁴	LiCl	1.42×10 ⁻²
CuCl ₂	1.59×10 ⁻⁵	FeSO ₄	5.83×10 ⁻⁴		
RhCl ₃	2.14×10 ⁻⁵	TiCl ₄	8.71×10 ⁻⁴		

IC₅₀ : MC3T3-E1のコロニー形成率が50%に低下させる培地中の金属塩濃度
*K₂Cr₂O₇ の IC₅₀はCrO₄²⁻として計算した値

表 8 金属酸化物微粒子の平均粒径(d)および比表面積(A)

組成	形状	d(nm)	A(m ² /g)
TiO ₂	球状	90	16.7
TiO ₂	球状	130	11.2
TiO ₂	球状	1600	-
TiO ₂ ・Al ₂ O ₃ *	球状	400	35-45
TiO ₂ ・Al ₂ O ₃ ・ZrO ₂ **	針状	150	90-110
TiO ₂ ・Al ₂ O ₃ ・ZrO ₂ **	星形	850	75-95
ZrO ₂	球状	530	-
Al ₂ O ₃	球状	590	-
Si ₃ N ₄	球状	700	-
SiC	球状	180	-

*TiO₂含量は95-97%。 **TiO₂含量は86-92%。

いことが期待される酸化物微粒子を使用した。各酸化物微粒子 30g をエタノール 70g (88.4 mL) 中に懸濁させ、これを 34% (w/v) 保存液とした。細胞は、マウス線維芽細胞L929 およびマウスマクロファージ J774A.1 を使用した。L929 は 10 vol.%牛胎児血清を含むEagle's MEM培地 4 mL中に約120 個, J774A.1 は 10vol.%牛胎児血清を含む Dulbecco's MEM 培地 4 mL中に約 320 個播種し, 37℃, 5%CO₂ 雰囲気下で培養した。翌日, あらかじめ PBS (-) で適切な濃度に希釈しておいた金属酸化物微粒子懸濁液 40 μL を添加した。コントロール群では, 酸化物懸濁液の代わりに PBS (-) を添加した。試料数は各濃度につき 4 とした。さらに 6-8 d 培養後, メ

タノール固定およびギムザ染色し, コロニー数を測定した。コントロールのコロニー数を 100 としてコロニー形成率を求めた。

2. 3. 3 結果と考察

各金属塩の L929 に対する IC₅₀ を表 6 に, MC3T3-E1 に対する IC₅₀ を表 7 に示す。これら 2 種類の細胞間で各金属塩の IC₅₀ の相関性を調べた結果, 相関係数は 0.82 であり, 金属塩の細胞毒性の強さは細胞種依存性が小さいことがわかる。既存の生体用金属材料である SUS316L や Co-Cr-Mo 合金, Ti-6Al-4V 等には, 比較的細胞毒性の高い Cr (VI の場合) や Co, Ni, V 等が含まれており, 体内でこれらの材料から溶出した金属イオンが生体に対して害を為す可能性が示唆される。将来, これらの金属元素を含まない生体用金属材料が開発されることが望まれる。

粒径の異なる 3 種類の TiO₂ 微粒子の L929 に対する細胞毒性を図 4 に示す。3 試料間に細胞毒性の顕著な差は認められなかった。J774A.1 についても同様の結果が得られた。次に, 化学組成の異なる酸化物微粒子の L929 に対する細胞毒性を図 5 に示す。各微粒子間で細胞毒性の顕著な差は認められな

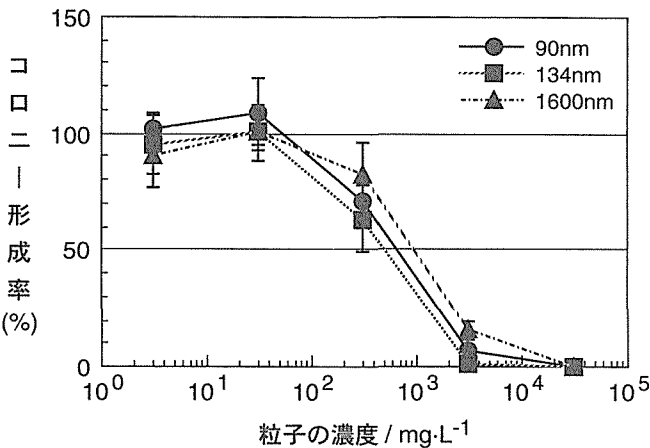


図 4 TiO₂ 微粒子粒径の L929 に対する細胞毒性への影響

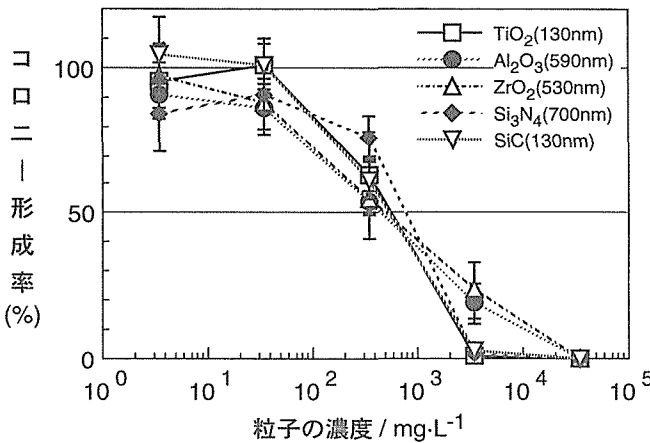


図 5 金属酸化物微粒子の L929 に対する細胞毒性

かった。 TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 微粒子の細胞毒性を、それぞれ TiCl_4 , ZrCl_4 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ の細胞毒性と比較した結果、酸化物微粒子の方が対応する金属塩よりも細胞毒性が低かった。J774A.1 についても同様の結果が得られた。

形状の異なる TiO_2 微粒子の J774A.1 に対する細胞毒性を図6に示す。球状よりも針状および星形の方が細胞毒性が強い傾向が認められた。しかし、粒子の総表面積当たりの細胞毒性の強さは一致した。以上のことから、培地中に金属イオンをほとんど溶出させない（酸化物のような）微粒子の場合、その細胞毒性は対応する金属イオンよりも低いこと、ま

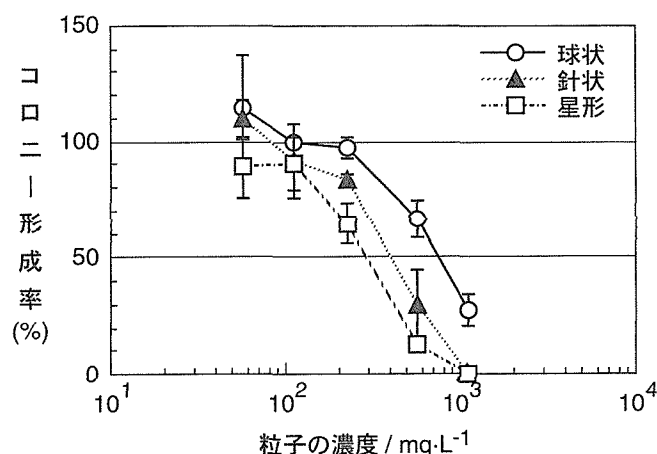


図6 TiO_2 微粒子形状が J774A.1 に対する細胞毒性に及ぼす影響

た微粒子の数あるいは重さよりも表面積に依存する可能性が示された。

2. 4 小括

以上のことから、体内に埋め込まれた金属材料がフレッキング疲労荷重を受ける場合、その結果生じる極微量(数 ppb- 数 ppm) の溶出イオンや摩耗粉が生体に対して害を為す可能性が示された。とくに、Ti-6Al-4V 合金における Ni のように微量構成元素の優先溶出に注意する必要がある。今後、体内における損傷条件およびそれにより生じる腐食・摩耗生成物の種類と量について、さらなる研究が必要と思われる。また、金属塩の細胞毒性の細胞種間における高い相関性が認められたことは、どの細胞に対しても相対的に細胞毒性の低い金属元素が存在する可能性がある。このような元素で構成された合金を開発することによって、生体用金属材料の生体に対する毒性をより低減することが可能である。

3 材料の生体親和性に関する研究

3. 1 緒言

体内に埋入された生体材料は、常に体細胞と接した状態で使用される。材料の組織適合性は、その表面への細胞の接着状態に支配されるので、材料に対する細胞の接着しやす

さを表す生体親和性は、生体材料にとって重要な性質の一つである。生体材料に求められる生体親和性は、材料が使用される部位や目的によりその定義が異なる。例えば、人工骨や人工歯根、人工股関節のステム等では周囲の組織と迅速かつ強固に接着することが望まれるが、人工血管や人工透析膜などでは血栓を作らぬよう、その表面に血球やタンパク質が付着しないことが求められる。

生体適合性に優れた生体材料を開発するためには、材料の生体親和性を相対的・定量的に評価し、細胞接着機構を明らかにすることが重要である。材料の生体親和性評価法として、1) 材料上に接着した細胞の形態観察法、2) 材料上に接着した細胞に培養液や生理食塩水の水流により剪断力を加え、剥離した細胞数と剥離しなかった細胞数の比を求める方法がある。しかし、これらの方法では材料の生体親和性を定性的にしか評価できず、個々の細胞の材料に対する接着力を定量的に評価することができないために、材料・細胞間の接着機構解明も困難であった。そこで近年、材料上に接着した一つの細胞をマイクロピペットを用いて垂直に吸引して材料表面から剥離させ、その際必要な力を測定するマイクロマニピュレーション法による装置が開発された。しかし、人工歯根や人工股関節ステム等に接着した細胞に、歩行や咀嚼の度に加わる力は剪断力であり、したがってこれらのデバイスに使用される材料に対しては、引張力ではなく剪断力に対する細胞接着性を評価する必要がある。しかし、材料上に接着した細胞に剪断力を加えて剥離させ、その際必要な力を測定した例はこれまでにない。

そこで、マイクロカンティレバー（微小片持ち梁）により材料上に接着した細胞の剪断接着力を、培地中で生きたまま直接測定する装置を開発し、種々の材料表面のマウス線維芽細胞 L929 に対する生体親和性を評価した。

3. 2 細胞剪断接着力測定装置の原理

細胞剪断接着力測定法の原理を図7に示す。あらかじめ底面に静置した材料上で細胞を培養したディッシュを XY-ステージに固定し、カンティレバーとセンサを設置する。カンティレバー先端には細胞を剥離させるために四角錐形のシリコン製チップが取り付けられており、この先端が材料表面から 0.2-0.4 μm の距離にくるように、測定前に調整する。この状態で XY-ステージを 20 $\mu\text{m/s}$ の速さで移動させ細胞に近づける。カンティレバーチップが細胞に接すると、XY-ステージの移動に伴い、細胞には剪断力が加えられる。細胞の底面は材料表面に接着しているため、細胞に加えられる力が小さいうちは細胞は材料表面から剥離せず、その力に対応して、カンティレバーがたわむ。細胞に加えられる力 f はカンティレバーのたわみ量 d とカンティレバーのばね定数 k から、次式で求められる。

$$f = k d$$

測定を行うことで、細胞に加えられる力 f とカンティレ

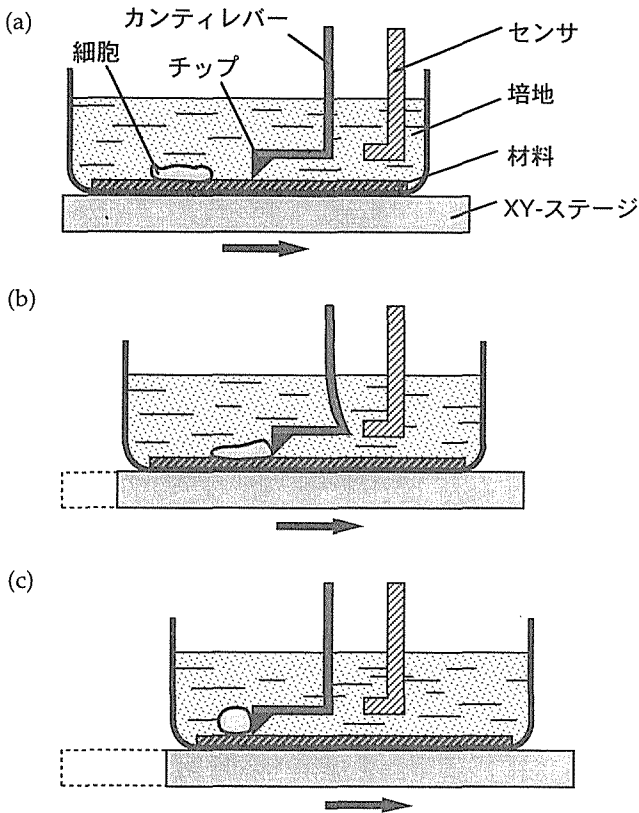


図7 細胞剪断接着力測定原理。(a) ディッシュ底面に静置された材料表面に接着している細胞は、XY-ステージの移動に伴いカンティレバー方向へ移動する。(b) 細胞がカンティレバー先端のチップに接触したところ。細胞には水平方向の力が加えられ、カンティレバーはそれに応じてたわむ。(c) 細胞が材料表面から剥離したところ。カンティレバーのたわみ量は光ファイバ式センサにより測定され、XY-ステージの移動量に対して記録される。細胞に加えられた力は、カンティレバーのばね定数とカンティレバーのたわみ量の積により求まる。

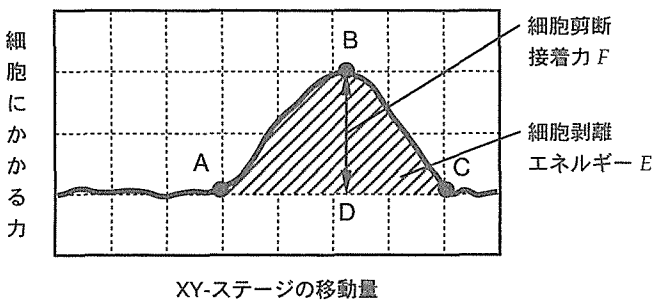


図8 予想される force-displacement curve の模式図。A 点はカンティレバーチップが細胞に接した点、B 点は細胞が剥離を開始した点と考えられる。C 点では細胞は材料表面から完全に剥離したと考えられる。細胞剪断接着力はこの曲線上の最大値 (図中のBD)、細胞剥離エネルギーは斜線部の表面 (ABCD) と定義される。

バーの移動距離 (XY-ステージの移動量) の関係を表す force-displacement curve が得られる。予想されるこの曲線の模式図を図8に示す。図中のA点は、カンティレバーチップが細胞に接した点に相当すると考えられる。XY-ステージの移動に伴い、細胞に加えられる剪断力は増加していく。B点は細胞が剥離を開始する点に相当すると考えられる。細胞の剥離が進行するにつれて、カンティレバーのたわみは解放され、細胞に加えられる力は減少していく。C点は細胞が材料表面から完全に剥離した点と考えられる。この曲線の最大値、すなわちカンティレバーの最大たわみ量に対応した力を、剪断接着力 F と定義する。これは一つの細胞を材料表面から剥離させるのに必要とする最大の力に相当する。一方、この曲線下の面積を細胞剥離エネルギー E と定義する。これは、一つの細胞を材料表面から剥離させるに必要なエネルギーの総和に相当すると考えられる。

本装置には光学顕微鏡が組み込まれているので、細胞が剥離する過程を観察しながら (実際には顕微鏡に接続された CCD カメラを通じてビデオ撮影しながら) 測定を行うことができる。このビデオ画像より細胞の投影面積を求め、見かけの細胞接着面積 A と定義する。さらに、単位接着面積当たりの細胞剪断接着力 (すなわち細胞剪断接着強度) S および細胞剥離エネルギー (すなわち細胞剥離表面エネルギー) γ を求め、これらを材料の生体親和性評価指標とする。

測定には、ばね定数 3.12 N m^{-1} のステンレス製カンティレバーを使用した。カンティレバーのたわみ量は、光ファイバ

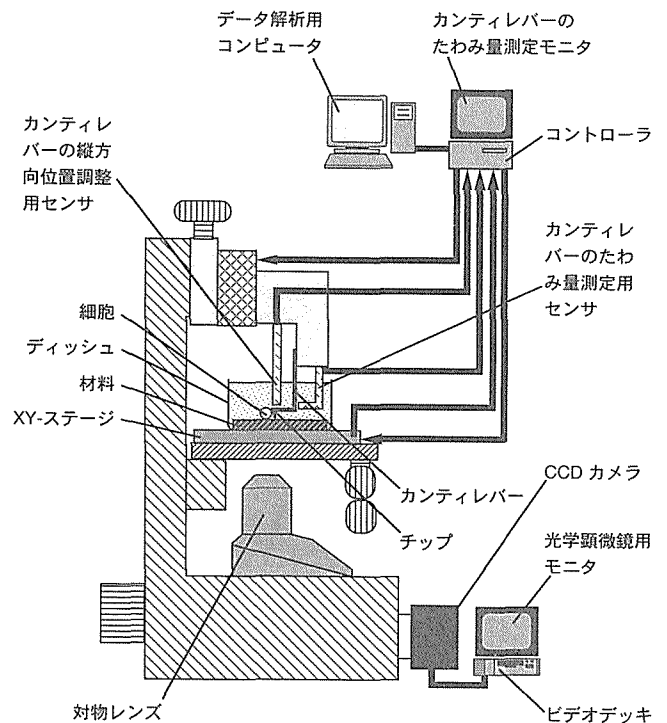


図9 開発した細胞剪断接着力測定装置の模式図

式変位計（米国MTI社製，MTI-2000）により測定した。本装置の構造を図9に模式的に示す。

3. 3 細胞剪断接着力測定装置の信頼性評価

ガラス製あるいは組織培養用ポリスチレンディッシュを細胞培養に使用した。細胞は，マウス線維芽細胞L929を用いた。10vol.%牛胎児血清を含むEagle's MEM培地約20mL中に約2万個のL929を播種し，37℃，5%CO₂雰囲気下で約24h培養した。測定は室温で，細胞を炭酸ガス培養機から出して2h以内に行った。測定に際して，固定や染色等の特別な処理は必要ない。細胞剪断接着力測定前後の細胞のCCD画像の例を図10に示す。測定後の細胞表面には，測定時にチップがめり込んだ跡がくぼみとなって現れるが，細胞膜は破れていない。細胞は数分で丸くなりくぼみは失われる。さらに放置すると細胞は再びディッシュ底面に接着する。細胞剪断接着力測定により得られたforce-displacement curveの例を図11に示す。ほとんどは図11（a）のような形をし

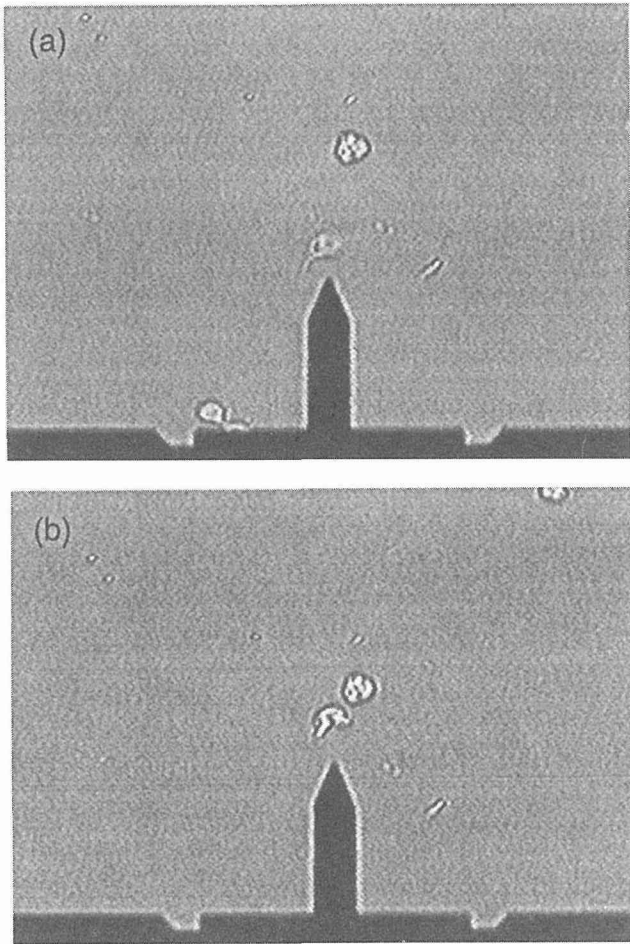


図10 測定前 (a) および測定後 (b) のL929細胞の光学顕微鏡像。細胞が材料（ガラス）表面から剥離し別の細胞の側まで移動している。細胞膜にはカンティレバーチップの跡が凹みとして残っているが，2，3分で消失する。さらに放置すると細胞は再び材料表面に接着する。

ていたが，一部の細胞では図11（b）のような形の曲線が得られた。図11（a）の曲線は，図8で示した模式的な予想されるforce-displacement curveと形状が類似している。

細胞剪断接着力測定の再現性を調べた結果を示す。表9は同一日に測定試料を準備した（すなわち，3枚のガラスディッシュに同時に細胞を播き，1d培養し翌日測定した）場合の結果である。細胞接着面積はディッシュによりばらつきが見られたが，細胞剪断接着力，細胞剥離エネルギー，細胞剪断接着強度，細胞剥離表面エネルギーのいずれも，各

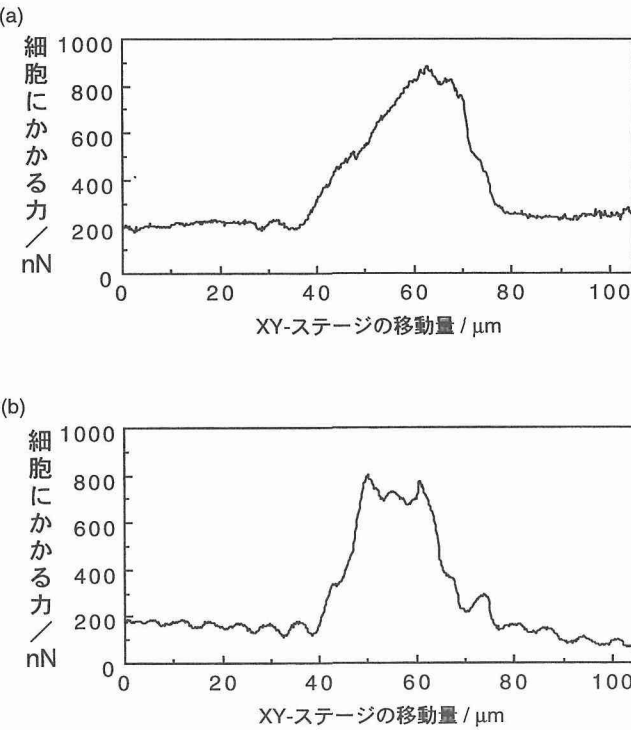


図11 ガラス上で24h培養後のL929の細胞剪断接着力測定結果例。測定例の多くは（a）のような曲線だが，中には（b）のような曲線も見られる。

表9 ガラスに対するL929の細胞接着特性の再現性評価 (1)

	ディッシュ1 (n=10)	ディッシュ2 (n=5)	ディッシュ3 (n=26)
F/nN	389±154	360±155	307±140
E/pJ	5.1±2.2	5.7±2.8	5.4±3.8
A/μm ²	731±158	735±272	584±165*
S/Pa	536±186	521±245	537±178
γ/mJ·m ⁻²	6.8±2.5	8.3±4.5	8.9±4.7

平均±標準偏差。F:細胞剪断接着力，E:細胞剥離エネルギー，A:細胞接着面積，S:細胞剪断接着強度，γ:細胞剥離表面エネルギー。

ディッシュの平均値に有意差は認められなかった。次に、別々の日に測定試料を準備した(すなわち、細胞を播種し翌日測定する実験を別々の日に5回繰り返した)場合の結果を表10に示す。細胞剪断接着力、細胞剥離エネルギー、細胞剪断接着強度、細胞剥離表面エネルギーのいずれも、各実験日の平均値にばらつきが認められたが、単位面積当たりの値である細胞剪断接着強度、細胞剥離表面エネルギーのばらつきは、細胞一個当たりの値である細胞剪断接着力および細胞剥離エネルギーよりも小さかった。以上のことから、材料に対する細胞の接着特性は細胞を準備した日により多少異なるが、同じ日に細胞を準備すれば再現性があることがわかった。したがって、同じ日に別々の材料上に細胞を播種すれば、細胞剪断接着力および他の接着特性を測定することにより、種々の材料表面の生体親和性の定量的評価が可能である。

表 10 ガラスに対する L929 の細胞接着特性の再現性評価 (2)

	実験日1 (n=10)	実験日2 (n=5)	実験日3 (n=26)	実験日4 (n=51)	実験日5 (n=9)
F/nN	575±167	390±67	369±142	353±150	574±231
E/pJ	9.6±3.6	5.6±1.6	6.4±3.6	5.4±2.9	10.5±4.9
A/μm ²	856±258	646±165	530±115	682±185	786±219
S/Pa	624±227	680±196	696±241	532±197	753±199
γ/mJ·m ⁻²	10.8±3.1	9.0±2.9	12.0±5.3	7.9±3.9	14.8±5.9

平均±標準偏差。F:細胞剪断接着力、E:細胞剥離エネルギー、A:細胞接着面積、S:細胞剪断接着強度、γ:細胞剥離表面エネルギー。

3. 4 細胞剪断接着力測定による材料の生体親和性評価
3. 4. 1 目的

生体内において、基質(細胞外マトリックス)への細胞接着を仲介するタンパク質(細胞接着性タンパク質)の存在が知られているが、ガラスのような人工基質に対しても、これらのタンパク質が細胞の接着を仲介していると考えられている。このようなタンパク質であらかじめ材料表面を被覆することにより、材料表面の生体親和性が増加することが期待される。そこで、細胞接着性タンパク質の一つであるフィブロネクチンおよびコラーゲンで被覆された表面に対する細胞剪断接着力と細胞剥離エネルギーを測定し、未処理表面に対する値と比較し、生体親和性評価を行った。

3. 4. 2 実験

細胞培養には、フィブロネクチンまたはコラーゲン(I型)で被覆された市販の細胞培養用ポリスチレンディッシュを使用した。コントロールとして、未被覆の細胞培養用ポリスチレンディッシュおよびガラスシャーレを用いた。Bradford法により、あらかじめディッシュ底面を被覆しているタンパク量を測定した結果、フィブロネクチン被覆ディッシュ底面には約0.073gcm²、コラーゲン被覆ディッシュ底面には

約0.080gcm²のタンパク質が検出された。

3. 4. 3 結果と考察

表11に、各材料表面に対するL929の細胞接着特性を示した。細胞は、同一日(実験日A)に各材料上に播種し、37℃、5%CO₂雰囲気下で約24h培養した後、剪断接着力、接着面積および剥離エネルギーを測定した。再現性を確かめるために、一連の実験を別の日(実験日B)に繰り返した。その結果、いずれの実験日においても、コラーゲンが最も高い細胞剪断接着力、細胞剪断接着強度、細胞剥離エネルギー、細胞剥離表面エネルギーを示し、ついでフィブロネクチンであった。ガラスと未被覆のポリスチレンはほぼ同じ値を示した。コラーゲンは細胞接着面積も他の材料よりも有意に大きかったが、フィブロネクチンの細胞接着面積はガラスやポリスチレンとほぼ同じ値であった。

以上のことから、あらかじめ細胞接着性タンパク質で材料表面を被覆することにより、材料の生体親和性が増加することがわかった。

表 11 ガラス、ポリスチレン、フィブロネクチン被覆ポリスチレンおよびコラーゲン被覆ポリスチレンに対する L929 の細胞接着特性

		ガラス	未被覆 ポリスチレン	フィブロネクチン 被覆ポリスチレン	コラーゲン被覆 ポリスチレン
実験日 A	n	28	33	41	37
	F / nN	264±80	297±115	536±289	882±441
	E / pJ	3.1±1.5	4.6±2.8	8.6±6.1	17.7±15.0
	A / μm ²	473±182	453±126	511±156	612±216
	S / Pa	610±206	670±227	1068±523	1527±744
	γ/mJ m ⁻²	7.0±3.2	10.0±4.9	16.5±10.4	28.9±18.2
実験日 B	n	30	33	36	32
	F / nN	395±196	230±122	510±332	957±347
	E / pJ	6.5±4.3	4.2±3.4	10.2±9.0	19.9±9.9
	A / μm ²	615±201	569±275	558±301	713±296
	S / Pa	670±286	418±151	908±407	1495±576
	γ/mJ m ⁻²	10.5±5.7	7.1±3.2	16.2±7.9	29.5±12.0

平均±標準偏差。F:細胞剪断接着力、E:細胞剥離エネルギー、A:細胞接着面積、S:細胞剪断接着強度、γ:細胞剥離表面エネルギー。

3. 5 小括

細胞の種類により材料に対する接着特性が異なることを定量的に明らかにした例はこれまでになく、本研究は、材料-細胞間の定量的接着特性評価法の確立や細胞の力学的性質の解明に有用である。今後、さらに金属など他の材料に対する細胞接着特性を測定し、生体親和性の高い材料表面を明らかにすると同時に、材料-細胞間の接着機構を解明する必要がある。これにより、材料に求められる最適の生体親和性を有した材料の開発が可能になる。

4 Co-Cr 合金の疑似体液中疲労およびフレットینگ疲労特性

4. 1 緒言

人工股関節、ボーンプレート、ワイヤなど生体内に埋め込まれる材料は、しばしばフレットینگ疲労によって破壊することが知られている^{1),2)}。繰返し荷重が加わる部材に接触個所があると、そこでフレットینگが生じ、フレットینگによる損傷は繰返し数とともに増大する。累積損傷がある臨界値を超えると、そこからき裂が発生、伝播して破壊に至る。フレットینگ疲労強度は、高サイクル域では、疲労強度に比べて半減することがあり、腐食が関与するとフレットینگ疲労強度はさらに低下する場合が多い^{3),4)}。したがって、フレットینگ疲労破壊が生ずる可能性のある個所で使用される生体材料に関しては、フレットینگ疲労特性を十分把握しておくことが重要である。

これまでに、著者らは、生体用金属材料として用いられる SUS316L ステンレス鋼、工業用純チタンおよび Ti-6Al-4V 合金の疑似生体内環境下における疲労およびフレットینگ疲労特性について研究を行ってきた^{5)~8)}。一方、代表的生体用金属材料である Co-Cr 合金は、前述の3種類の材料に比べて耐摩耗特性に優れており、ステンレス鋼に比べて擦過腐食を生じにくく、そのため人工股関節の骨頭あるいはステム等に使用されている。しかし、Co-Cr 合金の生体内環境下における疲労特性およびフレットینگ疲労特性に関する研究は、安全性あるいは信頼性を確保するために必要であるにもかかわらず、ほとんど行われていない。

本研究では、生体に対して毒性の強い Ni をほとんど含まない Co-Cr 合金を用いて、疑似生体内環境下で疲労およびフレットینگ疲労試験を行い、その特性を調べるとともに、試験後回収した疑似生体環境溶液中の金属元素の定量を行った。

4. 2 実験方法

Co-Cr 合金は ASTM F-75-92⁹⁾ に準じた化学成分とした。50 kg を真空溶解後、1100℃ で ϕ 25mm の丸棒に鍛造した。鍛造後 1050℃ で 2 h 溶体化処理を施した。化学成分と機械的性質を表 12 および表 13 に示す。不純物として 0.02% Ni が含まれている。

表 12 Co-Cr 合金の化学成分 (重量%)

C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Fe	Co
0.004	0.02	<0.02	0.02	28.99	5.93	0.03	64.81

表 13 Co-Cr 合金の機械的性質

耐力 (MPa)	引張強度 (MPa)	絞り (%)	伸び (%)
432	956	14.8	14.5

疲労試験には、断面直径 8 mm の平滑試験片を用いた。フレットینگ疲労試験片およびフレットینگパッドの形状、およびフレットینگ疲労試験方法は既報⁶⁾と同様であり、前述の図 1 および図 2 と類似した方法で行った。パッドは試験片と同一材料で作製した。パッドと試験片間の摩擦力は、パッド中心部に貼ったひずみゲージによって求めた。摩擦係数は、この摩擦力および押付け力より求めた。フレットینگ疲労試験は、応力比 0.1 の軸荷重で、正弦波形の繰返し応力を加え、パッド接触面圧 30 MPa で行った。繰返し速度として大気中では 20 Hz、疑似体液中では 2 Hz を用いた。ここで、腐食環境下においては繰返し速度の影響が大きいことを考慮してヒトの歩行周期に相当する繰返し速度を選んだ。疲労試験条件はフレットینگ疲労試験条件に準じた。

疑似体液には、前述の PBS (-) を用いた。使用に先だって、PBS (-) は、0.22 μ m メンブレンフィルターでろ過滅菌し、さらにペニシリン・ストレプトマイシンを添加した。その pH は 7.5 であった。試験温度は 37 $\pm$ 1℃ とした。生体内の低い酸素濃度を模擬するため、試験槽中の PBS (-) を上記フィルターでろ過滅菌した 4% O₂+96% N₂ ガス (流量 40 mL min⁻¹) で常時バブリングした。試験後回収した PBS (-) 中の金属元素の定量分析は、黒鉛炉原子吸光法によって行った。コントロールには未使用の PBS (-) を用いた。フレットینگ部の損傷状態をみるためにその断面形状曲線を表面粗さ計を用いて測定した。

4. 3 結果

4. 3. 1 応力振幅と破断寿命の関係

大気中および PBS (-) 中の疲労試験およびフレットینگ疲労試験の応力振幅-破断繰返し数 (S-N) 曲線を図 12 に示す。大気中の疲労強度は、10⁷ 回までに耐久限が存在せず、10⁷ 回付近で顕著な低下がみられ、大気中の 10⁷ 回疲労強度

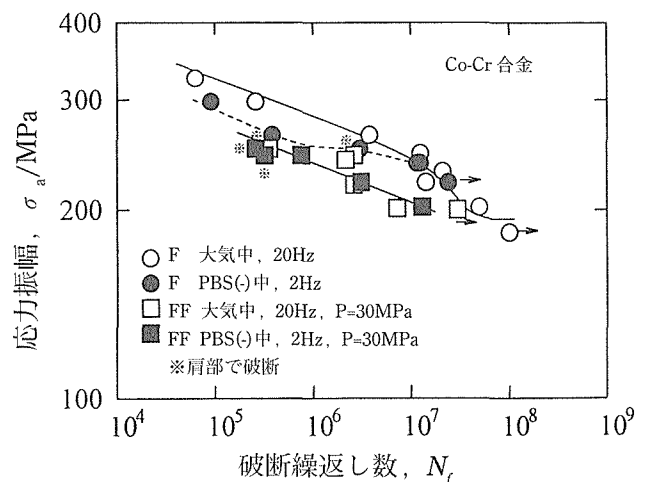


図 12 Co-Cr 合金の疲労およびフレットینگ疲労の S-N 曲線
(F: 疲労, FF: フレットینگ疲労)

は約 240 MPa であった。PBS (-) 中の疲労強度は、大気中の疲労強度に比べて低サイクル側で 20-30MPa 低下した。しかし、PBS (-) 中の 10^7 回疲労強度は大気中とほぼ同じであった。大気中 10^7 回のフレッティング疲労強度はその疲労強度に比べて約 30MPa 低下した。PBS (-) 中のフレッティング疲労強度は、大気中のそれとほぼ同じであり、約 210MPa であった。

4. 3. 2 摩擦係数

摩擦係数 μ と応力振幅 σ_a の関係を図 13 に示す。ここで、 μ は応力繰返し数 2×10^4 回での値によって表している。大気中の μ の値は、応力振幅の低い範囲で σ_a に比例して増加したが、 $\sigma_a > 150$ MPa では、パッド接触面でグロススリップ (gross slip) を生じて μ の値は一定値を示し、約 0.8 であった。一方、PBS (-) 中では $\sigma_a > 100$ MPa でグロススリップを生じ、 μ の値は大気中に比べて低く、約 0.3 であった。

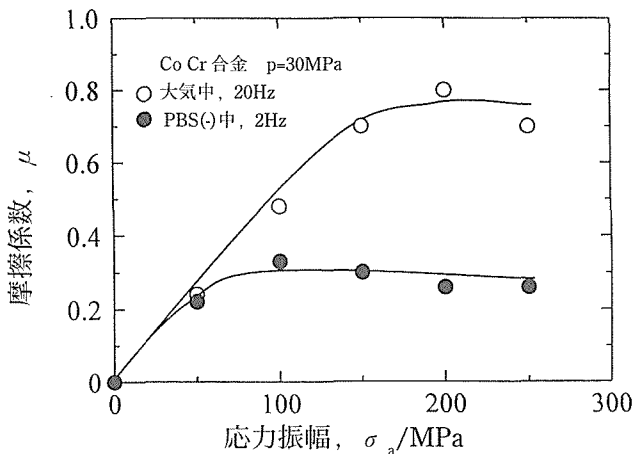


図 13 摩擦係数と応力振幅の関係

4. 3. 3 パッド接触面の形状

フレッティングにより損傷を受けたパッド接触面の断面形状を図 14 に示す。試験片未損傷部表面から損傷部の底部までの深さを摩耗深さとする、大気中における最大摩耗深さは $\sigma_a = 219$ MPa の場合、約 $5 \mu\text{m}$ 、 $\sigma_a = 200$ MPa の場合、約 $10 \mu\text{m}$ である。大気中では摩耗粉が凝着しているために摩耗深さは小さい。一方、PBS (-) 中のパッド接触面は大気中の場合とは異なり摩耗粉の凝着は見られず、全面的に摩耗していた。最大摩耗深さは、 $\sigma_a = 221$ MPa の場合、約 $15 \mu\text{m}$ 、 $\sigma_a = 202$ MPa の場合、約 $80 \mu\text{m}$ に達している。

4. 3. 4 試験溶液中の金属元素分析

疲労試験後およびフレッティング疲労試験後に回収した PBS (-) 中の金属濃度を表 14 に示す。A 液および B 液では、数十 ppb の Co および数 ppb の Mo が検出された。これら元素はコントロール中には検出限界値以下で検出されないもので、疲労試験中に試験片から溶出したものである。フレッティング疲労試験の PBS (-) の分析は、原液および $0.22 \mu\text{m}$ メンブレンフィルターろ過について行った。C 原液中

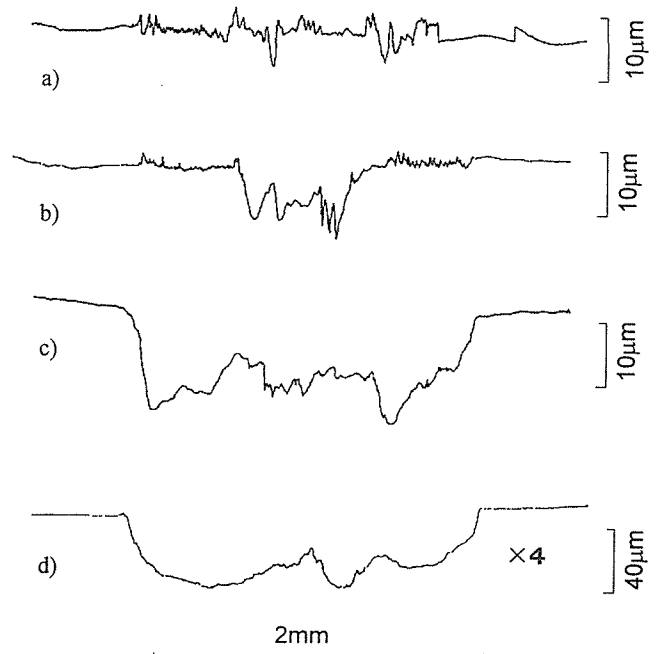


図 14 摩擦係数と応力振幅の関係

- a) 大気中, $\sigma_a = 219$ MPa, $N_f = 2.61 \times 10^6$
- b) 大気中, $\sigma_a = 200$ MPa, $N_f = 2.97 \times 10^7$
- c) PBS(-)中, $\sigma_a = 221$ MPa, $N_f = 3.10 \times 10^6$
- d) PBS(-)中, $\sigma_a = 202$ MPa, $N_f = 1.32 \times 10^7$

には、Cr, Mo, Fe および Co が疲労試験の PBS (-) に比べて 1 桁以上高い値が検出され、ろ過液においてもほぼ同じ値が検出された。一方、D 原液およびろ過液においては、Cr, Mo, Fe および Co が C 原液に比べて 3 桁高い値が検出された。

4. 4 考察

4. 4. 1 疲労強度

本研究で使用した Co-Cr 合金の PBS (-) 中での疲労強度は、図 12 に示したように、低サイクル領域で大気中に比べて低いが、高サイクル領域では大気中とほぼ同じであった。一般に、金属材料の疲労寿命は、低サイクル疲労では全寿命のうちき裂伝播寿命の占める割合が高く、高サイクル疲労ではき裂発生寿命の占める割合が高い。本合金の高サイクル領域の疲労強度が大気中と PBS (-) 中とで同じであったことは、PBS (-) がき裂発生に対してほとんど影響しないことを示している。一方、低サイクル領域の疲労強度は、大気中に比べて PBS (-) 中で 20-30MPa 低くなっている。Co-Cr-Mo 合金鑄造材のリング液中の疲労き裂伝播速度は大気中に比べて速い¹⁰⁾。低サイクル領域で本合金の PBS (-) 中の疲労強度が大気中に比べて低くなった主な原因は、PBS (-) 中で疲労き裂伝播速度が速くなったためと考えられる。

4. 4. 2 フレッティング疲労強度

本合金の 10^7 回フレッティング疲労強度は大気中と PBS (-) 中ではほぼ同じである。この結果は工業用純チタン, Ti-6Al-

表 14 疲労およびフレット疲労試験後に回収した PBS (-) の金属元素分析結果 (単位 ppb)

			Mn	Ni	Cr	Mo	Fe	Co
コントロール			1	<2	<2	-	<2	-
A	疲労 $\sigma_a=298\text{MPa}$ $N_f=9.0\times 10^4$	原液まま	<1	<2	<2	6	<2	24
B	疲労 $\sigma_a=250\text{MPa}$ $N_f=3.0\times 10^6$	原液まま	<1	<2	<2	7	<2	44
C	フレット疲労 $\sigma_a=244\text{MPa}$ $N_f=7.6\times 10^5$	原液まま	<1	2	13	48	7	850
		ろ過液	<1	<2	5	46	2	810
D	フレット疲労 $\sigma_a=202\text{MPa}$ $N_f=1.3\times 10^7$	原液まま	16	8	18000	6400	1000	65000
		ろ過液	<1	<2	3800	2200	<2	600

4V 合金および SUS316L ステンレス鋼の PBS (-) 中 10^7 回フレット疲労強度が、大気中に比べて低いという結果⁵⁾ -⁸⁾ と矛盾する。フレット疲労強度に及ぼす主な影響因子としてパッド-試験片間の摩擦力、パッド接触部における初期微小き裂の摩耗による研削、き裂伝播速度が考えられる。摩擦力が大きいほどき裂の発生と初期き裂伝播は加速されるのでフレット疲労強度は低下する。図 13 に示したように、PBS (-) 中の摩擦力は大気中のその 1/2 以下であり、PBS (-) 環境はフレット疲労強度を高める方向に寄与する。フレット疲労によっていったん生成した微小き裂が伝播を始める前に摩耗による研削で消滅すれば疲労寿命は長くなる。図 14 に示したように、大気中と比べて PBS (-) 中でパッド接触面における摩耗が全面的に激しく、摩耗深さが大きかったことが、フレット疲労強度を高める方向に寄与した。き裂伝播速度は大気中より PBS (-) 中で速いので、PBS (-) 環境はフレット疲労強度を低下させる方向に寄与する。PBS (-) 中と大気中のフレット疲労強度がほぼ同じであったのは、PBS (-) 中のフレット疲労強度を高める因子である摩擦力および摩耗による微小き裂の研削の寄与と、それを低める因子であるき裂伝播速度の寄与が相殺したためと考えられる。

4. 4. 3 フレット疲労による金属元素溶出

表 14 に示したように、フレット疲労試験の C 液および D 液中の金属元素溶出量は、パッド接触面における多量の溶出が加わるために、疲労試験の A 液および B 液に比べて桁違いに多い。フレット疲労の C 液と D 液の間でも金属元素溶出量は全く異なる。C 液の場合、原液とろ過液で Co, Cr および Mo の含有量はほぼ同じであり、合金の化学組成に比べて Co と Mo が優先的に溶出している。もし、検出された金属元素量が摩耗粉のみによるものであれ

ば、その比は合金の化学組成の比に近いはずである。したがって、C 液中の金属元素は荷重繰返しのたびにパッド接触部で生じる新生面からの金属イオン溶出によるものと考えられる。D 液の場合、C 液の場合とは異なり摩耗粉が生成している。それは原液の分析値がろ過液に比べて高いことに加えて、原液の Co, Cr, Mo の分析値の比は約 10 : 3 : 1 (表 14 参照) であり、本合金の化学組成の比約 10 : 5 : 1 にほぼ等しいことによる。Co はフィルターろ過により著しく減少しているので、摩耗粉として多量存在していたと考えられる。D ろ過液中には相対的に高濃度の Cr および Mo が検出されたが、それらは試料表面の酸化皮膜成分として多量に含まれている Cr および Mo¹¹⁾ がイオンとして溶出し検出されたためと思われる。Co-Cr 合金の試料表面は安定な Cr_2O_3 で覆われている¹²⁾ が、フレット疲労によってこの酸化皮膜の破壊と再生される。Cr および Mo の一部は皮膜再生に消費されるものの、イオンとして多量に溶け出すため、フィルターろ過後の減少は少ないと考えられる。

また、本合金の微量成分である Fe, Ni および Mn が化学組成から予想される値より高濃度で検出されたことは既報⁷⁾ と同様であり、これらが優先的に溶出したものと思われる。C 液と D 液で摩耗量に大きな違いが出たがその理由は不明である。

4. 4. 4 他の生体用金属材料の疲労およびフレット疲労強度との比較

生体用金属材料として Co-Cr 合金のほかに工業用純チタン、Ti-6Al-4V 合金を代表とするチタン合金および SUS316L ステンレス鋼が使用されている。また、Ni を含まないフェライト系ステンレス鋼 (SUS430 および SUS447J1) もその候補材料として検討されている。これらの材料の大気中および PBS (-) 中における 10^7 回疲労強度およびフレット疲労強度^{5), 6), 8)} を表 15 に示す。Co-Cr 合金の疲労強度は、

表 15 生体用金属材料の 10⁷ 回疲労強度およびフレッティング疲労強度

		Co-Cr 合金	純 Ti(3 種)	Ti-6Al-4V (STA)	SUS316L	SUS430	SUS447J1
引張強度 (MPa)		956	440	1104	602	450	591
耐力 (MPa)		432	306	1006	328	295	525
10 ⁷ 回疲労強度 (MPa)	大気中	240	150	270	205	180	210
	PBS(-)中	240	140	270	200	180	200
10 ⁷ 回フレッティング疲労強度 (MPa)	大気中	210	100	145	140	120	150
	PBS(-)中	210	85	105	110	120	150

同程度の引張強度を持つ Ti-6Al-4V 合金に比べてやや低い。しかし、フレッティング疲労強度は、他の 4 種類の材料に比べ、PBS (-) 中において 1.5 ～ 2 倍以上の高い値を示す。したがって、本 Co-Cr 合金は生体内のフレッティング疲労下で使用される材料として優れている。

4. 5 小括

Ni をほとんど含まない Co-Cr 合金を用いて大気中および PBS (-) 中で疲労およびフレッティング疲労試験を行った。そして試験後回収した PBS (-) 中の金属元素量を分析したところ、次の結論を得た。

- (1) 10⁷ 回疲労強度は PBS (-) および大気中ともに約 240MPa であった。
- (2) 10⁷ 回フレッティング疲労強度は PBS (-) 中および大気中ともに約 210MPa であった。
- (3) PBS (-) 中の摩擦係数は大気中のそれに比べて約 1/3 の値を示した。
- (4) フレッティング部の摩耗量は大気中と比べて PBS (-) 中で顕著であり、高サイクル側では摩耗深さが 80 μm に達し、多量の摩耗粉が発生した。
- (5) 疲労試験の PBS (-) から、数十 ppb の Co、数 ppb の Mo が検出されたが、Cr は検出されなかった。フレッティング疲労試験の PBS (-) の場合、疲労試験の PBS (-) に比べて桁違いに高い溶出量の Co、Mo、Cr が検出された。
- (6) Co-Cr 合金の PBS (-) 中高サイクル側のフレッティング疲労強度は、Ti-6Al-4V 合金あるいは SUS316L ステンレス鋼に比べて約 2 倍高い値を示した。これは人工股関節のようなフレッティングと繰返し荷重が加わる部分に使用される生体材料として優れた特性を有していることを示している。

5 試作股関節シミュレータによる人工股関節の耐久性評価

5. 1 緒言

変形性股関節症や慢性リウマチにかかり自力による治療が不可能になったとき、人工股関節による置換手術が行われる。この置換手術では、終生再手術することなくその機能を発揮できることが望ましい。体内に埋め込まれた人工股関節がやむを得ず抜去される原因として感染、緩み、疲労破壊、摩耗があげられる。これらのうち、長期使用を考えると、疲労破壊、摩耗などの耐久性が問題となる。とくに人工股関節の耐用年数は人工骨頭、ソケット間の摺動部の摩耗特性に依存している。これまで、人工股関節摺動部の摩耗特性評価試験機として標準化されたものはなく、メーカーや研究機関が独自に製作した股関節シミュレータを用いて評価を行っているのが現状である。従来の股関節シミュレータは人工股関節試料の荷重軸が垂直となっており、試料の取り付け方によってソケットが上方に骨頭が下方にある正立型と、その反対の倒立型の 2 つのタイプに大別できる。正立型では摺動部潤滑液中に気泡がいったん入るとソケット摺動部外に放出されにくく、また倒立型では比重の大きい摩耗粉がソケット底部に残留しやすいなどの欠点のために連続運転が難しく、必ずしも正しい評価が行われているとはいえない。そこで、人工股関節の耐久性を評価するための標準的試験法の確立を目指して、従来の欠点を回避できる、骨頭とソケットの取り付けを水平にした横置き型股関節シミュレータ (図 15) を新たに開発した。人間の歩行運動を機械的にシミュレートした力学的条件および疑似体液環境下で、同時に 6 組の人工股関節の摩耗特性を長時間連続して調べることができる。この装置を用いて、現在一般に用いられている人工股関節の長時間摩耗特性に及ぼす潤滑液の温度と粘度の影響を検討した。

5. 2 実験方法

人工股関節はCOP合金製骨頭および超高分子量ポリエチレン (UHMWPE) 製ソケットとの組合せで、骨頭径26mm、ソケットの厚さ11mmのものを6組用いた。COP合金は微量Pを含むFe-20Ni-20Cr-20Co-4Mo合金で優れた強度と耐食性を有している。シミュレータにおける股関節の摺動は骨頭側固定、ソケット側揺動で、摺動部は十分潤滑液に浸漬されて試験される。ソケットは骨セメントを用いてホルダーに固定した。各組は独立して任意の波形の荷重を付与できるが、本研究では各組すべて図16に示す歩行条件にて試験を行った。歩行者の体重60 kgfの5倍に相当する荷重最大300 kgf、揺動角度±25°、歩行周期1 Hzの歩行条件にて行った。潤滑条件を表16に示す。各組の潤滑液チャンバーは独立しており、1条件2組ずつ3潤滑条件下で行った。潤滑液は0.9%NaCl超純水溶液とし、潤滑液(1)は液温37℃、潤滑液(2)は40℃で、粘度は(1)および(2)ともに約1 cp (centi-poise) (0.001Pa s) である。潤滑液(3)は人工股関節体内埋入後の二次関節液の粘度¹³⁾を模擬するためにデキ

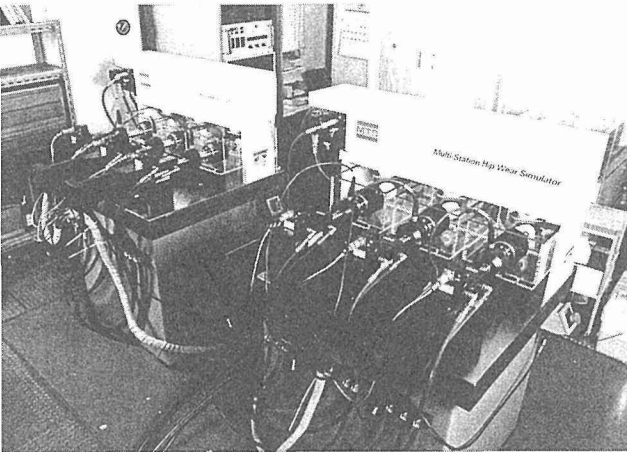


図 15 開発した横置き型股関節シミュレータ

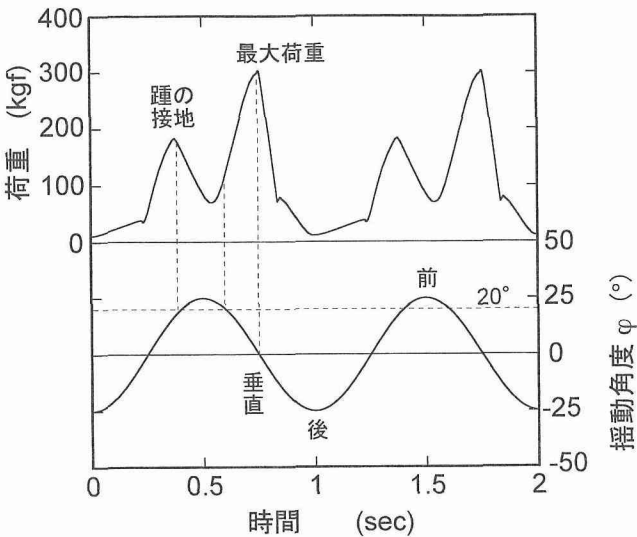


図 16 荷重と揺動角度の関係

表 16 潤滑条件

潤滑液	温度 (°C)	粘度 (cp)
(1) 0.9%NaCl 水溶液	37.0±0.1	約 1
(2) 0.9%NaCl 水溶液	40.0±0.1	約 1
(3) 0.9%NaCl 水溶液 +デキストラン	37.0±0.1	約 20

ストラン ((C₆H₁₀O₅)_n, M.W.=100,000 ~ 200,000, 170g/L⁻¹ 添加)を加えて粘度を20cpとし、液温は37℃とした。これら潤滑液はオートクレイブで滅菌した後、チャンバーに注入した。チャンバー内は予め股関節試料をセットした状態で70%エチルアルコールを注入し1昼夜放置して滅菌した後、同じく滅菌した0.9%NaCl超純水溶液で洗浄した。歩行回数は、1日1万歩片足5000歩の歩行者の約3年分に相当する約500回を目標にし、約9週間のシミュレータ連続運転を行った。運転中、潤滑液は蒸発して減少するので、滅菌した超純水を適宜補給した。また、運転中一定時間毎に目視により摩耗粉の発生を監視するとともに、荷重波形、ソケット揺動運動、揺動の駆動トルク、骨頭の変位LVDTを観察し記録した。摩耗特性は、試験前後のソケットの寸法形状変化、回収潤滑液中のUHMWPE摩耗粉の定量で評価した。ソケットの寸法形状は三次元輪郭形状測定装置を用いて解析した。摩耗粉は各チャンバー毎に潤滑液を0.2 μmのメンブレンフィルターを用いてろ過抽出し、定量した。

5. 3 結果

各潤滑液とUHMWPE摩耗粉量との関係を図17に示す。各潤滑液とソケットの線摩耗、すなわち摩耗によるソケット底深さの増加量との関係を図18に示す。潤滑液(1)の0.9%NaCl水溶液、37℃のものは摩耗が激しく起こり、線摩耗量が9mm前後に達したため、2試料のうち一つは歩行回数約370万回で、他は470万回で試験を中止した。その他の試料については約520万回で試験を終了した。摩耗粉量と線摩耗量の大小はよく対応し、37℃の0.9%NaCl水溶液、40℃の0.9%NaCl水溶液、37℃の0.9%NaCl水溶液+デキストラン

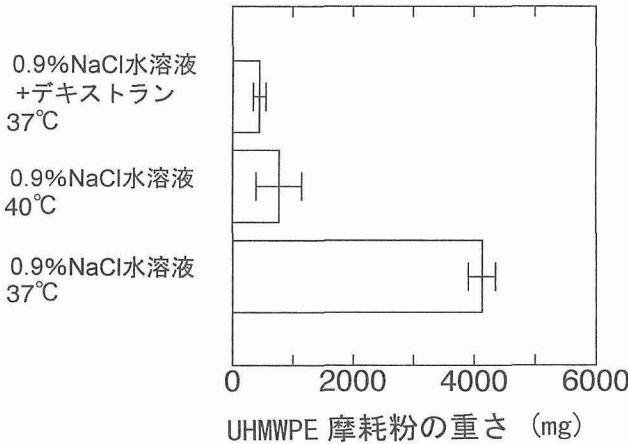


図 17 各潤滑液と UHMWPE 摩擦粉量の関係

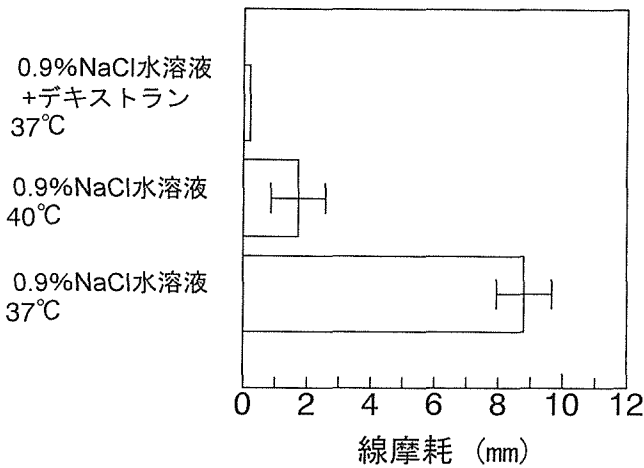


図 18 各潤滑液と線摩耗の関係

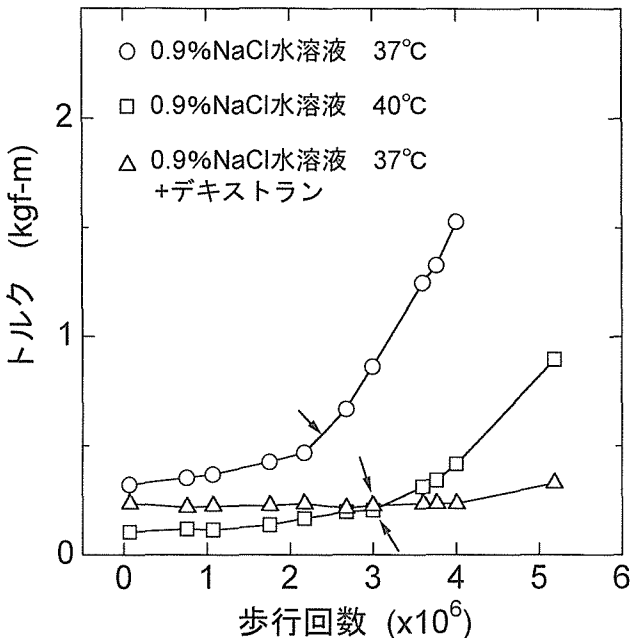


図 19 荷重ピーク 300kgf における揺動トルクと走行回数の関係

の順に摩耗量が小さくなる。すなわち、摩耗量は潤滑液の温度あるいは粘度に依存し、それらが高いと摩耗量が小さくなる。

各潤滑条件下各 1 試料について荷重ピーク 300 kgf における揺動の駆動トルクと歩行回数の関係を図 19 に示す。図中の矢印は目視により試験開始後初めて摩耗粉の発生を確認した歩行回数を示す。0.9%NaCl 水溶液の場合、いずれの温度においても歩行回数とともにトルクは増加するが、40°C のトルク値は 37°C のものの 1/2 以下となっている。粘度の高い 37°C の 0.9%NaCl 水溶液について、トルクは 400 万回まではほとんど変化しないが、それ以上の歩行回数で少し増加する。摩耗粉は 250-300 万回で発生し、摩耗量は摩耗粉発生以降のトルクの大小とよい対応を示し、トルクが大きいほど摩耗量が多い。荷重値、トルク値および骨頭半径を用

いて計算した骨頭-ソケット間摺動部の摩擦係数は初期歩行回数において 0.03-0.08 であった。

図 20 は摩耗量の大きかった潤滑条件 37°C の 0.9%NaCl 水溶液の試料における摩耗進展の様子を模式的に示したもので、同一条件の 2 組の試料はともに同様な摩耗形態を示した。摩耗進展方向は揺動角度約 $\pm 20^\circ$ の方向であり、最大荷重 300 kgf に対応する足位置が垂直の 0° の方向ではない。そのためソケット内部は瓢箪に似た形状を呈した。

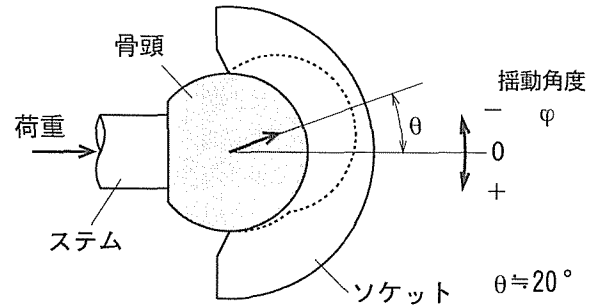


図 20 ソケットの摩耗進展方向

5. 4 考察

人工関節の潤滑機構¹³⁾としては流体潤滑が理想であるが、実際には固体接触も起こっている境界潤滑と考えられる。流体潤滑には、くさび膜効果 (wedge-film effect) とスクイズ膜効果 (squeeze-film effect) の二つの効果の可能性がある。また、ソケットに UHMWPE を用いたので、その変形による効果すなわち弾性流体潤滑 (elastohydrodynamic lubrication) の効果が期待できる。くさび膜効果は揺動運動によって生じ、揺動の角速度が大きいほどその効果が多い。スクイズ膜効果は荷重の変動によって生じ、荷重ピークの周期が短いほどその効果が多い。いずれの効果も、潤滑液の粘度が高いほどその効果が多い。図 17 および図 18 に示したように高粘度の潤滑液において摩耗量は最も小さかったが、これは潤滑液の粘度が高く流体潤滑の効果がより大きく作用したためと考えられる。また、40°C の潤滑液における摩耗量は 37°C のものより小さかった。この理由として弾性流体潤滑の寄与が考えられる。すなわち、温度が高くとソケットの UHMWPE は軟化して変形しやすく、弾性流体潤滑がより生じやすくなったためと考えられる。

ソケットの摩耗進展方向は常識的には最大荷重 300 kgf に対応する 0° の方向と考えられるが、本研究では揺動角度約 $\pm 20^\circ$ の方向であった。図 16 に示す荷重波形において、 $\pm 20^\circ$ に相当する荷重は 1 回の歩行周期中に 2 点あるが、荷重の大きい踵接地 (heel strike) の極大荷重 (約 180kgf) が摩耗進展方向に対応すると考えられる。この摩耗進展には歩行とともに変化する流体潤滑の効果が深く関与していると考えられる。揺動角度の波形はサイン波であるので角速度は 0° にて最大となり、 $\pm 20^\circ$ ではこれより小さい。このため、くさび膜効果に関しては最大荷重時にその効果が大

きい。荷重変動における荷重ピーク間の時間は、踵接地の極大荷重から最大荷重まで0.39 s, 最大荷重から極大荷重まで0.61 sである。このため、スクイズ膜効果に関しては、最大荷重時にその効果が大きい。したがって、流体潤滑は最大荷重時よりも踵接地の極大荷重時にその効果が小さく、摩耗は荷重値が小さいにもかかわらず極大荷重時に起こりやすかった可能性が高い。そのため、摩耗進展は極大荷重時に対応する揺動角度 $\pm 20^\circ$ の方向であったと考えられる。

本研究で得られた人工股関節の摩耗に及ぼす温度の影響および摩耗進展方向の測定結果は、これまで報告されていないユニークな結果である。1条件につき2個の試料を用いて得られた結果ではあるが、測定値のバラツキも少なく、有意な結果と考えられる。しかし、ユニークな結果であるだけに、再現性も含めて試料数を多くして再確認することも必要と思われる。

5. 5 小括

試作した股関節シミュレータを用いて、COP合金骨頭とUHMWPEソケットとの組合せの人工股関節の長時間摩耗特性に及ぼす潤滑液の温度と粘度の影響を検討した。

- (1) 摩耗量は温度あるいは粘度が高いと低下した。
- (2) ソケットの駆動トルクは歩行回数の増加とともに増加した。その増加量は摩耗量と良い相関を示した。
- (3) 摩耗量の大きかった試料におけるソケットの摩耗進展方向は揺動角度約 $\pm 20^\circ$ の方向で、最大荷重300kgfに対応する 0° の方向ではなかった。摩耗進展には踵接地に対応するピーク荷重(約180kgf)が関与したと考えられる。

6 おわりに

医療用デバイスの性能を決める最も重要な因子は、そのデザインである。しかし、理想的デザインを可能にするのはその素材の性能であり、素材の高性能化なくしては優れたデバイスは開発できない。人体と材料の関わりについては、未だに明らかにされていないことが多く、解明しなければならない課題が多い。そのため、生体材料の開発は試行錯誤的に行われているのが現状である。優れた生体適合材料を開発するためには、材料と生体に関する基礎データを集積する必要がある。本研究では、材料の生体への毒性、生体組織との接着性、生体内における腐食・摩耗・疲労強度等の生体適合性を総合的に評価することができた。

参 考 文 献

- 1) Waterhouse R. B. : International Materials Reviews, 37 (1992), 77.
- 2) 角田方衛 : 熱処理, 38 (1998), 36.
- 3) 丸山典夫, 角田方衛, 中沢興三 : 鉄と鋼, 76 (1990), 262.
- 4) 丸山典夫, 角田方衛, 中沢興三 : 鉄と鋼, 79 (1993),

1374.

- 5) 丸山典夫, 山本玲子, 小林 剛, 中沢興三, 角田方衛 : 日本金属学会講演概要 (1995), 269.
- 6) 丸山典夫, 小林 剛, 角田方衛 : 生体材料, 13 (1995), 14.
- 7) 山本玲子, 小林 剛, 丸山典夫, 中沢興三, 角田方衛 : 日本金属学会誌, 59 (1995), 463.
- 8) 中沢興三, 角田方衛, 丸山典夫 : 日本機械学会第74期通常総会講演論文集Ⅱ, (1997), 3.
- 9) Annual Book of ASTM Standards vol. 13.01, ASTM, (1995), p.4.
- 10) Bolton J. D., Hayden J. and Humphreys M. : Engineering in Medicine, 11 (1982), 59.
- 11) Storp S. and Holm R. : Surf. Sci., 68 (1997), 10.
- 12) McIntyre N. S. and Chan T. C. : Practical Surface Analysis, 2nd Ed. Vol. 1-Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy, Briggs D. and Seah M. P. Eds., Wiley, (1995), p.485.
- 13) バイオメカニクスシリーズ, 生体材料, 日本機械学会編 (オーム社), (1993), 157.

研 究 発 表

(誌上)

- 1) Fatigue and Fretting Fatigue Behavior of SiC Whisker-Reinforced Aluminum Metal Matrix Composite, Sumita, M., Maruyama, N., and Nakazawa, K., Fretting Fatigue,ESIS, Mechanical Engineering Publications, London, 18 (1994), 351.
- 2) Effect of Relative Slip Amplitude on Fretting Fatigue of High Strength Steel, Nakazawa, K., Sumita, M., Maruyama, N., Fatigue Fract. Engng. Mater. Struct., 17 (1994), 751.
- 3) Al合金基複合材料の疲労及びフレッティング疲労強度解析、角田方衛、丸山典夫、中沢興三、日本機械学会第72期通常総会講演会 講演論文集 (Ⅱ)、(1995), 318.
- 4) 2024Al合金基複合材料の疲労及びフレッティング疲労強度における第2相およびマトリックスの役割、角田方衛、丸山典夫、中沢興三、中村森彦、日本機械学会第72期通常総会講演会 講演論文集 (Ⅱ)、(1995), 316.
- 5) SUS316L ステンレス鋼のフレッティング疲労に及ぼす接触面圧の影響、中沢興三、角田方衛、丸山典夫、日本機械学会第72期通常総会講演会 講演論文集 (Ⅱ)、(1995), 530.
- 6) Ti-6Al-4V合金の疑似体液中フレッティング疲労強度とその試験溶液の定量分析、丸山典夫、小林 剛、角田方衛、生体材料、13 (1995), 14.
- 7) Cytotoxicity of Pseudo-Body Fluids as Environment of Fretting Fatigue Test of Metallic Biomaterials, Yamamoto,

- A., Kobayashi, T., Maruyama, N., Sumita, M., SAMPE, Proc. 4th Japan International SAMPE Symposium, I, (1995), 638.
- 8) Ti-6Al-4V 合金の疑似体液中のフレッティング疲労特性およびその試験溶液の細胞毒性評価、山本玲子、丸山典夫、小林 剛、中沢興三、角田方衛、日本金属学会誌、59 (1995), 463.
- 9) 材料と細胞間のせん断接着力測定装置の開発、角田方衛、山本玲子、三島周三、丸山典夫、上 喜裕、日本機械学会第74期全国大会 講演論文集 (I)、(1996), 123.
- 10) 材料と細胞間の剪断接着力に及ぼす種々の因子の影響、山本玲子、三島周三、丸山典夫、角田方衛、日本機械学会第74期全国大会 講演論文集 (I)、(1996), 125.
- 11) 生体材料の腐食と毒性、山本玲子、角田方衛、電気化学および工業物理化学、64 (1996), 262.
- 12) 材料に対する細胞剪断接着力測定装置の開発、山本玲子、三島周三、上 喜裕、丸山典夫、角田方衛、生体材料、14 (1996), 121.
- 13) 金属系生体材料のフレッティング疲労試験溶液中の微量金属元素の定量および細胞毒性評価、山本玲子、小林 剛、丸山典夫、角田方衛、生体材料、14 (1996), 158.
- 14) マウス由来線維芽細胞および骨芽様細胞による21種類の金属塩の細胞毒性評価、山本玲子、本間理恵子、角田方衛、生体材料、14 (1996), 167.
- 15) オーステナイト系およびフェライト系ステンレス鋼の疑似体液中フレッティング疲労、中沢興三、角田方衛、丸山典夫、日本機械学会第74期通常総会講演会 講演論文集 (II)、(1997), 3.
- 16) 金属系生体材料の耐久性、角田方衛、生体材料、15 (1997), 240.
- 17) 整形外科に用いられる金属材料の基礎、角田方衛、整形外科、48 (1997), 923.
- 18) SNCM439鋼のフレッティング疲労に及ぼすフレッティングパッドの形状および押付け力付与方法の影響、中沢興三、角田方衛、丸山典夫、日本機械学会第75期通常総会講演会 講演論文集 (II)、(1998), 161.
- 19) 最近の金属系生体材料研究の動向、角田方衛、熱処理、38 (1998), 36.
- 20) 2024Al 合金基複合材料の疲労およびフレッティング疲労強度に及ぼす熱処理および第2相の影響、丸山典夫、中沢興三、角田方衛、佐藤充典、日本金属学会誌、62 (1998), 224.
- 21) A New Technique for Direct Measurement of The Shear Force Necessary to Detach A Cell from A Material, Yamamoto, A., Mishima, S., Maruyama, N., Sumita, M., Biomaterials, 19 (1998), 871.
- 22) Cytotoxicity Evaluation of 43 Metal Salts Using Murine Fibroblasts and Osteoblastic Cells, Yamamoto, A., Honma, R., Sumita, M., Journal of Biomedical Materials Research, 39 (1998), 331.
- 23) 生体用金属材料の体内における損傷と生体反応、山本玲子、材料科学、35 (1998), 264.
- (口頭)
- 国内 63件, 国際 8件
- (特許)
- 1) 微小体付着力測定装置及び微小体付着力測定方法, 特開平 9-145725