

構造制御特集

金属材料の構造を制御する

— 構造制御による新しい材料の開発を目指して —

当研究所は昨年、研究組織の一部を改正し、これまであった共通基礎研究部の「金属物理研究部」、「金属化学研究部」を廃止し、新たに「材料物性研究部」と「構造制御研究部」を設置した。これは、現在の高度な科学技術においては、材料を原子レベルで考えざるをえず、これまでの物理、化学という区分は無意味となっていること、材料科学の分野において、近年要請されている基礎的・先導的研究を推進していくためには、ミクロな立場からのアプローチが是非必要と考えたことなどによるものである。すなわち、従来の思考の延長線上にない高性能新材料を創製するためには、原子レベルでの微視的構造を高精度に制御することが必要であるし、またそのための技術として、近年、各種ビーム利用技術や極限環境利用技術が急速に進歩し、それらの利用により、構造の制御もある程度可能になってきたと考えられるからである。以上のような認識のもとに作られた構造制御研究部では、以下のような研究を計画している。

表面、界面の構造制御 表面と界面の組成および構造を制御することにより、新しい材料を開発することを目指しているが、当面、制御の方法として表面（界面）析出現象を利用することを試みている。超高真空中で合金を加熱すると、内部に析出していた窒化物や炭化物が表面に析出し、表面を被覆する。現在、これを利用して、極高真空

容器用材料、金属／セラミック表面複合化材料などの開発を行っている。

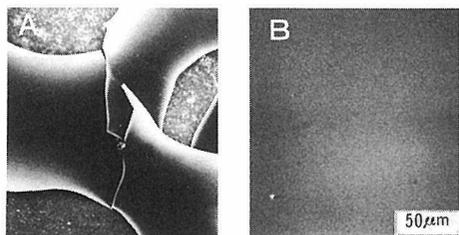
光通信素子 積層薄膜、擬一次元単結晶ファイバーなどの構造の低次元性を利用した新しい素子用材料の開発を目指している。当面は、次世代光通信システムとして太平洋無中継横断通信が可能になると期待されている、室温動作型中赤外領域用半導体レーザ素子材料の開発を行っている。最近、当研究所で開発されたPbSヘテロ接合レーザを用いて、200Kでのパルス発振に成功している。

イオン注入による構造制御 イオン注入にともなう微視的構造変化を利用して、バルク材料の表面あるいは薄膜材料の材料特性（耐食性、耐摩耗性など）、あるいは機能特性（磁性、超電導特性など）を改善し、新しい高性能材料を開発することを目指している。現在、窒素イオン注入による金属間化合物の脆性改善、超電導材料の臨界温度の上昇などを狙った研究を行っている。

低次元材料 0次元（超微粒子）、1次元（極細繊維）などの特殊な形態をもった材料、およびそれらと有機分子などを複合化させて特異な機能をもたせた材料の開発を目指している。現在、油の中に金属超微粒子を分散させ、液体状でありながら磁性をもっている磁性流体や、優れた電気伝導度や高い機械的強度をもつことが予想される極細繊維材料の研究などを行っている。

セラミックコーティング膜の密着性向上

— 表面析出現象の巧みな利用法 —



(A) 304鋼 (B) 321鋼

写真 スパッタ法で Al_2O_3 をコーティングしたステンレス鋼の加熱試験後の表面。

セラミックスを金属にコーティングした表面複合化材料は、セラミックスのもつ優れた耐熱耐食耐摩耗性と金属のもつ高い靱性をかねそなえた材料といえる。そして、これらは極めて厳しい高温腐食環境下で使用されるガスタービンや核融合炉壁用材料として有望視されている。しかしながら、表面複合化材料は熱膨張率など基本的物性の異なる材料同士の複合体であるために、セラミックスと金属の密着性が悪く、両者の界面で破断したり、セラミックコーティング膜が割れたりしやすいという欠点がある。

当研究所では、高温真空中における金属表面の組成変化を調べており、その研究過程で、条件によっては金属中の窒素や炭素が表面まで拡散し窒化物や炭化物として析出するという現象を見出した。そしてこのように表面の析出物を糊として使用すれば、セラミックコーティング膜の密着性を向上させることができる考えた。そこでチタンを含むためにTiCが表面析出する321ステンレス鋼と、そのような表面析出の生じない304ステンレス鋼の2種類の鋼をとり上げ、それらの表面に Al_2O_3 をコーティングし、その密着性を調べた。

上記2種のステンレス鋼表面にスパッタ法で Al_2O_3 を約 $0.7\ \mu\text{m}$ コーティングした後、真

空中、1100Kで1時間焼鈍した時の表面形状の変化を写真に示す。304鋼上の Al_2O_3 皮膜は一部剥離しているが、321鋼上の皮膜は健全であることから、321鋼の方が304鋼より、 Al_2O_3 皮膜との密着が良いことがわかった。また、両鋼にプラズマ溶射法で Al_2O_3 を約 $50\ \mu\text{m}$ コーティングした後、酸素雰囲気中で1200Kに加熱した場合、321鋼にコーティングした Al_2O_3 皮膜は健全であったが、304鋼のものは時間とともに剥離していった。このことは321鋼に Al_2O_3 をコーティングしたものは十分な耐酸化性を有することを示している。

この原因を調べるため、 Al_2O_3 をコーティングした321鋼を真空中、1100Kで焼鈍した後、オージェ電子分光法で深さ方向の組成分析を行った。

その結果、図に示すように加熱前には存在していなかったTiCが、加熱とともに321鋼内部から界面近傍に析出し、さらに杭を打ち込むように Al_2O_3 皮膜中にもぐり込んでいることがわかった。この構造が321鋼上の Al_2O_3 皮膜の密着性を向上させているものと考えている。

現在、ステンレス鋼以外の合金についても、このような表面析出現象を利用してコーティング膜の密着性を強化する研究を進めている。

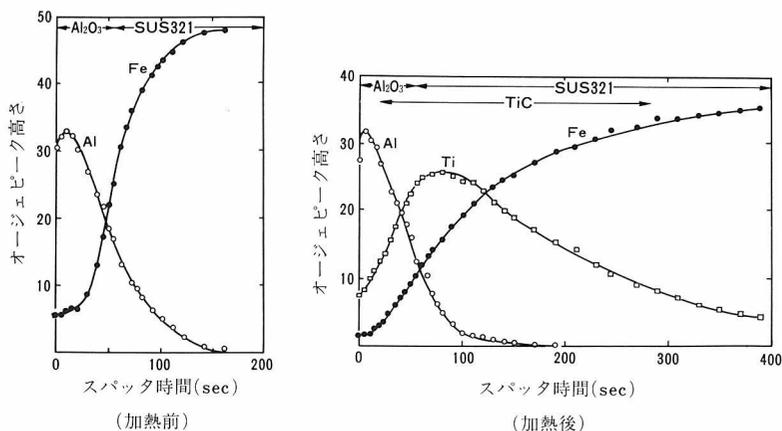


図 スパッタ法で Al_2O_3 をコーティングした321鋼の加熱前後における深さ方向の組成分布(スパッタ時間は深さ、ピーク高さは濃度と対応する)

PbS レーザ 200 K で発振に成功

—— 太平洋無中継横断光通信用レーザとして有望 ——

現在、実用化が進んでいる光通信システムは、石英ガラスファイバを伝送路媒体として信号を送るもので、GaInAsP, GaAlAs などの化合物半導体レーザを光源としている。光通信システムは、電気通信システムに比べエネルギーロスが少なく、無中継で 200 km の伝送も可能である。無中継間隔をさらに 2 桁伸ばすことができれば、太平洋無中継横断光通信が可能となるが、現在用いられている光源および伝送路媒体はともに材料的には改良の余地は少なく、現在のシステムを使う限り、このような超長距離光通信を実現することは不可能である。

光通信の場合のエネルギーロスは光の透過損失が少ないほど低いので、石英ガラスファイバによるシステムでは透過損失の少ない $1.3 \sim 1.6 \mu\text{m}$ の波長を用いている。しかし最近、ある種の金属フッ化物ガラスファイバでは $2 \sim 4 \mu\text{m}$ の波長で石英ガラスファイバより 2 桁以上透過損失の少ないことが見出され、この新しいファイバが超長距離光通信システムの伝送路媒体の有力な候補と考えられている。

この超長距離光通信システムを実現するためには、光源として $2 \sim 4 \mu\text{m}$ の発振波長をもち、室温で動作する半導体レーザが不可欠であるが、これはまだ開発されていない。有力なレーザ用材料として、多くの技術的蓄積のある GaAs 系

半導体が考えられるが、これらの材料では物質固有の性質により室温動作は困難である。室温動作の可能性をもつ材料としては、鉛カルコゲナイド半導体の一種である PbS が挙げられる。しかし、この材料を用いた半導体レーザはこれまで、構造の単純な p-n 接合によるものが作製されているにすぎず、これは 60 K (-213°C) 以下の温度でのみ連続発振し、微細加工を施したものでも、最高 120 K までしかパルス発振せず、室温動作にはほど遠い。

PbS レーザの動作温度を室温付近まで上昇させるには、適切な格子定数、エネルギーギャップおよび屈折率をもつ材料と PbS との間で、ヘテロ接合と言われる構造を作る必要がある。これまで、このような材料は見出されていなかったが、当研究所では、これまでの研究からこのような条件を満たす新材料 PbCdS₂Se を見出し、この問題を解決した。図はこれらの材料を用い、分子線エピタキシー法により作製した PbS ヘテロ接合レーザの構造を、写真はその断面を示す。これにより従来の PbS レーザの最高動作温度を大幅に越え、電子冷凍が適用できる 200 K でのパルス発振に成功した。さらに活性層をより複雑な構造の超格子にした量子井戸型レーザの作製にも成功しており、動作温度は室温に向ってさらに上昇するものと期待される。

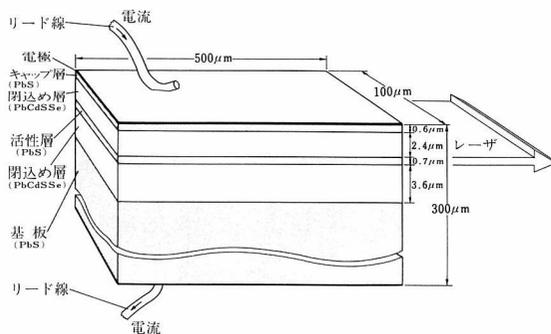


図 PbSヘテロ接合レーザの構造

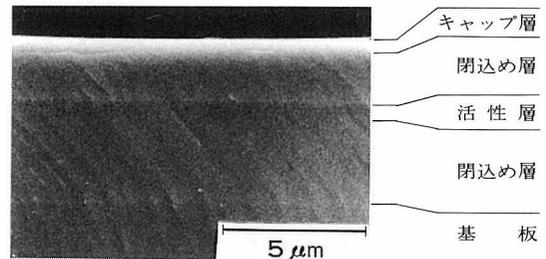


写真 PbSヘテロ接合レーザの断面

イオン注入による金属表面の構造制御

——窒素イオン注入でTiAlの表面を改質——

イオン注入法とは、注入したい元素をイオン化し一定のエネルギーに加速し、物質表面に打ち込む方法で、熱力学的な制約なしに元素を添加、混合することができる。そのため、表面に非平衡相や強制固溶相など特殊な構造の層を合成することが可能となり、新しい表面処理法として注目されている。

当研究所では、イオン注入法にともなう微視的構造変化に関する基礎的研究を行っている。その成果の1つとして、金属間化合物TiAlの表面改質に関する有用な知見を得ることができたので以下に紹介する。

金属間化合物TiAlは、軽量でしかも高温強度と耐酸化性にすぐれているので、将来の軽量耐熱材料として有望視されている。しかし加工性や常温における延性に乏しいことなどの欠点もあり、まだ実用化に至っていない。そこでイオン注入法によりTiAl表面に、その構成元素チタン、アルミニウムのおのおのと反応性の高い窒素をイオン注入し表面の改質を行うことを試みた。その結果、TiAl金属間化合物の表面層の硬さは、Nイオン注入によって著しく増加した。

図は、Nイオン注入層の微小硬さの増加率と組成比との関係を示したもので、 $5 \times 10^{17} \text{N/cm}^2$ の注入で表面層の硬さは、注入前の2～3倍に達し

ていることがわかる。このような表面硬化は、Nイオン注入により材料表面に内部圧縮歪が生じたことによるものと考えられる。そしてこのことは、材料の耐摩耗性や耐疲労特性に有効に働くものと予想される。

TiAl材料表面の耐食性、応力腐食割れ性を硝酸とフッ酸の水溶液で腐食することにより調べてみた。写真に示すように未注入試料表面には応力腐食による多数のマイクロクラックが観察されるのに対し、Nイオン注入試料の腐食表面にはそれらは全く見られない。このマイクロクラックは、延性、加工性の乏しいTiAl材料にとって決定的な欠陥となる場合があり、イオン注入によるマイクロクラックの消去は、材料の信頼性を高める上で極めて重要な結果である。

これらの原因をさぐるため、Nイオン注入した表面層の構造をX線光電子分光法とX線回折法を使って調べた。その結果TiAl中に注入されたNイオンは、金属中に固溶しているもののほか、 Ti_2N とAlNの2種類の窒化物を形成していることが明らかになった。N注入による金属間化合物TiAl材の表面硬さの増加、耐食性、耐応力腐食割れ性の改善は、化合物表面に熱平衡以上のNを強制固溶させることにより圧縮内部応力を導入すると同時に、表面層をセラミックス化するという2つの複合的效果によってもたらされるものと考えられることができる。

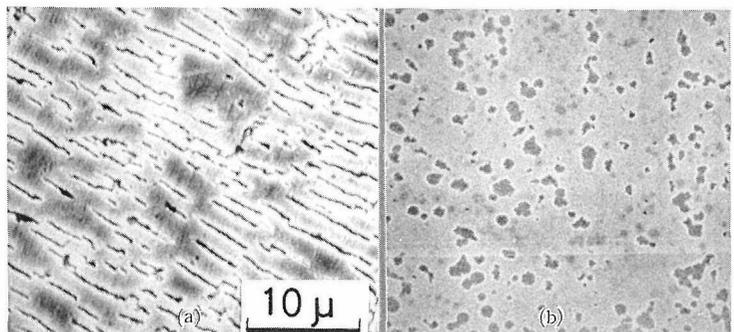
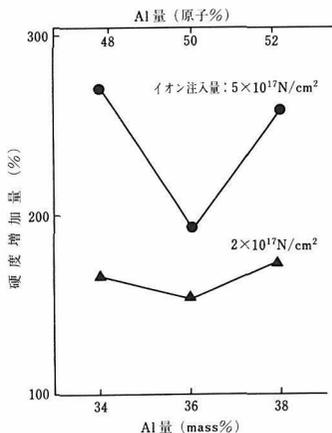


図 Nイオン注入による表面硬さの増加率と組成比との関係。

写真 イオン注入前後のTiAl材料表面の腐食組織(SEM像)の変化。
(a) 未注入 (b) 注入

0次元物質—磁性流体

— 新しい機能が期待できる金属磁性流体 —

磁性流体は、直径数 10Å から 100Å 程度の強磁性体の微粒子を水や油の中に高濃度に分散させたものである。そして液体状の磁石という特性を利用して、高速回転軸の真空シールや比重差選別に実用されているほか、ディスプレイ、磁気光学素子、熱磁気機関などへの応用が検討されている。

磁性流体の性能の重要なポイントの1つにその磁化の大きさがあり、磁化が大きいほど磁石に引き寄せられる力が大きく利用価値が高い。磁性流体の材料として、現在、酸化鉄などの金属酸化物が広く用いられ、 400 ガウス程度の磁化のものが得られているが開発がほぼ限界に達しており、これ以上の飛躍を望むことは難しい。鉄、コバルトといった強磁性金属を酸化物の形でなく、磁化の大きい金属そのままの形で材料として使用できれば、 1500 ガウス程度の磁化が可能である。また、室温付近で磁化が大きく変化する金属や合金を用いれば、温度に敏感に反応する感温磁性流体が得られ、熱磁気機関や温度センサなどへの応用も可能となる。金属磁性流体は将来大きな可能性を持っているが、酸化鉄磁性流体に比べ、研究があまりなされていない。

当研究所では、界面活性剤を添加した炭化水素

油の液面上に真空中で金属を蒸着することにより、油の中に分散した微粒子を作り、金属磁性流体を作製する方法を開発した。図に作製装置の概略を示す。円筒型の真空容器の中に液体を入れ、これを回転させると液体は容器の内壁に付いて上方に展開する。そこで中央部のるつぼで金属を溶解し蒸発させると、金属蒸気は液面で冷却され固体となり微粒子が発生する。このようにしてできた微粒子は直径 $20\sim 30\text{Å}$ でよくそろっており、表面が界面活性剤の分子で覆われているため、1個1個が良く分散し酸化もされない。これを約 270°C で熱処理することにより、微粒子を直径 50Å 程度の大きさに成長させ磁化を高めている。現在、コバルト、鉄、ニッケルの磁性流体を作製しており、その特性を表にまとめた。今後、微粒子の大きさなどを制御することにより、さらに高い磁化をもつものが得られる見通しである。

当研究所では、この蒸着法のほかにプラズマ気相反応法による金属磁性流体の作製法についても研究を行っている。これは金属化合物の蒸気を反応容器内に導入し、この中で放電を起こすことによって金属化合物を分解し、金属微粒子を発生させるという方法である。現在、原料として5カーボニル鉄 $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ を用い鉄磁性流体の作製の研究を行っている。この方法は、金属ばかりでなくいろいろな金属化合物からなる磁性流体の作製にも応用できると考えられる。当研究所で開発した2つの金属磁性流体作製法により、今後さらに磁性流体の性能が高まり、磁性流体の応用分野もさらに広がることが期待されている。

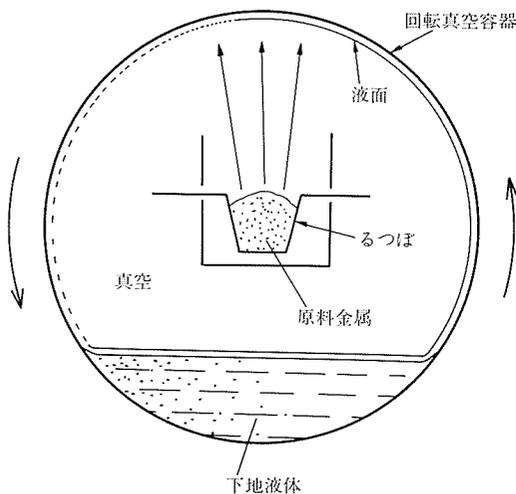


図 金属磁性流体の作製装置

表 金属磁性流体の特性

種類	微粒子の平均直径(Å)	磁化(ガウス)
コバルト	48	270
鉄	37	165
ニッケル	75	84

軽イオン照射下クリープ試験施設が完成 —サイクロトロンによる核融合炉壁照射損傷の シミュレーション試験を開始—

当研究所筑波支所に、このたび小型サイクロトロンを用いた軽イオン照射下クリープ試験施設を建設した。加速器を用いた材料照射専用の照射下クリープ試験装置としては世界で初めてであり、今後核融合炉用新材料の研究開発に大きく貢献することが期待される。

この施設は去る2月4日関係者に公開、本格的なシミュレーション試験を開始した。



〔特許紹介〕

Nb₃Sn拡散線材の製造法

発明者 太刀川恭治 関根 久

公 告 昭和60年2月26日 昭60-7704

特 許 昭和60年9月27日 第1281941号

近年、核融合炉用、高エネルギー用、エネルギー貯蔵用等の大型強磁界マグネットの製作のため、強い磁界の領域で大電流を流すことのできる超電導線材（-270℃近傍で電気抵抗が零になる線材）の開発の重要性が増大している。その代表的な材料としてNb₃Sn化合物線材が挙げられ、従来この線材を製造する方法としてNb線を加熱溶融したSn

浴中に通過させ、その後熱処理して表面にNb₃Snの化合物層を生成させる方法が知られている。しかしこの線材は15 T以上の強い磁界で特性が急激に劣化するのでこれ以上の強いマグネットを作製することができない。

本発明はNbにHfを加えた合金線を用い、また、SnにはIn, Ag, Al, Cuを加え、Sn基合金浴の温度を600~1200℃にコントロールしてこの中にNb基合金線を通過させ、その後600~1200℃で熱処理することによって、15 T以上の強磁界を発生し得る線材の開発を実現したもので、上述した用途に利用して、その技術確立に寄与するものと期待される。

●金属材料技術研究所 科学技術週間行事のお知らせ

(1) 研究所一般公開（本所及び筑波支所）

主な研究施設設備の公開と研究成果のパネル・実物展示により、先端的研究活動の一端を紹介します。

なお、当日技術相談コーナーを設け、来訪者からの技術相談に応じます。

本所（中目黒）4月16日（水）13時~17時

筑波支所 4月16日（水）10時~16時

(2) 「中学生のための金属教室」の開設（本所）

実験を行いながら、いろいろな金属の基本的な性質とその応用について勉強します。

今年は、「鉄鉱石から鉄を作る」、「鋼の強さと粘さ」、「金属とさび」の3テーマについて、教室を開きます。

4月19日（土）14時~16時30分

◆短 信◆

●人事異動

昭和61年2月28日

退職 越川隆光（企画課長）

昭和61年3月1日

昇任 企画課長 加藤公輝（長官官房秘書課）

●海外出張 太刀川恭治 筑波支所長

「高磁界超電導材料に関する技術指導等」のため昭和61年2月22日から昭和61年3月2日までアメリカへ出張した。

通巻 第327号

編集兼発行人 加藤公輝
印刷 株式会社三興印刷
東京都新宿区信濃町12
電話 東京(03)359-3841(代表)

発行所 科学技術庁金属材料技術研究所

東京都目黒区中目黒2丁目3番12号
電話 東京(03)719-2271(代表)
郵便番号 153