

材技研

1963

科学技術庁

ニュース

金属材料技術研究所

NO.9

独自のものを

溶接研究部長 岩元兼敏

近時交通機関の発達が目覚ましく、わずか二、三十時間で地球の裏側にゆくことが出来るようになり、国内においても関東と関西を数時間で結ぶ東海道新幹線の建設が着々と進められていて、地球はますます狭くなって来たがこのことは無条件に喜んでよいことだろうか。

私の子供の頃はまだ今日ほど交通は便利でなく始めて県外に足をのびしたのは小学校の修学旅行の時です。それも県境の山の頂上で数十歩県外に出ただけであるが、いかにも大旅行をしたような気持ちになり記念に山の申腹の湖水の水を水筒につめて帰り家族の者にふるまったものであるが、当時は国内の一県もしくは一地方が現在の一国又は一大陸に相当したようで、それぞれの地方で言葉も違い、風物も違い、地方色豊かであったため、今日から見れば狭い国内の旅行も結構楽しいものであった。又各家庭で使われている文明の利器といえば電燈ぐらいのものでラジオがようやく現われ始めた頃である。そのかわりに鍋、釜、庖丁などの生活必需品はいかにもがっちりした作りで永持ちするものであり使う者も大事に取り扱っていたようである。

この頃からわずか三十年位経った現在の状態はどうであろうか。戦後の工業技術の発達はすさまじいもので次々に新しい文明の利器が創り出されこれでもかこれでもかと我々に押し付けてくる。近代人たる我々は必要だからそれを買うのではなく店頭にはらんしているからそれを買わされてい



る。かくして今日では国内の至る所で同じような温度に調節された部屋で同じような食物を食べ同じようにテレビなどを見ることになってしまった。せっかくここまで来たからなにか珍しい土産物でもと思いわざわざ買って帰ってみると東京駅の名店街にちゃんと並んでいて張り合いが抜けてしまう。この調子でゆくと今に土人の踊りを見ようと南海の孤島

に出かけても、科学的化粧法により万国共通の肌の色になった南海の美人が万国共通のステレオ音楽の伴奏の下に、超音波発振器の力をかりてサインカーブに腰を振ってくれることになるかも知れず、せっかく買って来たお土産も羽田空港の店頭で並んでいて珍らしくもないということになるかも知れない。又日常使う品々もあまり永持ちしては多量に生産される商品のはけ口がなくなる恐れがあるから数回使ったら使えなくなるものでなければならなくなり、使う方も大事に使っては経済社会の秩序を乱すことにもなりかねない。

近代科学は人間の生活を一様化する方向に向っているようであるがこれではなんだか味気ない。私にはやはり夫々の国、地方がそれぞれ個性のある物を提供してくれる方が楽しいように思われる諸外国と同じ事をしようとするれば時には遅れているようにも感じ競争に勝とうとしてあくせくしなければならない。材技研においても独自の研究をその場かぎりでなくじっくりと腰を落着けて進めてゆく方がこの世は楽しいのではなからうか。

金属間化合物半導体の研究

ZnSnAs₂三元化合物について

亜酸化銅、硫化鉛などは従来よく知られ実用されている化合物半導体である。さらに1950年ころからpn接合ダイオードやトリオードとして、ゲルマニウムのような単体半導体には認められないすぐれた応用価値のある新材料を目ざして、多くの金属間化合物半導体の研究が行なわれてきた。特にⅢB-VB族化合物およびⅡB-VI族化合物が広く研究され開発された。この他にもⅡ-IV族、V-VI族、Ⅲ-VI族の二元化合物や、その他の三元化合物半導体について現在研究が行なわれている。しかしいずれも単結晶の製作、純度および化学量論的組成の制御などに困難があり、実用化のためにはこれらの点を解決せねばならない。

電気磁気材料研究部金属間化合物研究室では、Ⅱ-IV族化合物とこれら二元化合物同志の固溶体半導体、およびⅡ-IV-V族三元化合物半導体の研究を行なっている。単結晶の製法としては主にブリッジマン法を用いている。半導体特性としては比抵抗、ホール係数、熱起電力などの測定を行なっているが、さらに光吸収、磁気抵抗などを測定し帯構造に関する知識をえようとしている。これらの材料の応用面はダイオード、赤外検波器、太陽電池、ホール発電器など数多く予想されるが、現在は特に熱電材料としての応用に重点をおいている。

今までえられた研究結果の中、Ⅱ-IV-V族化合物について、その一部を次に簡単に紹介する。

Ⅱ-IV-V族化合物としてはZnSnAs₂、ZnSiAs₂およびCdSnAs₂について研究を進めているが、最近ZnSnAs₂の大きな単結晶がえられるようになった。ZnSnAs₂単結晶は5ナイン以上の純度の各元素を化学量論的組成に秤量し、炭素被覆した石英管内に1×10⁻⁶mmHg以上の高真空の下で封じ込み、ZnSnAs₂の融点(775°C)直上約50°Cで、溶融状態に1時間放置して完全に固溶させ、さらに1時間、100サイクルの機械的振動を与えた後、ブリッジマン法により0.05mm/minの速度で降下させるとえられる。この際インゴットの溶融終了端は偏析などにより多結晶になるが、他の部分は単結晶となる。粒界は#400のカーボランダム研磨仕上げのままで、あるいは硝酸:醋酸:水=1:2:1の混合液で腐食後、10%弗化水素酸で洗滌すると現出させることができる。これら単結晶はいずれもp型半導体であり、X線回折の結果c/a=2.00のキヤルコバイライト型格子をもっている。しかしブリッジマン法の途中で、融点と660°Cの間の温度から急冷した結晶はX線回折によりa=5.85Åの閃亜鉛鋅型

格子を示す。

図1にゲルマニウムやシリコンのダイヤモンド型格子それに類似のⅢB-VB族化合物の閃亜鉛鋅型格子およびさらにその類似のキヤルコバイライト

型格子の比較を示す。図2~4はZnSnAs₂単結晶の比抵抗、ホール係数および熱起電力の温度変化を示すが、この温度範囲ではまだ真性

領域に入っていないことがわかる。そこで図5に示す様な赤外吸収曲線を測定して、常温における禁制帯の巾を求めたところ、0.65eVであった。つぎに図4の熱起電力と表1中の正孔濃度の室温の値から正孔の有効質量を計算すると0.43m。

(mは自由電子の質量)であって比較的大きな値を示している。

現在、ZnSnAs₂単結晶の異方性、種々の不純物の影響などの研究を進めている。

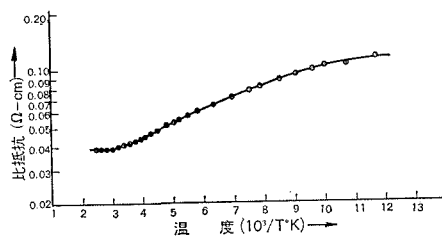


図2 ZnSnAs₂単結晶の比抵抗の温度変化

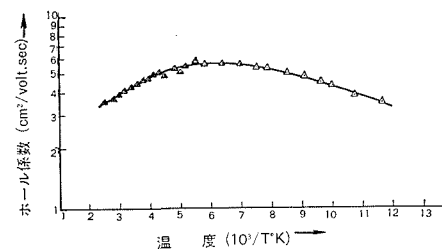


図3 ZnSnAs₂単結晶のホール係数の温度変化

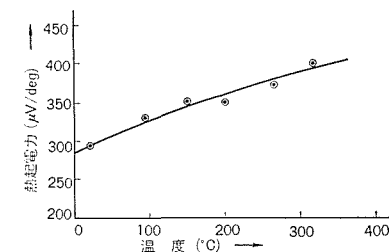


図4 ZnSnAs₂単結晶の熱起電力の温度変化

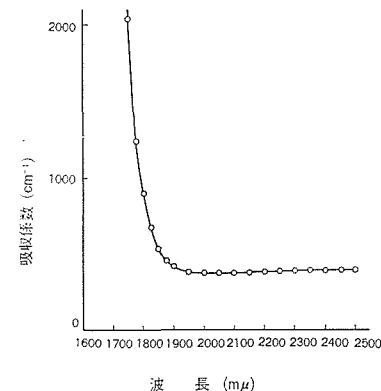
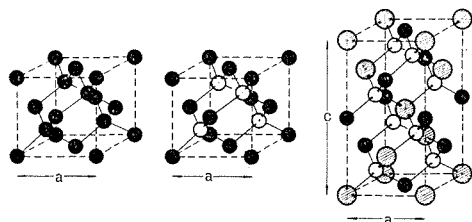


図5 ZnSnAs₂単結晶の赤外吸収曲線

表1 ZnSnAs₂単結晶の半導性

試料	温度 (°K)	比抵抗 (Ω-cm)	ホール係数 (cm ² /coul)	移動度 (cm ² /volt-sec)	正孔濃度 (cm ⁻³)
ZnSnAs ₂	294	4.1×10 ⁻²	+ 4.3	110	1.5×10 ¹⁸
	86	1.2×10 ⁻¹	+ 3.0	25	2.0×10 ¹⁸



ダイヤモンド型格子 閃亜鉛鋅型格子 キヤルコバイライト型格子
●Ge ●Ga ○As ●Sn ○Sb

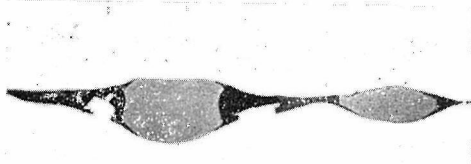
図1

鋼中非金属介在物の変形

鋼中の非金属介在物はその鋼材の性質特に機械的性質に大きな影響をおよぼすとされ、その種類、形状、大きさ、量および分布状態に関係があることが知られてきているが、必ずしもその定量的な関係については明確な根拠が得られていない。非金属介在物の中には、長く延ばされたもの（A系介在物と呼ばれる）と延ばされずに粒状をしたもの（C系介在物）などがある。従って、この変形などについて調べることは、介在物の性状を知る一環として重要である。

鉄鋼材料研究部鋼質研究室では、従来より非金属介在物についてその同定の問題を含めて種々の検討、研究を行なっているが、更に鋼材を熱間圧延した際の非金属介在物の挙動について研究している。すなわち鋼種の異なった鋼材中に種々の介在物が存在するように、脱酸剤の種類と量とをかねて溶製、それについて圧延温度および圧延比をかえた場合の介在物の変形その他の問題を追求しつつある。

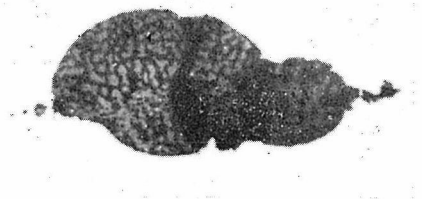
写真1は熱間圧延した極軟鋼中の介在物の変形状況を示す。(a)および(b)において、黒い部分はSi量が



(a) 1050°C~1200°C圧延、圧延比30 (×300)



(b) 1050°C~1200°C圧延、圧延比100 (×400)



(c) 900°C以下で圧延、圧延比10 (×400)

写真1 熱間圧延した極軟鋼中の介在物の変形

く、1050°C~1200°Cの圧延温度においては圧延の度合いが進むに従ってこの部分からちぎれてゆくことがわかる。しかし、この場合に、基地鉄の方にはなんらの変化も認められていない。(c)は圧延温度が低い場合で、介在物内に凹みを生じ、破壊されていることが観察される。これら圧延した場合の介在物の観察と共に基地鉄との関係についても検討を加えつつある。

更に、介在物の変形の度合いと圧延温度、圧延比との関係、介在物の大きさと変形度合いとの関係などについても調べつつある。図1は1000°C以下で圧延比9になるように熱間圧延した高炭素鋼中のC系介在物（Mnを含む酸化物）の変形度合いを示した例である。すなわち横軸に λ （介在物の圧延方向の長さをその直角方向の中で割った値で、圧延前の介在物の形状を球状とすれば、変形の度合いを示す尺度と考えられる）縦軸に度数をとった。これらから統計的な方法などを用いて各種の介在物について検討しているが、介在物の種類によって相違があり、圧延温度が高いほど又圧延比が大きいくほどA系介在物は一般に変形度合いが大きく、場合によってはちぎれてゆくが、C系介在物の変形はごくわずかである。なお、基地鉄との関係については、光学顕微鏡的には変化がみられていないが、今後電子顕微鏡その他の手段で調査する予定である。介在物の大きさと変形度合いとの関係は、図1中に例示したように、一般に、大きさ（図の縦軸に V として示し、変形した介在物を隋円体と考えて尺度とした）が大きくなるに従い変形度合いも大きくなるが、ある大きさ以上になると変形度合いはあまり変らなくなる傾向がみられる。

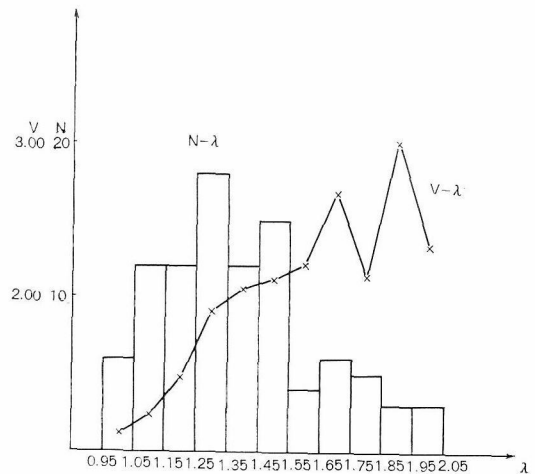
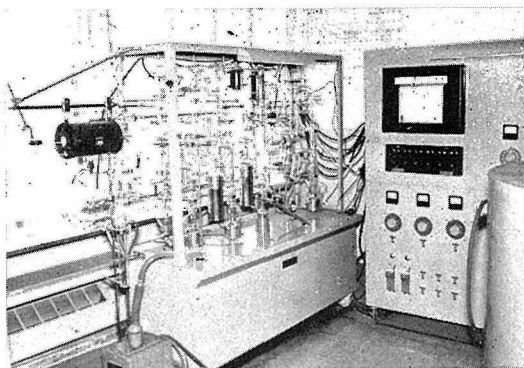


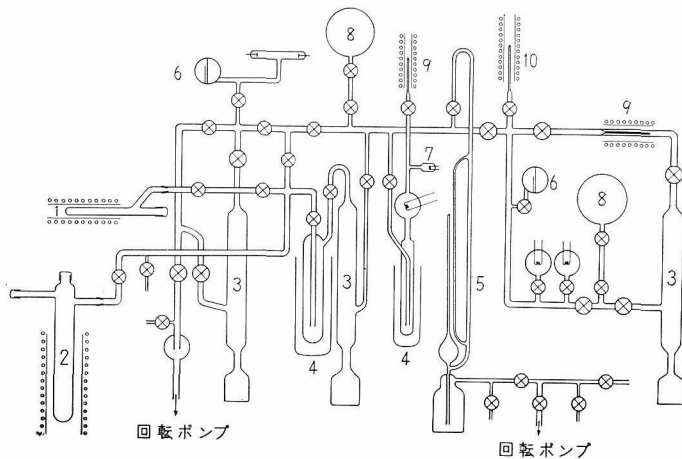
図1

アルミニウム合金用ガス分析装置

アルミニウム合金にある程度以上のガスが含まれると鋳造材、展伸材あるいは溶接箇所ピン・ホールやふくれなどの欠陥を生ずる。それらの欠陥を防ぐには含有ガス量にある程度以下におさなければならない。しかし、アルミニウム合金に含まれているガス量は鉄鋼中に含まれているガス量に比較するとずっと少ない(0.1~0.5cc/100g Al, S. T. P.) ので高精度の分析を行なうのは容易でない。従って、以前から精度の高い信頼性のあるガス分析法が脱ガス処理法にからんで望まれ



アルミニウム合金用ガス分析装置



- | | | |
|-------------|------------|--------------|
| 1…固相抽出部 | 2…溶融抽出部 | 3…水銀拡散ポンプ |
| 4…コールド・トラップ | 5…マクレオド真空計 | 6…回転マクレオド真空計 |
| 7…ピラニーゲージ | 8…ガス溜 | 9…パラジウム管 |
| 10…銀管 | | |

てきた。英国ではランズレー一派が物理的にガスを抽出する方法を考案発展させ、その精度も $10^{-9}g$ (水素の場合) の程度となり化学的方法によるNRC法よりもすぐれている。なお、アルミニウム合金に含まれているガスの80~90%は水素であるといわれ、そのほかには炭酸ガス、一酸化炭素、メタンなどが含まれる。

当所において試作したものは動作原理よりみてランズレー型に属し、装置は抽出系と分析系に分けられる。抽出系には固相抽出部と溶融抽出部が含まれていて、目的に応じてそのいずれかを使用する。分析系は水素のみを対象とした部分と全分析を行なう部分に分かれている。全系の排気は油回転ポンプと3段水銀拡散ポンプで行ない、抽出ガス捕集用として別に3段水銀拡散ポンプを備えている。抽出初期の比較的急激な圧力変化はピラニー・ゲージで読むが、各段階の測定はマクレオド・ゲージによって行なう。

捕集されたガス全体から水素を分離するのにパラジウムの細管(内径1mm、長さ50mm、管壁の厚さ0.1mm)を加熱して使用することがこの装置の特徴である。この時の加熱温度は $650^{\circ}C$ 、所要時間は15~20分である。

前述のように、アルミニウム合金中の含有ガス量は少ないので装置の調整に留意するのはもちろん、一回ごとに表面に吸着したガスに対する補正を行なわなければならない。

(非鉄金属材料研究部軽金属研究室)

(通巻第57号)

編集兼発行人 吉村 浩
印刷 奥村印刷株式会社
東京都千代田区西神田1の10

発行所 科学技術庁 金属材料技術研究所

東京都目黒区中目黒2丁目300番地
電話 目黒(712) 3181(代表)