

# 研究報告集 17

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

科学技術庁  
金属材料技術研究所

NATIONAL RESEARCH INSTITUTE FOR METALS

## 研究報告集17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5年度に終了した研究課題42テーマ（4年度終了5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7年3月

金属材料技術研究所

所長 新居 和嘉

# 研究報告集 17

## 目 次

### 基 盤 研 究

分子動力学法による固液界面上の固相核の生成初期過程に関する研究	1
固体の表面および界面の構造と物性に関する理論的研究	13
X線光電子回折法 (XPD) を利用した酸化物の部分状態密度 (PDOS) 観測法の研究	17
金属酸化皮膜の水素侵入に対する無障害化に関する研究	23
軽量超耐熱材料のメカノケミカルアタックに対する材料設計技術の開発に関する研究	31
金属原子や電子をドーピングした分散炭素材の電場下での吸着現象の基礎的研究	39
磁気冷凍の材料とシステムに関する研究開発	47
サブナノメートルクラスターの作製と磁性に関する研究	53
チタン合金の組織の極微細化と力学特性に関する研究	57
腐食環境下の疲労き裂発生過程に関する研究	67
先端粉体プロセスの組み合わせによる高温用金属基複合材料の創製に関する研究	73
粒子強化型のチタン基複合材料の製造と評価	85
材料設計支援システムに関する研究	89
CVD法を用いたマイクロ複合化技術に関する基礎的研究	101
革新的材料開発支援のための材料設計法の確立に関する基礎的研究	111
創造的研究開発支援のための自己組織型情報ベースシステムの構築に関する研究	127
非接触溶解法による金属の高清浄化に関する研究	135
特異な分子構造を持つ金属錯体の合成と性質に関する基礎研究	143
イオン・蒸着併用法による特殊化合物材料の合成に関する研究	155
高エネルギーイオン散乱及び励起複合分析による薄膜の評価に関する研究	169
膜厚100 Å以下のBi系超伝導超薄膜の合成と超伝導特性	177
微細凝固組織材料の創製に関する研究	181
常圧下における化学反応を利用した合金創製に関する基礎的研究	193
FMPT試料の計測・解析及び評価	199
プロセスプラズマの構造診断技術に関する基礎的研究	213

超高温熱源による表面改質における溶融金属流動に関する研究	223
金属材料の物理分析技術の高精度化に関する研究	233
金属材料の高感度直接分析法並びに分離分析法に関する研究	245
物質・材料の極微小領域の素機能の計測・評価・制御に関する研究	257
CCD カメラを利用した電子線回折強度の迅速・精密計測に関する基礎的研究	267
TiAl 金属間化合物の高温疲労破壊に関する研究	273
高温損傷の抑制及び回復技術に関する研究	279
材料損傷とその素過程センシングに関する研究	289
超伝導材料研究開発のためのデータベース構築に関する研究	297
高度信頼性を要する材料・構造物の定量的・知能的非破壊評価法の基盤技術に関する研究 (I)	311
バクテリア活性度のモニタリングに関する基礎的研究	339
表面皮膜による変形特性への影響評価に関する研究	345
放射性物質輸送容器用材料の破壊の定量評価に関する研究	349
耐熱超合金のクリープ及びクリープ疲労き裂の発生・成長挙動評価技術の開発に関する研究	357
損傷量実時間測定による不規則荷重環境下における疲労き裂伝ば特性評価の研究	367

## 総 合 研 究

原子力極限環境における材料化学に関する研究	375
材料寿命予測のためのデータベースの高度化とその応用に関する研究	403
構造用耐食合金の高温水中局部損傷機構に関する研究	427
材料複合化によるフレット疲労破壊機構に関する研究	431
細胞培養法によるフレット疲労下生体材料の生体適合性評価に関する基礎的研究	443

## ステーション研究

核融合炉用新超伝導材料の高性能化に関する研究	451
強い電子相関を持つ低次元導体の極低温強磁場下での磁気特性に関する研究	469

# 分子動力学法による固液界面上の固相核の生成初期過程に関する研究

基盤研究  
基礎物性研究部  
楠 克之, 小口多美夫\*  
平成3年度～平成5年度

## 要 約

固液界面上で起こる液相の凝固過程については、直接的な観測手段がないのが現状である。界面での反応についてのこのような困難性を解決する一つの方法として、粒子シミュレーション実験が考えられる。本研究では、積層させた融点の異なる二種類の単体（その一つは結晶、もう一つは液体）のうちの液相が、どのような凝固過程をたどるのかを、分子動力学法によるシミュレーション実験によって調べた。その結果、凝固結晶核の生成・消滅の繰り返しと凝固結晶相の優先成長面の存在が確認された。また、凝固結晶核の成長の際には近傍原子の協力的な変位が起こること、初期条件の極微小な差異が最終凝固組織の形態を大きく変えること等、これまでの結晶核の生成・成長理論では議論されていなかった新しい現象の存在が認められた。

## 1 緒 言

多くの金属材料の相変態は界面で起こる。この事実を踏まえ、本研究では固液界面近傍における結晶核生成・成長の素過程を分子動力学法シミュレーションによって追跡し、液相の凝固がどのように進むのかを明かにすることを目的とする。

さて、物質の表面状態を直接観測する手段は、STM、APFIM等の測定方法に代表されるように、この十年間に飛躍的な発展を遂げた。一方、物質内部に存在する界面近傍での、原子の動的な初期過程が関係する現象は、融解・凝固、粒成長等、表面における反応と同様に工学的に非常に重要であるにもかかわらず、その直接的な観測手段は現在のところ存在しないし、この状況はまだ当分続くものと考えられる。また、この領域についての理論的解明も十分ではない。相変態の初期過程を取り扱う不均一核生成・成長理論<sup>1)</sup>も、連続体モデルの上に構築されているため、個々の原子が関係する凝固初期の素過程の解明にまでは至っていない。本研究は、最近まで、このような“no theory region”と呼ばれていた研究分野に、新しい手法を開拓することを目的とする。

界面近傍での動的な現象の重要性とその観測の困難性および理論的解明の遅れというディレンマを解決する手段の一つとして、分子動力学法<sup>2)</sup>を用いた粒子シミュレーション実験が考えられる。Newtonの運動方程式を解くこの方法によれば、すべての原子の位置と運動量が実時間の関数とし

て与えられるため、適切な原子間ポテンシャルを用いれば、反応系の位置エネルギーと運動エネルギーのみでなく、系の自由エネルギー、熱力学的変数、幾何学的構造、フォノンの状態密度等の時間発展に関する有用な情報が得られることになる。この方法の現時点での難点の一つは、計算機能力による制約から、原子数のあまり大きな系を取り扱うことができないということであるが、適当な周期境界条件と熱力学変数に関する仮定を設定することにより、問題の本質を損なわない範囲でシミュレーション実験を行い、直接的に観測不可能な領域で何が起きているのかを知ることが可能となる。

以上のような背景のもとに、本研究では分子動力学法を用いて、固液界面上での液相の凝固過程をシミュレートし、その結晶核の生成・成長の素過程を解析した結果を報告する。本節に続く第2節では固液界面のモデル化と分子動力学法の手法について簡単に記す。第3節ではシミュレーション実験で得られた結果についての解析と考察を行う。

## 2 シミュレーションの方法

fcc-Pb, fcc-Niの格子定数と凝集エネルギー<sup>3)</sup>を再現するLennard-Jones型の原子間ポテンシャル、

$$\phi(r_{ij}) = \epsilon_k \{ (\sigma_k/r_{ij})^8 - (\sigma_k/r_{ij})^4 + a_k r_{ij}^2 + b_k r_{ij} + c_k \}, \quad (1)$$

を用い(図1)、1050個の原子から成るA結晶(格子定数を単位として、 $5 \times 5 \times 10$ のサイズ)と1470個の原子から成るB結晶(格子定数を単位として、 $7 \times 7 \times 7$ のサイズ)を、それぞれの<001>方向と(001)面が平行になるよう

\*現在：広島大学

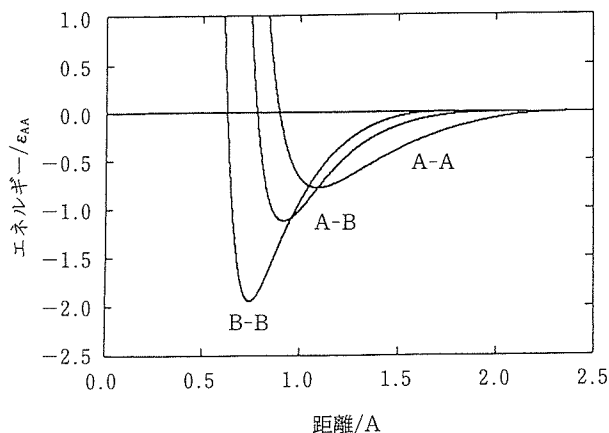


図1 シミュレーション実験に用いたポテンシャル

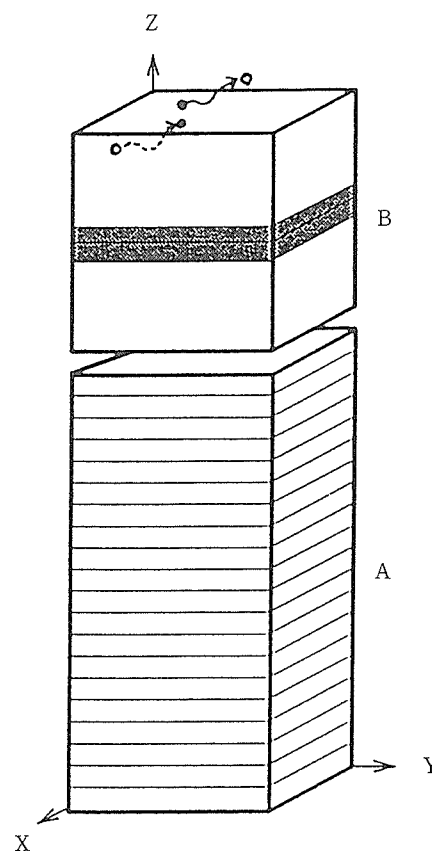


図2 周期境界条件のもとでのシミュレーション実験に用いた系の構造

に張り合わせた(図2)。AB結晶間の距離は、0Kで全ポテンシャルエネルギーが最低になるように設定した。なお、AB結晶の格子定数は現実の値を少し修正したものを用いた。(これは、計算機のCPUメモリの制約上、AB界面に周期境界を設定した条件下でシミュレーション実験を行うためには、この界面の格子ミスマッチが簡単な整数の比になっている必要があることによる)。この場合、AB結晶界面の格子ミスマッチは、7:5となる。(1)式の中のkは原子対に関する添え字、 $r_{ij}$ は原子i, j間の距離である。この式の右辺第3項以下は、結晶の融点を現実的な値にし(単純なLennard-Jones型原子間ポテンシャルで作られた結晶の融点は、一般に非常に高いことが経験的に知られている)、かつ、(計算時間の節約のため)第7近接以上の相互作用をカットするという目的のために加えられた付加項である。A-B対のポテンシャルパラメータは、AとBが合金化しないようにその深さ( $\epsilon$ に対応)を少し浅くしている他は、A-A, B-B対の平均の値に設定した。表1にこれらのポテンシャルパラメータの値を示す。

この結晶対を、どの部分も同じ温度を保つように(500Kまでは約2K/ps, それ以上の温度では約1K/psの昇降温速度で)0Kから900Kまで加熱した後、再び0K近くまで冷却した。この場合、B結晶の中心近傍の(AB界面に平行な)第3~5原子層のみを加熱・冷却し、系のその他の部分は熱伝

表1 シミュレーション実験に用いたポテンシャルパラメータの値

原子対 パラメータ	A-A	A-B	B-B
$\epsilon/\text{erg}$	$1.932332 \times 10^{-13}$	$1.168060 \times 10^{-10}$	$1.456086 \times 10^{-12}$
$\sigma/A$	3.619778	2.793391	2.300609
$a/A^{-2}$	$-3.127694 \times 10^{-2}$	0.0	$-6.097448 \times 10^{-3}$
$b/A^{-1}$	$5.214601 \times 10^{-1}$	$-1.097385 \times 10^{-2}$	$6.1850221 \times 10^{-2}$
c	-2.140970	$1.010850 \times 10^{-1}$	$-1.309514 \times 10^{-1}$
$r_c/A$	8.5598	7.3370	6.1141
$m/\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	207.2	—	58.7
l.p./A	4.942	—	3.530

$r_c$ : カットオフ半径,  $m$ : 質量, l.p.: 格子定数。

導により昇・降温させた。計算は、圧力一定かつ三次元の周期境界条件のもとで行った。(系の実領域を取り囲んで、前後上下左右に全く同じサイズと構造の虚領域を設け、実領域中の原子と虚領域中の原子の相互作用も計算する。実領域のサイズが原子間ポテンシャルの有効距離より十分大きければ、原子  $ij$  間の相互作用の数は一つであるので、このような設定が可能である。)

本シミュレーション実験では、温度と圧力の制御のために、特別な注意を払った。すなわち、温度は Woodcock<sup>4)</sup>の規格化法を用いて制御したが、系の全運動量が非保存であることを補正するための計算を行った。また、図2に示した系の構造は異方性を持つ ( $X$  と  $Y$  軸方向は対称であるが  $Z$  方向はそうでない) ために、等方体について一般に用いられる圧力制御の計算式<sup>5)</sup>は使えないことになる。そこで、圧力の制御のために、この異方性を考慮した計算式を考案した。温度と圧力の制御に関するこれらの計算アルゴリズムを、以下に記す。

まず、温度制御の方法について記す。本研究では、 $B$  結晶の一部の温度のみを制御するため、系全体の運動量が保存されなくなり、系の実領域が全体として並進運動をする可能性がある。このような不都合を避けるために、温度制御の際に  $A$ ,  $B$  各々についてその全運動量をゼロとする補正を行った。

$$P_A = \sum_i v_{Ai}, \quad (2)$$

$$v'_{Ai} = v_{Ai} - P_A / N_A m_A, \quad (3)$$

ここで、 $v_A$ ,  $v'_A$  は各々、温度補正前と後の  $A$  原子の速度、 $N_A$  と  $m_A$  は  $A$  原子の数と質量である。一般に、 $A$  結晶の全運動量  $P_A$  の絶対値は個々の  $A$  原子の運動量  $m_A v_A$  の絶対値よりも小さい値を取るので、(3)式の補正を行っても計算結果の物理的な意味は全く変わらない。このような温度補正を  $B$  原子についても行った。

次に、圧力の制御方法について、以下に簡単に記す。Virial 方程式によれば、Lennard-Jones 物質のようなソフトコア系の圧力は三次元系について、次式で与えられる<sup>6)</sup>。

$$P = NkT(1 - \langle \Psi \rangle / 3NkT) / V. \quad (4)$$

ここで、 $P$ ,  $T$ ,  $V$  は各々圧力、温度、体積を示す。また、 $\Psi$  は、系全体のポテンシャルエネルギーを  $\Phi$  として、

$$\Phi = \sum_{ij>i} \phi(r_{ij}), \quad (5)$$

$$\Psi = \sum_i (r_i d\Phi/dr_i) = \sum_{ij>i} (r_{ij} d\phi(r_{ij})/dr_{ij}). \quad (6)$$

また、温度と圧力の平均値は、 $m$ ,  $v$  を原子の質量と速度、 $\alpha$  を座標軸の方向 ( $X$ ,  $Y$ ,  $Z$ ) として、

$$3T = \sum_{\alpha} T_{\alpha} = \sum_{\alpha} \sum_i m \langle v_{i\alpha}^2 \rangle / 2, \quad (7)$$

$$3P = \sum_{\alpha} P_{\alpha}. \quad (8)$$

一様でない (界面を持つ) 系の場合、圧力については、厳密にはテンソルを考えなければならないが、熱膨張率の差によって発生する  $AB$  界面近傍の応力の非対角要素は小さいと仮定して、本研究では主軸方向の圧力成分のみを考慮することにする。(A, B 両結晶とも、その線熱膨張は高々 1% であり、それらの差の値はさらに小さい)。また、計算を単純化するために、圧力の制御は  $AB$  各々の内圧の平均値について行う。系全体の温度制御を、高温で、かつ、(分子動力学という意味では) 比較的ゆっくり行っている場合には、フォノンを介した力の伝搬が速やかであるため、このような単純化を行っても、計算結果を大きく変えることはないと考えられる。

さて、 $\alpha$  方向の体積素辺  $l_{\alpha}$  を  $\Delta l_{\alpha}$  だけ変化させることによって、体積、圧力、温度が、

$$\{V, P, T\} \rightarrow \{V(1 + \Delta l_{\alpha}/l_{\alpha}), P', T'\}, \quad (9)$$

のように変化したとすると、(4)~(8)式から、

$$\Delta l_{\alpha}/l_{\alpha} = (3NkT'P' - 3p'V - \Psi) / \{3P'V + (\Psi_{1\alpha} + \Psi_{2\alpha})\}, \quad (10)$$

ただし、

$$\Psi_{n\alpha} = \sum \sum \alpha_{ij}^2 / r_{ij}^{n-2} d^n \phi(r_{ij}) / dr_{ij}^n, \quad (11)$$

(10)式で、 $T'$  を  $T$  に等しく置くことによって、圧力制御に伴う急激な温度変化 (断熱膨張・圧縮) を回避することができる。

2520個の原子に関する Newton の運動方程式は、1ステップ当たりの時間刻みを  $0.01\tau$  ( $\tau = 1.53 \times 10^{-12}$  ps) として、Velet の差分法<sup>7,8)</sup>で解いた。なお、系中の原子が対称的な動きをするのを避けるために、座標については最大で格子定数の  $10^{-3}$  程度の初期位置からのズレを、また速度については温度に換算して最大で 1K 程度初速度を、シミュレーションの最初のステップで、各原子に (一様乱数を用いて) ランダムに与えた。

### 3 シミュレーションの結果と考察

#### 3.1 液相の凝固に伴う巨視的構造変化

ここでは、前節で設定したモデルが妥当なものであるかどうかを検証するために、シミュレーション実験で得られた、相変態に伴う熱力学の変数と幾何学的構造に関する諸変数の変化について記す。シミュレーションの最初のステップで各原子に初期位置と初速度を与える際に用いた乱数の系列によって、最終的な凝固組織の形態は大きく変化した。熱力学の変数等の巨視的構造に対応した量には大きな変化は認められなかった。

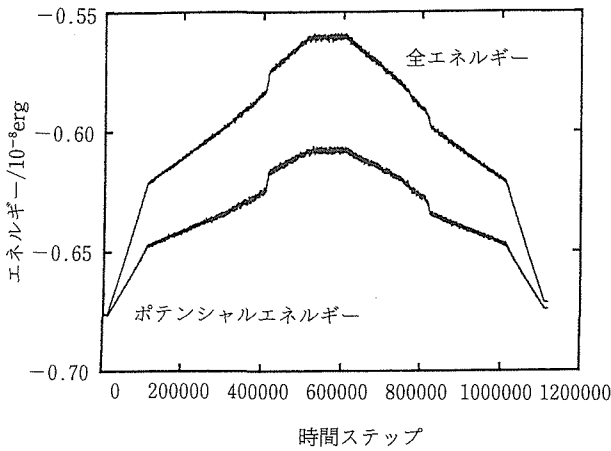


図3 時間ステップに対する系のエネルギー変化

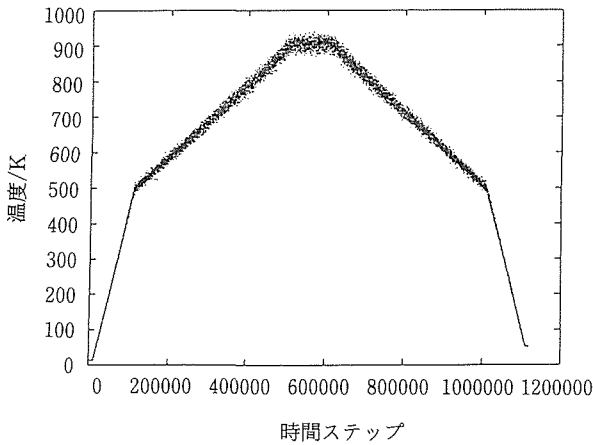


図4 時間ステップに対する系の温度変化

### 3. 1. 1 凝固に伴う熱力学的変数の変化

#### 3. 1. 1. 1 温度と内圧

系の全エネルギーおよび温度を時間ステップに対してプロットしたものを図3と図4に示す。これらの図から、A結晶の融解と凝固に伴ってポテンシャルエネルギーに大きな変化が現れること、温度は目標温度の±15Kの範囲で制御されていることが判る。(ただし、高温になるにつれて、温度揺らぎも大きくなっている)。

系の圧力の平均値と体積を温度に対してプロットしたものを図5と図6に示す。圧力は $\pm 2 \times 10^9 \text{ dyn/cm}^2$ の範囲で制御されていることが判る。500Kより高い温度では圧力の揺らぎが大きくなっている。これは、温度の揺らぎと、シミュレーションに用いられている粒子数が少ないことに起因している。(統計熱力学によれば<sup>9)</sup>,  $\Delta P \propto \Delta T \cdot N^{-1/2}$ )。図6には、結晶の融解に伴う体積の変化が現れている。この図から、同様の体積変化が液相の凝固の際にも起こること、また、その時には大きな過冷却を伴っていることがわかる。このような現象は、実際の実験においても極めて一般的に経験するところのものである<sup>10)</sup>。

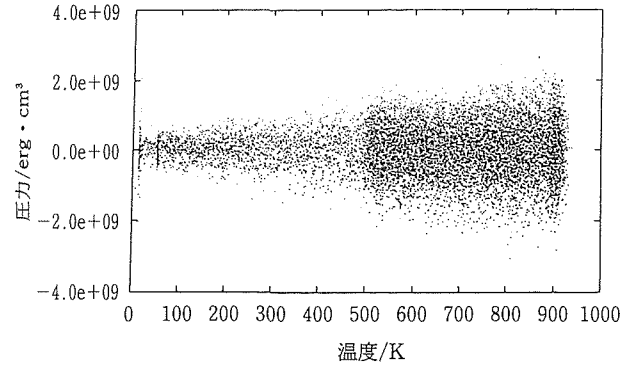


図5 温度に対する系の平均圧力の変化

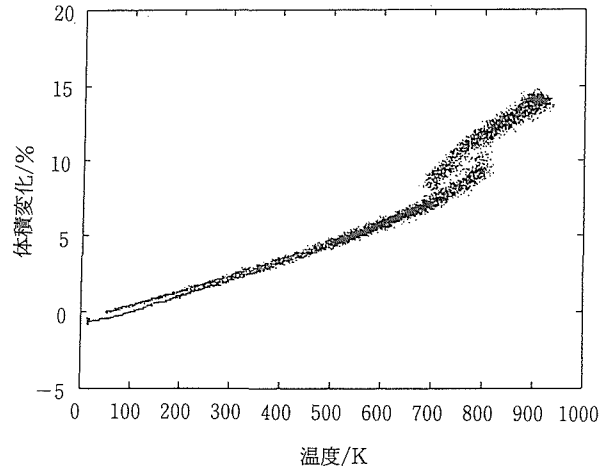


図6 温度に対する系の体積変化

### 3. 1. 1. 2 熱分析

次に、 $10^4$ 時間ステップ毎の系の放出熱の総和を図7に示す。図中に記した記号は、以下のプロセスと反応を示す。

a: 昇温開始, b: 昇温速度の切り替え, c: Aの融解, d: 降温開始, e: Aの凝固, f: 降温速度の切り替え。

$\alpha$ : 加熱に伴う熱の吸収(振動エネルギーの増加),  $\beta$ : AB界面でのA原子の緩和,  $\gamma$ : 融解に伴うA原子の液相中の再緩和,  $\delta$ : 冷却に伴うA原子の並進エネルギーの解放,  $\epsilon$ : 冷却に伴う凝固相中のA原子の振動エネルギーの解放。

本研究の目的は液相の凝固過程を調べることにあるので詳細な説明は別の報告書に譲るが、 $\beta$ と $\gamma$ の反応について少し触れておく。 $\beta$ における発熱は、昇温に伴ってA原子の易動度が増し、AB界面におけるA原子の再配列が起こったことを示している。また、 $\gamma$ における発熱は、A原子が融解直後の準安定な構造からより安定な液体の構造に移ることを示している。

降温の際に約700K(図4では約 $8.0 \times 10^5$ 時間ステップの温度に対応)で起こるポテンシャルエネルギーの大きな減少は(図3)、液相が凝固したことを示している。これに対応して、体積の大きな減少が認められる(図6)。一般に、液相が凝固する場合(一次の相変態)には発熱を伴う。図

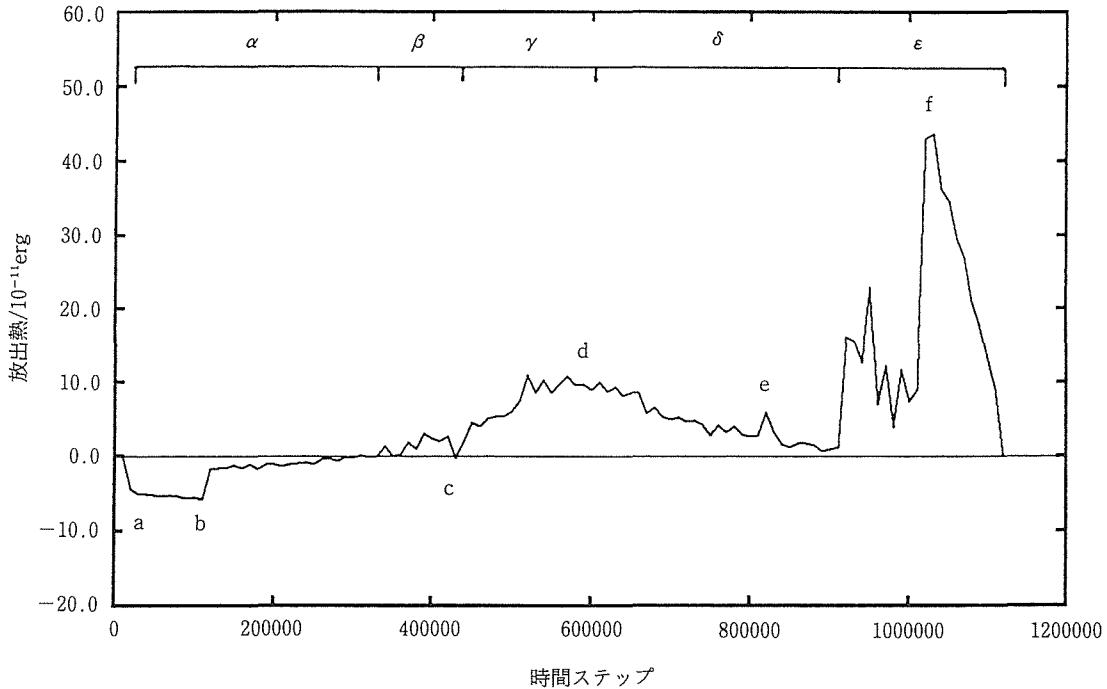


図7  $10^4$ 時間ステップ毎の系の放出熱の総和。  
 a: 昇温開始, b: 昇温速度の切り替え, c: A の融解, d: 降温開始, e: A の凝固, f: 降温速度の切り替え。  
 $\alpha$ : 加熱に伴う熱の吸収,  $\beta$ : AB 界面での A 原子の緩和,  $\gamma$ : 融解に伴う A 原子の液相中での再緩和,  $\delta$ : 冷却に伴う A 原子の並進エネルギーの解放,  $\epsilon$ : 冷却に伴う原子の振動エネルギーの解放。

7の $8.1 \times 10^5$ 時間ステップの付近に認められる小さなピーク(記号 e)は、この凝固潜熱の放出に対応している。一方、温度と時間ステップの関係を示す図4には、この変化は現れていない。このことは、本シミュレーション実験では凝固潜熱の蓄積がない状態で十分ゆっくりと試料が冷却されたことを示すとともに、本研究で行った温度制御の方法が妥当なものであることを示している。

図7に認められる $9.1 \times 10^5$ 時間ステップまでの小さな発熱(記号  $\delta$ )は、凝固に伴う原子の並進エネルギーの解放によるもの、また、 $9.1 \times 10^5$ 時間ステップからの大きな発熱(記号  $\epsilon$ )は、凝固(結晶化)後の原子の振動エネルギーの解放によるものと考えられる。 $(1.2 \times 10^6)$ 時間ステップから発熱量が急に増えているのは、冷却速度が大きくなったためである。また、吸収熱の総和( $\alpha$ の反応)に較べて放出熱の総和( $\beta$ から $\epsilon$ までの反応)が大きいのは、凝固後の系の状態が初期状態に較べて、より安定な構造に移ったためである。(この詳細については、別項[3.3 凝固後の系の最終構造]に記す)。

### 3.1.2 凝固に伴う幾何学的構造変化

#### 3.1.2.1 Voronoi 解析

2粒子間を結ぶ線分の垂直2等分面で空間を分割し、ある粒子を囲む最小多面体(VP: Voronoi Polyhedron)がどんな形をしているかを調べることによって、その系の構

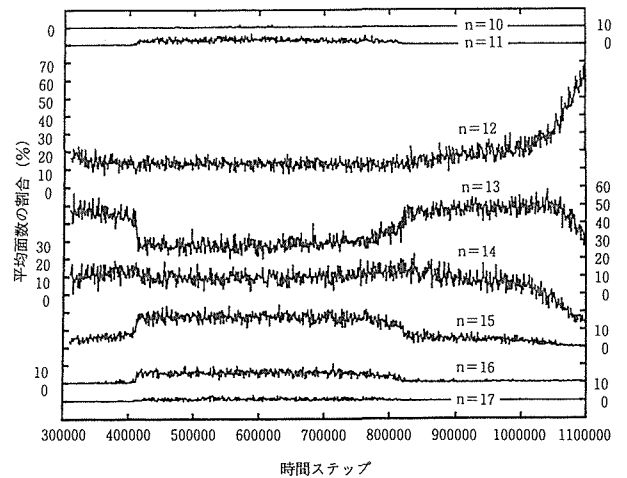


図8 時間ステップに対する Voronoi 多面体の平均面数の変化。  
 n の値は面の数 (n が偶数の場合の座標軸は左、奇数の場合は右)。

造を決定することができる<sup>11)</sup>。A 原子の VP の平均面数 fs(n) の割合が時間ステップによってどのように変化したかを図8に、また、A 原子の VP を構成する面の平均角数 fa(n) の割合を図9に示す。これらの図から、固体→液体の相変態が起こると、n=11, 13~17の場合に fs(n)が、また、n=3, 4, 7の場合に fa(n) が大きく変化することが判った。

3. 1. 2. 2 動径分布関数

ある粒子から距離  $r$  だけ離れた場所にある粒子の分布密度を  $n(r)$  とするとき、動径分布関数は、

$$g(r) = V/N \cdot n(r) / 4\pi r^2, \quad (12)$$

で定義される<sup>5)</sup>。  $g(r)$  の値は、結晶ではある決まった位置に極大を持つ関数の足し合わせとなるが、液体では  $r$  の大き

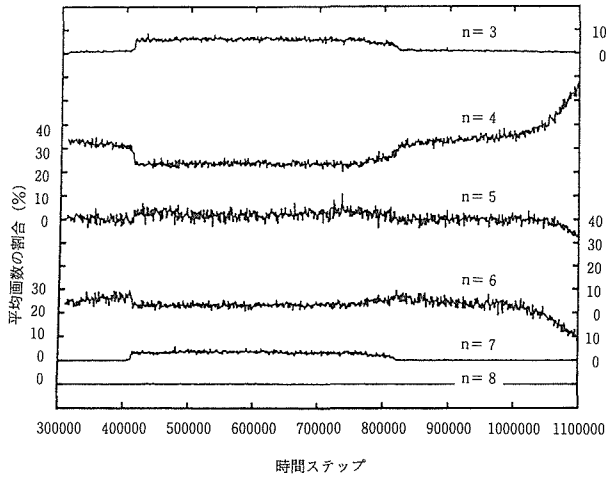


図9 時間ステップに対する Voronoi 多面体の面の平均角数の変化。  $n$  の値は角の数 ( $n$  が偶数の場合の座標軸は左、奇数の場合は右)。

なところで1になる。

図10に冷却過程の800K, 700K, 500K, 200K の各温度における A 原子に関する動径分布関数を、また、図11にはそれに対応する全原子座標の Y-Z 面上への投影を示す。これらの図から、800K では液体状態であるが、700K では液体の構造を示す動径分布関数の左右対称なピークに非対称が現れはじめ、200K では完全な結晶の状態であることがわかる。

3. 2 凝固核の生成・成長過程の微視的観察

図12に、X-Z 面に平行で  $y=1.9\sim 2.7$  の範囲にある原子の33時間ステップ (約5ps) 間の軌跡を示す。850K の温度では原子の長範囲の運動が起こっているが、700K から690K にかけてその動きは次第に衰え、50K では殆ど静止しているように見える。また、凝固途中の原子の動きは結晶方位によって異なっていることがわかる。さらに、AB 界面近傍の A 原子は、液体状態から凝固完了までの全ての過程で、ある特定の位置にあることがわかる。これは、(合金をつくるまでには至らないものの)、A-B 原子間に強い相互作用が働いていることを示している。また、冷却による A 原子の結晶核の生成は AB 界面で起こり、(部分的には例外もあるが)、ほぼ AB 界面に平行に成長していることがわかる。(この場合、優先成長面は (001) 面である。本研究では比較的小さな系に対して周期境界条件の下でシミュレーション実験を行っている。もっと原子数の多いシミュレーションを

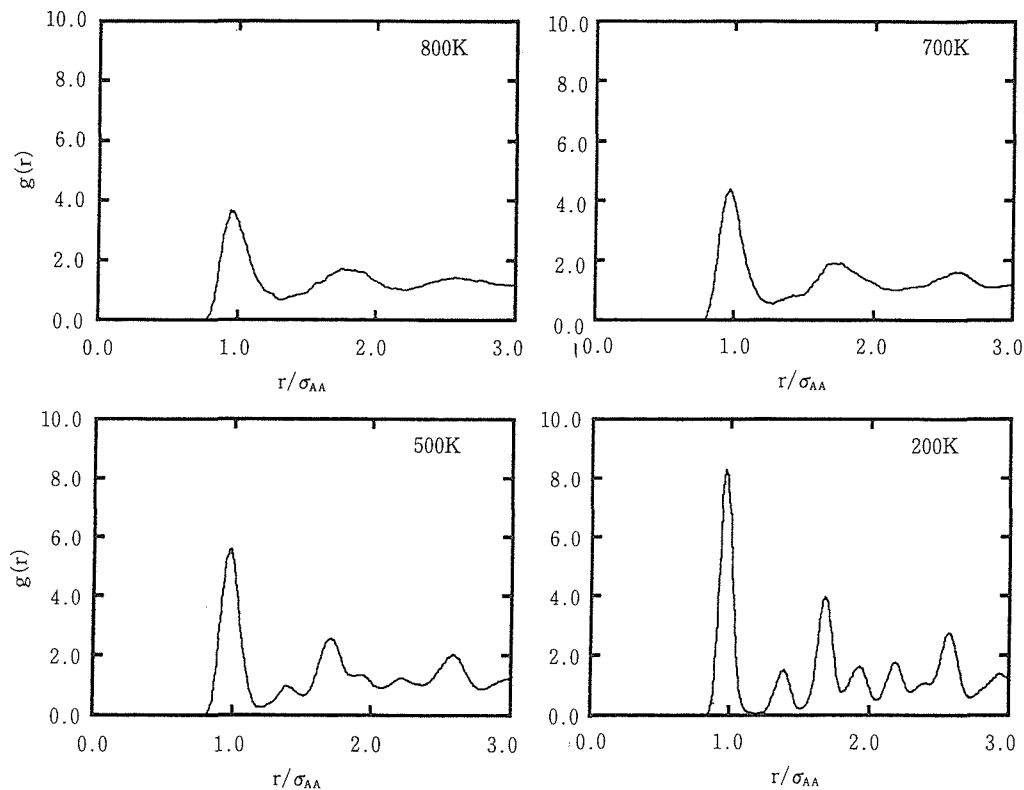


図10 A 原子に関する動径分布関数の温度変化

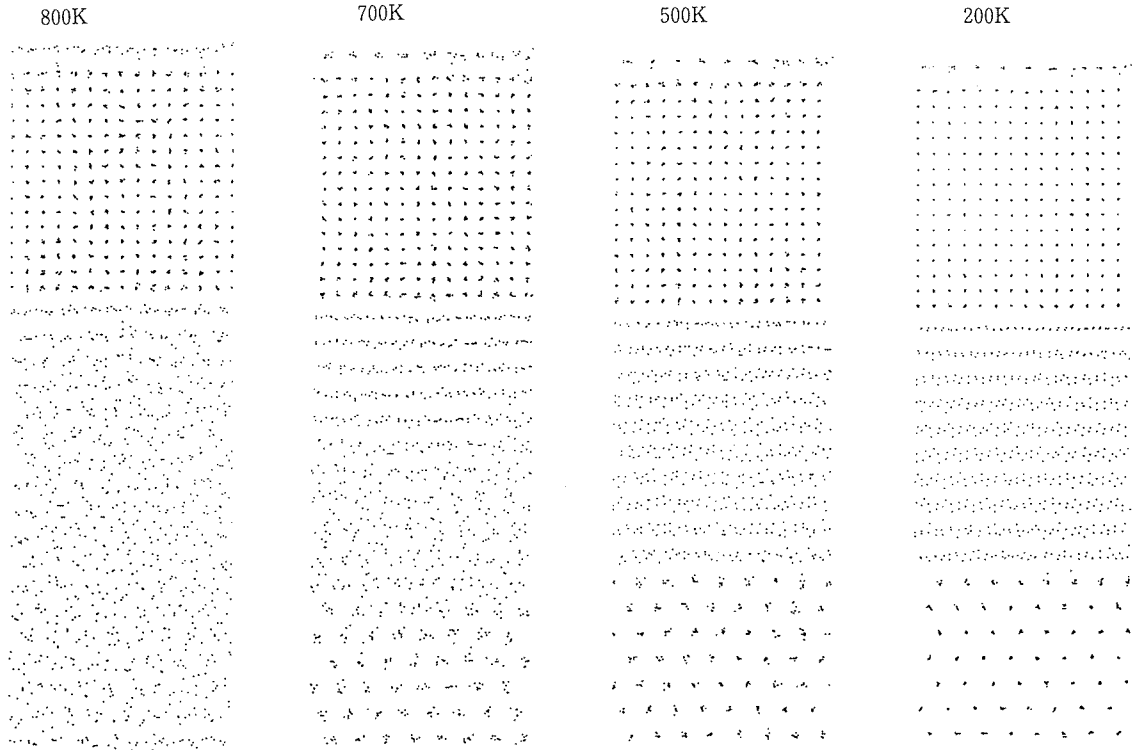


図11 Y-Z 面上へ投影した全原子の座標の温度変化

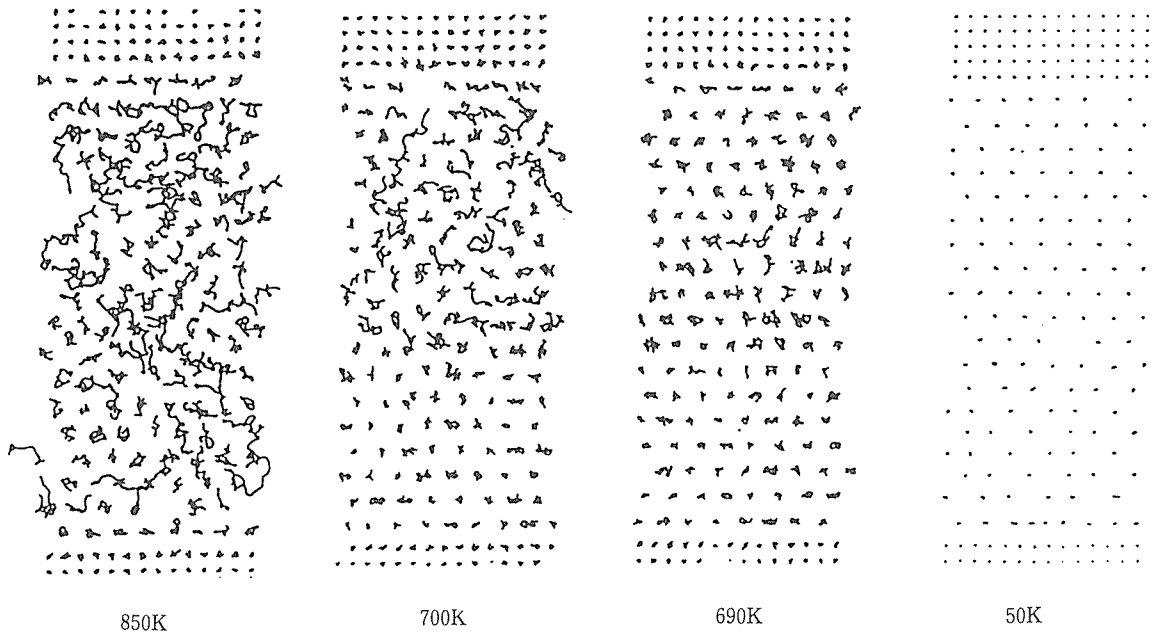


図12 X-Z 面に平行で Y=1.9~2.7 の範囲にある原子の33時間ステップ間の軌跡

行えば、本研究とは異なった結果が得られる可能性はある)。

図13は、シミュレーションの最初のステップで原子に与える初期座標と初期速度を(異なった乱数系列を用いて)変えた場合の原子位置のスナップショットをY-Z 面上に投影したものである。Z=4~5の辺りに生成した規則的な構造(680K)が消滅し、下から成長してきた結晶に組み込ま

れていく(670K, 650K)のが認められる。

700K 近くの温度での Z=2.5~3.5 の範囲にある A 原子の動きを  $8.11 \times 10^5 \sim 8.19 \times 10^5$  時間ステップまで  $10^3$  ステップ毎にベクトルで示したのが図14である。(図中の丸印は各ステップでの初期位置)。はじめはランダムに動いていた原子(図14(a, b))の中に、規則的構造が現れ(図14(c))、そ

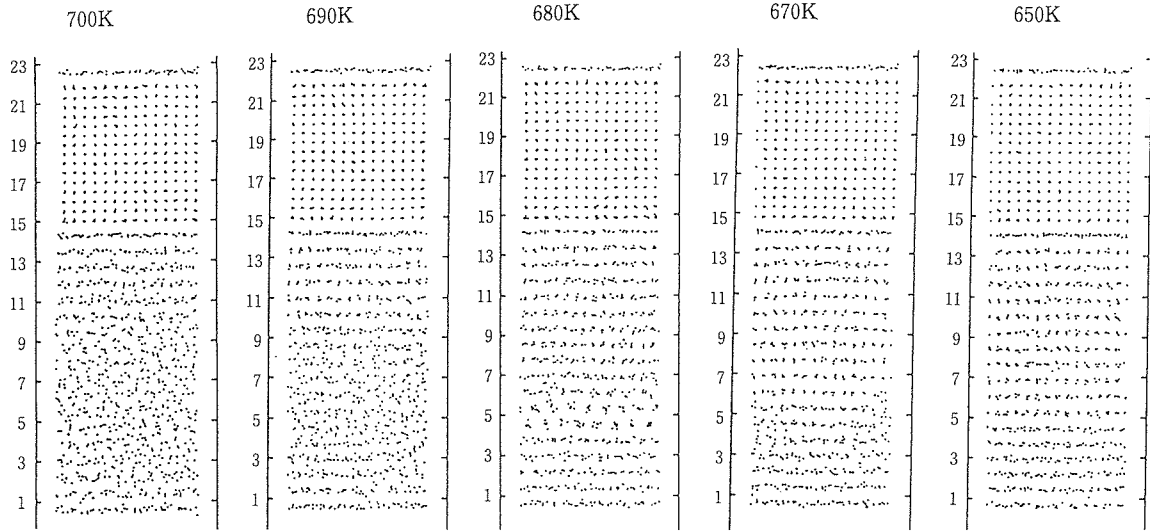


図13 初期条件の設定に、異なった系列の乱数を用いた場合の原子座標の Y-Z 面上への投影

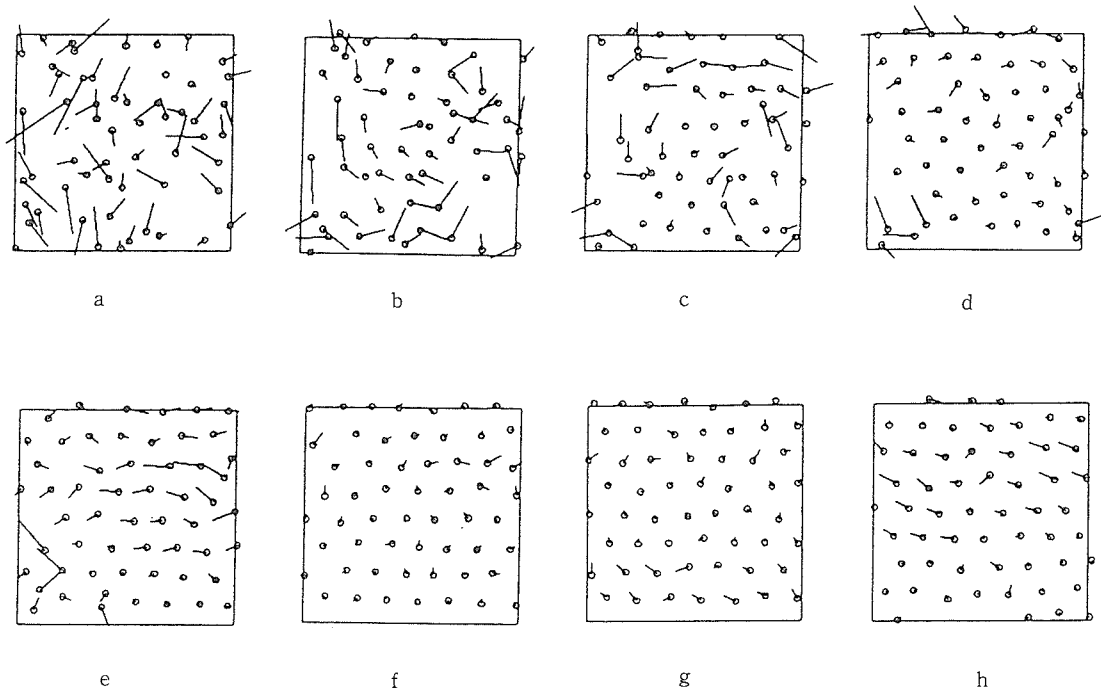


図14 700K 近くの温度における  $Z=2.5\sim 3.5$  の範囲にある A 原子の動きの X-Y 面上への投影。  $8.11\times 10^5\sim 8.19\times 10^5$  時間ステップまでの原子の移動ベクトルを  $10^3$  時間ステップ毎に、a から h に示す。

れが成長していく様子(図14(d))がわかる。また、一旦できた規則的構造は、さらにエネルギー的に安定な構造を求めて再配列を繰り返しながら(図14(e~h))、次第により安定な規則的構造へ変化していくのがわかる。結晶相周辺の原子がこのような協力的挙動をするのは、次のように理解できる。Lennard-Jones 型ポテンシャル物質のエネルギー的に最も安定な構造は、fcc, hcp 等の稠密結晶構造である。

このため、液相中に存在する結晶核は最も稠密な領域であり、その成長に伴って周囲に原子密度の疎(すなわち、低圧)でエネルギーの高い領域ができる。このような領域の存在を速やかに解消するためには、結晶核周辺の原子が集団で再配置することが求められる。(原子が一個づつ動くのでは、次々と局所的に原子密度の低い部分ができることになり、エネルギー的に不安定な時間が持続することになる。

ただし、原子がポテンシャルの高いところまで昇ることができるほど十分に大きな運動エネルギーを持っている場合（冷却速度が小さい場合）には、原子が一個づつ付加されて結晶成長が起こる可能性もあると考えられる。本シミュレーション実験では、個々の原子は周期境界条件という拘束のもとに運動しているため、結晶周辺の原子の協力的な挙動も何らかの拘束を受けていると考えられる。周期境界条件のない現実の結晶成長の場合には、原子のこのような協力的な動きはもっと頻繁に起こることが期待される。

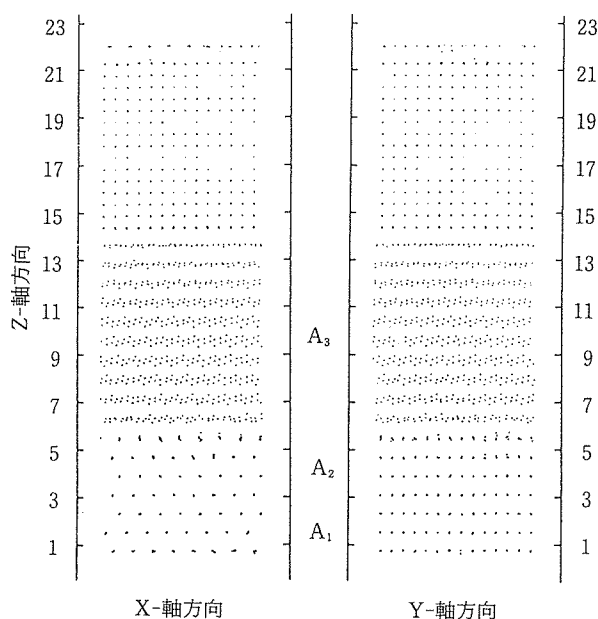


図15 A 結晶が完全に凝固した後の全原子の X-Y および、Y-Z 面上への投影。A 結晶は構造の異なる三つの部分から成っている。

### 3.3 凝固後の系の最終構造

完全に凝固した後の A 結晶の構造は、図15に示すように、昇温前の状態とは異なっていた。この結晶には、X-Y 面に平行に、少なくとも三種類の結晶が積層している。(Z 座標の小さな値から順に、① A<sub>1</sub> (Z = -0.2 ~ 2.2, 周期境界条件のために、Z = -0.2 の位置にある原子は、図では Z = 22.1 の辺りにある原子と同じものである)、② A<sub>2</sub> (Z = 3.0 ~ 4.8)、③ A<sub>3</sub> (Z = 5.5 ~ 13.8))。これらの結晶の構造は、配向秩序パラメータ (Bond Orientational Order ; BOO)<sup>12)</sup> の値を調べることによって決定することができる。この結果を示す前に、「BOO」について簡単に説明する。

粒子  $i, j$  間のベクトルを極座標  $(r, \theta_{ij}, \phi_{ij})$  で表すとき、 $Q_{lm}$  を次式で定義する。

$$Q_{lm} = \sum_{i,j} Y_{lm}(\theta_{ij}, \phi_{ij}) / N_b, \quad (13)$$

ここで、 $Y_{lm}$  は球面調和関数、 $N_b$  は粒子  $i$  の VP に関する結合の数とする。粒子間に特定の向き (配向) が多ければ  $Q_{lm}$  の値はそれに対応した特定の値をとる。 $Q_{lm}$  は座標軸のとりかたに依存するので、新たに  $Q_1$ 、 $W_1$  という座標軸のとりかたによらない二次および三次の不変量を定義する。

$$Q_1 = (4\pi / (2l+1) \sum_m |Q_{lm}|^2)^{1/2}, \quad (14)$$

$$W_1 = \sum_{m_1+m_2+m_3=0} \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 \\ m_1 & m_2 & m_3 \end{pmatrix} Q_{1m_1} Q_{1m_2} Q_{1m_3}. \quad (15)$$

ここで、(15)式の係数は Wigner の 3j 記号である。さらに、 $W_1$  の次元によらない値  $\hat{W}_1$  を次式で定義する。

$$\hat{W}_1 = W_1 / (\sum_m |Q_{1m}|^2)^{3/2}. \quad (16)$$

$\hat{W}_1$  は結晶構造によって、特殊な値をとることが知られてい

表2 完全結晶の配向秩序パラメータ ( $\hat{W}$ ) の値

結晶構造	$\hat{W}_4$	$\hat{W}_6$	$\hat{W}_8$	$\hat{W}_{10}$
b c c	0.1593173	$0.1316060 \times 10^{-1}$	$0.5845479 \times 10^{-1}$	$-0.9013021 \times 10^{-1}$
f c c	-0.1593173	$-0.1316060 \times 10^{-1}$	$0.5845479 \times 10^{-1}$	$-0.9013021 \times 10^{-1}$
s c	0.1593173	$0.1316060 \times 10^{-1}$	$0.5845479 \times 10^{-1}$	$0.9013021 \times 10^{-1}$
h c p	0.1340971	$-0.1244196 \times 10^{-1}$	$0.5125931 \times 10^{-1}$	$-0.7985110 \times 10^{-1}$

表3 凝固後の結晶の配向秩序パラメータ ( $\hat{W}$ ) の値

Z	$\hat{W}_4$	$\hat{W}_6$	$\hat{W}_8$	$\hat{W}_{10}$
-0.2 ~ 2.2	-0.1419823	-0.0140324	0.0573205	-0.0039407
3.0 ~ 4.8	0.0813958	-0.0135478	0.0469901	0.0015755
5.5 ~ 13.8	-0.0993219	-0.0391924	-0.0094862	-0.0029142

る。完全な fcc, bcc, sc, hcp 結晶に対する  $\hat{W}_1$  の計算値を表 2 に示す。また、結晶  $A_1, A_2, A_3$  についての  $\hat{W}_1$  の平均値を表 3 に示す。これらの表の値の比較から、結晶  $A_1$  は fcc, 結晶  $A_2$  は hcp に近い結晶構造をもっていることがわかる。

( $A_1$  と  $A_2$  については、 $\hat{W}_{10}$  の値が完全結晶の値とは一致しない。また、 $\hat{W}_1$  の指数が 10 以外のものについても、完全には一致しない。これは、 $W_1$  の値が僅かな格子の変形に左右されるためと考えられる。結晶  $A_3$  については、表 2 の中には対応する結晶構造はない)。融解・凝固にともなう、昇温前の安定な構造である fcc のみではなく他の構造も出現したのは、(周期境界条件を設定したことが原因となっている可能性を完全には否定することができないが)、AB 界面の存在と、Lennard-Jones 型ポテンシャルで作られた完全な fcc および hcp 結晶の全ポテンシャルエネルギーがほぼ等しいことによるものと考えられる。また、以上の結果は、格子ミスマッチが大きく、非常に薄い積層膜からできている結晶の融解・凝固の際には、バルク本来の構造とは異なった結晶構造が実現される可能性のあることをも示している。

図 16 は、原子の初期座標と初期速度の設定に、図 15 の結果を与えたものとは異なった乱数の系列を用いた場合の最終凝固組織である。この場合には、A 結晶は、Z 軸方向に関して上下二つの部分に分かれる。これらの結晶は、お互いに (0001) 面が平行で Z 軸に関して約 45° 回転した状態の hcp 構造をとっており、約 1% の原子空孔を含んでいる。一般に、金属の融点直下の平行原子空孔濃度は  $10^{-4}$  程度であるので、この値は実際と較べて高すぎると考えられる。本シミュレーション実験において、冷却中にこのように大量

の原子空孔が生成したのは、周期境界条件を設定したことに起因している可能性が考えられる。

「初期状態の極微小な差異(格子定数の  $10^{-3}$  程度の変位と、最大で 1K 程度の運動エネルギー)によって、最終的な凝固組織が大きく変化する」という本シミュレーションの結果は、凝固初期過程においてカオスが介在していることを示唆している。

#### 4 結 言

本研究では、固液界面上で液相から固相の結晶核がどのように生成・成長していくのかを、単純な Lennard-Jones 型原子間ポテンシャルを用いた分子動力学法によるシミュレーション実験で調べた。その結果、

- ①凝固初期における結晶核の生成・消滅の繰り返し、
- ②結晶相の成長の際の周辺原子の協力的な挙動、
- ③極微小な初期条件の差異が、最終的な凝固組織の形態を大きく変える(カオス的な)現象、

の存在が認められた。これらの現象のうち、①は核生成・成長に関する古典理論から予測されていたものであるが、②③についてはこれまでの実験および理論からは発見・予測されていないものである。現在のところ、実物質を用いる実験によって②③を直接的に観測するのは困難である。しかし、このような現象が実際に起こり得るとすると、この過程を取り入れた新しい核生成・成長理論を展開する必要がある。

本研究では、周期境界条件のもとに、原子数の少ない系についてシミュレーション実験を行った。初期条件によっては、冷却中に大量の原子空孔が導入される場合があった。この結果が周期境界条件を設定したことによってもたらされたのか否かをはっきりさせるためには、(将来、計算機の CPU メモリーと演算速度に関する制約が大幅に緩和され、 $10^6$  程度の数の原子を含む系を扱うことができるようになった時に)、非周期境界条件下のシミュレーション実験を行うて確認する必要がある。

#### 参 考 文 献

- 1) Fine, M. E. : "Introduction to Phase Transformations in Condensed Systems", Macmillan Pub., (1964).
- 2) "Molecular-Dynamics Simulation of Statistical-Mechanical Systems", Eds. Cicotti, D. and Hoover, W. G., North-Holland (1986).
- 3) 物理定数表, 朝倉書店, (1978).
- 4) Woodcock, I. V. : Chem. Phys. Lett., 10 (1971), 257.
- 5) Abraham, F. F. : J. Vac. Sci. Technol., 2 (1984), 534.
- 6) 樋渡保秋: 固体物理, 17 (1982), 197.
- 7) Verlet, L. : Phys. Rev., 159 (1967), 98.
- 8) 楠 克之, 榎本正人, 小口多美夫: 金属材料技術研究所研究報告集14 (平成5年度版), 173.

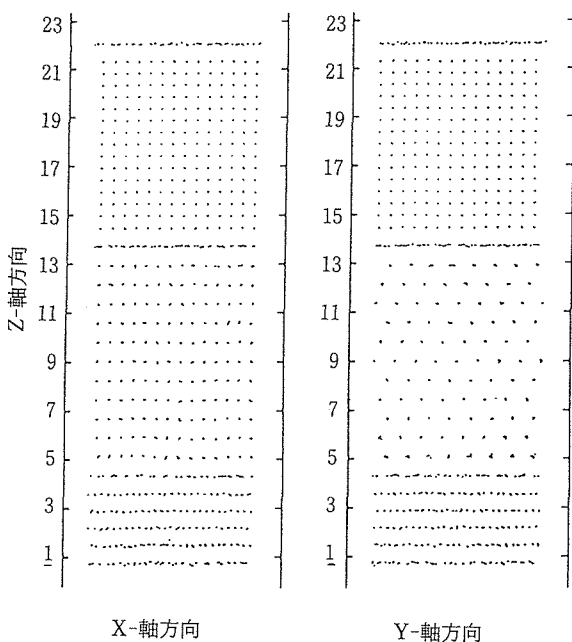


図 16 初期条件の設定に、異なった系列の乱数を用いた場合の最終凝固組織の X-Z および、Y-Z 面上への投影。

- 9) ランダウーリフシッツ：統計物理学(下), 岩波書店, (1970), 434.
- 10) Chalmers, B.: "Principles of Solidification", John Wiley & Sons, Inc., (1964), 150.
- 11) Finney, J. L.: proc. Roy. Soc., A319 (1970), 479, 495.
- 12) Steinhardt, P. J., Nelson, D. R. and Ronchetti, M.: Phys. Rev., B28 (1983), 784.
- 4) レナード・ジョーンズ液体の凝固, 楠 克之, 小口多美夫, 日本金属学会, 5.4.
- 5) レナード・ジョーンズ結晶の塑性変形, 楠 克之, 日本金属学会, 5.4.
- 6) 格子ミスマッチのある結晶界面での融解, 楠 克之, 日本材料科学会, 6.5.  
(誌上)

### 研究発表

(口頭)

- 1) 分子動力学法による粒界のアモルファス化のシミュレーションII, 楠 克之, 小口多美夫, 日本金属学会, 3.4.
- 2) レナード・ジョーンズ結晶の塑性変形中の組織変化とポテンシャル分布, 楠 克之, 石橋 清, 日本金属学会, 3.10.
- 3) 体膨張による結晶のアモルファス化, 楠 克之, 日本金属学会, 3.10.
- 1) Kusunoki, K.: "Molecular-Dynamics Study of Crystal-to-Amorphous Phase Transformation", Computer Aided Innovation of new Materials II, Elsevier Science Publishers (1993), 1463.
- 2) Tsumuraya, K., Ishibashi, K., and Kusunoki, K.: "Statistics of Voronoi polyhedra in a model silicon glass", Phys. Rev., B47 (1993), 8552.

# 固体の表面および界面の構造と物性に関する理論的研究

基盤研究

基礎物性研究部

小口多美夫\*, 佐々木泰造, 楠 克之

平成5年度

## 要 約

近年, Car-Parrinello 法に代表される第一原理分子動力学法および関連手法の発展により, いろいろな固体・表面系での構造の最適化および安定性の議論が可能となってきた。本研究では, 表面系などで種々の利点をもつ APW-Force 法を発展させるとともに, Cu(001)表面への Li 原子吸着を取り上げ, 原子に働く力の計算により最適構造の決定を行い, 吸着の様式等を理論的に調べた。その結果, hollow 位置に対して得られた層間距離や Li 吸着層の振動数は LEED 解析とコンシステントであることがわかった。また, atop 位置に対しては興味あるランプリングが見いだされ, Cs/Cu(111)系で観測されている atop 位置構造の安定性と深く関連していることが示された。

## 1 結 言

最近, 金属表面上へのアルカリ原子吸着に伴うさまざまな表面構造の変化が低エネルギー電子回折 (LEED) などの実験により報告されてきている。とくに, いくつかの系について元々の表面原子とアルカリ原子との置換が起こり, これが長周期的に規則相を形成していると考えられている。本研究では, Cu(001)表面への Li 原子吸着を取り上げ密度汎関数法に基づく全エネルギー, 原子に働く力の計算により最適構造の決定および構造の安定性の理解を試みる。

## 2 Li/Cu(001)吸着系の実験

Li/Cu(001)吸着系では, Tochiyama らの LEED の測定によって Cu 表面の温度および Li 原子被覆度によりさまざまな表面構造パターンが見つかった<sup>1)</sup>。低温(180K)では, 被覆度が0.5近傍で  $c(2 \times 2)$  構造をとり, それ以上の被覆度になると第二吸着層の形成が始まる。室温 (300K) になると低被覆度 (0.2-0.5) で  $2 \times 1$  構造, それ以上の被覆度では  $3 \times 3$  や  $4 \times 4$  の長周期構造が見られ, 表面の Cu 原子の一部が剥がれ残りの Cu 表面原子と Li とで表面において規則的な構造を形成しているものとみなされている。とくに,  $2 \times 1$  構造に対しては, Cu 原子が一つおきに [110] 方向に列状に抜け (missing row), その窪みに Li 原子が並んだ構造が提案されており, LEED 強度の解析では比較的良好一致を与えている。これら一連の吸着構造を理解するためには構造の安定性に関する電子論的な議論が重要であり, 他の電

子エネルギー損失分光, 角度分解型光電子分光, 走査トンネル顕微鏡 (STM) などの実験と併せて解析するには電子状態に関する知見を得ることが必要である。

ここでは, まず  $c(2 \times 2)$  構造を調べる。この  $c(2 \times 2)$  構造は, 比較的低温で現われる点, Cu 表面の原子が剥がれた様子が見受けられない点 ( $2 \times 1$  構造では剥がれた Cu 原子がステップに溜まったり, 島状に集まる様子が STM で観察されている。) から, Cu の平滑表面に Li 原子が  $c(2 \times 2)$  吸着構造を形成していると考えられる。その様な構造のうち対称性の高いものは, Li 原子が Cu 正方格子の hollow 位置, atop 位置, bridge 位置にある場合である (図 1)。下地を考慮すると, hollow, atop 位置が四回対称, bridge が二回対称であること, および LEED の解析が hollow, atop 位置に関してのみなされていることから, これら hollow, atop 位置での構造最適化を試みどちらの構造がエネルギー的に安定かを明らかにする。

## 3 APW-Force 計算法

表面のような系で構造を議論する場合, 一般に, 計算に含まれる原子数が多く, さらにそれらの配置に関して計算を繰り返す必要がある。Car-Parrinello 法に代表される第一原理分子動力学法および関連手法の発展により, これを効率よく実行することができつつあり, いろいろな固体・表面系での構造の最適化および安定性の議論が可能となってきた<sup>2)</sup>。この様な第一原理分子動力学計算ではこれまででもっぱら, 擬ポテンシャル法が用いられてきているが, 系に遷移金属元素や 2p 元素 (B-F) が含まれる場合は平面波基底関数の収束が悪く困難さを生じさせていた。最近,

\*現在: 広島大学

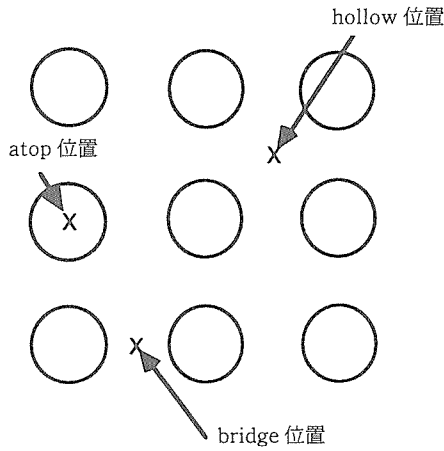


図1 Cu(001)平滑元面上の高対称位置

平面波基底関数の収束をよくする擬ポテンシャルの開発・改良がなされ、いくつかの応用例も見られる。一方、APW基底関数を用いた原子に働く力の計算法が提案され、基底関数展開の効率がよく、擬ポテンシャル法と同程度の精度で力が計算できることが示された。このAPW-Force法は、コア電子を含めた all-electron 法であり、表面系などで重要なコア準位の変化を直接知ることができる利点をもつ。ここでは、Soler-Williams による定式化<sup>3)</sup>に従ったが、他の研究者による定式化<sup>4)</sup>も力の表式に関しては等価である。

平面波基底の場合原子に働く力は Hellmann-Feynman 力  $F_{\alpha}^{HF}$  で与えられるが、APW 法のように原子に局在した軌道を含む力の表式に Pulay 力  $F_{\alpha}^P$  と呼ばれる項を加える必要が生じる。この項は、実際の計算で基底関数およびセルフコンシステンシーが完全でないことに起因する力である。

$$F_{\alpha} = F_{\alpha}^{HF} + F_{\alpha}^P \quad (1)$$

Pulay 力は波動関数  $\Psi_1$  の座標 ( $R_{\alpha}$ ) 微分により与えられる。

$$F_{\alpha}^P = -\sum_i \left[ \left\langle \frac{\delta \Psi_1}{\delta R_{\alpha}} \middle| H \middle| \Psi_1 \right\rangle + \left\langle \Psi_1 \middle| H \middle| \frac{\delta \Psi_1}{\delta R_{\alpha}} \right\rangle \right] \quad (2)$$

通常この Pulay 力の計算は多くの計算を必要とするが、APW 法の場合原子変位に伴い原子様関数は変化しない frozen-augmentation 近似 (FAA) を用いると(2)式に現われる波動関数の座標微分は単純に APW 基底関数の構造因子に含まれる位相の微分となり、

$$\left\langle \frac{\delta \phi_{k+G}^{APW}}{\delta R_{\alpha}} \middle| H \middle| \Psi_1 \right\rangle = i(k+G) \left\langle \phi_{k+G}^{APW} \middle| H \middle| \Psi_1 \right\rangle \quad (3)$$

簡単に見積もることができる。FAA の妥当性に関しては、Yu ら<sup>4)</sup>により議論されている。

原子に働く力が求められると、原理的には分子動力学計算に発展させることが可能であるが、ここで取り扱う表面吸着系では原子の座標に関する自由度が比較的小さいので、

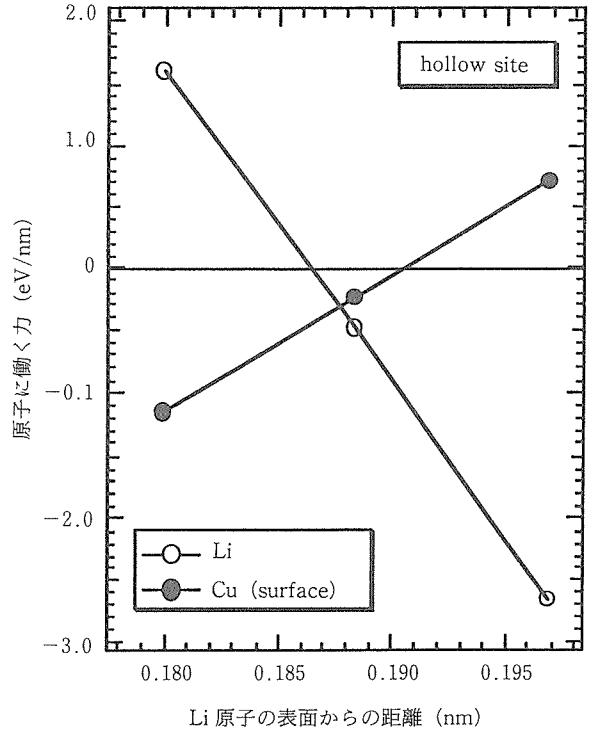


図2 Li/Cu(001)c(2×2)構造に対する hollow 配置での Li と表面 Cu に働く力。Cu 原子の緩和のない場合で、Li 原子の表面 Cu 層からの高さの関数として示してある。

いくつかの座標配置に対して力を求め平衡位置からの変位で力をフィットする。

$$F_{\alpha i} = -\sum_{\beta j} \frac{\partial^2 E}{\partial R_{\alpha i} \partial R_{\beta j}} \Delta R_{\beta j} + O(\Delta R^2) \quad (4)$$

このフィットから、力の定数  $\frac{\partial^2 E}{\partial R_{\alpha i} \partial R_{\beta j}}$  が得られ、

dynamical 行列

$$D_{\alpha i, \beta j} = (R_{\alpha} M_{\beta})^{-1/2} \frac{\partial^2 E}{\partial R_{\alpha i} \partial R_{\beta j}} \quad (5)$$

を対角化することにより、この変位に関する格子振動モードを知ることができる。

対象とする Li/Cu(001) に対するモデル系として、fcc Cu の(001)面積層からなる薄膜が真空層をはさんで繰り返される周期的スラブ模型を仮定する。Cu の層厚を初めに三層仮定し、順次それより厚い層でチェックする。

## 4 結果

### hollow 位置

この配置に関してバルクと同じ理想位置の Cu 表面に Li を近づけていったときの Li と表面 Cu に働く z 方向の力を図2に示す。この系では、変位が0.01nm 程度の範囲について

てよい近似で(4)式の変位の二次以降を無視してよいことがわかる。Li 原子が表面層から0.196nm の時、Li は表面方向に強く引かれる。一方、表面 Cu 原子は Li にわずかに引かれ両者は近づこうとしている。Li 原子に働く力が零のところでは、表面 Cu に働く力はたいへん小さくなり、理想位置からほとんど緩和しないことがわかる。実際、力が完全に零になる位置は、Li-表面 Cu 層間距離  $d_{\text{Li-Cu}}=0.187\text{nm}$  (Li-表面 Cu 原子間距離は0.257nm)、表面-第二 Cu 層間距離の緩和  $\Delta d_{12}=-0.4\%$  (負符号は収縮を表わす) であり、LEED 解析<sup>1)</sup>による  $1.96\text{A}\pm 0.08\text{A}$ ,  $0.0\%\pm 2.2\%$  と定量的にも一致する。これは、 $c(2\times 2)$  構造がこの hollow 位置であることを強く支持する。

表面に垂直方向の変位に関して求めた格子振動数を表1に示す。dynamical 行列の固有ベクトルより、9.6THz のモードは Li 原子の変位に、4.5THz のモードは表面 Cu 原子の変位に強く分かれていることがわかる。9.6THz (460K) はバルクの Li でのデバイ温度316K よりかなり高い。LEED の解析では Li 吸着層のデバイ温度を480K に設定することにより LEED 強度をよく再現しており、この点からも、 $c(2\times 2)$  構造が hollow 位置であることとつじつまが合う。

最適化された構造のまま Cu 薄膜を5層に増やすことにより Cu 層厚の収束を調べた。この時、第二層と第三層の層間隔はバルクでの値に仮定した。その結果は原子に働く力は最大で580meV/nm となり、これによる緩和は高々0.5%程度であると予想される。これは、hollow 位置では Li 吸着によりほとんど緩和のない、バルクと同じ層間距離が Cu 薄膜に対して実現されているからである。

#### atop 位置

この配置でも同様の最適化を行った結果は、Cu が3層のモデルに対してセル当たり0.54eV 全エネルギーが高くなった。従って、低温では atop 位置は実現しないと結論できる。最適構造における Li-表面 Cu 層間の距離 (Li-表面 Cu 原子間距離に等しい) は  $d_{\text{Li-Cu}}=0.219\text{nm}$  であり、hollow 位置の時よりかなり近い。これは Li の最近接 Cu 原子数の違いから定性的に理解される。この原子間距離が近いことに関連して、この配置での Li 原子の変位に関わるモードの振動数はたいへん高くなっている (表)。

この配置で興味あることは、表面 Cu 原子層が大きなランプリングを示すことである。Li 原子が乗っている Cu 原子

は、乗っていない Cu 原子に対してバルク方向に0.02nm も沈み込んでいる。このランプリングが起こる事実、Cu(111) 面で Cs 原子を吸着させたときに atop 位置が実現されていることを以下のように定性的に説明する。ここでの結果および traditional な理解では、アルカリ原子は最近接原子数になるべく多くなるような位置をとると期待される。したがって、Cs/Cu(111)系で atop 位置が実現されていることは相反する。しかしながら、上で得られたようなランプリングを許すと吸着原子が大きな場合には近隣原子とも結合し、ランプリングによる弾性的なエネルギー損失を上回るエネルギー利得があってもよいと考えられる。

## 5 まとめ

本研究では、Li が吸着した Cu(001) 表面における  $c(2\times 2)$  構造に関して、hollow 位置と atop 位置を仮定し、APW-Force 法を用いて構造の最適化を試みた。全エネルギーの比較では hollow 位置の方が安定である。また、hollow 位置に対して得られた層間距離や Li 吸着層の振動数は LEED 解析とコンシステントである。atop 位置に対しては興味あるランプリングが見受けられ、Cs/Cu(111)系で観測されている atop 位置構造の安定性の定性的な理解と深く関連していることが示された。

## 参考文献

- 1) Tochiara, H. and Mizuno, S. : Surf. Sci. 287/288 (1993) 423 ; Mizuno, S., Tochiara, H. and Kawamura, T. *ibid.* 292 (1993) L811 ; Mizuno, S., Tochiara, H. and Kawamura, T. : *ibid.* 293 (1993), 239.
- 2) Oguchi, T. and Sasaki, T. : Prog. Theor. Phys. Suppl. 103 (1991), 97.
- 3) Soler, J. M. and Williams, A.R. : Phys. Rev. B40 (1989), 1560.
- 4) Yu, R., Singh, D. and Krakauer, H. : Phys. Rev. B43 (1991), 6411.

## 研究発表

(口頭)

- 1) 銅表面上のアルカリ原子吸着, 小口多美夫, 浜田典明, 日本物理学会, H5.9.

表 Li/Cu(001)系における  $A_{1g}$  格子振動モード

	振動数 (THz)	振動数 (K)	振幅の局左位置
hollow 位置	9.6	460	Li
	4.5	220	表面 Cu
atop 位置	12.9	620	Li
	4.7	230	表面 Cu (Li 直下)
	4.1	200	表面 Cu

# X線光電子回折法(XPD)を利用した酸化物の部分状態密度(PDOS)観測法の研究

基盤研究  
基礎物性研究部  
下田正彦  
平成5年度

## 要 約

X線光電子回折像(XPD image)の情報をもとに、酸化物高温超伝導体  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$  の価電子帯の部分状態密度(PDOS)の観測を試みたところ、フェルミ面(FS)近傍の状態は、ほとんどCu-O面に存在していることが判った。紫外光励起による光電子像の観測では、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$  のFSをブリリアンゾーン全域にわたって観測することに初めて成功した。逆格子空間にみられる  $c(2 \times 2)$  構造から、Cuの磁気モーメントが反強磁性的な秩序をもっていることがわかった。また、Bi-O面に由来するFSは観測されず、PDOSの観測結果と一致した。

## 1 緒 言

X線光電子回折(XPD=X-ray Photoelectron Diffraction)は、表面近傍での構造解析の手段である<sup>1)</sup>。実験的には、一定エネルギーのX線の照射で励起された光電子のうち、弾性散乱をうけて表面から飛び出したものに注目し、その強度を飛び出す方向の関数として観測する。強度の方向依存性は、波としての光電子が、ある原子(emitter)から放出されて表面から出ていくまでに、周辺の様々な原子のポテンシャルで散乱され、それらの散乱波が互いに干渉することで生じる。この干渉パターン(XPD像)を解析することで、emitterの周囲の原子配置に関する情報が得られる。その特徴は、(1)光電子の運動エネルギーが元素の種類で異なるので、特定の種類の元素からの光電子を選び出すことによって、その元素の周りの構造を調べることができる、(2)光電子の脱出深度が、数〜数十Åなので、表面の構造に敏感、(3)他の多くの表面構造の観測手段では、最表面の構造しか判らないが、第2層以下の情報も得られる、などである<sup>1)</sup>。

このように、XPDはもっぱら構造解析の1手段としてみなされてきたが、最近、XPD像のもたらす情報を利用して、飛び出し方向の異なる光電子のエネルギー分布曲線(EDC: Energy Density Curve)を比べることから、物質の価電子帯や伝導帯の部分状態密度(PDOS: Partial Density of States)を求める方法が開発された<sup>2)</sup>。価電子帯や伝導帯は物質の性質に大きく関る部分なので、光電子分光では最も重要な観測対象である。しかし、複数の元素からなる物質では、通常それぞれの構成元素からの寄与が重複しており、これまでは別個に測定された光電子の励起断面積のデータ

を用いるなど、間接的な手段でしか各成分を分離できなかった。本法は、原理的には他のいかなる測定結果を用いることなく、独立にPDOSが得られるのが特徴である。ただ、これまでに数例しか試みられておらず、特に酸化物については例がない。絶縁体から金属的なものや超伝導を示すものまで、様々なものが存在する酸化物では、それらの価電子帯や伝導電子帯のPDOSを求めて比較することの意義は大きい。しかし、一般にXPD像が観測できるような清浄な酸化物の単結晶表面を得ることが難しい。そこで本研究では、酸化物としては唯一明瞭なXPD像が得られたビスマス系酸化物超伝導体  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ <sup>3)</sup> を対象に本法を試みた。

次に、同じビスマス系酸化物超伝導体におけるフェルミ面(FS: Fermi Surface)観測の実験<sup>4)</sup>について報告する。これは、XPDにおけるX線のかわりに、紫外領域の光を用いて光電子像を観測することでバンド構造を調べようと言うものである。本質的には、いわゆる角度分解型の紫外線光電子分光(ARUPS: Angle Resolved Ultra-violet Photoelectron Spectroscopy)と同じであるが、実験方法が異なる。すなわち、ARUPSでは、いくつかの選択した角度でEDCを取り、これらを見比べてピークの角度依存を調べるが、本法では、特定のエネルギーに検出器を設定し、角度掃引を測定可能なあらゆる角度の範囲で行うことで、一気にそのエネルギーでのバンド構造を描く。 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$  の超伝導発現機構を解明する上で、その常伝導状態と超伝導状態のバンド構造を正確に知ることは大変重要である。とくに超伝導状態でのバンドギャップの対称性を知ることが研究上急務とされており、角度分解光電子分光に期待が寄せられている。ここでは、室温、すなわち常伝導状態

の観測結果を報告する。超伝導状態の観測は、現在準備中である。

## 2 Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8+x</sub>のPDOS観測の試み

### 2.1 原理

A. Stuckらによって考案された方法は次の通りである<sup>2)</sup>。まず、A, B 2種類の元素からなる物質を考える。この物質のX線光電子スペクトルにおいて、A, Bの元素の内殻電子に由来するピークが、互いに重なることなく観測されるとすると、それぞれのスペクトルは、

$$I_i^{core}(\theta, \phi, E) = I_0 g_i^{core}(\theta, \phi) \sigma_i^{core} \delta(E - E_i^{core}) \quad (1)$$

( $i = A, B$ )

と表すことができる。一方、価電子帯のスペクトルはA, B両元素からの寄与があるので、

$$I^{vb}(\theta, \phi, E) = I_0 g_A^{vb}(\theta, \phi) \sigma_A^{vb} \frac{\rho_A^{vb}(E)}{n_A^{vb}} + I_0 g_B^{vb}(\theta, \phi) \sigma_B^{vb} \frac{\rho_B^{vb}(E)}{n_B^{vb}} \quad (2)$$

となる。ここで、 $I_0$ : 入射光の強度,  $g(\theta, \phi)$ : 角度依存部分(XPDを含む),  $\sigma$ : 光電子励起の全断面積,  $\rho(E)$ : PDOS,  $n$ : 価電子の数(unit cell 当たり), である。内殻電子のXPD像は、各ピークの積分強度の角度依存性であるから、式(1)より、

$$S_i^{core}(\theta, \phi) = \int I_i(\theta, \phi, E) dE$$

$$= I_0 g_i^{core}(\theta, \phi) \sigma_i^{core} \quad (3)$$

( $i = A \text{ or } B$ )

と書ける。そこでもし

$$g_i^{vb}(\theta, \phi) = g_i^{core}(\theta, \phi) \quad (4)$$

なら

$$g_i^{vb}(\theta, \phi) = g_i^{core}(\theta, \phi)$$

$$= \frac{S_i^{core}(\theta, \phi)}{I_0 \sigma_i^{core}} \quad (5)$$

この関係式を用いると、式(2)および、その積分として表される価電子帯のXPD像は、それぞれ次のようになる。

$$I^{vb}(\theta, \phi, E) =$$

$$S_A^{core}(\theta, \phi) \frac{\sigma_A^{vb}}{\sigma_A^{core}} \frac{\rho_A(E)}{n_A} + S_B^{core}(\theta, \phi) \frac{\sigma_B^{vb}}{\sigma_B^{core}} \frac{\rho_B(E)}{n_B} \quad (6)$$

$$S^{vb}(\theta, \phi) = \int I^{vb}(\theta, \phi, E) dE$$

$$= S_A^{core}(\theta, \phi) \frac{\sigma_A^{vb}}{\sigma_A^{core}} + S_B^{core}(\theta, \phi) \frac{\sigma_B^{vb}}{\sigma_B^{core}} \quad (7)$$

そこで、独立な2つの方向のデータから、(7)式よりA, Bそれぞれの元素の内殻電子と価電子の光電子励起全断面積の比  $\sigma_A^{vb}/\sigma_A^{core}$  と  $\sigma_B^{vb}/\sigma_B^{core}$  が求まり、この値を用いて、(6)式から同様に2方向のデータを使って、PDOS,  $\rho_A(E)$  と  $\rho_B(E)$  がえられる。この方法のポイントは式(4)が正しいかどうかであるが、実験で調べられた限りでは成立することが知られている<sup>5)</sup>。

### 2.2 実験

実験には、VG社のESCALAB MarkIIをXPD実験用に改良したものを用いた。真空度は、 $2 \times 10^{-11}$  mbarであった。Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8+x</sub>単結晶の清浄表面は、両面テープを用いて真空容器内でへき開することで得た。この表面では、明瞭なLEEDパターンが観測され、数週間にわたる実験の前後で変化はなかった。また、極めて明瞭なXPDパターンがすべての構成元素について観測できた<sup>3)</sup>。そこで、このデータから適当な角度を選びだし、それらの角度で、価電子帯スペクトルと価電子帯に近い内殻電子スペクトル(Bi 4f, Cu 3s)を測定した。測定は数日に及ぶので、機器のドリフトの影響を少なくするため、3つのスペクトルを循環的にくり返し観測し積算した。ここでは、Cu 3sとBi 4fのスペクトルを用いて、Cu-O及びBi-Oに由来する2成分に分離することを試みた。

### 2.3 結果と考察

2.1で述べた手続きで得られた結果を図1に示す。本来、価電子帯は5種類の元素からの寄与があるので、それぞれの元素からの寄与を分離するには、少なくとも5つの角度での観測が必要であり、5階の連立方程式を解かねばならない。つまり、図1の曲線は、CuとBiのPDOSを表しているわけではない。また、共鳴光電子分光等の実験で、FS直下の状態は、O2p的な性格を持っていることが判っている。従って、これらの曲線は、CuのPDOSに加えて、OのPDOSのうちCuに関係している部分を表していると考えられる。なお、SrやCaは完全にイオンのため、最外殻のs電子はないと考えられるので、FSと10~20eVの間には状態を持たないと考えて差し支えない。バンド計算等も、FS近傍の状態は、Cu-O面とBi-O面に由来することを示している。以上の点を考慮すると、図1から、(1)FSを構成している状態は、Cu-O面にある、(2)FSから10eVまでの状態もほとんど、Cu-O面上にあり、Bi-O面からの寄与は小さい、ということが言える。

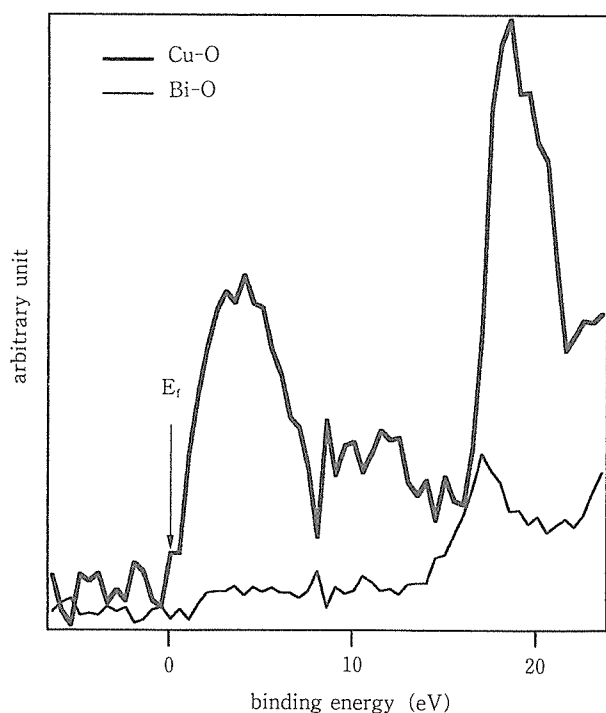


図1 A. Stuck らの方法<sup>2)</sup>を用いて、Cu-OとBi-Oに関係する成分に分解した、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ の価電子帯のXPSスペクトル。

### 3 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ のFSの観測

#### 3.1 原理

光電子の飛び出し角度依存性は、励起光がX線領域のエネルギー(数百eV以上)のときは、emitter原子の周囲の原子配置を反映しているが、紫外線領域(数十eV以下)では、バンド分散によって決まる。光電子が物質内部から真空中へ飛び出すとき、表面に対して平行な運動量 $q_{\parallel}$ は保存されるので、運動エネルギー $E$ と飛び出し方向から物質内部での運動量の表面に平行な成分 $k_{\parallel}$ が求められる。 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ のような2次元性の強い物質では、表面に垂直な方向にはバンド分散はほとんどなく、従って $E$ の $k_{\parallel}$ 依存性がわかれば、バンド構造が描けることになる。

従来のARUPSでは、いくつかの角度( $\theta$ ,  $\psi$ )を選んで、それぞれの角度で広い範囲にわたってEDCを観測し、それらを互いに比較してピークの位置が角度とともにどのような移動していくかを調べていた。FSの形は、ピークがフェルミエネルギーを通過するときの角度から $k_{\parallel}$ を求めて逆格子空間上に描くことで得られる。

ここで用いた方法は、角度を掃引しながらEDCの狭い範囲(ウィンドウ)での積分強度を逐次記録していくものである。このウィンドウの位置をフェルミエネルギーの位置にとることで、簡単にフェルミエネルギーをもつ電子の $k_{\parallel}$ 空間での分布、すなわちFSが描くことができる。この方法の

長所はブリルアンゾーン全体を望みの密度で均等に観測するのが容易で、小さなピークも見逃しにくい点である。

#### 3.2 実験と結果

装置、試料については、2.2で述べたとおりである。図2(a)は、励起光源にHeI(21.2eV)を用い、光電子の取込角を $1^\circ$ 、エネルギーの分解能を30-40meV、フェルミエネルギー上のウィンドウ幅を10meV、に設定して観測した光電子分布をグレースケールで表示したものである。図2(b)は、図2(a)をより見易くするように、強度の大きいところ、すなわちFSを抜き出し、逆格子空間上の主な対称点を記入したものである。これから明らかなように、図2(a)の線は、かなり明るい線とやや暗い線の2組みに分けることができ、それらは互いにベクトル $\Gamma X$ 、あるいは $\Gamma Y$ だけずらすことで重ね合わせることができる。このことは、図2(c)に示すように拡張ゾーン形式で明るい部分を描き、それを $\Gamma Y$ ずらしたもの(鎖線)をそれ自身に重ね合わせると、図2(b)を再現することから明らかである。これは、対称性の言葉で言えば、 $c(2 \times 2)$ の超格子構造を持つことを意味する。比較のために、図2(d)にMassidaらによるバンド計算の結果<sup>6)</sup>を示す。明らかに、 $\Gamma$ 点と $\Gamma X$ 、あるいは $\Gamma Y$ 方向のFSまでの距離やその周辺でのFSの形は、理論と実験で良く一致している。一方、M点近傍の様子は両者で異なる。また、 $\Gamma$ 点やZ点の付近に観測された弱い線は、計算では得られていないうえ、4回対称ではなく2回対称になっている。

#### 3.3 考察

観測された2回対称性は、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ がほとんど正方晶であるが、格子定数 $a$ と $b$ がほんのわずかに異なること、及び、 $b$ 軸方向に沿って非整合な変調(incommensurate modulation)構造<sup>7)</sup>が存在することに関係していると考えられる。しかしBi 4fやSr 3dのXPD像<sup>3)</sup>で見られるほど2回対称性が顕著でないのは、FSに関係する電子は、ほとんどCu-O面に存在しているからである。すなわち、X線回折や中性子線回折から知られているように、Cu-O面での変調はBi-O面やSr-O面に比べ小さく<sup>7)</sup>、また、Cu 2pのXPD像は、Bi 4fやSr 3dに比べより4回対称に近い<sup>3)</sup>。

一方、逆格子空間の $c(2 \times 2)$ の超格子構造は、これに対応するような実空間でのバルクの構造の変化や表面原子の再配列から生じ得る。しかし、これまでにこのようなことを示すような観測はなく、構造変化によるものとは考えにくい。他の可能性として、Cuの磁気モーメントが反強磁性的に配列していると考えられる。実際、LSCOやYBCOでは、中性子散乱実験によって反強磁性秩序の存在が観測されている。

バンド計算からは、M点付近にBi-Oに由来するFS(電子ポケット)が予想されていた。実験でも、同じ領域にFSが見られるが、これは図2(c)から明らかなように、単にCu-O面上の電子に由来するFSの異なる部分が重なっただけである。すなわち、Bi-Oに由来するFSは全く観測されな

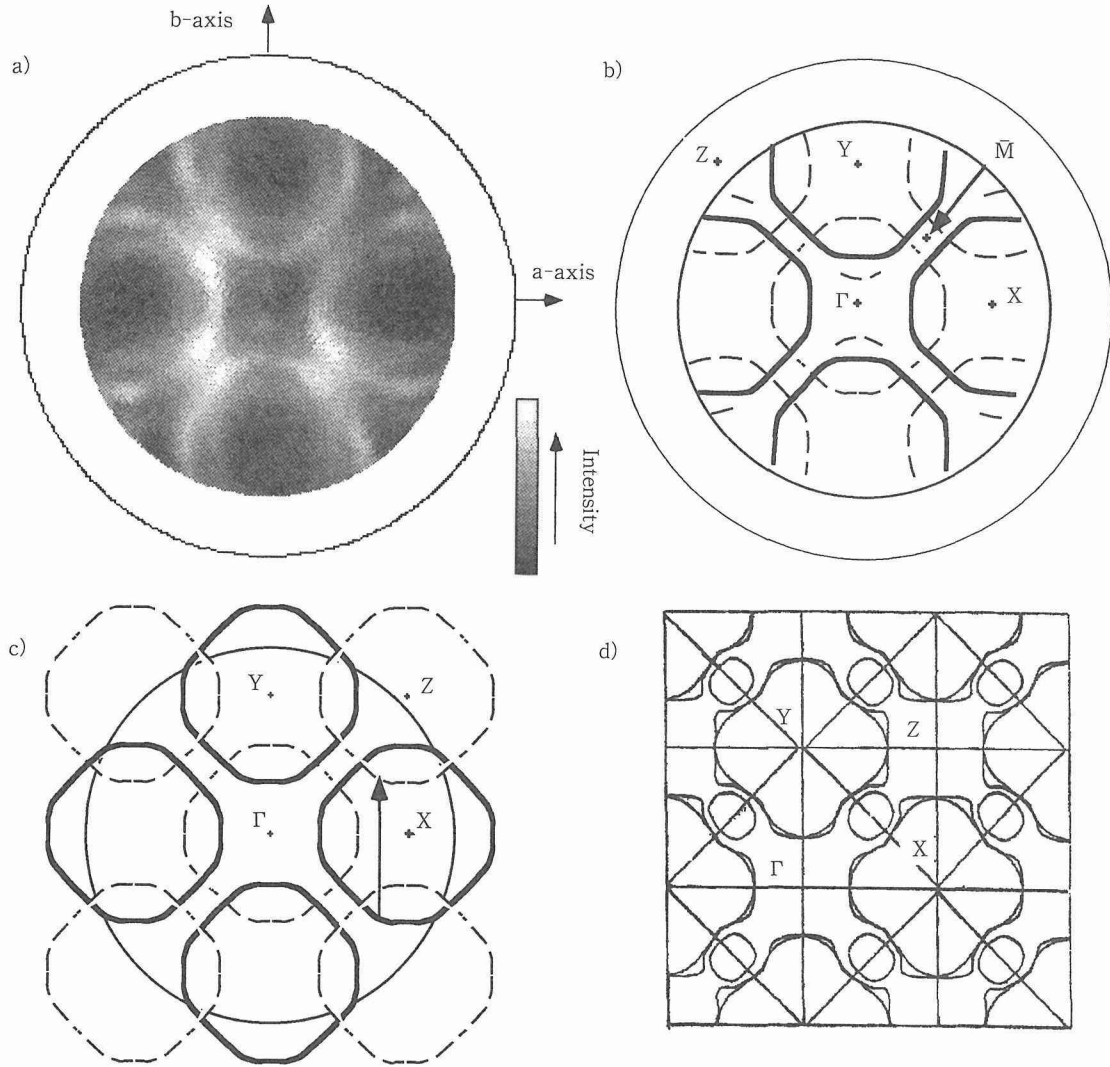


図2 (a)  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$  の HeI (21.2eV) 照射による光電子像。2次元逆格子空間における電子の分布図になるように表示した。観測のウィンドウ幅は10meV でフェルミエネルギーの位置に設定した。外側の円は表面に平行な方向に対応する。(b)図(a)の明るい(光電子強度の大きい)部分の概略図。実線はより明るい部分、破線はやや暗い部分を表す。逆格子空間の主な対称点の位置も示す。(c)拡張ゾーン形式で表示し明るい部分(実線)。それをベクトル  $\Gamma Y$  だけ平行移動したもの(鎖線)を重ね合わせた。(d)バンド計算<sup>5)</sup>で得られたフェルミ面の形。

った。このことは、PDOS 観測実験の結果と一致している。

#### 4 結 言

XPD 像の情報をもとに価電子帯の PDOS の観測を試みたところ、フェルミ面(FS)近傍の状態は、ほとんど Cu-O 面に存在していることが判った。紫外光励起による光電子像の観測では、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$  の FS をプリアゾーン全域にわたって観測することに初めて成功した。逆格子空間にみられる  $c(2 \times 2)$  構造から、Cu の磁気モーメントが反強磁性的な秩序をもっていることがわかった。

#### 参 考 文 献

- 1) C. S. Fadley, in: Synchrotron Radiation Research: Advances in Surface Science, ed. R. Z. Bachrach (Plenum, New York, 1989).
- 2) A. Stuck, J. Osterwalder, T. Greber, S. Hüfner and L. Schlapbach, Phys. Rev. Lett. 65 (1990), 3029.
- 3) M. Shimoda, T. Greber, J. Osterwalder and L. Schlapbach, Physica C196 (1992), 236.
- 4) P. Aebi, J. Osterwalder, P. Schwaller, L. Schlapbach, M. Shimoda, T. Mochiku and K. Kadowaki, Phys. Rev. Lett. 72 (1994), 2757.
- 5) J. Osterwalder, T. Greber, S. Hüfner and L. Schlap-

- bach, Phys. Rev. Lett. 64 (1990), 2683.
- 6) S. Massida, Jaejun Yu, and A. J. Freeman, Physica (Amsterdam), 158C (1988), 251.
- 7) A. Yamamoto, M. Onoda, E. Takayama-Muromachi, F. Izumi, T. Ishigaki and H. Asano, Phys. Rev. B42 (1990), 4228.

# 金属酸化皮膜の水素侵入に対する無障害化に関する研究

基盤研究

機能特性研究部

天野宗幸, 西村 睦, 古牧政雄

平成3年度～5年度

## 要 約

これまでに開発した V-15at%Ni 基水素分離用合金及び V の膜に Pd を被覆する際に界面に残存する酸化皮膜の水素透過に及ぼす影響を調べ、その影響を取り除くことを試みた。残留酸化皮膜による影響は473K 以下での水素のトラッピング現象として現れるので、その現象を改善することを目指した。有効な方法としては Pd 被覆処理の前に、試料よりも酸化傾向が強い La, Y 等を蒸着し、残存している酸化皮膜と反応させることにより水素透過度が増大するように改質する方法であった。この方法は V-15at%Ni 基合金膜には有効であったが、V 膜の水素透過度の増大には有効ではなかった。これは水素透過時には V の大きな水素固溶度の平衡値に達しないことが主な原因であると考察した。また、通常の Pd 被覆の後に圧延する方法も試み、圧延により真の値に近い水素拡散係数が time-lag 法により求められることを明らかにした。

## 1 緒 言

水素分離用合金膜としては Pd-Ag 基合金膜が既に開発されているが、著者らはこれまでの研究で V に Ni<sup>1)</sup>、Co<sup>2)</sup>あるいは Mo<sup>3)</sup>を10～30at%の範囲内で適量添加すれば水素脆性が改善され、しかも既存の水素分離膜よりも大きな水素透過度が得られることを見いだした。これらの合金の大きな特徴は Pd-Ag 基合金よりも水素の拡散係数が大きく、また水素に対してより発熱的であるため、低温における水素の固溶度が大きいことである。水素透過度は水素拡散係数と水素固溶係数の積であるから、Pd-Ag 基合金に比較して温度の低下に伴う水素透過度の減少が少なく、逆温度依存性も認められる。

上記したように著者らが見いだした合金は水素分離膜として優れた特性を持っているが、貴金属ではないので使用するためには Pd 被覆が必要であり、また不純物による影響を軽減する必要がある。水素透過に及ぼす不純物の影響に関しては合金膜内部と表面の問題に大きく分けることができる。不純物の影響は水素透過試験の際に、水素のトラッピング現象として観察することができる。この現象は473K 以下の低温において顕著に現れる<sup>2)</sup>。

まず、合金内部の不純物の影響について、水素脆性を改善するために添加する元素も大きな意味では不純物であるが、このために水素拡散係数が小さくなるのはやむをえない。これは合金元素が水素の侵入サイトをブロックすることに起因している<sup>3)</sup>。

一方、酸素、窒素あるいは炭素のような侵入型不純物は水素の拡散に大きな影響を与えるが、この影響は合金溶製

中に Zr, Ti, Y 等の酸化剤を適量添加することによりかなり取り除くことができる<sup>4)</sup>。この研究で明らかになったことは、合金膜中の侵入型不純物の影響は673K のような温度においても水素透過の障害になることであり、これは水素の侵入型位置の一部を占有するためであると考察した。また、脱酸剤を添加しても473K 以下の水素のトラッピング現象は改善されないことから、合金膜中に固溶している侵入型不純物はその現象に大きな寄与をしておらず、むしろ表面の影響が473k 以下のような温度範囲において大きくなることが明らかとなった<sup>7)</sup>。

Va 金属および合金において水素透過に及ぼす表面の影響はこれまで重要な問題として認識され、多くの研究がなされてきたが解明されていない問題が多い。特に、水素透過法で Va 金属中の水素拡散係数を測定すると Pd 被覆した場合も含めて、NMR, ゴルスキー効果、中性子擬弾性散乱等で測定される値<sup>8)</sup>よりも通常小さくなり、その傾向は低温になるほど顕著になる。この主な原因は一般に表面の酸化皮膜に帰せられているが、Nb に関しては酸化皮膜が無い場合でも表面下に深い結合井戸が存在するため水素をトラップする、いわゆる表面における自己トラッピング効果<sup>9)10)</sup>があることが報告されている。

本研究においては、これまでに水素分離膜用合金として探索してきた合金の中で最も有望と思われる V-15at%Ni 基合金の水素透過に及ぼす酸化皮膜の影響を取り除くことを試みた。その方法としては Pd 被膜下に残存する緻密な酸化皮膜を Pd 被覆処理前に Y, La 等を蒸着して水素が透過しやすい酸化皮膜に改質する方法および通常の Pd 被覆をした後に軽度な圧延をする方法を試みた。特に前者の方法では

合金膜において473K 以下で観測される水素のトラッピング現象が大きく改善された。V 膜についても上記と同様な方法を試みて水素透過特性の改善を試みた結果、合金膜に見られたような低温における水素透過度の改善効果は認められなかったが、time-lag 法によって求めた水素の拡散係数は真の値に近かった。

## 2 実験方法

実験に使用した素材は、純度が99.7mass%のV, 99.8 mass%のNb, 99.97mass%のNiであった。V及びV-Ni 基合金の溶解はAr 雰囲気中のアーク溶解法で行った。溶製した各ボタンインゴットから2mm 厚の板を切り出した後、1mm 厚まで冷間圧延した。各板から12mm 径のディスクを切り出した。それらのディスクを $10^{-4}$ Pa の真空中1573K で3.6ks 加熱した後Ar を吹き付けて急冷した。それらのディスクをエメリー紙およびアルミナパウダーを用いて研磨した後、化学研磨して水素透過試験用出発試料とした。主に使用したV-Ni 基合金ディスクはV-15at%Ni 合金のディスクであった。

ディスクの両面にLa, Y, Ce等を蒸着させた後、Pdを蒸着して試料とした。これらはイオンポンプ、チタンゲッターポンプ等を内蔵した高真空容器中3連装の電子銃式蒸着装置を使用して蒸着した。膜厚は水晶を用いた膜厚計で測定した。

水素透過試験はすでに報告している装置を使用し<sup>11)</sup>、323~723K の温度範囲で測定した。使用した水素は7nineの純度のものを使用した。また、水素透過試験と同様の処理をした試料のAuger 分光分析を行った。

## 3 結果

### 3.1 V-15at%Ni 基合金の水素透過試験

図1は溶製時に脱酸の目的でTiを0.05at%添加したV-15at%Ni 基合金膜の表面被覆処理の相違による水素透過特性を示している。Pdの結果も比較のために示している。合金膜の場合はいずれも最終的にPdを約100nm 被覆しているが、Pd被覆だけのものとその前にArスパッターしたもの及び約7nm のLaを蒸着したものとを測定した結果である。

合金試料の水素透過度はPdのそれより大きな値を示しているが、温度の低下に伴い急激に減少するいわゆる水素のトラッピング現象が見られる。しかし、それが顕著になる温度は試料によって異なっている。Pd被覆前にLaを蒸着させた試料においては、高温における水素透過度が最も小さいが、その値を約373Kまで維持している点が大きな特徴である。これに関しては後で詳しく述べる。一方、Arスパッターした試料は473K 近傍から水素透過度の減少が見られる。この原因としては、Arスパッターによる表面層の損傷あるいはスパッター後のPd被覆までの酸化が考えられるがいずれが主な原因かは現在のところ明らかではない。

以上のように、水素のトラッピング現象は溶製時に脱酸処理をしても観察され、表面処理によって大きく変化することから、この現象は主に表面の状態に依存していると考えられる。

図2は図1で示した各試料及びPdの水素拡散係数を示している。合金試料の水素拡散係数は約473K 以上ではPdのそれに比較して大きいですが、温度の逆数に対して直線的でない

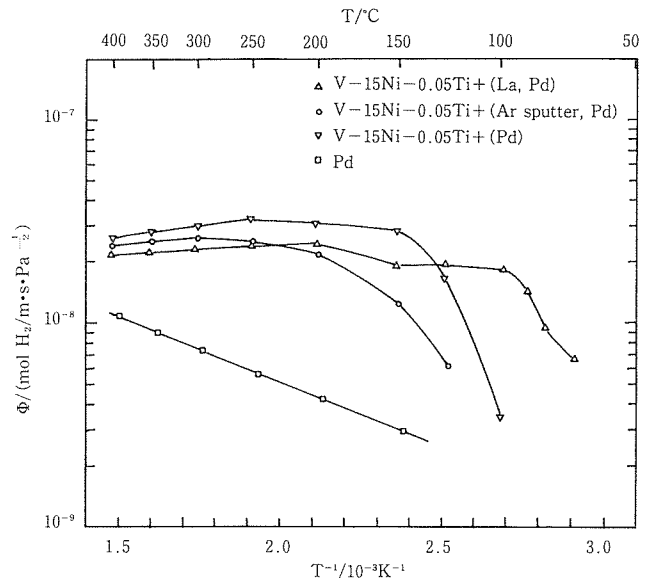


図1 V-15at%Ni-0.05at%Ti合金膜にPd蒸着した試料及びPd蒸着する前にLaを蒸着あるいはArスパッターした試料の水素透過度の温度依存性。Pd膜のデータ<sup>11)</sup>も比較のために示している。

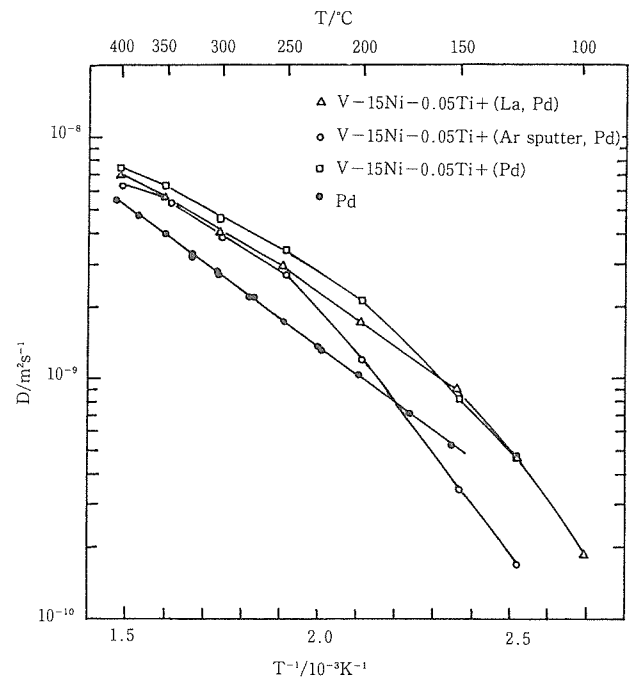


図2 図1に示した試料の水素拡散係数の温度依存性

い。La を蒸着した水素拡散係数の温度の低下に伴う減少度が他の合金のそれに比較して最も小さい。Ar スパッタ処理をした試料の水素拡散係数は約523K 以下の温度で急激に減少している。

図3はV-15at%Ni-0.05at%Ti合金についてPdを蒸着する前にLaを蒸着した試料としない試料の水素固溶度係数Sを図1で示した水素透過度 $\Phi$ と図2に示した拡散係数Dから $S=\Phi/D$ の関係を用いて計算した結果を示している。水素の固溶度係数が温度の逆数に対して直線性からずれる温度以下では表面反応の律速が顕著になっていることを示唆していると考えられる。この結果からLaを蒸着した試料においては373K近傍まで表面反応が見かけ上の平衡を保っていることが分かる。

図4は溶製時に脱酸処理をしていないV-15at%Ni合金試料に約100nmのPdを蒸着する前にLa, Y, Ce, Ti及びLaNi<sub>5</sub>を約6nm蒸着した場合の水素透過度の温度変化を示している。比較のためにPd蒸着のみの試料及びPdの結果も示している。この結果は各蒸着金属の蒸着厚さの最適値を決めた上で調べた結果でないので蒸着金属の選定はできないが、Laを蒸着した試料が約400Kまでは明確な水素のトラッピング現象を示しておらず、この条件下では最も優れた水素透過特性を示している。蒸着源がLaNi<sub>5</sub>の場合は、実際にはどのような組成で蒸着したかは、結果が良くなかったため調べなかった。Tiを蒸着した試料が最も悪い水素透過特性を示した。これはTi蒸着後Pdを蒸着する間に強固で緻密な酸化皮膜が形成されたこと及びTi中の水素の透

過速度が遅いことに起因していると考えられる。

図5は図4に示した試料の水素の拡散係数の温度依存性を示している。合金試料の水素拡散係数と温度の逆数とは図2で示したと同じように一本の直線では表せない、いずれも温度の減少に伴い水素の拡散係数の減少が顕著になっ

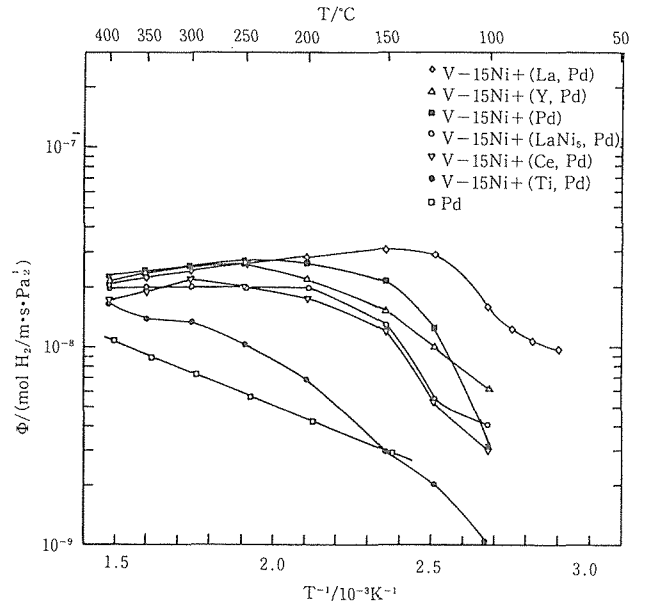


図4 V-15at% Ni合金膜にPdを蒸着した試料及びPd蒸着前にLa, Y, Ce, Ti, LaNi<sub>5</sub>を蒸着した試料の水素透過度の温度依存性。Pd膜のデータ<sup>11)</sup>も比較のために示している。

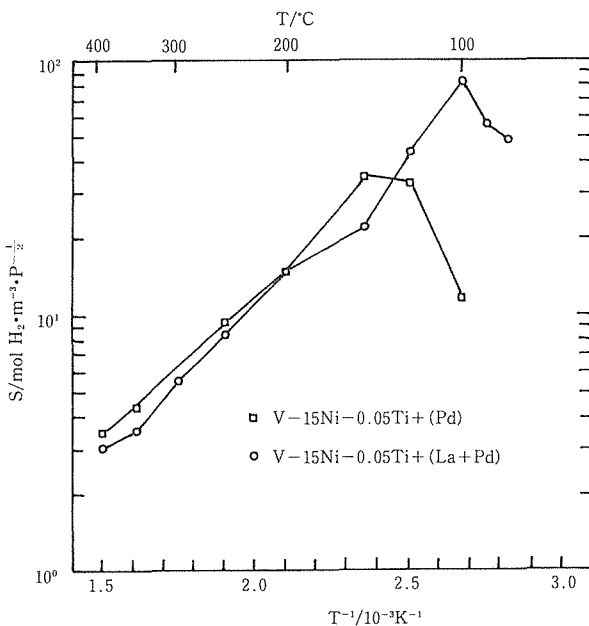


図3 V-15at% Ni-0.05at% Ti合金膜にPd蒸着した試料及びPd蒸着前にLaを蒸着した試料の水素固溶係数Sの温度依存性。Sは図1及び図2に示した水素の透過度 $\Phi$ 及び拡散係数Dを用い、 $S=\Phi/D$ の関係から求めた。

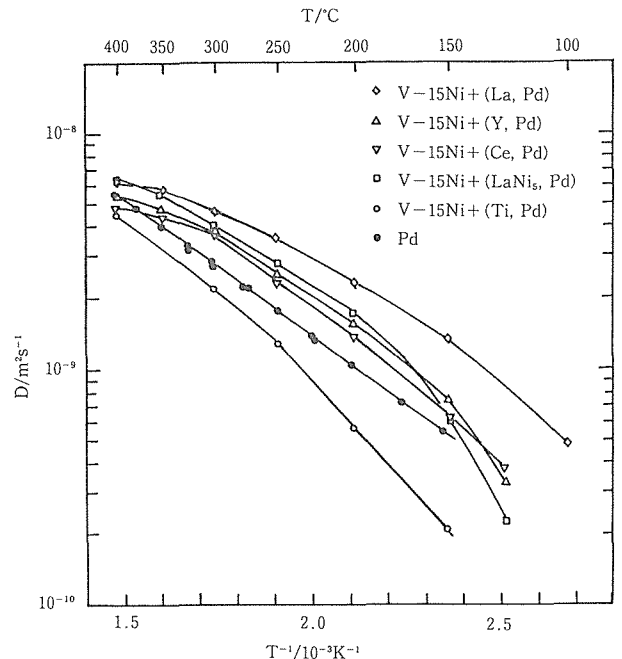


図5 V-15at% Ni合金膜にPdを蒸着する前にLa, Y, Ce, Ti及びLaNi<sub>5</sub>を蒸着した試料の水素拡散係数の温度依存性。Pd膜のデータ<sup>11)</sup>も比較のために示している。

ている。また、623K 以上では逆に水素透過度が減少する傾向が見られる。この原因は明らかではないが、酸素の固溶度が増すことと関連があるのではないと思われる。La を蒸着した試料においては水素拡散係数も大きな値を示している。

図6はV-15at%Ni-0.05at%Ti合金試料の水素透過度について、Pd被覆をする前にLaを蒸着する効果を調べた結果を示している。試料を空气中673Kで300sベーキングした後、Laを1.5nm及び5.5nm蒸着してから90nmのPdを蒸着した。比較のためにベーキングしただけの試料の水素透過度も示している。1.5nmLaを蒸着した試料については473Kで繰り返し測定した場合、4回目で水素透過度が $8 \times 10^{-9} \text{ mol H}_2 \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1/2}$ まで大きくなったが、その後は繰り返し回数とともに減少した。これらの結果から明らかなことは、表面がかなり酸化してもLaを蒸着することによりその水素透過度は大きく回復するが、Laの蒸着厚さには最適値がある。また、Laの蒸着は酸化皮膜を還元して水素を透過し易くするが、Pd皮膜の密着性を損なうことも示唆している。

### 3.2 Auger 分光分析

図7は水素透過試験を行ったV-15at%Ni-0.05at%Ti合金試料のAuger分光分析の結果である。上のグラフはPd蒸着の前に7.5nmのLaを蒸着した試料であり、低温まで大きな水素透過度を示した試料のAuger分光分析結果であり、下のグラフはLaを蒸着をしていない場合である。ここでO及びLaのシグナルの強度が小さいのでそれぞれ10倍している。この結果から明らかなことはLaを蒸着した試料の場合にはOのピークとVのピークの間Laのピークが見られること。また、いずれの試料においてもVがPd膜の表面に偏析していることである。

図8はV-15at%Ni合金試料を空气中673Kで600s間保持して表面を酸化させた後、Yを蒸着し更にPdを蒸着した試料のAuger分光分析の結果を示している。上のグラフは蒸着したままの試料の分析結果であり、下のグラフは蒸着後 $1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ の真空中673Kで18ksの熱処理を行った後の分析結果である。蒸着したままの試料においてはYの酸化物とVの酸化物が明確に認められるが、熱処理後にはVの酸化物がなくなり、Yの酸化物だけになっている。しかも、熱処理後にはPdとYの比が一定な領域が見られることから、PdとYの金属間化合物が生成していることが分かる。その観点から図7に示した結果をみるとLaの場合には明確な金属間化合物の生成は認められない。また、Yを蒸着した試料においてはPd表面にVの偏析は認められない。

図7及び図8のAuger分析結果からも明らかなように蒸着金属により表面被覆材であるPdとの反応が異なる。すなわちLaとPdとは金属間化合物の生成が認められないが、YとPdとは金属間化合物の生成が明確に認められる。これらの相違が水素透過度及びPd皮膜の密着性、耐久性等に

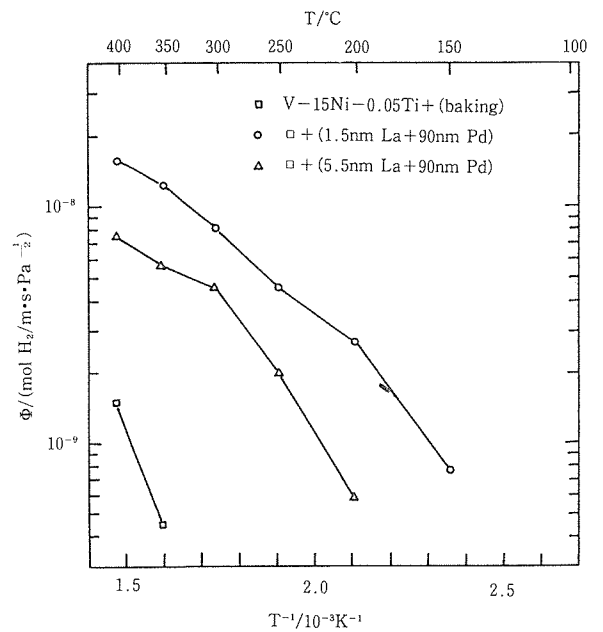


図6 V-15at%Ni-0.05at%Ti合金膜を空气中673Kで300Sベーキングした後、Laをそれぞれ1.5nm及び5.5nm蒸着し、更にPdを90nm蒸着した場合の水素透過度の変化。

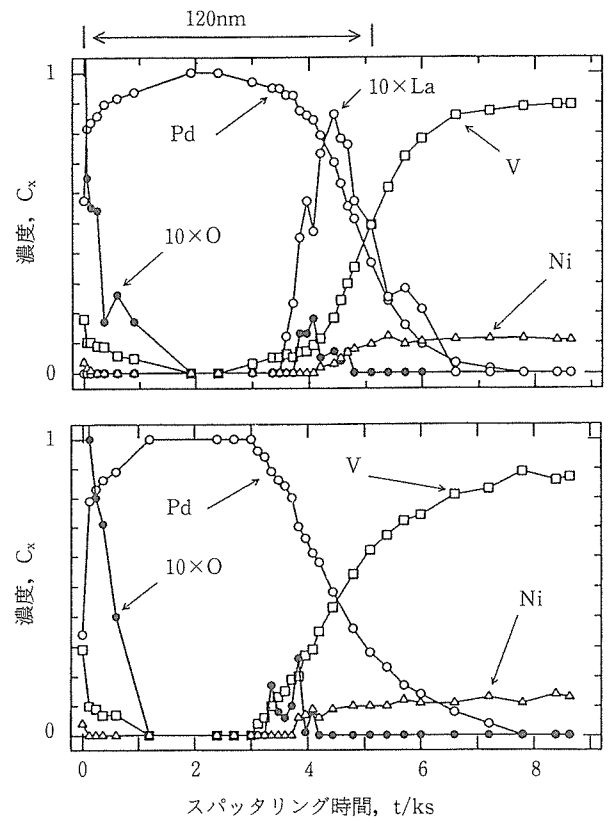


図7 V-15at%Ni-0.05at%Ti合金膜にPd蒸着した試料(下図)及びPd蒸着前にLaを蒸着した試料(上図)の水素透過試験後のAuger分光分析結果。

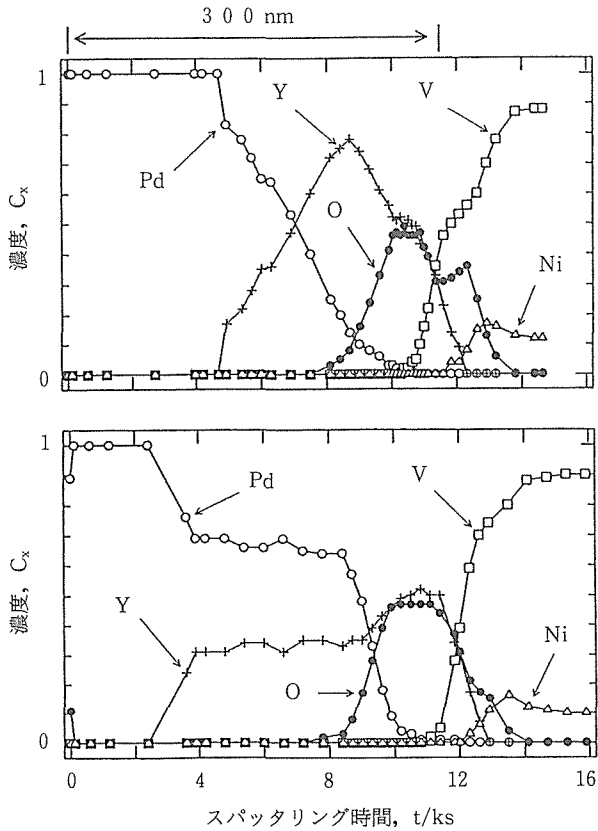


図8 V-15at%Ni合金膜を空气中673Kで600s間保持した後Yを蒸着した試料(上図)及び更に $1 \times 10^{-4}$ の真空中673Kで18ks間加熱した試料(下図)のAuger分光分析結果。

影響してくると考えられる。これらに関しては今後詳細な検討が必要である。

### 3.3 Vの水素透過試験

図9はVにPd蒸着した試料, Pd蒸着前にLa及びYを蒸着した試料及びPd蒸着後約10%圧延してから再びPd被覆した試料の水素透過度の温度依存性を示している。参考のためにVの他の方法で求めた水素の拡散係数<sup>8)</sup>及び固溶度<sup>12)</sup>から計算によって求めた水素透過度を点線で示している。V-15at%Ni基合金と異なり, 水素透過試験において亀裂を発生させないためには上流側の水素圧を低くする必要がある。例えば573Kでは10KPa以下に, また473Kでは5KPa以下で測定した。

結果から明らかなように表面処理の相違による水素透過度への大きな影響は認められない。いずれの試料も約500K以下で顕著な水素のトラッピング現象が認められる。最も重要な点は実験値と計算値に大きな差があることである。この点に関しては後で考察する。

図10はVにPdを約10nm蒸着したもの及びPd蒸着の前にLa, Y及びLaとMoをそれぞれ約6nm蒸着した試料の水素拡散係数の温度依存性を示している。点線はゴルスキー効果で求めた最も真の値に近いとみなされている水素拡

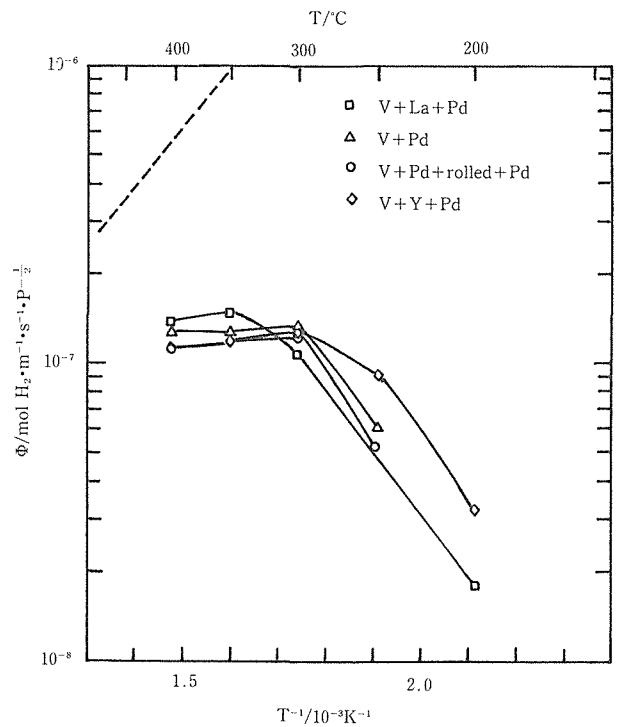


図9 V膜にPd蒸着した試料, Pdを蒸着前にLaあるいはYを蒸着した試料, およびPd蒸着後10%圧延してからPdを再蒸着した試料の水素透過度の温度依存性。水素の拡散係数<sup>8)</sup>と固溶度<sup>12)</sup>から計算で求めた水素透過度を点線で示している。

散係数を示している。また, 白丸で示しているデータはLaを蒸着してからPd蒸着した試料で本研究で最も大きな値が得られたものであるが, 再現性が得られていない。その他の試料の水素拡散係数は大きな差がなく, 文献値よりもかなり小さい値である。一方, VにPdを蒸着後軽く圧延し再びPdを蒸着すると水素透過度は大きくならなかったが, 図に見られるように水素拡散係数は大きい値が得られた。673Kでは点線で示している値よりも大きくなっているが, この点は今後調べる必要がある。真の値に近い水素拡散係数が得られるのは圧延により酸化皮膜に亀裂が生じ新清面が生じたためと思われる。この方法では拡散係数の温度依存性が大きくなったが, これは圧延で生成された格子欠陥に起因していると考えられる。また, 一般的傾向として673K以上になるとLaとMoを蒸着した試料のように水素拡散係数が逆に減少するのが認められたが, これは析出していた酸化物が再固溶したためと考えられる。

図9に示したように計算によって求めた水素の透過度は実験値よりも著しく大きい, 例えば573Kでは10倍以上になっている。一方, 図9に示したように拡散係数の報告値との差は3倍以下である。この傾向は低温ほど著しい。このことは水素透過試験から求められる水素の固溶度が実際の値より著しく小さいことを意味しており, 水素透過時の水素

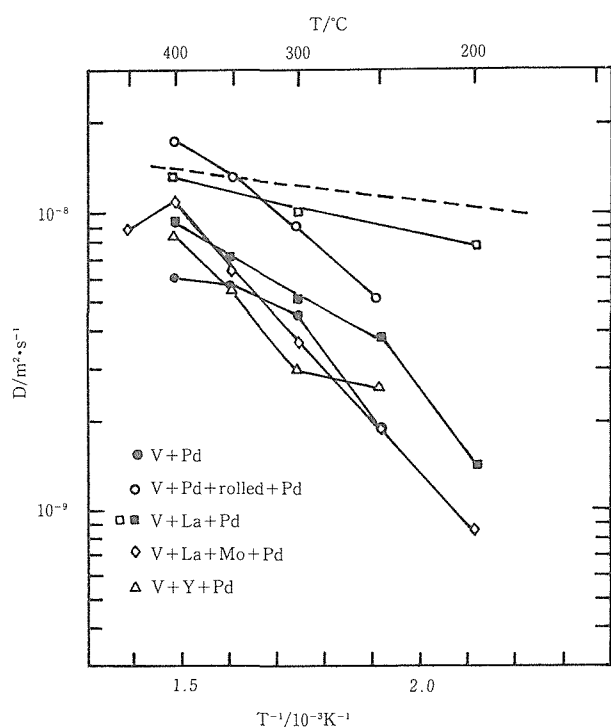


図10 V膜にPdを蒸着した試料, Pd蒸着前にLa(2種類), Y,あるいはLaとMoを2層に蒸着した試料,及びPd蒸着後10%圧延してからPdを再蒸着した試料の水素拡散係数を示している。Gorsky効果で測定した拡散係数<sup>9)</sup>を点線で示している。

の固溶・拡散を含めた表面反応が遅く、熱平衡状態まで水素が固溶していないことを意味している。このような場合には本研究で試みた表面酸化皮膜を改善する方法だけでは水素透過度は増大しないと考えられる。一方、time-lag法による拡散係数の測定においては水素透過が定常状態になるまでの時間から求めるので、見かけの平衡状態に早く達する試料においては大きな拡散係数が得られる。したがって、表面酸化皮膜改善法により、表面の有効面積が減少しても水素透過の容易な箇所が形成されるならば大きな拡散係数が得られると考えられる。

以上のような問題はVのような水素の固溶度が大きい金属に共通していると考えられる。

#### 4 結 言

水素分離用合金膜として研究してきたPd被覆したV-15at%Ni合金膜及びその合金の主体であるV膜について、それらの膜表面に形成される酸化皮膜を水素が透過し易いように改質することを試みた。改質方法としてはVよりも酸化傾向が強いLa, Y等をPd蒸着の前に蒸着し膜表面の酸化皮膜と反応させる方法を試みた。また、酸化皮膜を破壊する目的で膜試料にPdを被覆してから軽く圧延する方法も試みた。結果は合金膜にLa, Y等を蒸着する方法により、

473K以下に見られた水素のトラッピング現象を著しく改善できることが明らかになった。改善された試料のAuger分光分析結果からVの酸化物が還元されLa, Y等の酸化物が生成しているのが確認された。水素が透過し易くなったのはそれらの酸化物中の水素拡散係数が大きいためかあるいは亀裂等が生じて新清面が形成されたためかは現時点では明らかではないが、水素透過試験から水素の固溶係数を求めてみると低温まで見かけの平衡が保たれていた。一方、Vの場合はLa, Y等を蒸着しても573K以下における水素透過特性を改善することができなかった。この原因の一つとしてVの水素固溶度が大きく、水素透過時には平衡値からはるかに小さい固溶度で水素透過が進行していることが分かった。

また、VにPdを蒸着後被膜界面に存在する酸化皮膜を破壊する目的で軽く圧延し再びPdを蒸着すると真の値に近い水素拡散係数が得られるという結果を得たが、この結果は水素透過過程において、表面酸化皮膜が律速過程になっていることを示唆している。

#### 参 考 文 献

- 1) 天野宗幸, 佐々木靖男, 中村恵吉, 西村 睦, 古牧政雄, 柴田美智男: 金属材料技術研究所研究報告集, 11(1990), 277.
- 2) 天野宗幸, 西村 睦, 古牧政雄: 金属材料技術研究所研究報告集, 14(1993), 87.
- 3) 天野宗幸, 西村 睦, 古牧政雄: 金属材料技術研究所研究報告集, 14(1993), 187.
- 4) Amano, M., Komaki, M. and Nishimura, C.: J. Less-Common Metals, 172-174(1991), 727.
- 5) Nishimura, C., Komaki, M. and Amano, M.: Mater. Trans. JIM, 32(1991), 501.
- 6) Nishimura, C., Komaki, M. and Amano, M., Proc. 3rd IUMRS-ICAM-93, Tokyo, (1993).
- 7) 古牧政雄, 西村 睦, 天野宗幸: 日本金属学会誌, 56(1992), 729.
- 8) Völkl, J., Schaumann, G. and Alefeld, G.: J. Phys. Chem. Solid., 31(1970), 1805.
- 9) Lagos, M., Surface Sci., 138(1984), L161.
- 10) Pick, M. A., Davenport, J. W., Strongin, M. and Diens, G. J., Phys. Rev. Letters, 43(1979), 286.
- 11) Amano, M., Nishimura, C. and Komaki, M.: Mater. Trans. JIM, 31(1990), 404.
- 12) K. Fujita, Y. C. Huang and M. Tada: J. Japan Inst. Metals, 43(1979), 601.

#### 研 究 発 表

(口 頭)

- 1) 天野宗幸, 古牧政雄, V-Ni基合金膜の水素透過特性に及ぼす表面処理の影響, 日本金属学会秋期大会, 1991, 10.
- 2) Nishimura, C. and Liu, C. T., Effects of Test Environment and Grain Size on the Tensile Properties of L1<sub>2</sub>-

- Ordered (Co, Fe)<sub>3</sub>V Alloys, ASM International Conference on High Temperature Aluminides and Intermetallics, San Diego, USA, 1991, 9.
- 3) 西村 睦, Liu, C. T., L1<sub>2</sub>型規則合金 (Co, Fe)<sub>3</sub>V の環境脆化, 日本金属学会春期大会, 1992, 4.
  - 4) 西村 睦, 古牧政雄, 天野宗幸, 表面改質による V-Ni 合金膜の水素透過特性の改善, 日本金属学会秋期大会, 1992, 10.
  - 5) 西村 睦, Liu, C. T., L1<sub>2</sub>型規則合金 (Co, Fe)<sub>3</sub>V の環境脆化に与える合金組成の影響, 日本金属学会秋期大会, 1992, 10.
  - 6) 西村 睦, 古牧政雄, 天野宗幸, L1<sub>2</sub>型規則合金 (Co, Fe)<sub>3</sub>V における水素の拡散, 日本金属学会春期大会, 1993, 4.
  - 7) Nishimura, C., Komaki, M. and Amano, M., Hydrogen Permeation Characteristics of Vanadium-Molybdenum Alloys, 3rd IUMRS-ICAM-93, Tokyo, 1993, 8.
  - 8) 西村 睦, 古牧政雄, 天野宗幸, V 基水素分離用複合膜の合金-被覆層間の界面制御による水素透過特性の改善, 日本金属学会秋期大会シンポジウム, 1993, 10.
  - 9) 天野宗幸, 西村 睦, 古牧政雄, 水素分離用合金膜, 日本金属学会シンポジウム, 1994, 5.
  - 10) Nishimura, C., Komaki, M., Amano, M., Hydrogen Solution and diffusion in L1<sub>2</sub>-Ordered (Co, Fe)<sub>3</sub>V Alloy and Their Roles in Environmental Embrittlement., 5th Int. Conf. on the Effects of Hydrogen on Material Behavior, Jackson, USA, 1994, 9.
  - 11) 西村 睦, 古牧政雄, 天野宗幸, L1<sub>2</sub>型規則合金 (Co, Fe)<sub>3</sub>V の環境脆化, 日本鉄鋼協会秋期大会討論会, 1994, 10.
  - 12) 西村 睦, 古牧政雄, 天野宗幸, L1<sub>2</sub>型規則合金 (Co, Fe)<sub>3</sub>V における水素の固溶と拡散, 日本金属学会, 第4回水素機能研究会, 1994, 10.
- (誌 上)
- 1) Amano, M., Komaki, M. and Nishimura, C., Hydrogen Permeation Characteristics of Palladium-Plated V-Ni alloy membranes, J. Less-Common Metals, 172-174(1991), 727.
  - 2) Nishimura, C., Komaki, M. and Amano, M., Hydrogen Permeation Characteristics of Vanadium-Nickel Alloys Mater. Trans. JIM, 32(1991), 501.
  - 3) Nishimura, C. and Liu, C. T., Environmental Embrittlement in L1<sub>2</sub>-ordered (Fe, Co)<sub>3</sub>V, Scripta Metall., 25(1991), 791.
  - 4) 古牧政雄, 西村 睦, 天野宗幸, V-Ni 合金の水素透過特性に及ぼす脱酸剤添加の影響, 日本金属学会誌, 56(1992), 729.
  - 5) 天野宗幸, 金属水素化物, 岡田雅年編, 金属材料の科学, 日刊工業新聞社, 1992, 2.
  - 6) Nishimura, C. and Liu, C. T., Effects of Test Environment and Grain Size in the Tensile Properties of L1<sub>2</sub>-ordered (Fe, Co)<sub>3</sub>V Alloys, J. Mater. Sci. Eng., A152(1992), 146.
  - 7) Nishimura, C. and Liu, C. T., Environmental Embrittlement in L1<sub>2</sub>-ordered (Fe, Co)<sub>3</sub>V Alloys, Acta Metall., 40(1992), 723.
  - 8) Nishimura, C. and Liu, C. T., Effects of Alloy Stoichiometry on Environmental Embrittlement in L1<sub>2</sub>-ordered (Fe, Co)<sub>3</sub>V Alloys, Scripta Metall., 27(1992), 1307.
  - 9) Nishimura, C. and Liu, C. T., Reaction Sintering of Ni<sub>3</sub>Al to Near Full Density with a Compression, Scripta Metall., 26(1992), 381.
  - 10) Nishimura, C. and Liu, C. T., Reaction Sintering of Ni<sub>3</sub>Al under Compression, Acta Metall. et Mater., 41(1993), 113.
  - 11) Nishimura, C., Hirano, T and Amano, M., Suppression of Environmental Embrittlement in Boron-Free Ni<sub>3</sub>Al by Unidirectional Solidification, Scripta Metall. Mater., 29(1993), 1205.
  - 12) Nishimura, C., Komaki, M. and Amano, M., Hydrogen Permeation Characteristics of Vanadium-Molybdenum Alloys, Proc. 3rd IUMRS - ICAM -93, Tokyo, (1993).
  - 13) 天野宗幸, 西村 睦, 古牧政雄, Pd 被覆した合金膜の水素のトラッピング現象に関する研究, 金属材料技術研究所研究報告集, 14(1993), 87.
  - 14) 天野宗幸, 西村 睦, 古牧政雄, 水素分離用合金膜に関する研究, 金属材料技術研究所研究報告集, 14(1993), 187.
  - 15) 天野宗幸, 西村 睦, 古牧政雄, 水素透過精製用合金, まてりあ, 34(1995), 168.
  - 16) 天野宗幸, 機能材料としての金属間化合物, 依田連平編, 金属間化合物と材料, 印刷中.

# 軽量超耐熱材料のメカノケミカルアタックに対する 材料設計技術の開発に関する研究

基盤研究

機能特性研究部

富塚 功, 沼田英夫, 宮崎昭光, 岡本三永子

材料設計研究部

川崎要造, 中沢静夫, 呂 芳一, 小泉 裕

平成元年～平成5年

## 要 約

軽量超耐熱材料に要求されている諸仕様のうち、エロージョン、コロージョン、アブレーション、腐食疲れ、腐食クリープ、酸化疲れ、酸化クリープなどの分野について、材料設計の技法を導入することを目的として一連の研究を行い、以下の項目について多くの知見が得られた。

(1)同一タイライン上およびその延長線上の組成のニッケル基合金の高温酸化、(2)同じくバーナーリグによるホットコロージョン、(3)同じく分極曲線、(4)Ni基超耐熱合金の高温腐食挙動に及ぼす製造方法の影響、(5)Ni<sub>3</sub>Al系合金の高温における機械的性質、(6)TiAl基合金の硫酸溶液中での分極挙動、(8)C/C複合材料を空气中で高温クリープ破断試験法する際の最適な方法、(8)C/C複合材料の空気および酸素/窒素混合ガス中での酸化減量の予測、(9)材料設計の立場から見たC/C複合材料の酸化挙動と繊維およびマトリックスの酸化挙動との関係、(10)イットリア粒子分散強化合金の高温腐食と高温酸化、(11)軽量耐熱粒子分散合金(ODS合金)のクリープ特性の改善に必要な知見。

## 1 緒 言

この研究は航空宇宙研究所などで進めている“新航空宇宙輸送技術の開発”プロジェクトの材料面からの支援を意識して、これらの分野で用いられる軽量超耐熱材料に要求されている諸仕様のうち、エロージョン、コロージョン、アブレーション、腐食疲れ、腐食クリープ、酸化疲れ、酸化クリープなどの分野について、材料設計の技法を導入することを目的として行われたものである。

本研究の結果次のような事実が明らかになった。

## 2 Ni-Al系金属間化合物

### 2.1 同一タイライン上およびその延長線上の組成のNi基合金の高温酸化<sup>1)</sup>

同一のタイライン上の各合金の合金全体の組成[A]<sub>x</sub>は合金中のγ相の組成を[γ]、γ'相(Ni<sub>3</sub>Alの相)の組成を[γ']、γ'相の量をx%とするとき、

$$[A]_x = [\gamma] \cdot (100 - x) / 100 + [\gamma'] \cdot x / 100 \quad (1)$$

で表される。Ni基耐熱合金の合金設計ではこのxを一つのパラメーターとして使用すると便利なことが多い。Ni基耐熱合金はこの酸化性雰囲気で使用されるのが通例であるか

ら、その乾式酸化反応性については多くの研究があり、組成と酸化反応性との関係は関連する研究の中心をなすものの一つである。しかし、乾式酸化をタイライン上の組織という見地から検討した研究は見当らず、xをパラメーターとして、一連の合金を設計した場合、当該の合金の乾式酸化がどのように変化するかを十分に推定することができなかった。

そこで、この点を改善することを目的として、Rene-95の組成を通るタイライン上の合金の常圧の酸素中の1200°Cでの酸化を観察し、各合金の酸化増量Wが時間に対して

$$W^2 = kt \quad (2)$$

ただし、kはxに依存する定数

で表わされるとして、xとk<sup>1/2</sup>との関係を求めた。

その結果、酸化反応性は原則としてタイラインをγ相側からγ'相側に向かうにつれてほぼ単調に減少したが、酸化温度で2相である合金では酸化反応性がこの傾向より増加し、その程度は酸化温度が高いほど顕著になった。また、γ'相領域内の合金は異常に大きい反応性を示すことも判明した。

### 2.2 同一タイライン上の組成のNi基合金のバーナーリグによるホットコロージョン<sup>2)</sup>

2. 1項と同じ主旨で, Ni 基合金のバーナーリグ試験機中(BR 試験)および溶融塩浸漬試験の際のホットコロージョン感受性と  $x$  との関係を検討し, 次の所見を得た。

- 1) 腐食挙動は,  $x$  に対して I : 50%以下, II : 50~100%, III : 100%以上の3つの領域に分れてそれぞれ異なり, 各領域の腐食量の大小関係は BR 試験と溶融塩浸漬試験とで異なった。
- 2) BR 試験では I と III の領域では腐食量はほぼ等しく, II の領域ではほかより大きくなり,  $x=85$  で最大になった。これは I の領域ではクロミア保護膜が, III の領域ではアルミナ保護膜がそれぞれ腐食を抑制するのに対して, 中間の II の領域ではそのいずれの保護作用も不十分になることによるものと推定される。
- 3) 溶融塩浸漬試験では I の領域の腐食は非常に少なく, II の領域がこれに続き, III の領域が最も多くなった。III の領域が多くなるのは, 溶融塩浸漬試験では溶融塩の塩基性が強いため, アルミナがアルミン酸に変わり, 溶融塩に溶解して保護膜を形成しないため, 溶融塩浸漬試験での耐食性がクロム量でのみ決ることによるものと思われる。

### 2. 3 同一タイライン上の組成の Ni 基合金の分極曲線<sup>9)</sup>

2. 1項と同じ主旨で,  $H_2SO_4$  溶液における分極曲線を測定し, 得られた特性値について(1)式が成立するかどうかを検討した。

その結果, 分極曲線から得られる因子のうち, 自然腐食電位とアノード分極曲線における不動態化臨界電流密度を除けば, カソード分極曲線のターフェル式の定数, カソード反応を水素の還元反応とした場合の交換電流密度, 腐食電流密度などは, いずれも  $\gamma'$  相量もしくは合金の化学組成の変化に対して  $\gamma'$  相量の70%近くに極大があり, 単純な複合則を示さなかった。また, 熱処理材と HIP 材とでは電気化学的挙動に差がありこれが化学組成にのみ依存する訳ではなかった。さらに, 2相領域と单相領域に著しい不連続性がなかったが, 2相領域の傾向を  $\gamma'$  相单相領域の内部まで外挿することもできないことが判明した。

### 2. 4 Ni 基超耐熱合金の高温腐食挙動に及ぼす製造方法の影響<sup>4),5)</sup>

従来, 高温腐食の研究は合金の組成と保護膜の形成能の関係や溶融塩の組成と保護膜の破壊能との関係に関するものが多く, 合金の組織については比較的軽視されてきた。

しかし, 近年同一の組成の合金でも単結晶や超塑性鍛造材などの組織の非常に異なる材料が登場して来た関係で, 形成される保護膜として作用しないような場合には, 合金の組織による高温腐食感受性の差も検討しておく必要が感じられる。そこで, 今回 Cr の含有量が少なく, 保護膜の形成能が低いことが知られている Ni 基超合金のメルティングストックから, 単結晶材, 柱状晶材(一方向凝固材), 粉末の HIP 材およびその超塑性鍛造材を作製し, これらの高温腐食挙動を比較し, 次の所見を得た。

1) 高温腐食に対する感受性の高い同一組成の Ni 基超耐熱合金について食塩と硫酸ナトリウムの 1 : 3 混合塩を用いた溶融塩浸漬試験の結果では, 合金が単結晶材であるか, 一方向凝固材であるか, HIP 材であるか, 超塑性鍛造材であるか, また合金が溶体化してあるかないかによって, これらの高温腐食挙動が異なった。すなわち,

2) 溶体化処理を行う前の腐食感受性は HIP 材が最も小さく, 以下超塑性鍛造材, 一方向凝固材と高くなった。また一方向凝固材では結晶の成長方向に平行な面の方が, これと垂直な面より感受性が高くなった。一方向凝固材の腐食感受性が高いのはその中に存在するデンドライト構造に由来すると考えられるが, HIP 材や超塑性鍛造材については感受性は組織によって説明することはできなかった。

3) 溶体化処理による感受性の変化は合金によって異なった。

4) 溶体化処理を行った材料では, 腐食感受性は一方向凝固材, 単結晶材, 粉末冶金材の順序で増加した。これは試料の組織における不均質性の増加の傾向と一致した。

### 2. 5 $Ni_3Al$ 系合金の高温における機械的性質

$Ni_3Al+B$  系合金については, 強度に関して逆温度依存性, 粒寸法や組織との関係等, 多数の研究があるが, 高温における機械的性質についてはまだ不明な点も多い。そこで,  $Ni_3Al+B$  系合金を設計し, 素材を鑄造により製造後, 高温におけるいくつかの機械的性質を調べ, 強度への温度, 粒寸法の効果を明かにした。

鑄造材と熱処理材の硬さと時効時間の関係では, いずれの試料も硬さ値  $Hv0.05$  は 250~275 の範囲にあり, それらの平均値は 264 で, 熱処理の有無, 熱処理温度及び時効時間によって大きな変化は見られなかった。これらの結果より熱処理材では粒寸法の変化を除いて巨視的な組織変化は起きてない可能性がある。なお, 1350°C 熱処理材の破壊靱性値は求まらなかった。常温では KIC 値は 1100°C 熱処理材の方が鑄造材より高い値を示していたが, 1000°C においては逆であった。また, 1000°C における KIC 値は常温のそれらより低い値を示した。これらの値は  $Ni_3Al$  の理論値である 1.11~1.17 MPam<sup>1/2</sup> よりは大きかったが, 報告されている 19~34 MPam<sup>1/2</sup> よりは小さかった。その理由としては, 算出に用いた欠陥と実測の欠陥との相違, 他の鑄造欠陥の存在等が挙げられる。耐力は常温では 1100°C 熱処理材, 鑄造材, 1350°C 熱処理材の順に高かったが, 1000°C においては 1350°C 熱処理材, 鑄造材, 1100°C 熱処理材の順となった。また, 圧縮強さにおいても同様なことが認められた。常温における耐力は平均粒寸法に強く依存していることが確認された。1000°C においてはクリープの効果が大きくなり Hall-Petch 関係は成立してない。

## 3 Ti-Al 系金属間化合物

### 3. 1 TiAl 基合金の硫酸溶液中での分極挙動<sup>9)</sup>

TiAl 基の金属間化合物材料は、高温に於ける比強度が大きいことから宇宙往還機の外皮材料の候補材料とされている。しかし、宇宙往還機では液体水素などの低温環境が存在し、これらの環境では結露などの事態が考えられるため、高温特性はもちろん、低温や常温での特性も無視できない。そこで、この内の湿式腐食に関する知見を得ることを目的として、Ti-33.5Al 材、Ti-36.6Al 材、Ti-34.5-4.9Cr 材、Ti-34.5Al-1.7Mn 材(各 wt %)について、20°C の 2.5M の H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中で、-900mVSCE から 0 mVSCE までの範囲の分極曲線を測定し、次の所見を得た。

- 1) 各合金の分極曲線の形状は Ti に類似し、Al のそれとは異なった。
- 2) 電流密度には分極曲線の測定に先立って行う -900 mVSCE でのカソード電位での保持時間が影響した。
- 3) カソード電位保持時間が10分の場合、TiAl 各材料の電流密度は常に Ti より大きくなったが、Al との大小関係は電位によって異なった。また、電流密度および自然腐食電位には合金組成による差が認められた。
- 4) カソード電位保持時間が2時間の場合には、TiAl 各材料の電流密度は常に Ti より大きく、概ね Al よりも大きくなった。また、電流密度および自然腐食電位に及ぼす合金組成の影響はカソード電位保持時間が10分の場合より縮小した。
- 5) 走査開始時のカソード電流密度と、不動態化臨界電流密度、不動態維持電流密度、自然腐食電位とは相関があった。
- 6) 不動態化臨界電流密度は TiAl 中の Ti 濃度とともに低下した。
- 7) -900mVSCE でのカソード電位保持時間が長くなると、水素の吸蔵が認められた。これが2時間の場合には、吸蔵量は400ppm で、X 線回折で水素化合物が認められた。
- 8) 分極曲線の電流がカソード電位保持時間とともに変化するのは、水素吸蔵によって格子歪が増加し、活性点が多くなるためと考えられる。

## 4 C/C 複合材料

### 4.1 C/C 複合材料の空気中での高温クリープ破断試験法に関する考察<sup>7)</sup>

炭素繊維強化炭素複合材料 (C/C 複合材料) について酸化雰囲気中で高温引張り試験もしくは高温クリープ試験を行おうとする場合には、チャックの部分も酸化され減肉するために、試料がチャックの部分から引抜け、試験を満足に行うことができない。この点を改善するため、3種類の形状の試験片で測定を行い、試験片の形状などの検討を行った。

ネジつき丸棒試験片：この方式は試験片の取付けが簡単であり、しかも逆方向に力を加えても緩むことがないため、十分な強度がある試料では広く用いられている。

今回の試験は温度575°C、応力4kgf/mm<sup>2</sup>で行った。その結果、41.1時間後に破断し、破断は上部のネジ部の破損によるものであった。チャック内の温度が高かったことが大きく影響していたと思われる。しかし、たとえ温度の影響が無かったとしても、今回の試験により、この方式には次のような欠点があることが判明した。

- 1) C/C 複合材料は抗折力が小さいので、金属材料のようにまず試験片をプルロッドつきのチャックにつけ、その後これを試験機に装着するという方法はとることができない。そのため、金属材料の時に見られた「取扱が容易」という利点は生かされない。
- 2) ネジ部で C/C 複合材料の繊維が切断されるため、この部分の試験片保持能力が元来弱い上、ネジ山の部分が酸化の影響を受けやすく試験片保持能力が時間と共にさらに低下する。
- 3) 試験片の加工費が著しく大きく、多量の試験には不向きである。

肩持ち平板試験片：肩持ち試験片は試験片もしくはチャックを回転せずに試験片の装着ができるので、予めチャックを試験機に装着したのち試験片を装着する方式の場合、試験の作業性が良い。そのため、重いチャックを装着した試験片もしくは長いプルロッドを装着した試験片を試験機に取り付ける方法が適当でないセラミックス材料の試験で常用される。しかし、この方式では試験片の肩の所で全ての応力を受けるので、材料が柔らかい場合や、多孔質で崩れやすい場合には肩部で特異な変形が起きたり、破壊したりする可能性があるように思われる。また、層間の結合力の小さい C/C 積層材のような場合には試験片の切出し方向が制限されざるを得ない。

今回の実験はまず、温度575°C、応力4kgf/mm<sup>2</sup>で行った。その結果破断は46.5時間後に起き、破断部は、チャックの内部であった。そこで、破断部を試験片の平行部に移すべく、破断部の観察と解析を行った。その結果、その原因がこの部分の酸化の進行と応力分布の複合的な結果と解釈されたので、次の2つの対策を講ずる事とした。

- 1) 試験片のチャック内の酸化を避けるため、試験片全体を均一な温度に保持する努力を放棄し、チャック部の温度を必要な程度平行部より低くする。
- 2) 保持部にかかる応力を減らすため、試験片に2段の肩をつける。

このようにして再び試験を行った所、試験片の平行部で破断を起こす事が出来た。この際の試験は温度600°C、応力4kgf/mm<sup>2</sup>で、破断時間は25.9時間であった。また、この試験片では、試験中の温度分布を試験片のチャック部の温度を10°C 平行部より低く保った上で、平行部の温度分布を実質的に均一にすることが可能であった。

肩持ち丸棒試験片：上で述べたように、肩持ち平板試験片を用いて炉内の温度を適切に管理すれば平行部で破断が

起きるようなクリープ試験を行う事ができる事が判明した。しかし、C/C積層材は異方性の強い材料であるため、板材の結果が丸棒などほかの形状の試験片と異なる結果を与える可能性も否定できない。そこで肩持ち平板試験での経験を生かして、肩持ち丸棒試験片による試験を行い両者を比較した。

前の肩持ち平板試験と同一の条件で試験を行った結果、本方式に於いては24.9時間後に破断が起き、破断は試験片の平行部で発生した。この破断時間は肩持ち平板試験の場合より1時間短いだけのものであったが、伸びの変化は肩持ち平板試験の場合とかなり異なり、丸棒試験片では破断部から出ている穂先のようなになった繊維の長さが、平板の方がかなり長くなった。これは応力下の変形が平板の方が広い範囲で起きていたことを示すものと理解される。試験片に応力を加えた場合、平板試験片では積層方向には全く力が加わらないが、丸棒では試験片の首の所が絞められるような応力が加わり、これが積層方向を絞めつけることになると考えられることから、この結果は一応合理的なものと理解できるが、この点に関しては応力や保持時間を変えてより詳細な検討を加える必要があると思われる。

以上の所見は次のように要約できる。

1) 金属材料で汎用されるネジつきの試験片は、金属材料の場合ほど取扱いが容易でない上、試験片の加工費が高いので推薦できない。

2) 試験片の形状は肩持ち法が有効である。この際、試験片は板材も丸棒も用いることができる。今回の実験では、両者の破断時間の差は無視できる程度であったが、変形挙動にはかなりの差が見られた。

3) チャック部での試験片の破断を防ぐためには、チャック部の温度を試験片の平行部よりやや低めに保つことが有効である。この際の温度差は、例えば試験温度600°Cでは10°Cで十分である。試験片の形状を配慮することによって、この温度差のもとで試験片の平行部の温度をほぼ均一に保つことが可能である。

#### 4. 2 C/C 複合材料の空気および酸素/窒素混合ガス中の酸化減量の予測<sup>8)</sup>

C/C複合材料は高温で強度が大きくかつ密度が小さいため、高温構造材料として以前から注目されている。しかし高温の酸化雰囲気中で損耗するという欠点があり、不活性雰囲気以外では酸化による損耗を覚悟の上で使用されることが多い。このような場合には酸化損耗の進行状況を予め知っておく必要があるが、与えられた温度と時間における酸化損耗を予測する技術はあまり公表されていない。そこで、高温の空気中およびいろいろな混合比の酸素/窒素混合ガス雰囲気中でC/C複合材料の重量変化を測定し、見出されたC/C複合材料の酸化速度を表現する式を用いて、酸化減量を予測する方法の開発を試みた。

得られた所見は以下のとおりである。

1) 空気中の酸化速度 ( $V_r$ ) は、酸化の前半では

$$\log V_r = \log a_2 + b_2 \cdot x,$$

それ以後については

$$\log V_r = \log a_3 + b_3 \cdot x$$

で与えられた。

但し式中の定数は次の式で与えられる。

$$\log a_2 = 6.96 - 7192.97/T,$$

$$\log (-b_2) = 9.78 - 1.37 \times 10^{-2} \cdot T,$$

$$\log a_3 = 9.05 - 9142.21/T,$$

$$\log b_3 = -1.95 - 1.11 \times 10^{-4} \cdot T$$

計算された酸化減量と実測との一致は極めて良好であった。

2) 酸素と窒素の混合ガス中の酸化速度は、酸化の前半では

$$\log V_o = F_o - E_o/T + n_o \cdot \log p,$$

それ以後については

$$\log V_r = F - E/T + n \cdot \log p + \beta \cdot \log x$$

で与えられた。

ただし式中の定数は、

$$F_o = 5.67, E_o = 5718.25, n_o = 2.33 - 0.0022T$$

$$F = 9.98, E = 9602.45, n = -0.29 + 0.001T, \beta = 0.61$$

なお、 $V_o$ および $V_r$ の単位は%/min.,  $T$ は酸化温度(単位K),  $p$ は酸素分圧(単位MPa),  $x$ は酸化減量(単位%)である。

計算された酸化減量と実測との一致は極めて良好であった。

3) これらを時間について数値積分することにより、空気中もしくは任意の酸素分圧の酸素/窒素混合ガス中の、任意の酸化温度、任意の酸化時間の酸化減量を予測することが可能である。

#### 4. 3 材料設計の立場から見たC/C複合材料の酸化挙動と繊維およびマトリックスの酸化挙動との関係<sup>9)</sup>

コンピュータを利用する材料設計では、いろいろな材料特性をコンピュータが処理できる数式で表現する必要がある。この立場から、われわれはC/C複合材料の高温酸化挙動を数式化するための研究をいくつか発表してきた。それによれば、均質な炭素材料の乾式酸化では、酸化速度を $V$ (%/min), 酸化減量を $x$ (%)としたとき、

$$\log V = \log a + b \cdot x \quad (3)$$

すなわち

$$V(x) = a \cdot \exp(2.303 b \cdot x)$$

の関係が成り立つと考えると材料設計上都合が良い。ここで、 $V$  は  $x$  が  $\Delta x$  だけ減少する時間を  $\Delta t$  としたとき  $\Delta X / \Delta t$  で定義される量であり、 $a$  と  $b$  は定数である酸化速度がこのような指数関数で表わされるのは、炭素材料の乾式酸化では、いわゆる酸化活性点の数が酸化の進行に伴って指数関数的に増加するためであると解釈することができる。

炭素材料が(3)式で示される酸化速度を持った2種類の成分炭素材料  $i$  と  $j$  の混合物で(複合体炭素と呼ぶこととする)、それぞれが独立して酸化するとすれば、成分炭素の含有率を  $g_i$ 、 $g_j$  とする複合体炭素の  $V(x)$  と  $x$  は、

$$\begin{aligned} V(x) &= g_i \cdot V_i(x_i) + g_j \cdot V_j(x_j) \\ x &= x_i + x_j \\ g_i + g_j &= 1 \end{aligned} \quad (4)$$

で与えられるはずである。

この場合、 $x=0$ であれば、 $x_i=x_j=0$ であるから、複合体炭素について

$$\log V = a + b \cdot x \quad (5)$$

の直線関係が成立しているとすれば、

$$a = a_i + a_j \quad (6)$$

が常に成立する。逆に(6)式が成立していなければ、(4)式は成立していない。

$x=0$ 以外の場合は、 $x$  が与えられても  $x_i$  と  $x_j$  との配分が一般には容易には分からないため、(4)式から  $V$  と  $V_i$  および  $V_j$  との関係をもとに論じることは難しい。しかし、一般には  $\log V$  と  $x$  との間には、直線関係は成立しないと推定できる。ただし、次の場合には  $V$  と  $V_i$  および  $V_j$  との関係が容易に推察できる。その一つは  $V_i$  と  $V_j$  とが大きく離れている場合で、この場合は  $\log V$  と  $x$  とのプロットは、ほぼ2つの直線に分れる。他の一つは  $V_i$  と  $V_j$  が常に等しい場合で、この場合の複合体炭素は実質的には単一の物質と考えられるから、 $\log V$  と  $x$  とのプロットは一つの直線となる。逆にこの事実を、 $\log V$  と  $x$  とのプロットが直線になっている場合は、 $V_i$  と  $V_j$  が常に等しい場合か、さもなければ(4)式が成立していない場合と考えられる。

ところで、C/C 複合材料を高温用構造材料として実用化するには、現状よりその酸化反応感受性(以下単に酸化反応性とする)を大幅に抑制する必要がある。この抑制には、いろいろな努力が行われているが、炭素繊維(繊維)の側と樹脂単体を炭化した炭素(樹脂炭)の側との両面から、それぞれ別々に行われている。しかし、繊維および樹脂炭の酸化反応性と C/C 複合材料の酸化反応性との関係は、明らかではない。

そこで、われわれは現在までの知見に基づいて、C/C 複

合材料の酸化速度が繊維およびマトリックスの実測された酸化速度もしくは仮想的な酸化速度と、どのような関係にあるかを検討した。

得られた知見は以下のとおりである。

1) C/C 複合材料の初期の酸化は、主としてマトリックスの部分で進行したが、その酸化速度は、マトリックスの種類にはほとんど支配されず、炭素繊維に支配された。ただし、これが炭素繊維そのものの特性の差に由来するのか、複合材中の炭素繊維の存在形態の差に由来するのかは判断できなかった。

2) C/C 複合材料の酸化速度は、原料に使用した炭素繊維もしくはマトリックスの実測の酸化速度はもちろん、C/C 複合材料の酸化速度から算出した仮想的な酸化速度とも直接の関係を持たなかった。また、両者の複合則でも表現できなかった。

3) C/C 複合材料の酸化速度の活性化エネルギーは、C/C 複合材料の構成成分の酸化速度から算出した仮想的な酸化速度の活性化エネルギーの複合則で表現することができた。

4) この事実は、「C/C 複合材料の酸化の機構は、各炭素繊維種固有の酸化機構と各マトリックス種固有の酸化機構とが並行して進行するものであるが、同一種の炭素繊維およびマトリックス樹脂炭でも活性点の数が、C/C 複合材料ごとに異なるために、C/C 複合材料の酸化挙動は、個別に異なる」とすれば説明できる。ただし、1)で述べた理由から活性点の数の差ができる究極的な原因は明らかにできなかった。

## 5 軽量耐熱 ODS 材料

### 5.1 イットリア粒子分散強化合金の高温腐食と高温酸化<sup>10)</sup>

ニッケル基合金へのイットリウム添加が合金の耐酸化性を向上させることと関連して、ニッケル粒子分散強化合金について、800°Cの高温腐食(るつぼ試験)と1300°C、1気圧酸素中の乾式酸化試験(4時間高温保持後室温までのサイクル試験)を行い、得られた結果をほぼ同じ組成のイットリアを含まない合金と比較して、これらの反応に及ぼすイットリアの影響を検討した。

高温腐食では、イットリアの添加は溶体化処理後の材料では耐食性に殆ど影響せず、溶体化処理前の材料ではむしろ耐食性の低下をもたらした。後者の耐食性の低下は、イットリアを添加すると結晶が細かくなり、これによって結晶粒界に沿った腐食が加速されるためと推定される。また、イットリアは乾式酸化の耐酸化性の向上にも寄与せず、むしろ酸化を促進した。酸化を促進する理由は、イットリア添加材の方が酸化スケールの層構造が明瞭でないことから、アルミナ酸化膜のブレイクアウェイが頻繁に起きるためと推定される。

## 5. 2 軽量耐熱粒子分散合金 (ODS 合金) のクリープ特性の改善のための基礎研究<sup>11)-15)</sup>

今までの Ni 基 ODS 合金の研究は、 $\gamma$  相と  $\gamma'$  相析出物の組成を変えずに、 $\gamma'$  相析出物量を種々に変えた合金を製造して、高温クリープ特性に及ぼす  $\gamma'$  相析出物量の効果を調べてきた。ここではさらに合金の軽量化と耐食性を改善するために、TMO-2 合金の Cr 量を 5.9 から 9.2 mass % へ増やし、W 量を 12.4 から 8.0 mass % へ減らし、その他の元素を多少変えた TMO-10 合金を設計した。また TMO-2 合金のクリープ破断後の試料に観察された針状炭化物を除去するために、その組成の Mo を取り除いた TMO-15 合金や炭素量を 0.05 から 0.04 mass % へ減らした TMO-16 合金および Zr 量を 0.05 から 0.15 mass % (MA6000 合金の量) へ増やした TMO-17 合金を設計した。これらの合金を使用して行った研究で得られた所見の概要は以下の通りである。

### 1) 2 次再結晶温度

押出し材を一方向再結晶熱処理で、結晶粒を粗大化して、GAR (Grain Aspect Ratio: 結晶粒の伸びた方向の長さとその幅の比) の大きい 2 次再結晶粒の組織を作る。それゆえに 2 次再結晶挙動が大切になる。

押出し材の再結晶温度を調べるために、硬度測定を、500 gf, 15s の条件で行った。TMO-10 (47-1) 合金の焼鈍材の硬度と、その焼鈍温度との関係を求め、その軟化温度から 2 次再結晶温度を 1210°C と求めた。この値と固液温度から、1280°C で帯域熱処理を行って、良好な押出し方向に伸びた再結晶組織を得た。

### 2) クリープと組織

クリープ試験片は、一方向再結晶処理した押出し材から、ねじなしの平行部  $\phi 4\text{mm} \times 16\text{mm}$ , 肩を 5R の機械加工して製作した。大気中で荷重前 20 時間、試験温度に保持した後、肩に荷重をかけてクリープ試験をした。

試料表面近くでは脱  $\gamma'$  相析出物層ができ  $\gamma'$  相析出物の Al が表面へ拡散したためである。また分散しているポイドも観察でき、これがこの合金の耐酸化性の良好な原因である。

TMO-10 合金のクリープ寿命は、TMO-2 合金のそれと同等かまたはそれ以上長い。この合金の組成は、TMO-2 と比べて Cr 量が多く W 量が少ない。それゆえ最初は TMO-10 合金のクリープ強度が、TMO-2 のそれと比べて低いと考えられた。

この結晶組織は粗大化していて、TMO-2 のそれと比べて良好な組織であった。それはクリープ寿命の長いことに対応している。TMO-10 合金が良好な組織を作ったのは、偶然合金の組成がそれに適していたからと考えられる。

TMO-10 合金の高温腐食量は空気中 900°C 混合塩 (75%  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 25\% \text{NaCl}$ ) に 20 時間入ると 0.4 mm/h であるが、TMO-2 合金のその 1/20 である。TMO-10 合金の高温耐食性が改善している。

TMO-15 合金のクリープ寿命は、他の 2 合金と比べて一

番短い。TMO-15 合金の組織は結晶粒の幅は狭く、GAR が小さいので Mo が再結晶性に大切な元素であることを示している。

TMO-16 合金は、1050°C, 177MPa のクリープ条件で、すべての合金中一番寿命が長い。この合金の結晶粒界は、他の合金と比較して凹凸が少なく、GAR が大きくなって高温強度が高くなったと考えられるが、粒界に沿った割れが観察された。

TMO-17 合金は、850°C, 392MPa のクリープ条件では、すべての合金中一番寿命が長い。Zr を増やした TMO-17 合金の破断部の粒界は、応力方向への割れが少なく、粒界に多くの炭化物が観察できる。

合金組成から整理すると、Cr と W のもっと良い組合せがあるかもしれない。C と Zr の適量を調べて、その働きを明らかにできるとよい。

## 研究発表

(口頭)

- 1) C/C 複合材料の高温酸化, 宮崎昭光, 富塚 功, 中沢静夫, 山崎道夫, 第16回炭素材料学会年会, 1989. 12.
- 2) Design and Development of Ni-base ODS Superalloys: Yamazaki, M., Kawasaki, Y., Kusunoki, K: ASM International Conf., 1990. 3.
- 3) 炭素/炭素複合材料の空気中での高温クリープ破断試験, 宮崎昭光, 中沢静夫, 田中正博, 富塚 功, 日本材料科学会学術講演会, 1990. 5.
- 4) High Temperature Oxidation of C/C Composite Materials, Tomizuka, I., Miyazaki, A., Nakazawa, S., Yamazaki, M., CARBON'90, 1990. 7.
- 5) Modifications of Nickel-base Oxide Dispersion Strengthened Superalloys, Kawasaki, Y., Kusunoki, K., Nakazawa, S., Yamazaki, M., Commission of the European Communities: 4th Conf., 1990. 9.
- 6) Oxidation Kinetics of PAN-based Carbon Fibres, Tomizuka, I., Miyazaki, A., International Symposium on Carbon, 1990 (Tsukuba), 1990. 10.
- 7) "Oxidation Creep" and "Oxidation Creep Rupture", Nakazawa, S., Miyazaki, A., Tomizuka, I., International Symposium on Carbon, 1990 (Tsukuba), 1990. 10.
- 8) C/C 複合材料の空気中および酸素/窒素混合ガス中での酸化減量の予測, 富塚 功, 宮崎昭光, 中沢静夫, 小泉 裕, 腐食防食'91, 1991. 5.
- 9) 同一タイラインおよびその延長線上の組成のニッケル基合金の高温酸化, 富塚 功, 中沢静夫, 小泉 裕, 宮崎昭光, 腐食防食'91, 1991. 5.
- 10) Prediction of Weight Loss by Oxidation of a C/C Composite in Air and  $\text{O}_2/\text{N}_2$  Gas Mixtures, Tomizuka, I., Miyazaki, A., Nakazawa, S., Koizumi, Y., 第20回米国炭素会議, 1991. 6.
- 11) 4 種の Ti/Al 系金属間化合物材料の乾式酸化, 富塚 功, 中沢静夫, 小泉 裕, 宮崎昭光, 腐食防食討論会, 1991. 10.

- 12) TiAl 系金属間化合物材料の硫酸中での分極挙動, 沼田英夫, 冨塚 功, 第38回腐食防食討論会, 1991. 10.
- 13) ニッケル基 ODS 超合金のクリーブ破断特性と組織, 川崎要造, 楠 克之, 中沢静夫, 山崎道夫, 学振耐熱金属材料第123委員会, 1991. 11.
- 14) C/C 複合材料の酸化挙動と繊維およびマトリックスの酸化挙動との関係, 宮崎昭光, 冨塚 功, 中沢 静夫, 小泉 裕, 第18回炭素材料学会年会, 1991 12.
- 15) ニッケル基超合金の圧縮降伏強度, 川崎要造, 山崎道夫, 日本鉄鋼協会, 1992. 4.
- 16) TiAl 基金属間化合物の酸化に及ぼす酸素分圧および窒素分圧の影響, 冨塚 功, 中沢静夫, 宮崎昭光, 小泉 裕, 腐食防食'92, 1992. 4.
- 17) Oxidation of Carbon Fibres, Matrix Carbons and C/C Composites, Tomizuka, I., Miyazaki, A., Nakazawa, S., Koizumi, Y., Okamoto, M., CARBON'92, 1992. 6.
- 18) Dry Oxidation at 1000~1100°C of 4 TiAl-base Intermetallic Compounds, Tomizuka, I., Nakazawa, S., Okamoto, M., Miyazaki, A., Koizumi, U., International Conference, 1992. 6.
- 19) 変形した銅単結晶中のセル壁の傾き I, 川崎要造, 日本物理学会, 1992. 9.
- 20) 1100°C における TiAl と市販窒素との反応, 岡本三永子, 冨塚 功, 中沢静夫, 宮崎昭光, 腐食防食討論会, 1992. 10.
- 21) TiAl 基合金をアノード溶解した面の×線回折, 沼田英夫, 第111回金属学会秋期大会, 1992. 10.
- 22) 加熱顕微鏡による TiAl の高温乾式反応の観察, 宮崎昭光, 岡本三永子, 冨塚 功, 腐食防食協会金属間化合物の耐熱化性向上分科会第 2 回研究会, 1993. 1.
- 23) Fe-20CrODS 合金の引張り強度への酸化分散物の種類と濃度の効果, 川崎要造, 池田雄二, 鉄鋼協会, 1993. 3.
- 24) C/C 複合材料の高温反応のその場観察, 冨塚 功, 岡本三永子, 宮崎昭光, 腐食防食'93, 1993. 5.
- 25) TiAl 系金属間化合物の高温反応のその場観察, 宮崎昭光, 岡本三永子, 冨塚 功, 腐食防食'93, 1993. 5.
- 26) TiAl 系金属間化合物材料の市販窒素ガスとの高温乾式反応, 岡本三永子, 冨塚 功, 中沢静夫, 宮崎昭光, 腐食防食'93, 1993. 5.
- 27) TiAl 及び Nb<sub>3</sub>Al 基金属間化合物の高温反応のその場観察, 宮崎昭光, 岡本三永子, 冨塚 功, 次世代先進材料に関する国際シンポジウム, 1993. 6.
- 28) In-situ Observation of High-Temperature Oxidation of C/C-Composites, Miyazaki, A., Tomizuka, I., Okamoto, M., 21 th Biennial Conference on CARBON, 1993. 6.
- 29) Mn および Cr を添加した TiAl 系金属間化合物材料の高温乾式反応, 岡本三永子, 冨塚 功, 宮崎昭光, 第 3 回 IUMRS 先進材料国際会議, 1993. 8.
- 30) ニッケル基合金の高温酸化および高温腐食に及ぼす分散イットリア粒子の影響, 冨塚 功, 沼田英夫, 小泉 裕, 中沢静夫, 宮崎昭光, 岡本三永子, 環境問題を解決するための高温材料国際シンポジウム, 1993. 8.
- 31) カソード及びアノード分極による TiAl 基合金中の水素の挙動, 沼田英夫, 冨塚 功, 第113回日本金属学会秋期大会, 1993. 10.
- 32) Effect of Mn- or Cr-Addition on High-Temperature Compounds at 1100°C, Okamoto, M., Miyazaki, A., Tomizuka, I., 8th International Conference on High Temperature Materials Chemistry, 1994-4.
- 33) 材料設計的に見た TiAl 基金属間化合物の高温乾式酸化, 宮崎昭光, 岡本三永子, 冨塚 功, 腐食防食'94, 1994. 5.
- 34) 変形した銅単結晶の層状転位構造のすべり面からのずれとすべり系との関係, 川崎要造, 日本金属学会, 1994. 8.
- 35) IN713C 系および Ni<sub>3</sub>Al 系合金の高温における機械的性質, 呂 芳一, 小泉 裕, 佐久間信夫, 原田広史, 田中千秋, 第 2 回機械材料・機械下降技術後援会 (日本機械学会), 1994-10 (誌 上)
- 1) 同一タイライン上およびその延長線上のニッケル基合金の高温酸化, 中沢静夫, 冨塚 功, 小泉 裕, 宮崎昭光, 材料と環境, 41 (1992), 379.
- 2) 同一タイライン上の組成のニッケル基合金のバーナーリグによるホットコロージョン, 小泉 裕, 冨塚 功, 中沢静夫, 沼田英夫, 材料と環境, 42 (1993), 8.
- 3) 同一タイライン上の Ni 基合金の分極曲線, 沼田英夫, 冨塚 功, 小泉 裕, 材料と環境, 40 (1991), 729.
- 4) Effects of Processing History and Contents of B and Ni-base Superalloy, Tomizuka, I., Numata, H., Harada, H., Koizumi, U., Miyazaki, A., Yamazaki, M., High Temperature Science, 28 (1990), 21.
- 5) Ni 基超耐熱合金の高温腐食挙動に及ぼす製造方法の影響, 沼田英夫, 冨塚 功, 原田広史, 小泉 裕, 中沢静夫, 平野孝二, 山崎道夫, 材料と環境, 38 (1989), 260.
- 6) TiAl 基合金の硫酸溶液中での分極挙動, 沼田英夫, 冨塚 功, 辻本得蔵, 材料と環境, 42 (1993), 782.
- 7) 炭素/炭素複合材料の空気中での高温クリーブ破断試験法に関する考察, 宮崎昭光, 中沢静夫, 田中正博, 冨塚 功, 材料科学, 2 (1990), 329.
- 8) C/C 複合材料の空気中および酸素/窒素混合ガス中での酸化減量の予測, 宮崎昭光, 冨塚 功, 中沢静夫, 小泉 裕, 材料と環境, 41 (1992), 83.
- 9) 材料設計の立場から見た C/C 複合材料の酸化挙動と繊維およびマトリックスの酸化挙動との関係, 宮崎昭光, 冨塚 功, 中沢静夫, 小泉 裕, 材料と環境, 41 (1992), 379.
- 10) イットリア粒子分散強化合金の高温腐食と高温酸化, 冨塚 功, 小泉 裕, 中沢静夫, 沼田英夫, 大野勝美, 宮崎昭光, 材料と環境, 42 (1993), 514.
- 11) Ni 基粒子分散強化合金のクリーブ強度に及ぼす r' 相量の効果, 楠 克之, 川崎要造, 中沢静夫, 山崎道夫: 鉄と鋼, 75 (1989), 1588.
- 12) Effect of the Amount of r' Phase and Oxide Content on secondary Recrystallization Temperature of Ni-base Superalloys Kusunoki k., Sumino K., Kawasaki, Y., Yamazaki, M., Metallurgical Transactions A, (1990), 547.
- 13) Design and Development of Ni-base ODS Superalloys : Yamazaki, M., Kawasaki, Y., Kusunoki, K., ASM Inter-

- national Conf. on 'Structural Applications of Mechanical Alloying', (1990), 33.
- 14) Modifications of Nickel-base Oxide Dispersion Strengthened Superalloys, Kawasaki, Y., Kusunoki, K., Nakazawa, S., Yamazaki, M., E. Bachelet et al eds. 'High Temperature Materials for Power Engineering, (1990), 1443.
- 15) ニッケル基 ODS 超合金のクリープ破断特性と組織, 川崎要造, 楠 克之, 中沢静夫, 山崎道夫, 学振耐熱金属材料第123委員会, 32 (1991), 301.
- 16) レーザー顕微鏡と光学顕微鏡による高温酸化の観察, 宮崎昭光, 岡本三永子, 冨塚 功, 材料科学, 31 (1994), 81.

# 金属原子や電子をドーピングした分散炭素材の 電場下での吸着現象の基礎的研究

基盤研究

機能特性研究部

富塚 功, 宮崎昭光, 岡本三永子, 目黒竹司\*

平成5年度

## 要 約

排水中に微量溶解している金属イオンを除去する技術を開発する研究の一環として、pH = 0, 濃度130ppmの酸性硫酸銅水溶液に活性炭素繊維のフェルトを浸漬し、これに自然に発生する電位の変化、およびこれにカソード電位を印加した状態での溶液中の銅イオンの濃度の減少を観察し、カソードに銅板を使用した場合と比較した。得られた所見は以下の通りである。

1) この溶液に活性炭素繊維のフェルトを浸漬した場合に自然に発生する電位は時間とともにわずかに増加したが、概ね水素電極に対して(以下同じ)ほぼ+330mVであった。この活性炭素繊維のフェルトを同じpHの銅イオンを含まない溶液に浸漬した場合に自然に発生する電位はほぼ+450mVであったことから、測定された+330mVの電位には活性炭の表面に吸着した銅イオンが関係していると考えられる。

2) この溶液に活性炭素繊維のフェルトを浸漬し、カソード側の水の電気分解が開始される電位に近い+6~+56mVの電位を印加した場合には、活性炭素繊維のフェルトの上には金属銅が析出し、溶液中の銅イオンの濃度が減少した。このことから、この電位域では溶液中の銅イオンと析出した金属銅との間に電離平衡が成立するものと考えられる。この際の見かけの上で平衡に達したと思われる銅イオンの濃度は、熱力学的計算で得られた濃度よりはるかに大きな値に留った。この値を活性炭素繊維のフェルトの代りに銅板を使用したときの見かけの平衡濃度と比較すると、+6 mVの電位では殆ど差が無かったが、電位を貴側に移動するにつれて、活性炭素繊維のフェルトの方が小さくなった。なお、活性炭素繊維のフェルトの代りに、賦活していない炭素繊維のフェルトを使用しても、平衡濃度には大きな差がなかった。この場合には、活性炭素繊維のフェルトの方が電流消費量は大きくなったが、電流の変動が少なく、反応が安定していた。これは活性炭素繊維の表面にある官能基が水素イオンの還元反応を促進し、この際に発生する水素ガスが析出した銅の酸化を抑制するためと推定される。

3) 与えられた銅イオン濃度に対して熱力学的計算で得られる電位付近で、かつ、この電位より貴側の電位域では、活性炭素繊維の表面には電気化学的に析出した金属銅は存在しない筈であるが、吸着した銅は存在しており、これと溶液中の銅イオンとの間で吸着平衡が成立していると推定される。ただし、この吸着量の定量には技術的な問題点があり、その定量的関係の議論は困難であった。

## 1 緒 言

排水中に希薄な濃度で溶解している金属イオンは環境上有害なことが多く、これを除去する技術の開発が世界的に研究されている。この目的には現在イオン交換法が利用されているが、この方法は操業に要する費用が大きく、排水処理などでは経済性に問題なしとしない。

イオン交換に代る方法として考えられる方法の一つに、吸着材を利用する方法がある。水処理に使用される代表的な吸着材は活性炭であるが、活性炭は金属イオンを除去する効率は極めて小さく、これを利用した金属イオンの除去

する効率は極めて小さく、これを利用した金属イオンの除プロセスは現在の所実用化されていない。しかし、活性炭は水処理に広く利用されている材料であり、価格も比較的安価であるから、何等かの方法で活性炭を水中の金属イオンの除去に使用することに成功すれば、その経済的効果は小さくないと考えられる。

活性炭が金属イオンを除去しない理由については定説はないが、有力な説の一つは金属イオンを吸着すると活性炭の表面が正に帯電し、これが金属イオンのその後の活性炭表面へ接近を困難にするためというものがある。この説に従えば、活性炭に電子を供給し、表面の正の帯電を中和すれば、活性炭が金属イオンを吸着する能力は向上すると思われる。

\*客員研究官

## 2 実 験

そこで、われわれは活性炭に外部から電位を印加する方法でこれに電子を供給し、その際の挙動を観察して、この方法で活性炭によって水溶液中の金属イオンを除去する技術の開発を試みることにした。

上記の目的で活性炭に電位を印加する場合には、次の電位の下での挙動を観察する必要がある。

1) 与えられた濃度の溶液中に、除去しようとするイオンの親金属の板材を浸漬した場合に自然に発生する電位。この電位は、印加すべき電位の目安となるもので、観察されている電位の発生に関係している反応が当該金属の電離反応のみであれば、その金属の自然腐食電位に相当するものである。理想的には、この電位より貴側の電位を印加すれば、溶液中のイオンの濃度が増加し、この電位より卑側の電位を印加すれば、溶液のイオンの濃度は減少するはずである。

2) 与えられた濃度の溶液に活性炭素繊維のフェルトを浸漬した際に自然に発生する電位。この電位も印加すべき電位の目安となるものであるが、その由来は金属板をカソードにしたときほど明白ではない。もし、この電位が上で述べた電位より貴側にあり、かつ繊維表面のほぼ全域が吸着した金属の原子で覆われていて、これと溶液のイオンとの間に吸着平衡が成立していれば、この電位は吸着平衡下での電位となり、これより貴側の電位を印加すれば吸着しているイオンの数は減少し、卑側の電位を印加すれば吸着イオンの数は増加すると考えられる。しかし、吸着量が少なく、炭素の表面が広い範囲で直接溶液に露出していれば、炭素と溶液との接触電位の寄与が無視できず、この電位の物理的意味は複雑なものになる。

3) カソード側の水の電気分解開始電位と、その金属のその濃度の溶液に対する平衡電位との間の電位。この電位域は溶液からカソードに金属が析出する電位域であり、理想的な状態にあれば、溶液のイオン濃度は平衡濃度に達するまで減少する。この場合の溶液の平衡イオン濃度はネルンストの式で与えられ、カソードの面積には関係しない。ネルンストの式から、印加電位がカソード側に移動するほど溶液の中のイオンの濃度は希薄になる。

4) 与えられた溶液に対してネルンストの式から得られる平衡電位よりやや貴側の電位。この電位域では吸着エネルギーの寄与が無ければ活性炭上に原子は析出しないが、吸着エネルギーの寄与があれば当該金属のイオンが吸着する可能性がある。もし、活性炭が金属イオンを吸着しない理由がその電位にあるとすれば、活性炭に電子を供給した際の効果はこの電位域で最も顕著に現れるはずで、この電位域での挙動は非常に興味深い。この吸着平衡を検討するには活性炭に吸着されている微量の金属の量を定量する必要があるが、この報告を起草する段階では、この定量技術が完成しなかった。

今回の実験では上記の1)、2)および3)のうちの水の電気分解が顕著になる電位付近の3水準の電位付近での挙動を観察した。4)の電位域の挙動の観察実験は現在極く初期の段階である。

実験に使用した装置の概略は図1のとおりである。Aはポテンシostat、Bは窒素ガスの導入口、Cは水浴、Dは白金の対極、Eは参照電極、Fは作用電極を構成する炭素のフェルト材である。

水溶液は、1 N (0.5M) の硫酸に硫酸銅を溶かして調製した。この溶液のpHは0である。実験を開始した時点での溶液中の硫酸銅の濃度は原則として $2 \times 10^{-4} \text{M}$ とした。この報告ではこの溶液を酸性硫酸銅溶液と呼ぶこととする。なお、容器の中の溶液の容積は $500 \text{cm}^3$ とした。

炭素材はピッチ系の炭素繊維を原料としたフェルト材で、この炭酸ガスで賦活したものと、供給されたままの状態のものを使用した。賦活したものの内部表面積は $1500 \text{m}^2/\text{g}$ であった。

フェルト材(図2中のC)への電子の供給は、これに直接銅製のリード線(図2中のA)を巻きつけ、これを電源のカソードに接続する方法によった。また、フェルト材と

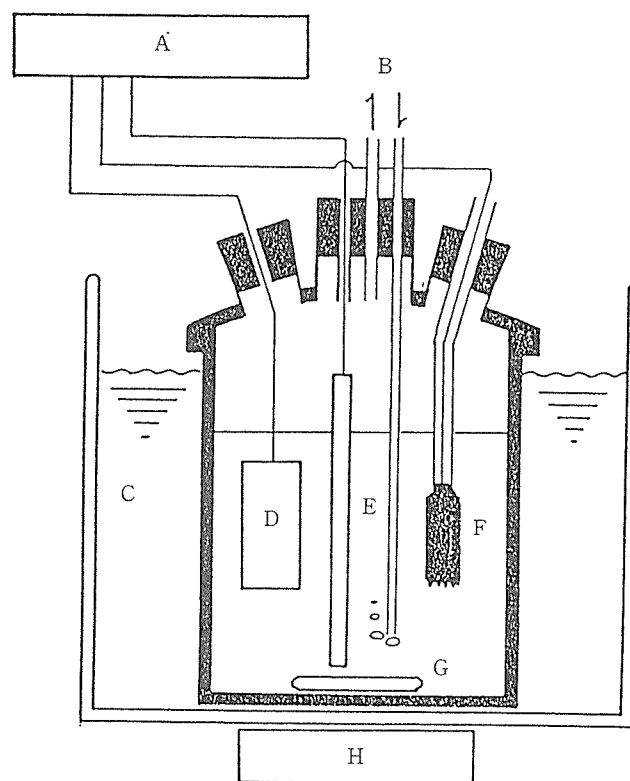


図1 実験装置の模式図

A: ポテンシostat, B: 窒素ガスの出入り口  
C: 水浴, D: 白金板, E: 参照電極, F: 作用極  
G: 攪拌子, H: 攪拌機

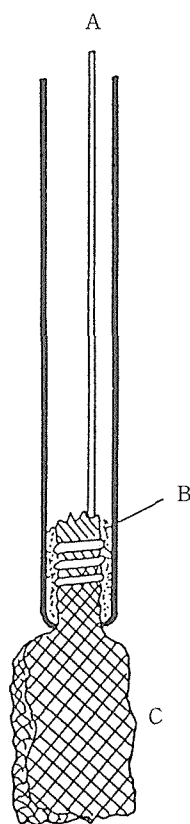


図2 作用極の詳細

A：リード線，B：エポキシ樹脂，C：炭素フェルト

リード線との接触部分は電解質水溶液と接触しないようにエポキシ樹脂を用いて絶縁し(図2中のB)、取扱いの便宜上、リード線およびその炭素材と接続する部分をガラス管に封入した。炭素材の液に浸っている部分の大きさは1 cm×2 cm×0.3cm程度で、重量ではほぼ0.1gであった。炭素材に供給される電子の量は、硫酸銅溶液に標準電極(Ag/AgCl電極)を入れ、これと炭素材との間の電位を調節する方法で調節した。

電源のアノードは白金板に接続し、この白金板を図1に示したように直接硫酸銅溶液に入れた。

吸着反応中は溶液の中に工業用の窒素を吹込んで、全体を窒素雰囲気につようように心掛けた。

電位を印加した場合の電位は、調製した溶液のpHの下での水の電気分解の卑側の限界に近い6 mV(NHE, 以下同じ)、およびこれより貴側の31mVおよび56mVとした。プールベ-図によれば今回の実験条件は金属状態のCuないしCu<sup>+</sup>が安定な領域で、溶液中の銅イオンの平衡濃度は10<sup>-8</sup>程度である。

溶液の中の銅の濃度は、濃度が比較的大きい場合には滴定法によった。その方法の概要は、まず図1の容器の中から溶液を5~20cm<sup>3</sup>採取し、アルカリを加えてpHをほぼ7としたのち、酢酸/酢酸アンモニウム緩衝液を加えてpHを

5.5として、0.01MのEDTAで滴定するものである。この方法の検出限界は約2 ppmで、これより低い濃度の場合は原子吸光法によった。

### 3 結果および考察

#### 3.1 酸性硫酸銅溶液および0.5M硫酸に銅板を浸漬した場合に自然に発生する電位

酸性硫酸銅溶液に銅板を浸漬した場合の電位の経時変化を図3に示す。電位は当初は+190mVで、その後貴側に移動するが、ある程度時間が経過すると、+260mV付近で一定の値になり、その後は130時間程度まではほとんど変化しなかった。因みに、この酸性硫酸銅溶液から銅イオンを除いた0.5Mの硫酸中に浸漬した場合の変化を図4に示してあるが、この際のプロットは、当初は+210mV付近にあったが、その後は卑側に移動し、ほぼ+110mV付近で一定になった。この段階で電極の表面が褪色に変色しているのが認められることから、硫酸中で電位が卑側に移動するのは、溶液の中に溶存している微量の酸素によって電極が酸化されるのが原因であり、酸性硫酸銅溶液ではこの現象が見られないのは、溶液の中に溶解している銅イオンが酸素スカベンジャーの役割を演ずるためと理解される。

#### 3.2 酸性硫酸銅溶液および0.5M硫酸に活性炭素繊維のフェルトを浸漬した場合に自然に発生する電位

酸性硫酸銅溶液に活性炭素繊維のフェルトを浸漬した場合の電位の経時変化を図3に示す。電位は浸漬直後を除き、わずかに貴側に移動するが、ほぼ+330mV付近でほぼ一定になった。硫酸銅を含まない0.5Mの硫酸中に浸漬した場合の変化を図4に示してあるが、この際のプロットは酸性硫酸銅溶液よりかなり貴側にあり、浸漬当初から少しずつ貴側に移動し、+450mV付近でもわずかに上昇傾向にあった。

硫酸銅を含まない0.5M硫酸中で電位がこのように貴側に移動する原因は明らかでないが、同じ溶液の中での賦活していない炭素繊維のフェルトで観察される電位がこれより

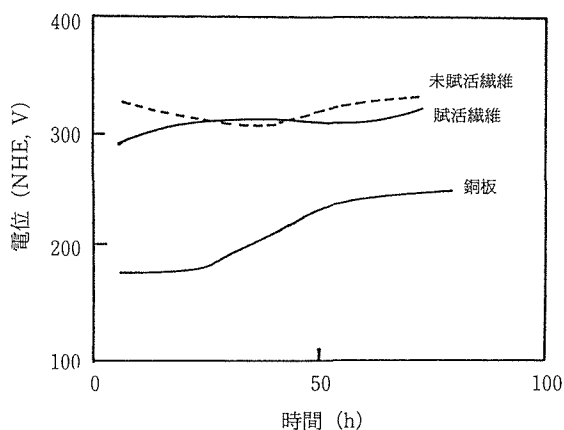


図3 硫酸酸性銅溶液中で自然に発生する電位の経時変化 (pH=0, Cu=2×10<sup>-3</sup>M)

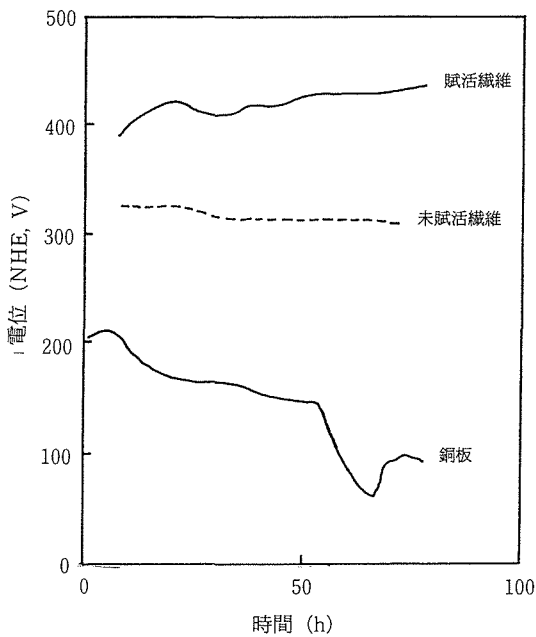


図4 pH=0の硫酸中で自然に発生する電位の経時変化

かなり卑側にあることから、この原因は炭素繊維が賦活されていることにあることは明らかである。確かな証拠はないが、ほかに吸着するものがないので、われわれは溶液中の水素イオンが活性炭素繊維のフェルトに少しずつ吸着し、繊維に正の電価が蓄積されることに由来すると推定している。

活性炭素繊維のフェルトの電位が酸性硫酸銅溶液と硫酸銅を含まない0.5M 硫酸とで異なることから、酸性硫酸銅溶液中で活性炭素繊維のフェルトで観測される+330mV 付近の電位は、単純な炭素繊維と0.5M の硫酸との間の電位差ではなく、これには活性炭素繊維表面の吸着した銅原子もしくは銅イオンが関与していることは疑いない。この電位が賦活していない炭素繊維のフェルトの酸性硫酸銅溶液および硫酸銅を含まない0.5M 硫酸で観測される電位に極めて近いことから、この関与に関しては次の2つの場合が考えられる。

その一つは、活性炭素繊維の表面に多量の銅原子が吸着され（電位が卑側であるから多量の銅イオンの吸着は考えにくい）、この銅原子と溶液中の銅イオンとの平衡電位が観測された+330mV の電位であるとするものである。この場合は、この電位が賦活していない炭素繊維と0.5M 硫酸との系で観測される電位に近いのは偶然の一致であると考えられる。他の一つは、活性炭素繊維の表面には僅かの銅イオンしか吸着されず、+330mV の電位は炭素繊維と硫酸銅を含んだ硫酸との電位であるとするものである。この場合は、電位が貴側に移動しないのは吸着した銅イオンがその後の水素イオンの吸着を妨害するためと考える。現在の所、炭素繊維の表面に吸着している銅の量を定量する技術が確立してい

ないため、いずれの考えが正しいかを最終的に確定することはできないが、外部から電位を加えない限り、いずれの場合も実験中の溶液中の銅イオン濃度の変化が小さいことから、炭素繊維の上に多量の銅原子が吸着されている可能性は小さく、従って第2の考えの方が可能性が大きいように思われる。

### 3.3 水のカソード側の電解電位附近の電位を印加した場合の濃度の経時変化

この電位域では、カソード電位を印加した場合には、ある程度の濃度までは濃度が経時的に減少するのが認められた。今回の実験条件では濃度の対数と経過時間との関係は図5のような直線関係にあった。これらのプロットを直線で近似した場合、それぞれの直線は次の式で与えられた。

$$\begin{aligned} 6 \text{ mV} & \quad \log C = -0.035t - 2.70 & (1-1) \\ 31 \text{ mV} & \quad \log C = -0.012t - 2.66 & (1-2) \\ 56 \text{ mV} & \quad \log C = -0.0043t - 2.75 & (1-3) \end{aligned}$$

ここに、C は重量 ppm 単位の濃度、t は h 単位の時間である。ただし、濃度の変化はある程度は活性炭素繊維のフェルトの表面積に比例する筈であり、しかも活性炭素繊維のフェルトの電気抵抗が比較的大きいため、大きなカソード電位を印加して、電流量を大きくした場合は活性炭素繊維のフェルトのリード線から離れた部分では電位が貴側に移動していると推定されることから、上の式は厳密なものではなく、参考程度に考えるべきである。

(1)の関係が銅の板を使用した場合の銅メッキとどのよう

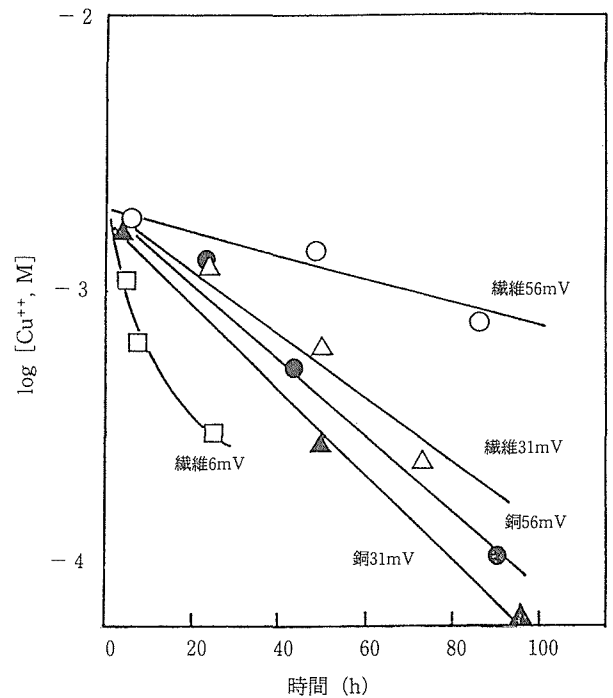


図5 硫酸酸性銅溶液中の銅イオン濃度の経時変化 (pH=0, Cu=2×10<sup>-3</sup>M)

に異なるかを検討するために、活性炭素繊維のフェルトの代りに、露出面積が  $1 \text{ cm}^2$  の銅の板を使用して同じ条件で溶液の濃度変化を測定した。この結果も図5に示してある。これらのプロットもほぼ直線で近似できると考えられ、これらの式は次のように与えられた。

$$31\text{mV} \quad \log C = -0.016t - 2.73 \quad (2-2)$$

$$56\text{mV} \quad \log C = -0.015t - 2.53 \quad (2-3)$$

図5から明らかなように、銅イオンの濃度が減少する速度の印加電位依存性は活性炭素繊維を使用した場合と銅板を使用した場合とで異なり、活性炭素繊維の場合は銅板を使用した場合より濃度の減少速度の印加電位依存性ははるかに大きいことが判明した。これは活性炭素の表面での電極反応が銅の場合と異なることを示唆していると考えられる。

### 3.4 水のカソード側の電解電位附近の電位を印加した場合の濃度の見かけの平衡値

図5では溶液中の銅イオンの濃度の対数は経過時間に対して直線的に減少しているが、このような傾向がいつまでも続くわけではなく、濃度が低くなると濃度の減少速度はこの直線から右側にずれ、ある濃度以下になると見かけの上では平衡に達した。この見かけの上での平衡濃度を印加電位に対してプロットしたものを図6に示す。

図6に銅の電極を使用した場合のNernstの式から計算した平衡濃度も示してある。この図から明らかなように、活性炭素繊維フェルトの場合の見かけの平衡濃度は熱力学的

に計算した場合の値よりはるかに大きい。しかし、この平衡濃度を銅板を電極として用いた場合の実測の値と比較すると、電位が貴側にあるときは銅板の場合より1桁以上小さい。Nernstの式から計算の値と銅板での実測の値とが大きく離れている理由ははっきりしないが、実験で析出した銅が純粋なものでないためである可能性がある。ここで注目すべきことは、活性炭素繊維での平衡濃度の電位依存性がNernstの式や銅板での実測のプロットでの電位依存性より小さいことで、これは電位が貴側になると吸着平衡の影響が現れてくることを示唆しているものと理解される。

### 3.5 賦活の効果

3.3項および3.4項では賦活した活性炭素繊維のフェルトを用いた場合の結果を述べた。炭素繊維を賦活すると内部表面積が大きく増加するほか、表面に官能基が生成する。そこで、これらの効果を検討するために、同じ炭素繊維のフェルト材の賦活前のものを使用して、賦活したものと同一条件で実験を行い、結果を比較したところ、両者の間でいくつかの相違点が認められた。

まず、反応中の電流および作用電極と対極間の電位差に相違が認められた。賦活していない場合の、この電流と電位差は賦活したものと比較すると不安定で、再現性にも欠ける傾向にあった。この現象は実験条件に依存し、試料を液の中に浸漬した後、電位を加えずに参照電極と作用電極間の電位差がほぼ一定になるまで待ち、しかる後に参照電極と作用電極の間に所定の電位差を加えると極端に不安定な反応が進行することは避けられることが判明したが、それでも、例えば図7に示したように、賦活していないものは電流が不安定で、反応開始後10~20時間の間にほぼ2倍に増加し、その後再び初期の値まで低下するのが観察された。また電流、電位差ともに賦活していないものの方が小さく、ともに賦活したもののほぼ半分となった。これら

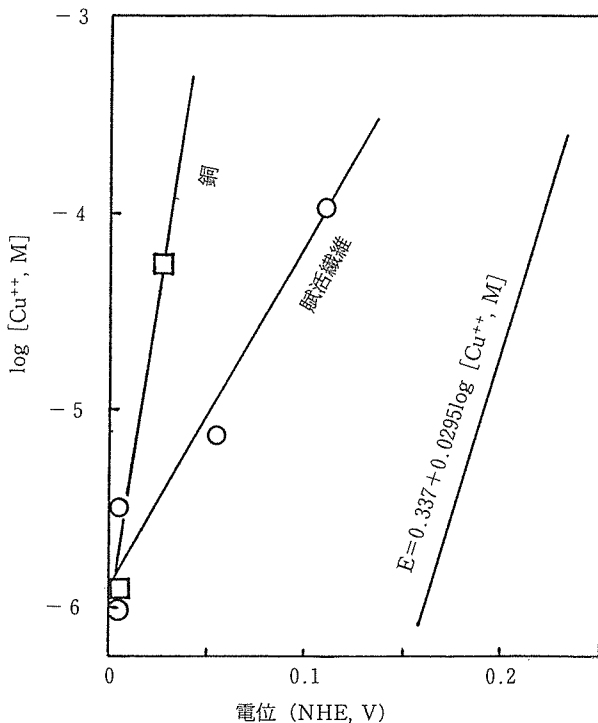


図6 見かけ上の平衡濃度と印加電位との関係

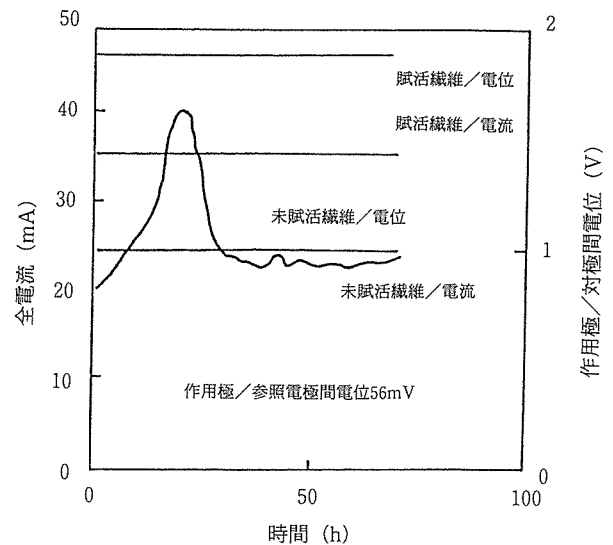


図7 賦活した炭素繊維と賦活しない炭素繊維の全電流および作用極/対極間電位の経時変化

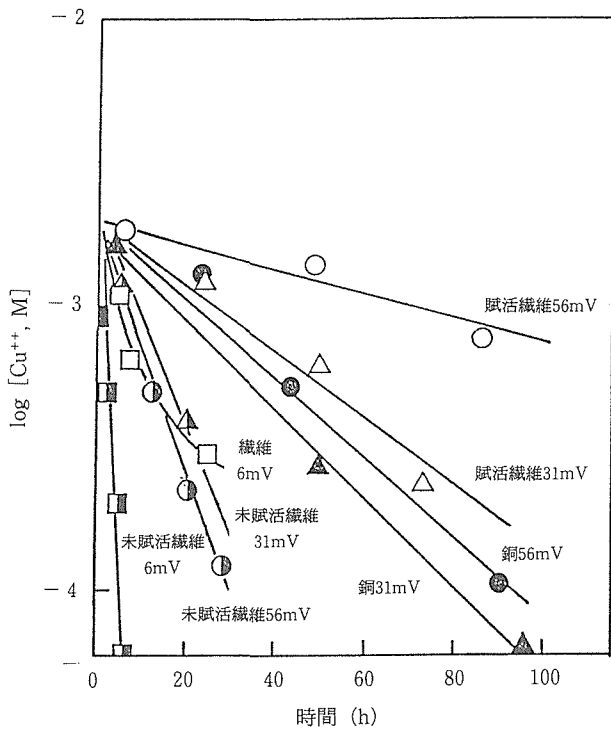


図8 賦活しない繊維を使用した場合の溶液中のイオン濃度の経時変化

の理由については後に考察する。

図8に賦活していない場合の銅イオンの濃度と時間との関係を賦活した場合と比較して示す。

これらのプロットの近似式は

$$6\text{ mV} \quad \log C = -0.292t - 2.54 \quad (3-1)$$

$$31\text{ mV} \quad \log C = -0.038t - 2.66 \quad (3-2)$$

で賦活した場合よりかなり濃度の減少速度が速い（なお、56mVの場合の実測のプロットは31mVの場合とほぼ一致したが、後に述べる理由からこの点に関してはデータの信頼性にやや疑問がある）。これを図7と比較すると、賦活していない場合は電流がより少ないにもかかわらず銅イオンがより速い速度で除去されるという一見矛盾した結果となる。これは賦活した場合には、銅イオンの還元以外の電気化学的反応が同時に進行していると考えなければ説明できないことで、この場合は銅イオンの還元のほかに、水素イオンの還元が進行している（もしくは水素イオンの還元がより多く起こる）と考えるのが妥当であろう。賦活した場合に水素イオンの還元が起きやすいとすれば、これは炭素繊維の表面に数多くの官能基があり、そこに存在するプロトンが水素イオンの還元反応を促進しているとする推定される。

今回の実験条件では、いずれの印加電位の場合も反応の進行とともにフェルト材の表面の銅の粒子が析出するのが認められ、この析出の状態にも賦活したものと賦活してい

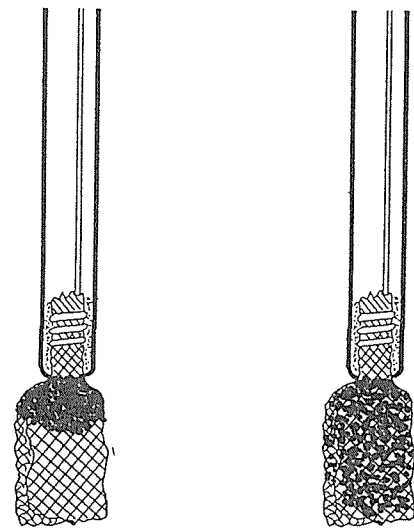


図9 賦活した炭素繊維フェルト上(左)と賦活しない炭素繊維フェルト上(右)の析出銅の形態の比較(模式図)

ないものとで相違が認められた。

まず銅の析出した場所に相違があった。図9はこれを模式的に示したもので、賦活していないものではフェルトの表面のほぼ全域に析出が認められたのに対して、賦活したものは試料の上側、すなわちリード線に近い部分に析出が偏っていた。活性炭は一般に黒鉛化度の低い炭素であるため電気抵抗が比較的大きく、今回の試料でも図2のリード線とリード線から最も離れた端との間で10~20Ωの電気抵抗値が測定された。この事実は析出に分布が生じる理由は試料内に電流が流れるために試料内に電位の分布が生じることにあることを示唆するもので、電流量が多い賦活した場合の方が、析出が偏在していた事実はこの考えを支持している。

図7では賦活していない場合には反応の初期に電流が増加しているが、これは賦活していない炭素繊維では当初の分極抵抗が大きく、これが銅の析出に伴って減少するためであるとして説明できる。なお、この分極抵抗は、その後再び増加に転ずるが、析出した銅の表面の色相の変化から、これは銅の表面が酸化銅に変るためであると推定される。このような酸化反応が賦活した炭素繊維の場合には認められないのは、活性炭繊維では分極抵抗の値がもともと小さいのに加えて、水素過電圧が小さく、その結果水素の発生量が多くなり、この水素が銅の酸化を抑制するためであると推定される。

以上は析出物をマクロ的に観察した場合の所見であるが、ミクロ的に観察した場合にも相違が認められた。図10はそれぞれの試料の上に析出した銅の粒子のSEM写真を示す。この図から明らかなように、賦活した繊維の上の粒子はデンドライト構造を持っているのに対して、賦活していない繊維の上の粒子は丸みを持っており、繊維への接合度も明

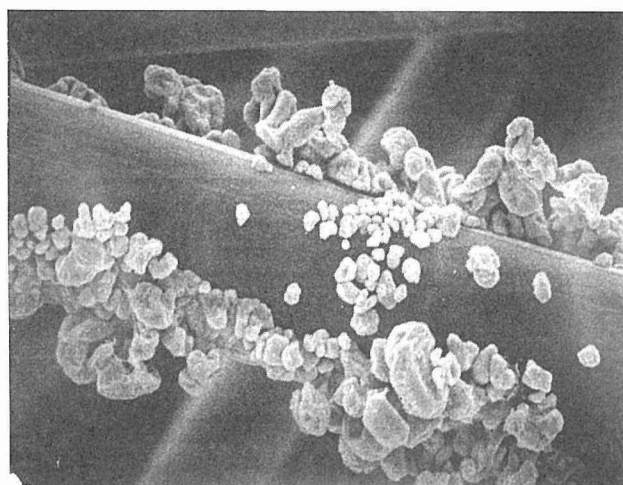
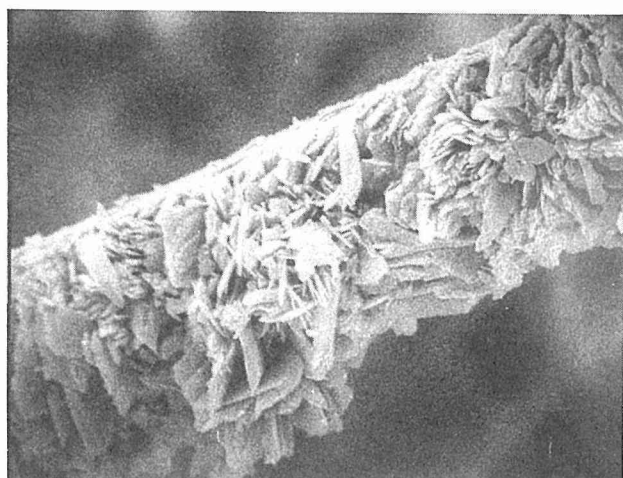


図10 賦活した炭素繊維上(上)と賦活しない炭素繊維上(下)の析出銅の形態の比較 (SEM 写真) 繊維径10 $\mu$ m

らかに劣っている。上で賦活していない場合の銅イオンの除去速度のデータに疑問の余地があることを述べたが、その理由はこの接合性の悪さにあり、賦活していない場合には、液の攪拌によって一旦析出した銅の粒子が繊維から離れ、再び液に溶解している可能性がある。賦活していない場合には容器の中心に面した試料面には析出が少ないことが認められたが、これは一旦析出した粒子が攪拌による液の流れで、液中に落下するためである可能性がある。

上で述べたように、賦活していない場合は一旦析出した銅の粒子が液中に戻る可能性があるため、平衡濃度の測定値にも疑問の余地があるが、今まで得られている実験データでは、賦活したものと賦活しないものとの間には平衡濃度には大きな差が認められていない。これは繊維の表面に銅が析出するような卑側の電位での平衡濃度は吸着平衡より電離平衡で決ると考えれば納得できることである。

### 3. 6 与えられた溶液に対してネルンストの式から得られる平衡電位よりやや貴側の電位での吸着挙動の検討についての問題点

この電位域では吸着エネルギーの寄与が無ければ溶液のイオンの濃度は変化しない。しかし、吸着エネルギーの寄与があれば、その分だけ吸着が熱力学的に有利になるので、繊維の上に金属イオンが吸着する可能性もある。もし、活性炭が金属イオンを吸着しない理由が、その電位にあるとすれば、活性炭に電子を供給した際の効果はこの電位域で最も顕著に現れるはずで、この電位域での挙動は非常に興味深い。

しかし、この電位域での研究には、今までの3. 2項および3. 4項の検討には存在しなかった問題が存在する。3. 2項の主たる問題は自然に発生する電位であり、表面に吸着した銅の量はあまり問題とならない。また、3. 4項では銅は結晶として多層状態で析出するので、溶液の平衡濃度は試料の表面積に関係がない。これに対して、この電位域では単原子層ないし数原子層の銅原子の吸着が問題となり、溶液の平衡濃度が試料の表面積に関係する。そのため、この電位域での吸着の検討には、これまでの手法がそのまま使用できないのである。この電位領域での吸着現象の研究方法として2つの方法が考えられる。その一つは吸着材の上に吸着した金属の量を直接測定する方法、別の一つは少量の水溶液を使用し、水溶液の濃度の変化から吸着量を間接的に測定する方法である。

溶液からの吸着の研究に主として利用される方法は後者の方法であり、今回もその方向の研究を進めている。しかし、今回の実験では入手し得る活性炭素繊維のフェルトの量が限られているため、使用できる試料溶液の量も限られており、この報告を起草する段階では信頼できる値を得るのに成功していない。また、前者の方向として、一旦吸着した活性炭素繊維にアノード電位を加え、再び溶液状態にして、これを定量する方法を検討しているが、これにも上で述べた問題がある。

## 4 結 言

排水中に微量溶解している金属イオンを除去する技術を開発する研究の一環として、pH=0、濃度130ppmの酸性硫酸銅水溶液に活性炭素繊維のフェルトを浸漬し、これにカソード電位を印加して、溶液中の銅イオンの濃度が減少する挙動を観察し、カソードに銅の板を使用した場合と比較した。

得られた所見は以下の通りである。

- 1) この溶液に活性炭素繊維のフェルトを浸漬した場合の電位は時間とともにわずかに増加したが、概ね水素電極に対して(以下同じ)ほぼ+330mVであった。この活性炭素繊維のフェルトを同じpHの銅イオンを含まない溶液に浸漬した場合に自然に発生する電位はほぼ+450mVであったこ

とから、測定された+330mVの電位には活性炭の表面に吸着した銅イオンが関係していると考えられる。

2) この溶液に活性炭素繊維のフェルトを浸漬し、カソード側の水の電気分解が開始される電位に近い+6～+56mVの電位を印加した場合には、活性炭素繊維のフェルトの上には金属銅が析出し、溶液中の銅イオンの濃度が減少した。このことから、この電位域では、溶液中の銅イオンと析出した金属銅との間に電離平衡が成立するものと考えられる。この際の見かけの上で平衡に達したと思われる銅イオンの濃度は、熱力学的計算で得られた濃度よりかなり大きな値に留った。なお、この値を活性炭素繊維のフェルトの代わりに銅板を使用したときの見かけの平衡濃度と比較すると、この+6mVでは殆ど差が無かったが、電位を貴側に移動するにつれて、活性炭素繊維のフェルトの方が小さくなった。活性炭素繊維のフェルトの代わりに、賦活していない炭素織

維のフェルトを使用した場合にも平衡濃度には両者で大きな差がなかった。この場合、活性炭素繊維のフェルトの方が電流消費量が大きくなったが、電流の変動は少なく、反応が安定していた。これは活性炭素繊維の表面にある官能基が水素イオンの還元反応を促進し、この際に発生する水素ガスが析出した銅の酸化を抑制するためと推定される。

3) 熱力学的計算で得られる溶液の銅イオン濃度に対応する電位附近で、この電位より貴側の電位域では、活性炭素繊維のフェルトの上に電気化学的に銅が析出しない筈であるが、前2項の結果から活性炭素繊維のフェルトの表面に銅原子が吸着しており、これと溶液中の銅イオンとの間で吸着平衡が成立していると推定される。ただし、この吸着量の定量には技術的な問題点があり、その定量的関係の議論は困難であった。

# 磁気冷凍の材料とシステムに関する研究開発

基盤研究

機能特性研究部

佐藤充典, 沼澤健則, 木村秀夫, Yukikazu Iwasa\*

平成5年度

## 要 約

1 K 領域の極低温を効率良く発生する磁気冷凍の材料とシステムについて, MIT フランシスピッター国立マグネット研究所と個別重要国際共同研究により協力して研究開発を行った。本研究は特に, 宇宙衛星に搭載し各種センサーを冷却可能なシステムの開発を視野に入れ, 1) 能動的蓄冷サイクルの実証, 2) 2つの冷却ユニットをタンデム(直列)接続し, 超伝導マグネットのエネルギー損失を低減化するシステムの開発, に焦点を定めた。これまでに蓄積してきた相互の技術を持ちより, 1) 冷凍試験装置の基本設計, 2) 冷凍サイクルのシミュレーション解析, 3) 試験装置の連続冷凍試験に関する研究を実施した。

磁性体作業物質に GGG ( $Gd_3Ga_5O_{12}$ ) 単結晶を用い, 約0.06atm の $^3He$  熱交換流体および最大2.8T の磁界によって能動的蓄冷サイクルを実行した場合, 4.2K から1.6K までの冷却が可能であり, 1.8K で12mW の冷凍能力が得られた。解析結果から, 不可逆的な冷凍損失とシステムに付随する冷凍損失の要因を明らかにし, 能動的な蓄冷サイクルの作動条件を求めた。

## 1 緒 言

磁気冷凍法は固体である磁性体の磁気・熱量効果を利用した新しい冷凍法である。原理的にカルノーなどの可逆冷凍サイクルの作動が可能のため, 冷凍効率が高く, 特に4 K 以下の極低温の発生に効果的な冷凍手段である。

当研究所では, これまでに極低温1.35K の長時間発生を可能にする静止型磁気冷凍装置を開発し, 超流動ヘリウム温度1.8K での高効率な冷却方法を確立した<sup>1)</sup>。さらに, 1 K 以下の超低温の発生方法について, 熱スイッチと磁性体作業物質の研究を総合的に進めている<sup>2)</sup>。一方, 米国 MIT フランシスピッター国立マグネット研究所は, 低損失な軽量・小型の磁気冷凍装置用超電導パルスマグネットシステムを開発し<sup>3)</sup>, 能動的蓄冷器を利用した磁気冷凍システムについて, 当研究所と密接な研究交流を続けてきた。このような経緯をもとに, 平成5年度科学技術庁個別重要国際共同研究によって, 能動的蓄冷器および磁性体作業物質の研究を協力により共同で行い, 軽量・小型でエネルギー効率の高い超低温磁気冷凍システムの中核技術を確立することを目指した。

## 2 磁性体作業物質

1K 領域の磁性体作業物質として要求される条件は, 磁気転移温度が冷凍温度以下であり, 大きな磁気・熱量効果をもつことである。

有すること, さらに磁気転移に伴う比熱が広い温度範囲で大きなことがあげられる。1 K 領域以下に磁気転移温度をもつ希土類ガーネット磁性体は, Dy および Gd を含むものに見い出される。 $Dy_3Ga_5O_{12}$  は, 極低温では強い結晶場によってクラマース二重項のみが残り, 典型的な反強磁性転移を示す。比熱は転移温度0.45K でシャープに立ち上がる, いわゆる  $\lambda$  型比熱をもつ。 $\lambda$  型は比熱の最大値が大きいが, 転移温度の前後で比熱が急激に減少するため, 極低温における熱容量体として使用可能な温度領域が限定される。これに対し, Gd を含むガーネット単結晶,  $Gd_3Ga_5O_{12}$  はエネルギー準位のわずかな縮退により, 比熱の温度依存性はシヨットキー型に近いブロードな形状を示す。従って, 比較的広い温度幅で熱容量体として使用可能であるが, 比熱が最大になる温度は0.85K であり, 1 K 以下の冷凍には十分ではない。本研究では, 両者の特性を兼ね備えた磁性体作業物質として,  $(Dy_xGd_{1-x})_3Ga_5O_{12}$  系列のガーネットの持つ大きな磁気・熱量効果と, 低い磁気転移温度に着目し, 単結晶の育成を試み, 磁気・熱特性を測定した。

単結晶は, CZ 法を用い, 直径約2.5cm, 長さ約5 cm の寸法に引き上げた。引き上げ条件を変化させ, 欠陥のほとんどない良質な単結晶を得た。本研究では, 実際の冷凍サイクルの評価に重要な, 磁場中における熱伝導率を測定した。図1には,  $x=0.5$  と  $x=1$  の場合の測定結果を示す。 $Dy_3Ga_5O_{12}$  ( $x=1$ ) の場合, 熱伝導率の磁場依存性は, 非常に大きい。これは, クラマース縮退が磁場によって分裂し, その分裂幅がこの温度領域のフォノンを吸収・励起し,

\*MIT フランシスピッター国立マグネット研究所

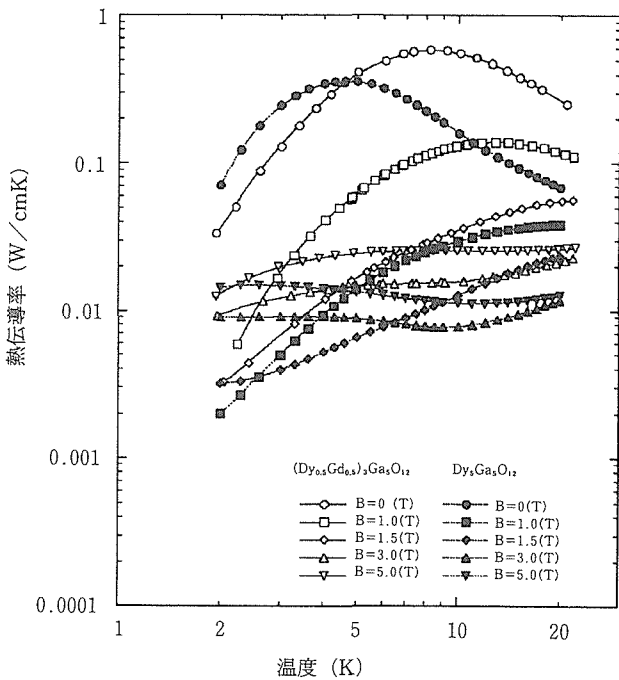


図1 (Dy<sub>x</sub>Gd<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (x=0.5, 1) の磁場中熱伝導率

再びフォノンを放出する際に、フォノン散乱の増加をもたらすためと考えられる。このような特性は、熱スイッチへの応用が考えられるが、磁気冷凍サイクルにおいては、望ましくない。これに対し、Gd を添加 (x=0.5) すると、熱伝導率は上昇し、磁場に対する温度変化が減少する。さらに Gd<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (x=0) の場合、磁場依存性は報告されていない。磁気冷凍サイクルの、磁場中における吸熱や排熱過程での効率は、熱伝導率に大きく依存するため、Gd 置換によって効率が改善できることが期待される。また、磁気・熱量効果も、Gd<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>O<sub>12</sub> のもつブロードな比熱の温度依存性によって、改善される。

### 3 タンデム磁気冷凍試験装置

本試験装置では、2 K 以下の能動的蓄冷サイクルの作動特性を実験的に調べ、蓄冷型冷凍サイクルの安定性や不可逆損失についてシミュレーション結果と比較し、解析を試みる。さらに、2つの蓄冷ユニットをタンデム接続し、超伝導マグネットの励・消磁特性、連続冷凍サイクル運転などの冷凍試験を行う。

#### 3.1 構造

図2には、試作した磁気冷凍試験装置主要部の断面を示す。2つの等価な磁気冷凍ユニットがディスプレイサを経由して直列に接続されている。それぞれのユニットは、磁性体コア (GGG)、超伝導マグネット、吸熱および排熱用熱交換器から構成される。常温部のディスプレイサ用駆動モータを除き、これらは液体ヘリウム用クライオスタットに納められ、液体ヘリウムによって4.2K の環境に保持される。

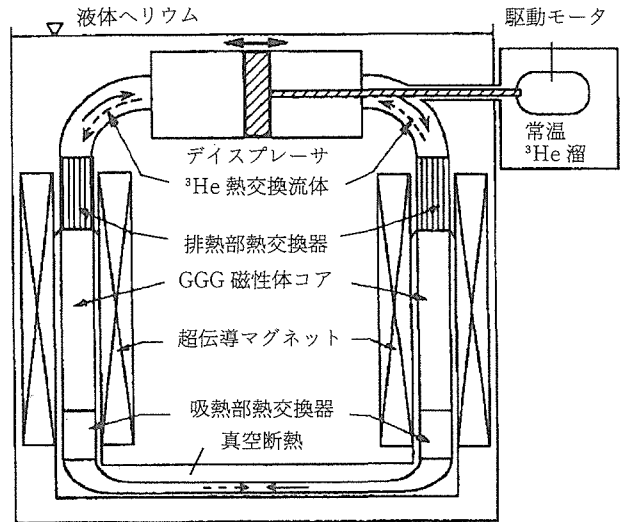


図2 タンデム磁気冷凍試験装置主要部

ディスプレイサはステンレス製のシリンダーとピストンで構成され、熱交換流体が2つのユニット間で等圧で移動させるために用いる。熱交換流体には、低圧 (0.06atm) の<sup>3</sup>He ガスを使用した。その理由は、1) 超流動状態への遷移にともなう比熱の急激な変化を避ける、2) 熱負荷として振舞う磁性体コア中に残留するヘリウムの熱容量を減少させるためである。

磁性体コアは直径20mm、長さ93mm のステンレス製円筒容器に、球状加工を施した磁性体作業物質 GGG を封入し構成される。蓄冷器と同様に、コア内部には温度勾配が発生し、流入または流出する作動流体と熱交換する。また、磁性体から構成される蓄冷器自体が、磁場の印加・除去により発熱・吸熱するため、能動的な蓄冷サイクルを作動させることが可能である。このような特性を満足するためには、長軸方向の熱伝導を小さく、かつ熱交換流体との熱伝達を大きくする必要がある。本研究では、直径0.8mm の球状に加工した GGG を、それぞれのユニットあたり約70000個用いた。粒径の寸法は、熱交換過程に生ずる不可逆的エントロピー損失を最小にする条件により決定した。

本研究で用いた超伝導マグネットは、2本の NbTi 超伝導線を平行に巻き、見かけ上、等価な2つのコイルから構成されている。一方のコイルには永久電流モードによって最大1.4T の磁場が常時発生し、他方のコイルには、正負の電流を周期的に流すことにより、±1.4T の変動磁場を発生させる。重ね合わせの結果、通常の半分の電流で±2.8T の変動磁場が発生できる構造となっている。

排熱用熱交換器は、4.2K で磁性体コアから発生した熱を速やかに熱溜の液体ヘリウム中へ伝えるため、フィン加工を施した電気銅 (RRR-30) により構成される。純度の低い電気銅を用いたのは、変動磁場により生ずる A. C. 損失を減少させるためである。吸熱用熱交換器は、磁場変動に

よる影響をより小さく抑えるために、原理的に A. C. 損失が発生しない水晶の円盤（厚さ 3 mm）を10枚重ねた構造を使用した。この熱交換器には、直径0.8mm の穴が98個開けられており、この中を<sup>3</sup>He 熱交換流体が通過する。

### 3.2 冷凍サイクルの解析

設計の妥当性および冷凍試験の解析・評価のために、能動的蓄冷サイクルの計算機シミュレーションを実施した<sup>4)</sup>。計算上、以下の条件を仮定したが、実験条件を大きく損なうものではない：1) 高温側排熱温度は4.2K に固定、2) 磁性体コアの軸方向の熱伝導損失はゼロ、3) 磁性体コアは完全断熱、4) 磁性体コアと熱交換器間に存在する熱交換流体の体積はゼロ、5) 熱交換流体の移動に伴う圧力損失はゼロ。

磁性体作業物質と熱交換流体とのエネルギーバランスに関する基本方程式は、<sup>3</sup>He 熱交換流体について、

$$\Delta U_{\text{gas}} = \Delta Q_h + \Delta m_{\text{in}} H_{\text{in}} - \Delta m_{\text{out}} H_{\text{out}} \quad (1)$$

磁性体作業物質について、

$$\Delta U_{\text{mag}} = -\Delta Q_h \Delta W_{\text{mag}} \quad (2)$$

また、冷凍サイクルのカルノー効率： $\eta$  は、 $(Q_c/W)$  理想値に対する実際の冷凍運転値との比率 (%) で定義され、

$$\eta_{\text{Carnot}} = \frac{\left(\frac{Q_c}{W}\right)_{\text{Actual}}}{\left(\frac{Q_c}{W}\right)_{\text{Carnot}}} = \frac{Q_c}{Q_h - Q_c} \frac{T_h - T_c}{T_c} \quad (3)$$

となる。ここで、 $\Delta U$ ：内部エネルギー変化、 $\Delta Q$ ：磁性体作業物質と熱交換流体間で移動する熱量、 $\Delta W$ ：磁性体作業物質の仕事変化、 $\Delta m$ ：熱交換流体の質量変化、 $Q_c$ ：1 サイクル当たりの吸熱量、 $Q_h$ ：1 サイクル当たりの排熱量、 $T_h$ ：排熱温度、 $W$ ：1 サイクルの冷凍に要した仕事である。ここで用いられる冷凍サイクルはカルノーサイクルと等価であり、1) 断熱磁化(0.4→0.8T)、2) 等温排熱(0.8→2.8 T)、3) 断熱消磁(2.8→2.4T)、4) 等温吸熱(2.4→0.4T) の4過程から構成される。実際の計算は、各サイクル毎に、熱交換および質量変化条件を与え、有限差分法を用いて行った<sup>4)</sup>。

図3～7には、それぞれの熱交換過程における磁性体コア内部の温度変化のシミュレーション結果を示す。磁性体コアの初期温度は4.2K から出発し、4～6 サイクル後に定常状態に到達した。このとき、磁性体コア内部では排熱部と吸熱部に接する両端間で2～4度の安定した温度差が生じ、能動的蓄冷作用が機能していることがわかる。0.4→0.8 T の断熱磁化過程では（図3）磁場の増加に対し、温度分布を保ちながら全体に温度が上昇する。

0.8→2.8T の等温排熱過程（図4）では、<sup>3</sup>He 熱交換流体が吸熱部から排熱部へ流れ、磁性体コアで発熱した熱量

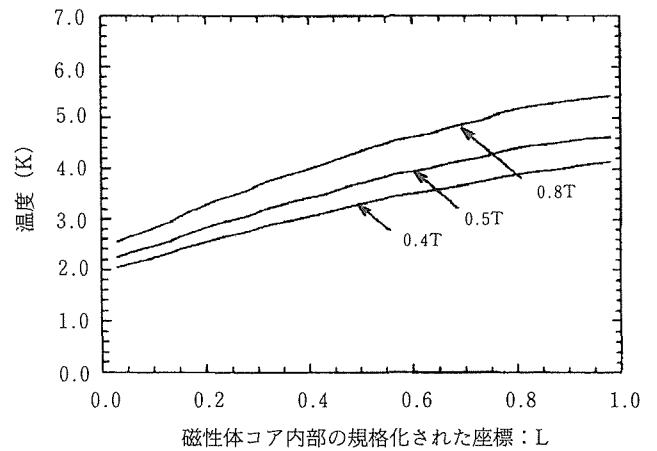


図3 断熱励磁過程における磁性体コア内部の温度分布 L=0 は吸熱部、L=1 は排熱部との境界面を表す。

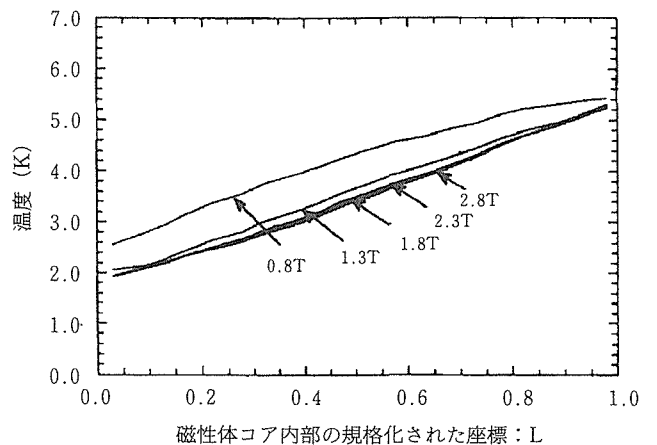


図4 等温励磁過程における磁性体コア内部の温度分布 L=0 は吸熱部、L=1 は排熱部との境界面を表す。

を排熱部へ移動させる。理想的には、磁場の増加に対し温度分布は一定となるが、GGG の磁気・熱量効果および<sup>3</sup>He 熱交換流体の熱物性値が一定でないため、特に、0.8～1.3 T の範囲で温度分布が変化する。これは本方式に内在する不可逆的な熱損失となる。

2.8→2.4T の断熱消磁過程（図5）においては、<sup>3</sup>He 熱交換流体の移動が停止し、磁場の減少にともない磁性体コアの温度が下降する。わずか0.4T の消磁で磁性体コア底部（L=0）の温度は2 K から1.7K に到達する。2.4→0.4T の等温吸熱過程（図6）では、<sup>3</sup>He 熱交換流体が排熱部から吸熱部へ流れると同時に、GGG によって冷却され、吸熱部で約1.6K の温度が得られる。0.9→0.4T の消磁において、磁性体コアの温度分布が上昇する。これは、特に磁場の小さな範囲で GGG の吸熱量が流体の移動量に対して十分ではないことを示している。

これらのシミュレーション結果により、等温過程におい

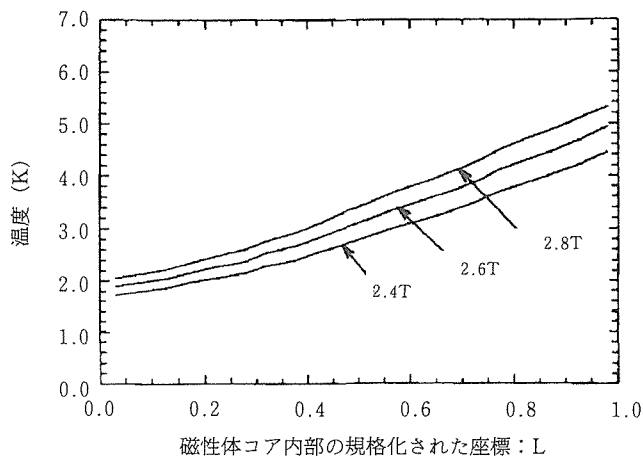


図5 断熱消磁過程における磁性体コア内部の温度分布 L=0 は吸熱部, L=1 は排熱部との境界面を表す。

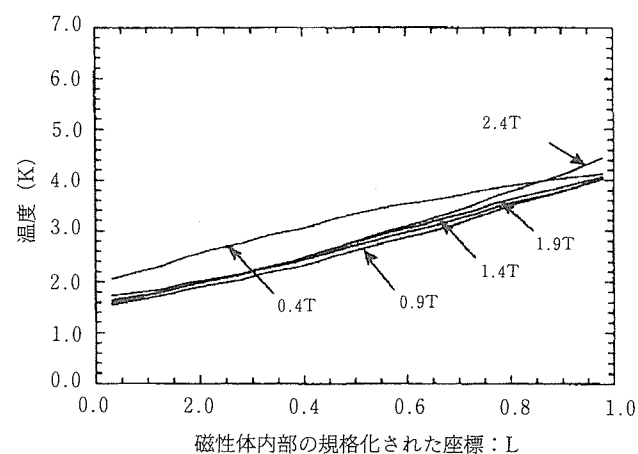


図6 等温消磁過程における磁性体コア内部の温度分布 L=0 は吸熱部, L=1 は排熱部との境界面を表す。

て磁性体作業物質と熱交換流体間に不可逆的な熱交換損失が存在し、磁性体コア内部の各要素がカルノーサイクルとして連続的に熱バランスしないことが明らかになった。しかしながら、理想条件が満足されないにもかかわらず、1.8 K における冷却が十分に可能であり、約100mW の冷凍能力が得られること、また式(3)で定義されるカルノー効率がこの場合、25%になることがわかった。

#### 4 実験結果

タンデム磁気冷凍試験装置の主要部は液体ヘリウム中に配置され、変動磁場を0.4~2.8T, 冷凍周期を24秒に設定した。この条件は、超伝導マグネットの自己インダクタンス (1.8H) およびバイポーラ型電源の容量 (発生電流+50A~-50A, 電圧+30V~-30V) によって決定した。0.4T を消磁場の下限としたのは、GGGのエントロピー特性から0.4~0 T の範囲では吸熱量がほぼ零となり、この部分を省

略することにより1周期の時間が短縮できるためである。吸熱部にはヒーターを設置し、1.8Kにおける入力電力を測定し、冷凍能力を決定した。4.2K から出発し1.8K の定常冷凍サイクルに到達するまでの時間は、シミュレーションから予測されたように、4~6サイクルであった。図7には、定常冷凍サイクルに至る過渡的な冷凍サイクルの変化を示す。吸熱部に接合した磁性体コア底部の温度は、周期的な磁場変動にตอบสนองして変化する一方、吸熱部温度は数サイクル後に定常温度に到達する。連続的な冷凍サイクルを実行するためには、磁場と熱交換流体の周期的な変動と位相の制御が重要である。図8には、定常状態における、磁場およびディスプレイサの周期的な変動と磁性体コア、吸熱部の温度変化との相関を示した。1)断熱磁化過程(54~56秒):磁場は0.4~0.8Tまで増加し、ディスプレイサは停止する。磁性体コアは断熱的に磁化され、温度が上昇する。2)等温磁化(56~66秒):0.8~2.8Tまで磁場が増加すると共に、ディスプレイサが移動し、熱交換流体を吸熱部か

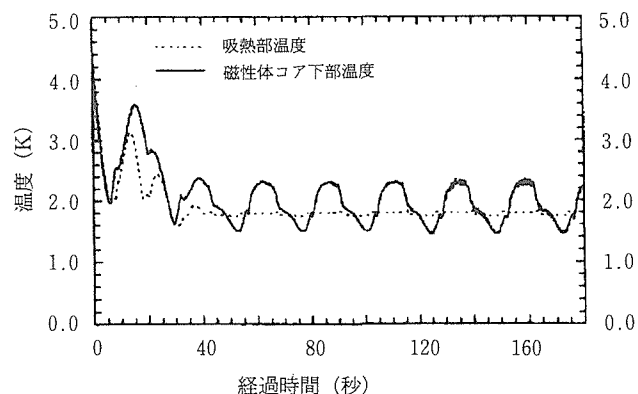


図7 定常状態に至る冷凍サイクルの過渡特性 実線は磁性体コア下部の温度, 点線は吸熱部の温度を表す。

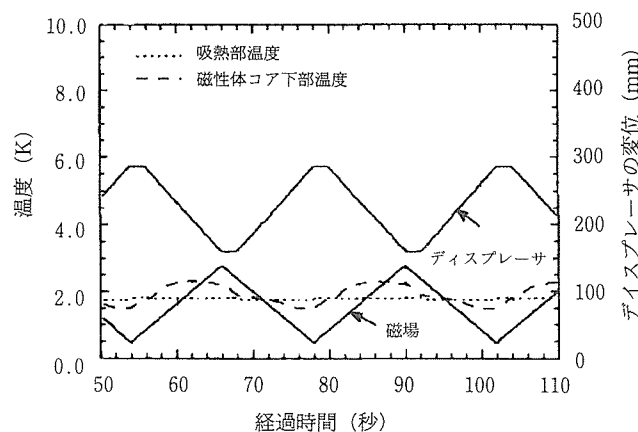
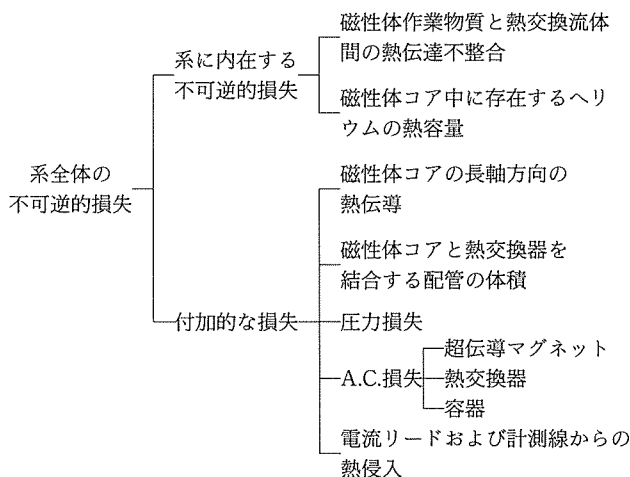


図8 定常状態における冷凍サイクル ディスプレサ, 磁場の周期的な駆動に対する吸熱部, 磁性体コア下部の温度変化を示した。

ら排熱部まで移動させる。磁性体コアで発生した熱は除去され、排熱部で液体ヘリウム中に排出される。磁性体コア下部の温度は、ほぼ一定であり、等温条件を満足させている。3)断熱消磁(66~68秒):2.8~2.4Tまでディスプレイサを停止した状態で、消磁する。磁性体コア下部の温度は1.8Kまで下降する。4)等温消磁(68~78秒):2.4~0.4Tまで磁場が減少し、ディスプレイサによって熱交換流体が、排熱部から吸熱部へ磁性体コア中で冷却されながら移動する。磁性体コア下部温度は1.6Kまで下降するが、吸熱部の温度はヒーターによって1.8Kに保持されている。

約30分の冷凍試験において、超伝導マグネットの励・消磁サイクルとディスプレイサの周期的な駆動制御系との間で位相の不整合はなく、安定した冷凍サイクルを確認した。特に、永久電流モードと変動電流モードを組み合わせた超伝導マグネットは、+12A~-12Aの周期的な電流掃引で0~2.8Tの変動磁場を発生し、2台の直列結合モードでの連続運転においてもクエンチ等の障害は発生しなかった。1.8Kでの冷凍能力は、ヒーター電力の換算値で12mWであった。実験結果はシミュレーションの結果と良く一致しており、今回の実験において測定できなかった磁性体コア各部の温度変動も、図4~7に近いものと予測できる。従って、磁性体コアの各部は、ほぼカルノーサイクルを描いているが、それぞれのコア間での熱バランスが完全に整合していないため、冷凍能力が12mWしか得られなかったと考えられる。しかしながら、磁性体コア内部の温度勾配は吸・排熱過程で大きな温度変動が生ずるにもかかわらず、よく保持されており、能動的な蓄冷サイクルは安定に作動している。また、本冷凍試験によって、表に示す各種の冷凍損失

表 タンデム磁気冷凍システムにおける冷凍損失



が明らかになった。

## 5 結 言

本研究は、当研究所とMITフランシスピッター国立マグネット研究所との緊密な研究交流をもとに、平成5年度科学技術庁個別重要国際共同研究によって、タンデム磁気冷凍試験装置を試作し、共同実験により能動的な蓄冷サイクルが1.8Kで作動することを初めて実証したものである。また、2台の冷凍ユニットを直列接続した場合の冷凍特性を調べ、安定した作動条件を確立した。

効率的な1K以下の超低温の発生手段として、本研究で確立した能動的蓄冷サイクルは、非常に有効である。今後の課題として、1)  $(Dy_xGd_{1-x})_3Ga_5O_{12}$  ガーネット単結晶の大型・高品位化および精密加工技術の確立、2)蓄冷器内における不可逆的な熱損失の減少、特に磁性体コアと熱交換流体との熱伝達量の最適化、および断熱過程における磁性体コア中に内在する熱交換流体の熱容量の減少があげられる。

## 参 考 文 献

- 1) T. Numazawa, H. Kimura, M. Sato and H. Maeda, Static Magnetic Refrigerator Between 1.4 K and 10 K, *Cryogenics*, 33 (1993), 547.
- 2) 沼澤健則, 木村秀夫, 佐藤充典, 前田 弘,  $Dy_3Ga_5O_{12}$  ガーネット単結晶の極低温熱スイッチ特性, *低温工学*, 28 (1993), 592.
- 3) S. Jeong, J. L. Smith Jr., Y. Iwasa and T. Numazawa, Design of the Regenerative Magnetic Refrigerator Operation Between 1.8 K and 4.2 K, *Proc Sixth Int Cryocoolers Conf, David Talor Research Center Publications, Annapolis, MD, USA*, 2 (1990), 189.
- 4) S. Jeong, J. L. Smith Jr., Y. Iwasa and T. Numazawa, Tandem Magnetic Refrigerator Operating Between 1.8 K and 4.2 K, *Cryogenics*, 34 (1994), 263.

# サブナノメータークラスターの作製と磁性に関する研究

基盤研究  
機能特性研究部  
古林孝夫  
平成4年度

## 要 約

本研究は、様々な測定ができるように固体マトリックス中に埋め込んだ形でできるだけ小さな強磁性金属超微粒子を作成し、その磁性を調べることを目的とした。試料は真空中で蒸着法により、鉄と絶縁体マトリックスを同時蒸着することにより作製した。メスbauer効果により酸化の有無を調べる等のキャラクタリゼーションを行うとともに、磁氣的性質についての知見を得た。また試料振動磁力計により4.2Kから室温までで磁化測定を行った。マトリックスとしてMgF<sub>2</sub>とSiOを検討したが、MgF<sub>2</sub>は鉄と化学反応を起こさず、約2 nmの分散された鉄超微粒子が得られ、超微粒子特有の超常磁性を示した。一方、SiOを用いた場合には同様に超常磁性が現れるが、Fe-Si合金が形成されていることがわかった。

## 1 緒 言

ナノメーターサイズの金属超微粒子は、バルクと原子の中間に位置し、様々な性質についての研究が行われている。また特に強磁性体では、磁性がバルクとどのように異なるかという基礎的な観点から重要であるとともに、磁気ヘッド材料、磁性流体、磁気抵抗素子等の応用の面からも注目されており、多くの研究がなされている<sup>1-4)</sup>。強磁性体において、試料のサイズを極めて小さくしていった時にどのようなことが起こるか、ということは単純であるが基礎的で興味ある課題である。強磁性は協力現象であり多数の原子が集まって現れる現象である。従って強磁性体微粒子の粒径を小さくして行ったときに強磁性から常磁性への転移が観測されると予想されるが、実際どのようなサイズでこれが起こるかは明らかではない。強磁性体超微粒子の研究はこれまでこのような観点からの研究があまりなく、粒径も約2 nm以上のものにとどまっている。これまでの所、粒径約2 nm程度以上の超微粒子に関しては強磁性が無くなるといった大きな変化は見いだされていない。

超微粒子では全体に占める表面原子の割合が大きいため、特に金属の場合酸化等の化学的な変化を受けやすく極めて不安定である。そこでこのような影響を除くとともに種々の測定が容易にできるように、固体マトリックス中に埋め込んだ形で金属超微粒子を作製することが有効である。本研究では、バルクと著しく異なる性質が現れると予想される大きさとして1 nm以下を目標とし、できるだけ小さな強磁性金属超微粒子を作成し、その磁性を調べることを目的としている。真空蒸着法により、フッ化マグネシウム(MgF<sub>2</sub>)

または一酸化けい素(SiO)中に埋め込んだ形で作成した鉄超微粒子について、メスbauer分光によって、キャラクタリゼーションを行うとともに、磁性についても調べた<sup>5)</sup>。

## 2 実験方法

試料は鉄とマトリックス(MgF<sub>2</sub>またはSiO)を別々の蒸発源から同時蒸着する事により作製した。本研究の中で、クライオポンプを用いた高真空蒸着装置を設置した。到達真空度は $3 \times 10^{-7}$ Pa、蒸着中の真空度は $3 \times 10^{-6}$ Pa以下であった。基板ホルダーを水あるいは液体窒素によって冷却できるように、また一方300°Cまで加熱できるように設計した。蒸着された物質の量は、2つの水晶振動子膜厚計により蒸着中に独立にモニターを行った。

基板は、メスbauer効果を測定するために $\gamma$ 線を良く透過するポリイミドフィルムを用いた。試料の厚さは数100 nmである。ただし電子顕微鏡観察及び電子線回折を行うためには、基板としてカーボンコートしたコロジオン膜を用い、厚さ約30nmの試料を作製した。得られた試料について電子顕微鏡観察、電子線回折、X線回折、メスbauer効果及び磁化測定を行った。メスbauer効果及び磁化測定は液体ヘリウムクライオスタットを用い、室温から4.2Kの温度範囲で行った。

## 3 結果及び考察

### 3.1 Fe-MgF<sub>2</sub>

電子顕微鏡観察の結果、大きさが2 nm程度の鉄超微粒子がMgF<sub>2</sub>中に均一に分散されていることがわかった。写真に、22vol% Feの試料についての電子顕微鏡写真を示す。この

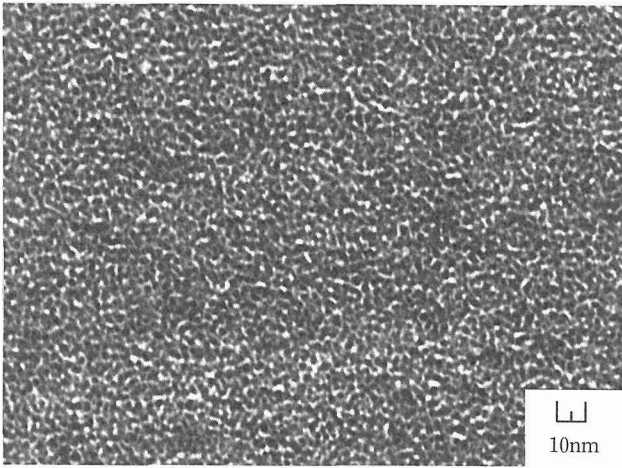


写真 Fe-MgF<sub>2</sub>薄膜 (22vol% Fe, 膜厚30nm) の透過電子顕微鏡写真

試料は基板としてカーボンコートしたコロジオン膜を用い、厚さ約30nmのもので、蒸着中は基板を水冷した。電子線回折及びX線回折の結果鉄は通常のbcc構造であることが解った。また、X線回折の線幅から推定した鉄粒子の大きさもやはり2nm程度であった。

図1に各温度におけるメスバウワースペクトルを示す。横軸は $\gamma$ 線のエネルギーに対応しており、エネルギーに対

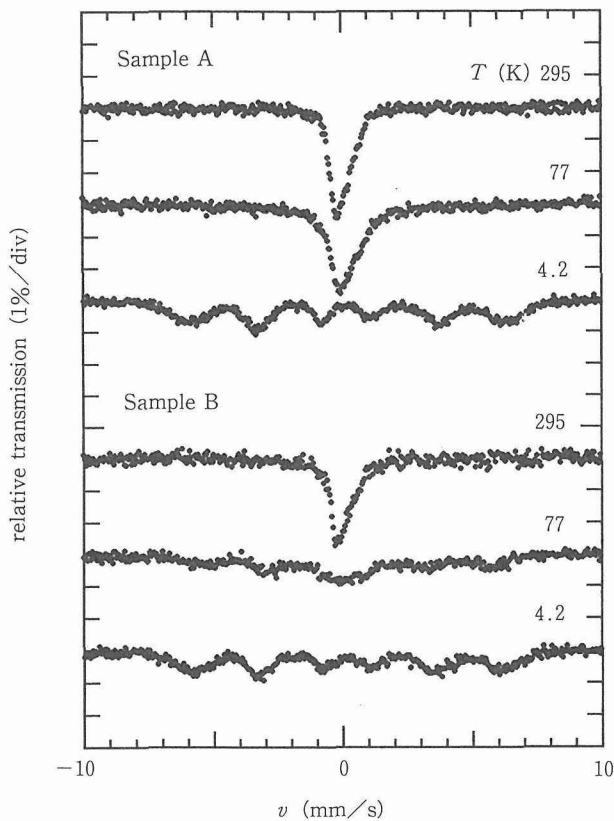


図1 Fe-MgF<sub>2</sub>薄膜の各温度でのメスバウワースペクトル。試料A, Bは表1に示したものである。

表1 測定に用いたFe-MgF<sub>2</sub>の試料。 $T_s$ は蒸着時の基板温度を示す。

試料	組成 (Fe vol%)	$T_s$ (K)
A	26	110
B	24	320

する透過率が示されている。また表1にメスバウワー効果及び後述する磁化測定に用いた試料の作製条件を示した。

メスバウワー効果の詳しい解析により以下のようにバルクとは異なる性質が見いだされている。室温のスペクトルでは両方の試料についてほぼ1本の吸収線しか見られない。これは、磁化の向きが非常に速くゆらいでいるため超微粒子特有の超常磁性が現れているためである。2つの試料についての77Kでのスペクトルを比較すると、Aではまだ超常磁性を示しているのに対し、Bにおいては内部磁場による分裂が現れており、一部強磁性になっていることがわかる。すなわちこのことはBの方がAに比べプロッキング温度(超常磁性から強磁性へ移り変わる温度)が高いこと、従って粒径が大きいことを示している。

超常磁性状態の鉄の場合、結晶構造が立方晶であるため本来4重極分裂の無い対称な1本の吸収線が期待されるのに対し、スペクトルは非対称であり、分裂を持つ成分が含まれている。ここでは1つの1本線と2つの2本線の成分によりスペクトルを分解することを最小自乗法により行い満足できる結果が得られた。得られたパラメータは表2にまとめた。

この結果は次のように理解される。粒径2nmの鉄超微粒子では全体の数10%の原子が表面にあり、また表面の原子はバルクと異なり立方対称からはずれた原子配位を持つ。したがって4重極分裂を持つ成分は表面原子の寄与と考えることができる。2つの成分が現れることは原子の配位数の違いによるものと解釈することができる。また表2において、粒径の小さい試料Aの方が、成分1すなわち粒子内部の原子の寄与が小さくなっていることもこの解釈と整合する。

4.2Kでは強磁性状態を示す6本に分裂した成分のみが観測された。また、4.2Kでのスペクトルについてもバルクと比較するとブロードであり、磁化の強さが広く分布していることを示している。平均的内部磁場(磁化の強さにほぼ比例する量)は37Tと見積もられ、バルクの値34Tより大きい。このことは微粒子表面の効果MgF<sub>2</sub>の影響、格子の歪等が原因となって磁化が強められた結果であると思われる。

鉄の酸化物やフッ化物に特徴的な成分は検出されず、ほぼ金属状態にあると考えられる。すなわちこれらの化合物は約45T以上の内部磁場を持つため区別することができる。また金属鉄より内部磁場の小さなFe-Mg合金も認められない。これらのことから、FeとMgF<sub>2</sub>は同時蒸着を行っても

表2 Fe-MgF<sub>2</sub> についてのメスバウワーパラメータ、すなわちアイソマーシフト IS 及び 4 重極分裂 QS を示す。IS の値は室温での  $\alpha$ -Fe の値を基準としている。

(1) 295K

試料	成分	IS (mm/s)	QS (mm/s)	割合 (%)
A	I	-0.30	---	19
	II	0.04	0.40	61
	III	0.31	0.72	20
B	I	-0.28	---	24
	II	0.03	0.40	58
	III	0.35	0.70	18

(2) 4.2K

試料	成分	IS (mm/s)	QS (mm/s)	B <sub>int</sub> (T)	割合 (%)
A	1	0.16	0.17	36.1	53
	2	0.29	-0.18	39.2	47
B	1	0.09	0.06	35.6	66
	2	0.27	-0.15	38.1	34

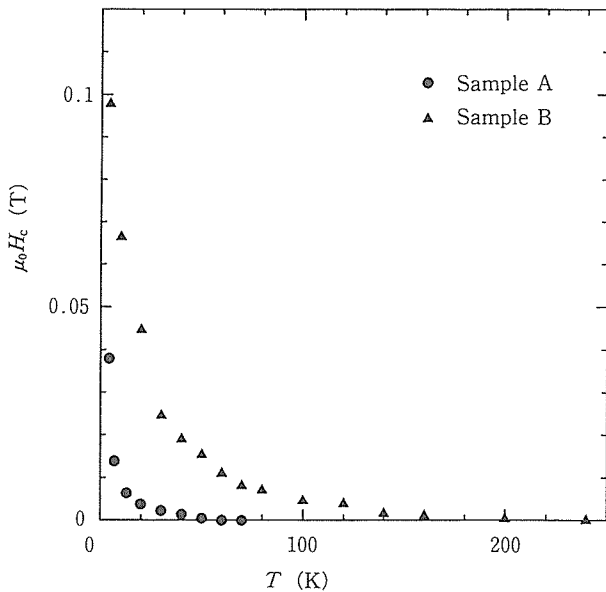


図2 Fe-MgF<sub>2</sub> 薄膜の抗磁力の温度依存性。試料 A, B は表 1 に示したものである。

反応せず分離して存在することがわかった。

図2には磁化測定から求めた抗磁力の温度依存性を示した。ある温度以上では抗磁力が0であり、磁化曲線がヒステリシスを持たないという、超常磁性の特徴を示している。超常磁性から強磁性へ移り変わる温度(ブロッキング温度)はA, Bの試料でそれぞれ70K, 230K となりメスバウワー効果の結果と整合する。ブロッキング温度以下では抗磁力

は温度の低下と共に急速に増大し、4.2K では両試料共に数百 Oe という比較的大きな値を示すようになる。このことは、このような大きさの超微粒子においては単磁区となるため、超常磁性の抑えられる十分低温では大きな抗磁力を示すものと理解できる。

### 3. 2 Fe-SiO

Fe-SiO の同時蒸着膜について、メスバウワー効果の結果を図3に示す。ここに示したものは、Fe が25vol%で、蒸着時の基板温度が120K のものである。スペクトルの振る舞いは全体的には Fe-MgF<sub>2</sub> と同様の特徴を示している。すなわち室温付近では超常磁性を示し、低温では強磁性を示すスペクトルが観測されている。超常磁性から強磁性へ移り変わる温度(ブロッキング温度)は30K 程度である。

4.2K でのスペクトルを解析した結果、内部磁場は26T となり、金属鉄の値、34T に比べ小さな値を示した。この結果は、Fe-SiO の同時蒸着膜では、Fe は純粋な金属鉄ではなく、Si との合金を形成していることが原因としてと考えられる。すなわち例えば、 $2\text{SiO} + x\text{Fe} \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{SiFe}_x$  といった反応により Fe-Si 合金が生成していると推定される。合金の構造は、メスバウワースペクトルの線幅がかなり広いことを考慮すれば、アモルファスである可能性があるが構造の決定にはさらに研究が必要である。

超常磁性を示すことから、この膜の構造は Fe-MgF<sub>2</sub> 系と同様に超微粒子からなると考えられる。すなわち、ナノメ

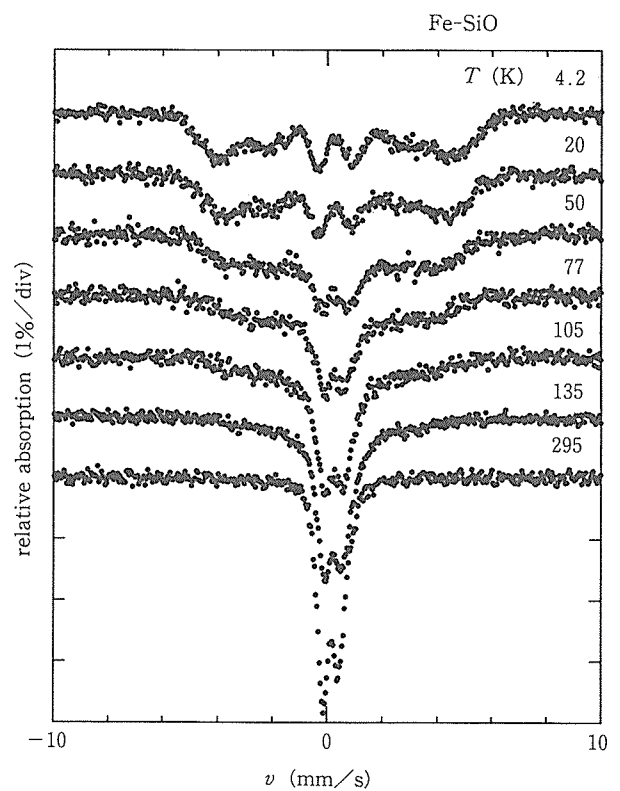


図3 Fe-SiO 薄膜のメスバウワースペクトル

ータースケールの Fe-Si 合金の超微粒子が、 $\text{SiO}_x$  のマトリックス中に分散されているものと考えられるが、詳細については今後さらに検討する予定である。

#### 4 結 言

本研究では、酸化の影響を除くとともに安定な形で取り出せて種々な測定ができるようにする目的で、固体マトリックス中に埋め込んだ形で、鉄超微粒子を作成した。固体マトリックスとしては  $\text{MgF}_2$  と  $\text{SiO}$  を試み、作製法は高真空中での同時蒸着法によった。主としてメスバウワー分光によって、キャラクタリゼーションを行うとともに、磁性についても調べた。

Fe- $\text{MgF}_2$  蒸着膜では 2 つの物質は同時蒸着によっても化学反応を起こさず分離する事、すなわち、約 2 nm の粒径の Fe 超微粒子を  $\text{MgF}_2$  中に分散した形で作製できることが示された。この物質の組み合わせが Fe 超微粒子の研究に適したものであると言える。約 2 nm の Fe 超微粒子においては、メスバウワー効果に表面の原子の寄与と見られる 4 重極分裂が顕著に現れること、また内部磁場の増大が見られること等が示された。

Fe-SiO 蒸着膜については Fe に比べ内部磁場が著しく小さくなることから、Fe は主として Fe-Si 合金の形で存在することが解った。この Fe-Si 合金はやはりナノメートルのオーダーの超微粒子として存在し、 $\text{SiO}_x$  中に分散しているものと考えられる。

本研究では、粒径 2 nm までの粒径では強磁性の消失といった極端な変化は観測されなかった。今後の課題として、

基板温度等の作製条件を最適化することによりさらに粒径を小さくし、サブナノメートルを実現することがあげられる。このためにはさらに基板温度を下げる事、また蒸発源からの輻射をできるだけ防ぐこと等が考えられる。このことによりバルクから原子への移り変わりを連続的に明らかにする研究を目指している。

#### 参 考 文 献

- 1) Furubayashi, T. and Nakatani, I., : IEEE Trans. Mag., 26 (1990), 1855.
- 2) Furubayashi, T. and Nakatani, I., : Solid State Commun., 74 (1990), 11.
- 3) Chien, C. L. : J. Appl. Phys., 69 (1991), 5267.
- 4) Childress, J. R., Chien, C. L., Zhou, M. Y. and Sheng, P. : Phys. Rev., B 44 (1991), 11689.
- 5) Furubayashi, T. : J. Mag. Mag. Mater., in press.

#### 研 究 発 表

(口 頭)

- 1)  $\text{MgF}_2$  マトリックス中の Fe 超微粒子の磁性, 古林孝夫: 日本物理学会, 1994. 3.
- 2) Magnetic Properties of Iron Fine Particles in Fe- $\text{MgF}_2$  Composite Films, Furubayashi, T. : International Conference on Magnetism, Warsaw, 1994. 8.

(誌 上)

- 1) Magnetic Properties of Iron Fine Particles in Fe- $\text{MgF}_2$  Composite Films, Furubayashi, T. : J. Magn. Magn. Mater. in press.

# チタン合金の組織の極微細化と力学特性に関する研究

基盤研究

力学特性研究部

貝沼紀夫, 森藤文雄, 宗木政一<sup>\*1</sup>, 高橋順次<sup>\*2</sup>, 河部義邦

平成3年度～平成5年度

## 要 約

航空・宇宙や海洋などの先端的技術分野では、軽くて強い、すなわち比強度の高い材料が必要とされている。そこで本研究は高比強度材料であるチタン合金特に $\beta$ 型チタン合金に注目し、強加工—短時間再結晶処理などの加工熱処理を利用し、結晶粒、下部組織及び $\alpha$ 析出相などの極微細化の可能性を、またSi微量添加による組織制御の可能性を検討し、力学特性の向上をはかることを目的とする。その研究内容は、1) $\beta$ 型チタン合金の冷間強加工—再結晶処理による結晶粒の微細化、2) $\beta$ 型チタン合金の高サイクル疲労特性、3) $\beta$ 型チタン合金の結晶粒微細化と機械的性質に及ぼすSi添加の影響、4) $\beta$ 型チタン合金の時効硬化に及ぼす下部組織の影響、の4つの研究を行った。

$\beta$ 型チタン合金の冷間強加工—再結晶処理による結晶粒の微細化については、この処理によるTi-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr合金の結晶粒の微細化は冷間加工前の初期粒径に強く依存することを明らかにした。初期粒径が細粒(約40 $\mu\text{m}$ )の場合には、約66%以上の冷間加工—再結晶処理により約10 $\mu\text{m}$ 以下の微細粒を得ることが可能になり、粗粒(約400 $\mu\text{m}$ )の場合には、90%以上の加工度—再結晶処理でも微細粒は得られず、混粒で平均粒径20 $\mu\text{m}$ までだった。

$\beta$ 型チタン合金の高サイクル疲労特性については、強度水準と $\beta$ 結晶粒径の異なる5種類の $\beta$ 型チタン合金の高サイクル疲労特性を調べた。その結果、 $\beta$ 型チタン合金の高サイクル疲労特性は合金組成や粒径には依存しない。高サイクル疲労強度比は、0.56から0.75の優れた値を示した。またTi-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr合金の10 $\mu\text{m}$ の微細粒を含む部分再結晶組織材は、引張強さが1600MPaの高強度水準であり、優れた高サイクル疲労特性を示すことなどが明らかになった。

$\beta$ 型チタン合金の結晶粒微細化と機械的性質に及ぼすSi添加の影響については、Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr合金の最適なSi添加量は0.5%であり、Si添加により、再結晶温度の上昇、結晶粒の微細化、結晶粒成長の抑制効果、時効硬化の促進効果などが認められた。また「高温溶体化—冷間加工—時効析出処理」プロセスにより、Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>のシリサイド粒子を約0.1 $\mu\text{m}$ 径以下の粒子微細化と均一分散する方法を確立した。

$\beta$ 型チタン合金の時効硬化に及ぼす下部組織の影響については、Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr合金について調べた。回復材(下部組織)を時効すると、再結晶材よりも時効硬化が促進され、引張強度も高くなるが、伸びは僅かに低い。これらの理由は、下部組織の亜結晶粒界から $\alpha$ 相が微細に優先析出するためと考えられる。

## 1 緒 言

チタン(Ti)は軽くて強く、また耐食性がよいことから、航空機、ロケット、深海用の耐圧殻、火力発電用タービン、さらに最近では自動車、単車などに用いられるようになり、今後一層の性能向上が期待される材料である。なかでも、 $\beta$ 型チタン合金(体心立方晶)は冷間加工性に優れていることから特に注目されている。しかし高温では再結晶によって結晶粒が粗大化しやすく、結晶粒を微細化することが難

しい合金とされている。一般に合金組織を微細化することにより、強度、伸び、加工性、疲労特性などの向上が期待できる。

そこで本研究は高比強度材料であるチタン合金に注目し、特に $\beta$ 型チタン合金について、強加工—短時間再結晶処理などの加工熱処理を利用し、結晶粒、下部組織及び $\alpha$ 析出相などの極微細化の可能性を、またSi微量添加による組織制御の可能性を検討し、力学特性の向上をはかることを目的とする。具体的には、1) $\beta$ 型チタン合金の冷間強加工—再結晶処理による結晶粒の微細化、2) $\beta$ 型チタン合金の高サイクル疲労特性、3) $\beta$ 型チタン合金の結晶粒微細化と機械的性質に及ぼすSi添加の影響、4) $\beta$ 型チタン合金の時効

<sup>\*1</sup>現在：環境性能研究部、<sup>\*2</sup>現在：組織制御研究部

硬化に及ぼす下部組織の影響、の4つの内容の研究を行った。

## 2 組織の極微細化と力学特性

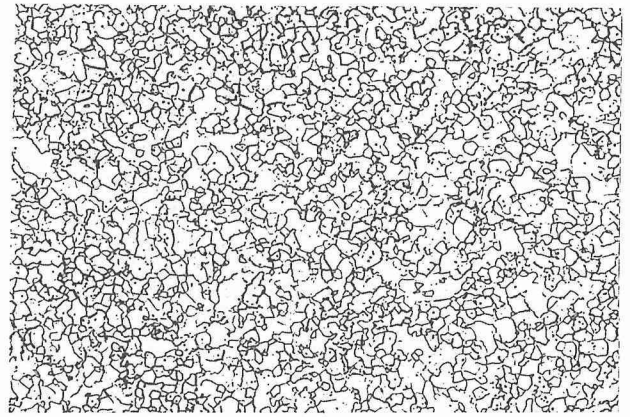
### 2.1 β型チタン合金の冷間強加工—再結晶処理による結晶粒の微細化

β型チタン合金の結晶粒径の微細化に関する研究はTi-15V-3Cr-3Sn-3Al合金を中心に種々試みられているが、20μm以下の結晶粒組織を得ることが困難である。ここでは、強度・延性・靱性バランスの優れたTi-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr合金を用いて、冷間強加工—短時間再結晶処理により20μm以下の微細粒組織を得ることを目的とした。

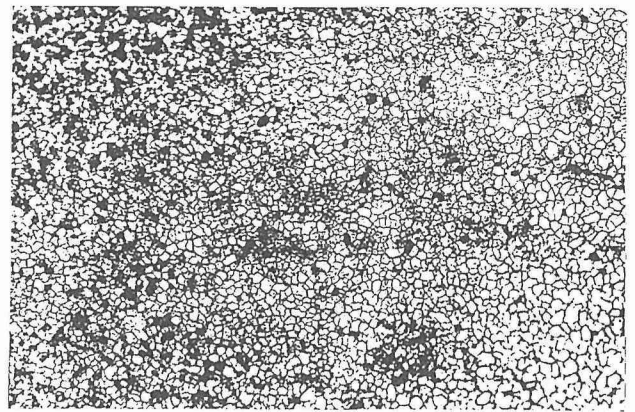
プラズマ・電子ビーム溶解炉で約5Kgのインゴットを溶製し、プレス及び熱間圧延で40mm角棒状試料を作成した。1073K、1.8Ksのソルトバス中熱処理により、初期粒径を約40μmに調整した。結晶粒の微細化は、66%~95%まで4種類の加工度で溝圧延による冷間加工を行った後、β変態点直上の1073Kから変態点以下の973Kの各温度で0.06Ksから1.8Ksまでの時間で再結晶化処理を行った。

#### 2.1.1 再結晶粒径に及ぼす初期粒径の影響

初期細粒材(40μm)と初期粗粒材(400μm)を冷間圧延後750°C5分間再結晶焼鈍した時の結晶粒径と冷間圧延率の関係を図1と写真1に示す。初期細粒材の方が粗粒材よりもその後の冷間圧延—再結晶処理によって結晶粒が微細になる。初期粒径が細粒の場合には冷間圧延率66%以上のもので、粒径は冷間加工度に関係なく約10μmの微細粒となる。一方、初期粒径が粗粒の場合には結晶粒径は冷間加工度に強く依存することが分かる。冷間加工率が20~66%で



初期粒径：400μm, 95%圧延+1023K, 0.9Ks 100μm



初期粒径：40μm, 95%圧延+1023K, 0.9Ks

写真1 初期粒径を異にするTi-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr合金を95%冷間圧延後1023K, 0.9Ks焼鈍した光学顕微鏡組織

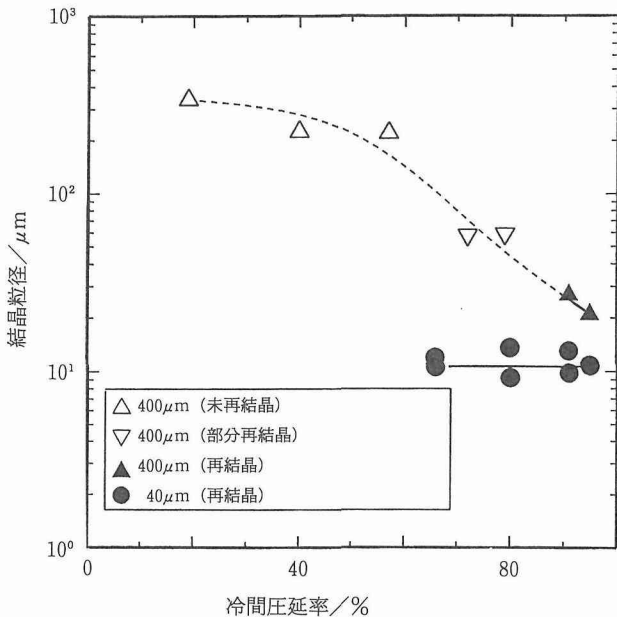


図1 初期粒径を異にするTi-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr合金を1023K焼鈍した時の結晶粒径と冷間圧延率の関係

はその後の1023K加熱では未再結晶状態で、70%を越えると部分再結晶状態となり、さらに90%を越えると再結晶組織となる。写真1は初期細粒材と粗粒材を95%冷間圧延後1023Kで再結晶処理したもので、再結晶粒径はそれぞれ約10μmと20μmの微細粒となった。

次に、再結晶粒径と加熱時間との関係を初期細粒材と粗粒材を91%冷間圧延後1023K再結晶処理したものについて図2に示す。いずれの初期粒径においても、加熱時間とともに粒径は増加する。同一加熱時間で比較すると、一般的に初期細粒材の方が約10μm細粒になっている。

#### 2.1.2 小括

Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr合金を用い、冷間強加工—再結晶処理による結晶粒の微細化を試みた。

- 1) 再結晶粒径は冷間加工前の初期粒径に強く依存する。初期粒径が細粒ほど再結晶粒は微細になり、66~95%の冷間加工により約10μmの微細粒になり、また冷間加工率の影響は小さい。
- 2) 初期粒径が粗粒の場合には微細粒は得られない。加工

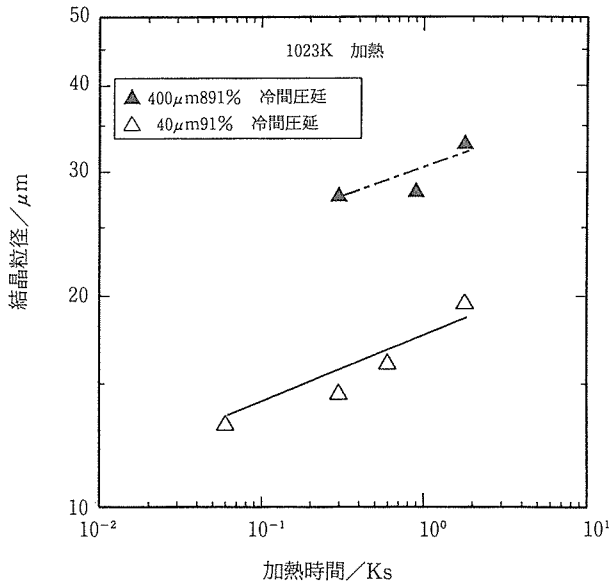


図2 初期粒径を異にする Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr 合金を91%冷間圧延後1023K, 0.9K 再結晶処理した時の結晶粒径と加熱時間との関係

率が不十分だと未再結晶、あるいは部分再結晶状態となり、90%以上の加工率ではやや混粒の再結晶状態が得られ、到達平均粒径は約20 $\mu$ mであった。

3) 再結晶粒径は1023K 再結晶熱処理の加熱時間に比例する。すなわち、加熱時間を短くすると結晶粒は細粒となる。

### 2.2 $\beta$ 型チタン合金の高サイクル疲労特性

$\beta$ 型チタン合金の機械的性質に及ぼす結晶粒径と熱処理の影響は、すでに報告している。しかしながら、高サイクル疲労特性に関してはほとんど研究が行われていない。そこで、高サイクル疲労特性 ( $R=0.1$ ) に及ぼす結晶粒微細化の影響を調べるために5種類の $\beta$ 型合金を用いて検討した。その結果、高強度 $\beta$ 型合金は、 $\alpha$ - $\beta$ 型合金と比べ優れた高サイクル疲労特性を有していることが明らかとなった。さらに、高サイクル疲労特性が、通常溶体化処理材では化学組成や結晶粒径に依存しないことが明らかとなった。Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr 合金において通常溶体化処理材と比べ細粒の約10 $\mu$ mの結晶粒を含む部分再結晶組織では、1600MPaの高強度水準で優れた高サイクル疲労特性を示した。

表1 熱処理条件と引張および高サイクル疲労試験 ( $R=0.1$ ) 結果

合金	熱処理	EI	RA	TS	FS	FS/TS
10-2-3	1073K, 3.6Ks+723K, 28.8Ks	2.88	8.4	1296	843	0.65
10-2-5-3		2.01	1.5	1667	941	0.56
15-3-3-3		12.8	45.1	1221	882	0.72
3-8-6-4-4	1073K, 3.6Ks+723K, 180Ks	10.0	29.0	1412	843	0.59
8-2-3	1073K, 3.6Ks+723K, 28.8Ks	3.9	10.6	1595	980	0.61

\* EI: 伸び/%, RA: 絞り/%, TS: 引張強さ/MPa, FS: 10<sup>7</sup>回の繰返し時の疲労強度

### 2.2.1 強度-延性バランスに及ぼす粒径の影響

表1は、用いた5種類の合金の熱処理条件と引張及び高サイクル疲労試験の結果をまとめて示したものである。表から明らかなように、引張強さは1200MPaから1650MPaの範囲で変化し、10<sup>7</sup>回の疲労強度を引張強さで規格化した疲労強度比は、0.56から0.72の高い値を示した。

図3は、5種類の合金の引張強さと絞りの関係を示している。絞りは、Ti-10V-2Fe-3Al合金を除く4合金でいずれも強度水準の上昇に伴い単調に低下している。ところが、Ti-10V-2Fe-3Al合金の絞りは、この傾向から大きくはずれている。これは、他の合金と比べ約4倍の200 $\mu$ mという粗大粒のためであることがわかった。

写真2は、Ti-10V-2Fe-3AlとTi-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr合金の引張試験片の破面を示したものである。Ti-10V-2Fe-3Al合金の場合、粒界ディンプル破面を呈していた。一方、Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr合金では延性的な粒内ディンプル破面を呈していた。このように、強度-延性バランスは粒径に強く依存することが明らかとなった。

### 2.2.2 高サイクル疲労特性

図4は、Ti-10V-2Fe-3Al合金の最大応力と破断繰返し数との関係を示したものである。2 $\times$ 10<sup>4</sup>回の最大応力は約1000MPaを示した。そして、最大応力は繰返し数とともにゆるやかに減少する。Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr合金の

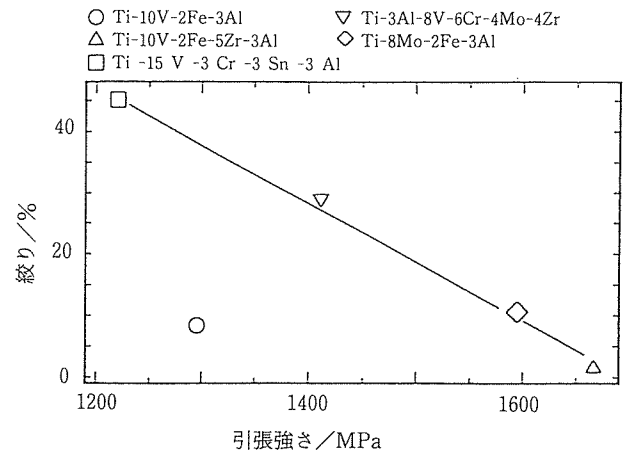


図3 絞りと引張強さの関係

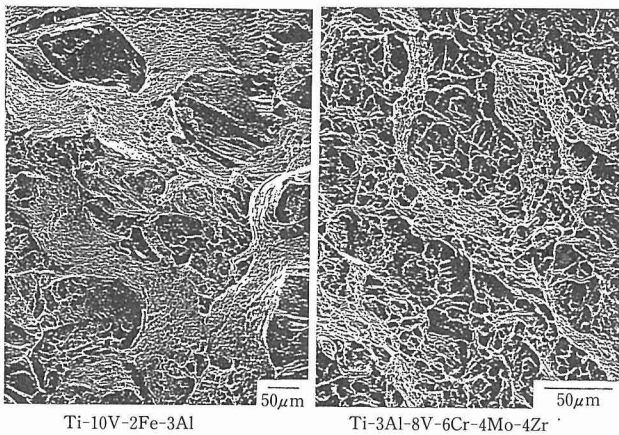


写真2 Ti-10V-2Fe-3Al 合金と Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr 合金の引張破面

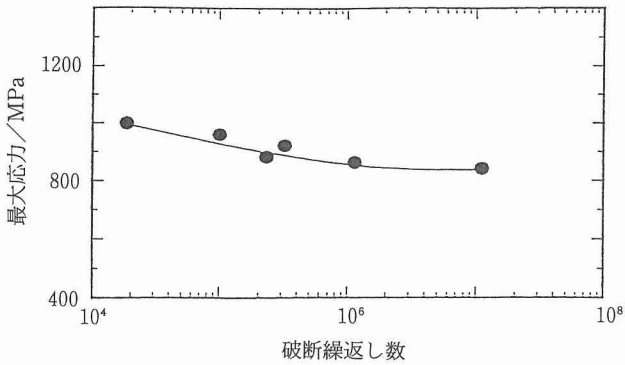


図4 Ti-10V-2Fe-3Al 合金の最大応力と破断繰返し数の関係

10<sup>7</sup>回の最大応力は、Ti-10V-2Fe-3Al 合金と同様の値を示した。図5に示したように、5種類とも同様の傾向を示したが、Ti-8Mo-2Fe-3Al 合金がこのうちで最大応力を示した。図6は、疲労強度を各合金の引張強さで規格化して表示したものである。図からも明らかなように、疲労強度比は結晶粒径や合金組成に依存していないことがわかる。すなわち、5種類すべての合金が狭いばらつきの範囲内におさまる。そして、この高サイクル疲労強度比は、1220から1660MPaの強度水準で0.56から0.75の高い値を示した。

写真3は、Ti-10V-2Fe-3Al 合金と Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr 合金の疲労試験片の破面を示したものである。両合金とも典型的な疲労破面の様相を呈している。そして、主き裂は試験片の内部に位置し、破壊が雰囲気の影響を受けていないことがわかる。

### 2.2.3 Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr 合金の高サイクル疲労特性に及ぼす結晶粒微細化の影響

表2は、Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr 合金に冷間加工と熱処理を施し、引張特性に及ぼす50μm以下の結晶粒微細化の

効果を示したものである。表中で、完全再結晶組織材よりも、10μmの微細粒を含む部分再結晶組織材でやや高め引張強さを示した。図7に、これら処理材の高サイクル疲労試験の結果を示したが、3処理材とも疲労強度比は、いずれもあるばらつきの範囲内におさまるが、上述の微細粒を含む部分再結晶組織材ではこのばらつきの上限を維持していた。

### 2.2.4 小 括

強度水準とβ結晶粒径の異なる5種類のβ型合金の高サイクル疲労特性を調べた。その結果、次のことが明らかとなった。

- (1) β型チタン合金の高サイクル疲労特性は化学組成や粒径には依存しない。
- (2) 高サイクル疲労強度比は、1220から1660MPaの強度水準で0.56から0.75の優れた値を示した。
- (3) このようなことから、β型チタン合金の高強度化は構造材料の応用分野に期待される。
- (4) 10μmの微細粒を含む部分再結晶組織材は、1600MPaの高強度水準で優れた高サイクル疲労特性を示した。

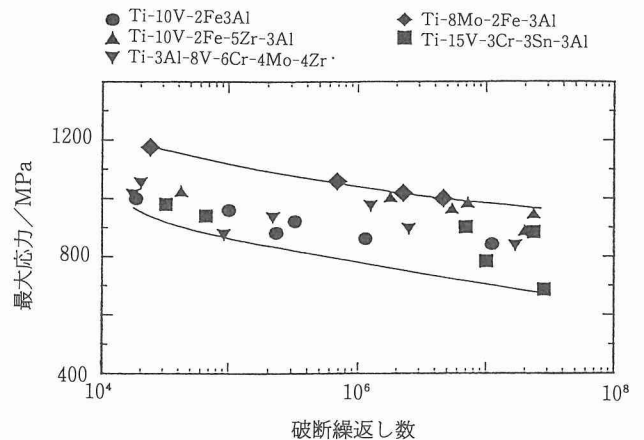


図5 5種類のβ型合金の最大応力と破断繰返し数の関係

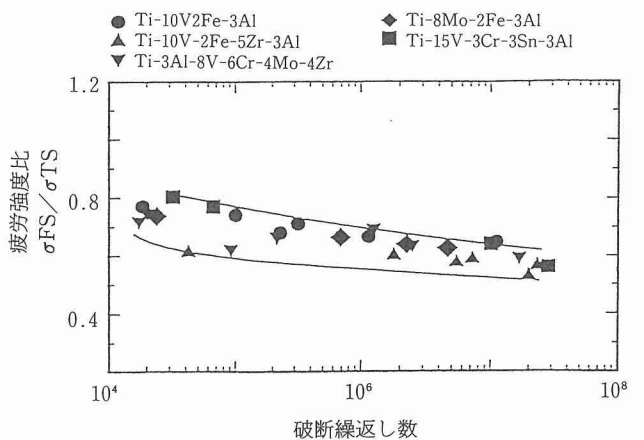
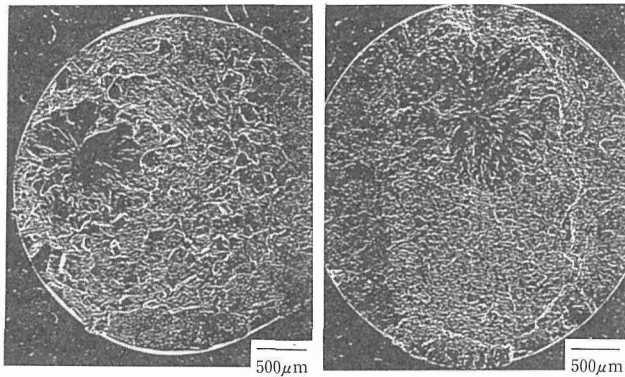


図6 5種類のβ型合金の高サイクル疲労強度比と破断繰返し数の関係



Ti-10V-2Fe-3Al  
 $\sigma_{max}$  : 843MPa  
 Nf :  $1.12 \times 10^7$  cycles

Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr  
 $\sigma_{max}$  : 981MPa  
 Nf :  $1.26 \times 10^6$  cycles

写真3 Ti-10V-2Fe-3Al合金とTi-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr合金の高サイクル疲労破面

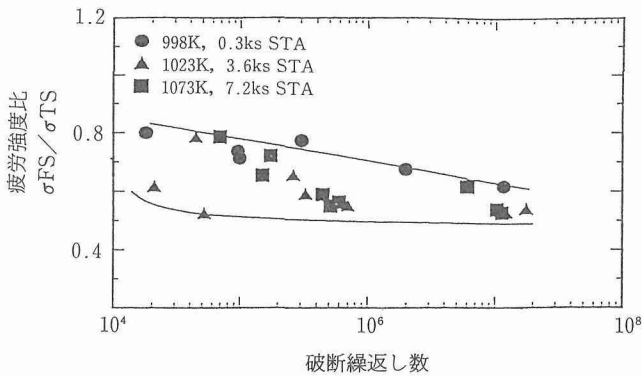


図7 Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr合金の高サイクル疲労強度比と破断繰返し数の関係及び組織の影響

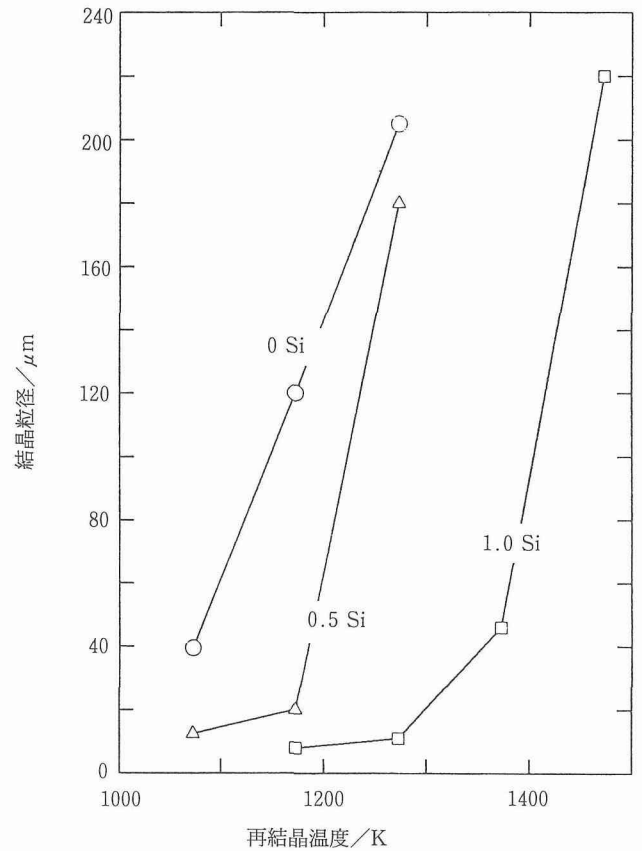


図8 Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr合金と0.5%および1.0% Si添加した合金の約80%冷間加工後の再結晶温度と結晶粒径の関係

表2 Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr合金の加工熱処理条件と引張特性

Heat treatment	GS	EI	RA	TS
95% cold work+998K, 0.3Ks+723K, 180Ks	*	8.8	10.5	1595
95% cold work+1023K, 3.6Ks+723K, 180Ks	20	7.8	25.9	1508
95% cold work+1073K, 7.2Ks+723K, 180Ks	50	6.2	12.0	1495

\* :  $10\mu\text{m}$ 以下の細粒を含む部分再結晶組織

G. S. :  $\beta$ 粒径/ $\mu\text{m}$ , EL : 伸び/%、RA : 絞り/%、TS : 引張強さ/MPa

### 2.3 $\beta$ 型チタン合金の結晶粒の微細化と機械的性質に及ぼすSi添加の影響

一般に合金組織を微細化することにより、強度、伸び、加工性、疲労特性などの向上が期待できる。 $\beta$ 型チタン合金の結晶粒を微細化する方法としてホウ素(B)やイットリウム(Y)微量添加があるが(1)、この方法ではホウ化チタン  $\text{TiB}_2$  や酸化イットリウム  $\text{Y}_2\text{O}_3$  の粒子を微細に分散させることが難しく、また疲労特性も低下してしまう。そこで、疲労特性を損なわず、分散粒子を微細に分布させ、かつ結晶粒を微

細化するような方法の開発が強く望まれてきた。このような背景から、本研究では添加元素としてケイ素(Si)に着目し、高強度・高靱性をもつ $\beta$ 型チタン合金 Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr に微量添加して、加工および熱処理した場合の合金組織の微細化、およびケイ化チタン  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  分散粒子の大きさや分布を制御する方法を検討した。

#### 2.3.1 Si添加材の結晶粒の微細化と時効硬化

Si添加量の増加とともに  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  分散粒子が多くなり、図8に示すように再結晶温度の上昇、結晶粒の微細化、およ

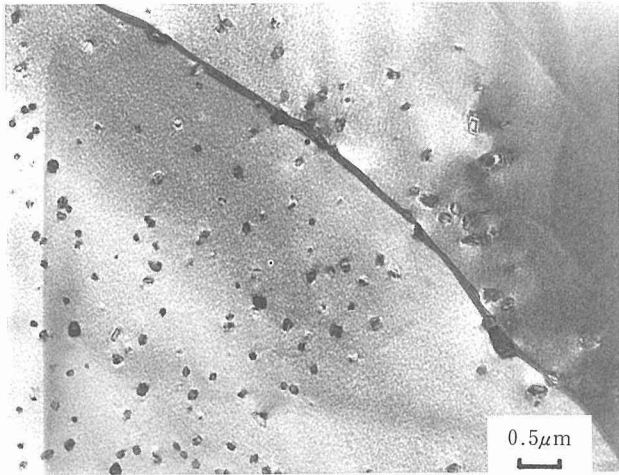


写真4 0.5% Si 添加した Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr 合金を 1100°C, 1 時間溶体化後急冷し, 約80%の冷間加工後 800°C で30分間時効した場合の透過電子顕微鏡組織

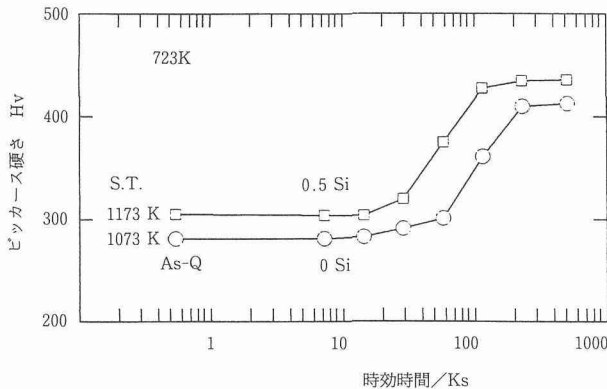


図9 Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr 合金と0.5% Si 添加合金の 450°C 時効硬化曲線

び結晶粒成長の抑制効果が顕著に認められた。再結晶温度を上げて  $Ti_5Si_3$  分散粒子を固溶させると, 結晶粒成長の抑制効果が失われて急激に結晶粒が粗大化した。また, 加工性を損なわない最適な添加量は0.5% Si であることがわかった。

図9に723Kでの時効硬化曲線を示す。0.5% Si 添加材は無添加材に比べ時効硬化は促進され, 最大硬度もわずかに高い値を示す。この理由は Si 添加により結晶粒は微細になり粒界面積が増加し, 結晶粒界と  $Ti_5Si_3$  分散粒子から  $\alpha$  相が優先析出するためであり, また最大硬さの上昇はマトリックスに固溶している Si の固溶硬化分上昇しているものと考えられる。

### 2.3.2 $Ti_5Si_3$ 分散粒子の制御

次に, これらの結果を基にして  $Ti_5Si_3$  を微細に分散させる方法を探索した。まず, 0.5% Si 添加合金中の  $Ti_5Si_3$  を 1100°C で1時間の溶体化処理により完全に固溶させ, さらに, 約80%の冷間加工を行って高密度の転位を導入した後,

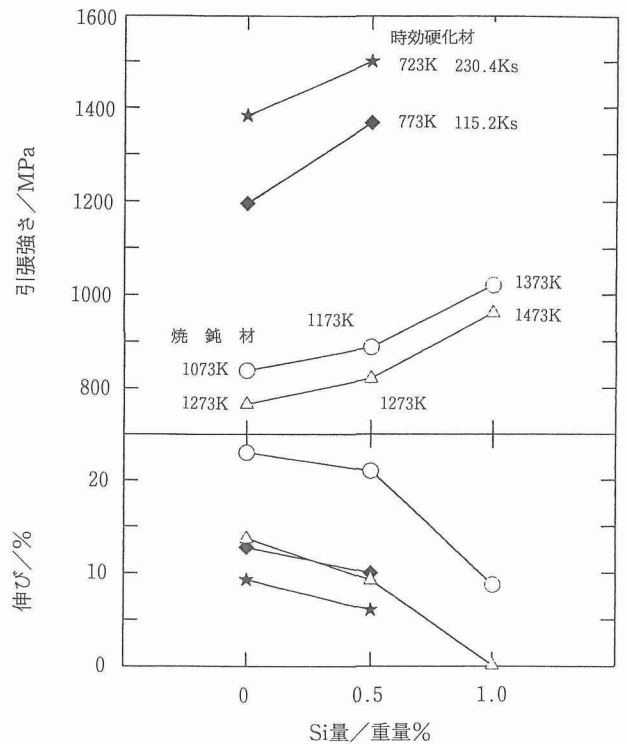


図10 Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr 合金の焼鈍材と時効硬化材の引張特性の Si 添加量依存性

800°C で30分間時効して  $Ti_5Si_3$  を析出させた。写真4に示すように, 転位の導入によって  $Ti_5Si_3$  粒子の析出が促進され, 0.2 $\mu$ m 径以下の析出粒子を多数分散させることができた。この粒子は時効温度が低いほど, また時効時間が短いほど微細に析出した。

このように, 合金中の Si 固溶度と転位上への優先析出を利用して  $Ti_5Si_3$  の粒子径や分布の制御が可能になった。

次に, 極微細な  $Ti_5Si_3$  粒子を比較的均一に分散させた試料を冷間加工後に再結晶処理することにより容易に約10 $\mu$ m 径の微細な結晶粒を得ることができた。本合金では時効により  $\alpha$  相 (最密六方晶) が析出するが, これによる析出硬化も Si 無添加合金に比べて促進された。その理由は  $\alpha$  相が結晶粒界および  $Ti_5Si_3$  分散粒子界面から優先析出するためである。

### 2.3.3 引張特性

図10に引張り試験結果を焼鈍材と最大時効硬化材について示す。450°C で時効することにより最も硬化した合金の引張強度は, Si 無添加合金に比べて100MPa 高い1500MPa (約150Kg/mm<sup>2</sup>), 伸びは6%を示し, 強度と延性のバランスが良好であった。

### 2.3.4 小括

Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr 合金の結晶粒の微細化と機械的性質に及ぼす Si 微量添加の影響をしらべた。

(1) 冷間加工性を損なわない, 最適な Si 添加量は0.5%であ

った。

- (2) Si 添加材では、再結晶温度の上昇、結晶粒の微細化、結晶粒成長の抑制効果、時効硬化の促進効果などが認められた。
- (3) Si 添加材の  $Ti_5Si_3$  のシリサイド粒子を、「高温溶体化後焼入れ—冷間加工—シリサイド析出の時効処理」プロセスにより、約  $0.1\mu m$  径以下の粒子に均一に分散する方法を確立した。
- (4) Si 添加材の時効効果の促進と強度上昇の理由については、 $\alpha$  相が結晶粒界および  $Ti_5Si_3$  分散粒子界面から優先析出するためである。

2. 4  $\beta$  型チタン合金の時効硬化に及ぼす下部組織の影響

Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr 合金は高強度・高靱性を示す代表的な  $\beta$  型チタン合金の一つである。これまでの研究で強加工と短時間再結晶処理により約  $10\mu m$  径の微細結晶粒を得ることが出来た。本研究はこのように微細結晶粒にした上記合金の時効硬化に及ぼす下部組織の影響を明らかにすることを目的とする。

Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr 合金を約 5 Kg プラズマ電子ビーム溶解炉で溶製した。熱間プレスと冷間溝ロールを用い、約  $35mm$  角の棒材にした後、厚さ約  $25mm$  に輪切りしたものを圧延のスタート材とした。冷間圧延と焼鈍を繰り返し得られた微細結晶粒焼鈍材に 0~80% の冷間圧延したものを、 $650^\circ C$ 、 $700^\circ C$ 、 $750^\circ C$  各温度で 15 分間熱処理して下部組織を現出させ、 $450^\circ C$  と  $500^\circ C$  で時効硬化させたものに

ついて、硬さ測定、引張試験 (歪速度  $1.7 \times 10^{-3} s^{-1}$ )、光顕組織観察、透過電顕組織観察を行った。

2. 4. 1 硬さと組織観察

Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr 合金の 10% と 80% 冷間加工材を  $800^\circ C$  15 分熱処理後  $450^\circ C$  で時効硬化処理した時効硬化曲線と光学顕微鏡組織および透過電子顕微鏡組織を図 11、写

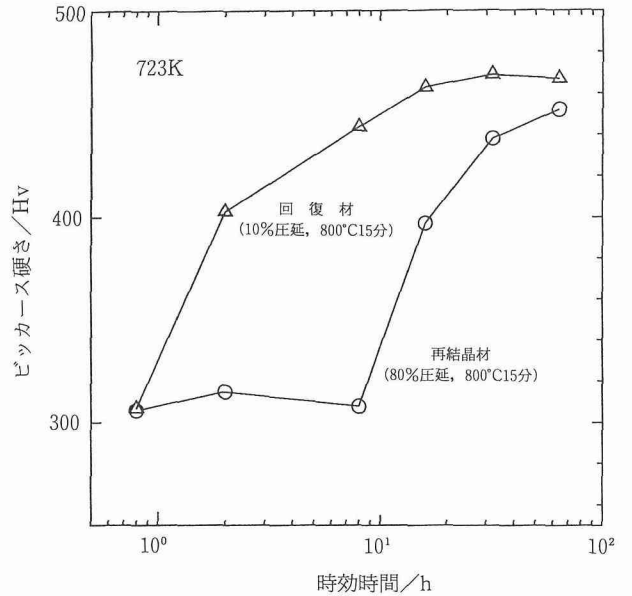


図 11 Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr 合金の再結晶材と回復材の  $450^\circ C$  時効硬化曲線  
再結晶材：80%圧延+ $800^\circ C$ 15分，回復材：1010%圧延+ $800^\circ C$ 15分

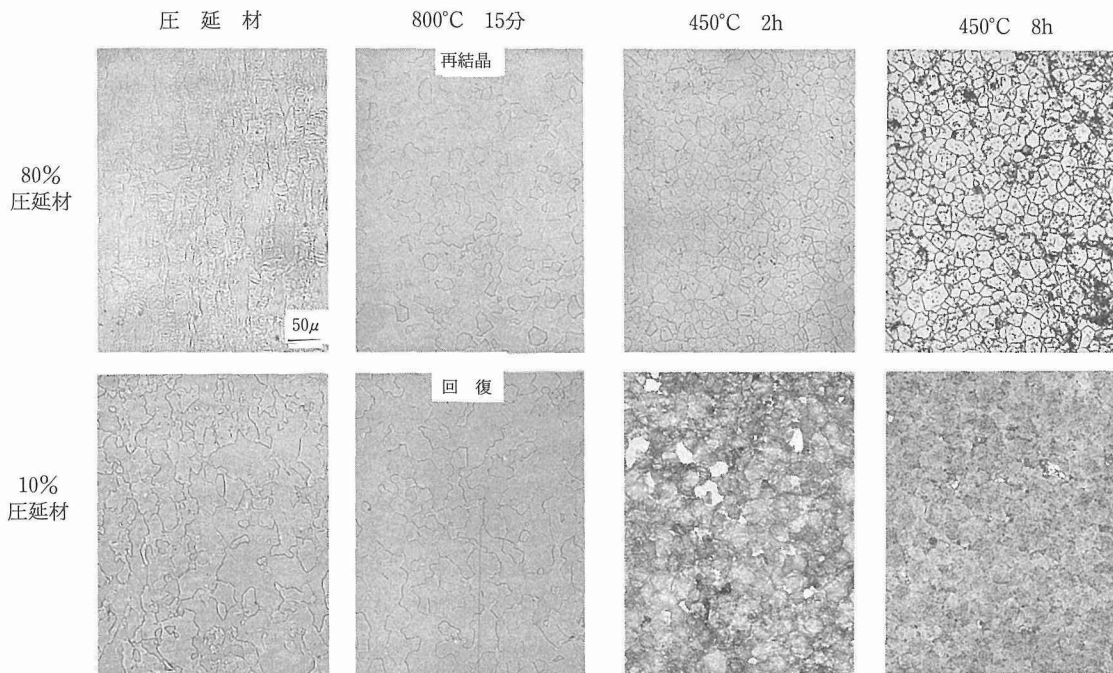


写真 5 Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr 合金の 10% と 80% 圧延材を  $800^\circ C$  15 分間焼鈍した時の回復及び再結晶組織と  $450^\circ C$  時効の光学顕微鏡組織

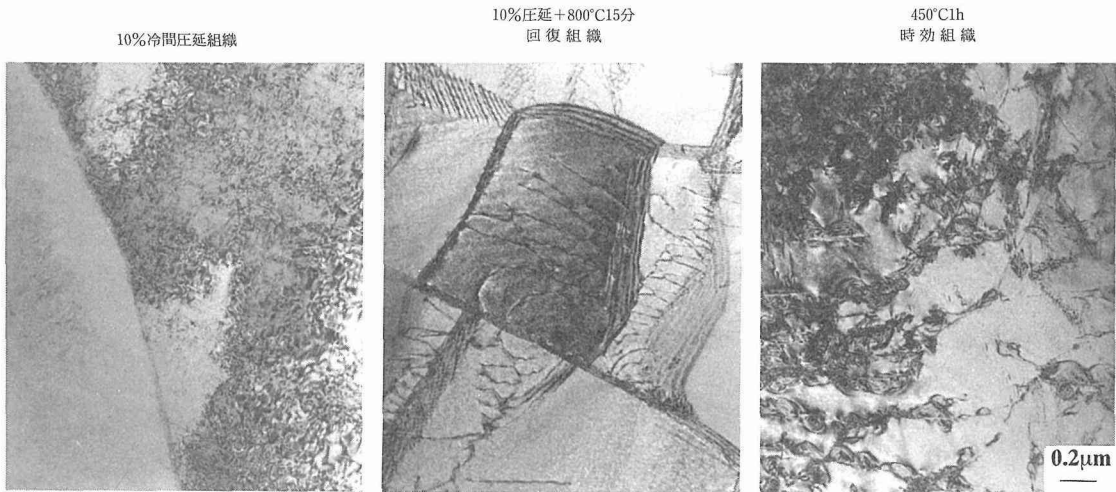


写真6 Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr合金の冷間圧延，回復および時効硬化の透過電子顕微鏡組織

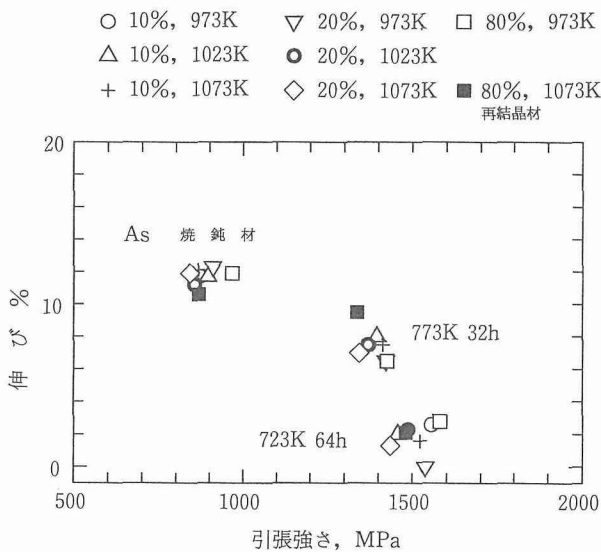


図12 Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr合金の再結晶材と各種回復材の焼鈍状態および時効硬化状態での伸びと引張強度の関係

真5, 写真6に示す。800°Cの熱処理で10%加工材は回復組織, 80%加工材は再結晶組織となる。これらを時効すると, 回復材は再結晶材よりも時効硬化が促進され, 硬度もわずかに高い値を示す。透過電子顕微鏡観察によると10%加工材の800°C熱処理の回復組織は転位網で形成された亜結晶粒界の下部組織であり, その後の時効によりこのサブ粒界から $\alpha$ 相が優先的に析出する。

このような下部組織は10~80%冷間加工後650°C~750°Cの熱処理で観察された。

#### 2.4.2 機械的性質

引張試験の引張強さと伸びの関係を焼鈍材(再結晶材と回復材)とそれを450°Cと500°C時効硬化最大時の時効材に

ついて図12に示す。

再結晶材(図中黒印)を時効したものよりも回復材(図中白印)を時効したものの方が引張強度は高かったが, 伸びはわずかに低い値を示した。

一方, 80%冷間加工材を時効したものは引張強度は最も高いが伸びは零であった。

#### 2.4.3 小括

- (1) 10~80%冷間加工後650°C~750°Cの熱処理では, いずれも下部組織(回復組織)となった。
- (2) これら回復材を時効すると, 再結晶材よりも時効硬化が促進され, 最大硬度も高い。
- (3) 回復材を時効したものの方が, 再結晶材を時効したものよりも引張強度は高かったが, 伸びは僅かに低い。
- (4) 回復材の方が時効硬化が促進され, 強度も高くなる理由は, 下部組織の亜結晶粒界から $\alpha$ 相が微細に優先析出するためと考えられる。

#### 結 言

本研究は高比強度材料であるチタン合金に注目し, 特に $\beta$ 型チタン合金について冷間強加工-短時間再結晶処理などの加工熱処理を利用し, 結晶粒, 下部組織及び $\alpha$ 析出相などの極微細化の可能性を, またSi微量添加による組織制御の可能性を検討し, 力学性の向上を図ることを目的とする。その研究内容は, 1)  $\beta$ 型チタン合金の冷間強加工-再結晶処理による結晶粒の微細化, 2)  $\beta$ 型チタン合金の高サイクル疲労特性, 3)  $\beta$ 型チタン合金の結晶粒微細化と機械的性質に及ぼすSi添加の影響, 4)  $\beta$ 型チタン合金の時効硬化に及ぼす下部組織の影響の4つの研究を行った。

$\beta$ 型チタン合金の冷間強加工-再結晶処理による結晶粒の微細化については, Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr合金のこの処理による結晶粒の微細化は冷間加工前の初期粒径に強

## 研究発表

く依存する。初期粒径が細粒(約 $40\mu\text{m}$ )の場合には、約66%以上の冷間加工—再結晶処理により約 $10\mu\text{m}$ 以下の微細粒を得ることが可能になった。一方、粗粒(約 $400\mu\text{m}$ )の場合には、加工度が不十分だと未再結晶粒、あるいは部分再結晶状態となり、90%以上の加工度—再結晶処理でも微細粒は得られず、混粒で平均粒径 $20\mu\text{m}$ までだった。

$\beta$ 型チタン合金の高サイクル疲労特性については、強度水準と $\beta$ 結晶粒径の異なる5種類の $\beta$ 型チタン合金の高サイクル疲労特性を調べた。その結果、 $\beta$ 型チタン合金の高サイクル疲労特性は合金組成や粒径には依存しない。高サイクル疲労強度比は、1220から1660MPaの強度水準で0.56から0.75の優れた値を示した。また、Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr合金の $10\mu\text{m}$ の微細粒を含む部分再結晶組織材は、引張強さが1600MPaの高強度水準であり、優れた高サイクル疲労特性を示すことなどが明らかになった。

$\beta$ 型チタン合金の結晶粒微細化と機械的性質に及ぼすSi添加の影響については、Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr合金について調べた。その結果、最適なSi添加量は0.5%であり、Si添加材では、再結晶温度の上昇、結晶粒の微細化、結晶粒成長の抑制効果、時効硬化の促進効果などが認められた。また、「高温溶体化後焼入れ—冷間加工—シリサイド析出の時効処理」プロセスにより、シリサイド $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ 粒子を約 $0.1\mu\text{m}$ 径以下の微細粒子に均一に分散する方法を確立した。

$\beta$ 型チタン合金の時効硬化に及ぼす下部組織の影響については、Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr合金について調べた。10~80%冷間加工後 $650^\circ\text{C}$ ~ $750^\circ\text{C}$ の熱処理で、下部組織(回復組織)となった。これら回復材を時効すると、再結晶材よりも時効硬化が促進され、引張強度も高くなるが、伸びは僅かに低い。これらの理由は、下部組織の亜結晶粒界から $\alpha$ 相が微細に優先析出するためと考えられる。

## 参考文献

- 1) The effect of yttrium, erbium and boron additions on the microstructure and mechanical properties of Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al alloy, Kainuma, T. and Kawabe, Y., Proceedings of the 6th World Conference on Titanium. (1989), 849.
- 2) The Effect of Aging Treatment on the Mechanical Properties of  $\beta$ -Titanium Alloys, Muneki, S. Kawabe, Y. Kainuma T. and Takahashi, J. Proceedings 2nd Japan International SAMPE Symposium, (1991) 418.
- 3) Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr合金の強靱性におよぼす $\beta$ 粒径と時効組織の影響, 宗木政一, 河部義邦, 高橋順次, 日本金属学会誌, 57 (1993), 268.
- 4) High Cycle Fatigue Properties of Beta Titanium Alloys, Muneki, S., Morito, F., Takahashi, J., Kainuma, T., and Kawabe, Y., Proc. 3rd Japan Int. SAMPE Symposium, (1993), 1784.
- 5) ケイ素添加による $\beta$ 型チタン合金の組織の微細化—ケイ化チタン析出粒子の役割—. 金材技研ニュース, 1992. 6.
- 6) High Cycle Fatigue properties of Beta Titanium Alloys, S.Muneki, F.Morito, J.Takahashi, T.Kainuma and Y. Kawabe, Metallurgy and Technology of Practical Titanium Alloys, Edited by S.Fujishiro, D.Eylon and T.Kishi, The Minerals, Metals and Materials Society, 1994, P191.

# 腐食環境下の疲労き裂発生過程に関する研究

基盤研究

力学特性研究部

浜野隆一

平成3年度～平成5年度

## 要 約

295±1 K に保持した3.5% NaCl 水溶液で-1.2V v.s. Ag/AgCl のカソード電位を与えながら鋼の腐食疲労寿命におよぼす被覆処理の影響、および疲労き裂の初期成長過程と環境脆化の関係を検討した。腐食疲労寿命を改善するためには、被覆処理のみでは十分ではなく、侵入水素による脆化機構を検討する必要がある。環境脆化は疲労き裂のステージ I からステージ II への早期遷移として観察された。本結果は結合強度脆化説では説明できない。切欠き底近傍に集積した侵入水素がすべり転位を増殖させ交互すべりを繰り返すことによりステージ I からステージ II へ遷移したと考えられる。

## 1 緒 言

構造材料が繰り返し変形を受けると塑性ひずみが局所的に集中するため、疲労き裂は試料表面近傍に発生し、それが材料内部へと進展してゆく。このような疲労き裂の発生・進展挙動は腐食環境下で加速されて、疲労寿命が極端に低下することは良く知られている。この低下は環境からの異種原子の侵入によって引き起こされる。従って、研究目標の優れた環境脆化抵抗を有する材料の開発をするためには、(1)異種原子の侵入をおさえてき裂発生を遅らせ、疲労寿命の低下を防ぐための表面処理法の検討、(2)腐食環境における疲労すべり帯の特徴、環境による疲労破壊モード（ステージ I、ステージ II）挙動を明らかにする必要がある。前半でセラミックス被覆材の疲労寿命特性を後半で破壊モード遷移と水素脆化機構についてのべる。

## 2 実験方法

### 2.1 試 料

3種類の高強度鋼、HT-50、HT-80、SNCM439鋼を供試材とした。疲労寿命試験用には直径3 mmの丸棒試験片、破壊モード遷移観察用には半径0.65 mmの切欠け付き板状試験片(0.5 cm×5.0 cm×10.0 cm)をもちいた。試験に先立ち、SNCM439鋼は1113K×1.8 ksの溶体化後753Kまたは813Kで7.2 ksの焼き戻しをした。一部粗大結晶粒を得るために1473Kで溶体化した。引張り強さは大略1264 MPa。HT-50およびHT-80鋼は市販鋼をもちい、それぞれ530 MPa、852 MPaの引張り強度を有する。

### 2.2 表面処理法

疲労寿命試験用として引張強さ1200 MPaに調質した

SNCM439鋼を用いた。部分安定化ジルコニアをターゲットとしたマグネトロンスパッタリング蒸着法、およびこの被覆処理した鋼にアルゴンイオンを注入して被膜と母材の界面をイオンミキシングする処理法の併用を検討した。砂時計型疲労試験片の表面を最終的に#600のエメリー研磨後、アセトンで脱脂した。その後、マグネトロンスパッタリングによる蒸着処理(MS処理と略記)、またはMS処理後イオンミキシング処理(IM処理と略記)を下記の要領で実施した。マグネトロンスパッタリング蒸着用のターゲットは99.9%級のCrおよび焼結したZrO<sub>2</sub>+6vol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の円板である。被膜生成時の反応槽の真空度を1.0 Paにし、加熱温度を423 Kに保持して、大略0.037 μmの被膜を製成した。マグネトロンスパッタリング法による蒸着後、アルゴンイオンにより界面のミキシングを行った。加速電圧は150 keVで10<sup>15</sup>個/cm<sup>2</sup>のアルゴンイオンを注入し被膜と母材との界面をイオンミキシングした。被膜中のアルゴンイオンの平均飛程は約30—40 nmである。イオンミキシング後、加速電圧が5 kV、ビーム電流が0.8699 μmの条件で、スパッタ速度が0.13 nm/s (Si換算)のオージェ電子分光分析測定を行い、厚さ方向の濃度分布を求め、ミキシングの効果を調べた。

### 2.3 疲労試験

疲労試験は、応力比が0.1、3.5% NaCl水溶液では1 Hzおよび大気中では15 Hzの正弦波波形の繰り返し周波数、定荷重条件で油圧サーボ試験機を用いて行った。試験環境は相対湿度が50%の大気および3.5%のNaCl水溶液で、試験温度はいずれの環境でも295±1 Kである。NaCl水溶液は1分間に200 ml流量で試験槽と恒温槽の間で循環した。腐食疲労試験に先立ち銀/塩化銀電極(飽和塩化カリウム)に対して-1.2 Vのカソード電位をポテンシオスタットにより無

負荷状態で3.6ks 与え、その後直ちに同一分極下で疲労試験を行った。試験中のカソード電流および電圧を測定した。破面を走査型電子顕微鏡 (SEM と略記) で観察した。

### 3 実験結果

#### 3.1 表面処理材の濃度分布およびカソード分極特性

MS 処理による蒸着被覆材 (MS 処理材と略記) およびその被覆材にイオンミキシング処理を施した被膜材 (IM 処理併用材と略記) についてオージェ電子分光分析を行ない、被膜と母材界面近傍の濃度分布曲線から、各物質は IM 処理併用材では MS 処理材に比べなだらかな濃度分布を示している。すなわち、被膜-母材界面でアルゴンイオンによるミキシング効果が得られた。各種表面処理した疲労試験片を3.5% NaCl 水溶液で-1.2Vv.s.Ag/AgCl のカソード電位を与えながら、520MPa の応力振幅で疲労試験を行い得られたカソード電流の測定結果によると、被覆処理を施していない母材ではほぼ-12.0mA の電流が流れるのに対し、ZrO<sub>2</sub>-6vol % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の MS 処理材では-6.8mA の電流値、IM 処理併用材ではほぼ-4.0mA に低下することが分かる。また、MS 処理材ではカソード電流値が僅かではあるが試験時間の経過に伴って増える傾向にあることが分かる。すなわち被膜と母材界面がミキシングされることにより被覆材のカソード電流値は減少する。

繰り返し変形開始前後のカソード電流変化を調べた。図1はMS 処理またはIM 処理を併用したCr 被覆材の繰り返し変形開始前後のカソード電流-時間変化を示す。いずれの処理材においても無負荷状態で-1.2V の一定カソード電位を与えてから1.8ks 後にカソード電流値はほぼ安定する。安定後、MS 処理材に応力振幅が520MPa の時得られる平均荷重を与えると、カソード電流が増加した。また、この平

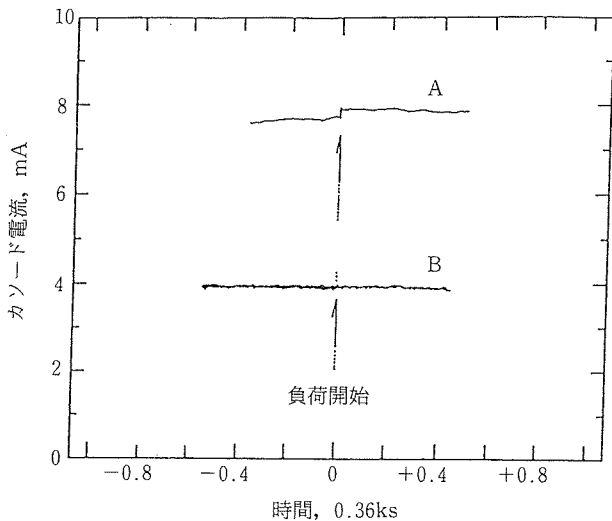


図1 Cr 蒸着被覆材(A)またはイオンミキシングされたCr 被覆材(B)の平均荷重(636MPa)付与前後のカソード電流値、-1.2 V Ag/AgCl 分極

均荷重を戻し再び同一平均荷重を加えてもカソード電流値は増加しなかった。このことはMS 処理材の被膜は荷重初期段階で損傷を受けることを意味している。一方、IM 処理併用材では平均荷重を与えても、また520MPa の応力振幅を与えてもカソード電流値は、増加しなかった。

図1の結果から、MS 処理の被膜は繰り返し変形の進行とともに損傷を受けるが、IM 処理を併用した被膜は安定性が高いことを示している。すなわち、応力負荷中でも、被膜の密着性を改善し<sup>9)</sup>、カソード反応を抑制するためには、MS 処理後に IM 処理を併用する必要がある。密着性の改善された IM 処理併用材ではカソード電流値は被膜の種類に依存しなくなっている。

#### 3.2 疲労寿命試験結果

図2に3.5% NaCl 水溶液中で-1.2Vv.s.Ag/AgCl のカソード電位を与えながら調べたZrO<sub>2</sub>-6vol % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の MS 処理材および IM 処理併用材の疲労寿命試験結果を示す。被覆処理をしない母材の腐食疲労寿命は大気試験に比べて大幅に低下すること、その低下の程度は応力振幅の小さいほど大きいこと、および被覆処理により腐食疲労寿命が回復することが分かる。MS 処理のみでも腐食疲労寿命は母材に比べて改善されるが、IM 処理の併用が腐食疲労寿命改善には有用であることが分かる。ZrO<sub>2</sub>-6vol % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 被覆材の疲労寿命を515MPa の応力振幅で比較すると、無処理の母材で1.8×10<sup>4</sup>、MS 処理材で9.3×10<sup>4</sup>、IM 処理併用材で2.6×10<sup>5</sup> 回であった。

図3にCr 被覆のMS 処理材およびIM 処理併用材の腐食疲労寿命試験結果を示す。IM 処理は大気環境下の疲労寿命に影響を及ぼさないが、MS 処理材はNaCl 水溶液環境下の腐食疲労寿命を改善することが分かる。しかし、Cr を被覆した IM 処理併用材の場合腐食疲労寿命がMS 処理材より低下した。

図1でIM 処理併用材のカソード電流値は大略-4 mA であることを示した。そこで被覆処理をしない母材に-3.98 mA のカソード電流を定電流制御のもとで与えながら、3.5

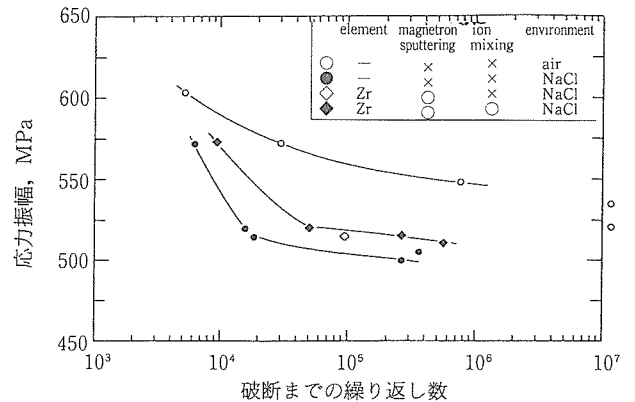


図2 ZrO<sub>2</sub>被覆材(SNCM439鋼)の疲労寿命特性、-1.2V Ag/AgCl 分極

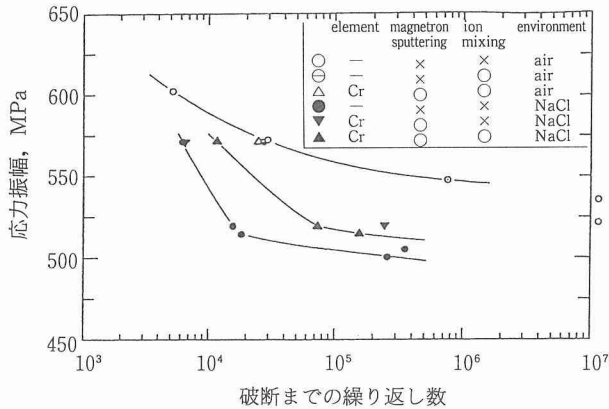


図3 Cr被覆材(SNCM439鋼)の疲労寿命特性,  $-1.2V$  Ag/AgCl分極

% NaCl 水溶液で応力振幅が520MPa の疲労寿命試験を行った結果を図4に示した。母材, Cr 被覆材および  $ZrO_2-6vol\%$   $Y_2O_3$ 被覆材については図2と図3に示した応力振幅が520MPa の場合の疲労寿命値を再プロットした。定電流制御された母材はIM 処理併用材とほぼ同じ疲労寿命値を示した。

3.3 破断モード遷移挙動

写真1a は大気環境で得られた粗大粒 SNCM439鋼の切

欠き近傍の疲労き裂を示す。き裂が切欠き底から発生し荷重軸に45度の方向に初期成長し、成長とともに荷重軸に垂直に遷移することがわかる。写真1bに加工硬化がないものとして求めた円孔切欠き近傍の特性すべり線場から分かるように疲労き裂は最大せん断応力に沿って発生すること、せん断型のステージIのき裂として30~60 $\mu m$  初期成長すること、またき裂先端の応力拡大係数が大きくなると垂直型

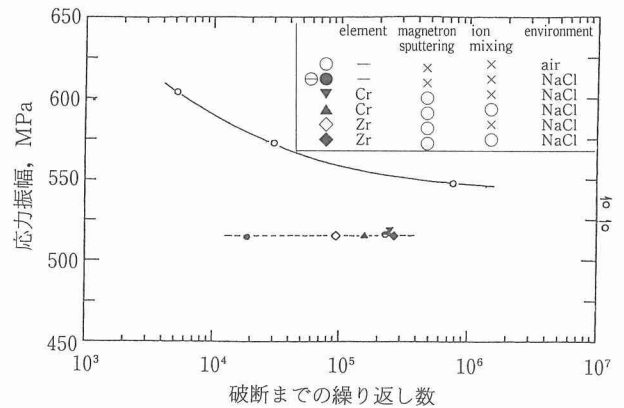


図4 応力振幅520MPa で得た各種被覆材(SNCM439鋼)の疲労寿命特性, ;  $-3.98mA$  付与された母材

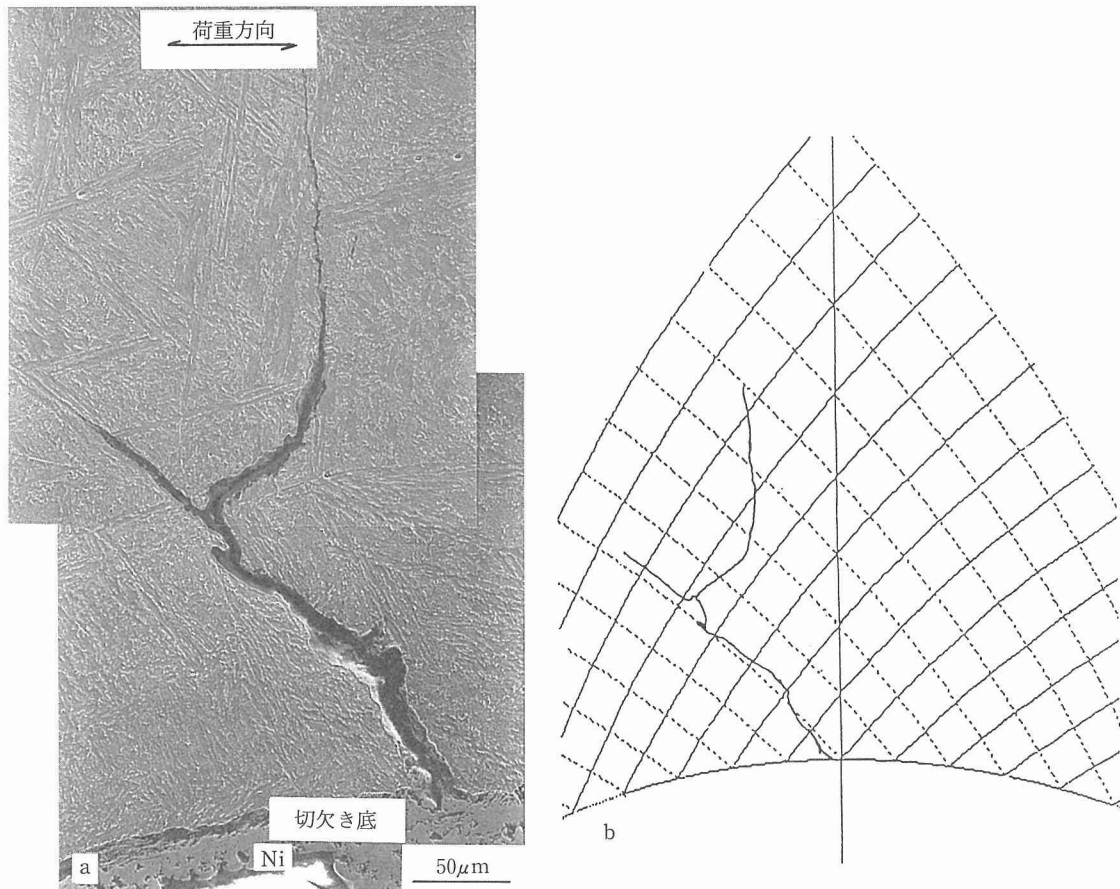


写真1 SNCM439鋼疲労亀裂切欠き底近傍のSEM写真(a)と特性すべり線場(b), 大気環境試験

のステージIIとして成長することがわかる。本供試材は多結晶なのでこの破壊モード遷移に板厚依存性のあることが考えられる。そこで特性スベリ線とき裂の狭角からき裂の主応力からのずれを板厚表面から中央部について求めた(図5と図6)。き裂が結晶粒程度の長さに成長するとステージIからステージIIへの遷移は起こることが分かった。3.5% NaCl 水溶液で SNCM389鋼の試験結果を写真2に示す。き裂は切欠き底から発生し内部に進展するが、特性スベリ線場の比較から分かるように主応力方向のステージIIとして初期成長する。強度の低い HT-80鋼では大気環境試験に比べ短いせん断のステージI 進展ののち垂直型のステージII

へ早期に遷移した。このことは HT-50鋼についても観察され、き裂進展モードの遷移挙動は環境脆化感受性の指標となりうることを示している。

各ステージの破面の SEM 観察を行った。SNCM439鋼にみられたステージIの破面にはバーガスベクトル $\langle 111 \rangle$ の主スベリ方向と一致する直線状のレジジが認められ、破面はすべりベクトルを共有するすべり面からなることが分かった。ステージIIの破面にはストライエーションが認められた。一方、3.5% NaCl 水溶液中の HT-80鋼の切欠き底近傍の破面には直線状のレジジが認められるが、SNCM439鋼では直線レジジはなくき裂進展方向に垂直なストライエ

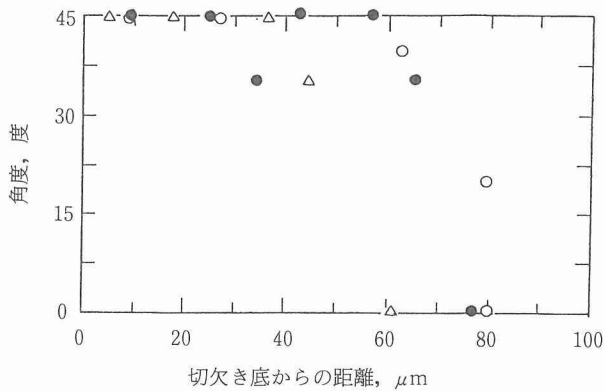


図5 疲労亀裂進展方向の主応力からのずれ角, HT-80鋼, 大気環境試験, それぞれ表面から○; 0.1mm, △; 0.48mm, ●; 2.0mm の位置

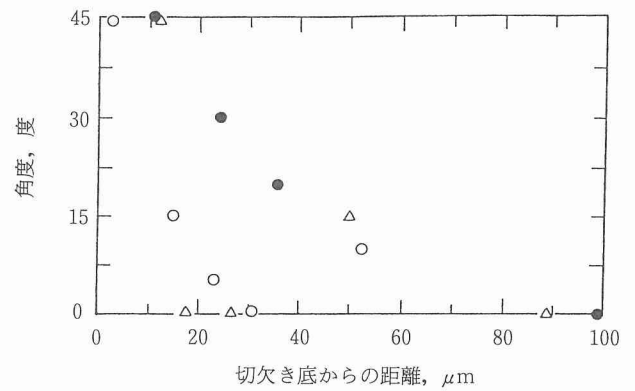


図6 疲労亀裂進展方向の主応力からのずれ角, HT-80鋼, 3.5% NaCl 水溶液環境試験, それぞれ表面から○; 0.2mm, △; 0.9mm, ●; 2.0mm の位置

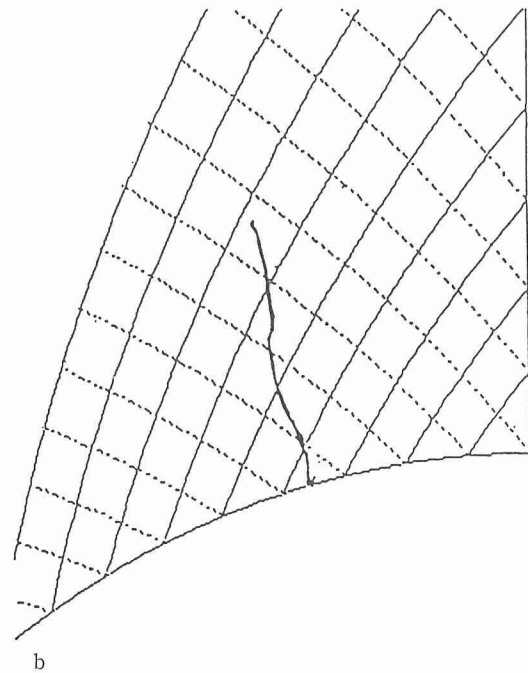
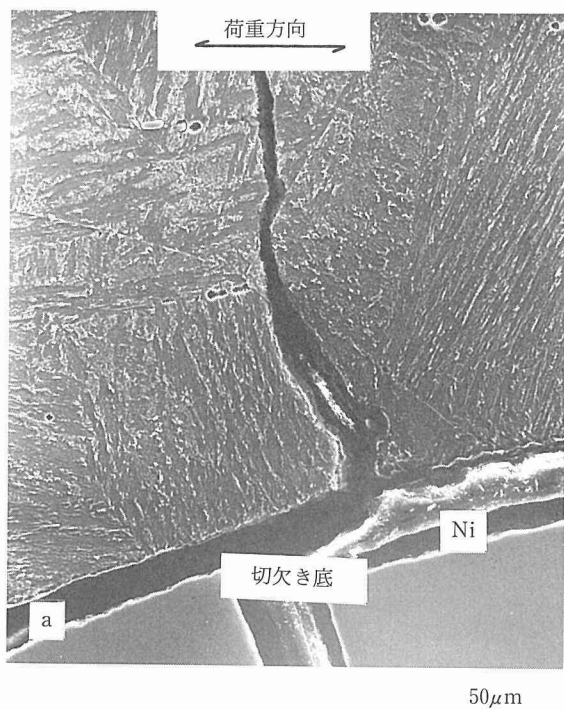


写真2 SNCM439鋼腐食疲労亀裂切欠き底近傍の SEM 写真(a)と特性すべり線場(b), 3.5% NaCl 水溶液環境試験

ション状の破面がみとめられた(写真3)。この破面観察結果は先の特性すべり線場の結果と良く一致している。

#### 4 考 察

カソード分極をしながら3.5% NaCl 水溶液で疲労試験を行い、疲労寿命に及ぼす IM 処理併用の効果を調べた。図3に示す結果から分かるように、母材及びMS 処理材に IM 処理を併用しても大気環境下の疲労寿命値に影響を与えないことが分かる。しかし、図2に示したようにカソード分極のもとでは母材の腐食疲労寿命が低下するが、その寿命低下の程度は表面処理によって異なる。その際、腐食疲労寿命改善の程度は-1.2V のカソードの定電位で得られる各処理材の平均カソード電流とよい対応のあることが明らかとなった。カソード分極では水素還元が行われるので、本研究で調べた表面処理法は水素発生量を軽減し耐水素脆化感受性を高める役割を果たしていることになる。被膜のカソード反応の抑制化の故に、図4に示した IM 処理併用材とほぼ同じカソード電流を与えた被覆をしない母材の腐食疲労寿命値が IM 処理併用材と同じ腐食疲労寿命値を示したと考えられる。応力振幅が大きくなると、IM 処理併用材でも被膜にき裂の発生が認められるようになり、その結果、IM 処理による腐食疲労寿命の改善効果が減少した。このことは、繰り返し変形中の被膜の密着性、強度が腐食疲労寿命特に対き裂発生改善のための支配的因子であることを示

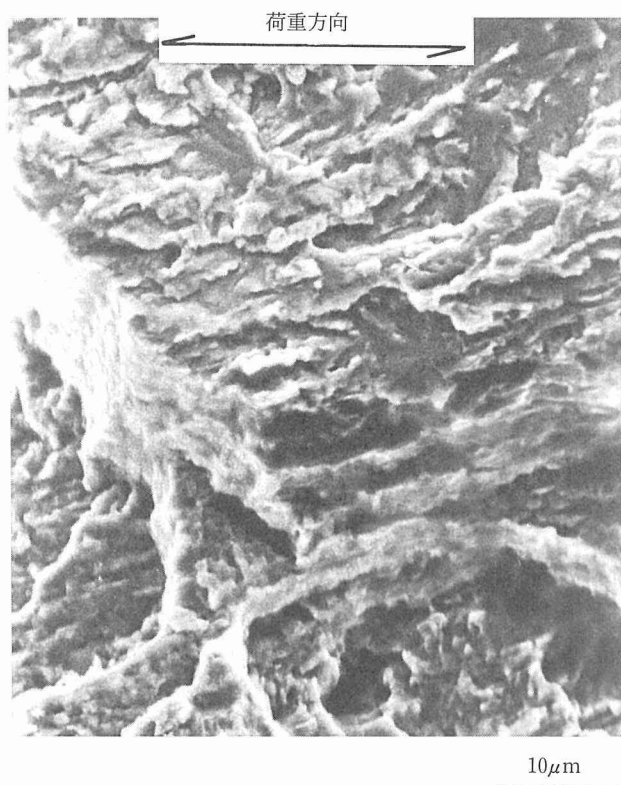


写真3 SN1CM439鋼切欠き近傍被面のSEM写真,3.5% NaCl 水溶液環境試験

している。この水素発生抑制効果を高めるには被膜の密着性、強度を確保する必要があり、従って IM 処理の併用は MS 処理に比べより有効に作用することになる。

しかし、水素過電圧の大きな物質を被覆しても疲労変形または応力により水素の侵入は避けられず腐食疲労寿命特性は低下することになる。

鋼中に侵入した水素による脆化機構については(1)亀裂前方の応力集中場に拡散集積する水素により結合強度が低下する、(2)き裂先端に集積する水素が転位源の活動応力を下げ転位増殖と移動を助け巨視的には脆性破壊であるが局部的に助長された塑性変形により脆化する、と提案されている。後者の Lynch の考えによれば、破面はダブルとなる。

しかし、本研究の結果は結合強度脆化では説明できない。切欠き底近傍に集積した侵入水素がすべり転位を増殖させ交互すべりを繰り返すことによりステージ I からステージ II へ遷移したと考えられる。しかし、現段階ではその詳細については不明であり、今後の課題として残る。

#### 5 結 言

295±1K に保持した3.5% NaCl 水溶液で-1.2V v.s. Ag/AgCl のカソード電位を与えながら繰り返し周波数が1 Hz、応力比が0.1で疲労試験を行い、引張り強さが1200MPa 級の SN1CM439鋼の腐食疲労寿命におよぼす被覆処理の影響、および疲労き裂の初期成長過程と環境脆化の関係を検討した。得られた結果をまとめると、

- (1) 腐食疲労寿命を改善するためには、マグネトロンスパッタリングによる蒸着の後に蒸着被膜と母材との界面をミキシングすることにより、被膜の耐剝離強度を改善する必要がある。水素過電圧を大きくすることにより疲労寿命低下を軽減できることが明らかとなった。
- (2) 環境脆化は疲労き裂のステージ I からステージ II への遷移として観察された。本結果は結合強度脆化説では説明できない。切欠き底近傍に集積した侵入水素がすべり転位を増殖させ交互すべりを繰り返すことによりステージ I からステージ II へ遷移したと考えられる。しかし、現段階ではその詳細については不明であり、今後の課題として残る。

#### 参 考 文 献

- 1) Hirth, J.P.; Metall. Trans., 12A(1981), 861.
- 2) Lynch, S.P.; Metallography, 23(1989), 147.
- 3) Jani, S., Marek, M., Hochmann, R.F., and Meletis, E.I., Metall. Trans., 22A(1991), 1453.

#### 研 究 発 表

(口 頭)

- 1) 腐食環境における疲労亀裂の発生・初期成長, 浜野隆一, ; 日本金属学会, 1991.10.
- 2) 表面改質した高強度鋼の腐食疲労寿命特性, 浜野隆一, 齋藤

- 一男；日本金属学会，1991.10.
- 3) 腐食環境下の疲労き裂の発生過程, 浜野隆一, ; 日本金属学会, 1992.10.  
(誌 上)
- 1) Environmental Embrittlement and Protection, Hamano, R.; "Atmospheric Corrosion", ed., by Ismail, M., Decker Co., N.Y., 1991.
- 2) The Effect of the Precipitation of Coherent and Incoherent Precipitates on the Ductility and Toughness of High-strength Steel, Hamano, R.; Metall. Trans. A., 24A(1993), 127.
- 3) On the Transition of Fatigue Crack Growth from Stage I to Stage II in a Corrosive Environment, Hamano, R.; *ibid.*, to be published.
- 4) 表面改質した高強度鋼の腐食疲労寿命特性, 浜野隆一, 貝瀬正次, 斎藤一男; 材料と環境, to be published.

# 先端粉体プロセスの組合わせによる高温用金属基複合材料の創製に関する研究

基盤研究

力学特性研究部

萩原益夫, 高橋順次\*1, 江村 聡, 河部義邦,

海江田義也\*2, 鱒川周治, 鈴木洋夫\*3

平成3年度～平成5年度

## 要 約

本研究では、素粉末混合法、超急凝固合金粉末法、などの先端的な粉末冶金の製造プロセスを用いて、チタン合金あるいはチタン系金属間化合物を基質とした粒子強化型 (Particulate-reinforced) の複合材料の製造を試み、機械的特性の向上の可能性について検討した。

素粉末混合法では、Ti-5Al-2.5Fe, Ti-5Al-10Cr,  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al などのチタン系合金を基質とし、TiB, TiC などのセラミック粒子を均一に分散させた粒子強化型の複合材料を製造した。粒子を分散させる方法として、FeB あるいは Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> セラミック粉末と純チタン粉末及び母合金粉末とを混合し、真空焼結時に TiB あるいは TiC を析出させるという内部反応法の手法を考案した。このようなセラミック粒子の分散により、室温から 650°C の温度範囲では、基質の合金よりも、さらには既存の高温用合金 (例えば IMI829) よりも大幅に高い引張り強さ、クリープ強さを示した。

超急凝固合金粉末法では、まず回転電極法 (PREP) を用いて Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo/1Er 合金粉末を製造し、Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 酸化物の分散による基質自身の強化を試みた。また、Ti-25Al-25Nb の組成を持つ金属間化合物粉末を製造し、緻密化処理後の金属組織に及ぼす後熱処理の影響、各熱処理材の高温引張り特性などを評価した。

本実験により、耐熱性粒子を複合化することは高温強度特性の改善に効果的であることを確認した。しかしながら、強度、延性に及ぼす強化粒子の量、形状などの影響、界面反応相の構造解析、酸化物分散強化と複合強化とを併用した複合材料の製造とその特性評価、などについては未着手のままである。プロセス/金属組織/高温特性の関係を総合的に把握することが今後の課題である。

## 1 緒 言

高温用チタン合金の使用上限温度は 600°C が現時点で最高であり、Ni 合金の 1000°C と比較して大幅に低い。しかしながら、図 1<sup>1)</sup> に示したように、航空機用ガスタービンエンジンのより一層の高性能化を図る上で、あるいは将来的には、宇宙往還機などの高速飛翔体を開発する上で、600°C 以上の温度域で使用可能な軽量高強度材料は必要不可欠であり、それ故に、既存の合金の限界を打ち破る新しいタイプの高温用チタン合金の開発が早急に望まれている。

超急凝固合金粉末法、素粉末混合法などの粉末冶金のプロセスを用いて既存の高温用チタン合金を基質とし、これを高温特性の優れた比較的大きな寸法の第 2 相粒子 (セラミック粒子、金属間化合物など) でマクロ的に強化した複合材料を製造することはチタン合金の耐用温度の向上を

意図した新しい試みである。本研究はこのような先端的粉体プロセスを用いることにより、600~1,000°C の温度領域においても高い強さを示す新しいタイプの高比強度材料を創製しようと試みるものである。

実際にこのようなコンセプトを用いて複合材料を製造しその特性を評価したところ、確かに、耐熱性の粒子をチタン合金基質中に均一に分散させ複合化することは、引張り強さ、クリープなどの高温強度特性を改善する上で効果的であることを確認した。また、室温高サイクル疲労強度や剛性も向上することを認めた。しかしながら、ニッケル合

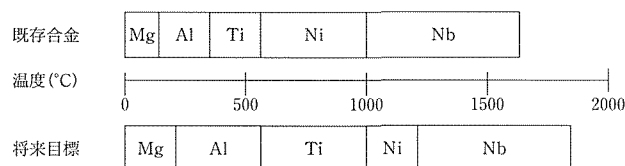


図 1 各種合金の使用可能温度領域<sup>1)</sup>

\*1現在：組織制御研究部, \*2現在：反応制御研究部, \*3客員研究官(新日本製鉄), 現在：表面界面制御研究部

金なみの高温特性を得るためには、基質の選択も重要であることを認識した。そこで基質として通常のチタン合金よりも高温特性が優れていると言われている  $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al, Ti-22Al-27Nb などのチタン系金属間化合物を新たに選定し、これを基質とした複合材料の製造を試みた。従来、これら金属間化合物を粉末冶金法で製造したという例は極めて少なく、基質及び複合材料の製造に係わる最適製造パラメータについては不明な点が多々あった。そこで本研究では、各粉末冶金プロセスにおける最適緻密化条件、金属組織に及ぼす後熱処理の影響、などについても詳細に検討した。

このように本研究では金属間化合物を基質とした粒子強化型複合材料に関する部分が大きな割合を占めるようになったので、実験結果を、(1)チタン合金基複合材料、(2)金属間化合物基複合材料、の二つに分けて記述することにした。また、最後の結論では、本研究での要点と今後の検討課題について述べることにした。

## 2 製造プロセス

### 2.1 素粉末混合法

素粉末混合法の製造手法は各種の金属粉末と強化セラミック粉末を出発原料にして固相反応のみで合金の製造を行うものである。本手法は後述の超急冷凝固合金粉末法とは異なり、微細な酸化物の分散による基質合金自身の強化は難しいが、セラミック粒子の種類/量と基質組成の組合わせが任意に選べ、かつ製造コストも比較的低いという製法上の優位性を持っている。本法の製造工程には色々なバリエーションがあるが、最も単純な手法は、チタン粉末、母合金粉末、強化セラミック粒子の3粉末と一緒に混合する方法である。しかしながらこの“単純混合法”は、セラミック粒子の内部に空洞などの欠陥が存在する場合や、セラミック粒子表面の汚れに起因して粒子と基質合金との密着性が悪い、などの欠点もある。報告者はこのような問題を解決するために、図2に示したように、カーボンあるいはボロンを含むセラミック粉末と純チタン粉末及び母合金粉末とを混合し、真空焼結時に TiC あるいは TiB 粒子を反応析出

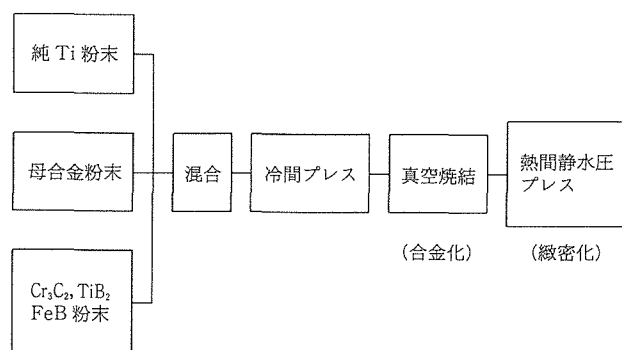


図2 素粉末混合法による粒子強化型チタン基複合材料の製造工程図

させるといふ製造手法を考案した(特願平4-42659)。この“内部反応法”の手法は原料セラミック粉末の種類によりチタン合金基質の組成が自動的に決まってしまうという欠点があるが、析出した強化セラミック粒子はその内部に欠陥を含まない、粒子と基質合金との界面における結合は強固である、などの利点を持つ。

### 2.2 超急冷凝固合金粉末法

本製造手法は何らかの手法で製造した超急冷凝固合金粉末を熱間静水圧プレス(HIP)を用いて緻密化しチタン製品を製造するものである。超急冷凝固合金粉末を用いる理由はチタンに対して固溶度を持たないエルビウムやボロン、イットリウムといった希土類元素を大量に強制固溶することが可能になるからである。すなわち、これら元素はHIP処理時に微細な酸化物の形(例えばEr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)で基質合金中に分散析出し、基質自身がオロワントタイプの機構により強化されると期待されるからである。このように超急冷凝固合金粉末法に対しては、素粉末混合法と比較してより一層高温特性を改善することが可能である、と位置付けられよう。

超急冷凝固合金粉末法による合金あるいは複合材料の製造とその特性評価には、製造工程の違いにより次の4つのバリエーションがあると考えられる。

- (1) 超急冷凝固合金粉末をHIPしただけの基質合金の製造
- (2) 微細な希土類元素酸化物の分散により強化した基質合金の製造
- (3) 基質中に耐熱性第2相(セラミック粒子など)を分散させた粒子強化型複合材料の製造
- (4) (2)と(3)の併用。すなわち、基質は酸化物の分散により強化し、さらに耐熱性第2相の分散により一層の強化を図る。

最後(4)の製造手法の工程図とその模式図を図3に示す。本研究では、最終的には(4)の製造手法を用いて2段階の強化により、既存のチタン系合金のクリープ、高温疲労などの高温特性を人為的に積極的に向上させようとするものである。

## 3 チタン合金基複合材料の製造と高温特性評価

### 3.1 はじめに

チタンに関する研究の歴史は比較的浅く、本格的な合金開発が始まったのは第二次大戦以降のことである。以来今日に至るまで、航空機の機体構造材料を主要なターゲットとして、種々な高強度・高靱性合金が開発されてきた。一方同時に、航空機エンジンへの適用を考慮して高温用のチタン合金の研究開発も活発に行われ、現在では図4に示したように、使用上限温度が600°Cに達する合金も開発されている。このような過去の開発の経緯から類推すると、チタン合金の使用上限温度は今後とも益々上昇することが期待されるが、この600°Cあたりが使用限界温度ではないかと言われている。600°Cを越えると元素の拡散が活発化するため

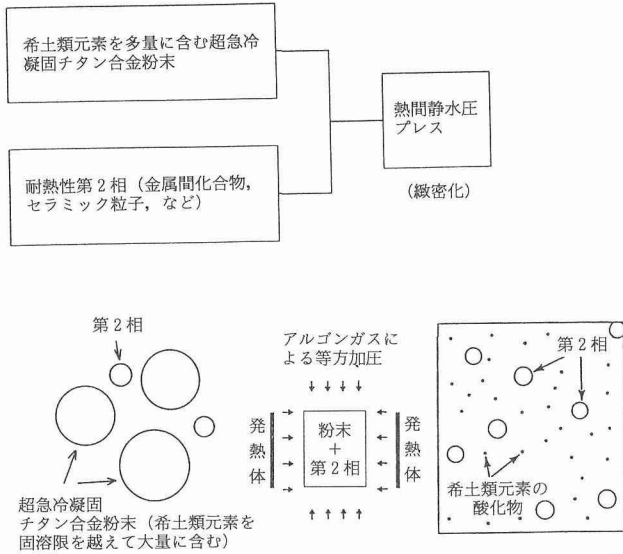


図3 超急冷凝固合金粉末法による粒子強化型チタン基複合材料の製造工程図とその模式図

に急激に軟化するからである。

本節で述べる研究は、セラミック粒子で強化した粒子強化型の複合材料を製造し、あるいは基質自身中に  $Er_2O_3$  酸化物を分散することにより、既存の高温用チタン合金の高温特性を積極的に向上させようと試みものである。

### 3.2 素粉末混合法による複合材料の製造と特性評価

#### 3.2.1 複合材料の製造

強化セラミック粒子としては強度、ヤング率が高く、かつ基質となるチタン合金との間でマッシブな反応相を形成しないことが必要である。現在この要件を満足するセラミックとして、TiC と TiB の二つが有望視されている。本研究でもこれらセラミック粒子を強化粒子として選択した。純チタン粉末は極低塩素チタン粉末（酸素量約1,800ppm, 塩素量20ppm 以下）を用いた。原料セラミック粉末として粒径が $40\mu m$ 以下の  $Cr_3C_2$ , FeB 及び  $TiB_2$  粉末を用いた。

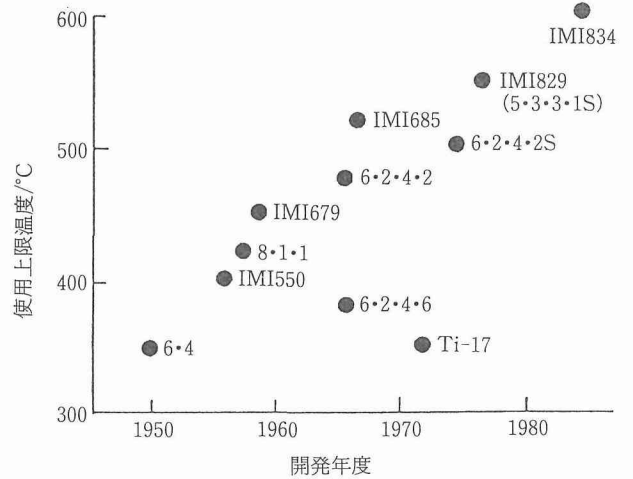


図4 高温用チタン合金の発達の経緯

粉末の混合はV型混合器を用いて行い、混合後の粉末の圧縮・成形は主として冷間静水圧プレス (CIP) を用いた。真空焼結は $1523K/10.8ks$ の条件を、また、HIP 処理は $1200K/10.8Ks$ の条件を用いた。

#### 3.2.2 複合材料の特性評価

図2に示した“内部反応法”の製造手法により Ti-5Al-2.5Fe/15TiB, Ti-5Al-13Cr/10TiC 及び Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo/10TiB の3種類の複合材料を製造した。金属組織の代表例を図5及び図6に示す。反応析出後の両強化セラミック粒子の分散状態は概ね均一と認められる。TiC は球状であり、その粒径は $20\mu m$ 程度である。一方 TiB は針状である。

Ti-5Al-2.5Fe/15TiB 及び Ti-5Al-13Cr/10TiC の室温における弾性率は、それぞれ、 $151GPa$  及び  $125GPa$  であった。これらの値は Ti-6Al-4V の $114GPa$  と比較して大幅に

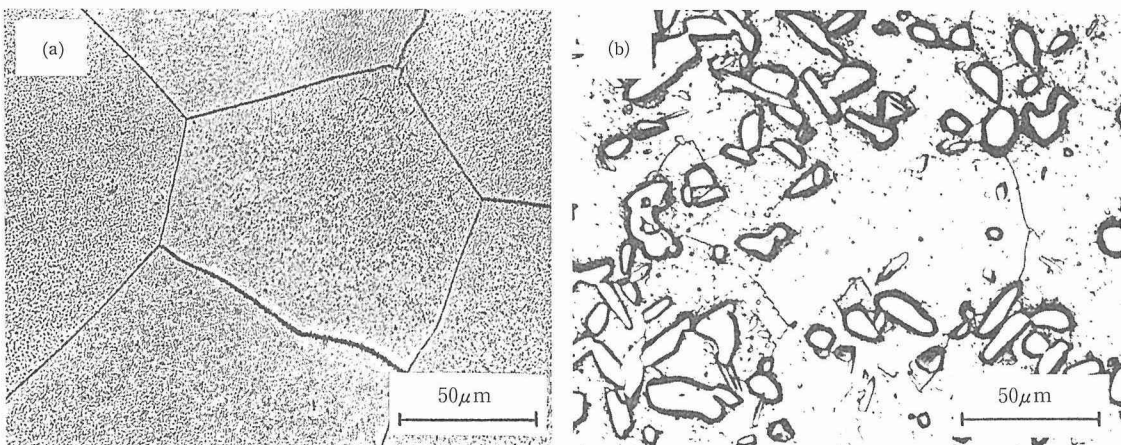


図5 素粉末混合法で製造した(a) Ti-5Al-13Cr 基質合金と(b) Ti-5Al-13Cr/10TiC 複合材料の金属組織

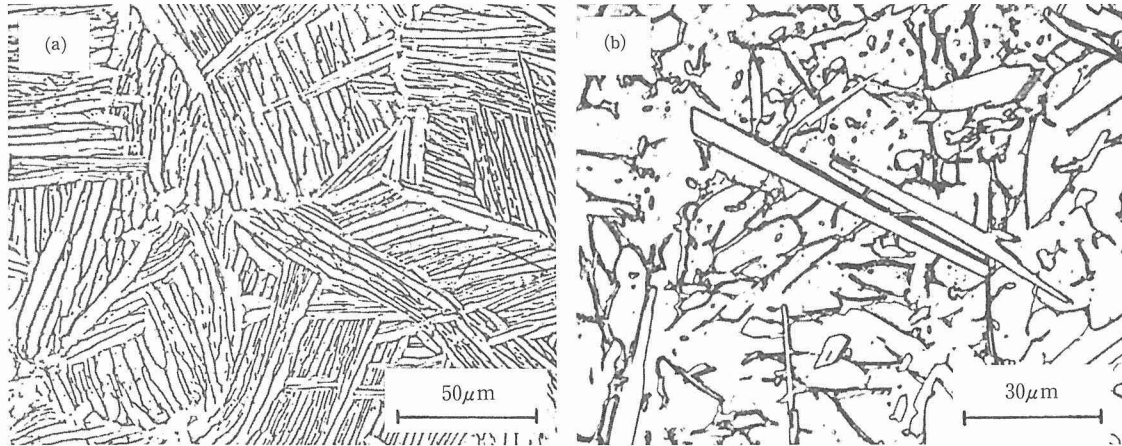


図6 素粉末混合法で製造した(a) Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo 基質合金と(b) Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo/10TiB 複合材料の金属組織

高いものである。

これら3種類のチタン合金基複合材料の室温における引張り特性を表1に、また、高温引張り試験の結果を図7及び図8に示す。Ti-5Al-2.5Fe/15TiBの引張り強さは未強化の基質合金よりも高い値である。Ti-5Al-13Cr/10TiCでも引張り強さは室温から900Kの温度域においてTi-6Al-4V合金や最強の高温用チタン合金であるIMI829よりも著しく高い値を示している。

Ti-5Al-2.5Fe/TiB及びTi-5Al-13Cr/TiC複合材料の923K(650°C)におけるクリープ試験結果を図9及び図10にそれぞれ示す。これらセラミック粒子の分散によりクリープ特性は大幅に向上することが理解できる。向上の程度はセラミック粒子の量が多い程より顕著である。

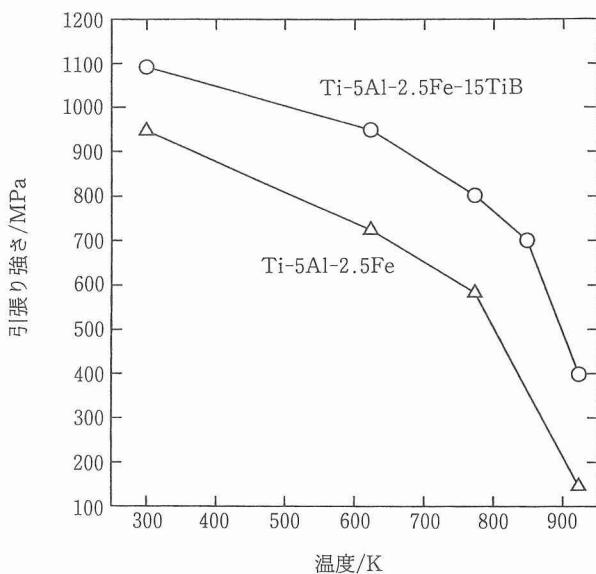


図7 素粉末混合法で製造したTi-5Al-2.5Fe/15TiB複合材料の高温引張り強さ

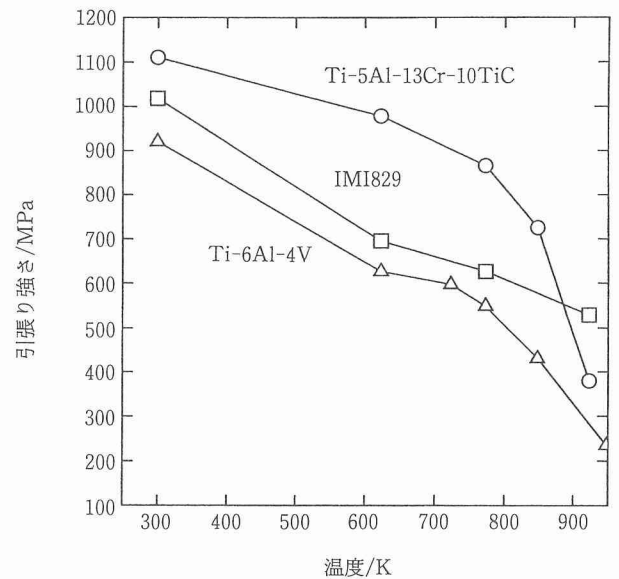


図8 素粉末混合法で製造したTi-5Al-13Cr/10TiC複合材料の高温引張り強さ

### 3.3 超急凝固合金粉末法による複合材料の製造と特性評価

2.2で述べたように超急凝固合金粉末法には(1)から(4)までのバリエーションがある。(1)に関しては、既に回転電極法(PREP)と呼ばれる超急凝固法を用いてTi-6Al-2Sn-4Zr-2Mo合金粉末を製造し、HIPにより緻密化した材料の高温引張り強さ、高サイクル疲労強度を評価してきた<sup>2)</sup>。また、(3)についても、PREP法で製造した本合金を基質として30体積%のTiAlあるいはTi<sub>3</sub>Al金属間化合物で強化した複合材料を製造し、これら金属間化合物の分散により特にクリープ特性が著しく向上すること明らかにしてきた<sup>3)</sup>。本研究期間では、(3)の酸化物の分散による基質自身の強化に着目し、やはりPREP法によりTi-6Al-2Sn-4Zr-2Mo/1Er超急凝固合金粉末を製造し、基質の高温引張り特性に及ぼすEr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>酸化物の分散の効果を検討した。

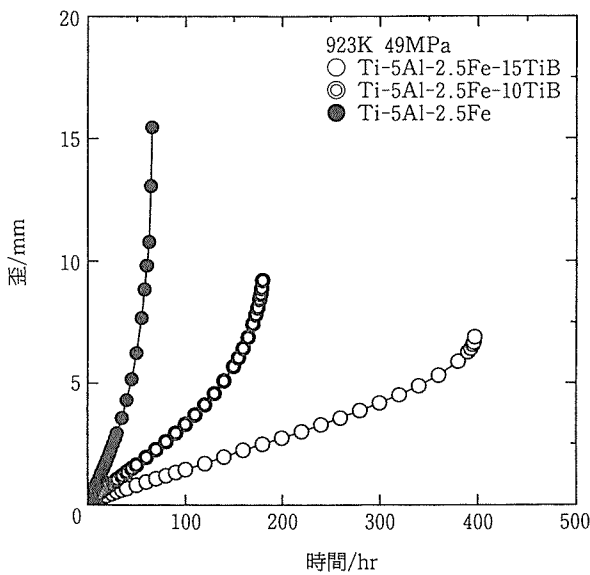


図9 素粉末混合法で製造した Ti-5Al-2.5Fe/TiB 複合材料のクリープ特性

PREP 法は高速回転している合金の丸棒（回転電極）の一端をヘリウムプラズマアークを熱源として溶解し、飛散した熔融をヘリウムガス中で凝固させ、真球状の合金粉末を製造するものである。本実験で用いた PREP 粉末の平均粒径は $200\mu\text{m}$ であった。また $1200\text{K}/10.8\text{ks}/100\text{MPa}$ の条件を用いて HIP 処理した。

PREP Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo/1Er 合金の高温引張り試験の結果を表 1 に示す。測定した温度範囲内では基質の PREP Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo よりも高い引張り強さを示している。しかしながら延性は著しく低下した。引張り試験後の破面を観察したところ、破断は完全な粒界割れであった。本材料では Er 量が多過ぎたようである。現在 Er 量を 0.5%にまで減らした PREP 合金粉末を既に製造し終わっており、時期テーマの中で金属組織観察、高温特性評価などを遂行していく予定である。

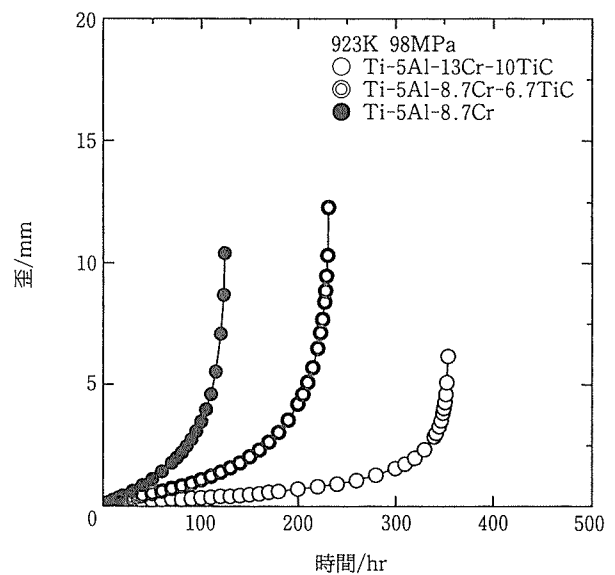


図10 素粉末混合法で製造した Ti-5Al-Cr/TiC 複合材料のクリープ特性

### 3.4 小 括

以上示したように、セラミック粒子あるいは希土類元素の酸化物を分散させることは基質の高温特性を改善する上で確かに効果的であることを確認した。しかしながら表から解るようにセラミック粒子あるいは酸化物の分散により室温延性は著しく低下した。本製造手法では延性低下の防止が大きな課題であり、今後、延性に及ぼす強化粒子の量、形状などの影響を詳細に調べていく必要がある。

## 4 チタン系金属間化合物基複合材料の製造と高温特性評価

### 4.1 はじめに

TiAl,  $\text{Ti}_3\text{Al}$  などのチタンアルミ系の金属間化合物は高比強度耐熱材料として、航空宇宙関連などの用途に使用すべく、世界的に活発な研究が進められている。そのうち

表 1 各種基質合金及び複合材料の引張り特性

合 金 名	製 造 方 法	試験温度	引張り強さ MPa	伸び %	絞り %
Ti-5Al-2.5Fe Ti-5Al-2.5Fe/15TiB	素粉末混合法	室温	970	18	35
	素粉末混合法	室温	1092	0	1
Ti-5Al-13Cr Ti-5Al-13Cr/10TiC	素粉末混合法	室温	941	0	5
	素粉末混合法	室温	1078	1	2
Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo/10TiB	素粉末混合法	室温	980	15	31
	素粉末混合法	室温	1163	2	4
Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo	PREP超急凝固法	室温	938	15	38
		773K	576	16	42
Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo/10TiB	PREP超急凝固法	室温	1172	1	0
		773K	782	9	14

Ti<sub>3</sub>Al においては延性の付与という点で Nb という添加元素が重要な役割を担っている<sup>4)</sup>。さらに近年この Nb 添加という考え方をさらに押し進めた、Ti<sub>2</sub>AlNb と呼ばれるおよそ Ti-25at % Al-25at % Nb に近い組成の金属間化合物が注目され始めている<sup>5)6)</sup>。図11はこれらチタンアルミ系金属間化合物の機械的性質を比較したものである。Ti<sub>2</sub>AlNb は TiAl や Ti<sub>3</sub>Al に比べ多くの点で優れた特性を示すことがわかる。特に室温延性を 5 % 程有しており、この延性値は本金属間化合物が複合材料の基質合金として十分な資格があることを意味している。

そこで本研究では素粉末混合法及び超急冷凝固合金粉末法の両粉末冶金の製造プロセスを用いて Ti<sub>3</sub>Al および Ti<sub>2</sub>AlNb 金属化合物を製造し、熱処理/金属組織/機械的性質の関係を評価した。さらに高温強度の向上のため TiC 粒子を金属間化合物中に分散させた複合材料を製造し、金属組織や高温特性の評価を行った。

4. 2 素粉末混合法による複合材料の製造と特性評価

4. 2. 1 複合材料の製造

原料粉末として粒径150μm 以下の水素化脱水素純チタン粉末および Nb-Al 母合金粉末を使用し、組成が Ti-25at % Al-11at % Nb(Ti<sub>3</sub>Al) あるいは Ti-22at % Al-27at % Nb (Ti<sub>2</sub>AlNb) となるように混合した。CIP もしくは機械プレスによって圧粉体を作成し、1573K で真空焼結後 HIP によって緻密化した。Ti<sub>3</sub>Al については、一部の試料は HIP 処理の前に1473K で900s 保持した後水冷し、組織の制御を試

みた。TiC 粒子強化の複合材料については純チタン粉末、母合金粉末とともに NbC 粉末を混合し、焼結時に Ti+NbC → TiC+Nb の内部反応によって TiC 粒子を分散させた。

各々の基質合金及び複合材料について光学顕微鏡による組織観察、X 線回折による相の同定を行った。引張試験は室温~1073K の温度範囲で、歪速度 3 × 10<sup>-4</sup>s<sup>-1</sup> の条件で真空中で行い、疲労試験は室温で応力比0.1の一軸引張によって大気中で行った。またクリープ試験は923K で196MPa の応力を負荷して大気中で行った。

4. 2. 2 複合材料の特性評価

図12に真空焼結後および HIP 処理後の Ti<sub>3</sub>Al 金属間化合物の金属組織を示す。材料は焼結ままで95%以上の真密度が得られ、HIP 処理後は完全に緻密化している。焼結ままの試料は粗いコロニー状の α<sub>2</sub>相 (hcp) および β 相 (bcc) の2相組織となっており、HIP 処理の後も組織に大きな変化はない。これについては焼結後の冷却中2相温度域を通過する際にコロニー組織が形成され、HIP 処理もこの2相温度域で行われるため組織に変化がなかったと考えられる。一方焼結後熱処理を加えることで試料は β 単相の組織となる。これは β 単相域での熱処理後急冷されるため、β 相が凍結されたものである。この試料を HIP 処理することで細かい等軸2相組織を得ることができた。一方 Ti<sub>2</sub>AlNb 金属間化合物は母合金における Nb の量が多くなる (Ti<sub>3</sub>Al : Nb-40wt % Al, Ti<sub>2</sub>AlNb : Nb-19wt % Al) ためか、Ti<sub>3</sub>Al と同様の条件では HIP 処理後も空孔が残存し、完全に緻密化

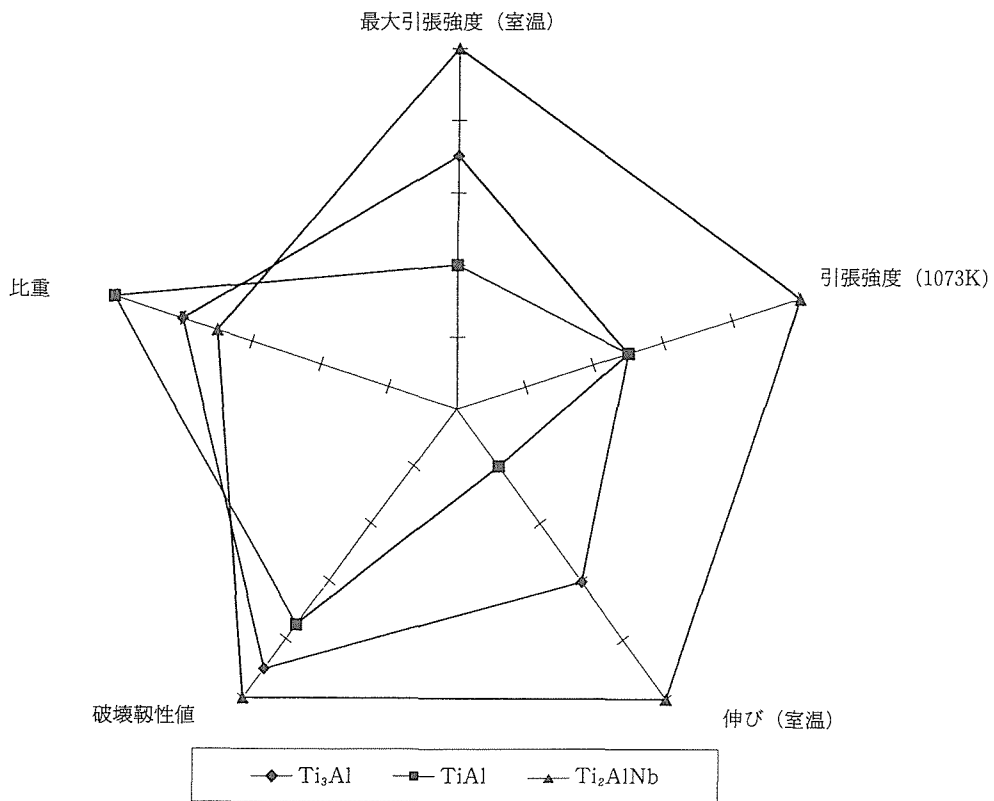


図11 チタンアルミ系金属間化合物の機械的性質の比較

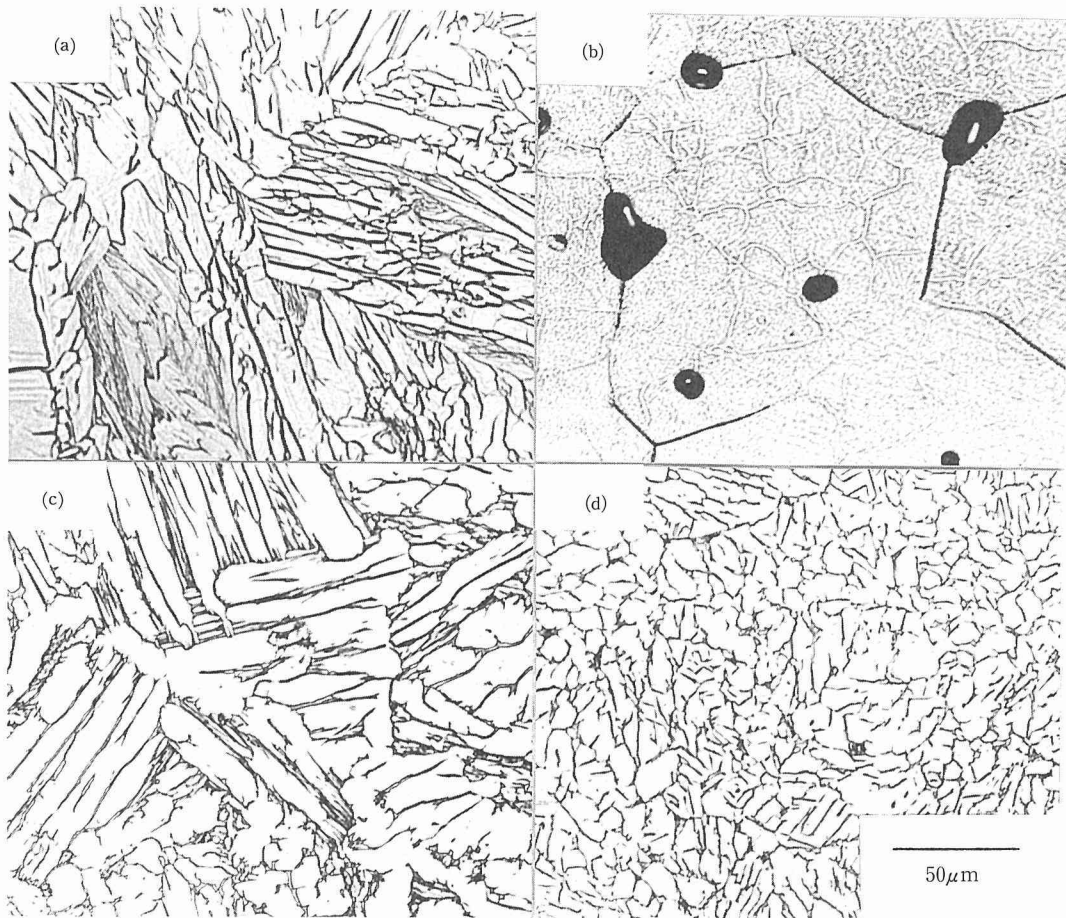


図12 Ti-25Al-11Nbの光学顕微鏡組織  
 (a)焼結まま (b)焼結+熱処理  
 (c)焼結+HIP処理 (d)焼結+熱処理+HIP

しなかった。また組成分布も不均一であった。このため機械的性質の測定はTi<sub>3</sub>Alについてのみ行った。なお、その後の実験で原料粉末を細かく(50μm以下)し、焼結温度を高く(1773K)することでTi<sub>2</sub>AlNb緻密化し、均一な材料が得られた。これらの粉末及び真空焼結条件を用いて製造した複合材料については、現在、その特性を評価中である。

図13は真空中での引張試験の結果である。引張強度、伸び、などは溶解材とほぼ同程度の値を示すが、高温部では強度の急激な低下が見られた。また組織の違いによる特性の変化はそれほど大きくない。これに対して、図14に示すように、常温での疲労強度は等軸組織の方がコロニー組織にくらべ100MPa近く高い値を示した。これはコロニー組織が比較的粗大であるのに対して等軸組織が非常に微細であることに起因すると考えられる。図15はクリープ試験における応力負荷時間と歪量との関係である。クリープ試験においては熱処理後の等軸組織の方が強度が低下する、という結果が得られた。

図16にTiC粒子を複合させたTi<sub>3</sub>Alの金属組織を示す。組織は基質の2相組織、基質から少し浮き上がった白く見

える部分、丸や細長い形状をした析出物の3種類に大別される。X線回折の結果と合わせ、析出物はTiC(もしくは(Ti, Nb)C)、白い部分は(Ti, Nb)<sub>3</sub>AlCであると考えられる。これらの強化相は均一に析出しているとはいえず、かなり凝集した形で析出している。

図17にTiCが5体積%になるように計算してNbCを加えた試料の高温引張試験の結果を示す。0.2%耐力は室温を除き基質のみの材料に比べ高い値を示すが、1,000K以上ではほとんど変わらなかった。また、特に低温部で伸びがほとんどないため引張強度はマトリックスより低い。この延性の低下はTiC粒子が不均一に分散しているために生じていると考えられる。この原因としては、(1)原料のNbC粉末の初期粒径が大きすぎたこと、(2)原料粉末を単純に混合するだけでは完全に均一には混ざらないこと、などが上げられる。こうした点を踏まえ、現在メカノヒュージョンなどのような粉末同士を擦り合わせるような混合手法を用いて分散性の向上を試みている。

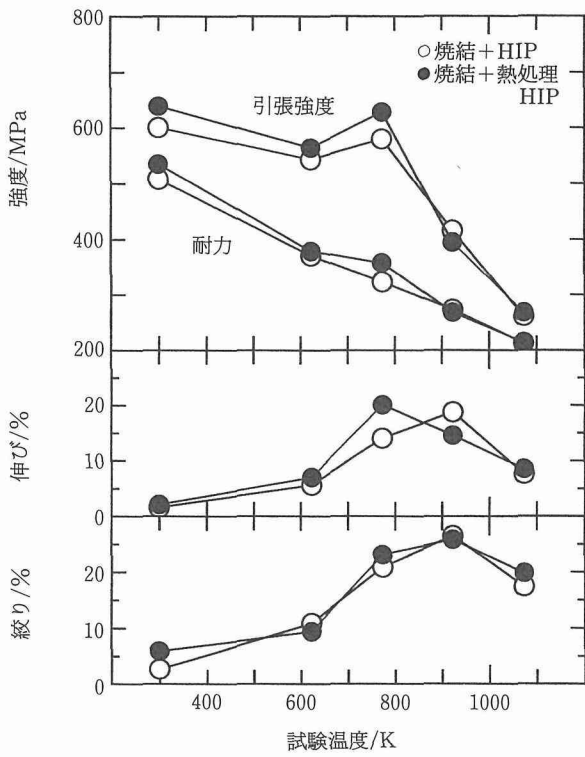


図13 Ti-25Al-11Nb の高温引張特性

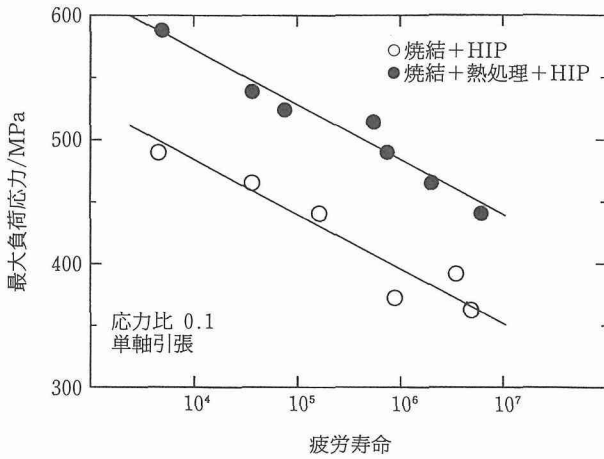


図14 Ti-25Al-11Nb の疲労特性

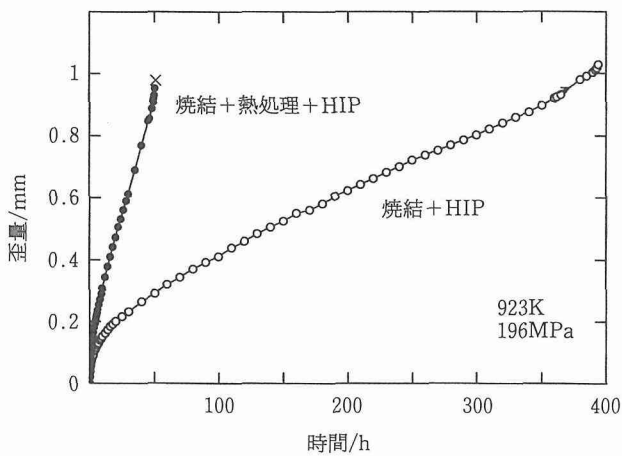


図15 Ti-25Al-11Nb のクリープ特性

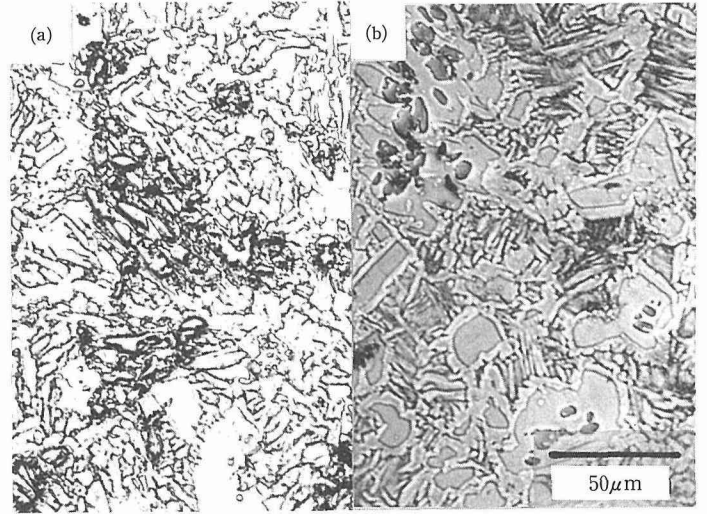


図16 Ti-25Al-11Nb/TiC 複合材の光学顕微鏡組織  
(a) TiC : 10体積% (b) TiC : 5体積%

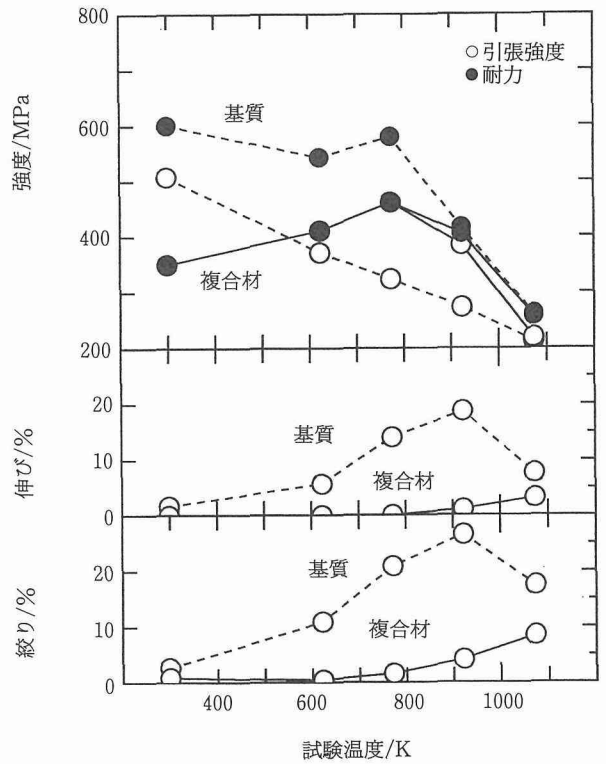


図17 Ti-25Al-11Nb/5TiC の高温引張特性

#### 4. 3 超急凝固合金粉末法による複合材料の製造と特性評価

本研究期間では、2. 2で述べたバリエーションの中で(1)の基質合金の製造のみの段階に留まっている。今までに得られた研究成果の概要を以下に述べる。

超急凝固合金粉末法では  $Ti_2AlNb$  のみを製造した。ガスアトマイズ法によって製造した  $Ti-22at\% Al-27at\% Nb$  粉末(粒径 $150\mu m$ 以下)を用い、純チタン製の筒に真空中

で封入したのち HIP 処理を行い緻密化し供試材とした。さらに一部の材料について HIP 処理後1173K もしくは1473K において真空焼鈍を行い金属組織の制御を試みた。

図18に原料のガスアトマイズ  $Ti_2AlNb$  粉末の走査電子顕微鏡写真および HIP 処理後の  $Ti_2AlNb$  の光学顕微鏡組織を示す。HIP 後の試料の密度は $5.28Mg/m^3$  とほぼ真密度と同じ値を示した。金属組織は細かい針状の絡み合った組織と荒い針状の細く伸びた組織とが混在している。この組織は X 線回折の結果と合わせ、 $\alpha_2$ 相、 $\beta$  相および斜方晶である O 相の 3 相共存組織であることが解った。

図19に HIP 処理後に真空焼鈍をおこなった試料の光学顕微鏡組織を示す。HIP 状態のままでは組織に不均一性が見られたが、(b)の1173K, 36ks 熱処理材では非常に均一微細な針状組織となっている。1473K で10.8ks 熱処理後、さらに1173K で熱処理した(c)では内部は(b)と同様の均一な組織であるが、粒界部分に  $\alpha_2$ 相が線状に析出している。(a)の1473K, 10.8ks 熱処理材は粒径 $100\mu m$  程度の单相組織のように見えるが、粒界を中心に微細な黒い析出物が見られる。

図20に HIP 処理のままの試料および1173K, 3.6ks 熱処

理材の高温引張試験の結果を示す。HIP 処理のままの試料では試験温度に関わりなく伸びが0.5%以下とほぼ零であるのに対し熱処理後は室温で2%以上の伸びが得られるようになる。また試験温度が上昇するにしたがって伸びが低くなる、という傾向が見られ、高温部では熱処理の有無に関わらず伸びがほとんど無くなる。HIP 処理のままの材料の

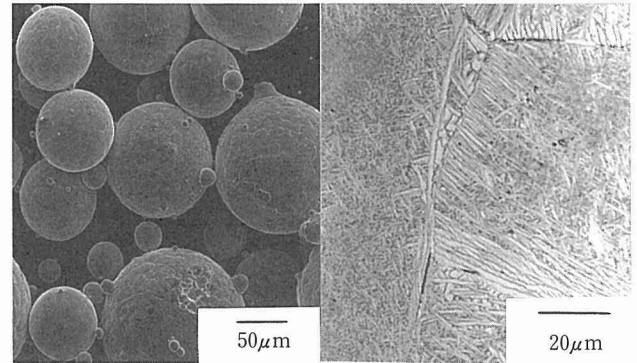


図18 Ti-22Al-27Nb 合金粉末および HIP 処理後の金属組織

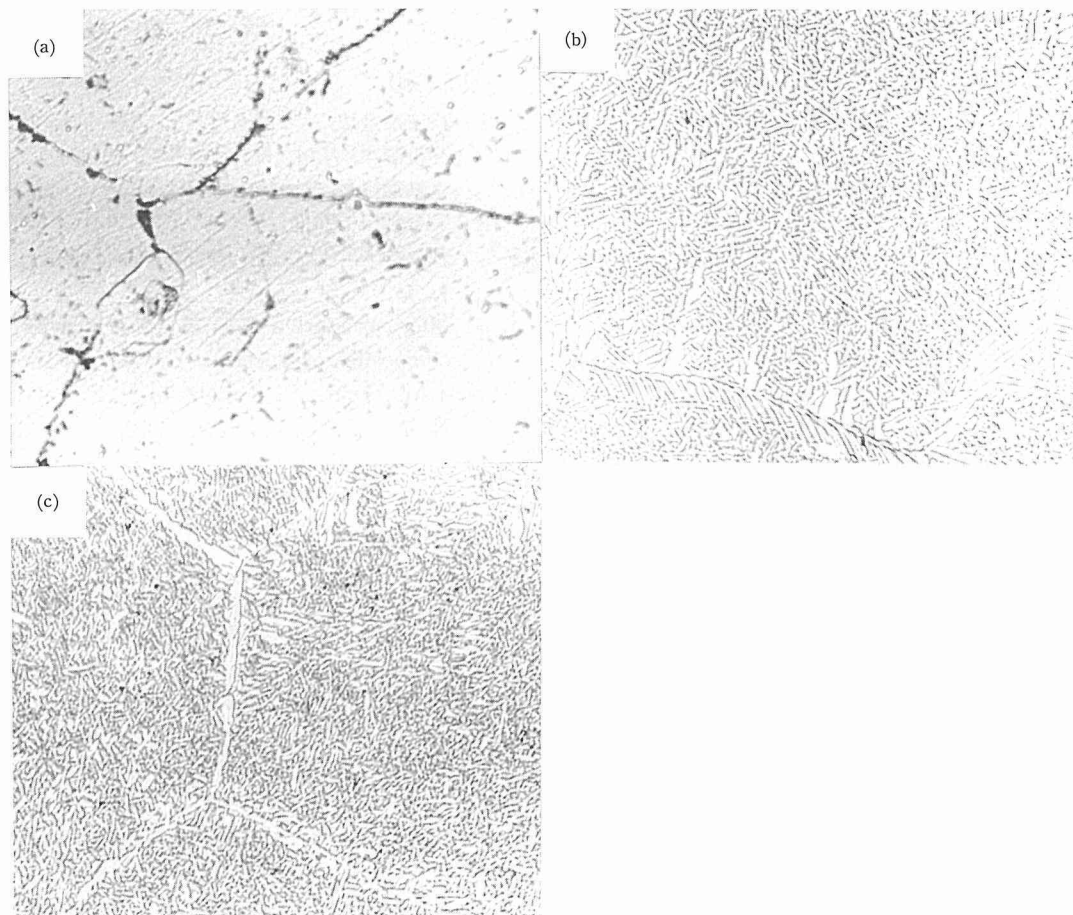


図19 Ti-22Al-27Nb の熱処理後の金属組織  
(a)1473K, 10.8ks (b)1173K, 36ks  
(c)1473K, 10.8ks+1173k, 36ks

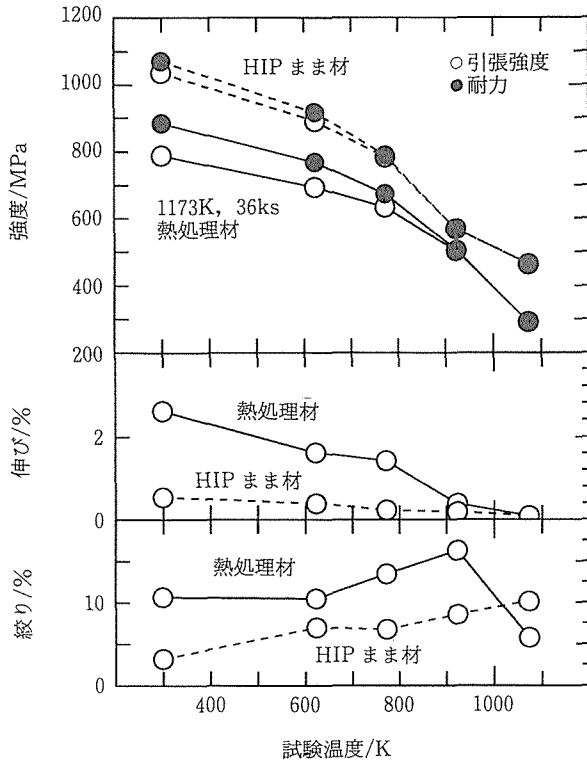


図20 Ti-22Al-27Nb の高温引張特性

0.2%耐力は1023Kでも500MPa近い値を示したが、伸びが皆無のため引張強度は耐力とほとんど変わらない。一方熱処理材では強度は若干低下している。

#### 4.4 小 括

チタンアルミ系金属間化合物およびそれを基質としたセラミック粒子強化型複合材料を粉末冶金の手法を用いて製造し、その特性評価を試みた。その結果、前述した通常のチタン合金の場合とは異なる問題点、すなわち、圧粉、真空焼結特性が異なること、などが明らかにされ、その解決の糸口が見いだされた。次期テーマ（平成6年度～平成8年度）ではこれらの問題点をクリアし、得られた複合材料の高温特性を定量的に評価したい。

### 5 結 論

石のような耐熱性粒子を分散させて、耐摩耗性の向上はともかく、果たして高温特性は向上するものかと最初は危惧したが、概ね全ての機械的特性が向上することを認めたことは本研究の大きな成果である。本研究当初の計画では、特に超急凝固合金粉末法では、(1)微細な希土類酸化物の分散による基質合金の強化、(2)耐熱性粒子の分散による複合強化、の両者を併用して高温強度の向上を図るものであるが、この3年間では(1)あるいは(2)の“要素研究”のみを遂行し、両者の強化機構を併用した複合材料を製造する段階には至らなかった。平成6年度以降の研究テーマ「粒子分散型チタン基複合材料の高温特性」では、本構想を具体化したい。また、高温特性の中でもとりわけ重要である

クリープ特性に焦点を当て、使用上限温度の上昇の可能性とその限界を見極めたい。

### 参 考 文 献

- 1) J.Wadworth and F.H.Froes : J.Metals, 41(1989), no5, p. 12.
- 2) 貝沼紀夫, 萩原益夫, 森藤文雄, 宗本政一, 高橋順次, 河部義邦, 藤田充苗, 海江田義也, 入江宏定, 大橋 修: 金属材料技術研究所研究報告集 14, (1993), 195.
- 3) M.Hagiwara, S.Emura, J.Takahashi, Y.Kawabe and N. Arimoto, in "Titanium'92", Edited by F.H.Froes and I.L.Caplan, TMS, (1993), 2487.
- 4) R.G.Rowe, in "High Temperature Aluminiums & Intermetallics", Edited by S.H.Whang, C.T.Liu, D.P.Pope and J.O.Stiegler, TMS, (1990), 375.
- 5) R.G.Rowe, D.G.Konitzer, A.P.Woodfield and J.C.Chesnutt, in "High Temperature Ordered Intermetallic Alloys IV", Edited by L.A.Johnson, D.P. Pope and J. O. Stiegler, MRS, (1991), 703.
- 6) R.G.Rowe, in "Microstructure/Property Relationships in Titanium Aluminides and Alloys", Edited by Y-W. Kim and R. Boyer, TMS, (1991), 387.

### 研 究 発 表

(口 頭)

- 1) 粉末冶金法による高温用チタン基複合材料の創製, 萩原益夫, 高橋順次, 江村 聡, 河部義邦, 有本伸弘, 海江田義也, 日本鉄鋼協会, 3. 10.
- 2) TiC粒子で強化したチタン基複合材料の製造と機械的性質, 萩原益夫, 江村 聡, 河部義邦, 有本伸弘, 日本鉄鋼協会, 4. 4.
- 3) Microstructure and tensile properties of titanium-based composites produced by powder metallurgy., Hagiwara, M., Emura, S., Takahashi, J., Kawabe, Y., Arimoto, N., 第7回チタン国際会議, 1992.7., San Diego.
- 4) Property enhancement of  $\alpha$ - $\beta$  titanium alloys by blended elemental P/M method., Hagiwara, M., Kaieda, Y., Kawabe, Y., Miura, S., 第7回チタン国際会議, 1992. 7., San Diego.
- 5) 素粉末混合法により製造したTi<sub>3</sub>Alの機械的性質, 江村聡, 萩原益夫, 河部義邦, 日本鉄鋼協会, 4. 10.
- 6) TiB粒子強化型チタン基複合材料の高温特性, 萩原益夫, 江村 聡, 河部義邦, 有本伸弘, 森 盛, 日本鉄鋼協会, 4.10.
- 7) Mechanical properties of ceramic particulates reinforced titanium-based composites produced by blended elemental powder metallurgy., Hagiwara, M., Emura, S., Kawabe, Y., Arimoto, N., Mori, S., Int'l Symposium on Light Materials for Transformation Systems, 1993.6., Kyongju.
- 8) Mechanical properties of Ti<sub>2</sub>AlNb intermetallics produced by BE and PA P/M methods., Emura, S., Hagiwara, M., Kawabe, Y., Mori, S., 93年粉末冶金国際

- 会議,1993.7.,Kyoto.
- 9) ガスアトマイズ粉末を用いて製造した  $Ti_2AlNb$  の機械的性質, 江村 聡, 萩原益夫, 河部義邦, 森 盛, 日本金属学会, 5.10.
- 10) Properties of P/M processed titanium alloy/particulates composites., Hagiwara, M., Emura, S., Kawabe, Y., Arimoto, N., Mori, S., 第3回 SAMPE 先端材料技術国際会議, 1993. 12., Chiba.
- (誌 上)
- 1) Fatigue properties enhancement of  $\alpha$ - $\beta$  titanium alloys by blended elemental P/M approach., Hagiwara, M., Kaieda, Y., Kawabe, Y., Miura, S., ISIJ International, 31(1991), 922.
- 2) Mechanical properties of particulates reinforced Ti-based MMC produced by BE P/M route., Hagiwara, M., Emura, S., Takahashi, J., Kawabe, Y., Arimoto, N., ISIJ International, 32(1992), 909.
- 3) Ti 基粒子分散強化合金, 萩原益夫, 金属, (1992), no.5, 41.
- 4) 高温強度特性に優れたセラミック粒子強化チタン合金, 萩原益夫, 高圧ガス, 31(1994), no.3, 28.
- (その他)
- 1) Ti-6Al-4V 合金の高サイクル疲労に関する共通試験成果報告書の分担執筆(疲労共通試験の概要の項及び試験片の発熱に及ぼす試験片寸法および周波数の影響の項), 日本鉄鋼協会, 1994.3.

特 許

- 1) 粒子分散型焼結チタン基複合材料の製造方法, 萩原益夫, 高橋順次, 江村 聡, 河部義邦, 海江田義也, 有本伸弘, 特願平04-042659, 4.2.
- 2) アルミニウム基粒子分散型複合材料およびその製造方法, 萩原益夫, 高橋順次, 河部義邦, 田淵 宏, 高橋明彦, 特願平05-077569, 5.3.

# 粒子強化型のチタン基複合材料の製造と評価

基盤研究

力学特性研究部

河部義邦, 萩原益夫, 江村 聡, 高橋順次\*<sup>1</sup>

鱒川周治, 曾 泉 浦\*<sup>2</sup>

平成5年度

## 要 約

当研究所では、超急冷凝固法、素粉末混合法、などの先進的な粉末冶金の製造プロセスを用いて、チタン合金基質中に耐熱性粒子を分散させたチタン基複合材料の製造を試みている。今までに耐熱性粒子としてTiC、TiBなどのセラミック粒子を取り上げ、高温強さや剛性の向上を確認してきた。しかしながら、高温特性の中でもとりわけ重要であるクリープと高温疲労に関しては定量的評価を行う段階には至っていない。西北有色金属研究院では、セラミック粒子強化型チタン基複合材料の製造やデータの解析などで多くの経験を積んでいる。

本共同研究は、金属材料技術研究所及び西北有色金属研究院の研究者がお互いに相手方の研究所を訪問することにより、あるいは双方が製造した材料の高温特性を分担して評価することにより、より高温特性の優れた粒子強化型のチタン基複合材料の開発を目指すものであるが、平成5年度の研究においては、双方が今までに得ている実験データの中で主として高温引張り強さ、高サイクル疲労特性、クリープ特性に関するデータを提示し、引張り破断機構、延性を付与する方策、疲労破壊のメカニズムなどについて議論した。

## 1 緒 言

本研究課題は、日中科学技術協力協定に基づいた金属材料技術研究所と西北有色金属研究院との間の共同研究「600°C以上の温度域で使用可能な高温用チタン合金の研究」の一部を構成するものである。

航空機の機体構造部材、エンジン部材などには軽くて強いチタン合金が必要不可欠であるが、既存の高温用チタン合金の耐用温度は600°Cが限界であり、これ以上の温度域では重たいニッケル合金を使わざるを得ないのが現状である。

チタン合金中に比較的大きな寸法の耐熱性の強化粒子(セラミック粒子、など)を分散させるという複合材料化の手法はチタン合金の耐用温度の向上を意図した新しい試みである。

日中間の共同研究は、粒子強化型のチタン基複合材料に関して双方の研究所が持つ技術的及び学術的ポテンシャルを有機的に結合し、製造上の問題点とその解決策について検討するとともに、特にクリープ強度と高温疲労強度に焦点を絞り複合材料の高温特性を分担して評価するものである。

本共同研究の実施手順は以下の通りである。

Step 1 双方の研究所がそれぞれ独自の製造プロセスを用

いて粒子強化型の複合材料を製造する。これらの複合材料に関して、

Step 2 引張り強さ、剛性などの基本データはその複合材料を製造した研究所において独自に評価する。

Step 3 クリープ特性及び高温高サイクル疲労特性はそれぞれ中国側及び日本側が分担して定量的に評価する。

Step 4 強化粒子の種類、量、形状とクリープ及び疲労特性との相互関係、強化機構・破壊機構などについて共同討議を行う。

Step 5 得られた知見を、製造工程、製造条件にフィードバックし、より高温特性の優れたチタン基複合材料の開発に資する。

本年度は、上記の実施手順の中で主として Step 1, Step 2 及び Step 4 を中心に共同研究の一部を遂行した。すなわち、まず、双方が今までに得ている実験データを提示し、研究の現状を紹介した。次いで、強さの向上の程度、破壊のメカニズム、本共同研究の今後の取組み、などについて議論した。

## 2 日中双方の粒子強化型チタン基複合材料に関する研究の現状

金属材料技術研究所では、今までに、強化粒子を真空焼結時に反応析出させるという素粉末混合法の手法を用いて、

\*<sup>1</sup>現在：組織制御研究部、\*<sup>2</sup>中華人民共和国西北有色金属研究院

(1) Ti-5Al-2.5Fe/TiB, (2) Ti-5Al-13Cr/TiC, (3) Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo/TiB の3種類の複合材料を製造した。これらの複合材料においてセラミック粒子の分散は概ね均一と認められた。また、セラミック粒子と基質合金との界面においてマッシュな反応相の形成は認められなかった。高温引張り強さは1,000K 付近の高温度域まで、基質の合金と比較して著しく高い値を示した。剛性、室温高サイクル疲労、クリープにも複合化の効果が顕著に表れ、これらの特性は大幅に向上した。

また更に、回転電極法 (PREP) という超急冷凝固法のプロセスを用いて PREPTi-6Al-2Sn-4Zr-2Mo/30% TiAl or Ti<sub>3</sub>Al 複合材料並びに PREPTi-6Al-2Sn-4Zr-2Mo/Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の2種類の複合材料を製造した。これらの複合材料においても粒子の分散は特性向上に対して効果的であり、特にクリープ特性に対してポジティブな効果をもたらした。

上記の2つの製造手法を用いて製造した粒子強化型チタン基複合材料の最大の欠点は複合化により延性が急激に低下したことである。特に室温延性は皆無に近いほど乏しかった。

西北有色金属研究院では、溶解法の手法を用いて、(1) Ti-15S/10TiCp, (2) Ti-15S/10TiB<sub>2</sub>p (P は粒子の意) の2種類の複合材料を製造し高温引張り特性を評価した。前者の複合材料では5%の室温延性を持つこと、後者の複合材料では通常のチタン合金と比較して高い弾性常数を持つことを明らかにした。また、破面の解析を行い破壊機構について論じた。基質/セラミック粒子界面の構造についても透過電子顕微鏡を用いて解析した。更にこれら複合材料の腐食挙動を HNO<sub>3</sub> 及び HCl 溶液中で調べた。

### 3 破壊のメカニズム

粒子強化型チタン基複合材料の引張り破断挙動、高サイクル疲労強度及びクリープ挙動について極めて興味ある結

果が双方の研究者により得られた。結果の概要と破壊のメカニズムに関する議論の要点を以下に記す。

図1及び図2は、Ti-15S/10TiCp の引張り試験後の破面を走査型電子顕微鏡により解析したものである<sup>1)</sup>。引張り破断面上には延性的な破断を示す dimple 破面の他に、脆性的な破壊が生じていたことを示す直径が10 $\mu$ m 前後のへき開破面が多数存在していた(図1)。引張り破断面に対して垂直な面を観察したところ、破断の起点は常に TiCp の内部にあることが判明した(図2)。すなわち、引張り試験に際して最初のき裂は TiCp 内部で脆性的に発生し、次いで周囲の基質合金の粒内を横切る形で延性的に伝播し最終破断に至るのである。き裂の発生は常に強化粒子の内部に有るという観察事実より次の事が考えられる。すなわち同一の添加量であってもより微細な粒子を均一に分散させれば、一つ一つの粒子が分担する負荷が軽減されることにより粒子内部からのき裂の発生は抑制されるかもしれない。その結果、複合化により引張り強さは一層向上し、また一方、伸び、絞り、などの延性はそう著しくは低下しないのではないかと期待される。

先に述べたように西北有色金属研究院側の複合材料では5%の室温延性が得られたが、金属材料技術研究所の材料では室温延性は皆無であった。上記の観点に立てば、この差は主として、双方の材料中で粒子径が異なることに起因していると考えられる。すなわち、西北有色金属研究院側のそれが平均4.3 $\mu$ m であったのに対し、金属材料技術研究所側のそれは平均20 $\mu$ m であり、約5倍の大きさであった。粉末冶金法を用いた金属材料技術研究所の製造技法では、より細かな強化粒子(例えば直径が2 $\mu$ m 以下のセラミック粒子)を用いることが必要不可欠であろう。

図3は素粉末混合法で製造した Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo/10TiB の室温における高サイクル疲労曲線を未強化の基質合金のそれと比較して示したものである。実験を行う前の

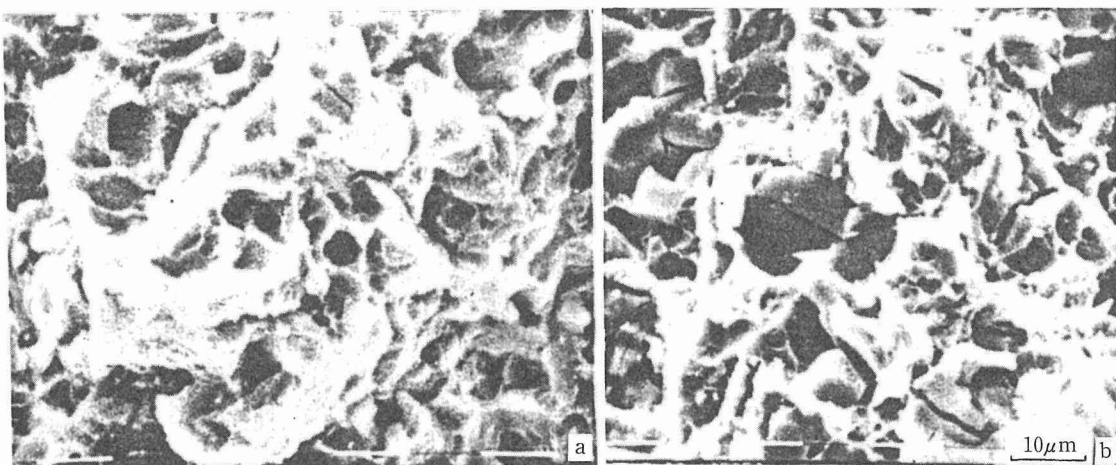


図1 TiCp 強化複合材料の引張り破断面  
a: 起点より離れた領域の破断面  
b: 起点部近傍の破断面

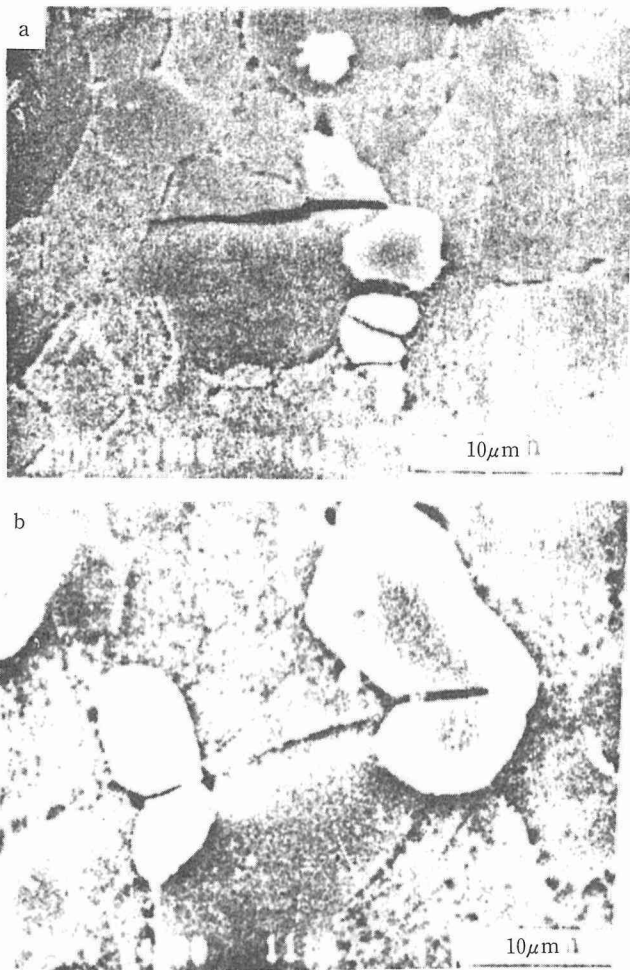


図2 TiCp 強化複合材料の引張り破断面に垂直な面の写真。引張り試験に際してき裂は TiCp 内部から発生したことを示す証拠写真

予想では、石のようなセラミック粒子を分散させた場合にはこれら粒子の内部あるいは粒子と基質との界面が疲労破壊の起点となり、疲労強度は基質合金よりも大幅に低下するのではないかと危惧したが、予想とは逆に高サイクル疲労強度は向上するというポジティブな結果が得られた。

図4は疲労破面の外観写真と起点部の拡大写真を示したものである。これらの写真より、疲労破壊の起点部には直径が150 $\mu\text{m}$ 程度の平坦な領域が存在しており、疲労き裂はこのような平坦な破壊の跡を残す破断機構により発生したことが明らかである。報告者は、以前、いわゆるコロニー

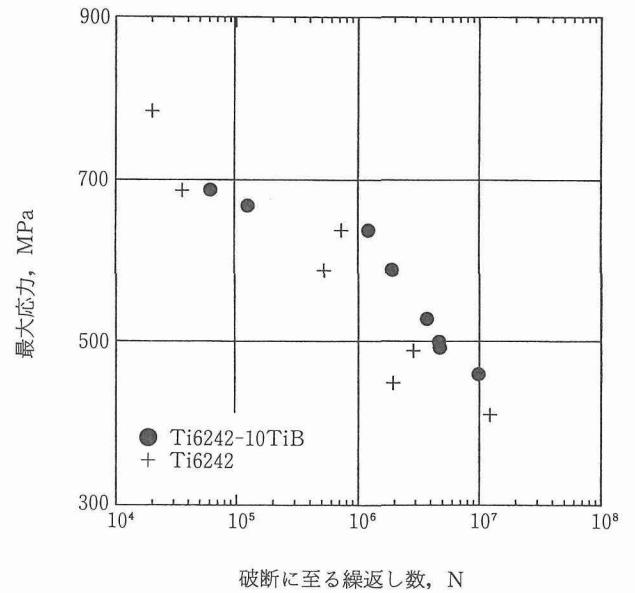


図3 Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo/10TiB 複合材料の室温における高サイクル疲労曲線

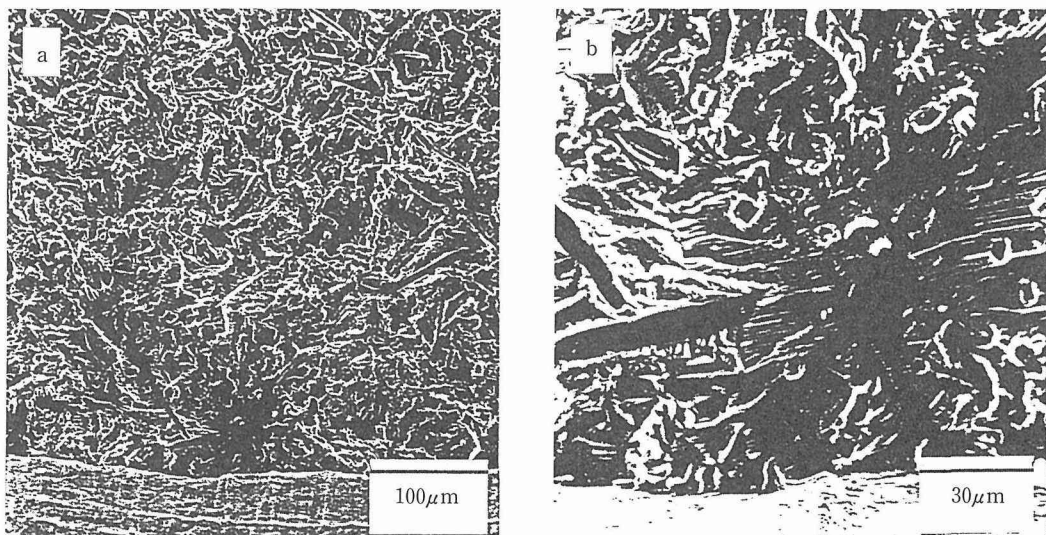


図4 Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo/10TiB 複合材料の疲労破断面  
a: 外観写真, b: 起点部の拡大写真

組織を持つ Ti-6Al-2Sn-4Zn 合金の高サイクル疲労挙動を調べ、疲労き裂の起点にはやはりこのような直径が150 $\mu$ m程度の平坦な破壊跡が存在していたことを明らかにしている<sup>2)</sup>。本複合材料においては、強化粒子が疎らに存在している領域では基質の金属組織はコロニー組織を呈していた。このような二つの実験事実から類推すると、本複合材料の疲労き裂は基質中で大きなコロニー組織を有している領域から発生したと考えるのが妥当であろう。

本実験で示したように、セラミック粒子自身あるいは粒子/基質の界面は十分に強固であり、高サイクル疲労試験のように引張り破断が起こらないような降伏点以下の低い応力下での試験条件では、このような金属組織因子は決して疲労の起点部にはならないものである。すなわちこれらのセラミック粒子は、試験に際し負荷荷重の中である割合を十分に担っているものである。

コロニー組織を持つチタン合金の高サイクル疲労強度はコロニーの直径に大きく依存し、直径が小さくなる程疲労強度は向上することが知られている。従って粒子強化型のチタン基複合材料においても同様な傾向が当てはまり、強化粒子の量が同じであっても基質のコロニー組織をより微細化することにより高サイクル疲労強度をより一層向上させることが可能となろう。基質合金のコロニー組織を微細化するためには強化粒子を均一に分散させコロニー組織の成長を抑制させることが必要である。残念ながら本複合材料では強化粒子の分布状態は完全に均一とは言えず、コロニー組織が粗大化していた領域が存在していた。今後は強化粒子を如何にして均一に分散させるかという製造技術上の問題をクリアするとともに、高サイクル疲労強度に及ぼす強化粒子の種類、量、形状、アスペクト比、などの影響を詳細に検討することが重要である。

図5は金属材料技術研究所において得られている各種の粒子強化型の複合材料のクリープ破断時間データを Larson-Miller パラメータに対して整理したものである。クリープ特性に対する耐熱性粒子の分散の効果は、特に、低応力/長時間側において顕著に現れている。

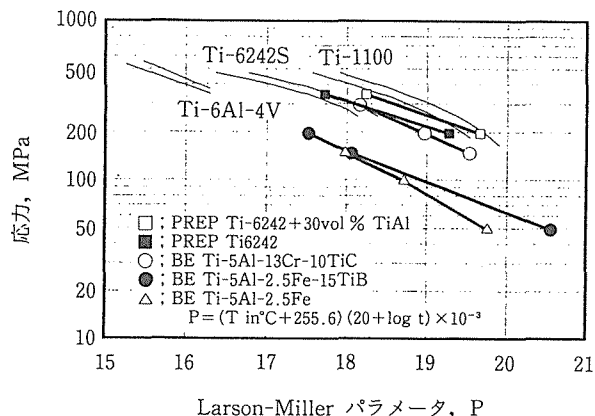


図5 各種粒子強化型チタン基複合材料の Larson-Miller 曲線

#### 4 今後の取組み

今まで述べたように、日中双方の粒子強化型チタン基複合材料に関する研究は、「諸特性に対する耐熱性粒子の分散の有効性」を確認することに力点が置かれ、データの取得は定性的である。

来年度以降は Step 3, 4 及び 5 に焦点を当て、強化粒子の種類、量、形状とクリープ及び高温高サイクル疲労特性との相互関係を実験的及び理論的に検討する予定である。

#### 参考文献

- 1) Zeng QuanPu, Mao Xiaonan and Lu Feng : Rare Metal Materials and Engineering, 22(1993), no.1, p.17.
- 2) M.Hagiwara, Y.Kaieda, Y.Kawabe and S.Miura, ISIJ Int'l, 31(1991), no.8, p.922.

#### 研究発表

(口頭)

- 1) M.Hagiwara et al., Properties of P/M Processed Titanium Alloy/Particulate Composite, 3rd Japan International SAMPE Symposium, Dec. 7-10, 1993.

# 材料設計支援システムに関する研究

基盤研究

材料設計研究部

星本健一，栗原 豊，金子隆一，横川忠晴，岩田修一\*

第2研究グループ

藤田充苗

平成3年度～平成5年度

## 要 約

本研究は材料開発を効率化するための電子計算機利用を中心として、全体システムの在り方について検討したものであるが、材料設計の各種段階で用いられる情報処理手法を検討し、これをコンピュータ化することによって作業の効率化を図ることを目的とした。なかでも、金属組織等で常に扱われる画像データを、官能検査の手法により処理する方法の検討、及び2元系平衡状態図と変態反応、およびそこで形成される相の物性等の情報をリンクし、有益な情報を得るためのシステムについての検討を行った。官能検査の手法は専門家のノウハウを有効に引き出すことができ、材料設計支援並びに材料診断用として利用できる可能性を明らかにした。2元系合金平衡状態図と相情報をリンクしたデータベースは、状態図の形や相の特徴等から、対応する情報を自由に引き出すことを可能にした。今後、組織写真データや計算状態図システムとのリンクによって、さらに有益なものとなることが期待される。

## 1 はじめに

材料の開発には膨大な時間と費用を必要とする。この過程を少しでも効率化しようと、コンピュータの利用を図ることは当然の成り行きである。この分野は最近「材料設計」として次第に認知されつつあり、材料に関する情報は先ず実験あるいは生産現場等で得られる生データを集積し、それを評価、抽象化することによって知識として蓄え、これを基に、モデルの構築あるいはパラメータの最適化を行って新材料が生まれるというプロセスをとる。この間の情報処理には従来、熟練者の経験的知識が役立った。本研究は材料開発を効率化するための電子計算機利用を中心として、全体システムの在り方について検討するものであるが、材料設計の各種段階で用いられる情報処理手法を検討し、これをコンピュータ化することによって作業の効率化を図ることを目的としている。以下の第2章では金属組織等で常に扱われる画像データを、官能検査の手法により処理する方法を検討する。これは正統的なパターン認識等の手法とは異なるが、言語でしか表現できない抽象的な情報の定量的評価に応用することも可能であろう。第3章では2元系平衡状態図と変態反応、およびそこで形成される相の物性等の情報をリンクし、有益な情報を得るためのシステムを構築する手法について検討を行う。

## 2 統計的手法の材料設計ツールの構築

### 2.1 緒 言

光学金属顕微鏡組織（組織と略）の情報は、材料の特性や製造方法の良否を考える上で必要不可欠である。その良否の判定は、多くの場合、材料分野の専門家の経験に基づいた組織観察から抽出される特徴を感覚的に読み取ることによって行われてきたため、定性的な評価にとどまっている。判定精度の向上を図るためには、これらの組織に関する情報を定量的に評価する必要がある。そこで、著者らはこれまでに専門家が、組織のいかなる特徴を取出して材料の判定を行っているかを、Ti-6Al-4V合金の著しく形態の異なる組織グループを対象に、官能検査と多次元尺度法による解析から検討してきた<sup>1)~4)</sup>。その結果、図1に示すように専門家は、「組織の形状」、「組織の方向性」及び「組織の細かさ」に注目し、その順に観察していることが明らかになった。さらに、解析結果において因子軸の寄与率で約73%を占めていた「組織の形状」について詳細に解析すると「針状組織」、「球状組織」及び「層状組織」に分類できた。

本研究では、図1の針状組織、球状組織及び層状組織の未解決の部分の特徴の抽出を試みた。すなわち、専門家が各組織から、いかなる特徴を取出しているかを明確にすることを目的とした。Ti-6Al-4V合金の針状組織、球状組織及び層状組織を3つの組織グループとし、各グループ内に5種類の類似形状の組織写真を作製した。それらについて

\*客員研究官（東京大学人工物工学研究センター）

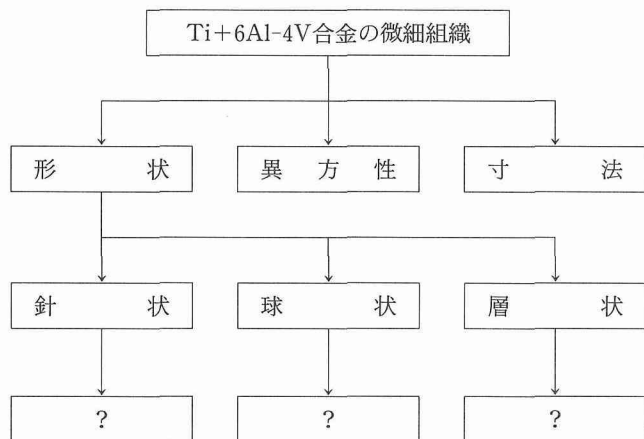


図1 これまでの検討により分類された合金組織の階層構造

官能検査<sup>5)</sup>を実施し, 多次元尺度法<sup>6),7)</sup>によって解析した。さらに, 得られた解析結果を基に, 材料設計支援及び材料診断システム構築の可能性についても検討した。

## 2. 2 官能検査方法

### 2. 2. 1 試料の作製

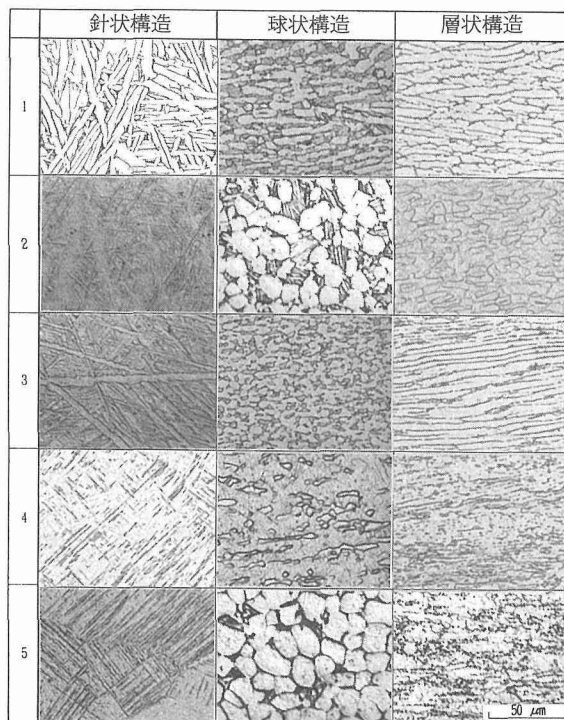
官能検査は, Ti-6Al-4V合金(6.55Al, 4.20V, 0.28Fe, 0.13O, 0.005C, 0.007N, 0.002H (wt %))の針状組織グループ, 球状組織グループ及び層状組織グループについて行った。検査に用いた組織の詳細な製造方法と光学顕微鏡写真を図2に示す。各組織グループ内の組織写真は, 加工方法と熱処理方法を変えた5種類の類似形状の組織で構成されている。針状組織グループでは, 溶体化過時効材(針状組織の1番), 水冷材(同2番), 空冷材(同3番)及び溶接材の溶金部(2種類:同4番, 5番)の組織を, 球状組織グループでは, 溶冷材(2種類:球状組織の1番, 3番), 溶体化時効材(同2番), 水冷材(同4番)及び炉冷材(同5番)の組織を, 層状組織グループでは, 空冷材(2種類:層状組織の1番, 5番), 水冷材(同2番), 圧延材(同3番)及び2段圧延材(同4番)の組織を対象とした。

### 2. 2. 2 パネラーの選出

官能検査のためのパネラーの選出は, 前報<sup>1)</sup>の結果を参考にした。すなわち, 組織を幾何学的な模様として見て, 大局的な比較をする場合は, 非専門家と専門家との間には判定に差は少なかった。しかし, 一歩踏込んで組織を評価する場合は, 大きな差が生じた。以上のことから, パネラーとしては, 各組織グループの詳細な特徴の抽出が可能なTi-6Al-4V合金専門家を4名採用した。

### 2. 2. 3 官能検査におけるテスト方法の検討

前報<sup>1)</sup>における官能検査では, 取上げた組織(サンプル)間の違いが明らかであったので, 6種類の組織で構成されたグループの中から2種類の組織を選び, その組織間の違いの度合いをパネラーによって直接評点<sup>5)</sup>(絶対距離)で表した。すなわち, 2種類の組織の違い(類似度)を7点法



- |  |  |  |
|--|--|--|
| 1) 1050°C, 5min→WQ<br>+950°C, 1.5h→AC                        | 1) 920°C, 2.0h→AC<br>2) 950°C, 1.5→WQ<br>+750°C, 2.0h→AC     | 1) 750°C, 1.5h→AC<br>2) 950°C, 2.0h→WQ |
| 2) 1050°C, 5min→WQ   | 3) 900°C, 2.0h→AC  | 3) 750°C, 1.5h→AC<br>+rolled 31.8%     |
| 3) 1050°C, 5min→AC   | 4) 950°C, 2.0h→WQ<br>+550°C, 6.3h→AC<br>+welded at 5250 J/cm | 4) 750°C, 1.5h→AC<br>+rolled 31.8%     |
| 4) 950°C, 1.5h→WQ<br>+550°C, 6.3h→AC<br>+welded at 5250 J/cm | 5) 950°C, 1.5h→FC  | +750°C, 1.5h→AC<br>+rolled 26.9%       |
| 5) 750°C, 6.0h→AC<br>+welded at 9000 J/cm                    |  | 5) 700°C, 2.0h→AC                      |

図2 官能検査に用いた3種類の微細組織

によって求め, その結果を多次元尺度法によって解析した。

今回は, 同一組織形状グループ内の微細な違いを評価することが目的である。すなわち, 専門家の知識と観察力が, 組織グループ内において, いかなる微細な特徴を抽出するかを知るためのテストである。テスト方法<sup>5)</sup>は, 類似形状の5種類の組織から3つを選び, 基準となる組織を決め, 残った組織のどちらが基準組織に似ているかを比較するものである。したがって, テストは5つの組織について行うので,  $C_3$ 通りの組合せが得られ,  ${}_5C_3 \times 3 = 30$ 通りの判定を行うことになる。得られた結果は, 多次元尺度法により解析した。

## 2. 3 官能検査結果の解析と考察

### 2. 3. 1 針状組織グループ

図2に示した針状組織グループに属する5種類の組織写真に関して官能検査を行い, 多次元尺度法によって解析した。それぞれの組織の固有ベクトルを表1に示す。2つの因子軸の寄与率は, C1軸が約87%, C2軸が約13%であり, 合わせた累積寄与率は, ほぼ100%である。このことは, 針状組織グループは2種類の因子軸によって組織の違いを判定していることになる。

表1 図2の写真に対する官能検査結果の多次元尺度法解析結果による固有ベクトル

写真No.	因子No.	
	第1因子 (C1)	第2因子 (C2)
1	0.700	-0.409
2	-0.252	0.602
3	0.353	0.472
4	-0.377	-0.220
5	-0.424	-0.445
累積貢献度	86.84	99.90

2つの因子軸に対する各組織の各固有ベクトルを二次元図として図3に示す。これらの因子軸の意味付けを試みると、第一因子軸 (C1) では、針状組織写真番号 (針状写真と略) 1, 3は正側にあり、針状 $\alpha$ の幅が広い組織である。一方、針状写真4, 5は負側にあり、針状 $\alpha$ の幅が狭い組織である。このことから、第一因子軸は、針状 $\alpha$ の幅を表す軸と考えた。第二因子軸 (C2) では、針状写真2, 3は正側にあり、パケットサイズの小さい組織である。一方、針状写真1, 5は負側にありパケットサイズの大きい組織である。このことから、第二因子軸は、パケットサイズの大きさを表す軸と考えた。以上のことから、針状組織グループは、針状 $\alpha$ の幅及びパケットサイズの大きさの特徴で分類できることが明らかとなった。

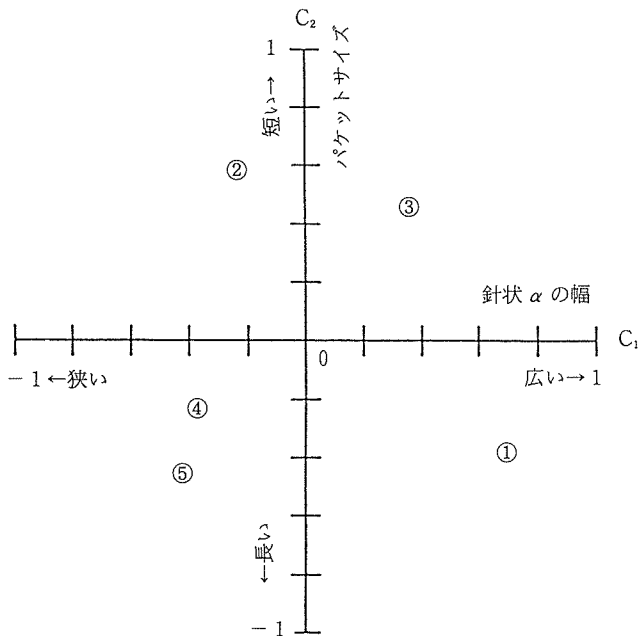


図3 針状組織に対する官能検査結果の、多次元尺度法による解析結果。図中の番号はサンプルの写真番号に対応

得られた針状組織グループの特徴と引張強さとの関係を図4に示す。横軸は、針状組織グループの第一因子軸の針状 $\alpha$ の幅である。縦軸は、針状組織グループの第二因子軸のパケットサイズである。その座標上に、針状組織5種類の組織についての固有ベクトルをプロットした。各組織に対応する試料の引張強さとの関係を等高線で示した。針状 $\alpha$ の幅が狭くなるに従い、引張強さは強くなる傾向にある。そして、パケットサイズが大きくなるに従い、引張強さは若干弱くなる傾向にある。これらの傾向は、組織が微細になると強度が増加する、材料の一般的な傾向に一致している。

### 2.3.2 球状組織グループ

球状組織グループに関して、針状組織グループと同様な解析を行った結果、球状組織グループも2つの因子軸の寄与率は、それぞれ約55%と45%を占め、合わせるとほぼ100%であった。このことは、球状組織グループは2種類の因子軸によって組織の違いを判定していることになる。

2つの因子軸について各組織の各固有ベクトルを二次元図として、図5に示し、因子軸の意味付けを行う。第一因子軸では、球状組織写真番号 (球状写真と略) 2, 4が正側にあり、球状写真3, 5が負側にある。球状写真4, 3は共に $\alpha$ 相が層状に析出している。しかし、球状写真4の $\alpha$ 相の析出量は、球状写真3と比較すると少ない。また、球状写真2と5は共に $\alpha$ 相が球状に析出している。そして、 $\alpha$ 相の析出量は、球状写真2の方が少ない。このことから、第一因子軸は、 $\alpha$ 相量を表す軸と考えた。第二因子軸では、球状写真3, 4は正側で、 $\alpha$ 相が層状に析出している。一方、球状写真2, 5は負側で、 $\alpha$ 相が球状に析出している。このことから、第二因子軸は、 $\alpha$ 相の形状を表す軸と考え

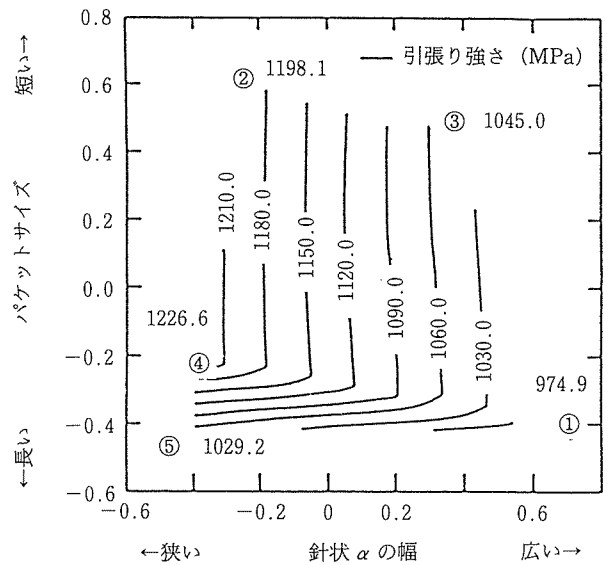


図4 針状組織グループのパケットサイズと針状 $\alpha$ の幅とに対する引っぱり強さの分布

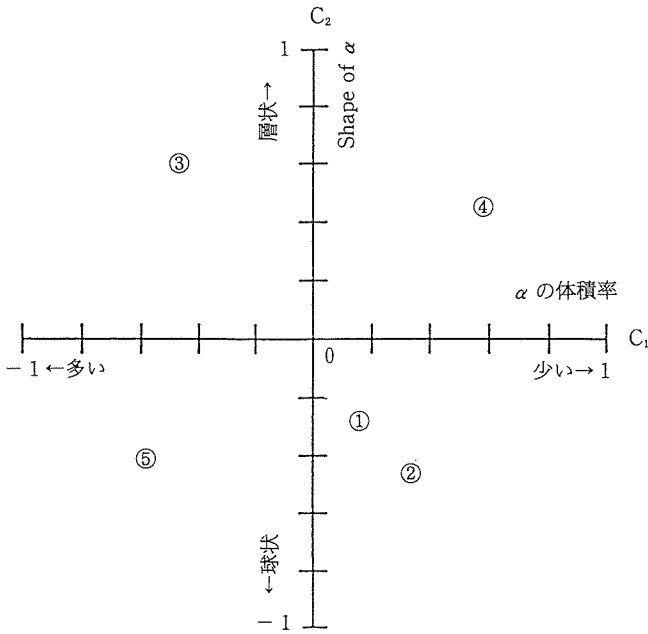


図5 球状組織に対する官能検査結果の、多次元尺度法による解析結果。図中の番号はサンプルの写真番号に対応

た。以上のことから、球状組織グループは、 $\alpha$ 相量及び $\alpha$ 相の形状の特徴で分類できることが明らかとなった。

得られた球状組織グループの2つの特徴と引張強さとの関係を図6に示す。 $\alpha$ 相量が少なくなるに従い、引張強さは強くなる傾向にある。この傾向は、 $\alpha$ 相の強度は、時効 $\beta$ 相や $\alpha'$ 相の強度より弱いことに起因すると推察される。また、 $\alpha$ 相の形状が球状から層状になるに従い、引張強さは強くなる傾向にあるが、その傾向は組織の方向と引張り

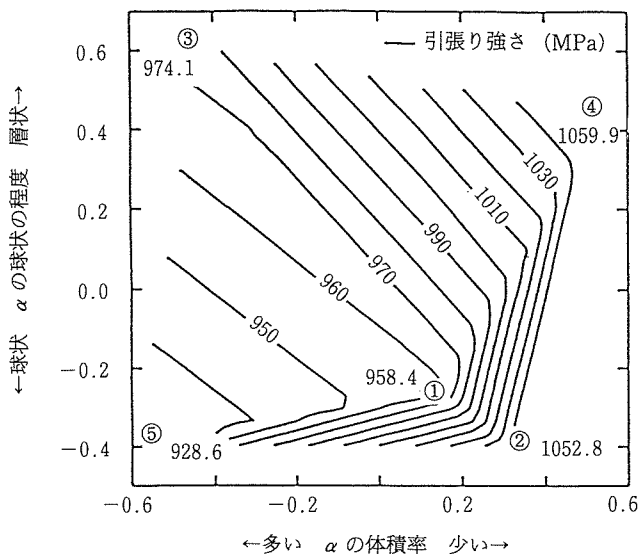


図6 球状組織グループの $\alpha$ 相量と球状の程度に対する引っぱり強さの分布

方向が一致していたためであろう。

### 2. 3. 3 層状組織グループ

層状組織グループに関して、針状組織グループと同様な解析を行った結果、層状組織グループも2つの因子軸の寄与率は、それぞれ約72%と28%を占め、合わせるとほぼ100%であった。このことは、層状組織グループは2種類の因子軸によって組織の違いを判定していることになる。

2つの因子軸に対する各組織の固有ベクトルを二次元図として表し、図7に示し、因子軸の意味付けを行う。第一因子軸では、層状組織写真番号(層状写真と略)4は正側にあり、 $\alpha$ 相の幅が圧延方向に対して広い。一方、層状写真2は負側にあり、 $\alpha$ 相の幅が狭い。このことから、第一因子軸は、 $\alpha$ 相の幅を表す軸と考えた。第二因子軸では、層状写真5は正側にあり、 $\alpha$ 相の長さが短い。一方、層状写真3は負側にあり、 $\alpha$ 相の長さが長い。このことから、第二因子軸は、 $\alpha$ 相の長さを表す軸と考えた。以上のことから、層状組織グループは、 $\alpha$ 相の幅及び $\alpha$ 相の長さの特徴で分類できることが明らかとなった。

得られた層状組織グループの特徴と引張強さとの関係を図8に示す。 $\alpha$ 相の幅が狭くなるに従い、引張強さは強くなる傾向が若干ある。また、 $\alpha$ 相の長さが短くなるに従い、引張強さは強くなる傾向にある。これらの傾向は、組織が微細になると強度が増加する、材料の一般的な傾向と一致する。

### 2. 3. 4 官能検査におけるテスト方法の改善による効果

針状、球状及び層状の各組織グループは、図9に示すよ

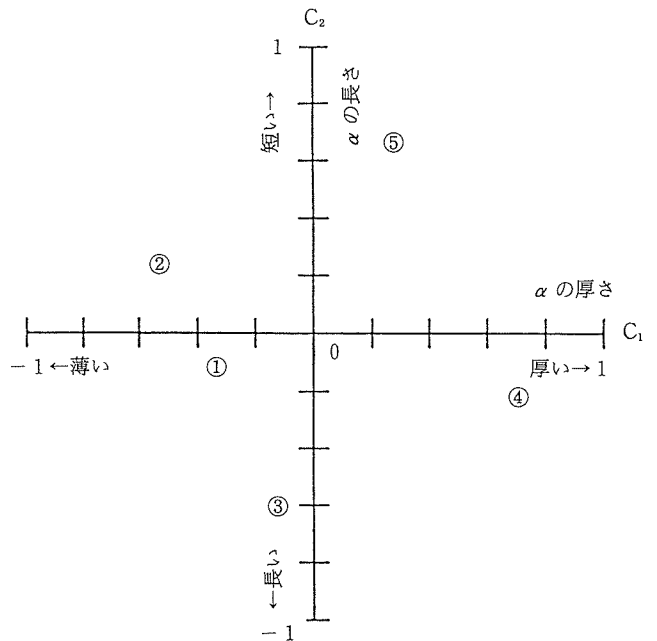


図7 層状組織に対する官能検査結果の、多次元尺度法による解析結果。図中の番号はサンプルの写真番号に対応

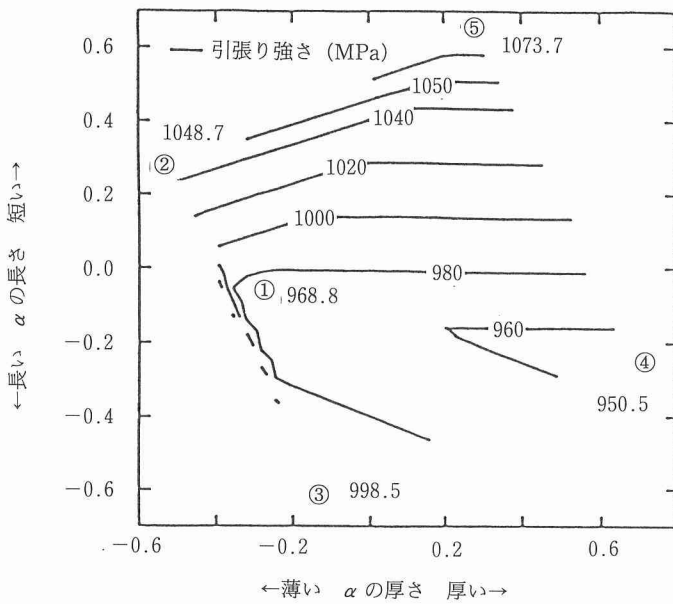


図8 層状組織グループの $\alpha$ 相の層の厚さと層の長さに対する引張り強さの分布

うな階層状に整理することができた。針状組織グループの特徴の第1は針状 $\alpha$ の幅、第2はパケットサイズである。球状組織グループの特徴の第1は $\alpha$ 相の量、第2は $\alpha$ 相の形状である。層状組織グループの特徴の第1は $\alpha$ 相の幅、第2は $\alpha$ 相の長さである。このように、前報<sup>1)</sup>で行った官能検査方法<sup>2)</sup>では抽出できなかった各組織グループの特徴が、今回行ったテスト方法を用いることによって、各組織グループの詳細な特徴を捕らえることができた。すなわち、官能検査は、専門家が備えている知識やノウハウを感覚的に引き出す1つの手段として有効であることが明らかとなった。

さらに、3種類の各組織グループの特徴と引張り強さとの間には相関関係が認められた。その関係は、これまでに知られているTi-6Al-4V合金の組織と引張り強さとの関係にほ

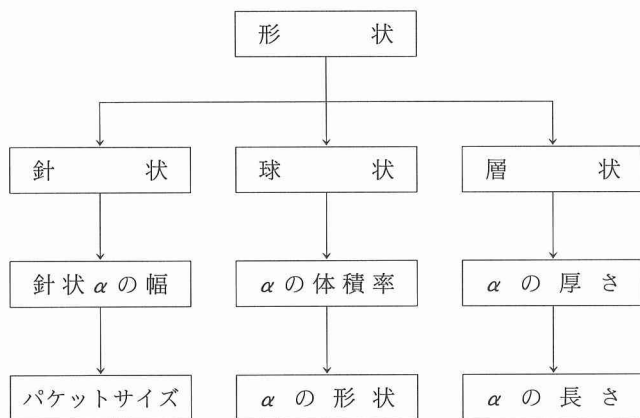


図9 官能検査結果に基づく組織形態の階層的整理結果

ぼ一致していた。このことは、官能検査で捕らえられる感覚的な特徴で、引張り強さ等の機械的特性を予測できることを示唆している。

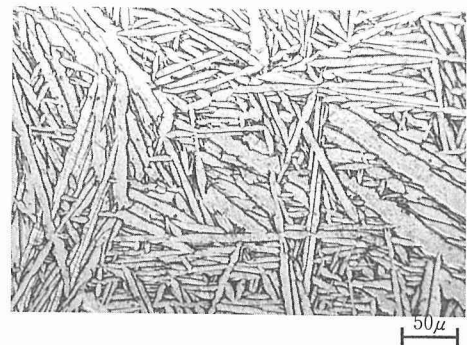
#### 2.4 解析結果の画像データベースへの適用

専門家が持っている複雑で膨大な知識は、官能検査及び多次元尺度法による解析によって、階層的に整理され記憶されていることが明らかとなった。そこで、この結果を用いて金属組織の画像データの特徴を階層的に整理し、システム化を行い専門家の持っている知識やノウハウを組合せ、「組織画像データベース」を試作した。本画像データベースでは以下のような検索が可能である。

- 1) 組織の特徴からの検索。例えば、球状で $\alpha$ 相の少ない組織を見いだすことなど。
- 2) 機械的特性からの検索。例えば、1000MPa以上に引張り強さを示す組織を見いだすことなど。
- 3) 製造方法からの検索。例えば、溶体化温度が1000°C以上の組織を見いだすことなど。
- 4) 性質の特徴からの検索。例えば、伸びの良い組織を見いだすことなど。

このデータベースを用いて、“溶体化温度が1050°C、針状組織で、針状 $\alpha$ の幅が広く、伸びが15%以上”の条件で検索した例を、図10に示す。検索結果は、組織画像、製造方法、機械的性質及び備考のデータが同時にディスプレイに表示され、またプリンターへも出力できるようになっている。

試作したデータベースは、非専門家が使用したところ専門知識の修得に有用であることが確認できた。今後さらに、データを増加させ、材料設計支援並びに材料診断用として



Manufacturing Process	1050°C 5min, WQ + 950°C 1.5h, AC				
Mechanical Property	0.2% Proof Stress	Tensile Strength	Elongation	Reduction of Area	Hardness
	849.9	974.9	18.2	3.3	332.0
Comment	Character for Microstructure Needle, coarse, wide, width of $\alpha$ , long length of $\alpha$				
	Mechanical Properties Strength; middle, Elongation; large, Reduction of Area; middle, Hardness; middle				

図10 Ti-6Al-4V合金の組織データベースの検索結果の一例

利用できるシステムに発展させたいと考えている。

## 2.5 小 括

Ti-6Al-4V 合金の針状、球状、層状の各組織グループ別にそれぞれの特徴を抽出し、その特徴によって組織グループ内をさらに分類及び数量化するため、官能検査を実施し、多次元尺度法による解析を行った結果、以下のことが明らかとなった。

- 1) 専門家が備えている複雑で膨大な知識は、細かく分類され階層的に整理されて記憶されていることが明らかとなった。すなわち、専門家の備えている知識やノウハウを引き出す1つの手段として官能検査が有効である。
- 2) 専門家によって抽出された各組織グループの特徴は、針状組織グループでは針状  $\alpha$  の幅、パケットサイズであり、球状組織グループでは  $\alpha$  相の量、 $\alpha$  相の形状であり、層状組織グループでは  $\alpha$  相の幅、 $\alpha$  相の長さである。そして、抽出された知識は階層構造になっていた。
- 3) 各組織グループの特徴と引張強さの間には相関関係が認められた。その関係は、これまでに知られている Ti-6Al-4V 合金の組織と引張強さの関係にほぼ一致していた。このことは、官能検査で捕らえる感覚的な特徴で、引張強さ等の機械的特性を予想できることを示唆している。
- 4) 金属組織の画像データの特徴を階層的に整理しシステム化を行い、「組織画像データベース」を試作したところ、さらにデータを増やすことによって材料設計支援並びに材料診断用として利用できる可能性を確信した。

## 3 材料特性データ構造の最適化

### 3.1 緒 言

材料の世界は通常、文字・数値・図表・写真・画像などのデータで表現される。これらを、データベース(以後 DB と略)に格納し、合金設計に効率的に役立てることが望まれている。DB 構築においては、必要なデータが容易に検索や加工できる形態で、しかもデータの重複をできるだけ避けて格納されることが要求される。いいかえれば、材料の世界をどのように DB 上に表現するか、すなわち DB のデータ構造が DB 性能を大きく左右する。そのため、データ構造について検討が必要である<sup>9)</sup>。

電話帳は人名や機関名と住所をもとに電話番号を調べるものであり、逆に番号をもとに人名や機関名と住所を容易には知ることができない。しかし、電話番号をもとに人名や地域を調べるような、本来の目的とは逆の要求も無いわけではない。材料設計用の DB では、データのある一定の方向からだけでなく、どの方向からでも検索を可能にして、格納したデータを充分に活用できることが望まれる。また、データ管理システム(以後 DBMS と略)とハードウェアの機能や性能を考慮し、格納したデータで広範囲の実世界を表現できることが要求される。それには、DB 上でデータの

論理的な構造を記述したもの、すなわち、DB のデータ構造が格納した全てのデータを活用できるように、テーブル(ファイル)を構成するデータ項目(フィールド名)を任意に組合せて選択できる構造でなければならない。

状態図集の DB 化の第一段階として、著者らはこれまでにパーソナルコンピュータ(パソコン)上に試験的な状態図 DB の構築を試みた。この DB では状態図の線や点の画像をベクトルデータとして格納し、検索の効率化と機能の拡大を図った<sup>9)</sup>。しかし、この DB では合金系を特定して状態図を選び出す機能しかなく、ある元素側で共晶反応を示す状態図群を選ぶなどの上述のようなきめ細かい検索はできない。本報告では、文字・数値データで表わされる二元系合金における化合物や相の相変態情報を格納した DB の構築をまず試みた。これらのデータは状態図 DB の付随情報であり、変態反応の種類、反応の生じる温度や組成範囲さらに生成相の相名、結晶構造などを収集したものである。これらをデータベース化するにあたり、状態図 DB の検索や利用機能の向上が図れるような、また格納したデータが充分活用できるデータ構造を検討した。さらに、格納したデータを利用者が容易に検索できるように、パソコン上にメニュー方式でデータを検索するユーザーインターフェースを作成した。

### 3.2 相変態情報

ここで取り扱った二元系合金の相変態情報は材料関係のハンドブック<sup>10)</sup>、状態図集<sup>11)</sup>から収集した。その実例を、図11に示す。A は各合金の状態図が4種類の状態図集に収録されているか否か、収録されていればそのページを示す状態図の索引テーブルである。B は各合金で生じる相変態反応や反応の種類を示す相変態反応テーブルである。C は相名、固溶限や結晶構造を示す相特性テーブルである。これらのテーブルから“希望の合金系の状態図はあるか、あるとすればどの状態図集の何ページにあるか?”、“その合金系にはどんな相変態反応があり、その反応が生じる温度と組成範囲は?”、“その合金系に現れる相の固溶限や結晶構造は?”などを知ることができる。

### 3.3 相変態情報の DB 上での表現

#### 3.3.1 合金系による各テーブル間の関連づけ

図11に示した情報をそのまま DB に格納する場合、図12に示す A, B, C の3種類のテーブルに表現される。すなわち、DB は A の状態図の索引テーブル、B の反応式や反応の種類などを収める相変態反応テーブル、C の相名や結晶構造を収める相特性テーブルで構成される。B, C テーブルは、合金系の項目のみで関係づけられていることがわかる。このようなデータ構造では、合金系を特定した場合にのみ反応の種類、温度範囲や生成相の組成、結晶構造について A—B 間または A—C 間に係わる情報を容易に検索することができる。しかし、“1000°C付近で生成する特定の相とその生成に係わる相変態反応を示せ”などの B—C テーブル間に

A：状態図内容索引

\*状態図既存

	Hansen	Elliot	Shunk	ASM		Hansen	Elliot	Shunk	ASK
Ag-Al	1*	1	1	252*	Ag-Sc		20	9	
As	4*	2*			-Se	49*	20	9	
Au	5*	3*		252*	-Si	51*	21	9*	256*
B	7	4			-Sm		21	10	
Ba	7*				-Sn	52*	21	11	256*
Be	9*	4	1	252*	-Sr	54*			
Bi	10*		1	252*	-Ta	55		11	
C	11		2		-Tb			11	

B：Ag-Alの三相平衡とコングルーエント変態

反応	組成Al at.%			温度 °C	反応形態
(Ag)+L $\rightleftharpoons$ $\beta$ .....	17.4± 1.0	21.6± 0.5	20.5± 0.5	778 ± 2	包晶
$\beta$ +L $\rightleftharpoons$ $\delta$ .....	29.8± 1.0	32.7± 1.0	32.1± 1.0	726 ± 3	包晶
(Ag)+ $\beta$ $\rightleftharpoons$ $\delta$ .....	20.3± 1.0	23.7± 0.5	23.5± 0.5	610 ± 3	包晶
$\beta$ $\rightleftharpoons$ $\delta$ .....		24.4± 0.4		603 ± 4	コングルーエント
L $\rightleftharpoons$ $\delta$ +(Al).....	61.0± 2.0	41.9± 0.5	76.5± 0.5	567 ± 1	共晶
(Ag)+ $\delta$ $\rightleftharpoons$ $\mu$ .....	20.4± 1.0	23.5± 0.7	22.9± 1.0	450 ± 3	包晶
L $\rightleftharpoons$ (Ag).....		0		961.93	溶融
L $\rightleftharpoons$ (Al).....		100		660.452	溶融

C：Ag=Al結晶構造データ

相	組成Ag at.%	ピアソン記号	空間群	構造分類	代表例
(Ag).....	0.0	<i>cF4</i>	<i>Fm3m</i>	A1	Cu
$\beta$ .....	20.5 to 29.8	<i>cl2</i>	<i>Im3m</i>	A2	W
$\delta$ .....	22.9 to 41.9	<i>hP2</i>	<i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>	A3	Mg
$\mu$ .....	~21 to 24	<i>cP20</i>	<i>P4<sub>1</sub>32</i>	A13	$\beta$ Mn
			<i>P2<sub>1</sub>3(a)</i>	...	...
(Al).....	100	<i>cF4</i>	<i>Fm3m</i>	A1	Cu

(a)~300°C

図11 2元合金における相変態の基本情報

またがる検索を行うことは困難である。なお、特定の相とは合金系は異なるが、結晶型あるいは化合物の形態が同種類である相を意味する。強いて検索を行うとすれば、まず、Bテーブルで1000°C付近で相変態反応を起こす合金系を検索し、合金系と相変態反応の種類からなるBテーブルの抜粋テーブルB'を作る。つぎにB'テーブルとCテーブルとを合金系の項目で結合した後、生成相と相変態反応の項目を表示するという手順が必要となり、検索に長時間を要し実用的でない。前述の電話帳と同様に、状態図集でも合金系を特定できる情報は容易に得られるが、反応や相を特定して、それに関連する合金系の情報を得ることは困難である。

3.3.2 各テーブルの相互関連づけ

前記の困難さの原因はA, B, Cの3種類のテーブルのデータ項目間の相互の関連づけがDBのデータ構造に充分、表わされていなかったためである。そこで、3種のテーブ

ル間の相互の関連性を調べた。

A-BとA-Cのテーブルの関連は、前節で述べたように、合金系を特定することによって各テーブルが結び付けられる。すなわち、合金系を特定（合金系をキーに）すれば、A-B間ではm個の反応が、A-C間ではn個の相特性データがAに対して従属していることを表現できる。このような表現をしているのが状態図集である。B-C間では合金系を特定しても、一つの相変態反応に対して複数の生成相が関わり、逆に特定の相は複数の相変態反応に関わっているが、その数は不定である。

B, Cの相変態反応式や相の種類は合金を特定することによって、DB内の唯一の情報(unique)となる。Bテーブルでは同種類の相変態反応名が存在することがある。これをuniqueにするには、合金組成や温度の特定が必要であるのは言うまでもない。試作したDBでは、これをuniqueな情

A : 内容索引

系	ASM	A.Fig	Hansen	H.Fig	Elliott	E.Fig	Shunk	S.Fig
Ag-Al	252	1	1	1	1	0	1	0
Ag-As	0	0	4	1	2	0	0	0
:	:							
Al-Au	256	1	68	1	0	0	16	0

B : 組成1

系	反応	形態	相変態	組成2	組成3	温度
Ag-Al	(Ag)+L= $\beta$	包晶	17.4	21.6	20.5	778.0
Ag-Al	$\beta$ +L= $\delta$	包晶	29.8	32.7	32.1	726.0
:	:					

C : 相 (結晶構造)

系	相	組成1	組成2	ピアメン	構造分類	空間群	代表例
Ag-Al	(Ag)	0.0	0.0	cF4	A1	Fm3m	Cu
Ag-Al	$\beta$	20.5	29.8	cI2	A2	Im3m	W
:	:						

図12 相情報データベースに格納された各種テーブルの形態

A : 内容索引

ID	系	ASM	A.Fig	Hansen	H.Fig	Elliott	E.Fig	Shunk	S.Fig	ASM図名	……
1	Ag-Al	252	1	1	1	1	0	1	0	AGAL.PIC	
2	Ag-As	0	0	4	1	2	0	0	0	AGAS.PIC	
:	:	:									
74	Al-Au	256	1	68	1	0	0	16	0		

B : 相変態

Sys.ID	系	反応	R.ID	形態	組成1	組成2	組成2	温度	R.P.ID	R-P.ID	P.ID
1	Ag-Al	(Ag)+L= $\beta$	1	Peritectic	17.4	21.6	20.5	778.0	1	1	1
1	Ag-Al	$\beta$ +L= $\delta$	2	Peritectic	29.8	32.7	32.1	726.0	2	2	2
:	:	:								2	3

C : 相 (結晶構造)

Sys.ID	系	P.ID	相	組成1	組成2	ピアソン	構造分類	空間群	Proto.ID	P-R.ID	P.R.ID	R.ID
1	Ag-Al	1	(Ag)	0.0	0.0	cF4	A1	Fm3m	1	1	1	1
1	Ag-Al	2	$\beta$	20.5	29.8	cI2	A2	Im3m	15	2	1	3
:	:										1	6
											2	1
											2	2

図13 相情報データベースに格納された各種テーブルの相IDによる対応づけ

報となるまで特定しなかった(DB上での最小単位を反応名とした)。なぜなら、将来状態図の画像DBとの連携が充分とれたシステムとなれば、相変態反応の種類や相の存在範囲は画像DBで補うべきであると考えたからである。

上記のA, B, Cテーブル間の相互関係をインデックスを用いてDB上に表現する方法を考えた。インデックスを作る前にDB上で合金系や相変態反応, 相をuniqueにするためのID(キー)を作り, これを格納するID項目をそれぞれのテーブルに設けた。Aの索引テーブルでは合金系に, Bの相変態反応テーブルでは相変態反応式に, Cの相特性テーブルでは相名に重複の無い5桁の番号をつけ, IDとした。さらに相には $\alpha, \beta$ 相など合金系に係わらず同一の名称を用いる場合があるので, 相変態反応式と相名については合金系別に番号をつけ, 合金系別IDも作った。

各テーブル間の関連付けは, 図13に示すようなテーブル構造によって行った。すなわち, A-B, A-Cの関連付けは, 各テーブルに合金系IDを記述し, これを用いた。B-Cの関連づけは特定の合金系について考慮すればよいので, Bには一つの相変態反応に係わるすべての相のIDをインデックスに記述した。またCには一つの相に係わる相変態反応のIDをインデックスに記述した。これによりどの相がどの反応に係わり, どの反応によって生成された相であるかなどの関連を容易に知ることができる。

### 3.3.3 テーブルの関連づけの比較

各テーブル間の関連付けの仕方によって, どの程度のデータ項目を組合せて検索が行うことができるかを検討した。

まず, 合金系を特定した場合の3種類のテーブルでのデータ項目の組合せ数を考える。データ項目の組合せは, 項目の数が7である場合,

$${}_nC_1 + {}_nC_2 + \dots + {}_nC_{n-1} + {}_nC_n = \sum_{k=1}^n {}_nC_k = 2^n$$

通りとなる。したがって, 検索可能なデータ項目の組合せは, テーブルの列が異なっても同じ意味を持つデータ項目は1項目とすると, A, B, Cはそれぞれ5, 6, 6項目であるから, 意味の無い組合せも含めて最大で,

$$\sum_{i=1}^{5+6} {}_{5+6}C_i + \sum_{j=1}^{5+6} {}_{5+6}C_j - \sum_{k=1}^5 {}_5C_k = 2^{11} + 2^{11} - 2^5 = 4064$$

となる。同様に, 3種類のテーブルを相互に関連付けた場合のデータ項目の組合せの数は

$$\sum_{k=1}^{5+6+6} {}_{5+6+6}C_k = 2^{17} = 131,072$$

となり, 著しく増加したことがわかる。

3種類のテーブルを相互に関連づけることによって, 各テーブルのデータ項目は任意に組合せることが容易になるとともに, 組合せの数は著しく増加する。この組合せの中には検索の対象とならない意味のない組合せも含まれているが, いずれにしても膨大な組合せが可能となることわかる。さらに, 相変態温度が900~1000°Cの範囲にあるデー

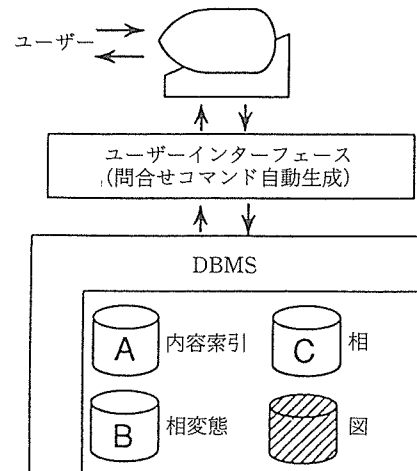


図14 2元系合金状態図データベースシステムの構成

タの検索など条件を加味すれば, ここで試作するDBのように小規模のものでも検索, すなわちDBへの質問(Query)の種類は膨大になると言えよう。

以下, 実際に作成した相変態情報DBについて述べる。

### 3.4 システムとハードウェア構成

作成した相変態情報DBのシステムを図14に示す。ファイル(テーブル)は前述の索引テーブル, 相変態反応テーブル, 相特性テーブルの各テーブルで構成されている。これらはdBASE IIIのDBMSによって管理されている。このDBMSにはデータの検索にSQL(データベース操作言語: Structured Query Language)に相当する言語によらなければならないなど種々の制約がある。しかし, 各分野で汎用されているので, これを使用した。そのほか, これまでに作成した画像DBや元素特性データ<sup>12)</sup>も結合, 検索できるように, A, B, Cの各テーブルには画像IDや元素IDを格納する項目をも設けた。

現在, Aテーブルには約2500件, Bテーブルには約1600件, Cテーブルには約4200件のデータを収録しており, 格納容量は全体で約3メガバイトである。

<コマンド>

```
.USE REACTION
.LIST FOR R_TEMP<1050 .AND. R_TEMP>950 ;
.and. R_TYPE='Peritectic';
fields. SYSTEM, R_TEMP, R_COMPO1, R_COMPO2, R_COMPO3
```

<結果>

REC NO.	SYSTEM	TEMP.	COMPO.1	COMPO.2	COMPO.3
28	Ag-Ti	1200.00	15.50	94.00	48.00
32	Ag-Ti	1019.00	15.50	92.40	50.00
54	Al-Cu	1037.00	69.20	70.90	70.20
:	:	:	:	:	:

図15 データベース検索言語による問い合わせと検索結果の例

システムのハードウェアは、16ビットのパソコン (NEC 製: PC9801VX2), ハードディスク, CRT ディスプレイおよびプリンタから構成されたものである。

### 3.5 ユーザーインターフェイス

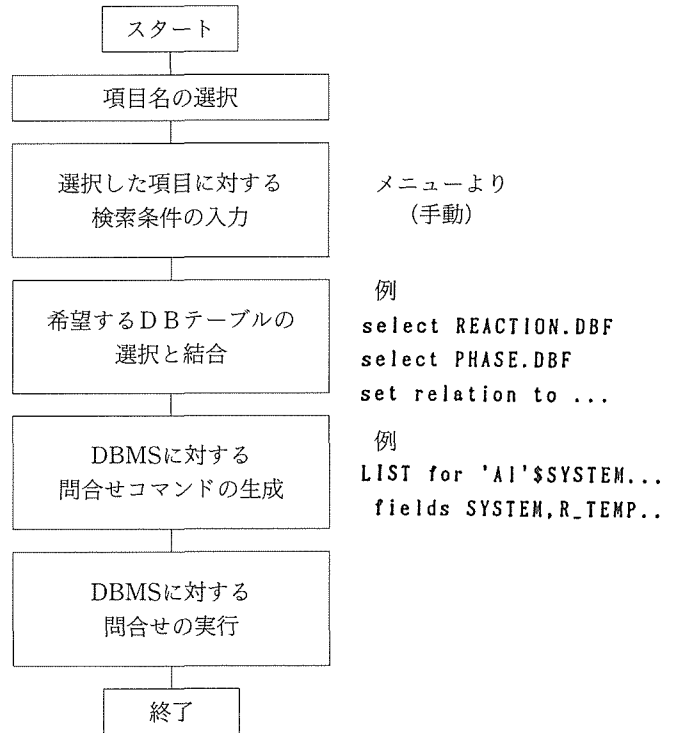
DBに格納したデータを検索するには、dBASE III基本コマンド (以後、dBコマンドと略) を用いて検索コマンドを入力しなければならない。利用者がdBコマンドに習熟していなくても検索を容易に行えるよう、検索コマンドを自動的に作成できるユーザインターフェイスを試作した。

通常のdBコマンドを用いた検索では、たとえば、“1000°C付近において包晶反応を示す合金系は?” という検索を行う場合、図15のような構文で検索コマンドを入力する。ここで、1行目は検索する項目のあるテーブル名を指示し、2行目以後は表示すべき項目と検索条件を指示する部分である。

今回試作したユーザインターフェイスは基本検索メニューを作成し、検索しようとするデータ項目についての表示の有無や検索条件を対話的に入力することによって、自動的にDBMSの検索コマンドに翻訳をするものである。

ユーザインターフェイスにおける処理フローを図16に示す。内容は以下のようである。

- 1) まず、表示すべき項目をメニューにより選択する。
  - 2) つぎに、検索のための条件を設定する項目を選択する。
  - 3) 選択された条件項目について検索条件を決定する。
- 以上までを対話形式で行い、以後は自動的に行われる。
- 4) 表示項目と条件項目からデータベーステーブルを選択



メニューより  
(手動)

```

例
select REACTION.DBF
select PHASE.DBF
set relation to ...

例
LIST for 'Al'$SYSTEM...
fields SYSTEM,R_TEMP..
  
```

図16 ユーザインターフェイスにおける情報の流れ

- 5) 選択した項目と条件を検索コマンドの構文形式に翻訳する。

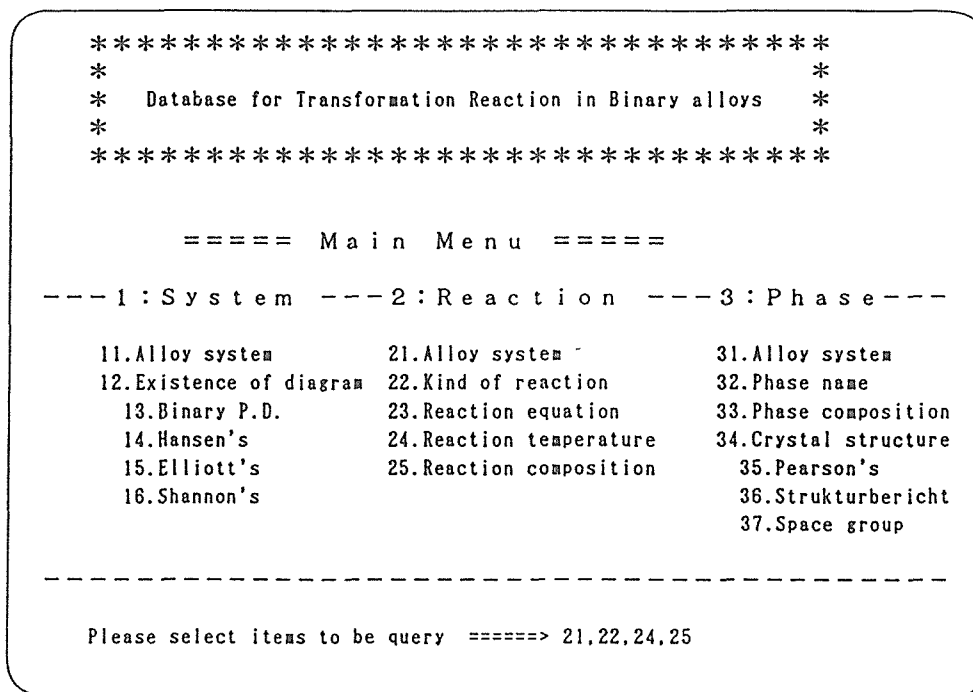


図17 対話型ユーザインターフェイスのメインメニューの画面

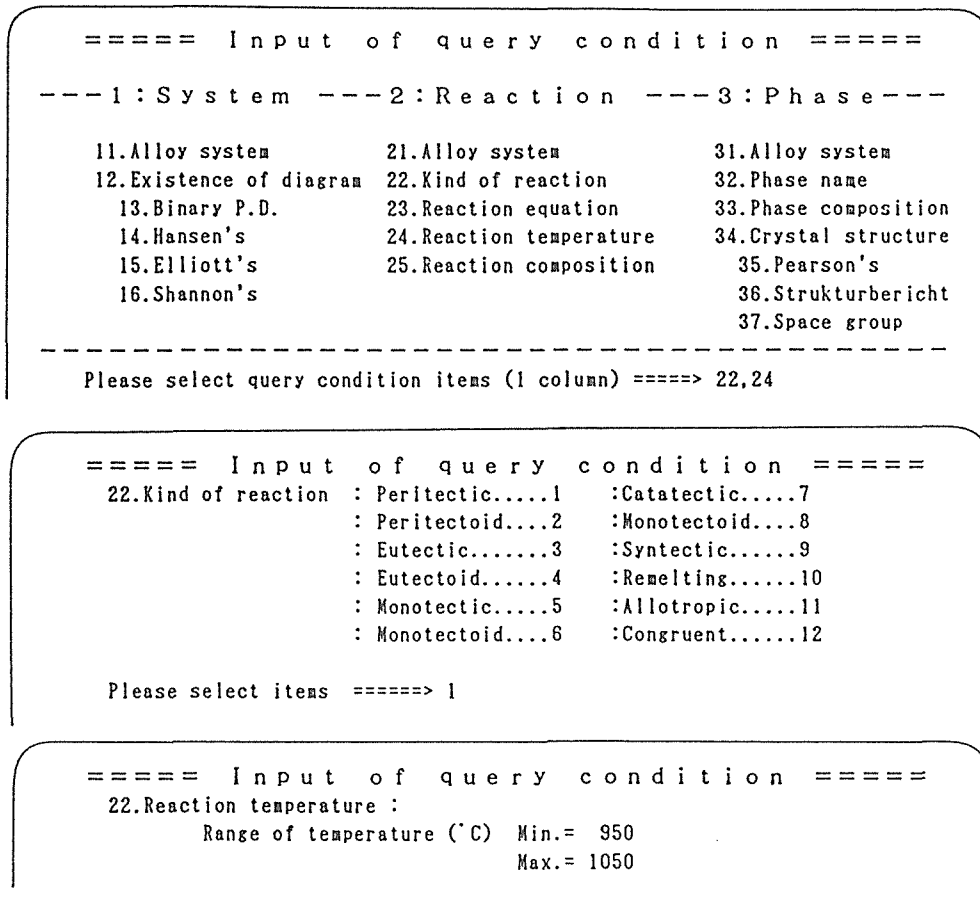


図18 データの問い合わせメニュー

<コマンド>

```
.USE REACTION
.LIST for ('Peritectic$R_TYPE) ;
.and. (R_TEMP> 950 .and. R_TEMP< 1050);
fields SYSTEM,R_TEMP,R_COMPO1,R_COMPO2,R_COMPO3
```

図19 メニュー選択により生成される検索コマンド

6) 最後に、検索コマンドとして dBASE IIIの DBMS に発行する。

前述の検索例について、このインターフェイスを利用した場合の検索項目と検索条件の入力画面を図17, 18に示す。自動的に作成された検索コマンドを図19に示す。

つぎに、異なったテーブルにあるデータ項目の検索例として、“Al 合金系で、500~1000°Cで起こる共晶反応の反応式と、それに関係する相の結晶構造は？”という検索例を示す。表示項目は、B テーブルにある合金系、相変態反応温度、反応式、C テーブルの相名、Pearson's symbol とした。検索条件はC テーブルの相変態反応温度を500~1000°C、反応の種類を“Eutectic”とした。検索コマンドと検索結果を図20に示す。

<コマンド>

```
. SELECT 1
. USE PHASE INDEX P-RID ALIAS A
. SELECT 2
. USE REACTION INDEX R-PID ALIAS B
. SET RELATION TO R-PID INTO A
. LIST for 'Al'$SYSTEM .and. R_TYPE='Eutectic';
.and. R_TEMP>500 .and. R_TEMP<1000 ;
fields SYSTEM,R_TEMP,R_FORM,A->P_NAME,A->PEARSON
```

<結果>

REC No	SYSTEM	R_TEMP.	R_FORM	P_NAME	PEARSON
11	Ag-Al	567.00	L=δ+(Al)	δ	hp2
12	Ag-Al	567.00	L=δ+(Al)	(Al)	cf4
103	Ag-Be	644.00	L=(Al)+(α Be)	(Al)	cf4
:	:	:	:	:	:

図20 B及びCテーブル間の多くの関係を検索するコマンドの例

以上のようにメニュー対話型ユーザインターフェイスによれば、dB コマンドによる検索コマンドと等価なものをDB テーブルのデータ項目名を意識することなく容易に得ることができた。

### 3.6 小 括

データ構造を考慮した二元系合金の相変態情報のDBを試作した。

- 1) 状態図における相変態情報を状態図索引, 相変態反応, 相特性の3種類のテーブルを用いて表現した。各テーブル間の関連づけのために合金系, 反応, 相を特定する5種類のIDの導入を試みた。このIDの導入によって, 検索可能なデータ項目の組合せが飛躍的に増加した。
- 2) DB上のデータ検索に特殊な言語を必要としない, 検索用ユーザーインターフェイスの作成によって, 検索が容易になった。
- 3) 試作したDBの利用例として, 溶質金属の固溶限と原子半径の関係を調べた結果, Hume-Rotheryの15%法則が容易に確認されることが明らかになった。今後, 状態図の画像DBとの連結をはかれば, より高度な検索が可能となり, 合金設計の支援ツールとして役立つであろう。

### 4 総 括

材料の開発には膨大な時間と費用を必要とする。この過程を少しでも効率化しようと, コンピュータの利用を図ることは当然の成り行きである。この分野は最近「材料設計」として次第に認知されつつある。材料に関する情報は先ず実験あるいは生産現場等で得られる生データを集積し, それを評価, 抽象化することによって知識として蓄え, これを基に, モデルの構築あるいはパラメータの最適化を行って新材料が生まれるというプロセスをとる。この間の情報処理には従来, 熟練者の経験的知識が役立った。本研究は材料開発を効率化するための電子計算機利用を中心として, 全体システムの在り方について検討したものであるが, 材料設計の各種段階で用いられる情報処理手法を検討し, これをコンピュータ化することによって作業の効率化を図ることを目的とした。なかでも, 金属組織等で常に扱われる画像データを, 官能検査の手法により処理する方法の検討, 及び2元系平衡状態図と変態反応, およびそこで形成される相の物性等の情報をリンクし, 有益な情報を得るためのシステムについての検討を行った。各々の結果については2.5項及び3.6項の小括に述べられているのでここでは省略するが, 官能検査の手法についていえば, 類似の程度を大まかに区分けするという操作のみで, 主要な因子の抽出が客観的に行えることは, 経験的知識の表現に用いられる自

然言語を処理する可能性が示された。状態図データベースに関しては, 熱処理条と金属組織データベースとのリンク, 状態図の理論計算システムとのリンクを行うことにより, さらに利用価値が高まることと思われる。

いずれにしろ, 材料開発における情報利用は単純な図式ではまとめ切れるものではないが, 根気よくコンピュータに教えこむ努力によって優れたシステムの構築が実現できよう。

### 参 考 文 献

- 1) 栗原 豊, 金子隆一, 星本健一, 藤田充苗: 材料科学, 28 (1991), 245.
- 2) 金子隆一, 栗原 豊, 藤田充苗: 材料とプロセス, 4 (1991), 1753.
- 3) T. Kaneko, Y. Kurihara, K. Hoshimoto, M. Fujita and M. Yamazaki: "Proceedings of CAMSE'92", Yokohama, (1992), 1501.
- 4) 金子隆一, 栗原 豊, 藤田充苗: 第22回官能検査シンポジウム発表報文集, (1992), 739.
- 5) 日科技連官能検査委員会: 新版官能検査ハンドブック (1992) [日科技連出版社].
- 6) 高根芳雄: 多次元尺度法 (1985) [東京大学出版会].
- 7) W. S. Torgerson: "Multidimensional Scaling; I, Theory and Method" Psychometrika 17, 4(1952), 401.
- 8) 三島良績, 岩田修一編: 新材料開発と材料設計, ソフトサイエンス社 (1985).
- 9) 横川忠晴, 藤田充苗, 星本健一: パーソナルコンピュータによる2元系状態図データベースとその利用, 材料科学, 27 (1990), 249.
- 10) 日本金属学会編: 金属データブック, 丸善 (1974).
- 11) Thaddeus B. Massalski et al. (Ed.): Binary Alloy Phase Diagrams, ASM (1986).
- 12) 星本健一ほか: 効率的材料研究推進のためのコンピュータ利用に関する調査研究, 金属材料技術研究所研究報告集, 11 (1990), 231.

### 研 究 発 表

(誌 上)

- 1) 2元系合金の相変態情報データベース; 横川忠晴, 藤田充苗, 材料科学, 29(1992), 38.
- 2) 官能検査によるTi-6Al-4V合金組織の形状別特徴抽出; 金子隆一, 栗原 豊, 藤田充苗, 材料科学, 30 (1993), 315.

# CVD法を用いたマイクロ複合化技術に関する基礎的研究

基盤研究

材料設計研究部

板垣孟彦

平成3年度～平成5年度

## 要 約

高融点金属やセラミック材料の焼結原料として複合粉末の需要がある。本研究課題は W-Hf-C 系材料を取上げ、流動層 CVD 法によって複合粉末を製造するプロセスの可能性を検討するものである。本稿では流動層 CVD プロセスの要素技術を個別に検討した結果について述べる。

微粉末の流動層を取り扱う分散板としてはセラミック製の球状フィルターが適当である。フォームフィルターは目詰りが激しく分散板としては使用できない。

粉末の装填量  $10\text{g}/\text{cm}^2$ 、Ar ガス流速  $0.2\sim 0.5\text{m}/\text{s}$  のとき流動層が安定して形成される。

W 粉末は室温で容易に流動するが高温では表面の酸化物が昇華して清浄な金属表面が露出するため流動しなくなる。対策として低温 CVD による粉末表面の予備被覆処理、流動層の強制攪拌などが有効である。

粉末の流動特性を評価する指標としては圧縮率が有効である。

HfC 被覆量は AES, EPMA, グロー放電質量分析いずれの方法によっても定量的に見積もることができる。SEM 観察、X線回折および ICP 分光分析は微量被覆の観測には有効でない。

## 1 緒 言

高融点金属、セラミックなど、焼結に頼らざるを得ない材料において、原料粉末の調製及びそれらの混合による成分の調整はきわめて重要である。通常これらの材料の成分は純物質粉末の混合により調整される。しかし微量元素、焼結助材等、添加される物質の量が極めて少ない場合や添加物質の密度等の特性が主原料粉末と著しく異なる場合には、混合によってマクロ的均一性を達成することがしばしば困難になる。この困難を解決する方法の一つとして合金粉末が挙げられるが、この方法は焼結助剤のようなマイクロ不均一性を条件とするものに対しては適用できない。それに代るものとして複合粉末があり、その多くは共沈法、めっきなど、液相法により作られるが、必ずしも任意の物質に対して適用できるわけではない。W-Hf-C 合金について言えば、合金粉末の製造は事実上不可能であり、Hf が酸化されやすいため液相法による複合化も極めて困難である。本研究では気相法を取上げ、流動層 CVD による W-HfC 複合粉末の製造プロセスを検討した。本プロセスは新しく考案されたものであり、重点基礎研究の予備実験において可能性を示したものの、プロセスとしての実績がないため実験技術上の細かな事柄に不明な部分が多い。ここでは従前の実験で明らかになった要素技術について個別に検討を行う。

W-Hf-C 合金は高温強度の大きな材料として知られてい

る。この合金は実験室的には溶解法により作られるが、焼結プロセスになじまないため、いまだ工業的に生産されるに至っていない。W粉末に0.3%前後の Hf および C あるいは HfC を混合、プレスした場合、空隙が無いとしても Hf 粒子の平均距離は  $40\mu\text{m}$  程度になる。W 中の Hf の拡散は極めて遅いのでこれから焼結工程を経て均一な合金を得ることは不可能であり、でき上がった材料は所期の性能を発揮することができない。W 表面に Hf あるいは HfC を被覆できれば Hf の拡散距離は W 粉末の半径程度の数  $\mu\text{m}$  で済むことになり、通常の焼結工程で均一化できる可能性が出てくる。流動層 CVD 法による粒子の被覆は核燃料の製造等で使われている技術であるが<sup>1),2)</sup>いずれも数  $100\mu\text{m}$  程度の粗い粒子に対して行われており、複合粉末の製造に用いられた例はない。これは流動層技術が微細粒子に適用しにくいためである。ここでは直径  $3\sim 5\mu\text{m}$  の W 粉末表面に HfC を CVD 被覆することを考える。

プロセスの概念を図 1 に示す。分散板の上に W 粉末を装填し、下方から不活性ガスを流して流動層を形成する。加熱は反応塔の外側からの間接加熱とする。CVD 原料ガスは塩化ハフニウム、メタンおよび水素である。析出相による分散板の閉塞を避けながら流動層内部で確実に CVD 反応を行わせるためには還元剤の水素のみを不活性ガスと混合して分散板下方から供給し、他の CVD 原料ガスは分散板の上方から供給する必要がある。

Hf 源となる塩化ハフニウムのうち試薬として市販されて

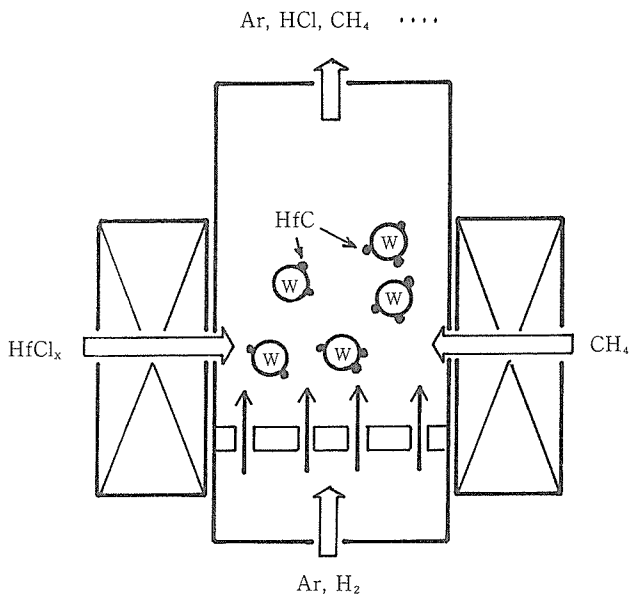
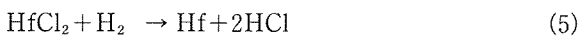
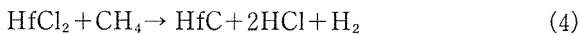
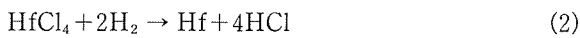
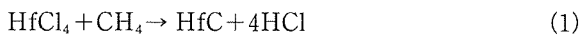


図1 流動層 CVD の概念

いるのは  $\text{HfCl}_4$  のみであるが、この物質は活性が高く保管、取扱が難しい。 $\text{HfCl}_4$  の昇華温度は  $317^\circ\text{C}$ 、これを気体のまま確実に CVD 反応部まで搬送するためには経路の全てを一定の温度以上に保たねばならず装置の構造が複雑になる。

$\text{HfC}$  を形成する CVD 反応としては次のものが考えられる<sup>3)</sup>。



このうち(1)と(2)の反応には  $1800^\circ\text{C}$  以上の温度が必要である。装置の材質面から考えると反応塔及び分散板にはアルミナ質のものを想定せざるを得ず、その耐熱特性から反応温度は  $1400^\circ\text{C}$  以下に抑制する必要がある。

上記の反応のうち自由エネルギーの計算から  $1400^\circ\text{C}$  以下の温度で可能なものは(3)と(4)のみである。市販の  $\text{HfCl}_4$  を  $\text{Hf}$  源とする方法はこの点からも不都合と言える。低次の塩化ハフニウムは適当な温度で金属  $\text{Hf}$  に塩素を作用させて得ることができる。したがって(3)、(4)の反応を利用して CVD 被覆を行うには、このようにして得られたガス状の  $\text{HfCl}_x$  をキャリアガスに乗せて反応室に供給する直接塩化法を採用するのが簡便である。

これらのことを踏まえて具現化した流動層 CVD 装置を図

2 に示す。図の中央部が流動層 CVD を行う反応塔である。反応塔は内径  $42\text{mm}$  のムライト管、分散板は濾過精度  $100\mu\text{m}$  のアルミナ質焼結フィルター (No.5HD 球状フィルター) を使用した。分散板の仕様決定に至る経緯を 2.1 に記す。流動ガスは集中配管の  $\text{Ar}$  に精製装置を通して使用した。CVD の原料となる塩化ハフニウムとメタンは上方から直接流動層の内部へ、還元剤の水素は分散板の下方から供給される。前述のように  $\text{HfCl}_4$  の還元には高温を要するので、ここでは  $\text{Hf}$  の直接塩化法を採用した。 $\text{HfCl}_4$  の昇華温度は  $317^\circ\text{C}$ 、低次の塩化ハフニウムはさらに低い温度で昇華する。あらかじめ反応塔内の温度分布を調べておき、約  $300^\circ\text{C}$  になる位置に金属  $\text{Hf}$  を設置した石英カプセルを置き、これに塩素ガス作用させる。生成した  $\text{HfCl}_x$  はただちに昇華し、高次のものから低次のものまで混合された状態でキャリアガス ( $\text{Ar}$ ) に乗せて塔内の最高温度部まで導かれる。

流動層の形成条件は主として粉末の粒子径、分散板の構造及びガス流速により決まる。流動層の形成しやすさを考慮して  $\text{W}$  粉末は通常の焼結に用いられるものよりやや粗めの、 $3\sim 5\mu\text{m}$  のものを用いた。CVD に先立って、内径  $40\text{mm}$  のガラス管を用いて  $\text{W}$  粉末による流動層の形成条件を室温で調べた。検討の結果、流動層は  $\text{Ar}$  ガス流速  $0.2\sim 0.5\text{m/s}$  のとき比較的安定して形成されることがわかった。流速がこれより低いと流動層が形成されず、高いと飛散して失われる粉末の量が急速に増大する。 $\text{W}$  粉末の装填量は  $10\text{g/cm}^2$  前後が望ましく、これより多くても少なくとも流動層はうまく形成されなかった。流動層を安定して維持する条件と粉末の飛散を抑制する方法に関する検討については 2.2 に記す。

CVD 予備実験は分散板を設置しないで、反応塔内に直径  $4\text{mm}$  の  $\text{W}$  棒を縦に設置してその表面への析出状況と温度分布との関係を調べた。電気炉の設定温度を  $1400^\circ\text{C}$ 、

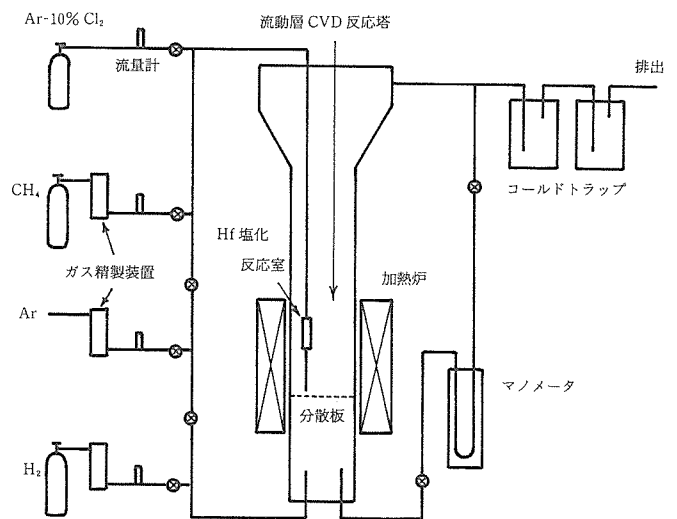


図2 試作した流動層 CVD 装置

反応時間30minとして行ったCVDにおける、反応塔内の温度分布と生成物のX線回折結果を図3に示す。図からわかるように反応塔内の最高温度は1280°C、これより上方でHfCとWCの析出が認められ、反応塔下部の分散板の位置に近いところでWの析出が認められる。WおよびWCはHf塩化室で消費しきれなかった余剰の塩素によりW棒の一部が侵食され、高温部で再析出したものと考えられる。図には示さないが、反応塔上部の温度の低いところでもこれらの析出物がかなりの量析出しているのが認められたが、これは高温部で生成した化合物がガスの流れにより上部まで吹上げられたためと考えられる。以上のことからHfCの他にW、WCなどが随伴して析出することがわかるが、本研究の目的が単一物質による緻密な被膜をつくることにあるわけではないので、これらの複数の物質が同時に析出することはとくに障害ではない。

図2の装置と3~5 $\mu\text{m}$ のW粉末を用いて高温の流動層実験を行ったところ、約800°Cで流動層が突然停止するのが認められた。粉末並びに実験条件を解析したところ、この温度でW粉末表面の酸化物が昇華して失われ、清浄な金属表面が露出するために粉末が凝集しやすくなることがわかった。高温での被覆を可能にするためにまず650°CでHfCの予備被覆(低温CVD)を行い、さらに粉末を攪拌しながら1280°Cで流動層CVDを行った。解析の経緯を2.3に記す。また粉末の流動特性を評価する方法について検討した結果を2.4に記す。

CVD被覆終了後の粉末は見掛け上、原料W粉末とほとんど見分けがつかない。試料自体も平板状でないため被覆厚さを直接測定することができず、種々の手法による被覆

量の見積りを試みた。検討の経緯を2.5に記す。これにより1280°C、15minのCVD処理によって約7nmのHfC被覆が行われることを確認した。

## 2 流動層CVDプロセスの要素技術の検討

上記の概要に沿って、下記5項目について流動層CVDプロセスの要素技術を検討した。

- 1) 分散板に適したセラミックフィルタの選択
- 2) 流動層の安定条件と試料回収率の向上
- 3) 高温における流動層の形成と維持
- 4) 粉末の流動特性の評価
- 5) 被覆量の評価

以下、各項目ごとに検討結果を記述する。

### 2.1 分散板に適したセラミックフィルタの選択

流動層CVDでは高温で微粉末を取扱うので分散板の選択は重要である。分散板に使用できそうな市販の多孔質のセラミック板として球状フィルターとフォームフィルターがある。前者は球状のセラミック粒子を焼結したもので、後者はウレタンフォームなどにセラミックスラリーを浸漬させて焼結したものである。両者は空洞部分と骨格とが裏返しの関係にあり、いずれもガラス、アルミナなど材質的には幾つかの選択肢がある。室温での流動層実験には2種類の化学実験用ガラスフィルターG1、G2(孔径150~200 $\mu\text{m}$ および100~150 $\mu\text{m}$ )と孔数100ppi(1インチあたりの孔の数が100個)のLASガラスフォームフィルターを使用した。流動層の様子を目視で観察できるように反応塔には内径40mmのガラス管を使用した。ガラス管は下から約50mmのところまで2分割されており、分散板の交換が可能な

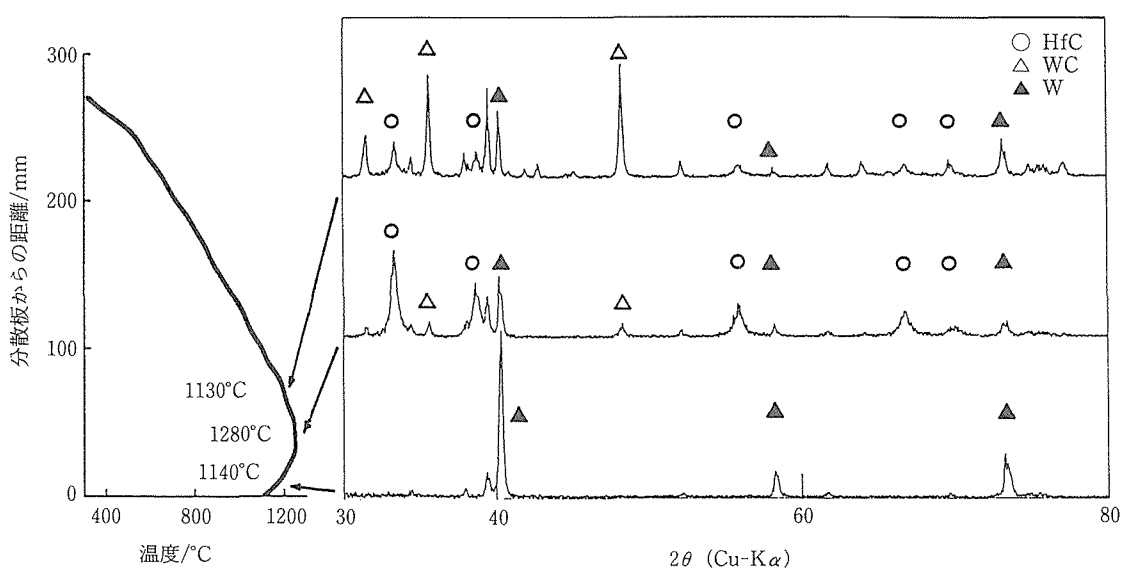


図3 反応塔の温度分布と析出相

構造になっている。実験に用いた粉末は CVD 被覆に使用するものと同じ粒径 3~5 μm の W 粉末，ガスは Ar である。

実験の結果を図 4 に示す。図の横軸は Ar ガス流速，縦軸は分散板上下の圧力差である。白抜きマーク及び実線の部分は流動層が形成された範囲，黒マーク及び破線部分は流動層の形成が認められなかった範囲に対応する。球状ガラスフィルターは 2 種類とも良い結果を示したが，孔径の大きな G1 フィルタでは若干量の W 粉末が分散板を通して落下するのが認められた。図には 1 サイクルだけを示したが，球状フィルターの場合は同じ条件で何度も実験を繰り返すことができた。これに対して LAS ガラスフォームフィルターの場合は大きなヒステリシスを示した。1 サイクル目に限ってみれば 0.1m/s の Ar 流速できれいな流動層が形成されるなど理想的な流動特性を示すものの，2 サイクル目では目詰りが著しくほとんど実験を行えない状態であった。このタイプのフィルターはガスの増減を繰り返すとすぐ目詰りを起こし簡単に流路が閉塞されることから，分散板として不適当であると判断された。

室温での実験の結果，孔径 100~150 μm の通常の構造をしたフィルターが適当であることがわかったので高温の実験には市販のアルミナ質焼結フィルター (No.5HD 球状フィルター，濾過精度 100 μm) を用いることにした。

## 2.2 流動層の安定条件と試料の回収効率の向上

流動層は一定のガス流速の範囲で形成され，層の高さは粉末の量とガス流速に応じてほぼ一定に保たれるはずである。また，ここで用いる装置のように反応塔の軸方向に大きな温度勾配を持つ場合は塔の上方で温度が低下して気体

の体積収縮が起これり，ガス流速が減少するので粉末の飛散が抑制されると期待される。前述のように室温での流動層の形成範囲は 0.2~0.5m/s である。これから上限の 0.5m/s を最高温度の 1280°C にあてはめて同じ反応塔内の最低温度部 (室温) におけるガス流速を気体の熱膨張から逆算すると 0.1m/s となり，この値は流動層形成下限の流速 0.2m/s を下回っている。ちなみに 0.2m/s に相当する温度は 348°C である。実際に W 粉末を装填して 0.1m/s の Ar ガスを流しながら室温から 10°C/min の速度で加熱を行うと，はじめはガス流速が不足するため流動層は形成されないが，やがて熱膨張によりガス流速が増し約 300°C で流動が始まる。最高温度部の温度が 1280°C のときの反応塔上部の温度はほとんど室温であり，理論上は粉末の飛散を完全に回避できるはずであるが，実際には少なからぬ量の粉末が飛散する。対象とする粉末の粒子径が小さく，一度浮遊した粉末がなかなか落下しないためと考えられる。

そこで図 5 a, b 2 種類の漏斗状の上部装置を石英ガラスで作製し，上部装置を使用しない場合も含めて室温で粉末の飛散量の比較実験を行った。図 2 の装置に 200g の W 粉末を装填して Ar ガス流量 20l/min (流速 0.24m/s) で 30min の流動層実験を行った後の粉末の回収率は，各 5 回の測定の間平均でそれぞれ 16.3% (上部装置なし)，68.5% (上部装置 a を使用)，81.0% (上部装置 b を使用) であった。また，

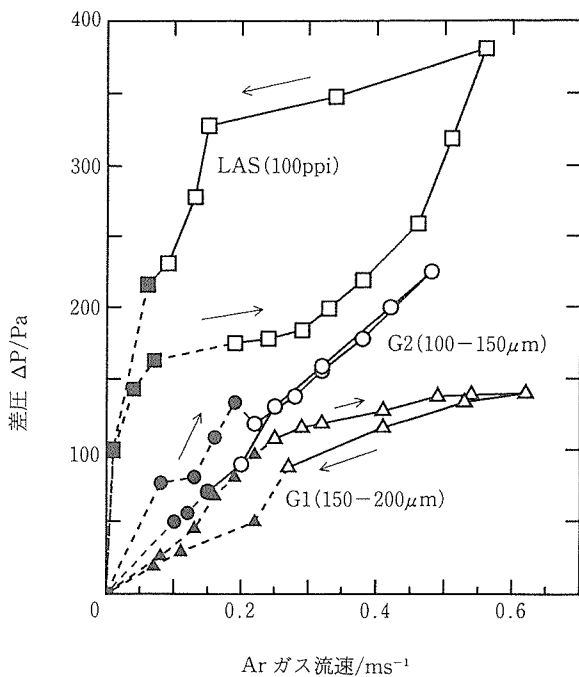


図 4 分散板の種類と流動層の形成条件

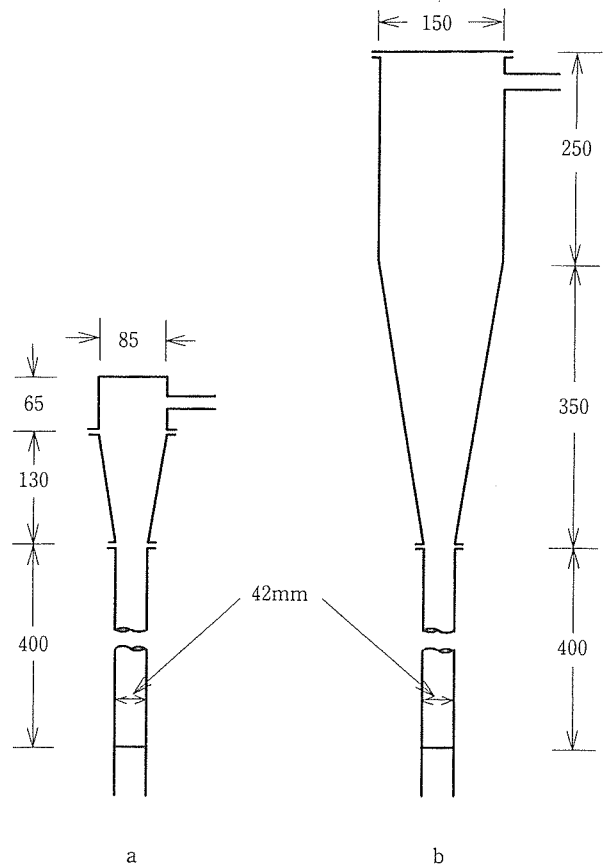


図 5 粉末回収装置の構造

実験中に静電気が発生して粉末が器壁に付着し、流動層に  
関与する粉末が少なくなるので実験中は反応塔並びに上部  
装置を軽くたたき続けた。数値的には満足すべきものでは  
ないが以後の実験には上部装置 b を使用することにした。

### 2.3 高温における流動層の形成保持

W 粉末を図 2 の装置に装填し Ar ガスのみを流して流動  
層を形成させたまま徐々に加熱を行っていきと約 800°C で突  
然流動層が停止する。W 粉末に焼結の形跡が認められない  
にもかかわらず、一度停止した流動層は装置に振動を与え  
ても、反応塔上部からアルミナ棒を差し込んで強制的な攪  
拌を行っても再度形成されることはない。さらに、このよ  
うにして一度高温に曝されて流動しなくなった粉末は室温  
でも流動層を形成しなくなる。しかし、この流動しなくな  
った粉末も室温、大気中で充分の時間をかけて (30min 以  
上) 攪拌するとふたたび流動するようになる。

加熱前後の粉末の XPS 分析結果を図 6 に示す。加熱前の  
粉末の表面から明瞭に検出される  $WO_3$  が加熱後の粉末では  
極めて少なくなっていることがわかる。 $WO_3$  の昇華温度は  
約 800°C であり、この温度は流動層の突然の停止が認められ  
る温度に一致する。これから以下の結論が導かれる。

- 1) W 粉末が室温で流動性を示すのは粉末表面を薄く覆っ  
ている酸化物 ( $WO_3$ ) によるものである。
- 2) W 粉末は本来凝集しやすく流動性をもたないので、 $WO_3$   
が昇華して清浄な金属表面が露出する 800°C 以上の温度では  
粉末の凝集が起り流動層の形成が不可能になる。

W 粉末に CVD 被覆を行うためには 1000°C 以上の高温で

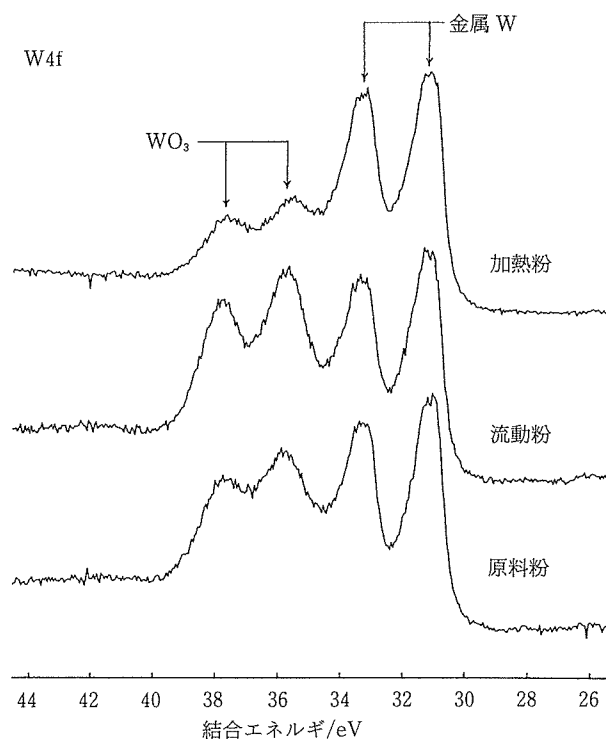


図 6 W 粉末の XPS 分析

の流動層の維持が不可欠であり、そのためには微量の高温  
で安定な物質による予備被覆を行う必要があると推論され  
る。この場合、HfC もしくはそれに類する物質による被覆  
が可能であればその後の CVD 被覆に与える影響を最小限に  
抑えることができる。

そこで流動層を維持したまま低温から徐々に昇温を行い、  
層の停止が起こる温度より少し低い温度で CVD 反応ガスを  
反応塔内に流して数 10min の保持を行って見たところ、800°C  
以上の温度でも流動層が維持されるようになり、最高 1280°C  
での CVD 被覆が可能になった。650°C で 30min の間 CVD 雰  
囲気に暴露した粉末 (低温 CVD 粉末)、さらに 1000°C で 15  
min (中温 CVD)、そして最終的に 1280°C で 15min の高温  
CVD 処理を行った粉末の SEM 観察結果を原料 W 粉末と比  
較して図 7 に示す。図から明らかなようにこれらの粉末は  
外見上まったく区別できないが、XPS 分析を行ってみると  
低温 CVD 処理によってすでに極く薄い HfC 被膜が形成さ  
れていることがわかる (図 8)。この HfC 被膜は処理温度を  
1000°C まで上げてあまり成長しないが 1280°C になると急  
速に成長する。また低温 CVD について最大 3h までの処理  
を試みたが、処理時間を延長しても被膜が目立って厚くな  
る傾向は認められなかった。なお、これらの CVD 処理を行  
った粉末はいずれも下方からの Ar ガスの吹き込みだけでは  
流動させることができず、高温で流動層を維持するため  
には反応塔上部からアルミナ棒を差し入れて強制攪拌を継続  
的に行う必要があった。これは HfC 自体の特性によるもの  
であり、HfC が  $WO_3$  に匹敵するほどの潤滑性を持たないた  
めと考えられる。

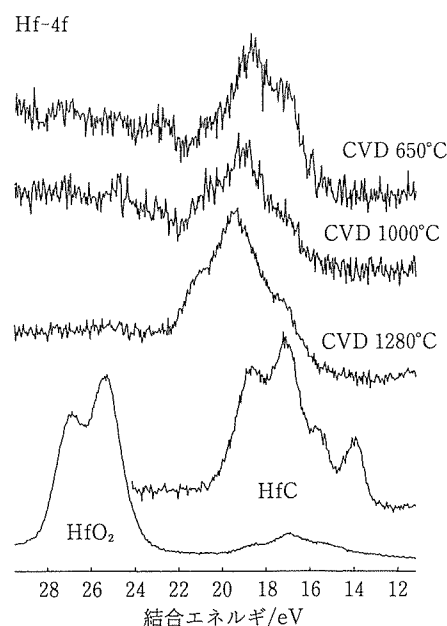


図 8 CVD 被覆粉末の XPS 分析

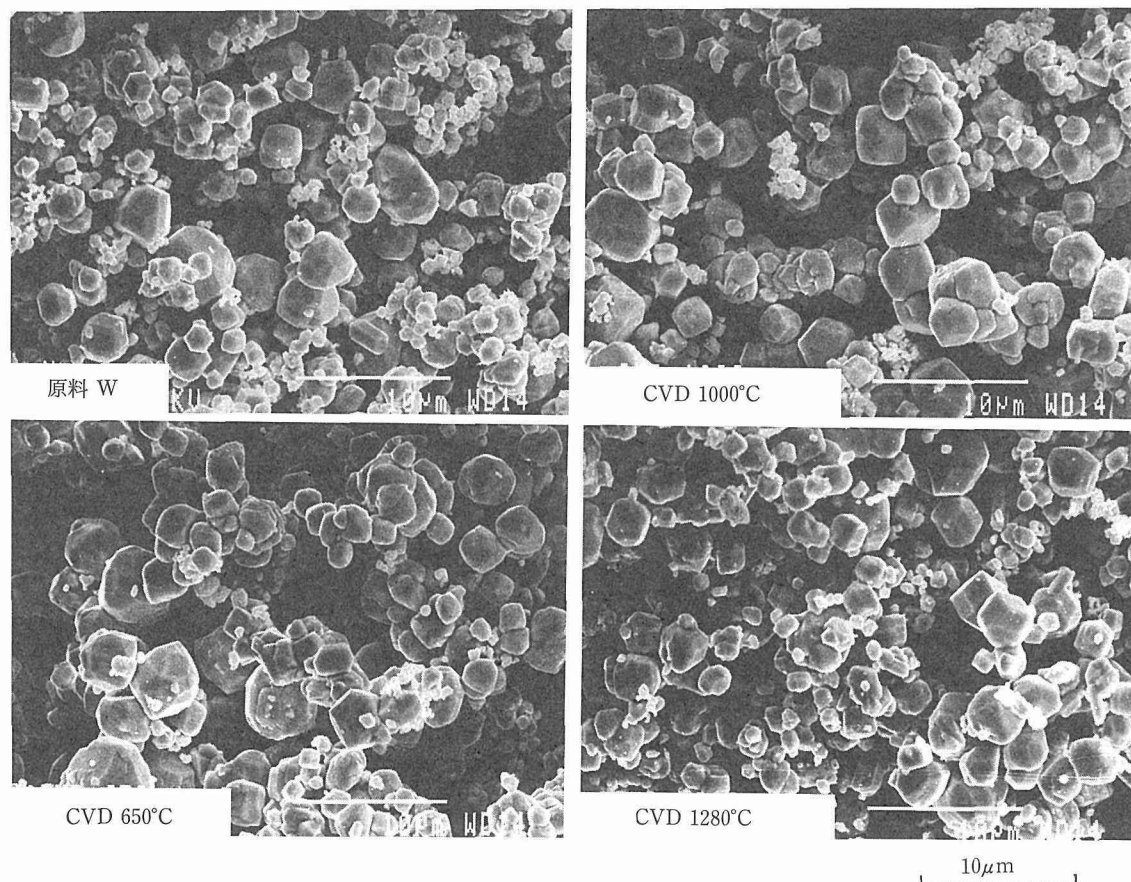


図7 原料 W 粉末と CVD 被覆粉末の SEM 観察結果

表1 粉末の処理と安息角の変化

	1回目	2回目	3回目	4回目	5回目
Ar 酸化粉末	56.3°	59.3°	57.6°	54.5°	55.6°
1100°C加熱粉末	75.2	74.6	72.9	75.0	70.0
低温 CVD 粉末	78.9	76.8	74.9	75.9	
高温 CVD 粉末	76.9	75.8	76.5	76.8	

## 2.4 粉末の流動性の評価

W 粉末の HfC 被覆については前項の方法で一応解決されたが、同じ方法が他の物質系にも適用できるとは限らない。粉末の凝集は全ての金属粉末に共通する問題と考えられ、このプロセスを他の物質系に拡張するためには、粉末の流動特性を評価する技術が不可欠である。そこで本項では上記の低温並びに高温 CVD 粉末の他に Ar 酸化粉末(購入した W 粉末を室温の Ar 中で60min の流動層実験に供し、十分に酸化を進行させた粉末)と1100°C加熱粉末(W 粉末を1100°Cの Ar 中で15min 攪拌しながら加熱を行って、流動性を完全に消失させた粉末)を加えた4種類の粉末について、安息角、圧縮率ならびに比表面積の測定を試み、これらの測定値が粉末の流動特性を知る指標となり得るかどうかを調べた。

### 2.4.1 安息角

直径20mm 高さ40mmの真鍮円筒の上方約130mmの高さに35メッシュの篩いを設置し、真鍮円柱上に降り積もった試料粉末の堆積高さから安息角を求めた。各試料について5回ずつの測定を行った結果を表1に示す。

Ar 酸化粉末のみが55度前後の小さな安息角を示すのに対し、残り3種の粉末の安息角はすべて75度以上となっており、これから酸化物層(WO<sub>3</sub>)がすぐれた潤滑性能を有することがわかる。流動層の形成が可能なCVD粉末と不可能な1100°C加熱粉末との間に安息角の差が認められないが、これはHfCの潤滑性が清浄金属表面より勝るものの、WO<sub>3</sub>に比較しては相当に劣ることの反映と考えられる。高温CVD粉末とAr酸化粉末のデータは測定を繰り返しても安定して一定の値を示しており、これらの粉末表面が炭化物であれ酸

化物であれ安定した化合物に覆われていることがわかる。低温 CVD 粉末と1100°C加熱粉末の安息角は測定を繰り返すにしたがって減少するのが認められるが、これは大気中で測定を繰り返す間に粉末表面の酸化が進行するためと考えられる。

#### 2. 4. 2 圧縮率

アルミニウム製の円筒容器上方130mmの高さから篩いを通して試料粉末を堆積させ、堆積時の嵩密度(A)と100回のタッピングを行った後のタップ密度(P)から次式にしたがって圧縮率(C)を求めた(表2)。

$$C = 100(P - A) / P$$

流動層を形成しない1100°C加熱粉末の圧縮率が流動層を形成する他の3種の粉末に比べて小さく、この方法によって粉末の流動特性を判断できる可能性の高いことがわかる。飽和タップ密度はいずれの粉末についても大差なく、圧縮率に認められる特性の違いは主として堆積時の嵩密度の違いの反映であるとも言える。Ar酸化粉末とCVD粉末の圧縮率に差が認められないことから、圧縮率(または堆積時の嵩密度)は粉末表面が被覆されているかどうかによって大きく変化し、被覆物質の種類にはあまり依存しない可能性があると考えられる。

#### 2. 4. 3 比表面積

4種類の粉末についてBET法による比表面積の測定をそれぞれ3回づつ行った。その結果、Ar酸化粉末、低温CVD粉末、高温CVD粉末、1100°C加熱粉末について $0.128 \pm 0.008$ ,  $0.132 \pm 0.019$ ,  $0.144 \pm 0.010$ ,  $0.122 \pm 0.008 \text{ m}^2/\text{g}$ という値が得られた。同一試料に対する測定ごとのばらつきと試料間のばらつきとがほとんど同じであり、粉末の流動特性を比表面積に結びつけて判別することはできないと言える。

以上の結果を総合して考えると、粉末の流動特性を知るための指標として「圧縮率」が有効であると言える。「安息角」も有力な指標となる可能性があると考えられるが今回の試料に関しては流動特性と結びつけて何等かの傾向を認めることはできなかった。BET法による比表面積の測定、SEM観察、X線回折から粉末の特性を知る手掛かりは得られなかった。

## 2. 5 被覆量の評価

CVD被覆自体は困難な技術ではないが、被覆量の定量的評価は容易ではない。被覆量が少ないため被覆層の厚さを直接計測する信頼できる方法が無いことに加え、個々の粒子は形状、サイズともに一定していないという粉体試料に共通する問題がある。温度、時間などのプロセス上の条件が常に変化しないように操作を行うことは困難であり、なるべく簡便な評価方法を探る必要がある。時により異なる方法で求めた測定値を相互に比較する必要もありえよう。ここではHfC被覆量の異なる前述の低、中、高温CVD処理を行った3種類の粉末について、オージェ分光分析(AES)、電子線マイクロアナリシス(EPMA)、ICP発光分析、グロー放電質量分析による被覆量の評価を試みた。なお、図7のSEM写真に見るとおり、粉末の公称粒径は $3 \sim 5 \mu\text{m}$ であるが実際にはこれよりかなり小さなものが含まれており、平均値としては $3 \mu\text{m}$ 程度と考えられる。

### 2. 5. 1 オージェ分光分析(AES)

高温CVD粉末について比較的大きめの粒子を選び、その表面をArでスパッタしながら測定した。

スパッタエリア： $2 \times 2 \text{ mm}$

スパッタ速度： $\text{SiO}_2$ 換算 $1.25 \text{ nm/s}$

測定電子線： $10 \text{ kV} - 5 \text{ nA}$

ビーム径： $0.4 \mu\text{m} \phi$

測定結果を図9に示す。測定は $0.1 \text{ s}$ のスパッタとAES測定を繰り返し、各元素のカウント数を積分時間に対してプロットした。図では横軸を $\text{SiO}_2$ 換算の深さに書き換えてある。HfCと $\text{SiO}_2$ のスパッタ速度がほぼ等しいと仮定すると、図からHfCの被膜厚さは約 $8 \text{ nm}$ と考えられる。異なる2個の粒子に対して行った測定結果は有効数字1桁でほぼ等しかった。これからW粉末の直径を $3 \mu\text{m}$ 、HfC被覆が全ての粒子に対して均一に等しく行われていると仮定して計算すると、Wに対するHfCの量は $0.5 \text{ mass} \%$ となる。

### 2. 5. 2 電子線マイクロアナリシス(EPMA)

EPMAの空間分解能は試料系により変化するが $1 \mu\text{m}$ 程度であり定量分析を行うには試料にこの程度以上の均一性が要求される。深さ方向にも同様の均一性が要求され、ここで取扱う粉末表面に薄く被覆した試料の場合、被覆層の組成、厚さ双方のデータが複雑に絡みあって検出されるので、そのままでは分析できない。そこでCVD被覆試料をア

表2 粉末の処理とタップ密度

	堆積時の嵩密度(A)	飽和タップ密度(P)	圧縮率(C)
Ar酸化粉末	$3.3 \text{ g/cm}^3$	$5.4 \text{ g/cm}^3$	38.9%
1100°C加熱粉末	4.3	5.9	27.1
低温CVD粉末	3.3	5.6	41.2
高温CVD粉末	2.7	4.6	41.6

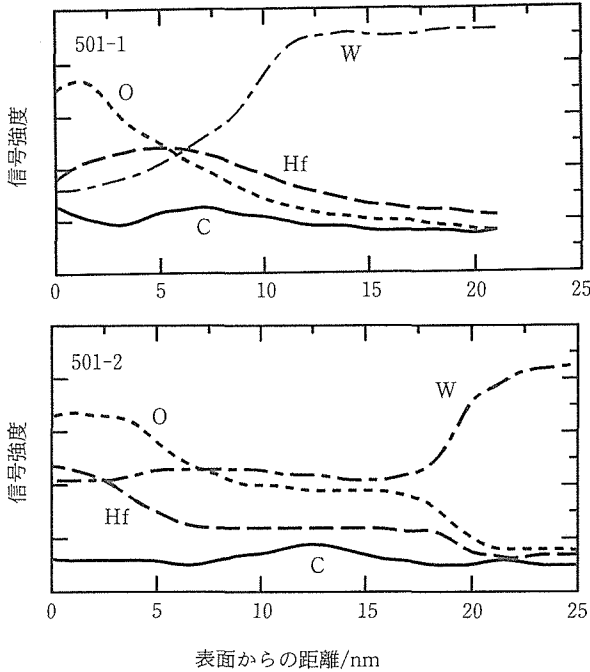


図9 CVD被覆粉末のAES分析

ーク溶解し、それぞれの試料について各10点の測定点を選んで測定を行い、平均のHf含有量を求めた。各試料のHf含有量は低温CVD:0.08%、中温CVD:0.10%、高温CVD:0.40%であった。これからAESの場合と逆の計算によってHfCの被覆厚さを計算するとそれぞれ1.4, 1.8, 7.0 nmとなる。

2.5.3 ICP発光分析

ICP発光分析では試料をまず酸で溶解し、得られた液状の検体に対して測定を行う。測定の結果いずれの試料からもHfはまったく検出されなかった。もともと試料に含まれるHfが微量であることから検体に含まれるWイオンからのノイズの可能性を考え、イオン交換法により検体からWイオンを除去して再計測を行ってもHfは0.005mass%と、原料W粉末に含まれるのと同程度の量しか検出されなかった。最初の酸溶解過程でHfCが溶け残り、しかもその量が

きわめて少ないため残渣の残留を見落したと考えられる。今回の場合のように金属成分を直接抽出できない試料に対してICP発光分析を適用するのは適当でないと考えられる。

2.5.4 グロー放電質量分析

グロー放電質量分析では棒状の検体が必要であり、粉末試料を直接扱えないので、1) Gaと混合して固める、2) アーク溶解してボタンから切出す、の2法を試みた。結果を表3に示す。Ga混合法、アーク溶解法いずれの方法によって得た値にも差はなく、EPMAの場合と同様にこれからHfCの被覆厚さを逆算すると低温、中温、高温CVD粉末それぞれについて1.1, 1.4, 6.2nmという値が得られる。

以上の結果を整理して各方法による分析結果をHfCの厚さに換算した比較を表4に示す。表に見るとおりICP分光分析を除く各データに差はなく、AESのスパッタ速度もSiO<sub>2</sub>で見積もって大きな間違いはないと言える。

4 結 言

W粉末のHfC被覆を直接の対象として流動層CVDプロセスの要素技術を検討し以下の結論を得た。

- 1) 微粉末の流動層を取扱う分散板としては孔径100~150 μmのセラミック製の球状焼結フィルターが適当である。フォームフィルターは目詰りが激しく分散板としては使用できない。
- 2) 粒径3~5 μmのW粉末を使用する場合、粉末装填量10g/cm<sup>2</sup>前後、Arガス流速0.2~0.5m/sのとき流動層が安定して形成される。試料粉末の飛散を防止するために反応塔に石英ガラス製の漏斗状の上部装置を設置し粉末の回収率を81%まで向上させることができた。
- 3) W粉末は室温で容易に流動するが、800°C以上の高温では表面の酸化物が昇華して清浄な金属表面が露出するため流動しなくなる。対策として低温CVDによる粉末表面の予備被覆処理、流動層の強制攪拌などが有効であった。
- 4) 粉末の流動特性を評価する手段としては圧縮率が有効である。安息角では弱い流動性を示すHfC被覆粉末と流動性を示さない清浄粉末とを区別することができなかった。

表3 グロー放電質量分析

	Ga混合法	アーク溶解法
低温CVD粉末	—	0.06mass%(1.06nm)
中温CVD粉末	—	0.08 (1.41)
高温CVD粉末	0.36mass%(6.33nm)	0.35 (6.15)

表4 各種の分析方法による被覆層厚さの見積値の比較

	AES	EPMA	ICP分光分析	グロー放電質量分析
低温CVD粉末	—	1.4nm	0.09nm	1.1nm
中温CVD粉末	—	1.8	0.09	1.4
高温CVD粉末	8.0nm	7.0	0.09	6.2

SEM 観察, X 線回折, 比表面積の測定によっては流動性はおろか被覆層の有る無しを判別することもできなかった。  
5) HfC の被覆量を AES, EPMA, グロー放電質量分析法で測定し, いずれの方法によってもほぼ等しい値の得られることを確認した。ICP 発光分析では測定試料の作製方法に障害があり, 被覆量の測定を行うことはできなかった。

#### 参 考 文 献

- 1) Lackey, W. J., Pechin, W. H. and Sease, J. D. : Ceramic Bulletin, 54(1975), 718.
  - 2) Minato, K. and Fukuda, K. : J. Nuclear Materials, 149(1987), 233.
  - 3) Kaplan, R. B. : Proceedings of Third International Conference on CVD, American Nuclear Society, (1978), 176.
- 1) Lackey, W. J., Pechin, W. H. and Sease, J. D. : Ceramic

# 革新的材料開発支援のための材料設計法の確立に関する基礎的研究

基盤研究

材料設計研究部

山崎道夫\*<sup>1</sup>, 山縣敏博, 大野勝美\*<sup>2</sup>, 原田広史,  
小野寺秀博, 冨塚 功\*<sup>3</sup>, 星本健一, 中沢静夫,  
小泉 裕, 横川忠晴, 村上秀之, 宮崎昭光\*<sup>3</sup>,  
辻本得蔵\*<sup>4</sup>, 田中千秋, 阿部太一

基礎物性研究部

榎本正人\*<sup>4</sup>

平成元年度～平成 5 年度

## 要 約

革新的な材料の創出のために、材料基礎理論と計算機科学に基づいた高度材料設計技術の開発が要求されている。

本研究では、Ni 基超合金、Ti 基超塑性合金において蓄積された材料設計に関する知見を踏まえ、材料基礎理論の中から多変量解析手法、熱力学的手法、統計力学的手法、非平衡熱力学的手法を取上げ、それぞれの手法に適した材料、Ni 基超合金、Ti 基合金、C/C 複合材料等を選択して、材料別に組織・構造予測及び特性予測サブシステムの開発を、両サブシステムを統合した材料設計高度エキスパートシステムの開発は完成度の最も進んでいる Ni 基単結晶合金設計プログラムを用いて行った。

(1) Ni 基超合金；①新合金設計プログラムを用いた低比重高強度単結晶合金の開発、②格子定数ミスフィットの精密測定用に平行法高温 X 線回折装置の開発と室温から高温までミスフィットの精密計測解析技術の確立、③クラスター変分法による相平衡計算手法の確立、④アトムプローブによる原子レベルの分析技術の確立等を行った。

(2) Ti 基合金；①酸素の効果を取り入れた  $\alpha + \beta$  型 Ti 合金の熱力学計算手法の確立、②副格子モデルを用いた  $\alpha + \alpha_2$  型耐熱合金の熱力学計算手法の確立と、クリープ特性の優れた合金の開発、③ HCP 構造  $\alpha + \alpha_2$  型合金の相平衡計算用に、4 面体及び三角形クラスター-からなるクラスター変分法の確立等を行った。この結果、Ni 基超合金、Ti 基耐熱合金において原子レベルでの設計が可能になった。

(3) C/C 複合材料；①クリープ試験法の確立、②酸化による損耗に及ぼす雰囲気の影響を調べ、酸化減量の予測式を作成、③複合材料の酸化損耗に及ぼす構成材料の影響を調べ、初期の酸化はマトリックス部で進行するが、酸化速度は炭素繊維に支配されることを明らかにした。

(4) 高度材料設計エキスパートシステムに関しては；Ni 基超合金プログラムを用いて、新しいデータが追加されると組織、特性予測モデルを自動的に改良、更新して設計プログラムに組み込むことができる学習機能を有する知能化システムを作成した。

## 1 緒 言

Ni 基超合金、 $\alpha + \beta$  型チタン合金について、多変量解析手法、熱力学の計算手法を用いて合金の組成からそのミクロ組織と高温特性を予測するコンピュータプログラムを開発<sup>1)2)</sup>するとともに、これを用いて既存合金を上回る優れた特性を示す多数の合金を開発してきた。蓄積された材料設計に関する知見を踏まえ、本研究では原子・分子レベルの

材料設計基礎理論、数理統計力学等を援用しつつ物質の構造・組織と材料特性を予測する技術を開発し、さらに人工知能等のコンピュータサイエンスを最大限に取入れた材料設計法を確立することを目的とした。

そのために、(1)組成と製造プロセスから材料の組織・構造を予測するサブシステム、(2)組織・構造から材料のマルチ特性を予測するサブシステムの開発、(3)上記サブシステムを統合して要求特性を満たす組織・構造を与える組成・製造プロセスを予測するするとともにその逆の組成と製造プロセスからその材料の特性を推測することができる材料設計高度エキスパートシステム (図 1) の開発に関する研

\*<sup>1</sup>現在：西東京科学大学、\*<sup>2</sup>現在：セイコー電子工業、\*<sup>3</sup>現在：機能特性研究部、\*<sup>4</sup>現在：茨城大学

究を行った。現時点ではすべての材料に共通する材料設計システムの確立を目指すことは不可能であるため、材料基礎理論の中から多変量解析手法、クラスター変分法、熱力学的手法、非平衡熱力学的手法等を取上げ、それぞれの手法に適した材料、Ni 基超耐熱単結晶合金、Ti 基合金、C/C 複合材料を選択して(1)、(2)の研究を行い、(3)に関しては、完成度の最も進んでいる Ni 基単結晶合金設計プログラムを用いて行った。

## 2 Ni 基合金

新合金設計プログラムを用いた低比重合金の開発、1273 K 以上のクリープ破断強度予測精度を上げることを目的とした平行法高温 X 線回折装置の開発とこれを用いた格子定数ミスフィット ( $\delta$ ) の精密測定技術の確立、クラスター変分法 (CVM) による原子レベルの相平衡計算手法の確立、アトムプローブによる原子レベルの分析解析技術の確立と CVM 法の検証、データを追加するに従い予測精度を向上させる合金設計知能化システムの開発等の研究を行った。

### 2.1 合金開発

単結晶合金のクリープ破断寿命予測プログラムを含む新合金設計プログラムの探索型プログラムを用いて、低比重高強度合金を探索 (表 1) し、出力された合金の単結晶を作製後、特性を評価した。開発合金の実測破断寿命は、設計値よりやや短いが実用及び開発中の既存合金に比べても長寿命かつ低比重側に位置していた (図 2)。本合金設計プログラムは、Ni 基超合金の性能を最大限に引き出すのに極めて有効であることが明らかになった。

### 2.2 格子定数ミスフィットの精密測定

単結晶合金のクリープ破断強度は、1273K 以上の高温においてはミスフィット  $\delta$  の大きさに強く依存し、その値が

負である合金ほど高強度を示す。高温のクリープ強度を高精度で予測するためには、室温から高温までの  $\delta$  の値を知ることが必要であるが、 $\delta$  の大きさが 1% 以下と非常に小さく従来の集中法 X 線光学系では十分な精度の測定が困難であった。そのために、X 線の強度を低下させずに小さい分散角が得られるソーラースリットを Ge を用いた (1, -1) 配置 (111) 面チャンネルカット 2 結晶モノクロメータに組み込み、 $K_{\alpha 1}$  単色平行法高温 X 線回折装置を開発した (図 3)。これにより、相のピークが集中法に比べ明瞭で、ピーク分離が容易になった (図 4)。その結果、ミスフィットを室温から 1473K の範囲で 0.01% 以下の誤差で測定することが可能になった。また、ミスフィットが高温で負に大きな合金

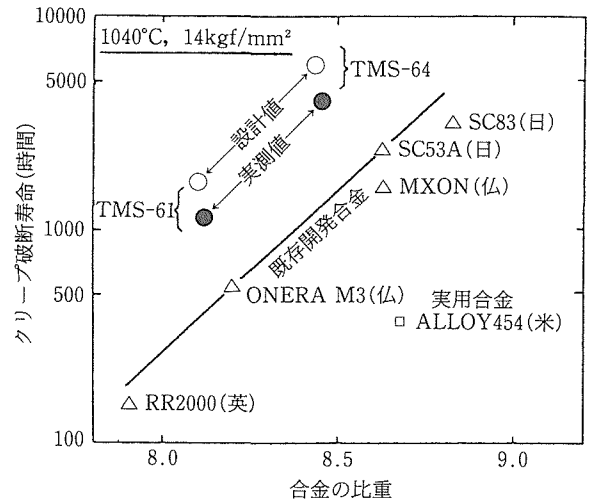


図 2 新合金設計プログラムの探索型プログラムを用いて開発した低比重単結晶合金 (TMS-61, 64) のクリープ強度と既存合金、実用合金の強度の比較

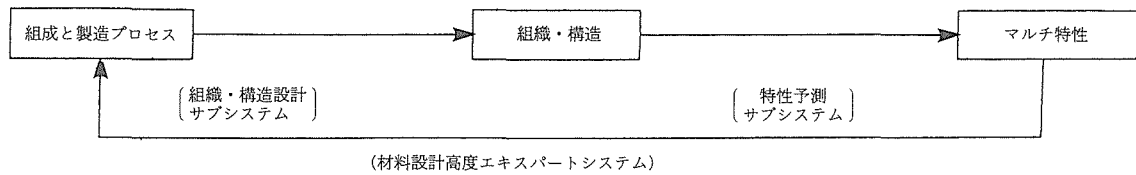


図 1 高度材料設計システム

表 1 低比重 Ni 基単結晶合金の設計条件

設計条件	1	2	3	4
Cr 濃度	≥ 7at %	≥ 7at %	≥ 7at %	≥ 7at %
λ'量	60at %	60at %	60at %	60at %
熱処理温度幅	≥ 40C	≥ 40C	≥ 40C	≥ 40C
固溶指数	≤ 1.1	≤ 0.9	≤ 1.1	≤ 1.1
格子定数ミスフィット	≥ -0.2%	≥ -0.2%	≥ -0.2%	≥ -0.2%
比重	≤ 8.1	≤ 8.1	≤ 8.6	≤ 8.6

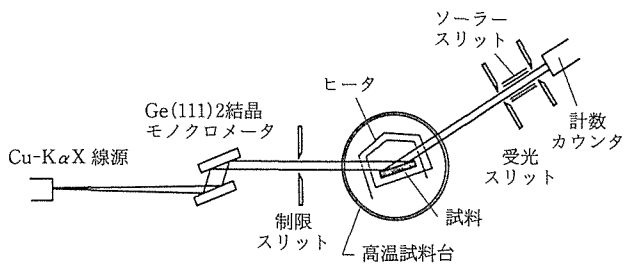


図3 開発した平行法高温 X 線回折装置の光学系

ほど高温クープ破断寿命が長いことを実験的に実証した(図5)。

### 2.3 クラスタ変分法

原子間相互作用にレナード・ジョーンズ (L-J) ポテンシャルを使用し実際の原子配置の計算が可能なクラスタ変分法<sup>3)</sup>(CVM)を、3元系以上の Ni-Al 系合金に適用し、多元系 Ni 基超合金の原子配置を原子レベルで計算できる相平衡計算手法を確立した。

#### 2.3.1 計算方法

第1近接原子間相互作用のみを考慮し、四面体クラスタ(図6)近似を用いて計算を行った。四面体近似による $\gamma$ 相と $\gamma'$ 規則相の自由エネルギーの表現式、ラグランジュの未定数法による自由エネルギーの極小化、及び自然逐次近似法による平衡原子配置の計算などについては、すでに多くの報告がある<sup>4,5)</sup>。本研究では、最初に多元系超合金のバルク組成を通る平衡共役線(tie-line)を求めるために、成分元素の種類と数、合金のバルク組成( $X_i^{bulk}$ )及び計算を実行する温度(T)と圧力(P)を指定する。次に各成分元素の化学ポテンシャル( $\mu_i$ )の初期値を適当に決めて、 $\gamma$ 相の平衡原子配置とグランドポテンシャル( $\Omega_{L12}$ )を計算する。次に、同じ T, P,  $\mu_i$ の下で $\gamma$ 相の平衡原子配置と( $\Omega_{A1}$ )を計算する(ステップ2)。初期値として適当な $\mu_i$ の値は、合金元素の種類によってほぼ決まっており、成分の数が増えてもあまり変化しない。平衡原子配置に対応する $\Omega_{L12}$ と $\Omega_{A1}$ の値

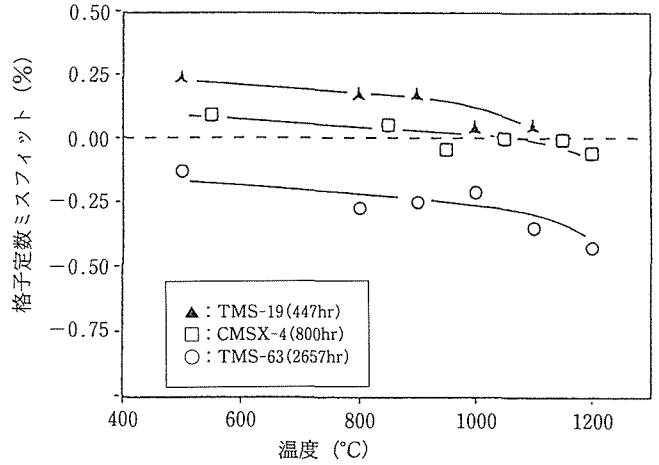


図5 格子定数ミスフィットの温度依存性と各合金のクリープ破断寿命

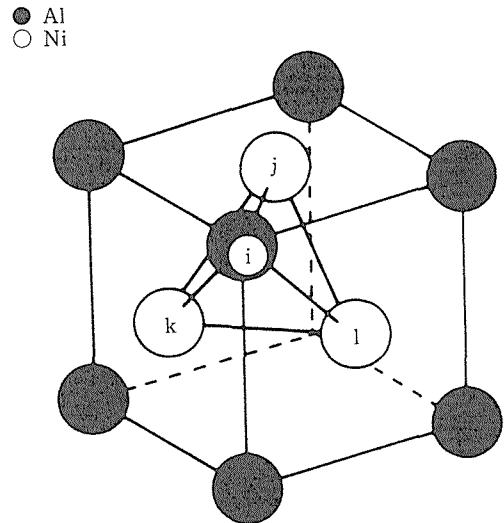


図6 計算に用いた fcc 構造の四面体クラスタ (i, j, k, l の4原子対で構成されている)

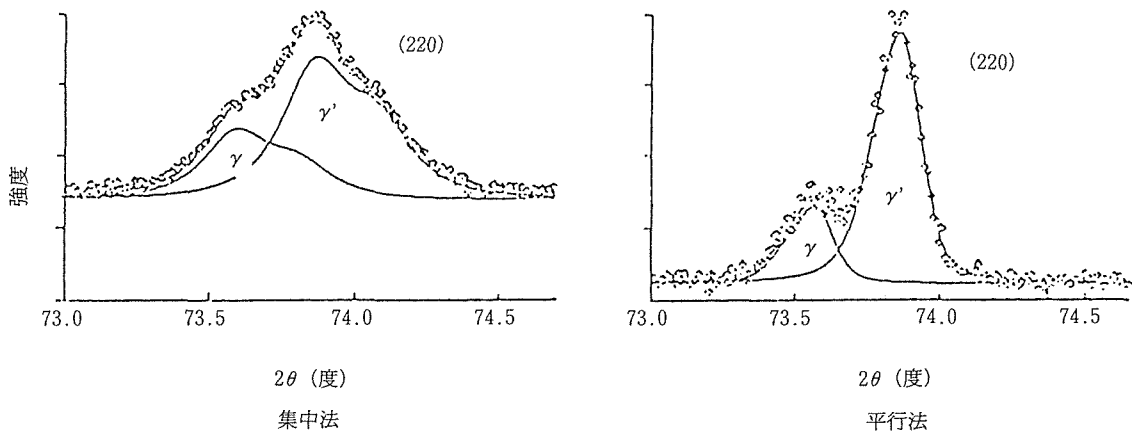


図4 900°Cにおける TMS-63合金の回折パターンピーク分離の比較

を比べ、両者がほとんど等しくなるまで化学ポテンシャルを変化させて、ステップ1と2を繰り返す。このとき  $\mu_1(\text{Ni})$  もしくは  $\mu_2(\text{Al})$  の値を考えるだけで、ほとんどの場合  $\Omega_{\text{L12}}$  と  $\Omega_{\text{A1}}$  の値は十分近くなる。これによって  $\mu_i (i=3, 4 \dots)$  の初期値に対する共役線が得られる(ステップ3)。得られた共役線の両端の組成を  $X_i^{\gamma}$  及び  $X_i^{\gamma'}$  とすると、すべての合金元素について勾配  $m_i = (X_i^{\gamma'} - X_i^{\gamma}) / (X_2^{\gamma'} - X_2^{\gamma})$  と  $m_i' = (X_i^{\gamma'} - X_i^{\text{blk}}) / (X_2^{\gamma'} - X_2^{\text{blk}})$  を計算する。そして、 $m_i - m_i'$  の符号に応じて、 $\mu_i$  をわずかずつ増減し、最終的に  $m_i$  と  $m_i'$  がほぼ一致するようにする(ステップ4)。このようにして得られた共役線はバルク組成を通過しており、この共役線から合金の  $\gamma$  と  $\gamma'$  の平衡組成と量比、格子定数などが求められる。表2に計算に用いたL-Jポテンシャルパラメータの値を示す。13種類の多結晶、単結晶合金を用いて計算を行い計算値と実験値とを比較した。

2.3.2  $\gamma$  と  $\gamma'$  組成の比較

これまでの研究によると、Ni-Al-X合金ではCoとCrは $\gamma$ に多く入るが、Al, Ti, Nb及びTaは $\gamma'$ に入る傾向が強く、MoとWは添加量が少ないと $\gamma'$ に多く入るが添加量が増すと $\gamma$ に濃縮されるようになることが知られている。単結晶合金CMSX-2についての計算結果とアトムプローブによる測定値との比較を図7に示す。 $\gamma$ と $\gamma'$ の組成、すなわち合金元素の分配比については計算と実験が良い一致を示している。元素別に見ると、Co, Crは $\gamma$ に、TiとTaは $\gamma'$ に濃縮され、MoとWは $\gamma$ に多く分配されている。

2.3.3 合金元素の $\gamma'$ 中の副格子占有率

$\gamma'$ 中の合金元素の副格子占有率は、 $\gamma/\gamma'$ 間の分配比や $\gamma'$ 相の安定性などと密接な関係があると考えられるので、2合金について、計算値とアトムプローブによる測定値とを比較した。一例を図8に示す。実験と計算値との間に共通したずれが認められた、1) Alサイトに入っているNi原

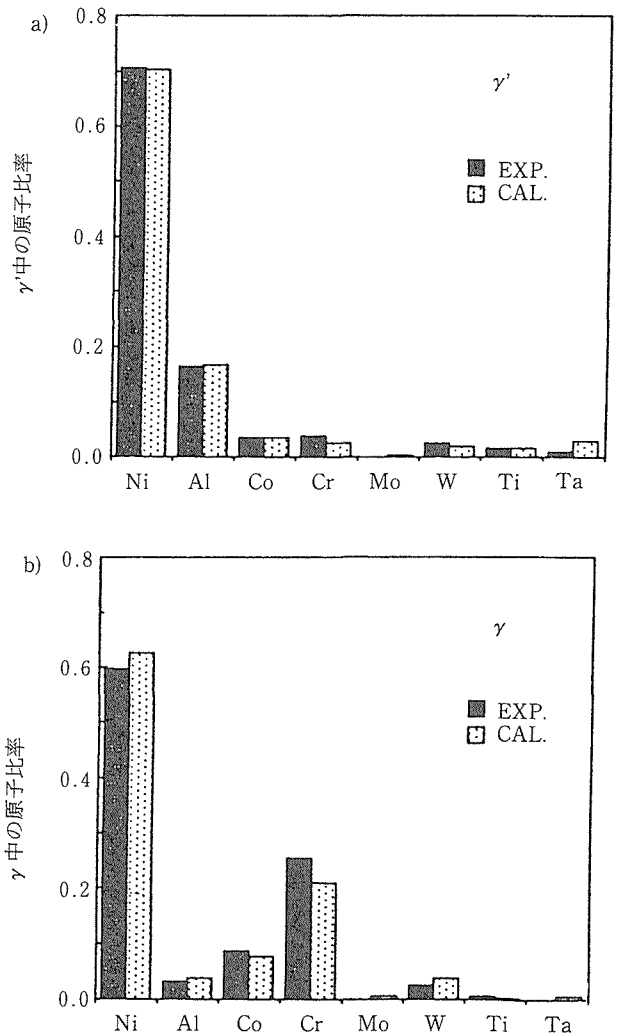


図7 850°CにおけるCMSX-2合金の $\gamma$ 相と $\gamma'$ 相の組成の計算値と測定値の比較

表2 計算に用いたレナードジョーンズポテンシャル

$$e_{ij} = e^0_{ij} \{ (r_{ij}/r)^8 - m_{ij}/n_{ij} (r_{ij}/r)^4 \} a e^0_{ij} / e^0_{11} \text{ and } \\ \text{b) } r_{ij}/r_{11}, \text{ where } Ne_{11}^0 = 17.13 \text{ kcal/mol (N: Avogadro number) and } r_{11} = 2.91 \text{ \AA}.$$

	Ni	Al	Ti	Cr	Co	Nb	Mo	Ta	W	
a)	1.000	0.990	1.384	0.982	1.002	1.488	1.275	1.543	1.560	Ni
		0.800	0.909	0.760	0.910	1.298	1.035	1.262	1.238	Al
			1.095	1.089	1.248	1.374	1.336	1.095	1.549	Ti
b) Ni	1.000			0.900	0.968	1.490	1.200	0.900	1.459	Cr
Al	1.053	1.149			0.998	1.805	1.365	1.600	1.509	Co
Ti	1.035	1.122	1.174			1.656	1.685	1.664	1.990	Nb
Cr	1.018	1.073	1.080	1.032			1.556	1.787	1.791	Mo
Co	1.017	1.031	1.037	1.014	1.006			1.797	1.901	Ta
Nb	1.038	1.171	1.169	1.075	1.063	1.181			1.960	W
Mo	1.028	1.147	1.156	1.070	1.062	1.157	1.095			
Ta	1.049	1.165	1.186	1.073	1.074	1.187	1.137	1.180		
W	1.029	1.150	1.151	1.041	1.030	1.155	1.126	1.155	1.132	

子が多い、2) Al と置換する傾向が強い Mo, Ti, Ta が Ni サイトでも観察される。合金元素の中には置換の優先順位があり、Al 副格子が一杯になれば優先順位の低い元素は Ni 副格子に押し出される現象が起こっていることを示している。今後、測定技術と計算手法の改良により、より精度の高い解析が必要である。

2. 3. 4  $\gamma'$  の量比

$\gamma'$  量を正確に表示するためには、Al と  $\gamma'$  形成元素の和で表すのではなく、各元素の  $\gamma'$  相安定性を考慮することが必要であることが明らかとなった。

2. 3. 5 格子定数ミスフィット

各種の合金について計算し、実験値と比較した。ミスフィットを支配する要因としては、合金元素の  $\gamma/\gamma'$  間の分配比と原子半径が考えられる。ミスフィットが+側で最大の合金では、Al が多く Cr が少ない、-側で最大の合金では、Mo と W 添加量の和が約4.0%、Cr 量は10.3%であった。

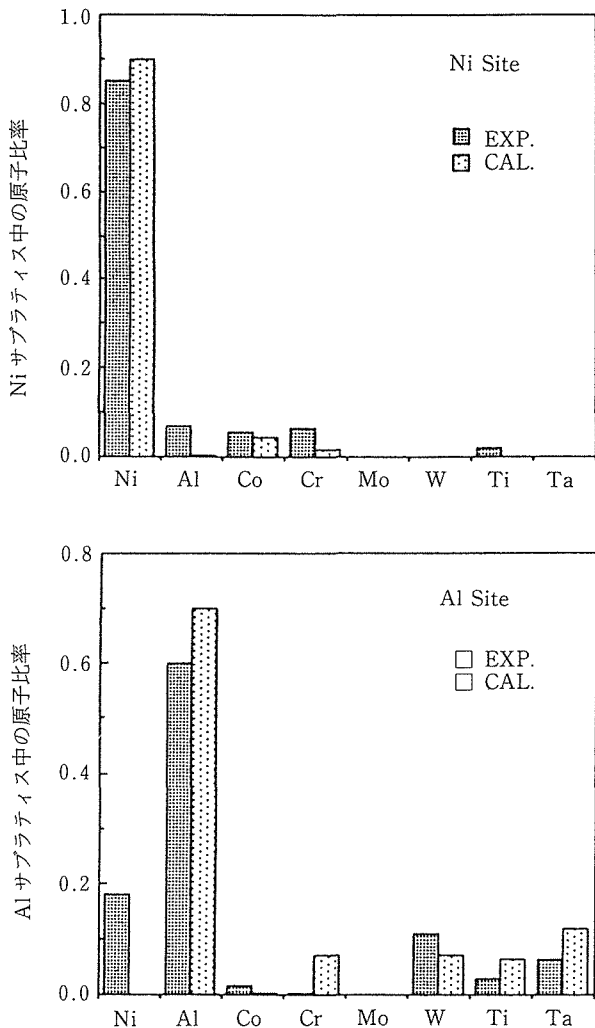


図8 CMSX-2合金のNi及びAlサブラティス中の合金元素濃度の計算値と測定値の比較

CVM による計算結果と一致していた。

2体のレナード・ジョーンズ原子間ポテンシャルを用いた四面体近似のクラスター変分法を用いて、多元系 Ni 基金金の組織予測プログラムを作成した。このプログラムにより原子レベルの相平衡計算が可能になった。

2. 4 アトムプローブ(APFIM)による原子配置位置

Ni 基超合金のクリープ強度と強い相関のある組成・組織因子を、原子レベルで解析して設計精度を高める事を目的として、新技術事業団の日英共同研究プロジェクト“新素材の原子配列設計制御プロジェクト”の金属材料グループに参加して、ケンブリッジ大学で実施した。

単結晶合金 TMS-63, CMSX4を用いて個々の原子の配置位置をリフレクトロンを用いたエネルギー補償型の飛行時間型質量分析器を用いて分析した。合金中の  $\gamma$  と  $\gamma'$  相のマススペクトラムは、すべてのイオンのピークが明確に分離されており(図9)、正確な成分分析が可能である事が明らかになった。 $\gamma$  と  $\gamma'$  相の組成分析を行い CVM による計算結果を検証した。各合金元素の分配挙動は CVM の計算結果と良い一致を示した。また、 $\gamma'$  相中の合金元素の置換挙動についても解析を行い、Ti と Cr を除き CVM による予測と良い一致を示すことを明らかにした(図10)。

2. 5 エキスパートシステム

合金設計プログラムを用いて、データが追加され、データファイルが更新されたときに、自動的に組織予測式、強度特性予測式を改良・更新して、得られた新予測式を元の合金設計プログラムに組み込むプログラムを構築するとともに、データを追加・更新するに従い予測式を洗練して予測精度を向上させる学習機能を有するプログラムを開発して合金設計プログラムに組み込み、合金設計知能化システ

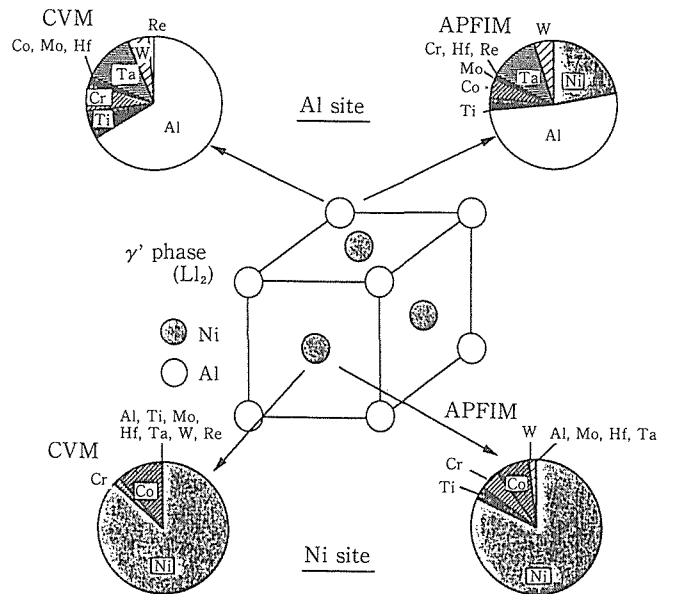


図10 CMSX-4合金の $\gamma'$ 中の原子配列のCVM法による計算値とAPFIMによる測定値の比較

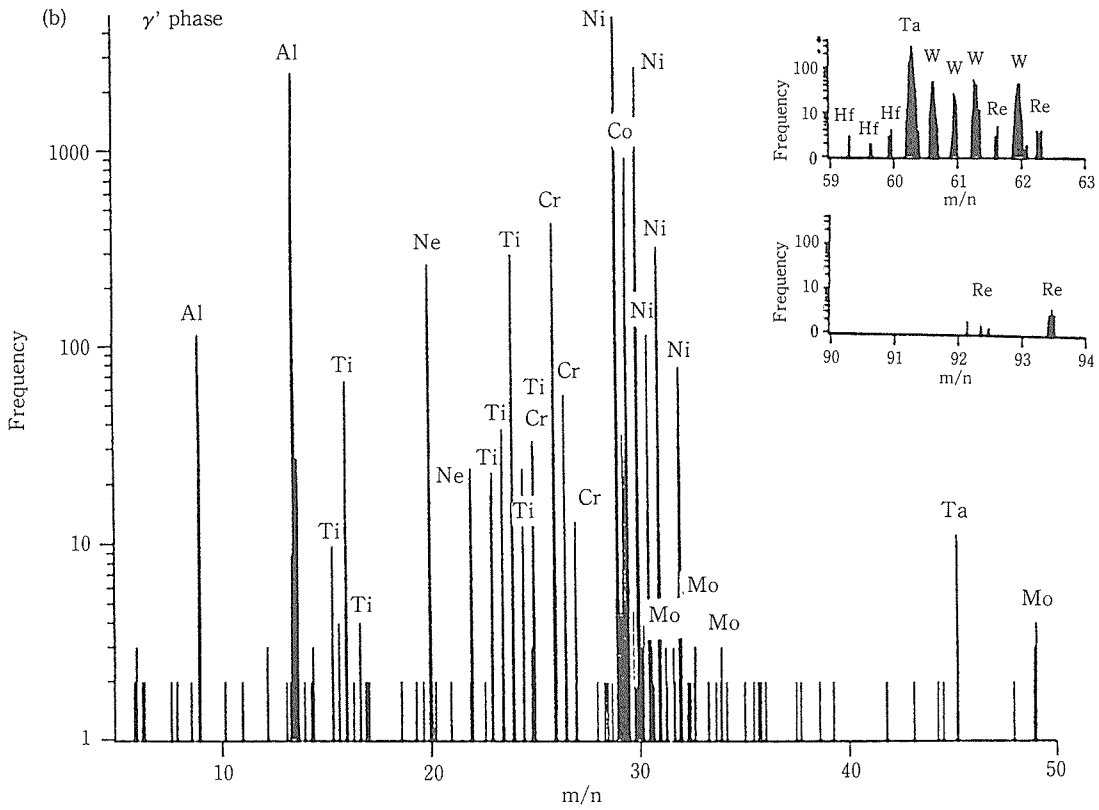


図9 アトムプローブ(APFIM)によるCMSX-4合金の $\gamma$ と $\gamma'$ 相のマスマスペクトラム

ムを構築した。予測式の最適化には古典統計学による検定・推定理論ではなく、新しい情報理論に基づくAIC規準<sup>6)</sup>(赤池情報規準)を用いて予測式作成時の客観性を高めた。システムの概要を図11に示す。従来の合金設計プログラムで用いた34合金のデータと、知能化システムを用いて、 $\gamma'$ 面の方程式、分配比、破断寿命予測式等を更新した。すべてにおいて、AIC規準を用いた知能化システムで高い予測精度が得られた。更新された破断寿命予測式を用いて34合金の破断寿命を計算し、実測値と比較した(図12)。従来法では予測値が実験値と大きくずれていたデータも、知能化システムでは残差が小さく予測精度が大きく改善されていることが明らかになった。

2.6 小 括

格子定数ミスフィットの精密測定技術の確立、アトムプローブによる原子レベルの分析技術の確立、CVMによる原子レベルの相平衡計算法の確立等により材料設計を原子レベルで行うことが可能になった。また、合金設計知能化システムの開発により合金設計法は第3世代の時代に入った。

3 Ti 基合金

酸素の効果を取り入れた $\alpha + \beta$ 型合金の熱力学計算手法の確立、副格子モデルを用いた $\alpha + \alpha_2$ 型耐Ti合金の相平衡計算精度の向上と、これを用いた新合金の開発、クラスター変分法によるHCP構造材料相平衡計算手法の確立、等に

ついて研究を行った。

3.1 酸素を考慮した熱力学計算手法

酸素はTi合金の機械的性質に大きく影響する重要な元素であるが、酸素を取入れた熱力学計算手法の報告はない。

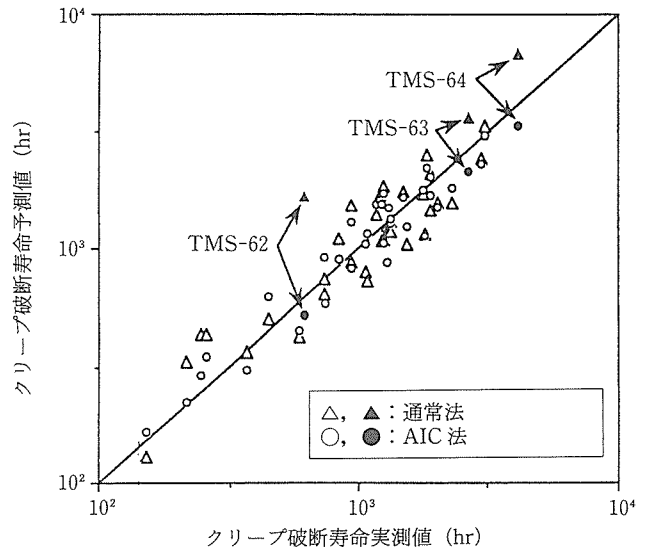


図12 1040°C-14kgf/mm<sup>2</sup>における単結晶合金のクリープ破断寿命の実測値と通常法及び知能化システムによる予測値の比較

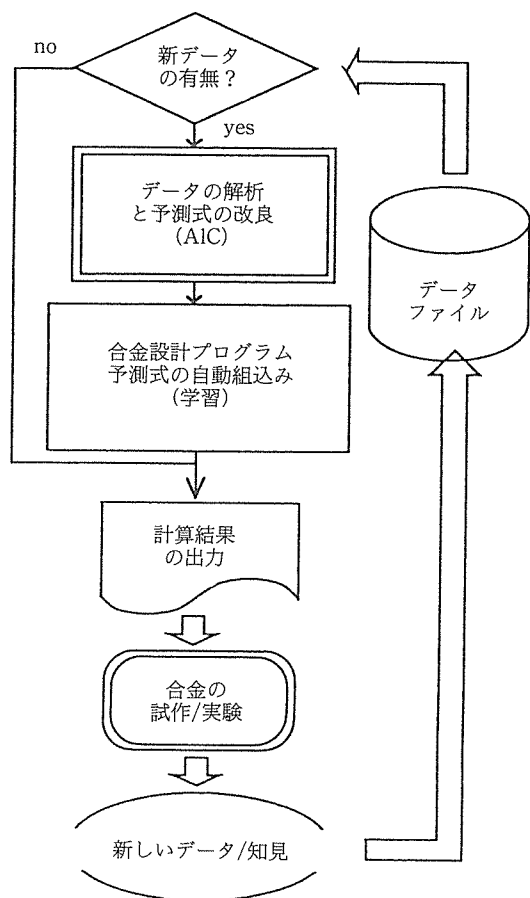


図11 開発したNi基超耐熱合金設計知能化システム

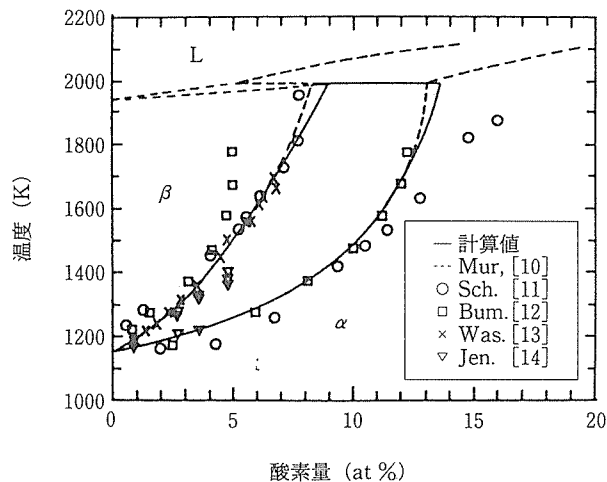


図13 Ti-O系合金の $\alpha/\beta$ 相境界の計算値と実測値の比較

表3 Ti合金GT11~GT17の6合金中の1173Kにおける $\alpha$ 相の体積率の実測値と計算値(A法;酸素を含まない, B法:酸素を含む)の比較。

合金	$V_{\alpha}$		
	測定値	計算値	
		A	B
GT-11	0.33	0.31	0.35
GT-12	0.41	0.34	0.37
GT-13	0.29	0.25	0.27
GT-14	0.31	0.28	0.32
GT-15	0.37	0.35	0.37
GT-16	0.25	0.31	0.33
GT-17	0.36	0.33	0.35

表4  $\alpha-\alpha_2$ 型Ti合金の0.1及び0.2%クリープ伸びに達する時間に及ぼす $\alpha_2$ 量, dDE<sup>a</sup>の影響(823K/274.4MPa)

合金	クリープ歪みに至る時間(時間)		$V_{\alpha_2}$	dDE <sup>a</sup>
	0.1%	0.2%		
	GT-78	2.2		
GT-79	7.5	17.5	0.137	1.840
GT-80	5.7	8.5	0.134	1.677
GT-81	19.5	43.5	0.223	1.766
GT-82	89.5	280.0	0.321	1.747
GT-83	1260.0	>2054.0	0.436	1.810
GT-84	75.0	1879.0	0.507	1.926
GT-85	24.0	75.0	0.226	2.012
GT-86	4.0	28.0	0.078	1.665
GT-87	4.5	8.5	0.120	1.729

そこで, Sundman と Ågren<sup>7)</sup>の副格子モデルを用いて報告されている Ti-O 及び Zr-O 二元系状態図から熱力学パラメータを決定し  $\alpha-\beta$  相平衡計算を行った。計算値と測定値は極めて良く一致した(図13)。また, 酸素を平衡計算に取り入れるることにより, 各合金の  $\alpha$  相の体積率 (1173K) は増加し, 実測値と良い一致が見られた (表3)。

### 3.2 熱力学計算手法による $\alpha+\alpha_2$ 型耐熱合金の設計

$\alpha_2$ 相 (Ti<sub>3</sub>Al) は延性を低下させる有害相として知られているが, 脆化の程度はその析出量に依存するため, 析出量の制御により  $\alpha_2$ 相を強化相として利用する事が可能となる。その為  $\alpha_2$ 相の最適析出量を明らかにすることを目的に, Ti-Al-Sn-Zr 系合金の  $\alpha-\alpha_2$ 相平衡計算を副格子モデルを用いて行い,  $\alpha_2$ 相の析出量と  $\alpha$ 相の固溶強化度(dDE)の異なる10種類の合金を設計し,  $\alpha+\alpha_2$ 相域で時効処理を行った後クリープ試験を行った。 $\alpha_2$ 相の析出は, 設計  $\alpha_2$ 量の多い合金 ( $V_{\alpha_2}$ : 0.32~0.51)でのみ観察され, それに伴いクリープ強度が大幅に向上した(表4)。dDE とクリープ強度との間には相関は認められなかった。 $\alpha_2$ 相は, クリープ強度の向上にきわめて有効で, その最適析出量は873Kで10~20vol%程度であることを明らかにした。上記の結果をもとに, 実用合金の高強度化元素 Nb を添加した Ti-Al-Sn-Zr-Nb

系合金の  $\alpha$  相と  $\alpha_2$ 相の熱力学解析を Hillert と Staffansson の 2 副格子モデル<sup>8)</sup>を用いて行った。得られたパラメータを用いて  $\alpha-\alpha_2$ 相平衡計算を行い,  $\alpha_2$ 相量が823Kで10~20 vol%となるように設計し, クリープ強度向上用に Si を添

加した合金 (GT-88, 90, 91) に、既存合金 IMI834 (GT-89) 及び Nb, Si を含まない合金 (GT-79) を加えて特性評価を行った。評価した熱力学パラメータを用いることにより、Ti-Al-Nb 系合金の1173Kにおける等温断面状態図をよく再現することができた(図14)。NbとSiの添加により最小クリープ速度が低下減少しており、クリープ強度の高強度化にはNbとSiの添加が有効である、一次 $\alpha$ 相量の少ない合金 (GT89, 90) では $\beta$ 域溶体化処理よりも、 $\alpha+\beta$ 域溶体化処理で高いクリープ強度が得られることを明らかにした(表5)。

### 3.3 クラスタ変分法

クラスタ変分法 (CVM) は、原子間の相互作用に原子間ポテンシャルとしてL-Jポテンシャルを用いることにより、対称性の良いf.c.c系の規則構造であるL1<sub>2</sub>構造等に対して四面体近似で十分な計算精度で相平衡計算が行われている。しかし、実際のh.c.p.の合金系に適用した例はみられない。そこで、本研究ではh.c.p.構造に対して、軸比(c/a)の影響を取り込んだ形で、四面体近似によるCVMの定式化を行った。ついで、エンタルピー項の計算にはL-J原

子間ポテンシャルを使用することにより、このモデルをTi-Al系の $\alpha$ - $\alpha_2$ 相平衡の計算に適用した。

#### 3.3.1 DO<sub>19</sub>構造の配置エントロピー

h.c.p.構造の配置エントロピーを四面体近似によるCVMで記述する。Ti<sub>3</sub>Al規則構造(DO<sub>19</sub>)は図15のa, b, c, dで示す単純六方晶の4つの副格子から成る。図15の黒丸(副格子a)はAl原子を表し、白丸(副格子b, c, d)はTi原子を表す。以後、Al及びTiサイトをa及びbで表す。DO<sub>19</sub>構造の四面体近似における基本クラスターを図16に示す。最近接及び第2近接原子間距離、rs及びrlによって特徴づけられるDO<sub>19</sub>構造の対称性を記述するためには、Za<sub>ijkl</sub>とZb<sub>ijkl</sub>の2種類の変形四面体確率変数が必要である。rsとrlは、平衡格子定数a, cと、次式で関係づけられる。

$$rl = a, \quad rs = a \cdot [(1/3) + (c/2a)^2]^{1/2}, \quad (1)$$

c/a比が(8/3)<sup>1/2</sup>の理想的な値より小さい場合、rsが最近接、rlが第2近接原子間距離となる。DO<sub>19</sub>構造のもう一つの特

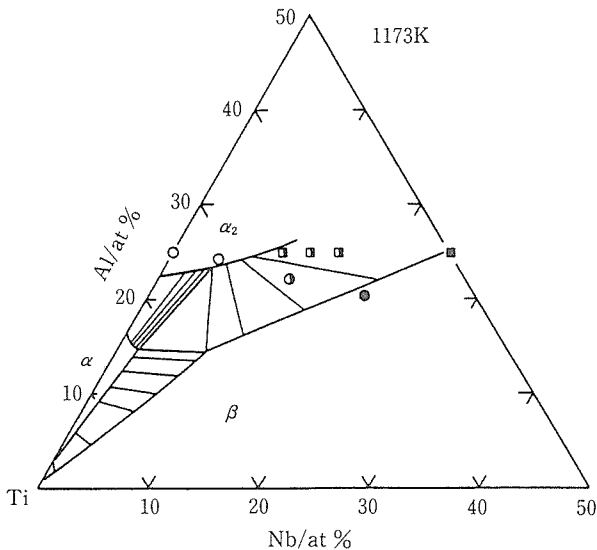


図14 Ti-Al-Nb系合金の1173Kにおける計算状態図と組織観察結果：□, ⊙; ( $\alpha_2+\beta$ ), ○; ( $\alpha_2$ ), □, ●; ( $\beta$ )

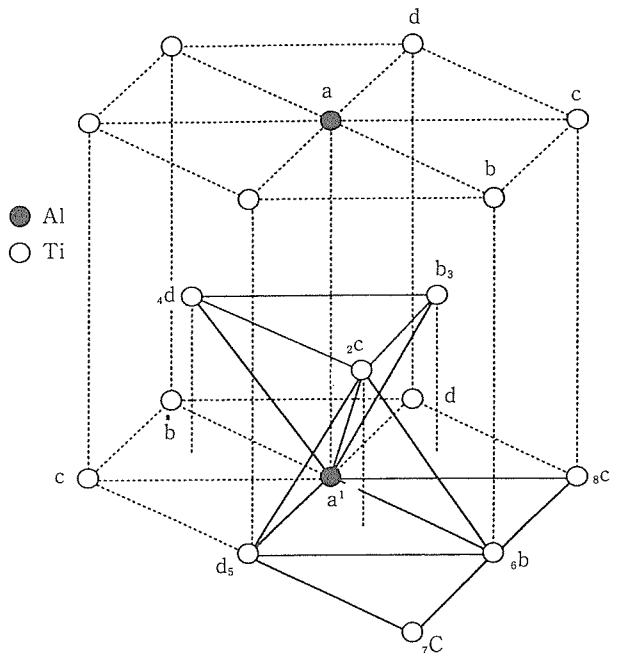


図15 4つの単純六方晶副格子, a, b, c, 及びdからなるDO<sub>19</sub>構造

表5  $\beta$ 処理した設計合金の823K, 274MPaにおけるクリープ特性

合金	クリープ変形伸びに達する時間(h)			最小クリープ速度(%/S)	破断寿命(h)	全伸び(%)
	0.1%	0.2%	0.5%			
GT-79	4.5	10.0	27.5	$4.0 \times 10^{-6}$	666	33.9
GT-88	1.5	6.5	38.0	$1.3 \times 10^{-6}$	1386	29.5
GT-89	3.2	10.0	35.5	$2.8 \times 10^{-6}$	685	16.3
GT-90	3.0	9.2	47.0	$1.2 \times 10^{-6}$	1457	23.7
GT-91	3.2	15.5	103.0	$6.0 \times 10^{-7}$	3140	25.5

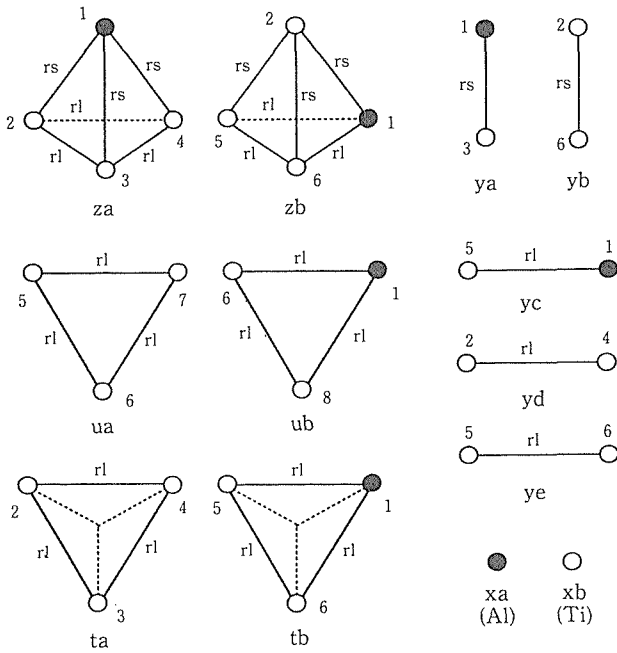


図16 CVM 計算における基本クラスター。各クラスターの記号は図1による

微は、4種類の三角クラスターである(図16)。四面体クラスターと重なる Ta 及び Tb と、重ならない Ua 及び Ub である。さらに、b-b 原子対のうち、Za のサブクラスターである Yd と Zb のサブクラスターである Ye を区別する必要がある。

1 格子点あたりの平均の配置エントロピーは Kikuchi の求めた式<sup>9)</sup>を用いて計算する。

### 3.3.2 DO<sub>19</sub>及びh.c.p.構造の自由エネルギー

エンタルピーは最近接及び第2近接原子対のエネルギーの総和として表した。

平衡状態で、最も確率の高い原子配置は、次式で定義されるグランドポテンシャルΩを、温度T、圧力P、及びi原子の化学ポテンシャルμ<sub>i</sub>を一定にした条件で、かつ(3)式の規格化条件のもとで、確率変数Z<sub>a</sub>, Z<sub>b</sub>, U<sub>a</sub>, U<sub>b</sub>, 及び原子の体積Vに関して極小化することにより得られる。

$$\Omega = H - TS + PV - \sum_i \mu_i \quad (2)$$

$$\sum_{ijkl} Z a_{ijkl}^{bbba} = 1, \quad \sum_{ijkl} Z b_{ijkl}^{bbba} = 1, \quad \sum_{ijk} U a_{ijk}^{bb} = 1,$$

$$\text{and } \sum_{ijk} U b_{ijk}^{bb} = 1 \quad (3)$$

DO<sub>19</sub>構造では、四面体上の(2111)原子配列と(bbba)四面体上の(1112)原子配列ではエネルギーが異なるため、ラグランジュの未定乗数法により、Ωの極小化を行う必要がある。解の収束計算は、Kikuchiの提案した逐次近似法<sup>10)</sup>により行った。α/α<sub>2</sub>相平衡計算は、同一のP, T, μ<sub>i</sub>, Vにおいて両相のΩが等しくなる条件で行った。

### 3.3.3 Ti-Al系におけるα/α<sub>2</sub>相平衡の計算

Ti-Al系のα+α<sub>2</sub>二相領域は、α<sub>2</sub>相析出強化Ti合金の基本組織である。

原子間相互作用を次式のL-Jポテンシャル<sup>11)</sup>を用いて表した。

$$e_{ij}(r) = {}^{\circ}e_{ij} \left\{ \left( \frac{r_{ij}}{r} \right)^8 - 2 \left( \frac{r_{ij}}{r} \right)^4 \right\} \quad (4)$$

パラメータ, r<sub>ij</sub> は, e<sub>ij</sub>(r)が極小値をとるときのrの値で、平衡原子間距離に相当する。各パラメータについて、Ti及びAlの凝集エネルギー、平衡格子定数、Ti<sub>3</sub>Alの生成エンタルピー及び格子定数から決定した。使用したパラメータを表6に示す。

α/α<sub>2</sub>相境界に関する計算結果をMurray<sup>12)</sup>の編纂した実験状態図と比較した(図17)。物性値から決めたパラメータによる計算結果(破線)は図17に示すように実測の相境界から大きくずれていた。そこで、<sup>∘</sup>e<sub>ij</sub>及びr<sub>ij</sub>を変化させて実験状態図とのフィッティングを行った。<sup>∘</sup>e<sub>ij</sub>の変化は相境界を温度軸の方向に変化させ、r<sub>ij</sub>の変化は二相領域の組成幅を

表6 CVM 計算に用いた Lennard-Jones ポテンシャルパラメータ

i-j	パラメータ	
	<sup>∘</sup> e <sub>ij</sub> (kJ/mol)	r <sub>ij</sub> (nm)
Ti-Ti	78.3	0.2922
Al-Al	53.9	0.2864
Ti-Al	78.3	0.3029
(最適値)		
Ti-Al	(75.3)	(0.2831)
(実験値)		

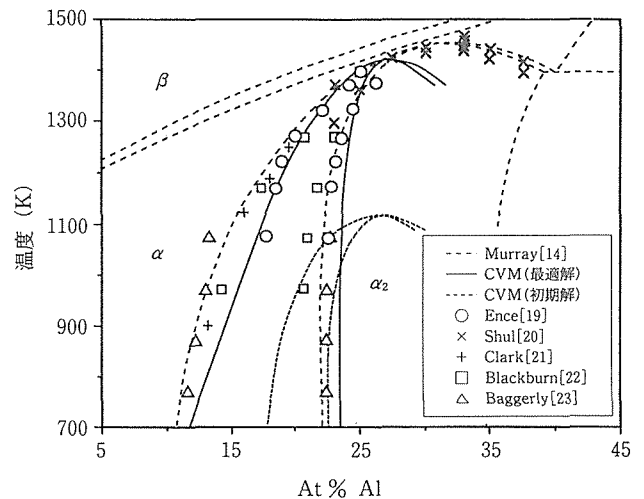


図17 Ti-Al系におけるα/α<sub>2</sub>相境界のCVMの四面体近似による計算結果。実線と破線は、それぞれフィッティングによる最適解と初期解を表す。荒い破線と記号は実験で決められた相境界を示す。

変化させることがわかった。フィッティングの結果得られた最適な計算結果(実線)を図17に示す。Ti 過剰側では、計算結果と実験結果は極めて良く一致している。しかし、25at % Al 以上の Al 過剰側では、congruent 変態点も含めて両者のずれは大きい。congruent 変態点は上記パラメータの変化によっては組成軸方向に移動しないことから、現象論的な L-J ポテンシャルの限界と考えられる。しかし、特に Al 過剰側では実験状態図も確立されているとは言えない。最近の報告<sup>13)</sup>は、液相から  $\alpha$  相 (h.c.p.) が直接生成することを示しており、これは Murray の状態図からは起こり得ないことである。同様に、Loiseau<sup>14)</sup>は  $\beta$ ,  $\alpha$ , 及び  $\alpha_2$  相の包析反応が起こり、congruent 変態点が見られなくなることを指摘している。このように、実験状態図の確立が先決と考えられる。

本研究の CVM による計算は、図18に示すように格子定数の実験値を良く再現できた。混合のエンタルピーについては、図19に示すように約20%大きい値を示したが、以上の結果は本研究の CVM により Ti-Al 系における  $\alpha/\alpha_2$  相平衡の十分な取扱いが可能であることを示している。

### 3. 4 小 括

$\alpha + \beta$  型,  $\alpha + \alpha_2$  型 Ti 基合金用に副格子モデルを用いた熱力学計算手法を確立し、相平衡計算精度の高精度化を達成した。また、 $\alpha + \alpha_2$  型 Ti 基合金用に、h.c.p 構造に対して軸比の影響を取込んだ形で、四面体近似クラスター変分法を確立し、原子レベルの相平衡計算を可能にした。

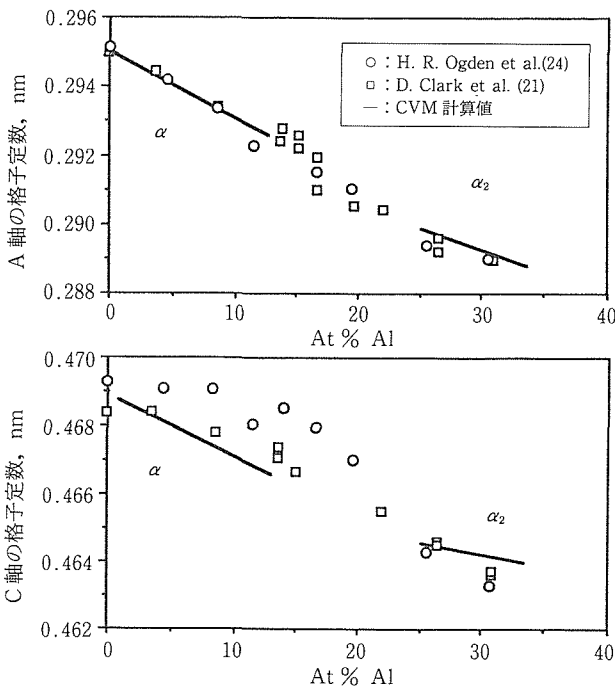


図18  $\alpha$  相と  $\alpha_2$  相の格子定数の計算値と報告されている実験値の比較

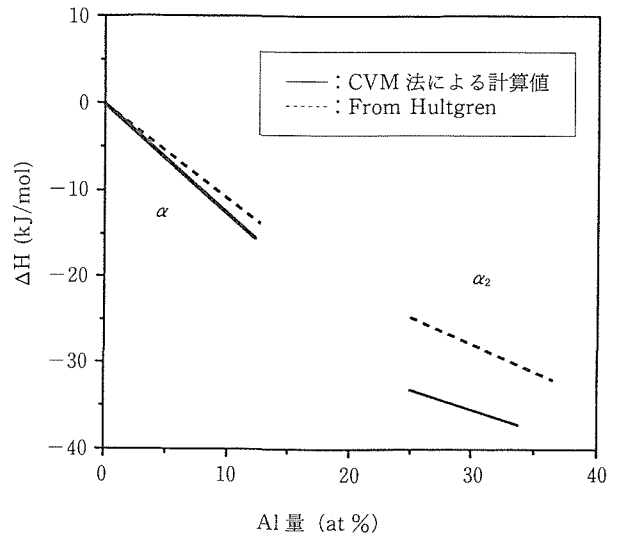


図19 エンタルピーの計算値(実線)と実験値(破線)

## 4 C/C 複合材料

炭素繊維強化炭素複合材料 (C/C 複合材料) は比重が軽く高温強度が優れているため、高温材料として注目されており一部はすでに実用化されている。しかし、高温の酸化雰囲気中で損耗するという欠点がある。そのため、本研究ではポリアクリロニトリル (PAN) 系炭素繊維とフェノール樹脂を主体としたマトリックスから製造された最終熱処理温度約2273K の C/C 複合材料を用いて、①クリープ試験法の確立、②酸化減量の予測、③酸化減量と繊維・マトリックスとの相関等について研究を行なった。

### 4. 1 クリープ試験法の確立

C/C 複合材料では、表面から内部へ向かっての酸化以外に、内部で各方向へ進行する酸化が大きな比率を占めるため試料の多孔質化が進むこと、及び強度が等方でないこと等から適正な高温強度特性評価試験法が決まっていない。本研究では、適正なクリープ試験法を確立する事を目的に、クリープ破断状況に及ぼす試験片形状、試験条件の影響を調べた。丸棒、板状試験片を用い、かつ昇温時の酸化を防ぐために室温で負荷し所定の温度に1時間以内で昇温する条件でクリープ試験を行った。873K, 39.2MPa の条件でクリープ試験を行いその破断状態を解析した結果、①試験片形状を2段肩の肩持型にする、②加熱炉に温度勾配を付け、チャック部の温度をゲージ部の温度より低くする、ことが必要であることを明らかにした。また、平板試験片を用いて温度及び荷重の影響を調べた結果、温度、荷重が高い場合は所定の温度に達する前に破断し、温度が低い場合は、クリープが起きないか又は摺り部内で破断するため、クリープ試験が可能な範囲は限られていることが明らかになった (図20)。

### 4. 2 酸化損耗に及ぼす雰囲気の影響

空気、酸素/窒素混合ガス (全圧0.10MPa, 酸素分圧:

0.10, 0.02, 0.01MPa) の雰囲気中, 773~923K の温度範囲で定温酸化試験を行い, 酸化速度 (Vr) を自動熱天秤を使用して測定した。その結果, ①空気中では, Vr の対数 log Vr を酸化減量 x (%) に対してプロットすると各温度ごとに, 酸化は四つのフェーズに分れた。フェーズ I には設定温度に達するまでの酸化が含まれているため, 複合材料としての挙動はフェーズ II, III に現れた。フェーズ II, III の酸化速度 (Vr) は,

$$\text{II } \log Vr = \log a_2 + b_2 \cdot x$$

$$\text{III } \log Vr = \log a_3 + b_3 \cdot x$$

で近似できた。a<sub>2</sub>, a<sub>3</sub>, b<sub>2</sub>, b<sub>3</sub> は定数で, b<sub>2</sub> < 0, b<sub>3</sub> > 0。

a<sub>2</sub>, a<sub>3</sub>, b<sub>2</sub>, b<sub>3</sub> を各温度の実測値から計算し, 得られた酸化速度から酸化減量を計算した。予測値は実測値とよい一致を示した (図21)。酸素窒素混合ガス中では, Vr は, 酸化の初期ではほぼ一定で, log Vr = log V<sub>0</sub>

第2段では log Vr = log α + β · log x (x > 15%) で近似された。a, b, α, β 及び V<sub>0</sub> は定数で酸化温度及び酸素分圧で変化した。実験に基づいて酸化温度等の変化による定数の値の変化を確定し, 得られた式を数値積分して幾つかの酸化条件における酸化減量を計算した。計算値は測定値とよく一致していた。一例を, 図21に示す。

#### 4.3 複合材料の酸化挙動と構成材料の酸化挙動

材料設計の立場から C/C 複合材料とその構成材料の酸化のカイネテックスの関係を確立することを目的に, 3種類の炭素繊維, 3種類の樹脂から作製した炭素, 及びこれらの組合せから成る 9種類の C/C 複合材料を用いて, 窒素-20%酸素雰囲気中で定速昇温及び定温の酸化試験を行い, 熱天秤で試料の重量変化を測定した。初期の酸化はマトリックス部で進行したが, 酸化速度は炭素繊維に支配されて

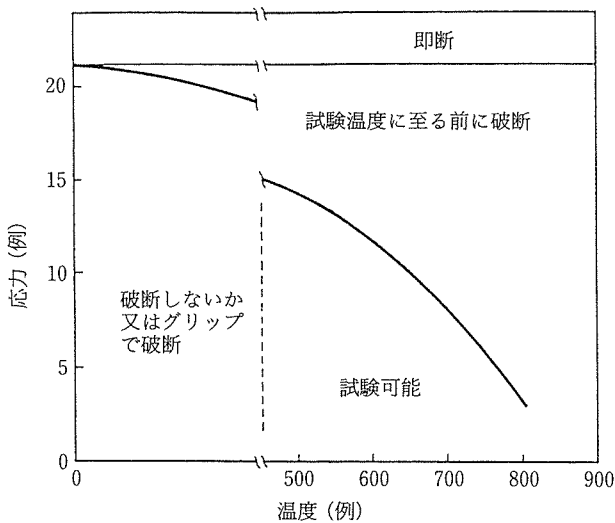


図20 C/C 複合材料の酸化雰囲気クリープ試験破断モードの模式図

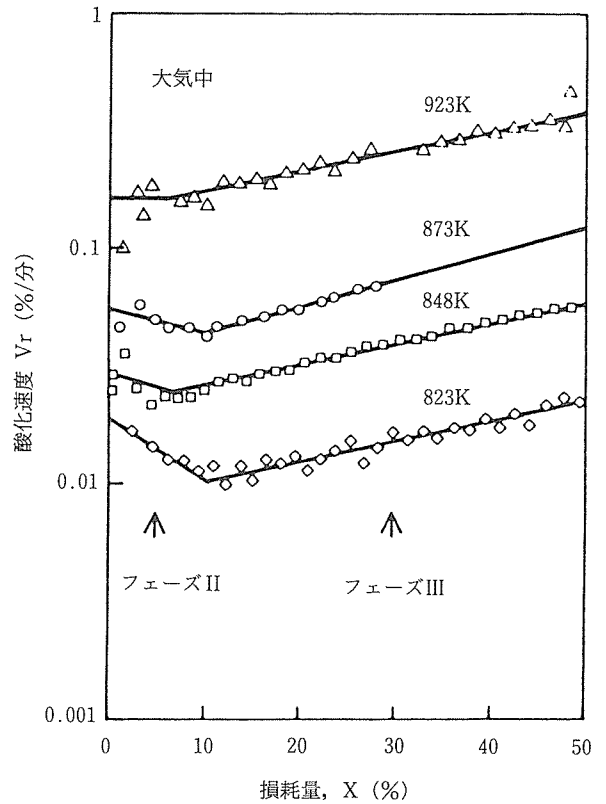


図21 大気中酸化試験における酸化時間と酸化減量の関係

いた。C/C 複合材料の酸化速度を支配している因子については解明できなかったが, 酸化速度の活性化エネルギーは複合材料の酸化速度から算出した仮想的な酸化速度の活性化エネルギーの複合則で表現することができた。

#### 4.4 小 括

C/C 複合材料の大気中クリープ試験法を確立した。酸素/窒素混合ガス雰囲気中における酸化減量の予測式を作成した。

### 5 新しい展開

Ni 基超合金に代わる新しい耐熱材料として, 比重の軽い材料の探索を行い, 形状記憶合金の NiTi 金属間化合物の Ti を Al で置換すると NiTi 相 (β<sub>2</sub>) 中に Ni<sub>2</sub>AlTi 相 (β') が整合析出することから, この合金系について, Al の置換量を 0~21% の範囲で変えて特性評価を行った。β' 相が微細析出する 2 相領域で 0.2% 耐力のピークが生じた (図 22)。ピーク付近での 0.2% 耐力は耐熱合金の U500~U700 クラスに相当することが明らかになった。室温では 2290MPa の耐力と 5.3% の圧縮変形が得られた。新合金の比重は 6.45 と超合金 (約 8.0) に比べて小さく, 比強度で比較すると勝れている。

次世代の耐熱軽量材料として注目されている金属間化合物 TiAl (γ 相) は, 室温で延性, 靱性に欠けており, 組織制御による改善が行われている。凝固偏析の大きな減少が

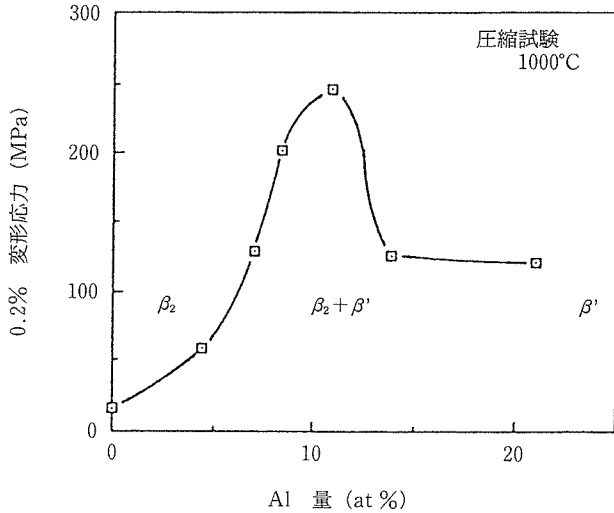


図22  $\beta_2$ - $\beta'$ 合金の強度に対する Al 置換量の影響

気体される気相急冷法を用いて、一連の Ti-Al-Nb 合金の非平衡組織を作製し、透過電子顕微鏡の制限視野回折パターンによりその構造解析を行った。Ti-Al 2 元系の結果を図 23 に示す。液体急冷では非晶質相は得られないが、気相急冷では、非晶質が得られた。Al-Nb 系、Ti-Nb 系においても同様な結果が得られたが、Ti-Nb 系では非晶質は得られなかった。Ti-Al-Nb3 元系では、広範囲の領域で非晶質相が認められ、熱処理による組織制御の自由度の大きい事が示唆された。

気相急冷された Ti-52at% Al 合金を用いて、結晶化過程を調べ、1073K で結晶化が始まり非晶質  $\rightarrow \alpha$  (hcp)  $\rightarrow \alpha_2$  ( $DO_{19}$ )  $\rightarrow \gamma$  ( $L1_0$ ) の過程で進行することを明らかにした。

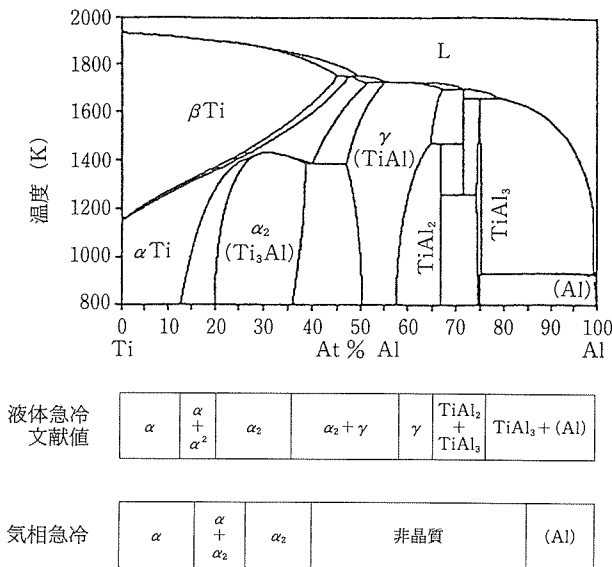


図23 Ti-Al2元系合金で観察された気相急冷相

## 6 まとめ

材料設計法に関しては、Ni 基単結晶合金、 $\alpha + \alpha_2$ 型 Ti 基合金においてクラスター変分法による相平衡計算手法及びアトムプローブによる原子レベルの計測解析技術を確立することにより、原子レベルに立脚した材料設計が可能となった。

また、合金設計知能化システムの開発により特性予測精度が向上した。C/C 複合材料では、酸化減量の予測式を作成した。

## 7 共同研究

本研究期間中に下記の研究機関と共同研究契約を結び、共同研究を実施してきた。

- 1) 平成2年度にスタートした、新技術事業団とケンブリッジ大学との国際共同研究「原子配置設計制御プロジェクト」に、日本側代表研究者と金属材料グループリーダーを出すと共に、金材技研より研究員2名を常駐させる活動を行い、金材技研とケンブリッジ大との間で相互補完する形で研究を行った。
- 2) ロールスロイス (RP) 社 (1993年～ ) 合金設計プログラムの精度向上と単結晶超合金開発
- 3) 石川島播磨重工業社 (1993年～ ) 次世代型単結晶合金の開発

## 参考文献

- 1) Harada, H., Yamazaki, M., Koizumi, Y., Sakuma, N., Furuya, N., Kamiya, H., Proc. of Conf. High Temperature Alloy s for Gas Turbines 1982, held in Liege, P721.
- 2) Onodera, H., Ohno, K., Yamagata, T., Yamazaki, M., Trans., ISIJ, 28(1988), 57.
- 3) J.M. Sanchez., J.R. Barefoot, R.N. Jarett and J.K. Tien : Acta Metall., 32(1984), 1519.
- 4) 山内尚雄, 菊池良一: 日本金属学会報, 22(1983), 399,
- 5) 毛利哲雄: 日本金属学会報, 28(1988), 268.
- 6) 林知己夫ら: 統計学特論 (1983)p36, 日本放送出版.
- 7) B. Sundman and J. Å. gren : J. Phys. Chem. Solids 42(1981), 297.
- 8) M. Hillert and L.I. Staffansson : Acta Chem. Scan., 24(1970), 3618.
- 9) R. Kikuchi : Final Report, NoNB80NAAE0188. Hughes Research Labs, Calif. (1981).
- 10) R. Kikuchi : Phys. Rev. 81, (1951)998.
- 11) R. Furth. Proc. R. Soc. 183A, 87(1944).
- 12) J.L. Murray, in Phase Diagrams of Binary Titanium Alloys ASM Int. Materials Park, Ohio(1987).
- 13) J.A. Graves et al., Scripta Metall. 21(1987), 567.
- 14) A. Roiseau, in proc. 5th int. Conf. on Titanium. Munich 1984.

## 研究発表

(口頭)

- 1) 高強度 Ni 基単結晶超合金の設計, 原田広史, 山縣敏博, 大野勝美, 中沢静夫, 山崎道夫, 日本鉄鋼協会, 1.4.
- 2) Ni 基単結晶合金の組織及びクリープ破断特性に及ぼす添加元素の影響, 山縣敏博, 原田広史, 中沢静夫, 山崎道夫, 日本鉄鋼協会, 1.4.
- 3) Numerical Resolution Enhancement of X-ray Diffraction Patterns, Ohno, K., Harada, H., Yamagata, T., and Yamazaki, M., 38th Annual Dember X-ray Conf., 1.8.
- 4) Ni-Al-Re 3 元系合金の  $\gamma/\gamma'$  平衡, 原田広史, 大野勝美, 榎本正人, 日本金属学会, 1.9.
- 5) 多元系 Ti 合金における  $\alpha$ - $\beta$  相平衡に及ぼす酸素の影響, 小野寺秀博, 横川忠晴, 山縣敏博, 山崎道夫, 日本鉄鋼協会, 1.10.
- 6) Ni 基単結晶合金の組織及びクリープ破断特性に及ぼす合金組成の影響, 山縣敏博, 原田広史, 山崎道夫, 日本鉄鋼協会, 1.10.
- 7) モリブデン及び Ni 基耐熱合金の単結晶材の拡散接合, 大橋修, 藤井忠行, 山縣敏博, 溶接学会, 1.10.
- 8) X 線分光分析法による酸化膜の組織と厚さの同時分析, 大野勝美, X 線分析討論会, 1.10.
- 9) C/C 複合材料の高温酸化, 宮崎昭光, 冨塚 功, 中沢静夫, 山崎道夫, 炭素材料学会, 1.12.
- 10) 低比重 Ni 基単結晶超合金の設計, 原田広史, 山縣敏博, 大野勝美, 中沢静夫, 山崎道夫, 日本鉄鋼協会, 2.4.
- 11)  $\alpha/\alpha_2$  型耐熱 Ti 合金の設計, 小野寺秀博, 中沢静夫, 大野勝美, 山縣敏博, 山崎道夫, 日本鉄鋼協会, 2.4.
- 12) 炭素/炭素複合材料の空気中での高温引張酸化クリープ試験法の開発, 宮崎昭光, 中沢静夫, 田中正博, 冨塚 功, 日本材料科学会, 2.7.
- 13) High Temperature Oxidation of C/C Composite Materials, Tomizuka, I., Miyazaki, A., Nakazawa, S., Yamazaki, M., CARBON '90(Paris), 2.7.
- 14) Determination of Lattice Parameter and Strain of  $\gamma'$  Phases in Nickel-Base Superalloys by Synchrotron Radiation Parallel Beam Diffractometry, Ohno, K., Ohsumi, K. (NLHEP), Harada, H., Yamagata, T., Yamazaki, M., 39th Annual Dember X-ray Conf., 2.8.
- 15) Thermodynamics Aided Design of  $\alpha/\alpha_2$  High Temperature Titanium Alloys, Onodera, H., Nakazawa, S., Ohno, K., Yamagata, T., Yamazaki, M., CAMSE'90, Tokyo, 2.8.
- 16) Ti-O 系における  $\alpha$  相と  $\beta$  相の熱力学解析, 小野寺秀博, 横川忠晴, 日本金属学会, 2.9.
- 17) Ni 基超耐熱合金設計プログラムの知能化への試み (I) 横川忠晴, 大野勝美, 原田広史, 山縣敏博, 山崎道夫, 日本鉄鋼協会, 2.9.
- 18) Design of High Specific-Strength Nickel-base Single Crystal Superalloys, Harada, H., Yamagata, T., Nakazawa, S., Ohno, K., and Yamazaki, M., Proc. of Conf. on High Temperature Materials for Power Engineering, 2.9.
- 19) Calculation of Gamma/Gamma-Prime Equilibrium in Multi-Component Nickel-base Superalloys, Harada, H., Yokokawa, T., Ohno, K., Yamagata, T., and Yamazaki, M., Proc. of Conf. on High Temperature Materials for Power Engineering, 2.9.
- 20) Oxidation Creep and Oxidation Creep Rupture, Nakazawa, S., Miyazaki, A., International Symposium on Carbon, Tsukuba, 2.10.
- 21) Oxidation Kinetics of PAN-based Carbon Fibers, Miyazaki, A., Tomizuka, I., International Symposium on Carbon, Tsukuba, 2.10.
- 22) チタン合金の計算機設計, 小野寺秀博, 日本金属学会関東支部本多記念講演会, 2.11.
- 23) 合金設計法によるチタン合金の研究開発, 小野寺秀博, 日本機械学会先端技術フォーラム, 3.3.
- 24)  $\alpha + \alpha_2$  型耐熱 Ti 合金 (Ti-Al-Sn-Zr-Nb-Si 系) の設計, 小野寺秀博, 中沢静夫, 大野勝美, 山縣敏博, 山崎道夫, 日本鉄鋼協会, 3.4.
- 25) C/C 複合材料の空気中及び  $O_2/N_2$  混合ガス中での酸化減量の予測, 冨塚功, 宮崎昭光, 中沢静夫, 小泉 裕, 腐食防食協会, 3.5.
- 26) Prediction of Weight loss by Oxidation of a C/C Composite in air and  $O_2/N_2$  gas mixtures, Tomizuka, I., Miyazaki, A., Nakazawa, S., Koizumi, Y., 20th. USA Carbon Meeting, San Diego, 3.6.
- 27) An Improvement of Slit systems on Photon Factory Powder Diffractometer for Determination of Lattice Parameter and Strain of  $\gamma'$  Phases. Ohno, K., Harada, H., Yamagata, T., and Yamazaki, M., Pacific International Congress on X-ray Analytical Methods, '91, 3.8.
- 28) Ni 基単結晶合金のクリープ変形に及ぼす Co の影響, 村上秀之, 山縣敏博, 山崎道夫, 日本金属学会, 3.10.
- 29) NiAl/Ni<sub>2</sub>AlTi 2 相合金の格子定数ミスフィットの温度依存性, 原田広史, 大野勝美, 山崎道夫, 日本金属学会 3.10.
- 30)  $\beta$ -Ti 中の不純物拡散, 小野寺秀博, 大山人 (神戸製鋼), 高取英男 (日本鋳業), 藤井秀樹 (新日鉄), 前田尚志 (住友金属), 高橋和秀 (NKK), 渡壁史朗 (川崎製鉄), 中島英男 (東北大学), 日本金属学会, 3.10.
- 31) C/C 複合材料の酸化挙動と繊維およびマトリックスの酸化挙動との関係, 宮崎昭光, 冨塚 功, 中沢静夫, 小泉 裕, 炭素材料学会, 3.12.
- 32) CVM による Ti-Al 系における  $\alpha$  (hcp)/ $\alpha_2$  (do<sub>19</sub>) 相平衡計算, 小野寺秀博, 横川忠晴, 日本金属学会, 4.4.
- 33) 静水圧力下の Ni 基超耐熱合金中の  $\gamma/\gamma'$  相平衡, 原田広史, 榎本正人, 山崎道夫, 日本金属学会, 4.4.
- 34) Thermodynamics-Aided Design of  $\alpha + \alpha_2$  High Temperature Titanium Alloys (Ti-Al-Sn-Zr-Nb-Si System), Onodera, H., Nakazawa, S., Ohno, K., Yamagata, T., Yamazaki, M., 7th World Conf. on Titanium, San Diego, 4.6.
- 35) Determination of The Coherency Strain of  $\gamma$  and  $\gamma'$  Phases in Nickel Base Superalloys at High Temperature,

- tures, Ohno, K., Yokokawa, T., Yamagata, T., Harada, H., Yamazaki, M., Ohsumi, K. (NLHEP), The 41st Annual Denver X-Ray Conference, 4.8.
- 36) Substitution Site of Alloying Elements in Ordered Precipitates of Nickel-base Alloys, Enomoto, M., Harada, H., CAMSE'92, 4.9.
- 37)  $\alpha + \alpha_2$  型耐熱 Ti 合金 (Ti-Al-Sn-Zr-Nb-Si System) の設計, 阿部太一, 小野寺秀博, 中沢静夫, 大野勝美, 辻本得蔵, 山崎道夫, 日本鉄鋼協会, 4.10.
- 38) Analysis of Preferential Substitution Site of The Third Element in TiAl(L1<sub>0</sub>) Compound by the Cluster Variation Method, Abe, T., Yokokawa, T., Onodera, H., COMMP'93, 5.9.
- 39) Towards an Intelligent Computer Program for The Design of Ni-base Superalloys, Yokokawa, T., Harada, H., Ohno, K., Nakazawa, S., Yamagata, T., Yamazaki, M., The Fifth International Conf. on Creep and Fracture of Engi. Material and Structures. Swansea. 5.3.
- 40) Computer Analysis on Microstructure and Property of Nickel-base Single Crystal Superalloys. Harada, H., Yamagata, T., Yokokawa, T., Ohno, K., Yamazaki, M., The Fifth International Conf. on Creep and Fracture of Engineering Material and Structures. Swansea. 5.3.
- 41) The Location of atoms in Re- and V-containing Multicomponent Nickel-base Single-crystal Superalloys, Murakami, H., Harada, H., H. K. D. H. Bhadeshia (Cambrige Univ.) and Masahahi, N., (JRDC). The 40th International Field Emission Symposium, Nagoya, 5.8.
- 42) Atom Probe Investigations of Some Multicomponent Nickel-base Single Crystal Superalloys and  $\beta + \gamma$  Microduplex TiAl Alloys. Murakami, H., Harada, H., H. K. D. H. Bhadeshia (Cambrige Univ.), A Works shop on Atom Probe Applications on Materials science, Sendai, 5.11.
- 43) 気相急冷 Ti-Al-Nb 合金における非平衡組織の生成, 小野寺秀博, 阿部太一, 辻本得蔵, 日本鉄鋼協会 5.4.
- 44) Ti-Al 系における hcp/DO<sub>19</sub> 相平衡の CVM によるモデリング, 小野寺秀博, 横川忠晴, 阿部太一, 日本金属学会, 5.10.
- 45) 気相急冷法による Ti-Al 系非平衡組織の平衡組織化過程, 秋山 聡, 鈴木敏之, 阿部太一, 小野寺秀博, 日本金属学会, 5.10.
- 46) 気相急冷非晶質 Ti-Al 合金の結晶化, 小野寺秀博, 阿部太一, 日本鉄鋼協会, 6.3.
- 47) アトムプローブ電解イオン顕微鏡を用いた Ni 基超合金の微視解析“—材料のアトミックスケール解析への1アプローチ—”, 村上秀之, 第386回筑波研究フォーラム, 6.4.
- 48) Ni 基単結晶超合金の中温度領域 (800°C) クリープ特性に及ぼす Co の影響, 村上秀之, 山縣敏博, 原田広史, 山崎道夫, 日本金属学会, 6.4.
- 49) Studies of Phase Separation in a NiTi-Ni<sub>2</sub>TiAl Alloy, P. J. Warren, Murakami, H., and Harada, H., Studies of 41st International Field Emission Symposium (Rouen, France) 6.6.
- (誌 上)
- 1) Analysis of  $\gamma/\gamma'$  Equilibrium in Ni-Al-X Alloys by the Cluster Variation Method with the Lennard-Jones Potential, Enomoto, M., and Harada, H., Metall. Trans. A, 20A (1989), 649.
- 2) 一方向凝固超耐熱合金の高温特性に及ぼす  $\gamma'$ , C, B 量の影響, 山縣敏博, 呂 芳一, 小野寺秀博, 楠 克之, 山崎道夫, 耐熱金属材料第123委員会研究報告, 30 (1989), 237.
- 3) クリープ破断寿命予測式を用いた単結晶合金の設計, 原田広史, 山縣敏博, 中沢静夫, 大野勝美, 山崎道夫, 耐熱金属材料第123委員会研究報告, 30 (1989), 251.
- 4) A Thermodynamic Analysis of the  $\alpha$  and  $\beta$  Phases in the Ti-0 System, Onodera, H., and Yokokawa, T., Scripta Metall., 24 (1990), 1119.
- 5)  $\alpha - \alpha_2$  型耐熱 Ti 合金の設計, 小野寺秀博, 中沢静夫, 大野勝美, 山縣敏博, 山崎道夫, 耐熱金属材料第123委員会研究報告, 31 (1990), 171.
- 6) Thermodynamics Aided Design of  $\alpha + \alpha_2$  High Temperature Titanium Alloys, Onodera, H., Nakazawa, S., Ohno, K., Yamagata, T., and Yamazaki, M., Proc. First Int. Conf. and Exhibi. on Computer Applications to Materials Science and Engineering-CAMSE'90. 853.
- 7) Numerical Resolution Enhancement of X-ray Diffraction Patterns, Ohno, K., Harada, H., Yamagata, T., and Yamazaki, M., Advances in X-ray Analysis, 33 (1990), 409.
- 8) 炭素/炭素複合材料の空気中での高温クリープ破断試験に関する考察, 宮崎昭光, 中沢静夫, 田中正博, 冨塚 功, 材料科学, 27 (1990), 329.
- 9) Design of High Specific-Strength Nickel-base Single Crystal Superalloys, Harada, H., Yamagata, T., Nakazawa, S., Ohno, K., and Yamazaki, M., Proc. of Conf. on High Temperature Materials for power Engineering 1990, 1319.
- 10) Calculation of Gamma/Gamma-Prime Equilibrium in Multi-Component Nickel-base Superalloys, Harada, H., Yokokawa, T., Ohno, K., Yamagata, T., and Yamazaki, M., Proc. of Conf. on High Temperature Materials for power Engineering 1990, 1387.
- 11) Calculation of  $\gamma'/\gamma$  Equilibrium Phase Compositions in Nickel-Base Superalloys by Cluster Variation Method, Enomoto, M., Harada, H., and Yamazaki, M., CALPHAD, 15 (1991), 143.
- 12) Determination of Lattice Parameter and Strain of  $\gamma'$  Phases in Nickel base Superalloys by Synchrotron Radiation Parallel Beam Diffractometry, Ohno, K., Ohsumi, K., (NLHEP) Harada, H., Yamagata, T., and Yamazaki, M., Advances in X-Ray Analysis, 34 (1991), 493.
- 13) Creep Properties of  $\alpha + \alpha_2$  High Temperature Titanium Alloys Designed by the Aid of Thermodynamics, Onodera, H., Nakazawa, S., Yamagata, T., and Yamazaki,

- M., ISIJ International, 31(1991), 875.
- 14) C/C 複合材料の空気および酸素/窒素混合ガス中での酸化減量の予測, 宮崎昭光, 富塚 功, 中沢静夫, 小泉 裕, 材料と環境, 41(1992), 83.
  - 15) Thermodynamics Aided Design of  $\alpha + \alpha_2$  High Temperature Titanium Alloys (Ti-Al-Sn-Zr-Nb-Si System), Onodera, H., Nakazawa, S., Ohno, K., Yamagata, T., and Yamazaki, M., 7th World Conf. on Titanium, p1234.
  - 16) 材料設計の立場から見た C/C 複合材料の酸化挙動と繊維およびマトリックスの酸化挙動との関係, 宮崎昭光, 富塚 功, 中沢静夫, 小泉 裕, 材料と環境, 41(1992), 597.
  - 17) Ni 基超耐熱合金設計プログラムの知能化, 横川忠晴, 大野勝美, 原田広史, 中沢静夫, 山縣敏博, 山崎道夫, 耐熱金属材料第123委員会研究報告, 33(1992), 217.
  - 18) Thermodynamics Aided Design of Multicomponent High Temperature Titanium Alloys (Ti-Al-Sn-Zr-Nb-Si System), Onodera, H., Abe, T., and Tsujimoto, T., Computer Aided Innovation of New Materials II, 1992, p1495.
  - 19) Design of  $\alpha + \alpha_2$  High Temperature Titanium Alloys by the Aid of Thermodynamics, Onodera, H., Nakazawa, S., Ohno, K., Yamagata, T., and Yamazaki, M., Transactions of the Materials Research Society of Japan, 9(1992), 182.
  - 20) Determination of the Coherency Strain of  $\gamma$  and  $\gamma'$  Phases in Nickel-base Superalloys at High Temperatures, Ohno, K., Yokokawa, T., Yamagata, T., Harada, H., Yamazaki, M., and Ohsumi, K., (NLHP). Advances in X-ray Analysis, 36(1993), 515.
  - 21) Towards an Intelligent Computer Program for the Design of Ni-base Superalloys, Yokokawa, T., Ohno, K., Harada, H., Nakazawa, S., Yamagata, T., and Yamazaki, M., Proc. of Fifth Int. Conf. on Creep and Fracture of Engineering Materials and Structures, Swansea (1993), 245.
  - 22) Computer Analysis on Microstructure and Property of Nickel-base Single crystal Superalloys, Harada, H., Yamagata, T., Yokokawa, T., Ohno, K., and Yamazaki, M., Proc. of Fifth Int. Conf. on Creep and Fracture of Engineering Materials and Structures, Swansea (1993), 255.
  - 23) Creep Properties of  $\alpha - \alpha_2$  Type Ti-Al-Sn-Zr-Nb-Si Alloys Designed with the Aid of Thermodynamics, Onodera, H., Abe, T., Nakazawa, S., Yamagata, T., Yamazaki, M., Tsujimoto, T., ISIJ Int., 33(1993), 793.
  - 24) アトムプローブによる Ni 基合金の  $\gamma'$  規則合金相中における原子配置の決定, 石田 章, 村上秀之, 原田広史, 山崎道夫, HKDH Bhadeshia, 耐熱金属材料第123委員会報告, 34(1993), 71.
  - 25) Impurity Diffusion Behavior in  $\beta$ -Titanium, Onodera, H., Ohyama, H., Nakajima, H., Takatori, H., Fujii, H., Maeda, T., Takahashi, H., Watakabe, S., Defect and Diffusion Forum, 95-98(1993), 729.
  - 26) 同一タイライン上の組成のニッケル基合金のバーナーリグによるホットコロージョン, 小泉 裕, 富塚 功, 中沢静夫, 沼田英夫, 環境と材料, 42(1993), 86.
  - 27) Atom-probe Microanalysis of a Nickel-base Single crystal Superalloy, Harada, H., Ishida, A., Murakami, H., K.D.H Bhadeshia (Cambridge Univ.), Yamazaki, M., Appl. Surf. Sci., 67(1993), 299.
  - 28) 合金設計プログラムによる単結晶超合金の組織と特性の解析, 原田広史, 横川忠晴, 大野勝美, 山縣敏博, 山崎道夫, 耐熱金属材料第123委員会研究報告, 34(1993), 303.
  - 29) 多元系 Ni 基単結晶超合金の原子配置—アトムプローブアナリシスと CVM との比較, 村上秀之, 原田広史, 山崎道夫, H. K.D.H. Bhadeshia (Cambridge Univ.), 耐熱金属材料第123委員会研究報告, 34(1993), 315.
  - 30) Nonuniform Recrystallization in a Mechanically Alloyed Nickel-Base Superalloy, Murakami, K. (JRDC). Mino, K. (JRDC), Harada, H., and H. K.D.H. Bhadeshia, (Cambridge Univ.) Metall. Trans. 24A (1993), 1049.
  - 31) High-strength (5GPa) steel wire : an atom-probe study, H., H. K.D.H. Bhadeshia, (Cambridge Univ.), Harada, H., Appl. Surf. Sci., 67(1993) 328.
  - 32) NiTi 金属間化合物系新耐熱合金の開発, 小泉 裕, 呂 芳一, 中沢静夫, 原田広史, 耐熱金属材料第123委員会研究報告, 35(1994), 195.
  - 33)  $\gamma'/\gamma$  タイライン上にある一連のニッケル基合金の高温引張性質, 呂 芳一, 小泉 裕, 原田広史, 耐熱金属材料第123委員会研究報告, 35(1994), 165.
  - 34) Stress Affected Bainitic Transformation in a Fe-C-Si-Mn Alloy, Matsuzaki, A., (JRDC), H., H. K.D.H. Bhadeshia, (Cambridge Univ.), and Harada, H., Acta met. mater., 42(1994), 1081.
  - 35) クラスタ変分法によるニッケル超合金の  $\gamma'/\gamma$  平衡計算, 榎本正人, 原田広史, 村上秀之, 鉄と鋼, 80(1994), 487.
  - 36) Crystallization of Sputter Deposited Amorphous Ti-52 at%Al Alloy, Abe, T., Akiyama, S., and Onodera, H., ISIJ International, 34(1994), 429.
  - 37) Modeling of  $\alpha/\alpha_2$  Phase Equilibrium in The Ti-Al System by The Cluster Variation Method, Onodera, H., Abe, T., and Yokokawa, T., Acta Metall., 42(1994), 887.
  - 38) The Location of atoms in Re-and V-containing multicomponent nickel-base singlecrystal superalloys, Murakami, H., Harada, H., and H. K.D.H. Bhadeshia, (Cambridge Univ.), Applied Surface Science, 76/77(1994), 177.
  - 39) The Influence of Co on Creep Deformation Anisotropy in Ni-base Single Crystal Superalloys at Intermediate Temperatures, Murakami, h., Yamagata, T., Harada, H., Yamazaki, M..

特 許

- 1) Heat-Resistant Nickel-Base Single Crystal Alloy, Yamagata, T., Harada, H., Yamazaki, M., 米国特許 4,830,679.
- 2) 高温比強度の高い超塑性加工用チタン用合金, 小野寺秀博, 山縣敏博, 山崎道夫, 日本特許第1585026.
- 3) 高温比強度の高い超塑性加工用チタン用合金, 小野寺秀博, 山縣敏博, 山崎道夫, 日本特許第1585027.
- 4) 超塑性加工に適した高比強度耐熱チタン合金, 小野寺秀博, 山縣敏博, 山崎道夫, 日本特許第1623624.
- 5) Ni 基単結晶耐熱合, 山縣敏博, 原田広史, 山崎道夫, 日本特許第1623597.
- 6) Ni 基単結晶耐熱合の拡散接合方法, 大橋 修, 山縣敏博, 日本特許第1620625.
- 7) 超塑性加工に適した高比強度耐熱合金, 小野寺秀博, 山縣敏博, 山崎道夫, 日本特許第1685322.
- 8)  $\gamma'$ 析出強化型 Ni 基超合金設計支援装置, 山崎道夫, 原田広史, 山縣敏博, 楠 克之, 大野勝美, 横川忠晴, 日本特許出願公告(H4.10).
- 9) 低比重 Ni 基単結晶耐熱合金, 原田広史, 山縣敏博, 中沢静夫, 大野勝美, 山崎道夫, 日本特許第1791864.
- 10)  $\gamma'$ 析出強化型 Ni 基合金設計支援装置, 山崎道夫, 原田広史, 山縣敏博, 楠 克之, 大野勝美, 横川忠晴, 米国出願(H 1).
- 11)  $\gamma'$ 析出強化型 Ni 基合金設計支援装置, 山崎道夫, 原田広史, 山縣敏博, 楠 克之, 大野勝美, 横川忠晴, 日本出願平1-329478, 英国特許 NO2241358, 米国出 640629.
- 12) NiTi 系高比強度耐熱合金, 小泉 裕, 中沢静夫, 呂 芳一, 原田広史, 特願 066435.

# 創造的研究開発支援のための自己組織型情報ベースシステムの構築に関する研究

基盤研究

材料設計研究部

星本健一，浅田雄司，中田悦夫，山縣敏博，

原田広史，小野寺秀博

平成3年度～平成5年度

## 要 約

材料に関する情報は、学術的な文献にかぎっても、既に膨大な量が発表されており、今後もその量は増え続けていく。そこで、この膨大な量の文献に含まれる知識を情報ベース化し、研究開発に利用するためのシステムについて研究を行った。すなわち、文献に含まれる知識をどのような構造で情報ベース化するか、超耐熱合金の開発に関する論文を対象に検討した。また、構築した情報ベースを、超耐熱合金の設計に利用するためのシステムの開発についても検討を行った。これらをもとに、情報ベース構築サブシステムとして、辞書編集ツール、情報編集ツールなどを開発し、超耐熱合金の開発に関する研究報告のフルテキストを情報源とする情報ベースを構築するとともに、情報検索用のサブシステムとして自然言語を用いた対話システムを構築した。

## 1 はじめに

研究開発に携わる多くの人々は、これまでの自らの研究や経験から得られた知識、および他の研究者により得られる知識などを総合的に比較検討することにより、新たな知識（研究成果）を生み出す努力を行なっている。いわば、研究活動においては、既存の知識の適切な組み合わせから新たな知識を創造しているともいえる。したがって、これらの知識を整理することが、研究者にとって非常に重要な研究活動のプロセスとなってきたのが現状である。

このため、多くの研究者によりデータベースサービスや電子メールが利用されているが、現在においてもデータベースサービス等で対応できる情報の形態は、おもに文字データであり、旧態依然としている。ところが、近年の科学技術の進歩は、情報処理技術分野においても知識工学的な手法の開発、処理可能な情報量の飛躍的拡大、記録媒体および記録方式の多様化等の進展をもたらしており、自然言語の分析も可能となってきた。また、文字情報だけでなく、図形、映像などあらゆる形態の情報（マルチメディア）を容易に扱うことも可能となってきた。したがって、こういった情報処理における高度技術を導入することにより研究者の知識整理を簡便化し、創造的な研究開発を目指が必要であると考えられる。

一方材料分野では、長い歴史を通じて膨大な情報が蓄積されてきたが、対象の記述が曖昧にしかできないことに加えて、多くのノウハウが存在し、情報の客観的な記述がきわめて難しい。そのような状況の元で、材料情報に含まれ

る基礎理論、ファクトデータ、定性的知識等を式、図表、自然言語等の表現手段に応じて分類、整理、評価し、情報ベースに蓄積する作業を効率化するためのツールを開発して情報ベースの構築、充実を図ると共に、この情報ベースを利用した材料開発支援用基本システムを設計、構築することが本研究の目的である。

## 2 材料情報の記述

### 2.1 はじめに

材料情報を取り扱おうとする場合に問題となる点は、多様な表現形式、抽象的または曖昧な表現、膨大な情報、矛盾を含んだ情報などをいかに処理するかという問題であろう。そこで材料開発支援に役立つ情報ベースシステムの構築・利用の基礎として、

- ・材料開発において必要な情報の分類整理及びその記述方式の調査・検討
- ・材料データに含まれる理論式、数値データ、定性的表現等の間の関連付けを行う手法の調査・検討
- ・自然言語解析ツール、オブジェクト指向データベースに関する調査
- ・その他、材料開発支援情報ベースの構築及び利用に不可欠な機能の調査・検討

を行い、その成果に基づいて情報獲得支援システム、情報ベース利用システム等、以上の調査結果を具体化するプロトタイプシステムの開発と、その利用面での問題点の検討を行う。当面、データソースとしては客観性を持たせる意味から各種学協会から刊行されているジャーナル等に掲載

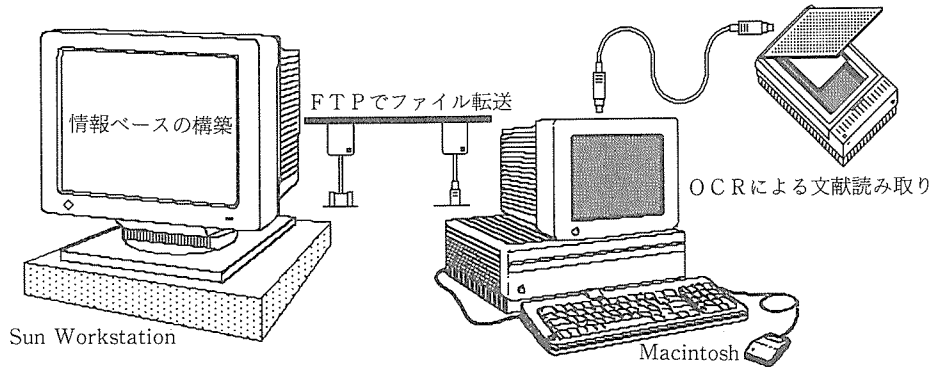


図1 ハードウェア構成

された研究論文とし、その全文テキストおよび図表を情報ベース化することに第1の目標を置いた。利用面では、情報ベースに蓄積された情報の知的検索を行うこととした。

本研究に先立って日本語による論文要約を知識源とした、材料開発支援情報ベースの構築を進めた。その一環として発想支援対話システムのプロトタイプである対話型合金設計システム、専門知識検索システムが既に開発されている。ところが、情報ベースに知識を蓄える作業は、専門家による論文の要約等の活動を通し、規定のフォーマットに従って手入力されている状況である。膨大と考えられる情報を効率良く情報ベースに蓄積するための手段が必要となる。

上記の見地から、文書読み取り装置、データ処理用ワークステーション等のハードウェアを用いて読み取られた自然言語等による知識をユーザと対話しながら分類、整理、位置づけを行なうと共に、コンピュータによる知識処理の可能な形で情報ベース内に蓄積するためのソフトウェア(知識獲得支援システム)の開発を行なった。システムのハードウェア構成を図1に、情報ベース利用システムのシステム構成を図2に示す。なお図2のOMSはObject Management System, NLPはNatural Language Processorを表す。

まず文献をイメージスキャナで、イメージデータとしてMacintosh上に読み込む。次にイメージデータから、文章の部分のみをテキストデータに変換する。この変換には、市販のソフトウェア(OmniPage Direct等)を利用している。変換されたテキストデータをFTP等を利用してSun Workstation上に転送する。Sun Workstation上では、情報エディタを使って、文献のテキストデータを情報ベースに格納する。情報エディタはNLPを使って、自然言語解析を行ない、情報ベースを単なるテキストデータベースとするのではなく、意味データも格納する情報ベースにする。情報ベースは、プリミティブな部分をOMSで管理する。OMSは、情報をオブジェクト単位で管理するために、金属材料技術研究所で開発したソフトウェアである。情報ベースに蓄えられたデータは、情報検索システムを利用して

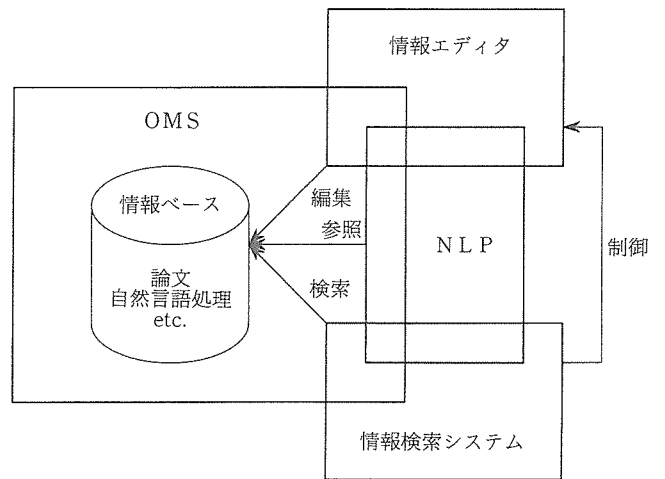


図2 システム構成

参照することができる。情報ベースへの検索要求は、NLPを使うことにより自然言語を利用できる。検索したデータは、情報エディタを利用してユーザに提示される。

## 2.2 OMS (Object Management System)

オブジェクト指向の考え方をを用いて情報の蓄積および参照を行なう場合に、データのモデルの記述に柔軟性を持たせることができるシステム(OMS)について延べる。OMSは、通常のオブジェクト指向モデルのようにクラスの構造に従ってインスタンスが作成されるという手順ではなく、すでに存在するオブジェクトにそのふるまいを規定するクラスを割り当てるという手順をとることによって、自由にオブジェクトの属するクラスを変更することができる。OMSは、この柔軟性ゆえにデータの作成後にデータの振る舞いを詳細化すること、たとえば、定義や構成要素を追加していくことなどを可能としている。また、ひとつのオブジェクトを、複数のモデルから参照することが可能になる。これらの特徴による効果についても述べる。

### 2.2.1 緒言

一般に、オブジェクト指向システムは自然界にある事象

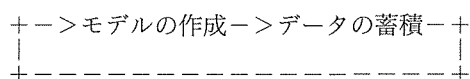
をコンピュータで表現する時に有効であると考えられている。しかし、ひとつの事象をオブジェクト指向でモデル化する場合、その事象をどのような視点でモデル化するかを考えなければならない。この視点は、モデルの使用目的により決定することができるであろう。もし事象のすべてを表現しようとする、数多くのモデルを用意する必要がある。

たとえば、材料をモデル化することを考える。材料をどのような視点で捉えるかによって、モデルは異なってくる。たとえば超耐熱合金を航空機のジェットエンジン内のタービンプレードとして捕えれば、材質のみでなく、タービンディスクや他のエンジン部品、冷却機構等との関連において記述されねばならない。また、材料開発面からモデル化した場合、原料組成、熱処理、金属組織、基本特性等を考慮する必要がある。更に、材料は物質の一種であるので、基礎物性的な記述項目が当然必要となる。また更に、タービンプレードは商品でもあるので、商品としての記述項目が必要となる可能性もありうる。つまりタービンプレードというオブジェクトをモデル化した場合に、その視点の持ち方によって、その属性は無限に存在している事になる。

オブジェクト指向データベースを用いてある事象を表現する場合を考える。事象をモデル化するという事は、クラスの定義であると考えられる。データベースの構築者は、クラスの持つ属性と振るまい(メソッド)、クラス間にどのような階層構造が成り立つのかを考察する。データベースをどのようなアプリケーションに適用するかによって、おなじ事象を扱う場合でもモデルが異なってくることは、前述した。

もしアプリケーションが、複数のモデルを必要とした場合、唯一の事象を表現するために、それぞれのモデルに対応するオブジェクトを独立して生成しなければならない。多重継承を許すオブジェクト指向データベースならば、各モデルのクラスを多重継承するクラスを定義するという方法も考えられる。また写像により、他のモデルの属性を取り込むことも可能であろう。

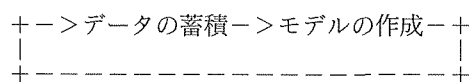
一般のデータベースを利用して情報を蓄える場合、モデル化は必須の作業である。そしてデータベース中には、そのモデルに定義された属性や振る舞いのみが蓄えられている。研究開発に情報ベースを利用する場合、その構築サイクルは、



と表せる。このようなモデル作成を先頭にした構築サイクルでは、研究開発に対して十分な活用はできないのではないかと考えられる。研究者は、既存のモデルには記述されていないような事象の属性や振る舞いに着目して、新たな発想をおこなっていることが少なくないと考えられるか

らである。また同記事象を異なるモデルで表現した時の差異に着目して発想することもあるであろう。

そこでOMSでは、情報ベースの構築サイクルを



と、データの蓄積から始められるようにすること、あるいはひとつの事象を複数のモデルで表現する場合でも、その事象を表すオブジェクトはモデル毎に存在するのではなく、情報ベース中では唯一のものであるようにできることを可能とするようにした。

## 2. 2. 2 基本概念

OMSにおけるデータに関する中心概念はオブジェクトである。オブジェクトは属性(attribute)とメソッド(method)を持つ(メソッドは未実装)。オブジェクトの属性とメソッドは、クラスレベルとインスタンスレベルに分けられる。ひとつのオブジェクトの中で、クラスレベルとインスタンスレベルの属性とメソッドが混在することが可能である。

OMSにおけるクラスは、オブジェクトのクラスレベルの属性とメソッドの集まりをオブジェクト名で参照するもので、通常オブジェクト指向モデルにおけるクラスとほぼ同じであり、インスタンスと呼ばれるデータの実体の生成のための雛型となる。

インスタンスは、クラスで定義された属性とメソッドを継承する。継承された属性とメソッドは、クラスオブジェクトではクラスレベルだったものが、インスタンスレベルに変わったのであり、OMSではインスタンスもオブジェクトとして扱う。生成されたインスタンスはオブジェクトであるから、インスタンスにクラスレベルの属性やメソッドを追加することができる。つまりインスタンスをクラスとして再定義することが可能になる。

クラスはインスタンスの雛型と記述したが、OMSではその実装の方法に特徴がある。一般にインスタンスは、クラスに記述されたものがそのすべてである。クラスのクローンとしてのみ振る舞うことができる。OMSでは、オブジェクトに対して、クラスの属性やメソッドを追記することで、インスタンスの生成を実現する。一般に、複数のモデルを組み合わせるインスタンスを生成する場合、それぞれのモデルのクラスを多重継承するクラスを新たに定義し、そのクラスからインスタンスを生成する必要がある(図3)。しかしOMSでは、オブジェクトに対してモデル毎のクラスを割り当てていくために、モデル間を連結するようなクラスを新たに作成する必要がない(図4)。

また、既存のオブジェクトの持つ属性を、クラスの属性にリンクすること、つまりオブジェクトの持つ属性をあるクラスの属性として読み換えることができる。インスタンスという言葉には、データの属するクラスの存在を暗に含むという意味があるが、OMSにおけるオブジェクトのう

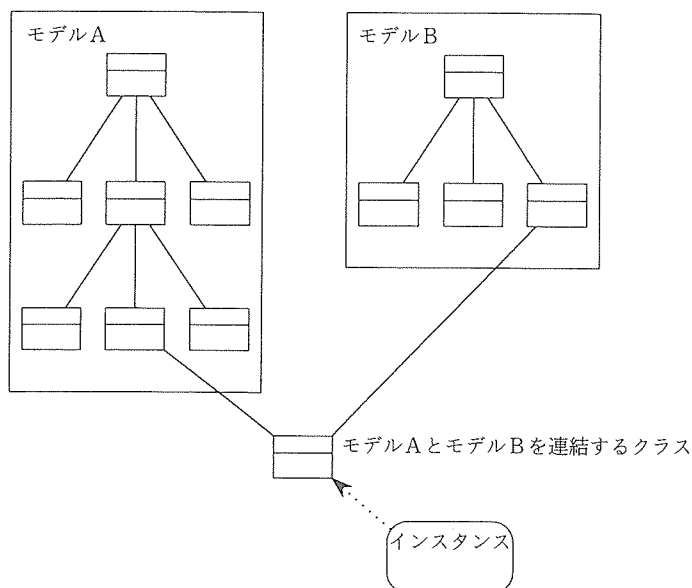


図3 多重継承

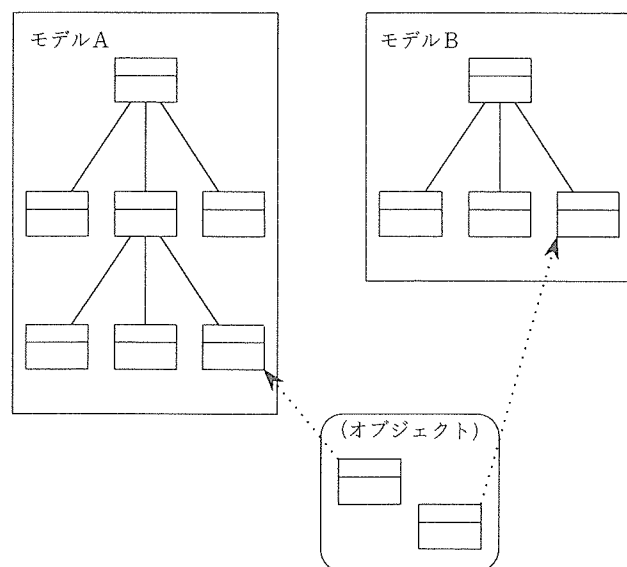


図4 OMSでの多重継承

ちインスタンス (的) に用いられるオブジェクトは特定クラスに属する必要はなく、自由にその属するクラスを変えることができる。

### 2. 2. 3 OMSによる記述の詳細化

OMSはオブジェクト指向の考え方をもちいたデータの管理システムである。一般にデータは、その視点が増える度にクラスの構造を変えねばならないという状況が頻繁におこりうる。ところが、従来のオブジェクト指向的なアプローチではまずクラス構造を作成し、その決められた枠組みの中でデータを扱わねばならず、データのクラス構造を修正することは非常に手間のかかる作業となっていた。これに対してOMSでは、逆のアプローチをとることによってこの問題を解決している。

OMSでは、まずデータを作成して、その後クラス構造を付加していくようになっている。もちろん、そのクラス構造は自由に変更が可能であり、それ故データに対してより自由なクラス構造を持たせることができるようになった。

OMSでは、クラスとは独立ないわば無着色のデータも存在する。今までにも、インスタンスからのプロトタイプなどでデータの実体を柔軟に作成するシステムが存在したが、全く性質をもたず、それでいて操作の対象となるといういわば、無着色なデータの状態を実現したものではなかった。

ある対象についてモデルを作成するにしても、全ての性質をカバーしたモデル (クラス構造) など実現不可能であり、対象のある部分の性質を捨ててモデルの作成を行わねばならないという宿命がある。従って、モデリングの最初のフェーズは対象の一部しかモデル化しないでおき、問題の解決の進行に従い、必要に応じてモデルが厳密になる

というのは自然な事である。従来のオブジェクト指向モデルを用いたシステムでは、固定的なモデル (クラス構造) が作成され、このように段階的にモデルを作成していくという方法をとることは極めて苦手であった。ところが、OMSではクラスが後から付着し、クラスのメンバーも自由に追加・削除ができるため、段階的にモデルを厳密にすることが容易にできるようになっている。

このように、無着色のデータに着色していくという動作が、モデルの詳細化を行なうという事であり、OMSはこの点に関して従来のオブジェクト指向モデルよりも柔軟性を有するため、モデルの詳細化により適しているといえよう。

### 2. 2. 4 小 括

本章においては、データとそのクラス構造の関係に柔軟性を持たせたOMSについて記述した。

OMSによるデータの実体とデータの振る舞い定義との間の関係の自由度の強化は、以下のようなオブジェクト指向システムの問題解決に役立つ機能を果たす。

OMSはモデルが次第に詳細になるような段階的な記述に有効である。また、このシステムはデータに多面性を持たせ、記述力が高い。例えば、既に存在している情報構造の一部をあたかも独立の情報構造を持つもので有るかのような操作を施すことも可能である。

OMSでは一つ一つのデータには無限個の属性が有ると解釈している。かつデータを作成した後で、操作する属性が増減することを許している。このため、最初から完全にモデル化できないという事象に柔軟に対処できるようになっている。

### 3 材料開発支援情報ベース

材料開発支援情報ベースはオブジェクト指向の考えに基づいて、OMSにより構築される。OMSにより構築されたデータは、OMSを介して検索／参照することもできる。しかしOMSは、オブジェクトを直接操作するプログラムであり、データの構造を熟知した利用者を対象としている。材料開発支援情報ベースの情報エディタと情報検索システムは、不特定多数の利用者がより利用しやすい環境を提供することを目指している。したがって情報ベースの構造や、データの検索方法などを熟知しなくても利用できる機能が必要である。本システムでは、自然言語による対話機能を実装した。

#### 3.1 材料開発支援情報ベースの構築

情報ベースは、オブジェクト指向の考えに基づいて構築する。構築のためのツールとしてOMSを開発している。本節では、実際の論文データをどのように情報ベース化したかについて記述する。

情報ベースに蓄える情報は、超耐熱合金に関する論文を対象とした。まず、論文自体のモデルを作成した。論文には Abstract, Introduction, Experimental Procedures, Experimental Results, Discussion, Conclusions というような属性が存在する。

情報ベースでは、1編の論文を1個のオブジェクトとして扱い、その属性として上記の属性をクラスレベルで定義する。論文オブジェクトの他に、タイトルや著者を記述した目録オブジェクトを作成し、論文の検索を容易にする。論文の各属性は、クラス Sentence のインスタンスをその値とする。クラス Sentence は、文を文字列データとして保持するほか、文を自然言語解析した結果（解析木）を値として持つ(図5)。クラス Sentence のインスタンスの代わりにイメージファイルを値とすることもできる。

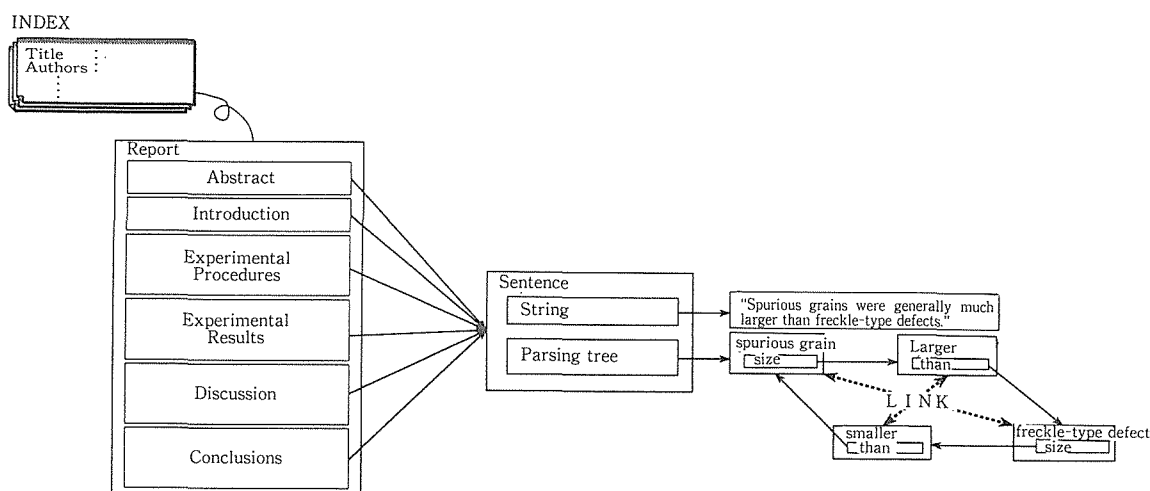


図5 論文のモデル

NLPの解析結果である解析木 (Parsing tree) は、そのノードをOMSのオブジェクトで表している。このオブジェクトは、自然言語モデルにおけるインスタンスであると考えてよい。オブジェクトが自然言語モデルの情報しか持たない場合、この解析木は合金設計の情報ベースとしては何ら意味を持たない。しかしながらOMSでは、ひとつのオブジェクトに対し複数のクラスを貼り付けることができる。情報ベース中では、ひとつのオブジェクトが自然言語モデルと合金設計モデルの情報の両方を持ち合わせている。したがって解析木には合金設計に関する情報も含まれることになる。

#### 3.2 情報ベース検索システム

構築された材料開発支援情報ベースでは、情報ベース検索システムを利用して、そこに含まれる情報を検索することができる。検索の要求は、自然言語によりおこなうこともできる(図6)。自然言語による要求はNLPにより解析され、解析木となる。要求の解析木と、情報ベース中の論文の内容を解析した解析木とをパターンマッチし、該当する論文の一覧を表示する。フルテキストデータベースのキーワード検索のように、闇雲に検索するのではなく、文章の構造を考慮しながら検索するため、よりユーザの要求に合致した検索結果を得ることが期待できる。しかしながら、本情報ベース検索システムでは、文単位で情報を解析し保存しているため、文章として、文と文の関連などの情報がない。文脈を理解し検索するようにすれば、より一層知的な検索を期待できる。

## 4 考察

近年、知識処理へのコンピュータの応用が盛んになり、知識処理の分野ではエキスパートシステム等が実用の域に達しているが、材料開発部門にこれを応用することは難しい。その理由は、知識が多くのあいまいさを含み、コンピ

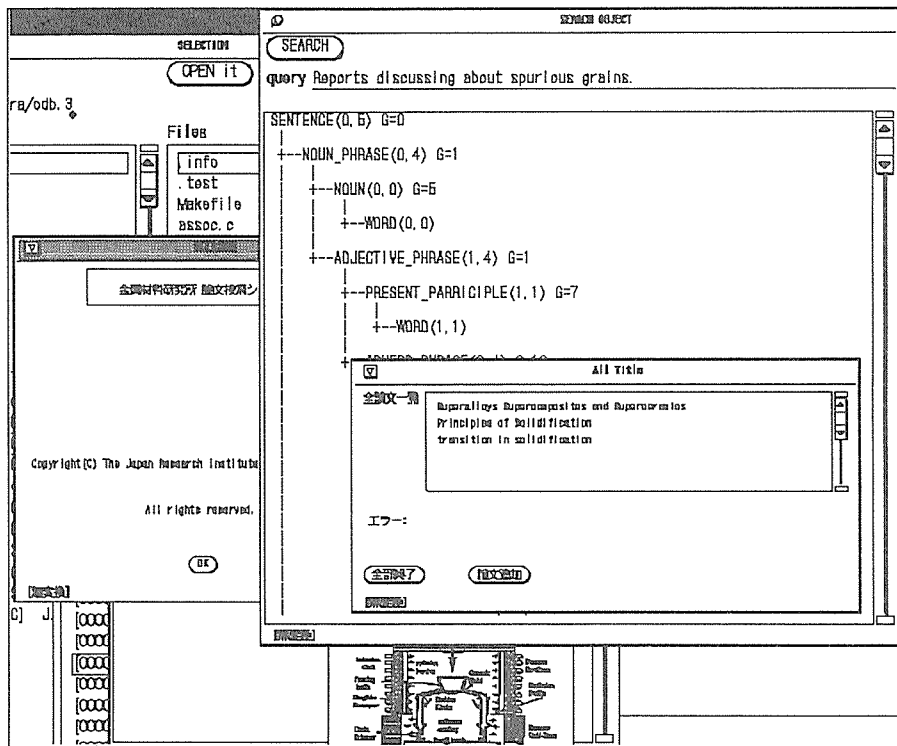


図6 検索の実行例

ユーザ処理の技術が未だ研究段階にあること、及び知識が断片的で、体系化の作業自体が研究であることによる。最も困難な点は、現実の材料には組織、構造等を考えると同じものは決して存在せず、従って、データ、知識等の記述において対象を限定することができないことである。通常のエキパートシステムは閉じた世界の中で有限の回答の中から最適のものを選び出すと言う形をとっている。しかし、新材料探索は閉じた世界で行われるものではなく、また対象を記述するモデルも確定していない。むしろ、各種のデータに適合するモデルの探索そのものが材料の研究である。このような観点から、材料開発に於ける知識の利用をモデリングの観点から見て独断的ではあるが以下のように分類してみた。

- 1) 発明指向型システム：既存のいくつかのモデルを組み合わせ、各種の情報から新しいモデルを構築して、新材料を予測するもの。
- 2) 改良指向型システム：ある程度固定化されたモデルに則ったシステムであって、新しい知識の付加、あるいはモデルの部分的改良によってよりよい材料を設計するシステム。
- 3) 発想支援システム：特定のモデルは存在せず、人間とコンピュータとの対話の中から新材料、モデルを模索するもの。

これらのうち発明指向型システムの代表例としては米国のALCOA社とCarnegie-Mellon大学とで共同開発した

ALADIN (ALuminum Alloy Design INventor) と呼ばれるシステム<sup>6)7)</sup>が挙げられる。これはその名のようにAl合金の開発を目的としており、平衡状態図等の基礎物性データ、金属組織に関するデータ、特に熱処理による組織変化に関する知識およびこれらの変化と強度、耐食性等の特性変化に関する知識等を持ち、与えられたゴールに至る戦略を持っている。例えば、定性的な知識は

\* IF the aging temperature is increased beyond the peak level THEN the strength will decrease

と言う形のいわゆるプロダクションルールで書かれている。また組織に関する記述は相、結晶粒、粒界、析出物、等をきめ細かく記述している。このプロジェクトはかなり大規模に行われたものであるが、必ずしも成功しているとは言えない。その原因は、知識の記述がまだ不十分であることも考えられるが、既存の知識の組み合わせだけでは新しい材料の創造は困難であるということだろうか。

2番目に挙げた改良指向システムとしては現在、合金設計技術として、Ni基超耐熱合金の開発などで実績を挙げている<sup>8)</sup>。これはFORTRAN等を用いた手続き型プログラムによって合金組成に対する各種特性を計算するものであるが、プログラムの中にはPHACOMPを始めとして様々な知識が埋め込まれている。この手法による合金設計の成功の理由は比較的狭い範囲の合金を対象とし、経験的ではあるが固定したモデルに則っていることと、各種の実験に基づいて新しい知識を追加して新合金を探索していることであ

ろう<sup>9)</sup>。このプロセスをより効果的に行うために、知識駆動型、すなわち知識を陽の形で列挙し、各種のシミュレーションプログラム、判定手続き等を知識の中に埋め込む形のプログラム構成とすることにより、各種情報源から得た知識を柔軟に活用して設計作業を効率化することができよう。

以上のような状況の中で本研究の利用面でまず指向したものは発想支援システムである。コンピュータの処理によって確定的な回答を求めるのではなく、人間とコンピュータの共同作業として知識を有効活用するものとしては様々なタイプの発想支援システムが提案されている<sup>10)</sup>。筆者らは発想支援システムとして、研究論文(和文)を要約しその知識を蓄積した知識収録・検索システムを製作した<sup>11)</sup>。これは、本研究におけるシステムの先駆けをなすものであるが、特に知識ベースの構築にかかる労力が多大であり、実用システムとするには問題が多かった。そこで本研究では、大多数の論文が発表される英語を元とし、また要約に要する手間を省くため全文テキストを原則とした。その点情報ベース化の手間は軽減されたが、それでも文字認識精度等にまだ大きな問題がある。

## 5 総括

情報ベース構築には、オブジェクト指向の手法でモデル化を行なうことを検討し、オブジェクトの管理システムとしてOMS、情報ベースの構築システムとして情報エディタを開発した。また情報ベースの検索システムとして、自然言語処理の機能を持つ検索システムを開発した。OMSの開発においては、一般のオブジェクト指向データベースと異なったモデリングの手法を検討した。

合金設計に関する知識ベースの利用は、それ自体で独自に新材料を創製できるまでには、まだはるかな道のりを越えねばならない。しかし知識検索型の発想支援システム、限られた範囲での、知識主導型合金設計プログラム等への応用は可能であり、現在開発を行っているが、人間のエキスパートと対等に渡り合えるシステムへの道のりはまだ遠い。これを克服するためには

- イ) 数値、理論式、定性的知識等を総合的に扱えるよう多様な表現および処理を許すシステムの開発、
  - ロ) 高速で検索・推論処理を行うハードウェアの開発、
  - ハ) 基礎から最先端に至る知識をコンピュータに学習させる努力
- が必要である。

## 参考文献

1) Charniak, E., Riesbeck, C.K., McDermott, D.V. : Artifi-

cial Intelligence Programming, Lawrence Erlbaum Associates, Inc.

- 2) Waterman, D.A. : A Guide to Expert Systems, The Rand Corporation.
- 3) Coyne, B.D., Rosenman, M.A., Radford, A.D., Balachandran, M., Gero, J.S. : Knowledge-based Design Systems, Addison-Wesley Publishing Company.
- 4) Rambaugh, J., Blaha, M., Premerlani, W., Eddy, F., Lorensen, W. : Object-oriented Modeling and Design, Prentice-Hall, Inc.
- 5) 梅村恭司 : インスタンス生成メカニズムの分解の現実と、その効果, コンピュータソフトウェア, Vol10, No.1 (1993), pp41-50.
- 6) Farinacci, M. L., Fox, M. S., Hulthage, I. and Rychener, M. D., Technical Report of Carnegie-Mellon Univ., CMU-RI-TR-86-5, 1986.
- 7) Proceedings AAAI-86 : Fifth National Conference on Artificial Intelligence, 11-15 Aug. 1986 Philadelphia, PA, USA, vol.2, p.878.
- 8) 山崎道夫, 日本金属学会会報, 29, (1990), 36.
- 9) 原田広史ほか, 耐熱金属材料第123委員会研究報告, 30 (1990), 251.
- 10) 折原良平, 情報処理, 34 (1993), 81.
- 11) 星本健一ほか, 応用力学講演会, 1992年1月, 東京

## 研究発表

(口頭)

- 1) K. Hoshimoto ; "Modeling of Information for Alloy Design" ; CALPHAD XXIII-CAMSE '94, June 12-17, Madison, Wisconsin.

(誌上)

- 1) 栗原 豊, 金子隆一, 星本健一, 藤田充苗 ; 「官能検査による金属組織の特徴抽出」 ; 材料科学, 28 (1991), 245.
- 2) K. Hoshimoto, T. Yokokawa, E. Nakada and S. Iwata ; "Database System Used for Research and Development of New Superconductors" ; Matériaux & Techniques, No.11-12 (1992), 27.
- 3) T. Yokokawa, K. Ohno, H. Harada, S. Nakazawa, T. Yamagata and M. Yamazaki ; "Towards an Intelligent Computer Program for the Design of Ni-base Superalloy" ; Proceedings of the 5th International Conference on Creep and Fracture of Engineering Material and Structure, Swansea, UK, (1993), 245.
- 4) "Development of Knowledgebase System for Computer-Assisted Alloy Design" ; K. Hoshimoto ; Advanced Materials '93, III, 16A (1994), 173.
- 5) 星本 健一 ; 「合金設計と知識ベース」 ; 日本金属学会編「知的材料設計」シンポジウム予稿集, (1993), 41.

# 非接触溶解法による金属の高清浄化に関する研究

基盤研究

反応制御研究部

福澤 章, 櫻谷和之, 渡邊敏昭, 福澤安光,

古山貞夫, 岩崎 智, 月橋文孝\*

組織制御研究部

三井達郎

平成3年度～平成5年度

## 要 約

電磁力を利用して金属や合金をつぼから浮揚させて非接触の状態では溶解できるコールドクルーシブル溶解法は、活性金属や高融点金属の溶解法として、また、高純度材料の溶製法として優れた方法である。浮揚状態に影響する装置、操業条件としては、コールドクルーシブルの形状、コイル形状、溶解材料、高周波電源等の因子があるが、これらに関する系統的な研究報告は少ない。そこで、最適な浮揚溶解を行える装置・操業条件を得るための基礎的研究として、二つの異なる周波数を同時に印加するときのコールドクルーシブル内の金属球に働く浮揚力及びその昇温挙動について調べた。

周波数重畳には、3kHzと30kHzの2電源を用いた。始めに、これらの電源相互の影響を少なくするために、二つのコイル間にシールド板を挟み込む方法をとった。この状態で、2電源を重畳した場合の浮揚力と昇温挙動を調べ、次に、シールド板を使用しないで2電源を重畳する方法を検討し、この方法で周波数重畳による浮揚力と昇温挙動を調べた。

その結果、異なる周波数を同時に印加し、低いほうの周波数で主に浮揚を、高いほうの周波数で主に加熱を分担させることにより、最適浮揚溶解の制御ができることを見い出した。

## 1 緒 言

高周波電磁誘導によるコールドクルーシブル浮揚溶解法<sup>1)2)</sup>では、コールドクルーシブルの形状、コイル形状、被浮揚物の形状及び材質、電源周波数などが浮揚状態と加熱挙動に影響することが知られている<sup>3)~7)</sup>。そこで、コールドクルーシブル内の固体金属球に働く浮揚力を直接測定できる装置を考案し、これにより最適な浮揚状態を得るための基礎的研究<sup>8)</sup>を行ってきた。その研究において、ある周波数の高周波電源を使用して浮揚溶解を行った場合、加熱のために必要な電力を投入すると、投入電力に比例して浮揚力が大きくなるため、密度の小さい金属や合金では、コールドクルーシブルから飛び出し、逆に加熱がしにくくなることがあった。また、より高い周波数の電源を使用した場合には、表面の加熱は十分行えるが、浮揚力が少ないためコールドクルーシブル壁に接触し、そこからの抜熱により昇温できないこともあった。このような経験から、比較的低い周波数の電源により浮揚力を受け持たせ、高い周波数の電源により加熱を受け持たせることが可能ならば、安定した浮揚

溶解の操業ができると考えた。

本研究では、最適浮揚状態を得るための基礎的研究として、異なる周波数をもつ2電源を同時に印加するときの問題点を検討し、2電源を同時に印加した場合のコールドクルーシブル内の金属球に働く浮揚力及びその昇温挙動について調べた。

## 2 装置及び実験方法

### 2.1 高周波電源

実験には、最大出力100kW、周波数3kHzの電動発電機式と最大出力50kW、周波数30kHzのトランジスタ式の高周波電源を使用した。

### 2.2 コールドクルーシブル及び金属球

図1に2電源を使用したときの浮揚力の測定実験の概略を、図2に2電源を使用したときの金属球の昇温測定実験の概略を示した。二つの実験に使用したコールドクルーシブルは、スリット数24、スリット幅0.5mm、高さ70mm、外径96mmφ、内径60mmφである。

浮揚力測定に使用した金属球は、直径52mmφの銅球でコールドクルーシブルとの距離は4mm一定とした。

昇温挙動を測定した金属球は、直径52mmφのSUS304製

\*客員研究官（東京大学）

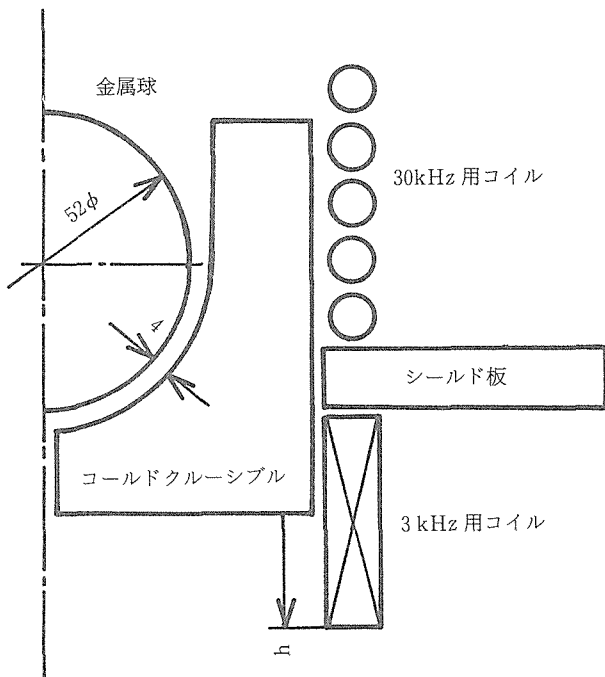


図1 2電源を使用したときの浮揚力測定実験の概略図

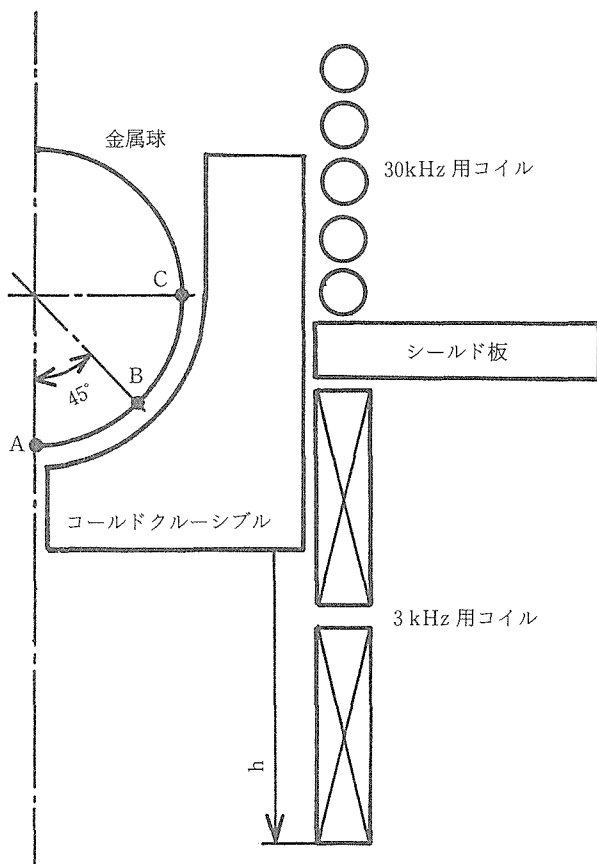


図2 2電源を使用したときの金属球昇温測定実験の概略図

で、コールドクーシブルとの距離は4 mm 一定とした。図2に示すような球の表面の3点(A, B, C)の位置に直径0.16mmφのJIS-K(クロメル-アルメル)熱電球をスポット溶接で接合した。このような細い熱電対を使用したため、熱電対の起電力への高周波出力の影響は、3 kHzでも30kHzでもほとんど観測されなかった。なお、点Aは、球の中心軸の最下部、点Bは点Aから球の中心に対して45°上がった位置、点Cは90°上がった位置であり、3点とも同一円周上にある。

### 2.3 コイル

30kHz用の水冷ワークコイルは、直径8 mmφ、肉厚1 mmの銅管を5巻したもので、その内径は100mmφで、高さは50mmである。3 kHz用の水冷ワークコイルは、1巻あるいは2巻のものを使用した。1巻は浮揚力測定に、2巻は昇温実験に使用し、いずれの断面形状も38mm×10mm、肉厚1 mmで内径は100mmφである。

### 2.4 シールド板

異なった周波数の電源を同時に印加する場合の問題点は、一方の周波数が負荷を通じて他方の電源に影響を及ぼし、電気回路が破壊されるおそれがあることである。これを避ける一般的な方法として、一方の電源にコンデンサ等を配して共振を避ける方法やシールド板を配する方法などが考えられる。この実験では、始めに、図1に示すように、二つのワークコイルの間にシールド板を挟み、電源相互の影響を少なくする方法をとった。試作したシールド板は外径190mmφ、内径100mmφ、厚さ3 mmの銅板に外径8 mmφの水冷銅管をろう付けしたものである。

このシールド板を取り去り、高周波出力を印加した場合の二つのコイルに発生する高周波波形を観測することにより、二つの電源相互の影響を調べ、シールド板を使用せずに運転できる条件についての検討も併せて行った。

### 2.5 浮揚力の測定

浮揚力の測定方法は、既報<sup>8)</sup>と同じ手法に従った。始めに、単独周波数のときのシールド板の浮揚力への影響をみるため、シールド板がない場合とシールド板がコイルの上側あるいは下側にある場合の比較を、コイルとコールドクーシブルとの相対位置(図1のh)を変えて行った。

次に、周波数重畳の影響をみるため、3 kHzと30kHz電源より同じ電力を同時に印加した場合の浮揚力の測定を行った。更に、3 kHz電源からの投入電力を一定にしておき、30kHz電源からの投入電力を増加した場合の浮揚力の測定を行った。

### 2.6 金属球の昇温測定

始めに、単独周波数のときのシールド板の金属球の昇温への影響をみるため、シールド板の有無による昇温挙動を測定した。測定は、金属球とコールドクーシブルとの距離を4 mm一定になるよう固定し、それぞれの周波数について一定の電力を投入し、金属球の温度の時間変化を記録

計に書かせた。测温は、A, B, C 3点のうちの1点が900°Cに達するまで行った。昇温時の金属球からの放熱による実験誤差を少なくするように、コールドクルーシブルと金属球の上に耐火断熱材を置いた。

次に、図2に示すようなコイルとシールド板の配置で、二つの電源から同じ電力を投入し、3 kHzと30kHzの周波数を重畳して金属球の昇温を記録計に書かせた。

### 3 実験結果及び考察

#### 3.1 シールド板の浮揚力への影響

図3, 図4は、それぞれ、3 kHz, 30kHzの場合のシールド板の浮揚力への影響の例で、シールド板を使用しない場合と、コイルの上側あるいは下側にシールド板を置いた場合の比較を示している。いずれも投入電力は15kWの場合である。3 kHz, 30kHz共に、コイルとクルーシブルとの相対位置関係  $h$  の増減により浮揚力は、極大値と極小値(負の値, 押し下げる力)があることがわかる。浮揚力の極大値で比較すると、シールド板を置くことにより浮揚力は3 kHzの場合には40%程度に、30kHzの場合には60%程度に減衰され、周波数の低い方が多く減衰される傾向にあった。

シールド板をコイルの上側に置いた場合と下側に置いた場合の浮揚力の違いは、浮揚力の曲線が下向きに平行移動するだけで、平行移動の距離は、3 kHzでも30kHzでもほとんど同じであった。ここでは示さなかったが、15kW以外の電力を投入した場合にも、極大、極小の値が増減するだけで、浮揚力曲線のパターンは3 kHzでも30kHzでもほとんど変化しなかった。

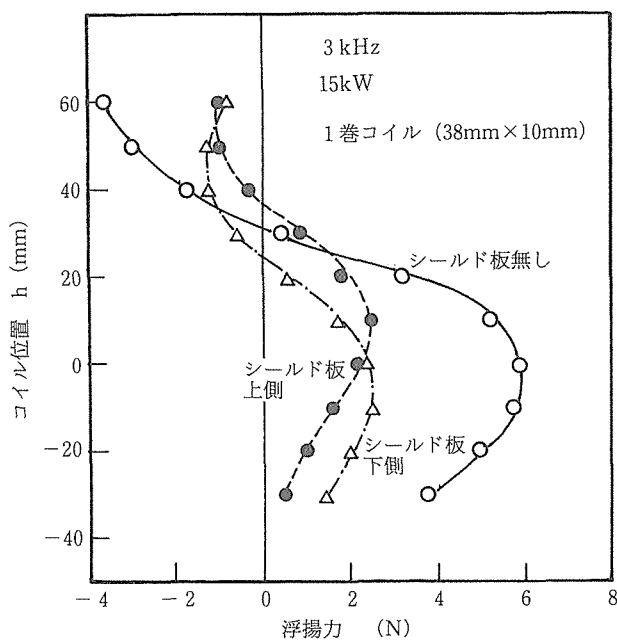


図3 3 kHzの場合のシールド板の浮揚力への影響

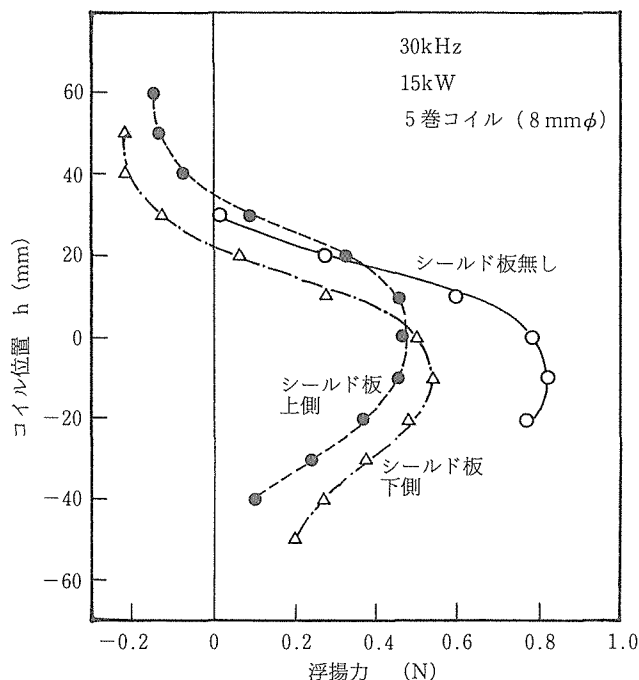


図4 30kHzの場合のシールド板の浮揚力への影響

#### 3.2 周波数重畳による浮揚力

図5に二つの周波数をそれぞれ単独に印加した場合と、これらを重畳した場合の浮揚力を、 $h = -10 \sim -40$  mm について示した。

コイルと金属球との位置関係より、この測定範囲では、3 kHz電源からの浮揚力は常に正の値をとるが、30kHzの場合には、浮揚力は負から正の値をとる。3 kHz電源からの浮揚力は  $h$  によって大きく変化し、 $h = -10$  mm になると、35kWで最大の4.9Nを示すが、 $h = -40$  mm のとき、35kWで0.9Nにまで減少する。一方、30kHz電源からの浮揚力は、同じ出力の場合の絶対値で比較すると3 kHz電源からの浮揚力に対して、1/10以下の小さな値となっている。

二つの周波数を重畳した場合の浮揚力は、 $h$  の値によらず、また30kHz電源による浮揚力の値の正負にかかわらず、3 kHz電源による浮揚力と30kHz電源による浮揚力を加えた値をとっている。

図6は、 $h = -20$  mm のとき、3 kHz電源の出力を5 kW一定にし、30kHz電源からの出力を5 kWから20kWまで増加した場合の浮揚力を示したものである。3 kHz電源による5 kW出力時の浮揚力に、30kHzの電源出力による浮揚力(この場合は負の浮揚力)を加えた値になっている。

したがって、図5及び図6に示されるように周波数重畳による浮揚力は、それぞれの周波数を単独に印加したときに発生する浮揚力の和になっている。この結果は、適当なコイル位置を選択し、異なる周波数の二つの電源からの浮揚力を調整することにより、浮揚溶解時の最適浮揚条件が得られることを示唆している。

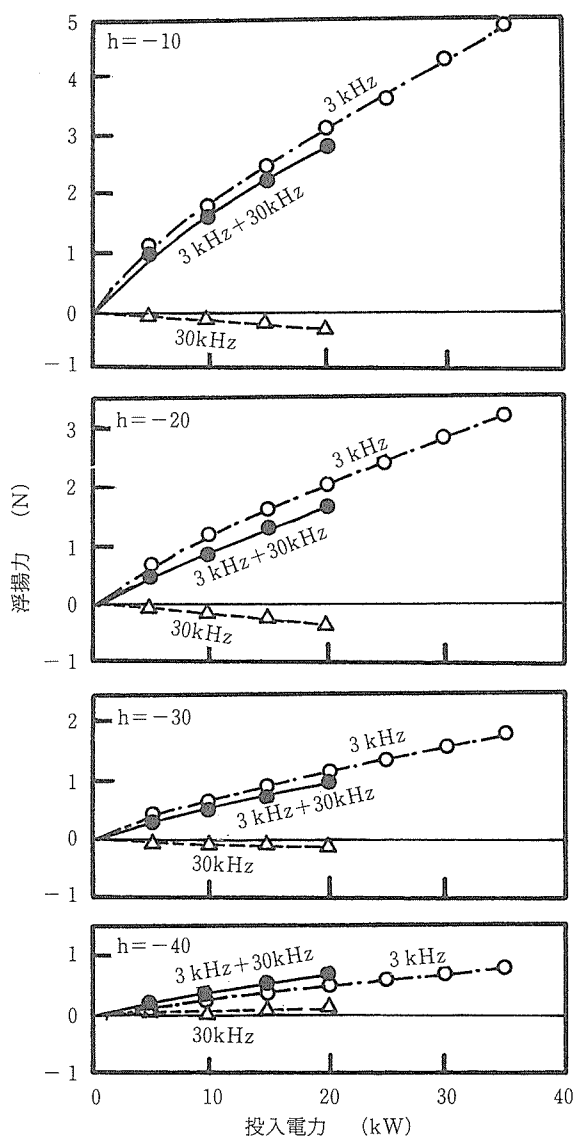


図5 シールド板が有る場合のコイル位置による投入電力と浮揚力の関係

### 3.3 シールド板の金属球の昇温への影響

図7にシールド板の有無による金属球の昇温挙動を示した。コイルは、図2に示した位置で3 kHz用, 30kHz用をそれぞれ片方だけ使用し, 3 kHzでは, コイルの上側に, 30kHzでは, コイルの下側にシールド板を置き, この影響を調べた。実験条件は, 3 kHz, 30kHzとも電源出力は25 kWで, コイルとクルーシブルとの位置関係は  $h = -70\text{mm}$  である。

30kHz 電源による各点での昇温速度は, A, B, Cの順で速くなっている。シールド板がない場合, C点では, 90 sで870°C, A点では同じ時間で640°Cで, 230°Cの差があった。シールド板を置くことにより, 各点での昇温速度は遅くなり, 同じ時間でC点では545°C, A点では325°Cになっ

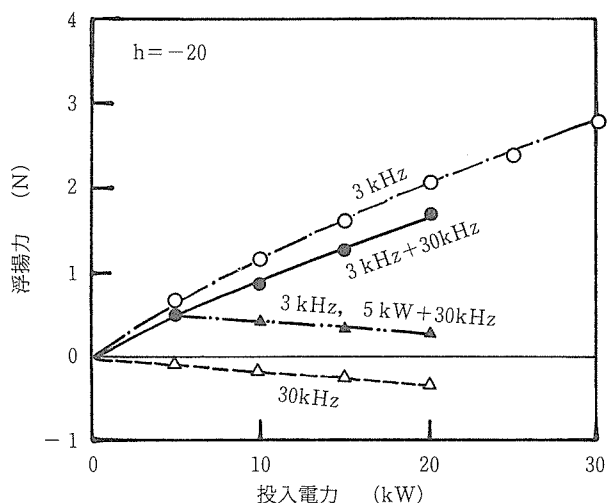


図6 浮揚力への周波数重畳の効果 (コイル位置  $h = -20\text{mm}$ )

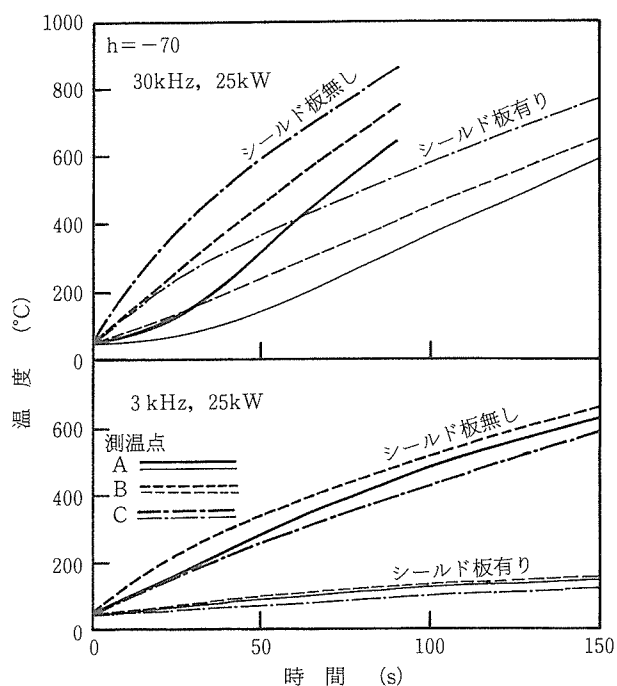


図7 金属球の昇温に対するシールド板の影響

ただで、C点が870°Cになるためには180sを要した。

3 kHz 電源による各点での昇温速度は, 30kHzの場合と異なりC, A, Bの順となり, 各点の温度の差は狭まり, 昇温速度も遅くB点でも870°Cになるのに240s要している。シールド板を置くことにより昇温速度は更に遅くなり, 1000 sを経過しても500°Cを超えなかった。

このように, 30kHzの場合ではシールド板により昇温速度はおおよそ1/2に, 3 kHzの場合ではおおよそ1/10に減少している。

### 3. 4 周波数重畳による金属球の昇温挙動

図8に3kHz, 30kHzの周波数をそれぞれ単独及び重畳したときの金属球の昇温挙動を、コイル位置が $h = -70\text{mm}$ と $h = -50\text{mm}$ の場合について示した。3kHz, 30kHzともに電源出力は25kWである。

$h = -70\text{mm}$ の場合、重畳したときの各点の昇温速度は30kHz電源単独に3kHz電源単独の分を上乗せしたものとなっている。30kHz電源単独に比べて3kHz電源単独による昇温速度は各点とも遅いため、重畳時の昇温に関しては、30kHz電源からの寄与が大きい。

一方、 $h = -50\text{mm}$ の場合でも、重畳したときの各点の昇温速度は30kHz電源単独に3kHz電源単独の分を上乗せしたものとなっている。この場合は、3kHz電源単独と30kHz電源単独の各点の昇温速度はほぼ同じであるため、重畳時の昇温に対してはほぼ同じ寄与をしている。このように二つの周波数を重畳したときのA, B, C各点における昇温挙動は、 $h$ を変えることにより、3kHz及び30kHzによる加熱の寄与を変えることができる。したがって、コイル位置と二つの電源の出力を適当に調節することにより、浮揚物の温度制御が容易にできることが分かった。

### 3. 5 シールド板を使用しない周波数重畳方法

シールド板を使用した場合、電源出力は自由に調節できるが、出力のかなりの部分がシールド板に消費されるため、浮揚と加熱の効率が低下することが分かった。効率を高めるには、シールド板を使用しない方がよいが、その場合には電源相互の影響を考慮する必要がある。そこで、シールド板を使用しないで周波数を重畳する方法を検討した。シールド板がある場合とない場合について30kHz及び3kHz用コイルの端子電圧の波形をオシロスコープで観測したところ、30kHz電源の投入電力が20kWのとき、3kHzコイル端子電圧には、シールド板がある場合とない場合、それぞれ、1.78V, 9.5Vの電圧が重畳され、また、3kHz電源の投入電力が50kWのとき、30kHzコイル端子電圧には、シールド板がある場合とない場合、それぞれ、9.6V, 71.4

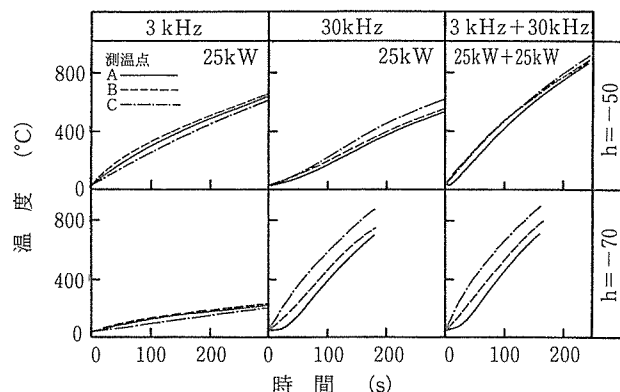


図8 シールド板がある場合の金属球の昇温への周波数重畳の効果

Vの電圧が重畳された。このようにシールド板によって電源相互の影響が減少されていることがわかる。

高周波電源の破壊の原因の多くは、電気回路中の半導体やコンデンサなどの耐圧以上に電圧がかかるためである。それゆえ実験に使用したトランジスタ式の30kHz電源の方が耐圧の余裕が低いので、この電源を優先し、3kHz電源を後から投入し、投入電力の値も30kHz電源の耐圧を考慮した値(この場合は50kW)以下とし、電源を切る場合も3kHz電源を先に落とすというように、30kHz電源を保護しながら操作することとした。このような電源の操作を行うことにより、シールド板を使用しないで周波数を重畳することが可能となった。

### 3. 6 シールド板を使用しない場合の周波数重畳による浮揚力と金属球の昇温挙動

図9にシールド板を使用しない場合の周波数重畳による浮揚力を30kHz, 3kHzそれぞれ単独に印加したときの浮揚力とともに、 $h = 20 \sim -50\text{mm}$ について示した。なお、この実験で使用したコイルは、30kHz用には8mm角の銅管を5巻したもので、3kHzには10mm角の銅管を3巻したもので、いずれも内径は100mmφである。上側の30kHz用と下側の3kHz用の二つのコイルの間隔は2mmで、全高は

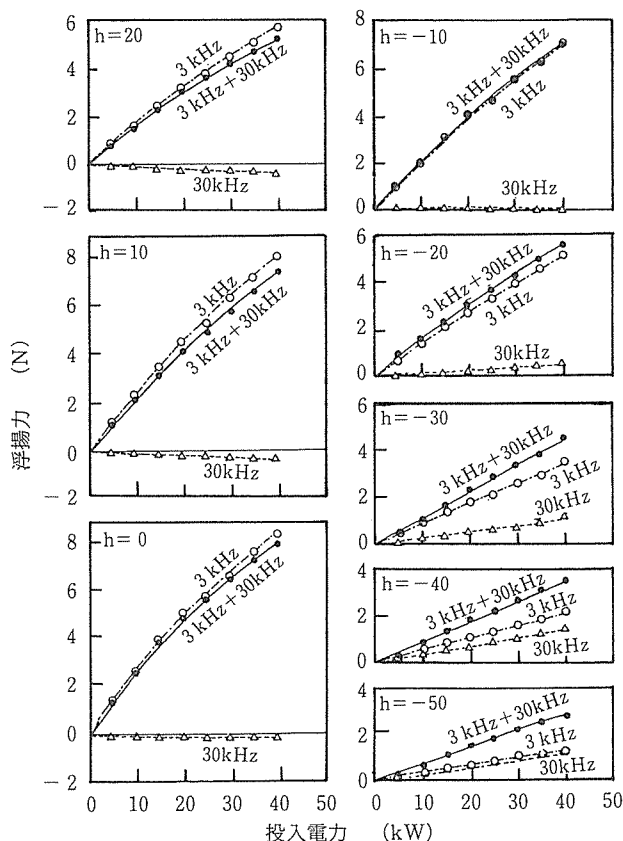


図9 シールド板が無い場合のコイル位置による投入電力と浮揚力の関係

90mmである。コールドクルーシブル及び金属球の条件は、シールド板を使用した場合と同じである。

シールド板を使用した場合と同様、3kHz用コイルと金属球の位置関係より、3kHz電源からの浮揚力は常に正の値をとっているが、その値はhによって大きく変化している。40kWの投入電力で比較すると、h=20mmのとき5.7Nを示し、h=0mmで最大の浮揚力8.3Nとなり、hが減少するにつれて減少し、h=-50mmで1.30Nにまで減少する。一方、30kHz電源からの浮揚力は、hの減少にともない負から正の値をとっている。40kWの投入電力で比較すると、h=20mmのとき-0.35N(金属球を押し下げる力)を示し、h=0mmのときほぼ0Nとなり、h=-40mmで最大の浮揚力1.43Nを示した後、h=-50mmで1.35Nに減少する。

二つの周波数を重畳した場合の浮揚力は、図5のシールド板を使用した場合と同様、hの値によらず、また3kHz電源による浮揚力の増減及び30kHz電源による浮揚力の正負にかかわらず、それぞれの電源による浮揚力を加えた値となっている。

図10にシールド板を使用しない場合の周波数重畳による金属球の昇温挙動を、3kHz、30kHzそれぞれ単独に印加したときの昇温挙動とともに、h=20~-40mmについて示した。コールドクルーシブル及び金属球の条件は、シールド

ド板を使用した場合と同じであるが、コイルはシールド板を使用しない場合の実験に使用したものである。3kHz、30kHzともに電源出力は30kWである。

3kHz電源単独の場合、hが20mmから-40mmになるに従ってABC各点とも昇温速度が低下している。また、昇温の速い方からの順番も、C>B>AからB>A>Cに変化している。この変化が3kHz用コイルの高さ方向の中心からABC各点間の距離の順番とも対応していることから、被浮揚物の加熱に関しては、コイルと被浮揚物との距離をできるだけ短くすることが有効である。

30kHz電源単独の場合、hが20mmから-20mmになるに従ってABC各点とも昇温速度が増加するが、h=-40mmになると低下し、その順番もC>B>AからB>C>Aに変化している。この変化も3kHz用の場合と同様、30kHz用コイルの高さ方向の中心からABC各点間の距離の順番に対応している。

二つの周波数を重畳した場合の金属球の昇温挙動は、図8のシールド板を使用した場合と同様、hの値によらず、一方の電源によるものに、他方の電源による分を上乗せしたものにほぼなっている。

### 3.7 電源周波数と浮揚力及び加熱速度の関係

単位面積あたりに投入できる電力Q[W/m<sup>2</sup>]と単位面積当たりの磁気圧P<sub>m</sub>[N/m<sup>2</sup>]との間には、

$$P_m = Q \sqrt{\frac{\mu}{2\omega\rho}} \dots\dots\dots (1)$$

の関係がある<sup>9)</sup>。ここで、μ：透磁率[H/m]、ω：角周波数[Hz]、ρ：電気抵抗率[Ωm]である。金属球表面近傍で消費される電力が電源出力に比例するならば、磁気圧は電源周波数の平方根に逆比例する。すなわち周波数が高くなると、電源出力が同じでも浮揚力は小さくなる。

また、コイル内の磁束密度B<sub>0</sub>[T]とQとの間には、

$$Q = \frac{1}{2\sqrt{2}} \cdot \frac{1}{\mu} \cdot \sqrt{\frac{\omega\rho}{\mu}} B_0^2 \dots\dots\dots (2)$$

なる関係がある。コイルと被加熱物が同じで、昇温によってρ、μが変化しないとすれば、金属球で消費される電力(加熱速度に相当)は、電源周波数の平方根に比例する。したがって、昇温に関しては周波数が高いほうが有利となる。

すなわち、比較的低い周波数の電源で浮揚力を受け持たせ、高い周波数の電源により加熱を受け持たせるような2電源を同時に使用すれば、溶解量、比重、融点、抵抗率等の変化に幅広く対応できる浮揚溶解操業が可能となる。

## 4 結 言

二つの異なる周波数を同時に印加した場合のコールドクルーシブル内の金属球に働く浮揚力及び昇温挙動についての影響を調べ、以下のことがわかった。

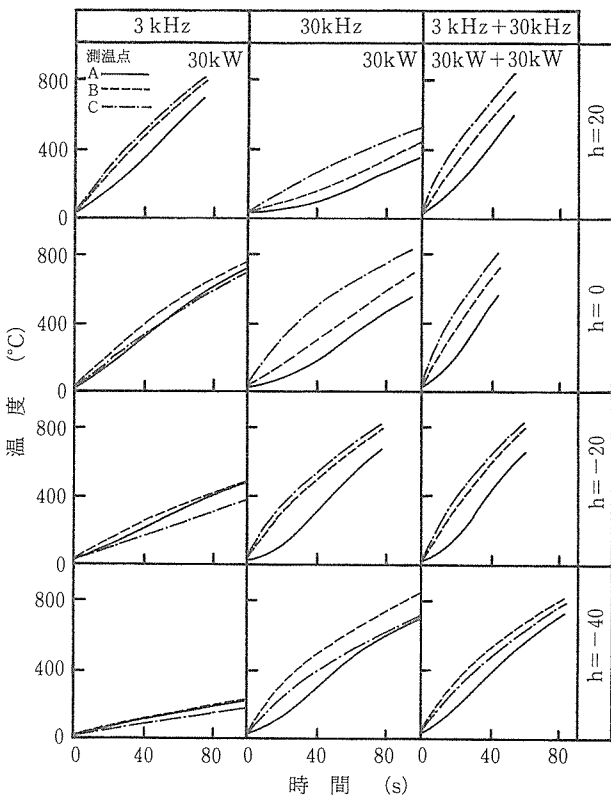


図10 シールド板が無い場合の金属球の昇温への周波数重量の効果

- 1) シールド板を使用することにより、二つの異なる周波数は同時に印加できるが、シールド板により浮揚力及び昇温は減衰し、その割合は周波数に依存する。
  - 2) 異なる周波数を同時に印加した場合のコールドクルーシブル内の金属球に働く浮揚力は、それぞれの周波数単独の場合の和になる。
  - 3) 異なる周波数を同時に印加した場合のコールドクルーシブル内の金属球の昇温挙動は、それぞれの周波数単独の場合の昇温速度の和になる。
- 以上の結果より、異なる周波数を同時に印加し、低いほうの周波数で主に浮揚を、高いほうの周波数で主に加熱を分担させることにより、最適浮揚溶解の制御ができることを見いだした。

### 参 考 文 献

- 1) ドイツ特許, No.518499(1931).
- 2) B. A. Smith and B. Denton: J. Mater. Sci., 15(1980), 2515.
- 3) G. H. Schipperleit, A. F. Leatherman and D. Evers: J. Metals, 13(1961), 141.
- 4) D. Delage, R. Ernst and J. Driole: Proc. Symp. IUTAM, Cambridge, (1982), p108.
- 5) A. Gagnoud, J. Etay and M. Garnier: Trans. ISIJ, 28 (1988), 36.
- 6) 岩井一彦, 佐々健介, 浅井滋生: 鉄と鋼, 79 (1993), 152.
- 7) 岩井一彦, 佐々健介, 浅井滋生: 鉄と鋼, 79(1993), 1053.
- 8) 櫻谷和之, 渡邊敏昭, 岩崎 智, 福澤 章, 山崎素央, 武 達男, 藤田 満: 鉄と鋼, 80 (1994), 693.
- 9) 浅井滋生: 第129・130西山記念技術講座, (1989), 51.

### 研 究 発 表

(口頭)

- 1) コールドクルーシブル内の金属球に働く浮揚力の実測と計算比較, 櫻谷和之, 渡邊敏昭, 福澤 章, 山崎素央, 武 達男, 森田 公, 電気学会静止機・回転機研究会, (平3.10).
- 2) Measurement of Temperature in Cold Crucible, Sakuraya, K., Watanabe, T., Fukuzawa, A., Yamazaki, M., Take, T., Fujita, M., Morita, T., ISEM-Nagoya 1992.1 Nagoya.
- 3) コールドクルーシブルの浮揚力に及ぼす電源周波数重畳の影響, 福澤 章, 櫻谷和之, 渡邊敏昭, 日本鉄鋼協会特定基礎研究会材料電磁プロセッシング部会, (平4.2).

- 4) 二重電源駆動方式浮上溶解, 櫻谷和之, 渡邊敏昭, 福澤 章, 山崎素央, 藤田 満, 武 達男, 森田 公, 平成4年電気学会全国大会, (平4.3).
  - 5) コールドクルーシブルの浮揚力に及ぼす電源周波数重畳の影響, 櫻谷和之, 渡邊敏昭, 福澤 章, 武 達男, 藤田 満, 森田 公, 山崎素央, 日本鉄鋼協会, (平4.4).
  - 6) Levitation Melting by Duplex Configuration of Inverters with Different Frequency, Sakuraya, K., Watanabe, T., Fukuzawa, A., Iwasaki, S., Yamazaki, M., Take, T., Fujita, M., ISEM-Sapporo 1993.1 Sapporo.
  - 7) 浮揚溶解型コールドクルーシブルのスリットの浮揚力への影響, 福澤 章, 櫻谷和之, 渡邊敏昭, 材料電磁プロセッシング部会シンポジウム, (平5.5).
  - 8) 浮揚溶解装置の開発, 山崎素央, 福澤 章, 森田 公, 日本電熱協会, (平5.11).
- (誌上)
- 1) 浮揚溶解法の研究開発の現状, 櫻谷和之, 渡邊敏昭, アルトピア, 23 (1993), No.4, 33.
  - 2) 浮揚溶解の研究, 櫻谷和之, 山崎素央, 森田 公, 電熱, 71 (1993), 71.
  - 3) 次世代溶解炉をめざした浮揚溶解技術, 櫻谷和之, 山崎素央, 森田 公, OHM, 81 (1994), 84.
  - 4) 金属を空中に浮かせて溶かす, 山崎素央, 福澤 章, 森田 公, 電気学会誌, 114 (1994), 156.
  - 5) 固体金属球の磁気浮揚に及ぼすコールドクルーシブル形状の影響, 櫻谷和之, 渡邊敏昭, 岩崎 智, 福澤 章, 山崎素央, 武 達男, 藤田 満, 鉄と鋼, 80 (1994), 693.

### 特 許

- 1) 浮上溶解装置, 福澤 章, 櫻谷和之, 渡邊敏昭, 山崎素央, 森田 公, 武 達男, 藤田 満, 特願03-337325, 3.12.20.
- 2) 浮上溶解装置とその運転方法, 福澤 章, 櫻谷和之, 渡邊敏昭, 山崎素央, 森田 公, 武 達男, 藤田 満, 特願04-140811, 4.6.2.
- 3) 浮上溶解装置, 福澤 章, 櫻谷和之, 渡邊敏昭, 山崎素央, 森田 公, 武 達男, 藤田 満, 特願04-140812, 4.6.2.
- 4) 浮上溶解装置, 福澤 章, 櫻谷和之, 渡邊敏昭, 岩崎 智, 山崎素央, 森田 公, 武 達男, 藤田 満, 特願05-056224, 5.3.17.
- 5) 浮上溶解装置, 福澤 章, 櫻谷和之, 渡邊敏昭, 岩崎 智, 山崎素央, 森田 公, 武 達男, 藤田 満, 特願05-056225, 5.3.17.

# 特異な分子構造をもつ金属錯体の合成と性質に関する基礎研究

基盤研究

反応制御研究部

砂金宏明, 加賀屋豊

平成3年度～平成5年度

## 要 約

- (1) ビスマス(III)のフタロシアニン(Pc)錯体の合成・単離に、周期表15族元素の錯体として初めて成功した。ビスマスのイオン価とイオン半径から、ビスマスとPcとが1:2の組成をもつ錯体が生成することを期待したが、1:1の錯体、BiPcX(X=Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), の生成だけが認められた。
- (2) BiPcX(X=Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>)錯体の化学的・分光学的・電気化学的性質を明らかにした。これらの錯体は、既知のPc錯体と比して極めて不安定であり、ビスマスイオンがプロトンや他の遷移金属イオンにより容易に置換されることを明らかにした。これらの錯体のQ帯は716nmに位置し、既知のPc錯体の中では最も近赤外側にシフトしていることを明らかにした。また電気化学的測定より、これらの錯体は溶液中でBiPc<sup>+</sup>とX<sup>-</sup>とにイオン解離していることを明らかにした。
- (3) ビス(フタロシアニナト)セリウム錯体, CePc<sub>2</sub>, は他の一連のLnPc<sub>2</sub>(Ln=ランタノイド(III))錯体とは異なる電子吸収スペクトルを示すなど、例外的な性質を示すことを明らかにした。またXPS等の分光学的な性質から、錯体中のCeイオンは3価でも4価でもなく、Ce4f電子がPcのπ軌道に非局在していることを明らかにした。

## 1 緒 言

大環状共役π電子系化合物である金属フタロシアニン錯体, MPc, (Pc=フタロシアニン; C<sub>32</sub>H<sub>16</sub>N<sub>8</sub><sup>2-</sup>, 図1 a) は、可視領域におけるその特徴的な吸収特性のため、古くから顔料として工業的に重要な地位を占めてきた。<sup>1)</sup>近年はこれらの化合物について光電特性,<sup>2)</sup>PHB効果,<sup>3)</sup>電気化学特性,<sup>4)</sup>化学的吸着特性<sup>5)</sup>等に興味深い性質が見いだされるようになり、単に顔料としてだけでなく太陽電池、光記録材料、酸化還元触媒等への応用が研究され始めている。当研究室においても、Pcの2層構造のサンドイッチ型ビス(フタロシアニナト)プラセオジウム錯体, PrPc<sub>2</sub>, (図1 b)が有機溶媒中並びに薄膜状態において、化学的或は電気化学的反応に伴って、可逆的に青・緑・赤の三色を呈するを見だし、エレクトロクロミック表示素子材料としても有望であることを示した。<sup>6)</sup>一方、Pc錯体はその構造が、生化学的に重要なクロロフィル、シトクローム、ヘモグロビン等の化合物が共通に有するポルフィリン骨格に極めて似ているために、これらの生体内物質のモデル化合物としても注目を集めている。<sup>7)</sup>

平面性の高いPc環がface-to-faceで向かい合った場合、2つのPc環どうしの電子的相互作用が期待されるため、特に興味深い。前述のプラセオジウムのPc錯体は、単にエレクトロクロミックというだけではなく、その錯体が基底状態

においてPc環に不対電子をもつ有機ラジカルとして安定に存在している、という点においても極めて興味深い。一般に有機ラジカルは、不対電子が対を作ろうとするために化学的に不安定であり、容易に2量化したり他の化学種(例えば酸素・水)と反応する。筆者らはこの不対電子の異常な安定性を説明するために次のような仮説を考えた。“Pc(2価陰イオン)2層構造と1個の3価金属イオンとの組合せで1つの余る負電荷を打ち消すために分子内にホールが生成する。この時2層構造のPc環が十分に近い距離にあれば、Pcの最高被占分子軌道(HOMO)は相互作用してエネルギーのより高い反結合性軌道とより低い結合性軌道とに分裂し、ホールは反結合性軌道に入るためにエネルギー的に安定化する。”

一つの金属イオンで2つのPc(ジアニオン)を引き付けるために金属イオンに要求される条件は、大きな正電荷とPc環に入りきらない程度のイオンサイズであり、一連のランタノイド錯体の場合には中心金属イオン(3価)はこの条件を満たしている。特に3価の陽イオンの場合、もし前述の仮説が正しければ、分子全体の電気的中性を保つためにホールが生じると考えられる。逆にPcと錯体をつくる金属イオンが、希土類イオンと同程度のイオンサイズと3価の正電荷をもつ場合、ランタノイド錯体と同様に安定な有機ラジカルが生じるか否かは興味深い問題である。本研究では、ランタノイド錯体の対照実験として、同じ配位数(8)

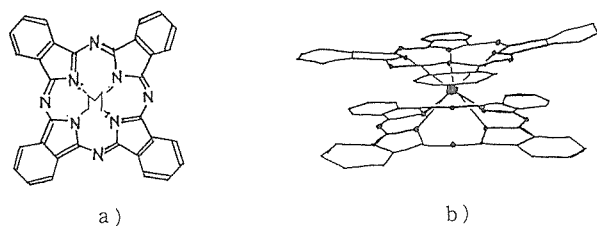


図1 a) 金属フタロシアニン,  $MP_c$  b) サンドイッチ型2層構造のフタロシアニン錯体

でランタノイドイオンと同程度のイオン半径<sup>9)</sup>をもち、かつ3価が最も安定なビスマスの錯体の合成を試みたが、2層型の錯体  $BiPc_2$  は得られず、1層型の錯体、 $BiPcX$  だけ単離できた。ここでは得られた錯体の合成法、化学的・分光学的・並びに電気化学的な性質について報告する。これまでに  $Pc$  の金属錯体については、周期表のほとんどすべての金属元素について研究が行われてきたが、<sup>10)</sup>ビスマス等の15族元素についてはほとんど研究されていない。したがってここで単離されたビスマス錯体は、15族元素の  $Pc$  錯体としては初めての例であり、その性質を明らかにすることは基礎的にも応用面においても極めて有意義なことである。

一方、一連のサンドイッチ型2層構造ビス(フタロシアニナト)ランタノイド錯体、 $LnPc_2$  ( $Ln$ =ランタノイド)、の中で、セリウム錯体、 $CePc_2$  だけが他の錯体と異なる例外的な性質を示すことを見いだした。詳細は本文中で述べるが、一連のランタノイド錯体が有機ラジカルとして安定化している中で、セリウム錯体だけはそうではなく、また電子スペクトル等の分光学的な性質も際だって異なっている。このセリウム錯体に見られる例外的な性質について調べる中で、中心金属のセリウムイオンが3価でも4価(一般にランタノイド元素は3価が最も安定であるが、セリウムだけは4価になりやすい)でもなく、その中間的な原子価状態にあることを見いだした。本報文ではセリウム錯体の例外的な性質を紹介するとともに、セリウムの原子価について考察する。

## 2 実 験

### 2.1 試 薬 :

ビスマス塩(無水塩化物, 無水臭化物, 無水ヨウ化物, 及び硝酸塩5水和物)は高純度化学株式会社製99.9%のものをそのまま用いた。 $Pc$  リチウム塩  $Li_2Pc$  は、市販特級品を既知の方法<sup>9)</sup>により精製して用いた。一連のランタノイドの酢酸塩(セリウム, プラセオジウム, 及びテルビウムを除く)は、相当する酸化物を熱酢酸に溶解し、濃縮して得た。セリウム, プラセオジウム, 及びテルビウムの酢酸塩は、相当する酸化物を希塩酸に溶解・濃縮して塩化物として単離し、得られた塩化物の水溶液に炭酸ナトリウムの飽和水溶液を加えて得られた塩基性炭酸塩の沈殿を希酢酸に溶かす

ことにより合成した。その他の試薬は市販の試薬特級純度のものをそのまま用いた。溶媒に関してはいずれも市販の試薬特級品を既知の方法<sup>10)</sup>により精製して用いた。 $N, N$ -ジメチルホルムアミド(DMF)およびジメチルスルホキシド(DMSO)はモレキュラーシーブ(4A)で一夜乾燥後、使用直前に70°C以下で真空蒸留して用いた。アセトニトリル(AN)はモレキュラーシーブ(3A)上で乾燥した後、使用直前に五酸化リン上で二度蒸留を繰り返して用いた。テトラヒドロフラン(THF)については活性アルミナのカラムを通過させた後、使用直前にモレキュラーシーブ(4A)上で蒸留して用いた。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。テトラブチルアンモニウム塩(過塩素酸塩, TBAP; テトラフルオロホウ酸塩, TBAT; ヘキサフルオロリン酸塩; TBAH)については、既知の方法<sup>11)</sup>により合成・精製した。

### 2.2 錯体の合成

#### 2.2.1 ビスマス錯体の合成(置換法)

0.21gの $BiBr_3$ を28mlのANに溶解し濾過した後、0.30mmolの $Li_2Pc$ を含む25mlのANと室温において混合すると、溶液の色は直ちに黄緑色となり、数分後に黄緑色の $BiPcBr$ の結晶性微粉末が沈殿した。この固体を濾過して集め、ANで洗浄し真空で80°Cに加熱して乾燥した。上記の作業はすべて乾燥アルゴン雰囲気下、グローブボックスの中で行った。収率; $Li_2Pc$ に対し40%(95mg)。元素分析値; $C, 48.80; H, 2.16; N, 14.06\%$ 。理論値( $C_{32}H_{16}N_8BiBr$ として); $C, 47.59; H, 2.01; N, 13.99\%$ 。同じ錯体が同様の操作により、アセトン溶液からも得られた。収率;38%, 元素分析値; $C, 46.83; H, 2.03; N, 13.60\%$ 。同様の操作により、AN溶液から黄緑色の $BiPcCl$ の結晶性微粉末が得られた。収率;70%。元素分析値; $C, 49.45; H, 2.04; N, 14.54\%$ 理論値( $C_{32}H_{16}N_8BiCl$ として); $C, 50.77; H, 2.13; N, 14.81\%$ 。

同様の操作により、 $BiPcI$ 及び $BiPcNO_3$ がDMSO及びDMF溶液中で生成していることを電子スペクトルにより確認したが、単離するには至らなかった。

#### 2.2.2 ビスマス錯体の合成(ニトリル法)

1.7g(5.39mmol)の $BiCl_3$ と7.8g(60.9mmol)のフタロニトリルの混合物を、密閉したフラスコ中(アルゴン雰囲気)で300°Cで一時間時折攪拌しながら加熱すると、緑色の粘性の液体となり、室温まで放置すると固化した。この固体をソックスレー抽出器を用いてジクロロメタンで72時間洗浄した。残った固体をDMSOに溶かし、不溶性の固体を濾別した後、シリカゲルカラム(Merck, SilicaGel 60)上でクロマトグラフィー(溶離液;DMSO)を行った。黄褐色の成分が溶出された後、少量の青色の成分( $\lambda_{max}=672$ nm)が溶出され、続いて $BiPcCl$ を含む大量の黄緑色の成分( $\lambda_{max}=716$ nm)が溶出された。 $BiPcCl$ がカラム内を通過する際及び溶出液から、かなりの量の青色の沈殿が生

じた。この沈澱は電子スペクトルより、無金属体、 $H_2Pc$  と同定された。従ってこの方法では純粋な  $BiPcCl$  は単離できなかった。 $BiCl_3$  の代わりに  $BiI_3$  や  $BiBr_3$  を用いた場合も同様の結果が得られた。

### 2. 2. 3 ビス(フタロシアニナト)セリウム錯体, $CePc_2$ の合成

1 g の  $Ce(OAc)_3 \cdot 7H_2O$  と 3.84 g のフタロニトリルの混合物を密閉容器中約  $300^\circ C$  で攪拌しながら約 1 時間加熱すると、赤紫色の固体となった。この固体を無水酢酸 200 ml, アセトン 200 ml, 及びメタノール 200 ml で順次洗浄し風乾した。この固体のうち 1 g を 200 ml のクロロホルムでソックスレー抽出 (3 日間) した。このクロロホルム溶液を濾過して不溶物を取り除いた後、シリカゲルカラム (Merck, シリカゲル 60,  $\phi 1cm \times 50cm$ ) に吸着させた。ジクロロメタンで展開し、はじめに少量の青色の  $H_2Pc$  が、続いて大量の青色の  $CePc_2$  がそれぞれ溶離された。後者の青色の成分を集めてロータリーエバポレータで濃縮し、紫色の針状微結晶を得た。収率; 酢酸セリウムに対し, 35%。元素分析値, C, 65.79; H, 2.82; N, 18.96%。計算値 ( $CeC_{64}H_{32}N_{16}$  とし) C, 65.97; H, 2.77; N, 19.24%。

### 2. 2. 4 その他のビス(フタロシアニナト)ランタノイド錯体, $LnPc_2$ の合成

その他の  $LnPc_2$  ( $Ln=La, Sm, Eu, Tb, Ho, Yb$ ) 錯体及び  $YPc_2$  錯体も  $PrPc_2$  と同様に合成し、元素分析、電子スペクトル及び IR スペクトルで同定した。

### 2. 2. 5 分光測定

電子吸収スペクトルは、島津製作所製 UV-160A 自記分光光度計に記録した。IR スペクトルの測定は、日本電子製 JIR-100型 FTIR 分光計または日本分光製 JASCO FT/IR-8000型分光計により行った。ESR スペクトルは日本電子製 JES-PE2XG 分光計により測定した。磁気円偏光二色分散 (MCD) スペクトルは、4500 ガウス永久磁石を装備した日本分光製 J-720型自記円偏光二色分散計を用いて行った。XPS スペクトルは粘着テープ上に固定した粉末試料について、VG Scientific 社製 ESCA LAB Mk II ( $Mg K\alpha$  線) を用いて測定した。これらの測定は、特に断らない限り室温で行った。すべての測定は、特に断らない限り、元素分析値が既知の試料について行った。

### 2. 2. 6 電気化学測定

サイクリックボルタンメトリー (CV) は、北斗電工製 HB-104 関数発生器及び理化電気製 RY11A 型 XY 記録計に接続した北斗電工製 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  $25.0 \pm 0.5^\circ C$  で窒素雰囲気下で行った。定電位電解クーロメトリーは上記の装置に北斗電工 HF-201 型デジタルクーロメーターを接続し、上記と同じ条件で行った。作用電極としてグラッシーカーボン電極 (CV) 及び白金網 (クーロメトリー) を、対向電極として白金線をそれぞれ用いた。銀線/0.01M 硝酸銀 (0.1

M TBAP AN 溶液) を仮の参照電極とし、0.1M 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た。この先、全ての電位は  $Fc/Fc^+$  を基準電位として記述する。すべての測定は、特に断らない限り、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 ビスマス錯体

#### 3. 1. 1 合成

DMF, DMSO, AN, THF, 及びアセトン中における  $BiX_3$  と  $Li_2Pc$  との反応は、室温においても極めて迅速に進み、 $BiPcX$  錯体を生成することがわかった。 $Li_2Pc$  中のリチウムは容易に他の金属イオンに置換されることは良く知られた現象であり、<sup>12)</sup>したがって次のような同様の置換反応が起こっていると考えられる;  $BiX_3 + Li_2Pc \rightarrow BiPcX + 2LiX$ 。このことは次の実験結果から確認された。すなわち DMSO 中で、等モル量の  $BiX_3$  と  $Li_2Pc$  とを反応させると、生成物の電子スペクトルは図 2 の様になり、既知の  $Pc$  錯体に特徴的なスペクトルとなった。最も強い 716 nm の吸収帯 (Q 帯) の吸光度を、混合した  $Li_2Pc$  と  $BiCl_3$  とのモル比  $R$  ( $R = [Li_2Pc] / [BiX_3]$ ) に対してプロットすると図 3 のようになり、Q 帯の吸光度は  $R = 1$  までは  $R$  とともに直線的に増加するが、 $R > 1$  ではほとんど一定の値となった。従って生成した錯体においては、 $Bi$  と  $Pc$  の比は 1 : 1 であることが確認された。この結果は、単離された  $BiPcCl$  及び  $BiPcBr$  の

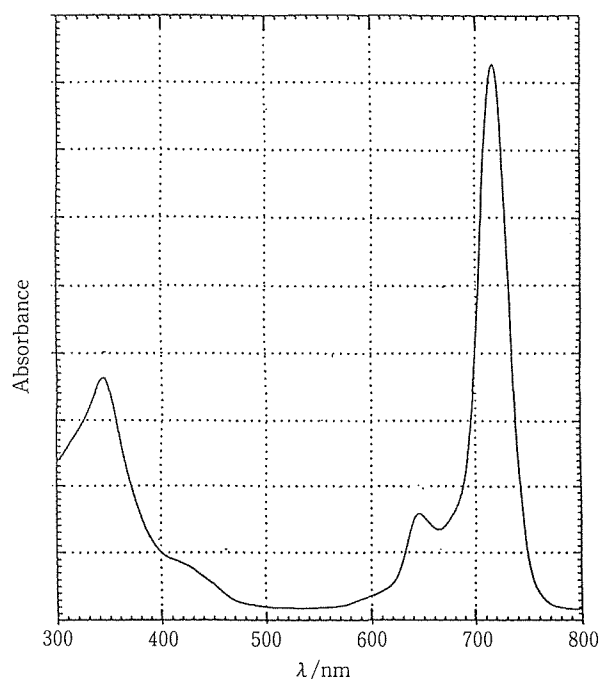


図2 DMSO 中において生成した  $BiPcCl$  の電子スペクトル

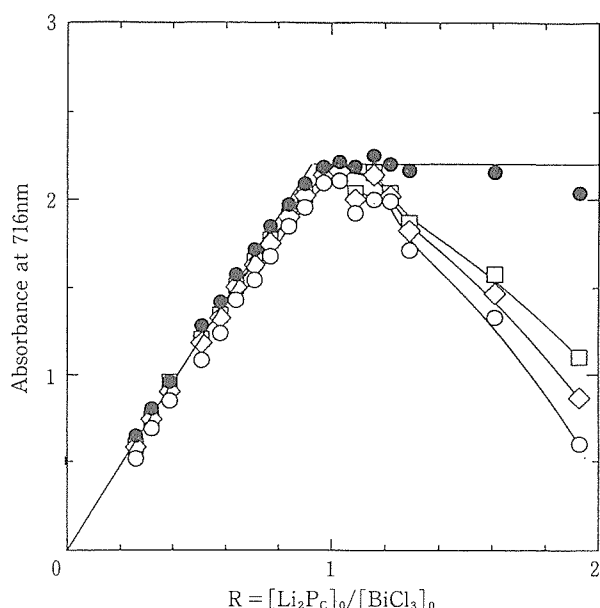


図3 DMSO中におけるBiPcClのQ帯強度の、 $\text{BiCl}_3$ と $\text{Li}_2\text{Pc}$ とのモル比 $R$  ( $R = [\text{Li}_2\text{Pc}]_0/[\text{BiCl}_3]_0$ )依存性。●；生成直後，□；2日後，◇；4日後，及び○；7日後の吸光度。 $[\text{BiCl}_3]_0 = 1.29 \times 10^{-5} \text{M}$

元素分析結果ともよく一致する。 $\text{BiCl}_3$ の代わりに他の $\text{BiX}_3$  ( $X = \text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ )を用いても図2と同じスペクトルが得られたことから、原料のビスマス塩の種類によらず、1:1型の錯体だけが生成していることがわかった。またDMF, AN, アセトン中でも同様のスペクトルが観測されたことから、溶媒も錯形成には影響しないことがわかった。

一方、過剰の $\text{Li}_2\text{Pc}$ の存在下では、反応時間を長くすると、非常に遅い2段目の反応が起こっているように思われる。 $R < 1$ の範囲ではスペクトルの経時変化はほとんど無いが、 $R > 1$ では時間が経つにつれてQ帯の強度は徐々に減少し(図3)、640及び740nm付近に新たな吸収帯が生じた。一連のビス(フタロシアニナト)ランタノイド錯体、 $\text{LnPc}_2^-$ が同様にこの領域に2つの吸収帯を示すことから、サンドイッチ型ビス(フタロシアニナト)ビスマス錯体、 $\text{BiPc}_2^-$ の生成を考察することができる。しかしながら、この新しい化学種の生成量がきわめて少ないこととその不安定性により、 $\text{BiPc}_2^-$ と同定するには至っていない。

ランタノイド元素の場合、その塩とフタロニトリルと加熱するとサンドイッチ型の1:2型錯体が主生成物として得られるので、サンドイッチ型のビスマス錯体を合成する目的でニトリル法による合成も試みた。しかしながら主生成物は、置換法の場合と同様に1:1型の錯体であり、1:2型の錯体の生成は認められなかった。

ランタノイドとビスマスのこのPcとの錯形成能の違いは、後者が孤立電子対を最外殻に持つのに対し、前者は持たな

いことに起因すると考えられる。多くのビスマスの化合物において、ビスマスの孤立電子対は立体化学的に活性でビスマスイオンまわりの配位環境を支配し、孤立電子対と同じ方向を向いた結合はそうでない結合よりも結合距離が長い(すなわち弱い)ことが知られている。 $^{139}\text{BiPcX}$ (後にも述べるが、ほぼD4hの対称性を持っている)の場合、孤立電子対の軌道は(Pc環が作る平面をxy面とすると)6pz性が強く、Pc環にほぼ垂直にたっている。したがって、もしもう一つのPc配位子がビスマスに配位しようとする、新しくできる結合は孤立電子対と同じ方向を向くために、弱い結合となると考えられる。後述のように1:1型錯体においてもビスマスとPcとの結合は十分に弱いので、2つめのPcはより配位しにくく、その結果、1:2型の錯体は生成しにくいと考えられる。

### 3.2 ビスマス錯体の溶解度と反応性

$\text{BiPcX}$ 錯体は、既知の金属Pc錯体と同様、一般の有機溶媒にはほとんど溶けなかったが、DMF, DMSO, アセトン, THF, ピリジン等の極性溶媒には比較的よく溶けた。前三者では比較的安定であり、電子スペクトルの形状は数日間ほとんど変化しなかったが、後二者中では徐々に $\text{H}_2\text{Pc}$ のスペクトルへと変化した。一方興味深いことに、これらの錯体は非極性溶媒には全く溶けず、通常Pc錯体用の溶媒として使われる、1-クロロナフタレン、1, 2, 4-トリクロロベンゼン、クロロホルム、ジクロロメタンにも全く溶解しなかった。これは、後述のように $\text{BiPcX}$ におけるBi-X結合がかなりイオン結合的であるためと考えられる。

$\text{BiPcX}$  ( $X = \text{Cl}^-$ および $\text{Br}^-$ )は、溶液中においても固体においても、空気に対しては安定であったが、水分や酸(塩酸、酢酸等)に対して極めて不安定であり、容易にビスマスがプロトンと置換されて $\text{H}_2\text{Pc}$ が生成した。またDMFやDMSO溶液中で塩基(トリエチルアミンやピロール)とも速やかに反応し、金属Pc錯体特有のスペクトル( $\lambda_{\text{max}} = 710\text{nm}$ )を示す未知の化学種を生成し、さらに徐々に無金属体 $\text{Pc}^{2-}$ へと変化した。また $\text{BiPcX}$ はDMFやDMSO溶液中では、室温においても2価の金属イオンと反応し、 $\text{MSO}_4$  ( $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$ )を加えると、ビスマスイオンが加えた金属イオンに置換され、対応する金属Pc錯体へと変化した。図4は $\text{BiPcBr}$ と $\text{ZnSO}_4$ とのDMSO中での反応におけるスペクトル経時変化を追ったものであるが、716nmに吸収極大をもつ $\text{BiPcBr}$ のスペクトルが、徐々に670nmに極大をもつ $\text{ZnPc}$ のスペクトルへと変化した。スペクトル変化に等吸収点が見られることから、亜鉛イオンは直接ビスマスイオンと置き換わっていると考えられる。同様のスペクトル変化が銅との反応においても見られた。一方コバルトやニッケルとの反応は2段階で進み、例えば $\text{CoSO}_4$ の添加後直ちに716nmの吸収帯( $\text{BiPcBr}$ のQ帯)は710nmにシフトし、その後徐々に $\text{CoPc}$  ( $\lambda_{\text{max}} = 665\text{nm}$ )のスペクトルへと変化した(図5)。すなわちコバルトとの置換反応

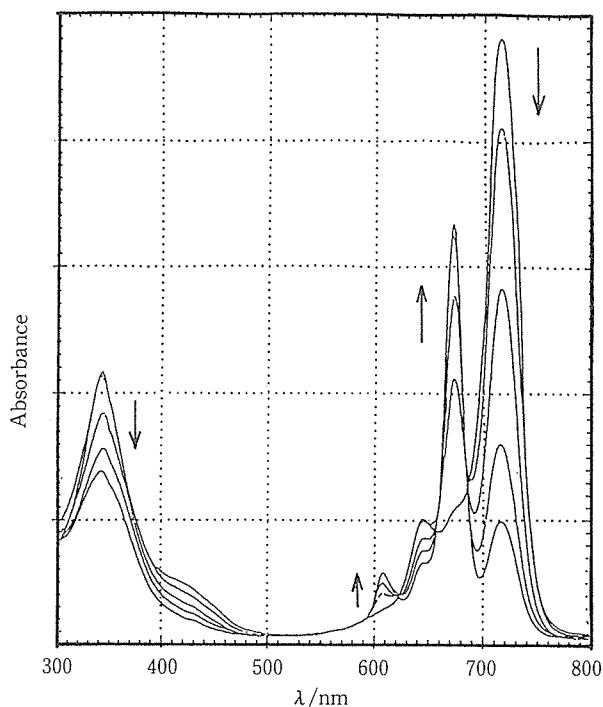


図4 DMSO中でのBiPcBrとZnSO<sub>4</sub>との反応における電子スペクトルの変化。矢印はスペクトル変化の方向を示す。ZnSO<sub>4</sub>添加直後、51時間後、102時間後、171時間後、及び216時間後。

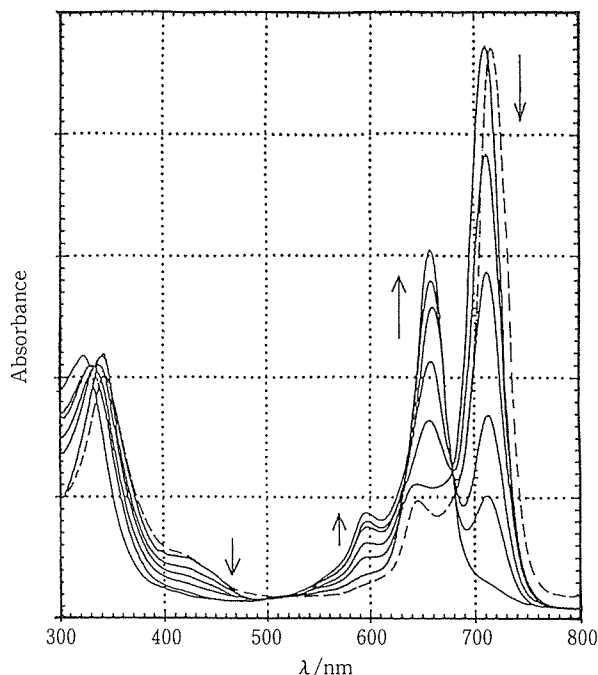


図5 DMSO中でのBiPcBrとCoSO<sub>4</sub>との反応における電子スペクトルの変化(破線はCoSO<sub>4</sub>添加前のスペクトル)。矢印はスペクトル変化の方向を示す。CoSO<sub>4</sub>添加直後、24時間後、51時間後、171時間後、216時間後、及び744時間後

においては、迅速な反応により未知の中間体( $\lambda_{\max}=710$  nm)が生成し、その後遅い後続反応によってCoPcが生成していることがわかった。同様のスペクトル変化(中間体の $\lambda_{\max}$ が712nmであることを除いて)がニッケルとの反応においても観測された。

### 3.3 ビスマス錯体の分光学的性質

BiPcX (X=Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) 錯体の電子吸収スペクトルは互いによく似ており、図2に示した通りである。DMSO中におけるBiPcXの吸収極大波長とモル吸光係数( $\epsilon$ )を表1に示した。非常に強い( $\epsilon \sim 10^5 \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )吸収帯が716nmに、またそれよりやや弱い吸収帯が343nmに現れており、既知のPc錯体に特有の吸収スペクトルとなっている。<sup>14)</sup>図6はBiPcBrのDMF溶液中における電子スペクトル(a)及びMCDスペクトル(b)である。電子スペクトルはDMSO中のもの(図2)とほとんど一致した。716nmの吸収極大を中心に、強いFaradayのA項(微分型の曲線)が観測された。すなわち、この吸収帯は縮退していない軌道から縮退した軌道への電子遷移であり、錯体のHOMO( $a_{1u}$ )から最低空軌道(LUMO,  $e_g$ )への遷移(Q帯)と帰属できる。<sup>14)</sup>このQ帯の波長は、周辺置換基を持たない金属Pc錯体のQ帯としては最も長波長であり、BiPcXにおけるPcのHOMOとLUMOがエネルギー的に接近していることを意味している。また他の400nm付近の吸収帯と重なって明瞭ではないが、343nmの吸収極大を中心にFaradayのA項が観測され、PcのnextHOMO( $a_{2u}$ )からLUMOへの遷移(B帯, Soret帯)と帰属できる。<sup>14)</sup>B帯の長波長側( $\sim 415$  nm)に弱い吸収帯が観測された。この吸収帯によりBiPcXの色が黄色味を帯びている。この吸収帯については、鉛(II)のPc錯体、PbPc、にも同様の吸収帯(鉛の最外殻孤立電子対からPcのLUMOへの電荷移動吸収帯; hyper MLCT吸収帯と帰属されている)が観測されていることから、<sup>15)</sup>同様にビスマスの最外殻孤立電子対(6p<sub>z</sub>)からPcのLUMOへのhyper MLCT吸収帯であると考えられる。しかしながらこの吸収帯付近のMCDスペクトルは微弱であるため、現時点でMLCT吸収であると断定するには至らず、Pcの非結合軌道からLUMOへの電子遷移( $n-\pi^*$ )の可能性<sup>16)</sup>も否定できない。全く同様の電子スペクトルがアセトン、AN、ピリジン、及びTHF中でも観測された(ただし後二者中では、分解生成物のH<sub>2</sub>Pcによる吸収も観測された)。このことは、溶液中のBiPcXの電子状態がアニオンXと溶媒には無関係にほとんど同じであることを示している。

BiPcClとBiPcBrのIRスペクトルは互いにほとんど一致した(表2)。このことはアニオンXの違いにかかわらず、錯体の分子構造はほとんど同じであることを意味している。特徴的な吸収帯の極大波数を、比較のためPbPcのもの<sup>17)</sup>とともに表2に示したが、BiPcXとPbPcのスペクトルは非常に良く似ており、また既知のPc錯体に特徴的なスペクトルであった。<sup>18-20)</sup>文献にしたがって、各々の吸収帯の帰属を

表1 DMSO 中における BiPcX の電子スペクトルデータ

X <sup>-</sup>	$\lambda_{\max}/\text{nm}$ (モル吸光係数 ( $\epsilon$ )/ $10^5\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )				
Cl <sup>-</sup>	716.0 (1.69),	645.0 (0.34),	415 (sh, <sup>1)</sup>	ca. 0.17),	343.0 (0.71)
Br <sup>-</sup>	716.0 (1.68),	645.0 (0.34),	415 (sh,	ca. 0.17),	344.0 (0.71)
I <sup>-2)</sup>	715.5 (1.00),	645.0 (0.20),	415 (sh,	ca. 0.10),	343.0 (0.47)
No <sub>3</sub> <sup>-2)</sup>	716.0 (1.00),	645.0 (0.24),	415 (sh,	ca. 0.10),	343.0 (0.48)

1) Sh: 肩吸収 2) BiPcI 及び BiPcNO<sub>3</sub> に関する限り, カッコ内の数値は相対強度を示す。

表2 BiPcBr 及び BiPcCl の IR スペクトルデータ

$\nu/\text{cm}^{-1}$			帰属
Bi(pc)Br	Bi(pc)Cl	Pb(pc)	
723	725	723	$\gamma$ (C-H) <sup>2)</sup>
745	743	742	$\gamma$ (C-H)
772	774	771	$\nu$ (C-N) <sup>3)</sup>
785sh <sup>1)</sup>	781sh	780	
818	816	815	
870sh	870sh	870	$\gamma$ (C-H)
885	886	881	$\rho$ (M-Np) <sup>4)</sup>
953	955	951	
1005	1005	1002	
1060sh	1060sh	1059	$\beta$ (C-H) <sup>5)</sup>
1076	1076	1078	$\nu$ (C-N)
1117	1119	1114	$\beta$ (C-H)
1163	1163	1160	$\nu$ (C-N)
1287	1287	1282	$\nu$ (C-C) <sup>6)</sup>
1331	1333	1330	$\nu$ (C-N)
1412	1414	1404	$\nu$ (C-C)
1487	1489	1484	$\nu$ (C-C)

- 1) Sh; 肩吸収 2)  $\gamma$  (C-H); C-H 面外変角振動  
 3)  $\nu$  (C-N); ピロール骨格の C-N 伸縮振動  
 4)  $\rho$  (M-Np); 金属- (ピロール) 窒素横揺れ振動  
 5)  $\beta$  (C-H); C-H 面内変角振動  
 6)  $\nu$  (C-C); イソインドール骨格の C-C 伸縮振動

### 3. 4 ビスマス錯体の電気化学的性質

BiPcCl の DMF 溶液中における CV 曲線 (+0.7—1.5 V) は, 一つの酸化波 (Ox1) 及び二つの還元波 (Red1 及び Red2) からなり, そのいずれも準可逆な一電子波であった。典型的な CV 曲線を図 7 a に示す。掃引速度 50, 100, 及び 200 mV/s における半波電位 ( $E_{1/2} = (E_p^a + E_p^c)/2$ ) の平均値を表 3 に挙げた。用いた支持電解質アニオンの種類によらずほぼ一定の値となった。BiPcCl の CV 曲線は, Pc 配位子中心で電子移動反応が起こる既知の Pc 錯体に特有の CV 曲線であり, またビスマスイオンはこの電位域においては可逆な一電子反応を起こさないことから, 観測された三つの準可逆一電子波 Ox1, Red1, 及び Red2 はそれぞれ  $\text{Pc}^{2-}/\text{Pc}^-$ ,  $\text{Pc}^{3-}/\text{Pc}^{2-}$ , 及び  $\text{Pc}^{4-}/\text{Pc}^{3-}$  の酸化還元対に帰属でき

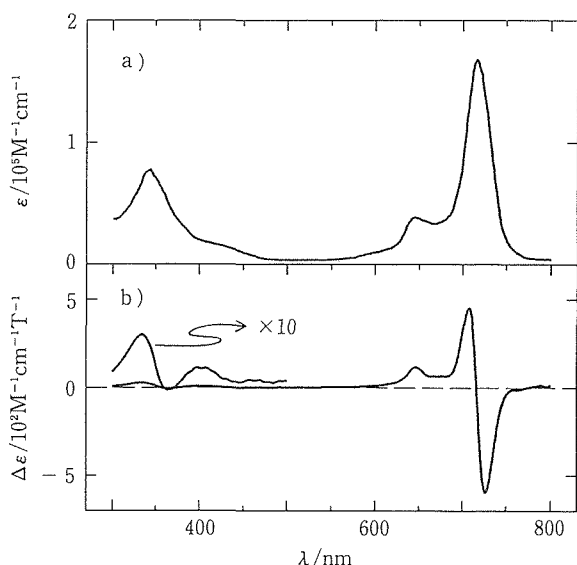


図6 DMF 中における BiPcBr の a) 電子スペクトル及び, b) MCD スペクトル

表 2 に行った。<sup>19,20)</sup>多くの既知の Pc 錯体について, 900cm<sup>-1</sup> 付近の吸収帯は金属-ピロール窒素間の横揺れ振動と帰属されてきたが,<sup>20)</sup>対応する吸収帯が 887cm<sup>-1</sup> (BiPcCl) および 885cm<sup>-1</sup> (BiPcBr) にそれぞれ観測された。これらの値は既知の遷移金属 Pc 錯体のそれより低い値であり,<sup>20)</sup>このことは BiPcX におけるビスマス-ピロール窒素結合の弱さを反映していると思われる。

BiPcX と PbPc の電子スペクトル及び IR スペクトルはそれぞれ互いに良く似ているが, これは BiPc<sup>+</sup>部分と PbPc とが等電子の構造であることを考えると不思議ではない。ビスマスと鉛のイオン半径 (Bi<sup>3+</sup>; 96pm, Pb<sup>2+</sup>; 98pm<sup>8)</sup>) 及び IR スペクトルが互いに似ていることから判断して, BiPcX の分子構造が PbPc のそれ (PbPc では鉛原子が, Pc のつくる平面より約 100pm 飛び出ていることが報告されている<sup>21)</sup>) に近いと考えられる。PbPc も BiPcX 同様置換活性であることが知られているが,<sup>22)</sup>金属原子のこの非平面性が BiPcX におけるビスマスイオンを置換活性にしているのかもしれない。

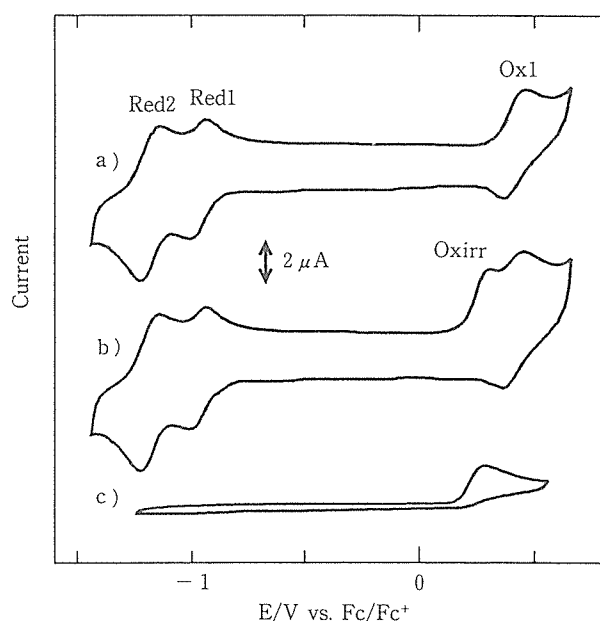


図7 DMF中における a) BiPcCl, b) BiPcBr, 及び c) 臭化テトラブチルアンモニウムの CV 曲線(掃引速度100mV/s, 支持電解質0.1M TBAP)

る。観測された  $E_{1/2}$  値(表3)は、いずれも既知の Pc 錯体について報告されている値<sup>23)</sup>の範囲にあるが、第一 Pc 環酸化電位(Ox1における  $E_{1/2}$ )と第一 Pc 環還元電位(Red1における  $E_{1/2}$ )との電位差,  $\Delta E$ , は  $1.36 \pm 0.02$  V であり、既知の(周辺置換基を持たない) Pc 錯体の  $\Delta E$  の値としては最小であった(表4)。<sup>23)</sup>ある化合物の第一酸化電位と第一還元電位は一般にその化合物の HOMO 及び LUMO の準位とそれぞれ対応しているため、小さな  $\Delta E$  の値は、BiPcX の HOMO と LUMO がエネルギー的に接近していることを示している。このことは、BiPcX の Q 帯が周辺置換基を持たない既知の Pc 錯体の中で最も長波長側にシフトしている事実(3.3)と一致する。

BiPcBr もまた、0.30V に現れる非可逆な酸化波(Oxirr)を除いては、本質的に BiPcCl と同じ CV 曲線を示した。(図

7 b)。BiPcCl 同様、各酸化還元対の  $E_{1/2}$  および Oxirr のピーク電位の平均値を表3に示したが、電解質アニオンの種類を変えても準可逆波の  $E_{1/2}$  の値はほとんど変化せず、また BiPcCl のものとほとんど一致した。以上のことから、三つの準可逆波については、BiPcCl と同様に帰属することができる。またどの電解質溶液中でも Oxirr が 0.30V に現れた。この非可逆な酸化波を帰属する目的で Oxirr のピーク電位より 20mV 正側で定電位電解を行ったが、電解後の電子吸収スペクトルは Q 帯強度がわずかに減少しただけでその形状はほとんど変化しなかった。また電解中に移動した一分子当りの電子数は  $1.16 \pm 0.06$  であった。X の種類によらず BiPcX の電子スペクトル(即ち電子状態)はほとんど変わらないことは(3.3)でも述べたが、このことから Oxirr が Pc 配位子中心の酸化である可能性は否定できる。またこのことは Oxirr の近傍で定電位電解しても BiPcBr の電子吸収スペクトルの形状がほとんど変化しなかったことから支持された。さらに BiPcCl の CV 曲線にはそのような非可逆な酸化波が観測されなかったことから、ビスマス中心で起こる電子移動の可能性も否定できる。最も可能性が高いのは臭化物イオン中心の酸化であり、定電位電解の結果とも矛盾しない。比較のために図7cに、同じ条件で測定した臭化テトラブチルアンモニウムの CV 曲線を示す。0.30V に Oxirr に非常に良く似た非可逆な酸化波が観測された。このことから Oxirr は臭化物イオンの酸化波であると帰属できる。しかしながら 0.30V という値は、金属に配位した臭化物イオンの酸化電位としてはかなり低い(例えば BiBr<sub>3</sub> における酸化波は 0.83V に現れた)ので、BiPcBr は溶液中で BiPc<sup>+</sup> と Br<sup>-</sup> に解離していると考えられる。このことは、BiPcX が極性溶媒には比較的良く溶けるのに対し、(既知の Pc 錯体の溶媒として用いられてきた)非極性溶媒には全く溶けない事実や、電子スペクトルがアニオン X に依存しない事実と一致する。遊離の臭化物イオンが生じる他の原因としては、BiPcX と (BiPcX に対して大過剰に加えられた)支持電解質アニオンとの配位子置換反応(例えば、 $\text{BiPcBr} + \text{ClO}_4^- \rightarrow \text{BiPcClO}_4 + \text{Br}^-$ )が考え得るが、配位能に乏しいアニオンからなる TBAT や TBAH 溶液中で

表3 DMF 溶液中における BiPcX の半波電位

		$E_{1/2}/\text{V vs. Fc/Fc}^+ (\Delta E_p^a)/\text{mV}$			
		Red2	Red1	Oxirr <sup>b)</sup>	Ox1
[Bi(pc)Cl]	TBAP	-1.19(80)	-1.01(70)	—	0.36(60)
	TBAT	-1.18(80)	-0.98(80)	—	0.38(60)
	TBAH	-1.17(80)	-0.96(60)	—	0.38(70)
[Bi(pc)Br]	TBAP	-1.18(80)	-0.97(80)	0.30	0.41(90)
	TBAT	-1.18(90)	-0.97(60)	0.31	0.42(100)
	TBAH	-1.18(80)	-0.96(60)	0.30	0.41(70)
TBAB	TBAP	—	—	0.30	—

a)  $(E_p^a - E_p^c)/\text{mV}$ . b)  $E_p^a$ .

表4 種々の MPc の第一 Pc 環酸化電位と第一 Pc 環還元電位間の電位差

M in MPcs <sup>a)</sup>	$\Delta E/V$	溶 媒	文 献
[Bi(pc)Cl]	1.36±0.02	DMF	
[Bi(pc)Br]	1.38±0.01	DMF	
Pb(II)	1.39	DMF	23 <sup>a)</sup>
Mg(II)	1.55	DMA <sup>b)</sup>	23 <sup>c)</sup>
In(III)	1.55	DMF	23 <sup>a)</sup>
Hg(II)	1.56	DMF	23 <sup>a)</sup>
Al(III)	1.57	DMF	23 <sup>a)</sup>
Th(IV) <sup>c)</sup>	1.58	PhCN <sup>d)</sup>	23 <sup>d)</sup>
Ga(III)	1.60	DMF	23 <sup>a)</sup>
U(IV) <sup>c)</sup>	1.62	PhCN	23 <sup>d)</sup>
Ln(III) <sup>c,e)</sup>	1.62-1.68	DMSO	23 <sup>f)</sup>
Zn(II)	1.68	DMA <sup>b)</sup>	23 <sup>b)</sup>
Cd(II)	1.71	DMF	23 <sup>a)</sup>
Si(IV)	1.89	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	23 <sup>e)</sup>

a) BiPcX 以外の錯体については, Pc 以外の配位子は簡単のために省略した。

b) DMA=N, N-ジメチルアセトアミド

c) モノ (フタロシアニナト) 錯体

d) PhCN=ベンゾニトリル

e) Ln=ランタノイド

も同様に Oxirr が観測される (表3) ことからこの可能性も否定してよい。

一般に MPcX (M は3価の陽イオン) 型錯体における M-X 結合は共有結合的であり, BiPcX の様にイオン解離することは報告されていない。ビスマスイオンの最外殻孤立電子対は立体化学的に活性であり, 孤立電子対の軌道と同じ方向を向いた化学結合を弱くする傾向があり, <sup>133</sup>BiPcX 錯体の場合, この孤立電子対の方向が Pc 配位子がつくる平面に垂直であることを3.1で議論した。BiPcX 中の Bi-X 結合は Pc 平面に対して垂直であるので, この結合はビスマスの孤立電子対によって弱められ, その結果溶液中でイオン解離すると考えられる。

### 3.5 セリウム錯体の分光学的性質

ビス (フタロシアニナト) セリウム, CePc<sub>2</sub>, と一連の他のランタノイド錯体, LnPc<sub>2</sub>, 及びイットリウム錯体, YPc<sub>2</sub>, のジクロロメタン溶液中における電子スペクトルを図8に示す。一連の LnPc<sub>2</sub> のスペクトルは660-680nm の範囲に特徴的な強い吸収帯 (Q 帯) を示すとともに, 400-500nm の範囲に Pc のカチオンラジカルに特徴的な吸収帯を示し, <sup>24)</sup>ラジカル型ビス (フタロシアニナト) 錯体に特徴的な電子スペクトルとなっている。一方 CePc<sub>2</sub> は Q 帯は635nm 及び685nm の2本に分裂し, ラジカル型錯体に特徴的な400-500nm 付近には吸収は観測されなかった。

CePc<sub>2</sub> は室温-液体窒素温度において ESR 不活性であった。これは PrPc<sub>2</sub> や YPc<sub>2</sub> が g=2 に, 共役 π 電子系の不對電子特有の ESR 信号を示したのと対照的である。

図9にセリウム錯体並びに幾つかの他のランタノイド錯体の IR スペクトルを示したが, 互いによく似たスペクトルとなっている。IR スペクトルにおける他のランタノイド錯体との相似性と元素分析結果から判断して, セリウム錯体もまた他のランタノイド錯体同様, サンドイッチ型の分子構造をとっているものと考えられる。880cm<sup>-1</sup>付近 (図9中の\*印を施した吸収帯) の吸収帯の極大波数は中心の金属イオンに強く依存しており, 図10に示すように (セリウム錯体以外は) 中心金属 (8配位) のイオン半径 r<sub>1</sub><sup>8)</sup> と極めて良好な直線関係が得られた。多くの既知の Pc 錯体について 900cm<sup>-1</sup> 付近の吸収帯は金属-ピロール窒素間の横揺れ振動と帰属されてきた。<sup>20)</sup> これまでに幾つかのビス (フタロシアニナト) 金属錯体の分子構造が X 線構造解析で決定されてきたが, 中心金属の r<sub>1</sub> が小さくなるほど金属-ピロール窒素間の平均結合距離が短くなる傾向にある (SnPc<sub>2</sub>; 234.7 pm<sup>25)</sup> (r<sub>1</sub>=81pm<sup>8)</sup>), LuPc<sub>2</sub>; 238pm<sup>26)</sup> (r<sub>1</sub>=97pm<sup>8)</sup>), UPc<sub>2</sub>; 243pm<sup>27)</sup> (r<sub>1</sub>=100pm<sup>8)</sup>), NdPc<sub>2</sub>; 244pm<sup>28)</sup> (r<sub>1</sub>=112pm<sup>8)</sup>)。金属-ピロール窒素間の横揺れ振動はその結合の強さ (結合距離の長さ) と密接に関係するので, この吸収帯の波数には結合距離すなわち中心金属のイオン半径 r<sub>1</sub> が反映されると考えてよい。CePc<sub>2</sub> の場合, セリウムイオンを3価と仮定してプロットすると, 明らかに図10の直線から高波数側に外れることが判った。波数-r<sub>1</sub> (図10) の直線関係から CePc<sub>2</sub> 中のセリウムのイオン半径を評価すると101pm となり, 3価 (114pm<sup>8)</sup>) と4価 (96pm<sup>8)</sup>) の中間の値となった。

CePc<sub>2</sub> の Ce3dXPS スペクトル (図11) は, 各々のスピン

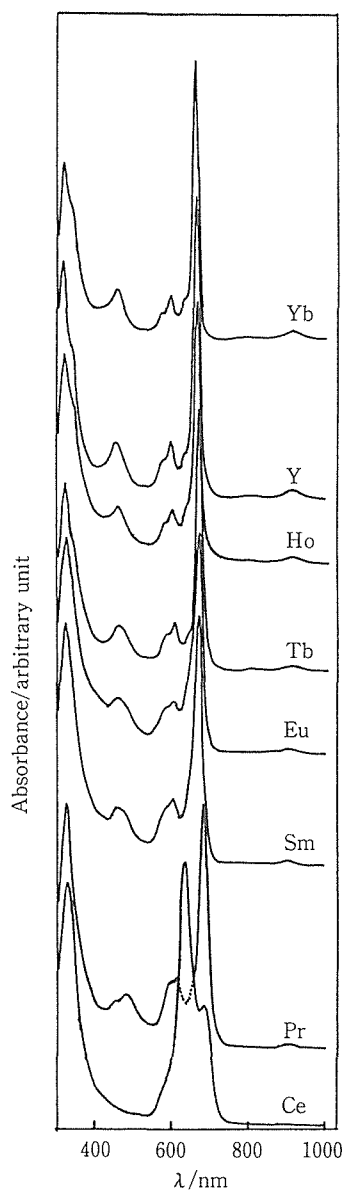


図8 ジクロロメタン中におけるビス(フタロシアニト)ランタノイド,  $\text{LnPc}_2$  ( $\text{Ln}=\text{Ce}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Y}, \text{Yb}$ ) の電子スペクトル

-軌道成分 ( $3d_{5/2}$  及び  $3d_{3/2}$ ) が三つの異なる終状態 ( $4f^0, 4f^1, 4f^2$ ) のために分裂して複雑なスペクトルとなり、混合原子価状態にあるセリウムに特徴的な様相を示した。<sup>29)</sup> これまでにセリウムの錯体について十分なキャラクタリゼーションがなされておらず、セリウムの価数についても3価<sup>30)</sup>あるいは4価<sup>31)</sup>という相反する報告がなされているが、本研究の結果そのどちらでもなく、中間的な原子価状態にあることが明らかになった。

3価の他の  $\text{LnPc}_2$  の場合、緒言にも述べたように、Pc配位子にホール(不対電子)が生じることで、錯体分子全体の電気的中性が保たれていると考えられる。しかしながら

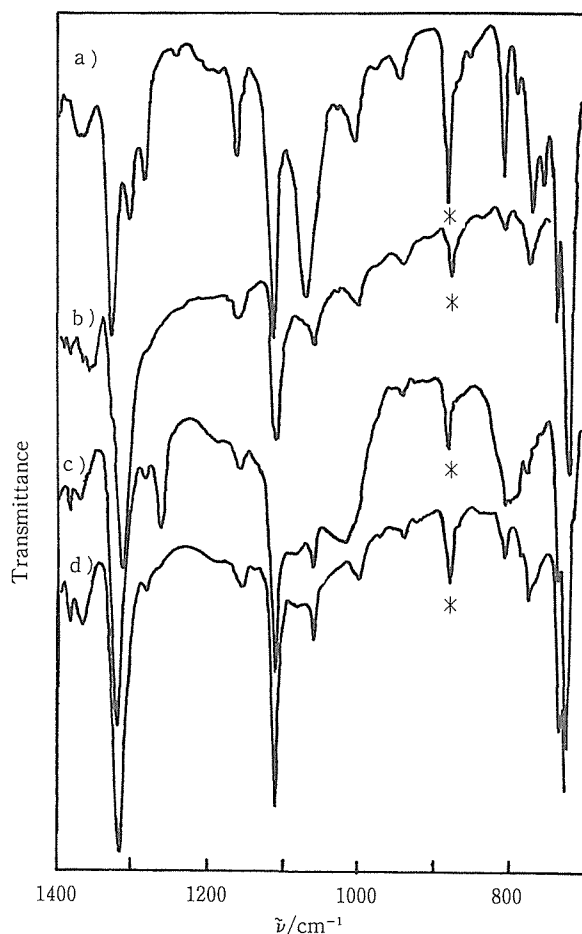


図9  $\text{CePc}_2, \text{PrPc}_2, \text{HoPc}_2,$  及び  $\text{TbPc}_2$  の IR スペクトル

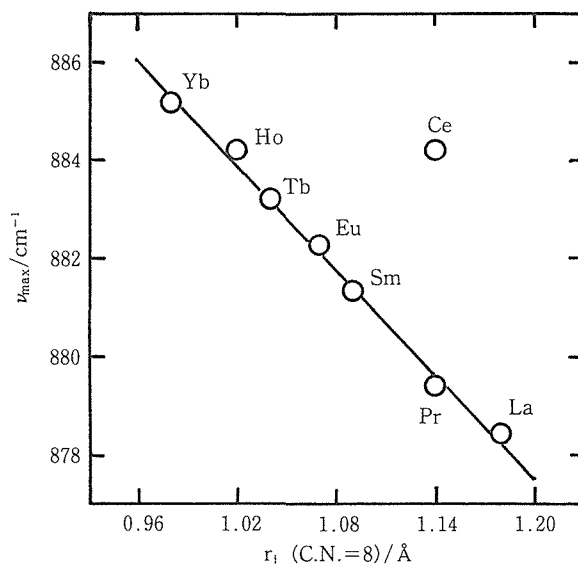
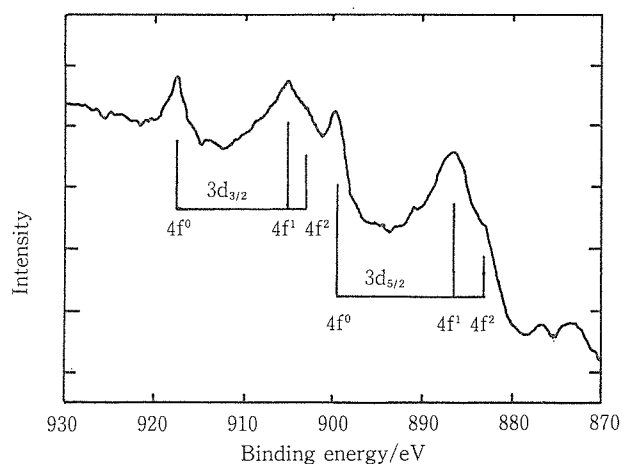


図10 金属-ピロール窒素間の横揺れ振動の吸収極大波数の中心金属イオン半径依存性

図11 CePc<sub>2</sub>のCl3d XPS スペクトル

3価のセリウムは4f軌道に電子1個をもち、またセリウムの4f軌道は他のランタノイド元素のそれと比較すると大きく広がっており、それ故配位子の軌道と容易に混成することができる。<sup>32)</sup>セリウム錯体の異常性は電子スペクトル(図9)に顕著に現れており、またPc錯体の電子スペクトルは主にPc配位子の $\pi$ 軌道間の電子遷移に伴うので、セリウムの4f電子の挙動にはPcの $\pi$ 軌道が関与していると考えられる。さらに本錯体はESR不活性であるのでセリウムイオンもPc配位子も不対電子を持たず、セリウムの4f電子はPc配位子の $\pi$ 電子と共有結合的な相互作用をしていると考えられる。現在、分子軌道論的な考察を行っている。

#### 4 結 言

ビスマスのPc錯体, BiPcX, を周期表15族元素のPc錯体として初めて合成・単離に成功し、その化学的、分光学的、及び電気化学的性質を明らかにした。得られたBiPcXは極めて置換活性であり、水、酸、塩基、及び他の金属イオンによって容易にビスマスイオンが置換されることを明らかにした。また分光測定及び電気化学測定の結果から、BiPcXのHOMOとLUMOはエネルギー的に接近していることを明らかにした。電子スペクトルに観測されたQ帯(716 nm)は、周辺置換基を持たない既知のPc錯体のなかでは最も近赤外領域まで達していることがわかった。このことは近赤外吸収色素の分子設計に大きな示唆を与えると考えられる。しかしながら置換法及びニトリル法のいずれの方法でも主生成物としてBiPcXだけが得られ、期待されたPcの2層型錯体の生成については何の実験的証拠は得られなかった。ビスマスの2層型錯体の生成については、まだ完全に否定されたわけではないが、1層型(BiPcX)の活性さから判断してかなり不安定であることが予想される。現在ビスマスより安定な錯体をつくると期待される同族元素(アンチモン)について研究を進めている。

また一連のPcの2層構造サンドイッチ型ランタノイド錯

体の中で、セリウム錯体だけが著しく例外的(異常な電子吸収スペクトル, ESR不活性)であることを見だし、分光学的に明らかにした。XPSスペクトル及びIRスペクトルの結果より、同錯体において、セリウムが錯体化学的に極めて希少な混合原子価状態にあることを明らかにした。セリウムの4f軌道がPc配位子の $\pi$ 軌道と共有結合的に相互作用していることを電子スペクトル及びESRスペクトルより推定した。

#### 参 考 文 献

- 1) Moser, A. H. and Thomas, A. H.: "The Phthalocyanines, Vol. II", Boca Raton FL, CRC Press Inc., (1983).
- 2) Meier, H., Albrecht, W., Zimmerhackl, E., Hanack, M. and Metz, J.: *Synth. Met.*, 11 (1985), 333.
- 3) Friedrich, J. and Haarer, D.: *Angew. Chem.*, 96 (1984), 96.
- 4) Darwent, J.: *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 17 (1980), 205.
- 5) Nieuwenhuizen, M. S., Nederlof, A. J., and Barendsz, A. W.: *Anal. Chem.*, 60 (1988), 230.
- 6) Isago, H. and Hasegawa, R.: *Chem. Express*, 4(1989), 233.
- 7) Barltrop, J., Martin, B. B., and Martin, D. F.: *Microbios.*, 37 (1983), 95.
- 8) Shannon, R. D.: *Acta Cryst.*, A, 32 (1976), 751.
- 9) *Inorg. Synth.*, 20 (1980), 159.
- 10) Riddick, J. A., Bunger, W. B., and Sakano, T. K.: "Techniques of Chemistry, Vol. II. Organic Solvents-Physical Properties and Methods of Purification." 4th ed., New York, (1986).
- 11) Sawyer, D. T. and Roberts, Jr., J. L., "Experimental Electrochemistry for Chemists," Wiley-Interscience, New York (1994).
- 12) Barrett, P. A., Frye, D. A., and Linstead, P. R., *J. Chem. Soc.*, 1938, 1157.
- 13) Rodgers, R. D., Bond, A. H., Aguinaga, S., and Reyes, A., *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992), 2967; Rodgers, R. D., Bond, A. H., and Aguinaga, S., *ibid.*, 2960.
- 14) Stillman, M. J. and Nyokong, T., *Phthalocyanines: Properties & Applications*, "ed by Leznoff, C. C. and Lever, A. B. P., VCH Publications, New York (1988), pp133-289.
- 15) Sawyer, P., Gouterman, M., and Connell, C. R., *Acc. Chem. Res.*, 15 (1982), 73.
- 16) Stillman, M. J., 私信.
- 17) Kroenke, W. J. and Kenny, M. E., *Inorg. Chem.*, 3 (1964), 696.
- 18) Sidorov, A. N. and Kotlyar, I. P., *Opt. Spektrosk.*, 11 (1961), 175.
- 19) Schurvell, H. F., and Pinzuti, L., *Can. J. Chem.*, 44

- (1966), 125.
- 20) Kobayashi, T., Kurosawa, F., Uyeda, N., and Suito, E., *Spectrochim. Acta, Sect. A*, 26(1970), 1305; Keen, I. M. and Malerbi, B. W., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 27 (1965), 1311.
- 21) Ukei, K., *Acta Crystallogr., Sect. B*, 29 (1973), 2290; Iyechika, Y., Yakushi, K., Iwamoto, I., and Kuroda, H., *Acta Crystallogr., Sect. B*, 38 (1982), 766.
- 22) Barrett, P. A., Dent, C. E., and Linstead, R. P., *J. Chem. Soc.*, 1936, 1719.
- 23) a) Lever, A. B. P. and Minor, P. C., *Inorg. Chem.*, 20 (1981), 4015; b) Nyokong, T., Gasyna, Z., and Stillman, M. J., *Inorg. Chem.*, 26 (1987), 548; c) Ough, E., Nyokong, T., Creber, K. A. M., and Stillman, M. J., *Inorg. Chem.*, 27 (1988), 2724; d) Guilard, R., Dormond, A., Belkalem, M., Anderson, J. E., Liu, Y. H., and Kadish, K. M., *Inorg. Chem.*, 26 (1987), 1410; e) Mezza, T. M., Armstrong, N. R., Ritter II, G. W., Iafalice, J. P., and Kenny, M. E., *J. Electroanal. Chem.*, 137 (1982), 227; f) Iwase, A. and Tanaka, K., *Electrochim. Acta*, 35 (1990), 1707.
- 24) Ough, E., Gasyna, Z., and Stillman, M. J.: *Inorg. Chem.*, 30 (1991), 2301; Nyokong, T., Gasyna, Z., and Stillman, M. J.: *Inorg. Chem.*, 26 (1987), 548.
- 25) Bennett, W. E., Broberg, D. E., and Baenziger, N. C., *Inorg. Chem.*, 12 (1973), 930.
- 26) De Cian, A., Moussavi M., Fischer, J., and Weiss, R.: *Inorg. Chem.*, 24 (1985), 3162.
- 27) Gieren, A., and Hoppe, W., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1971, 413.
- 28) Kasuga, K., Tsutsui, M., Petterson, R. C., Tastumi, K., Van Opdenbosch, N., Pepe, G., and Meyer, Jr., E. F.; *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980), 4835.
- 29) Fuggle, J. C., Hillebrecht, F. U., Zolnierok, Lasser, R., Freiburg, Ch., Gunnarsson, O., and Schonhammer, K., *Phys. Rev. B*, 27 (1983), 7330.
- 30) Misumi, S., and Kasuga, K., *Nippon Kagaku Zasshi*, 92 (1971), 335.
- 31) Tomilova, L. G., Chernykh, E. V., Nikoleava, T. B., Zelentsov, V. V., and Luk'yanets, E. A., *Zh. Obshch. Khim.*, 54 (1984), 1678.
- 32) Fujimori, A., *Phys. Rev., B*, 28 (1983), 4489.

## 研究発表

(口頭)

- 1) クロロ-及びプロモ(フタロシアニナト)ビスマス(III)錯体の合成と性質, 砂金宏明, 加賀屋豊, 錯体化学討論会, 4. 10.
  - 2) 一連のビス(フタロシアニナト)希土類金属錯体の諸性質におけるセリウム錯体の異常な振舞い, 砂金宏明, 加賀屋豊, 日本化学会, 5. 9.
  - 3) Preparation and Properties of Phthalocyaninato-Bi(III) Complexes, Isago, H. and Kagaya, Y., Okazaki Conference, 1994.1, Okazaki.
  - 4) クロロ-及びプロモ(フタロシアニナト)ビスマス(III)錯体の酸化還元電位, 砂金宏明, 加賀屋豊, 日本化学会, 6. 3.
- 他9件  
(誌上)
- 1) Mixed Valence State of Cerium in Bis(phthalocyaninato) cerium Complex, Isago, H. and Shimoda, M., *Chem. Lett.*, 1992, 147.
  - 2) Syntheses and Characterization of Bromo- and Chloro(phthalocyaninato) bismuth(III) Complexes, Isago, H. and Kagaya, Y., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 67 (1994), 383.
  - 3) Redox Potentials of Bromo- and Chloro(phthalocyaninato) bismuth(III) Complexes, Isago, H. and Kagaya, Y., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 投稿中.

# イオン・蒸着併用法による特殊化合物材料の合成に関する研究

基盤研究

表面界面制御研究部

斎藤一男, 貝瀬正次, 新野 仁, 松島忠久

上原 満, 池田省三

平成3年度～平成5年度

## 要 約

蒸着法による成膜とイオン注入法による原子注入あるいは原子変位を併用して超伝導性 BiSrCaCuO 酸化物薄膜の改質合成, 超磁性 Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>窒化物薄膜の合成を行った。また, イオン注入法による軽量耐熱性 TiAl 金属間化合物表面層の結晶微細化を観察した。

## 1 結 言

本研究は, 蒸着法による成膜とイオン注入法による原子注入, 原子混合及び照射誘起あるいは照射促進等のイオンビーム特有の効果を利用して非熱平衡下で薄膜, 表面の微視的構造制御を行い, 超伝導性, 超磁性など特殊な物性を示す化合物材料を合成することを目的としている。特殊化合物材料としては, 高温超伝導性 BiSrCaCuO 系酸化物, 巨大飽和磁化を示す Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>鉄窒化物, 軽量耐熱性 TiAl 金属間化合物の3種の材料を研究対象として取り上げた。

## 2 Bi 系超伝導酸化物薄膜の合成

### 2.1 はじめに

イオン注入法は, 最近, 薄膜のユニークな合成改質法として注目されている。超伝導材料分野では酸化物高温超伝導体が発見されるまで最高の超伝導遷移温度  $T_c \sim 29\text{K}$  を示すと理論的に予測された MoN 化合物薄膜の合成などが試みられていた<sup>1,2)</sup>。

現在, 高温超伝導体薄膜デバイスの分野では, 膜厚10nm程度の高品質の薄膜の作製が要求されている<sup>3)</sup>。しかし, 膜厚が数10nm以下になるとわずかな膜組成のずれや基板との反応が膜特性に敏感に反映するため, バルク材と同等の高い  $T_c$  を示す超伝導相を作製することが技術的に困難であった<sup>4-7)</sup>。

本報告では100keV の中間エネルギー領域の Ar イオンを利用して Bi 系超伝導膜の改質効果について述べる。Ar イオンを利用した理由は, 質量効果に基ずく<sup>8)</sup>。100keV 領域の加速エネルギーは, 比較的低エネルギーであること, また, Ar イオンの質量が Ca 原子あるいは Cu 原子の質量にほとんどあるいはほぼ等しいから低エネルギー衝突領域, すなわち, 飛程の終端では Ca あるいは Cu 原子に対する変

位衝突断面積が大きくなる。さらに, 入射 Ar イオンとの衝突によって形成される低エネルギーの一次反跳原子 (Primary Knock-on Atom, PKA) は, その全飛程にわたって自己原子を優先的に変位することが期待される。このように Ar イオンビームは, Cu-O<sub>2</sub>面及び Ca 層を持つ Bi 系超伝導相の層構造に対して特異な原子変位効果をもたらす, 適切なポストアニールによりこれらの一旦照射不規則化した層構造がより完全な超伝導相に再配列することが期待される。

### 2.2 試料と実験方法

BiSrCaCuO 薄膜は, マグネトロンスパッタ法により MgO (100) 基板の上に蒸着した。ターゲット材は, Bi<sub>2.3</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3.5</sub>O<sub>x</sub>酸化物の粉末を用いた。基板加熱は行っていない。蒸着速度は, 0.07nm/s であった。膜厚200nm以上の厚い膜については, 蒸着膜を空気中で875°Cで3hアニールし, 超伝導相を形成した。膜厚7nmから30nmの超薄膜については, アニール条件が厚膜の場合と異なり, 短時間アニールと冷却速度を制御した多段階熱処理が必要であった<sup>9)</sup>。得られた超伝導薄膜に加速エネルギー100keVのArイオンを低温10K及び室温300Kで照射した<sup>10)</sup>。その後, 600~800°C温度領域でアニールした。薄膜の結晶構造と表面形態は, X線回折法 (XRD) と走査型電子顕微鏡法 (SEM) により調べた。

### 2.3 実験結果と考察

#### 2.3.1 膜厚100nm以上の厚膜の部分非晶質化による改質

Bi系酸化物薄膜における100keVのArイオンの全イオン飛程は, 約100nmである。したがって, 図1に示すようにそのイオン飛程と膜厚の関係から2つのタイプのイオン注入実験がある。初期の研究では, タイプ(I)の注入実験を行った。この場合, 膜厚は, 200~500nmの範囲で, 注入量は, 10<sup>15</sup>箇/cm<sup>2</sup>以上の高濃度注入を行った。このような高濃度注入は, 表層領域を一旦不規則化あるいは非晶質化し,

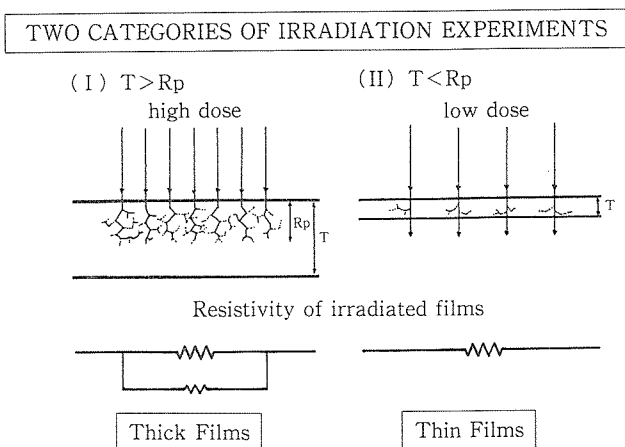
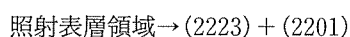


図1 イオン注入照射実験の2つのタイプ(I)及び(II)  
T: 膜厚, Rp: イオン飛程

ポストアニールによりその領域を下地結晶上にエピタキシャル成長させてより完全な超伝導相に改質することができる。このプロセスは、半導体分野で利用されている高濃度イオン注入したシリコンのイオンビーム誘起エピタキシャル再結晶と類似である<sup>11)</sup>。

我々は、Ar イオン照射した Bi 系薄膜について最適アニール温度を決定するために、ポストアニール温度の関数として X 線回折図形における超伝導相の強度比の変化を調べた<sup>12)</sup>。図2にその結果の一例を示す。高 T<sub>c</sub>相の相対強度が 700~730°C において最大に達し、同じ温度領域で Ca 欠乏相の強度が最大となることがわかる。この結果は、この温度範囲で高 T<sub>c</sub>相の形成が促進され、これに伴い次の反応により低温領域で熱力学的に安定な Ca 欠乏相が形成されることを意味している。



SEM 観察の結果、図3に示すように最適温度730°Cでは新しく再結晶した粒子が横方向にアーマー状に成長しはじめ各粒同士の連結性が良くなる傾向を示す。この成長挙動は、超伝導相粒子の良好な連結性とエピタキシャル成長を示唆している。このとき、超伝導転移温度は、初期の92Kから98Kに上昇した。次に、照射温度の影響を調べた。300K照射では、薄膜の比抵抗は、半導体的挙動を示し、ポストアニールしてもはや完全には回復しなかったが、10K照射では、比抵抗は金属的挙動を示しポストアニールによって完全に回復した。これは、室温では変位原子が拡散し、析出物、結晶粒界、試料表面等の安定なシンクへの偏析が起こるが、低温ではそれが抑制されるため不可逆的な組成変化や薄膜と基板間の化学反応が抑制されることを意味している。かくして厚膜の照射実験から膜改質の最適条件は次のように定められた。すなわち、

- (1) 10<sup>15</sup>~10<sup>17</sup>個/cm<sup>2</sup>の高ドーズ,あるいはさらに低ドーズ

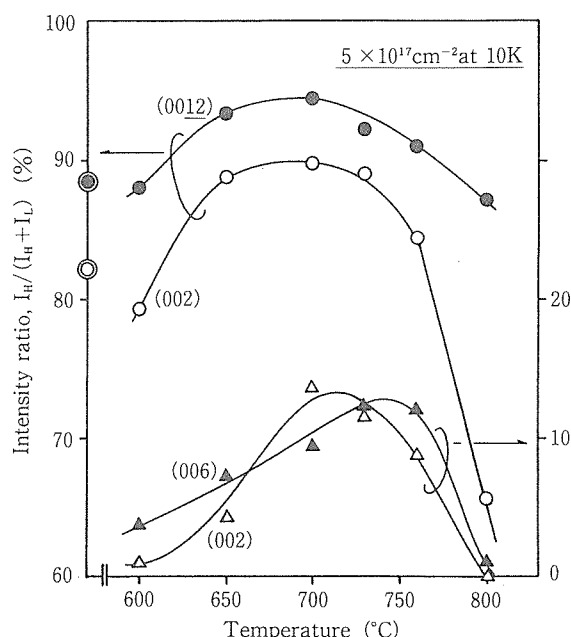


図2 低温10Kで5×10<sup>17</sup>個/cm<sup>2</sup>のArイオン照射した膜厚5000ÅのBi系酸化物薄膜のポストアニールによる超伝導相比の変化(I<sub>H</sub>, I<sub>L</sub>は、高T<sub>c</sub>相, 低T<sub>c</sub>相のXRD強度を表わす)

領域の注入、

- (2) 室温300Kよりも低温10Kにおける照射、
  - (3) 比較的低温700~730°Cのポストアニール、
- が有効であった。

### 2.3.2 膜厚30nm以下の超薄膜の原子変位による改質

上述の実験結果を基礎として我々は、膜厚数30nm以下の超薄膜の改質を試みた<sup>13)</sup>。この場合、図1のタイプ(II)の照射実験が有効に適用される。図4は、高T<sub>c</sub>相と低T<sub>c</sub>相を含む膜厚30nmの混合相薄膜に対する結果である。比抵抗-温度曲線に高T<sub>c</sub>相と低T<sub>c</sub>相による2つの遷移ステップが観察され、ゼロ抵抗遷移温度T<sub>c0</sub>は、75Kであった。比較的lowドーズの2×10<sup>12</sup>個/cm<sup>2</sup>の照射後、760°Cで30分アニールすると低温相の遷移ステップは消え、T<sub>c0</sub>は100Kに達した。このようにArイオン照射は、低T<sub>c</sub>相を改質する作用があり超薄膜の高T<sub>c</sub>化に有効であることがわかる。さらに、Arドーズ量を10<sup>13</sup>から10<sup>14</sup>個/cm<sup>2</sup>に増すと、薄膜の比抵抗は、著しく増加し負の温度依存性を持つ半導体的挙動を示した。これらの照射薄膜はポストアニールによってもはや完全には回復せず、得られるT<sub>c0</sub>は、照射前の値より低くなった。以上の照射実験から、薄膜改質のための最適Arイオン注入量は、10<sup>12</sup>個/cm<sup>2</sup>のオーダーであることがわかった。

次に、XRD強度比にして90%高T<sub>c</sub>相と10%低T<sub>c</sub>相を含む高T<sub>c</sub>相主体の薄膜の改質効果を図5に示す。照射前に

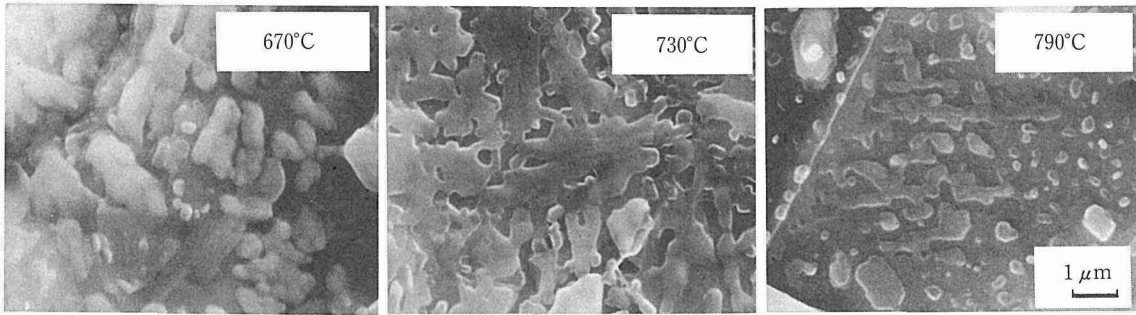


図3 アニール温度670°C, 730°C及び790°Cにおける超伝導相粒子の成長挙動 (10Kにて $2 \times 10^{16}$ 個/cm<sup>2</sup>のArイオン照射試料)

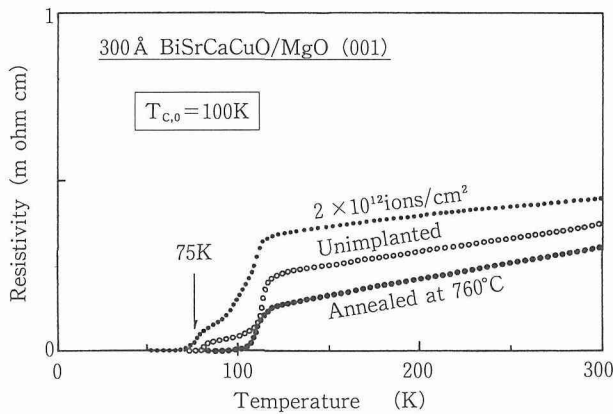


図4 膜厚30nmの混合相薄膜の電気抵抗-温度曲線

$T_{c,0}$ は、すでに98Kと高い値を示すが、その遷移幅が10~15Kと大きく超伝導相にまだ不完全性を残している。 $1 \times 10^{12}$ 個/cm<sup>2</sup>のドーズで $T_{c,0}$ は5~8K減少するが、730°Cにおけるアニールによって $T_{c,0}$ は、108Kにまで上昇した。この値は、バルクのBi系についてこれまで報告されている最高値と同等であり、膜厚30nmで初めて100Kを越える $T_{c,0}$ が達成された。図6は、SQUIDによる磁化の温度依存性を測定した結果である。108K近傍に明確な転移が観測され、磁場冷却曲線にマイスナー効果が観察される。また、ゼロ磁場での抵抗測定による臨界電流密度 $J_c$ の温度依存性の測定結果を図7に示す。77Kで $J_c$ の値は、約 $10^4$ A/cm<sup>2</sup>であり、最近、遠藤ら<sup>5)</sup>が有機金属化学蒸着法(MOCVD)により作製した薄膜の値に比べて2桁小さい。したがって、我々の薄膜は、薄片結晶間あるいは結晶粒界に若干の弱結合部分を含むと考えられる。 $J_c$ の温度依存性の結果は、一方向配列薄片結晶膜には、weak linkが存在し、超伝導層/絶縁層(SIS)あるいは常電導層/超伝導層(SNS)のような多層構造が形成されている可能性を示し、基礎的及び応用面でも興味深い薄膜材料である。

図8は、薄膜表面のSEM写真を示す。一定方向に配列した薄片結晶が微細な段差を持って配列し、ちょうど魚の鱗状に列んでいるのがわかる。幾何学的な考察から、結晶薄

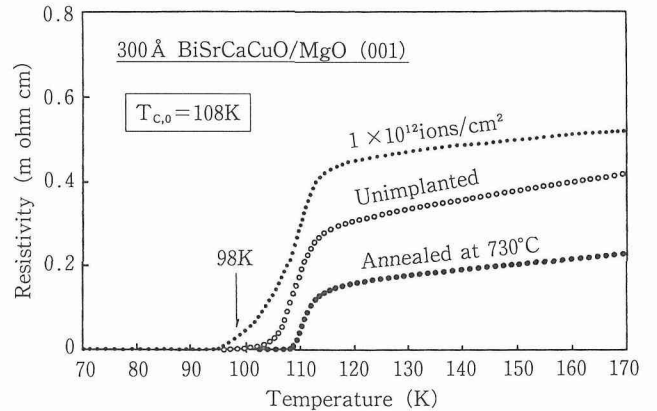


図5 膜厚30nmの高 $T_c$ 相主体薄膜の電気抵抗-温度曲線

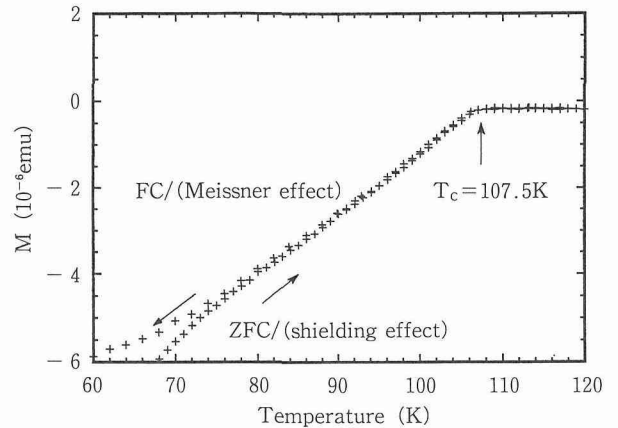


図6 膜厚30nmの薄膜 ( $T_c = 108$ K) のSQUID測定結果

片間のステップの高さは、c軸方向の単位格子長にほぼ等しいことが推測された。同様の成長挙動がレーザーアブレーション法によりNdGaO<sub>3</sub>基板上に蒸着したYBaCuO系酸化物超伝導薄膜にも観察されている<sup>14)</sup>。さらに興味深いことは、不純物と思われる針状の析出物が特定の2方向に沿って形成されることである。この結果は、薄片結晶のc軸方向ばかりでなくa軸及びb軸が薄片結晶列の広い範囲にわ

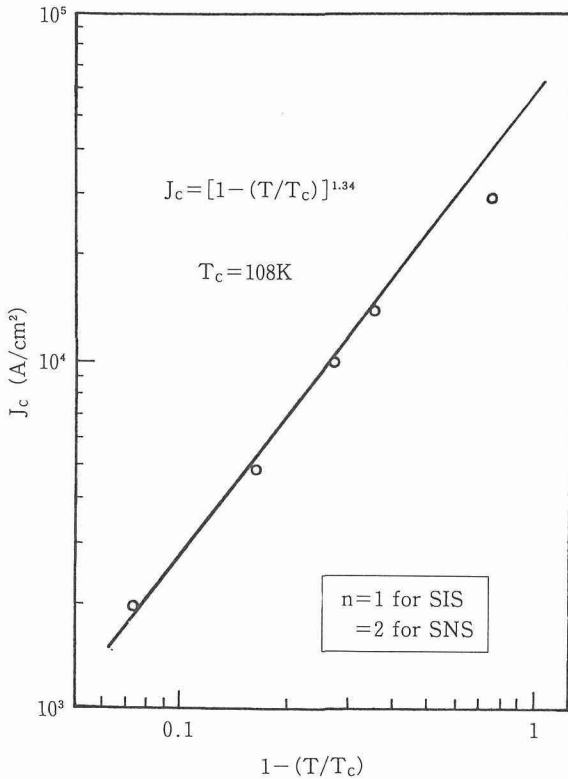


図7 臨界電流密度  $J_c$  の温度依存性

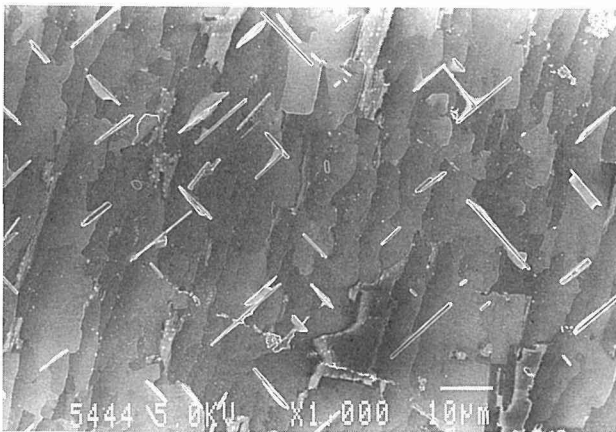


図8 膜厚30nmの薄膜 ( $T_c=104K$ ) のSEM表面組織写真

たって揃っていることを示す。

図9は、2単位格子長に相当する膜厚7nmの超薄膜の結果である。膜厚15nmの薄膜の様相は、膜厚7nmの薄膜のそれと本質的に変わらなかった。このような薄膜では、高温相を形成することは実験的に困難であったが、我々は、図に示すように高  $T_c$  相による明確な遷移ステップとそれに続く長い尾部を観察し、 $T_{c,0}$  は約67Kであった。同じようなArイオン照射とポストアニールにより長い抵抗尾部は、消失する傾向を示し、 $T_{c,0}$  は、76Kに上昇した。この段階では、この抵抗尾部を完全に除去し、 $T_{c,0}$  を100K以上に改善する

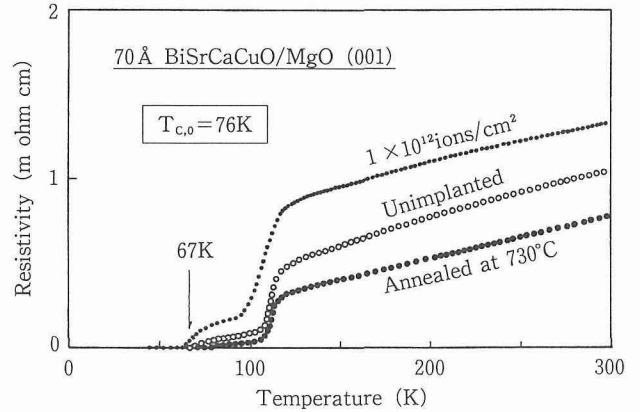


図9 膜厚7nmの薄膜の電気抵抗-温度曲線

ことはできなかった。これは、XRD 図形に検出される少量の低温相あるいはCa欠乏相の存在によると考えられる。

ごく最近になって膜厚7nmでも熱処理条件の最適化により高温相単相の超薄膜が得られるようになった。表1に本実験で得られたBi系膜の超伝導特性を膜厚の関数として示す。膜厚15nm以下では  $T_{c,0}$  は、高  $T_c$  相の体積比が大きいかもかわらず少量の低  $T_c$  相によって支配されることがわかった。膜厚10nm以下の超薄膜の最近の結果については別に報告する<sup>15)</sup>。いずれにしても、本実験により2単位格子次元の薄膜においても高  $T_c$  相が形成されるという確かな実験的証拠が得られたことになる。

最後に、Arイオンの効果を核弾性衝突の立場から検討する。加速電圧100keVのArイオンの平均イオン飛程は、Bi系においては約60nmと計算され、我々が使用している薄膜の厚さに比べてずっと大きい。したがって、図1の照射様式(II)に示すように、ほとんどのArイオンは、膜を貫通する。この場合、入射Arイオンは、膜内部に一次反跳原子(PKA)を形成するので、これらのPKAが薄膜の改質過程において重要な役割を果たすと考えられる。表2は、それぞれのPKAに対するいくつかの重要な衝突パラメータを計算した結果を示す<sup>16,17)</sup>。それぞれのPKAの平均の変換エネルギーは、1kV程度の低エネルギーであり、平均飛程及び平均飛程偏差は、Bi系層状構造の単位胞の長さの範囲内にある。図10は、このような低エネルギー衝突カスケードの特徴的様相を示す。低エネルギー衝突系では、それぞれのPKAは、自己原子を優先的に変位させ、特定体積  $V = R_p \times (\Delta R_p)^2$  と平均距離  $\Lambda = 1/N\sigma_d$  を持ってカスケードを形成する。その結果、ポストアニールによりこれらの単位胞スケールのカスケード領域内で原子再配列が起こり、より完全な超伝導相に改質される。この場合、層状構造の骨組みを構成する重いBi原子層は、余り損傷を受けず、Bi原子層にサンドイッチされている層の微細構造がアニールにより再配列すると考えられる。

表1 膜厚30, 15及び7 nm の Bi 系薄膜でえられた超伝導ゼロ抵抗温度  $T_{c,0}$ , 遷移開始温度  $T_{c,onset}$ 及び臨界電流密度  $J_c$ の値 (\*印は, イオン照射なしでえられた値)

Thickness (nm)	Transition temperature		Critical current density $J_c$ (A/cm <sup>2</sup> )
	$T_{c,0}$ (K)	$T_{c,onset}$ (K)	
30	108	110	$\sim 10^4$ (at 77 K)
15	78	110	$\sim 10^4$ (at 25 K)
7	76~78	110	$\sim 10^3$ (at 25 K)
7	106*	$\geq 110$	$\sim 10^2$ (at 77 K)

表2 100keV Ar イオンによって生成される各 PKA に対する衝突パラメータの計算値。 $\sigma_d$ : 変位断面積, T: 平均変換エネルギー,  $(dE/dx)_n$ : 核エネルギー損失,  $(dE/dx)_e$ : 電子エネルギー損失,  $R_p$ : 平均イオン飛程,  $\Delta R_p$ : 平均飛程偏差

PKAs	$\sigma_d$ (Å <sup>2</sup> )	T (eV)	$(dE/dx)_n$ (eV/Å)	$(dE/dx)_e$ (eV/Å)	$R_p$ (Å)	$\Delta R_p$ (Å)
Bi	1.002	1512	86.09	5.77	15.0	4.6
Sr	0.850	1655	71.94	5.99	18.4	7.2
Ca	0.748	1574	45.52	5.66	20.5	11.3
Cu	0.805	1643	61.51	5.91	18.5	8.7
O	0.541	1210	16.72	3.92	26.2	20.8

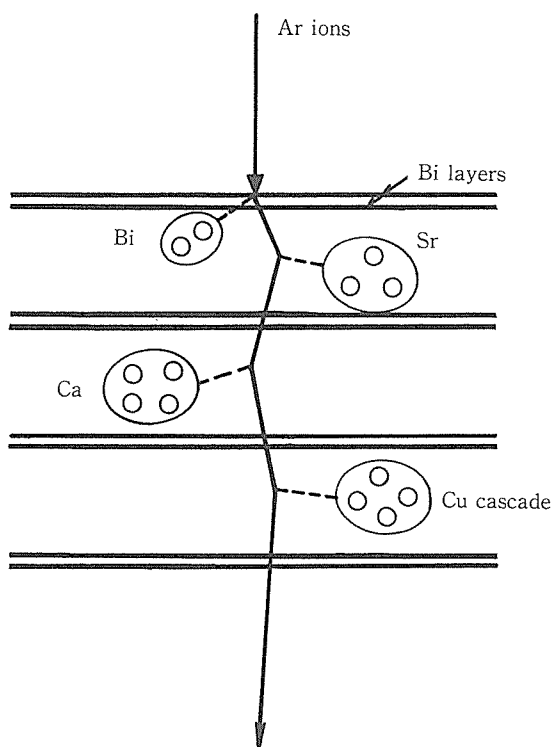


図10 各構成原子の PKA により形成される単位胞スケールの衝突カスケードの様相 (○は, 変位原子を表わす)

## 2.4 小 括

100keV Ar イオン照射とポストアニールにより膜厚50nm から7 nm までの Bi 系薄膜の超伝導特性を改質した。本実験で調べた膜厚範囲では,  $T_{c,0}$ の改善は, 10K 以上であり,  $J_c$ 改善は, 未処理材の約10倍であった。膜厚30nm 以下でも  $T_{c,0}$ の値は, バルク材の高  $T_c$ 相あるいは低  $T_c$ 相の最高レベルにまで上昇させることができた。100keV Ar イオン照射とアニールによる薄膜改質機構は, 単位胞スケールの衝突カスケードの形成と比較的低温700~730°Cポストアニールによるカスケード領域内での原子再配列によると考えられる。

## 3 超磁性 $Fe_{16}N_2$ 窒化物の合成

### 3.1 はじめに

1972年に Kim と高橋<sup>18)</sup>は, Fe-N 蒸着膜に形成される  $Fe_{16}N_2$ 窒化物の飽和磁化が Fe 原子1個当たり約  $3 \mu_B$  (鉄の場合は  $2.2 \mu_B$ ) という非常に大きな値を示すという実験結果を報告した。それ以来,  $Fe_{16}N_2$ 窒化物は, 応用面でも巨大飽和磁化材料として注目され, 多くの研究者が真空蒸着法, スパッタ法, イオン注入法<sup>19)</sup>等の方法でその合成を試みたが大きな飽和磁化は得られなかった。

その後1991年になって杉田ら<sup>20)</sup>が MBE により  $Fe_{16}N_2$ 単結晶の合成に初めて成功し, その飽和磁化を測定して約  $3 \mu_B$  という非常に大きな値を得た。一方, 真空蒸着法及びスパッタ法で得られた100%に近い  $Fe_{16}N_2$ 膜では飽和磁化はそれほど大きくないという報告もある<sup>21)</sup>。また, バンド理論計算<sup>21)</sup>では,  $Fe_{16}N_2$ の磁気モーメントとして  $2.4 \mu_B$ 程度の値しか得

られず、実験値を説明できていない。

本研究ではイオン注入法による  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  の合成条件を明らかにすることを目的として Fe 膜に種々の条件で窒素イオンを注入し  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  の合成を試みた。イオン注入法は、熱力学的制約なしに低温でも窒素原子を強制的に打ち込むことができることから  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  のような分解しやすい準安定相を形成させる方法として適している。特に加速エネルギーを変えて窒素イオン膜中に打ち込むことができるので膜内部の窒素濃度分布を再現性良く制御できる利点がある。

### 3. 2 実験方法

厚さ約250nm 及び50nm の Fe 薄膜を MgO (100) 基板上に rf スパッタ法で作製した。ターゲットは、径6インチの平行平板式の純度99.99%の Fe を用いた。基板は、MgO 単結晶 (15mm×7.5mm×0.5mm) の (100) 面を用いた。Ar ガス圧は1.3~4Pa, スパッタ時間は、厚さ250nm の Fe 膜の場合で10min, 厚さ50nm の場合で2min であった。スパッタ中の基板温度は723K とした。得られた Fe 膜はX線回折の結果、(100) 配向膜であることが分かった。Fe 膜の厚さは触針式段差計により測定した。

イオン注入は、Fe 膜中の窒素濃度分布をできるだけ均一にするために、 $\text{N}^+$  と  $\text{N}_2^+$  のイオン種を使用し加速エネルギーを25~175keV の範囲で種々の飛程のイオンを組合せて多段注入を行った。本実験ではチャンネルング注入を避けるため試料面をイオンの入射方向に垂直な方向から6度傾けて注入した。またビーム電流は、30~40 $\mu\text{A}$  の範囲で室温で注入した。この場合、イオンビームによる試料の温度上昇は、50°C以下であった。アニールは、試料を真空封入して電気炉中で行った。磁気特性の測定は、SQUID により行った。

### 3. 3 実験結果と考察

#### 3. 3. 1 厚さ250nm の膜

(100) 配向の Fe 膜に窒素イオン注入した場合、窒素原子は八面体格子間位置に入るが、その中でも格子を (001) 面に垂直方向に膨張させるような位置に入った方が面に平行方向に膨張させる位置に入るよりも基板の拘束を受けないため、エネルギー的に有利である。その結果、Fe 格子は面に垂直方向に膨張して bct の  $\alpha'$  マルテンサイトとなる。しかし、 $\alpha'$  マルテンサイト中の窒素原子の配置はまだランダムであり、これを比較的低温~150°Cでアニールすると窒素原子のオーダリングが起こり  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  が生成すると考えられている。

厚さ250nm の Fe 膜に窒素イオン注入した場合、多くの場合  $\alpha'$  マルテンサイトのみが生成し、これを150°Cで1時間アニールすると  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  が生成する。本実験では、加速エネルギー150keV の  $\text{N}^+$  イオンの深部注入のみでアニールなしに  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  が生成することを見いだした。これはイオン注入に伴う温度上昇及び拡散促進がちょうど  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  生成に適したアニール条件に対応したためと考えられる。本報告では、

それらの結果を中心に述べる。

まず、Fe 膜の深部に窒素イオンを打ち込む目的で高エネルギー150keV の  $\text{N}^+$  イオンを  $2 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$  注入した。そのX線回折図形を図11(a)に示す。回折角  $2\theta = 65$  度付近のピークは  $\alpha\text{Fe}$  (200) のピークであるが、 $2\theta = 59$  度付近に  $\alpha'$  マルテンサイト (002) と  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  (004) の両方が重なったピーク (本報告では、単にマルテンサイト (002) ピークと呼ぶ) が観察される。また、 $2\theta = 28$  度付近に  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  (002) のピークが現れた。これらのピーク強度比から求めた  $\alpha'$  マルテンサイト +  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  の体積率 (以下、単に XRD 体積率と呼ぶ) は約15%であった。

この試料中の窒素濃度の深さ分布を見積もるために、イオン飛程に関する LSS 理論<sup>17)</sup>より注入窒素イオンの深さ分布を計算した結果を図11(b)に示す。ここではスパッタリングによる表面の後退、イオン注入による窒素原子の増殖拡散、表面離脱の効果を取り入れていない。図から窒素濃度プロファイルのピークは Fe 膜の深さ160nm 付近にあり、ピーク付近の濃度は  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  中の窒素濃度 (11.1%) を越えている。したがってX線回折で見られた  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  はこのピーク付近に生成していると考えられる。Fe 膜中の浅い領域及び

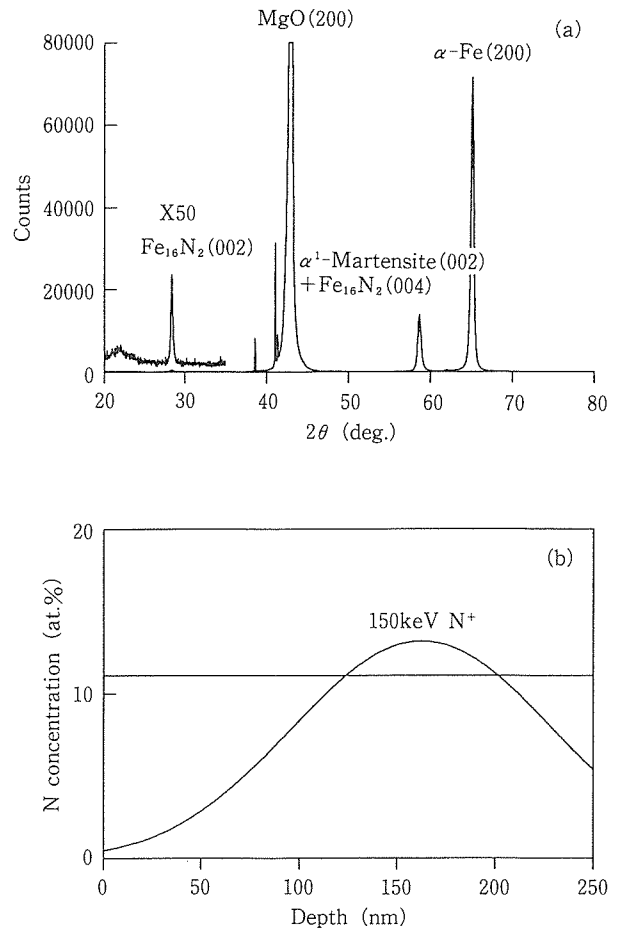


図11 150keV の  $\text{N}^+$  イオンを  $2 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$  注入した試料の(a) X線回折及び、(b) N 濃度分布 (計算値)

最深部は窒素濃度が低いため  $\alpha$ Fe が残っていると考えられる。

次に 2 段目注入としてやや浅い部分の窒素打ち込みを目的として 100keV の  $N^+$  イオンを  $2 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$  注入した。その結果、図 12(a) に示すように  $\alpha$ Fe (200) ピークが小さくなり  $\alpha'$  マルテンサイト (002) のピークが大きくなった。その XRD 体積率は約 30% に増加した。図 12(b) の窒素濃度プロファイルを見ると Fe 膜の中央部分では窒素濃度が 11.1% を越える領域が広がっており、表面付近および最深部に窒素濃度の低い領域が残っている。したがって  $\alpha'$  マルテンサイト (002) のピークは Fe 膜の中央部分からのもので、 $\alpha$ Fe (200) ピークは主に表面付近および最深部に残った Fe からのものと考えられる。

さらに 3 段目注入として膜表面近くへの打ち込みを目的として 100keV の  $N_2^+$  イオンを  $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$  注入した。その結果、図 13(a) に示すように  $\alpha'$  マルテンサイト (002) のピークがさらに大きくなり  $\alpha$ Fe (200) ピークより大きくなった。その XRD 体積率は約 60% に増加した。図 13(b) の窒素濃度プロファイルから、表面付近の窒素濃度が高くなっていることが分かる。 $\alpha'$  マルテンサイト (002) のピークが大きくなり、 $\alpha$ Fe (200) ピークが小さくなったことは  $\alpha'$  マルテンサ

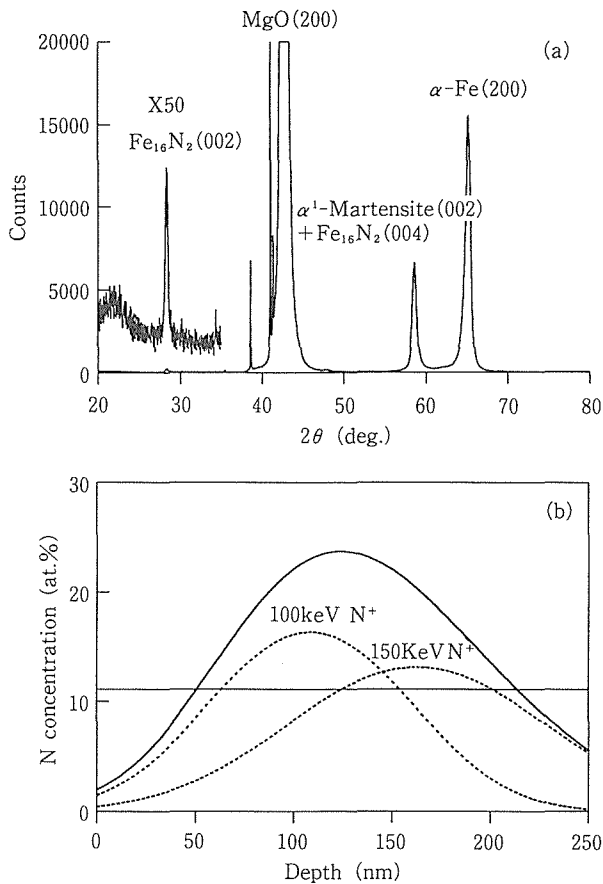


図 12 150keV 及び 100keV の  $N^+$  イオンを  $2 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$  注入した試料の (a) X 線回折及び、(b) N 濃度分布 (計算値)

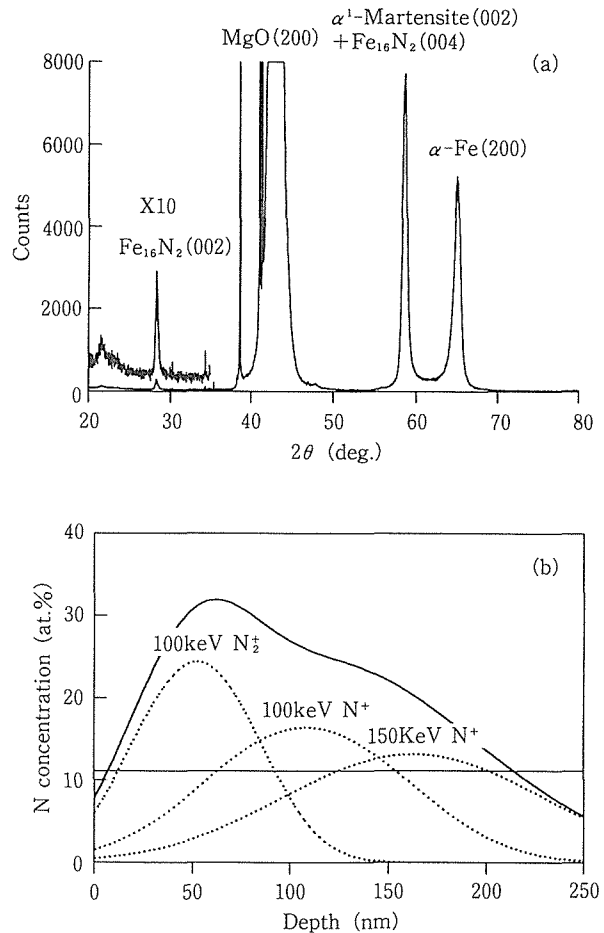


図 13 150keV 及び 100keV の  $N^+$  イオンを  $2 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$ 、100 keV の  $N_2^+$  イオンを  $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$  注入した試料の (a) X 線回折及び、(b) N 濃度分布 (計算値)

イトと  $Fe_{16}N_2$  の成長にともない表面付近の  $\alpha$ Fe の領域が減少したことを示す。

さらに 4 段目注入として 50keV の  $N_2^+$  イオンを  $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$  注入した。その結果、図 14(a) の X 線回折にはほとんど変化はなく、その XRD 体積率も約 60% のまま変らなかった。窒素濃度プロファイルは図 14(b) のようになる。表面付近の窒素注入で X 線回折の変化がほとんどなかったことから  $\alpha$ Fe (200) ピークは主に最深部の窒素濃度の低い部分からの寄与と考えられる。ここで、 $\alpha'$  マルテンサイトを  $Fe_{16}N_2$  に転換させるために、この試料を真空中 150°C で 1 時間アニールした。しかし、X 線回折ではその後アニールしても顕著な変化は見られなかった。

そこで、窒素濃度が低いと考えられる最深部に窒素を注入するため、175keV の  $N^+$  イオンで  $2 \times 10^{17} \text{cm}^{-2}$  イオン注入した。その結果、図 15 に見られるように  $\alpha'$  マルテンサイト (002) のピークと  $Fe_{16}N_2$  (002) ピークは小さくなり、 $\alpha$ Fe (200) ピークはかえって大きくなった。この時、その XRD 体積率は約 33% に減少した。これは飛程の長いイオン

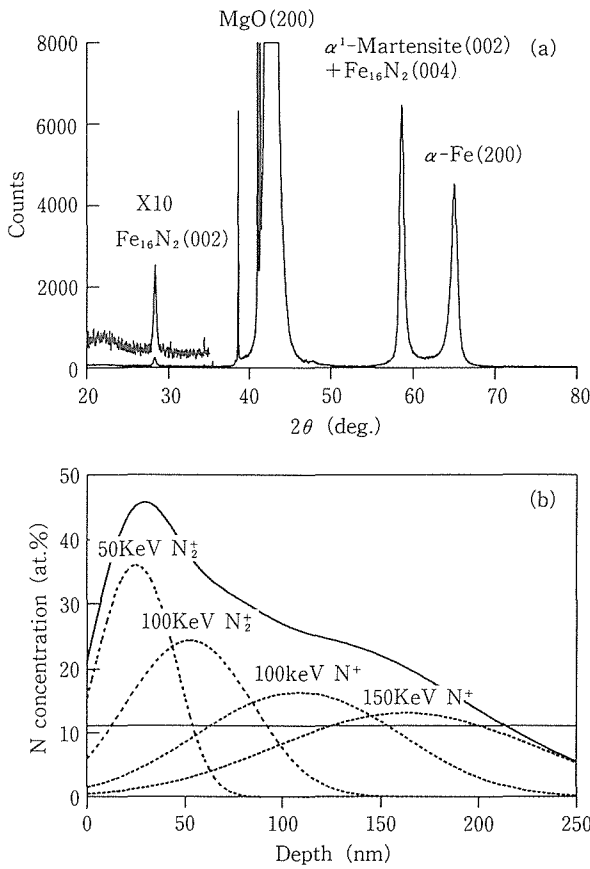


図14 150keV 及び100keV の  $\text{N}^+$  イオンを  $2 \times 10^{17}\text{cm}^{-2}$ , 100 keV 及び50keV の  $\text{N}_2^+$  イオンを  $1 \times 10^{17}\text{cm}^{-2}$  注入した試料の(a) X線回折及び、(b) N 濃度分布 (計算値)

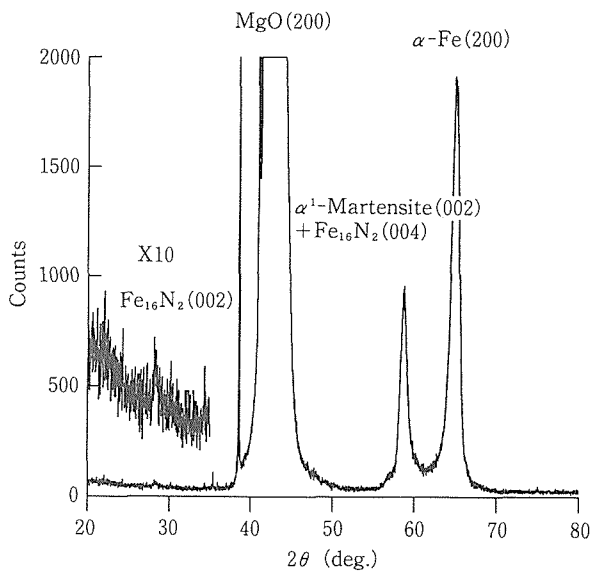


図15 アニール後175keV の  $\text{N}^+$  イオンを  $2 \times 10^{17}\text{cm}^{-2}$  注入した試料の X線回折

を注入すると浅い部分をイオンが通過する時に、まわりの結晶格子にエネルギーを与え、窒素原子の拡散と表面からの窒素の放出を促進するためと考えられる。その結果、膜全体では  $\alpha'$  マルテンサイトと  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  が減少し  $\alpha\text{Fe}$  が増加したと考えられる。

以上のような一連の実験から窒素イオン注入の条件として次のことがわかった。すなわち、膜内部に均一な窒化物を合成するためには、膜の深部から浅い部分へと順に飛程の長いイオンから短いイオンの順に注入する必要がある。また膜の表面に近いほど表面から窒素が離脱するため、必要な窒素濃度を得るために浅い領域では注入量を増す必要があることが分かった。一方、短い飛程のイオンを先に注入した場合には、飛程の長いイオンを注入する時に既に注入されている浅い層の窒素原子の拡散を促進して窒素の表面からの離脱を促進するため表面付近の窒素濃度を大幅に減少させると考えられる。

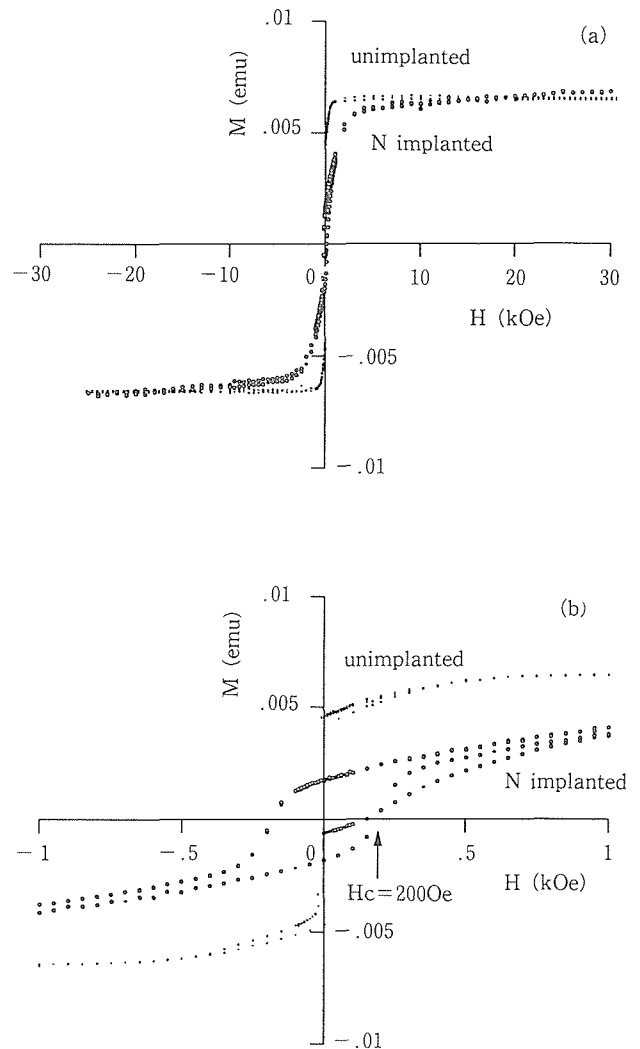


図16 Fe 膜及び N イオン注入した試料の磁化曲線(b)は(a)の拡大図

図16は、150keV, 100keV でN<sup>+</sup>及びN<sub>2</sub><sup>+</sup>イオンを多段注入し、窒化物の XRD 体積率が約40%の薄膜試料の磁気測定の結果である。窒素注入した試料の飽和磁化は、未注入のFe 試料に比べて約5%大きかった。その XRD 体積率からFe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>の飽和磁化を求めると約2.48μ<sub>B</sub> (2.45T)であった。また、窒素注入試料ではヒステリシスループの幅が未注入試料に比べて顕著に大きくなり保磁力 (Hc) として200Oe が得られた。

### 3. 3. 2 Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>の体積率の変化

Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>の生成量をX線回折の結果から見積るためにはFe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> (002) とFe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> (004) ピークの強度比を知る必要がある。そこで、ここでは粗い見積りのために、Fe 及びFe 窒化物によるX線の吸収率を同じと仮定し、さらに薄膜中の生成物の分布を一様と見なした。また格子欠陥によるブロードニングも膜中で一定と仮定した。

このような仮定のもとで結晶方位分布が等方的な場合と(001) 方向が完全に基板面に垂直に揃っている場合についてFe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> (002) とFe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> (004) の強度比を見積ると表3 のようになる。(001) 配向膜の場合、厚さ250nm の薄膜試料についてFe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>, α'マルテンサイト, αFeの体積率を見積ると表4 のようになる。いずれの場合も、また、150°Cで1時間のアニール後もα'マルテンサイトがすべてはFe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>に転換せずかなりの量のα'マルテンサイトが残っていることがわかる。

### 3. 3. 3 膜厚さ50nm の膜

窒化物の合成条件に及ぼす膜厚の効果調べるために、厚さ50nm のFe 膜について50keV のN<sub>2</sub><sup>+</sup>イオンを5 × 10<sup>16</sup> cm<sup>-2</sup>注入し、さらに25keV のN<sub>2</sub><sup>+</sup>イオンを5 × 10<sup>16</sup> cm<sup>-2</sup>注入した。窒素濃度分布の計算結果を図17に示す。この試料のX線回折の結果、図18に示すように大きなピークはα'マルテンサイト (002) のみとなり、αFe (200) ピークは非常に小さくなった。Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> (002) ピークは見られないことからほとんどすべてα'マルテンサイトと考えられる。2θ=70度付近に見られる小さいピークはFe<sub>4</sub>N (220) と考えられる。

表3 Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> (002) とFe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> (004) の強度比

	Fe <sub>16</sub> N <sub>2</sub> (002)	Fe <sub>16</sub> N <sub>2</sub> (004)
等方的	14.08	100
(001)配向膜	7.04	100

表4 (001)配向膜の場合の体積率 (%)

	1 段注入	2 段注入	3 段注入
Fe <sub>16</sub> N <sub>2</sub>	6	13	29
α'マルテンサイト	9	17	31
α Fe	85	70	40

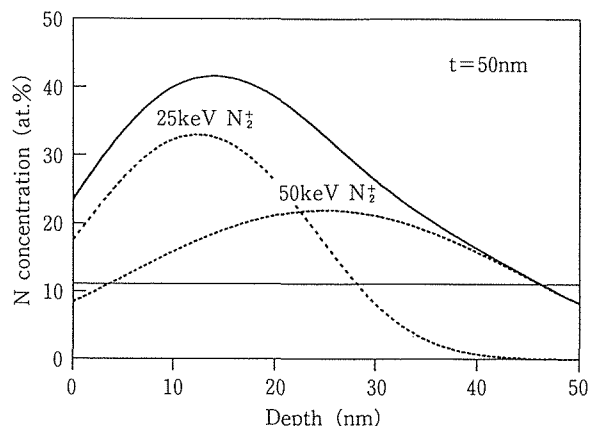


図17 厚さ50nm のFe 薄膜に50keV 及び25keV のN<sub>2</sub><sup>+</sup>イオンを5 × 10<sup>16</sup>cm<sup>-2</sup>注入した試料のN 濃度 (計算値)

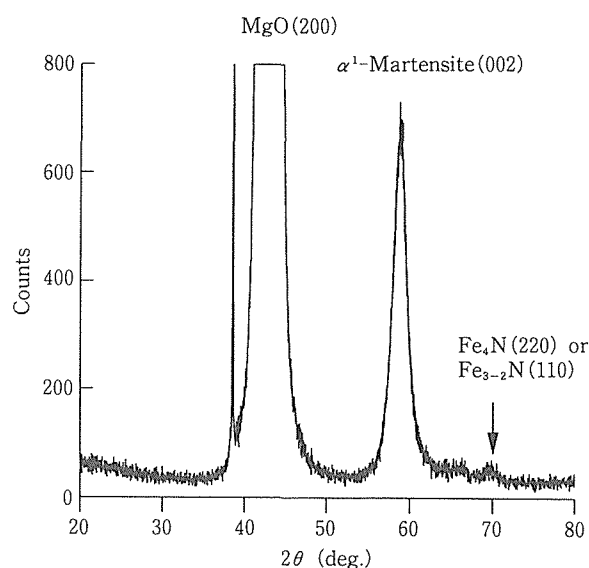


図18 厚さ50nm のFe 膜に50keV 及び25keV のN<sub>2</sub><sup>+</sup>イオンを5 × 10<sup>16</sup>cm<sup>-2</sup>注入した試料のX線回折

一般に、膜厚が薄い場合は、厚い場合に比べてアニール時の窒素の拡散距離が短くて済む。したがって、Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>の生成に必要なアニール温度の低温化、及びアニール時間の短縮化が可能ではないかと考えられた。

実際には、150°Cで1時間以下の短時間アニールではFe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>の生成はほとんど見られず、また、180°C以上の高温では数分の短時間アニールでαFe (200) ピークが現れ始めた。少し低温の160°Cで200時間アニールするとわずかにFe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>ピークが現れるが、αFe(200)ピークの回復が認められた。以上の結果は、膜厚50nm の薄膜の場合、アニールに伴う薄膜表面からの窒素の離脱が薄膜内部の窒素濃度を大幅に減少させFe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>の生成が起こらずに鉄のピークが回復することを示唆している。

この場合、窒素の表面離脱を抑えるために膜表面にCu 蒸

着膜を20~30nm程度の厚さに被覆すると通常のアニールで $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ が生成することがわかった<sup>23)</sup>。

### 3.4 小 括

Feスパッター膜に種々の条件で窒素イオンを注入し $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ を生成させるための最適注入条件を調べた。その結果、厚さ250nmの膜については、飛程の異なるイオンを多段注入する場合、飛程の長い方から短い方の順に注入すると $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ の生成率が高いことが分った。また、注入量に関しては膜の深い所への注入の場合は窒素の離脱が少ないため11%程度を目標に注入し、浅い領域へは表面への拡散による窒素の離脱が多いので高濃度に注入すると生成率が高いことが分った。得られた試料中の $\text{Fe}_{16}\text{N}_2 + \alpha'$ マルテンサイトの体積率は最大で約60%であった。

一方、厚さ50nmの膜についても同じ方法で窒素イオン注入した結果、X線回折から見積った $\alpha'$ マルテンサイトの体積率が90%以上のものが得られた。しかし、イオン注入後のアニール中に窒素が表面から離脱し易いため、生成した $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ の体積率は小さかった。この場合、表面をCu蒸着膜で被覆すると窒素の離脱が抑えられ $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ の生成を促進することがわかった。

## 4 TiAl 金属間化合物表面の微視的結晶制御

### 4.1 はじめに

先に我々は、TiAl合金に窒素イオンを注入すると表面硬さが増大し耐食性が著しく向上すること、その原因は、注入表面に導入された過飽和窒素による内部圧縮応力あるいは $\text{Ti}_2\text{N}$ および $\text{AlN}$ 等の窒化物の微細析出に起因していることを報告した<sup>24)</sup>。しかし、注入層領域でどのような組織、構造変化が起きているのか分かっていなかった。例えば、窒素を多量注入した場合、TiAl合金の規則化—不規則化が起るのか<sup>25)</sup>、あるいは非晶質化が起るのか、また、大きな内部圧縮応力の存在により注入領域のTiAl結晶はどのような変形を受けるのか等、延性の極めて乏しい金属間化合物TiAlの機械的性質の本質を知る上で重要な情報となる。そこで本研究では、高分解能電子顕微鏡による注入層の平面及び断面観察により窒化物のサイズ、分布状態や窒素注入に伴う結晶変形、さらにTi-rich組成の合金に存在する第2相 $\text{Ti}_3\text{Al}$ の形態変化を調べることを目的とした。

### 4.2 試料と実験方法

試料は、化学量論組成近傍のTi-rich組成のTi-34.5 mass% Al及びAl-rich組成のTi-37mass% Alの2種類の組成の合金を用いた。前者は、TiAlに数%以下の $\text{Ti}_3\text{Al}$ を含む2相合金、後者は、TiAl単相合金である。Arプラズマ電子溶解により2.5kgのインゴットを作製し、切出した試料を $1.33 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 以下に排気した石英管に封入し、1473K、1.8ksの歪み取り焼鈍した。さらに、1273Kで600ksの均質化処理を行った後、水中で石英管を割り急冷した。これらの熱処理試料をバフ研磨と電解研磨で表面仕上げした。イ

オン注入は、加速電圧150kVで $\text{N}_2^+$ イオンを室温で $2 \times 10^{17}$ 個/ $\text{cm}^2$ 注入した。イオンの平均飛程は、約70nmである。断面観察用試料は、2枚の試料の注入面同士をエポキシ系樹脂で接着し、3nmの丸棒にした後、マルチワイヤーソーで0.2mm厚さのディスクとし、デインプリングとイオンミリングにより薄膜化した。電子顕微鏡観察は、JEM-4000で行った。

## 4.3 実験結果と考察

### 4.3.1 平面観察

未注入材では、Ti-rich組成のTi-34% Al試料に母相TiAlと第2相 $\text{Ti}_3\text{Al}$ の層状組織及び双晶組織が観察される。また、Al-rich組成のTi-37% Al試料は、単相合金であることが確認されている。図19には、未注入TiAl試料から得られた典型的な(001)方位の高分解能電子顕微鏡像(HREM像)とその回折図形を示す。多くの領域で格子間隔0.286nmの格子像が観察されるが、部分的にそれと45度の角度をなして格子間隔 $\sim 0.198\text{nm}$ でa、b軸方向に整列したTiAl格子像が観察されている。

図20は、Al-rich組成の単相合金Ti-37% Al材に窒素イオンを $1 \times 10^{17}$ 個/ $\text{cm}^2$ 注入した試料の平面観察写真を示す。特徴的な濃淡模様やモアレ縞が多数認められ、これらは、後で述べるTiAl結晶の微細化により形成された亜結晶境界によるもの、あるいは、TiAl中に形成された窒化物相による平行モアレあるいは回転モアレと考えられる。観察されるモアレ縞の間隔は、数nm~数10nm範囲であった。図21は、さらに高倍率のHREM像である。大きき数10nm程度の領域で方向の異なるモザイク状の格子像が観察される。それに対応する(110)電子回折図形には、窒化物相による弱い回折スポットと各主回折スポットのアーク状回折とリング状斑点が認められる。この領域では、格子間隔の測定からTiAlと窒化物 $\text{Ti}_2\text{N}$ 、 $\text{AlN}$ が混在していると推測され

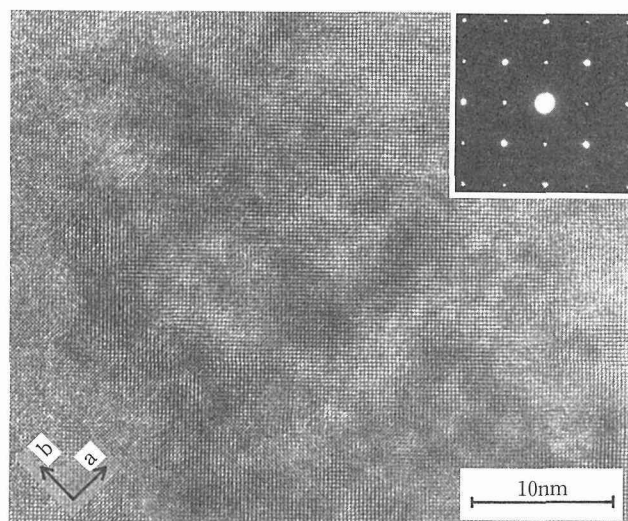


図19 未注入TiAl材のHREM像と(001)電子回折図形。Ti-34.5% Al

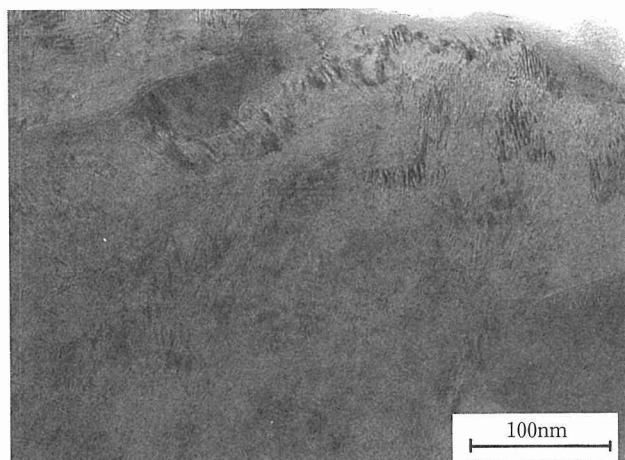


図20 注入材の低倍率平面観察像。Ti-37% Al

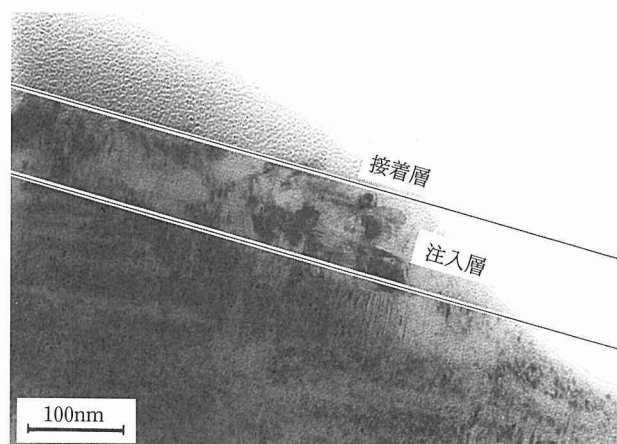


図22 注入材のHREM断面観察像。Ti-37% Al

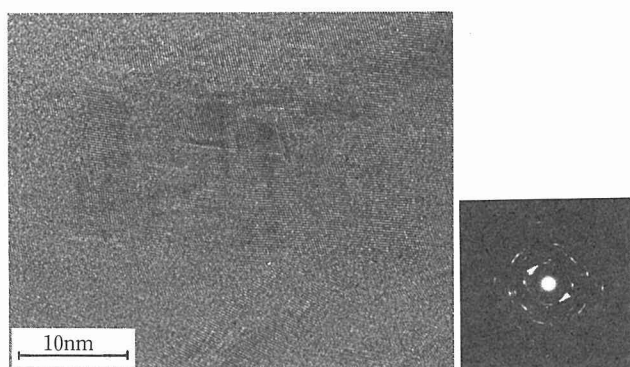


図21 注入材のHREM平面像と(110)電子回折図形。Ti-37% Al

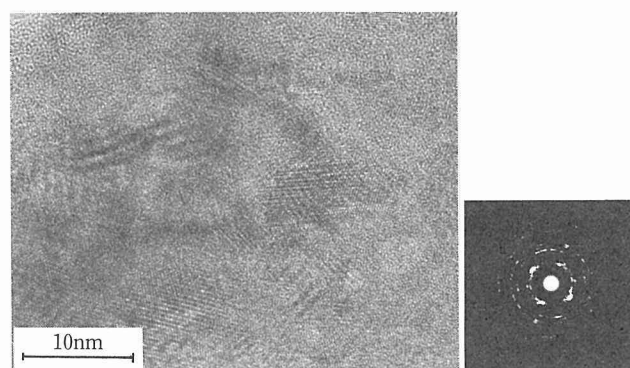


図23 注入材のHREM断面像と(110)電子回折図形。Ti-37% Al

るが、窒化物の同定とそれらの母相との方位関係は特定できなかつた。いずれにしても、窒素イオン注入により表層に導入された大きな圧縮応力と照射欠陥の作用でTiAl結晶(窒化物を含む)が局所的に回轉變形しながら微細再結晶化することを示唆している。

#### 4. 3. 2 断面観察

次に、注入層の断面観察の結果を述べる。図22は、低倍率の断面組織写真を示すが、その組織は、試料先端から約150nmまでの窒素注入層領域とさらに深部の未注入領域に分けられる。すなわち、深部の未注入領域では、加工組織に対応する双晶と転位組織が残っているが、深さ100~150nmの注入領域では、それらの加工組織がほとんど消失しており注入領域と深部領域では組織が明確に変化している。注入層で深さ100~150nmの比較的深い領域で得られたHREM写真と電子回折図形を示す。電子回折スポットが数度回転してアーク状になっている。それに対応して原子構造は、部分的に変形しており不規則な原子構造が観察される。さらに浅い深さ40nmの注入領域では図23に示すようにモザイク状の格子像が観察され、電子回折図形には、リング状パターンが得られた。これは、平面観察の結果と同様

に注入層におけるTiAl結晶の結晶微細化によると考えられる。(100)回折図形において規則格子斑点の消失がしばしば観察されることから局所的に不規則化が起っていると考えられる。図24は、その高倍率写真であるが、方位の異なる微細結晶粒の存在と部分的に格子が乱れた原子像が観察された。電子回折像には非晶質層の形成を示すハローパターンは認められず、注入層に非晶化は现阶段では確証が得られていない。むしろ、これらのコントラスト像は、結晶方位がわずかに傾斜した領域からのものと考えられる。先に報告したAES分布測定による窒素の最大侵入深さは約150nmであり、本実験で表面から約150nm近傍で格子像変化が現れはじめるという観察結果と良く対応している。

#### 4. 3. 3 $Ti_3Al$ の微細化

Ti-rich組成の合金では、第2相 $Ti_3Al(\alpha_2)$ がTiAl( $\gamma$ )と共存し、 $\gamma/\alpha_2$ 層状組織を形成していることが知られている。その方位関係は、(111)TiAl// (0001) $Ti_3Al$ , [110]TiAl// [1120] $Ti_3Al$ とされている<sup>26)</sup>。この $\gamma/\alpha_2$ 層状組織は、TiAl合金の変形挙動と密接な関係があり、TiAl合金の常温延性、靱性、高温強度を制御する重要な構造因子とな

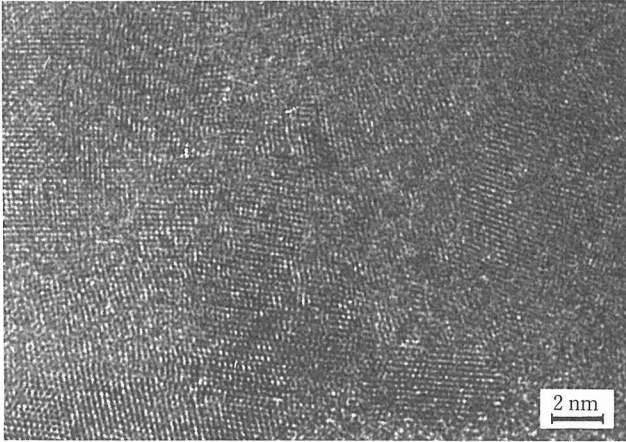


図24 注入材の HREM 断面像の拡大写真

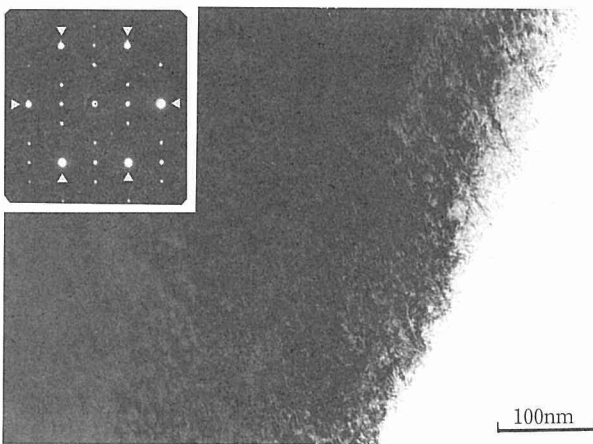


図25 注入材の平面観察明視野像と (111) 電子回折図形。Ti-34.5% Al。(回折図形において△印は TiAl 回折スポット, その他は Ti<sub>3</sub>Al 回折スポットを示す)

っている<sup>27)</sup>。図25は、注入層表面の (111) 平面観察写真である。微細な析出粒子が全面に分布している。これらの析出物は、ペロブスカイト型構造の Ti<sub>3</sub>AlN (P 相)<sup>27)</sup>である可能性があるが、(111) TiAl 電子回折図形には、Ti<sub>3</sub>Al の (0001) ゴーンの回折スポットが共存して観察され、六方晶 Ti<sub>3</sub>Al の存在を示している。この結果は、未注入材では、通常、層状に存在することが知られている Ti<sub>3</sub>Al 相がイオン照射により分解破壊し微細化することを示している。先に、窒素注入した TiAl 合金の硬さ変化の組成依存性<sup>23)</sup>を調べた結果で、Ti-rich 側で硬さ増加が顕著であることは、第2相 Ti<sub>3</sub>Al の微細化による可能性を指摘したが本実験の結果は、それを示唆する重要な結果である。以上の結果、イオン照射は、層状組織を微細化し、等方的な等軸粒組織に改変する効果を持つことが明らかになった。このようにイオン注入法は、層状組織のミクロな組織制御法としてユニークな方法とみなせる。

#### 4.4 小 括

窒素イオンを注入した TiAl 試料の高分解能電子顕微鏡観

察の結果、次のことが明らかになった。

- (1) 断面観察により注入層は表面から深さ約150nmの領域であり、AES 分析による結果と良く一致した。窒化物は、約10nmの大きさにマトリックス中に分散していた。
- (2) 平面及び断面観察の結果、注入領域では、大きな内部圧縮応力と照射欠陥の存在により TiAl 結晶の結晶微細化が起ることが明らかになった。部分的に非晶質状の不規則な格子像領域が観測されたが、電子回折図形には典型的なハローパターンは認められなかった。
- (3) Ti-34% Al 合金試料に存在する層状の第2相 Ti<sub>3</sub>Al は、窒素イオン照射により微細化することが分かった。

## 5 結 言

超伝導性 Bi 系酸化物薄膜の改質合成については、Ar イオン照射と低温アニールにより膜厚100nm 以上で低 T<sub>c</sub>相主体の混合膜から高 T<sub>c</sub>相の体積比を向上させることができた。また、膜厚30nm で T<sub>c</sub>=108K、膜厚 7 nm で T<sub>c</sub>=80K を越える高 T<sub>c</sub>相主体の超伝導超薄膜の合成に成功した。臨界電流密度 J<sub>c</sub>の値は、77K で 10<sup>4</sup>A/cm<sup>2</sup>程度であった。

超磁性 FeN 系薄膜の合成については、(001) 配向鉄薄膜に室温で窒素イオンを多段注入し、膜厚250nm の膜ではポストアニールなしに α'マルテンサイトと Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>の体積率が60%膜を合成することができた。また、膜厚50nm の膜では、α'マルテンサイトの体積率が90%以上の窒化物薄膜が作製できた。しかし、Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>を生成するためには、Cu 蒸着後アニールが必要であった。

軽量耐熱性金属間化合物 TiAl については、高濃度窒素イオン注入により表面層に巨大内部応力と多量の照射欠陥を導入し表面層の結晶微細化が起ることを見出した。このようなイオン照射法は、層状組織のような異方性組織を微細等軸粒組織化する結晶構造制御法として期待できる。

## 参 考 文 献

- 1) K. Saito and Y. Asada, J. Phys. F. 17 (1987) 2273.
- 2) K. Saito, K. Yabe and O. Nishimura, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res., B39 (1989), 623.
- 3) 例えば、和佐清孝、瀬垣謙太郎：材料科学, 26 (1989), 72.
- 4) H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi and T. Asano, Jpn. J. Appl. Phys., 27 (1988), L209.
- 5) K. Endo, H. Yamasaki, S. Misawa, S. Yoshida and K. Kajimura, Nature, 355 (1992), 327.
- 6) K. Ohbayashi, M. Anma, Y. Takai and H. Hayakawa, Jpn. J. Appl. Phys., 29 (1990), L2049.
- 7) T. Sugimoto, M. Yoshida, S. Yuhya, J. B. David, Y. Shiohara and S. Tanaka, J. Appl. Phys., 70 (1991), 1600.
- 8) K. Saito and M. Kaise, Jpn. J. Appl. Phys., 31 (1992), 3533.
- 9) M. Kaise and K. Saito, J. Japan Inst Metals, 57

- (1993), 103.
- 10) K. Saito and M. Kaise, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31** (1992), 3539.
  - 11) J. Narayan, O. W. Holland and B. R. Appleton, *J. Vac. Sci. & Technol.*, **B1** (1983), 871.
  - 12) M. Kaise and K. Saito, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32** (1993), 942.
  - 13) K. Saito and M. Kaise, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31** (1992), L1047.
  - 14) M. Mukaida, S. Miyazawa and M. Sasaura, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30** (1991), L1474.
  - 15) 斎藤一男, 貝瀬正次, 金属材料技術研究所研究報告集, **16** (1995).
  - 16) J. F. Ziegler, J. B. Biersack and U. Littmark, *The Stopping and Range of Ions in Solids*, Ed., Ziegler (Pergamon, New York, 1987) Vol.1.
  - 17) J. Lindhard, M. Scharff and H. E. Schiott: *Kgl. Danske Vidensk. Matt.-Fys. Medd.*, **33** (1963), 3.
  - 18) T. K. Kim and M. Takahashi, *Appl. Phys. Lett.*, **20** (1972), 492.
  - 19) K. Nakajima and S. Okamoto, *Appl. Phys. Lett.*, **56** (1990), 92.
  - 20) Y. Sugita, K. Mitsuoka, M. Komuro, H. Hoshiya, Y. Kozono and M. Hanazono, *J. Appl. Phys.*, **70** (1991), 5977.
  - 21) 荏司弘樹, 高橋秀行, 国井 誠, 高橋 研, 脇山徳雄, 日本応用磁気学会誌, **17** (1993), 323.
  - 22) A. Sakuma, *J. Magnetism & Magnetic Materials*, **102** (1991), 127.
  - 23) 新野 仁, 斎藤一男: 日本金属学会秋期講演概要集, (1994), 777.
  - 24) 窒素イオン注入による金属間化合物 TiAl の表面改質, 松島忠久, 斎藤一男: 日本金属学会誌, **57** (1993), 325.
  - 25) E. M. Grala and J. B. McAndrew, *Mechanical Properties of Intermetallic Compounds*, ed. Westbrook (Wiley, New York, 1960), 229.
  - 26) M. J. Blackburn: *The Science, Technology and Application of Titanium*, eds., R. T. Jaffe and N. E. Promisel, (Pergamon Press, London, 1970), 633.
  - 27) 山口正治, 乾 晴行, 呉 明勲, 日本金属学会会報, **30** (1991), 43.
  - 28) 田文 懐, 原田浩介, 中島玲司, 佐野 毅, 根本 実, 日本金属学会誌, **57** (1993), 1235.
  - Beams, 8th International Conference on Surface Modification of Metals by Ion Beams (Sept. 13-17, 1993, 金沢).
  - 3) K. Saito: Modification of BiSrCaCuO Thin Films by Ar Ion Implantation, 6th International Symposium on Superconductivity (Oct. 26-29, 1993, Hiroshima).
  - 4) 斎藤一男, イオン注入法による Bi 系超伝導薄膜の改質, スパッタリング&プラズマプロセス技術部会, 日本工業技術振興協会.
  - 5) 貝瀬正次, 斎藤一男, 膜厚100Å以下の Bi 系超伝導超薄膜の超伝導特性と構造, 日本金属学会, 1994. 4.
  - 6) 貝瀬正次, 斎藤一男, Bi 系超伝導超薄膜の膜厚依存性, 日本応用物理学会, 1994. 9.
  - 7) 新野 仁, 斎藤一男, 鉄薄膜への窒素イオン注入による Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>窒素化合物の合成 I, 日本金属学会, 1994. 4.
  - 8) 新野 仁, 斎藤一男, 鉄薄膜への窒素イオン注入による Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>窒素化合物の合成 II, 日本金属学会, 1994.10.
  - 9) 松島忠久, 斎藤一男, 窒素イオン注入した金属間化合物 Ti-Al の高分解能電顕観察 I, 日本金属学会, 1993.10.
  - 10) 松島忠久, 斎藤一男, 窒素イオン注入した金属間化合物 Ti-Al の高分解能電顕観察 II, 日本金属学会, 1994.10.

(誌上)

- 1) Fabrication of 300 Å thick BiSrCaCuO thin films with T<sub>c</sub> of 108K by use of ion implantation, K. Saito and M. Kaise: *Jpn. J. Appl. Phys.* **31** (1992), L1047.
- 2) Displacement damage effects and related phase changes of Ar ion irradiated BiSrCaCuO system superconducting thin films, K. Saito and M. Kaise: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31** (1992), 3533.
- 3) Thermal spike and displacement damage effects in BiSrCaCuO thin films by Ar ion beams, K. Saito and M. Kaise: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31** (1992), 3539.
- 4) Structural changes and annealing behavior of Ar ion irradiated superconducting BiSrCaCuO thin films, M. Kaise and K. Saito, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32** (1993), 942.
- 5) 単元マグネトロンスパッタ法による膜厚30nm の Bi 系超伝導薄膜の作製, 貝瀬正次, 斎藤一男, 日本金属学会誌, **57** (1993), 103.
- 6) Modification of BiSrCaCuO thin films by Ar ion implantation, K. Saito, *Advances in Superconductivity IV* (Springer-Verlag, Tokyo, 1994) 875.
- 7) Surface structure of nitrogen ion-implanted 304 stainless steel, O. Nishimura, K. Yabe, K. Saito and M. Iwaki, *J. Surface Coating and Technology*, **43** (1994), 875.
- 8) 窒素イオン注入による金属間化合物 TiAl の表面改質, 松島忠久, 斎藤一男: 日本金属学会誌, **57** (1993), 325.
- 9) イオン注入法による膜厚300Å の Bi 系超伝導薄膜の合成, 斎藤一男, *New Superconducting Materials Forum News*, No.34 (1992), 17.
- 10) High-temperature superconducting Bi system thin films -Modification of thin films by Ion implantation, K. Saito, *ISTEC Journal*, **5** (1992), 25.

## 研究発表

(口頭)

- 1) K. Saito and M. Kaise: Synthesis of Ultra Thin BiSrCaCuO Films by Use of Sputter Deposition and Ion Beam Techniques, 9th International Conference on Thin Films (Sept. 6-10, 1993, Wien, Austria).
- 2) M. Kaise and K. Saito: Modification of Ultra Thin Superconducting BiSrCaCuO Films by Use of Ar Ion

- 11) イオン注入法による Bi 系超伝導薄膜の改質, 斎藤一男,  
Sputtering & Plasma Processes, 9 (1994), 1.
- 12) イオン注入法による鉄窒化物  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  の合成 I, 林 和範,  
斎藤一男, 日本金属学会誌, 投稿中.
- 13) イオン注入法による鉄窒化物  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  の合成 II, 新野 仁,  
斎藤一男, 日本金属学会誌, 投稿中.

特 許

- 1) 高温超伝導酸化物薄膜の改質法, 斎藤一男, 貝瀬正次, 特願  
平 3-65293.
- 2) Bi 系酸化物高温超伝導体の超薄膜とその製造法, 斎藤一男,  
貝瀬正次, 特願平 4-86641.

# 高エネルギーイオン散乱および励起複合分析による薄膜の評価に関する研究

総合研究  
第1研究グループ  
中村恵吉, 石井 明  
平成4年度

## 要 約

高エネルギーイオン散乱 (Rutherford backscattering : RBS) 装置に Si (Li) 半導体検出器を取り付け散乱収率と、励起する特性X線 (Particle induced X-ray emission : PIXE) を同時に測定する事により、超伝導薄膜の評価を行った。評価は(1)薄膜の合成 (蒸着) 過程で混入した極微量不純物元素の定量<sup>1)</sup>, (2)後方散乱収率を内部基準とした PIXE スペクトルの校正<sup>1)</sup>, (3)後方散乱法では質量分解能の低い複数の質量の接近した試料の分析<sup>1)</sup>, および(4) (Mo/Cu)<sub>n</sub>/Si 多層膜の4点について行い次の結果を得た。

- (1) Bi 系 2212相の100nm 厚の膜中の不純物はスパッターの装置の配置に影響され、最大 Fe で  $5 \times 10^{15}/\text{cm}^2$  (8 原子層) の他, Ni, Cr 等も検出された。これはターゲットを固定する SUS304製のクランプからスパッター混入されたものと考えられる。
- (2) RBS による濃度の絶対測定と PIXE を同時に測定する事により酸化物超伝導体の成分である Y, Ba, Sm, Cu, Er 等を精度よく校正できる事が明らかになった。
- (3) この校正に基づき RBS 法では分離出来なかった Sm-Ba-Cu-O 超伝導体の Sm と Ba を分離して定量できる事を明らかにした。
- (4) (Mo/Cu)<sub>n</sub>/Si (n = 1 - 10) までの多層膜の測定の結果, Mo と Cu の相互拡散, Si と Mo の界面でのシリサイドの形成の他, Si 酸化層の厚さ等を明らかにした。

## 1 緒 言

高エネルギーの He イオン ( $\alpha$  線等) を試料に入射させ、特定の方向に後方散乱されてくる粒子のエネルギーと収率を測定するラザフォード後方散乱分析法 (RBS) は表面から約  $1 \mu\text{m}$  程度の組成とその深さ分布についての有用な情報を与える。この分析法は標準試料を必要としない絶対測定分析法として、他の分析法にない優位性を持っており、特に薄膜の分析法としては非常に効率的であり、信頼性を得ている。しかし、その欠点の一つとして重い元素に対する質量分解能が悪く、薄膜中の微量成分に対しても感度が十分ではない (EDX 等に対しては感度は優位である) などの改善の余地がある。その解決法の一つとしては高エネルギーイオンによって励起される特性X線を同時に測定して成分濃度を求める粒子励起X線分光 (PIXE) を併用することである。PIXE 分析の優位性は電子線励起X線分光 (EDX, EPMA 等) と比較した場合、電子制動輻射から生ずるバックグラウンドが極めて小さいことである。そのため基板に蒸着した薄膜、あるいはバルクの表面層の分析等が極めて高感度で測定できることにある。一方、半定量分析を行うためには検出器の効率、検出立体角度、対象核のイオン化断面積、蛍光収率、阻止断面積等のパラメーターが必要であ

るが、これらはデータベースの信頼性から10%程度の不確かさは避けられないと言われている。従って、本研究においては主成分の分析には標準試料を用いた分析を、微量成分分析 ( $10^{16} \sim 10^{15} \text{cm}^{-2}$ ) には、イオン化断面積等のデータベースを考慮にいたれた分析法を採用して薄膜分析を行い、その結果を評価した。

## 2 実験装置及び試料

### 2.1 実験装置

本実験に用いた RBS 装置の概略を図 1 に示す。加速器は NEC (National Electrostatic Corporation, USA) 社製のタンデム型加速器 (Pelletron) で端子電圧は最高で110万ボルト、イオン源は RF 励起方式を採用している。従って、本装置での最大加速エネルギーは  $\text{He}^{++}$  で 3.3MeV,  $\text{He}^{+}$  で 2.2MeV である。ビーム電流は約  $2 \text{mm}\Phi$  の径で最大100nA, 通常50nA でデータを採取している。写真はエンドステーション及びエンドステーションチャンバー内の様子を示した。RBS 用の Si 表面障壁型検出器 (SSB) は固定用と、可動用のものが取り付けられている。また、PIXE 測定用の Si (Li) 検出器 (SSD) も RBS 用のエンドステーションに固定されている。それぞれの検出器のエネルギー分解能は15keV, 150eV で、検出器とビーム入射角度との関係は図 2 に示す通り

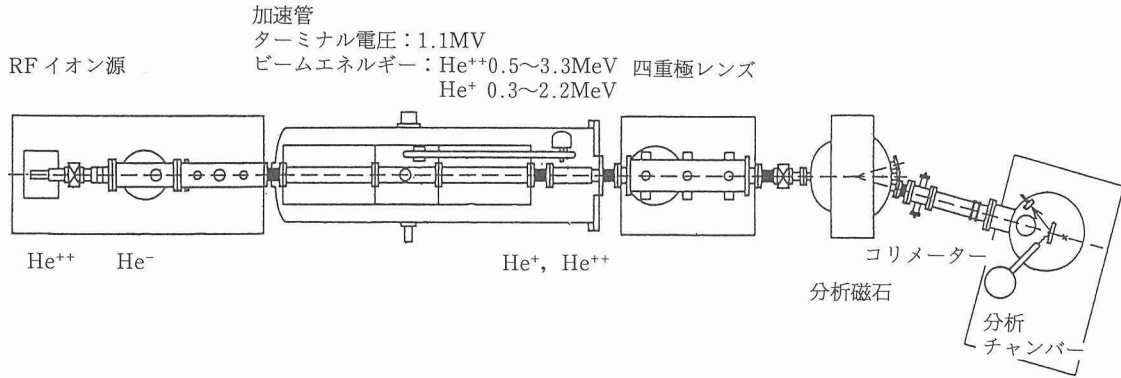


図1 装置の概略

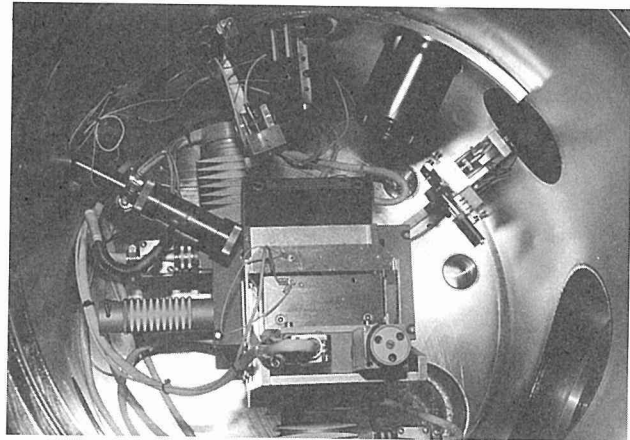
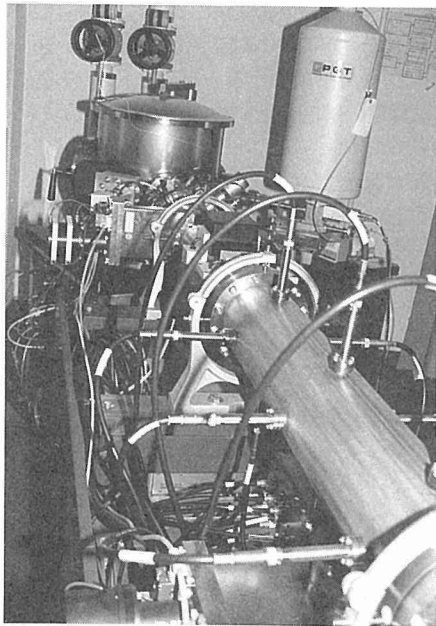


写真 エンドステーション及びチャンパー内部の外観

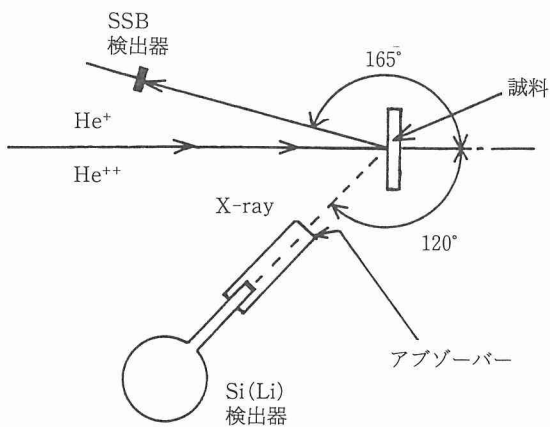


図2 検出器の位置関係

である。また、ターゲットと Si (Li) 検出器の Be 窓の間には60 $\mu$ m 厚のアブゾーバーを取り付け微量成分の検出感度の向上をはかった。

## 2. 2 試料

本実験に用いた Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>n-1</sub>Cu<sub>n</sub>O<sub>y</sub> (BSCCO) 薄膜は多元スパッター装置, Y(Sm, Er)Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> 薄膜は単元スパッター装置をそれぞれ用いて作製した<sup>2,3)</sup>。

## 3 結果と考察

### 3. 1 RBS の検出限界

本研究において対象となる薄膜 (主として酸化物超伝導体薄膜) は MgO, SrTiO<sub>3</sub> 等の単結晶基板上に, 数十から数百 nm (max : 150nm) ほどの厚さに成長させたものである。このような厚さの薄膜に EDX や EPMA 等の電子線励起 X 線分光を適用した場合, 基板から放射される電子制動輻射による連続 X 線の大きなバックグラウンドのため検出感度が

著しく低下する。すなわち最小検出感度 (minimum detectable mass fraction : MMF) は統計的にピークにおける検出値 ( $N_L$ ) とその位置でのバックグラウンド ( $N_B$ ) との比で決まり、

$$MMF = \frac{3}{N_L / (N_B)^{1/2}} \quad (1)$$

程度であり<sup>4)</sup>、バックグラウンドの大きい電子線励起分光では主成分の検出限界さえ大幅に低下する。これに対してイオン散乱の場合を検討してみる。図3は  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  の組成を持つと予想された50nm厚の薄膜の後方散乱スペクトルである。薄膜の成分からくる各々の散乱ピークがよく分離されており、基板の  $\text{MgO}$  からのバックグラウンドもない。それぞれの後方散乱ピークの収率は  $\text{Bi}$  で24000、 $\text{Ca}$  で650に対して、そのバックグラウンドは70程度である。その検出限界は式(1)よりおおよそ見積もれるが、

$\text{Bi}$  に対して (薄膜の  $\text{Bi}$  濃度13at %を考慮して)

$$0.11 \text{ at } \%$$

$\text{Ca}$  に対して (薄膜の  $\text{Ca}$  濃度6.5at %を考慮して)

$$2 \text{ at } \%$$

である。 $\text{Bi}2212$ 相の格子定数 ( $a=b=0.54\text{nm}$ ,  $c=3.1\text{nm}$ ) および50nmの膜厚を考慮するとこの膜は成長方向に16の単位胞が存在する事になり

$\text{Bi}$  に対して  $4.7 \times 10^{13}$ 個/ $\text{cm}^2$  (0.07原子層)

$\text{Ca}$  に対して  $4.2 \times 10^{14}$  / $\text{cm}^2$  (0.6 原子層)

となる。この計算は通常の数分間 ( $10\mu\text{C}$ ) の測定の場合であり、測定時間の平方根に比例して更に感度は増加する。以上の感度計算は各々元素の後方散乱スペクトルが完全に分離している事を前提としているが、微量成分の質量が主成分と接近して重なる場合は、主成分の大きなバックグラウンド

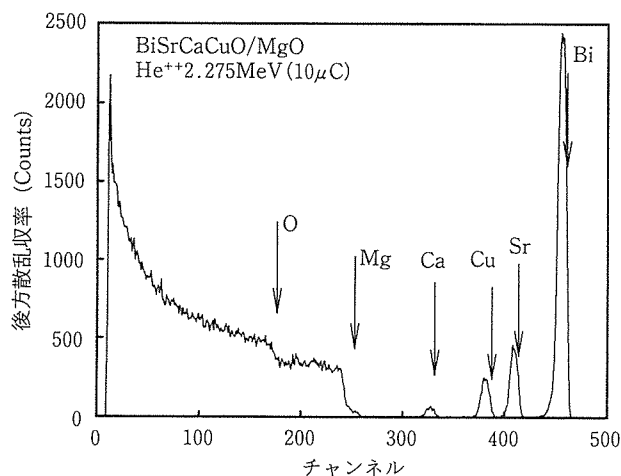


図3 Bi系薄膜のRBSスペクトル

ドの上に微量成分の後方散乱ピークが重なり、感度が大幅に低下する。その様な場合はピークの重ならない特性X線を利用するPIXE分析が問題点を解決する。

### 3.2 PIXEによる微量成分の分析

図4は  $\text{Bi}$  系薄膜の合成に使われた二つの target-基板配置を示す。(A)の配置では基板は target 直上50mmに置かれている (on-axis)。この配置の問題点は target を固定しているクランプからのスパッターを防止するシールドが小さいために完全に防止できないことである。このことは後のPIXE分析により判明した。(B)の配置は基板を target から  $90^\circ$  off-axis の位置に置いている。また、(A)の配置の経験から (B) の配置ではクランプからのスパッターを防止するためのシールドを大きくして、不純物の混入を完全に防ぐ配置となっている。

初期の  $\text{Bi}$  系薄膜の作製においては (A) の配置で膜を作製していた。この配置は市販の magnetron cathod に付属していたクランプ、シールドをそのまま使用していたので不純物の混入等の問題が生ずるとは予測できなかった。しかしながら as-grown の膜はX線回折では完全な  $\text{BSCCO}$  の構造を示しながら、磁化測定においては反磁性を示さず、Currie-Weiss 的な挙動を示した。このような挙動は post-anneal しても変わらず本質的なものと解釈された。この Currie-Weiss 挙動から  $3 \times 10^{17}$  の  $\text{Fe}^{3+}$  イオン/ $\text{cm}^3$  が85nmの  $\text{BSCCO}$  の膜と  $\text{MgO}$  基板に含まれていると予測された。しかし、 $\text{Fe}$  がすべて膜に濃縮されていると仮定すると鉄イオンの濃度は  $\text{Cu}$  イオンの濃度  $8 \times 10^{16}/\text{cm}^3$  の4倍にも達し、後方散乱スペクトル (膜の濃度を示す) とは明らかに矛盾する。

以上の考察から膜に取り込まれた不純物の濃度を正確に求めるため、基板及び膜のPIXE分析を実施した。図5は基板に使われた0.5mm厚の  $\text{MgO}$  単結晶 (100) に1.5MeVの粒子を照射して得たPIXEスペクトルである。主成分である  $\text{Mg}$  の他に  $\text{Ca}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Mn}$  等の不純物が観測される。これらの不純物のレベルはロット毎に異なるがその差は2倍を越えなかった。 $\text{MgO}$  の入射粒子の阻止能と K-

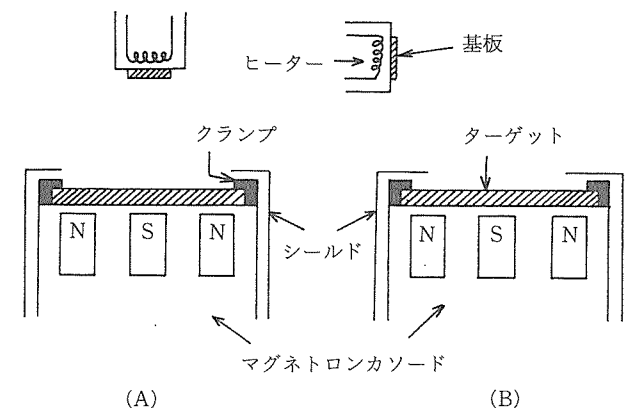


図4 ターゲットと基板の配置

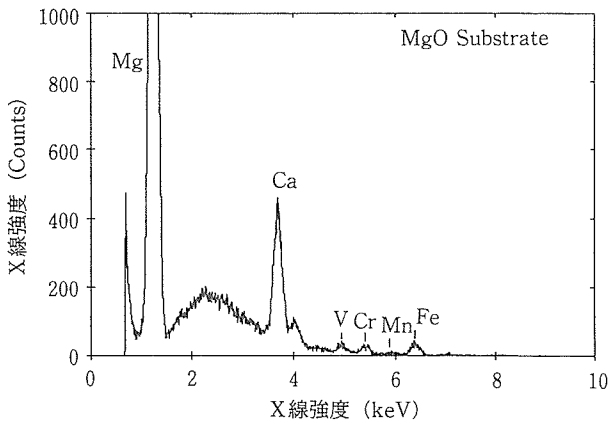


図5 MgO 基板の PIXE スペクトル

shell のイオン化断面積が入射粒子のエネルギー減少と共に急激に減少する事を考慮に入れると Fe イオンが均一に MgO 基板中に分布しているとは言え、このスペクトルは表面から高々30 $\mu$ m 迄の深さの不純物の寄与を示していると思積もられる。

図6-aと6-bはそれぞれ(A)と(B)のtarget-基板配置で作製したMgO単結晶上のBSCCO膜のPIXEスペクトルである。MgOからの寄与も図中に細線で示してある。膜厚はRBSスペクトルから約85nmと見積もられた。一方、1.5MeVの粒子のBSCCO膜中での阻止能は組成を考慮して89.5keV/mg/cm<sup>2</sup>の値を得た。従って、100nm厚のBSCCO膜の場合膜を通過した粒子は約5keVのエネルギーを失う事になる。これは、FeのK-shellのイオン化断面積がMgO/BSCCO境界において、わずかに0.07%減少することに対応している。更にFeのK $\alpha$ 線が100nm膜を通過する場合の減衰は0.4%である。従って、この二つの要因を考慮してもBSCCO/MgOとMgOのスペクトルの差は、BSCCO膜からの寄与をほぼ99.5%以上示しているとみて良い。

図4の(A)と(B)の配置を比較した場合、(A)の配置で作成した膜のスペクトルは明らかにFe, Cr, Ni等の不純物が含まれていることがわかる。しかし、(B)の配置で作成した膜は基板と膜とで何等の有意差が見いだされな。Fe, Cr, Niの濃度はCuK $\alpha$ を内部基準として求めることができる。一方、Cu濃度はRBSスペクトルから正確に決定できる。K-shellのイオン化断面積と蛍光収率を考慮してCuに対する不純物濃度を求めると、

$$\begin{aligned} \text{Fe/Cu} &= 0.066, & \text{Ni/Cu} &= 0.013 \\ \text{Cr/Cu} &= 0.008 \end{aligned}$$

となる。BSCCOの格子常数およびCuの濃度(8 $\times 10^{16}$ /cm<sup>2</sup>)を考慮すると、Fe, Ni, Crの濃度はそれぞれ5.3, 1.05および0.64 $\times 10^{15}$ ions/cm<sup>2</sup>となる。この組成はtargetを固定しているクランプの組成74Fe-18Ni-8Crに近く、膜中の不純物がスパッター中にクランプから混入したものとの

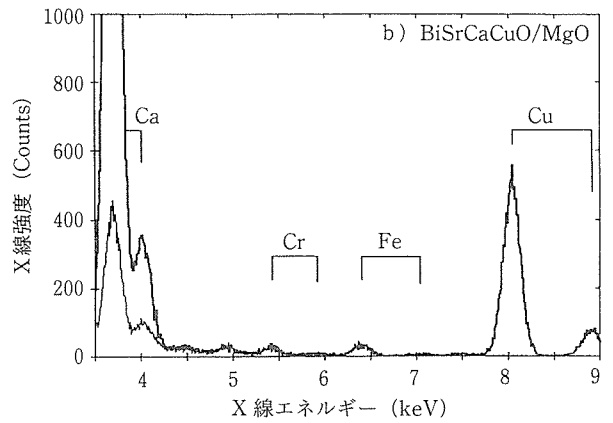
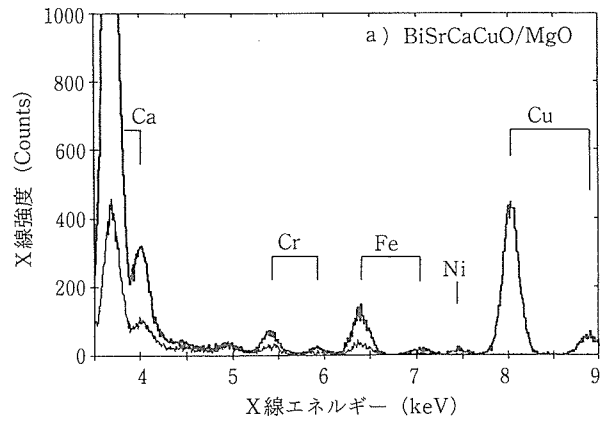


図6 Bi系薄膜のPIXEスペクトル(図中、細線はMgO基板からの寄与を示す)(a)Fe, Cr, Niが、それぞれ5.9, 1.1, 1.8 $\times 10^{15}$ ions/cm<sup>2</sup>含有した場合、(b)不純物を含まない場合

推測をほぼ裏づけている。シールドを広げた配置(B)では混入が完全に防げることが解る。

### 3.4 Si基板上に蒸着したMo/Cu多層膜の評価\*

次に、RBS分析を多層膜に適用した例として、Si基板上の(Mo/Cu)<sub>n</sub>・Mo多層膜(nはMo/Cu層の数で1, 2, 3, 5, 7, 10)について示す。基板のSi(100)は熱酸化により、厚さ0.5 $\mu$ mの酸化膜(SiO<sub>2</sub>)を形成している。多層膜はこのSi基板上に、Cuの拡散防止のために20nmのMoでCu層を覆うようにして作成されている。Cu層の厚さは1000, 500, 330, 200, 140, 100nmである。

図7は2.5MeVHe<sup>++</sup>を50 $\mu$ C照射したときに得られたn=2のRBSとPIXEスペクトルである。RBSスペクトルの実線は実験データ、点線は理論計算値である。図中の矢印は各々の元素(Mo, Cu, O)が表面にあるとき現れるedgeの位置を示している。この分析の結果、以下のことが判明した。

- (1) 理論計算から得られた膜厚はMo: 40~60nm, Cu:

\*重点基礎研究の招聘研究者 Dr. Romman Sandrik (スロバキア科学アカデミー物理研究所) との共同研究による。

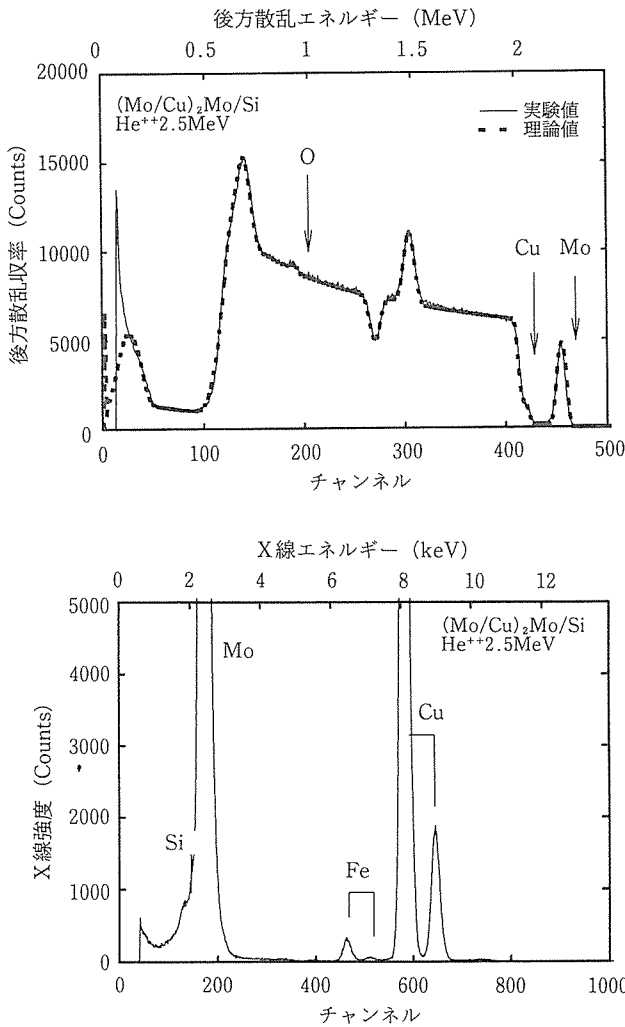


図7 Mo/Cu多層膜の(a)RBS及び(b)PIXEスペクトル

650~700nmで、作製時のそれぞれの予想膜厚20,500nmよりも厚くなっていった。

- (2) 2層目のCuスペクトルは表面にMo層があるために矢印のCu-edgeよりも低エネルギー側から始まるはずであるがほぼ同位置にありMoと反応していることが解る。このことは最表面のMoスペクトルが低エネルギー側で裾を引き、Cuの立ち上がり部分も緩やかなことから判断できる。さらに、180ch付近に認められる小さなピークは表面からの酸素に対応していることから、表面が酸化していることが解る。このために実際の膜厚が(1)に示したように厚くなったと考えられる。
- (3) Si基板の酸化膜(SiO<sub>2</sub>)と接したMo層の裾が長く引いていることから、おそらくMoの一部が酸化膜中に拡散してMoSi<sub>2</sub>層を形成していると推測される。
- (4) 同時に測定したPIXEスペクトル(図7-b)からは、主成分であるCu, Mo, Siのピーク以外にスパッター中に混入したと思われるFeのピークが認められた。このように、RBS-PIXE複合分析法は多層膜の場合にも、

短時間の測定で多くの情報を得ることが可能である。

### 3.5 RBS収率を内部基準としたPIXEスペクトルの校正と主成分分析への応用

高温超伝導体として代表的なBSCCOおよびYBCOの場合、都合の良いことに膜を構成している元素の後方散乱(RBS)ピークが重ならないように分布しており、各々の元素の絶対濃度が正確に求まる。しかし、次のような場合はPIXE分析も考慮しなければ正確な濃度が決定できない。

- (1) YBCOのYを他の重い希土類元素、例えばEr, Sm, Dy等と置換した場合これらの希土類元素の後方散乱ピークはBa元素と重なってしまう。同様にBSCCOのBiの一部をPbで置換した場合はPbとBiのピークが重なり正確な分析は不可能になる。
- (2) 膜がisland状あるいはcolumnar状に成長し膜の凹凸が激しいとき(析出物がある場合も同様だが)、後方散乱スペクトルは大きな裾を引き、裾が他の元素のピークと重なり正確な定量を妨げる。

PIXEスペクトルから正確に膜の組成を定量するためには校正が必要である。RBSスペクトルが重ならないような薄膜(50~150nm)を、同一ビーム条件下でRBSとPIXEを同時に測定すれば、RBSの収率から正確に組成が求まるので、その時の後方散乱収率とX線強度の関係をプロットすれば校正曲線ができるはずである。薄膜から発生する特性X線強度はHeエネルギーの減衰と共に急激にイオン化断面積が減少するために低下する。2.275MeVのHeイオンの場合、YBCO膜を通過するときのエネルギー損失は、構成元素による阻止断面積の加算則により計算することができる。YBCO薄膜の阻止断面積 $\epsilon^{YBCO}$ は組成1:2:3:7を考慮して、

$$\epsilon^{YBCO} = \epsilon^Y + 2\epsilon^{Ba} + 3\epsilon^{Cu} + 7\epsilon^O \quad (2)$$

となる。各元素の阻止断面積はデータベース<sup>5)</sup>から求め、YBCOの単位体積を $1.7 \times 10^{-22} \text{cm}^3$ として計算すると430eV/nmとなる。さらに、発生したX線は僅かであるが試料自身で吸収を受ける。これらを考慮して、実測値にエネルギー減衰による補正係数およびX線の吸収補正係数を乗じて厚さゼロの強度を評価した<sup>6)</sup>。また、RBS強度も同様に散乱断面積のエネルギー依存性を考慮する必要がある。図8は2.275MeVのHeイオンを照射して、得られた特性X線強度と後方散乱収率の相関を示したもので、図中のYBCO膜は60~100nm、Er及びSm酸化膜(いずれもスパッター蒸着膜)は60~120nmである。特性X線強度は厚さゼロに換算してある。図から明らかなようにX線強度はRBSの後方散乱強度に比例していることがわかる。従って、RBSの収率を内部基準としてPIXEの校正を効率的に行うことが可能である。

この手法を利用して膜の組成を正確に決定した例として図9にSmBaCuO超伝導薄膜のRBSとPIXEスペクトルを示している。RBSスペクトルではBaとSmの原子番号

4 結 言

本重点基礎研究においては既設のRBS装置にSi(Li)半導体検出器を取付け、RBS-PIXE複合分析法により主として超伝導薄膜の組成、膜中に含まれる微量不純物の評価について検討を行った。

蒸着中に混入した不純物の評価、特に薄膜の場合には基板からの強いバックグラウンドの影響を受けて電子線励起のX線分光ではほとんど不可能である $10^{-13} \sim 10^{-14} \text{ atoms} \cdot \text{cm}^{-2}$ 程度存在する不純物でもPIXEによれば十分検出可能である。Bi系超伝導薄膜をスパッター蒸着法で作成した場合、磁性不純物の混入が予想される場合があった。その不純物を同定するため、オージェの表面分析を400回(5時間)の走査を行ったところわずかなFeが認められた。これに対して、基板と膜について行ったPIXE分析では10分程度の測定で、市販の単結晶MgO基板にはCa, Fe, Cr, V等の不純物が含まれていることがわかり、このことから感度が優れていることが示される。また、膜中に含まれていた不純物も明らかに有意の差を示していた。膜中の不純物の濃度はRBSで決定されたCuの濃度を内部基準としてFe, Ni, Crの電離断面積および蛍光収率を考慮して計算した結果、SUS304の組成比に近く、この不純物はターゲットを固定するSUS304のクランプがスパッターされて混入したものであり、シールドを広げることによって防止出来ることが明らかになった。

この複合分析の最大の利点は、RBSによる組成の定量に標準試料を必要としない点(後方散乱収率が質量の2乗に比例する)であり、PIXEの校正をRBSの後方散乱収率で行うことが出来る点にある。そのため、RBSでは困難であった質量の接近した元素の分析も可能となり、薄膜の組成を正確、かつ非破壊的に決定出来るのが大きな特徴となっている。

本研究においてBi系薄膜試料を提供された研究生成田秀夫氏(現・安川電機)及び磁化率測定と有益な討論を頂いた羽多野毅主任研究官に感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) A. Ishii, K. Nakamura: Nucl. Instr and Meth., B75, 388 (1993).
- 2) K. Nakamura, J. Sato, M. Kaise and K. Ogawa.: Jpn. J. Appl. Phys., 28 (1989) L438.
- 3) J. Sato, S. Ikeda and K. Nakamura: J. Superconductivity 3 (1990) 411.
- 4) “エネルギー分散型X線分析”, P104, 学会出版センター(1989).
- 5) W. Chu, J. W. Mayer and M. A. Nicolet: “Backscattering Spectrometry”, Academic Press, (1978)
- 6) S. A. E. Johansson and J. L. Campbell: “PIXE: A Novel Technique for Elemental Analysis, Wiley, New

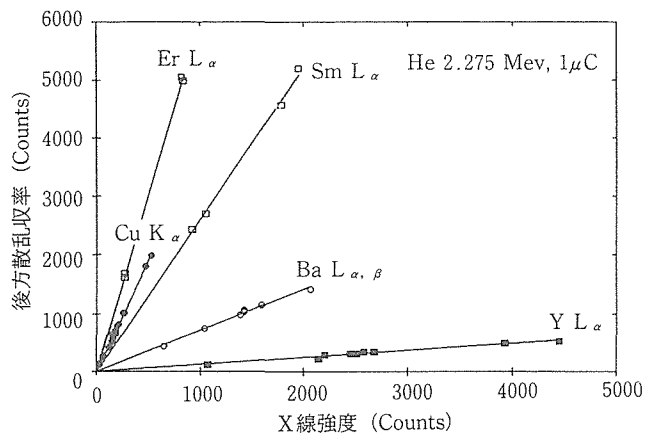


図8 PIXEの特性X線強度とRBS後方散乱収率の関係

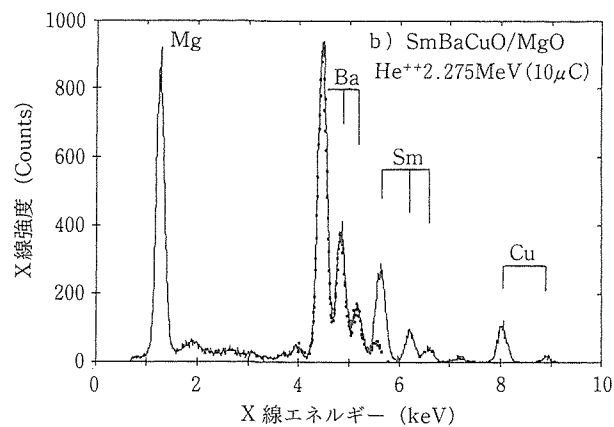
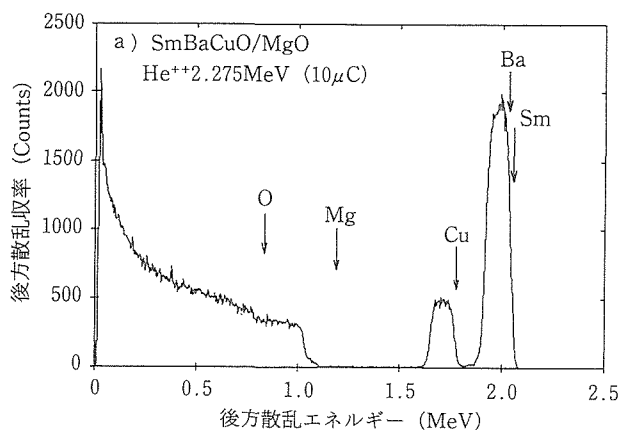


図9 SmBaCuO薄膜のRBS及びPIXEスペクトル

が接近しているため後方散乱ピークが重なって区別がつかない。一方、PIXEスペクトルではBa L線の高エネルギー側の裾がSm L線と重なる。この部分はBa L線の形状をYBCOのPIXEスペクトルからとりだし、その形状を利用して差し引くことができる。図中にはYBCOからのBa L線の形状を点線で示した。その結果、この膜の組成はSm : Ba : Cu = 1 : 1.55 : 2.55であることがわかった。

York, (1988).

研究発表

(口頭)

- 1) RBS-PIXE analysis on thin films of high-Tc oxide superconductors: A. Ishii, K. Nakamura, 6th Intern. Conf. on PIXE and its analytical applications, Tokyo, 1992.7.

(誌上)

- 1) RBS-PIXE analysis on thin films of high-Tc oxide superconductors: A. Ishii, K. Nakamura, Nucl. Instr. and Meth., B75, 388.
- 2) The study of the structural stability of multilayer systems by RBS and PIXE microbeam methods: R., Sandrik, V. Bohac, K. Nakamura, A. Ishii, I. Orlic, S. M. Tang, F. Watt: to be published in Nucl. Instr. and Meth.

# 膜厚100 Å以下のBi系超伝導超薄膜の合成と超伝導特性

基盤研究  
表面界面制御研究部  
齋藤一男, 貝瀬正次  
平成5年度

## 要 約

単元マグネトロンスパッタ法によりMgO(001)基板上に膜厚100Å以下のBi系超薄膜を作製し、それら超薄膜の最適熱処理条件と超伝導特性を調べた。その結果、膜厚70Å、40Å及び20Åでそれぞれ106K、88K及び58K以上という高い超伝導臨界転移温度(ゼロ抵抗温度) $T_{c,0}$ を持つ超薄膜を合成できた。特にBi系の2単位格子長に相当する膜厚70Åで106Kという現在最高値の $T_{c,0}$ を示す超薄膜では、臨界電流密度 $J_c$ として77Kで $10^4$ A/cm<sup>2</sup>が得られた。膜厚が40Å、20Åになると、X線回折図形の様相が変化し、回折線幅の増大と回折線位置のずれが観察された。これは、周期的相構造のX線回折理論から膜厚サイズ効果として理解された。膜の表面構造は、膜厚40Å以上では、薄片結晶が一方方向にステップを持ち鱗状に成長するが、膜厚40Å以下になるとステップ数が減少し、膜の平滑性が向上し、電気的特性の異方性もほとんど認められなくなった。

## 1 緒 言

Bi系超伝導酸化物薄膜は、将来デバイスへの応用が期待されているが、高密度3次元積層デバイスを実現するためには膜厚100Å以下の高品質の超薄膜が要求されている<sup>1)</sup>。しかも、実用化のためには、製造コスト、再現性などの点で経済的に出来るだけ安価で簡便な作製法が望まれる。しかし、膜厚100Å以下になると熱処理等に伴う膜組成及び構造の僅かなずれや変化が膜特性に敏感に反映されるため高品質の薄膜の作製は、実験的に難しく、これまで、膜厚100Å以下でゼロ抵抗温度 $T_{c,0}$ が80Kを越える超薄膜の作製は、報告されていなかった。

我々は、基板上にエピタキシャル成長する結晶成長機構では、組成の制御を除けば膜厚の減少は薄膜作製プロセスにおいて物理的な障害にはならないという考えに基づいて膜厚100Å以下のBi系超薄膜を蒸着初期のいわば非平衡状態で薄膜合成することを試みた。Bi系酸化物のような弱層間結合性の二次元層状の超薄膜の形成は、系の全自由エネルギーにおける表面エネルギーの寄与が大きいのでエネルギー的に有利になると考えられる。我々は、これまでに膜厚300ÅのBi系超伝導薄膜で蒸着法とイオン注入法を併用して $T_{c,0}$ が108Kを示す超薄膜の合成に成功している<sup>2,3)</sup>。本報告では、さらに薄い膜厚100Å以下の超薄膜の作製を試みた結果について述べる。

## 2 実験方法

Bi系薄膜は、単元マグネトロンスパッタ装置を用いてMgO

(001)基板上に蒸着した。蒸着速度は、0.7Å/sであり、膜厚をそれぞれ70Å、40Å及び20Åに調整した。ターゲットは、図1に示すように、Bi<sub>2.3</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3.5</sub>O<sub>x</sub>の組成比で仮焼きした粉末をエロージョン領域に沿って山型に成形した。これにより蒸着元素の組成の均一性と良好な再現性が得られた。基板加熱は行わず、蒸着のままの膜は非晶質である。そのため蒸着後熱処理を行って超伝導薄膜化した。得られた超薄膜は、ほとんど透明である。電気抵抗測定は、4端子法により銀ペーストを用いて行った。薄膜の結晶構造は、X線回折法により調べた。また、走査型電子顕微鏡(SEM)による薄膜表面の組織観察を行った。

## 3 実験結果と考察

### 3.1 超薄膜の熱処理条件の最適化

一般に、膜厚数1000Å以上の通常膜の場合に比べて膜厚100Å以下の超薄膜の熱処理は、原理的に困難であると言われている。それは、超薄膜の場合、熱処理時の膜元素の蒸発による膜組成の僅かな変化や膜と基板の僅かな反応がそのサイズ効果から膜特性に大きく影響するため、満足すべき再現性が得られないからである。そこで、我々は、組成変化及び膜と基板反応を極力抑えるために熱処理温度の低温化と短縮化の有効性を調べることを試みた。その結果、図2に示すような熱処理プロセスを実験的に見だし、膜厚100Å以下でも再現性良く高い $T_c$ を持つ高品質の超薄膜試料を作製することに成功した。従来、Bi系超伝導薄膜の大気中熱処理温度は、875°C近傍であるが、超薄膜の場合、最適熱処理温度は、膜厚70Åで863°C、40Åで859°C、20Å

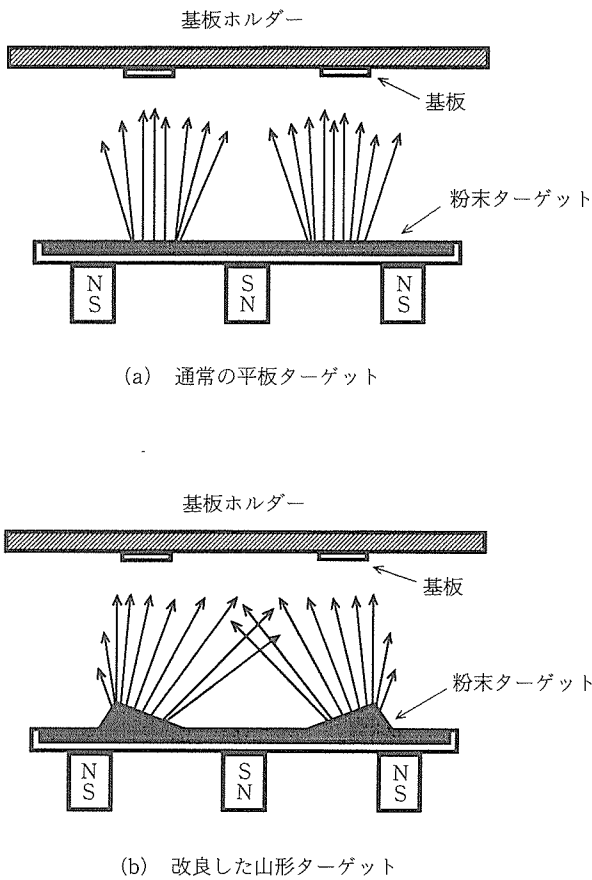


図1 単元マグネトロンスパッタ法に使用するターゲット形状

で839°Cと膜厚の減少に伴い温度は低下した。また、膜厚の減少とともにそれらの高温領域での保持時間は、時単位から分単位へと大幅に短縮化した。このプロセスは、急速加熱と急速冷却を伴うが、クエンチによる冷却は、冷却速度が速すぎ、これまで80Kを越える  $T_{c,0}$  は得られなかった。以上の結果は、最高温度から冷却し始める初期の数分の冷却過程で超伝導相の成長が促進され、その後の急速冷却過程で超伝導相界面の整合化が進行すると考えられ、緩急2段の冷却過程が極めて重要なプロセスであることを示唆している。

以上のように、従来、通常膜の熱処理は、900°C近い高温で、少なくとも数時間以上の長時間アニールを必要としたのに対し、超薄膜の最適熱処理は、膜厚の減少に伴い熱処理温度の低温化と保持時間の短縮化で達成できることが明らかになった。この結果は、もともと熱伝導率の小さな酸化薄膜では、膜厚が小さいほど膜全体が設定温度に到達する時間が短くなるとともに膜厚方向に沿っての温度勾配が小さくなるために実現したと考えられる。

### 3.2 電気的特性と膜構造

蒸着後熱処理した膜厚70 Å、40 Å及び20 Åの超伝導性薄膜の電気抵抗測定結果を図3に示す。超伝導転移温度  $T_{c,0}$

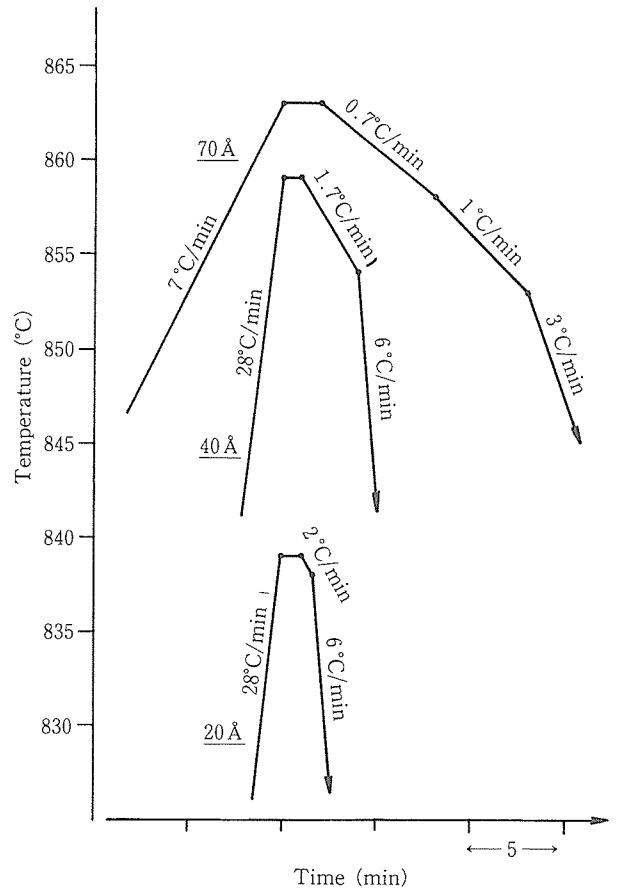


図2 膜厚70 Å以下のBi系超薄膜に対する熱処理プロセス

は、それぞれ106K、88Kおよび58Kを示し、膜厚の減少とともに比抵抗は、大きくなっている。特に膜厚70 Åでは100 Kを越える高い  $T_{c,0}$  が得られ、この値は、膜厚100 Å以下でこれまで報告されている中で最高値である。膜厚70 Åの薄膜試料の  $T_{c,0}$  は、平均として90K以上で再現性良く、膜厚40 Å、20 Åの超薄膜試料でも再現性良く上記の値が得られている。また、SQUIDによる磁気測定で  $T_{c,0}$  付近での遷移が確認された。

図4には、各試料で得られたX線回折図形を示す。H、

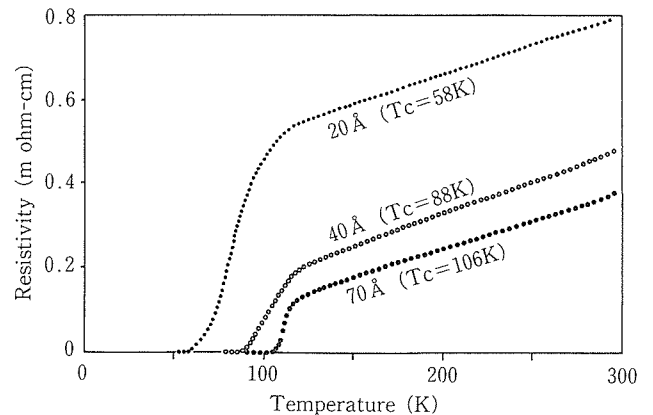


図3 膜厚70 Å以下のBi系超薄膜の電気抵抗-温度曲線

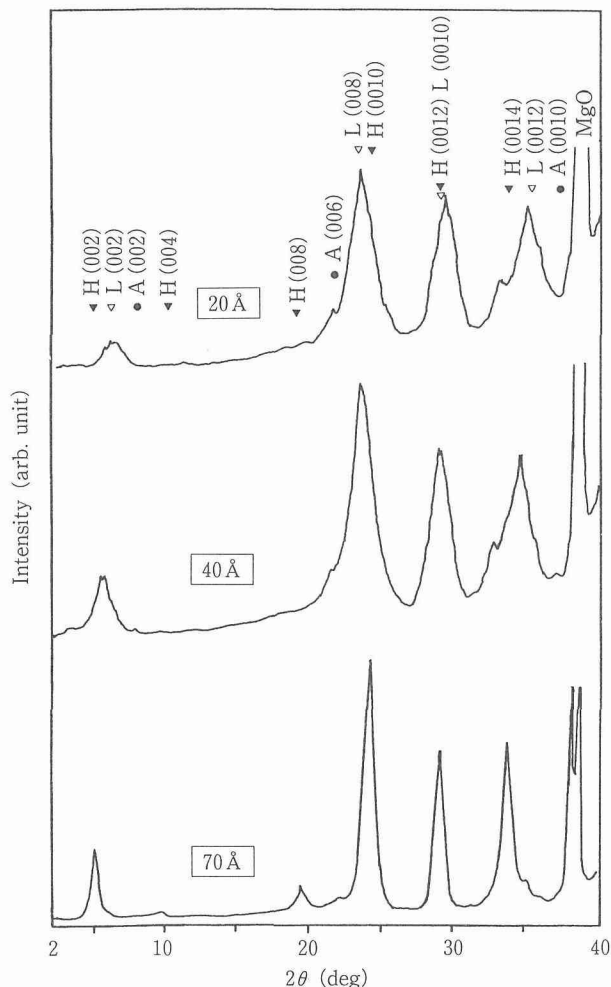


図4 膜厚70 Å以下のBi系超薄膜のXRD図形の変化

L, Aは、それぞれ高温相、低温相及びCa欠乏相のピーク位置を表している。膜厚70 Åの薄膜では、これまで我々が扱っていた膜厚100 Å以上の薄膜の回折線とほとんど同程度のシャープな回折線を示し、ほぼ高温相単相でc軸配向した結晶構造である。一方、膜厚が40 Å、20 Åと薄くなると回折線の半値幅がブロードになるとともにその位置が高温相と低温相の中間位置側にシフトし、高温相と低温相のピーク分離が不明確となった。Bi系酸化物のような周期的層状構造(変調構造)に対するX線回折強度の計算によれば<sup>4)</sup>、膜厚70 Å以下になると膜厚の減少に伴って回折強度の半値幅がブロードになり、回折線位置がシフトすることが得られた。

図5に薄膜試料の表面組織のSEM写真を示す。各試料についての低倍率、高倍率の表面観察結果を示すが、膜厚70 Å薄膜では、板状結晶が長く成長し、一方向に鱗状に成長している。この鱗状成長様式は、MgO(001)基板面のステップの存在あるいは熱処理時の温度勾配に起因していると考えられるが、現在のところ明確ではない。一方、膜厚40 Å膜では、板状結晶がやや小さく、鱗状成長領域も部分的になる。さらに、膜厚20 Å膜では、小さな板状結晶が散在するが、膜表面は、非常に平滑となり明瞭な結晶粒界は認められなくなる。また、最近の熱処理プロセスの改良により膜厚40 Å、20 ÅともMgO基板の露出部分は観察されなかった。SEM観察の結果、鱗状の粒成長している場合、電気的特性が異方性があることが予想されるので、膜厚40 Å膜についてその異方性を調べた結果を図6に示す。図中に示すように鱗状成長方向をa方向とし、それと直交する方向をb方向として抵抗測定を行った。以前、我々が作製した膜

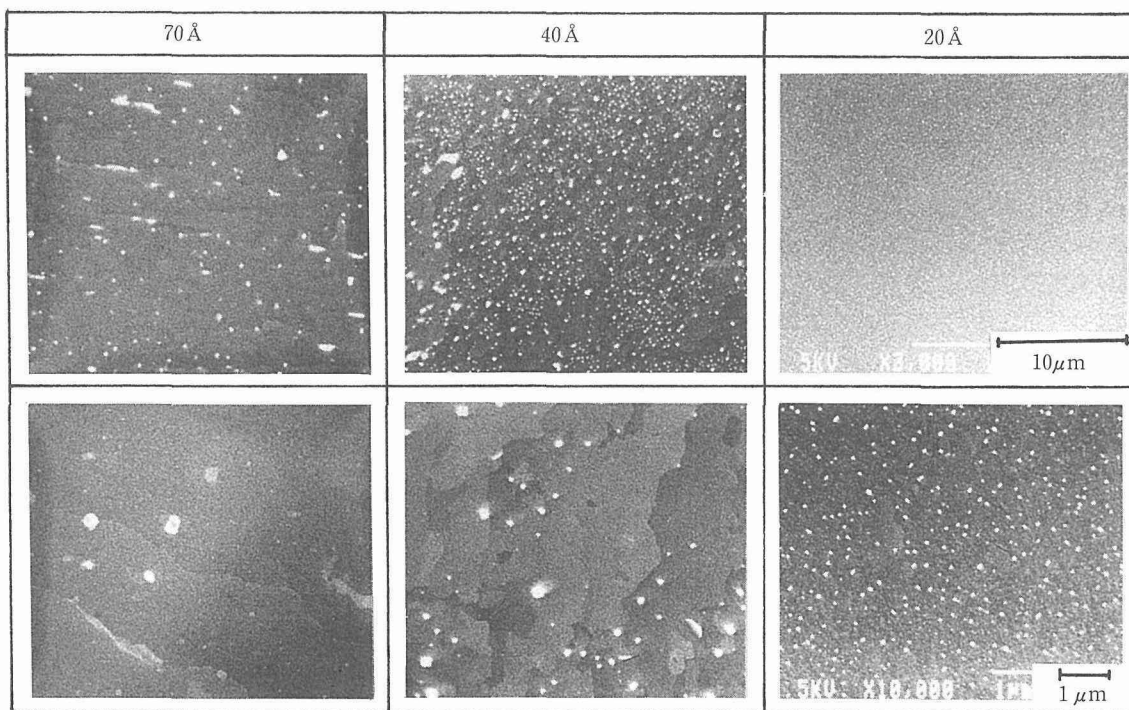


図5 Bi系超薄膜の表面SEM構造の膜厚による変化(上段:低倍率,下段:高倍率)

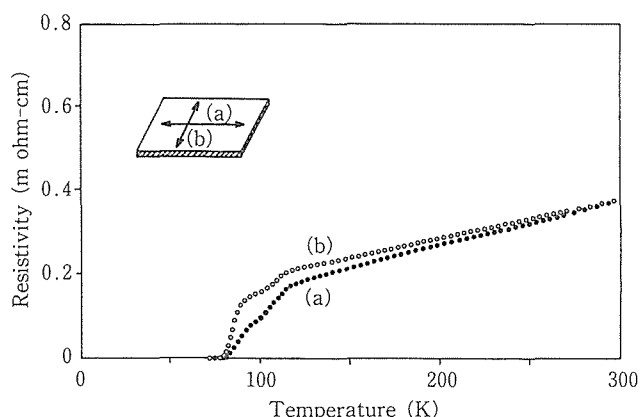


図6 膜厚40 ÅのBi系超薄膜の電気抵抗-温度曲線の測定方向依存性

厚300 Åの薄膜試料では、鱗状の薄片結晶成長が顕著に認められ、 $T_{c,0}$ は、a, b測定方向で約6 Kの差があった。しかし、膜厚40 Å以下の場合、図に示すように $T_{c,0}$ の差は、ほとんど認められず電気抵抗特性における異方性は小さくなった。この結果は、膜厚40 Å以下では、鱗状の粒成長領域は局所的にしか起らず、全体としてほぼ様な膜構造であることを示唆している。

以上の実験結果からBi系超伝導薄膜は、膜厚が100 Å以下になると膜表面の平滑性が向上し超伝導特性の異方性の小さい高品質の超薄膜を合成することができることが明らかになった。

#### 4 結 言

単元マグネトロンスパッタ蒸着法を利用してターゲット形状の改良と熱処理条件の最適化により膜厚100 Å以下のBi系超伝導超薄膜作製を試み以下の結果を得た。

- (1) 膜厚70 Å, 40 Å及び20 Åでそれぞれ106K, 88K及び58 K以上という極めて高い $T_c$ を示す高品質超薄膜を得た。特にBi系の2単位格子長に相当する膜厚70 Åで100Kを越える現在最高値の $T_{c,0}$ を示す超薄膜の合成条件を見いだした。また、1/2単位格子長に相当する膜厚20 Åでも超伝導を示すデータが得られた。
- (2) 膜の表面構造は、膜厚40 Å以上では、薄板状結晶が一

方向にステップを持ち鱗状に成長するが、膜厚40 Å以下になるとステップ数が減少し、膜表面の平滑性は向上し異方性が小さくなった。

- (3) 膜厚が40 Å以下ではX線回折図形の様相が変化し、回折線幅の増大と回折線位置のずれが観察された。これは、膜厚の減少によるX線回折サイズ効果として理解された。

#### 参 考 文 献

- 1) 例えば, 和佐清孝, 瀬垣謙太郎: 材料科学, 26 (1989), 72.
- 2) K. Saito and M. Kaise: Jpn. J. Appl. Phys., 31 (1992), L1047.
- 3) 貝瀬正次, 斎藤一男: 日本金属学会誌, 57 (1993), 103.
- 4) 羽田野毅: 私信.

#### 研 究 発 表

(口頭)

- 1) K. Saito and M. Kaise: Synthesis of Ultra Thin BiSrCaCuO Films by Use of Sputter Deposition and Ion Beam Techniques, 第9回薄膜国際会議 (September 6-10, Wien, Austria).
- 2) M. Kaise and K. Saito: Modification of Ultra Thin Superconducting BiSrCaCuO Films by Use of Ar Ion Beams, 第8回イオンビームによる金属表面改質国際会議 (September 13-17, 1993, 金沢).
- 3) K. Saito: Modification of BiSrCaCuO Thin films by Ar Ion Implantation, 第6回国際シンポジウム (招待講演), (October 26-29, 1993, 広島)
- 4) 貝瀬正次, 斎藤一男: 膜厚100 Å以下のBiSrCaCuO超伝導超薄膜の超伝導特性と構造, 日本金属学会, 1994.4.
- 5) 貝瀬正次, 斎藤一男: Bi系超伝導超薄膜の作製と膜厚依存性, 日本応用物理学会, 1994.9.

(誌上)

- 1) K. Saito: Modification of BiSrCaCuO thin films by Ar ion implantation, Advances in Superconductivity VI, (Springer-Verlag, 1994, Tokyo) p.875.
- 2) 斎藤一男: イオン注入法によるBi系超伝導薄膜の改質, Sputtering & Plasma Processes, 9 (1994), 1.
- 3) K. Saito and M. Kaise: Synthesis of BiSrCaCuO ultra thin films by use of sputter deposition and ion beam techniques, submitted to Thin Solid Films.
- 4) 貝瀬正次, 斎藤一男: 膜厚100 Å以下のBiSrCaCuO超伝導超薄膜の超伝導特性と構造, 日本金属学会誌, 投稿中.

# 微細凝固組織材料の創製に関する研究

基盤研究

組織制御研究部

佐藤 彰, 生井 亨\*<sup>1</sup>, 大澤嘉昭, 荒金吾郎, 高森 晋, 鈴木俊夫\*<sup>2</sup>

平成3年度～平成5年度

## 要 約

新素材及び新プロセスの開発を目的として、金属合金の凝固プロセスによる微細凝固組織材料を製造することについて検討し、大略次のような結果を得た。

1. 急冷攪拌凝固法：溶融金属を急冷すると同時に攪拌することによりその凝固する結晶粒を微細化し、得られる半凝固スラリーを集積することにより、微細結晶組織を有する大型の鋳塊を製造するプロセスを提案した。この方法を過共晶 Al-Si 合金に適用することにより、初晶 Si を微細化し、均一に分散させ、半凝固スラリーを作製し、このスラリーを集めて健全な微細結晶組織からなる鋳塊を製造できることを明らかにした。

2. 超音波振動の溶融金属への付加：高温の溶融金属へ超音波振動を付加する方法として、セラミックスホーンの使用の可能性を検討し、その超音波振動特性を調べた。Zn, Al, Cu, 及び鋳鉄の溶湯に超音波振動を付加する実験を行い、サイアロンが高温強度、耐熱衝撃性、耐反応性などの点から超音波振動用ホーンとして優れていることを確認した。

本研究では、1.急冷攪拌凝固法及び2.超音波振動付加法の2種類の方法について検討した。詳細については、日本金属学会誌及び日本鋳物協会誌に投稿中である。

## 1 急冷攪拌凝固法

### 1.1 緒 言

金属材料の機械的性質は、その材料の結晶組織によって大きく影響され、材料の結晶組織の形成には、その鋳塊の凝固組織が大きな影響を及ぼすことが知られている。通常の造塊法/連続鋳造法による鋳塊の凝固組織は、鋳塊の表面からチル等軸晶、柱状晶及び中心等軸晶からなる混合組織である。凝固組織の制御においては、上記の混合組織、 dendrite 形態及びマイクロ組織の形成過程を制御することが重要であり、様々な凝固プロセス法が研究されている。本研究においては、合金を急冷し、同時に凝固過程において機械的攪拌による攪拌を行い、鋳塊の結晶粒を微細化・均質化しようとするものである。

合金の固液共存状態で機械的攪拌を加える代表的な方法として、Flemings らのレオキャスト法が知られている<sup>1)</sup>。また、市川らは、レオキャスト法を発展させ、高速回転攪拌凝固方式及び攪拌合成法による結晶粒の微細化・均質化を試みている<sup>2)-5)</sup>。これらの方法によって得られた半凝固合金スラリーは、直接的あるいは間接的に次工程の鋳造、押

出し、鍛造、圧延などの各種の加工工程を経て製品/素形材にされる。半凝固合金の加工では、鋳造においては潜熱の発生が少なく、金型の寿命が向上し、鋳込み温度が低いので凝固収縮が小さく最終製品に近い寸法精度の高い鋳物が得られる長所がある。塑性加工においては、加工応力が小さくてすむので加工設備などの小型化が可能であるなどの利点があり、盛んに研究されている<sup>6)-13)</sup>。上記の研究においては、鋳塊の凝固組織を微細にするためには、攪拌強度を大きくすることも大切であるが、冷却速度を大きくすることがより重要であることが記載されている。しかしながら、一度に多量の溶融金属を急速に冷却することは困難であり、溶融金属を分割して冷却する必要がある。そこで、本研究では、流下している溶融金属を急冷すると同時に強攪拌する急冷攪拌凝固法で鋳塊の凝固組織を微細化・均質化する方法を検討した。

### 1.2 低速回転による攪拌凝固

#### 1.2.1 装 置

図1は本法の原理及び最初に試作した装置の概要を示す。装置は、攪拌棒回転機構、黒鉛攪拌棒、水冷銅鋳型、半凝固スラリー受容器に大別できる。黒鉛攪拌棒を回転するための駆動力は、モーターからVベルトによって黒鉛棒を設置したシャフトへ伝達される。このため攪拌棒の回転速度を上昇させると、装置が振動してしまい、最高回転速度は

\*1退官, \*2客員研究官 (東京大学)

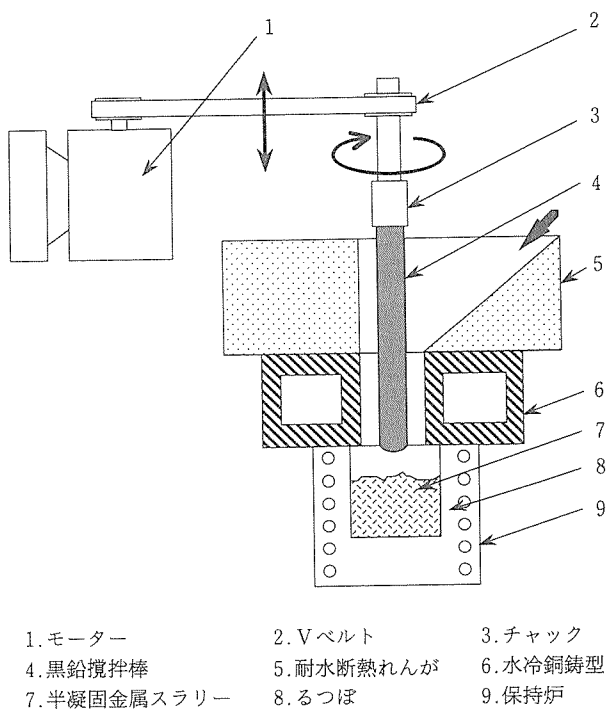


図1 低速回転急冷攪拌凝固装置

100s<sup>-1</sup> (6,000rpm) が限界であった。このことは、また、黒鉛攪拌棒を含む駆動部を、上下に移動させる構造になっているため、振動が激しくなった結果ともいえる。黒鉛攪拌棒は、モーターと回転機構を含めた駆動部と共に、実験時には定位置に設置されている鑄型内まで下げて、鑄型内で凝固中の合金を攪拌し、半凝固スラリーを作製することに使用される。3種類の直径の攪拌棒を使用して水冷銅鑄型壁と攪拌棒とのクリアランスを変化させ、攪拌棒の回転速度が凝固組織に及ぼす影響を検討した。黒鉛攪拌棒の形状は円柱状であるが、溶湯を押し下げる方向にらせん状の溝を付けた。鑄型は、熔融金属・合金を急冷するため、純銅ブロックを加工して水を循環させることにより冷却する水冷銅鑄型（以後鑄型と呼ぶ）である。鑄型の寸法は、内径50mm、長さ100mmである。純銅の鑄型壁厚さは10mmである。半凝固スラリーを受容し、鑄塊を作製する容器は加熱炉によって所定の温度に加熱保持される。容器は、市販のアルミなるつば、黒鉛るつばを切断して用いた。およその寸法は、内径50mm、深さ100mmである。耐火断熱れんが（シリカ系れんが）を加工して作製した漏斗を用いて、熔融金属を鑄型と黒鉛攪拌棒との間に流し込む構造とした。

### 1. 2. 2 供試材料及び実験方法

使用した合金は、凝固の研究で頻繁に使用されている Al-Si 合金である。亜共晶合金 (5mass%Si) (以降 mass% を用いる)、共晶合金 (12.6%Si)、過共晶合金 (20%Si) を、99.7%Al と Al-25%Si 母合金から溶製した。試料100g を電

気抵抗炉を用いて過熱度150Kまで加熱溶解し、Arガスを300sバブリングして脱ガス処理を行った後、所定の過熱度 (20~100K) で耐火断熱れんが製漏斗に約50g/sの速度で鑄込んだ。黒鉛攪拌棒の直径は、35, 40, 45mmの3種類である。攪拌速度は8, 17, 33, 67s<sup>-1</sup>の4段階である。鑄型内で冷却され、攪拌棒で攪拌された半凝固金属スラリーは、マイクロ組織を観察する場合は水冷銅チル上を受けて急冷し、鑄塊を作製する場合には所定の温度に加熱保持された半凝固スラリー受容器に集積させた。

### 1. 2. 3 実験結果及び考察

#### 1) ミクロ組織

写真1はAl-20%Si合金を冷却速度約1K/sで作製したときの鑄塊及び半凝固金属スラリーの組織を示す。(a)の無攪拌の場合の組織は、初晶Si特有の角張った形状が観察されるのに対して、5s<sup>-1</sup>の速度で攪拌を加えて炉中で冷却した(b)の場合では、攪拌の効果により初晶Siは、角が丸みを帯びた形状になった。このことは、Si粒の切り欠き効果が減少して、材料の靱性が增大することを意味している。しかし、冷却速度が約1K/sと遅いため初晶Siは大きく成長していることが示されている。このことから結晶粒の微細化には、冷却速度が重要であることが分かる。

写真2は攪拌棒の直径が40mmのときの水冷銅チル上に受けた半凝固金属スラリーのマイクロ組織の一例を示す。攪拌速度67s<sup>-1</sup>、溶湯の過熱度は100Kである。12.6%Si組成の共晶合金(a)では、共晶Si粒の大きさに及ぼす攪拌速度の影響は顕著であり、共晶Si粒は非常に細かくなった。また、20%Si組成の過共晶合金(b)では、攪拌速度の増大によって初晶Si及び共晶Si粒共に細かく破碎された。

鑄型と攪拌棒とのクリアランスを変化させた場合、攪拌棒の直径が35mm, 40mm, 45mmと大きくなるにしたがって、結晶粒の大きさは減少することが認められた。しかし、用いた水冷銅鑄型の長さが100mmの実験においては、攪拌棒の直径が45mmの場合、溶湯が鑄型と攪拌棒の間隙で凝固してしまい攪拌速度33s<sup>-1</sup>以上での実験は不可能であった。

#### 2) 鑄塊の健全性

写真3は急冷攪拌凝固法によって得られたAl-5%Si合金鑄塊のマクロ組織を示す。過熱度50K、攪拌棒直径40mmである。(a)は攪拌速度33s<sup>-1</sup>で作製した半凝固金属スラリーを加熱せずに室温の状態の黒鉛るつばに集積した。(b)は攪拌速度17s<sup>-1</sup>で作製した半凝固金属スラリーを883Kの温度で保持したアルミなるつばに集積した鑄塊のマクロ組織である。(a), (b)ともに一部ポイドが観察されるものの鑄塊の結晶組織は微細で鑄塊全体にわたって均質であり、ほぼ健全な鑄塊が得られることが確認できた。

#### 3) 鑄塊のマイクロ組織

写真4は急冷攪拌凝固法によって得られたAl-5%Si合金鑄塊のマイクロ組織を示す。写真3に示す鑄塊のマイクロ組織である。(a), (b)ともに攪拌速度の変化による共晶Si粒へ

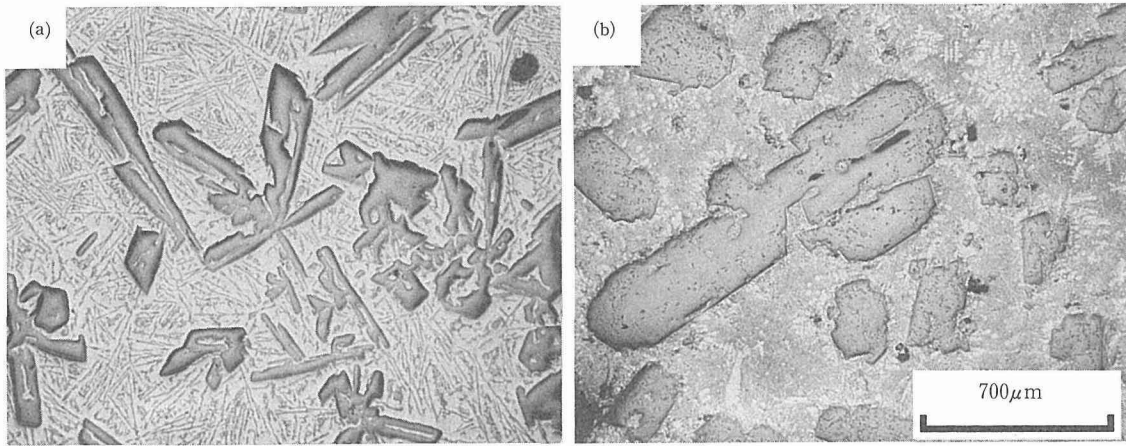


写真1 Al-20mass%Si合金の徐冷凝固(約1K/s)による(a)鋳塊(0s<sup>-1</sup>)及び(b)半凝固スラリーのマイクロ組織(5s<sup>-1</sup>)。

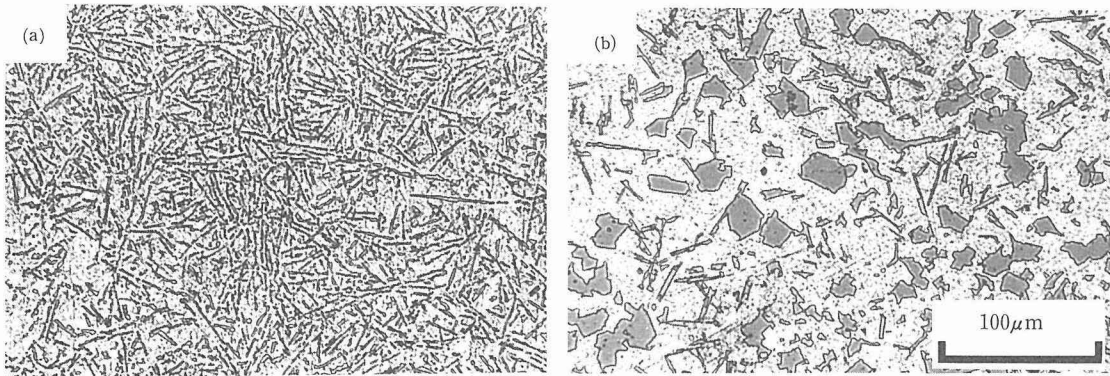


写真2 Al-Si合金の半凝固スラリーのマイクロ組織。攪拌棒直径40mm, 攪拌速度67s<sup>-1</sup>, (a)12.6mass%Si, (b)20mass%Si

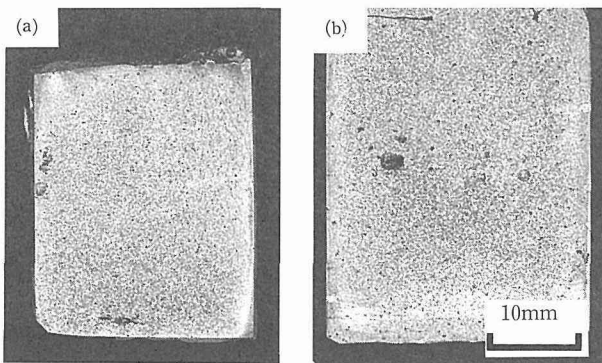


写真3 急冷攪拌凝固法によって作製されたAl-5mass%Si合金鋳塊のマクロ組織。過熱度50K, 攪拌棒直径40mm, (a)攪拌速度33s<sup>-1</sup>, 室温, (b)攪拌速度17s<sup>-1</sup>, 883K

の影響は不明確であったが、半凝固金属スラリーのマイクロ組織観察において観察されるものとはほぼ同様な組織である。

(a)の組織に比べて(b)ではつぼの保持温度が高いために、結晶粒の粗大化が起こったことが認められる。したがって、結晶粒が粗大化しないで、かつ、健全な鋳塊が得られる条件を確認することが重要であると考えられた。

### 1.3 高速回転による攪拌凝固

#### 1.3.1 装置

図1に示した装置は、モーターからの動力伝達にVベルトを使用しているために83s<sup>-1</sup>の回転速度が限界であった。83s<sup>-1</sup>以上の高速回転による攪拌速度が凝固組織に与える影響を調べるためには、装置の大幅な改良が必要であることが判明したため、装置の設計も含めて、別の装置を作製した。

図2に高速回転による攪拌ができる装置の概要を示す。高速回転を可能にするためにモーターと黒鉛攪拌棒を機械的カップリングにより直結し、高速回転による振動を小さくするために、黒鉛攪拌棒を含む駆動部は固定型とした。駆動部を上下動させる代わりに、鋳型とつぼをエアシリンダーにより上下動させる方式を採用した。この装置では、

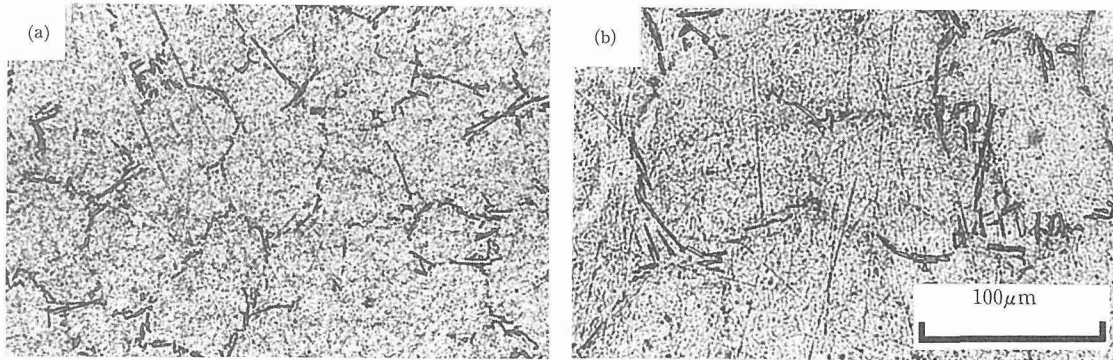
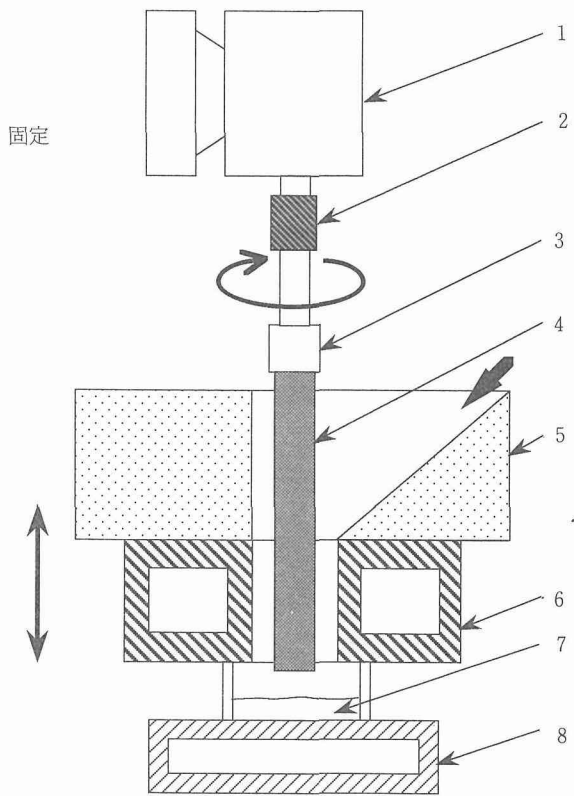


写真4 急冷攪拌凝固法によって作製された Al-5mass%Si 合金鑄塊のマイクロ組織。  
過熱度50K, 攪拌棒直径40mm, (a)攪拌速度33s<sup>-1</sup>, 室温, (b)攪拌速度17s<sup>-1</sup>,  
883K



- 1. モーター
- 2. カップリング
- 3. チャック
- 4. 黒鉛攪拌棒
- 5. 耐火断熱れんが
- 6. 水冷銅鑄型
- 7. 半凝固金属スラリー
- 8. 水冷銅板

図2 高速回転急冷攪拌凝固装置

攪拌棒の最高回転速度は183s<sup>-1</sup> (11,000rpm) まで可能であることを確認した。水冷銅鑄型は内径が50mmで、長さを30, 50, 75mmの3種類とし、鑄型長さが半凝固金属スラリーの結晶組織に及ぼす影響を調べた。黒鉛攪拌棒の形状

は、攪拌の効果をより大きくするために半径方向を研削して板状に近い形とした。すなわち、直径が35mm及び40mmの黒鉛棒の半径方向を、厚さ20mmになるように、長さ方向に200mm研削して使用した。

### 1.3.2 供試材料及び実験方法

試料は急冷及び攪拌の効果がわかりやすい過共晶の Al-20%Si 合金を用いた。溶解, 脱ガス法, 注入速度等は先の低回転攪拌速度の実験の場合と同じであるが、鑄込注湯の際の過熱度を100Kと一定にした。攪拌速度は8, 17, 33, 67, 83, 100, 133, 167s<sup>-1</sup>の8種類とした。本実験においては、凝固組織を観察するために半凝固金属スラリーを水冷銅チル上に受けた。得られた試料のマイクロ組織を観察し、初晶 Si の平均粒径を画像処理装置により測定した。この画像処理装置では、等価円直径を一つの初晶 Si の面積と同じ面積の円の直径として表すことにより粒径を表現する。

### 1.3.3 実験結果及び考察

写真5は、Al-20%Si 合金の半凝固金属スラリーのマイクロ組織に及ぼす鑄型長さ及び攪拌速度の影響を示す。攪拌棒直径35mm, 攪拌速度0, 167s<sup>-1</sup>である。鑄型長さが長いほど初晶 Si 粒径は細くなった。各鑄型長さにおいて攪拌速度が速くなるほど初晶 Si は破碎され粒径は小さくなった。鑄型長さが75mm, 攪拌速度167s<sup>-1</sup>で行った実験で得られたスラリー中の初晶 Si の平均粒径の大きさは30μmであった。また、攪拌棒直径40mm, 鑄型長さ75mm, 攪拌速度167s<sup>-1</sup>の条件では初晶 Si の平均粒径は23μmであった。

図3に画像処理装置を用いて測定した初晶 Si の平均粒径(等価円直径)の結果を示す。これは、直径35mmの攪拌棒を使用した場合である。鑄型長さが長くなるほど初晶 Si の平均粒径は小さくなる。また、鑄型長さが30mm及び50mmのときは、攪拌速度が50s<sup>-1</sup>程度まで、初晶 Si の平均粒径は急激に小さくなっているが、それ以上の攪拌速度では大きな変化はない。しかし、鑄型長さが75mmのときは、攪拌速度が速くなるにつれてゆるやかではあるが、初晶 Si

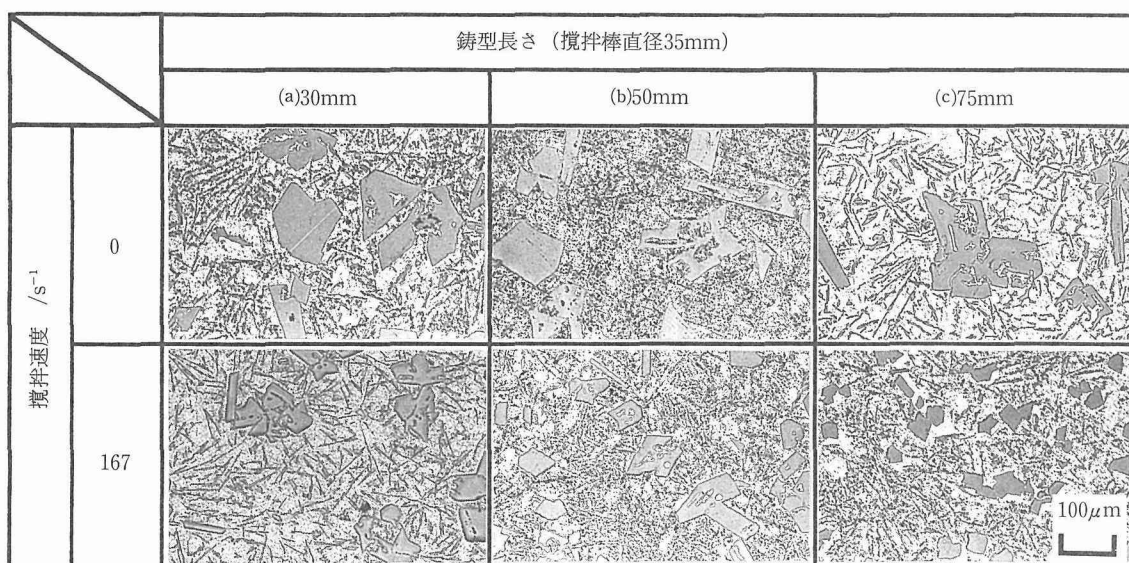


写真5 Al-20mass%Si合金の半凝固スラリーのマイクロ組織に及ぼす鋳型長さおよび攪拌速度の影響。攪拌棒直径35mm, 攪拌速度0, 167s<sup>-1</sup>, 鋳型長さ(a)30mm, (b)50mm, (c)75mm

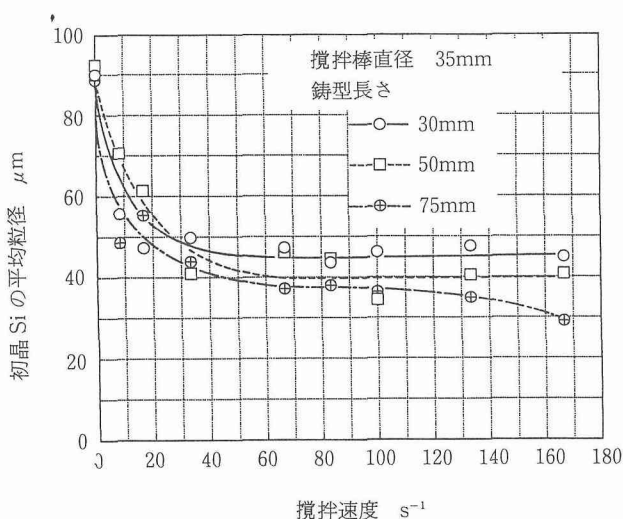


図3 Al-20mass%Si合金の半凝固スラリーの初晶Siの平均粒径と攪拌速度

の平均粒径は小さくなる傾向にある。また、攪拌棒直径が35mmと40mmを使用した場合を比較してみると、40mmの場合の方が全体的に初晶Siの平均粒径は小さい。

#### 1.4 結論

水冷銅鋳型により金属合金溶湯を急冷すると同時に凝固中の金属合金溶湯を機械的に強攪拌することにより半凝固スラリーを作製し、集積することにより微細な結晶粒から成る鋳塊を製造する急冷攪拌凝固法を研究した。急冷攪拌凝固法のための装置を作製し、Al-Si合金を用いて微細な結晶粒から成る鋳塊を作製する実験を行い、以下の結論を得た。

1) モーターの駆動力をベルトで伝達する方式では、攪拌棒の回転速度は100s<sup>-1</sup>が限度であり、183s<sup>-1</sup>の回転速度を達成するには、モーターと攪拌棒とを機械的カップリングにより直結する必要がある。

2) 亜共晶合金、共晶合金及び過共晶合金の半凝固金属スラリー中において観察される固相の大きさは、水冷銅鋳型による急冷によって小さくなり、さらに、攪拌強さが増加するに従ってより小さくなる。

3) 半凝固金属スラリー中の結晶粒の大きさは、攪拌棒の直径の増加、回転速度の上昇および水冷銅鋳型の長さが増加するに従って減少する。

4) 過共晶合金の初晶Si及び共晶Si、共晶合金の共晶Siは、攪拌強さが増加すると粒径が小さくなるだけでなく、粒の形状が丸みを帯びる。

5) 過共晶合金の初晶Siの平均粒径は、攪拌棒の回転速度が約50s<sup>-1</sup>までは、回転速度の増加とともに約90μmから約40μmまで急激に小さくなるが、これ以上の回転速度では、回転速度は粒径に大きな影響を及ぼさない。回転速度が約50s<sup>-1</sup>以上では、水冷銅鋳型の長さ及び鋳型と攪拌棒とのクリアランスによる影響の方が顕著になる。

## 2 溶融金属へのセラミックスホーンの浸漬による超音波振動付加

### 2.1 緒言

溶融金属に超音波振動を付加すると、脱ガスの促進、介在物の凝集または除去、溶融金属中への他の溶融金属や固体の分散、結晶粒微細化、偏析の防止等の効果が期待され多くの研究がなされてきた<sup>14-23)</sup>。溶融金属に超音波振動を

付加するには、様々な方法が試みられてきたが、ホーンを直接溶融金属・合金に浸漬して振動を伝達する方法によって、もっとも強い超音波振動を溶融金属・合金に付加することができる。しかしながら、通常ホーンは金属材料から作製されており、溶融金属・合金にホーンを浸漬することにより、種々な問題が生じる。すなわち、1)ホーンが溶融金属・合金に溶解すること、2)溶解したホーン材料によって溶融金属・合金が汚染されること、3)溶融金属・合金からの熱によりホーン材料の機械的強さが変化して超音波振動が停止すること、などである。したがって、このホーンには、a)室温から高温までの機械的強さ及びエロージョン抵抗が大きいこと、b)熱衝撃に対して強いこと、及びc)溶融金属と反応しないことなどの特性が要求される<sup>18)</sup>。このため、高融点金属への振動付加を想定し、振動ホーンの消耗や、溶融金属への汚染などが無い方法として、1)溶融金属とホーンとの間に振動伝達媒体を介して超音波振動を付加する方法<sup>19-21)</sup>、2)鋼製ホーン表面をアルミナセラミックスをプラズマ溶射で被覆して、直接溶融金属へ超音波振動を付加する方法を開発し、Al合金へ振動を付加した研究について報告した<sup>19)</sup>。しかしながら、これらの方法では溶融鉄のような高温溶湯への振動付加などの点で問題があるため、ホーン材としてセラミックスの適用を検討することとした。

種々のセラミックスからサイアロンを選定し<sup>22,23)</sup>、溶融金属への超音波振動付加実験を行い、合わせて超音波振動付加の効果を検討した。

## 2.2 セラミックスホーン材の選定

ホーン材料としては、曲げ強度が高く、特に高温まで強度の劣下が少なく、耐熱衝撃に優れたセラミックスを選定する必要が望まれる。このような特性を有するセラミックスとしてはファインセラミックスのSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、AlN、SIALON (Si-Al-O-N化合物)、SiC、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、PSZ (ZrO<sub>2</sub>)等がある。図4に各種セラミックスの高温までの曲げ強度を示す<sup>24)</sup>。これらのファインセラミックスの中より金属溶湯に対する反応性がなく、高温強度、耐熱衝撃性、耐摩耗性が優れるなどの特性を考慮して、SIALON (サイアロン) セラミックス<sup>25-27)</sup>を超音波振動用ホーン材に選定した。サイアロンは

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>中のSi及びN原子の一部をAl及びOで置換した結晶構造を持ち、βサイアロンとαサイアロンがある。αサイアロンは近年開発されたもので一般式はM<sub>x</sub>(Si, Al)<sub>12</sub>(O, N)<sub>16</sub> (0 < x ≤ 2)で示される<sup>27)</sup>。ここで、MはLi, Ca, Mg, Y等である。これは特に高温強度が高く、先の金属原子が侵入固溶しており、高温安定型の構造となっている。本研究においてはこのαサイアロンが30%含有するβサイアロン (以下、単にサイアロンと言う) を用いた。このサイアロンの特性を表1に示す<sup>28)</sup>。

## 2.3 ホーンの形状及び取付方法

鋼製プースターと鋼製ホーンの接続方法はネジ接続であるが、サイアロンホーンは成形工程に焼結過程があるためネジ加工が出来ない。そのため鋼製プースターとの接続はサイアロンホーンをフランジ付きとして、接続ナットで結び付ける構造とした。図5にサイアロンホーンの外観、形状及び取付方法の概要を示す。ホーンの長さは、サイアロン中の音速を測定することにより、次式から計算される波長の半分であり、288mmと決定した。c=f/λ, ここで、c:

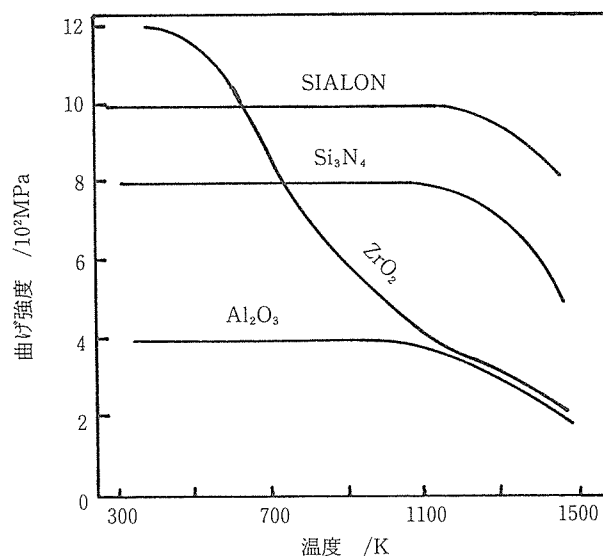


図4 各種セラミックスの曲げ強度

表1 サイアロンの特性

密度 (かさ比重)	3.22Mg/m <sup>3</sup> ,
曲げ強度	1180MPa, (JIS R1601 3点曲げ試験法)
高温曲げ強度	980MPa, (約1173K)
圧縮強度	3920MPa,
熱膨張係数	3.4×10 <sup>-6</sup> /K
熱伝導率	0.037W/(m・K) (レーザーフラッシュ法)
耐熱衝撃性	650 : ΔT(K) (水中急冷法)
破壊じん性値	5~6 : K <sub>1c</sub> , MN/m <sup>3/2</sup> (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 1~3, ZrO <sub>2</sub> : 4~10)
αサイアロン含有率	30%

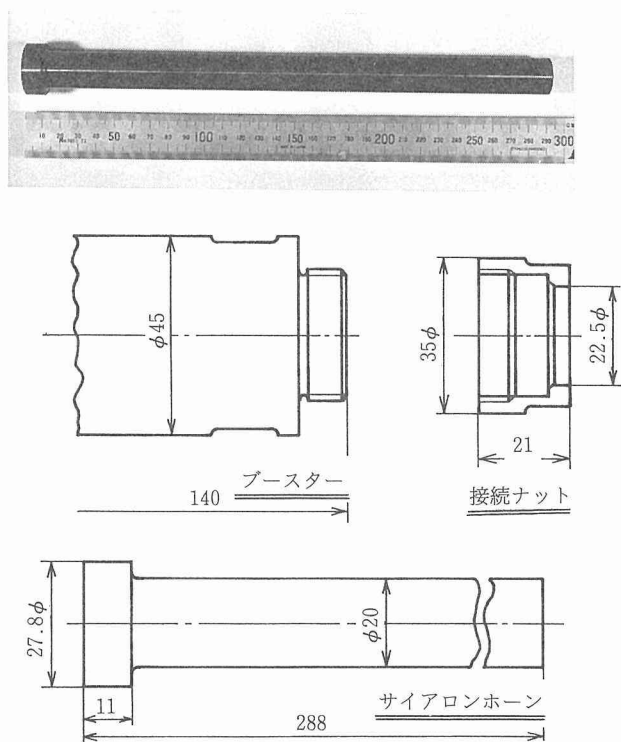


図5 サイアロンホーンの外観、寸法及び取付方法

音速 (m/s),  $f$ : 周波数 (Hz),  $\lambda$ : 波長 (m) である。サイアロンホーンの直径は、サイアロンホーンの長さが288mmと鋼製ホーンの2.1倍も長いことから、接続部の負担を軽減するため、鋼製ホーンの直径が40mmであるのに対して、直径を20mmと小さくし、形状はストレートとした。

#### 2.4 実験方法

超音波振動付加凝固実験装置は図6に示すように前報<sup>20)</sup>で用いたものとはほぼ同一のものを使用した。この装置は超音波発振器(出力1200W, 周波数19kHz), 振動子(電歪型PZT振動子, キュリー点約573K), 振幅測定器(渦電流式非接触型), 2段の水冷ブースタ(ホーンと振動子の間に設置し振動子の温度上昇を防止する), ホーン, るつぼ及び温度計測器から構成されている。高融点金属溶湯に超音波振動を付加する実験においては, 先端の溶湯に浸漬される部分を加熱用電気炉に挿入して所定の温度に予熱した。るつぼは2番粘土黒鉛るつぼであり, 上部を断熱材で蓋して保温性をよくした。振動付加中の金属溶湯の温度は熱電対によりるつぼ底から30mm上の溶湯の中心部で測定して記録した。ホーンの室温での空気中における振動実験(空振動実験), ホーンを加熱した状態での空振動実験(加熱空振動実験)及び溶湯へ超音波振動を付加する実験(溶湯振動実験)を行った。

空振動実験においては, 超音波振動の振幅をブースタならびに超音波発振器の振幅切り替えを変えることにより変化させた。ブースタは, ステップ形ブースタで振幅拡大率約1.5倍及び約2.8倍の2種類である。また, 超音波発振器

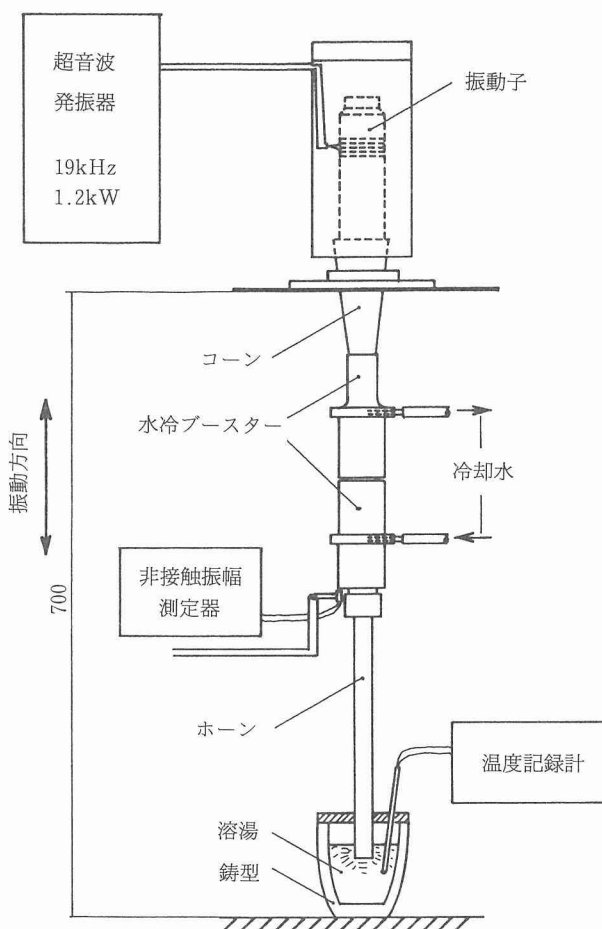


図6 超音波振動実験装置の概略

の振幅切り替えスイッチは, 3段階で100%, 90%, 80%であった。ホーン先端の振幅を測定し, 最適振幅の組合せを選択した。振動継続時間は120sであった。

加熱空振動実験では, 縦形管状炉によってホーン先端部を加熱して行った。この時ホーン先端が, 炉高中心になるように設置した。ホーンの加熱温度はホーン先端部より20mmの位置で測定し, 加熱温度範囲は室温から1273Kまでとした。振幅測定をブースタとホーンの接続部のブースタ端面にセンサーを設置して行い, ホーン先端の振幅をあらかじめ測定して求めた図から決定した。約100Kごとに30s間空振動実験を行い, ホーンの温度, 高周波出力, 振幅, 周波数を計測した。

溶湯振動実験においては, 低融点金属としてZn(99.99%Zn), 中融点金属としてAl(99.97%Al)及びCu(99.99%Cu), 高融点金属として鋳鉄を用いた。溶解量は $1.40 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ とした。溶解温度は低・中融点金属(Zn, Al)では過熱度100K, 超音波振動付加開始温度は, 過熱度50Kとした。ホーンの予熱は行わない。溶湯の固相率が増加して粘性が増し, ホーンの振動が停止した後も凝固終了までホーンを浸漬したままにした。中・高融点金属(Cu, 鋳鉄)の場合

は、溶湯の温度が高くサイアロンの耐熱衝撃性を考慮してホーンを予熱して使用した。ホーンの加熱温度は1273Kとした。溶湯の過熱度を150Kとし、ホーン加熱電気炉下部にるつぼを設置して、この炉を貫通して振動するホーンを溶湯中に浸漬し、溶湯振動実験を行った。振動付加開始温度は、過熱度100Kとし、完全凝固終了温度まで振動を付加し続けた。鋳鉄は電解鉄に電極黒鉛で加炭し、Fe-Si(75%Si)で加珪してあらかじめ溶製した組成が3.3%C, 1.9%Si(Sc=0.9)の亜共晶鋳鉄を使用した。

凝固後の試料は縦方向に2分割し、このときホーンは機械加工の傷がつかないようにして取り出し外観を観察した。試料の切断面を全面研磨してマクロ組織の観察を行った。鋳鉄の鋳塊は、切断試料の上, 中, 下部より顕微鏡試料を採取し、ミクロ組織、特に黒鉛形状を観察した。

## 2.5 実験結果及び考察

### 2.5.1 空振動実験

本実験装置での超音波振動の振幅は、ブースタを交換することにより、鋼製ホーン先端では7.2, 13.3, 30, 60 $\mu\text{m}$ が得られる。サイアロンホーンを取付けた空振動実験の結果を表2に示す。空振動実験において、サイアロンホーン先端の振幅は鋼ホーンの振幅7.2 $\mu\text{m}$ では90%, 13.3 $\mu\text{m}$ では53%上昇しそれぞれ13.7, 20.4 $\mu\text{m}$ であった。このことは、図6に示すサイアロンホーンがフランジ付の形状のためブースタから伝達された振動が、伝達面と自由端面の面積比でホーンの中で増幅されるためである。鋼製ホーンの振幅30, 60 $\mu\text{m}$ の条件では、サイアロンホーンが長く、振幅が大きすぎるために発振器がオーバーロードとなり発振しなかった。この結果から加熱空振動実験では、鋼ホーン振幅の13.3 $\mu\text{m}$ , 振幅切替が100%を最大振幅条件とした。このときのサイアロンホーンの振幅は20.4 $\mu\text{m}$ である。

### 2.5.2 加熱空振動実験

図7に加熱空振動実験のサイアロンホーンの温度と振幅の関係を示す。振幅はホーンの温度が上昇するに従い減少し、室温で20.4 $\mu\text{m}$ のものが1273Kでは17.0 $\mu\text{m}$ となった。

振動周波数は発振器が周波数自動追尾方式のためか900Kぐらいいまでは安定で、その後幾分低下する傾向がみられた。このことから、サイアロンホーンは先端部が1273Kと高温でフランジ接続部が水冷ブースタに接続して低温であり、ホーン内部に大きな温度差があっても超音波振動が可能であることが明らかにされた。

### 2.5.3 溶湯振動実験

#### 1) Zn 溶湯への超音波振動付加実験

写真6にZn溶湯へ超音波振動を付加した試料のマクロ組織を示す。a)は振動無しでホーンを浸漬させたまま凝固した試料である。b)は743Kから696Kまで30s間ホーンを10mm浸漬して振動を付加した後、ホーンはそのまま溶湯中にある状態で凝固した試料である。c)は743Kより633Kまで780s振動を付加した試料である。d)はホーンの浸漬深さを20mmとして実験した試料である。サイアロンホーンは非鉄金属溶湯との反応性、濡れ性が低く<sup>16)</sup>、またホーン表面が平滑のため凝固時の半溶融状態における粘性の増加においても溶湯がホーン表面に付着して発振器が停止することがなかった。そのため完全凝固の619Kまで振動を付加することがで

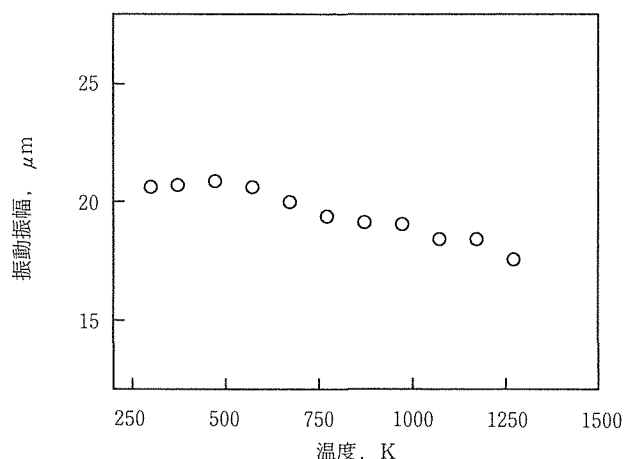


図7 ホーンの温度と超音波振動の振幅

表2 サイアロンホーンによる超音波空振動実験

振幅切替 %	鋼ホーンの振幅 $\mu\text{m}$	高周波出力 W	サイアロンホーン	
			振動振幅 $\mu\text{m}$	振動周波数 kHz
100	7.2	180	13.7	18.6
90		140	12.5	18.5
80		120	11.5	18.1
100	13.3	180	20.4	18.5
90		140	18.6	18.5
80		120	17.6	18.5
100	30	振動せず		
100	60	振動せず		

きた。a~c) においてはホーンの浸漬深さが10mm であるが、浸漬深さ20mm のときの振動付加開始時点と完全凝固後の振幅が $20.4\mu\text{m}$ 、 $20.0\mu\text{m}$  であり、ほとんど変化はなかった。マクロ組織の結果については、a)の振動無しの組織は粗大な柱状晶からなる組織であるが、振動を付加したb), c), d)は、振動無しの(a)に比較して柱状晶が微細になった。しかし、振動付加時間やホーンの浸漬深さにはほとんど影響されなかった。

#### 2) Al 溶湯への超音波振動付加実験

写真7にAl 溶湯への超音波振動付加実験後の試料のマクロ組織を示す。a)は振動無し、b)は凝固終了後まで振動を付加、c)は凝固途中でホーンを引き抜いた試料の組織である。超音波振動付加したb), c)においては、振動付加しないa)の粗大柱状晶の組織に比較して組織は非常に微細な等軸晶になった。c)では中心部に超音波振動付加停止後に成長したと考えられる柱状晶が観察される。このことは、凝固中に超音波振動を付加することにより、凝固は鋳型壁から始まり、振動するサイアロンホーンの周囲が最終凝固部となっていることを示すものである。超音波振動付加中の

ホーン先端の振幅は、ブースター端部での測定値から推定すると、c)の実験においては振動付加開始時点で $19.0\mu\text{m}$  であり、引き抜く直前においては $18.0\mu\text{m}$  であり、溶湯中での減衰は少ないことが分かった。

#### 3) Cu 溶湯への超音波振動付加実験

写真8にCu 溶湯への超音波振動付加実験後の試料のマクロ組織を示す。a)は振動無し、b)は凝固終了まで振動を付加した試料である。超音波振動付加したb)においては、振動付加しないa)の粗大柱状晶の組織に比較して組織は非常に微細な等軸晶になった。Cu 溶湯中での振動付加開始温度の1500K におけるホーン先端の振幅は約 $15\mu\text{m}$  であり、凝固終了後の1332K (振動時間280s) では $12.5\mu\text{m}$  であった。このようにホーンを1273K まで予熱をして1500K の溶湯へ浸漬し、超音波振動付加した場合、高温での振動付加のためホーンの振幅は室温に対して約73%~61%に減少するが、結晶粒微細化に対しては非常に効果があった。

#### 4) 鋳鉄溶湯への超音波振動付加実験

写真9に鋳鉄溶湯への超音波振動付加実験後の試料の黒鉛組織の一例を示す。試料の採取位置は中央部である。振

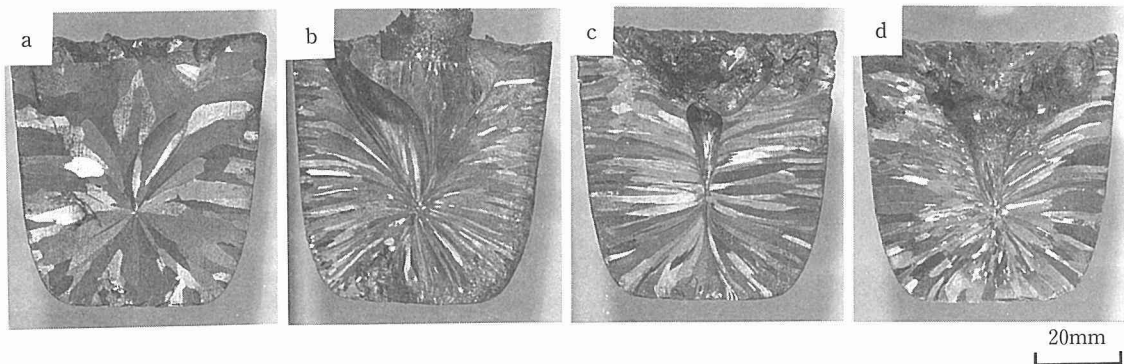


写真6 Zn 溶湯への超音波振動付加。a：無振動，b：凝固途中まで加振 c：凝固終了まで加振，d：20mm 浸漬して凝固終了まで加振

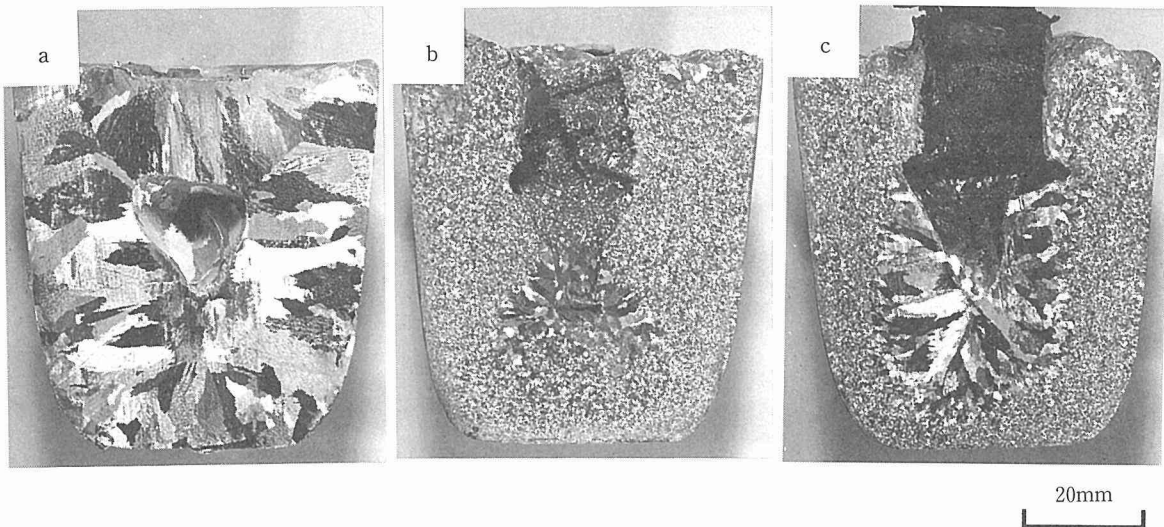


写真7 Al 溶湯への超音波振動付加。a：無振動，b：凝固終了まで加振，c：凝固途中まで加振

動無しの試料では、試料全面において ASTM の分類の E 型黒鉛に属し、形状、大きさはほとんど変わらなかった。振動を付加した試料では、D 型、E 型黒鉛であるが、黒鉛片は振動無しに比較して細かくなっていた。本実験では振動付加開始温度は1623K で、その時のホーン先端の振幅は約15  $\mu\text{m}$  であり、振動は1300K まで振動時間で270s 付加し振幅は11 $\mu\text{m}$  になった。振幅は室温での空振動に比較し78~54% まで減少した。約1370K (振動時間180s) までは振幅の減少は10%以下で、高周波出力も220W~240W であった。振動停止時近くには振幅が急激に減少し、高周波出力も600W まで上昇した。サイアロンホーンの高温での振幅は、ホーン材の弾性率の変化にともない減少するが、金属溶湯中では振動付加温度での振幅がそれほど変わらず、溶湯が凝固するのにもない固相率が増して粘性が増加することにより振幅が減少するものと思われる。

#### 2. 5. 4 溶湯への振動付加後のサイアロンホーンの状態

溶湯への振動処理後のホーンは試料の凝固後に機械加工で取り出した。また、Al の実験では途中でホーンを引き抜いたホーンの周囲に Al の薄い膜が付着した。ホーンに付着した溶湯は電気炉で再加熱後断熱繊維で除去した。Cu の実験の場合は硝酸溶液で洗浄して付着した金属を除去した。

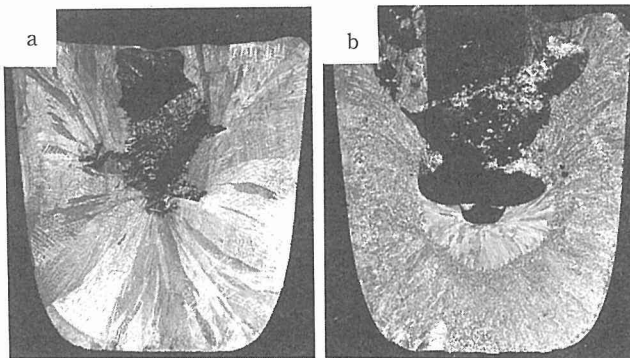


写真8 Cu 溶湯への超音波振動付加。a : 無振動, b : 凝固終了まで加振

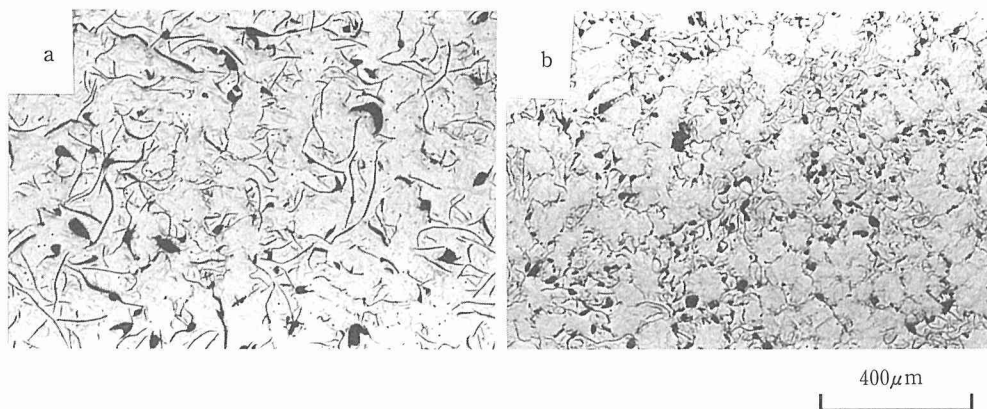


写真9 鑄鉄溶湯への超音波振動の付加。a : 無振動, b : 凝固途中まで加振

Al の実験の場合のホーンへの Al 溶湯の付着はサイアロンが非鉄金属に対して反応性が少ない<sup>29)</sup>ことからこれは反応性のものではなく機械的接合と思われる。鑄鉄への振動付加の場合は、ホーンへの溶湯の付着は他の金属での実験の時とあまり変わらず、その量は僅かである。ホーン表面は高温での超音波振動付加にもかかわらず、亀裂、剝離等はみられなかった。サイアロンホーンは、ホーン先端と水冷ブラスターとの1373K の温度差にも耐える。超音波振動用セラミックスとして高温強度、耐熱衝撃性や溶融金属との反応性を考えた場合、窒化ケイ素もホーン材として優れたものであるが、鉄系の溶湯への侵食性は、窒化ケイ素の場合非常に悪い<sup>30)</sup>。また Al 溶湯に対しては振動するホーンを予熱もなく1033K 以上の溶湯に挿入できる耐熱衝撃性など、サイアロンは超音波振動を付加するため高温の金属溶湯へ直接適応できる優れたホーンである。

#### 2. 6 結 論

ホーンを浸漬することにより金属溶湯に超音波振動を付加する研究において、ホーンとしてサイアロンを用いる実験を行い、次のことを明らかにした。

- 1) サイアロンホーンは、空気中での超音波振動実験において、ホーン先端が周波数18.5kHz, 振幅20.4 $\mu\text{m}$  で振動する。
- 2) サイアロンホーンは、1273K での空気中の超音波振動においては、室温の空気中の振幅より振幅がわずかに低下する。
- 3) 溶融金属にサイアロンホーンを浸漬して超音波振動を付加することにより、Zn, Al, Cu, 鑄鉄の鑄塊の凝固組織を強力に微細化できる。
- 4) サイアロンホーンは、高温溶湯への超音波振動付加において、ホーンが破損及び溶損することなく十分使用できる。

#### 参 考 文 献

- 1) M. C. Flemings : Met. Trans., 5 (1974), 2121.
- 2) 市川 洸, 木下好司, 島村昭治 : 日本金属学会誌, 48

- (1984), 626.
- 3) 市川 洸, 石塚 哲: 日本金属学会誌, 51 (1987), 1084.
  - 4) 市川 洸, 石塚 哲: 日本金属学会誌, 52 (1988), 109.
  - 5) 市川 洸, 岡崎義光, 木下好司, 石塚 哲: 日本金属学会誌, 55 (1991), 813.
  - 6) 木内 学, 杉山澄雄: 材料とプロセス, 4 (1991) 691.
  - 7) 吉田千里: 機能材料, 12 (1992), 7, 24.
  - 8) 木内 学: 日本金属学会会報, 21 (1982), 687.
  - 9) 三輪謙治, 市川理衛: 日本金属学会誌, 45 (1981), 853.
  - 10) 新出 司, 廣中一聡, 内村光雄, 高橋広芳, 難波明彦: 日本金属学会講演概要, (1993, 9), 249.
  - 11) 廣中一聡, 新出 司, 北村邦雄, 内村光雄, 高橋広芳, 難波明彦: 日本金属学会講演概要, (1993, 9), 249.
  - 12) 北村邦雄, 安堂優一, 廣中一聡, 八幡誠朗, 吉田千里: 日本金属学会講演概要, (1993, 9), 249.
  - 13) 安堂優一, 八幡誠朗, 北村邦雄, 森田有亮, 小沢一広, 吉田千里: 日本金属学会講演概要, (1993, 9), 249.
  - 14) M. Abdel-Reihin, W. Reif: METALL. 37 (1983) 873.
  - 15) A. H. Feedman, J. F. Wallace: Trans. A. F. S. 65 (1957) 578.
  - 16) R. G. Garlick, J. F. Wallace: Trans. A. F. S. 67 (1959) 366.
  - 17) O. V. Abramov: Ultrasonics, 25 (1987) 73.
  - 18) 堀 芳郎: 金属, 28 (1958) 452.
  - 19) 大沢嘉昭, 佐藤 彰, 生井 亨, 荒金吾郎: 鋳物, 65 (1993) 288.
  - 20) 佐藤 彰, 生井 亨, 大沢嘉昭, 荒金吾郎: 金材技研研究報告集, 14 (1993) 259.
  - 21) 大沢嘉昭, 生井 亨, 佐藤 彰, 荒金吾郎: 特願平01-067486.
  - 22) 大沢嘉昭, 荒金吾郎, 高森 晋, 佐藤 彰: 鋳物, 投稿中.
  - 23) 佐藤 彰, 大沢嘉昭, 葉石秀機, 長森啓二, 瀬長光作: 特願平01-005887.
  - 24) ファインセラミックス事業部: Shinagawa Fine Ceramics, 品川白煉瓦 K. K., May (1986).
  - 25) 上垣外修己: 日本金属学会会報, 24 (1985), 480.
  - 26) 宗呂重行: 金属, 7 (1983), 6.
  - 27) 三友 譲: 日本金属学会会報, 24 (1985), 790.
  - 28) 三友 譲, 石沢健喜, 鮎沢信夫, 白仁田昭, 高井政道, 内田範政: 品川技報, (1985) 29, 1.
  - 29) 菅野 武: 日経ニューマテリアル, 日本経済新聞社, (1987) 12/7, 24.
  - 30) K. H. Jack: J. Mater. Sci., 11 (1976), 1135.

## 研究発表

(口 頭)

- 1) 無鋳型引き上げ連鋳法による共晶凝固組織棒材の製造, 佐藤 彰, 大沢嘉昭, 荒金吾郎, 日本金属学会, 1991. 10.
  - 2) Production of Al and Its Alloy Profile Rods by a Moldless Upward Continuous Casting Process, A. Sato, Y. Ohsawa, G. Aragane, 鋳造及び凝固プロセスのモデリングに関する国際会議, 1991. 10.
  - 3) セラミックホーンを用いた溶融金属への超音波振動付加の適用, 大沢嘉昭, 生井 亨, 佐藤 彰, 荒金吾郎, 葉石秀機, 長森啓二 (品川白煉瓦), 日本鋳物協会, 1992. 5.
  - 4) 急冷攪拌凝固法による微細凝固組織材の作成, 佐藤 彰, 大沢嘉昭, 荒金吾郎, 日本金属学会, 1992. 10.
- (誌 上)
- 1) 無鋳型引き上げ連鋳法, 学振製鋼19委員会凝固現象協議会, 72研究会, 1991. 5.
  - 2) Production of Al and Its Alloy Profile Rods by a Moldless Upward Continuous Casting Process, A. Sato, Y. Ohsawa, G. Aragane, MATER. TRANS. JIM, 33 (1992) 1, 66.
  - 3) 超音波振動の溶融金属への付加方法及びその凝固組織におよぼす影響, 大沢嘉昭, 佐藤 彰, 生井 亨, 荒金吾郎, 鋳物, 65 (1993), 288.
  - 4) 無鋳型引き上げ連鋳法による異形断面形状アルミニウム合金棒材の製造, 佐藤 彰, 大沢嘉昭, 荒金吾郎, 日本金属学会誌, 57 (1993), 93.

## 特 許

- 1) 金属鋳塊の製造方法とその製造装置, 佐藤 彰, 大沢嘉昭, 荒金吾郎, 特開平 6-134551, 1994. 5. 17.

# 常圧下における化学反応を利用した合金創製に関する基礎的研究

基盤研究

組織制御研究部

大森 梧郎\*, 中野 理\*, 佐久間 信夫

平成3年度～平成5年度

## 要 約

一般に、合金を構成する溶媒、溶質元素相互の比重差及び融点差が大きく、更にそれら元素が化学的活性である場合、通常の溶解法では、合金化は困難である。こういった元素で構成される合金の製法については、従来、種々検討はされて来ている<sup>1-2)</sup>。本研究では、化学反応を利用した合金化を試みる事にした。取り上げた合金は、実用構造材料のなかでは最も軽量であり、将来の発展が期待される Mg 合金とした。溶質元素としては、Mg の結晶粒の微細化作用があり、更に Mg の耐食性に、悪影響を及ぼすとされる不純物元素である Fe, Ni と反応して除去すると言われながらその添加法がなお明らかにされていない Zr とした。

従来、Mg に対する Zr の添加は、熔融 Mg 中への金属 Zr の直接投入、Zr ハロゲン化物、Zr 酸化物及び Zr 錯塩の Mg 還元による合金化そして母合金の使用等が試みられているが<sup>1-6)</sup>、何れも満足されるものではなく、実用の役には達していない。

本研究では、Zr のハロゲン化物として  $ZrCl_4$  及び  $ZrF_4$  を用い、Mg で還元しながらの合金化を試み、Zr の Mg 中への添加法に関する基礎的データを得るとともに得られた材料の機能性を求める事にした。合金化は、Mg をフラックスレス法にて溶解した後、所定量の Zr 濃度となる様に秤取したハロゲン化物をホスフォライザーを用いて Mg 溶湯中へ挿入して行った。

本研究において、Mg の結晶粒微細化には Zr 濃度として $\sim 2$ mass% になるように  $ZrCl_4$  を添加する必要があることがわかった。

$ZrCl_4$  は  $330^\circ C$  で昇華する。一方、潮解性が強いところから、乾燥アルゴンガス雰囲気下で取り扱う必要がある。また、 $ZrCl_4$  は粉末状であるが、その状態で使用するよりも塊状にすることにより、取り扱いも容易となり、反応効率も改善される。添加剤である  $ZrCl_4$  を強制的に溶湯深く挿入し、反応させることにより、効率良く合金化が図れると考えられる。Mg の機械的性質に及ぼす Zr の影響として、Zr の固溶硬化はあるとしても、結晶粒の微細化による材質の改善は著しい。

## 1 緒 言

Mg 及び Zr はいづれも化学的活性であり、比重差 (Mg : 1.74, Zr : 6.50) 融点差 (Mg :  $650^\circ C$ , Zr :  $1855^\circ C$ ) も大きく、その合金化は困難とされており、製法はなお確立されていない。ところで、Mg は実用構造材料のなかでは、最も軽量であり、なかでも Zr を含むことにより、Mg の結晶粒が微細化されること、Mg の耐食性を損なうとされる Fe, Ni 等と高融点化合物を生成し、これら不純物元素を除去するなど、優れた特性が引き出せるとされていることから、今後の発展が期待されるものとなっている<sup>7-10)</sup>。従来、試みられている製法として、(1) スポンジ Zr または粉末状の Zr の溶湯中への直接添加、この場合、 $900^\circ C$  以上の高温にしなければならない事、Zr が化学的活性である事から、 $O_2$ ,  $H_2$ ,

$N_2$  によって汚染され、それら元素が侵入型元素として、Mg 中に入り品位を下げる。(2) Zr ハロゲン化物を Mg で還元しながら合金化する方法については、 $ZrCl_4$  は潮解性が強く、加水分解するところから、その取り扱いには注意を要する事、反応生成物である  $MgCl_2$  の比重が、Mg のそれより若干高い程度である事から、分離が困難である。 $ZrF_4$  の Mg 還元においては、 $ZrF_4$  及び反応生成物である  $MgF_2$  の融点が高い事から、 $900^\circ C$  以上の高温で処理する必要があり、また、反応生成物の分離が困難で、鑄込みのさい巻き込でしまう。(3) Zr の錯塩の Mg 還元は、反応生成物の比重を大きくして、Mg との分離を図ったものであるが、必ずしも相応しいものとはなっていない。(4) 母合金の製法に問題があり、また、Mg を含まない母合金を用いた場合に使用量等に限度を生ずる。(5)  $ZrO_2$  の Mg 還元は、 $1300^\circ C$  以上で行う必要があり、 $O_2$  酸化物等の混入による汚染は免れない。以上のような試みがなされているが<sup>1-6)</sup>、必ずしも確立された製法とはなっていない。

\*退官

本研究では、製法の確立を目指し、その可能性の高いZrハロゲン化物のMg溶湯中への添加による方法を取りあげ、基礎的データを得るとともに、得られた合金の機能性を求めることにした。

## 2 実験方法

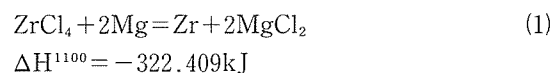
原料として、純度99.9mass%以上のMgと試薬特級のZrCl<sub>4</sub>、ZrF<sub>4</sub>を用い、濃度として、10mass%以下の所定量のZrを含むMg合金が得られるよう準備した。Mgの溶解は、縦型の管状の電気抵抗炉（電気容量5kW）により、軟鋼製あるいはSUS329J1TP(Cr:25mass%以上, Ni:5mass%以下)製の坩堝（外径100mm, 高さ200mm）を用い、フラックスレス法（酸化防止の為、SF<sub>6</sub>ガスを用いる）によって行った。Zrの添加は、ZrCl<sub>4</sub>あるいはZrF<sub>4</sub>をフッソライザー（軟鋼）を用いて溶湯中に挿入し、それらハロゲン化物をMgで還元しながら行おうとするものである。造塊には軟鋼製で、φ30, 長さ220mm, 押し湯付きの円柱状の鋳塊が得られる鋳型を用いておこなった。得られた鋳塊については、添加元素であるZr及び主要不純物の化学分析、組織観察（光学顕微鏡, SEM, TEM）、状態分析（EPMA等）そして機能性については、機械的性質として、引張試験を行い、検討した。試験片は引張り方向と鋳塊の長手方向が一致するように、1mm厚さの板が得られるようマルチワイヤーソウを用いて切り出し、平行部15mm, 幅4mmに仕上げ、インストロン型の試験機により、室温にて、歪み速度3.7×10<sup>-4</sup>sec<sup>-1</sup>で試験し、種々検討した。

## 3 実験結果及び考察

### 3.1 Zrハロゲン化物の添加

まず、ZrCl<sub>4</sub>のMgによる還元反応に伴うMg溶湯中へのZrの添加を試みた。ここで、ZrCl<sub>4</sub>は潮解性が強いところから、不活性雰囲気中での取り扱いが必要であり、本実験では、グローブボックスを用いて、アルゴンガス雰囲気下で処理した。

反応は次式に依っており、熱力学的にも容易であり、発熱反応である<sup>11)</sup>。



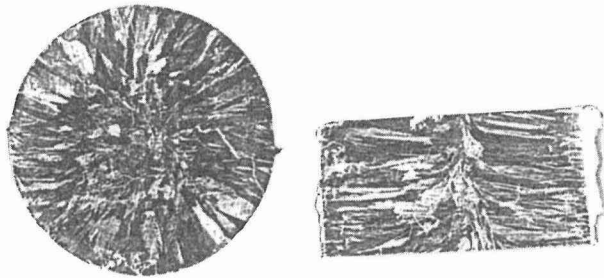
更に、ZrCl<sub>4</sub>は330°Cで昇華することから、実際の処理においては、気相、液相反応によっていると考えられる。溶融Mg中へのZrCl<sub>4</sub>の挿入には、フッソライザーを用い、反応の効率を高めるようにした。この反応は比較的急速に進み、突沸等に対する注意が必要である。

表に、得られた鋳塊の分析結果を示す。ここに示したZrの値は酸溶性のそれであり、これがMgの材質に影響を与えるとされている。他方、不溶性のZrは平均して酸溶性の~80%に対し、~20%がそれであった。本方法においては、Zrの歩留は、50~70%の場合もあるが、通常は更に低い。添加に伴う組織変化の一例を図1に示したが、低濃度においては、粗い柱状晶を呈している。そして添加量が増し、2%以上で結晶は等軸晶の微細組織を示すようになる。酸溶性のZr濃度としては、微細化に効果があるのは、~0.4%以上である。Zrの添加量、2, 3, 4及び6mass%で、酸溶性Zr濃度はそれぞれ0.3, 0.7, 0.8および0.8mass%と添加量がある濃度以上になるとそれ以上増しても酸溶性Zr濃度の上昇の程度は小さくなるようである。

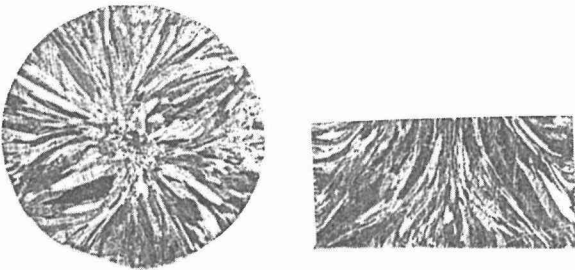
Mgを溶解するには通常軟鋼製の坩堝を用いるが、分析結

表 分析値 (mass%)

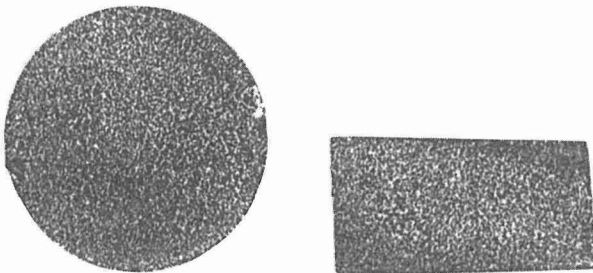
合金名	Zr		Fe	Al	Cu	Ni	Cr	Zr歩留まり (%)	坩堝材	原料
	添加量	酸溶性								
pure Mg			0.01		0.01	0.01			軟鋼	
			0.007	0.004	0.002	0.002				
Mg-0.6Zr	0.6	0.01	0.04		0.01	0.01		1.67	軟鋼	ZrCl <sub>4</sub>
Mg-1.0Zr	1.0	0.320	0.017	0.004	0.002	0.002		23.0	軟鋼	ZrCl <sub>4</sub>
	1.0	0.065	0.003	0.003	0.001	0.001	0.001	6.5	SUS	ZrCl <sub>4</sub> :ZrF <sub>4</sub> 1:1
Mg-1.5Zr	1.5	0.700	0.027	0.007	0.002	0.002		59.3	軟鋼	ZrCl <sub>4</sub>
Mg-2.0Zr	2.0	0.870	0.012	0.008	0.002	0.002		53.5	軟鋼	ZrCl <sub>4</sub>
	2.0	0.037	0.003	0.003	0.002	0.002		1.85	SUS	ZrCl <sub>4</sub>
	2.0	0.310	0.007	0.002	0.001	0.001	0.001	15.5	SUS	ZrCl <sub>4</sub> :ZrF <sub>4</sub> , 1:1
Mg-3.0Zr	3.0	0.820	0.014	0.004	0.002	0.002		40.3	軟鋼	ZrCl <sub>4</sub>
	3.0	0.100	0.002	0.001	0.001	0.002	0.001	3.3	SUS	ZrF <sub>4</sub>
	3.0	0.340	0.005	0.002	0.001	0.001	0.001	11.3	SUS	ZrCl <sub>4</sub> :ZrF <sub>4</sub> , 1:1
Mg-5.0Zr	5.0	1.080	0.180		0.010			21.6	軟鋼	ZrCl <sub>4</sub>
Mg-100Zr	100	0.520						5.2	軟鋼	ZrCl <sub>4</sub>



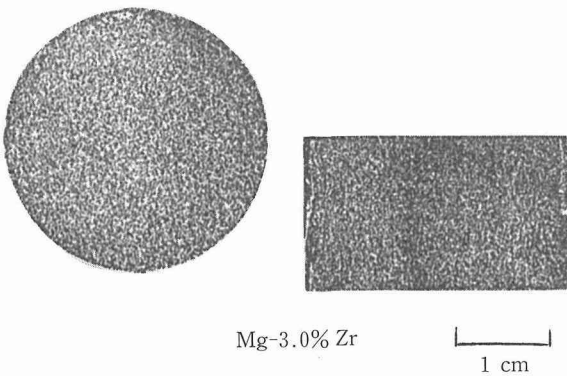
純 Mg



Mg-1.0% Zr



Mg-2.0% Zr



Mg-3.0% Zr

図1 鋳塊のマクロ組織

果に示される通り、それを用いた場合、耐食性を害する Fe の量が増している。この点、本実験に於いて試みた SUS329 JITP の、高 Cr, 低 Ni 鋼の使用により、Fe の含有量は著しくおさえられることがわかった。図2に、光学顕微鏡による組織観察の一例を示したが、添加物が  $ZrCl_4$  の場合、反応生成物であると思われる介在物が多々認められ、それを除く手段として、 $ZrF_4$  及びそれと  $ZrCl_4$  を種々の割合で混合したものを使用を試みた。この手法においては  $900^\circ C$  以上で処理する必要があり、本法で試みた結果を表1に示しておいたが、実験中多少温度が低下した傾向があり、 $ZrCl_4$  使用の場合よりも歩留りが低くなったが、介在物の混入は少なくなった。歩留りについては高温で反応させる事により改善出来るものと考えられる。

### 3. 2 機械的性質

図3に、得られた鋳塊の結晶粒度とビッカース硬さとの関係を示した。結晶粒度は光学顕微鏡組織観察により、クロスカット法によって求め、硬さは、荷重1kgで30sec 負荷してもとめた。室温で測定した結果は、バラ付きは認めら

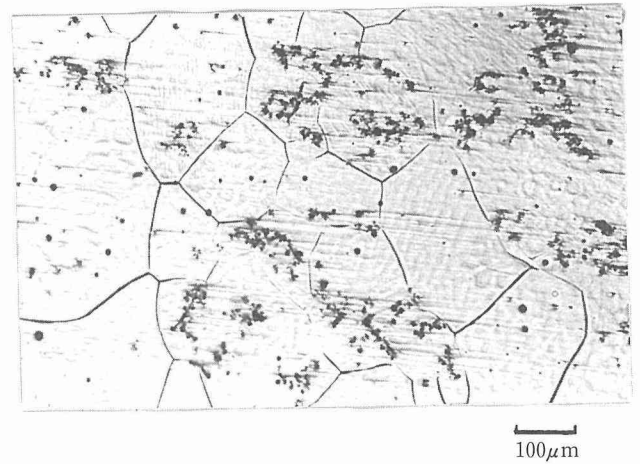


図2  $ZrCl_4$  を Mg で還元しながら合金化させた場合のマイクロ組織。黒点状のものは介在物である。

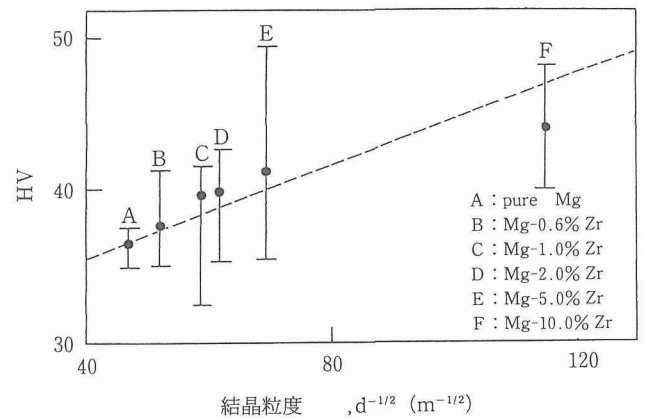


図3 ビッカース硬さと結晶粒度、 $d^{-1/2}$  の関係

れるものの、結晶粒度の平方根の逆数と直線関係を示し、いわゆる Petch の法則が成り立っていると見なして良いであろう。つまり、固溶硬化は考えられるところであるが、更に、結晶粒度が機械的性質に強く関与している事を示唆したものと受け止められる。図4には、引張試験における真応力、 $\sigma$  真歪み、 $\epsilon$  を  $\sigma = K\epsilon^n$  則で整理した結果を示した。これより、結晶粒の粗い純 Mg そして Zr 添加によって微細化した Mg-Zr 合金の何れも折線となる。ここで、何れの試料も変形初期と後期で変形機構が異なる事を示唆しているものと考えられる。即ち Mg の塑性変形の特徴から、変形の初期には底面迂りが優先し、内部応力が高まったところで、後期には底面迂りが活動するものではないかと思われる。図4における勾配、つまり加工硬化指数、 $n$  の大小は加工性と深い関係があり、 $n$  値が大きい程延性が優れる事になる。

#### 4 結 言

Zr ハロゲン化合物を Mg で還元しながら合金化を試み、以下に示す結果を得た。

- (1) Mg の結晶粒微細化には Zr の添加量として、 $\sim 2\text{mass}\%$  以上の  $\text{ZrCl}_4$  を加える必要があり、酸溶性の Zr としては  $\sim 0.4\%$  以上含有させなければならないことになる。
- (2)  $\text{ZrCl}_4$  は  $330^\circ\text{C}$  で昇華し、また潮解性が強いところから、乾燥アルゴンガス雰囲気下で取り扱うこと、 $\text{ZrCl}_4$  は粉末状

であるが、その状態で使用するよりも塊状にすることにより、取り扱いも容易となり、反応効率もあがるようである。添加剤である  $\text{ZrCl}_4$  を、強制的に溶湯深く挿入し、反応させる事により、効率的な合金化が図れる。

(3) Mg の機械的性質に及ぼす Zr の影響として、Zr の固溶硬化はあるとしても、結晶粒微細化による材質の改善は著しい。

(4) 鋳塊中に存在する介在物を、 $\text{ZrCl}_4$ 、 $\text{ZrF}_4$  の複合挿入、坩堝材の Ni 量の少ないステンレス鋼を選ぶ事によって減少させることができた。

#### 参 考 文 献

- 1) Saunders, W. F. and Strieter, F. P. : A. F. S., Meeting Rep., May, 1 (1952).
- 2) Emley, E. F., "Principles of Magnesium Technology", Pergamon Press Ltd., (1966), 126.
- 3) Helmut von Zeppelin : I. G. Mg Reports, Microfilm BB209/4626-4636, 24, Aug., (1938).
- 4) 諸住正太郎, 佃 誠 : 名工試技報, 3 (1954), 263.
- 5) 諸住正太郎, 佃 誠 : 名工試技報, 4 (1955), 111.
- 6) 諸住正太郎 : 名工試技報, 4 (1955), 397.
- 7) Sauerwald, F. : Z. Metallkunde, 45 (1954), 257.
- 8) Warrington, H. G. : Progress in Metal Physics, 1 (1949), 121.
- 9) 諸住正太郎, 佃 誠 : 名工試技報, 4 (1955), 434.

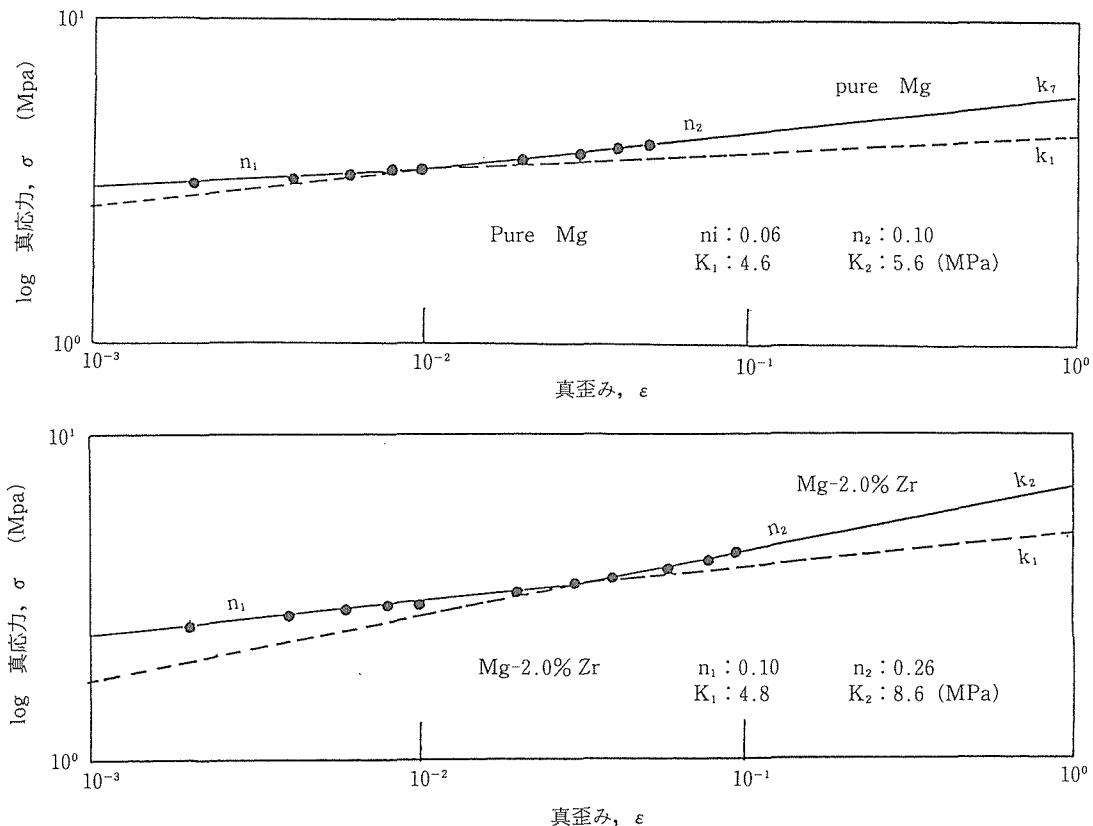


図4 真応力の真歪みとの両対数の関係

- 10) Mellow, G. A., J. Inst. Metals, 77 (1950), 163. 中野 理, 佐久間信夫, 海藤浩二 (研究実習生, 千葉工大), 軽金属学会春期大会, 1993, 5.
- 11) 日本金属学会編: “金属データブック”, 丸善, (1984).

研 究 発 表

- 1) Mg-Zr 合金の製法とその合金の機械的諸特性, 大森悟郎,

## FMPT 試料の計測・解析及び評価

基盤研究

組織制御研究部

佐藤 彰

機能特性研究部

中谷 功, 小澤 清<sup>\*1</sup>, 高橋 聡<sup>\*2</sup>

材料設計研究部

星本健一, 山縣敏博

反応制御研究部

福澤 章, 古山貞夫, 岩崎 智

計測解析研究部

磯田幸宏, 木村 隆

第1研究グループ

藤井宏樹, 北口 仁, 熊倉浩明, 戸叶一正

第3研究グループ

西田勲夫<sup>\*3</sup>

第4研究グループ

村松祐治<sup>\*1</sup>, 檀 武弘<sup>\*4</sup>, 原田幸明<sup>\*5</sup>

強磁場ステーション

和田 仁, 松本文明

平成4年度～平成5年度

### 要 約

FMPT (First Material Processing Test of Japan : 第1次材料実験) は, 約4年の延長の後, 1992年9月に Space-lab-J で実施された。実験終了後の試料について, 計測・解析及び評価を行い, 結果の報告書を作成し, 講演を行うことを目的とした。

#### 1 浮遊帯域溶融法による化合物半導体結晶の作製

微小重力環境で浮遊帯域溶融法により化合物半導体 InSb の大型高品質の単結晶を作製した。実験に先立ち, 解析的に無重力状態での浮遊帯の安定性と形状について求め, 浮遊帯域溶融法により得られる単結晶のサイズには制限がないことが明らかになった。一方宇宙実験では赤外線イメージ炉を用いて実験を行い, 直径20 mm, 長さ100mm の InSb 結晶を作製した。得られた結晶について化学腐食法並びに X 線トポグラフィーにより, 結晶学的完全度を調べ, また電気抵抗とホール係数を測定し, 地上で育成した本実験に用いた種結晶のそれらと比較し, 評価を行った。この研究の結果, 微小重力環境では, 浮遊帯域溶融法により, 化合物半導体結晶の育成が可能であると同時に, 大型結晶の育成が可能であること, さらに結晶の品質が大幅に改善されることが明らかになった。

#### 2 新超電導合金の溶製

微小重力環境を利用して, 合金が偏晶, 共晶反応によって組織を形成するときの重力の影響を調べた。Al-Pb-Bi 系偏晶合金においては, 微小重力下で作製した試料では, (Pb, Bi) 粒子が均一に分布しているのに対して, 地上での試料ではその沈降が観察された。また, Ag-Yb-Ba-Cu, Ag-Cu 系共晶合金では, その層状組織を比較したところ, 地上試料では層間隔が小さく, 試料全体にわたって均質な組織を有していたが, 微小重力下での試料の組織は荒く, 不均一であった。

<sup>\*1</sup>現在：反応制御研究部, <sup>\*2</sup>現在：表面界面制御研究部, <sup>\*3</sup>現在：機能特性研究部, <sup>\*4</sup>現在：第5研究グループ, <sup>\*5</sup>現在：第4研究チーム

### 3 複合脱酸した鋼塊の中の脱酸生成物の生成機構

本実験は微小重力下で溶鉄を複合脱酸し、脱酸生成物の生成機構を解析することを目的とした。酸素レベルを変えた純鉄と、Al, Si, Mn をベースにした脱酸剤をサンドウィッチ状にした12組の試料を昇温し、1555°C 到達3min 後に降温した。宇宙、地上実験試料の SEM, EPMA, EDX による解析結果からは、両者の介在物の形状に差は認められず、溶接ビード部に見られる球状介在物が主体であった。

### 4 粒子分散合金の作製

Ni-20mass%TiC 基本組成とする3種の粒子分散合金を宇宙空間と地上で溶融・凝固し、分散合金の性質に及ぼす重力の影響を調べた。実験結果は、宇宙実験試料が均質であり、高い硬度を有するなど、微小重力下の溶融・凝固が分散合金の性能向上に有利であることを示していた。また、重力の効果として融液内の擾乱、TiC 粒子のオストワルド成長及び合体の促進を挙げ、これらと合金の性質との関連について検討した。

### 5 二種の溶融金属の相互拡散および凝固生成する合金、化合物の組織と構造

微小重力環境下で、溶融 Au-Ag 二元系の相互拡散実験を行った。フライト試料における拡散は地上でのそれより速く、その濃度曲線は理論曲線から著しく偏倚し、滑らかでない部分も観察された。これらの結果は微小重力環境下で重力による対流に代わって支配的となるマランゴニ対流によるものである。マランゴニ対流は拡散対試料初期界面の非常に大きな濃度勾配と準自由表面の存在とによって惹き起こされた。

## 1 浮遊帯域溶融法による化合物半導体結晶の作製

### 1.1 緒言

棒状の種結晶と棒状の多結晶原料をつないだ個所を加熱して帯状に融解させ、加熱個所を除々に多結晶原料側に移動させながらゆっくりと単結晶を作る方法を浮遊帯域溶融法といい、古く Keck<sup>(1)</sup>により高純度の Si 結晶の育成のために考えられた方法である。浮遊帯域溶融法は融液を浮かせたまま保持し、容器を使わないので、高純度の半導体結晶を作るのに有効な方法であり、現在でもこの方法で無転位 Si 結晶が工業的規模で生産されている。重力下での浮遊帯域溶融法では融液にかかる静水圧を表面張力で支えるわけであるから、融液のサイズに限界があり、比重が大きく、表面張力が小さい物質においては、大直径の結晶を作ることができない<sup>(2)~(3)</sup>。一方微小重力下では浮遊帯に静水圧がかからないので、物質の表面張力や密度の大きさに係わらず、どんなに大きい直径の浮遊帯でも安定に保持されることが理論的に示されている<sup>(4)~(5)</sup>。

過去に微小重力環境を用いた浮遊帯域溶融法実験が2回行われているが、何れも元素半導体である。一つは Spacelab-1 ミッションで行われた不純物 P を添加した直径10mm の Si 結晶の育成実験で<sup>(6)~(7)</sup>、また他の一方は Texas-X ロケットを用いてなされた不純物 Ga を添加した直径5mm の Ge 単結晶の育成実験である<sup>(8)</sup>。何れも赤外線イメージ炉を用いて行われた。微小重力下で重力誘起熱対流がないことが融液成長に好結果をもたらすものと考えられ、融液の流れに着目して実験がなされた。しかしながら実験結果では融液の流れとそれに結合した温度の揺らぎに起因するストリーションと呼ばれる不純物分布の縞模様が地上での育成結晶と同じように観察された。これらの実験を通して、それまで重力誘起熱対流にかくれてあまり意識されなかった表面張力誘起流が、温度勾配のある大きな自由表面が存在する浮遊帯域法においては、支配的な影響をもつことが認識さ

れ、浮遊帯域溶融法において表面張力誘起流自身を研究する一方、表面張力誘起流を抑える新しい方法が待たれていた。

### 1.2 実験方法

FMPT において浮遊帯域溶融法を用いて化合物半導体結晶の育成を行った。対象物質は化合物半導体の中では最も比重が大きく、また最も表面張力が小さいインジウムアンチモン (InSb) であり、微小重力下で大型結晶が育成できることを検証するために適した物質である。FMPT で用いた赤外線イメージ炉の主要部分を図1.1に示す。赤外線イメージ炉本体は重量が約123kg であり、ラックに固定され、電力、真空、並びに冷却水が供給されている。加熱部分は相互に1個の焦点を共有した2個の短径80mm、長径87mm、軸比1.09の回転楕円面鏡と、それぞれの焦点に固定された出力500W のハロゲンランプから構成されている。回転楕円面鏡はアルミニウム合金製でその表面には金メッキが施されており、ハロゲンランプからの輻射赤外線が共有された焦点に集中する配置になっており、その集中点において試料が加熱される。回転楕円面鏡内部は外界と気密が保たれており、内部を高真空または高純度アルゴンガス雰囲気とすることができる。高真空排気系はターボ分子ポンプと宇宙空間に接続したベントラインフィードスルーである。ハロゲンランプのフィラメントのはタングステン線が3重らせんに巻かれた直径6mm、長さ6mm の円筒形である。下部シャフトに直径20mm の InSb 種結晶棒を、また上部シャフトに同一直径の InSb 原料多結晶棒をそれぞれ固定し、両結晶を同一方向に6回/min の速さで回転させながら加熱を行った。加熱に先立ち、系内を高真空に排気した後、高純度 Ar ガスを導入し、1.8l/min の流量で結晶成長プロセスが終了するまで流し続けた。浮遊帯形成に必要な電力は約200W であり、浮遊帯の大きさは直径が20mm、長さは約45mm であり、その形状は変形することなく極めて安定であった。結晶成長は、回転楕円面鏡を上向きに移動させながら、170

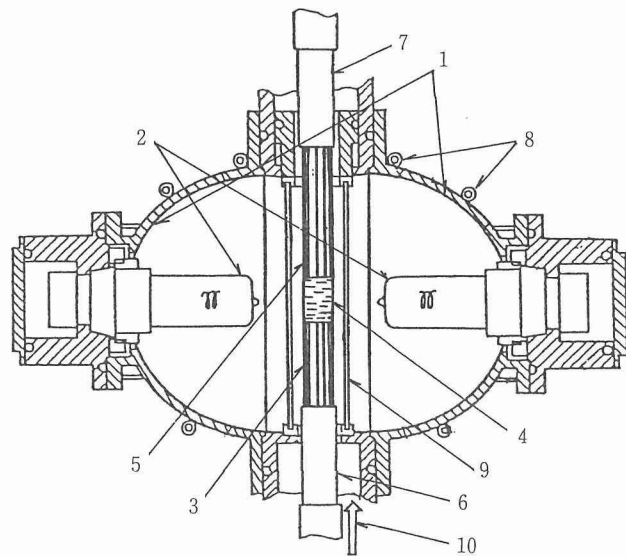
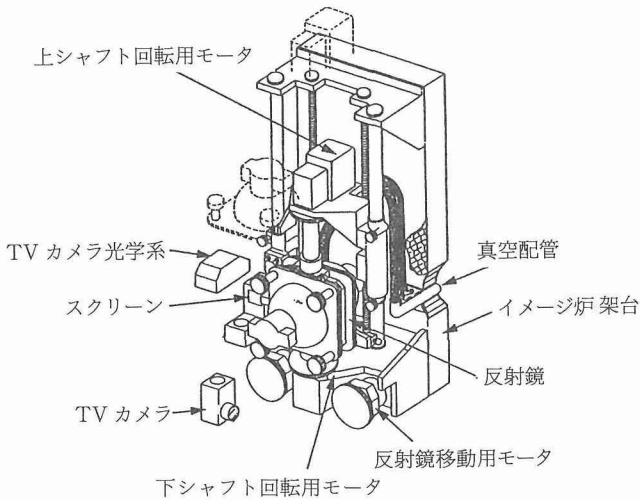


図1. 1 赤外線イメージ炉の主要部分の断面図,①回転楕円面鏡,②ハロゲンランプ,③InSb種単結晶,④浮遊帯,⑤InSb多結晶原料,⑥下シャフト,⑦上シャフト,⑧冷却水,⑨石英ガラス保護管,⑩Arガス

分間行った。回転楕円面鏡の移動速度すなわち結晶成長速度は0.33mm/minである。また結晶成長方位は $\langle 111 \rangle_B$ である。結晶成長時のハロゲンランプ電力は浮遊帯の幅に注意しながら186~210Wの範囲で調節を行った。結晶成長プロセス終了後はハロゲンランプの電力を減少させながら原料結晶側のシャフトを引き上げ、上下試料の切り離しを行った。

### 1. 3 結果と考察

浮遊帯形成時、浮遊帯表面には酸化インジウム( $In_2O_3$ )の薄い皮膜が発生し、結晶成長プロセスが終了するまで融液はこの酸化皮膜により覆われていた。酸化皮膜は極めて

薄く、浮遊帯の形状に沿って柔軟に変形するが、破れたりよじれたりすることなく、一様に融液を包み込んだまま安定に存在していた。そのため表面張力誘起流は起こらず、融液は融液の表面張力ではなく、酸化皮膜の張力に保持されている様子が地上のモニタ画面上で観測された。このような酸化皮膜の振る舞いは微小重力の特徴とすることができる。重力下での実験においても融液の表面に酸化皮膜が発生することは時々あるが、熱対流による融液の流動により、酸化皮膜は破れる。いったんそれが破れると、表面張力誘起流が発生し、酸化皮膜は破碎され、破碎された酸化皮膜はスカムとよばれる浮遊物となって融液表面を激しく運動し、介在物となって育成結晶中に取り込まれ、さまざまな結晶欠陥の発生の原因となる。

写真1. 1は以上の宇宙実験で作製したInSb結晶である。下端は種結晶であり、その上部が宇宙で育成した部分である。結晶の末端の半球状に膨らんだ部分は結晶成長プロセスの最後に融液を切り離したとき発生した半球状の融液がそのまま凝固した部分である。この結晶は直径が約20mm、長さは約100mmであり、今まで宇宙で作製した結晶



写真1. 1 微小重力下の浮遊帯域溶融法で作成したInSb単結晶

の中で最大のものであり、また最初の浮遊帯域溶融法で作られた化合物半導体結晶である。

種結晶部分，すなわち宇宙で融解させなかった部分，及び宇宙で育成した部分を成長軸と垂直に横割りにしたウェファーに対して，研磨とエッチングを施した(111) A面を比較し，それぞれ写真1. 2(a)，及び(b)に示す。個々の白点は転位に対応したエッチピットである。種結晶部分ではエッチピット密度は $2.1 \times 10^7/\text{m}^2$ であり，一方宇宙で育成した部分ではエッチピット密度は $8.2 \times 10^6/\text{m}^2$ であり，転位密

度は減少していることが分かった。この値は成長結晶の末端部を除いて一連の他のウェファーについても同様であった。種結晶部分では断面内のエッチピットの分布が周辺部に偏っているのに対して，宇宙で育成した部分では，断面内分布は一様であり，特に偏りは見られなかった。

上記それぞれのウェファーに対してX線透過トポグラフィにより結晶欠陥を測定した結果，宇宙空間で育成した結晶では転位線の数少なく，エッチピット密度が低いことと対応し，完全性が地上育成結晶のそれより高いことが分か

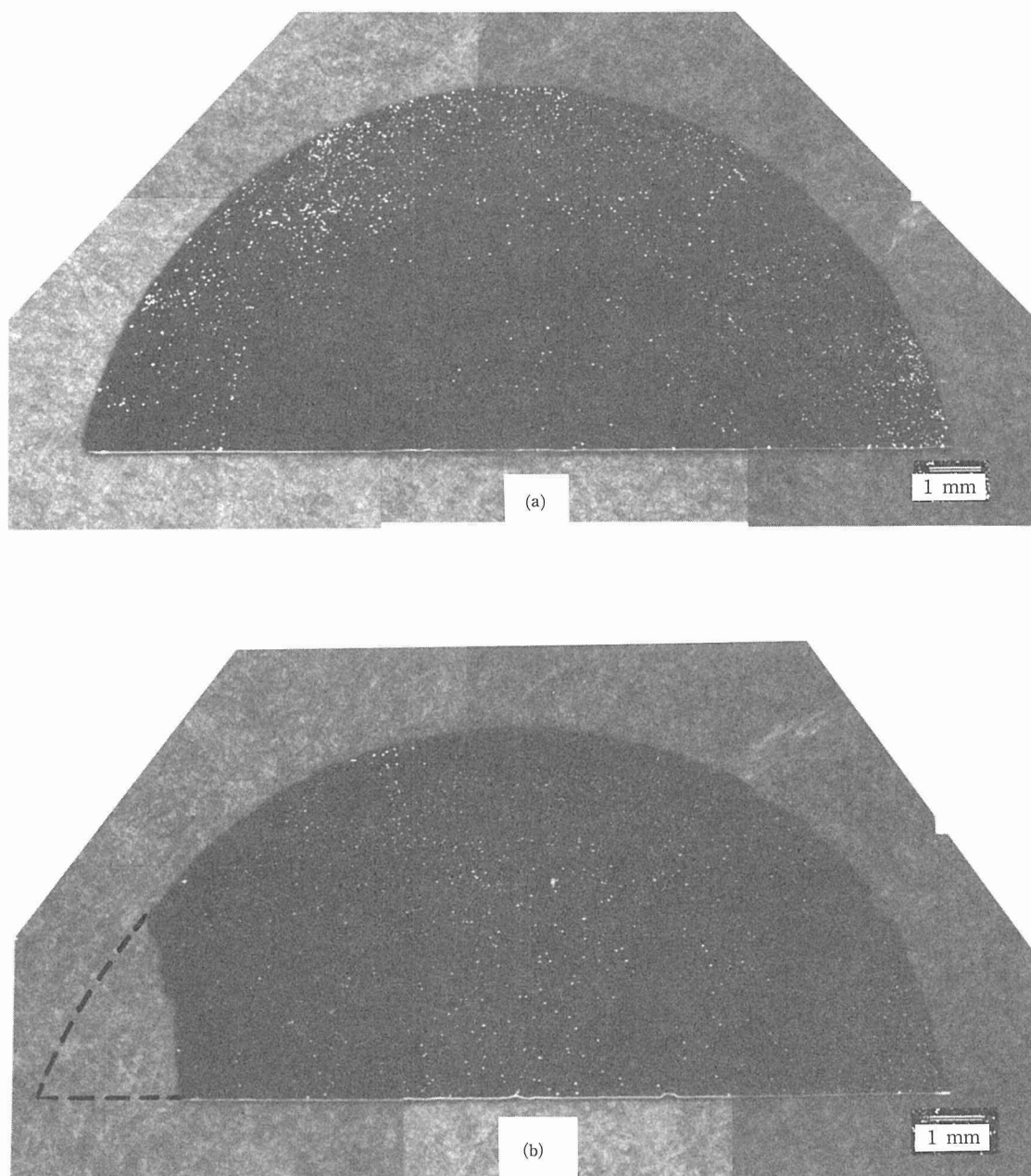


写真1. 2 微小重力下の浮遊帯域溶融法で作成したInSb単結晶断面の(111)A面のエッチピット，(a)地上育成部分，(b)宇宙育成部分

った。

また伝導型はいずれも N 型であり、液体窒素温度でのホール濃度は種結晶部分と宇宙育成部分ではそれぞれ  $1.7 \times 10^{20}/\text{m}^3$ 、及び  $4.2 \times 10^{19}/\text{m}^2$  であり、不純物濃度が約 1/4 に減少していることが分かった。

重力誘起の熱対流が存在しないことに加え、固体の薄い酸化皮膜により表面張力誘起流は抑制され、融液はほとんど流動しない状況で結晶化が進行したものと考えられる。このことが今までの微小重力下での浮遊帯域溶融法と異なる点である。融液は酸化皮膜に拘束されたまま凝固し、酸化皮膜は融液に対するいわば容器の役割をなしたが、酸化皮膜の容器は柔軟であり、成長結晶に対して歪を及ぼすことがなく、また融液自身の元素で構成されているので、化学的な汚染の原因にもならないものと思われる。これらのことが低転位密度の高純度の結晶が得られたことと理由と考えられる。この実験結果は微小重力下での無容器凝固法における新しい結晶成長法を示唆している点で意義深いものである。

#### 1. 4 結 言

微小重力環境で浮遊帯域溶融法により赤外線イメージ炉を用いて実験を行い、直径 20mm、長さ 100mm の大型高品位の化合物半導体 InSb 結晶を作製した。得られた結晶について化学腐食法、並びに X 線トポグラフィにより結晶学的完全度を調べ、また電気抵抗とホール係数を測定し、地上で育成した本実験に用いた種結晶のそれらと比較し、評価を行った。この研究の結果、微小重力環境では、浮遊帯域溶融法により、化合物半導体結晶の育成が可能であると同時に大型結晶の育成が可能であること、さらに結晶の品質が大幅に改善されることが明かになった。

#### 参 考 文 献

- 1) Keck, P. H. and Golay, M. J. E. : Phys. Rev., 89 (1953), 1297.
- 2) Heywang, Von W : Z. Naturforschg, 1A (1956), 238.
- 3) 中谷 功, 増本 剛, 高橋 聡, 西田勲夫, 清沢 清, 小口信行 : 日本金属学会誌, 54 (1990), 1024.
- 4) 中谷 功, 高橋 聡, 西田勲夫 : 日本結晶成長学会誌, 21 (1994), 430.
- 5) 中谷 功 : 日本航空宇宙学会誌, 42 (1994), 601.
- 6) Eyer, A., Leiste, H. and Nitsche, R. : Proc. 5th Europ. Symp. Material Science under Microgravity (ESA SP-222), 1984, 173.
- 7) Eyer, A. Kolbesen B. O. and Nitsche, R. : J.Cryst. Growth, 57 (1982), 154.
- 8) Carlberg, T. : Proc. 5th Europ. Symp. Material Science under Microgravity (ESA SP-222), 1984, 367.

#### 研 究 発 表

(口 頭)

- 1) イメージ炉を用いた微小重力下での浮遊帯域溶融法実験, 中谷 功, 高橋 聡, 小澤 清, 西田勲夫 : 日本マイクログラフィディ応用学会第 9 回学術講演会, 平成 5 年 10 月.
- 2) 微小重力下での浮遊帯域溶融法による化合物半導体結晶の育成, 中谷 功, 高橋 聡, 小澤 清, 西田勲夫 : 第 10 回宇宙利用シンポジウム, 平成 5 年 7 月.
- 3) スペースシャトルエンデバー号での宇宙実験, 中谷 功, 日本金属学会中四国支部大会, 平成 5 年 3 月.
- 4) スペースシャトルエンデバー号での宇宙材料実験, 中谷 功, 磁性流体連合講演会, 平成 4 年 12 月.

(誌 上)

- 1) 微小重力下での浮遊帯域溶融法, 中谷 功, 高橋 聡, 西田勲夫 : 日本結晶成長学会誌, 21 (1994), 48.
- 2) 微小重力下での浮遊帯域溶融法, 中谷 功 : 日本航空宇宙学会誌, 42 (1994), 601.

## 2 新超電導合金の溶製

### 2. 1 結 言

本研究の目的は偏晶、共晶系合金の凝固組織に対する重力の影響を調べることである。偏晶系には、重力偏析が著しい Al-Pb-Bi 系を、共晶系には、Ag-Yb-Ba-Cu, Ag-Cu 系を選択した。

Al-Pb-Bi 系

三元系偏晶合金である Al-Pb-Bi 系では偏晶反応温度以上で二液相、即ち Al リッチ相と (Pb, Bi) リッチ相とに分離する<sup>1,2)</sup>。地上 (IG) では、二液相のうち、比重の大きい (Pb, Bi) リッチ相が沈降し、均質な合金を作製することが困難である。一方、微小重力 ( $\mu\text{G}$ ) 下では (Pb, Bi) リッチな粒子は Al リッチな液相を母相として均一に分散し、凝固の際に均質な複合構造を形成すると予想される。フライト終了後に組織を観察した後、この合金から超電導線材の試作を行った。

Ag-Yb-Ba-Cu, Ag-Cu 系

共晶系合金を重力下で凝固すると均質な組織が得られにくい。即ち、共晶系では一般に層状組織をとるが、重力下ではこの間隔が乱れることが知られている。これは対流に基づくものであるが、熱対流の存在しない  $\mu\text{G}$  下では層間隔の小さい均質な組織を有する合金を作製できると期待される。本研究では、対象として Ag-Yb-Ba-Cu, Ag-Cu 系を選択した。応用面からでは、Ag-Yb-Ba-Cu 合金の内部酸化による超伝導酸化物  $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x/\text{Ag}$  複合体を作製し、その超伝導特性を評価して、 $\mu\text{G}$  下での機能材料の創製の可能性を探った。

### 2. 2 実 験

Al-Pb-Bi 系

地上で予め溶解したインゴットを実験に用いた。組成は

Al-xa%;Pb-xat%Bi (x = 1, 2, 3%) の三種類である。予備実験より、最も超電導特性の良い、Pb と Bi 原子の比が1対1の組成を選択した。これらのインゴットは1577から1580Kの温度まで10分で加熱され、この温度で34分間保持した後、Heガスを加熱室へ導入し、873Kまでおよそ70秒で冷却された。地上での対照実験も同様の手順で行われた。

得られた試料の組織は走査電子顕微鏡の反射電子像(BEI)で観察され、(Pb, Bi)粒子の分布は試料の断面の幾つかの部分について調べられた。組成の決定は、エネルギー分散型X線分光法(EDS)で行った。また、試料の一部を銅チューブでシースし、直径0.35mmの線材に加工した。超電導特性については、四端子法で $T_c$ ,  $H_{c2}$ ,  $J_c$  (4.2 K, OT)を測定した。

#### Ag-Yb-Ba-Cu, Ag-Cu系

共晶合金の組成はAg-23at%(YbBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>)と共晶組成のAg-40at%Cu合金の二種類である。Ag-Yb-Ba-Cu系合金の組成は以前の報告に基づき、酸化処理後に最も超電導特性の良い組成として選ばれた<sup>3)</sup>。地上で予め溶解したこの組成の合金を実験に用いた。Ag系合金もAl系合金と同様な熱処理を施した。得られた試料の組織観察の後、Ag-Yb-Ba-Cu合金については、試料の一部を空气中、923Kで48時間、1023Kで24時間、1123Kで24時間、773Kで24時間酸化熱処理、このようにして得られたYbBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>/Ag複合体の $T_c$ ,  $J_c$  (4.2K, OT)を測定した。

### 2. 3 結果と考察

#### Al-Pb-Bi系

全ての $\mu$ G試料には気泡が存在していた。これらは原料に吸収されていたガスから発生したものと思われる。Al-2at%Pb-2at%Biインゴットの $\mu$ G, 1G試料の断面のBEIをそれぞれ図2. 1(a), (b)に示す。EDSの結果から、明るい領域と暗い領域はそれぞれ(Pb, Bi)とAlによるものと確認された。これらの像から $\mu$ G試料では(Pb, Bi)粒子がAl母相内に均質に分散しているのが観察される。一方、1G試料では(Pb, Bi)粒子の電力方向への明かな沈降が観察される。

図2. 1の試料各位置における粒径分布をそれぞれ図2. 2(a), (b), (c)及び図2. 3(a), (b)に示す。 $\mu$ G試料では場所による微細組織の有意差は見られない。他の二試料も均一な組織であった。粒径は数ミクロンから数百ミクロンにまで及んでいるが、大半の粒子は50ミクロン以下である。一方、1G試料では試料下部程粒径が大きくなっている。(Pb, Bi)粒子のうち、大きな粒子は二液相分離の段階で生成し、微細な粒子は偏晶反応によって生成したと考えられる。また、幾つかの(Pb, Bi)粒子内には暗い領域が見られるが、これは共晶反応の段階で(Pb, Bi)リッチは液相から析出したAlであると考えられる。

Al-2at%Pb-2at%Biの $\mu$ G試料から作製した線材の断面

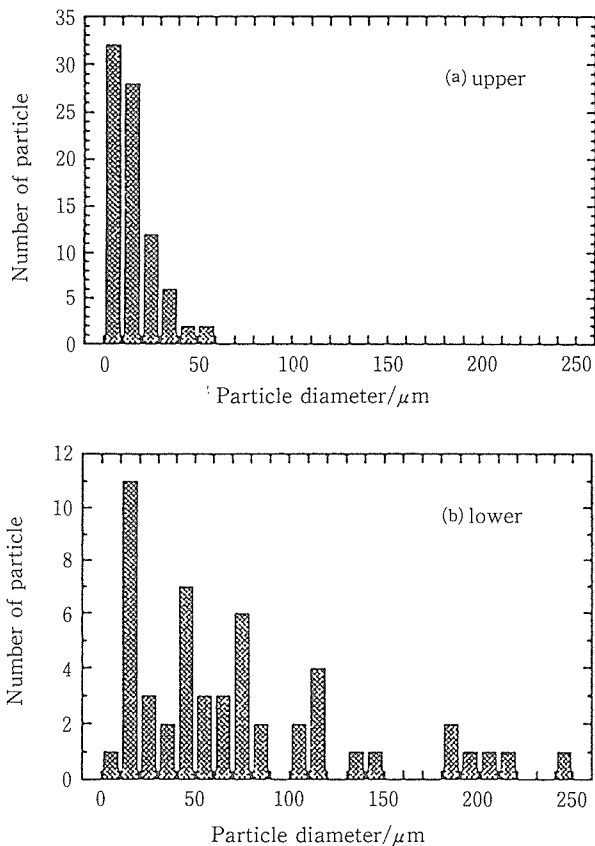


図2. 1 Al-2at%Pb-2at%Biインゴットの(a) $\mu$ G,(b)1G試料の断面の反射電子像

のBEIを図2. 4に示す。繊維状に引き伸ばされた(Pb, Bi)粒子間の距離は近接効果のために超伝導を示すのに十分小さく、およそ9Kで電気抵抗がゼロになることが確認された。これらの試料を加工した線材の $T_c$ ,  $H_{c2}$ は全試料でほぼ等しく、8.7K, 1.9Tであったが、 $J_c$ は2600から7800A/cm<sup>2</sup>であり、x = 2の試料から加工した線材が最大値を示した。

(Pb, Bi)粒子数の多いx = 3で最大値を示さなかった理由は明かではないが、おそらく試料内の気泡量によるものと思われる。x = 2の試料は他の試料と異なり、気泡量が少なく、これが $J_c$ の偏差に影響を及ぼしていると思われる。

#### Ag-Yb-Ba-Cu, Ag-Cu系

Ag系の試料内には、気泡はほとんど見られなかった。Ag-Yb-Ba-Cu系の $\mu$ G, 1G試料の両端位置での光学顕微鏡による組織写真を図2. 5と図2. 6に示す。1G試料の方が層間隔が小さい。 $\mu$ G試料では試料内で組織の差がみられ、一方の端での層間隔は1G試料と同程度に小さいが、もう一端では大きく、乱れている。また、Ag-Cu系の $\mu$ G試料内でも組織の不均一性が観察された。Ag系合金はBN坩堝との濡れ性が悪く、試料表面が自由表面ようになっており、冷却過程での試料内の温度差によってマランゴニ力が働いた可能性が考えられる。

得られたAg-Yb-Ba-Cu合金を酸化処理した試料は、お

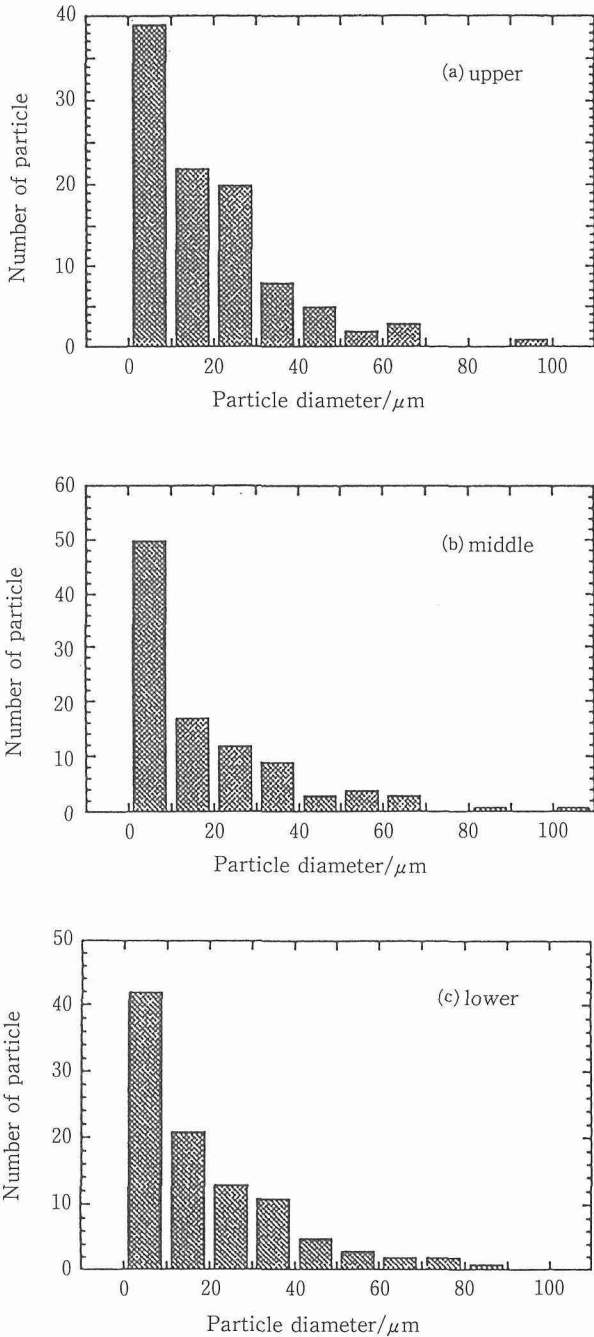


図2. 2 Al-2at % Pb-2at % Bi インゴットの  $\mu$ G 試料の各位置における (Pb, Bi) 粒子の粒径分布 (a)上部, (b)中心部, (c)下部 (便宜的に試料位置を上, 中, 下と区別してある)

よそ60K 前後で電気抵抗ゼロを示し, その遷移幅は20K 程度であった。また,  $J_c$  は二試料共に  $7A/cm^2$  程度であり, 重力の及ぼす影響はみられなかった。

#### 2. 4 結 言

スペースシャトルを利用した  $\mu$ G 環境で均質な Al-Pb-Bi 偏晶合金を作製することに成功した。一方, 共晶系 Ag-Yb-Ba-Cu, Ag-Cu 合金の熔融凝固後の組織は  $\mu$ G 下での試料の方がより不均一であった。この原因として冷却中に働い

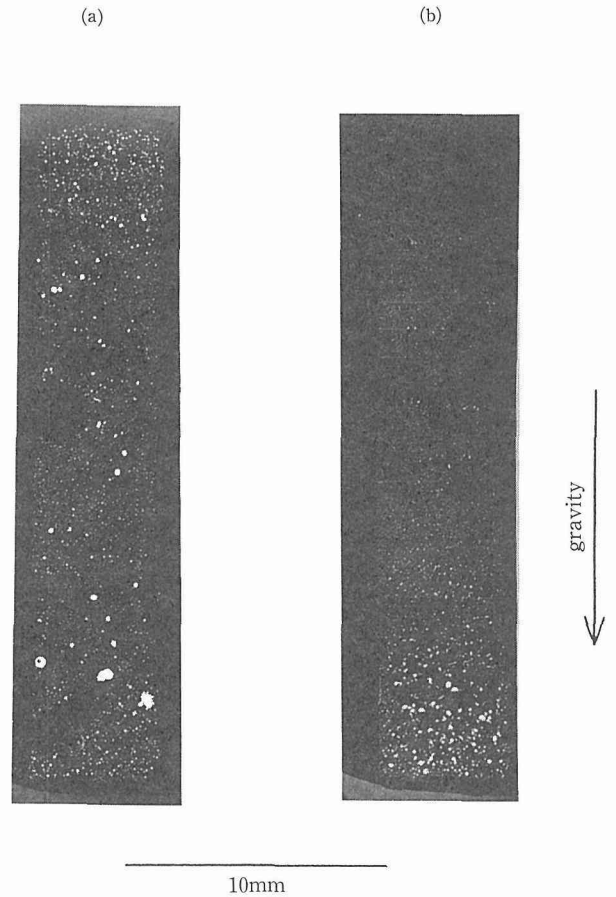


図2. 3 Al-2at % Pb-2at % Bi インゴットの1G 試料の各位置における (Pb, Bi) 粒子の粒径分布 (a)上部, (b)下部

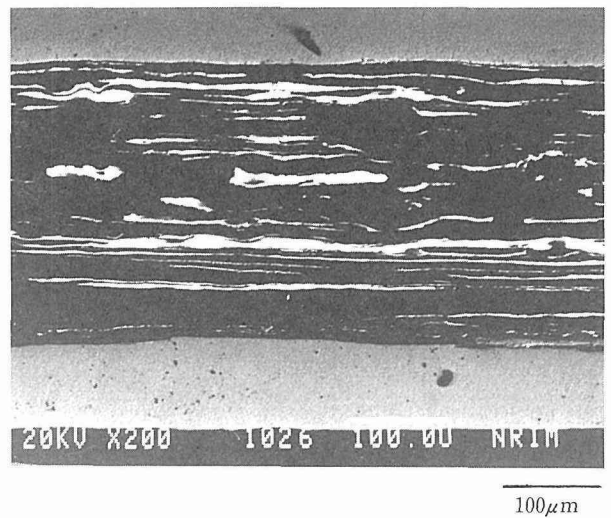


図2. 4 Al-2at % Pb-2at % Bi インゴットの  $\mu$ G 試料から試作した線材の長手方向の断面の反射電子像

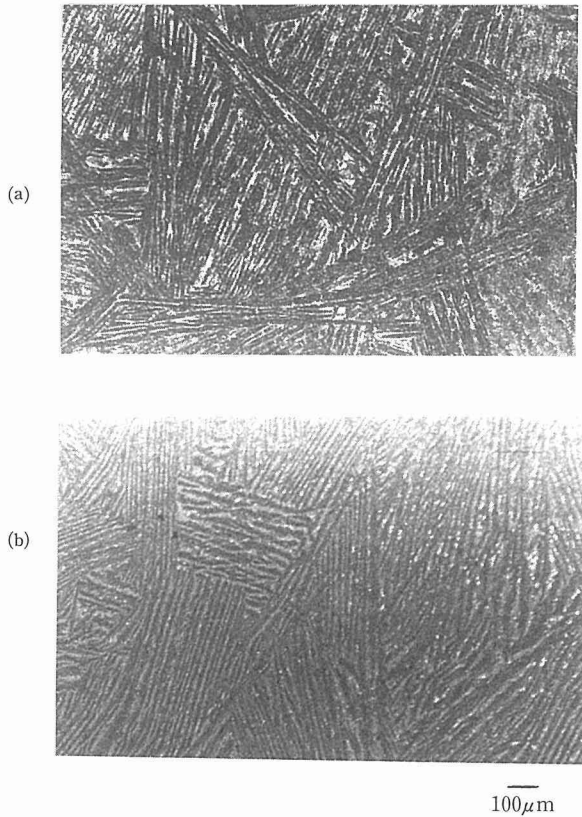


図2.5 Ag-23at% (YbBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>) インゴットの  $\mu$ G 試料の両端位置での組織写真 (a)上部, (b)下部 (便宜的に位置を上下と区別してある)

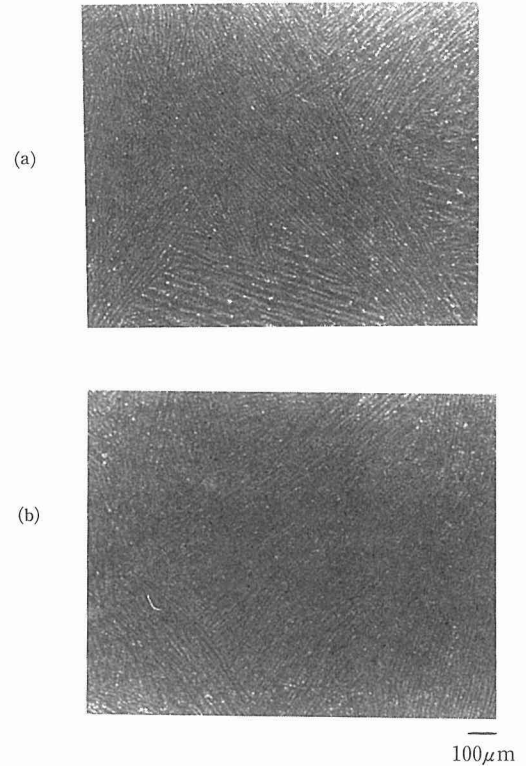


図2.6 Ag-23at% (YbBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>) インゴットの1G 試料の両端位置での組織写真 (a)上部, (b)下部

たマランゴニ力が考えられる。

今後は試料内に発生する気泡の問題を解決する事が材料開発に不可欠であると思われる。

### 参考文献

- 1) 神尾彰彦, 手塚裕康, 熊井真次, 高橋恒夫: 軽金属, 33 (1983), 179.
- 2) 神尾彰彦, 手塚裕康, 熊井真次, 末田外洋, 高橋恒夫: J. Jpn. Inst. Metals, 49 (1985), 677.
- 3) Togano, K., Kumakura, H., and D. R. Dietderich: J. Appl. Phys., 67 (1990), 2173.

### 研究発表

(口頭)

- 1) スペースシャトルを利用した微小重力下での Al-Pb-Bi 系偏晶合金の溶融凝固と超電導特性, 藤井宏樹, 北口 仁, 熊倉浩明, 戸叶一正, 日本マイクログラビティ応用学会第9回学術講演会, 平成5年10月.
- 2) Togano, K., Kumakura, H., Kitaguchi, H., Wada, H. and Fujii, H., 19th International Symposium on Space Technology and Science, 1994. 5, Yokohama (誌上)
- 1) Melting and Solidification Phenomena in Short Dur-

ational Microgravity by Utilizing Aircraft, Kitaguchi, H. and Togano, K., Proc. of 3rd IUMRS International Conference on Advanced Materials (IUMRS-ICAM-93), 1993. 8, Tokyo

### 3 複合脱酸した鋼塊の中の脱酸生成物の生成機構

#### 3.1 緒言

本宇宙実験の目的は, 微小重力下で溶鋼を複合脱酸し, 得られた鋼塊中の脱酸生成物の性状を地上において調査し, 脱酸生成物の生成機構を検討することにある。複合脱酸は, 数種の脱酸元素を適当に組み合わせて添加することにより, 個々の脱酸元素のもつ能力以上の脱酸能力を得るとともに鋼中介在物の形態を改善したりするものである。

地上においては, 溶鋼中に生成した脱酸生成物 (一次脱酸生成物) の大半は溶鋼との比重差によって浮上し, 鋼塊中の観察される脱酸生成物は, 主として, 浮上できなかった一次脱酸生成物と溶鋼の冷却, 凝固過程で生成した二次脱酸生成物である。宇宙という微小重力環境下では, 乱れの全くない完全静止浴状態が提供されるので, 脱酸生成物が核生成位置で成長するという, 研究する上で単純化された条件がもたらされる。その結果, 単元素脱酸と比較した複合脱酸の機構の解明が期待される。

表 3. 1 脱酸剤分析値

試料 No.	Al(%)	Si(%)	Mn(%)
1	0.11	*	*
2	*	1.38	*
3	*	*	0.65
4	*	1.01	0.73
5	0.23	1.03	0.77
6	0.38	1.04	*
7	0.40	*	0.72

厚さ 0.1mm

表 3. 2 純鉄等分析値

試料 No.	O(%)	N(%)	Ni(%)
a	0.0006	0.0002	*
b	0.0068	0.0007	*
c	0.198	0.0019	*
d	0.0720	0.0009	10.2

長さ 3~5 mm

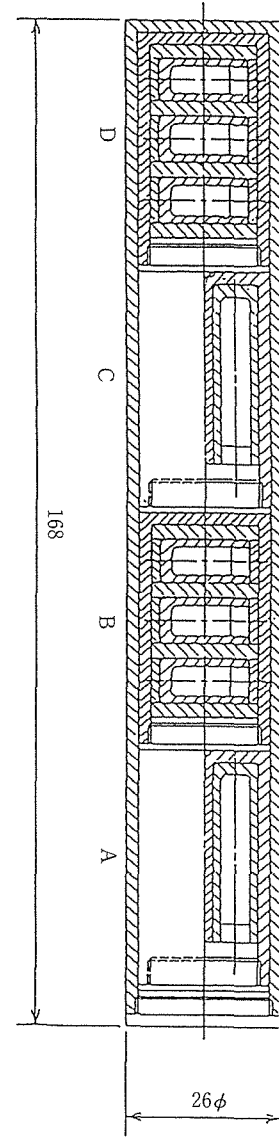


図 3. 1 内部 Ta カートリッジ内断面図

### 3. 2 実験試料と方法

#### 3. 2. 1 試料

脱酸元素として Al, Si, Mn を選び、これらの元素を個々にあるいは混合して鉄合金としたものを脱酸材とした。各元素の濃度はほぼ 1% とした(表 3. 1)。この合金は厚さ 0.1mm に圧延した後、外径 5mm の酸素レベルを 3 段階に変えた純鉄棒 (4~5 N), および 10% Ni-Fe 棒(表 3. 2) でサンドウィッチ状に挟み、脱酸元素の拡散に伴う酸化物の生成を観察することにした。試料は内径 5mm の高純度アルミナるつぼ(4N)に挿入後、BN 容器、Ta カートリッジ (2重)に順次挿入した(図 3. 1)。試料本数は 12 本である。カートリッジ (一重目) 内の雰囲気は、溶湯のボイルを抑えるため 100ppmAr とし、二重目カートリッジ内は真空とした。

#### 3. 2. 2 実験方法

試料の溶解・凝固に用いた装置は、高温加圧型電気炉 (LIF) で、試料温度は二重目のカートリッジ底部中心で測った。試料の温度制御は、予定のプログラムでは、カートリッジを 54min で 1555°C に昇温後 3min 後にヒーターを切り、室温まで LIF の中で炉冷するとなっていた。ダミーによる試料温度の均一性は 8°C 以内であった。炉内雰囲気は加熱中は真空 (10<sup>-1</sup>Pa 台) とし、冷却開始時に He を導入し冷却時間の短縮を図った。

### 3. 3 実験結果および考察

#### 3. 3. 1 飛行実験経過

宇宙実験はフライト 3 日目の 10:00 に LIF に試料を装入

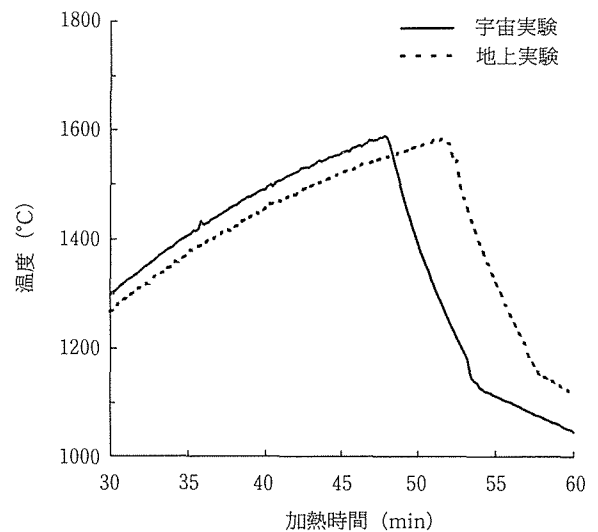


図 3. 2 試料温度変化

して始まり、順調に行われたという報告であったが、データによると予定より約5min 早く49min で最高温度に達した。その後の地上実験では53min かかっており、この違いに関しては現在検討中である。両者の温度プロファイルを図3.2 に示す。実験中のG ジッターは、溶融・凝固中の試料には影響は無かったと思われる。

### 3.3.2 飛行実験試料の外観

試料の外観検査では、ボイルのあった2, 3の試料を除いて、脱酸剤を挟み込んだ位置が試料表面に筋条に残っていたこと、酸化皮膜の生成も見られたことから、対流もなくその後の解析に耐えうるように思われた。

### 3.3.3 脱酸生成物(介在物)の比較

宇宙実験試料のEPMA 面分析(5\*5mm) 結果では、1 試料で一部脱酸元素の偏在が認められたほかは、濃淡は観察されなかった。その偏在位置も挿入時の位置とは異なっており、対流が生じたことを伺わせる結果となった。

図3.3 フライトサンプル中最も多く観察された球状介在物で、この例は純鉄cで脱酸剤5を挟んだ場合であるが、この大きさが最大級であり、地上の試料に比べ小径で分散しているのが特徴的である。この介在物のEDX による分析結果を見ると、純鉄cのためマトリックスの酸素濃度が高く、大部分は酸化鉄で、それにAl, Mn, Siの酸化物が含まれている。このような球状介在物は電気溶接のビード部によく見られる。

以上のように、宇宙空間で静止浴は得られなかったが、SEM による試料全面を観察した全体的印象としては、宇宙実験試料の介在物の方が地上試料に比べ小径であった。介在物の成因についてはEDX, EPMA 等を用いて、よりミクロに調べている段階であり、宇宙実験と地上実験の差異を明確にして行く方針である。なお、介在物観察のための腐食は非水溶液電解腐食で行った。

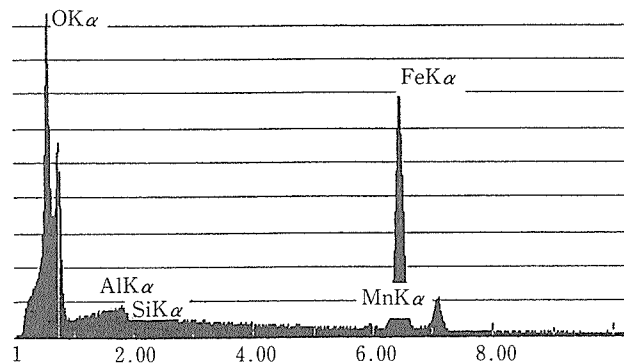
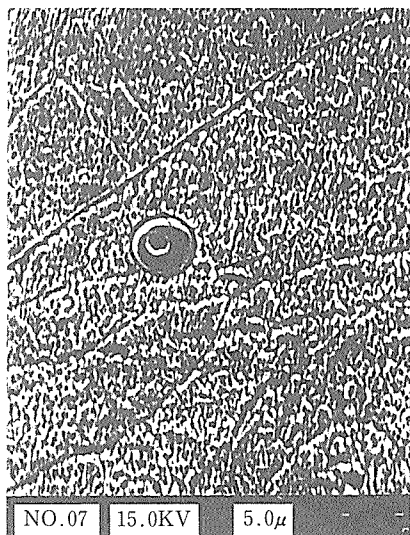


図3.3 宇宙で得られた介在物(例)とそのEDX結果

Ni 合金試料による凝固速度の推定は、多重封入のため冷却速度が遅すぎて固相拡散が進んだ結果、組織的差異を認めたくその目的は達せられなかった。

### 3.4 結論

微小重力下で溶鉄を複合脱酸し、脱酸生成物の性状を地上試料と比較検討し、その生成機構を解析することを試みたが、静止浴が得られなかったため両者に顕著な差異は認められなかった。ただし、介在物の大きさが若干小さめなことなど違いも認められたことから、今後よりミクロな解析を進めることにより、介在物生成の初期過程が明らかにされるものと期待される。

終りに、本研究を進めるに当たりご尽力を頂いたFMPTプロジェクト関係者全員に謝意を表す。特に、毛利博士にはAr封入によるボイリング抑制の御助言を頂いたこと、また、金属材料技術研究所の有富敬芳、入江宏定、顕娃一夫、春日井孝昌、檀武弘、塚本進、本間一廣の各氏の御指導、御助言なしには本研究は遂行し得なかったことを記して謝辞に代える。

## 4 粒子分散型合金の作製

### 4.1 緒言

本研究は、比重差、熱対流の影響の少ない微小重力下における溶融・凝固により、セラミック粒子が微細かつ均一に分散した高性能な分散合金を作製しようとするものであり、その具体的な目的は、

1. 地上における溶融・凝固法による粒子分散合金の製造、
  2. 宇宙空間を利用した高性能粒子分散合金の製造、
  3. 濡れ、オストワルド成長などの諸現象の解明、
- などである。

本研究の成果は、地上における粒子分散合金のプロセッシングに寄与するばかりでなく、偏晶系、繊維分散系等の

複合材料の微小重力下のプロセッシングに寄与するもの  
と考える。

4.2 実験方法

実験試料は、Ni-20mass%TiC を基本組成とする3種の  
粒子分散合金であり、それらの組成の詳細は Ni-9Mo-9Cr  
-9Co-20TiC, Ni-10Mo-10Cr-20TiC, Ni-10Mo-10Co-20  
TiC (いずれも mass%) であった。

微小重力実験は SL-J ミッション (FMPT) により行い、  
地上実験は FMPT と同様な条件のもとで行った。実験の主  
たる工程は、試料を内蔵するカートリッジを炉内にセット  
したのち、排気し、高真空に達した時点より一定の速度で  
昇温し、所定の温度 (1380°C 程度) に保持 (5分程度) 後  
冷却するものであるが、この間、試料内のポイドの成長を  
抑えるために1200°C と1380°C で溶融合金に1MPa 程度の圧  
力をかけた。

実験終了後は、実験が正常に行われたかどうかを確認す  
るために、カートリッジ、温度プロファイル等を調べると  
ともに、実験試料については組織観察及び硬度測定を行い、  
性能を評価した。

4.3 実験結果及び考察

図4.1に FMPT 後の回収カートリッジ、るつぼ、試料  
の外観を示す。るつぼより少量の溶融合金の濡れが生じた  
ものの、ポイドの無い健全な合金が得られている。実験時  
の温度プロファイルを参考に実験工程を解析した結果、溶  
融・凝固、加圧等の全ての操作は正常かつ予定どおり行わ  
れたことが判明した。また、地上実験においても全ての操  
作は正常かつ予定どおり行われ、FMPT と同様に健全な合  
金を得られた。

写真4.1は、Ni-10Mo-10Cr-20TiC 合金につき FMPT  
と地上実験のマイクロ組織を比較した結果であるが、FMPT  
試料は均質な組織を有するのに対し、地上実験試料は不均  
質であり、大きな分離が生じている。他の2種の合金を調  
べた結果、FMPT 試料は写真の合金と同様に均質であつた  
が、地上実験試料は不均質であり、粒子の凝集や粗大化が  
生じていた。

図4.2は Ni-9Mo-9Cr-9Co-20TiC 合金の硬度を比較  
した結果である。硬度は、試料中央を上端より下端に向

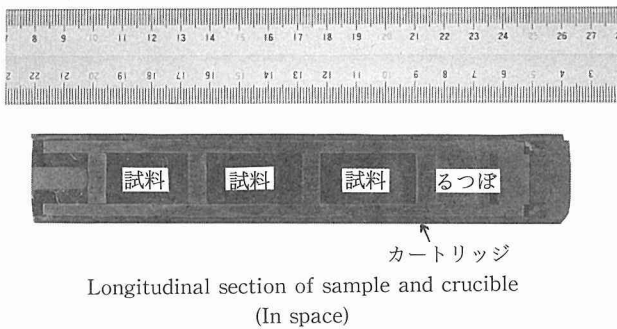


図4.1 FMPT 後のカートリッジ、るつぼ、試料の外観

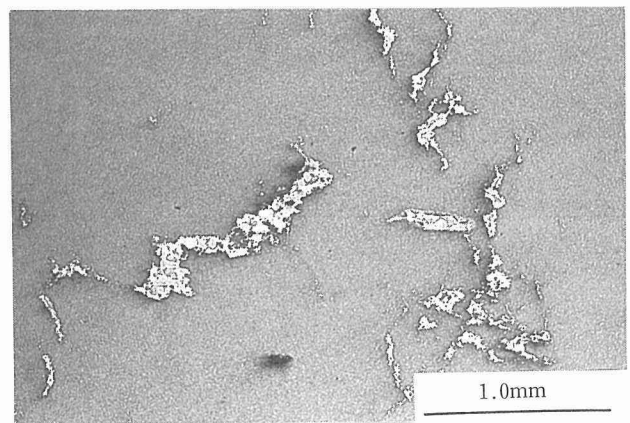
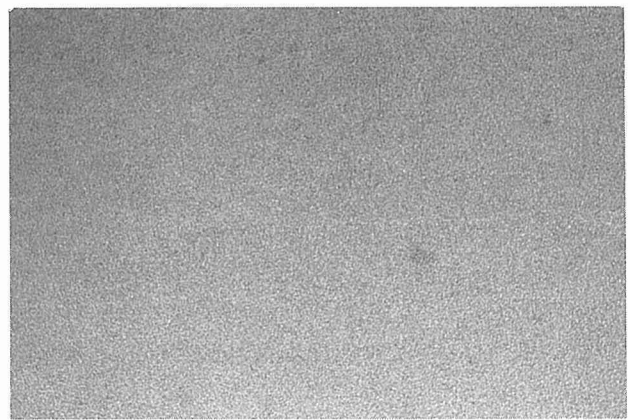


写真4.1 実験後の Ni-10Mo-10Cr-20TiC 合金のマイクロ組織

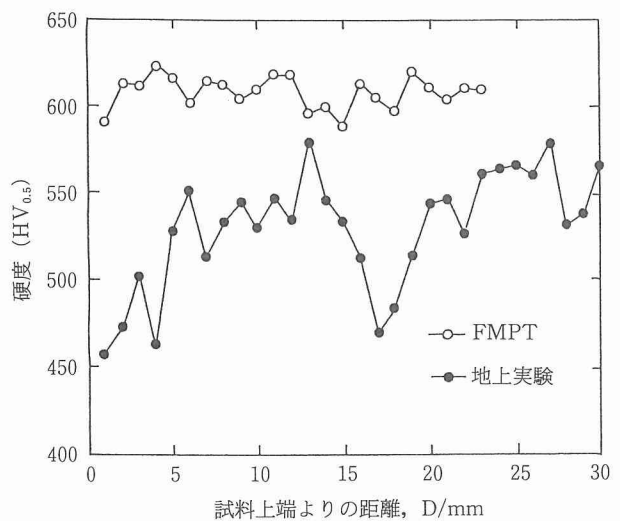


図4.2 実験後の Ni-9Mo-9Cr-9Co-20TiC 合金の硬度

1mm ごとに測定した結果であるが、FMPT 試料では硬度が  
高いのみならず、合金全体をととして硬度のばらつきが少  
ない。硬度については他の2種の合金においても同様な傾  
向を示していた。

以上のように、FMPT 試料が均質であり、硬度も高いことが判明した。このことは、微小重力下の溶融・凝固が粒子分散合金の性能向上に有利であることを示している。地上実験に見られる組織の不均質さは(1) Ni-10Mo-10Cr-20 TiC 合金のごとき局所における TiC 粒子のマクロ的な分離、(2) Ni-9Mo-9Cr-9Co-20TiC 合金及び Ni-10Mo-10Co-20 TiC 合金のごとき試料全体にわたる組織の粗大化の2つに分類することが出来る。(1)の分離は、地上予備実験あるいは本実験と並行して行ったロケット実験<sup>(1)</sup>をとおして明らかにされたように、熱対流もしくは泡の運動に基づく融液内の擾乱によるものと考えられる。一方、(2)の組織の粗大化については、溶融金属と粒子の濡れ性の低下、TiC 粒子のオストワルド成長の促進、TiC 粒子の合体の促進などがその理由として挙げられるが、Ni-TiC 系はオストワルド成長をなす典型的な系であるため、Ratke<sup>(2)</sup>及び Thieringer<sup>(3)</sup>らが指摘しているように、オストワルド成長の促進が重要な役割を果たしているように思われる。また、合体についても、液相焼結に関連してその重要性がしばしば指摘され<sup>(4)</sup>ており、融液内の擾乱は TiC 粒子の合体の促進、ひいては粗大化の原因となるものと思われる。これらについては、今後さらに調べ、明確にする必要があるが、微小重力下の溶融・凝固が粒子の均一分散に有利であるとはこれまでの解析結果より十分理解出来よう。

#### 4.4 結 言

SI-J ミッション (FMPT) により宇宙空間で粒子分散合金の溶融・凝固実験を行うとともに、地上における比較実験も実施した。FMPT では少量の溶融合金の漏れが生じたが、電気炉等の全ての装置は正常かつ予定どおり作動し、満足すべき結果を得た。また、地上実験も成功裡に終了した。

実験結果から明らかなように、FMPT 試料は地上実験試料に比べ均質であり、TiC 粒子は微細かつ均一に分散し、高い硬度を有していた。このように FMPT 試料で均一分散が得られたのは微小重力の効果による。地上実験試料には肉眼で観察しうる大きな分離のほか、ミクロ組織の粗大化が生じていた。大きな分離は熱対流、泡の運動による融液内の擾乱に起因するものと思われる。また、組織の粗大化は TiC 粒子のオストワルド成長、または合体の促進によるものと思われるが、これらについては、今後さらに検討し、原因を明確にする必要がある。

#### 参 考 文 献

- 1) 村松祐治, 原田幸明, 檀 武弘, 依田真一, 安澤真一: マイクログラビティー応用学会誌, 10 (1993), 26.
- 2) L. Ratke and W. K. Thieringer: Acta metall., 33 (1985), 1793.
- 3) W. K. Thieringer and L. Ratke: Acta metall., 35 (1987), 1237.

- 4) R. Watanabe and Y. Masuda: Trans. JIM, 14 (1973), 320.

#### 研 究 発 表

(口 頭)

- 1) 粒子分散合金の作製, 村松祐治, 檀 武弘, 原田幸明: 宇宙実験成果報告会, 宇宙開発事業団主催, 平成5年12月.
  - 2) 粒子分散合金の作製, 松村祐治, 檀 武弘, 原田幸明: 第16回宇宙ステーションワークショップ, 宇宙環境利用推進センター主催, 平成6年1月.
- (誌 上)
- 1) 粒子分散合金の作製, 村松祐治, 檀 武弘, 原田幸明: 宇宙実験成果報告, 宇宙開発事業団編集, (1994), 552.

#### 5 二種の溶融金属の相互拡散および凝固生成する合金, 化合物の組織と構造

##### 5.1 緒 言

微小重力環境においては、密度差や温度差に起因する熱対流による溶融金属内の流れが抑制され、物質の輸送過程は構成原子の拡散によってのみコントロールされ、拡散実験にとって最適の条件が提供される。この研究の目的は溶融 Au-Ag 二元合金系の微小重力環境における相互拡散および凝固組織の特徴を観察することである。

##### 5.2 実験方法

純度99.95%以上の Au, Ag からなる直径4mm, 長さ37.2mm の拡散対試料を黒鉛るつぼに入れ、石英ガラス管で二重に封じた後、タンタル製カートリッジに電子ビームにより真空下で封入した。これらの試料は FMPT プロジェクト用に特に開発された連続加熱型電気炉 (CHF) に装入され、微小重力環境下で1100, 1300°C において90min 保持し対向拡散させた後、冷却凝固させた。回収された試料の軸方向の元素の濃度分布を、X線マイクロアナライザー (EPMA) により測定し、さらに化学エッチングによりその凝固組織を顕出し観察した。

##### 5.3 実験結果

###### 5.3.1 地上対照溶融拡散実験

CHF のエンジニアリングモデル (CHF-EM) を用いて地上対照実験を行った。拡散実験後の地上対照試料側面には、るつぼの内壁面が転写されており、るつぼと試料の接触が良好であったことを示している。1100°C で溶解したタンタルカートリッジの外側から He ガスで急冷した地上対照試料の切断研磨面の EPMA による組成像ではセル状のサブ組織が観察され、後述するフライト試料のそれに比して組織が微細であることが分かった。本試料の軸方向の濃度プロファイルは図5.1に示されるごとくである。無限遠試料との仮定のもとで Fick の第2法則を解くことにより得られる理論曲線とのフィッティングを行い、1100, 1300°C でそれぞれ拡散係数3.5並びに5.0x10<sup>-9</sup>m<sup>2</sup>/sを得た。これら地上実験

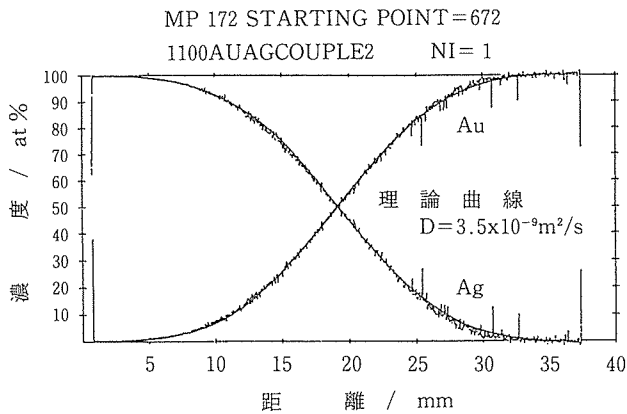


図5.1 地上対照試料の軸方向濃度プロファイル

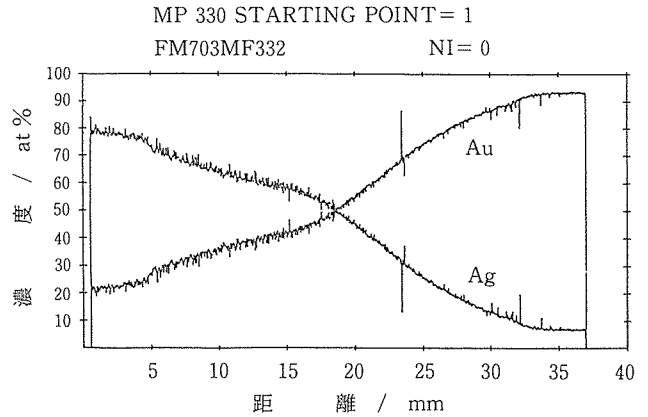


図5.2 フライト試料の軸方向濃度プロファイル

の結果は溶融状態における不純物拡散係数、自己拡散係数に関する文献値<sup>1)-3)</sup>と良く一致している。

### 5.3.2 微小重力環境下での溶融拡散実験

フライト試料の外観目視検査の結果、試料両端部の形状から判断して、全試料とも拡散実験終了時点では溶融金属が黒鉛るつぼ内を完全に満たしておらず、試料両端部にわずかではあるが自由表面が存在した。また、全試料とも試料側面の一部で凝固組織が観察された。1100°Cで溶解したフライト試料の切断面のEPMAによる組成像ではサブ組織が明瞭に観察され、地上試料のそれに比して明らかに組織が粗い。この事実は試料の冷却が微小重力環境下では遅いことを意味しており、溶融金属と黒鉛るつぼの界面での接触状況が地上とは異なることを示唆している。このフライト試料の拡散曲線を図5.2に示す。フライト全試料とも同条件で溶解された地上対照試料よりも明らかに拡散が進行し、拡散曲線の再現性も良くなかった。また、一部の試料の拡散曲線には滑らかでない部分が存在した。

### 5.4 考察

(1) 地上実験試料よりも拡散の進行が速いとの知見に関しては、フライト実験中のタンタルカートリッジ温度、加速度データには、これに特に著しい影響を与えるような異常な値は見いだせず、他に考えられる要因としては、拡散の進行に伴って試料が黒鉛るつぼ内を完全に満たせなくなったことによる両端部での自由表面の存在と、試料と黒鉛るつぼ間の濡れの悪さが試料-るつぼ界面の挙動を自由表面に準ずるものになっている可能性が挙げられる。

前者については自由表面が試料端に形成されたものであり、無限遠試料との前提のもとでの本実験では試料端部で組成には変化はなく、組成の差に基づくマランゴニ流は問題とならず、温度差に基づくマランゴニ流も試料温度が均一であれば無視できるとの前提で実験を行った。しかし、実際には試料軸方向の温度が一定ではないなど、この前提条件は厳密には満たされなかった。また、地上での、静水圧の作用する溶融金属とるつぼ間の接触状態と、微小重力

環境下でのそれとの間には当然違いが存在すると考えられ、本実験のごとく溶融金属とるつぼ間の濡れが悪く、スプリング等による圧力も存在しない場合、溶融金属の表面（正しくはるつぼとの界面）は自由表面に準ずる状態にあると考えられる。もし準自由表面とも言うべきものが存在するとすれば、溶融金属と黒鉛るつぼの界面で、とりわけ濃度変化の激しい初期接合界面近傍で、濃度勾配に起因するマランゴニ対流が発生する可能性があり、地上よりも微小重力環境下で見掛け上拡散が進行することは十分ありうる。

(2) 一般にマランゴニ数  $Ma_T$ 、 $Ma_c$ は

$$Ma_T = \rho C_p (dr/dT) \Delta T \cdot L / \kappa \eta$$

$$Ma_c = \rho C_p (dr/dc) \Delta C \cdot L / \kappa \eta$$

で表される<sup>(4)</sup>。ここで、 $\rho$ は密度、 $C_p$ は定圧比熱、 $dr/dT$ は表面張力の温度勾配、 $dr/dc$ は表面張力の濃度勾配、 $\Delta T$ は温度差、 $\Delta c$ は濃度差、 $L$ は特性長さ、 $\kappa$ は熱伝導率、 $\eta$ は粘性である。熱容量、熱伝導度が実際の試料に近いモリブデン・ブロック製のダミーサンプルの軸方向に沿って測定された温度分布が1100°Cの時、2.7cmで20°C変化することを考慮すると、試料の端部に存在する自由表面においては、るつぼ一試料界面の挙動を自由表面に準ずるものとみなし、 $L$ を2.7cmとすると $\Delta T$ は20K、 $Ma_T$ 数は456.7となり、マランゴニ流は十分に生じ得る。一方、 $dr/dc$ 、接合界面における初期濃度差とも大きいので、拡散開始時には $Ma_c$ は $L$ を0.04cmとすると477.6と見積られ、マランゴニ流の発生は長さ400 $\mu$ m程度の自由表面が存在すれば避けられない。さらに、半径 $R$ 、軸方向 $X$ の円柱を考えると、その自由表面での濃度勾配誘起マランゴニ流の最大速度 $V_c$ は

$$V_c = R (dr/dc) (dc/dx) / 4\eta$$

で表される<sup>(5)</sup>。関連する物性値を代入すると $V_c$ は150cm/sと見積られる。もちろん完全な自由表面ではないので実際の速度はもっと小さいであろう。このような観点から図2の濃度プロファイルを見ると、試料中央部で大きなマラン

ゴニ流が生じたため、その攪はん効果によりこの部分では濃度プロファイルが平坦に近付き、濃度勾配がないかあるいは小さい試料両端部では拡散プロファイルが残っているものと考えられる。特に Au 側では実験温度が1100°Cでその融点に近く粘性  $\eta$  が大きくマランゴニ流が生じ難かったためその境目に滑らかでない部分が生じたものと考えられる。

#### 5.5 結 言

本研究結果は微小重力環境に特有の幾つかの実験技術上の問題点を明らかにした。自由表面の排除、拡散対両成分間の組成差の縮小、温度分布の改善等である。

#### 参 考 文 献

- 1) N. H. Nachtrieb : The Properties of Liquid Metals, edited by P. D. Adams, H. A. Davies and S. G. Epstein, 1967, p. 309, Taylor & Francis.
- 2) V. G. Leak and R. A. Swalin : Trans. Met. Soc. AIME, 230 (1964), 426.
- 3) Y. P. Gupta : Acta Met., 14 (1966), 297.
- 4) D. Schwabe, A. Scharmann, F. Preisser and R. Oeder : J.

Crystal Growth 43 (1978), 305.

- 5) G. Froberg, K. H. Kraatz and H. Wever : Proc. 6th European Symposium on Material Sciences under Microgravity Conditions, Bordeaux, France, 1986 (EAS SP-256, 1987, p.585).

#### 研 究 発 表

(口 頭)

- 1) 二種の熔融金属の相互拡散および凝固生成する合金、化合物の組成と構造、檀 武弘、村公祐治、山縣敏博、星本信一、本村 隆、FMPT 成果発表会、宇宙開発事業団、平成5年12月。
- 2) Diffusion in liquid state and solidification structure of Au-Ag binary system (FMPT M-07), T. Dan, Y. Muramatsu, T. Yamagata, K. Hoshimoto and T. Kimura, 19th International symposium on space technology and science, 1994. 5, Yokohama.

(誌 上)

- 1) 微小重力環境下での熔融金属対向拡散実験、檀 武弘、村松祐治、山縣敏博、星本健一、木村 隆、日本結晶成長学会誌、第21巻 (1994) 第4号 (印刷中)。

# プロセスプラズマの構造診断技術に関する基礎的研究

基盤研究

組織制御研究部

平岡和雄, 塚本 進, 入江宏定, 岡田 明

平成5年度

## 要 約

材料合成などに利用されている種々のガス粒子や金属粒子を混合したアーク放電プラズマ（熱プラズマと称されるもの）の内部構造（粒子密度や温度）を in-situ に評価するプラズマ診断システムを開発するための基礎技術を得ることを目的として遂行した。

本研究に当たっては、まず、高波長分解能を有する1mモノクロメータ（分光器）と分光強度を20nmの範囲で同時計測できるマルチチャンネル検出器を設備整備し、高精度分光分析が可能となるよう全ての装置設定及びプラズマ空間分解（アーベル変換）解析法を見直した。次いで、著者らが発見したアルゴン-ヘリウム混合ガス雰囲気下のプラズマ中では、ガス組成が変化するという現象を踏まえて、ガス組成が未知数として取り扱える発光分光法による多成分混合粒子雰囲気下のプラズマの広域の内部構造解析法を提案した。

そして、新解析法によって得られた結果をもとに算出した電子密度を、全く別の評価手法である Stark 拡がり計測法等から得られた電子密度と照合して、新解析法の有効性を確認した。

## 1 緒 言

大電流アーク放電により形成されるプラズマが材料創製プロセスに利用されているが、近年は、アルゴン単一ガス雰囲気に限らず、アルゴン-水素をはじめアルゴン-窒素、アルゴン-ヘリウム、アルゴン-水素-メタン等種々の混合ガス雰囲気下でのプラズマの利用が盛んである。しかし、このような混合雰囲気下のプラズマの構造がどのようなものかについては十分理解されているとは思えない。

例えば、従来までに報告された混合ガス雰囲気下での大電流アーク放電プラズマの診断結果として、Key らの論文<sup>1)</sup>があるが、彼らが示したプラズマ温度分布は、極めて奇異なものである。この論文を含め従来の研究<sup>2)</sup>を見直すと、混合ガス雰囲気下でのプラズマ中のガス組成と雰囲気下のガス組成は同一であるとされてきた考え方に疑問を生じた。

そこで、まず二種類（アルゴンとヘリウム）の混合ガス雰囲気下でのアーク放電時において、陽極母板上のプラズマガスを採取して質量分析器によってそのガス組成を計測する手法を開発し、その結果から、予め混合した雰囲気ガス組成とは異なる組成に変化すること、すなわち、ヘリウムがアーク中心軸近傍に集中して、プラズマ中では必ずしもガス組成が均一分布にならないことを示してきた<sup>3)</sup>。さらに、プラズマを一切乱すことなく計測できる発光分光分析法を適用し、プラズマ局部のガス組成と温度を同時に評価するシステムを開発し、上記結果と同一の結果を得<sup>4)</sup>、プラズマ中のガス組成は、供給した雰囲気下のガス組成と異なる

ことを示した。

しかし、前報告<sup>4)</sup>での結果は、陰極下の15,000K以上の温度にある限られた極狭い領域での分光解析であり、プラズマの陰極近傍から金属粒子の蒸発源となる陽極近傍までの全体的な特性の理解のためには不十分であった。

そこで、本研究では、陰極から陽極近傍までの広範囲のプラズマ領域を分光解析できるシステムに拡張することを第一の目的として実施した。具体的には陽極金属の蒸発を促進できるアルゴン-水素の二成分混合ガス雰囲気での GTA (Gas Tungsten Arc) プラズマを対象にして、プラズマ中のガス組成は未知であるという観点を踏まえながら、またこのとき、プラズマの全領域において発光分光法が適用可能であるか否かには十分な注意を払いながら実施した。なぜならその解析過程において局所熱平衡の仮定を必要とすること<sup>5)</sup>、プラズマ空間分解のために実行するアーベル変換<sup>6)</sup>などに多くの解析誤差を含む可能性があり、これらの誤差がプラズマ中の解析結果にガス組成の不均一性として現れるとの指摘を招きかねないからである。これらの解析手法を基本的に詳細に見直すとともに、局所熱平衡の仮定を必要とせず、かつ信頼性の高いとされている水素励起スペクトル(H $\beta$ 輝線)の Stark 拡がりによる電子密度計測<sup>7)</sup>を行い、新たに開発する分光解析システムにより得られる結果とを照合し、同システムの精度を確認することとした。

以上の研究過程から、プラズマの基本パラメータであるガス組成、温度および電子密度分布を明らかにした。

## 2 実験方法

### 2.1 アーク発生装置

全てのアーク発生は、直流電源を用い、トリア入りタンダステン3.2mm径、先端角度45°電極マイナス、水冷銅母板プラスで、アーク長5mmで行った。また、全ての実験はAr置換した大気圧雰囲気チャンバー内で行い、通常のTIGアーク溶接と同様にシールドガスを流しながらアークを発生させた。なお、アルゴン、水素混合ガスは、指定組成のガスを購入して使用した。

### 2.2 分光分析装置

分光計測システムの集光系は、図1に示すように、焦点距離200mmの凸レンズ、絞り（通常開口径6mmで使用）と採光孔を持つスクリーンで構成され、これらを一体化してX-Z軸可動パルスステージ上に設置した。スクリーン上には約3倍に拡大されたアーク像が投影され、採取孔（口径d）からの光を光学ファイバーで分光器あるいは赤外線放射温度計に導き分析を行った。また、パルスステージは、コンピュータによって、図中に定義するX,Z軸方向に最低移動量0.08mmで走査させた。

スペクトル分析系では分光器に1mモノクロメータ (Job in Ybon 製 THR-1000MSL) を、回折格子には、330nm ブレーズ波長の1200本/mm グレーティングを用いた。分光器の入射スリット巾を100 $\mu$ m、スリット高さを10mmと設定して計測した。出射スリットには、素子数1024のダイオードアレイヘッドにより20nmの波長範囲間を同時計測できるマルチチャンネル検出器を設置して、スペクトル波形を計測し、A/D変換してコンピュータで処理した。

### 2.3 アークプラズマ状態解析のためのアーベル変換

アークプラズマの状態解析に分光法を用いるときには、計測放射光量は、図1の様子からもわかるようにプラズマの厚み部分からの積分光量を計測したことになる。そのため必ずアーベル変換<sup>6)</sup>という処理を施して空間分解を行うことが必要となる。しかし、多くの文献に変換結果が示されているが、その中には明らかに奇異な変換結果が見られ

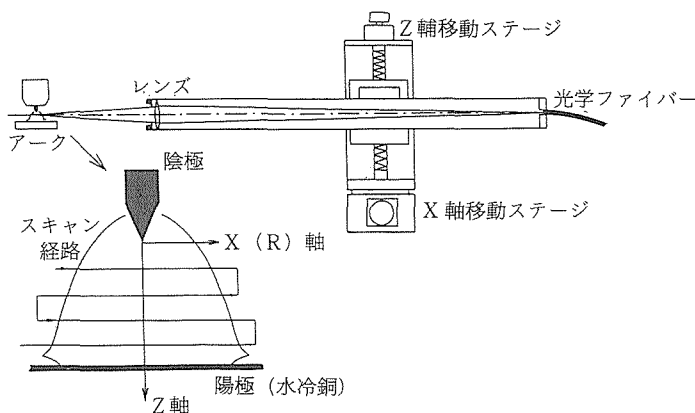


図1 発光分光計測系の装置

る。そこで、分光計測におけるアーベル変換の問題点とアーベル変換のための条件設定における必要条件について検討を行った。

アーベル変換すべき分光計測強度分布を図2の実線で示すようなモデル分布で与えることにした。今、この分布が真の強度分布（真のアークの分光強度分布を想定）とするとき、径dのダブルスリットを通過する光量の積分強度を計算する。これを計測相当強度と考え（図中のプロット点の分布）、これを半径方向に120分割したアーベル変換を施して単位体積当たりの発光強度を求める（図中のプロット点分布）。

図3は、スリット口径dを変化したときの120分割時のアーベル変換結果の中心強度の評価値を示している。スリット径の増加によって中心での評価値が大きく低下することがわかる。中心真値の97%以上の精度を維持するためには、 $d < 0.25$ mmの条件が必要であることを示している。

次に、スリット径dを0.2mmと固定して、分光強度分布

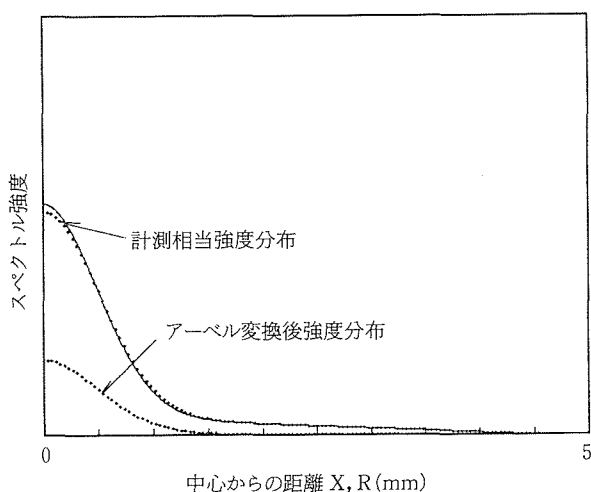


図2 解析精度確認のために設定したスペクトル強度のモデル分布

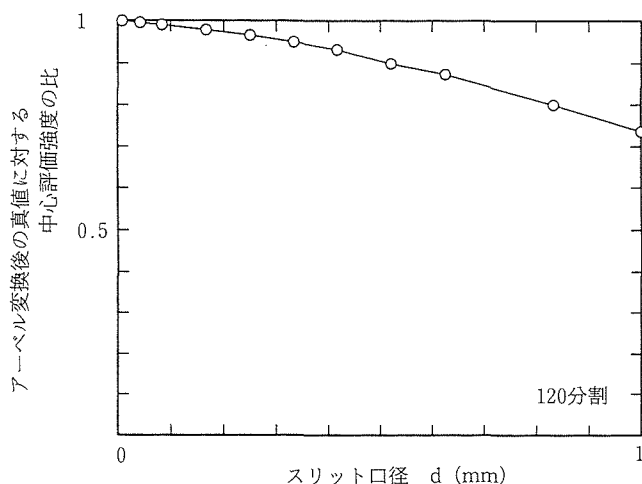


図3 プラズマ放射光採取のための口径による測定誤差評価

を半径方向に  $n$  分割した場合のアーベル変換を実行した。図4は半径方向分割数  $n$  がアーベル変換結果の中心の評価値に及ぼす影響を示したものである。分割数  $n$  の評価値に対する影響は、スリット径  $d$  による影響よりもずっと少ないことがわかるが、 $d=0.2\text{mm}$  として97%以上の精度を確保するには、 $n>100$ の条件を必要とすることになる。

以上の検討結果を踏まえて、本研究では、光学系のスクリーン上の採取孔径は、アークプラズマが三倍に拡大されて投影されることから、 $0.6\text{mm}$  とした(実際のプラズマの計測領域径で $0.2\text{mm}$ )。

また、計測  $Z$  位置面において、アークプラズマを十分に包含する  $X$  軸の範囲 ( $-6\text{mm}\sim+6\text{mm}$ ) を図5のような64点に不均等分割し、各  $X$  軸座標位置毎で $20\text{nm}$  波長間のスペクトル波形を計測した。次いで、各波長において、 $X$  軸座標に関して得られたスペクトル強度分布の対称性を確認した後、その計測放射強度分布を二次回帰分析によるスムージングを施して後、その分布を均等120分割し、アーベル変換を実行して、アークプラズマ空間の各位置における単位体積当りのアーク放射光強度を算出した。そして、各波長における変換強度結果を再表示して、プラズマ空間の各位置におけるスペクトル波形を抽出した。

### 3 プラズマ分光解析の理論

#### 3.1 二線相対強度比によるプラズマ診断手法

前報<sup>9)</sup>で適用した Ar I, Ar II 輝線スペクトル相対強度比によるプラズマ診断法と同一の手法であるが、Ar II 輝線スペクトル強度が $15,000\text{K}$  以上の陰極電極近傍の狭い領域でしか計測できないのに対し、水素の輝線スペクトル、特に $656.2\text{nm}$  の  $H_\alpha$  輝線強度は、陽極近傍から陰極近傍までのプ

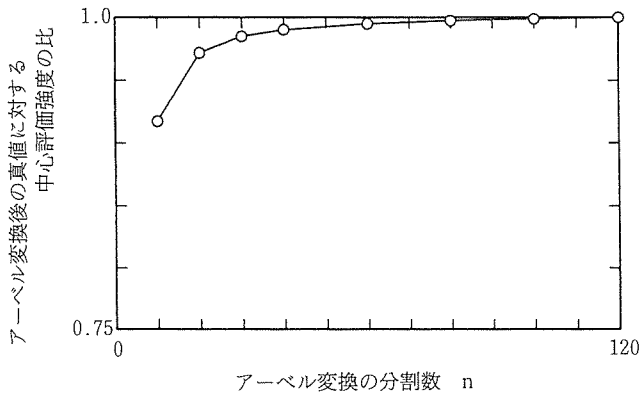


図4 アーベル変換のための分割数による評価誤差



図5 プラズマ光採取位置

ラズマの広い範囲で計測が可能であることに注目し、本報では、 $\text{Ar}696.5\text{nm}$  の励起スペクトル Ar I と水素の $656.2\text{nm}$  の励起スペクトル  $H_\alpha$  を使用した二線相対強度比から、プラズマ診断を行うことを試みた。但し、これらの計測ラインスペクトル強度には連続スペクトル成分がバックグラウンド強度として含まれるので、対象波長前後の連続スペクトル強度を差引いて換算した。

上記2線強度は、分光学的には以下のように表される。

$$I_{An} = A_{An} \cdot N_A \cdot \text{Exp}(-\epsilon_{An}/kT) / Z_A(T) \quad (1)$$

$$I_{Hm} = A_{Hm} \cdot N_H \cdot \text{Exp}(-\epsilon_{Hm}/kT) / Z_H(T) \quad (2)$$

- $I_{An}$  : Ar I ラインスペクトル強度
- $I_{Hm}$  :  $H_\alpha$  ラインスペクトル強度
- $A_{An}$  : Ar I ラインの遷移確率等の定数および計測系の波長-透過光感度特性によって決まる定数
- $A_{Hm}$  :  $H_\alpha$  ラインの遷移確率等の定数および計測系の波長-透過光感度特性によって決まる定数
- $N_A$  : 原子状態のアルゴン粒子密度
- $N_H$  : 原子状態の水素粒子密度
- $\epsilon_{An}$  : アルゴンの  $n$  番目レベルの励起エネルギー<sup>9)</sup>
- $\epsilon_{Hm}$  : 水素の  $m$  番目レベルの励起エネルギー<sup>9)</sup>
- $Z_A(T)$  : アルゴン原子の内部分配関数<sup>9)</sup>
- $Z_H(T)$  : 水素原子の内部分配関数<sup>9)</sup>
- $T$  : 温度
- $k$  : ボルツマン定数

ここで、 $N_A$ ,  $N_H$  が知れば、 $I_{An}$ ,  $I_{Hm}$  の相対強度関係が得られる。

プラズマが熱電離平衡にあると仮定すると、Saha の関係式から粒子密度を算出できる<sup>9)</sup>。

今、 $10,000\text{K}$  以上の高温領域を対象にすると、水素は、ほぼ100%解離し、原子状態にある<sup>10)</sup>ので、分子状態の水素を無視して、以下の6つの式で平衡状態を考えることができる。

$$N_{A+} \cdot N_{e-} / N_A = K_{A+}(T) \quad (3)$$

$$N_{A++} \cdot N_{e-} / N_{A+} = K_{A++}(T) \quad (4)$$

$$N_{H+} \cdot N_{e-} / N_H = K_H(T) \quad (5)$$

$$(N_{A+} N_{A+} + N_{A++}) / (N_H + N_{H+}) = (1-a) / 2a \quad (6)$$

$$N_{A+} + 2N_{A++} + N_{H+} = N_{e-} \quad (7)$$

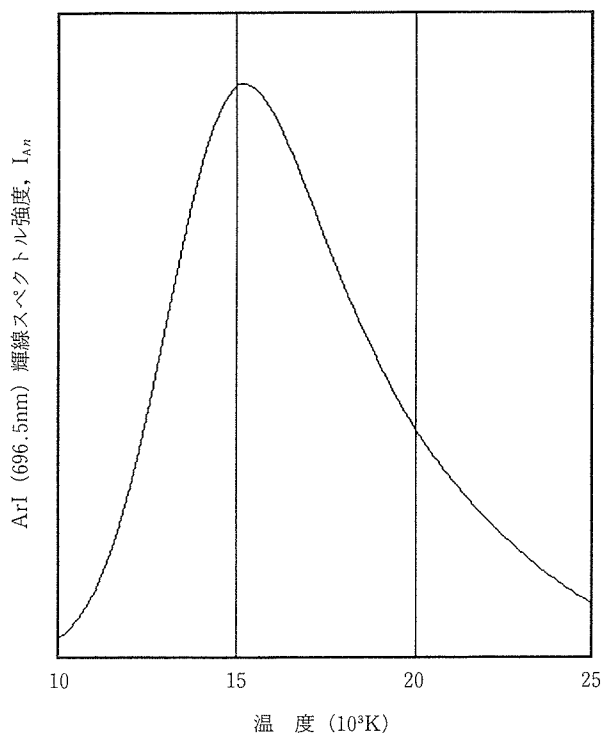
$$N_A + N_{A+} + N_{A++} + N_H + N_{H+} + N_{e-} = P/kT \quad (8)$$

- $N_{A+}$  : 一価イオン状態のアルゴン粒子密度
- $N_{A^{++}}$  : 二価イオン状態のアルゴン粒子密度
- $N_{H+}$  : 一価イオン状態の水素粒子密度
- $N_{e-}$  : 電子密度
- $a$  : 水素分子の雰囲気組成濃度
- $K_{A+}$  : アルゴン原子, アルゴン一価イオン, 電子の平衡定数<sup>9)</sup>
- $K_{A^{++}}$  : アルゴン一価イオン, アルゴン二価イオン, 電子の平衡定数<sup>9)</sup>
- $K_{H+}$  : 水素原子, 水素一価イオン, 電子の平衡定数<sup>9)</sup>
- $P$  : 雰囲気圧力

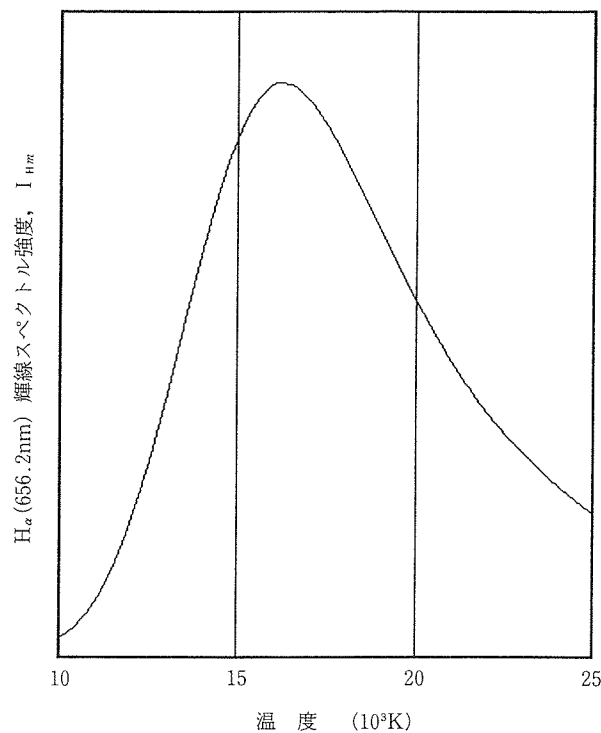
(3)~(8)式を解くことによって  $N_A, N_H$  を温度の関数として知ることができる。図6はその計算結果である。この計算結果を(1), (2)式に代入して,  $I_{Ar}, I_{H\alpha}$  の相対強度を求める。図7は, 10%水素混合時の696.5nmのAr IとH $\alpha$ の輝線強度とその相対強度関係の算出結果例である。

### 3.2 Stark 拡がり法による電子密度計測手法

Stark 拡がり法計測のためには, 水素の励起スペクトル486.1nmのH $\beta$ 輝線を用いた<sup>7)</sup>。この計測波形は, ハロゲン標準光源で本光学計測系の分光感度特性を校正し, 計測スペクトル波形を補正した。但し, この計測ラインスペクトルの波形にも連続スペクトル成分がバックグラウンド強度  $I_b$  として含まれるので, 以下の手法でバックグラウンド強度を決定し, その強度分を差引いて換算した。



(a) Ar I (696.5nm) スペクトル強度



(b) H $\alpha$  (656.2nm) スペクトル強度

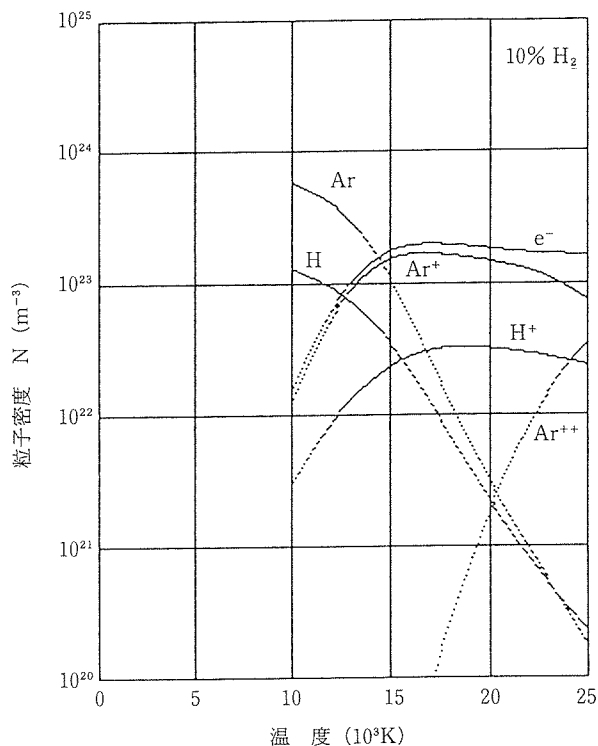


図6 Ar-10% H<sub>2</sub>混合雰囲気での Saha の熱電離平衡状態図

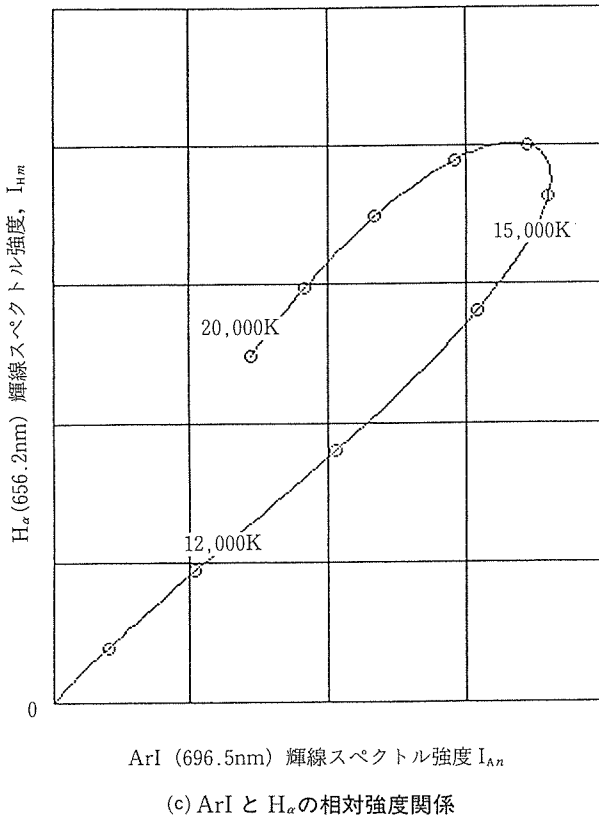


図7 90% Ar-10% H<sub>2</sub>混合プラズマでの理論上の Ar I と H<sub>α</sub> スペクトル強度とその相対強度関係

図8は、H<sub>β</sub>輝線のアーベル変換後に得られたスペクトル波形(プロット点)である。486.1nmを中心に赤外側と紫外側へ Stark 効果によって大きく広がっている。この裾(Wing)の拡がり強度分布は、理論的に  $C_x \Delta \lambda^{-2.52} + I_b$  で表現される<sup>11)</sup>。ここで、C は計測定数、 $\Delta \lambda$  は中心波長からの波長差である。今、細線波形の裾の分布に最も良い一致を示す定数 C とバックグラウンド強度  $I_b$  を決定し、 $I_b$  強度を差し引くことによって、図中の実線で示すような H<sub>β</sub> 輝線スペクトルのみの波形を得る。

このスペクトルの半値幅(486.1nm から紫外側への幅)を求め、理論的に求められた半値幅と電子密度の関係式<sup>7,11)</sup>から、局部領域の電子密度を求める。

### 3.3 制動放射強度からの電子密度計測手法

電子密度計測では黄地らによって提案された制動放射理論に基づく赤外線放射温度計測法<sup>12)</sup>をも簡易的計測法として採用し、波長2μmに感度をもつ PbS センサーを内蔵する赤外線放射温度計(チノ製 IR-AP)を利用した。その温度出力を A/D 変換してコンピュータに取り込み、計測温度をプランクの式によって計測放射光量に換算しアーベル変換を行って後、次式から電子密度を算出した。

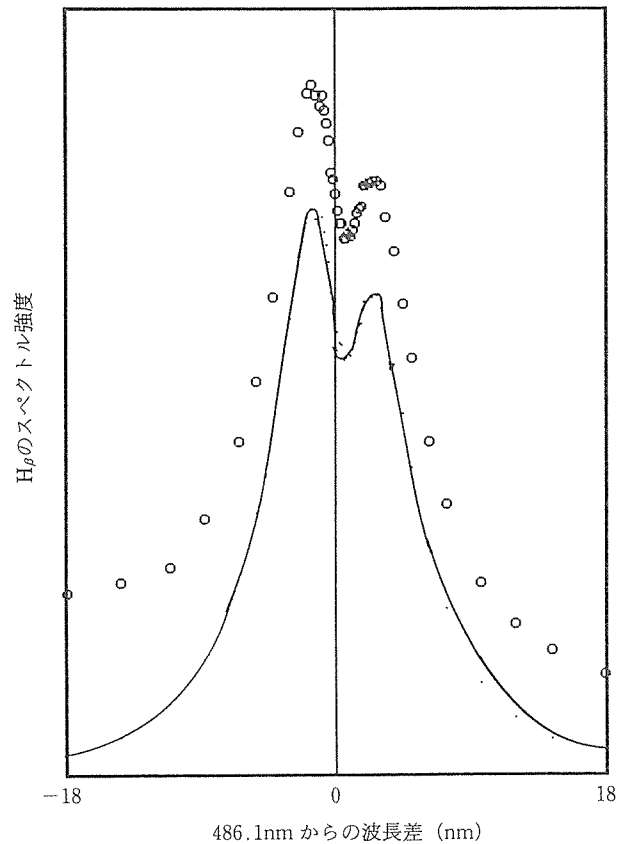


図8 Stark 効果により広がった H<sub>β</sub> 輝線スペクトル波形

$$N_{e-} = C_b \cdot L_{br}^{1/2} \quad (9)$$

$L_{br}$  : 制動放射強度  
 $C_b$  : 分光定数

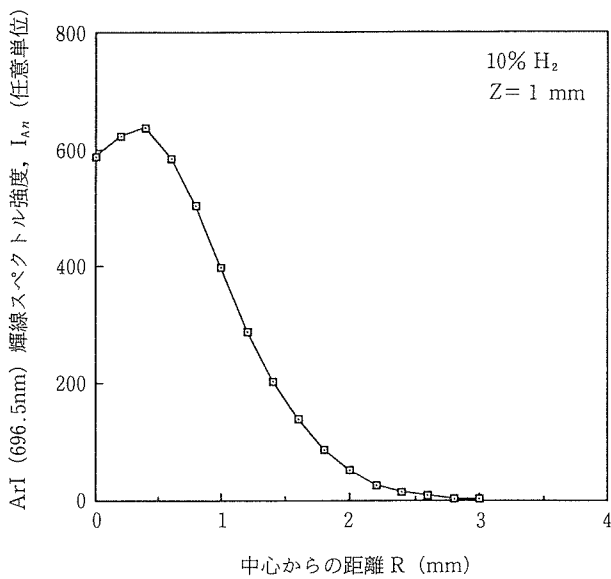
## 4 アルゴン-水素混合ガス雰囲気プラズマの広域構造

### 4.1 二線スペクトルの相対強度関係

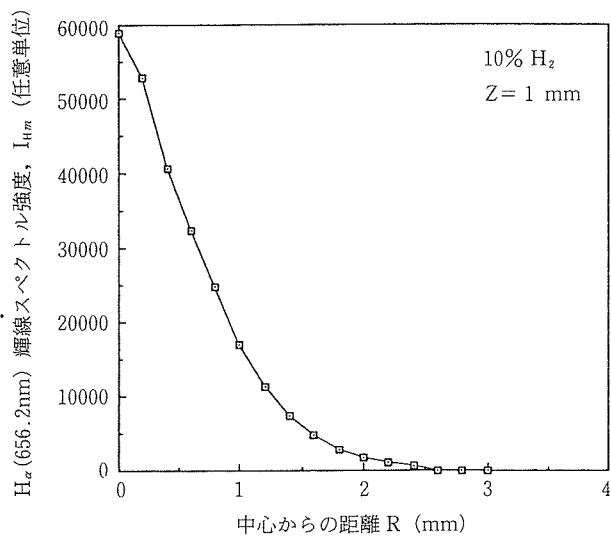
図9は、90% Ar-10% H<sub>2</sub>混合ガスアークプラズマの陰極電極下1.0mmのZ位置での半径方向の Ar I 強度分布と H<sub>α</sub> 強度分布結果の一例である。ここで、各 R 位置でのスペクトル強度は、アーベル変換後得られたスペクトル波形の面積によって示した。図10は、アルゴンと水素の混合比率を種々に変化したときの696.5nmの Ar I 輝線と H<sub>α</sub> 輝線の相対強度関係の計算結果である。

この図中に図9の計測強度データをプロットするためには(1)、(2)式の定数  $A_{An}$ 、 $A_{Hm}$  を消去しなければならない。まず、前報告と同様に純アルゴン雰囲気における Ar I の特異点である最大放射強度データで水素混合時の全 Ar I データを正規化することで、定数  $A_{An}$  は消去できる。

しかし、同様の手法で、純水素雰囲気での H<sub>α</sub> 強度の最大放射強度を用いて混合時の H<sub>α</sub> 強度データを正規化することは、不可能に近い。なぜなら、純水素雰囲気では、両電極



(a) ArI (696.5nm) スペクトル強度



(b) H $\alpha$  (656.2nm) スペクトル強度

図9 90% Ar-10% H $_2$ 混合プラズマでの計測 ArI と H $\alpha$  スペクトル強度分布

からの蒸発金属粒子がプラズマ中に混入し、純水素雰囲気プラズマとまらないからである。

また、混合状態での校正では、プラズマ中で組成不均一現象が存在することを考慮すると、校正の基準とする混合ガス組成が未知であるため、実測値と計算値との照合・校正が簡単にはできない。しかし、温度と組成が未知であっても図10の相対強度関係図での特異点を利用することができれば校正可能である。すなわち図中に破線で示す各種組成の包絡線に計測相対強度関係データが接するように  $A_{H\alpha}$  を求めれば良いということになる。

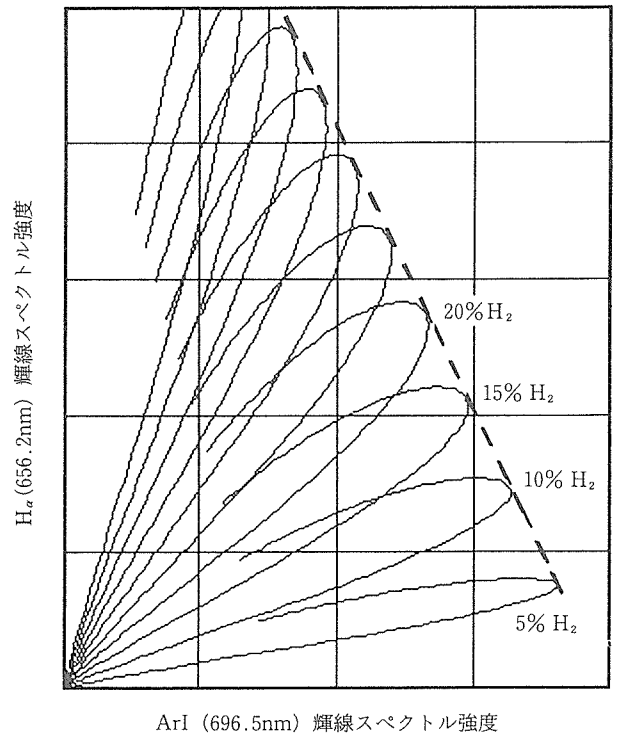


図10 種々の組成における理論上の ArI と H $\alpha$  スペクトル強度の相対強度関係

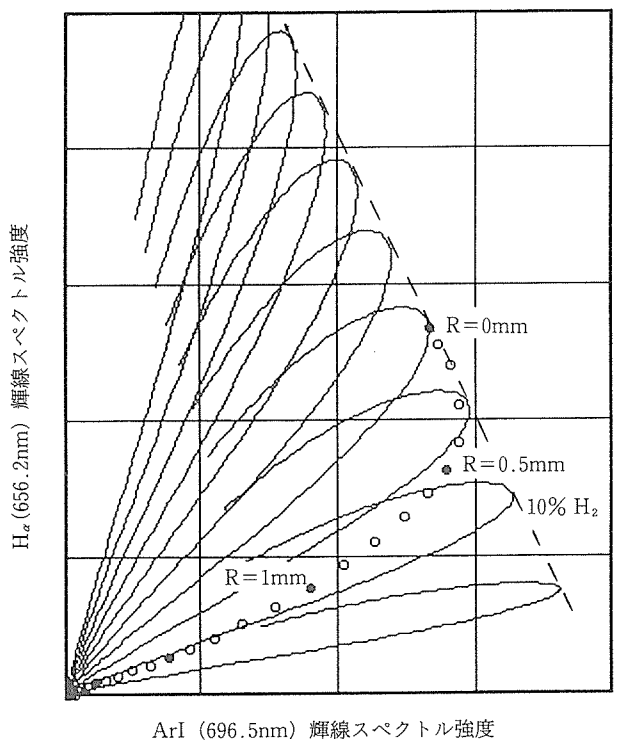
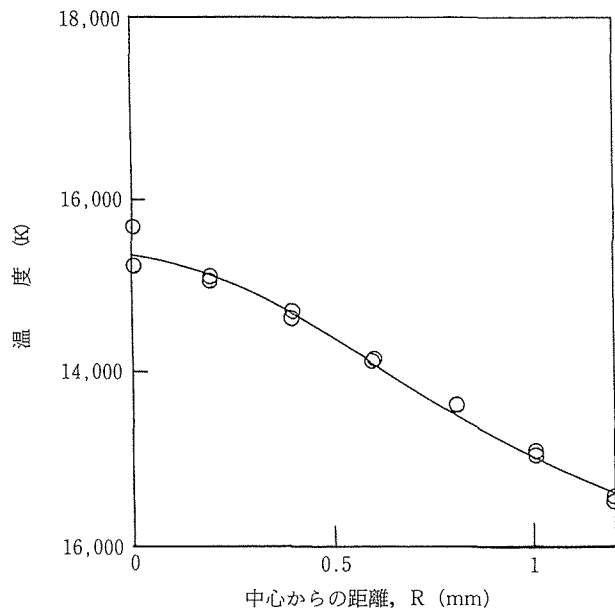
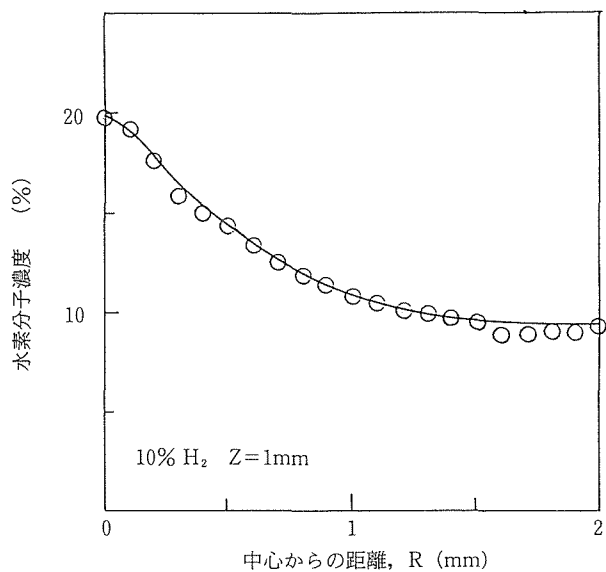


図11 計測 ArI と H $\alpha$  スペクトル強度の相対強度関係

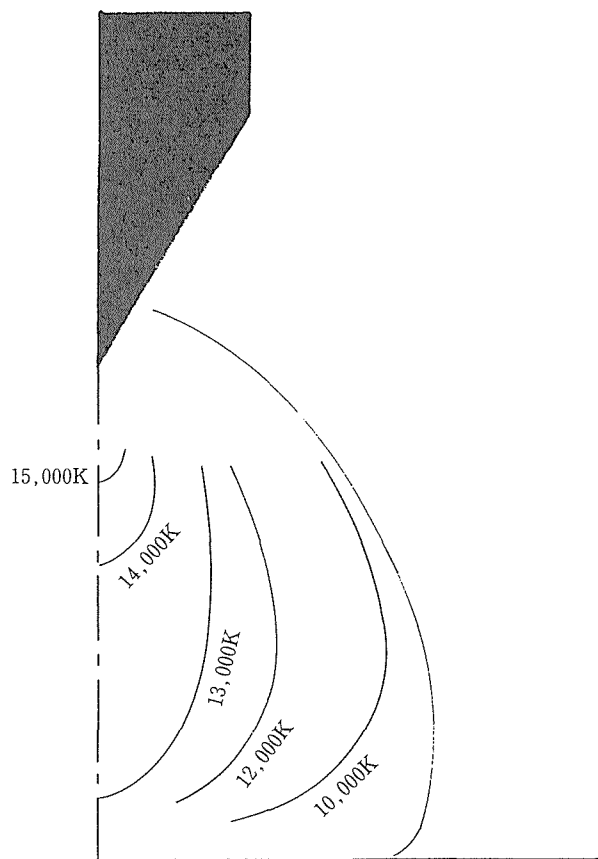


(a) 温度分布

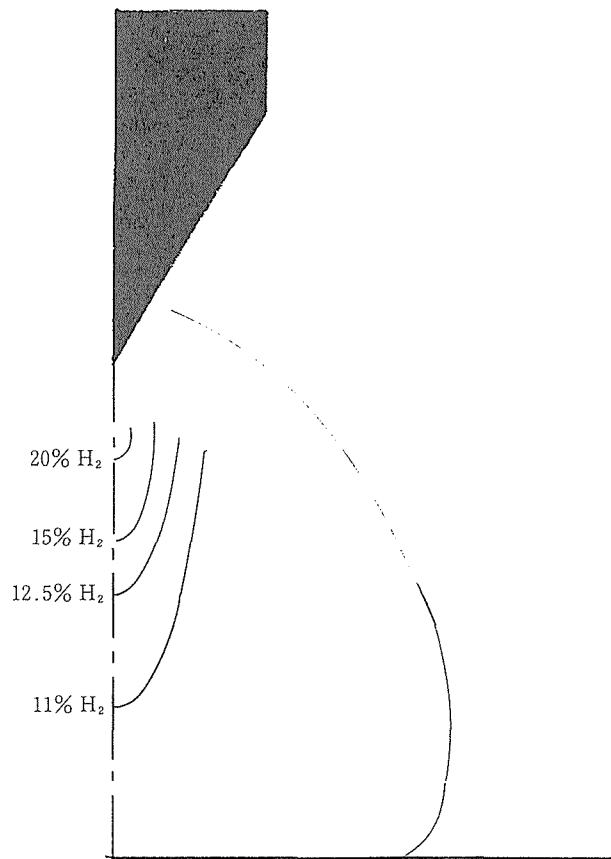


(b) 水素濃度分布

図12 90% Ar—10%水素組成での温度分布と水素濃度分布の評価結果



(a) 温度分布



(b) 水素濃度分布

図13 90% Ar—10%水素混合プラズマ全体領域での温度分布と水素濃度分布

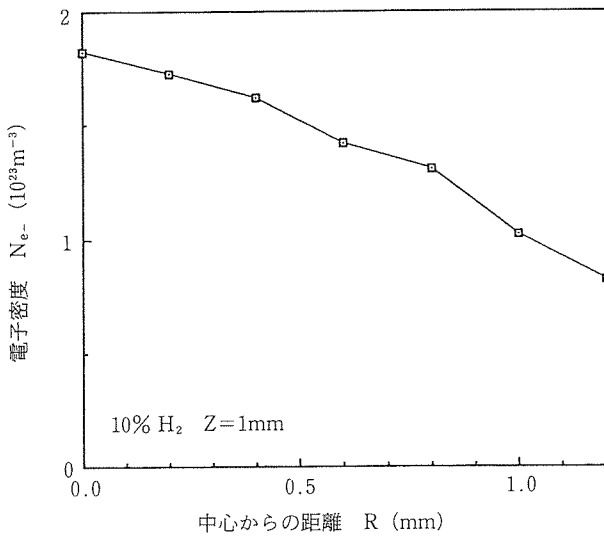


図14 図12の結果から推算された電子密度分布

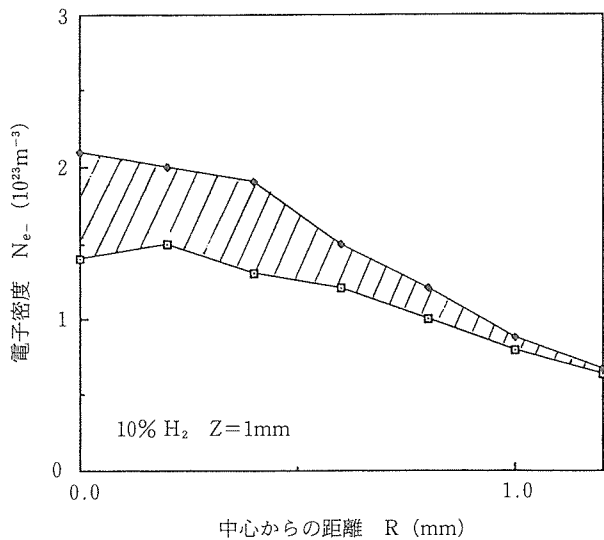


図15 Stark 拡がり法から評価された電子密度分布

Ar I と H $\alpha$  の計測強度結果分布を上記の手法により90% Ar-10% H $_2$  ガスプラズマでの計算結果上にプロットしたのが図11である。計測プロット点は高温側で計算結果から水素濃度の高い側に大きくずれ、アーク中心部 ( $r=0$ mm) では水素濃度20%の線上にプロットされる結果となっているが、低温側では、10%水素濃度曲線にほぼ一致していることがわかる。

#### 4.2 プラズマの組成分布と温度分布

図11のデータプロット点に相当する温度と組成を求めると、図12のようになる。このとき温度と組成の分布は連続的に変化することを制約条件に含めて算出してある。

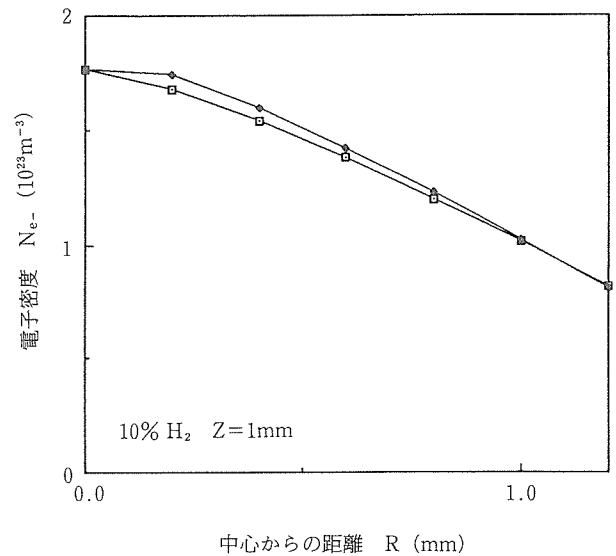


図16 赤外線放射強度法から評価された電子密度分布

同様に、各 Z 位置 ( $Z=1\sim 4$ mm) での計測結果から90% Ar-10% H $_2$  混合ガスアークプラズマ中の温度と水素濃度分布を算出して示したものが図13である。

以上の結果から、発光分光分析によって、10,000K 以上のプラズマ構造診断が可能になった。この10,000K 以上の領域とは、遮蔽ガラスを通して見るアークプラズマの全体像に近い。

#### 4.3 プラズマ中の電子密度分布からの検証

水素添加時の組成と温度分布が分光計測より評価されたことから、これらの結果を基に、プラズマの各位置の電子密度が(3)~(8)式を用いて図14のように算出できる。

一方、別法の Stark 拡がり法から電子密度を直接評価した結果を図15に示す (図では最大評価値と最小評価値で示した)。図14の結果と照合すると、アーク中心領域では、ほぼ良い一致を示していることがわかる。また、最近公表された赤外線放射強度計測法による電子密度評価結果を図16に示す。この結果は、図14の評価結果に極めて良い一致を示すことがわかる。

これらのことから、Ar I と H $\alpha$  の相対強度からのプラズマの広域構造解析法による結果から算出された電子密度分布が、別手法の Stark 拡がり法や赤外線放射強度法による電子密度分布と良い相関を示し、前節での解析法の有効性が確認された。

#### 4.4 水素混合プラズマの基本的構造特性

前節までに、水素混合時のプラズマ構造を明らかにしてきたが、本節では、アルゴンアークプラズマに水素を混合することによってプラズマの基本パラメータ (電子密度と温度) がどのように変化するかを明確にする。

従来までにアルゴンプラズマの分光結果として温度分布は数多く発表されている<sup>13)</sup>が、放電条件がさまざまであり、

本結果との詳細な照合には困難である。また、電子密度の計測においては、比較的簡便な装置で精度の良い結果が得られるとされる Stark 拡がり計測を適用するものが多いが、Stark 拡がり法のためには水素を微量（一般的には0.3%以上10%以下の混合と言われている）なりとも混合する必要があり、その添加によって、プラズマ構造がアルゴンアークプラズマ構造から変化してしまう可能性がある。

そこで、全く同一の放電条件と分光計測装置を用いて、相互比較することによって、水素混合によるプラズマ構造

への影響を明確にすることとする。

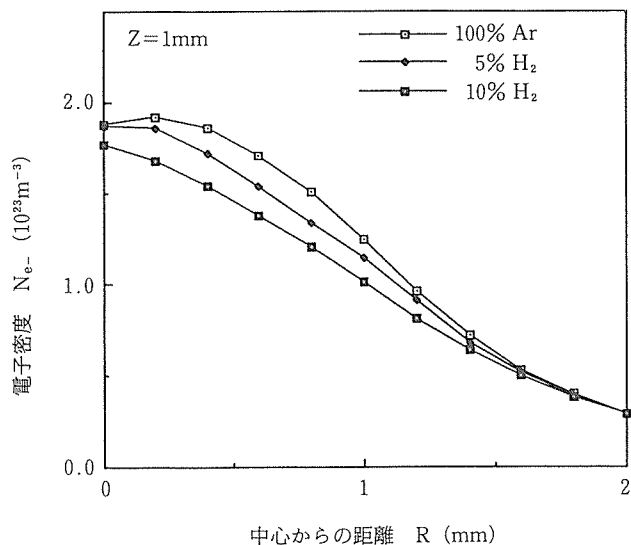
アルゴンプラズマの温度解析には、Ar I スペクトル強度のみを用いる Fowler-Miln 法から、電子密度計測には、赤外線放射強度計測法から検討し、水素混合時の電子密度計測にも赤外線放射強度法を適用した。

図17は、100% Ar における電子密度分布及び、5, 10%水素混合時の各 Z 位置における計測結果である。水素添加によってアーク中心部の電子密度は明確に低下していると判断される。

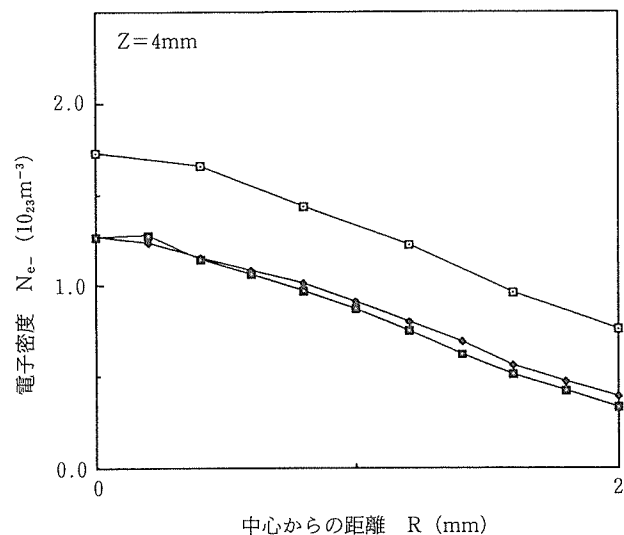
図18は、100%アルゴンプラズマの温度分布の計測結果である。図13の10%水素混合時の結果と比較すると、プラズマ全体的に温度は低下し、特に中心部での温度の低下が顕著となることがわかる。このことは、従来水素添加によってプラズマの温度が高くなると言われてきた結果とは逆の傾向であり、プラズマ局部での特殊傾向ではなく、プラズマ全体で温度低下することを明確にできた。

### 5 結 言

前報までのアルゴン-ヘリウム混合ガスアークプラズマで



(a) Z=1mm



(b) Z=4mm

図17 水素添加にともなう電子密度分布の変化

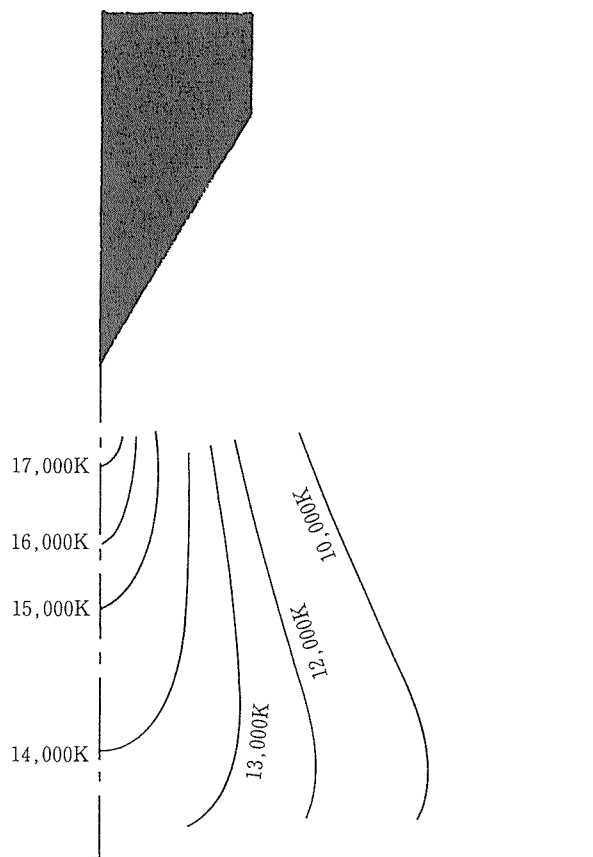


図18 100% Ar プラズマの全体領域の温度分布

の内部構造評価の妥当性の検証を踏まえて、水素混合アルゴンアークのプラズマ構造解析法を、できる限り理論的に取り扱いながら開発した。以下に本研究で得られた結果を述べる。

- (1) プラズマの分光解析精度を基本的に検討して、空間的分解能を97%以上に高めて、アルゴンと水素の励起スペクトル Ar I と H $\alpha$ の相対強度関係を計測することにより、10,000K 以上にあるプラズマの広域構造 (組成と温度) 評価する手法を開発した。また、本法による局部ガス組成と温度の評価結果からの算出した電子密度分布結果は、別法の Stark 拡がり計測による電子密度分布と極めて良い相関を示したことから、本法の有効性が確認された。
- (2) 開発した解析法により、Ar アークに水素を混合するとき、アーク軸上の水素濃度は、陰極近傍で高く、陽極側に近づくほど水素濃度は急速に減少し、雰囲気の水素濃度に漸近する。

また、水素をわずかに添加するだけでアークの温度は、全体的に低下し、特にアーク中心部でその傾向が顕著であることを明らかにした。

水素混合時には、水素濃化部ほど温度低下が大きく、その結果電子密度も低下する。またプラズマ全体でも温度低下の影響を受けて電子密度も全体に低下する。

以上の結果、溶融する陽極を用いての陽極蒸発金属粒子を含むプラズマへの本法の適用が可能となり、このようなプラズマの構造についても種々の計測を駆使することによって、解析し得る目途がたった。

### 参 考 文 献

- 1) Key J. F.ら : Welding J., (1983), No. 7, p179s.
- 2) 平岡, 岡田, 稲垣 : 溶接学会論文集, 3 (1985), 241.
- 3) 平岡 : 溶接学会論文集, 10 (1992), 58.

- 4) 平岡 : 溶接学会論文集, 11 (1993), 68.
- 5) 例えば岡田ら : プラズマ工学, 日刊工業新聞社 (1965), 1.
- 6) O. H. Nestor ら : SIAM Review, Vol. 2, No. 3, July (1960), 200.
- 7) Griem, H. R. : Plasma Spectroscopy, McGraw-Hill (1964), 267.
- 8) Moore, C. E. : Atomic Energy Levels, Vol. 1, Circular NBS467 (1949).
- 9) 中野 : プラズマ工学例題演習, コロナ社 (1975), 131.
- 10) 例えば安藤ら : 溶接アーク現象論, 産報 (1962), 18.
- 11) Huddleston R. H. ら : Plasma Diagnostics Techniques, Academic Press (1965), 265.
- 12) Ohji T., Eagar T. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 12 (1992), 403.
- 13) 例えば Haddad, G. N., Farmer, A. J. D : J. Phys. D : Appl. Phys., 17 (1984), 1189.

### 研 究 発 表

(口 頭)

- 1) アルゴン-水素混合ガス雰囲気における GTA プラズマ特性, 平岡, 溶接学会秋季全国大会, 1993. 10.
- 2) 混合ガス雰囲気下のアーク放電プラズマの構造解析, 平岡, 高温学会環境・材料部会, 1994. 3.
- 3) アーク放電による金属の蒸発現象と陽極挙動, 岡田, 平岡, 溶接学会溶接アーク物理研究委員会, 1994. 5.

(誌 上)

- 1) Basic Parameters in Heat Transport in Argon-Helium Mixed Gas Arcs, Zijp J. and Hiraoka K., 溶接学会論文集, 12 (1994), 21.
- 2) Demixing in Argon-Helium Mixed Gas Tungsten Welding Arcs, Hiraoka K., ISPC-11 (11th International Symposium on Plasma Chemistry) Proc. Vol. 1, 440, Loughborough (U. K.), Aug. 1993.

# 超高温熱源による表面改質における溶融金属流動に関する研究

基盤研究

組織制御研究部

入江宏定, 平岡和雄, 塚本 進, 浅井義一

平成4年度

## 要 約

電子ビーム, レーザ, アークなど材料を3000K以上に加熱できる超高温熱源により, 素材への熱的なダメージを最小限に抑えて表面特性のみを改質する表面改質技術は, 近年注目を集め, 研究が盛んに行われている。本研究は日豪共同研究において, 超高温熱源を利用し, 材料表面を溶融・急冷凝固する表面改質技術の中で, とくに希望する表面形状を得るために, 溶融金属の流動を基礎的に研究することを目的としている。この中で微量の表面活性元素が溶融部の形状に影響を及ぼすことを注目し, 鋳鉄中のS(イオウ)含有量が溶融金属流動に及ぼす影響を調べた。前年度での研究においてはS含有量が120及び220ppmの2種類の実用鋳鉄及び4種類のステンレス鋼を用いて調べたが, 鋳鉄においてもS含有量の影響は顕著に現れた。しかし使用した鋳鉄は酸素含有量も多く, ポロシティーの形成も激しく, これを排除してS含有量の影響のみを調べることは困難である。そこで本年度では10ppm以下から約1000ppmまでS含有量を7種類変化させたねずみ鋳鉄を試作しレーザ, アーク両熱源による溶融実験を行った。

この結果, まず約50ppmを境として少S含有では溶融金属は盛り上がり, 平坦で滑らかであった。また高S含有ではレーザ溶融部は溶融幅が減少し, 盛り上がり, 断面形状も顕著な変化を見せた。一方アーク溶融では間欠的な溶融金属の塊を形成したが溶込み深さはあまり変化しなかった。さらにレーザ溶融では約300ppmを境として, 溶融断面形状が著しく変化した。

このようにS含有量は溶融金属の流動に大きく影響を及ぼすが, この流動状態の変化について考察した。現時点ではS含有量と表面張力の相互関係が明確化されていないが, 微量なS含有量近傍で発生する表面張力の温度依存性に基づくマラゴンニ-対流の変化の影響と表面張力の絶対値がS含有量により変化する影響により流動及び溶融断面の状態が変化したのではないかと推定した。

## 1 緒 言

本研究は日豪科学技術協力協定の中で合意されている, 金属材料技術研究所と豪州連邦科学産業研究機構(CSIRO)の製造技術部との共同研究「超高温熱源利用による表面改質に関する研究」の一部をなすものである。

本研究ではレーザ, 電子ビーム及びアークなどの3000K以上に材料を加熱できる超高温熱源を利用した表面改質技術, とくに溶融・急冷凝固現象を利用した表面改質技術について, その基本となる表面溶融金属の流動及び凝固形状を両研究機関で共同で調査し, 希望する表面溶融形状を確保することを目的としている。

すでにTIGアークによる鋼の溶融において, 表面活性元素(S, O, Se, Teなど)を含む材料では, これらの元素の含有量によっては, 通常と異なり表面張力の温度依存性が正となり, 温度の高い中心部での表面張力が周囲のそれよりも大きくなり, 表面張力の場所の依存性による流体の流動(マラゴンニ-対流)が周囲から中心部へと進み, それが内部へと循環して, 溶込み深さが増大すると言われて

いる。一方含有量が少ないときは, 表面張力の温度依存性が負となり, 流体の流動は中心から周囲へと流れ, 溶融幅が増大するとともに, 溶込み深さは浅くなる<sup>1-4)</sup>。これまでの文献ではこの表面張力の温度依存性が転換するのはS含有量が10ppm程度と言われている<sup>2)</sup>。一方周囲と中央部の表面張力の差により溶融金属の形状が変化する<sup>5)</sup>, あるいはS含有量の増大により素材元素の蒸発が活発になる<sup>6)</sup>などの説明も試みられている。

この溶融金属流動の影響がレーザや電子ビームにおいても発生することが予想され<sup>7)</sup>たり, 電子ビームによるボタン溶解において示され<sup>8)</sup>ている。

平成3年度での研究では, オーストラリア側で準備した2種類のS含有量のレベルの異なる鋳鉄による, オーストラリアでのアーク溶融実験と金属材料技術研究所でのレーザ溶融実験, また金属材料技術研究所でのそれぞれ2種類のS含有量のレベルでのSUS304, 316ステンレス鋼を用いたレーザ溶融実験を行った<sup>9)</sup>。

このうち鋳鉄での実験ではS含有量が200ppm程度で変化が発生した。一方ステンレス鋼では50ppm程度が変化の臨

界値となった。鋳鉄での実験では実用材を使用したため非常に酸素量が多く、高S含有量での溶融部は非常に大きな気孔が発生し、必ずしもS含有量の影響を調べることができたかどうかは明確ではない。

このため今年度ではS含有量のみを広範囲に変化されたねずみ鋳鉄をオーストラリアで試作し、これらを用いて詳細にS含有量の影響を調べた。

## 2 実験方法

表1に試作した鋳鉄の組成を示す。表から明らかなようにS含有量が10ppm以下~1000ppmまで変化させた7種の材料を使用した。試料の表面はレーザー吸収率を向上させるため、グラインダ仕上げの上にサンドブラスト処理を施した。

溶融実験は前年度で使用した5kWCO<sub>2</sub>レーザー(マルチモード)を使用し、図1に示した装置によりメルトラン方式の溶融方法を採用した。シールドガスはプラズマの影響を避けるため、Heを使用した。溶融速度は前年度の鋳鉄の溶融実験でハンピングを発生した4m/minを基準として1~6m/min(16.7~100mm/sec)の範囲を選択し、レーザーの焦点位置は深溶込みとなる試料内焦点 $d_{rw} < 0$ と浅い溶込みが得られる $d_{rw} > 0$ の2種類で実験を行った。

## 3 実験結果

溶融実験の結果、さまざまな溶融形状が観察されたが、これらを大きく分類すると図2の4種類になった。

(a)は表面が平坦で幅が広く、しかもいわゆるネック部分から内部は溶込みは急激に減少する、ワインカップ型である。(b)はワインカップよりも溶融幅が狭く、若干溶融部は盛り上がる。そして溶融幅は内部に行くにしたがって直線的に減少する、楔型溶融部である。(c)はさらに溶融幅が減少し、盛り上がり、溶融部は内部に入っても平行状態で、先端部のみが急激に減少する。これを井戸型溶融部と称する。(d)は高速時に発生し、溶融断面積は極めて少なく、碗型となっており、ボウル型と称する。

### 3.1 深溶込み溶融時での溶融形状

焦点位置 $d_{rw} = -5$ とし、深溶込み溶融での溶融形状を観察した。図3は表面での溶融幅とS含有量の関係、図4は溶込み深さとS含有量の関係をそれぞれ示す。さらにこれらのうち、代表的な表面溶融状態及び溶融断面形状の模様を写真1~3に示した。

図3及び4に示されるように、深溶込み溶融時では溶融状態はS含有量に対し、比較的単調な依存性を示す。

溶融速度が遅いとき、S含有量が20ppm以下では溶融幅は非常に広く平坦である。さらにS含有量が増大し70~300ppmでは、溶融幅が減少した状態で一定の値を示す。さらにS含有量が増大すると、溶融幅はS含有量の増大とともに再び減少する。一方溶込み深さはS含有量の増加とともに

に若干の減少を示すが、その減少傾向は溶融速度によって異なり溶融幅の依存性ほど顕著には現れない。このときの溶融断面形状を観察すると、写真1に顕著に認められるように、S含有量が20ppm以下では表面の溶融幅のみが大きいワインカップ形状を示し、70~300ppmでは楔型の溶融形状を示し、全体としては内部の溶融幅が増大した状態となる。さらにS含有量が増大すると、表面での溶融幅は減少するが、内部の溶融幅は増大し、溶融幅は溶込み深さに対し平行の状態を示し、先端のみが高密度エネルギービームによる先鋭な溶融形態を示す。

一方高速での溶融では、このような溶融幅及び溶込み深さのS依存性は観察できず、図3及び4に示されるようにほとんど変化しない。しかし溶融形態のS含有量への依存性は83.3mm/secにおいても若干ながら認めることができた。

しかし前年度の実験で観察された速度4m/min(63.3mm/

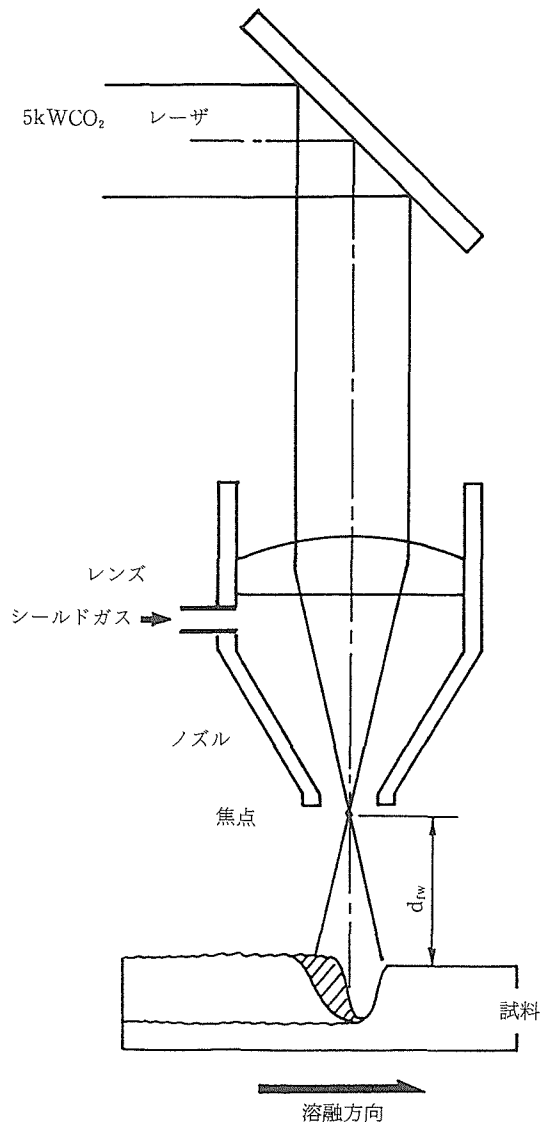


図1 レーザ溶融方法

表1 供試鑄鉄の化学組成 (mass %)

試料	C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	Al	Cu	Ti
A	3.46	1.45	0.49	<0.001	0.012	0.028	0.010	0.036	0.017	0.012
B	3.42	1.24	0.50	0.002	0.014	0.026	0.014	0.014	0.020	0.013
C	3.47	1.26	0.47	0.007	0.013	0.031	0.014	0.053	0.020	0.022
D	3.44	1.21	0.55	0.009	0.019	0.030	0.020	0.012	0.010	0.010
E	3.39	1.24	0.47	0.029	0.014	0.069	0.019	0.070	0.018	0.018
F	3.38	1.29	0.49	0.054	0.012	0.047	0.015	0.007	0.019	0.021
G	3.39	1.28	0.55	0.096	0.012	0.055	0.017	0.006	0.018	0.017

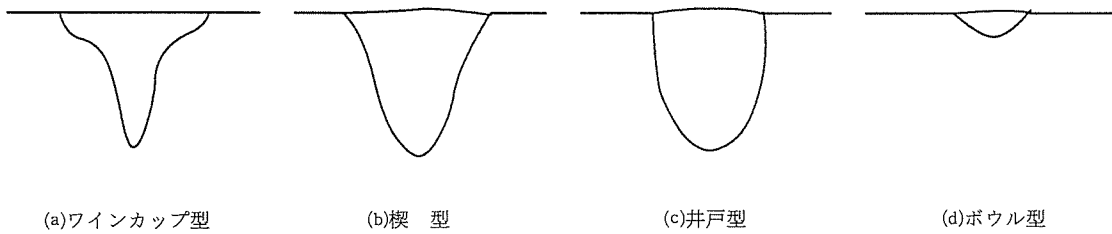


図2 観察された熔融断面形態の分類

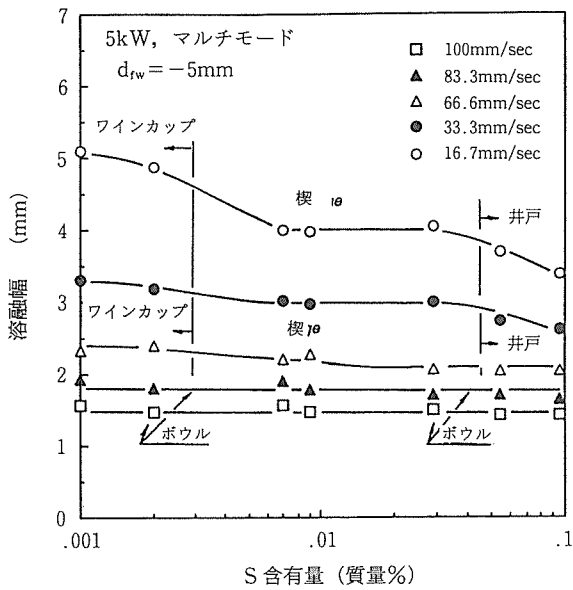


図3 収束レーザーによる熔融幅と熔融形態のS含量依存性

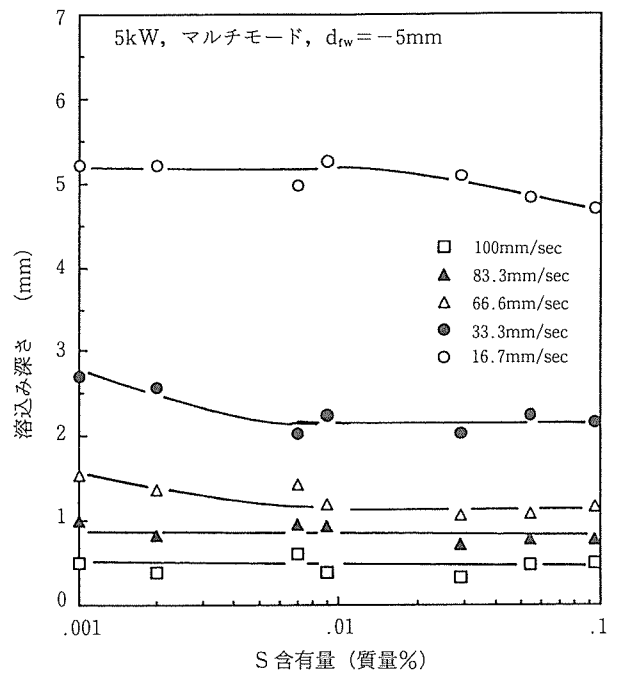


図4 収束レーザーによる溶込み深さのS含量依存性

鑄鉄：P=5kW, マルチモード,  $d_{rw} = -5\text{mm}$ ,  $v = 16.7\text{mm/sec}$ ,  $fl = 10^{\text{H}}$ , ガス=He, 20l/min

S (%)			S (%)		
<0.001			0.029		
0.002			0.054		
0.007			0.096		
0.009				10mm	5mm

C=3.3-3.5%, Si=1.2-1.5%

写真1 収束レーザーによる溶融部の外観と断面形状(1)

鑄鉄：P=5kW, マルチモード,  $d_{rw} = -5\text{mm}$ ,  $v = 66.7\text{mm/sec}$ ,  $fl = 10^{\text{H}}$ , ガス=He, 20l/min

S (%)			S (%)		
<0.001			0.029		
0.002			0.054		
0.007			0.096		
0.009				10mm	5mm

C=3.3-3.5% Si=1.2-1.5%

写真2 収束レーザーによる溶融部の外観と断面形状(2)

鋳鉄：P=5kW, マルチモード, $d_{rw} = -5\text{mm}$ , $v = 100\text{mm/sec}$ , $fl = 10^4$ , ガス=He, 20l/min			
S (%)		S (%)	
<0.001		0.029	
0.002		0.054	
0.007		0.096	
0.009			

C=3.3-3.5%, Si=1.2-1.5%

写真3 収束レーザーによる溶融部の外観と断面形状(3)

sec)で高S含有鋳鉄でのハンピングビードは今年度の実験では観察できず、若干溶融部の盛り上がりが周期的に変化する程度であった。

以上のことから、深溶込み溶融時の溶融形態のS含有量依存性を考察すると次のようになると推定される。

深溶込み溶融では、すでにこれまでの多くの電子ビーム溶接実験で明らかにしたように、溶融金属の流動は表面近傍での溶融と内部での溶融に分けて考えることができる。表面近傍での溶融ではビームにより高温に加熱された溶融金属が後方へ流動するとき周囲の固体壁を溶融する、いわゆる2次溶融現象により溶融幅が決定される。一方内部での溶融はビームの穿孔作用により主として決定され溶融幅は狭い。その分岐点の目安が写真1の10ppmS含有量での断面形状に典型的に示される、溶融形状が極端に変化するネックと称される部分である。

このネック部に注目すると、溶融形態のS含有量への依存性は、S含有量が増大するに従い、表面での溶融金属の流動が変化し、溶融幅が増大すると共に、内部での溶融が活発になっていると考えられる。そして表面溶融部が内部に拡大し、ネック部が徐々に内部に移動し、1000ppmの非常に大きなS含有量では、高密度エネルギービーム特有の穿孔が溶融断面上で観察できるのは、先端部のわずかな部分のみである。さらに溶込み深さは溶融幅あるいは溶融形態

ほど顕著にはS含有量に依存しない。

このようにS含有量の影響は溶融金属量が多いほど顕著に現れるが、その溶融形態から判断して顕著に変化する臨界値は50ppm前後、及び500ppm前後に存在すると考えられる。

### 3.2 浅い溶込み時での溶融形状

以上の結果から、S含有量の影響は表面での溶融金属の流動へ特に大きな影響を及ぼすと考えられるため、レーザーの焦点位置  $d_{rw} = 7$  とし、レーザー径を大きくしてキーホールを形成しない浅い溶込みでの溶融実験を行った。図5及び6にその結果を示す。

図から判るように溶込み深さ及び溶融幅は深溶込み溶融時と著しく異なる。S含有量が増加すると溶込み深さは減少し、溶融幅は増大する。しかしさらに増加すると溶込み深さは再び増加し、溶融幅は減少する。これらの溶込み状態の断面などを写真4、5に示す。

このように傾向を見ると著しく深溶込み溶融時と異なるが、これらの影響がS含有量に依存したものであるかどうかは判断し難い。

例えば溶込み深さのデータ図6を見ると、溶込み深さはほとんど溶融速度に影響されていない。また図の低速時に代表的に示したが、溶込み深さの絶対値が1.0~0.5mmと小さい中で非常に大きなばらつきが観察された。この値を

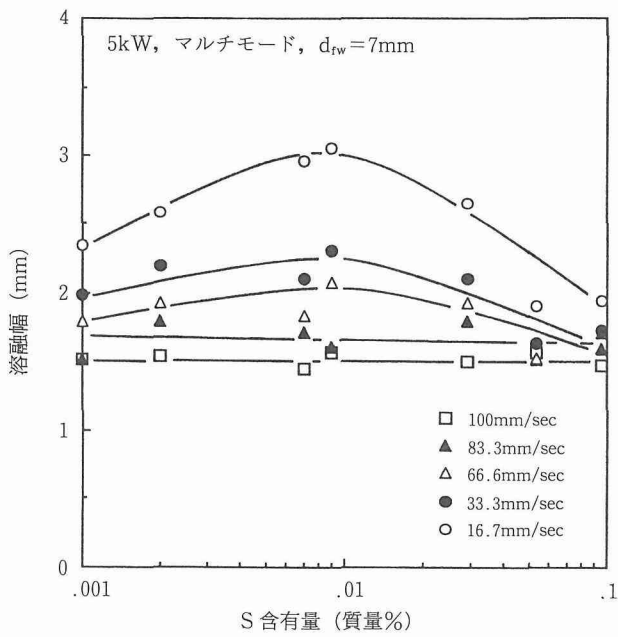


図5 非収束レーザーによる溶融幅のS含有量依存性

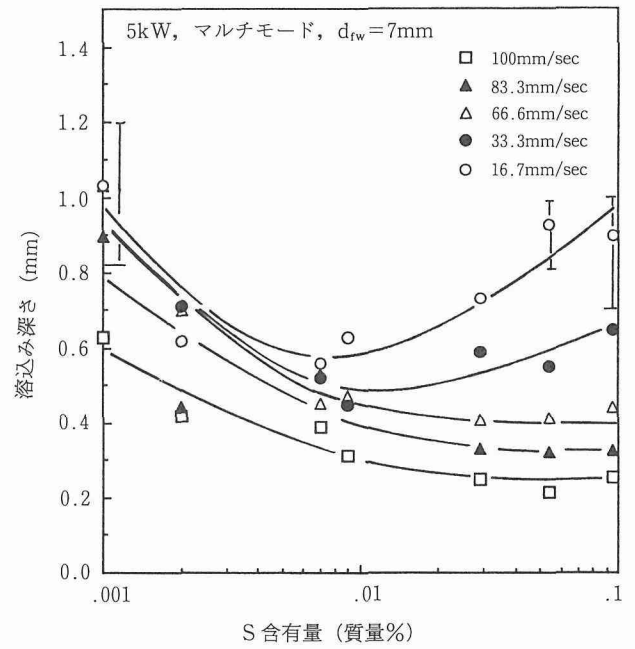


図6 非収束レーザーによる溶込み深さのS含有量依存性

鋳鉄: P=5kW, マルチモード,  $d_{fw}=7\text{mm}$ ,  $v=16.7\text{mm/sec}$ ,  $fl=10^{\mu}$ , ガス=He, 20l/min

S (%)	外観	断面形状	S (%)	外観	断面形状
<0.001			0.029		
0.002			0.054		
0.007			0.096		
0.009				10mm	5mm

C=3.3-3.5%, Si=1.2-1.5%

写真4 非収束レーザーによる溶融部の外観と断面形状(1)

鋳鉄：P=5kW，マルチモード， $d_{rw}=7\text{mm}$ ， $v=66.7\text{mm/sec}$ ， $fl=10^H$ ，ガス=He，20l/min			
S (%)		S (%)	
<0.001		0.029	
0.002		0.054	
0.007		0.096	
0.009			

C=3.3-3.5%，Si=1.2-1.5%

写真5 非収束レーザーによる溶融部の外観と断面形状(2)

図4の結果で見ると、図4の高速溶融での絶対値とばらつきに非常に近い関係にあり、溶込み深さそのものはあまりS含有量、溶融速度などに影響を受けていないのではないかと判断できる。

すなわちCO<sub>2</sub>レーザー溶融の場合、レーザーをディフォーカスして溶融金属量を増大させても、溶融量そのものはほとんど増大せず、アーク溶融でのような溶融金属の流動状態をシミュレーションすることは困難であり、溶融金属量が少ない間は深溶込み溶融時と同様に顕著なS含有量依存性を議論できにくいと判断される。

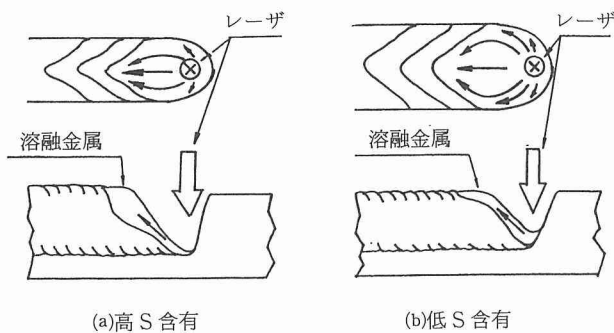


図7 溶融金属流動形態のS含有量依存性モデル

### 3.3 アーク溶融によるS含有量の影響

オーストラリアでは同じ材料を用い、TIGアークによる溶融速度を16.7mm/secと83.3mm/secの2条件で溶融実験を行った。なお高速での溶融を行うため装置としては関節型ロボットを使用し、TIGトーチを移動した。

その結果20ppm以下の材料においては、溶融形態は平坦で滑らかであり、レーザー溶融の結果と類似する。しかし70ppm以上のS含有量では溶融部は、溶融金属が断続的に中央部に凝集し、コブを形成した溶融形状となり、一種のハンピングを形成した。したがって溶融形態としては中央部のみがコブと窪みが交互に形成される状態が現れた。そのコブと窪みの周期は必ずしも一定ではないが、70~300ppmでは比較的細かいが、500ppm以上では非常に大きなコブとなった。

### 4 溶融合属流動のS含有量の依存性

以上の結果から鋳鉄におけるS含有量の影響について考察する。

すでに述べたように、レーザー溶融での溶融形状に及ぼすS含有量の影響は、比較的溶融金属量が多い溶融において顕著に現れ、表面での対流に対して主として現れる。そして穿孔型の溶込み深さにあまり顕著には現れない。この原因に、これまでのTIGアーク溶融の結果に対して説明されて

いるマランゴニ対流の方向転換をそのまま適用できないこともない。すなわち溶込みのうちネック部より表面で表面張力対流がS含有量が少ないうちは中心部から周辺部へと生じ溶融幅を広げる。逆に高S含有においては表面張力対流が中心部へ指向し、それが中央部において溶込み深さ方向に対流して、ネック部の位置が深くなったと考えることも可能である。

しかしこのような対流の変化による溶融形態の変化は、非常に低速あるいは静止溶融においては適用できるかも知れないが、少なくとも16.7~83.3mm/secのような高速度で熱源が移動している場合に適用できるかどうかは疑問がある。すなわち高速溶融における溶融部いわゆる溶融池の形状はレーザー照射箇所から後方へと伸びており、この中でマランゴニ対流による溶融金属の断面内での流動を考えるのは非常に困難である。

そこでこれまでの電子ビーム溶接における溶融金属の流動の研究結果から次のような溶融金属の流動と溶融形態の変化を図7に示すモデルのように考えた。

図7のようにレーザー溶融ではレーザー照射箇所にキーホールが形成され、キーホールの中でレーザーは全面の固体壁を溶融する。一般に溶融した金属は底部及び側壁を伝わって後方へと流動する。この後方への流動には、中央部を後方に向かっての中央流と周辺の壁を放射状に伝わる周辺流が観察される。

このときS含有量の影響には2種類あるのではないかと考えた。第1の影響はすでに多くの文献などで報告されている表面張力の温度依存性がS含有量によって変化することである<sup>9)</sup>。すなわちS含有量が少なきときは表面張力は温度とともに減少するため、溶融金属のうちの中央部は周辺より表面張力が低く、溶融金属は周辺へと流動する可能性がある。一方S含有量が多くなると温度依存性は逆となり、溶融金属は中央部に集まる傾向となる。

この現象はS含有量が100ppm以下の低い領域で発生すると言われており、S含有量が本実験のように広範囲な領域で実現するとは限らない。

第2の影響としては、表面張力の絶対値がS量の増大にともなって増大するのではないかと推定した。

この2つの変化から溶融金属流動のS依存性を次のように考えた。

まずS含有量が低い領域においては(たとえば100ppm以下)、高S含有と低S含有の相違は次のようになっていると考えられる。高S含有の鑄鉄では高温の中央部が周辺よりも表面張力が大きい。したがって図(a)に示すように溶融金属は後方へ流動するとき、周辺よりも中央部へと指向する。この結果溶融幅は増大せず、ビードは盛り上がる傾向を示す。アーク溶融ではこのとき溶融金属量が多く、後方での溶融金属の塊が増大する傾向にあるため、後方からの溶融金属の吸収が激しく、中央部の凹凸が顕著に現れたものと

考えられる。同時に100ppmを越えるS量領域においてもS含有量が増大するにしたがい、中央部での表面張力の絶対値も増大するため、溶融金属はより一層中央部に集まりやすい。

一方低S含有の鑄鉄では周辺部の表面張力が大きいため、周辺への流動成分が増大し、その結果周囲の固体金属を溶融し、溶融幅は増大する。したがって中央部は盛り上がりせず平坦で、滑らかになったものと考えられる。

他方この溶融金属の流動を縦断面で見ると、高S含有の鑄鉄では、溶融幅はあまり大きくないため、後方から流動する溶融金属は表面への指向が弱く、内部での壁を伝わって後方流動が増大する。この結果ネック部は金属内部へ移動し、表面での溶融幅は増大せず、内部での溶融幅の増大につながったものと考えられる。他方低S含有の鑄鉄では表面での溶融幅は大きく、溶融金属を収納する体積も大きいため、レーザー照射箇所から放射状に広がった溶融金属を表面近傍で収容でき、その結果内部での2次溶融が減少し、ネック部は表面近傍になったものと考えられる。

以上の溶融金属の流動及び溶融形態に及ぼすS含有量の影響の機構は大きな部分では現象を十分説明できるが、詳細な部分ではすべてを説明しているかどうかは必ずしも明確ではない。したがってすべての現象を十分解明するためには、さらにモデル実験による詳細な検討や表面張力の詳細なデータを得る必要がある。

本実験は緒言で述べたように、日豪科学技術協力協定のもとで実施した研究結果である。本研究に試料の提供と実験結果の解析において協力していただいたオーストラリア、CSIRO、製造技術部のI. R. Sare博士、アーク溶融実験を実施していただいた、M. Ahmed博士及び技術スタッフに感謝の意を表す。

## 参 考 文 献

- 1) Heiple C. R., Roper J. R. : Weld. J., 61 (1982) 97s.
- 2) Mills K. C., Keene B. J. : Int'l Materials Reviews, 35 (1990), 185.
- 3) Sahoo P., Debroy T., McNallan M. J. : Metal Trans., 19 B (1988), 483.
- 4) 横谷, 松縄, 岡田 : 溶接学会論文集, 12 (1994), 192.
- 5) Sare I. R. : Cast Met., 1 (1989), 182.
- 6) Inoue H., Ohji T., Nishiguchi K. : IIW Doc. 212-787-91 (1991).
- 7) Mazumder J. : Proc. LAMP'87 (1987) Add. Paper 1.
- 8) Quested P. N. Hayes D. M., Mills K. C. : 私信.
- 9) 入江 : 溶接学会高エネルギービーム加工研究委員会資料, HEB-69-91 (1991)

## 研 究 発 表

(口 頭)

- 1) Influence of S Content on Molten Metal Flow in Laser

Melting of Steel and Cast Iron, Irie H, Asai Y., Sare I. R.  
Proc. Pre-Assembly Symp. of 47th Annual Assembly of  
IIW, Dalian, China, (1994), 480.

2) 鑄鉄のレーザー溶融における S 含有量の影響：入江，浅井，  
Sare, 溶接学会第17回高エネルギービーム加工研究委員会資  
料, HEB-179-94, 1994. 11.

# 金属材料の物理分析技術の高精度化に関する研究

基盤研究

計測解析研究部

田村良雄\*, 大越恒雄, 本間一廣, 木村 隆,

小川一行, 土肥春夫, 磯田幸宏, 斎藤鉄哉

平成3年度～平成5年度

## 要 約

X線回折による高精度解析法の一つとして、規則格子反射と基本格子反射との積分強度比から2元系金属間化合物における添加元素のサイト置換挙動を解析する方法を開発した。本法をL1<sub>0</sub>型化合物のTiAlに添加したFe, Ni, Cu, Ag, Pt, Ga及びSbのサイト置換挙動の解析に応用し、以下の知見を得た。

Fe及びAgはAlサイト, Cu及びSbはTiサイトをおもに占有し, Pt及びAgは両サイトに入る。その際, AlとTiとの間の相互置換はAl過剰TiAl相では第3元素の種類及び固溶サイトにかかわらず増大するが, Ti過剰TiAl相中へのFe及びNiの添加では変化が見られない。本法により第3元素のサイト占有比を決定する際の誤差は当該元素とTiとの原子番号の差がひらくにつれて指数的に小さくなり, 原子番号で9程度離れると0.5at%以下に減少する。

X線マイクロアナライザーの高精度解析法の一つとして、X線画像データの処理にバックグラウンド・レベル補正と平滑化処理を応用した。金属鉍石中の微量有価元素の分布状況を解析するための画像処理法を開発した。本法を中国産の含ガリウム鉄鉍石(GaO: 50ppm)中のGaの分布状況の解析に応用し、以下の知見を得た。ガリウムは、脈石相(Ga: 20ppm)よりも磁鉄鉍相(Ga: 100~200ppm)に多量に含まれており、磁鉄鉍相中に分散した微細な夾雑物の部分に濃縮されている。これらの夾雑物はスピネル組成(MgO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)の鉍物である。

## 1 はじめに

本研究は、金属材料等の物性評価に必要な物理測定に関連して、より精度の高い計測解析技術を開発することを目的に行われた。日常分析で用いられる物理分析の手法には金相顕微鏡、透過型電子顕微鏡、走査電子顕微鏡、X線マイクロアナライザー並びにX線回折などがある。本研究においてもそれらの分析技術の高精度化について種々の研究が進められたが、ここではそれらの中でもとくに顕著な成果が得られたX線回折及びEPMAの計測解析技術について報告する。X線回折では二元系化合物の結晶格子における第3元素のサイト置換挙動の高精度解析について、回折データの処理法が検討された。また、EPMAでは原画像から必要とする情報信号のみを取り出すための高精度画像処理技術が検討され、金属材料の源である原料鉍石中の有価元素の分布状況の観察に応用された。

## 2 X線回折装置による解析法の研究

### 2.1 緒 言

著者らは前報<sup>1)</sup>において、3元系金属間化合物における構成元素の結晶格子のサイト占有量をX線回折法を用いて解析する方法を提案するとともに、TiAlに第3元素としてV, Mn, Zr, Nbを添加した場合の置換挙動を明らかにした。また、TiAl相に添加された第3元素の置換挙動を熱力学データや格子定数を用いて予測する方法を提案してきた<sup>2)</sup>。本研究では、化学量論組成に近いTi-49.5at%Alに第3元素としてFe及びNiを添加した合金、及びAl過剰組成のTi-51at%AlにCu, Ag, Pt, Ga及びSbを添加した合金を用いて、これら第3元素の置換挙動をX線回折法により調べた。また、熱力学データや格子定数を用いた予測法から推測された第3元素の置換挙動と本研究から得られた結果を比較検討した。さらに本解析法を有効に用いるための条件について検討を加えた。

### 2.2 実験方法

#### 2.2.1 試料作製

今回実験に供した合金の配合組成を表1に示す。以下、本報告では合金試料名をその配合組成によって呼ぶことと

\*現在：三啓株式会社

表1 実験に供したTiAl合金の原料配合組成

合金	組成 (at%)		
	Ti	Al	X
Ti-49.5Al	50.5	49.5	
2Fe	49.5	48.5	2.0
2Ni	49.5	48.5	2.0
Ti-51Al	49.0	41.0	
2Cu	48.0	50.0	2.0
2Ag	48.0	50.0	2.0
2Pt	48.0	50.0	2.0
2Ga	48.0	50.0	2.0
2Sb	48.0	50.0	2.0

する。均質化処理として $6.7 \times 10^{-3}$ Pa以下に排気した透明石英管に合金を封入し1273Kで691ks加熱後水焼き入れを行った。組成分析用試料としては均質化処理材にエメリー紙及びバフ研磨を行ったものを用いた。X線回折用試料には均質化処理材の切削チップを用いメノウ乳鉢にて粉末化(300メッシュ以下)した後、真空中で1273K, 600sの歪除去焼鈍を加えた。各試料中のTiAl相の組成分析はEPMFを用いて行った。その手順の詳細は前報<sup>1)</sup>と同様である。また、組織観察の結果、今回用いた各合金試料はTiAl単相ではなく、ほかにTi<sub>3</sub>Al相などの第2相を含む2相組織であることが分かった。

2.2.2 X線回折

X線回折実験は、粉末試料の配向性を除去するために300メッシュ以下に粉碎した粉末試料を15mm×20mm、深さ0.5mmのガラスの試料ホルダーに板状に充填し、TiAl相の規則格子(001), (110), (201)反射及び基本格子(222)反射の積分強度を求めた。各回折線の強度の測定は繰り返し10回行った。なお回折装置は封入管型ディフラクトメータを用い、Niを添加した試料の場合はMoK $\alpha$ 線、そして他の元素を添加した場合はCuK $\alpha$ 線を用いて、電圧40kV、電流30mAで行った。

2.2.3 解析法

図1に示すように、L1<sub>0</sub>型結晶構造であるTiAlは $\alpha$ 及び $\beta$ 二つの副格子に分けられる。前報<sup>1)</sup>に詳述したように、 $\alpha$ (Ti)サイトにTi, Al及びX元素が占める量を $\alpha_{Ti}$ ,  $\alpha_{Al}$ 及び $\alpha_X$ ,  $\beta$ (Al)サイトを占める量を $\beta_{Ti}$ ,  $\beta_{Al}$ 及び $\beta_X$ とし、TiAl相の組成を $C_{Ti}$ ,  $C_{Al}$ 及び $C_X$ (at%)とすると、各サイトの占有量を表わすこれら6個の未知数の間には

$$\left. \begin{aligned} \alpha_{Ti} + \beta_{Ti} &= C_{Ti} \\ \alpha_{Al} + \beta_{Al} &= C_{Al} \\ \alpha_X + \beta_X &= C_X \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

$$\left. \begin{aligned} \alpha_{Ti} + \alpha_{Al} + \alpha_X &= 0.5 \\ \beta_{Ti} + \beta_{Al} + \beta_X &= 0.5 \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

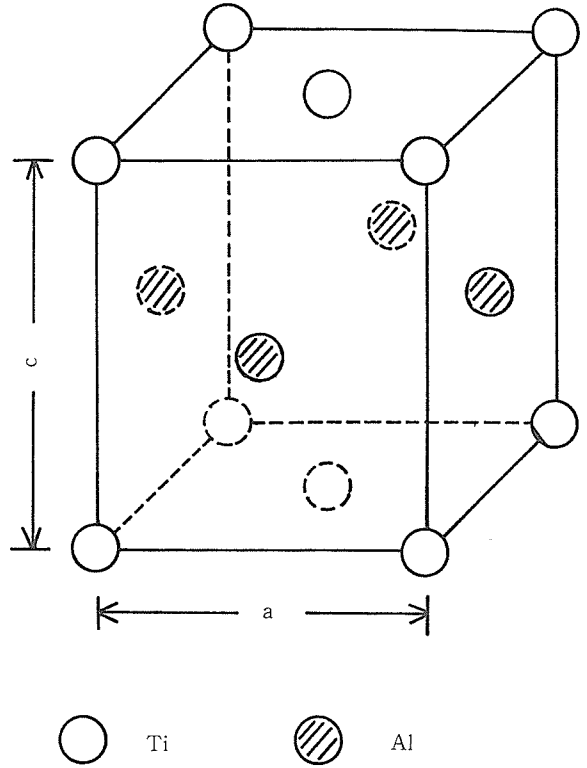


図1 TiAl規則格子のL1<sub>0</sub>構造

が成り立つ。ここで独立な条件式の数は4個であり、したがって独立な未知数は2個である。いま、この2個の未知数を $\beta_{Al}$ ,  $\beta_X$ とすると、規則格子反射 $I_s$ と基本格子反射 $I_f$ の積分強度比の式を用いて整理することにより、この2個の未知数の間に

$$\beta_{Al} = P + Q \times \beta_X \quad (3)$$

$$Q = \frac{f_X(\theta_s) - f_{Ti}(\theta_s)}{f_{Ti}(\theta_s) - f_{Al}(\theta_s)} \quad (3')$$

の関係式が得られる<sup>1)</sup>。ここで、 $P$ は実験の結果得られた積分強度比 $H$ , TiAl相の組成 $C_{Ti}$ ,  $C_{Al}$ ,  $C_X$ 及び各元素の原子散乱因子を含む既知数であり、また $Q$ は規則格子反射の原子散乱因子 $f_{Ti}$ ,  $f_{Al}$ ,  $f_X$ の大きさに依存する値である。したがって式(3)は $\beta_{Al}$ と $\beta_X$ の一次式であり、1組の積分強度比の測定によって1個の式が定まる。したがって、異なる規則格子反射を用いて最低2組の積分強度比を測定することにより2個の未知数の解が求められる。更に、式(1), (2)より全未知数の解が得られる。なお本研究では解析精度を高めるために3組の積分強度比を測定した。

2.3 結果及び考察

2.3.1 組成分析結果

TiAl相の分析組成の平均値を表2に示す。各分析組成の確率誤差はTiとAlでは $\pm 0.1$ at%以下、第3元素では $\pm 0.05$ at%であった。

表2 EPMAにより分析したTiAl相の平均化学組成

合金	濃度 (at %)		
	Ti	Al	X
Ti-49.5Al	49.55	50.45	
2Fe	49.39	49.22	1.39
2Ni	50.13	49.05	0.82
Ti-51Al	48.98	51.02	
2Cu	48.35	50.18	1.47
2Ag	48.09	50.22	1.69
2Pt	48.45	50.46	1.09
2Ga	48.28	49.98	1.74
2Sb	48.81	50.87	0.32

表3 TiAl-X合金について測定された(h, k, l)反射のBragg角及び基本格子反射と規則格子反射との積分強度比。(照射X線: 2Ni合金: MoK $\alpha$ , その他の合金: CuK $\alpha$ )

合金	(hkl)	Bragg角	$H = I_S/I_{(222)}$
2Fe	(001)	10.908	0.7733 $\pm$ 0.0005
	(110)	15.830	0.6491 $\pm$ 0.0005
	(201)	25.443	0.3001 $\pm$ 0.0007
	(222)	41.602	
2Ni	(001)	5.006	0.5651 $\pm$ 0.0005
	(110)	7.216	0.5001 $\pm$ 0.0004
	(201)	11.404	0.2662 $\pm$ 0.0004
	(222)	17.788	
2Cu	(001)	10.916	0.6357 $\pm$ 0.0009
	(110)	15.854	0.5298 $\pm$ 0.0007
	(201)	25.474	0.2454 $\pm$ 0.0007
	(222)	41.628	
2Ag	(001)	10.874	0.5071 $\pm$ 0.0005
	(110)	15.828	0.4260 $\pm$ 0.0004
	(201)	25.424	0.1955 $\pm$ 0.0004
	(222)	41.542	
2Pt	(001)	10.896	0.5217 $\pm$ 0.0007
	(110)	15.872	0.4330 $\pm$ 0.0005
	(201)	25.482	0.2012 $\pm$ 0.0006
	(222)	41.628	
2Ga	(001)	10.892	0.5212 $\pm$ 0.0005
	(110)	15.828	0.4344 $\pm$ 0.0004
	(201)	25.436	0.2015 $\pm$ 0.0004
	(222)	41.586	
2Sb	(0001)	10.868	0.5907 $\pm$ 0.0009
	(110)	15.754	0.4953 $\pm$ 0.0005
	(201)	25.324	0.2266 $\pm$ 0.0005
	(222)	41.476	

### 2.3.2 X線回折結果

表3にTiAl相(001), (110), (201), (222)反射のBragg角及び(222)反射の積分強度を基準とした積分強度比を示す。確率誤差は積分強度比の値に“ $\pm$ ”の記号を付けて表示した。また, Bragg角の誤差は $1 \times 10^{-4}$ 以下であったので無視した。

### 2.3.3 固溶サイトの解析

表2及び表3に示した各試料の実測値及び原子散乱因子の値を用いて式(3)における係数 $P$ 及び $Q$ の値を求めた。これらの $P$ ,  $Q$ の値を用いて,  $\beta$  (Al) サイトにおけるAl量 $\beta_{Al}$  ( $=P+Q \times \beta_X$ )と第3元素の量 $\beta_X$ との関係を示したものが図2である。試料はTi-49.5Al-2Niである。図中①, ②, ③を付した直線はそれぞれ積分強度比 $I(001)/I(222)$ ,  $I(110)/I(222)$ ,  $I(201)/I(222)$ を用いている。この図において, 各直線の交点は横軸( $\beta_{Ni}$ )の0と0.6at%の間に分布している。前報<sup>1)</sup>と同様に各交点を結ぶ3角形の重心点がこの試料の $\beta_{Ni}$ 及び $\beta_{Al}$ の妥当な推定値とすると,  $\beta_{Ni}=0.30\text{at}\%$ ,  $\beta_{Al}=45.72\text{at}\%$ が得られる。

上記の手法により解析した結果を表4にまとめた。ここで $C_X$ はTiAl相の第3元素含有量である。この解析結果から, Fe及びAgはおもにAlサイトに固溶し, Cu及びSbはおもにTiサイト, そしてNi, Pt及びGaはほぼ両サイトに固溶することが分かる。これら決定された第3元素の固溶サイトと, 既に提案しているTiAl相における第3元素の固溶サイト予測法<sup>2)</sup>の結果を比較すると, 格子定数を用いた半経験的予測法から推定された固溶サイトとはよく一致している。

固溶サイト予測法としてはこのほかに熱力学的方法<sup>3)</sup>があるが, この方法を適用すると今回用いた第3元素はいずれもAlサイトに優先固溶することになり, Fe及びAgの場合を除いては当たっていない。この方法の原理に立ちかえると, 適用の対象は化学量論組成に極めて近く, かつ完全に規則化している3元合金である。本実験の場合は組成及び完全規則化の両面でこの条件を満たしていない。このよう

なことから, 前報<sup>2)</sup>で提起した熱力学的予測法をそのまま適用することには無理が伴うものと思われる。

### 2.3.4 規則構造の解析

表4に示した $\beta_X$ 及び $\beta_{Al}$ の値をもとに, 式(1)及び(2)を用いて各サイトにおけるTi, Al及び第3元素X(X=Fe, Ni, Cu, Ag, Pt, Ga, Sb)の量を求めた。その結果を図3に示す。図の縦軸は各サイトを占めるTi, Al, Xの量, 横はTiAl相の第3元素含有量を表わしている。図中白抜き印はTiサイトに占める各元素の量を表わし, 黒塗り印は同じくAlサイトのそれである。下段の図は第3元素が各サイトを占める量を表わし, 上から2及び3段目の図はそれぞれ正規サイト及び反正規サイトにおけるTi及びAlの量を表わしている。なお最上段に示した図はTiAl相におけるTiとAlの含有量である。また, 各印に付いている縦線の長さ

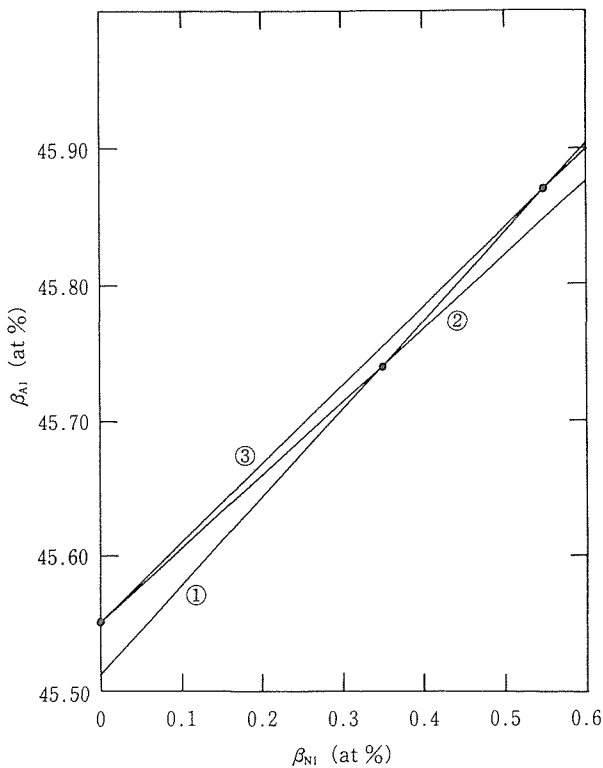


図2 Ti-49.5Al-2Ni合金の結晶格子のβ (Al) サイトにおけるAl濃度(βAl)とNi濃度(βNi)との直接関係 [これらの直線は(3)式と回折線の積分強度比  $I_s/I_r$  の値を使って得られる。直線①は  $I(001)/I(222)$ , 直線②は  $I(110)/I(222)$ , 直線③は  $I(201)/I(222)$  に基づく]

表4 TiAl-X合金における第3元素Xの濃度( $C_X$ )と、β(Al)サイト中のX濃度(β $_X$ )及びAl濃度(β $_{Al}$ )。

合金	$C_X$ (at %)	β $_X$ (at %)	β $_{Al}$ (at %)
Ti-49.5Al			46.28
2Fe	1.39	0.99	46.02
2Ni	0.82	0.30	45.72
Ti-51Al			47.30
2Cu	1.47	0.56	44.19
2Ag	1.69	1.45	44.31
2Pt	1.09	0.56	43.40
2Ga	1.74	0.78	42.39
2Sb	0.32	0.08	43.62

は測定誤差による値の拡がりを示している。図3(a)に示したTi-49.5Al合金系のTiAl相において、上から2及び3段目に示した正規サイト及び反正規サイトにおけるTiとAl量の変化に着目すると、Ni及びFeが固溶してもほとんど変化がないことが分かる。

このような傾向は、同じくTi過剰のTiAl相に第3元素を添加した場合<sup>1)</sup>においても言える。他方、図3(b)に示した

Al過剰のTi-51Al合金系のTiAl相において、同じく正規サイト及び反正規サイトにおけるTiとAl量の変化を、優先固溶サイトがAlサイトであるAg及びTiサイトであるCuに着目してみると、両元素の場合とも第3元素の固溶により正規サイトにおけるTiとAlの量は大きく減少し、反正規サイトにおけるTiとAl量は大きく増加している。また他の第3元素の場合も同様である。すなわち、Al過剰のTiAl相では元素の種類及びその優先固溶サイトに関わりなく、TiとAlの相互置換の大きな変化が起こると言える。

このように、Ti過剰のTiAl相とAl過剰のTiAl相では、第3元素を添加した場合のTiとAlの相互置換挙動が異なっているが、この置換挙動の違いは、2元系状態図においてTiAl相の組成域がTi過剰側に広がらずに化学量論組成からAl過剰側に広がっていることと関連していると考えられる。すなわち、2元系のTiAl相の組成領域がTi過剰側に広がらないことはTiAl相ではAl原子同士の場合に比べてTi原子同士はエネルギー的に最近接位置を占めにくいためと考えられる。この考えからすると、図3(a)に示したTi-49.5Al合金系のTiAl相では、第3元素を添加してもTiの含有量が化学量論組成近傍であることから、Ti原子同士の結びつきは少ない。すなわち、反正規サイトを占めるTi原子の比率は2元系と大差なく、正規サイトを占めるTi原子の比率も変わらない。したがって規則度は低下しない。

一方、Al過剰のTiAl相については、図3(b)に示すように2元系ではAl含有量が2at%程度高いにもかかわらずその規則性は高い。しかし、この規則性はAl過剰のためTiが50at%のTiAl相の場合に比べてエネルギー的に安定度が低く、第3元素の添加によって容易に乱され、その結果反正規サイトを占めるTi及びAl原子の比率が2元系に比べて増加するものと思われる。また、図3(b)に示す3元系では、Ti及びAl原子は正規サイトでは共に減少し、一方反正規サイトでは共に増加しているが、このことは反正規サイトにあるTi及びAl原子が第3元素を添加してもTi-Ti対を増加させるのではなく、互いにTi-Al対を作るように置換挙動するためと考えられる。

### 2.3.5 測定精度

前報<sup>1)</sup>に述べたように、積分強度比の誤差は、式(3)におけるP値の変化として表われる。すなわち式(3)は直線ではなく一定の幅を持った帯となる。本実験では3組の積分強度比を測定しているためこれら3本の帯の共通部分がβ $_X$ 及びβ $_{Al}$ の値の取り得る範囲となり、この共通部分におけるβ $_X$ 成分の最大値から最小値までが第3元素のサイト占有量の誤差量(Δβ $_X$ )となる。図4は今回の解析結果及び既に報告した解析結果<sup>(1)</sup>における第3元素のサイト占有量の誤差量(Δβ $_X$ )を図にしたものである。横軸は第3元素XとTiの原子番号の差(ΔZ $_A = Z_X - Z_{Ti}$ , Z $_{Ti} = 22$ )である。この図からΔβ $_X$ はTiから原子番号が離れるに従って急激に減少し、ΔZ $_A$ が9(X=Ga)あたりからその減少の度合いが緩やか

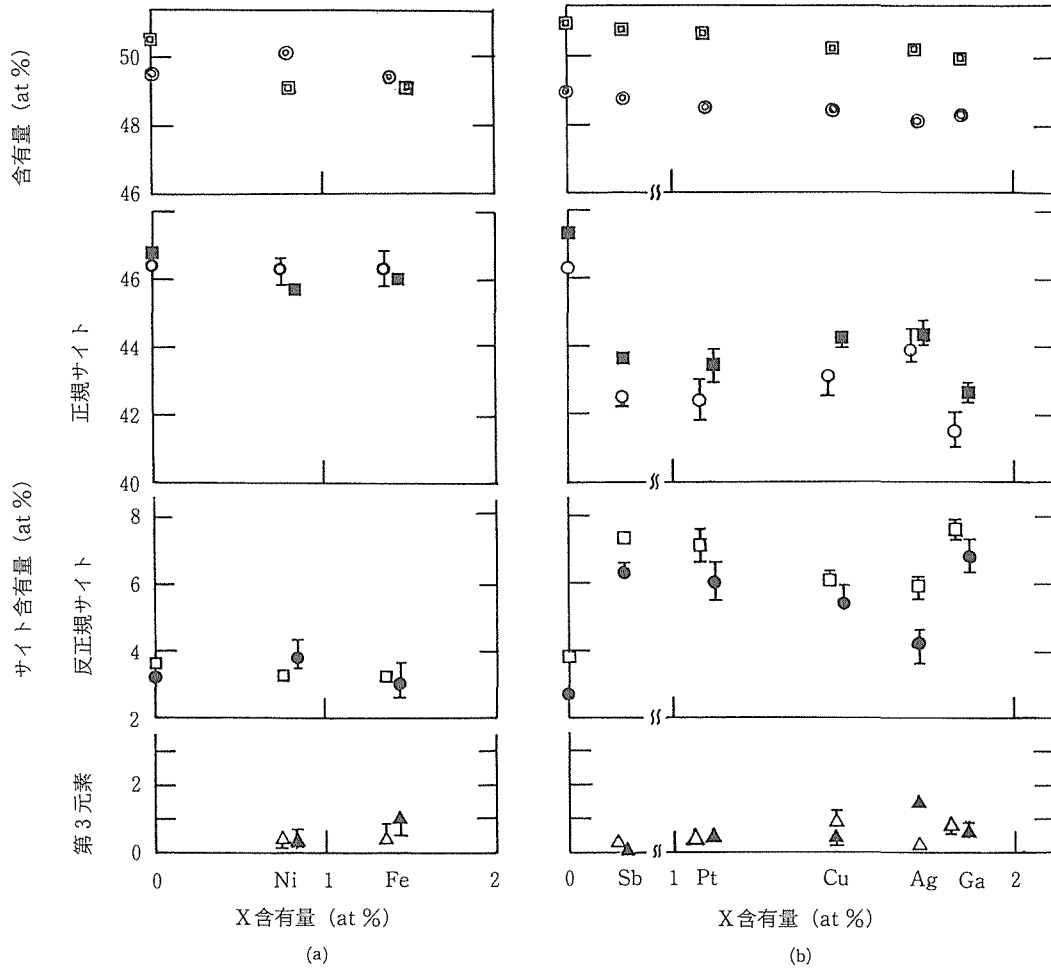


図3 TiAl相中の第3元素Xの濃度と $\alpha$ ,  $\beta$ 両格子サイトにおけるTi, Al, Xの原子占有量との関係。(a)はTi-49.5Al系試料, (b)はTi-51Al系試料。

(○, □, △はそれぞれ $\alpha$  (Ti) サイトについてのTi, Al, Xの占有量, ●, ■, ▲はそれぞれ $\beta$  (Al) サイトについてのTi, Al, Xの占有量, また⊙, ⊠はTi, Alの含有量)。

になることがわかる。

また, 同図は本解析法を用いてTiAl-X合金中のXの置換挙動を明らかにする場合の測定限界も示している。すなわち積分強度比の確率誤差が本実験の範囲( $3 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-3}$ )であるならば, 解析する第3元素の含有量はその誤差量以上でなければ解析は困難であり図中の各点を結んだ曲線以上の第3元素含有量が要求される。

#### 2.4 小 結

Ti過剰組成及びAl過剰組成のTiAl相に添加した第3元素X(X=Fe, Ni, Cu, Ag, Pt, Ga, Sb)の置換挙動をX線回折法により調べ, 化学量論組成からのずれと第3元素を含むTiAl相の置換挙動との関係を検討した。また, 本解析法の適用がどのような組成の合金に有効であることを示した。

本研究で得られた結論は以下のとおりである。

(1) Ti過剰のTiAl相ではFeやNiの固溶によるTiAl相の規則度の低下はほとんどない。しかし, Al過剰のTiAl

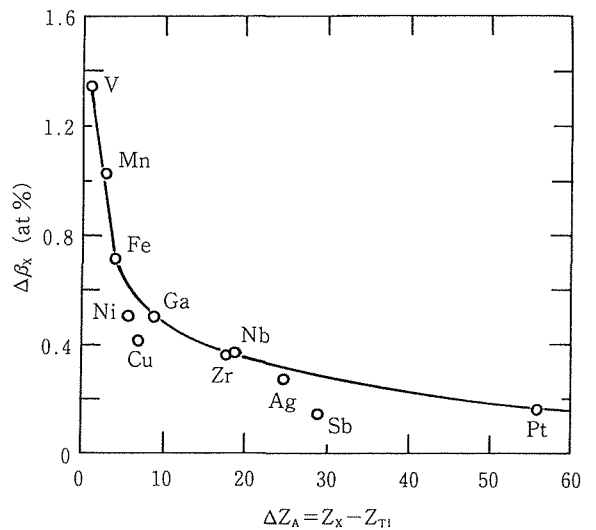


図4 Tiと第3元素Xの原子番号との差( $\Delta Z_A$ )と, Xの $\beta$ サイト占有量の誤差の大きさ( $\Delta\beta_X$ )との関係

相では第3元素の固溶サイトの如何によらず Cu, Ag, Pt, Ga, Sb の固溶により TiAl 相の規則度は大きく低下する。

(2) 本実験で調べた範囲の合金では, Fe 及び Ag は Al サイトに, Cu 及び Sb は Ti サイトに固溶する。また Ni, Pt 及び Ga は両サイトに固溶する。

(3) Ti に原子番号が近い元素ほど誤差は大きく解析精度は低い, 原子番号が Ti から離れるとともに誤差は指数関数的に減少し, Ti から 9 程度離れば, 第3元素の含有量が 0.5at% 程度でも精度良い解析は可能である。

### 3 電子線マイクロアナライザーによる解析法の研究

#### 3.1 緒言

近年コンピュータで支援された EPMA 装置が開発され, X線画像データにコンピュータ・データ処理を応用した, 定量的で精度のよい材料組織の観察・評価が試みられるようになった<sup>3)</sup>。

ある成分元素が富である領域を X線画像で観測するためには, X線画像を構成する各画素に記録されている X線量子数の頻度分布図を描いて, X線量子計測数に成分元素が富と見なせるしきい値を設定して, その値以上の X線量子計測数をもつ画素を選択した新しい画像を構築すればよい。バックグラウンド・レベルが同じでない複数の鉱物が分析試料に分布して, しかも微小濃度で分布する成分元素の分布領域を観察しようとする場合には, 鉱物ごとに異なるバックグラウンド・レベルを補正して濃度値を反映した正味の X線量子計測数を用いて X線画像を構築する必要がある。

X線画像を材料組織の観察・評価に応用する場合に問題となることは, 画像を構築する最小単位である画素 (ピクセル) ごとに記録される X線量子の計測数が少ないために計測数の統計変動が大きく, 画像ノイズが大きいことである。このために, 画素に記録された X線量子計測数の統計変動の大きさを考慮して, 成分元素が富であることが有意である画素を選択して X線画像を構築しなければならない。

一般に, X線画像は画像ノイズが大きくて分解能が悪いため, 材料組織の観察・評価に適用できる対象が制限される。X線画像を用いて微小な濃度変化をもつ領域を観察することは困難である。本報告では, X線画像データにコンピュータ・データ処理を応用して微小濃度の成分元素の分布を観察する方法を論じている。バックグラウンド・レベルを補正し, さらに移動平均の平滑化処理を加えることで, みかけ上, 画素あたりの X線量子計測数を百倍以上に増加させて画像ノイズを軽減させ, 試料に分布する小さい濃度変動領域を画像として観察することができる。この方法を中国産の含 Ga 鉄鉱石に含まれるガリウム (平均濃度 54ppm) の観察に応用したところ, 十分な X線信号の得られる EPMA 点分析における検出限界とされる 100ppm の濃度分解能を得て<sup>4)</sup>, 100~250ppm に濃縮された Ga 富の領域の分布を画像

として観察することができた。

#### 3.2 実験方法

コンピュータで支援された EPMA 装置 (日本電子 JCMA733) を使用して X線画像データを収集した。分析条件は加速電圧 15KV, 照射電流  $1.5\mu\text{A}$ , X線計測時間 40ms, 画素数  $512 \times 512$ , 画素の寸法  $20\mu\text{m}$  である。

画像データの解析は画像データ処理を目的に構築したシステムで行った。このシステムは, 1台のサーバを中心に 4台のワークステーション (TEAC9000シリーズ) でローカル・エリア・ネットワークを構築したものである。このシステムを用いることにより, データ処理をいくつかの段階に分割し, それぞれの処理を複数のコンピュータに分担させることで, 数値計算とコンピュータ・グラフィックスを応用した画像データ処理を高速に行うことができる。分析に使用した試料は有用元素の抽出を目的とした日中共同研究が行われた中国産の鉄鉱石 (重量組成 (%):  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  23.41,  $\text{FeO}$  19.73,  $\text{SiO}_2$  21.43,  $\text{TiO}_2$  10.52,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  9.75,  $\text{CaO}$  8.00,  $\text{MgO}$  6.70,  $\text{MnO}$  0.32,  $\text{V}_2\text{O}_5$  0.31,  $\text{GaO}$  0.0054) である<sup>5)</sup>。

#### 3.3 結果と考察

##### 3.3.1 バックグラウンド・レベルの補正

X線画像データにおける X線量子計測数の頻度分布の例を図 5 に示す。特性 X線 ( $\text{GaK}\alpha$ ) のピーク位置の波長をもつ X線量子を計測して構築した X線画像(a), バックグラウンド・レベル補正位置の波長をもつ X線量子を計測して構築した X線画像(b), バックグラウンド・レベル補正した X線画像(c)について X線量子計測数の頻度分布を調べた。画像(a)と画像(b)を構築する対応する画素の間の X線量子計測数の差を求めることでバックグラウンド・レベルの補正をした。X線画像における X線量子計測数の頻度分布図上に矢印で示したしきい値を境にして, しきい値未満の X線量子計測数をもつ画素を黒化した 2 値化画像で描いたそれぞれの X線画像を図 6 に示す。なお, この報告では X線量子計測数を用いて分析結果を論じているが, Ga の X線量子計測数  $N$  (カウント/画素) と濃度値  $C$  (ppm) の間の換算は, バックグラウンド・レベルを補正した検量線の関係  $N = 0.0042 C$  を用いて行っている。この検量線は, 鉱石を破碎して磁力選鉱して分離した磁鉄鉱と脈石また鉱石全体の Ga 濃度の化学分析値である 87, 20 及び 50ppm と表 5 に示した X線量子計測数を用いて作った。

ピーク波長画像とバックグラウンド・レベル補正画像の X線量子計測数の頻度分布図にはピークが 2 個あり, これらは鉄鉱石中の磁鉄鉱 (カウント数の多いピーク) と脈石 (カウント数の少ないピーク) に対応する。バックグラウンド・レベルを補正した X線画像ではピークが 1 個になっている。X線量子計測数の頻度分布図は, バックグラウンド・レベル補正なしでは濃度値を反映した画像として成分元素の分布を観察することができないことを示している。

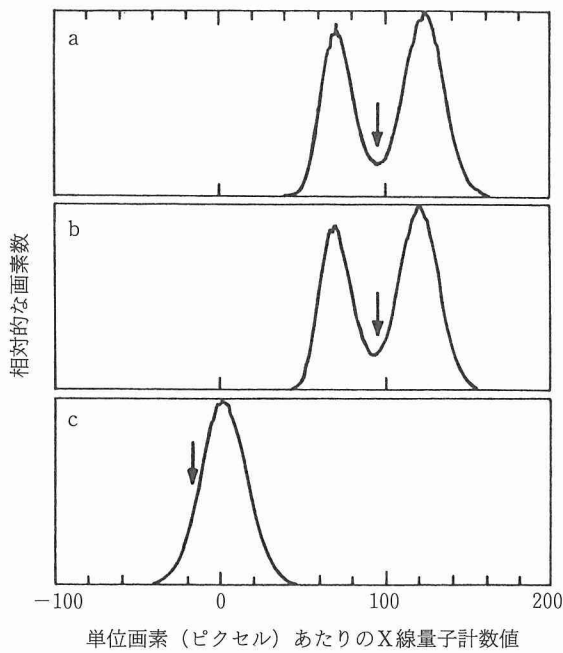


図5 種々のX線画像について測定されたX線量子の頻度分布，(a)ピーク波長画像，(b)バックグラウンド・レベル波長画像，(c)バックグラウンド・レベル補正画像。(矢印は図6のX線画像を再構築する際に用いられたしきい値を示す。)

バックグラウンド・レベルを補正することで成分元素の濃度に対応するX線画像が得られるわけであるが、しかし単純にバックグラウンド・レベルを補正したままでは、平均値が小さくて偏差値が大きいため、画像データにX線量子計測数が負である（濃度も負になる）画素を大量に生じてしまい、このままでは正常なGaの濃度分布を観察できない。

### 3.3.2 画像ノイズの軽減

図7と図8はコンピュータ・グラフィックスの技法を応用して、X線画像をCRT画面に表示してマウスで指定した領域（画素数25×25）におけるローカルなX線量子計測数の頻度分布図を作成した例を示す。画面全体(a)とその1部分である磁鉄鉱(b)と脈石(c)の領域におけるX線量子計測数の頻度分布を測定した。頻度分布図の特長を数値としてまとめたものを表5に示す。

画像の1部分の領域の頻度分布図にあらわれるピークは画像全体から作成した頻度分布図のピークと比べると滑らかではない。これは、領域が小さい場合には、画素数が少なく統計変動が大きいため、滑らかな曲線関係が得られないためである。

統計量を平均値  $m$  と偏差値  $\sigma$  を用いて  $(m, \sigma)$  であらわすとき、 $(m_1, \sigma_1)$  と  $(m_2, \sigma_2)$  である2つの統計量の間で減算をすると新しく作られる統計量  $(m, \sigma)$  は

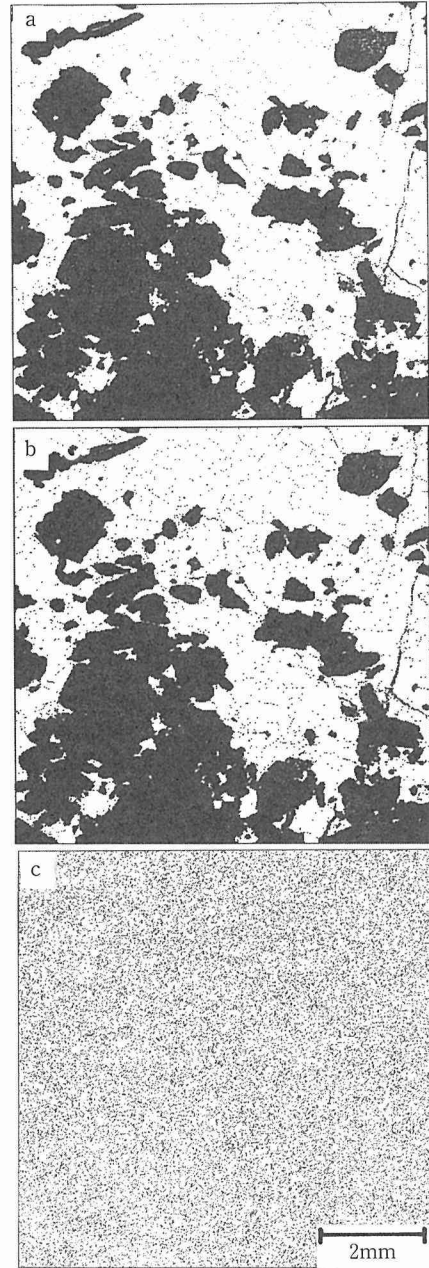


図6 含ガリウム鉱石のガリウムX線画像(図5のしきい値による2値化画像，黒色部分はX線量子計測数がしきい値未満)。(a)ピーク波長画像，(b)バックグラウンド波長画像，(c)バックグラウンド・レベル補正面像

$$\begin{aligned} m &= m_1 - m_2 \\ \sigma^2 &= \sigma_1^2 + \sigma_2^2 \end{aligned} \quad (4)$$

となる。また、計測数が少ない場合にはX線量子の計測数の頻度分布がポアソン分布に従うので  $\sigma_1 = \sqrt{m_1}$ 、 $\sigma_2 = \sqrt{m_2}$  の関係がある<sup>6)</sup>。表5にこれらの関係を調べた結果をまとめて示す。磁鉄鉱と脈石の領域については期待した関係が成立している。画像全体については、主要な統計量が複数あるので、その偏差値は平均値で推定できる値よりも実測値

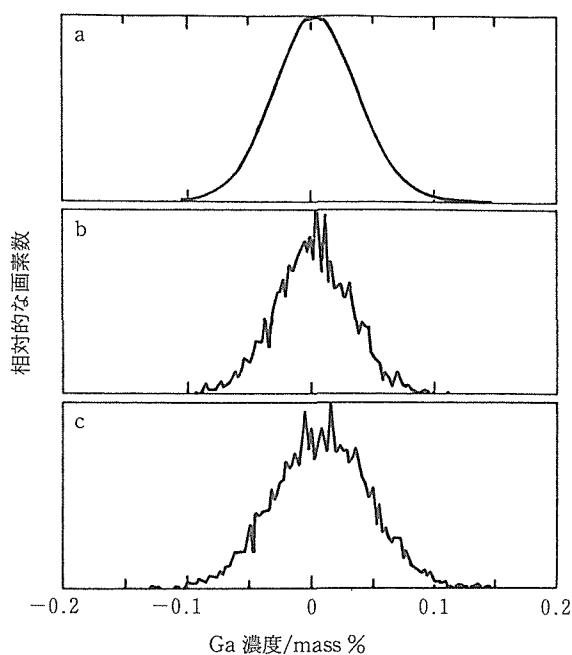


図7 相対的な画素数とガリウム濃度の関係。(a)画像全体, (b)脈石領域, (c)磁鉄鉱領域

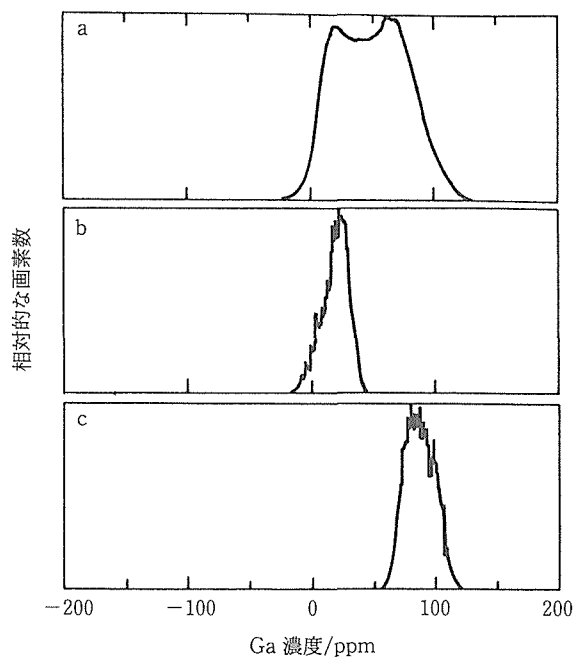


図8 相対的な画素数とガリウム濃度の関係(平滑化処理後)(a)画像全体, (b)脈石領域, (c)磁鉄鉱領域 フィルターサイズ 25×25

表5 含Ga鉄鉱石の各種X線画像におけるX線量子計数の平均値(m)及び標準偏差( $\sigma$ )

(a) 画像全体					
画像の種類	m	$\sigma$	$\sqrt{m}$	$m_P - m_B$	$\sqrt{(\sigma_P^2 + \sigma_B^2)}$
ピーク画像	100.9	27.7	10.0		
バック・グラウンド画像	98.8	26.7	9.9		
補正済み画像	2.1	14.3		2.1	38.5
(b) 脈石領域					
画像の種類	m	$\sigma$	$\sqrt{m}$	$m_P - m_B$	$\sqrt{(\sigma_P^2 + \sigma_B^2)}$
ピーク画像	124.6	12.0	11.2		
バック・グラウンド画像	121.0	11.7	11.0		
補正済み画像	3.6	15.8		3.6	16.8
(c) 磁鉄鉱領域					
画像の種類	m	$\sigma$	$\sqrt{m}$	$m_P - m_B$	$\sqrt{(\sigma_P^2 + \sigma_B^2)}$
ピーク画像	78.0	9.5	8.8		
バック・グラウンド画像	77.2	9.7	8.8		
補正済み画像	0.8	12.4		0.8	13.6

の方が大きくなっている。磁鉄鉱と脈石ではX線量子計測数の平均値が、それぞれ、3.6と0.8カウント/画素であり補正した画像ではX線量子計測数には2.8カウント/画素の差があるけれども、頻度分布図(図7)が示すようにカウント数の統計変動が大きくてピークが重なっており適当なしきい値を設定することで、2つの領域を分離して観察す

ることができない。

X線量子計測数はランダムな統計変動の下にあるので、X線量子計測数が大きくなるとともに、平均値に対する相対的な統計変動が小さくなる。画素あたりのX線量子計測数が同じ統計量( $m, \sigma$ )をもつ十分広い領域にフィルタ・サイズ $(2N+1) \cdot (2N+1)$ で移動平均の平滑化処理をする

と新しい統計量( $m'$ ,  $\sigma'$ )は

$$\begin{aligned} m' &= m \\ \sigma' &= \sigma / (2N + 1) \end{aligned} \quad (5)$$

となる<sup>6)</sup>。すなわち、平滑化処理によってX線量子計測数を $(2N + 1) \cdot (2N + 1)$ 倍に増加させて画像ノイズを軽減し、カウント数のわずかに異なる領域を周囲から区別して観察できるような濃度分解能の高い画像に原画像を変換することができる。

図8は、図7の画像をフィルタ・サイズ25×25画素で平滑化処理した画像を対象に、X線画像の同じ領域についてX線量子計測数の頻度分布を調べたものである。画像全体の頻度分布図(a)には、磁鉄鉱領域と脈石領域に対応した2個のピークがあらわれている。図7と図8の比較で明らかのように、移動平均の平滑化処理を行うことにより、画像の濃度分解能が改良され、成分元素濃度の差が小さい領域を識別できる画像が得られる。

図9は図7に示した画像データにおけるX線量子計測数の統計変動が平滑化処理のフィルタ・サイズの増加とともに減少する様子を詳しく調べた結果を示す。黒丸は平均値に偏差値の3倍を加えた値( $m + 3\sigma$ )の実測値であり、実線は式(2)でシュミレートした関係を表す。この報告では $m + 3\sigma$ よりも大きいX線量子計測数をもつ画素はGa富であることが統計学的に有意であるとしている。測定したものを検討すると、脈石(b)では、実測値が式(2)で期待される関係に従って変化している。磁鉄鉱(c)では、実測値

は期待される関係よりも急速に統計変動が減少している。磁鉄鉱には微細な夾雑物が分布しているが、これら微細な夾雑物がならされて画像から消滅していることに対応している。画像全体(a)でのX線量子計測数の頻度分布については、磁鉄鉱と脈石の領域が広く最後まで主要な統計量として残ることに対応して、式(5)で期待されるよりも統計変動の減少が少ない。このようにX線量子計測数の頻度分布図を応用して、X線画像に含まれるデータの内容を解析することができる。

この報告ではフィルタ・サイズ11×11画素でX線画像を処理してGaの分布状態を調べた。図9を参照すると、フィルタ・サイズ11×11画素で平滑化処理することでGa濃度が低く画像ノイズの大きい脈石領域(Ga20ppm)についても、統計変動 $3\sigma$ の精度でGaが富に濃縮されていて、その濃度が100ppm以上になる領域を画像として観察できることわかる。このように、X線量子計測数の統計変動の大きさをモニターすることで、Ga富の領域の抽出が合理的かどうかを判定する基準をもってコンピュータ・データ処理をし、X線画像を解析することができる。

### 3.3.3 鉄鉱石におけるGa富領域の観察

コンピュータ・データ処理したGa富の領域の分布を示すX線画像を鉱石組織の電子顕微鏡像に重ね、鉱物組織とGaの分布の関係を調べた。結果を図10と図11に示す。図10は8mm×8mmの広い領域でGaの分布を観察しており、図11は図10の領域の1部分0.4mm×0.4mmを拡大して観察している。画像データの収集は画素512×512で行っているが、画像は中心部分を画素400×400で表示している。

Ga X線画像において黒化した領域はGa濃度100ppm以上の領域である。ただし、最高値は250ppmを越えていない。電子顕微鏡像は白、灰、黒色の明暗階調度3レベルの画像で表しており、白色領域が磁鉄鉱で、灰色と黒色の領域は脈石と磁鉄鉱中に分布する夾雑物である。Gaは磁鉄鉱において富に分布している。さらに、磁鉄鉱中に分布する微細な夾雑物のところでGaが濃縮されていることが高倍率で組織を観察することによってわかる。

これらの微細な鉱物のうちの大きなもの(10 $\mu$ m以上)を点分析したところ、スピネル(MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)の成分元素組成を示した。小さいもの(1 $\mu$ mより小さい)は、X線発生領域にマトリックスが含まれてしまうので、分析値がスピネルの組成にならないけれども、小さい鉱物もスピネルであると思われる。

### 3.4 小 結

X線画像にコンピュータ処理を応用して、バックグラウンド・レベル補正とX線量子計測数の統計変動を軽減する画像処理をほどこすことで、成分元素の濃度分布を示す濃度分解能の高いX線画像を得て含ガリウム鉄鉱石中に存在するGa100~200ppm領域の分布を鉱物組織と対応させて観察することができた。

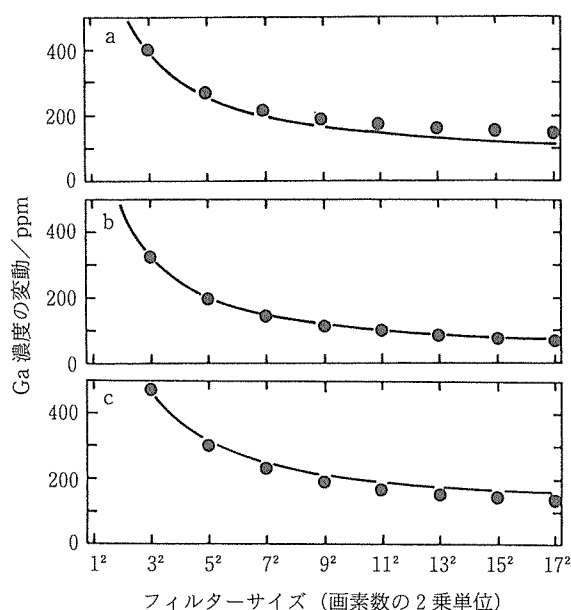


図9 平滑化処理のフィルタ・サイズと処理されたX線画像におけるX線量子計測数の頻度分布。(a)画像全体、(b)脈石領域、(c)磁鉄鉱領域。(丸印は実測値の $m + 3\sigma$ 、実線は平滑化処理で期待される理論値)

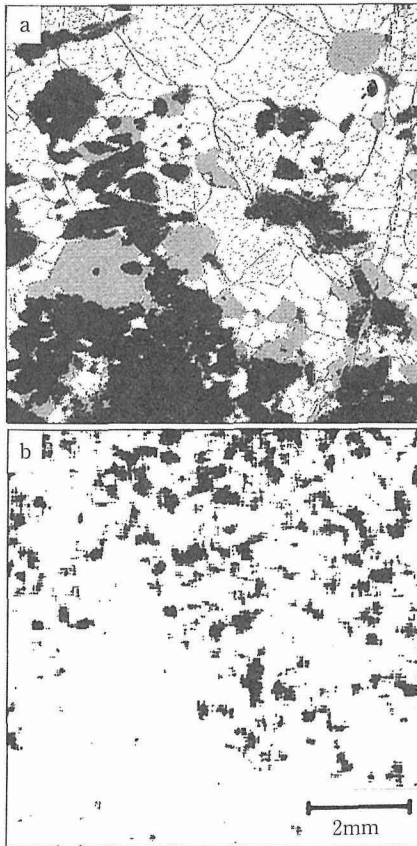


図10 鉄鈳石の鈳物組織の電子顕微鏡像及び Ga 富領域の X 線画像マップ, (a)電子顕微鏡像(白, 黒, 灰色の3値化画像, 白色部分は磁鉄鈳), (b)X線画像マップ(黒色部分が Ga100 ppm 以上を含有する領域で, (a)の磁鉄鈳相中に分布している)

画像ノイズの大きい画像における濃度分解能を向上させるのに, フィルター・サイズを大きくして移動平均の平滑化処理をすることが有効である。この方法を応用することで, バックグラウンド・レベルを補正した画像ノイズが大きい X 線原画像を, EPMA 分析における点分析の検出限界とされる濃度分解能をもつ X 線画像に変換することができた。

#### 4 おわりに

近年, マイクロ・コンピュータの大容量化が進み, 従来は困難であった煩雑な計算や画像処理を比較的容易に行うことができるようになった。このような周辺技術の進歩を積極的に取り入れて, 分析データの高精度化を図ることが最近の日常物理分析技術の研究動向の一つであるが, 本研究もそのような動向を反映したものである。二元系化合物の結晶格子における成分元素の原子のサイト置換や第3元素の占有サイトの問題は固体材料の機能特性の発現に係わっており, 金属間化合物だけでなく, レアメタル化合物結晶の分野でも関心が持たれている。また, EPMA 分析と画像処理技術の組み合わせによる中国産含 Ga 鉄鈳石中のガリ

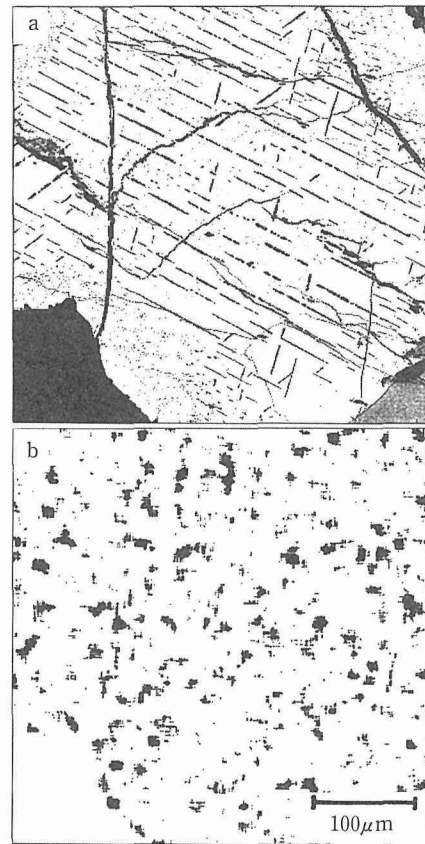


図11 磁鉄鈳相の拡大電子顕微鏡像とそれに対応する部分の X 線画像。(X 線画像の黒色部分が Ga100ppm 以上の領域。これらの領域は磁鉄鈳相中に分布している微細な来雑物が存在する位置とほぼ対応している。)

ウム分布状況の観察に関する研究は, 当該鈳石からガリウム精鈳を生産するための選鈳技術を開発する際に有用であるばかりでなく, その他の含レアメタル複雑鈳石への応用が期待される。

#### 参 考 文 献

- 1) H.Do, K.Hashimoto, K.Kasahara and T.Tsujimoto : J. Japan Inst. Metals, 53 (1989), 1089, Mater. Trans. JIM, 31 (1990), 975.
- 2) K.Hashimoto, H.Do, T.Tsujimoto and T.Suzuki : Mater.Trans. JIM, 32 (1991), 574.
- 3) 日本鉄鋼協会報告書, 金属材料の新しい画像解析技術, 日本鉄鋼協会, (1989), 122.
- 4) 内山 郁, 渡辺 融, 紀本静雄 : X 線マイクロアナライザ, 日刊工業新聞社, (1972), 104.
- 5) 金属材料技術研究所年報 (昭和62年度), p. 53.
- 6) G.A.Korn and T.M.Korn : Mathematical Handbook for Scientistis and Engineers, McGraw-Hill, New York, (1961), 521.

研 究 発 表

(口 頭)

- 1) 木村 隆, 深町正利, 福田 豊: ヒストグラム解析を応用した材料組織の評価. 日本金属学会, H 4 . 4 東京.
- 2) 木村 隆, 深町正利, 福田 豊: Al ダイカスト合金 ADC12 のアノード酸化挙動と材料組織. 日本金属学会, H 4 .10 富山.

(誌 上)

- 1) 土肥春夫, 橋本健紀, 笠原和男, 辻本得蔵: 金属間化合物 TiAl に添加した第 3 元素の置換挙動, 日本金属学会誌, 56 (1992), 232.
- 2) 木村 隆, 深町正利, 大場 章: コンピュータ画像処理を応用した鉄鉱石中の微量 Ga 分布の EPMA 観察, 日本金属学会誌, 56 (1992), 1179.

- 3) Y. Isoda, M. Okamoto, T. Ohkoshi and I. Nishida : Semi-conducting Properties and Thermal Shock Resistance of Boron Doped Iron Disilicide., Proc. of the 12th. Int. Conf. of Thermoelectrics., p. 192-1 96., Inst. Elec. Eng. Japan (1993).
- 4) 小川一行: Fe-Y2O3 焼結合金の界面構造の高分解能電子顕微鏡観察, 日本金属学会誌, 57 (1993), 706.
- 5) K. Ogawa and S. Kajiwara : HREM Study of Stress-Induced Transformation Structures in an Fe-Mn-Si- Cr-Ni Shape Memory Alloy., Mater. Trans. JIM, 34 (1993), 1169.
- 6) K. Ogawa and S. Kajiwara : A Structure Image of R-Phase in a Ti-Ni Alloy., Mater. Trans. JIM, 34 (1993), 1223.

# 金属材料の高感度直接分析法並びに分離分析法に関する研究

基盤研究

計測解析研究部

長谷川良佑, 鯨井 脩<sup>\*1</sup>, 小林 剛, 廣瀬文雄,  
高橋且征, 吉岡孝之, 中村佳右, 山田 圭,  
鈴木俊一, 清川政義, 伊藤真二, 長谷川信一,  
山口仁志, 斎藤鉄哉, 大河内春乃<sup>\*2</sup>, 郡 宗幸<sup>\*2</sup>,  
佐藤幸一<sup>\*2</sup>, 井出邦和<sup>\*2</sup>

平成3年度～平成5年度

## 要 約

金属材料の高感度直接分析法及び分離分析法について種々の実験を行い, 以下のような成果を得た。

- (1) グロー放電質量分析法による鉄鋼及びチタン合金の分析に関して, 含有元素の相対感度係数を実測し, 主成分元素から微量不純物元素に至るまで幅広い濃度範囲での定量が可能なることを示した。
- (2) 不活性ガス溶融-熱伝導度法による鋼中微量窒素の定量に関連して, インパルス加熱時に黒鉛のつぼの構造がガス抽出率に及ぼす影響及び検量線作成物質としての硝酸カリウムの適否を明らかにした。
- (3) 黒鉛炉原子吸光分析法による鋼中微量元素(15元素)の定量法を確立した。また元素の種別による高効率原子化法の体系化を試み, 鉄及び分析元素の融点, 沸点等の熱物性値に対応して3グループに分類できた。
- (4) プラズマ炎の軸方向観測によるICP発光分析の高感度化を検討するために市販の分析装置を改造し, その装置特性を調べるとともに, 多くの元素について定量下限が桁違いに改善されることを示した。
- (5) 水酸化ランタンの特性を利用した共沈分離-ICP発光分析法により, モリブデンシリサイド, 金属クロム, クロムシリサイド, 金属ニッケル及び酸化ニッケル中の多元素同時定量を確立した。
- (6) クロマトグラフィーによる予備濃縮-ICP発光分析法により高純度鉄中の硫黄並びに高純度鉄及び鉄シリサイド中のホウ素の定量法, 高純度鉄及びタングステンシリサイド中の不純物の多元素同時定量法を確立した。
- (7) 微量ケイ素の高感度分析技術としてフッ化物分離-モリブデン青吸光光度法に注目し, 溶解法やマスキング剤の検討により高純度黒鉛, 高純度鉄及び高純度ニッケル中のppm, サブppmの定量法を確立した。

## 1 はじめに

近年, マイクロコンピュータの普及とともにコンピュータ制御による機器分析装置が著しく発達した。他方, 金属材料の日常分析における対象としては, プロセッシング技術の進歩や機能材料の開発に関連して, 鉄鋼材料や新素材中の微量成分元素, 微量不純物元素の定量が増えつつある。本研究では, 機器分析条件の最適化により, 固体試料及び溶液試料の高感度な直接分析法を開発するとともに, 直接分析法が困難なものについては化学的な知識を活かして高感度な分離分析法を開発することを目的とした。

固体試料の直接分析法では, 主としてグロー放電質量分析法による鉄鋼及びチタン合金の分析と不活性ガス融解-

熱伝導度法による鋼中微量窒素の定量について検討した。溶液試料の直接分析では, 原子吸光法による主として鉄鋼中微量元素の定量及びプラズマ炎の軸方向観測によるICP発光分析法の高感度化について検討した。また, 分離分析法では共沈分離やクロマトグラフィーを用いた予備濃縮によるマトリックス分離について検討し, ICP発光分析による高感度定量法を確立した。さらに, フッ化物分離-吸光光度法による微量ケイ素定量法の応用技術について検討した。

## 2 固体試料の直接分析法に関する研究

### 2.1 グロー放電質量分析

#### 2.1.1 緒 言

グロー放電質量分析法(GDMS)は高感度な固体直接分析法として多くの関心が寄せられている。GDMSの特徴は, 主成分から超微量成分までの定量が原理的に可能なことで

\*1現在: 反応制御研究部, \*2現在: 特別研究官チーム

ある。しかしながら、これまでの研究対象は半導体あるいは高純度金属中の超微量元素分析が主であり、合金元素分析への応用はいくつかの研究例を見るにすぎない。GDMSによる定量分析では、測定されるイオン電流（物理量）を元素濃度に変換する必要がある。この変換を理論式に基づく計算で行うためには、相対イオン収率、相対透過率、相対検出率があらかじめ求められていなければならない。しかしながら、相対イオン収率ひとつを取り上げてもスパッタリング、イオン化、再結合、イオン抽出などの素過程が関与し、これらの値を正確に評価することは難しい<sup>1)</sup>。このように理論的な定量法が確立されていない現在、正確な定量値を得るためには実験的に求めた相対感度係数RSF (Relative Sensitivity Factor)による補正が不可欠である。本研究では検量線法による鉄鋼分析でのスペクトル干渉補正法について検討し、さらにチタン合金を対象として放電パラメータの最適値の選定、正確なRSF値の決定などについて検討した。

2. 1. 2 装置及び分析方法

実験装置にはFIエレメンタル社製VG9000型二重収束型質量分析装置を用いた。グロー放電は定電流モードで操作し、電流値を2mAとした。放電電圧は使用する放電ガス(超高純度Arガス:99.9999%)のイオン化室での圧力を変化させることで調整した。イオン電流の測定で、マトリックスあるいは合金元素のほとんど多くの場合に得られる5~6×10<sup>-13</sup>A以上の電流値は直接ファラデイカップで測定し、それ以下の電流値の測定にはデイリーフォトマルチプライヤー・イオン計数器を用いた。イオン計数器のパルス計数効率をあらかじめ測定し、両検出器の感度差を校正した。供試料は、金やすりで寸法(φ2mm×18mm)のピン状に仕上げ、研磨以外の処理は行わなかった。ピン試料を放電セル(Mega cell)に装填後、約30分の予備放電を行った。質量分解能(M/ΔM:5% Valley)は約4000に調整した。

2. 1. 3 結果及び考察

2. 1. 3. 1 鉄鋼中の微量チタン及び合金元素の定量

2.25Cr-1Mo鋼中の合金元素(Cr, Mo, Al, V, Nb及びTa)並びに微量チタンの定量を行った。鉄鋼標準試料のNIST-SRMs 1261~1264を測定した結果、マトリックス元素イオン強度に対する各元素のイオン強度比IBR (Ion Beam Ratio)と、表示値との間に良好な相関が得られた。スペクトル干渉補正に関しては、マトリックスのFeと放電ガスのArによって形成される多原子イオン(matrix-argides)及び合金元素であるモリブデンの2価イオンが及ぼすチタンへの妨害について調べた結果、イオン強度を数学的に補正することにより、表1に示すように補正定量値は化学分析値とよく一致し、微量チタンの定量が可能になった。

2. 1. 3. 2 チタン合金の分析

チタン合金中の合金元素(Al, V, Fe, Zr, Mo及びSn)並びに微量不純物元素(Si, Ni, Cu及びW)の定量を行っ

た。予備放電の条件について検討した結果、図1に示すように、通常の測定条件より高出力(4mA-1kV)で放電することにより、予備放電時間を短縮することができた。放電パラメータの検討を行い、マトリックスイオン強度が高く、かつ、各元素のIBRが定常値となった2mA-0.8kVを選択した。スペクトル干渉について、マトリックス元素のイオン種と分析元素との関係を調べてみると、Zrの場合にmatrix-argideあるいはMo同重体による干渉が予想された。そこで、それらの影響のない質量数91を測定したところ、更に合金元素Vのargideによる干渉が実験的に見いだされ、数学的手法によりこの影響を補正した。RSF値については、次式で与えられる値を用いる場合が多く見られる。

$$RSF(X/S) = C_x / (I_x / I_s) \quad (1)$$

ここで、C<sub>x</sub>は分析元素Xの質量濃度、I<sub>x</sub>及びI<sub>s</sub>はそれぞれ分析元素及び内部標準元素S(一般にはマトリックス元素)のイオン強度を表す。この式はマトリックス元素濃度C<sub>s</sub>の項が含まれていないので、高純度金属(C<sub>s</sub>=1.0)や限定された濃度範囲(C<sub>s</sub>=const.)にしか適用しがたい。本研究で対象としたチタン合金の場合では、マトリックス元素(Ti)の濃度が実用α型合金(IMI317)の92.5%からβ型合金(Beta C)の約75%まで変化するので、式(1)の適用には無理があると考え、マトリックス元素濃度を考慮した式(2)を用いた。

$$(C_x / C_s) = RSF(X/S) \times (I_x / I_s) \quad (2)$$

更に、C<sub>x</sub>及びC<sub>s</sub>の値については、標準試料の表示値の不確実性を考慮し、自家製4種を含む9試料を測定して得られた値を用いた。これらの新たに決定したRSF値を用いた補正計算プログラム(RSFAD)によるGDMS定量値の正確

表1 鉄鋼中微量Tiの定量結果

試料	定量値 (質量 ppm)		
	未補正值	補正值	化学分析値
C1	3.87	1.87	1.8, 1.9, 1.6
N3	3.25	1.46	1.5, 1.5, 1.9

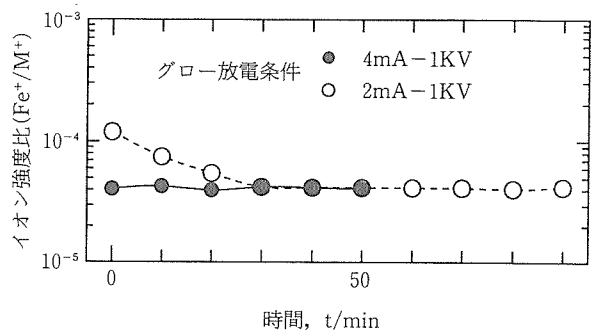


図1 予備放電条件の検討

さ  $\sigma_b$  (表示値と定量値の差の標準偏差) を表 2 に示した。これらの結果から、本法はチタン合金の日常分析で使用されている蛍光 X 線分析法<sup>2)</sup>に匹敵する正確さを有することが確認された。

## 2. 2 不活性ガス融解法によるガス分析

### 2. 2. 1 緒言

近年、製鋼プロセスの進歩により、鋼中窒素を 10ppm レベルで制御することができるようになり、極微量窒素の迅速かつ正確な定量法の確立が要求されている。不活性ガス融解—熱伝導度法は従来の湿式法に比較して迅速であり、また定量値の再現性に優れていることから鋼中窒素の分析に広く利用されている。しかし、検量線の作成に用いる標準試料や微量域での定量については未だ検討すべき課題が残されている。本研究では、鋼中微量窒素の分析方法の確立に寄与するため、検量線作成に用いる鉄鋼標準試料の代わりに基準が明確で、任意の濃度が手軽に得られる硝酸カリウムを用いる検量線の作成方法について検討を行った。更に、微量域の窒素定量に関しては窒素ガス抽出に及ぼす黒鉛るつぼの影響について検討を行った。

### 2. 2. 2 装置及び分析方法

実験装置には不活性ガス融解—熱伝導度法による窒素分析装置 (LECO 社製 TC-436型) を用いた。本装置ではインパルス炉で加熱された黒鉛るつぼ内で試料の溶解が行われる。鋼中微量窒素における窒素抽出条件の検討では、るつぼ内に黒鉛粒を充填し、るつぼ中間部 (高温部) における試料の溶解を試みた。黒鉛るつぼには鋼中窒素の分析に通常使われている LECO 社製 No776-247 を用いた。また、黒鉛粒には、同るつぼを破碎して 20~24メッシュに篩分けしたものをを用いた。硝酸カリウムによる検量線の作成では、上記のるつぼの他に、るつぼ内の温度差を小さくするために試作した複式るつぼを用いた。また、電子理化工業社製のニッケルカプセル (6mm $\phi$  × 12.5mm, 0.5g) をアセトンで洗浄して使用した。硝酸カリウム標準溶液は、KNO<sub>3</sub> (MERCK 社製, 超高純度品) 0.3609g を 100ml の純水に溶解したものを原液 (0.5mg N/ml) とした。この標準溶液を目的の濃度に希釈し、マイクロピペットでニッケルカプ

表 2 チタン合金分析の正確さ

元素	濃度範囲 (質量%)	試料数	正確さ ( $\sigma_d$ ) (質量%)
Al	3.05 ~6.55	6	0.164
V	0.020~8.15	7	0.065
Cr	0.037~4.64	6	0.109
Fe	0.013~2.21	8	0.109
Zr	0.005~4.53	5	0.085
Mo	0.006~8.09	8	0.104
Sn	0.020~3.54	5	0.101

セル中に 200 $\mu$ l を注入し、95°C で約 3 時間乾燥して試料とした。

### 2. 2. 3 結果および考察

#### 2. 2. 3. 1 鋼中微量窒素のガス抽出条件

黒鉛るつぼ内の温度分布を調べてみると、水冷電極に接している底部及び上部開口端に比べて、るつぼ中間部の温度が高い。そのため、試料の溶解が温度の低いるつぼ底部で進行し、ガス抽出が不完全になる。また、溶湯状態になった試料の一部はキャリアガスの吹き付けによつてるつぼ壁を這い上がり、高温の中間部壁を浸食する。その結果、印加電力がガス抽出中に低下するなどの問題をおこす。この点を改善する手段として温度の高いるつぼ中間部で試料を溶解する方法が考えられるが、本研究ではるつぼ内に黒鉛粒を充填し、るつぼ底をかさ上げすることによってその効果を検討した。

黒鉛粒の充填量 (0~0.45g) 及び印加電力 (4.0~4.5kW) を変化させ、充填層の表面温度を測定したところ、0.15g の充填で空るつぼの底面の温度よりも約 400°C 上昇することがわかった。そこで、同量の黒鉛粒を充填したるつぼを使い、抽出電力 5.0kW, 抽出時間 45s で、窒素含有量の認証値が 6ppm の試料を定量したところ、ほぼそれと一致する分析値が得られた。また、黒鉛粒の充填によつてるつぼ中間部壁の浸食は抑制された。これに対して黒鉛粒を充填せずに、るつぼを用いた場合には低値を示した。さらに、窒素含有量 14ppm, 及び 29ppm の試料について同様な比較を行い、いずれの試料についても黒鉛粒の充填の場合に良好な結果が得られることを確かめた。

なお、インパルス加熱時になるつぼ底面の温度が最高になるようにるつぼ形状を設計した市販の高温用るつぼ (LECO No776-720) の適用についても検討したが、るつぼ内での溶湯の挙動に問題があり低値を示すことが分かった。上述の黒鉛充填層の効果は、るつぼ内での最高温度域で試料の溶解とガス抽出反応を進行させ、かつ溶湯の這い上がりや抑制することに基づいていると考えられる。その他、ニッケル浴の効果について検討したが、定量値の改善は認められなかった。

#### 2. 2. 3. 2 硝酸カリウムによる検量線作成

黒鉛るつぼの構造による定量値への影響を調べるために、ガス抽出を次の二通りの方法で行い、窒素定量値を比較検討した。(A) 黒鉛るつぼを脱ガス後、所定の電力を印加して加熱し、その中に試料を投入しガス抽出を行う。(B) 黒鉛るつぼを脱ガス後、印加電力を零にし、るつぼの温度を下げたから試料を投入し所定の印加電力でガス抽出を行う。ガス抽出時間は 50s とした。

黒鉛るつぼの構造及びガス抽出方法が窒素定量値に及ぼす影響を調べた。窒素量 100 $\mu$ g の硝酸カリウム標準物質を用い、抽出温度は、1000, 1500, 2000, 2400°C の 4 段階で行った。その結果、窒素定量値は抽出温度 1500°C でいずれ

の場合も最も高値を示した。黒鉛るつぼによる比較では、複式るつぼによる窒素値が高値を示し、抽出方法では(B)の方法が良好な結果が得られることが分かった。

次に、最適ガス抽出温度を調べるために、1000°Cから2100°Cまで100°Cの間隔で検討を行った。複式るつぼでは1300~1900°Cの温度域で窒素を完全に回収できた。単式るつぼでは1500~1700°Cの温度範囲で完全に回収できるが、複式るつぼの場合に比べると最適ガス抽出温度域が狭い。原因として、るつぼ内の温度差が大きいことが考えられる。複式るつぼを用いて、検量線用に調製した窒素量10, 20, 30, 40, 50 $\mu$ gの標準試料をガス抽出温度1600 $\pm$ 20°Cで定量した結果、窒素を99%以上回収することができた。以上の結果、窒素の基準物質として硝酸カリウムを用いる検量線は、微量窒素定量に十分適用できることを確認した。

### 3 溶液試料の直接分析法に関する研究

#### 3.1 黒鉛炉原子吸光分析

##### 3.1.1 緒言

高純度鉄や高純度鋼の研究並びにそれらの溶製技術の開発等に関連して、化学分析における定量下限及び分析精度の向上が強く要望されている。そこで、鉄鋼に含有される10数種類の微量元素について、試料溶液直接導入法により更に高感度な定量法の確立を目的とし、分析元素の無損失灰化法と高効率原子化法を検討し、各元素の最適測定法の系統的な分類を試みた。この場合、それぞれの元素についての黒鉛炉の加熱条件、黒鉛炉の選定、原子化時のパージガスの選択、共存元素による干渉の抑制等の最適化が重要な因子となる。更に、ゼーマン効果を利用したバックグラウンド (BG) 補正法に伴う感度の損失防止の観点から、BG吸収の低減化による無補正法の実現も重要である。これらの問題点を主に検討した。その結果から、マトリックスであるFeや分析元素の融点、沸点等の熱物性値に対応して、高効率原子化法を3組の元素グループに分類できた。

##### 3.1.2 装置及び分析方法

(装置及び試薬) Perkin-Elmer社製 Z5100型原子吸光度計に、Zeeman (交流磁石) BG補正専用と連続光によるBG補正専用の2台のHGA-600型黒鉛炉原子化装置を取り付けて用いた。それぞれの原子化装置に同社製 AS-60型オートサンプラーを取り付けた。黒鉛炉にはパイロコーティング黒鉛管ないし同黒鉛管にL'vovプラットフォームを取り付けたものを用いた。

酸素の分析にはLECO社製のTC-436型酸素窒素同時分析装置を使用した。

標準溶液はSpex Industries (USA)製 XSTC-107混合標準溶液 (10g/m<sup>3</sup>(10 $\mu$ g/ml))を用い、使用時にこの原液を水で希釈し1.0g/m<sup>3</sup>溶液として用いた。硝酸及び塩酸は超高純度分析用 (多摩化学工業: TAMA PURE AA-100), 硫酸アンモニウム (MERCK社製 Super Pure) を使用した。

(実験操作) 高純度 Fe1.0gをビーカ (300cm<sup>3</sup>)にはかり取り、硝酸を用いて熱板上で加熱分解し、冷却後、分析元素の標準溶液を一定量添加して100cm<sup>3</sup>のメスフラスコに移し入れ、定容とした。この溶液20mm<sup>3</sup>( $\mu$ l)をオートサンプラーで黒鉛炉内に注入し、吸光度を測定した。吸光度はピーク面積値とピーク高さ値を同時測定し、同一溶液を4回測定してその平均値を用いた。本法による灰化ステップから原子化ステップへの昇温時間(Ramp time): 0 sはMaximum power modeで昇温することを示し、その昇温速度は約2000K/sである。

#### 3.1.3 結果及び考察

(測定条件の検討) 各元素の基本的な測定条件の選定を行うために、分析元素ごとに灰化温度曲線と原子化温度曲線を求めた。測定条件の選定には、吸光度が最大であること、測定精度がよいこと、一定の吸光度を示す温度範囲を有することなどを評価基準として、これらを満足させることとした。

(灰化時におけるパージガスの検討) 本法による試料分解法は基本的に硝酸による。その試料溶液の無損失灰化法を検討した。パージガスとしてアルゴンを用いた灰化と還元力の強い水素を用いた灰化を行い、灰化後の酸素の定量を行った。パージガスに水素を使用した場合、灰化温度673Kにおける残存酸素量は約15%であり、Feは2価の酸化鉄と一部は金属状態と考えられる。その結果、灰化ステップで水素を通気すると感度を向上できることが判明した。

(バックグラウンド補正法の検討) 試料溶液直接導入法では多量のマトリックスが存在し、目的元素と同時にマトリックス元素も蒸発し、高い蒸気密度を生じる場合が多い。そのため分子吸収や光散乱が生じ、それがバックグラウンド吸収 (BG吸収) となって現れる。これらのBG吸収は各種のBG補正法によって補正される。その補正法は連続光を利用する方法が一般的であるが、より正確な補正を行うためにはZeeman効果を利用した方法が優れている。

(高効率原子化法の系統的な分類と検出限界) 以上の検討結果から、各元素の最適測定法を総合的に判定した。それぞれの元素の最適原子化温度から、最適測定法を系統的に3グループに分類した。すなわち、マトリックスであるFeと比較して蒸気圧の高い元素グループ(A)は黒鉛炉にプラットフォームを取り付け、灰化を水素通気で行い、BG補正を行わない方法。グループ(B)はFeと同程度の蒸気圧を示す元素で、黒鉛炉にはプラットフォームを取り付け、水素またはアルゴンで灰化し、BG補正を行う。更に、グループ(C)はFeと比較して蒸気圧の低い元素で、黒鉛炉にはパイロコーティング黒鉛管のみを用い、灰化は水素またはアルゴンを用い、BG補正を行う方法とした。結果を表3に示す。検出限界は検量線のから試験溶液を10回測定し、得られた標準偏差 ( $\sigma$ ) の3倍とし、1g試料中濃度に換算して求めた。その結果、特に蒸気圧の高い元素グループでは検出限

表3 最適測定法と検出限界

グループ	定量元素	最適測定法	検出限界 (ppm)
A	Cd		0.003
	Zn		0.002
	Tl	プラットフォーム-水素灰化	0.030
	Pb	B.G.補正なし	0.035
	Bi		0.042
	Mg		0.004
B	Mn		0.021
	Cu	プラットフォーム-水素灰化	0.038
	Ni	B.G.補正	0.045
	Co		0.040
C	Pd	パイロチューブ-水素灰化	0.044
	V	B.G.補正	0.21
	Mo		0.12

界が大きく向上した。

表3に含まれていない分析元素についても、それらの熱物性値を参考にして最適測定法を予測することができる。

### 3.2 ICP 発光分析法

#### 3.2.1 緒言

ICP発光分析法の高感度化の方法として、プラズマ炎の縦軸方向観測 (End-on 測光) が考えらる。従来の一般的な方式である横軸方向観測 (Side-on 測光) に比較して相対的に光源 (情報信号の発生源) が長くなるため、元素の発光強度の測定時における光量の増加が期待される。現在のところ End-on 測光の研究は極めて少ないが、通常の ICP 発光分析装置を使用して Side-on 測光と End-on 測光を比較した例<sup>3-5)</sup>があり、End-on 測光による感度の増大が見いだされている。しかし、高分解能装置による研究例は未だない。本研究では、高分解能 ICP 発光分析装置を用いて両測光方式の比較検討を行った。220~750nm の波長範囲で感度及び精度を調べた。

#### 3.2.2 装置及び分析方法

京都光研製の高分解能 ICP 発光分析装置 (UOP-2 MARK II) を改造して用いた。この装置はもともと Side-on 測光用につくられているが、本研究を実施するために、Side-on 測光のほかに End-on 測光もできるように改造した。測光方式の切り換え操作はコンピュータからの指示で自動的に行われる。この装置には高分解能測光のためのエッセル分光器とリアルタイム・バックグラウンド補正のための波長変調-2次微分検出器が装備されている。なお、End-on 測光の場合は、光学系の保護のためにプラズマと集光レンズの間に設置された Cu 製コーンにカットオフ・ストリームとしてアルゴン (10l/min) を流した。Side-on 測光のときは Cu 製コーンを外して、通常どうりの操作をした。

高周波出力: 1.2KW, キャリアーガス流量: 0.40ml/min,

中間ガス流量: 1.1ml/min, 外側ガス流量: 15l/min, トーチ位置: 600mm (End-on) の条件下で、両測光方式の比較を行った。波長変調は最大変調幅の80%に設定した。End-on 測光の検討は0.1ppm 溶液, 検量線範囲0~0.1ppm, Side-on 測光の検討は1.0ppm 溶液, 検量線範囲0~1.0ppm について行った。

#### 3.2.3 結果及び考察

(測定条件の最適化) 各元素の最適測定条件の確立方法は、純水を噴霧し (n=5), その標準偏差 ( $\sigma$ ) を求め、次に標準溶液を噴霧し (n=5), その発光強度 (S) を求める。条件を替えてそれらを求めた後、その比  $S/\sigma$  を求め、最大値を与えるときの条件を最適とした。その結果、End-on 測光と Side-on 測光では、高周波出力、アルゴン流量、変調幅などに若干差異が認められた。End-on 測光ではトーチの位置は580~600mm の間に  $S/\sigma$  の最大値があった。End-on 測光の光軸調整は、Sr 溶液 (10ppb) と純水を噴霧して、 $S/\sigma$  の最大値を与えたところを選んだ。

(バックグラウンド強度) 各元素の分析線について、純水を噴霧したときのバックグラウンド強度 (BG 強度) を End-on 測光と Side-on 測光とで比較したところ、End-on 測光で強度が低下した元素は Be のみで、他の元素の場合は Side-on 測光 と同等かもしくはそれよりも増加した。BG 強度が増加した元素をさらに検討したところ、Ar や OH による発光線の近くに分析線をもつ元素であった。また、この場合の BG 強度の増加はキャリアーガス流量を制御することで抑制することができた。一方、BG 強度の安定性について標準偏差 (n=10) を求めて検討したところ、End-on 測光の方が小さく、リアルタイム補正がなくても安定性が十分であることがわかった。

(発光強度) 検討の対象とした24元素のうち大部分の元素の発光強度は End-on 測光の場合 Side-on 測光に比べ

て5倍から35倍に増加した。これは、前者においては光源が相対的に延び、測光の際の光量が増加したためと考えられる。

(イオン化及び化学干渉) Ca, Cr 及び Cd の各1ppm に対して Na を0~10000ppm の範囲で添加し、イオン化干渉を検討したところ、End-on 測光では Cd を除く2元素のスペクトル線(励起順位の低い線)に干渉が見られた。しかし、Side-on 測光ではそのような干渉は観測されなかった。また、Ca に対するリン酸の化学干渉は End-on 測光、Side-on 測光のいずれにおいても認められなかった。

(検出限界) 前記のような方法で検討した最適条件下で種々の元素の検出限界(3σ)を求めたところ、End-on 測光では Side-on 測光に対して1.4倍(B)から25倍(U)改善された。

(認証試料の分析) 改造装置の信頼度を見るために、NRCC CRM SLRS-2(河川水参照試料)の分析を行った。方法は濃縮等の前処理操作を行わず、最適化した条件下で直接測定した。保証値と本法による分析値の比較を表4に示した。主成分元素、微量元素のいずれについても、正確さ、精度ともに良好な結果が得られた。

#### 4 分離分析法に関する研究

##### 4.1 共沈分離

###### 4.1.1 緒言

物質・材料中の不純物は、それらの特性に種々の影響を及ぼすことが知られている。しかし、物質・材料中の微量元素を定量する場合、マトリックスの妨害が大きい。この妨害を除くためには、マトリックスと微量元素をあらかじめ分離する必要がある。

水酸化ランタン共沈分離法は多元素同時分離・濃縮法であり、これに多元素同時測定が可能なICP発光分析法を結び付ければ効率のよい高感度微量元素定量法が開発される。このような考えの下に、本研究においてはUSLI材料としても使われており、航空機のガスタービンや宇宙機体材料としても有望なモリブデンシリサイド(MoSi<sub>2</sub>)、電気的特性に関心が持たれているクロムシリサイド(CrSi<sub>2</sub>)、ステンレス鋼や耐熱合金に用いられている金属クロム、金属ニッ

ケル及び酸化ニッケル中の微量元素の多元素同時定量法の開発を検討した。

##### 4.1.2 装置及び分析方法

島津製作所製真空型ポリクロメータICPV-1000及び補助モノクロメータCTM-50並びにコーニング社製pHメータを用いた。

モリブデンシリサイドはフッ化水素酸と硝酸で分解した後、硫酸白煙処理を行い、分析を妨害するけい素及びフッ化水素酸を揮散させた。

金属クロムは塩酸と過塩素酸で溶解した。クロムシリサイドは硝酸とフッ化水素酸で分解後、過塩素酸処理をしてフッ化水素酸を除いた。さらに高温で過塩素酸による白煙処理を行うことにより、クロムマトリックスを3価から6価に酸化した。

モリブデン及びクロムマトリックスの場合には、共沈剤のランタンと濾紙パルプを加え、水酸化ナトリウム溶液でpHを調整した。微量元素を水酸化ランタンの沈澱に共沈させた後溶解し、再沈澱を行い残留マトリックス量を低減させた。

金属ニッケル及び酸化ニッケルは王水で溶解した。ニッケルマトリックスではアンモニア水でpHを調整し、溶液を加熱した。熟成した水酸化ランタンの沈澱を濾別し溶解後、再沈澱を行った。

モリブデン、クロム、ニッケル系の最終沈澱はそれぞれ溶解後濃縮し定容とした。マトリックス効果を補償するために、ランタン量、残留マトリックス量及び酸量を試料溶液と合わせた合成検量線溶液を用いて定量を行った。

##### 4.1.3 結果及び考察

###### 4.1.3.1 モリブデンシリサイド中の不純物の多元素同時定量

モリブデンマトリックスでは、残留モリブデン量はpHの上昇とともに低下した。pH10では10元素が共沈するが、残留モリブデン量が多く分光干渉が大きい。pH12ではZnが完全には沈澱しない。そこでpH11で2回共沈を行うことにした。溶液量が400mlでランタン量が50mg以上なら微量元素は定量的に共沈した。この方法でモリブデンシリサイドの実際試料を分析したところ、Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni,

表4 End-on 測光による河川水参照試料, NRCC CRM SLRS-2, の分析結果

主成分元素 (ppm)			微量元素 (ppb)		
元素	保証値	分析値	元素	保証値	分析値
Mg	1.51±0.13	1.52±0.009	Mn	10.1 ±0.3	9.0 ±0.3
Ca	5.70±0.13	5.67±0.09	Fe	129 ±7	127 ±2
Na	1.86±0.11	1.87±0.02	Cu	2.76±0.17	2.72±0.31
K	0.69±0.09	0.70±0.08	Al	84.4 ±3.4	83.0 ±4.0
			Sr	27.3 ±0.4	27.1 ±0.9
			Ba	13.8 ±0.3	14.1 ±0.2

Ti, V, Zn 及び Zr の10元素について妥当な分析結果が得られた。当研究所で作製したモリブデンシリサイドの多結晶及び単結晶中の従来定量が困難であった Cr や V を始めとする10元素の同時定量が可能になった。

#### 4. 1. 3. 2 金属クロム及びクロムシリサイド中の不純物の多元素同時定量

クロムは水酸化ランタン共沈法では、3価のみが定量的に共沈し、6価は共沈しないことが明らかになった。従ってクロムマトリックスを6価に酸化し、微量元素を水酸化ランタンに共沈させ、クロムマトリックスから分離した。12元素について上記の酸溶解・白煙処理法の影響を検討したところ、大丈夫であった。pH調整用のアルカリとしてアンモニア水溶液と水酸化ナトリウム溶液を比較したところ、後者の方が共沈元素の数が多かった。沈澱中に残留するクロム量はpHの増加と共に減少した。pH10でAlを含む10元素、pH11でAlを除く11元素(As, Co, Cu, Fe, In, Mn, Ni, Ti, V, Zn 及び Zr)が定量的に共沈することが明らかになったので、pH11を用いることにした。次に共沈剤のランタンの影響を検討したところ、溶液量400mlでランタン量60mgなら11元素がほぼ完全に共沈した。残留クロム量はランタン量の増加と共に増した。市販高純度金属クロム及び当研究所で作製したクロムシリサイドの多結晶及びそれを精製して作製した単結晶の分析に適用し妥当な分析結果を得ると共に、単結晶化による高純度化の効果が明らかになった。

#### 4. 1. 3. 3 金属ニッケル及び酸化ニッケル中の不純物の多元素同時定量

水酸化ランタン共沈法の陽イオン化学種を生成する金属の分析への適用は、銅について知られているだけである。しかし、微量ニッケルもアンモニア水溶液で沈澱しないことから、多量のニッケルが迅速に安定な可溶性ニッケルアミン錯体を生成すれば、ニッケルマトリックスから微量元素を水酸化ランタンに共沈させ分離できる。アンモニア・アルカリ性では水酸化ランタンの沈澱が細かいため、従来のランタン量及び液量では濾過が遅く時間がかかりランタンの回収率が低下した。分離法を検討した結果、ランタン量及び液量を減らすのが定量的回収及び実験の迅速化に最も効果的であった。水酸化ランタンはpH10以上で定量的に沈澱した。溶液量が50mlでニッケル1gを用いた場合、沈澱中に残留するニッケル量は共沈1回で5mg位だが、共沈2回では10 $\mu$ g以下に減少した。残留ニッケル量はpHの増加と共に増大した。ランタン10mgで11元素の水酸化ランタンへの共沈を検討したところ、As, Cr, Fe, Ti, V 及び Zr が完全に共沈し、Alは90%以上が回収された。AlはpH10.2ではアルミン酸イオンを生成して回収率が低下した。水酸化ナトリウム溶液で共沈したCo, Cu, Mn 及び Zn はアンモニア水溶液ではほとんど共沈しなかった。ランタン量を増すとAlも定量的に共沈した。残留ニッケル量はランタン

量が増加しても増えなかった。これらの結果からpHを10、ランタン量を25mgとし、Al, As, Cr, Fe, Ti, V 及び Zr の7元素を定量することにした。本法を高純度金属ニッケル及び酸化ニッケルの分析に適用してところ、妥当な分析結果が得られた。

#### 4. 2 クロマトグラフィーによる予備濃縮

##### 4. 2. 1 緒言

本研究では、主成分元素共存のままでは分析が困難な高純度鉄やシリサイド中の極微量不純物元素を対象に、クロマトグラフィーによる微量不純物元素の予備濃縮及び定量のための最適分析法について検討した。

高純度鉄中の極微量硫黄の定量は硫化水素蒸留分離メチレンブルー-吸光光度法(又は抽出吸光光度法)に依っているが、分析法が煩雑であるうえに、試薬によるブランクの上昇や環境上望ましくない塩素系有機溶媒の使用などの問題がある。また、鉄シリサイドは熱発電素子の材料としての用途があるが、少量のホウ素の添加によって耐熱衝撃性などが改善されることが見いだされている。鉄シリサイド中のホウ素定量では試料の融解に多量のアルカリ塩が使用されたり、ホウ素の分離をケイ素が妨害するため定量が困難であった。

高純度鉄中のその他の極微量不純物の分析も従来法では単元素分析であり、操作が煩雑なうえに感度が不足している。そのため、日本鉄鋼認証標準物質(JSS)の高純度鉄でも1ppm以下の微量不純物元素の標準値は決定されるに至っていない。タングステンシリサイドは高密度LSIの配線材料や電極材料への応用が注目されており、その純度評価が重要になりつつある。とくに製品の電気的特性に関連して、可動イオン源となるアルカリ金属元素(Na, Kなど)や界面準位の変動や接合リークの原因となる遷移金属元素(Fe, Niなど)について高感度分析技術の確立が望まれている。

##### 4. 2. 2 装置及び分析方法

ICP発光分析装置には島津製作所製ICPV-1000型ポリクロメーターを用いた。フッ化水素(HF)含有溶液の場合は、耐HF性のプラズマトーチシステムを装着した。

高純度鉄中の極微量硫黄定量は、硫黄を強酸により溶液化し、テフロン細管で発光分析装置と直結したフローインジェクション(FI)の経路内に配置したアルミナ・マイクロカラムに硫黄を吸着させ、ICP発光分析で強いバックグラウンドを与える鉄マトリックスから分離する方法を検討した。溶液のフローをIsmatec社製MS-4型のペリスタルティックポンプ(PE)で制御した。鉄シリサイドと高純度鉄中のホウ素定量における試料の溶解は、HFと後のマトリックスの分離において妨害の無い過酸化水素(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)によった。HF溶液中での通常陰イオン交換樹脂カラムを用いて鉄と分析元素を分離する方法を検討した。高純度鉄中の極微量不純物の多元素同時分離としては、PE制御のミニカ

ラムを用いた陰イオン交換樹脂分離による鉄マトリックス除去と分析元素の予備濃縮を行い、ICP 発光分析装置と結合させ、高感度な多元素同時定量法を研究した。

タングステンシリサイド中の不純物定量においては、陽イオン交換樹脂として DOWEX 50-X4(100~200メッシュ)の通常形カラムを用い、不純物の多元素同時分離法及び ICP 発光分析装置及び黒鉛炉原子吸光分析装置による定量法を検討した。

#### 4. 2. 3 結果及び考察

##### 4. 2. 3. 1 高純度鉄中の硫黄の定量

試料1gを硝酸(HNO<sub>3</sub>)及び塩酸に溶解し、100mlとした。この混酸によれば溶解時、硫黄の損失は認められなかった。マイクロカラムに固定相として用いるアルミナはクロマトグラフ用アルミナ酸性、活性型(180~125 $\mu$ m)のものが最も良く硫黄(硫酸)を吸着した。一定量以上のりん酸はアルミナに吸着し妨害するが高純度鉄中の含有量では妨害しないこと、マイクロカラムへの硫黄の吸着は単純な微酸性溶液と比べ鉄及び酸の共存が影響し、硫黄の吸着量を低下させることなどがわかった。そのため、FI法の利点を生かした3つの標準添加法を提案してこの影響を補償することに成功した。高純度鉄認証標準物質 JSS 001-2(硫黄参考値2ppm), JSS 002-2(同参考値1ppm), JSS 003-2(同標準値4ppm)を分析し、それぞれ1.7 $\pm$ 0.1, 1.1 $\pm$ 0.1, 4.3 $\pm$ 0.1ppmと標準値(参考値)と良く一致した値を得た。これにより、高純度鉄中の極微量硫黄の新定量法を確立することができた。検出限界(3 $\sigma$ )として硫黄300ppbを得た。

##### 4. 2. 3. 2 鉄シリサイド及び高純度鉄中のホウ素の定量

陰イオン交換樹脂として Dowex 2-X8及び Dowex 1-X4について、内径9mm、長さ100mmのカラムを用い、流速を1~1.5ml/minとし、合成溶液を用いて分離条件を比較検討した。その結果、ホウ素の吸着の優れた Dowex 2-X8を使うことにした。試料溶解において、HFによる通常の加熱溶解ではBF<sub>3</sub>の生成によるホウ素の揮散が認められなかった。主成分(Fe, Si)とホウ素のカラム分離時の最適 HF 濃度を1~11mol/lの範囲で検討した結果、1~3mol/l HFが良好であった。HF濃度の増大はカラム洗浄時に吸着ホウ素の一部損出が認められた。溶離液の検討では、HNO<sub>3</sub>が最も良好であった。HFが混入している溶出液の濃縮において、5mlまでの濃縮ではホウ素の揮散が無く、共存したケイ素は揮散することなどの知見を得た。確立した分析方法の要点を以下に記した。細粉試料0.5~1g(純鉄は~2g)をテフロンビーカー内で、HF-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>により溶解する。不溶性残留物はろ別し、ろ液は2mol/l HFとしてカラムに流しホウ素を吸着させる。1mol/l HFで洗浄する。残留物は白金のつばに入れ、炭酸ナトリウム融解により不溶性残留物を溶解(1~2mol/l HF酸性)しカラムに通す。1及び5mol/l HFで洗浄し残留鉄を除去した後、2mol/l HNO<sub>3</sub> 100mlでホウ

素を溶離し、濃縮後 ICP 発光分析装置で定量する。検出限界(3 $\sigma$ )の1例として2gの高純度鉄と最終測定溶液10mlでホウ素50ppbを得た。

##### 4. 2. 3. 3 高純度鉄中の極微量不純物の多元素同時分離及び定量

PFA管(内径8mm、容積3cm<sup>3</sup>)に陰イオン交換樹脂 Dowex 1-X8を充填し、両端にテフロン細管を取り付けて一方を試料溶液に、他方を PE に接続した。試料溶解には HF と H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を用いた。酸可溶性及び酸不溶性極微量不純物と鉄マトリックスとの良好な分離条件を検討した。鉄(5g/200ml)の良好な除去は2mol/l HFから溶液流量3~7ml/minで、また、酸不溶性極微量不純物の良好な吸着は0.5mol/l HFから溶液流量4ml/minで得られた。吸着した極微量不純物を同時溶離するためには高濃度の HNO<sub>3</sub>に少量の H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を共存させると良好な溶離が得られた。PEの使用は、容易な流量コントロール、少量の溶離液の繰り返し循環使用、高純度試薬の使用量の削減等の利点をもたらした。分離方法を最適化し、高純度鉄溶液中に極微量の既知量の元素を添加し回収したところ、良好な回収率を得た。その結果、高純度鉄中の0.1ppmレベルの B, Mo, Nb, Sn, Ta, W 及び Zr の同時分離、定量法を確立した。

##### 4. 2. 3. 4 タングステンシリサイド中の微量不純物の多元素同時分離及び定量

主成分共存のままでの ICP 発光分析では、バックグラウンドの上昇や分光干渉等のため微量元素の定量が困難である。また、黒鉛炉原子吸光分析法を適用しても、主成分であるケイ素やタングステンが熱解離性の悪い炭化物を多量に生成し、目的元素の定量を妨害する。そのため、ケイ素は SiF<sub>4</sub>として揮散除去し、タングstenは陽イオン交換分離で除去した。陽イオン交換分離における試料濃度、酸濃度、液量、樹脂量及び洗浄液、溶離液の各試薬の種類や濃度等について種々検討し、最適条件を求めた。その結果、Al, Ca, Cd, Co, Cr, Fe, Ga, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Ti 及び Zn について、約96%以上の良好な回収率を得た。確立した分析方法の要点を以下に記した。試料1gをテフロンビーカー内で HF-HNO<sub>3</sub>で加熱溶解後、過塩素酸1mlを加え乾固するまで加熱する。生成したタングテン酸を水約50mlと H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>20mlを加えて加熱溶解し、水で約200mlとしカラム(樹脂量13ml、流量約1.5ml/min)に流す。0.1% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>100mlで洗浄後、2mol/l HNO<sub>3</sub>90mlで不純物元素を溶離し、100mlに定容とする。この溶液を ICP 発光法、黒鉛炉原子吸光法で分析する。本法によれば、タングステンシリサイド中の微量不純物の数十 ppb から数百 ppm まで精度よく定量できる。

#### 4. 3 揮発分離

##### 4. 3. 1 緒言

一般に微量元素の分析には ICP 発光法や黒鉛炉原子吸光法が適用されるが、ケイ素についてはこれらの分析法では

感度が不十分であり、吸光光度法が多く用いられている。微量ケイ素の定量については、ケイ素を揮発性の四フッ化ケイ素に変換して分離した後、モリブデン青吸光光度法で分析する方法が一般に適用されている。本研究では高純度黒鉛、高純度鉄及び高純度ニッケル中の極微量ケイ素の定量を目的に、四フッ化ケイ素の揮発分離とケイ素定量のための最適条件を検討した。

黒鉛は耐熱性、導電性、耐薬品性などの特性に優れているため種々の先端技術分野で利用されているが、中性子減速材として使う場合には高強度のほかに高純度であることが必要である。他方、黒鉛の分析についてはJIS法でほう素及び灰分のみが制定されているだけで、その他の不純物元素については定量法が十分に確立されていない。そのため、日本原子力研究所内に黒鉛専門部会が設置され、高純度黒鉛の分析法が検討された。本研究ではそれに関連して黒鉛中のケイ素の定量法を研究した。

高純度鉄についてはイオン交換や超高真空精製による高純度化技術の開発が進み、それとともに化学分析による純度評価技術の確立が重要と成っている。高純度鉄中の微量ケイ素の定量には一般にフッ化物分離-吸光光度法が利用されるが、ケイ素をフッ化物に変換して揮発分離する際に多量の硫酸を加えるので、硫酸鉄の沈殿が生じるとケイ素の揮発分離が阻害される。そのため、従来法のままでは試料量に上限があり、ppm オーグまでしか定量できない。本研究ではマスキング剤を共存させることにより硫酸鉄の生成を抑制し、サブ ppm のケイ素の定量を可能にした。

同様な方法をニッケルについても検討した。ニッケルの従来用途は合金の添加元素であるが、近年は電子材料としての用途が増し、電子材料用ニッケル中の微量不純物の定量法の検討が進められている。ニッケル中の微量ケイ素の定量にもフッ化物分離-吸光光度法を適用できるが、高純度鉄中のケイ素の定量の場合と同じ理由で、試料量に上限がある。そこで、ニッケルイオンのマスキング剤を検討し、サブ ppm のケイ素の定量を可能にした。

#### 4. 3. 2 装置及び分析方法

フッ化物の揮発分離装置には、テフロン容器からなる簡単な装置を組み立てて使用した。吸光光度計には平間製6B型及び島津製作所製 UV-160A 型を使用した。

黒鉛中のケイ素の分析は以下の手順で行った。試料1gをテフロン製遠心分離管(100ml)にはかりとり、メタ過酸素酸ナトリウム0.5g及び過塩素酸20mlを加え、過塩素酸を入れたコニカルビーカー(300ml)内に入れて加熱して分解する。冷却後、水で全量を約10mlにした後、フッ化水素酸(1%)0.5mlを加えてから硫酸20mlを加え、発生する希釈熱により二酸化ケイ素を溶解する。室温まで冷却した後、吸収管にほう酸(0.05%)10mlを入れた分離装置に接続し、窒素ガス(1000ml/min)を約30分間流しケイ素を分離する。吸収液をポリエチレン製25mlメスフラスコに入れ塩酸(1+

1) 0.5ml及びモリブデン酸アンモニウム(10%)1.5mlを加え5分間放置する。次にしゅう酸(10%)2ml及びアスコルビン酸(3%)2mlを加え発色させ、25ml定容とし波長810nmにおける吸光度を測定する。同一操作により求めた検量線より濃度を求める。

高純度鉄中のケイ素の分析は以下の手順で行った。試料1gをテフロンビーカーにはかりとり水を加えた後、硫酸2mlを加え加熱分解する。冷却後、硝酸0.5mlを加え鉄を酸化する。分離管に移し入れ、水で全量を10mlにした後、りん酸5ml、フッ化水素酸(1%)0.5ml及び硫酸20mlを加え、吸収管にほう酸(0.05%)10mlを入れた分離装置に接続し、約10分間水冷する。次に窒素ガス(1000ml/min)を20分間通気して生成した四フッ化ケイ素を分離する。モリブデン青の発色条件等は黒鉛中のケイ素の定量の場合と同様である。

高純度ニッケル中のケイ素の定量は以下の手順で行った。試料1gをテフロンビーカーにはかりとり、硝酸5mlを加え加熱分解する。冷却後、過塩素酸6mlを加え加熱白煙処理を行い、分解に用いた硝酸を除去する。さらに加熱して過塩素酸を揮散させ乾固させる。これを分離管に移し入れ、水で全量を10mlにした後、クエン酸5g、フッ化水素酸(1%)0.5ml及び硫酸20mlを加え、吸収管にほう酸(0.05%)10mlを入れた分離装置に接続し、約10分間水冷する。次に窒素ガス(1000ml/min)を20分間通気して生成した四フッ化ケイ素を分離する。モリブデン青の発色条件等は黒鉛中のケイ素の場合と同様である。

#### 4. 3. 3 結果及び考察

##### 4. 3. 3. 1 高純度黒鉛中の微量ケイ素の定量

本法により、日本原子力研究所黒鉛標準試料G3(ケイ素含有量3~10ppm)を定量した結果、ICP発光分析、原子吸光分析及び吸光光度法により求めた結果と良い一致が見られた。また、従来は試料量10~20gを用いてもICP発光分析及び原子吸光分析では定量が困難であった(原子吸光の場合試料10gで定量下限は1ppm)ケイ素含有量1ppm以下のG5試料において本法により定量を行ったところ、 $0.35 \pm 0.03$ ppm(n=4)と良好な結果が得られた。本法によるケイ素10 $\mu$ gにおける回収率は10回の分析で101%、RSDは1.2%であった。また、検出限界(ブランクの10回測定 $3\sigma$ )は試料1gで0.05ppmであった。

##### 4. 3. 3. 2 高純度鉄中の微量ケイ素の定量

従来のフッ化物分離吸光光度法では試料量を200mg以上に増やすことが困難であったが、りん酸により鉄をマスキングすることにより、1g以上の試料を用いることが可能になった。その際、従来法で採用されている過酸化水素では鉄の酸化が十分でないことがわかったので、本法では硝酸を酸化剤として用いた。これらの結果、ケイ素の検出限界は0.9ppmから0.06ppmに改善された。また、従来法では試料量の増加によってケイ素の回収率が低下する傾向にあ

るが、本法では試料1gの場合でも約96%の回収率が得られた。さらに、純度の少しづつ異なる数種の市販高純度鉄について本法を適用したところ、公称純度5N (99.999%)の試料についてケイ素 $1.3 \pm 0.1$ ppmの結果を得た。

#### 4.3.3.3 高純度ニッケル中の微量ケイ素の定量

従来のフッ化物分離-吸光光度法では試料量を200mg以上に増やすことが困難であったが、クエン酸によりニッケルをマスクングすることにより、1gまでの試料を用いることが可能になった。また、分離の際に硝酸が残留しているとケイ素の分離に影響を及ぼすので過塩素酸を用いて除去することとした。これらの結果、ケイ素の検出限界は0.9ppmから0.09ppmに改善された。また、従来法では試料量の増加によってケイ素の回収率が低下する傾向にあるが、本法では試料1gの場合でも約96%の回収率が得られた。さらに、本法を用いて市販の高純度ニッケルを定量したところ、良好な結果が得られた。

## 5 おわりに

上記のように、本研究課題では、金属材料の高感度直接分析法及び分離分析法について一連の分析研究を行った。その内容は多岐に渡るが、いづれも日常分析における技術の向上に拘っている点の特徴である。金属材料の物性解析では化学分析による純度評価や不純物元素の同定が不可欠になりつつあり、この種の研究は実用上の観点からもますます重要性を増すと考えられる。

なお、本研究では本文で取り上げた研究項目の他にもそれに関連した研究や過去の研究の取りまとめが行われた。それらは「誌上発表」の欄に表題を記するだけにとどめた。

## 参 考 文 献

- 1) 志水隆一, 山村泰道, 松並紀明, 森田健治, 西堂雅 弘, 伊藤憲昭: 応用物理, 50 (1981), 470.
- 2) 佐藤幸一, 伊藤真二, 大河内春乃: 鉄と鋼, 77(1991), 179.
- 3) Demers, D.R.: Appl. Spectrosc., 33 (1979), 584.
- 4) Kawaguchi, H., Tanaka, T. and Mizuike, A.: Bun seki Kagaku, 33 (1984), 129.
- 5) de Loos-Vollebregt, M.T.C., Tiggelman, J.J. and Galan, L.: Spectrochim Acta, Part B, 43 (1988), 773.

## 研 究 発 表

(口 頭)

- 1) グロー放電質量分析法による鉄鋼分析におけるスペクトル干渉補正法. 伊藤真二, 広瀬文雄, 長谷川良佑. 日本金属学会, H 3.10, 広島.
- 2) グロー放電質量分析法によるチタン合金分析, 伊藤真二, 広瀬文雄, 長谷川良佑. 日本金属学会, H 4.10, 広島.
- 3) グロー放電質量分析法による鉄鋼分析における相対感度係数. 伊藤真二, 広瀬文雄, 長谷川良佑. 日本金属学会, H5.10, 名古屋.

- 4) 黒鉛炉原子吸光法による Ti 及び Ti 合金中の微量元素の定量. 小林 剛, 井出邦和, 大河内春乃, 岩瀬和哉. 日本鉄鋼協会, H 3.10, 広島.
  - 5) 黒鉛炉原子吸光法による鉄鋼中微量元素の定量. 小林 剛, 長谷川信一, 井出邦和, 長谷川良佑. 日本鉄鋼協会, H 4.10, 富山.
  - 6) 黒鉛炉原子吸光法による鉄鋼中微量酸可溶性及び全アルミニウムの定量. 長谷川信一, 小林 剛, 長谷川良佑. 日本金属学会, H 5.10, 名古屋.
  - 7) Axially viewed inductively coupled plasma for improvement of limit of detection and application to analysis of river water., Y.Nakamura, C. W. McLeod, K. Takahashi, O. Kujirai and H.Okochi, ICAS '91, Makuhari-Messe, Japan, Aug. 1991.
  - 8) クペロン共沈分離-縦軸方向観測 ICP 発光分析による高純度鉄中の微量 Zr, V, Nb, Mo の定量. 中村佳右, 高橋且征, 鯨井 脩, 長谷川良佑. 日本分析学会, H 5.10, 広島.
  - 9) Determination of traces of impurities in molybdenum disilicide by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry after coprecipitation., O. Kujirai, K. Yamada, M.Kohri and H.Okochi, ICAS '91, Makuhari-Messe, Japan, Aug. 1991.
  - 10) 共沈分離-ICP 発光分析法による金属クロム中の不純物の多元素同時定量. 鯨井 脩, 山田 圭, 長谷川良 佑. 日本分析化学会, H 4.9, 京都.
  - 11) 共沈分離-ICP 発光分析法による金属ニッケル及び酸化ニッケル中の不純物の多元素同時定量. 鯨井 脩, 山田 圭. 日本分析化学会, H 5.10, 広島.
  - 12) イオン交換分離/ICP 発光分析法による高純度鉄中の不純物の多元素同時定量. 山田 圭, 鯨井 脩, 長谷川良佑. 日本分析化学会, H 3.11, 京都.
  - 13) 陽イオン交換分離-ICP 発光分析法による高純度鉄中の微量不純物の多元素同時定量. 山田 圭, 鯨井 脩, 長谷川良佑. 日本分析化学会, H 5.10, 広島.
  - 14) 陽イオン交換分離/黒鉛炉原子吸光法及び誘導結合プラズマ発光分析法による二ケイ化タングステン中の微量不純物の定量. 山口仁志, 山田 圭, 鯨井 脩, 長谷川良佑. 日本金属学会, H 4.4, 東京.
  - 15) フッ化物分離/モリブドケイ酸青吸光光度法による黒鉛中の微量ケイ素の定量. 山口仁志, 山田 圭, 大河内春乃, 長谷川良佑. 日本金属学会, H 4.4, 東京.
  - 16) フッ化物分離/モリブドケイ酸青吸光光度法による高純度鉄中の微量ケイ素の定量. 清川政義, 山口仁志, 長谷川良佑. 日本金属学会, H 4.10, 富山.
  - 17) フッ化物分離/モリブデン青吸光光度法による高純度ニッケル中の微量ケイ素の定量. 清川政義, 山口仁志, 長谷川良佑. 日本金属学会, H 5.10, 名古屋.
- (誌 上)
- 1) Determination of alloying elements and trace titanium in 2.25Cr-1Mo steel by glow discharge mass spectrometry. S.Itoh, F.Hirose and R.Hasegawa, Spectrochim. Acta, 47 B (1992), 1241-1245.
  - 2) グロー放電質量分析法によるチタン合金分析について. 伊藤真

- 二, 広瀬文雄, 長谷川信一, 長谷川良佑. 日本金属学会誌, 57 (1993), 1186.
- 3) グロー放電質量分析法による鉄鋼分析における相対感度係数. 伊藤真二, 広瀬文雄, 長谷川良佑. 日本金属学会誌, 57 (1993), 1186.
- 4) Determination of ultra low contents of oxygen in high purity iron. T.Yoshioka, H.Okochi and R.Hasegawa. Mater. Trans.JIM., 34 (1993), 504.
- 5) 鋼中微量窒素定量における窒素抽出条件の検討. 吉岡孝之, 長谷川良佑, 日本学術振興会・製鋼19委員会化学計測技術協議会資料, 19委-11412 (化II-2-42), 1993.2.5.
- 6) 鋼中微量窒素定量に用いる硝酸カリウム検量線の作成方法. 吉岡孝之, 長谷川良佑, 日本学術振興会・製鋼19委員会化学計測技術協議会資料, 19委-11438 (化II-2-50), 1993.06.24.
- 7) 黒鉛炉原子吸光法による鉄鋼中微量 Al の定量. 小林 剛, 井出邦和, 大河内春乃, 島田 靖. 日本金属学会誌, 55 (1991), 970.
- 8) 黒鉛炉原子吸光法による鉄鋼中の微量元素の定量. 小林剛, 井出邦和, 大河内春乃, 安彦兼次, 木村 宏. 鉄と鋼, 77 (1991), 1916.
- 9) Determination of trace elements in high concentration of matrix solution of iron, zirconium and molybdenum by GF-AAS., T.Kobayashi, K.Ide, S.Hasegawa and H.Okochi, Prog. of anal. chem. in the iron and steel industry, (1992), 234.
- 10) 黒鉛炉原子吸光法による高純度タンタル中の微量ナトリウム及びカリウムの定量. 長谷川信一, 小林 剛, 井出邦和, 長谷川良佑. 分析化学, 42 (1993), 643-647.
- 11) 黒鉛炉原子吸光法による高純度ジルコニウムおよびモリブデン中の微量 Pb, Mn および Co の定量. 長谷川信一, 小林剛, 井出邦和, 長谷川良佑. 日本金属学会誌, 58 (1994), 23.
- 12) Determination of rare earth elements in yttrium, lanthanum, gadolinium and ytterbium matrices using an Echelle-type spectrometer and inductively coupled plasma atomic emission. Y.Nakamura, T.Takahashi, O. Kujirai and H.Okochi, J. Anal. At. Spectrom. 5 (1990), 501.
- 13) Evaluation of an axially and radially viewed inductively coupled plasma using an Echelle spectrometer with wavelength modulation and second-derivative detection. Y.Nakamura, C.W.McLeod, K.Takahashi, O.Kujirai and H.Okochi. J. Anal. At. Spectrom. 1994. (in print)
- 14) Simultaneous determination of traces of impurities in high purity molybdenum and molybdenum trioxide by coprecipitation and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, O.Kujirai, K. Yamada, M.Kohri and H.Okochi. Fresenius' J. Anal. Chem., 339 (1991), 133.
- 15) Determination of traces of impurities in molybdenum disilicide by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry after coprecipitation. O.Kujirai, K. Yamada, M.Kohri and H.Okochi, Anal. Sci., 7 Suppl. (1991), 99.
- 16) Simultaneous determination of trace impurities in high-purity chromium metal and chromium disilicide by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after coprecipitation. O.Kujirai, K. Yamada and R.Hasegawa, J. Anal. At. Spectrom., 8 (1993), 481.
- 17) Simultaneous determination of seven trace impurities (Al, As, Cr, Fe, Ti, V and Zr) in high-purity nickel metal and nickel oxide by coprecipitation and inductively coupled plasma atomic-emission spectroscopy. O. Kujirai and K.Yamada, Fresenius' J. Anal. Chem., 348 (1994), 719.
- 18) Determination of boron in iron disilicide and high purity iron by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry after anion exchange chromatography. K. Yamada, H.Yamaguchi, O.Kujirai and H.Okochi. Mater. Trans. JIM., 32 (1991), 480.
- 19) On-line enrichment and determination of trace sulfur in high purity iron samples by flow injection and inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. K. Yamada, C.W.McLeod, O.Kujirai and H.Okochi. J. Anal. At. Spectrom., 7 (1992), 661.
- 20) Simultaneous determination of sub  $\mu\text{g g}^{-1}$  levels of impurities in high purity iron by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry after circulation of eluant through anion exchange resin mini-column. K. Yamada, O.Kujirai and R.Hasegawa, Anal. Sci., 9 (1993), 385.
- 21) 陽イオン交換分離/黒鉛炉原子吸光法及び誘導結合プラズマ発光分析法によるニケイ化タングステン中の微量不純物の定量, 山口仁志, 山田 圭, 鯨井 脩, 長谷川良佑. 分析化学, 42 (1993), 145.
- 22) フッ化物分離/モリブドケイ酸青吸光光度法によるバナジウム, ジルコニウム, タンタル中の微量ケイ素の定量. 中村佳右, 長谷川信一, 大河内春乃. 分析化学, 41 (1992), 145.
- 23) フッ化物分離/モリブドケイ酸青吸光光度法による黒鉛中の微量ケイ素の定量. 山口仁志, 山田 圭, 大河内春乃, 長谷川良佑. 分析化学, 42 (1993), 141.
- 24) フッ化物分離/モリブドケイ酸青吸光光度法による高純度鉄中の微量ケイ素の定量. 清川政義, 山口仁志, 長谷川良佑. 分析化学, 42 (1993), 219.
- 25) マスキング剤を用いた高純度ニッケル中の微量ケイ素 の定量. 清川政義, 山口仁志, 長谷川良佑. 分析化学, 43 (1994), 289.