ISSN 0285-7030

研究報告集16

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16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４年度に終了した研究課題の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，その時々の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１月

金属材料技術研究所
所長　新　居　和　嘉

研 究 報 告 集 16

目　　次

原 子 力 研 究

地層処分における人工バリア材料の耐食性評価に関する研究…… 1

科学技術振興調整費

（総 合 研 究）

理想表面創製によるマテリアル・インターコネクションの基盤技術に関する研究……13

新機能性材料創製のためのホスト・ゲスト反応活用技術に関する基盤的研究……23

極高真空の発生・計測・利用技術に関する研究（II）……31

指 定 研 究

極低温先端材料の開発と評価に関する研究……45

核融合炉第一壁材料の耐プラズマ・耐照射特性に関する研究……71

機能性金属間化合物の創製と特性評価に関する研究……93

特殊な粉体の創製とその性質の解明に関する研究 ……121

特 定 研 究

シンクロトロン放射（ＳＲ）による金属材料評価に関する基礎的研究 ……141

経 常 研 究

高圧誘起現象とその電子物性に関する研究 ……159

乱れた系の構造と電子状態に関する理論的研究 ……177

ヘテロ構造体における熱的影響に関する研究 ……185

自己発熱性金属材料の製造と応用に関する研究 ……195

金属間化合物表面の結晶成長に関する研究 ……203

多孔質ハイブリッド電極に関する基礎研究 ……213

高分解能電子顕微鏡による界面構造の研究 ……219

磁性体，超伝導体の磁気緩和現象に関する研究 ……229
変態超塑性による材質変化の解析に関する研究 ……235
切削加工域の金属学的解析に関する研究 ……241
アーク放電プラズマにおける蒸発挙動とイオン化に関する研究 ……249
直接通電方式による金属間化合物の接合に関する研究 ……263
毛管浸透に対する温度分布の影響に関する研究 ……279
ビーム・固体相互作用の過渡応答計測技術に関する予備的研究 ……287
セラミック長繊維の引張り破壊機構に関する研究 ……299

調　査　研　究

特定有害金属イオンの除去に関する調査研究 ……311
生物機能の分離・精製プロセスへの利用に関する調査研究 ……315

地層処分における人工バリア材料の耐食性評価に関する研究

原子力研究
環境性能研究部
小玉俊明，黒沢勝登志，馬場晴雄，田原　晃
昭和63年度～平成４年度

要　約

使用済み核燃料は再処理により燃料として再利用可能なアクニチド元素と高レベルの放射性廃棄物に分離される。主に核分裂生成物からなる廃棄物はガラス固化された後，金属製容器に封入され，深地層中に埋設処分されることが予定されており，金属材料に対して1000年程度の寿命が期待されている。本研究は地層処分環境で金属製容器材料が示す耐久性に関し化学熱力学と電気化学的計測の立場から解明を試みた。化学熱力学研究では地層処分環境対応するデータの集成，および化学ポテンシャル図のコンピュータによる自動作成を行って試みた。これにより地層処分と関係するEh-pH図，溶解度-pH図，温度一酸素ポテンシャル図等の化学ポテンシャル図を作製した。また電気化学研究では地層処分環境のように低酸素で低腐食度環境での腐食モニタリング法として，交流インピーダンス法が適切である事を示した。

1　緒　言

使解済み核燃料は再処理により燃料として再利用可能なアクチニド元素と高レベルの放射性廃棄物に分離される。主に核分裂生成物からなる廃棄物はガラス固化され，まずキャニスターと呼ばれステンレス鋼製の金属製容器に封入され，地下500mから1000mの深地層中に埋設処分されることが予定されている。地層処分においては多重防護の観点から，キャニスターの上にさらにオーバーパックと呼ばれる金属容器で覆い，更にその周辺に緩衝材と呼ばれる圧縮ベンナイトを設置することが考えられている。これらキャニスターやオーバーパックのような金属容器および緩衝材は人工バリアとよばれる。これに対し，そのさらに周辺部に存在する天然の地層そのものも放射性物質と生活環境を隔離する障壁となり，天然バリアと称される。これは前述の人工バリアに対比される用語である。

高レベル放射性廃棄物には核分裂生成物とアクチニドが含まれる。核分裂生成物のうちの主要な放射性物質であるセシウム137とストロンチウム90はその半減期がおおよそ30年であり，初期においてはこれらによる放射能が支配的であるが，1000年後には放射能レベルは数千分の１に低下する。これ以降の期間はプルトニウムやアメリシウムのように長寿命であるアクチニドによる放射能が優勢となる。その間，放射能は低いレベルにあるが，地質学的時間（10^5～10^7年）にわたって存在し続ける。

地層処分において重要な役割を果たすオーバーパックは1000年程度の長期間の耐久性が要求されている。これはおおよそ核分裂生成物の寿命に対応している。核分裂生成物の防護は主として金属材料の耐久性に依存しようとするものである。地層処分サイトは地下水の量が限られ，その動きの低い場所が選定されるのが望ましいが，終局的にはガラス固化体及び人工バリア廃棄物は地層中で冠水するものと想定してその耐久性と安全評価をする必要がある。

オーバーパックは耐食性，機能的強度および製作・加工性を兼ね備えた材料でなければならないが，同時に放射能を遮蔽するに十分な，また地圧に耐えるに十分な厚さが要求される。これらの観点からオーバーパックの候補材料が比較検討されてきた。炭素鋼がまず対象とされてきたが，銅や鉛のような歴史の長い金属，あるいはチタン合金のような新金属なども候補とされている。

地下水は人工バリアの外殻にある緩衝材と接触しても，ベントナイトの透水性は低いため，金属容器に到達する水分は少ないものと考えられる。しかも到達する地下水は大気と遮断されているため酸素濃度は低く金属への侵食性も一般には低いものと推定される。しかし，人工バリアに対しては長時間耐久性が要求されることを考えれば，無酸素条件下での金属腐食，とくにオーバーパックの候補材料の腐食速度を評価しておく必要がある。さらに金属材料が損傷しガラス固化体が露呈した場合，固化体の溶解と地層環境への放射性核種の放出があることが想定される。このような場合，放射性核種とベントナイトなどの緩衝材あるいは地層岩石鉱物等との反応性あるいは吸着性を評価しておく必要がある。もしその吸着性が大きければ，地層中の地下水の拡散よりも核種の移動は大幅に制限されることにな

る。

深地層という経験の少ない環境に放射性廃棄物を処分して，生活環境からの遮断を図ろうとする試みを実現するまでにかなりの基礎データの蓄積が必要である。本テーマでは緩衝材と共存する地下水環境での水化学の推定にかかわるものと，模擬環境での腐食計測に関することを中心に研究を発展させた。化学状態の推定とは与えられた環境条件下でいかなる化学種が安定であるかを判定することである。このための基本として化学熱力学による相安定の判定が必要である。化学種の安定を求めるには数値的解法もあるが，得られた結果に汎用性がない。有力な方法として化学ポテンシャル及びそれと関連する示強的変数でもって目盛った空間に相安定を図的に示す化学ポテンシャル図による表現がある。この種の図は得られる生成物の量的関係を示すには適さないが，定性的関係の記述に適している。このような化学ポテンシャル図の作図には相安定判定のためのアルゴリズムの開発と熱力学データの集成・評価推定をあわせて進めていく必要がある。

また本研究では地層処分環境下での炭素鋼の腐食速度をモニタリングするため，地層環境を模擬した環境下での炭素鋼の耐食性を電気化学的交流インピーダンス測定[1]~[3]を利用して検討した。

2　化学反応と相安定

2．1　乾式反応に対する化学ポテンシャル図

2．1．1　乾式酸化反応式の自動作成

化学ポテンシャル図の1つの典型はEllingham図と呼ばれるものである。気相と平衡する固体金属化合物の平衡を状態図として表わしたものであり，水溶液反応とは直接関係するものではないが，製錬反応や高温酸化に広く利用されている。また核燃料関係では核燃料の製造あるいはガラス固化体製造における雰囲気制御条件の設定に利用できる。酸化物を取り扱う場合，通常は酸素ポテンシャル（$\mu(O_2)=RT\ \ln\ p(O_2)$）と温度（T）を変数とする平面での相平衡を図示する。ここで$p(O_2)$は気相中の酸素分圧である。

ウランの酸化物を例にとり化合物群から可能な化学反応式群を求めることを試みる[4]~[6]。ここで関与するウラン酸化物はU，UO_2，U_4O_9，U_3O_7，U_3O_8，UO_3の6種であるとする。乾式の酸化還元反応ではこれに環境の酸化強度を示す因子としてO_2が加えられる。

これらの化合物群から作り出される化学反応式のうちO_2が陽に関与する反応式の1例として次式を考える。

$$O_2+U=UO_2 \qquad (1)$$

この反応は固相数2，気相数1，独立成分2の系であるから，相律により自由度は1である。すなわち，温度及び酸素分圧（もしくは酸素ポテンシャル）を変数とする平面上で，2個のウラン化合物の共存条件は1個の曲線として表わすことができる。

上記のウラン化合物群の中で，2固相共存の酸化還元反応として記述できうる最大反応数は6個のU化合物から2個を選ぶものであるから，可能な反応式群は${}_6C_2=15$組ある。これらの反応式群は単純な計算により自動的にすべて求めることができ，その結果は図1に示される。これらの群は$\mu(O_2)$およびTを変数とする平面において自由度1の2個の固相の共存を示す曲線群の候補となる。

$\mu(O_2)-T$平面で3固相共存の3重点は上記の例で，6個のU化合物から3個を選ぶ組み合わせであるから，数学的な可能性としては${}_6C_3=20$組である。具体的な反応式は図1に示される反応式群から2個を選びO_2を消去することにより求めることができる。

図1に示される反応式群は数学的な可能性を示すにすぎない。化学的に意味のある反応式を選び出していくには，それぞれの反応式に対する熱力学値，特にGibbsエネルギー変化を求め，さらに相安定性を判定していく必要がある。与えられた温度Tにおける個々の物質の化学ポテンシャル（μ）は単位モルあたりのGibbsエネルギーに等しい。反応(1)の酸素ポテンシャルは次式のようになる[7]。

$$\mu(O_2,\ T)=RT\ \ln\ p(O_2)=\mu(UO_2,\ T)-\mu(U,T) \qquad (2)$$

ここで各化学種の化学ポテンシャルの温度に対する変化は次式のように表わされる。

$$\mu(T)=\mu(T)-(T-T)S+c_pdT+Tc_pd(\ln\ T) \qquad (3)$$

ここでS，$\mu(T)$，c_pはそれぞれ化学種に対するエントロピー，化学ポテンシャル（Gibbsエネルギー），及び定圧比熱であり，これらの値はデータベースファイルに収録されており，計算の途上，ファイルから呼び出され評価に供さ

(1)　$O_2+6/7\ U=2/7\ U_3O_7$
(2)　$O_2+3/4\ U=1/4\ U_3O_8$
(3)　$O_2+8/9\ U=2/9\ U_4O_9$
(4)　$O_2+U=UO_2$
(5)　$O_2+2/3\ U=2/3\ UO_3$
(6)　$O_2+2\ U_3O_7=2\ U_3O_8$
(7)　$O_2+2\ U_4O_7=2\ U_3O_8$
(8)　$O_2+6\ UO_2=2\ U_3O_7$
(9)　$O_2+U_3O_7=3\ UO_3$
(10)　$O_2+6/5\ U_4O_9=8/5\ U_3O_8$
(11)　$O_2+3\ UO_2=U_3O_8$
(12)　$O_2+2\ U_3O_8=6\ UO_3$
(13)　$O_2+8\ UO_2=2\ U_4O_9$
(14)　$O_2+2/3\ U_4O_9=8/3\ UO_3$
(15)　$O_2+2\ UO_2=2\ UO_3$

図1　ウランの酸化反応式群

れる。特に c_p は温度の多項式関数として収録されている。

2．1．2　化学ポテンシャル図における相安定の判定

これまで化学反応式の誘導と，化学反応式に対応する化学ポテンシャルの計算方法を示した。化学ポテンシャル図作成における次のステップは相安定の評価を行い，数学上可能な反応式から化学的に意味のある反応のみを選びだすことにある。

図2に $\mu(O_2)-T$ 図の作図のためのアルゴリズムの概要が示される。ある温度(T)での複数個の酸化物の酸素ポテンシャルの安定性判定の要領は図2-bに示される。これは温度一定の条件において図1に示される反応式群（2固相共存下での酸化還元反応）のなかから，最小の $\mu(O_2)$ を与える反応を順次選んでいくというプロセスである。また安定性を判定すべき温度は網羅的に行う必要はなく，3重点温度においてのみ行えば十分である。3重点温度は熱力学データを参照しつつ Newton Raphason 法により計算される。

2．1．3　化学ポテンシャル図の実例

先に述べたアルゴリズムにより求めた化学ポテンシャル図の例を図3に示す。これらは $\mu(O_2)-T$ 図であり，各酸化物の安定域が相図的に示される。各相間の境界線は反応のエントロピー変化に対応している。場合によっては縦軸として酸素ポテンシャル（$\mu(O_2)$）に代わって酸素分圧（$p(O_2)$）がとられることがあるが，この場合，近似的に直線関係が成立するという理由から，横軸は1/Tで目盛られる。この場合の傾きは反応のエンタルピーに対応する。図3はこのようにして計算されたU酸化物系に対する $\mu(O_2)-T$ 図である。

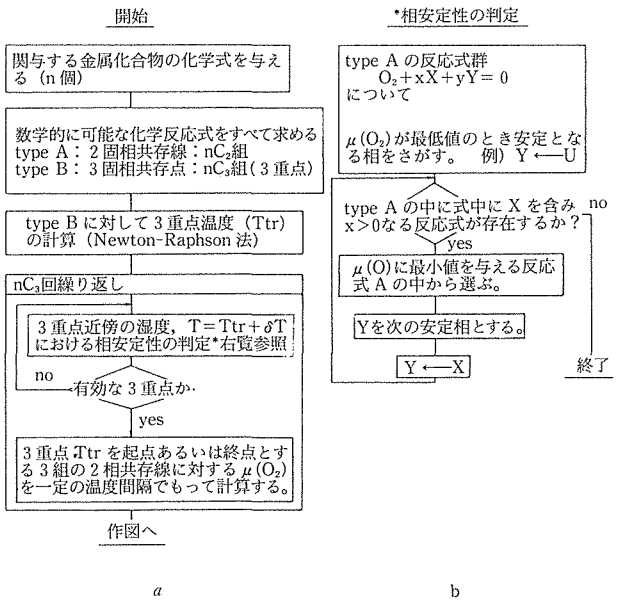


図2　$\mu(O_2)$ T 図の作図のためのアルゴリズムの概要。図bは安定性の判定を示す

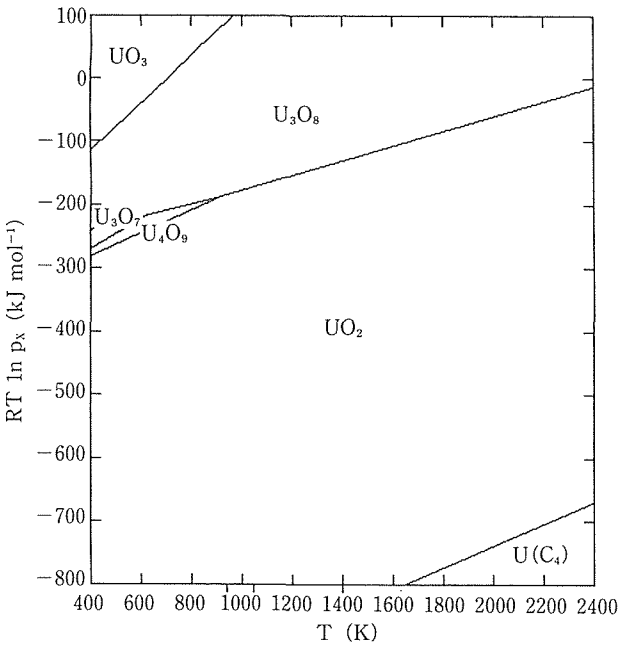


図3　ウラン酸化物系に対する $\mu(O_2)$-T 図

2．2　湿式反応における化学ポテンシャル図と地層処分反応への応用

2．2．1　水溶液反応におけるパラメータ

水溶液反応での環境因子の記述においてもっとも基本となるパラメータは酸化還元の度合を表わす電位(E)及び酸塩基の尺度としてのpHである。これらは電子(e^-)，及びプロトン（H^+）の化学ポテンシャルと関連しているとみなせる。すなわち

$$\mu(e^-)=RT\ \ln a(e^-)=-FE \qquad (4)$$

$$\mu(H^+)=RT\ \ln a(H^+)=-2.3\ RT\ pH \qquad (5)$$

なる関係が存在する。ここでFはFaraday定数である。

無機水溶液反応を記述する化学ポテンシャル図として種々なものが提唱されているが，金属の腐食反応のように酸化還元が関与する場合，E–pH図を用いるのが最も適切である[8)~11)]。なぜならば腐食反応は酸化反応であり，常に e^- の交換を伴った反応である。腐食に大きな影響を及ぼす酸化物の溶解度はpHに依存する。水溶液中での酸化還元反応や錯体形成反応はpH依存性を有しているからである。E－pH図はともに化学ポテンシャルに関連する変数でもって目盛られる平面上での相図であるから化学ポテンシャル図の一種であるとみなせる。

水溶液相の反応の典型例として $Fe-H_2O$ を考える。ここで関与する化学種として Fe 化合物として Fe, Fe^{+2}, Fe^{+3}, Fe_3O_4, Fe_2O_3 をまた水溶液環境を記述するために e^-, H^+, H_2O が加えられる。これらの化合物の群のなかで構成される酸化還元反応の一例が次に示される。これは Fe の Fe_2O_3 への水溶液中での酸化反応である。

$$1/3\ Fe+1/2\ H_2O=1/6\ Fe_2O_3+e^-+H^+ \qquad (6)$$

このように反応式に陽に e^- が現われるタイプをE型とする。この種の反応の可能な組み合わせは上の例では，5個の Fe 化合物から2個を選ぶことであるから，

$$N_E={}_5C_2=10 \qquad (7)$$

と，10組あると考えられる。このようにして得られたE型反応式は図4に示される。ここに示される反応式数は9個と予測されるものより少ない。これは Fe^{+3}，Fe_2O_3 を選んだ場合のように e^- を含む酸化還元反応とはなりえない場合があるためである。これらの反応式に対応する電位式は Fe 化合物の活量を一定とすれば，E は pH の関数として表せ，E–pH 平面で自由度1の線群を構成する反応群の候補となる。

次に E–pH 平面上，みかけの3重点に対応する反応を考える。この点で Fe 化合物は3個共存し，Fe 化合物活量を一定とすれば自由度0になる。3重点に対応する反応式は自由度1の E–pH 依存式を2個選び e^- を消去することにより導くことができる。この種の式の個数は考慮すべき Fe 化合物数を n としたとき，この中から3個を選ぶ組み合わせに等しいから，この種の反応式の総数（N_H）は ${}_nC_3$ 個である。上の例では5個から3個を選ぶ組み合わせであるから，総数10となるはずであるが，実際にはこれより小さい。

2．2．2　E–pH 図の自動作図

E–pH 図の自動作図についてはいくつかの方法が提唱されてきた。主な方法としてはａ）point–by–point method, ｂ）line ellimination method[12], ｃ）convex polygon method[13)~(16)]などである。ここで提唱するものは前記 Ellingham の作図に類似し予め3重点の x 値（この場合 pH 値）を決定しておき，3重点での相安定性を基本的な判定法により決定していくものである。相安定評価はａ）の point–by–point 法に近いが，判定すべき point が限定された3重点 pH で，限られた個数の反応数（N_E 個）について行なえば十分であることを特長としている。3重点での安定性を判定した後，消去されずに残った安定点を直線で結ぶことにより E–pH 図は完成する。

ここで示すアルゴリズムはａ）の手法と比較して相安定すべき point 数が極めて限定されるため計算時間が短いこと，反応性に対する予見をデータとして要求しないことが有利な点である。また入力データとしては関与する化合物の化学式を入力すれば，数学的に可能な反応式が自動生成するため，入力形式としては極めて簡略化されるのが特長となっている。

(1) $2e^-+1Fe^{+2}=1Fe$
(2) $3e^-+1Fe^{+3}=1Fe$
(3) $8e^-+8H^++1Fe_3O_4=4H_2O+3Fe$
(4) $6e^-+6H^++1Fe_2O_3=3H_2O+2Fe$
(5) $1e^-+1Fe^{+3}=1Fe^{+2}$
(6) $2e^-+8H^++1Fe_3O_4=4H_2O+3Fe^{+2}$
(7) $2e^++6H^++1Fe_2O_3=3H_2O+2Fe^{+2}$
(8) $1e^-+4H_2O+3Fe^{+3}=8H^++1Fe_3O_4$
(9) $2e^++2H^++3Fe_2O_3=1H_2O+2Fe_3O_4$

図4　Fe-H_2O 系の酸化還元反応式群

2．2．3　地層処分と関連する E–pH 図

地層処分環境の地下水の pH および電位（Eh）は不明なことも多く，考えるモデルによっても異なった評価値が得られている。大気と隔離され，酸素の補給されない地下水の電位は地層鉱物である FeS あるいは Fe_3O_4 と水との酸化還元平衡が支配しているものと考えられている。この場合の酸化還元電位は Eh＝－0.3V 程度であると評価されている。また pH は地下水のタイプによって異なるが，pH6–9の間にある。さらにベントナイトのような緩衝材およびオーバーパックのような金属と接する地下水はベントナイトの緩衝性のため pH は7–10の高 pH 側に変化し，電位は－0.4 V のような低い値に変化するといわれる。すなわち地層環境は大まかにいって E–pH 図上では弱アルカリ性で水素発生に対応する電位下方の点線よりわずか上方にあると考えられる。

地層環境における金属容器材料の長期安定性判定において必要な図およびアクチニド元素の地層中での水化学挙動を示すＥ－pH 図を示す。ウランやプルトニウムなどのアクチニドとその酸化物の溶解性の評価は再処理工程では本質的な課題であるが，地層処分においてもオーバーパックが破損してガラス固化体が直接地下水と接触するような条件下を想定して評価しておく必要がある。

図5はウランの可溶性イオンに限っての E–pH 図である。UO_2^+ のような5価イオンの安定域は見られなかった。図6は炭酸塩イオンの存在下，固体化合物の生成を含めたウランの E–pH 図である。ガラス固化体中でウランは UO_2 の状

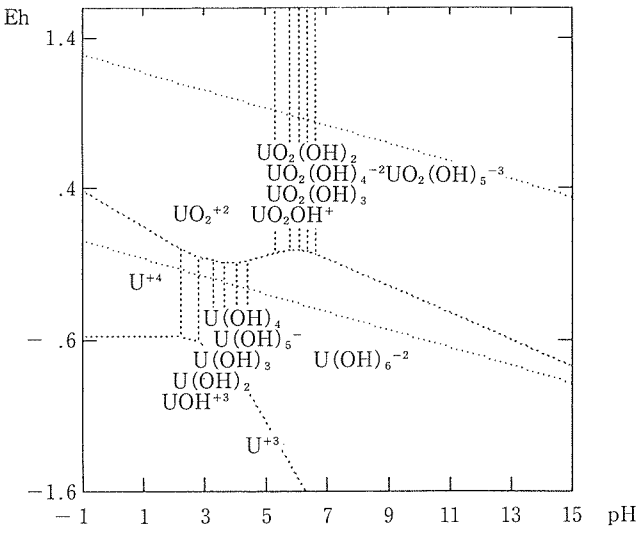


図5　ウランの可溶性イオンの水溶液平衡に関する E–pH 図

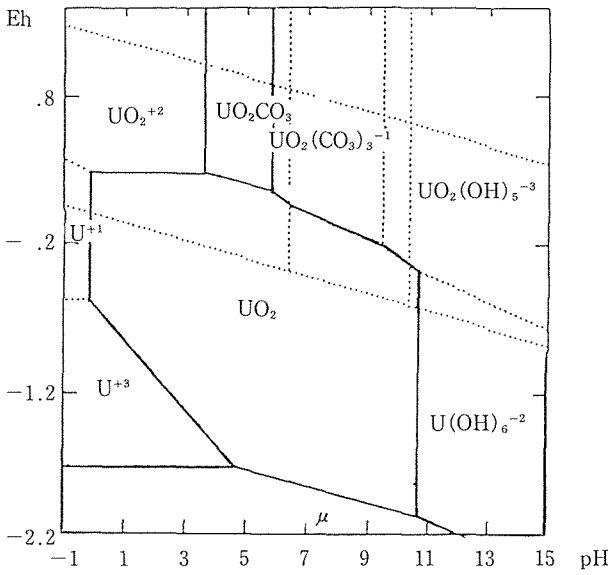


図6　炭酸塩イオン10^{-1}mol kg^{-1}の存在下，ウランのE-pH図

態で存在するから，これが可溶なイオンとして溶出するような状況にならないようにする必要がある。ここで全炭酸イオン濃度を10^{-1} mol kg^{-1}と通常の地下水のレベルより少し高めの値を仮定している。この場合，UO_2は酸化的な雰囲気にもたらされると，U（VI）に酸化され，$UO_2(CO_3)_3^{-4}$のような可溶性の炭酸塩錯体を作る可能性が示されている。UO_2の溶出を抑えるには，固化体の電位がなるべく水素発生電位近くに維持されることが必要である。地層処分の人工バリアとの共存下，固化体の電位は低く保たれることが予測され，地層環境中で，たとえ炭酸イオンが多量に存在したとしても，UO_2が溶出する可能性は少ないと予測される。

図7，8はプルトニウムに関するものであり，前者は可溶性イオンの水溶液平衡に関するものであり，ウランの場合と異なり，PuO_2^+のような5価のイオンが安定で存在する。後者は固体塩としてのPuO_2を考慮に入れた図である。UO_2とは反対にPuO_2は高電位の酸化雰囲気で固体として安定であり溶出の可能性はさらに少ない。これの溶出の可能性は，水素発生電位に近い還元雰囲気と固体として安定でありpH 5以下の酸性水と接した場合に還元溶解する可能性がある。ベントナイトと接する水はアルカリ側にシフトし，PuO_2の溶出に対しても地層処分の環境は保護的であるといえる。同様にして他のアクチニドあるいは核分裂生成物に対しても同様な図を用意しその溶解挙動を把握していく必要がある。E-pH図は定量性はないが金属イオンの原子価や水和・重合状態を理解するのに適している。

図9，10はオーバーパック材料として候補材料の一つとして考えられているPbの地層模擬を想定して作成した鉛のE-pH図である。鉛は遮蔽能に優れまた比較的貴な金属であり，土中での長期信頼度を考えた場合，有利な材料である。

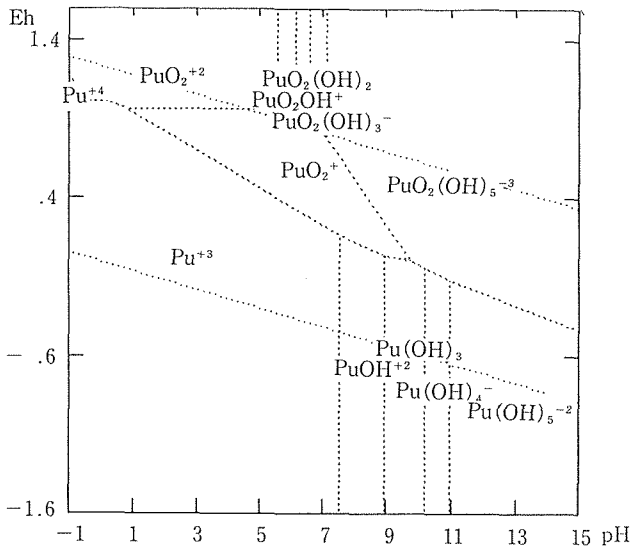


図7　プルトニウムの可溶性イオンの水溶液平衡に関するE-pH図

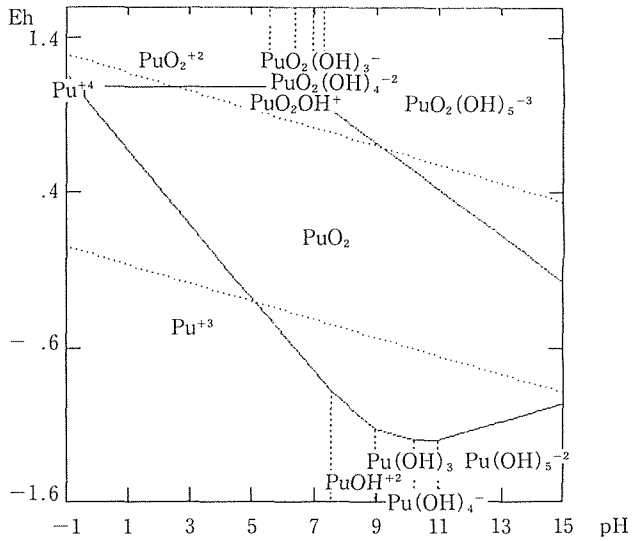


図8　プルトニウムの固体塩生成を含むE-pH図

この場合，全溶解Pb活量としては10^{-4} mol Kg^{-1}とまた全溶解SおよびCO₃活量としては10^{-3} mol kg^{-1}と仮定している。これらの仮定濃度は地層環境模擬値としては妥当な値である。S化合物が存在しない場合酸性域で炭酸塩を主体とする鉛不動態は不安定となるが，地層中のSおよびSO_4^{-2}と不溶性の被膜を作り不動態化されることが示された。

2．2．4　溶解度線図

金属イオンの総濃度を$[M]_t$とし，その対数値とpH平面上に酸化物等の固体塩との共存状態をプロットした図を溶解度線図（log $[M]_t$-pH図）と呼ぶ。ここで$[M]_t$にはアコイオン，ヒドロキソ錯体，有機・無機リガンドとの錯体等の可溶性イオンの分解濃度（mol kg^{-1}）の総和である。溶解度線図は一般に図10に示されるように，pHの関数とし

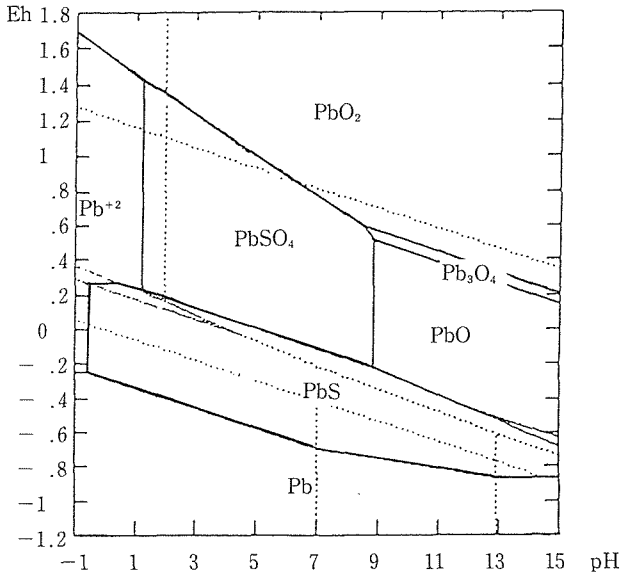


図9　鉛の地層模擬環境中における E-pH 図。全溶解 Pb 活量は 10^{-4}mol Kg^{-1}，溶解 S 活量として10^{-3}mol kg^{-1}と仮定している

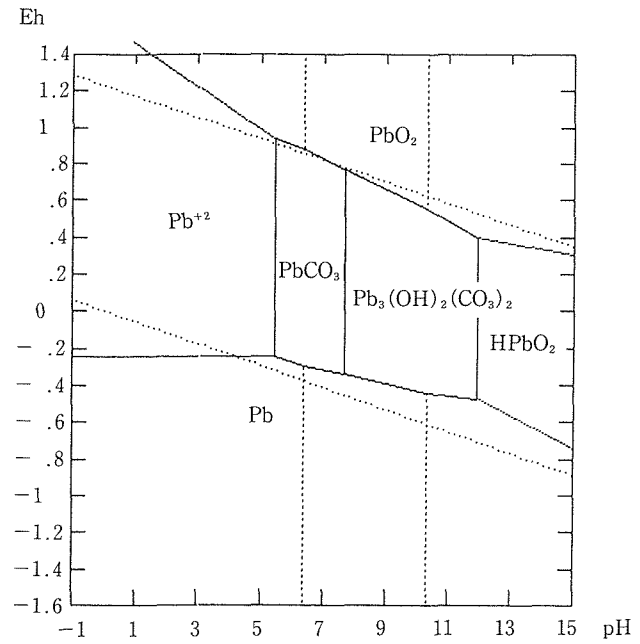


図10　船の地層模擬環境中における E-pH 図。全溶解 Pb 活量は 10^{-4}mol kg^{-1}，溶解 CO_3活量として10^{-3}mol kg^{-1}と仮定している

てV字型を示す。厳密にはVのように折れ線ではなく，連続曲線となるのであるが，折れ線近似をすることにより，計算は簡略化できる。ソフトウエアの上では非線形計算に代わって，論理演算を多用することになる。V字の上部は固体化合物の安定領域に対応する。V字が下方位置にあるほど化合物は難溶であり，右方にあるほど金属はアルカリ性である。

多くの金属で腐食速度の pH 依存性は溶解度線図と平行な関係が見られ，E-pH 図とならんで腐食反応の理解のために重要な化学平衡図である。また地層処分においては溶解度の評価は次の点で重要である。固化体から溶出したアクチニドや核分裂生成物は地下水あるいは緩衝材から供給される配位子（リガンド）と難溶性の塩を作りその溶解度がこれら放射性物質の水中濃度をきめることである。

溶解度線図は酸化還元反応を含むものは処理できず，同一原子価の化学種間の反応にのみ限られるという制約はあるものの，具体的な濃度評価ができる特長を有している。地下水のように配位子となる溶解成分を含み，これが形成反応や固体塩生成に関与する場合，計算は煩雑になるため，コンピュータによる自動作図を行うのが有利である[17]。

2．2．5　計算手順の概略

化学平衡の計算には化学反応式が必要である。化学反応式の形式で計算機入力することは煩雑であり，また係数合わせをする必要がある。入力データとしては一群の化合物の化学式名とし，これから反応式群を自動的に算出するのが合理的である。これは E-pH 図の自動作図におけるものと類似な方法で行える[4]。ただし，反応式が e^-を含まず，酸化状態の等しい物質からなるものを選び出す必要がある。

単純な z 価の金属イオンの酸化物への沈澱形成反応とその平衡条件は（8）で示される。

$$M^{+z}+z/2\ H_2O=MO_z/2(c)+z\ H^+$$
$$Log[M]_t=\log K_1-z\ pH \qquad (8)$$

ヒドロキソ錯体の酸化物への沈澱生成反応とその平衡は(9)に示される。

$$M(OH)_x{}^{-x+z}+(x-z)H^+ = MO_z/2(C)+(x-l)H_2O$$
$$\log[M]_t=\log K_2+(x-z)pH \qquad (9)$$

金属イオンが重合体を作る例はバナジウムやモリブデンなどでよく見られる。同一原子価のヒドロキソ重合体間の平衡は次式のように表せる。

$$M_lO_mH_{nz}{}^{l-2m+n}+h\ H^+= m/x\ M_xO_yH_u{}^{zx-2y+u}+b\ H_2O$$
$$\log K_3=\log\{[M_xO_yH_z]^{(m/x)}/[M_lO_mH_n]\}+h\ pH \qquad (10)$$

ただし $h=m\ (zx-2y+u)/x-(zl-2m+n)$

式（15）の平衡がどちらかに偏っている場合；

$$[M]_t\ (1)=x[M_xO_yH_z{}^{zl-2m+n}]$$
$$[M]_t\ (2)=l[M_lO_mH_n{}^{zx-2y+u}] \qquad (11)$$

なる関係があるが，$[M]_{t(1)}=[M]_{t(2)}$として式（11）に代入すると式（12）を得る。

$$\log [M]_t = (x \log K_3 - xh\ pH + m \log x - x \log l) / (m-x) \quad (12)$$

この式は2つの重合体間の分析濃度が等しくなるような線を $\log [M]_t$- pH 平面上に与えるが，図面上では点線で表される。

上記のように定義される関数 $\log[M]_t$ を E–pH 図における電位 E と同様に縦軸変数として扱えば，溶解度線図における相安定の判定は E–pH 図の作成におけるのと同様に行うことができる[4]。事実多くのルーチンを共有することができた。錯形成反応を含む場合，手順は複雑になるが，やはり E–pH 図作成の要領が使える。

2．2．6　溶解度線図の地層処分への応用

上に示した方法により腐食反応の解釈に有効と思われる溶解度線図を作成した。熱力学データはほぼ文献7）に与えられる値を利用した。図11は Pb(II)溶解度線図であり，重合体を作る例であり，このため比較的広い可溶域をもつ。

図12は 10^{-3} mol kg^{-1} の炭酸塩（$\log \{[H_2CO_3]+[HCO_3^-]+[CO_3^{-2}]\}=-3$）存在下での Pb（II）の溶解度線図を示す。天然水にはこの程度の溶存炭酸塩が存在する。この場合 Pb（II）は中性で $PbCO_3$ を，アルカリ性で $Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$ を生成することが予想される。これは天然水環境あるいは土中で観察される保護皮膜と一致する。

図13はマグネシウムと珪酸の両者が存在するときの沈澱平衡図である。この場合，溶解マグネシウム濃度を 10^{-3} mol・kg^{-1} と仮定している。共存することにより，中性でタルク（$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$）がアルカリ性で chrysotile $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ が沈澱する。珪酸塩スケールはこのような複合酸化物と考えられる。地層環境では多くの金属イオンが珪酸イオンと反応し，またイオン交換反応を起こし地層中に固着されることが予測される。またガラス固化体の溶解反応ではスケール生成とは逆反応である調和溶解を考える必要がある。珪酸塩系の線図は地層処分における，溶解や吸着現

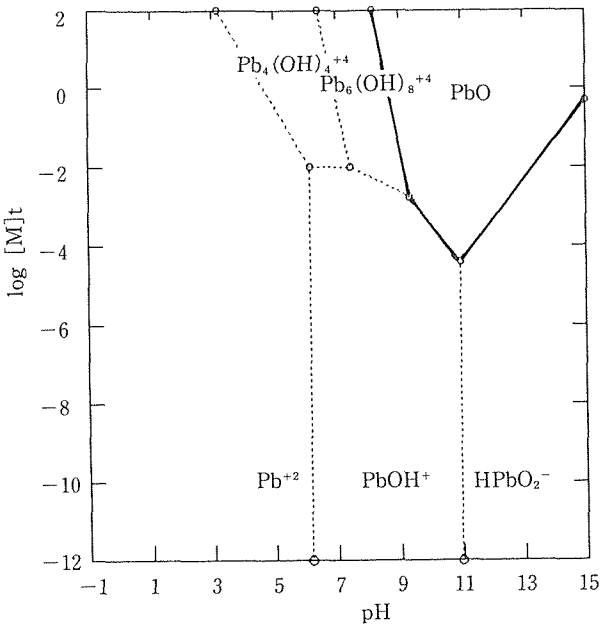


図11　Pb（II）溶解度線図。中性領域で重合体を作るため広い可溶域をもつ

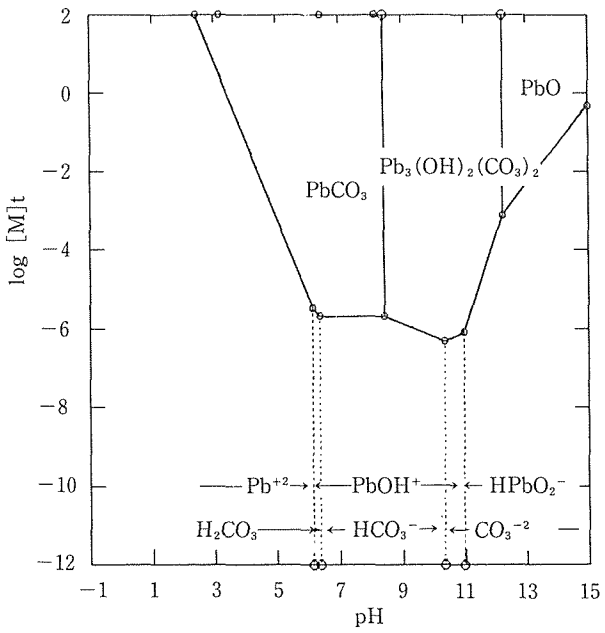


図12　10^{-3}mol kg^{-1}の炭酸塩（$\log \{[H_2CO_3]+[HCO_3^-]+[CO_3^{-2}]\}=-3$ 存在下での Pb（II）の溶解度線図

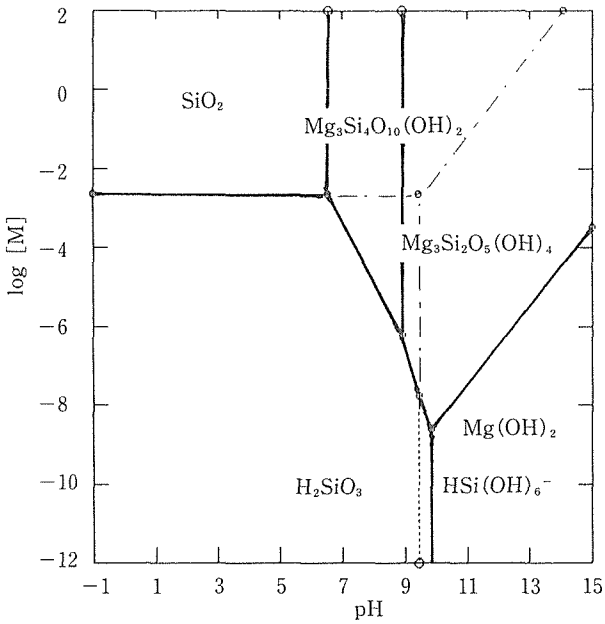


図13　マグネシウムと珪酸の両者が存在する環境でのときの沈澱平衡図。溶解マグネシウム濃度を10^{-3}mol kg^{-1}と仮定している。金属珪酸塩の生成が示される

象を取り扱う上で重要であり，この種のダイアグラムを整備していく必要がある。しかしこの開発に当たっての最大の問題は珪酸塩，特に含水珪酸塩の熱力学データの欠如である。

ここに示したE–pH図および溶解度線図はいずれも化学熱力学における標準温度（298K）における図である。高温水における化学平衡を考えるとき，水溶液イオンに対しても熱力学値の温度依存性を計算しなければならないが，イオンの場合比熱データが欠落しがちである。比熱データが得られない場合，経験則に基づき，高温での熱力学値を推定する。本研究で開発されたソフトウエアーには推定法も組み込まれており，高温水でも対処できるようになっているが，地層処分で想定される温度範囲では常温におけるものと大差はなく，データの揃っている標準温度（298K）での溶解度評価ですませることが多い。

3　電気化学的交流インピーダンス法による炭素鋼の腐モニタリング

3．1　腐食系の交流インピーダンス

腐食系を形成する化学反応を

$$O + n_1 e \overset{i_1}{\rightarrow} R \qquad (13)$$

$$M \overset{i_2}{\rightarrow} M^{n2+} + n_2 e \qquad (14)$$

としたとき，電極界面の電気二重層容量 C_{dl} および溶液抵抗 R_{sol} を考慮にいれたセル・インピーダンス Z_{cell} は図14の簡単な電気的等価回路で示される。反応（1），（2）がともに電荷移動反応過程で律速するときにはセル・インピーダンスは次式で表わせる。

$$Z_{cell} = R_{sol} + \frac{R_c^{tr}}{1 + j\omega C_{dl} R_c^{tr}} \qquad (15)$$

角周波数 ω をパラメータとして上式を複素平面に表示すると図16に示す半円となる。この時 $\omega \rightarrow 0$ で $Z_{cell} \rightarrow R_{sol}$ となり，$\omega \rightarrow \infty$ で $Z_{cell} \rightarrow R_{sol} + R_c^{tr}$ となる。すなわち，半円の直径より R_c^{tr} を，さらに次式から腐食電流 i_{com} を求めることができる。

$$R_c^{tr} = 1/(m\phi i_{cor}) \qquad (16)$$

ここで，$m = (1-\alpha_1)\, n_1 + \alpha_2 n_2$

α_i：反応（i）の移動係数

$\phi = F/RT$

また，電気二重層容量 C_{dl} は半円の頂点の角周波数と直径から $C_{dl} = 1/\omega_0 R_c^{tr}$ として求められる。さらには反応の時定数 τ は $\tau = 1/\omega_0$ より求められる。

3．2　測定方法

3．2．1　試　　料

試料は市販の炭素鋼を用い，直径8 mm，長さ15mmの円柱状に加工して供試材とした。試料面は円柱の底面および側面を使用し，上面は電解液と接しないように被覆処理を施した。試料面は測定直前にエメリー紙による機械研磨を施し，脱脂処理の後，測定を行なった。使用した炭素鋼の組成を**表1**に示す。

3．2．2　試 験 液

深地層環境を模擬的に再現するため，本研究ではNa置換型ベントナイト懸濁液を地層処分の模擬環境として採用した。試験液はベントナイト（クニピアF）を30，10，5 g/1の割合で純水に懸濁させ7日間放置した後，使用した。試験液のpHはそれぞれ9.9，9.7，9.2である。使用したベントナイトの組成を**表2**に示す。

3．2．3　測定方法

上記の試験液をガラス製セルに入れ，**図15**に模式的に示した測定装置で界面インピーダンスの測定を行なった。ポテンショスタットで制御した試料電極の分極電位に周波数応答解析装置（FRA）より微小電圧を重畳させ，その電流

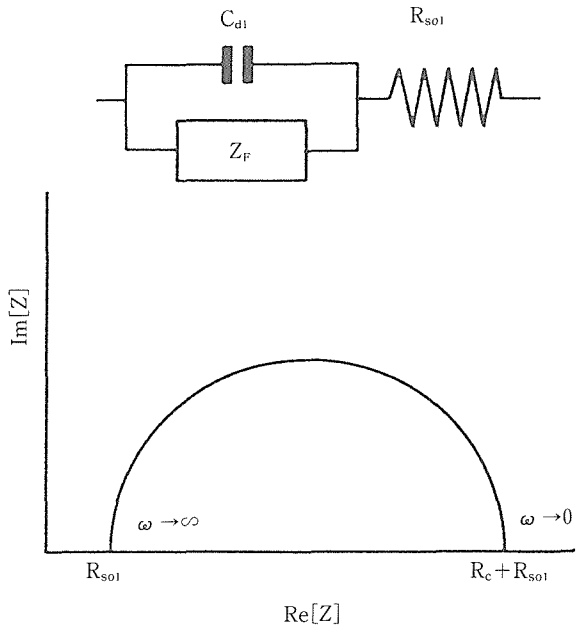


図14　電極界面の電気的等価回路とインピーダンス軌跡

表1　炭素鋼の組成

元素	組成（wt %）
C	0.93
Mn	0.64
Si	0.24
P	0.017
S	0.052
Fe	bal.

表2　ベントナイトの組成

Component	Content (Wt%)
Montmorillonite $(Na, K, Ca)_{0.33}(Al_{1.67}, Mg_{0.33})Si_4O_{10}(OH)_2nH_2O$	95～97
Quartz SiO_2	3～5
Feldspar $(Na, Ca)Al(Al, Si)Si_2O_8$	

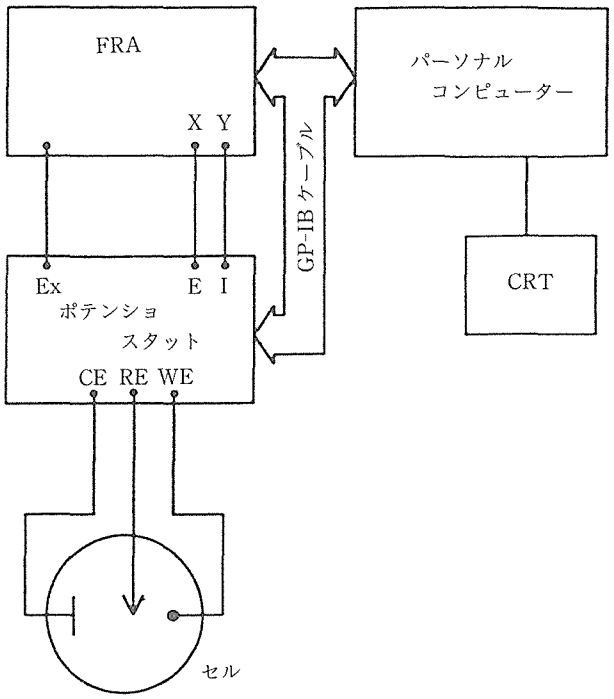


図15　インピーダンス測定装置の構成

応答を解析した。電位および電流の交流応答分はFRAへフィードバックし，インピーダンスの絶対値および位相の周波数依存性を調べた。重畳する微小交流電圧の周波数範囲は100k～1 mHz，また振幅は5 mVとした。10～60℃の範囲で試験温度を変化させ，またセル内部にArおよび空気を吹き込んだ2種類の雰囲気下で界面インピーダンスの測定を行なった。照合電極には飽和甘こう電極（SCE）を使用した。

3．3　実験結果と考察

深地層を模擬した水溶液環境下で炭素鋼の腐食反応に伴う界面インピーダンスを種々の条件で測定した。

図16にArガス雰囲気下の種々の測定温度におけるインピーダンス軌跡を示す。ベントナイト濃度10g/1の試験液を用い，試験温度はそれぞれa）333K，b）313K，c）293Kで

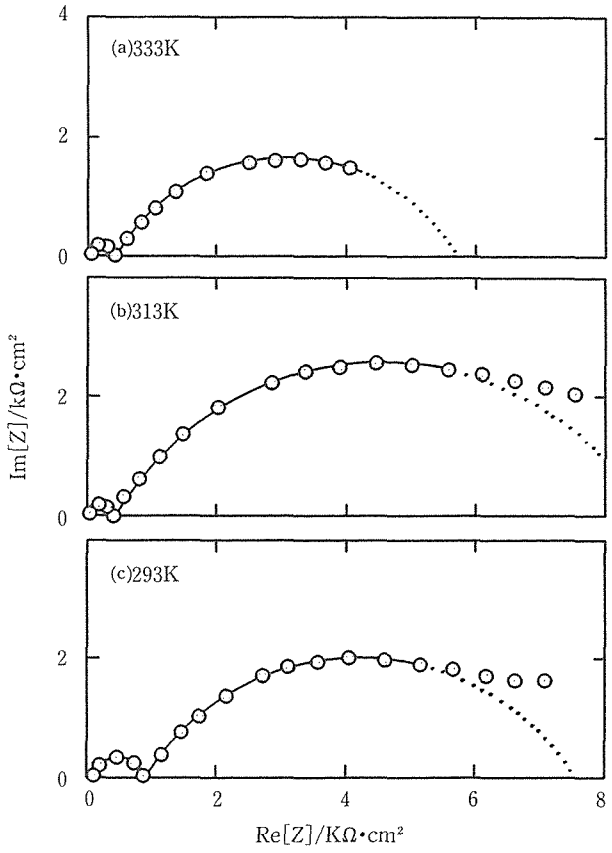


図16　インピーダンス軌跡に及ぼす測定温度の効果；試験液10g/1，Arガス雰囲気

ある。図中の○印は測定結果を表わし，曲線は最小二乗法による計算結果を示す。自然浸漬電位での炭素鋼のナイキスト線図には2つの容量性の半円が現われ，測定温度の低下とともに半円の直径が大きくなることが判る。

インピーダンス軌跡に及ぼすセル内部の雰囲気の効果を図17に示す。試験温度は313K，試験液の濃度は30g/1である。図中の○印は空気，●印はArガス雰囲気の測定結果を表わす。どちらのナイキスト線図にも二つの容量性の半円が現われる，またArガス雰囲気の半円の直径が大きく，反応抵抗が大きくなることが判る。

またナイキスト図に及ぼす試験液のベントナイト濃度の影響を調べた結果を図18に示す。図中の○印は測定結果を表わし，曲線は最小二乗法による計算結果を示す。試験液の濃度を変えてもナイキスト線図には同様に2つの半円が現われる。試験液のベントナイト濃度の低下とともに溶液抵抗が高くなるためインピーダンス軌跡は高抵抗側に移行し，さらにその半円の直径は増加することが判る。

さらに，インピーダンス軌跡に及ぼすアノード分極の影響を図19に示す。図中の○，△，□印はそれぞれ830，721，562mVに電位を設定したときの測定結果である。第1の半円はアノード電位にほとんど依存しないことが判る。一方，

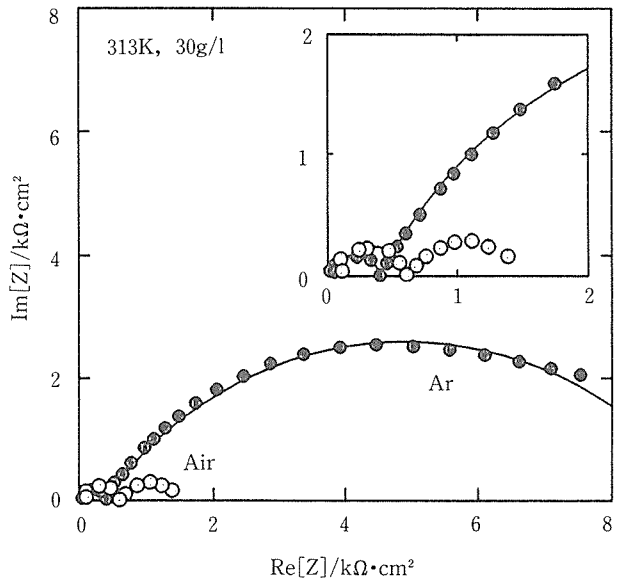


図17　インピーダンス軌跡に及ぼす雰囲気の効果；試験液30g/l，測定温度313K

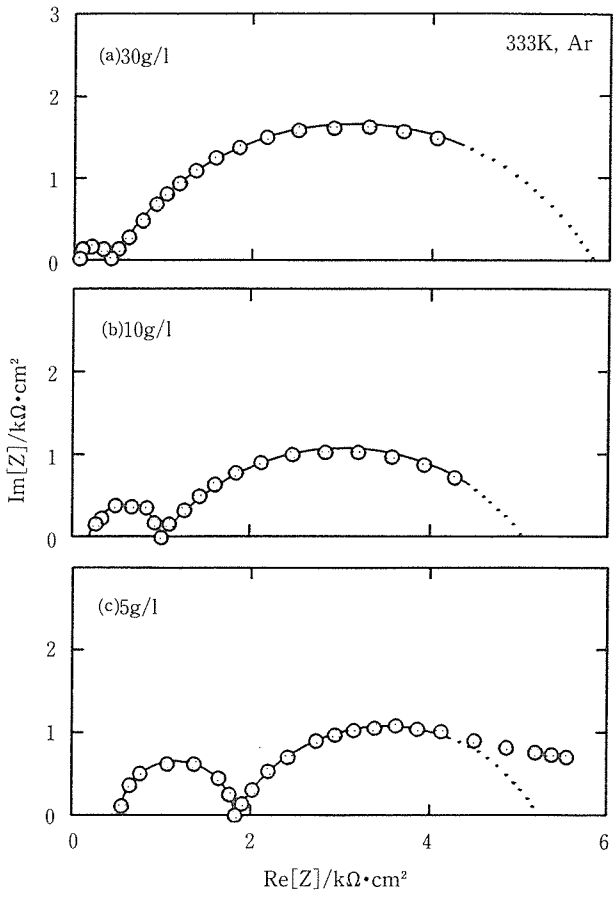


図18　インピーダンス軌跡に及ぼす試験液の効果；測定温度333K，Arガス雰囲気

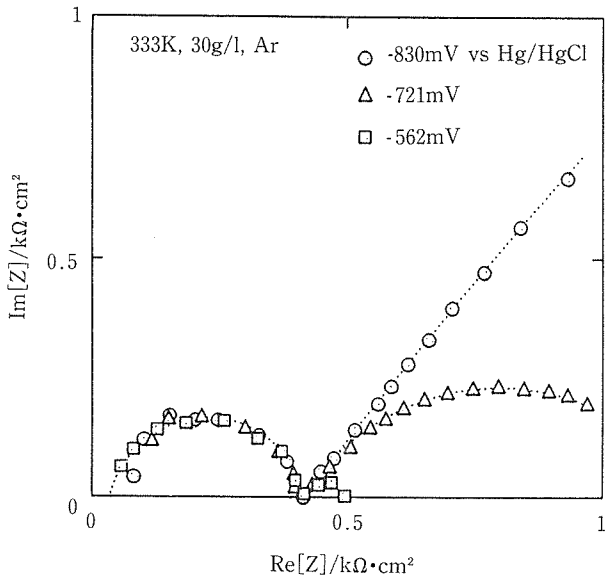


図19　インピーダンス軌跡に及ぼすアノード分極の効果：測定温度333K，試験液30g/l，Arガス雰囲気

第2の半円はアノード電位に大きく依存し，電位が貴なほど半円の直径は小さい。

以上のように，種々の条件での界面インピーダンス測定の結果，自然浸漬電位近傍の炭素鋼のナイキスト図には2つの容量性の半円が現われ，模擬環境下での炭素鋼の腐食反応は2つの反応素過程で進行することが明らかとなった。この2つの半円のうち，高周波数側に現われる時定数の小さな半円は測定電位には依存せず，温度，試験液濃度，雰囲気に依存することが判った。測定温度の上昇とともに，また試験液濃度の増加とともに，半円の直径（反応抵抗）は小さくなり，反応速度が増加することが判った。

さらに低周波数側に現われる時定数の大きな半円は測定電位，温度，試験液濃度および雰囲気のいずれにも依存し，測定電位が貴になるほど，測定温度が高くなるほど，また試験液濃度が低くなるほど半円の直径が小さくなることが判った。

Ar雰囲気下では空気吹き込みの場合よりどちらの半円の直径も大きくなり，反応には溶存酸素が関与し，反応速度は溶存酸素濃度に依存していることが判った。また低周波数側の半円がより顕著に雰囲気の差を表わした。

自然浸漬電位あるいはアノード分極後の試料表面にはベントナイトが凝集し，セル内部に空気を吹き込んだ場合には茶褐色を，またArガスで脱気した雰囲気では青黒色を呈した。また，試料をカソード分極した場合には，対極である白金極に白色のベントナイトが凝集した。従ってベントナイト懸濁液中の炭素鋼のアノード反応はベントナイト成分の凝集反応およびFeのアノード溶解反応であり，カソード反応は溶存酸素の還元反応である。

以上の結果からナイキスト図に現われる第1の容量性の

半円はベントナイトの凝集反応に，また第2の半円は金属電極の溶解反応に該当すると思われる。さらに，反応抵抗からそれぞれの反応の反応速度を見積ることが出来，炭素鋼の腐食速度をモニタリングすることが可能である。

4 結　言

4．1 化学反応と相安定

金属と腐食性の環境との反応性を図的に表示する方法として各種の化学ポテンシャル図の開発を行なった。これには乾式反応としては温度と酸素ポテンシャルとの関係をプロットするものとしてのEllingham図が，湿式の反応としてはE-pH図，およびpHの関数としてプロットした金属イオンの溶解度線図（$\log[M]_t$－pH線図）が，地層環境での金属や固化体の耐食性の評価，あるいは水環境でのイオンの振る舞いの評価に有効であることが示された。これらの線図を自動作図するためのアルゴリズムが示された。いずれも数字的に可能な化学反応式を自動作成したのち，反応式の熱力学評価を行ない，不要な反応式を消去していくものである。

4．2 電気化学的交流インピーダンス法による炭素鋼の腐食モニタリング

地層処分環境を模擬した水溶液環境下での炭素鋼の腐食性を電気化学的交流インピーダンス測定を利用して検討した。その結果，模擬環境水溶液中の腐食反応は2つの反応素過程で進行し，それぞれベントナイトの凝集反応，金属電極の溶解反応に相当し，界面インピーダンス測定から炭素鋼の腐食速度をモニタリングすることが可能である。

参 考 文 献

1）春山志郎，水流　徹，阿南正治：防食技術，27(1978)，449.
2）杉本克久，沢田可信：防食技術，24（1975），669.
3）M. W. Kendig, E. M. Mayer, G. Lindberg and F. Mansfeld； Corr. Sci., 23 (1983), 1007.
4）小玉俊明；第77回腐食防食シンポジウム，腐食防食協会（1988）.
5）Application of Chemical Potential Diagrams to Metllic Corrosion；T. Kodama； Proceedings 3rd. ASEAN Science & Technology Week, Materials Science & Technology, p61, Sept. 1992.
6）小玉俊明；第93回腐食防食シンポジウム，腐食防食協会（1993）.
7）D. D. Wagman, W. H. Evans, V. B. Parker, R. H. Shumm, I. Halow, S. M. Bailey, K. L. Churney and R. L. Nuttall "The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties", J. Phys. Chem. Ref. Data, vol 11, Suppl. 2 (1982).
8）M. Pourbaix；"Atlas of Electro chemical Equilibria in Aqueous Solutions", Pergamon Press, 1966.
9）M. Pourbaix；Werks. Korros., 11 (1960), 761.
10）G. Charlot； "Qualitative Inorganic Analysis", Metheuen and Co., Inc., (1960).
11）R. M. Garrels, C. L. Christ；"Solutions, Minerals and Equlibria", Harper and Row, New York, 1965.
12）P. A. Brook； Corros. Sci., 11 (1971), 389.
13）P. B. Linkson, B. D. Philips and C. D. Rowles；Mineral Sci. Engng. 11 (1979), 65.
14）P. B. Linkson, B. D. Philips and C. D. Rowels；Corrors. Sci., 19 (1979), 613.
15）M. H. Froning, M. E. Shanley and E. D. Vernik Jr.；Corros. Sci., 16 (1976),371.
16）P. L. Brown and H. Wanner "Predicted Formation of Constants using the Unified Theory of Metallic Ion Constansts", OECD, NEA (1987).
17）溶解度線図の自動作図と腐食への応用；小玉俊明，田原晃；腐食防食'93 (1993), 5.
18）高レベル廃棄物地層処分の人工バリアシステムによる地下水の化学的癇性さようとモデル化：油井三和他，PNC TN8410 (1992),92-162.

研 究 発 表

（口　頭）

1）ベントナイト懸濁液中の炭素鋼のインピーダンス測定，田原晃，小玉俊明，腐食防食協会，5．5.
2）黒沢勝登志，小玉俊明，V. Loha, E. G. Mamaril；塗装鋼の耐食性に及ぼす紫外線の影響，腐食防食討論会，(1990).
3）黒沢勝登志，小玉俊明，M. T. Torre，福島敏郎；水銀電量計を用いた携帯ぬれ時間計，腐食防食協会春期講演大会(1990).
4）有機膜イオン透過性と塗膜下腐食，小玉俊明，C. R. Habana；金属表面技術協会（1990）.
5）A Study on the Permeability of Ions through Organic Films； C. R. Habana, T. Kodama； Proceedings 7th Asia Pacific Corrosion Control Conference； Beijin China (1991).
6）Application of Chemical Potential Diagrams to Metallic Corrosion； T. Kodama；Proceedings 3rd. ASEAN Science & Technology Week, Materials Science & Technology, p61, Sept. 1992.
7）熱力学データの高度利用；小玉俊明；第93回腐食防食シンポジウム，腐食防食協会（1993）
8）溶解度線図の自動作図と腐食への応用；小玉俊明，田原晃；腐食防食'93, 5(1993).
9）田原　晃，小玉俊明；腐食防食'93.
10）Atmospheric Corrosion Tests in South East Asia under ASEAN-Japan Cooperation in Science and Technology； T. Kodama；Ⅶ Pacific Science Inter－Congress, June (1993) Naha.

（誌　上）

1）Effects of pH of an Na_2MoO_4-H_3PO_4 Type Aqueous Solution on the Formation of Chemical Conversion Coatings on Steels；K. Kurosawa, T. Fukushima；Corros. Sci.；29 (1989), 1103.
2）Effects of Oxidizing Agents on the Formation of Chemi-

cal Conversion Coatings on Mild Steels in an Na_2MoO_4–H_3PO_4 Type Aqueous Solution；K. Kurosawa, T. Fukushima；Corros. Sci., 32 (1991), 839.

3）Na_2MoO_4–H_3PO_4系水溶液中で化成処理したさび鋼の比表面積と細孔分布；黒沢勝登志，福島敏郎；材料と環境，41 (1992),393.

4）塗装鋼の腐食に及ぼす紫外線の影響；黒沢勝登志，V. Loha, E. G. Mamaril, P. Buranwanich；材料と環境，42 (1993), 297.

5）Automatic Construction and Application of Chemical Potential Diagrams；T. Kodama；Proc. 8th Asia Pacific Corrosion Control Congress；Bangkok, Dec. (1993).

6）Localized Corrosion of Copper Tubes in Moist Organic Acid Vapor；H. Baba and T. Kodama；Proc. 8th Asia Pacific Corrosion Control Congress；Bangkok, Dec. (1993).

7）水銀電量計を用いた携帯ぬれ時間計；黒沢勝登志，小玉俊明，M. T. Torre，福島敏郎；材料と環境；印刷中(1994).

8）国立機関原子力研究成果報告書（1990）—（1995）.

理想表面創製によるマテリアル・インタコネクションの基盤技術に関する研究

科学技術振興調整費総合研究
組織制御研究部
大橋　修，春日井孝昌，目黒　奨，菅誠一郎*
機能特性研究部
天野宗幸，西村　睦，古牧政雄
平成2年～平成4年

要　約

表面の組織制御，評価，結晶方位制御機構をもつ超高真空界面創製装置を開発し，①接合性に及ぼす結晶方位及び②表面組成の影響を検討し，③水素分離材料の開発の基礎実験を行った。その結果，次のような結論を得た。

① Mo, Ni 合金の単結晶を用いて，結晶方位の接合性への影響を検討した結果，接合面での原子の整合性が高い時に，接合強さが大きく，整合性に依存する接合性の度合いに材料によって差がある。

②加熱下及び破面のオージェ分析と拡散接合時の接合現象との関連から，接合面上の酸素，炭素の消失で接合すること。加熱時に硫黄が偏析するが，この偏析した硫黄はガスの吸着を抑制し，接合時に簡単に接合面から消失するといった特性があり，結晶方位，組成制御によって低エネルギーで拡散接合する見通しが得られた。

③高性能水素分離膜用合金の探索を行いVにNi, Co, Mo等を10～30%合金化し，さらに脱酸剤としてV, Ti, Zr等を添加した合金が優れた水素透過特性と耐水素脆性を持つこと。それら合金にPd被覆を行う前に化学研磨により変形層を取り除き，表面にLa, V等を蒸着し酸化膜を改質することにより200°C以下での水素透過度の低下を大幅に抑制できることを明らかにした。

1　緒　　言

材料開発の方向として，単一材料そのものの高度化の他，各種材料の複合化が進められている。しかし，従来の接合技術，複合化技術は，熱や圧力を過大に与えることから，材料の特性を十分に発揮させることが困難なことが多かった。

新材料の創製及び各種機能材料の特性を劣化させることなく複合化する技術として，界面創製プロセスの低温化，低応力化が望まれている。

本研究の目標は，従来の界面創製プロセスの低温化・低応力化を目的として，表面の組成制御，結晶方位制御による拡散接合技術を確立するための基盤的研究を行うことである。また，作製された界面の諸特性を実験的に評価・検討し，水素分離等の機能を有する材料開発の基礎を確立する。

*現在：大阪大

2　装置開発及び研究の方法

拡散接合プロセスの低温化・低応力化は，接合する面の組成・構造と接合現象との関係といった，接合に係わる基礎的な研究によって可能となる。そこで，最近急速に発達した超高真空装置，表面分析装置などを複合化し，接合面の組成・構造と接合現象との関係を調べるための超高真空界面創製装置を開発した。

図1は，開発した装置の概略図である。

本装置の第一の特徴は，装置内を超高真空に保持できることである。本装置の最高到達雰囲気圧力は 1×10^{-8}Pa である。そのため試料の清浄化，あるいは制御した表面の組成を，真空中の残留ガスによって汚染されることなく，長時間保持できる。

第二の特徴として，アルゴンイオンガンとオージェ分析装置等をもつ修飾室と，加圧装置や高周波加熱装置を備えた接合室が，バルブを介して取付けられており，表面を清浄化して，評価した面の接合ができることである。

図1に示したように，それぞれの機能をもった真空室が接続されており，予備室，前処理室，接合室，分析・蒸着室，搬送室から構成されている。

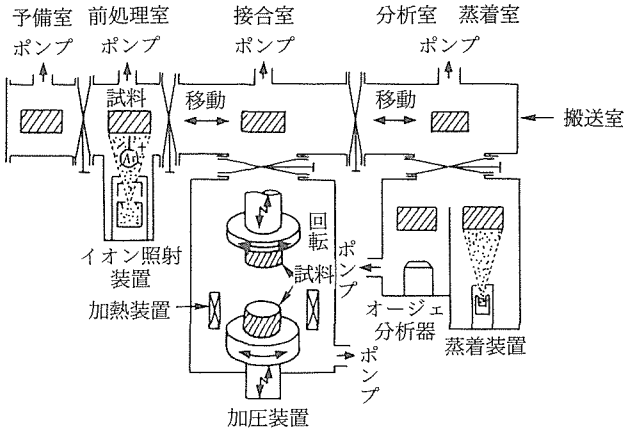


図1　表面の組成制御，評価，結晶方位制御機構をもつ超高真空界面創製装置

予備室は試料を挿入する真空室で，この室のみ大気が導入される。そのため，ロータリーポンプと分子ターボポンプが取り付けられており，大気圧から約30分で10^{-6}Pa の雰囲気圧力に達する。

前処理室には，活性ビーム照射装置が取り付けられており，水素や酸素ガスなどを放電させ，放電ガス気体を接合面に照射して試料の前処理ができる。

接合室は，試料を加熱するために，高周波誘導加熱装置（20kW，35kHz）を備えている。温度の測定は，放射温度計（検出素子 PbS，測定距離 2 μm，測定範囲473～873K）で測定できる。また，試料は油圧により，最大200N で加圧できる。

修飾室はアルゴンイオン衝撃装置（ULVAC-PHI，Inc.製，USG-5，電子衝撃型差動式イオン銃）とオージェ電子分光分析装置（Physical Electronics Inc.製，15-110A）及び電子ビーム蒸着装置を備えており，アルゴンイオン衝撃しながらオージェ分析できる。修飾室で制御，評価された試料は搬送室を通って，接合室へ搬送される。

また，接合室で接合された試験片は，回収室で回収される。各室は，超高真空で，特に接合室，分析・蒸着室は，イオンポンプ及び分子ターボポンプを併用して10^{-8}Pa（～10^{-10} Torr）の超高真空中に保持できる。

平成 2 年度は，接合室，平成 3 年度は搬送室と分析・修飾室容器のみを，平成 4 年度に蒸着装置，清浄化装置を取付けた。本システム全体を使っての実験結果は，まだ少ない。以下に述べる結果は，予備的な実験装置で得られた結果及びこの装置で得られた結果である。

本研究では，①接合性に及ぼす結晶方位の影響，②接合性に及ぼす表面組成の影響を検討し，拡散接合プロセスの低温化・低応力化に向けての技術的課題について検討した。また，③ガス分離材料の開発のため，水素分離合金材料の探索と表面修飾による水素透過性能の改善策について検討した。

3　研究成果

3．1　接合性に及ぼす結晶方位の影響

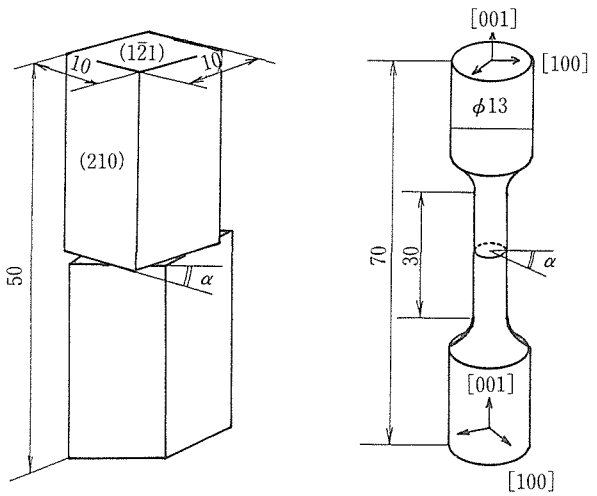
単結晶の拡散接合に関する研究は非常に少ない。銅の拡散接合では接合により多結晶体となり，単結晶のまま接合するのは困難であることが報告されている[1]。シリコンを用いて接合界面での結晶方位と接合強さとの関係が調べられ，接合強さは対応粒界に関係することが報告されている[2,3]。また，Ni 基超耐熱合金の単結晶の液相拡散接合によるタービン翼の組立接合に関し，接合面での方位差の和が 5 度以内で接合する特許が申請されている[4]。また，この種の材料の液相拡散接合部には介在物が析出し易いとの報告もある[5]。このように一部の材料でその接合性が結晶方位に依存することが報告されている。

接合面での結晶方位関係が接合界面の性質にどのように影響するかについて，不明な点が多い。結合形態の異なる材料，モリブデン，Ni 基耐熱合金を用いて接合し，接合面での結晶方位の接合強さへの影響について検討した。

供試材には 2 次再結晶法により作製したモリブデンの単結晶材料と 1 方向凝固を利用した引き抜き法により作製した単結晶 Ni 基耐熱合金 TMS-26を用いた。図 2 にモリブデン及び Ni 基超耐熱合金の接合試験片形状を示す。モリブデンの接合試験片は10mm 角材で，Ni 基超耐熱合金の接合試験片は平行部 6 mm のクリープ試験片である。

接合に際しては，試験片の中央部で切断後，接合面をエメリー（#600）研磨した。モリブデンでは引続き電解研磨した。研磨した後接合試験片をアセトン中で超音波洗浄した。試験片を図 2 に示すように突合せ，真空中（4×10^{-8}Pa）で高周波誘導により加熱して接合した。

接合に当たっては，接合試験片の軸方位を一致させ，接合面で軸方位を中心として捻ることにより，捻り角（α）の



(A)　純モリブデン　　(B)　Ni 基超耐熱合金

図2　接合試験片の形状，α は捻り角

影響を継手の機械的強さ及び組織観察から検討した。

まず最初に，モリブデンの単結晶材料を接合するに際して，単結晶材料が再結晶することなく接合面が全面接合するための接合条件を検討した。

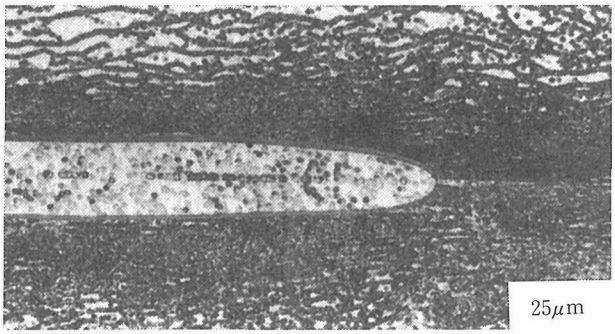
(1$\bar{2}$1) 面の単結晶材料を突き合わせて接合した結果，図3-(A)に見られるように，接合部の一部で再結晶が発生することがある。この再結晶の発生を抑制する目的で，接合前に1800℃，15min 無荷重下で加熱し，接合面の歪取りを行うと，図3-(B)の接合部の光学顕微鏡写真に見られるように再結晶の発生は防止でき，接合強さも増加した。

さらに，接合した試料を真空中（2×10^{-4}Pa）で2000℃，5 h 無荷重下で加熱すると，接合部に残留する空隙が減少し，継手の引張強さが増加した。

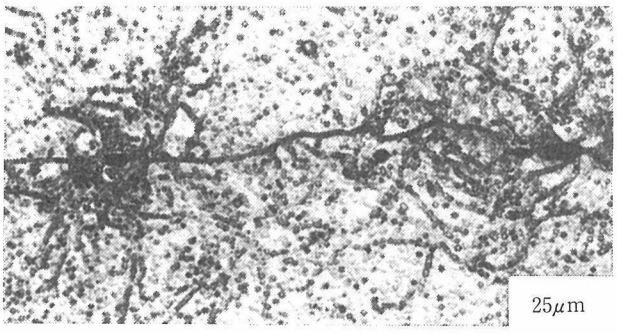
したがって，接合する前に接合面の歪取り熱処理をし，接合した後引続き接合部を熱処理することにより，純モリブデン単結晶材料を再結晶させることなく接合できることが明らかとなった。

次に，再結晶しない接合条件で，モリブデンを拡散接合し，接合面での軸方位を中心として回転させることにより，捻り角（α）の接合強さへの影響を検討した。

図4は〈1$\bar{2}$1〉軸を回転軸として，その捻り角とその接合部の引張強さとの関係を示している。捻り角が10度以内では接合強さが大きいが，10度を越えると接合しない。しかし，63度，90度で接合した。捻り角が10度以内では小傾角粒界に対応すると考えられ，母材並の大きい接合強さが得られる。捻り角が10度より大きくなると，界面で一致する原子数の多い特定の角度（捻り角63度はΣ11対応粒界）において接合強さが大きくなる。



(A)



(B)

図3　〈1$\bar{2}$1〉軸方位の純モリブデン接合部の光学顕微鏡写真
(A)　1800℃，3.1MPa，0度
(B)　1800℃，3.1MPa，0度，接合前歪取り処理

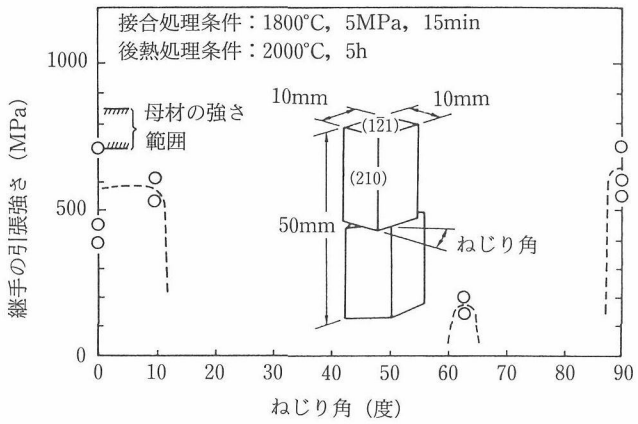


図4　〈1$\bar{2}$1〉軸を回転軸として捻り角と継手の引張強さとの関係

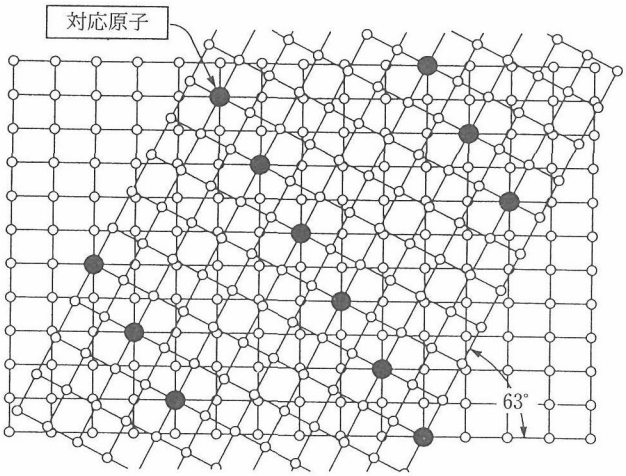
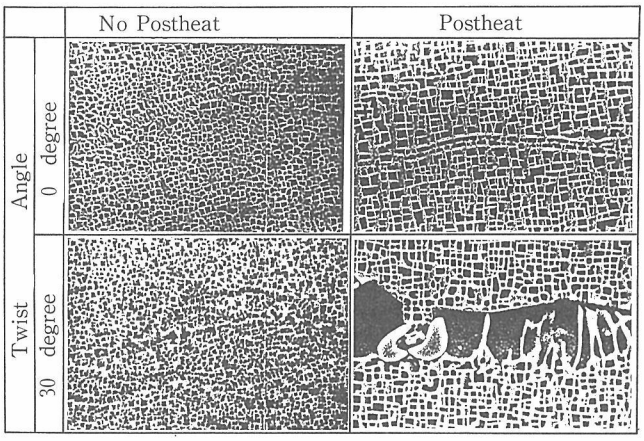


図5　捻り角63度での接合面の原子配列

図5は捻り角63度での原子の配列を示しており，接合面での原子が11個のうち1個の割で一致しているのがわかる。(025)面での実験でも同様な結果が得られ，接合面で対応格子を形成する時には，大きな接合強さが得られることが明らかとなった。

また，Ni 基耐熱合金の単結晶を用いて，接合面での結晶方位が接合性に及ぼす影響についても検討した。(001) 面同士を突き合わせて，各種の捻り角で接合した。図6は接合面の走査型電子顕微鏡写真を示している。捻り角が0度の場合は，接合時の熱処理によっても組織に変化はない。しかし，捻り角が30度では接合面上に αW 相の析出が見られる。図7は，接合面上の介在物量に及ぼす，捻り角の影響を示している。2～3度以下の捻り角では，接合部に再



Welding Conditions：1280°C, 6.8MPa, 60min
Postheat Treatment Conditions：1330°C, 4h, AC
+982°C, 5h, AC+870°C, 20h, AC

図6　Ni基超耐熱合金接合部のSEM観察

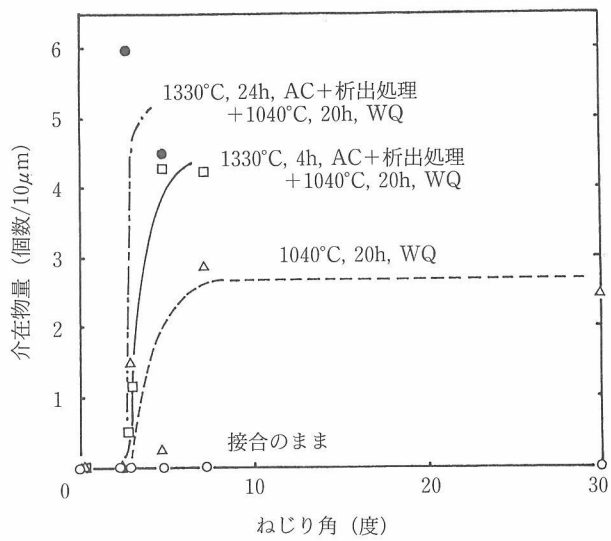


図7　各種条件での接合部の介在物の個数と捻り角との関係

結晶粒の発生もなく，接合面上に介在物，析出物もない。しかし，捻り角が2～3度以上となると，接合境界部にαW相が析出した。また，接合後の熱処理温度が高く，拡散が十分進むほど，介在物量は多い。各種の捻り角の接合継手をクリープ破断試験した結果，αW相の析出がない捻り角が小さい接合継手の破断時間が長かった。

Ni基合金でも接合面での原子の整合性が高いときには，接合面に析出物もなく，クリープ破断強さも大きかった。

単結晶のモリブデンの接合時と同様に，接合面での原子の整合性が接合部の性能に大きく影響する。また，材料によって整合性に依存する度合いに差がある。現在，シリコンについても検討中で，材料の結合形態と界面強度との関係についても明らかにしたい。

このように，接合面での結晶方位関係を制御することによって接合し易くなることが明らかとなった。

3．2　界面接合性に及ぼす表面組成の影響

材料を固相状態で接合した際，接合界面での表面皮膜の挙動が接合部の機械的性能に大きく影響することから，その表面皮膜についての研究が多く行われている。

常温接合では，オージェ分析装置で接合面を評価しながら，超高真空内での接合研究が行われている。銅と銀との接合[6]及びタングステンとニッケルとの接合[7]で，その表面の清浄さが接合強さに大きく影響することが報告されている。また，超高真空接合装置内での，接合面間での摩擦[8,9]，接合面のイオン衝撃[10,11]による表面処理が接合性の向上に効果があり，表面皮膜の除去の重要性が指摘されている。

拡散接合では，接合試験片をオージェ分析装置内で破断して分析した結果，接合前に接合面上にあった酸素，炭素が破面で消失していることが報告されている。この結果から表面皮膜の消失と接合部の形成との関連が示唆されている[12]。

しかし，加熱下での接合中に接合面の表面皮膜がどのように変化し，接合部の形成は直接何によって決まるかについての検討は，十分ではない。

そこで本実験では，オージェ分析装置内で試料を加熱し，表面皮膜が加熱中にどのように変化するかをその場観察した。また，オージェ分析装置と同程度の雰囲気圧力を有する超高真空接合装置内で接合実験を行った。これらの実験結果から，接合面の組成と接合部の形成との関係について検討した。

まず最初に，拡散接合時の接合面での組成の変化を明らかにするため，オージェ分析装置内でSUS304ステンレス鋼，銅，チタンを加熱し，加熱下での分析を行った。

図8は，ステンレス鋼を加熱した結果で，表面の組成と加熱温度との関係を示している。加熱によって雰囲気圧力は4×10^{-7}Paから4×10^{-6}paまで上昇した。図に見られるように加熱前の接合面は多量の炭素と酸素で覆われている。

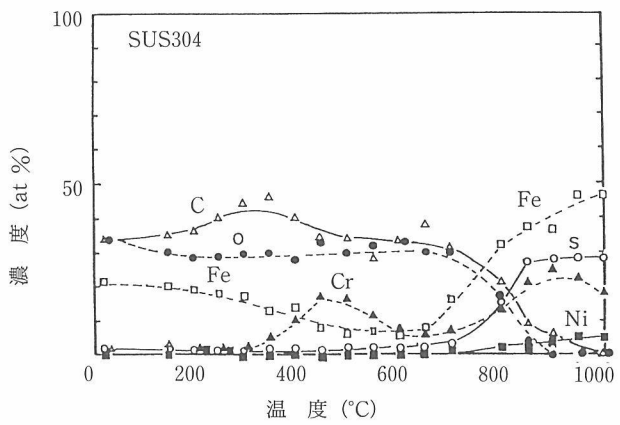


図8　オージェ分析装置内で材料を加熱した際の表面組成と加熱温度との関係

試料を加熱しても，600°C以下では表面の組成は余り変化しない。しかし，800°C以上になると，接合面の酸素及び炭素は減少し，逆に鉄及び硫黄が増加する。この硫黄は表面に一様に分布していた。また，1000°Cに加熱した試料を冷却しながら，表面の分析を行った結果，温度が低下しても，最高加熱時の表面組成がほぼ保持されることがわかった。銅，チタンを加熱しても同様な結果が得られた。

図9には，加熱した際の材料表面の表面皮膜を示している。(A)は加熱前の表面状態で，表面には母材金属のほか，炭素，酸素が検出され，表面は酸化皮膜と炭素で覆われている。材料を加熱すると，(B)に示すように，酸化皮膜は消失し，硫黄が表面に偏析し，硫黄の濃化層が形成される。この濃化層の厚さは単原子層程度と薄い。加熱下での残留ガス分析から，酸化皮膜の消失は，炭素による還元反応および酸素の母材への溶解に起因している。また，硫黄の偏析によって，表面エネルギーが低下することから，表面に硫黄が偏析する。

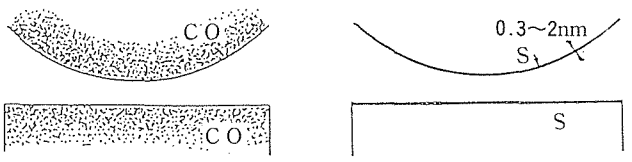
表1に，真空中で材料を加熱した際，表面皮膜が消失する温度を示す。

材料を加熱・加圧して接合する拡散接合法では，一般的には，図10-(A)に示すような接合プロセスが取られている。つまり，接合試験片を常温で加圧し，加圧後所定の温度に加熱して接合する。このような接合法では，接合部の破面のオージェ分析から，接合面の表面皮膜が消失すると接合することが明らかとなった。

一方，図10-(B)に示したように，材料を接触させることなく，真空中で加熱し，加熱表面処理した後接触させて接合すると，酸素，炭素のない接合面を接触させることになる。

従来の接合プロセスでは，材料の接合開始温度と，表面皮膜消失温度とは等しい。

一方，図10-(B)に示した接合プロセスでは，単原子層の硫黄の濃化層で覆われた面を接触させることから，硫黄が母材へ拡散して消失する温度が接合開始温度となる。

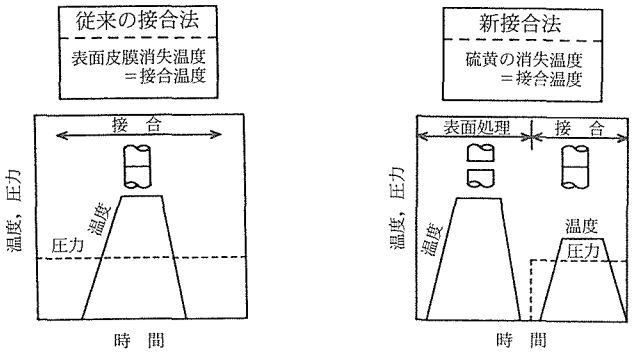


(A) 加熱前　　(B) 加熱表面処理後

図9　加熱による表面皮膜の挙動

表1　表面皮膜消失温度

銅	800°C
チタン	750°C
SUS304ステンレス鋼	800°C



(A) 従来の接合法　　(B) 新接合法

図10　接合プロセス

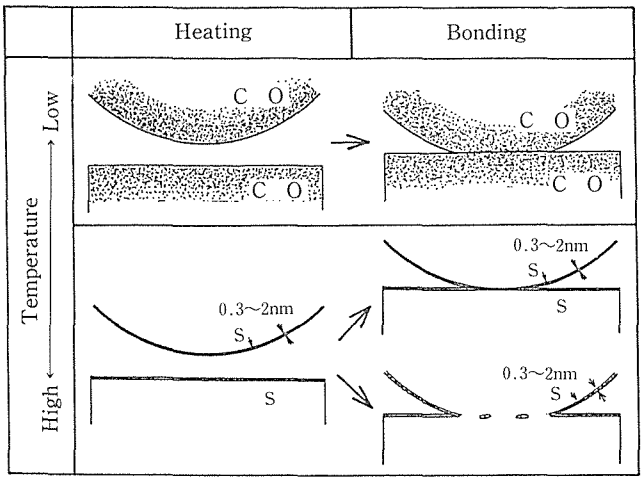


図11　接合中の表面皮膜の挙動

図11には，表面皮膜の消失と接合部の形成との関係について示している。材料を真空中で加熱すると，表1に示したような温度で，表面皮膜は消失する。消失温度以下の温度で接触しても，接合部は形成されない。消失温度以上に加熱すると，表面皮膜は炭素による還元と材料への固溶で消失する。しかし，逆に0.3～2 nmの硫黄の層で覆われる。この硫黄の偏析した面が接触すると，硫黄の層が薄いこともあって接合界面から消失しやすい。

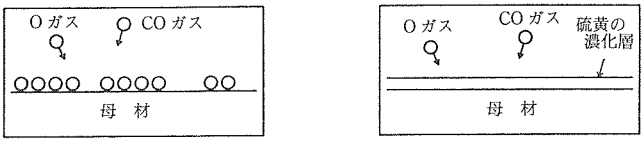
硫黄の界面からの消失温度が表面皮膜の消失温度より低いことから，表2に示したように接合温度を低下させることができる。

なお，硫黄が偏析した表面について，オージェ分析装置を用いて検討した結果，装置内に1週間放置しても，硫黄が偏析した表面の組成は変化しない。しかし，アルゴンイオン衝撃して清浄となった表面はオージェ分析装置内の放置時間とともに，酸素，炭素濃度が増加した。

図12に示すように，材料を加熱して，表面が硫黄の濃化層で覆われると，真空中の残留ガスによる吸着などの汚染を防止できる。

表2　各接合プロセスでの，接合可能温度

	銅	チタン	ステンレス鋼
従来の接合方法	800°C	750°C	800°C
新接合方法	300°C	650°C	650°C



(A)　清浄面　　(B)　硫黄偏析面

図12　清浄面と硫黄偏析面でのガスの吸着

その結果，加熱表面処理して硫黄が偏析した材料は，表面状態がいつも均一で，その接合強さはいつも一定しており，安定した継手を得ることができる。

以上のことから，①接合にとって，接合面を清浄化する必要がある。②清浄化する手段として，材料を加熱する方法は有効で，加熱表面は単原子層の硫黄濃化層で覆われるが，その面は清浄である。硫黄濃化層は薄いこともあって，接合時には容易に消失する。③また，硫黄濃化層は接合を阻害する酸素，炭素の吸着を抑制し，接合継手の性能の安定化に効果的である。このように，表面に偏析した硫黄は，非常に接合にとって好都合であり，加熱表面処理によって，接合温度を下げることができることが明らかとなった。

3．3　水素分離膜用合金材料の開発

3．3．1　水素分離用合金の探索

現在，7 N（99.99999%）以上の超高純度水素を精製するための水素分離膜としてはPd基合金膜が用いられているが，約300°C以下の低温域における水素透過度（水素の拡散係数と固溶度の積と定義される）が十分でないという難点がある。これに対しVは水素の拡散係数，固溶度ともにはるかに大きく，理想的条件下では300°C以下においてPdの10倍以上の高い水素透過度を示す。さらにPdに比べてはるかに安価である。しかしVは水素脆性による割れを生じやすく，また水素透過の障害となる比較的安定な酸化皮膜を表面に生成する。このためVは水素分離膜としては使用されていなかった。本研究でVをベースとした高性能水素分離膜用合金の探索を行った結果，VにNi, Co, Mo等の元素を10～30at.%添加すると水素透過度はあまり低下せず，水素脆性が改善されることを見出した。例えば，純Vの膜を用いて200°Cで水素透過を行うと0.1気圧程度の上流側水素圧で割れを生じてしまうのに対して，上記のV基合金膜は同じ温度で2気圧以上でも割れを生じることがなく，高い水素透過量で使用することができる。またさらに，それらの合金にY, Ti, Zr等の脱酸剤を適当量加えることにより固溶しているO, C, N等の水素のトラッピングによる悪影響を取り除くことができることを明らかにした。それらの合金を膜に加工し，Pdを被覆して耐酸化性を持たせると高性能の水素分離膜として期待できる。図13は今回開発したNiを15at.%含むV-15Ni合金（○）及びそれにTiを0.05 at.%添加したV-15Ni-0.05Ti合金（□）の水素透過度をPd-30Ag合金のそれと比較したものである。Pd, およびPd-30Ag合金の水素透過度が温度とともに直線的に減少するのに対し，V系合金の水素透過度は約200°Cまでは温度の低下とともに増加し，200°Cにおいて V-15Ni-0.05Ti合金はPd-30Ag合金の3倍以上の高い水素透過度を示す。図14はV-15Ni合金への脱酸剤としてのTiの適量を調べた結果を示している。Tiを含まない合金（●）Tiを0.025（△），0.05（□），および0.10at.%添加した合金（○）において，0.05%添加した合金の水素透過度が，測定温度範囲で最も高くなっている。これは脱酸剤の添加量には最適値があり，添加量が少ない場合には合金中に残留している侵入型不純物が拡散する水素原子をトラップし，多すぎると過剰の添加元素自身が水素原子をトラップすることを示している。

3．3．2　水素分離膜用合金の水素透過特性に及ぼす界面の影響

開発した水素分離用合金膜の合金表面付近，および合金—被覆層間の界面の状況が水素透過度に大きく影響することを明らかにした。図15はV-15Ni合金の膜をエメリー紙で機械研磨してPdメッキした試料（●）と機械研磨の後さらに化学研磨してからPdメッキした試料の水素透過度を比

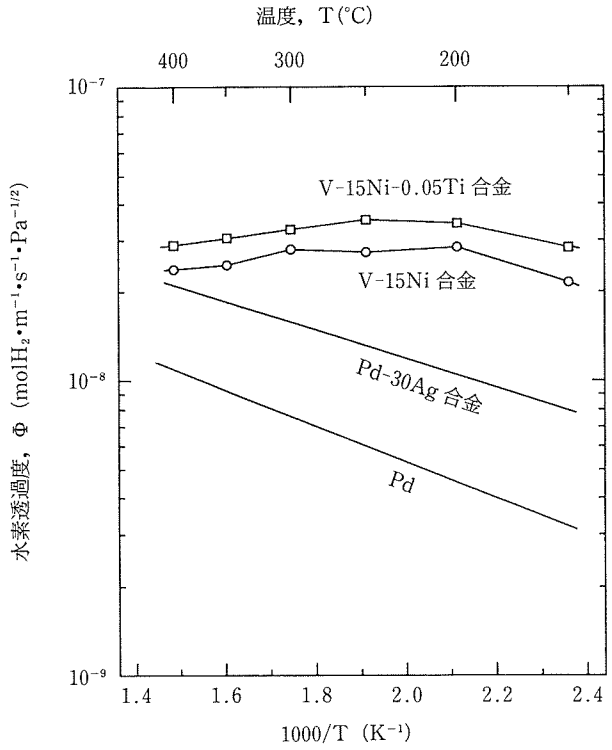


図13　V基合金と純PdおよびPd-Ag合金の水素透過度の比較

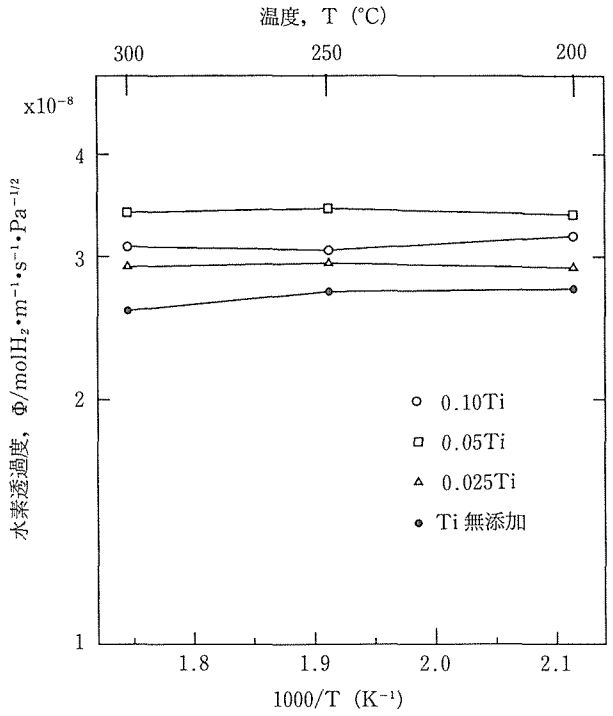


図14　V-15Ni 合金への脱酸剤としての Ti の添加量の影響

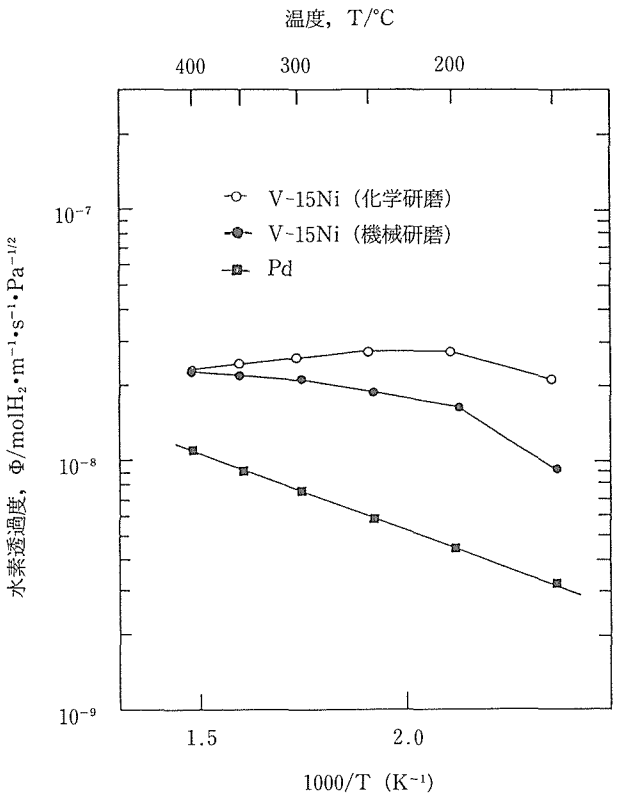


図15　V-15Ni 合金の水素透過度におよぼす表面処理の影響

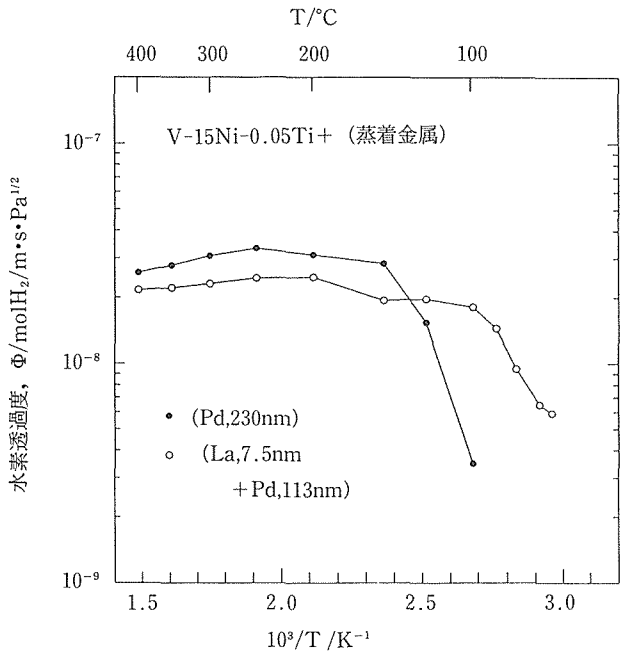


図16　Pd 被覆した V-15Ni-0.05Ti 合金膜（●）と，La を蒸着した後 Pd を被覆した同合金（○）の水素透過度の比較

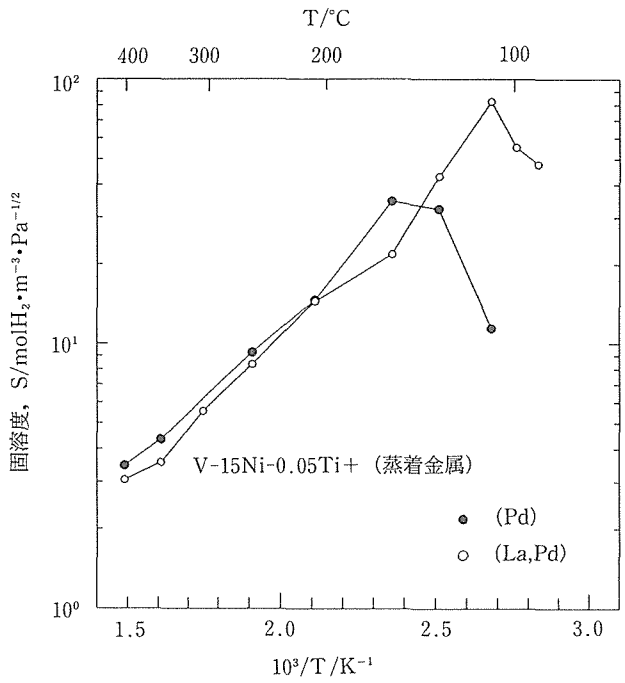


図17　Pd 被覆した V-15Ni-0.5Ti 合金膜（●）と，La を蒸着した後 Pd を被覆した同合金（○）の見かけの水素固溶度の比較

較したものである。合金の機械研磨加工によって生じる表面の変形層は水素をトラップし，特に200°C以下においてその効果が顕著となること，及びこの変形層の影響を化学研磨で効果的に除去できることがわかる。また Pd 被覆を行う以前に合金表面に不可避的に生成してしまう酸化膜層が約

150°C以下で水素透過の障害となることを明らかにし，その無障害化のために，Pd を被覆する前の合金試料に真空蒸着法で V よりも O との親和力の強い La，Y 等の金属を蒸着し，酸化膜を改善する方法を検討した。図16に La を蒸着した後 Pd 被覆をした複合膜（○）と，Pd のみを蒸着した膜（●）の水素透過度の比較を示す。Pd のみを蒸着した膜においては約150°Cより低温において水素透過度が急激に低下したのに対し，La を蒸着した複合膜は100°C以下の低温域まで水素透過度が大きく低下せず，80°Cでも約 1×10^{-8} $molH_2 / m\cdot s\cdot Pa^{1/2}$ という高い水素透過度を示した。Y の蒸着でも同様な効果が認められた。図15および16は材料の表面または界面を制御することによって水素透過という特殊な機能特性を高めることができることを表し，制御された界面創製の重要性を示している。

図17は図16と同一の試料において水素透過度(Φ)と time-lag 法で測定した拡散係数（D）から，Φ=D・S，（S：水素固溶度）の関係を用いて求めた，見かけの水素固溶度を示したものである。本図から La の蒸着が水素透過度の改善に有効であるのは，見かけ上，低温域で合金膜の水素固溶度が低下してしまうのを抑制することによると解釈される。これら La，Y の蒸着による水素透過度改善の機構を検討するために，図16，17で用いたのと同一の試料について表面から深さ方向のオージェ分析を行ったが，合金—被覆層界面での酸素量が低すぎるため明瞭な結果は得られなかった。

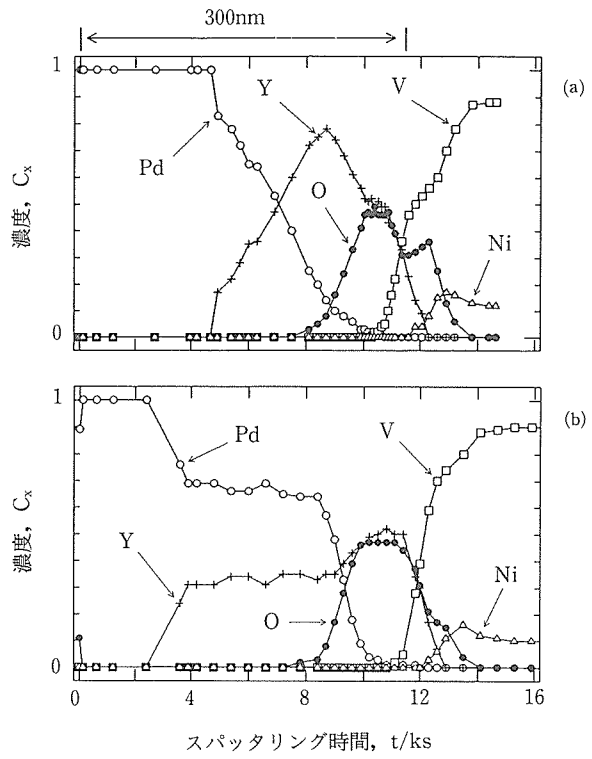


図18　V-15Ni-0.05Ti 合金を大気中，400°Cで酸化させた後 Y と Pd を蒸発したままの試料(a)と，それを熱処理した試料(b)のオージェ分析結果

そこで V-15Ni-0.05Ti 合金膜を400°Cの大気中で強制的に酸化させた後 Pd 被覆を行った膜と，酸化後 Y，または La を適当量蒸着し，Pd を被覆してから真空中で熱処理し反応させた試料についてオージェ分析と水素透過を行った。図18は酸化させた後，Y を蒸着し Pd 被覆を行ったままの試料（a）と，それを $1\times10^{+4}$Pa の真空中，400°Cで5時間熱処理した試料（b）のオージェ分析結果である。蒸着を行ったままの試料では V の酸化物の層が見られるが熱処理の結果 Y によって還元され消失し，かわりに Y の酸化物（多分 Y_2O_3）が生成していることがわかる。図19は図18の結果を元に示した，大気中で酸化した試料(a)とそれに Y を蒸着して酸化膜を改質した試料(b)の模式図と，それぞれの水素透過度である。図には簡単のため省略してあるが，どちらの試料にも Pd が被覆されている。本図から Y の蒸着と反応により合金表面の酸化膜が改質（還元）され，水素透過度が格段に向上すること，さらに蒸着による表面改質が比較的厚い酸化膜で覆われた V 基水素分離用合金にも有効であることが明らかである。

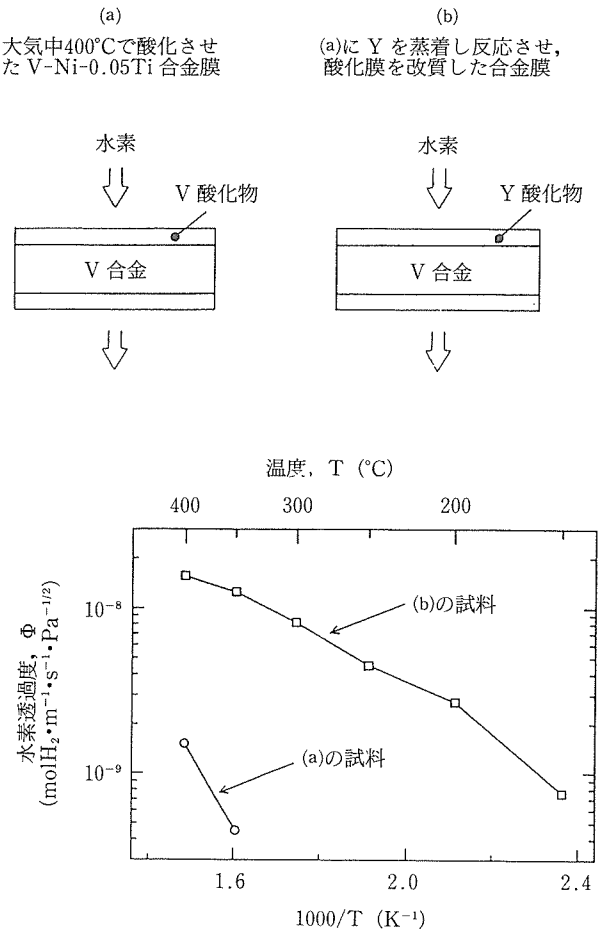


図19　大気中の400°Cで酸化させた V-15Ni-0.05Ti 合金(a)とそれに Y を蒸着して酸化膜を改質した試料(b)の模式図と，その水素透過度

以上述べたように本研究の結果，既存のPd基水素分離用合金よりも優れた水素透過特性を有するV基水素分離用合金を開発し，さらに本合金膜本体とPd被覆層の間に存在する合金酸化膜を，ある種の金属（La，Y）を蒸着し改質することにより水素透過特性を改善できることを示した。このことは制御された界面の創製が，単に接合における強度の向上だけでなく，機能特性（この場合は水素透過特性）の向上にも重要であることを示すものである。

参考文献

1）桃野　正，井川克也：銅多結晶及び単結晶の固相接合界面の挙動，日本金属学会誌，42（1978），211.
2）佐藤和明，宮崎裕一，幾原雄一，栗下裕明，吉永日出男：〈111〉ねじり粒界を有するSi双結晶の粒界構造と強度，日本金属学会誌，5（1989），536.
3）新保　優：シリコンウェハーの直接接合，応用物理，56（1987），373.
4）A. F. Giami, B. H. Kear：Composite single crystal particle, United States Patent, July, 5, 1977, 4033792.
5）平根輝夫，吉成　明，森本庄吾：Ni基超合金単結晶材料の液相拡散接合界面，鉄と鋼，72（1986），s1607.
6）加柴良裕，町田一道：溶接学会誌，59（1990），100.
7）M. D. Pashley, J. B. Pethica and D. Tabor：Wear, 100（1984），7.
8）R. Maeda and H. Yamamoto：Pro. of the MRS Int. Meeting on Advanced Materials, Vol. 8, 263.
9）貝原正一郎，中村照美，村山武弘，入澤敏夫，河野武亮：溶接学会論文集，8（1990），515.
10）河野顕臣，堀野正也，田口啓二：溶接技術(1989，5），74.
11）高橋　裕，高木秀樹，須賀唯知，B. Gibbesch, G. Elssner, 板東義雄：日本金属学会誌，55（1991），1002.
12）大橋　修，田沼欣司，吉原一紘：溶接学会論文集，3（1985），152.

研究発表

（口　頭）

1）金属一金属界面での電子構造，菅誠一郎，大橋　修，日本金属学会秋期大会，1990. 10.
2）SUS304ステンレス鋼拡散接合部における接合部の形成と接合面組成との関係，菅誠一郎，大橋　修，日本金属学会春期大会，1991. 4.
3）遷移金属界面での電子状態，大橋　修，菅誠一郎，日本金属学会春期大会，1991. 4.
4）チタンの拡散接合における接合面の組成と接合部の形成との関係，大橋　修，日本金属学会秋期大会，1991. 10.
5）拡散接合における真空中加熱処理の効果，大橋　修，溶接学会春期全国大会，1992. 4.
6）表面偏析した硫黄の拡散接合部への影響，大橋　修，浅野裕一郎，日本金属学会春期大会，1992. 4.
7）表面の組成と金属の接合，大橋　修，応用物理学会秋期全国大会，1992. 9.
8）SUS304ステンレス鋼と純チタンの拡散接合，大橋　修，頴娃一夫，中村治方，日本金属学会秋期大会，1992. 10.
9）アルゴンイオン衝撃材の拡散接合，大橋　修，目黒　奨，日本金属学会春期大会，1993. 4.
10）Hydrogen permeation characteristics of palladium-plated V-Ni alloy membranes, M. Amano, M. Komaki, and C. Nishimura, Int. Symp. on Metal-Hydrogen Systems, 1990. 9.
11）V-Ni合金膜の水素透過特性に及ぼす侵入型酸素の影響，古牧政雄，西村　睦，天野宗幸，日本金属学会秋期大会，1990. 9.
12）V-Ni基合金膜の水素透過特性に及ぼす表面処理の影響，天野宗幸，古牧政雄，日本金属学会秋期大会，1991. 10.
13）表面改質によるV-Ni合金の水素透過度の改善，西村　睦，古牧政雄，天野宗幸，日本金属学会春期大会，1992. 4.

（誌　上）

1）拡散接合したモリブデン単結晶の引張強さに及ぼすねじり角の影響，大橋　修，菅誠一郎，溶接学会論文集，10(1992)，53.
2）ステンレス鋼の拡散接合に及ぼす表面組成の影響，大橋　修，菅誠一郎，日本金属学会誌，56（1992），579.
3）V-Ni合金膜の水素透過特性に及ぼす脱酸剤添加の影響，古牧政雄，西村　睦，天野　宗幸，日本金属学会誌，56(1992)，729.
4）Model calculation of electronic property near transition metal surface, S. Suga and O. Ohashi, Physica Scripta, 24 (1992), 458.
5）Effects of metallic atoms on insulator surfaces, S. Suga and O. Ohashi, Status Solidi, 169 (1992), k13.
6）Hydrogen permeation characteristics of palladium-plated V-Ni membranes, M. Amano, M. Komaki, and C. Nishimura, J. Less-Common Metals, 172 (1991), 727.
7）Hydrogen Permeation characteristic of vanadium -nickel alloys, Nishimura, M. Komaki and M. Amano Mater. Trans., JIM, 32 (1991), 501.

特　許

1）Ni基単結晶耐熱合金の拡散接合，大橋　修，　山縣敏博，公開番号：03-011874.
2）拡散接合法，大橋　修，菅誠一郎，出願番号：2-202413.
3）水素分離用合金膜，古牧政雄，西村　睦，天野宗幸，公開番号：04-29728.

新機能性材料創製のためのホスト・ゲスト反応活用技術に関する基盤的研究

科学技術振興調整費総合研究
機能特性研究部
天野宗幸
力学特性研究部
緒形俊夫
環境性能研究部
中村博昭，笠原　章
損傷機構研究部
小林幹彦
平成2年度～4年度

要　約

イオン交換法を活用して創製したアンチモン酸（$HSbO_3 \cdot xH_2O$）およびその出発物質のイオン伝導性を調べた。$LiSbO_3$（斜方晶）を出発物質とした場合は単斜晶のアンチモン酸が得られ，$KSbO_3$（立方晶）を出発物質とした場合は立方晶のアンチモン酸が得られた。創製したアンチモン酸のインピーダンスは温度，湿度および周波数が高くなるほど低下したが，同じ条件下では$KSbO_3$を出発物質にした試料の方が低い値を示した。結果は，アンチモン酸がプロトン伝導体であり，そのプロトン伝導はアンチモン酸中のナノポア構造に依存していることを示唆している。また，出発物質の$LiSbO_3$および$KSbO_3$においてはそれぞれLi^+およびK^+が電気伝導に主に寄与していることを明らかにした。

1　緒　　言

本研究は材料のイオン伝導性を評価するための装置開発および評価技術を確立し，その技術を用いて新奇なイオン伝導体を探索することを目的とした。主に探索の対象としたのは，アルカリ金属を含有する5価金属酸化物（$LiSbO_3$，$KSbO_3$等）を出発物質とし，イオン交換法を活用して創製するアンチモン酸（$HSbO_3$，xH_2O）である。アンチモン酸はイオン交換物質であり，その結晶構造は出発物質および製造方法によって異なり[1),2)]，アルカリ金属イオンの選択性も異なる[3)]。アンチモン酸のインピーダンスを温度，湿度および周波数の関数として測定し，またインピーダンスに及ぼす結晶構造の影響を調べることを目的とした。アンチモン酸を創製している期間中は，それまでに小林らが合成していたPbS中のキャリア濃度の測定を行い[4)]，また中村らが合成していたBeS[5)]，Sc_2S_3[6)]およびLi_2O-B_2O_3-Li_2SO_4-Al_2O_3系化合物（SO_x用センサー材料として開発）のイオン伝導特性を調べた。出発物質として合成した$LiSbO_3$および$KSbO_3$の導電率および定電位分極も測定した。

2　研究方法および成果

2．1　出発物質の合成とその導電率の測定

アンチモン酸リチウム（$LiSbO_3$）およびアンチモン酸カリウム（$KSbO_3$）をアンチモン酸創製のための出発物質にすることにし，それらを乾式法で合成した。

$LiSbO_3$合成のための原料としてそれぞれ99.99%純度の三酸化アンチモン（Sb_2O_3），五酸化アンチモン（Sb_2O_5）および炭酸リチウム（Li_2CO_3）を用いた。これまでにアンチモン酸リチウムの合成にSb_2O_3を使用した報告[7)]があるが，本研究ではSb_2O_5も使用し，その合成にどちらが適しているかを調べた。秤量したこれらの原料を均一に混合した後，白金坩堝に入れ，450～900°Cの温度範囲において種々の時間保持した。得られた生成物のX線回折を行った。

図1および2にSb_2O_3およびSb_2O_5をそれぞれ原料とした場合の合成条件の変化に伴うX線回折パターンの変化を示している。この結果から明らかになったことは，Sb_2O_3とLi_2CO_3からなる原料を900°Cで17時間保持しても$LiSbO_3$の単相にならないが，Sb_2O_5とLi_2CO_3からなる原料では900°Cで3時間保持することにより$LiSbO_3$単相になることである。すなわち，Sb_2O_5を原料にする方が効率的に$LiSbO_3$を合成することができることが明らかとなった。得られた$LiSbO_3$は

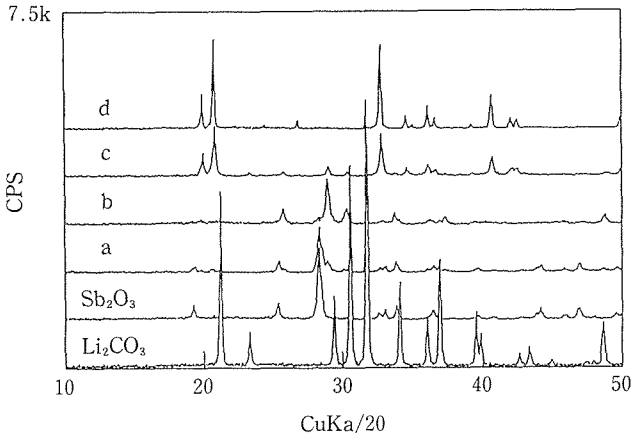


図1　三酸化アンチモンと炭酸リチウムから合成した試料のX線回折パターン
a：400°C 5時間　b：450°C15.5時間
c：700°C 8時間　d：900°C17時間

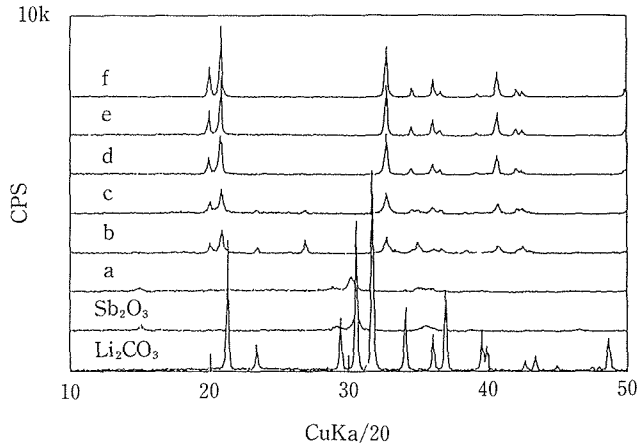


図2　五酸化アンチモンと炭酸リチウムから合成した試料のX線回折パターン
a：450°C12時間　b：700°C 9時間
c：700°C22時間　d：900°C 3時間
e：900°C 9時間　f：900°C24時間

白色の粉末で，その結晶構造は斜方晶であり，見掛けの密度は5.57g/cm³であった。

$KSbO_3$の合成はSb_2O_5とK_2CO_3を900°Cで65時間保持することにより合成した。図3は$KSbO_3$の合成に伴うX線回折パターンの変化を示している。この結果から明らかなように900°C 3時間で$KSbO_3$単相が得られており，合成はほぼ終了しているが，900°C48時間では回折線が更に鋭くなっている。合成した$KSbO_3$はやや黄色かがった白色の粉末で，その結晶構造は立方晶であり，見掛けの密度は4.70g/cm³あった。

導電率の測定は合成した$LiSbO_3$および$KSbO_3$を円盤に成形して測定した。測定試料は$LiSbO_3$および$KSbO_3$の粉末を3 ton/cm²の圧力で断面積1 cm²，厚さ1.5～3 mmの円盤に加圧成形した。これを二重構造を有する石英製のアンプルに入れ，1250°Cで2時間の焼結処理を行った。焼結時の外側および内側のアンプルの空気圧はそれぞれ1および2気圧になるように調節した。焼結した$LiSbO_3$および$KSbO_3$円盤試料の見掛けの密度はそれぞれ5.11g/cm³および4.20g/cm³であり，焼結前の粉末の見掛けの密度を用いて求めたそれぞれの気孔率は8.26%および10.64%であった。

図4は焼結した$LiSbO_3$および$KSbO_3$円盤試料の導電率σの測定結果を示している。測定は交流ブリッジ回路を使用し，5 kHzの周波数で行った。図中の直線関係が成り立つ部分から$LiSbO_3$および$KSbO_3$の導電率σの温度依存性としてそれぞれ（1）および（2）式が得られる。

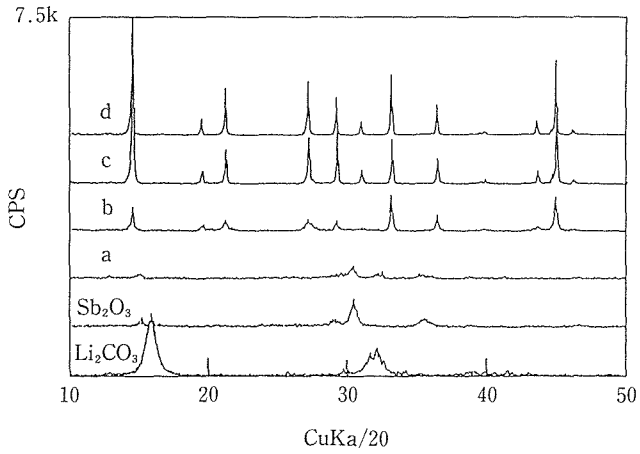


図3　五酸化アンチモンと炭酸カリウムから合成した試料のX線回折パターン
a：400°C12時間　b：700°C 9時間
c：900°C 3時間　d：900°C48時間

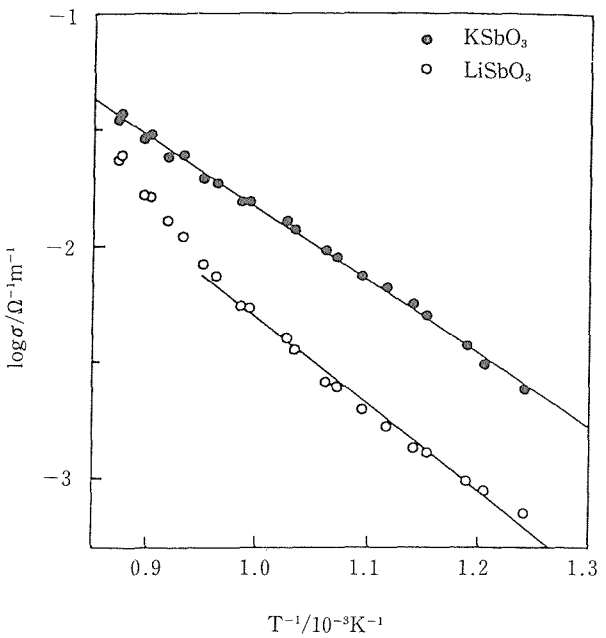


図4　$LiSbO_3$および$KSbO_3$の導電率の温度依存性

$$\log\sigma\ (\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}) = -3.68\times10^{3}/T + 1.37 \qquad (1)$$

$$\log\sigma\ (\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}) = -2.13\times10^{3}/T + 1.29 \qquad (2)$$

(1) および (2) 式より $LiSbO_3$ および $KSbO_3$ の電気伝導のための活性化エネルギーとしてそれぞれ70.3kJ/mol および59.8kJ/mol が得られた。$LiSbO_3$ の導電率の温度依存性において，約780°C以上から直線関係が成り立たなくなり上方にずれるのは，酸素量が減少することに起因していると考えられる。酸素量が減少し，温度の低下とともに再び元の量に戻ることはTGによる熱分析によって確認した。

焼結した $LiSbO_3$ および $KSbO_3$ 円盤試料の定電位分極特性を調べた。方法としては，試料の両単に白金電極を付け，それにDC10～800mV の定電位を印加した場合の電流の時間的変化を測定する方法を行った。測定した試料の電気抵抗が大きいために分極時に流れる回路電流は10^{-5}～10^{-6}A と少ないので，ノイズ対策が必要であった。そのため電源回路には50～60Hz 以外の波形を除去する高密度のトロイダルコイル型のフィルターを組み合わせた特殊回路を試作し用いた。分極測定には試料両側に可逆電極ではなくイオンブロッキング用白金電極を用いているので，イオンが電極近傍に蓄積され酸化や還元反応が起き易く，試料が変質して可逆性が無くなり易い。したがって，本方法はイオン伝導度に対して電子伝導度が小さく，しかもイオン導電率が比較的小さい場合に適している。

図5 は $KSbO_3$ についてDC100mV, 727°Cで定電位分極を測定した結果を示している。抵抗は時間の経過とともに急激に大きくなっており，約3時間で一定になっている。DC400mV までは極性を変えると同様な経時変化が観測された。この結果は，荷電イオンが電極近傍に堆積することを示唆している。

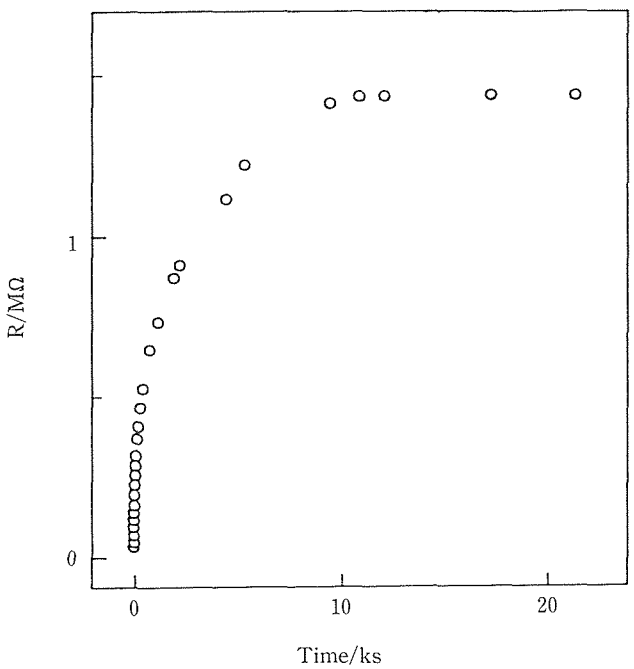


図5　$KSbO_3$ のDC100mV, 727°Cでの定電位分極における電気抵抗の時間変化

$LiSbO_3$ および $KSbO_3$ の定電位分極時の定常電流から求めた導電率と交流ブリッジを用いて求めた導電率の比較から，727°Cにおける電子伝導率はそれぞれ0.41%および0.25%であることが明らかになった。このことは $LiSbO_3$ および $KSbO_3$ がほぼイオン伝導体であると言える。

2．2　アンチモン酸の創製

乾式法で合成した $LiSbO_3$ および $KSbO_3$ をそれぞれ出発物質として，イオン交換法を活用してアンチモン酸を創製した。特に。$LiSbO_3$ に関してはイオン交換技術を確立するために，カラム法およびバッチ法の適応性を検討し，さらにイオン交換法に及ぼす温度および硝酸濃度の影響を詳細に検討した。

用いた $LiSbO_3$ は粉末であったが，さらに乳鉢で軽く磨鉱して凝集をほぐして使用した。空気比較式比重計により測定した試料の比重は5.5であり，空気透過法により測定した比表面積および粒子径はそれぞれ760cm^2/g および14.3μm であった。また，硝酸溶液は特級試薬を蒸留水で所定濃度に希釈して用いた。

カラム法では，内径1.5cm のガラスろ過板付きのクロマト管に試料を充填し，硝酸溶液を流下させた。温度をコントロールする必要があるときはカラム外部に外套を付け，所定温度の温水を流すことにより試料充填部を所定の一定温度に保った。イオン交換は，常温では10M, 1.5M および0.15M の硝酸溶液，60°Cでは10M の硝酸溶液をそれぞれ40 g/cm^2の圧力で流下させることにより行った。流量は試料充填層の通過抵抗で決まるので，予備実験に基づいて20g(ベット高さ約4.5cm)を充填した。ただし温度を上げて行った実験では，充填層に直接温度計を入れて温度測定を行ったことから，ベット高さを同じにするために試料量は15g にしている。適当な時間間隔で試料充填層を通過した液を集めて液量を測定し，平均流下速度を算出すると共に，原子吸光法により流下液中の Li 濃度を求め，反応の進行状態をモニターした。

カラム法では硝酸溶液の流下速度が制御し難いため，イオン交換速度の測定のためにはバッチ法でイオン交換を行った。これには，硝酸溶液を入れた密閉ガラス容器内に試料を装入して，マグネティックスターラーにより攪拌する方法で，適宜容器内から溶液を採取・ろ過して液サンプルとした。円筒形のガラス容器に試料2 g と1000ml の10M 硝酸を入れ，25，40および60°Cでイオン交換を行った。40および60°Cでは，定量ポンプで容器内の液を適当な速度で連続的に排出ろ過し，フラクションコレクターにより約5 ml 毎に分取してサンプルとした。25°Cで行った実験では適当な間隔で約5 ml の溶液を採取し，ろ過してサンプルとした。なお抜き出した液量はいずれの実験でも100ml 以内であった

が，液量の減少を補正して反応率を計算した。

図6に60°C，10M 硝酸を用いて行ったカラム法における硝酸溶液の平均流下速度，流下液中のリチウム濃度およびこれより計算により求めた反応率の時間的変化を示した。この図より明らかなように，流下液中のリチウム濃度は最初のサンプルで最も高く，以後は急減している。反応率でいえば初期の30時間で試料中のリチウムの65%が H^+ と置換しており，以後漸増して350時間で95%となる。図には示していないが560時間まで継続しても反応はこれ以上進まなかった。イオン交換終了時の試料は互いに凝集した状態であったが，カラムから取り出してろ過・水洗後，空気中で乾燥した時点で，軽く薬匙でつぶすと元の粉末状態に戻った。

常温で硝酸濃度を変えて行った実験でも，時間と共に反応速度が次第に減少することが認められた。ただし，反応速度は60°Cの場合に比較していずれもはるかに遅く，実験開始後500時間の時点で0.15M 硝酸の場合反応率40%以下，10M 硝酸の場合でも約60%にとどまった。

図7はバッチ法の実験結果で，60°Cでは3分，40°Cでは5分，また25°Cでは初期を除き60分間でサンプルを採取している。反応の進行とともにイオン交換速度が減少し，その速度は温度が高くなると著しく高くなった。60°Cにおいては，最初の3分で約20mg のリチウムが溶出しているが，これは反応率に換算すると約25%に相当する。カラム法およびバッチ法のいずれも時間とともに反応速度が減少することから，図7のデーターを，縦軸を反応率，横軸を時間の平方根にとり再プロットした結果を図8に示す。60°Cでは反応の途中で直線から下方にずれ，40°Cでは途中から直線の上方にずれる傾向が認められるが，全体としてはほぼ直線関係が得られた。これは，$LiSbO_3 + H^+ + xH_2O \rightarrow HSbO_3 \cdot xH_2O + Li^+$ の反応が固体内拡散律速であることを示している。上記の反応において，Li^+ および H^+ はそれぞれ固体内を外部および内部へ拡散する必要があり，反応の極めて初期を除きこの固体内拡散が反応の律速段階であると推定される。このために反応が進むと共に拡散距離が増大して反応速度が減少したと考えられる。

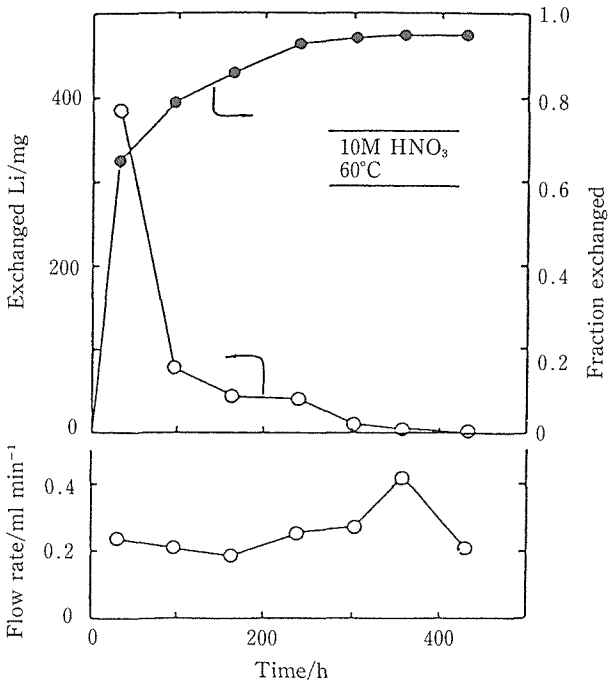


図6　カラム法によるイオン交換の一例

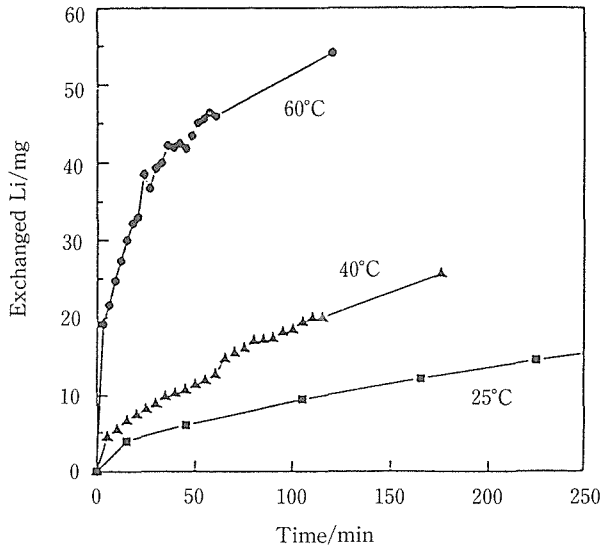


図7　バッチ法によるイオン交換の一例

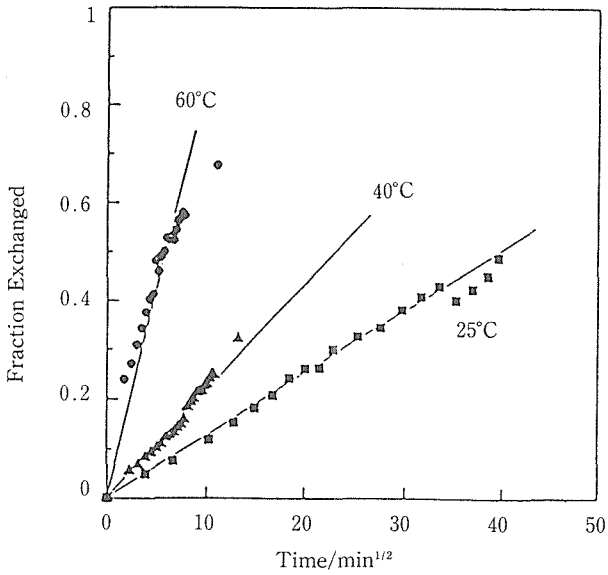


図8　反応率と時間の平方根の関係（バッチ法）

図9はカラム法で硝酸濃度および温度を変えて行った実験について，反応率を時間の平方根に対してプロットしたものである。60°Cの場合には反応が速すぎるため判然とし

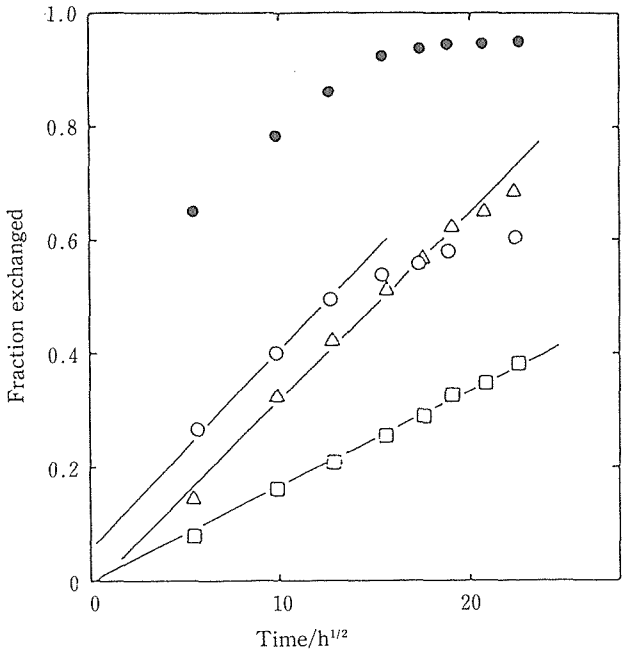


図9　反応率と時間の平方根の関係

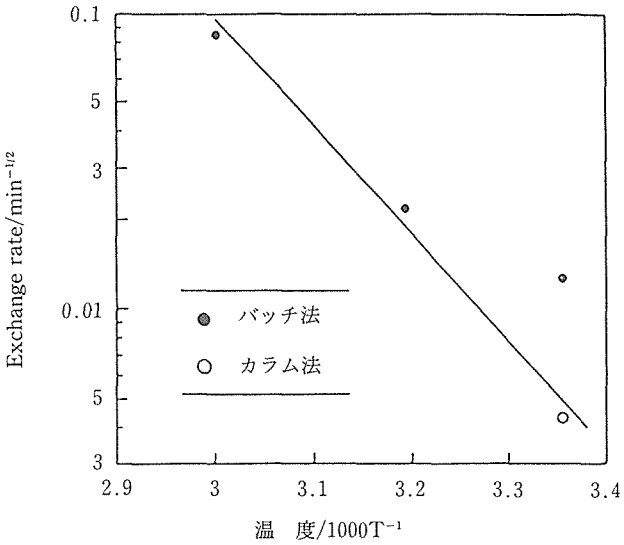


図10　イオン交換速度のアレニウスプロット

ないが，常温では10M および1.5M 硝酸を使って行った実験の後半部分を除き，やはり反応率はほぼ直線で表すことができる。10M および1.5M 硝酸の実験で直線関係からずれたのは，液の流下速度が大きく変動したのが原因であると思われる。例えば，10M 硝酸の場合，実験開始後162時間（$t^{1/2}=12.7$）で平均流下速度が0.15ml/min であったのが238時間（$t^{1/2}=15.4$）では0.055ml/min となっている。この場合流下速度が大幅に低下したのは，クロマト管中のガラスろ過板が目詰まりしたためと考えられ，以後流下速度は多少の変動があるものの0.5ml/min 以下であった。また，直線がいずれも原点を通らないが，これは実験開始時は，充塡層が密に詰まっていたために液の流下が速く，また微量の試料がガラスろ過板を通り抜けたなどの原因に帰すことができる。

図8の直線の勾配より反応速度を求め，アレニウスプロットを行ったのが図10の黒丸である。図中の白丸は図9のカラム法で行ったデータ（RT，10M 硝酸）から計算した反応速度である。この白丸と60°Cおよび40°Cのデータはほぼ直線上にのっており，その直線の勾配から求められた活性化エネルギーは約70kJ/mol であった。常温のバッチ法で行ったデータはかなり反応の速い方にずれているが，この原因は，実験時間が24時間以上と長いためマグネティックスターラーの撹拌子により試料が磨砕されたためだと考えられる。

以上の結果から，$LiSbO_3$からアンチモン酸を創製する際のイオン交換過程は固体内拡散が律速であり，その活性化エネルギーは25～60°Cの範囲で約70kJ/mol であることが明らかとなった。また，X線回折から得られたアンチモン酸の結晶構造は単斜晶であり Chitrakar と Abe ら［1］が湿式法で合成した$LiSbO_3$から創製したアンチモン酸（$HSbO_3\cdot 0.12H_2O$）と同じものであった。

一方，$KSbO_3$のイオン交換は，撹拌せずに硝酸溶液中に放置すると試料どうし，またガラス壁と固着するためにカラム法は適用できなかったのでバッチ法で行った。この方法で得られたアンチモン酸は立方晶であった。

2．3　アンチモン酸のイオン伝導特性の評価

$LiSbO_3$および$KSbO_3$を出発物質として創製した単斜晶および立方晶のアンチモン酸のインピーダンスを温度，湿度および周波数の関数として測定した。

測定は，粉末試料を油圧プレスにより円盤に成形した。試料の直径は11.3mm（断面積：1 cm^2），厚さは2.9mm，重さは1 g であった。プレスの圧力は約2 ton/cm^2で1分間保持したが，その際，成形を容易にするために純水を0.05 cc 加えた。試料のインピーダンスの測定は，2重石英管式次具内で試料を0.05mm 厚の金箔の電極で挟み，測定器はソーラートロン1260インピーダンスアナライザを用いた。測定周波数は10Hz から1 MHz，電圧振幅は1 V である。試料と治具を恒温恒湿槽内に入れ，温度を室温から80°C，相対湿度を50～90％の範囲で変化させた。また，試料と電極界面の影響を調べるために，2 g の試料も同様に作製するとともに，試料表面に白金黒を塗布することも試みた。

図11にアンチモン酸のインピーダンスの周波数による変化を示す。図の記号の説明の中で，L および K はアンチモ

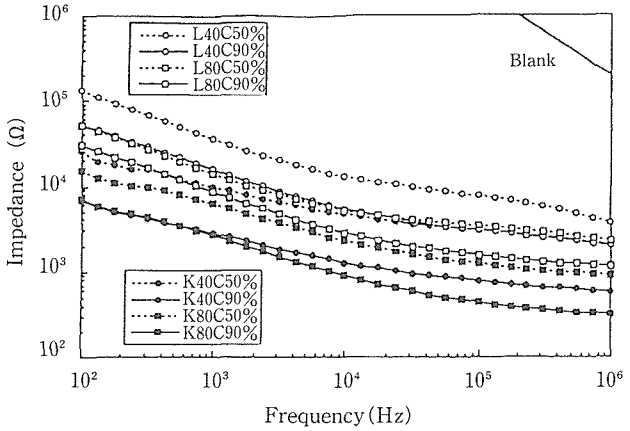


図11　アンチモン酸のインピーダンスの周波数依存性

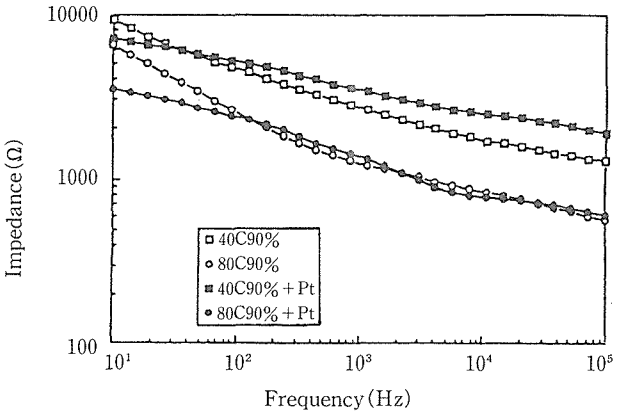


図13　アンチモン酸のインピーダンスに及ぼす白金黒の影響

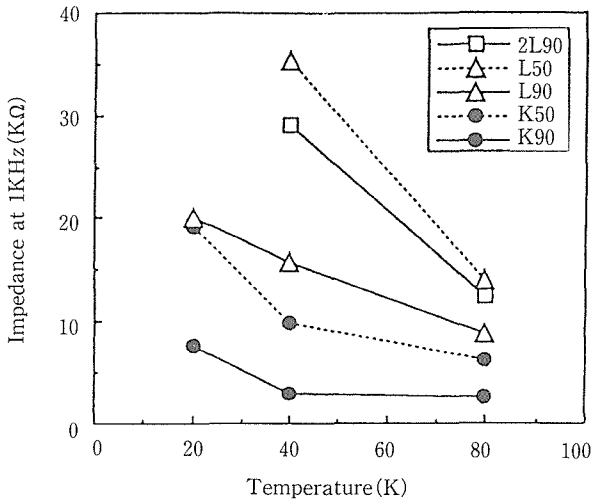


図12　アンチモン酸の1kHzにおける温度および湿度依存性

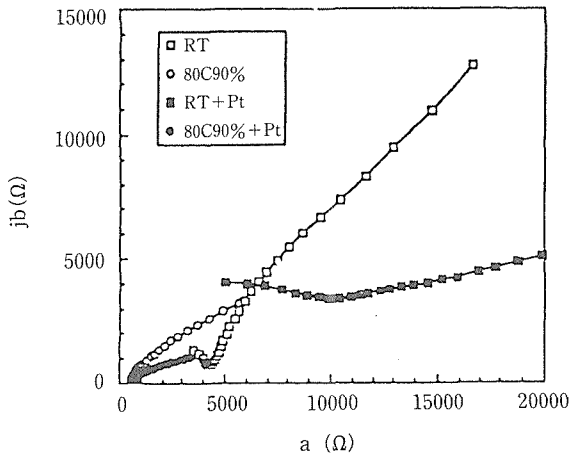


図14　アンチモン酸の複素インピーダンス平面プロット

ン酸を創製する前の出発物質がそれぞれ$LiSbO_3$および$KSbO_3$であることを示している。また40C90%は試料の温度が40°Cで相対湿度が90%であることを示している。ブランクは電極間に試料を挟まなかったときのもので，約2 pFの電気容量を示し，温度および湿度によってほとんど変化しなかった。測定周波数が高くなるにつれてインピーダンスは低くなった。この結果は$LiSbO_3$出発物質としたアンチモン酸より，$KSbO_3$を出発物質にしたアンチモン酸の方がインピーダンスは同一条件下では数分の一であることも示している。

図12に1 kHzにおけるインピーダンスの温度と湿度による変化を示している。図中の記号2 Lは2 gの試料を表しており，50および90の数字は相対湿度である。測定した温度および湿度の範囲内では，温度が高くなるにしたがいインピーダンスは低くなり，相対湿度が40%から90%になると約半分になっている。このような湿度依存性があることはプロトン伝導が支配的であることを示唆している。

図13は試料と電極との接触を高めるために白金黒の使用を試みた結果を示している。これは$KSbO_3$を出発物質とした試料の結果を示しているが，インピーダンスは相対湿度が90%の場合には白金黒を使用した方が，低周波側において減少している。

図14に図13に示している試料の複素インピーダンス平面プロットを参考までに示す。これから明らかなように，明瞭な半円状の変化はまだ得られておらず，抵抗成分の算出はできない。これはまだ試料と電極界面の処置が不十分なためと考えられる。現時点でアンチモン酸がイオン伝導体として良好な導電性を示すことが明らかになったが，更に正確なイオン伝導度およびその環境における変化を把握するための研究が必要であると思われる。

3　考　察

本研究は材料のイオン伝導性を評価するための装置開発および評価技術を確立することにまず重点を置いた。次に，新奇なイオン伝導体材料を探索するという観点からアンチ

モン酸($HSbO_3 \cdot xH_2O$)およびその出発物質である$LiSbO_3$および$KSbO_3$のイオン伝導性を調べた。

乾式法で合成した$LiSbO_3$および$KSbO_3$は粉体であったので，導電率を測定するためには円盤に圧縮成形した後，組成が変わらないように工夫をした二重アンプル中での焼結が必要であった。

図4に示した$LiSbO_3$および$KSbO_3$の導電率の温度依存性から求めた電気伝導のための活性化エネルギーはそれぞれの70.3kJ/molおよび59.8kJ/molであった。また図5に示したような定電位分極特性の測定から$LiSbO_3$および$KSbO_3$はイオン伝導体であり，電子伝導は伝導にほとんど寄与していないことが明らかになった。$LiSbO_3$および$KSbO_3$の電気伝導を担っているイオンはそれぞれLi^+およびK^+と考えられるが，イオン径の大きいK^+の方がLi^+より移動し易いことは興味深い。今後ナノポアの構造との関連を明らかにしていく必要がある。

図10に示した$LiSbO_3$のイオン交換速度の温度依存性から求めた活性化エネルギーは約70kJ/molであり，高温の導電率測定から求めたLi^+の移動のための活性化エネルギーとほぼ等しいことは，イオン交換過程においてもLi^+の移動が律速過程になっていることを示唆していると考えられる。

次に，アンチモン酸を創製する際の出発物質が異なれば，結晶構造の異なるアンチモン酸が得られ，それらのインピーダンスも異なった。図11および12に示しているようにアンチモン酸のインピーダンスは温度，湿度および周波数が高くなるほど減少している。また，同じ条件下では$KSbO_3$を出発物質にした試料の方がインピーダンスが低かった。これらの結果は，アンチモン酸がプロトン伝導体であり，そのプロトン伝導はアンチモン酸中のナノポア構造に依存していることを示唆している。アンチモン酸中のプロトンの伝導機構に関しては現時点で明らかでないが，結晶水および吸着水がGrotthus機構[2)8)]によりプロトンの伝導に寄与していると考えられる。Kanzakiら[9)]はアンチモン酸中のH^+とLi^+の交換過程をNMRおよびX線回折で調べており，Li^+はアンチモン酸中のOHのH^+と置換することを明らかにしている。これらの結果とGrotthus機構とは直接結びつかないので，プロトン伝導機構を解明するためには，さらに吸着水の影響などを明らかにしていく必要があると思われる。

アンチモン酸のイオン伝導特性を調べる際に大きな問題となるのは，結晶水を含有しているために出発物質の$LiSbO_3$および$KSbO_3$で行ったような焼結処理ができないことである。したがって，インピーダンス測定試料および電極条件の最適化が非常に困難である。この問題を解決するためにはアンチモン酸試料作製にゾルーゲル法などの作製法を新たに試みる必要があると思われる。

参考文献

1) Chitrakar, R. and Abe, M.：Mat. Res. Bull., 23 (1988), 1231.
2) Chowdhry, U., J. R. Barkley, J. R., A. D. English, A. D. and Sleight, A. W.：Mat. Res. Bull., 17 (1982), 917.
3) Chitrakar, R. and Abe, M.：Ion Exch. Solvent Extr., 7 (1989), 721.
4) Kobayashi, M. and Kametani, H.：Hydrometallurgy, 22 (1989), 141.
5) 中村博昭，小川洋一，笠原　章，岩崎　智：日本金属学会誌，56 (1992)，1408.
6) Ogawa, Y., Nakamura, H., Kasahara, A. and Iwasaki, S.： Mater. Trans. JIM, 30 (1989), 908.
7) Frank, R.： Thermochimica Acta, 1 (1970), 261.
8) Weidemann, E. D. and Zundel, G.：Z. Naturforschg, 25a (1970), 627.
9) Kanzaki, Y., Chitrakar, R. and Abe, M.：J. Phys. Chem., 94 (1990), 2206.

研究発表

（口　頭）

1) 天野宗幸，緒形俊夫，中村博昭，小林幹彦，笠原　章：イオン伝導体の機能性評価，「新機能性材料創製のためのホスト・ゲスト反応活用技術に関する基盤的研究」シンポジウム，1992年1月.

（誌　上）

1) 硫化ベリリウムの導電率，中村博昭，小川洋一，笠原　章，岩崎　智，日本金属学会誌，56 (1992)，1408.
2) The Eh－pH Diagram of the Pb－S－H_2O System and Its Correlation with Lattice Imperfection and Electronic Charge Carriers in PbS, Hydrometallurgy, Kobayashi, M. and Kametani, H., 22 (1989), 141.
3) Electronic Conductivity of Solid Scandium Sulfide, Ogawa, Y., Nakamura, H., A. Kasahara, A. and Iwasaki, S., Mater, Trans. JIM, 30 (1989), 908.
4) Electrical Conductivity of Solid Beryllium Sulfide, Kasahara, A., Ogawa, Y, Iwasaki, S. and Nakamura, H.： Mater. Trans. JIM, 34 (1993), 785.
5) II a 族およびIII a 族硫化物の導電率，中村博昭，小川洋一，笠原　章：日本金属学会誌，58 (1994), 519.

極高真空の発生・計測・利用技術に関する研究（II）

科学技術振興調整費総合研究
表面界面制御研究部
土佐正弘*，吉武道子*
第4研究グループ
板倉明子，吉原一紘
昭和63年度～平成4年度

要　約

材料研究のブレイクスルー環境となる10^{-10}Pa以下の極低圧空間を発生するために不可欠な種々の極高真空機器用材料の開発について総合研究を行った。その結果，ガス吸着しにくい真空容器壁を作製する表面改質技術，排気能力の高い真空ポンプ用材料，駆動機構用材料の潤滑被覆，及び，極高真空中主要残留気体の水素を遮蔽する被覆技術を開発することができた。

極高真空容器壁の低ガス吸着化のための表面処理法として表面析出現象を応用した低温被覆法を開発した。BNとSUS304ステンレス鋼の混合した膜を同時蒸着（コ・スパッタ）法で作製することにより，低ガス吸着性のBNを600K程度のベイキング加熱温度近傍の低温で既製の真空容器壁表面に生成することができた。さらに，スループット法によりこのように低温で析出させたBNで覆われた真空容器からのガス放出速度を測定し，BN無被覆の真空容器よりも1桁以上ガス放出速度が低くなることを示した。また，真空容器壁から放出される水素の透過現象を観察する装置を試作し，BN表面析出皮膜によって抑制できることを示すとともにその遮蔽機構を解明した。

排気性能を高めるポンプ用材料としてゲッター蒸着膜を開発した。これはTiの膜上にNbを蒸着し，真空中で800K程度の比較的低温で加熱することにより酸素や一酸化炭素に対して500Kで内部拡散型のゲッター作用をもつ清浄Ti膜を表面に析出被覆させる機能を有する。このようなゲッター膜はサブリメーションポンプのような高温加熱を必要とせずにあらかじめ制御した所定の部分にのみTi膜を作製することができる。

極高真空空間を材料創製や分析などに実際に利用していくためには発塵や気体放出を伴わずに試料をスムーズに移動できる運動機構が不可欠である。このような性能を付加できる材料の表面改質法として表面析出被覆法の応用を試みた。金材研で開発した表面析出法を応用してBN膜でベイキング温度程度で被覆することによって，その潤滑特性を改善できた。さらに真空中で材料表面の潤滑性を測定する装置を試作し，BN析出皮膜やMoS_2蒸着膜の真空中での優れた潤滑性を評価できた。

1　緒　言

雰囲気の圧力が10^{-10}Pa以下の極高真空空間には，不純物原子・分子が実質的には全く存在しなくなるので，この環境下では時間にとらわれずに物質表面を非常に清浄なまま保持することができ，孤立原子を制御して，物質を設計するがごとく，理想どおりに次世代材料を創製できるものと期待されている。

極限環境である極高真空を発生させるためには，現在までの真空技術では対応できず，高性能排気装置，高性能真空計測機器，及び，低ガス放出性の真空容器用材料を開発することが重要な課題となっている[1]。真空容器用材料としては，従来からステンレス鋼系材料が用いられてきたが，金材研では表面析出現象を応用して鋼の表面を改質することにより，ステンレス鋼の低ガス放出化を試みてきた。その結果，市販のSUS304ステンレス鋼にホウ素（B）と窒素（N）を固溶添加して真空下の1000K以上の温度で加熱することにより，鋼表面にBN（窒化ホウ素）が析出し，このBNで被覆された表面には炭素化合物や水蒸気が吸着しにくいことがわかった[2]。さらに，セリウム（Ce）を鋼中に添加することにより，BNの表面析出を促進し，鋼表面を75%以上被覆することに成功した[3]。このBNは6方晶の結晶構造をもち，表面法線方向にc軸が平行になるように配向性をもって成長することが報告されている[4]。このようにBNが表面析出した鋼のガス放出特性を昇温脱離法を用いて調べた結果，BNに覆われた表面には水蒸気や一酸化炭素は吸着しにくいことが観察され，この材料が真空容器用材料として

*現在：第4研究グループ

優れたものになることが明らかになった[4)5)]。

鋼表面へBNを析出させる場合の問題点として，900K以上の加熱による鋼組織や溶接部の劣化という真空容器用材料として汎用性に欠ける面があった。この問題点を解決するためには，BN皮膜を真空容器壁内面に蒸着することがまず考えられるが，一般にBN皮膜の密着性は低く，ベイキングなどの加熱により容易に剝離してしまう。したがって密着性に優れたh-BN皮膜を容器壁内部に形成させる技術を開発する必要がある。そこで，本研究では，まず，BNとSUS304鋼の混合物からなる皮膜を作製することにより，低ガス吸着性をもつBNの表面析出温度を600K程度のいわゆるベイク温度近傍にまで下げる技術を開発し，この技術を用いて実際に小型の真空容器内壁面にBNを析出させ，この真空容器からガス放出量を低減させることをめざした。

極高真空の作製には真空容器からのガス放出を低減する技術と同時に，排気能力の高い真空ポンプを開発することが必要である。金材研では薄膜中における物質の高速拡散現象を見い出した。これは，Ti上にNb膜を蒸着して真空で加熱するとNb膜表面にTiが析出する現象で，このTi薄膜は真空中800K程度に加熱すると析出するので，サブリメーションポンプのように高温に加熱することなくTi膜を形成することができる。そこで，本研究では，このNb膜上へのTi膜の析出現象を利用して，Ti析出膜/Nb蒸着膜という系を非蒸発型のゲッターポンプ用材料として開発することをめざした。

極高真空空間を実際に利用していくためには，試料の移動を可能とする運動機構を極高真空中に設置する必要がある。しかしながら，このような運動機構を極高真空中で作動させると，必然的に接触部分からの摩擦・摩耗による発塵やガス放出が避けられず，このために極高真空環境が損なわれるという問題点が生じる。また，極高真空空間に残留する気体の大部分が水素であり，さらに安定した極高真空を確保してこれを利用していくためには水素を可能なかぎり排除する必要がある。そこで，本研究では，ステンレス鋼表面への低ガス放出性BNの析出被覆技術を応用して，駆動機構への潤滑膜被覆，及び，チャンバー材壁への水素遮蔽被覆の開発を試み，実用極高真空空間を利用できる技術の確立をめざした。

2　ステンレス鋼材料の表面改質

2．1　BNの低温表面析出

2．1．1　試料作製と実験方法

基板は市販の厚さ0.8mmのステンレス鋼板から10mm平方に切り出したものを用いた。SUS304鋼の化学組成を**表1**に示す。この基板をエメリー研磨し，さらにダイヤモンドペースト（粒径：0.25μm）で研磨し，アセトン中で超音波洗浄を行った後，その表面にBNとSUS304鋼の混合体皮膜（混合膜）を作製した。

BNとSUS304鋼の混合体の表面への蒸着には高周波マグネトロンスパッタ蒸着法を用いた。ターゲットは基板と同じ組成のSUS304鋼製の2インチϕの円盤と5 mm平方の純度99.9%のBNの小板から構成される。**図1**に示すようにBN板は構成円盤上に放射状に配置し，その鋼円盤を覆うBNの割合は約18.7%とした。このターゲットを用い，0.53Paのアルゴン雰囲気でBNとSUS304鋼を同時にスパッタリングすることにより，BNとSUS304鋼の混合体を基板上に蒸着した。蒸着条件を**表2**にまとめて示す。

基板上に混合膜を作成後，10^{-4}Pa以下の真空度を維持したまま，蒸着室に連結している加熱室に移した。この加熱室において，基板を傍熱加熱によって10^{-6}Pa以下の真空度を保ったまま，1 K/sの昇温速度で各所定の温度（500K，600K及び700K）まで加熱し，この温度で保持しながら表面の組成変化を観察した。

表面組成の分析には，照射ビーム径25nmの走査型マイクロオージェ電子分光分析器（AES：PHI660，SAM）を，また，表面に存在する元素の化学結合状態の分析にはMgのKα線を線源としたX線光電子分光分析器（XPS：PHI5400）をそれぞれ用いた。さらに，深さ方向の組成分析にはアルゴンイオン銃を用い，そのスパッタリング速度は，既知の厚さのTa_2O_5についてスパッタリングし，Taもしくは Oのオージェスペクトルのピーク高さが半減するまでに

表1　SUS304ステンレス鋼の化学組成（質量%）

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	N	Fe
0.06	0.46	0.81	0.027	0.007	8.67	18.04	0.033	Bal.

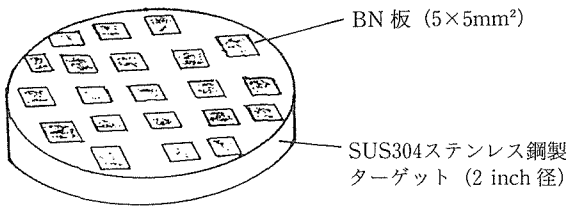


図1　ターゲットの配置

表2　混合膜の蒸着条件

プロセス	高周波マグネトロンスパッタリング
ターゲット	窒化ホウ素焼結体
スパッタガス	高純度アルゴンガス（純度99.999%）
ガス圧	0.53Pa
基板	SUS304ステンレス鋼
基板温度	雰囲気放置
高周波電力密度	5.1Wcm^{-2}
蒸着速度	0.67nms^{-1}
膜厚	1.2μm

要した時間から求めた。なお，表面組成はピーク高さから純元素に対する相対感度表を用いた。

混合皮膜中のガス吸着特性については，混合膜を蒸着した基板を大気中（室温24°C，湿度70%）に3.6ks暴露し，その表面に存在するCとOの組成をAESで測定することにより評価した。比較試料としては，蒸着基板と同じ熱処理を施した未蒸着SUS304鋼板を用いた。

2．1．2　BNの析出条件

基板表面に作成した直後のオージェスペクトルを図2の(a)に示す。蒸着直後の表面には鋼成分のFe，Cr，及びNiのほかにピーク高さの低いBのスペクトル（組成：約6%）とピーク高さの高いNのスペクトル（組成約16%）が観察される。Bのスペクトル形状は179eVに深い谷があるという点で単体元素として存在するBのスペクトル形状[6]と良く似ている。また，Nのスペクトル形状は偏析窒素[7]や窒化クロムのNの形状[8]とよく似ている。一方，Crもそのピーク高さは，ステンレス鋼の清浄表面のピーク高さ[6]よりも高くなっており，Crも鋼表面に濃縮していることがわかる。鋼表面に偏析するNはCrと共偏析しやすく，表面の窒素量が増加するとCrの表面濃度も増加することが報告されている[9]。XPSで各元素の化学結合エネルギーの値を求めると，表面に存在するBlsの値とNlsの値は，それぞれ単体のBの値（187.3eV[10]），表面偏析したNの値（396.9eV[7]），及び，窒化クロムの値（397.2eV[11]）と良く一致している。これらのことから，混合膜中のNはその化学結合状態が化合物であるCrNに近い状態で存在しているものと考えられる。したがって，作製直後の混合膜の表面には単体元素のBと濃縮したNが存在しているものと考えられる。この濃縮相の厚さをアルゴンイオンスパッタリングにより見積るとその厚さは約5 nmであり，また，アルゴンイオンで膜表面を削って求めた膜内部（膜表面からの深さ・約200nm）のBとNの組成は，AES分析の結果，それぞれ，約9%と約3%であった。

図2の(b)に基板表面に作製した混合膜を600Kで86.4ks

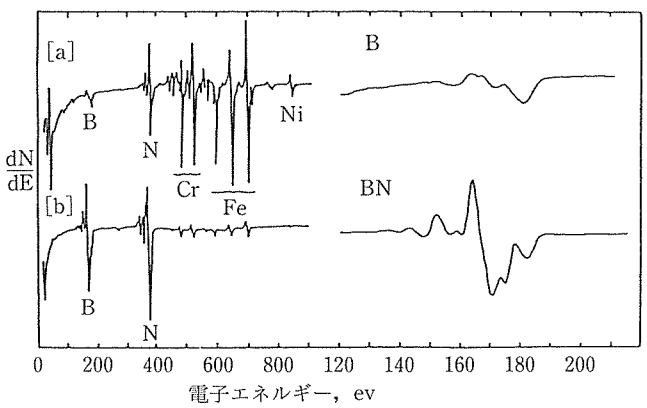


図2　BN/SUS304鋼混合皮膜のオージェスペクトル
［a］蒸着したまま，［b］加熱後

加熱した後のオージェスペクトルを示す。焼鈍後の混合膜表面にはピーク高さが非常に低くなったFe，Cr，Niのスペクトルとピーク高さが高くなったB（組成：約58%）とN（組成35%）のスペクトルが観察される。BとNのスペクトルの形状はStullen[11]らによって報告されたBNの形状と一致している。一方，XPSで化学結合のエネルギー値を求めると。表面に存在するBlsの値とNlsの値は，それぞれ，190.3eV，397.9eVであったが，これらの値はStullenとHamlinらが報告したBNのBの値（190.4eV[9]）とNの値（398.2eV[12]）と良く一致している。したがって，加熱により混合皮膜表面に濃縮したBとNはBNとして形成していることがわかる。また，高速電子線回折像から，このBNの結晶構造がC軸配向した六方晶であることが観察された。なお，BNの析出膜の厚さをアルゴンイオンスパッタリングにより見積ると，その膜厚は約15nmであった。表面析出したBNの分布状態をSAMで調べた。図3に600Kで86.4ks加熱した膜表面のBおよびNの各オージェピーク像と2次電子像（SEM）を示す。BとN，すなわち，BNがほぼ全面を覆っていることを示している。また膜には熱処理による亀裂，剝離や隆起などの欠陥は全く観察されず，密着性にも優れていることがわかる。

図4に600K焼鈍による表面組成の時間変化を示す。縦軸は相対感度を用いて求めた表面層の濃度で，横軸は加熱時間を示す。なお，基板温度が600Kに到達するまでに約300 sを要した。加熱開始直後から基板表面のBとNの濃度が増加し，それにともない，Feの濃度が減少していき，36ks後にほぼ一定となる。観測されたBとNの濃度は1：1になっていないが，これは表面濃度の計算方法が純元素に対する相対感度をそのまま用いており，元素の化学結合状態による相対感度の変化，オージェ電子の脱出深さなどを考慮していないためである。混合膜を作製した基板を700K及び500Kに加熱したときの表面組成変化を調べた結果をそれぞれ図5と図6に示す。600Kの加熱の場合と比べて，700Kの場合にはBNの析出速度が大きくなるが，500Kの場合には小さくなることがわかる。

2．1．3　BNの低温での析出の機構とBN表面での気体吸着

BNの膜表面への析出は以下の機構で行われると考えられる。加熱によって混合膜中に存在するBとNが膜表面に拡散し，表面で化学結合し，BNとなって表面を覆っていく。膜内部から析出したBN膜は表面自由エネルギーを下げるように表面を覆っていくが，表面自由エネルギーがある程度下がると表面を覆うことができなくなる。しかしながら，析出物が膜のマトリックス中で析出すると，周囲の格子を歪ませるために歪みエネルギーが発生するが膜表面に存在する場合には，その様な歪みエネルギーが小さくてすむ。また，膜のマトリックス中に粒子となって析出するよりも，膜表面にフラットな層として析出するほうが曲率半径が大

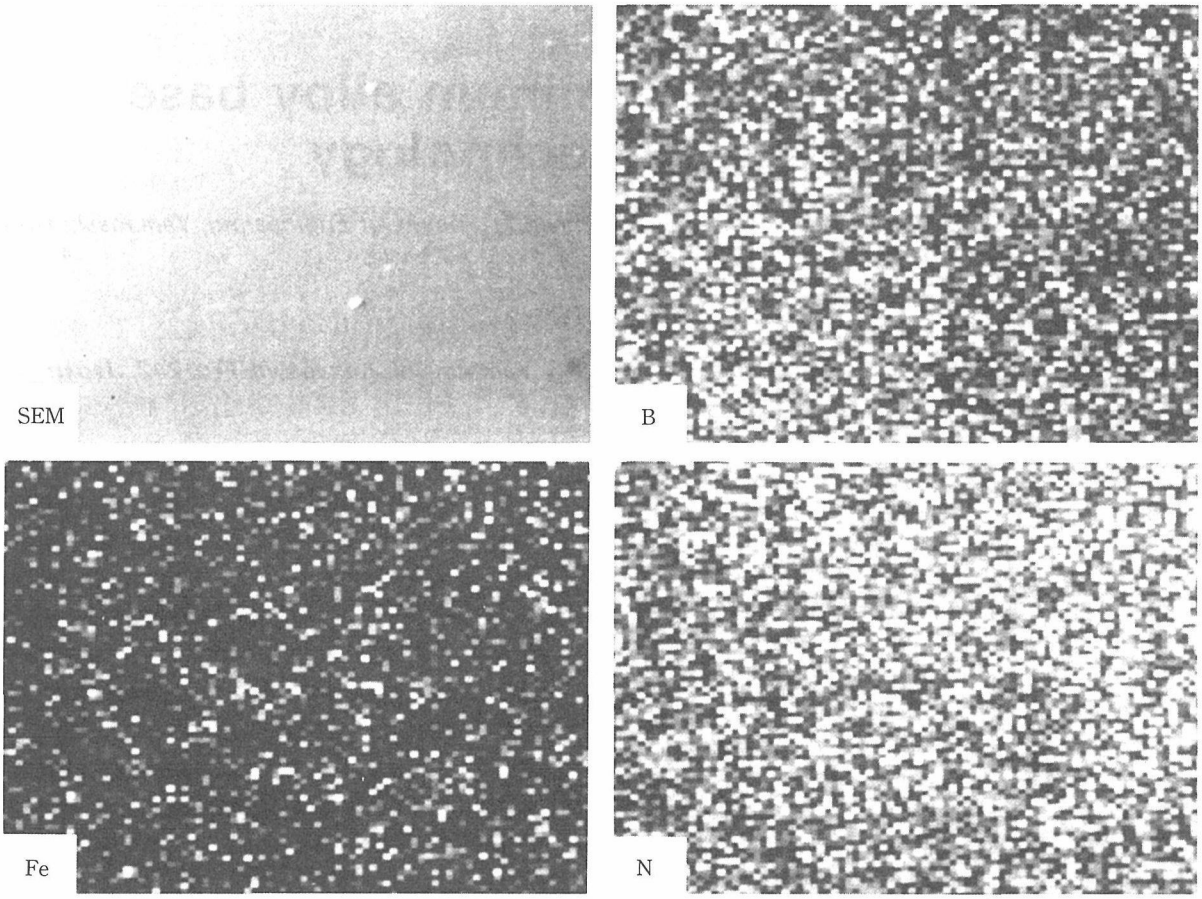


図3　BN/SUS304鋼混合皮膜の加熱後のSEM像とBとNとFeのオージェ像

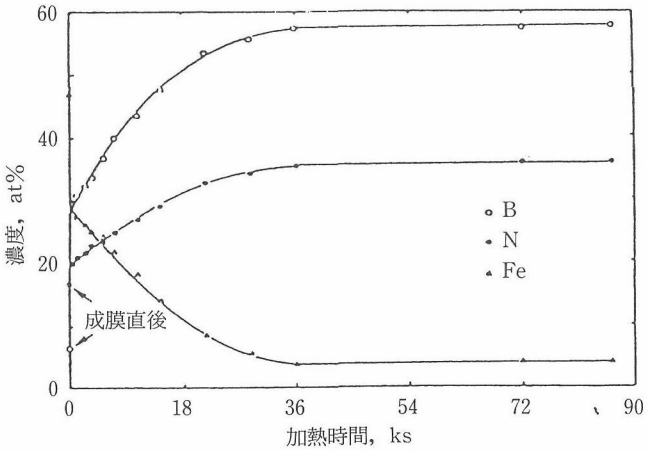


図4　600Kで加熱した時のBN/SUS304鋼の表面組成変化

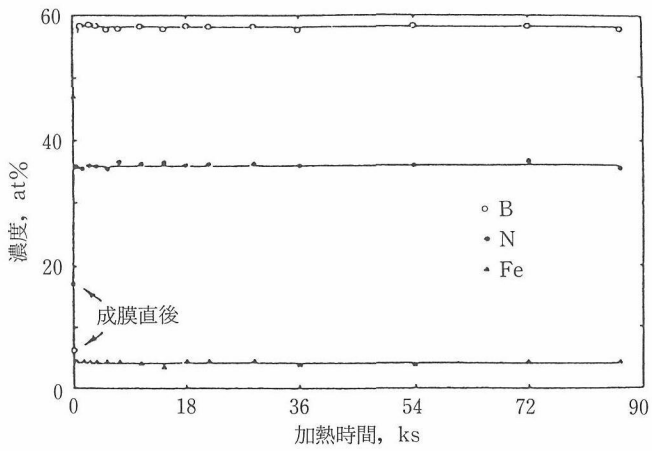


図5　700Kで加熱した時のBN/SUS304鋼の表面組成変化

きくなるために界面エネルギーが減少する。このように析出物は膜内部で析出するよりも膜表面で析出する方がエネルギー的には有利なため[2]，BとNはさらに膜表面に供給され，BN膜の厚さが増加していき，600K加熱で86.4ks後には約15nmに達する。

混合膜表面にはBNが500Kぐらいから析出しはじめることがわかったが，この析出開始温度は，鋼にBとNを固溶して添加した固体の表面へのBNの析出温度よりも約400Kも低温である。このような低温で析出するのは，膜表面層での濃縮Nと膜中の高濃度の点欠陥に起因するものと考えられる。すなわち，以下の2段階から構成されると考えられる。

Ⅰ：固体表面へのBNの析出条件として，固体内マトリックス中にBとNが固溶していること[13]が，またBNの表面

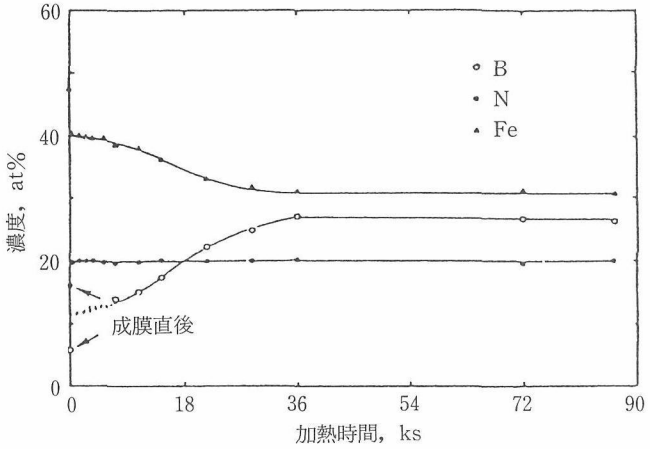


図6　500K で加熱した時の BN/SUS304鋼の表面組成変化

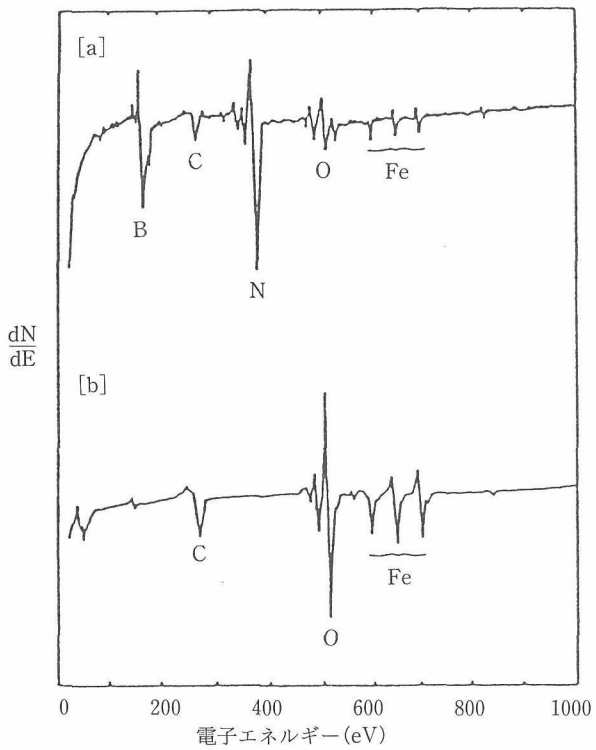


図7　加熱処理した BN/SUS304鋼混合皮膜(a)と SUS304鋼(b)の大気暴露後の表面組成

析出のプロセスの第一段階としての N の表面偏析が必要であるということが報告されている[14]。作製した混合膜を加熱した場合には，N が表面偏析するとともに，膜の表面層に十分な N 濃度がすでに形成されているために，析出過程が短縮されるので，BN の表面析出が促進される。

II：スパッタ蒸着による皮膜形成の過程で膜内部に多量の格子欠陥が形成される[15]。このような欠陥が媒体となって，原子の位置交換が容易に行われるために，B と N の膜表面への拡散が加速される。

混合膜を被覆した基板を熱処理して，表面に BN を析出させた後，室温大気中で暴露した。3.6ks 放置した後の膜表面のオージェスペクトルを図7に示す。同じ熱処理を施した SUS304鋼表面(b)と比較すると，混合膜表面(a)に観察される C や O のピークは小さくなることがわかる。このことから600K で析出した BN 表面には気体の吸着量が少なくなることがわかった。なお，このように BN 表面にわずかに観察された C と O は混合膜表面に於て BN がおおい尽くせなかった局所部分に吸着したものであり，BN が完全に表面を100%被覆する場合には観測されなくなると考えられる。

2．2　小型真空容器のガス放出特性

2．2．1　同軸円筒型マグネトロンスパッタ電極

BN を実際に小型真空容器壁に被覆するために同軸円筒型マグネトロンスパッタ電極を試作した。この電極の外観写真を図8に示す。円筒の内部には永久磁石が組み込まれ，磁石の最適位置は外部から磁石をベローズにより移動させることにより調整することができる。電極本体は表1に示す組成の SUS304鋼からできており，正八角形の断面をしている。このステンレス鋼電極表面にはねじ止めにより BN の小板を最大66個まで搭載でき，この場合，BN はステンレス基板の面積の約30%を占める。電極は114mm 径規格のフランジをもつ真空容器に挿入して取付け，高周波電力(13.56 MHz)を印加してやれば，電極がステンレス鋼と BN の混合のターゲットとなり，挿入した真空容器の内壁を基板として，ステンレス鋼と BN の混合物皮膜を基板表面に作製することができる。主な蒸着条件としては蒸着時のアルゴンガスの圧力を0.53Pa，また，印加高周波電力は300W とした。

基板として用いる小型真空容器の外観写真を図9に示す。この小型真空容器の上端には外径114mm のフランジが取付けられており，同軸マグネトロンスパッタ電極が挿入できるようになっており，一方，下端には，外径203mm のフランジが取付けられ，真空排気システムに接続できるようにした。小型真空容器はその内壁表面（表面積は約0.2m²)を GBB（Glass Beads Blast）処理したものを有機溶剤で洗

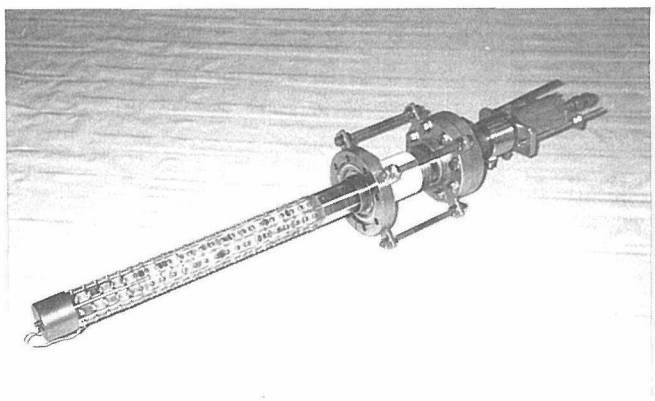


図8　試作したマグネトロンスパッタ電極

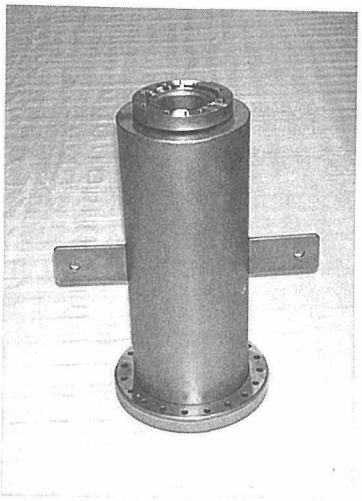


図９　試料の小型真空容器

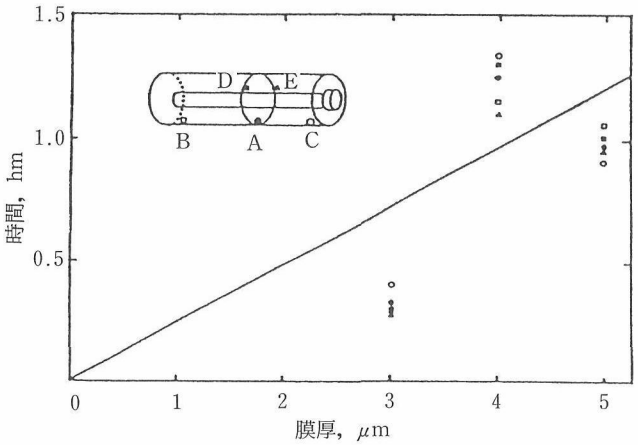


図10　小型真空容器内壁面への蒸着速度

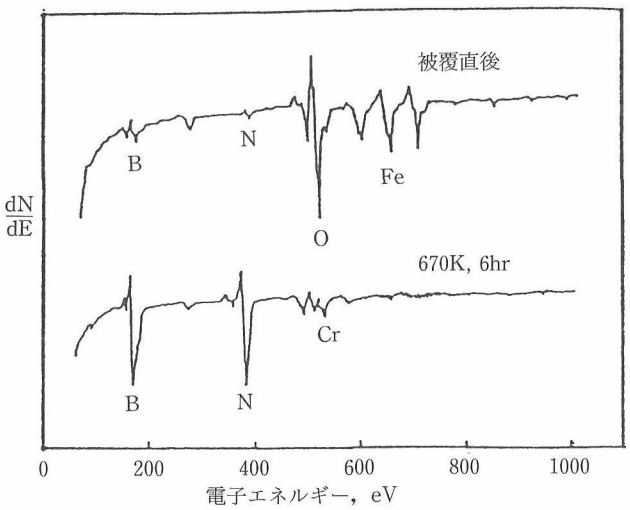


図11　BN/SUS304鋼混合皮膜を蒸着した小型真空容器内壁面のオージェスペクトル

浄して用いた。小型真空容器内には数個所サンプリング用の試験片が取付けられるようになっており，蒸着膜の表面分析，及び，膜厚測定にはこのサンプリング用の試験片を用いた。小型真空容器はマントル型ヒーターを装着することで700K まで加熱することができる。

２．２．２　小型真空容器内壁への BN 皮膜の析出

同軸円筒型マグネトロンスパッタ電極に66個の BN の小板を取付け，小型真空容器に挿入し，300W の高周波を導入して蒸着を行った。図10に円筒内壁面に蒸着した BN/SUS304鋼混合物皮膜の膜圧の蒸着時間の変化を示す。壁面に均一に蒸着できているかどうかを調べるために，５ヶ所にサンプリング用の試験片を取付け，一定の蒸着時間経過後，試験片を取り出し，膜厚計で調べた。図10の記号は試験片の位置を表わす。図８からわかるようにこの円筒型マグネトロンスパッタ電極を用いるとほぼ円筒内面に均一に混合皮膜が形成されていることがわかる。また，蒸着時間とともに膜厚も増加しており，蒸着速度は約0.25μm/hr と見積れる。

BN/SUS304鋼混合皮膜を14.4ks 蒸着した小型の真空容器表面にマントル型ヒーターを装着し10^{-7}Pa に排気しながら670K で21.6ks 加熱した。図11は図10に示す D の位置の試験片の表面組成の変化である。小型真空容器は蒸着後，蒸着装置から外して真空排気装置に取付ける際にはいったん大気にさらされるために酸素がわずかに吸着する。このとき表面に観測される B の量は図２の場合とほぼ同量であるが，窒素の量は著しく少ない。これは大気に暴露されることにより O が吸着して N を置き換えたのであろう。しかしながら，670K で21.6ks 加熱した後は図11からわかるように BN が表面に析出している。

２．２．３　小型真空容器のガス放出速度

ガス放出速度の測定はスループット法を用いた。真空排気には排気速度0.5m³/s と0.19m³/s のターボ分子ポンプを直列に接続したものを用いた。BN 表面処理をした小型真空容器をこの真空排気系に接続すればガス放出速度が測定できる。ヌードイオンゲージを小型の真空容器と排気系本体にそれぞれ取り付け，その間にオリフィスを挿入した。

なお，比較試料として BN 表面処理を行わずに熱処理条件を同一とした小型の同一形状の真空容器を用いた。

同軸円筒型マグネトロンスパッタ電極を用いて BN/SUS304鋼の混合物皮膜を300W で14.4ks 蒸着した小型真空容器を700k，90ks 真空中で加熱した。その後，この容器を大気に18ks 暴露した後スループット法によりガス放出速度を測定した。86.4ks 真空排気後，500K でベイキングを86.4ks 行った。比較のために全く同じ形状の小型真空容器を700K，90ks 真空中で加熱し，そのガス放出速度も同時に測定した。その結果を図12に示す。大気からの排気速度は BN 処理した容器の方が小さく，表面に吸着していたガス量が少ないということを示している。ベイキング終了後もガス放出速度は小さく，最終的には 4×10^{-10}Pam³/m²s となり，

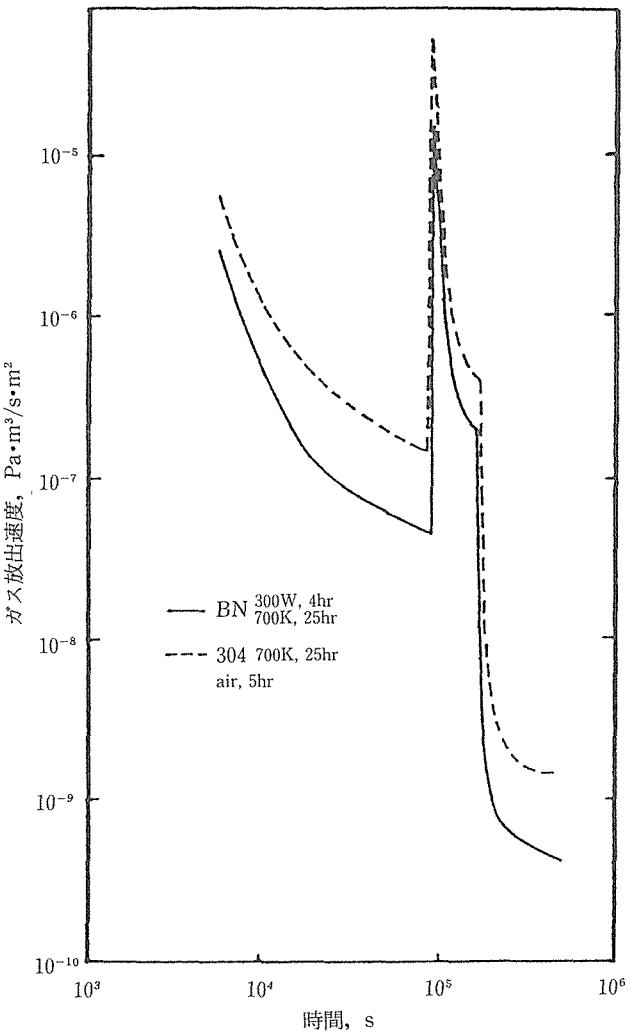


図12　小型真空容器からのガス放出速度

BN 処理をしない容器に比べて約一桁小さくなることがわかる。このことはBN 膜がその表面にはガス吸着を起こりにくくするばかりか固体内部から供給される水素の拡散の障壁になっていることを示唆するものであると考えられる。

2．3　水素透過の抑制

水素透過の実験を行なうために図13に示すように2室が隔壁によりそれぞれが独立して排気できる水素透過評価装置を試作した。水素槽室（H 室）に導入した10^{-5}Pa から10^{5} Pa の水素が，隔壁となっている試料膜を通って超高真空室（V 室）に透過する挙動を V 室に設置した四重極質量分析器（QMS）を用いて観察した。隔膜試料として用いた基板は，厚さ100μm，直径30mm の SUS316ステンレス鋼で，無処理隔膜，BN と316鋼の混合膜を作成した隔膜，及び，BN を析出させて被覆した隔膜の3種類とし，蒸着面は V 室側とした。

無処理隔膜，及び，BN を析出させて被覆した隔膜について試作装置を用いて水素透過挙動を観察した。図14に隔膜の温度を573K に保ち，H 室に水素を5 ×10Pa 導入した場合の V 室の水素分圧の変化を示す。BN 被覆隔膜の方が無処理隔膜よりも分圧上昇開始時の立ち上がりが緩やかであることがわかる。水素分圧はやがて一定値に近づくが，その一定値の半分になるまでに要する時間（900sec）から隔膜の拡散係数を求めると，BN 被覆隔膜は1 ×10^{-12}m²/s で，無処理隔膜の3分の1程度となった。

無処理隔膜，及び，BN を析出させて被覆した隔膜につい

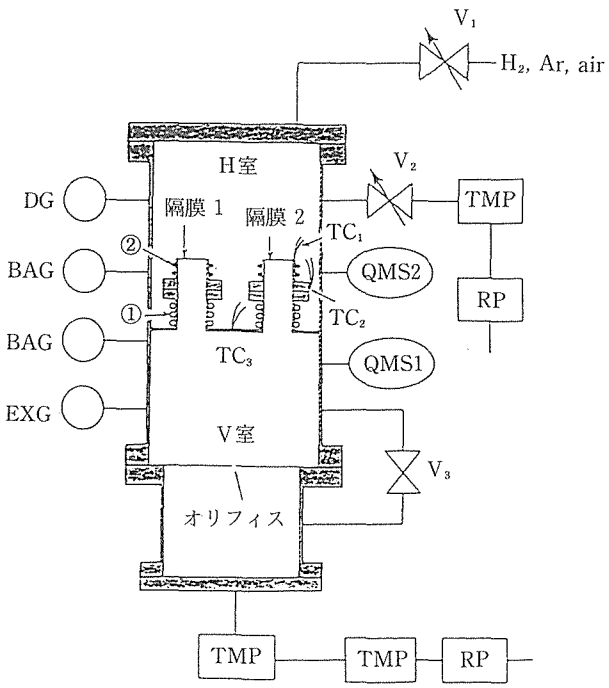


図13　水素透過評価装置

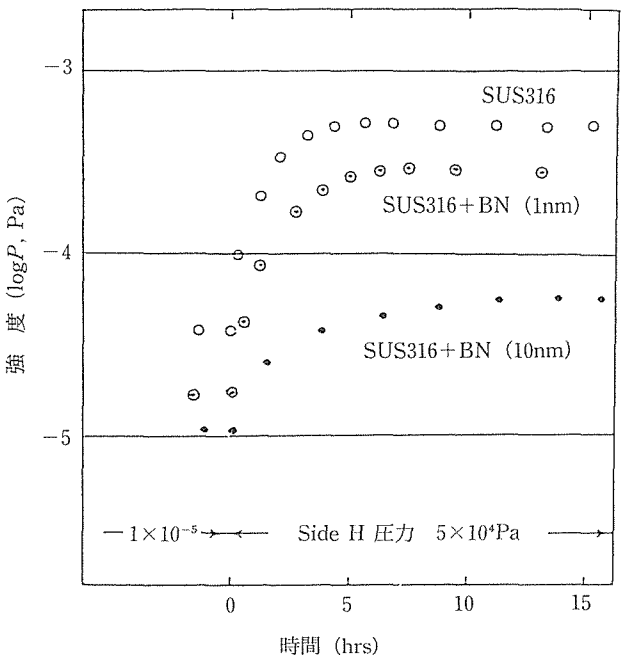


図14　真空槽（V室）の水素分圧変化

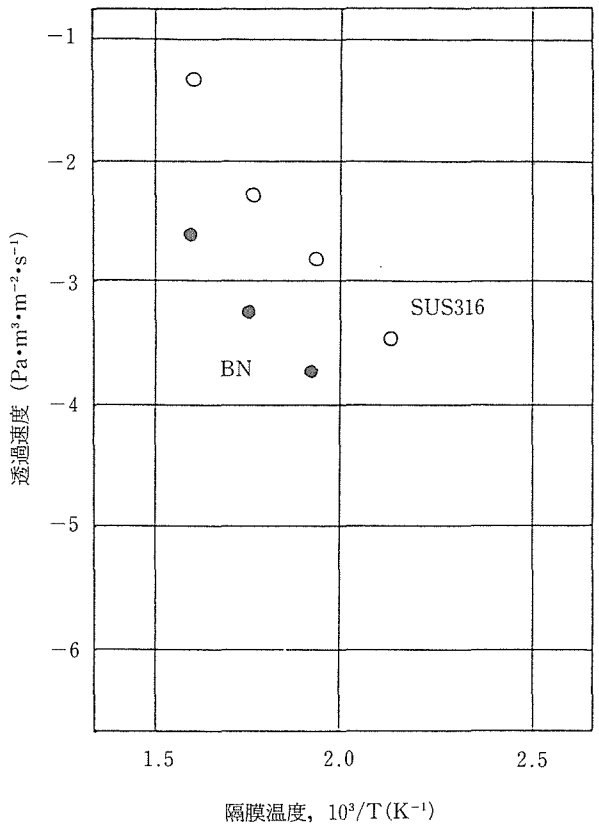


図15　隔膜の水素透過速度

て水素透過速度を求めた。その結果を図15に示す。BN を被覆した隔膜は無処理膜よりも水素透過速度を一桁以上低減していることがわかる。このような水素透過低減機構としては，BN 膜中への水素原子の固溶量がステンレス鋼よりも小さいこと，また，BN 中での水素原子の拡散現象がステンレス鋼より小さいということ，さらに，BN 膜表面での水素原子の再結合係数が小さいということが考えられる。

3　薄膜ゲッターポンプ

3．1　内部拡散型ゲッターポンプの試作

純度99.9%の Ti 板を10mm×10mm×１mm に切り出したもの，および，Ti ワイヤー１mmφ×100mm をエメリー紙，ダイヤモンドペーストで研磨した。これらの Ti 板と Ti ワイヤーの表面に Nb 膜を0.53Pa のアルゴンガスを用いて高周波マグネトロンスパッタ法で約1.5μm 蒸着した。Ti ワイヤーは析出 Ti 膜の QMS によるゲッター作用測定に用い，その他の実験には Ti 板を用いた。

3．2　Ti の Nb 中の拡散

Nb 膜を蒸着した Ti 基板に熱電対をスポット溶接し，オージェ電子分光分析装置（PHI548）内に配置した。10^{-7}Pa 台の真空中で770K～880K の各温度に加熱し，表面組成の時間的変化を調べた。

Ti 基板に Nb 膜を蒸着した試料は800K では，約7.2ks で表面に Ti が観測され出し，その後徐々に増加していった。Ti の濃度は約80%まで増加した後は，ほぼ飽和した。Ti が表面に観測されるまでの時間を各温度で測定し，各温度における Ti の Nb 膜中での拡散係数 D（m^2s^{-1}）を次の式により求めた。

$D=x^2/(2t)$

ここで，x は Nb 膜の膜厚，t は Ti が表面に観測されるまでの時間である。このようにして求めた拡散係数の温度変化は，770K から880K の範囲で，

$D=5.6\times10\exp(-220/RT)$

と表わされる。ただし，活性化エネルギーの単位は $kJmol^{-1}$ である。この活性化エネルギーの値を求めると，Ti の Nb バルク中での拡散エネルギーである370$KJmol^{-1}$のほぼ60%であり，このような小さな拡散の活性化エネルギーは表面拡散に対応するものと考えられる。

800K で12.6ks 加熱して，Ti が表面濃度65%まで析出した試料の深さ方向の組成変化をアルゴンイオンスパッタしながらオージェピーク強度を測定することにより調べた。その結果を図16に示す。析出した Ti はごく表面付近に濃縮しており，その厚さは30nm 程度であった。この図では Nb 膜のごく表面以外の Nb 膜中には Ti が存在していないように見えるが，測定限界以下の濃度で Ti が Nb 膜の隙間に存在しているものと推定される。Ti を析出させた試料を SAM 装置内に導入し Ti と Nb のオージェピーク強度の分布を調べた結果，析出した Ti は Nb 膜上に均一に分布していた。

3．3　析出 Ti のゲッター作用

Nb 膜を蒸着した Ti 板を真空中で820K に加熱し，表面に Ti が現われた後，加熱を停止して室温まで放冷した。バリアブルリークバルブから酸素ガスを10L（2.66×10^{-6}Pa）導入した後，試料を加熱しながら表面組成の変化を測定した。その結果を図17(a)に示す。参考のために図17(b)に Ti 基板のみを真空中で加熱した時の表面組成の変化を示す。析出 Ti 膜上の方が，酸素が減少しはじめる温度が473K，炭素が減少しはじめる温度が673K と，いずれも Ti 基板上に比べて約1000K 低い。したがって，析出 Ti 膜上では吸着した酸素

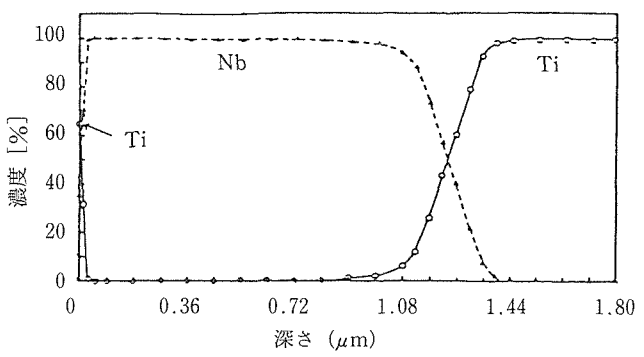


図16　Nb 膜上に Ti が析出したときの深さ方向の組成分布

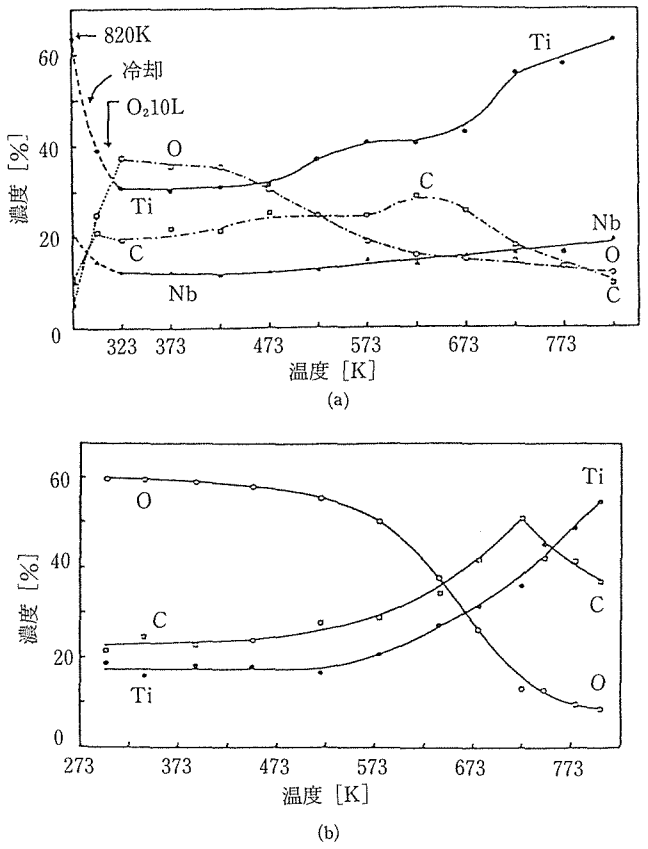


図17 (a) Nb膜上に析出したTi膜の表面組成の温度変化
(b) Ti基板の表面組成の温度変化

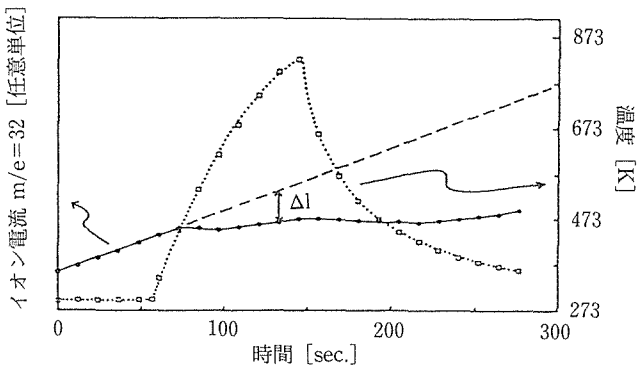


図18 Nb膜上に析出したTiを加熱した時のイオン電流値（m/e=32）の変化

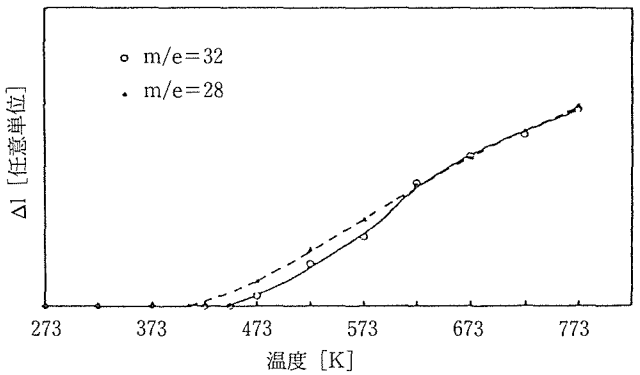


図19 イオン電流（m/e=32，および，28）の減少量の温度変化

や炭素が比較的低温で内部に拡散すると考えられる。

Nb膜を蒸着したTiワイヤーを真空装置内で，通電により820Kに加熱してTi薄膜を析出させた。室温まで放冷後，イオンポンプを停止して，10^{-6}Pa台でTiワイヤーを通電加熱により昇温させながら，QMSにより真空装置内の気体の量の変化を測定した。

これにより残留ガスに対するゲッター作用を調べた。図18には m/e=32 (O_2) の気体によるイオン電流値の変化を実線で示した。イオンポンプを停止したために，真空容器内壁からの脱ガスによりイオン電流は破線のように増加した。このときイオンゲージによる圧力は10^{-6}Pa台であった。試料の温度変化は，点線で示してあり，試料温度が473K以上ではイオン電流が試料を加熱しないときに比べて減少しており，O_2が減少していることがわかる。図19には試料を加熱したときに加熱しなかった場合に比べてどれだけイオン電流が減少したのか（図13中に△Iで示した量）を，m/e=32，及び，28（主にO_2とCO）の気体について，試料温度に対して示した。TiワイヤーにNb膜を蒸着してNb膜上にTiを析出させた材料は，酸素，及び，一酸化炭素に対して，473K以上で内部拡散型のポンプ作用をもつことが明らかになった。なお，この際の昇温速度は約14K/sであった。

Ti金属上では酸素や一酸化炭素は解離吸着することが知られている。Tiは酸素や炭素を固溶する。そこで析出Ti膜のゲッター作用は，析出しTi膜上に解離吸着した酸素や一酸化炭素がTi膜中に固溶し，Nb膜の隙間に存在するTiを通じて基板Tiまで拡散することによって起きると推定される。

4 表面潤滑性

4．1 BN析出表面の潤滑性

基板表面の潤滑性の評価は，大気中の評価にはスクラッチ試験器（HEIDON-14）を用い，真空中での評価にはピン・オン・ディスク式の超高真空対応型の摩擦測定装置を試作し，雰囲気の圧力を変化させながら，試作した超高真空対応型摩擦測定装置を用いて，それぞれすべり摩擦抵抗力を測定した。この測定装置は，真空容器，真空排気（スパッタイオンポンプ），真空計測（BAゲージ），試料ホルダーを搭載する回転ステージ係，試料ホルダー上の基板表面に圧子により荷重を加えるアーム系，及び，摩擦抵抗力を出力する歪ゲージ係から構成される。回転ステージ上の試料ホルダーに取付けられた基板表面に，荷重がアーム端下部の圧子により垂直に与えられ，圧子先端と回転している基板表面とが生じる摩擦抵抗力によりアームが歪ゲージを押し

てこれを湾曲させ，これにより発生した電圧が導入端子を介して真空容器外に伝送され，動歪測定器にて増幅されることにより記録計に抵抗力として出力される。

BN で被覆された基板と304鋼のみを被覆した基板について大気中ですべり摩擦抵抗力を測定した。その結果を図20に示す。縦軸が摩擦抵抗力で，横軸が圧子に与えた荷重である。所定の荷重域では，すべて BN 被覆基板の抵抗力が，SUS304鋼のみを蒸着した基板の抵抗力に比べてほぼ6割程度の値となっており，このことは表面析出して形成された BN 膜の表面は潤滑作用を持つことを示している。

真空中で改質表面の潤滑性を調べるために試作した超高真空対応型摩擦測定装置を用いて，304鋼膜で被覆した304鋼基板，及び，BN を表面析出法により被覆した304鋼基板について摩擦抵抗力を測定した。図21にその結果を示す。縦軸が摩擦係数で横軸が雰囲気の圧力である。低真空中における各基板の摩擦係数は，304鋼膜で被覆した基板，BN を被覆した基板の順に小さくなっており，さらに，圧力が低下していくにつれ，いずれも摩擦係数が増大していくが，10^{-5}Pa でもその大小は変わらず，摩擦係数は，304鋼膜で被覆した基板よりも BN を被覆した基板の方が小さい値をとることがわかる。

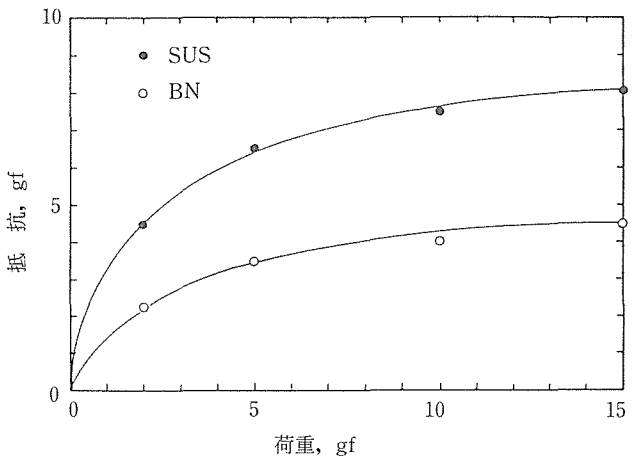


図20　圧子の大気中のすべり摩擦抵抗力

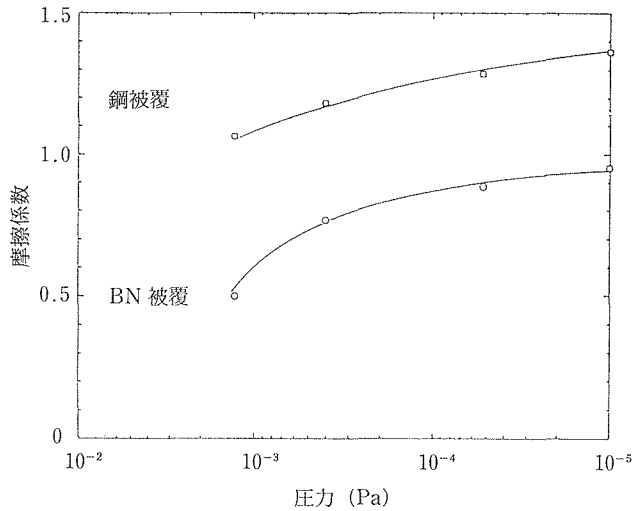


図21　圧子の真空中のすべり摩擦抵抗力

4．2　析出 BN の潤滑の機構

BN で被覆された基板と304鋼のみを被覆した基板についてすべり摩擦抵抗力を測定した結果，大気中から10^{-5}Pa までのすべての圧力雰囲気下で，すべて BN 被覆基板の抵抗力が，SUS304鋼のみを蒸着した基板や無処理基板の抵抗力に比べて，小さくなっており，このことは，表面析出して形成された BN 膜の表面は雰囲気にかかわらず，潤滑作用を持つことを示している。一般に金属や合金表面は，酸化膜や水蒸気などの吸着物層が形成され，これの層が潤滑層となり，金属同士すべり合う際に摩擦抵抗が軽減される。一方，表面析出した BN 膜の場合には，BN 表面には酸素や水蒸気が吸着せず，また，酸化物層も形成されない。すべり時に BN 膜が潤滑作用を示すのは，その表面特性ではなく，表面析出膜特有の結晶構造によるものであると考えられる。低温で混合膜表面に析出した BN は六方晶であることが観察されており，したがって，図22に示すようにすべり時には BN 層自体がすべることにより潤滑作用が現われるものと考えられる。

4．3　表面改質ベアリングの駆動性

駆動機構系主要部品であるベアリング機構の真空中での機能の高性能化をはかるために，ベアリング部品表面に潤滑膜を作成し，これを超高真空中で作動させ，そのときの荷重トルク変動，及び，速度増減などにより，ころがり駆動特性が受ける影響を調べた。試料としベアリング部品である SUS440C ステンレス鋼製軌道輪（レース）の転動体（ボール）側になる面にデフリックコート法（川邑社式焼付け法）によって MoS_2 を約1 μm 被覆したものを用いた。このレース2枚と，このレースをかぶせる直径3 mm の SUS440C 鋼製ボール7個とでスラスト型ボールベアリング（軌道径16mm）を組み立て，図23に示すように試作した極高真空駆動システム評価装置内に設置し，真空中における潤滑特性

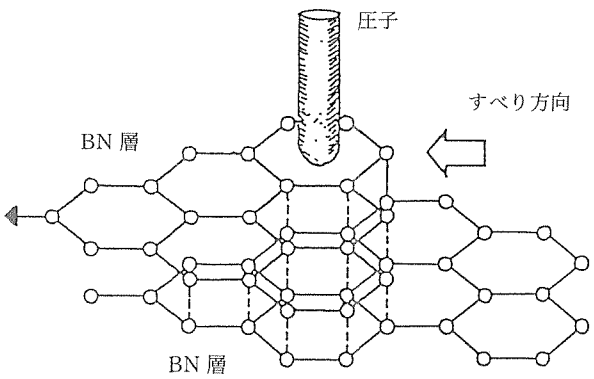


図22　BN 層のすべり機構の模式図

を回転中のトルク変化により評価した。この評価装置は，真空容器，真空排気(スパッタイオンポンプ)，真空計測(エクストラクターゲージ，及び，イオン源分離型四重極質量分析器)，ボールベアリングを搭載して回転させる回転系，ボールベアリングに荷重を加える荷重印加系，及び，回転により発生するトルクを検出するトルク検出系から構成される。

極高真空駆動システム評価装置を用いて，真空中における潤滑特性を回転中のトルク変化により観察した。図24に測定結果を示す。縦軸はトルク値で横軸は回転時間である。回転開始時に静止摩擦による初期ピークが見られ，その後，運動摩擦に移っていく。トルク値は，ベアリングの回転数に依存するが，荷重の大小にかかわらずほぼ一定であることがわかる。QMS を用いて回転前後の各質量分析スペクトルを比較すると，無回転時のスペクトルの各ピーク高さは，回転後にほぼ倍増するが，特に，4倍増する H_2O のピーク（m/e＝18,17, 1）と20倍増する CO_2 のピーク（m/e＝44）

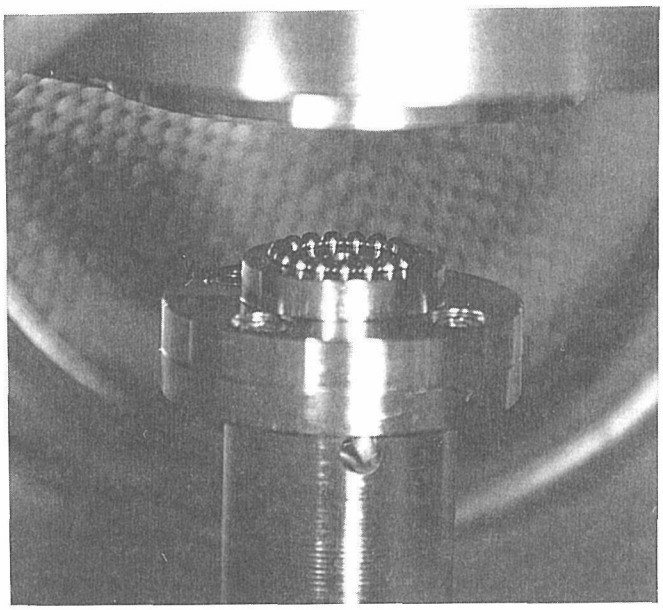


図23　スラスト型ボールベアリング試料

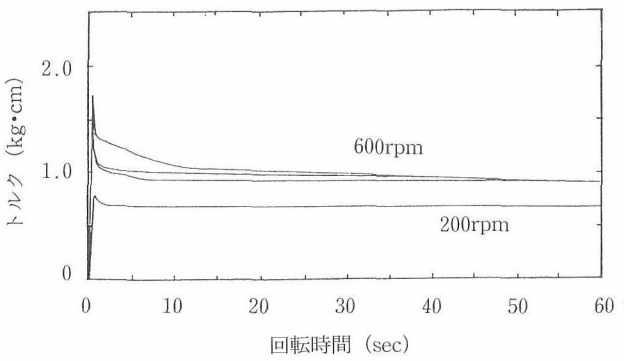


図24　ボールベアリングのトルク変動

が目立った。回転によりベースの圧力は，10^{-8}Pa から10^{-7} Pa ないし10^{-6}Pa まで上昇した。

スラスト型ボールベアリングのレース部軌道面に MoS_2膜を被覆し，真空中における潤滑特性を回転中のトルク変化により観察した結果，トルク値は，荷重の大小にかかわらずほぼ一定であったが，ベアリングの回転数に依存した。これは，回転数が上昇するにつれ，ころがり摩擦によって局所的に発熱が起こり，この発熱による膜の構造変化のために膜の潤滑性が劣化してしまったものと考えられる。

5　結　　言

真空容器用材料を高性能化するための表面処理法として表面析出現象を応用した低温被覆法を開発した。BN と SUS304ステンレス鋼の混合した膜を同時蒸着（コ・スパッタ）法で作製することにより，低ガス吸着性の BN を600K 程度のベイキング加熱温度近傍の低温で既製の真空容器壁表面に生成することができ，低温で析出させた BN で覆われた真空容器からのガス放出速度を，BN 無被覆の真空容器よりも1桁以上低減することに成功した。さらに，真空容器壁から放出される水素の透過現象を観察する装置を試作し，BN 表面析出皮膜によって抑制できることを示すとともにその遮蔽機構を解明した。

局所的な真空排気性能を高めるポンプ用材料としてゲッター蒸着膜を開発した。Ti の膜上に Nb を蒸着し，真空中で800K 程度の比較的低温で加熱することにより，酸素や一酸化炭素に対して500K で内部拡散型のゲッター作用をもつ清浄 Ti 膜を表面に析出被覆させる機能を付加することができた。

試料移動や位置決めなどの駆動機構を極高真空対応するための材料表面の改質法として表面析出被覆法の応用を試み，表面析出 BN を鋼表面にベイキング温度程度で被覆することによってその潤滑特性を改善できることを示すとともに，真空中での鋼表面の潤滑性を測定する装置を試作し，BN 析出膜や MoS_2膜の真空中での優れた潤滑性を評価できた。

参　考　文　献

1）「極高真空の発生・計測・利用技術に関する調査報告書」(1988年，科学技術庁).
2）吉原一紘，新居和嘉：日本金属学会誌，47 (1986)，941.
3）K. Yoshihara, M. Tosa and K. Nii： J. Vac. Sci. Technol., A3 (1985), 1840.
4）藤田大介，田中彰博，本間禎一：真空，29 (1986)，120.
5）吉原一紘，土佐正弘，新居和嘉：真空，29 (1986)，374.
6）L. E. Davis and N. C. Macdonald et al：Handbook of Auger Electron Spectoroscopy 2nd Edition., Physical Electronics Industries Inc., Minnesota, (1978).
7）W. Diekmann, G. Planzer and H. J. Grabke：Surf. Sci., 218 (1989), 507.

8）C. Uebing, H. Viefhaus and H. J. Grabke：Appl. Surf. Sci., 32 (1988), 363.
9）C. L. Briant and R. A. Mulford：Met. Trans., A13 (1982), 745.
10）R. H. Stullen and R. Bastasz：J. Vac. Sci. Technol., 16 (1979), 940.
11）C. D. Wagner and W. M. Riggs et al：Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy, Physical Electronics Industries Inc., Minnesota, (1979).
12）K. Hamlin, G. Johannson, V. Gerius, C. Nording and K. Siehbahn： Phy. Scr., 1 (1970), 27.
13）Y. Minami, A. Tohyama and T. Yamada： J. Vac. Sci. Technol., A7 (1989), 1585.
14）藤田大介，潘俊徳，本間禎一，雀部実：真空，32 (1986), 131.
15）L. I. Maissel and R. Glangf：Handbook of Thin Film Technology, MacGraw－Hill, New York (1970).

研　究　発　表

（口　頭）

1）BN を過飽和に含んだSUS304ステンレス鋼薄膜のh－BN 析出挙動，土佐正弘，吉原一紘，日本表面科学会講演会，63．12．
2）Ti 膜中の Cu の拡散と化合物生成，吉武道子，吉原一紘，日本金属学会講演会，元．4．
3）基板上に形成させたSUS304/BN 膜の表面に窒化ホウ素を析出させた極高真空材料の作製，土佐正弘，吉原一紘，日本金属学会講演会，元．4．
4）Ti 基板上に蒸着した Nb 膜中への Ti の拡散挙動，吉武道子，吉原一紘，日本金属学会講演会，元．9．
5）Surface Precipitation of Bron Nitride on the Surface of Stainless Steel / Boron Nitride Film, Tosa, M. and Yoshihara, K., 11th International Conference on Vacuum, 1989. 10.
6）Ti 基板上に蒸着した Nb 膜中への Ti 薄膜の析出挙動，吉武道子，吉原一紘，真空に関する連合講演会，元．10．
7）低温で表面析出した BN 皮膜の低ガス吸着特性，吉原一紘，真空に関する連合講演会，元．10．
8）低ガス吸着性 BN の低温析出挙動，土佐正弘，吉原一紘，日本表面科学会講演会，元．10．
9）Cu-Ti 系における速い拡散，吉武道子，吉原一紘，日本金属学会講演会，2．4．
10）金属薄膜中における高速拡散の駆動力，吉武道子，吉原一紘，日本金属学会講演会，2．9．
11）Nb 膜中の Ti の高速拡散現象に及ぼす膜作製法の影響，吉武道子，吉原一紘，日本金属学会講演会，3．4．
12）表面析出した窒化ホウ素皮膜の摩擦特性，土佐正弘，吉原一紘，日本金属学会講演会，3．10．
13）ステンレス鋼の水素透過特性，板倉明子，土佐正弘，吉原一紘，真空に関する連合講演会，3．10．
14）蒸着膜表面の潤滑性に及ぼす BN 析出の影響，土佐正弘，吉原一紘，日本表面科学会講演会，3．12．
15）BN コーティングした膜の水素透過特性，板倉明子，土佐正弘，吉原一紘，日本材料科学会学術講演大会，4．4．
16）ステンレス鋼改質表面における真空中潤滑特性，土佐正弘，吉原一紘，日本金属学会講演会，4．10．
17）BN コーティングしたステンレス鋼隔膜の水素透過特性，板倉明子，吉原一紘，日本金属学会講演会，4．10．
18）Development of material using boron nitide surface precipitation for extremely high vacuum, Tosa, M., Yoshitake, M. and Yoshihara, K., Twelfth International Vacuum Congress and Eighth International Conference on Solid Surface, 4. 10.
19）ステンレス鋼隔膜の水素透過特性に及ぼす BN コーティングの効果とその膜厚依存性，板倉明子，吉原一紘，真空に関する連合講演会，4．10．
20）真空材料の表面改質，土佐正弘，吉武道子，板倉明子，吉原一紘，日本金属学会シンポジウム，4．11．

（誌　上）

1）Nb 蒸着膜中の Ti の拡散，土佐正弘，吉原一紘，表面科学，10 (1988), 939.
2）蒸着膜中における Ti の高速拡散，吉武道子，吉原一紘，日本金属学会誌，55 (1991), 199.
3）Ti 基板上に蒸着した Nb 薄膜上への Ti 薄膜の析出とそのゲッターポンプ作用，吉武道子，吉原一紘，真空，33(1990), 199.
4）表面析出現象を利用した低ガス放出性 BN の低温被覆法，土佐正弘，吉原一紘，真空，33 (1990), 520.
5）Cu 基板上に蒸着した Ti 膜と Cu との反応拡散，吉武道子，吉原一紘，日本金属学会誌，54 (1990), 778.
6）Nb-Ti 系における薄膜中の拡散挙動，吉武道子，吉原一紘，日本金属学会誌，54 (1990), 1013.
7）Surface Precipitation of Bron Nitride on the Surface of Stainless Steel / Boron Nitride Film, Tosa, M. and Yoshihara, K., Vacuum, 41 (1990), 1873.
8）BN 処理した小型真空容器からのガス放出挙動，土佐正弘，吉武道子，吉原一紘，真空，34 (1991), 62.
9）蒸着膜中における Ti の高速拡散，吉武道子，吉原一紘，日本金属学会誌，55 (1991), 727.
10）ステンレス隔膜の水素透過特性に及ぼす BN コーティングの効果，板倉明子，土佐正弘，吉原一紘，真空，35(1992), 313.
11）長距離搬送システム用の大型極高真空装置の試作，土佐正弘，板倉明子，吉原一紘，真空，35 (1992), 325.
12）金属材料技術研究所の極高真空場ステーション，土佐正弘，吉原一紘，真空，35 (1992), 588.
13）表面析出現象を利用したガス放出量の低減化，土佐正弘，板倉明子，吉原一紘，日本金属学会会報，32 (1993), 775.
14）Extremely High Vacuum System For Long-distance Transport, Tosa, M. Itakura, A. and Yoshihara, K., Vacuum, 44 (1993), 549.

特　　許

1）高真空容器用材料の低温被覆法，土佐正弘，吉原一紘，特開，平2－153065，2．6．

2）内部拡散薄膜型ゲッター材料，吉武道子，吉原一紘，特願，平2－28438，2．4．
3）Method of Sputtering a Mixture of Hexagonal Boron Nitride and Stainless Steel on a Steel Vessel and Heating the Film so as to Precipitate the Boron Nitride on to the Film Surface, Tosa, M. and Yoshihara, K. U. S. Pat. Appl., 07/863,041, 1992. 4.

極低温先進材料の開発と評価に関する研究

指定研究，科学技術振興調整費研究（重点基礎研究，個別重要国際共同研究）
第１研究グループ
前田　弘[*1]，井上　廉[*1]，竹内孝夫[*1]，小菅通雄[*1]，
木吉　司[*1]，飯嶋安男[*1]，坂井義和[*1]，浅野稔久[*1]，
押切光丈[*1]，吉田勇二[*1]，熊倉浩明，門脇和男，
茂筑高士，戸叶一正，北口　仁，和田　仁[*1]，
伊藤喜久男[*1]，湯山道也[*1]，黒田恒生[*1]，佐藤充典[*2]，
木村秀夫[*2]，沼澤健則[*2]，石川圭介[*3]，長井　寿[*4]，
緒形俊夫[*4]，梅澤　修[*4]，由利哲美[*4]
環境性能研究部
松岡三郎
福田承生[*5]，進藤裕英[*5]，南雲道彦[*6]，岩佐幸和[*7]，
P. Herlach[*8]，L. F. Goodrich[*9]，S. Bray[*9]，J. W. Ekin[*9]，R. Goldfarb[*9]

要　約

1）Nb チューブ法で作製した Nb_3Al 極細多芯線について高温短時間熱処理による超電導特性向上を図った。22T の高磁界で$2\times10^8 A/m^2$の臨界電流密度 J_cが実現した。このような高い値が極細多芯線材で得られたことは実用的に有意義である。極端に短い拡散距離の場合でも Nb/Al 拡散生成組織は拡散距離に依存しない。また，Ag 添加は Nb_3Al 生成を促進する。銀基合金マトリックスと Nb の複合加工法で大きい拡散対でも速やかに Nb_3Al が生成した。しかし，長時間熱処理すると超電導特性の劣化が見られ，線材全断面積あたりの臨界電流密度 overall J_cは小さい。しかし，極細多芯線化を行うと overall J_cはある程度改善できた。

2）overall J_cの大きな V_3Si 極細多芯超電導線材の作製に成功した。Si 濃度が固溶限に近いブロンズを用いても Si の全供給量を適正に抑制した複合体構成（overall の V/Si モル比：～3）にすると，V 芯径を～1 μm まで細くすれば低温短時間の熱処理で一旦生成した V_5Si_3を不安定化させることができ，大きな overall J_cが実現できた。

3）1K 以下の超低温を磁気冷凍によって発生させるために，効率よく作動する熱スイッチと磁性体作業物質の研究・開発を行った。熱スイッチとしては，グラファイトの熱伝導率の大きな温度依存性，$Dy_3Ga_5O_{12}$単結晶の磁界による熱伝導変化が，容易に熱流を制御できることを明らかにした。磁性体作業物質としては，$(Gd_{1-x}Y_x)_3Ga_5O_{12}$に固容体の格子常数におよぼす固容体効果と不定比性効果を相殺させることによって，高品位単結晶の育成を可能にした。

4）極低温用構造材料であるオーステナイト鋼の高サイクル疲労特性に及ぼす材質の影響を調べた。Nb_3Sn 超電導化合物線材の超電導磁石の製造工程では，構造材も冷間加工や鋭敏化処理を受けることがある。これらはオーステナイト鋼の靱性を低下させるが，鋭敏化処理は高サイクル疲労特性にほとんど影響がないこと，および冷間加工は強度を上昇させるが疲労特性を上昇させないことを明らかにした。我が国で開発された高強度―高靱性オーステナイト鋼の疲労破壊特性を評価したところ，粒界破壊を起点とする疲労破壊などの特徴ある現象が始めて明らかになった。

5）高温超電導体の高温領域における臨界電流密度の急激な減少は，高温超電導体の応用を考える際の最大の障害となっている。この問題は，単に磁束のピン止め力が弱いためではなく，高温超電導体の超電導の本質にかかわる基本的な問題を含む事が，最近の混合状態の研究から明らかにされつつある。この問題を解決するため，高温超電導体の混合状態の基礎物性を理解し，その上に立脚した新しい臨界電流密度向上法を開発する必要がある。本研究では，磁束線の物理特性を微視的手法により調べるため，新しい磁束線観察法

[*1]現在：強磁場ステーション，[*2]現在：機能特性研究部，[*3]現在：東洋大，[*4]現在：力学特性研究部，[*5]客員研究官（東北大）
[*6]客員研究官（早稲田大），[*7]米国マサチュセッツ工科大，[*8]ベルギールーベンカソリック大，[*9]米国国立標準技術研究所

としての磁気力顕微鏡の開発を試みた。

6）酸化物超電導材料の標準的な臨界電流（I_c）特性評価法を開発するため，Bi系酸化物超電導体の標準試料作製について検討した。試料はドクターブレード法と部分溶融熱処理によりAgテープ上に作製し，熱履歴によるI_cの変化を評価した。繰返し測定の結果，熱履歴によるI_cの劣化には試料表面の状態が強く影響することが判明した。

7）当研究所で開発された高強度，高導電率Cu-Ag合金を導体材とする高磁界パルスマグネット及び高磁界ビッターマグネットの設計，製作について共同研究をベルギー王国ルーベン大学及び米国，MIT/フランシスビッター国立磁石研究所と行い，Cu-Ag合金長尺線材の開発及びその長尺線材を用いた高性能パルスマグネットの設計，製作さらにそのパルスマグネットの励磁試験を行った。

1　はじめに

本報告には，第1研究グループにおいて実施された研究の内，平成4年度に終了した研究課題の成果が簡潔に記述されている。

第1研究グループでは，多くの超電導利用技術（例えば，核融合炉，超電導発電機，電力貯蔵装置，磁気浮上列車，大型粒子線加速器，磁気映像診断装置（MRI）等）の開発に不可欠な高性能超電導材料（線材）を中心に，それを支える磁気冷凍技術及び極低温構造材料について，基礎から実用試験に至る一貫した総合的研究開発を進めてきた。取り組んできた研究の多くは応用的色彩が強いが，その内容は，実用化されている材料の改良や評価ではなく，常に新しい材料とその製造技術の研究開発に挑戦したものである。しかも，開発した高性能の材料・技術を用いて世界最強の超電導マグネットを完成し，開発した材料の優秀性を実証してきた（例えば，17.5T（1976年），18.1T（1985年），21.1T（1993年）超電導マグネット）。このように基礎から実用化まで一貫したスタンスで研究開発を進めている研究グループは世界的に見ても極めて少ない。この意味では，超電導材料及びそれに関連する周辺技術・材料の研究開発では世界をリードしてきたと言える。さらに，最近は，我々が培ってきた超電導による強磁界発生技術を発展させ，従来型のパルスマグネット，水冷銅マグネットと超電導マグネットを組み合わせたハイブリッドマグネットの開発も手懸けている。当然それらの開発に必要な高強度・高導電材料の研究開発も進めている。最近，その目的に適った新しいCu-Ag合金の開発に成功している。

本報告は，指定研究「極低温先進材料の開発と評価に関する研究」（平成2～4年度）を中心に，単年度の研究である科学技術振興調整費研究・重点基礎研究「磁気力顕微鏡による超電導体の磁束状態の直接観察」及び個別重要国際共同研究3課題「超電導特性の測定評価法に関する研究」，「高磁界用導電Cu-Ag合金の評価と応用（「高強度・高導電率線材の捲き線方法」を含む）」の成果を含んでいる。「極低温先進材料の開発と評価に関する研究」では，昭和55年度から平成元年度までの10年間実施した特別研究「極低温利用機器材料の研究開発」の中で得られた成果を踏まえて，再なる発展が必要で期待される項目にしぼり研究を進めてきた。したがって，その内容は，主として，実用化に向けてのNb_3Al超極細多芯線の高磁界特性の向上，1K以下の極低温環境を作る磁気冷凍材料・システムの開発の可能性，極低温構造材料の疲労破壊に関する詳細なメカニズムの解明等を含んでいる。さらに，この研究の中で，ごく最近，新たに見出された特徴あるV_3Si極細多芯線についても記述されている。一方，「磁気力顕微鏡による超電導体の磁束状態の直接観察」は酸化物高温超電導体の研究において大変興味ある問題ではあるが，この研究では主に磁束観察可能な磁気力顕微鏡の設計・製作に力がそそがれた。また，個別重要国際共同研究の「超電導特性の測定評価法に関する研究」では米国国立標準技術研究所（NIST）との間で相互の特長を出し合い，酸化物超電導体のI_c評価法で成果を上げているとともに，「高磁界用導電Cu-Ag合金の評価と応用」では米国マサチュセッツ工科大学及びベルギー国ルーベンカソリック大学との共同で，我々が開発した高強度・高導電Cu－Ag合金板及び線材を用いた強磁界水冷銅マグネット及びパルスマグネットを作製している。パルスマグネットでは73.4Tの磁界発生にまで到達している。

2　極低温先進材料の開発と評価に関する研究

2．1　Nb_3Al極細多芯線の超電導特性と拡散生成組織

2．1．1　緒　　言

Nb_3Alは優れた高磁界特性と耐歪特性のため，大空間に高磁界を発生する核融合炉用等の超電導材料として注目されている。これまで，種々のNb_3Alの線材化方法が検討されてきた。これらの中で，極薄のNb/Al拡散対を低温熱処理して，拡散生成するジェリーロール法，粉末冶金法，クラッドチップ押出法，及びNbチューブ法が，長尺化・熱処理方法が容易で，しかも電磁気的擾乱に安定な極細多芯線が得やすい点で，研究の主流となった。これらの製法の特長はNbとAlの距離が極めて短いことにあるが，しかし化学量論組成から少しずれたNb_3Alが形成される，またその拡散反応にも不明な点が多く，その解明が望まれていた。

特にNbチューブ法[1]は，NbとAlの拡散距離を精密に制御して拡散反応を研究するには最も適している。さらにこの製法では，通常1273K以下の熱処理でNb_3Al極細多芯線を作製するが，熱処理温度が低いために完全な化学量論組成の化合物が得られず，そのため上部臨界磁界H_{c2}が低く，

高磁界でのJ_cもあまり高くない欠点があった。しかし，H_{c2}は熱処理温度の上昇と共に増加する傾向を示し，高温短時間の熱処理を行えば，さらに優れた特性が得られる可能性がある。

本研究では，Nbチューブ法で作製したNb_3Al極細多芯線について，高温短時間熱処理による超電導特性の向上を図り，さらに，通常の低温熱処理を施した場合のNbとAlの拡散反応及び拡散反応組織を詳細に調べた。また，AgがNb_3Alの拡散生成を促進する現象を見いだし，これを利用して銀基合金マトリックスとNb芯を用いた複合加工法で，Nb_3Al極細多芯線の作製を試みた。

2．1．2　試料作製及び実験方法

Nbチューブ法の試料は，Nb/Al合金単芯複合線をNb管に多数束ねて伸線加工し，熱処理してNb_3Al極細多芯線とした。単芯線でのAl合金芯のNb母材に対する比率は，Al合金が純Alであると仮定して26.4at%となるよう作製した。この1次スタック複合線をNbパイプ中に121本束ねて加工して2次スタック複合線にし，さらにそれを121本束ねて3次スタック複合線を作製した。

NbとAlの拡散距離(Al芯径)は，1次，2次，3次スタック複合線の加工率(線径)を変化させて調整した。通常の拡散熱処理後の組織観察は，光学顕微鏡(OM)，走査電子顕微鏡(SEM)，エネルギー分散型X線分光器(EDS)，透過電子顕微鏡(TEM)，X線回折装置(XRD)により行った。

また，Al-5at%Mg合金を芯材に使った2次スタック複合線(Al合金芯径1.5μm，加熱長60mm)を，0.1秒間の直接通電加熱または電子ビーム照射加熱(ビーム径4.5mm)による高温短時間熱処理を施し，超電導特性に与える影響を調べた。

Nb_3Al拡散生成に対する添加元素効果を検討し，Ag添加がNbとAlの拡散反応を促進することを見いだした。この効果を調べるため，Nb棒をAg-2，5，10及び15at%Al合金管と複合して伸線加工した試料を作製し，1023～1123Kで熱処理し，Nb芯と銀合金マトリックスの界面にNb_3Alを生成させ，その超電導特性を調べた。

2．1．3　結果と考察

(1)　高温短時間熱処理がNb_3Alの超電導特性に与える影響

直接通電により加熱した場合，両端に印加する電圧を大きくするほど，線材の到達温度は増加し，生成するNb_3Al化合物の組成も化学量論比に近づき，臨界温度T_cも増加する。T_cは，冷却条件で異なるが，ある一定の電圧(真空中加熱で12V)で最高(18K)となり，それを越えると大幅な低下が見られた。この状態では，試料表面に多数の小孔が観察された。高温急加熱によりNbと反応する前にAlが気化して，シース材のNbに穴を形成し，抜けだしたと推定される。このため，複合線材中のAlの割合が減少し，化学量論組成からのずれをもたらし，T_cが低下したものと考えられる。

電子ビーム照射した場合も，通電加熱と同様に，入射エネルギーを増加するとT_cは増加するが，あまり大きな入射エネルギーにすると，T_cは減少した。最大のT_cが得られた時のエネルギー密度は3.8×10^8 J/m³と推定される。一方，直接通電により最大のT_cが得られた時のエネルギー密度は2.8×10^8 J/m³であり，両方法で冷却条件が異なっている点を考慮すると，両法の結果は良く一致しているといえる。

図2．1－1に高温短時間熱処理した試料の典型的なJ_c-H特性を示す。直接通電，電子ビーム照射の何れの場合も投入エネルギー量の増加に伴い，H_{c2}が上昇し，高磁界特性が顕著に改善される。しかし，どちらの加熱方式でも，高磁界特性を最適化した試料では，低磁界でのJ_c特性があまり優れず，ピーク効果と呼ばれる現象を示した。この最も優れた高磁界特性を示す時の試料は，単芯Nb/Alフィラメントがほぼ完全に反応し，互いのフィラメントが合体し，相互に識別不能な状態の組織になった。しかし2次スタック構造はそのまま保たれ，121芯の多芯線となっている。

高温短時間熱処理しただけの試料で，J_cのピーク(2×10^8 A/m²)は17Tで現れたが，更なる結晶の長距離秩序を改善するために973K付近での2次熱処理を施した。それによりJ_cピークを5T低度高磁界側にシフトさせ，また，T_cも1K程度向上させることができた。すなわち22Tで2×10^8A/m²のJ_cが得られたが，この値は，従来粉末冶金法によるNb/Al複合体を電子ビーム照射して得られたJ_cの最高値に匹敵する高い値であり，このような高い値が極細多芯線材で得られたことは実用的観点から大きな意味がある。しかし，その実用化には低磁界中での一層のJ_c改善が望まれる。

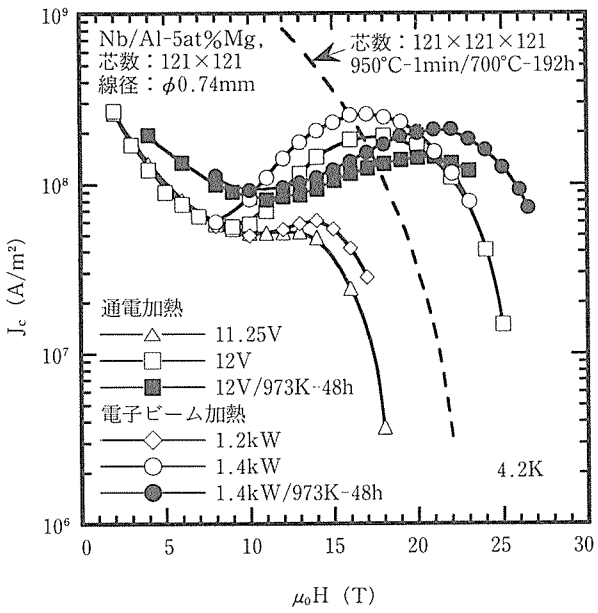


図2．1－1　高温短時間熱処理したNb_3Al極細多芯線のJ_c-H特性

(2) 通常の低温熱処理によるNb/Al拡散反応

2.3μm以上のAl芯径の試料を陽極酸化させ，光学顕微鏡OMにより拡散組織を直接観察した。1123Kで24時間の拡散熱処理を行うと，未反応のAlは残存しないが，大部分を占める芯の中央領域（薄茶色）に$NbAl_3$相が生成した。その$NbAl_3$相の周りに，外側に向かって薄い赤紫色のσ相，濃青色のNb_3Al相の順に，少なくとも2つの層状拡散相が生成した。$NbAl_3$相の体積比は芯径が細くなると明らかに減少した。

次にAl芯径が2.3μm以下の試料について拡散反応を調べた。その際Al芯径が細くなると拡散相の同定がOMでは困難となるので，X線回折XRDを用いた。表2．1－1に，種々の条件の試料について熱処理を行ったときの，X線回折図形に現れる拡散相とその回折強度を整理して示す。一定の熱処理条件では，Al芯径を2.3μmから0.09μmまで細くすると$NbAl_3$→$NbAl_3$＋A15→$NbAl_3$＋σ＋A15→A15の順に拡散相構成が変化する。一方，一定のAl芯径及び熱処理温度では，例えばAl芯径が1.4μmの試料を1123Kで熱処理すると時間経過とともに$NbAl_3$→$NbAl_3$＋A15→$NbAl_3$＋σ＋A15→σ＋A15の順に拡散相構成が変化する。Al芯径が1.4μmから0.32μmに減少しても，拡散相構成は，より低温短時間側にシフトして観察されることを除いて，芯径が1.4μmの場合と基本的に同じである（図2．1－2）。しかし，超電導特性が最適化される0.09μmまでAl芯径を細くすると，σ相はX線的には観察されなくなる。しかし，このσ相は完全に消滅したのではなく，TEM観測によれば，σ相の結晶粒は，A15相よりもかなり微細でしかも粒内にさらに細かな双晶組織のような縞状組織が形成されている。

(3) 通常熱処理した試料の超電導特性

図2．1－3に示すように，Nb_3Alでは，H_{c2}（4.2K）はT_cに比例し，H_{c2}（4.2K）に対する最適Al芯径もT_cに対する最適芯径と同じである。しかし，J_cや最大体積ピン止め力，$F_{p,max}$に対する最適Al芯径は，T_cの場合と比較して明らかに細い。

表2．1－1　Nb/Al合金拡散対の超電導特性とX線回折結果

No.	組　成 /at%	芯　径 /μm	熱処理条件 /K-ks	拡散生成相（回折強度*）	μ_0H_{c2}(4.2K) /T	T_c /K
1	Nb/Al-2Cu	1.4	1023-10.8	$NbAl_3$(S)	—	9.9
2		0.32	1023-10.8	$NbAl_3$(M)，A15(W)	9.6	12.2
3		0.09	1023-10.8	A15(M)	17.25	14.0
4		2.3	1023-86.4	$NbAl_3$(S)，A15(W)	10.0	10.7
5		1.4	1023-86.4	$NbAl_3$(M)，σ(T)，A15(M)	10.0	10.8
6		0.32	1023-86.4	$NbAl_3$(T)，σ(W)，A15(M)	17.3	14.2
7		0.09	1023-86.4	A15(S)	19.1	14.9
8	Nb/Al-3Ag	1.4	1123-0.9	$NbAl_3$(M)，σ(W)，A15(W)	13.2	14.0
9		1.4	1123-10.8	σ(M)，A15(W)	14.3	14.2
10		1.4	1123-36	σ(M)，A15(M)	14.6	14.2
11		1.4	1123-86.4	σ(M)，A15(S)	14.5	14.1
12	Nb/Al-5Mg	1.4	1123-0.9	$NbAl_3$(S)，σ(T)，A15(W)	10.5	10.4
13		1.4	1123-10.8	$NbAl_3$(W)，σ(M)，A15(M)	10.6	11.4
15		1.4	1123-36	σ(M)，A15(M)	12.4	13.1
16		1.4	1123-86.4	σ(M)，A15(S)	13.3	13.1
17	Nb/Al-2Cu	1.4	1123-0.9	$NbAl_3$(S)，A15(T)	10.2	10.1
18		1.4	1123-10.8	$NbAl_3$(M)，A15(M)	10.2	12.1
19		1.4	1123-36	$NbAl_3$(T)，σ(M)，A15(M)	10.5	13.0
20		1.4	1123-86.4	σ(M)，A15(M)	14.0	14.3
21	Nb/Al-2Cu	0.32	1023-3.6	$NbAl_3$(S)	—	10.2
22		0.32	1023-10.8	$NbAl_3$(M)，A15(W)	9.6	12.2
23		0.32	1023-86.4	$NbAl_3$(T)，σ(W)，A15(M)	17.3	14.2
24	Nb/Al-5Mg	0.09	973-10.8	$NbAl_3$(T)，A15(W)	—	—
25		0.09	973-36	A15(M)	17.7	4.3
26		0.09	973-360	A15(S)	19.1	15.3
27	Nb/Al-2Cu	0.09	973-10.8	$NbAl_3$(W)	—	—

*T：痕跡，W：弱，M：中，S：強

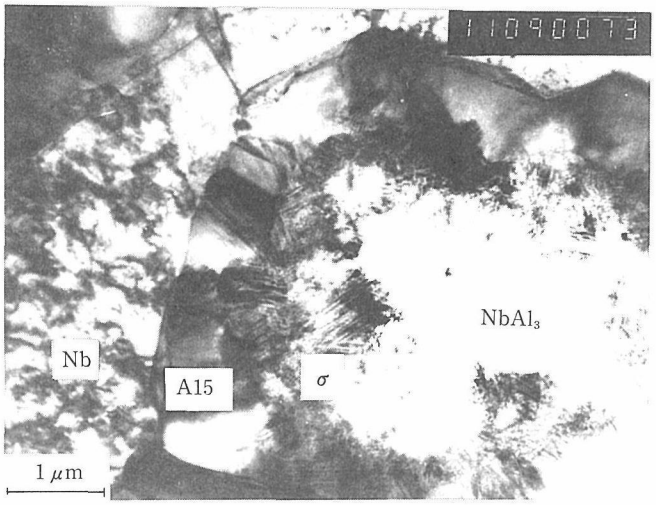


図２．１－２　1023K で24hr 熱処理した Al 合金芯径が0.32μm の Nb/Al-2at%Cu 極細多芯線の透過電顕写真

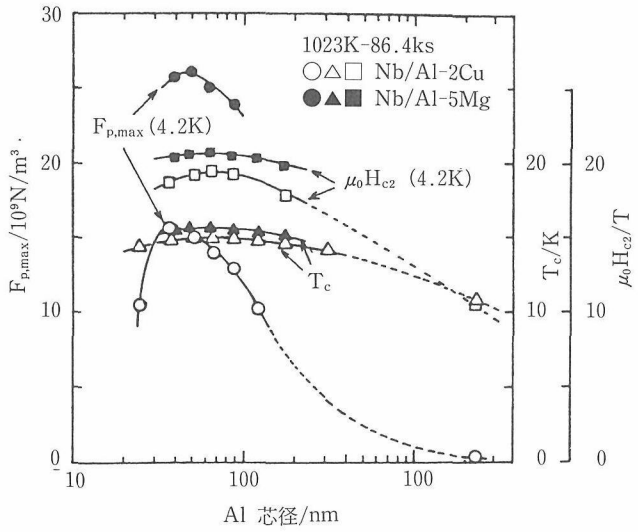


図２．１－３　T_c，H_{c2}，$F_{p,max}$の Al 合金芯径依存性

このような超電導特性の芯径に対する変化は，拡散反応による微視的組織の変化を反映している。すなわち Al 芯が細く，または熱処理時間が長くなると，Al に富む化合物が消失し，A15相の体積率の増加(A15相の X 線回折強度の増加)が観察され，超電導特性も向上する。特に，$NbAl_3$が消失あるいはその X 線回折強度が痕跡程度になるまで拡散反応が進むと，超電導特性が顕著に向上する。**表２．１－２**に示すように，超電導特性の向上は格子定数の減少を伴い，A15相中の Al 濃度は化学量論組成に近づく。$F_{p,max}$の方が，T_cの場合に比較して，Al 芯径依存性が圧倒的に大きい１つの理由は，この A15相の質（T_c）と体積率の両方の改善による相乗効果が考えられる。

Al 芯径を50nm 以下まで減少させたときの J_cと $F_{p,max}$の劣化の原因の１つはフィラメントの異常変形にある。しかし，異常変形による効果では，T_cや H_{c2}が劣化を始める Al 芯径と $F_{p,max}$の Al 芯径の，ずれ（**図２．１－３**）を説明できない。Al 芯径の細い側での超電導特性の劣化には近接効果が主に関与していると考えられる。

近接効果により T_cが減少しても $F_{p,max}$が増加する理由として，この線材において磁束線の主なピン止め点が超電導—常電導界面であることが考えられる。Al 芯径が細い程，超電導—常電導界面密度が増え，ピン止め力が増加するからである。高温短時間熱処理で J_c-H 曲線にピークが現れる効果も，低磁界領域で有効なピン止め点である超電導—常電導界面が消失した結果と解釈される。

(4)　Nb/Al 拡散反応に対する添加元素効果

拡散相の現れ方は，Al 芯径だけでなく使用している Al 合金によって差が生じる(**表２．１－１**)。Al 芯径が1.4μm で添加元素が Cu，Mg，Ag の場合を比較すると，Cu の場合に最も拡散反応が遅く，ついで Mg，Ag の順に拡散反応が促進され，より Nb に富む化合物相が短時間で生成する。また，Al 芯径が0.09μm の場合でも，Cu と比較して Mg の方が明らかに化合物相の拡散生成を促進する。

拡散反応を抑える Cu 添加効果については，以下の説明ができる。Nb-Al-Cu の３元状態図によれば，C14型ラーベス相化合物「Nb $(Cu_xAl_{1-x})_2$」が拡散経路途中に安定に存在し，そのため Cu-Al 合金と Nb の拡散反応で Nb_3Al が生成しない。Al 芯に Cu 添加した場合も，このラーベス相化合物が途中生成し，σ 相や A15相の生成を遅らせると推察できる。

(5)　銀基合金マトリックス複合加工法

1023～1123K で熱処理すると Nb 芯と銀合金マトリックスの界面に Nb_3Al が拡散生成する。熱処理後の線材断面組織を XRD 分析すると，微弱な回折線２本を除き，残りの回折線は全て Ag-Al 固溶体，未反応 Nb，A15相(Nb_3Al)，σ 相（Nb_2Al）に同定できた。Nb-Al-Ag 系３元系にはラーベス相化合物の存在は認められなかった。A15相以外に σ 相も拡散生成することから，Nb-Al-Ag 系３元状態図は Nb-Sn-Cu 系よりも V-Si-Cu 系に近いと推定される。

Al 濃度が比較的少ない Ag-5at%Al をマトリックスに用いた場合に高い T_cが得られた。マトリックス中の Al 濃度が高いと σ 相が生成し易く，逆に Al 濃度が低いと十分な A15層厚が得られないためであろう。**図２．１－４**に Ag-5at%Al/Nb 単芯線(Nb 芯径：350μm)の T_c，H_{c2}（4,2K），overall J_c（3T）を示す。いずれも1098～1123K の24時間の熱処理で最大に達し，長時間熱処理ではかえって劣化する。1123K の熱処理で13.9K の T_cと13T の H_{c2}（4,2K）が得られた。これらの値は Nb チューブで得られた値より劣るが，Nb チューブ法で同程度の T_cを得るには芯径を100分の１まで細くする必要があり，本製法は比較的大きい拡散対でも速やかに Nb_3Al が生成するのが特長である。また，長時間熱処理により超電導特性が劣化するのは，本製法で生成し

表２．１－２　Nb/Al 合金拡散対中の Nb_3Al の超電導特性と格子定数

No.	組　成 /at%	芯　径 /μm	熱処理条件 /K-ks	T_c K	$\mu_0H_{c2}(4.2K)$ /T	Nb_3Al の格子定数 /nm	拡散生成相 (回折強度*)
1	Nb/Al-2Cu	2.3	1123-86.4	12.2	9.6	0.5202	$NbAl_3$(W), A15(M), σ(M)
2		1.4	1123-86.4	13.5	13.4	0.5199	A15(M), σ(M)
3		0.09	1123-86.4	14.1	15.1	0.5197	A15(S)
4	Nb/Al-2Cu	0.09	11123-86.4	14.1	15.1	0.5197	A15(S)
5		0.09	1123-10.8	14.9	18.5	0.5193	A15(S)
6		0.09	1123-0.9	15.1	19.9	0.5191	A15(S)
7	Nb/Al-5Mg	0.09	1123-3.6	15.7	21.5	0.5191	A15(S)
8	Nb/Al-1.5Ag-1.5Ge	0.09	1123-10.8	15.8	21.4	0.5190	A15(S)

*T：痕跡，W：弱，M：中，S：強

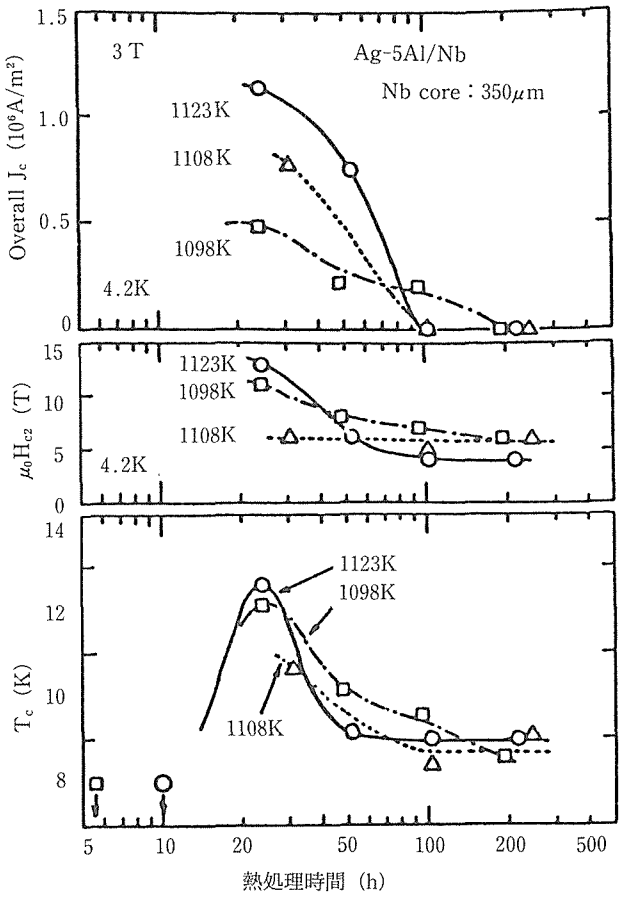


図２．１－４　Ag-5at%Al/Nb 単芯線の超電導特性の熱処理時間による変化

た Nb_3Al が準安定であることを示唆している。A15層は0.3 μm 以下で極めて薄く，overall J_cは小さい。しかし，多芯線化すると Nb_3Al の生成する芯/マトリックス界面密度が増加するので overall J_cをある程度改善できた。

２．１．４　小　括

Nb チューブ法で作製した Nb_3Al 極細多芯線について高温短時間熱処理による超電導特性の向上を図った。また，通常の低温熱処理による Nb と Al の拡散反応および拡散組織を詳細に調べた。さらに，Nb_3Al の拡散生成を促進する Ag を活用した銀基合金マトリックス複合加工法を考案し，Nb_3Al 極細多芯線の作製を試みた。

高温短時間熱処理により22T の高磁界で 2×10^8A/m^2 の J_cが実現した。このような高い値が極細多芯形式の線材で得られたことは大きな意味がある。しかし，今後，実用化には低磁界中での一層の J_c改善が望まれる。

拡散距離を極端に短くした場合でも Nb/Al 拡散生成組織は拡散距離に依存しない。状態図から予想される通り，Nb と Al の拡散反応により $NbAl_3$, σ, A15相が順次生成する。また，Ag 添加は Nb_3Al 生成を促進することを見いだした。

銀基合金マトリックスと Nb の複合加工法は比較的大きい拡散対で速やかに Nb_3Al が生成する特長がある。しかし，長時間熱処理すると超電導特性の劣化が見られ，生成した Nb_3Al は準安定であり，overall J_cは小さい。しかし，極細多芯線化を行うと overall J_cはある程度改善できる。

２．２　改良型ブロンズ法による V_3Si 極細多芯線の作製

２．２．１　緒　言

前節の Nb_3Al と同様に V_3Si も A15型金属間化合物に属する。Nb_3Al と大きく異なる点は，その拡散生成にブロンズ法が適用できることである。ブロンズ法の発明者である太刀川らは，V_3Si にもこの製法が適用できることを明らかにした[1]。彼らは銅に Si が固溶限近くまで固溶したブロンズを用いた。生成した V_3Si 層はその厚みが非常に薄く，むしろこの V_3Si 層とブロンズの間に常電導化合物の V_5Si_3が優先的に厚く生成し，そのため overall J_cは低かった。その後，Livingston は，ブロンズ中の Si の化学ポテンシャルが Si 濃度の低下とともに減少することに注目し，低 Si 濃度(1 at%以下)の Cu－Si 合金ブロンズと V との拡散反応により V_3Si が単相で生成できることを報告した[2]。V_3Si を厚く生成するにはブロンズの体積比を大きくする必要がありこの場合も overall J_cは低い。また，彼は，Si 濃度の高いブロンズを用いてもブロンズに含まれる Si の総量（モル数）を V/Si 比で～3 に抑制すれば，長時間の熱処理でブロンズの Si 濃度が減少し，一旦生成した V_5Si_3が分解して，結局 V_3

Siが厚く生成することを指摘した。しかし，長時間の熱処理によりV_3Siの結晶粒が粗大化して化合物層当りの臨界電流密度J_cが著しく減少するため，overall J_cの改善は困難であった。

しかし，もしV/Si総量比を～3に保持したままV芯径を1μm程度まで伸線加工できれば，その後の化合物生成・拡散反応を短時間で終了できることが期待できる。それにより結晶粒の粗大化を抑制したままV_3Siの占有率を向上でき，overall J_cの飛躍的な改善が可能であろう。本研究では，Siと反応しにくいTaを1次スタックのシース材として用いて2次スタック線を作製し，これによりV/Si総量比が～3とV芯径が～1 μmを実現できた。

2．2．2　実験方法

図2．2－1に多芯線の製造工程を示す。まず，電子ビーム溶解で溶製したVインゴット(99.8at.%以上)をϕ3.9 mmの丸棒に加工したのち1173Kで1時間の真空焼鈍を行い芯材を作製した。ついで，アーク溶解によりCu－16wt% Si合金を母合金として準備し，これを用いて組成がCu-8.5 at%Siであるブロンズをタンマン炉（アルゴン雰囲気）で溶製し，均質化焼鈍したのち外径7.9mm，内径4mmの管に旋盤加工した。上記芯材をこのブロンズ管に挿入して単芯複合体とした。ブロンズの比重は8.42で，単芯複合体におけるV/Si総量比3.3である。この単芯複合体を溝ロールおよびカセットローラダイス(㈱ヨシダキネンCRD-25)により線径が0.7mm（V芯径が350μm）まで伸線加工した。加工途中でV芯の硬さは加工度に対して比較的緩やかに増加するが，ブロンズの硬さは急激に増加する。両者の硬さを一致させて良好な複合加工性を得るために，断面減少率が1.5に達するごとに793Kで1時間の中間焼鈍をほどこしながら複合体の伸線加工を行った。その後，単芯複合線を80 mmの長さに82本切断し，外径10mm，内径7.5mmのTaシース管に挿入（スタック）した。この82芯の1次スタック複合体を単芯複合体と同様の方法により線径が0.7mm（V芯径が27μm）まで伸線加工した。さらにこの線を134本束ねて外径12.3mm，内径9mmのブロンズ(Cu-8.5at%Si合金）シース管に挿入して1万1千（82×134）芯の2次スタック複合体とし，これを線径が2.8mmから0.47mm（V芯径が7.4μmから1.2μm）まで伸線加工した。本研究では，良好な複合加工性を得ることを最優先して，2次スタックシース材にブロンズを選んだ。TaがSiの拡散バリアになっているのでVと反応するSiはTaシース内側のブロンズに含まれるものだけに限定され，V/Si総量比は単芯複合体の場合と同様に3.3である。このようにして得られたCu-8.5 at%Si/V複合多芯線を石英管に真空封入して973～1123Kで15分～192時間熱処理し，Vとブロンズの界面にV/V_3Si/V_5Si_3/ブロンズの配置で化合物層を拡散生成させた。図2．2－2に1123Kで24時間熱処理したV芯径が7.4μmの多芯

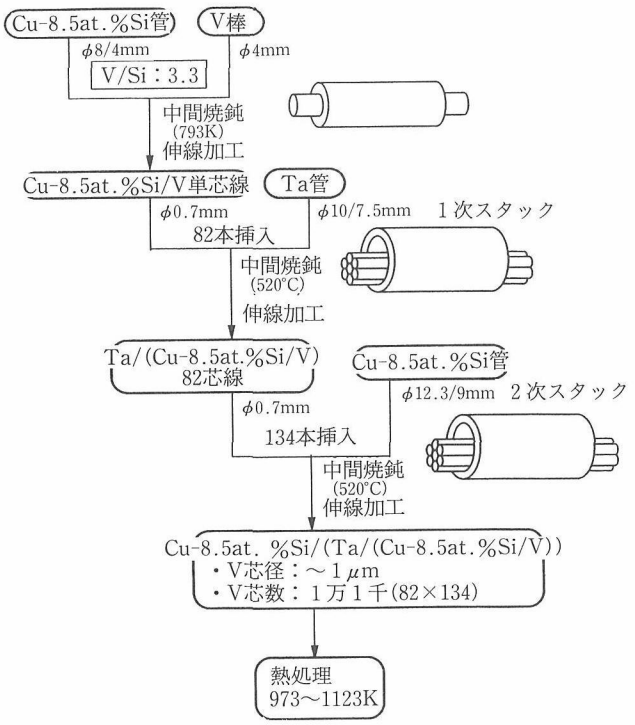


図2．2－1　V_3Si極細多芯線の製造工程

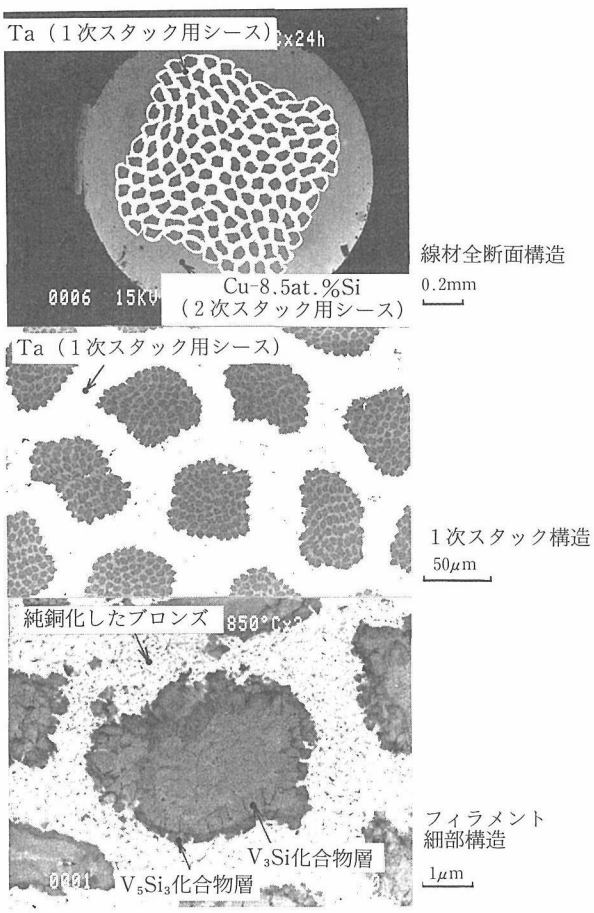


図2．2－2　V_3Si極細多芯線の断面構造

線の横断面組織を示す。Taシース材を用いた場合，V_3Si層がV_5Si_3層より明らかに厚く成長している。V/Si総量比の影響を調べるために，1次スタックの際にTaシース管をブロンズ（Cu-8.5at%Si）シース管に置換した線材も作製した。この場合，シース材のブロンズに含まれるSiもVとの反応に寄与し得るので，V/Si総量比は1次スタック線で1.4，また2次スタック線で0.81に減少する。

2．2．3　実験結果と考察

図2．2－3に，種々のV芯径とV/Si総量比を有する試料について，熱処理前のV芯の半径で規格化したV_3SiとV_5Si_3化合物の層厚及びブロンズ中の残留Si濃度の1123Kにおける熱処理時間依存性を示す。1次スタック線材（V芯径：27μm）でブロンズシースを用いてSiが過剰（V/Si総量比：1.4）である場合，長時間の熱処理を行ってもブロンズ中のSi濃度はほとんど低下しない。そのためV_5Si_3化合物を生成させる化学ポテンシャルの高さをブロンズは保持し，V_5Si_3層は成長し続ける。一方，Taシースを用いてV/Si総量比を～3に調整しSiの供給を適正に抑制した場合，ブロンズ中のSi濃度は熱処理時間とともに低下する。それに伴いV_5Si_3層は成長が止まり50時間付近から逆に分解を始め，かわってV_3Si層が厚く生成する。V_3Si層の割合を大きくするにはさらに長時間の熱処理が必要で，その場合V_3Siの結晶粒の粗大化が避けられない。しかし，V芯径を細くすると（7.4μm），拡散反応は短時間で終了する。ブロンズ中のSi濃度は24時間でlat%以下になり，またわずか5時間でV_3Si層はV_5Si_3層より厚くなる。フィラメント中のV_3Siの占有率は100時間で～90%にも達する。図中括弧内の数値はV_3Si層厚の絶対値である。100時間では，V芯径の細い試料の方がむしろ厚くV_3Si層が生成する。V芯径を～1μmまで細くした場合は，SEM/BEIの分解能のため層厚測定が不可能であった。しかし拡散反応がさらに短時間で終了することは容易に予想できる。

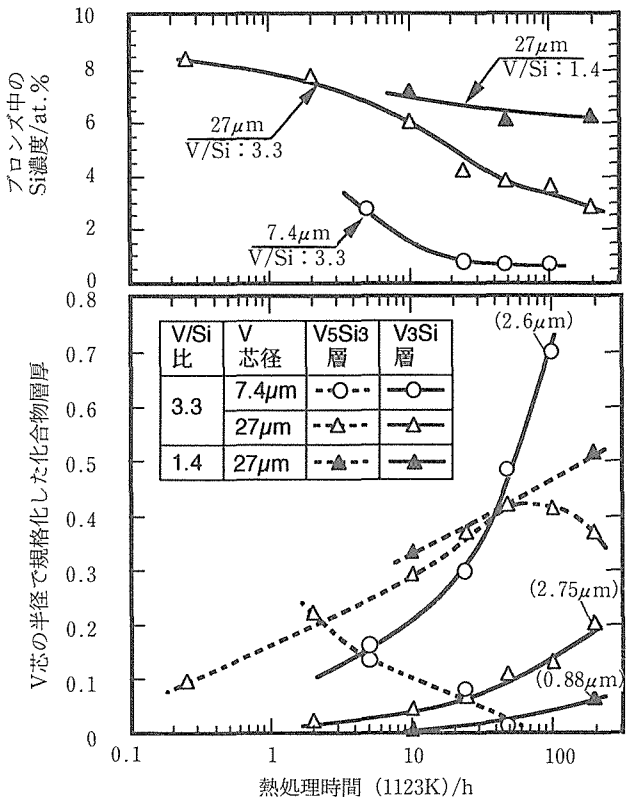


図2．2－3　種々のV芯径とV/Si総量比を有する試料におけるブロンズ中の残留Si濃度およびV_3Si，V_5Si_3化合物層厚の熱処理時間依存性。化合物層厚はV芯の半径で規格化されている。

T_cやoverall J_c（4.2K）に対する最適熱処理時間はV芯径が細いほど短くなる。但し，Siが過剰に供給される場合はV_3Si層が十分厚く成長する前に芯全体がV_5Si_3に変化してしまう。そのため，Siの供給が適正に抑制された場合と比較して，同じV芯径でも，Siが過剰に供給される場合は最適熱処理時間が短い。Siの供給が適正に抑制される場合，T_cはV芯径に対して緩やかに極大を示す。V芯径が7.4μmで100時間熱処理したときに最も高いT_c値16.7Kが得られた。overall J_cは，スタック工程でのシース材を除いた線材全断面積でI_cを除して求めた。製造工程においてシース材のブロンズ管を銅管に，またTa管をTa箔で内張りされた銅管に置換することは技術的に可能である。それゆえ，本研究で定義したoverall J_cはいわゆるnon-Cu overall J_cにほぼ一致すると考えてよい。低磁界でのoverall J_cはV芯径が細くなるほど増大する。その理由として，(1)最適熱処理時間が短くなってV_3Si結晶粒の粗大化が抑制されること，(2)V芯径が細くなって超電導—常電導界面によるピン止めの寄与が増加することが挙げられる。

典型的なoverall J_cの磁界依存性を図2．2－4に示す。Si量を適正に抑制しV芯径を1μm程度まで細くした試料で，overall J_cは5Tで1.3×10^9A/m²また12.5Tで1×10^8A/m²の値が得られている。これらは従来のSuenagaらによる値[3]と比較して1桁近く大きく，また，交流用に開発されているブロンズ法Nb_3Sn極細多芯線の値[4]に匹敵する。今後，V/Si総量比，フィラメント間隔，フィラメント系等の線材断面構成を最適化すれば，overall J_cをさらに大幅に改善することが可能である。

また，本線材は，1μmより細いフィラメント径まで製造が可能なので，ヒステリシス損失の低減が期待できる。さらに，熱処理の初期段階にV_3Siの周りに生成するV_5Si_3は4.2Kで～15$\mu\Omega$cmの大きな電気抵抗率を有することが報告されている[5]。この値は，Cu-10at%Niに匹敵し，フィラメント間の結合電流を遮断するのに十分である。このV_5Si_3層の厚さはV/Si総量比や熱処理時間を調整すれば制御できる。それゆえ，本研究のV_3Si極細多芯線材は，温度マージンが大きくて交流損失が少ない，新しい交流用化合物線材としても期待できる。

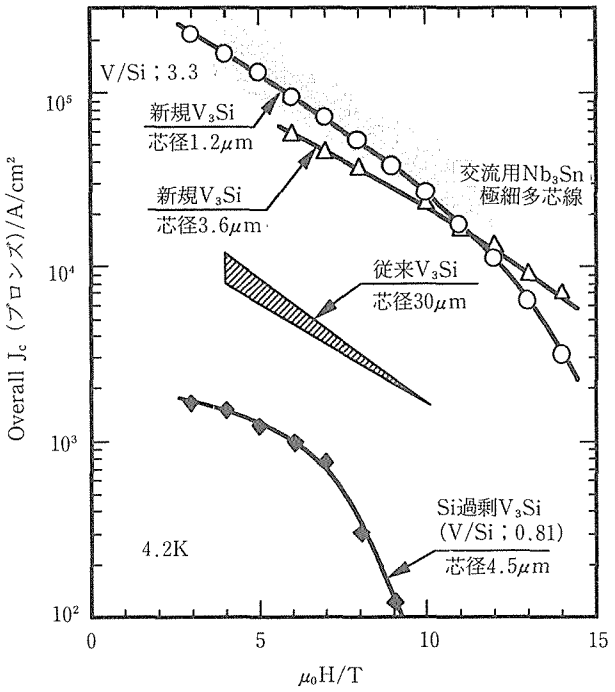


図2．2－4　V_3Si極細多芯線の線材全断面積あたりの臨界電流密度の磁界依存性。参考のために交流用Nb_3Sn極細多芯線の特性も記されている。

2．2．4　小　　括

改良したブロンズ法でV_3Si極細多芯線材を作製し，従来と比較してoverall J_cを著しく改善できた。主な結果は以下のとおりである。

1）Taを1次スタックのシース材に利用した2次スタック複合多芯線を伸線加工することにより，複合体中の拡散反応に参加するVとSiの総量比を～3に保持して，V芯径を～1μmまで細くできた。

2）短時間の熱処理で，一旦生成したV_5Si_3層は不安定化して分解し，かわってV_3Si層が厚く生成することを明らかにした。

3）T_cは16Kを，overall J_cは5Tで1.3×10^9A/m^{2}を越え，交流用に開発されつつあるブロンズ法Nb_3Sn極細多芯線に匹敵する特性が得られた。

2．3　極低温磁気冷凍システムおよび材料の開発

2．3．1　緒　　言

近年，超電導機器が広範囲で使用され，極低温環境を効率良く発生する技術が多方面から要求されている。現在，極低温環境の発生には気体冷凍法が広く使用されている。しかし，ヘリウムを作動流体とする気体冷凍法は，原理的に超流動ヘリウム温度（約2K）以下の生成が困難である。特に1K以下の超低温の生成は，^{3}Heを用いた希釈冷凍法によって行われており，使用環境が非常に限定されるため，これに代わる冷凍技術の確立が必要である。

磁気冷凍は，磁界による磁性体の磁化，消磁によって生ずる磁気モーメントのエントロピー変化がもたらす磁気・熱量効果を利用した新しい冷凍方法である。固体である磁性体を冷却物質として用いるため，極低温や超低温の発生が原理的に可能であり，カルノーサイクルを使用することにより高い冷凍効率が期待される。我々は，特別研究（極低温利用機器材料の研究開発）において，静止型磁気冷凍システムと磁性体作業物質の開発を行い，1.4Kを長時間連続発生させることに成功した[1]。

本研究では，これらの研究をさらに発展させて，1K以下の超低温を磁気冷凍によって発生するために，超低温で効率よく作動する熱スイッチおよび磁性体作業物質の研究・開発を行った。

2．3．2　極低温磁気冷凍システム

熱スイッチは，作動温度で熱流のスイッチ比が大きく，作動時間が短いことなどの特性が要求される。吸熱の熱スイッチとして，作動流体に^{3}Heを用いたヒートパイプを使用することによって，1K以下を効率良く発生できる。一方，排熱熱スイッチは，現状では条件を満足するものがなく，新たな開発が必要である。1～4K領域で作動可能な熱スイッチとしては，1）熱伝導率が温度に対して大きく変化する物質，2）磁界などの外場によって熱伝導率が変化する物質，3）ヘリウムガスの吸着・放出によって伝熱する方法などが対象となる。熱スイッチ物質としては，1～10Kで大きな熱伝導率変化を示すグラファイト，および結晶内の磁性希土類イオンのエネルギー準位間の共鳴的な遷移が，フォノンにより誘起されることが知られている$Dy_3Ga_5O_{12}$単結晶を選んだ。

2．3．2．1　実験方法

(1)　熱伝導率測定法

図2．3－1には，試作した熱伝導率測定装置を示す。液体ヘリウム槽は2槽から構成され，試料容器は内側の槽に納めた。この槽は減圧排気によって，約1.7Kの超流動ヘリウムを発生できる。外側の槽に納めた超電導マグネットによって，試料の中心部に最大5Tの磁界が発生できる。測定用試料は約5×5×40mmの直方体に加工したものを用いた。熱伝導率は，加熱用ヒータの熱入力および2点間の温度差を測定する定常法によって求めた。

(2)　熱スイッチ試験装置

図2．3－2には，磁性体，熱スイッチおよび超電導マグネットとを組み合わせた熱スイッチ試験装置を示す。本試験装置は，磁界を励磁するときの排熱過程，および消磁した場合の吸熱過程を測定することができる。磁性体は磁界中心に設置され，排熱部に結合している。排熱部は，極低温で比熱および熱伝導率の小さいチタン合金によって構成し，熱伝導損失を低く抑えた。排熱用熱伝導体には水晶を用い，上部に設けられた超流動ヘリウム槽と熱交換をすることにより，排熱部温度を1.8K～4Kまで制御する。超流動ヘリウムは減圧排気によって生成するが，排気チャンネ

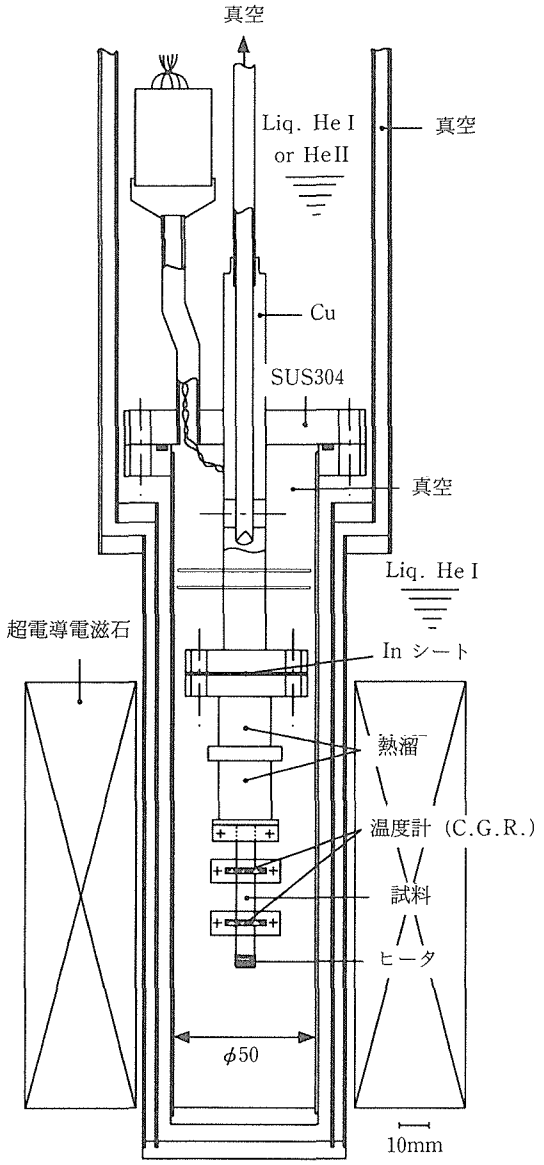


図２．３－１　極低温磁界中熱伝導率測定装置断面図

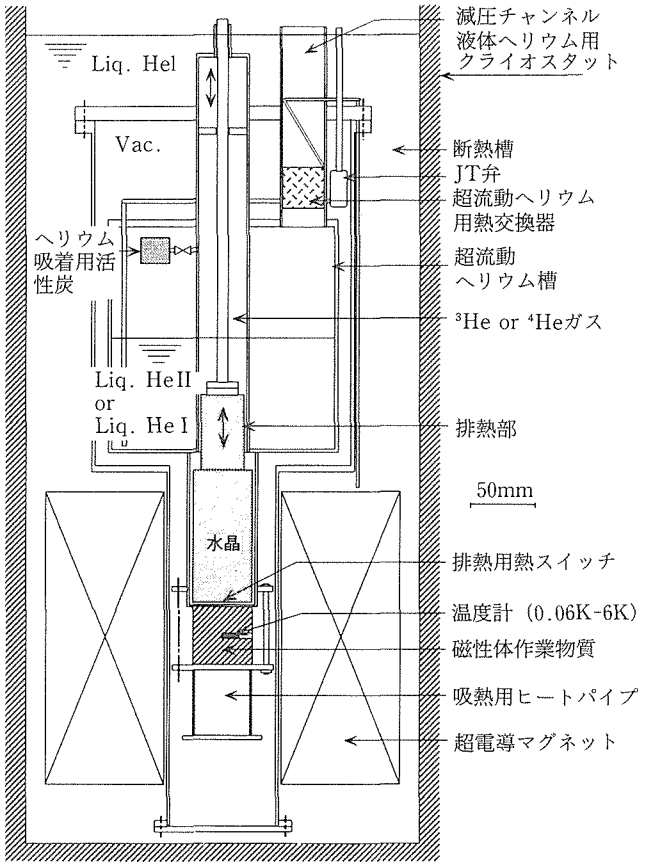


図２．３－２　熱スイッチ試験装置断面図

ルに熱交換器を設けることによって熱効率を高め，長時間1.8K を維持することが可能である。排熱用水晶と磁性体間には，^{4}He あるいは^{3}He ガスを導入し熱交換率を高める。ガスの圧力は，活性炭吸着材の温度をヒータによって変化させ制御する。熱スイッチ材料は磁性体と排熱部の間に固定し，磁界を励・消磁した場合の磁性体と排熱部の温度変化を測定し，スイッチ特性を調べる。また，磁性体の下部には，ヒートパイプ式熱スイッチを取り付け，吸熱特性を調べることができる。ヒートパイプはチタン合金で構成され，内部に約0.1MPa の^{3}He ガスが封入されている。

２．３．２．２　結果と考察

(1)　熱スイッチ特性

図２．３－３には，グラファイトの熱伝導率測定結果を示す。２～10K の領域で20倍以上の熱伝導率変化を示している。すなわち，温度変化で熱流のスイッチ比を20倍以上にできる。さらに，単位時間当たりに熱流を効率良く流すためには熱通過率の絶対値が大きくなければならない。そこで，熱スイッチ性能を検討する。グラファイトを直径4cm，厚さｄの円柱状にしたとき，温度Ｔにおける熱伝導率を λ とすると，グラファイトの単位温度当たりの熱通過率Ｑは，$Q=12.57\times\lambda/d$ (W/K) となる。排熱温度を Ｔ＝4K とすると，$\lambda=0.06$ (W/cmK) より，$Q=0.75/d$ (W/K) となる。従って，厚さｄを小さくすれば，より多量の熱を流すことができる。例えば，d＝0.5cm のとき，Q＝1.51 (W/K) が得られる。磁性体作業物質として直径4cm 高さ4cm の $Gd_3Ga_5O_{12}$ を用いた場合，4K において0から5T まで励磁すると，約60J の熱量が排出されるので，グラファイト熱スイッチによって５秒以内に排熱することが可能である。

つぎに，$Dy_3Ga_5O_{12}$ の磁界中熱伝導率の測定結果を図２．３－４に示す[2]。熱伝導率は磁界に大きく依存する。2K 近傍において，1T の磁界によって50倍以上の熱伝導率変化が得られる。また，グラファイトの場合と同様に厚さを変化させることによって，熱通過率を制御できる。

また，ヘリウム吸着用活性炭を利用したヘリウムガスの吸着・放出による熱スイッチ特性を調べた。ヘリウムガスの圧力約0.1MPa において，磁性体作業物質と水晶を数 μm

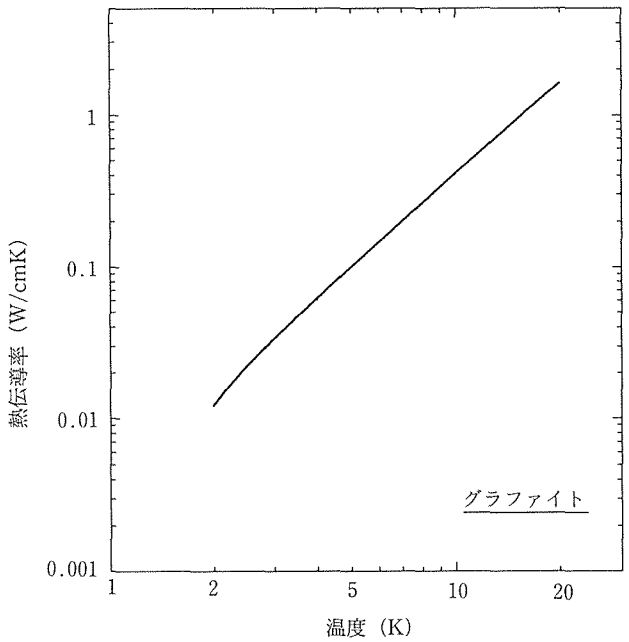


図2．3－3　グラファイトの熱伝導率

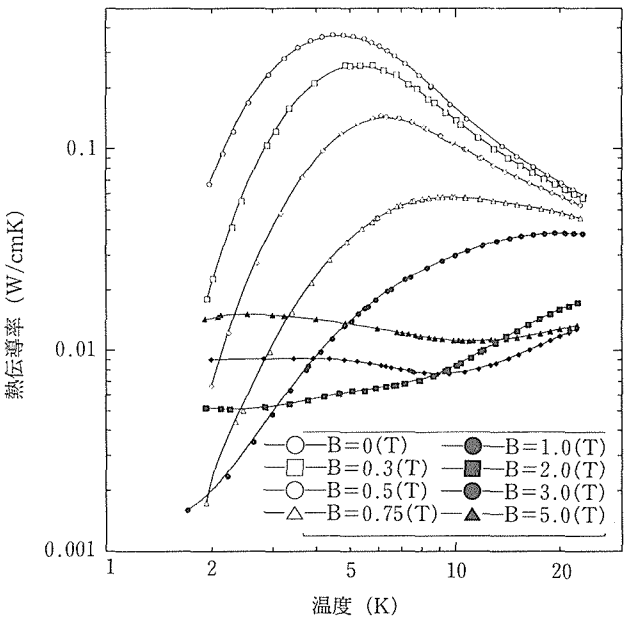


図2．3－4　$Dy_3Ga_5O_{12}$の磁界中熱伝導率
B：磁界

の間隙で接触させたときの熱通過率は，2Kにおいて1 (W/K)以上となり，良好な熱伝達が得られた。しかし，熱スイッチを開の状態にするためには，活性炭による吸着によって0.1Pa以下に減圧する必要がある。これに要する時間は5分以上であったため，冷凍サイクルを1分程度の周期で作動させることが困難である。

(2)　断熱消磁特性

1K以下の超低温を発生するために，作製した希土類ガーネット単結晶の吸熱特性を調べた。表2．3－1には，$Gd_3Ga_5O_{12}$，$Dy_3Ga_5O_{12}$，$(Gd_{0.6}Y_{0.4})_3Ga_5O_{12}$について，5Tからの断熱消磁による最低到達温度を示す。これらの値は，ほぼ磁気相転移に伴う比熱のピーク値に対応しており，開始温度が4.2Kと1.8Kの場合に大きな相違がない。また，非磁性元素Yで希釈した場合，最低到達温度が降下し，磁気転移温度の低下に有効ある。しかし，磁気比熱による熱容量も希釈によって減少し，長時間にわたる最低到達温度の保持が難しくなる。$Dy_3Ga_5O_{12}$の低い転移温度と$Gd_3Ga_5O_{12}$の大きな比熱の特長を合わせた，Gd-Dy-Y系ガーネットによって解決が期待できる。

2．3．3　磁性体作業物質

$Gd_3Ga_5O_{12}$単結晶のGdをYで置換することによりGdの磁性を希釈し，磁気転移温度を下げた固溶体ガリウムガーネット単結晶を検討している。しかし，ガリウムガーネットは不定比化合物で，大きな不定比固溶領域を有する[3]。特に，$Y_3Ga_5O_{12}$は，Yのイオン半径が小さいため，不定比固溶領域が広い[4]。このため$(Gd_{1-X}Y_X)_3Ga_5O_{12}$固溶体単結晶においては，成長とともに格子定数，化学組成が変化し，通常のチョクラルスキー法での単結晶の育成が困難である。

ここでは，$(Gd_{1-X}Y_X)_3Ga_5O_{12}$固溶体単結晶を育成するために，不定比固溶領域における固液平衡を利用し，育成方向における格子定数変化を最小とする方法を検討し，チョクラルスキー法による単結晶育成を試みることにより，実装用単結晶育成のための指針を得る。

2．3．3．1　育成方向における格子定数変化を最小とする方法の検討

通常，ガリウムガーネット固溶体単結晶を育成する場合，両端成分の調和溶融組成を固溶量に応じて比例配分することにより育成融液組成を決定する。しかし，これでも固溶体であるために固液共存領域を持ち，育成した結晶には育成方向に組成変動が生じ，格子定数も異なり，クラックが入る場合が多い。

図2．3－5(a)には，ガーネットの希土類置換固溶体(ガーネットをA－B擬二元系として考えた場合）の模式的状態図を示す。図2．3－5(b)には，ガーネット不定比化合物の化学量論組成近傍の模式的状態図を示す。一般に希土類置換ガリウムガーネット固溶体において，Bガーネットの方が希土類イオンの半径が小さい場合に，状態図は図2．

表2．3－1　断熱消磁実験結果

磁性体作業物質	最低到達温度（K）	
	断熱消磁開始温度（K）	
	4.2	1.8
$Gd_3Ga_5O_{12}$	0.88	0.84
$Dy_3Ga_5O_{12}$	0.48	0.44
$(Gd_{0.6}Y_{0.4})_3Ga_5O_{12}$	0.67	0.46

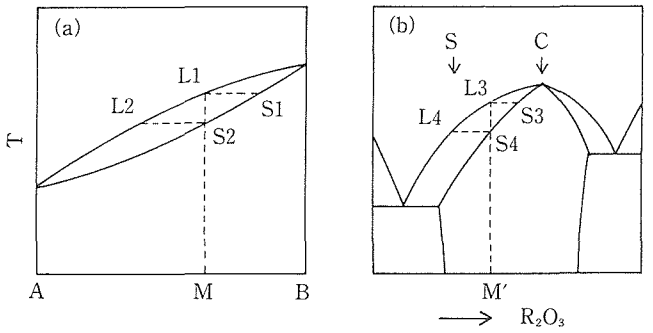


図２．３－５　希土類置換ガーネット固溶体（A－B擬二元系ガーネット）の模式的状態図(a)とガーネット不定比化合物の模式的状態図(b)。R：希土類，S：化学量論組成，C：調和溶融組成。

３－５(a)のように液相線，固相線とも右上がりとなる。ここで，Bガーネットのほうが格子定数が小さい[4]。Bガーネット量がM組成の融液から初晶として晶出するのは，Y量が多い結晶S1である。結晶の成長とともに融液，結晶の組成は固液平衡を保ちながら液相線（L1→L2），固相線（S1→S2）上を移動する。最終的に晶出する結晶は，初めの融液組成に相当する組成の結晶S2である。この結晶S2は，初晶S1と比べるとY量が少ない。したがって，初晶S1の格子定数はあとに晶出した結晶S2と比べて小さく，結晶の成長とともに格子定数は大きくなる。一方，ガーネット不定比化合物の場合には，希土類量が多いほど格子定数が大きくなる[3]。調和溶融組成より小さい希土類組成から最初に晶出するのは，希土類量が多い結晶S3である。固溶体の場合と同様に，組成は固液平衡を保ちながら変化し（S3→S4），（L3→L4），最終的には初めの融液組成の結晶S4が得られる。すなわち，初晶S3の格子定数は，後で晶出する結晶S4より大きい。したがって，不定比性の存在による格子定数の変化（不定比性効果）と，固溶体であることによる格子定数変化（固溶体効果）を組み合わせることにより育成する単結晶の格子定数変化を小さく制御することが可能であると考えられる。

２．３．３．２　単結晶の育成

$(Gd_{1-X}Y_X)_{3.02}Ga_{4.98}O_{12}$単結晶の育成は，チョクラルスキー法により，xが0.1，0.4，0.9，1.0の場合について行った。ここで，希土類組成を3.02としたのは，育成した$Gd_3Ga_5O_{12}$の調和溶融組成が$Gd_{3.02}Ga_{4.98}O_{12}$であることと，不定比性効果を調べるためには希土類量を一定とする必要があるためである。表２．３－２には，育成条件を示す。雰囲気ガスは，$N_2+2\%O_2$で，酸素の存在によりGa_2O_3の蒸発を抑えている。

２．３．３．３　結果と考察

(1)　単結晶

育成した単結晶は全て無色透明で，直径約20mm，長さ約50mmである。Y量xが0.1，0.4，1.0の場合，結晶は育成

表２．３－２　$(Gd_{1-X}Y_X)_{3.02}Ga_{4.98}O_{12}$ガーネット単結晶の育成条件

るつぼ配合原料	Gd_2O_3，Y_2O_3，Ga_2O_3(99.99%)
るつぼ	Ir(ϕ47×h48.5mm)
引き上げ速度	4～7 mm/h
回転速度	20～50rpm
雰囲気	$N_2+2\%O_2$
育成方向	〈111〉
Xの値	0.1，0.4，0.9，1.0
種結晶	$Y_3Ga_5O_{12}$

中あるいは加工中にクラックが入りやすい傾向をもつが，0.9ではクラックは入らない。

(2)　格子定数

図２．３－６には，$(Gd_{1-X}Y_X)_{3.02}Ga_{4.97}O_{12}$単結晶の格子定数aとY量xとの関係を示す。格子定数は，結晶トップ，テールともにY量xの増加とともに減少する傾向がある。結晶トップとテールの格子定数を比較すると，$x<0.9$では結晶テールが大きいのに対して$0.9<x$では結晶トップのほうが大きく，$x=0.9$で結晶トップとテールの格子定数は一致する。したがって，$(Gd_{0.1}Y_{0.9})_{3.02}Ga_{4.97}O_{12}$単結晶の場合

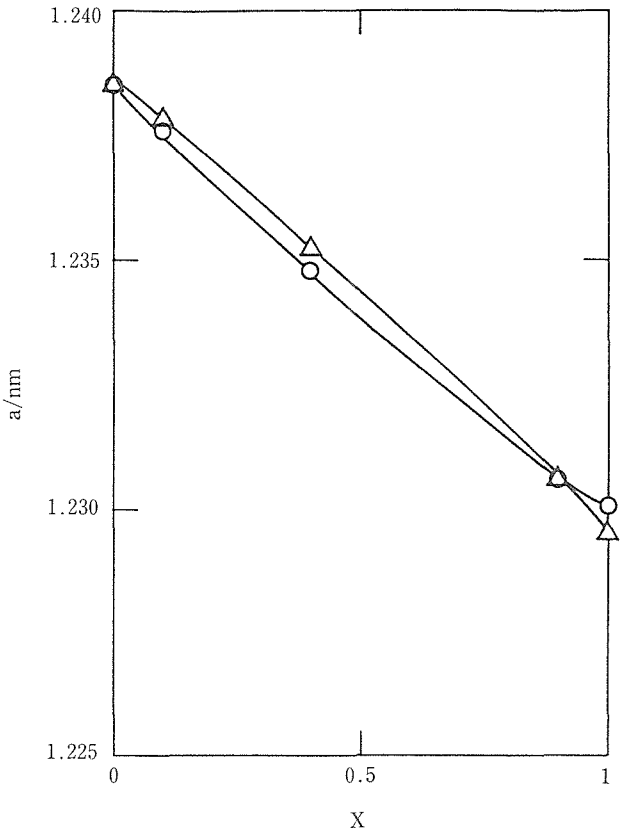


図２．３－６　$(Gd_{1-X}Y_X)_{3.02}Ga_{4.98}O_{12}$単結晶における格子定数aのY量X依存性。○：結晶トップ，△：結晶テール。

には，固溶体効果と不定比性効果による格子定数変化が相殺するものと考えられる。Y量xが0.9以外の単結晶を育成するには，希土類組成を3.02から適当な数値に変えることになる。

(3) 化学分析

表2．3－3には，各成分のるつぼ配合原料の濃度，結晶トップの濃度，結晶テールの濃度(mol%)を分子形式で示す。るつぼ配合原料濃度と結晶トップ濃度を比較すると，Gd_2O_3濃度は結晶トップが高く，Y_2O_3濃度はるつぼ配合原料が高い。ここで，Ga_2O_3濃度は変化がなかったので表示していない。結晶テール濃度は，いずれの成分の場合も，るつぼ配合原料と結晶トップの中間の値である。格子定数変化の最小化にもかかわらず，Y量xが0.9でも結晶トップとテールの化学組成は一致しない。よって，新たな調和溶融組成が生じたためではなく，格子定数変化は固溶体効果と不定比性効果によるものと考えられる。

2．3．4 小　括

(1)1K領域で作動可能な磁気冷凍システムを開発するための要素研究として，熱スイッチ及び磁性体作業物質の吸熱特性を調べた。熱スイッチとして，グラファイトの熱伝導率の大きな温度依存特性ならびに$Dy_3Ga_5O_{12}$単結晶の磁界による熱伝導率変化は，容易に熱流を制御でき，また熱流経路に対し適当なサイズでその一部を置換することにより，熱通過率を調節できることが明らかとなった。磁性体作業物質の断熱消磁実験により，$Dy_3Ga_5O_{12}$は0.5K以下の発生が可能であり，一方，$Gd_3Ga_5O_{12}$の大きな比熱は，0.9Kの長時間保持に有効であることがわかった。また，$Gd_3Ga_5O_{12}$の非磁性元素Yによる希釈は，転移温度の降下に有効である。

(2)希土類置換ガリウムガーネット固溶体において，固溶体効果と不定比性効果による単結晶育成時の成長方向における格子定数変化を検討し，2つの効果が，結晶には逆の格子定数変化を与えることから，2つの効果を組み合わせることにより育成方向における格子定数変化を最小化できることを明らかにした。$(Gd_{1-X}Y_X)_{3.02}Ga_{4.98}O_{12}$単結晶のチョクラルスキー法による育成を試みた結果，Y量xが0.9において育成方向における格子定数変化が最小となる単結晶を育成できた。化学分析の結果によると，x＝0.9においても結晶トップとテールの化学組成は異なることから，これは新たに調和溶融組成が生じたためではなく，育成方向において，固溶体効果による格子定数変化と不定比性効果による格子定数変化が相殺した結果，格子定数変化が最小となったものと考えられる。

表2．3－3　$(Gd_{1-X}Y_X)_{3.02}Ga_{4.98}O_{12}$単結晶における，CH：各希土類成分のるつぼ配合原料の濃度，TP：結晶トップの濃度，TL：結晶テールの濃度。

x	Gd_2O_3/mol%			Y_2O_3/mol%		
	CH	TP	TL	CH	TP	TL
0.1	34.0	33.5	33.3	3.8	4.8	4.1
0.4	22.7	20.8	22.1	15.1	17.4	15.7
0.9	3.8	3.6	3.7	34.0	35.3	34.8
1.0				37.8	39.5	38.9

2．4　極低温構造材料の極限特性の評価

2．4．1 緒　言

超電導磁石による強磁場を核融合炉，加速器，磁気浮上列車，超電導発電機などに利用する研究開発が進められている。現在のところ金属系超電導材料を使った超電導磁石を液体ヘリウム温度で稼働させる技術の確立が試みられている。そのためには，超電導材料の高性能化にとどまらず，周辺技術の進歩が不可欠である。液体ヘリウム温度付近で使用可能な構造材料に関する研究開発も重要な一要素である。極低温構造材料は，超電導コイルの変形を最小限にするための保持，予想される突発的な変形力からの装置全体の保安確保，また力の伝達などの機能を果たす。そのため，強度，破壊靱性，疲労強度などが設計上から要求される。

周知のように一般に金属の強度は低温ほど上昇するが，延性，靱性は逆に損なわれることが知られている。しかし，極低温構造材料の構造部材としての極低温における信頼性データの取得の歴史は浅く[1,2]，1980年以降に至って初めて世界的に本格化したといって過言でない。当研究所では，1980年（昭和55年）度に開始した特別研究「極低温利用機器材料の研究開発」（期間10年間）において，世界に先駆けて液体ヘリウム中での長時間疲労試験を可能にした極低温疲労試験機の開発とそれによる極低温疲労データの蓄積を行ってきた[3]。

同時に引張試験，シャルピー試験，破壊靱性試験などの極低温機械的性質の評価法の確立に挑み，国内外の共同研究によって，試験法標準化のために大きく寄与している。特に，国際的な共同研究であるVAMAS（ヴェルサイユサミット合意に基づく先端材料とその標準に関する国際共同研究）の一分野である極低温構造材料分野では，国際的な事務局の任にあたり，液体ヘリウム温度における引張試験法[4]，破壊靱性値測定法[5]の標準化の研究をリードしている。

本研究においては，それらの成果に立ち，主として，実用的なオーステナイト鋼の高サイクル疲労特性を評価することを目的とした。具体的には，1）Nb_3Sn化合物超電導コイルの保護材としてオーステナイト系ステンレス鋼を使用する場合，保護材は冷間加工，時効熱処理（鋭敏化処理に対応する）を受ける可能性があるが，両方の処理とも靱性を損ねることを既に明らかにした[6,7,8]。ここでは，さらに高サイクル疲労特性に対する影響について検討した。2）我が国で開発された極低温用高マンガン鋼，高強度高靱性オーステナイト鋼について，未だデータのない高サイクル疲労特性を評価すると共に，極低温における疲労破壊挙動

疲労特性を評価すると共に，極低温における疲労破壊挙動についても調べた。

2．4．2　オーステナイト系ステンレス鋼の高サイクル疲労特性に及ぼす冷間圧延，鋭敏化処理の影響に関する研究

2．4．2．1　実験方法

供試材は共に市販鋼で，化学成分を表2．4－1に示す。SUS316LN は有力な極低温用鋼であり，SUS347は Nb 添加により鋭敏化に対して鈍感になっている[6]。受け入れまま材は溶体化処理材である。結晶粒径はそれぞれ約70μm，35μmだった。

受け入れまま材を0%冷間延材とし，熱間圧延方向（L 方向）に冷間圧延を加えた。板厚の制約のために SUS347は10%まで，SUS316LN については20%の冷間圧延を行い，それぞれ10%冷間圧延材および20%冷間圧延材とした。各試験片は L 方向より採取し，その後それぞれの一部に973K で200時間の時効を行った。この時効条件は超電導マグネットに Nb_3Sn 超電導線材を用いる場合の Nb_3Sn 生成熱処理を想定したものである。以後この熱処理条件を行ったものは，SNF (Simulated Nb_3Sn Formation)材として示してある。

引張試験，シャルピー試験および破壊靱性試験の結果を表2．4－2に示す[3]。これから明らかなように，シャルピー吸収エネルギー及び破壊靱性値 K_{IC} の鋭敏化処理による低下は，SUS316LN において顕著である。冷間圧延は両鋼の強度を上昇させるが，それに伴い靱性を低下させる。図2．4－1に引張破断面写真を代表例として示すが，SUS316LN 鋼の SNF 材で顕著な延性粒界破壊が認められた[6,7,8]。

疲労試験片は砂時計型平滑試験片を用いた。油圧式サーボ試験機を用い，荷重制御下で応力比 R＝0.01の正弦波で

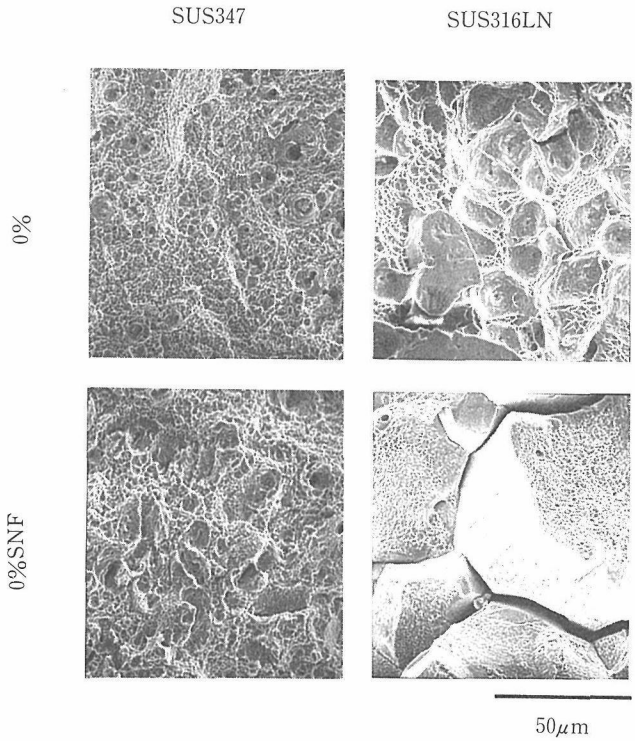


図2．4－1　SUS347および SUS316LN の4K における引張破断面の SEM 写真

表2．4－1　SUS347および SUS316LN の化学成分（重量%）

Steel	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Nb	N	Mo	Fe
SUS347	0.054	0.69	1.63	0.024	0.006	8.98	17.97	0.60	0.0351	—	Bal.
SUS316LN	0.022	0.54	0.65	0.026	0.001	10.81	17.76	—	0.1801	2.56	Bal.

表2．4－2　SUS347および SUS316LN の4K における強度，靱性

供　試　材		0.2%耐力 (MPa)	引張強度 (MPa)	伸　び (%)	絞　り (%)	吸収エネルギ (J)	K_{1c} (MPa $\sqrt{m}$)
SUS347	0％	471	1689	48.9	49.5	140	228
	0%SNF	516	1653	44.5	50.4	98	174
	10%	739	1748	42.6	46.0	85	178
	10%SNF	508	1696	41.7	38.3	84	139
SUS316LN	0％	1072	1697	54.7	60.1	273	239
	0%SNF	1135	1493	14.7	15.7	12	67
	20%	1560	1982	43.0	37.0	147	156
	20%SNF	1263	1617	13.8	14.8	13	64

0％：受け入れまま材　　SNF：鋭敏化処理（700°C200時間）　　10%，20%：10%，20%冷間圧延材

ては10Hz，また4K においては4Hz を採用[9]したが，繰返し数が10^6回を越えたものについては加速して行った(293K および77K：20Hz，4K：10Hz)。

試験終了後の破面観察は，走査型電子顕微鏡（SEM）で行い，また組成分析はエネルギー分散型 X 線分析装置(EDS)で行った。

2．4．2．2　実験結果および考察

(1)　4K における S－N 曲線

図2．4－2 SUS347および SUS316LN の4K における S-N 曲線（繰返し応力―破断までの繰返し数関係図）を示す。SUS347のそれぞれの S-N 曲線にはほとんど差がない。SUS316LN については，3 ×10^5回付近までは冷間圧延を加えたものが高応力側にあるが，それより長寿命側では差がなくなる。

(2)　冷間圧延および SNF 処理の影響

各試験温度293K，77K および4K における SUS347および SUS316LN の引張強さと10^6回疲労強度(回帰解析により破断までの繰返し数が百万回と内挿される応力）の関係を図2．4－3に示す（この整理は，経験則として引張強さと疲労強度には正の相関が認められることを考慮している)。全般的にみれば，試験温度の低下とともに10^6回疲労強度は上昇し，それが引張強さの上昇に対応していることが分かる。

しかし，詳しく見ると，冷間圧延による強化がそのまま直線的には極低温での高サイクル疲労強度の上昇に結びついていないことが分かる。SUS316LN では20%冷間圧延による4K の引張強さの上昇が約300MPa であるが，10^6回疲労強度はほとんど変わらない。これは，10%冷間圧延による引張強さの上昇が約50MPa だった SUS347でも同様（むしろ疲労強度は低下している）である。同じような比較では，SNF 処理によって引張強さのわずかな低下があるが，10^6回疲労強度/引張強さの比で見れば，疲労強度はむしろ改善方向にあることが分かる。これは，延性や靱性が SNF 処理によって低下したことからすれば，興味深い結果といえる。

(3)　疲労破壊起点

疲労破面の代表的な SEM 写真を図2．4－4に示す。SNF 材の疲労き裂破面（ステージⅠ―き裂発生―，およびⅡ―き裂成長―）には，引張破断面で観察されたような粒界割れは観察されず，疲労破面の様相は受け入れまま材と差がない。

極低温におけるオーステナイト系ステンレス鋼の鋭敏化処理による疲労特性に及ぼす影響を調べた研究は少ないが，富士ら[10]による4点曲げの111K における SUS304の両振り歪制御試験の結果がある。高歪振幅領域で寿命が低下し，それが疲労破面における粒界割れと対応している。本研究における高サイクル疲労試験では歪み振幅量が極めて小さく，富士らの試験とは大きく異なる。本研究においても，引張破断とほぼ同等の破壊となる最終破断領域（ステージIII）では延性粒界破面が混在しており（SUS316LN)，高歪み振幅領域の富士らの結果と対応するようになる。すなわち，疲労破壊を支配する変形量の大きさによって破壊様式が異なってくるとすれば両者の違いを理解できる。

一方，SUS316LN の20%冷間圧延材では，疲労き裂の起点が試験片内部となり起点に特徴的な「欠陥」が観察された。介在物は観察されず，何らかの微視組織の破壊と判断

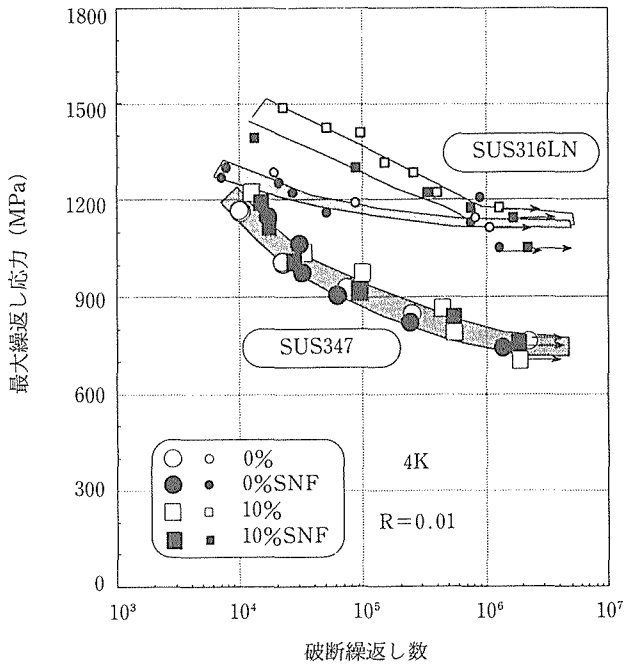


図2．4－2　SUS347および SUS316LN の4K における S-N 曲線

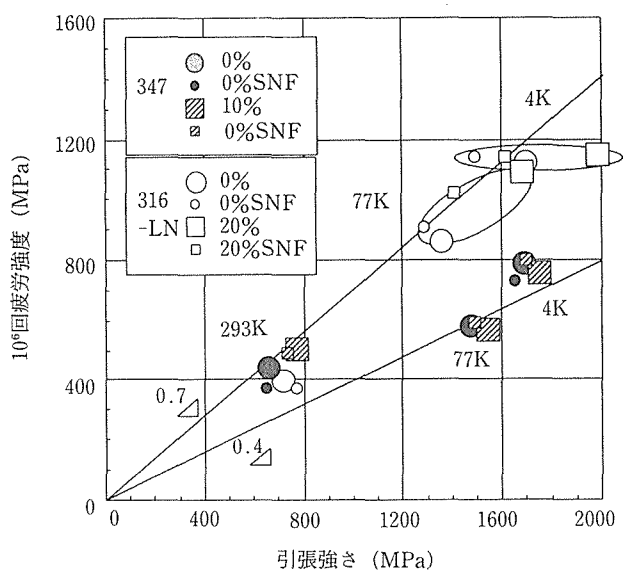


図2．4－3　SUS347および SUS316LN の引張強さと10^6回疲労強度の関係

された。しかも，粒界ではなく，幅が数十ミクロン，長さが数百ミクロン程度の板状の領域と推定された。顕微鏡組織などではこれに対応する組織が観察されなかったので，EDS 分析を行ったところ**表２．４－３**の結果が得られた。すなわち，母相と比較してフェライト形成元素の Cr，Mo が濃化し，オーステナイト形成元素の Ni が減少している。Ni 当量は母相に比べて大きく負側に推移しており，この結果から，存在量は極めて少ないが，凝固時の濃度偏析等に由来する「欠陥」と判断された。SUS316LN の20%冷間圧延材では冷間圧延による強化が疲労強度の上昇につながらなかったが，その一因にこの「欠陥」が関与している可能性は高い。この「欠陥」が加工強化された母相よりも相対的に「弱い」組織となり，加工強化が有効に働かなかったためと考えられる。

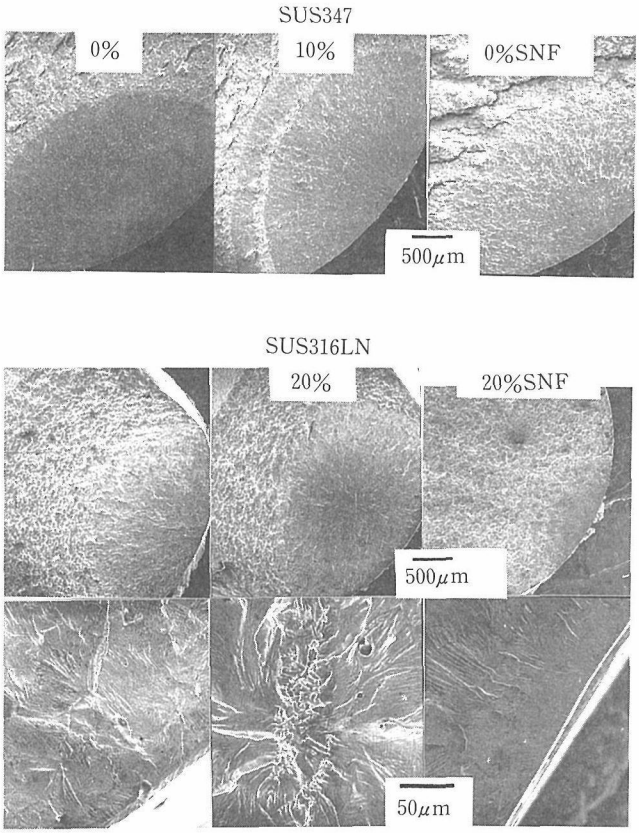


図２．４－４　SUS347および SUS316LN の4K における疲労破断面の SEM 写真

表２．４－３　SUS316LN の20%冷間圧延材の疲労き裂内部発生点の化学分析結果（重量%）

	Fe	Cr	Ni	Mo	Ni 当量
き裂発生点	52.6	27.7	5.6	14.0	−32.4
マトリックス	67.5	17.8	10.8	2.6	0.3

Ni 当量＝(Ni＋0.11Mn-0.0086Mn²＋18.4N＋24.5C＋6.7)
　　－(Cr＋048Si＋1.21Mo)

２．４．２．３　小　　括

鋭敏化処理による4K における10^6回疲労強度の低下は認められず，き裂発生，成長破面には粒界割れは観察されなかった。冷間圧延によっては，引張強さは上昇するがそれに見合う疲労強度の上昇は得られない。これは，SUS316LN では，冷間圧延が先在した濃度偏析部を起点とする疲労破壊を導いたためと考察された。

２．４．３　極低温用高強度高靱性オーステナイトの高サイクル疲労挙動に関する研究

２．４．３．１　実験方法

表２．４－４に，32Mn-7Cr-0.1N，25Cr-14Ni-0.35N 鋼（JN1および YUS170）の化学組成と強度，靱性を示す。32Mn－7Cr-0.1N は極低温用の高マンガン鋼であり，JN1は YUS170を極低温用に改良したもので，高靱化のために清浄度を高め（YUS170：0.076%→ JN1：0.020%），磁性の改善のために4%Mn を添加している。両者の強度にはほとんど差がないが，靱性は JN1がかなり高い。結晶粒径は JN1の方が大きかった。

疲労試験に関する条件は前節に同じであるので省く。

２．４．３．３　実験結果および考察

(1)　32Mn-7Cr-0.1N

図２．４－５に各温度における疲労データをまとめて示す。図中には疲労き裂発生点の分類がしてあり，白抜きが試験片表面から，黒塗りが試験片内部からを示している（**図２．４－６**）。実験範囲内では4K ではすべて内部発生，77K では高サイクル側もしくは低応力側で内部発生となり，その他は表面発生であった。

この内部発生点の拡大写真を**図２．４－７**に示すが，化学組成，大きさ，様相などから粒界破壊面と断定された。表面には図に示すようなすべりによるミスフィットや他に正四面体状突起などが観察された。これらも粒界破面であることを裏付ける特徴である[11]。

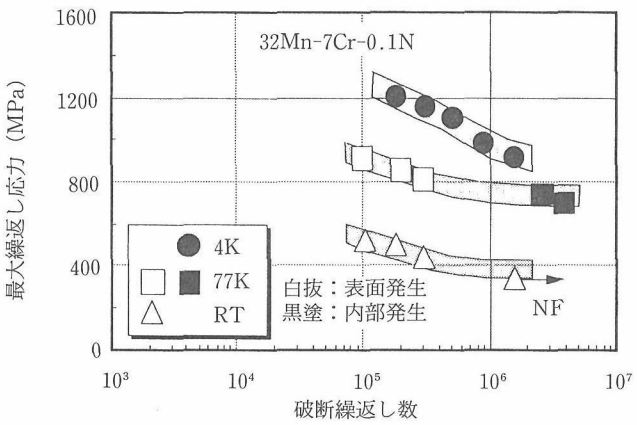


図２．４－５　32Mn-7Cr-0.1N 鋼の S-N 曲線。
図中に疲労き裂の発生様式の違いを分類してある。

表２．４－４　高強度オーステナイト鋼の化学組成（重量%）と４Ｋにおける強度，靱性

(1)　化学組成

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	N	Fe
32Mn-7Cr-0.1N	0.14	0.60	31.58	0.022	0.006	0.23	7.04	0.04	0.133	bal.
YUS170	0.02	1.12	0.78	0.035	<0.001	13.52	25.06	0.76	0.368	bal.
JN1	0.02	0.97	4.14	0.026	0.001	14.74	24.43	—	0.330	bal.

(2)　強度と靱性

	降伏強さ (MPa)	引張強さ (MPa)	シャルピー衝撃値 (J)	破壊靱性値 (MPa $\sqrt{m}$)
32Mn-7Cr-0.1N	1118	1417	141	143
YUS170	1381	1886	60	118
JN1	1308	1885	150	211

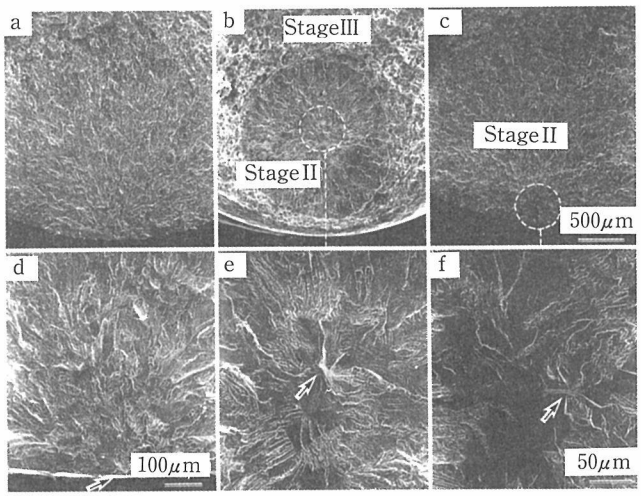


図２．４－６　32Mn-7Cr-0.1N 鋼の疲労破断面の SEM 写真。下段は上段におけるき裂発生点近傍の拡大写真。a, d：77K，859MPa，b, e4K，1169MPa，c, f：4K，992MPa

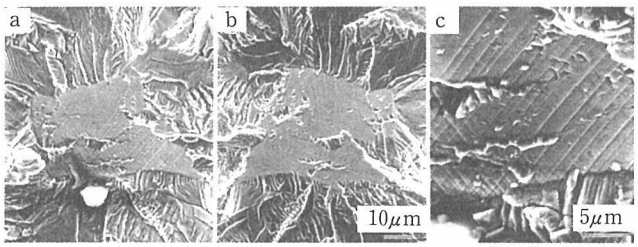


図２．４－７　32Mn-7Cr-0.1N 鋼における内部発生点の拡大写真(4K，1204MPa)。a，b はマッチング写真。c にはファセット上の線状模様を拡大してある。

疲労変形組織を透過型電子顕微鏡で観察した結果，転位組織は planar であり，支配的な変形モードは{111}〈110〉すべりであり，粒界や双晶境界への堆積が認められた（図２．－８）。繰り返し数が10^5回を越えるとすべり帯が形成され，SEM 写真に現れたミスフィットの形成に対応するようなすべり帯による粒界エッジも観察された。

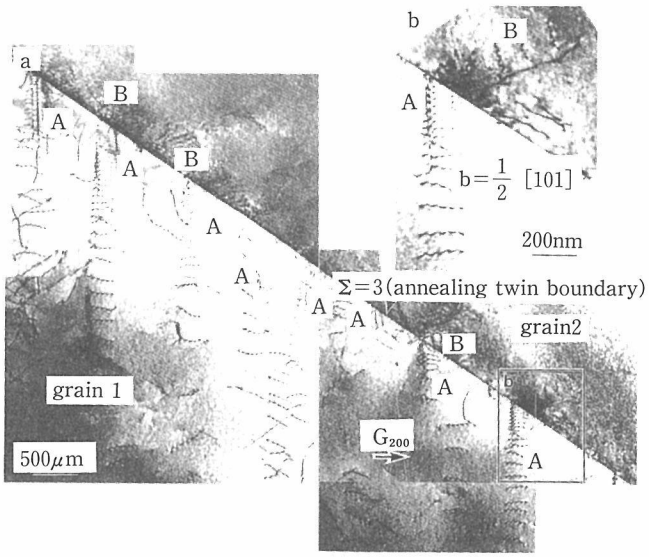


図２．４－８　繰返し変形した32Mn-7Cr—0.1N 鋼における TEM による転位組織（77K，684MPa，3,769，180回）。

このように32Mn-7Cr-0.1N では，極低温では粒界破壊を起点とした疲労き裂内部発生が支配的である。この鋼に冷間加工を加えた際に極低温における破壊靱性試験の際に一部粒界破壊が現れる[12]が，通常材では，衝撃試験においてもディンプル破壊が一般的であり，粒界破壊は疲労破壊にのみ特徴的である。

(2)　25Cr-14Ni-0.35N 鋼

図２．４－９に77K，4K の疲労データを示す。4K では JN1，YUS170の両者に明確な差が見られないが，高サイクル側で JN1の方が低応力側になる傾向が見られる。4K では10^6回以上の試験が困難なため，77K で10^7回程度まで求めたが，明らかに JN1が YUS170より低応力側に位置している。

図２．４－５と同様に疲労起点の位置を分類したが，32Mn 鋼と全く同様に，低温ほど，低応力側ほど内部発生が顕

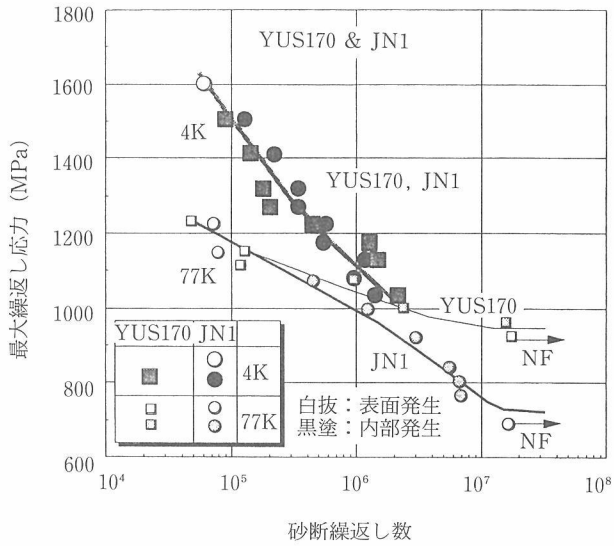


図２．４－９　YUS170およびJN1鋼のS-N曲線。
図中に疲労き裂の発生様式の違いを分類してある。

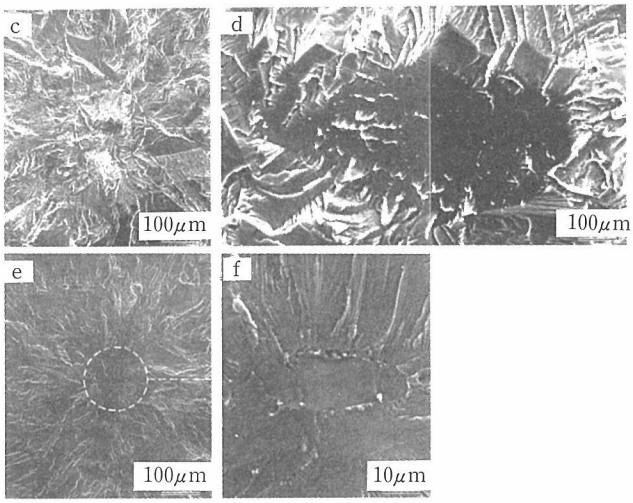


図２．４－10　YUS170およびJN1鋼の4Kにおける疲労破断面（c，e）と内部き裂発生点近傍（d，f）のSEM写真
c,d：JN1，1132MPa　e,f：YUS170，1132MPa

著なことが分かる。それらの代表的な例を図２．４－10に示すが，検討の結果，JN1では粒界破面，YUS170では粒界破面でない脆性的なファセットが起点となっていることが分かった。

JN1, YUS170は強度レベルがほとんど同じであるにもかかわらず，高サイクル疲労強度は前者の方が明らかに低いことは注目すべき結果である。破壊挙動の観察結果と併せて考察すると，粒界破壊の発生に原因を求めるのが最も分かりやすい。また，これらの鋼においても，引張，衝撃，破壊靱性試験における破面はディンプル破面であり，粒界破面は全く観察されない。このように同じ強度水準において，JN1はYUS170よりも格段優れた靱性を持つにもかかわらず，高サイクル疲労特性は劣り，その破壊様式も異なる。以上のことは，それぞれの試験において支配する変形機構が異なり，それに対応する微視組織的な反応により，破壊様式にも違いが生じ，それぞれの性質の向上，低下が起こり得ることを示している。

そのような違いが何によって生じるのか今後さらに検討するが，ここで試験した鋼では具体的には結晶粒径やMn添加の影響なども考慮しなければならないと考えている。

２．４．３．４　小　　括

高強度オーステナイト鋼では，極低温もしくは低応力側で脆性的な破面を起点として疲労破壊が生じることを明らかにした。脆性的破面の発生は疲労破壊に特徴的な現象であり，いくつかの冶金学的な因子によっていると考えられるが，疲労転位組織の面からみればplanarな転位の堆積による破壊とみることができる。

２．４．４　ま と め

実用的なオーステナイト鋼を中心として，極低温における高サイクル疲労データの取得と疲労破壊挙動の観察を行った。疲労データおよび疲労破壊挙動は現状ではその他の機械的性質や破壊試験からは必ずしも類推できず，極低温疲労は今後とも系統的にかつ基本的な観点から検討すべき課題であると考えられる。

３　磁気力顕微鏡による超電導体の磁束状態の直接観察

３．１　緒　　言

高温超電導体は，高い臨界温度 T_{c2} 高い臨界磁界 H_{c2} を持つことから，液体ヘリウムを必要としない高温領域で実用化できる可能性を持つ先進超電導材料として大変期待されている。しかしながら，液体ヘリウム温度領域では，すでに従来の超電導材料の超電導特性を上回るものもあり，実用化に向けた研究が行われているにもかかわらず，高温領域では低温での高い臨界電流密度が急速に劣化し，不可逆線と呼ばれる相境界以上では臨界電流密度は本質的に零になる事が知られている。このような高温における劣化特性が如何なる理由によって生じるのか，また，どのような方法をとれば解決できるのかを探るため高温超電導体の混合状態の物性研究が活発に行われてきている。特に，混合状態の磁束線のダイナミックスに関する研究は，この問題の解決に最も重要なものである。本研究においては，この領域の研究法としては全く新しい手法として，微視的に磁束線の特性を調べる「磁気力顕微鏡」の開発を試み，磁束線の異常現象の原因を究明することを究極の目的とする。ここで開発を目指している磁気力顕微鏡は，最近，短針を利用した原子レベルの空間分解能を持つ走査型顕微鏡の一種であり，短針に磁気力検知用の磁性体針を用いることにより，試料表面の磁場分布を高い空間分解能および高感度で

測定することができ，個々の磁束線の構造，磁束線の集団運動，励起状態等を精密に測定可能であると期待されている新しい測定技術である[1)2)]。しかしながら，現状ではこの技術は開発途上であり，従来の超電導体でようやく磁束線の観測が可能となってきた状況にある。高温超伝導体においては，未だ磁束線が観測された報告例はない。このように，磁気力顕微鏡を高温超電導体の混合状態の磁束状態の研究に利用する試みは，超電導の研究においても全く新しい分野であり，また，多くの装置としての開発的要素を含んでおり，解決すべき問題点も数多くある。このような状況において，本研究では，磁気力顕微鏡を現在表面観察において最も強力な方法の一つである走査型トンネル顕微鏡，または原子間力顕微鏡その開発の基礎を置き，その手法を同時に磁気力顕微鏡にに導入することを考える。

そもそも，超電導体の磁束状態の性質は，個々の磁束線の持つ特性とそれらの集団としての特性，及び，それらの結晶格子との相互作用によって特徴づけられる。従って，磁束状態の性質を知るためには，磁束線の状態を直接観察することが最も直接的である。しかしながら，磁束線は，平均距離が $a_0 \sim (f_0/B)^{1/2}$ で表され，例えば，1T の磁界中では $a_0 \sim 45$nm である。従って，この長さスケールを十分な実験精度で観測するためには少なくとも1nm 以上の分解能を必要とし，これを実現できる測定法としては，走査型トンネル顕微鏡，電子顕微鏡，中性子回析等の限られた測定手段以外に無い。磁界が数10G の弱い領域では磁束格子間隔も大きくなることから，特殊な磁性体薄膜を用いて偏光を光学顕微鏡で観察することで可能である。試料表面に磁性体の薄膜を塗付し光磁気効果を利用して磁界分布を測定する方法もある。これはビッター法と呼ばれる。これらの場合は，空間的分解能が低いため個々の磁束線を分離することが出来ず，単に平均の磁界勾配を観測するのみである。最近の発展として，電子顕微鏡を用いたローレンツ顕微鏡により，リアルタイムで直接磁束線を観察する方法が開発され，磁束線の動的振る舞いが明らかにされつつある。

3．2　装置の設計

磁気力顕微鏡の原理は，基本的には鋭い先端を持つ磁性体の探針と磁性体試料間に働く磁気相互作用による力を測定することにある[2)]。この力の大きさは，超電導体の場合，磁束量子 ϕ_0 が，直径が磁界侵入長 λ_{ab} 程度の領域に作る磁界の強さ～1T より，大体 10^{-8}N 程度と評価される。実際の磁界の空間変化は，磁束線が重なりあうため $10^{-2} \sim 10^{-3}$ 程度さらに減少する。これは，原子間力顕微鏡で測定される力の大きさとほぼ同程度である。このような微小な力を測定する方法としては，原子間力顕微鏡と同様のカンチレバー方式が最も簡単である。この方法では，カンチレバーの振動を光てこ方式などで検出するが，カンチレバーの固有振動数が高ければ高いほど振動によるノイズに強く，感度が良い。固有振同数を上げるためには，軽くて，小さく，固い材質のものを用いればよいが，磁気力による変位が小さくなるため検出感度が悪くなるという相反した条件を満たす必要がある。結局，両者のバランスをとり，固有周波数が約0.1－1MHz 程度に設定するのが，特殊な用途を除いて実際的であろう。カンチレバーを支える部分は試料間の距離を調節するため3次元的に微動および祖動ができる機構を必要とする。振動，ドリフト等の影響をできる限り排除するため，単純，小型，軽量かつ堅牢な構造が設計の基本的な思想である。

これらの点を考慮した磁気力顕微鏡の動作概念図を図3．1に示す。磁気力検知方法を除いては，基本的には原子間力顕微鏡と外部磁界および極低温を必要とする点以外に大きな違いはない。しかしながら，現実の超電導体の磁束状態の研究のためには，同時に走査型トンネル顕微鏡，走査型トンネル分光の測定が可能であることが望ましい。これらの測定技術を併用することによって，高温超電導体に於ける磁束状態の物理的理解を深めるとともに，磁束線のピン止め機構を磁気力顕微鏡をもって解明することができよう。

3．3　小　　括

現在，このような観点から，磁気力顕微鏡部分を開発設計中である。これと平行して，走査型トンネル顕微鏡の開発を行ってきた。現段階ではこれを用いることで常温，大気中(ガス置換により雰囲気を変えることは可能)，無磁界中ではあるが，半導体などの原子像を観測することができる。その一例として，グラファイトのへき開面の表面原子像を図3．2に示す。規則正しい6回対称の原子像が明瞭に観測されている。

以上，極低温領域，高磁界中で動作する磁気力顕微鏡を設計，開発し，走査型トンネル顕微鏡，走査型トンネル分光を併用することによって，高温超電導体の混合状態の異常現象，および磁束線のピン止め機構の解明を行うことが可能である事を示し，その計画が現在進行中であることを述べた。

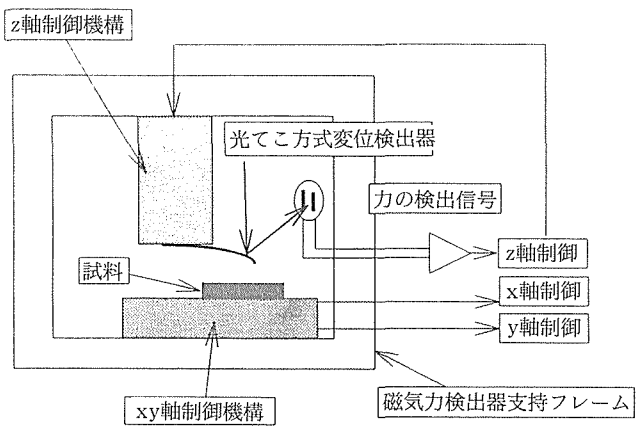


図3．1　光てこ方式を採用した磁気力顕微鏡の動作概念図

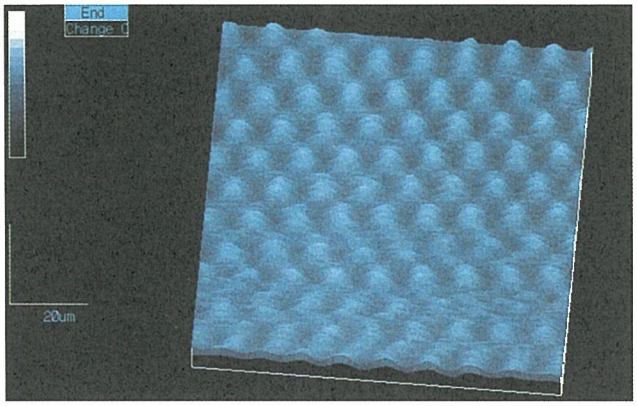


図３．２　常温，大気中での，へき開面の走査型トンネル顕微鏡像

4　酸化物超電導材料の臨界電流特性評価法

４．１　緒　　言

高臨界温度を有する酸化物超電導物質が発見され[1,2]，液体窒素温度（77K）での使用が可能となったことから，材料開発・実用化が世界的規模で追求されてきた。しかし，材料が非金属系であること等から，従来の測定技術が必ずしも適用できない状況が生じている。酸化物超電導材料の実用上最も重要なI_c特性についても，標準的な評価技術を確立することが必要である。そこで，平成３年度に，米国の国立標準技術研究所（NIST）と協力し，酸化物超電導材料に関する標準的なI_c評価法の開発を開始した[3]。本年度は，標準的な測定を行うために必要な，標準試料（標準デバイス）の開発を目的とし，測定条件等を検討した。

４．２　実験方法

今回使用した標準試料の設計図を図４．１に示す。試料は，ドクターブレード法による前駆体をBi蒸気雰囲気中で部分溶融熱処理[4]することによって，Ag基板上（厚さ＝50 μm）に作製した。補強のため，真鍮の板（厚さ＝0.5mm）あるいはエポキシ樹脂G10の板（厚さ＝0.5mm）の上に試料を固定した。

測定手順は以下の通りである。まず，表面をエポキシ樹脂，カプトンテープ，ワニス等で被覆した試料及び被覆のない試料を用意した。これを室温から液体ヘリウム温度まで冷却し，ゼロ磁場でのI_cを測定した。その後，デュワー中のヘリウムガス雰囲気あるいは空気中で昇温し，室温にもどした。この熱サイクルおよび測定を５回以上繰り返し，I_cの変化を調べた。

４．３　結果と考察

図４．２に代表的な測定結果を示す。I_cが測定回数とともに劣化することが明らかである。また，空気に触れさせず昇温，冷却した試料の劣化が最も小さい。I_cの劣化は冷却速度や補強剤の種類に影響されると思われるが，本研究ではその相対的な大きさを定量的に把握できていない。これは以下に述べるような試料表面状態の影響が予想以上に大きかったためと考えられる。表面を被覆していない試料を空気中で昇温すると，Ag基板との熱膨張率差から生じた亀裂中に試料のまわりの空気・水分が入って凍り，室温に近づくと溶けて試料を劣化させる。この水分は冷却の過程で再び氷となり亀裂を拡大しI_cは劣化する。表面被覆した試料についても，I_c値の変化が観察された。その原因としては，過冷却により被覆材に亀裂が生じ，その影響を試料が受けると同時に，被覆による熱伝導の低下から電流・電圧端子の接合部における発熱が増大したことが考えられる。今後は，これらの点をさらに検討し，より信頼性の高い標準試料を作製し，I_c特性の標準評価法開発を進めていく予定である。

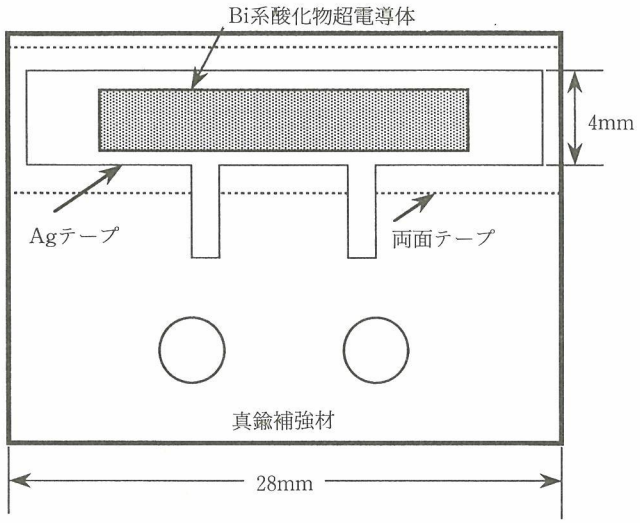


図４．１　臨界電流測定用標準試料

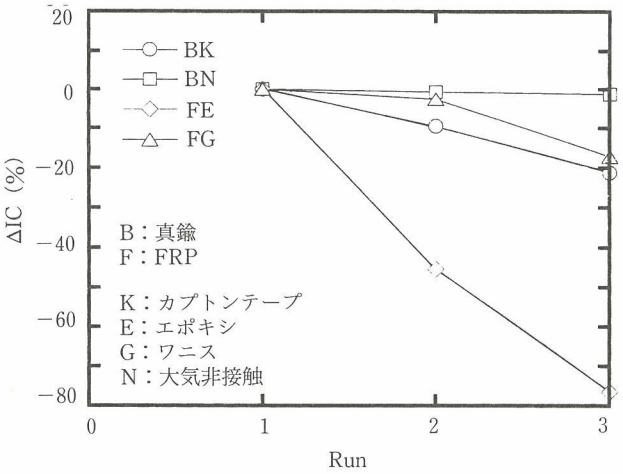


図４．２　臨界電流測定における熱履歴の影響

４．４　小　　括

酸化物超電導材料のI_cの繰返し測定においては，昇温時の取扱いに注意が必要である。即ち，試料を空気中に出すと，

空気中にある水分が熱膨張率の違いから試料表面に生じる亀裂の中に入り込んで凝固し，亀裂をさらに進展させる。この亀裂により電流パスが阻害されI_c劣化につながる。

今後は，試料への水分の付着防止に重点を置いて標準試料を作製する必要がある。

5　高磁界用導電材料 Cu-Ag 合金の評価と応用

5．1　Cu-Ag 合金線材の開発

高磁界マグネットの開発は，発生する強い電磁力に耐える高強度と発熱を抑えるための高導電性を有する導体材料が必要である。Cu-Ag 合金は Cu 固溶体（a 相）と Ag 固溶体（b 相）から成る二層合金で，共晶温度（1053K）において，それぞれの固溶体中に Ag 及び Cu が固溶され，かつ室温近傍での固溶限が少ない。さらに，Cu-Ag 合金の高延性を利用して，塑性加工により組織を繊維状に引き伸ばせることに着目して，加工硬化と析出硬化を複合して，Cu-Ag 合金の強度と導電率の向上を図った。その結果，Cu-Ag 合金の強度は微細な繊維組織の発達に伴って著しく上昇する。さらに，673～773K で 1 から 2 時間の条件で，冷間加工と熱処理を繰り返すことで，相分離，析出が起こり，強度の増加と同時に導電率が向上することを明らかにした。以上の実験結果から，Cu-16at%Ag 合金を選定し，工業的規模で断面積2×3mm 及び4×6mm の平角長尺線を作成し，引張強さ1000MPa，導電率80%IACS の特性を実現した。

5．2　Cu-Ag 合金線材を用いた高性能パルスマグネットの開発

Cu-Ag 合金線を導体材とする各種の小型多層巻マグネットを作成し励磁試験を行なった。それらのパルスマグネットの仕様を**表5．1**に示す。すべてのマグネットは，5000 V, 125kJ のコンデンサバンク及び放電スイッチであるイグナイトロンの最大電流, 30kA を使用して励磁することを前提に設計した。設計，製作したマグネットは，励磁中に受ける強大な電磁力の大部分を自身の強度のみで支える様に補強を最小限にとどめたものと，線材自身の強度を越える高磁界の発生を目的として各巻層毎に硝子繊維による補強を加えた 2 種類である。巻き込みを容易にするために，線材の引張強さは到達可能な強度よりも低めに抑え，巻き線半径が小さくなるほど引張強さをやや低下させた仕様とした。使用した線材の特性を**表5．2**に示す。これらのマグネットのうち，各巻層毎に硝子繊維による補強を施したマグネットは，ルーベン大学の巻き線機を用いて巻いた[1,2]。

それぞれのマグネットの最大磁界を発生したときのパルス磁界の時間変化の典型例を**図5．1**に示す。巻き線の層間に補強をしないマグネット AC #1は，コンデンサバンクの最大充電電圧，5000V の放電によっても，巻き線内径20 mm 空間に最大50.7T の磁界を発生して壊れなかった。同じく補強を最小限にしたマグネット AC #2は，巻き線内径15mm の空間に62.7T の磁界を発生した。さらに発生磁界を高めるため，14mm, 12mm 及び10mm とさらに巻き線内径を小さくし，巻き線層間に硝子繊維を補強巻した結果，それぞれ64.7及び73.4T の最高到達磁界を得た。73.4T はこの時点でパルス幅 5 ミリ秒クラスのパルス磁界発生の世界記録となった。今後はより長いパルス幅をもつ実用ロングパルスマグネットの開発を進める予定である。

表5．1　Cu-16at%Ag 合金線材の仕様

断面 (mm)	抵抗率 (×10⁻⁹Ωm)		引張強さ (MPa)		0.2%耐力 (MPa)		伸び (%)		作製マグネット
	77K	300K	77K	300K	77K	300K	77K	300K	
2 × 3	0.69	2.15	1206	1008	1050	930	10	13	AC #1, 2
2 × 3		2.12	970	930					Mel43, 47
2 × 3		2.07	880	820					Mel49

表5．2　マグネット仕様

マグネット (mm)	巻線内径 内径	外径	長さ 層	巻数	層数	最大磁界 (T)	ピーク時間 (ms)
AC #1	20mm	3.56	75	22	10	>50.7*	3.9
AC #2	15mm	4.11	58	17.5	10	62.7	2.7
Mel43	14.2mm	4.18	60	18.1	8	64.2*	2.0
Mel47	12.2mm	4.86	55	16	8	68.0	1.9
Mel49	10mm	5.68	55	16	8	73.4	1.9

*使用中

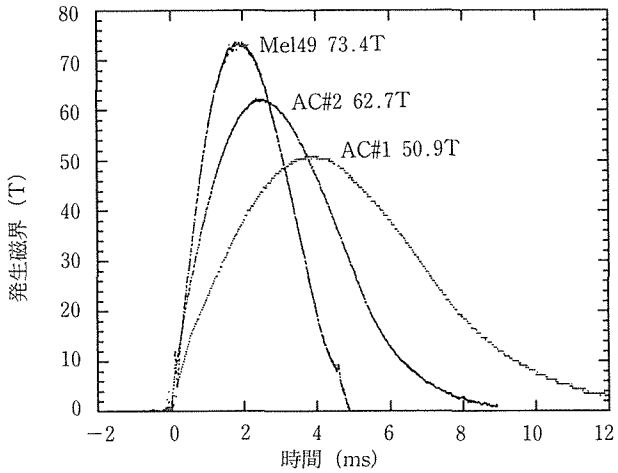


図5．1　パルス磁界の時間変化

6　おわりに

10年間の特別研究を引き継いた「極低温先進材料の開発と評価に関する研究」では，特別研究の終盤で開発された Nb_3Al 超極細多芯線の最大の欠点であった，高磁界中での低い J_c特性を，独自の高温短時間熱処理法で克服し，現在最高の高磁界特性をもつ Ti 添加の Nb_3Sn 極細多芯実用線材の特性を凌駕するに至っている。この線材は，もともと

対歪み特性に優れており，大きな電磁力を誘発する核融合炉等の大型超電導マグネット線材として有望視されてきた。本研究での成果はますますその可能性を示唆している。しかし，この線材を高性能実用線材にまで持っていくには，どうしても安定化銅の付与が不可欠である。この問題は，平成4年度から開始された官民特定共同研究「高磁界用化合物極細多芯線材の開発」に引き継がれ，民間企業と共同で実用化に向けての研究が進められている。近い将来，Nb-Ti，Nb_3Sn，V_3Ga に継ぐ，第4の実用線材として登場させたいものである。

Nb_3Al 超電導線の開発成功の鍵は0.1mm 以下の超極細多芯線にし，Nb/Al 拡散距離を極端に短くした点にある。V_3Si 極細多芯線の開発もこの Nb/Al 拡散反応の研究過程でヒントを得て，そのアイデアを，従来結晶粒が粗大化し低い J_c しか得られなかった V_3Si 化合物線材に適用して，高 J_c の新しい V_3Si 極細多芯線材の作製に成功した。この線材は交流用超電導線材として可能性を秘めているため，平成6年度から独立した新規研究として実施していく予定である。

一方，「極低温磁気冷凍システム・材料の開発」では1K 以下の冷凍を可能にする熱スイッチ材料や磁気冷凍作業物質を開発した。さらなる発展は，平成5年度からの一般研究「サイズ効果による磁気・熱特性制御物質の創製と超低温の発生に関する研究」の中で期待される。また，「極低温構造材料の極限特性の評価」の研究においても，オーステナイト鋼について極低温疲労特性と靱性，及び疲労破壊特性とミクロ組織，との関連性を明らかにした。このアイデアを BCC 金属に適用し，総合的に極低温疲労特性を把握する研究は，平成5年度からの一般研究「極低温における構造材料の変形・破壊機構に関する研究」で進められている。「磁気力顕微鏡による超電導体の磁束状態の直接観察」の研究では作製した磁気力顕微鏡は，現在極低温で利用観測可能にするための準備が進められている。一方，個別重要国際共同研究の3課題についても予算的には研究が終了しているが，その後もそれらの研究にふさわしい課題の中でそれぞれ実施されている。特に，我々が開発した高強度・高導電材料の Cu-Ag 合金の板材や線材の優秀性がこの共同研究を通して明らかにされ，世界に公知させることができた。まことに有意義な共同研究だったと言える。現在は，世界中の強磁界施設で，この Cu-Ag 合金材料のパルスマグネット，水冷銅マグネットへの適用が検討され始めている。

我々は，これらの研究を通して，オリジナルの重要性を痛感している。それが基礎的なサイエンスであっても，応用的色彩の強いエンジニアリングであっても，そんなことは一向に問題ではない。世界中いずれにおいても実施していない事が最も重要なのだと。第1研究グループが分離した今後も，これまでの新しい材料，新しい技術に挑戦する方針を引継ぎ進められんことを祈ってやまない。

参 考 文 献

（2．1章）

1）Takeuchi, T., Kuroda, T., Itoh, K., Kosuge, M., Iijima, Y., Kiyoshi, T., Matsumoto, F. and Inoue, K.：J. Fusion Energy., 11 (1992), 7.

（2．2章）

1）Tachikawa, K., Yoshida, Y. and Rinderer, L.：J. Mater. Sci., 7 (1972), 1154.

2）Livingston, J. D.：J. Mater. Sci., 12 (1977), 1759.

3）Suenaga, M. and Sampson, W. B.：*1972 Appl. Superconductivity Conf.*, IEEE, New York, (1972), 481.

4）Sakai, S., Kamata, K., Miyashita, K., Endoh, K., Tachikawa, K. and Tanaka, H.：IEEE Trans. Appl. Superconductivity, 3 (1993), 990.

5）Nava, F., Bis, O. and Tu, K. N.：Phys. Rev., B34 (1986), 6143.

（2．3章）

1）Numazawa, T., Kimura, H., Sato, M. and Maeda, H.：Cryogenics, 33 (1993), 547.

2）沼澤健則，木村秀夫，佐藤充典，前田　弘，低温工学・超電導学会予稿集，(1989，秋季)，246.

3）Allibert, M., Chatillon, C., Mareschal, J. and Lissalde, F.：J. Crystal Growth, 23 (1974), 289.

4）Brandle, C. D. and Barns, R. L.：J. Crystal Growth, 26 (1974), 169.

（2．4章）

1）Handbook on Materials for Superconducting Machinery, Sheet No.8. 1. 3−4 (11/76), Metals and Ceramics Information Center, Columbus, Ohio (1977)

2）長井　寿，由利哲美，梅澤　修，緒形俊夫，石川圭介：低温工学，26 (1991)，255.

3）由利哲美，長井　寿，緒形俊夫，梅澤　修，石川圭介：低温工学，26 (1991)，185.

4）Nagai, K., Ogata, T., Ishikawa, K., Shibata, K. and Fukushima, E.：Cryogenic Materials'88, ed. by Reed, R. P., Xing, Z. S. and Collings, E. W., ICMC, 2 (1989), 893.

5）Ogata, T., Nagai, K., Ishikawa, K., Shibata, K. and fukushima, E.：Advan. Cryog. Engineer., 36 (1990), 1053.

6）Nohara, K., Kato, T., Sasaki, T., Suzuki, S. and Ono, Y.：Austenitic Steels at Low Temperatures, ed. by Reed, R. P. and Horiuchi, T., Plenum, New York and London, (1983), 117.

7）Shimada, M. and Tone, S.：Advan. Cryog. Engineer., 34 (1988), 131.

8）由利哲美，長井　寿，石川圭介：低温工学，25(1990)，35.

9）緒形俊夫，石川圭介，長井　寿，由利哲美，梅澤　修：低温工学，26 (1991)，190.

10）富士彰夫，山谷　勇，北川正樹，神谷篤志：CAMP−ISIJ，3 (1990)，1944.

11) Dickson, J. I., Martin, P., Ferbres, A. and Bailon, J. P.: Microstructural Sci., 15 (1987), 113.
12) 由利哲美，長井　寿，石川圭介：鉄と鋼，74(1988)，2161.
（3章）
1) Seanz, J. J., Gacia, N. and Slonczewski, J. C.: Appl. Phys. Lett., 53 (1988), 1449.
2) Grutter, P., Meyer, E., Heinzelmann, H, Rosenthaler, L., Hidber, H. R. and Guntherodt, H. J.: J. Vac. Sci. Technol., A6 (1988), 279.
（4章）
1) Maeda, H., Tanaka, Y., Fukutomi, M. and Asano. T.: Jpn. J. Appl. Phys., 27 (1987), 209.
2) Wu, M. K., Ashuburn, J. R., Torng, C. J., Hor, P. H., Meng, R. L., Gao, L., Huang, Z. J., Wang. Y. Q. and Chu, C. W.: Phys. Rev. Lett., 57 (1987), 908.
3) Goodrich, L., Srivastava, A., Yuyama, M., and Wada, H.: n−Value and Second Derivative of the Superconductor Voltage−Current Characteristic, IEEE Trans. Magn., (1993), now printing.
4) J. Kase et al: Preparetion of the Textured Bi−Based Oxide Tapes by Partial Melting Process, IEEE Trans. Magn., 27 (1991), L1254.
（5章）
1) Van Bockstal., L, Heremans., Gand Herlach. F: Meas. Sci. Technol., 2 (1991), 1159.
2) Van Bockstal., L: Physica B, 177 (1992), 31.

研　究　発　表

（口　頭）
（2．1章）
1) Nb_3Al 極細多芯線の拡散反応，竹内孝夫，小菅通雄，飯嶋安男，井上　廉，日本金属学会，2．4．
2) Nb_3Al 極細多芯線の組織と特性，竹内孝夫，長谷川晃，小菅通雄，飯嶋安男，井上　廉，低温工学・超電導学会，2．5．
3) Nb tube processed Nb_3Al MF superconductors, Takeuchi, T., Kosuge, M., Iijima, Y., Hasegawa, A., Kiyoshi, T. and Inoue. K., ASC'90, 1990. 8.
4) TEMによる Nb_3Al 極細多芯線の組織観察，長谷川晃，竹内孝夫，井上　廉，日本金属学会，2．9．
5) Nb_3Al および Nb_3 (Al, Ge)極細多芯超電導線材に及ぼす高温熱処理の効果，飯嶋安男，小菅通雄，竹内孝夫，木吉　司，井上　廉，渡辺和雄（東北大金研），低温工学・超電導学会，2．11.
6) Nb_3Al 線材の最近の研究状況，竹内孝夫，井上　廉，科研費総合（A）「新生超電導材料開発に関する総合研究」第2回シンポジウム，3．2．
7) Nb_3Al 生成に及ぼす銀の添加効果，竹内孝夫，小菅通雄，飯嶋安男，木吉　司，井上　廉，日本金属学会，3．4．
8) 銀合金を用いた複合加工 Nb_3Al 線材の超電導特性，竹内孝夫，小菅通雄，飯嶋安男，木吉　司，井上　廉，低温工学・超電導学会，3．5．
9) 電子ビーム照射により高温短時間熱処理した Nb/Al 極細多芯線の特性，小菅通雄，竹内孝夫，飯嶋安男，木吉　司，井上　廉，入江宏定，低温工学・超電導学会，3．5．
10) 直接通電による高温短時間熱処理した Nb_3Al および Nb_3 (Al, Ge)極細多芯線，飯嶋安男，小菅通雄，竹内孝夫，木吉　司，井上　廉，低温工学・超電導学会，3．11.
11) Nb_3Al 多芯線の拡散組織と超電導特性，竹内孝夫，小菅通雄，飯嶋安男，井上　廉，1992年度低温工学・超電導学会材料部会シンポジウム講演，4．6．
12) Multifilamentary Nb_3Al Wires Reacted at High Temperature for Short Time, Kosuge, M., Iijima, Y., Takeuchi, T., Inoue, K., Kiyoshi, T., Irie, H. and Watanabe, K. (Tohoku Univ.), ASC'92, 1992. 8.
13) Superconductivity of Nb_3Al Formed by Solid State Reaction of Nb with Ag-based Alloy, Takeuchi, T., Kosuge, M., Iijima, Y. and Inoue. K., ASC'92, 1992. 8.
14) 急冷過程を含む高温短時間熱処理を施した Nb_3Al 超電導極細多芯線，飯嶋安男，小菅通雄，竹内孝夫，井上　廉，低温工学・超電導学会，4．10.
15) 過飽和 bcc 固溶体からの析出により作製した Nb_3Al 超電導極細多芯線，飯嶋安男，小菅通雄，竹内孝夫，井上　廉，日本金属学会，5．3．
（2．2章）
1) 実用的な overall J_c を有する V_3Si 極細多芯線の開発，竹内孝夫，井上　廉，低温工学・超電導学会，4．11.
2) 改良型ブロンズ法で作製した V_3Si 極細多芯線の超電導特性，竹内孝夫，井上　廉，小菅通雄，飯嶋安男，日本金属学会，5．4．
3) V_3Si 極細多芯線の臨界電流密度特性，竹内孝夫，安重昊(韓国機械研)，井上　廉，小菅通雄，飯嶋安男，渡辺和雄(東北大)，低温工学・超電導学会，5．5．
（2．3章）
1) 引き上げ法による固溶体ガーネット単結晶での格子定数変化の最小化，木村秀夫，沼澤健則，佐藤充典，前田　弘，日本金属学会，3．4．
2) CZ ガーネット結晶におけるスパイラル成長，木村秀夫，沼澤健則，佐藤充典，前田　弘，応用物理学会，4．3．
3) Formation of Spiral Shape on Czochralski Grown Dysprosium Garnet Single Crystal, Kimura, H., Numazawa, T., Sato, M. and Maeda, H., 10th Intern. Conf. on Crystal Growth, 1992. 8. San Diego.
（2．4章）
1) チタン合金の液体ヘリウム温度における電気・磁気的性質，梅澤　修，長井　寿，石川圭介，湯山道也，日本鉄鋼協会，2．4．
2) 液体ヘリウム中でのチタン合金の疲れ特性，石川圭介，長井寿，梅澤　修，由利哲美，緒形俊夫，日本機械学会，2．9．
3) 極低温繰返し変形中の試験片の発熱，緒形俊夫，梅澤　修，石川圭介，日本機械学会，2．9．
4) 0.1N-32Mn-7Cr 鋼の極低温疲労における内部き裂発生と変形組織，梅澤　修，由利哲美，長井　寿，緒形俊夫，石川圭介，日本鉄鋼協会，2．9．
5) 極低温における Fe-Ni-Mn-Cr 系 γ' 強化型合金の機械的性

質と高サイクル疲労特性，由利哲美，長井　寿，梅澤　修，緒形俊夫，石川圭介，日本鉄鋼協会，２．９．
6）極低温疲れ試験計画と将来性，石川圭介，緒形俊夫，長井寿，梅澤　修，由利哲美，低温工学・超電導学会，２．11.
7）極低温疲れ試験装置と運転結果，由利哲美，長井　寿，緒形俊夫，石川圭介，梅澤　修，低温工学・超電導学会，２．11.
8）極低温疲れ試験における試験片の発熱と試験条件，緒形俊夫，石川圭介，梅澤　修，長井　寿，由利哲美，低温工学・超電導学会，２．11.
9）金属材料の極低温疲れ特性，長井　寿，由利哲美，梅澤　修，緒形俊夫，石川圭介，低温工学・超電導学会，２．11.
10）高強度金属材料の極低温疲れ破壊機構，梅澤　修，長井　寿，由利哲美，緒形俊夫，石川圭介，低温工学・超電導学会，２．11.
11）極低温内部疲労き裂発生に及ぼす微小欠陥の影響，梅澤修，長井　寿，由利哲美，石川圭介，日本金属学会，４．４．
12）High cycle fatigue properties of Ti-6Al-4V alloys at cryogenic temperatures, Nagai, K., Yuri, T., Umezawa, O, Ogata, T, Ishikawa, K., Ito, Y and Nishimura, T., 7th World Conf. on Titanium, 1992. 6.
13）高 Cr-Ni 鋼の極低温高サイクル疲労特性，梅澤　修，長井寿，由利哲美，緒形俊夫，石川圭介，日本鉄鋼協会，４．10.
（４章）
1）n-Value and second derivative of the superconductor Voltage-Current characteristic, Goodrich, L. F., Sirvastava, A. N., 湯山道也，和田　仁，ASC'92, 1992, 8., Chicago.
2）High Tempareture Superconductor Standard Reference Device Design Verification, 和田　仁，湯山道也，下山淳一，Goodrich, L. F., Sirvastava, A. N., ICMC'93, 1993. 7., Albuquerque.
（誌　上）
（２．１章）
1）Improvements in High Field Properties of Continuous Ultrafine Nb_3Al MF superconductor, Takeuchi, T., Kosuge, M., Iijima, Y., Inoue, K. and Watanabe, K. (Tohoku Univ.), Advan. Cryog. Engineer. Mater., 36 (1990), 361.
2）Development of Nb_3Al Multifilamentary Superconductors, Takeuchi, T., Kosuge, M., Iijima, Y., Inoue, K. and Watanabe, K. (Tohoku Univ.), 11th Int. Conf. on Magnet Technol., 2 (1990), 950.
3）Nb tube processed Nb_3Al MF superconductors, Takeuchi, T., Kosuge, M., Iijima, Y., Hasegawa, A., Kiyoshi, T. and Inoue, K., IEEE Trans. Magn., 27 (1991), 2045.
4）二オブチューブ法 Nb_3Al 極細多芯線の微視的組織と超電導特性，竹内孝夫，小菅通雄，飯嶋安男，長谷川晃，木吉　司，松本文明，井上　廉，日本金属学会誌，55 (1991)，472.
5）Development of Nb Tube Processed Nb_3Al Multifilamentary Superconductor, Takeuchi, T., Kuroda, T., Itoh, K., Kosuge, M., Iijima, Y., Kiyoshi, T., Matsumoto, F. and Inoue, K., J. Fusion Energy, 11 (1992), 7.
6）Nb_3Al 多芯線の拡散組織と超電導特性，竹内孝夫，小菅通雄，飯嶋安男，井上　廉，1992年度低温工学会材料部会シンポジウム講演論文集，6 (1993)，1．
7）Multifilamentary Nb_3Al Wires Reacted at High Temperature for Short Time, Kosuge, M., Iijima, Y., Takeuchi, T., Inoue, K., Kiyoshi, T., Irie, H. and Watanabe, K. (Tohoku Univ.), IEEE Trans. Appl. Superconductivity, 3 (1993), 1010.
8）Superconductivity of Nb_3Al Formed by Solid State Reaction of Nb with Ag−based Alloy, Takeuchi, T., Kosuge, M., Iijima, Y. and Inoue, K., IEEE Trans. Appl. Superconductivity, 3 (1993), 1014.
（２．３章）
1）$Dy_3Ga_5O_{12}$ガーネット単結晶の極低温熱スイッチ特性，沼澤健則，木村秀夫，佐藤充典，前田　弘，低温工学，10(1993)，588.
2）Minimization of Lattice Parameter Change in Czochralski Grown $(Gd_{1-X}Y_X)_3Ga_5O_{12}$ Garnet Single Crystal, Kimura, H., Numazawa, T., Sato, M. and Maeda, H., J. Crystal Growth, 119 (1992), 313.
（２．４章）
1）極低温におけるチタン合金の特性，長井　寿，梅澤　修，石川圭介，チタン・ジルコニウム，38 (1990)，115.
2）Low cycle fatigue and other mechanical properties of aged 316LN stainless steel at liquid helium temperature, Ogata, T., Umezawa, O., Ishikawa, K., Nagai, K. and Yuri, T., Advan. Cryog. Engineer., 36 (1990), 1249.
3）Ti-6Al-4V 合金の極低温高サイクル疲労における内部き裂の発生，梅澤　修，長井　寿，石川圭介，鉄と鋼，76(1990)，924.
4）Internal crack initiation in high cycle fatigue of Ti-6Al-4V alloys at cryogenic temperatures, Umezawa, O., Nagai, K. and Ishikawa, K., Fatigue 90, 1 (1990), 267.
5）Subsurface crack initiation in high cycle fatigue of Ti-5Al-2.5Sn extra-low-interstitial alloy at liquid helium temperature, Umezawa, O., Nagai, K. and Ishikawa, K., Mater. Sci. Engineer. A, 129 (1990), 217.
6）Transmission electron microscopy study of high cycle fatigue deformation in Ti-5Al-2.5Sn extra-low-interstitial alloy at cryogenic temperatures, Umezawa, O., Nagai, K. and Ishikawa, K., Mater. Sci. Engineer. A, 129 (1990), 223.
7）High cycle fatigue of some austenitic steels at cryogenic temperatures, Nagai, K., Yuri, T., Umezawa, O., Ogata, T. and Ishikawa, K., Proc. Stainless Steels, 1991, ISIJ, 1 (1991), 465.
8）極低温疲労試験装置と運転結果，由利哲美，長井　寿，緒形俊夫，梅澤　修，石川圭介，低温工学，26 (1991)，184.
9）極低温疲労試験における試験片の発熱と試験条件，緒形俊夫，石川圭介，梅澤　修，長井　寿，由利哲美，低温工学，

26 (1991), 190.
10) Subsurface crack initiation in high cycle fatigue of 0.1N-32Mn-7Cr steel at cryogenic temperatures, Umezawa, O., Nagai, K., Yuri, T. and Ishikawa, K., Mechanical Behavior of Materials-VI, 4 (1991), 301.
11) Fatigue properties of titanium alloys in liquid helium, Ishikawa, K., Umezawa, O., Nagai, K., Yuri. T. and Ogata, T., JSME Intern. Series I, 34 (1991), 255.
12) 極低温構造材料の高サイクル疲労特性,長井　寿,由利哲美,緒形俊夫,梅澤　修,石川圭介,低温工学,26(1991),255.
13) 極低温高サイクル疲労における内部き裂発生,梅澤　修,長井　寿,由利哲美,緒形俊夫,石川圭介,低温工学,26(1991),263.
14) Cryogenic mechanical properties of Ti−6Al−4V alloys with three levels of oxygen content, Nagai, K., Yuri, T., Ogata, T., Umezawa, O., Ishikawa, K., Ito, Y., Mizoguchi, T. and Nisimura, T., ISIJ Intern., 31 (1991), 882.
15) 極低温高サイクル疲労における変形と破壊,長井　寿,梅澤　修,石川圭介,日本金属学会報,30 (1991), 669.
16) Effect of heat-treatment on physical properties of Ti-6Al-4V alloys, Umazawa, O., Nagai, K. and Ishikawa, K, Proc. Sci. and Engineer. of Light Metals, 軽金属会, (1991), 91.
17) Internal crack initiation in high-cycle fatigue at cryogenic temperatures, Nagai, K., Umezawa, O., Yuri, T. and Ishikawa, K., Eng. Fracture Mechanics, 40 (1991), 957.
18) Deformation structure in high−cycle fatigue of 0.1N−32Mn−7Cr steel at cryogenic temperatures, Umezawa, O. and Ishikawa, K., Advan. in Cryog. Engineer., 38 (1992), 141.
19) High-cycle fatigue properties of titanium alloys at cryogenic temperatures, Umezawa, O., Nagai, K., Yuri, Y., Ogata, T. and Ishikawa, K., Advan. Cryog. Engineer., 38 (1992), 175.

(4章)

1) Goodrich, L., Srivastava, A., Yuyama, M., and Wada, H., n-Value and Second Derivative of the Superconductor Voltage−Current Characteristic, IEEE Trans. Magn., (1993), now printing.

(5章)

1) 坂井義和,井上　廉,浅野稔久,前田　弘,日本金属学会誌,55 (1991), 1382.
2) Sakai, Y., Inoue, K., Asano, T., Wada, H., and Maeda, H., Appl. Phys. Lett., 59 (1991), 2965.
3) Sakai, Y., Inoue, K., Asano, T., and Maeda, H., IEEE Trans. Magn., 28 (1992), 888.
4) Asano, T., Sakai, Y., Inoue, K., Oshikiri, M., and Maeda, M., Jpn. J. Appl. Phys., 32 (1993), 1027.

特　許

(2．1章)

1) Nb_3Al 化合物超電導線材の製造法，井上　廉，竹内孝夫，飯嶋安男，小菅通雄，米国登録第4917965号，2．4．17.
2) Nb_3Al 化合物の製造法，竹内孝夫，小菅通雄，飯嶋安男，木吉　司，井上　廉，特願 H3-242326，3．8．29.
3) Nb_3Al 化合物の製造法，竹内孝夫，小菅通雄，飯嶋安男，木吉　司，井上　廉，特願 H3-242369，3．8．29.
4) Nb_3Al 極細多芯超電導線材の製造法，井上　廉，飯嶋安男，竹内孝夫，小菅通雄，特願 H5-89547，5．3．25.

(2．2章)

1) V_3Si 超電導極細多芯線材の製造法，竹内孝夫，井上　廉，特願 H4-303290，1992．10．16.

(2．3章)

1) 磁界熱流制御物質と磁界熱流制御方法，沼澤健則，木村秀夫，佐藤充典，前田　弘，特公 H5-24084，5．4．6.
2) 希土類ガーネット単結晶体の製造法，木村秀夫，沼澤健則，佐藤充典，前田　弘，特願 H1-60730，1．4．7.

(5章)

1) 高強度，高導電性銅合金の製造方法，坂井義和，井上　廉，前田　弘，特願 H3-103717，3．3．19.
2) High-Strength and High-Conductivity Copper Alloy and Method of Manufacturing The Same, U. S. Pat. Application, 07-743223, 3. 8. 9.
3) Cu-Ag 合金導体の製造方法(昭和電線㈱との共同出願)，坂井義和,井上　廉,前田　弘,特願 H4-246888，4．9．16.
4) 高強度，高導電率銅合金板材，坂井義和，井上　廉，前田弘，特願 H4-272548，4．9．17.

核融合炉第一壁材料の耐プラズマ・耐照射特性に関する研究

指定研究
第2研究グループ
白石春樹
(1)超耐熱高熱伝導性材料に関する研究
新野　仁[*1]，田辺龍彦[*2]，藤塚正和[*2]，岡田雅年[*3]
昭和63年度～平成4年度
(2)組織制御材料による耐照射特性の向上に関する研究
山本徳和，長谷川晃[*4]，村瀬義治，永川城正，
岸本直樹[*5]，山縣敏博[*6]
昭和63年度～平成4年度
(3)高融点材料の機能発現のための微細構造制御に関する研究
阿部冨士雄[*7]，藤塚正和[*2]，野田哲二，荒木　弘
平成3年度～平成4年度

イオンビームを利用した照射環境下での材料の強度及び寿命予測技術の研究

原子力研究
第2研究グループ
永川城正，山本徳和，村瀬義治，長谷川晃[4]，
中曽根祐司[*8]，白石春樹
昭和63年度～平成4年度

先進材料の複合構造の計算力学による解析・評価法の開発に関する基礎的研究

科学技術振興調整費重点基礎研究
第2研究グループ
中曽根祐司[*8]，新野　仁[*1]，山脇　寿[*9]
平成4年度

要　約

原子炉炉心における中性子照射環境下では，構造設計上考慮すべき全く新しい現象が生じる。その中で重要なものの一つとして照射クリープがあげられる。構造設計の観点からみると，照射効果を取り込んだ形の構成方程式が必要となる。構成方程式は，最終的には，実炉の中性子照射試験によって検証されるべきものだが，これは言うは易くして行うのはきわめて困難である。このため，照射クリープ現象をモデル化し，これに基づいて反応速度論的連立方程式をたて，数値計算によって実炉の照射環境下でのクリープ速度を予測した。これは実際に働いている照射クリープの機構を理解し，照射条件，温度，応力等各因子の効果を定量的に評価するためにも必要である。数値計算の結果，中性子照射試験及び軽イオン照射試験の結果とほぼ一

[*1]現在：表面界面制御研究部，[*2]現在：第3研究グループ，[*3]現在：支所長，[*4]現在：東北大，[*5]現在：計測解析研究部
[*6]現在：材料設計研究部，[*7]現在：環境性能研究部，[*8]現在：東京理科大，[*9]現在：損傷機構研究部

致する結果が得られ，モデル化の正当性が確かめられた。特筆すべきこととして，300℃よりも60℃のような低温照射において，より大きな照射クリープ歪みが生じることを計算的にも確認したことである。これは照射初期における原子空孔と格子間原子の拡散速度の違いから生じる遷移的な現象である。国際核融合実験炉（ITER）の工学設計が進められているが，現在，真空容器部分は中性子照射量が小さいため，照射効果を考慮する必要はないというのが定説であるが，照射クリープについてはさらに慎重に検討しなければならないことを示している。一方，軽水炉の炉心部燃料集合体のインコネルX-750製固定ボルトの応力緩和を評価して，約10年でほぼ完全に応力が弛緩してしまうことを示した。

中性子照射下，特に核融合炉では，大量のヘリウムが核反応の結果，生成する。このヘリウムが機械的特性に及ぼす影響をサイクロトロンによるヘリウム注入後の引張試験，クリープ試験で調べた。ヘリウム脆化は，ヘリウムが結晶粒内から粒界へと拡散し，そこで気泡化し，いわゆる粒界脆化を引き起こすことによって生じる。TiCのような炭化物を結晶粒内に微細に分散させ，その界面にヘリウムを捕捉することが，ヘリウム脆化の軽減に有効であることを示した。特に，フェライト系耐熱鋼は，316ステンレス鋼に比較して，はるかにヘリウム脆化しにくいことを示した。

核融合炉の第一壁やダイバータ板のように高熱流束を受ける材料として，グラファイト系の材料が候補にあげられているが，熱衝撃，中性子照射損傷，トリチウム吸収などの問題があげられている。これらの点の改良を図るために，C-B-Ti材料の結晶構造，熱伝導度，耐熱衝撃性，中性子照射特性等を評価した。製造された材料はグラファイト，TiB_2，TiC等から構成されている。熱伝導度は，$TiB_2/(TiB_2+TiC+G)=0.5$の位置にピークを持つ。耐熱衝撃性は，プラズマ側をグラファイト，冷却材側をTiC＋TiB_2を多く含ませるような傾斜機能材化することによって向上させることが出来た。

照射下で新しい機能を付与するために，部分安定化（ZrO_2＋8%CaO）を取り上げ，その変態挙動を調べている。低放射化材として，有望視されている9Cr-W-V-Taの中性子照射硬化を評価した。

介在物や析出相などの第2相粒子を含んだり，ボイドのような照射欠陥などを含む非均質材の機械的特性を評価するために等価介在物法を数値計算できるようにコンピュータコード化した。

超耐熱高熱伝導性材料に関する研究

1　緒　　言

黒鉛，C/C複合材などの炭素材料は高融点で熱伝導率が大きく低原子番号である等の性質から核融合装置のプラズマの高熱負荷と高粒子束に対向するコンポーネントの材料として使われている。しかし，照射による蒸発促進，大きな水素同位体吸蔵量，高温における高い蒸発率，照射による熱伝導率の低下などの問題がある。これらの問題点は次世代の核融合装置開発における重要課題であるため，炭素材料を改善するために多くの試みがなされている。そのひとつの例が炭素-ほう素系材料である。この材料では照射による蒸発促進が抑えられ[1]，またプラズマ中の酸素不純物が減少しプラズマ特性が改善された[2]。

炭素-ほう素系材料の問題点の一つは融点の低下である。しかしこの材料にチタンを加えると比較的高い融点（3173K以上）のTiC，TiB_2，黒鉛から成る材料が得られ融点低下は少ない。またほう素の添加は熱伝導率を低下させる問題があるが，これにチタンを加えた場合，熱伝導率には格子欠陥の増加によるマイナスの影響もあるが，電子伝導性の増加によるプラスの影響もある。さらにTiCの照射による蒸発の促進が黒鉛より小さく[3]，またTiB_2の水素同位体吸蔵量が黒鉛より小さい[4]ことはこの材料の利点である。

従って炭素―ほう素―チタン系材料は核融合装置のプラズマ対向材料として優れた性質があるが，耐熱衝撃性などについては不明の点が多い。そこで本実験では各種組成比の炭素-ほう素-チタン系材料を粉末焼結法により作製した。また厚さ方向に組成比を変えた傾斜機能材料を作製し耐熱衝撃性の改善を試みた。

これらの材料の熱拡散率をレーザーフラッシュ法により測定し，耐熱衝撃性を調べるため電子ビーム熱衝撃試験を行った。またこれらの材料を原子炉（JMTR）で照射し，中性子照射挙動について調べた。

2　C-B-Ti系材料の合成

2．1　方　　法

原料粉末の平均粒径は炭素が10μm，チタンが10μm，ほう素が0.15μmである。これらの粉末を均一に混合し，1×10^{-3}Paの真空中，1073K，圧力70MPaで5分間仮焼結した。仮焼結した試料は円板状で直径30mm，厚さ1－5mmである。次にこの仮焼結試料を1×10^{-3}Paの真空中で，2273Kで30分本焼結した。次に一部の試料は1473K，127MPaで2時間，1773K，153MPaで0.5時間，1873K，162MPaで0.5時間，2073K，179MPaで0.5時間，2273K，196MPaで0.5時間アルゴン雰囲気中でHIP処理した。また化学組成を厚さ方向に変化させた傾斜機能材料を作製した。

得られた試料の密度は自動密度計（島津Micromeritics Autopycnometer 1320）によりヘリウムガス圧の変化から測定した体積と重さから求めた。またX線マイクロアナライザー（EPMA）による組成分析及び走査電顕による組織観察を行い，X線回折により結晶構造を調べた。

表1　試料の密度

組成（at.%）			密度
C	B	Ti	g/cm³
80	20	0	2.47
40	40	20	3.31
34	37	29	4.10
31	35	34	4.54
26	29	45	4.76
12	38	50	4.53
35	13	52	4.80

2．2　結果及び考察

表1は試料の密度を示す。密度はチタン濃度が増加するのに従って2.47から4.80g/cm³に増加した。一部の試料の密度はチタンの密度（4.54g/cm³）より大きい。これは以下に示すようにTiC（4.93g/cm³）が形成されたからである。

表2はX線回析の結果を示す。黒鉛，TiC，TiB_2，B_4C，TiB，Ti_3B_4に対応するピークが観察されたがTi，Bに対応するピークは見られなかった。表2．2においてX線の相対強度は物質に対応するピーク強度の和で定義した。

表2．2に見られるように黒鉛のピークの相対強度はチタン濃度が増加するほど小さくなりチタン濃度が34at%以上で消滅する。これらの試料の耐熱衝撃性は黒鉛とTiB_2，TiC，B_4C等のセラミックスとのX線強度の相対比と相関があると考えられる。チタン濃度が一定の場合炭素のほう素に対する比が増加するとTiCピークの相対強度が増加しTiB_2の強度が減少した。また炭素とほう素の濃度が等しいときTiCピーク強度はチタン濃度が増加するほど大きくなった。

3　C-B-Ti系材料の熱拡散率測定

3．1　方　法

合成した試料の熱拡散率は計量研究所のレーザーフラッシュ型測定装置を用いて300－1800Kの温度範囲で測定した[5]。YAGレーザーパルスの半径方向のエネルギー分布を光ファイバーにより均一化し試料表面に均一に照射した。高時間分解能InSb検出器を用いた光検出器により試料のレーザー照射面の裏側の面の温度上昇を時間の関数として測

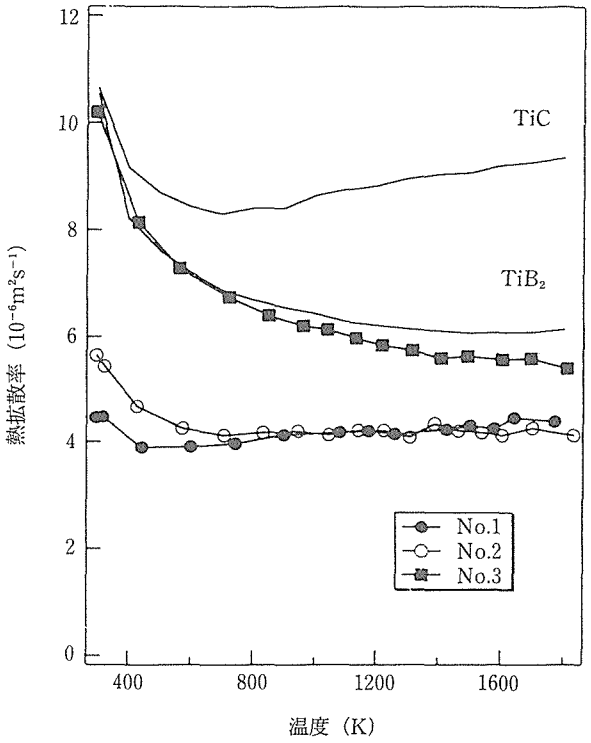


図1　作製した試料及びTiC，TiB_2の熱拡散率

表2　X線回折結果

組成（at.%）			X線ピーク相対強度					
C	B	Ti	TiC	TiB_2	graphite	B_4C	TiB	Ti_3B_4
80	20	0	0	0	1	0.06	0	0
43	43	15	0.04	1	0.25	0	0	0
50	30	20	0.13	1	0.15	0	0	0
45	35	20	0.11	1	0.19	0	0	0
40	40	20	0.09	1	0.14	0	0	0
35	45	20	0.01	1	0.14	0	0	0
35	45	20	0.11	1	0.16	0.09	0	0
30	50	20	1.07	1	0.26	0	0	0
38	38	25	0.05	1	0.08	0	0	0
34	37	29	0.53	1	0.10	0	0	0
35	35	30	0.29	1	0.08	0	0	0
31	35	34	1.62	1	0	0	0	0
26	29	45	1.85	1	0	0	0	0
12	38	50	0.72	1	0	0	0.05	0.31
35	13	52	24	1	0	0	0	0

定した。熱拡散率は温度上昇曲線から放射熱損失による温度変化を修正して求めた。

3．2　結果及び考察

図1は測定した試料の熱拡散率の温度変化を示す。この試料の熱拡散率は室温で3—15×$10^{-6}m^2/s$，約1200Kで3—7×$10^{-6}m^2/s$であった。TiCとTiB_2の室温の熱拡散率は10.65m^2/s及び10.35×$10^{-6}m^2/s$であり[6),7)]，ほう素の多い試料ではTiB_2の熱拡散率よりも大きい熱拡散率を示すものがあった。この値は黒鉛材，IG110UとPOCO AXM−51Qの室温の熱拡散率約100×$10^{-6}m^2/s$及び50×$10^{-6}m^2/s$[8)]よりは小さい。しかしいくつかの試料ではガラス状炭素の室温の熱拡散率約5—7×$10^{-6}m^2/s$[9)]よりも大きい。

熱拡散率の測定値は特に低温で組成比TiB_2/（TiC+TiB_2+(C)）に依存する。図2は室温における熱拡散率を組成比の関数として示す。実線はHIP処理した複合材の熱拡散率を示し，破線はHIP処理していない複合材の熱拡散率を示す。どちらの曲線も組成比が中間の値付近でピークを持つように見える。

図2．2はまたHIP処理した複合材の熱拡散率がHIP処理しないものに比べて小さいことを示している。HIP処理した複合材は測定したすべての温度範囲で熱拡散率が小さく，その温度依存性は小さかった。これはHIP処理がフォノンを散乱する欠陥を導入することを示している。HIP処理の過程でアルゴンガス原子が複合材中に取り込まれた可能性がある。

4　C-B-Ti系材料の熱衝撃試験

4．1　方　法

熱衝撃試験はホローカソード型電子ビーム装置を用いて行った[10),11)]。電子ビームのエネルギーは40−50eVでビーム電流は100−200Aである。チャンバー内は1×10^{-4}Paのアルゴン雰囲気である。試料は水冷された銅の試料ホルダーに取付けた。照射量は試料電流とビーム径（18mm）から計算により求めた。試料上の熱流束は14から40MW/m^2で照射時間は1から5秒であった。試験後の試料の熱衝撃面を走査型電顕と光学顕微鏡で観察し損耗を評価した。

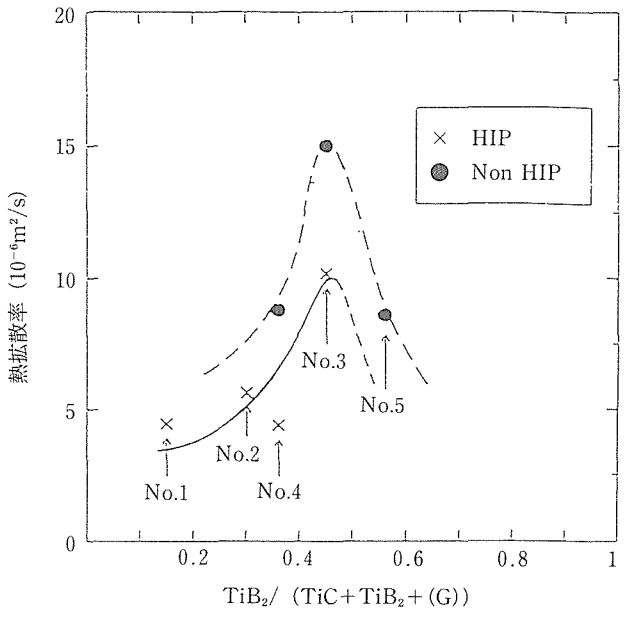


図2　室温における熱拡散率の組成比依存性

4．2　結果及び考察

熱衝撃に対する試料の挙動は組成に大きく依存する。炭素が少なくチタンの多い試料では熱応力により多数の破片に分かれて飛び散った。き裂は試料表面の中心から始まり半径方向に伝播した。このき裂は熱応力により強い圧縮応力の生じる試料表面の中心付近においてせん断応力により発生したと考えられる。

また炭素が多くチタンの少ない試料では破壊せず加熱中心部がクレーター状に損耗した。損耗領域の周辺には微小き裂が観察された。損耗時には加熱中心部から火花状の粒子放出が観察されることから，損耗には蒸発及び粒子放出の両方の寄与があると考えられる。炭素が少なくチタンの多い試料の表面の損耗はほとんど見られない。これは試料が熱応力破壊により瞬間的に飛び散るため，実際に電子ビームで照射されている時間が短いためと考えられる。

走査電顕観察によると損耗部の表面は非照射部に比べて滑らかで表面上に凝固した液滴が見られ溶融，再凝固したことを示している。損耗部以外は黒色であるが，損耗部は金属光沢であった。これはTiCやTiB_2が溶融したものと考えられ，グラファイトやC/C複合材のような溶融せずに昇華する材料と異なる特徴である。

この試料の表面組成をX線マイクロアナライザーで分析した結果，損耗部では元の組成に比べて炭素濃度が減少しチタン濃度が増加しほう素濃度は変っていない。

一般に熱衝撃破壊に対する抵抗性はチタン濃度が増加するほど低下し，炭素とほう素濃度が増えるほど大きくなる傾向があった。

また傾斜機能材料を合成し耐熱衝撃性の改善を試みた。表3に組成が異なるNo.4−6の3種類の試料を示す。No.7の試料は厚さ方向にNo.4の組成からNo.6の組成に変化させた傾斜機能材料である。この試料は熱負荷がチタンの多い側の加わる時試料は3.4kW/cm^2より小さい熱負荷で破壊した。これに対し熱負荷が炭素・ほう素の多い側の面に加わる時3.4kW/cm^2より大きな熱負荷に耐えた。

表4に熱負荷試験の結果をまとめる。傾斜機能材はそれを構成する各化合物試料よりも大きな耐熱衝撃性を示した。この結果は傾斜機能材料とすることにより耐熱衝撃性が向上できる事を示し，大きな熱衝撃性と熱伝導率を持つ傾斜機能材料を設計できる可能性を示す。さらに炭素繊維を複合化することも耐熱衝撃性を改善する方法として有効であろう。

表3　試料の組成と結晶構造

試料番号	組成（at.%）			X線回折ピーク強度比		
	C	B	Ti	TiC(200)	TiB_2(101)	Graphite(002)
1	12	38	50	1	0.70	0
2	24	26	50	1	0.33	0
3	35	13	52	1	0.18	0
4	26	29	45	1	1.12	0
5	31	34	35	1	0.63	0.07
6	35	35	30	1	3.75	0.12
第1層	26	29	45	1	1.12	0
7[a] 第2層	31	34	35	1	0.63	0.07
第3層	35	35	30	1	3.75	0.12

[a] 傾斜機能材料

表4　試料の耐熱衝撃性

試料番号	負裂の発生する熱負荷 (MW/m^2)
1	<38
2	<14
3	<17
4	<23
5	23—29
6	～30
7	>34

5　C-B-Ti系材料の中性子照射試験

5．1　実験方法

中性子照射試験は日本原子力研究所大洗研究所の核分裂炉JMTR（材料試験炉）で行った。1回目は最大出力で24日，500Kの温度で黒鉛，炭素—ほう素材，炭素—ほう素—チタン材を照射した。中性子束は熱中性子が$1\times10^{18}n/m^2s$，速中性子が$1.9\times10^{17}n/m^2s$であった。照射材について構造，密度，表面形態を調べた。

2回目は最大出力で873Kで48日間組成比の異なる5個の炭素-ほう素-チタン材を照射した。試料は半径が約3.5mmで厚さが2－3mmである。中性子束は熱中性子が$2.34\times10^{17}n/m^2$，高速中性子が$3.9\times10^{17}n/m^2$であった。照射後複合材の体積変化を測定した。またX線回折の測定を行った。

5．2　結果及び考察

1回目の全中性子照射量は熱中性子が$2.1\times10^{24}n/m^2$，高速中性子が$3.3\times10^{23}n/m^2$である。90%炭素—10%ほう素焼結体では照射によって新しい相が形成された。ほう素の熱中性子との(n, α)反応により90%炭素-10%ほう素焼結体では1%のヘリウムガスが発生すると見積もられスウェリングが予想される。しかし照射による密度変化を調べた結果，焼結黒鉛ではスウェリングが少し見られたが炭素—ほう素焼結体では変化が見られなかった。この原因は炭素—ほう素焼結体の焼結が不十分な事とそのため密度が低い事によると考えられる。

2回目の照射の結果，相変化は見られず，各相のX線回折ピークの強度が変化した。スウェリングの測定値は組成比$TiB_2/(TiC+TiB_2+C)$に依存し，TiB_2濃度が高いほどスウェリングは大きくなる傾向が見られた。炭素—ほう素—チタン複合材のスウェリングは予測通り比較的大きかった。これはこの複合材の密度が90%黒鉛—10%ほう素複合材の密度(1.4)と比較して大きい(4.0—5.0)ためであろう。

6　小　括

炭素—ほう素—チタン系材料は核融合装置のプラズマに対向するコンポーネントの材料として優れた特性をもっているが耐熱衝撃性については不明の点が多い。そこで各種組成比の炭素—ほう素—チタン系材料の粉末焼結試料を作製し，X線回折による解析及び電子ビームを用いた熱衝撃試験を行った。また傾斜機能材料を合成し耐熱衝撃性の改善を試みた。作製した材料はそれを構成する個々の材料と比べて大きい耐熱衝撃性を示した。さらに焼結材及びHIP処理材の熱拡散率を測定した。一方，これらの材料の中性子照射挙動を材料試験炉（JMTR）での照射により調べた。

参　考　文　献

1）Hirooka, Y., et al., J. Nucl. Mater., 176 & 177 (1990), 473.
2）Winter, J., et al., J. Nucl. Mater., 162-164 (1989), 713.
3）Roth, J., J. Nucl. Mater., 176 & 177 (1990), 132.
4）Doyle, B. L., Wanpler, W. R., Brice, D. K. and Picraux, S. T., J. Nucl. Mater., 93 & 94 (1980), 551.
5）Baba, T., Kobayashi, M., Ono, A., Hong, J. H. and Suliyanti, M. M., Proc. 11th Symp. on Thermophysical Properties, Boulder, Colorado (1991).
6）Burnett, S. J., in： Properties of Refractory Materials, AERER 4657 (Harwell, UK, 1969) p.33 and pp.60-61.
7）Kotelinikof, R. J., et al., Handbook on Super Refrac-

tory Materials (Metallurgy Publisher, Moscow, USSR, 1976).
8) Yamashina, T. (ed.), Report on Grant-in-Aid Research Activity 1986-1989, Evaluation of Graphite as the First Wall Material, Sapporo, Japan (1990) pp.14 and 185.
9) Suliyanti, M. M., Baba, T. and Ono, A., Proc. 12th Japan Symp. on Thermophysical Properties, Kyoto (1991) 327.
10) Fujitsuka, M., Shikama, T., Yamauchi, Y., Shinno, H., Okada, M., J. Nucl. Mater., **152** (1988), 163.
11) Yamauchi, Y., Fujitsuka, M., Shinno, H., Tanabe, T., Shikama, T., Okada, M., Nuclear Engineering and Design/Fusion, **9** (1989), 265.

研 究 発 表

（口 頭）

1) 各種黒鉛及び改質材の熱衝撃特性の評価，新野 仁，藤塚正和，田辺龍彦，山内 泰，白石春樹，プラズマ核融合学会，1．10.
2) 各種炭素材料の熱衝撃特性評価，藤塚正和，新野 仁，白石春樹，核融合特別研究成果報告会，2．1.
3) B-C-Ti 複合粉末焼結体の熱衝撃特性，新野 仁，藤塚正和，田辺龍彦，日本金属学会，2．4.
4) Thermal Shock Behavior of Sintered Mixtures of Carbon, Boron and Titanium, Shinno, H., Fujitsuka, M., Tanabe, T., 10th Int. Symp. on Boron, Borides and Related Compounds, Albuquerque, NM, USA, 1990. 8.
5) Electron Beam Tests of Sintered C-B-Ti Composite Materials, Shinno, H., Fujitsuka, M., Tanabe, T., Int. Symp. on Carbon-New Processing and New Applications, Tsukuba, 1990. 10.
6) 炭素系材料の電子ビーム熱衝撃挙動，新野 仁，藤塚正和，田辺龍彦，日本原子力学会，2．10.
7) Thermal Shock Behavior of Carbon-Based Materials as Plasma Facing Component, Tanabe, T., Fujitsuka, M., Shinno, H., Int. Symp. on Material Chemistry in Nuclear Environment, Tsukuba, 1992. 3.
8) Irradiation Behavior of Carbon-Boron Compounds and Silicon Carbide Composites Developed as Fusion Reactor Materials, Shikama, T. (Tohoku Univ.), Fujitsuka, M., Araki, H., Noda, T., Tanabe, T., Shinno, H., 5th Int. Conf. on Fusion Reactor Materials, USA, 1991. 11.
9) Thermal Proerties of Carbon-Boron-Titanium Compounds as Plasma Facing Materials, Tanabe, T., Baba, T. (Nat. Res. Lab. of Metrology), Ono, A. (Nat. Res. Lab. of Metrology), Fujitsuka, M., Shikama, T. (Tohoku Univ.), Shinno, H., J. 5th Int. Conf. on Fusion Reactor Materials, USA, 1991. 11.
10) Iradiation Behavior of Carbon-Boron-Titanium Materials, Tanabe, T., Fujitsuka, M., Shinno, H., Shikama, T. (Tohoku Univ.), 16th Int. Symp. ASTM STP 1175, Effects of Radiation on Materials, Aurora, Colorado, USA, 1992. 6.
11) 炭素—ほう素—チタン系複合セラミックス材料の耐熱衝撃特性に及ぼす組成比の影響，藤塚正和，田辺龍彦，新野 仁，日本金属学会，1992. 10.
12) Behavior of Carbon-Boron-Titanium Materials under High Heat Load, Shinno, H., Fujistuka, M., Tanabe, T., Shikama, T. (Tohoku Univ.), Ono, A. (Nat. Res. Lab. of Metrology), Baba, T. (Nat. Res. Lab. of Metrology), Japan-US Workshop P196, Kyushu Univ., 1992. 11.
13) Thermal Shock Behavior of Metal Ceramics Mixtures as Plasma Facing Materials, Fujitsuka, M., Muto, I., Tanabe, T., Shikama, T. (Tohoku Univ.), 6th Int. Conf. on Fusion Reactor Materials, Stresa, Lake Maggiore, Italy, 1993. 9.
14) Thermal Shock Behavior of Metal Ceramics Mixtures for Ultrahigh Temperature Use, Fujitsuka, M., Muto, I., Tanabe, T., 3rd Japan International SAMPE Symposium, 日本コンベンションセンター(幕張メッセ), 1993. 12.

（誌 上）

1) Characterization of Carbon-Boron Coatings Prepared on Molybdenum by a Vacuum Arc Deposition Method, Shinno, H., Tanabe, T., Fujitsuka, M., Sakai, Y., Thin Solid Films, **189** (1990), 149.
2) Induced Radioactivity of Commercial Isotropic Graphites for High Heat Flux Tiles, Shikama, T. (Tohoku Univ.), Kayano, H. (Tohoku Univ.), Fujitsuka, M., Tanabe, T., J. Nucl. Mater., **179-181** (1991), 209.
3) Thermal Shock Experiments for Carbon Materials by Electron Beams, Fujitsuka, M., Shinno, H., Tanabe, T., Shiraishi, H., J. Nucl. Mater., **179-181** (1991), 189.
4) Thermal Shock Behavior of Sintered Mixtures of Carbon, Boron and Titanium, Shinno, H., Fujitsuka, M., Tanabe, T., AIP Conference Proceedings 231, Boron-Rich Solids, Albuquerque, NM, USA, 1990. American Institute of Physics, New York, pp.570.
5) Electron Beam Tests of Sintered C-B-Ti Composite Materials, Shinno, H., Fujistuka, M., Tanabe, T., Extended Abstracts Int. Symp. on Carbon-New Processing and New Applications, Tsukuba, Tanso 1990, The Carbon Society of Japan, Tokyo, pp.916.
6) C-B-Ti 系複合セラミックス材料の熱衝撃特性，新野 仁，藤塚正和，田辺龍彦，白石春樹，炭素，**152** (1992), 91.
7) Irradiation Behavior of Carbon-Boron Compounds and Silicon Carbide Composites Developed as Fusion Reactor Materials, Shikama, T. (Tohoku Univ.), Fujitsuka, M., Araki, H., Noda, T., Tanabe, T., Shinno, H., J. Nucl. Mater., **191-194** (1992), 611.
8) Thermal Proerties of Carbon-Boron-Titannium Compounds as Plasma Facing Materials, Tanabe, T.,

Baba, T. (Nat. Res. Lab. of Metrology), Ono, A. (Nat. Res. Lab. of Metrology), Fujitsuka, M., Shikama, T. (Tohoku Univ.), Shinno, H., J. Nucl. Mater., 191-194 (1992), 382.

9) Thermal Shock Behavior of Carbon-Based Materials as Plasma Facing Component, Tanabe, T., Fujistuka, M., Shinno, H., Proc. of the Int. Symp. on Material Chemistry in Nuclear Environment, Tsukuba, 1992, Mitsubishi Res. Inst., Inc., Tokyo, 1992, pp.565.

10) Behavior of Carbon-Boron-Titanium Materials under High Heat Load, Shinno, H., Fujitsuka, M., Tanabe, T., Shikama, T. (Tohoku Univ.), Ono, A. (Nat. Res. Lab. of Metrology), Baba, T. (Nat. Res. Lab. of Metrology), Proc. of Japan-US Workshop P-196 on High Heat Flux Components and Plasma Surface Interactions for Next Devices, Nat. Inst. for Fusion Science, Nagoya, 1992, pp.149.

11) Iradiation Behavior of Carbon-Boron-Titanium Materials, Tanabe, T., Fujitsuka, M., Shinno, H., Shikama, T. (Tohoku Univ.), Effects of Radiation on Materials: 16th Int. Symp., ASTM STP 1175, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1993.

12) Thermal Shock Behavior of Metal Ceramics Mixtures as Plasma Facing Materials, Fujitsuka, M., Muto, I., Tanabe, T., Shikama, T. (Tohoku Univ.), to be published.

組織制御材料による耐照射特性の向上に関する研究

1 研究の目的

当初，高速増殖炉炉心の構造材料としては，SUS316鋼の使用が予定されていた。高速中性子による照射試験によるデータの蓄積に伴って，316鋼はとても実用炉の使用条件には耐え得ないことが明らかになった。316鋼の欠陥としては，スエリングの大きいこと，機械的性質の劣化，特に照射脆化を受けやすいことがあげられる。夢の原子炉としての核融合炉の開発が進められているが，この場合，材料のおかれる中性子照射環境は，さらに厳しくなる。当研究の目的は，中性子照射による材料特性劣化の機構を明らかにするとともに，それをふまえた新材料開発指針に基づいて，革新的な材料を開発することである。

2 実験方法

表5に実験に用いた試料の化学組成を示す。高温強度材料としては，316鋼を代表とするオーステナイト系材料がもっともなじみがある。従って，まずそれの特性を改善することが考えられる。次にこれらの強度をさらにあげた金属間化合物析出型合金の照射特性を評価した。さらに原子力分野では新しい酸化物分散合金や単結晶合金を評価の対象とした。これらはほとんど面心立方型の結晶格子を持つ。これらの材料のほかに，体心立方構造のフェライト系耐熱鋼についても調べた。

表5 用いられた試料の化学組成

Alloy	C	Ni	Cr	Mo	Ti	Nb	Si	Mn	Al	W	V	Fe	the others
SUS316	0.043	13.9	16.1	2.50			0.44	1.42				bal.	B：0.0006
JPCA	0.06	16.2	14.6	2.37	0.24		0.53	1.79				bal.	B：0.0035 P：0.027
7801	0.021	25.2	15.1									bal.	
7807	0.066	25.7	15.7									bal.	
7810	0.023	25.8	15.1		0.25							bal.	
7817	0.021	40.2	14.6	3.09	2.01		0.47	0.19	0.87			bal.	B：0.0049
7818	0.024	39.9	14.7	3.03	0.31	2.96	0.48	0.19				bal.	B：0.0048
TMS12		bal.	6						4	16			Ta：5
9Cr0.5V	0.112		8.86				0.29	0.48			0.53	bal.	O：0.005 N：0.020 S：0.003
9Cr2W	0.100		8.92				0.28	0.48		1.92		bal.	O：0.012 N：0.002 S：0.003
9Cr1Mo	0.085	0.05	8.44	0.98		0.08	0.26	0.33			0.20	bal.	O：0.006 N：0.04 S：0.005
MA956			20						4.5			bal.	Y_2O_3：0.5

機械的特性試験としては，引張試験とクリープ試験を行った。試験片は平行部の長さ，幅，厚み10.0×4.0×（0.2—1.0）mmの薄板状微小試験片である。スエリングの評価は100－200KeVのプロトンビーム照射によって行った。ヘリウムを10appm程度室温で予注入している。各種の照射脆化の中で，ヘリウム脆化について，サイクロトロンでヘリウムを予注入することによって評価を行った。この場合，予注入の温度は，クリープ試験あるいは引張試験温度と同一とした。試験後の組織観察は透過型及び走査型電子顕微鏡を用いて行った。

3　実験結果

316鋼と比較して，Fe-Ni-Cr系超合金の特徴はNi含有量が高いことと高温強度が大きいことである。これら2つの因子がヘリウム脆化に及ぼす影響を調べた。図3に示すように，弱析出型合金7807及び7810では，強度が低いにも関わらず，全伸びが約10appmの注入によって40%から10%へと減少した。これは316鋼より減少幅が大きく，Niの増加はヘリウム脆化感受性を大きくすることがわかる。一方，強析出合金では，Ni_3（TiAl）型とNi_3Nb型で挙動が異なる。Ni_3Ti強化型では，強度が大きく，強度の大きいものほど，ヘリウム脆化を受けやすく，時効処理で，強度最大に持っていった合金では，ほとんど伸びを示さなかった。これらの材料の強度レベルは，ヘリウム注入前に時効処理を行うことによって調整している。Ni_3Nb析出型合金では，弱析出合金に比較すると，強度が高いにも関わらず，10%以上の伸びが確保されている。

サイクロトロンによるヘリウム注入試験と原子炉による中性子照射試験がどのくらいよく対応するかは興味のある点である。中性子照射は日本原子力研のJMTRを用いた。図4に示すように，強度と伸びの関係で示すと，両者はほぼ同等の関係を与える。この結果はまた，中性子照射は原子のはじき出し損傷というサイクロトン照射の場合と異なる損傷を材料に与えるが，このような低レベルの中性子照射では，原子炉の場合も脆化の原因はヘリウムであることを示している。図5は7818合金のクリープ破断試験結果を316鋼と比較して示す。両合金ともヘリウム脆化を受けているが，その挙動は異なる。316鋼では，長時間試験のものほど，ヘリウム脆化の程度が大きくなっている。7818合金では，逆の傾向がみられる。この理由を透過電顕観察による組織観察によって明らかにした。7818合金では試験初期に$Ni_3Nb\delta$相が析出するが，長時間側ではこの相はLaves相に変化する。このLaves相の界面には，ヘリウム気泡が捕捉されているのが認められた。ヘリウム脆化は，結晶粒界にヘリウムが気泡として析出することによって引き起こされる粒界脆化である。Laves相が粒内のヘリウムを捕捉することによって，粒界へと拡散するヘリウム量を減少させ，粒界気泡の形成を抑えることによって，粒界脆化が防止されたものと考えられる。

ヘリウム脆化の詳細な機構はわかっていない。諸種の学

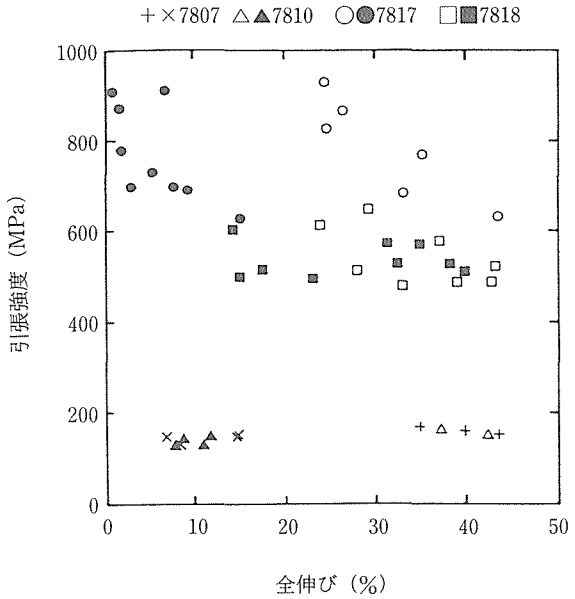


図3　鉄基オーステナイト合金の引張特性に及ぼすヘリウム注入の影響
ヘリウム濃度：5-10appm；注入温度：1073K(7807, 7810)及び923K(7817, 7818)；試験温度：1023K(7807, 7810)及び923K(7817, 7818)
ヘリウム非注入（＋△○□：ヘリウム注入（×▲●■）

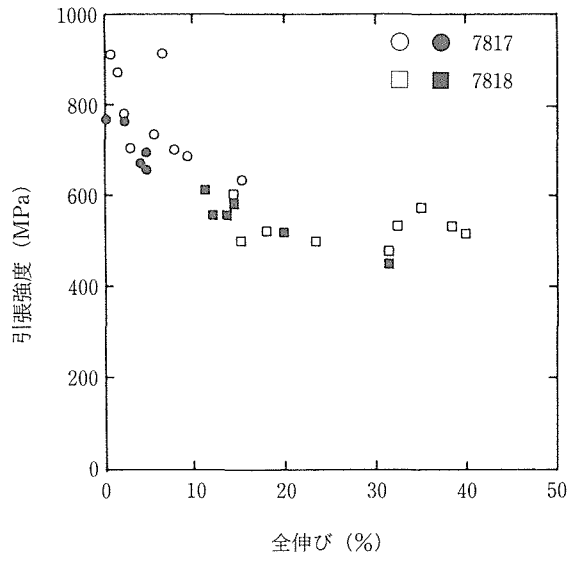


図4　オーステナイト合金の引張強度：伸び関係に及ぼす中性子照射試験とサイクロトロンによるヘリウム注入試験の比較
中性子照射線量：1.7×10^{24}n/m²(E>1MeV)；照射温度：923K
ヘリウム濃度：5-10appm；注入温度：923K
ヘリウム注入（○□）：中性子照射（●■）

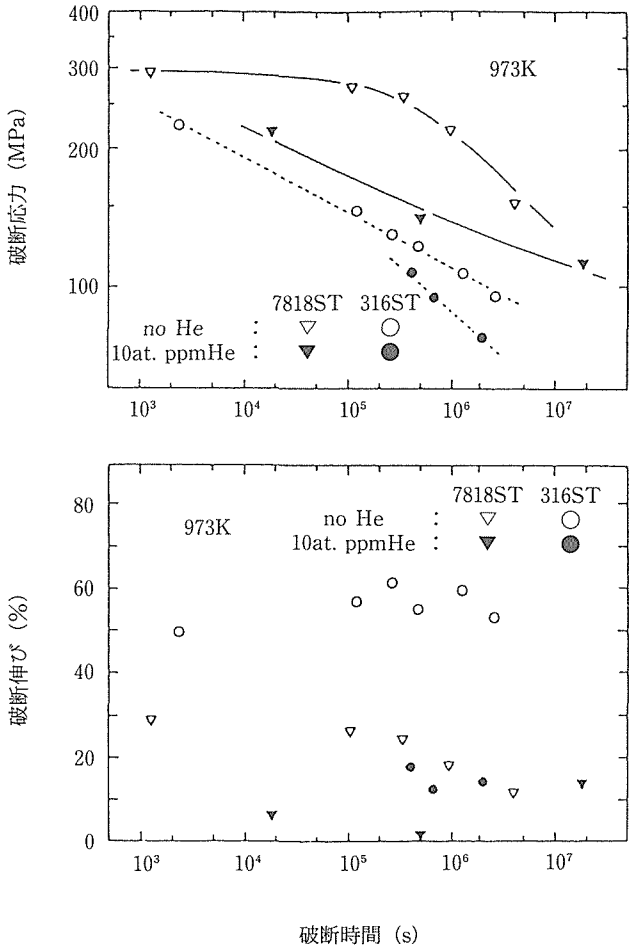


図5　7818及び316溶体化処理材の熱処理コントロール材（ヘリウム非注入）とヘリウム注入材の破断応力，破断伸びと破断時間の関係

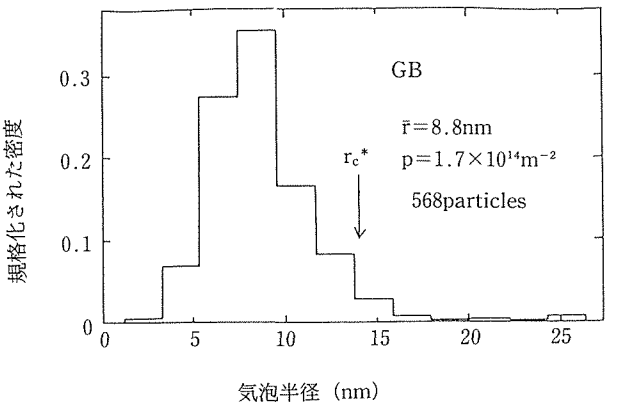


図6　He注入後クリープ破断したJPCA［Ti modified 316SS］におけるGBヘリウム気泡のサイズ分布の例（C_{He}=50 appm，T=923K，σ=200MPa，tr=845.6ks）

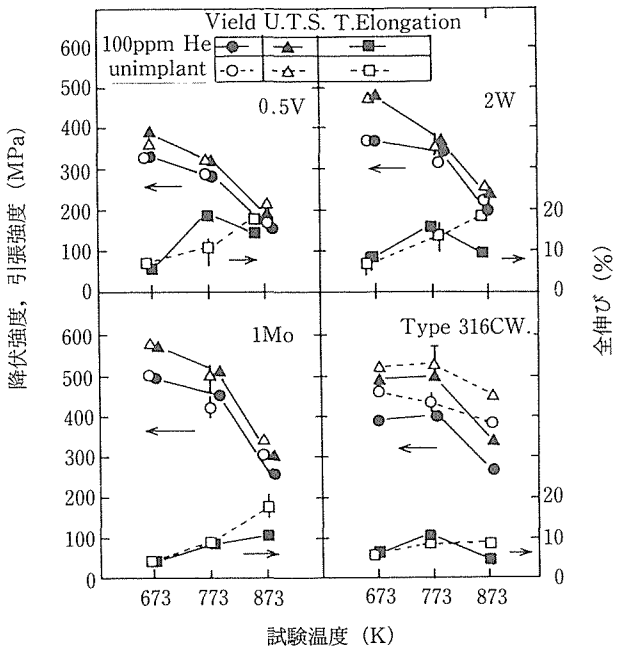


図7　ヘリウム注入（100appm）及び非注入材の引張特性の温度依存性

説があるが，そのひとつとして，臨界気泡サイズ説がある。これは応力下で，気泡がある大きさに達すると不安定化して気泡の急激な成長を生じ，粒界脆化が引き起こされるとするものである。この説の当否を調べるために，クリープ試験後の粒界気泡の形態を透過電顕で調べた。結果を図6に示す。実際に粒界には臨界気泡サイズ以上の気泡が認められ，この結果は粒界脆化の臨界気泡モデルの有力な証拠と考えられる。

オーステナイト系の合金では，ヘリウム脆化を完全に防止することは困難である。そこで，フェライト系耐熱鋼のヘリウム脆化をサイクロトロンによるヘリウム予注入法で評価した。図7は9Cr系耐熱鋼の，図8はイットリア分散型合金の高温引張試験結果を示す。実験結果はかなりばらついているが，ヘリウムによる大きな伸びの低下はみられていない。この場合，ヘリウム濃度は先のオーステナイト系合金の場合に比較して，約1～2桁高い100appmのオーダーであることに注意してほしい。透過電顕観察によると，マルテンサイト鋼の場合，ヘリウム気泡は粒内のラス境界や微小な析出炭化物界面に捕捉されていることが認められた。MA956合金の場合も，微細なイットリア粒子と非常に高い密度の転位によってヘリウムが捕捉されていると考えられる。すなわち，結晶粒内における非常に高密度のヘリウム捕捉源の存在が脆化を防いでいると考えられる。

革新的な材料の例として，単結晶材料TMS12の例を挙げる。この材料は熱処理によって，立方体状のγ'金属間化合物が地のオーステナイト中に整然と並んでいる。プロトン照射試験の結果によると，**写真1**に示すようにボイドは地のオーステナイト相中においてのみ生じ，γ'金属間化合物中ではみられなかった。スエリング量は**図9**に示されている。316鋼であるとスエリングの照射温度依存性は823Kの温度

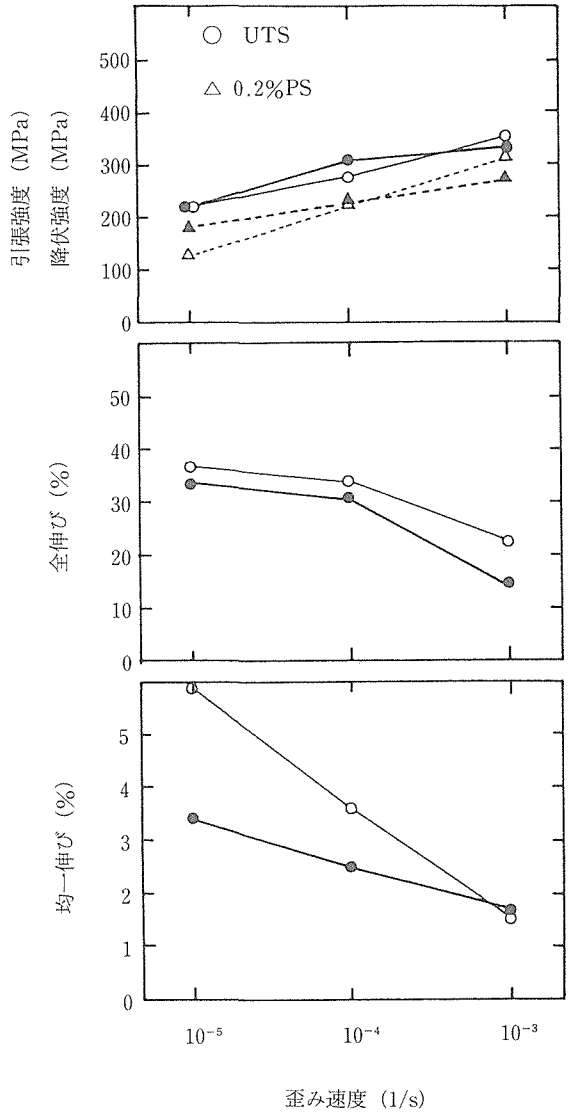


図8　MA956合金の引張特性に及ぼすヘリウム注入の影響
ヘリウム非注入（○△）：670appm ヘリウム注入（●▲）

域でピークを生じ，スエリング値も10%以上となる。TMS12ではこのようなスエリングピークを示さず，その絶対値も1桁程度低い。

4　小　括

ヘリウム脆化に関しては，オーステナイト系の合金では，Ni濃度が高いほど，強度レベルの高いほど，ヘリウム脆化を受けやすい。しかし，一部の合金の長時間クリープ破断試験において，Laves相の析出に伴いヘリウム脆化の軽減がみられた。フェライト系耐熱鋼はヘリウム脆化に対して強いことが示された。γ'金属間化合物析出型単結晶合金ではスエリング低下について有望な結果が得られた。

研　究　発　表

（口　頭）

1）MX（X＝C，N）形成元素を含むFe－25%－15%Crオーステナイト合金のヘリウム注入後クリープ特性，日本金属学会，平成2年秋の大会（仙台）.
2）ヘリウム注入した9Crマルテンサイト鋼の照射後引張特性，日本金属学会，平成4年秋の大会（富山）.

（誌　上）

1）*Helium Effects in Iron and Nickel-base Developmental Alloys*, Shiraishi H., Hasegawa A., J. Nucl. Mater., 155-157 (1988), 1049.
2）Helium Embrittlement in Fe-Ni-Cr Austenitic Alloys and Ferritic MA956 Alloys, Shiraishi H., Yamamoto N., Hasegawa A., J. Nucl. Mater., 169 (1989), 198.
3）Creep Rupture Properties of Helium Implanted γ″ Precipitation Strengthened Alloy, Yamamoto N., Nagakawa J., Shiraishi H., Kamitsubo H., Kohno I., Shikata T. J. Nucl. Sci. Techn., 28 (1991), 1001.
4）Helium Implantation Effects on Low Activation 9Cr Martensitic Steels, Hasegawa A. Shiraishi H., J. Nucl. Mater., 191-194 (1992), 910.

高融点材料の機能発現のための微細構造制御

1　緒　言

核融合炉材料の開発においては，高性能化を狙った革新的材料の創製が強く望まれている。本研究では，融点の高い酸化物系セラミックス等について，微細構造を制御することにより外部応力や照射に対する応答機能を発現し，新しい概念に基づいた原子力用フロンティア材料の創製を目指した。外部応力応答性に関しては，応力誘起相変態を示す材料がこの機能を発現できる可能性が高いので，部分安定化ジルコニアの正方晶/単斜結晶相変態に注目した。照射応答性に関しては，当研究所で核融合炉用に開発した低放射化フェライト/マルテンサイト鋼及び低放射化高Mnオーステナイト鋼を中性子照射して照射硬化挙動を調べ，微細組織との相関性を検討した。

2　ZrO_2-8.7mol%CaOの正方晶/単斜晶相変態挙動

試料は日本セラテック社製の微細粒焼結材で，（立方晶＋正方晶）2相領域の1873Kで焼結されたものである。写真2に透過電顕組織を示す。X線回折の結果と併せると，試料は65vol%の正方晶と35vol%の立方晶から成り，単斜晶は認められなかった。結晶粒径は200～300nmであった。

相変態挙動は室温～1473Kの温度範囲で加熱，冷却中の熱膨張変化を測定して調べた。図10に1673Kで時効した後の熱膨張曲線を示す。1673K時効を行わない場合（Ohの曲線），熱膨張曲線に相変態に起因する屈曲は現れず，高温安

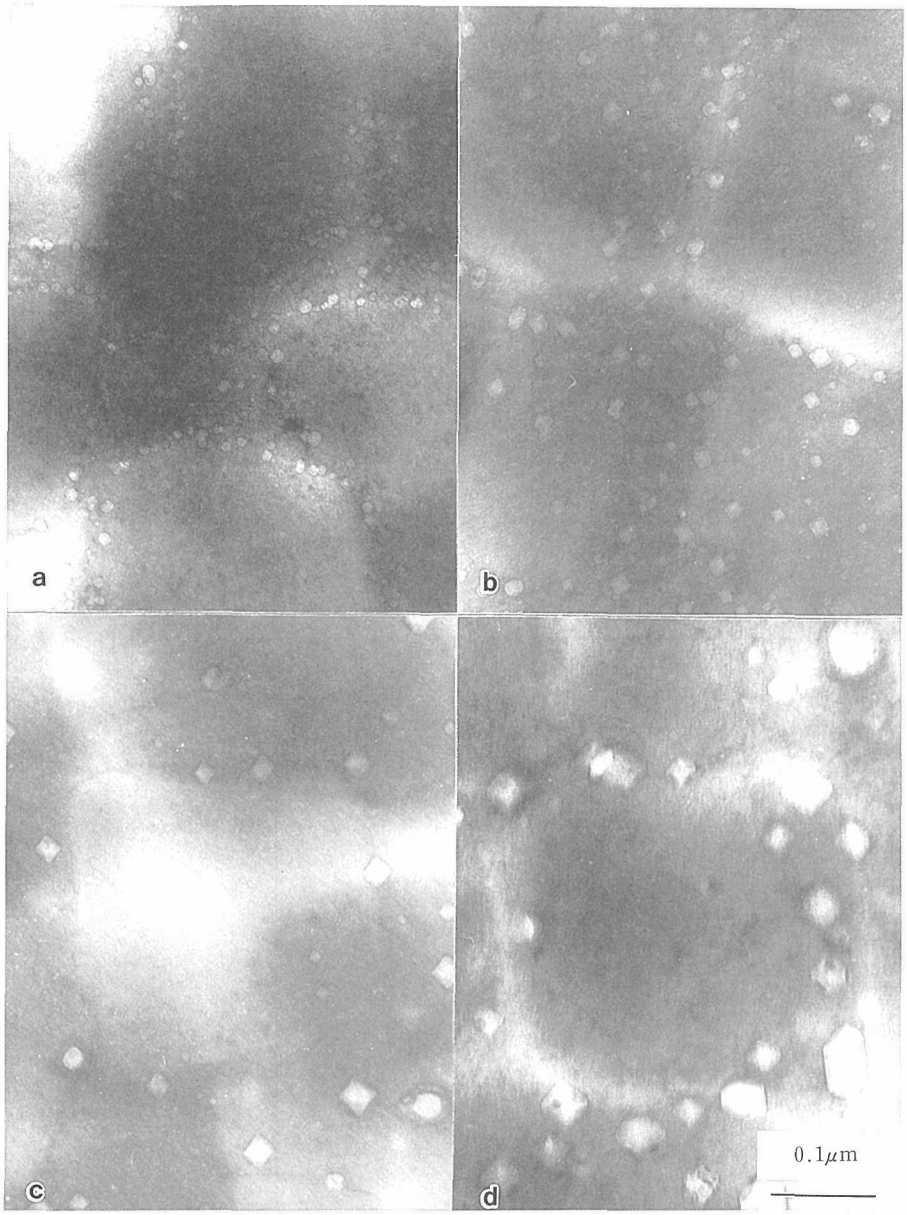


写真1　プロトン照射された単結晶TMS12合金のボイド組織に及ぼす照射温度の影響
a）723K，b）773K，c）823K，d）873K

定相の正方晶から低温安定相の単斜晶への相変態は認められない。1673Kで時効すると，冷却中に1200Kから1000Kにかけて正方晶の一部が単斜晶に変態し，この単斜晶が加熱中に1300Kから1400Kにかけて正方晶に変態するようになる。変態する量は時効時間が長くなるにつれ増大する。以上より，材料作成過程で生じた微細な正方晶が準安定相として室温に持ち来されると，室温～1473Kで加熱冷却して変態点を通過させても単斜晶へは変態しないこと，高温で時効すると正方晶が不安定化して一部が冷却中に単斜晶に変態し易くなること，一旦単斜晶に変態するとその後の加熱冷却中に正方晶/単斜晶相変態が繰り返し起こるようになることが明らかとなった。

3　低放射化鋼の中性子照射硬化挙動

焼戻マルテンサイト組織を有する低放射化9Cr-1WVTa鋼，9Cr-3WVTa鋼を日本原子力研材料試験炉（JMTR）で照射した後，室温～873Kで引張試験を行った。照射は，538Kで2×10^{23}（0.03）及び3×10^{24} n/m²（0.45dpa）の2水準行った。比較材として代表的従来材の9Cr-1MoVNb鋼を用いた。図11に照射材と非照射材の降伏応力の差（$\triangle\sigma_y$：照射硬化）を試験温度に対して示す。室温で測定した照射ままの硬化量は，低放射化9Cr-1WVTa鋼，9Cr-3WVTa鋼の方が従来材の9Cr-1MoVNb鋼より小さく低放射化鋼の中ではW濃度の低い材料の方が小さいこと，試験温度が高く

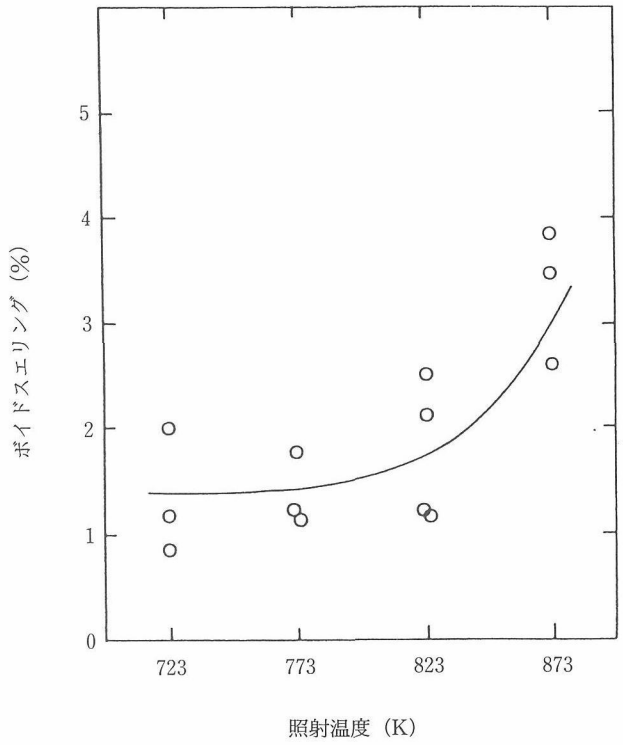


図9　プロトン照射された単結晶TMS12合金のボイドスエリングの温度依存性；照射線量：20dpa



写真2　ZrO_2-8.7mol%CaOの微細組織

なると573K付近で照射硬化がさらに増大してから673～873Kで回復することが明らかとなった。照射欠陥は透過電顕で確認できなかったことから，数nm以下の大きさの非常に微細なマイクロボイドが照射硬化の原因と思われる。照射硬化が573K付近でさらに増大するのは，マイクロボイドと

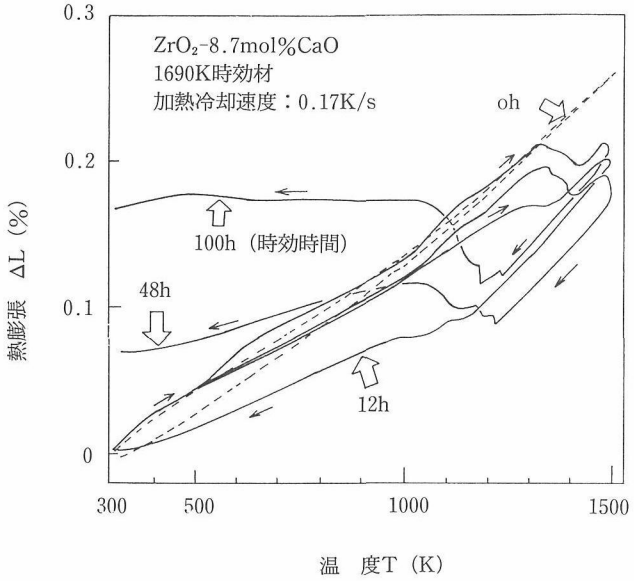


図10　高温時効によるZrO_2-8.7mol%CaOの正方晶/単斜晶相変態の促進

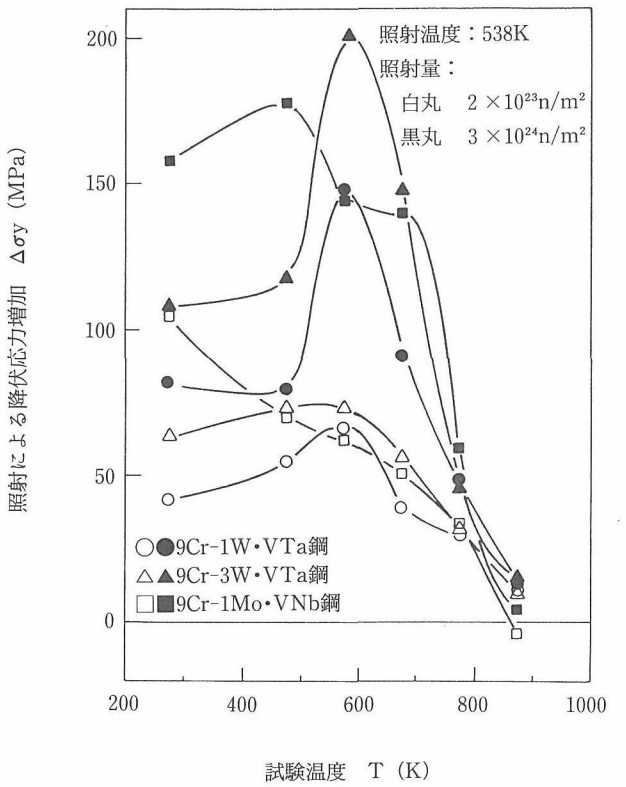


図11　9Crマルテンサイト鋼の中性子照射による降伏応力増大の試験温度依存性

比較的拡散速度の大きい炭素原子のクラスター形成によると推論した。

高Mnオーステナイト鋼の10Cr-30Mn-0.1C鋼についてもJMTR照射後の照射硬化挙動を調べた。その結果，10nm

以下の大きさの高密度の格子間原子型転位ループが照射硬化の原因であること，照射に誘起された降伏点現象が現れること，並びに照射材を室温付近で変形すると転位チャンネリング帯に転位のすべりが局在することが明らかとなった。このうち，降伏点現象に関しては，可動転位密度が非常に低い場合に変形中の転位増殖によって降伏点が生ずるというGilman-Johnstonの考えを拡張したHahnのモデルに従って検討した。その結果，照射すると可動転位密度が非照射材の約1/100に減少することを明らかにした。

4 小　括

ZrO_2-8.7mol%CaOについて高温で時効すると正方晶が不安定化して冷却中に単斜晶に変態し易くなることを明らかにするとともに，核融合炉用低放射化鋼の中性子照射硬化挙動を明らかにした。

研究発表

（口　頭）

1）Merits and problems of reduced-activation ferritic steels for application to fusion devices, F. Abe, IEA Workshop on low activation materials, 3. 4.

2）Merits and problems of reduced-activation austenitic steels for application to fusion devices, F. Abe, IEA Workshop on low activation materials, 3. 4.

3）Effect of carbon on creep rupture strength and ductility of a 10%Cr-30%Mn austenitic steel, F. Abe, S. Nakazawa, H. Araki and T. Noda, Intern. Conf. on Stainless Steels, 3. 6.

4）9Cr-W鋼の引張特性に及ぼす中性子照射効果，阿部冨士雄，野田哲二，荒木　弘，鳴井　実，茅野秀夫，日本金属学会，3．10.

5）核融合炉用低放射化9Cr-WVTa鋼の高温強度と靱性，阿部冨士雄，中沢静夫，荒木　弘，野田哲二，日本鉄鋼協会，3．10.

6）Tensile Properties of Neutron Irradiated 9Cr-WVTa Steels, F. Abe, T. Noda, H. Araki, M. Narui and H. Kayano, 5th Intern. Conf. on Fusion Reactor Materials, 3. 11.

7）High temperature Strength of Simple and Solute-modified 10Cr-30Mn Austenitic Steels, F. Abe, T. Noda, H. Araki and S. Nakazawa, 5th Intern. Conf. on Fusion Reactor Materials, 3. 11.

8）Ferritic/Martensitic Steels for Fusion Reactor Applications, R. L. Klueh, K. Ehrlich and F. Abe, 5th Intern. Conf. on Fusion Reactor Materials, 3. 11.

9）9Crマルテンサイト鋼のJMTRによる照射硬化，阿部冨士雄，野田哲二，荒木　弘，鳴井　実，茅野秀夫，日本原子力学会，4．3.

10）照射後焼鈍による9Cr鋼の中性子照射硬化の回復，阿部冨士雄，野田哲二，荒木　弘，鳴井　実，茅野秀夫，日本金属学会，4．4.

11）照射材料評価と課題，阿部冨士雄，日本金属学会，・照射材料評価研究会，4．8.

12）中性子照射した9Cr鋼の低温引張特性，阿部冨士雄，鳴井実，茅野秀夫，日本金属学会，4．10.

13）小型シャルピー試験片による9Cr鋼の脆化評価，阿部冨士雄，鳴井　実，山崎正徳，栗下裕明，茅野秀夫，日本金属学会，4．10.

14）Japanese Approaches to Ferritic/Martensitic Steel Development for Fusion Reactor. F. Abe, A. Kohyama, M. Tamura and A. Hishinuma, IEA Workshop on Ferritic/Martensitic Steels, 4. 10.

15）中性子照射した9Crマルテンサイト鋼のシャルピー衝撃特性，阿部冨士雄，鳴井　実，茅野秀夫，日本金属学会，5．4.

16）9Crマルテンサイト鋼の中性子照射脆化と加工熱処理脆化の比較，阿部冨士雄，鳴井　実，茅野秀夫，日本金属学会，5．4.

17）ZrO_2-8mol%CaOの正方晶/単斜晶相変態による熱膨張変化，阿部冨士雄，日本金属学会，5．4.

（誌　上）

1）Effect of Carbon on Creep Rupture Strength and Ductility of a 10%Cr-30%Mn Austenitic Steel, F. Abe, S. Nakazawa, H. Araki and T. Noda, Proc. Intern. Conf. on Stainless Steels, (1991), 610.

2）Alloy Composition Selection for Improving Strength and Toughness of Reduced Activation 9Cr-W Steels, F. Abe, T. Noda, H. Araki and S. Nakazawa, J. Nucl. Mater., **179-181** (1991), 663.

3）衝撃特性，阿部冨士雄，日本原子力学会「微少試験片材料評価技術」研究専門委員会報告書，(1991), 23.

4）1/2，1/3サイズ微小試験片の衝撃特性(1)，阿部冨士雄，日本原子力学会「微少試験片材料評価技術」研究専門委員会報告書，(1991), 163.

5）The effect of W on dislocation recovery and precipitation behavior of low activation martensitic 9Cr steels, F. Abe, H. Araki and T. Noda, Metall. Trans. **22A** (1991), 2225.

6）The role of microstructural instability on creep behavior of a low radioactivation martensitic 9Cr-2W steel, F. Abe, S. Nakazawa, H. Araki and T. Noda, Metall. Trans. **23A** (1992), 469.

7）Tensile Properties of Neutron Irradiated 9Cr-WVTa Steels, F. Abe, T. Noda, H. Araki, M. Naruki and H. Kayano, J. Nucl. Mater., **191-194** (1992), 845.

8）High-temperature Strength of Simple and Solute-modified 10Cr-30Mn Austenitic Steels, F. Abe, T. Noda, H. Araki and S. Nakazawa, J. Nucl. Mater., **191-194** (1992), 668.

9）Ferritic/Martensitic Steels for Fusion Reactor Applications, R. L. Klueh, K. Ehrlich and F. Abe, J. Nucl. Mater., **191-194** (1992), 116.

10）The Effect of Mictrostructural Evolution in Bainite, Martensite and δ-ferrite on the Toughness of Cr-2W steels, F. Abe, H. Araki and T. Noda, Mater. Sci,

Technol., 8 (1992), 767.
11) The Microstructural evolution and creep behavior of bainitic, martensitic and martensite/ferrite dual phase Cr-2W steels, F. Abe and S. Nakazawa, Mater. Sci, Technol., 8 (1992), 1063.
12) Optimum Alloy Compositions in Reduced Activation Martensitic 9Cr Steels for Fusion Reactor, F. Abe, T. Noda and M. Okada, J. Nucl. Mater., 195 (1992), 51.
13) Ferritic/Martensitic Steels: Promises and Problems, R. L. Klueh, K. Ehrlich and F. Abe, DOE/ER-0313/12, (1992), 131.
14) The Effect of Tungsten on Creep Behavior of Tempered Martensitic 9Cr Steels, F. Abe and S. Nakazawa, Metall. Trans. 23A (1992), 3025.
15) Dislocation Pinning and Channeling in a Neutron-Irradiated 10 mass%Cr-30 mass%Mn Austenitic Steel, F. Abe, M. Narui and H. Kayano, Mater. Trans., JIM 33 (1992), 1123.

イオンビームを利用した照射環境下での材料強度及び寿命予測技術の研究

1 緒　言

高速増殖炉や核融合炉の炉心部材料は，強力な中性子照射のために激しい結晶格子原子のはじき出し損傷を受けるという材料にとって非常に厳しい状況におかれる。この結果，材料物性に様々な変化が起こるが，炉心部構造材料にとって特に重要なことは強度，延性等の機械的性質と寸法安定性の変化による材料寿命の短縮である。しかしながら，次世代原子炉，特に核融合炉の材料においては現時点で中性子照射や応力などその使用環境条件を明確に規定することは難しい。また，材料照射試験は技術的・経済的な困難度が高く，現時点においても，さらには将来においてすらも，核融合炉などの設計に必要な材料照射挙動データを完全に実験的にそろえることは不可能であると言わざるを得ない。なかでも困難なものは照射しながら試験する必要のある「照射下」における材料挙動で，はじき出し損傷で発生する格子間原子や原子空孔などの点欠陥が常に材料中を動きまわりダイナミックな現象を引き起こすため，「照射後」試験では予測できない挙動を生じさせる。このため，困難な「照射下」評価試験技術を開発すると同時に，科学的な根拠に基づく予測技術を確立させて照射試験データの補完，外挿，内挿などを併せて行うことがどうしても必要となる。

本研究においては，次世代原子炉などの照射環境下，特に「照射下」での材料の強度・寿命変化を評価・予測するための基盤研究を目的として，理論的モデル化と計算機シミュレーションによる「照射下」での材料挙動予測の基礎研究を進めるとともに，金属材料技術研究所小型サイクロトロンからの軽イオンビームを活用した「照射下」での材料強度・寿命の基礎的研究を行った。前者においてはこれまでに，まず，照射下クリープ初期過程の計算予測と内外の軽イオン照射下クリープ試験結果との良好な一致を得た後，現在工学設計が進められているITER（国際熱核融合実験炉）の緊急課題として注目を集めている著しい低温照射下クリープの計算予測を行い，さらに，最近まで材料の照射下挙動が比較的に軽視されていた軽水炉の炉心構造物における照射誘起応力緩和，ならびに核融合実験炉の炉内構造物における低温照射を含めた照射誘起応力緩和の計算予測を行なった。後者においては，ヘリウム注入材料のクリープ破断試験，東京工業大学との共同研究によるイオン照射材料の超高圧電顕内その場引張り変形試験などを進め，「照射下」での材料強度・寿命の重要因子である照射欠陥集合体及び核変換生成元素と変形との相互作用の研究を行った。ここでは誌面の制約上，主に前者の研究について報告する。

2 計算手法

理論的モデルを考えるに際しては，応力下での点欠陥の生成，反応，集合，離散，消滅，吸収についての連立した反応速度論式を基本とし，かつ自由に動き回っている点欠陥を複数の照射誘起変形機構が競いあい，すべてが同時に変形に寄与しているとした。具体的な機構としては，格子間原子型転位ループによる寄与としてSIPN（転位ループの応力誘起優先核生成），ならびにSIPA（格子間原子の応力誘起優先吸収）に誘起された転位ループ成長を考慮した。また，ネットワーク転位からの寄与としてPA（SIPAによる転位の上昇運動）機構，ならびにPAG（SIPAによる上昇運動が促進する転位のすべり）機構を考慮した[1]。

軽水炉の炉心部構造材料以外の計算においては，ITERをはじめとする核融合実験炉で用いられる予定であり，かつ実験データの多く存在する316オーステナイト系ステンレス鋼について計算を行った。316ステンレス鋼における点欠陥拡散エネルギーはDimitrov & Dimitrovによる最近の報告（格子間原子：0.92ev，原子空孔：1.15ev）を採用した。計算に用いたその他の重要なパラメータを表6に示す。転位ループとネットワーク転位のZ_i（格子間原子バイアス）及び$\triangle Z_i$（応力誘起バイアス）はそれぞれWolfer及びHealdによる式を用いて計算された。原子空孔についての応力誘起バイアスは小さく，照射下クリープにはほとんど影響しない。数値積分計算のステップごとに転位ループの大きさを再平均化した。格子間原子型転位ループの核発生過程においては，2重格子間原子形成を先駆現象とみなし，その過程がSIPN機構に従って応力の影響を受けるとした。

以上の設定のもとに連立微分方程式を以下の欠陥濃度について組み立て，数値解析により時間（照射量）にともなう変化を求めた。

表6　計算に用いられたパラメータ

パラメータ	値
点欠陥拡散の pre-exponent 係数	
格子間原子	$8.0\times10^{-7}m^2/s$
原子空孔	$1.4\times10^{-6}m^2/s$
格子定数	$3.524\times10^{-10}m$
原子体積	$1.1\times10^{-29}m^3$
バーガース強度	$2.1\times10^{-10}m$
ヤング率	$2.6\times10^{5}MPa$
せん断弾性係数	$1.0\times10^{5}MPa$
ポワソン比	0.3
ネットワーク転位密度	
焼鈍材	$3\times10^{12}m/m^3$
冷間加工材	$3\times10^{15}m/m^3$
点欠陥緩和体積	
格子間原子	+1.4×原子体積
原子空孔	−0.46×原子体積
点欠陥とマトリックスとのせん断弾性率差	
格子間原子	$-1.0\times10^{5}MPa$
原子空孔	0 MPa

C_i　：単一の格子間原子濃度
C_v　：単一の原子空孔濃度
C_{2iA}　：応力方向に合致した転位ループ核濃度
C_{2iN}　：応力方向に合致しない転位ループ核濃度
C_{i1A}　：応力方向に合致した成長中の転位ループ濃度
C_{i1N}　：応力方向に合致しない成長中の転位ループ濃度
C_{i1Ai}　：応力方向に合致した成長中の転位ループに吸収された正味の格子間原子濃度
C_{i1Ni}　：応力方向に合致しない成長中の転位ループに吸収された正味の格子間原子濃度
$C_d{}^A{}_i$　：応力方向に合致したネットワーク転位に吸収された正味の格子間原子濃度
C_{dNi}　：応力方向に合致しないネットワーク転位に吸収された正味の格子間原子濃度

各機構による照射下変形速度は，以下の式を用いて数値積分ステップごとに計算された欠陥濃度の微係数から評価された。

1）PA（SIPA による転位の上昇運動）
$d\varepsilon_{PA}/dt=(2/3)\ (dC_{dAi}/dt-dC_{dNi}/dt)$

2）PAG（SIPA による上昇運動の結果生じる転位のすべり）
$d\varepsilon_{PAG}/dt=(4e\sqrt{(\pi L_d)}/3b)\cdot\ (dC_{dAi}/dt-dC_{dNi}/dt)$

3）SAIL（SIPA に誘起された格子間原子型転位ループ成長によるクリープ）
$d\varepsilon_{SAIL}/dt=(2/3)\ (dC_{iLAi}/dt-dC_{iLNi}/dt)$

4）SIPN（転位ループの応力誘起優先核発生）
$d\varepsilon_{SIPN}/dt=(4/3)\ (dC_{2iAi}/dt-dC_{2iNi}/dt)$

ここで，e は弾性変位（σ/E；σ は外部応力，E はヤング率），L_d はネットワーク転位密度，b はバーガース・ベクトル強度である。

照射下における応力緩和の計算にあたっては，数値計算の微小時間ステップごとにその間の照射誘起塑性変形により緩和された応力を評価し，再評価された応力値をもちいて次の微小時間ステップにおける照射誘起塑性変形を計算する方法を基本的にもちいた。この様に複雑な計算方法の採用は，定常状態に達するまでに非常に長時間が必要な低温領域において必須なものである。

本研究における照射誘起変形の計算では，照射誘起（及び促進）析出やボイドスエリングなどの重度の照射損傷によって生じる内部微細組織は今後の課題とし，現時点ではまだ取込まれていない。このため，その計算結果は軽イオン照射試験，核融合実験炉及び軽水炉での照射環境など照射量の比較的に少ない初期の照射状態に対応するものである。

3　初期照射下クリープの計算評価

図12に焼鈍材(SA)及び冷間加工材(CW)について300°C, 1×10^{-6}dpa/s, 100MPa の条件で計算した照射下クリープ速度の時間変化を示す。焼鈍材では定常化する前に高いクリープ速度の領域が見られる。これは，マトリックス中における遷移的な高い格子間原子濃度によるものである。この様な遷移過程は，冷間加工材においても低い温度及び高い

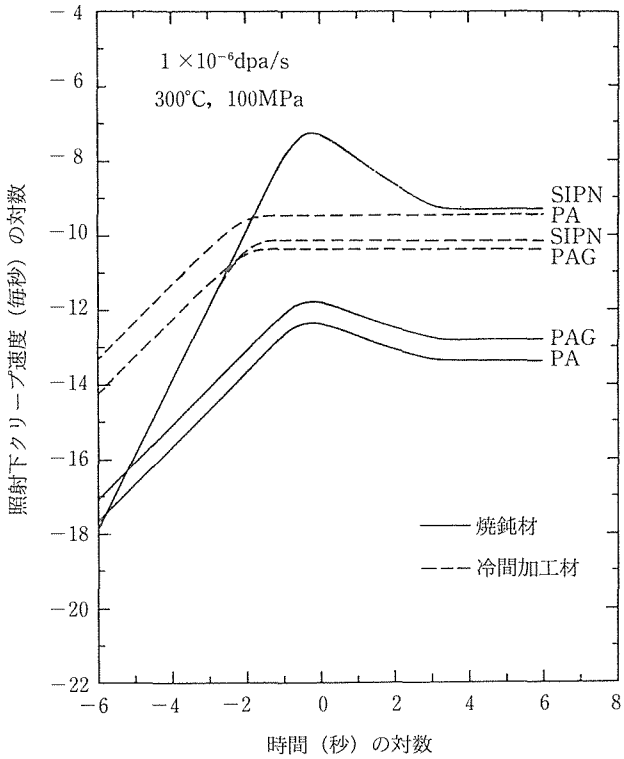


図12　316鋼における照射下クリープ速度の時間変化

損傷速度において予測され，原子空孔濃度が定常値に達するまで継続する。

図13と図14はそれぞれ焼鈍材と冷間加工材との$1x10^{-6}$ dpa/s, 100MPa の条件での照射下クリープ速度の温度依存性を示す。これらの照射下クリープ速度は定常的なクリープ速度が得られた後の値をもちいている。比較のため，内外の軽イオン照射下クリープ実験結果を図中にアルファベットを添えて示している。焼鈍材では点欠陥の相互再結合消滅が著しいため，全ての機構，特に PAG と PA ではかなり強い温度依存性が現われている。冷間加工材においても200°C以下では同様な傾向が現われている。200°C以下の冷間加工材において，支配的な機構が SIPN へと交代しているが，これは冷間加工材でも低温照射ではループ密度が非常に高くなるという微細組織観察結果と一致している。両材料の計算結果とも，照射下クリープ速度の絶対値及び温度依存性は実験結果と比較的に良く一致している。

4　ITER における低温照射下クリープ

最近，ORR でのオーステナイト系ステンレス鋼の圧力管式炉中クリープ試験において，8dpa（displacement per atom：原子１個当たりのはじき出し回数）まで照射した状態で60°Cの方が330及び400°Cよりもむしろ大きなクリープ歪み（0.1%のオーダー）を与えることが見いだされた[2]。この結果は100°C以下の材料がかなりあると予測されている

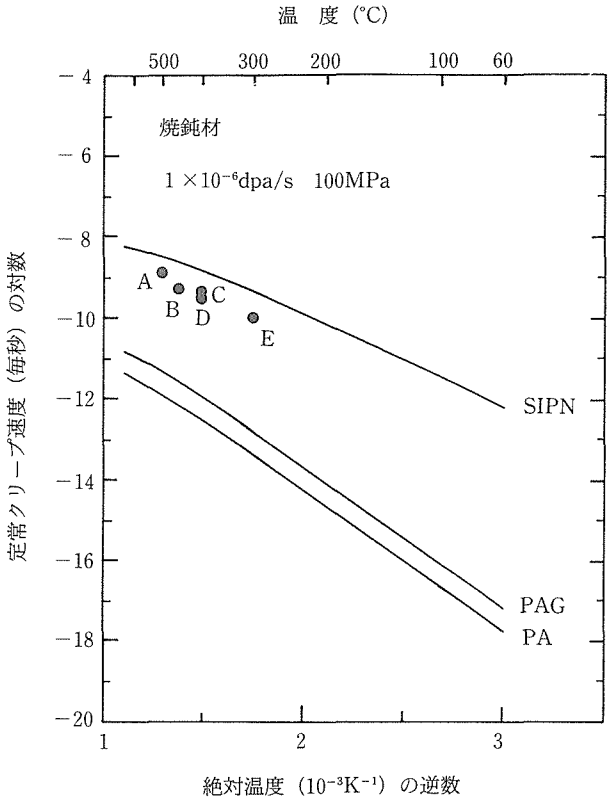


図13　316鋼焼鈍材における定常照射下クリープ速度の温度依存性

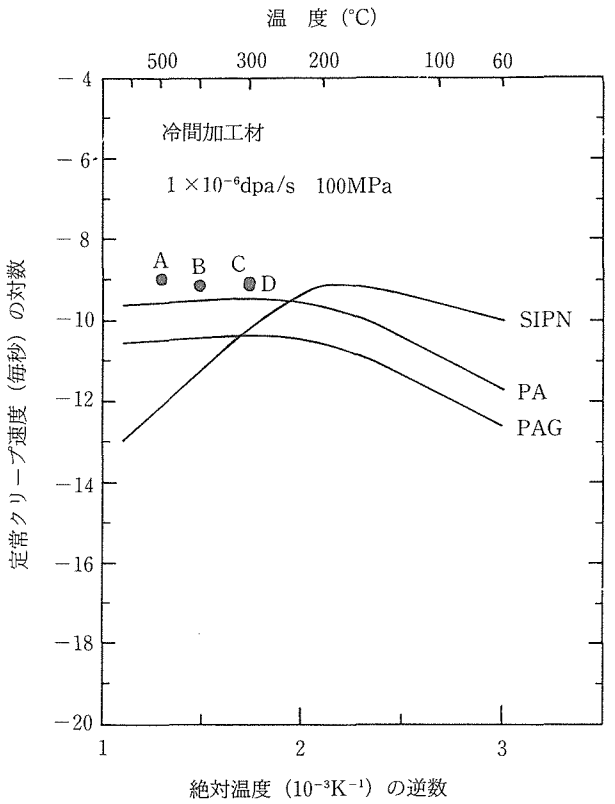


図14　316鋼冷間加工材における定常照射下クリープ速度の温度依存性

ITER 核融合炉の設計に直接的な影響を与えるものである。このような低温照射下クリープを考察するために，全照射下クリープ歪み量をはじき出し損傷量 dpa の関数として焼鈍材及び冷間加工材について60°Cと300°C，$1x10^{-6}$dpa/s, 100MPa の条件で計算した結果を図15に示す。8dpa における積算クリープ歪み量は全ての場合でほぼ等しい。ところで，軽イオン照射と異なり，ORR での中性子照射では生成される自由に動きまわれる点欠陥の量はノミナルな dpa の値よりも低い。このため，より低いノミナルな dpa 値でのクリープ歪みを比較する方がより適切である。その場合には60°Cにおける照射下クリープの方が300°Cにおけるよりも大きなクリープ歪みを与える。このような著しい照射下クリープ歪みは，図12において述べた点欠陥カイネティックスにおける遷移過程が，温度が低いために著しく促進された結果生じたものである。この遷移過程が終了すればクリープ速度は定常的な値となり，図13と図14に示すように高い温度でのクリープ速度よりも大きな速度を維持出来ないと予測される。

遷移過程においては原子空孔よりも格子間原子の方が転位にはるかに多く吸収されるため，全ての転位の上昇運動が定常状態におけるよりも著しく促進されると考えられる。Grossbeck と Mansur[4]はこのような上昇運動の促進とすべり運動とを組み合わせて説明している（遷移的 I-クリープ）。この遷移的 I-クリープは点欠陥濃度の非定常期間のみには

たらく機構であり，そのクリープ速度は次式で与えられる。

$$d\varepsilon^{TIG}/dt=(e\sqrt{(\pi/L_d)}/b)\cdot(dC_{dAi}/dt+2dC_{dNi}/dt)$$

これを照射誘起変形機構の一つとして新たに取り組み，低温照射下クリープの詳細な評価を行った結果，図16に示すように冷間加工材（CW）と焼鈍材（SA）とで変形量に差のほとんど見られない，実験結果と一致する予測を得ることが可能となった。また，核融合実験炉における低温照射下クリープ変形の影響を調べるため，その照射損傷速度依存性を316ステンレス鋼について求めた。その結果，図17に示すように1乗よりも弱い損傷速度依存性を示すことが分かり，損傷速度が低く温度も低い炉心の外周近傍部分においてもかなり顕著な照射誘起変形の生じうることが示唆された。

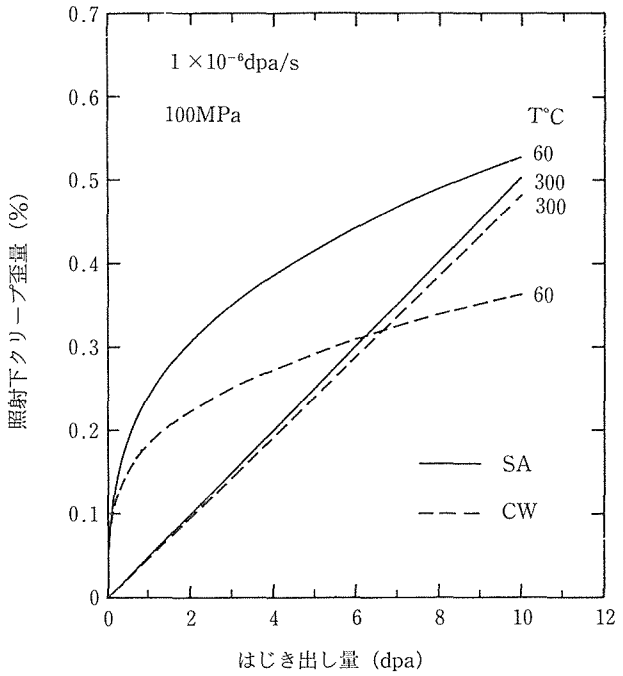


図15　300°Cと60°Cにおける照射下クリープ曲線

5　軽水炉における照射誘起変形と応力緩和

図18に321ステンレス鋼における非照射での熱的クリープと軽イオン照射下クリープの実験結果から計算した応力緩和曲線を示す。破線で示す非照射下での応力緩和は初期応力に依存し，かつ飽和してしまう。これに対して，実線で示す照射誘起応力緩和では初期応力が高くても低くても同様に応力ゼロへと着実に緩和されていくことが分かる。このように，照射誘起応力緩和は非照射下での緩和と異なり急速かつ徹底的な応力緩和であり，状況によっては非常に危険な現象であると言える。この様な著しい応力緩和の原因は，比較的に低い応力，高くない温度の下では照射誘起変形の速度が応力にほぼ比例することにある。鉄鋼の常温～500°Cでの弾性率は大体2 ×10⁵MPaであるから，200MPaの荷重によって生じる弾性歪みは高々0.1%であり，これだ

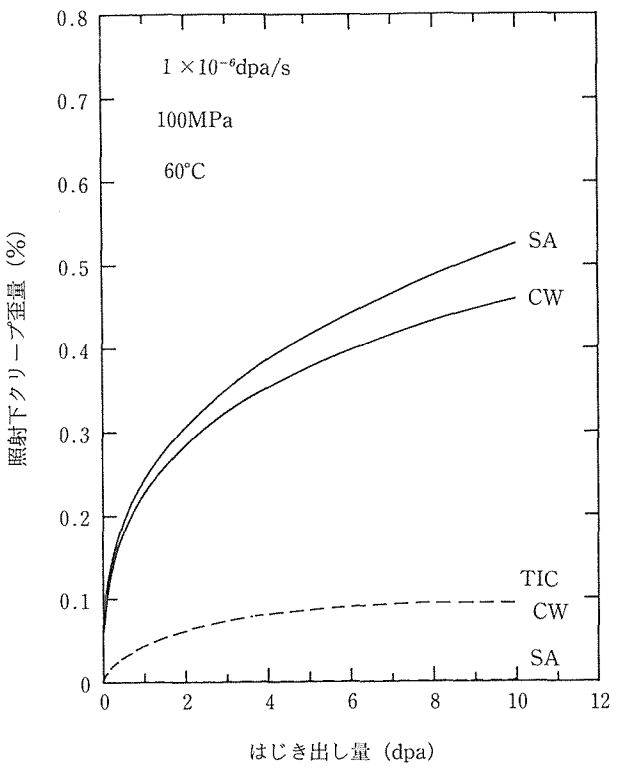


図16　統合モデルによる低温照射下クリープ曲線

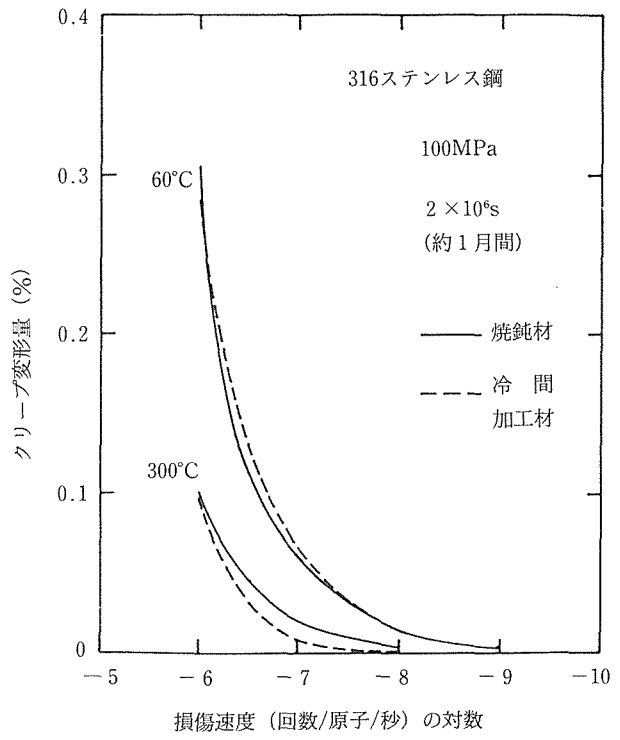


図17　60°C及び300°Cにおける照射下クリープ変形量の損傷速度依存性

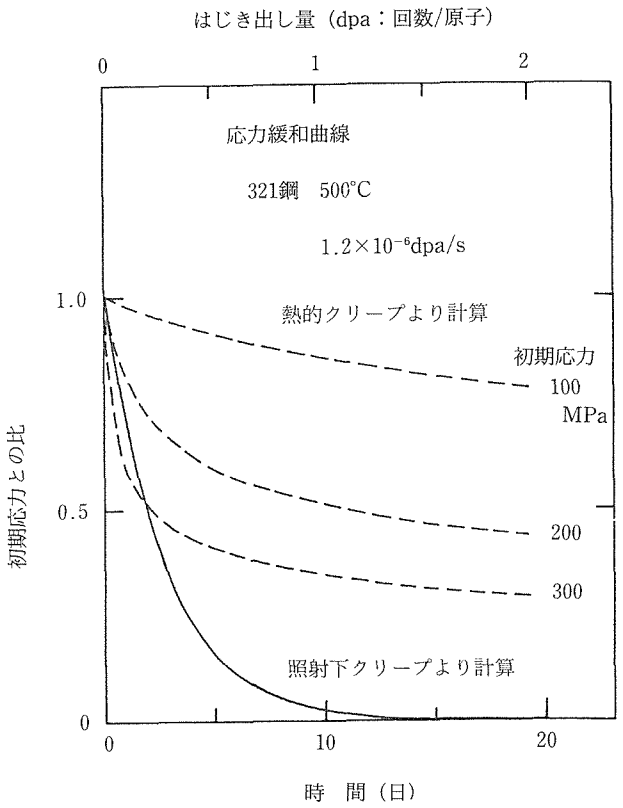


図18　321鋼における照射下と非照射下での応力緩和

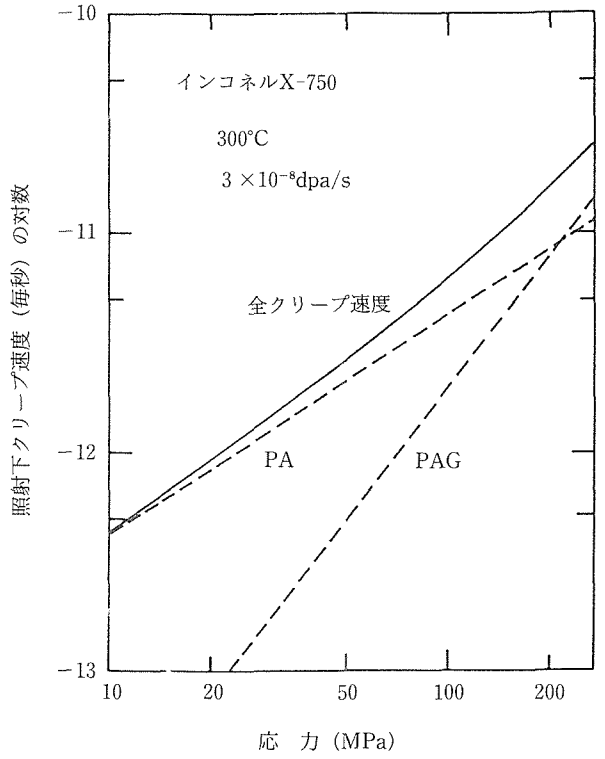


図19　インコネルX-750の軽水炉照射環境における照射下クリープ速度の応力依存性

けの小さな歪みが塑性歪みに変換されれば負荷応力は完全に緩和されゼロとなる。しかし，非照射での熱的な塑性変形による応力緩和では，変形速度が応力の4～6乗程度に比例するため，緩和進行にともなって塑性変形速度が急速に低下し，緩和速度も著しく低下してしまう。照射誘起変形では応力が低下してもあまり塑性変形速度が低下しないため，上述のような著しい応力緩和が可能となる。

軽水炉照射環境は温度約300°C，はじき出し速度約10^{-8} dpa/sと照射環境としては決して激しいものではなく，最近まで照射誘起変形の重要性はあまり考えられていなかった。しかし，本研究において炉心部における燃料集合体のインコネルX－750製固定ボルトについて照射誘起変形を計算し，それによる応力緩和（弾性歪みが塑性変形によって塑性歪みに変換され，弾性応力が低下する現象）を評価したところ，図19に示すように変形速度が応力にほぼ比例したある程度の照射下クリープ変形が予測されるとともに，図20に示すように10年間でほぼゼロになるという非常に著しい照射誘起応力緩和が予測された。実験データとしては，カナダCRNLで行った炉中でのビーム曲げによる応力緩和試験（E>1.0MeV 2.1×10^{13}n/cm²s, 297°C, 初期応力172～262 MPa，2dpaまで）の結果[3]があり，図21に示すように本計算結果に近い応力緩和となっている。照射誘起応力緩和は構造物に予想外の緩みを生じさせる一方，き裂の伝播を抑制する効果も考えられ，原子炉炉心部材料の寿命予測に際

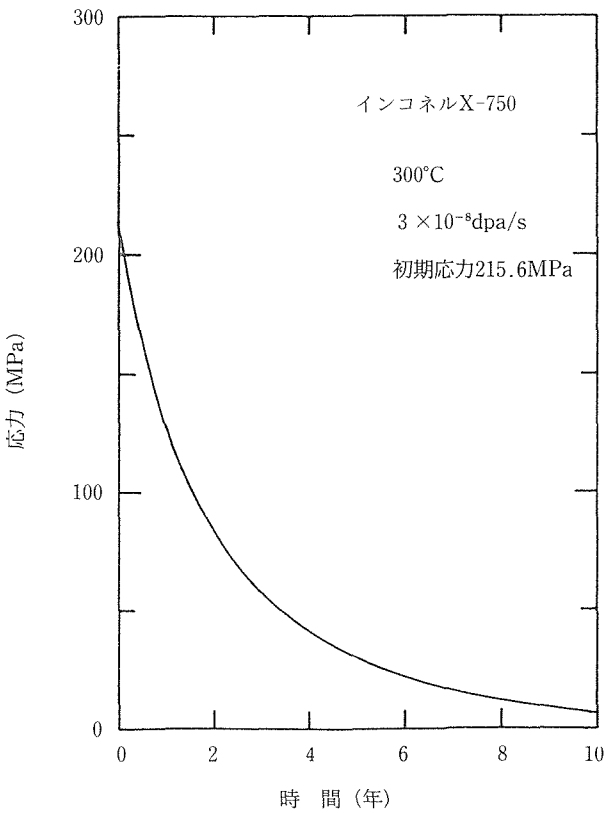


図20　インコネルX-750の軽水炉照射環境における照射誘起応力緩和

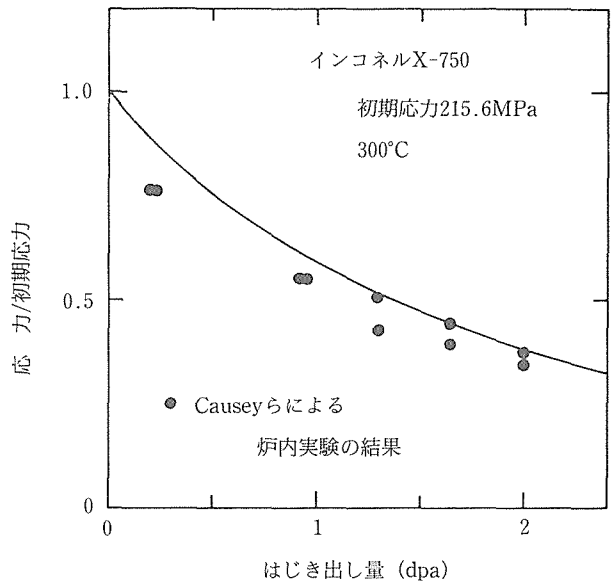


図21　インコネルX-750の照射誘起応力緩和計算結果と実験結果との比較

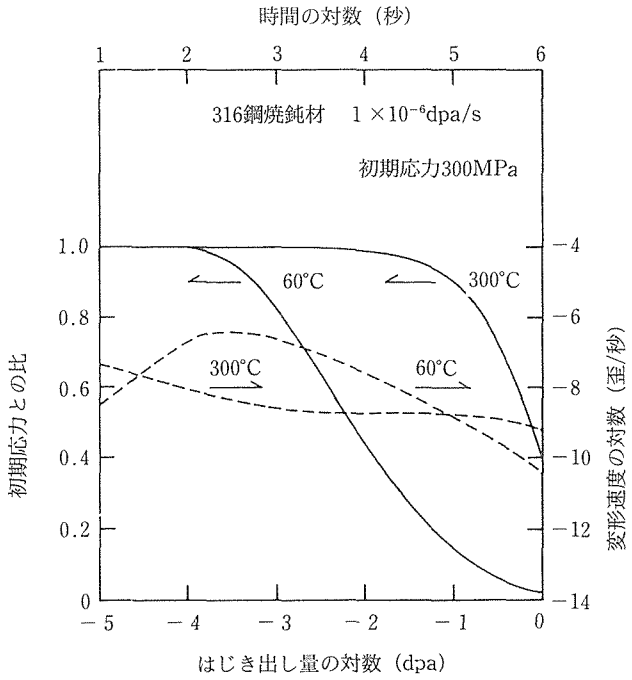


図22　高い損傷速度での316鋼の照射誘起変形と応力緩和の時間変化

しては重要な検討項目の一つとすべきものである。

6　核融合実験炉における照射誘起応力緩和

先にも述べたように，核融合実験炉における照射誘起応力緩和を検討する場合に重視しなければならないのは低温での著しい照射誘起変形である。初期応力300MPa，温度60°Cと300°Cの条件でブランケット（核融合プラズマを包む構造物で，高速中性子を受けとめるとともに3重水素燃料の増殖を行う）のプラズマ側及び裏側に対応するはじき出し速度について316ステンレス鋼焼鈍材の照射誘起応力緩和を計算した結果をそれぞれ図22及び図23に示す。縦軸左側（実線の曲線）は初期応力に対する応力の比，右側（破線の曲線）は各時間での塑性変形速度の対数である。どちらの場合においても，300°Cでは変形速度が非常に早いうちに比較的に低い定常値に達してしまうため，計測可能な応力緩和を引起こすだけの実質的な弾性歪みから塑性歪みへの変換は，変形量がある程度蓄積されてくるまで生じない。これに対して，60°Cでは遷移的な激しい照射誘起変形が非常に長い時間継続することにより，照射のごく初期から既に応力が緩和し始めてしまう。ことに，高い方のはじき出し速度の下では数分で計測可能な応力緩和が始まり，10日間程度で応力は10%以下となってしまう。

核融合実験炉の炉心部構造物の各部所において予測される応力緩和曲線（ただし，時間の代わりに原子はじき出し量を使用）の計算結果を図24にまとめる。実線にて示すように，低温においては照射初期に非常に著しい応力緩和の

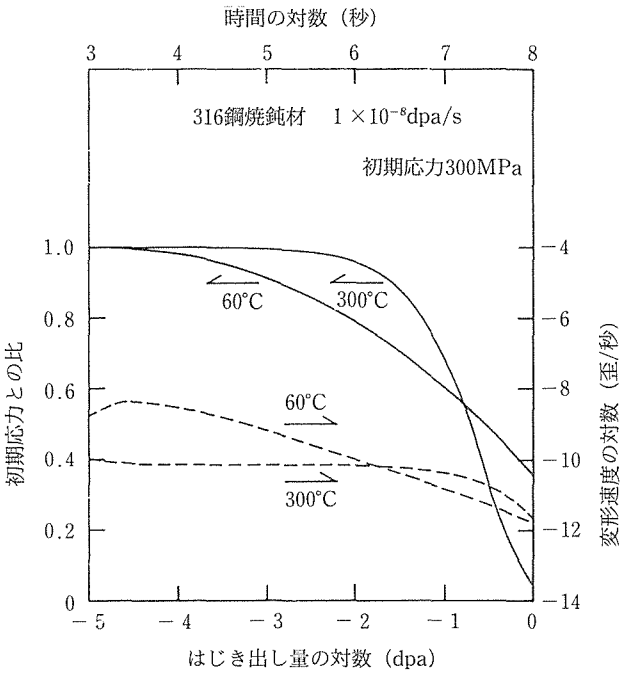


図23　低い損傷速度での316鋼の照射誘起変形と応力緩和の時間変化

生じることが予測された。特に，いわゆる第一壁，すなわちプラズマ側表面近傍でのはじき出し速度に相当する10^{-6} dpa/sでは一か月程度で応力がほぼ消滅する。ただし，第一壁近傍では300°C位まで温度が上昇すると考えられ，破線で示すように60°Cよりは緩やかな応力緩和が生じると思われ

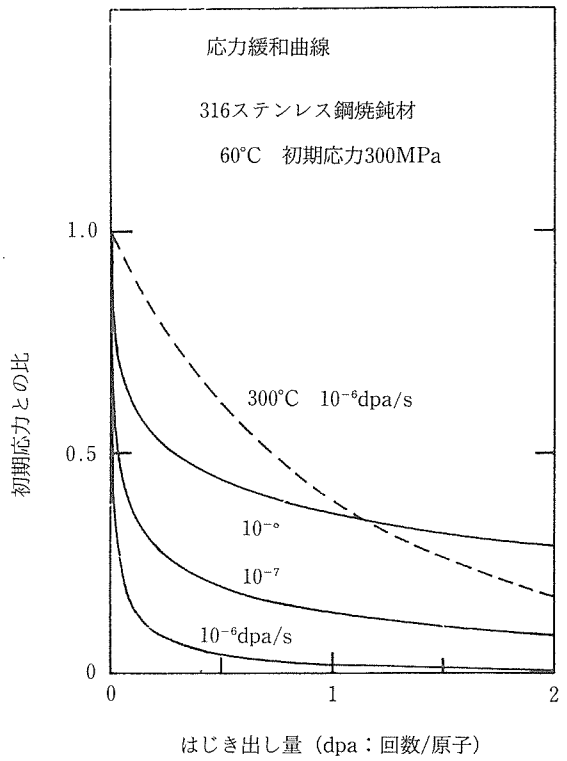


図24　60°Cにおける316鋼の照射誘起応力緩和曲線

る。それでも照射による原子のはじき出しが無ければ300°Cでもほとんど応力緩和は生じないため，非照射下に比べればはるかに急激な応力緩和である。照射中の温度が低く抑えられるのはブランケット後ろに側ないしは真空容器の部分で，10^{-7}ないし10^{-8}dpa/sのはじき出しを受けると考えられるが，図に示すように照射初期に非常に急激な照射誘起応力緩和が予測され，この部分に設置されるボルト等のブランケット固定具における応力緩和が心配される。さらに，炉心構造物全体においてラチェッティングなどの変形が照射誘起応力緩和により引き起こされる可能性が示唆される。一方，照射による激しい応力緩和はき裂先端部における応力集中を抑えると考えられるため，金属疲労などによる破壊現象を抑制することも予想される。

参　考　文　献

1）Computer Simulation of Early-Stage Irradiation Creep, Nagakawa, J., Yamamoto, N. and Shiraishi, H., J. Nuclear Materials, **179-181** (1991), 986.

2）Low-temperature irradiation creep of fusion reactor structural materials, Grossbeck, M. L. and Mansur, L. K., J. Nucl. Mater., **179-181** (1991), 130.

3）In-reactor stress relaxation of selected metals and alloys at low temperatures, Causey, A. R., Carpenter, G. J. C. and MacEwen, S. R., J. Nucl. Mater., **90** (1980), 216.

研　究　発　表

（口　頭）

1）ねじり式照射下クリープ装置によるサイクリッククリープ試験，永川城正，山本徳和，白石春樹，日本金属学会，昭63．11．

2）プロトン照射材のHVEM内チャネリング変形，日本金属学会，藤村明生，鈴木昌芳，佐藤彰一（以上東工大），永川城正，山本徳和，白石春樹，昭63．11．

3）Helium Bubble Microstructure in 316L, 20% CW and Its Correlation to the In-Beam Mechanical Properties, Schroeder, H. and Yamamoto, N., ICFRM-4, 1989. 12, Kyoto.

4）Assessment of initial-stage irradiation creep mechanisms, Nagakawa, J., J-US Workshop on Rad. Damage： Theory and Calc., 1989. 1, Tsukuba.

5）Computer Simulation of Early-Stage Irradiation Creep, Nagakawa, J., Yamamoto, N. and Shiraishi, H. ICFRM-4, 1989. 12, Kyoto.

6）プロトン照射したMoのHVEM内チャネリング変形，藤村明生，鈴木昌芳，佐藤彰一（以上東工大），永川城正，山本徳和，白石春樹，日本金属学会，平1．10．

7）プロトン照射したFe-18Cr-14Niステンレス鋼のHVEM内塑性変形，藤村明生，鈴木昌芳，佐藤彰一（以上東工大），永川城正，山本徳和，白石春樹，日本金属学会，平1．10．

8）Application of accelerator irradiation to the dynamic testing in HVEM, Nagakawa, J., Suzuki, M., Yamamoto, N., Fujimura, A., Sato, A. and Shiraishi, H., 2nd ISANER, 1990. 1, Mito.

9）照射下クリープのシミュレーション―遷移過程と初期過程，永川城正，日本金属学会，平2．4．

10）MX（X＝C，N）形成元素を含むFe-25%Ni-15%Crオーステナイト合金のヘリウム注入後クリープ特性，山本徳和，白石春樹，上坪宏道，河野　功，四方隆史，（理研），日本金属学会，平2．9．

11）可動転位と転位ループの反応，鈴木昌芳，佐藤彰一（以上東工大），永川城正，山本徳和，白石春樹，日本金属学会，平2．9．

12）In situ deformation of proton irradiated metals, Suzuki, M., Fujimura, A., Sato, A., Nagakawa, J., Yamamoto, N. and Shiraishi, H., Int'l Symp. on New Directions and Future Aspects of HVEM, 1990. 11.

13）Fe-Ni-Cr合金のTi，Pの影響について，井形直弘，清水英利，三原邦照（以上東京理科大），長谷川晃，山本徳和，日本金属学会，平3．10．

14）γ''析出強化型合金のクリープ特性に及ぼす高温ヘリウム注入の効果，山本徳和，白石春樹，上坪宏道，河野　功，四方隆史，（理研），日本金属学会，平3．11．

15）Calculational evaluation of radiation induced deformation, Nagakawa, J., 4th ISANER, 1992. 2, Mito.

16）統合モデルによる低温照射下クリープの計算，永川城正，村瀬義治，日本金属学会，平4．4．

17) 低温クリープの照射による促進，永川城正，第7回核融合炉材料フォーラム，平4．8．
18) 照射下クリープ評価，永川城正，日本材料学会高温強度部門講演会，平4．9．
19) 照射誘起応力緩和の計算評価，永川城正，日本金属学会，平4．10．
20) MX（X＝C，N）形成元素を含むFe-25%Ni-15%Crオーステナイト合金におけるヘリウム注入後クリープ特性と微細組織の相関，山本徳和，永川城正，白石春樹，日本金属学会，平4．10．
21) ITERにおける照射誘起応力緩和の計算評価，永川城正，村瀬義治，日本金属学会，平5．3．

（誌　上）

1) In-Situ Examination of Cyclotron-Irradiated Micro-Tensile Samples in HVEM, Nagakawa, J., Report of the US-J Workshop on Small Specimen Testing Techniques, (1988), 207.
2) In-Beam Creep Rupture Properties of Cold-Worked DIN 1.4970 and AISI 316L at 873K, Yamamoto, N. and Schroeder, H., J. Nuclear Materials, **155-157** (1988), 1043.
3) Assessment of Initial-Stage Irradiation Creep Mechanisms, Nagakawa, J., Report of the US-J Workshop on Radiation Damage： Theory and Calculation, (1989), 351.
4) Application of Accelerator Irradiation to the Dynamic Testing in HVEM, Nagakawa, J., Suzuki, M., Ymamoto, N., Fujimura, A., Sato, A. and Shiraishi, H., Proc. 2nd Int'l Symp. on Advanced Nuclear Research, (1990), 684.
5) In Situ Deformation of Proton-Irradiated Molybdenum in a HVEM, Suzuki, M., Fujimura, A., Sato, A., Nagakawa, J., Yamamoto, N. and Shiraishi, H., Phil. Mag. A, **64** (1991), 395.
6) Creep Rupture Properties of Helium Imlanted γ'' Precipitation Strengthened Alloy, Yamamoto, N., Nagakawa, J., Shiraishi, H., Kamitsubo, H., Kohno I. and Shikata, T., J. Nucl. Science and Technol., **28** (1991), 1001.
7) Computer Simulation of Early-Stage Irradiation Creep, Nagakawa, J., Yamamoto, N. and Shiraishi, H., J. Nuclear Materials, **179-181** (1991), 986.
8) In Situ Deformation of Proton Irradiated Metals, Suzuki, M., Fujimura, A., Sato, A., Nagakawa, J., Yamamoto, N. and Shiraishi, H., Ultramicroscopy, **39** (1991), 92.
9) Helium Bubble Microstructure in 316L, 20% CW and Its Correlation to the In-Beam Mechanical Properties, Schroeder, H. and Yamamoto, N. J. Nuclear Materials, **179-181** (1991), 453.
10) In Situ Deformation and Unfaulting of Interstitial Loops in Proton Irradiated Steels, Suzuki, M., Sato, A., Mori, T., Nagakawa, J., Yamamoto N. and Shiraishi, H. Phil. Mag. A, **65** (1992), 1309.
11) クリープ特性，永川城正，微小試験片材料評価技術の進歩，原子力学会，(1992)，10．
12) 軽イオン照射下クリープ試験，永川城正，微小試験片材料評価技術の進歩，原子力学会，(1992)，315．
13) Calculational Evaluation of Radiation Induced Deformation, Nagakawa, J., Proc. 4th Int'l Symp. on Advanced Nuclear Research, (1992), 387.

先進材料の複合構造の計算力学による解析・評価法の開発に関する基礎的研究

1　等価介在物法に基づく数値解析法の開発

金属系複合材料，高分子系複合材料等，多くの先端材料は，従来より一層過酷な条件の下で所望の機能を発揮すべく，分散粒子や強化繊維等の強化相を含有したり，積層構造を採用したりするなど，複雑な微視構造を持っている。そのため，これらの材料の力学的挙動を解析するには，微視的観点に立った力学的解析法が必要となっている。

マイクロメカニックスは，材料の微視構造に着目し，その力学的挙動を理論的に解析する学問体系であり，特に，固有ひずみの概念に基づいた等価介在物法によって，介在物や強化相，き裂等の母相と異なる弾性係数を持つ第2相が引き起こす力学的諸問題の統一的な解析でその有効性を発揮してきた。しかし，マイクロメカニックスによる取扱いは，一般に難しく，高度で複雑な数学的知識が要求される。

そこで，本研究では，高度な数学的知識を用いることなく，異方性・非均質性の強い材料の力学的解析を実現するため，等価介在物法に基づく新しい計算力学的手法の定式化を行い，同法による計算コードの開発を試みた。

2　支配積分方程式（第1種等価介在物法）

等価介在物法は，通常，外力の有無によって，第1種と第2種に分類される。第1種は，介在物やき裂等の第2相を含有する物体に外力が作用する場合，また，第2種は，外力がなく，残留ひずみや残留応力が存在する場合に適用される。

本研究では，実用上最も重要と思われる第1種等価介在物法の数値計算化を行った。第1種等価介在物法では，第2相Ωの弾性係数C'_{ijkl}を母相（D−Ω）のそれC_{ijkl}と等しいと考え，その代わりに第2相の領域中に固有ひずみε^*_{ij}を導入して，このε^*_{ij}を用いて，第2相によるひずみ場（または，応力場）の乱れを評価する。すなわち，次の支配積分方程式を解くことによって，第2相等の非均質性の統一的な取扱いが可能となる。

$$(C'_{ijkl}-C_{ijpq})\frac{\partial}{\partial X_l}\int_{\Omega} C_{pqmn}\varepsilon^*_{mn}(\vec{X'})G_{kp,q}(\vec{X}-\vec{X'})$$

$$d\vec{X'}-C_{ijkl}\varepsilon^*_{kl}(\vec{X})=(C'_{ijkl}-C^{-1}{}_{ijkl})C^{-1}{}_{klmn}\sigma^A{}_{mn}$$

ただし，$\sigma^A{}_{ij}$は負荷応力，$G_{kp}(\vec{X})$はグリーン関数，また，$(\cdot)_{k,l}\equiv(\cdot)_k/\partial x_l$等々である。なお，$G_{kp,q}(\vec{X}-\vec{X'})$の物理的意味は，無限体中の一点$\vec{X'}$に$X_p$に向けて単位の集中力を加えた時に，点$\vec{X}$に生じる変位の$X_k$成分と考えられる量であり，2次元および3次元の場合ではその表式が異なる。

3　支配方程式の離散化（数値等価介在物法の定式化）

支配方程式(1)は，第2相が均質・等方的でない場合には，解析的に解くことが難しい。そこで，本研究では，式(1)を三角形有限要素を用いて離散化し，数値的に解くことによって，より広範な第2相問題に適用可能な計算力学的手法を開発することを試みた。

ただし，式(1)は，$\vec{X}=\vec{X'}(r\equiv|\vec{X}-\vec{X}|=0)$の時，2次元および3次元の場合に対して，それぞれ$1/r$および$1/r^2$の特異性を持つ特異積分方程式となるので，三角形極座標を適用して，被積分関数から特異性を取り除き，解析的な積分・微分操作を施して離散化する。一方，$\vec{X}\neq\vec{X}$の場合，式(1)は，特異性を生じないので，この場合には，通常の三角形一次要素を用いて離散化する。

以上の離散化によって，J番目の節点$\vec{X}_j$(J=1, 2,…, n_p)に対して，固有ひずみの未知数$\varepsilon^*{}_{Jij}$に関する次の代数方程式が得られる。

$$[B^J{}_{ijmn}-C_{ijkl})^{-1}C_{klmn}]\ \varepsilon^{*J}{}_{mn}-\sum_{I=1(I\neq J)}^{n_p} B^I{}_{ijkl}\varepsilon^{*I}{}_{kl}=C^{-1}{}_{ijkl}\sigma^A{}_{kl} \qquad (2)$$

式(1)をn_p個の前節点に対して計算し，$3n_p$個（2次元の場合）または$6n_p$個（3次元の場合）の連立一次方程式を未知数$\varepsilon^{*J}{}_{ij}$（J=1, 2,…, $3n_p$または$6n_p$）について解けば，第2相Ω中の固有ひずみの分布を求めることができる。すなわち，[K]求める固有ひずみ$[\varepsilon^*]$の係数行列，$[C^{-1}]$を弾性コンプライアンス，$[\sigma^A]$を負荷応力とすれば，得られる連立方程式は，

$$[K]\ [\varepsilon^*]=[C^{-1}]\ [\sigma^A] \qquad (3)$$

と書けるから，第2相中の固有ひずみの分布は，次式のように求められる。

$$[\varepsilon^*]=[K]^{-1}\ [C^{-1}]\ [\sigma^A] \qquad (4)$$

すなわち，式(4)によって，与えられた問題に対する固有ひずみを数値的に求めることができる。

4　小括（今後の予定）

今後は，式(4)に基づいて，固有ひずみ場$[\varepsilon^*]$から第2相近傍の応力場を求める計算コードを開発し，このコードを用いて，析出強化相や介在物等，種々の第2相を有する先端材料の力学的挙動解析を行う予定である。

参　考　文　献

1）Mura, T.：Micromechanics of Defects in Solids (2nd ed.), Martinus Nijhoff Publishers, (1987).

2）Li, H-B., Han, G-M. and Mang, H-A.：J. Num. Meth. Eng., 21 (1984), 2071.

研　究　発　表

（口　頭）

1）数値等価介在物法，中曽根祐司，A．サファデ，村外志夫，日本機械学会講演論文集，No.900-86 (1990), 374.

2）不規則凹凸表面の応力解析と強度評価，中曽根祐司，青山隆，大橋　真，北川英夫，日本機械学会講演論文集，A, No.910-71 (1991), 280.

（誌　上）

1）A Theory of Fatigue Crack Initiation in Solids, T. Mura and Y. Nakasone, Trans. ASME；J. of Appl. Mech., 57 (1990), 1.

2）Free Energy Formulation of Fatigue Crack Initiation along Persistent Slip Bands：Calculation of S-N Curves and Crack Depths, G. Venkataraman, Y-W. Chung, Y. Nakasone and T. Mura, Acta Metall. Mat., 38 (1990), 31.

機能性金属間化合物の創製と特性評価に関する研究

指定研究
第3研究グループ
中村森彦，武井　厚[*1]，西田勲夫[*2]，海江田義也[*3]，
石田　章[*1]，岡本昌明[*2]，太田口稔[*3]，小黒信高[*3]，
倉部兵次郎[*4]，有富敬芳[*4]，信木　稔，橋本健紀，
笠原和男，竹山雅夫[*5]，熊谷達夫
計測解析研究部
大越恒雄，土肥春夫，磯田幸宏
材料設計研究部
辻本得蔵[*6]，小野寺秀博
反応制御研究部
古林英一
組織制御研究部
三井達郎，佐久間信夫，田頭　扶，城田　透
力学特性研究部
高橋順次
客員研究官
今井八郎[*7]，山下嗣人[*8]，黒木英憲[*9]，菊池　實[*10]，岡田厚正[*11]，小林　勝[*11]
昭和63年度～平成4年度

コロイドプロセッシングによる特殊構造セラミックスの総合的研究開発

科学技術振興調整費地域流動研究
第3研究グループ
海江田義也[*3]，太田口稔[*3]，小黒信高[*3]，森永健次[*12]，
武部博倫[*12]
平成2年度～平成4年度

燃焼合成法によるセラミックスと金属間化合物材料の製造と研究

科学技術振興調整費個別重要国際共同研究
第3研究グループ
海江田義也[*3]，太田口稔[*3]，小黒信高[*3]，J.W.McCauley[*13]，
R.M.Spriggs[*13]，N.H.Macmillan[*13]，G.C.Stangle[*13]
平成4年度

[*1]現在：第2チーム，[*2]現在：機能特性研究部，[*3]現在：反応制御研究部，[*4]退官，[*5]現在：東工大，[*6]現在：茨城大，
[*7]芝浦工大，[*8]関東学院大，[*9]広島大，[*10]東工大，[*11]千葉工大，[*12]九州大学総合理工学研究科，
[*13]New York State College of Ceramics at Alfred University

要　約

金属間化合物が持っている様々な優れた特性を利用し，新しい機能性材料を創製するために，(1)金属間化合物による高温耐食性表面処理に関する研究，(2)金属間化合物熱電材料の開発に関する研究，(3)燃焼合成法による金属間化合物材料の創製に関する研究，(4) TiAl 系軽量耐熱金属間化合物の開発に関する研究，(5) TiAl 系化合物の組織と特性に及ぼす重力の影響に関する研究の５つの研究を行った。

Ti 合金及び TiAl 金属間化合物の高温耐食性の向上を目的として，拡散浸透処理によるアルミナイジング，さらにイオンプレーティングおよび電気めっきと拡散浸透処理の組合わせによる表面処理を行った。またイオンプレーティングを用いた金属－セラミック複合皮膜作製の研究を行い，Ni と TiC からなる複合皮膜を作製した。

熱電材料に関しては，電子冷却用素子としてよく知られている層状構造の Bi_2Te_3 系単結晶及び焼結体の熱伝特性，電流磁気効果の異方性を，またケイ化物については耐熱性半導体である $FeSi_2$ の不純物添加と熱電特性の関係及び電子伝導機構を明らかにした。

従来法による複合材料の製造では複雑・大型形状品への適用が困難である。このため，複数元素の粉末を原料として成形し，生成熱とその伝播を利用して短時間に合成する燃焼合成法によって特殊構造化合物複合材料を合成し，その機械的性質を調べた。また燃焼合成法を利用して，酸化物超電導材料を製造した。

TiAl 金属間化合物の特性改善のため，１）合金組成調整に基づくミクロ組織制御と機械的性質の改善，２）CaO るつぼを用いた高周波溶解法の開発，３）サーモメカニカルプロセッシングを用いたミクロ組織制御と塑性加工性および機械的性質の改善ための研究を行った。

第２次微小重力実験計画（IML－２）を平成６年７月に行うため TiAl 系化合物を用いて宇宙で行なわれる手法と全く同様な実験を地上で行なった。

1　緒　言

金属間化合物には従来の金属・合金が持っていない特異な性質や優れた特性を持つものも多く，化合物半導体，磁性体，超電導材料，形状記憶合金など機能性材料として注目され，実用化されているものも多い。

また遷移金属炭化物のような高強度・高硬度の金属間化合物は超硬合金や切削工具の表面コーティングに利用されている。この他にも遷移金属炭化物は超高温までの使用に耐える化合物として注目されている。

金属間化合物の中には温度上昇に伴って強度の増大を示すものもあり，高温材料として期待される。ジェットエンジンに使用されている Ni 基超合金では γ'相（$L1_2$型金属間化合物）が体積率で70%程度含まれ，高温高強度を担っている。この様に高温環境での使用が考えられる高温材料では，より軽量な材料が求められる。こうした要求に応える可能性を持った材料として金属間化合物，特に比重の小さな TiAl 基化合物材料が注目されている。

金属間化合物が持っている様々な優れた特性を利用し，新しい機能性材料を創製するために以下の５つの研究を行った。

(1)　金属間化合物による高温耐食性表面処理に関する研究
(2)　金属間化合物熱電材料の開発に関する研究
(3)　燃焼合成法による金属間化合物材料の創製に関する研究#
(4)　TiAl 系軽量耐熱金属間化合物の開発に関する研究
(5)　TiAl 系化合物の組織と特性に及ぼす重力の影響に関する研究

以下各研究項目について報告する。

2　金属間化合物による高温耐食性表面処理に関する研究

本研究項目では次のような２種類の研究を行った。

2．1　Ti 合金及び TiAl 金属間化合物のアルミナイジング処理と耐酸化性

Ti 合金および TiAl 金属間化合物は比強度が高く，耐食性に優れているために，航空・宇宙関連材料として研究開発が進められている。しかしこれらの材料は Ti を多量に含むために，耐酸化性に劣るという欠点がある。そこでこれらの材料を高温で用いるためには，耐酸化性を向上させるための対策を講じなければならない。その一つは第３元素添加によるものであるが，これには限界がある[1]。そこで表面処理による耐酸化性向上に期待しなければならない。

金属材料の高温耐酸化性の向上を目的とした表面処理としては，現在各種の方法が開発されているが，拡散浸透法によるアルミナイジング処理が最も有効なものと考えられる。その理由としては，基材の形状や大きさに制限が無く，被覆層が高温熱処理によって形成されるために被覆層と基材との界面に拡散層ができ密着性が良好であること，また厚い被覆層が比較的簡単に低コストで形成できることなどである[2)-5)]。

：科学技術振興調整費地域流動研究「コロイドプロセッシングによる特殊構造セラミックスの総合的研究開発」，科学技術振興調整費個別重要国際共同研究「燃焼合成法によるセラミックスと金属間化合物材料の製造と研究」を含む。

本研究においては，Ti 合金と TiAl 金属間化合物の耐酸化性の向上を目的としたアルミナイジング処理について検討した。前半においては，純 Ti 基材を用いて，処理剤組成，処理温度，処理時間などの最適処理条件について検討し，後半ではこれらの結果に基づいて，実用 Ti 合金と TiAl 金属間化合物にアルミナイジング処理を施し，それらの試料について繰り返し酸化試験を行うことによって，耐酸化性の評価を行った。

Ti 合金と TiAl 金属間化合物に適用するアルミナイジング処理条件としては，処理剤組成を20%Al，5 %Al_2O_3，75 % AlF_3とし，処理時間を 5 h，処理温度は1073～1273K の範囲とした。

この最適処理条件を実用 Ti 合金と TiAl 金属間化合物に適用して，アルミナイジング処理を施し，繰り返し高温酸化試験を行った。その結果，アルミナイジング処理が Ti 合金及び TiAl 金属間化合物の耐酸化性を大きく向上させることを確かめた。

しかし，アルミナイジング処理によって形成された$TiAl_3$層の Al が，高温での酸化過程で内方拡散し，Al/Ti 比の小さい金属間化合物に変化し，耐酸化性の劣化をもたらすことがわかった。

これらの結果から，さらに TiAl 金属間化合物の耐酸化性を向上させる目的で，拡散浸透処理と物理蒸着(PVD)による乾式法，また電気めっきによる湿式法との組合わせを試みた。

PVD との組合わせは，最初にイオンプレーティングによって Pt, Hf, Y を数ミクロン被覆し，その後拡散浸透処理によるアルミナイジングを施し，複合皮膜を形成した。その結果，Pt と Hf を組み合わせた被覆層は，最表面に Pt(Hf)－Al－Ti 複合層が形成されて，耐酸化性を大きく改善した。

一方，湿式法との組合わせとしては，最初に Ni を電気めっきしたのち拡散浸透処理を行い，表面に NiAl 金属間化合物層の形成を試みた。この結果必ずしも単独の $TiAl_3$層よりも寿命の長い被覆層を得ることはできなかった。

2．2　金属―非金属化合物による機能性複合皮膜の形成

反応性イオンプレーティング法を用いて，SUS304基板上に Ni－TiC, Al－TiC, Cu－TiC, Fe－TiC などの金属―セラミック複合皮膜を作製し，耐磨耗性皮膜としての特性について検討を行った。

上記皮膜は，蒸発源に Ni－Ti, Al－Ti, Cu－Ti, Fe－Ti 合金を用い，電子ビームで加熱，蒸発すると同時に系内にC_2H_2ガスを導入することにより作製した。一例として Ni－TiC 複合皮膜の場合，蒸発原料に Ni－50% Ti を用い，C_2H_2圧：5×10^{-2}Pa，基板温度：400°C，コーティング速度：0.5μm/min，膜厚：6μm，プローブ電圧：65V，基板バイアス：－2 kV でコーティングを行った結果，SUS304基板上に Ni－50%TiC 複合皮膜を作製することができた。なお，本装置では蒸発原料の直上にプローブ電極が設置されており，この電極に電圧をかけることによって，蒸発粒子のイオン化を促進することができる。イオン化された粒子は負のバイアス電圧を印荷した基板に向って加速されるために皮膜組織の緻密化や微細化を図ることができる。

作製した Ni－TiC 複合皮膜(Ni：Ti：C＝62：21：17)の組織を**写真２－１ａ**に示す。**写真２－１ｂ**は同じ基板温度(400°C)で作製した Ni 皮膜の組織である。Ni 単独皮膜に比べて，複合皮膜の組織は非常に微細になっており，暗視野観察法によると，TiC の粒径は 5～10nm，Ni の粒径は 10～20nm 程度であることがわかった。これらの粒径は500°C，１時間で熱処理した後でもほとんど変化が認められず，複合皮膜の微細組織は熱的にも安定であることがわかった。

図２－１には Ni－TiC 複合皮膜のビッカース硬さを Ni 皮膜および TiC 皮膜の硬さと比較して示す。特に，B の皮膜では25%しか TiC を含まないにもかかわらず1500程度の高い値を示すことがわかった。このような複合皮膜の硬度の向上にはセラミック成分の複合化に加えて前述のような組織の微細化が寄与しているものと考えられる。

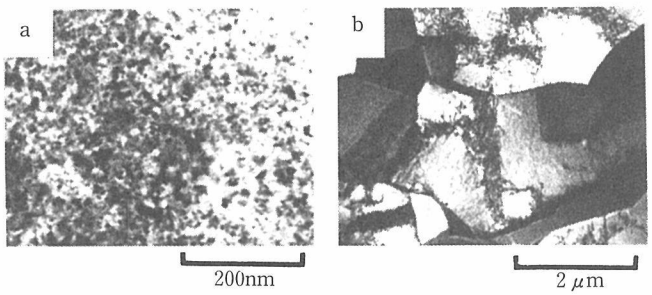


写真２－１　イオンプレーティング法によって作製した Ni-TiC 複合皮膜(ａ)と Ni 皮膜(ｂ)の電顕組織

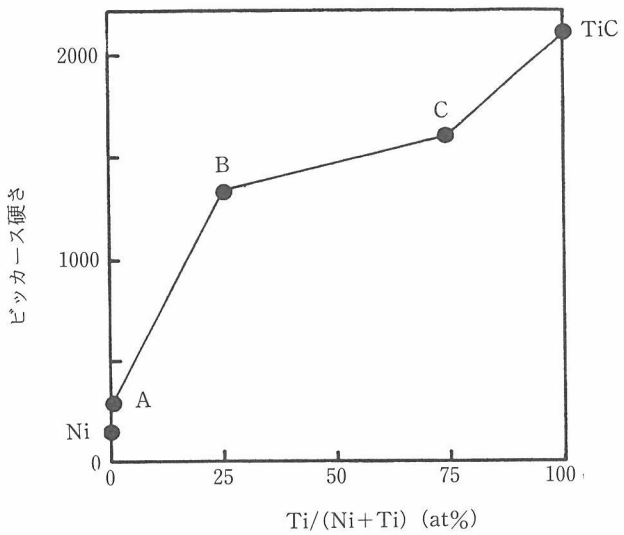


図２－１　Ni—TiC 複合皮膜及び Ni，TiC 皮膜の硬さ(ただしバルク材の TiC の硬さは3200である)

耐磨耗性皮膜は使用条件によっては高温に晒される場合もある。そこで大気中，400°C，50時間の熱処理を行った。その結果，TiC 皮膜は酸化によって試験前のビッカース硬さ2100が500程度にまで急減したのに対して，複合皮膜ではほとんど変らず熱処理後も1300程度の高い値を維持していることがわかった。酸化後の皮膜を分析した結果，TiC 皮膜はほとんど TiO_2 に変化してしまうのに対して Ni－TiC 複合皮膜の場合は，表面に NiO の薄い保護皮膜が形成されるために，皮膜の大部分は酸化されないで残っていることがわかった。

耐磨耗性コーティングでは上述のように高い硬度を有することに加えて，下地との密着性が良いことも重要な条件である。そこで，SUS304基板上にコーティングした TiC 皮膜と Ni－TiC 複合皮膜（Ni：Ti：C＝62：21：17）の密着性をスクラッチ試験法によって比較した。**写真２－２**はロックウェル型ダイヤモンド圧子で皮膜の表面を引っ掻いた後の写真である。ここでは写真の左から右にいくに従って，圧子にかかる垂直荷重が増えている。TiC 皮膜の場合，既に４ N の荷重で皮膜の剝離が起きているが，複合皮膜の場合は，30N になっても剝離は全く起きておらず，密着性に優れていることがわかった。さらに**写真２－２**では，TiC 皮膜の場合，皮膜自体が貝殻状に欠けてなくなってしまっているのに対して，複合皮膜の場合には，割れが少なく，皮膜そのものの欠損は全く認められないことがわかった。

このように複合皮膜が SUS304基材に対して良好な密着性を示すことから TiC 皮膜と SUS304基材との間に中間層として挟み，TiC 皮膜の剝離強度を同様なスクラッチ試験法によって評価した。その結果，TiC 皮膜の剝離強度を16N まで向上できることがわかった。

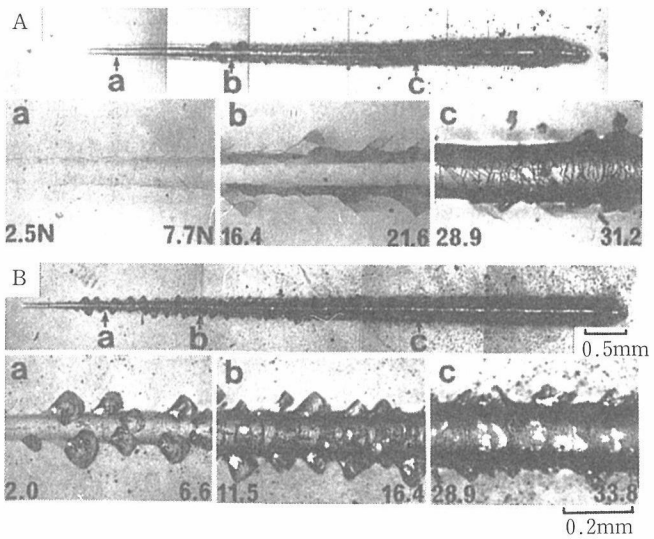


写真２－２　SUS304上に被覆した Ni-TiC 複合皮膜（A）及び TiC 皮膜（B）のスクラッチ試験（数字は写真の両端の位置における圧子の垂直荷重を示す）

以上のように本研究では，反応性イオンプレーティング法によって金属とセラミックが微細に分散した複合皮膜を作製することが可能であり，作製した皮膜は高い硬度と優れた密着性を有することを明らかにした。

２．３　小　括

本研究項目では２種類の研究を行って次のような結果を得た。

1) Ti 合金および TiAl 金属間化合物に拡散浸透処理によるアルミナイジングを施し，表面に $TiAl_3$ 層を形成することによって，著しく耐高温酸化性が向上した。
2) さらに，PVD 法による Pt，Hf，Y などの被覆，あるいは電気めっきによる Ni の被覆を拡散浸透処理と組合わせることによって，表面の保護皮膜の寿命の延長を図った。
3) イオンプレーティイングによって，アセチレン（C_2H_2）雰囲気で Ni－Ti 合金を蒸発させ，活性化反応蒸着を行い，数 nm オーダの微細な結晶粒からなる Ni－TiC 複合皮膜を形成させることができた。
4) この Ni－TiC 複合皮膜は高硬度で靱性を有し，密着性も良好で，耐熱性も優れていた。

３　金属間化合物熱電材料の開発

電子冷却として広く利用されている Bi_2Te_3 系は層状化合物であり，熱電特性を支配する物性値に大きな異方性を示す[1),2)]。しかし，実用組成であるキャリア濃度の高い材料の異方性についてはほとんど知られていない。また，実用材料は一方向凝固したものを使用しているが，Bi_2Te_3 結晶の c 面でへき開が生じ機械的強度が低い[2)]。この欠点は粉末焼結体にすることによって改善されるが，焼結体の場合でも結晶構造を反映して異方性をもつ。そこで，n 型実用材料の組成を持つ $Bi_2Te_{2.85}Se_{0.15}$ の単結晶及び焼結体を作成し，熱電能テンソル Q_{ii} 及び 電流磁気テンソル ρ_{ijkl} の温度変化を測定し，熱電能の異方性とキャリア濃度の関係及び焼結体の粒径方位の配向分布，比抵抗 ρ 及びホール係数 R_H の異方性の解析を行った。

一方，$FeSi_2$ は高温の大気中で使用できる熱電材料として当研究所が独自に開発してきた高温半導体である[2),3)]。Mn 添加 p 型と Co 添加 n 型 $FeSi_2$ との熱電対（熱発電素子）は大きな熱起電力を発生し，ガス炎中でも安定な耐食性をもつ。この素子は電子機器の小電源として２，３の応用製品[2)]が市販されているが，p 型材料は n 型に比べて出力性能が低い。より広範な応用分野に利用できる高性能の熱発電素子を開発するため，Mn 添加より出力特性の優れた p 型材料として Al 添加 $FeSi_2$ の電子伝導機構を調べた。

３．１　実験方法

$Bi_2Te_{2.85}Se_{0.15}$ 及び $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Se_{0.015}$ インゴットは希望組成になるように各原料元素を秤量し，透明石英アンプルに真空封入した。ロッキング・フリージング炉で溶解攪拌を５ h し，温度勾配約1.4K/mm，凝固速度60K/h で一方向凝固

を行った。$HgBr_2$添加量0～0.12wt%$Bi_2Te_{2.85}Se_{0.15}$単結晶はブリジィマン炉を用いて育成し，焼結体は0.06wt%$HgBr_2$添加インゴットを37～74μmの分級粉をホットプレスすることによって得た。熱電能テンソルQ_{ij}及び電流磁気テンソルρ_{ijkl}の温度変化の測定はD.C.法によって行い，熱伝導率のテンソルκ_{ij}は静的比較法で行った。

3．2　実験結果と考察

3．2．1　Bi_2Te_3系単結晶の熱伝導率

前期研究でBr添加量の異なるn型$Bi_2Te_{2.85}Se_{0.15}$単結晶について，Q_{ij}及びρ_{ijkl}の温度変化を測定し，高キャリア濃度のn型はQ_{ij}に異方性が現れ，この異方性は高エネルギーバンドも6個の等エネルギー楕円体[1),4)]でないと説明できないことを明かにした[5)]。

本研究では，0.06wt%$HgBr_2$添加$Bi_2Te_{2.85}Se_{0.15}$単結晶の電気的熱的性質の異方性を考慮したキャリア濃度を正確に求めてκ_{ij}の解析を行った。その結果，p型伝導の無添加単結晶の不純物伝導領域（100K）おける　κ_{11}（熱流がa軸方向）は2.75$WK^{-1}m^{-1}$で，c軸方向κ_{33}は2.10$WK^{-1}m^{-1}$であった。κ_{11}のローレンツ数は1.707×$10^{-8}V^2K^{-2}$で，キャリア成分$(\kappa_{el})_{11}$及びフォノン成分$(\kappa_{ph})_{11}$はそれぞれ0.36及び2.39$WK^{-1}m^{-1}$であった。また，Brを0.06wt%添加した単結晶のκ_{11}は無添加のものと一致していた。しかし，Br添加単結晶はキャリア濃度の増加にともないκ_{el}が大きくなり，0.12wt%Br添加のκ_{11}は3.24$WK^{-1}m^{-1}$であった。

3．2．2　Bi_2Te_3系単結晶の熱電能

図3－1示すように，無添加単結晶はp型伝導の縮退半導体で，Q_{ij}は等方的(●)であった。しかし，Br添加単結晶はn型伝導で，100Kにおける0.06及び0.12wt%Br添加単結晶のQ_{11}/Q_{33}はそれぞれ1.1及び1.3であり，電子濃度の増加に伴って異方性比が大きくなる。

Bi_2Te_3系化合物の伝導帯は，一般に，6個の等エネルギー楕円体で説明される低エネルギーバンドから約30meV上に等方的な高エネルギーバンドが存在する2バンドであるとされている[1)]。しかし，Q_{ij}とρ_{ijkl}の測定結果による解析では，高エネルギーバンドも6個の等エネルギー楕円体でないと，熱電能の異方性が説明できないことが明かとなった。

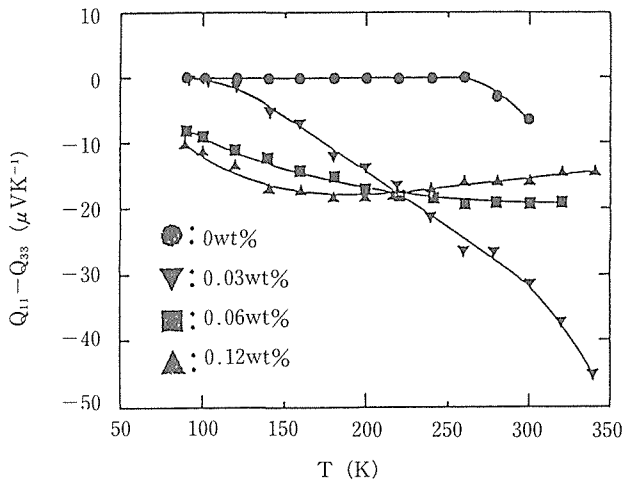


図3－1　$Bi_2Te_{2.85}Se_{0.15}$の単結晶のa軸とc軸方向熱電能差（$Q_{11}-Q_{33}$）の温度依存性

3．2．3　Bi_2Te_3系焼結体

Bi_2Te_3系化合物はc面にへき開性をもち，この焼結体はプレス方向にc軸が優先方位として配向する[2)]。そこで，結晶粒方位の配向分布を仮定することにより比抵抗ρとホール係数R_Hの解析を行った。プレス方向と各結晶粒のc軸がとる角度θをパラメータとした配向分布$W(\theta)$は$\int W(\theta)d\theta=1$とすると，焼結体の比抵抗テンソル$\rho_S=\int R(\theta)\rho_X R(\theta)\cdot W(\theta)d\theta$で表される。ここで，$R(\theta)$はプレス方向に対するc軸の回転マトリクス，$\rho_X$は結晶粒の比抵抗テンソルである。$W(\theta)$はガウス型であるとすると，単結晶の$\rho$と$R_H$データを用いて焼結体の$\rho$と$R_H$の異方性が良く説明できた。また，この基礎的データに基づいて，今まで報告されていない大きな性能指数（$Z=3.7\times10^{-3}/K$）をもつn型材料と$Z=2.7\times10^{-3}/K$のP型材料を作成することができた。

3．2．4　Al添加$FeSi_2$の伝導機構

Al添加$FeSi_2$（$FeSi_{2-y}Al_y$）は$y\leqq0.12$の範囲において固溶体を形成し，p型半導体となる。この固溶体のρの温度変化を図3－2に示す。いずれの試料も高温において一致し，$\log\rho-(1/T)$の勾配が直線となっている。この温度では固有伝導領域であることを示し，この勾配からバンドギャップE_gを求めると1.00eVであった。また$0\leqq y\leqq0.03$の試料は，200～600Kの中温領域においてS字カーブ示し，一般の半導体に適応されているバンド伝導では説明できない。しかし，この領域におけるρ及びR_Hの温度変化から算出したキャリアの移動度μ_pは，温度の上昇に伴って大きくなり，$\log(\mu_p/T)-(1/T)$は直線的に変化していた。

小ポーラロンモデルによると，

$$\mu_p=\frac{M}{T}\exp\left(\frac{E_h}{kT}\right)$$

で表される[6)]。ここで，E_hはホッピングエネルギー，Mは温度無依存因子，kはボルツマン定数である。このことは小ポーラロン伝導が生じていることを示しており，$\log(\mu_pT)-(1/T)$の勾配からE_hを求めると0.11eVであった。

$y>0.03$の試料では，中温領域において温度上昇に伴うμ_pの増加は認められず，μ_pは低温で$T^{3/2}$に比例し，バンド伝導で説明できるイオン化不純物による散乱が支配的であった。図3－2に見られるように，200K以下における$y\geqq0.01$の試料は$\log\rho-(1/T)$の勾配が直線となり，この勾配から得られるアクセプタ準位E_aは0.031eVであった。しかし，無添加試料のE_aは原料に含まれる未知不純物によるもので，その値はAl添加のものより少し大きく0.041eVであった。

以上の結果から，$FeSi_2$中のAl原子は局在状態とイオン化状態を形成し，$0<y\leqq0.03$の範囲では小ポーラロン伝導

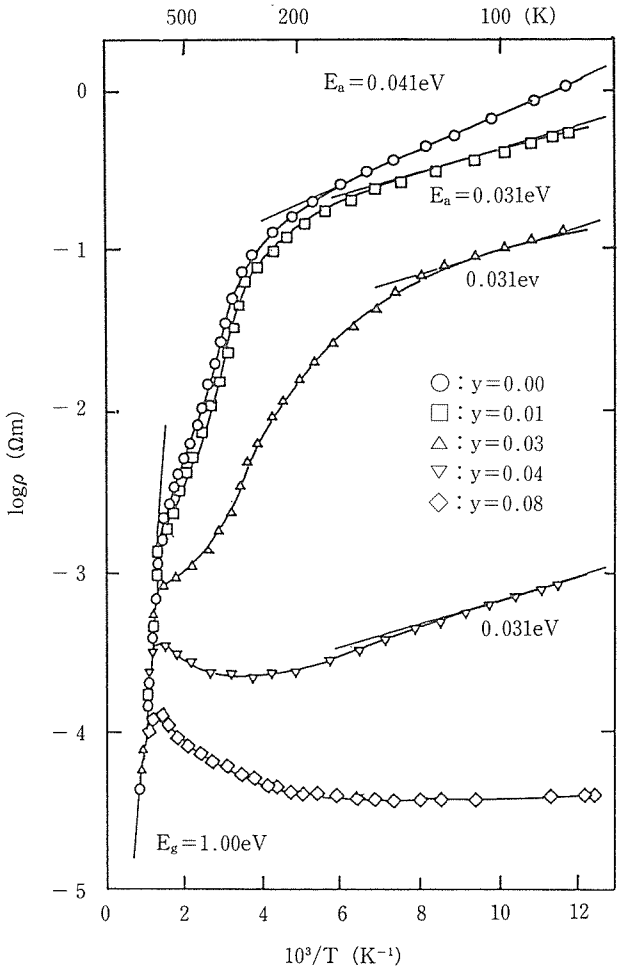


図３－２　$FeSi_{1-y}Al_y$固溶体の比抵抗 ρ の温度依存性

が支配的であり，y＞0.03ではバンド伝導が支配的であることがわかった。

３．３　小　括

電子冷却用素子としてよく知られている層状構造の Bi_2Te_3系単結晶及び焼結体の熱伝特性，電流磁気効果の異方性を，またケイ化物については耐熱性半導体である $FeSi_2$の不純物添加と熱電特性の関係及び電子伝導機構を明らかにした。

４　燃焼合成法による金属間化合物の創製に関する研究

単一組成の材料では特性に限界があることから，複数の機能を持つ複合材料の開発が望まれている。従来法による複合材料の製造では，微小領域での組成や構造は制御できるが，複雑・大型形状品への適用が困難であった。このため，本研究では複数元素の粉末を原料として成形し，生成熱とその伝播を利用して一気に合成する燃焼合成法[1]によって特殊構造化合物複合材料を合成し，その機械的性質を究明することを目標とした。まずはじめに燃焼合成法を利用した化学炉を構築して，マトリックス用の融点の高い特殊化合物を合成した。目的とする化合物として，今回は代表的な高融点・高硬度の WC を選んだ。

次いで，高温酸化物超電導体の燃焼合成法による製造の研究を行った。Y－Ba－Cu－O 系の酸化物超電導体の作製方法は多数知られており，大きく固相法，液相法，気相法の３種類に分かれる。最も良く行われている固相法の粉末法では，Y_2O_3, $BaCO_3$及び CuO が出発粉末として使用されている。理由はこれらの物質が室温で安定で比較的安価であることによる。この方法では，出発材料である混合粉末を，長時間酸素ガス気流の炉の中で焼成し，再び粉砕と混合を行い，炉中で長時間焼結する。

一方，多くのセラミックスや金属間化合物が燃焼合成法によって，系の元素粉末の組み合わせによる生成熱を利用することによって，合成されるようになってきている[1),2)]。この燃焼合成法を Y－Ba－Cu－O 系の酸化物超電導体の作製に応用するには，出発材料の金属粉末と酸素ガスの間の生成熱を得るために，元素粉末を用いて燃焼合成の開始と伝播を起こさせなければならないのは明白である。しかしながら，純イットリウム粉末は室温の大気中で不安定で容易に酸化し，水分とも反応する。純金属バリウムもやはり室温の大気中で不安定で酸化しすく，水分とも反応し，人体にとって有毒である。一方，純銅は大気中で安定で，水分とも反応しにくい。従って，Y－Ba－Cu－O 系の酸化物超電導体の燃焼合成を実行するためのかなめの材料として純銅粉末を用いるのは直感的に明かであろう。酸化銅の標準生成熱の値$-\Delta H_{298}$は，Cu_2Oで167.4kJ/mol, CuO で155.3kJ/mol である[3)]。

本研究では，1.3kPa～12.6MPa の絶対圧力の純酸素ガス圧力範囲で酸化銅の生成熱を利用して Y－Ba－Cu－O 系の酸化物超電導体の燃焼合成を行い，酸化銅の生成熱が Y－Ba－Cu－O 系の酸化物超電導体の燃焼合成の伝播の維持に十分であるのか，実際に超電導体が合成できるのかを調べた。これによって，純銅粉末と純酸素ガスを用いた Y－Ba－Cu－O 系の酸化物超電導体の燃焼合成の過程を明らかにし，燃焼合成によって作製された試料のキャラクタリゼイションを行った。

最後に，セラミックスと金属間化合物の間を傾斜機能材料で接合するための基礎研究を行った。

４．１　実験方法

４．１．１　WC の燃焼合成

WC の燃焼合成の基礎となる数値は，**表４－１**に示すように，生成熱 ΔH が-41kJ/mol であり，計算による断熱温度 T_{ad}は1000K である。従って，室温でこの系の燃焼合成を実行しようとしても，融点 T_mまでの差が大きすぎて，反応時における液相の関与が期待できない。また，絶対的に温

表４－１　関連元素と化合物の融点、断熱温度、生成熱

元素または化合物	原子番号	融点 T_m,K	断熱温度 T_{ad},K	生成熱 ΔH,kJ/mol	密度 Mg/m³
W	74	3653			19.3
Ti	22	1953			4.5
C	6	4100			2.2
WC		＊3058	1000	－ 41	15.6
TiC		＊3423	＊3423	－184	4.9

※文献によって融点，断熱温度は少し異なる。

度が低く，固相状態のままでは元素の拡散が十分に行われず，燃焼合成が達成されないことが予想される。

このため実際に予備実験を行ったが，次式の反応は室温では起こらなかった。

$$W+C \rightarrow WC+41kJ/mol \qquad (4-1)$$

そこで，生成熱が大きく，断熱温度が高い Ti と C の系を利用することにした。Ti と C の系は表４－１に示すように，生成熱が大きく，その断熱温度は融点に達する（文献によっては，$T_m=T_{ad}=3290K$ である）。従って，TiC の一次燃焼合成を起こさせて，その際に発生する高温状態を引き金として，WC の二次燃焼合成を起こさせることにした。

まず，化学炉の重要構成要素である TiC の燃焼合成の実験を図４－１に示すようなプロセスで行った。Ti と C の元素粉末を混合し，成形したのち，その一端を強熱して点火し，燃焼合成を起こさせるのが主な工程である。実際に製作した化学炉の概要を図４－２に示す。W＋C の混合粉末を成形した試験片を容器に設置し，容器と成形体の間に Ti＋C の混合粉末を充填する。この Ti＋C の混合粉末の上部に点火装置を設置し，全体を反応容器の中に設置する。容器の中をアルゴンガスに置換した後に，Ti＋C の混合粉末を点火して，燃焼合成を起こさせると全体が3273K 以上になる。この熱を化学炉として利用して，W＋C を反応させて，WC を合成するものである。W＋C の試験片はまず，直径11.28mm の金型を用いて，高さ10mm 程度の円柱状に成形圧力1.5t/cm²で成形した。この後，冷間等方圧プレス（CIP）を用いて成形圧力4t/cm²で更に等方に成形し直した。また，通常の超硬合金のように Co を10％まで添加した混合粉末の試験片も作って実験を行った。

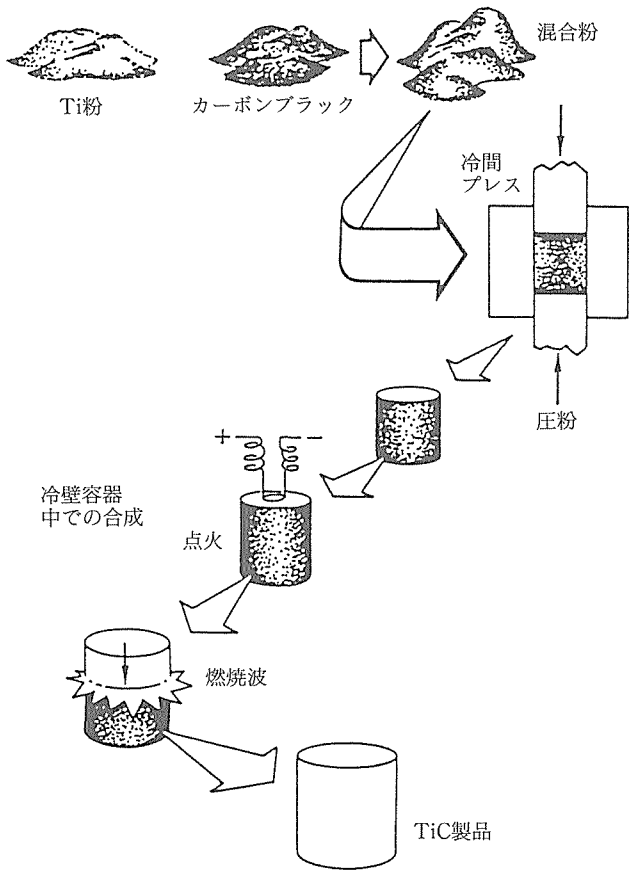


図４－１　化学炉の構成要素である TiC の燃焼合成のプロセス

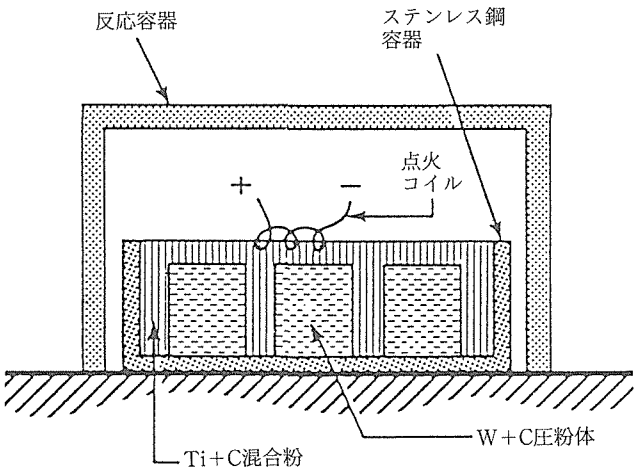


図４－２　化学炉の概要

４．１．２　酸化物超電導材料の燃焼合成

４．１．２．１　原　　料

出発材料として，市販の Y_2O_3 と $BaCO_3$ 粉末を用いた。純銅粉末としては，純酸素ガスとの良好な反応を得るための微細な低酸素含有量の粉末を得るために，アルゴンガス噴霧法により特製された。これらの粉末は Y：Ba：Cu＝1：2：3となるように混合され，燃焼合成の出発混合粉末とし

た。混合は，純銅粉末の酸化を防ぐためにアルゴンガス気流中のグローブボックス中で，めのうの乳鉢を用いて行った。

4．1．2．2　燃焼合成装置

種々の圧力の純酸素ガス及び酸素ガスと不活性ガスの混合ガス中で燃焼合成を実行するために特別の装置を作製した。図4－3に本装置の主要な部分を示す。この装置は高圧円筒とヨーク，酸素ガスと不活性ガスの混合ガスのための高圧ガス圧縮機，燃焼合成の点火装置，雰囲気温度を上げるための内熱式電気炉及び制御装置からなる。本装置の主要な諸元は以下の通りである。

a）最大到達圧力：200MPa
b）炉内径：112mm
c）最高温度：1880K
d）炉内長：140mm
e）ヒーター材料：白金
f）点火コイルの最大電流：50A

4．1．2．3　燃焼合成の方法

混合原料粉末は，アルミナ繊維でできた柔らかい多孔質のるつぼに充填した。2種類の寸法のるつぼが使用された。るつぼの内径は22mmで高さが20mmと80mmである。混合原料粉末を入れたるつぼは高圧容器の中に設置された。本実験では，るつぼに充填された混合粉末の相対密度は1.9 g/cm³であった。実験はまず高圧容器内の空気を真空ポンプで排気した後，15MPaの市販の高圧ガスボンベから酸素ガスを導入して所定の圧力に調整した。この際には圧縮機は用いなかった。試料はニクロム・ヒーターで点火された。柔らかい多孔質なるつぼを用いる理由は，酸素ガスが容易に混合粉末の中へ流入できるようにするためである。なぜなら，混合粉末の中の金属の元素比は正確にY：Ba：Cu＝1：2：3であるが，粉末の周囲の酸素ガスは常に$Y_1Ba_2Cu_3O_7$より相当程度薄くなっているからである。燃焼合成温度と燃焼波の速度は2対か3対の白金熱電対で測定され，高速トランジエント・レコーダーで記録された。

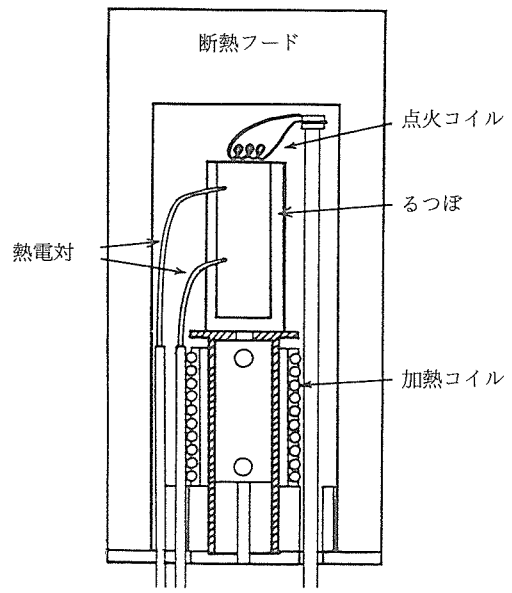


図4－3　高圧酸素ガス中での燃焼合成装置の主要部分の模式図

4．1．2．4　キャラクタリゼイション

混合原料粉末の化学組成の分析を行った。純銅粉末の粒度分布をレーザ回折式粉末粒度解析装置（マイクロトラック）で測定した。燃焼合成法で作製した試料の超電導性能は10～300Kまでハーツホーンブリッジによる交流帯磁率法で測定した。結晶の同定はNiフィルターのCuKα線によるX線回折法で行った。

4．1．3　傾斜機能材料の燃焼合成

対象材料としては，どちらも代表的な耐熱材料として，セラミックス側にTiCを，金属間化合物側にNi_3Alを選んだ。実験方法としては，Ti，C，Ni，Alの粉末を図4－4に示すような組成と寸法になるように，出発混合原料粉末を充填し，TiC側から点火して，燃焼合成を起こさせた。実際の燃焼合成は図4－5に示すように，黒鉛のダイスの中に原料をセットして，高温で22MPaの一軸圧縮応力下で行った。できた試料は1327K，3時間，200MPaの条件でHIPを行った。HIPを行った試料は硬度の測定などで評価した。

4．2　研究結果

4．2．1　WCの燃焼合成

TiCの燃焼合成の実験では，合成開始時の点火のエネルギーだけによって，次式の反応が起こった。

$$Ti+C \rightarrow TiC+184kJ/mol \qquad (4-2)$$

この発熱のために周辺のTi＋Cの混合物が加熱され，反応が誘起されて，その反応が次々と伝播していく燃焼合成が起こった。この時の温度は非接触で測定しても，外表面で約3273K以上あることが観察された。この方法は元素粉末を用いるので，原料コストが高価になる。そこで，TiCのもう一つの燃焼合成法として，酸化物をTi原料として用い，

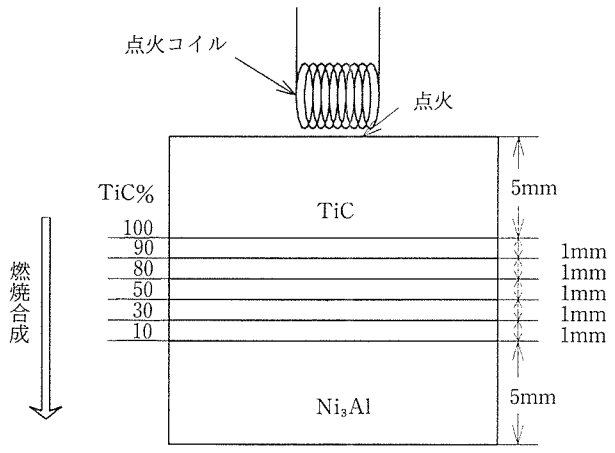


図4－4　TiCとNi_3Alの傾斜材料を燃焼合成で作製する際の設定

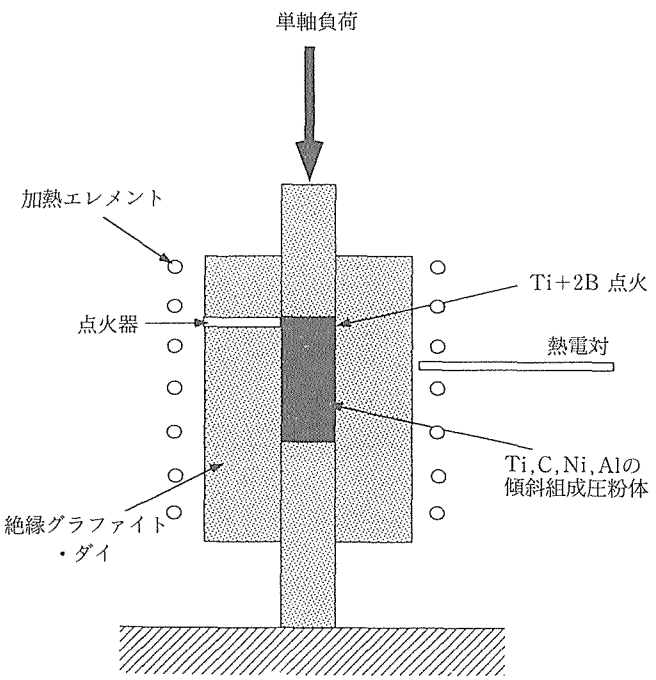


図４－５　TiC と Ni_3Al の傾斜材料の燃焼合成で作成する実験装置

次式で表される還元反応を用いるテルミット法も試してみた。

$$3TiO_2+3C+4Al \rightarrow 3TiC+2Al_2O_3 \qquad (4-3)$$

しかし，この方法では断熱温度が2310K までしか上がらないことが分かったので，WC の合成には利用できないことが分かった。

化学炉を構成する Ti+C の燃焼合成後の生成物の X 線回折の結果を図４－６に示す。この図からも分かるように Ti と C が100%反応して TiC が合成されているのが分かる。図４－７は化学炉の中に設置した W と C の混合粉末が，燃焼合成後どう変化したのかを調べたX線回折結果である。ほとんどが WC の１相に合成されているが，若干の W_2C 相がでているのが分かる。

燃焼合成後の WC の試験片は収縮していた。燃焼合成前の試験片は直径 11.28mm であったが，燃焼合成後は直径 9.7mm となり，燃焼合成前の CIP 成形後の密度は約9.5 Mg/m^3であったが，燃焼合成後は10.73Mg/m^3となり，密度の向上があった。X線回折はこの試験片を砕いて粉末にしてから測定したものである。

また，化学炉を構成する Ti+C 混合粉末の量によっては，WC 試験片が融解してしまっていることがあった。Co を10%混合した試験片で同様の実験を行うとこの融解がはなはだしく，場合によっては蒸発して，試験片がなくなってしまうこともあった。

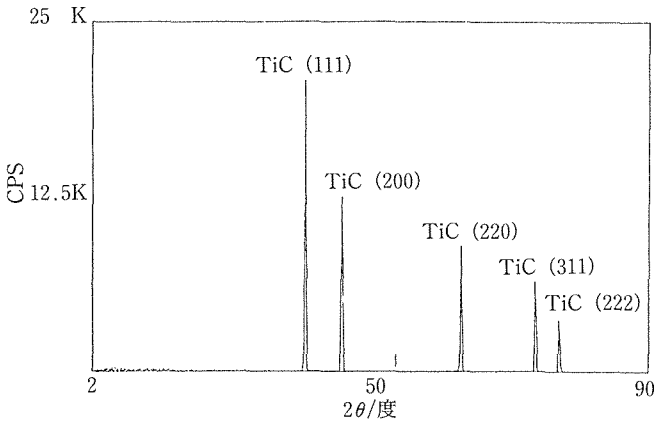


図４－６　Ti+C の燃焼合成後の生成物のX線回折図

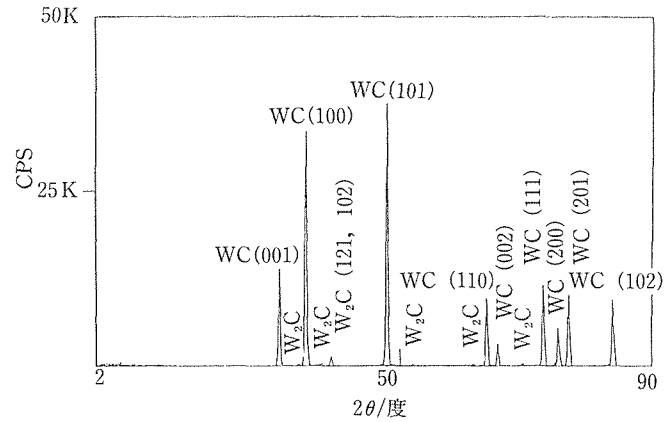


図４－７　化学炉中での W+C の燃焼合成後の生成物のX線回折図

４．２．２　酸化物超電導材料の燃焼合成

４．２．２．１　原　料

原料粉末の１つである市販の Y_2O_3 粉末は純度が99.9%で不純物として，1ppm の Ca，1ppm の Fe，1ppm の Mg を含んでいる。この Y_2O_3 粉末は凝集していた。この Y_2O_3 粉末の個々の粒子径はサブミクロン・オーダーである。BaO の純度は99%である。この粉末には6ppm の Ca，2ppm の Co，1ppm の Fe，1ppm の Mg，2ppm の Si，900ppm の Sr 及び4ppm の Zn が不純物として含まれている。粉末粒径は10μm 以上である。燃焼合成で最も大きな役割を果たす純銅粉末は，酸素ガスとの間の化学反応を順調に起こさせる目的で，高純度かつ低酸素の微粉末とするため，純銅の溶湯を高圧のアルゴンガスで噴霧するアルゴン・ガス噴霧法で作製された。このガス噴霧純銅粉末の酸素含有量は0.114%であった。この粉末中に含まれる不純物は30ppm の Zn，100 ppm の Sn，50ppm の Fe，130ppm の Ni，30ppm の Pb，20ppm の Ag および Cr の痕跡であった。この純銅粉末の形状は球状で，直径は10μm 以下であった。この粉末の粒度分析をレーザ回折式粉末粒度解析装置（マイクロトラック）で行った。図４－８にこの粉末の粒度分布を示す。この粒度分布は非常に狭く，平均体積径は6.72μm，累積50%粒径

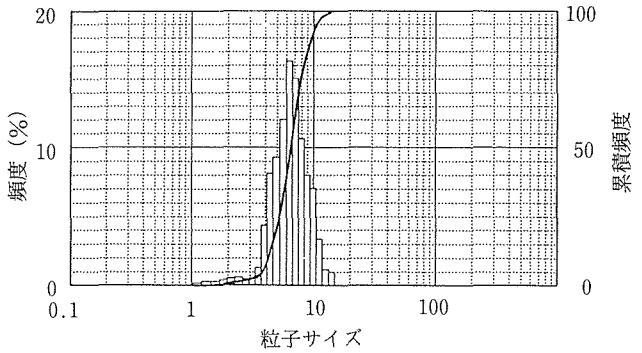


図４－８　純銅粉末の粒度分布

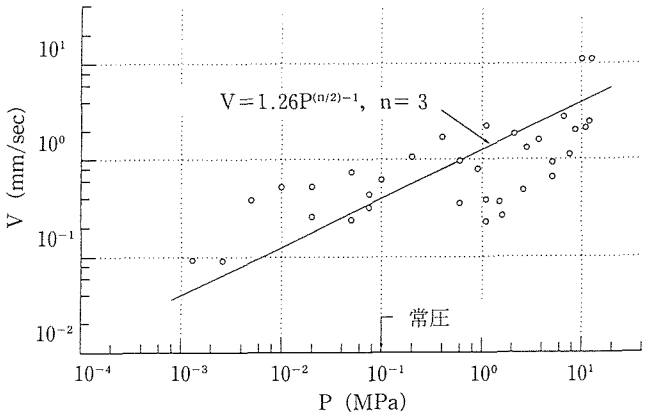


図４－10　酸素ガス圧力Ｐに対する燃焼合成の伝播速度Ｖの関係

は6.50μm であった。体積比表面積は1.013m²/cm³で，0.113 m²/g に相当する。微粒子であることと大比表面積であることは純銅粉末が酸素ガスとの化学反応を起こすのに不可欠であるので，今回使用した純銅粉末のこれらの性能は本研究に適していると考えられる。

４．２．２．２　燃焼合成波の温度と速度

燃焼合成の実験は真空から 12.6MPa の酸素圧までの圧力範囲で行われた。真空では点火は不可能であった。絶対圧力で0.65kPa の酸素圧では試料に点火して燃焼合成波の伝播を開始させることはできたが，伝播は原料混合粉末の途中で止まってしまった。1.3kPa～12.6MPa の広い圧力範囲で，燃焼合成の点火とその伝播の両方に成功し，燃焼合成波の温度と速度の測定がなされた。

燃焼合成波のフロントの燃焼合成温度を図４－９に示す。図４－９で燃焼合成温度は酸素圧の増加と共に緩慢な増加を示している。本実験の燃焼合成波の速度を図４－10に示す。最高速度は11.1mm/sec で12.6MPa の酸素圧の時に得られた。最低速度は0.09mm/sec で1.3kPa の酸素圧の時に得られた。燃焼速度の酸素ガス圧に対する強い依存性は，データのばらつきにもかかわらず，対数グラフ上で直線となっている。

一般に，燃焼合成波の伝播速度は原料粉末試料の寸法，相対密度，比熱，拡散係数等に影響される。これらの因子は本実験では一定である。しかし，本実験の燃焼合成の反応の程度は，主として銅粉末と酸素ガスの間の反応に支配されている。それで，酸素圧力に比例している銅粉末の周りの酸素ガスの量が，反応と伝播速度の主因子である。良く知られている燃料混合ガスの定常火炎のアナロジーから，燃焼速度Ｖは次の式で表されると考えられる。

$$V \propto P^{(n/2)-1}\exp(-E/RT_{com}) \qquad (4-4)$$

ここで，ｎは反応の次数。Ｅは活性化エネルギー，Ｒはガス定数，T_{com}は燃焼合成温度である。本実験ではこれらの値は一定と見なせるので，燃焼合成波の伝播速度は次式で表される。

$$V = 1.26\ P^{(n/2)-1},\ n = 3 \qquad (4-5)$$

図４－10の線はこの式を表したものである。

この伝播速度Ｖと燃焼温度 T_{com}の２つの燃焼合成の因子を図４－11に示すアレニウスプロットに表してみた。データはかなりばらついている。

４．２．２．３　燃焼合成法によって作製した試料の超電導特性

燃焼合成によって作製された試料の交流帯磁率は，$\chi = \chi' - i\chi''$の複素帯磁率で表される。試料の超電導特性は本実験の場合 χ'で表される。図４－12に5.1MPa の酸素圧力で燃焼合成した試料と，その試料を更に1190K で10時間酸素ガス気流中で熱処理した試料の温度に対する典型的な交流帯磁率 χ'を示す。

交流帯磁率 χ'とＸ線回折の解析結果から超電導相の割合を評価した。図４－13に燃焼合成法で作製した超電導相の酸素ガス圧力Ｐに対する依存性を調べた結果を示す。Ｘ線回折結果からは酸素ガス圧力が1.3kPa から0.01MPa の範囲ではまだ銅のピークが残っていたが，およそ 0.01MPa 以上の酸素圧力では銅のピークは消えていた。CuO のピークも同一の酸素圧力範囲で認められた。超電導相は0.02MPa から12.6MPa の酸素圧力範囲で認められた。従って，酸素

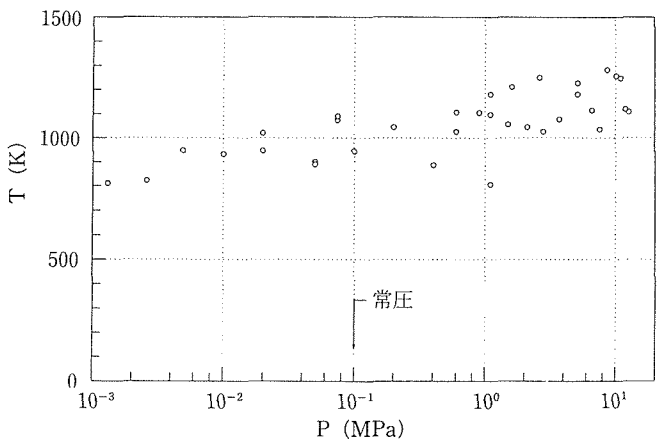


図４－９　酸素ガス圧力Ｐに対する燃焼合成温度Ｔの関係

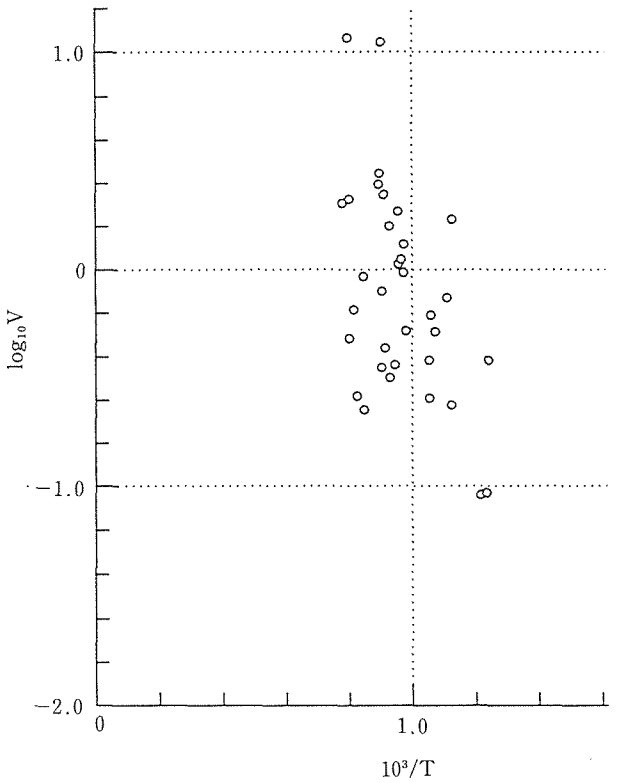


図4－11　燃焼合成温度Tに対する伝播速度Vのアレニウスプロット

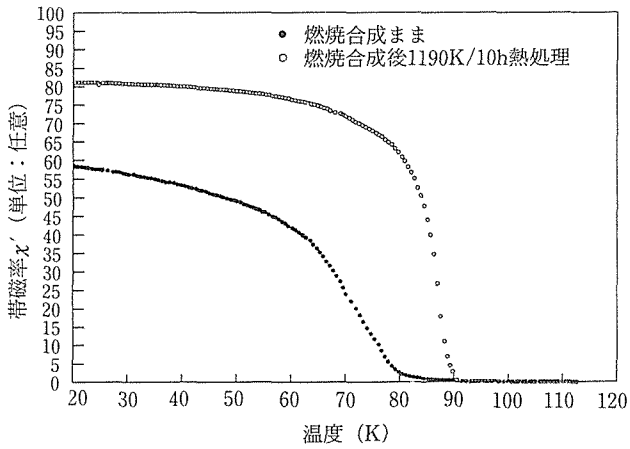


図4－12　5.1MPaの酸素ガス圧中で燃焼合成した試料と、燃焼合成後1190Kで10時間酸素ガス気流中で熱処理した試料の温度に対する交流帯磁率

圧力が1.3kPaから0.01MPaの範囲での燃焼合成波の伝播は，銅の燃焼波の伝播であると考えられる。図4－13でも酸素ガス圧力に対する超電導相の割合のデータはばらついている。

4．2．3　傾斜機能材料の燃焼合成

HIP後の試験片を研磨して，ビッカース硬度を測定した結果を図4－14に示す。横軸はNi_3Al側の一番外側を原点とした。HIPを行うと寸法が約1/3に収縮しているが，本実験程度のHIP条件ではNi_3Alはほぼ100%の相対密度になるものの，TiCにはまだボイドが残留している。傾斜機能材料の軸方向の距離に対してビッカース硬度を測定すると，巨視的には低硬度側のNi_3Alから高硬度側のTiCまで，TiCの含有量に応じて，なだらかに硬度の傾斜がついている。しかしながら，100%Ni_3Alから10%TiC含有の領域へ移る境界で大きな硬度の変化が観測された。

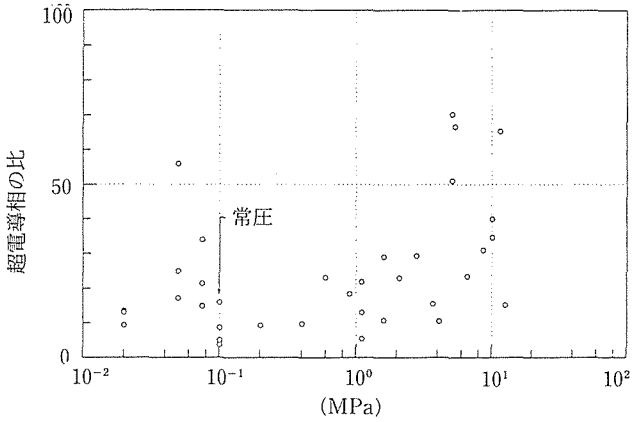


図4－13　燃焼合成で作製された試料の超電導相の割合の酸素ガス圧力に対する依存性

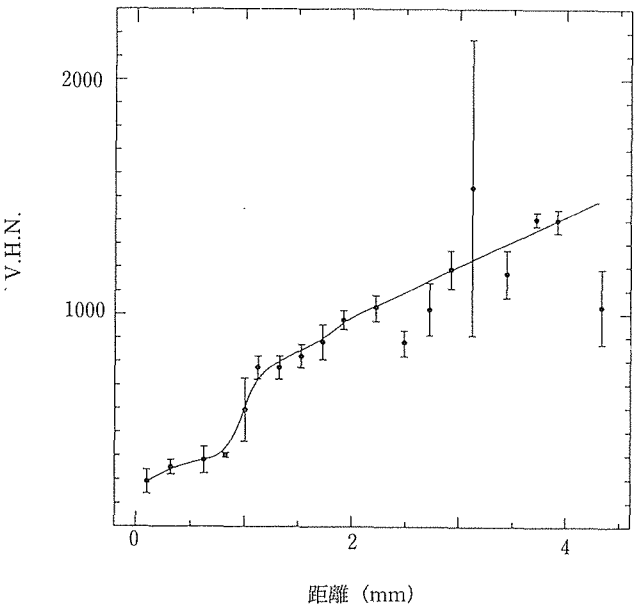


図4－14　燃焼合成で作製したTiCとNi_3Alの傾斜材料の硬度変化

4．3　考　察

4．3．1　WCの燃焼合成

化学炉を構成するTiとCは室温から1933Kまでは，図4－15の右側に示すようにもどちらも固体の状態である。断熱温度までは，3物質とも凝相系である。即ち，CとTiCは固相でTiは液相である。燃焼合成反応が起こるときは，まず，既に燃焼合成反応を起こしている部分から，熱が伝

わってきて加熱される。Tiの融点に達するまではTiとCは固相状態のままで接触しており，短時間にTiとCが相互に拡散して，固溶するのは難しい。Tiの融点以上では，Cの粒子の周りをTiの液体が取り囲む。従ってこの温度以上，断熱温度までは球状の粒子とそれを囲む液体の古典的な反応の過程が実現して，合成できるのである。

一方，（4－3）式で表される酸化物原料を使用する場合には，図4－15の左側に示すように，断熱温度においては，固体のCの周りを液体のAlとTiO_2が取り囲んで相互に拡散し，反応して，固体のTiCと液体のAl_2O_3が合成される。この場合は，最初に述べたように断熱温度が低いのでWCの合成には向いていない。

一方，WとCはTiCの燃焼合成中はどちらも固相状態であるが，絶対的な温度が高く，固相状態でも拡散係数が十分に大きくて，反応と元素の相互拡散が起こったと考えられる。しかし，表4－1から分かるように，TiCの断熱温度はWCの融点よりも高い。したがって，W＋Cの試験片の大きさに比べて，Ti＋Cの粉末の量が多いと，試験片が融解することがあり得ることが理解できる。また，Coを10％混合した試験片で同様の実験を行うとこの融解がはなはだしかったのは，Coの融点T_mが1765K，沸点T_bが3150Kと低いために，W－Cの反応に先行してCoが溶解してCo－CとCo－Wの反応が起こって，液相が出たためと考えられる。また，試験片が蒸発してなくなる場合は急激に加熱されてCoの沸点を越えてしまったためと考えられる。このような試験片の融解や蒸発を防いで固相状態で燃焼合成を起こさせてWCを合成するには，W＋Cの試験片の大きさと量にあわせてTi＋Cの分量を調節したり，Ti＋Cの混合粉末の中にあらかじめTiCの粉末を混ぜて，反応の際の生成熱を希釈して，温度を下げるという方法を取れば，解決できることも分かった。

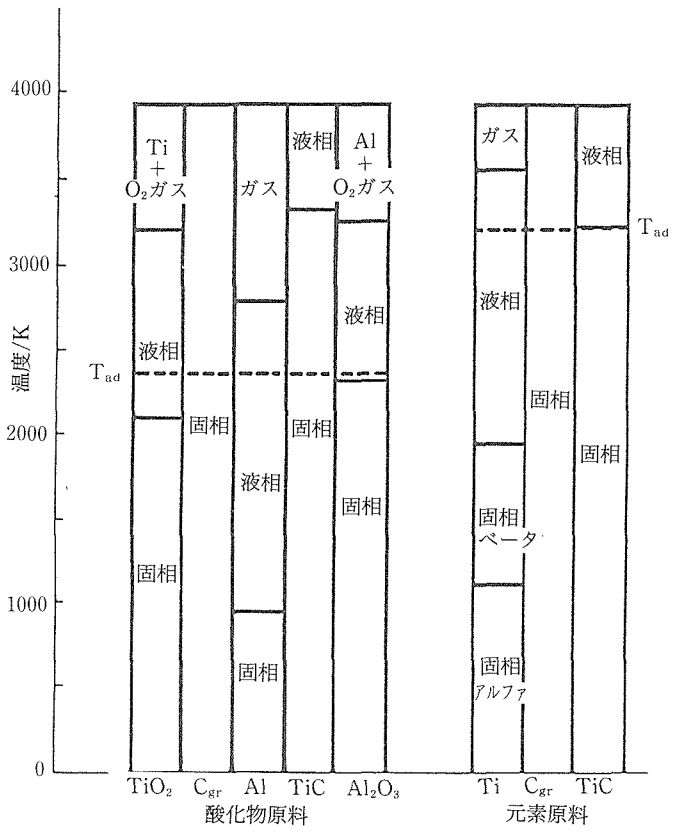


図4－15　TiCの合成の際の温度に対する各成分の相変化

4．3．2　酸化物超電導材料の燃焼合成

Y系酸化物超電導体の燃焼合成は微粒で，低酸素の大比表面積の純銅粉末を使用することにより，純酸素の広い圧力範囲で可能となった[4]。実験は真空から12.6MPaまでの酸素圧力範囲で行われたが，1.3kPa以上の酸素圧力で燃焼合成の点火と伝播が可能となった。燃焼合成波の伝播速度Vは，1.3kPaの圧力下では0.09mm/sec，12.6MPaの圧力下では11.1mm/secであり，酸素ガス圧Pに対して，強い依存性を示した。この伝播速度は$V=1.26P^{(n/2)-1}$，n＝3で表わせられた。ここでnは反応の次数である。X線回折によれば，酸素ガス圧が1.3kPaから0.01MPaの範囲であると，まだCuの回折ピークが観察された。しかし，0.01MPa以上の酸素圧ではCuの回折ピークはまったく観察されなかった。超電導相の割合と酸素ガス圧の間の関係を見つけだすのは困難であった。超電導相のミクロ組織の形態は酸素ガス圧力の変化に伴って大きく変化した。

4．3．3　傾斜機能材料の燃焼合成

TiCとNi_3Alのような融点の差が大きいセラミックスと金属間化合物でも，燃焼合成を行わせた後にHIP処理を行うと，相当の密度の上昇を得ることができる。また，全体になだらかな硬度の傾斜を持つ材料が燃焼合成で製造できる。しかしながら，セラミックスと金属間化合物はその硬度には極端な差があるので，金属間化合物から少量でもセラミックスを含む領域になると，急激に硬度の変化が生ずる。この辺は今後解決すべき問題点として依然として残る。これには，適切な傾斜が得られるように材料設計の手法などを駆使して，燃焼合成を行う必要があるだろう。

4．4　小　括

単一組成の材料では特性に限界があることから，複数の機能を持つ複合材料の開発が望まれている。従来法による複合材料の製造では，微小領域での組成や構造は制御できるが，複雑・大型形状品への適用が困難であった。このため，本研究では複数元素の粉末を原料として成形し，生成熱とその伝播を利用して短時間に合成する燃焼合成法によって特殊構造化合物複合材料を合成し，その機械的性質を究明することを目標とした。また，この燃焼合成法を利用して，酸化物超電導材料を製造することも行なった。

5　TiAl系軽量耐熱金属間化合物の開発に関する研究

軽量耐熱材料として期待されているTiAl系金属間化合物の主要な問題点である室温延性の欠如についてはこれまで

の研究によって少量のMn添加が改善に効果があることなどを明らかにして，延性改善のための指針を示した。また塑性加工の困難については側圧付加押し出しや恒温鍛造のような特殊塑性加工によりTiAlの塑性加工が可能であること示した。

本研究項目では，TiAl金属間化合物の特性をさらに改善するため，1）合金組成調整に基づくミクロ組織制御と機械的性質の改善2）CaOるつぼを用いた高周波溶解法の開発，3）サーモメカニカルプロセッシングを用いたミクロ組織制御と塑性加工性および機械的性質の改善ための研究を行った。

5．1　合金組成調整に基づくミクロ組織制御

合金組成の調整により高温強度及び延性に優れたTiAl基金属間化合物材料を開発するためには，ミクロ組織や常温延性，高温強度などの機械的性質に及ぼす添加元素の効果及び熱処理の効果を系統的に検討する必要がある。ミクロ組織に及ぼす添加元素の影響のうち，とりわけ添加元素の固溶挙動は機械的性質を予測する上での基本的要因であるから，5．1．1ではTiAl相に固溶する添加元素の置換位置を予測する方法について検討を加えた。5．1．2では常温延性に及ぼす組織的因子と熱処理条件の関係及び高温強度の関係を検討し，常温延性に最も強い影響を及ぼす組織的因子を明らかにすると共に常温延性が向上した合金の高温特性を明らかにした。5．1．3では，添加元素により高温強度の向上に適する組成を調整する際に基本となる固溶強化，析出強化の影響を明らかにするために，原子量，原子サイズ，融点，固溶サイトなどが異なるCr，Ta，Pd，Sbなどを添加元素として選び，添加元素の基本的特徴と高温強度との相関関係を検討した。

Ti－Al 2元系ではγ相中に若干α_2－Ti_3Al相を含むTi－48at%Al合金で最も良い延性能を示すため，これまでの材料開発研究はこの組成を基準にして第3，第4元素を添加し，組織と機械的性質の関係を検討するという一般的な手法が中心であった。したがって，この材料開発の根幹に関わる基礎的な研究，例えば2元系合金の機械的性質に及ぼす結晶粒形態の影響に関する研究はほとんど行われて来なかった。また第3，第4元素の添加によりγ，α_2以外の相，例えばbcc構造のβ－Ti相が認められても，単にその存在のみに関心が持たれていたに過ぎず，なぜβ相が認められるようになるかなど，その相の出現の機構に関する基礎的な知見を与える研究も全く行なわれていないのが実情である。

そこで2元系においてどこまでTiAl合金の常温延性を改善することが可能であるかを明らかにすること，次に第3元素を添加した際の平衡状態における相関係を明らかにすることがγ-TiAl基合金の開発にとって不可欠な知見であることを認識し，5．1．4では2元系TiAl合金の機械的性質におよぼす結晶粒形態の効果，5．1．5では第3元素を添加したγ-TiAl基合金の相平衡の基礎的な検討を行った。

5．1．1　TiAlに添加した第3元素の置換位置

5．1．1．1　置換位置（固溶サイト）の予測法

Ni_3Alなど$L1_2$構造金属間化合物における固溶サイト予測式[1]を$L1_0$構造化合物に適用出来るように修正した。その不等式を以下に示す。

$$V_{BC}/V_{AB} \leqq (V_{CA}/V_{AB}) - (3/2) \cdot \{(H_{AA} - H_{BB})/V_{AB}\} \quad (5-1)$$

ここで，A，BおよびCはそれぞれTi，Alおよび第3元素に対応する。V_{AB}，V_{BC}，V_{CA}は対応する元素間の相互作用パラメーター，H_{AA}，H_{BB}は原子対A－A，B－Bの対結合エネルギーである。第3元素は不等式（5－1）の左辺が大きいとき，Aサイトに，逆に小さいとき，Bサイトに置換すると予想される。V_{AB}などを計算する際，$\Delta H_{AB} = 4 \cdot N V_{AB}$（N：原子数）などの関係[1]を利用し，$\Delta H_{AB}$はMiedemaの式[2]を用いた。TiAlの場合の計算結果を図5－1．1に示す。同図は熱力学的計算により固溶サイトを予測するものであり，斜め実線の上部に位置する元素はTiサイトに，斜め実線の下部に位置する元素はAlサイトに置換すると予測することができる。

一方，実験的に求めたTiAl相の格子定数と組成を用いて，固溶サイトを予測する方法を提案した。図5－1．2に一例を示している最隣接構成図（N.N.D.）において，化合物の格子定数と構成元素の原子サイズ[3]には相関関係があり[4]，構成元素が異なっていても結晶構造が同一であれば，N.N.D.図上で歪み定数$(D_{Ti} - d_{Ti})/D_{Al}$の値は狭い範囲に集中する。ここで，D_{Ti}及びD_{Al}はTi及びAl格子位置にお

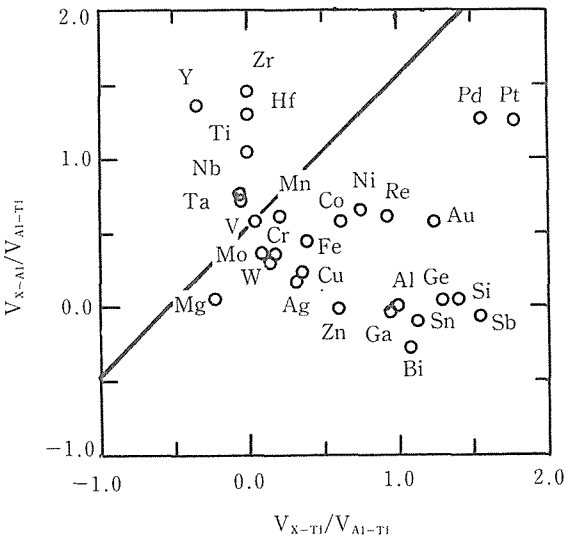


図5－1．1　熱力学的パラメータV_{X-Ti}/V_{Al-Ti}とV_{X-Al}/V_{Al-Ti}の間の関係。
実線は第3元素の置換サイトとTiサイトをAlサイトに分ける。

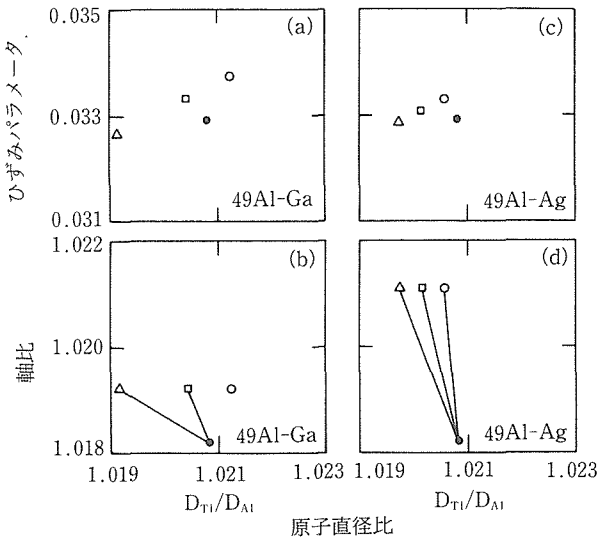


図５－１．２　半経験的方法による第３元素の置換サイトの決定手続き。第３元素の置換サイトが正しく選ばれると(1)最隣接図のパラメーター$(D_{Ti}-d_{Ti})/D_{Al}$の変化が第３元素添加にかかわらず狭い範囲に制限される。また(2)格子定数の軸比 c/a は原子サイズ比の増加に伴って減少する。
(a),(c)：歪みパラメーターと原子サイズ比の関係
(b),(d)：軸比の原子サイズ比の関係

ける平均原子サイズ，d_{Ti}は隣接 Ti 原子間距離である。

N.N.D.図におけるこうした特徴が３元系合金でも成り立つと考えて，添加元素の固溶サイトが Ti サイト，Al サイト，及び Ti，Al 両サイトであると仮定して，規格化した歪み定数 $(D_{Ti}-d_{Al})/D_{Al}$ と (D_{Ti}/D_{Al}) の関係を求めると，各サイトに対応する３点は直線関係を示す。N.N.D.図上の無添加 TiAl の点から最も近接した位置を与える仮定固溶サイトが予想される第３元素の置換位置である。図５－１．２はその一例を示す。

５．１．１．２　実験方法

添加元素として，Ag，Cu，Fe，Ga，Mn，Ni，Pt，Sb を選び，TiAl の化学量論組成に0.3～2.0at%添加した合金を作製し，1273K・605ks の熱処理を加え，EPMA による組成分析，X 線解析による格子定数の測定及び固溶サイトの決定[5]を行った。

５．１．１．３　実験結果及び考察

予測結果，測定結果及び従来の知見を比較すると，図５－１．１に示した熱力学的予測結果と従来の知見を含めた固溶サイトの測定結果に一部不一致が認められたが，この原因は化学量論組成からのずれに起因する[6]。図５－１．２による予測結果は実測された固溶サイトや従来の知見と良く一致している。固溶サイトを実測するには精密で長時間の測定及び解析を必要とするが，図５－1．2を用いることにより簡易な格子定数の測定と組成の測定に基づいて計算によって求められる Ti 及び Al サイト原子の平均原子サイズから簡便に固溶サイトを予測できる。

５．１．２　Mn を添加した TiAl 基合金の常温延性に及ぼす熱処理の影響とその高温特性

５．１．２．１　実験方法

1473K で70%の恒温鍛造を加えた Ti－34.5mass%Al－1.45mass%Mn 合金を用いて，ゲージ部２×４×10mm³の引張試験片を作製後，Ti_3Al 相の体積率が２%以下となるように，1223～1573K で1.8～612ks の種々の条件で熱処理を施した。TiAl 相の平均粒径，組成及び格子定数の測定を行うとともに，室温において歪み速度$0.8\times10^{-3}s^{-1}$の条件で引張試験を行った。

高温特性の検討には，上記合金と比較のための Ti－35mass%Al 及び Ti－36mass%Al の３合金から３×３×７mm³の圧縮試験片を作製後，鋳造材及び Mn 添加合金で良好な常温延性が得られる1273K・605ks 熱処理材を用いて，真空中，温度296～1073K，歪み速度0.2×10^{-3}～200×10^{-3} s^{-1}で圧縮試験を行った。

５．１．２．２　実験結果及び検討

常温引張試験結果とミクロ組織の関係を回帰分析により検討した。TiAl 相中の Al 含有量が低いほど常温伸びは大きいこと（図５－１．３）及び0.2%耐力は平均粒径が小さいほど大きいことが明かとなった。

一方，鋳造材の室温における0.2%耐力は最適熱処理材の約２倍と大きいが，973K 以上で急激に低下した。これに反して最適熱処理材の0.2%耐力は298～1073K においてほぼ一定の値を示し，常温延性の向上と高温強度は相反する関係にないことを示した。

５．１．３　TiAl 基合金の高温強度に及ぼす添加元素の影響

５．１．３．１　実験方法

第３元素として原子量，原子サイズ，融点，固溶サイトなどが異なる Cr，Ga，Zr，Ta，Pd，Hf，Sb，Pt を選び，TiAl 基２元合金に添加した。Ti サイト置換が予測される添加元素 X には配合組成が50Ti－(50－C)Al－CX(mol%)になるように，Al サイト置換が予測される添加元素 X には50Al－(50－C)Ti－CX(mol%)合金になるように，添加量 C を0.5～2mol%の範囲に調整し，総数34種類の合金を作製した。溶製材より組織観察用試片及び３×３×７ mm³と８×８×12mm³の圧縮試験片を切り出し，真空中 1473K で10.8ks の均質化処理を加えた後，室温～1273K における0.2%耐力を歪み速度１×$10^{-4}s^{-1}$で測定した。また光顕，EPMA 及びX線回折により組織を調べた。

５．１．３．２　実験結果及び考察

2.0Sb 添加，2.0Cr 添加及び2.0Pd 添加合金以外，大多数の合金は TiAl 相が多勢を占める組織である。0.2%耐力の温度依存性の例を図５－１．４に示す。Sb 及び Cr 添加合金では1273K において明瞭な耐力の上昇を示す。特に Sb 添加

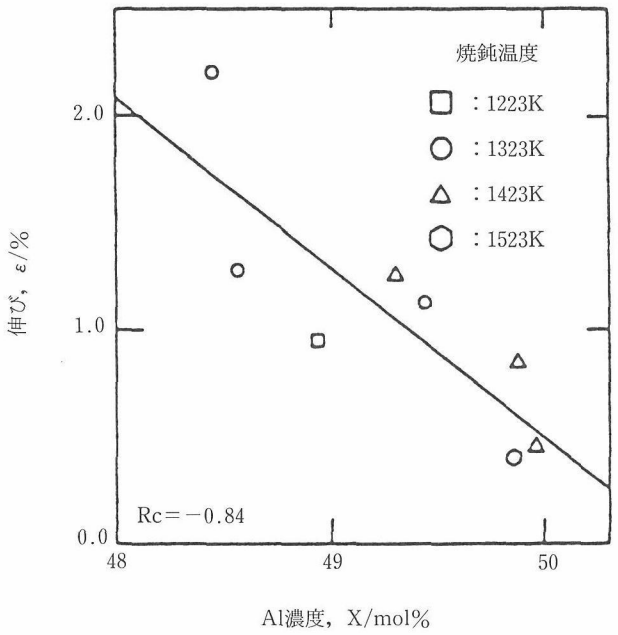


図５－１．３　種々の条件で焼鈍されたTi-34.5mol%Al-1.45 mol%Mn合金の常温伸びとTiAl相中のAl濃度の関係

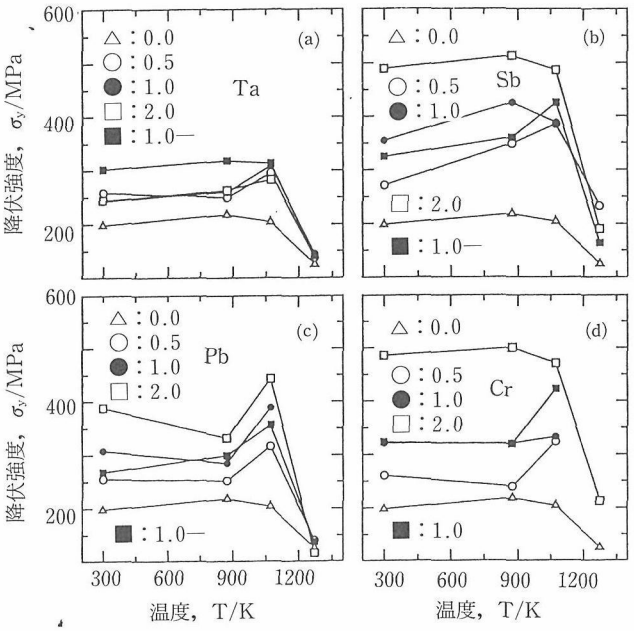


図５－１．４　TiAl2元及び３元合金の0.2%耐力の温度依存性。図中の数字は添加元素量（mol%）を表す。△：TiAl，○：0.5mol%，●：1.0mol%，□：2.0mol%，■：1.0mol%反置換サイト添加

合金では耐力は無添加合金の 1.5倍の230MPa を超えている。添加元素の原子サイズや融点など基本的特徴と高温強度との相関関係を回帰分析により検討した結果，添加元素の融点，原子量や添加による格子定数の変化などと高温強度は相関関係がなく，原子サイズがTiやAlの原子サイズから大きく離れた第３元素の添加が高温における固溶強化に有効であることが判明した。

５．１．４　機械的性質に及ぼす結晶粒形態の効果

Ti－48Al，50Alおよび52Al(at%)合金を用いて，光学式浮遊帯域溶融装置にて結晶成長速度を 5～70mm/h の範囲で変化させて一方向凝固材を作製し，組織と機械的性質におよぼす組成および結晶成長速度の影響を検討した。その結果，**写真５－１．１**に示すように結晶成長速度が最も遅い5 mm/hではいずれの合金も結晶粒界を持たない単結晶状組織となり，Ti－48Al(a)およびTi－50Al(b)ではγ－TiAl相とα_2－Ti_3Al相の２相からなる層状（ラメラ）組織，一方Ti－52Alではγ－TiAl単相の組織となる。成長速度が増加するにつれて結晶粒形態は成長方向に長く伸びた柱状粒組織へと変化し，特に成長速度が最も速い70mm/hにおいて，Ti－48Al(c)およびTi－50Al(f)ではともに柱状粒組織を呈するが，前者の各結晶粒内は完全にラメラ組織を示すのに対して，後者ではラメラ粒とγ単相粒の混粒組織となることを明らかにした。このような組織を持つ各合金の引張強さと引張延性の成長速度に伴う変化を**図５－１．５**に示す。(a)に示す引張延性では 図中AおよびBで示すように常温での伸びが３%以上を示す領域が２つ認められ，これらの領域は その結晶粒形態が単結晶（領域A）および柱状粒（領域B）からなるラメラ組織に相当する。特に領域B は２元系の多結晶合金でも結晶粒形態を柱状粒にすると4%以上の伸びが得られることを示した画期的な結果である。また引張強度は(b)に示すように，成長速度の増加に伴って増加する。したがって，TiAl ２元系においても結晶粒形態を柱状にし，且つ各々の粒がラメラ組織を呈するように組

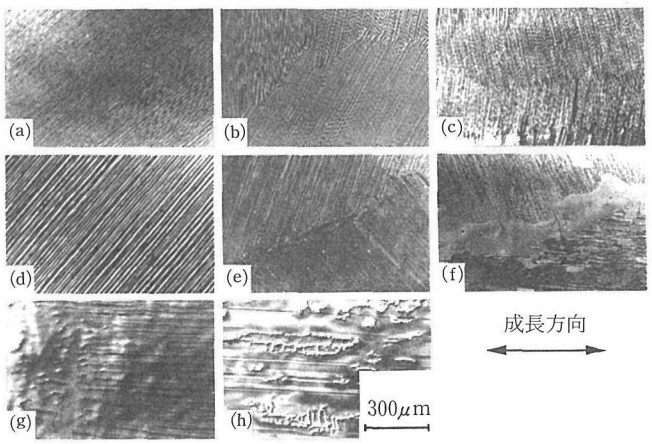


写真５－１．１　結晶成長速度を５ mm/h(a，d，g)，24mm/h（b，e，h）および70mm/h（c，f）で溶製した一方向凝固Ti-48at%Al（a，b，c），50at%Al（d，e，f）および52at%Al（g，h）合成の組織

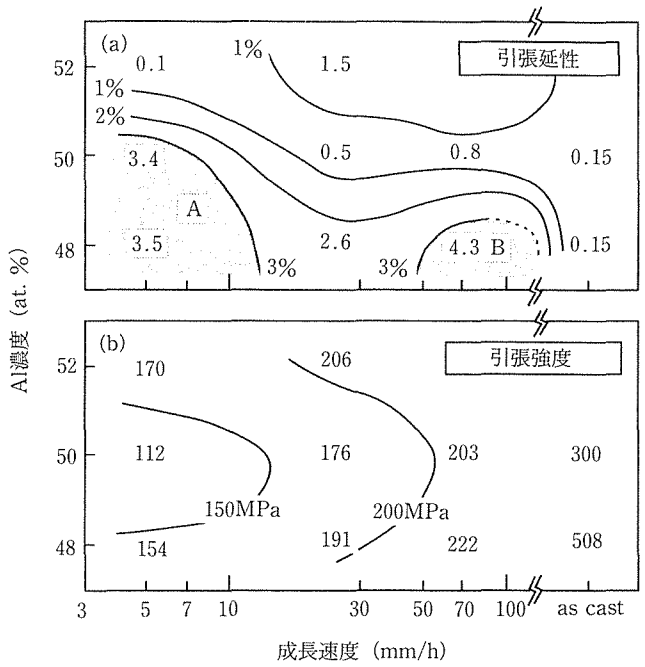


図５－１．５　一方向凝固材のAl濃度および結晶成長速度の変化に伴う　(a)引張伸および　(b)引張強さの変化

成および組織を制御すると引張延性および強度ともに優れた特性を示すことが明らかになり，一方向凝固法はTiAlの合金開発において重要な手法であることを見いだした。

５．１．５　第３元素を添加したγ－TiAl基合金の相平衡

Ti－(37.5～50)Al－(10～15)Nb 3元系合金を用いて主に1200°C以上での等温断面図を明らかにするとともに，等濃度縦断面図を作製して，α－Ti，β－Tiおよびγ－TiAl 3相間の相平衡と相変態による組織制御について検討した。図５－１．６はTi－Al－Nb 3元系の1200°Cにおける等温断面図であるが，Ti－42Al－10Nb組成近傍にα＋β(B2)＋γ 3相共存領域が存在し，この3相共存領域は温度の増加とともに高Al高Nb濃度側に移行することを明らかにした。この結果は第3元素濃度をある程度以上添加すると2元系では存在しないβ(B2)＋γ 2相平衡が存在することを示している。そこで，Nb濃度を15at%と一定にした縦断面図を図５－１．７に示す。この図は，例えばTi－45Al－15Nb組成の合金に現われる平衡相が，温度の低下に伴いB2単相からB2＋αを経てα単相となり，さらにα＋γ → α＋γ＋B2 → γ＋B2へと種々に変化することを示している。すなわち，合金組成を適当に選ぶと，B2相は高温側および低温側では平衡相として存在するが中間の温度域では現われず，熱処理条件により第3元素の体積率や組織を自由に変化させることが可能となることを明らかにした。また，この図をもとに熱処理による組織制御について検討した結果，B2単相領域から急冷するとB2→ α_2マルテンサイト変態によって微細な針状相組織が得られ，これを焼戻すと，γ母相中にB2

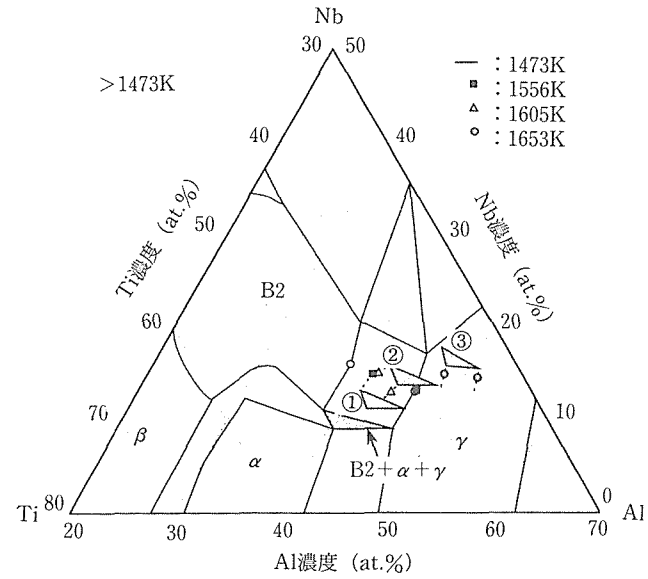


図５－１．６　Ti-Al-Nb3元系の1200°Cにおける等温断面図およびα＋β(B2)＋γ 3相共存領域の温度の上昇に伴う変化。
①～1280°C，②～1330°C，③～1380°C

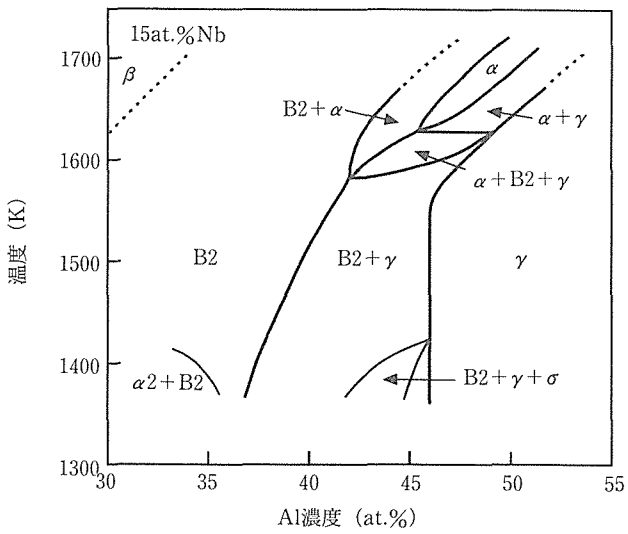


図５－１．７　Ti-Al-Nb3元系においてNb濃度が15at%一定での縦断面図

相が微細に分散した組織が得られること，また，α単相領域から急冷するとα → γマッシブ変態によって微細なγ単相組織が得られ，さらにこれを焼戻すと熱処理のみにより微細なγ等軸粒組織が得られることを見いだした。図５－１．８は圧縮試験によって求めたγ＋B2 2相合金の0.2%耐力をB2相の体積率で整理したものである。この図からB2相はγ相の強化相として有効に働くこと，また，急冷・焼戻しによる組織の微細化は，強化相の体積率が同一であっても常温強度を大きく向上させる効果があることを示して

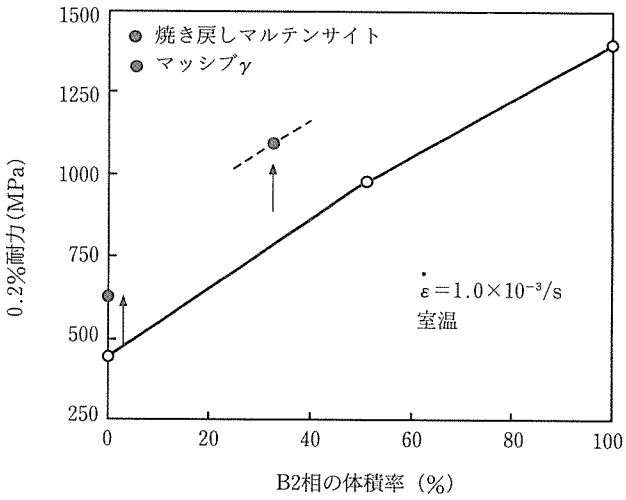


図5－1．8　β（B2）＋γ 2相合金のβ（B2）の体積率に伴う0.2%耐力の変化（急冷・焼戻しによる強度の上昇も合わせて示す）

いる。これらの結果から，TiAl 合金に第3元素を添加した等温断面図を明らかにすることは，合金開発における組織制御の上で重要な知見を与え，優れた特性を得るための熱処理条件を明らかにすることができることを見い出した。なお，第3元素として Cr を添加した場合も同様な結果が得られることを明かにした。

5．1．6　小　括

添加元素の固溶サイトについての知見は，TiAl 相の機械的性質の変化を予測する際に必要となる。固溶サイトの実測と予測方法の比較により，固溶サイトの簡便な予測法として，TiAl 相の組成と格子定数を利用する手段が妥当であることを明らかにした。

TiAl 基合金の常温延性を改善するためには，ミクロ組織の調整が有効であるにしても，TiAl 相中の Al 含有量の低下は延性改善に有効であることが判明した。また，本実験で得られた，組成の調整による常温延性の改善は高温強度を低下させるものではないことを示した。

添加元素の基本的特徴として原子サイズ，原子量，融点，置換サイト及び添加による格子定数変化などに注目して，高温強度との相関関係を実験的に検討した結果，原子サイズが Ti や Al の原子サイズから大きく離れた元素の添加は1073K～1273K 付近の高温強度を上昇させることが明らかになった。

さらに，一方向凝固法は TiAl の合金開発において重要な手法であること，TiAl 合金に第3元素を添加した等温断面図を明らかにすることは，合金開発における組織制御の上で重要な知見を与え，優れた特性を得るための熱処理条件を明らかにすることができることを示した。

5．2　高周波溶解材の常温延性の改善

Ti 及び Ti 合金は活性で容易にるつぼと反応し，溶湯を汚染するため，通常の合金のように高周波溶解は不可能と考えられている。しかし TiAl は Ti の原子比が半分になるため活性度が低下し，化学的に最も安定で一般的工業材料である CaO るつぼを用いることにより高周波溶解が可能であることが明かとなってきた。

CaO るつぼを用いて TiAl を高周波溶解すると，TiAl に含まれる酸素量は約0.13wt%となる[1]。この含有酸素量は CaO と平衡する値で，CaO るつぼを用いる限り避けがたい酸素量であり，アーク溶解などで用いられる水冷銅鋳型によって作製された TiAl 中の酸素量0.04程度と比べて若干高い。こうした高い含有酸素量をもつ TiAl 高周波溶解材において懸念されるのは常温延性の低下である。

TiAl 鋳造材の機械的性質については多くの報告があるが，いずれも TiAl 合金を水冷銅鋳型で溶解しており，機械的性質のバラツキが大きく，常温伸びの値は2%前後である。そこで本研究では CaO るつぼで溶解した TiAl について熱処理による組織制御を行うことにより常温伸びのバラツキを小さくし，またその改善を図った。

5．2．2　実験方法

市販のスポンジ Ti と高純度 Al を溶解原料として，20KW の高周波溶解炉で高純度 CaO るつぼを用いて800g の溶解を行い，金型に鋳込んで厚さ25mm，幅100mm の板状インゴットを作製した。作製した合金は Ti－33～35wt%Al の2元系及び Ti－34wt%Al に第3元素として1.5wt%V と2.8 wt%Cr を配合した3元系である。いずれの溶解材も含有酸素量は0.10～0.15wt%の範囲にある。

得られたインゴットから引張試験片用素材を切り出し，Ar 雰囲気中で所定の熱処理を施した後直径4 mm，長さ16 mm の平行部を持つ引張試験片を切削加工した。引張試験は室温，大気中で一定の変形速度0.1mm/min で行った。伸びの値は試験後の破断面を突き合わせてバイスに固定し，マイクロメーターで試験片全長の変化量を測定して求めた。この値は荷重～変位曲線から得られる塑性変形量と一致することを確認した。

組織制御のため，(1)1473K あるいは1548K で24時間加熱（1段焼鈍）と(2)1473K で48時間加熱後1548K で24時間再加熱（2段焼鈍）の2種類の熱処理を行った。1段焼鈍により各合金とも γ 粒とラメラ粒の混合組織になり，2段焼鈍によって γ 粒内に板状の α_2 相が析出した組織となった。写真5－2．1に1.5wt%V を添加した3元系合金の2段焼鈍後の組織を示す。

5．2．2　実験結果および考察

5．2．2．1　引張強さ

鋳造ままのミクロ組織は各合金とも細かい鋳造ラメラ組織で，2元系合金では引張強さは500～550MPa，3元系合金では700～750MPa で，V および Cr の添加により引張強さの上昇が見られた。また2元系，3元系合金ともに破壊は主にラメラ層を横切って進行した。引張強さは2元系，

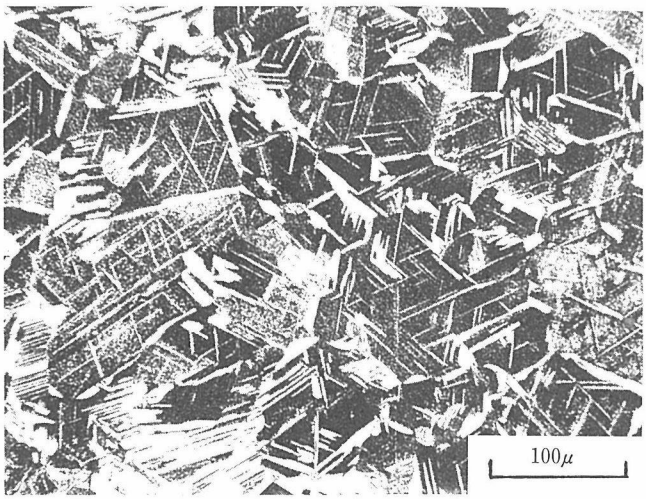


写真５－２．１　２段焼鈍で生じた粗大板状 α_2相
（Ti-34wt%Al-1.5wt%V）

３元系合金とも１段焼鈍，２段焼鈍によって約400MPaまで低下した。熱処理により多くの γ 相が析出したことが引張強さ低下の一因と考えられる。

５．２．２．２　常温伸び

鋳造ままの２元系および３元系合金の室温伸びはともに0.7～1.0%で，組成による変化は認められなかった。室温伸びに及ぼす熱処理の影響を図５－２．１に示す。２元系合金 Ti－33.5wt%Al では，１段焼鈍によって室温伸びは約1.4%になり，鋳造ままの場合に比べ２倍近くまで改善される。しかし Al 量が多くなるとミクロ組織は γ 相が多い組織

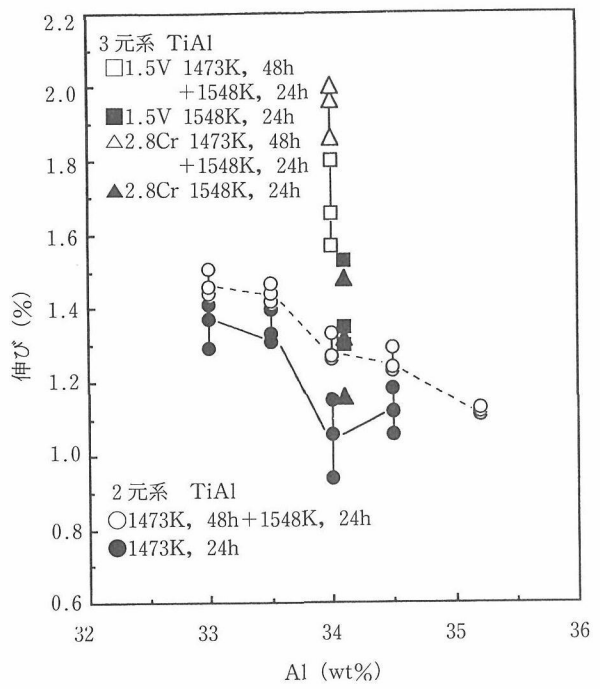


図５－２．１　常温伸びに及ぼす焼鈍条件の影響

になり，Ti－35wt%Al では伸びは1.1%まで低下する。また２段焼鈍によって γ 粒内に α_2相を板状に析出させることにより，伸びは１段焼鈍材よりも若干改善されると共にバラツキが小さくなる。

1.5wt%V 添加合金では，１段焼鈍によって伸びは1.3～1.5%に改善される。さらに２段焼鈍によってアーク溶解材と同様1.8～2.0%の伸びを示し，バラツキも少ない良好な結果が得られた。2.8wt%Cr 添加合金でも，伸びは１段焼鈍によって1.2～1.5%に大きくなり，さらに２段焼鈍により２%程度まで改善される。

１段焼鈍による伸びの改善は熱処理によるラメラ粒の減少と γ 粒の析出，ラメラ層間隔の粗大化などによるものと考えられる。２段焼鈍の効果は γ 粒中に析出した板状の α_2 相がクラックの進展を抑制したり[2]，γ/α_2 界面が転位の生成を促進する[3]結果と考えられる。また，２元系合金の結果と比較して，第３元素添加合金では V，Cr 元素添加の効果が充分認められる。

なお，添加した V，Cr 元素の α_2相と γ 相の間の偏析比は約2.0であり，両元素とも α_2相に濃縮して，α_2相を硬化する。

以上の様に V，Cr を添加した２段焼鈍材では，２%に近い常温伸びが安定して得られることが明らかになった。

５．２．３　小　括

CaO るつぼで高周波溶解した TiAl 基合金では，含有酸素量がアーク溶解材などと比べて若干高く0.10～0.13wt%であり，常温延性の低下が懸念される。しかしながら V，Cr を添加したり，適切な熱処理条件でミクロ組織を調整することにより，２%に近い常温伸びが再現性良く得られることが明かとなった。常温伸びのこの値は水冷銅鋳型で溶製した TiAl の常温伸びと比べて遜色ない。

５．３　TiAl 基合金の Thermo-mechanical Processing（TMP）による組織制御

常温延性に優れた Ti－48mol%Al 等の TiAl 基合金では γ 相（TiAl）と α_2相（Ti_3Al）が層状組織（ラメラ粒と呼ぶ）を形成する。ラメラ粒は恒温鍛造や熱処理を加えることにより，γ 相および α_2相のそれぞれ粒状組織（γ 粒，α_2粒と呼ぶ）に変えることができる。すなわち，TiAl 基合金のミクロ組織は組成の選択と加工熱処理により，全面にラメラ粒の組織，γ 粒と α_2粒の混合組織およびラメラ粒と γ 粒および α_2粒を混合した組織（Duplex 組織と呼ぶ）に変化する。しかし，組織制御に関する系統的な研究はまだ行なわれていない。常温延性は Duplex 組織が，靱性や高温強度はラメラ粒の組織が優れていると言われている[1]。Duplex 組織では機械的性質に対して，組成と組織形態の影響が複雑に重複し，添加元素など組成のみの効果を解析することが容易でない。また，ラメラ粒では α_2相の含有率，層間隔および層の方位関係が機械的性質に大きな影響を及ぼすと考えられ[2]，延性および成形加工性が劣ることが知られている[1,3]。このような状況から本研究では，γ 相に α_2相や bcc－β 相等

を含むTiAl基合金について高温変形応力や変形能などの加工性と組織との関係を系統的に調べ，TMPによる結晶組織形態制御のための基本的条件を明らかにした。また，均一な粒状組織に制御したTiAl基合金を用いてTiAl基合金の超塑性について調べた。さらに，Ti－Al 2元系および高融点元素を添加したTiAl基合金を均一な粒状組織にして，添加元素，α_2相の含有量，結晶粒径と常温および高温の降伏強度との関係を調べた。

5．3．2　実験方法

変形応力や変形能などの高温加工性は，Ti－46～52 mol%Alの2元系TiAl基合金の質量約5kgのプラズマビーム溶解材を用いて，1470K，86ksの均質化処理を行い，1500～1200K，ひずみ速度0.1～$1\times10^{-4}s^{-1}$の種々の条件で圧縮試験により調べた。

超塑性特性は，Ti－49.5mol%AlおよびTi－41～46 mol%Al－6～13mol%VのV添加TiAl基合金の質量約1.5kgのアーク溶解材を用いて，1470K，86ksの均質化処理を行い，1470～1270K，ひずみ速度$1\times10^{-3}s^{-1}$の条件で恒温鍛造を加えた後，Ar中，1500～1000K，ひずみ速度0.1～$1\times10^{-5}s^{-1}$の一定ひずみ速度あるいはひずみ速度急変の引張試験を用いた変形応力のひずみ速度依存性，最大伸びおよび変形組織観察などにより調べた。Ti－49.5mol%Alの恒温鍛造材は粒径5～20μmのγ粒に粒径3～5 μmのα_2粒が数vol%分散した組織である。V添加TiAl基合金は粒径10μm以下のγ粒，α_2粒およびbcc－β粒の組織および若干量のラメラ粒を含む組織である。

降伏強度と組成および組織との関係は，Ti－47～48mol%Al－2mol%V－1.5mol%Nb－0～1 mol%M（M：Hf, Ta, W, Re）の高融点元素添加TiAl基合金の質量約80gのアーク溶解材を用いて，1470K，86ksの均質化処理を行い，1520～1470K，ひずみ速度$1\times10^{-3}s^{-1}$の条件で恒温鍛造を加えた後，Ar中，常温および1270K，ひずみ速度$1\times10^{-4}s^{-1}$の条件で圧縮試験を行い，降伏強度とα_2相の含有率および結晶粒径に関して重回帰分析により調べた。

加工熱処理に伴う組織変化は，均質化処理材，ひずみ付加の方位を変えて行った恒温鍛造材および鍛造後に1570～1270K，60～600ksの熱処理材あるいは高温変形中に試験片をArで噴射して急冷した材料を用いて，X線回折，光顕，EPMAにより調べた。

5．3．3　結果および検討

(1)　高温における変形応力および変形能

圧縮試験による真応力(σ_t)－真ひずみ(ε_t)の関係は工具との摩擦の影響を考慮して（5－2）式により求めた。

$$\sigma_t=P/(1+\mu D/3H),\quad \varepsilon_t=\ln(H_0/H) \qquad (5-2)$$

ここで，Pは圧縮応力，μは摩擦係数(～0.15)，H_0，Hおよび Dはそれぞれ試験前の試験片の高さおよび変形中の高さと直径である。試験結果の例を図5－3．1に示す。TiAl基合金は変形開始後あるひずみでピーク応力を示し，それ以後定常変形が進行する典型的な動的再結晶による変形を生じる。ピーク応力（σ_p）と試験温度（T）およびひずみ速度($\dot{\varepsilon}$)の関係は（5－3）式で表示できる[4]。

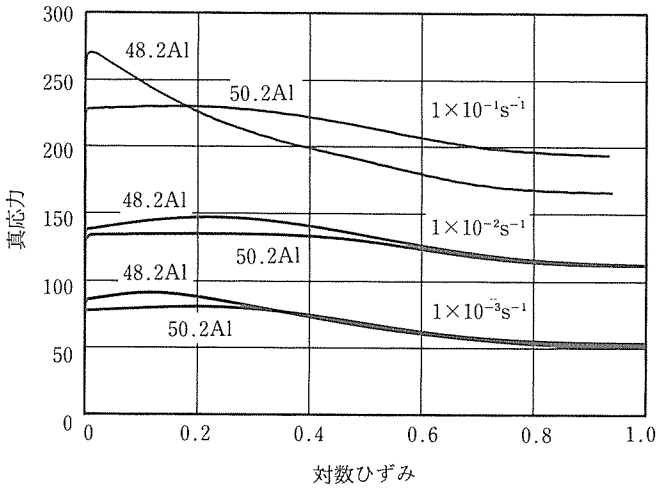


図5－3．1　Ti－48.2, 50.2Al合金の圧縮変形における応力－ひずみ曲線。試験温度：1470K，ひずみ速度：0.1～$1\times10^{-3}s^{-1}$

$$\sigma_p=(1/\alpha)\ln\left[(Z/A)^{1/n}+\{(Z/A)^{2/n}+1\}^{1/2}\right],$$

$$Z=\dot{\varepsilon}\exp(Q/RT) \qquad (5-3)$$

ここで，Zは Zener－Hollomonパラメータ，Rはガス定数，Q，A，nおよびαは材料定数である。2元系のTiAl基合金について求めた材料定数を表5－3．1に示す。この材料定数と（5－3）式から実験を行った1200～1500K，ひずみ速度0.1～$1\times10^{-4}s^{-1}$の範囲で任意の温度およびひずみ速度条件におけるピーク応力が求まる。

変形能は一定のひずみまで変形した試験片表面に割れを生じたか否かで評価した。2元系TiAl基合金について，真ひずみ1.0以上健全に変形できる温度とひずみ速度との関係を調べた例を変形能マップとして図5－3．2に示す。高温の加工性は，同一加工条件で比較するとγ粒の材料の方がラメラ粒の材料より優れている。

(2)　加工熱処理に伴うミクロ組織の変化

2元系TiAl基合金の均質化処理後のミクロ組織の形態は，Al量が約50mol%以上では(a)γ粒＋比較的微細なα_2粒

表5－3．1　TiAl基合金の高温塑性変形の材料定数

合金	Q (kJ/mol)	A0	n	α (MPa^{-1})
50.2Al	354	1.09×10^{11}	0.28	4.79×10^{-3}
49.5Al	330	3.68×10^{9}	0.33	5.57×10^{-3}
48.2Al	343	5.52×10^{10}	0.27	4.01×10^{-3}
44.9Al	496	1.20×10^{16}	0.37	4.52×10^{-3}
43.8Al	672	1.41×10^{22}	0.32	6.32×10^{-3}

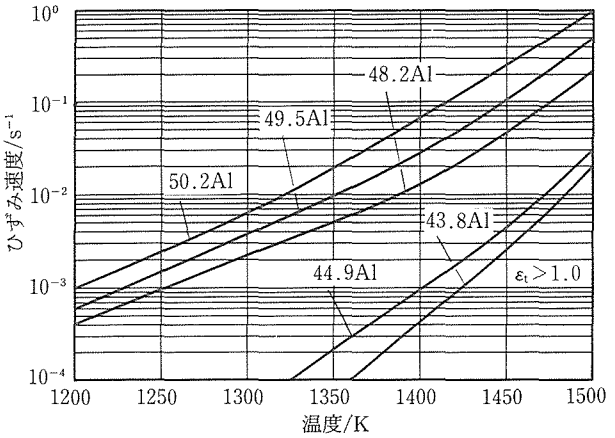


図５－３．２　TiAl基合金の圧縮変形における変形能マップ
各曲線より低ひずみ速度，高温側で真ひずみ1.0以上健全に変形

の組織である。47～50mol%Alでは(b)ラメラ粒＋γ粒＋α_2粒の組織で，Al量の減少と共にγ粒およびα_2粒は減少し，ラメラ粒の占積率が増加する。Al量が約46mol%以下の場合には全面に(c)ラメラ粒の組織となる。また，47～48mol% Alの多元系合金では上述の(b)型の組織形態である。

いずれの組成の材料も，1470K，ひずみ速度$1\times10^{-3}s^{-1}$で恒温鍛造すると動的再結晶により結晶粒の微細化を生じる。(a)型の組織形態でα_2相が偏析し，不均一な分散を有する材料ではα_2相が疎に分散する領域よりも密に分散する領域でより微細な再結晶γ粒を形成し，再結晶粒に不均一分布を生じる。(b),(c)型の組織形態では，γ/α_2プレートが付加応力軸にほぼ平行なラメラ粒ではすべり変形によるプレートの湾曲や双晶状の変形（γ相プレートの双晶化，α_2相プレートは局部的なすべり変形）が活発で，その双晶状変形の界面が動的再結晶の核発生サイトになり，結晶粒の微細化が進行する。しかし，γ/α_2プレートが応力軸にほぼ直角な方位のラメラ粒はプレートの湾曲や双晶状の変形を生ぜず，動的再結晶を起こしにくい。動的再結晶はα_2やラメラ粒が偏在すると，その付近では微細なγ粒およびα_2粒の組織になり，不均一な混粒組織やサブグレインを含む未再結晶ラメラ粒の組織になりやすい。また，$(\alpha+\gamma)/(\alpha_2+\gamma)$変態温度以下で高応力により加工すると，その傾向は一層顕著になる。１回の恒温鍛造材に未再結晶ラメラ粒を含む場合には，ひずみ付加の方位を変えて鍛造加工を加えることにより均一な再結晶組織が得られる。このようにして一旦微細粒を均一に分散させた組織にするとα領域より低温ではα_2相の量は変化するが結晶粒は粗大化しにくい。一旦α領域の温度に加熱すると結晶粒は著しく粗大化し，全面にラメラ粒の組織になる。一方微量のα_2粒を含む材料では，α領域以下の加熱でもγ粒の粗大化が顕著である。

TMPによりTiAl基合金を均一微細な組織に制御するには，まずラメラ粒を分解し，次いで組織の微細化を図ることがキーポイントである。ラメラ粒を分解するには，$\gamma+\alpha$領域の高温，低ひずみ速度でひずみ付加の方位を変えて加工する。細粒化には，再結晶温度以上で高Zパラメータの条件により加工を加えることが必要である。不均一な混粒組織の原因には溶製材の偏析，加工ひずみが小さいこと，一方向のみの加工であること等がある。この他に加工集合組織や加工熱処理過程の異常粒成長等も可能性としてはあろうが現時点では明確ではない。鍛造後，$(\gamma+\alpha)$域の熱処理材ではγ粒界にα_2相が膜状に析出し，さらに高温加熱では，その膜状α_2の厚みが増し，γ粒内に板状のα_2相が析出する。

これらの結果を踏まえて，多元系TiAl基合金では，１回および２回目の鍛造はラメラ粒を分解し均質化を図るために（$\gamma+\alpha$）の２相領域の高温で加工した。その結果粒径20～30μmのγ粒および数μmのα_2粒になり，ラメラ粒はわずかに残留するが，ほぼ均一な加工組織であった。３回目の鍛造材ではマクロ組織はメタルフローに沿った形態であるが，ラメラ粒を含まない再結晶組織であり，平均粒径10μm以下のγ粒及びα_2粒等の混合した組織を得た。

V添加TiAl基合金ではX線回折による構造解析の結果，加工熱処理材はβ相が規則化した相(B2構造)（β粒と呼ぶ）を含み，恒温鍛造材はγ粒，α_2粒およびβ粒の10μm以下の微細な等軸粒の組織に制御できた。

EPMAによるとHf，Nb，Ta，W，Re等の添加元素は大半がα_2相及びβ相に固溶することが明らかになった。

(3)　TiAl基合金の超塑性

Ti－49.5mol%Al合金では，1100K，ひずみ速度$1\times10^{-2}s^{-1}$以下の広範囲の条件で変形応力のひずみ速度感受性指数（m値と呼ぶ）が0.3以上を示した。このような条件では引張り破断伸びは170%以上である。さらに，変形中に温度を1200－1330Kの間で急変することで破断伸びが一層大きくなった。変形組織等の観察結果から図５－３．３に模式的に示すように，TiAl基合金では1200Kといった高温でも双晶変形が活発であり，その界面が1330Kにおける動的再結晶の発生基点となると考えた。

V添加TiAl基合金では，1320～1420K，ひずみ速度$1\times10^{-3}s^{-1}$以下ではm値が0.8以上となり，破断伸びが600%に達する超塑性が認められた。図５－３．４は変形応力および破断伸びをひずみ速度と試験温度との関係で示した例である。超塑性は変形温度1270Kにおいて３相が共存する組成のTiAl基合金で最も優れていることが明らかになった。Cr添加TiAl基合金では恒温鍛造によりβ相がγ粒界に膜状に析出し，高温で変形能に優れたβ相が潤滑の役割をしてγ相自体は塑性変形することなしに超塑性を発現すると言う説[5]もあるが，本研究ではこのような膜状のβ相の析出は見られず，通常の微細粒超塑性で，３相が共存するために変形中に結晶粒の粗大化が抑制されるために優れた超塑性を示

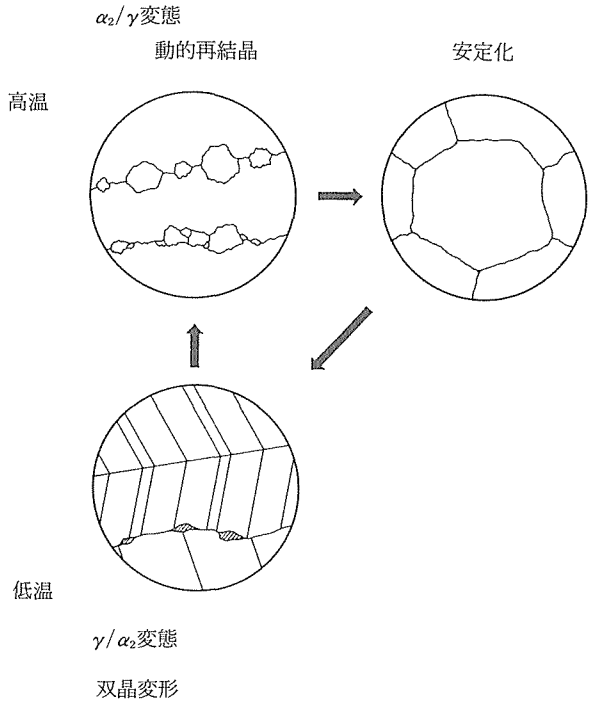


図５－３．３　TiAl 基合金の動的再結晶による超塑性発現の模式図

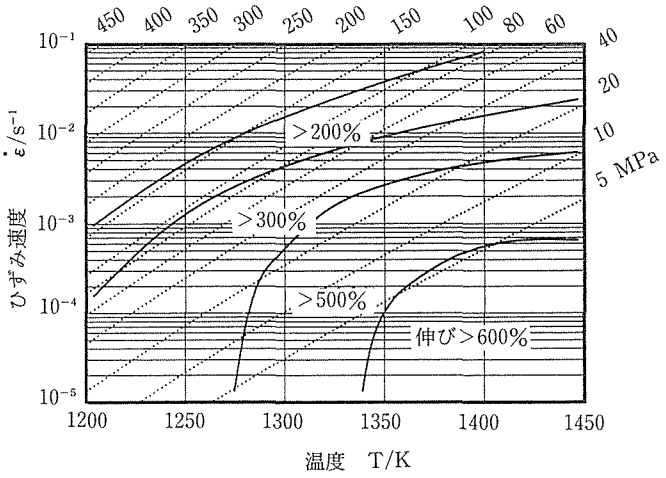


図５－３．４　Ti-43.6Al-12.7V 合金の変形応力および変形能マップ

すものと考えられる。

(4)　常温および高温の降伏強度

常温および1270K における降伏強度と α_2相の含有率，固溶強化元素の関係を重回帰分析した結果を表５－３．２に示す。常温における降伏強度は，α_2相の含有率の増加，結晶粒径の微細化および固溶強化元素の添加に伴い増加した。

一方，1270K における降伏強度は α_2相の含有率の増加および結晶粒径の微細化に伴い低下した。また，同温度における降伏強度は２元系 TiAl 基合金では，最大約190MPa と推定され，添加元素の効果は Ta＜Re＜W＜Hf の順に増加する。Hf 添加の多元系合金は，最大約260MPa となり２元系と比較して21％の増加である。材料の密度を考慮すると Hf 添加材が最も優れている。また，添加元素の大半が α_2 や β 相に含まれることやこれらの相は高温強化にマイナスであることを考慮すると，α_2相，β 相の含有率を低下することが添加元素の相対的な効果を高めることになると考えられる。

表５－３．２　TiAl 基合金の降伏強度に対する α_2相量と結晶粒径因子の重回帰分析結果

常温

変数	平均値	最小値	最大値	t-値	係　数			
共通				5.645	1.526			
合金					0.670	0.002	−0.117	−0.038
α_2相	8.775	0.380	28.600	3.610	0.027			
粒径	3.524	2.292	5.423	16.886	1.113			

$R^{**2}=0.873$，df(e)＝33

$\sigma_y=C+0.027V\alpha2+1.113/\sqrt{d}$

σ_y：降伏強度/MPa，$V\alpha2$：α_2相の体積率/vol%，d：粒径/m

C：合金定数/MPa，基準/255.2，Hf/263.6，Ta/257.4，W/257.4，Re/261.1

1270K

変数	平均値	最小値	最大値	t-値	係　数			
共通				39.256	2.552			
合金					0.084	0.002	0.024	0.059
α_2相	8.775	0.380	28.600	−4.369	−0.008			
粒径	3.524	2.292	5.423	−25.919	−0.401			

$R^{**2}=0.944$，df(e)＝33

$\sigma_y=C+0.8V\alpha2-0.401/\sqrt{d}$

σ_y：降伏強度/MPa，$V\alpha2$：α_2相の体積率/vol%，d：粒径/m

C：合金定数/MPa，基準/152.6，Hf/219.6，Ta/152.8，W/140.9，Re/148.8

５．４　小　括

TiAl 基合金の高温加工性を高温加工性マップで表わした。加工性は γ 粒の材料がラメラ粒の材料より優れていることなどを明らかにした。またラメラ粒の材料を γ 粒および α_2 粒の均一な組織にするための加工熱処理条件を明らかにし，Hf，Nb，Ta，W，Re 等の高融点元素添加 TiAl 基合金の均一微細な粒状組織材を作成した。

V 添加 TiAl 基合金の γ 粒，α_2粒および規則化した β 粒の均一な組織では，これらの３相が安定に共存する温度領域で m 値が0.8以上，破断伸び600％以上の超塑性を発現することを明らかにした。この超塑性特性は実用 α/β ２相 Ti 合金と同等以上であり，この種の TiAl 基合金に対して超塑性を利用した成形加工の実用化を示唆する。

ラメラ粒を含まない均一な粒状の組織に制御した２元系および高融点元素添加 TiAl 基合金を用いて，添加元素およ

び α_2相の含有率と降伏強度の関係を調べた結果，添加元素の固溶強化は Ta＜Re＜W＜Hf の順で大きく，α_2相は高温強度を低下させることを明らかにした。添加元素の大半が α_2相，β 相に含まれることから，高温強度を向上し，添加元素の効果を高めるには，α_2相，β 相の含有率を低下させることが有効であることを示唆する。

6　TiAl 系化合物の組織と特性におよぼす重力の影響に関する研究

本研究は第２次微小重力実験計画（IML－２）の公募において当研究所が提案したテーマ「微小重力環境下における TiAl 系金属間化合物の組織制御とその機械的性質」を平成６年７月に NASA のスペースシャトルで行い，実験を成功させるための手法の確立及び宇宙で行なわれる手法と全く同様な実験を地上で行ない，宇宙で生じる基本的な現象を解明することを目的としている。

6．1　本研究の意義・目的

本実験では Ti－48at%Al 合金とこれに TiB_2セラミック粒子を分散させた２種類の材料を高温加圧型加熱炉（図６－１）を用いて微小重力環境下で溶融・凝固させ，得られた組織を詳細に解析するとともに地上実験での結果と比較して，以下に示すような宇宙で生じる基本的な現象を理解することを目的とする。

ｉ）結晶粒形態に及ぼす熱対流の影響

宇宙環境では密度の差によって生じる熱対流はほとんど無く，物質移動が低減される。したがって，微小重力環境と地上で得られる TiAl ２元化合物の凝固組織を比較して，材料が固まるときにできる結晶粒の形成に及ぼす熱対流の影響を調べる。

ii）粒子分散形態に及ぼす重力の影響

TiB_2粒子の密度（比重）は4.5g/cm³であり，TiAl よりも若干重い。密度の違う両物質を地上で均一に分散させることは難しいが，宇宙では容易である。そこで，微小重力環境と地上で 創製した TiAl/TiB_2複合材料の粒子分散形態を比較すれば，粒子の分散に及ぼす微小重力の効果が明らかとなる。

iii）微小重力下での凝固及び相変態に及ぼす分散粒子の役割

凝固組織は凝固核の生成頻度と凝固界面の移動速度によって定まる。TiB_2粒子の融点は約3000℃であり，この粒子は TiAl 化合物を融点（約1500℃）以上に加熱した溶湯中でも安定に存在する。従って，微小重力環境下で溶融凝固させた TiAl 及び TiAl/TiB_2複合材の組織を比較すれば，粒子が凝固の核生成サイトとして働くか否かを評価できる。一方，本材料は冷却中に $\alpha \rightarrow \gamma$ 相変態を起こすため，凝固組織が微細化すれば相変態によって形成される層状組織の形態も変化することが予想される。

このように，無重力環境で物質を創製すると地上とは異

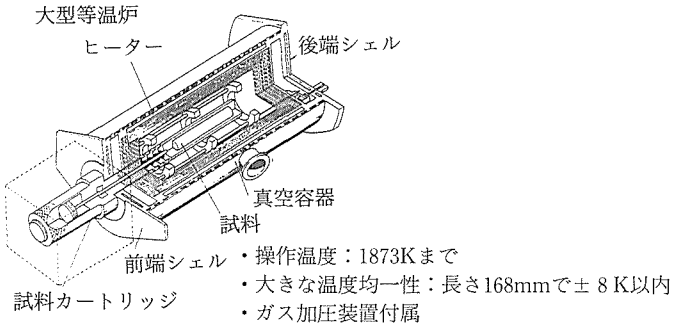


図６－１　実験装置

なる様々な現象が生じ，例えば，TiAl ２元系において熱対流が無い場合に形成される組織は地上創製材よりも大きな結晶粒を有する組織となることが予想される。また，第２相粒子が均一に分散し，それが凝固時に核生成サイトとして働けば微細な凝固組織が得られ，機械的性質も向上すると考えられる。本実験では無重力環境で創製した化合物材料の機械的性質も調べ，組織と特性との関係についても検討する。材料特性の評価から，良好な特性が得られれば本研究結果を地上での組織制御技術に発展させることも可能となる。

6．2　実験及び実験結果

図６－２に本実験の温度プロファイルを示す。TiAl 化合物の融点は約1470℃であるため，この材料を1530℃まで加熱して溶融させ，その後温度を下げるときに，高温加圧型加熱炉の特徴である加圧機構を利用して，凝固のタイミングに合わせて加圧する。したがって，加圧時に溶融試料がカートリッジ外に漏れないよう安全性を考慮して，図６－３に示すように，液溜めを設けたカルシア製ルツボを作成した。

地上対象実験では，写真６－１から明らかなように，TiB_2粒子が下方に移動して粒子の分散状態が不均一になる。なお，熱対流の影響及び凝固・相変態におよぼす TiB_2粒子の役割については，mG 下での実験結果と比較する必要があり，ポストフライト実験が重要となる。

6．3　小　括

第２次微小重力実験計画（IML－2）を平成６年７月に NASA のスペースシャトルで行なう手法と全く同様な溶解・凝固実験を Ti－48at%Al 及び Ti－48Al/TiB_2複合材を用いて地上で行なった。

7　結　　言

金属間化合物が持つ様々な優れた特性を利用し，新しい機能性材料を創製するために，(1)金属間化合物による表面処理，(2)熱電材料，(3)燃焼合成法による金属間化合物材料創製，(4) TiAl 系金属間化合物，(5) TiAl 系化合物に及ぼす重力の影響に関する研究を行って以下の結果を得た。

アルミナイジングさらにイオンプレーティング及び電気

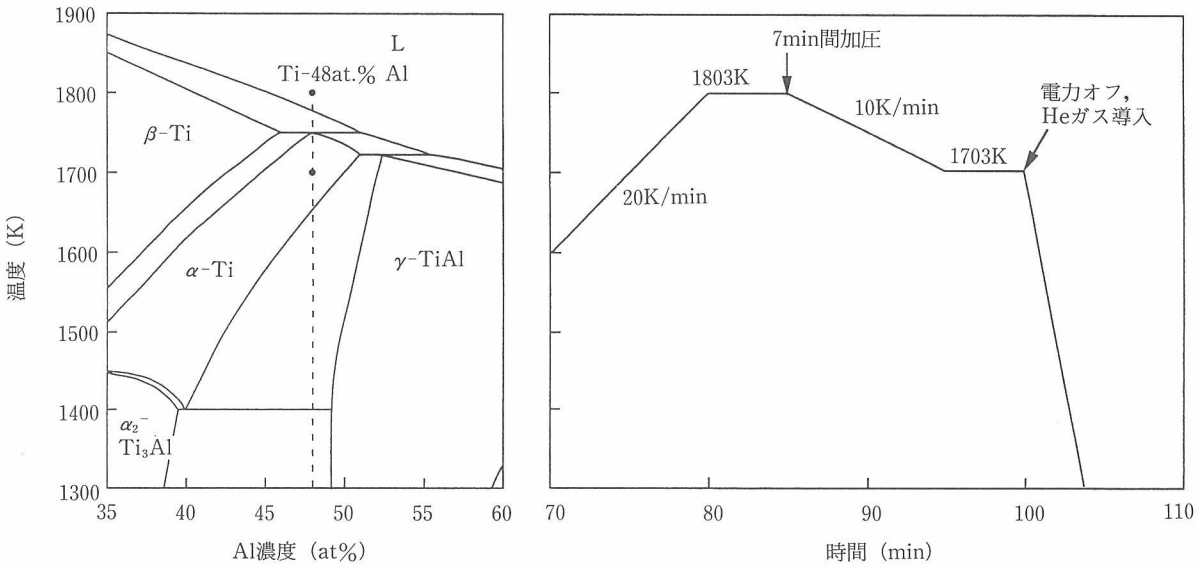


図６－２　試験片に加えられる温度プロファイル

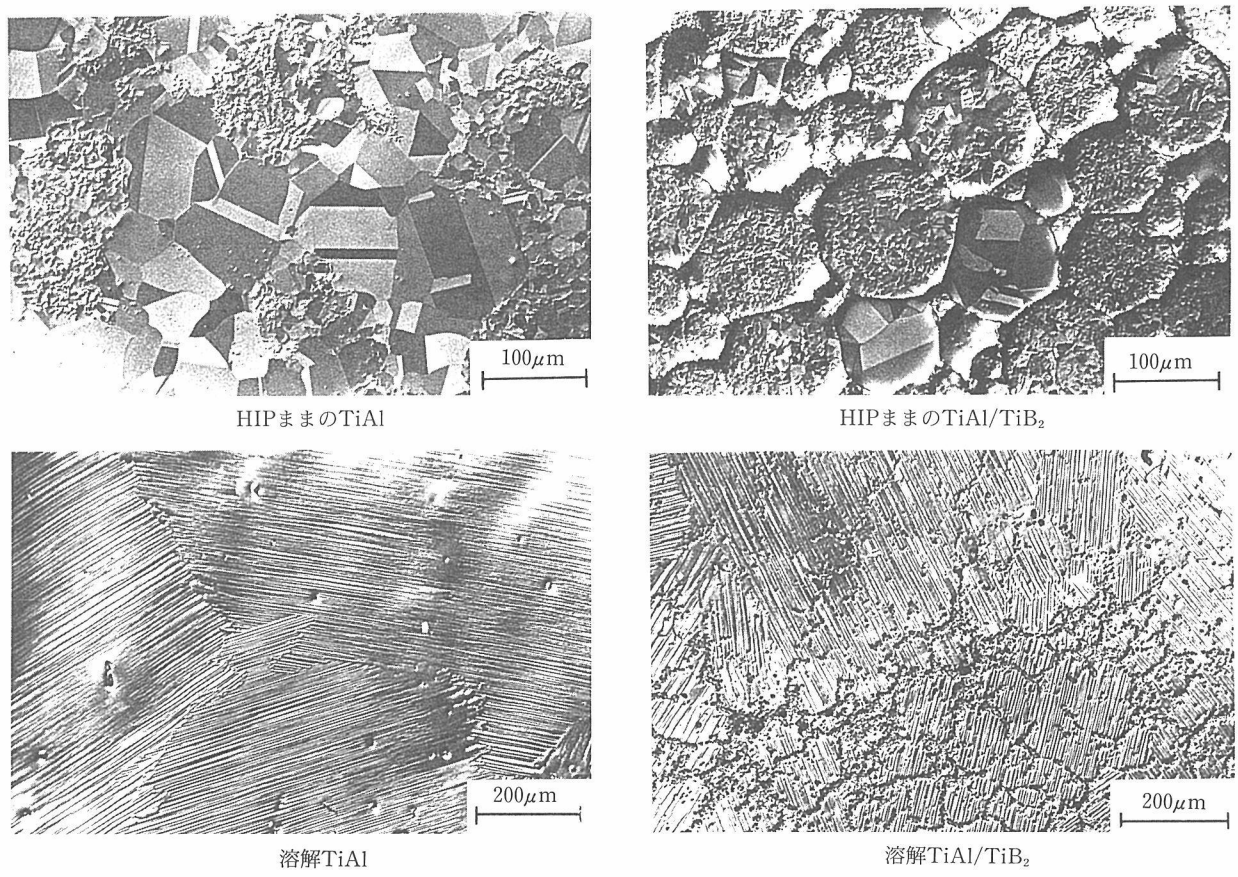
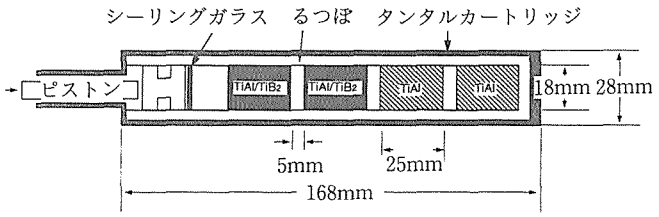


写真６－１　地上実験で得られたミクロ組織

めっきと拡散浸透処理の組合わせにより Ti 及び TiAl 合金の高温耐食性向上を図った。またイオンプレーティングを用い Ni と TiC からなる複合皮膜を作製した。

電子冷却用素子として知られている Bi_2Te_3 系単結晶及び焼結体の熱伝特性，電流磁気効果の異方性を，また耐熱性半導体 $FeSi_2$ の不純物添加と熱電特性の関係及び電子伝導機構を明らかにした。

燃焼合成法によって特殊構造化合物複合材料を合成して，



組成　Ti-48at.%Al
Ti-48at.%Al+5vol.%TiB_2

合金作製：粉末HIP

図6－3　試験片カートリッジ

その機械的性質を調べた。また燃焼合成法を利用して，酸化物超電導材料を製造した。

TiAl金属間化合物の特性改善のため，合金組成調整に基づくミクロ組織制御と機械的性質の改善，CaOるつぼを用いた高周波溶解法の開発，サーモメカニカルプロセッシングを用いたミクロ組織制御と塑性加工性および機械的性質の改善ための研究を行った。

第2次微小重力実験計画（IML－2）を平成6年7月に行うためTiAl系化合物を用いて宇宙で行なわれる手法と全く同様な実験を地上で行なった。

参　考　文　献

（2章）
1）笠原和男，橋本健紀，土肥春夫，辻本得蔵：日本金属学会誌，53（1989），58.
2）Goward, G.W., Boone, D.H. and Giggins, C.S.: Trans. ASM, 60 (1967), 228.
3）Goward, G.W. and Boone, D.H.: Oxid. of Met., 3 (1971), 457.
4）武井　厚，内野　勉，新居和嘉，山崎道夫：防食技術，31（1982），218.
5）Takei, A., Ishida, A., Nii, K. and Yamazaki, M.: Proc. of 9th ICMC, 2 (1984), 86.
6）小野寺秀博，大野勝美，山縣敏博，山崎道夫：鉄と鋼，72（1986），112.
7）橋本健紀，土肥春夫，笠原和男，中野　理，辻本得蔵，鈴木朝夫：日本金属学会誌，52（1988），1159.
（3章）
1）Lovett, D.R.: Semimetals & Narrow-Bandogap Semiconductors, Pion Ltd., Lond., (1977), p.181.
2）上村欣一，西田勲夫：熱電半導体とその応用，日刊工業新聞社，（1988），p.167.
3）西田勲夫，岡本昌明，磯田幸宏，大越恒雄：金属材料技術研究所研究報告集，6（1985），149.
4）Drabble, J.R. and Wolfe, R.: Proc. Phys. Soc. Lond., 71 (1958), 430.
5）Kaibe, H.T., Tanaka, Y., Sakata, M. and Nishida, I.A.: J. Phys. Chem. Solids, 50 (1985), 430.
6）Apple, F., Solid State Physics, Vol.21, Acad. Press, New York, (1968), p.139.
（4章）
1）海江田義也：熱処理，31（1991），15.
2）Kaieda,Y. Otaguchi, M. and Oguro,N. : "Combustion and Plasma Synthesis High-Temperature Materials", edited by Z.A.Munir and J.B.Holt, VCH, New York, (1990), P.106.
3）Selected value of chemical thermodynamic properties (1952), N.B.S.
4）海江田義也，太田口稔，小黒信高，尾家正：「酸化物超電導材料の製造方法」特願平02-227240（1990）。
（5章－1）
1）Ochiai, S., Oya, Y. and Suzuki, T.: Acta Met., 32 (1984), 289.
2）Miedema, A.R., Boom, R. and de Boer, F.R.: Crystal Structure and Chemical Bonding in Inorganic Chemistry, ed. by C.J.M. Rooymans and A. Rabenau, North-Holland American Elsevier, (1975), p.163.
3）Teatum, E., Gschneidner, K. and Waber, J.: LA-2345, U.S. Department of Commerce, Washington D.C., (1960)
4）Pearson, W.B.: The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys, Wiley Interscience, (1972), p.51, 68.
5）Doi, H., Hashimoto, K., Kasahara, K. and Tsujimoto, T.: Trans. JIM, 31 (1990), 975.
6）Tso, N.C. and Sanchez, J.M.: Mater. Sci. Eng., A108 (1989), 159.
（5章－2）
1）佐久間信夫，三井達郎，倉部兵次郎，辻本得蔵：鉄と鋼，78（1992），680.
2）藤川真一，榎学，岸輝雄：日本金属学会秋期講演大会，1992．10.
3）Takeyama, M.: Mater. Sci. Eng., A152 (1992), 269.
（5章－3）
1）Kim, Y-W.: "High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys IV", ed. by L.A. Johnson, D.P. Pope and J.O. Stiegler, Sympo.Proc., MRS, vol.213, (1991), p.777.
2）Yamaguchi, M., Nishitani, S.R. and Shirai, Y. : "High Temperature Aluminides and Intermetallics", ed. by S. H.Whang, C.T.Liu, D.P.Pope and J.O.Stiegler, Proc. 1989 TMS Fall Meeting, TMS, (1990), p.63.
3）Nobuki, M., Hashimoto, K., Takahashi, J. and Tsujimoto, T.: Trans. JIM, 31 (1990), 814.
4）Nobuki, M. and Tsujimoto, T. : ISIJ Inter., 31 (1991), 931.
5）Masahashi, N., Mizuhara, Y., Matsuo, M., Hanamura, T., Kimura, M. and Hashimoto, K.: ISIJ Inter., 31 (1991), 728.

研　究　発　表

（口　頭）
1）Coating condition and oxidation resistance of aluminized titanium alloys, Takei, A., Ishida, A., Onodera, H.

and Yamazaki, M., INTERFINISH88, (第11回世界表面処理大会), 1988. 10.
2) Ni-TiC 複合皮膜の硬さに及ぼす熱処理の影響, 石田　章, 土肥春夫, 武井　厚, 日本金属学会, 1988. 11.
3) イオンプレーティング法により作成した金属間化合物 TiAl 薄膜の構造とNイオン注入効果, 松島忠久, 斎藤一男, 武井厚, 石田　章, 日本金属学会, 1988. 11.
4) 反応性イオンプレーティング法による Ni-TiC, Al-TiC, Cu-TiC, Fe-炭化物複合皮膜の作製, 石田章, 土肥春夫, 武井厚, 金属表面技術協会, 1989.3.
5) Ti 合金の高温耐酸化性と引張り特性に及ぼすアルミナイジング処理の影響, 武井 厚, 石田　章, 小野寺秀博, 日本金属学会, 1989. 4.
6) イオンプレーティングによって作製した Ni-TiC 複合皮膜のスクラッチ試験, 石田　章, 武井　厚, 日本金属学会, 1989. 9.
7) Oxidation resistant coatings formed by aluminizing on titanium alloys, Takei, A., Ishida, A. and Onodera, H., ASIAN FINISH'89, (環太平洋表面処理大会), 1989. 9.
8) TiAl 金属間化合物の高温酸化挙動と耐酸化性表面処理, 武井　厚, 石田　章, 表面技術協会, 1989. 10.
9) Structure and properties of Ni-TiC composite films formed by reactive ion plating, Takei, A. and Ishida, A., JSSDPF(日・華機能性ドライプロセッシングシンポジウム), 1989. 11.
10) Ni-TiC 複合皮膜の耐酸化性, 石田　章, 武井　厚, 表面技術協会, 1990. 3.
11) Ti 合金および TiAl 金属間化合物のアルミナイジング処理と耐酸化性, 武井　厚, 石田　章, 学振, 1 2 3 耐熱材料委員会, 1990. 7.
12) TiAl 金属間化合物の高温耐酸化性アルミナイジング処理, 武井　厚, 石田　章, 腐食防食協会, 1990. 8.
13) 反応性イオンプレーティング法によって作製した Ni-TiC ナノ複合皮膜の耐酸化性, 石田章, 辻裕一郎, 武井　厚, 日本金属学会, 1990. 9.
14) Aluminized coatings on titanium alloys and TiAl intermetallic compound, Takei, A. and Ishida, A., ISSSC (先端材料の高温腐食と耐食性コーティングに関するワークショップ), 1990. 12.
15) PVD 法による Ni-TiC 複合皮膜の作製と特性, 武井　厚, 石田　章, 日本材料科学会, 1991. 5.
16) Ni-TiC 複合皮膜の耐酸化性と耐食性, 石田　章, 武井　厚, 辻裕一郎, 今井八郎, 腐食防食協会, 1991. 5.
17) Oxidation resistant coatings on titanium alloys and TiAl intermetallic compound, Takei, A. and Ishida, A., 7th APCCC (第7回環太平洋腐食会議), 1991. 8.
18) 反応性イオンプレーティング法によって作製した Ni-TiC 複合皮膜の組織と特性, 辻裕一郎, 今井八郎, 石田　章, 武井厚, 表面技術協会, 1991. 11.
19) TiAl 金属間化合物の酸化挙動に及ぼす組織の影響, 笠原和男, 武井　厚, 学振 1 2 3 耐熱材料委員会, 1992. 7.
20) TiAl 金属間化合物の酸化挙動に及ぼす組織の影響, 笠原和男, 武井　厚, 日本金属学会, 1992. 10.
21) TiAl 金属間化合物の組織と酸化挙動の関係, 笠原和男, 武井　厚, 腐食防食討論会'92, 1992. 10.
22) スパッタリングによる Ti-Ni 形状記憶合金薄膜の作成条件の検討, 武井　厚, 石田　章, 笠原和男, 宮崎修一, 表面技術協会, 1993. 3.
23) Characterization of Ti-Ni shape memory thin films formed by sputtering, Takei, A., Ishida, A., Miyazaki, S., PMP'93 (材料プロッセシング国際会議), 1993. 11.
24) p 型と n 型 $FeSi_2$ の Si 組成と電気的性能指数の関係,磯田幸宏, 大越恒雄, 海部宏昌,西田勲夫, 日本金属学会, 1988, 4.
25) B 添加した n 型 $FeSi_2$ における熱電特性の温度変化,磯田幸宏, 大越恒雄, 海部宏昌, 西田勲夫, 日本金属学会, 1988, 11.
26) $Fe_{1-x}Co_xSi_2$ 焼結体の格子定数の精密測定, 鵜田滋樹, 小島勉, 西田勲夫, 日本金属学会, 1988, 11.
27) 高純度と低純度の n 型 $Fe_{1-x}Co_xSi_2$ 焼結体の熱電特性, 木村重夫, 本田宣昭, 海部宏昌, 西田勲夫, 日本金属学会, 1988, 11.
28) p 型 $Bi_2Te_{2.85}Se_{0.15}$ 単結晶の熱電および電気磁気効果の異方性, 海部宏昌, 坂田亮, 大越恒雄, 西田勲夫, 日本金属学会, 1989, 4.
29) n 型 $Bi_2Te_{2.85}Se_{0.15}$ 粉末焼結体の格子熱伝導率の温度依存性, 海部宏昌, 坂田亮, 西田勲夫, 日本金属学会, 1989, 4.
30) Al 添加 $FeSi_2$ 焼結体の熱電特性, 磯田幸宏, 大越恒雄, 西田勲夫, 日本金属学会, 1990, 11.
31) $Mg_2Si_{0.6}Ge_{0.4}$ の熱電特性, 野田泰稔, 今　裕之, 古川吉孝, 西田勲夫, 増本剛, 日本金属学会, 1991, 10.
32) $Mg_2Si_{0.6}Ge_{0.4}$ における熱電特性の温度依存性, 野田泰稔, 今裕之, 古川吉孝, 西田勲夫, 増本　剛, 日本金属学会, 1991, 10.
33) Mn を添加した TiAl 合金の変形組織, 橋本健紀, 小川一行, 辻本得蔵, 鈴木朝夫, 日本金属学会, 1990. 3.
34) Effect of Heat-treatment on Tensile Properties of Forged TiAl Base Alloy with Addition of Manganese, Hashimoto, K., Nobuki, M., Doi, H., Nakamura, M., Tsujimoto, T., and Suzuki, T., Int. Symp. on "Intermetallic Compounds" (JIMIS－6), Sendai, JIM, 1991. 6.
35) TiAl 基合金の高温強度に及ぼす添加元素の影響, 橋本健紀, 信木　稔, 土肥春夫, 木村　隆, 中村森彦, 辻本得蔵, 日本金属学会, 1992. 4.
36) 一方向凝固 TiAl の組織に及ぼす成長速度の影響, 竹山雅夫, 平野敏幸, 辻本得蔵, 日本金属学会, 1991. 4.
37) Ti-Al-Nb3元金属間化合物の組織と相安定性, 竹山雅夫, 日本金属学会, 1992. 4.
38) Ti-Al-Nb3元金属間化合物の組織と相安定性(I), －1200℃～1450℃における相関係－, 中村英幸, 山辺容子, 竹山雅夫, 菊池　實, 日本金属学会, 1992. 10.
39) Ti-Al-Nb3元金属間化合物の組織と相安定性(II)－B_2→ω'変態に及ぼす温度・冷却速度の影響－, 竹山雅夫, 中村森彦, 菊池　實, 日本金属学会, 1993. 10.
40) 15at.%Nb を含む Ti-Al 化合物の相平衡と機械的性質, 日本金属学会, 竹山雅夫, 中村森彦, 菊池　實, 1993. 4.
41) 3.5mol%Cr を含む γ-TiAl 基合金の相平衡と組織変化, 三

浦孝義，竹山雅夫，鈴木敏之，中村森彦，熊谷達夫，橋本健紀，日本金属学会，1993. 4.
42) CaO るつぼで溶解した TiAl の機械的性質，三井達郎，佐久間信夫，倉部兵次郎，辻本得蔵，日本鉄鋼協会，1991.4，材料とプロセス，4（1991），717.
43) CaO るつぼによる TiAl の機械的性質に及ぼす V，Cr，Mn の影響，三井達郎，佐久間信夫，倉部兵次郎，辻本得蔵，日本鉄鋼協会，1991. 10，材料とプロセス，4（1991），1701.
44) CaO るつぼによる TiAl の機械的性質に及ぼす組織の影響，佐久間信夫，三井達郎，倉部兵次郎，辻本得蔵，日本鉄鋼協会，1992. 4，材料とプロセス，5（1992），749.
45) CaO るつぼによる TiAl の機械的性質に及ぼす熱処理の影響，三井達郎，佐久間信夫，倉部兵次郎，辻本得蔵，日本鉄鋼協会，1992. 10，材料とプロセス，5（1992），1763.
46) 恒温鍛造した TiAl 基合金の高温引張り特性，信木　稔，辻本得蔵，日本金属学会，1990. 10.
47) Ti-Al2元系化合物の組織及び機械的性質に及ぼす組成の影響，信木稔，笠原和男，辻本得蔵，日本鉄鋼協会，1991. 4，材料とプロセス，4（1991），732.
48) Microstructures and Deformation Properties in TiAl Intermetallics Containing Ti_3Al, Nobuki, M. and Tsujimoto, T., Int. Symp. on "Intermetallic Compounds" (JIMIS-6), Sendai, JIM, 1991. 6.
49) 高融点金属元素（Hf, Ta, W, Re）含有 TiAl 基合金の組織形態，信木稔，辻本得蔵，日本鉄鋼協会，1991. 10，材料とプロセス，4（1991），1705.
50) 高融点金属元素（Hf, Ta, W, Re）含有 TiAl 基合金の機械的性質，信木稔，辻本得蔵，日本鉄鋼協会，1992. 4，材料とプロセス，5（1992），754.
51) Superplasticity of V Containing γ Base Titanium Aluminides, Vanderschueren, D.，信木　稔，中村森彦，日本金属学会，1992. 10.

（誌　上）

1）Coating condition and oxidation resistance of aluminized titanium alloys, Takei, A., Ishida, A. Onodera, H. and Yamazaki, M., Proc. of INTERFINISH88, 1988. 10.
2）Oxidation resistant coatings formed by aluminizing on titanium alloys, Takei A., Ishida, A. and Onodera, H., Proc. of ASIAN FINISH'89, 1989. 9.
3）Structure and properties of Ni-TiC composite films formed by reactive ion plating, Takei, A. and Ishida, A., Proc. of JSSDPF, 1989. 11.
4）反応性イオンプレーティング法による Ni-TiC，Al-TiC，Cu-TiC，Fe-炭化物系複合皮膜の作製，石田　章，土肥春夫，武井　厚，表面技術，40（1989），100.
5）イオンプレーティング法により作製した Ti-Al 薄膜と窒素イオン注入によるその表面改質，松島忠久，斎藤一男，武井厚，石田　章，日本金属学会誌，53（1989），685.
6）Ti 合金および TiAl 金属間化合物のアルミナイジング処理と耐酸化性，武井　厚，石田　章，学振１２３耐熱材料委員会報告，31（1990），327.
7）Ti 合金の引張り特性に及ぼすアルミナイジング処理の影響，武井　厚，石田　章，小野寺秀博，表面技術，41（1990），936.
8）Aluminized coatings on titanium alloys and TiAl intermetallic compound, Takei, A. and Ishida, A., Proc. of ISSSC, 1990. 12.
9）SUS304基材上に被覆した TiC 皮膜および Ni-TiC 複合皮膜の密着性，石田　章，武井　厚，表面技術，41（1990），570.
10) Structure and Properties of Ni-TiC Cermet Films Formed by Ion Plating, Ishida, A., Ogawa, K., Kimura, T. and Takei, A.,Thin Solid Films, 191 (1990), 69.
11）活性化反応蒸着法により形成した ZrC_x 皮膜の組成，構造および硬さ，新井　隆，小林敏治，板垣　孟彦，武井　厚，石田　章，土肥春夫，日本金属学会誌，54（1990），1250.
12) Oxidation resistant coatings on titanium alloys and TiAl intermetallic compound, Takei, A. and Ishida, A., Proc. of 7th APCCC, 1991. 8.
13）気相法によって作製した金属―セラミック複合皮膜，石田　章，武井　厚，鉄と鋼，77（1991），613.
14）TiAl 金属間化合物の酸化挙動に及ぼす組織の影響，笠原和男，武井　厚，学振１２３耐熱材料委員会報告，33（1992），243.
15）反応性イオンプレーティング法によって作製した Ni-TiC 複合皮膜の耐酸化性，石田　章，武井　厚，辻裕一郎，今井八郎，表面技術，43（1992），126.
16）単一蒸発源のイオンプレーティングによって作製した Ni-TiC 複合皮膜の組成変化，増井孝実，辻　裕一郎，石田　章，武井　厚，表面技術，43（1992），3.
17）単一蒸発源のイオンプレーティングによって作成した Ni-TiC 複合皮膜の組成変化，増井孝実，辻　裕一郎，石田　章，武井　厚，表面技術，43（1992），227.
18）TiAl 金属間化合物の酸化挙動に及ぼす組織の影響，笠原和男，武井　厚，日本金属学会誌，57（1993），544.
19) Characterization of Ti-Ni shape memory thin films formed by sputtering, Takei, A., Ishida, A. and Miyazaki, S., Proc. of PMP'93, 1993. 11.
20) Slip Casting and Thermoelectric Property of $CrSi_2$, Ohkoshi, T., Isoda, Y., Kaibe, H., Ichida, S., Masumoto, K. and Nishida, I.A., Trans. Jpn. Inst. Metals, 29 (1988), 756.
21) Composition and Physical Properties of the Most Germanium-Rich Germanide of Manganese, Kaibe, H., Nemoto, T., Sato, T., Sakata, M. and Nishida, I.A., J. Less-Common Metals, 138 (1988), 303.
22) Thermoelectric Properties of N-type $Bi_2(Te, Se)_3$ by Hot Pressing, Imaizumi, H., Yamaguchi, H., Kaibe , H. and Nishida, I.A., Proc. 7th Int'l. Conf. on Thermoelectric Energy conversion(ICTEC), Arlington, March 1988, p.141.
23）熱発電素子と冷却素子，西田勲夫，化学と工業，41（1988），151.
24) A Calculational Procedure of the Fermi-Dirac Integral with an Arbitrary Real Index by means of a Numerical Integration Technique, Ohsugi, I. J., Kojima, T. and Nishida, I.A., J. Appl. Phys., 63 (1988), 5179.
25）Mn および Co 添加 $FeSi_2$ 焼結体の相変態，海部宏昌，太田

英二，坂田亮，磯田幸宏，西田勲夫，材料科学, 25 (1988), 149.
26) Mn および Co 添加 $FeSi_2$ の Si 組成と熱電特性，磯田幸宏，大越恒雄，西田勲夫，海部宏昌，材料科学，26 (1989), 311.
27) Analysis of the Anisotropic Resistivities and Hall Coefficients of Sintered n-Type Bi_2Te_3, Ohsugi, I.J., Kojima, T., Kaibe, H. and Nishida, I.A., Proc. 9th ICTEC, Nancy, July 1989, p.32.
28) Candle-Type Portable Power Source Employing Iron Disilicide Thermoelements, Uemura, K.I., Mori, Y., Imai, T., Nishida, I.A., Horie, S. and Kawaguchi, M., Proc. 9th ICTEC, Nancy, July 1989, p.151.
29) Anisotropic Galvanomagnetic and Thermoelectric Properties of n-and p-Type $Bi_2Te_{2.85}Se_{0.15}$ Single Crystal, Kaibe, H., Sakata, M., Ohsugi I.J. and Nishida, I.A., Proc. 9th ICTEC, Nancy, July 1989, p.197.
30) Anisotropic Galvanomagnetic and Thermoelectric Properties of n-Type Bi_2Te_3 Single Crystal with the Composition of a Useful Thermoelectric Cooling Material, Kaibe, H., Tanaka, Y., Sakata, M. and Nishida, I.A., J. Phys. Chem. Solids, 50 (1989), 945.
31) n型 $Bi_2Te_{2.85}Se_{0.15}$ 焼結体の熱電特性，海部宏昌，坂田　亮，磯田幸宏，西田勲夫，日本金属学会誌，53 (1989), 958.
32) $Mn_2Si_{1-X}Ge_X$ 固溶体の作製とその熱電特性，野田泰稔，大塚信之，増本　剛，西田勲夫，日本金属学会誌，53 (1989), 487.
33) Formation of β-$FeSi_2$ From the Sintered Eutectec Alloy FeSi-Fe_2Si_5 Doped with Cobalt, Kojima, T., Masumoto, K., Okamoto, M.A. and Nishida, I. A., J. Less-Common Met., 159 (1990), 299.
34) サーモモジュールの応用と高性能化技術，上村欣一，西田勲夫，エネルギー・資源，11 (1990), 41.
35) Study on the Holes of p-Type $Bi_2Te_{2.85}Se_{0.15}$ Single Crystal, Kaibe, H.T., Sakata, M. and Nishida, I.A., J. Phys. Chem. Solids, 51 (1990),1083.
36) 高速フーリェ変換による重なり合ったX線回折ピークの分離法，鴇田滋樹，広山信朗，小島　勉，西田勲夫，材料科学，27 (1990), 43.
37) 実用熱電材料組成をもつn型 Bi_2Te_3 単結晶の電気伝導および熱伝導の異方性，海部宏昌，坂田亮，大越恒雄，磯田幸宏，西田勲夫，材料科学，27 (1990),107.
38) Co 添加 $FeSi_2$ 焼結体の電子伝導機構，木村重夫，海部宏昌，磯田幸宏，西田勲夫，材料科学，27 (1990), 226.
39) 浮遊帯域溶融法による InSb 単結晶の成長，中谷　功，増本剛，高橋　聰，西田勲夫，清沢昭夫，小口信行，日本金属学会誌，54 (1990), 1024.
40) Study on the Formation of $Fe_{1-X}Mn_XSi_2$ from the Sintered FeSi-Fe_2Si_5 Eutectic Alloy Doped with Manganese, Kojima, T., Sakata, M. and Nishida, I.A., J. Less-Common Metals, 162 (1990), 39.
41) Temperature Dependence of the Magnetic Susceptibility of a $CrSi_2$ Single Crystal, Ohsugi,I.J., Kojima, T. and Nishida, I.A., Phys. Rev., B42 (1990), 10761.
42) Orientation Analysis of the Anisotropic Galvanomagnetism of Sintered Bi_2Te_3, Ohsugi, I.J., Kojima, T. and Nishida, I.A., J. Appl. Phys., 68 (1990), 5692.
43) $Mg_2Si_{0.6}Ge_{0.4}$ の熱電的性質，今　裕之，野田泰稔，古川吉孝，西田勲夫，増本　剛，日本金属学会誌，55 (1991), 893.
44) $Mg_2Si_{0.6}Ge_{0.4}$ における熱電的性質の温度依存性，今　裕之，野田泰稔，古川吉孝，西田勲夫，増本　剛，日本金属学会誌，55 (1991), 1018.
45) Orientation Analysis of Anisotropic Thermal Conductivity of Sintered Bi_2Te_3, Ohsugi, I.J., Kojima, T., Kaibe, H. T. and Nishida, I.A., Proc. 10th Int'l. Conf. Thermoelectrics(ICT), Cardiff, September 1991.
46) 熱電変換材料としてのテルライド，西田勲夫，セラミックス，26 (1991), 1275.
47) Studies on Anisotropic Thermoelectric Power of $Bi_2Te_{2.85}Se_{0.15}$ Single Crystals, Kaibe, H.T., Okumura, T., Sakata, M., Isoda, Y. and Nishida, I.A., Proc. 10th ICT, Cardiff, September 1991.
48) Orientation Analysis of the Anisotropic Thermoelectricity of Sintered Material of n-type $Bi_2Te_{2.85}Se_{0.15}$, Ohsugi, I.J., Kojima, T., Sakata, M. and Nishida, I. A., Proc. 11th ICT, Arlignton, October 1992.
49) Preparation and Thermoelectric Properties $Mg_2Si_{1-X}Ge_X$ ($x=0.0\sim0.4$) Solid Solution Semiconductors, Noda, Y., Kon, H., Furukawa, Y., Otsuka, N., Nishida, I.A. and Masumoto, K., Materials Trans. Jpn. Inst. Metals, 33 (1992), 845
50) Temperature Dependence of Thermoelectric Properties of $Mg_2Si_{0.6}Ge_{0.4}$, Kon, H., Noda, Y., Furukawa, Y., Nishida, I.A. and Masumoto, K., Materials Trans. Jpn. Inst. Metals, 33 (1992), 851.
51) Combustion Synthesis of TiAl Intermetallic Compound, Kaieda, Y., Nakamura, M., Otaguchi, M., Oguro, N., Proc. of First US-Japanese Workshop on Combustion Synthesis (1990), 207
52) Combustion Synthesis of Intermetallic Compounds, Kaieda, Y., Otaguchi, M., Oguro, N., Combustion and Plasma Synthesis of High-Temperature Materials, (1990), 106
53) 燃焼合成法，海江田義也，熱処理，31 (1991), 15
54) 燃焼合成法を利用した TiNi, TiAl 金属間化合物の新製造法の開発，海江田義也，太田口稔，小黒信高，尾家　正，平山尚志，日本金属学会会報，30 (1991), 554
55) 金属間化合物の新製造法の開発，海江田義也，尾家　正，ニューセラミックス，3 (1992), 87
56) 金属間化合物の燃焼合成法，海江田義也，金属，10 (1992), 76
57) Combustion Synthesis of an Oxide-Superconductor, Kaieda, Y., Otaguchi, M., Oguro, N., Int. Journ. of Self-Propagating High-Temperature Synthesis, 1 (1992), 246
58) Prediction Method for the Site Occupation of Third Element in TiAl, Hashimoto, K., Doi, H., Tsujimoto, T.

and Suzuki, T., Trans. JIM, 32 (1991), 574.
59) Effect of Heat-treatment on Tensile Properties of Forged TiAl Base Alloy with Addition of Manganese, Hashimoto, K., Nobuki, M., Doi, H., Nakamura, M., Tsujimoto, T. and Suzuki, T., Proc. Int. Symp. on "Intermetallic Compounds" (JIMIS－6), Sendai, JIM, 1991, p. 457.
60) Deformation Behavior of TiAl Base Alloy Containing Manganese at Elevated tTemperatures, Hashimoto, K., Nobuki, M., Tsujimoto, T. and Suzuki, T., ISIJ Inter., 31 (1991), 1154.
61) 構造用金属間化合物の側面—TiAl系を中心として—, 橋本健紀, FC Report, 10 (1992), 222.
62) TiAl基合金の高温強度に及ぼす添加元素の影響, 橋本健紀, 信木　稔, 土肥春夫, 木村　隆, 辻本　得蔵, 中村森彦, 日本金属学会誌, 57 (1993), 898.
63) Influence of Growth Rate on Microstructure and Tensile Properties of Directionally Solidified TiAl Alloys, Takeyama, M., Hirano, T. and Tsujimoto, T., Proc. Int. Symp. on Intermetallic Compounds (JIMIS－6), JIM, 1991, p. 507.
64) Phase Equilibria in TiAl Alloys Containing 10 and 20 at% Nb at 1473K, Nakamura, H., Takeyama, M., Yamabe, Y. and Kikuchi, M., Scripta Metall. Mater., 28 (1993), 997.
65) Ti-Al-X (V,Nb,Cr,Mo) 3元系における α, γ および β(B2) 間の相平衡, 中村英幸, 竹山雅夫, 魏林, 菊池　實, 学振123委員会報告, 34 (1993), 189.
66) Cooling Rate Dependence of the Phase Transformation in Titanium Aluminides and its Application to Alloy Development, Takeyama, M., Kumagai, T., Nakamura, M. and Kikuchi, M., Proc. of Symp. of ISSI '93, TMS, 1993, p.167.
66) Phase Equilibria among the α, β and γ Phases in the Ti-Al-X (V, Nb, Cr, Mo) Systems at 1473K and 1573K, Nakamura, H., Takeyama, M., Wei Lin, Yamabe, Y. and Kkikuchi, M., Proc. of Symo. of the 3rd SAMPE Conf., 1993, in press.
67) TiAlのCaOるつぼ溶解とその機械的性質, 佐久間信夫, 三井達郎, 倉部兵次郎, 辻本得蔵：鉄と鋼, 78 (1992), 680.
68) TiAl化合物の構造用材料化技術, 信木　稔, 橋本健紀, 辻本得蔵, 日本金属学会会報, 30 (1991), 49.
69) Superplasticity of TiAl Intermetallics, Nobuki, M. and Tsujimoto, T., "Advanced Structural Materials", ed.Y. Han, Proc. C-MRS, Elsevier Pub., Holland, vol.2, (1991), p. 791.
70) Microstructures and Deformation Properties in TiAl Intermetallics Containing Ti_3Al, Nobuki, M. and Tsujimoto, T., Proc. Int. Symp. on "Intermetallic Compounds" (JIMIS－6), Sendai, JIM, (1991), p.451.
71) Influence of Alloy Composition on Hot Deformation Properties of Ti-Al Binary Intermetallics,Nobuki, M. and Tsujimoto, T., ISIJ Inter., 31 (1991), 931.
72) Alloy Design for Improvement of Ductility and Workability of Alloys Based on Intermetallic Compound TiAl, Tsujimoto, T., Hashimoto, K and Nobuki, M., Trans. JIM, 33 (1992), 989.
73) Superplasticity in Vanadium Alloyed Gamma Plus Beta Phased Ti-Al Intermetallic, Vanderschuren, D., Nobuki, M. and Nakamura, M., Scripta Metall. Mater., 28 (1993), 605.

特　許

1）Ni-TiC複合皮膜の被覆法, 石田　章, 武井　厚, 土肥春夫, 特願62-167014, 62. 7. 6.
2）鉄—炭化物系複合皮膜の形成法, 石田　章, 武井　厚, 土肥春夫, 特願63-327730, 63. 12. 27.
3）Al—炭化物系複合皮膜の形成方法, 石田　章, 武井　厚, 土肥春夫, 特願63-327731, 63. 12. 27.
4）耐磨耗導電性複合皮膜の形成法, 石田　章, 武井　厚, 土肥春夫, 特願63-327732, 63. 12. 27.
6）熱発電材料, 西田勲夫, 増本　剛, 登録第1599140号, 2. 8. 20.
7）p型熱発電材料, 西田勲夫, 増本　剛, 磯田幸宏, 大越恒雄, 登録第15727229号, 2.8.
8）p型熱発電材料, 西田勲夫, 磯田幸宏, 登録第1599140号, 3. 1. 31.
9）酸化物超電導材料の製造方法, 海江田義也, 太田口稔, 小黒信高, 尾家正, 特開平4-108610.

特殊な粉体の創製とその性質の解明に関する研究

指定研究
第4研究グループ
吉原一紘，武田　徹[*1]，鰐川周治[*2]，大野　悟[*3]，
原田幸明[*4]，目　義雄[*3]，村松祐治[*3]，皆川和己[*4]，
青木愛子[*5]，奥山秀男[*3]，打越哲郎[*3]，壇　武弘[*6]，
明石和夫[*7]
科学研究官
小口　醇
計測解析研究部
斎藤鉄哉，本間一廣
組織制御研究部
菅　広雄
表面界面制御研究部
吉武道子[*8]
昭和63年度～平成4年度

要　約

超微粒子や純度，内部構造が厳密に制御された粉体は特殊構造物質の一種であるが，このような特殊な粉体は特異な性質を持つため，多くの分野への応用が期待され，粉体の機能開発に対する社会的要請が非常に強い。

そこで，特殊な粉体の創製とその性質の解明を目指して，①高純度粉，急冷凝固粉，および複合超微粒子の製造に関する基礎技術の確立，②これらにより得られる特殊な粉体の性質の解明，③粉体の焼結反応および，金属薄膜間反応を調べることによる，粉体の表面反応に関する指針の取得の3つの主題に分かれて研究を実施した。

粉体の創製に関する研究に関しては，高効率高圧液体噴霧法による超急冷極微粉の作製のサブテーマにおいて，粒子の球形化，微細化条件を明らかにし，ステンレス鋼，高速度鋼の低酸素化極微粉の創製という重要な課題に取り組み重要な成果を挙げた。遠心噴霧法による特殊粉末製造に関するサブテーマでは，遠心噴霧法による粉末製造を制御する諸条件，すなわち，溶融金属物性，回転条件などと生成される粉末の粒径，飛翔距離などの関係を明らかにし，噴霧のメカニズムについてはほぼ基本的に解明した。複合超微粒子の合成と結合体化の研究に関するサブテーマでは，当研究所の開発した「活性プラズマ-金属」反応法，およびRFプラズマ法等のドライプロセス法により，従来は作製困難であったNi－Ti－O系複合超微粒子，およびNi－TiC系複合超微粒子を創製し，これらの持つ触媒特性も評価した。これらの研究により，新しい粉体の創製法に関する芽を発生させることができた。

超微粒子およびその結合体の評価に関しては，超微粉の初期焼結過程を表面状態と関連させて詳細に検討した。さらに昇温脱離法により，超微粉の表面状態を調べ，腐食，劣化機構およびその防止法を提案した。また，触媒，センサー特性を検討した。

粉体の表面反応に関する研究では，焼結法によりセラミック粒子分散合金を作製し，それらの冷間圧延特性を調べた。また，曲率プロット法により界面特性の評価を行った。さらに，蒸着薄膜中における基板元素の高速拡散現象を調べた結果，基板元素は蒸着薄膜の粒界上を表面拡散し薄膜表面に濃縮すると考えると説明する事ができた。

[*1]現在：退官，[*2]現在：力学特性研究部，[*3]現在：反応制御研究部，[*4]現在：第4研究チーム，
[*5]現在：損傷機構研究部，[*6]現在：第5研究グループ，[*7]客員研究官（東京理科大）
[*8]現在：第4研究グループ

1　緒　　言

超微粒子や純度，内部構造が厳密に制御された粉体は特殊構造物質の一種であるが，このような特殊な粉体は特異な性質を持つため，多くの分野への応用が期待され，粉体の機能開発に対する社会的要請が非常に強い。当研究所はこれまで，独自技術による超微粉化，均一混合技術及び特性や応用に関する研究を推進し，わが国で高い水準を有している。そこで，第３次長期計画において，特殊な粉体の本性を積極的に利用した高機能材料創製を目指し，高純度粉，急冷凝固粉，複合粉，超微粉等の各種粉体の製造技術および粉体の本性の解明，本性の制御並びにその利用技術の研究を行うために，昭和63年より，５ヶ年計画で総合研究を行うことを決定し，当研究所の指定研究として平成３年まで実施した。

本研究は，大きく分けて，①高純度粉，急冷凝固粉，および複合超微粒子の製造に関する基礎技術の確立，②これらにより得られる特殊な粉体の性質の解明，③粉体の焼結反応および，金属薄膜間反応を調べることによる，粉体の表面反応に関する指針の取得の３つの主題に分かれて実施した。

2　粉体の製造技術に関する研究

2．1　高圧液体噴霧法による急冷凝固合金粉の製造

高圧液体噴霧法のノズル部分の模式図を図１に示す。本方法では水圧50～90MPa で発生した円錐状ジェットで溶融合金を平均粒径10μm 以下に粉化する事ができる。本方法ではジェットノズルの諸元が生成される粉体の形状，組成に大きな影響を与えるため，ジェットノズルの諸元を変化させて，最適な粉体を得る条件を求めた。その結果，ノズルの開口幅を0.06mm に設定し，ジェット頂角を0.52rad に設定してステンレス鋼を噴霧した結果，－20μm 粉の平均粒径は５～７ μm で，タップ密度4.6Mg/m^{3}と充填性がよく，酸素量が約3,000ppm になった。冷却速度は５ μm の粒子で107 K/s であった。本方法で得られたステンレス鋼粉の写真を**写真１**に示す。

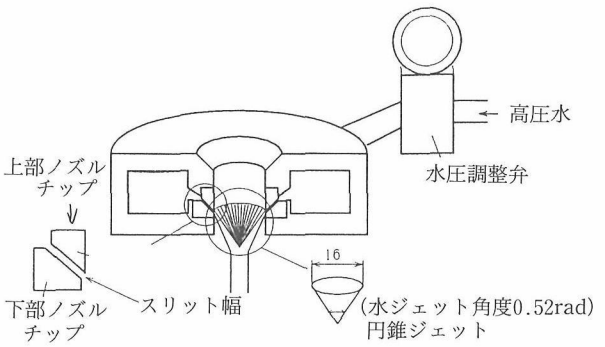


図１　高圧液体噴霧ノズルの模式図

水噴霧において雰囲気ガスはジェット密度を低くし，かつクッション効果を伴って粉化エネルギーを低下させる。そこで，噴霧時，溶解炉とノズル室を－660Torr まで減圧した結果，粒子の球形化が促進され，微細化し，スリップキャスティングに適用できた。

一方，高速度鋼に関しても，粉化条件と押し出し成形条件を検討した。噴霧粉は－25μm 分の収率が80％と高く，タップ密度も4.7Mg/m^{3}に達した。得られた高速度鋼粉の写真を**写真２**に示す。鋼粉に AcrowaxC を５～６ mass％配合し，440K で押し出した成形体は抗折値が約６ MPa と高く，脱脂が容易で，焼結の緻密化に有効であった。

これらのことから，雰囲気ガスの分圧の低減化によってポンプの過大な高圧化を行わずに極微粉化が可能であることがわかった。そこで５ μ 以下でしかも球形，低酸素な Fe 基，Ni 基，Cu 基，Al 基などの合金粉を作製する目的で，雰囲気ガスの圧の調整と，脱水，乾燥時の諸条件，及びその粉末特性等を検討した。球状化については特に Cu 基は不

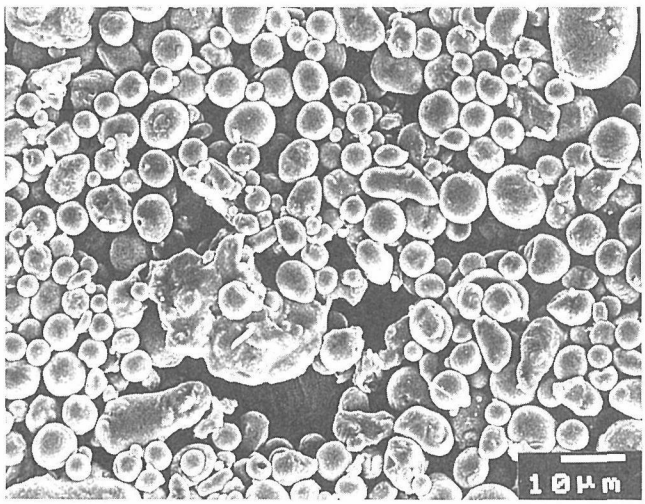


写真１　ステンレス鋼微粉

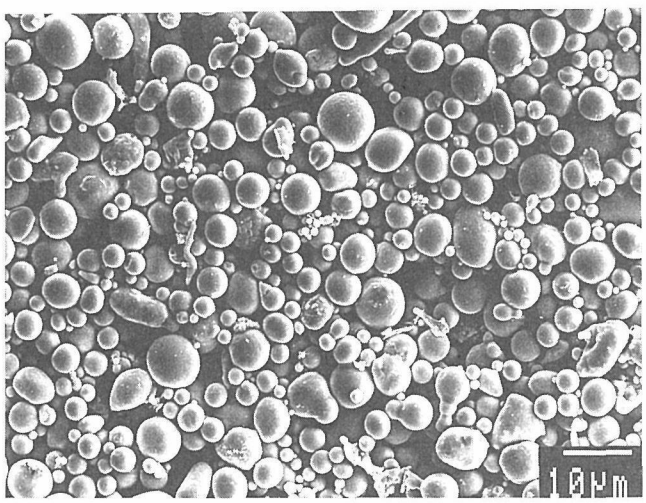


写真２　SKH51相当高速度鋼微粉

規則になりやすいが，溶解炉と噴霧ノズル室の圧力を630Torrと同圧にすることで平均7 μmのCu球状粉が得られ，そのタップ密度は57.3%と従来より4割ほど上昇した。同様の条件でVを多量に含むSUS316相当組成について粉化し，その焼結特性に及ぼすVの影響を調べた。Vは高密度化の焼結の助剤として有効であり，1 mass%以上含む合金では焼結温度1570Kでδ-ferriteが生じて緻密化が促進され，0.5 mass%Vの合金はγ単層ではあるが，Vを含まない316相当合金と比較して成形体の焼結緻密化は4割ほど高いことが明らかになった。また，これら生成粉の粒度別の表面積，酸素量等を調べた結果，粉化と同時に多量のアルコール脱水と，速やかな真空乾燥することで，ある程度の酸化を防ぐことができることが分かった。

2．2　メカノケミカル合成法による微細結晶炭化物微粉の作製

このテーマは，遷移金属粉と黒鉛粉とをミリングした際起こるメカノケミカル反応（粉末の活性化）を利用し，常温に近い状態で微細結晶の炭化物微粉を作ることを目的としている。しかし，研究期間が平成4年度の1年間と短期間であることと，この種の反応がミリングの方式，条件等によって大幅に異なるため，ここでは，今後同じ種類のテーマが継続されたときの基礎データとする目的で，粉末の活性化状況把握を目指した。即ち，ミリング方式の異なる三種類のボールミルについて，遷移金属中一つの炭化物しか生成しないTi-C系を用いてミリングし，その粉末の反応温度の変化から活性化状況を比較検討した。尚，実験では各ミルにおけるボールサイズの影響，大気暴露の影響などを調べると共に，昇温速度を変えた場合の反応温度曲線から，反応温度の定量化を行った。

用いたボールミルは遊星式（PL式），振動式（VI式）およびスクリューディスク式（SD式）である。原料粉は市販のTi粉とC粉（黒鉛粉）を原子量比1：1の割合に配合し，ビーカー中で1.8ks混合した後，ボールと共にミル容器に入れ，真空脱気後Arガスに置換し，ミリング時間を変えて処理した。得られた粉末はミリング終了後，グローブボックス内で安定化処理（徐酸化）後，黒鉛ダイスに2.5g充填し，大型の真空炉で昇温した。

まず，ボールサイズを変えた場合の反応温度は，PL式では一定であったのに対し，VI式ではサイズが小さいと温度は高い。これはボールミルの摩砕機構の相違によるもので，VI式では粉末粒子の受ける衝撃エネルギーは，ボール間の相互作用も多少は加わるものの総じてボール一つ一つの質量に強く依存する。一方，PL式では粉末粒子の受けるエネルギーは摩擦エネルギーを主体とし，ボールの全質量に律則されるためと考えられる。

これらミリングでは，ボールサイズをPL式とVI式では19.0mmϕ，SD式では7.12mmϕを用いてミリングすると，PL式，SD式，VI式の順にそれぞれ5.22ks，16.9ks，163.2 ks後にミリング中に発熱反応が起こる。この時間をToとし，それ以前の処理時間をTxとしてミリング時間と反応温度との関係をTx/Toで統一すると，図2のようになる。方式によってそれぞれ特徴のある反応温度曲線を示すが，特にVI式では最終段階の反応温度は他の二者より低く，しかもある一定温度に飽和する傾向にある。また，VI式ではTx/Toが0.9以上（図中斜線部分）のミリング時間範囲では，僅かな条件の変動でミリング中に発熱反応が起こってしまう不安定領域があることが明かとなった。

2．3　遠心噴霧法による特殊粉末製造に関する研究

遠心噴霧粉末製造法とは，溶融金属を高速で回転する円盤などの回転体の上に連続的に滴下し，遠心力で溶湯を分裂・微粒化してそのまま凝固させ，金属粉末を得る方法である。この遠心力を用いて金属粉末を造る発想は比較的古くから試みられてきたが，特に近年，強制対流冷却を併用した急速凝固粉末の製造技術として注目され急速に発展を遂げてきた。急速凝固粉末の製造は，遠心噴霧により微粒化された溶融金属が雰囲気中で急速に冷却されることに注目した特殊粉末の製造法であるが，遠心噴霧粉末製造法はこの1）急速凝固粉末以外にも，2）球状粉末：溶融金属分裂の際の表面張力による球状化効果，3）清浄粉末：不純物混入源となる水やガスなどの噴霧媒や破砕物を用いない溶融金属自体の流体力学的効果による分裂，4）活性金属粉末：酸素・窒素源の無い不活性雰囲気下の無接触凝固，5）均一粒径粉末：流体力学的効果による融体の分裂状態の制御，などの特殊な粉末を製造する可能性があることが知られている。しかし，遠心噴霧粉末製造法はこのように

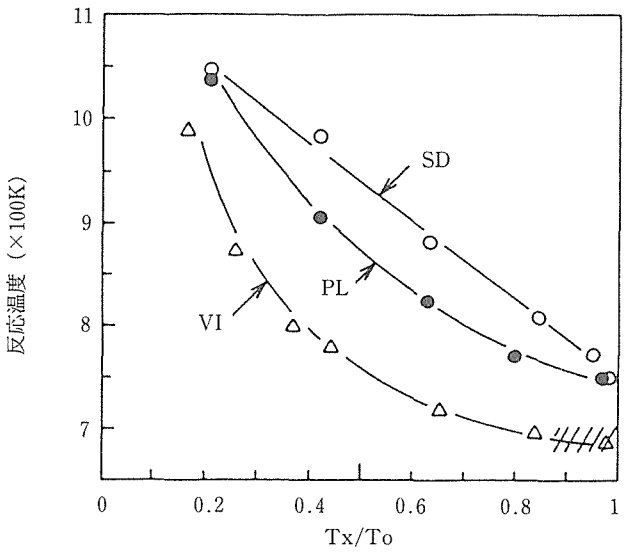


図2　反応温度の変化
SD：スクリューディスク式
PL：遊星式
VI：振動式

多くの特長を持ちながらも，粉化のメカニズムやその制御因子が十分に明らかになっておらず，表面張力等の溶融金属の物性や回転速度等の噴霧条件と生成粉末の粒度分布の関係，生成後の粒子の雰囲気中での飛翔および冷却などの粒子の履歴と凝固後の粒子内部の組織の関連など，基本的な部分が不明確のまま，装置の設計や噴霧条件の設定も経験的に行われてきた側面が強かった。本研究では，この遠心噴霧粉末製造法が，従来重油バーナーの噴霧装置など液滴微粒化技術として開発されてきた遠心噴霧技術技術と基礎を同じくしていることに注目し，それを土台に密度や粘性の大きく異なる金属融体の微粒化への理論的適用の可能性を検討するとともに，溶液の噴霧微粒化の場合には問題とならない，生成粒子の飛翔，および凝固に関して，その過程の支配因子を明かにしてきた。以下に，その成果を報告する。

2．3．1　微粒化

液滴の微粒化の場合，その分裂形態には，滴状分裂，ヒモ状分裂，膜状分裂の3つの分裂モードと不安定な柱状分裂が存在する。本研究では，これまで知られているそれらの遷移状態の関係を用いて図3に示すCA-diagram を作成した。この図において，L－D線は滴状分裂とヒモ状分裂の遷移を，F－L線はヒモ状分裂と膜状分裂の遷移を示す。つまりDDFと記した領域が滴状分裂，LFがヒモ状分裂，FFが膜状分裂の領域に対応しており，さらにDより下がWe数10000 の場合の液膜安定化条件，Sより下が液膜切れとなる。この図上に無次元化した噴霧条件をプロットすることにより，その条件での支配的分裂機構を推定できる。

ここでは，栅澤による低密度常温液体の場合の実験領域と本研究および加藤らによる遠心噴霧の噴霧領域，さらに各種融体を同一条件で噴霧した場合を示している。金属融体の場合は，基本的に滴状分裂領域に含まれ，さらに円盤上の液膜が不安定となる領域で噴霧されていることとなる。この液膜の不安定が円盤端への融体供給量の変動をもたらし柱状分裂に近い形態で噴霧されることが，適状分裂で期待される単一分散の液滴の形成が金属融体では困難で分布の広がりがでることが説明できる。金属融体の場合の分裂形態が基本的に滴状分裂であることは，実験結果をウェーバー数Weで整理した図4によって確認された。すなわち，遠心噴霧粉末製造法による生成粒子の平均粒子径は溶液微粒化の滴状分裂の場合の経験式，

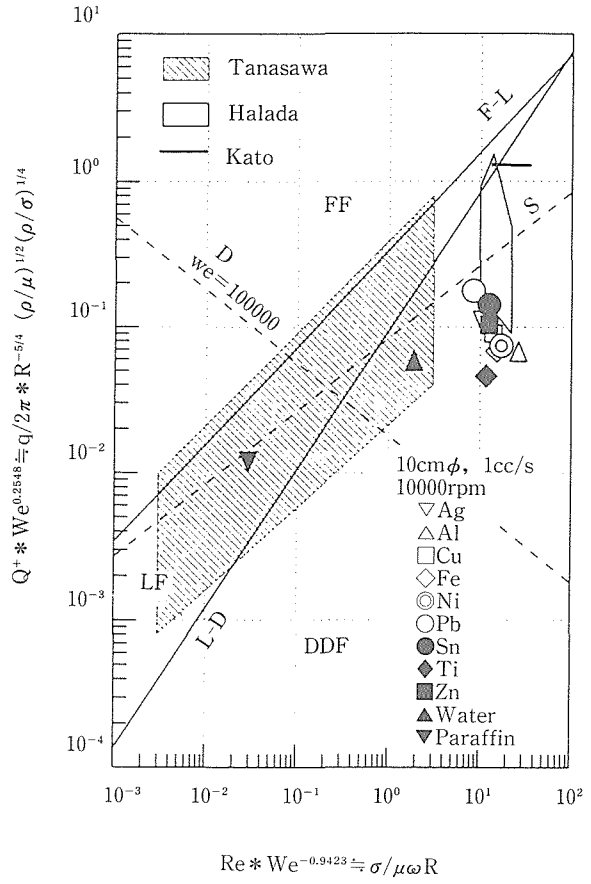


図3　遠心噴霧分裂モード図
(CA-diagram)

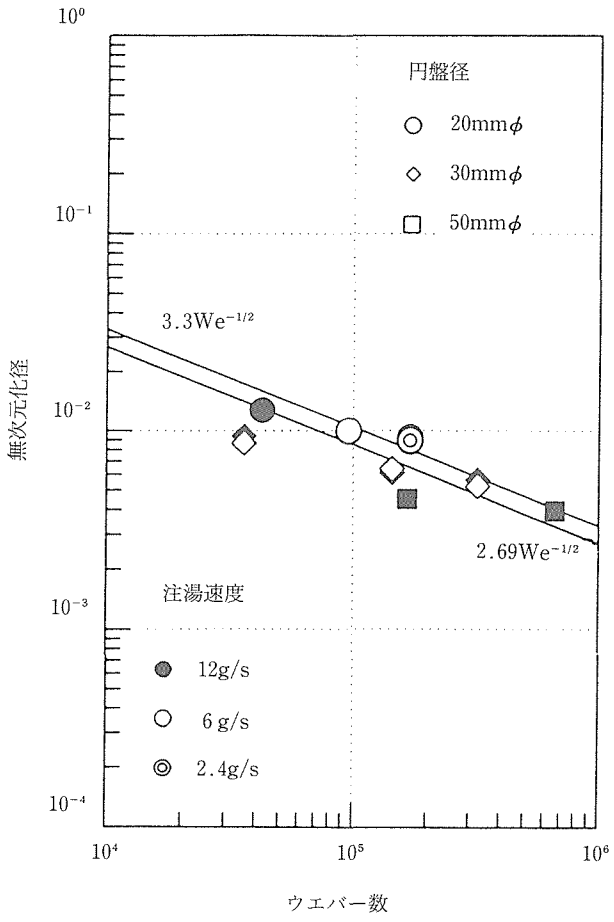


図4　We数と無次元化径（粒径/円盤径）の関係

$$d/R = k \cdot We^{-1/2}$$

で基本的に整理できる。なお，kは実験者によって異なる2.69,3.3などの定数であるが，離脱直前の液滴を重力場の代わりに遠心力を考えた一種の懸垂液滴とみなし導出した場合の

$$d/R = 3.25We^{-1/2}$$

とも一致している。

2．3．2　飛　　翔

結果の代表的な例として，**図5**に回転盤径20mmの場合の捕収位置ごとの粒子の分布とその平均粒径を示した。図の中でマークの種類および形状がそれぞれ注湯速度と回転速度を示している。分布図の右端WALLは容器壁に付着した量を示し，それを含めると生成した粉末のほとんどが回転盤のある中心から50mm以上の距離まで飛散しており，また回転速度の増大や注湯速度の減少でより内側に分布するようになっている。それらの粉末の平均粒径は，注湯速度に対する依存性は小さく，全体として内側で捕集された粉末ほど粒径が微細になっている。

粒子を剛体球と仮定し，抵抗係数をレイノルズ数Reの関数として，気体中の粒子の運動の式を適用して計算することにより，微粒になるほど回転盤離脱後に雰囲気中で起こる減速効果が大きく作用し飛翔距離が短くなることが裏付けられた。また，滴状分裂の式と粒子運動の式を結合させることにより，回転速度と粒子の飛翔距離の関係が得られた。すなわち，回転速度をより高速にすると，周速の増加による粒子離脱初期速度の増大の効果よりも，粒子の微粒化の効果が大きくなり，生成した粒子の飛翔距離は短くなる。

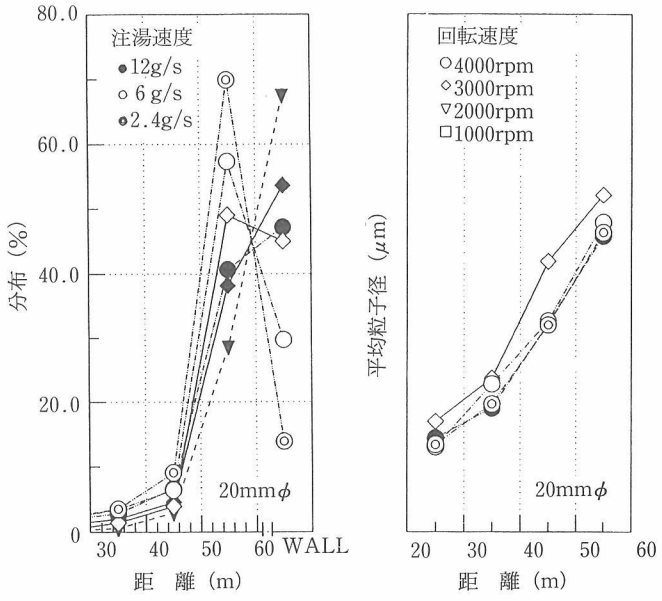


図5　飛翔距離の分布（左）とその粒径（右）

しかし，噴霧条件と生成粒子の飛翔距離の定量的な関係は，剛体球仮定では一致せず，飛翔距離を約3倍大きく見積もる結果となった。そこで，容器内のガス対抗流の影響，表面張力による円盤からの融滴の離脱時の減速の効果，離脱時の融滴の変形の影響の3者をを検討し，離脱時の融滴の変形効果が最も大きいこと，その際，離脱時の融滴の伸長比率を形状因子として約2．5の値を与えると実験結果と一致することを明かにした。すなわち，遠心噴霧によって得られる平均的な粉末の飛翔距離は，

$$Ls = 1.29\rho^{1/4}\sigma^{3/4}\omega^{-1}R^{-1/4}S^{-1}\rho g^{-1/2}\mu g^{-1/2}$$

となる。

2．3．3　凝　　固

得られた粉末（Zn−22%Al）の代表的な外観を**写真3**に示す。生成粒子の表面には微細に規則正しい模様が形成され並行に隆起が整列している．これは凝固の最終段階で表面に残存していた融液がすでに晶出していたデンドライトの間隙で収縮凝固するために形成された表面デンドライトである。なおZnでは凝固面成長方向の（00•1）面のfacetを持った多面体形状を示し，共に，粒子の内部から外に向けて凝固が進んだことを示していた。

内部の凝固組織は，単相のものを除いてデンドライト組織であり，いずれの粉末も，特に表面近傍と内部には差異がなく，デンドライトの成長方向も等方的であり，表面から内側に凝固が進行しているような痕跡は認められなかった。逆にAl−14Siの場合などでは粉末の内部から放射状に成長したデンドライトを持つ粒子が存在し，遠心噴霧粉の凝固は雰囲気によって冷却される表面から内部へと進行する平衡凝固ではなく，粒子の内部に核が発生して成長する過冷却凝固であることが明らかになった。冷却条件との関連をみるため，通常の凝固でよく調べられているZn−22%

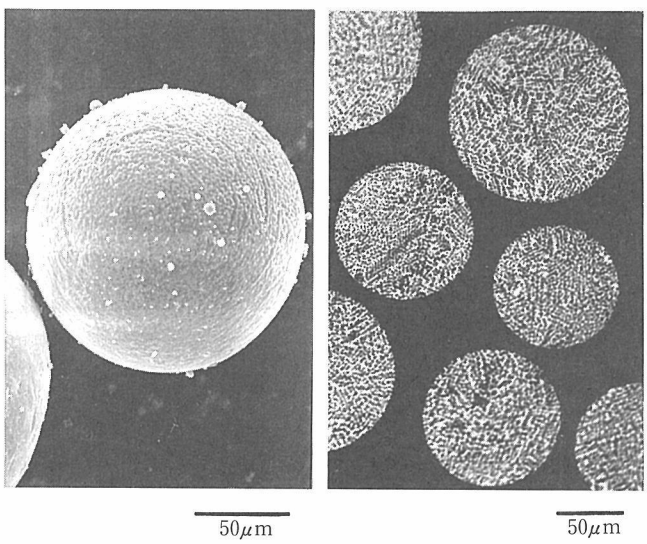


写真3　遠心噴霧Zn-22Al粉の外観（左）と組織（右）

Alを様々な冷却雰囲気および噴霧方式で噴霧を行い，そのデンドライトの二次アームスペーシング（SDAS）と粉末粒径の関係を図6にプロットした。なお図中の直線は熱移動に関するRanz-Marallの式等から算出された熱伝達係数を用いて球体の場合のNewton冷却の式による熱流出速度から算出した凝固時間に中田らによるZn－22%AlのSDASと凝固時間νの関係式$SDAS=9.5\times10^{-6}\nu^{0.26}$を適用して求めた粉末粒径とSDASの関係の予測である．

図から明らかなように，SDASは噴霧方法，噴霧条件を問わず，粉末粒子径に対して全て同じような傾向でプロットされており，いずれの雰囲気の場合も予測値よりも微細なものになっている。このことは，周囲からの冷却条件は凝固組織の形成にあまり影響せず，粒子内部での大過冷却からのリカレッセンスの過程が組織の形成に重要な役割を持っていることを示唆しており，リカレッセンスを考慮したエンタルピー変化の計算によっても裏付けられた。

2．3．4　小　括

金属融体の遠心噴霧の微粒化仮定は，液膜の不安定を伴う滴状分裂によって支配されており，その平均粒子径は，

$$d/R=3.25We^{-0.5}$$

となる。なお盤上の液膜の不安定性により通常の滴状分裂のような単一分散の粒子を得ることはできない。

生成粒子の飛翔距離は，気相中の剛体球の運動に液滴の円盤離脱時における変形を考慮した形状因子Sを導入することにより，

$$Ls=1.29\rho^{1/4}\sigma^{3/4}\omega^{-1}R^{-1/4}S^{-1}\rho g^{-1/2}\mu g^{-1/2}$$

で表される。

噴霧粉の凝固は雰囲気によって冷却される表面から内部へと進行する平衡凝固ではなく粒子の内部に核が発生して成長する過冷却凝固であり，その際，孤立微小融滴の無接触凝固による大過冷却凝固に伴う急速凝固が起こり，その

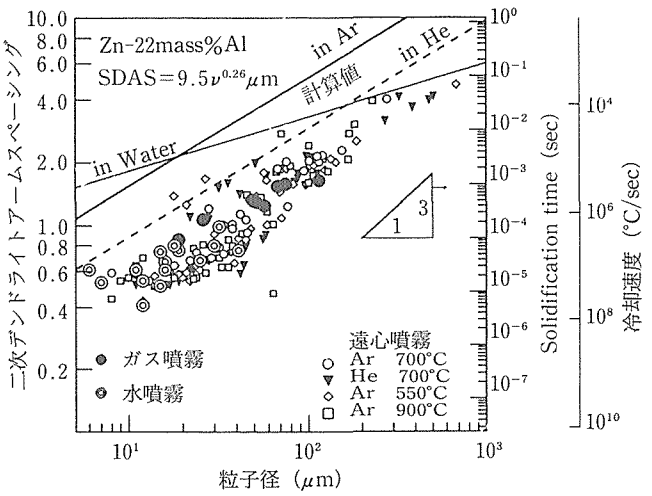


図6　粉末粒径と二次デンドライトアームスペーシングの関係

組織は噴霧方式や冷却条件よりリカレッセンスの過程に影響される。

2．4　複合超微粒子の合成

近年における先端産業技術進展とともに，適用素材の超微粒子化が一つのキーテクノロジーとして注目されている。周知のように，超微粒子は単に微細な粒子と言うばかりではなく，超微粒子化にともなって生じる表面効果，体積効果などによって，もとのバルク状物質には見られない特異な性質やバルクの性質がより強調された性質を示すようになり，その特性を利用した機能素子や機能性材料の開発・研究が多くの分野で進められている。

しかしながら，物質の超微粒子化によって発現する特性は必然的にその物質固有の性質に依存するものであり，単一物質の超微粒子から引出し得る機能には自ずから超えることのできない限界を有することになる。このような単一物質からなる超微粒子の機能限界を超越する一手段として，異なった特性を有する物質の超微粒子同士を結合させて複合化し，それによって引き起こされる超微粒子間の相互作用や表面状態の変化，さらには結合界面の顕在化などを図る方法が考えられる。ここでとくに，超微粒子サイズ域での結合界面の顕在化は，このような複合超微粒子が一種のナノ界面物質系を構成していることを意味し，超微粒子特性の向上ばかりではなく，より高次な機能特性の発現をも期待できるものと考えられる。

本研究では，上述のような観点から，アークプラズマを利用した「活性プラズマー液相」反応法や高周波プラズマCVD法等のドライプロセスおよびゾルーゲル法等のウエットプロセスにより各種の複合超微粒子の合成を試みるとともに，得られた複合超微粒子の諸特性について検討を行った。

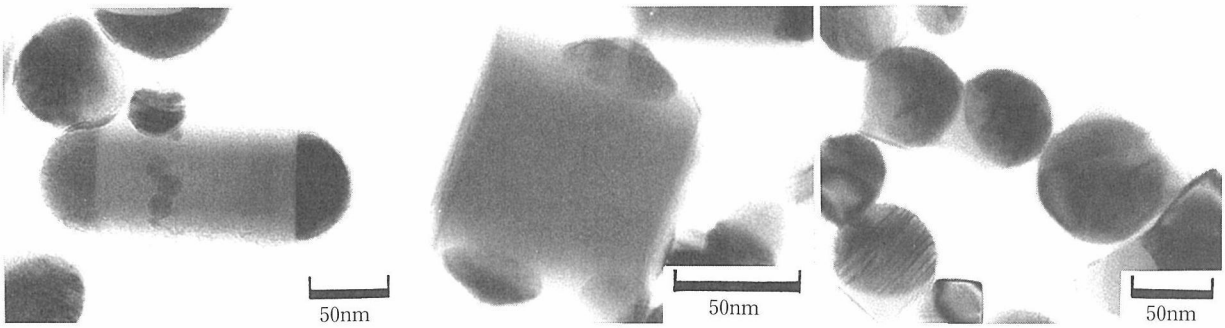
2．4．1　ドライプロセスによる合成

(1)　「活性プラズマー液相」反応法

複合超微粒子の合成に関するこれまでの研究より，TiN超微粒子に金属（Me＝Fe,Co,Ni）超微粒子が結合した特異な形態を有するMe－TiN系複合超微粒子の合成に成功するとともに，この複合超微粒子が混合超微粉などに比べ極めて高い触媒活性を示すことなどを明らかにした。

そこで，本研究では，本法における複合超微粒子の生成機構をより明確にするとともに，対象とする物質系を拡大することを目的に，サーメット材料としても有用なNi－TiC系について，その複合超微粒子化の可能性と得られた超微粒子の焼結挙動について検討した。

写真4に，Ni－Ti－C合金を水素プラズマ溶解し，蒸発・凝縮する（「活性プラズマー液相」反応法）ことにより得られたNi－TiC系複合超微粒子における代表的な粒子形態を示した。写真に見られるように，Ni－TiC系複合超微粒子の複合形態としては，柱状に成長したTiC粒子の両端に半球状のNi粒子が結合した亜鈴状粒子，立方体状のTiC粒



亜鈴状粒子　　サイコロ状粒子　　球状粒子

写真 4　Ni-TiC 系複合超微粒子の透過電子顕微鏡写真

子の側面に半球状の Ni 粒子が結合したサイコロ状粒子および球状の Ni 粒子から TiC 粒子がピラミッド状に突き出した球状粒子の 3 種類に大別できる。

ここで，亜鈴状およびサイコロ状の形態を有する粒子は，Me－TiN 系の複合超微粒子にも観察された複合形態であり，両系の粒子ともほぼ類似の過程，すなわち，異種物質の蒸気が共凝縮して融体粒子（超微粒子）を形成するとともに，その融体粒子の冷却・凝固過程において異種化合物相が晶出・分離することにより形成されたものと考えられる。なお，球状粒子は，TiC 相の晶出・分離により形成されたものか，TiC 粒子と Ni 粒子（液相）との衝突合体により形成されたものか明かではないが，単独の TiC 粒子や Ni 粒子が比較的少ないことよりすれば，前者により形成された可能性が高いものと推定される。

図 7 には，水素雰囲気中において 5 K/min の速度で昇温した際における Ni－TiC 系複合超微粒子（図中実線），Ni および TiC の各単相超微粒子（一点鎖線）ならびに Ni＋TiC 系混合超微粉（破線）の焼結収縮曲線を示した。

同図に見られるように，Ni 超微粒子の昇温過程には，約100°C付近から粒子再配列にともなう収縮が，さらに約200°C付近からは還元にともなう急激な焼結収縮が生じ，しかもその収縮率は500°C付近において約25%にも達しており，Ni のような金属超微粒子は極めて低温で急激に焼結が進行する，換言すれば，熱的に極めて不安定であることがわかる。

一方，Ni－TiC 系複合超微粒子は，いずれの組成においても約600°C付近までは顕著な収縮が認められず，また，顕著な収縮の開始温度は TiC 濃度の増大とともに高温側へ移行し，約60mol%の TiC を含む Ni－TiC 系複合超微粒子では難焼結性の TiC 超微粒子とほぼ同程度の温度（約900°C）となっており，複合化によって著しく熱的安定性の向上することがわかる。なお，このような金属超微粒子の熱的安定性の向上は，単体の金属超微粒子に難焼結性のセラミックス超微粒子を均一に混合しても達成されるが，図中の Ni＋TiC 系混合超微粉の収縮曲線にも見られるように，その効果は複合超微粒子に比べて小さいものとなっている。

また，水素雰囲気中で1000°Cまで昇温して得られた焼結体の硬さ測定結果より，約40mol%TiC 以下の低 TiC 濃度領域においては，複合超微粒子の方が混合超微粉よりも良好な緻密化特性を有していることが判明した。

(2)　高周波プラズマ CVD 法

本研究では，高周波プラズマが無電極放電であることを考慮し，触媒としても興味のある Ni－Ti－O 系複合酸化物

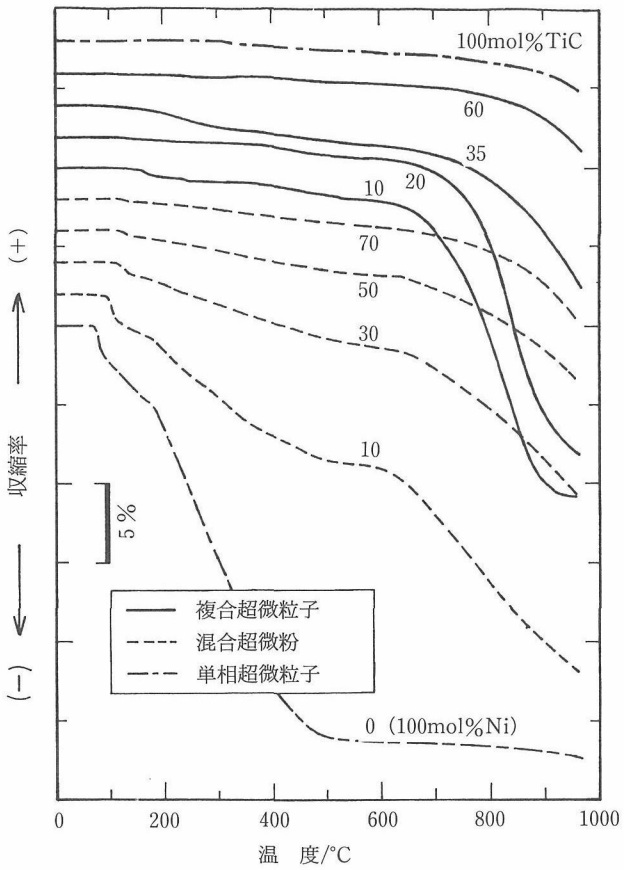


図 7　Ni-TiC 系複合超微粒子の焼統収縮曲線
（雰囲気：水素，昇温速度 5 K/min）

超微粒子の合成を行うとともに，得られた超微粒子の触媒特性について検討した。

写真5には，高周波プラズマCVDにより作製したNi－Ti－O系超微粒子（Ni：Ti＝1：1）のTEM写真を示した。この超微粒子は$NiTiO_3$相を主成分とする複合酸化物であるが，水素雰囲気中における選択還元（約650℃）により，焼結することなくNi－TiO_2系複合超微粒子とすることができる。このことはまた，本法が金属担持率の高い微粒子触媒の調製法となり得ることを示唆するものと考えられる。

そこで，得られたNi－TiO_2系複合超微粒子の触媒機能を探索することを目的に，H_2とCOから炭化水素を合成するFischer－Tropsch反応の触媒作用について検討した。一例として，P_{H2}：P_{CO}＝2：1，反応時間2 hrにおける反応温度と生成ガス組成との関係を**図8**に示した。同図に見られるように，C2，C3系炭化水素の生成量は473K（200℃）付近で極大値を示しているが，同時に，COの全炭化水素への転化率も最大（約98%）となることが見出され，このNi－TiO_2系複合超微粒子が同反応の触媒として良好な機能を果たしていることがわかった。

なお，本法で合成したNi－Ti－O系複合酸化物超微粒子は，水の光分解用触媒として優れた機能を有する可能性のあることも見出された。

2．4．2　ウエットプロセスによる合成

(1)　水酸アパタイト

水酸アパタイト$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$は構造の特異性から生体材料（人工歯・骨）および機能性材料（触媒，固体電解質，アミノ酸，ウイルスの吸着，分離材）として研究され一部実用化に至っている。しかし，燐化合物は複雑で生成過程も未知な部分が多い。本研究では，水溶液から径10－20μm，ロッド状の粒子を合成することができた。さらに，反応中に前駆体球状粒子がHApへ転化していく様子をXRD，FTIR，TEM，BET，TG/DTAなどにより明らかにした。

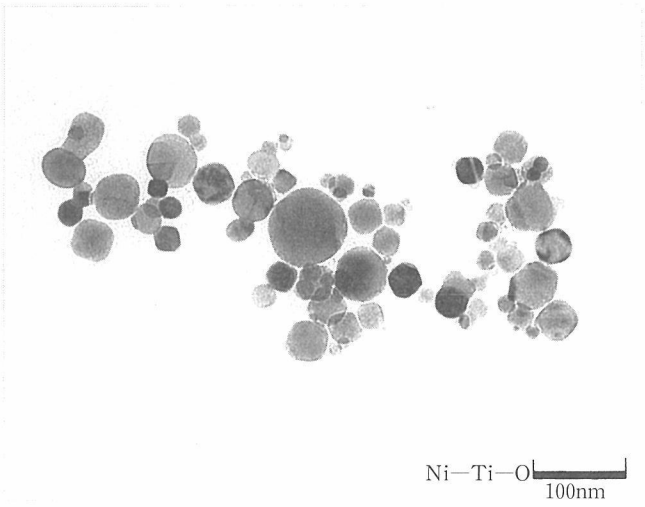


写真5　Ni-Ti-O系複合酸化物超微粒子の透過電子顕微鏡写真

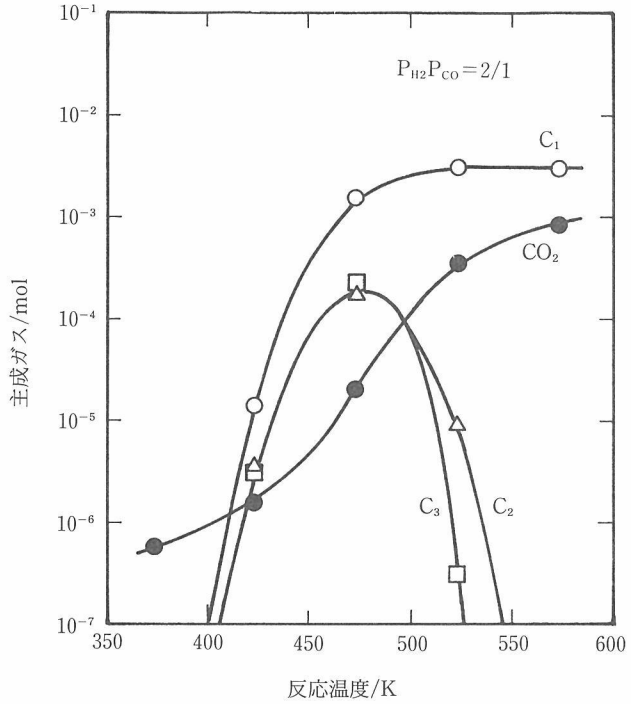


図8　Ni-TiO_2系複合超微粒子を触媒としたFT反応における反応温度と生成ガスの関係（反応時間：2時間）

(2)　複合酸化物

分散性の高い複合酸化物粉は，特殊なセラミックスや触媒などの原料として重要である。原子レベルで硬度の均一性を得るためには各元素をアモルファスの状態で混合するのが最も望ましい。本研究では，クエン酸ゲル法を適用し，Y－Ba－CuおよびBi/Bi＋Pb－Sr－Ca－Cu系にて，ゲルの調製条件，粉化と複合過程をTG/MS，XRD，FTIR，SEM等によって明らかにするとともに，分散性の高い粒径・形状のそろった球状複合酸化物粉が得られることを示した。

3　超微粒子およびその結合体の評価

超微粒子は，極めて比表面積が大きく表面活性であるため，新材料として注目されてきた。生成法については多くの研究がなされてきたが，その性質の解明，利用形態の研究は非常に少ない。それは，保管中あるいは取扱中に表面状態が変化するためである。表面状態を明らかにする方法を確立し，表面状態と特性との関係を明らかにする必要がある。また，利用形態についての研究も望まれている。

本サブテーマでは，微粒子の表面状態を調べる手段として，昇温脱離法の手法を確立し，種々の表面解析手段と比較した。そして，昇温脱離法が微粒子表面状態を調べる手段として極めて優れていることを示し，この手法は表面反応が関与した腐食挙動，触媒反応などの解析手段としても有用であることを示した。また，利用形態として，大比表

面積を保持したまま結合した微粒子多孔質体に注目し，初期焼結過程の研究を詳細に行なった。さらに，細孔を制御すると言う観点から，コロイドプロセッシングの手法を適用した。最後に，ナノオーダーで複合化した複合超微粒子について，触媒反応の基礎過程である水素吸脱着特性を調べ，その特性の特異性を示した。

3．1　金属超微粒子表面のキャラクタリゼーション

昇温脱離法による放出ガスから表面状態を分析する手段について，大気に曝したNi超微粉（粒径約20nm，酸素含有量9.0mass％）を対象に詳細に検討した。別に，表面皮膜の厚さおよび構造は高分解能電子顕微鏡観察により，表面皮膜の組成はX線回折法，電子線回折法およびX線光電子分光法により調べた。本研究で試作した昇温脱離実験装置は定容法によるガス吸着測定装置に四重極型質量分析計を取り付けた構造となっている。さらに，insituで反応過程を解析するため，各種ガスを導入，熱処理できるシステムにした。試料を透明石英製セルに入れ，室温で十分真空排気した（$<1\times10^{-6}$Pa）後，0.083K/sで昇温し，放出ガスを質量分析計により分析しガスの種類と強度をピーク解析により決定した。Ni超微粉の表面生成物と考えられるNiO，$Ni(OH)_2$，Ni_2O_3粉末を用いた昇温脱離実験も行ない，比較検討した。

高分解能電子顕微鏡観察によりニッケル微粒子の表面酸化物層は，厚さ約2 nmのNiO多結晶層と，その外側に部分的に形成された厚さ約0.5nmの皮膜からなる。X線回折，電子線回折の結果，NiOと$Ni(OH)_2$の存在が認められる。深さ方向分析の結果，スパッタリング時間の経過とともに水酸化物相，NiO，Niのように組成変化が認められる。以上のことからNi超微粒子の表面酸化皮膜は外側から内側に向かい，部分的に存在する$Ni(OH)_2$/NiO/Niのように変化していると考えられる。

図9にNi超微粉の昇温脱離曲線を示す。放出ガスはH_2OとCO_2が殆どであった。これらの放出ガスはそれぞれ4つのピークを示していたが，それぞれの放出ピークの原因を説明できれば逆にもとの表面状態を推定できる。そこでまずH_2Oの4つのピークをA（400K），B（500K），C（570K），D（640K）のように，CO_2の4つのピークをα（380K），β（500K），γ（570K），δ（640K）と呼ぶことにする。H_2OとCO_2のピーク温度がほぼ一致していることは，H_2OとCO_2の放出原因に相関があることを示している。前処理したNiOおよび$Ni(OH)_{\mp}$の昇温脱離曲線のピーク温度の比較からA，DはNiOの吸着したH_2OまたはOHの脱離によるもの，ピークBは$Ni(OH)_2$の分解によるものと解釈された。さらにピークCの原因を調べるために次の実験を行った。NiOをH_2Oのみに露出した場合，ピークCに相当する温度でH_2Oの放出は認められない。ところがNiOをH_2OとCO_2の共存雰囲気に露出した場合，ピークA～D全てのピークに相当する温度でH_2Oの放出が認められた。とくにCに一致する温度では多量のCO_2の放出も見られた。このことからCおよびCO_2のピークγは，NiOの表面に生成した炭酸・水酸化物の分解によるものと考えられる。その他のCO_2のピークについては，ピークαはピークAより低温であることから吸着COの可能性もあるが，βおよびδは$2OH(ad)\rightarrow H_2O(gas)+O(ad)$の反応により生成したOと不純物炭素との反応により生成したものと解釈される。

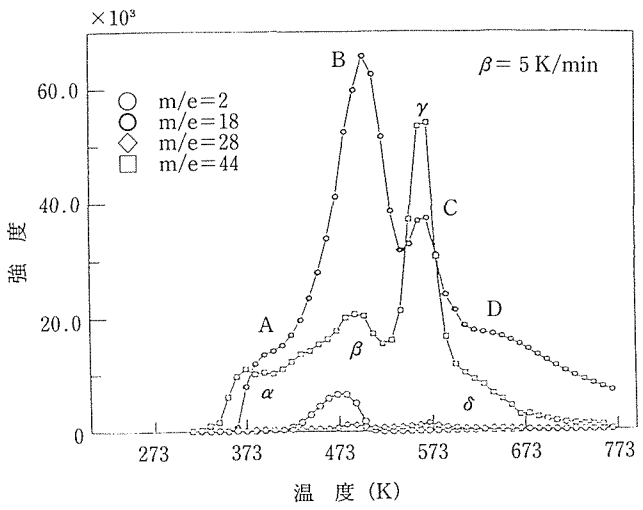


図9　Ni超微粉の昇温脱離曲線

以上の昇温脱離実験から，Ni微粒子の表面にはNiO，$Ni(OH)_2$およびNiの炭酸・水酸化物が存在しているものと推定される。炭酸・水酸化物の存在は，XPSではO1s，C1sスペクトルの比較でははっきりとは認められなかったが，昇温脱離スペクトルからは，はっきりと分離できることがわかる。さらに$Ni(OH)_2$の分解ピークBが現れる温度より低い温度で，NiOに吸着した水の脱離ピークAが見られたことは，ニッケル微粒子の表面は完全に$Ni(OH)_2$に覆われているわけではなく，NiOが露出する部分も存在することを示していると考えられる。このことは高分解能電子顕微鏡観察の結果に一致した。

以上のように昇温脱離法は微粒子表面のキャラクタリゼーションの手段として有効であることが解る。同様な手法で，Fe，Co，Pd，Pt，Ag，Au，Cu，FeCo超微粒子表面のキャラクタリゼーションと反応特性の研究を行ない，金属超微粒子表面の表面構造を明らかにした。さらに，表面安定皮膜の形成時に，水蒸気の存在がきわめて重要な役割を示すことを示した。また，in situで種々のガスを導入，反応を行なわせた後，昇温脱離を行なうことで，TiN超微粉，酸化物超微粉および部分安定化ジルコニアの水蒸気による低温劣化の解明にも応用できた。

3．2　微粒子多孔質体の合成と評価

微粒子多孔質体は，微粒子の持つ大比表面積を有効に生かした利用法の1つである。粒成長，緻密化を抑えた焼結を行なうには初期焼結の知見が不可欠である。表面がクリ

ーンな金属超微粒子は，室温でもネック成長により粒成長を起こすことは既に報告した。そこで，Fe，Niなどの金属超微粒子の多孔質体化においては，表面の酸化物により焼結を抑え，ある程度の強度を持った状態で結合させその温度以下で還元を行なう方法が有効であった。比表面積，収縮挙動および結晶子径の測定により，初期焼結過程を詳細に検討した。初期焼結過程は，(1)焼結は起こらないが，吸着ガスの脱離による見かけ状の収縮や比表面積の増大が見られる段階，(2)表面酸化物のみが焼結する段階，(3)酸化物および金属の焼結が起こる段階，の3つの段階に分けられることを明らかにした。図10は，表面酸化し，大気に曝したNi超微粉の真空中1時間加熱後の表面酸化物相と金属の粒子径をscherrerの式で求めた結果である。(2)の段階で焼結し，水素還元する事により，大比表面積を持つ多孔質体を作製できた。さらに，加圧下でパルス電流を印加しながら焼結する放電焼結を試み，1分以内の短時間で多孔質体を作製できることを示した。

細孔径の制御された多孔質体の創製が1つの目標である。そのためには，微粒子を単分散させ成形する必要がある。そこで，アルミナ微粒子をコロイドプロッセッシングにより成形し，その細孔分布を評価した。水溶液中のアルミナの分散方法として，pH制御による表面電荷を利用する方法と表面を被覆する方法がある。本研究では，多成分系でも適用可能なように高分子電解質（ポリメタクリル酸）を添加し，粒子表面の電気2重層による静電反発力と高分子による立体障害反発力によりアルミナ粒子の分散したサスペンジョンを作製した。また，大きな粒子（0.78μm）と小さな粒子（0.2μm）の比を7/3にしたバイモーダル粉を用いることにより大きな粒子の隙間に小さな粒子を入れた高密度の成形体の作製も試みた。図11は，粉体量が45vol%のサスペンジョンをスリップキャストした後の成形体の細孔分布を水銀ポロシメーターで測定した結果である。密度比は，小さい粉，大きな粉，バイモーダル粉の順に65.1，67.6，70.5%といずれも良好な充填状態で，しかもシャープな細孔分布をしていることが分る。この成形体を適度な温度で焼結することにより，細孔径を制御した多孔質体が作製できた。さらに，この細孔の空間は，異種原子との複合化あるいは反応場としての利用が考えられ，新たな材料創製につながると期待され，経常研究に引き継がれている。

3．3　複合超微粒子の水素の吸着特性

Niは Fisher-Tropsch 合成における CO メタネーション反応の優れた触媒として知られ，一般にはNi微粒子を湿式法でセラミックス上に析出させた担持触媒が用いられている。前章で記述したように，気相法により，ナノオーダーで複合化した Ni－TiO_2，Ni－TiN などの複合超微粒子は，熱的にも安定で，湿式法による担持触媒と比べ，陰イオン等の不純物の混入を避けられる利点がある。Ni上への水素の吸着は触媒反応の重要なステップであることから，Ni－TiO_2複合微粒子への水素吸脱着挙動を昇温脱離法により調べた。さらに比較のために担持（または複合）していないNi微粒子への水素の吸着も調べた。

BET法により求めた比表面積は，Ni微粒子で20.5m²/g，

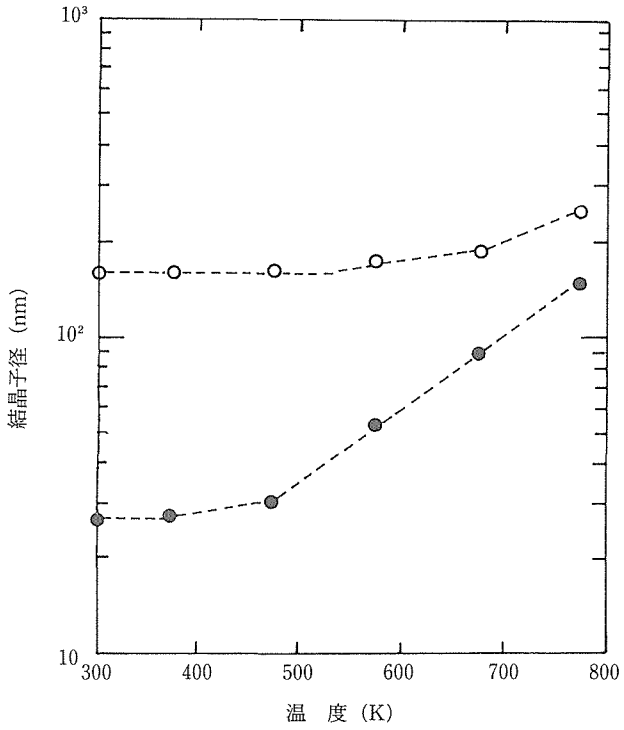


図10　Ni超微粉（大気暴露）を所定の温度で1時間真空加熱後のNiO（黒丸）とNi（白丸）の結晶子径

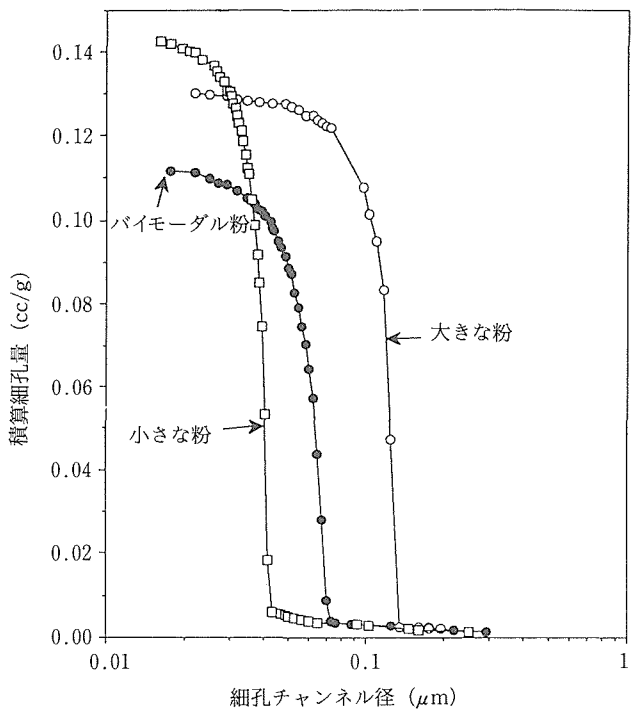


図11　スリップキャスト成形後のアルミナの細孔分布曲線

Ni－TiO_2複合微粒子で5.8m^2/g であった。図12は複合超微粉を350Torr の水素雰囲気に所定の温度で 1 h 接触させた後冷却し，室温でさらに30min 接触させた後の水素の脱離スペクトルである。Pt/TiO_2や Ni/TiO_2などの TiO_2担持触媒は，473K で還元したときは H_2および CO は通常に吸着するが，773K 以上の温度で水素還元するとその後の H_2および CO 吸着が極端に抑制される現象，いわゆる“strong metal-support interactions (SMSI)”を示すことが知られている。本実験では，Ni－TiO_2複合微粒子は前処理として873K で水素還元していないにもかかわらず，全体的な水素の脱離量は，Ni 微粒子と比べても特に少ない傾向は認められなかった。このことは Ni－TiO_2複合微粒子では H_2の吸着抑制現象が見られないことを示している。図12の脱離ピークを300K 以下（area1）と300K 以上（area2）の 2 つの領域にわけ，それぞれの領域の面積を水素の接触温度で整理した結果を図13に示す。縦軸は，各接触温度でのピーク面積を，300K のときのピーク面積で割った値を示す。脱離ピーク面積は，接触温度とともに増加し673K ではわずかに減少した。Ni に吸着した水素が高温での処理により TiO_2へスピルオーバーし，このスピルオーバー水素が水素の脱離

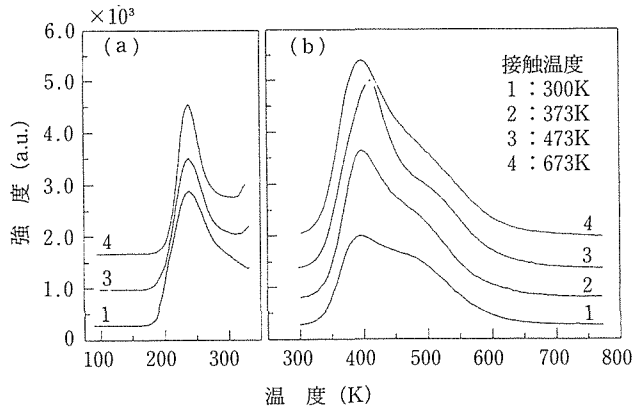


図12　所定の温度で水素と接触された後の Ni-TiO_2複合超微粉からの水素脱離曲線

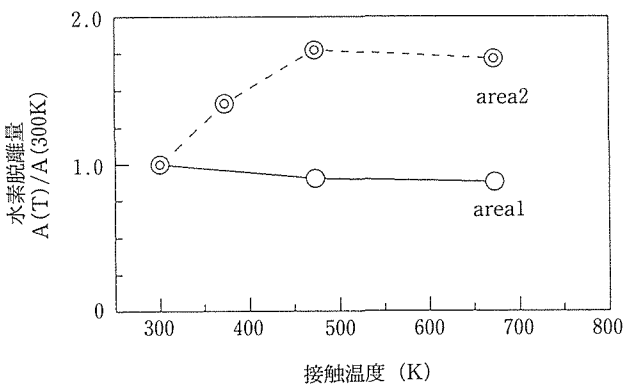


図13　水素接触温度と水素脱離量との関係
（300K の脱離量での規格化）

に伴い放出されるために，接触温度の上昇により脱離量が増加するものと考えられる。

触媒反応を調べるため，所定の温度で H_2，350Torr およびCO，150Torr をこの順に導入し，複合微粒子に 1 h 接触させた後室温まで冷却後の昇温脱離スペクトルを測定した。接触後の気相ガスを質量分析計で分析したところ，300K の場合には炭化水素ガスの存在は検出されなかったのに対し，373K の場合わずかながら CH_4の存在が認められた。接触温度473K のとき，CH4の他に C2～C5化合物に相当する炭化水素中の存在も多く確認された。これは，CO と H は相互作用を起こし新たな吸着状態を生じるために，炭化水素の生成が起こるものと考えられる。

以上と同様な結果は，Ni－TiN，Fe－TiN 複合超微粒子においても観測され，ナノオーダーで複合化した新規な触媒として利用が期待される。

4　粉体の表面反応

4．1　金属－セラミックス系混合粉の焼結に関する研究

金属－セラミックス系混合粉は粒子分散合金やサーメットの原料として用いられるが，その多くは難焼結性であり，製品に至る工程は複雑である。本研究では，混合粉の焼結性を改善するために，まず焼結性と密接に関連する金属/セラミックス間の濡れ性について検討した。次いで，濡れ性に基づく材料設計を行い，適当な材料系について，その混合粉の焼結性，焼結・加工材の機械的性質を調べた。具体的には，Cu－セラミックス系を取り上げ，静滴法に基づく濡れ性の評価についてついて検討した。また，高強度・高電導 Cu 系分散合金の開発に資するため，濡れ性の対照的な Cu－Y_2O_3，Cu－W 系混合粉を選び，これらの焼結，圧延特性を調べるとともに，圧延材の機械的性質を調べた。本報告では濡れ性の評価方法について検討した結果を述べる。

濡れ性の評価には融液の表面張力と接触角の測定が必要とされるが，静滴法はこのための手段として広く採用されてきた。解析は Bashforth と Adams の数表[1]により，手計算で測定値を求める従来法が多く利用されている。この方法は手続きが煩雑な上，静滴像からのわずか数個の代表長さのみで表面張力を決定するもので，その測定には極めて高い精度が要求され，測定点の決定にも細心の注意を払わねばならず，さらに，静滴の光学像に必然的に伴う輪郭のぼやけ等のため，誤差が拡大しやすいなどの本質的な問題点をも抱えている。

一方，コンピュータを利用した解析法が近年開発されつつあり，我々も先に輪郭計測に基づくカーブ・フィッティング法[2]を発表したが，今回新しい発想に基づく画像処理データ解析法を開発した[3]。本報告はこの新解析法（以後，曲率プロット法と呼ぶ）について述べるとともに，Cu－20mass% Ni 合金/Al_2O_3系への適用結果を取上げる。

4．1．1　曲率プロット法の原理

図14に示すように，基板面をx軸，静滴の中心を通る垂直軸をy軸とするx－y平面の，静滴の輪郭上の任意の一点Pの座標を(x，y)とし，均一な重力場にある静滴にかかる静水圧を考慮することにより，曲面内外の圧力差と表面張力の関係を表すラプラスの式から，その輪郭の形状について

$$1/r + \sin\phi/x = \{\rho g/\gamma\}\ (h-y) + 2/b \qquad (1)$$

なる関係式を得る。ここで，γは静滴の表面張力，ρは静滴の密度(正確には静滴と雰囲気ガスのそれぞれの密度の差)，gは重力加速度，ϕはP点における輪郭面の法線がy軸となす角，rはP点における紙面上の主曲率半径PR，このとき，紙面に垂直なもう一つの主曲率1/PQは左辺第二項で表わされる。hは静滴の高さTO，bは静滴頂点Tにおける輪郭面の主曲率半径である。(1)式から明らかなように，左辺の曲率の和$(1/r+\sin\phi/x)$と，静滴頂点からの垂直距離$(h-y)$との間には直線関係が成り立つ。その勾配は$\rho g/\gamma$に相等し，密度ρが与えられれば表面張力γを決定することができる。以上が曲率プロット法の基本的な原理である。

4．1．2　実験方法

Arアーク溶製し，スウェージングにより直径6 mmに成形した丸棒から切り出したCu—20mass％Ni合金約1g(酸素量1 mass ppm以下）を，横型の電気抵抗炉[2]内に平行に置かれたアルミナ基板(日本化学陶業製SSA－S)上に置き，溶融し静滴としたのち，炉の観察窓を通して溶融状況を写真撮影した。静滴の体積は約0.15cm³で，その対称性は十分保証されるものと考えてよい[4]。実験温度範囲は1523～1623K，雰囲気はAr－7vol%H_2，Ti精製Ar及びArの3種であった。これらガスはいずれも市販ボンベ入りで，ドライカラム，ガスクリーン（日化精工製）により脱水，脱酸素した。ガス流量は1.67cm³/sであり，露点はShaw型連続計測露点計により炉出入口において測定した。また，ガス中の酸素分圧は，炉出口に設置したジルコニア電池により測定した。

印画紙上に焼付けられた静滴像は，CCDカメラを通じ画像処理装置に読み込まれ，基板面，静滴輪郭の座標が抽出される。この装置は512×512の画素をもち，256階調の濃度レベルが識別できる。

4．1．3　実験結果並びに考察

図15に表面張力γと温度Tの関係を測定雰囲気別に示す。純銅の文献値[5]~[7]，Cu－20mass%Ni合金の表面張力の推定値も示した[8]。Ar－7vol%H_2雰囲気では，温度の上昇とともに表面張力値が減少し，一般に金属融体の表面張力が負の温度依存性を持つことと対応している。これに対して，Ti精製Ar及びAr雰囲気では温度の上昇とともに増加した。このような傾向は純銅において，Krauseら[9]，Beckerら[10]，Cu－O系において，森田ら[11]によって報告されており，森田らが述べているように吸着酸素が表面張力に影響しているものと考えられる。

上述のようにH_2添加の雰囲気の場合は，負の温度依存性を示しており，その係数も－0.55と，Cu，Niのそれと同程度であり，ZrO_2電池による測定酸素分圧，実験炉内の推定酸素分圧は2.2×10^{-15}～2.0×10^{-14}Paと極めて小さく，表面に対する酸素の影響が認められない場合である。他方，Ti精製Ar及びArの場合には，表面張力は温度の上昇とともに増大し，H_2添加の場合に近づく。また，これらガス中では温度の上昇に伴い測定酸素分圧は減少し，1623Kではその値もAr－7vol%H_2雰囲気の場合より数オーダー高くなった。従って，これらガス中で表面張力が正の温度依存性を示すのは，温度の上昇に伴うガス中の酸素濃度の低下に起因するものと考えられる[11]~[15]。実験終了後の試料の酸素分析値は1mass ppm以下であるが，この場合でもCu系では静滴表面の吸着酸素量は0.1×10^{-9}mol/cm²（1573 K），0.2×10^{-9}mol/cm²(1373K）程度と見積られ，それぞれ20，

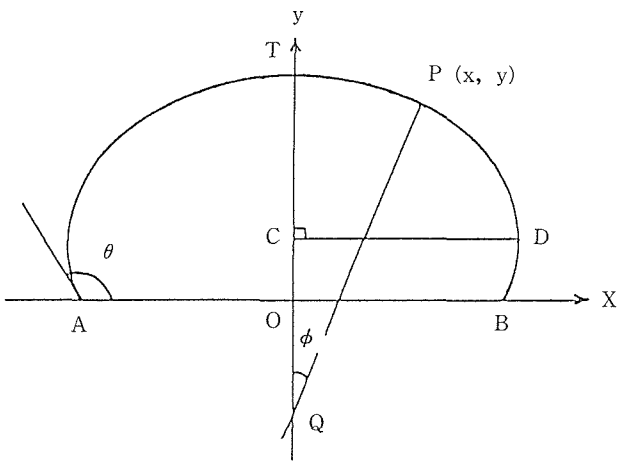


図14　静滴輪郭形状の諸元

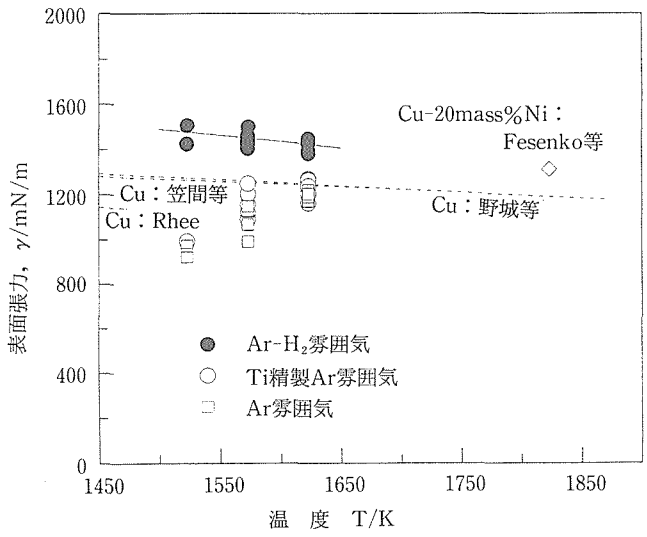


図15　Cu—20mass%Ni合金の表面張力の温度依存性

100mN/m の表面張力の低下が実測されている[11]。本系でも吸着酸素による表面張力への影響は無視できないと考えられる。

4．1．4　小　　括

静滴の輪郭形状の曲率の変化から表面張力を測定する新たな方法を考案し，Cu－20mass%Ni 合金の表面張力を測定した。本方法を用いると読み取りに伴う誤差や個人差を排除し，かつデータを迅速に処理できることが確認された。

また，アルミナ基板上の Cu－20mass%Ni 合金の界面物性値の測定では，H_2を含んだ還元性 Ar 雰囲気での Cu－20 mass%Ni 合金の表面張力 γ mN/m は

$$\gamma = -0.55T + 2314 \quad (1523 \sim 1623K)$$

となり，純 Cu，Ni の文献値の中間にあり，非還元性雰囲気では1523K 付近で低表面張力値を示し，温度の上昇に伴って還元性雰囲気でのそれに近づくことを明らかにした。

4．2　金属薄膜間の表面反応

原子状の物質が基板上で急冷されて形成される蒸着薄膜は，溶融した状態から熱平衡状態を経て生成されるバルクとは異なった微視的構造をとり，超微粒子などに似て表面自由エネルギーの大きいエネルギー状態にあると考えられる。そのため，薄膜ではバルクでは観測されない，基板原子が薄膜中を高速で拡散し薄膜表面に濃縮するという現象がみられる。本研究では，種々の条件で実験を行いこの現象の特徴と機構について検討を行った。

4．2．1　実験方法

機械研磨した10mm×10mm×1 mm の基板上に高周波マグネトロンスパッタ法により約1 μm の薄膜を蒸着し，10^{-7}Pa 台の超高真空中で加熱しながらオージェ電子分光法（AES）またはX線光電子分光法（XPS）により表面組成を観察した。加熱後の試料の深さ方向の組成変化は，アルゴンイオンスパッタリングにより表面層を削りながら AES または XPS を測定して得た。

4．2．2　実験結果および考察

薄膜/基板での特徴的実験結果を，Nb 膜/Ti 基板の系で示したのが図16～図18である。図16は試料を真空中で820K に加熱した時，AES および XPS により観測した Ti の表面濃度である。AES と XPS とでは濃度に違いがあるが，加熱後一定時間を経過した後 Ti が観測されることと Ti 濃度が飽和することは共通である。濃度に違いがあるのは，AES では表面から1 nm 程度，XPS では約2 nm の組成と観測している深さが異なっているためで，より浅いところを観測している AES において Ti 濃度がより大きいことから，Ti は表面に濃縮していることがわかる。図17は，Ti が表面に現れた後試料を室温に戻し，試料の深さ方向の組成変化を AES で観測したものである。Ti は試料のごく表面付近に観測されるだけである。Nb 膜と Ti 基板の界面で組成変化が緩やかなのは，拡散が起こっているのではなく，観測

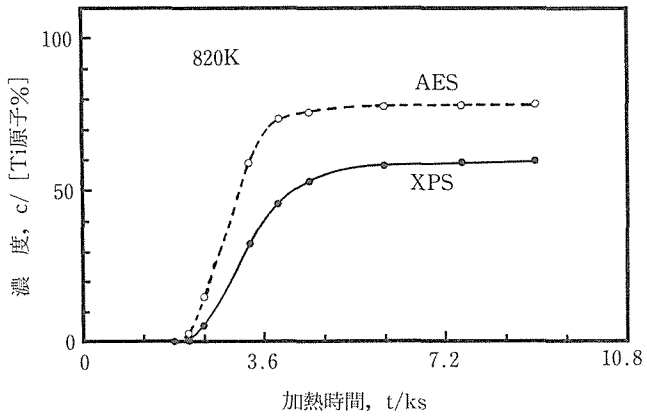


図16　Nb 膜/Ti 基板を真空中820K で加熱した時の表面 Ti 濃度を AES および XPS により観測した結果

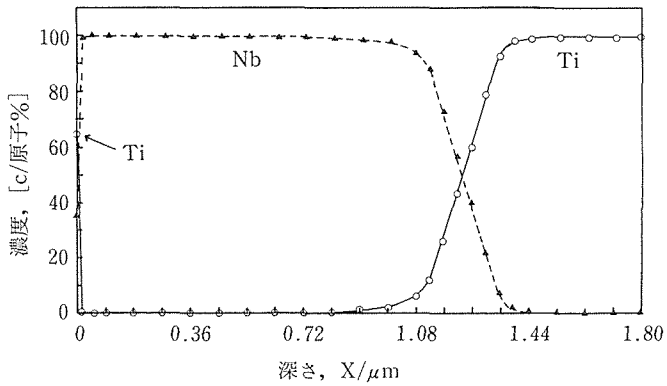


図17　Nb 膜/Ti 基板を820K で3.6ks 加熱後の深さ方向の組成分布を AES により測定した結果

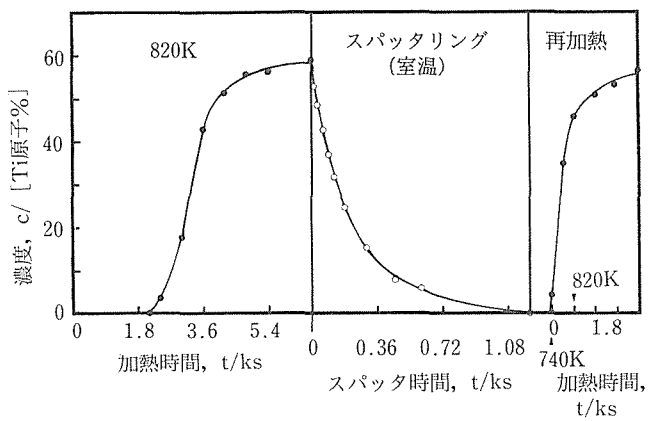


図18　Nb 膜/Ti 基板を820K で加熱して Ti 濃度がほぼ飽和した後，室温まで放冷してスパッタリングにより表面の Ti 濃縮層を除去，再び820K で加熱するという過程における表面 Ti 濃度を XPS により測定した結果

方法によるものである。図18は，試料を820K で加熱して Ti 濃度がほぼ飽和したところで室温に戻した後，スパッタにより Ti が観測されなくなるまで表面付近を削り取り，再び加熱する，という過程における Ti の表面濃度を XPS により観測したものである。Ti の表面への濃縮においては，飽

和濃度が存在するだけでなく組成が再生することがわかる。

基板元素が表面で観測されるまでの時間から拡散係数を求め，加熱温度を変えて拡散係数の温度依存性を求めて拡散の活性化エネルギーを計算した。基板元素の薄膜表面への偏析はすべての薄膜—基板の組み合わせで観測された訳ではない。図19に，それぞれの組み合わせで偏析が観測されたかどうかを模式的に示した。図中の数字は，拡散の活性化エネルギーをkJ/molで，また括弧内はその活性化エネルギーがバルク中の値の何%にあたるか，を表している。

Ti膜/Cu基板では上の現象に加え，Cuの偏析が加熱雰囲気に依存することが観測された。図20はTi膜/Cu基板を720Kで1.2ks加熱したときのオージェスペクトルであるが，a）の1.3×10^{-7}Paの真空中で加熱した場合にはCuが観測されているのに対し，2）の2.6×10^{-6}Paまで酸素を導入して加熱した場合にはCuが観測されなかった。

このようにある金属が薄膜中を高速で拡散して偏析するという現象は，薄膜/薄膜間でも観察された。図21は，Ti膜（0.6μm)/Nb膜（0.9μm)/Cu基板を800Kで240s加熱した後の深さ方向の組成変化である。特徴的なのは，TiがNb膜中を拡散してNb膜/Cu基板界面に濃縮していること，基板のCuがTi膜の表面に現れて濃縮していることである。CuがNb膜中を拡散してTi膜表面まで現れるのは，Nb膜/Cu基板の系ではCuがNb膜表面に現れない（図19参照）ので，Ti膜が蒸着されたことによりCuを吸い出していることになる。

これらの現象は，薄膜の表面自由エネルギーを低下させることを駆動力として，基板元素が薄膜の粒界上を表面拡散し薄膜表面に濃縮すると考えると説明される。酸素を導入した場合に基板元素が濃縮しなかった理由は，酸素の吸着により薄膜の表面自由エネルギーが低下して基板元素が偏析するための駆動力がなくなったためといえる。薄膜/薄膜/基板の場合でも，薄膜/基板界面の界面エネルギーの低下が駆動力になっていると考えると界面での濃縮が説明できる。

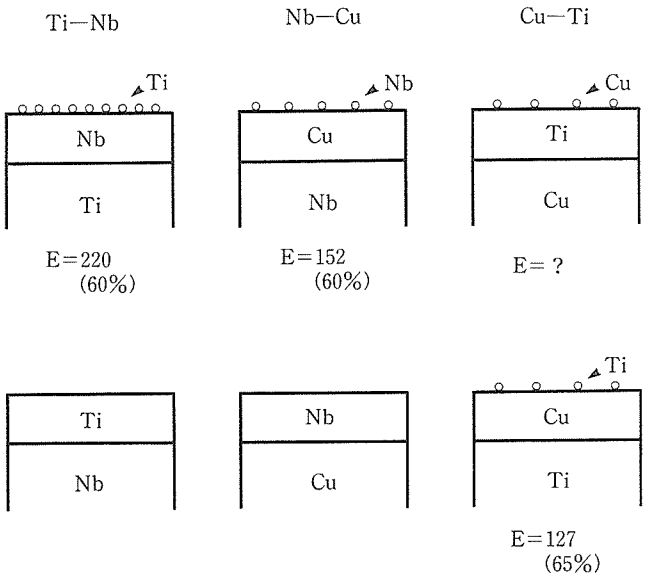


図19　薄膜/基板の組み合わせによる偏析の有無と拡散の活性化エネルギー（単位はKJ/mol)。カッコ内は活性化エネルギーがバルク中のものの何%にあたるかを示す。

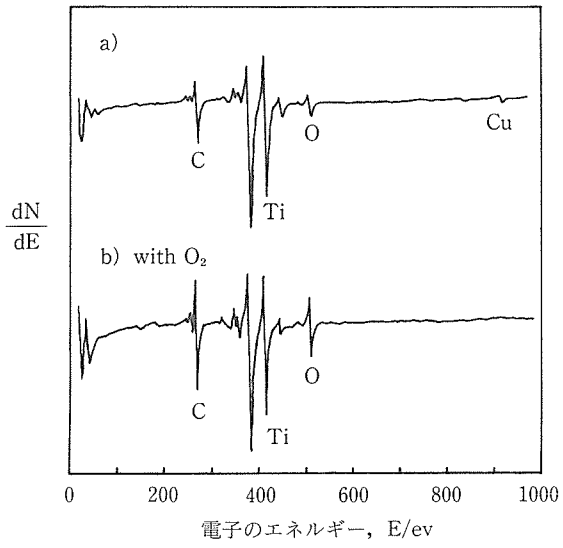


図20　Ti膜/Cu基板を720Kで1.2ks加熱した場合のオージェスペクトル
a）1.3×10^{-7}Paの真空中で加熱した場合
b）2.6×10^{-6}Paまで酸素を導入して加熱した場合

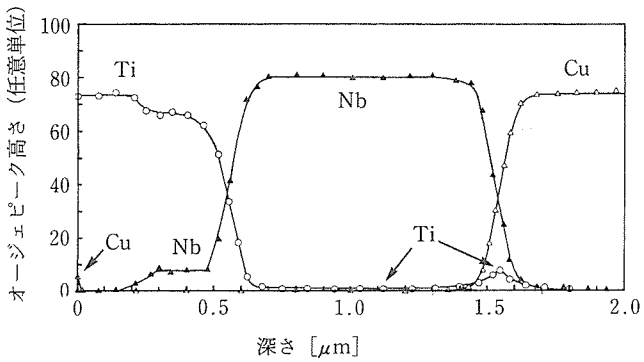


図21　Ti膜/Nb膜/Cu基板を800Kで240s加熱した後の深さ方法分析結果

4．2．3　小　括

実験結果は次のようにまとめられ，このような高速で拡散して表面や界面に偏析する現象（高速拡散現象）は，薄膜の表面自由エネルギーまたは界面自由エネルギーの低下を駆動力としていることが明らかになった。

①薄膜—基板の元素の組み合わせにより観測される系と観測されない系がある。

②高速拡散の活性化エネルギーはバルク中のものの約60%である。

③拡散係数は膜厚に依存しない。

④高速拡散が観測されるかどうかや拡散の活性化エネルギ

ーは膜の構造に依存しない。

⑤ Ti 膜/Cu 基板の場合には，高速拡散現象が加熱雰囲気の影響を受ける。これは雰囲気ガスが薄膜表面に吸着し薄膜の表面自由エネルギーを低下させるため，高速拡散の駆動力が消失すると考えられる。

⑥薄膜/薄膜/基板の場合でも界面自由エネルギーの低下を駆動力として薄膜元素の界面への高速拡散が起こる。

このような高速で拡散して偏析する現象は，この現象の特徴を生かして以下のように材料開発に応用できると期待できる。

a）偏析がある飽和状態を形成するため，自己組成制御性がある。偏析による仕事関数の変化を利用して，電界電子放出源材料として使える。

b）電子デバイスなどの材料で，拡散バリアを形成したいときにどの組み合わせで行ったら良いか，いくつかの元素の薄膜を多層に積層したときにバリアが破壊されるかどうかを予測するのに利用できる。

5 結　言

高効率高圧液体粉霧法による超急冷極微粉の作製に関するサブテーマでは，粒子の球形化，微細化条件を明らかにし，ステンレス鋼，高速度鋼の低酸素化極微粉の創製という重要な課題に取り組み重要な成果を挙げた。遠心噴霧法による特殊粉末製造に関するサブテーマでは，遠心噴霧法による粉末製造を制御する諸条件，すなわち，溶融金属物性，回転条件などと生成される粉末の粒径，飛翔距離などの関係を明らかにし，噴霧のメカニズムについてはほぼ基本的に解明した。複合超微粒子の合成と結合体化の研究に関するサブテーマでは，当研究所の開発した「活性プラズマ-金属」反応法，および RF プラズマ法等のドライプロセス法により，従来は作製困難であった Ni－Ti－O 系複合超微粒子，および Ni－TiC 系複合超微粒子を創製し，これらの持つ触媒特性も評価した。これらの研究により，新しい粉体の創製法に関する芽を発生させることができた。

超微粒子およびその結合体の評価に関しては，超微粉の初期焼結過程を表面状態と関連させて詳細に検討した。さらに昇温脱離法により，超微粉の表面状態を調べ，腐食，劣化機構およびその防止法を提案した。また，触媒，センサー特性を検討した。

粉体の表面反応に関する研究では，焼結法によりセラミック粒子分散合金を作製し，それらの冷間圧延特性を調べた。また，曲率プロット法により界面特性の評価を行った。さらに，蒸着薄膜中における基板元素の高速拡散現象を調べた結果，基板元素は蒸着薄膜の粒界上を表面拡散し薄膜表面に濃縮すると考えると説明する事ができた。

参 考 文 献

1）Bashforth and J.C.Adams, An attempt to test the theories of capillary action, University Press, Cambridge, (1883)

2）原田幸明，村松祐治，日本金属学会誌，52（1988），43.

3）K.Halada,Y.Muramatsu and T.Dan, Proceedings of World Conference on Powder Metallurgy, 3（1990），8.

4）渡辺俊六，津安　英，高野勝利，白石　裕，日本金属学会誌，45（1981），242.

5）笠間昭夫，飯田孝道，森田善一郎，日本金属学会誌，40（1976），1030.

6）K.Nogi, K.Ogino, A.McLean and W.A. Miller, Met. Trans., 17B（1986），163.

7）S.K. Rhee, J.Am. Ceram. Soc., 53（1970），639.

8）V.V. Fesenko, V.N. Eremenko and M.L.Vasiliu, Zh. Fiz. Khim., 35(1961)，1750.

9）W.Krause, F.Sauerwald and M.Michalke, Z.Anorg. Allg. Chem., 181（1929），353.

10）G. Becker, F. Harders and H. Kornfeld, Arch. Eisenhuettenw., 20（1949），363.

11）森田善一郎，笠間昭夫，日本金属学会誌，40（1976），787.

12）門間改三，須藤　一，日本金属学会誌，24（1960），377.

13）B.Gallois and C.H.P.Lupis, Met. Trans., 12B（1981），549.

14）S.P.Mehrotra and A.C.D.Chaklader, Met.Trans., 16B（1985），567.

15）T.E.O'Brien and A.C.D.Chaklader, J.Am.Ceram.Soc., 57（1974），329.

研 究 発 表

（口　頭）

1）高圧水噴霧法によるステンレス鋼の微粉化，超急冷，武田　徹，鰐川周治，皆川和己，粉体粉末冶金協会，62.11.

2）ワックスを配合した高速度鋼粉の押出成形，武田　徹，皆川和己，粉体粉末冶金協会，63.5.

3）SKH51相当高速度鋼 Super Fines の粉末圧延と焼結シートの性質，皆川和己，武田　徹，粉体粉末冶金協会，63.11.

4）7075相当 Al 合金 Super Fines の高密度成形と焼結材の特性，武田　徹，皆川和己，粉体粉末冶金協会，63.11.

5）SKH51相当高速度鋼粉の焼結性に及ぼす Co の効果，武田　徹，皆川和己，粉体粉末冶金協会，1.5.

6）２相ステンレス鋼微粉のスリップキャスティング，武田　徹，皆川和己，粉体粉末冶金協会，1.11.

7）２相ステンレス鋼微粉の焼結に伴う酸化物の成長，武田　徹，皆川和己，粉体粉末冶金協会，2.5.

8）球状鉄微粉の水噴霧条件および性質，武田　徹，皆川和己，粉体粉末冶金協会，3.5.

9）高圧水噴霧法による Cu 粉の球状，微粉化，皆川和己，武田　徹，粉体粉末冶金協会，3.5.

10）高圧水噴霧法における微粉生成と水ジェットの関係，皆川和己，千葉健一，原田幸明，粉体粉末冶金協会，4.11.

11）高圧水噴霧法における水ジェット特性の測定方法の検討，皆川和己，原田幸明，千葉健一，粉体粉末冶金協会，5.5.

12）高圧水噴霧法により製造された粉末の粒子径と粒子形状の関係，皆川和己，千葉健一，原田幸明，中田　毅，粉体粉末冶金協会，5.5.

13) 各種噴霧法による Zn－Al 合金粉の凝固組織，原田幸明，皆川和己，粉体粉末冶金協会，5.5.
14) The Effect of Water Jet on the Formation of Super Fine Powder by High Pressure Water Atomization,Minagawa,K., Chiba,K., Halada,K.,and Nakata,T,PM'93, Kyoto, 5.7.
15) 高圧水噴霧法における金属溶湯の性質と生成粉末の関係，皆川和己，千葉健一，原田幸明，中田　毅，粉体粉末冶金協会，5.11.
16) 水アトマイズにおける噴霧温度の影響，原田幸明，Rzesnitzek, Kaysser, Petzow，金属学会，63.11.
17) 水アトマイズにおける溶湯物性の影響，原田幸明，Rzesnitzek, Kaysser, Petzow，日本金属学会，63.10.
18) 遠心噴霧粉末製造法の噴霧因子の検討，原田幸明，日本金属学会春期大会，1.4.
19) 遠心噴霧による粉末製造の粉化機構について，原田幸明，菅広雄，粉体粉末冶金協会，1.10.
20) 遠心噴霧粉の凝固について，原田幸明，菅広雄，日本金属学会秋期大会，1.10.
21) Atomizing parameters for centrifugal atomization of metal, Halada,K.,Suga,K.,Muramatsu,Y., World Conference on Powder Metallurgy, 1990.
22) A new method for determination of interfacial energy of liquid metaland solid ceramics, Halada,K., Muramatsu, Y., Dan, World Conference on Powder Metallurgy, 1990.
23) 遠心噴霧金属粉末の凝固組織，原田幸明，菅　広雄，日本金属学会，2.4.
24) 回転噴霧による金属粉末の製造，原田幸明，菅広雄，粉体粉末冶金協会，2.11.
25) 遠心噴霧粉の凝固過程について，原田幸明，菅　広雄，日本金属学会，3.10.
26) 溶融金属の微粒化―粒度分布からの一考察―，原田幸明，日本鉄鋼協会，4.4.
27) 各種噴霧法による Zn－Al 合金粉の凝固組織，原田幸明，皆川和己，千葉建一，du Bie，粉体粉末冶金協会，5.5.
28) Effect of Water Jet Properties on the Production of Superfine Powders by High pressure Water Atomozation, Chiba, Minagawa,K., Halada,K., Nakata, PM'93, Kyoto, 1993. 7.
29) 水酸アパタイト微粒子の液相合成，青木愛子，第32回材料研究連合講演会，63.12.
30) ゾルゲル法による複合酸化物の合成に関する研究，青木愛子，資源・素材学会，1.3.
31) 水酸アパタイト微粒子の合成とキャラクタリゼーション，青木愛子，資源・素材学会，1.4.
32) Characterization of Fine Hydroxyapatite Powders Synthesized by Wey Process,Aoki,A.,,11th Int. Conference on Phosphorous Chem., 1989.7.
33) 水酸アパタイト微粒子の合成とキャラクタリゼーション(II)，青木愛子，資源・素材学会，2.3.
34) Ni－TiO_2系複合超微粒子の FT 合成における触媒作用，大野　悟，奥山秀男，本間一廣，尾澤正也，日本金属学会，2.9.
35) クエン酸ゲルを経由する Y－Ba－Cu 系複合酸化物の調製，青木愛子，大野　悟，太田口稔，村松祐治，資源・素材学会，3.3.
36) Characterization of the Hydroxyapatite Precursors Synthesized by Wet Process, Aoki,A.,, Int. Symp. on Inorg. Phosphate Materials, 1991.7.
37) 「活性プラズマー金属」反応法による Ni－TiC 系複合超微粒子の合成，大野　悟，姜　春生，奥山秀男，本間一廣，粉体粉末冶金協会，3.11.
38) Ni－Ti－O 系超微粒子による水の光分解，大野　悟，奥山秀男，本間一廣，打越哲郎，日本金属学会，4.4.
39) Preparation of YBC Oxide Precursor by the Citrate Gel Process,Aoki,A.,6th Int. Workshop on Glasses and Ceramics from Gels, 1992.10.
40) 徐酸化処理した金属超微粉の脱ガス挙動，打越哲郎，目　義雄，大野　悟，日本金属学会，63.4.
41) Fe 超微粉の焼結とその状態変化，目　義雄，打越哲郎，小沢英一，原田幸明，村松祐治，同上，63.4.
42) Synthesis and Characterization of the Mixed Ultrafine Particles of Ni and TiN, Ohno,S.,Sakka,Y., Okuyama, H.,Honma,K., and Ozawa,M., Material Research Society International Meeting on Advanced Materials,1988.6.
43) Effect of the Slow Oxidation Treatment on the Characteristics of the Ultrafine Powders, Sakka, Y.,Uchikoshi, T., and Ozawa,E. 同上，63.6.
44) 酸化処理した金属超微粉の脱ガス挙動（II），打越哲郎，目義雄，大野　悟，日本金属学会，63.11.
45) 鉄超微粉の還元と焼結，目　義雄，打越哲郎，同上，63.11.
46) 製法の異なる Ag 超微粉の脱ガス挙動，目　義雄，打越哲郎，大野　悟，材研連講演会，63.12.
47) Cu 超微粉の脱ガス挙動と焼結，目　義雄，打越哲郎，小沢英一，同上，63.12.
48) 活性プラズマ法で作製した Ni－TiN 系混合および複合超微粒子の性質，目　義雄，大野　悟，奥山秀男，尾沢正也，セラミックス基礎科学討論会，1.1.
49) 水素プラズマー金属反応法により作製した Pd 超微粉の脱ガス挙動，打越哲郎，目　義雄，大野　悟，応用物理学会，1.3.
50) FeCo 超微粉の焼結挙動，目　義雄，打越哲郎，日本金属学会，1.4.
51) Sintering of Copper Ultrafine Powders, Sakka,Y., Uchikoshi,T. and Ozawa,E., Ⅶth World Round Table Conference on Sintering, 1989. 8.
52) Synthesis and Characterization of the Mixed and the Composite Ni-TiN Ultrafine Powders, Sakka,Y., Ohno, S., Okuyama,H. and Ozawa, M., 同上，1989. 8.
53) Ni 超微粉の焼結挙動，目　義雄，打越哲郎，大野　悟,日本金属学会，1.9.
54) Pt および Pd 超微粉のガス放出と焼結，目　義雄，打越哲郎，大野　悟,同上，1.9.
55) 金属超微粉の徐酸化層について,目　義雄，打越哲郎,粉体に関する討論会，1.10.
56) TiN 超微粉の大気中におけるガス吸着と酸化，目　義雄，

大野　悟，奥山秀男，尾沢正也，宇田雅弘,同上，1.10.
57) Gas Desorption and Oxidation of Fe Ultrafine Powders, Uchikoshi,T., Sakka,Y. and Ohno,S., First Japan International SAMPE Symposium and Exhibition, 1.12.
58) 昇温脱離法による水酸アパタイト粉のキャラクタリゼーション,目　義雄，青木愛子,日本金属学会，2.4.
59) 鉄超微粉の表面状態に及ぼす水の影響,打越哲郎，目　義雄,同上，2.4.
60) Some Aspects on the Surface Phases of Metal and Nitride Ultrafine Powders Exposed to Air,Sakka,Y., Uchikoshi,T. and Ohno,S., Second World Congress PARTICLE TECHNOLOGY, 2.9.
61) Fe および Ni 超微粉によるガスの純化,打越哲郎,目　義雄,日本金属学会，2.9.
62) 鉄超微粉の表面分析,打越哲郎，目　義雄，吉武道子，大野悟，吉原一紘,日本金属学会，3.4.
63) 鉄超微粉のガス放出挙動，打越哲郎，目　義雄，吉原一紘，材料学会学術講演大会，3.5.
64) Sintering characteristics of Iron ultrafine powders, Sakka,Y. Uchikoshi,T. and Ohno,S., Sintering'91, 1991.7.
65) ニッケル超微粉の表面酸化層について,打越哲郎,吉武道子,目　義雄，吉原一紘,日本金属学会，3.10.
66) Processing of SiC-Mullite-Al_2O_3 Nanocomposites, Sakka,Y., Bidinger,D.D., Liu,J.,Sarikaya,M. and Aksay, I.A.,16th Annual Conference on Composites, Materials, and Structures, Restricted Sessions, 1992.1.
67) 反応焼結による SiC(Si_3N_4)-ムライト－Al_2O_3系ナノコンポジットの合成，目　義雄，Bidinger, D. D.,Liu,J.,Sarikaya, M. and Aksay, I.A.,粉体粉末冶金協会，4.6.
68) Al_2O_3およびAl_2O_3－Si_3N_4微粉末のスリップキャストと焼結挙動,目　義雄，Aksay,I.A.,日本金属学会，4.10.
69) Adsorption of hydrogen on Ni and Ni-TiO_2 composite ultrafine particles,Uchikoshi,T.,Sakka,Y.,Ohno,S., Okuyama,H.,and Yoshihara,I., IVC－12 and ICSS-8, 1992.10.
70) Fe－TiN 複合超微粉のキャラクタリゼーション,目　義雄，大野　悟，打越哲郎，奥山秀男，古林孝夫，日本金属学会，5.4.
71) Ni－TiO_2複合超微粉の水素吸脱着特性，打越哲郎，目　義雄，大野　悟，奥山秀男，吉原一紘，同上，5.4.
72) Al_2O_3－Si_3N_4系複合材料のコロイドプロセッシング,目　義雄，Aksay,I.A.，同上，5.4.
73) イメージ処理による界面特性の測定，原田幸明，檀　武弘，村松祐治，日本金属学会，1.4.
74) 静滴法の新しい解析手法とその実際への適用,檀　武弘,原田幸明，村松祐治，日本金属学会，1.10.
75) 静滴法におけるデータ処理,檀　武弘,原田幸明,村松祐治，日本金属学会，2.4.
76) Ti 膜中への Cu の拡散と化合物生成，吉武道子，吉原一紘，日本金属学会，1.4.
77) Ti 基板上に蒸着した Nb 膜中への Ti の拡散挙動，吉武道子，吉原一紘，日本金属学会，1.9.
78) Ti 基板上に蒸着した Nb 膜上への Ti 薄膜の析出挙動,日本真空協会，1.10.
79) Cu－Ti 系薄膜における速い拡散，日本金属学会，2.4.
80) 金属薄膜中における高速拡散の駆動力，日本金属学会，2.9.
81) Nb 膜中の Ti の高速拡散現象に及ぼす膜作成法の影響，吉武道子，吉原一紘，日本金属学会，3.4.
82) 高速拡散により薄膜上に生成した表面層の構造，吉武道子，吉原一紘，日本金属学会，3.10.
83) Rapid diffusion behavior in metal films and its thermodynamic consideration, Yoshitake,M., and Yoshihara,K. ECASIA91,1991.10.
84) 金属薄膜上への異種金属原子の多層偏析，吉武道子，吉原一紘，日本表面科学会，3.12.

（誌　上）

1) ワックスを配合した SKH51相当高速度鋼微粉の押出成形，武田　徹，皆川和己，粉体および粉末冶金，35 (1988), 636.
2) 2相ステンレス鋼微粉のスリップキャスティング，武田　徹，皆川和己，粉体および粉末冶金，37 (1990), 2198.
3) 球状鉄微粉の水噴霧条件および性質，武田　徹，皆川和己，粉体および粉末冶金，38 (1991), 796.
4) 高圧水噴霧法における微粉生成と水ジェットの関係,皆川和己，千葉健一，原田幸明，粉体および粉末冶金，40 (1993), 1231.
5) 高圧水噴霧法における水ジェット特性の測定方法の検討,皆川和己，原田幸明，千葉健一，粉体および粉末冶金，40 (1993), 1166.
6) 高圧水噴霧法により製造された粉末の粒子径と粒子形状の関係，皆川和己，千葉健一，原田幸明，中田　毅，粉体および粉末冶金，40 (1993) 1170.
7) The Effect of Water Jet on the Formation of Super Fine Powder by High Pressure Water Atomization, Minagawa,K., Chiba,K., Halada,K. and Nakada,K, Powder Metallurgy World Congress 93.7.
8) TiC 生成反応に及ぼすミリング方式の効果，鰐川周治，粉体および粉末冶金，39 (1992), 1145.
9) Effectof superheating on water atomization, Halada,K., Rzesnitzek, Kaysser, and Petzow , Powder Metallurgy International 21 (1989).
10) 亜鉛の噴霧による遠心噴霧粉末製造法の噴霧因子の検討，原田幸明，菅　広雄，粉体および粉末冶金，37 (1990), 398.
11) 遠心噴霧における粉末粒子の飛翔距離，原田幸明，菅広雄，粉体および粉末冶金，37 (1990), 405.
12) 遠心噴霧による金属粉化条件の理論的検討，原田幸明，菅広雄，粉体および粉末冶金，37 (1990), 492.
13) Centrifugal Atomization of Iron-Rare earth alloys, Halada,K., Suga,H., and Kiyama, Materials Tramsactions,JIM, 31 (1990), 322.
14) Atomizing parameters for centrifugal atomization of metal, Halada,K., Suga,H. and Muramatsu, Y.,PM '90 World Conference on Powder Metallurgy1 (1990), 193.
15) A new method for determination of interfacial energy of liquid metal and solid ceramics, Halada,K., Muramatsu, Y. and Dan, PM '90 World Conference on Powder Metallurgy, 3 (1990), 8.

16) Effect of Water Jet Properties on the Production of Superfine Powders by High pressure Water Atomozation, Chiba, Minagawa,K., Halada,K. and Nakata, Proc. Powd. Met. World Congress1993, 78.
17) 各種噴霧法によるZn－Al合金粉の凝固組織，原田幸明，皆川和己，千葉建一，du Bie，粉体および粉末冶金，40（1993），1160.
18) 遠心噴霧粉末の凝固組織，原田幸明，菅広雄，皆川和己，粉体および粉末冶金，40（1993）1554.
19) 沈殿法による水酸アパタイト超微粒子の合成と評価，青木愛子，目　義雄，資源・素材学会誌，106（1990），861.
20) Preparation of High Quality Bi-Sr-Ca-Cu Oxide by the Citrate Gel Process, Aoki,A., Jpn. J. Appl. Phys., 29 (1990), L270.
21) Characterization of the Hydroxyapatite Precursors Synthesized by Wet Process, Aoki,A. and Ohno,S., Phosphous Research Bulletin, 1 (1991), 31.
22) 「活性プラズマー金属」反応法によるNi－TiC系複合超微粒子の合成，大野　悟，姜　春生，奥山秀男，本間一廣，粉体および粉末冶金，39（1992），221.
23) アークプラズマによる超微粒子の作製，大野　悟，質量分析，40（1992），147.
24) Preparation of Y-Ba-Cu Oxide Precursor by the Critical Gel Process, Aoki,A., Ohno,S. and Muramatsu,Y., Non-Crystalline Solids, 147&148 (1992), 720.
25) 「水素プラズマー金属」反応法における溶融金属の蒸発現象，大野　悟，高温学会誌，19（1993），105.
26) Low-Temperature sintering and gas desorption of gold ultrafine powders, Sakka, Y., Uchikoshi,T., and Ozawa, E., J. Less-Common Met.,147 (1989), 89.
27) Reduction and sintering of ultrafine copper powders, Sakka, Y., J. Mater. Sci. Lett., 8 (1989), 273.
28) Gas desorption characteristics of Ag ultrafine powders synthesized by different methods, Sakka, Y., Uchikoshi, T., and Ohno, S., Proc. Jpn. Congress on Materials Research, 32 (1989), 104.
29) 銅超微粉の真空焼結における脱ガスと緻密化の関係，目　義雄，打越哲郎，小沢英一，日本金属学会誌，53（1989），422.
30) 銀超微粉の焼結とガスの放出，打越哲郎，目　義雄，小沢英一，同上，53（1989），614.
31) Synthesis and characterization of the mixed ultrafine particles of Ni and TiN, Ohno, S.,Sakka, Y., Okuyama, H., Honma,K., Ozawa,M., Proc. MRS International Meetings on Advanced Materials, 3 (1989), 3.
32) Effect of the slow oxidation treatment on the characteristics of the ultrafine metal powders, Sakka, Y. Uchikoshi, T. Ozawa, E., ibid., 3 (1989), 39.
33) Cation interdiffusion in polycrystalline cubic C-type yttria-zirconia-hafnia solid solutions, Sakka, Y., Oishi, Y., Ando, K., and Masuda, M., J. Am. Ceram. Soc., 72 (1989), 2121.
34) Gas desorption and oxidation of the Fe ultrafine powders, Uchikoshi, T. Sakka, Y., and Ohno, S., Proc. 1st Japan SAMPE Symposium, (1989), 25.
35) パラジウム超微粉のガス放出挙動，打越哲郎，目　義雄，大野　悟，粉体および粉末冶金，37（1990），508.
36) Sintering characteristics of copper ultrafine powders, Sakka, Y., Uchikoshi, T. Ozawa, E., Science of Sintering, (1990), 193.
37) Synthesis and characerization of the mixed and the composite Ni-TiN ultrafine particles, Sakka, Y., Ohno, S., Okuyama, H., and Ozawa,M., ibid., (1990), 203.
38) Sintering and gas desorption characteristicsof copper ultrafine powders, Sakka, Y.Uchikoshi,T., and Ozawa, E., Mater. Trans. JIM, 31 (1990), 802.
39) Some aspects of the surface phases of metal and nitride ultrafine powders exposed to air, Sakka, Y., Uchikoshi, T., and Ohno, S., Proc. Second World Congress PRTICLE TECHNOLOGY Part II (1990), 329.
40) ガス放出挙動からみた鉄超微粉の表面状態と表面酸化層の還元，目　義雄，打越哲郎，日本金属学会誌，55（1991），219.
41) Sintering characteristics of cobalt ultrafine powders, Sakka, Y., J. Less-Common Met., 168 (1991), 277.
42) Effect of cold isostatic pressure on the sintering behaviour of iron and copper ultrafine powders, Sakka, Y., J. Mater. Sci. Lett., 10 (1991), 987.
43) 鉄超微粉のガス放出挙動と大気安定性，打越哲郎，目　義雄，日本金属学会誌，55（1991），558.
44) Cation interdiffusion and phase stability inpolycrystalline tetragonal ceria-zirconia-hafnia solid solution, Sakka, Y. Ohishi,Y., Ando, K., Morita, S., J. Am. Ceram. Soc., 74 (1991), 2610.
45) Effect of water vapour on the tetragonal to monoclinic transformation of tetragonal zirconiapowders examined by gas desorption measurements. Sakka, Y., J. Mater. Sci. Lett., 11 (1992), 18.
46) Oxidation and degradation of titanium nitride ultrafine powders exposed to air, Sakka, Y., Ohno, S., and Uda, M., J. Am. Ceram. Soc., 75 (1992), 244.
47) Sintering characteristics of iron ultrafine powders, Sakka, Y., Uchikoshi, T., and Ohno, S., Solid State Phenomena, 25&26 (1992), 179.
48) Processing of SiC-mullite-alumina nanocomposite, Sakka, Y., Bidinger, D. D., Liu, J., Sarikaya, M., and Aksay, I. A., NASA Conf. Pub., 3175 (1992), 15.
49) Effects of cold isostatic pressure on the sintering behaviour of nickel ultrafine powders, Sakka, Y., J. Alloys Compounds, 190 (1992), 31.
50) Sintering characteristics of Fe and FeCo alloy ultrafine powders, Sakka, Y. Uchikoshi, T., and Ozawa, E., J. Mater. Sci., 28 (1993), 203.
51) 鉄超微粒子表面安定化皮膜のキャラクタリゼーション，打越哲郎，吉武道子，目　義雄，古林孝夫，吉原一紘，日本化学会誌，(1993)，92.
52) Zr-Hf interdiffusion in polycrystalline fluorite-cubic CeO_2-ZrO_2-HfO_2 Solid Solution, Sakka, Y. Oishi, Y.,

Ando, K., and Ikeda, Y., J. Am. Ceram. Soc., 76 (1993), 1381.
53) Adsorption of hydrogen on Ni and Ni-TiO_2 composite ultrafine particles, Uchikoshi, T.,Sakka, Y., Ohno, S., Okuyama, H., and Yoshihara, K., Surf. Sci., 287&288 (1993), 1082.
54) Surface chemistry and sintering characteristics of Ni ultrafine powders, Sakka, Y. and Uchikoshi, T., Powder Met., 36 (1993), 179.
55) Fabrication of porous materials by consolidating ultrafine metal powders, Sakka, Y. Uchikoshi, T., Ohno, S., and Okuyama,H., Proc. PM'93 (1993), 792.
56) W－Cu 系の固液間界面張力，村松祐治，原田幸明，檀　武弘，磯田幸宏，日本金属学会誌，54 (1990), 679.
57) 静滴法における新しいデータ解析法と Cu－20mass%Ni/Al_2O_3系への適用，檀　武弘，原田幸明，村松祐治，日本金属学会誌，55 (1991), 1123.
58) 溶鉄によるマグネシアるつぼの侵食，檀　武弘，有富敬芳，小川一行，本間一広，木村　隆，日本金属学会誌，56 (1992), 53.
59) Cu 基板上に蒸着した Ti 膜と Cu との反応拡散，吉武道子，吉原一紘，日本金属学会誌，54 (1990), 778.
60) Ti 基板上に蒸着した Nb 膜上への Ti 薄膜の析出とそのゲッターポンプ作用，吉武道子，吉原一紘，真空，33 (1990), 198.
61) Nb－Ti 系における薄膜中の拡散挙動，吉武道子，吉原一紘，日本金属学会誌，54 (1990), 1013.
62) 蒸着膜中における Ti の高速拡散，吉武道子，吉原一紘，日本金属学会誌，55 (1991), 727.
63) Cu 膜/Ti 基板における薄膜中の拡散挙動，吉武道子，吉原一紘，日本金属学会誌，55 (1991) 773.
64) Nb—Ti 系薄膜の高速拡散挙動における膜の構造・組織の影響，吉武道子，吉原一紘，日本金属学会誌，56 (1992) 89.
65) Surface Segregation of Substrate Element on Metal Films in Film/Substrate Combination with Nb, Ti and Cu, Yoshitake,M. and Yoshihara,K., Surface and Interface Analysis, 18 (1992), 509.

特　許

1) 溶融金属の噴霧微粉化装置，武田　徹，皆川和己，USP-No4624409.
2) 溶融金属の噴霧微粉化装置，武田　徹，皆川和己，特許第1660973号.
3) 表面張力測定装置，原田幸明，檀　武弘，村松祐治，特許第1771812号.
4) 液滴物性の測定装置，原田幸明，檀　武弘，村松祐治，特願平2-138439.
5) Bi 系酸化物超電導体の製造法，青木愛子，特開平1-115157.

シンクロトロン放射(SR)による金属材料評価に関する基礎的研究

特定研究
計測解析研究部
斎藤鉄哉，桜井健次
損傷機構研究部
増田千利，田中義久，P.Mahajan*1
材料設計研究部
大野勝美*2，山縣敏博，原田広史，山崎道夫*3
基礎物性研究部
山田　裕*4
反応制御研究部
古林英一
表面界面制御研究部
小口信行，中村恵吉，水谷宇一郎*5
平成元年度～平成4年度

要　約

つくば研究学園都市にある高エネルギー物理学研究所のシンクロトロン放射光施設を利用して，シンクロトロン放射（SR）の特徴を生かした新しい材料評価法の研究を4つのサブテーマをかかげて行った。得られた結果を要約すると以下のとおりである。

X線の反射率変化を利用した金属表面・薄膜の新評価法においては，多層膜の各界面での多重反射に起因するX線反射率の干渉パターンの新しい解析法としてフーリエ変換法を提案し，各層の膜厚や界面粗さを精度よく決定できることを示した。さらに，この研究を通じて，上記解析法を含む一連の反射率データ解析やシミュレーションを行うのに便利なソフトウエア（MUREX，ミューレックス，Multiple Reflection of X-rays）を開発した。現在では，このソフトウエアは一般に公開され，日本化学プログラム交換機構ならびにニフティサーブなど各種コンピュータ通信ネットワークを介して流通されて，多くの人々によって利用されるようになっている。

EXAFS解析においては，まず，2相分離系メカニカルアロイング非平衡合金の構造について検討することを目的に，非平衡合金が容易に得られず，MAの研究例も少ない2相分離系をとりあげて，その反応過程における原子構造の変化をEXAFSにより調べた。その結果，これらの系でもMAにより非晶質や過飽和固溶体のような非平衡合金が得られることを明らかにした。一方，放射光施設の利用をほぼ前提としてきたEXAFS測定を通常の実験室で可能にするための装置を開発した。EXAFS実験専用のX線源を初めて開発することにより，シンクロトロン放射を利用した場合と同程度の質のスペクトルを大差ない短い時間で測定できるようにした。

組織・欠陥評価においては，X線CTを用いた金属基複合材料の組織・欠陥の評価を行うために，X線吸収係数に基づいた検討を行い，内部観察可能な試験片寸法の検討を行うとともに，繊維を1層，2層含む材料を基に，内部の繊維観察とともに，界面剝離等が観察可能であること，分解能が約10ミクロンであることを確認した。また，その場解析のために回転を可能にした応力負荷装置を試作し，種々の複合材料について引張り過程における変形・破壊挙動の直接観察を可能とした。

耐熱材料のミクロ構造及び組織解析においては，標準仕様のX線回折計により得られた回折パターンからX線光学系の収差を除去する方法を確立し，Ni基超耐熱単結晶合金中のγ及びγ'相の格子定数ミスフィットを測定した。また，放射光をX線源とするX線回折計PFPDを改良して強度を低下させることなく分解能を向上させることに成功し，ピーク解析法によりγ及びγ'相の格子定数を高精度で測定し両相の熱膨張係数の微小な差の測定を可能にした。測定されたのは見かけ上の熱膨張計数ではあるが，γ'相の係数はγ相のそれよりも僅かに小さいためにミスフィットの符号の変化する合金が存在することを確かめた。

---

*1現在：Indian Institute of Technology，*2現在：セイコー電子工業，*3現在：西東京科学大，*4現在：名古屋大，　*5名古屋大

1 緒　言

つくば研究学園都市にある高エネルギー物理学研究所のシンクロトロン放射光施設を利用して，シンクロトロン放射（SR）の特徴を生かした新しい材料評価法の研究を，以下に示す4つのサブテーマをかかげて行ってきた。

サブテーマ①X線の反射率変化を利用した金属表面・薄膜の新評価法においては，SRを利用した測定システムを設計・製作し，表面近傍の新しい評価手法を開発することを目的とした。

サブテーマ②EXAFS解析においては，材料物性との関連で構造に関心がもたれている物質として種々の系のMA合金を取りあげて，SRを用いたEXAFSによる解析を行い，その反応過程を解明することを目指した。この研究と並行して，実験室規模のEXAFS装置の試作・開発を試みた。

サブテーマ③組織・欠陥評価においては，X線断層法（CT）の性能をSRを利用することにより高め，高分解能化することによって繊維強化金属基複合材料の破壊機構解明を目的とした。なお，このサブテーマの研究は（株）日立製作所との共同研究として実施した。

サブテーマ④耐熱材料のミクロ構造及び組織解析においては，通常の$CuK\alpha_{1,2}$を線源としたX線回折では分離することが困難であるNi基耐熱合金中に整合析出したγおよびγ'の格子定数ミスマッチの正確な測定及びミスフィットによる整合歪みの測定に関して，SRを利用した測定法の確立を目的をした。

以下にそれぞれのサブテーマについて研究の概要を報告する。

2 X線の反射率変化を利用した金属表面・薄膜の新評価法

2．1 はじめに

材料科学の基本的なツールとしてのX線は，これまではその物質に対する透過能の大きさから，もっぱら固体バルクの分析に用いられてきた。一方，光学的な全反射現象が生じるmrad（1 mradは約0.06度）オーダーの斜入射条件を利用すると，X線の物質に対する侵入深さは数～数10ナノメータ程度となり，表面感度が著しく向上する。表面分析に多用される電子・イオン分光/回折諸手法に比べ，非破壊計測であることや測定環境に高真空を要しないなどユニークな特徴も多く，シンクロトロン放射（SR）利用研究の進展とともに，急速に注目を集めつつある。

本研究では，このようなX線の全反射現象に着目した物質表面・薄膜の新評価法の研究を行ってきた。主に検討したのは，(1)表面近傍の化学状態分析法，ならびに，(2)多層膜の解析法，である。以下，それぞれについて，その研究成果を述べる。

2．2 表面近傍の化学状態分析法の研究

本研究は，平成元年度重点基礎研究と重なっており，その成果は既に研究報告集に掲載されている。そこで，ここでは，詳細は省略し，測定例を中心に要点のみを述べる。

表面近傍の化学状態を非破壊に測定することは一般に困難である。本研究では，極端に浅い視射角で単色X線を入射させ，蛍光X線により吸収端スペクトルを測定することにより，それが実現できることを明らかにした。その例を図1に示す。横軸は，走査した入射X線のエネルギー（CrK吸収端近傍），縦軸は，（$CrK\alpha$）蛍光X線の強度である。吸収端エネルギーより低いエネルギーでは，蛍光X線は発生しないが，エネルギーが高まるにつれ，内殻電子がたたき出される割合が増加し，蛍光X線強度が増加する。図中にCr薄膜とCr_2O_3薄膜のスペクトルを示したが，このように，化学状態による吸収端エネルギーの差を反映して，スペクトルは大きく異なることがわかる。試料Cr(20nm)/Cr_2O_3(200nm)/合成石英を，極端に浅い視射角で測定したものがA，普通の45度入射の配置で測定したものがBである。Bでは侵入深さが深くなるため，薄膜全体の情報の平均値を見ることになり，下地のCr_2O_3膜を強く反映しているが，Aでは，侵入深さがきわめて浅いために表層のCr層を反映する。

このように，本手法では，下地に異なる化学状態の物質があっても表面近傍のみに着目した化学状態分析を行うことができることが明らかになった。上記の例は，薄膜の主成分についての化学状態を調べたモデル実験であるが，この方法は本質的に高感度であるので，薄膜中の微量元素の化学状態を調べるのにも適している。今後は，各種薄膜材料のキャラクタリゼーションにも幅広く応用されることが期待される。

2．3 多層膜の解析法の研究

2．3．1 概　論

斜入射X線実験では，薄膜試料の反射率の角度依存性カ

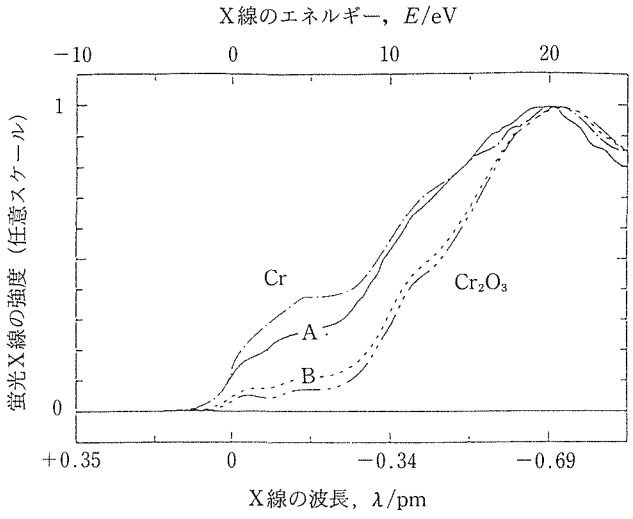


図1　Cr/Cr203薄膜の吸収端スペクトル

ーブに振動構造が観測される。これは，古く1920年代後半からKiessig構造として知られており，表面および界面での多重反射とその干渉現象に起因するものである。この振動構造を含む反射率データ全体の形状が，各層の厚みや各界面の粗さに敏感であることから，これまでにも多くの研究がなされてきた。

1960年代には，振動構造の周期をグラフから直読して膜厚と関連づける試みもなされている。だが，事実上，薄膜1層の場合以外は，適用困難であったために，その後はあまり用いられていない。むしろ，最近では，各層の厚みや各界面の粗さをパラメータとする理論モデルと実験データの非線形最小2乗法フィッティングが広く行われている。しかし，この方法は，よい初期値が与えられるかどうかに強く依存し，特に，厚み・粗さのいずれもが全く未知である時には解析が困難であった。また，解が一意的に定まらないことも実際試料への応用上は不安要因であった。

本研究では，反射率の新しい解析法としてフーリエ解析を採用することを提案した。フーリエ空間におけるピークの位置は各層の厚みを与え，しかも，表面および界面の粗さとは独立に扱うことができることを明らかにした。こうして各層の厚みを求めた後，その値を用いてフィッティングを行えば，今度は粗さについても精度よく解析できる。

2．3．2　研究成果

多層膜のX線反射率は，漸化式によって表現され，ある界面での反射係数はその1層下の反射係数ならびにフレネル係数，膜中での電場強度の振幅により与えられる。最終的に与えられる反射率の式は，一見非常に繁雑に見えるが，振動構造が実際に観測される領域（ほとんどの場合，反射率が0.1以下）であることを考慮して近似を使うと，きわめてわかりやすい形になることに気づいた。

薄膜1層の場合，すなわち，気相，薄膜，基板の3媒質からなる最も単純なケースでは，反射率Rは，非振動項A，Bを用いてR＝A＋BcosCのような形で表わせる。ここで，$C=4\pi d(\theta^2-\theta_c^2)^{1/2}/\lambda$ であり，cos関数の中は，角度θ，臨界角θ_cの2乗差の平方根を波長λで割ったものと膜厚dをかけた形になっている。このことは，通常θの関数として測定されるRを$(\theta^2-\theta_c^2)^{1/2}/\lambda$を横軸としてプロットし直し，その振動成分をフーリエ変換すればdの分布が求められることを意味する。つまり，膜厚に対応するシングルピークが得られるはずである。

層数が増えると，反射率の式の形は更に複雑になるが，本質的に同一の考え方で解析できる。解析法の流れを図2に示す。まず，反射率の角度分布を測定する。各層の臨界角θ_jを実験的に決める。次に，そのθ_jを使い，データを$(\theta^2-\theta_{cj}^2)^{1/2}/\lambda$を横軸としてプロットし直す。高角域での減衰を補償するために，ログスケール上の平均カーブにより規格化し，その後，振動成分を抽出する。そして，最後にフーリエ変換を行う。この操作を層の数だけ行うことにより，

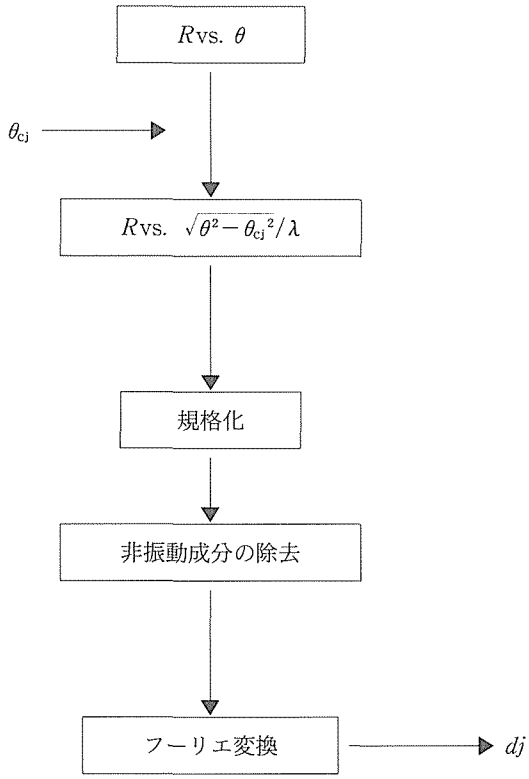


図2　多層膜解析法の流れ

すべての層の厚みを決定できる。

この考え方を実際の測定にあてはめた実例を示す。図3は，SiO_2/Si薄膜の8KeVのX線に対する反射率を測定した結果である。試料は，通常の熱酸化プロセスにより作製されたものであり，エリプソメトリによるSiO_2の厚みの測定結果は50.1nmであった。また，臨界角は，3.81mradである。この結果を図2の手順で解析した結果が，図4である。(a)は横軸変換後，平均カーブを求めた状況を示しており，(b)はフーリエ変換の最終結果を示している。(b)では鋭いシングルピークが見えており，これは(a)の振動構造の

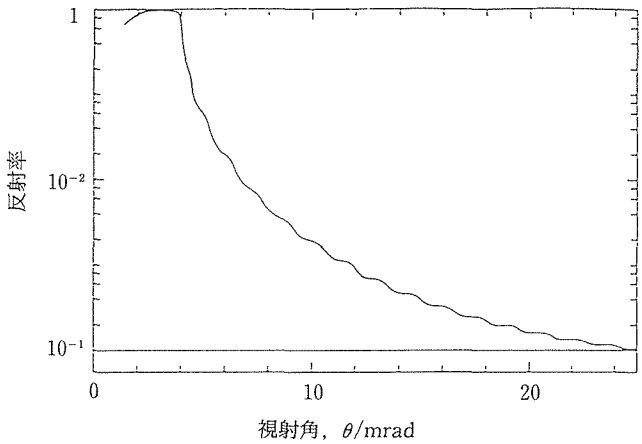


図3　SiO_2/Si反射率

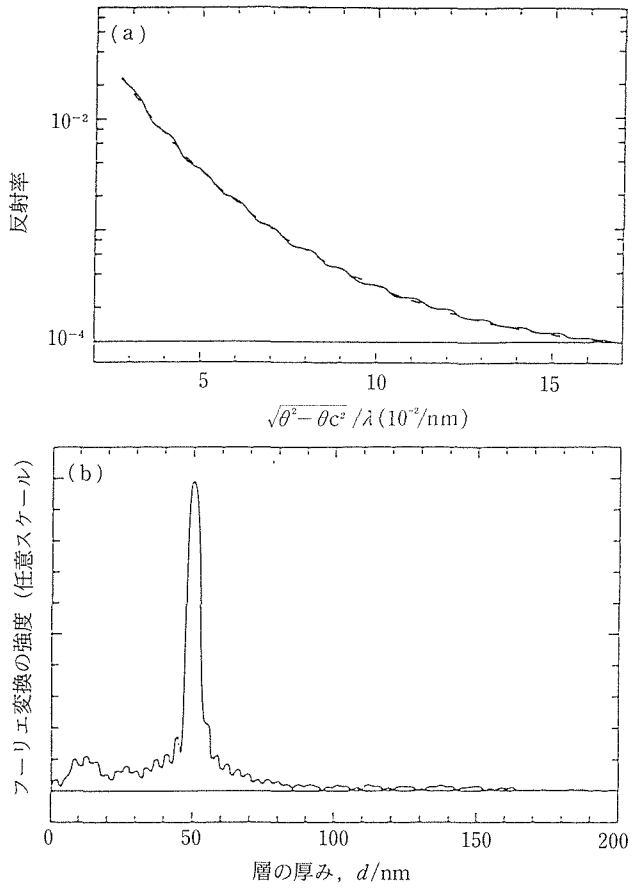


図4　SiO_2/Si 反射率の解析

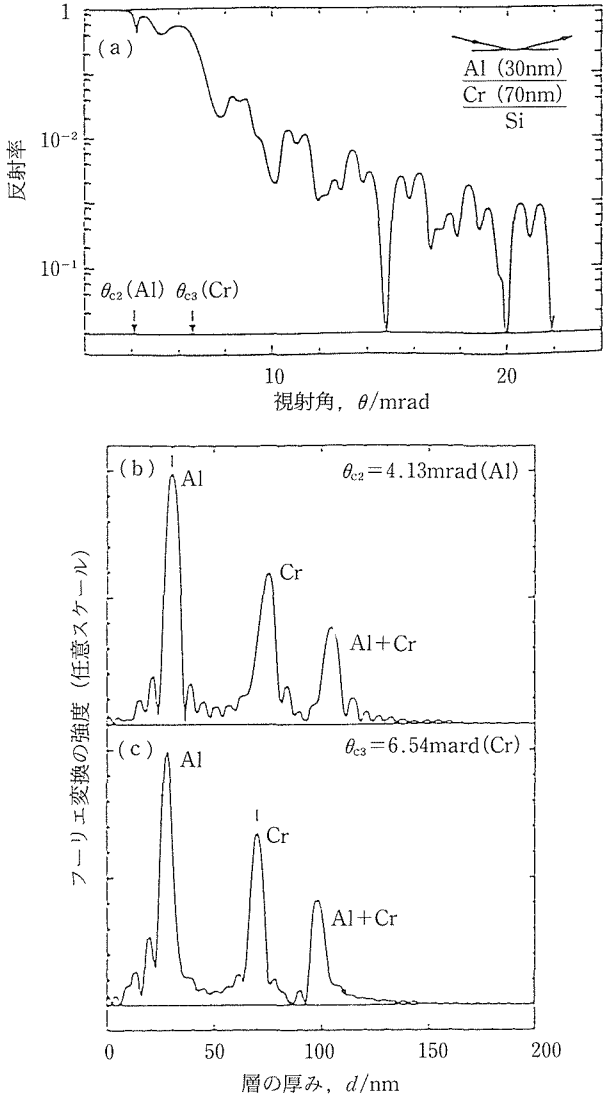


図5　Al/Cr/Si 計算例

周波数成分に対応する。このピーク位置は49.95nm であり，エリプソメトリの値との差は１％以内であり，良く一致している。膜厚の異なるいくつかの試料でも同様に調べたが，非常に良くあっている。このように，本解析法により，膜厚を正確に求められることが実験的に確認された。

層数が多い場合の解析をシミュレートした結果を図５に示す。Al(30nm)/Cr(70nm)/Si について，理論的に計算した反射率カーブが(ａ)である。複数の周波数成分がいりまじっているためにきわめて複雑であるが，図２の手順に従い，Al 層と Cr 層のそれぞれの臨界角を求めておき，以下，横軸を変換して，フーリエ解析した結果が，(ｂ)および(ｃ)である。いずれの図にも３つのピークが見えており，定性的には，それぞれ，Al 層の厚み，Cr 層の厚み，その和に対応している。正確な厚みは，Al 層は(ｂ)，Cr 層は，(ｃ)において与えられ，それぞれ，30.13nm，69.67nm と求まった。最初に仮定した膜厚値とよく一致していることがわかる。このように，層数が増えた場合も，本手法により，精度よく解析できる。

この解析法のもう１つの特徴は，各界面の粗さとは独立に膜厚を求めることができる点にあり，求まった膜厚値を用いて非線形最小２乗法によるカーブフィッティング（シンプレックス法）を行うことにより，各界面の粗さの情報も正確に抽出できる。すなわち，これまで多くなされてきたように，すべてのパーラメータをフィッティングで求めようとする場合には困難であった対象も，本手法によりスムーズに解析することができるようになった。

この研究を通じて，本解析法を含む一連の反射率データ解析やシミュレーションを行うのに便利なソフトウエア（MUREX，ミューレックス，Multiple Reflection of X-rays)が開発された。本解析法の応用に関する問い合わせに応え，現在では，このソフトウエアを一般に公開し，日本化学プログラム交換機構ならびにニフティサーブなど各種コンピュータ通信ネットワークを介して流通され，既に多くの人々によって利用されるようになっている。

２．３．３　小　　括

多層膜の各界面での多重反射に起因するＸ線反射率の干渉パターンの新しい解析法としてフーリエ変換法を提案し，各層の膜層や界面粗さを精度よく決定できることを示した。

3　EXAFS解析

3．1　はじめに

近年，材料科学においては，原子スケールのミクロな情報が必要とされることが非常に多くなってきている。高い空間分解能を持つ各種顕微鏡もそのような要請に応えて開発されて来ているし，また，実空間での空間分解能そのものはそれほど高くはないが，原子スケールの構造に敏感な計測手法も同様に注目を集めている。EXAFS(Extended X-ray absorption fine structure,広域X線吸収微細構造)は，そのような手法のなかでも最も有力と考えられるものの1つである。X線が物質に吸収される際に放出される電子波が散乱される過程を吸収スペクトルの変調という形で観測するものであり，特定の原子種のまわりの原子構造を調べることができるのが最大の特長である。

本研究では,EXAFSを用いて金属学的に興味深い現象を解析すると同時に，測定法・装置にも関心を持って研究を進めて来た。具体的には，前者として，(1) 2相分離系メカニカルアロイング非平衡合金の構造についての研究，後者として,(2)実験室規模EXAFS測定装置の開発に関する研究，である。以下，それぞれについて，その研究成果を述べる。

3．2　2相分離系メカニカルアロイング非平衡合金の構造についての研究

3．2．1　概　　論

メカニカルアロイング(MA)はボールミルを用いた固相プロセスであり，純金属粉末を出発物質として非晶質など非平衡相を合成するのに利用されるようになったものである。この方法により気相または液相からの急冷による合成法では得られなかった合金も合成されるようになった。粉砕，圧接，混合を繰り返すことにより，粉末が多層膜状となり，異種原子同士がきわめて接近させられた状態が作られるが，もしその異種原子同士が互いに混じりやすい性質(混合エンタルピーが負)を持っていれば,容易に相互拡散によって反応が進行するというのが，これまで一般的に考えられているMAによる合金化の原理である。

本研究で取り上げた2相分離系(混合エンタルピーが正)は，急冷法によっても非平衡相は得にくいが，MAによっても容易に得られるとは考えられておらず，あまり研究は行われて来なかった。しかし，一方，MAと同様にボールミルを使用するメカニカルミリング(MM)では，安定な金属間化合物を出発物質として準安定な非平衡相を生成することが知られており，ボールミリングそのものにエネルギー的に高い状態に励起するような要素があるとも考えられる。粉末にひずみや欠陥が多く入ることを通じて，機械的なエネルギーが蓄積され，それによって反応が生じるということであれば，相互拡散の容易さでは難がある2相分離系であってもMAの反応が生じる可能性はあることになる。

本研究を始めた動機は，そのような着想にあり，a)Cu-Ta, b)Cu-V, c)Cu-Nb, d)Cu-Fe, e)Cu-Ag, f)Cu-Moと Cu基2元系を主に検討して来たが,この研究において，EXAFSはきわめて重要な役割を果たした。

3．2．2　研究成果

試料はCu-Be製のボールならびに容器を用い(一般的なSUS製のものでは鉄などの混入の影響が大きいため)，Ar雰囲気中でミリングを行うことにより作製した。さまざまなミリング時間の試料を作成し，それぞれについて測定を行うことにより反応の進行に伴う構造変化を観察した。EXAFS測定はシンクロトロン放射(SR)を用いて行った。

(a)　Cu-Ta

図6，7に，$Cu_{30}Ta_{70}$粉末のCu-KおよびTa-L III EXAFSの振動成分をフーリエ変換した結果を示す。それぞれ,Cuならびに Ta原子のまわりの原子配置を示している。おおむね，ピーク位置が原子間距離に，高さが配位数に対

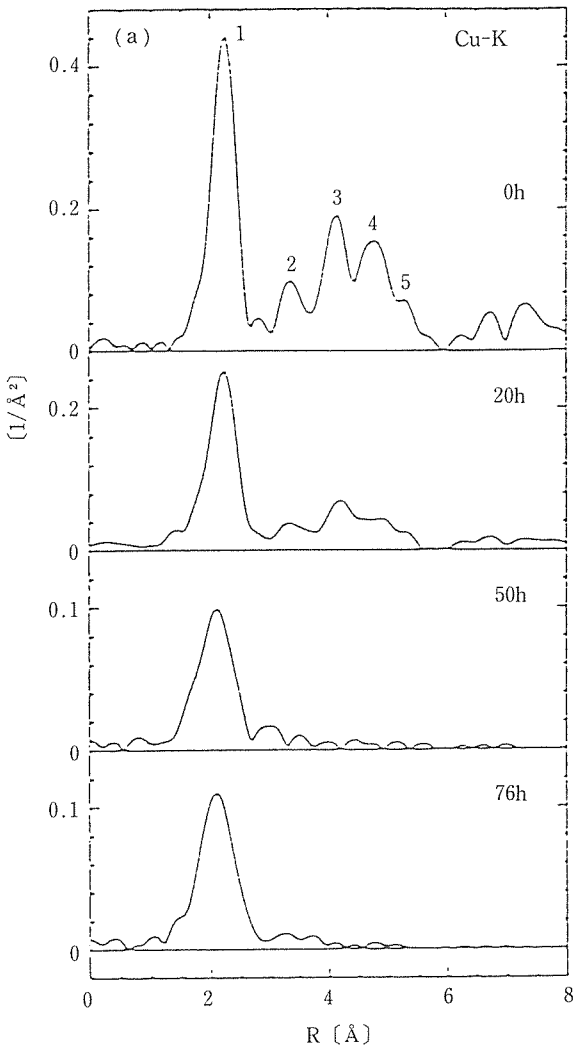


図6　Cu-Ta　Cu-K　フーリエ変換

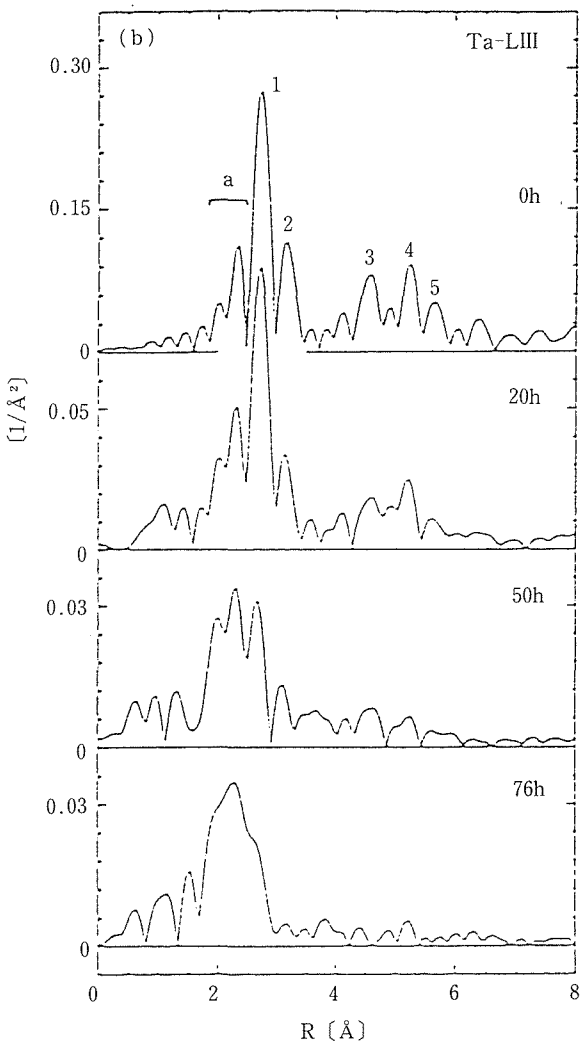


図7　Cu-Ta　Ta-LIII　フーリエ変換

応する。元々持っていたfccならびにbccの結晶構造がMAの進行とともに徐々に崩れ，第2近接原子以遠の構造がランダムになっていくことがわかる。このデータが，Cu-TaにおいてMAによる非晶質化が起きることを初めて示したものである。EXAFSによる実証の後，熱分析による結晶化の発熱ピークの確認，中性子回折によるハローの存在の確認，比熱測定によるTcの変化，光電子分光のスペクトル変化等などにより，さまざまな角度からの追加証明が共同研究者（名古屋大学）らにより行われてきた。

この研究の初期には，SUS製ボール・容器が使われていて，この場合には，Fe-Taの非晶質がきわめて容易に生成される。X線回折のハローのみを追うのがその当時のごく一般的な研究であり，これだけでは誤った判断を下しかねない。他方，Cu-Taの非晶質化は，組成にも強く依存し，最も普通に調べられるであろう$Cu_{50}Ta_{50}$のような組成ではほとんど反応が進行しない。Cu-Be製容器で作製した$Cu_{30}Ta_{70}$が非晶質になるという事実が，結果的に，回折手法ではなく，EXAFSにより先に確認されたのは，各原子種ごとに構造変化を観察出来るという特徴ゆえに，不純物の存在などに惑わされることがなかったという点が指摘できよう。いずれにせよ，この発見のおかげで，ほとんど頓挫しかかっていた研究を振り出しに戻し，また，さらにCu基の他の2元系に手を広げることとなったのである。

(b)　Cu-V

Cu-Vは，液体状態においても混じり合わない状態を持つ系で，平衡状態図では，室温においてはわずか数%しか固溶しないことが知られている。Vを含む系は，中性子回折の実験において有利であり，この系の場合，Cu原子の周りの動径分布関数を選択的に観察できることとなる（逆にVの周りは見えない）。共同研究者らの実験結果は，$Cu_{50}V_{50}$において，Cu原子の周囲がfccが大きく崩れる過程を示すことから，Cu-Ta同様に非晶質化が進むというものであった。他方，$Cu_{30}V_{70}$では，回折線のピークシフトから過飽和固溶体の生成が指摘された。

EXAFS測定は，マシンタイムの制約で大きく出遅れたのみならず，測定上のさまざまな困難に遭遇した。i）V-K EXAFSは，低エネルギー領域のため，結晶モノクロメータでの高次反射の影響を強く受ける。ii）Cu-Vでは，試料粉末のなかに粒径の大きなものが混入する傾向があり，これがスペクトルを歪ませる。iii）大気に長時間さらすと酸化などの影響も予想されるため，前もって試料調整を行うことができず，測定の現場で効率的な調整を行わなければならない。試料調整法は，メッシュの細かいふるいを用いて選別した後，専用に作製した治具によりテープに付着させ，均一なフィルム状のものを作成し，更に可視光の透過度で均一性をチェックするようにした。高次反射の影響は，Ptミラーを前段に組み込むことにより除去した。

図8，9に，Cu-KおよびV-K EXAFSの振動成分をフーリエ変換した結果を示す。V-Kがいずれのデータにおいても，ほとんど変化していない点に注目しなければならない。このことは，Vのまわりが，MAの進行によっても，変わらずbccの格子を保っていることを意味する。他方，Cuの周りは，非常に大きく変化している。このことは，fccのCuが，Vの格子に溶けこんでいくことに対応している。実際，Cu-Kのデータから，bcc構造を仮定した場合の第4近接原子位置に対応するピークが成長していることが確認できる。このことから，$Cu_{30}V_{70}$のみならず$Cu_{50}V_{50}$も程度の違いさえあれ，基本的には，過飽和固溶体が生成していると結論づけられた。V原子の周囲の構造変化が緩慢であることを直接に見ることができたことが，研究の進展に大きく寄与しており，ここでもEXAFSによる原子種ごとの構造観察の優位性が確認できた。

更に，Cu-V系については，通常のAr雰囲気のMAに加え，N_2雰囲気のMAについても研究を行った。その結果，

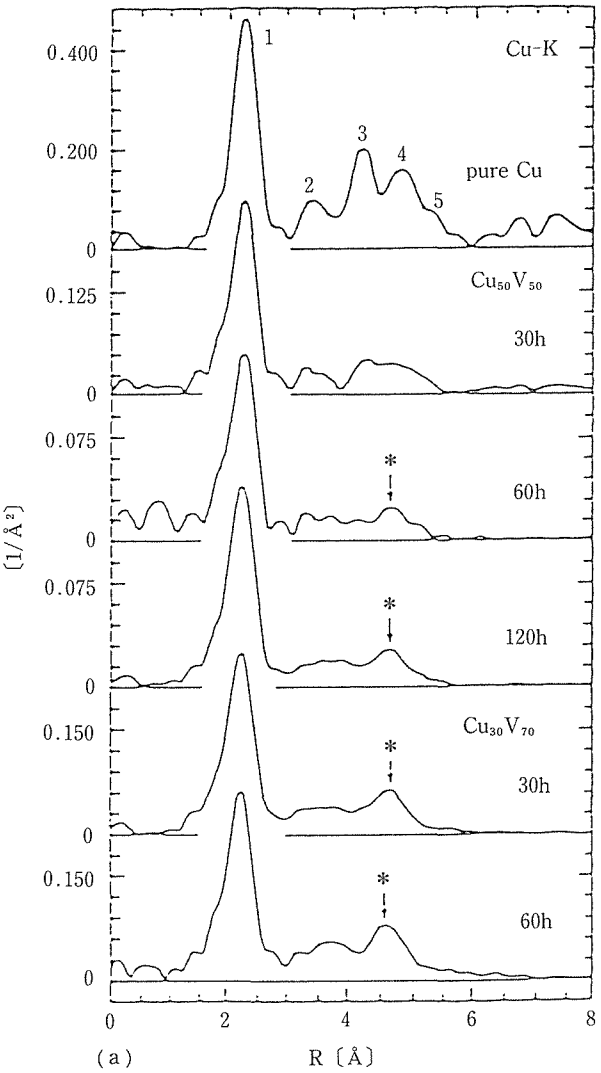


図8　Cu-V　Cu-K　フーリエ変換

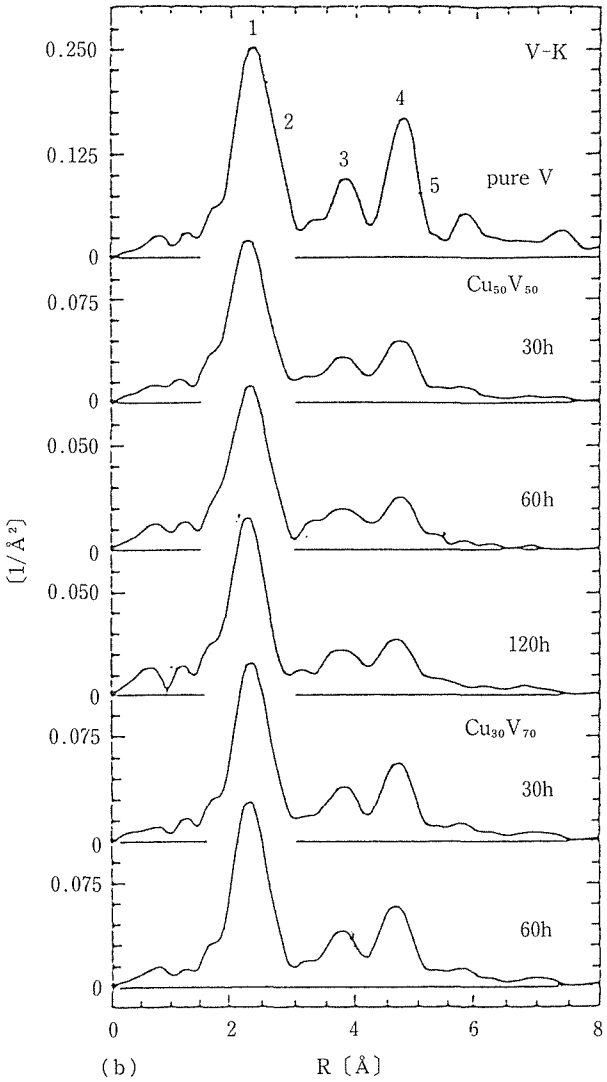


図9　Cu-V　V-K　フーリエ変換

初期にはAr雰囲気と同様に，bcc過飽和固溶体を形成し，その後，表面から窒化反応が，V-N結合を作る形で進行してbcc結晶はほぼ完全に破壊され，最終的には，V-Cu-V-N-Vのようなマイクロクラスタを作ることがわかっている。

(c)　その他の系

Cu-Feは，Cu-Vと非常に類似した結果を与え，bccの過飽和固溶体を作ることがわかった。液体からの急冷による非平衡相生成の場合のパラメータとして混合エンタルピーと同時に，原子寸法比がとりあげられる。原子寸法が近いものは固溶体を作りやすいために，非晶質は生成しにくい。Cu-FeもCu-Vも原子寸法が1に近い系であり，MAのような固相反応でも類似した傾向があるかもしれない。

Cu-Agは，CuもAgもfccであり，fccの過飽和固溶体を生成する。CuとAgは原子番号が著しく異なるために，電子の散乱の様子が大きく異なり，具体的には，EXAFSのデータに影響を与える後方散乱振幅や位相シフトが異なる。その結果，一般的な2元系合金の場合には単純にピークが重なるだけの第1近接原子位置のメインピークが，MAの進行とともに明瞭に変化し，合金化する様子が確認できる。

他方，Cu-Moは，ほとんど反応せず，2相分離のままであることがわかった。

3．2．3　小　　括

非平衡合金が容易に得られず，MAの研究例も少ない2相分離系をとりあげ，その反応過程における原子構造の変化をEXAFSにより調べた。その結果，これらの系でもMAにより非晶質や過飽和固溶体のような非平衡合金が得られることがわかった。

3．3　実験室規模EXAFS測定装置の開発に関する研究

3．3．1　概　　論

EXAFSによる構造解析は，試料の形態や存在状態に依ることなく幅広い対象の測定を可能とすることから，近年，急速に応用が広がって来ている。その実験には，シンクロ

トロン放射が利用されることが一般的であり，また，逆にシンクロトロン放射利用実験のかなりの部分をEXAFS実験が占めるという状況にある。

EXAFS実験は，理想的には，実験室で行われるのが望ましい。解析の結果を次の試料準備にフィードバックするのも容易であるし，多少特殊な環境下での測定も工夫の余地が多い。また何より，マシンタイムの割り当てを待つことなく，いつでも必要な時に測定が行える。更に，シンクロトロン放射利用実験全体を見渡して，放射光科学全体の健全な発展を考えた場合，EXAFSに偏重する傾向は好ましくない。

実験室におけるEXAFS測定装置の開発研究は，およそ10年の歴史を持つ。これまでのほとんどの研究は，分光器に着眼したもので，いかに効率的に単色X線を取り出して利用するかという問題の解決を目指していた。現在では，かなり高い効率の分光器も開発されている。しかし，シンクロトロン放射を用いて得られるものと同等の質のスペクトルを測定するには，相当な測定時間を必要とし，まだまだ代替装置としては認識される水準に達していない。

本研究では，分光器の改良・開発の影で，これまでほとんど省みられなかったX線源に着目した。工業用のX線源のほとんどは，X線回折実験を意図して設計されており，EXAFS実験でもそれがほとんどそのまま使われていることが多い。本研究では，EXAFS実験専用のX線源を考察し，それを開発することにより，飛躍的な性能改善を実現することに成功した。

3．3．2　研究成果

EXAFS実験は，X線源からの連続X線を結晶モノクロメータにより分光した後，試料を透過させ，その前後のX線強度を計数することにより，吸収係数を測定するというものであり，主要な問題はa）強度，b）分光の際の高次反射（高エネルギーX線）の影響，c）入射スペクトル中の不純物特性X線（タングステン他）の影響などである。これらの問題を解決するEXAFS実験専用のX線源に求められる性質は，i）強い連続X線を発生できること（高い管電流を流せること，例えば1,100mA），ii）分解能を損なわずに高い強度の単色X線を得るために，幅の狭い線焦点であること（例えば6度方向の取り出しで0.1mm程度），iii）分光結晶からの高次反射が生じないように，低い管電圧（例えば，20kV以下）で運転できること，iv）フィラメント蒸発により5－20kV領域のスペクトルに影響を与える状況を避けること（タングステン以外のフィラメントの採用，もしくはタングステン蒸発の抑制）である。これらを同時に実現したものは，これまで存在しない。工業用X線源としてもっともポピュラーな回折用のものは，強い特性X線を必要とすることから，高い管電圧の運転を前提とした電子銃になっており，最高管電流も高々200－300mAに過ぎない。また，超強力X線源と呼ばれる500－1000mAの管電流が得られるものは，大型回転対陰極を採用しており，それゆえ，1 mm前後の幅を持つ点焦点しか実現出来ない。

本研究では，理学電機製超強力X線源RU-1000（定格60kV 1000mA）を改造することによって，EXAFS専用X線源を実現しようとした。これまでの最高管電流の改善を図10に示す。第1段階では，大型回転対陰極のまま線焦点化を行った。これはフィラメントの取付方向を変えるという単純な改造であるが，これだけで30kV 600mAのパワーを持つ幅0.1mmのX線源となり，市販されているレベル（200－300mA）を優に上回る性能を実現した。第2段階では，更に，電子銃をEXAFS実験にふさわしい設計のものに変更した。すなわち，高いエミッションを得るために，フィラメントをターゲットに近づけ，その上で狭い焦点を得るために，ウエネルト電極の形状ならびにバイアス電圧を最適化した。その結果，同等の線焦点のままで，20kV 900mAまで管電流を稼げるようになった。そして，第3段階では，これまで当然のように使用して来た25cm径大型回転対陰極をやめ，別途10cm径の小型回転対陰極に変更し，それにあわせ，電子銃の思い切った最適化を行った（これは平成4年度最後の段階で調整費を認めて頂いたことにより実現）。その結果，18kV 1100mAと，一段と改善された。

測定装置の写真を図11に，また全体の構成を表1に示す。湾曲結晶の分光器を使用し，本研究で開発された低電圧・大電流の狭い焦点を持つX線源からのX線を効率よく分光している。試料位置でのX線強度は，2次・3次反射を全く含まない条件下で，数100万～1000万cpsである。このこ

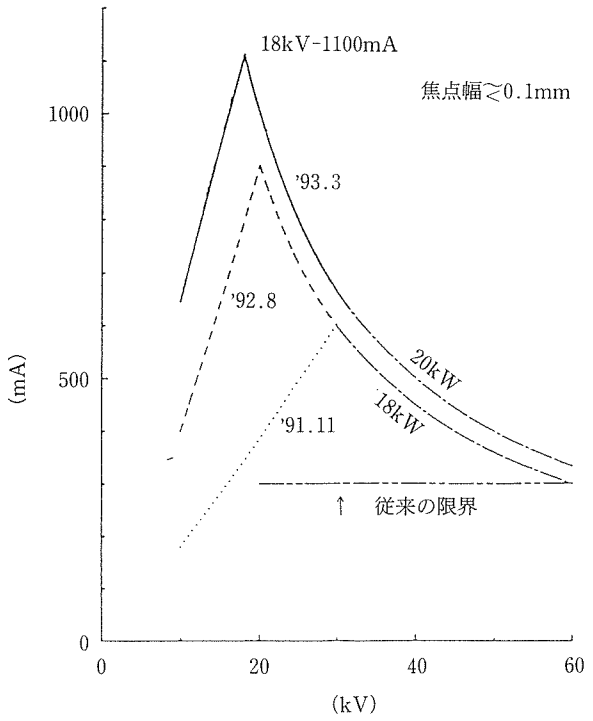


図10　最大管電流データ

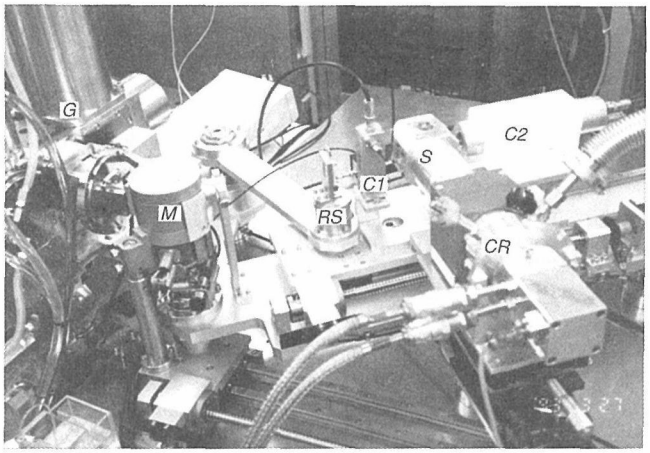


図11　測定装置の写真

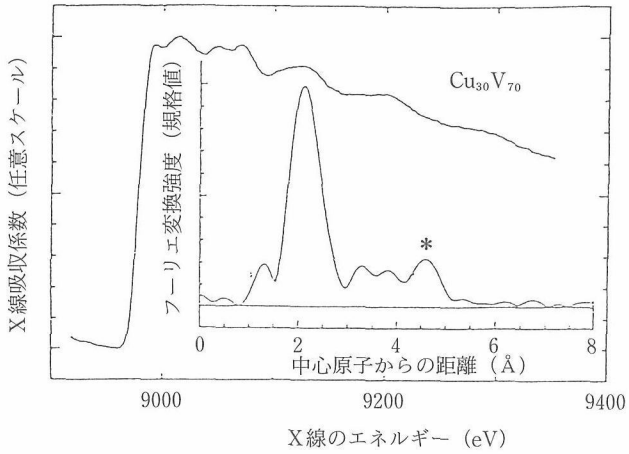


図12　ラボＥＸＡＦＳ装置で測定したCu-V データ

とは，１スペクトルあたりの測定時間が，ほとんどの試料で１時間以内，一部の難しい試料でも２時間程度であることを意味する。すなわち，シンクロトロン放射利用実験の場合と大差ない時間でスペクトルを得ることができる。現実の試料を測定した例を図12に示す。$Cu_{30}V_{70}$MA 粉末の測定例であるが，測定時間はわずか40分である。図８のシンクロトロン放射の場合のデータ(測定時間も同じ)とよく一致していることがわかる。

タングステン特性Ｘ線の影響を回避する方法については，まだ満足のいく結果は得られていない。新フィラメントの開発の下準備を始めようとしたところまでで，研究期間が終了した。これは，今後も努力を継続する価値のあるテーマの１つであろう。しかし，一方，タングステンフィラメントであっても，10.2kV 以下で運転すれば，特性Ｘ線の発生が抑制され，その影響から逃れることができる。本装置の場合は，このような低い管電圧でさえ600mA もの大電流を流すことができ，現時点でも，十分実用になると考えている。

３．３．３　小　　括

放射光施設の利用をほぼ前提としてきたEXAFS 測定を通常の実験室で可能にするための装置を開発した。EXAFS 実験専用のＸ線源を初めて開発することにより，シンクロトロン放射を利用した場合と同程度の質のスペクトルを大差ない短い時間で測定できるようになった。

表１　ラボＥＸＡＦＳ装置の構成

Ｘ源線	25cm径大型回転対陰極および10cm径小型回転対陰極（理学電機製 RU-1000をベースに改造） フィラメント取付方法変更による線焦点化（大型） 管電圧制御回路の改造 低電圧用の電子銃の作製
分光系	直進型分光器（２軸並進機構） Ge(111)，Ge(220)，Ge(331)，Si(111)，LiF(200) 焦点，分光結晶，受光スリットをリンク ローランド円半径350mm
試料室	小型冷凍器 GB-15（クライオメック）
ステッピングモータ制御	PM16C-02GP（フジ電子）
入射Ｘ線強度検出器	ガスフロー比例計数管（シーアイ工業特注） ディレイラインアンプ460（オフテック）
透過Ｘ線強度検出器	シンチレーション検出器（応用光研） または密封型比例計数管（シーアイ工業特注） ディレイランアンプ460（オルテック）
カウンタシステム	E-544A/541K542（東芝）
コンピュータ	PC-9801RA5（NEC） 測定・解析プログラムは自作（使用言語：Pascal）

4　組織・欠陥評価

4．1　はじめに

複合材料中には繊維とマトリックスとの間の界面剝離，マトリックス材の未浸入部としてのボイド，場合によっては介在物等の内在欠陥が存在する。この他に衝撃による内部損傷やき裂等が存在することもある。これらの各種の欠陥や損傷評価を行うために超音波探傷法があるがその適用例は少ない。最近では，複合材料の内部解析に超音波顕微鏡を利用した例[1]が報告されるようになってきたが，まだまだ少ないのが現状である。

複合材料の破壊過程は複雑で，C，B，SiC などの強化繊維とアルミニウムなどをマトリックスとした金属基複合材料（MMC）の場合には繊維とマトリックスとの界面において，製造時に高温で反応を生じ繊維が劣化し，Kelly-Tyson[2]の式で予測した強度を大きく下回るとされている。このような力学特性を解明するためには，繊維とマトリックスとの界面剝離，内部繊維の破断，破断した繊維の端部における応用集中等やき裂の成長過程を非破壊的に評価することが重要となってくる。

これまでに，B 繊維及び SiC 繊維強化アルミ合金あるいはチタン合金基複合材料を用いて内部繊維や界面剝離などの欠陥の観察に関して基礎的な検討を加え，約100ミクロン以上の繊維そのもの，界面剝離，破断繊維の観察が分解能約10ミクロンで可能であること[3]を明らかにし，引張りその場解析を行うために，応力負荷装置を製作し，破断に到るまでの過程における変形挙動を調べた。その結果の一部は前報[4]にまとめてあるのでここでは省き，チョップ繊維強化アルミ合金基複合材料の引張り過程の観察結果についてまとめることにする。

4．2　不連続繊維強化アルミ合金基複合材料及び引張り過程におけるその場観察条件

4．2．1　複合材料

ウイスカ強化アルミ合金基複合材料の引張り過程における繊維端部における変形挙動を明かにすることは，強化機構を検討するために非常に重要となる。しかしウイスカの直径はサブミクロンと非常に小さいために，その先端部における変形挙動を調べることは非常に困難である。ここでは直径が140ミクロンの SiC 連続繊維をアスペクト比を約10～20となるよう切断した後複合材料を粉末冶金法で作製し，ウイスカ繊維強化複合材料のモデル試料とした。

素材は直径 6 mm に押し出し加工した後 T6の熱処理を行った。その後，図13に示すように平行部直径が 1 mm の丸棒試験片を作製した。なお押し出し加工後の組織観察例を図14に示した。これから SiC 繊維は押し出し方向にほぼ平行にそろっていることがわかる。なお SiC 繊維は一部欠けているものが存在する。

4．2．2　引張りその場観察条件

X 線 CT を用いた引張りその場観察のための光学系および応力負荷装置などについては，前報に述べてあるのでここでは省略するが，図13の試験片を応力負荷装置に取付け，

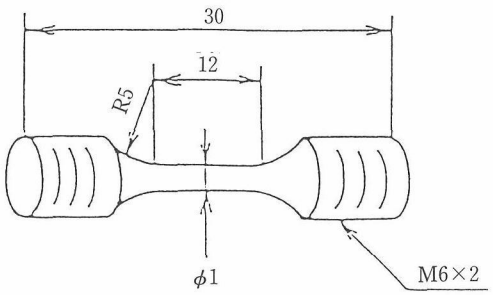


図13　引張試験片

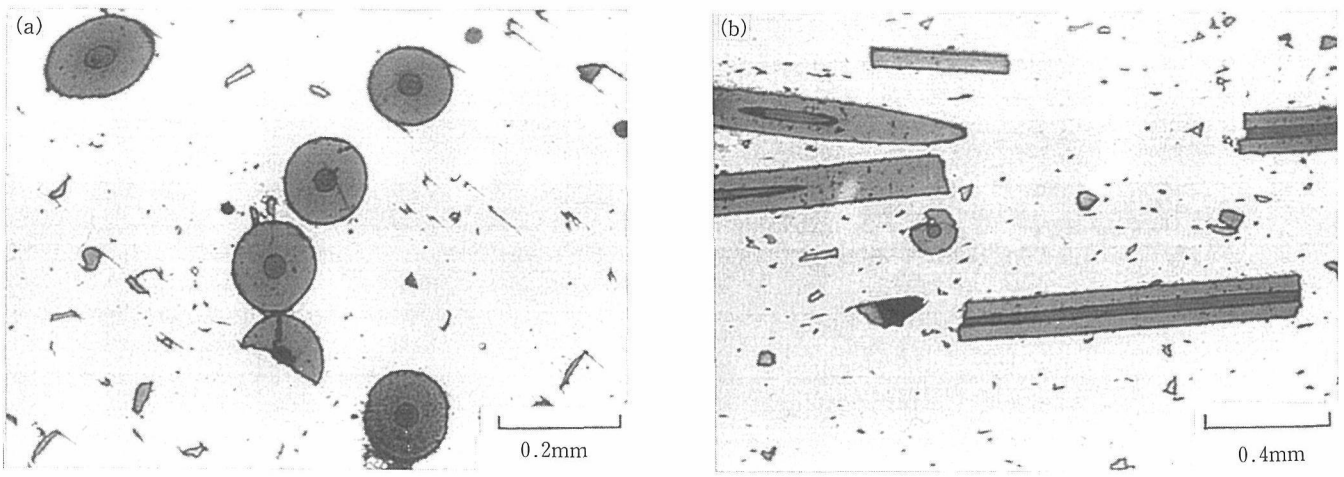


図14　SiC/A2024複合材料の組織
a）押出方向に直角な断面
b）押出方向に平行な断面

軸心を出した後，試験片にX線を入射させ，その透過X線をX線撮像管により計測した。これを180度回転させながら，検出しデータ収録部に記録した後，計算機により断層像を再構成した。1回の計測で得られる断層像数は最大で44であるが，計算機のメモリの容量との関係で10とした。また各断層像間の間隔は31ミクロンとした。その後断層像を基に3次元立体像を画像処理装置を用いて構成した。その手順の詳細は文献にまとめてあるので，ここでは省略した。

検討した複合材料の応力一ひずみ関係を図15に示す。観察した条件は，まず応力ゼロ付近，0.2%耐力付近，破断直前の3条件である。それぞれの応力条件において，変位を一定に保ちながら透過X線強度を調べた。このために測定時間中に少し応力の緩和が生じることも考えられたが，とりあえずこれを無視した。

4．3　観察結果

4．3．1　X線CTの断層像

X線CTによる断層像の例を図16に示す。a)，b)は0.2%耐力付近及びc)，d)は破断近傍における応力条件下において得られたものである。図中黒く円状に，またその外側に少し灰色の円状に見えるのがSiC繊維である。SiC繊維は中心に約30ミクロンのカーボン繊維があり，その周囲をSiCが取り囲んでいる。カーボンのX線吸収係数は非常に小さいために，黒く見える。また別報にまとめたように，SiCの吸収係数はAl合金のそれに比べて約8%小さいために，Alのマトリックスより灰色に見えることになる。しかしこの程度の差にもかかわらず両者をかなり明瞭に区別ができることが判る。

この他にSiC繊維より小さく，黒く見えるところはボイドか，SiC繊維が破断してカーボン繊維が砕けてマトリックス中に残存したものの可能性がある。破断近傍の応力条件下で観察される不均一な形状をした黒く見える部分は芯線であるカーボン繊維より大きくボイドの可能性がある。またSiC繊維と界面との間で，矢印で示した部分に見られる

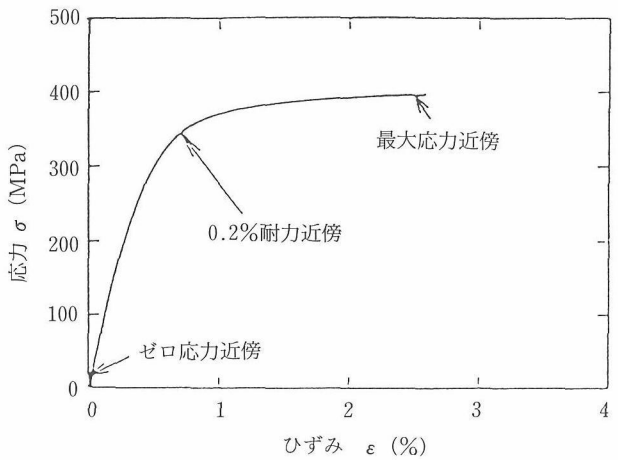


図15　応力一ひずみ曲線

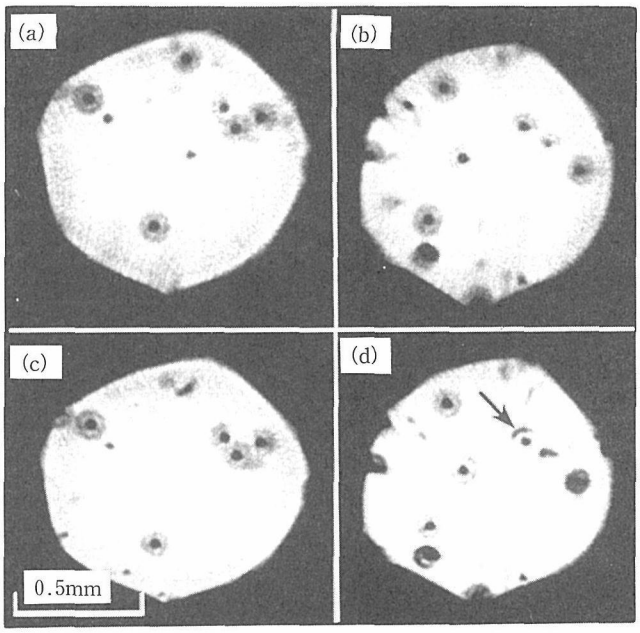


図16　SiC/A2024複合材料のX線CT断層像
a)，b) 0.2%耐力近傍の条件下で撮影
c)，d) 破断直前の応力下で撮影

黒い半月状の部分は界面が剝離した部分と考えられる。

0.2%耐力および破断近傍における断層像の違いは，界面剝離や繊維の引き抜けが生じていることである。

4．3．2　3次元像

しかし両者の違いは余り明確ではない。このために得られた断層像を基に3次元像を構築した。破断近傍の3次元像を図17に示す。図17a)に示す白黒の写真ではSiC繊維の状況は判るが，繊維の先端部におけるボイドは見にくいために，この状況を図示したものが図17b)である。これは写真と当倍にして描いたものである。繊維の先端部において黒い部分がボイドである。先端部のボイドは多く認められることが判る。しかしボイドは繊維の一端にしか認められないようである。ボイドの長さは約100ミクロンである。こ

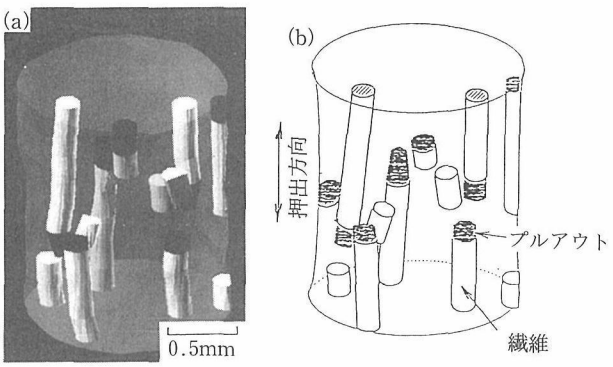


図17　3次元像
a) 構築結果
b) a)の模式図

れから繊維が片方に滑った跡と考えられる。

今後このボイドの寸法を基にせん断応力の解析などを行う必要がある。

4．4　小　　括

X線CTを用いた複合材料の組織・欠陥の評価を行うために金属をマトリックスとした複合材料を製作し，X線吸収係数に基づいた検討を行った。また，内部観察可能な試験片寸法の検討を行うとともに，繊維を1層，2層含む材料を基に，内部の繊維観察とともに，界面剥離等が観察可能であること，分解能が約10ミクロンであることを確認した。その結果を基にその場解析のために回転を可能にした応力負荷装置を試作し，連続繊維強化金属基複合材料，粒子分散複合材料，不連続繊維強化複合材料について引張り過程における変形・破壊挙動を検討した結果，変形・破壊機構を検討するために有用な情報が得られる可能性のあることが明かとなった。今後さらに研究を進めることにより，より詳細な複合材料の変形や破壊のメカニズムの検討に役立つことが考えられる。

5　耐熱材料のミクロ構造及び組織解析

5．1　はじめに

Ni基超耐熱単結晶合金は強度が柱状晶合金を大幅に上回っている。その特徴は単結晶一方向凝固後高温で熱処理を行い凝固組織を完全に溶体化し凝固偏析を解消した後時効処理を行い，γ'粒子を均一に再析出分散させることで高強度を得ている。

合金設計におけるモデルの確立には重要な因子として次のものが考えられている。①γ'相の体積率，②γ'粒子のサイズ，③γ'及びγ相の組成，④γ-γ'相の格子定数ミスマッチの正確な測定，⑤ミスフィットによる整合歪みの測定。これらの因子のうち①～③は電子顕微鏡や電子線プルーブX線マイクロ・アナルシスの結果と画像解析法を結合して分析法を確立しているので[5]，④及び⑤について測定法の確立を目的をした。④及び⑤が測定困難な理由はγ及び，γ'相が共にFCC構造であり格子定数の差も小さい（1％以下）ため，格子定数の測定に広く使用されているX線回折法による測定が極めて困難なためである。

本研究では第1段階として，標準な集中法X線回折装置はそのX線光学系の収差のために回折計の角度分解能が低下していることを明らかにし，数値解析による光学系の収差の除去方法を開発して汎用のX線回折装置から得られた高角度域でのX線回折パターンからミスフィットの測定方法を確立した。第2段階として，強度が極めて高い連続X線源でビームの発散角が小さいシンクロトロン放射光を線源とする粉末回折装置の開発に参画してPFPD(PHOTON FACTORY POWDER DIFFRACTOMETER)を試作した。しかし，多数のユーザーの要望を満足させることは出来ず，ビームの安定性と測定強度を高めるために特殊なソラースリーットを考案，試作して，「角度分解能と測定強度の向上」という相矛盾する問題を解決してミスフィットの測定を高精度化するとともに，断熱材によるX線の吸収が大きいためにX線の効率が低い高温試料台の使用を可能にし，耐熱材料の高温下での高分解能のX線回折分析を行った。以下にこれらの概要を述べる。

5．2　実験と考察

5．2．1　試料及び装置

試料は1300～1350℃で32時間保ってγ単相にして均一化し空冷した後，900℃に120時間保ってγ'相を析出させて調製した。熱処理後の試料はファイリングした後900℃で1時間加熱して，ファイリングによる歪みを除去したものを測定に供した。

γ'相は化学組成を変化させないように1（w/v%）の硫酸アンモニウムとクエン酸を含む水溶液中で電解抽出し，メンブランフィルターによって混入したγマトリックスを分離して調製した。

X線回折装置は標準仕様のものと高エネルギー物理学研究所の放射光実験施設（BL-4B）に設置されているPFPD[6]を使用し，X線光学系の調整とX線源の波長校正には純粋なシリコン粉末（NBS-640B）を使用した。高温試料台は回折計の2θ軸にアルミナ製の傍熱型ヒータと熱電対が試料中にマウントできるホルダーがセットでき，その周囲をニッケル箔でカバーして試料温度が均一化するよう設計された炉体をBeのX線通過窓を有する真空容器の中に収容したもので，試料と炉体の温度を測定して比例制御方式で試料温度を制御している。（図18参照）。

5．2．2　X線回折パターンの測定

(a)　標準仕様回折計による測定

標準仕様のX線回折計で得られた超耐熱合金と標準シリコンの高角度域のパターンの例を図19に示す。図19中の超耐熱合金のパターンはいずれもCuK$\alpha_{1,2}$のγ及びγ'相からの回折ピークを含むから4ケのピークが重複しているが，これらのピークが光学系の収差（歪み）のためにマスクされて認識不能になっていると考えられる。

そこでシリコン標準は完全な粉体結晶で歪みなどピーク

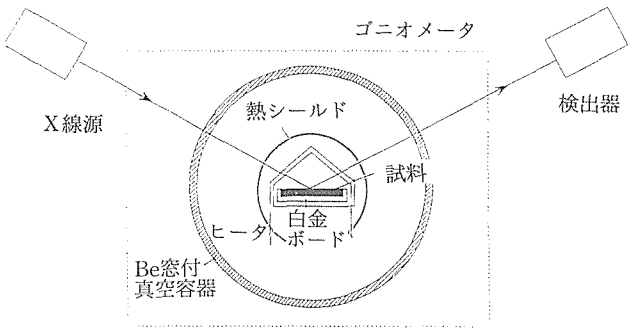


図18　高温試料台の原理断面図

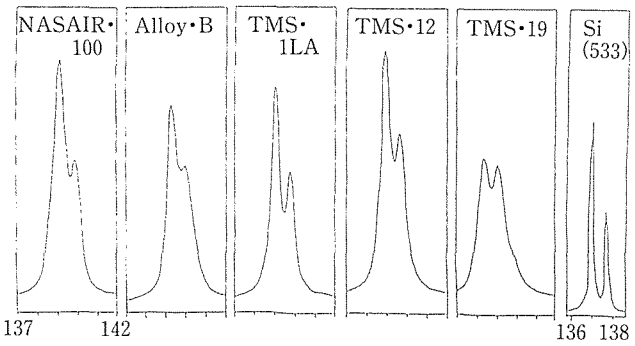


図19　標準型X線回折計によるNi基超耐熱合金(331)回折パターンの測定例（標準Siの回折パターンを含む）

幅を増大させる因子はないと仮定して回折計の収差を窓関数の形で求め，収差を除去することとした。図19のNASAIR-100のパターンを拡大すると図20ａ)の点の集合となる。これをフーリエ領域で振幅が1/1000以下の部分をローパスフィルターで除去した後逆変換すると図20ａ)の実線で示す平滑化されたパターンになった。これを窓関数で逆畳込処理すると図20ｃ)のように4ケのピークが確認できた。参考のために実験的に求めた窓関数を図20ｄ)に示す。図20ｃ)は強度の高い1対のピーク及び低い1対のピークはそれぞれγ'及びγ相から反射したCuK$\alpha_{1,2}$であることが明瞭に認識できた。強度の高い1対のピークがγ'相からのものであることは電気化学的に単離したγ'相のパターンから同定した。

この手法によりγ-γ'相の格子定数ミスフィットは測定可能であるがγ-γ'相から反射したピークの間隔はCuKα_1とCuKα_2の間隔よりも小さく高角度域に表れた回折ピークにしか適応できず測定精度に問題がある。

(b)　PFPDによる測定

PFPDは図21に示すように，放射光をSi(III)チャネルカット・モノクロメータにより単色化してX線源とする平行法の高角度分解能回折計である。X線ビームのサイズは高さh：1.5mm，巾w：15mmであるが，高分解能で使用するためには受光スリット(R)により散乱光検出器への入射を防ぐために測定強度は必ずしも高いとは言い難い。同じ試料を標準仕様の回折計とPFPDで測定した回折ピークを図22に示す。PFPDにより得られたピークの半値巾(FWHM)は標準型装置のそれの1/2以下であり2ケのピークの重複し

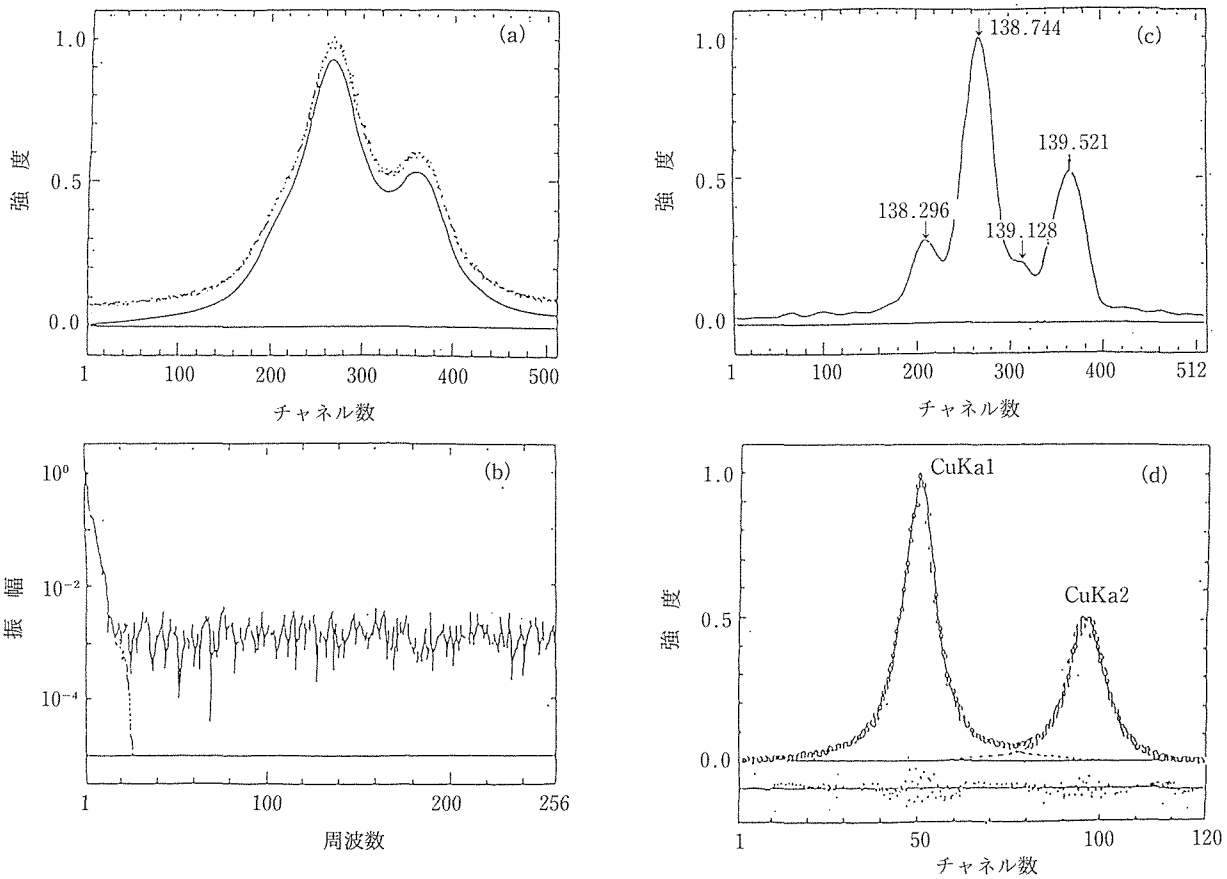


図20　NASAIR-100の(331)回折線の拡大図
ａ）上側ドットの集合：実測データ、実線：FFT法により平滑化したもの
ｂ）実測データのフーリエ領域でのプロット
ｃ）窓関数により光学系の収差を除去したNASAIR-100の(331)回折パターン
ｄ）標準Siより得られた(533)回折パターンをプロフィルフィティングにより求めた窓関数

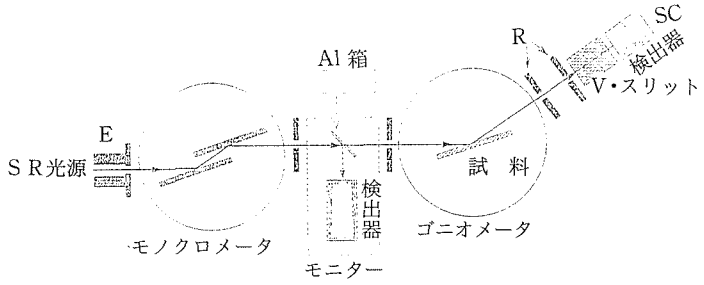


図21　PFPDのX線光学系の原理図

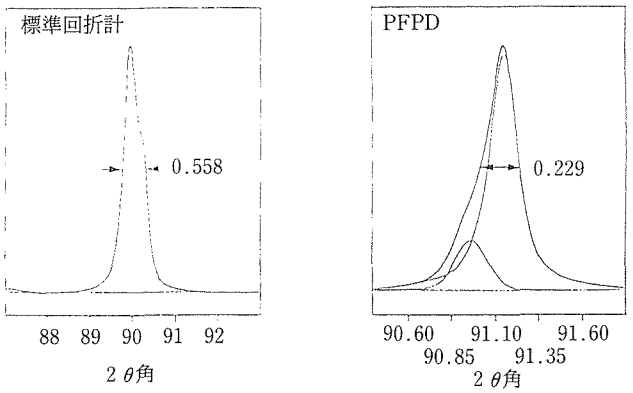


図22　標準型X線回折計とPFPDにより得られたNASAIR-100の(311)回折ピークの比較

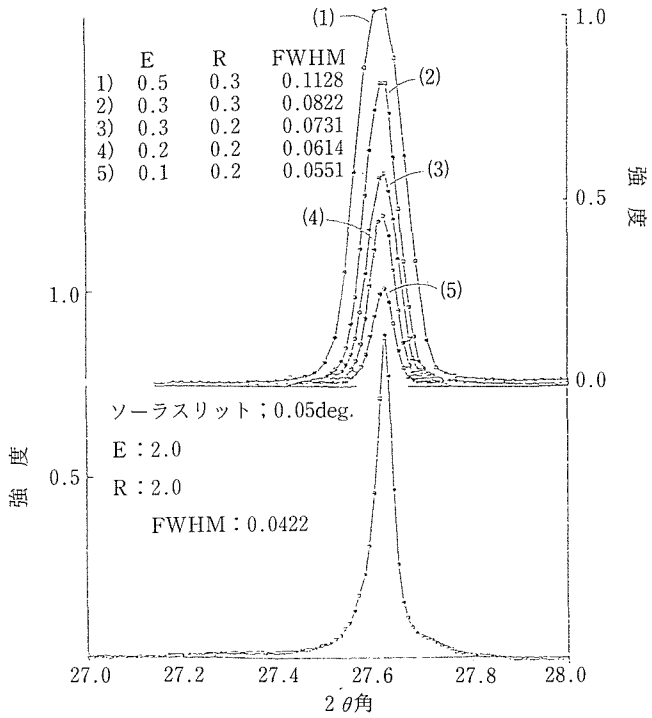


図23　PFPD改造前後のSi(111)回折ピークの比較

ていることが認められる。しかし，標準型の装置から得られた回折ピークからは$CuK\alpha_{1,2}$の2重線であることが判るのみで，これ以上の情報は窓関数による逆畳込処理を行わなければ得られないので，PFPDを改良することにした。

(c)　PFPDの改造による分解能と感度の向上

図21の入射スリット(E)と受光スリット(R)の組み合わせを変えた場合のSi(III)ピークプロフィルと半値巾を図23の上部に示し，受光スリットをソラースリット(厚さ：0.0025cm，箔間隔金属箔：0.005cm，長さ10cm)に交換し受光スリットを2 mmとした場合のピークプロフィルを図23の下側に示す。改造した装置の分解能は改善前のピークプロフィル(5)よりも分解能が高く強度は約3.5倍増加している。この改造により高温試料台の熱シールドによる分解能の低下と強度の減少を補償することが出来た。

この状態で測定した合金(TMS-19)と合金から分離したγ'相の回折パターンの解析結果の例を図24の下側と上側に示す。標準シリコンと単離されたγ'相の回折ピークがPseudo-Voigt関数で充分な精度で近似出来たのでピークの形にPseudo-Voigt関数を仮定してパターン分解を行った。

実測データを◇印で，パターン分解した結果を実線で，10倍に拡大した残差をパターンの下側に示してある。単離されたγ'相のピーク位置と分解された合金のピーク位置との比較から高さの大きいピークがγ'相のものと同定できるのでミスフィットの符号が決定できた。

分解した成分ピークの位置の精度は3/1000以下であったことから，0.03%程度の誤差でミスフィットを測定することが可能であった。また，半値巾の解析から整合歪と結晶子のサイズも求めることができた。

(d)　高温下での回折パターンの測定

ミスフィットの温度依存性を調べるために500～1200°Cの範囲で測定した結果を図25に示す。

このようにして測定して得られたパターンからγ及びγ'相の格子定数を測定し見かけの熱膨張係数を求め，γ'の熱膨張係数がγのそれよりも大きいことが判明した。この結果からミスフィットの符号が正から負に変化するものがあると予測できる。

図25中の1000°C以上での2ケの回折ピークが大きく分離しているように見えるが高温域ではγ'-γ比が減少しているためで格子定数ミスフィットが急速に増大したためではないことがピーク解析の結果判明している。

多数の合金を高温下で測定しミスフィットの温度依存性を求めた結果を図26に示す。

超耐熱合金のミスフィットは殆ど温度に依存しないものと，温度に依存して正から負に変化するものとが見いだされた。しかし，負から正に変化するものは未だ見いだされていない。

5．3　小　　括

Ni基超耐熱単結晶合金中のγ及びγ'相の格子定数の温度依存性を測定するために，①標準仕様のX線回折計により得られた回折パターンからX線光学系の収差を除去する方法を確立してγ-γ'格子定数ミスフィットを測定した。②

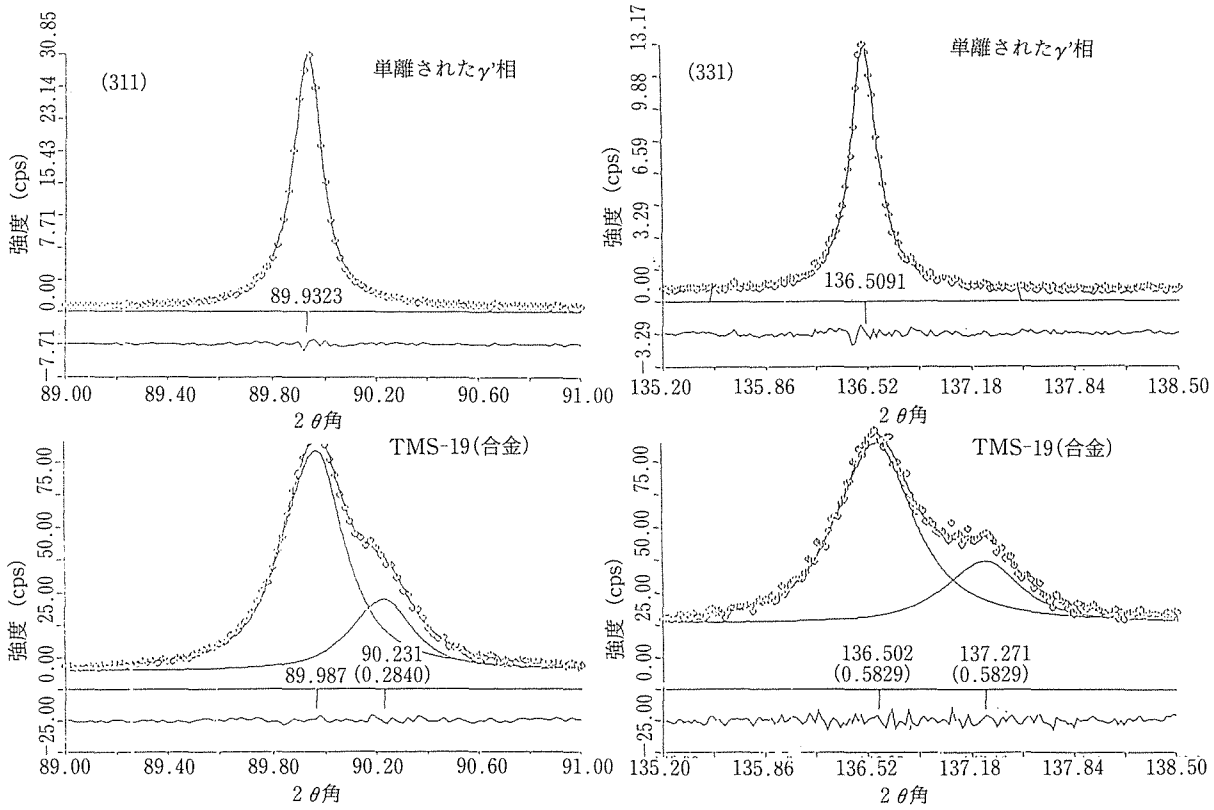


図24　TMS-19合金とこれから単離されたγ'相のピークの解析例（Pseudo-Voigt 関数近似）

放射光をX線源とするX線回折計PFPDを改良して強度を低下させることなく分解能を向上させ，ピーク解析法によりγ及びγ'相の格子定数を高精度で測定し両相の熱膨張係数の微小な差の測定を可能にした。③測定されたのは見かけ上の熱膨張計数ではあるが，γ'相の係数はγ相のそれよりも僅かに小さいためにミスフィットの符号の変化する合金が存在することを確かめた。

6　結　　言

つくば研究学園都市にある高エネルギー物理学研究所のシンクロトロン放射光施設を利用して，5年間に亘ってシンクロトロン放射(SR)の特徴を生かした新しい材料評価法の研究を行ってきた。マシンタイム割当，他所へ出かけての実験など従来の実験・研究では特に問題とならないようなさまざまな困難があったが，当初予想したよりも成果を挙げることができた。

主としてサブテーマ①と②において得られた成果を基に新たに研究チームが結成され，平成5年度から新テーマ「シンクロトロンを利用する新しい金属材料評価に関する研究」として研究は引き継がれることになっている。

参　考　文　献

1）田中義久，増田千利，宮坂千晶，内野文雄；材料，41(1992)，1061.
2）A. kelly & W. R. Tyson, in "High Strength Materials," V. F. Zackey, ed., John Wiley & Sons, (1965), 578.
3）田中義久，増田千利，宇佐美勝久，平野辰巳，今井良雄，塩田一路，古林英一，岩崎博；鉄と鋼，78 (1992)，500.
4）増田千利，田中義久，P.Mahajan，宇佐美勝久，平野辰巳，金属材料技術研究所報告集，14 (1993)，97.
5）X-Ray microanalysis for alloy design, K. Ohno and M. Yamazaki, Adv. in X-Ray Anal., 30 (1987), 6.
6）X-Ray diffractometric measurement of lattice misfit between γ and γ' phases in Ni-base superalloys, K. Ohno, H. Harada, T. Yamagata and M. Yamazaki, Tras. ISIJ 28 (1988), 218.

研　究　発　表

（口　頭）

1）Chemical State Analysis by X-Ray Fluorescence Using Shifts of Absorption Edges, K. Sakurai and A. Iida, Annual Denver Cofer., 1989. 8.
2）斜入射蛍光X線分析による表面近傍の化学状態分析法，桜

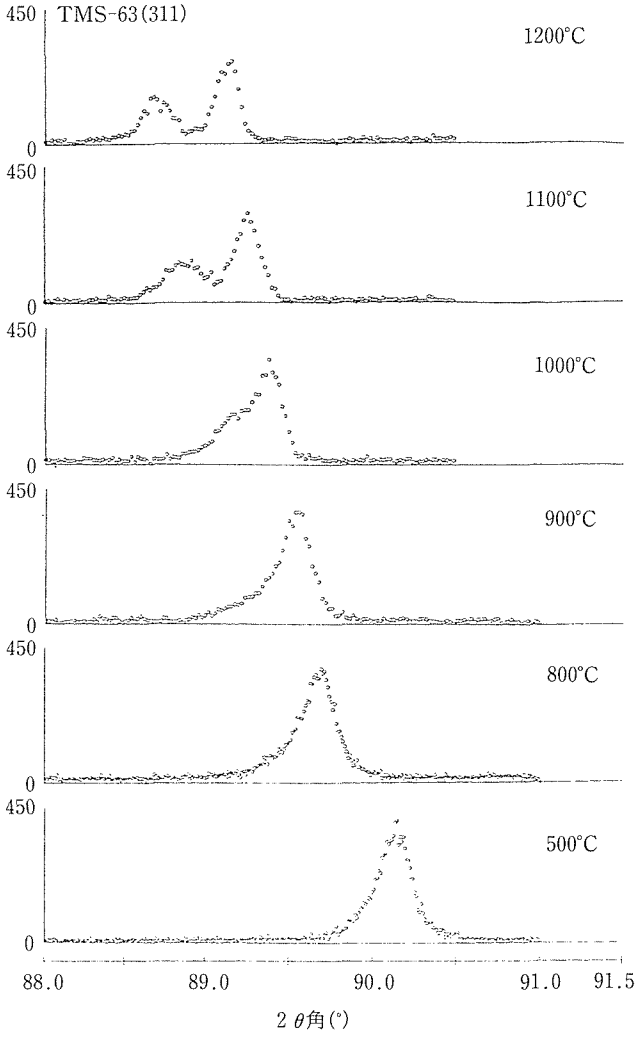


図25　平行ビーム法による高温域での TMS-63合金の回折ピークの例

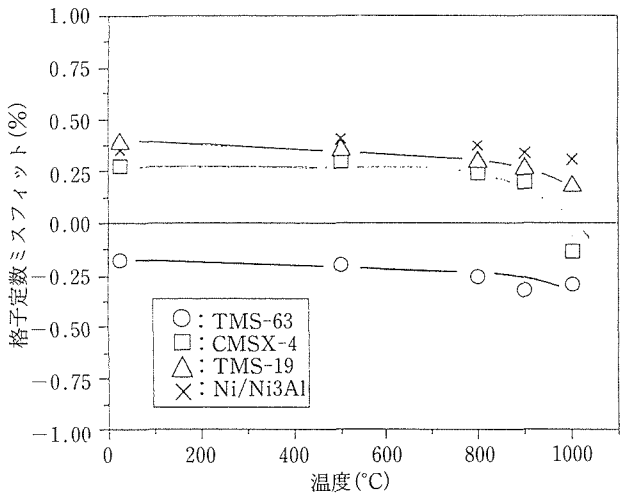


図26　格子定数ミスフィットの温度依存性の典型的な例

井健次，飯田厚夫，日本分析化学会(仙台)，1989.9.
3）斜入射蛍光 X 線分析による表面近傍の化学状態分析法，桜井健次，飯田厚夫，PF シンポジウム(つくば)，1990.2.
4）Characterization of Thin Films by Grazing Incidence X-Ray Experiments Using Interference Effects, K. Sakurai and A. Iida, Pacific-Intern. Cogr. on X-ray Analytica (Hawaii), 1991.8.
5）干渉効果を利用した斜め入射 X 線法による薄膜の評価，桜井健次，飯田厚夫，日本化学会(札幌)，1991.9.
6）全反射干渉パターンのフーリエ解析，桜井健次，飯田厚夫，PF シンポジウム(つくば)1992.1.
7）斜出射条件における角度分解蛍光 X 線分光，野間敬，飯田厚夫，桜井健次，日本応用物理学会(千葉)，1992.4.
8）Cu-Ta 系のメカニカルアロイング合金の EXAFS 解析，桜井健次，伊藤正久，山田　裕，水谷宇一郎，PF シンポジウム(つくば)，1990.2.
9）Cu-Ta 系のメカニカルアロイング合金の EXAFS 解析，桜井健次，伊藤正久，山田　裕，李　忠考，福永俊晴，水谷宇一郎，日本金属学会(東京)1990.4.
10）Local Structure of Cu-Ta Alloys Synthesized by Mechanical Alloying, K. Sakurai, H. Yamada, M. Ito, C. H. Lee, T. Fukunaga, U. Mizutani, EXAFS (英国，ヨーク)1990.8.
11）Solid State Amorphization in the Cu-Ta Alloy System, K. Sakurai, H. Yamada, M. Ito, C. H. Lee, T. Fukunaga, U. Mizutani, RQ7〔急冷物質国際会議〕(ストックホルム)，1990.8.
12）Cu-V 系メカニカルアロイング合金の EXAFS 解析，桜井健次，森光広，水谷宇一郎，PF シンポジウム(つくば)，1992.1.
13）Cu-V メカニカルアロイング合金の EXAFS 解析，桜井健次，森光広，水谷宇一郎，日本金属学会(東京)1991.4.
14）Structural Evidence for the Amorphization of Mechanically Alloyed Cu-Ta Powders Studied by Neutron Diffraction, C. H. Lee, M. Mori, T. Fukunaga, K. Sakurai and U. Mizutani, Intern. Sympo. (Kyoto), 1991.5.
15）Obsevation of Solid State Amorphization in the immiscible Cu Base Alloy System, 桜井健次，福永俊晴，李　忠孝，黒田名星子，森　光広，水谷宇一郎，PF シンポジウム(つくば)，1991.1.
16）Cu-M(M=Fe, Ag, Mo)メカニカルアロイング合金の EXAFS 解析，桜井健次，李 忠孝，佐口明彦，黒田名星子，福永俊晴，水谷宇一郎，日本金属学会(千葉)1992.4.
17）N_2雰囲気中で作製された Cu-V メカニカルアロイング合金の EXAFS 解析，桜井健次，福永俊晴，李　忠孝，黒田名星子，水谷宇一郎，日本金属学会(富山)，1992.10.
18）N_2雰囲気中で作製された Cu-V メカニカルアロイング合金の EXAFS 解析，桜井健次，福永俊晴，李　忠孝，黒田名星子，森　光広，水谷宇一郎，PF シンポジウム(つくば)，1992.12.
19）超強力 X 線源を用いたラボラトリー EXAFS 測定装置の開発(II)，桜井健次，日本分析化学会(横浜)，1991.11.
20）超強力 X 線源を用いたラボラトリー EXAFS，桜井健次，日

本化学会(東大阪), 1992.3.
21) EXAFS Experiments with High-power Rotating Anode X-Rays, K. Sakurai, EXAFS (kobe), 1992.8.
22) 超強力X線源を用いたラボラトリーEXAFS測定装置の開発(III), 桜井健次, 日本分析化学会(京都), 1992.9.
23) EXAFS実験のためのX線源, 分光系, 検出系の装置的検討, 桜井健次, 日本化学会(新潟), 1992.10.
24) 超強力X線源を用いたラボラトリーEXAFS測定装置の開発, 桜井健次, 日本金属学会(富山), 1992.10.
25) EXAFS実験のための小型回転対陰極ベース超強力X線源, 桜井健次, 日本化学会(東京), 1993.3.
26) SRX線CTによる複合材料の内部繊維観察条件の検討, 増田千利, 田中義久, 宇佐美勝久, 平野辰巳, 今井良雄, 塩田一路, 古林英一, 岩崎博, 日本鉄鋼協会, 平成1.9.
27) SRを用いた単色X線CTによる金属基複合材料の内部観察, 増田千利, 田中義久, 宇佐美勝久, 平野辰巳, PFシンポジュウム, 平成2.2.
28) SRを用いた単色X線CTによる金属基複合材料の内部破断繊維観察, 増田千利, 田中義久, 宇佐美勝久, 平野辰巳, 日本金属学会, 平成2.4.
29) 超音波顕微鏡によるMMCの内部観察, 田中義久, 増田千利, 日本材料学会第7回X線材料強度シンポジウム, 平成2.7.
30) Observation of Inner Fibers for Metal Matrix Composites by X-ray CT Using Synchrotron Radiation, C. Masuda, Y. Tanaka, T. Usami, T. Hirano, Y. Imai, I. Siota, E. Furubayashi, H. Iwasaki, ASM Intern. Symp. of Nondestructive Characterization of Materials (Karuizawa), 1991. 5.
31) シンクロトロン放射光を用いたX線CTによる金属基複合材料の応力負荷中における内部損傷のその場観察, 田中義久, 平野辰巳, 宇佐美勝久, 増田千利, 鰐川周治, 日本金属学会, 平成4.10.
32) In-situ observation of MMC under tensile loading by synchrotron X-ray CT, H. Tanaka, C. Masuda, T. Hirano and K. Usami, Symposium on Advanced Materials (Makuhari), 1993. 12.
33) PF用X線粉末回折計によるニッケル基耐熱合金中のγ及びγ'相の格子定数ミスフィットの測定, 大野勝美, 原田広史, 山縣敏博, 山崎道夫, 放射光によるX線回折計に関する報告要旨集, 1989.4.
34) 放射光によるNi基単結晶超耐熱合金中のγ及びγ'相の格子定数の差の測定, 大野勝美, 山県敏博, 山崎道夫, 大隅一政, 日本鉄鋼協会, 1989.4.
35) X線分析における重複線の分離法, 大野勝美, 原田広史, 山県敏博, 山崎道夫, 第25回X線分析討論会, 1989.10.
36) NiAl/Ni_2AlTi 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, 1991.10.
37) X線による超耐熱合金の状態分析, 大野勝美, X線分析討論会, 28(1992),109.

(誌 上)

1) Near-surface chemical characterization using grazing incidence X-ray fluorescence, K.Sakurai and A. Iida, Adv. in X-ray Anal., 33 (1990), 205.
2) Fourier analysis of interference structure in X-ray specular reflection from thin films, K. Sakurai and A. Iida, Jpn. J. Appl. Phys., 31 (1992), L113.
3) Layer thickness determination of thin films by grazing incidence X-ray experiments using interference effect, K. Sakurai and A. Iida, Adv. in X-ray Anal., 35 (1992), 813.
4) SR斜入射蛍光X線/反射率法—新しい薄膜のキャラクタリゼーション法—. 桜井健次. 日本金属学会報. 5(1993), 323.
5) Observation of solid-state amorphization in the immiscible system Cu-Ta, K. Sakurai, Y. Yamada, M. Ito, C. H. Lee, T. Fukunaga and U. Mizutani, Appl. Phys. Lett., 57 (1990), 2660.
6) Solid state amorphization in Cu-Ta alloy system, K. Sakurai, Y. Yamada, C. H. Lee, T. Fukunaga and U. Mizutani, Mater. Sci. & Eng., A134 (1991) 1414.
7) Extended X-ray-absorption fine structure studies on ball-milled powders of the immiscible system Cu-V, K. Sakurai, M. Mori and U. Mizutani, Phys. Rev., B46 (1992), 5711.
8) Structural evidence for the amorphization of mechanically alloyed Cu-Ta powders studied by neutron diffraction and EXAFS, C. H. Lee, M. Mori, T. Fukunaga, K. Sakurai and U. Mizutani, Mater. Sci Forum, 88-90 (1992), 399.
9) High-intensity X-ray line focal spot for laboratory extended X-ray absorption fine-structure experiments, K. Sakurai, Rev. Sci. Instrum., 64 (1993), 267.
10) EXAFS実験のための超強力X線源の改造. 桜井健次. X線分析の進歩. 24 (1993), 187.
11) EXAFS experiments with high-power rotating anode X-rays, K. Sakurai, Jpn. J. Appl. Phys. Suppl., 32-2 (1993), 261.
12) High-intensity low tube-voltage X-ray source for laboratory extended X-ray absorption fine-structure measurements, K. Sakurai and H. Sakurai, Rev. Sci. Instrum., 64 (1993), 2702.
13) 超音波顕微鏡. 増田千利. 金属. (1988), 82.
14) 超音波顕微鏡の複合材料評価への応用. 増田千利. 金属. (1991), 29.
15) 超音波顕微鏡による金属基複合材料(MMC)の損傷評価に及ぼす影響因子の検討. 田中義久. 増田千利. 宮坂千晶. 内野文雄. 材料. 41(1992), 1061.
16) シンクロトロン放射光を用いたX線CTによる金属基複合材料の内部繊維観察. 田中義久. 増田千利. 宇佐美勝久. 平野辰巳. 今井良雄. 塩田一路. 古林英一. 岩崎博. 鉄と鋼. 78(1992), 500.
17) Nondestructive Evaluation of Inner Fibers and Defects by X-ray CT Using Synchrotron Radiation, C. Masuda, Y. Tanaka, T. Usami, T. Hirano, Y. Imai, I. Siota, E.

Furubayashi, H. Iwasaki, Nondestr. Test. & Eval., 7 (1992), 779.
18) Reaction-layer Debonding Using Shear Lag Model, P. Mahajan, C. Masuda, Y. Tanaka, Zeitschrift f. Metallk., 84 (1993), 63.
19) X-Ray Diffractometric Determination of Lattice Misfit between γ and γ' phases in Ni-base superalloys, K. Ohno, H. Harada, T. Yamagata, M. Yamazaki and K. Ohsumi, Adv, in X-Ray Anal., 32 (1989), 365.
20) X-Ray diffractometric determination of lattice misfit between γ and γ' phases in Ni-base superalloys, K. Ohono, H. Harada, T. Yamagata, M, Yamazaki and K. Ohsumi, Photon Factory Activity Report, 6 (1988), 139.
21) Numerical Resolution Enhancement of X-Ray Diffraction Patterns, K. Ohno, H. Harada, T. Yamagata and M. Yamazaki, Adv. in X-Ray ANAL., 33 (1990), 409.
22) Determination of Lattice parameter and strain of γ' phases in Nickel-base superalloys by Synchrotron radiation parallel-beam diffractometry, K. Ohno, H. Harada, T. Yamagata and M. Yamazaki, Adv. in X-Ray Anal., 34 (1991), 493.
23) An improvement of slit system on Photon Factory Powder Diffractometer to determine lattice strain of γ' phases in Nickel base superalloys, K. Ohno, M. Ohsumi, T. Yamagata and M. Yamazaki, Photon Factory Activity Report, 8 (1990), 85.
24) Determination of the coherency strain of γ and γ' phases in Ni-base superalloys at high temperatures, K. Ohno, T. Yokokawa, T. Yamagata, H. Harada, Y. Yamazaki and K. Ohsumi, Adv. in X-Ray Anal., 36 (1993), 515.
25) Towards an interigent computation program for the design of Ni-base superalloys, T. Yokokawa, K. Ohno, H. Harada, S. Nakazawa, T. Yamagata and M. Yamazaki, Proc. 5th Int. Conf. on Creep and Fracture of Engineering materialsand Structures (Swansea, U.K.), (1993), 245.

特　許

1）回転対陰極X線発生装置．桜井健次．桜井　仁（理学電機㈱㈱）．04-195866(1992.07.01.)
2）X線分析装置．桜井健次．小林勇二(理学電機㈱)．横沢裕(理学電機㈱)．04-282174(1992.09.29.)
3）X線分析装置及びX線分析方法．桜井健次．桜井　仁(理学電機㈱)．04-322319(1992.11.09.)

高圧誘起現象とその電子物性に関する研究

経常研究
基礎物性研究部
松本武彦，松下明行，山田　裕[*1]，名嘉　節
毛利信男[*2]
第3研究グループ
海江田義也[*3]

要　約

超伝導機構解明の点からも極めて注目されている酸化物 $YBa_2(Cu_{1-x}M_x)_4O_8$ (M＝Fe, Co, Ni)系の T_cの圧力依存性を調べた。その結果，Cuサイトの置換によらず dT_c/dP の初期値は5.5K/GPa と極めて大きいことを見いだした。また，この圧力効果の原因を解明するために結晶構造の圧力変化を中性子回折実験(米国アルゴンヌ国立研究所との共同研究)によって調べた。得られた原子位置からマーデルングエネルギーの計算を行い T_cの上昇の原因は，CuOチェーンにあったホールが加圧に伴い超伝導に支配的な役割を持つ CuO_2面へと移動することによって生じることを明らかにした。

C15b($AuBe_5$)型化合物 $YbIn_{1-x}Ag_xCu_4$ ($x \leqq 0.2$)の加圧下の帯磁率及び電気抵抗を測定し，価数遷移温度と磁性の圧力変化を調べた。その結果，価数遷移温度は加圧に伴い低下した。これは Yb^{3+}に比較して，Yb^{2+}の原子サイズが大きいために Yb^{2+}が加圧によって不安定になることに起因している。また，Ag置換によって生じた負のワイス温度が加圧によって増大することを示した。これは，Ag置換によって誘起された重い電子的な性格が加圧によって抑制されることを示唆している。

RFe_2O_4 (R＝Y, Er)の磁気転移に及ぼす圧力効果を調べた。その結果，R＝Erでの強磁性転移が上昇することを見いだした。その機構はFe原子間の超交換相互作用に基づくと説明された。

さらに，キャリアー濃度が極端に低く，しかもその物性異常が注目されている CeP の加圧下の比熱を測定した。その結果，常圧で約10Kにある比熱のピークの分裂と圧力による γ の減少を見い出した。加圧による γ の減少は T_Kの増加を示唆し，これは交換相互作用の増大として説明できる。

1　緒　言

固体物性の支配因子である電子や原子間の相互作用はそれらの平均距離に依存する。したがって，体積収縮をもたらす高圧力は様々な物理量に連続的な変化をもたらすのみでなく，ときには新たな相転移や新現象を誘起し，物性研究にとって大変魅力的な手段である。とくに，低温では格子の熱励起の影響が相対的に少なくなり，電子状態の変化を高精度に調べることが可能になる。そこで，本研究では，特異な電子状態の希土類金属間化合物や希土類酸化物などについて物性の圧力変化を調べ，その機構解明を図り，併せて新物質の創製に資することを目的とした。

希土類化合物では，希土類元素を特徴付ける4f電子の複雑な挙動を反映して，物性的に興味深い現象がしばしば観察される。こうした観点から，まず，(1) T_cの圧力効果が大きく超伝導機構解明の点からも極めて注目されている酸化物 $YBa_2Cu_4O_8$の加圧下の構造変化やCuの一部を他の遷移金属に置換した場合の T_cの圧力依存性を調べた。次に(2)高圧下の磁気測定の精密化を進め，$YbIn_{1-x}Ag_xCu_4$や RFe_2O_4 (R＝Y及びEr)の加圧下での磁気的性質の変化を調べた。最後に(3)キャリアー濃度が極端に低く，しかもその物性異常が注目されている CeP の加圧下の比熱を測定した。

2　酸化物高温超電導体 $YBa_2Cu_4O_8$系での圧力効果

$YBa_2Cu_4O_8$酸化物超伝導体(Y124)は非常に興味深い材料の一つである。この物質の結晶構造は図1に示すように $YBa_2Cu_3O_7$酸化物超伝導体(Y123)のそれとよく似ている。Y123と異なる点はCuOチェーンがダブルになっていること，このため酸素欠損がなく熱的にも安定で構成原子が全て規則化していることである。従来の酸化物超伝導体はキャリアードープによって初めて超伝導体になるのに対し，この物質は化学量論的な状態で既にキャリアーを有し超伝導遷

[*1]現在：名古屋大
[*2]客員研究官（東京大学物性研究所）
[*3]現在：反応制御研究部

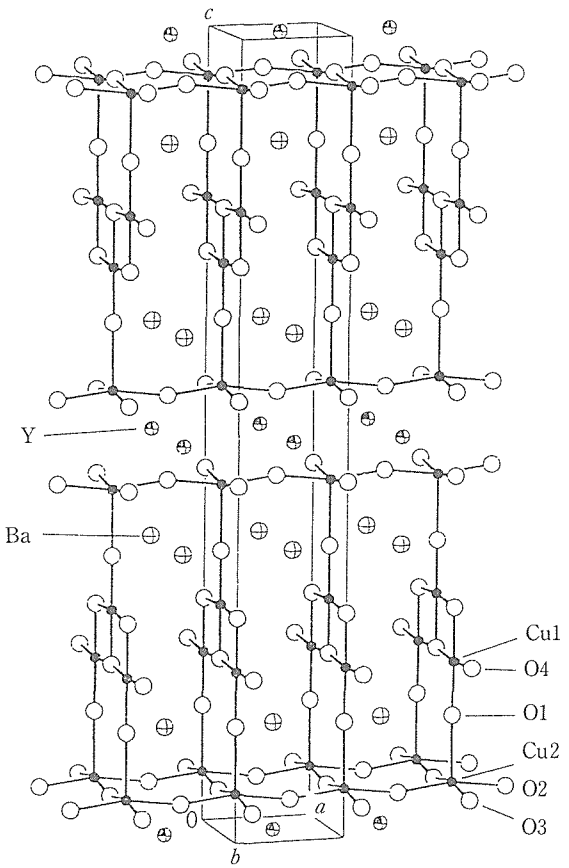


図1　$YBa_2Cu_4O_8$の結晶構造

移温度（T_c）もおよそ80K と高い[1]。

ところでY系酸化物超伝導体はいずれもCuO_2面を有し，それが超伝導機構に最も重要な役割を果たしていると考えられている。この機構を解明するため，Cu を他の元素で置き換えそれに伴う超伝導特性の変化を調べる研究が様々な系について行われてきた。Y系酸化物超伝導体も Y123系を中心に数多くの研究がなされてきたが，置換サイトが必ずしも特定できないことや元素置換に伴う酸素欠陥の導入などの問題があり再現性に疑問がある。一方 Y124は酸素欠陥が入りにくいことから Y123に比較すると元素置換効果を調べるには都合の良い物質であると考えられるが，その合成が困難なことからほとんどこの系での研究がなされていない。

酸化物超伝導体の注目を集めている物性の一つに T_cの圧力効果がある。我々は以前，Y124の T_cの圧力依存性を調べた[2]。図2に Y124の加圧下での電気抵抗の温度依存性を示す。1atm での T_cは開始温度でおよそ80K を示している。加圧するにしたがって T_cは急激に上昇し，4GPa で100K を越えている。特に T_cの圧力依存性は2GPa までは5.5K/GPa と非常に大きな値を示した。これはよく似た結晶構造を持つ Y123酸化物超伝導体が1K/GPa 以下であることと比べると非常に興味深い結果である。そこで今回は Y124相の Cu を

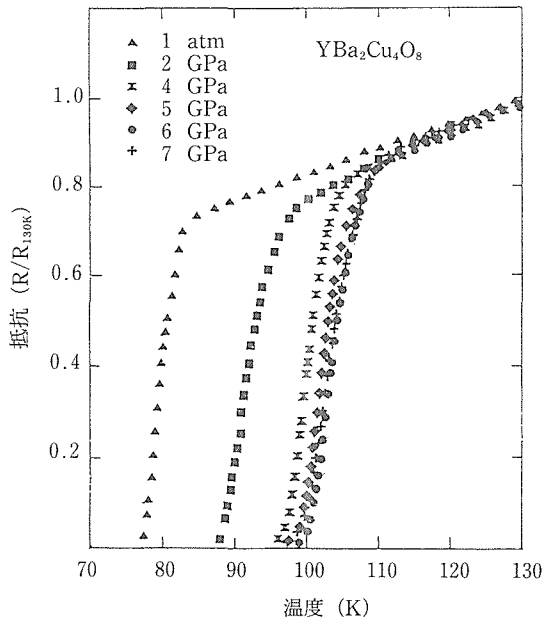


図2　$YBa_2Cu_4O_8$での加圧下の電気抵抗

3d 遷移金属である Fe，Ni，Co でそれぞれ置換した試料 $YBa_2(Cu,M)_4O_8$（M＝Fe, Co, Ni）の合成を試みそれらの T_cの圧力効果も調べた。

また，これらの物質の加圧に伴う結晶構造の変化を調べることは Y124での5.5K/GPa という T_cの大きな圧力効果を明らかにするばかりでなく，酸化物超伝導体の超伝導機構解明の重要な手掛かりになると考えられる。軽い酸素をはじめ重い Ba など数種の元素から合成される酸化物超伝導体の高精度な構造解析を行うには中性子回折が最も優れた手段である。しかしながら，我国には加圧下での中性子回折実験の適当な施設がないために，我々は米国アルゴンヌ国立研究所との共同研究を行い，加圧下での結晶構造の変化を調べ，$YBa_2(Cu,M)_4O_8$酸化物超伝導体の T_cの圧力効果のメカニズムを検討した。

2．1　実験方法

酸化物超伝導体 $YBa_2(Cu_{1-x}M_x)_4O_8$は原料粉（Y_2O_3, $BaCO_3$,CuO,Fe_2O_3,CoO,NiO）を金属元素比で Y：Ba：(Cu,M)＝1：2：4となるように秤量混合後，900℃で12時間2回の仮焼きを行った。この段階での X 線回折の結果は $YBa_2(Cu,M)_3O_7$と CuO の2相共存である。この試料を O_2-HIP 装置を用い，Ar（80%）＋O_2（20%）の混合ガス100MPa 中980～1010℃で6時間焼結した。X 線回折の結果はこの試料は極僅かの CuO を含んでいるものの非常に結晶性の良い $YBa_2(Cu,M)_4O_8$相であることを示した。ただし，元素置換を試みた試料で今回この条件で Y124構造が得られたのは Fe 及び Co で x＝0.02，Ni で x＝0.08までであった。これ以上の組成では Fe と Ni では Y123＋CuO に，Co では Y247（$Y_2Ba_4Cu_7O_{15}$）＋CuO にそれぞれ相分離した[3]。

T_cの圧力効果は加圧下の電気抵抗測定から求めた。試料はピストンシリンダー型のクランプセル[4]に装填され，適当な荷重を加えて加圧された。測定温度範囲は4.2K～室温であった。

加圧下での結晶構造解析は米国アルゴンヌ国立研究所のパルス中性子を用いたtime-of-flight(TOF)法[5]で0.709Å$<d<$4.55Åの範囲で行った。実験は室温で行い，試料の加圧にはヘリウムガスを用い，最大圧は0.632GPaであった。この方法は試料に最も均一に圧力がかかる方法である。結晶構造因子の決定にはリートベルト解析法を用いた。$YBa_2Cu_4O_8$系の空間群はAmmmとしそれぞれのサイトは以下の通りにした。Y→2c(1/2,1/2,0); Ba→4j(1/2,1/2,z),Cu/Ni(1),Cu/Ni(2),O(1)→4j(0,0,z); O(2)→4j(1/2,0,z); O(3)O(4)→4i(0,1/2,z)。この実験には，通常のY124の他に置換量の多いNi置換Y124の試料も用いた。このNi置換の試料では，5％置換及び8％置換試料とで予備実験を行ったところ，8％置換試料からX線回折では判別できなかった微量のNiOが認められたためNi 5％置換した$YBa_2(Cu_{0.95}Ni_{0.05})_4O_8$を用いた。

2．2　加圧下の電気抵抗

図3に$YBa_2(Cu_{0.97}Ni_{0.03})_4O_8$の圧力下での電気抵抗の温度依存性を示す。常圧ではおよそ65Kから超伝導遷移に伴う急激な電気抵抗の減少が観察される。加圧にしたがってこの遷移は大きく高温側にシフトしていることがわかる。この変化からT_cの圧力依存性，dT_c/dP,はおよそ5K/GPaであった。図4に$YBa_2(Cu_{1-x}Ni_x)_4O_8$ (x=0,0.03,0.05,0.08)の圧力に対するT_cの変化を示す。常圧でのT_cを比べるとNi置換量が増えるに伴いT_cが減少している。しかしながらいずれの組成に於いても加圧によってT_cが大きく上昇することがわかる。そしていずれも1 GPaまでのdT_c/dPはおよそ5K/GPaとなっている。図5に$YBa_2(Cu_{1-x}Fe_x)_4O_8$及び$YBa_2(Cu_{1-x}Co_x)_4O_8$ (x=0,0.01,0.02)の圧力に対するT_cの変化を示す。こちらもNiと同様置換量の増加に伴い，T_cは減少しているが，その圧力依存性は1 GPa以下ではほとんど変化していない。以上の結果は，既に図2に

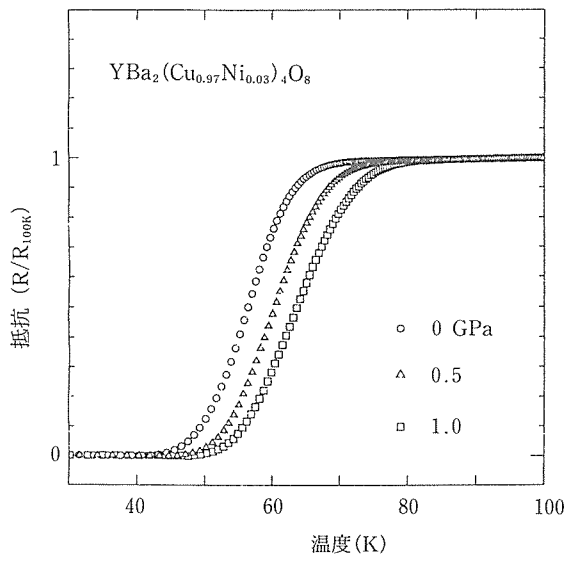


図3　$YBa_2(Cu_{0.97}Ni_{0.03})_4O_8$の加圧下の電気抵抗

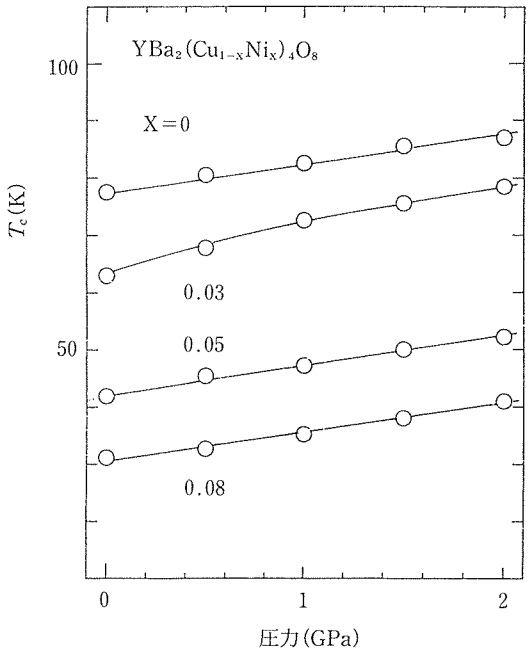


図4　$YBa_2(Cu_{1-x}Ni_x)_4O_8$(x=0,0.03,0.05,0.08)でのT_cの圧力依存性

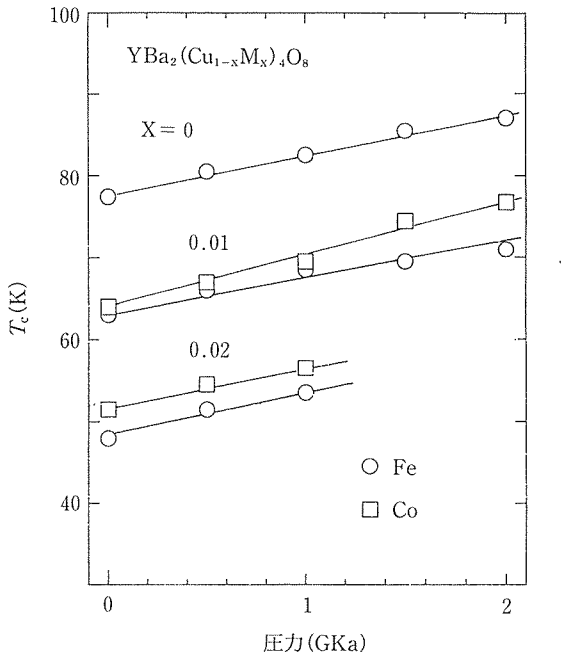


図5　$YBa_2(Cu_{1-x}M_x)_4O_8$(M=Fe,CO:x=0,0.01,0.02)でのT_cの圧力依存性

示されているY124の結果と比較すると明らかなようにY124ではCuサイトをFe, Ni, Coで置換しても，その元素の種類，組成，T_cの値にかかわらずT_cの圧力依存性は変わらないことを示している。

2．3　加圧下の構造解析

図6に中性子線回折の代表的な例として$YBa_2Cu_4O_8$の0.632GPaで得られた実験結果のリートベルト解析を示す。計算結果と実験結果がよく対応していることがわかる。今回行った解析結果から求められた各圧力についての結晶構造因子を表1に示す。表2には主な元素間の距離を示す。また，表3及び表4には，5%Ni置換Y124で得られた同様な結果を示す。この系で注目すべきことは，Niの占有率をそれぞれのサイトについて調べたところ，すべてのNiがCu(2)サイトに存在すること，即ちCuO_2面のCuとのみ置換することが分かったことである。

図7にY124及び5%Ni置換Y124の格子定数の加圧に伴う変化を示す。a, b, c軸いずれも加圧に伴い直線的に減少している。これは圧力が試料に均一に加えられたことを示している。表5にこれら格子定数の変化から求めた圧縮率及び体積弾性率を示す。

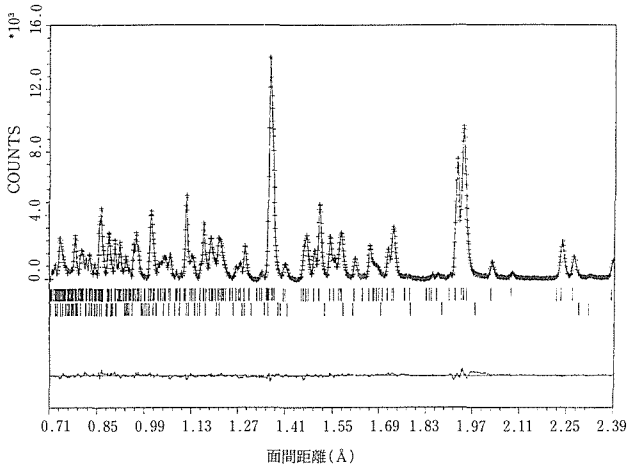


図6　$YBa_2Cu_4O_8$での中性子回折結果とリートベルト解析の代表例 $P=0.632$GPa

表2と表4に示したように，すべての原子間距離が圧力によって均等に収縮するわけではない。特にホールをキャリアーとしている酸化物超伝導体のT_cの圧力効果には，頂

表1　圧力下での$YBa_2Cu_4O_8$の構造因子
Bは等方的な温度因子である。精密化された構造因子のみを示してある。
括弧内の数値は構造因子の最小桁に含まれる標準偏差を示している。

P(GPa)		0	0.138	0.276	0.455	0.632
a(Å)		3.84050(6)	3.83860(6)	3.83702(6)	3.83494(6)	3.83305(6)
b(Å)		3.87105(8)	3.87028(8)	3.86954(8)	3.86843(8)	3.86753(9)
c(Å)		27.2319(6)	27.2153(6)	27.2005(6)	27.1809(6)	27.1628(7)
Y:	B(Å²)	0.45(5)	0.38(5)	0.39(5)	0.39(5)	0.36(5)
Ba:	z	0.13485(10)	0.13493(11)	0.13489(11)	0.13487(11)	0.13495(11)
	B(Å²)	0.34(5)	0.29(5)	0.36(5)	0.35(5)	0.30(6)
Cu1:	z	0.21328(6)	0.21328(7)	0.21331(7)	0.21327(7)	0.21332(7)
	B(Å²)	0.22(4)	0.20(4)	0.17(4)	0.23(4)	0.24(4)
Cu2:	z	0.06153(7)	0.06157(7)	0.06157(7)	0.06165(7)	0.06164(7)
	B(Å²)	0.37(4)	0.38(4)	0.36(4)	0.36(4)	0.39(4)
O1:	z	0.14527(8)	0.14537(9)	0.14533(9)	0.14526(9)	0.14514(9)
	B(Å²)	0.77(5)	0.76(6)	0.75(6)	0.78(6)	0.71(6)
O2:	z	0.05262(8)	0.05251(9)	0.05269(9)	0.05275(9)	0.05269(9)
	B(Å²)	0.38(5)	0.34(5)	0.38(5)	0.37(5)	0.37(6)
O3:	z	0.05240(9)	0.05237(10)	0.05223(10)	0.05247(10)	0.05249(10)
	B(Å²)	0.46(5)	0.43(6)	0.42(5)	0.47(7)	0.55(6)
O4:	z	0.21802(9)	0.21790(10)	0.21786(10)	0.21785(10)	0.21775(10)
	B(Å²)	0.73(6)	0.68(6)	0.69(6)	0.75(6)	0.63(6)
R_p	(%)	4.03	3.98	3.86	3.71	3.83
R_{wp}	(%)	6.93	6.74	6.51	6.41	6.58
R_e	(%)	3.41	3.46	3.43	3.31	3.51
R_B	(%)	7.61	7.92	7.91	7.80	8.2

表2　圧力下での $YBa_2Cu_4O_8$ の原子間の結合距離

P(GPa)		0	0.138	0.276	0.455	0.632
Y	-O2(x4)	2.4082(13)	2.4056(15)	2.4078(15)	2.4077(15)	2.4058(15)
	-O3(x4)	2.3924(15)	2.3906(16)	2.3873(16)	2.3897(16)	2.3887(16)
Ba	-O1(x4)	2.7412(4)	2.7403(4)	2.7395(4)	2.7382(4)	
	-O2(x2)	2.960(3)	2.963(3)	2.957(3)	2.954(3)	2.955(3)
	-O3(x2)	2.954(3)	2.955(3)	2.956(3)	2.948(3)	2.948(3)
	-O4(x2)	2.969(3)	2.964(3)	2.962(3)	2.960(3)	2.955(3)
Cu1	-O1(x1)	1.852(3)	1.848(3)	1.849(3)	1.849(3)	1.852(3)
	-O4(x2)	1.9398(2)	1.9392(2)	1.9387(2)	1.9382(2)	1.9375(2)
	-O4(x1)	1.8708(2)	1.8730(2)	1.8722(2)	1.8722(2)	1.8723(2)
Cu2	-O1(x1)	2.280(3)	2.281(3)	2.278(3)	2.273(3)	2.268(3)
	-O2(x2)	1.9355(4)	1.9351(4)	1.9337(4)	1.9327(4)	1.9319(4)
	-O3(x2)	1.9514(4)	1.9513(4)	1.9514(4)	1.9502(4)	1.9497(4)

表3　圧力下での $YBa_2(Cu_{0.95}Ni_{0.05})_4O_8$ の構造因子
B は等方的な温度因子である。精密化された構造因子のみを示してある。
括弧内の数値は構造因子の最小桁に含まれる標準偏差を示している。

P(GPa)		0	0.124	0.249	0.497	0.622
a(Å)		3.84793(8)	3.84640(7)	3.84487(7)	3.84202(7)	3.84062(7)
b(Å)		3.87858(10)	3.87769(10)	3.87685(10)	3.87516(10)	3.87459(10)
c(Å)		27.2346(8)	27.2208(8)	27.2069(8)	27.1803(8)	27.1657(9)
Y	B(Å²)	0.35(5)	0.38(5)	0.37(5)	0.31(5)	0.35(5)
Ba	z	0.13513(12)	0.13497(12)	0.13507(12)	0.13500(12)	0.13516(13)
	B(Å²)	0.28(5)	0.23(5)	0.26(5)	0.24(5)	0.27(5)
Cu1	z	0.21298(8)	0.21313(7)	0.21303(8)	0.21310(8)	0.21303(8)
	B(Å²)	0.33(4)	0.35(4)	0.36(4)	0.24(4)	0.31(4)
Cu/Ni2	z	0.062505(8)	0.06195(7)	0.06201(8)	0.06201(8)	0.06198(8)
	B(Å²)	0.11(3)	0.08(3)	0.03(4)	0.05(4)	0.09(4)
O1	z	0.14553(10)	0.14550(10)	0.14552(10)	0.14544(10)	0.14538(10)
	B(Å²)	0.66(6)	0.60(5)	0.54(5)	0.52(6)	0.58(6)
O2	z	0.05232(9)	0.05232(9)	0.05238(10)	0.05252(10)	0.05239(10)
	B(Å²)	0.09(5)	0.11(5)	0.12(5)	0.15(5)	0.06(5)
O3	z	0.05209(11)	0.05218(11)	0.05226(11)	0.05222(11)	0.05228(12)
	B(Å²)	0.54(6)	0.44(6)	0.44(6)	0.39(6)	0.50(6)
O4	z	0.21799(11)	0.21804(11)	0.21803(11)	0.21789(11)	0.21802(12)
	B(Å²)	0.64(6)	0.71(6)	0.64(6)	0.58(6)	0.69(6)
R_P (%)		4.386	4.101	3.997	3.813	3.856
R_{WP} (%)		6.261	5.648	5.617	5.416	5.427
R_e (%)		3.738	3.097	3.245	3.368	3.319
R_B (%)		8.980	9.061	9.089	8.943	9.405

表4　圧力下での $YBa_2(Cu_{0.95}Ni_{0.05})_4O_8$ の原子間の結合距離

P(GPa)		0	0.124	0.249	0.497	0.622
Y	-O(2)(x4)	2.4065(15)	2.4057(15)	2.4059(16)	2.4067(16)	2.4039(16)
	-O(3)(x4)	2.3904(18)	2.3909(18)	2.3911(18)	2.3885(18)	2.3884(19)
Ba	-O(1)(x4)	2.7464(4)	2.7459(4)	2.7448(4)	2.7432(4)	2.7419(5)
	-O(2)(x2)	2.974(3)	2.970(3)	2.970(3)	2.963(3)	2.968(3)
	-O(3)(x2)	2.969(3)	2.963(3)	2.962(3)	2.959(3)	2.959(4)
	-O(4)(x2)	2.966(3)	2.969(3)	2.965(3)	2.961(3)	2.959(4)
Cu(1)	-O(1)(x1)	1.837(4)	1.841(3)	1.837(4)	1.839(4)	1.838(4)
	-O(4)(x2)	1.9441(3)	1.9434(2)	1.9432(3)	1.9419(3)	1.9420(3)
	-O(4)(x1)	1.880(4)	1.874(4)	1.876(4)	1.876(4)	1.8731(4)
Cu/Ni(2)	-O(1)(x1)	2.274(4)	2.274(3)	2.272(4)	2.268(4)	2.266(4)
	-O(2)(x2)	1.9421(4)	1.9410(4)	1.9402(5)	1.9382(5)	1.9379(5)
	-O(3)(x2)	1.9582(5)	1.9570(5)	1.9565(5)	1.9558(5)	1.9551(5)

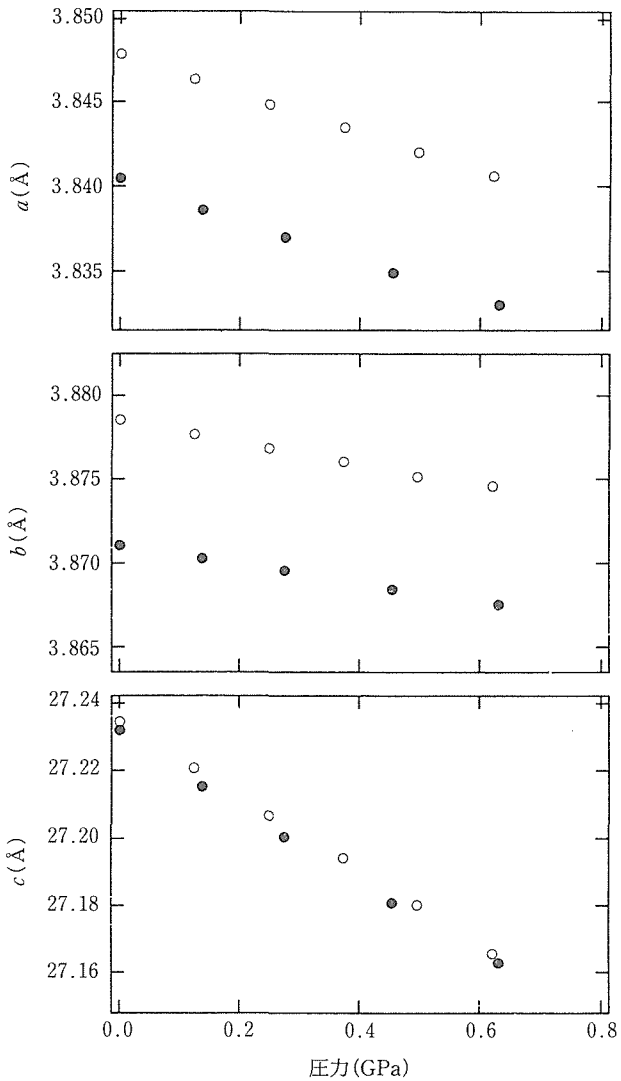


図7　$YBa_2Cu_4O_8$（●）と $YBa_2(Cu_{0.95}Ni_{0.05})_4O_8$（○）の格子定数の圧力依存性

点酸素と伝導に寄与している CuO_2 面との距離が重要であると考えられている[6,7]。そこで図8にY124及び5%Ni置換Y124でのCu/Ni(2)とO(1)の距離の圧力依存性を示す。加圧に伴いCu/Ni(2)-O(1)の距離は減少している。図9に示しているCu(1)-O(1)の距離に圧力依存性が少ないのと対照的である。このCu(2)-O(1)の減少率は0.8%/GPaと大きく，c 軸の圧縮率が0.4%/GPaであることから単純な圧縮による影響以上に接近していることがわかる。これは負の電荷を持つ頂点酸素O(1)が CuO_2 面に近づくことを示しており，CuO_2 面での正の電荷に対するポテンシャルが下がる，すなわちホールが増加していることを示唆している。同様の傾向は他の原子間距離の変化からも観察される。図10及び図11にはY124でのBa-O(4)とCu(2)-Cu(2)の原子間距離の圧力に伴う変化をそれぞれ示す。Ba-O(4)は加圧に伴い大きく減少している。その減少率は0.8%/GPaで c 軸の圧縮率より大きい。これは正の電荷を持つBa原子がCuOチェーンサイトに接近し，電荷のリザーバーであるCuOチェーンのホールが不安定になることを示している。一方Cu(2)-Cu(2)は圧力によってほとんど変化しない。これは加圧による単純な減少分がホールの流入による反発力によって押さえられているためと考えられる。

2．4　マーデルングエネルギーの計算と圧力誘起電荷移動

原子間距離の変化は何れも CuO_2 面のホールの増加を示唆している。そこで我々は圧力を加えることにより T_c が上昇したのはCuOチェーンサイトから CuO_2 面にホールが移動し，伝導に寄与するホールの数が増えたためではないかと考えた。

この仮説をより定量的に扱うため，これらこの物質はイオン結晶であると仮定し，加圧下での結晶構造因子を用いてマーデルングエネルギーの計算を行った。

$YBa_2Cu_4O_8$ での構成元素の価数は，Yを+3，BaとCu

表5　$YBa_2Cu_4O_8$ と $YBa_2(Cu_{0.95}Ni_{0.05})_4O_8$ の格子定数の圧力係数および体積弾性率

		$YBa_2Cu_4O_8$	$YBa_2(Cu_{0.95}Ni_{0.05})_4O_8$
$-(da/dP)/a_0$	(GPa^{-1})	3.05×10^{-3}	3.05×10^{-3}
$-(db/dP)/b_0$	(GPa^{-1})	1.45×10^{-3}	1.68×10^{-3}
$-(dc/dP)/c_0$	(GPa^{-1})	4.00×10^{-3}	4.04×10^{-3}
K	(GPa)	117.75	114.25

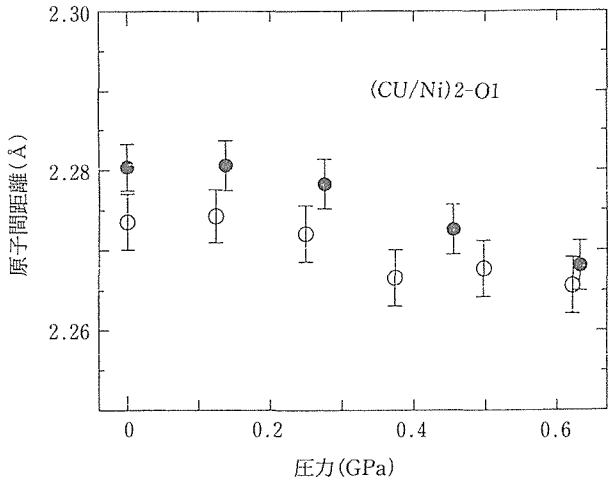


図8　$YBa_2Cu_4O_8$ (●) と $YBa_2(Cu_{0.95}Ni_{0.05})_4O_8$ (○) の Cu(2) サイトと O(1)サイト間の結合距離の圧力依存性

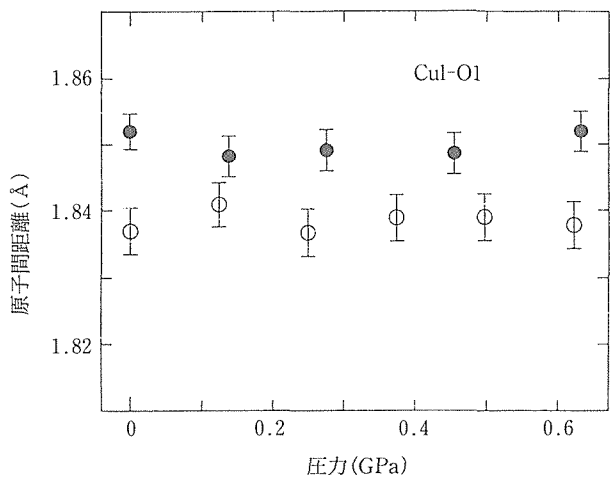


図9　$YBa_2Cu_4O_8$ (●) と $YBa_2(Cu_{0.95}Ni_{0.05})_4O_8$ (○) の Cu(1) サイトと O(1)サイト間の結合距離の圧力依存性

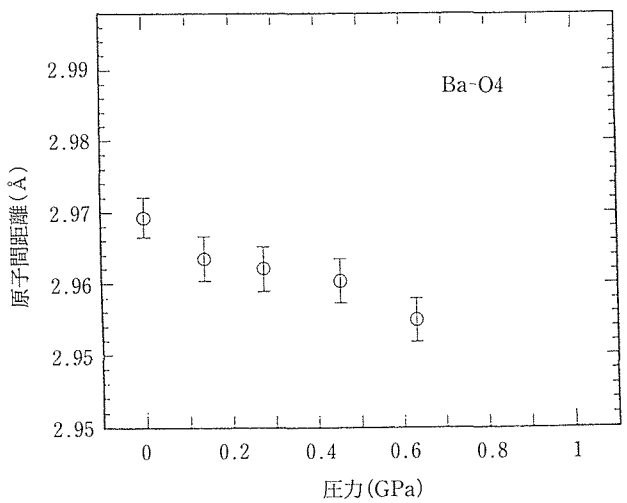


図10　$YBa_2Cu_4O_8$ での Ba サイトと O(4)サイト間の結合距離の圧力依存性

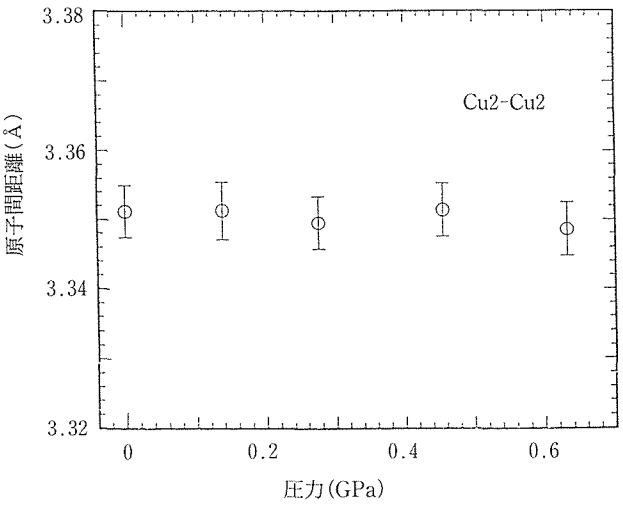


図11　$YBa_2Cu_4O_8$ での c 軸に沿った Cu(2)サイト間の結合距離の圧力依存性

を+2,O を−2とすると単位格子あたり−1の電荷が余る。すなわちこれが単位胞あたりのホールとなる。我々はこのホールが CuO チェーンサイトと CuO_2 面サイトに分布していることを考えた。ここで単位胞あたりの CuO チェーンサイトのホールの数を n_c, CuO_2 面サイトのそれを n_p とし，繁雑さを避けるためこれらホールが Cu に存在すると仮定した。すなわち Cu(1)及び Cu(2)の価数をそれぞれ $2+n_c$, $2+n_p$ とおき，$2n_c+2n_p=1$ がなり立つようにホールを分配する。

次に，この n_p（n_c）を変数としてマーデルングエネルギーを各圧力について計算した。

図12にその結果を示す。横軸は CuO_2 面のホールの数 n_p，縦軸はマーデルングエネルギーの $n_p=0$ の場合の値からの変化量である。常圧ではマーデルングエネルギーは n_p が0.263で最小値をもつ。圧力が増加するにしたがってマーデルングエネルギーの最小の位置が右にシフトしているのがわかる。すなわち圧力を加えるにしたがって CuO_2 面上のホールの数が増えたほうが系が安定することを示している。そしてこの結果 CuO_2 面上の Cu 原子1個あたり，1GPa 加えるにしたがって0.025個のホールが増加しているという結果になった。

実際にこの値は妥当であるかどうか検討してみる。Tokura et al.[8]は $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 系の CuO_2 面上のホールの数と T_c との関係を与えている。その結果からホール数の増加に伴う T_c の増加率をおおよそ見積もると，$dT_c/dn=250K$ となる。$YBa_2Cu_4O_8$ の T_c の圧力効果 dT_c/dP は5.5K/GPa であるから仮に加圧による T_c の増加が CuO_2 面上のホールの増加によるものであるとするとこれから1GPa あたりどれだけのホールの増加が必要か見積もることが出来る。すなわち，$\Delta n/\Delta P=(dT_c/dP)/(dT_c/dn)=5.5/250=0.022$ となる。これはマーデルングエネルギーの計算から見積もった値0.025と良い一致を示している。

我々はさらに Ni 置換 Y124の場合も圧力による T_c の上昇の機構が Y124同様 CuO チェーンサイトから CuO_2 面へのホールの再分布によるものであるかどうか検討するためマーデルングエネルギーの計算を行った。計算では Ni 価数を＋2，占有位置を Cu(2)サイトとして扱い，それ以外は Y124と同様とした。

図13にその結果を示す。横軸は CuO_2 面のホールの数 n_p，縦軸はマーデルングエネルギーである。Y124の場合同様圧力が増加するにしたがってマーデルングエネルギーの最小の位置が右にシフトしているのがわかる。すなわち圧力を加えるにしたがって CuO_2 面上のホールの数が増えたほうが系が安定することを示している。その割合を Y124の場合と比較するためマーデルングエネルギーが最小値を取った n_p の値を n_m としてそれの圧力に対する変化を Y124のそれと共にプロットした。図14にその結果を示す。(●) は Y124 (○)

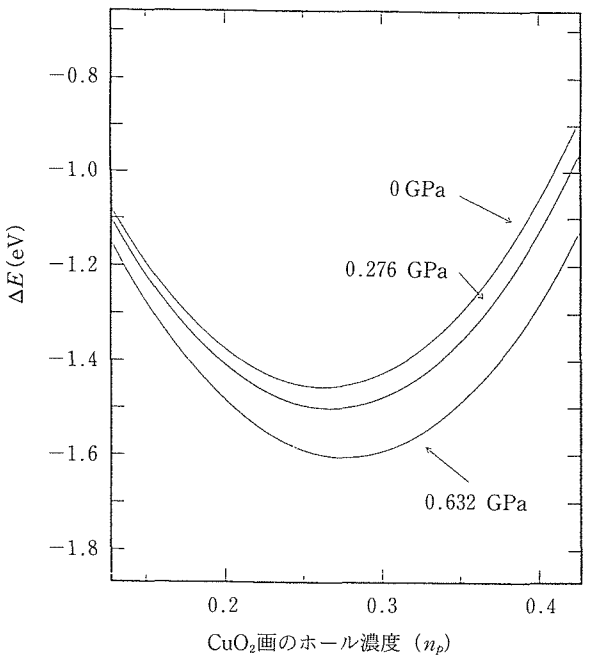


図12　$YBa_2Cu_4O_8$ で CuO_2 面のホール数 n_p 変数として計算したマーデルングエネルギーの変化。縦軸は $n_p=0$ からの相対的な変化

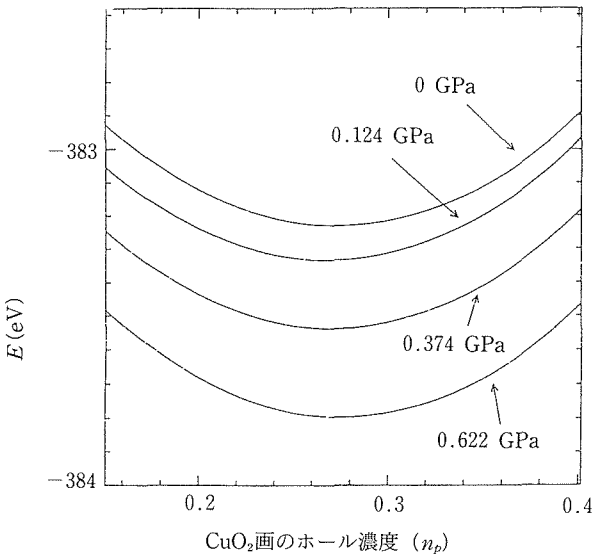


図13　$YBa_2(Cu_{0.95}Ni_{0.05})_4O_8$ で CuO_2 面のホール数 n_p 変数として計算したマーデルングエネルギーの変化

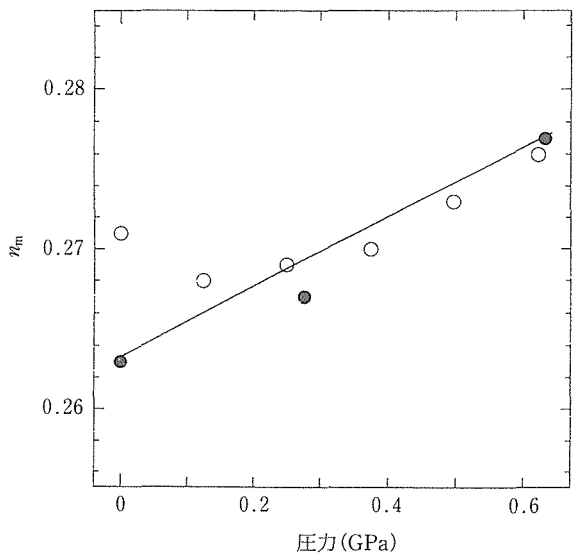


図14　マーデルングエネルギーの最小値をとる n_p（$=n_m$）の圧力依存性

は5%置換 Y124の結果である。両者の圧力に対する変化は，ほとんど同じである。

以上の結果から，我々は $YBa_2Cu_4O_8$ 系酸化物超伝導体の大きな T_c の圧力依存性は加圧に伴いホールが CuO チェーンサイトから CuO_2 面に再分布し伝導を担う CuO_2 面上のホールの数が増加したためであると結論した。

最近我々はこの結果を実験的に確認するため Y124での圧力下でのホール係数の測定を行い上記の結論を支持する結果を得ている[9]。

以上の結果から，Y 系酸化物高温超伝導体での T_c の圧力効果はその置換する元素，組成，T_c の値などに関係するのではなくその結晶構造つまりは原子間の結合状態に大きく関係していること。そしてその機構は CuO チェーンサイトから CuO_2 面へのホールの再分布によるものであると結論する。我々は現在 Y247($Y_2Ba_4Cu_7O_{15}$)系についても T_c の圧力効果の研究を行っておりこの結論を支持する結果を得ている[10]。

3　高圧下の磁気的性質

3．1　圧力容器と加圧方法

引き抜き法などで行われていた加圧下の磁化測定では，磁化率が小さな常磁性体などでは精度が不十分であった。そこで本研究では，小型の圧力容器を作製し，磁気天秤と組み合わせて高精度な測定ができるシステムを開発した。測定の温度範囲と圧力範囲はそれぞれ4～500K，0～1.6GPa である。測定最大磁場は1.2T で，絶対精度は磁化にして約 5×10^{-3}emu 以上，分解能は相対精度で約 2.5×10^{-4}emu(帯磁率にして～2×10^{-8}emu/g)であり，局在磁気モーメントを持つ希土類化合物はもちろん遷移金属系の化合物や高温超電導体での高圧下での磁化測定が可能である。図15に圧力容器の断面図を示す。容器素材，シリンダー内径等は試料の磁化率や最大外部圧力によって，各種用意して最適なものを選択する。

測定手順は以下のとおりである。まず，ブランクの帯磁率の温度依存性を測定する。この場合，テフロンセルにフロリナート(圧力媒体)のみを充填し，圧力容器に装着し，これに数 kbar の圧力をかけて測定する。次に，得られた容器の帯磁率 $\chi_{Blank}(T)$ の温度変化を最小自乗法でフィッテングして関数形を定める。最後に，テフロンセルに試料を挿入し，同様な手順で温度依存性を測定する。得られた全帯磁率 $\chi_{Total}(T)$ から先に定めた $\chi_{Blank}(T)$ を引くと，試料の真の帯磁率が求まる。図19には例として，それぞれの過程で得られた帯磁率が示されている。

なお，加圧の手順は，まず，シリンダーの断面積より求めた所定の荷重を油圧プレスを用いて上部ピストンの上より加える。即ち，ピストンの変位によってテフロンセルを加圧する。次にグランドナットによりその圧力をクランプし，測定装置に装着する。この操作を繰り返すことで次第に高圧までの測定を行った。また，高圧下の比熱測定にも同じ構造の圧力容器を用いた。

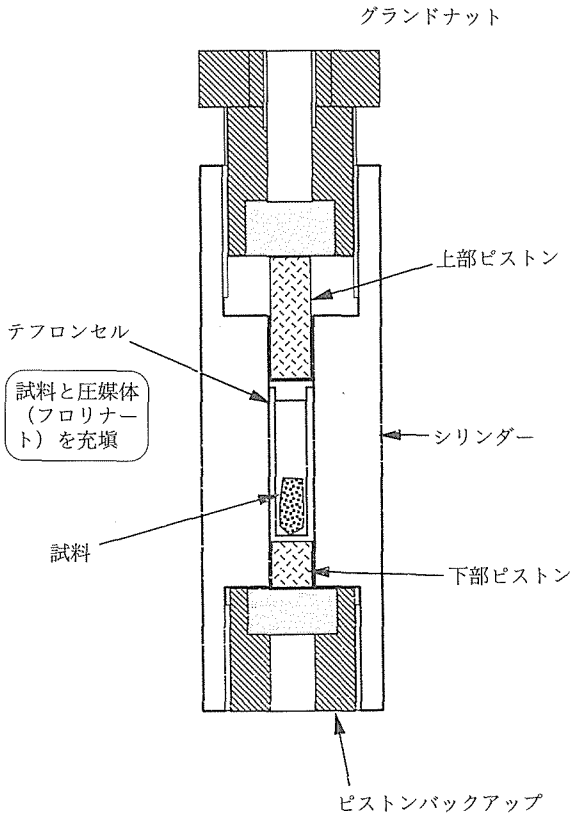


図15　磁化測定と比熱測定に用いられた圧力容器の断面図

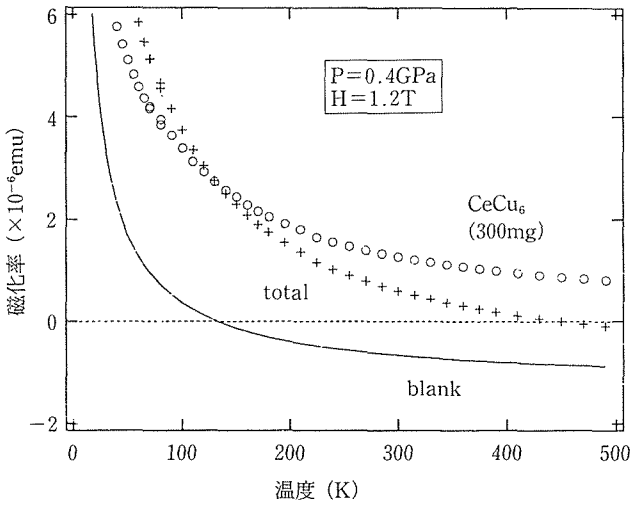


図16　加圧下の磁化測定の他表例，試料は $CeCu_6$。まず，blank の温度依存性を測定し，最小自乗法で最適な温度依存性(実線)を求める。次に，試料を装填した状態で total(＋)を測定し，blank を差し引き求める試料の磁化率(○)を得る

3．2　希土類化合物 $YbIn_{1-x}Ag_xCu_4$ の加圧下の磁性

希土類化合物では，希土類元素を特徴付ける $4f$ 電子の複

雑な挙動を反映して，物性的に興味深い現象がしばしば観察される。例えば，$Yb_{1-x}In_xCu_2$で観察される1次相転移に関してては数多くの研究が取り組まれてきた[11-13]。最近，その相転移はC15b($AuBe_5$)型構造をもつ$YbInCu_4$での価数遷移に起因することが明らかにされた[14]。その価数遷移温度T_v以上では3価であるが，$T<T_v$では平均価数が2.9で，Yb^{2+}とYb^{3+}とが混ざる中間価数状態である。この化合物のInをAgで置換すると，T_vが上昇すると同時に遷移は不鮮明になる[15]。Inがすべて Agになった$YbAgCu_4$は，価数遷移を示さないが電子比熱係数が大きい重い電子系になる[16]。電子相関の強い重い電子系は外圧に敏感であるので，Inの Ag置換によって生じた物理的性質の変化に及ぼす圧力効果を調べることは，この系の電子状態を理解する上で極めて重要である。そこで今回，これらの化合物固溶体$YbIn_{1-x}Ag_xCu_4$($x\leqq0.2$)の加圧下の帯磁率と電気抵抗を測定し，価数遷移温度の変化や磁性の変化を調べた。

アーク溶解法による試料作製の詳細は既に報告されている[17]。加圧下の帯磁率は磁気天秤を用いて測定された。用いた圧力セルはCu/Ti合金製ピストンシリンダー型クランプセルで，最高限度圧力は8kbarであった。電気抵抗はCu/Be合金製のセル[4]で通常の4端子法によって最高圧1.5GPaまで測定した。

図17は$YbInCu_4$での帯磁率(χ)と電気抵抗(ρ)の圧力依存性を示している。価数遷移温度T_vが圧力上昇に伴い低下する結果は非化学量論的$Yb_{0.4}In_{0.6}Cu_2$での以前の結果とよく対応している[18]。しかし，今回得られたT_vでの変化は大変鋭く，用いられた試料が良質であることを示唆している。

$YbIn_{1-x}Ag_xCu_4$（$=0.1,0.2$）の帯磁率の圧力依存性が図18に示されている。$YbInCu_4$のT_vはAg置換によって上昇し，その格子常数は減少する。しかし，予想に反してT_vは加圧によって低下している。図19には，$x=0.2$での電気抵抗の圧力依存性を示す。図17の結果と比較して，遷移が不明瞭である。

図20は$YbIn_{1-x}Ag_xCu_4$ ($x\leqq0.2$)の各組成についてT_vの圧力依存性を示している。T_vの圧力変化，dT_v/dPは帯磁率と電気抵抗の結果よりそれぞれ-1.7K/kbar($x=0$)，-1.8K/kbar($x=0.1$)，-1.9K/kbar($x=0.2$)と見積られた。$x=0.2$の試料では遷移の幅が広くT_vを一義的に決められない。しかし，T_vの絶対値は異なるが，$d\rho/dP$の最大値より決定したdT_v/dPの値と帯磁率の最大値より求めたそれとは一致した。この負の圧力係数は，基本的にはYb^{3+}に較べて8％も大きな原子半径を持つYb^{2+}の加圧下での不安定性を反映している。これがAg濃度に依存せずdT_v/dPがほぼ同じ値になる理由と推論される。

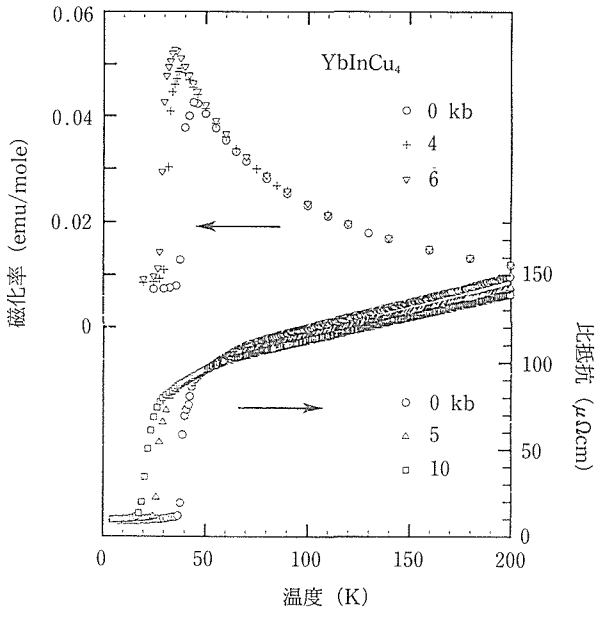


図17　$YbInCu_4$での帯磁率(χ)と電気抵抗(ρ)の圧力依存性

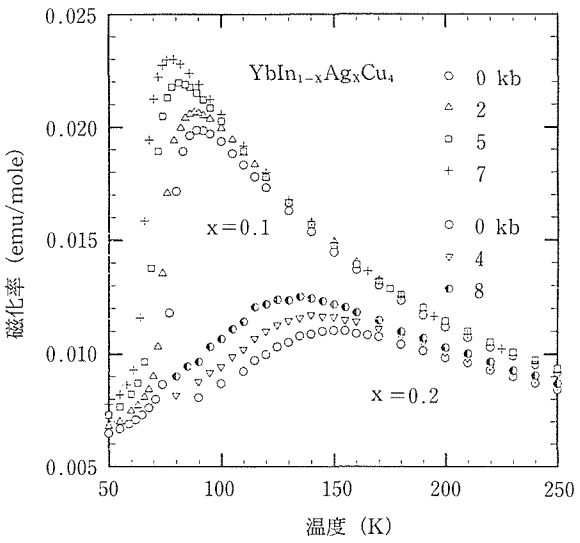


図18　$YbIn_{1-x}Ag_xCu_4$($x=0.1$, 0.2)の帯磁率の圧力依存性

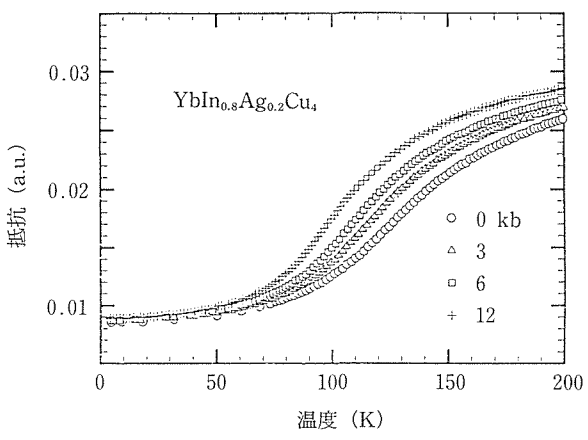


図19　$YbIn_{0.8}Ag_{0.2}Cu_4$での電気抵抗の圧力依存性

表 6　圧力下における $YbIn_{1-x}Ag_xCu_4$ の磁化率の Curie-Weiss 則 $x=x_0+C/(T+\Theta)$ に基づくフィッティング結果。p は圧力、X_0 は温度によらない磁化率、C は Curie 定数、P_{eff} は有効ボーア磁子、Θ は Weiss 温度、range はフィッティングを行った温度範囲である。

x	p (kb)	X_0 (emu/mol)	C (emu·K/mol)	P_{eff} (μ_B)	Θ (K)	range (K)
0	0	0	2.36	4.35	−0.2	140-290K
	6	0	2.43	4.41	−2.1	140-290K
0.1	0	0	2.42	4.40	−17.4	170-290K
	7	0	2.44	4.42	−14.2	170-290K
0.2	0	0.0005	2.30	4.29	−38.1	250-370K
	8	0.0005	2.29	4.29	−28.7	250-370K

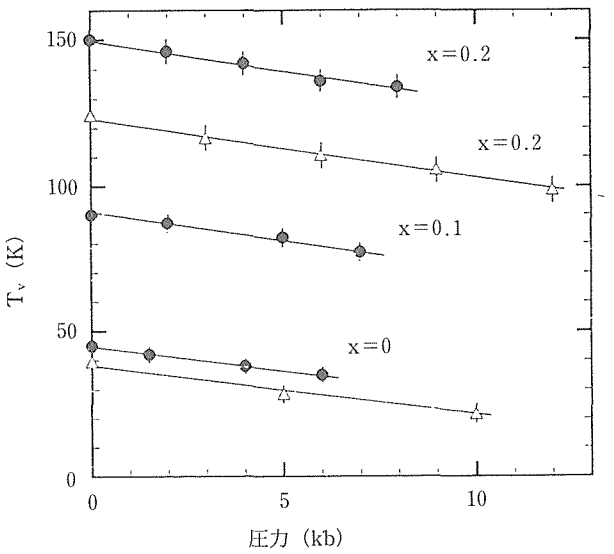


図20　$UbIn_{1-x}Ag_xCu_4$ ($x\leqq0.2$) での T_v の圧力依存性

帯磁率をキューリーワイス則に基づいて解析した場合の磁気常数の加圧による変化は大変興味ふかい問題である。それらの典型的な結果は表 6 に示されている。この結果から，$x=0.2$ の場合に顕著な T_v 以上での帯磁率の増加はワイス温度の増加によるものと理解できる。In を Ag で置換するとワイス温度は負の値となるが，これは Ag 置換が重い電子的な特徴を誘起するためと推察される。また，加圧によるワイス温度の増加は，圧力が Ag 置換によって誘起された重い電子的な性格を抑制することを示唆している。

3．3　層状 2 次元三角格子 (RFe_2O_4) の磁気転移点の圧力効果

RFe_2O_4 は磁気的電気的性質が典型的な 2 次元的特徴を示す結晶である[19]。この結晶は図21に示すように六方晶層状構造をもち，R_2O_3 層 (U 層) と Fe_4O_5 層 (W 層) とが c 軸にそって交互に積層している。電気的に中性である為に，同数の

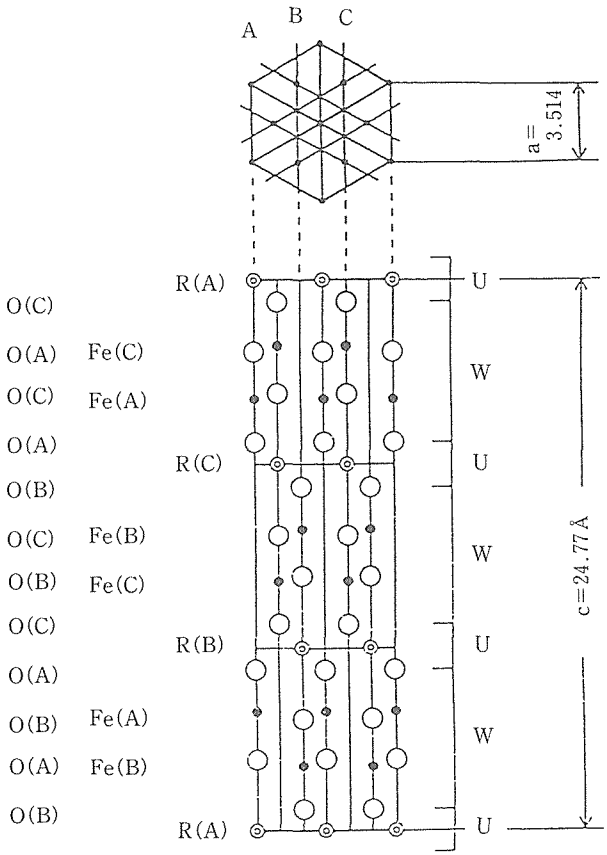


図21　RFe_2O_4 の結晶構造。◎ R，● Fe，○ O，数値は YFe_2O_4

Fe^{2+} と Fe^{3+} とが W 層のなかの結晶学的に等価なサイトを占めている。化学量論的な YFe_2O_4 はこの異なった価数をもつ Fe イオンの秩序配列によるフェルベイ遷移を起こすと報告されている[20]。

フェルベイ遷移は遷移積分や相関エネルギーのおおきさに影響が強い隣接陽イオン間の距離に敏感である[21]と考えられている。実際，フェルベイ型の遷移は R＝Yb,Lu など a 軸がより小さな化合物では起こらない。また，YFe_2O_4 の遷移

温度は加圧に伴い減少する[22]。YFe_2O_4に近い格子常数をもつ化学量論組成の$ErFe_2O_4$でもその電気抵抗の温度依存性からフェルベイ型の遷移が起こると考えられている。[23]。

ここでは，YFe_2O_4と$ErFe_2O_4$の加圧下の磁気的性質を調べる。遷移が2段階で起こるYFe_2O_4の電気的性質は圧力効果が調べられている。その結果によると，低温の遷移は加圧に伴い急速に低下し，2～4 kbarの間で観測できなくなる。負の温度係数を示す電気抵抗は各遷移でおよそ2桁づつ上昇する。そのため，加圧による遷移温度の低下は電気抵抗の測定精度を著しく低下させ，電気抵抗では遷移温度の観測が困難である。遷移が2段階でおこる$ErFe_2O_4$では，磁気的な挙動はYFe_2O_4と著しく異なっている[23]。したがって，ここではYFe_2O_4と$ErFe_2O_4$の遷移の特徴を明らかにするために，磁気的性質と遷移温度の高圧下での変化を磁気測定によって調べた。

図22（a）はこの研究で用いる試料の状態を確認するために標準試料容器（石英製）を用いて測定されたYFe_2O_4の帯磁率の温度依存性を示している。図から明らかなように遷移が2段階に生じている。ここで高温側の遷移温度，T_Hでは

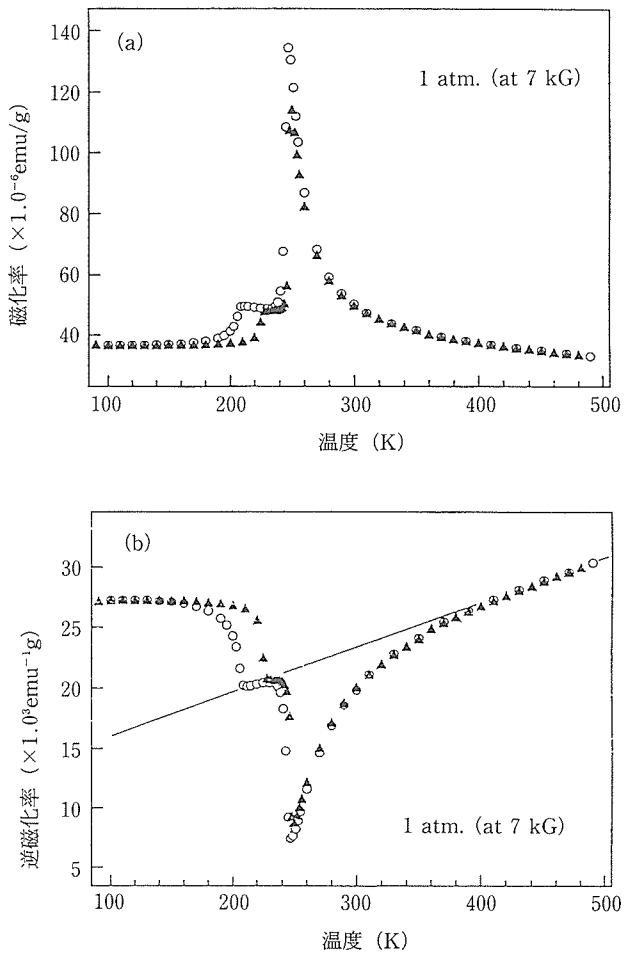


図22　YFe_2O_4の常圧での(a)帯磁率と(b)その逆数

六方晶（高温相）から単斜晶（中温相）へ，低温側のT_Lでは単斜晶から三斜晶（低温相）への構造変態が伴っている[24]。図22（b）に示されている逆帯磁率の400K～490Kの温度範囲をキューリーワイス則によって解析した結果から，Feの有効磁気モーメントとワイス温度がそれぞれ$5.4\pm0.1\mu_B$，$-(360\pm50)$Kと求まった。このモーメントの値は$g=2$の場合のFe^{2+}とFe^{3+}イオンの平均値$5.41\mu_B$に極めて近い。非化学量論組成の単結晶YFe_2O_4での以前の結果$5.4\mu_B$，-400K[25]と比較するとワイス温度は僅かに小さい。これは本実験での解析の温度領域が低くて狭いことを反映していると考えられる。

YFe_2O_4の3kbarの加圧下での帯磁率の典型的な結果が図23に示されている。図から明らかなように，T_H及びT_Lでの1次変態を示唆する明瞭なヒステリシスが認められる。図24は種々の圧力で冷却過程で測定されたYFe_2O_4のT_H以下での帯磁率を示している。図25は圧力5kbarと6kbarとで冷

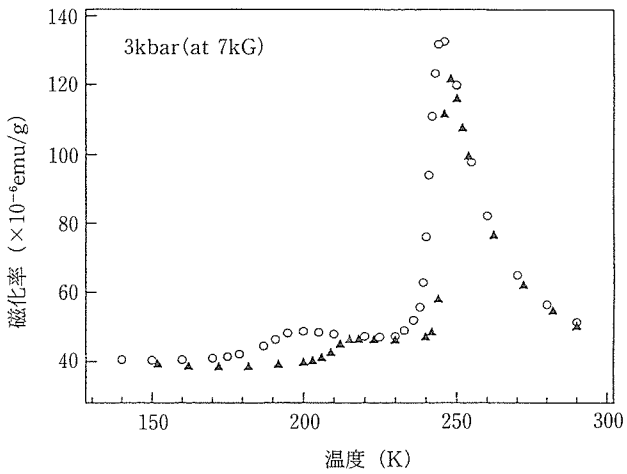


図23　YFe_2O_4の3kbarでの帯磁率

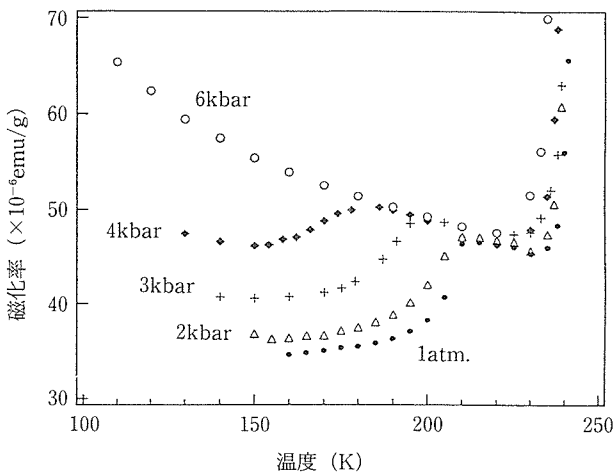


図24　種々の圧力のもとで冷却過程に測定されたYFe_2O_4の帯磁率

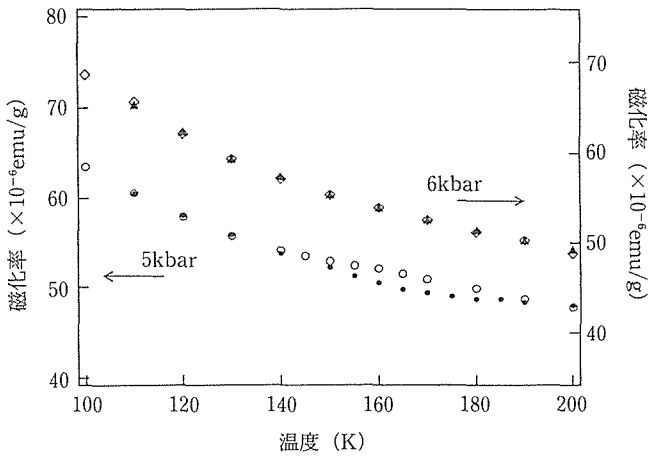


図25　圧力 5kbar と 6kbar で測定された YFe_2O_4 での 200k 以下の帯磁率。◇,○は冷却過程で,また▲,●は昇温過程で測定された

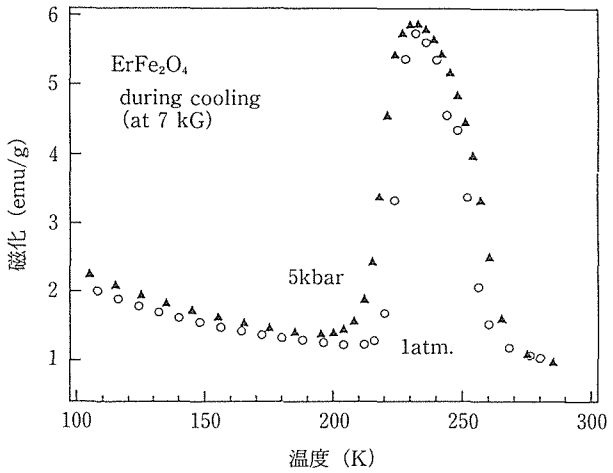


図26　常圧と 5kbar とで測定された $ErFe_2O_4$ の磁化の温度変化

却加熱サイクルで測定された帯磁率の200K 以下の結果を示している。5kbar の結果には僅かながら低温側の変態を示唆するヒステリシスが認められる。しかしながら,6kbar のそれは100K 以上ではヒステリシスを示さない。これは6kbar 以上では低温の遷移が消失しているか,あるいは100K 以下になっているかを意味している。

図22,23及び24の結果より加圧に伴い YFe_2O_4 の遷移温度は両者(T_H,T_L)とも減少し,T_L以下の帯磁率が次第に増加していることが明らかである。図24から理解されるように,T_H以下の加圧下の帯磁率は1気圧と6kbar の典型的な結果の間に位置している。6kbar での T_H以下の帯磁率は低い圧力で得られた中温相の結果を低温側へ延長しているように見える。他方,1気圧での T_L以下の結果は低温相によるものである[24,26]。それ故,中間圧で得られた T_L以下のデータは中温相と低温相とが共存した状態と見做される。即ち,中温相(単斜晶)の割合が加圧に伴い次第に増大し,圧力が6kbar では低温相(三斜晶)が完全に抑制されていると考えられる。これは圧力下では駆動力が小さい相変態によって生じる歪みは次第に緩和できなくなることによるのであろう。

図26は1気圧と5kbar で測定された $ErFe_2O_4$ の磁化の温度依存性を示している。幅の広いピークが230K 付近に認められる。Iida ら[23]はこの化合物での電気抵抗と磁化測定に2段階の遷移があると報告している。彼らの結果によると,高温側の遷移は240K(T_H)で起こり,磁気的な遷移のみで構造変化は伴わない。200K での六方晶から単斜晶への構造変化を伴う低温側遷移(T_L)では局所的な電荷秩序の発生が示唆されている。図26の幅の広いピークの両端が,常磁性から強磁性,強磁性から反強磁性への2段階遷移に対応していると考えられる。加圧に伴い,次第に増大するこのピークの幅は圧力下での T_Hの上昇と T_Lの低下を示唆している。

本研究で観測された遷移温度の圧力依存性が図27(a)及び図27(b)に示されている。$(dT/dP)_{p=0}$の初期値は次に示されている。

$$\text{for } YFe_2O_4 \qquad dT_H/dP = -1.2\text{K/kbar}$$
$$dT_L/dP = -3\text{K/kbar}$$
$$\text{for } ErFe_2O_4 \qquad dT_H/dP = +0.8\text{K/kbar}$$
$$dT_L/dP = -1.3\text{K/kbar}$$

$ErFe_2O_4$ の T_Hを除いて,遷移温度は加圧に伴い低下している。格子常数の温度依存性は測定されていないが,各相の代表温度での格子常数は調べられている。それによると,$ErFe_2O_4$の中温相を除くと各相の単位胞の体積は低温側へ構造相変態を繰り返すごとに増大している。また,化学量論組成のこれらの化合物では1次相変態であると考えられているので,遷移温度の圧力効果は1次相変態に及ぼす体積変化の影響として説明できる。

化学量論組成の $ErFe_2O_4$ の磁気構造は確立されていないとはいえ,加圧下の T_Hの上昇は超交換相互作用から導かれる磁気遷移温度 Θ に関する10/3則[27],

$$d\Theta/dP = (10/3)(\Theta/B)$$

によって理解できる。ここで,B は体積弾性率である。現在,$ErFe_2O_4$の B は測定されていない。しかしながら,$ErFe_2O_4$の B は YFe_2O_4のそれと大差ないと見做されるので,近似的には YFe_2O_4の B を用いて T_Hの圧力依存性を見積ることができる。実際,Θ=250K,B=110GPa を上式に代入すると,$d\Theta/dP$ として0.76K/kbar となる。この値は実験から得られた0.8K/kbar と極めてよく一致している。

YFe_2O_4 の T_Lが加圧下で消失することは我々の結果のなかで最も興味深い現象である。図27(a)に示されるように,加圧に伴う T_Lの減少率は急速に増加する。この電荷秩序による転移は原子間距離の変化に敏感な遷移積分や相関エネ

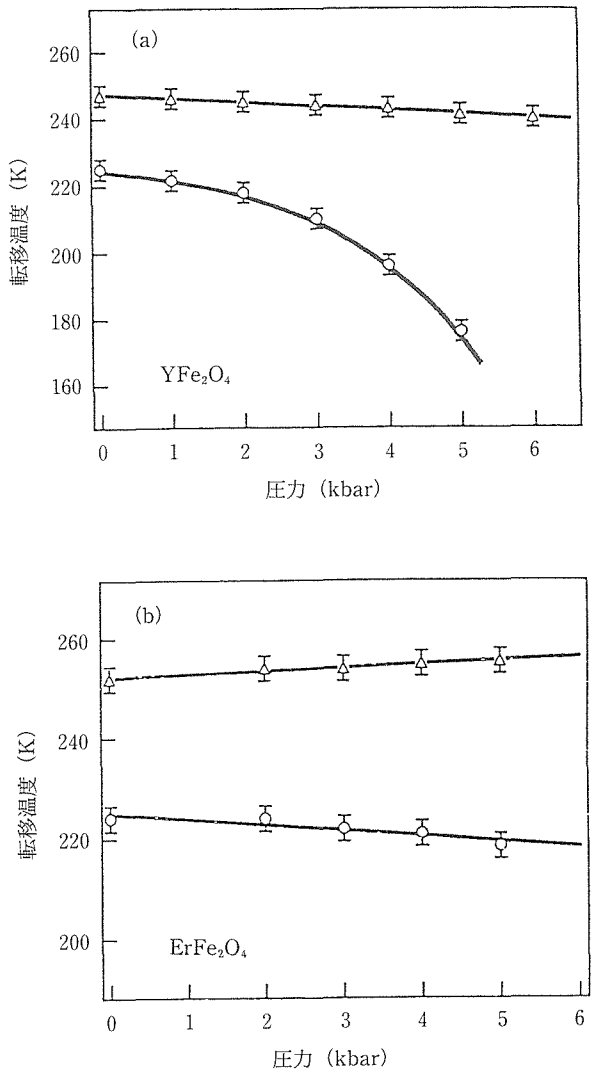


図27　遷移温度の圧力依存性。(a) YFe_2O_4の高温及び低温側遷移温度の変化(b) $ErFe_2O_4$の高温及び低温側遷移温度の変化

ルギーの変化に強く関連しているであろう。単位胞の体積が最も大きな T_L以下の三斜晶相は圧力下の格子収縮に対して不安定になると考えられる。実際，a 軸がより短い同構造の RFe_2O_4では三斜晶相が見いだされない。それ故，加圧下では単斜晶相が低温まで安定になると考えられる。なお，このことは加圧下での構造解析によって今後明らかにすることが必要である。

4　CeP の高圧下の比熱

CeP は NaCl 型の結晶構造をもつ一連の Ce モノニクタイド化合物の一つである。Ce 原子は最外殻に$5d^16s^2$を持ち，f 軌道に電子 1 個が残る Ce^{3+}の状態で化合物を形成することが多い。一方，P 原子は$3s^23p^3$を最外殻に持つため，3 個の電子を加えて Ar 閉殻を作り易い。このように考えると，CeP は典型的な金属と言うよりは，イオン結合的な性格を持った半金属と考えられるであろう。実際，良質な結晶はキャリアー数の少なくホールと電子の密度が等しい化合物である。

この化合物の興味深い性質の一つは，電子比熱係数 γ が数30－40mJ/K²/mol と大きいことである。この値は，典型的な金属である銅の7mJ/K²/mol よりも大きい。これは，キャリヤー密度が，0.1%と小さいことを考えると，非常に増強されていると言わなければならない。Ce 化合物は，しばしば Ce と伝導電子間の近藤効果による高密度近藤系と呼ばれる γ の大きい状態を形成することから，CeP の場合もこの近藤効果によるものであろうと推測されているが，このような低キャリアー化合物では珍しい現象である。

この一連の Ce モノニクタイドのもう一つの興味深い点は，CeN を除いてすべて{001}面内で強磁性的にスピンが配向し，その面に垂直な方向に周期的なスピン構造を形成することである。特に，重いニクタイド，CeSb, CeBi では非常に複雑な磁気構造及び磁気相図を示す[28,29]。これらは，面内は強磁性的，それに垂直な方向については，隣接面間が強磁性的，次隣接面間が反強磁性的といった非線形な相互作用を持つモデルで説明されている。これに対して，軽いニクタイド，CeP, CeAs では簡単な磁気相図を示すのみである。たとえば CeP では10K に磁気転移が 1 つあるのみである[30,31]。

しかしながら，最近行われた磁場中の比熱測定によると，10K の磁気転移は，磁場により少なくとも 2 つに分裂することが分かった[32]。この事実は，CeP も磁場中では複雑な磁気相図をとることを示している。

Okayama ら[33]は，最近圧力下の電気抵抗測定において，相転移に対応する抵抗変化が，圧力によって分裂することを発見した。この結果は，CeP の磁気転移が圧力によっても分裂する可能性を示している。

このようなこれまでの研究結果を踏まえ，本研究では CeP の圧力下の比熱を測定することにより，CeP の磁気相図への圧力効果及び電子比熱係数の圧力効果を調べることを目的とする。

4．1　実験方法

再結晶法により作製された高純度高品質の CeP 単結晶を粉砕することにより粒状の試料を用意し，高圧比熱測定用試料とした。

この試料を図15(前出3－1項)に示したテフロンセルの中に圧力媒体と共に封入した。この実験で用いたシリンダーは Cu/Ti 合金製で，最大0.5GPa まで加圧できた。加圧方法は3－1項と同様である。なお，実験に用いた試料の重量は0.2g であった。

このシリンダーにメインヒーター，サブヒーター，温度計を取付けた後比熱プローブ内にセットし，比熱測定を行う。圧力セルのみの測定を別途行い，後にアデンダとして

差し引くことにより試料の比熱を得た。比熱測定は擬断熱法により行った。

圧力は荷重をシリンダーの断面積で割ることによって得た値から2kbar引いた値を低温に於ける圧力として用いた。

4．2　実験結果と考察

図28に圧力を変化させたときの比熱の温度依存性を示した。0.05GPaにおいて10Kのところに観察されるピークは，磁気相転移によるものであることが分かっている。0.16GPaでは図中矢印で示すように磁気転移のピークは2つに分裂する。これは，圧力により新しい磁気転移が誘起されたものと考えられる。ピークの形から高温側の転移は1次転移の可能性が高い。また，ピークのスプリット後，高温側のピークが，主ピークと隣接するサブピークに分裂していることが分かる。この主ピークとサブピークは同じ圧力依存性を示すこと，また圧力下の電気抵抗及び圧力下の帯磁率測定では観察されない。この原因については現在はっきりしないために以後の解析では主ピークのみ扱うこととする。

低温側の転移のピークは極めてブロードであるが，試料の品質は十分良質であり，結晶の不均一性によるものとは考えにくい。いくつかの連続的な相転移から形成されている可能性もあると思われるが，以下の議論では一つの相転移として取り扱う。

図29に2つの相転移の圧力依存性を示した。高温側の相転移は大きな圧力依存性を示し，その圧力係数は20K/GPaである。一方，低温側の相転移はほとんど圧力依存性を示さず対照的である。これらの圧力依存性は，電気抵抗の温度依存性に変化の生ずる温度の圧力依存性と良い一致を示し[33]，電気抵抗の変化が相転移に対応していることを示している。

これらの相転移によって，どのような変化が系に生じたかについては，中性子回折等の実験が必要であり，まだ判明していない。しかし，本実験結果の興味深い点の一つに，磁場の効果との類似性がある。磁場中での比熱はKwonら[29]によって測定されているが，図29の圧力依存性と極めて類似した挙動を示す。このような圧力効果と磁場効果の類似性は，CePと類似の化合物であるCeSbにおいて，Chattopadhyayら[34]によっても見いだされている。この類似性はCeのf軌道とPのp軌道との$p-f$混成が圧力により大きくなると考えることにより説明可能であるとされている。

図30は低温域の比熱をC/T vs. T^2プロットしたものである。ほぼ直線関係が成り立っていることが分かる。直線のy切片が電子比熱係数γ，勾配がフォノンとマグノンの励起に関係した係数である。この結果から，圧力によりγが減少していることが分かる。γ値の減少は近藤温度T_Kの増加に対応する。近藤温度T_Kは$\exp(-1/JN(0))$で与えられる。ここでJは交換相互作用，$N(0)$はフェルミ面の状態密

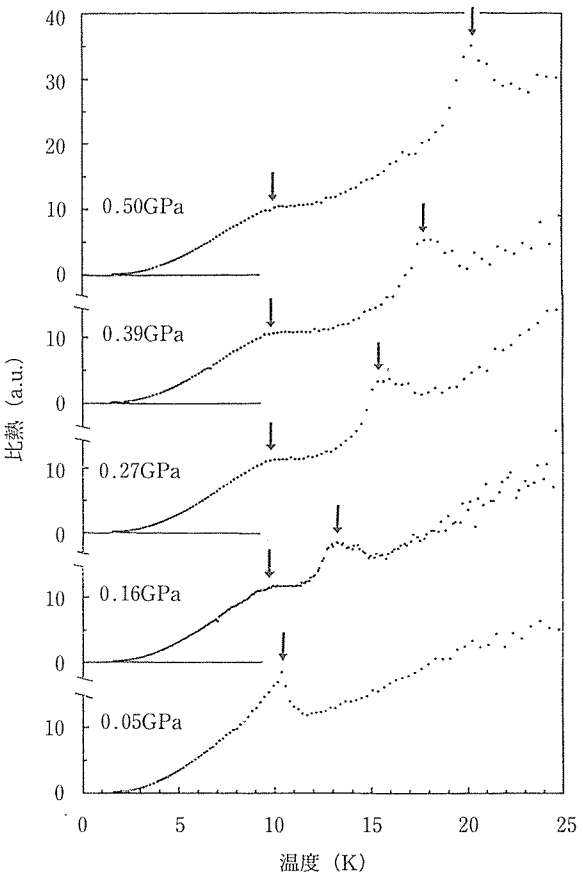


図28　種々の圧力のもとで測定された比熱曲線

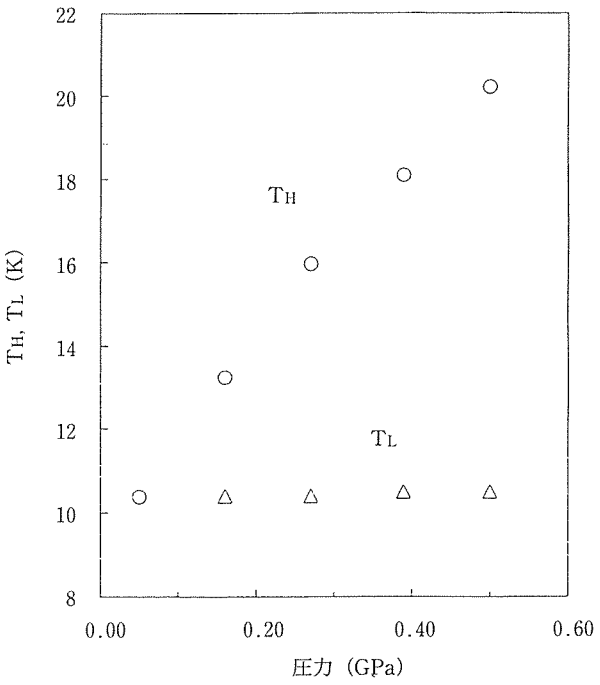


図29　相転移温度の圧力依存性

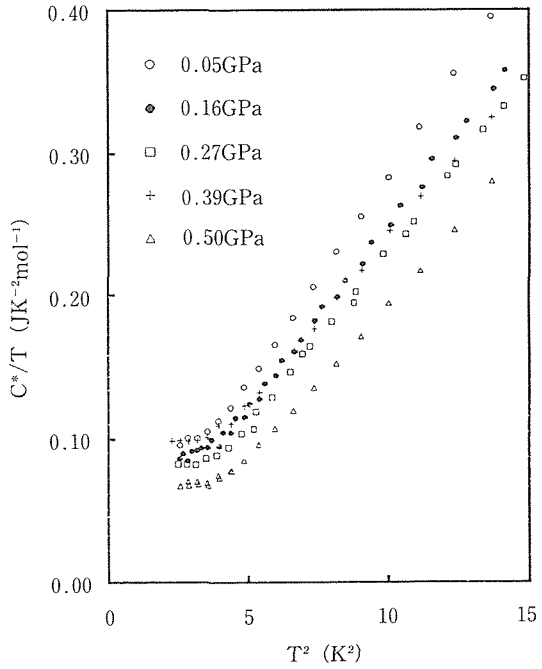


図30　C/T と T^2との関係を種々の圧力で示す

度である。Chattopadhyay ら[34]らの説に従うと，圧力は $p-f$ 混成を大きくするために交換相互作用 J を増大させ，結果として近藤温度 T_Kを増加させるとして，γ 値の減少を定性的に説明できる。

5　結　　言

加圧下の定量的な物性測定技術の確立を進め，希土類化合物等での電気的・磁気的性質の変化や熱物性の変化を調べた。例えば，$YBa_2Cu_4O_8$での T_cの圧力効果は加圧によるホールの CuO チェーンから CuO_2面への移動によって生じることを示した。また，加圧下の磁化測定では Yb 化合物では4f 電子の状態が圧力によって容易に制御できることを示した。三角格子磁性体 $ErFe_2O_4$での加圧による強磁性への転移温度の上昇は Fe 原子間の超交換相互作用へ及ぼす圧力効果として説明された。CeP での加圧下の電子比熱係数 γ の減少は圧力により $p-f$ 混成の増大によって理解できることを示した。これらの研究のなかでも，高圧下の磁化測定については物理法則に基づいた解析ができることを立証し，重い原子系など電子相関の強い物質についての研究への有効性を明らかにした。また，加圧下の超伝導転移温度の変化等の物性理解にとって構造変化を調べることの重要性を示した。実際，圧力変化を熱力学的な立場から定量的に理解するには体積変化や構造変化に基づいた解析が必要であり，今後加圧下の研究施設の系統的ないっそうの整備が不可欠と考えられる。

参　考　文　献

1）Yamada Y., Yata M., Kaieda Y., Irie Y. and Matsumoto T. : Jpn. J. Appl Phys., **28** (1989), L797.
2）Yamada Y., Matsumoto T., Kaieda Y. and Môri N. : Jpn. J. Appl. Phys., **29** (1990), L250.
3）Kodama Y., Tanemura S., Yamada Y. and Matsumoto T., Physica C, **199** (1992), 1.
4）松本他，金属材料技術研究所，研究報告集，**13**(1992), 189.
5）Jorgensen J. D., Pei Shiyou, Lighfoot P., Hinks D. G., Veal B. W., Babrowski B., Paulikas A. P., Kleb R. and Brown I. D. : Physica C, **171** (1990), 93.
6）Kaldis E., Fischer P., Hewat A. W., Karpinski J. and Rusiecki S. : Physica C, **159** (1989), 668.
7）Murayama C., Môri N., Yomo S., Takagi H., Uchida S. and Tokura Y. : Nature, **339** (1989), 293.
8）Tokura Y., Torrance J. B., Huang T. C. and Nazzal A. I. : Phys Rev. B, **38** (1988), 7156.
9）Murayama C., Iye Y., Enomoto T., Môri N., Yamada Y., Matsumoto T., Kubo Y., Shimakawa Y. and Manako T. : Physica C, **183** (1991), 277.
10）Yamada Y., Matsumoto T., Izumi F., Yamada N., Kodama Y., Mizutani U., Morii Y. and Funahashi S. : in Proceedings of the 5th International Symposium on Superconductivity, Kobe, Japan, 1992, (Springer-Verlag, Tokyo, 1993), 319.
11）Felner I. and Nowik I. : Phys. Rev. B **33** (1986), 617.
12）Sampathkumaran E. V., Nambudripad N., Dhar S. K., Vijayaraghavan R. and Kuentzler R. : Phys. Rev. B, **35** (1987), 2035.
13）Kojima K., Hayashi H., Hihara T. and Kasamatsu Y. : J. Magn. & Magn. Mater, **76&77** (1988), 291.
14）Kojima K., Nakai Y., Suzuki T., Asano H., Izumi F., Fujita T. and Hihara T. : J. Phys. Soc. Jpn., **59** (1990), 792.
15）Yoshimura K., Nitta T., Shimizu T., Mekata M., Yasuoka H. and Kosuge K. : Technical Report of ISSP, Ser. A. No.2264, 1990.
16）Rossel C., Yang K. N., Maple M. B., Fisk Z., Zirngiebl E. and Thompson J. D. : Phys. Rev. B, **35** (1987), 1914.
17）Yoshimura K., Nitta T., Mekata M., Shimizu T., Sakakibara T., Goto T. and Kido G. : J de Phys., **49** (1988), C8-731.
18）Nowik I., Felner I., Voiron J., Beille J., Najib A., du Tremolet de Lacheisserie E. and Gratz G. : Phys. Rev. B, **37** (1988), 5633.
19）Kimizuka N., Takayama-Muromachi E. and Siratori K. : eds. K. A. Gschneider jr. and L. Eying: "Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Vol 13, Elsevier Science Publishers B. V., 1990.
20）Tanaka M., Akimitsu J., Inada Y., Kimizuka N., Shindo I. and Siratori K. : Solid State Commun. 44 (1982), 687.

21) Mott N. F. : Adv. Phys., **16** (1967), 49.
22) Siratori K., Môri N., Takahashi H., Oomi G., Iida J., Tanaka M., Kishi M., Nakagawa Y. and Kimizuka N. : J. Phys. Soc. Jpn., **59** (1990), 631.
23) Iida J., Tanaka M., Kito H. and Akimitsu J. : J. Phys. Soc. Jpn., **59** (1990), 4190.
24) Nakagawa Y., Inazumi M., Kimizuka N. and Siratori K. ; J. Phys. Soc. Jpn., **47** (1979), 1369.
25) Sugihara T., Siratori K., Shindo I. and Katsura T. : J. Phys. Soc. Jpn., **45** (1978), 1191.
26) Tanaka M., Kato K., Kimizuka N. and Siratori K. : J. Phys. Soc. Jpn., **47** (1979), 1737.
27) Bloch D. : J. Phys. Chem. Solids, **27** (1966), 881.
28) Rossat-Mignod J., Burlet P., Quezel S., Effantin J. M., Delacote D., Bartholin H., Vogt O. and Ravot D. : J. Magn. Magn. Mat., **31-34** (1983), 398.
29) Rossat-Mignod J., Effantin J. M., Burlet P., Chattopadhyay T., Regnault L. P., Bartholin H., Vettier C., Vogt O., Ravot D. and Achart J. C. : J. Magn. Magn. Mat., **52** (1985), 111.
30) Busch G. and Vogt O. : Phys. Lett., **20** (1966), 152.
31) Haga H., Kwon Y. S., Suzuki T. and Kasuya T. : Private communication.
32) Kwon Y. S., Haga Y., Nakamura O., Suzuki T. and Kasuya T., Physica B171, **324** (1991).
33) Okayama Y., Takahashi H., Môri N., Kwon Y. S., Haga Y. and Suzuki T. : Proc. Int. Conf. on Magnetism, Edinburgh (1991).
34) Chattopadhyay T., Burlet P., Rossat-Mignod J., Bartholin H., Vettier C. and Vogt O. : J. Magn. Magn. Mat., 63&64, **52** (1987).

研 究 発 表

(誌 上)

1 . Structural changes of superconducting $YBa_2Cu_4O_8$ under high pressure, Yamada Y., Jorgensen J. D., Pei Shlyou, Lightfoot P., Kodama, Y., Matsumoto T. and Izumi F., Physica C, **173** (1991), 185.
2 . Superconductivity in Ni substituted $YBa_2Cu_4O_8$, Kodama Y., Yamada Y., Murayama N., Awano M. and Matsumoto T., Proceeding of ISS'90 (Sendai) (in Advances in Superconductivity III, Spring-Verlag Tokyo 1991, pp399-402)
3 . A redetermination of the structure of the 80K superconductor $YBa_2Cu_4O_8$ by time-of-flight neutron powder diffraction, Lightfoot P., Pei S., Jorgensen J. D., Yamada Y., Matsumoto T., Izumi F. and Kodama Y., Acta Cryst. C, **47** (1991), 1143.
4 . Pressure effects on the transport properties of $Ln_{2-x}Ce_xCuO_4$ (Ln=Pr, Nd, Sm, Gd) single crystals, Matsushita A., Uji S. and Matsumoto T., Physica C**185-189** (1991), 1325.
5 . Pressure effects on Tc of superconducting $La_{2-x}Ca_{1+x}Cu_2O_6$, Yamada Y., Kinoshita K., Matsumoto T., Izumi F. and Yamada T., Physica C, **185-189** (1991), 1299.
6 . Pressure effects on the Yb valence state in $YbIn_{1-x}Ag_xCu_4$ (x=0-0.2), Matsumoto T., Shimizu T., Yamada Y. and Yoshimura K., J. Magn. Magn. Mater., **104-107** (1992), 647.
7 . Crystal structures of the two dimensional antiferromagnets RFe_2O_4 (R=Y, Er) and their magnetic properties under pressure, Matsumoto T., Môri N., Iida J., Tanaka M., Siratori K., Izumi F. and Asano H., Physica B, **180&181** (1992), 603.
8 . High pressure specific heat investigation of the magnetic transition in CeP, Matsushita A., Okayama Y., Takayanagi S., Môri N., Matsumoto T., Kwon Y. S., Haga Y. and Suzuki T., Solid State Commun., **84** (1992), 761.
9 . Magnetic properties of the two dimensional antiferromagnets RFe_2O_4 (R=Y, Er) at high pressure, Matsumoto T., Môri N., Iida J., Tanaka M., Siratori K., J. Phys. Soc. Japan, **61** (1992), 2916.

乱れた系の構造と電子状態に関する理論的研究

経常研究
基礎物性研究部
小口多美夫[*1]，佐々木泰造，吉田　博[*2]
平成2年度～平成4年度

要　約

物理的手法による物質・材料の性質を探るアプローチは，無限大の大きさを持った完全結晶といった極めて理想的な系を仮定することから出発する。しかし，実際に観測される性質には，その完全性からの乱れによって生じるものが種々ある。本研究では，この乱れによって生じる種々の物性を扱いうる理論手法を検討しつつ，その物性の発現機構を解明するために第一原理的手法を用いた電子状態計算を実行した。本研究では，特に代表的な構造の乱れとして金属中の積層欠陥・表面及び半導体中の不純物についてその原子配列及び電子状態の理論的計算を行った。

Al中の積層欠陥について，双晶境界及びイントリンジックな積層欠陥をそれぞれモデル化し，その生成エネルギーの計算を行った。この系について摂動論による従来の理論計算では結果のモデル依存性が大きいことが指摘されていたが，本研究で用いた第一原理的手法により，モデル依存性の殆ど見られない結果が得られた。

Cuの表面における原子配列の緩和現象を調べるに当たっては，Alで用いられた擬ポテンシャル法の適用が困難であることから，新たにAPW法に基づく第一原理計算手法を考案した。それにより得られた表面原子の配列は，実験結果を極めて精度よく説明することが示された。さらに表面に局在した格子振動について実際の原子の変位の様子を明らかにすることができた。ZnSe中のLi不純物は，従来p型試料を得るための有力な候補と考えられてきたが，計算の結果，p型化のために必要な置換位置Liが不安定となり格子間位置へLi原子自身が拡散してしまうことが示された。

1　緒　　言

我々の周りに存在する物質の多くは固体結晶であり，ある基本の原子群(ユニットセル)を単位として周期性をもっている。したがって，物質の示す性質の多くは，その周期性の中にある電子状態に起因し，バンド理論的記述から理解される。(ここでのバンド理論的記述とは，一電子近似の範囲でのいわゆるバンド理論にとどまらず，電子の多体的相関を繰り込んだ準粒子としての記述を含むが，本研究ではもっぱら一電子近似の範囲の議論に限られる。)

しかしながら，一方ではその周期性からの乱れに起因すると考えられる物性も多く見受けることができる。一番顕著な例は固体表面である。物質は必ず表面をもち，そこを通じて外界との作用を及ぼしあう。そこでは表面に垂直方向の並進対称性が壊れており，バルクとは異なる現象や性質の発現が見られる。半導体中の不純物系もまた，顕著な例である。非常に少ない量の不純物(ppmもしくはそれ以下)をドープすることによって伝導的光学的な性質が大きく変化する。

この様に，完全な周期性からの乱れにより電子状態が変化し異なる物性が発現している系が多く存在するにもかかわらず，その微視的視点からの解析は十分に行われているとは言えない。それは，周期性が破れたことによる新たなる複雑さのためだけでなく，周期性を破る原因となった局所的な領域だけにおいてでもその原子配列(構造)がバルクとは大きく変化し，それが電子状態に微妙な特異性を生み出すことがあるからである。その構造の変化を取り入れた電子状態の解析はつい最近までほとんど取り組まれてきていなかった。

本研究では，固体における周期性の乱れに伴う構造の変化と電子状態の変化を一つの理論的記述の枠内で議論するために，その物質系をよく表現する具体的なモデル系に対して第一原理的手法を用いた電子状態計算を実行する。これにより，一般的な固体の電子状態に関する理解を深め，新たな材料の創製に寄与する設計指針を得ることを目的としている。

第一原理的な電子状態計算では，対象とする物質系がど

[*1]現在：広島大
[*2]客員研究官（東北大）

の元素を含むかや金属であるか半導体であるかを問わず，同じ計算手法を用いることができる。しかしながら，実際の計算では，計算の高効率化を図るために物質系に適した計算手法を選び，もしくは改良を加えることが重要なポイントとなる。このため，本研究では専ら金属系物質を対象とする手法と，半導体系物質を対象とする手法に分け研究を進めた。

2　金属系への応用

2．1　Alの積層欠陥

Alは現代のテクノロジーにおいて最も多くの注目を浴びている金属元素のひとつである。その物理的性質に関してはこれまで活発な研究がなされてきている。バンド理論に立脚した研究も数多くなされ，経験的な擬ポテンシャル法に基づく摂動論的な手法により構造や機械的性質が解析されている。[1-3]積層欠陥などの欠陥の生成に関わるエネルギーの見積りについてもいくつかの報告がなされている。[4]しかしながら，経験的に導入された擬ポテンシャルによってそのエネルギーが大きく変化し定量的な議論を困難にしていた。また，その様な欠陥の周囲では原子位置の緩和が期待され，その大きさや欠陥の生成エネルギーへの寄与分に関してはまったく議論がなされていなかった。

ここでは，第一原理から決定された擬ポテンシャルを用い，いくつかの積層欠陥の周りの原子に働く力を計算することにより格子緩和の大きさを見積もるとともに，その欠陥の生成エネルギーを計算する。

2．1．1　計算手法

積層欠陥としては，双晶境界（TB）とイントリンジックな積層欠陥（ISF）を考える。これらをモデル化するために，図1の様な超格子模型を仮定する。fcc構造を［111］方向に見ると，三種類の三角格子（それぞれA，B，Cと呼ぶ）がABCABCと順に積層した構造からなっていることが分かる。すると，hcp構造はABABABの積層とみなせる。この方式を用いると図1に示すように，TBとISFに対する模型を考えることができる。計算では積層方向についても周期性を置くために超格子構造をとり，その周期依存性を調べるために図1にある二種類の模型を仮定した。

fcc	...ABCABC...	...ABCABCABCABC...
hcp	...ABABAB...	...ABABABABABAB...
TB	...ABCACB...	...ABCABCACBACB...
ISF	...ABCBC...	...ABCABCBCABC...
	モデル1	モデル2

図1　fccの(111)面（独立な三角格子A,B,C）の積層によるfcc，hcp，双晶境界（TB），イントリンジックな積層欠陥（ISF）構造

2．1．2　結果と議論

計算されたTBとISFの全エネルギーをfccからの違いで表1に示す。この表からすぐに分かることは，仮定した二つの模型に対して本質的に等価な結果を与えている点である。このことは，後に述べるように格子緩和がたいへん小さかったことに関連して，境界面間の相互作用が見かけ上無視できることを意味している。緩和のない模型に対して境界の原子に働く力は，実際たいへん小さく，高々2mRy/Bohr（0.5eV/nm）程度である。これによる格子緩和は0.001 nmのオーダーであり，欠陥エネルギーの寄与は数mJ/m²ほどである。

全エネルギーの差から見積もった欠陥エネルギーが，他の研究による結果とともに表2に示されている。まず，計算結果は実験結果とよく対応していることが分かる。ISFに対して，計算値がすこし過大評価をしている点はc/aの緩和を導入するとよりよい一致が得られる可能性がある。これらの欠陥系で格子緩和がたいへん小さいことは，いずれも最密構造を維持している点から理解できる。経験的な擬ポテンシャルを用いた摂動論計算が比較的よい一致を示しているのは驚きである。これは，これらの欠陥による摂動が小さいからであろう。Simon[4]によって指摘されているように，摂動論による欠陥エネルギーの評価には，対相互作用の長距離性のために結果が仮定したモデル系に大きく依存してしまうという重大な欠点がある。

2．2　Cuの表面緩和

前節に示したように，密度汎関数法に基づく全エネルギーおよび原子に働く力を計算することによって構造の最適化を図り，その安定性を定量的に議論することが可能となってきた。[5]この様な計算は，Car-Parrinello法[6]と呼ばれる，分子動力学法と組み合わせた新しい手法により大きく展開しつつある。[7]

しかしながら，これらの手法には重要な問題が存在する。

表1　Alにおける双晶境界（TB）とイントリンジックな積層欠陥（ISF）に対して計算された生成エネルギーのモデル依存性。単位はmRy/セル

	TB	ISF
モデル1	7.2	6.8
モデル2	9.2	7.0

表2　Alの双晶境界（TB）とイントリンジックな積層欠陥（ISF）の生成エネルギー。単位はmJ/m²

	TB	ISF
この計算	110	230
経験的擬ポテンシャル法	8-100	31-195
実験値（室温）	75-100	135
実験値（0Kへの外挿）	100-125	160

それは，原子に働く力を精度よく効率的に計算するために電子の波動関数を表現する基底関数として平面波が用いられているが，周期律表のB－Fの元素や遷移金属元素を含む系への応用においてその波動関数の局在性のために甚だ莫大な平面波数を必要とし，実際の計算を困難にしていることである。ここでは，この困難さを克服するために，「補強された平面波(augmented-plane-wave : APW)」を基底関数とする原子に働く力の計算を可能とする手法[8)9)]を用い，Cuの表面緩和の問題へ応用しその有効性を調べる。

2．2．1　APW基底による力の計算法

APW基底関数の様に原子座標にあからさまに依存した軌道が含まれる場合，原子αに働く力の表式にはいわゆるHellmann-Feynman力$\boldsymbol{F}_\alpha^{\mathrm{HF}}$の他にPulay力$\boldsymbol{F}_\alpha^{\mathrm{P}}$と呼ばれる項が加わる。

$$\boldsymbol{F}_\alpha=\boldsymbol{F}_\alpha^{\mathrm{HF}}+\boldsymbol{F}_\alpha^{\mathrm{P}} \tag{1}$$

このPulay力は，波動関数Ψ_iの原子座標($\boldsymbol{R}_\alpha$)微分を含み，次式により見積もられる。

$$\boldsymbol{F}_\alpha^{\mathrm{P}}=-\sum_i\left(\left\langle\frac{\delta\Psi_i}{\delta\boldsymbol{R}_\alpha}\middle|H\middle|\Psi_i\right\rangle+\left\langle\Psi_i\middle|H\middle|\frac{\delta\Psi_i}{\delta\boldsymbol{R}_\alpha}\right\rangle\right) \tag{2}$$

ここで，HはKohn-Shamの一電子方程式におけるハミルトニアンである。通常，このPulay力の計算は多くの労力を必要とする。しかし，APW基底関数の場合，原子変位にともないmuffin-tin球内の原子軌道様関数は変化しないfrozen augmentation近似を用いると，(2)式におけ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，

$$\left\langle\frac{\delta\Phi_{k+G}^{\mathrm{APW}}}{\delta\boldsymbol{R}_\alpha}\middle|H\middle|\Psi_i\right\rangle=i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\left\langle\Phi_{k+G}^{\mathrm{APW}}\middle|H\middle|\Psi_i\right\rangle \tag{3}$$

の様にAPW基底関数$\Phi_{k+G}^{\mathrm{APW}}$と波動関数の行列要素として見積もることができる。

原子に働く力が求められると，原理的には分子動力学法と組み合わせ，動的に安定構造を求めたり動力学的性質を議論することが可能となる。ここで取り扱うCuの表面系では原子の座標に関する自由度が比較的小さいので，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の関数として力を表現する。

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

ここで，i,jは三次元ベクトルの成分(x,y,z)を表わす。(4)式の比例係数が力の定数であり，それから作られるdynamical行列，

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

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。(5)式において，M_αは原子αの質量である。

2．2．2　結果と議論

ほとんどの金属において，その表面原子層がバルク方向に変位することが知られており，表面原子層と第二原子層との層間距離が縮まることから表面収縮(surface contraction)と呼ばれている。その収縮の大きさは金属元素や表面の指数に依存して異なる。有効媒質法の描像[10)]で理解すると，表面原子層は近傍原子のいくつかがなくなったために減った格子間位置での電子密度を回復するようにバルク方向へ変位するとみなすことができる。

ここでは，上で述べたAPW基底による原子に働く力の計算によりCu(001)面と(110)面での表面収縮を調べる。これらの表面系を表わすために，5層のCu原子層からなる薄膜を仮定しこれが同じ厚さの真空層をはさんで繰り返されるスラブ模型を考える。表面に平行な原子間距離はバルクCuに対して計算された平衡原子間距離に固定しておき，表面原子層と第二原子層間の距離の緩和Δ_{12}と第二原子層と第三原子層間の距離の緩和Δ_{23}を原子に働く力により最適化する。また，(4)，(5)式の処方箋にしたがって議論される格子振動はこれらの緩和に関連したA_{1g}モードである。

表3に，(001)，(110)表面に対して求められた緩和Δ_{12}，Δ_{23}とA_{1g}格子振動数を示す。金属表面一般に見受けられるように，表面が粗い方(110)面がより密な(001)面より大きな緩和を示している。これは，すでに述べた有効媒質法の描像からよく理解される。つまり，元々のfccの最近接原子12個の内，(110)面は5個が，(001)面は4個が失われたとみなせるからである。Cuの表面収縮については，低エネルギー電子回折法[11)12)]やイオン散乱法[13)14)]により緩和が観測されている。(110)面に対する結果としては，Δ_{12}は－8％から－10％，Δ_{23}は＋2％程度が得られており，力の計算により得られた結果はこれらの実験をよく再現していることがわかる。

A_{1g}格子振動数について，低い方の周波数の振動モードはその固有ベクトルの解析から表面原子層に大きな振幅をもつものであることが分かった。これは，表面に垂直方向の変位に関するバネ定数がバルクでの値よりかなり柔らかく

表3　最適化されたCu(001)，(110)表面原子層緩和とA_{1g}格子振動数(ω_1，ω_2)。Δ_{12}は表面原子層と第二原子層間の緩和，Δ_{23}は第二原子層と第三原子層間の緩和で，負符号は層間の収縮を表わす。バルクでの平衡面間距離は(001)面で0.176nm，(110)面で0.125nm

表面	Δ_{12} (%)	Δ_{23}	ω_1 (THz)	ω_2
(001)	−4.0	−0.3	4.01	6.62
(110)	−8.3	+2.0	4.28	5.93

なっていることを意味する。イオン散乱の実験[13)14)]より，表面でのデバイ温度がバルクよりも20%から36%も小さくなっている報告がなされており，よくつじつまが合う。一方，高い方の周波数モードはバルクの格子振動数とよく対応している。

3　半導体系への応用

はじめに述べた様に結晶の周期性からの乱れによる物性の変化は，半導体系において著しくみられる。完全に理想的な半導体結晶においては，電気伝導の担い手である伝導電子・正孔の濃度は著しく低く，殆ど電気伝導性を示さない。そこで半導体では，結晶中に意図的に不純物を混入することにより伝導電子或いは正孔を導入している。このため得られる半導体材料の性質は，この不純物の結晶中での状態に強く依存することになる。意図しない不純物の混入が起こった場合には，正しい機能が得られない反面，結晶中の不純物の濃度分布などを制御することによりその半導体材料の機能を制御することが可能となる。しかし，これらの不純物によって生じる材料としての性質は，単に不純物の種類によって決まるわけではなく，原子スケールでみた結晶中での不純物原子の位置に強く依存する。従って，半導体材料の機能を制御するためには，不純物原子の結晶中での存在状態についての正しい知見を得る事が重要である。

また，前節まで述べた金属と半導体との比較でみるとそれらの電子状態に大きな違いが見られる。金属では，一般に充填率の高い結晶構造を取るために欠陥などの構造的乱れに対し，周囲の構造緩和があまり大きくないことを示した。一方，半導体の結晶構造は充填率が低く，共有結合によって凝集しているために構造的乱れに敏感で，周囲の構造緩和も大きいと考えられる。そして，その様子は乱れによってもたらされる電子状態の変化に強く依存する。

本節では，金属系へ応用された計算手法によって半導体中の不純物についてその構造的な乱れの様子及びその電子状態への効果を調べる。具体的な系として本研究では，特にZnSe中のLi不純物についてこれらの点を調べる。

3．1　セレン化亜鉛中のリチウム不純物

ZnSeは，ワイド・ギャップ半導体の一つで，約2.8eVのエネルギーギャップを持つ。このエネルギーギャップ値が，青色の可視光に相当することから，青色の光素子の材料として注目されている。ZnSeを光素子として機能させるためには，不純物を導入しp型及びn型の特性を持った材料を用意する必要がある。これまでにn型ZnSeが作られているが，p型ZnSeに関しては，高濃度の不純物注入にもかかわらず高い電気伝導度が得られていない。通常，注入された不純物が結晶に正孔を供給しp型伝導を示させるためには，その不純物原子がその種類によりZn原子またはSe原子を置換した位置に入ることが必要である。この点で，p型ZnSeでは注入された不純物原子に対し，置換位置が熱力学的に不安定となっている可能性がある。そこで，本研究では，アクセプタ不純物として代表的なLiについて，置換位置の安定性を調べる。ここで考えるのは，以下のような反応の可能性である。

$$Li_{Zn} \rightarrow Li_i + V_{Zn} \qquad (6)$$

ここでLi_{Zn}，Li_i，V_{Zn}は，それぞれZn原子置換位置及び格子間位置を表わし，V_{Zn}は，Zn原子位置の原子空孔を表わす。格子間位置として様々な位置が考えられるが，ここでは最も対称性の良い四面体（T_d）位置を選ぶ。

3．1．1　計算手法

結晶中の原子配置の熱力学的安定性を調べる際，金属系と半導体系の最も大きな違いは，金属系では電子の化学ポテンシャルが常に一定であるのに対し，半導体系では，不純物の種類や濃度，温度などによって著しく異なることである。また，不純物自身の電荷状態も化学ポテンシャルに強く依存しうる。従って，安定性は，化学ポテンシャルの関数である熱力学ポテンシャルによって調べる必要がある。

はじめに(6)式に現われる各欠陥について電子状態及び安定な原子配置の決定を2．1節と同様な第一原理擬ポテンシャル法により行う。次に，得られたエネルギー・ギャップ中の不純物準位を用いて，(6)式の左辺及び右辺について電子の化学ポテンシャルの関数である熱力学ポテンシャルをそれぞれ計算する。

これらの計算においては，対象となる系が周期構造を取っていることが必要不可欠であることから，不純物原子を周期的に配置することにより結晶の並進対称性を回復させる。このとき，不純物原子間の距離を十分大きく取ることによって，もとの結晶からの構造的乱れを近似することができる。

3．1．2　結果と議論

Li原子がZn置換位置にある場合の格子緩和及び電子状態に関し次の様な結果が得られた。格子緩和の無い理想的な結晶構造の下では，Li原子の最近接原子（Se原子）は，T_d対称になっているが，Li原子はもとのZn原子に比べて原子価が1つ少ないために電気的に中性の状態では，基底状態に縮重が現われることがわかった。その結果，原子配列はJahn-Teller効果によってより低い対称性に移らなくてはならない。計算から得られた各原子の変位は，T_d対称を仮定した場合，最近接Se原子が0.02nmLi原子に接近し，対称性についての仮定を除くことでさらに若干の原子変位が見られた。しかし，その大きさは極めて小さく，Jahn-Teller効果によって新たに生じた原子配列の対称性を決定することは困難であった。

図2は，T_d配置における擬電荷密度分布を示したものである。ほとんどの価電子は，Se原子の周囲に分布しており，共有結合性の結晶構造を取りつつもその結合様式には，強

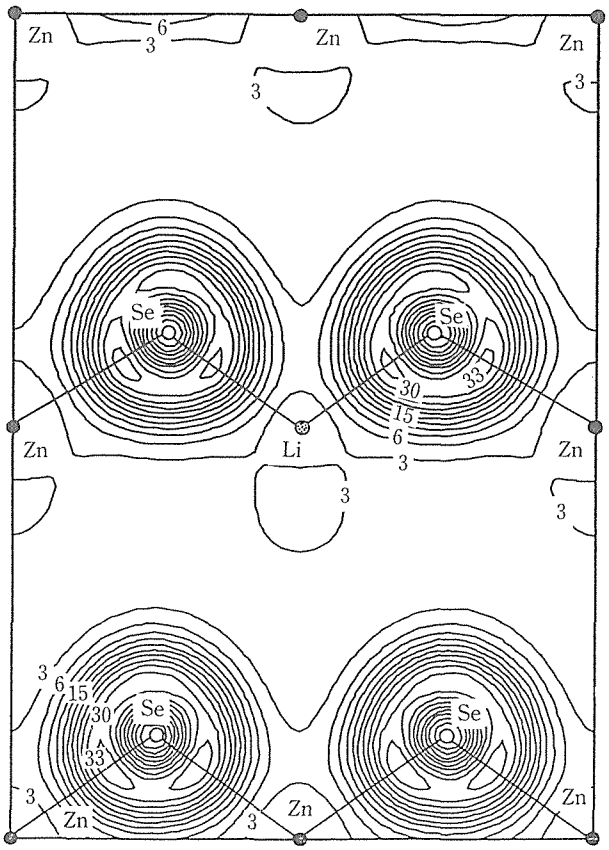


図2　T_d対称性を仮定したときの(110)面における擬電荷密度分布の等高線図。図中の数字は，1 nm³当りの電子数

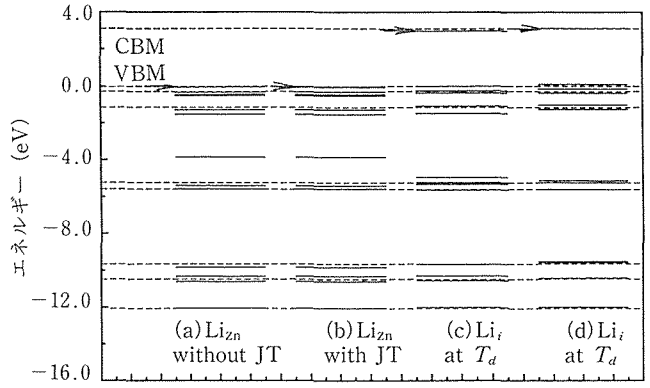


図3　占有された1電子準位についての計算結果。破線は母体結晶のときの1電子準位で，CBM及びVBMは，それぞれ価電子帯の頂上と伝導帯の底を示す。(a) Jahn-Teller歪を入れないときの置換位置Li，(b) Jahn-Teller歪を入れたときの置換位置Li，(c) Seに囲まれた格子間Li，(d) Znに囲まれた格子間Li，矢印は，それぞれの系での最高位置にある準位

いイオン性も含まれていることがわかる。Se原子の周りに価電子はほぼ球対称に分布しているが，Li原子に最近接のSe原子の周りでは，球対称分布からのずれを見ることができる。これはLi-Se原子間距離の減少によると考えられる。

得られた1電子準位を図3に示す。図中にはJahn-Teller歪を考慮しない場合と取り入れた場合について結果を示しているが，歪の大きさが小さいために電子準位の変化も小さい。母体結晶の電子準位からの変化を見ると，ほとんど準位はLi置換による変化をあまり受けていないが，−4eV近傍において大きな変化が見られる。電子準位の対応から本来−5eVの位置にあったいくつかの電子準位のうちの一つが1eV程上昇したことがわかる。この上昇した準位からの電荷密度分布への寄与を描いたのが図4である。図から本来Zn原子とSe原子の間に大きな振幅を持っていた状態が，2価から1価原子への置換により強い摂動を受けエネルギーが上昇したものと考えられる。

格子間位置については，Zn原子に囲まれた位置とSe原子に囲まれた位置の2種類が存在するが，何れの場合も価電子がSe原子の周りに局在しており格子間位置にあまり分布していないことに対応して，Li原子をおいた事によって生じる格子緩和は小さく0.01nm以下であった。この時の1電子準位は図3に示されている。母体の準位からの変化は，

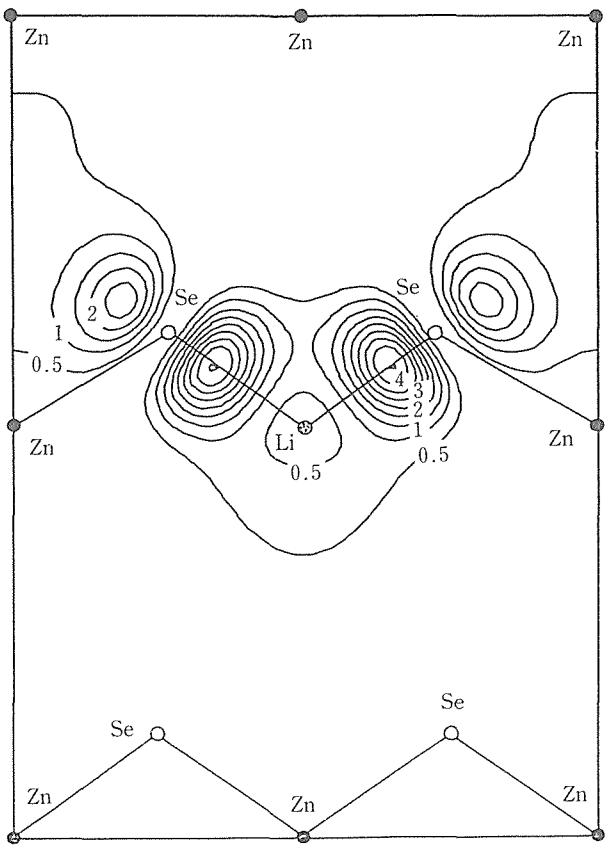


図4　最も変化の大きい1電子準位からの電荷密度分布への寄与（本文参照）。単位は10nm³当りの電子数

この場合も小さいが，顕著な違いとしてフェルミ準位が伝導帯の底直下に来ていることが挙げられる。このことは，格子間Liが結晶中でドナーとして存在することを示しており，結晶のp型化を意図して注入した不純物原子が格子間位置に入った場合，結晶がn型になることを示している。また通常，Siなどではアクセプタ原子が格子間位置に入った場合，エネルギーギャップの中程に深い不純物準位を形成することが知られているが，そのことは著しい違いを見せている。このような格子間Liの電子状態は，イオン結晶を仮定したマーデルング・ポテンシャル及びLi原子の原子構造計算の結果から説明することができる。図3の(c)及び(d)に示されたように2種類の位置の電子状態が類似であることから，格子間位置に関する安定性は，全エネルギーの比較から議論可能であり，同じ電荷状態のもとではSeに囲まれた位置の方が約2eV安定であった。

次にこれらの結果をもとにLi原子についてのアクセプタとしての安定性を議論する。(6)式の両辺の熱力学ポテンシャルについての計算結果を図5に示す。置換位置Liについてのみ見ると化学ポテンシャルが0.1eVより高い場合には，電荷が負の状態の熱力学ポテンシャルが中性に比べ低くなっている。これに対し格子間位置にある場合には，先の電子状態に対応して化学ポテンシャルが変化し得るほぼ全領域で一つ電子を放出した正の電荷状態が安定になっている。負の置換位置Li及び正の格子間位置Li(含む原子空孔)の熱力学ポテンシャルは，化学ポテンシャルが0.7eVのところで交差している。結晶がp型として機能する場合には，化学ポテンシャルは0.1eV近傍に有ることから，ここでの計算は，Li不純物に対し置換位置は不安定で後に原子空孔を残しつつ格子間位置に拡散することを示している。このとき，置換位置から格子間位置への移動に伴うエネルギー障壁が重要となるが，先の計算結果からは約0.1eVと推定され，室温において十分拡散が可能であると考えられる。

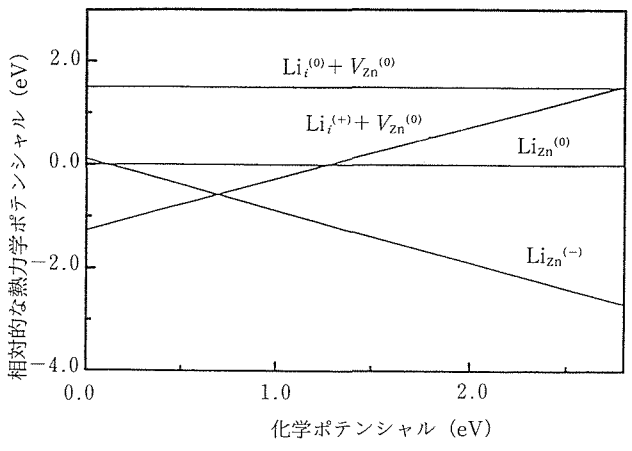


図5　中性の置換位置Liに対する各欠陥の熱力学ポテンシャル

実際のLiアクセプタの注入の過程では，2種類の型の自己補償の機構を考えることができる。一つは，ここで述べた置換位置からの拡散の過程が実際に起こることによって結晶中のアクセプタ中心の濃度が減少するとするものである。実験的には，アクセプタ中心に関係したフォトルミネッセンスのピーク強度が時間とともに減少するとして観測されると考えられ，そのような報告もなされている。[15]また，この機構では必ずしも原子空孔が存在することは重要ではないが，最近の摂動$\gamma\gamma$角度相関法による実験ではLiを注入した試料において温度上昇により原子空孔濃度が上昇することが報告されており，[16]ここでの機構と対応を取る事ができる。他の機構は，注入時点ですでにLi原子は置換位置に入らずはじめから格子間位置に選択的に入る機構である。何れの機構の場合にもかなりの量の格子間Liを生じると考えられ，これがドナーであることから置換位置に存在するLiアクセプタをも電気的に不活性化すると考えられる。実際，結晶中に格子間Liがかなりの量存在すると見られる実験結果が報告されている。[17]

p型ZnSeを作製するためのアクセプタ不純物としては，Liのほかに他のアルカリ元素が挙げられるが，何れもその原子構造が類似していること及びイオン半径がLi及びZnのイオン半径よりも大きくなることから，さらに置換位置での不安定性は増すと考えられる。また，格子間位置での電子状態も同様なものが実現されると考えられ，これらの元素によるp型化は困難であると考えられる。他の可能性としては，Zn原子の代わりにSe原子を置換するアクセプタ不純物としてN等のV族元素が考えれる。最近の理論計算[18]によるとP及びAsは，ここで述べた機構とは異なる機構による自己補償が起こりアクセプタとして適当でないことが示されている。その点でNが唯一可能なアクセプタ不純物として残され，最近これによるp型ZnSeが作られた事が報告された。[19]

4　結　　言

この研究では，理想的なバルク結晶でなく，欠陥や不純物などによりその周期性や対称性が乱れた系の電子状態を計算するための新しい手法の開発といくつかの具体的な系に対する応用を行った。この様な乱れを含む系では，その乱れ(構造，原子配列)を正しく評価することが本質的であり，ここでは原子に働く力を密度汎関数法に基づく第一原理的な手法により見積り安定な位置を純理論的に決定するとともに，その平衡位置からのズレから構造の安定性や格子振動を議論した。

ここにおける理論的手法は，実験的に知見が得られにくい表面や界面，不純物や欠陥の近傍での構造を知る上で重要な役割を担っており，とくに新しい物質や物質相の創製において欠くことのできない研究アプローチであると言える。

参 考 文 献

1) Harrison, W. A.: Phys. Rev., 136 (1964), A1107.
2) Shaw, R. W.: J. Phys. C Solid St. Phys., 2 (1969), 2335.
3) Coulthard, M. A.: J. Phys. C Solid St. Phys., 3 (1970), 820.
4) Simon, J. P: J. Phys. F Metal Phys., 9 (1979), 425.
5) Jones, R. O. and Gunnerson, O. : Rev. Mod. Phys., 61 (1989), 689.
6) Car, R. and Parrinello, M. : Phys. Rev. Lett., 55 (1985), 2471.
7) Oguchi, T. and Sasaki, T. : Prog. Theor. Phys. Suppl., 103 (1991), 93.
8) Soler, J. M. and Williams, A. R. : Phys. Rev., B 40 (1989) 1560.
9) Yu, R., Singh, D. and Krakauer, H. : Phys. Rev., B 43 (1991), 6411.
10) Jacobsen, K. W. : Comments Cond. Mat. Phys., 14 (1988), 129.
11) Davis, H. L. and Noonan, J. R. : Surf. Sci., 126 (1983), 245.
12) Adams, D. L., Nielsen, H. B. and Andersen, J. N. : Surf. Sci., 128 (1983), 294.
13) Stensgaard, I., Feidenhaus, R. and Sorensen, J. E. : Surf. Sci., 128 (1983), 281.
14) Copel, M., Gustafsson, T., Graham, W. R. and Yalisove, S. M. : Phys. Rev., B 33 (1986), 8110.
15) Yamada, Y., Kidoguchi, I., Taguchi, T. and Hiraki, A. : Jpn. J. Appl. Phys., 28 (1989), L837.
16) Wichert, T., Krigs, T. and Wolf, H. : Physica B, 185 (1993), 297.
17) Haase, M. A., Depuydt, J. M., Cheng, H. and Potts, J. E. : Appl. Phys. Lett., 58 (1991), 1773.
18) Chadi, D. J. and Chang, K. J. : J. Appl. Phys., 55 (1989), 575.
19) Haase, M. A., Qiu, J., Depuydt, J. M. and Cheng, H. : Appl. Phys. Lett., 59 (1991), 1272.

研 究 発 表

(口 頭)

1) Density-Functional Molecular-Dynamics Study on Defects in Aluminum, Oguchi, T. and Sasaki, T., lst International Conference on Computer Application to Material Science and Engineering, 1990. 8, Tokyo.
2) Fault Energy and Lattice Relaxation of Defects in Al, Oguchi, T. and Sasaki, T., International Workshop on Computional Materials Science, 1990. 8, Tsukuba.
3) Car-Parrinello 法—バルク中の欠陥—, 小口多美夫, 日本物理学会, 1990.10.
4) Al の欠陥エネルギー, 小口多美夫, 佐々木泰造, 日本物理学会, 1990.10.
5) Al の欠陥エネルギーII, 小口多美夫, 佐々木泰造, 日本物理学会, 1991. 3 .
6) APW 基底による Car-Parrinello 法, 小口多美夫, 佐々木泰造, 日本物理学会, 1992. 3 .
7) 第一原理分子動力学法による Cu 表面の構造最適化, 小口多美夫, 佐々木泰造, 日本物理学会, 1992. 9 .
8) LAPW based Car-Parrinello Method and Its Application to Cu Surfaces, Oguchi, T. and Sasaki, T., 2nd International Conference on Computer Appllication to Material Science and Engineering, 1992. 8, Yokohama.
9) Augmented-Plane-Wave Based Car-Parrinello Method, Oguchi, T., 6th International Workshop on Computational Condensed Matter Physics, 1993. 1, Trieste (Italy).
10) Fermi-Velocity Effect on Magnetoresistance in Fe/Transition-Metal Multilayers, Oguchi, T., 1st International Sympium on Metallic Multilayers, 1993, 3, Kyoto.
11) Electronic Structure and Stability of an impurity atom Li in ZnSe, Sasaki, T., Oguchi, T. and Katayama-Yoshida, H., 20th International Conference on Physics of Semiconductors, 1990. 8, Thessaloniki (Greece).
12) Stability of a shallow-acceptor impurity of Li in ZnSe, Sasaki, T., Oguchi, T. and Katayama-Yoshida, H., International Workshop on Computational Materials Science, 1990. 8, Tsukuba.
13) ZnSe : Li の電子状態と原子配置, 佐々木泰造, 小口多美夫, 吉田博(東北大学理学部), 日本物理学会, 1990. 8 .
14) ノルム保存擬ポテンシャルの最適化, 佐々木泰造, 日本物理学会, 1991. 9 .

(誌 上)

1) 第一原理的分子動力学法, 小口多美夫, 佐々木泰造, 固体物理, 25(1990).857.
2) Density-Functional Molecular-Dynamics Study on Defects in Aluminum, Oguchi, T. and Sasaki, T., Computer Aided Innovation of New Materials (Elsevier, 1991) p.275.
3) Density-Functional Molecular-Dynamics Calculations for Defects in Si and Al, Oguchi, T. and Sasaki, T., Molecular Dynamics (Springer-Verlag, 1992), p.157.
4) Theoretical Study on the Structural Stability of CuPd and CuPt Alloys: Pressure Induced Phase Transition of CuPt, Takizawa, S., Bluegel, S., Terakura, K. and Oguchi, T. Phys. Rev., B 43 (1991), 947.
5) Density-Functional Molecular-Dynamics Method, Oguchi, T. and Sasaki, T., Prog. Theor. Phys. Suppl., 103 (1991), 93.
6) LAPW based Car-Parrinello Method and Its Application to Cu Surfaces, Oguchi, T. and Sasaki, T., Computer Aided Innovation of New Materials (Elsevier, 1993) p. 107.
7) Augmented-Plane-Wave Force Calculations for Transition-Metal Systems, Oguchi, T., Interatomic Potential and Phase Stability (Springer-Verlag, 1993) p.33.
8) Fermi-Velocity Effect on Magnetoresistance in Fe/Transition-Metal Multilayers, Oguchi, T., J. Mag.

Magn. Mat., 126 (1993), 519.
9) Li impurity in ZnSe : Electronic Structure and the Stability of the acceptor, Sasaki, T., Oguchi, T. and Katayama-Yoshida, H., Phys. Rev., B 43 (1991), 9362.
10) First-Principles Theories on the Self-Compensation in II-VI Semiconductor, Sasaki, T., Oguchi, T. and Katayama-Yoshida, OP-DET., 7 (1992), 11.

ヘテロ構造体における熱的影響に関する研究

経常研究
機能特性研究部
塩田一路[*1]，池野　進[*2]，今井義雄，篠原嘉一
平成2年度～4年度

要　約

繊維強化複合材料(FRM)の中でセラミックス繊維強化Ti基複合材料は比強度，比弾性などが優れていることから中高温材料として着目されている。しかし，ヘテロ構造を持つこの材料は，熱力学的に非平衡であるため，しばしば製造及び使用時の熱履歴による界面反応により強度劣化が生じる。本研究では，SiC繊維強化Ti基複合材料を連続加熱した場合の界面反応の活性化エネルギーの測定，破壊起点の特定を行い，それらに基づいて破壊開始応力の向上について検討した。また繰り返し加熱処理による強度劣化についても検討を行った。

その結果，連続加熱処理した場合の界面反応の活性化エネルギーは，純Ti母相のFRMでは107kJ/mol，合金母相のFRMでは約170kJ/molの値が得られた。これらの値から想定される最高使用温度(870K)での界面反応は母相の合金化により抑制できることが認められた。強度劣化開始の界面反応層の臨界厚さは2.5μmであり，従来の報告されている値より大きかった。FRMの強度は，局所的界面反応生成物による繊維表面のピットが破壊起点となり，著しく低下することが認められた。

繰り返し加熱処理によるFRMの強度劣化は，短時間側では高温で作製した後の冷却時に導入された繊維に対する圧縮応力がサーマルラチェット効果によって緩和されたためと推測した。一方，長時間側では，合金母材のFRMの場合，連続加熱処理と同様に繊維の劣化が影響し，純Ti母相のFRMでは母材の脆性化が大きく影響している。したがって，長時間繰り返し加熱処理による強度劣化の抑制には，母相の脆性化を抑制する，Tiのα-β相の混合組織の母材を用いることが有効と考えられる。

1　緒　言

繊維強化金属基複合材料(FRM)は，高強度の繊維と延性の優れた金属を組み合わせ，それぞれの長所の相乗効果，あるいは欠点の補完を目的とし，種々の機能特性の向上，制御が可能である。特に，軽量の無機質繊維を用いたFRMは比強度，比弾性率が大きく，それらの長繊維を用いたFRMは高温使用を主目的とし，航空宇宙関連，核融合，原子炉などの構造材料への利用が考えられ，先端複合材料の一つとして有望視されている。これらの複数の相すなわちヘテロ構造を持つFRMは強化繊維と母材の界面の状態が強度特性に大きな影響を与える。すなわち，熱力学的に非平衡状態にある界面では，高温使用により化学反応が進行し，強度劣化を引き起こす。現在，この界面反応による強度劣化はFRMにおける素材及び成形のコストと共に実用化に対して大きな障壁となっている。

長繊維強化金属基複合材料(LFRM)の繊維軸方向の負荷による破壊は，一般的には破断ひずみが母材より小さい繊維が破断し，各繊維の破断部が連結することによって全面的な破壊へと至る。すなわち，LFRMの強度は繊維強度とそれぞれの弾性率に依存する。また，繊維の破断は主に繊維表面から開始する。このLFRMの強化繊維に用いられるホウ素，炭化珪素(SiC)などの無機質繊維は高強度，高弾性率を持つ弾性材料であり，その引張り強度は，弾－塑性材料である金属母材の約1GPa以下に対し，約3～5 GPaである。これらの無機質繊維は，単体では強度のばらつきが大きい。このばらつきは繊維表面の欠陥が主な原因であり，単繊維の引張り強度はゲージレングスが数mm～数百mmの範囲で長くなる程，強度分布の幅が広くなる[1)]。LFRMの繊維とマトリックスの界面は，応力を繊維に伝達し，また繊維の破断部どうしの連結(すなわち母相からのプルアウト)を阻止するために大きな接合強度が必要となる。

FRMの無機質繊維と母材の接合機構には機械的接合及び化学的接合などがある。機械的接合には，無機質繊維の熱膨張係数が母材よりも小さいため，高温下で製造した後の冷却時に生じる繊維への締め付けによる圧縮応力などがある。この内部応力は繊維の軸方向にも生じ，一般に繊維

[*1]現在：工学院大
[*2]現在：第3研究グループ

に対する軸方向の圧縮応力は強化に働く。また，化学的接合には拡散と反応がある。製造時における異相界面の接合に関しては，繊維強化プラスチック基複合材料(FRP)の場合，マトリックスは強化繊維どうしの接着剤としてのみ考えられ，界面での濡れ性，接合性だけが考慮される。一方，FRMの拡散接合の場合，濡れ性は最も重要な因子であるが，濡れ性を高め，拡散を速やかに行わせるためには高温にする必要があるため，さらに製造時の熱的影響も考慮しなければならない。すなわち，FRMは高温で製造されるため，そのときに界面及びその近傍の構造，拡散，反応などを起因とする反応生成物が生じる。これらが許容範囲にあれば強度に対する影響は小さいが，過度の拡散，反応は強度劣化の原因となる。また，LFRMは，高温使用が主要目的であることから，その熱履歴にともない更に反応が進行する。そこで，LFRMには，製造時の界面反応による繊維の劣化の割合を減少させるために100μm以上の太い繊維が用いられる。また，界面反応を抑制する方法としてはマトリックスへの安定化元素の添加，繊維表面に対する保護膜の被覆などが行われるが，いずれの方法も界面反応を完全に抑止するには至っていない。これらの異相界面状態と強度の関係及び劣化機構などを明らかにすることは材料開発，設計などで重要な課題である。

本テーマにおける従来の研究では，主に反応の抑制を目的とし，SiC長繊維強化Ti基複合材料については，母相の合金化元素の影響を調べ，高温適合性の向上について検討を行った。その結果，1123Kの加熱処理後の繊維と母相の界面ではTiC, Ti_5Si_3などの反応生成物が層状に形成され，その反応は拡散律速であること，また反応の抑制にはTi母相を安定化するAl, V, Moなどの添加元素が有効であることなどを明らかにした。一方，LFRMの強度は，界面反応層の増大とともに劣化する傾向が認められたが，強度劣化はその厚さのみでは説明できないことが明らかとなった(金材研報告，複合材料の研究開発，昭和57～63年度)。

そこで本研究では上記複合材料について高温領域での種々の条件で連続加熱処理を行い，実用温度における界面反応層の厚さの推定を行うとともに，引張り応力下での破壊の起点を明らかにし，強度劣化の主要因及び抑制について検討し，さらに繰り返し加熱処理を行い，その強度変化を連続加熱処理と比較検討することを目的とした。

2　複合材料の作製

LFRMの強化繊維にはAVCO社製(現Textron Co.)のSiC繊維であるSCS-6を用いた。この繊維は径30μmのピッチ系の炭素繊維を芯線に使用し，CVD法により作られている。全直径は約140μmである。この繊維の特徴は繊維表面に厚さ約3μmのC－リッチ層が被覆されていることである。金属母材には純Ti,Ti-6Al-4V及びTi-8Mo/Ti-6Al-4Vの金属箔を用いた。Ti中のAlはα相の，またV，Moはβ相の安定化元素であり，反応の抑制には有効な元素である。純Ti,Ti-6Al-4Vは市販品を用い，Ti-8Mo/Ti-6Al-4Vの合金箔は，イオンプレーティング装置によりTi-6Al-4Vの合金箔にTi-8Moを物理蒸着して作成した。母相となる合金箔の厚さは全ての試料の繊維体積率が40%と一定になるように硝沸酸を用いた化学研磨により調製した。LFRMは図1に示すように配列した繊維の層と金属箔とを交互に積層し，ホットプレスにより作製した。ホットプレスは1×10^{-3}Paの真空中で，1183Kの温度，39MPaの加圧力，1.8 ksの時間で行った。

3　界面反応の活性化エネルギー

3．1　実験方法

界面反応は拡散により律速されている。そこで種々の温度による連続加熱処理を行い，それらの界面反応層の厚さから繊維と母相間の界面反応の活性化エネルギーを求めた。加熱処理は，作製したＬＦＲＭを引張り試験片に加工した後，1×10^{-3}Paの真空中で1073と1123Kの温度では32.4，126及び360ksの時間，1023Kの温度では360ksの時間で行った。界面反応層は繊維側とマトリックス側の両方の表面で若干の凹凸が生じる。そこで界面反応層の厚さの測定は，まず繊維の配向方向に対する横断面を研磨した後，光顕により1500倍で撮影した。その写真から反応層の面積を測定し，平均の厚さを求めた。

3．2　結果及び考察

図2は純Ti母相のLFRM(Ti-FRMと称す)について，1023, 1073及び1123Kでの加熱処理時間の1/2乗に対する界面反応層の厚さを示す。1073と1123Kで示すように，拡散律速による反応では，加熱処理時間の1/2乗に比例して界面反応層の厚さが増加する。この傾向はTi-6Al-4V母相のLFRM(6・4-FRMと称す)及びTi-8Mo/Ti-6Al-4V母相のLFRM(Mo-FRMと称す)も同様であった。図3は，各LFRMについて，各温度における界面反応層の増加速度係

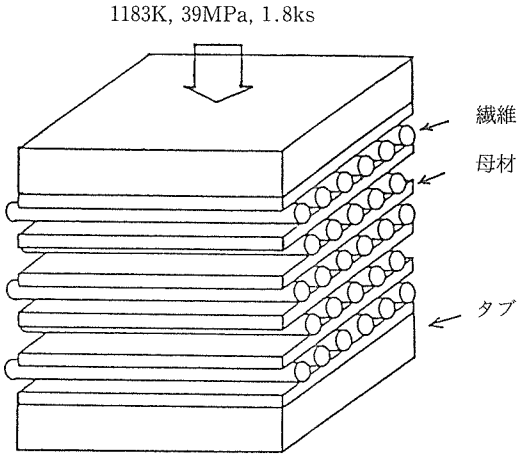


図1　繊維と金属箔の積層模式図とホットプレス条件

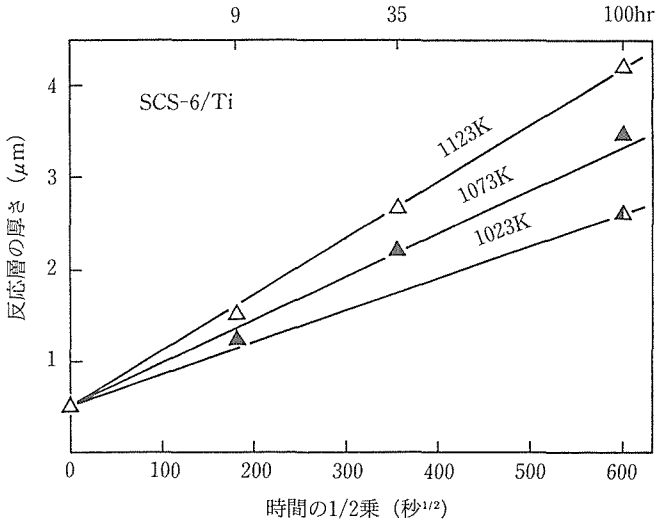


図2　加熱処理時間の1/2乗と界面反応相の厚さの関係

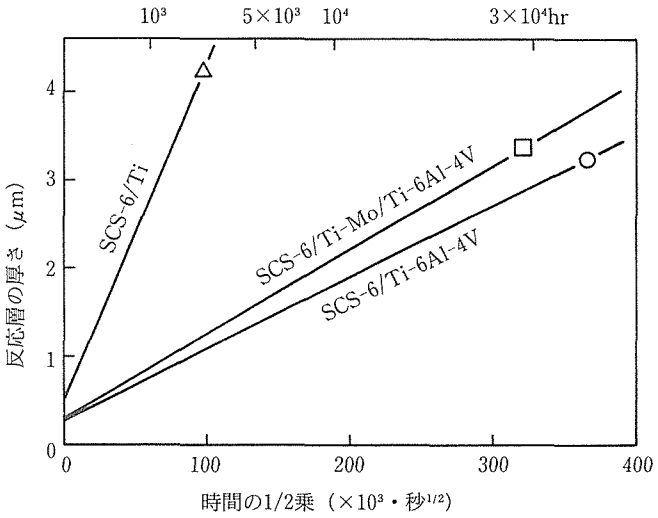


図4　870Kにおける加熱時間の1/2乗と界面反応相の厚さの関係

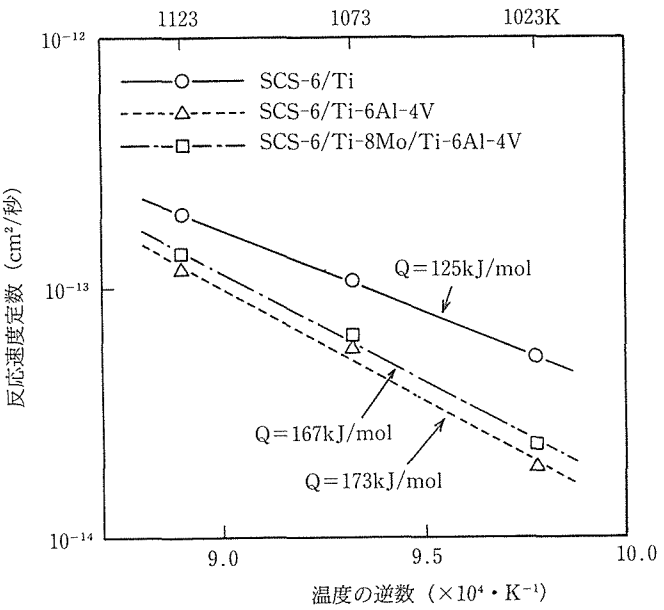


図3　界面反応層の増加速度係数と温度の逆数の関係

数と温度の逆数の関係を示す。全てのLFRMともほぼ直線で表すことができる。これらの直線回帰による傾きから得られた活性化エネルギー値は，Ti-FRMでは125kJ/mol，6・4-FRMでは173kJ/mol，そしてMo-FRMでは167kJ/molとなった。一方，Ti系LFRMの最高使用温度は870K程度と考えられる。そこで，その温度における界面反応層の増加速度を図4に示す。各LFRMの増加速度はTi-FRMが最も早く，次いでMo-FRM，6・4-FRMとなっている。図中の各プロットは1123Kで360ksに相当する界面反応層の厚さを示しており，これらの870Kでの時間はTi-FRMでは約9.7Gs，6・4-FRMでは約133.2Gs，Mo-FRMでは約104.4Gsとなっている。このように，使用温度域での界面反応は母相の安定化元素の添加により著しく抑制できることが明らかである。

3．3　小　括

高温下のLFRMは時間とともに化学反応が進行する。特に，強化繊維と母相の界面反応は強度に与える影響が大きい。そこで，使用温度での界面反応の増加速度を把握するために加速試験的な高温領域における界面反応から推定を行い，以下のことが明らかになった。

1）界面反応層の厚さは，いずれのLFRMも加熱処理時間の1/2乗に比例して増加し，拡散律速による反応であることが認められた。

2）界面反応の活性化エネルギー値は，Ti-FRMでは125kJ/mol，6・4-FRMでは173kJ/mol，そしてMo/FRMでは167kJ/molとなった。

3）最高使用温度の870Kの温度において，1123K，360ksの界面反応層の厚さに相当する時間はTi-FRMでは約9.7Gs，6・4-FRMでは約133.2Gs，Mo－FRMでは約104.4Gsとなった。

4）使用温度域での界面反応は母相の安定化元素の添加により著しく抑制できることが明らかとなった。

4　連続加熱処理による強度劣化

4．1　実験方法

供試材はas-fabricated，及び1123Kの温度で32.4，126，360ksの連続加熱処理を施したTi-FRM，6・4-FRM，Mo-FRMを用いた。強度は室温の引張り試験により評価した。LFRMの引張り試験は8.3×10^{-3}mm/sのクロスヘッドスピードで行った。また，LFRMの繊維強度は，LFRMを343KのHClに浸漬し，母材の溶解によって抽出した繊維を室温の引張り試験により測定した。単繊維の引張り試験はゲージレングスが10mm，クロスヘッドスピードが1.7×10^{-2}mm/sである。なお，as-received繊維のみに同様のHCl処理を施した場合の強度変化についても測定した。

4．2　結果及び考察

4．2．1　連続加熱処理後の引張り強度

as-fabricated の LFRM の平均強度は，Ti-FRM では1.47GPa，6･4-FRM では1.84GPa，Mo-FRM では2.03GPa であった。これらの強度は，繊維強度を4GPa，純 Ti 母材の強度を0.5GPa，二つの合金母材の強度を1GPa として計算した場合，Ti-FRM では ROM 値の80%，6･4-FRM と Mo-FRM では ROM 値の約85%となる。1123k の加熱処理による時間と引張り強度の関係は，いずれの LFRM の場合も126k までの加熱処理では強度低下が少ない。しかし，360 ks の加熱処理では大きく低下する。このときの強度は Ti-FRM では ROM 値の50%，6･4-FRM では ROM 値の約60%，MO-FRM では ROM 値の70%となる。

以上の劣化の検討のため母材のみ及び繊維のみに加熱処理を施した。繊維を含まない母材のみの引張り強度は1123 K，360ks の加熱処理により，純 Ti 母材では約20%，Ti-6 Al-4V 母材では約10%の低下であった。これら母材の強度低下量のみが LFRM の強度に影響を与えると仮定すると，2から3%の低下率でしかない。また，繊維の引張り強度も同様の加熱処理で若干の低下が認められたが LFRM の低下に比べると少ない。

したがって，LFRM の強度低下は界面反応に起因していると結論される。

4．2．2　引張り強度と界面反応の関係

SiC の破断歪は界面の反応生成物である TiC と Ti_3Si_5 に比べ大きい[2]。そこで，LFRM の繊維強度は反応生成物が破壊したときに形成されたクラックの影響が考えられる。繊維強度の低下が反応層の破壊で生じた応力集中に起因している場合，繊維強度 σ は次式で表わすことができる。[3]。

$$\sigma = \sigma_y/(1+2(b/a)^{1/2}) \qquad (1)$$

ここで，σ_y は真の繊維強度，a はノッチ先端部の曲率半径，b は反応層の厚さである。この式は繊維強度が反応層の厚さの1/2乗に比例して低下することを示している。そして，前述のように反応層の厚さは加熱処理時間の1/2乗に比例して増加する。すなわち，反応層の破壊から生じる応力集中による繊維強度の低下は加熱処理時間の1/4乗に比例して低下することを示す。

そこで，繊維強度と加熱処理時間の関係について検討を行った。この結果を図5に示す。繊維強度は LFRM の引張り強度から算出した値である。加熱処理時間の最も短時間側のデータは as-fabricated であり，時間は反応層の厚さから算出した。したがって，他の LFRM には各 as-fabricated の時間が加えられている。加熱処理時間が126ks まではほとんど傾いていない。すなわち，本実験に用いた SCS-6/Ti 基複合材料の場合，界面反応による繊維の強度低下は(1)式による反応層の厚さでは評価することができない。また，126 ks から360ks の間では Mo-FRM を除くと-1/4より大きく傾斜している。これは繊維強度に影響する因子として，反応層の厚さのほかにも原因があることを示唆している。

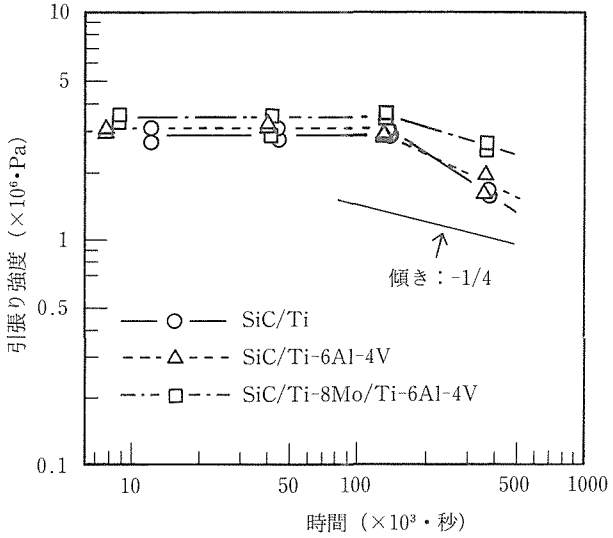


図5　複合材料中の繊維強度と1123K の加熱処理時間の関係

図6に引張り強度の維持率と界面反応層の厚さの関係を示す。引張り強度が大きく低下する反応層の臨界厚さは2.5μm 程度である。さらに，大きく低下したときの反応層の厚さに対する強度の低下率は母材により異なることが認められる。一般に，強度に大きく影響を及ぼす界面反応層の臨界厚さは1μm 以下と言われている[2),4),5)]。しかし，本実験における SCS-6/Ti 基複合材料の場合，強度に大きく影響する反応層の臨界厚さが2.5μm と厚くなっている原因としては，反応層の亀裂による応力集中が少ない，応力集中を緩和する因子が存在する，または表面エネルギーが大きいなどが考えられる。

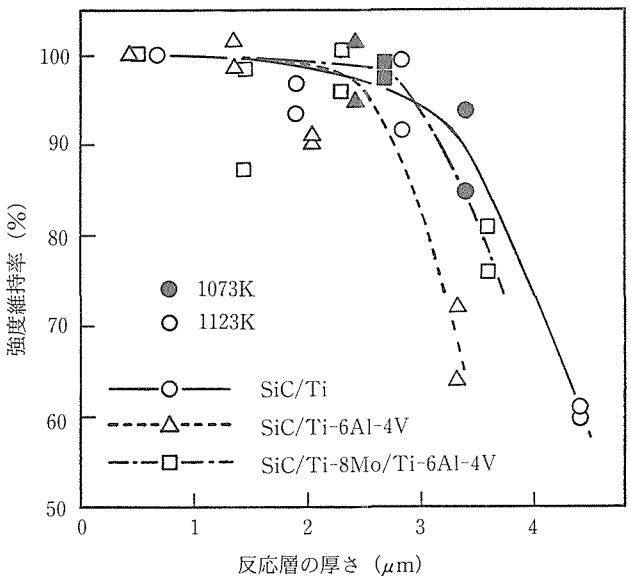


図6　複合材料の強度維持率と界面反応相の厚さの関係

4．2．3　LFRM 中の繊維強度

次に LFRM からの抽出繊維について検討を行った。繊維の抽出は前述したように343K の HCl を使用した。繊維のみの HCl 処理の結果から繊維強度への HCl の影響は認められなかった。図 7 は as-received と1123K，360ks の条件で連続加熱処理した単繊維の引張り強度の分布を示す。引張り試験はゲージ長さを10mm で行ったため，少し高い値になっている。単繊維のみを加熱処理した場合，引張り強度に若干の低下が認められが，分布傾向は as-received の場合と同様に正規分布を示している。加熱処理後の低下量は同条件の加熱処理をした FRM の強度と比較すると非常に少ない値である。図 8 ～10は各 LFRM から抽出した繊維の引張り強度の分布である。as-fabricated から抽出した繊維の平均強度は as-received に比べて少し低下している。これは製造時の熱影響によると考えられる。1123K，360ks の連続加熱処理をした LFRM から抽出した繊維の強度はいずれも約1 GPa から4GPa まで広く分布している。合金母相の LFRM から抽出した繊維の強度分布は，2.4GPa から3GPa の強度の繊維が非常に少なく，低下の小さいグループと大きいグループに分かれている。MO-FRM から抽出した繊維の場合，界面反応層は6・4-FRM に比べ若干厚いにもかかわらずほとんど劣化していない繊維が多数認められる。また，連続加熱処理をした LFRM 中の C-rich 層の表面は図11の(c)に示すように界面反応による小さなピットが多く認められるにもかかわらず強度が低下していない繊維が存在する。

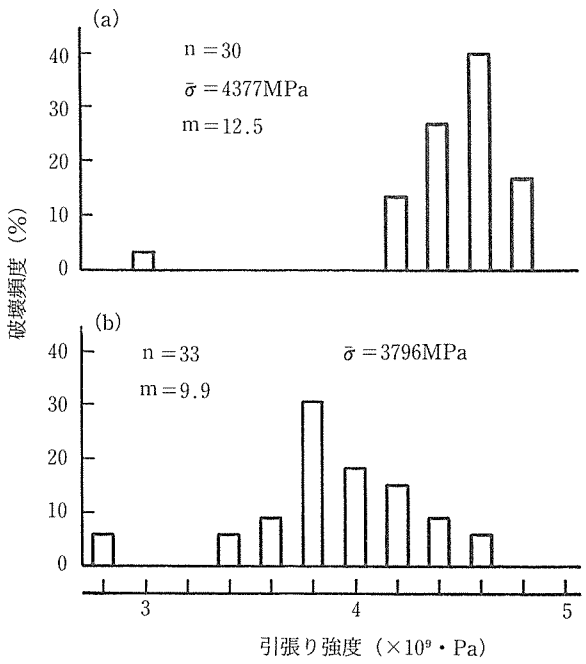


図 7　as-received(a)と1123K，360ks の加熱処理後(b)の繊維の強度分布

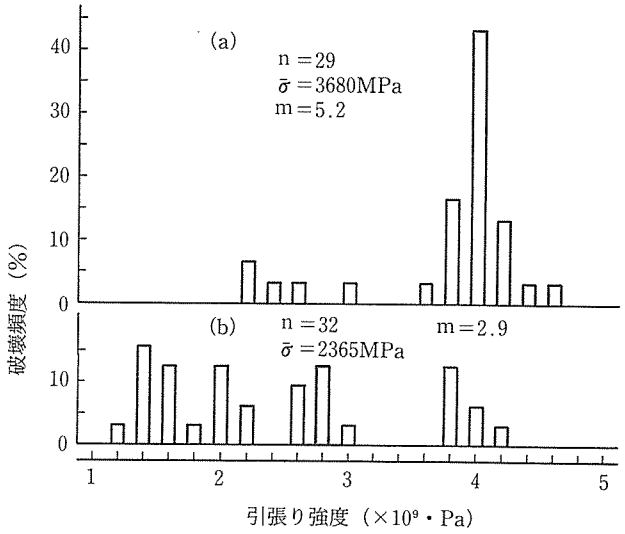


図 8　SiC/Ti 複合材料の as-fabricated(a)及び1123K，360ks の加熱処理後(b)の抽出繊維の強度分布

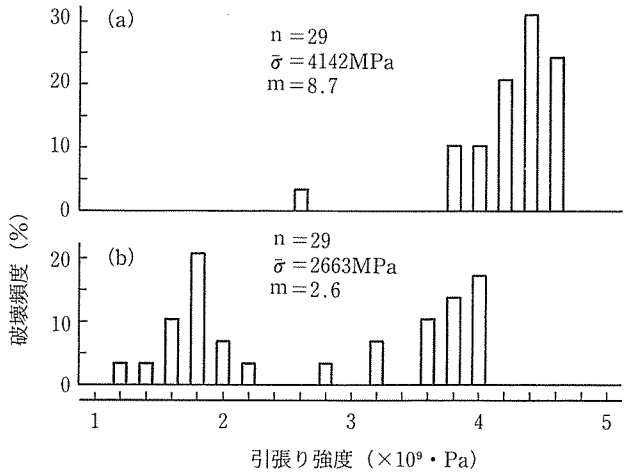


図 9　SiC/Ti-6Al-4V 複合材料の as-fabricated(a)及び1123 K，360ks の加熱処理後(b)の抽出繊維の強度分布

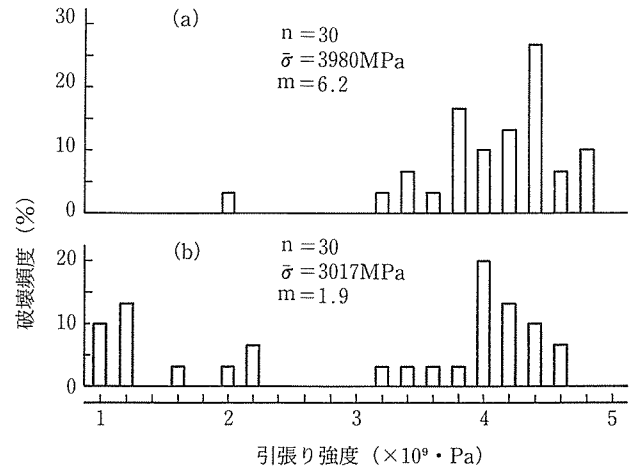


図10　SiC/Ti-Mo/Ti-6Al-4V 複合材料の as-fabricated(a)及び1123K，360ks の加熱処理後(b)の抽出繊維の強度分布

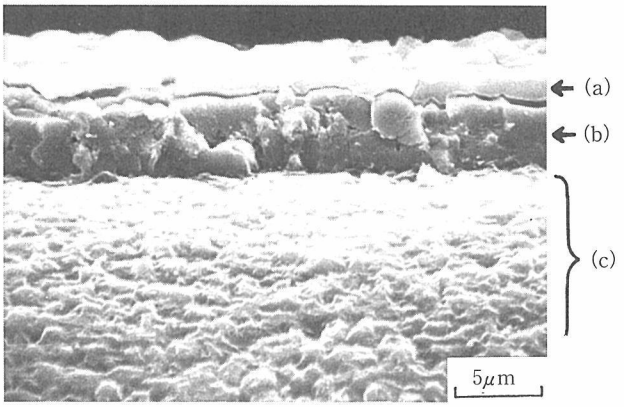


図11　1123K，360ksの加熱処理後のSiC/Ti複合材料から抽出した繊維表面のSEM像　(a)：Ti5Si3，(b)：TiC，(c)：C-リッチ層

すなわち，この繊維はC-rich層とSiCの接合性がそれほど良くないために反応層またはC-richに生じたクラックがSiC繊維に伝播しないため高い強度を維持していると考えられる。

図12はLFRMの引張り試験による破面の一部である。繊維表面の破壊開始点にはC-リッチ層より深いピットが認められる。さらに，反応層側にはピットと同じ形状の反応生成物が認められる。このようなピットは抽出繊維においても強度低下の著しい繊維の破面に観察された。この繊維表面に生じたピットの先端では大きな応力集中が働くと考えられる。

すなわち，LFRMの連続加熱処理による強度劣化は，界面反応生成物が局所的に繊維内部へ成長することによって，繊維表面に生じたピットによる繊維劣化が主な要因である。

4．3　小　括

SiC/Ti基複合材料を作製し，LFRMとその抽出繊維の引張り強度特性を調べ，連続加熱処理による強度劣化の主要因について検討した結果，以下の結論が得られた。

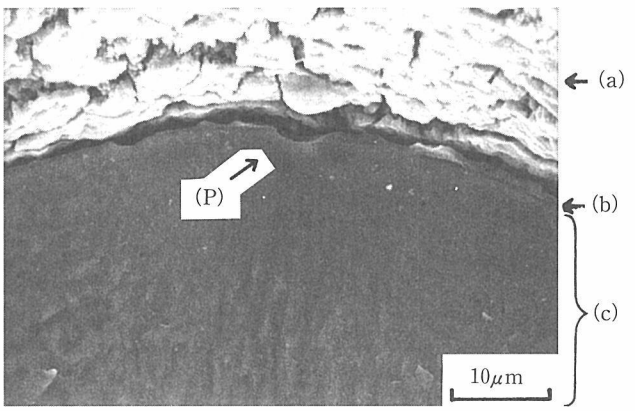


図12　1123K，360ksの加熱処理後のSiC/Ti複合材料の引張り破面のSEM像　(a)：反応層，(b)：C-リッチ層，(c)：SiC繊維，(P)：ピット

1）1123Kで加熱処理をしたLFRMの引張り強度は126ksまでは低下が少ないが360ksでは大きく低下する。

2）強度が大きく低下するときの反応層の臨界厚さは2.5μmと一般的な値より大きい。

3）1123K，360ksの加熱処理を行ったLFRMからの抽出繊維の強度は1GPaから4GPaまで大きなばらつきを示した。

4）長時間加熱処理したLFRM中の繊維は，界面反応生成物が局所的に繊維内部へ成長し，繊維表面にピットが形成される。

5）LFRMの強度は繊維表面のピットを破壊の起点とする繊維劣化によって著しく低下する。

5　繰り返し加熱処理による強度劣化

5．1　実験方法

供試材は連続加熱処理と同様に3種類のSiC/Ti基複合材料を用いた。繰り返し加熱処理は真空中で行った。サイクルは8.3K/Sの速度で1123Kまで加熱し，360s保持した後，623Kまで炉冷する行程である。1サイクルの時間は960sである。繰り返し加熱処理の最高温度，1123Kでのトータル保持時間は連続加熱処理と同様に32.4，126，360ksで行った。それらのサイクル数はそれぞれ90，350，1000である。繰り返し加熱処理後のLFRM及びLFRM中の繊維の強度の測定及び条件は連続加熱処理と同様に行った。

5．2　結果及び考察

5．2．1　界面反応

繰り返し加熱処理をしたLFRMの繊維と母相の界面には，いずれのFRMも連続加熱処理と同様に，TiC，Ti_5Si_3などの反応生成物が層状に形成していた。また最高温度でのトータル保持時間に対する反応層の厚さは連続加熱処理の場合と比べてわずかな差があるがほとんど同じであった。したがって，界面反応層による強度への影響は連続加熱処理と同定度と考えられる。

5．2．2　繰り返し加熱処理後の引張り強度

図13は繰り返し加熱処理のトータル保持時間に対する引張り強度の変化である。同図には比較のため，連続加熱処理の結果を一緒に示した。繰り返し加熱処理後の引張り強度は，連続加熱処理の126ksまで低下が少なく360ksで大きく低下していた場合とは異なり，126ksで大きく低下している。その後，Ti-FRMでは直線的に低下しているのに対し，合金母材のFRMでは緩やかな低下を示す。また，Ti-FRMの場合，126ks以上の繰り返し加熱処理後の破面には繊維のプルアウトが多数認められた。合金母材のLFRMの場合，126ksから360ksまでの低下量は加熱処理の違いによる差が少ない。すなわち，繰り返し加熱処理による強度への影響は，126ksではいずれのLFRMに対しても大きく，その後はTi-FRMのみに対して大きい。

図14はTi-FRMとMo-FRMについて360ksの連続加熱処理後及び繰り返し加熱処理後の引張り破面のSEM像であ

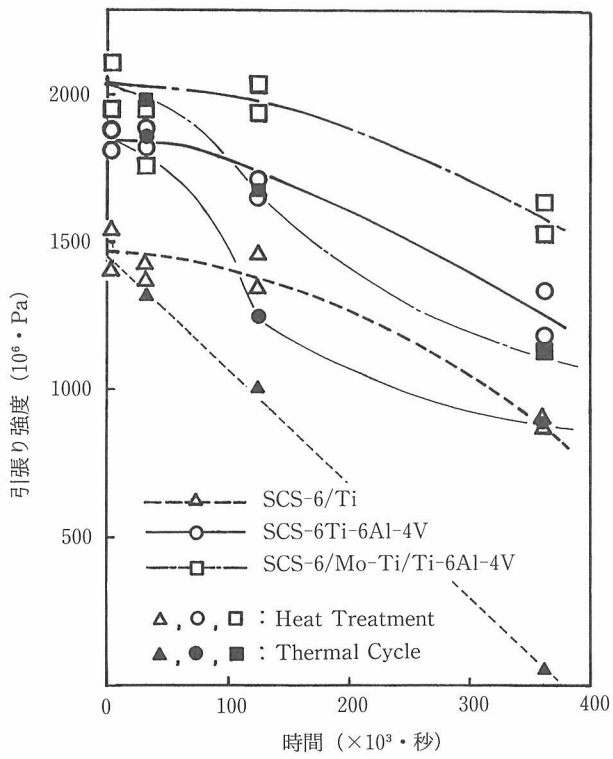


図13 1123k の連続加熱処理時間と繰り返し加熱処理による1123k のトータル保持時間に対する室温の引張り強度の関係

る。強化繊維を含まない純 Ti 母材のみの引張り試験は最大加重を越えたところで中断したが，360ks の連続加熱処理をした試料のそのときの絞りは30%以上であった。そして，360ks の連続加熱処理後の Ti-FRM の母相は，写真で示すように大きな絞りが認められ，高い延性を示す。それに対し，同時間の繰り返し加熱処理後の破面では延性がほとんど認められない典型的なへき開破面を示していた。この母相の脆性破面は，32.4ks の Ti-FRM にも局部的に認められ，短時間で脆性化が生じていた。一方，Mo-FRM の場合，360ks の繰り返し加熱処理後の母相の破面は，連続加熱処理の場合と同様に，大きな延性が認められないが，延性破壊を示すディンプルでほとんどを占めており，へき開面はごく一部に認められる程度であった。6・4-FRM についても同様であった。すなわち，母相に対する繰り返し加熱処理の影響は，純 Ti 母相の場合では非常に大きく，合金母相の場合ではほとんど認められないことが明らかになった。

また，繰り返し加熱処理による母相の結晶粒サイズは，α 相単相の純 Ti では as-fabricated の約30μm に対し，360ks で130μm と著しく粗大化していたが連続加熱処理に比べ若干大きい程度であった。Ti-6Al-4V 合金の α 相では as-fabricated の約4μm に対し，360ks でも20μm と小さく，α 相の周囲を取り囲むように存在する β 相は α 相よりも非常に小さい。

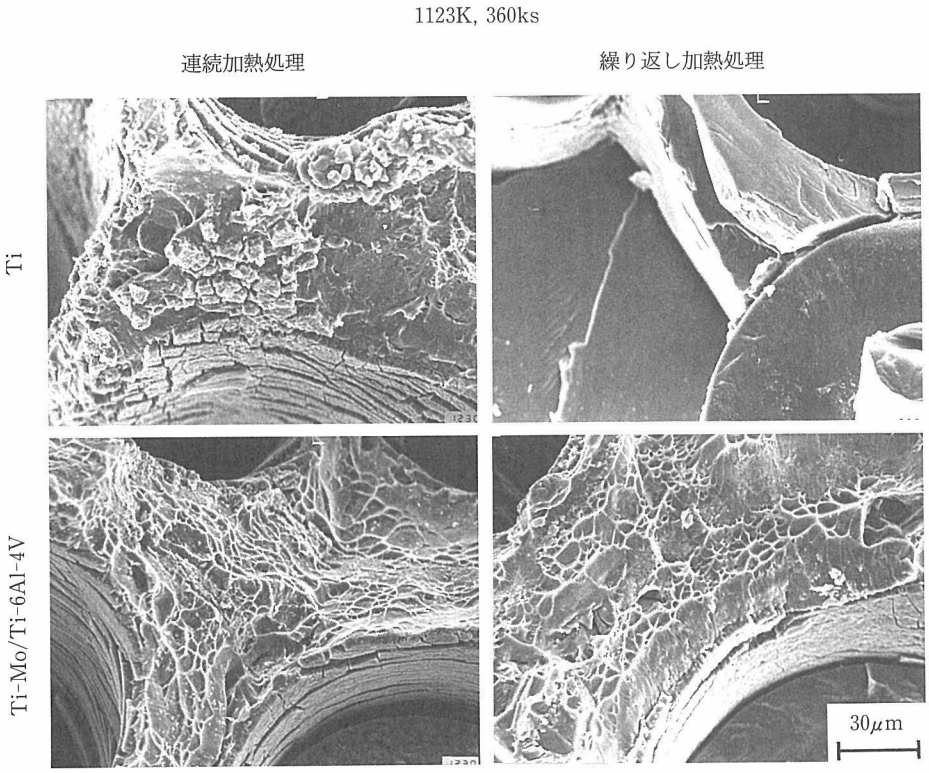


図14 1123K，360ks の連続加熱処理と繰り返し加熱処理を施した SiC/Ti 及び SiC/Ti-Mo/Ti-6Al-4V 複合材料の引張り破面

5．2．3　繊維の引張り強度

図15は360ksの繰り返し加熱処理した各LFRMから抽出した繊維の強度分布である。Ti-FRMからの場合，繊維強度は測定した繊維の全てが大きく低下しており，2800MPa以上の強度を持つ繊維はなかった。その平均強度はas-receivedの約30%であり，同時間の連続加熱処理したLFRM中の繊維強度と比べると，60%に低下していた。一方，合金母相のFRMからの場合，強度分布は連続加熱処理したFRM中の繊維の場合とほぼ同じ様相を示し，平均強度もほとんど同じ値であった。したがって，加熱処理の違いによる繊維強度の低下の差は合金母相の場合にはないが，Ti-FRMの場合には繰り返し加熱処理により大きく低下することが認められた。

5．2．4　熱ひずみ

繰り返し熱処理では，界面が完全に接合されている場合，その温度差，すなわち繊維と母相の熱膨張係数の差による内部応力が界面で生じる。そこで，Ti-FRMについて1123から623Kの冷却時に生じる繊維軸方向の内部応力の計算を行った。繊維の体積含有率は40%。熱膨張係数は母相を9.8×10^{-6}/K，繊維を4.3×10^{-6}/K。弾性係数は母相を1.08×10^{2}GPa，繊維を4×10^{2}GPaとして計算した。その結果，内部ひずみは母相が約0.2%，繊維が約−0.08%となった。これらの値はいずれも弾性限以下である。すなわち，母相の引張り応力は約210MPa，繊維の圧縮応力は約320MPaと計算された。

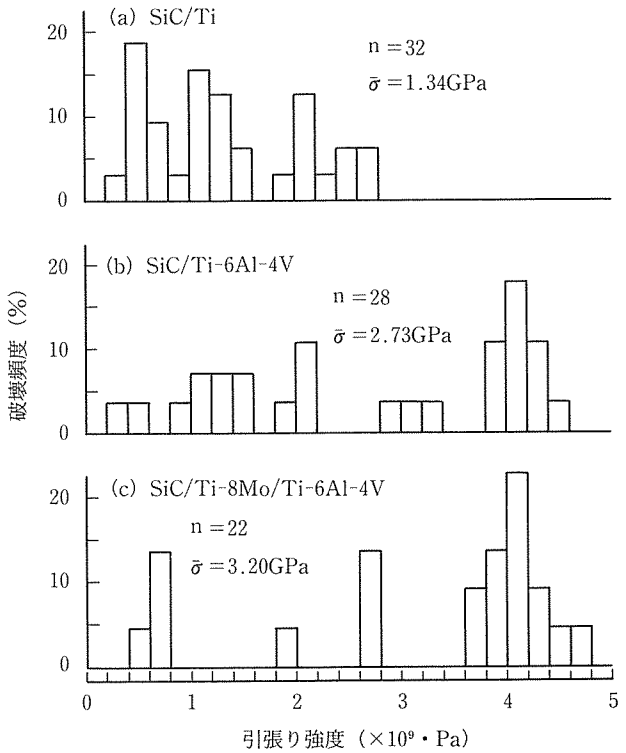


図15　1123K，360ksの繰り返し加熱処理後の複合材料から抽出した繊維の強度分布

5．3　小　括

以上の結果，短時間の繰り返し加熱処理によるLFRMの強度劣化は母材から繊維への応力の伝達機構が起因していると考えられる。すなわち，強度は，高温で作製した後の冷却時に熱膨張係数の違いにより導入された，繊維を締め付ける力が繰り返し加熱中のサーマルラチェット効果によって緩和されたために低下したと推測される。この締め付け力は繰り返し加熱のサイクル数の増加とともに低下し，ある回数に達すると一定になり，そのときの界面接合は化学的接合が主となる。したがって，その後の繰り返し加熱処理による強度劣化には，合金母材のFRMの場合，連続加熱処理と同様に界面反応による繊維の劣化が大きく影響しており，Ti-FRMでは繊維劣化以上に母相の脆性化が大きく影響している。したがって，長時間繰り返し加熱処理による強度劣化の抑制には，母相の脆性化を抑制するα相及びβ相の混合組織の母材を用いることが有効である。

また，本実験の温度差により生じた内部応力は母相の引張り応力は約210MPa，繊維の圧縮応力は約320MPaと計算された。

参　考　文　献

1）Martineau, P., Lahaye, M., Pailler, R., and Naslain, R. : J. Mater. Sci., 19 (1984), 2731.
2）恩澤忠男，鈴村暁男，金鍾勲，：溶接学会　論文集，8 (1990), 74.
3）Kelly, A. : Strong Solids, Oxford, (1966), 42.
4）Ochiai, S., and Murakami, Y. : J. Mater. Sci., 14 (1979). 831.
5）篠原嘉一，本田紘一，大蔵明光：鉄と鋼，75 (1989) 1478.

研　究　発　表

（口　頭）

1）The Relationship between Interfacial Reaction and Tensile Strength of SiC filament Reinforced Ti Alloy Composites, Imai Y., Shinohara Y., Ikeno S. and Shiota I., The 5th Japan-U.S. Conference on Composite Materials, 1990. 6, Japan.
2）Thermodynamical Stability between TiC and Ti, Shinohara Y., Imai Y., Ikeno S. and Shiota I., The 5th Japan-U.S. Conference on Composite Materials, 1990. 6, Japan.
3）Thermal Stability of Functionally Gradient Ti-TiN Layers, Ikeno S., Shinohara Y., Imai Y. and Shiota I., The 7th CIMTEC-World Ceramics Congress, 1990. 7, Italy.
4）Thermal Stability of Ti and TiC Related with Substrate, Shiota I., Shinohara Y., Imai Y. and Ikeno S., The 1st International Symposium on FGM, 1990. 10, Japan.
5）Effect of Crystal Structure on thermal Stability of Ti-

TiC FGM, Shinohara Y., Imai Y., Ikeno S. and Shiota I., The 1st International Symposium on FGM, 1990. 10, Japan.
6) Fabrication and Properties of FGM, Shiota I. and Watanabe R., Japan-France Joint Seminer on Composite Materials, 1990. 11, Japan.
7) FGM 組織のキャラクタリゼーション，篠原嘉一，今井義雄，池野　進，塩田一路，日本金属学会，1991.4.
8) 均一および傾斜温度場における NiCrAlY/PSZ 系 FGM の熱的安定性について，篠原嘉一，今井義雄，池野　進，塩田一路，日本金属学会，1991.10.
9) 均一および傾斜温度場における FGM の熱的安定性，篠原嘉一，今井義雄，池野　進，塩田一路，第4回 FGM シンポジウム，1991.10.
10) NiCrAlY/PSZ 系 FGM におけるクラゲ状組織の発生について，篠原嘉一，今井義雄，池野　進，塩田一路，日本金属学会，1992.4.
11) Theoretical Analysis for Fiber Orientation Observed in One Visual Field, Shiota I., Imai Y., Shinohara Y., and Ikeno S., The 6th Japan-U.S. Conference on Composite Materials, 1992. 6, Florida, U.S.A.
12) NiCrAlY/PSZ 系傾斜機能材料の熱的安定性について,篠原嘉一，今井義雄，池野　進，塩田一路，福島　孟，第5回 FGM シンポジウム，1992.10.
13) Thermal Stability of Plasma Sprayed NiCrAlY/PSZ FGM in Uniform and Gradient Temperatuer Fields, Shinohara Y., Imai Y., Ikeno S. and Shiota I., Hukushima T., The second International Symposium on FGM, 1992. 11, San Francisco, U.S.A.

（誌　上）

1) 傾斜機能材料の気相合成法，塩田一路，工業材料，38 (1990)，33.
2) 傾斜機能材料の合成，篠原嘉一，塩田一路，渡辺龍三，日本複合材料学会誌，17 (1991)，179.
3) 単繊維強化金属基複合材料の繊維配向度評価方法，今井義雄，塩田一路，篠原嘉一，池野　進，日本複合材料学会誌，18 (1992)，129.
4) Thermal Stabirity of NiCrAlY/PSZ FGM by Plasma Twin Torches Method, Shinohara Y., Imai Y., Ikeno S., Shiota I. and Fukushima T., ISIJ International, 32 (1992), 904.
5) Deterioration Factor of SiC/Ti Alloy Composite after Heat Treatment, Imai Y., Shinohara Y., Ikeno S. and Shiota I., ISIJ International, 32 (1992), 917.
6) 金属ー酸化物複合材料，篠原嘉一，金属(アグネ)，(1993)，72.
7) FRM の熱的安定性について―界面反応問題―，篠原嘉一，材料科学，30 (1993)，130.
8) Evaluation Method of Fiber Orientation in Short-fiber Reinforced Metals, Imai Y., Shiota I., Shinohara Y., and Ikeno S., Advanced Composite Materials, 3 (1994), 239.

自己発熱性金属材料の製造と応用に関する研究

経常研究
反応制御研究部
藤井忠行
組織制御研究部
菅　広雄
平成2年度～平成4年度

要　約

遷移金属Al合金系の中でNi-Al合金を自己伝播高温燃焼法（SHS）で創製し，アルカリ処理によりAl展開（溶出）後の大気中における自然発熱挙動および発熱特性に及ぼす金属間化合物相組成について検討した。得られた結果をまとめると以下のようになる。

(1) SHSによって作成した40～57.5wt％Ni-Al合金は$NiAl_3$およびNi_2Al_3の2種の金属間化合物相から構成されていた。

(2) 上記合金では展開後のX線回折線図上に各金属間化合物相の骨格構造（無定形化）を示唆する大きな幅広化を示した。

(3) 展開した本合金は大気中で安定な自然発熱反応を有し，Ni組成量に依存してこれらの合金の最高自然発熱温度は605℃から840℃に達した。

(4) Ni_2Al_3相の展開表面には自然発熱後，平均直径70nmのNiOおよびNi_2O_3からなる微粒子で覆われていた。この結果，自然発熱作用は展開後の一次結晶粒子の凝結体（Ni結晶の無定形状態）への酸素の化学吸着による酸化発熱が示唆された。

1　緒　言

最近，異種の遷移金属元素の合成による金属間化合物相からなる合金からどちらか一方の元素を溶出（展開）することにより，バルク状態で爆発することなく，大気中で安定な自然発熱現象が見いだされている[1]。また，これらの合金は遷移金属（Fe, Co, Ni, Cu等）とAl, Si, Zn, Mg等との合金系に見いだされる[2,3]。

本研究では遷移金属Al合金系の中で，展開したNi-Al合金の自然発熱挙動および発熱特性に及ぼす金属学的諸因子（金相組織，金属間化合物相組成，展開条件等）について検討し，発熱機構の解明を図ることを目的とした。

2　実験方法

2．1　合金試料

Ni-Al合金の作製に際しては自己伝播高温燃焼合成(SHS)法により合金化を行った[5]。Ni及びAl金属粉末の純度は両元素共に3N以上を用いた。特にAl粉末は最近注目されている遠心噴霧法で作製した高純度球状粉末を用いた[6]。ここで，SHS法による一連の合金化過程を図1に示す。また，本実験では合金組成比として40wt％Ni-Al, 50wt％Ni-Al, 57.5wt％Ni-Alの3種の合金を選択した。一般に

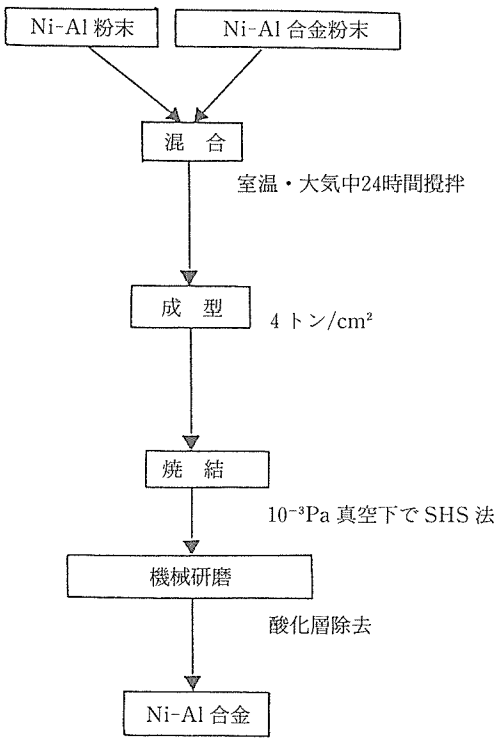


図1　Ni-Al合金の製造工程

SHS法による合金作製においては，合金化の際生じる自己伝播燃焼温度（反応生成熱）が合金組成の融点をはるかに越えるため本実験ではあらかじめ母合金粉末を添加することにより最高燃焼温度の調整を図った[7]。従って，合金作製過程は次のように行った。まず，Ni粉，Al粉および50wt％Ni-Al合金粉（母合金粉）を用いて，上記述べた3種の合金組成比に計量し混合粉とした。次に混合粉をS型混合機にて約24時間攪拌した。攪拌の終えた混合粉をプレス圧392MPaで10mm×10mm×60mmの角柱材と直径20mm，厚さ8mmの円板材に成型し，これを試料とした。成型試料は直ちに真空炉に入れ10^{-3}Paに保持し，200°C/hrの速度で昇温し，自己伝播高温燃焼を起こさせ合金化した。合金化後の試料にはわずかに表面に酸化被膜がみられるため機械研磨にて表面から約100μm除去した。

2．2　合金化後の試料の密度および組成分析

SHS法による合金化は一般にボイド，クラック等の物理的欠陥を含むことが多いとされている。そこで合金化後の各試料についてアルキメデス法により密度測定を行い，アーク溶解材と比較した。また，試料の合金化状態を鏡面研磨後2％NaOH水溶液で腐食し，金相顕微鏡により金属間化合物相の粒径および形状を観察し，さらにEPMAによる分析を行い相組成を定性すると共にX線回折による同定も合わせて行った。

2．3　合金化後の試料の展開

試料の展開に際しては合金化後の角柱材を機械的に約10mm³の立方体に切断後，表面層をエメリー紙で研磨し，次に98°Cに保持した20％NaOH湯溶液中でAlを溶出した。また，発熱特性測定用の試料の場合，展開の難易性が合金組成によって異なるため展開時間と展開層体積の関係をあらかじめ求めた後，展開体積比（展開層の体積/試料体積）を一定の条件とした。一般に，本実験で用いたNaOH湯溶液のアルカリ処理による展開の場合，Alとは次のように反応する。

$2Al+2NaOH+2H_2O \leftrightarrow 2NaAlO_2+3H_2$，従って，Alの場合理論的にはAl 1原子にNaOH 1分子を用いればよいが，アルカリ量が少ないと生じるアルミン酸ソーダが加水分解されてアルミナが出来る。($2NaAlO_2+H_2O \rightarrow 2NaOH+Al_2O_3$)このことは液温と濃度に依存する。このため，本実験では断らない限り，20％NaOHを使用して3時間以下で展開し，それ以後は新しい湯溶液を用いて試料にアルミナが付着することを防いだ。

2．4　展開直後および発熱後の試料の相解析

展開直後および発熱後の試料の金属間化合物相状態および発熱後の金相組織，化合物状態等についてX線回折による相組成の同定，走査電子顕微鏡によるSEM像の観察，さらにEPMAによる線分析，面分析および点分析でNi，Al，Oの濃度分布と組成についての定性を行った。

2．5　展開後の発熱特性の測定法

発熱特性に供した試料は各種組成の直径20mm，厚さ5mmの円板状合金材料から前項で述べた方法によりAlを溶出した後，蒸留水中で30分間煮沸洗浄し，真空乾燥した。発熱特性の測定は熱天秤方式で行い，試料の中央部に直径0.5mmの熱電対を挿し込み大気中で試料の発熱温度および試料の重量変化に対する時間との関係を記録して評価した。この際，試料自身の自然発熱効果が周辺の空気の対流および伝導により消失しないように断熱材により防いだ。また，温度測定は放射温度計により同時に測定した。熱電対による測定値との間には誤差±5°Cであった。

3　実験結果と考察

3．1　SHS法による合金の組成

Ni-Al圧粉体を減圧中で加熱することによって自己発熱が誘起されて溶融する，いわゆるSHS法による合金化の過程では次のように反応が進行する。まず，加熱後約660°C（Alの融点）でAlの溶融が始まるため，圧粉体自身の温度は一時的に上昇しない。この間にAl中へのNiの拡散が生じることにより合金化が開始される。同時に反応熱のため異常な温度上昇を生じ，各合金組成の融点以上（約400°C～600°C）に達する。一方，溶融後の凝固過程ではNi-Al合金の状態図が示すごとく[8]，例えば，50wt％Ni-Al組成の場合2段階包晶発熱反応を伴って2相の金属間化合物相を形成する。**表1**に本実験で得た合金試料の密度とSHS最高発熱温度及びアーク溶解から得られた合金の密度を示す。SHS法による三種の合金は共に4 g/cm³以上の値であり，アーク溶製材に匹敵する密度を有している。**写真1**にボイドの少ない健全な合金組織を示す。EPMA分析から，白および黒で示される領域が次のような金属間化合物相であることが確認出来た。すなわち40wt％Ni-Al合金の場合，組織はNi_2Al_3（白い領域）と$NiAl_3$（黒い領域）の2相の金属間化合物相及び樹枝状のAl（白い線状領域）から構成されている。また，50wt％Ni-Al合金の場合は，Ni_2Al_3（白）と$NiAl_3$（黒）の相から成りほぼ1：1の割合で構成されていた。一方，57.5wt％Ni-Al合金ではNi_2Al_3相（白）の領域が多く認められる。

図2(A)，**図3(A)**にそれぞれ合金化後の各試料についてのX線回折の結果を示す。各試料共に$NiAl_3$およびNi_2Al_3の

表1　SHS法により製造された40～57.5wt％合金の密度と最高SHS発熱温度

合　　金	密度(g/cm³)	最高SHS発熱温度(°C)
40Ni-Al	4.07（4.34）	1150
50Ni-Al	4.12（4.33）	1340
57.5Ni-Al	4.15（4.36）	1600

（　）内はアーク溶解により製造された合金の密度。

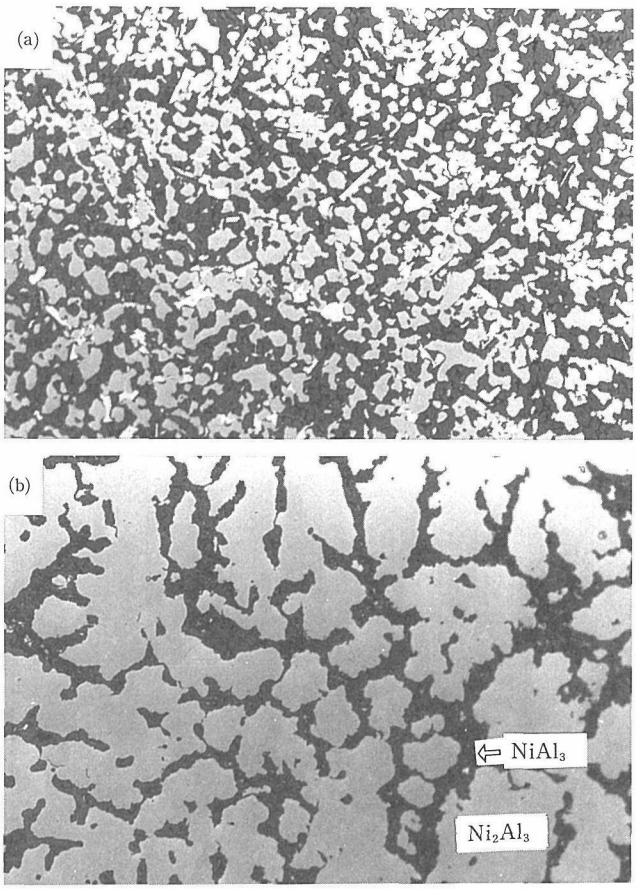


写真１　SHS 法により製造された40wt % Ni-Al 合金(a)，57.5 wt % Ni-Al 合金(b)の金相組織。

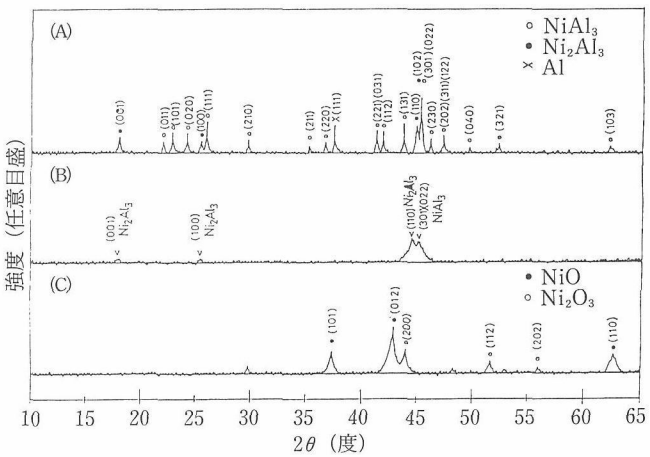


図２　40wt % Ni-Al 合金のX線回折図。(A), (B), (C)はそれぞれ合金化後，展開後，自然発熱後を示す。

二つの金属間化合物相が同定される。

３．２　合金の展開挙動

写真２に展開試料の一例として40wt % Ni-Al 合金の SEM 像を示す。(a)に板厚断面の展開層の組織を示す。明確に展開層（Al 溶出層）が現れている。(b)に展開層のみの組

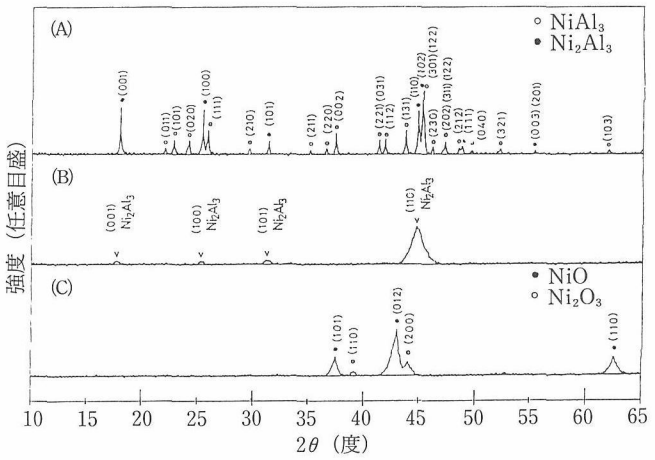


図３　50wt % Ni-Al 合金のX線回折図。(A), (B), (C)はそれぞれ合金化後，展開後，自然発熱後を示す。

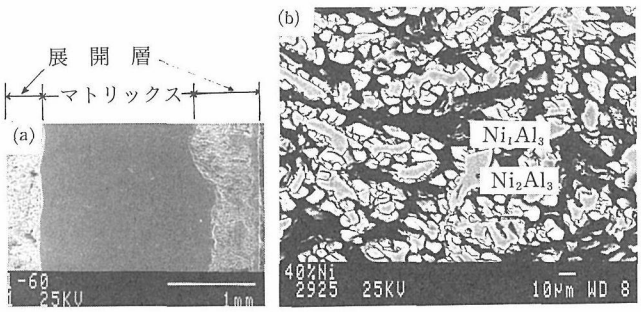


写真２　40wt % Ni-Al 合金の展開後の SEM 像

織を示す。また，写真３にその拡大組織を示す。これらの組織から Al が溶出し，多孔層が観られ，$NiAl_3$には第一次の亀裂が多数生じている。また，Ni_2Al_3にも僅かに亀裂が生じつつある。一方，展開後の X 線回折図形上（図２(B)）でも $NiAl_3$，Ni_2Al_3相が大きくブロードニング（巾広がり）として示されている。中でも Ni_2Al_3は明確なピークを示しているが，$NiAl_3$は強い (301)，(022) 面の回折のみが現れている。これら一連の観察結果から，次のように40wt % Ni-Al 合金に対する展開過程を考えることが出来る。

合金は数%程度の Al＋$NiAl_3$共晶合金相とそれによって包囲された Ni_2Al_3からなっている。NaOH 溶液を作用させると，まず共晶相が選択的に溶解され始める。続いて $NiAl_3$相表面に第１次の亀裂を生じ，次第に広く，深く成長する。また，これらの主亀裂の間に多数の細かい亀裂を生じることになる。この結果，最終的に途切れを生じ，樹枝状の結晶が崩壊する。さらに展開が進むに連れて，Ni_2Al_3も第１次の亀裂が生じることにより，X 線回折図形に観られるような巾広がり現象として現れる。50wt % Ni-Al 合金の展開後の X 線回折図（図３(B)）においては，展開前に現れていた $NiAl_3$と Ni_2Al_3の２相中後者のみが残存しており，しかも明確なピークは消失し巾広がりを起こしている。このことから，$NiAl_3$も Al 溶出後は Ni 原子の再配列による面心

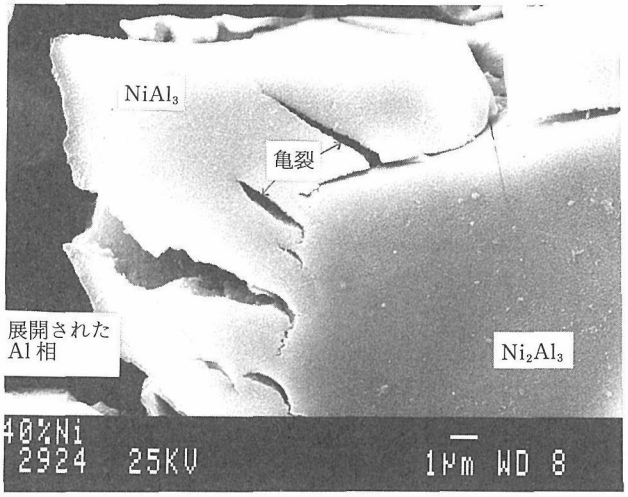


写真３　40wt％Ni-Al 合金の展開中の亀裂を示す展開過程の様相。

立方格子の構造を示すことなく，いわゆる１次結晶粒子の凝結体として残存していると考えられる。一方，Ni_2Al_3もある一定の回折図形を示しているが，先に述べたように巾広がりを生じている事から結晶構造に歪みを有しているか，無定形状態が進行している事を示している。また，展開後のEPMAによる線分析の結果を図４に示す。展開層の部分は明らかにAl濃度が減少し，表面から板厚方向に向かってAlの溶出が生じている事が理解できるが，化学分析の結果２～４ wt％残留していた。一方，Ni濃度は展開されていない母組織と殆ど同じ濃度を示している。この事から展開中のNiの溶出は考え難い。

３．３　合金組成と自然発熱特性

40～57.5wt％Ni-Al 合金試料について，体積比で80％以上展開した後，大気中，室温から測定した自然発熱の結果を図５に示す。緩慢な温度上昇をしめすが，100℃～150℃以上で急激な温度上昇が認められる。最高発熱温度の相違は単にNi組成量の増加に依存していると考えることも出来るが，本実験で用いた合金組成の場合，展開層に観察される無定形化した残留金属間化合物相中，Ni_2Al_3相の量がNi組成量の増加に依存することから，この化合物相が最高発熱温度と関係すると考えることが出来る。図６に57.5wt％Ni-Al 試料の発熱と重量変化曲線から求めた発熱速度，吸着速度の関係を示す。ここで，発熱中の重量変化に寄与する吸着物質は発熱後の試料のX線回折の結果（図２(c)～図３(c)）が示すように，NiO，Ni_2O_3が同定されることから酸素であることが判明した。一方，発熱速度および酸素吸着速度の最高値には僅かに時間に対するずれが生じているが，曲線上では相対的によい一致を示した。すなわち，発熱速度の増減に伴い酸素吸着速度の増減が認められる。表２に各合金の発熱および酸化吸着特性の測定値を整理して示す。各組成で最高発熱温度を示した試料から酸素の吸着量は

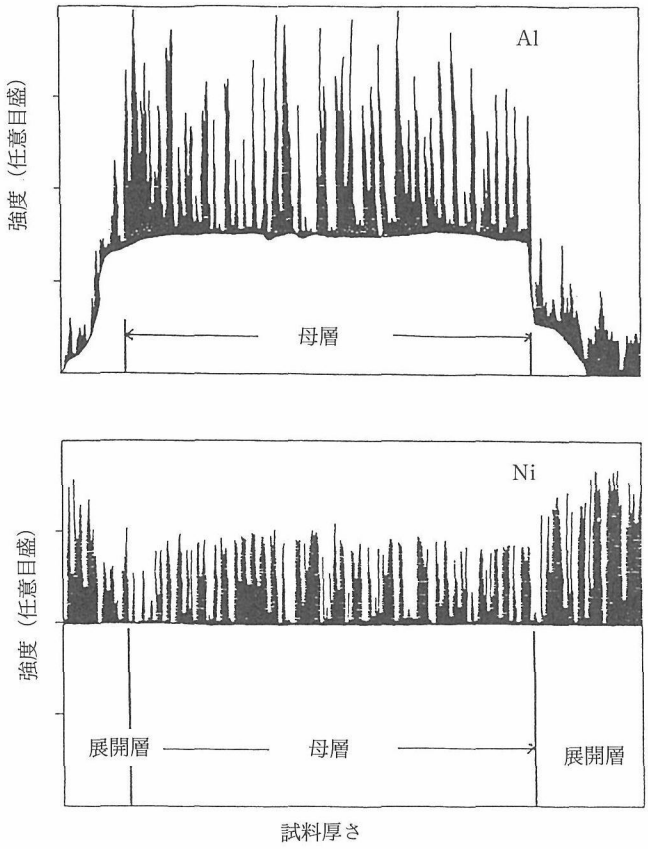


図４　40wt％Ni-Al 合金の展開後の展開層および母層内のNi，Al元素濃度変化。

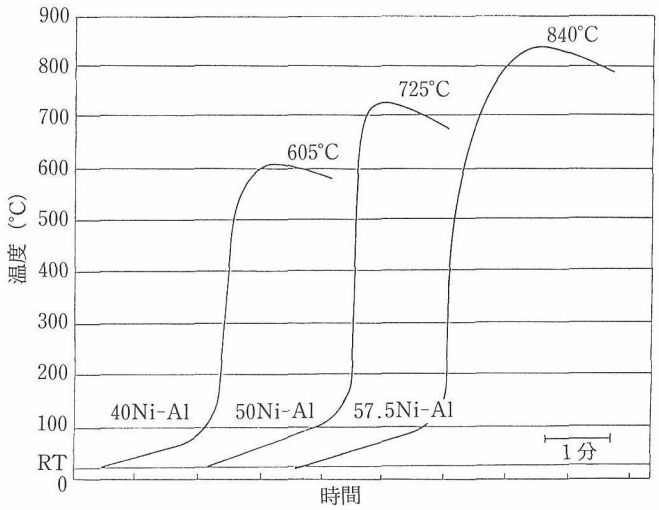


図５　40～57.5wt％Ni-Al 合金の大気中における自然発熱挙動を示す温度・時間曲線。展開体積率：80％。

30～67.2cc/gであり，１g当たり温度１℃上昇させるに必要な酸素吸着量は（S.E.O.A）は0.05cc～0.08ccの値を示した。

３．４　自然発熱後の相解析と状態分析

EPMAによる発熱後の50wt％Ni-Al 合金試料について

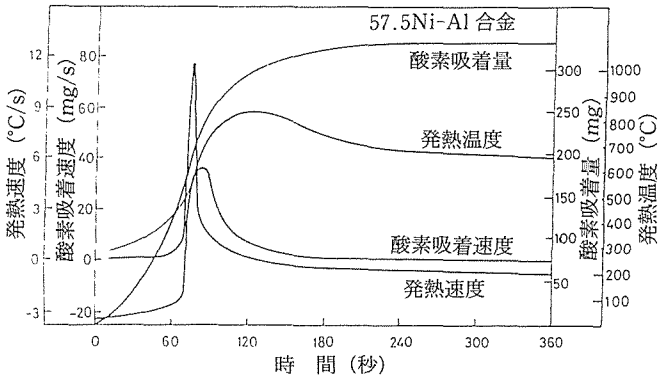


図6　57.5wt％ Ni-Al 合金の大気中における自然発熱挙動。展開体積率：90%。

表2　40～57.5重量％ Ni-Al 合金の自然発熱温度と酸化挙動

合　金	最高発熱温度 (°C)	酸素吸着 (O_2(cc)/g)	S.E.O.A* (O_2(cc)/g, °C)
40Ni-Al	605	30	0.05
50Ni-Al	725	58	0.08
57.5Ni-Al	840	67.2	0.08

＊　S.E.O.A：発熱酸化吸着比

の状態分析の結果を図7と**写真4**に示す。図7に示したNi, Al, O元素について発熱層内の面分析の結果から，明らかにNi元素の分布に対応して酸素元素が重なり合っているが，残留Al元素に対する酸素元素の重なり合いは希薄である。また，**写真4**に部分展開し発熱後の試料断面の線分析の結果を示す。展開層すなわち発熱層部において酸素とNi元素の存在が明白である。これらの結果から，発熱後は展開層がNiの酸化物および希薄な残留Alの酸化物から成る多孔体として存在すると考えられる。

3．5　自然発熱後の展開層の組織形態

写真5に50wt％ Ni-Al 合金の発熱層のSEM像を示す。図中(b)～(d)は発熱層の各拡大写真である。直径40～60μmから成るNi酸化物相内は微細な多孔体組織を示し2～4μmの粒子で構成されている。さらに，各粒子表面には凹凸を伴い平均粒径約70nmの微粒子状斑点が観察される。さらに，**写真6**に40wt％ Ni-Al 合金試料表面を約50μmの深さまで展開した直後に，Ni_2Al_3相表面で観察されたSEM像を示す。この場合でも平均直径40nmの微粒子斑点が観察された。同様な方法で50～57.5wt％ Ni-Al 合金試料について観察した結果，平均微粒子斑点が40nmであった。また，これらの微粒子斑点の総数は単位体積当たりのNi_2Al_3金属間化合物相の量に依存し，結果的に酸素吸着表面積を増加する。すなわち，Ni-Al 合金の場合，3．3項ですでに述べたように1g当たりの酸素吸着量の増加がNi組成量に依存し，最高発熱温度が高くなると理解することが出来る。

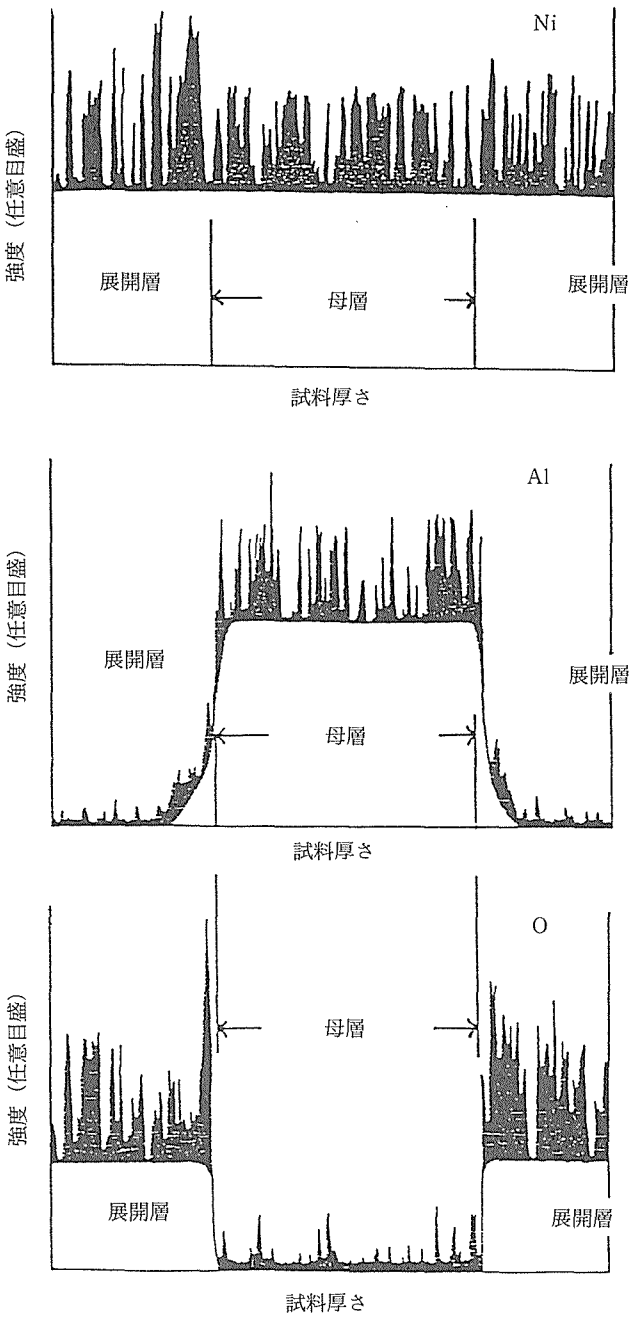


図7　50wt％ Ni-Al 合金の大気中における自然発熱後の展開層および母層内のNi，Al，O元素濃度変化。

4　結　　言

本報告では遷移金属Al合金系の中でNi-Al合金の自己発熱特性について述べた。ガス元素の化学，物理吸着により発熱する現象は異種の遷移金属元素の合成による金属間化合物からどちらか一方の元素を展開（元素の溶出）し，骨格構造を有することが出来る合金系であれば同様な挙動と特性が生じると考えられる。また，2元系合金だけでなく多元系合金でも可能である[1]。この分野の研究は歴史的に

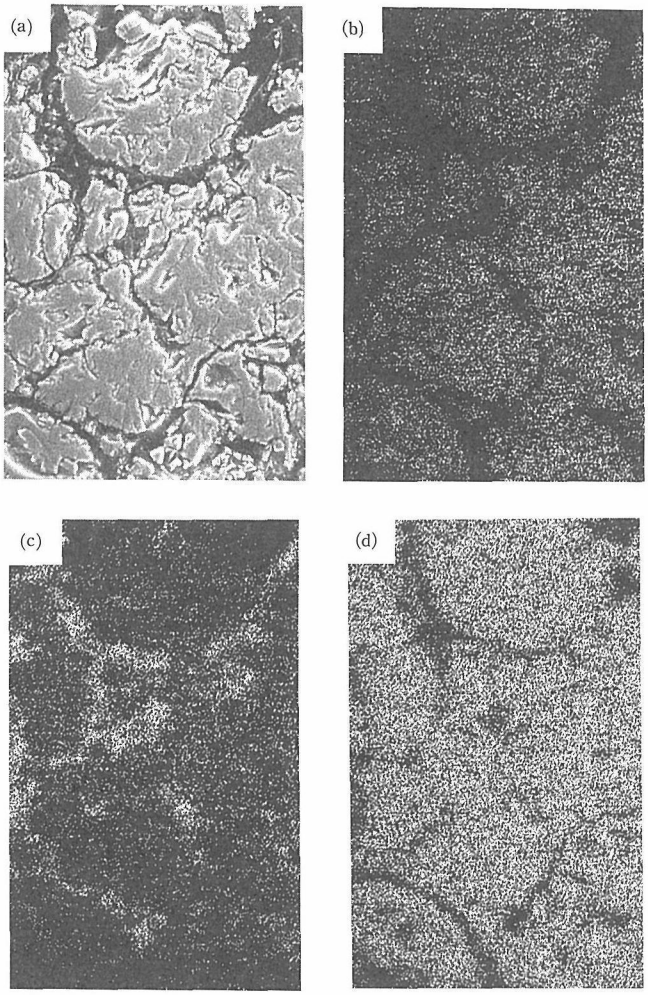


写真４　部分展開した50wt％Ni-Al合金の発熱直後のSEM像および各元素のX線像
(a) SEM像，(b) NiのX線像，(c) AlのX線像，(d) OのX線像

は金属触媒材料に関連し，主として粉粒体材料を用いて行なわれてきたが，発火，爆発性を伴うことから，熱的挙動および特性についての積極的な調査，検討が成されなかった。本報で示したように，バルク材料の容易な製造により安定な発熱現象が得られたことは，固定型金属触媒への応用だけでなく，熱源材料，センサー材料として応用の可能性が考えられる。また，ある種の合金系（金属間化合物系）を特徴的な骨格構造にすることにより表面活性が促進され，水素等のより一層の吸着が可能であり，従来知られている水素貯蔵材料より優れた性能を有する材料の出現が期待出来る。

参　考　文　献

1）菅　広雄，藤井忠行：日本特許出願番号１-262028.
2）久保松照夫，小松信一郎：“ラネー触媒”，共立出版，昭和44年発行.

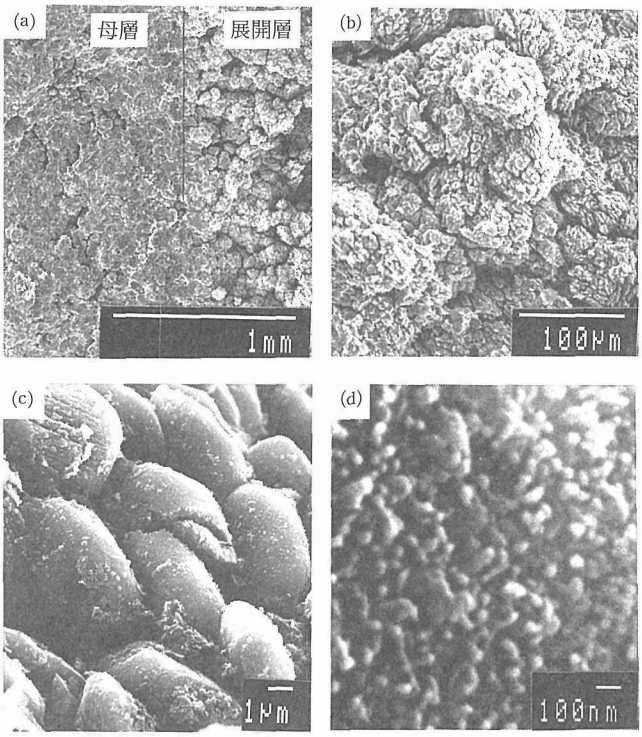


写真５　50wt％Ni-Al合金の大気中における自然発熱後の展開層内のSEM観察による組織。

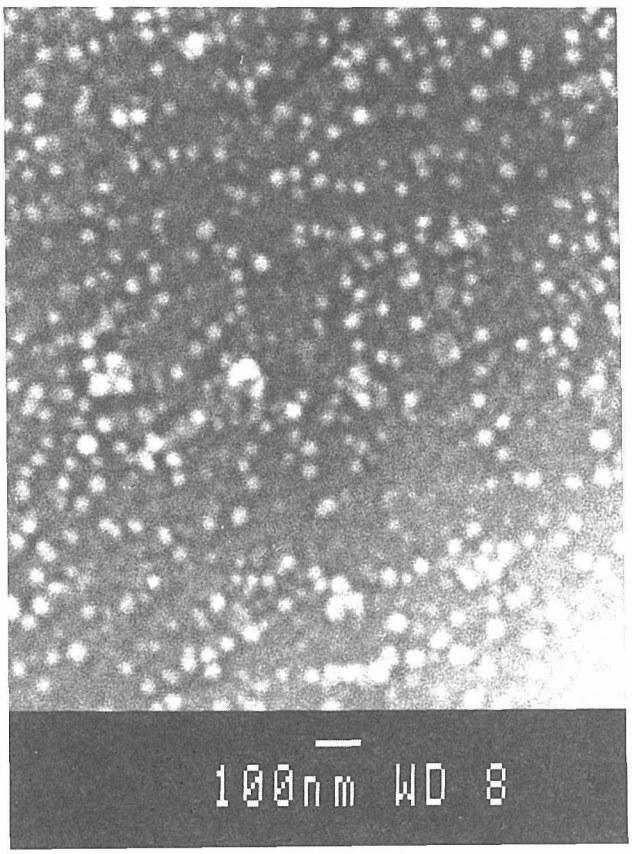


写真６　40wt％Ni-Al合金の展開直後，Ni_2Al_3相表面上に出現した吸着粒子。

3）J. P. Orchard, et al: J of Catalysists, 84 (1983), 189.
4）村松淳司：日本金属学会誌, 30 (1991), 516.
5）渡辺龍三：粉体および粉体冶金, 36 (1989), 700.
6）原田幸明：粉体および粉体冶金, 37 (1990), 398.
7）宮本欽生：粉体および粉体冶金, 35 (1989), 79.
8）M. Hansen: Constitution of Binary Alloys, 2nd Ed., McGrawHill, New York (1958).
9）菅　広雄, 藤井忠行：粉体粉末冶金協会秋季講演概要集 (1992), 126.

研　究　発　表

（口　頭）

1）展開したNi-Al合金の自然発熱挙動, 菅　広雄, 藤井忠行, 粉体および粉体冶金協会, 平3.11.

（誌　上）

1）溶出したNi-Al合金の発熱挙動, 菅　広雄, 藤井忠行. 材料科学, 投稿中
2）自然発熱材料, 藤井忠行, 菅　広雄, バンダリー, 8 (1992), 30.

特　　許

1）自然発熱材料, 日本特許出願番号1-262028, 菅　広雄, 藤井忠行.

金属間化合物表面の結晶成長に関する研究

経常研究
反応制御研究部
平野敏幸，今井基晴
平成２年度～平成４年度

要　約

$CoSi_2$，$CaSi_2$の２つのダイシリサイド単結晶の(111)清浄表面を作製し，その表面構造を解析した。また，これら表面上に反応性の高いTiを，及び反応せず，エピタキシャル成長が期待されるSiを成長させ，界面の反応と電気的性質を調べた。その結果，以下のことが明らかになった。

１）$CoSi_2$，$CaSi_2$とも[111]方向に金属元素１層とシリコン２層とが交互に繰り返す原子配列となっているが，へき開により，$CoSi_2$ではSi単原子層が，$CaSi_2$ではCa単原子層とSi ２原子層とが混在した清浄表面ができる。

２）Si_2を有機溶媒洗浄，化学エッチング後，高真空中で750°C以上に加熱することにより，清浄表面が得られる。

３）$CoSi_2$(111)上にTiを蒸着成長させると，界面ではTiSi-like化合物が，その上にはSiを固溶したTiが成長する。

４）CoSi ２（111）基板上にマグネトロンスパッタリング法を使って基板温度400°CでSiを成長させ，Si/$CoSi_2$界面のショットキー障壁の高さ（SBH）が0.65eVであり，従来のデータと同じ値を示す。

1　緒　言

エレクトロニクスデバイスでは金属/半導体，金属/絶縁体，半導体/半導体など２つの異なる物質の界面の特性を利用することが多く，界面の構造，特性の制御が非常に重要になっている。また，界面構造と物性との関係，特異な性質を持つ界面材料の創製の試みなど材料科学の観点からも界面は興味が持たれている。

構造を制御した界面の作製は，基板単結晶上に基板とは異なる物質を成長させて作られることが多い。例えばシリコン，ゲルマニウムなど純元素単結晶を成長基板とするか，あるいはガリウム砒素，インジウムリンなど限られた化合物の単結晶について行われてきた。シリコンデバイスを考えると，シリコン/シリサイドからなる半導体/金属界面は非常に重要な界面であるが，そのほとんどがシリコン単結晶基板上にシリサイドを成長させて作られている。その理由の一つはシリサイド単結晶の育成が困難であったためである。しかし，このような方法では，シリサイドのような化合物を格子欠陥もなく，しかも化学量論組成どおりにエピタキシャル成長させることは容易ではない。むしろ逆に，シリサイド単結晶上にシリコンを成長させる方が，少なくとも化学組成を制御しなければならないという制約がないので，成長は容易であろうし，より整合性のよい界面が期待できる。

我々はこれまでフローティングゾーン法を用いて，２A族から８族までの多くの金属ダイシリサイド単結晶を育成し，電気的性質，力学的性質物性を測定してきた[1-4]。その結果，品質のよい大きな単結晶が安定に育成できることがわかり，結晶成長・界面作製の基板としての可能性ができた。これら金属ダイシリサイド単結晶群のうち，本研究では$CoSi_2$と$CaSi_2$を成長基板としてとりあげた。その理由は２つの化合物はいずれもシリコンどうしが最近接原子であり，その結合距離は純シリコン中の結合距離にほぼ等しく，従って，シリコンのエピタキシャル成長が期待されるからである。また，これら金属ダイシリサイドと金属元素との界面とその間の反応・安定性などはシリコンテクノロジーにとって重要であるがよく知られていない。本研究ではこの２種の金属ダイシリサイド単結晶基板上に基板結晶と反応しやすい金属元素および反応しないシリコンを蒸着し，界面反応と界面の性質について調べた。

2　$CoSi_2$と$CaSi_2$の結晶構造

図１に２つの化合物の結晶構造（単位格子）を示す。$CoSi_2$は立方晶構造のCaF_2型化合物であり，$CaSi_2$は菱面体構造の化合物である。２つの化合物とも図２に示すように[111]方向に金属元素１層とシリコン２層とが交互に繰り返す原子配列となっている。表１に$CoSi_2$と$CaSi_2$の結晶学的データをまとめる。２つの化合物中のシリコンの結合距離が純

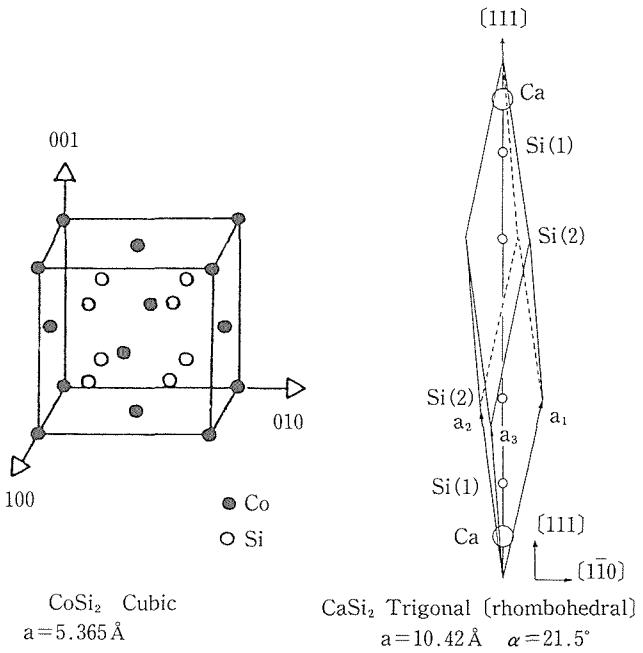


図1　$CoSi_2$ と $CaSi_2$ の結晶構造

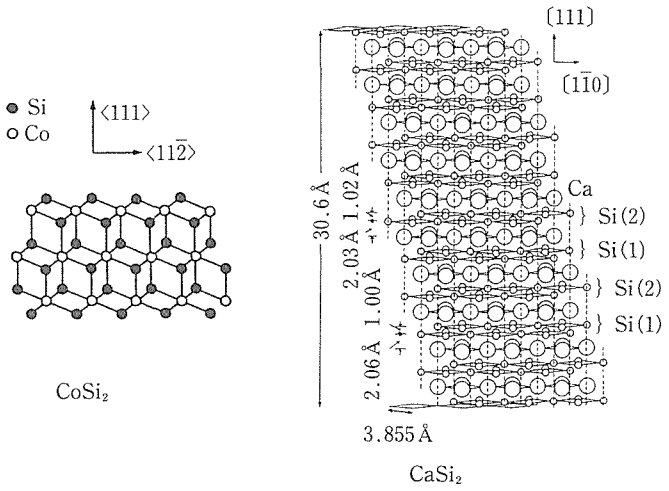


図2　$CoSi_2$ [111]，$CaSi_2$ [111] 方向の原子配列

表1　$CoSi_2$ と $CaSi_2$ の結晶学的データ

化合物	結晶構造	格 子 定 数	Si-Si 結合距離
$CoSi_2$	立方晶	a＝0.5365nm	0.2683nm
$CaSi_2$	三方晶	a＝1.042 nm	0.244 nm
		α＝21.5°	
Si	立方晶	a＝0.5431nm	0.2352nm

シリコンのそれにほぼ近いことがわかる。

3　基板単結晶の育成

金属ダイシリサイドは高融点で組成域の狭い線状化合物が多く，そのため単結晶の育成は困難であった。$CaSi_2$ は包晶化合物であるため，さらに単結晶育成は難しく，成功した報告はなかった。本研究では気密性の高いフローティングゾーン炉を用いて，育成条件を最適化することにより，高品位の大型単結晶を育成することができた。単結晶の育成法と電気的性質を次に簡単に記す。

3．1　単結晶育成方法

アルゴンアーク溶解によって，$CoSi_2$ と $CaSi_2$ の2種類の単結晶育成原料を作製した。いずれも化学量論組成とし，直径1cm，長さ15cm の棒状インゴットである。単結晶育成は高真空排気可能な（到達真空度 4×10^{-4}Pa）フローティングゾーン炉を用いて成長速度10mm/h で行った。得られた単結晶は直径10mm，長さ5cm 以上で，単結晶であることをラウエ法で，化学組成をX線マイクロアナライザーで確認した[2,4]。

3．2　電気的性質

直流4端子法で測定した電気抵抗の温度，結晶方位依存性を図3に示す[2,4]。2つの化合物とも金属的な電気的性質を示す。$CoSi_2$ は正孔による電気伝導（ホール係数は 2.53×10^{-4}cm³/C）であると報告されており[5]，これに対して $CaSi_2$ はパウの方法を用いた測定により，電子伝導（ホール係数は -1.0×10^{-3}cm³/C）であることがわかった[4]。

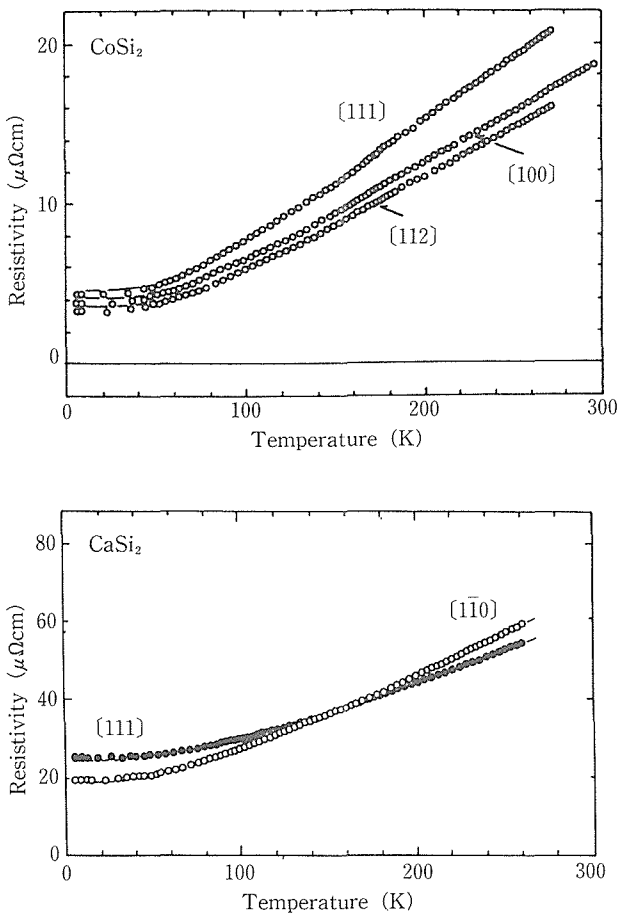


図3　$CoSi_2$ と $CaSi_2$ の電気抵抗

4　へき開による $CoSi_2$ および $CaSi_2$ 清浄表面の作製と構造

図2に示したように $CoSi_2$，$CaSi_2$ とも[111]方向に金属元素1層とシリコン2層とが交互に繰り返す原子配列となっているので，清浄表面を作ったとき，最外表面がどのような構造であるか，また，特定の原子層で終端しているのかは結晶成長に非常に重要な影響を及ぼす。ここでは超高真空中でへき開して得られた清浄表面の構造を低速電子線回折(LEED)，光電子分光(UPS)，走査型オージェ電子分光（SAM）を用いて測定した結果について述べる。

4．1　方　　法

2つの結晶とも 2×2×6 mm の棒状試料を[111]方向に切り出し，表面を化学腐食後，超高真空装置内(1.3×10^{-8} Pa 以下）でへき開を行い，(111) 清浄面を作った。$CoSi_2$ は比較的平坦な，$CaSi_2$ は非常に平坦なへき開面であり，いずれも 1×1 の LEED パターンで，表面再構成が起こっていないことを確認した。

$CoSi_2$ については UPS により，へき開表面の終端原子面を決定した。光源はシンクロトロン放射光（ウィスコンシン大学放射光施設 Aladdin）でであり，3 m のトロイダル回折格子を用いて入射フォトンのエネルギーをコントロールした。

$CaSi_2$ については SAM により，同様にへき開表面の終端原子面を決定した。

4．2　$CoSi_2$ の結果と考察[6]

フォトンのエネルギー $h\nu=115$eV および135eV を用いて測定した Si 2p（内殻準位の励起による）の光電子スペクトルを図4に示す。Si 2p スペクトルはスピン・軌道相互作用により，結合エネルギーが約620meV 異なる $2p_{1/2}$ と $2p_{3/2}$ 2つの成分からなるが，さらに約380meV 運動エネルギーの異なる2つの成分に分解することができる。運動エネルギーの高い成分は $h\nu=115$eV よりも $h\nu=135$eV のとき，より強く観測された。以下に示すように，光電子の平均自由行程の運動エネルギー依存性とシンクロトロン放射光の特徴であるフォトンエネルギー可変性（Tunability）を利用し[7]，この2つの成分は運動エネルギーの低い方が試料のバルクから放出された成分，高い方が表面から放出された成分と決定できる。

測定される光電子の運動エネルギー ε_U はフェルミエネルギー準位から測った結合エネルギー ε_B と仕事関数 χ により，

$$\varepsilon_U=h\nu-\varepsilon_B-\chi \qquad (1)$$

と表すことができる。ここで，Si 2p の結合エネルギー ε_B は99eV，通常の物質の仕事関数 χ は2～5 eV である[8]。$h\nu=135$eV のとき，$\varepsilon_U=31$～34eV となり，電子の平均由行程 λ のユニバーサル曲線から，λ は約0.43nm と最小値になると見積もられる。一方，$h\nu=115$eV のときは，$\varepsilon_U=11$～14eV となり，$\lambda=$～0.96nm と $h\nu=135$eV のときの λ の約2倍と見積もることができる。従って，$h\nu=135$eV のときは表面成分の寄与が大きく，$h\nu=115$eV のときはバルク成分の寄与が大きく観測されると予想できる。言い換えれば，$h\nu=135$eV のときは表面に敏感な，$h\nu=115$eV のときはバルクに敏感な測定条件であり，図4で分解した2つの成分は表面成分とバルク成分とであることを示している。また，バルク中の Si は完全に周囲の原子と結合しているのに対して，表面の Si は結合相手のないダングリングボンドをもつのでその結合エネルギー ε_B はバルクよりも低く，従って運動エネルギーは高く観測されるはずである。これも図4の測定結果と一致し，バルクと表面の2成分への分解が妥当であることを示している。この結果は最外表面にはバルクと異なる Si 原子層が存在することを示唆している。

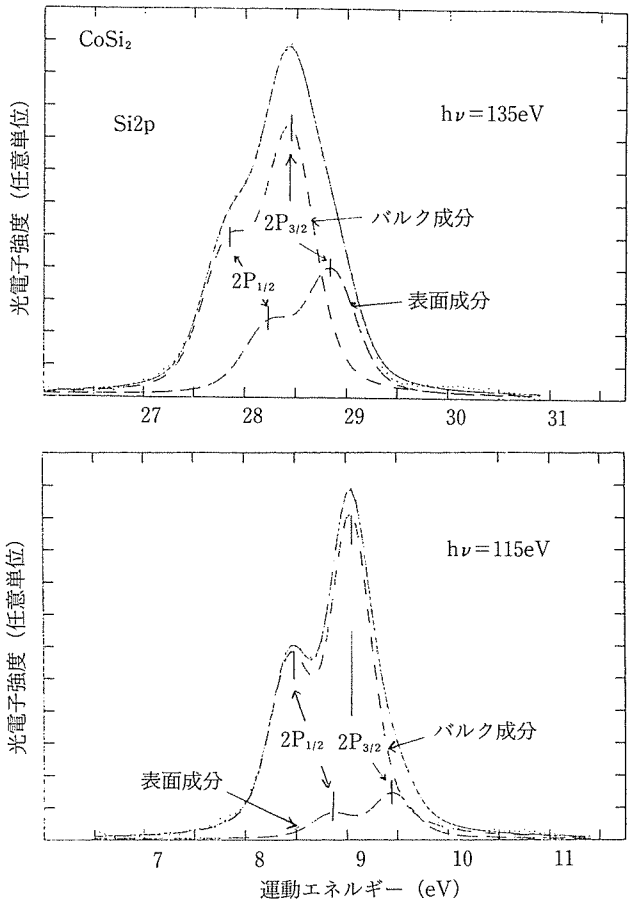


図4　へき開した $CoSi_2$ (111) 面の Si 2P 光電子スペクトル。(a)はフォトンエネルギー $h\nu=135$eV を用いて測定した結果，(b)はフォトンエネルギー $h\nu=115$eV を用いて測定した結果

さらに，最外表面の決定を Si 2p の全強度 I_{total} に対する表面成分の強度 $I_{surface}$ の比 P の測定値と最外表面モデルから求めた計算値との対応により行った。光電子強度 I は最外表面からの距離 z に対して

$$I=I_0\exp(-z/\lambda) \quad (2)$$

に従って減衰するので，最外表面が図2(b)に示すようにSi単原子層で終端しているモデルならば，

$$P=I_{surface}/I_{total}=1-\exp(-z/\lambda) \quad (3)$$

と表すことができる。ここでz=0.154nmである。$h\nu$=135eVのとき，モデルではP=0.31に対して実測値は0.31，$h\nu$=115eVのとき，モデルではP=0.18に対して実測値0.17とよい一致を示し，他のモデルでは一致しない。すなわち，図2(b)のモデル，最外表面はSi単原子層であり，へき開はSi 2原子層の間で起こったと考えられる。

4．3　$CaSi_2$の結果と考察[9]

$CaSi_2$は**写真1**に示すように育成した単結晶の一端から他端まで雲母のようにへき開する。へき開面は（111）面で，非常に平坦な面である。へき開面を超高真空中，加速電圧5keVでSEM観察した結果を**写真2**に示す。ミクロには広いテラスが大きなステップとともにあり，テラス上には2次電子強度の異なる黒白のコントラストが観察される。**写真2**のAからMまでSi LVVとCa LMMオージェ電子強度を線分析すると，**図5**に示すように，黒白のコントラストは表面の化学組成によく対応していることがわかる。黒い部分はSi濃度が高くてCa濃度が低く，白い部分はその全く逆である。この明瞭な表面の化学組成の変化は以下に示すように最外表面の原子面の違いによるものであり，試料内の偏析などによるものではない。

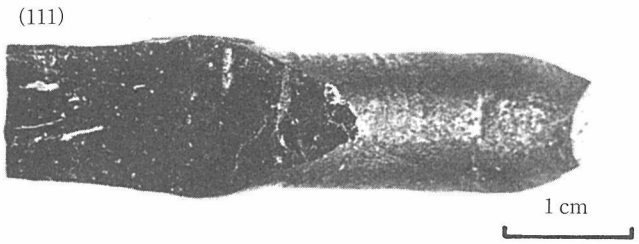


写真1　へき開した$CaSi_2$単結晶。へき開面は（111）である

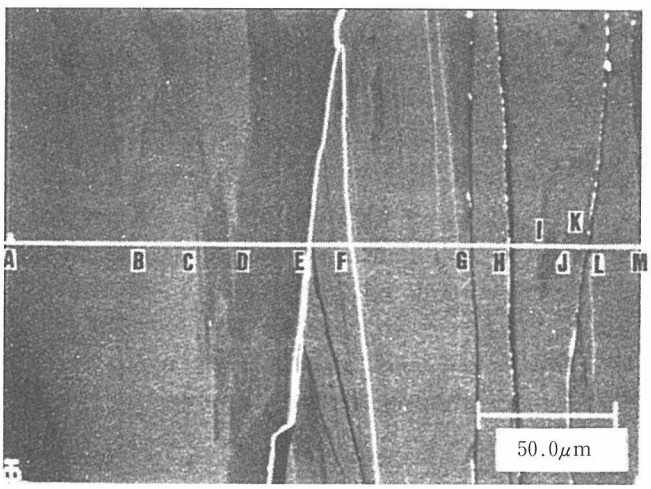


写真2　$CaSi_2$単結晶の（111）へき開面の2次電子像

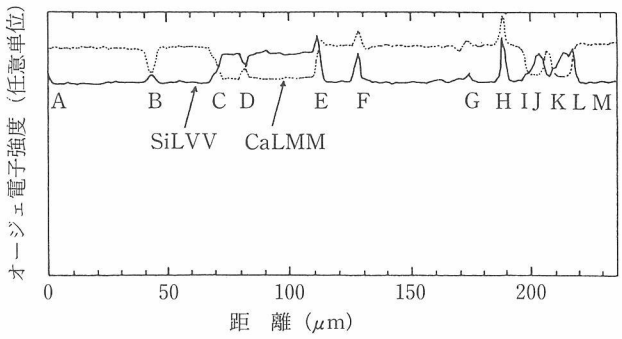


図5　Si LVVとCa LMMオージェ電子強度の線分析結果

写真2の黒い部分および白い部分におけるSi LVVとCa LMMオージェ電子強度（$I_{Si\ LVV}$，$I_{Ca\ LMM}$）の点分析結果を**表2**に示す。4．2と同様に3種類の考えられる最外表面モデル（**図6**）について，強度比$I_{Si\ LVV}/I_{Ca\ LMM}$を計算し，測定値との対応から最外原子面を決定した。最も簡単な近似として，強度比$I_{Si\ LVV}/I_{Ca\ LMM}$はSを相対感度係数，λを減衰長さ，θをオージェ電子の取り出し角とすると，

$$\frac{I_{Si\ LVV}}{I_{Ca\ LMM}}=\frac{S_{Si\ LVV}\,\Sigma\exp(-z_{Si\ LVV}/\lambda_{Si\ LVV}\cos\theta)}{S_{Ca\ LMM}\,\Sigma\exp(-z_{Ca\ LMM}/\lambda_{Ca\ LMM}\cos\theta)} \quad (4)$$

と表せる。減衰長さ[10]，相対感度係数[11]，を代入すると，**図6**のモデルについて**表3**の計算結果を得た。**表2**と**表3**との比較から**写真2**の白い部分はCa単原子層が，黒い部分はSi 2原子層がそれぞれよく対応する。すなわち，$CaSi_2$はCa原子層とSi 2原子層の間でへき開が起こり，結果として2種類の異なる最外表面をもつことがわかった。

表2　$CaSi_2$へき開面（写真2）における黒い部分及び白い部分のSi　LVVとCa　LMMオージェ電子強度（$I_{Si\ LVV}$，$I_{Ca\ LMM}$）の点分析結果。

	強度（k counts/s）		強　度　比
	$I_{Si\ LVV}$	$I_{Ca\ LMM}$	$I_{Si\ LVV}/I_{Ca\ LMM}$
白い部分	1410（± 6）	2075（±18）	0.68（±0.02）
黒い部分	2150（±13）	2170（±30）	0.99（±0.06）

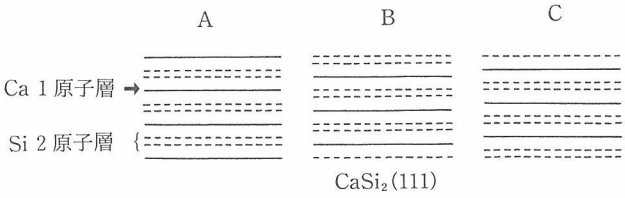


図6　へき開した$CaSi_2$の考えられる最外表面モデル

表3　図6の最外表面モデルから求めたオージェ電子強度比 ($I_{Si\ LVV}/I_{Ca\ LMM}$)

最外表面モデル	$I_{Si\ LVV}/I_{Ca\ LMM}$
A　Ca単原子層	0.68
B　Si 2原子層	1.11
C　Si単原子層	0.88

4．4　小　括

$CoSi_2$，$CaSi_2$とも[111]方向に金属元素1層とシリコン2層とが交互に繰り返す原子配列となっているが，$CoSi_2$はSi層間が，$CaSi_2$はCa層とSi層間が結合が弱く，ここでへき開が起こる。従って，$CoSi_2$ではSi単原子層が，$CaSi_2$はCa単原子層とSi 2原子層とが混在した清浄表面ができる。

5　化学処理による清浄表面の作製

へき開は清浄表面を作る方法としては優れているが，無歪で平坦な表面を作るのは容易でなく，特に$CaSi_2$に比べ，$CoSi_2$は難しい。ここでは化学エッチングを施した後で，温度を上げることにより，表面の清浄化を試みた。

5．1　方　法

鏡面研磨後，表4に示す2つのプロセスを採用した。この方法はSi基板のクリーニング法の一つであり，有機溶媒洗浄と$NH_4OH：H_2O_2：H_2O$水溶液が有機物汚染を[12]，化学エッチングでは$HF：H_2O$水溶液が酸化膜を除去する[13]。処理後，高真空中（2.8×10^{-7}Pa），加熱しながらオージェ電子分光を行った。基板加熱は電子衝撃による方法を用い，所定の温度に到達してから15分後にオージェスペクトルを測定した。

5．2　結果と考察

図7(a)，(b)に研磨直後，化学エッチング後のオージェスペクトルを示す。図7(c)は化学エッチング後，さらにArスパッタリングを行った表面のオージェスペクトルである。化学エッチング後でもO及びCのピークが観察され，酸化膜の除去や洗浄が不十分であることを示している。

表4　処理行程

有機溶媒洗浄	
純水（超音波洗浄）	10分
アセトン（超音波洗浄）	10分
トリクロロエチレン	10分
アセトン（超音波洗浄）	10分
純水	2分
化学エッチング（上記，有機溶媒洗浄に引き続く）	
$NH_4OH：H_2O_2：H_2O$	10分
純水	10分
$HF：H_2O$	1分20秒
純水	2分

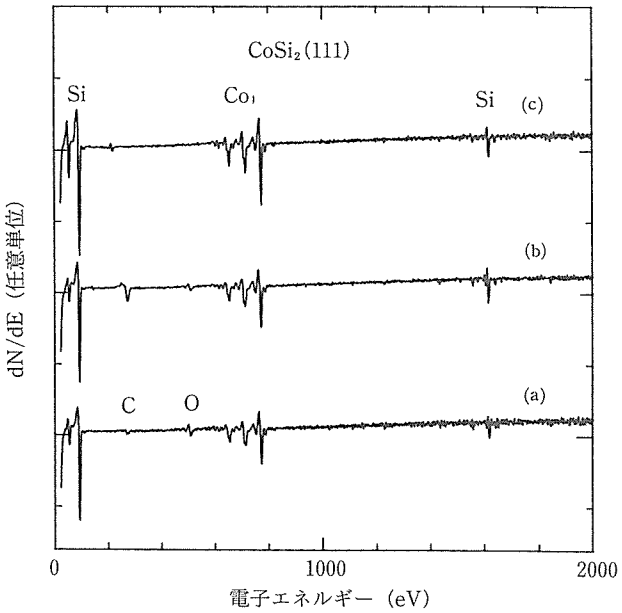


図7　$CoSi_2$（111）基板のオージェ電子スペクトル
(a)研磨直後，(b)化学エッチング後，(c) Arスパッタリング後

図8に有機溶媒洗浄後のオージェスペクトルの温度変化を示す。室温では，図7(b)と同様，C，Oのピークが観察されるが，600°C付近からOの強度が減少し始め，それとともにSiの強度が増大する。710°CでOはほとんど消える。化学エッチング後のオージェスペクトルの温度変化もほぼ同様である。図9に2つの処理後の強度の温度変化を比較する。それぞれの強度はCoの強度に対して規格化してある。両者とも600°C位からOの強度は減少し，Siの強度が増加する。また750°C付近でOピークはなくなる。このことから，化学エッチングをしても酸化膜の除去温度はそれほど大きく変わらないことがわかった。また，この温度は従来，報告されているHF処理をした$CoSi_2$の表面酸化膜が除去される温度と同じである[14]。しかし，鏡面研磨による加工層の除去に対しては化学エッチングは有効であるので，この基板上に結晶成長させる場合には，化学エッチングを施したほうが良いと考えられる。

5．3　小　括

有機溶媒洗浄，化学エッチング後，高真空中で750°C以上に加熱することにより，洗浄表面が得られることがわかった。

6　洗浄表面上の結晶成長

$CoSi_2$（111）洗浄表面上に$CoSi_2$と反応する金属元素Tiと反応しないSiを蒸着し，これら元素の成長と界面の反応生成物，基板の安定性について検討した。$CaSi_2$（111）表面については，現在，検討中である。

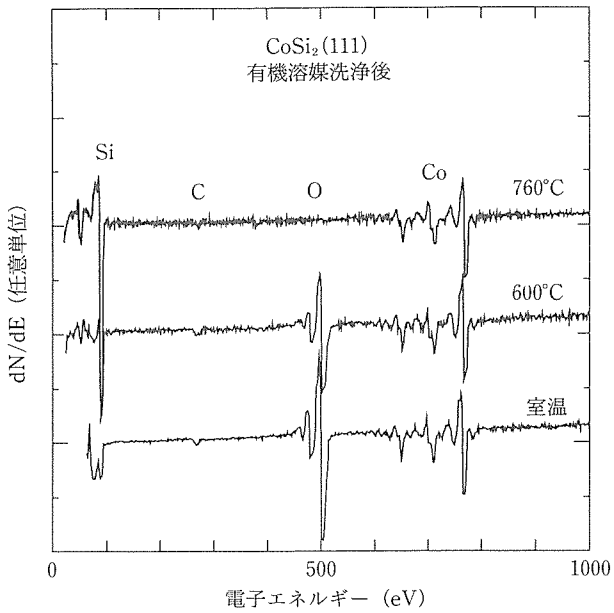


図8　有機溶媒洗浄後の $CoSi_2$（111）のオージェ電子スペクトルの温度変化

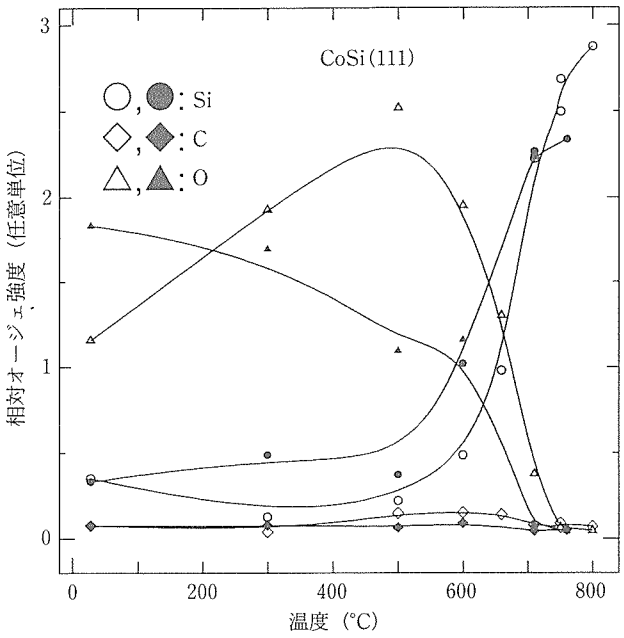


図9　オージェ強度の温度変化。●，◆，▲はそれぞれ有機溶媒洗浄後，○，◇，△はさらに化学エッチングを施した後の測定結果である

6．1　$CoSi_2$（111）上のTiの成長[6]

6．1．1　方　法

4．1で述べたウィスコンシン大学放射光施設Aladdinを光源とするUPS装置内で，へき開により作製したSi単原子層からなる最外表面上にTiを蒸着しながら光電子分光を行った。蒸着は抵抗加熱型タングステンボートを用い，室温，超高空真空（1.3×10^{-8}Pa以下）で行った。蒸着厚さは水晶振動子を用いて測定した。

6．1．2　結　果

図10にフォトンエネルギー $h\nu=135$eV および $h\nu=115$eV を用いて測定したTi蒸着にともなうSi 2Pスペクトルの変化を示す。図の横軸は4．2で述べたへき開したSi 2Pのバルク成分$2P_{3/2}$の結合エネルギーを0としてプロットしてある。ここで θ はTiの蒸着厚さである。Tiを蒸着すると，4．2で述べたSi 2Pの表面成分はすぐに消失し，代わって蒸着厚さが2 A以上でTiと基板 $CoSi_2$ との反応による2つのスペクトルが現れる。成分1および成分2の結合エネルギーは基板バルクよりもそれぞれ約500meV，800meV低い。蒸着厚さの増加にともなって成分2は低結合エネルギー側にシフトしながら，その強度は増大し，23Aではほとんどが成分2で占められる。また，スピン・軌道相互作用による分離が明瞭になる。一方，成分1の強度は蒸着厚さの増加にともなって単調に減衰する。

図11に厚さの増加にともなう基板，成分1，2の積分強度の変化を示す。図はへき開表面の積分強度に対して規格化している。Tiを蒸着したとき，$CoSi_2$基板と何の反応も起

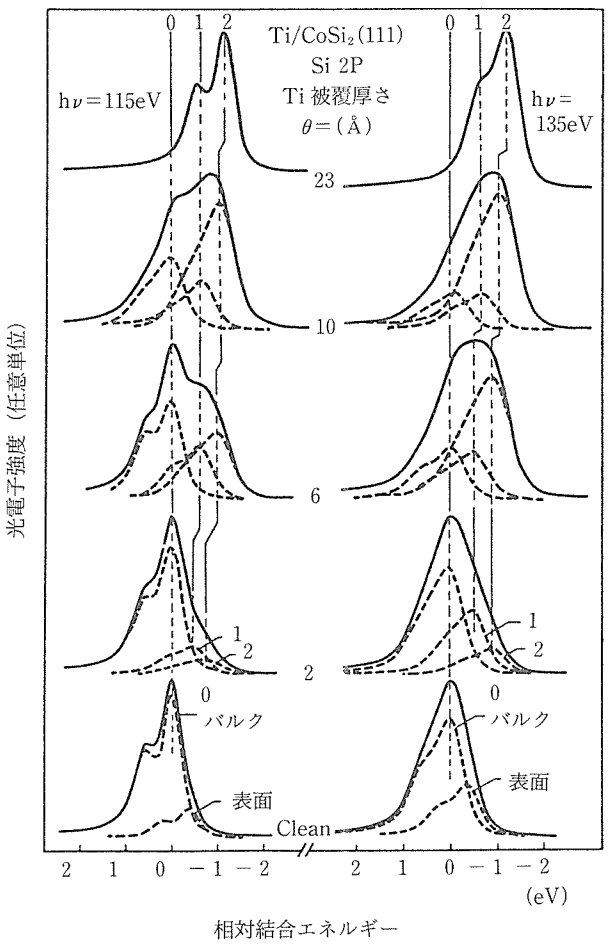


図10　フォトンエネルギー $h\nu=135$eV および $h\nu=115$eV を用いて測定したTi蒸着にともなうSi 2Pスペクトルの変化

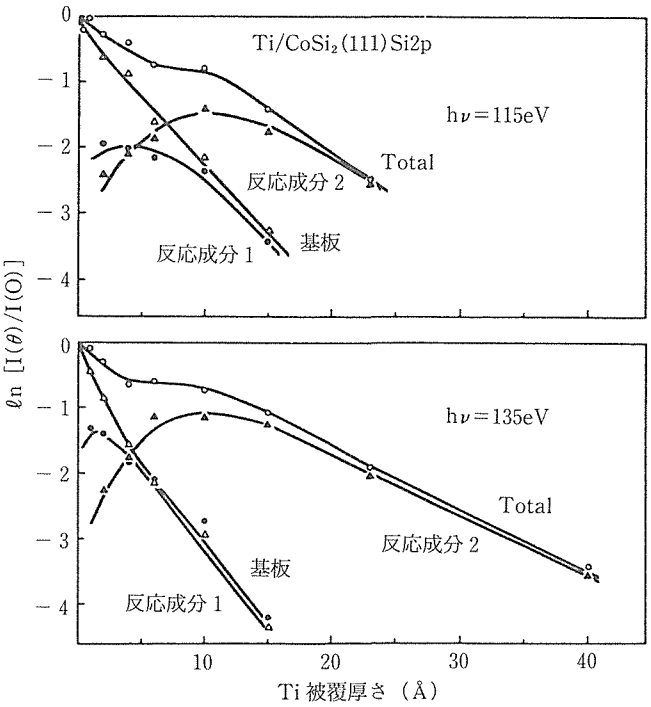


図11　Ti蒸着にともなう基板，成分1，2のSi 2P積分強度の変化。図はへき開表面の積分強度に対して規格化して示している

こさないのであれば基板のスペクトルだけが観察され，しかもその強度はSi 2P電子の平均自由行程の逆数に比例して直線的に減衰するはずである。結果は図のように，室温ではあるがTiと$CoSi_2$の間には反応が起こっている。反応生成物の成分1は2Aで観測され，厚さの増加にともなって，基板と同様に急速にその強度は減衰する。成分2は約10Aで極大に達した後，その後ゆっくり減衰して行く。この減衰はSi 2P電子の平均自由行程から予測されるよりもはるかに遅い。

蒸着にともなう2つの成分の結合エネルギーの変化およびその強度の減衰から，Ti/$CoSi_2$(111)界面では次のような反応が起こっていると考えられる。$CoSi_2$へき開面はSi単原子層が表面に露出しているので，活性なTiを蒸着すると，表面上のSi原子はTiと反応してTiSi-like化合物を作る。これが成分1であり，界面1原子層の極く狭い領域に限られる。Tiが表面を1原子層だけ覆うとこの反応は終了し，従って，成分1の強度は直線的に減衰する。TiSi-like結合にトラップされないSi原子はTi中に固溶して行く。これが成分2に該当するものである。成分1，2ともSiよりも低結合エネルギー側に形成されるのはTiがSiより電気陰性度が小さいためである。成分2はTiの蒸着とともに，Ti中に希釈されて行くので，さらに低結合エネルギー側にシフトして行く。まとめると，Tiの蒸着により，界面ではTiSi-like化合物が，その外にはSiを固溶したTiが成長して行くと考えると実験結果は説明できる。この反応はSi単原子層からなる最外表面によってもたらされたものである。

6．1．3　小　括

$CoSi_2$(111)上にTiを蒸着成長させると，界面ではTiSi-like化合物が，その上にはSiを固溶したTiが成長して行くことがわかった。

6．2　$CoSi_2$（111）上のSiの成長

6．2．1　方　法

Siの成長はマグネトロンスパッタリング法で行った。ターゲットとしてn型，20Ωcmの Siを用いた。基板は5で述べた有機溶媒洗浄と化学エッチング後，超高真空下で約800℃で約1時間加熱した。その後，ベース圧力は10^{-6}Torr代の前半で，基板温度400℃に保ち，約0.1μmの厚さのSiをアルゴンスパタリングで成長させてSi/$CoSi_2$(111)を作製した。

電流-電圧特性を測定するために，この試料からメサ型ダイオードを作製した。まず，Si/$CoSi_2$(111)の上にアルミニウム(Al)を蒸着をし，約100℃でアニーリングを行った。続いて，酸でエッチングを行ない図12に示すメサ型のダイオード試料を作った。

6．2．2　結果と考察

定電圧源及びピコアンメーターを用いて，電流-電圧特性を測定した。図12に測定系の模式図を示す。図13に作製したメサ型ダイオードの電流-電圧特性を示す。順バイアスに対しては電流が流れ，逆バイアスに対しては流れないダイオードの特徴が現れている。図14に順バイアス方向の電流-電圧特性を対数目盛で示す。0.5V以上のデータをOVまで外挿して，熱平衡状態で半導体から金属に流れる電子電流を求めた。この値をダイオードの面積で割って，電流面密度J_Sを求め，下の式を使ってSBHを求めた[15]。

$$J_S = A^{**} T^2 \exp(-\phi_B/KT) \qquad (5)$$

ただし，A^{**}=120Acm^{-2}K^{-2}：リチャードソン定数，

ϕ_B：ショットキー障壁高さ（SBH）。

求められたSBHは0.65eVであった。

n-Si(111)上にエピタキシャル成長させた$Cosi_2$のSBHは，界面内に転位が多いときは0.65～0.7eV[16,17]，少ないときは0.5～0.7eVであることが報告されており[18]，今回得ら

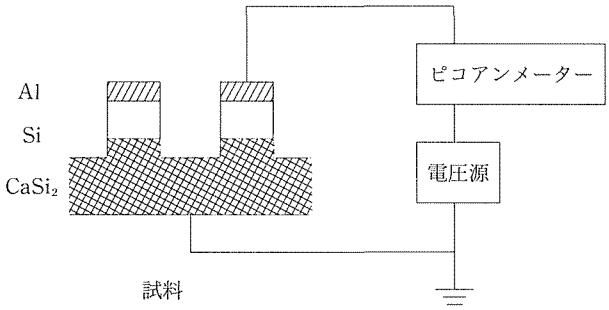


図12　ショットキー障壁測定系の模式図

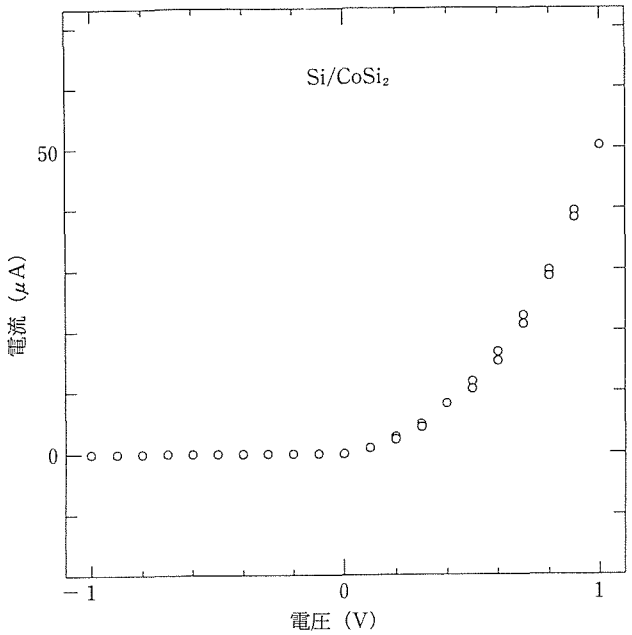


図13　Si/$CoSi_2$（111）の電流-電圧特性

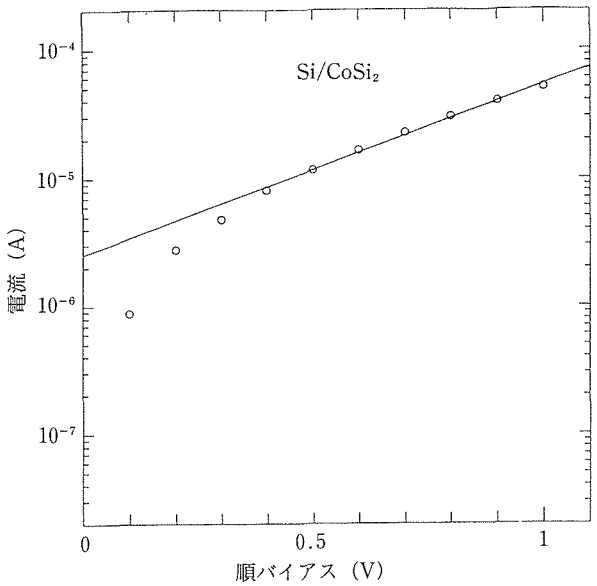


図14　Si/$CoSi_2$（111）の順バイアス方向の電流-電圧特性

れた0.65eV という値とほぼ同じ値であることがわかる。また，成長速度が500A/min と速いことを考えると，今回作製した試料の界面にはたくさんの欠陥及び転位があることが予想され，このことは転位密度が多いときのSBH により近いことと矛盾しない。界面の性質を更に詳しく調べるためには，界面の転位密度を減少させることが必要である。

6．2．3　小　括

$Cosi_2$（111）基板上にマグネトロンスパッタリング法を使って基板温度400℃で Si を成長させた。作られた Si/$CoSi_2$ 界面のショットキー障壁の高さ（SBH）を電流-電圧特性から求め，その値は0.65eV であり，従来のデータと同じ値を示すことがわかった。今回作製された試料には界面に多くの転位および欠陥が含まれていることが予想され，それらがSBH に影響を及ぼしていると考えられる。転位および欠陥を減少させるためには，分子線エピタキシー法による試料作製が効果的と考えられる。

7　結　言

$CoSi_2$，$CaSi_2$の2つのダイシリサイド単結晶の（111）清浄表面を作製し，その評価を行った。また，反応性の高い Ti 及び反応せず，エピタキシャル成長が期待される Si を成長させ，界面の反応と性質を調べた。清浄表面の解析は斬新な結果となったが，Si の成長に関しては技術上の問題点を克服した段階で，今後の課題としたい。$CaSi_2$上の結晶成長についても同様である。

参　考　文　献

1）田畑裕之，平野敏幸：日本金属学会誌，52（1988），1154.
2）Hirano, T. and Kaise, T.: J. Appl. Phys., 68 (1990), 627.
3）Nakamura, M., Matsumoto, S., and Hirano. T.: J. Mater. Sci., 25 (1990), 3309.
4）Hirano, T., J. Less-Common Met.: 167 (1991), 329.
5）ゲ・ヴェ・サムソノフ，イ・エム・ヴィニッキー，データハンドブック高融点化合物，日ソ通信社，（1976），264.
6）Komeda, T., Hirano, T., Waddill, G. D., Anderson, S. G., Sullivan, J. P., and Weaver, J. H.: Phys. Rev. B, 41 (1990), 8345.
7）Weaver, J. H.: Treatise on Materials Science and Technology, 27 (1988), 15.
8）小間篤，八木克道，塚田捷，青野正和編：表面物性工学，丸善，（1987），518
9）Hirano, T. and Fujiwara, J: Phys. Reb. B, 43 (1991), 7442.
10) Seah, M. P. and Dench, W. A.: Surf. Interface Anal., 1 (1979), 2.
11) Davis, L. E., MacDonald, N. C., Palmberg, P. W., Riach, R. E., and Weber, R. E.: Handbook of Auger Electroscopy, Physical Electronics Industries, Minnesota, MN, 1976.
12) Kern, W. and Puotinen, D. A.: RCA Rev., 31 (1970), 187.
13) Henderson, R. C.: J. Electrochem. Soc., 199 (1972), 772.
14) Ditchek, B. M., Salerno, J. P., and Gormley, J. V.: Appl. Phys. Lett., 47 (1985), 1200.
15) Sze, S. M.: in Physics of Semiconductor Devices, 2nd ed., Wiley-Interscience Pub., 1981.
16) Tung, R. T.: J. Vac. Sci. Technol., B2 (1985), 465.
17) Rosencher, E., Delage, S., and D'Avitaya, F. A.: J. Vac. Sci. Technol., B3 (1985), 762.
18) Tung, R. T.: J. Vac. Sci. Technol., A7 (1989), 598.

研　究　発　表

（口　頭）

1）AESによる$CaSi_2$単結晶へき開面の解析，平野敏幸，藤原純，日本金属学会，２．９．

2）Si/$CoSi_2$(111)のショットキー障壁，今井基晴，平野敏幸，日本物理学会，４．９．

（誌　上）

1）Reaction and stability of metal/silicide interfaces: Ti/$Mosi_2$(001), Sullivan, J. P., Hirano, T., Komeda, T., Meyer, H. M., Trafas, B. M., Waddill, G. D., and Weaver, J. H., Appl. Phys. Lett., **56** (1990), 671.

2）$CoSi_2$ (111), $FeSi_2$ (001), and $MoSi_2$ (001) surface and interfaces with Ti: Komeda, T., Hirano, T., Waddill, G. D., Anderson, S. G., Sullivan, S. G., and Weaver, J. H., Phys, Rev. B, **41** (1990), 8345.

3）Single-crystal growth and electrical properties of $CaSi_2$: Hirano, T., J. Less-Common Met., **167** (1991), 329.

4）Surface analysis of cleaved single-crystalline $CaSi_2$ by Auger electron spectroscopy: Hirano, T. and Fujiwara, T., Phys. Rev. B, **43** (1991), 7442.

特　　許

1．大型$CaSi_2$単結晶の製造法，平野敏幸，特許1791861号．

多孔質ハイブリッド電極に関する基礎研究

経常研究
反応制御研究部
小林幹彦*
平成2年度～平成4年度

要　約

燃料電池は，発電効率がよく環境問題が少ないことから，次世代の分散型発電装置として注目され，すでに世界の各地で小型のパイロットプラントが稼働を始めている。これらの電池はいずれもリン酸塩を電解液に用いたものである。本研究では，より低温で作動する酸素－水素燃料電池用の触媒探索を目的とし，まず電極触媒特性の評価を簡便に，粉末状態で行うことを試み，酸素吹き込み下でカソード分極特性を調べた。次いで円盤に成型した試料を用いて酸素極におけるカソード分極特性を調べた。前者の試験法は，多くの触媒候補材料に対する1次スクリーニングに，後者は2次スクリーニングに適用し得る。まず，貴金属を担持させた活性カーボンを試料として使用したが，粉末のままでは，円盤に成型した場合の10倍以上を担持させなければならないことがわかった。また，円盤に成型した場合，電極の空隙率，濡れ性の調節に問題があり，長時間の試験ができず，プレス圧力，乾燥・焼結温度等をさらに検討しなければならないことがわかった。

1　緒　言

騒音や振動がなく，また環境面での問題点が殆どないという点から，燃料電池は大都市近郊における発電装置として注目を集め，世界の各地で小型のパイロットプラントが稼働を始めている。これらの電池はいずれもリン酸塩を電解液に用いたものであり，573K以上の温度で作動する。従って，電極材および周辺材料の腐食が問題となる。一方，電極材料に対する要求がマイルドな，373K以下で作動する酸素－水素の燃料電池は，アルカリ溶液を用いた場合，以下の反応を利用する。

酸素極：$1/2 \cdot O_2 + H_2O + 2e = 2OH^-$

水素極：$1/2 \cdot H_2 + OH^- = H_2O + e$

この場合，温度が低いため，酸素極における酸素還元速度が遅いことがネックとなる。現在，白金が最も特性のよい触媒であるが，大規模な発電を目指すにはより安価な触媒の探索が必要である。

本研究では，低温で作動する燃料電池用の触媒探索を目的とし，まず電極触媒特性の評価を簡便に行うことを試みる。

2　粉末状態での酸素還元特性の評価

2．1　試　料

試料は，市販の粉末活性カーボン，およびこれに白金をそれぞれ1％，10％，または銀を40％担持させたもの（以下ではそれぞれC，1％ Pt-C，10％ Pt-C，40％ Ag-Cとする）を用いた。粉末の活性カーボンは関東化学製のもので，空気透過法による比表面積および平均粒子径はそれぞれ5450m^2/kg^{-1}，564nmであった。

白金担持試料は，以下のような手順で作製した。純水0.5dm^3，メタノール0.5dm^3の混合溶液中に，界面活性剤としてトリトン（Polyoxyethlene (10) Octylphenyl Ether）10g，所定量の塩化白金酸六水和物（$H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$）を溶解する。これをウォーターバス中で343Kに加温し，30gの活性カーボンを装入する。その状態でアルゴンガスを少量流しながら5時間攪拌する。冷却後に濾過し，残渣を不活性ガス雰囲気で乾燥させて白金担持の試料とした。

銀担持試料は，硝酸銀溶液を用いて作製した。すなわち，活性カーボン30gと同重量の硝酸銀を水中で攪拌し，343Kで蒸発・乾固させる。乾固物は，少量の窒素ガスを流しながら電気炉中で623Kに1時間保持したのち，放冷して銀担持試料とした。

なお，以下の実験においては，試薬はすべて市販の特級試料を使用した。

2．2　実験装置および方法

実験装置の模式図を図1に示す。これはアクリル製の底面5 cm×5 cm，高さ20cm (A)と底面6 cm×6 cm，高さ20 cm (B)の2つの直方体の容器を，直径4 cm，長さ5 cmのパイプによってつなぎ，その間を濾布で区切ったものである。(A)の容器の底部にはガラスフィルターを挟んで，酸素ガス導入管を接続した。このセルの周囲に，リボンヒーターを巻いて液温調節を行った。さらに(A)の容器の内部には，直

*現在：第5研究グループ

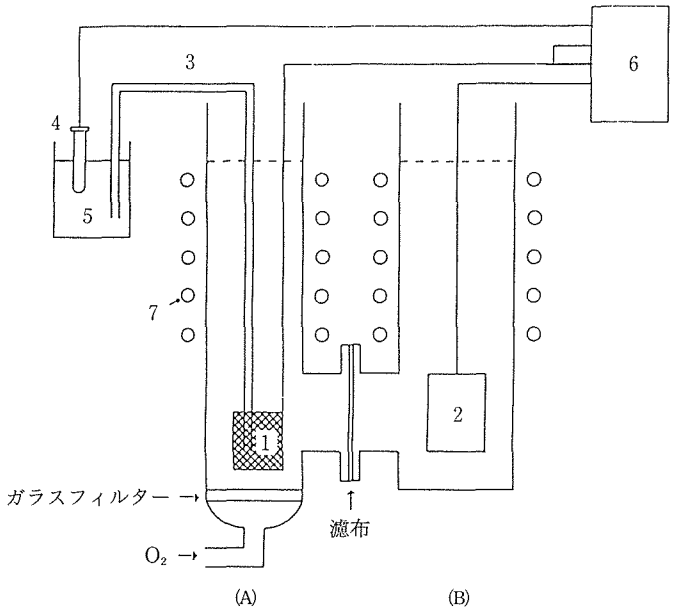


図１　粉末状態での酸素還元特性評価装置の模式図
1：ニッケル網集電体
2：対極（白金）
3：塩橋
4：参照電極（飽和カロメル電極）
5：飽和塩化カリウム溶液
6：ポテンショスタット
7：リボンヒーター

径2.5cm，長さ3cmの円筒状のニッケル網(100メッシュ)を集電体として入れ，他方(B)の容器には対極として4cm×3cmの白金電極をいれた。(A)の容器は塩橋により参照電極の飽和カロメル電極として接続した。

このセルに電解液として6MKOH水溶液を0.5dm³入れて，電極状態を安定させるために，予め酸素ガスを$1.7\times10^{-6}m^3s^{-1}$で長時間（6時間以上）酸素ガス導入管から吹き込んでおく。リボンヒーターにより液温を323Kに昇温した後，容器(A)に試料をいれ，懸濁濃度$1.2\times10^{-4}kgm^{-3}$とし，ポテンショスタットを用いて分極測定を行った。実験は初めに10-20秒間自然電位を測定し，そこから－2Vまで分極させ，電流値を測定した。試料は下方からの酸素ガス気泡により均一に分散されるが，その際の酸素ガス流量は，8.3×10^{-6}—$33.3\times10^{-6}m^3s^{-1}$の間で変化させた。

２．３　実験結果および考察

２．３．１　分極曲線に及ぼすスキャンレートの影響

Cを酸素流量$33.3\times10^{-6}m^3s^{-1}$で懸濁させ，スキャンレートを0.001，0.01および$0.1Vs^{-1}$の順に変化させて測定した結果を図２に示す。電流密度が$3\times10^{-4}Am^{-2}$以上の高電流（低電位）領域では，スキャンレートを遅くするほど，分極曲線が高電流密度側に移動する傾向が認められる。同じ酸素流量で，１％ Pt-Cおよび10％ Pt-Cでも同様の傾向が認められたが，40％ Ag-Cでは，スキャンレートの変化による影響は認められなかった。酸素流量が低くなると，いずれの試料でもスキャンレートが遅くなるにつれ分極曲線が高電流側に移動する。酸素流量$8.3\times10^{-6}m^3S^{-1}$の時，40％ Ag-Cでは逆方向の低電流側に移動した。この原因は不明であるが，自然電位が大幅に低下しており，このため白金担持試料とは逆になったのであろう。

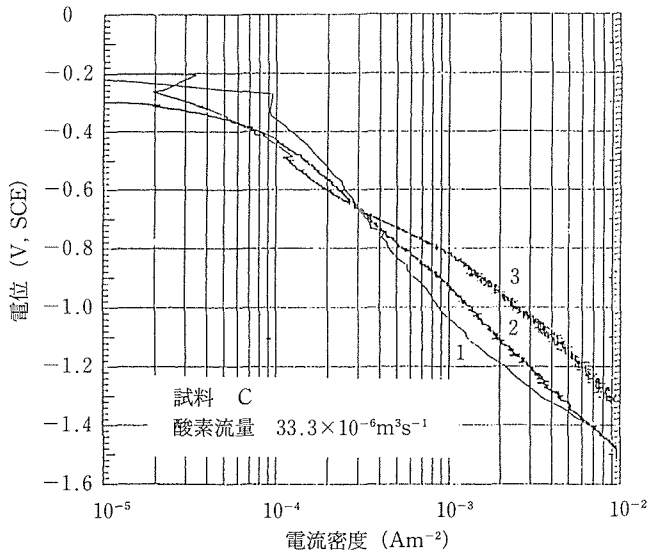


図２　粉末活性カーボンのカソード分極曲線におよぼすスキャンレートの影響
1：スキャンレート$0.1Vs^{-1}$
2：スキャンレート$0.01Vs^{-1}$
3：スキャンレート$0.001Vs^{-1}$

２．３．２　分極曲線に及ぼす酸素流量の影響

異なる酸素流量でCを懸濁させ，スキャンレート$0.001Vs^{-1}$の一定で測定して得られた結果を図３に示す。酸素流量が大きくなると，わずかであるが高電流密度側に移動し，これは10％ Pt-Cの場合でも見られた。40％ Ag-Cの分極曲線は，酸素流量を8.3×10^{-6}から$16.7\times10^{-6}m^3s^{-1}$に増加すると高電流密度側に移動し，それ以上では変化がみられなかった。

スキャンレート$0.01Vs^{-1}$の場合は，$0.001Vs^{-1}$の場合と同じ変化を示す。さらに早くして$0.1Vs^{-1}$の場合，酸素流量を$16.7\times10^{-6}m^3s^{-1}$までは，酸素流量の増加によりCの分極曲線は高電流密度側に移り，それ以上では変化がない。酸素流量が$8.3\times10^{-6}m^3s^{-1}$の時には，試料の一部が下部に沈降してたまるのが観察された。

自然電位は測定ごとに若干の変動を示し，その変化が大きいときには逆の方向を示す場合もあるが，全体として酸素流量を大きくすると分極曲線が高電流密度側に移動した。

２．３．３　分極曲線に及ぼす触媒の影響

試料による違いを見るために，同一の条件下で行った測定結果を並べて比較した。例として，スキャンレート0.001

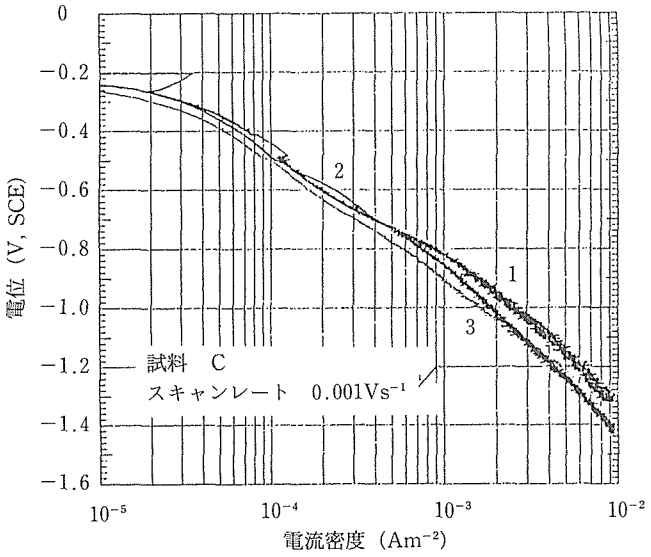


図3 粉末活性カーボンのカソード分極曲線におよぼす酸素流量の影響
1：酸素流量 $33.3\times10^{-6}m^3s^{-1}$
2：酸素流量 $16.7\times10^{-6}m^3s^{-1}$
3：酸素流量 $8.3\times10^{-6}m^3s^{-1}$

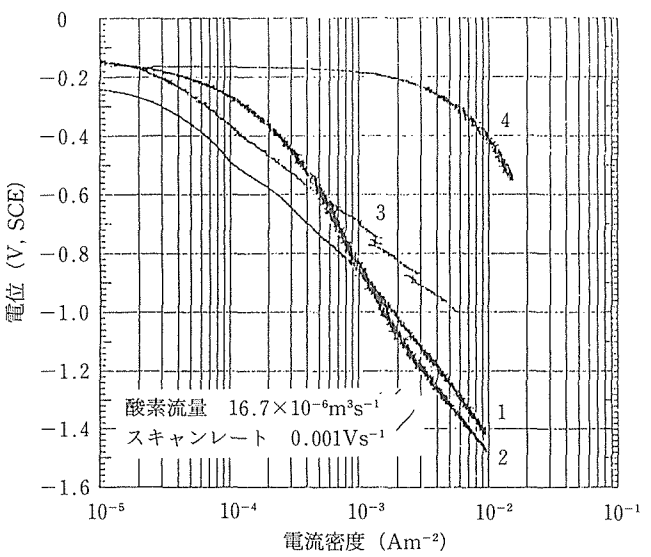


図4 カソード分極曲線におよぼす試料の影響
1：試料 C
2：試料 1% Pt-C
3：試料 10% Pt-C
4：試料 40% Ag-C

Vs^{-1}, 酸素流量$16.7\times10^{-6}m^3s^{-1}$の時の結果を図4にまとめて示す。いずれの条件でも，40% Ag-C が最も高い電流密度で分極し，以下1% Pt-C, 10% Pt-C, C の順に分極する電流密度が低下する。1% Pt-C の曲線の勾配が際だって大きい。また1% Pt-C の分極曲線の測定時の振れは，他の場合と比較して常に大きく，試料そのものに何らかの異常があった可能性がある。あるいは，試料の凝集性の問題で懸濁が不良であったなど，測定時の不具合の可能性もある。

2．4 小　括

試料の酸素還元触媒特性を粉末のままで評価するために，KOH 水溶液中に酸素を吹き込み，粉末試料を懸濁させてカソード分極曲線を調べた。この際，酸素流量，スキャンレートを変えて測定を行ったが，同一条件下で分極特性を比較するための標準条件としては，酸素流量$16.7\times10^{-6}m^3s^{-1}$, スキャンレート$0.01Vs^{-1}$とした。酸素流量は$8.3\times10^{-6}m^3s^{-1}$では，流量が少なすぎるために試料が底に沈むなどしたため，また多すぎると溶液中の気泡が大きくなりすぎてかえって均一な懸濁状態が得られないようであったので，中間の値とした。スキャンレートは一般的に遅い方が望ましいが，$0.001Vs^{-1}$では測定に時間が掛かりすぎるために，測定中の反応により液組成が変わる可能性があり，$0.01Vs^{-1}$を標準とした。

標準条件で，電位が−0.5V の時の試料による電流密度の違いを比較したのが図5である。横軸は試料中の触媒量の対数をとり，種類の異なる触媒を同じ図上に表した。図の左端は触媒量0で活性カーボン単体の場合(C)を表す。図より，電流値は触媒量が10% Pt 程度までは，触媒が無い場合と殆ど変わらず，40% Ag では，電流値が40倍程度になる事がわかる。白金は，銀より触媒特性が優れているので，白金の場合には10%-40%の間で電流値が増加すると考えられる。

多孔質電極の場合，1% Pt 程度で十分であるが，粉末状態で特性を評価するためには，10倍以上が必要であると思われる。

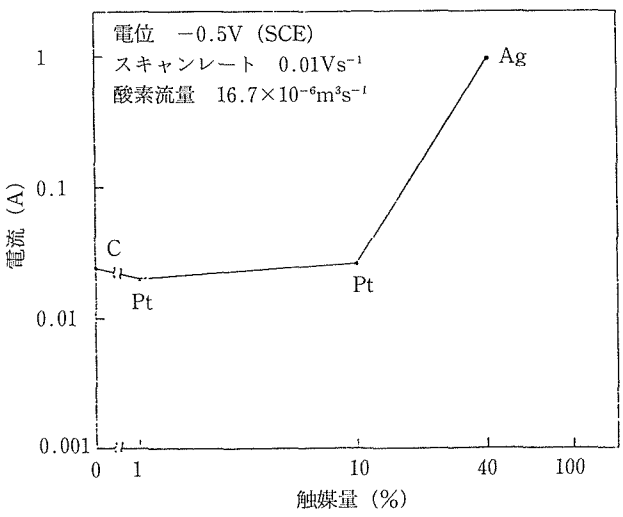


図5 粉末試料中の触媒量と一定電位における電流値の関係

3　ディスク型多孔質電極の酸素還元特性の評価

3．1　試　　料

上記で用いられたC，1％ Pt-C，10％ Pt-C の粉末試料を多孔質電極に成型したものを使用した。成型は以下のようにした。粉末試料0.08g と60％ PTFE（Polytetrafluoroethylene）懸濁液15.57×$10^{-9}$$m^3$（15％ PTFE 相当）を加えて練り合わせ，直径1.2cm の金型ダイスに入れ，323MPa で加圧成型する。ディスク状になった試料を電気炉中で373 K，1時間乾燥する。炉冷後，再び直径1.2cm の金型ダイスに入れ，ダイス外側の円筒状ヒーターで試料温度を623K として323MPa で1時間プレスした。プレス圧力を0で放冷し，直径1.2cm（1.13cm^2），厚さ約0.1cm のディスク状の試料を得た。なお，プレスはすべて大気中で行った。電極における集電効果を高くし，また電極の補強のために，乾燥後の再プレスの際，ニッケル網（100メッシュ）を試料の片面に入れて圧着した。

3．2　実験装置および測定方法

装置図を図6に示す。測定セルはアクリル製の底面5 cm×11cm，高さ12cm の直方体の容器である。この容器の片方の側面にニッケル網のある方を外側にして多孔質電極を装着し，外側には直径4 cm，長さ4 cm のパイプで酸素ガス室を設け，少量の酸素ガスを送り，電極の一方の側を純酸素雰囲気とした。この容器の反対の側面には対極として白金電極を取り付けた。ルギン管を用いて参照電極の飽和カロメル電極と接続し，多孔質電極の分極を測定した。また，セル内の液はポンプにより循環できるようにし，外部で液を加温してセル内の液温を調節した。

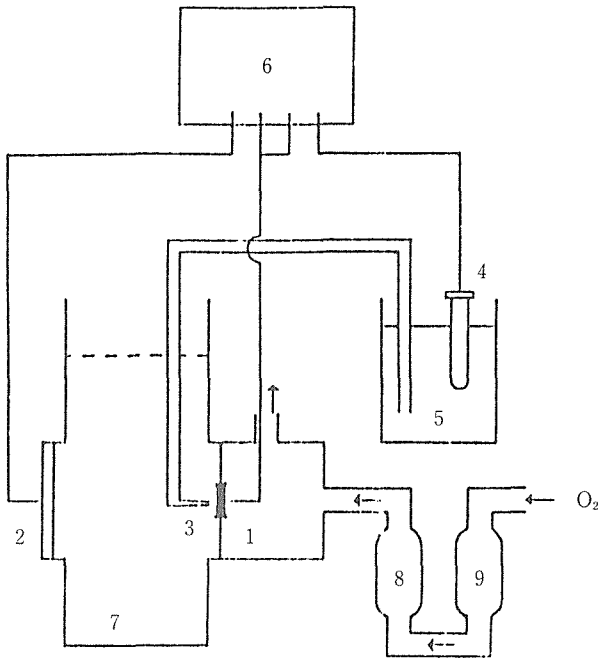


図6　多孔質電極を使用する分極測定装置の模式図
1：多孔質電極
2：対極（白金）
3：ルギン管
4：参照電極（飽和カロメル電極）
5：飽和塩化カリウム溶液
6：ポテンショスタット
7：測定セル
8：ソーダライム
9：シリカゲル

セル内に323K の6MKOH 水溶液を循環させ，酸素ガス室にシリカゲルとソーダライムを通した酸素ガスを送った状態で測定を行った。測定は初めに自然電位を10-20秒間測定し，そこから－2 V まで分極させてポテンショスタットにより電流値を測定した。

3．3　実験結果および考察

C の多孔質電極の分極曲線を，スキャンレート0.001，0.01および0.1Vs^{-1}で測定した結果を図7に示す。スキャンレートが最も遅い0.001Vs^{-1}の時には，電位－0.76V および－0.94V の時，電流が流れなくなり，不動態化した。1％ Pt-C，10％ Pt-C の試料では，いずれの条件でも不動態化は起こらなかったが，分極曲線は図7と同様に，スキャンレートが遅くなると低電流密度側に移動していく。

試料による違いを見るために，同一の条件で測定した各試料の分極曲線を比較したが，いずれの実験条件でも，同一の電位での電流密度は，C＜1％ Pt-C＜10％ Pt-C の順であった。

図7において，スキャンレートが遅い場合に不動態化した原因であるが，電気化学的な反応の結果というよりも，

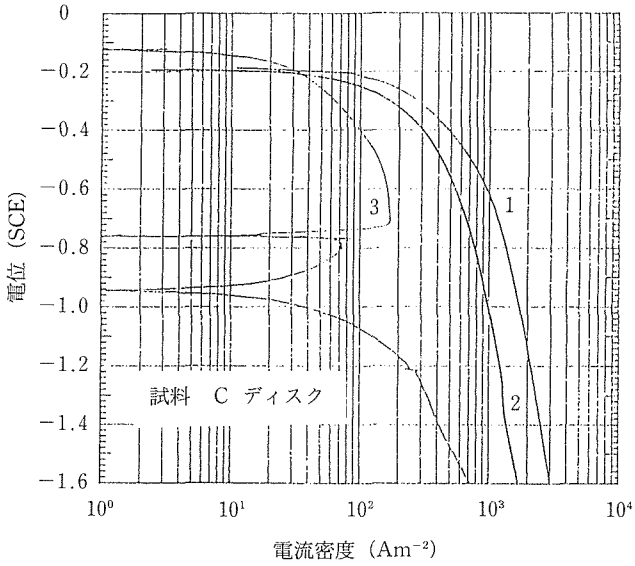


図7　カーボンの多孔質電極のカソード分極曲線に及ぼすスキャンレートの影響
1：スキャンレート0.1Vs^{-1}
2：スキャンレート0.01Vs^{-1}
3：スキャンレート0.001Vs^{-1}

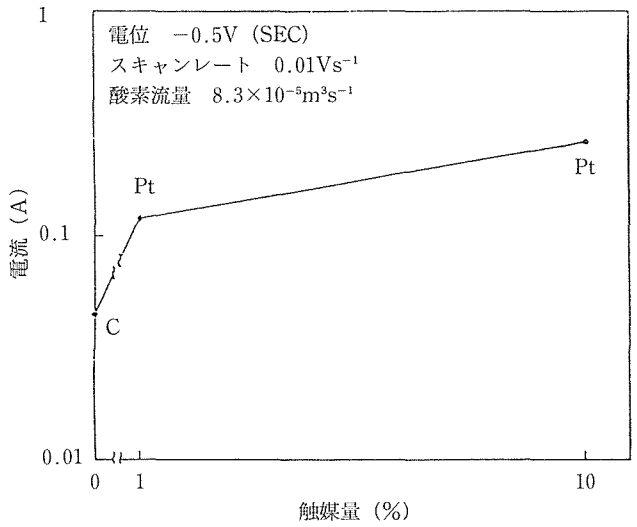


図8　多孔質電極中の触媒量と一定電位における電流値の関係

むしろ測定に時間がかかったことによる，電極の物理的な変化が原因と思われる。多孔質電極の場合，電極内で気相（酸素）と液相が釣り合うことが必要であるが，1時間-2時間程度で酸素室側に液が浸透してしまった。今後さらに詳細な検討を行うためにはPTFE量の調節，プレス条件の選択により浸透を長時間止めておく必要がある。

3．4　小　　括

電極中への液の浸透があり，短時間で電極特性が変化してしまう事がわかったため，ある程度短時間で測定を終了するようにした。そこで多孔質電極の酸素還元触媒特性を，粉末場合位と同様のスキャンレート0.01Vs^{-1}を標準条件として比較した。電位が−0.5Vの時の電流値と触媒(Pt)量の関係を図8に示した。懸濁状態では，触媒量が10%まではあまり電流値の変化がなかったが，多孔質電極に成型すると，電流値は触媒がない場合と比較して，1%では2.7倍，10%では5.9倍とはっきり増大した。

現在，同様の構造の多孔質電極では実用に耐えうる程度の酸素還元触媒特性を出すためには白金触媒量1%程度が必要であるが，この程度の触媒量による酸素還元特性の変化は本試作装置で検出できる事が示された。しかし，長時間の物理的な安定性が欠けており，試料の作製条件から検討する必要がある。

4　結　　言

酸素-水素燃料電池用の電極材料の酸素還元触媒特性を簡便に測定するために，粉末のままで評価する事を試み，標準試料として白金，銀の貴金属を担持した活性カーボンを用いて，試作装置で分極曲線を調べて比較した。触媒量をかなり多くしなければ，分極曲線の変化として現れないが，成型する必要がない事から，種々の触媒を試験する場合の，1次スクリーニング試験に用いることができると思われる。1次スクリーニングを通過した材料は，円盤に成型して試験を行うが，そのためには成型条件の検討が必要である。