

# 研究報告集 21

科学技術庁  
金属材料技術研究所

NATIONAL RESEARCH INSTITUTE FOR METALS

## 研究報告集 21 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9年度に終了した研究課題42テーマの研究成果を収録したものです。各テーマのなかから個々の研究成果は、その時々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11年9月

金属材料技術研究所  
所長 岡田雅年

# 研究報告書 21

## 目 次

磁性体、超伝導体における自己組織臨界性に関する研究 —— 金属系第2種超伝導体の新たな磁束状態 —	1
赤外・ラマン分光法による金属酸化物の評価と物性に関する研究	9
2次元光電子分光による固体表面の構造と物性に関する研究	19
画像データの高分解能化に関する研究	27
希ガスを用いたグロー放電プラズマによる金属表面の平坦・鏡面化に関する研究	37
強磁場下における半導体磁気光効果の研究	45
表面における原子移動の第一原理分子動力学による理論的研究	57
最少合金量による高温長寿命特性改善	63
金属酸窒化物の靱化組織と高温強度に関する研究	71
フロンティアセラミックスの設計・創製に関する研究（第Ⅰ期）	83
光イオン化過程の制御に関する研究	97
多孔質体を用いた固体電解質の創製に関する研究	103
ホウ素炭化物系超伝導体の単結晶育成及び超伝導と磁性に関する研究	113
YBCO膜の超伝導特性と微細組織に関する研究	119
強磁場用高強度酸化物超伝導線材に関する研究	125
イオン注入法による超伝導性及び超磁性超薄膜の合成に関する研究	131
薄膜の磁場中焼鈍による新機能付与に関する研究	145
照射下での材料変形破壊に関する研究	153
統計熱力学計算による耐熱合金の設計に関する研究	173
粒子強化型チタン基複合材料の高温特性評価に関する共同研究	183
非平衡、および非化学両論組成を有する金属間化合物相の局所構造ゆらぎに関する研究	191
中温領域高性能傾斜熱電材料の創製とp-n素子作成	199
先端機能材料を用いた柔構造システムに関する研究（界面物性の計測と利用のための粒子アセンブル技術開発）	217
MLCAの手法開発に関する研究	231

超強磁場マグネット用高強度・高導電材料の開発	253
超強磁場超伝導マグネットのための要素技術の開発	263
鉄系合金における相変態に及ぼす強磁場の影響と強磁場を利用した組織制御	267
超低温蓄冷器の研究	285
イオン注入ナノ結晶の構造物性安定性に及ぼすイオン・電子照射の効果に関する研究	291
半導体量子ドットの創製と特性評価	297
強磁場中の凝固現象に関する基礎的研究	305
新連続精鍊プロセスに関する研究	311
焼結TiAlの酸化特性に関する研究	317
基底クリープ強度特性の評価手法確立のための基礎的研究	327
微細複相組織による広範囲特性の発現	333
材料の接合に及ぼす表面組成の影響	345
微小重力環境におけるブレーシング実験とその解析	353
溶射技術による傾斜皮膜の物性	361
耐熱積層体の損傷過程のその場評価に関する研究	369
切欠材のランダム荷重疲労に関する研究	379
新評価法による腐食環境下における疲労特性に関する研究	385
クリープ損傷組織の画像キャラクタリゼーションに関する研究	395

# 磁性体、超伝導体における自己組織臨界性に関する研究

## —金属系第2種超伝導体の新たな磁束状態—

経常研究

物性解析部

上原 満<sup>\*1</sup>, 沼澤健則<sup>\*2</sup>, B. Barbara<sup>\*3</sup>

平成8年～平成9年

### 要 約

交流帯磁率、高磁場測定により、V<sub>3</sub>Siのピーク効果を調べ、ピーク磁場H<sub>p</sub>(T)と不可逆磁場H<sub>irr</sub>(T)を含む磁気相図を求めた。ピーク磁場の温度依存性はH<sub>p</sub>(T)～H<sub>p</sub>(0)[1-(T/T<sub>c</sub>)<sup>2</sup>]となり、H<sub>c2</sub>の温度変化と同じである。

V<sub>3</sub>SiおよびTi<sub>50</sub>V<sub>50</sub>における磁化温度曲線を種々の磁場の下で測定し、不可逆磁場H<sub>irr</sub>(T)の存在を確認し、その温度依存性を求めた。H<sub>irr</sub>(T)は温度の低下と共に急激に増大し、ほぼ11KでH<sub>p</sub>(T)と交差する。その結果、磁化が可逆的に変化する磁場領域のみで見られていたピークが、低温になるとピン力の大きな領域でも現われ、磁化のヒステリシスと重なることになる。

磁化温度曲線で、温度を上昇していくとH<sub>irr</sub>(T)に至る途中で常に階段状の磁束変化が観測される。これは新たな磁束状態への自己組織化の過程を示していると思われる。

### 1 はじめに

一般に磁性体の磁化反転、超伝導体の臨界電流密度の問題を扱うとき、磁化状態あるいは混合状態は平衡状態にあると考え、個々のフラクソイドのピンニングの強さなどを議論することが多い。しかし、実際には磁壁の動き、フラクソイドの運動には常にエネルギーの散逸が伴い、これらの系は平衡状態から遠く離れた状態にある。

最近、このような多くの自由度を持つ複雑系の物理も進歩しており、不可逆性の積極的な役割が認識され、自己組織臨界性(Self-Organized Criticality)等の理論も提唱されている。本研究では、磁性体、超伝導体を平衡状態から遠く離れた開放系と考え、非平衡状態のダイナミックスを実験結果に基づいて明らかにすることを目的にしている。

これまで磁性体、超伝導体の低温における一次相転移に関する研究を行っており、強磁性体の磁化反転における巨視的トンネル効果に関する研究<sup>1~10)</sup>、高温超伝導体、金属系第2種超伝導体における混合状態のダイナミックス、磁束の侵入過程における熱活性型から量子トンネル効果支配型へのクロスオーバーの存在などを報告した<sup>11~15)</sup>。

強磁性体の磁区の再配列に見られる自己組織臨界性、金属系第2種超伝導体の低温比熱、フラックス ジャンプと散逸構造に関する研究は現在進行中であり、ここでは主とし

てA15型金属間化合物V<sub>3</sub>Si単結晶(T<sub>c</sub>=15.7K)のピーク磁束状態と不可逆磁場H<sub>irr</sub>(T)について報告する。今回新たに見いだされた、磁束の侵入過程で見られる階段状の磁束変化については実験結果のみを記す。

実験に用いた単結晶試料、Ti<sub>50</sub>V<sub>50</sub>(T<sub>c</sub>=7.2K)およびV<sub>3</sub>Siはイメージ炉を用いたフローティングゾーン法によって育成した。

60kOe以下の低磁場における磁化の測定はSQUIDとVSMにより行った。最高300kOeまでの高磁場磁化曲線は金材研強磁場ステーションにおける40Tハイブリットマグネットにより、4.2Kと1.5Kの温度でワンショット引き抜き法により測定した。その他、磁場中の低温比熱、中性子回折による小角散乱の実験を行った。

### 2 V<sub>3</sub>Siにおけるピーク磁化状態

比較的H<sub>c2</sub>が大きく、磁束のピンニング力が小さな第2種超伝導体の磁化曲線で、H<sub>c2</sub>直前の磁場領域で磁化のピークが現れる現象、いわゆるピーク効果の存在は以前から知られている。これは臨界電流密度が磁場の増加に伴って増大する異常現象として発見されたという経緯があり、ピークの原因是、磁束密度が極端に高まったときの磁束格子の硬化によると説明されているが、はっきりとした物理的描像は不明である。最近、重い電子系や価電子運動型であるUPd<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>、CeRu<sub>2</sub>でも同様なピーク効果が見出されており極めて一般的な現象だと思われる<sup>16~18)</sup>。

A15化合物V<sub>3</sub>Siでも顕著なピーク効果が観察されており、ピークに伴う格子歪み、ピンニング力と磁場との間のスケ

\*1 現在物性解析部客員研究官

\*2 強磁場ステーション

\*3 仏国ルイ ネール磁性研究所 (CNRS)

ーリング則の存在等が見いだされている<sup>19)</sup>。われわれはこれまでチェーン構造を持つV<sub>3</sub>Si単結晶の磁束状態に関する研究を進めており、大きなエネルギー散逸の効果を伴うフラックスジャンプ、磁化の長時間緩和現象について報告してきた<sup>13~15)</sup>。ここではピーク効果の磁場、温度依存性およびピーク磁化状態の不安定性に関する実験結果を示す。

## 2. 1 磁化曲線でのピーク磁化

磁化測定に用いた試料はV<sub>3</sub>Si単結晶より、表面が(001)面を持つ直径約4mm、厚さ1mmと4mmの円板および円柱を切りだし、面に垂直に磁場を加え、SQUIDおよびVSM磁力計により行った。強磁場での磁化曲線は金材研強磁場ステーションにおけるハイブリットマグネットによるワンショット引き抜き法により測定した。

図1はT<sub>c</sub>近傍の13.2Kおよび14.5Kの温度で測定した円版状試料の磁化曲線を示しており、H<sub>c2</sub>直前の磁場領域で大きなヒステリシスが現れ、磁化のピーク効果が観察される。ピークの生じ始める磁場およびピークの幅は温度に大きく依存し、温度の低下に伴って急激に大きくなる。図2は厚さ4mmの円柱状試料による、13~15Kでの測定結果であり、磁場のスイープ速度を極端に小さくしたときの磁化曲線を示している。13Kおよび14Kでは磁化が可逆的に変化する領域で大きなピークが生じていることがわかる。ピークの形は磁化の最大値M<sub>pm</sub>と磁場H<sub>pm</sub>でスケーリングされ、それぞれの温度のM<sub>pm</sub>とH<sub>pm</sub>で規格化するとユニバーサルな曲線が得られる。測定温度が上昇するとピークの高さはさらに小さくなり、T<sub>c</sub>に到達する前に消失する。図2の挿入図に示すように、15Kの温度では、もはやピークは観察されないが、ピークが生じるはずの磁場領域で不安定な磁化の振舞いが見られる。

このような不安定な磁化の様子を知るために交流帯磁率の測定が有効である。一般に磁化と磁場の関係は線形で

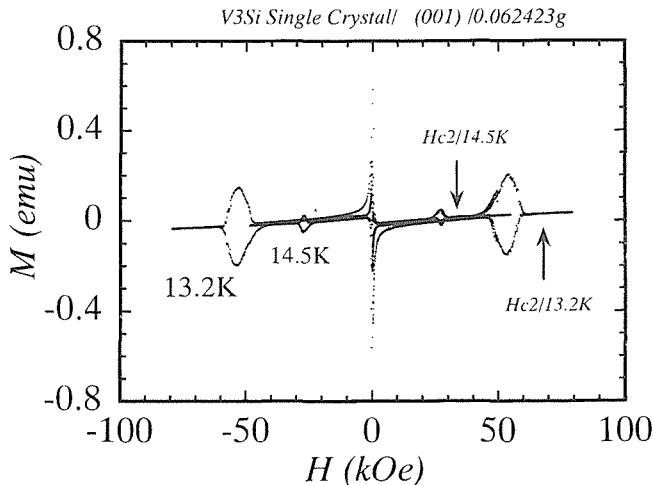


図1 (001)面を持つ円版状V<sub>3</sub>Si単結晶の磁化曲線。H<sub>c2</sub>直前の磁場領域で磁化のピークが見られる。

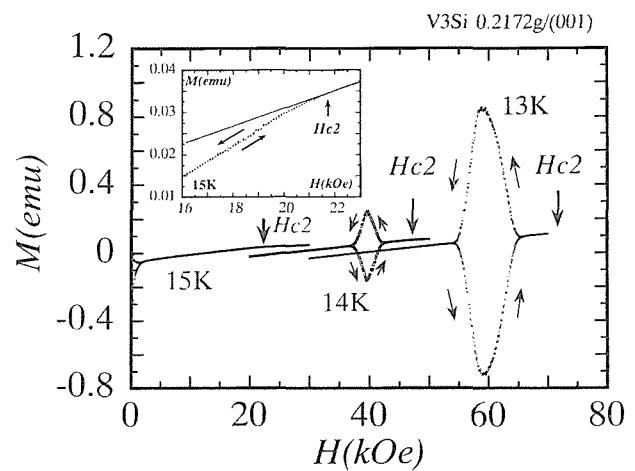


図2 13K, 14Kおよび15Kで測定した円柱状V<sub>3</sub>Si単結晶の磁化曲線。15Kでは磁化のピークは観察されない。挿入図は15Kの磁化曲線を拡大したもので、H<sub>c2</sub>近傍の磁場領域での磁化の様子を示している。

はなく、磁気緩和現象などにより必ず遅れが生じる。しかし定常状態では磁化が変動する交流磁場の周波数と同じ周期関数になると仮定すれば、ロックインアンプを用いた位相検波によって、複素帶磁率 $\chi^* = \chi' + i\chi''$ を求めることができる。ここで、 $\chi'$ は変動する交流磁場にin-phaseで追従する磁化成分であり、 $\chi''$ は磁場と同じ周波数で位相が900遅れた成分に対応する帶磁率である。 $\chi''$ はしばしばエネルギー損失項といわれることがある。図3は図2と同時に測定した13K, 14Kおよび15Kでの交流帯磁率の磁場依存性を示している。ここでは周波数10kC/secのバイアス磁場による $\chi'$ と $\chi''$ を求めている。図3に示すようにin-phaseで追従する磁化成分 $\chi'$ には超伝導による反磁性の信号がはっきりと現われ、ピーク磁化に対応する磁場領域ではReentrantな現象が見られる。 $\chi''$ で見たピーク状態の振舞いは顕著であり、(a), (b)に見られるように、 $\chi''$ が完全にゼロになった磁場領域で磁化のピークが生じていることがわかる。(c)に示した15Kではピーク磁化は見られないが、 $\chi''$ の値ははっきりと減少しており、ピーク磁化の兆しが現われている。

V<sub>3</sub>SiのH<sub>c2</sub>(0)の値はほぼ210kOeと見積もられ、低温でのピーク効果を調べるために強磁場での測定が必要である。図4は金材研強磁場ステーションにおけるハイブリットマグネットによるワンショット引き抜き法により測定した4.2Kにおける磁化曲線を示している。(a)は磁化曲線全体、(b)と(c)は低磁場および高磁場領域での磁化の様子を示している。ゼロ磁場冷却(ZFC)の状態から数時間かけてゆっくりと磁場を増大して磁化の測定を行っている。ここでは比較のために、VSMによる低磁場での測定結果も重ねて示した。高磁場磁化曲線では広い磁場の範囲で大き

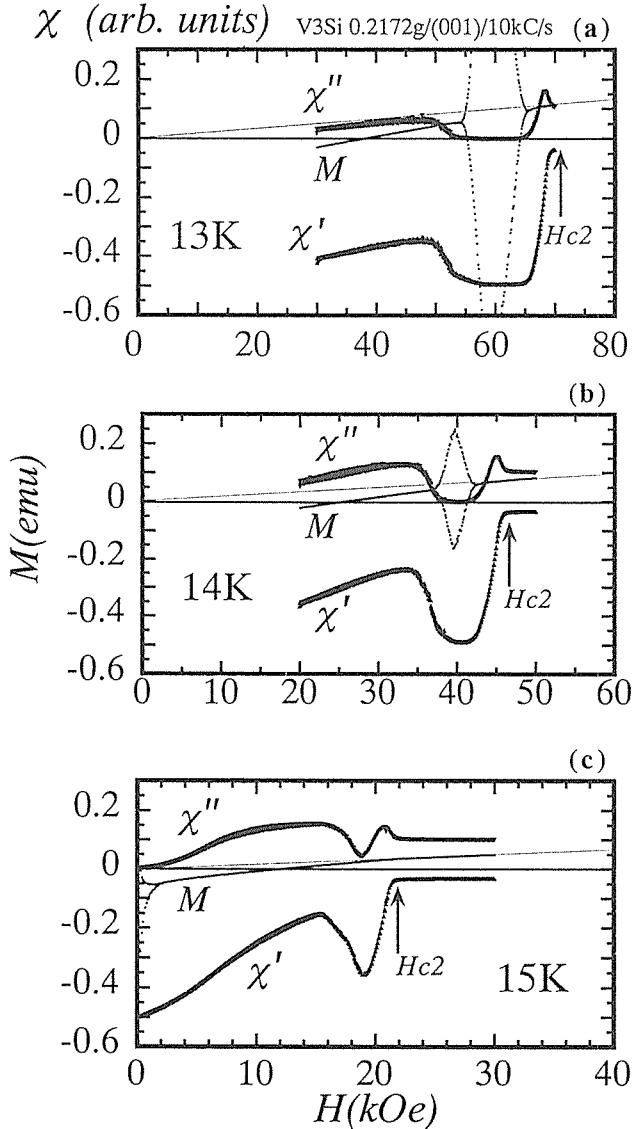


図3 図2と同時に測定した13K, 14Kおよび15Kでの交流帶磁率の磁場依存性。ここでは10kC/secの変動磁場による磁化が複素帶磁率 $\chi^*=\chi'+i\chi''$ で記述できると仮定して $\chi', \chi''$ を求めている。

なフラックスジャンプが生じる。このフラックスジャンプの存在がVSMによる低磁場での測定結果との不一致の原因だと思われる。ピーク磁化状態においてもフラックスジャンプが見られ、これは磁束のピンニング力とピーク効果とが直接関係していないことを示している。

4.2Kにおける $H_{c2}$ の値は192kOeであり、1.5Kになると206kOeに上昇する。ピーク磁化が生じ始める磁場 $H_{pi}$ は4.2Kと1.5Kで、それぞれ154kOeと166kOeであり、低磁場領域での測定結果と合わせてピーク磁場の温度依存性は $H_p(T) \sim H_p(0)[1 - (T/T_c)^2]$ となり、 $H_{c2}$ の温度変化とほぼ一致することが明らかになった。

低磁場の下でのピークの測定は $T_c$ 近傍の温度に限られ、

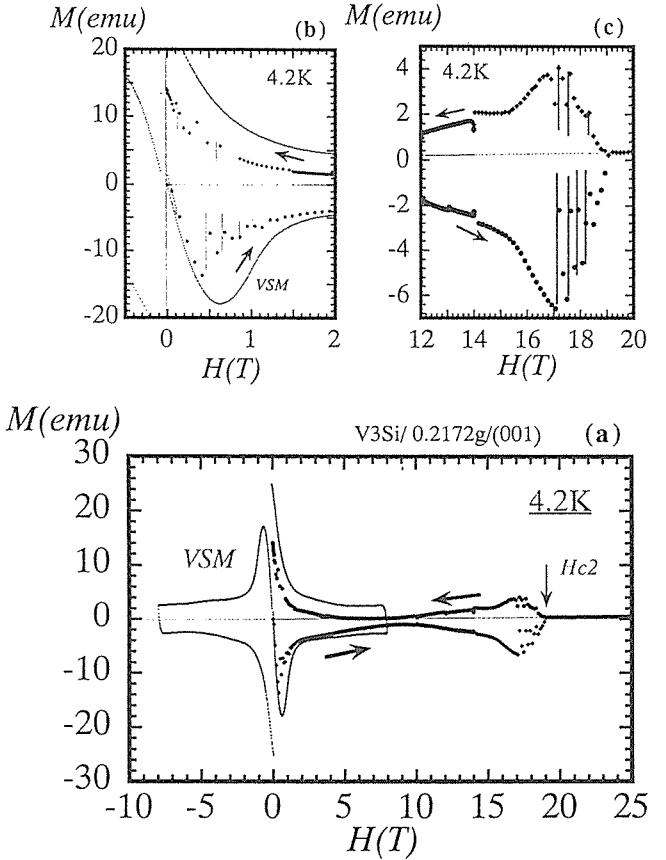


図4 金材研強磁場ステーションにおけるハイブリットマグネットにより測定された磁化曲線。VSMによる低磁場での磁化曲線も重ねて示した。(a)は磁化曲線全体、(b)と(c)は低磁場および高磁場領域での様子を示している。

ピーク磁化は常に磁化が可逆的に変化していた磁場領域で生じていたが、高磁場の下ではより低温での測定が可能になり、磁束のピン力の大きな領域でもピークが現れ、磁化的ヒステリシスと重なることが明らかになった。

ピーク効果のサイズ依存性を調べるために、特別に試料の厚さを電解研磨によって38μまで薄くした試料を用意し、磁化曲線を測定した。この薄膜試料においてもバルク試料と同様な磁化のピーク効果が観察され、温度依存性も全く一致し、ピーク効果のサイズ依存性が小さいことが確認された。(110)面に垂直に磁場を加えても同様なピークが現れ、結晶方位の依存性はあまりない。

合金系単結晶Ti<sub>50</sub>V<sub>50</sub>では、V<sub>3</sub>Siに見られるようなピーク効果は観察されなかった。

## 2. 2 磁化温度曲線で見られるピーク

これまで温度を一定に保って外部磁場を変化したときのピーク効果について調べた。超伝導状態の磁気的な振舞いを知るには直接、磁化と温度の関係を求めることが重要である。

図5はZFCの状態から一定の磁場をえた後、ゆっくり

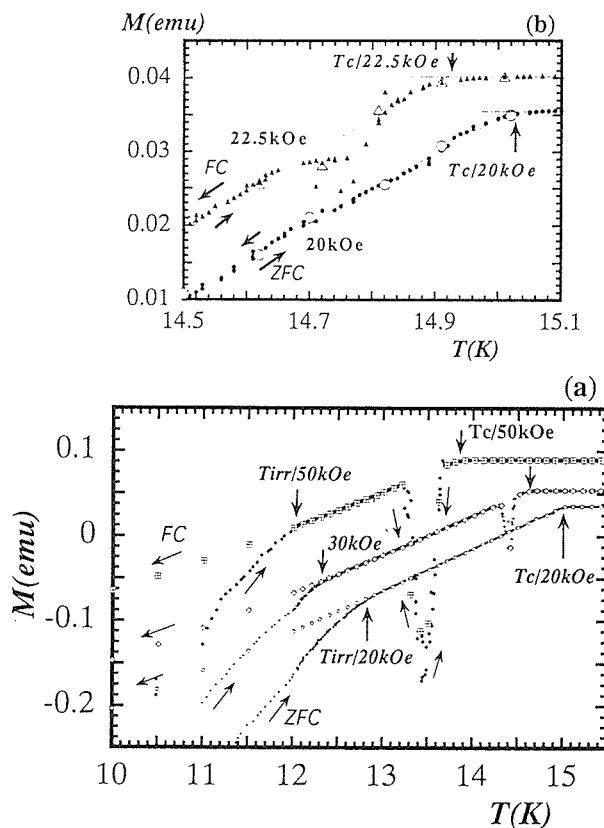


図5 ZFCの状態から一定の磁場を加えた後、ゆっくりと温度を上昇していったときの磁化温度曲線。ZFC, FC磁化が一致する温度を $T_{\text{irr}}$ と定義する。この温度より高温では、ピーク磁化状態を除いて、磁化は可逆的に変化している。(a)は20~50kOeの磁場、(b)は20, 22.5kOeの磁場を加えたときの結果で、20kOeの磁場の下ではピークが現れない。

と温度を上昇したときの磁化温度曲線を示している。この場合にも磁化のピークは観察され、ZFCでもFCの状態でもピークの生じる磁場の範囲は一致する。図に示す、ZFCとFC磁化が一致する温度を不可逆温度 $T_{\text{irr}}$ 、このときの磁場を不可逆磁場 $H_{\text{irr}}(T)$ と定義する。不可逆温度 $T_{\text{irr}}$ より高温では、ピーク磁化状態を除いて、磁化は可逆的に変化している。(a)は20~50kOeの磁場、(b)は20, 22.5kOeの磁場を加えたときの結果を示しており、20kOeの磁場の下ではピークが現れていないことがわかる。結局V<sub>3</sub>Siにおけるピーク効果は $T_c$ 以下15Kまでの温度、20kOe以下の磁場では生ぜず、14.9K, 20.5Tの磁場で、初めてその前兆が現れる。

$H_{\text{irr}}(T)$ の値は温度が低下すると急速に大きくなり、ピーク磁場の温度依存性より大きく、ほぼ11Kの温度で $H_p(T)$ と交差する。従って、 $T_c$ 近傍の測定では磁化が可逆的に変化する磁場領域のみでピークが観察されるが、低温になるとピン力の大きな領域でも現われ、高磁場磁化曲線に見られるように、磁化のヒステリシスと重なることになる。ピーク磁化の値は磁場のスイープ速度、温度変化速度に

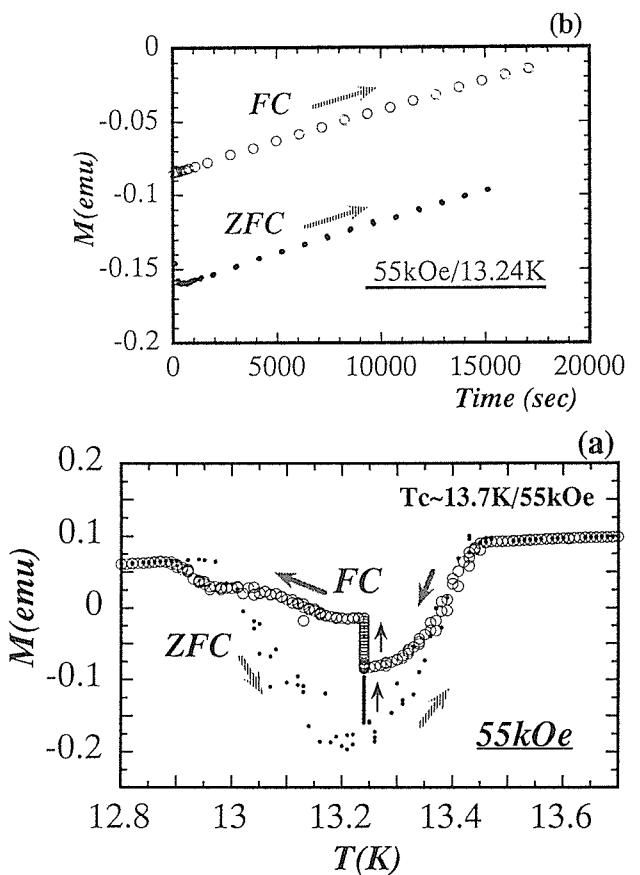


図6 55kOeの磁場の下での磁化温度曲線からピークの現れる温度領域を拡大して示した。(a)はピークの様子、(b)は55kOeの磁場の下でピーク磁化が最高値を示す13.24Kで温度を一定に保ったときのピーク磁化の時間変化を示している。

大きく影響され、この状態が不安定な状態であることを示唆している。図6は55kOeの磁場を加えたときの磁化温度曲線のピーク部分を拡大したものである。ピークの生じる磁場の範囲は、温度を上昇したときのZFCと温度を下げて行ったときのFC状態で同じであるが磁化の値は異なっている。(a)はピークの拡大図であり、ZFCのピーク磁化の方が大きく、且つ値がばらついている。(b)は55kOeの磁場の下でピーク磁化が最高値を示す13.24Kで温度を一定に保ったときのピーク磁化の時間変化を示している。一般に $T_{\text{irr}}$ より低温における第2種超伝導体の磁束状態では常に磁気緩和現象が見られるが、ここに示したピーク磁化の時間変化は通常の磁気緩和より極端に大きく、ピーク磁束状態は急速に減衰し非常に不安定な状態であることが推測される。

### 3 不可逆磁場とステップ状磁束変化

磁化温度曲線の測定により、不可逆磁場 $H_{\text{irr}}(T)$ が存在することが確認されたが、これは金属系第2種超伝導体に

もflux lattice（渦糸格子）以外の超伝導相があることを予想させる。高温超伝導体における磁束状態との類推からV<sub>3</sub>Siの $H_{c2}$ と $H_{irr}(T)$ の間の磁束状態も格子が融解した磁束流体状態になっているとも考えられるが確証はない。いづれにしても $H_{irr}(T)$ が第2種超伝導体における新たな磁束状態に移行する相転移線を意味していることは確実であろう。ここでは $H_{irr}(T)$ を含めた磁気相図とZFC状態の磁化が $T_{irr}$ に至る途中で見られるステップ状磁束変化について報告する。

### 3. 1 不可逆磁場を含む磁気相図

不可逆磁場 $H_{irr}(T)$ は図5に示すように磁化温度曲線におけるZFC, FC曲線が一致する温度から決定される。従って多くの磁場の下での磁化温度曲線を測定することによって $H_{irr}(T)$ の温度依存性を求めることができる。 $H_{irr}(T)$ の値は温度が低下すると急速に大きくなる。Ti<sub>50</sub>V<sub>50</sub>単結晶の磁化温度曲線にはピーク効果は現われないが、 $H_{irr}(T)$ の振舞いはV<sub>3</sub>Siの場合と同じ傾向を示している。

図7はV<sub>3</sub>SiとTi<sub>50</sub>V<sub>50</sub>の磁気相図である。ここでは $H_{c2}$ ,  $H_{irr}(T)$ と共にV<sub>3</sub>Siのピーク効果の結果も示している。ここで、 $H_{pi}(T)$ と $H_{pm}(T)$ はそれぞれ、ピークが現れ始める磁場と最大ピークに対応する磁場を意味している。

$H_p(T)$ の温度依存性は $H_p(T) \sim H_p(0)[1 - (T/T_c)^2]$ となり、 $H_{c2}$ の温度変化と同じである。不可逆磁場 $H_{irr}(T)$ の温度依存性は $H_p(T)$ に比べてはるかに急激であり、ほぼ11Kで $H_p(T)$ と交差する。金属系第2種超伝導体の $H_{c2}$ と $H_{irr}(T)$ の間の状態がどのような磁束状態であるかはまだ不明である。現在磁場中での低温比熱の測定を行っており、より詳しい磁気相図が得られる見込みである。

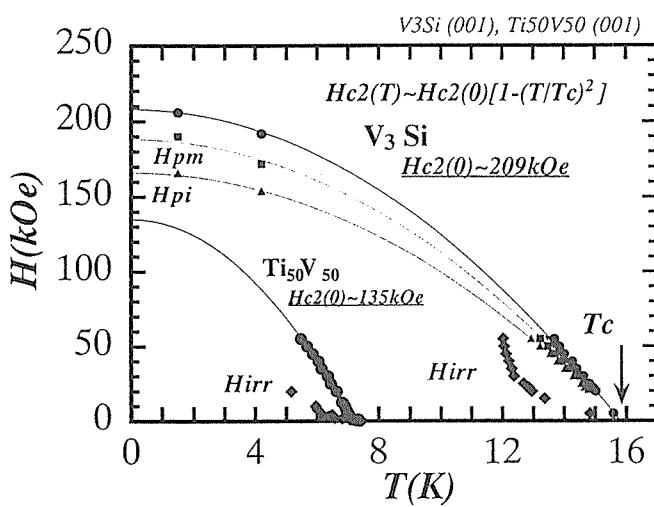


図7 V<sub>3</sub>SiとTi<sub>50</sub>V<sub>50</sub>の磁気相図。 $H_{c2}$ ,  $H_{irr}(T)$ と共にV<sub>3</sub>Siのピーク効果の結果も示している。ここで、 $H_{pi}(T)$ と $H_{pm}(T)$ はそれぞれ、ピークが現れ始める磁場と最大ピークに対応する磁場である。

### 3. 2 ステップ状磁束変化

ゼロ磁場冷却した試料に外部から磁場を加えると不安定な磁束状態が生じ、この非平衡な状態は試料内部に磁束（フラクソン）が侵入し続けることによって緩和していく。磁気緩和は非平衡度が解消されるまで続き、べき乗則に従う緩和曲線が示すように、緩和の量は時間の経過とともにいくらでも小さくなる。

ZFCの状態から一定磁場を加えて温度を上昇するということは系の非平衡度を急激に増加させることになり、磁束の侵入を加速することになる。磁束の侵入は磁場が不可逆磁場 $H_{irr}(T)$ に対応する温度になるまで続き、 $H_{irr}(T)$ になると緩和現象が完了する。

比較的低磁場の下での磁化温度曲線で、温度をゆっくりと上昇したとき、 $H_{irr}(T)$ に至る途中で悪魔の階段を思わせるステップ状の磁束変化が観測される。図8(a)はZFCの状態から1kOeの磁場を加えた後、ゆっくりと温度を上昇したときの磁化変化の様子を示している。(b)と(c)は階段状の磁束変化部分を拡大して示している。このように縦軸のスケールを一桁変化させると、新たなステップが現われ、まさにフラクタル的である。これは磁化の長時間緩和の実験で、ZFCの状態に外部磁場を加えると、磁束侵入によって非平衡状態が緩和し、べき乗則に従う緩和曲線が得られることと等価である。これらの現象はともに不可逆過程によって形成される散逸構造に深く関連しており、階段状の磁束変化は新たな磁束状態への自己組織化の過程を示しているといえる<sup>20)</sup>。実際に階段状の磁束変化が起こる温度、磁場領域で中性子小角散乱の実験を行うと散乱像は一点に集中せず、大きく拡がっており、渦糸格子がAbrikosovの3角格子による単結晶ではなく、もっと複雑な構造を示していることを暗示している。

Ti<sub>50</sub>V<sub>50</sub>合金系単結晶の磁化温度曲線でも階段状の磁束変化が観察される。図9は0.5kOeの磁場を加えたときのZFC状態の磁化の変化を示しており、(a)～(c)は縦軸の目盛をそれぞれ一桁づつ小さくしている。ステップと不連続な磁化の跳びはZFC磁化がFC曲線に一致する $T_{irr}$ まで続いていることがわかる。

### 4 まとめ

これまでV<sub>3</sub>Si, Ti<sub>50</sub>V<sub>50</sub>単結晶の磁束状態に関する研究を進めており、ここでは交流帯磁率、高磁場測定により、ピーク磁場 $H_p(T)$ および不可逆磁場 $H_{irr}(T)$ を含む、Ti<sub>50</sub>V<sub>50</sub>, V<sub>3</sub>Siの新しい磁気相図を求め、次ぎのような新しい事実を明らかにした。

- 1) 磁場を一定にして温度を変化したときにも磁化のピークは観察され、ZFCでもFCの状態でもピークの生じる磁場の範囲は一致する。
- 2)  $T_c$ 以下15Kまでの温度、0.2T以下の低磁場ではピークは現れず、14.9K, 0.21Tの磁場で、初めてピーク

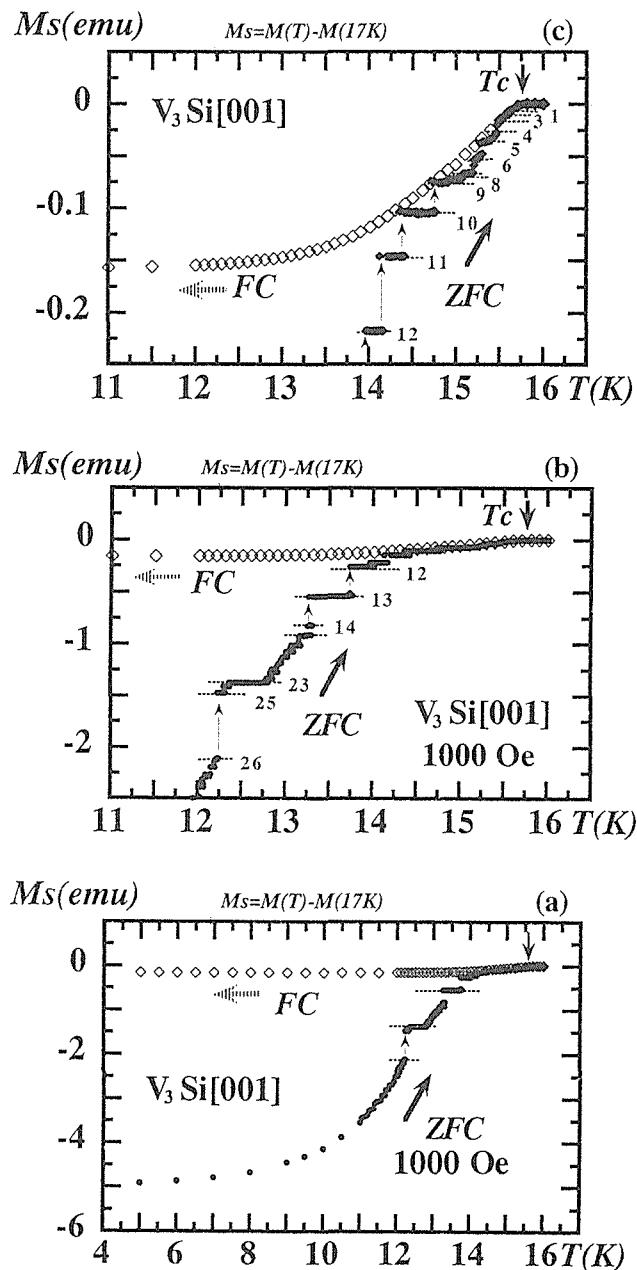


図8 ピークが現れない低磁場の磁化温度曲線でしばしば階段状の磁束変化が観察される。(a)はZFCの状態から1kOeの磁場を加えた後、ゆっくりと温度を上昇したときの磁化変化を示している。(b)と(c)は階段状の磁束変化部分を、それぞれ縦軸の目盛を一桁変えていている。

の前兆が現れる。

- 3) 磁化温度曲線で不可逆磁場  $H_{\text{irr}}(T)$  が存在することが確認され、 $H_{\text{c}2}(T)$  と  $H_{\text{irr}}(T)$  の間には渦糸格子以外の新たな磁束状態が形成されていると考えられる。
- 4) ピーク磁場の温度依存性は  $H_p(T) \sim H_p(0)[1 - (T/T_c)^2]$  となり、 $H_{\text{c}2}$  の温度変化と同じである。不可逆磁場  $H_{\text{irr}}(T)$  の温度依存性は非常に大きく、温度の低下と

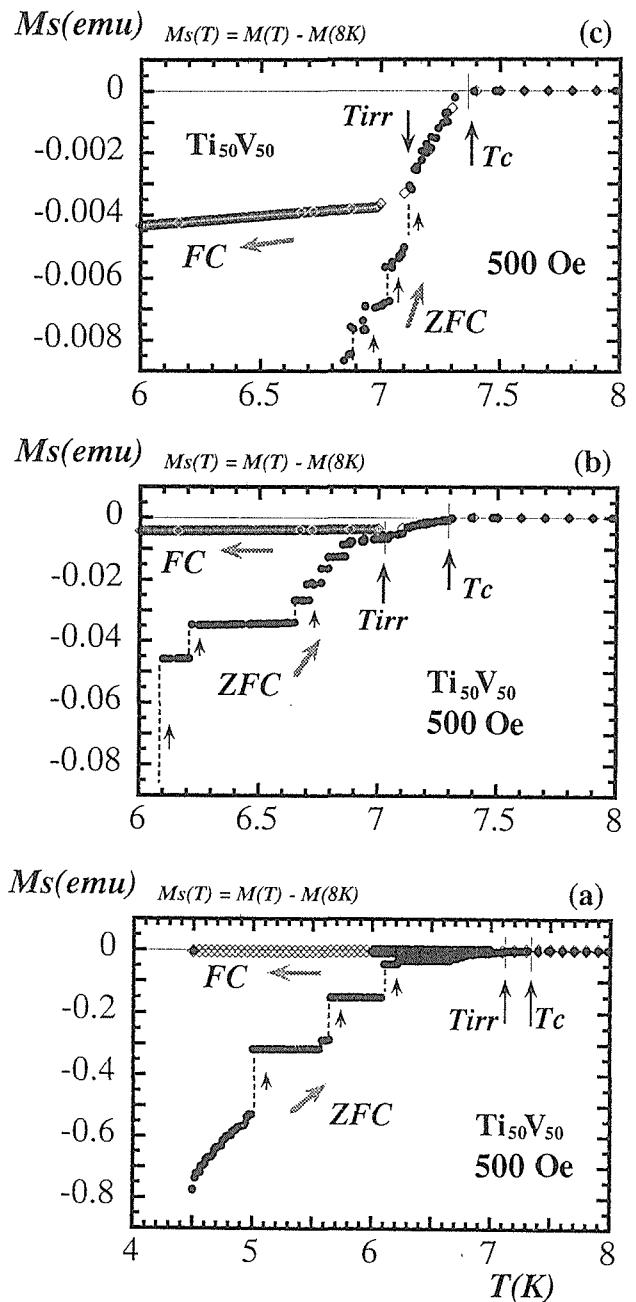


図9  $\text{Ti}_{50}\text{V}_{50}$  合金系単結晶の磁化温度曲線でも階段状の磁束変化が観察される。(a)～(c)は0.5kOeの磁場を加えたときの磁化変化を示しており、縦軸の目盛をそれぞれ一桁づつ小さくしている。

共に急激に増大し、ほぼ11Kで  $H_p(T)$  と交差する。その結果、磁化が可逆的に変化する磁場領域のみで見られていたピークが、低温になるとピン力の大きな領域でも現われ、磁化のヒステリシスと重なることになる。

- 5)  $\text{Ti}_{50}\text{V}_{50}$ ,  $\text{V}_3\text{Si}$  の磁化温度曲線で、温度を上昇していくと  $H_{\text{irr}}(T)$  に至る途中で常に階段状の磁束変化が観測

される。これは新たな磁束状態への自己組織化の過程を示していると思われる。

### 参考文献

- 1) M. Uehara and B. Barbara: J. Physique 47 (1986) 235.
- 2) M. Uehara, B. Barbara, B. Dieny and P.C.E. Stamp: Phys. Lett. 114A (1986) 23.
- 3) B. Barbara, M. Uehara and P.C.E. Stamp: J. Physique 49 (1988) C8-529.
- 4) M. Uehara, J. Magn. Magn. Mat. 31 (1983), 1017.
- 5) B. Barbara, C. Paulsen, L.C. Sampaio, M. Uehara, D. Fruchart, J.L. Tholence, A. Marchand, J. Tejada and S. Linderoth, Proc. Int. Workshop, Studies of Magnetic Properties of Fine Particles and Their Relevance to Materials Science, edited by Dormann and Fiorani (Elsevier, Amsterdam, 1991).
- 6) C. Paulsen, L.C. Sampaio, B. Barbara, D. Fruchart, A. Marchand, J.L. Tholence, and M. Uehara, Phys. Letters 161 (1991), 319. Also J. Magn. Magn. Mat. 116 (1992), 67.
- 7) C. Paulsen, L.C. Sampaio, B. Barbara, R. Tucooulou-Tachoueres, D. Fruchart, A. Marchand, J.L. Tholence and M. Uehara: Euro-Phys. Lett. 1 (1992), 643.
- 8) B. Barbara, L.C. Sampaio, A. Marchand, M. Uehara, C. Paulsen, J.L. Tholence, and D. Fruchart: Proc. 4th Int. Symp on Foundations of Quantum Mechanics in the Light of New Technology, edited by M. Tsukahara et al., (JJAP Tokyo, 1993).
- 9) B. Barbara, L. C. Sampaio, J. E. Wegrowe, B. A. Ratnam, A. Marchand, C. Paulsen, M. A. Novak, J. L. Tholence, M. Uehara and D. Fruchart: J. Appl. Phys. 73 (1993), 6703.
- 10) 上原満, 平野敏幸, 伊藤喜久男, 小川恵一: 金材研報告集13 (1992) 233.
- 11) M. Uehara and B. Barbara, J. Phys. I France 3 (1993), 863.
- 12) M. Uehara, T. Numazawa, T. Hirano and B. Barbara, Physica C235 (1994), 2905.
- 13) M. Uehara, NATO ASI Series "Quantum Tunneling of the Magnetization" Kluwer academic publishers (1996).
- 14) 上原満, 門脇和男, B. Barbara: 金材研報告集16 (1995).
- 15) 上原満, 沼澤健則, B. Barbara: 金材研報告集19 (1997).
- 16) K. Yagasaki, M. Hedo and T. Nakama : J. Phys. Soc. Jpn. 62, (1993) 3825.
- 17) K. Gloos, R. Modler, H. Shimanski, C. D. Bredl, C. Geibel, F. Steglich, A. I. Buzdin, N. Sato, and T. Komatsubara : Phys. Rev. Lett. 70 (1993) 501.
- 18) A. D. Huxley, C. Paulsen, O. Laborde, J. L. Tholence, D. Sanchez, A. Junod and R. Calemczuk : J. Phys.; Condence Matter 5 (1993) 7709.
- 19) M. Ishio, T. Kobayashi, N. Toyota, T. Fukase, and Y. Muto : Phys. Rev. B38 (1988) 4457.
- 20) M. Uehara, to be published.

### 研究発表

(口頭)

- 1) Cuイオン照射された $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ 単結晶の磁気緩和とピーク効果, 上原満, 池田省三, 茂筑高士, 門脇和男, 岡安悟, 数又幸生(原研, 東海研究所)日本物理学会, 1996, 4.
- 2) 高温超伝導体の磁束状態と $1/H$ 則 I, 上原満, 日本物理学会, 1996, 10.
- 3) 高温超伝導体の磁束状態と $1/H$ 則 II, 上原満, 日本物理学会, 1997, 3.
- 4)  $\text{V}_3\text{Si}$ 単結晶の高磁場中の磁化曲線, 上原満, 鈴木博之, 木戸義勇: 物理学会発表, 1997, 10.
- 5) 第2種超伝導体 $\text{V}_3\text{Si}$ ,  $\text{Ti}_{50}\text{V}_{50}$ 単結晶に見られる階段状磁束変化, 上原満, 沼澤健則: 物理学会発表, 1998, 3.

(誌上)

- 1) Relaxation of Thermo-remanent Magnetization in Different Magnetic Phases of Fe-rich f-FeNiCr Alloys, G. Sinha, R. Chatterjee, M. Uehara, A. K. Majumdar, J. M. M. 164(1996) 345.
- 2) Self-Organized Criticality and Staircase Behavior of Vortices in Conventional Superconductors, M. Uehara, to be published.
- 3) Reentrant Peak Effects and Melting of a flux lattice in  $\text{V}_3\text{Si}$  - Low Temperature Specific Heat and Vortex Matter -, M. Uehara and T. Numazawa, to be published.

# 赤外・ラマン分光法による金属酸化物の評価と物性に関する研究

基盤研究

物性解析研究部

平田俊也

平成7年度～平成9年度

## 要 約

固体物理学の様々な現象において、フォノンが重要な役割を果たしている事は良く知られている。金属酸化物が示す物性をフォノンの立場から評価する研究を行ってきた。本研究課題では金属酸化物の固溶体について、フォノンモードの振る舞いを赤外・ラマン分光法により調べ結晶構造に関する情報とともに、これら金属酸化物の評価と物性に関する研究を行った。また、金属酸化物の示す相転移について、その機構を解明するために、赤外・ラマン分光法を適用しフォノンの立場から研究を行った。いくつかの結果についてその概略を報告する。

### 1 $\text{Y}_2\text{O}_3$ , $\text{CeO}_2$ をドープした $\text{ZrO}_2$ 多形態の赤外・ラマン分光学的研究

$\text{Y}_2\text{O}_3$  (1,2,8モル%)と12モル%  $\text{CeO}_2$ をドープした $\text{ZrO}_2$ の赤外・ラマン分光学的研究をX-線回折とともに行った。 $\text{ZrO}_2$ 多形態の赤外・ラマンスペクトルはユニークなスペクトル-光学的フォノンによって特長づけられた。 $\text{ZrO}_2$ -12モル%  $\text{CeO}_2$ に対する低温の赤外分光は123Kで580と725  $\text{cm}^{-1}$ のモードが正方晶から单斜晶に変態する時に突然現れることを明らかにした。580  $\text{cm}^{-1}$ モードの積分強度は狭い温度範囲2Kで不連続な変化を示した。また、 $\text{ZrO}_2$ -3モル%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ で正方晶-单斜晶の相変態が起こらないのはc/a=1.012が $\text{ZrO}_2$ -12モル%  $\text{CeO}_2$ のc/a=1.018に比べて小さいことによるものと結論した。

### 2 $\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ ( $x \leq 0.1$ ) 固溶体の赤外・ラマンスペクトル

$\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$  ( $x \leq 0.1$ ) の赤外・ラマンスペクトルを室温で測定した。 $\text{TiO}_2$ に対する448  $\text{cm}^{-1}$   $\text{Eg}$ モードはxとともにソフトになりブロードになる。一方、613  $\text{cm}^{-1}$   $\text{A}_{1g}$ モードはほとんど波数を変えないが少しブロードになる。235  $\text{cm}^{-1}$ に観察されるラマンバンドはxとともに波数が減少した。また、398  $\text{cm}^{-1}$ と516  $\text{cm}^{-1}$ における赤外活性モードはxとともにソフトになった。X-線回折により格子常数a, bは $\text{TiO}_2$ における酸素位置を変えながら、xとともに直線的に増加した。 $\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ の光学モードの濃度依存性は、 $\text{Ti}^{4+}$ よりイオン半径の小さい $\text{Zr}^{4+}$ で $\text{Ti}^{4+}$ が置換されたときの八面体 $\text{TiO}_6$ における6本のアニオニカチオン結合の力常数の変化に関係している事を指摘した。

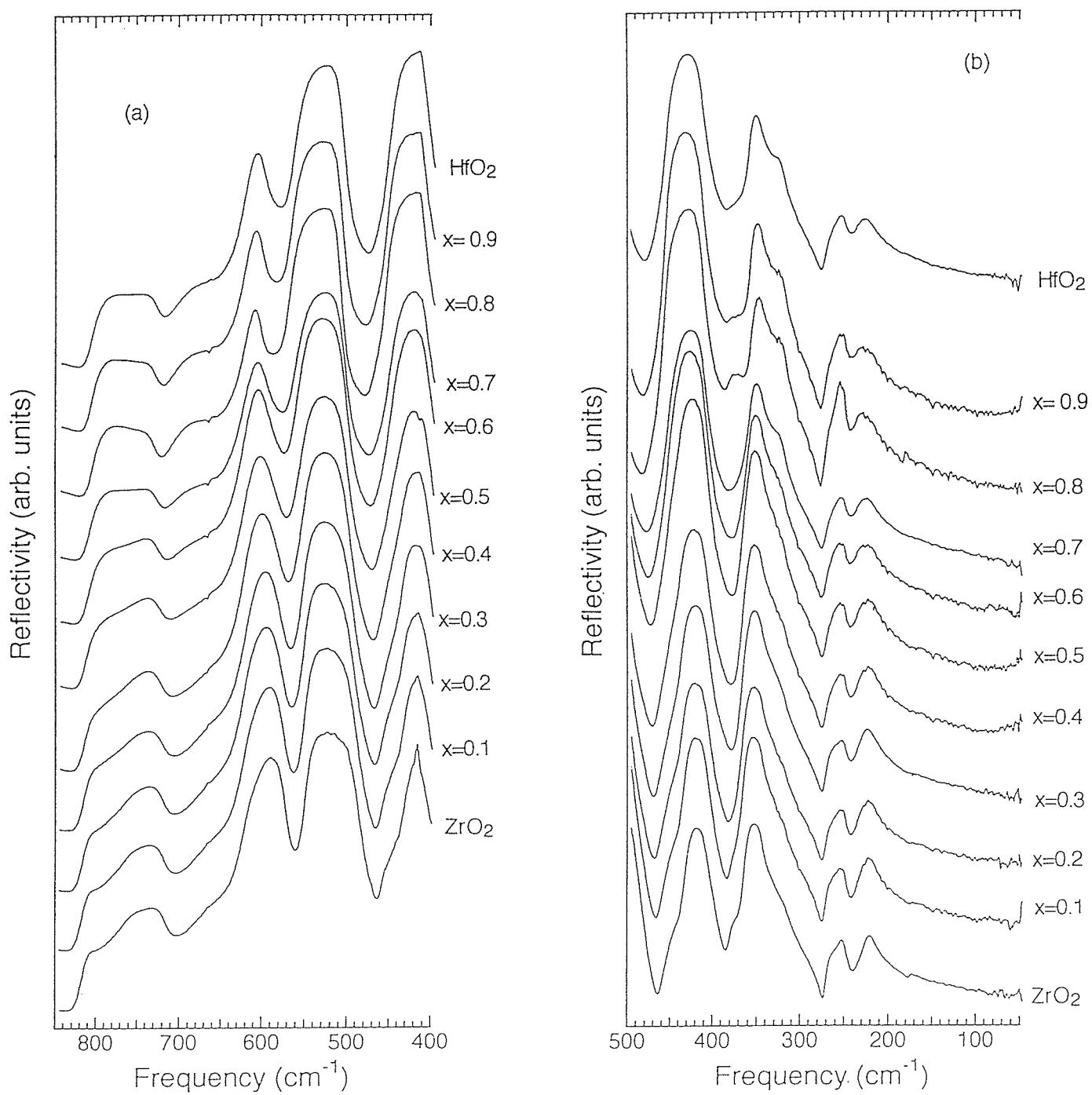
### 3 $\text{ZrO}_2-\text{HfO}_2$ 固溶体に関する赤外分光学的研究

$\text{Zr}_{1-x}\text{Hf}_x\text{O}_2$  固溶体 ( $0 \leq x \leq 1$ ) の赤外反射スペクトルを

波数範囲50-4000  $\text{cm}^{-1}$ にわたって、フォノン特性に及ぼす組成の影響を調べるために、フーリエ赤外分光光度計によって測定した。スペクトルはxとともに系統的に変化し、5A<sub>u</sub>と7B<sub>u</sub>の赤外活性モードを同定した。 $\text{Zr}_{1-x}\text{Hf}_x\text{O}_2$ のスペクトルはxとともに系統的に波数、幅、強度の変化を示した。特に、585  $\text{cm}^{-1}$ と606  $\text{cm}^{-1}$ のモードは非直線的にxとともに硬くなった。格子常数a, b, cはxとともに直線的に減少し、 $\beta$ はx=0.6まで最初増加しその後減少した。赤外モードが硬くなるのはイオン半径の小さい $\text{Hf}^{4+}$ が $\text{Zr}^{4+}$ を置換するときの単位胞の体積の減少によって、ボンドが強くなることによると結論した。また、x=0.8で観察されるモードの波数、幅、強度が異常を示すのは $\text{Zr}_{1-x}\text{Hf}_x\text{O}_2$ の7本のラマンモードの波数がx=0.3とx=0.6で不連続を示す事に特長づけられる2モードの振る舞いと対応しているものと結論した。図1は $\text{Zr}_{1-x}\text{Hf}_x\text{O}_2$ の400-850  $\text{cm}^{-1}$ と50-500  $\text{cm}^{-1}$ の波数範囲における赤外反射スペクトルを示し、図2は $\text{Zr}_{1-x}\text{Hf}_x\text{O}_2$ で観察される赤外モードの波数に対するx依存性を示したものである。

### 4 $\text{TiO}_2-\text{SnO}_2$ の光学フォノンの濃度依存性

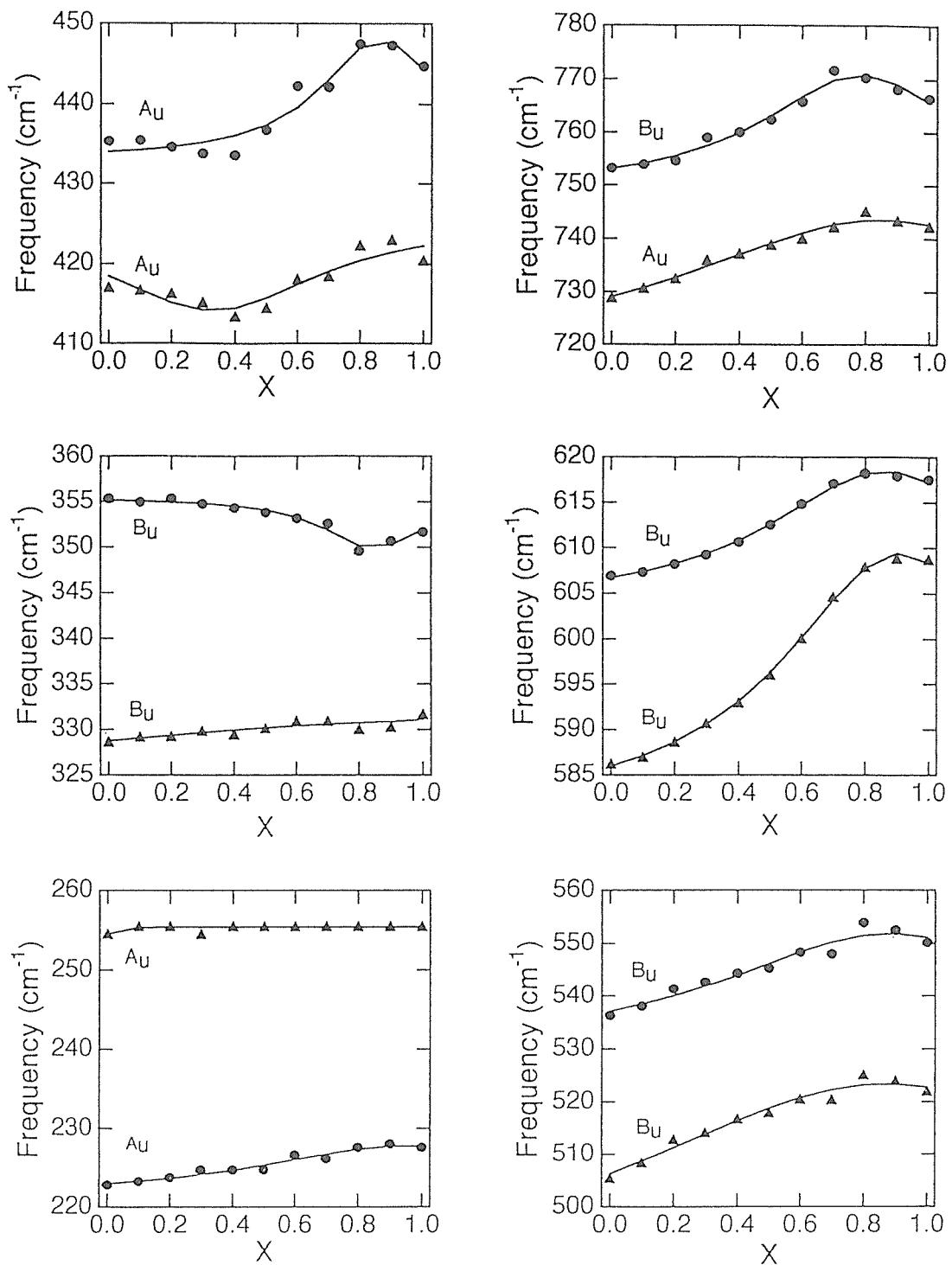
$\text{TiO}_2-\text{SnO}_2$ 系について、光学フォノンの濃度依存性をラマン散乱とフーリエ変換赤外分光により調べた。X線回折によりx=0.1ごとの複合酸化物 $\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ は均一相(正方晶)であることを確認した。 $\text{TiO}_2$ に対する449  $\text{cm}^{-1}$   $\text{A}_{1g}$ と610  $\text{cm}^{-1}$   $\text{E}_g$ ラマンモードはxとともに波数、幅は直線的に変化しなかった。光学フォノンのx依存性は $\text{TiO}_2$ における八面体歪みを反映していて、八面体歪みについては $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ について異なるかつ異方的な圧縮率や熱膨張係数が深く関係している事を明らかにした。赤外活性モードA<sub>2u</sub>とE<sub>u</sub>モードも50-900  $\text{cm}^{-1}$ の間でxとともに系統的に変化した。 $\text{TiO}_2$ の光学フォノンの濃度依存性を複合結晶のモードの観点から議論している。図3は $\text{TiO}_2$ の構造とこの構造

図1  $Zr_{1-x}Hf_xO_2$ の $400\text{-}850\text{cm}^{-1}$ (a)と $50\text{-}500\text{cm}^{-1}$ (b)の波数範囲における赤外反射スペクトル

に対するラマン・赤外活性モードに対するc-軸にそって見えた時の原子変位を示したもで、 $Ti_{1-x}Sn_xO_2$ におけるこれらのモードのx依存性を測定した。また、図4は $100\text{-}820\text{cm}^{-1}$ の波数範囲における $Ti_{1-x}Sn_xO_2$ のラマンスペクトルのx依存性を示したものである。表1は $TiO_2$ 、 $SnO_2$ の圧縮率、熱膨張係数、及び体積圧縮率（体積熱膨張係数）を示したものでこれらの値が異なりかつ異方的であり、これが光学モードのx依存性と深く関係しているものと思われる。

## 5 ラマン活性モードと12モル% $CeO_2$ をドープした $ZrO_2$ における正方晶-単斜晶相転移

12モル%  $CeO_2$ をドープした正方晶 $ZrO_2$  (Ce-TZP)について、低温における正方晶-単斜晶相転移のラマン分光による研究を行った。Ce-TZPの正方晶( $D^{15}_{4h}$ ;  $P4_2/nmc$ )と単斜晶( $C^5_{2h}$ : $P2_1/c$ )に対する $A_{1g}$ 、 $B_{1g}$ 、 $E_g$ 、 $A_g$ のラマン活性モードを温度範囲296-76Kでモニターした。正方晶に対

図2  $Zr_{1-x}Hf_xO_2$  の赤外モードの波数に対する  $x$  依存性

する  $139\text{cm}^{-1}$   $B_{1g}$  と  $253\text{cm}^{-1}$   $E_g$  モードは消失することなく、 $121\text{K}$ で誘起される正方晶-単斜晶相転移の後でも単斜晶に対応するラマンモードと共に存する事がわかった。正方晶に対する  $A_{1g} + 2B_{1g} + 3E_g$  のすべてのラマンモードは観察されたが、単斜晶に対する  $9A_g + 9B_g$  のラマンモードは観察さ

れなかった。変態直後のラマンスペクトルをローレンツ曲線にフィットすることにより、ラマンモードの波数、幅、強度を決定した。 $139\text{cm}^{-1}$   $B_{1g}$ ,  $253\text{cm}^{-1}$   $E_g$  モードと他のラマン活性モードは  $121\text{K}$ で波数、幅、強度の温度に対するプロットで異常を示した。ラマン活性モードの波数、幅、強

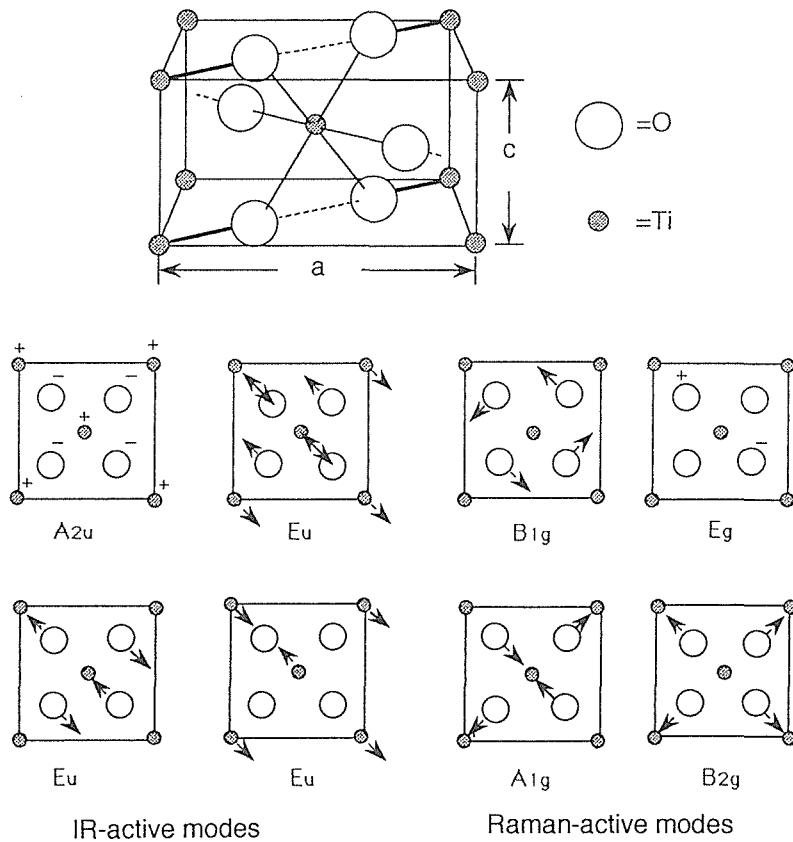


図3 ルチル構造とこの構造に対するラマン・赤外モードに対するc-軸に沿って見たときに原子変位

表1  $\text{SnO}_2$  と  $\text{TiO}_2$  の圧縮率  $\kappa_{a,c}$  と熱膨張係数  $\beta_{a,c}$ 、比  $\kappa_a/\kappa_c$  ( $\beta_a/\beta_c$ ) も示されている。体積熱膨張係数  $\beta_v$  (体積圧縮率  $\kappa_v$ ) は  $\beta_v(\kappa_v) = 2\beta_a(\kappa_a) + \beta_c(\kappa_c)$  に等しい

	$\text{SnO}_2$	$\text{TiO}_2$
$\kappa_a (10^{-4}/\text{kbar})$	1.3	1.93
$\kappa_c (10^{-4}/\text{kbar})$	1.9	0.8
$\kappa_a/\kappa_c$	0.68	2.41
$\beta_a (10^{-6}/\text{K})$	4.0	8.5
$\beta_c (10^{-6}/\text{K})$	3.7	11.0
$\beta_a/\beta_c$	1.08	0.77
$\kappa_v (10^{-4}/\text{kbar})$	4.5	4.73
$\beta_v (10^{-6}/\text{K})$	11.0	28.0

度の温度依存性を  $\text{ZrO}_2$  及びドープ型  $\text{ZrO}_2$  の正方晶、単斜晶についての構造、分光学的情報を参考にして考察している。図5は12モル%  $\text{CeO}_2$  をドープした  $\text{ZrO}_2$  の296, 186, 135, 121, 76K(下から上)のラマンスペクトルを示す。図6は変態前後296K(下)と76K(上)におけるラマンスペクトルのローレンツ曲線によるフィッティングを示したものであり、図7は正方晶と単斜晶に対するラマン活性モードの波数の温度に対するプロットを示したものである。

## 6 ペロブスカイト化合物 $\text{Sr}_{1-x}\text{M}_x\text{TiO}_3$ ( $\text{M}=\text{Ca}, \text{Mg}; 0 \leq x \leq 1$ ) の振動スペクトルとX-線回折

一連のペロブスカイト化合物  $\text{Sr}_{1-x}\text{M}_x\text{TiO}_3$  を固相反応によって合成し、フーリエ変換赤外分光、ラマン散乱、X線回折により調べた。 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$  系については、置換型固溶体が広いx範囲にわたって形成された。立方  $\text{SrTiO}_3$  の単位胞の体積は  $\text{Sr}$  より小さいイオン半径  $\text{Ca}$  で置換されることにより減少する事、  $\text{Sr}-\text{O}$  のボンド長さの減少は  $\text{Ti}-\text{O}$  ボンド長さが短くなることによりマッチされる事がわかった。一方、  $\text{Sr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{TiO}_3$  系については固溶体の形成は  $x \leq 0.2$  に限定されることがわかった。 $\text{Sr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{TO}_3$  のラマンスペクトル、赤外反射スペクトル X-線回折プロファイルは立方晶  $\text{SrTiO}_3$  と六方晶  $\text{MgTiO}_3$  の共存によって特長づけられる。 $\text{SrTiO}_3$  に対する  $\text{Ca}$  及び  $\text{Mg}$  の固溶限は  $\text{A}^{II}\text{B}^{IV}\text{O}_3$  に対するエンタルピーと許容因子との相関に基づいて考察されている。図8(a), (b)は  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$  と  $\text{Sr}_{1-x}\text{Mg}_x\text{TiO}_3$  の 350-1000cm<sup>-1</sup>範囲における赤外反射スペクトルのx依存性を示したものである。

## 7 プロトンを注入した $\text{MoO}_3$ のラマンスペクトル

プロトンを  $1, 2, 4 \times 10^{16} \text{ H}^+/\text{cm}^2$  注入した  $\text{MoO}_3$  のラマン

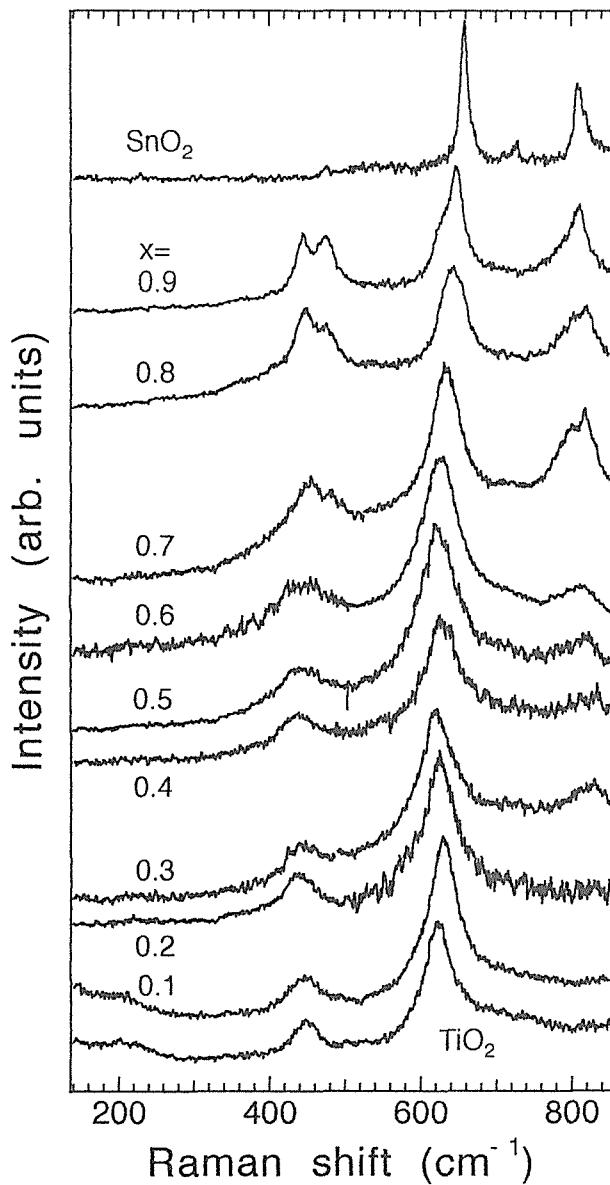


図4  $\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$  の波数範囲  $100-820\text{cm}^{-1}$  におけるラマンスペクトルの  $x$  依存性

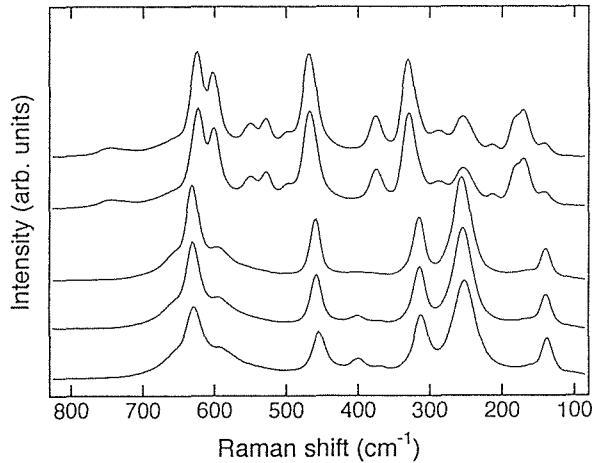


図5 12モル%  $\text{CeO}_2$  をドープした  $\text{ZrO}_2$  の 296, 186, 135, 121, 76 K (下から上) でのラマンスペクトル

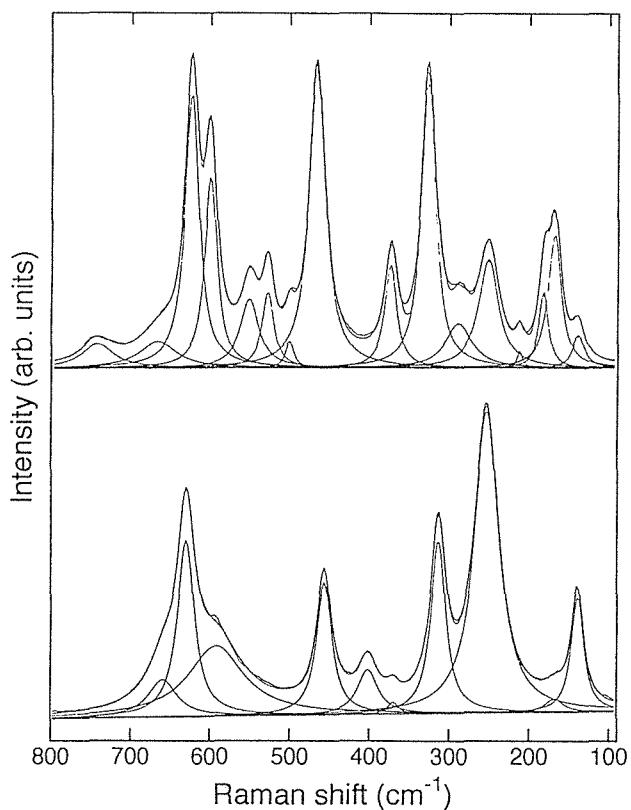


図6 変態前後 296 K (下) と 76 K (上) におけるラマンスペクトルのローレンツ曲線によるフィッティング

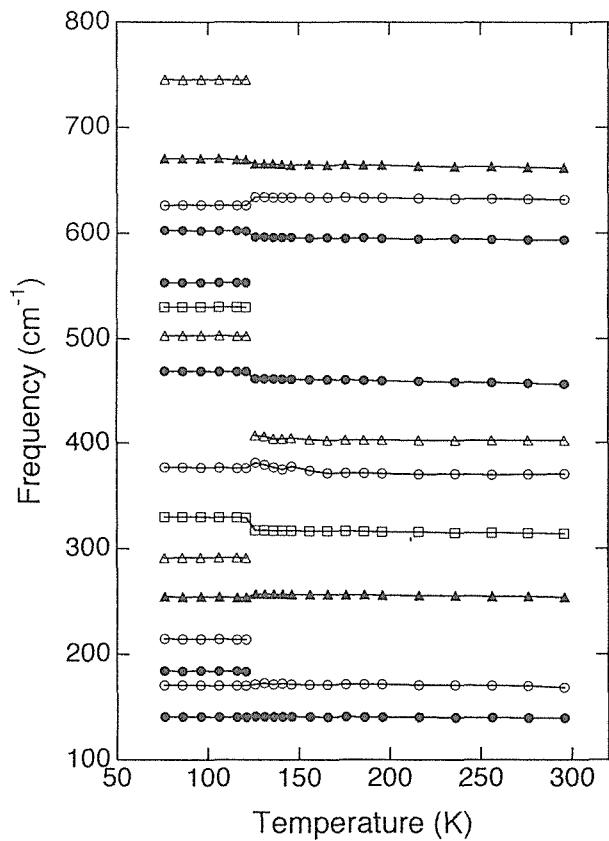
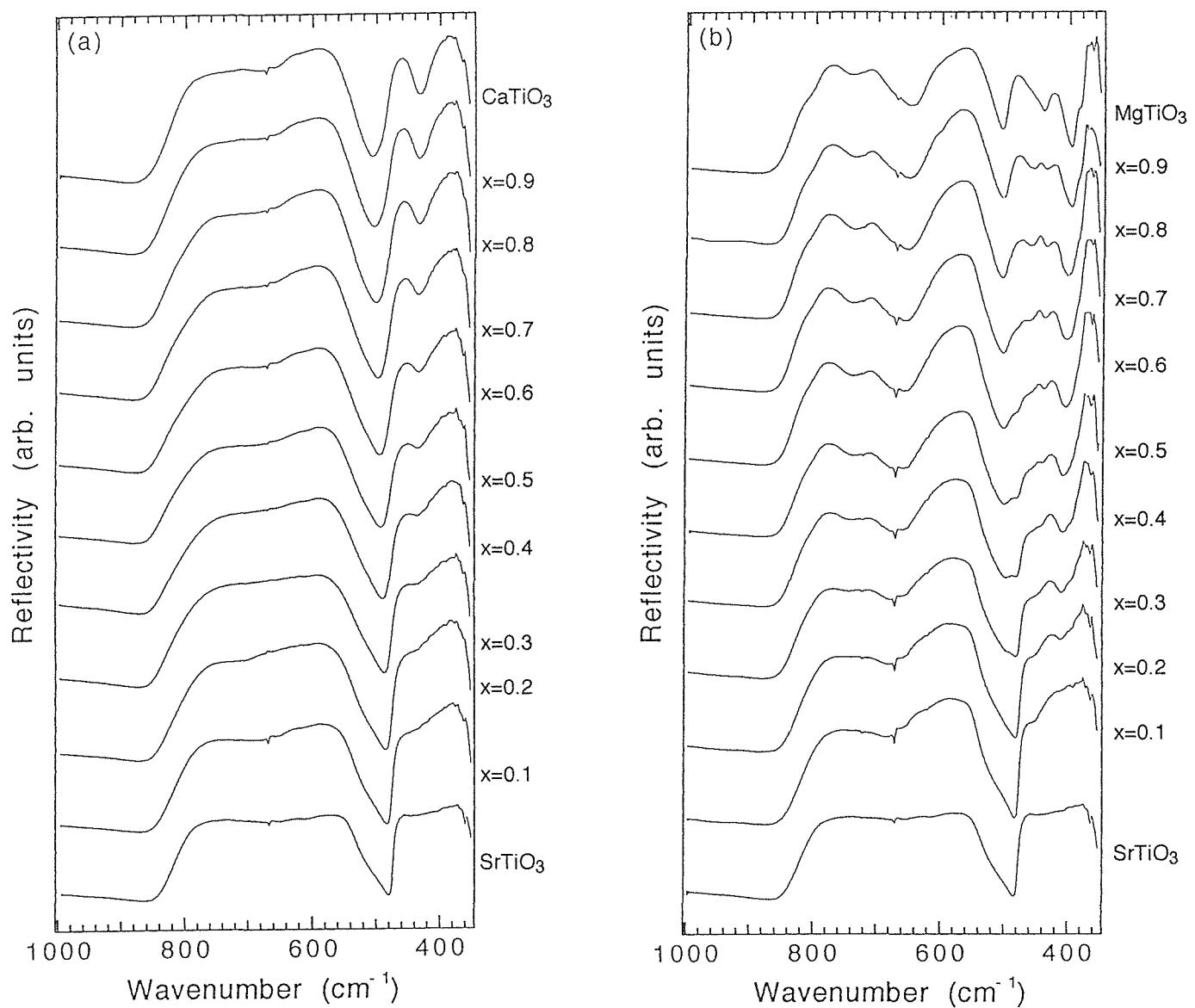


図7 正方晶と单斜晶に対するラマン活性モードの波数の温度に対するプロット

図8  $\text{Sr}_{1-x}\text{CaxTiO}_3$ (a)と $\text{Sr}_{1-x}\text{MgxTiO}_3$ (b)の波数範囲500-1000cm<sup>-1</sup>における赤外反射スペクトル

スペクトルを室温で測定した。100-1100cm<sup>-1</sup>の波数範囲で観察される大部分のA<sub>g</sub>とB<sub>g</sub>のラマンモードはフォノンのスクリーチによって強度が減少する事がわかった。MoO<sub>3</sub>に対する998と811cm<sup>-1</sup>におけるA<sub>g</sub>のラマンモードは4×10<sup>16</sup> H<sup>+</sup>/cm<sup>2</sup>のドーズ量で硬くなつた。

一方、MoO<sub>3</sub>の斜方晶構造はMoO<sub>3</sub>の八面体歪みを除いては格子定数の顕著な変化を示さずほとんど変わらない事がわかった。得られた結果をMoO<sub>3</sub>及び水素モリブデンプロンズの構造に関する情報を基に議論している。

### 8 Siの熱酸化に伴う赤外振動モード

Si(100)単結晶を酸素雰囲気中773-1273Kで熱酸化した試料で観察される赤外吸収スペクトルを400-4000cm<sup>-1</sup>の

波数範囲でフーリエ変換赤外分光により測定した。Si-O-Si伸縮振動、曲げ、ロッキング振動モードが1075, 810, 450 cm<sup>-1</sup>の波数で観察された。最も顕著な知見は1000-1300 cm<sup>-1</sup>の伸縮振動モードは少なくとも4本の成分に分けられ、主成分は波数と幅に関して特長的な温度依存性を示す事わかった。図9は1273Kと773Kで10.8ks間熱酸化したSi(100)単結晶のSi-O-Si伸縮振動モードの4つの成分への分解を示し、図10は低波数(ピーク1)と主成分(ピーク2)の位置を熱酸化温度に対してプロットしたものである。両ピークの幅についても(b)に示してある。得られた結果についてSi酸化膜の赤外・分光学的結果と比較検討して考察している。1023K以下の温度で10.8ks間熱酸化した酸化膜は化学量論的組成ではなく、“suboxide”的組成であると

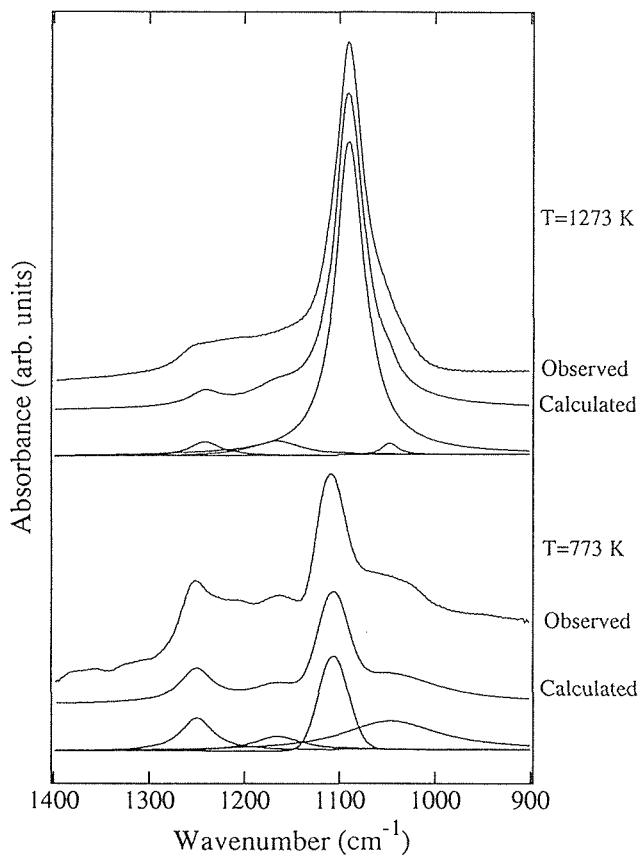


図9 1273Kと773Kで10.83ks間熱酸化したSi(100)単結晶のSi-O-Si伸縮振動モードの4つの成分への分解

結論されている。また、SiO<sub>x</sub>系の構造を記述するためにはランダムボンドモデルが適切であることを実験結果が支持している。

### 9 YNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>Cにおけるラマン活性B<sub>1g</sub>とA<sub>1g</sub>モードの温度依存性

超伝導遷移温度T<sub>c</sub>=14.2Kを持つYNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C単結晶のラマンスペクトルを温度範囲295-10Kで測定した。832cm<sup>-1</sup>におけるB<sub>1g</sub>モードについて、そのブロードな幅は強い電子-フォノン相互作用によるものとされていたが、実際はBのアイソトープ効果により2つの成分よりなりたっていることがわかった。各成分の波数の比はアイソトープBの質量比 $\sqrt{11B/10B}=1.05$ に対応している。Niの振動による198cm<sup>-1</sup> B<sub>1g</sub>モードをファノラインにフィットさせ、波数、幅、非対称因子等のフォノンパラメータを求めた。B<sub>1g</sub>モードはT<sub>c</sub>近傍で顕著な変化を示さず、通常の温度に依存する硬化を示した。また、温度の低下によりその幅は狭くなりより対称になることがわかった。T<sub>c</sub>近傍で波数と幅の超伝導遷移によって誘起される変化がない事からNi B<sub>1g</sub>モードには“renormalization”効果がないこと、また、超伝導YNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>Cは電子-フォノン相互作用が余り強く無いもの

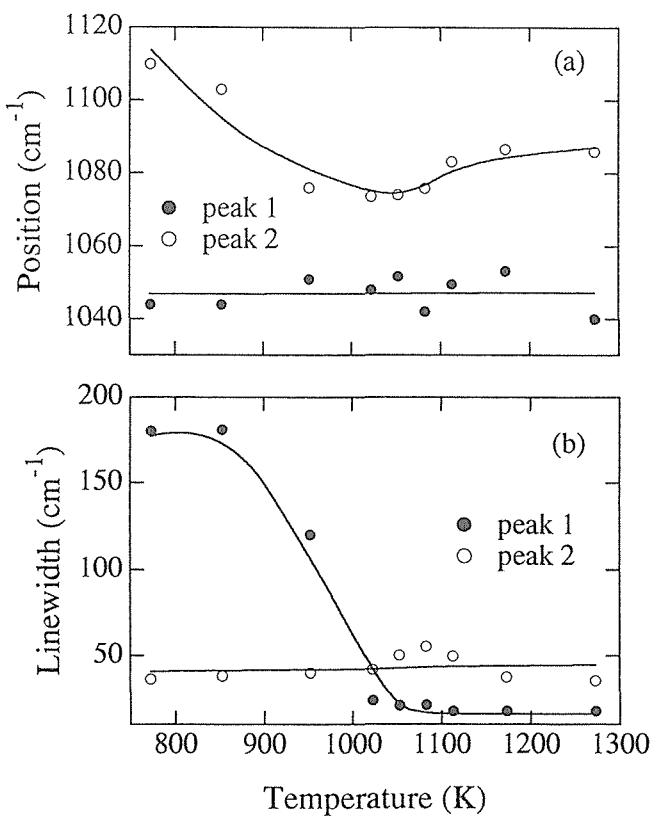


図10 低波数(ピーク1)と主成分(ピーク2)位置の熱酸化温度に対するプロット(a)。両ピークの幅についても示してある(b)

と結論されている。図11は295-10Kの温度範囲で198cm<sup>-1</sup> B<sub>1g</sub>モードを示し、ラマンスペクトル(ドット)はファノライン(実線)でフィットされている。また、図12は波数、幅、非対称因子qをファノラインにフィットさせて求めたフォノンパラメータを温度の函数に対して示している。モードの強度も示している。

### 研究発表

(誌上)

- Infrared and Raman spectroscopic studies of ZrO<sub>2</sub> polymorphs doped with Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or CeO<sub>2</sub>, T. Hirata, E. Asari and M. Kitajima, J. Solid. Stat. Chem., 110(1994) 201.
- Infrared and Raman spectra of solid solutions Ti<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (x≤0.1), T. Hirata, M. Kitajima, K. Nakamura and E. Asari, J. Phys. Chem. Sol., 55(1994) 349.
- Infrared reflectivity study of ZrO<sub>2</sub>-HfO<sub>2</sub> solid solutions, T. Hirata, Phys. Rev. B30(1994) 2874.
- Raman-active modes and the tetragonal-monoclinic phase transition in ZrO<sub>2</sub> doped with 12 mol% CeO<sub>2</sub>, T. Hirata, J. Phys. Chem. Sol., 56(1995) 951.

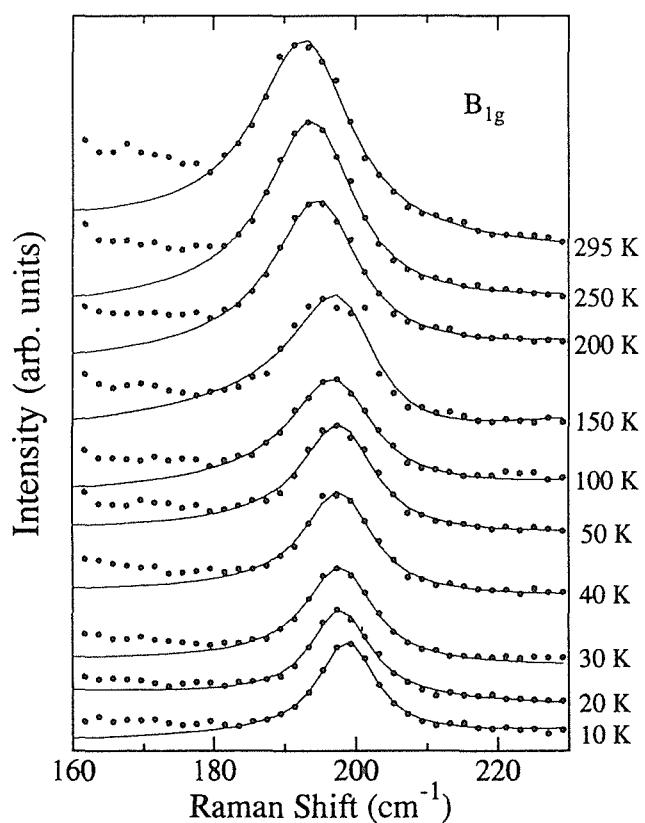


図11  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ の295-10Kの温度範囲における $198\text{cm}^{-1}\text{B}_{1g}$ モード；データ（ドット）、実線-（ファンライン）

5. Raman spectra of  $\text{MoO}_3$  implanted with protons, T. Hirata, K. Ishioka and M. Kitajima, Appl. Phys. Letter, 68(1996) 22.
6. Concentration dependence of optical phonons in the  $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$  system, T. Hirata, K. Ishioka, M. Kitajima and H. Doi, Phys. Rev. B 53(1996) 8442.
7. Vibrational spectroscopy and X-ray diffraction of perovskite compounds  $\text{Sr}_{1-x}\text{M}_x\text{TiO}_3$  ( $\text{M}=\text{Ca, Mg}$ ;  $0 \leq x \leq 1$ ), T. Hirata, K. Ishioka and M. Kitajima, J. Solid. Stat. Chem., 124(1996) 353.
8. Hydrogen in high-Tc superconductors, T. Hirata, Physica Status Solidi (a), 156(1996) 227.
9. Infrared and Raman spectroscopic study of  $\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}(\text{Zr})_x\text{O}_2$  solid solutions, Proc. Mc'96, International Symposium on Materials Chemistry in Nuclear Environment, T. Hirata, K. Ishioka and M. Kitajima, 575(1996).
10. Influence of hydrogen incorporation and oxygen removal on superconducting  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$ , T. Hirata, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 453(1997) 89.
11. Evolution of the infra-red vibrational modes upon thermal oxidation of Si single crystals, T. Hirata, J. Phys. Chem. Sol., 58(1997) 497.

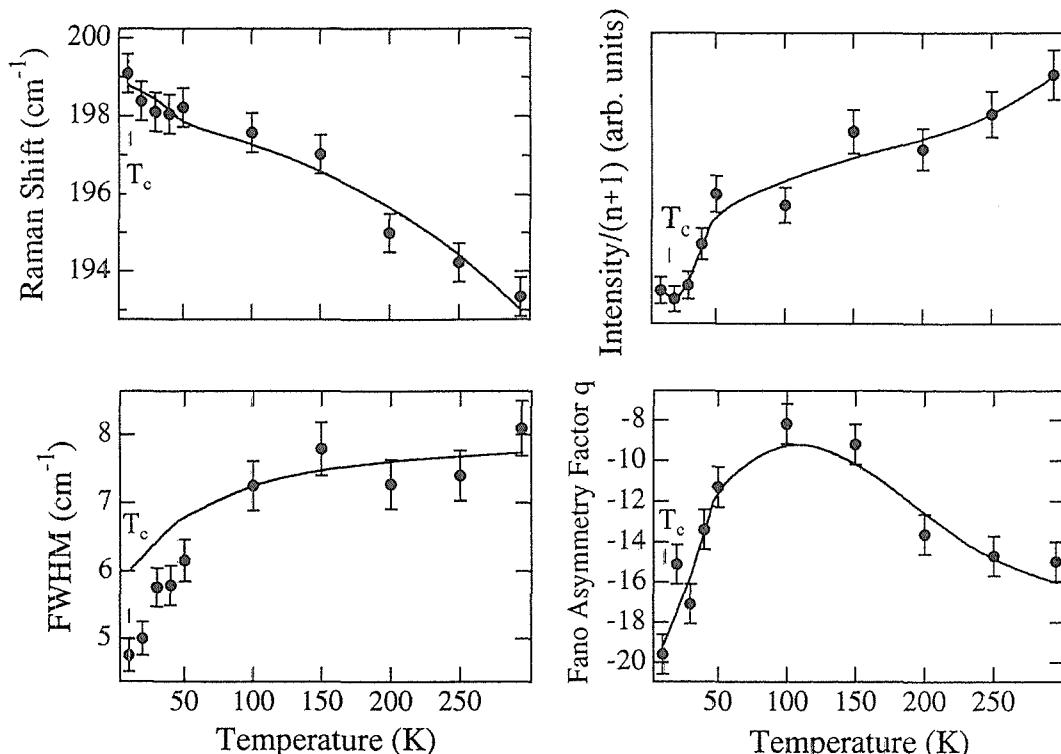


図12  $198\text{cm}^{-1}\text{B}_{1g}$ モードの波数、幅、非対称因子、強度の温度に対するプロット

12. Variable-temperature X-ray diffraction of the ferroelectric transition in  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , T. Hirata, and T. Yokokawa, Solid State Commun., 104(1997)673.
13. Temperature dependence of the Raman-active  $B_{1g}$  and  $A_{1g}$  modes in  $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ , T. Hirata and H. Takeya, Phys. Rev. B57(1998)2671.

# 2次元光電子分光による固体表面の構造と物性に関する研究

経常研究

物性解析研究部第1研究室

下田正彦

平成7年度～平成9年度

## 要 約

表面を硫黄(S)で終端処理したGaAs(001)面の構造を光電子回折(XPD)・オージェ電子回折(AED)で調べた。この表面は、これまでのSTM等による観測によって(2×6)構造を持つことがわかっている。STM像を詳しく調べると、(2×6)構造のユニットは、表面の原子がダイマー(2量体)を形成し、これが5個並び、6番目の位置が欠損しているものであることがわかった。本研究では、実験で得られたXPD像・AED像を、モデルに基づくシミュレーションの結果と比較することにより表面の構造を解析した。その結果、(2x6)構造を作るダイマーはS原子であること、ダイマーを成すS原子間の距離、およびダイマーと下地の距離はそれぞれ、0.28nm, 0.12-0.13nmであることがわかった。これは、STM像の解析から得られた値とほぼ一致する。また、S終端処理では、1回の処理過程では完全な(2x6)構造ができないこと、その原因は残留Asによるものであることを明らかにした。

## 1 緒言

当研究所では、GaAs/GaAlAs系において、表面を硫黄(S)で終端処理した面を出発点として、GaAsのエピタキシャル微結晶を成長させる技術の開発を進めている。この技術は、“droplet epitaxy”と名付けられており、これまでのところ、ナノメーターサイズの大きさのよく揃ったGaAs微結晶の作成に成功している。しかしながら、微結晶を決まった間隔に配置するといったような位置の制御に難点がある。これを解決する上で、①安定な表面構造が得られるS終端処理の条件、②安定なS終端面の構造、③S終端面の電荷分布などの電子状態、などの知識が必要不可欠である。従来のS終端処理は、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ のような溶液による処理で行われていた<sup>2)(3)(4)</sup>。これまでの研究で、特にGaAs(001)面のS終端処理の場合、真空チャンバー内でS蒸気雰囲気中にさらした基板を約370°Cで熱処理することで、はるかに均一で清浄な表面が得られることがわかった<sup>5)(6)(7)</sup>。RHEED(Reflection High-energy Electron Diffraction)パターンからは、この表面は(2x6)の対称性をもつことがわかった。STM(Scanning Tunneling Microscopy)で観測すると、(2x6)構造が大部分を占めるが(2x3)構造も見られ、さらに(2xn)(n=1,2,...,7)といった構造も少數ながら共存していることがわかった<sup>5)</sup>。この表面に対し、もう一度S終端処理を繰り返すと、大部分が(2x6)構造になる<sup>7)</sup>。これらのことから、(2x6)構造がS終端面の安定な構造であると結論された。さらにSTM像の詳しい解析によって、この構造はSがダイマー(2量体)を形成し、これが5個並び、6番目の位置が欠損しているものであることがわかつってきた。また、ダイマーを形成する2原子間の距離は、ダイマー化しない

場合の70%に接近していることがわかった。しかし、RHEEDやSTM像だけでは、原子の種類を特定できないなど、得られる情報が不十分である。

本研究の目的は、光電子回折法<sup>8)</sup>で、原子の種類も含めて表面の構造を決定することである。また、S処理の過程を詳しく調べ、処理を繰り返すことで均一性が増す理由を探り、表面の性質を理解することである。光電子は、材料に一定エネルギーのX線を照射したとき、材料中の原子から、その原子特有のエネルギーを持って放出される電子である。従って、どの元素から放出された電子であるか簡単に識別できる。また、電子は波としての性質も持つので、ある原子から励起されて物質外に放出される間に、近傍の原子で散乱されて様々な経路を辿ってきたものが、互いに干渉し回折パターンを生じる。この回折パターンには、経路上にあった原子の位置に関する情報が含まれている。従って、S処理したGaAsの場合、S, Ga, Asそれぞれに由来する光電子の回折パターンを観測することで、それぞれの原子の近傍の構造を調べることができる。これまでに、高温超伝導体のような複雑な物質の構造解析においても、この手法が有効であることが示されている<sup>9)</sup>。

光電子回折では、光電子の運動エネルギーが数百eV以上の場合、forward focusing効果<sup>8)</sup>が顕著になる。これは、光電子が散乱される際、前方への散乱が増幅される現象で、光電子を放出する原子(emitter)からそれを散乱する原子(scatterer)を結んだ方向に強い信号が観測される。従って、回折像は逆格子空間で考えるべきものであるが、forward focusingのピークに限って言えば、実空間の像として解釈できる。なお、X線励起の光電子回折(XPD = X-ray Photoelectron Diffraction)と同様に、オージェ電子の回折

(AED = Auger Electron Diffraction)でも同様のことができる。オージェ電子は光電子とは励起されるメカニズムが異なるが、回折像が得られることは同じである。

本研究では、Ga, Asの $L_3M_{45}M_{45}$ オージェ電子、及びS 2p光電子の回折像(AED像, XPD像)を観測した。これらの回折像とシミュレーションで得られた像を比較することにより、特にダイマーの原子間距離、及びダイマーと下地との距離を求めた。また、S終端処理過程における残留As役割を明らかにしたのでその結果を報告する<sup>10)11)</sup>。

## 2 実験

### 2. 1 GaAs(001)面のS終端処理

本実験で用いたGaAsの基板は、Siをドープしたn-type(キャリア濃度は $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ )で、表面は、[001]方向から $<111>$  A方向に $1^\circ$ 傾斜したものである。まず、MBE(Molecular Beam Epitaxy) チェンバー内で、この基板の上にGaAsの層を成長させ、GaAs(001)-c(4x4)表面を作り出す。GaAs(001)-c(4x4)はAsが最表面にある構造である。次に、これをS蒸気にさらし、S層をアモルファス状に厚く堆積させた後、加熱処理によってSを蒸発させる。熱処理の条件を適当に選ぶことにより、GaAs表面に化学的に結合したSのみ残すことができる。こうして得られた表面は、上述のような(2x6)構造を持つ。

回折像を観測するためには、分光装置のある別の真空チャンバーへ移し替えねばならない。移動中の表面の汚染を避けるため、S層を厚く堆積させたところで試料を外部に取り出し、熱処理は移動先のチャンバーで行った。また、熱処理の繰り返し効果を見るために、別の試料では、MBEチャンバーで一回目の熱処理を済ませ、さらにもう一度表面保護を兼ねてS層を厚く積んでから分光装置に移動し、そこであらためて2回目の熱処理を行った。分光装置側では、RHEEDパターンを観測して表面の清浄性を確認した。分光装置側での加熱は、約300°Cで行った。以下では、熱処理を1回行っただけの試料を#1、2回行ったものを#2と呼ぶことにする。試料の大きさは、5x5mm<sup>2</sup>程度であった。

### 2. 2 光電子・オージェ電子回折像の観測と補正

光電子回折像(XPD像)は、図1に示すように、光電子の放射強度を放射方向( $\theta, \phi$ )の関数として測定することによって得られる。オージェ電子の場合も全く同じである。実験では、励起光のX線源と光電子の検出器は固定されているので、試料を回転・傾斜することにより( $\theta, \phi$ )を変化させた<sup>12)</sup>。装置はESCALAB Mk II(VG社)分光装置を回折像観測用に改造したものを用いた。本研究では、励起X線として、Alk $\alpha$ 線(1487eV)を用いGa  $L_3M_{45}M_{45}$ (~1066 eV)、及びAs  $L_3M_{45}M_{45}$ (~1260eV)のAED像を観測した。また、S2sのXPD像は、Mgk $\alpha$ 線(1254eV)で励起して観測した。Mgk $\alpha$ 線を用いたのは、Alk $\alpha$ 線で励起した場合、Ga  $L_2M_{23}M_{23}$ オージェ電子がスペクトル上同じ位置に現れる

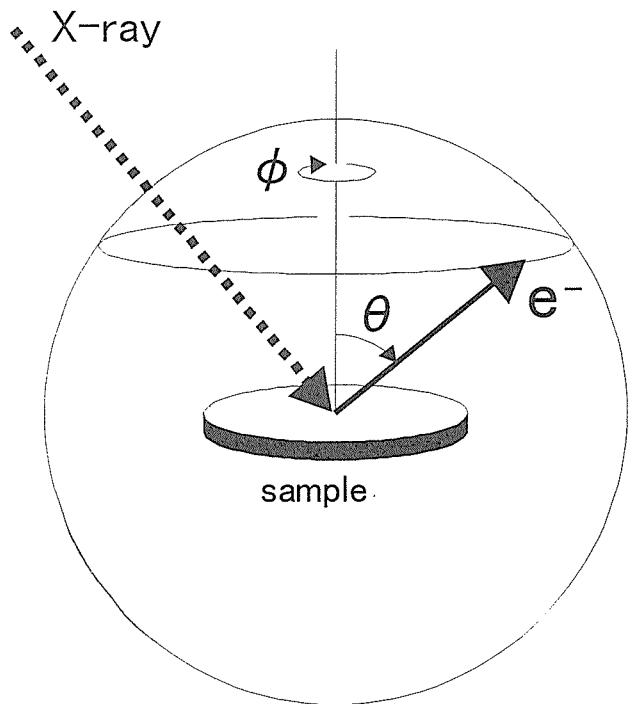


図1 回折像の観測。極角( $\theta$ )、方位角( $\phi$ )を掃引して観測する。

のでこれを避けるためである。AED像、及びXPD像は、 $0 < \theta < 88^\circ$ 、 $0 < \phi < 180^\circ$ の範囲で、2000以上の方向をほぼ均一に分布するように選び、角度分解能3-4°で観測した。Ga  $L_3M_{45}M_{45}$ とAs  $L_3M_{45}M_{45}$ のAED像は約31時間かけて同時に観測した。S2sの観測には約24時間要した。また、被覆率を調べる上で比較のために、最表面がほぼ1層のAsで覆われているGaAs(001)- $\gamma$ (2x4)<sup>13)</sup>のGa  $L_3M_{45}M_{45}$ とAs  $L_3M_{45}M_{45}$ のAED像も測定した。

回折像の観測において、今の場合、結晶の[001]方向と試料の回転軸が一致していると歪みのない像が得られ、シミュレーションの結果との比較がやりやすい。しかしながら、表面が元々 $1^\circ$ 傾いていること、及び、試料をホルダーへ装着する際の傾きが避けられない等の理由で、歪みは避けられない。そこで、これを補正するため、回折像が2回対称性を持つものと仮定して、その2回軸が回転軸に一致するように元の回折像を数値的に補正した。

### 2. 3 データ解析

回折像から構造に関する情報を得るのは、計算機シミュレーションの結果と比較することによって行う。シミュレーションでは、励起された光電子が、様々な経路を通過して検出器に到達する間に被る散乱を計算しなければならない。本研究では、多重散乱の効果を無視する近似で計算した。この近似は、光電子の運動エネルギーが数百eV以上の場合、十分正しいことが経験的に知られている<sup>8)</sup>。実際、GaAs(001)のAs3d XPD像、Ga3d XPD像は、この近似で

十分説明できることが報告されている<sup>14)15)16)</sup>。

シミュレーションを行うには、構造のモデルが必要である。後述するように、S2s XPD像の解析から、Sは最表面に一層だけ存在するということがわかったので、図2に示すようなモデルを考えた。すなわち、Ga(001)面を最表面にもつバルクのGaAs結晶を考え、その表面のブリッジサイト(バルクであれば次にAs層のAs原子がくる位置)にまずSを配置する。これは(1x1)の対称性を持つので“理想構造”と呼ぶことにする。この“理想構造”を出発点に、Sがダイマーを作るように動かして得られる様々な構造に対し回折像を計算した。すなわち、ダイマーを成すSペア間の距離 $X_d$ 、及びS層とGa層の間の距離 $Z_d$ を最適化する事を試みた。計算では、有限個の原子からなるクラスターを考える必要がある。ここでは、理想構造で言うと、面内では(1x1)のユニットを36(=6x6)含み、深さ方向には9層目までの原子を含むクラスターを用いた。また、光電子を放射するemitterは、クラスターの中央の4(=2x2)ユニットを含むコラムに配置した。図2(a)はこのコラムの上部5

層を横から、図2(b)は上から眺めた場合の模式図である。このモデルでは、STM像から予想されているダイマーの欠損部分を考慮していない。しかし、大きなクラスターを用いて欠損ダイマーを含む場合を計算してみたが、 $X_d$ と $Z_d$ の二つのパラメータを考える限り、欠損ダイマーの効果は無視できる程度であった。しかしながら、欠損のあることで隣接するダイマー間の距離 $Y_d$ が変調を受けている可能性もある。そこで $Y_d$ もパラメータとして加えた。

実験とシミュレーションの比較は、次式で定義されるR-factorを用いて行った。

$$R(\theta) = \frac{\sum_{\phi} |I_{\text{expt}}(\theta, \phi) - I_{\text{theory}}(\theta, \phi)|^2}{\sum_{\phi} |I_{\text{expt}}(\theta, \phi)|^2}$$

ここで、 $I_{\text{expt}}(\theta, \phi)$ は実験、 $I_{\text{theory}}(\theta, \phi)$ はシミュレーションで得られた回折像である。 $\theta$ の小さなところではバルクからの寄与が大きく、パラメータを変えてほとんど影響を受けない。そこで $\theta > 70^\circ$ での $R(\theta)$ の平均が最小になるよう各パラメータを最適化した。

### 3 結果

#### 3. 1 光電子・オージェ電子回折像

図3(a)(b)に、Ga L<sub>3</sub>M<sub>45</sub>M<sub>45</sub>、及びAs L<sub>3</sub>M<sub>45</sub>M<sub>45</sub> AED像のステレオ投影像を示す。円の中心が( $\theta, \phi$ )=(0,0)、すなわち[001]方向、円周上は $\theta=88^\circ$ の放射に対応する。グレースケールで明るいところが信号強度が大きい方向である。なお、これらの像は、対称性を強調するために、対称操作によって得られる4つの像を重ねることで対称性を強調させて表示してある。

これら2つの像は、互いによく似ていることがわかる。とくにピークの位置に関して言えば、一方を90°回転させると両者はほとんど一致する。同図(b)には、GaAsの主な結晶帶と結晶軸の方向を示してあるが、主なピークは主要な結晶軸の方向と一致し、結晶帶に沿った方向が相対的に明るいことがわかる。

一方、S2s XPD像では、図3(c)に示すようにピークが全く見られない。また、GaやAsのL<sub>3</sub>M<sub>45</sub>M<sub>45</sub> AED像では、全体に回折像の中心付近が明るいが、S2s XPD像の場合、中心付近のほうが暗い点も異なっている。

#### 3. 2 光電子・オージェ電子強度の極角( $\theta$ )依存性

表面での被覆率は、連続体モデルを仮定すると、光電子(オージェ電子)放射強度Iの極角 $\theta$ に対する依存性、 $I(\theta)$ から見積もりができる。ただし、結晶の場合、光電子回折像が $I(\theta, \phi)$ と書けることから分かるように、回折効果のため、Iは方位角 $\phi$ の関数でもある。そこで、 $I(\theta, \phi)$ を $\phi$ について平均したものを $I(\theta)$ として扱うこととした。以下では、S2s、Ga L<sub>3</sub>M<sub>45</sub>M<sub>45</sub>、及びAs L<sub>3</sub>M<sub>45</sub>M<sub>45</sub>の $I(\theta)$ を、それぞれIS、IAs、及びIGaと書くことにする。また、#1と#2の試料を区別する必要があるときは、 $I_{\text{SI}}$ (i=1 or 2)のよ

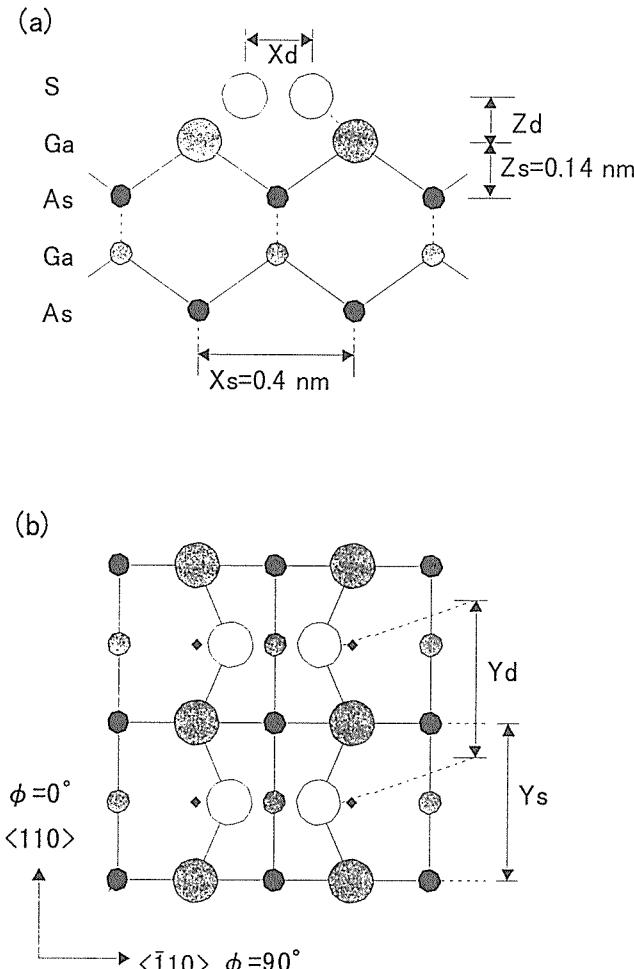


図2 S終端されたGaAs(001)の、(a)[110]方向、(b)[001]方向から見た模式図。

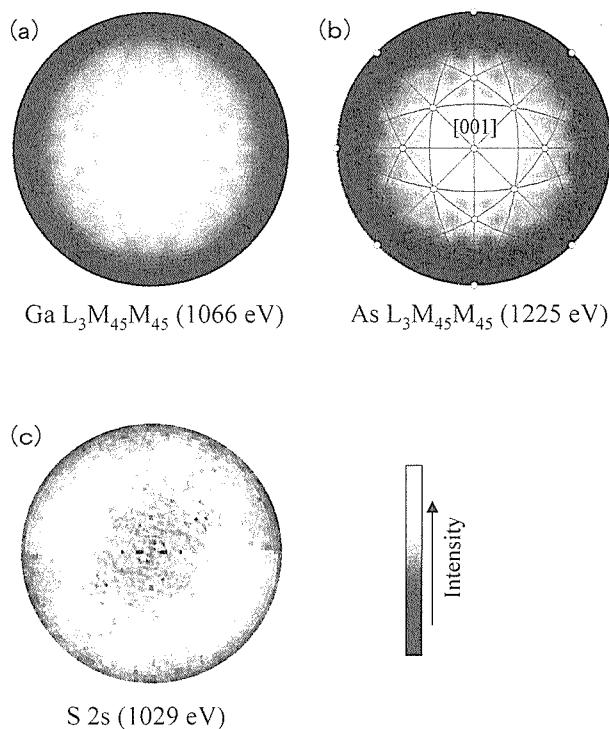


図3 GaAs(001)-(2x6)面からの、(a)Ga  $L_3M_{45}M_{45}$  AED像、(b)As  $L_3M_{45}M_{45}$  AED像、(c)S 2s XPD像のステレオ投影表示。円の中心が[001]方向に対応する。グレースケールで明るいところが光電子の強度が高いところ。観測は $0 < \theta < 88^\circ$ ,  $0 < \phi < 180^\circ$ の範囲で行ったが、対称性を強調するため、対称操作で作った4つの像を重ねて表示している。

うに標記することにする。

図4に示すのは#1と#2の $I_s/I_{Ga}$ ,  $I_{As}/I_{Ga}$ の $\theta$ 依存性である。 $I_s/I_{Ga}$ は、 $\theta$ の全域で#2のほうが値は大きいが、 $\theta$ とともにほぼ単調に増加するのは同じである。逆に、 $I_{As}/I_{Ga}$ は $\theta$ の全域で#1のほうが値が小さく、かつ $\theta$ が大きいところでは#1と#2とも減少する。最表面がAsで覆われているGaAs(001)- $\gamma$ (2x4)の場合は、 $I_{As}/I_{Ga}$ は $\theta$ とともに単調増加する。

#### 4 考察

##### 4. 1 Ga $L_3M_{45}M_{45}$ , 及びAs $L_3M_{45}M_{45}$ AED像

これらが似ているのは、ZnS型の結晶構造をもつGaAsでは、同じ原子配列のGa層とAs層が互い違いに $90^\circ$ 回転して[001]方向に積層しているからである。つまり、Ga原子の周りの原子配置は、As原子のそれと丁度 $90^\circ$ 回転していること以外は全く同じであるからである。しかも両者のオージェ電子の運動エネルギーはほぼ等しく、散乱の起り方も似ているため、結果として同じような回折像になったのである。

主なピークが主要な結晶軸の方向に観測され、結晶帶に沿って明るいのは、それらの方向に沿って原子が密に並ん

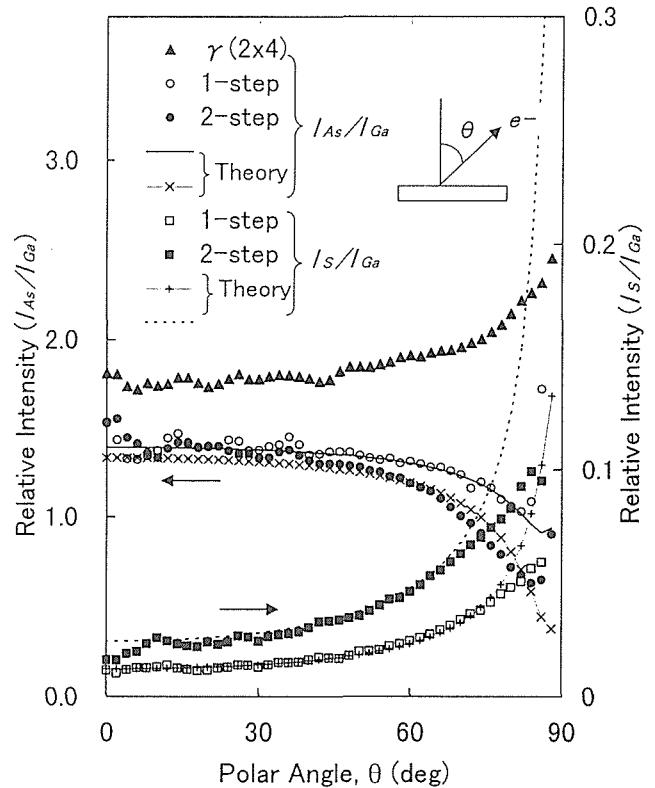


図4 #1, #2, 及びGaAs(001)- $\gamma$ (2x4)の $I_s/I_{Ga}$ ,  $I_{As}/I_{Ga}$ の極角( $\theta$ )依存性。4. 4で得られたAsとSの被覆率を用いて得られる $I_s/I_{Ga}$ ,  $I_{As}/I_{Ga}$ の理論曲線も示す。

でいるからであり、前方散乱がforward focusing効果によって增幅を受けたためである。これらのことから、この回折像に見られるパターンの大部分はGaAsのバルクの情報であるといえる。逆に言えば、表面の構造を探るには $\theta$ の大きなところを解析する必要がある。

##### 4. 2 S2s XPD像

前方散乱のピークが観測されないのは、Sが表面に一層だけ存在しているからである。なぜなら、S層が2層以上になっていたり、別の原子層がS層の上にあったりすると、下層のSから放射された光電子が、上層の原子により前方散乱される際、forward focusing効果によって強いピークが観測されるはずである。また、Sが表面に一層だけ存在していれば、当然回折像の中心付近が暗くなる。なぜなら、角度 $\theta$ の方向から観測するとき、法線方向から観測する場合に比べ、観測にかかる表面積がほぼ $1/\cos\theta$ になるからである( $\theta$ の大きいところでは、試料の大きさや、同一面内の隣の原子による散乱が影響する)。従って、得られたS2s XPD像は、最表面のダイマー列がSから成り立っていることを示している。また、回折像を計算するに当たって、図2のような構造を仮定するのは妥当であると言える。

##### 4. 3 シミュレーションとの比較

図5(a)~(d)は、シミュレーションと実験結果とを比べ

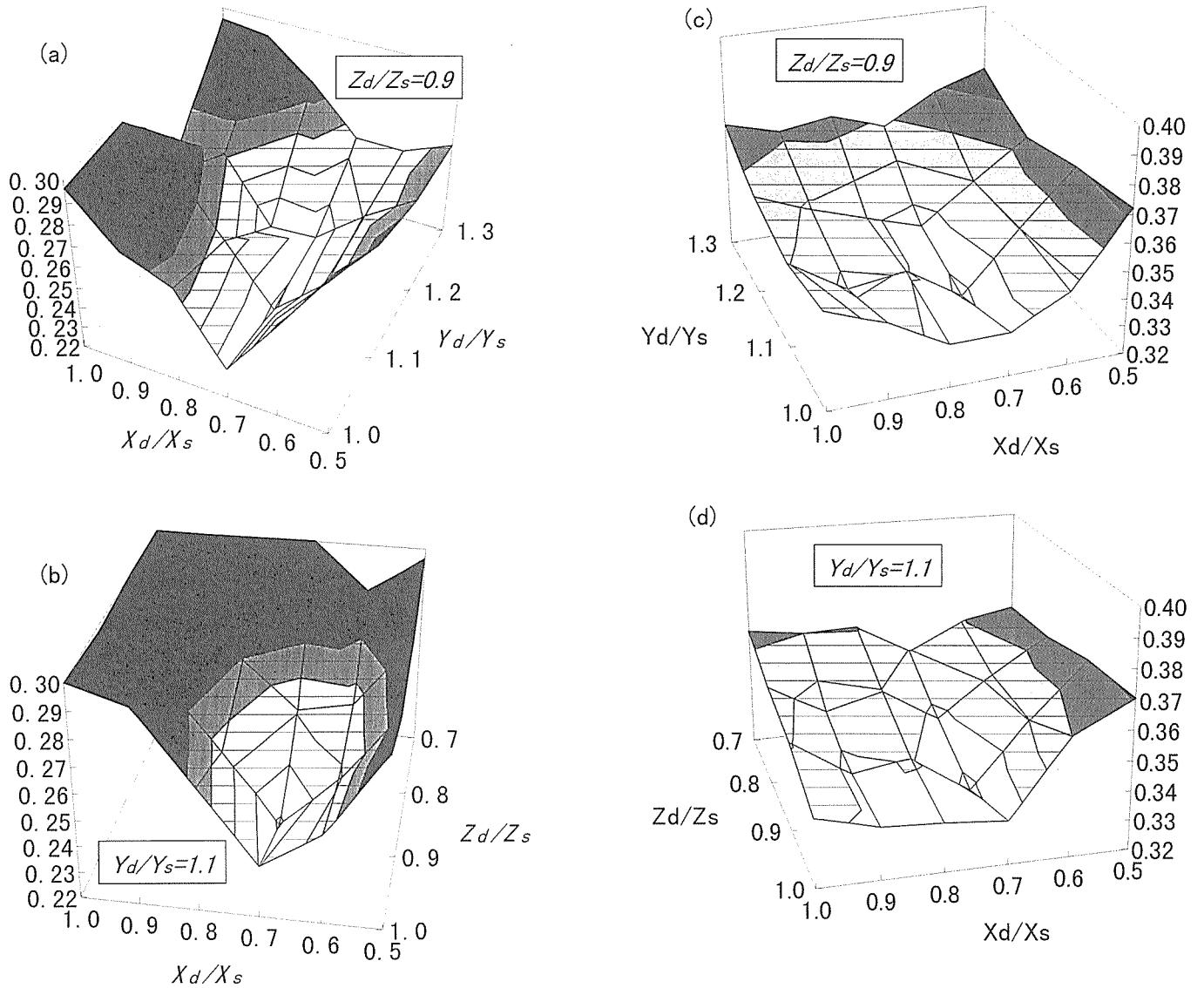


図5 (a)(b)Ga  $L_3M_{45}M_{45}$ , (c)(d)As  $L_3M_{45}M_{45}$ AED像の解析結果。R-factorを $X_d/X_s$ ,  $Y_d/Y_s$ ,  $Z_d/Z_s$ の関数として表示。

た結果をまとめたものである。図5 (a)(b)は、Ga  $L_3M_{45}M_{45}$  AED像の場合で、 $X_d/X_s$ ,  $Y_d/Y_s$ ,  $Z_d/Z_s$ に対し、R-factorをプロットしたものである。ここで、 $X_s=0.4\text{nm}$ ,  $Y_s=0.4\text{nm}$ ,  $Z_s=0.14\text{nm}$ は、“理想構造”における $X_d$ ,  $Y_d$ ,  $Z_d$ の値である。図から、最適値は、 $X_d/X_s=0.7$ ( $X_d=0.28\text{nm}$ ),  $Y_d/Y_s=1.1$ ( $Y_d=0.44\text{nm}$ ),  $Z_d/Z_s=0.9$ ( $Z_d=0.12\text{--}0.13\text{nm}$ )と求まる。この結果は、STM像の解析から得られた値とよく一致している<sup>7)</sup>。なお、このときS-Gaの結合長さは、バルクのGa-Asの結合長より7%長く、SとGaの共有結合半径の和(0.23nm)より12%長いことになる。As  $L_3M_{45}M_{45}$  AED像の場合でも同様の最適値が得られた(図5 (c)(d))。このことは、モデルの構造が妥当であったことを示している。図6に示すのは、図3 (a)のGa  $L_3M_{45}M_{45}$  AED像と最適値を用いて計算した回折像とを比較したものである。

$Y_d/Y_s=1.1$ の意味は、次のように考えられる。このシミュレーションでは図2のような(2x2)構造をユニットに考えているので、ダイマー間の距離 $Y_d$ がある場所で伸びると、その隣では同じだけ縮むことになる。すなわち、今の場合、 $Y_d=(1+0.1)Y_s$ のところと、 $Y_d=(1-0.1)Y_s$ のところが交互に現れることを意味する。もし現実の構造がそなならば、[-110]方向に2倍周期を持つことになり、例えばRHEEDパターンにそれに対応するストリークが見られるはずである。しかし、そのようなパターンは観測されていない。従って、 $Y_d/Y_s=1.1$ が最適値であるというのではなく、5つのダイマーの間隔が、欠損部分のために $Y_s$ からずれていることを意味するものと考えられる。

#### 4. 4 Sの被覆率と熱処理の効果

図4で $I_s/I_{Ga}$ が#1と#2とともにほぼ単調に増加す

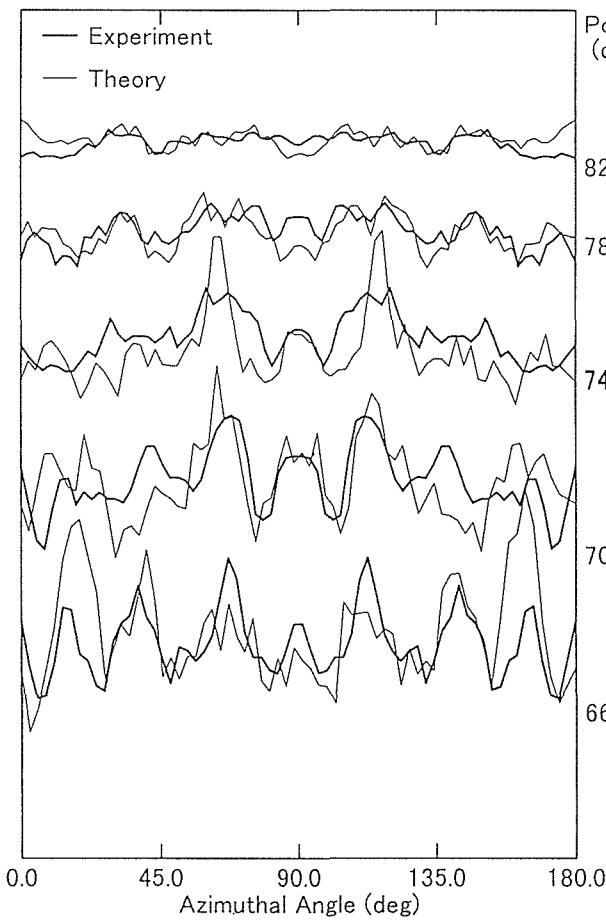


図6 Ga  $L_3M_{45}M_{45}$  AED像とシミュレーションの結果との比較。いくつかの極角( $\theta$ )における方位角( $\phi$ )依存性として表示。

るには、Sが表面にのみ存在するからある。すなわち、 $\theta$ が大きいところではSの寄与が相対的に大きくなるからである。また、 $I_S/I_{Ga}$ は、#2のほうが#1より大きいことから、2回目の処理でSの被覆率が増加したことがわかる。定量的には、図7に示すように、広い範囲の $\theta$ に対し、 $I_{S2}/I_{S1} \sim 1.8$ ,  $I_{Ga2}/I_{Ga1} \sim 1.0$ であるので、Sの被覆率は~80%増加したといえる。なお、図7で $\theta > 60$ で $I_{Ga2}/I_{Ga1}$ が減少するのは、#2で表面の被覆率が増加しGa層の露出度が減少したからと考えられる。

このようにSの被覆率の増加は、STM像で見られた(2x n) ( $n=1, 2, \dots, 7$ )構造の統計的分布の変化とも一致する<sup>6)</sup>。従って、1回目の処理では、本来(2x6)構造で埋め尽くされるはずのところが、何らかの理由で部分的に欠損を生じ、それが2回目の処理で修復されて、より均一な(2x6)構造になったと考える。

そこで、1回目の処理で部分的に欠損を生じた原因として、As原子が表面に残留しているのではないかとう仮説を立てた。すなわち、Sダイマーによる完全な(2x6)構造がで

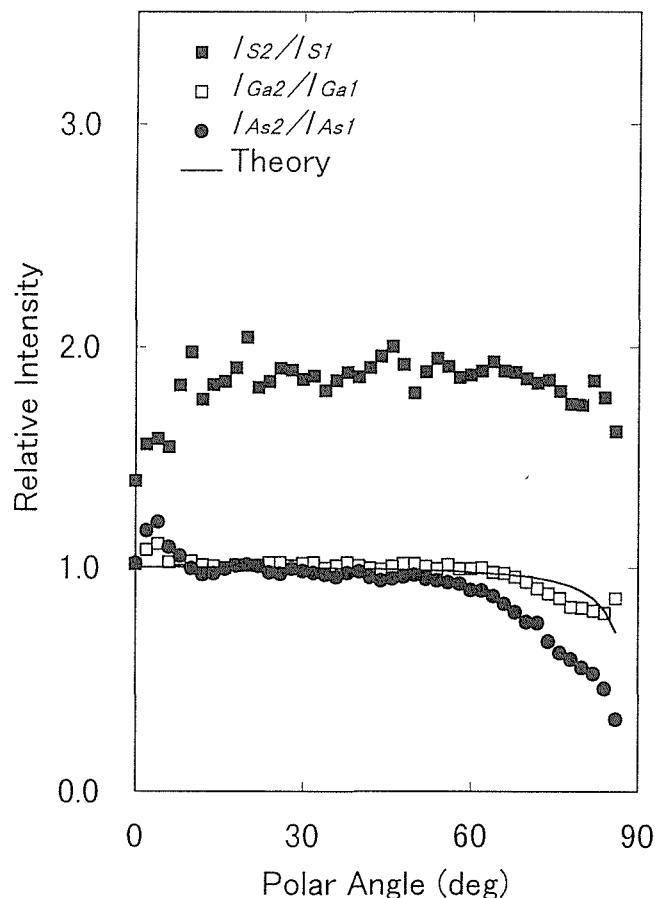


図7  $I_{S2}/I_{S1}$ ,  $I_{Ga2}/I_{Ga1}$ の極角( $\theta$ )依存性。実線は、 $X_{As} + X_S = 0.63$ としたときの $I_{Ga2}/I_{Ga1}$ 理論曲線

きるためには、GaAs(001)-c(4x4)の表面のAsが熱処理の際にすべてSに置き換わらなければならないが、そうはならず、Sが来るべき位置に部分的にAsが残ってしまったと考えるのである。As-Gaの結合はS-Gaよりも弱いので、十分高温度で熱処理を続けると、残ったAsも最後には脱離してしまい、欠損を含む(2x6)構造になることが説明できる。

このような仮説を検証するために、SとAsが表面に存在するとしてそれぞれの被覆率の推定を試みた。連続体近似では、表面から $z$ と $z+h$ の間にある層から放射される光電子強度は、

$$I(z, E_k, \theta) = \int_z^{z+h} I^0(x, E_k) \exp(-x/\lambda(E_k) \cos \theta) dx.$$

と表すことができる。ここで $I^0$ はX線の強度、励起断面積、emitterの密度等に比例する量、 $E_k$ は電子の運動エネルギー、 $\theta$ は放射角度、 $\lambda$ は電子の非弾性散乱距離を表す。以下簡単のために、 $I^0$ と $\lambda$ は $E_k$ にのみ依存すると考える。従って、例えばS2s光電子の場合は、 $I_s$ や $\lambda_s$ と表すことにする。Sで終端されたGaAsは、連続体近似では、図8に示すようにモデル化される。すなわち、厚さ $d$ のGa層、As層が積層しており、最表面に厚さ $d_s$ のS層が被覆率 $X_S$ で部分的に覆

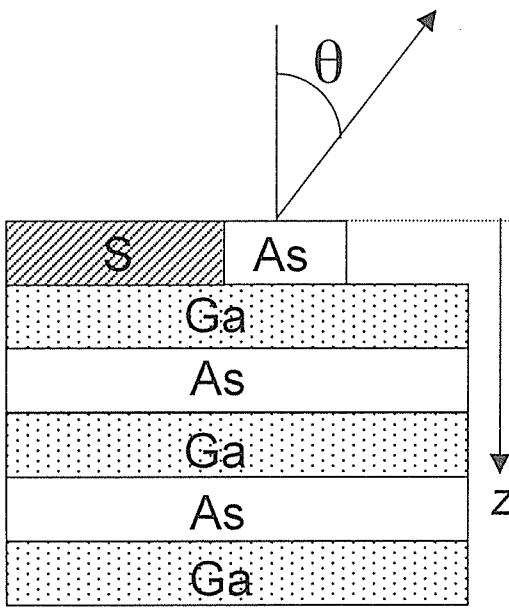


図 8

っているとする。また、厚さ $d_s$ の残留Asが被覆率 $X_{As}$ で存在するとする。このとき、S2s光電子の強度は、(1)式で $h=d_s$ ,  $z=0$ とし、被覆率 $X_S$ を考慮して、

$$I_S = I_S^0 X_S \lambda_S \cos \theta (1 - \nu_S)$$

とかける。また、Ga L<sub>3</sub>M<sub>45</sub>M<sub>45</sub>、及びAs L<sub>3</sub>M<sub>45</sub>M<sub>45</sub>オージェ電子の強度 $I_{Ga}$ ,  $I_{As}$ は、何枚もの厚さdの層からの寄与の和として表すことができて、以下のようにかける。

$$I_{Ga} = I_{Ga}^0 \{ (X_S + X_{As}) \nu_{Ga} + (1 - X_S - X_{As}) \} \lambda_{Ga} \cos \theta / (1 + \mu_{Ga})$$

$$I_{As} = I_{As}^0 X_{As} \lambda_{As} \cos \theta (1 - \nu_{As}) + I_{As}^0 \{ (X_S + X_{As}) \nu_{As} + (1 - X_S - X_{As}) \} \lambda_{As} \mu_{As} \cos \theta / (1 + \mu_{As})$$

ただし、

$$\nu_i = \exp(-d_s / \lambda_i \cos \theta), \quad \mu_i = \exp(-d / \lambda_i \cos \theta), \quad (i = S, As, Ga)$$

である。

4. 3節から、 $d=0.14\text{nm}$ ,  $d_s=0.12\text{nm}$ である。また、 $\lambda_S=0.98\text{nm}$ ,  $\lambda_{Ga}=1.0\text{nm}$ ,  $\lambda_{As}=1.1\text{nm}$ は文献[17]より得た。表面の全被覆率 $X_{As}+X_S$ は0.81MLとした。これは、#2のSTM像で見られる(2xn)構造を勘定することによって見積もった。これらの値を用いて $I_{Ga2}/I_{Ga1}$ が実験値に合うように全被覆率を最適化したところ0.63MLとなった。図7に、このときの $I_{Ga2}/I_{Ga1}$ の理論曲線を示す。SとAsそれぞれの被覆率は、 $I_{As}/I_{Ga}$ を実験値に合うように最適化することで得られる。結果は、表1に記したとおりである。図4に、これら最適値を用いて描いた、 $I_{As}/I_{Ga}$ 、及び $I_S/I_{Ga}$ の理論曲線を示す。こうして求められたSの被覆率の比は、

表1 #1, #2におけるAsとSの被覆率。 $I_{Ga2}/I_{Ga1}$ ,  $I_{As}/I_{Ga}$ に対する理論式を実験値に最適化することで得られた。

	$X_{As}$	$X_S$	Total
# 1	0.24	0.39	0.63
# 2	0.05	0.76	0.81

0.76/0.39=1.9となり、図7の $I_{S2}/I_{S1}$ から得られた値とよく一致する。また、#1では0.24MLものAsが残留しており、2回目の処理でそれがほとんどなくなっていることが分かった。

## 5 結論

S終端処理したGa(001)面のAED像、XPD像を観測し、モデルに基づくシミュレーションの結果と比較した。その結果、この表面の(2x6)構造を作るダイマーはSからなり、ダイマーを成すS原子間の距離、およびダイマーと下地の距離はそれぞれ、0.28nm, 0.12-0.13nmと求まった。これは、STM像の解析から得られた数値と一致した。また、1回のS処理では、完全な(2x6)ができないこと、その原因は残留Asによるものであることがわかった。

## 参考文献

- 1) N.Koguchi and K.Ishige, Jpn. J. Appl. Phys. 32 (1993) 2052.
- 2) C.J.Sandroff, R.N.Nottenburg, J.-C. Bischoff and R. Bhat, Appl. Phys. Lett. 51 (1987) 33.
- 3) M.S.Carpenter, M.R.Melloch, M.S.Lundstrom and S.P.Tobin, Appl. Phys. Lett. 52 (1988) 2157.
- 4) J.-F.Fan, H.Oigawa and Y.Nannichi, Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988) L1331.
- 5) S.Tsukamoto and N.Koguchi, Jpn. J. Appl. Phys. 33 (1994) L1185.
- 6) S.Tsukamoto and N.Koguchi, Appl. Phys. Lett. 65 (1994) 2199.
- 7) S.Tsukamoto, T.Ohno and N.Koguchi, J.Crystal Growth, 175/176 (1997) 1303
- 8) see as a review; (a) C.S.Fadley, in: Syncrotron Radiation Research, Advances in Surface Science, edited by R.Z.Bachrach (Plenum, New York, 1989). (b) S.A.Chambers, Surf. Sci. Rep. 16 (1992) 261. (c) W.F. Egelhoff, Jr., in: Ultrathin Magnetic Structures I, An Introduction to Electronic, magnetic, and Structural Properties. edited by J.A.C.Bland and B. Heinrich (Springer-Verlag, Berlin, 1994).
- 9) M.Shimoda, T.Greber, J.Osterwalder, and L.Schlap-

- bach, Physica **C196** (1992) 236.
- 10) M.Shimoda, S.Tsukamoto and N.Koguchi, Surface Science **395** (1998) 75
  - 11) M.Shimoda, S.Tsukamoto and N.Koguchi, Surface Science **404-404** (1998) 669
  - 12) J.Osterwalder, T.Greber, A.Stuck and L.Schlappach, Phys. Rev. **B44** (1991) 13764.
  - 13) T.Hashizume, Q.K.Xue, J.Zhou, A.Ichimiya and T.Sakurai, Phys. Rev. Lett. **73** (1994) 2208.
  - 14) M.Owari, M.Kudo, Y.Nihei and H.Kamada, Jpn. J. Appl. Phys. **24** (1985) L394.
  - 15) S.A.Chambers, Surface Science **261** (1992) 48.
  - 16) S.A.Chambers, V.A.Loebs, Hua Li and S.Y.Tong, J. Vac. Sci. Technol. **B10** (1992) 2092.
  - 17) M.P.Seah and W.A.Dench, Surf. Interface Anal. **1** (1979) 2.

## 誌上発表

- 1) M.Shimoda, S.Tsukamoto and N.Koguchi, "Photoelectron and Auger Electron Diffraction Studies of a Sulfur-Terminated GaAs(001)-(2x6) Surface", Surface Science **395** (1998) 75.
- 2) M.Shimoda, S.Tsukamoto and N.Koguchi, "Coverage analysis of a sulfur-terminated GaAs(001)-(2x6) surface :the effect of double sulfur-treatment", Surface Science **404-404** (1998) 669.

## 口頭発表

- 1) "S終端GaAs(001)面の光電子回折による観測", 下田正彦, 塚本史郎, 小口信行, 1995.9 日本物理学会(大阪)
- 2) "S終端GaAs(001)面の光電子回折による観測II", 下田正彦, 塚本史郎, 小口信行, 1996.4 日本物理学会(金沢)
- 3) "S終端GaAs(001)面の光電子回折による観測III", 下田正彦, 塚本史郎, 小口信行, 1996.10 日本物理学会(山口)
- 4) 下田正彦, 塚本史郎, 小口信行, 杉山宗広, 前山智, 渡辺義夫, "真空中 S 終端処理GaAs(001)表面の光電子分光法による観察" 1997.4 応用物理学会(千葉)
- 5) "S終端GaAs(001)面の光電子回折による観測IV", 下田正彦, 塚本史郎, 小口信行, 1997.10 日本物理学会(神戸)
- 6) "XPD and AED Investigations of Sulfur-Terminated GaAs(001)-(2x6) Surface", M.Shimoda, S.Tsukamoto, N.Koguchi, 16th European Conference on Surface Science (ECOSS-16) September 9-13, 1996, Genova (Italy).
- 7) "XPD and AED Investigations of Sulfur-Terminated GaAs(001)-(2x6) Surface", M.Shimoda, S.Tsukamoto, N.Koguchi, 17th Europe Conference on Solid Surface (ECOSS-17) September 16-19, 1997, Enschede (The Netherlands).

# 画像データの高分解能化に関する研究

基礎研究

物性解析研究部

深町正利, 石川信博, 木村隆, 本間一宏

小川一行

平成 7 年度～平成 9 年度

## 要 約

電子プローブX線マイクロアナライザー(EPMA)を使用して収集した画像データを解析して、ミクロン・メートル(百分の1メートル)より微細な材料組織を評価することが可能であるかどうかを検討した。まず、画像データを解析して、微細組織の評価を妨げている原因を明らかにすることを試みた。その結果、目的とする微細な材料組織を分析するためには、X線発生領域の寸法が大きすぎること、さらに、発生させたX線信号強度が小さすぎて定量分析における精度が不足していることが重なって、微細組織の評価ができないことがわかった。引き続いて、分析装置およびデータ解析方法を改良することで、サブミクロン・メートル領域の微細な材料組織の評価が可能になる余地があるかどうかを検討した。

## 1 緒言

EPMAは、収束させた電子線束で分析対象物を照射して発生する特性X線、2次電子、反射電子、光などのいろいろな信号を測定し、収集した分析データを解析する方法で分析対象物を評価する機器分析装置である。EPMA分析においては、条件が良ければ、5ミクロン・メートルの介在物を定量分析して化合物の種類を特定することができる事が認められている。さらに、工夫次第で、寸法が1ミクロン・メートル程度の介在物の分析が可能であろうと、ばくぜんと、分析従事者の間で考えられてきた。

図1は、雑誌“ぶんせき”のサブミクロン分析に関する特集記事<sup>1)</sup>に掲載された図を引用したものである。サブミクロン寸法の微小領域の分析に、EPMAの活躍が期待されていないことがわかる。

EPMAは分析精度があり、信頼のおける分析ができるものとして、30年来使用してきた機器分析装置である。非破壊方式で、径100ミクロン・メートルの電子線束で径500ミクロンメートルの介在物の成分元素を定量分析ができる信頼できる機器分析装置としてデビューし、ミクロな材料組織の評価に活躍してきた。微細とか微小とかを数値であらわすと、当然のことながら、その値は時代とともに変化している。金属材料を研究している分野では、最近の若い研究者がEPMA分析にと持ち込む微細な組織の大きさがミクロン・メートルであったり、それより小さい寸法(サブミクロン、ナノミクロン)であることが珍しいことではなくになっている。ものの種類を特定するだけでなく、それが試料に分布する状態、すなわち、大きさ、形状、分布密度などを定量的に計測することまでを当然のこととして、分析従事者は要求される。20年以上もEPMA分析を仕事と

してきた作業者にとっては、驚くというか、呆れるようなことであり、口をあんぐり開けて作業依頼者を見つめることになる。しかし、口をはさむ暇を与えない依頼者の熱のこもった話しを聞かされて、ミクロ領域分析の必要性とEPMAに対する期待を知ると、いつのまにか、材料組織の評価に必要なデータを取り出す工夫をしているのが昨今の状況である。

若い人に追い回される忙しい仕事の合間に、冷静に

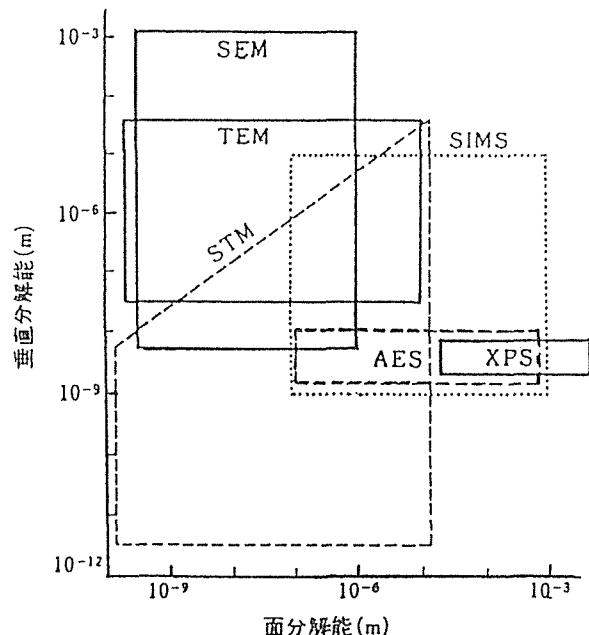


図1 機器分析装置について、認められている分解能をしめす。EPMAにはサブミクロン寸法の材料組織の評価が期待されていないことがわかる。

EPMAをながめてみると、機器分析装置として大切な分析精度、空間分解能、使いやすさ、などについてどのような改良がなされてきたのだろうか。原理も、装置の精度も、信頼性も、はじめの頃とたいして変わっていないことに思い至る。今の時代では、精度良い、信頼のおけるサブミクロン・メートル領域の材料組織評価ができるよう高価な機器分析装置とその分析作業従事者は粗大ゴミとして処分されるのが運命と気がついて、EPMAの空間分解能の改良を検討し、試みたのがこの研究報告である。

## 2 方法

本研究では

- (1) 化合物の種類を特定できる空間分解能と濃度測定精度をもち、
- (2) 特定された化合物の分布状態を表すマップを作成できることを条件にして、

EPMAを応用することで、 $1\text{ }\mu\text{m}$ より微細な領域の分析を対象とした分析が可能であるか否かを検討した。

### 2. 1 装置

市販されている最新のEPMAを使用して、試料表面上に分析位置を規則正しく格子状に設定して収集した分析データ、いわゆる画像データを研究の対象とした。この画像データを、データ解析方法の研究と支援実務への応用を目的として、昭和55年における“高性能電子顕微鏡の開発に関する総合研究”において構築され、改良が引き続きおこなわれ、分析業務に使用されてきたコンピュータ・システムへ転送して、微細な材料組織を評価する可能性を検討した。画像データの解析に使用した応用プログラムはC言語とベーシック言語を使用して作成した。

### 2. 2 試料

アルミニウム-珪素合金(Al-2.9wt%Si)を高温度または半溶融状態に加熱して銅に圧接した境界を研究の対象に選んだ。図2は接合した試料の材料組織をしめす。観察領域の大きさは $512\text{ }\mu\text{m}\times 512\text{ }\mu\text{m}$ である。材料組織で種類が特定された相を領域別に白黒濃淡度を変えて表しており、左端の領域が銅(Cuマークを付けた)で、その右がアルミニウム-珪素合金の領域である。アルミニウム-珪素合金には、Al-Si合金系の初晶( $\alpha$ -Al, Alマーク)および共晶(少し明るい領域)がある。本研究の対象にしたところは、CuとAl-Si接合部の厚さが $1\text{ }\mu\text{m}\sim 2\text{ }\mu\text{m}$ の拡散接合領域である。分析材料は3元系の分析試料となるわけではあるが、この接合領域では、Al-Si系およびAl-Si系の2元系の合金相が混在している。Cu-Si系の合金相は形成されていない。さらにCu側に近いところの接合領域には、Cu-Al系の数種類の合金相が材料組織を構成している。そのため、サブミクロン分析方法の研究に好都合と考え研究対象にした。Cu-Al系状態図を図3にしめす。濃度値の測定で種類の特定可能なCu-Al系化合物として、 $\alpha$ -Cu,  $\alpha_2$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,

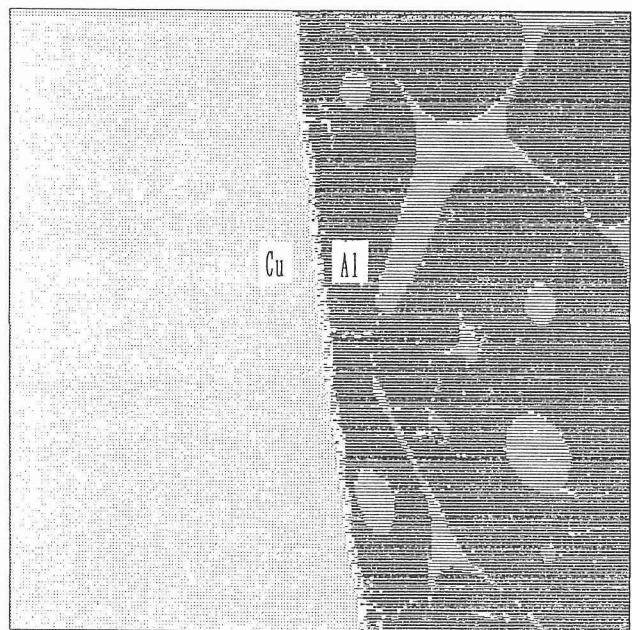


図2 試料の組織をしめす。左側のCu領域と右側のAl-Si合金を圧縮接合した接合境界に形成されたミクロな材料組織を研究対象にした。画像の寸法は $512\text{ }\mu\text{m}\times 512\text{ }\mu\text{m}$ の大きさである。

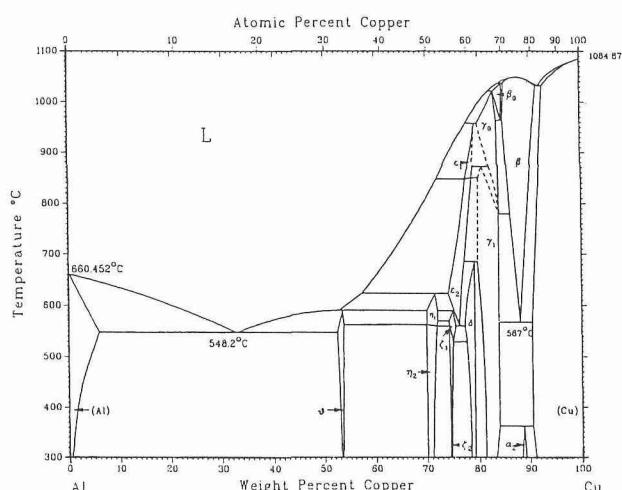


図3 接合境界を構成する、Al-Cu系2元系の相図をあらわす。

$\zeta$ ,  $\eta$ ,  $\theta$ ,  $\alpha$ -Alが存在することになる。

### 2. 3 化合物の特定方法

画像データを構成する測定されたX線分析信号強度を、ヒストグラムまたは相関図上にプロットし、形成される分析データのクラスターの位置を検討することで化合物の種類を特定した。合金材料のEPMA分析においては、通常、

X線強度に補正計算（ZAF補正）をほどこして、濃度値を得てデータ解析がおこなわれている。本研究では、存在が想定される化合物の濃度を実験条件で測定されるべきX線強度に変換して、ヒストグラム上または相関図上に位置を予定し、この位置と分析データが実際に形成するクラスターの位置との一致ぐわいを検討する方法で化合物の種類の特定をした。この逆ZAF補正と呼ばれるような、分析データの解析方法を考案しデータ解析に採用するした理由は、組織が微細であるために、X線発生領域に微細な化合物が複数の種類混在したり、X線発生領域と、発生したX線が試料の表面から外へでて、X線分光分析装置に入るまでに通過する試料内部領域とが同じ化学組成になっていない状況が多くあるためで、このような場合に、測定されるX線強度を濃度値に換算するデータ解析方法が考案されていない。そのため、X線発生域より充分大きな単一の化合物の内部に分析点が設定され、計測されるべきX線信号強度を想定して、分析データとの一致ぐわいを検討する方法でデータ解析をして、合金相の種類を特定した。

### 3 結果

#### 3. 1 画像データの検討

##### 3. 1. 1 ヒストグラムを使った化合物の特定

信号強度の頻度分布を解析する方法で、画像を構成する化合物の種類を特定した。図4、図5および図6は、それぞれ、CuL特性X線、AIK特性線および反射電子（BSE）の信号について、それぞれの画像の全信号強度範囲（上図）および矢印で示した小信号範囲（下図）について、X線信号強度と反射電子強度の分布状態をしめすヒストグラムである。横軸が信号強度値であり、縦軸は計測される頻度で

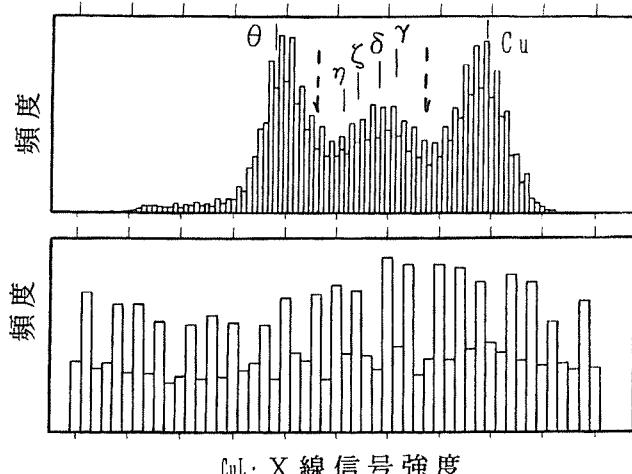


図4 接合境界近傍から測定されたX線-CuL信号強度の分布状態をヒストグラムで表示した。図中に図3にしめした合金相の位置を書き入れた。上図の矢印でしめした区間を拡大して下図にしめした。

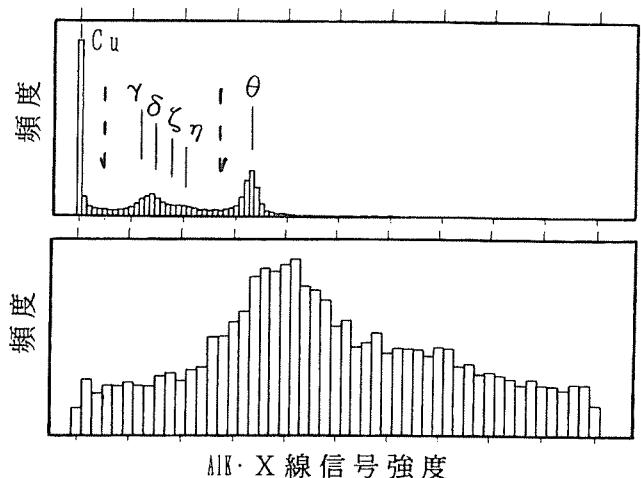


図5 接合境界近傍から測定されたX線-AIK信号強度の分布状態をヒストグラムで表示した。図中に図3にしめした合金相の位置を書き入れた。上図の矢印でしめした区間を拡大して下図にしめした。

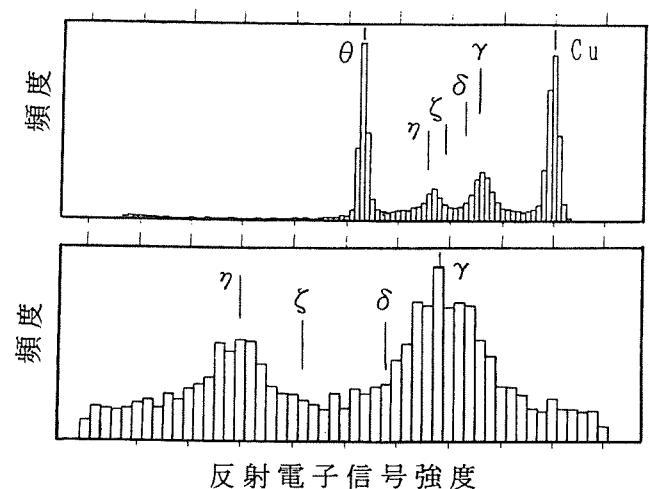


図6 接合境界近傍から測定された反射電子信号強度の分布状態をヒストグラムで表示した。図中に図3にしめした合金相の位置を書き入れた。上図の1部を拡大して下図にしめした。

ある。信号強度は、X線データについては画素あたりのX線量子の計測数であるが、反射電子の信号強度はデジタル画像データとして記録される信号強度であり、反射電子の計測数と単調な比例関係にあると考えられるが、しかし、正確にどのように関連しているか不明である。X線強度頻度分布を示すヒストグラムにおけるAl-Cu 2元系の中間相の位置は、ZAF補正を逆方向に使って、各相の濃度値を信号強度値に変換したものである。反射電子については、反射電子強度が平均原子番号に依存することを応用して、

Cu, Alおよび $\theta$ 相の位置を使ってその中間値を補間する方法で、各相のピークが現れるべき横軸の信号強度位置を決めた。

画像データ収集条件は、加速電圧10kV、ビーム電流20nA、画素当たりの計測時間0.1sである。画素ステップを0.04μmとして、大きさ512×512の画像データを収集した。ヒストグラム解析は接合境界域の寸法4μm×8μmの小領域についておこなった。

X線データにおいては、2元系Cu-Alの中間相として、 $\theta$ 相のみが特定された。その他、合金相の種類を特定できない幅広いピークが観察されている。

反射電子データにおいては $\theta$ 相に加えて $\eta$ 相と $\gamma$ 相の位置にピークが観察され、3種類の中間相の存在が特定された。反射電子強度のヒストグラムにおいても、 $\delta$ 相と $\zeta$ 相の存在をあらわすピークを検出できなかった。

### 3. 1. 2 相関図を使った化合物の特定

X線信号強度(CuLとAIK)間の関係を図7にしめす。X線画像データを解析して相の特定することに有効に使われている相関図を応用した分析でも、中間相について、 $\theta$ 相のみが分析データのクラスターとして存在が認められただけであった。その他の相については、分析データがクラスターを形成せず、相の存在を特定できない。

### 3. 1. 3 材料組織の検討

中間相分布状態をしめすマップを、図4～図6にしめしたヒストグラムを応用して作成した。ヒストグラムに現れ

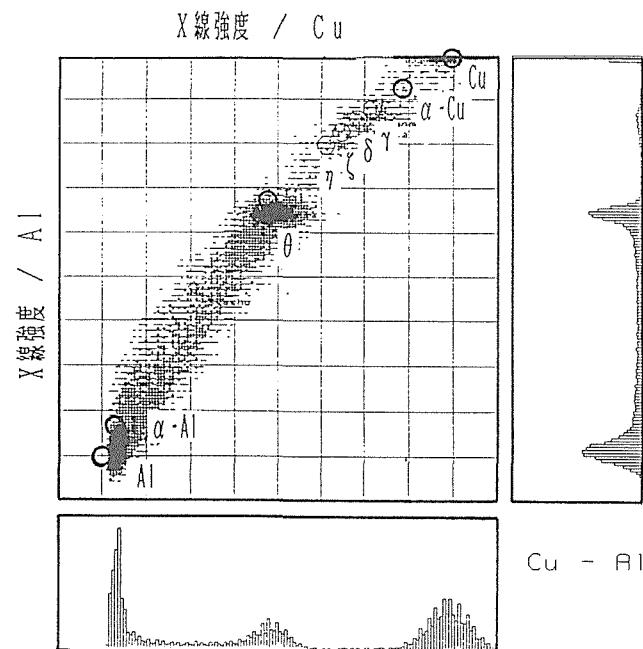


図7 相関図上にCuL・X線強度とAIK・X線強度間の関係をプロットした。図中に図3にしめした合金相の位置を書き入れた。

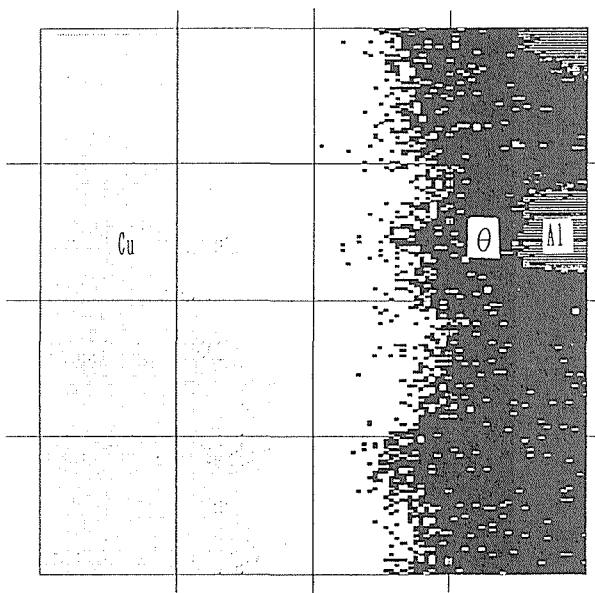


図8 CuL・X線強度分布ヒストグラムで合金相の種類が特定できたものを図示した。図上に書き込んだ升目は組織の寸法をあらわすスケールである。画像の大きさは、縦方向8μmで、横方向4μmである。

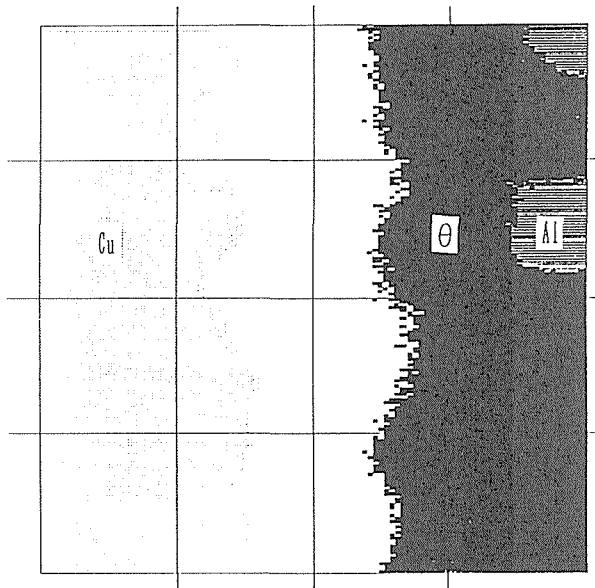


図9 AIK・X線強度分布ヒストグラムで合金相の種類が特定できたものを図示した。図上に書き込んだ升目は組織の寸法をあらわすスケールである。画像の大きさは、縦方向8μmで、横方向4μmである。

るピークに属する分析点(画素)ごとに白黒濃淡区分分けをほどこすことで作成した相の分布を示すマップを図8～図10にしめす。画像の寸法は横方向は4μmで、縦方向8

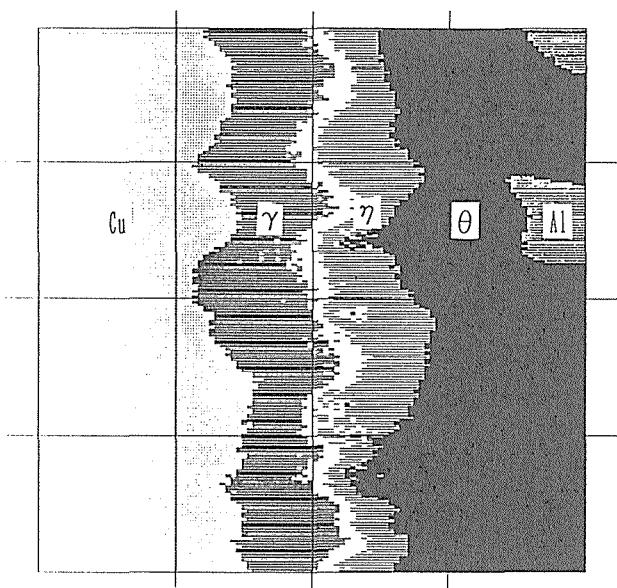


図10 反射電子強度分布ヒストグラムで合金相の種類が特定できたものを図示した。図上に書き込んだ升目は組織の寸法をあらわすスケールである。画像の大きさは、縦方向 8  $\mu\text{m}$  で、横方向 4  $\mu\text{m}$  である。

$\mu\text{m}$  である。X線AlKとX線CuLを用いたX線画像では、Al-Cu系合金相として接合境界に $\theta$ 相の分布をマップに示すことができた。

反射電子を用いた画像では、Al-Cu系合金相として、 $\theta$ 、 $\gamma$ 、 $\eta$ の存在を特定して3相の分布状態をしめすマップを作成できた。 $\theta$ 相は1  $\mu\text{m}$ 以上の大きさであり、 $\gamma$ 相と $\eta$ 相は0.8  $\mu\text{m}$ ～0.2  $\mu\text{m}$ 程度の大きさである。 $\delta$ 相と $\zeta$ 相は $\gamma$ 相と $\eta$ 相の中間の白地のところにあり、さらに微細な組織で、2相が0.8  $\mu\text{m}$ ～0.2  $\mu\text{m}$ の範囲に分布していることになる。X線画像データを応用することでは、ミクロン・メートルより微細な材料組織の種類を特定することができなかつることになる。

### 3. 2 サブミクロン分析ができなかつた原因の解明

#### 3. 2. 1 信号発生領域の大きさ

X線発生領域の寸法をキャスタンの方法で検討した。X線発生域を、円柱として考える。円柱の高さをX線発生深さとし、電子ビーム径にX線発生深さを加えた長さを円柱の直径とする。X線発生深さは式(1)で表される。

$$Z_m = 0.033 (V_0^{1.7} - V_k^{1.7}) A / (Z \cdot \rho) \quad (1)$$

ここで、 $Z_m$ はX線発生深さ、 $V_0$ は加速電圧、 $V_k$ は特性X線発生励起電圧、であり、 $A$ 、 $Z$ および $\rho$ は、それぞれ、原子量、原子番号および密度である。図11はX線発生深さの加速電圧依存を、X線AlK、CuK、CuLについて計算したものを使めす。特性X線CuK、CuLを10kVにおいて1  $\mu\text{m}$ より小さく設定することが可能であるが、X線AlKの発生領域

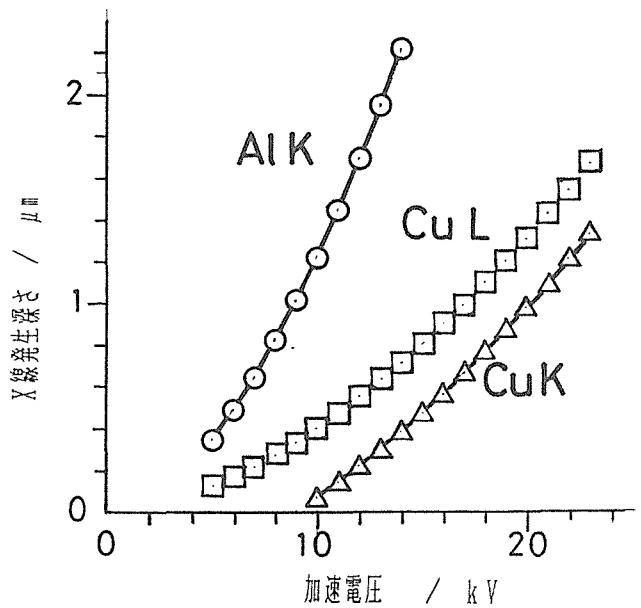


図11 実験で使われたX線について、信号発生深さの加速電圧依存をしめす。

をここで扱った寸法の相の中に設定することが困難であることがわかる。なお、X線発生深さは純元素について計算したものである。合金相については、キャスタンの式で原子番号、原子量、密度に、それぞれ、合金についての平均値を代入して計算すればより正確にX線発生領域を計算できることになっている。発生深さが、AlのX線については減少し、CuのX線については増加して、両者が接近することになる。

市販されているEPMAについて、ビーム径と照射電流の関係を調べたところ、理論上からは、加速電圧10kV、照射電流20nAで電子ビーム径は0.3  $\mu\text{m}$ であることが期待された。ところで、2次電子像を観察してビーム径を最新の3機種について実際に調査した結果は、0.7  $\mu\text{m}$ ないし1.1  $\mu\text{m}$ となり、期待した値の2倍ないし3倍程度大きかった。電子銃とレンズ系を改良して、材料組織を分析する条件で、照射ビーム径を確実に1  $\mu\text{m}$ より充分小さくできる性能をEPMAに賦与することが必要であることがわかった。

#### 3. 2. 2 X線信号強度の検討

シミュレーション技法を応用したて析条件における濃度測定精度を調べ、相を特定する可能性について検討した。X線分析における信号強度はX線量子の個数である。平均値を中心にして、平均値の平方根を標準偏差値とするバラツキをもって計測され、このバラツキの大きさが分析精度となる。濃度値の測定精度が、Al-Cu系を構成する相の種類を特定することに充分であったかどうかを検討した。結果を図12(X線CuL)～図13(X線AlK)に示す。上図は存在が予定される各相の量を加味して測定されるべき頻度分布を正規分布でシミュレートしており、下図はこれらの正

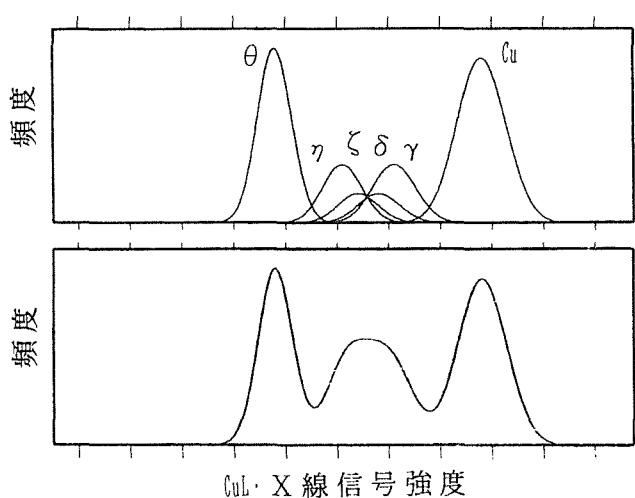


図12 CuL・X線の強度分布ヒストグラムをシミュレートした。上図にしめした各合金相のプロフィールが合成されて下図にしめすようなプロフィールとなる。

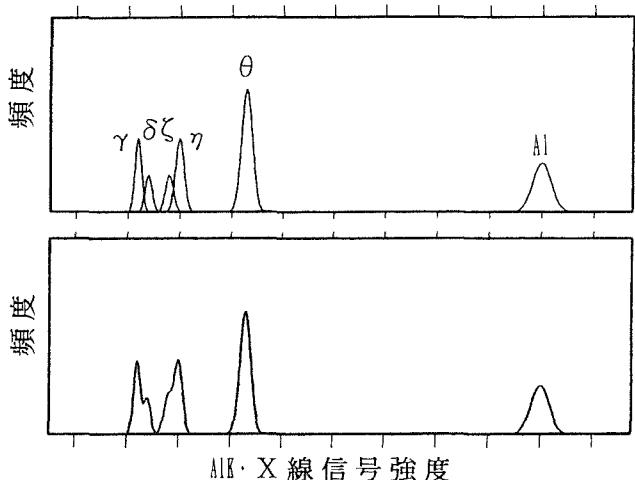


図13 AlK・X線の強度分布ヒストグラムをシミュレートした。上図にしめした各合金相のプロフィールが合成されて下図にしめすようなプロフィールとなる。

規分布を合成した、全体として測定されることが予測される強度分布である。10kV, 20nAで収集したX線CuLは信号強度が不足していて、濃度が接近した相 $\gamma$ ,  $\zeta$ ,  $\delta$ および $\epsilon$ は互いに重なって識別することができずに、ピーク1個としてその存在があらわされることがわかる。X線AlKについては、 $\gamma$ 相と $\delta$ 相が合成されたピークと $\zeta$ 相と $\eta$ 相が合成されたピークが観察できる信号強度が得られていたことになる。なお、X線Cu-KはX線Cu-Lよりも発生するX線信号強度が小さいために中間相を識別し特定することがより困難になる。

#### 4 分解能改良の可能性の検討

##### 4. 1 分析型走査電子顕微鏡の応用

エネルギー分散型X線分光分析装置(EDS)を付属させた走査電子顕微鏡が材料組織の形態観察と組み合わせて成分元素の分析に使用されている。この装置の特徴は(1)電子ビーム径をEPMAより小さくできること、(2)X線分光分析をおこなう場合と微細な組織を電子顕微鏡観察する場合で、照射電流をEPMAのように2桁近く変化させる操作をする必要がなく、そのまま組織の観察と元素分析ができることがある。

ビーム電流0.5nA, ビーム径0.1μm, 加速電圧15kV, X線分析データ収集時間100秒で、X線CuKとAlKを用いてEDS定量分析をおこなった。銅から $\theta$ 相にまたがって直線上に等間隔に分析位置を50点設定して、定量分析をおこない、測定した分析値を図14にしめした相図上にプロットした。図にしめされているように、CuKについては $\theta$ 相位置、 $\eta$ と $\zeta$ の中間位置、 $\delta$ 相および $\gamma$ 相の位置に分析データがクラスターを形成している。図3を参照すると、 $\gamma$ 相と $\eta$ 相までに4個の相あり、 $\zeta$ 相と $\eta$ 相の濃度分離が悪いために中間に1つのピークとして分析データがクラスターを形成したと考えられる。AlKについては、X線発生領域の寸法が大きいために、 $\theta$ 相と $\eta$ 相がクラスターとして観察されたが、他は複数の相が同時にX線発生領域に含まれてしまい、各相の存在を個別のピークとして特定できなかったことをあら

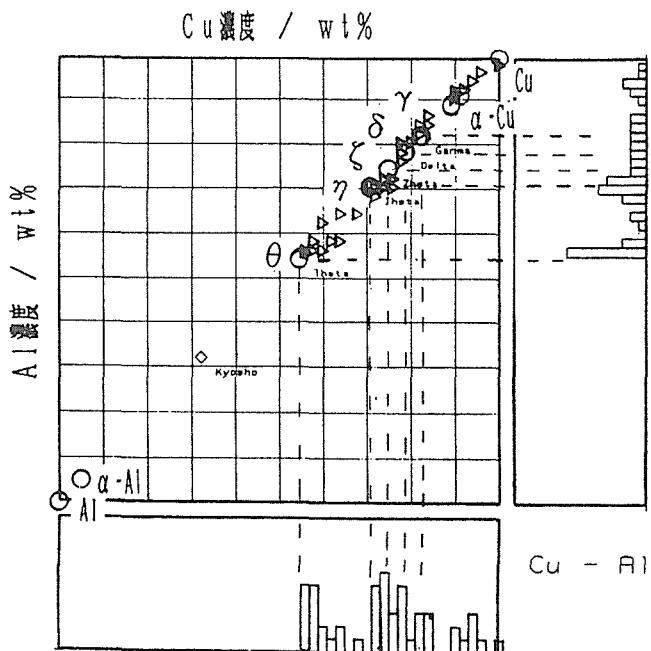


図14 分析型走査電子顕微鏡で線分析したデータを相関図にプロットして、存在する合金相の種類を特定した。合金相の位置を丸印で、測定値を3角印であらわす。

わしている。

EPMA・X線分析では特定できない相を、EDS・X線分析で特定できた原因は、(1)ビーム径を小さくしてX線発生領域を小さくできること、(2)時間当たりのX線信号発生量は小さいけれども、実用になる長さの時間をかけて、必要な精度をそなえた分析をおこなうために必要なX線信号量を集められたこと、(3)また明暗コントラストの良い、微細な組織を容易に観察できる画質の良い電子顕微鏡像を2次電子または反射電子を使って得て、比較的組織の大きい場所を分析位置として選択することができる、などが総合されて、微細な合金相の存在を特定することを可能にしたことがある。

このように、ビーム径を充分小さくできて、信号が充分ある場合には、X線発生領域を微細な材料組織内部に設定できるX線信号発生域の小さい成分元素を選んで濃度を測定することで、サブミクロン寸法の相の特定が可能となることがわかる。

#### 4. 2 数値計算処理を応用した分解能の改良

X線回折強度や赤外線スペクトル強度などのスペクトルプロファイルに、フーリエ解析を応用したデコンボリューション処理をして分解能を改良する技法がある。この技法を2次元に拡張して、EPMA・X線画像と反射電子像に応用して空間分解能を改良することを試みた。本報告で論じてきた $0.04\mu\text{m}$ のステップで収集されたX線画像は、電子プローブ径にX線発生可能なエネルギーをもつ電子が拡散する範囲を加算した大きさのフィルターで移動平均した材料組織をあらわしていると考え、X線画像に対し2次元フーリエ解析を応用して、デコンボリューション操作をほどこして画像の空間分解能改良を試みた。

処理したX線画像データからX線信号強度のヒストグラムを作成して、画像処理の結果として空間分解能が向上して、化合物の特定能力が改良されているかどうかを調べた。X線CuLおよびX線AIKを用いたX線画像におけるX線強度分布ヒストグラムを、それぞれ、図15と図16にしめす。図4および図5と比較してみればわかるように、数値計算処理による改良処理を受けると、原画像では存在を確認できなかった $\gamma$ 相をヒストグラム上で存在の確認ができた。ただし、これ以上の空間分解能の改良は成功しなかった。特定された相の分布状態を描いたマップを図17と図18にしめす。

反射電子像については、図19にしめすように、ヒストグラムには $\gamma$ 相と $\eta$ 相の間に小さいピークが2個ある。ただし、 $\zeta$ 相と $\delta$ 相についてはあらわれるべき位置との一致がないのがよくないが、 $\alpha_2$ 以外の予定される相の個数だけピークがあらわれるべき位置ないしその近傍にあらわれている。反射電子強度の分布ヒストグラムにあらわれたピークを使ってAl-Cu系合金相の反射電子強度範囲をきめて描いた相の分布状態をあらわすマップを図20にしめす。

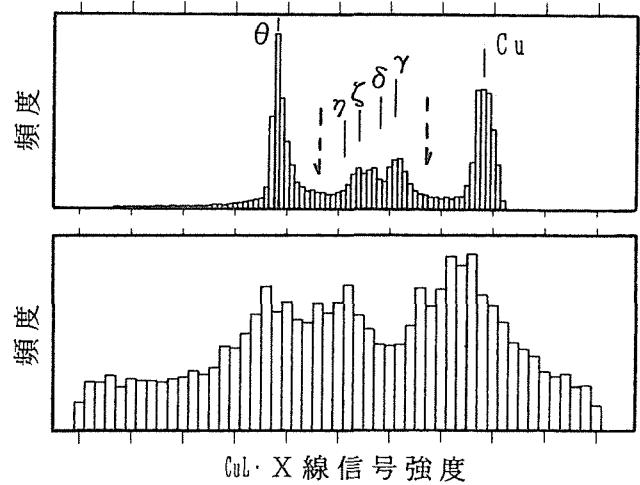


図15 接合境界近傍から測定されたCuL・X線信号強度の分布状態を数値計算処理した結果をヒストグラムで表示した。図中に図3にしめした合金相の位置を書き入れた。上図の矢印でしめした区間を拡大して下図にしめた。

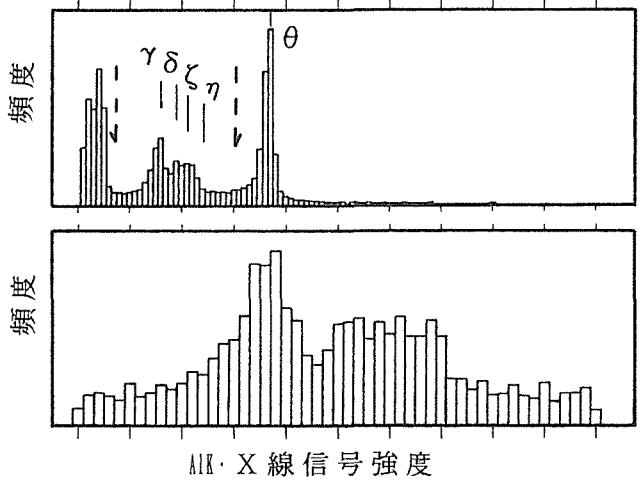


図16 接合境界近傍から測定されたAIK・X線信号強度の分布状態を数値計算処理した結果をヒストグラムで表示した。図中に図3にしめした合金相の位置を書き入れた。上図の矢印でしめした区間を拡大して下図にしめた。

## 5 結言

EPMAを改良することで、サブミクロン寸法の材料組織を分析することが可能である。本研究結果を要約すると、

- (1) まず、X線分析と同じ条件(ビーム電流)で、充分な分解能を備えた電子顕微鏡像を得て微細な対象物を観察する、
- (2) 加速電圧を選定して、いくつかの成分元素についてX線発生領域を分析対象物より充分小さい寸法に設定す

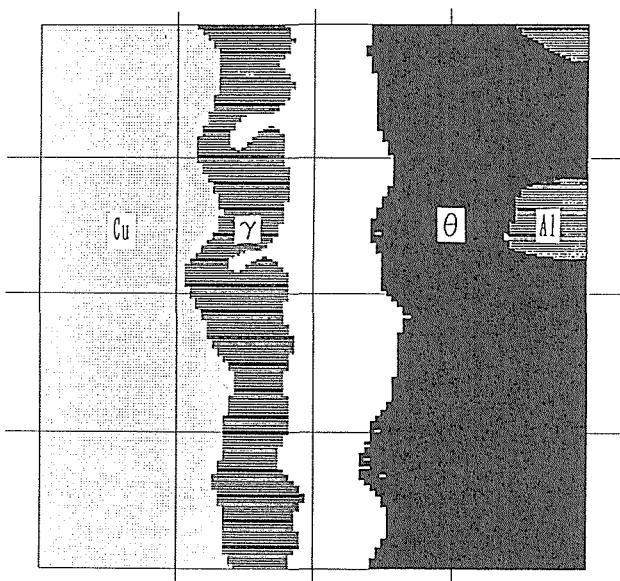


図17 数値計算処理をしたCu・LX線強度分布ヒストグラムで合金相の種類が特定できたものを図示した。図上に書き込んだ升目は組織の寸法をあらわすスケールである。画像の大きさは、縦方向 8  $\mu\text{m}$ で、横方向 4  $\mu\text{m}$ である。

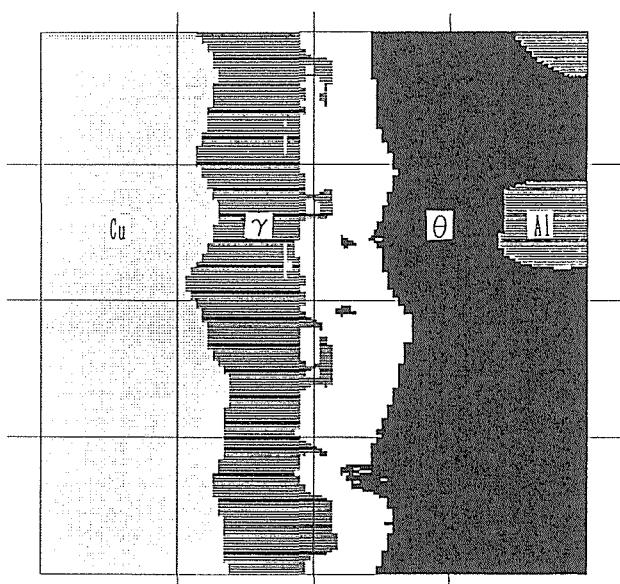


図18 数値計算処理をしたAlK・X線強度分布ヒストグラムで合金相の種類が特定できたものを図示した。図上に書き込んだ升目は組織の寸法をあらわすスケールである。画像の大きさは、縦方向 8  $\mu\text{m}$ で、横方向 4  $\mu\text{m}$ である。

る,  
(3) 選定した元素について、化合物の種類の特定が可能な精度で濃度を測定する充分なX線強度を得る,

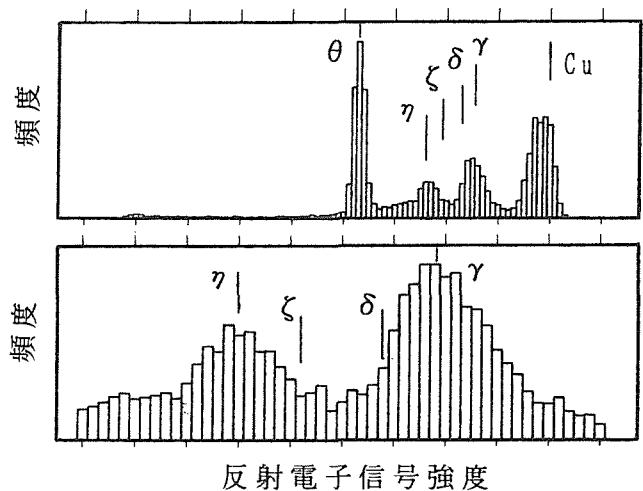


図19 接合境界近傍から測定された反射電子信号強度の分布状態を数値計算処理した結果をヒストグラムで表示した。図中に図3にしめした合金相の位置を書き入れた。上図の1部を拡大して下図にしめした。

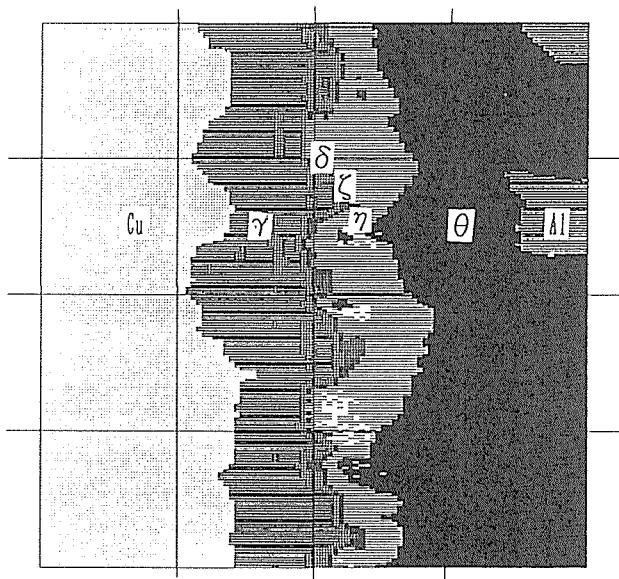


図20 数値計算処理をした反射電子强度分布ヒストグラムで合金相の種類が特定できたものを図示した。図上に書き込んだ升目は組織の寸法をあらわすスケールである。画像の大きさは、縦方向 8  $\mu\text{m}$ で、横方向 4  $\mu\text{m}$ である。

このような操作を可能とする性能のEPMAを構築することで、サブミクロン寸法の化合物の種類の特定が可能ということになる。すなわちより具体的には、高輝度の電子銃、ビームを充分小さく収束できるレンズ系、発生したX線を高利用率で使用するX線分光分析装置、を備えたEPMAを

実用化することである。

なお、数値計算処理を用いて分析データの質を改良する方法を、とりあえずの応急処置として、微細な材料組織の分析に応用できることがわかった。

### 参考文献

- 1) 特集、ナノ領域での分析化学の新展開；ぶんせき (1993) 10, 757。
- 2) 内山、渡辺融、木下静雄；X線マイクロアナライザー、日刊工業新聞社、(1972)。
- 3) 副島啓義；電子線マイクロアリシスー走査電子顕微鏡、X線マイクロアナライザ分析法一、日刊工業新聞社、(1987)。

### 研究発表

<口頭>

- 1) 3元相図を応用したEPMA・X線画像データの解析；深町正利、木村隆、佐藤充典、日本金属学会第116回大会 (1995)。
- 2) 3元相図を応用したEPMA・X線画像データの解析；深町正利、佐藤充典、木村隆、日本金属学会第118回大会 (1996)。
- 3) 3元相図を応用したEPMA・X線画像データの解析；深町正利、佐藤充典、木村隆、日本金属学会第119回大会 (1996)。
- 4) 主成分分析を応用したEPMA・X線画像データの解析；深町正利、日本金属学会第120回大会 (1997)。
- 5) フーリエ変換を応用したEPMA・X線画像の分解能の改良；深町正利、日本金属学会第121回大会 (1997)。

# 希ガスを用いたグロー放電プラズマによる 金属表面の平坦・鏡面化に関する研究

基盤研究  
物性解析研究部  
斎藤守正  
平成7年度～平成10年度

## 要 約

dcグロー放電プラズマにおいて、金属表面を平坦・鏡面になる希ガスからなる放電ガスについて詳しく検討した。検討した金属は高純度Al, Ti, Fe, Cu, Moにステンレス(SUS304)である。上記金属のピン試料においては、Ar/He混合ガスを用いればかなり試料表面が鏡面化したが、平面試料では鏡面化しなかった。さらに検討した結果、平面試料ではXe/He混合ガスが試料表面の鏡面化に良いことが分かった。用いたXe/He混合ガスのHe含有量は0.3wt%であり、放電パワーはできるだけ小さい条件で行った。最も良い値は最大荒さ(Rmax)で0.5μmであった。しかし、この方法は試料鏡面化に長時間の放電が必要であり、放電時間を短縮するためには他の混合ガス等で予備放電を行うのが良い結果につながった。金属表面の最大荒さで0.3μm以下の値はいま一步のところなので、さらに他の混合ガス等の検討を行っている。

## 1 緒言

金属を含む材料表面を研磨する方法には、一般にはバフ研磨等物理研磨法、電解研磨法、化学研磨法、ドライエッティング法(プラズマエッティング法)がある。物理研磨法、電解研磨法、化学研磨法とも程度の差はあるが鏡面な表面を比較的容易に得られるが、清浄な表面を得るのは困難である。ドライエッティング法は清浄な表面を得るのは容易であるが、鏡面な表面を得るのは非常に困難とされている<sup>1)</sup>。従って、金属を含む材料の表面を比較的簡単に清浄に、しかも鏡面にする方法の開発が望まれている。

超LSI製造工程において、Siウェハーの表面はフッ化水素酸等で化学エッティングをして鏡面にしているが、Siウェハーの表面をドライエッティングで鏡面にできれば、製造工程を簡素化できその効果は大きいと考えられる。しかし一般に用いられているグロー放電プラズマ(高周波プラズマも含む)、マグнетロンプラズマ等ではプラズマで生成したイオンによる陰極試料表面に対する衝撃等によって損傷を受け、鏡面な表面を得るのが非常に困難とされ<sup>1)</sup>。現在までこれらの方法で成功したという報告はないようである。筆者らは、dcグロー放電プラズマにおけるイオン生成機構を、種々の放電ガスを用いて検討してきたが<sup>2,3)</sup>、放電ガスの種類によって、試料表面が鏡面になることがあった。そこで、放電中に生成したイオンをソフトに陰極試料表面に衝撃する放電ガスを見いだせば、試料表面の鏡面化が可能でないかと考え、主に希ガスからなる混合ガスを用いて、多くの金属表面の鏡面化の可能性について検討した。なお、本研究は平成10年まで継続することになっており、従って

本報告では平成9年度まで研究して得られた結果を主に述べる。

## 2 方法

用いた放電装置はVG 9000用dcグロー放電プラズマ装置である。放電セルの概略図を図1に示す。図にはピン試料用の放電セルと平面試料用の放電セルの2種類を示してある。ピン試料用のセルはタンタル製(アノード)の本体に石英製筒で覆ってあり、そこに第二電極としてカソード(30-300V)をさらに加えてあり、生成するイオンによる試料(カソード)への衝撃を和らげる働きをするようにしてある。放電電圧は0.4-2.0kV、放電電流は0.5-3.0mAの範囲の条件で行った。使用した放電ガスは、Ar, Kr, Ne, Xe, F<sub>6</sub>Sに、Ar/H<sub>2</sub>, Ar/N<sub>2</sub>, Ar/CO, Ar/CO<sub>2</sub>, Ar/Ne, Kr/Ne, Ar/F<sub>6</sub>S, F<sub>6</sub>S/He, Ar/He, Xe/He各混合ガスである。これらのガスはボンベから放電セルに供給した。

検討に用いた試料は、Al(99.98%), Ti(99.9%), Fe(99.8%), Cu(99.9%), Mo(99.8%)、ステンレス(SUS304)である。本研究の目的がほとんどの金属の表面を鏡面にすることなので、低融点金属から高融点金属、及び合金として上記の6種類の金属を選んだ。試料形状は2.5mmφ×15mmのピン試料、30-40mmφ×5mmの円盤状試料である。これらの試料は400-600番のエメリー紙で表面研磨した後プラズマエッティングした。図1には一例としてAl試料の放電後の写真を示してあるが平面試料の放電部の大きさは15-25mmである。試料表面の鏡面化は表面荒さ計(ミツトヨ製サーフテスト301)で評価した。放電部と放電しない部分を表面荒さ計で最大荒さ(Rmax)を三回測定し

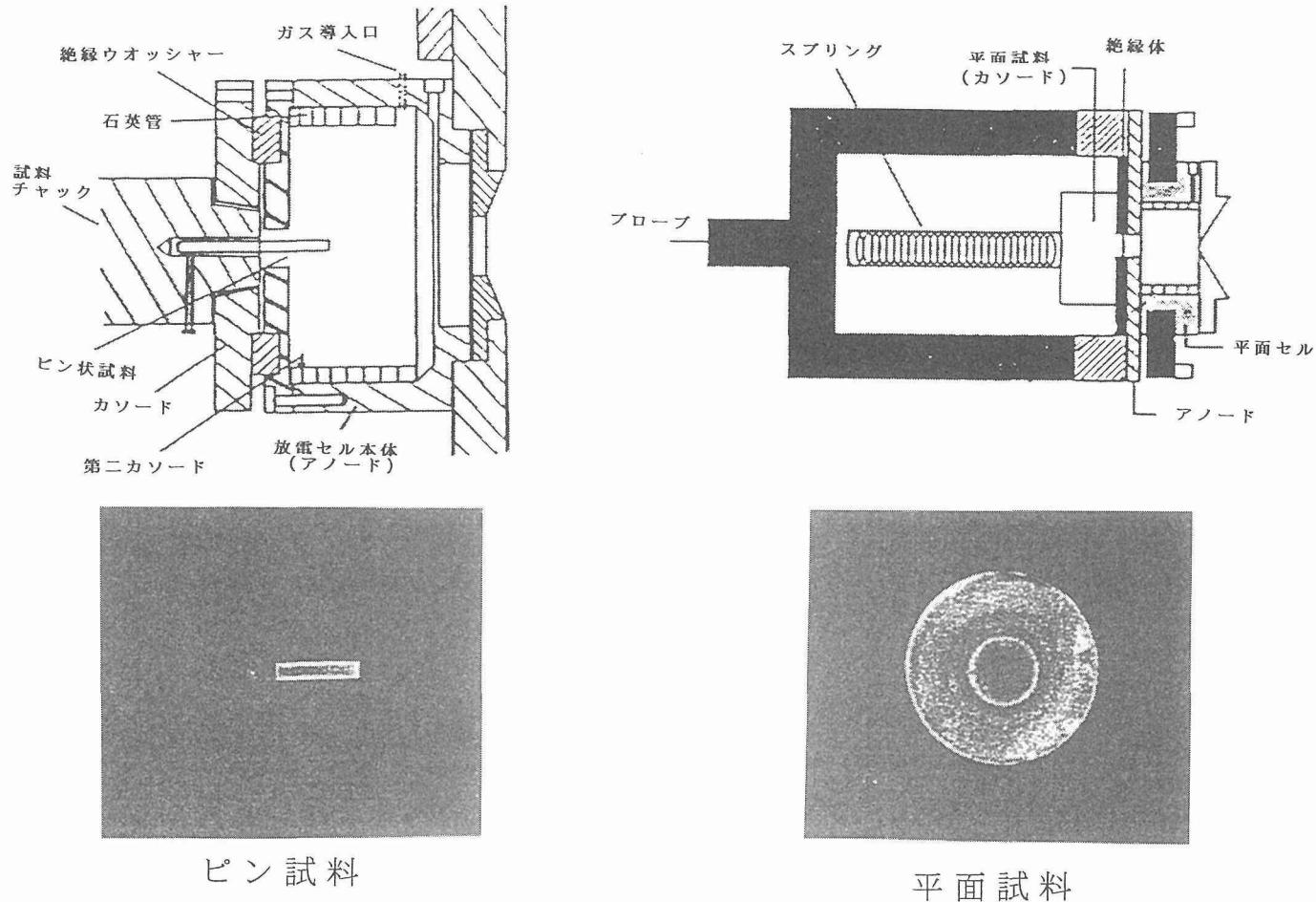


図1 放電セル

表1 ピン試料における各種放電ガスと鏡面化

放電ガス 試料	Ar	Kr	Ne	Xe	Ar/H <sub>2</sub> ,O <sub>2</sub> ,etc.	Ar/Kr	Ar/Ne	Ne/Kr	F.S	F.S/He	Ar/He
Al	x	x	x	x		x		△	x	△	○
Ti	x	x	x	x		x		x	x	x	○
Fe	x	x	x	x		x		x	x	x	○
Cu	x	x	x	x		x		△	x	△	○
Mo	x	x	x	x		x		△	x	x	○
ステンレス	x	x	x	x		x		x	x	x	○

△：少し鏡面化, ○：かなり鏡面化, x：鏡面化せず

その平均値を求め、比較検討した。さらに放電部等をSEMで観察した。

### 3 結果及び考察

#### 3. 1 ピン試料

最初にピン試料で予備実験を行った。まずピン試料で検討した理由はピン試料の鏡面化にかかる放電時間が平面試料に比べ短縮できることによる。そしてその結果を基に目

的とする平面試料に応用することにした。検討した放電ガスはAr, Ne, Kr, Xe, F<sub>6</sub>Sに、Ar/O<sub>2</sub>, Ar/N<sub>2</sub>, Ar/CO<sub>2</sub>, Ar/CO, Ar/He, Ar/Kr, Ar/Ne, Ne/Kr, F<sub>6</sub>S/He各混合ガスである。混合ガスの混合割合は0.2-1wt%である。種々の測定条件を検討して得られた結果を表1に示す。Al試料の場合、Ne/Kr, F<sub>6</sub>S/He混合ガスで少し鏡面化し、Cu試料ではAr/Kr, Ne/Kr, F<sub>6</sub>S/He混合ガスで少し鏡面化した。また、Mo試料ではNe/Kr混合ガスで少し鏡面化

した。そして、Ar/He混合ガスでは、Al, Ti, Fe, Cu, Mo試料はかなり鏡面化し、ステンレス試料もAr/He混合ガスで少し鏡面化することが分かった。ArにHeの添加量と鏡面化との関係を一例としてCuの場合の結果を図2に示したが、0.3wt%含有する混合ガスが最も鏡面化したので他の試料もHeが0.3wt%含有する混合ガスを用いた。なお、図2の縦軸には放電後の最大荒さ( $R_{max\ a.b.}$ )と放電前の最大荒さ( $R_{max\ b.d.}$ )の比を示してある。しかし他のガス、混合ガスではこれらの試料では鏡面化しなかった。これらの結果から考察して励起エネルギーの差の大きい(Ar: 15.76, 15.93eV, Ne:21.564eV, Xe:12.1, 13.4eV, Kr: 14.0, 14.76eV, He:24.59eV)混合ガスが試料表面の鏡面

化に効果があると推測された。これらの混合ガスが試料の鏡面化に効果があるのは、励起エネルギーの差が大きいと、同じ放電条件では、生成する混合ガスのイオンの試料表面への衝撃が和らげられ、衝撃による損傷が少なくなるためと考えられる。

### 3. 2 平面試料

ピン試料で得られた結果から平面試料に対してAr/He混合ガスを用いて検討した。平面試料に対してもArにHeの添加量と鏡面化との関係を一例としてCu試料の場合の結果を図2に示したが、ピン試料に比べ鏡面化が少ないことが分かった。

この原因はピン試料と平面試料と放電セルの構造によるところが大きいと考えられるが詳しいことは明らかでない。そこで他の希ガスからなる混合ガスについて検討した。その結果、Xe/He混合ガスが試料表面の鏡面化に有効であることを見出した。

#### 3. 2. 1 Xe/He混合ガスの放電条件

高純度Xeガスは非常に高価であるので、XeとHeとの最適な混合比の検討ができないので、Heの含有量はAr/He混合ガスと同じ0.3wt%の混合ガスを使用した。Xe/He混合ガスに於ける放電電流、放電電圧の鏡面化に対する影響をCu試料を用いて検討し、その結果を図3に示す。図3から分かるように、放電電流は1.7-2.1mA、放電電圧はできるだけ小さいことが良いことが分かった。Cu試料の場合放電を維持するのに最低0.4kV必要であるが、あまり放電電圧が小さいと鏡面化に時間がかかる欠点があった。そこでTi, Fe, Cu試料場合の放電時間と鏡面化の関係について検討した。Tiの放電電流2.0mA、放電電圧0.6kV、Feの放電電流2.0mA、放電電圧0.5kV、Cuの放電電流1.6mA、放電電圧0.5kVと一定にして放電時間と鏡面化との関係を図4に示す。いずれの試料とも放電時間が長くなるとわずかで

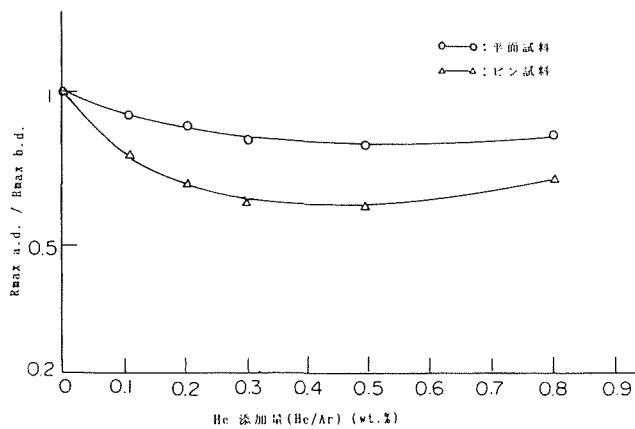


図2 Cu平面試料とピン試料に於けるHe添加量(He/Ar)と表面荒らさとの関係  
放電条件；放電電圧：0.6kV, 放電電流：2.2mA, 放電時間：1800sec.

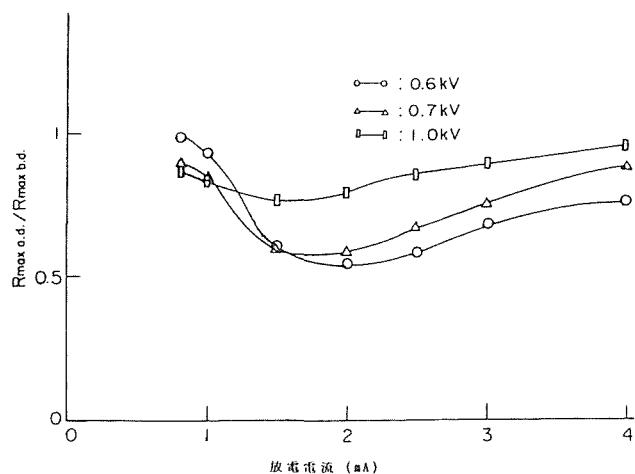


図3 Cu平面試料に於けるXe/He混合ガスを用いた場合の表面荒さに及ぼす放電条件の影響

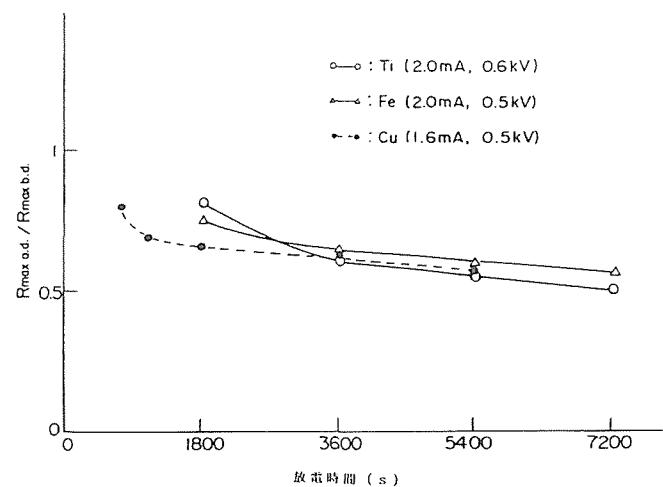


図4 平面試料に於けるXe/He混合ガスを用いた場合の表面荒さと放電時間との関係

あるが良くなることが分かる。図3には7200sec.までしか示していないが、これ以上放電時間を長くしても鏡面化に対して大きな改善は認められなかった。

### 3. 3 Xe/He混合ガスによる結果

次に、Al, Ti, Fe, Cu, Mo, ステンレス試料について放電後の表面荒さプロフィルを示す。放電条件は放電電流1.5-2.0mA, 放電電圧0.4-0.7kV, 放電時間は7200sec.である。

Al試料についての表面荒さプロフィルを図5に示す。また、SEM写真を図11に示す。図5には放電前, Arガス, Ar/He混合ガスでの結果を比較のため示してある。また、放電前, Arガスの表面荒さプロフィルの感度は他の表面荒さ感度の1/5である。なお、荒さプロフィルの評価長さ(横軸)は4mmである。図5に示すようにXe/He混合ガスを使用したときが最も良い値が得られ最大荒さ(Rmax)は3.5 $\mu\text{m}$ から1.0 $\mu\text{m}$ になった。Xe/He混合ガスを使用したとき得られたSEM写真(図11)から分かるように平坦になっていることが確認できる。しかし、Al試料は放電痕が少し観測される。これは放電条件によって少なくなるので、さらに良い放電条件を検討する必要がある。

Ti試料の表面荒さプロフィルを図6に示す。放電前のRmaxは2.0 $\mu\text{m}$ , Ar/He混合ガスではRmaxは1.2 $\mu\text{m}$ , Xe/He混合ガスではRmaxは0.5 $\mu\text{m}$ の値が得られ、Xe/He混合

ガスはかなり鏡面化することが分かった。Ti試料のSEM写真を図12に示すが、放電によりかなり表面が平坦になっていることが分かる。しかも放電痕は少ない。

Fe試料の表面荒さプロフィルを図7に示す。放電前のRmaxは1.6 $\mu\text{m}$ で、Ar/He混合ガスでのRmaxは1.3 $\mu\text{m}$ であるが、Xe/He混合ガスでのRmaxは0.7 $\mu\text{m}$ であった。また、Fe試料表面のSEM写真を図13に示す。図13から分かるようにXe/He混合ガスを使用した場合は表面が平坦になる。しかも放電痕は少ない。

Cu試料における表面荒さプロフィルを図8に示すが、放電前のRmaxは1.9 $\mu\text{m}$ に対して、Ar/He混合ガスではRmaxは1.1 $\mu\text{m}$ であるが、Xe/He混合ガスではRmaxは0.7 $\mu\text{m}$ であった。Cu試料表面のXe/He混合ガスを用いたときのSEM写真を図14に示すが、放電によって表面が平坦になっているが、細かな放電痕が一面に覆っていることが観測された。この放電痕は放電中試料表面にデポジットしたことによるとも考えられる。この放電痕は放電条件によって異なるのでさらに詳しく最適な放電条件を検討する必要があるものと思われる。

Mo試料の表面荒さプロフィルを図9に示す。放電前のRmaxは1.5 $\mu\text{m}$ であるが、Ar/He混合ガスのRmaxは1.1 $\mu\text{m}$ であるが、Xe/He混合ガスのRmaxは0.5 $\mu\text{m}$ であり良い結果が得られた。Mo試料のXe/He混合ガスを用いたと

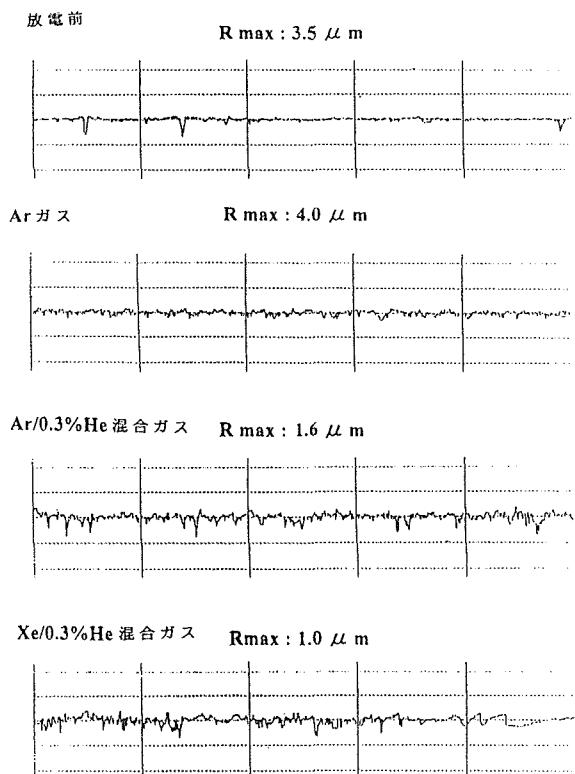


図5 Al平面試料に於けるAr, Ar/He混合ガス, Xe/He混合ガスを用いた場合の表面荒さプロフィル

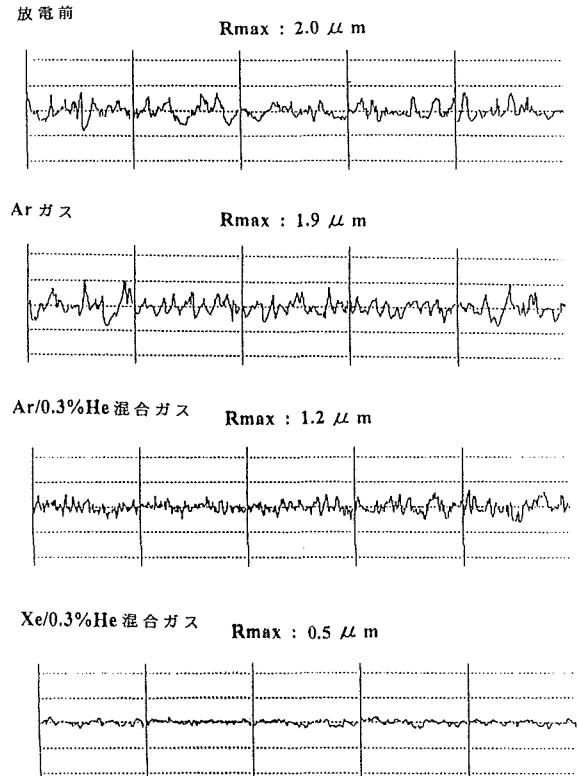


図6 Ti平面試料に於けるAr, Ar/He混合ガス, Xe/He混合ガスを用いた場合の表面荒さプロフィル

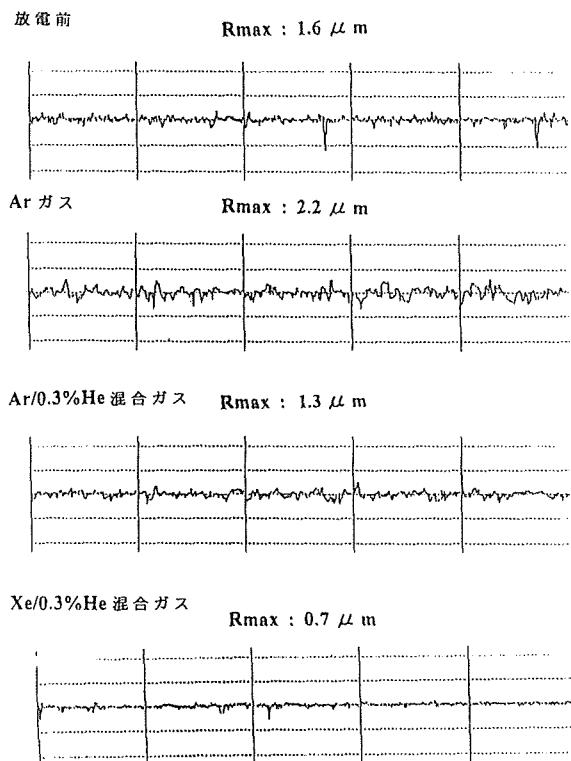


図7 Fe平面試料に於けるAr, Ar/He混合ガス, Xe/He混合ガスを用いた場合の表面荒さプロファイル

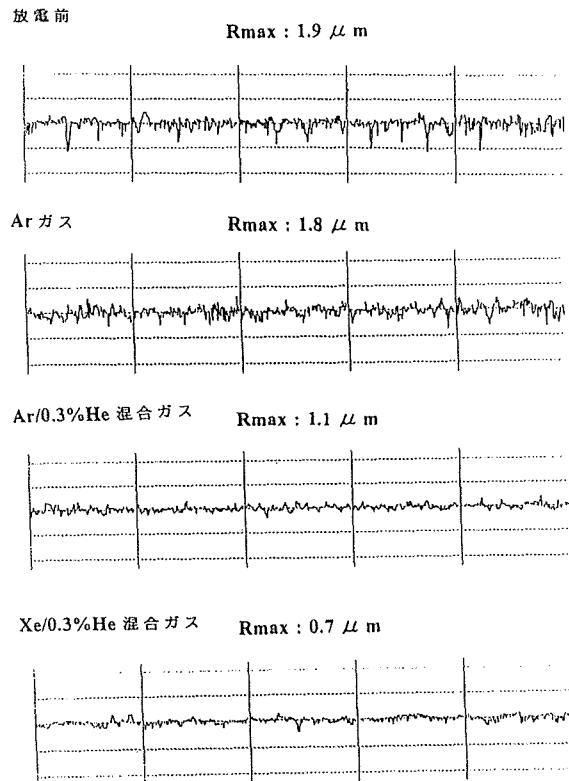


図8 Cu平面試料に於けるAr, Ar/He混合ガス, Xe/He混合ガスを用いた場合の表面荒さプロファイル

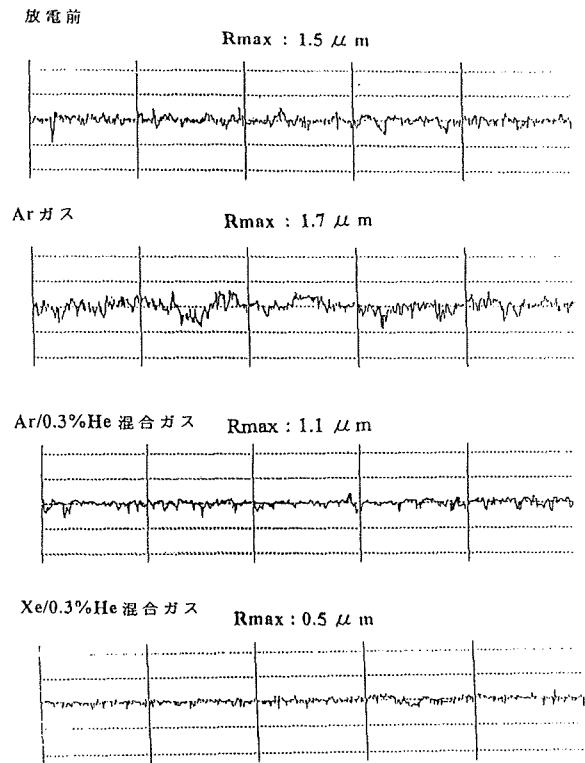


図9 Mo平面試料に於けるAr, Ar/He混合ガス, Xe/He混合ガスを用いた場合の表面荒さプロファイル

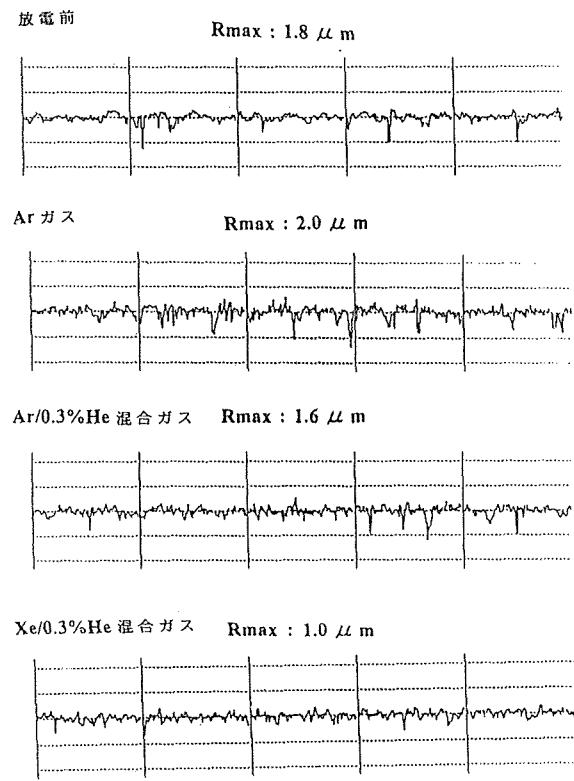
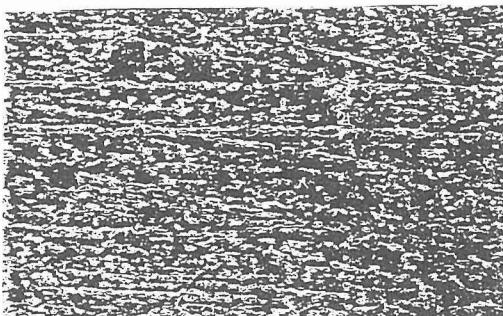


図10 ステンレス(SUS304)平面試料に於けるAr, Ar/He混合ガス, Xe/He混合ガスを用いた場合の表面荒さプロファイル

放電前



放電後

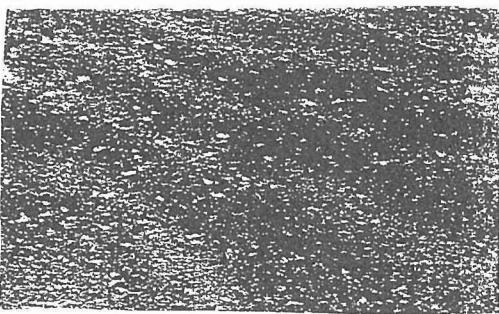


図11 Al平面試料のSEM写真

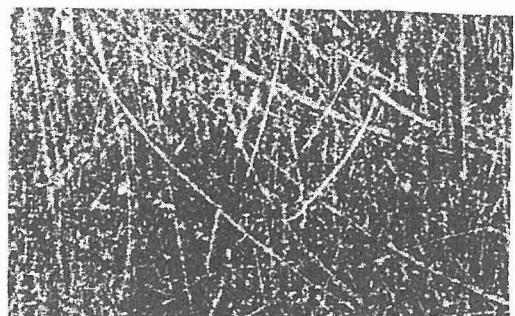
きのSEM写真を図15に示す。放電によって試料表面が平坦になっていた。また、放電痕はほとんど認められなかった。

ステンレス試料における表面荒さプロファイルを図10に示す。放電前のRmaxは1.8μmであったが、Ar/He混合ガスではほとんど改善されないが、Xe/He混合ガスではRmaxで1.0μmの値が得られ、少し改善された。ステンレス試料の鏡面化が本法であり改善されないのはステンレスが合金であることに関係していると考えられる。放電後のSEM写真を図16に示すが、この写真からは放電後の表面は平坦でありしかも放電痕はほとんど観測されなかった。

以上Al, Ti, Fe, Cu, Mo, ステンレス試料について放電ガスの種類による表面の鏡面化の度合いについて述べたが、一般にいえることはArガスでは表面が鏡面化せず、むしろ表面が荒くなることが多かった。Ar/He混合ガスでは表面が少し改善し、さらにXe/He混合ガスではAr/He混合ガスより改善した。

Xe/He混合ガスを用いる本法は、試料鏡面化に長時間の放電時間が必要であったので、予備放電について検討したTi, Moの試料ではAr/He/H<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>含有量: 0.5wt%)混合ガスを用いて1800sec.間予備放電した後、続けてXe/He混合ガスで1800sec.間放電を行った結果は、Xe/He混合ガスでの結果と同じだった。このことは放電時間が半分になったことにより、作業性が向上した。現在他の試料については最適な予備放電の条件を検討中である。

放電前



放電後

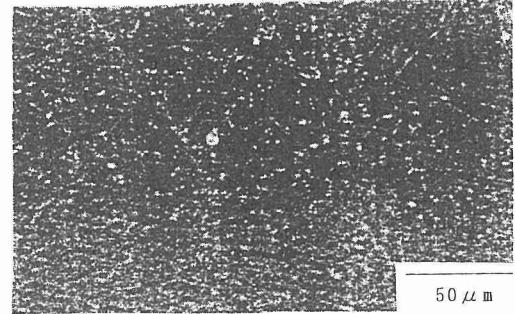


図12 Ti平面試料のSEM写真

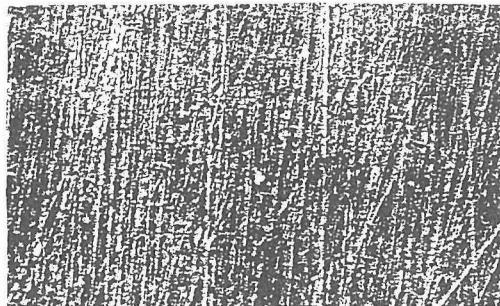
通常、ドライエッティングによる金属のエッティングには、塩素系、フッ素系のガスを含有する混合ガスが用いられているが、この場合金属の種類によって使い分ける必要がある。希ガスからなる混合ガスを検討した理由の一つには、すべての金属を鏡面化が可能ではないかと考え検討したが、実際には金属の種類によって最適な希ガスからなる混合ガスを検討する必要があるようである。

Xe/He混合ガスを用いるdcグロー放電プラズマでAl, Ti, Fe, Cu, Mo, ステンレスについて検討し、最も良い値は表面荒さ計で最大荒さ (Rmax) で0.5μmであったが、本研究の目的とする金属表面の鏡面はRmaxで0.3μm以下であるので、まだ現時点ではこの目標に達していない。現在この目標を達するため、放電セルの改良、Xeガスが高価なためXe/He混合ガスは一種類しか検討していないが、Xe/Heの最適な混合比の検討、他の混合ガスの検討等を行っている。

## 参考文献

- 1) 日本国際振興会プラズマ材料科学第153委員会編、*プラズマ材料科学ハンドブック*、オーム社、(1992), p.411.
- 2) Saito, M. : Fresenius J. Anal. Chem., 351(1955), 148.
- 3) Saito, M. : Fresenius J. Anal. Chem., 357(1977), 18.

放電前



放電後

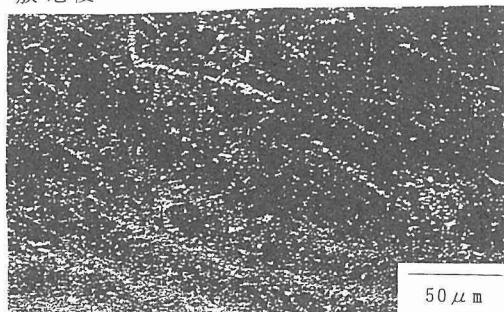
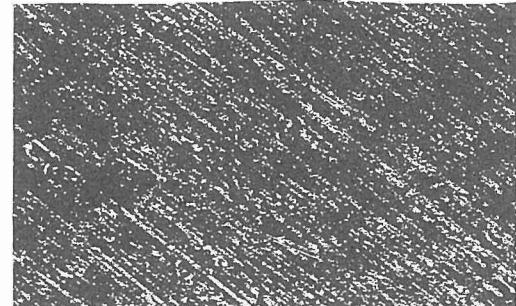


図13 Fe平面試料のSEM写真

放電前



放電後

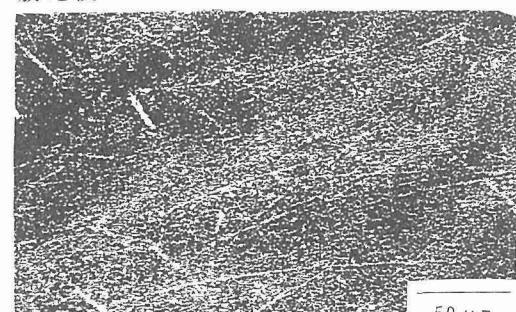
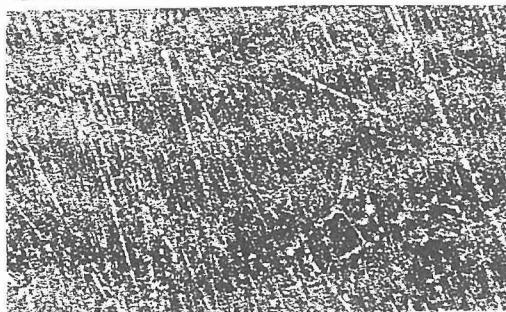


図15 Mo平面試料のSEM写真

放電前



放電後

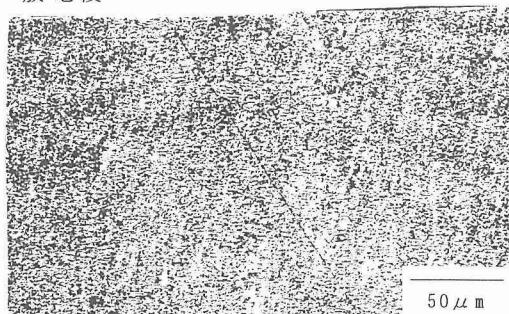
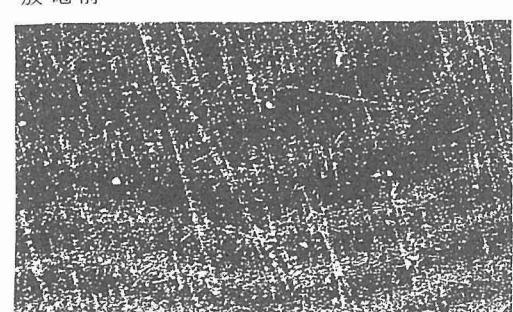


図14 Cu平面試料のSEM写真

放電前



放電後

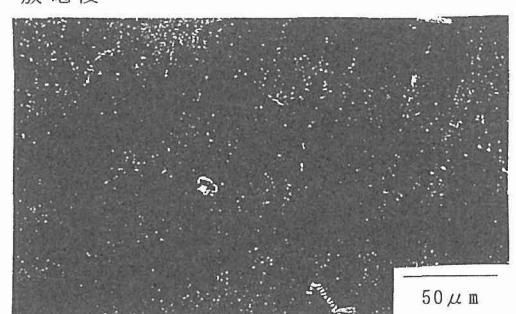


図16 ステンレス(SUS304)平面試料のSEM写真

## 研究発表

### 口頭

- 1) 希ガスを用いる直流グロー放電プラズマによる金属表面の鏡面化について(その1), 斎藤守正, 金属学会, H9.10

### 誌上

- 1) A Combination to the study of matrix effects in the analysis of solid samples by D.C.glow discharge mass spectrometry, Saito, M., Spectrochim. Acta, 50B(1995), 171.

- 2) Relarive sensitivity factors in direct current glow discharge mass spectrometry using Kr and Xe gas-Estimation of the role of Penning ionization, Saito, M., Fresenius J. Anal.Chem.,351(1955),148.
- 3) Effect of Ar/H<sub>2</sub> and Kr/H<sub>2</sub> mixture as discharge gas on the ion intensity in dc glow discharge mass spectrometry, Saito, M., 357(1997), 18.
- 4) The relationship between relative sensitivity factors and ionization potential in dc glow dis-charge mass spectrometry using Ar/0.2 vol.%H<sub>2</sub> mixture, Saito, M.,Anal.Chim.Acta, 129(1997), 129.

# 強磁場下における半導体磁気光効果の研究

機能持性研究部

高増 正, 今中康貴, 竹端寛治, 木戸義勇

## 要 約

半導体中低次元電子系や半導体超構造では、低温強磁場下で特異な現象を示すものが数多く報告されている。こうした現象を研究する手段として、近年、磁気光効果測定が不可欠なものとなっている。本研究では、可視域から近赤外領域の光を用いた強磁場中の分光測定を可能にするための装置の開発整備を行った。特に、分散型分光器とCCDカメラを用い、パルス磁場と組み合わせたストリーカカメラ型の分光装置を開発により、一回のパルス磁場発生で磁場依存スペクトルの測定が可能となった。この装置を用いることで、磁気光学測定効率が飛躍的に向上し、半導体、特に低次元電子系や超構造での測定を行なった。

## 1 緒言

1981年にK. von Klitzingらによって整数量子ホール効果が発見されて以来、半導体中の電子系の磁場中での振る舞いは非常に多くの研究者から注目を集めている。成長、加工技術の発展により、半導体では良質の超格子構造や微小デバイスが自由に作製できるようになっている。これらの低次元微小デバイス中では、電子の振る舞いは構造の低次元化にともなう量子効果を強く反映している。例えば、半導体ヘテロ界面に形成された電子系では、電子は界面と垂直の方向の自由度を失い2次元的な運動のみが許される。整数量子ホール効果や分数量子ホール効果は、こうした低次元性を強く反映した現象であり、従来の電子系では見られなかった特異な基底状態の性質を示すことが知られている。また、半導体界面や表面に作製される量子ドットでは、電子系は、数10nm程度の小さな空間に閉じ込められる。そのため、電子のエネルギースペクトルは離散的になり、常温に近い温度でも量子効果が顕著に現れるようになる。

こうした電子系を強磁場下に置くことで、主に2つの効果が現れる。強磁場下では、電子状態はLandau量子化し、その波動関数は強いローレンツ力によって収縮する。その結果、電子間の波動関数の重なりが強くなり、電子状態を記述するために電子間相互作用が無視できなくなる。こうした状態では、前述の分数量子ホール効果やスカーミオン状態といった特異な状態が現れる。こうした強相間電子状態の研究は、基礎物性研究において非常に重要であり、強磁場下での半導体では、磁場によってその電子相間を連続的に変化させることができるために格好の研究対象となる。一方、上記の波動関数の収縮は、ナノメータースケールの微小デバイスを評価する上で大いに役立つ性質となる。ナノメーター微小デバイス中では、電子はデバイスの中に閉じ込められる事により量子効果を示すが、強い磁場の下では、このデバイスの大きさと磁場による電子波動関数の閉じ込めが競合する。よって、磁場によって引き起こされる

物性を定量的に調べることにより、デバイス中の電子系の有効な大きさ（波動関数の広がり）が正確に評価できる。

我々はこれまで、GaAs/AlGaAsヘテロ界面中に形成される2次元電子系を対象とし、主に輸送現象測定を手法として強磁場効果に関する研究を行なってきた。本研究では、輸送現象と相補的な情報をもたらす磁気光測定を行うことによりこれまでの研究をより幅広い視野から捕らえることを目的としている。

## 2 磁気光効果測定装置

### 2. 1 はじめに

磁気光効果測定は、分光器と磁場発生装置の組み合わせにより行われる。当研究所では、ハイブリッド磁石をはじめ、多種類の磁場発生装置が利用可能であるが、それぞれの磁場発生装置には、定常的か変動的か、磁場の安定度、発生空間の大きさ、マシンタイムの長短等の特色があり、必ずしも全ての測定手段が理想的に組み合わせられる訳ではない。一方、分光器は、原理上、分散型とフーリエ変換型に大別される。我々は、以前より、Bomen社製のフーリエ分光計を所有しており、主に遠赤外領域での分光測定に用いている。この装置は、遠赤外に加えて、可視から近紫外にいたる広範な領域での分光が行えるため、その活用範囲も広く、分解能も高い。しかしながら、本研究で目的とする可視、近赤外領域では、光検出器自体の感度、信号雑音比はそれほど大きくないため、測定は、長時間に渡る時間積算を行う必要がある。これは、小型超伝導磁石等のマシンタイムに余裕があり、定常磁場を安定に発生できる磁場発生装置には大きな利点であるが、本質的にパルス磁場等の変動磁場に対しては、不向きである。本研究では、超伝導磁石、ヘリウム3冷凍機との組み合わせにより反射光測定に用いる試みを行なった。

一方、分散型分光器では、原理的に波長分解能を落とす事により短時間での測定が可能である。本研究では、冷却型2次元CCD素子を分散型分光器の検出器として導入し

た。CCD素子は、半導体検出器であり、その測定可能波長範囲は300nmから1100nmと可視および近赤外領域に限定される。しかしながら、現実の検出素子としての量子効率が数十%以上と大変高い上、-50°C程度まで冷却すると信号雑音比がきわめて高くできるため、短時間での測定に大きな利点を持つ。発生磁場の最も高い磁場発生装置であるパルス磁石では、その磁場発生は、数十msecの短時間である。こうした短時間で磁気光測定を行うためには、この冷却CCD素子を用いた分光計を使用することが不可欠である<sup>1)</sup>。

また、実際の物性測定においては、対象となる現象の現れる条件が測定装置において充分に実現されていなければならぬ。我々の研究目的は、主に低温強磁場下における半導体中の電子相関現象であるため、電子相関エネルギーより充分低い温度が必要である。分光測定では、試料に或る程度以上の光エネルギーを照射、吸収させる必要があるため、低温の実現と測定精度の向上は、相反する条件となる。本研究では、ヘリウム3の冷凍機中で使用可能な分光測定プローブを開発し、これを用いて電子相関に関する研究を行った。以下では、2.2.パルスマグネットとの組み合わせたストリークカメラ装置、2.3 フーリエ変換型分光器を用いた磁気光反射スペクトル測定についてその装置の特徴を測定プローブの特徴を交えて述べる。

## 2. 2 ストリークカメラ型磁気光効果測定装置

現在物性測定に活用できる強磁場発生装置として、もつ

とも強い磁場を発生できるものはパルス磁場発生装置である。当研究所では、最高73Tの磁場発生記録を持ち、実用的にも50T以上の磁場が使用できる。このパルス磁場装置の最大の欠点は、磁場発生時間がmsecオーダーと極端に短く、磁場発生の繰り返し時間が数十分と長い事である。通常の物性測定では、多くの場合、測定精度の向上等の理由から時間平均、時間積算を行い物理量を測定する。パルス磁場を用いてこうした時間積算の測定を行うことは非常に困難を伴い、現実的ではない。そのため、パルス磁場下での測定では、本質的に信号雑音比の高い方法での測定が要求される。磁気光効果測定では、光検出器の特性がもっとも重要である。我々は、そのため、冷却型CCD素子を用いた。CCD素子での雑音特性は、主に熱的に励起される電子が原因となる。そのため、従来は液体窒素等の冷媒をもつて素子の冷却を行い、-150°C程度の素子温度を得ていた。今回用いるのは、ペルチエ素子による冷却を行うタイプの素子であり、空冷で-70°Cの素子温度が得られる。パルス磁場等の短時間測定では、熱励起電子の数は、長時間積算の場合に比較して小さいため、この冷却温度は充分実用に耐えうる低雑音を与える。また、冷媒、冷却水を用いないため、装置の可搬性もよく、多種類の磁場発生装置と組み合わせる本研究の特徴に有利である。

図1は、本研究で用いた装置の概要である。CCDカメラに用いた分光器は、光入力にFC型のファイバーコネクターを用いている。散乱光の少ない光学系により分光されたフ

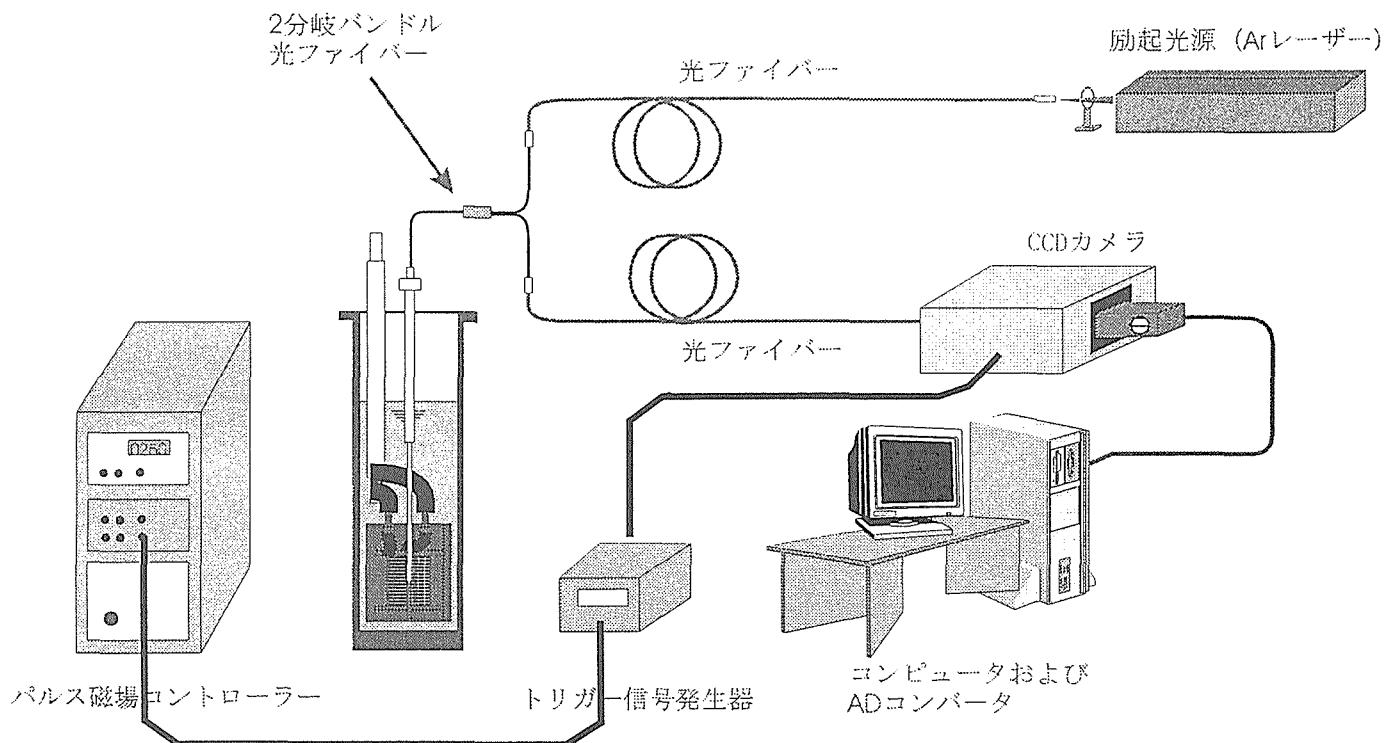


図1 パルス磁場を用いた発光スペクトル磁場依存性測定装置

アイバーの像は、2次元CCDの端付近に現れる。コンピューターにより、電荷移送を制御してパルス磁場の発生に同期させて1次元的な分光イメージを転送することによりパルス磁場の発生後には、CCD上にスペクトルの時間(磁場)依存性イメージが露光される。分散方向の分解能は、分光器のグレーティングの選択と縦方向スリットの開閉により調整可能であり、時間方向の分解能は入力ファイバーのコア径により選択できる。電荷の転送時間は、最低 $16\mu\text{s}$ が選択でき、トリガータイミングが外部から入力可能なため、等時間間隔以外の測定も可能である。

図に示した測定系は、3章で述べる発光スペクトルの測定系であるが、励起光にはアルゴンレーザー(波長514nm)を用い、試料プローブ中のファイバーに2分歧バンドルファイバーにより導入を行う。発光は、2分歧バンドルファイバーの反対側から取り出され、フィルターにより励起光を除いた後に分光される。4章で述べる定常磁場(超伝導磁石)と組み合わせた測定では、試料プローブは、簡易型ヘリウム3冷凍器に導入される。

## 2.3 ヘリウム3冷凍器中での光反射プローブ

半導体中2次元電子系の強磁場下での振る舞いの多くは、電子間相互作用の結果として解釈される。こうした系の特徴的な振る舞いの多くは、1K以下の低温状態でのみ観測される。本研究の主目的であるこうした電子間相互作用の研究にとって、1K以下の低温条件は必要不可欠なものである。我々は、こうした目的のために、ヘリウム3温度で使用可能なプローブを作製した。特に、5章で述べる半導体量子井戸中の過剰荷電粒子(電子あるいは正孔)と励起子との相互作用の研究のためには、サブストレート構造による光吸収が測定対象の量子井戸での光吸収をかくしてしまうため、反射測定を行う必要があった。図2に示したのは、この目的のために作製した反射スペクトル測定用のプローブ構造の概略である。光吸収による発熱を抑え、なおかつ高分解能のスペクトルを得るために、Bomen社製のフーリエスペクトロメーターにより可視から近赤外の範囲でのフーリエ分光を行った。

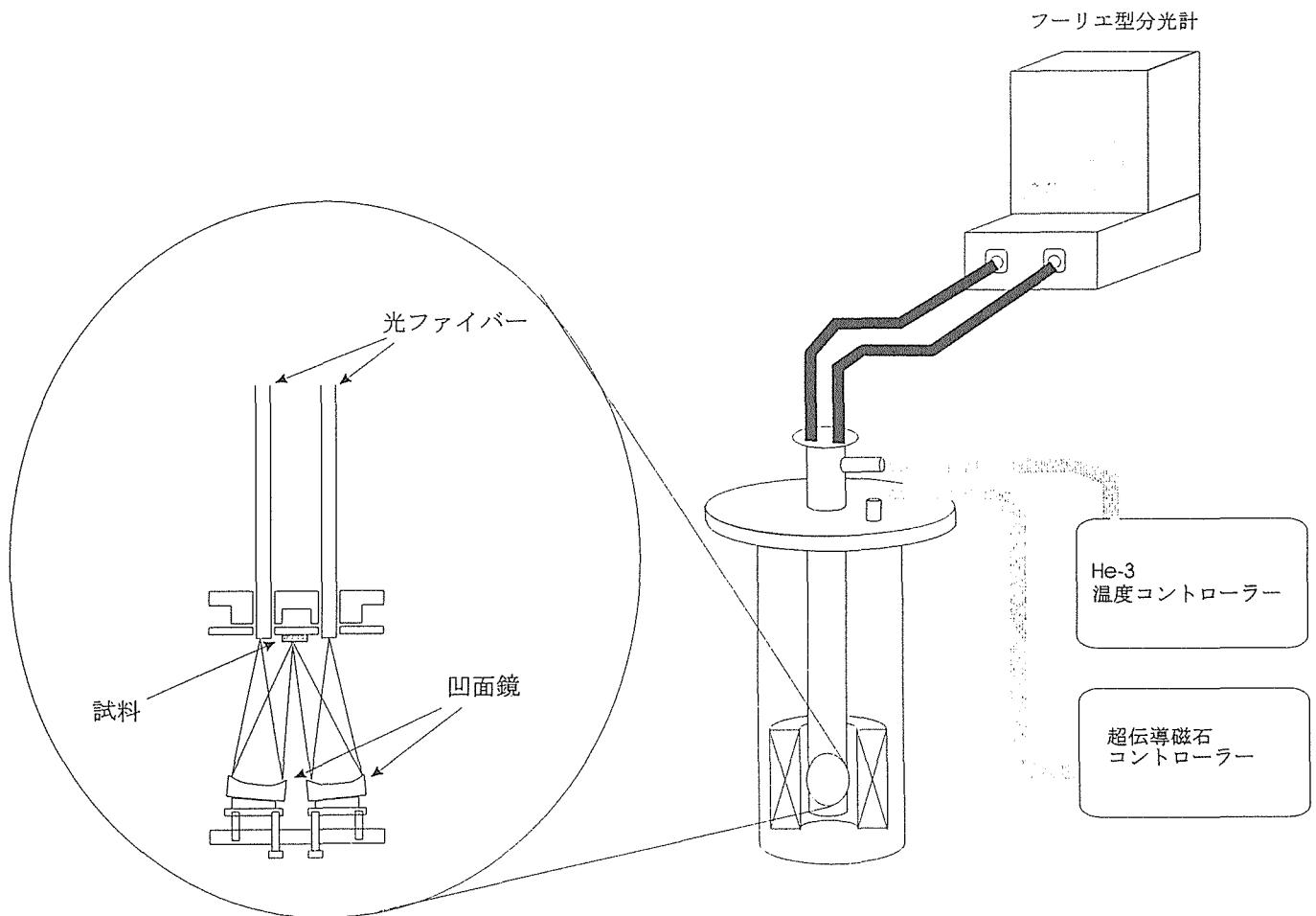


図2 フーリエ型分光計を用いた反射スペクトル測定用低温プローブの構造と測定系

### 3 パルス強磁場下でのInGaAs半導体量子ドットの発光スペクトル測定

#### 3. 1 はじめに

半導体では、高度な微細加工技術を用いることにより、電子をnmオーダーの小さな領域に閉じ込めることができるのである。特に、GaAs基板の上に成長させたInGaAsでは、その格子定数の差による歪みのために、自然にドット状の成長が行われる<sup>2)</sup>。こうしたnmスケールの構造中では、電子の波動関数は構造の閉じ込めポテンシャルの影響で、通常の状態と異なっており、特に磁場中での励起子発光の振る舞いはこうした構造の影響を受けやすい。つまり、磁場中で電子の波動関数は、ランダウ半径 $l_c$ 程度に収縮しているが、この $l_c$ と量子ドット構造との大きさの比によって、磁場によるエネルギー依存性に変化が生じる。また、半導体中の発光は、励起子状態のエネルギーを反映しており、励起子の束縛エネルギーそのものも、電子（正孔）の閉じ込め効果により大きくなることが知られている。こういった特性を利用して、発光スペクトルの磁場依存性を調べることで、超構造や量子ドットのサイズなどの情報を得ることができる。

#### 3. 2 実験および考察

我々が用いた試料は、筑波大学川辺研究室で作製されたGaAs上のInGaAs自己形成量子ドットである。このドットの特徴は、成長の段階で、成長室に水素原子を導入することにより、通常より密に量子ドットを形成できる点にある。つまり、30nm程度の大きさのドットがほぼ折り重なるように形成されている。このことから、従来不可能であった量子ドット間の状態結合や面内の超格子構造への期待がかかっている。測定には、成長時の基板温度の異なる3つの試料を用いた。

測定は、4.2Kで約40Tまでのパルス磁場を用いて行った。前章に述べたように、CCDの同期転送により2次元イメージとして磁場依存発光スペクトルの測定に成功した。図3は、量子ドット間隔が比較的大きな、基板温度460°Cでの成長の試料（試料A）について測定した磁場（時間）依存発光スペクトルの2次元イメージである。図の上部に同時に測定した磁場の時間依存性を示してある。この試料の場合、各発光スペクトルのピークは、磁場と共に高エネルギー側にシフトしており、磁場に対する依存性が磁場増大時と減少時で再現しているのがわかる。この2次元イメージから切り出した各磁場でのスペクトルを3つの試料に対して図4に示した。試料Aから試料Cに向かって、成長時の基板温度は高くなり、その結果量子ドットの間隔が小さくなっていく。量子ドット間隔の最も小さな試料Cでは、4つの主な発光ピークが見られる。このうち、1.5eV付近に見られる2つのピークは、GaAsキャップレイヤーからの発光であることが同定されている。1.2-1.4eVにある2つ

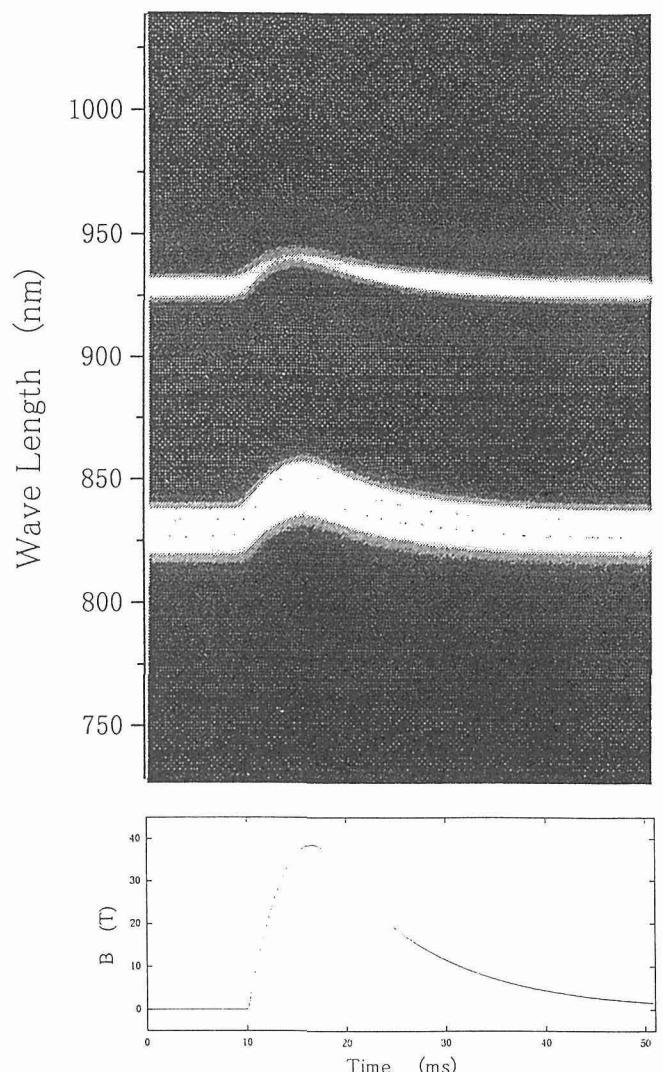


図3 パルス磁場下で測定したInGaAs量子ドットの発光スペクトルの磁場依存性(2次元イメージ)と同時に測定した磁場の時間変化。

のピークに着目すると、高エネルギー側のピークが磁場に対してその強度を増しながらわずかに高エネルギーシフトをしているのに対して、低エネルギー側のピークは、15T附近から急激に高エネルギーシフトをしているのが分かる。磁場に対するこの2つのピーク位置の依存性を示したのが図5である。

この磁場依存性は、今まで完全には説明されていないが、以下に述べる2つの可能な説明が考えられる。第一は、通常の量子ドットおよびウェッティング層と呼ばれる層を考慮した説明である。通常の高密度量子ドットでは、量子ドット間が構造的に基板との間でつながった層を形成する。この層はウェッティング層とよばれ、電子に対しては、非常に薄いが2次元的な構造となる。一方、その上に成長された量子ドットは、1次元的な特徴を持つ。この2つの量

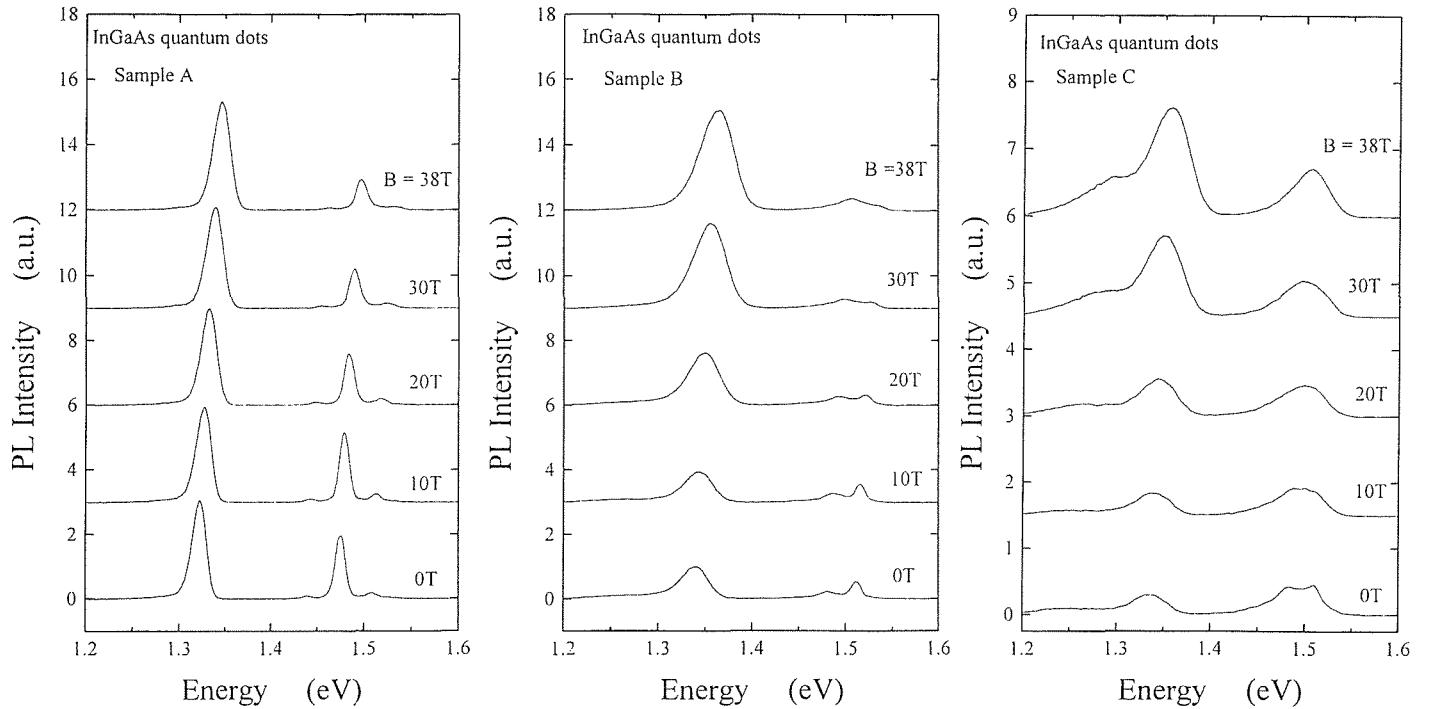


図4 InGaAs量子ドットの発光スペクトルの磁場依存性。  
(a)成長基板温度 460°C, (b)480°C, (c)500°Cのそれぞれの試料に対するもの。

子構造は、それぞれの閉じ込められた電子状態を持ち、その波動関数は、2次元および1次元的になる<sup>3)</sup>。先に述べたように、磁気光効果は、電子の次元性に非常に敏感であり、こうした2つの次元性を持つ電子に対して異なった磁場依存性を与えることが考えられる。量子ドットが電子の波動関数を放物的に閉じ込めていると想え、その量子ドットの閉じ込めポテンシャルを

$$V(r) = \frac{1}{2} m^* \omega_0^2 r^2$$

$$H = \frac{p^2}{2m^*} + \frac{1}{2} \hbar \omega_c L_z + \frac{m^*}{2} \left[ \left( \frac{\omega_c}{2} \right)^2 + \omega_0^2 \right] r^2$$

$$\epsilon(n, m) = (2n + |m| + 1) \hbar \left[ \left( \frac{\omega_c}{2} \right)^2 + \omega_0^2 \right]^{\frac{1}{2}} + \left( \frac{\hbar \omega_c}{2} \right) m$$

$$\omega_0 \approx \frac{1}{r_0} \sqrt{\frac{2V_0}{m^*}} \approx 3.8 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$$

とすると電子系のハミルトニアンおよび固有エネルギーは、下のように与えられる。ここで、量子ドットサイズ  $r_0 = 30 \text{ nm}$ , 閉じ込めポテンシャル  $V_0 = 1 \text{ eV}$ , InGaAs中での電子の有効質量  $m^* = 0.05m^0$  を用いる。電子のエネルギーは、磁場と量子ドットの閉じ込めポテンシャルの両方の影響を受け、図6に示したようになるが、これは、図5の低エネルギー側のピークエネルギーの磁場依存性に良く合うようと思われる。一方、2次元的な電子の場合、磁場によるエネルギーシフトは、この量子ドットより小さいことが

理論的な解析によりわかっている。つまり、このモデルでは、低エネルギー側のピークが量子ドット内部の電子による発光であり、高エネルギー側のピークは、ウェッティング層からの発光と考えられる。

しかしながら、この試料に対する他の実験結果は、以上の単純なモデルでは説明できないいくつかの特徴を有する。例えば、同じ試料で行なった発光スペクトルの励起強度依存性および温度依存性の結果、フォノンや励起子間の散乱頻度の増大に従って、高エネルギー側ピークの発光強度が増大しピークエネルギーも変化する。これは、上記のような単純な次元性の違いのみでは、説明がつかない。こうした現象と図に示したような磁場依存性を同時に説明するモデルとして、量子ドット間のトンネル現象がある。本研究で用いたような量子ドット間距離が非常に狭い試料では、量子ドット間に電子のトンネル現象が生じ、その結果励起子状態のエネルギーが変化することが考えられる。このエネルギー変化は、トンネル現象がコヒーレントに起きるか、非コヒーレントに起きるかによって異なることが理論的に示唆されている。今、実験データの低エネルギー側の発光ピークが非コヒーレント状態の励起子発光であると考えると、磁場によって励起子の波動関数が収縮することでそのピークエネルギーが大きく変化することが考えられ、これは、実験事実と定性的に一致する。詳しい解析は、今のところまだ行なわれていない。

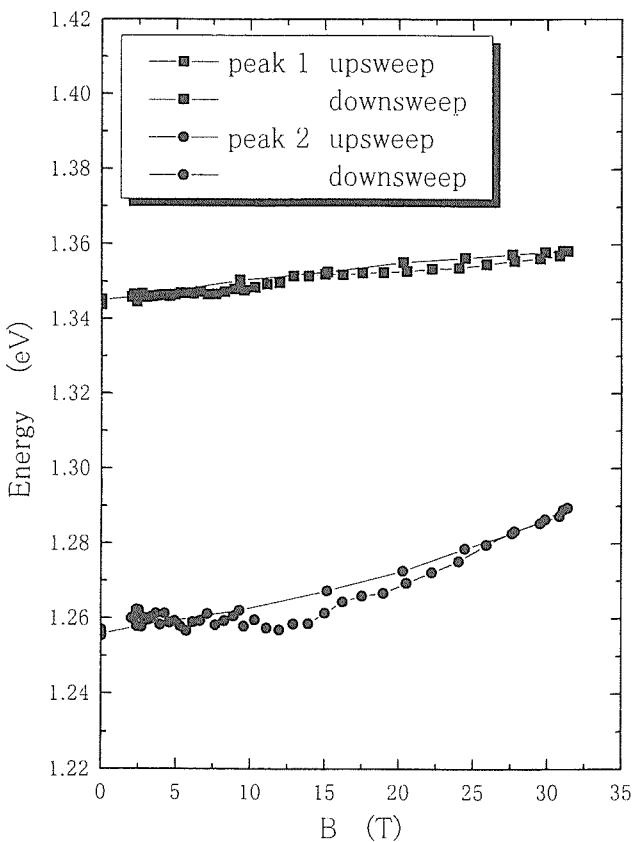


図5 InGaAs量子ドットの発光ピークエネルギーの磁場依存性

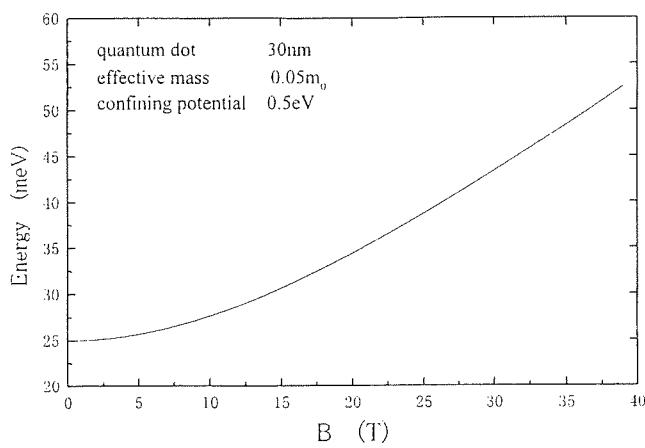


図6 放物型閉じ込めポテンシャルを仮定した時の量子ドット内の電子準位の磁場依存性。

#### 4 p型GaAs/AlGaAs量子井戸低温反射スペクトル測定

##### 4. 1 はじめに

半導体中の2次元系では、バンドギャップより大きなエネルギーを持つ光によって励起された電子-正孔対は、通常励起子と呼ばれる束縛状態をとる。2次元系に余剰の電子または正孔が存在すると、励起子と電子(正孔)が結びつき荷電励起子状態が作られることが理論的に示唆されている。この荷電励起子状態が実際の半導体中でどのようなエネルギー状態を持つかは、現在まで理論的、実験的に明らかになっていない。さらに、低温強磁場中では、2次元電子(正孔)系は、整数、分数量子ホール効果や巨視的スピニ状態であるスカーミオン等の電子相間による特異な状態をとることが知られている。余剰電荷のこうした量子状態と励起子との関係について研究することは、電子相間現象において非常に重要なことだと考えられる。<sup>5)</sup>我々は、GaAs/AlGaAs量子井戸中で励起子状態が磁場および電荷密度の依存性の測定を行なった。

##### 4. 2 実験および考察

我々は、表面に透明電極を持つp型量子井戸を用いて、この荷電励起子および通常の励起子の強磁場下における状態を反射スペクトル測定を行うことで明らかにすることを試みた。試料表面の透明電極に電圧を加えることにより、量子井戸中の正孔密度をほぼ零から $2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ まで連続的に変化させることができる。また、その時の正孔密度は、同時に静電容量測定により正確に決定することができる。

図7は、零磁場における15nmの井戸幅をもつp型GaAs/AlGaAs量子井戸の反射スペクトルの電荷密度依存性である。図中一番下のデータでは正孔密度がほぼゼロであり、ゲート電圧を次第に負に増大させて行くことによって、一番上のデータでは正孔密度が $2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ となっている。低正孔密度の領域では、1.5305eV付近に中性励起子のピークが観測されるのに対して、電荷密度を増大させて行くと1.529eV付近に新たなピークが現れる。これが、荷電励起子のエネルギーに対応するものである。このピークは、電荷密度の増大にともなって、次第に高エネルギーシフトを見せる。これは、荷電励起子のエネルギーが状態密度(フェルミエネルギー)によって決定されていることを示している。さらに電荷密度を増大させて行くと、このピークは、フェルミエッジ異常として知られる幅の広いピークへと連続的に移行しているのがわかる。図7において、温度1.6Kと0.7Kでのスペクトル、特に中性励起子から荷電励起子への移行領域での二つのピークの共存状態がことになっているのがわかる。これは、励起子と余剰電荷との関係が非常に小さな電子相間エネルギーによって支配されていることを示している。

NU944 - 15nm p-type QW

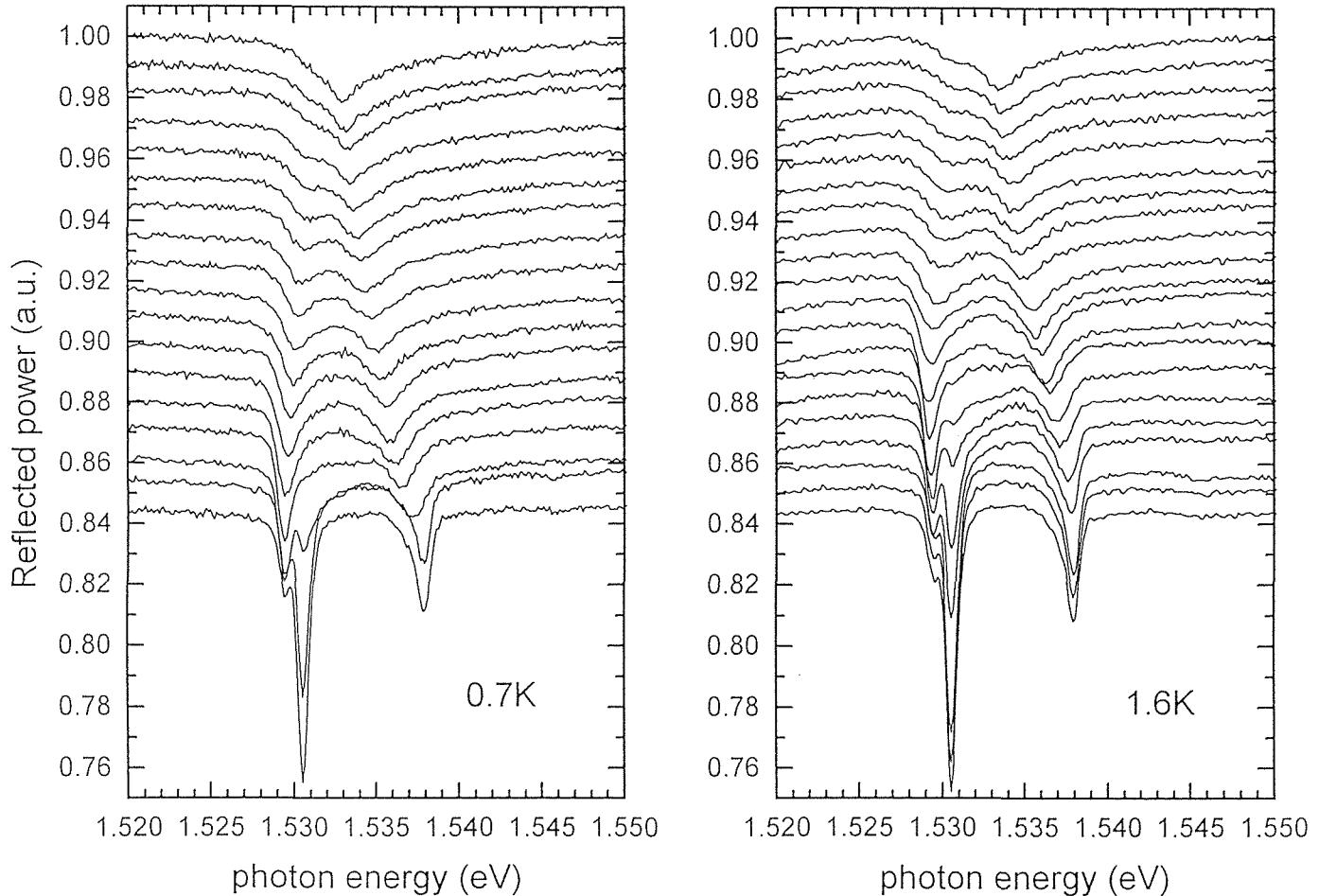


図7 p型-GaAs/AlGaAs量子井戸の反射スペクトルの正孔密度依存性。図中最も下の曲線が正孔密度 $np = 0$ 。  
最上部のデータ $np = 2 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$ まで等間隔。

図8に磁場中で行なった同様の実験結果を示す。B=8T以下のすべてのデータで、零磁場と同様に中性励起子から荷電励起子への移行が観測された。また、低磁場(B=2T, 4T)では、荷電励起子のエネルギーが電荷密度がある値で不連続に変化している。これは、磁場中で正孔のエネルギーが離散的なランダウ準位を形成しているため、ランダウ準位に対する占有率 $\nu$ が整数になる（整数量子ホール効果が現れる）ところでフェルミエネルギーが急激に変化することに対応している。

各々のピークエネルギーの不連続な変化は、荷電励起子のエネルギーおよびサイクロトロンエネルギーを反映している。このサイクロトロンエネルギーから見積もられる有効質量が（電子+正孔）質量であるのか、（局在した電子の正孔）質量であるのかを見極めることによって、荷電励起子に対する物理的解釈が可能となる。現在までの我々の実験結果では、荷電励起子の領域で、上記両者の中間的な有

効質量が見積もられており、これは、荷電励起子においては電子と正孔が古典的には解釈のつかない状態で束縛していることを示唆している。これまでより進んだ理論的な解析が必要とされている。

## 5 2次元電子系の量子ホール効果状態下での発光スペクトル測定

### 5. 1 はじめに

GaAs/AlGaAsヘテロ接合界面には、不純物による散乱が極めて小さな理想的2次元電子系が存在する。この2次元電子系に垂直に磁場を印加することにより、電子のエネルギー状態は、離散的ランダウ準位となる。磁場が温度（熱的励起エネルギー）に比べ十分に低い場合には、電子は、他のランダウ準位への散乱を受けなくなるため、超伝導状態に近いエネルギー損失のない電流状態が実現される。この状態を量子ホール効果とよぶ。この量子ホール効果状態

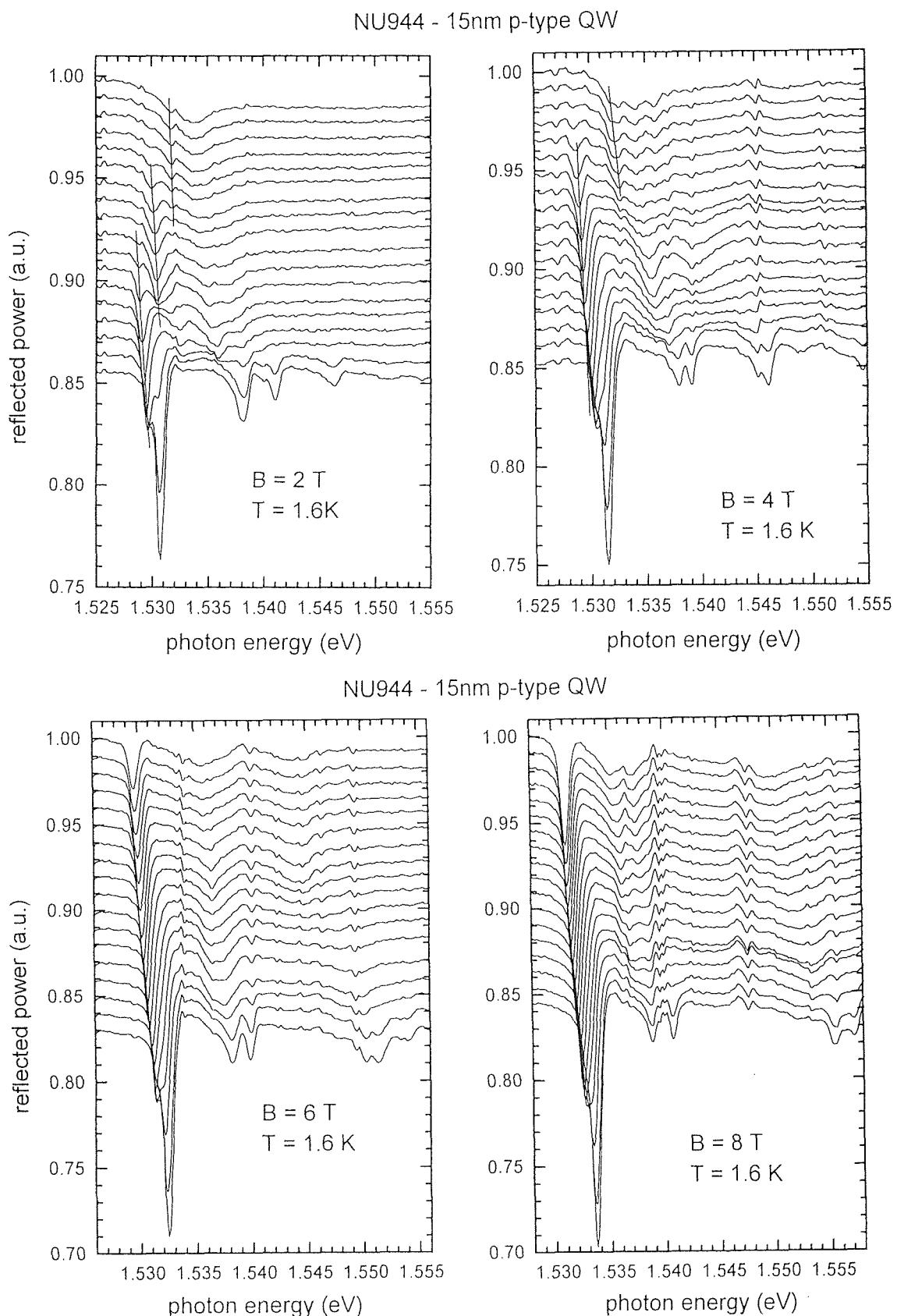


図8 磁場中で測定した反射スペクトル(図7と同様のプロット)。

で、試料に流す電流密度を大きくしていくと、ある電流値で突然量子ホール効果状態が消失する、いわゆる量子ホール効果のブレークダウン現象が引起される。我々は、このブレークダウン現象を長年にわたって輸送現象の立場から研究し、これが電子の不安定性を伴うヒーティング現象であることを明らかにした。我々の解析では、電子温度は、電流の関数としてある電流値（臨界電流値）から急激に上昇し、試料の格子温度が1K以下であっても、臨界電流値の直上で数十Kまで上昇するはずである。こうした状態は、試料の光学的な性質にも少なからず影響を及ぼしているものと考えられる。本研究では、この2次元電子系量子ホール効果状態下での磁気光学的特性の電流に対する依存性の測定を試みた。<sup>7)</sup>

## 5. 2 実験および考察

実験に用いた試料は、通常輸送現象測定に用いられるGaAs/AlGaAsヘテロ接合で、界面に形成される電子系は、 $50\text{m}^2/\text{Vs}$ 程度の高い易動度を持ち、数Tの磁場下、1K以下の温度で明確な整数量子ホール効果を示す試料である。測定は、2章で述べたCCDカメラを用いた分散型分光計を使用し、簡易型ヘリウム3冷却器中で、500mK程度の低温で行なった。明確な量子ホール効果状態を実現するためには、ヘリウム3温度程度の低温が必要である一方、こうした低温では、冷凍機の冷却能力は極めて小さいため、励起光として強力な光を用いることはできない。この点、CCDカメラは、ペルチエ素子冷却によるCCDの冷却によって、信号／雑音比をきわめて大きくすることができるので、励起光源強度を $10^{-4}\text{W/cm}^2$ 程度に抑えることにより発熱は無視できる程度であった。また、この条件下で、数十秒の露光時間で十分な信号／雑音比が得られた。

図9は、 $v=6$ の整数量子ホール効果が実現している状態で測定したGaAs/AlGaAsヘテロ構造中2次元電子系からの発光スペクトルである。励起光源として、アルゴンレーザー(514nm)を用いた。試料はホールバー型に加工され、光学的測定と同時に電流電圧測定が行なえるよう電極が作りつけられている。電流がゼロの状態では、発光シグナルは、1.517eVの第2準位からの電子-正孔再結合の発光と1.497eVのアクセプター準位からの発光がみられる。電流を増大していくと、1.508eVあたりに新たな発光ピークが現れる。これは、エネルギーから考えて第1準位からの発光であると考えられる。この発光ピークのピーク強度を電流の関数として示したのが図9の挿入図である。発光ピークは、ソースードレイン間電流7μAあたりで急激に増大しているのがわかる。この発光の電流特性は、先に述べた電流による量子ホール効果のブレークダウン現象によって次のように説明できる。半導体ヘテロ構造では、界面に三角型のポテンシャルが生じ、この中に閉じ込められた複数の準位が存在する。界面付近には、電場が生じているため、光励起された電子-正孔対は、お互いに逆方向へ移動

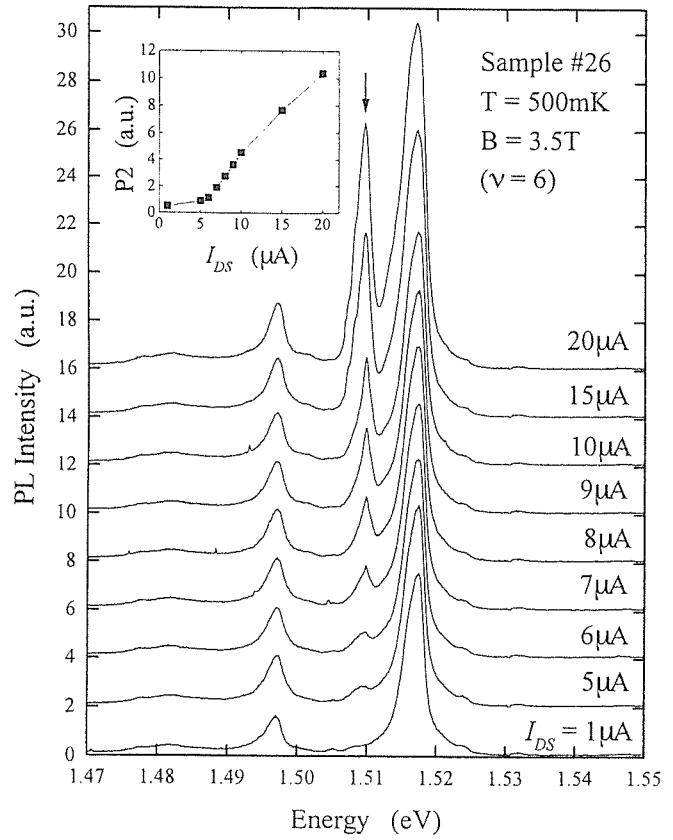


図9 ランダウ準位の占有率 $v=6$ （整数量子ホール効果状態）でのGaAs/AlGaAsヘテロ構造中2次元電子系の磁場中発光スペクトルの電流依存性。挿入図は、矢印のピーク強度の電流依存性。

する。そのため、界面から遠くに波動関数の広がりを持つ電子状態からの発光が支配的であるものと考えられる。第一準位の波動関数は界面付近に局在しているため低温では、ここからの発光は小さい。ところが、電子系に電流を流すことで、量子ホール効果はブレークダウンを惹き起こす。この時、電子系にジュール熱として与えられたエネルギーは、電子からの音響フォノン放出を活性化させる。音響フォノンを介在することによって、電子の波動関数は仮想的に正孔の波動関数との重なりを持つようになるため、この第一準位からの発光が可能になるのである。実際、測定されたピーク値の電流依存性は、電流電圧特性と非常に良く一致しており、音響フォノンの数、つまり電子温度がこのピークの強度を左右していることを示唆している。また、ランダウ準位への占有率nをわずかに変えた場合でもこの特性は残っており、上記のモデルを支持していると考えられる。定量的な解析は、現在進行中である。

## 6 まとめ

強磁場下における半導体の磁気光効果測定装置を開発し、

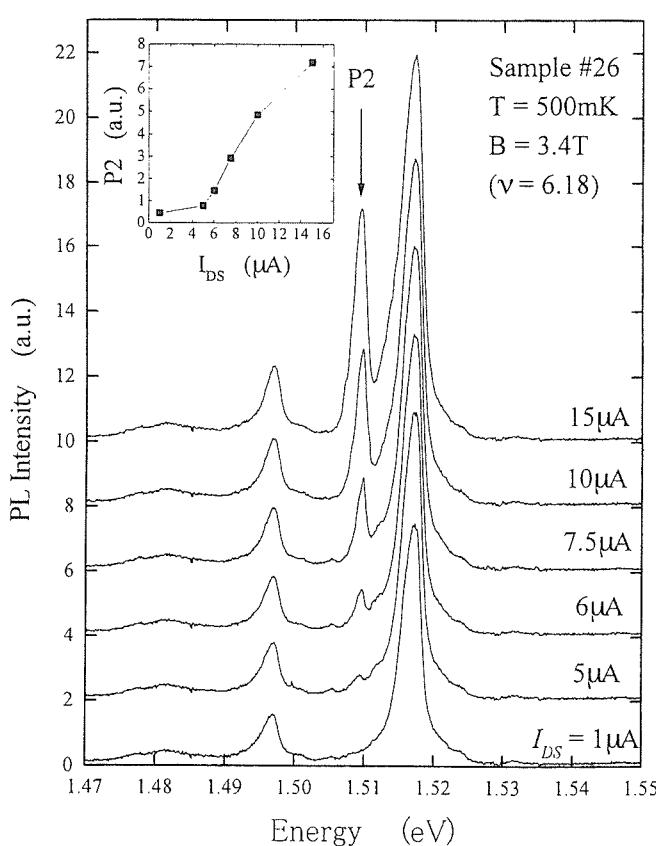


図10 磁場を  $v=6$  からわずかにずらした時の図9と同様のプロット。

いくつかの半導体超構造、量子構造における発光および反射スペクトルの測定を行なった。低温で、特に電子(正孔)系の相関が重要な系では輸送現象測定と相補的に行われる磁気光効果測定が重要であり、パルス磁場を含めた強磁场下で行なったこれらの研究が多くの情報を与えてくれることがわかった。また、個々の現象に対しては、今後より詳細な解析および理論との比較を行なっていく。

## 参考文献

- (1) 三浦 登, 内田和人, 国松 洋, 安平俊伸, 嶽山正二郎, 固体物理 No.5, 431 (1998)
- (2) M. Kawabe et al., Jpn. J. Appl. Phys. 36, 4078 (1997).
- (3) Y. Nagamune, Y. Arakawa, S. Tsukamoto, M. Nishioka, S. Sasaki, N. Miura, Phys. Rev. Lett. 69 2963(1992).
- (4) S. Lan, K. Akahane, K.Y. Jang, T. Kawamura, Y. Okada and M. Kawabe, to be published in Jpn. J. Appl. Phys.
- (5) B.E.Cole , Phys. Rev. B40 6210(1989).
- (6) A.J.Shields, M.Pepper, M.Y.Simmons, D.A.Ritchie, Surf. Sci. vol.361-362, 451-5, 20 July 1996.

- (7) N. N. Zinov'ev, A.V.Andrianov, L.J.Challis, C.T. Foxon and J.J.Harris, Phys. Rev. B53 7945(1996).

### (口頭)

- 1) Effects of skyrmion excitations on the temperarure dependance of diagonal resistivity at  $v=1$  quantum hall regime, T. Takamasu, G. Kido, M. Ohno, N. Miura, A. Endo, M. Kato, S. Katsumoto and Y. Iye, International Symposium on Researchers in High Magnetic Fields, 1997.8.
- 2) Possible explanation of the temperature dependance of diagonal resistivity at  $v=1$  in thrme of skyrmion backscatterings, T. Takamasu, G. Kido, M. Ohno, N. Miura, A. Endo, M. Kato, S. Katsumoto and Y. Iye, The 12th International Conference on the Electronic Properties of Two-dimentional Systems, 1997.9
- 3) 奇整数量子ホール効果状態における磁気抵抗の温度依存性  
高増正, 木戸義勇, 大野実, 三浦登, 加藤真由美, 遠藤彰, 勝本信吾, 家泰弘, 日本物理学会 1997.9
- 4) p型GaAs/AlGaAs量子井戸における磁気光学スペクトルのホール濃度依存性  
高増正, B.E.Cole, 竹端 寛治, 木戸義勇, R.Goldhahn, D. Schltze, J.M.Chamberlain, G. Gobsch, M. Henini, G.Hill, 日本物理学会 1997.9
- 5) p型GaAs/AlGaAs量子井戸における磁気光学スペクトルのホール濃度依存性II  
高増正, B.E.Cole, 竹端 寛治, 木戸義勇, R.Goldhahn, D. Schltze, J.M.Chamberlain, G. Gobsch, M. Henini, G.Hill, 日本物理学会 1998.3
- 6) 内部電流端子を持つ試料における量子ホール効果状態  
高増正, 木戸義勇, 大野実, 三浦登, 加藤真由美, 遠藤彰, 勝本信吾, 家泰弘, 日本物理学会 1998.3

### (誌上)

- 1) Interband spectroscopy of p-type GaAs/(Al,Ga)As quantum wells at low hole densities, B.E. Cole, T. Takamasu, T. Takehana, R. Goldhahn, D. Schulze, G. kido, J. M. Chamberlain, G. Gobsch, M. Henini, G. Hill, Physica B, 249-251 (1998) 607-611
- 2) Possible explanation of the temperature dependance of diagonal resistivity at  $v=1$  in thrme of skyrmion backscatterings, T.Takamasu et al. To be published in Physica B.
- 3) Effects of skyrmion excitations on the temperarure dependance of diagonal resistivity at  $v=1$  quantum hall regime, T. Takamasu, G. Kido, M. Ohno, N.

強磁場下における半導体磁気光効果の研究

Miura, A. Endo, M. Kato, S. Katsumoto and Y. Iye,

To be published in Physica B.

# 表面における原子移動の第一原理分子動力学による理論的研究

科学技術振興調整費 総合研究

計算材料研究部

佐々木泰造, 大野隆央, 楠 克之, 宮崎 剛, 胡 曜, 奈良 純

平成 6 年度～平成 9 年度

## 要 約

結晶成長や表面腐食或いは触媒反応といった固体表面上での反応には、拡散や吸着・脱離など様々な原子移動が関与している。仮想実験室内においてこのような表面現象を仮想的に再現し或いは予測することが出来れば、実際の材料作製やその機能・特性の評価にあたり極めて有益な指針を得ることができる。本研究では、単純金属表面上での酸素分子の解離過程及び半導体表面直下でのCl原子の振る舞いを取り上げ、固体表面上での原子移動・反応の仮想実験を可能にするためのモデル化の研究・技術開発を行った。典型的な単純金属の一つであるAlの(111)表面近傍でのO<sub>2</sub>に対して実行した計算では、表面からの電荷移動を起源とする引力が表面一分子間に働き、その後分子が解離するモデルが示された。一方、GaAs半導体中の表面直下に侵入したCl原子に対しては、結晶中への拡散よりも表面への析出が圧倒的であり、その際に母体結晶の原子間共有結合を次々と破壊していくというモデルが示された。今後、金属や半導体表面での反応・原子移動に対するこれらのモデルを基にさらに表面特性の研究を進めることができた。

## 1 はじめに

固体表面上での反応は、結晶と外界の境界である表面を特徴付ける最も重要な物性の一つであり、拡散や吸着・脱離など様々な原子移動が関与している。そして原子移動の結果は、結晶成長や表面腐食或いは触媒反応といった巨視的な現象として我々の目の前に現れる。仮想実験室内においてこのような表面現象を仮想的に再現し或いは予測することが出来れば、実際の材料作製やその機能・特性の評価にあたり極めて有益な指針を得ることができる。本研究の目的は、第一原理分子動力学手法を金属及び半導体の表面と異種原子よりなる系に適用し、固体表面上で見られる種々の原子移動現象を数値計算により定量的に調べるために必要な物理的描像の抽出とそのモデル化・技術の開発を行うことである。特に、単純金属表面での分子の解離の機構及び半導体表面直下での異種原子の振る舞いについて研究を行った。対象とした系は、1) Al(111)表面上のO<sub>2</sub>分子、2) GaAs(111)Ga-rich(4×2)表面直下のCl不純物である。Al(111)表面は、表面再構成がなく電子状態に共有結合性が乏しいため金属結合的電子状態下での異種原子と表面との相互作用を調べるのに適している。一方、GaAs表面直下のCl不純物の系は、半導体表面のエッチング処理の機構やハロゲンによる汚染の可能性に関係している。これらの系への応用を通して、金属表面へのO<sub>2</sub>の解離吸着や半導体表面のエッチングを決めている機構を電子状態の観点から明らかにし、物性制御のための指針を得ることを目指した。なお、計算手法の検討や一般的な電子状態計算の精度検討のために上記材料系の他に、遷移金属酸化物、分子性結晶

などの材料系へも理論の応用を行った。

## 2 単純金属表面上での酸素の解離吸着

### 2. 1 緒 言

Al(111)表面系では、O<sub>2</sub>が解離吸着することが実験的に知られているがその機構は未だである<sup>1-4)</sup>。走査トンネル顕微鏡を用いた実験では、表面上に原子状のOが観測されている。室温ではO原子の吸着位置は、時間をおいて撮られた像でも変化しておらず、表面拡散が殆ど起こらないことを示している<sup>1,2)</sup>。しかし、観測されたO原子は表面上でランダムに分布しており、O<sub>2</sub>は分子解離した後、少なくとも4 nmは運動していると解析されている（熱拡散から期待される以上の運動が見られることから、「熱い原子」と呼ばれている）。これに対し、これまでに行われた理論計算<sup>3)</sup>では、観測された吸着位置の安定性が説明され、また表面拡散の拡散障壁の高さも0.7eVと高く室温での表面拡散が起こりにくいことも説明されている。また、この計算ではO<sub>2</sub>の吸着エネルギーも導出されている。しかし、分子動力学計算<sup>4)</sup>では、吸着エネルギーのO原子への分配が通常考えられるように各原子に均等に行われるとして、先の理論計算により得られた吸着エネルギーでは観測されているランダム分布が再現されないことが示されている。このようにO<sub>2</sub>のAl表面上での解離吸着過程は、単純な系であるにも関わらず未知である。そこで本研究では、O<sub>2</sub>がどのような過程により解離し、それがどのような機構で実現されるかを明らかにすることを目指した。

### 2. 2 計算方法

本研究では、固体表面上で反応にあずかる各種原子の運

動の様子を理論計算のみによって明らかにしていく。そのためには、運動の際にそれぞれの原子が受ける力・エネルギーが高い精度で計算されなくてはならない。そこで、現在、最も有効されている密度汎関数理論を用いて様々な原子位置での電子状態計算を行い、その結果を用いて力・エネルギーの計算を行った。

表面を含む系の電子状態計算及び力・エネルギー計算は、多くの計算量を必要とする。これらの計算を効率よく行うために表題の第1原理分子動力学計算手法を用いた。具体的には、原子核の座標に加えて電子の波動関数に対しても分子動力学手法<sup>5)</sup>を応用し、実現される波動関数を共役勾配法<sup>6,7)</sup>により決定した。なお、原子核と電子の相互作用の計算には、波動関数を平面波基底を用いて表した計算が可能となるよう擬ポテンシャル法<sup>8)</sup>を用いた。ただし、切断エネルギーをO原子を含む場合には35Ryに取った。これにより平衡格子定数などの量を十分な精度により導くことができ、反応の舞台となる固体表面の安定構造を準備した。なお、電子間の交換相関エネルギーは、分子系の解離を扱うこと、そして磁性を持ったO<sub>2</sub>を扱うことから、スピン分極を取り入れた「一般化された密度勾配近似 (Generalized Gradient Approximation, GGA)」<sup>9)</sup>を用いた。

効率的に表面系の電子状態計算を行うために周期的スラブモデルにより系に周期性を持たせる（表面及び結晶は5原子層程度の薄膜で表し、同程度の厚みの真空領域とともに表面に垂直方向に周期的に配列した）とともに表面に平行な方向へも2x2の超周期を持つよう分子を周期的に配置した。

### 2. 3 結果と考察

はじめにO<sub>2</sub>分子を原子間距離を一定にしたまま真空中からAl表面に近づけ、その際にO原子に働く力を計算した。結果を表1に示す。O<sub>2</sub>分子が表面第1層のAl原子からその原子半径(0.14nm)の2倍程度の位置に到達したとき、既にO原子間に斥力が働き分子の不安定化が始まっていることが分かる。この時Al表面上での電子状態の変化は極めて小さく、Al自身はO<sub>2</sub>分子の影響を殆ど受けていない。同時に得られた電子密度分布(図1)は、O原子間の斥力がAl表面からO<sub>2</sub>分子の反結合π軌道への電子移動によることを示している。これらの結果から、金属表面と開殻軌道を持つ分

表1 酸素原子に働くHellman-Feynman力

Al第1層から酸素分子までの距離 (nm)	酸素原子間の斥力 (nN)	酸素原子-Al表面間の引力 (nN)
0.37	0	0
0.26	3	1
0.16	16	2
0.05	-16	-28

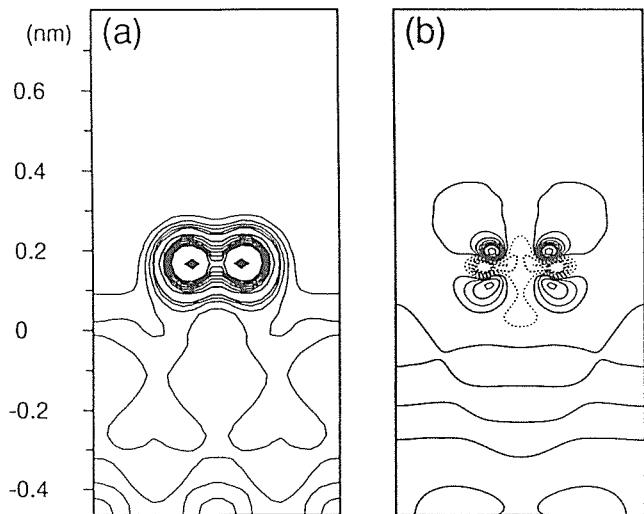


図1 Al(111)表面上のO<sub>2</sub>分子の周囲の電子密度分布の等高線図。(a)全電子密度(b)分子及び表面各々の電子密度分布の和からの変化。O<sub>2</sub>分子とAl第1層からの距離は、0.16 nm。(b)の実線及び破線は、それぞれ正及び負の電子密度変化に対応。

子系との相互作用では電子移動が重要であり、分子動力学等で原子間有効ポテンシャルを設定するためにはこの効果を取り入れる必要があると考えられる。

次に、実際のO<sub>2</sub>の解離過程とそれを支配する因子を調べるために、種々の分子内結合長と表面からの高さに対して力・エネルギーを求めた。その結果を図2に示す。この結果から以下のようなことが分かった。

- (a) O<sub>2</sub>分子は、Al表面の遠方から常に引力を受けている。
- (b) エネルギーの低い経路にそって見ると、O<sub>2</sub>分子は、エネルギー障壁無しに解離していく。これまでに行われている実験では、分子状に表面に吸着した状態は観測されておらず、本研究で行われた計算の結果は、これと矛盾していない。
- (c) 表面から0.26nmの距離で始まった解離に向かうO<sub>2</sub>分子の不安定化は、表面から0.15~0.20nmの位置で顕著となり、O原子間の距離の増加に対するエネルギーの増加分は小さくなっている。
- (d) 真空中におかれたO<sub>2</sub>分子は、磁気モーメントを持っているが、Al表面への接近に伴ってこの磁気モーメントは消失することが示された。しかし、表面から0.15nmでは、O原子間の距離の増加に伴って再び磁気モーメントが現れることが計算から示された。このことは、O<sub>2</sub>分子の解離過程において磁気モーメントが何らかの役割を担っていることを示している。仮に、磁気モーメントを抑制するとエネルギーの増加が期待され、解離過程が変化するものと思われる。なお、完全に解離が終わった状態では、また磁気モーメントは消失する。

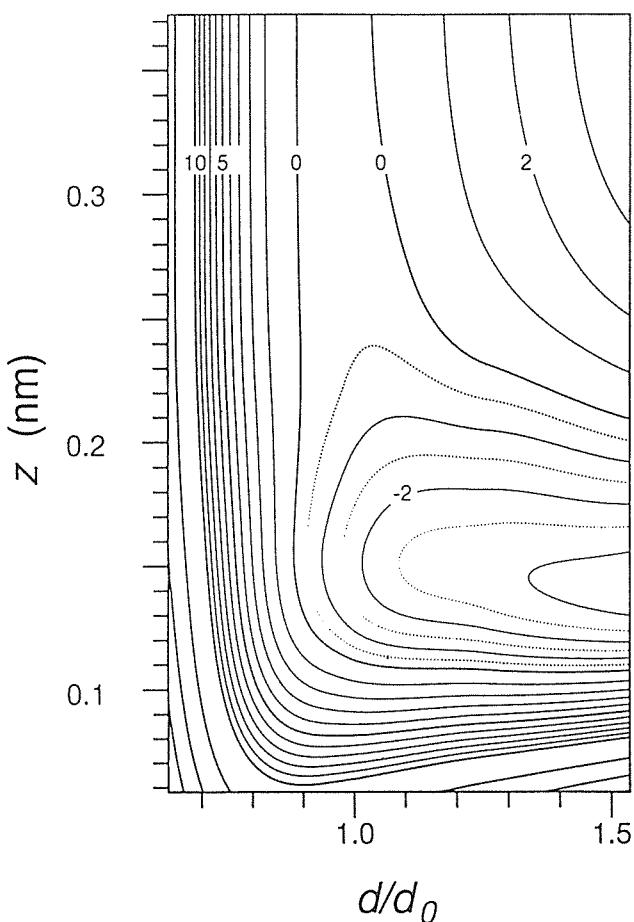


図2 Al(111)表面上のO<sub>2</sub>分子に対し計算されたポテンシャルエネルギー面。横軸は酸素原子間の距離、縦軸はAl表面第1層からの距離。なお、O<sub>2</sub>の分子軸は、表面に平行な[110]方向で、重心はfcc位置に取られている。

以上の結果から、金属表面におけるO<sub>2</sub>の解離過程は、金属表面からO<sub>2</sub>への電子移動が重要であり、その移動過程においては電子の磁気的性質が関与していることが示された。従って、金属表面の作る静電ポテンシャル及び表面分子間の電子のホッピング、磁気的相互作用によるモデルによってその振る舞いが説明されることになる。このことから、表面上への磁性不純物の導入による電子の磁気状態への摂動あるいは原子価の異なる元素の導入によるフェルミ準位・静電ポテンシャルの変調などによってO<sub>2</sub>の解離吸着とそれに続く酸化過程を原子レベルで制御することが可能になると考えられる。

### 3 半導体表面直下での塩素原子

#### 3. 1 緒言

半導体バルク結晶中の不純物原子の挙動は、理論的にも実験的にもこれまでに幅広く行われてきた。しかし、「表面領域」での振る舞いについてはほとんど知られていない。

不純物原子の結晶内への侵入は、様々な様式で起こりうる。ある場合には、エピタキシャル成長中に結晶中に取り込まれ、他の場合には、成長後の表面処理によって侵入が起こる。このような表面領域での不純物原子の振る舞いを知ることは、表面処理や不純物ドープを制御する上で非常に重要なとなる。

一般に結晶中の不純物の周囲では、なんらかの応力が発生する。このような観点から、応力を下げやすいと考えられる表面近傍では、不純物原子の安定位置や拡散経路などといった振る舞いは結晶中とはかなり異なることが予想される。

ここでは、GaAs(001)表面近傍でのCl原子の反応を理論的に調べる。Clは、最も電気陰性度が大きく反応性が高い原子の一つで、GaAs表面エッチングに広く使われている。このことから両者の間の相互作用は、エッチング処理の機構やハロゲンによる汚染の可能性に関する興味が持たれる<sup>10,11)</sup>。

#### 3. 2 計算方法

計算は、上記とほぼ同じ方法を用いた。ただし、密度汎関数理論における交換相関エネルギーの評価は、GGAを用いた計算とほぼ同じ値が得られることを確認した上でより計算量の少ない局所密度近似により行った。また、平面波展開の切断エネルギーは7.3Ryで計算結果に対する十分な精度を得ることができた。

#### 3. 3 結果と考察

Cl原子をGaAs(001)-Ga4×2表面の第4層に挿入した場合についての計算結果を示す。図3は、Cl原子を最も端のダイマー直下のT<sub>d</sub>位置に挿入後、Cl原子を安定位置まで運動させた後の電子密度分布である。また図4は、隣のT<sub>d</sub>位置に置いた場合の同様な結果である。何れの場合も、Cl原子は、挿入後表面に向かう強い力を受けた。そして、最終

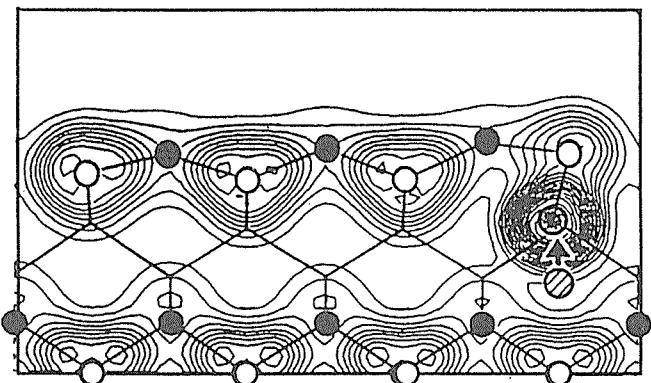


図3 Cl原子をGaAs表面Clダイマー下においていたときの最終原子配置と(110)断面上での電子密度分布。黒丸及び白丸は、それぞれGa及びAs原子を表す。灰色の丸は、Cl原子。

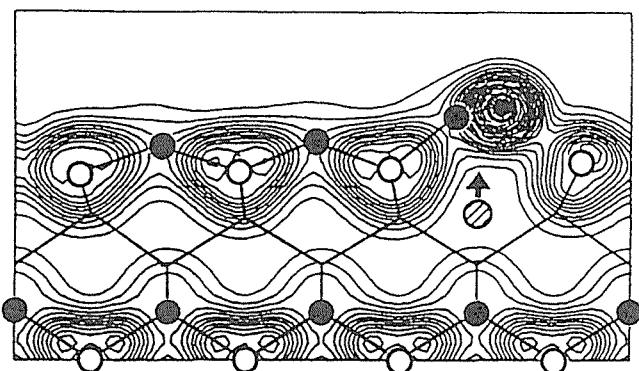


図4 Cl原子を表面Gaダイマー直下に挿入したときの、最終原子配置と(110)断面上での電子密度分布。黒丸・白丸等は、図3に同じ。

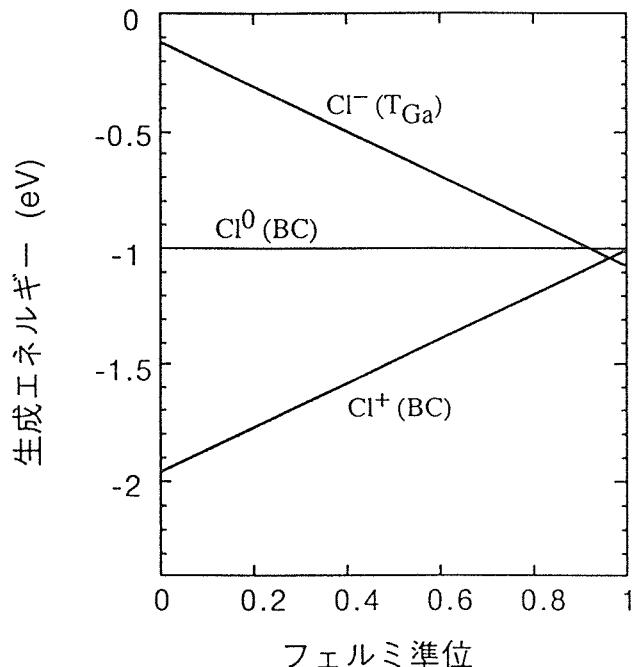


図5 GaAs結晶中のCl原子の自由エネルギー(相対値)と電子のフェルミ準位の計算結果。

的には、最近接にあったAs原子を押しのけ、真空に面した位置に現れた。図3及び4から分かるように、電子はCl原子の周囲に強く局在しているとともにGa原子との間に共有結合を作っている。また、その影響でGaAs原子間の結合は、弱くなっている。このようなCl原子の振る舞いは、半導体表面のエッチング処理の際の原子の運動過程に密接に結びついていると考えられる。

このようにGaAs表面直下におけるCl原子には、表面に向かわせる非常に大きな力が働いていることが示されたが、その正体が不明である。そこで、GaAs結晶中でのCl原子の

安定位置・荷電状態を計算し、「力」の起源を調べた。GaAs半導体中での電子のフェルミ準位とCl不純物の相対エネルギーの計算結果を図5に示す。この図から、4面体格子間位置にCl原子がある時、荷電状態は-1であるが、エネルギー的には不安定位置であることが分かる。そしてフェルミ準位の広い範囲にわたって、Ga-As結合の中心位置が安定位置で、Cl原子は当初の予想と異なり+1の荷電状態になっていることが示されている。また、これらのデータをもとにそれぞれの荷電状態に対する拡散経路、拡散障壁が求めることもできた。

以上の結果から、表面直下に置かれたCl原子は表面原子から電子を受け取り、Cl原子が-1の状態となるとともに表面が+に帯電し、両者の間の静電エネルギーがCl原子の移動の駆動力となっていると考えられる。

これらの計算結果・考察をもとに、GaAs表面でのエッチングに対し、extrinsicな元素の導入(ドナー不純物、アクセプター不純物)などによって電気的状態を変えることによって、原子レベルで制御しうると思われる。

#### 4 まとめ

本研究では、Al(111)表面上のO<sub>2</sub>及びGaAs(111)Ga-rich(4×2)表面直下のCl不純物を対称として、単純金属表面及び半導体表面領域での原子移動を、第1原理分子動力学計算手法を用いて調べた。その結果、金属表面上でのO<sub>2</sub>分子の解離吸着過程及び半導体表面直下でのCl原子の振る舞いを理論的に導出するとともに、その際の原子移動の駆動力と電子状態変化の関係を明らかにすることができた。さらにこれらの結果を基に、原子移動を制御するための手法の可能性を幾つか示すことができた。

なお本研究での計算は、当研究所の材料数値シミュレータにより行った。

#### 参考文献

- 1) H. Brune *et al.*: Phys. Rev. Lett. **68**, 624 (1992).
- 2) H. Brune *et al.*: J. Chem. Phys. **99**, 2128 (1993).
- 3) J. Jacobsen *et al.*: Phys. Rev. B **52**, 14954 (1995).
- 4) C. Engdahl and G. Wahnsstroem: Surf. Sci. **312**, 429 (1994).
- 5) R. Car and M. Parrinello: Phys. Rev. Lett. **55**, 2471 (1985).
- 6) D.M. Bylander *et al.*: Phys. Rev. B **42**, 1394 (1990).
- 7) M.P. Teter *et al.*: Phys. Rev. B **40**, 12255 (1989).
- 8) A.M. Rappe *et al.*: Phys. Rev. B **41**, 1227 (1990).
- 9) J. P. Perdew: in *Electronic Structure of Solids '91*, edited by P. Ziesche and H. Eschrig (Akademie Verlag, Berlin, 1991).
- 10) C.G. Van de Walle *et al.*: Phys. Rev. Lett. **61**, 1867 (1988).

- 11) N. Hayafuji *et al.*: Appl. Phys. Lett. **66**, 863 (1995).

## 研究発表

(口頭)

- 1) Theoretical Study of Atomic Structures and Dynamics on Semiconductor Surfaces, T. Ohno, Int. Workshop on Computer Modelling and Simulation for Materials Design, 1996.1, Tsukuba.
- 2) *Ab initio* Calculation of the Structural Change of NiO under Pressure, T. Sasaki, Int. Workshop on Computer Modelling and Simulation for Materials Design, 1996.1, Tsukuba.
- 3) *Ab initio* Study on the structural change of NiO under high pressure, T. Sasaki, Int. Conf. on Modelling and Simulation in Metal. Eng. and Mat. Sci., 1996.6, Beijing.
- 4) Site and Coverage Dependence of Cl<sub>2</sub> Adsorption and Chloride Desorption at GaAs(001) Surfaces, T. Ohno and T. Sasaki, 23rd Int. Conf. on Physics of Semiconductors, 1996.7, Berlin.
- 5) First-Principles Calculations of Diffusion of Chlorine Atoms in GaAs, T. Ohno, T. Sasaki, and A. Taguchi, Fall Meeting of the Materials Research Society, 1996.11, Boston.
- 6) 半導体表面エッティング理論, 大野隆央, 物理学会, 8.3.
- 7) Se-δドープGaAsの電子構造, 奈良純, 佐々木泰造, 大野隆央, 物理学会, 8.3.
- 8) Al(111)表面への酸素の吸着過程, 佐々木泰造, 大野隆央, 物理学会, 8.10.
- 9) Se-δドープGaAsの電子構造II-Ga空孔の効果, 奈良純, 佐々木泰造, 大野隆央, 物理学会, 8.10.
- 10) GaAs中のハロゲン原子の拡散過程, 大野隆央, 佐々木泰造, 田口明仁, 物理学会, 9.3.
- 11) (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N[M(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (M=Ni,Pd)に対する第一原理電子状態計算, 宮崎剛, 大野隆央, 物理学会, 9.3.
- 12) 第1原理計算によるNiOの圧力誘起構造変化の理論予測, 佐々木泰造, 日本応用磁気学会特別専門研究会, 9.3.
- 13) First-principles Study of (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N[M(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (M=Ni,Pd), T. Miyazaki and T. Ohno, APS 1997 March meeting, 1997.3, Kansas City.
- 14) *Ab Initio* Study of Dissociation of O<sub>2</sub> on Al(111), T. Sasaki and T. Ohno, APS 1998 March meeting, 1998.3, Los Angeles.
- 15) First-principles Theoretical Study of the Electronic Structure of β-(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> under pressure, T. Miyazaki and T. Ohno, APS 1998 March meeting, 1998.3, Los Angeles.
- 16) Al(111)表面への酸素の吸着過程II, 佐々木泰造, 大野

隆央, 物理学会, 9.10.

- 17) 第一原理計算による(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>の圧力下の構造と電子状態, 宮崎剛, 大野隆央, 物理学会, 9.10.
- 18) 第一原理計算によるβ-(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>N[Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>の圧力下の構造と電子状態II, 宮崎剛, 大野隆央, 物理学会, 9.3.

(誌上)

- 1) Theoretical Study on the Pressure-Induced Instability of the B1 structure of Ionic Materials, T. Sasaki, Rev. High Pressure Sci. Technol., **7** (1998), 169.
- 2) *Ab initio* Study of Cl Impurity at GaAs Surface, T. Ohno and T. Sasaki, Materials Science Forum, **196-201** (1995), 543.
- 3) Site and Coverage Dependence of Cl<sub>2</sub> Adsorption and Chloride Desorption at GaAs(001) Surfaces, T. Ohno and T. Sasaki, Proc. 23rd Int. Conf. on Physics of Semiconductors (World Scientific Publishing, 1996) pp.963.
- 4) Lattice distortion of NiO under high pressure, Phys. Rev. B, T. Sasaki, **54** (1996), R9581.
- 5) *Ab Initio* Study on the structural Change of NiO under High-Pressure, T. Sasaki, Proc. Int. Conf. Modelling and Simulation in Metallurgical Eng. and Mat. Sci., (1996), 231.
- 6) Theoretical Study of Atomic Structures and Dynamics on Semiconductor Surfaces, T. Ohno, Thin Solid Films, **272** (1996), 331.
- 7) First-principles Study on the Ga-rich GaAs(001)-(4×2) Surface, T. Ohno, Surf. Sci., **357-358** (1996), 256.
- 8) Theory of Adsorption of Cl<sub>2</sub> Molecules on GaAs(001) Surfaces, T. Ohno, Surf. Sci., **357-358** (1996), 322.
- 9) First-Principles Calculations of Diffusion of Chlorine Atoms in GaAs, T. Ohno, T. Sasaki, and A. Taguchi, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **442** (1997), 529.
- 10) Theoretical investigation on δ doping of Se atoms in GaAs, Appl. Phys. Lett., J. Nara, T. Sasaki, and T. Ohno, **70** (1997), 3534.
- 11) *Ab Initio* Investigations on Diffusion of Halogen Atoms in GaAs, T. Ohno, T. Sasaki, and A. Taguchi, Materials Science Forum, **258-263**, Proc. 19th Int. Conf. on Defects in Semiconductors, (Trans Tech Publications, 1998) pp.1821.
- 12) Adsorption of the Oxygen to the Al(111) Surface, T. Sasaki and T. Ohno, Comp. Mat. Sci. **14** (1999), 8.

# 最少合金量による高温長寿命特性改善

振興調整費総合研究

計算材料研究部

小野寺秀博, 板垣孟彦<sup>\*1</sup>, 阿部太一, 大沼正人

環境性能研究部

木村一弘<sup>\*2</sup>, 九島秀昭<sup>\*1</sup>, 八木晃一<sup>\*3</sup>

平成 8 年度～平成 9 年度

## 要 約

耐熱鋼のエコバランス改善に不可欠な長時間高温特性の支配因子を定量的に明らかにするために、Fe-M-C (M=Mn, Mo, Cr) 3元系フェライト単相合金を作製しクリープ破断試験により評価した。その結果、Cr, Mn, Mo添加の順で最小クリープ速度が低下しMoの添加が最も有効であることがわかった。これらの強化能の違いは、各置換型固溶元素Mと炭素Cの原子対M-Cと転位の相互作用の大きさ及び固溶元素の拡散速度から予測できた。

実用的なCr-Mo系耐熱鋼の823K/88MPaでの長時間クリープ破断寿命は、第I期で解析を行った炭素鋼の場合 (773K/88MPa) 及び上記3元系合金の場合と異なり、M-C原子対濃度との相関は認められず、母相フェライト中のMo, Cr, Mnの固溶量の増加と共に増大することから、これらの元素の固溶強化が主たる強化機構であることが示唆された。置換型固溶元素単独では転位の上昇運動速度を遅らせる効果は小さいが、合金元素添加量が多いことと試験温度が50K高いことにより置換型固溶元素量が急激に増大しつつ炭素の固溶量が減少したためと考えられた。

また、Cr-Mo鋼の製造に関わるSO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>及びCO<sub>2</sub>排出量について、MLCAによる評価を行った結果、これらの環境負荷は合金元素添加量の増加と共に大きく増加することがわかった。本研究の結果、固溶強化が長時間クリープ強度の主たる強化機構であることが示唆されており、固溶量以上の合金元素を省くことで合金の性能を維持しつつ環境負荷を低減した耐熱合金の開発が可能と考えられる。

## 1 緒言

金属材料に使用される合金元素の種類と量を低減させることは、合金元素の採鉱、精錬時にかかるエネルギー消費やCO<sub>2</sub>などの環境負荷物質の発生を少なくすることにつながり、また希少資源の節約にもなる。従って、金属材料の使用性能と環境負担性の総合的なバランスを向上させるためには、できるだけ少ない合金元素の種類と量で特性の向上を図ることが重要と考えられる。本研究項目では、発電設備等に使用される耐熱鋼について、基底クリープ強度の概念に基づいて長時間高温特性の向上を図るとともに、できるだけ合金元素の種類と量を低減させることによりエコバランスの改善を図ることを目的とした。

基底クリープ強度とは、木村ら<sup>1,2)</sup>が、フェライト系耐熱鋼に関する金材技研クリープデータベースの解析に基づいて提案している概念で、組織形態と時間に依存しない本質的な強度特性であり、長時間クリープ強度特性を支配するものである。第I期では、この基底クリープ強度の支配因

子を解明することを目的として、炭素鋼の長時間クリープ強度に及ぼす微量固溶元素の効果について母相中の固溶元素の配置の観点から検討した。統計熱力学手法により母相フェライト中の固溶元素量及び原子配置を予測し、炭素鋼の長時間クリープ強度に及ぼす影響について重回帰分析により検討した結果、クリープ強度はMn-C及びMo-C原子対濃度が高い相関を示し、これらの原子対によって高温強度が支配されていると結論された<sup>3)</sup>。しかし、第I期の解析には多元系の合金を用いたため、個々の固溶元素の効果を分離して明らかにすることはできなかった。合金組成を最適化して高温強度の改善を図る上で、個々の合金元素の効果を定量的に明らかにすることが重要である。そこで、第II期では置換型固溶元素と炭素を含む3元系合金を用いて各合金元素の強化能を定量的に明らかにすることを目的とした。同時に、実用的な耐熱鋼に関する性能改善の指針を得ることを目的として、より多くの合金元素量を含有し、耐熱性の優れたCr-Mo系耐熱鋼における高温強度支配因子の解説を図った。また、耐熱鋼の製造に関わるCO<sub>2</sub>発生量等の環境負荷評価を行い、組成最適化による耐熱鋼の環境負荷低減の可能性について検討した。

\*1 評価ステーション

\*2 材料創製ステーション

\*3 第2研究グループ

## 2 実験方法

Fe-M-C(M=Mn, Mo, Cr) 3元系系とFe-C系のフェライト単相合金を作製しクリープ破断試験により評価した。酸化、窒化を防ぐため、Ar雰囲気中で試験を行った。統計熱力学計算に基づいて、母相フェライト中の固溶元素量及び種々の原子対の存在確率を求め、クリープ試験で得られた最小クリープ速度との関係について調べた。

熱力学モデルに基づく相平衡計算により、Cr-Mo鋼におけるフェライト中の固溶元素量を推定し、固溶原子の長時間クリープ強度に及ぼす影響について検討した<sup>4)</sup>。さらに、原子の配置を考慮した熱力学モデルであるCentral Atoms Model(CAM)<sup>5)</sup>を用いて、フェライト固溶体中に存在する種々の原子対濃度を求め、これらの原子対の長時間クリープ強度に及ぼす影響について検討した。

また、原田らが開発しインターネットのホームページ(<http://www.nrim.go.jp/ecomat/>)で公開している材料の環境負荷評価手法を用いて、耐熱鋼の製造に関わるCO<sub>2</sub>発生量等の環境負荷評価を行った。

### 2. 1 鋼種及びクリープデータ

Fe-0.1at%M-0.02at%C(M=Mn, Cr, Mo)及びFe-0.01at%Cの4種類の合金を高周波真空溶解により作製し、1373Kで熱間鍛造を行った。1193Kで20minの最終熱処理を施した試料の結晶粒径は、各合金とも約1mmであった。クリープ試験は973K/10MPaの条件で行った。

0.5Mo, 0.5Cr-0.5Mo, 1Cr-0.5Mo, 及び2.25Cr-1Mo鋼の長時間クリープ強度に及ぼす固溶元素及びM-C原子対の効果について検討した。金材技研クリープデータシート<sup>6)</sup>に報告されているクリープ破断データを用いて、長時間クリープ強度に及ぼす添加元素量及びフェライト中の固溶元素の影響に関する解析を行った。

### 2. 2 フェライト中の固溶元素量の解析

フェライト中の固溶元素量の計算にはSundmanら<sup>7)</sup>が開発した相平衡計算ソフトウェア“Thermo-calc.”を使用した。この方法は、従来の格子サイトの取扱いを格子間サイトに拡張し、侵入型固溶体への適用も可能とした副格子モデル<sup>8)</sup>に基づく計算ソフトである。

### 2. 3 フェライト固溶体中の原子対濃度の解析

Central Atoms Model(CAM)<sup>5)</sup>を用いて、フェライト固溶体における各原子の配置を求めた。CAMは、個々の原子を順次中心原子とみなし、それを囲む近接殻内の溶質及び溶媒原子の配置の確率を計算するもので、近接殻内に特定の原子配置の起こる確率とその状態の縮重重度を求め、自由エネルギーの極小化条件から最大確率をとる原子配置が求められる。Fe-M-C系において、Cを中心原子とした場合(J=C)の原子配置確率は次式のように表される。

$$P_{ij}^c = \frac{(Z'!z'!)!}{i!j!(Z'-i)!(z'-j)!}$$

$$\cdot \frac{[y_c A_{CM}(1-\lambda_{M-C})]^i [y_c A_{CC}(1-\lambda_{C-C})]^j}{[1+y_M A_{CM}(1-\lambda_{M-C})]^z [1+y_C A_{CC}(1-\lambda_{C-C})]^z} \quad (1)$$

i,j: 最近接殻上にある置換型溶質原子(M)の数及び侵入型溶質原子(C)の数,

y<sub>M</sub>,y<sub>C</sub>: Mの格子サイトでの割合及びCの侵入型サイトでの割合,

Z',z': 侵入型サイトからの最近接格子サイト及び最近接侵入型サイトの数,

$\lambda_{M-C}, \lambda_{C-C}$ : M-C間及びC-C間の相互作用パラメータ, A<sub>CM</sub>,A<sub>CC</sub>: y<sub>M</sub>,y<sub>C</sub>とλの関数で次式で表される。

$$A_{CM}=1+y_c \lambda_{M-C}-y_c^2 \lambda_{M-C}(1-\lambda_{M-C})+y_c y_M \lambda_{M-C}^2 + \text{高次項},$$

$$A_{CC}=1+y_c \lambda_{C-C}-y_c^2 \lambda_{C-C}(1-2\lambda_{C-C}) + \text{高次項}.$$

希薄溶体近似が成り立つ場合、炭素と各原子の間の相互作用パラメータ $\lambda_{X-C}$ とWagner<sup>9)</sup>の相互作用パラメータ $\varepsilon_c^X$ の間に次式の関係が成り立つ。

$$\lambda_{X-C} = \varepsilon_c^X / (2Z') \quad (2)$$

本研究では、Fe-Mo-C及びFe-Cr-C系に関するWadaの報告値 $\varepsilon_c^{Mo}=-100^{10)}$ ,  $\varepsilon_c^{Cr}=-72^{11)}$ , を計算に用いた。Fe-Mn-C系に関しては、阿部ら<sup>12)</sup>の報告しているMn-C原子対の結合エネルギー、0.27eV/pair, から推定した値 $\varepsilon_c^{Mn}=-26$ を用いた。これらの各パラメータを用いて、フェライト組成から、(1)式により種々の原子対の存在確率を計算した。

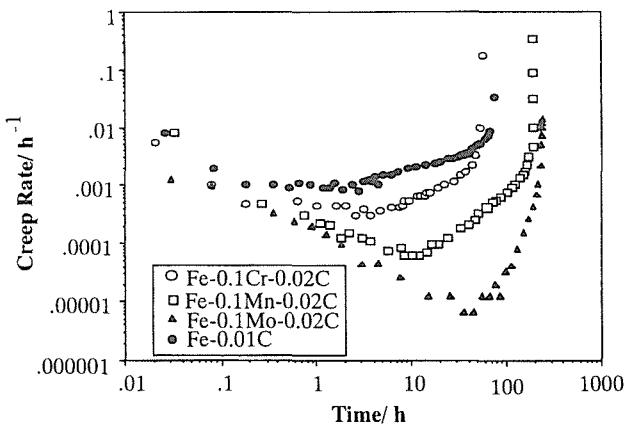


図1 Fe-C及びFe-M-C系フェライト単相合金の973K/10 MPaにおけるクリープ速度-時間曲線

### 3 実験結果

#### 3. 1 Fe-M-C ( $M=Mn, Cr, Mo$ ) 3元系フェライト合金のクリープ強度に及ぼす固溶元素M及びM-C原子対の影響

図1に各Fe-0.1at%M-0.02at%C ( $M=Mn, Cr, Mo$ )及びFe-0.01at%C合金における、973K/10MPaの条件下での試験時間とクリープ速度の関係を示す。最小クリープ速度はFe-C合金が最も速く、ついでCr添加材、Mn添加材、Mo添加材の順に遅くなり、フェライト鋼の母相の高温強度改善にはMo添加が最も効果のあることがわかった。

#### 3. 2 Cr-Mo系耐熱鋼における高温強度支配因子の解明

金材技研クリープデータシート<sup>6)</sup>に報告されているクリープ破断データを用いて、0.5Mo, 0.5Cr-0.5Mo, 1Cr-0.5Mo, 及び2.25Cr-1Mo鋼の823K/88MPaの条件での長時間クリープ破断寿命に及ぼす固溶元素及びM-C原子対の効果について検討した。クリープ試験条件である823Kにおける各合金の母相フェライト中の固溶元素量及び種々の原子対濃度と長時間クリープ破断寿命との関係を図2及び図3に示す。Cr-Mo鋼の823K/88MPaでのクリープ破断寿命は、炭素鋼の場合と異なり、M-C原子対濃度の増加と共に減少することがわかった(図2参照)。一方、母相フェライト中のMo, Cr, Mnの固溶量の増加と共にクリープ破断寿命は増大しており、これらの元素の固溶強化が主たる強化機構であることが示唆された(図3参照)。

#### 3. 3 Cr-Mo鋼の製造に関わる環境負荷評価

Cr-Mo鋼の製造に関わるSOx, NOx及びCO<sub>2</sub>排出量について、MLCAによる評価を行った結果、これらの環境負荷は合金元素添加量の増加と共に大きく増加することがわか

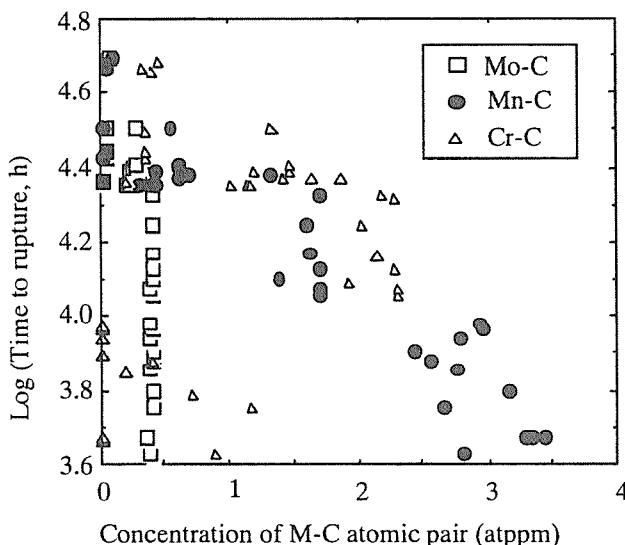


図2 Cr-Mo鋼の823K/88MPaの条件での長時間クリープ破断寿命とM-C原子対濃度の関係

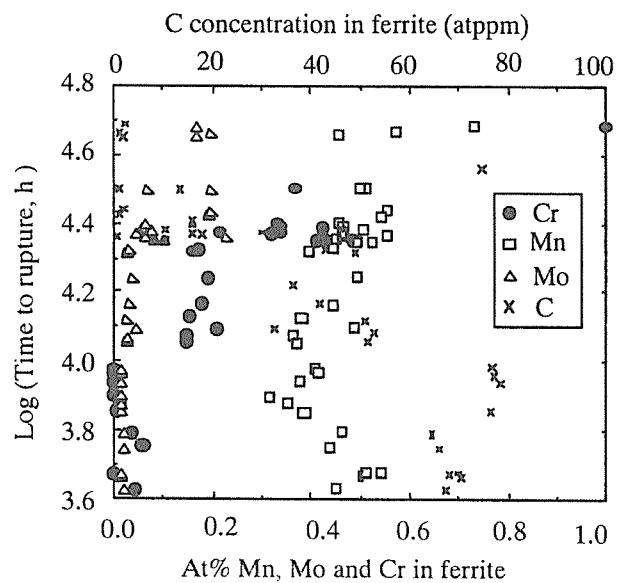


図3 Cr-Mo鋼の823K/88MPaの条件での長時間クリープ破断寿命と固溶元素量の関係

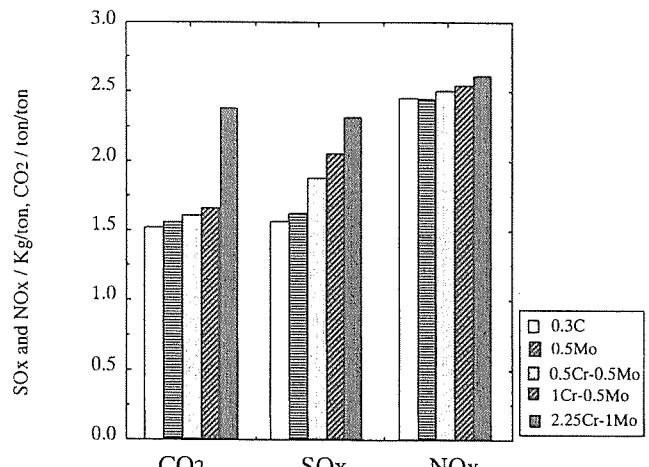


図4 商用Cr-Mo鋼のシート材作製プロセスにおけるSOx, NOx及びCO<sub>2</sub>発生量

った(図4参照)。本研究の結果、固溶強化が長時間クリープ強度の主たる強化機構であることが示唆されており、固溶量以上の合金元素を省くことで合金の性能を維持しつつ環境負荷を低減した耐熱合金の開発が可能と考えられる。

### 4 考察

本研究で解析を行ったクリープ条件では、木村ら<sup>2)</sup>の解析によると定常クリープ変形速度の応力指数nが5~6の値であり、転位の刃状成分の上昇運動がその律速過程であると考えられる。刃状転位の場合、ジョグが空孔を吸収する

ここで上昇運動が起こる。溶質原子Mが転位との結合力の強いCとの原子対としてジョグの部分に存在すると、ジョグは空孔を吸収し難くなり、上昇運動の大きな抵抗となると考えられる。つまり、フェライト鉄中のMnやMoの拡散係数は鉄の自己拡散係数と同程度である<sup>13)</sup>が、Cが転位とこれらの溶質原子の接着剤の役割をはたすため、転位ジョグにおける空孔の吸収速度を遅くすると考えられる。

そこで、転位の上昇速度は空孔の転位への流れで決定されるとして、転位の上昇速度に及ぼすM原子及びM-C原子対の影響について検討した。純鉄中の転位の上昇速度( $D_{Fe}$ )は次式で表される<sup>14)</sup>。

$$V_{Fe} = D_{Fe} b^2 2\pi \sigma / k_B T \ln(R_d/b) \quad (3)$$

ここで、 $D_{Fe}$ は鉄の自己拡散係数、 $b$ はバーガースベクトル、 $k_B$ はボルツマン定数、 $T$ は温度、 $R_d$ は転位の平均間隔、 $\sigma$ は試験応力である。Sandstrom<sup>15)</sup>は置換型固溶元素の影響について検討するために、空孔の拡散係数を転位芯近傍( $D_{V1}$ )とその外側( $D_{V2}$ )にわけて評価し、次式を求めた。

$$V = D_{Fe} b^2 2\pi \sigma / k_B T \{ \ln(R_d/r_1) + (D_{V1}/D_{V2}) \ln(r_1/r_0) \} \quad (4)$$

$$D_{V1} = C D_{Fe} V_a \quad (5a)$$

$$1/D_{V2} = 1/D_{V1} + 1/\{ V_a D_M \exp(-\Delta E/k_B T) \} \quad (5b)$$

ここで、 $r_0$ は転位芯半径(~b)、 $r_1$ は転位芯近傍の半径(~2b)、 $V_a$ は原子溶、 $D_M$ は元素Mの不純物拡散係数、 $\Delta E$ はM原子またはM-C原子対と転位の相互作用エネルギーである。溶質原子と刃状転位の相互作用としては、原子サイズの相違と剛性率の相違に基づく弾性的相互作用が支配的であると考えられるので、それぞれの溶質原子についてFleischnerの式<sup>16)</sup>から見積もった。一方、M-C原子対に関しては、 $\Delta E$ としてCと転位の結合エネルギーである0.5eVを考えることも可能であるが、ここではこの値より小さいM-C間の結合エネルギーを採用した。本研究で用いた値は表1に示した。

純鉄中と合金中における転位の上昇運動速度の比は、(3)

及び(4)式からわかるように、拡散係数の比( $D_{Fe}/D_M$ )と $\Delta E$ に依存する。低温における拡散係数はほとんど測定例がないので、拡散係数の比は温度で変わらないと仮定し、1000Kにおける実測値を各温度での計算に使用した。第I期で炭素鋼の解析を行った773K、今回Cr-Mo鋼の解析を行った823K、及びFe-M-C 3元系合金の解析を行った973Kの各温度で、各合金元素MとM-C原子対が転位の上昇運動速度に及ぼす影響について計算した結果を表1に示した。転位の上昇運動を遅らせる効果は、各温度ともMo-C原子対が最も大きく、ついでMn-C、Cr-C原子対の順になっており、図1で得られた973KにおけるFe-M-C 3元系合金のクリープ速度に及ぼす合金元素の効果とよく一致している。一方、固溶元素単独の場合は、M-C原子対の場合と比べて抑制効果が小さいことから、図1の結果は、Fe-M-C 3元系合金のクリープ速度がM-C原子対と転位の相互作用に支配されていることを示唆すると結論された。これは、第I期で解析を行った773Kにおける炭素鋼の場合と同じ結論である。

一方、Cr-Mo鋼のクリープ破断寿命の場合は、M-C原子対濃度とは逆相関の関係にあり、むしろMo、Mn及びCr単独の固溶元素量が増加するほど増大する傾向が見られた。Cr-Mo鋼の場合は、炭素鋼に比べて高濃度の合金元素を含み、試験温度も炭素鋼の場合と比べて50K高いため母相フェライト中の固溶元素量が高くなっている。各合金の平均の固溶元素量も表1に示してある。置換型元素の固溶量が高いと炭素の固溶量は急激に低下する傾向があるため、M-C原子対濃度は殆ど増加していない。置換型固溶元素単独では転位の上昇運動速度を遅らせる効果は小さいが、固溶量が大きいために長時間クリープ強度の向上が得られたと考えられる。図3では、Cr固溶量の増加によってもクリープ破断寿命が増大する傾向が認められるが、計算結果ではCr添加により転位の上昇運動速度は逆に速くなってしまっておりCr単独の効果とすれば逆の傾向である。しかし、図3の各固溶元素量の間には互いに相関が認められ、Cr固溶量の多い合金ではMo濃度も高くなっていることから、純粋にCrの固溶強化ではなく同時に増加しているMoによる強化で

表1 フェライト中の置換型固溶元素M及びM-C原子対の転位の上昇運動速度に及ぼす影響

Element	Diffusion Rate	Binding Energy		773K				823K				973K				
		$D_{Fe}$	$\Delta E^{M-C}$	$\Delta E^M$	$V_{Fe}$	$V_{Fe}$	M-C	M	Climbing Rate	Conc.	Climbing Rate	Conc.	Climbing Rate	Conc.		
		$\frac{D_{Fe}}{D_M}$	(eV)		$\frac{V_{Fe}}{V_{M-C}}$	$\frac{V_{Fe}}{V_M}$	(atppm)		$\frac{V_{Fe}}{V_{M-C}}$	$\frac{V_{Fe}}{V_M}$	M-C	M	(atppm)	$\frac{V_{Fe}}{V_{M-C}}$	$\frac{V_{Fe}}{V_M}$	M-C
Mo	1.17	0.33	0.19		26.9	4.3	0.1	40	20.1	3.6	0.4	1000	10.3	2.5	3.1	1050
Mn	1.22	0.26	0.11		10.9	2.1	1.8	3000	8.8	2.0	1.7	5000	5.4	1.7	1.1	980
Cr	0.41	0.31	0.02		2.7	0.4	0.2	80	2.1	0.4	1.2	7000	1.3	0.4	2.4	1060

矛盾なく説明できることがわかった。

## 5 総括

Fe-M-C ( $M=Mn, Mo, Cr$ ) 3元系フェライト単相合金を作製し、クリープ破断試験により評価した。その結果、Cr, Mn, Mo添加の順で最小クリープ速度が低下しMoの添加が最も有効であることがわかった。各合金元素MとM-C原子対が転位の上昇運動速度に及ぼす影響について計算した結果、転位の上昇運動を遅らせる効果は、Mo-C原子対が最も大きく、ついでMn-C, Cr-C原子対の順になっており、上記クリープ試験の結果とよく一致した。これらの強化能の違いは、各置換型固溶元素Mと炭素Cの原子対M-Cと転位の相互作用の大きさ及び固溶元素の拡散速度から予測できることがわかった。

実用的なCr-Mo系耐熱鋼の823K/88MPaでの長時間クリープ破断寿命は、上記3元系合金の場合と異なり、M-C原子対濃度との相関は認められず、母相フェライト中のMo, Cr, Mnの固溶量の増加と共に増大することから、これらの元素の固溶強化が主たる強化機構であることが示唆された。置換型固溶元素単独では転位の上昇運動速度を遅らせる効果は小さいが、置換型固溶元素量が多いことそのため炭素の固溶量が極めて少ないと考えられた。

また、Cr-Mo鋼の製造に関わるSO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>及びCO<sub>2</sub>排出量について、MLCAによる評価を行った結果、これらの環境負荷は合金元素添加量の増加と共に大きく増加することがわかった。本研究の結果、固溶強化が長時間クリープ強度の主たる強化機構であることが示唆されており、固溶量以上の合金元素を省くことで合金の性能を維持しつつ環境負荷を低減した耐熱合金の開発が可能と考えられる。

## 参考文献

- 1) 木村一弘, 九島秀昭, 八木晃一, 田中千秋: 耐熱金属材料第123委員会研究報告, 33(1992), p.131.
- 2) 木村一弘, 九島秀昭, 八木晃一, 田中千秋: 鉄と鋼, 81(1995), p.739.
- 3) 小野寺秀博, 阿部太一, 大沼正人, 木村一弘, 藤田充苗, 田中千秋: 鉄と鋼, 81(1995), p.821.
- 4) T.Abe, H.Onodera, K.Kimura, M.Fujita and C.Tanaka: Trans. MRSJ, 20(1996), p.187.
- 5) E-H.Foo and C.H.P.Lupis: Acta Metall., 21(1973), p.1409
- 6) 金属材料技術研究所クリープデータシート, 7B(1992), 17B(1994)
- 7) B.Sundman, B.Jansson and J-O.Andersson: Calphad, 9(1985), p.153
- 8) M.Hillert and L.I.Staffansson: Acta Chem. Scand., 24(1970), p.3618
- 9) C.Wagner: Thermodynamics of alloys, Addison-Wesley, Reading, Mass., (1952), p.51
- 10) H.Wada: Metall. Trans., 16A(1985), p.1479
- 11) H.Wada: Metall. Trans., 17A(1986), p.391
- 12) H.Abe, T.Suzuki and S.Okada: Trans. JIM, 25(1984), p.215
- 13) H.Oikawa: Technology Reports, Tohoku Univ., 47(1982), p.67
- 14) J.P.Hirth and L.Lothe: "Theory of Dislocations", McGraw Hill, (1968)
- 15) R.Sandstrom: Acta Metall., 25(1977), p.905
- 16) A.H.Cottrell: "Dislocation and Plastic Flow in Crystals", Clarendon Press, (1954), p.141.

## 研究発表

(口頭)

- 1) エコマテリアルの概念と現状, 木村一弘, NTSセミナー, 1993.12
- 2) 低炭素フェライト鋼の長時間クリープ強度を支配する固溶元素の効果, 小野寺秀博, 阿部太一, 大沼正人, 田中千秋, 藤田充苗, 木村一弘, 八木晃一, 日本金属学会, 1994.10
- 3) 基底クリープ強度概念によるフェライト鋼の基底クリープ強度評価, 木村一弘, 九島秀昭, 八木晃一, 日本金属学会, 1994.10
- 4) 炭素鋼の基底クリープ強度に及ぼす母相フェライト中の原子配置の効果, 小野寺秀博, 阿部太一, 大沼正人, 木村一弘, 藤田充苗, 田中千秋, 日本金属学会, 1995.4
- 5) フェライト中のダイポール濃度に及ぼす添加元素の影響, 阿部太一, 小野寺秀博, 大沼正人, 藤田充苗, 木村一弘, 田中千秋, 日本鉄鋼協会, 1995.4
- 6) Effects of atom configuration in the ferrite matrix on Inherent creep strength of carbon steels, H.Onodera, T.Abe, M.Ohnuma, K.Kimura, M.Fujita and C.Tanaka, CALPHAD XXIV, 1995.5
- 7) フェライト中のダイポール濃度に及ぼす温度の影響, 阿部太一, 小野寺秀博, 大沼正人, 藤田充苗, 木村一弘, 田中千秋, 日本鉄鋼協会, 1995.11
- 8) 原子の配置を考慮した合金設計, 小野寺秀博, 日本金属学会, 1996.3
- 9) 原子の配置を考慮した合金設計, 小野寺秀博, 日本鉄鋼協会, 1996.3
- 10) Effect of Alloying Elements on the Concentration of M-C Atomic Pairs in the Ferrite, T.Abe, H.Onodera, K.Kimura, M.Fujita and C.Tanaka, MRS-J, 1996.5
- 11) Effect of Alloying Elements on the Atomic Pair

- Content in the Ferrite Matrix, T.Abe, H.Onodera, K.Kimura, M.Fujita, K.Halada and K.Ijima, Int. Conf. on Ecobalance, Tsukuba, Japan, 1996. 11
- 12) フェライト系耐熱鋼のエコバランス改善, 阿部太一, 小野寺秀博, 大沼正人, 木村一弘, 原田幸明, 井島清, 日本鉄鋼協会, 1997.3
- 13) 省元素化によるフェライト鋼のエコバランス改善, 阿部太一, 小野寺秀博, 大沼正人, 木村一弘, 原田幸明, 井島清, 日本金属学会講演大会, 1997.3
- 14) 基底クリープ強度に基づく耐熱鋼の高強度化と長寿命化の概念, 木村一弘, 九島秀昭, 八木晃一, 日本鉄鋼協会, 1997.3
- 15) Improvement of the EcoBalance of Ferritic Steels by the Minimum Alloying, T.Abe, H.Onodera, K. Kimura, K.Halada, and K.Ijima,in the Proc. of the 3 rd Int. Conf. on Ecomaterials, Tsukuba, Japan, 1997. 9
- 16) Prediction of Atomic Configuration in Alloys, T. Abe and H.Onodera, Proc. of IUMRS-ICA-97, Symposium N, Makuhari, Chiba, 1997.9
- 17) フェライト鋼のクリープ中の粒成長に及ぼす固溶元素の影響, 阿部太一, 小野寺秀博, 日本金属学会, 1998. 3

## (誌上)

- 1) 地球環境を考えた材料開発, 木村一弘, 八木晃一, 日本船用機関学会誌, 28(1993), p.549
- 2) 材料の長寿命化① 金属材料, 木村一弘, 「エコマテリアルのすべて」, 山本良一編, 日本実業出版社, (1993), p.231
- 3) 合金も変わる① 超汎用合金, 小野寺秀博, 「エコマテリアルのすべて」, 山本良一編, 日本実業出版社, (1993), p.196
- 4) New Design Concept of Materials with Minimized Environmental Load, K.Yagi and K.Kimura, Proc. Int. Workshop on Environmentally Compatible Mat. & Recycling Technol., Tsukuba, (1993)
- 5) Shaped Up Materials - A New Design Concept of Environmental Conscious Heat Resistant Materials, K.Kimura, H.Kushima, K.Yagi and C.Tanaka, Trans. Mat. Res. Soc. Japan, 18A(1994), p.147
- 6) Design of Alloy Systems Suitable for Recycling, H. Onodera, T.Abe and T.Tsujimoto, ibid., (1994), p. 143
- 7) エコマテリアルの概念と研究の現状, 資源ゴミからのレアメタルと非鉄金属の高度リサイクル技術, 木村一弘, NTS, p.63(1994)
- 8) フェライト鋼の基底クリープ強度特性に及ぼす微量合

- 金元素の影響, 木村一弘, 九島秀昭, 八木晃一, 田中千秋, 鉄と鋼, 81(1995), p.739
- 9) 炭素鋼の基底クリープ強度に及ぼす母相フェライト中の固溶元素の効果, 小野寺秀博, 阿部太一, 大沼正人, 木村一弘, 藤田充苗, 田中千秋, 鉄と鋼, 81(1995), p.821
- 10) 原子の配置を考慮した合金設計法, 小野寺秀博, までりあ, 34(1995), p.1172
- 11) Effect of Atom Configuration in the Ferrite Matrix on the Long-Term Creep Strength of Carbon Steels, H.Onodera, T.abe, M.Ohnuma, K.Kimura, M.Fujita and C.Tanaka, Proc. of Int. Workshop on Recyclable Materials Design and Ecobalance, Xi'an, China, (1995), p.670
- 12) Effect of Alloying Elements on the Concentration of Atomic Pairs in the Ferrite, T.Abe, H.Onodera, K. Kimura, M.Fujita and C.Tanaka, ibid., (1995), p.139
- 13) Design for High Temperature Metallic Materials in Consideration of Environmental Load, K.Kimura, H.Kushima and K.Yagi, ibid., (1995), p.666
- 14) フェライト鋼中の高温クリープ強度に及ぼす微量元素の影響, 阿部太一, 小野寺秀博, 大沼正人, 木村一弘, 九島秀昭, 耐熱金属材料第123委員会研究報告, 37(1996), p.249.
- 15) Effect of Atom Configuration in the Ferrite Matrix on the Long-Term Creep Strength of Carbon Steels, H.Onodera, T.abe, K.Kimura, M.Fujita and C.Tanaka, Proc. of Int. Workshop on Computer Modelling and Simulation for Materials Design, Tsukuba, Japan, (1996), p.132
- 16) Effect of Alloying Elements and Temperature on the Concentration of M-C Atomic Pairs in Ferrite, T.Abe, H.Onodera, K.Kimura, M.Fujita and C. Tanaka, ibid., (1996), p.137
- 17) Structure Determination of Unknown Metastable Phase by Experimental and Simulated Diffraction Technique, M.Ohnuma, T.Abe and H.Onodera, Proc. of Int. Workshop on Modelling and Simulation for Materials Design, Tsukuba, Japan, (1996), p.291
- 18) Effect of Atom Configuration in the Ferrite Matrix on the Long-term Creep Strength of Carbon Steels, H.Onodera, T.Abe, K.Kimura, M.Fujita and C. Tanaka, Proc. of Int. Conf. on Modelling and Simulation in Metallurgical Engineering and Materials Science, Beijing, China, (1996), p.695
- 19) Effect of Atom Configuration in the Ferrite Matrix on the Long-term Creep Strength of Carbon Steels,

- H.Onodera, T.Abe, K.Kimura, M.Fujita and C.Tanaka, Proc. of Int. Workshop on Modelling and Simulation for Materials Design, Tsukuba, Japan, (1996), p.132
- 20) Alloy Design Based on the Prediction of Atomic Configuration, H.Onodera and T.Abe,Australasia-Pacific Forum on Intelligent Processing and Manufacturing of Materials, Austaralia, (1997), p.1171
- 21) Small-angle X-ray and Neutron Scattering Study on Amorphous and Nano-crystalline Alloys, M.Ohnuma, J.Suzuki, F.Funahashi, H.Onodera, Y.Hamaguchi,in RAPIDLY QUENCHED & METASTABLE MATERIALS, Mater. Sci. & Eng. A, Supplement, (1997), p. 183
- 22) Effect of Alloying Elements on the Concentration of Atomic Pairs in the Ferrite, T.Abe, H.Onodera, K.Kimura, M.Fujita and C.Tanaka, Trans. MRSJ, 20(1996), p.187
- 23) Microstructure of Sputter Deposited Co-Al-O Granular Alloy Thin Films, M.Ohnuma, K.Hono, H.Onodera, M.Mitani and H.Fujimori, Journal of Appl. Phys., 82(1997), p.5646
- 24) Strengthening and Life Extension of Heat Resistant Materials, K.Kimura, H.Kushima and K.Yagi, Proc. of 2nd Int. Conf. on EcoBalance, Tsukuba, Japan, (1996), p.574
- 25) Life extension of Ferritic Creep Resistant Steels by a Stabilizing of Microstructure, K.Kimura, H.Kushima and K.Yagi, Proc. of 3rd Int. Conf. on Ecomaterials, Tsukuba, Japan, (1997), p.119
- 26) 材料科学とコンピュータ, 小野寺秀博, 山崎道夫, 「材料の科学と工学」, 北條英光編著, 裳華房, (1998), p. 199
- 27) チタン合金及びチタン金属間化合物材料の設計手法, 小野寺秀博, 金属, 68(1998), p.444
- 28) Design of Titanium Alloys, Intermetallic Compounds and Heat Resistant Ferritic Steels, H.Onodera, "Computational Materials Design", Springer-Verlag, to be published.

# 金属酸塗化物の靭化組織と高温強度に関する研究

基盤研究

力学機構研究部

平賀啓二郎, 中野恵司, 高倉英樹\*, 安田弘行\*\*,

森田孝治\*\*\*

共同研究者

目 義雄#, 阿部富士雄##, 田辺龍彦###

平成 7 年度～平成 9 年度

## 要 約

第 2 相を含む細粒アルミナおよびジルコニアを対象として、その第 2 相が粒引張応力下での高温損傷および破壊過程で果たす役割を検討した。アルミナでは、ジルコニア粒子の分散が初期粒径を越える寸法の粒界損傷の発生と成長とともに抑制する効果を見い出すとともに、このような効果と破断歪みとの関係を明らかにした。ジルコニアでは、シリカの微量添加が変形応力を急速に低下させるが、破断歪みは単調に変化せず、添加量とともにそれが急速に増加する領域と減少する領域の二通りがあることを見い出した。さらに、このような現象が成長速度の大きいクラック状キャビティの発生の有無によっていることを明らかにした。

## 1 緒言

多結晶の金属酸塗化物(以下セラミックス)は、高温( $>\text{融点}/2$ )－低応力(変形応力/弾性率 $<\sim 10^{-3}$ )下で粒界すべりによる塑性を示す。粒界すべりに際しては結晶粒の間で重なりや空隙を生じないための整合(accommodation)過程が必要であるが、セラミックスではこれを粒内転位活動によって行うことは通常困難であり、粒界ないし粒内を経路とする物質移動によって行われる。もしこの過程が多重点などの応力集中部で局所的に破綻すれば、粒界損傷の核が形成され、これらが変形とともに成長ないし合体して微視き裂を形成し、その成長が破壊をもたらすことになる。このような機構は高応力下での脆性き裂機構とは異なるので、第 2 相などの組織因子の持つ役割も異なると推測される。これは、室温靭性と高温特性の両方が求められる高温用セラミックスにとって重要な問題と考えられる。しかし殆どの既存研究は両者を別個に扱ってきており、高応力域で強靭性を増加させるような第 2 相が高温－低応力域での損傷と破壊挙動に対してどのように働くかについての情報は乏しい。以上の観点から本研究では、(1)靭性を高めるような第 2 相粒子分散と(2)靭性を害さずに高温変形を促進するような第 3 元素添加とを設定し、それぞれが高温－低応力域での損傷挙動と破断歪みに及ぼす影響を明らかにするこ

とを目的とした。本研究では試料自作と高温引張変形試験が可能なアルミナとジルコニアの細粒材を対象とした。

## 2 ZrO<sub>2</sub>粒子分散アルミナにおける粒界損傷と破壊

### 2. 1 背景

ZrO<sub>2</sub>分散材では、常温域で高応力が負荷されると粒子の相変態によって裂先端部の応力集中が緩和され、靭性が向上することが知られている<sup>1)</sup>。一方、高温－低応力域ではZrO<sub>2</sub>分散は粒成長<sup>2)</sup>とクリープ変形<sup>3,4)</sup>を同時に抑制する<sup>5)</sup>。しかしこれが高温変形下での粒界損傷と破壊過程に対してどのような働きを持つかは未解明である。本研究ではこの点について単相材と比較して検討した。

### 2. 2 方法

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>母相粒径がともに1.0 μmの10vol%ZrO<sub>2</sub>分散Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と0.2wt%MgO添加Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(>99.99%), 3モル%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加型正方晶ZrO<sub>2</sub>(3Y-TZP, >99.97%)およびMgO(>99.97%)から作製した。画像解析から求めた相対密度はいずれも99%以上で、残留欠陥の寸法分布は両者でほぼ同一であった。ZrO<sub>2</sub>分散粒子は平均直径0.2 μmであり、多焦点に均一分散していた。焼結材ならびにこれらを熱処理して母相粒径を1.3~2.1 μmとしたものからゲージ部 $10^{-4} \times 3.5 \times 3$  mmの板状試験片を切り出した。変形応力と弾性定数の比が $10^{-3}$ 以下となる温度(1623~1773K)と初期歪み速度( $1.7 \times 10^{-3}$ ~ $1.7 \times 10^{-4}$ /s)の組み合わせの下で所定量まで引張変形させた。変形材の表面層を約0.4 mm除去した後に鏡面研磨し、無腐食のまま光頭で損傷組織を調べた。SEM観察は1523K-1hの熱腐食を施して行った。画像解析により界損傷の面積率(=体積率)と数密度、および個々の損傷の等面積円直径、長軸長さとアスペクト比を計

\* H 7 ~ 8 年度

\*\* H 8 年度 (現在大阪大学)

\*\*\* H 9 年度

# プロセス制御研究部

## フロンティア構造材料センター

### 力学特性研究部

測した。また、室温でIF法 (JIS R-1067, 荷重196N) による破壊革性試験を行った。

### 2.3 結果および考察

#### 2.3.1 鞣性と引張破断歪み

粒径 $1.0\mu\text{m}$ の $\text{ZrO}_2$ -分散材および $\text{MgO}$ 添加材の破壊革性値はそれぞれ $2.8$ および $2.2\text{MPam}^{1/2}$ であり、その比は $1.3$ であった。メジアンクラックの表面はほぼ粒界面で覆われていた。

図1に初期粒径が $1.0\sim 2.1\mu\text{m}$ の試料の破断伸びを塑性域での平均流動応力 $\sigma_{av} = [\int \sigma(\varepsilon) d\varepsilon] / \varepsilon_f$ に対して整理した。 $\sigma_{av}$ は変形全域にわたる応力の指標としてピーク応力 $\sigma_p$ よりも適切と考えられ、また既存モデルの検討に際してより分散の少ない整理を与えるので用いた。なお $\sigma_{av}$ は $\sigma_p$ とはほぼ比例することが確認された。図では、(i)変形応力が高くなるほど破断伸びが減少する傾向と、(ii)同一水準の変形応力に対して、 $\text{ZrO}_2$ -分散材の方が $\text{MgO}$ 添加材よりも破断伸びが大きい傾向とが認められる。図2は(ii)の典型例であり、 $\text{ZrO}_2$ -分散材は変形応力が全域を通じて $\text{MgO}$ 添加材よりも $1.5\sim 2$ 倍高いが、より大きな破断伸びを示している。

(i)は損傷および破壊機構が一般に応力増加によって加速される項を持つことに沿つたものと概括できる。ここでは、加速されるのが脆性的な過程(粒界剥離)であるのか、あるいは延性的な過程(粒界すべりと物質移動によるキャビティの発生-成長-合体)であるのかが、(ii)の材料差の説明や組織制御への応用上で重要である。

#### 2.3.2 き裂成長モデルによる検討

図1を、まず、現在最も頻繁に使用されるモデルによって検討する。Kimら<sup>6</sup>はセラミックスの高温引張破断が微

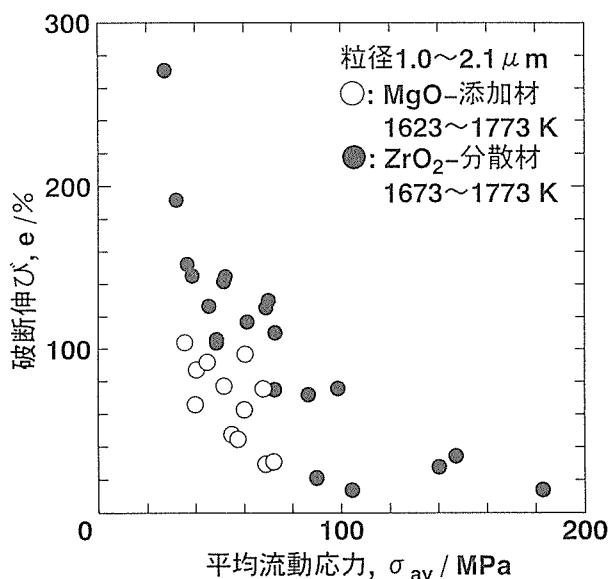


図1 変形応力と破断歪みの関係。

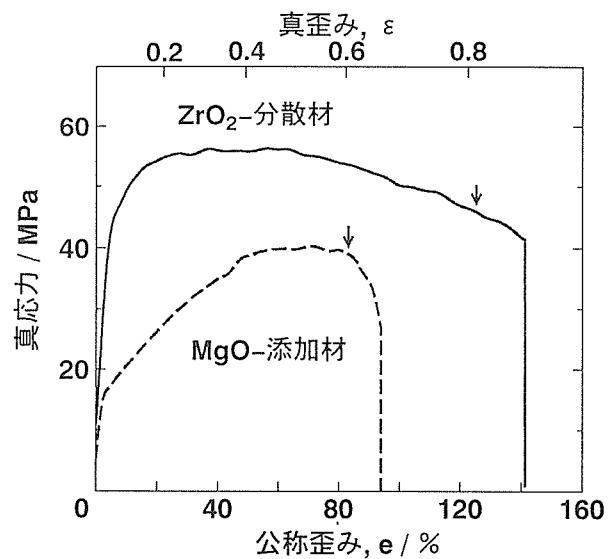


図2 1723K,  $\dot{\varepsilon}_0 = 1.7 \times 10^{-4}/\text{s}$ における変形曲線。矢印は後述する微視き裂の発生開始点(図6～8)を示す。

視き裂の成長によるるとし、(1)式のき裂成長則を仮定して破断歪みと変形応力の関係について(2)式を得た。

$$dC/d\varepsilon = \beta C \quad (1)$$

$$\varepsilon_f = \ln\{(2\gamma_s - \gamma_{gb})E/\pi C_0\}^{1/\beta} \sigma^{-2/\beta} \quad (2)$$

ただし $C$ はき裂長さ、 $\varepsilon$ は真歪み、 $\beta$ は速度定数、 $\varepsilon_f$ は破断歪み、 $\gamma_s$ は表面エネルギー、 $\gamma_{gb}$ は粒界ないし界面エネルギー、 $E$ は弾性率である。 $C_0$ は潜在き裂長さで初期粒径寸法と同じと見なし、それが変形開始とともに成長を開始すると考える。また下線部の項は、き裂成長と破断が脆性的な粒界剥離によるとし、破断時の臨界応力拡大係数を

$$K_c = [(2\gamma_s - \gamma_{gb})E]^{1/2} \quad (3)$$

とすることにより現れる。 $\text{Fe}_3\text{C}-\text{Fe}$ 、TZP、TZP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 複合材料等の $\varepsilon_f$ と変形応力の関係および $\text{MgO}$ 添加 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の粒径( $=C_0$ )と $\varepsilon_f$ の関係に関するデータを(2)式にフィットさせることにより、 $\beta=4$ が得られている。(2)式によれば(i)の応力依存性は $\ln(\sigma)^{-2/\beta}$ により、また(ii)の材料間の相違は $\ln[(2\gamma_s - \gamma_{gb})E/C_0]^{1/\beta}$ により説明されることになる。

図1を(2)式で整理するために、その左辺を初期粒径( $=C_0$ )と $E$ の温度変化に対して規格化すると次式が得られる。

$$\varepsilon_f - \ln(E/\pi C_0)^{1/\beta} = \ln\{(2\gamma_s - \gamma_{gb})\}^{1/\beta} \sigma^{-2/\beta} \quad (4)$$

図3に示すように、このモデルによる整理はかなりの分散を伴い、とくに $\text{MgO}$ 添加材では直線近似の傾きを一義的に決めにくい。つまり、(2)式によって実際の応力依存性を説明することには問題のあることが示唆される。

図3の直線は分散した括弧内の点を除外し、傾きがモデ

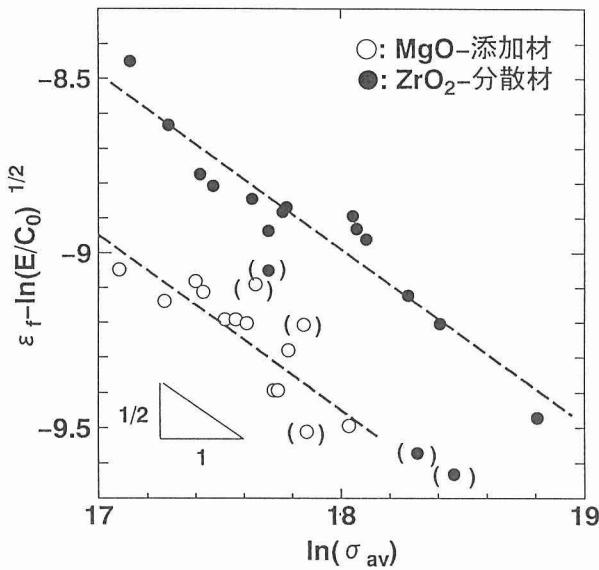


図3 き裂成長モデルによる破断歪みの整理。

ルの予測する $-2/\beta$ となるようにフィットさせたものである。その縦軸切片は $\ln[(2\gamma_s - \gamma_{gb})]^{1/\beta}$ に相当する。これより求めた $(2\gamma_s - \gamma_{gb})$ は $ZrO_2$ 分散材とMgO添加材でそれぞれ1.2と0.18J/m<sup>2</sup>であり、前者の後者に対する比は6.7になる。したがって(3)式により、 $ZrO_2$ 分散材のMgO添加材に対する $K_{IC}$ の比は2.6となると予測される。しかし実測比はその半分の1.3である。また既存報告<sup>1)</sup>にあっても、この比は最大でも1.9に満たない。したがってこの差を説明するには、① $(2\gamma_s - \gamma_{gb})$ が温度に依存するとしてしまうか、あるいはモデルの前提となる(3)式の脆性過程が成り立っておらず、②き裂成長には相当量の塑性仕事を伴っており、それが $ZrO_2$ 分散材の方が大きいとするしかない。

この点の検討のために破断組織を観察した例を写真1に示す。すべての試料の破断面は粒界面で覆われ、粒内破壊の介入は認められなかった。破断材の約90%では、き裂が緩やかに成長した後にそれが急速に伝播し始めた部位(矢印)が判別できた。これより急速破壊が開始したときの応力拡大係数を求めると、測定可能な試料の75%以上で $K_c \geq 3 \sim 10 \text{ MPam}^{1/2}$ となり、未変形材の $K_{IC}$ を上回った。また平均値は $ZrO_2$ 分散材では $5.3 \text{ MPam}^{1/2}$ 、MgO添加材では $3.6 \text{ MPam}^{1/2}$ であった。変形材ではキャビティの分散が靭性を減少させる<sup>6)</sup>はずなので、(3)式の機構からみると上記の $K_c$ はいずれも極めて大きな値である。さらに破断材には、最終破断部の近傍の局部収縮や、大きく開口した滞留き裂を伴う例が認められ(写真1下)，このようなき裂の先端部と主き裂の縁にはキャビティ損傷が高密度に集積していることが認められた。以上の結果は、対象材の破断歪みがKimらの前提とする脆性的な粒界剥離過程によって支配されておらず、むしろ上記②が該当していることを示している。

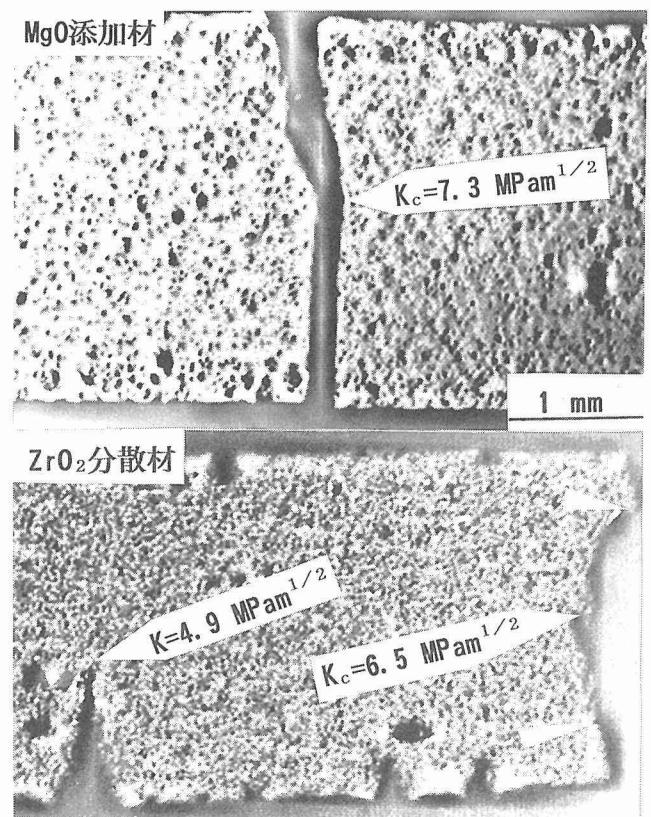


写真1 高温引張破断材のマクロ組織。

### 2. 3. 3 臨界粒径モデルによる検討

変形が進行するためには粒界すべりで生じる応力集中が物質移動によって緩和されることが必要である。その際に緩和可能な距離 $\Delta$ と粒径 $d$ との比は次式で表される<sup>7)</sup>。

$$\Delta/d = (L/d)^{\Sigma(n)} \quad (5)$$

ここで $\Sigma(n)$ は、変形がべき乗則(応力指数 $n \neq 1$ )に従う場合に粒界多重点が応力集中の特異点として働く程度を表し、 $L$ は次式で表されるRiceの特性拡散距離<sup>8)</sup>である。

$$L = (\Omega \delta D_b \sigma / \dot{\varepsilon} k T)^{1/3} \quad (6)$$

ただし $\Omega$ は分子容、 $\delta D_b$ は粒界厚さと粒界拡散係数の積、 $\dot{\varepsilon}$ は歪み速度、 $k$ はボルツマン定数、 $T$ は温度である。Yoshizawa<sup>9)</sup>らは、MgO添加 $Al_2O_3$ では破断時の $L/d$ 比が変形条件によらずほぼ一定であったことから、粒径がある大きさに達すると応力集中の緩和ができなくなつて破断するとした。ただし(6)式は $n=1$ のCobleクリープに対応し、その場合は多重点に応力集中を生じないことに注意を要する。

対象材では $n \sim 2$ であったので、(5)式によって検討した。 $ZrO_2$ 分散材では $Al_2O_3$ の $\delta D_b$ を使用できないので、変形の活性化エネルギー $Q$ を粒界拡散のそれと見なした。未知の定数項を消去するために、各材料の破断材からそれぞれ一

つを選んで基準状態( $\Lambda_0/d_0 = f(d_{f0}, \sigma_{f0}, \dot{\varepsilon}_{f0}, T_{f0})$ )とし、他の試料の破断状態を次式によって評価した。

$$\Phi = (\Lambda/d)/(\Lambda_0/d_0) \quad (7)$$

その結果、MgO添加材では初期粒径が $1.8\mu\text{m}$ ( $\Phi \sim 0.8$ )の場合を除くと、 $\Phi = 1.0 \pm 0.1$ の範囲に収束した。しかし $\text{ZrO}_2$ 分散材では、この範囲に収束するのは半数に留まり、他は $\Phi = 0.70 \sim 0.9$ あるいは $1.1 \sim 1.3$ の範囲に分散した。 $\Phi$ の定義から、前者は臨界粒径を越えても破断しないことに、また後者は臨界粒径未満で破断することに対応する。前者に該当する典型例を図4に示す。初期粒径が $1.0\mu\text{m}$ の場合、粒径が $1.2\mu\text{m}$ に達すると破断する。この結果は3回の実験で同様に再現された。しかしこの粒径は破断の臨界値とはならない。なぜなら初期粒径を $1.3\mu\text{m}$ 、さらに $2.1\mu\text{m}$ としても即時破断せず、相当量の塑性変形を示すからである。このような挙動は、次説に述べるように、破断に至るには損傷蓄積が必要なことを示すものである。図5に、図2の変形曲線で $\varepsilon = 0.1$ を基準状態に採り、粒成長曲線を用いて $\Phi$ の変化を求めたものを示す。MgO添加材では $\Phi$ が変形とともに単調に減少して破断するのに対し、 $\text{ZrO}_2$ 分散材では変形全域を通じて $\Phi = 1.0 \sim 1.1$ を保っており、破壊を生ずべき明瞭な条件が現れないことが分かる。

本節の結果は、少なくとも $\text{ZrO}_2$ 分散材では、拡散緩和距離のみによって破壊条件を扱うことができないことを示している。また $\Phi$ の値が収束したMgO添加材にあっても、形式的に得られる臨界粒径と実際の破壊過程との関係：たとえば臨界に達した時点で何が起きるのか、そもそも即時破断を引き起こすような鋭い臨界粒径が実在するのか否か、を(5)および(6)式のみによって明らかにするのは困難である。

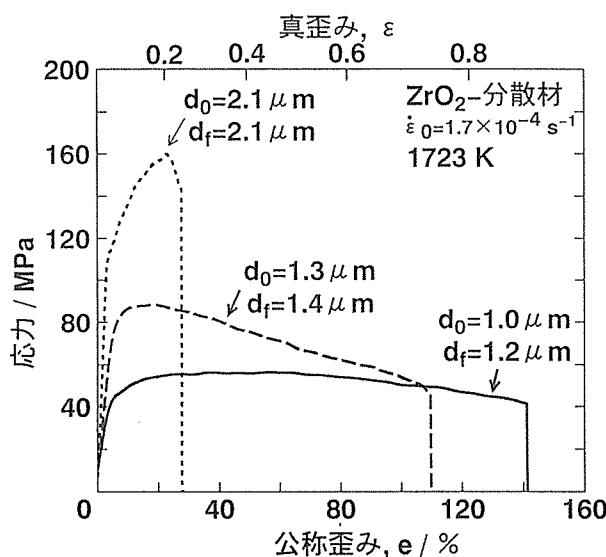


図4 引張変形に対する初期粒径の影響。

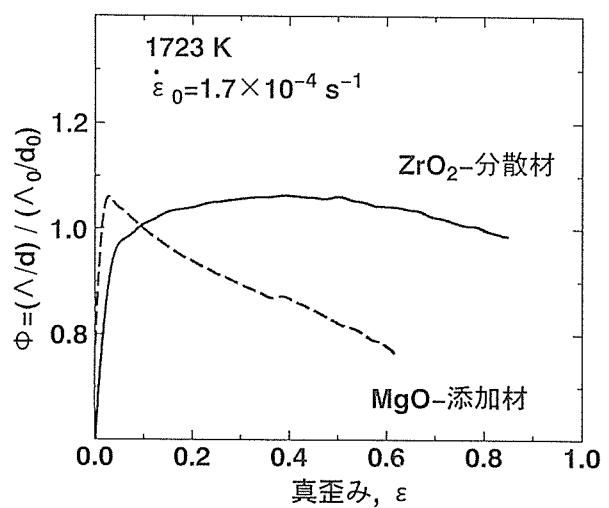


図5 図2の変形曲線における緩和距離(式(7))の変化。

### 2. 3. 4 損傷および破壊過程の直接的検討

以下に述べる損傷挙動は両材料で共通に認められ、1673~1773K、初期粒径 $1.0 \sim 1.5\mu\text{m}$ の条件下でも同様であった。

写真2に損傷組織の典型例を示す。変形量が約 $0.8\varepsilon_f$ 未満では、粒界キャビティは試料内に孤立して分散し、合体は不活発である。合体はおよそ $0.8 \sim 0.9\varepsilon_f$ で活性化するが、個々のキャビティの周囲に限定される(写真2(a))。変形が約 $0.9\varepsilon_f$ 以上に達すると、キャビティ間の長範囲にわたる連結が開始する。その際の連結は応力軸に対して垂直な方向に進行し、微視き裂を形成する(写真2(b))。写真1に見られるマクロき裂はこれらのき裂の成長と連結によって生じると考えられる。

次に、損傷の寸法分布曲線からその発生密度( $N_{ac}$ )および寸法( $D_{av}$ )の歪み( $\varepsilon_1$ )依存性を検討した。ただし $N_{ac}$ は損傷による膨張を補正した密度、 $\varepsilon_1$ は測定部位の引張真歪み、 $D_{av}$ は次式によって求めた平均直徑である。

$$D_{av} = \int_x^\infty DN_{ac}(D) dD / \int_x^\infty N_{ac}(D) dD \quad (8)$$

ここで $N_{ac}(D)$ は寸法分布、 $X$ は $\int N_{ac}(D) dD$ が変形条件によらず一定となるように求め、ここでは未変形材中の欠陥密度を基準値にとった。この手法によってキャビティの連続発生の影響を除去することができる。得られた結果の典型例を図6に示す。これは図2の変形に対応しており、 $\text{ZrO}_2$ 分散材の特徴(変形応力が高いのに破断歪みが大きい)が最も良く現れる条件である。図より、 $\text{ZrO}_2$ 分散材ではキャビティの発生および成長速度がともにMgO添加材よりも小さいことが分かる。これに対応して、損傷体積の蓄積も $\text{ZrO}_2$ 分散材の方がより緩やかであることが確認された。以上は、変形応力の水準よりもむしろ損傷蓄積の速度がこれらの材料の破断伸びと密接に関連することを示す。

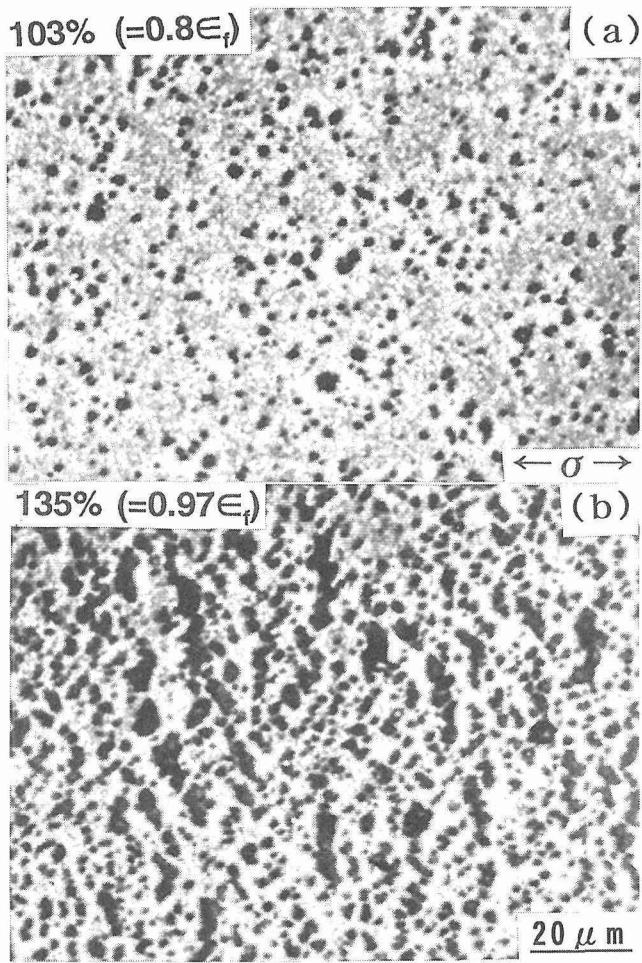
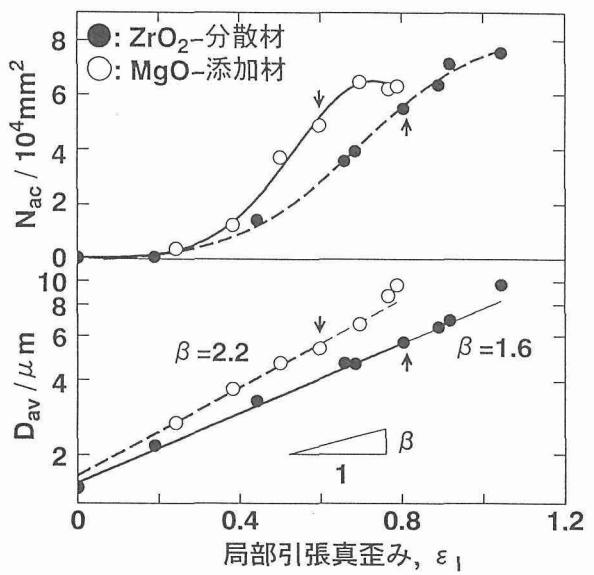
写真2 ZrO<sub>2</sub>添加材中のキャビティ損傷組織。

図6 図2の条件におけるキャビティ発生および成長挙動。

ている。

図7 (a)に、アスペクト比と主軸長さがそれぞれ2および20μmを越えた損傷(写真2 (b))を微視き裂と見なし、その発生挙動を調べた結果を示す。その発生は変形末期(図2に矢印で示したように約0.9ε<sub>f</sub>)になって開始し、その密度が歪みとともに急速に増加して破断に至っている。また、ZrO<sub>2</sub>分散材では微視き裂の発生開始がMgO添加材に比べて遅延することが分かる。この結果は、逆に、微視き裂の発生以降の過程は破断歪みの10%程度しか占めておらず、破断歪みの大小を決定する主因にならないことを示している。

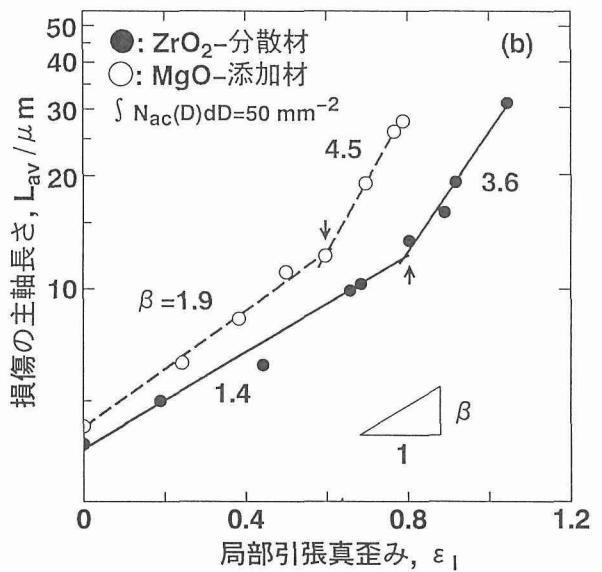
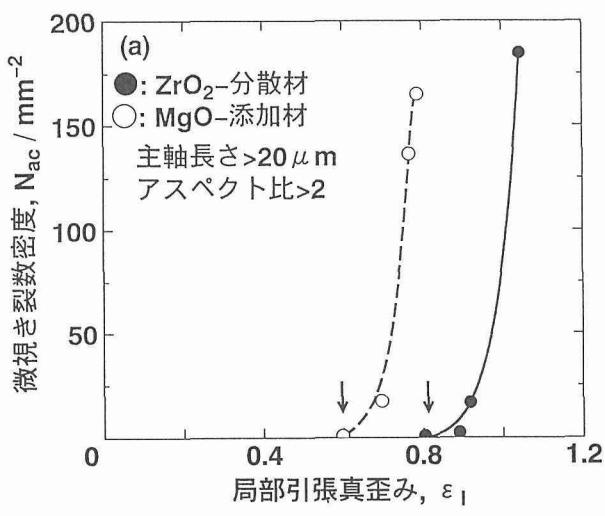


図7 図2の条件における微視き裂の(a)発生および(b)成長挙動。

図 7 (b) に  $D_{av}$  の場合と同様の手法で求めたキャビティの平均主軸長さ  $L_{av}$  を示す。矢印で示した点は図(a)の微視き裂の発生点であり、それより小歪み側はキャビティ成長、また大歪み側は微視き裂成長の各領域に対応する。両領域で次の成長則が成立つ。

$$L_{av} = L_{av0} \exp(\beta\varepsilon) \quad (9)$$

微視き裂成長の領域では  $\beta=3.6$  ( $ZrO_2$  分散) と  $\beta=4.5$  ( $MgO$  添加) であり、 $ZrO_2$  分散ではその成長がより緩やかなことが分かる。(9)式は Kim らのモデルが仮定した(1)式と等価であり、本研究の  $\beta \sim 4$  は、Kim らが(2)式によって求めた値にほぼ一致する。以上の結果は、2.3.2 節の検討結果と同様に、彼らの機構が本研究材料で該当しないことを示している。なぜなら、 $\beta \sim 4$  のき裂成長過程は変形末期にのみ生じ、破断歪みの 10% しか支配しないからである。

以上により、破断伸びは微視き裂の発生が開始する歪みの大小によって強く支配されること、またその開始は  $ZrO_2$  分散によって遅延することが明らかになった。先述のように、微視き裂は長範囲にわたるキャビティの連結によって生成するので、その連結の難易はキャビティ間隔の大小によって強く影響されると考えられる。図 6 および 7 で、微視き裂が発生点でのキャビティ密度と寸法が両材料でほぼ同じになることもこのように考え方を支持する。これより次式によって平均キャビティ間隔  $\lambda$  を検討した。

$$\lambda = (4/\pi N_a)^{1/2} - D \quad (10)$$

ここで右辺第一項はキャビティの平均中心間距離、 $N_a$  は研磨面上での数密度、 $D$  は平均直径である。図 8 は  $1.0\mu m$  以上のキャビティについての結果で、矢印は微視き裂の発生開始点を示す。両材料とも、 $\lambda$  が  $3 \sim 4 \mu m$  まで減少すると

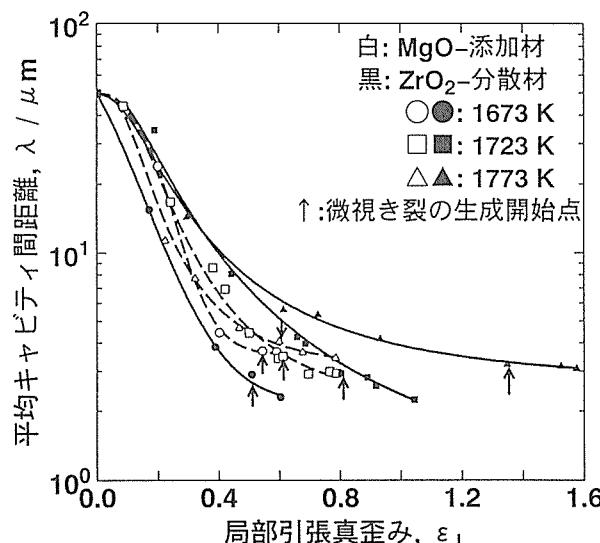


図 8  $\dot{\varepsilon}_0 = 1.7 \times 10^{-4}/s$  での平均キャビティ間距離の変化。

微視き裂の発生が開始することが分かる。他に  $1723 \sim 1773$  K で粒径  $1.3 \sim 2.1 \mu m$  に対して検討した結果も同様であった。したがって、微視き裂の発生開始歪みは、このような臨界値に達するまでの  $\lambda$  の減少速度によって強く支配されると結論できる。(10)式より、その減少速度はキャビティの発生および成長速度の減少とともに低下し、これによって微視き裂の発生が遅延し、破断歪みは増大することになる。すなわち、 $ZrO_2$  分散材の延性が  $MgO$  添加材よりも大きい傾向を示す(図 1 ~ 3)のは、キャビティの発生および成長がともに  $MgO$  添加材よりも遅い(図 6)ためである。なお、各材料で、歪み速度ないし粒径が増加するほどキャビティ発生速度が増加する結果が得られたが、これが図 1 のような破断歪みの応力依存性の主因をなすと考えられる。

## 2.4 小括

$ZrO_2$  粒子分散は高温引張変形における変形応力を増大させる一方で、破断歪みを増大させる効果を持つ。この結果を既存モデルによって説明することは困難である。このような効果は、 $ZrO_2$  粒子分散が初期粒径を超える寸法の粒界損傷の発生と成長をともに抑制し、これが微視き裂の発生開始を遅延させることによっている。このような抑制機構の特定は、クリープおよび超塑性特性の双方にとって重要と考えられる。このために今後、粒界以下の寸法領域における発生ならびに成長挙動の解析が必要である。

## 3 $SiO_2$ 小量添加ジルコニアにおける粒界損傷と破壊

### 3.1 背景

$SiO_2$  基ガラスの添加はジルコニアの高温変形を大きく促進する<sup>10)</sup>ので、超塑性特性向上のための有力手段とされる。しかし既存研究の殆どは粒界多重点に非晶質相の集積部(ガラスポケット)を生じる多量添加(1 ~ 5 wt% : 体積量で約 3 ~ 13 vol%)系を対象としている<sup>10-13)</sup>。 $SiO_2$  基ガラス添加材に対する IF 法による評価<sup>10)</sup>では、このような多量添加は破壊靭性を低下させている。靭性低下の可能性が低い少量添加については研究例が極めて少く、その例も圧縮モードの変形挙動に限られているので、それが高温損傷および破壊挙動で果たす役割は明らかにされていない。本研究ではこの点について純  $SiO_2$  の小量添加を用いて検討した。

### 3.2 実験方法

第 2 章と同じ 3Y-TZP にコロイドシリカを用いて純  $SiO_2$  を添加し、粒径  $0.27 \mu m$ 、相対密度 98% 以上の焼結体を作製した。 $ZrO_2$  の場合、IF 法はき裂長さに関する規定を満足しないとされるので、JIS R1607 に規定されている予き裂導入破壊靭性試験(SEPB 法)によって室温靭性を評価した。引張試験には前章と同一形状の試験片を用い、1673 K で  $20 MPa$  の定応力ないし初期歪み速度  $3 \times 10^{-4}/s$  の定変位速度の下で行った。所定量まで変形した試料と破断材について SEM、TEM ならびに光顕による組織観察を行った。

### 3. 3 結果および考察

#### 3. 3. 1 粒界組織

粒界多重点のガラス pochette は、(I) 0.3%未満の添加では形成されないが、(II) 0.3%を越えると形成され(写真3のA点)， $\text{SiO}_2$ 量とともにその体積率が増加することが認められた。最近 Ikuhara ら<sup>13)</sup>は 5%  $\text{SiO}_2$  添加材で、写真中の B のような 2 面粒界面には粒界非晶質相が存在せず、Si と Y イオンの偏析を生じていることを明らかにしている。本研究材の場合も、高分解能観察により、粒界非晶質相の存在しないことが確認された。また最近、Uchikoshi ら<sup>14)</sup>は 3Y-TZP の粒界電気伝導度が、0.3%までの  $\text{SiO}_2$  添加によって急減し、それ以上の添加によっては変化しないことを明らかにしている。以上の知見は、(I) は Si の偏析を生じる領域、また (II) は偏析が飽和した後で余剰となった Si が多重点に  $\text{SiO}_2$  相として析出する領域であることを示す。これより単位粒界面積当たりの飽和量は 27 pmol/mm<sup>2</sup> と見積もられる。

#### 3. 3. 2 韌性と引張破断歪み

図9にSEPB法で測定した室温破壊革性値を示す。破壊革性値は(I)の添加域では殆ど変化しないが、(II)の領域では添加量とともに低下する。無添加材と(I)領域では破面がほぼ粒界面によって覆われていたことから、Siの粒界偏析は(3)式の  $(2\gamma_s - \gamma_{gb})$  を顕著に変化させないと見なされる。また(II)領域では、破面に粒界面とガラス相の破壊面とが混在していたことから、同相の分散が脆性き裂の伝播抵抗を減少させていると考えられた。

図10に定変位速度引張(1673K)における $\varepsilon = 0.4$ での変形応力と破断歪みを示す。変形応力は  $\text{SiO}_2$  添加により減少し、(I)領域ではその変化が急峻で、(II)領域では緩慢なことが分かる。またクリープ挙動の検討から、(I)領域の添加は急峻な応力指数と活性化エネルギーの減少を伴い、

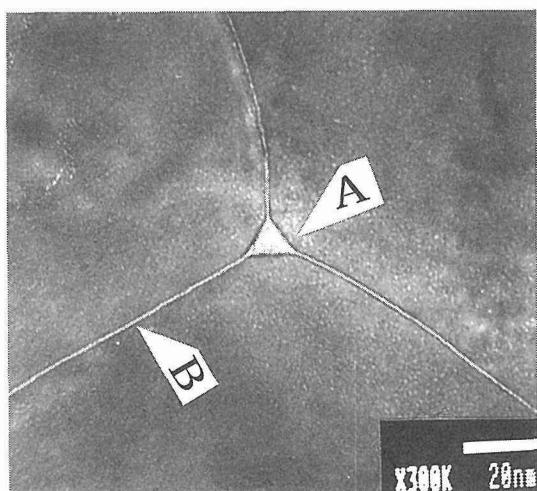


写真3 0.6%  $\text{SiO}_2$  添加材のTEM組織。

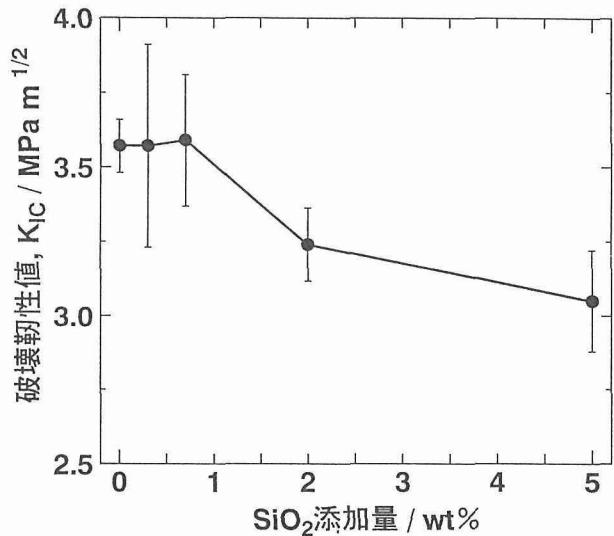


図9 破壊革性値の  $\text{SiO}_2$  添加量依存性。

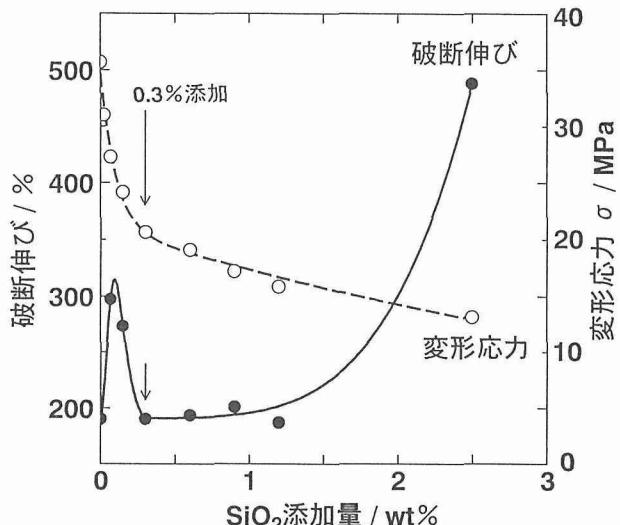


図10 1673Kでの変形応力と破断伸びの  $\text{SiO}_2$  添加量依存性。

(II) では伴わない結果が得られた。すなわち、変形機構の遷移が Si 偏析の過程に伴い、ガラス pochette の生成には伴わない。一方、破断歪みは添加量に対して単純な挙動をとらない。すなわち、 $\varepsilon_f$  は 0.15% 未満の添加では変形応力の減少とともに急増するが、それ以上の添加によって急減する。 $\varepsilon_f$  の減少は (II) 領域になんでも持続し、添加量が 2% を越えるまで回復しない。以上のように破断歪みの急激な増減が (I) 領域の  $\text{SiO}_2$  添加で生じること、またその領域では  $K_{Ic}$  が顕著に変化しないことは、(2)式の  $(2\gamma_s - \gamma_{gb})$  項あるいは  $\sigma^{-2/\beta}$  項によってこの系の破断歪みを説明できないことを意味する。また、粒成長挙動が 0 ~ 1.2% 添加材でほとんど

変わらず、(II)領域でむしろそれが遅い傾向が見られたので、2.3.3節のような観点からの検討も困難である。

### 3.3.3 損傷および破壊過程の直接的検討

写真4に示すように、0~0.1%添加材および $\varepsilon_f$ が再度上昇した2.5%添加材では、丸いキャビティとそれらが合体したもののが認められた((a), (d))。これに対して0.3~1.2%添加材では、前者と同様のものに加えて、応力軸に垂直な方向に沿って発達したクラック状キャビティが認められた((b), (c))。このようなキャビティの生成が破断歪みの低下と関係するものと推察される。

次に、変形応力の相違による影響を除去するために、20 MPaで定応力変形させた試料について検討した。その結果、同様のクラック状キャビティが0.3~1.2wt%SiO<sub>2</sub>添加

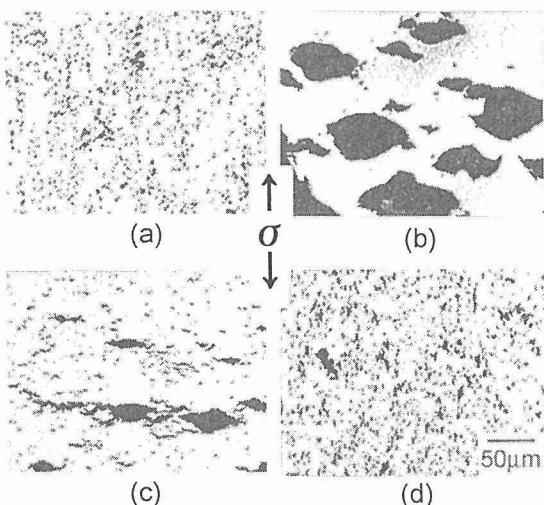


写真4 SiO<sub>2</sub>添加材の損傷組織 (a)無添加材、(b)0.3%添加材、(c)1.2%添加材、(d)2.5%添加材。(a)~(c)は $\varepsilon=190\%$ 、(d)は $\varepsilon=490\%$

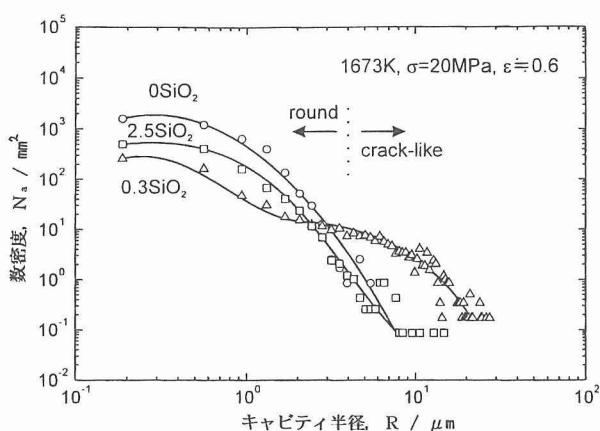


図11 定応力変形材におけるキャビティ寸法分布。

材に生成した。図11にキャビティ寸法分布の典型例を示す。無添加ないし2.5%添加材と0.3%添加材とでは寸法分布形状が異なり、後者では大サイズ側に大きく張り出す成分を伴っている。これがクラック状キャビティに相当する。その密度は比較的低く、全密度の10%程度であることが分かる。また、クラック状に成長したキャビティの密度は0.3%添加材で最も高く、添加量とともに減少する傾向が見られた。

図12(a)に、20 MPaの定応力下におけるキャビティ総密度の歪み依存性を示す。SiO<sub>2</sub>の添加は発生速度を1/10以下にまで減少させ、クラック状キャビティを生じる0.3%添加と生じない2.5%添加とで発生直線に殆ど差がない。したがって、損傷挙動の差が発生速度の相違に起因しないこと、また、クラック状キャビティの発生が変形応力の相違によっていないことが分かる。図12(b)に、キャビティの成長速度を次式<sup>15)</sup>によって求めた結果を示す。

$$\int_{R_i(\varepsilon_1)}^{\infty} N(R, \varepsilon_1) dR = \int_{R_i(\varepsilon_2)}^{\infty} N(R, \varepsilon_2) dR \quad (11)$$

$$dR_i/d\varepsilon = \{R_i(\varepsilon_2) - R_i(\varepsilon_1)\}/(\varepsilon_2 - \varepsilon_1) \quad (12)$$

ただし $N(R, \varepsilon_j)$ は $\varepsilon_j$ における寸法分布、 $R_i$ は分布端末から*i*番目の大きさに位置するキャビティの等体積球半径 $R_i = \{R_i(\varepsilon_1) + R_i(\varepsilon_2)\}/2$ である。この手法によって、連続発生の影響を除外でき、成長速度をキャビティ寸法の関数として求められる。その結果、ほぼ成長則は(1)および(9)式と同形( $dR/d\varepsilon = \beta' R$ と $R = R_0 \exp(\beta' \varepsilon)$ )で表され、 $\beta'$ は無添加および2.5%添加材で約1、0.3%添加材のクラック状キャビティ(>約3 μm: 図11)ではその3倍に達することが分かった。さらにクラック状キャビティの主軸長について同じ解析を行った結果、その $\beta'$ は4を越えた。すなわち、これらはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>基材料の変形末期に現れる微視き裂に相当する速度で成長する。以上の検討から、このようなクラック状キャビティの生成と成長が急激な破断延性の減少を招く原因と結論される。また、1.2%添加まで $\varepsilon_f$ に広い極小領域(図10)を生じるのは、SiO<sub>2</sub>の増加によってクラック状キャビティの頻度が減少しても、その急速な成長が破壊過程を強く支配してしまうためと考えられる。

### 3.3.4 クラック状キャビティに関わる組織因子

現時点ではクラック状キャビティの生成機構を明確にすることは困難であるが、以下のような考察が可能である。すなわち、粒界組織との比較から、その生成には(1)Si偏析の飽和(0.3%添加)ないしは(2)小量のガラスポケットの存在(0.6~1.2%添加%)が関連すると考えられる。ただし、破壊靭性値が無添加~0.7%添加で殆ど変化しないので、高温下での( $2\gamma_s - \gamma_{gb}$ )が室温のそれと異ならない限り、(1)による粒界剥離機構の介入は該当しないであろう。一方、Evans<sup>16)</sup>およびMarion<sup>17)</sup>らとTsai-Raj<sup>18)</sup>の解析では、ガラスポケットは、粒界すべりに伴う応力集中のせん断成分

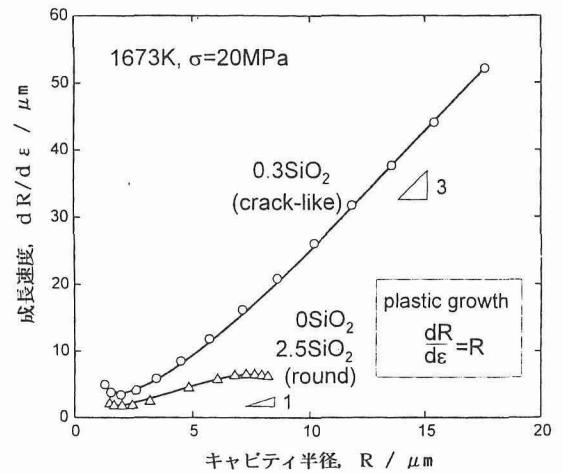
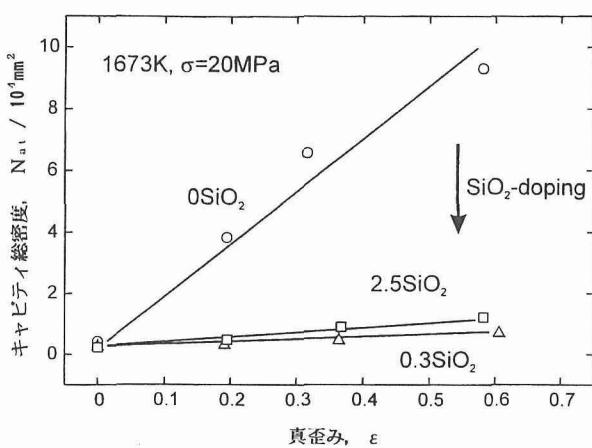
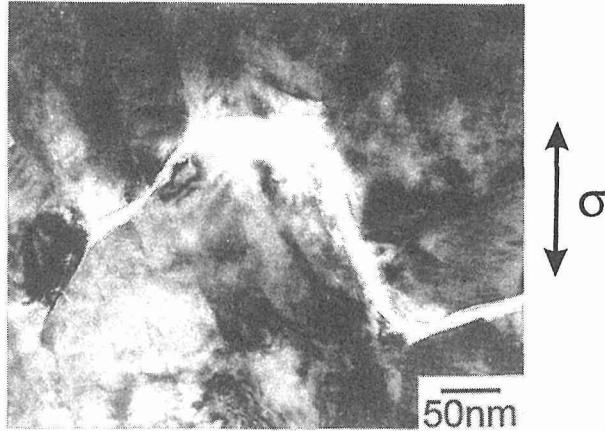


図12 定応力変形におけるキャビティの(a)発生挙動と(b)成長挙動。

写真5 0.3%SiO<sub>2</sub>添加材に形成されたクラック状キャビティのTEM組織。

を緩和できるが引張静水圧成分は緩和できず、キャビティの発生サイトとして働くこと、さらに同相の粒界面に沿った流動がその成長を促進することが示されている。写真5に示す粒界面に沿った微小き裂の様相は、このような機構がSiO<sub>2</sub>添加3Y-TZPでも働くことを示唆する。

この機構ではガラスポケットの存在が前提になる。0.3%添加の焼結材にはそれが存在しないが、破断材にはガラス相が認められた。これは、変形中の粒成長による粒界面積の減少に伴い、飽和値を超えた分のSiがガラス相として析出し、同機構の働くことを可能にしたものと考えられる。これによれば、上記(1)と(2)は矛盾せず、クラック状キャビティの生成は同一の組織因子（少量のガラスポケットの存在）によって説明される。また、粒成長に伴うガラス相の析出挙動は以下のように説明できる。すなわち、単位粒界面積当たりのSiO<sub>2</sub>の飽和量をC<sub>s</sub>(27pmol/mm<sup>2</sup>)、材料の

単位質量当たりの体積をV<sub>TZP</sub>(165mm<sup>3</sup>/g)、ガラス相をモル容積Ω<sub>SiO<sub>2</sub></sub>(2.7×10mm<sup>3</sup>/mol)の純SiO<sub>2</sub>よりなるとし、その生成に伴う体積変化を無視すると、単位体積中の粒界面積の減少ΔSによって析出するガラス相の体積率V<sub>f</sub>(SiO<sub>2</sub>)は次式で表わせる。

$$V_f(SiO_2) = \Delta S C_s \Omega_{SiO_2} / V_{TZP} \quad (13)$$

ただし粒界面積は粒径dに対してS<sub>v</sub>=3.12/dである。これより0.3%添加材の場合は、変形中期(ε=0.7でd=0.4μm)には約0.3vol%のガラス相が生成することになる。一方0.1%添加材では、破断粒径が0.6μm以下なのでその生成量は0.005vol%に満たない(0.3vol%を生じるためには1.5μmに達する粒成長が必要)と見積もられる。実際に、同添加材にクラック状キャビティは発生しない。このため、同材ではSiO<sub>2</sub>添加に伴うキャビティ発生の抑制(図12(a))がε<sub>f</sub>の増加に寄与していると考えられる。

### 3.4 小括

SiO<sub>2</sub>を3Y-TZPに添加したときの組織は(I)ガラスポケットを生じない場合と(II)生じる場合とに分けられる。室温靭性は(I)の添加によって影響されないが、(II)で約3 vol%以上のガラスポケットが形成されると減少する。靭性が低下しない(I)の領域では、SiO<sub>2</sub>量とともに高温変形応力が急峻に減少する。これに伴って破断歪みは一度急激に増加するが、その後は急激に減少し、(II)領域にまでわたる破断歪みの極小領域を生じる。後者は、応力軸の垂直方向に沿ってクラック状のキャビティが発達し、これがAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>基材料の変形後期に現れる微視き裂と同等の速度で成長するために生じる。このようなキャビティの生成は、変形中の粒成長に伴って生成するか、あるいは多重点に予め存在する少量のガラスポケットが関与すると考えられた。(I)の領域は超塑性への応用上で重要であり、今後、変形に伴う粒界構造の変化とクラック状キャビティの発生機構

の関係を明らかにすることが必要である。

#### 4 結言

本研究では、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 中への $\text{ZrO}_2$ 分散(靭性を高める第2相粒子分散)と(2)正方晶 $\text{ZrO}_2$ への小量の $\text{SiO}_2$ 添加(靭性を害さずに高温変形を促進する第3元素添加)の2例について、それぞれが高温引張応力下での粒界損傷挙動と破壊歪みに及ぼす影響を明らかにした。また既存モデルによってこれらの材料の破壊歪みを説明することは困難であり、これはモデルが実際の損傷および破壊挙動を反映していないことによることを示した。現在のところ、損傷の核発生成長および微視き裂の発生成長と破壊歪みとの関係を単純な形で一貫して表すことは困難である。しかし、損傷の構成要素を直接的に検討することによって、マクロ特性を支配する素因子を明らかにすることができる、組織制御にも結びつく指針が得られる。本研究で明らかになった、 $\text{ZrO}_2$ 分散や $\text{SiO}_2$ 小量添加に伴う固有の効果はその例であり、これは、例えば超塑性への応用にとって重要な知見である。今後は、耐熱系材料のクリープ破壊についても、このような検討を進めて行くことが必要と考えられる。

#### 参考文献

- 1) N. Claussen et al., Am. Ceram. Bull., 56 (1977), 559.
- 2) F. F. Lange and M. M. Hirlinger, J. Am. Ceram. Soc., 67 (1984), 164.
- 3) F. Wakai, T. Iga and T. Nagano, J. Ceram. Soc. Jpn., 96 (1988), 1206.
- 4) H. Yoshida, K. Okada, Y. Ikuhara and T. Sakuma, Phil. Mag. Lett., 76 (1997), 9.
- 5) W-J. Kim, J. Wolfenstine and O. D. Sherby, Acta metall. mater., 39 (1991), 199.
- 6) R. W. Rice, J. Mater. Sci., 31 (1996), 1969.
- 7) A. S. Argon, I-W. Chen and C. W. Lau, in Three Dimensional Constitutive Relations and Ductile fracture, Ed. by S. Nemat-Nasser, North-Holland Publishing, Amsterdam, (1981), p.23.
- 8) J. R. Rice, Acta metall., 29 (1981), 675.
- 9) Y. Yoshizawa and T. Sakuma, Acta metall.mater., 40 (1992), 2943.
- 10) M. Gust, G. Goo, J. Wolfenstine and M. L. Mecartney, J. Am. Ceram. Soc., 76(1993), 1681.
- 11) Y. Yoshizawa and T. Sakuma, J. Am. Ceram. Soc., 73 (1990), 3069.
- 12) K. Kajihara, Y. Yoshizawa and T. Sakuma, Acta metall. mater., 43 (1995), 1235.
- 13) Y. Ikuhara, P. Thavorniti, and T. Sakuma, Acta mater., 45 (1997), 5275.
- 14) T. Uchikoshi, Y. Sakka and K. Hiraga, J. Electroceram, in press.
- 15) J. H. Schneibel and L. Martinez, Phil. Mag., A, 54 (1986), 489.
- 16) J. E. Marion, A. G. Evans, M. R. Drory and D. R. Clarke, *ibid.*, 31 (1983), 1445.
- 17) A. G. Evans and A. Rana, Acta metall., 28 (1980), 129.
- 18) R. L. Tsai and R. Raj, *ibid.*, 30 (1982), 1043.

#### 研究発表

(口頭)

- 1) 微細粒ジルコニアにおけるクリープキャビティの発生と成長, 平賀, 中野, 日本国金属学会, 結晶材料の高温強度研究会, 1995.8.
- 2) Cavity damage accumulation in superplastic ceramics, K. Nakano and K. Hiraga, 12th Japan-Korea Seminar on Ceram., 1995.12.
- 3) 高温変形中の細粒アルミナにおけるキャビテーション破壊, 中野, 平賀, 日本国金属学会, 1996.4.
- 4) 高温変形中のジルコニア分散アルミナにおける粒界キャビテーション, 中野, 平賀, 目, 同上.
- 5)  $\text{SiO}_2$ をドープした正方晶ジルコニアの超塑性変形における損傷蓄積, 安田, 平賀, 目, 同上.
- 6) Intergranular Damaging Behavior in Zirconia-Dispersed Alumina during Superplastic Deformation, K. Nakano and K. Hiraga, 13th Korea-Jpn. Seminar on New Ceram., 1996.12.
- 7) Fracture Toughness of  $\text{SiO}_2$ -Doped Tetragonal Zirconia, E. Takakura and K. Hiraga, 同上.
- 8) Cavitation Damage Mechanisms in a Superplastic Zirconia (3Y-TZP), K. Hiraga and K. Nakano, Int. Conf. on Superplasticity in Advanced Materials, Bangalore.1997.1.
- 9)  $\text{SiO}_2$ をドープした正方晶ジルコニアの超塑性変形におけるキャビティの発生と成長, 安田, 平賀, 目, 日本国金属学会大会, 1997.3.
- 10) The Tensile Creep Behavior of Superplastic Tetragonal Zirconia Doped with Small Amounts of  $\text{SiO}_2$ , K. Hiraga, H. Yasuda and Y. Sakka, 11th Int. Conf. on Strength of Mater., 1997. 9, Prague.
- 11) Cavity Damage Accumulation and Fracture in  $\text{SiO}_2$ -Doped Zirconia during Superplastic Deformation, K. Hiraga, H. Yasuda, 同上.
- 12)  $\text{SiO}_2$ 微量添加ジルコニアのクリープ特性に対する組織変化の影響, 森田, 目, 平賀, 日本国金属学会, 1998.3.
- 13) Crack-like Cavitation in a 0.3 wt%  $\text{SiO}_2$ -doped Tetragonal Zirconia, K. Morita, Y. Sakka and K.

- Hiraga, JIMIS-9, Kobe, 1998.9.
- 14) Cavity Damage Accumulation in a Zirconia-Dispersed Alumina, K.Hiraga, K.Nakano, T.S.Suzuki and Y.Sakka, 同上.
  - 15) 超塑性セラミックスにおけるキャビティ損傷と引張破断, 平賀, 日本金属学会春季大会, 1998.3.
  - 16) Effects of Minor Glass Pockets on Cavitation in a 0.3wt% SiO<sub>2</sub>-Doped Tetragonal Zirconia, MRS 1998 Fall Meeting, Boston, 1998 12.

(誌上)

- 1) Cavity damage accumulation in superplastic ceramics, K.Nakano and K.Hiraga, Proc. 12th Japan-Korea Seminar on Ceram., (1995), 296.
- 2) Intergranular Damaging Behavior in Zirconia-Dispersed Alumina during Superplastic Deformation, K. Nakano and K. Hiraga, Proc. 13th Korea-Jpn. Seminar on New Ceram., (1996), 198.
- 3) Fracture Toughness of SiO<sub>2</sub>-Doped Tetragonal Zirconia, E. Takakura and K. Hiraga, ibid., (1996), 211.
- 4) Cavitation Damage Mechanisms in a Superplastic Zirconia (3Y-TZP), K.Hiraga and K.Nakano, Mater. Sci. Forum., 243-245 (1997) 387.

- 5 ) The Tensile Creep Behavior of Superplastic Tetragonal Zirconia Doped with Small Amounts of SiO<sub>2</sub>, K. Hiraga, H. Yasuda and Y. Sakka, Mater. Sci. Eng., A234-236 (1997), 1026.
- 6 ) Cavity Damage Accumulation and Fracture in SiO<sub>2</sub>-Doped Zirconia during Superplastic Deformation, K. Hiraga and H. Yasuda, A234-236, (1997), 343.
- 7 ) Crack-like Cavitation in a 0.3 wt% SiO<sub>2</sub>-doped Tetragonal Zirconia, K. Morita, Y. Sakka and K. Hiraga, Mater. Sci. Forum, in press.
- 8 ) Cavity Damage Accumulation in a Zirconia-Dispersed Alumina, K. Hiraga, K. Nakano, T. S. Suzuki and Y. Sakka, Mater. Sci. Forum, in press.
- 9 ) Cavitation Damage During High Temperature Tensile Deformation in Fine-Grained Alumina Doped with Magnesia or Zirconia, Scr. Mater., in press.
- 10) Cavitation Damage and Tensile Failure in Alumina Base Materials, K. Hiraga, K. Nakano, Y. S. Suzuki, submitted.
- 11) Effects of Minor Glass Pockets on Cavitation in a 0.3wt% SiO<sub>2</sub>-Doped Tetragonal Zirconia, Proc. MRS Fall Meeting, in press.

# フロンティアセラミックスの設計・創製に関する研究（第Ⅰ期）

基盤研究

力学機構研究部

平賀啓二郎，中野恵司，安田弘行\*，森田孝治

プロセス制御研究部

目 義雄，小澤 清，打越哲郎，鈴木 達

平成7年度～平成9年度

## 要 約

ジルコニアならびにアルミナ基材料を対象として、界面の微構造をコロイド科学に立脚して高度に制御する手法を開発するとともに、これらの材料の超塑性特性を支配する微視的な組織因子を解析した。開発した制御手法によって、粒径 $0.1\mu\text{m}$ 以下の単斜晶ジルコニアならびにCuO添加ジルコニア緻密焼結体の常圧合成、微量の $\text{SiO}_2$ が粒界に均一分布した粒径 $0.2\mu\text{m}$ の細粒ジルコニア、および粒径が $0.5\mu\text{m}$ 以下のジルコニア分散アルミナ複合体の合成に初めて成功した。また、界面損傷の微視過程を明らかにすることによって、これらの材料の超塑性特性を向上させるための組織制御指針を抽出した。本研究の組織制御によって、粒界欠陥の低密度化あるいは微量 $\text{SiO}_2$ による均一な粒界修飾が可能になり、ジルコニアの超塑性を向上させることに成功した。さらに、ジルコニア分散アルミナの細粒複合体では、500%を超える超塑性延性を得ることに成功した。これはアルミナ基材料で初めて実現された特性である。

## 1 緒言

本研究は、セラミックス界面とその機能の積極的な利用によって材料特性の向上を達成させることを目的としたプロジェクトの一環として実施されたもので、高温用セラミックスを対象に、次の観点と目的の下に行われた。

構造セラミックスでは合成時に凍結された界面組織によって破壊起点と脆性き裂伝播抵抗が決定される。したがってまず脆性破壊強度を確保するために、欠陥の寸法と密度を低減して緻密かつ均一微細な結晶粒組織とし、さらにき裂伝播抵抗を増すための粒界相の制御、複合化あるいは応力誘発変態の導入などの組織制御が必要になる。高温材料では、これらだけでは特性向上のための十分条件にはならない。なぜなら、高温下では合成時に凍結された界面の組織と構造が再活性化し、拡散、非平衡物質の生成と物質移動、および母相／非平衡相間の界面反応によって変形と破壊の微視過程が支配されるためである。したがって、これらの微視的な過程を抑止あるいは促進させるための高精度の微構造制御が不可欠である。しかし、通常のドライな微粉末プロセシングではこのような微構造制御が困難であり、かつ高温下での変形や破壊の微視過程についての具体的な既存知見が乏しいために、このようなアプローチはとられてこなかった。

したがって本研究では、微構造制御と力学特性解析の両

分野の連携を図り、(1)コロイド科学に立脚して酸化物基セラミックスの界面構造を高精度に制御する手法を開発すること、(2)モデル制御材の粒界微構造と高温力学特性との関係を変形と破壊の微視的過程の面から解析すること、さらに(3)高温特性としてとくに超塑性に着目して、上記(1)、(2)の知見に基づいた組織制御を行ってその特性向上を図ることを目的とした。本研究では、高温材料、超塑性材料、強靭材料として期待されるアルミナ、ジルコニア基材料を対象とし、微量添加元素ならびに第2相の分散も用いた。

## 2 コロイドプロセスによる界面制御

### 2. 1 固化プロセスの解析

スリップキャストは、粉末をコロイド化学的手法により分散させたスラリーを多孔質体の型に流し込み成形体を得る方法で、微粒子成型法として優れている。このスリップキャストを加圧下で行うプレッシャーフィルトレーション法は、固化時間を大幅に短縮でき、重力偏析を軽減できることから、微粒子多成分系への適応が注目されている<sup>1)</sup>。これまで、サブミクロンサイズまでの微粉末の固化にプレッシャーフィルトレーション法を適用した報告例はあるが、粒径が数十nmサイズの超微粉の成形にこの方法を適用し、その固化層形成過程を速度論的に解析した例はない。そこで、分散状態の異なるジルコニア超微粉スラリーを用い、プレッシャーフィルトレーションによる固化過程を着肉層及びスラリー高さの時間変化より速度論的に解析し、成形体の焼結挙動を調べ、微細結晶粒を得るための要件を明らかにした。

\* 現在：大阪大学

正方晶ジルコニア超微粉（3 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>添加ジルコニア、東ソー製3Y-TZ、平均粒子径60nm）の水系スラリーは、高分子電界質（ポリカルボン酸アンモニウム）を添加し作製した。このとき、分散剤の添加量を変化させることで、レオロジーの異なるスラリーを調整した。filtrationによる濾過過程および固化過程は、試作した装置を用いて、ピストン／スラリー界面およびスラリー／固化層界面の時間変化を測定することにより調べた（図1）。固化層の形成は、弱く凝集したスラリーの方が、また、filtration圧力の高い方が短時間に進行し終了することが分かる。濾液の透過速度とfiltration圧力の関係から（図2）、よく分散したスラリー及び弱く凝集したスラリーのいずれの場合も、着肉開始より終了まで固化層中の濾液の流れは層流（図2の直線の傾きが1）となること、固化機構は濾過プロセス、特に形成された固化層中の空隙を濾液が通過するケーク濾過により進行することが分かった。そこで、次のDarcyの式およびKozeny-Carmanの式を用いて解析した。

$$Q = -dh/dt = k \cdot P / \mu H \quad (1)$$

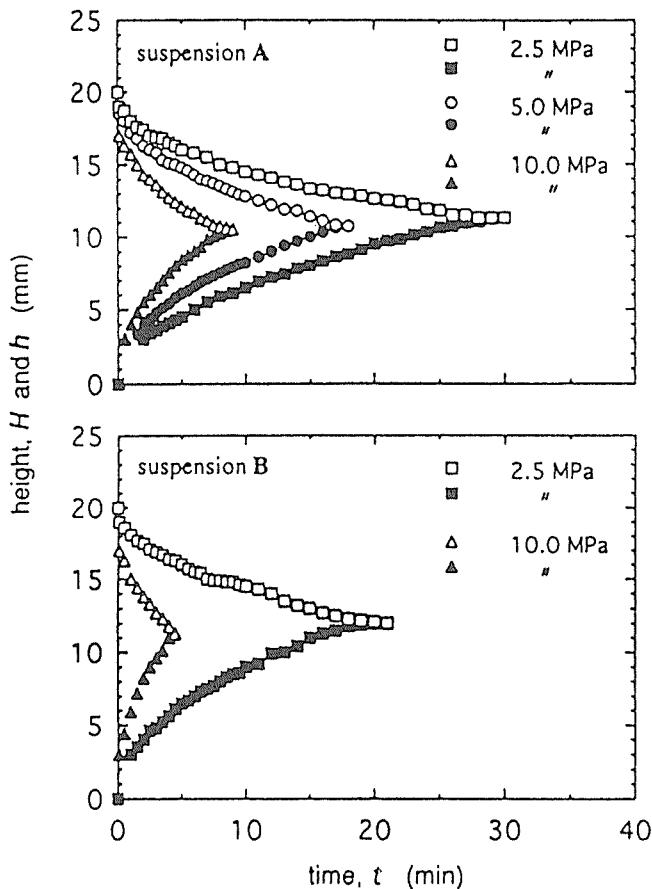


図1 分散したスラリー(A)と弱く凝集したスラリー(B)の液面およびケーク層の時間変化

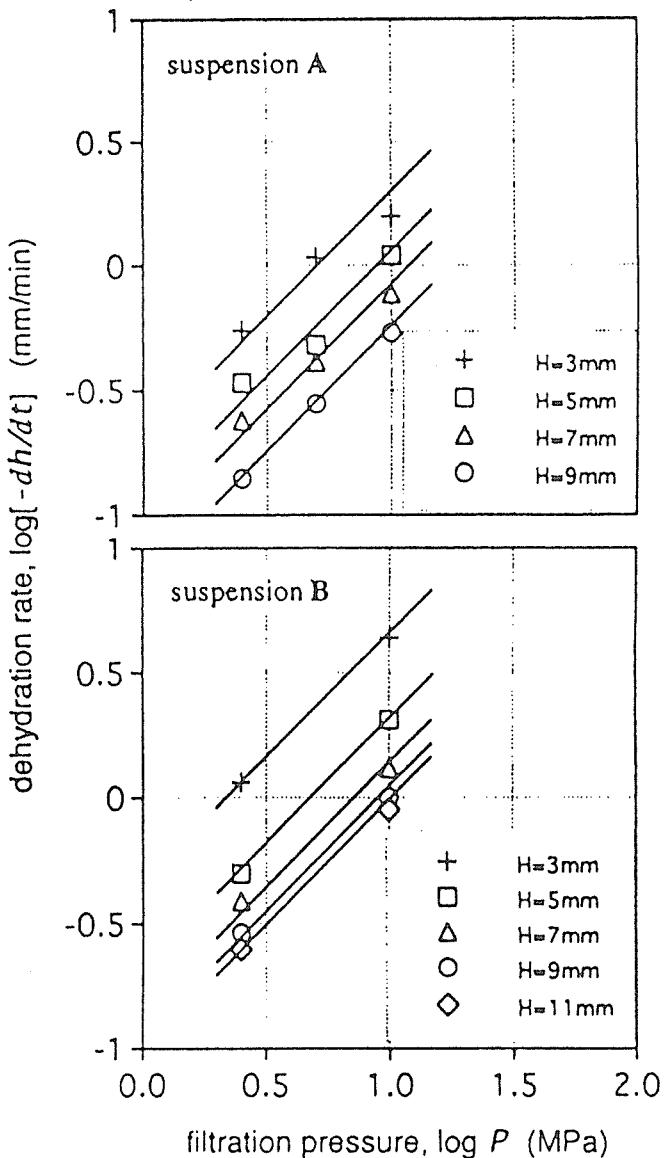


図2 フィルトレーション圧力と脱水速度の関係

ここで、 $k$ ：透過率と呼ばれる定数で流れやすさを表す数、 $\mu$ ：濾液の粘度、 $H$ ：固化層高さ、 $h$ ：スラリー液面の高さ、 $P$ ：フィルトレーション圧力である。

$$Q = (1/k_c S_o^2) (e^3/(1-e)^2) (P/\mu H) \quad (2)$$

ここで、 $S_o$ ：単位体積当りの比表面積( $m^2/m^3$ )、 $e$ ：空隙率、 $k_c$ ：Kozeny係数である。

(1)式から求めた透過率 $k$ の時間変化を調べた結果、いずれのスラリーでも着肉開始から終了まではほぼ一定の値を示し、均一なケークの生成が示唆された。本実験の解析結果をもとに(2)式から求めたKozeny係数の値は表1に示すように、ほぼ5に等しく、Carmanが粒径の大きな粉体を用いて実験的に決定した $k_c = 5$ という値が、数十nmサイズの粉体にまで適用可能であることを初めて示した。成形体の密

表1 プレッシャーフィルトレーションにおける各パラメーターの解析結果

	filtration pressure P (MPa)	green density	void fraction e	permeability k (m <sup>2</sup> )	Kozeny constant kc
(A)	2.5	0.485	0.515	$1.05 \times 10^{-17}$	5.76
	5.0	0.493	0.507	$9.79 \times 10^{-18}$	5.70
	10.0	0.485	0.515	$8.14 \times 10^{-18}$	7.43
(B)	2.5	0.476	0.524	$1.76 \times 10^{-17}$	3.76
	10.0	0.479	0.521	$1.71 \times 10^{-17}$	3.75

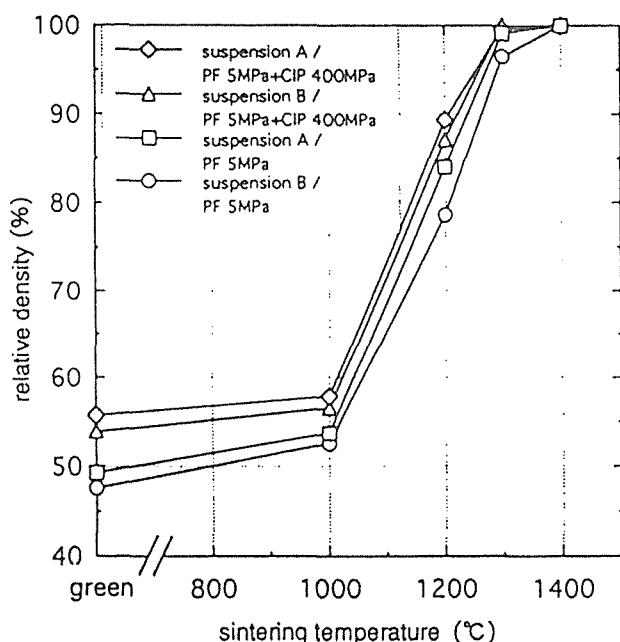


図3 種々の手法で作製した正方晶ジルコニアの焼結挙動  
suspension A : 分散したスラリー  
suspension B : 弱く凝集したスラリー  
PF : プレッシャーフィルトレーション  
CIP : 冷間等方圧プレス

度を比較すると、分散状態の良いスラリーの場合の方が高かったが、若干凝集したスラリーの場合でも、400MPaのCIP処理を施すことで、分散状態の良いスラリーから作製した成形体とほぼ同密度のパッキングに改善できた。CIP後の成形体の焼結挙動は、分散状態の良いスラリーから作製した成形体と変わりがなく、1573K、2 hの焼結で密度>99%に緻密化できた(図3)。このことは、弱く凝集したスラリーを用い、プレッシャーフィルトレーションによる成形後にCIP処理を行なうプロセスが、微粒子の場合有効であることを示唆している。

## 2. 2 コロイドプロセスによるSiO<sub>2</sub>添加ジルコニアの作製

正方晶ジルコニアは微細結晶粒超塑性を示すセラミックスとして知られ、その特性の発現には粒界相の組成や構造が大きく影響する。SiO<sub>2</sub>の添加はジルコニアの超塑性特性の向上に有効である<sup>2)</sup>。しかし、従来のボールミル混合とプレス成形の組合せ(ドライプロセス法)による作製法では、SiO<sub>2</sub>添加量が少ない場合、ジルコニア表面へのSiO<sub>2</sub>の均一な修飾が難しい。本研究では、コロイドプロセスの手法により、微量のSiO<sub>2</sub>が均一に分散した微細粒ジルコニアを作製し、SiO<sub>2</sub>のジルコニア粒界修飾への寄与を複素インピーダンス法による電気的特性の評価から試みた。

SiO<sub>2</sub>を均一に微量添加したZrO<sub>2</sub>系の焼結体は、次の方法で作成した。

a) 正方晶ジルコニア粉およびコロイダルシリカにおける、pHと表面電位の関係(図4)から、pH=5.3ではSiO<sub>2</sub>とジルコニアのヘテロ凝集、pH=8.3では両者が高分散したスラリーが作製でき、プレッシャーフィルトレーション、CIP処理により成型体を得た。

b) SiアルコキシドによるZrO<sub>2</sub>微粒子へのコーティングについて検討し、ZrO<sub>2</sub>の処理方法によって添加されるSiO<sub>2</sub>が大きく異なることが分かった(図5)。硫酸処理した微粒子をn-ヘキサン中で分散し、所定のSi(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>を加え、還流することにより、SiO<sub>2</sub>添加ZrO<sub>2</sub>スラリーを作製し、プレッシャーフィルトレーション、CIPにより成型した。

c) 大気中、1573K、2時間の焼結することにより、99%以上の密度のSiO<sub>2</sub>添加量0.1~1.0の焼結体を得た。また、平均粒径は0.23~0.24μmであった。

ヘテロ凝集したスラリーから作製した焼結体について、複素インピーダンス法により、電気伝導度を測定した。図6に示すように、粒内イオン伝導度はSiO<sub>2</sub>添加量によらず

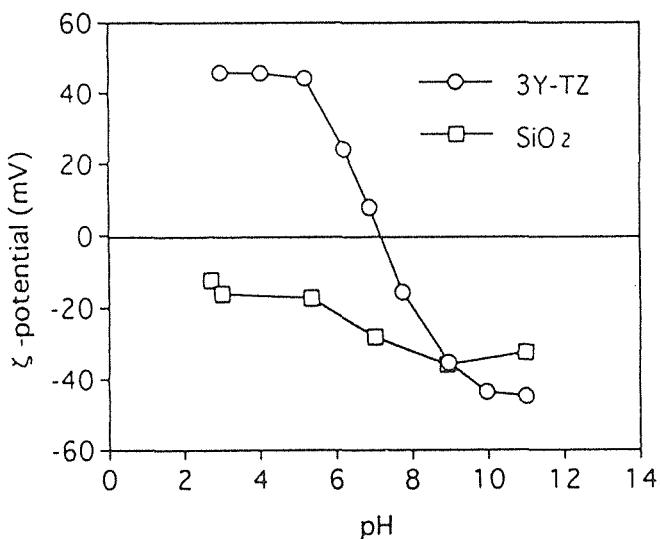


図4 pHとゼータ電位の関係

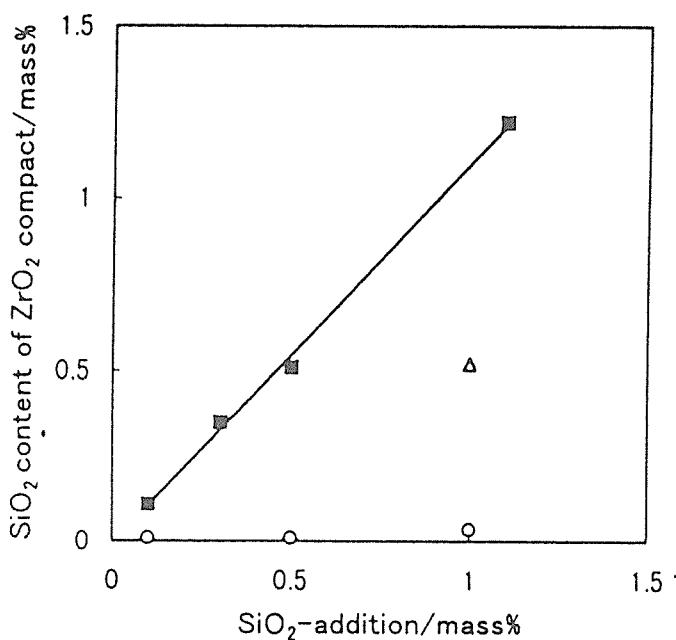


図5 種々の処理をしたジルコニア粒子に対するシリカルコキシドの添加量と加熱後の分析値  
黒四角印：硫酸処理，白三角印：界面活性剤添加処理，  
白丸印：水吸着処理

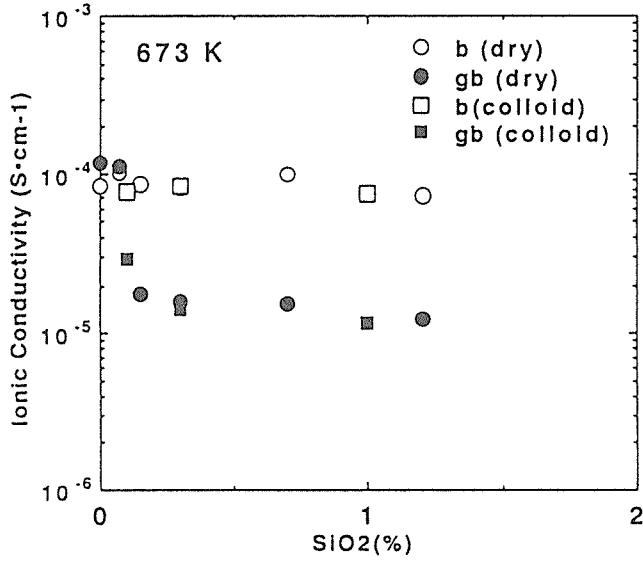


図6 正方晶ジルコニアの粒内イオン伝導度(b)および粒界イオン伝導度(gb)のシリカ添加量の関係  
colloid: ヘテロ凝集スラリーから作製した試料  
dry: 通常の混合, CIP成型プロセスから作製した試料

ほぼ一定であるが、粒界イオン伝導度はSiO<sub>2</sub>添加量が0.3 mass%まで減少し、0.3~1 mass%ではほぼ一定の値を示した。SEMによる組織観察の結果、SiO<sub>2</sub>添加量が0.5wt%

以上のときには、粒界の多重点に余剰SiO<sub>2</sub>の析出が原因と見られるガラスポケットの存在が認められ、ジルコニア粒界均一修飾のために必要なSiO<sub>2</sub>量は約0.3wt%と考えられた。また、brick layerモデル<sup>3)</sup>により粒界幅を0.8nm仮定として粒界の比誘電率を算出すると14.0となり、シリカガラスのそれ(4~6)より大きな値となり、粒界はガラス層でないことを示唆した。これは、後述する3.3節の結果とも一致する。

## 2. 3 コロイドプロセスによるZrO<sub>2</sub>分散Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>微細組織焼結体の作製

コロイドプロセスにおいて、最も重要な要素は、溶液中における粒子の分散・凝集の制御である。また多成分系のコロイドプロセスにおける問題点として、粒径あるいは密度差に起因する長距離の粒子分離がある。本研究では、機械的特性に優れているAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>系について、コロイドプロセスを適用し、微細粒組織を作製すること目的とした。

粒径0.2μmのα-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（大明化学製）と正方晶ZrO<sub>2</sub>粉末(3YTZ)，さらに高分子電解質を添加したときのpH変化に対するξ電位の測定結果を図7に示す。強酸性ではAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子もZrO<sub>2</sub>粒子も正の大きな表面電位を生じ、その反発力に基づくポテンシャルエネルギーのため高分散させることができる。また、高分子電解質を適量添加することによりアルカリ側での負の電位の絶対値を大きくさせるとともに、粒子表面のコーティングによる立体障害により高分散できる<sup>4)</sup>。粒子濃度が30vol%では、X線回折によりZrO<sub>2</sub>とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の長距離偏析が抑制されることが分かった

pH値と塩濃度の調整、または電解質高分子の添加により、α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とZrO<sub>2</sub>微粒子を高分散したスラリーを合成し、スリップキャスト、CIP成型により細孔分布が狭く高密

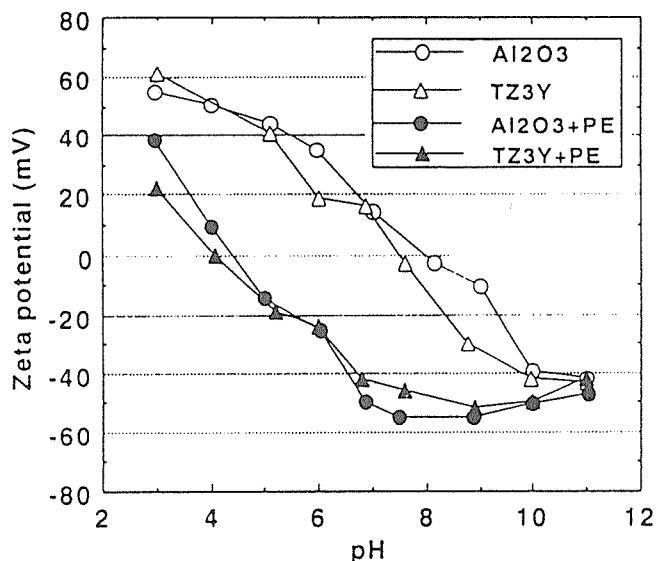


図7 アルミナおよびジルコニア微粉および高分子電界質(PE)添加した系のpHとゼータ電位の関係

度の成型体を得た。このとき、超音波照射により弱く凝集した微粒子を再分散することが微細組織を得るために極めて重要であることが分かった。1673Kで焼結することにより、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 母相の粒径が従来法の半分以下である $0.45\mu\text{m}$ の $\text{Al}_2\text{O}_3$ -10vol% $\text{ZrO}_2$ を作製した。

## 2.4 コロイドプロセスによる $\text{ZrO}_2$ 系微細構造物質の作製

### 2.4.1 單斜晶ジルコニア

純粋なジルコニア( $\text{ZrO}_2$ )は温度により、単斜晶(m)から正方晶(t), 立方晶(C)へと相変態を起こす。このm-t変態は大きな体積変化を伴い、冷却時に割れが発生するため、単斜晶ジルコニアの緻密焼結体の作製は難しく、常圧焼結での作製例はない。低温で緻密な焼結体を作製するには、高純度かつ微細な原料粉を選ぶことは勿論、その微粒子を2次凝集させずに高密度に成形するプロセスをとる必要がある。本研究は、コロイドプロセスの手法を用いて、m-t変態温度以下の低温で微細単斜晶ジルコニアセラミックスの作製した。

オキシ塩化ジルコニウム水溶液を加水分解し作製された結晶質ジルコニアゾル(平均一次粒径80nm)は、ジルコニア生成と同時に多量の塩酸の生成を伴い、作製直後の微細ジルコニア粒子表面には、強い塩酸酸性溶液中で大きな正のゼータポテンシャルが付与される。そのため、粒径の揃った微細ジルコニア粒子が塩酸水溶液中に非常によく分散したゾルとなる。他方、塩素イオンはジルコニアの焼結阻害元素であり、低温緻密焼結のためには、ジルコニア粒子を凝集させずに、すなわち正のゼータポテンシャルを失わぬよう溶液を酸性に保ちながら、塩素イオンを除去する必要がある。ジルコニアゾルを陰イオン交換樹脂カラムを通じ

る方法により塩素イオンが選択的に除去でき、除去前後で粒度分布はあまり変化しないことを確認した。このゾルを濃縮することにより高分散したスラリーとしてプレッシャーフィルトレーション、CIP処理した。

図8に示すように、1373K, 6hの焼結で98.2%まで緻密化し、平均粒径は92nmであった。このようにコロイドプロセス-常圧焼結により、微細単斜晶ジルコニアセラミックスの作製に初めて成功した。

### 2.4.2 $\text{CuO}$ 添加正方晶ジルコニア

ジルコニア固溶体に $\text{CuO}$ を添加することにより、低温で焼結が進行し、その焼結体は超塑性を示すことが知られている<sup>5)</sup>。本研究では、コロイドプロセスにより $\text{CuO}$ 添加ジルコニア成形体を作製し、低温焼成により微細な結晶粒焼結体が作製できることを実証した。

正方晶ジルコニア粉末(3Y-TZ)を $[\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_3\text{NO}_3] = 0.1\text{M}$ の水溶液に $\text{pH}=10$ で分散し<sup>5)</sup>、それに適量の $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を溶かした水溶液を加えた。 $\text{Cu}$ イオンはジルコニア粉末表面にLangmuir型の吸着をした。このスラリーを濃縮した後、そのままプレッシャーフィルトレートし、さらにCIPすることにより細孔径が小さく高密度の成形体を得た。 $\text{CuO}$ 微量添加による液相焼結により、低温加熱で高密度の成形体が得られた(図9)。1473Kで焼結した0.16mol% $\text{CuO}$ 添加試料の粒径は84nmであり、この手法で微細結晶体が作製できることを確認した。複素インピーダンス法により算出した粒内伝導度の $\text{CuO}$ 依存性はほとんど認められないのに対し、粒界伝導度は $\text{CuO}$ の増加とともに減少した。

以上のように、液中で合成した微粒子系を強固な凝集を伴う粉末の状態を経由しないで、そのままスラリーを固化

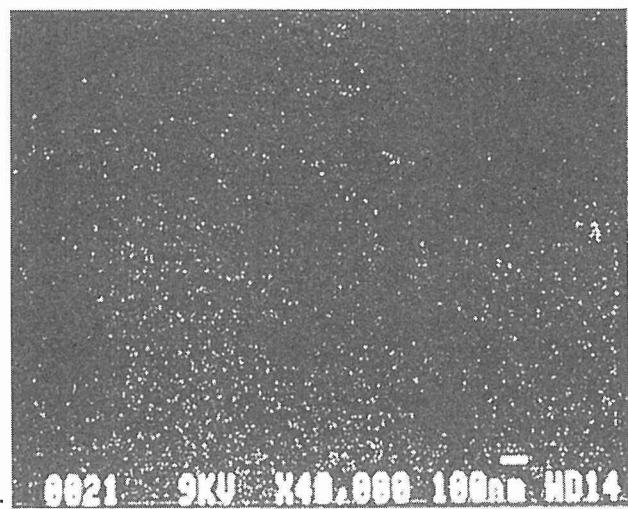
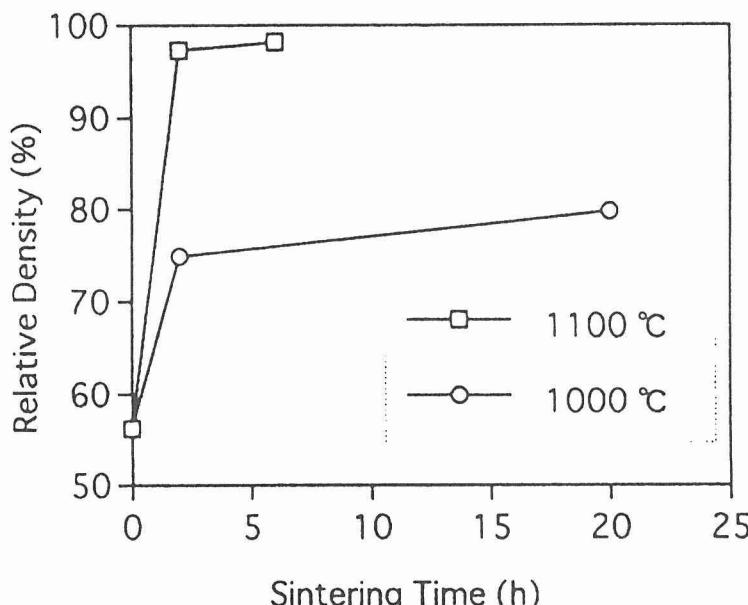


図8 単斜晶ジルコニアの焼結挙動(左図)と1100 °C, 6hで焼結した試料の微構造

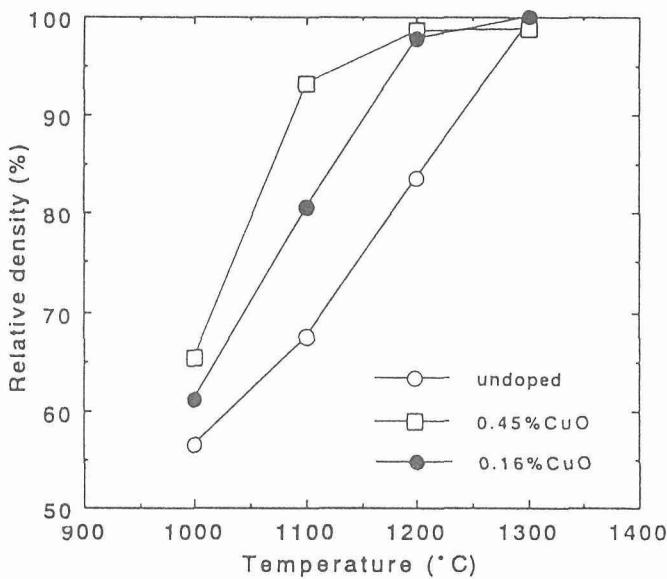


図9 正方晶ジルコニアにCuOを微量添加した試料の焼結挙動

成形することにより、細孔分布の狭い高密度成型体が作製でき、それを低温焼結することで緻密な微細構造体が得られることを実証した。

### 3 モデル材の力学特性評価

#### 3. 1 目的

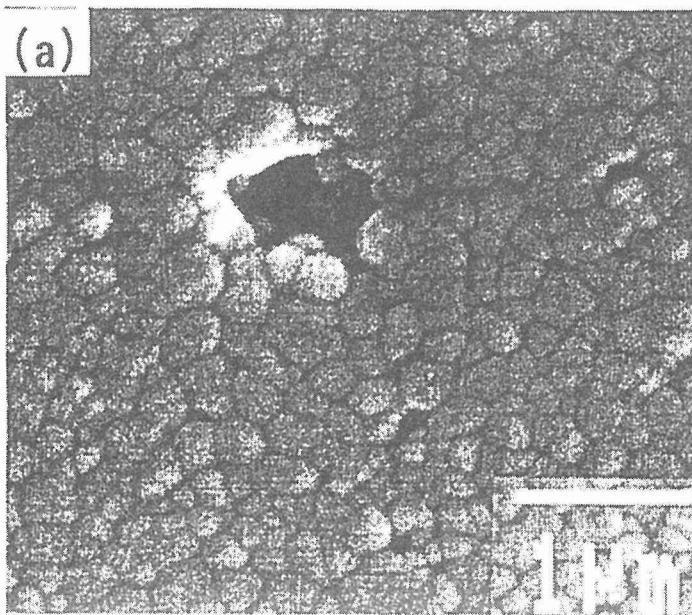
2節の構造制御を行った材料は微細粒かつ緻密であるこ

とから、高剛性強靱材料として期待されるほかに、超塑性<sup>6)</sup>を利用した高精度のネアネット成形に高い適合性を持つと考えられる。さらに、超塑性を生じる高温域での力学特性は界面すべりとその整合(accommodation)過程に依存するので、界面組織や構造と深く相関すると考えられる。以上の理由から、ここでは高温下での変形と損傷挙動の微視的挙動に焦点を置いた解析を行い、超塑性特性向上のための指針を得ることを目指した。なお本節では、前節と同一の原料ないしはその混合粉末を圧粉成形CIP-焼結して作製したドライプロセス材を用いた。

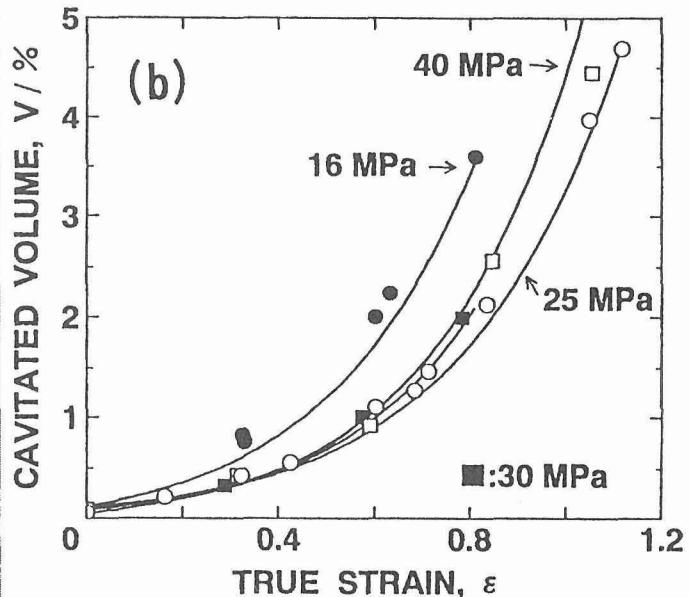
#### 3. 2 ジルコニアの界面損傷挙動と得られる指針

超塑性材料の変形可能量は粒界損傷が発生成長して破壊をもたらすまでの総ひずみ量によって規定される。したがって特性向上のためには損傷の微視過程を明らかにし、その支配因子を抑制することが必要である。細粒セラミックスの場合、このような基本的情報はほとんど得られていないので、まず代表的な材料である3Y-TZPについて検討した。粒径0.3μm、相対密度99%の3Y-TZPを高温(1573~1673K)で定応力(16~30MPa)変形させたときの粒界損傷の寸法分布を解析することにより、以下が明らかになった。

図10(a)に見られるように粒界損傷は多重点に発生した後、さらに粒径を越えて成長する。これは微細粒材に特徴的な挙動であり、粒径を越えた損傷の成長は $dR/d\epsilon = R$ に従っている。ここでRは損傷の球相当半径、 $\epsilon$ は真ひずみである。この成長則による損傷が図10(b)に示した全損傷量



(a)粒界損傷のSEM像



(b)損傷蓄積量のひずみおよび応力依存性

図10 1573Kで引張変形させた3Y-TZPの損傷蓄積

$V_t(\varepsilon)$ の95%以上を占めるので、以下の損傷蓄積モデルが導ける。

$$V_t(\varepsilon) = V_0 + \Delta V_0(\varepsilon) + \Delta V(\varepsilon)_{\text{cont.}} \quad (3)$$

$$\Delta V_0(\varepsilon) = \int_0^{R_{\max}} \int_0^{\varepsilon} 3N_0(R) v_i(R) \exp(3\varepsilon_x) d\varepsilon_x dR \quad (4)$$

$$\Delta V_{\text{cont.}} = \int_0^{\varepsilon} v_c(dN_c/d\varepsilon) \exp[3(\varepsilon - \varepsilon_x)] d\varepsilon_x \quad (5)$$

ここで $V_0$ は焼結体中に存在する初期粒界欠陥の体積、 $\Delta V_0(\varepsilon)$ は初期欠陥の成長による損傷体積の増分、 $\Delta V(\varepsilon)_{\text{cont.}}$ は新たに連続発生する粒界欠陥の成長による損傷体積の増分、 $R_{\max}$ は初期欠陥の球相当半径の最大値、 $N_0(R)$ は初期欠陥の寸法分布関数、 $v_i(R)$ は半径 $R$ の初期欠陥の体積、 $v_c$ は欠陥が成長則 $dV/d\varepsilon = 3V_i(R)\exp(3\varepsilon)$ に従い始める臨界体積、 $(dN_c/d\varepsilon)$ は臨界体積を持つ欠陥の発生速度である。図10(b)の実線に示すように、このモデルで損傷蓄積挙動の $\varepsilon$ 、 $\sigma$ 、T依存性を忠実に再現できる。これより特性向上に関連する以下の知見が得られる。

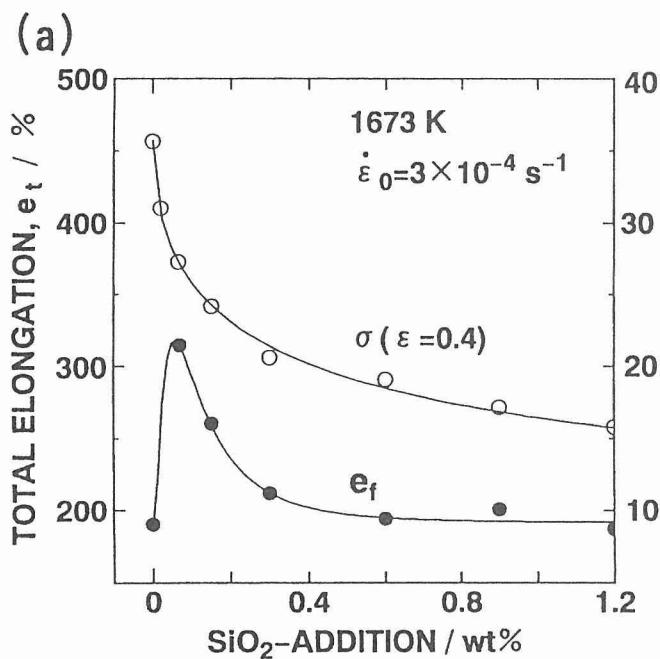
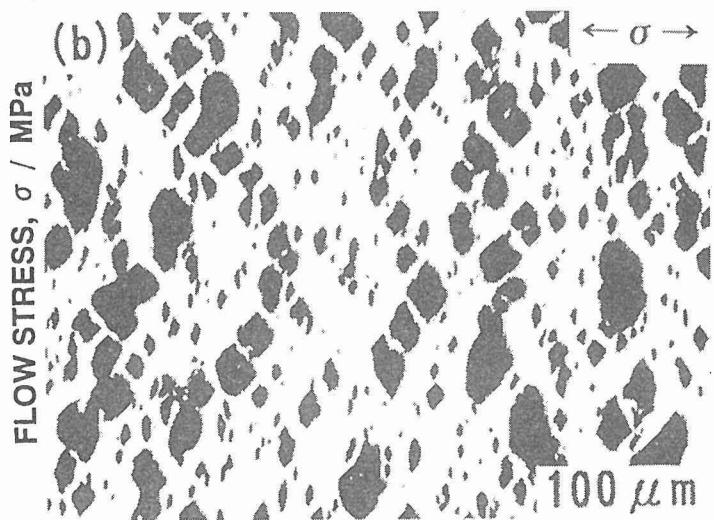
- ①ひずみ速度ないし変形応力と温度の影響は発生速度 $(dN_c/d\varepsilon)$ を通して現れる。また $(dN_c/d\varepsilon)$ は損傷核の総密度およびその増加速度と損傷核が周囲の拘束に打ち勝って粒径を越えて行く際の難易との両者に依存する。このために、図の25MPaの場合のように、損傷蓄積速度が極小となるような变形条件が存在する。
- ②初期欠陥に起因する損傷蓄積は寸法分布 $N_0(R)$ と引張ひずみ $\varepsilon$ のみに依存する。真ひずみが1.0(伸び量～

200%)程度の場合、初期欠陥の成長による損傷成分 $\Delta V(\varepsilon)$ の方が大きく、より高ひずみ側に至ってから連続発生成長の寄与 $\Delta V(\varepsilon)_{\text{cont.}}$ が前者と同等になる。このことは、初期欠陥の数密度を減じかつその分布を小サイズ側に縮小できれば、損傷蓄積が遅延して延性が向上することを予測する。

### 3.3 ジルコニアに対する $\text{SiO}_2$ の微量添加効果と得られる指針

Y-TZPに5wt%の純 $\text{SiO}_2$ を添加すると変形応力が大きく減少し、かつ1200%を越える引張延性が得られる<sup>2)</sup>。ただし、その組織は12vol%程度の非晶質が共存した2相混合系の性格を持っており、非晶質相がほとんど生成せずジルコニア単相に近い組織領域の特性は未解明である。したがって本研究では1wt%以下の微量添加に着目してその効果を検討した。焼結粒径を $0.3\mu\text{m}$ に揃えて相対密度を98%以上とした焼結材の変形および損傷挙動を調べた、 $\text{SiO}_2$ の微量添加効果について次の特質を明らかにした。

- ①焼結粒界組織に対する $\text{SiO}_2$ 添加の効果は、多重点にガラスケットが(a)形成されない領域(<0.3wt%)と(b)形成される領域(>0.3wt%)とに分けられる。
- ②クリープ変形の速度定数と変形応力はいずれも(a)で $\text{SiO}_2$ 添加とともに急峻に変化するが、(b)では殆ど変化しないか、あるいは図11(a)の $\sigma$ のように緩やかにしか変化しない。すなわち変形機構上の遷移は(a)の領域端で完了しており、新たな遷移はガラスケット生成によっては生じない。

(a)引張性質の $\text{SiO}_2$ 添加量依存性

(b)0.3wt%添加材に生ずるクラック状キャビティ

図11  $\text{SiO}_2$ を少量添加した3Y-TZPの高温特性

③(a)の微量添加側では変形応力の低下に伴って延性が増加するが、(b)との境界領域では延性は急激に低下する。この低下は図11(b)に示すクラック状の粒界キャビティの発生に起因しており、その発生には多重点のガラスボケットが関与している。なお、(a)では焼結時にガラスボケットは存在しないが、0.15~0.3wt%添加の場合は変形中に析出してこのような粒界損傷を開始させる。  
 $\text{SiO}_2$ 添加材の2面粒界にはSiの偏析を生じるとの知見<sup>7)</sup>との知見に従えば、①、②および2.2節の粒界電気伝導度の変化は、(a)は2面粒界へのSiの偏析を生じて行く領域、また(b)は偏析濃度の上限を越えて $\text{SiO}_2$ 相が析出する領域であると考えられる。これによれば、③の後半部は動的粒成長によって粒界面積が減少して生じる現象として説明される。

$\text{SiO}_2$ の微量ないし少量添加は剛性率と破壊靭性の面<sup>8)</sup>で多量添加よりも応用上で有利と考えられる。しかし上記結果は、通常の作製手法による限り、この領域では大きな延性を得にくいことを示している。しかし、試料合成に際して、 $\text{SiO}_2$ 分布の均質化と細粒化によってガラスボケットの発生点を発散させられれば、クラック状キャビティの発生を遅延させることができあり、細粒化自体も変形応力の低下を伴うので、クラック状キャビティの伸展の緩和に有利と考えられる。

### 3. 4 アルミナの界面損傷挙動と得られる指針

アルミナでは動的粒成長速度が大きく、下式に従って変形応力 $\sigma$ が急上昇(ひずみ硬化)して破壊過程が著しく加速

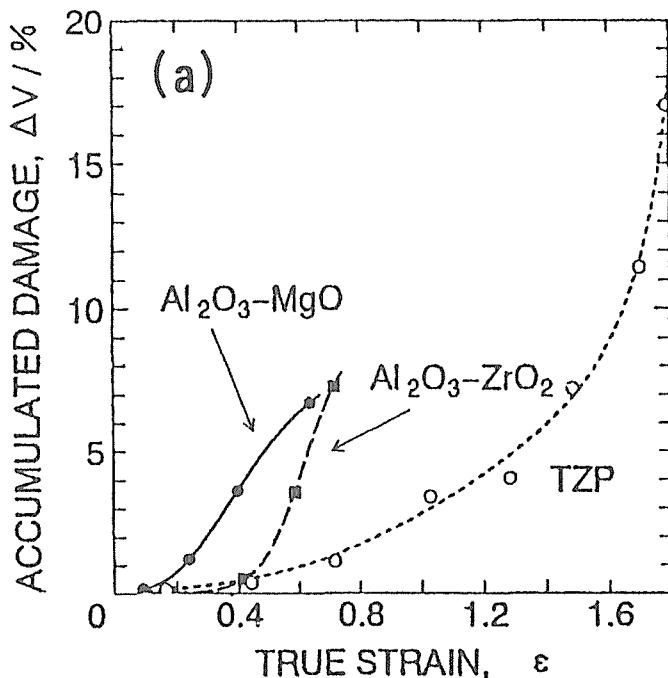
されるために超塑性が得られないとされる。

$$\sigma = [\varepsilon_0 d^p / A \exp(\varepsilon)]^{1/n} \quad (6)$$

ここで $\varepsilon_0$ は初期ひずみ速度、 $d$ はひずみが $\varepsilon$ のときの粒径、 $p$ は粒径指数、 $n$ は応力指数、 $A$ は拡散項を含む材料定数である。したがって、 $\text{MgO}$ の微量添加や $\text{ZrO}_2$ 粒子分散によって動的粒成長を抑制する試みがなされてきたが、その抑制効果が弱い( $\text{MgO}$ )か、あるいは抑制効果が強くとも $\sigma$ の増加を伴う( $\text{ZrO}_2$ )ので引張延性は100%程度とされる<sup>9)</sup>。また焼結密度を下げ、ボイドを均一分散させることによって粒成長を抑制する試みがなされている<sup>10)</sup>が、得られる延性的最大値は約140%である。ボイドは強靭性を著しく減少させる<sup>10)</sup>ので、この手法は構造材料として成り立ちにくくと思われる。したがって本節でも、まず、粒界損傷について基本的な情報を得ることを目的として検討を行った。アルミナ粒径が1μm、相対密度が99%の0.2wt% $\text{MgO}$ 添加材と10vol% $\text{ZrO}_2$ (3Y-TZP)分散材を作製し、1673~1773Kにおける損傷挙動を追跡した結果、以下が明らかになった。

①図12(a)に示すように、アルミナ基材料では損傷体積 $\Delta V$ の蓄積がジルコニアの場合よりも急速に進行する。キャビティ1個当たりの平均体積は後者の場合の1/5程度と小さいので、損傷速度が大きい原因は損傷の数密度 $N_V$ が極めて大きいことによる(図12(b))。つまり、損傷蓄積が発生支配型であり、その速度が(5)式の( $dN_c/d\varepsilon$ )に強く依存する。

② $\text{MgO}$ 添加材と $\text{ZrO}_2$ 分散材とを比べると、後者の方が変



(a) 損傷体積のひずみ依存性

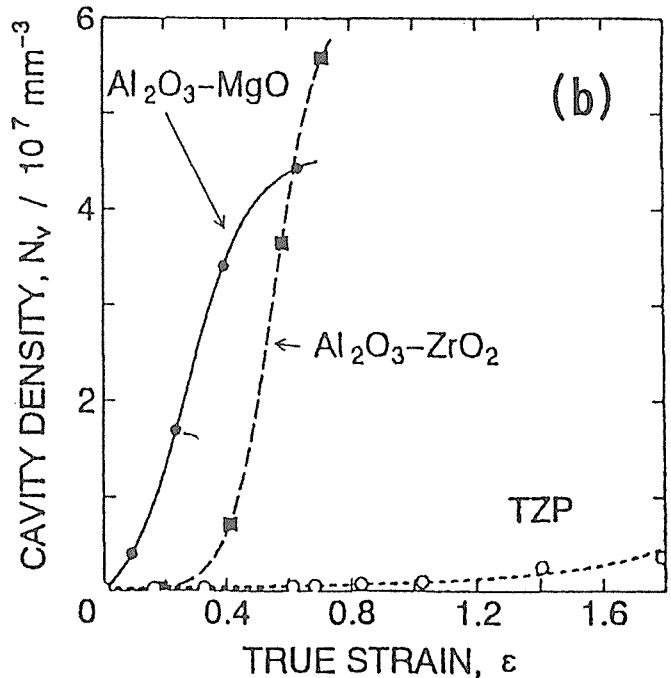


図12 アルミナ基材料における損傷挙動 (1723K)

形応力が1.5~3倍大きいにもかかわらず損傷蓄積や発生密度の増加が遅延し、損傷の連結も緩慢である。すなわち、 $ZrO_2$ 分散は損傷過程に対して粒界を強化する効果を持つ。

損傷過程が発生支配型であることは、既存研究が集中してきた(a)動的粒成長(ひずみ硬化)の抑制に加えて、(b)損傷の発生速度を低下させるための直接的な手段が必要なことを示している。粒界に非晶質が存在しない場合の損傷の核発生モデル<sup>11)</sup>は、いずれも発生速度が $\exp(-1/\sigma^2)$ に比例する項を持ち、 $\sigma$ の低下によってそれが急峻に減少することを予測する。したがってアルミナ系では(b)の手段として、まず、変形の全域にわたる応力水準の低下が必要である。

$ZrO_2$ 分散は、②に示したように損傷過程に対する抵抗を増加させる効果を持つので、(a)に対しておそらく最も優れた手法と考えられる。その際の問題は $ZrO_2$ 分散が変形応力を大きく増加させることである。これは少量添加によっても生じ、粒界ピン留めや偏析による粒成長の抑制と機構上の相関を持つので、分散量の調整等では解消が困難と考えられる。したがって $ZrO_2$ 分散系で変形応力を減少させには、(6)式中のdを減少させるしかない。この系ではn=2, p=2が確認されたので、 $\sigma$ は粒径に比例して減少するはずである。すなわち、アルミナ系材料で超塑性を実現させるには、 $ZrO_2$ 分散系を用い、その粒径を減少させて(a)と(b)とを両立させることが最も有力な手段と考えられる。

#### 4 コロイドプロセスによって組織制御した材料の超塑性特性

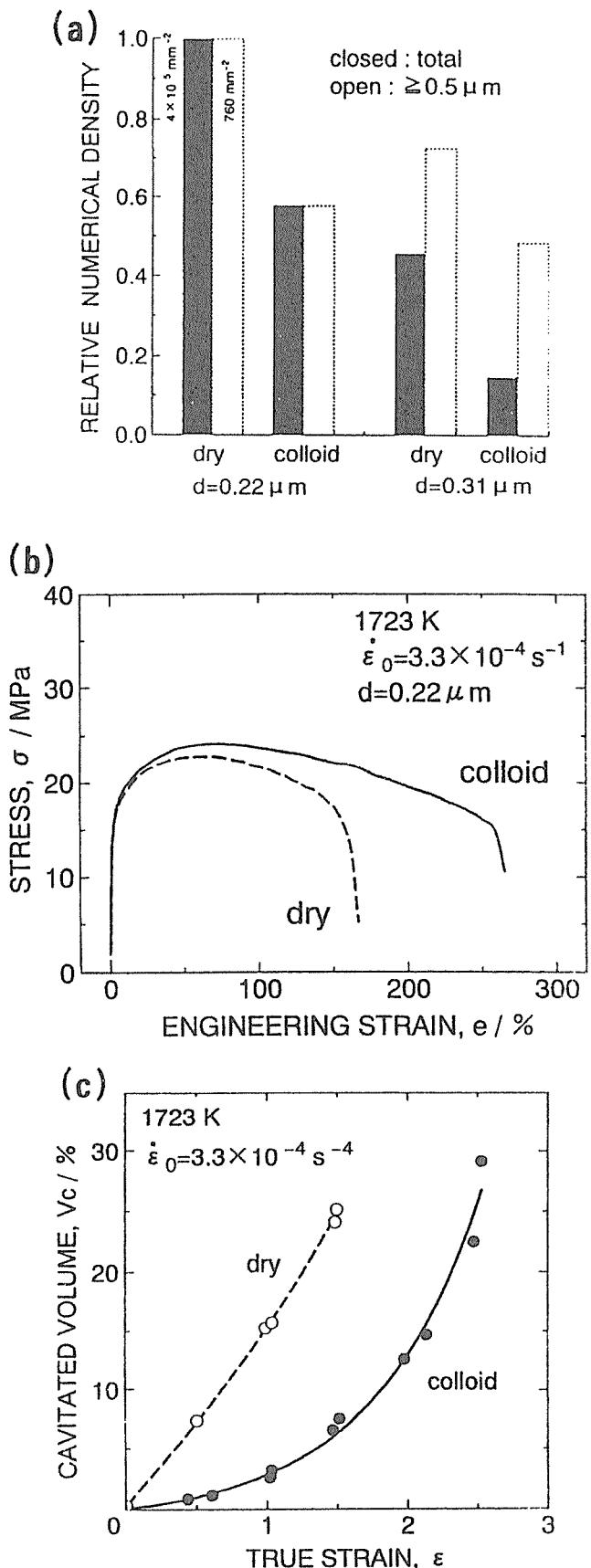
##### 4. 1 目的

本節では2および3節に基づいて界面組織制御した材料の超塑性特性を明らかにするとともに、目標とした特性向上が実現されたことを示す。

##### 4. 2 欠陥密度を制御した無添加ジルコニア(3Y-TZP)

2.1節のコロイドプロセス材の変形速度定数を評価した結果、同一原料で作製したドライプロセス材の場合と同一値であった。したがって変形機構に対して両者は同質であり、微量不純物にも明らかな差は生じていないと判断される。

図13(a)に示すように、コロイドプロセス材の欠陥密度は、同一原料および焼結条件を用いて作製したドライプロセス材に比べて40~60%減少する。これに伴って、同一の初期粒径で比較した引張延性は、コロイドプロセス材の方が約100%高くなる(図13(b))。その原因是、図13(c)に示したように損傷蓄積が大きく遅延することによっており、この遅延は明らかに初期欠陥密度の減少—すなわち(4)式中の $\Delta V_0(\varepsilon)$ 項の抑制—によっている。なお、両材料とも破断直前に大きな応力降下とかなり大きなき裂開口変位を示すことは、破壊が粒界損傷の蓄積と連結による延性的な過程



(a) 初期欠陥密度、(b)引張性質、(c)損傷挙動  
図13 欠陥制御による3Y-TZPにおける超塑性特性の向上

によることを示すものであり、上記の結論を裏付けている。以上の結果は、純3Y-TZPのような単純な系に対しても本研究の手法が有力に働くことを示している。

#### 4. 3 微量のSiO<sub>2</sub>を添加したジルコニア

2.2節のコロイドプロセスによってSiO<sub>2</sub>を添加した粒径0.23~24μmの3Y-TZPの変形速度定数は、SiO<sub>2</sub>添加量を単位体積中の粒界面積で規格化すると、粒径0.3μmのドライプロセス材と同一の値をとる。したがって、単位面積当たりのそれぞれのSiO<sub>2</sub>添加量に対して、両者は高温変形機構の上で同質である。

図14に示すように、コロイドプロセスによる細粒化材の高温延性は、ドライプロセス材とは異なるSiO<sub>2</sub>添加量依存性を示す。すなわち前者では後者のような延性の急速減少が起こらず、超塑性がSiO<sub>2</sub>添加とともに促進される。単位面積当たりの添加量で比較すると、コロイドプロセス材のプロットが約0.05wt%高濃度側に移行するだけなので、これはガラスボケットの生成開始点が大きく変化したことによるものではない。コロイドプロセス材でも図11(b)と同様のクラック状キャビティが変形後期に発生することから、高い延性が得られる原因是その発生と蓄積が大きく遅延することに求められる。このような遅延は、既述のように、SiO<sub>2</sub>の均一分布と細粒化によって損傷核として働くガラスボケットの生成点が発散すること、また細粒化自体に伴う変形応力の減少がクラック状の粒界損傷の成長緩和に寄与するためと考えられる。実際に、コロイドプロセスはZrO<sub>2</sub>粒子表面へのヘテロ凝集ないしはアルコキシドのコーティングによってSiO<sub>2</sub>を添加しているために、単純な粉末混合よりもSiO<sub>2</sub>の分布の均一性は高いはずである。図14

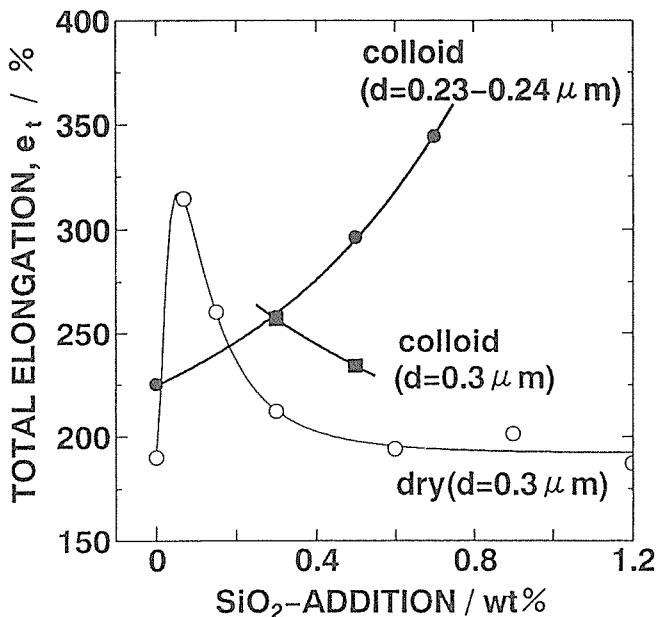
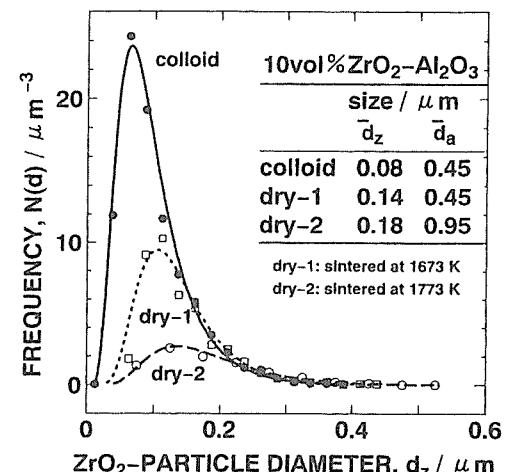
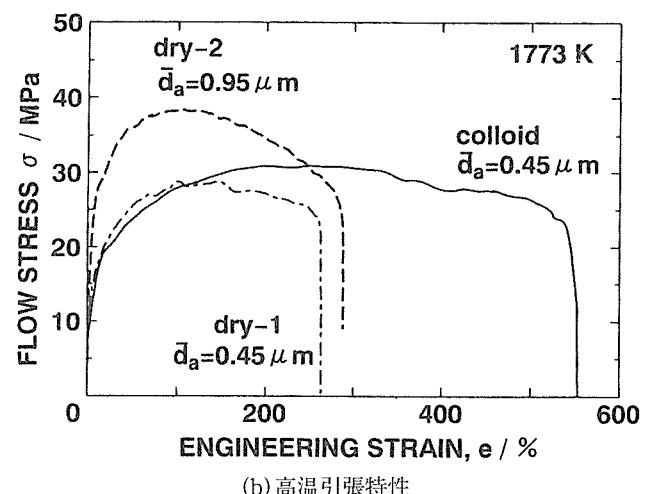


図14 SiO<sub>2</sub>添加3Y-TZPにおける超塑性特性の向上

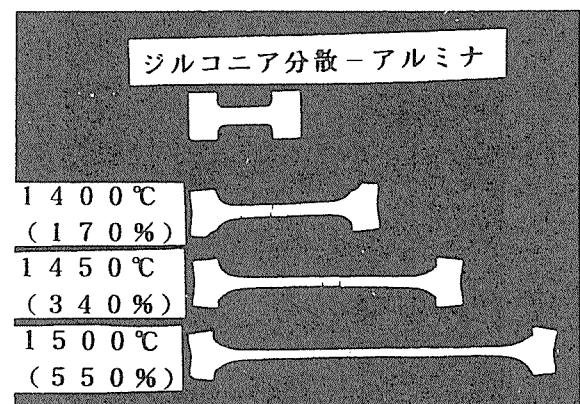
は、コロイドプロセス材を熱処理して粒成長させると延性が低下するが、それでもなお同一粒径のドライプロセス材を上回ることを示しており、それぞれ粒径とSiO<sub>2</sub>分布についての上記の考え方を裏付けている。



(a) 焼結組織の分析結果



(b) 高温引張特性



(c) 超塑性変形させたZrO<sub>2</sub>分散アルミナのマクロ像

図15 ZrO<sub>2</sub>分散アルミナにおける超塑性の実現

#### 4. 4 ZrO<sub>2</sub>を均一分散させたアルミナ基微細粒材料

3.3節のコロイドプロセスによって作製したZrO<sub>2</sub> (3Y-TZP) 分散アルミナの粒径 (0.45μm) は、粉体混合によるドライプロセスで緻密化して得られる粒径の約1/2に相当する。図15(a)の組織分析の結果が示すように、前者はZrO<sub>2</sub>の平均粒子径が小さく、かつより小サイズ域に鋭いピークを持っており、ZrO<sub>2</sub>の分散自体も微細かつ均一化されている。また図から、ドライプロセスで焼結温度を下げて母相粒径を減少させても (dry-1)，粒子間の凝集が解消されないために同様の均一分散は得られないことが分かる。

10vol%ZrO<sub>2</sub>分散材の変形速度定数を評価した結果、コロイドプロセス材とドライプロセス材とで同一の値が得られ、両者が高温変形機構に対して同質であることが確認された。

図15(b)に図15(a)の各材料の1773Kにおける引張変形曲線を示す。コロイドプロセス材では、破断破断伸びが約550%に達している。これは超塑性の定義に該当する極めて高い引張延性であり、アルミナ基材料で初めて実現された特性である。図15(c)に示すように、コロイドプロセス材では延性が1723Kですでに300%を越えており、変形の均一性も極めて高いのが特質である。同様の特性は、同一手法で作製した15vol%ZrO<sub>2</sub>分散材ならびにpH制御による15vol%ZrO<sub>2</sub>分散コロイドプロセス材でも達成された。

コロイドプロセス材で超塑性が実現した第一の原因是、図15(b)のように変形応力が低下して、損傷蓄積速度が大きく減少することによっている。ただし同図は、ドライプロセスの際に単純に焼結温度を下げて細粒化し、変形応力を減少させても高い延性が得られないことを示している。これは、変形後半のひずみ軟化で明らかのように、損傷の進行が急速に進むためである。細粒化にもかかわらず損傷蓄積が速い原因は、粒子分布がより不均一(図15(a))なために粒界ピン留めが弱く、粒成長によって初期のひずみ硬化が大きくなること(図15(b))、また図13(a)の場合と同様に初期欠陥の数密度がコロイドプロセス材よりも高く、その成長が損傷蓄積を加速化する(図13(c))ためである。以上のことは、0.1μm域の微細なZrO<sub>2</sub>の均一分散による粒成長抑制と粒界強化、0.5μm域の母相の細粒化による変形応力の低下、および初期欠陥密度の低減がアルミナ基で高い超塑性特性を得るための必要条件であり、本研究のコロイドプロセスがこれらの要件を満たすために極めて有効であったことを示している。

## 5 結言

本研究によって、コロイド科学に立脚したジルコニアおよびアルミナ基の新規な微細構造物質の作製手法を開発するとともに、その手法の基盤となるコロイドスラリー中ににおける微粉体表面の電気化学的特性とその制御、ならびにスラリーの流体物性について基礎的な知見を得ることがで

きた。またこれと並行して、これらの酸化物基材の引張応力下での高温変形および界面損傷の微視的過程とその支配因子について基礎的な知見を明らかにし、これによって微細粒材料における界面損傷過程を抑制するための指針を得ることができた。本研究ではさらに、この両分野で得られた知見に基づいて微構造制御を行うことによって、ジルコニア基材料の超塑性特性を向上させ、アルミナ基では実質的な超塑性を初めて実現させることに成功した。

今後は、本研究のプロセス開発と力学特性解析の両面で得られた成果に基づいて、特性発現機構に踏み込んだナノ領域の界面制御手法の開発を行い、さらに優れた高温材料の設計へと発展させることが期待される。

## 参考文献

- 1) F.F.Lange, J. Am. Ceram. Soc., **72** (1989)3.
- 2) K.Kajihara, Y.Yoshizawa and T.Sakuma, Acta metall. mater., **43** (1995)1235.
- 3) S.P.S. Badwall and J. Drennan, J. Mater. Sci., **22** (1987)3231.
- 4) J. Cesaramo III, I. A. Aksay and A. Bleider, J. Am. Ceram. Soc., **71**(1988)250.
- 5) I. Chen and L. Xue, J. Am. Ceram. Soc., **73** (1990) 2585.
- 6) F.Wakai and H.Kato, Adv. Ceram. Mater., **3** (1986) 259.
- 7) Y.Ikuhara, P.Thavorniti, and T.Sakuma, Acta mater., **45** (1997) 5275.
- 8) M.Gust, G.Goo, J.Wolfenstine, and M.L.Mecartney, J. Am. Ceram. Soc., **76** (1993)1681.
- 9) Z.C.Wang, T.J.Davies, N.Ridley and A.A.Ogwu, Acta mater., **44** (1996)4301.
- 10) R.W.Rice, J. Mater. Sci., **31** (1996)1969.
- 11) H.Riedel, Fracture at high temperatures, Springer Verlag (1987) p.85-115.

## (口頭発表)

- 1) アルミナ超微粉のプレッシャーフィルトレーション, 打越, 目, 日本セラミックス協会年会, 1995.4
- 2) バイモーダルアルミナ微粉のコロイドプロセッシング, 目, 袖山, 打越, 小澤, 粉体粉末冶金協会春季大会, 1995.5
- 3) Hydrogen desorption Characteristics of Composite Co-TiN Nanoparticles, Y. Sakka, S. Ohno, 13th Inter. Vacuum Congress, 1995.9.
- 4) 正方晶ジルコニア微粉のプレッシャーフィルトレーション, 打越, 目, 小澤, 日本セラミックス協会秋期大会, 1995.10
- 5) ZrO<sub>2</sub>系粉体の水の吸脱着挙動, 目, 袖山, 同上.

- 6) ジルコニア微粉のプレッシャーフィルトレーション過程, 打越, 目, 小澤, 平賀, 日本MRS, 1995.12
- 7) ゾルーゲル法による $\text{SiO}_2$ 修飾 $\text{ZrO}_2$ 微粒子の作製とその焼結特性, 小澤, 目, 打越, 平賀, 日本金属学会, 1996.3
- 8) コロイドプロセスによる $\text{SiO}_2$ 添加ジルコニアの作製と焼結挙動, 打越, 目, 平賀, 小澤, 日本セラミックス協会, 1996.4
- 9) Cavity nucleation and growth in a fine-grained tetragonal zirconia during superplastic deformation, K. Hiraga and K. Nakano, ICM-7, 1995.6, Hague.
- 10) 微細粒ジルコニアにおけるクリープキャビティの発生と成長, 平賀, 中野, 日本金属学会, 結晶材料の高温強度研究会, 1995.8
- 11) Microstructures of  $\text{SiO}_2$ -doped tetragonal zirconia (3Y-TZP), E.Takakura and K.Hiraga, 12th Japan-Korea Seminar on Ceram., 1995.12
- 12) Cavity damage accumulation in superplastic ceramics, K.Nakano and K.Hiraga, 同上, 1995.12
- 13) Cavity damage accumulation mechanisms in a superplastic zirconia, K. Hiraga and K. Nakano, 日本金属学会, 1995.12
- 14) 超塑性ジルコニアの変形パラメータの試験法依存性, 平賀, 中野, 高倉, 日本金属学会, 1996.3
- 15) コロイドプロセスした正方晶ジルコニアの超塑性変形, 平賀, 中野, 打越, 小澤, 目, 日本金属学会, 1996.4
- 16) 高温变形中の細粒アルミナにおけるキャビテーション破壊, 中野, 平賀, 日本金属学会, 1996.4
- 17) コロイドプロセスによる $\text{SiO}_2$ 添加ジルコニアの作製と焼結挙動, 打越, 目, 平賀, 小澤, 日本セラミックス協会年会, 1996.4
- 18) Pressure Filtration of Alumina Fine Particles, T. Uchikoshi, Y. Sakka and K. Ozawa, 5th World Congress of Chemical Engineering, 1996.7, Sandiego.
- 19) 正方晶ジルコニアの粒界組織と超塑性変形特性に及ぼすガラス相の影響, 平賀, 中野, 安田, 目, 第40回日本学術会議材料研究連合会, 1996.9
- 20)  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 微粒子系のコロイドプロセス, 鈴木, 目, 平賀, 日本金属学会秋季大会, 1996.9
- 21) 正方晶ジルコニアの高温変形に及ぼすガラス相の影響, 平賀, 安田, 中野, 高倉, 目, 同上
- 22) 少量の $\text{SiO}_2$ を含む正方晶ジルコニアの超塑性変形, 平賀, 中野, 打越, 小澤, 目, 同上
- 23) 高温变形中のジルコニア分散アルミナにおける粒界キャビテーション, 中野, 平賀, 目, 同上
- 24)  $\text{SiO}_2$ をドープした正方晶ジルコニアの超塑性変形における損傷蓄積, 安田, 平賀, 目, 同上
- 25) Ni-TiN複合超微粒子の水素ガス吸脱着特性, 目, 大野, 打越, 奥山, 日本セラミックス協会秋季シンポジウム, 1996.10
- 26) ジルコニアストラリーの加圧鉄込成型と焼結, 打越, 目, 小澤, 平賀, 同上
- 27) ガラス相を含む正方晶ジルコニアの高温変形, 平賀, 安田, 目, 新技術事業団セラミックス超塑性プロジェクト研究会, 1996.10
- 28) Preparation and Sintering of Silica-doped Zirconia by Colloidal Processing, T. Uchikoshi, Y. Sakka, K. Ozawa, and K. Hiraga, MRS Fall Meetings, 1996.12, Boston
- 29) Intergranular Damaging Behavior in Zirconia-Dispersed Alumina during Superplastic Deformation, K. Nakano and K. Hiraga, 13th Korea-Jpn. Seminar on New Ceram., 1996.12
- 30) Fracture Toughness of  $\text{SiO}_2$ -Doped Tetragonal Zirconia, E. Takakura and K. Hiraga, 同上.
- 31) Cavitation Damage Mechanisms in a Superplastic Zirconia (3Y-TZP), K.Hiraga and K.Nakano, Int. Conf. on Superplasticity in Advanced Materials, 1997.1, Bangalore
- 32) Colloidal Processing and some properties of  $\text{SiO}_2$  doped 3Y-TZ, T. Uchikoshi, K. Ozawa, Y. Sakka and K.Hiraga, Workshop on Functional Interfaces in CeramicMaterials, 1997.3
- 33) Colloidal Processing and Superplastic properties of  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  Systems, T. S. Suzuki, K. Nakano, Y. Sakka and K. Hiraga, ibid.
- 34) Preparation of nanostructured  $\text{ZrO}_2$  Systems through a colloidal Processing, Y. Sakka, T. Uchikoshi and K. Hiraga, ibid.
- 35)  $\text{SiO}_2$ をドープした正方晶ジルコニアの超塑性変形におけるキャビティの発生と成長, 安田, 平賀, 目, 日本金属学会春期大会, 1997.3
- 36) コロイドプロセスで作成した $\text{ZrO}_2$ 分散 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の高温変形, 鈴木, 中野, 目, 平賀, 同上
- 37) コロイドプロセスによるシリカ添加ジルコニアの作製と電気電導, 打越, 目, 小澤, 平賀, 同上
- 38) コロイドプロセスによって作製したジルコニア分散アルミナの高温引張性質, 中野, 鈴木, 平賀, 目, 同上
- 39) 酸化銅添加ジルコニアのコロイドプロセスと焼結, 目, 鈴木, 打越, 平賀, 日本セラミックス協会年会, 1997.3
- 40) セラミックスの界面の力学特性, 平賀, 目, 電気化学会第3回機能セラミックス研究会, 1997.7
- 41) ジルコニア分散アルミナにおける超塑性引張延性の粒径依存性, 平賀, 中野, 鈴木, 目, 結晶性材料の高温強度研究会, 1997.7

- 42) Preparation of Fine-Grained Zirconia Systems Through a Colloidal Processing, Y. Sakka, T. Uchikoshi, K. Ozawa, T. S. Suzuki and K. Hiraga, Ceramic Processing'97, 1997.9, Santa Barbara.
- 43) Preparation of Shirasu/Alumina Lightweight Composites Through a Colloidal Processing, Y. Sakka and K. Sodeyama, 同上
- 44) Colloidal Processing and some properties of CuO-doped  $ZrO_2$ , Y. Sakka, T. S. Suzuki, T. Uchikoshi, K. Ozawa and K. Hiraga, IUMRS, 1997.9
- 45) Processing of fine-grained monoclinic zirconia ceramics by colloidal processing T. Uchikoshi, Y. Sakka, K. Ozawa and K. Hiraga, 同上
- 46) Colloidal processing and superplasticity of  $Al_2O_3$ - $ZrO_2$  systems, T. S. Suzuki, K. Nakano, Y. Sakka and K. Hiraga, 同上
- 47) ゾルゲル法を用いた  $SiO_2$  ドープジルコニア多結晶体の作製, 小澤, 目, 打越, 平賀, 金属学会秋期大会, 1997.9
- 48) 細粒化されたジルコニア粒子分散アルミナの超塑性引張変形, 中野, 平賀, 鈴木, 目, 同上
- 49) 超塑性変形させたジルコニア分散アルミナにおける組織変化と引張延性との関係, 平賀, 中野, 鈴木, 目, 同上
- 50) 正方晶ジルコニアにおける  $SiO_2$  の少量添加による超塑性特性の変化, 平賀, 打越, 小澤, 森田, 安田, 目, 同上
- 51)  $SiO_2$  添加正方晶ジルコニアの超塑性変形とイオン伝導度, 目, 打越, 平賀, 日本セラミックス協会秋期大会, 1997.10
- 52) The Tensile Creep Behavior of Superplastic Tetragonal Zirconia Doped with Small Amounts of  $SiO_2$ , K. Hiraga, H. Yasuda and Y. Sakka, 11th Int. Conf. on Strength of Mater., 1997.9, Prague.
- 53) Cavity Damage Accumulation and Fracture in  $SiO_2$ -Doped Zirconia during Superplastic Deformation, K. Hiraga, H. Yasuda, 同上.
- 54) Preparation of fine microstructure  $Al_2O_3$ / $ZrO_2$  composites by colloidal processing, T. S. Suzuki, Y. Sakka and K. Hiraga, PCRM, 1997.10, San Francisco co.
- 55) アルミナセラミックスの超塑性, 平賀, 目, 金属間化合物研究委員会(日本塑性加工学会), 1997.10
- 56) コロイドプロセスによるセラミック微細粒組織の作製と超塑性, 目, 平賀, 化学装置材料委員会(化学工学会), 1997.10
- 57) 微粒子のコロイド分散における超音波照射の効果, 鈴木, 中野, 目, 平賀, 粉体粉末冶金協会秋季大会, 1997.11
- 58) コロイドプロセスによるアルミナ添加正方晶ジルコニアの作製, 阿久津, 目, 鈴木, 平賀, 伊藤, 同上
- 59)  $Al_2O_3$ - $ZrO_2$  系のコロイドプロセス, 目, 鈴木, 阿久津, 平賀, 粉体工学会, 1997.11
- 60) コロイドプロセスによる微細構造物質の作製, 目, 打越, 鈴木, 小澤, 平賀, 日本MRSシンポジウム, 1997.12
- 61) フロンティアセラミックスの高温力学特性, 平賀, 目, 同上
- 62) コロイドプロセスによって組織制御した細粒セラミックスの超塑性, 平賀, 目, シンポジウム'98「明日をめざす科学技術」, 科学技術庁, 1998.2
- 63) Preparation and some properties of  $SiO_2$ -doped tetragonal zirconia, Y. Sakka, T. Uchikoshi, K. Ozawa, K. Morita, H. Yasuda and K. Hiraga, US-Japan Workshop on Electrically Active Ceramic Interfaces, 1998.3, Boston.
- 64) アルミナ添加正方晶ジルコニアの作製と特性, 阿久津, 目, 鈴木, 平賀, 伊藤; インテリジェントマテリアルフォーラム, 1998.3
- 65)  $SiO_2$  微量添加ジルコニアのクリープ特性に対する組織変化の影響, 森田, 目, 平賀, 日本金属学会春季大会, 1998.3
- 66) 超塑性  $Al_2O_3$ -10vol% $ZrO_2$  における動的組織変化と引張変形挙動との関係, 平賀, 中野, 鈴木, 目, 同上

## (誌上発表)

- 1) Processing of Silicon Carbide-Mullite-Alumina Nanocomposite, Y. Sakka, D. D. Bidinger and I. A. Aksay, J. Am. Ceram. Soc., 78, 479-86 (1995).
- 2) Characterization of Degraded Surfaces of Al and AlN Ultrafine Powders, Y. Sakka, H. Okuyama, T. Uchikoshi and S. Ohno, Nanostructured Mater., 5, 577-88 (1995).
- 3) Degradation Behaviour of Advanced Ceramic Powders: (I) Superconducting and Tetragonal Zirconium Oxide, Y. Sakka, T. Uchikoshi and S. Ohno, Advances in Science and Technology 3B, 1011-18 (1995).
- 4) Degradation Behaviour of Advanced Ceramic Powders: (II) AlN and TiN Ultrafine Powders, Y. Sakka, T. Uchikoshi, H. Okuyama and S. Ohno, Advances in Science and Technology 3B, 14 51-58 (1995).
- 5) コロイドプロセスによる微細構造の制御, 目, セラミックス, 30, 1017-20, (1995).
- 6) Microstructures of  $SiO_2$ -doped tetragonal zirconia, E. Takakura and K. Hiraga, Proc. 12th Japan-Korea Seminar on Ceram., 271-274, (1995).
- 7) アルミナ超微粉のプレッシャーフィルトレーション,

- 打越, 目, 奥山, 粉体および粉末冶金, 42, 309-13 (1995).
- 8) 化学還元法により作製した(Fe,Co)BおよびNi-B系非晶質超微粒子の放電焼結 洪, 小澤, 目, 粉体および粉末冶金, 42, 323-29 (1995).
  - 9) Cavity damage accumulation in superplastic ceramics, K.Nakano and K.Hiraga, Proc. 12th Japan-Korea Seminar on Ceram., 296-300 (1995).
  - 10) Hydrogen Sorption-Desorption Characteristics of Mixed and Composite Ni-TiN Nanoparticles, Y. Sakka and S. Ohno, Nanostruct. Mater., 7, 341-53 (1996).
  - 11) Pressure Filtration of Alumina Fine Particles, T. Uchikoshi, Y. Sakka and K.Ozawa, 5th World Congress of Chemical Engineering, 1007-12 (1996).
  - 12) Hydrogen desorption characteristics of composite Co-TiN nanoparticles, Y. Sakka and S.Ohno, Appl. Surf. Sci., 100/101, 232-37 (1996).
  - 13) Intergranular Damaging Behavior in Zirconia-Dispersed Alumina during Superplastic Deformation, K. Nakano and K. Hiraga, Proc. 13th Korea-Jpn. Seminar on New Ceram., 198 (1996).
  - 14) Fracture Toughness of SiO<sub>2</sub>-Doped Tetragonal Zirconia, E. Takakura and K. Hiraga, ibid., 211 (1996).
  - 15) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-15Vol%ZrO<sub>2</sub>微粒子系のコロイドプロセス 鈴木, 目, 平賀, 粉体および粉末冶金, 44, 356-61 (1997).
  - 16) シラス／アルミナ軽量複合体の合成とその特性 袖山, 目, 神野, 浜石, J.Ceram. Soc. Jpn., 105, 815-20 (1997).
  - 17) Preparation and Sintering of Silica-doped Zirconia by Colloidal Processing, T.Uchikoshi, Y. Sakka, K. Ozawa, and K. Hiraga, ibid., 457, 33-38 (1997).
  - 18) Cavitation Damage Mechanisms in a Superplastic Zirconia (3Y-TZP), K.Hiraga and K.Nakano, Mater. Sci. Forum., 243-245, 387 (1997).
  - 20) Morphology and hydrogen Desorption Characteristic of Ni-TiN Nanocomposite Particle Prepared by RF Plasma, Y. Sakka, H. Okuyama, T. Uchikoshi and S. Ohno, Nanostruct. Mater., 8, 465-75 (1997).
  - 21) The Tensile Creep Behavior of Superplastic Tetragonal Zirconia Doped with Small Amounts of SiO<sub>2</sub>, K. Hiraga, H. Yasuda and Y. Sakka, Mater. Sci. Eng., A234-236, 1026-1029 (1997).
  - 22) Cavity Damage Accumulation and Fracture in SiO<sub>2</sub>-Doped Zirconia during Superplastic Deformation, K. Hiraga and H. Yasuda, A234-236, 343-346 (1997).
  - 23) ゾルーゲル法によるSiO<sub>2</sub>添加ZrO<sub>2</sub>の作製 小澤, 目, 打越, 平賀, J.Ceram. Soc. Jpn., 106, 234-36 (1998).
  - 24) Pressure Filtration and Sintering of Fine Zirconia Powder, T. Uchikoshi, Y. Sakka, K. Ozawa and K. Hiraga, J. Europ. Ceram. Soc., 18, 669-74 (1998).
  - 25) Preparation and some properties of SiO<sub>2</sub>-doped tetragonal zirconia, Y. Sakka, T. Uchikoshi, K. Ozawa, K. Morita, H. Yasuda and K. Hiraga, Proceedings of US-Japan Workshop on Electrically Active Ceramic Interfaces, 97-100 (1998).
  - 26) Superplastic Tensile Ductility Enhanced by Grain Size Refinement in a Zirconia-Dispersed Alumina, K. Nakano, T.S. Suzuki, K. Hiraga and Y. Sakka, Scr. Mater., 38, 33-38 (1998).
  - 27) Preparation of fine-grained monoclinic zirconia ceramics by colloidal processing, T. Uchikoshi, Y. Sakka, K. Ozawa and K. Hiraga, J. Mater. Res., 13, 940-43 (1998).
  - 28) 6.5倍まで伸びるアルミナ系セラミックス, 目, 平賀, 金属プレス, 30, 30-33 (1998).
  - 29) Effect of Ultrasonication on Colloidal Dispersion of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZrO<sub>2</sub> Powders in pH Controlled Suspension, T. S. Suzuki, Y. Sakka, K. Nakano and K. Hiraga, Mater. Trans. JIM, 39, 689-92 (1998).
  - 30) Preparation of Fine-Grained Zirconia Systems Through Colloidal Processing, Y. Sakka, T. Uchikoshi, K. Ozawa, T. S. Suzuki and K. Hiraga, Ceramic Trans. 83, 233-240 (1998).
  - 31) Preparation of Shirasu/Alumina Lightweight Composites Through Colloidal Processing, Y. Sakka and K. Sodeyama, ibid., 83, 283-290 (1998).
  - 32) Effect of Silica Doping on the Electrical Conductivity of 3Y-TZP Prepared by Colloidal Processing, T. Uchikoshi, Y. Sakka and K. Hiraga, J. Electroceram. (in press).
- 4) 特許出願等
1. アルミナ系超塑性セラミックス, 目, 鈴木, 中野, 平賀 (特許願平9-227965)
  2. 単斜晶ジルコニア緻密焼結体の作成方法, 打越, 小澤, 目, 平賀 (特許登録2952349, H11年7月16日)

# 光イオン化過程の制御に関する研究

基盤研究

プロセス制御研究部

小川洋一, 鯨井 僥, 尾崎 太\*

平成 7 年度～平成 9 年度

## 要 約

レーザー光による共鳴イオン化プロセスのアプリケーションには分離技術、表面分析技術等様々なもののが考えられている。しかし、このプロセスには効率の悪い励起・イオン化過程、イオン回収過程等の問題点がある。そこでこれら素過程を効率良く行わせるための知見を得ることを目的として基礎的に検討した。まず、光イオン化過程を効率的に行うために、二波長二段階レーザー共鳴イオン化法によりルテチウム(Lu)原子の自動イオン化状態の探索を行った。オプトガルバノ分光法及び原子ビーム発生レーザー共鳴イオン化分光法を用いた。オプトガルバノ分光法によって24の偶パリティの高エネルギー自動イオン化状態を検出した。又、原子ビーム発生レーザー共鳴イオン化分光法により102の偶パリティ自動イオン化状態を見出した。これらの状態を経由することによって、基底状態のルテチウム原子を効率的にイオン化することができる。次に、共鳴イオン化により生成する弱電離プラズマ内より目的イオンを効率良く回収する過程のパラメータとして、プラズマのイオン密度、電子温度を想定し、これらパラメータを測定する装置を試作した。

## 1 光イオン化過程の効率化

### 1. 1 緒言

原子に不適切な波長やエネルギーの光を照射してもイオンの生成効率は低い(非共鳴イオン化)。自動イオン化状態を経由すると効果的に原子をイオン化できることが知られている。原子を第一イオン化限界の上の高励起状態に励起すると、一般には直ちにイオンと電子になるが、一度高励起状態の励起原子になった後電子を放出してイオンになる現象があり、これが自動イオン化と呼ばれる。自動イオン化過程は非共鳴イオン化過程に比べて励起断面積が大きいことから、光イオン化を効率的に行うには自動イオン化過程の経路やエネルギー値、状態などに関する十分な知見を得ておく必要がある。自動イオン化状態は、イオン化限界の上に存在するが、その準位の存在するエネルギー値は予測が困難なため系統的な探索が必要である。このようなエネルギー準位を探索することで光エネルギーを効果的にイオン化エネルギーに利用できるのみならず、励起準位の基礎的知見を得ることができる。自動イオン化状態の研究例は、水素、ヘリウム、アルカリ金属あるいはアルカリ土類金属など電子構造の比較的簡単な軽原子に限られてきた。数多くの外殻電子を持ち、その構造が複雑な重原子の高励起準位に関する基礎的研究は少なく、その励起経路やエネルギー値、状態などの知見は不十分である。このため、重原子の高励起原子準位の十分な情報を得るために今後地

道な研究の積み重ねが必要である。なかでも希土類原子は電子数が多く、エネルギー状態も接近しており複雑である。ルテチウムは4f電子が充填されてゆく希土類原子の最後のメンバーであり、希土類原子の中でも研究例が少ない。そこでルテチウムを例にとって、レーザー分光システムを構築し、オプトガルバノ分光法及び原子ビーム発生レーザー共鳴イオン化分光法を用いて偶パリティの自動イオン化状態の探索を行った。原子のエネルギー状態は例えば $^{2S+1}L_J^o$ のように記述される。ここでLは全軌道角運動量、Sは全スピン角運動量、Jは全角運動量を表わしている。左肩の $2S+1$ は多重度と呼ばれる。右肩についたoはパリティで、これはLが偶数(e, 普通省略)か奇数(o)に分けることであり、パリティはeven→odd, odd→evenのように遷移に伴って交互に変化する。ルテチウム原子の基底状態は偶パリティの $(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6) 5d 6s^2 {}^2D_{3/2}$  ( $E = 0 \text{ cm}^{-1}$ ) で表わされる(以下 $5p^6$ まで省略)。従って二段階の共鳴励起で偶パリティの状態になる。ルテチウム原子の第一イオン化限界は $6s^2 {}^1S_0$  ( $E = 43762.39 \text{ cm}^{-1}$ ) である。

### 1. 2 オプトガルバノ分光法によるルテチウム原子の偶パリティ自動イオン化状態の研究

#### 1. 2. 1 オプトガルバノ分光法

放電プラズマ中の原子に波長可変色素レーザーを照射した時に共鳴励起する現象が起き、イオンや電子の数が増えるのでインピーダンス変化が生じる。この現象をオプトガルバノ効果と呼ぶ。これを電圧の降下として検出する分光法がオプトガルバノ分光法であり、高感度で安定性も高い方法である。ルテチウム原子の励起手法としては、第一イオン化限界のエネルギーと利用可能な色素レーザーのエ

\* 死亡

ルギーの関係から、二つの異なる波長の光を原子に連続して共鳴吸収させ励起させる二波長二段階共鳴励起を行った。

### 1. 2. 2 実験方法

図1に実験に用いたオプトガルバノ分光法のブロック図を示す。放電プラズマ源としてルテチウムを陰極材料とするホローカソードランプを用いた。エキシマーレーザーで励起した色素レーザーの時間差を設けた二本のパルスレーザー光を、ホローカソードランプの陰極部に生成する負グロー内に反対方向から照射し、重ねた。一段目励起色素レーザーで、負グローのプラズマ内に生成した基底状態 $5d6s^2$  ${}^2D_{3/2}$ のルテチウム原子を中間励起準位に励起した後、二段目励起色素レーザーの波長を走査した。二つのレーザー光の合計エネルギーが自動イオン化状態のエネルギーと一致(共鳴)した時に生じるオプトガルバノ信号を検出することにより、第一イオン化限界の上に存在する自動イオン化状態を調べた。一段目及び二段目励起レーザーの強度は弱くして、非共鳴イオン化が起こらないように注意した。波数( $1/\lambda$ ,  $\text{cm}^{-1}$ )の較正はネオン(ホローカソードランプの封入ガス)の既知の線とファブリ・ペロー干渉計(エタロン)の信号を用いて行った。一段目励起レーザーの色素としてはクマリン460を用い、波長は奇パリティの励起準位 $5d6s({}^3D)6p$  ${}^2D_{3/2}{}^0$ ( $\lambda_1 = 451.8\text{nm}$ ,  $E_1 = 22124.70\text{cm}^{-1}$ )又は $5d6s({}^3D)6p$  ${}^2D_{5/2}{}^0$ ( $\lambda_1 = 465.8\text{nm}$ ,  $E_1 = 21462.35\text{cm}^{-1}$ )に固定した。また二段目励起は波長や強度に応じて5つの色素(DPS, Bis-MSB, スチルベン420, クマリン440, クマリン460)を用い、レーザーの波長を走査した。図2には本研究に関係したルテチウム原子のエネルギー準位を示した。

### 1. 2. 3 実験結果と考察

基底状態から $5d6s({}^3D)6p$  ${}^2D_{3/2}{}^0$ を一段目励起準位として励起した場合、この経路を経由して17個の自動イオン化状態が見つかった。一方、 $5d6s({}^3D)6p$  ${}^2D_{5/2}{}^0$ を一段目励起準位として経由した場合には10個の自動イオン化状態が見つかった。これら27個のうち一部は両方の一段目励起準位を

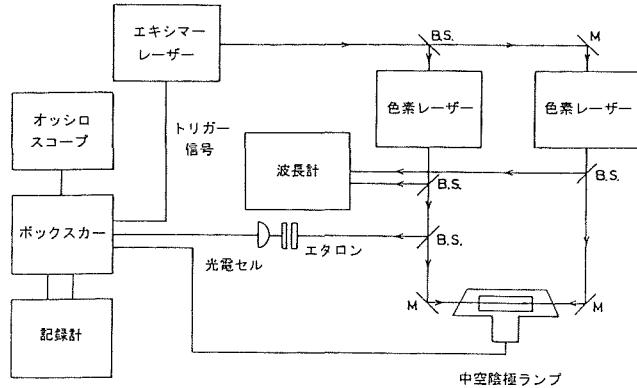


図1 オプトガルバノ分光法のブロック図

B.S. : ビームスプリッター, M : ミラー

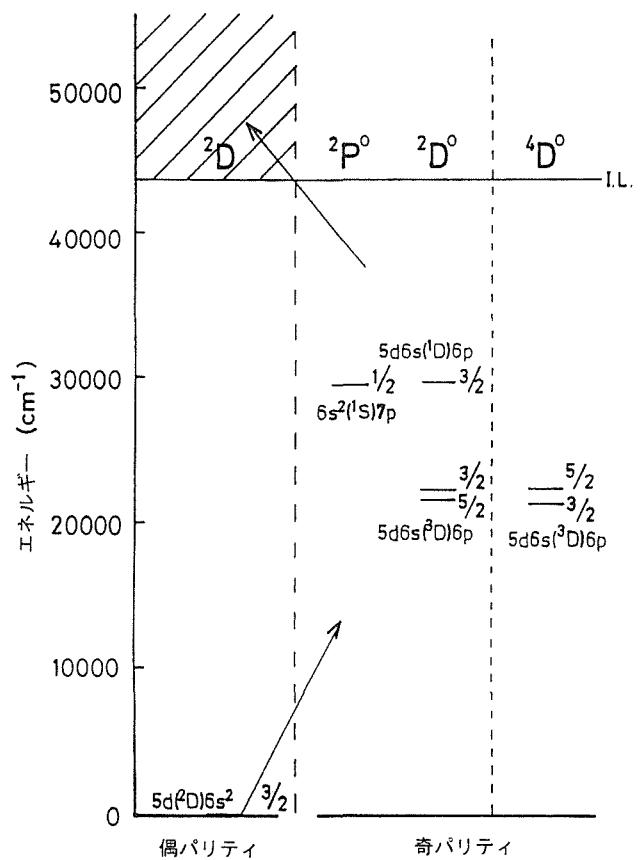


図2 ルテチウム原子における関係するエネルギー準位図  
I.L. : 第一イオン化限界

経由した重複した準位であり、整理すると全部で24個の自動イオン化状態を見つかったことになる。24個のうち13個は今回の研究で初めて見出された自動イオン化状態である。測定精度は $\pm 0.3\text{cm}^{-1}$ である。これらの自動イオン化状態のJの取りうる値が一光子遷移の選択則 $\Delta J = 0, \pm 1$ に基づいて推定された。即ち、J=3/2の一段目励起準位からはJ=1/2, 3/2, 5/2のいずれかに遷移し、J=5/2の一段目励起準位からはJ=3/2, 5/2, 7/2のいずれかに遷移する。従って、本研究でJ=3/2のみを一段目励起準位とする自動イオン化状態のJは1/2, J=3/2と5/2の両方を一段目励起準位とする自動イオン化状態のJは3/2か5/2, そしてJ=5/2のみを一段目励起準位とする自動イオン化状態のJは7/2である。 $5d6s({}^3D)6p$  ${}^2D_{3/2}{}^0$ を一段目励起準位として用いた場合、43831.6と44700.5 $\text{cm}^{-1}$ の強度が強く、 $5d6s({}^3D)6p$  ${}^2D_{5/2}{}^0$ を一段目励起準位として用いた場合には、44075.6 $\text{cm}^{-1}$ の自動イオン化状態の強度が強いことが明らかになった。

### 1. 3 原子ビーム発生レーザー共鳴イオン化分光法によるルテチウム原子の偶パリティ自動イオン化状態の研究

#### 1. 3. 1 原子ビーム発生レーザー共鳴イオン化分光法

原子ビーム発生レーザー共鳴イオン化分光法は、ビーム

状の原子を発生させ、そこにレーザーを照射し原子を中間励起準位に共鳴励起させた後、イオン化・検出する高感度な方法である。1. 2節のオプトガルバノ分光法を用いた、ルテチウム原子の高エネルギー自動イオン化状態の研究では、二波長二段階共鳴励起によって $5d6s(^3D)6p\ ^2D_{3/2}^0$ ( $\lambda_1=451.8\text{nm}$ )状態経由の場合については、第一イオン化限界から $46424\text{cm}^{-1}$ まで、 $5d6s(^3D)6p\ ^2D_{5/2}^0$ ( $\lambda_1=465.8\text{nm}$ )状態経由の場合は $46259\text{cm}^{-1}$ までの自動イオン化状態を検討した。しかしオプトガルバノ分光法では、 $5d6s(^3D)6p\ ^2D_{3/2,5/2}^0$ より高エネルギーの一段目励起準位を検出することができなかっただため、さらに高いエネルギーを持った自動イオン化状態を調べることができなかつた。そこで、ルテチウムの原子蒸気を発生させ、一段目励起レーザーの色素としてp-ターフェニルを用いたところ、より高エネルギーの $5d6s(^1D)6p\ ^2D_{3/2}^0$ ( $\lambda_1=337.6\text{nm}$ ,  $E_1=29607.98\text{cm}^{-1}$ )及び $6s^2(^1S)7p\ ^2P_{1/2}^0$ ( $\lambda_1=339.6\text{nm}$ ,  $E_1=29430.90\text{cm}^{-1}$ )状態を一段目励起準位として検出することができたので、二波長二段階レーザー共鳴イオン化分光法を用いて、ルテチウム原子のさらに高いエネルギーの自動イオン化状態の検討を行つた。また、これまで $6s^2(^1S)7p\ ^2P_{1/2}^0$ を経由した自動イオン化状態の研究例はない。

### 1. 3. 2 実験方法

図3に実験に用いた原子ビーム発生レーザー共鳴イオン化分光法のブロック図を示す。ルテチウムの原子ビームは、タンタル製ハースライナーに約60gのルテチウムインゴットを入れ、真空( $10^{-5}\text{Pa}$ オーダー)チャンバー中に蒸発させて作った(参考文献1)の図1を参照)。蒸発源は磁場偏向型の電子ビーム装置で、加速電圧は4 kVである。エミッション電流は40-75mAで電子ビームによる投入電力は160-300Wになる。電子ビームは試料表面を走査した。ハースライナーと水冷銅るつぼの接触性により冷却効率が大きく変化する。試料表面の温度は1200°C以上で、これは二色温度

計を用いて真空チャンバー上方の窓を通して測定した。原子ビームは電圧をかけて熱運動イオンを除いた後、内径4 mmの耐火物チューブ(コリメーター)を通してビームの方向を揃えた。エキシマーレーザーで励起した二台の色素レーザーを、お互いに反対方向から真空容器中で重ね、かつルテチウム原子ビームに直角に交差させた。二台の色素レーザー間には約4ナノ秒の時間差を設けた。一段目励起の色素レーザーの波長を $5d6s(^1D)6p\ ^2D_{3/2}^0$ 又は $6s^2(^1S)7p\ ^2P_{1/2}^0$ の第一段階共鳴に固定し、二段目励起の色素レーザーの波長を色素を12種類(DPS, エグザライト411, スチルベン420, クマリン440, クマリン460, クマリン480, クマリン500, クマリン540A, ローダミン590, ローダミン610, DCM, LD690)代えて走査した。この際、波長域による反射率の違いを考慮して400-600nm用のミラーあるいは500-700nm用のミラーを使用した。二波長二段階共鳴励起によって生じたイオンは、電極間に高電圧(1.7kV/cm)をかけて運動方向を直角に曲げ加速し二次電子増倍管に衝突させ5 kVをかけて電子を増倍し検出した。生じたピークのうち、一段目励起のレーザーを消した時、消失したピークが求めていたものである。既知のネオングロークの波数及びエタロンによるマーカーを利用して測定波数(エネルギー)を校正した。二台の色素レーザーの波数を合計して自動イオン化状態のエネルギーが決定された。

### 1. 3. 3 実験結果と考察

基底状態のルテチウム原子ビームの一段目励起レーザーによる共鳴により、奇 parity の $5d6s(^1D)6p\ ^2D_{3/2}^0$ と $6s^2(^1S)7p\ ^2P_{1/2}^0$ 励起準位が検出された。二波長二段階レーザー共鳴により、 $5d6s(^1D)6p\ ^2D_{3/2}^0$ 状態を一段目励起準位として用いた場合、 $46215\text{cm}^{-1}$ から $54600\text{cm}^{-1}$ まで検討し、自動イオン化状態が86検出された。一方、 $6s^2(^1S)7p\ ^2P_{1/2}^0$ 状態の一段目励起準位を用いた場合は第一イオン化限界から $54423\text{cm}^{-1}$ まで検討し、49の自動イオン化状態が検出された。重複した準位を差し引いて、合計102のルテチウム原子の偶 parity 自動イオン化状態が見出された。これらのうち98個は今回初めて見つかった準位である。試料加熱の電子ビームのエミッション電流が必ずしも安定していなかつたので、測定精度は最大で $\pm 1.25\text{cm}^{-1}$ である。これらの自動イオン化状態のJの取りうる値が一光子遷移の選択則に基づいて推定された。重い原子はLSカップリングよりもjjカップリング(jは電子の角運動量)によって、よりよく記述されるといわれる。LSカップリングでは遷移の際、 $\Delta L = \pm 1$ ,  $\Delta S = 0$ の選択則が成立するが、ルテチウムでは図2のように $D \rightarrow D^0$ 遷移( $\Delta L = 0$ )をしたり、多重度が2→4に変化する2)遷移( $\Delta S = 1$ )をするので、LSカップリングは当てはまらない。jjカップリングではLとSはもはや良い量子数ではない。本研究ではルテチウム原子の一段目励起準位に $P^0$ 状態と $D^0$ 状態を用いたが、これらの状態を経由した自動イオン化状態のLの推定は行うことができない。

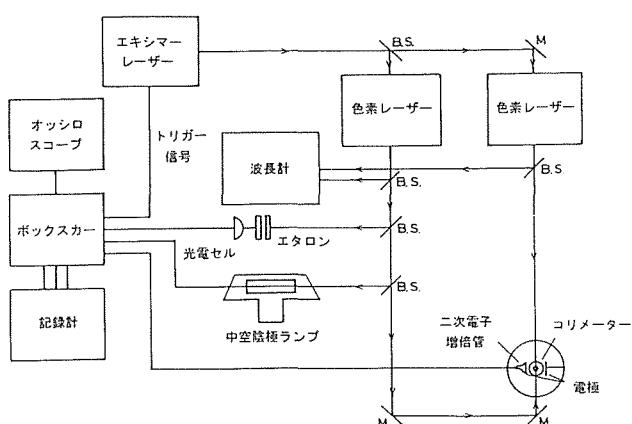


図3 原子ビーム発生レーザー共鳴イオン化分光法のブロック図  
B.S. : ビームスプリッター, M : ミラー

い。図4に $6s^2(^1S)7p\ ^2P_{1/2}^0$ を一段目励起準位とし、二段目の共鳴励起を測定したときのチャートの一例を示す。Aはルテチウム原子の信号、Bはネオンのオプトガルバノ信号、Cがエタロンの縞の信号である。二つのネオンピークのエネルギーはそれぞれ19639.65と19664.19cm<sup>-1</sup>なので、Aのピークのエネルギーは19651.9cm<sup>-1</sup>と計算される。一段目励起準位エネルギーの29430.90cm<sup>-1</sup>と合計して、図4の自動イオン化状態のエネルギーは49082.8cm<sup>-1</sup>と計算される。

## 2 イオン分離過程の評価

### 2. 1 はじめに

レーザー共鳴イオン化法では、光電離によって生成したイオンは通常静電場によって回収されるが、電極間に存在するのはイオンばかりでなく電子をも含む光電離プラズマ

であるため、直接電界を印加してもイオンの移動速度は小さく、また、イオンシースの生成により回収イオン量は制限される。

プラズマ内よりのイオン回収を評価する場合、プラズマのイオン密度によって三つの領域にわけて考えることができる。①非常にプラズマの密度が低く、プラズマによる電界の遮蔽がほとんど起こらない低密度領域、②イオンシースが発生して電界が遮蔽される中密度領域、③数μmのボームシースにより電界が全くプラズマ中に浸透できない高密度領域。共鳴イオン化プロセスでは、生成する光電離プラズマは通常②の中密度領域にあることが多く、回収イオン量は空間電荷制限電流で制限される。この制限電流の大きさはイオンシース厚の関数であり、さらにイオンシース厚はイオン密度および電子温度をパラメータとして表される<sup>3)</sup>。このためイオン分離過程の評価には、イオン密度、電子温度の評価が重要になり、そのための実験装置を試作した。

### 2. 2 実験装置及び方法

実験装置の概略図を図5に示す。タンタル製ルツボ内の金属を電子銃により加熱蒸発させ、直径4mmのスリットを通して過させることによりコリメートして原子ビームを発生させた。エキシマレーザー励起パルス色素レーザー光を内径4mmのバッフルを通して真空容器内の原子ビームに直交させるように照射して、光電離プラズマを生成した。プラズマ生成部(レーザー照射部)に直径1mm、長さ5mmの白金製ラングミュアプローブを挿入し、外部回路により

(株) 極端信号

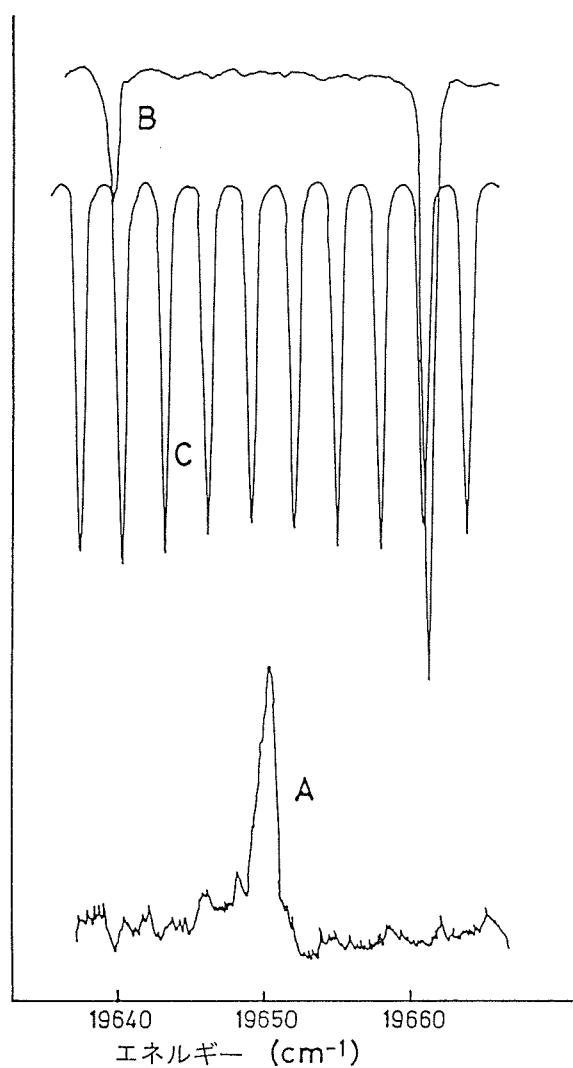


図4  $6s^2(^1S)7p\ ^2P_{1/2}^0$ を一段目励起準位とした時の、二段目共鳴のチャートの一例

A: ルテチウム原子の信号、B: ネオンのオプトガルバノ信号、C: エタロンの縞の信号

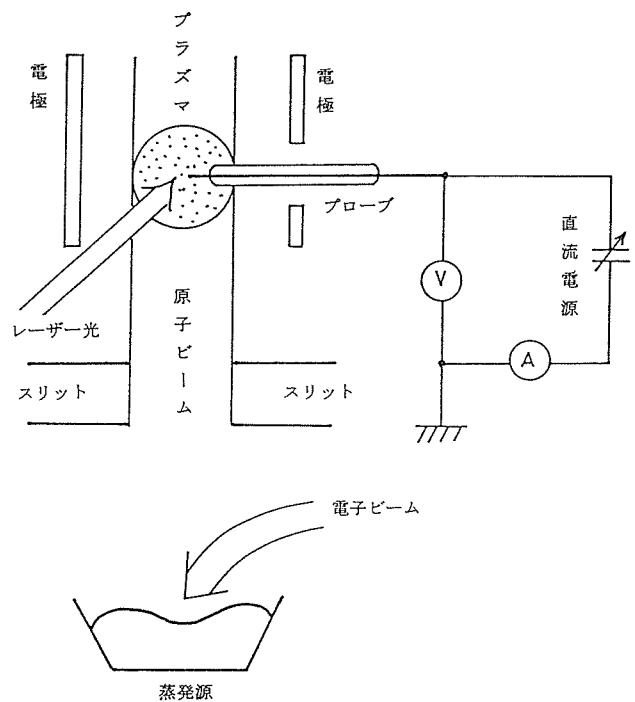


図5 イオン密度、電子温度測定装置

精密直流電源からプローブ電位を変化させ、この時のプローブ電流をオッショスコープにより測定することとした。

ネオジム原子ビームに308nmのXeClパルスエキシマレーザー光および577.6nmのパルス色素レーザー光を照射し、非共鳴二光子吸収あるいは共鳴三光子吸収<sup>4)</sup>によりネオジムの光電離プラズマを発生させて測定をおこなっているが、安定した良好なデータが得られず、多くの検討課題が残されている。

### 参考文献

- 1) 小川洋一, 尾崎 太, 鯨井 倭, 安藤 勉: 金属材料技術研究所研究報告書18(1996), 109.
- 2) Xu, C. B., Xu, X. Y., Ma, H., Li, L. Q., Huang, W., Chen, D. Y. and Zhu, F. R., J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., 26(1993), 2827.

- 3) 堤井信力: プラズマ基礎工学, 内田老鶴圃, (1986) p28
- 4) 小川洋一, 尾崎 太, 吉松史朗, 千葉光一, 梅田博司, 佐伯正夫: 日本金属学会誌, 35(1991) 545

### 研究発表

(誌上)

- 1) Observation of Even-Parity Autoionization States of Lutetium Atom by Optogalvanic Spectroscopy, Kujirai, O and Ogawa, Y., J. Phys. Soc. Japan, 67(1998) 1056.
- 2) Study of Even-Parity Autoionization States of Lutetium Atom by Atomic Beam and Laser Resonance Ionization Spectroscopy, Ogawa, Y. and Kujirai, O., submitted.

# 多孔質体を用いた固体電解質の創製に関する研究

基盤研究

特別研究官付

中村博昭, 小玉俊明, 小川洋一<sup>\*1</sup>, 笠原 章<sup>\*2</sup>

平成7年度～平成9年度

## 要 約

$\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系の組成のガラス質を結晶質にした試料を作り、これを固体電解質として $\text{SO}_2$ 濃度の異なる濃淡電池を作り起電力について検討した。結晶質は高イオン伝導性を示し、イオン輸率が1であるが、固体電解質として使用出来る温度の上限は973Kであることから、使用温度上限域の拡大を図るために、多孔質酸化物の中に $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系を浸潤させる方法と、イオン伝導性について検討した。気孔率19%の $\text{ZrO}_2-\text{CaO}$ 系の多孔質に $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Li}_2\text{SO}_4-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系を浸潤させたことによって、導電率の測定は1090Kまで測定が可能となり、浸潤させる前よりも120K上昇させることができる。導電率は1050Kにおいて $10^1 (\text{S} \cdot \text{m}^{-1})$ であり、超イオン伝導を示すことから $\text{SOx}$ センサー用の固体電解質として使用可能である。

高純度のIIa族の $\text{CaS}$ とIa族の $\text{Na}_2\text{S}$ の粉末から、焼成によって $\text{CaS}-\text{Na}_2\text{S}$ 系の固溶体を作り、種々の硫黄分圧( $P_{\text{S}_2}$ )中で導電率を測定した。焼成過程で1323K以上でNaが昇華するので、1323Kの温度が固溶体にする最適温度であった。 $\text{CaS}$ に5 mol%の $\text{Na}_2\text{S}$ を固溶したことにより、 $\text{CaS}$ の格子定数を $0.006 \times 10^{-10} \text{m}$ 増加させることができた。導電率は95 $\text{CaS}-5\text{Na}_2\text{S}$ の固溶体にすることによって、 $\text{CaS}$ よりも2桁以上増加させることができた。95 $\text{CaS}-5\text{Na}_2\text{S}$ の固溶体の導電率は種々の硫黄分圧( $P_{\text{S}_2}$ )の雰囲気中で一定である。よって、95 $\text{CaS}-5\text{Na}_2\text{S}$ の導電率は $10^{-3} (\text{S} \cdot \text{m}^{-1})$ の高イオン伝導体であり、硫化物固体電解質として使用可能である。

## 1 $\text{SOx}$ センサー用の固体電解質

### 1. 1 緒言

この1世紀の間に化石燃料の消費量は年毎に増加しており、それと共に産業は著しく発展し生活水準も向上した。その代償として化石燃料の燃焼に伴い排出されるガスによって自然環境に影響をおよぼすことが懸念されている。排ガスの中に含まれている $\text{SOx}$ ( $X = 2, 3$ )は酸性雨の原因物質の一つに考えられており、燃焼室近傍や煙道における高温度の排気ガス中の $\text{SOx}$ 濃度をリアルタイムで測定し、制御して低減化する必要がある。

固体電解質を用いたセンサーは濃淡電池型による構造からできており、高温度において作動している。酸化物の安定化ジルコニア( $\text{ZrO}_2$ 系)は高いイオン伝導性を示し、熱的・化学的に安定であることから、酸素センサーとして実用化されている。 $\text{SOx}$ を分析する方法として固体電解質を用いた濃淡電池型のセンサも一つと考えられることから幾つもの研究が行われている。

$\text{SOx}$ センサ用の固体電解質としてIa族の硫酸塩についての研究では、GauthierとChamberland<sup>(1)</sup>の $\text{K}_2\text{SO}_4$ 、JacobとRao<sup>(2)</sup>の $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、WorrellとLiu<sup>(3)</sup>の $\text{Li}_2\text{SO}_4$ がある。これらの硫酸塩のはほとんどは相転移に伴う体積変化によって固

体電解質中にクラックが発生しやすいことが斎藤と丸山<sup>(4)</sup>によって明らかにされており、このクラックがガス透過の原因になっている。酸化物のNaイオン伝導体を固体電解質に用いた $\text{SOx}$ センサの研究においては杉本と幸塚<sup>(5)</sup>のベータアルミナ( $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ )、斎藤ら<sup>(6)</sup>のNASICON( $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ )について行なわれたが、 $\text{SOx}$ の濃度変化に対して得られる起電力の応答に長時間を必要としていた。

これらの幾つもの問題点を改善するための研究として、結晶粒界に空隙ができるにくい合成方法によって、33.9 $\text{Li}_2\text{O}-33.9\text{B}_2\text{O}_3-29\text{Li}_2\text{SO}_4-3.2\text{Al}_2\text{O}_3$ からなる酸化物と硫酸塩との多元系からなる複合化合物の固体電解質を用いた濃淡電池を作り、前記の $\text{SOx}$ 濃度変化に対する応答性の比較について行われている<sup>(7)</sup>。この濃淡電池の得られた起電力は、ネルンストの式に一致し $\text{SOx}$ 濃度の変化に対して150sの応答性を示し優れた特性を示した。しかし、この固体電解質の使用できる上限温度は943Kと限界があった。燃焼室近傍での排気ガスは高温になるので複合化合物の固体電解質を用いるためには高温側での改善が必要である。

本研究では33.9 $\text{Li}_2\text{O}-33.9\text{B}_2\text{O}_3-29\text{Li}_2\text{SO}_4-3.2\text{Al}_2\text{O}_3$ からなる固体電解質の使用上限温度を改善するために、複合化合物を多孔質の $\text{ZrO}_2-\text{CaO}$ 系の酸化物中に含浸させる方法、浸潤速度と気孔率との関係についての解明、含浸した33.9 $\text{Li}_2\text{O}-33.9\text{B}_2\text{O}_3-29\text{Li}_2\text{SO}_4-3.2\text{Al}_2\text{O}_3$ の溶出温度と気孔率の関係、電気伝導性、などについて種々の方法で検討を行った。

\*1 現在：プロセス制御研究部

\*2 現在：極高真空場ステーション

## 1. 2 実験方法

### 1. 2. 1 試料の調製

気孔率4~43%からなる各種 $ZrO_2-CaO$ 系の多孔質酸化物の空隙部分に、 $33.9Li_2O-33.9B_2O_3-29Li_2SO_4-3.2Al_2O_3$ を含浸させた。その方法は、 $33.9Li_2O-33.9B_2O_3-29Li_2SO_4-3.2Al_2O_3$ のmol比に秤量を行い、それぞれの粉末を1273Kの温度で試薬の粒子や融液中の気泡が完全になくなるまで溶解をした。(後述では $33.9Li_2O-33.9B_2O_3-29Li_2SO_4-3.2Al_2O_3$ を複合化合物と表記する。)

溶解した融液はAl製の鋳型に挟んで急冷し、ガラス質の板を作った。この時の冷却速度は約70K・s<sup>-1</sup>以上であった。ガラス質の試料は急冷による製法のために、熱的歪みが存在しているので、ヒビ割れや飛散しやすい。これを避けるためにガラス質の板をガラス転移温度(Tg)付近の約593K<sup>(8)</sup>において3.6ks加熱した後に43ksかけて室温まで徐冷する熱処理を行った。

### 1. 2. 2 含浸方法

複合化合物を多孔質酸化物に含浸させる方法はガラス質の板を粉碎後1073Kで溶解して、気孔率17~37%からなる各種 $ZrO_2-CaO$ 系の多孔質酸化物の約5mm角の立方体を、多孔質酸化物の表面から気泡が出なくなるまでの60~3000s浸した後、取り出し573Kに加熱したAl鋳型に360s放置した後徐冷を行い試料を作成した。

このように含浸させるのに要する時間が異なるのは、多孔質酸化物の空隙状態や結晶状態に影響し、多孔質酸化物と融液との毛細管現象や濡れ性に関係していると思われる所以、気孔率や空隙サイズに関係していると考えられる。

### 1. 2. 3 含浸用母材の多孔質酸化物

複合化合物を浸潤させる多孔質酸化物には、市販されている7種類の $ZrO_2-CaO$ (4~15%)系であり、それらの気孔率は4~43%と表示されている。これらの製造会社別による $ZrO_2-CaO$ 系の組成比・多孔質酸化物の用途・見掛け気孔率等の詳細は表1に示してある。

表1の左端は、本実験で用いた試料をNO.1からNO.7によって表してあり、本文中で後述するNO.1からNO.7はすべて表1の試料である。

それぞれの気孔率が異なる多孔質の $ZrO_2-CaO$ 系の板材および堿堿は任意の大きさに切断用砥石で切断し、3~5mmの立方体になるように研削をした。研削した試料の空隙内に詰まった研削粉を除去するために、洗浄して取り除き、これを乾燥してから種々の実験に用いた。

### 1. 2. 4 気孔率の測定

気孔率の方法は、JIS R 2205<sup>(9)</sup>耐火れんがの見掛け気孔率・吸水率・比重の測定法に準じて行った。なお、この測定法の適用範囲は溶融シリカ質のように微細な気孔を持つ特殊煉瓦も含まれており、この特殊煉瓦は適用から除外されている。本実験に用いた多孔質酸化物は $ZrO_2-CaO$ 系焼結体であるので、この測定法は適用できるものと考えられる。この方法によって得られた多孔質酸化物の見掛け気孔率は製造会社の気孔率と共に表1に併記してある。

### 1. 2. 5 浸潤速度の測定

多孔質酸化物に複合化合物を含浸させるために、浸潤速度を明らかにする必要がある。予備実験において最も含浸しにくい試料のNO.7を見つけた。この試料を切削し6面

表1 多孔質酸化物の詳細

NO	メー カー	メーカーによる用途	C a O含有量	比 重	気孔率a <sup>**</sup>	本実験の測定結果	
						気孔率b <sup>***</sup>	溶出温度 <sup>*</sup>
1	イ 工業株式会社	安定化ジルコニアの断熱板材	4 %	4. 8	4 %	19%	1091K
2			4 %	4. 2	27%	26%	993K
3			4 %	3. 3	43%	37%	975K
4	ロ 株式会社	金属溶解用堿堿材、各種耐火物	4 %	5. 3****	22%	17%	975K
5	ハ 株式会社	超高温炉炉材	5 %	4. 2	22%	25%	971K
6	ニ 株式会社	安定化ジルコニアのパイプ材	1.5 %	?	35%	37%	994K
7	ホ 会社	金属溶解用堿堿材	? %	?	? %	19%	953K

\* : 溶出温度は、 $ZrO_2-CaO$ 系に $Li_2O-B_2O_3-Li_2SO_4-Al_2O_3$ 系を含浸させた試料の溶出温度である。

\*\* : 気孔率aは、会社のカタログに銘記してある気孔率である。

\*\*\* : 気孔率bは、JIS R 2205の耐火れんがの見掛け気孔率測定方法に基づき、実際に測定した見掛け気孔率である。

\*\*\*\* : ニッカトー株式会社の比重は、かさ比重を表している。

すべてを研磨して、 $3.5\text{mm} \times 3.5\text{mm} \times 30\text{mm}$ の直方体にした。この直方体と複合化合物を白金坩堝に装填して1073Kの温度に保持し、直方体の試料と探針電極を固定したアルミナ管を下降させて、複合化合物の溶液に探針電極が浸かったのを確認し、試料の先端を溶液に1mm浸し任意の時間浸潤させ急冷した。この方法によって浸潤時間と多孔質酸化物が浸潤した距離を求めた。

### 1. 2. 6 溶出温度の測定

含浸した試料の溶出温度の測定はR熱電対を用いて、多孔質酸化物に含浸した立方体の試料を熱電対に固定した。R熱電対の先端部分は試料表面に完全に接触してある。これを電気炉の中心部にセットし、徐々に昇温しながらマイクロスコープを用いて目視観察を行なった。溶出温度は目視観察によって複合化合物を含浸させた試料表面から、複合化合物が溶出し熱電対に付着する温度を測定した。実験によって得られた溶出温度は表1に併記してある。

### 1. 2. 7 導電率の測定

導電率測定用セルは石英製ホルダーを用いた。電気抵抗を測定する試料は両側から白金製の電極板の中間に挟み、サンドイッチ構造の全体を石英製のロッドを介してスプリングで押しつけて固定した。白金電極板には溶接によって白金線のリード線を取り付け、交流ブリッジ回路に接続し、電気抵抗を測定する構造である。電気抵抗の測定に用いる石英製ホルダーは、試料の電気抵抗よりも非常に大きい電気抵抗体であるので、この石英製ホルダーによる測定による誤差は非常に少なく無視できるものと考えられる。

### 1. 3 実験結果および考察

#### 1. 3. 1 浸潤速度

NO.7の試料を浸潤速度ホルダーにセットして、先端部を1073Kの溶液中に $1 \times 10^{-3}\text{m}$ 浸した場合の時間と浸潤距離の関係を図1示す。図の勾配から浸潤速度を求めた結果、10s以下では $1.2 \times 10^{-3}\text{m/s}$ の浸潤速度であり、20s以上では一定の浸潤速度の $10^{-5}\text{m/s}$ であった。また、含侵材料へは0.01mまでは急激に浸潤している事を示し、浸潤速度

$1.2 \times 10^{-3}\text{m/s}$ の値は、坩堝の底から $8 \times 10^{-3}\text{m}$ までの距離間の測定で得られた。

これは試料中を溶液が浸潤する速度に、試料の温度分布が非常に関係していると考えられる。試料の温度分布による誤差は溶液の粘性・毛細管現象・表面張力・濡れ性などと深く関係しているからである。よって、浸潤速度の精度は実験に用いた電気炉の温度分布に大きく左右していると思われる。

本実験では試料NO.1~7に複合化合物を浸潤する場合には融液を底から $8 \times 10^{-3}\text{m}$ にしているので、白金坩堝内の試料の温度分布が異なったことによる影響は非常に小さいものと考えられる。また、7種類の多孔質体の中で最も浸潤しにくい材料であるNO.7の浸潤は5つの面を溶液に浸して、溶液を約3000sの時間浸潤させているので、浸潤速度の $1.2 \times 10^{-3}\text{m/s}$ を考慮すると十分に浸潤したものと考えられる。

NO.7の試料が浸潤しにくいのは、多孔質酸化物の空隙のサイズと分布状態に関係していると思われる。これは、空隙の大きい部分と空隙の小さい部分とで異なる速度で浸潤する事が推測できる。最初に小さな幾つもの空隙の連なりに溶液が浸潤したため、固体内部に存在した大きな空隙のガス出口をふさぐために、大きな空隙内の空気が抜けにくくなるので、浸潤の進行を妨げたものと考えられる。

#### 1. 3. 2 多孔質酸化物の拡大写真

試料NO.1から試料NO.7の多孔質酸化物の顕微鏡による組織を拡大した写真1, 2, 3にそれぞれ示す。(拡大写真の白色は多孔質酸化物の固体の部分であり、黒色は空隙部分である。)

写真1の試料NO.1と写真2の試料NO.7は同一の気孔率19%であるが、表面の粒子径が微細な試料と粗めの粒子が存在していることが確認できる。これは、表1についての用途と多孔質酸化物の拡大写真の観察から、固体形状および空隙形状の関連を検討した結果、大きく分けると3タイプに分類できると思われる。

表1のNO.1とNO.3の試料は結晶化した粒子径が細かく、空隙サイズも小さめで均一に分散している断熱材料の写真1をAタイプとした。NO.6の試料は、粒子径と空隙サイズもさらに細かく均一であるのでAタイプに属した。

試料NO.4とNO.7は結晶化した粒子径が粗く空隙は大きいが、粒子径と空隙サイズはほぼ均一であり、この試料を写真2に示してあり、Bタイプとした。

NO.2とNO.5の試料は結晶化した粒子径が上記の試料の混合している試料を写真3に示してあり、Cタイプとした。

#### 1. 3. 3 溶出温度

図2には、顕微鏡組織図から明らかにしたA・B・Cタイプに複合化合物を浸潤させた試料の、気孔率と溶出温度の関係を示してある。

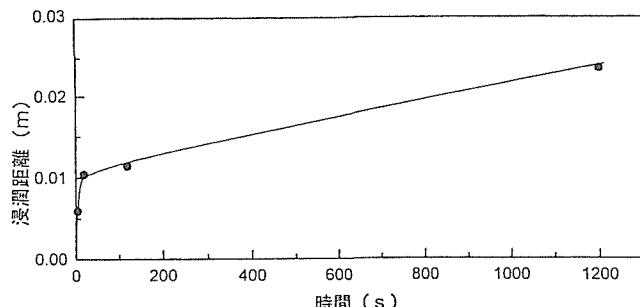


図1 時間と浸潤距離の関係

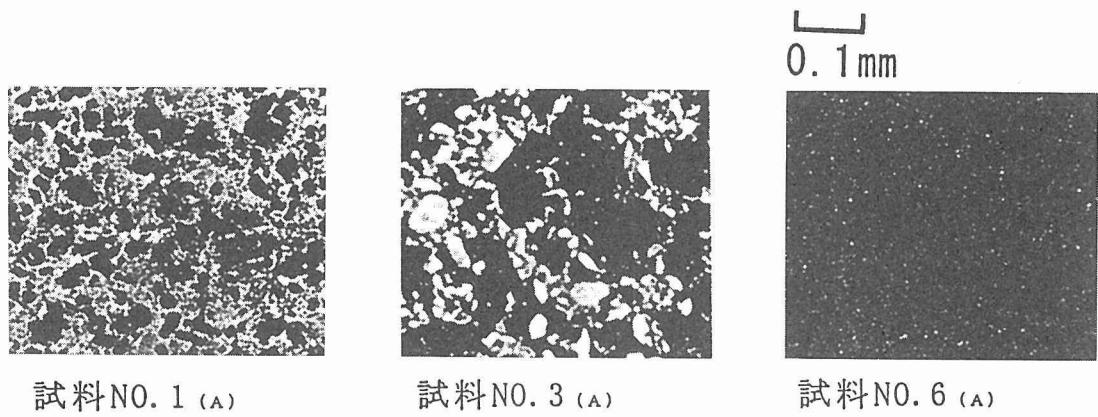


写真1 多孔質酸化物の表面組織 (Aタイプ)

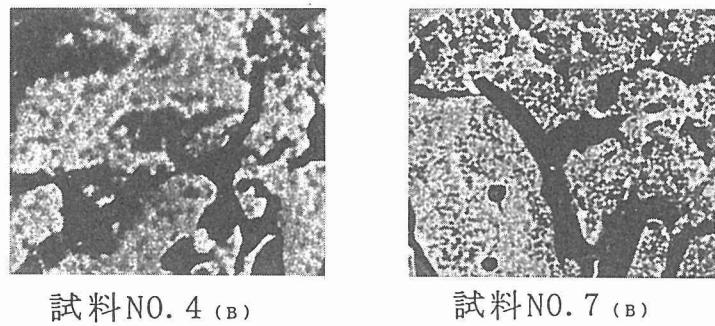


写真2 多孔質酸化物の表面組織 (Bタイプ)

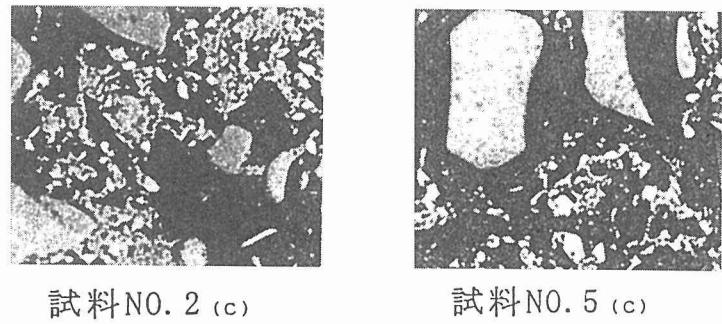


写真3 多孔質酸化物の表面組織 (Cタイプ)

AとBの同一形態の結晶粒子径での見掛け気孔率と溶出温度の関係は反比例関係にあり、見掛け気孔率の減少と共に溶出温度は上昇している。この溶出温度の上昇は多孔質酸化物の粒子径と空隙のサイズや分散状態に依存していると考えられる。Cタイプが反比例しないのは、原料の履歴と、結晶粒や空隙の大小の混在とが毛細管現象に影響したものと思われるが、現状では明確にすることが出来ない。

図2のAタイプの試料NO.1とBタイプの試料NO.7は同一の19%気孔率の多孔質体である。試料NO.1が試料NO.7よりも溶出温度を140K上昇をさせることができる。7種類

の多孔質酸化物の中では試料NO.1が最も高温であり1090Kで溶出した。このことは、結晶粒・空隙サイズが微細なほど溶出する温度を上昇させることができると推測できる。

イオン伝導性を示す融液を多孔質酸化物中に含有しているので、新しいタイプの固体電解質としての可能性がある。

#### 1. 3. 4 導電率

試料NO.1の多孔質酸化物・複合化合物<sup>(8)</sup>・試料NO.1の多孔質酸化物に複合化合物を浸潤した試料の3種類について、温度と導電率の関係を図3に示してある。

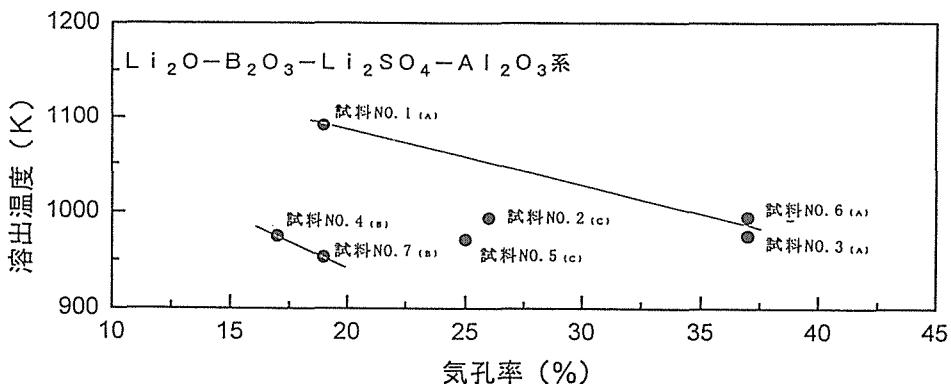


図2 気孔率と溶出温度の関係

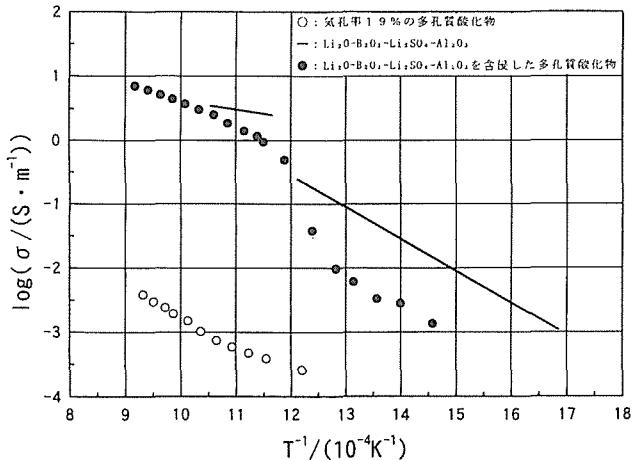


図3 温度と導電率の関係

図の多孔質酸化物の973Kにおける導電率は $1.0 \times 10^{-2}$ ( $S \cdot m^{-1}$ )の値を示している。多孔質酸化物に複合化合物を浸潤させた試料の導電率は973Kにおいて $1.0 \times 10^1$ ( $S \cdot m^{-1}$ )である。これらの導電率は3桁の差があり、多孔質酸化物が1/1000と導電率が小さいことから、含浸した試料への影響は少ないものと考えられる。

多孔質酸化物の85ZrO<sub>2</sub>-15CaOは完全なイオン伝導体である。96ZrO<sub>2</sub>-4CaOのイオン輸率は明確にされていないが、イオン伝導と電子伝導の混合伝導体の可能性が非常に大きい。もし、混合伝導体であったとしても、導電率からすると、含浸した試料に与える影響は1/1000小とさいので、イオン伝導の妨げには成らないと推論される。

#### 1. 4 小括

多孔質のZrO<sub>2</sub>-CaO系に33.9Li<sub>2</sub>O-33.9B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-29Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-3.2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を浸潤させる方法と導電率について検討を行つ

た。

均一構造の固体と空隙から成る、気孔率19%の多孔質ZrO<sub>2</sub>-CaO系に33.9Li<sub>2</sub>O-33.9B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-29Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-3.2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を浸潤した時は試料の溶出温度は1090Kである。

33.9Li<sub>2</sub>O-33.9B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-29Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-3.2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のSO<sub>x</sub>センサー用の固体電解質の上限温度を120K上昇させることができた。

33.9Li<sub>2</sub>O-33.9B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-29Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-3.2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を浸潤した試料の導電率は1050Kで $10^1$ ( $S \cdot m^{-1}$ )の超イオン伝導性を示し、SO<sub>x</sub>センサー用固体電解質として期待できる。

## 2 CaS-Na<sub>2</sub>S系の導電率

### 2. 1 緒言

固体のイオン伝導体に関する研究は酸化物系が主体に行われている。酸化物固体電解質は熱力学的測定・センサー・燃料電池などの研究や開発に応用されている。イオン伝導性の優れた硫化物を見つけることが出来れば、酸化物と同様に利用できることが期待できる。

硫化物は酸化物と類似したイオン結合を持つ化合物が多く存在しているが、高温での研究は少なく主にIIa族のCaSが研究<sup>(10)~(13)</sup>の対照とされていた。IIa族の硫化物にはBeS, MgS, CaS, SrS, BaSなどが知られており、結晶構造はBeSを除いてNaCl型である。融点はいずれも2273K<sup>(14)</sup>以上と高温で熱的に安定な硫化物である。

硫化物系を固体電解質として最初に研究されたのはCaSであり、導電率に関して多くの研究がある。中でもNagata and Goto<sup>(10)</sup>はCaSがイオン伝導体であり硫化物の固体電解質としての可能性があることを明らかにした。前報告<sup>(12)</sup>において、CaS本来のイオン伝導性を明らかにするために、微量不純物が導電率に影響を与えることを明らかにしており、高純度CaSの焼結体の導電率は、広範囲の硫黄分圧において依存しないことから、CaSは本質的にイオン伝導体であることを明らかにした。

高純度CaSの導電率は小さいのでそのまま固体電解質として使用するには不向きである。導電率を大きくする方法として3価のM<sub>2</sub>S<sub>3</sub>(M=Y,La,Ce)<sup>(11)(13)</sup>や4価のM'S<sub>2</sub>(M'=Ti,Hf,Zr)<sup>(13)</sup>の異原子価の硫化物を固溶させる試みが行なわれた。しかし、イオン輸率が1の硫化物は得られていない。

化合物の電気伝導について研究を行う場合の試料中の不純物は欠陥構造に著しく影響をおよぼし、イオン伝導性の妨げになる可能性を秘めている。この理由からイオン伝導性を研究するためにはきわめて高純度の試料を用いる必要がある。

本稿では2価のCaSと同じNaCl型である1価のNa<sub>2</sub>S<sup>(14)</sup>を用いて、CaS-Na<sub>2</sub>S系からなる固溶体を作る場合には高温による焼成過程において微量不純物の混入が考えられ、CaSるつぼを用いた焼成によって固溶体を作り、定電位による分極測定と種々の硫黄分圧の雰囲気中で導電率測定を行い、イオン伝導性について検討した。

## 2. 2 実験方法

### 2. 2. 1 CaS粉末の調整

CaS粉末はCaSO<sub>4</sub>・2H<sub>2</sub>OをH<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>Sの混合ガスにより還元して作った、H<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>Sガスの精製方法は前報告<sup>(12)</sup>と同じ方法を用いた。特級試薬を石英製のポートに入れ473Kで無水のCaSO<sub>4</sub>にして、1233～1253KにおいてH<sub>2</sub>Sを1%含むH<sub>2</sub>を用いて36～54ks還元を行った。

水素還元によって得られるCaSはCaSO<sub>4</sub>+4H<sub>2</sub>→CaS+4H<sub>2</sub>Oの反応によるが、生成するH<sub>2</sub>Oにより一部のCaSは酸化されてCaOになる可能性がある。そこで還元温度においてCaS+H<sub>2</sub>O→CaO+H<sub>2</sub>Sになる反応の平衡比( $P_{H_2S}/P_{H_2O}$ )を熱力学的データ<sup>(15)</sup>から計算して求めると約0.2%になるので、本実験では平衡比よりもはるかに大きい1%のH<sub>2</sub>Sを添加した。重量の変化から計算によって求めた反応率の平均値は99.9%以上であり、CaSの酸化は防止できたと思われる。得られたCaSは白色粉末であり、X線回折ではCaSのみであった。

### 2. 2. 2 Na<sub>2</sub>S粉末の調整

特級試薬を再結晶法によって精製した。Na<sub>2</sub>S・9H<sub>2</sub>Oの重量に対して1/3の重量の蒸留水を加えて353Kで加熱溶解を行ない、加えた水分の約1/2を蒸発してから冷却をし溶液中にNa<sub>2</sub>S・XH<sub>2</sub>Oを再結晶化させた。この溶液を吸引濾過して濾液と結晶とに分離を行なう方法によって精製した。

Na<sub>2</sub>S・XH<sub>2</sub>Oの結晶水を取り除くために、真空乾燥と加熱乾燥とで行なった。SiO<sub>2</sub>製の容器内に収められたNa<sub>2</sub>S・XH<sub>2</sub>Oの試料は真空中によって飛散させないように、試料が納められた反応容器の下部を外部から液体窒素を用いて冷却して、Na<sub>2</sub>S・XH<sub>2</sub>Oを凍結した。凍結した試料の乾燥は容器内を真空ポンプで減圧した状態において、試料が納められた反応容器の下部に電気炉を用いて加熱した。凍結状態から常温まで徐々に昇温を行い、常温において86.4ks保

持して、さらに373Kで345.6ks乾燥を行なった。

得られた試料のポリ硫化物(Na<sub>2</sub>S<sub>X</sub>, X=2,3..)<sup>(14)</sup>を除去するために、反応容器内に精製した水素を導入し、常温から973Kまで徐々に再度加熱をして973Kで86.4ks保持した。得られたスポンジ状の白色の試料は精製したArガスのグローブボックス内で粉碎を行ない、無水のNa<sub>2</sub>S粉末を得た。

### 2. 2. 3 成型と焼結

得られたCaSとNa<sub>2</sub>Sの粉末を原料にしてCaS-Na<sub>2</sub>S系の固溶体を作るために、精製したArガスのグローブボックス内で95CaS-5Na<sub>2</sub>Sのmol%になるように秤量を行ない、瑪瑙乳鉢により十分混合をして、成型に使う必要量の0.5～1.5gを秤量した。このCaSとNa<sub>2</sub>Sの混合粉末を686 MPaの圧力で面積1～3×10<sup>-4</sup>m<sup>2</sup>厚さ1～3×10<sup>-3</sup>mの円板に加圧成型した。

加圧成型した円板の焼結においては使用する市販品の耐火物の反応管およびるつぼ等から不純物の侵入が考えられる。不純物が円板に侵入するのを防止するためにCaSるつぼを用いた。CaSO<sub>4</sub>・2H<sub>2</sub>Oをアルコールに溶かしてるつぼに成型し、徐々に昇温して1373Kで焼結した。焼成したCaSO<sub>4</sub>るつぼを還元によってCaSるつぼを得た。

加圧成型した円板をCaSるつぼに入れて、95CaS-5Na<sub>2</sub>S粉末で覆った、このCaSるつぼをCaOるつぼに入れ、さらにMgOるつぼに入れた。これらを入れたMgOるつぼをAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の反応管内に挿入して、種々の焼成温度で焼結を行った。

焼結温度が高いとNa<sub>2</sub>Sは昇華することが推察できるので、1073～1473Kの温度範囲において21.6ksの焼結を行ない、得られた試料を原子吸光分析によりNaの定量分析をして焼結温度の検討を行なった。

### 2. 2. 4 導電率と直流分極の測定

導電率の測定に使用した水素・硫化水素の精製および電気抵抗測定の石英製のセルなどの装置は前報告<sup>(7)</sup>と同様に行なった。導電率の測定において、硫黄分圧をH<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>Sのガスによって10<sup>-10</sup>～10<sup>3</sup>Paの範囲に調整した。導電率測定用の反応管の内部に導くガス流量は1.67×10<sup>-6</sup>m<sup>3</sup>/sとした。

導電率の測定では測定誤差を最小限にするために、前報告のBeS<sup>(7)</sup>と同じように、923Kで、10<sup>-10</sup>Paの硫黄分圧下に270ks放置して電極と試料を密着させてから測定した。

直流分極の測定は10<sup>-10</sup>～10<sup>3</sup>Paの硫黄分圧下で、試料の両端に直流定電圧を印加して、電流の変化から電気抵抗の経時変化を測定した。

### 2. 3 実験結果

#### 2. 3. 1 95CaS-5Na<sub>2</sub>Sの焼結

95CaS-5Na<sub>2</sub>Sの焼成温度を明らかにするために、精製したHeの雰囲気中で1073～1473Kの温度範囲において21.6 ksの焼結を行ない、得られた試料を原子吸光分析によりNaの定量分析をして焼結温度の検討を行なった。図4には

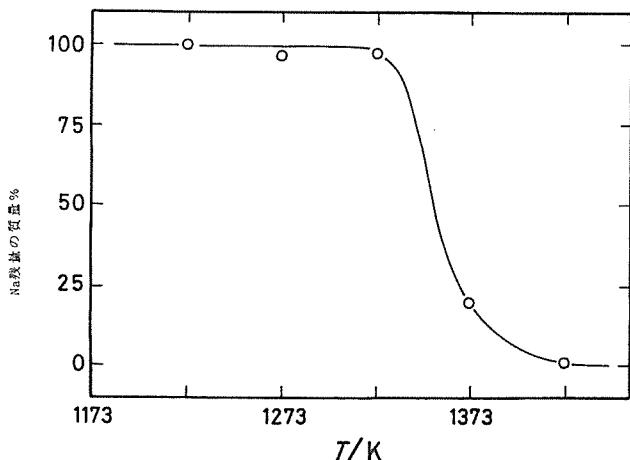
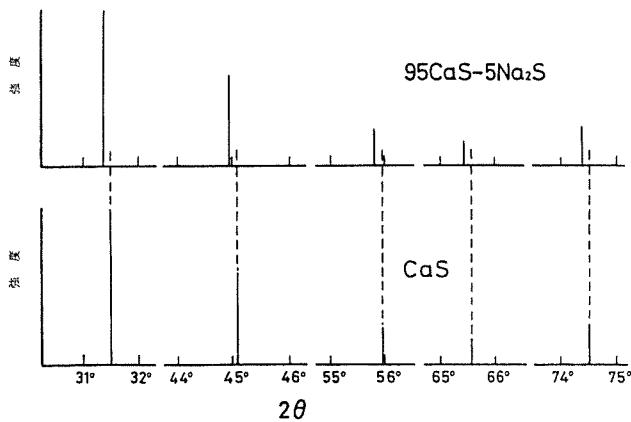


図4 焼成温度とNa残量の質量%の関係

図5 CaSと95CaS-5Na<sub>2</sub>SのX線回折

焼結によるNaの残存量の質量%と温度との関係を示してある。図のNaの100%はCaSにNa<sub>2</sub>Sを5 mol%混合したNaの質量を基にしてある。図の焼成温度1323K以上を境に焼成温度の上昇に伴いNaの残量が減少した。また、1323Kで86.4ks焼結した試料の定量分析値は21.6ksの焼結した試料の分析値の誤差範囲内であった。これは1323K以上においてNaの昇華が起りそのために減少したと推測される。

導電率の測定に使うCaS-Na<sub>2</sub>S円板を高緻密にするためにはより高温での焼結が有利である。図4から明らかなように、焼成温度が1323K以上を越えるとNaが少なくなる傾向を示すので、本研究に使用する試料の焼成温度は1323Kで行った。

図5に1323Kにおいて86.4ksで焼結した試料のX線回折結果を示した。焼成したCaS円板はJCPDSのNaCl構造のCaSと同一の回折線であった。95CaS-5Na<sub>2</sub>Sを焼成した円板の回折線とJCPDSのCaSとを比較した結果、全てのピ

ーク位置は低角度側に移動していることがわかった。また、測定した回折線にはNa<sub>2</sub>Sに基づくピークは認められなかった。

### 2.3.2 定電圧による分極

硫黄分圧 $10^{-10} \sim 10^3$ Paにおいて、923~1173Kで50~500mVの一定電圧を印加して3.6ksの電気抵抗の経時変化を測定した。測定した全ての試料の電気抵抗は時間の経時変化と共に増加した。図6に硫黄分圧 $10^{-4}$ Pa・1173Kでの定電圧500mVを印加したときの電気抵抗の経時変化を示してある。

電気抵抗の増加が見られるのは電解質が電解してイオンが析出するかイオンの濃度勾配ができるためと考えられている。また、BeS<sup>(7)</sup>, MgS<sup>(16)</sup>, SrS<sup>(16)</sup>の導電率が高硫黄分圧で依存してp型伝導を示す部分では一定電圧を印加しても経時変化と共に電気抵抗が増加しない。すなわち、95CaS-5Na<sub>2</sub>Sは図から明らかなように試料中のイオンが移動したために電気抵抗が増加したためと考えられる。

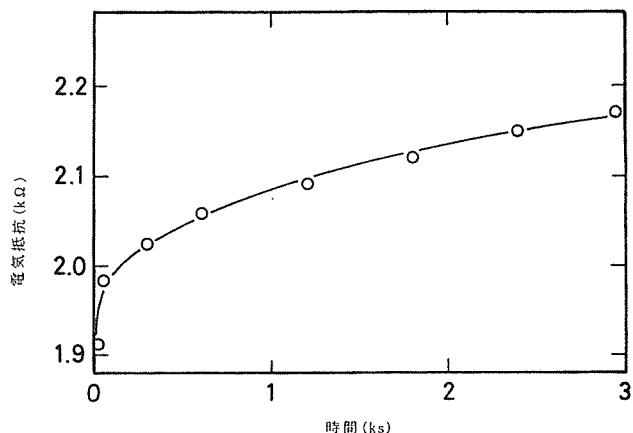
### 2.3.3 導電率の硫黄分圧依存性

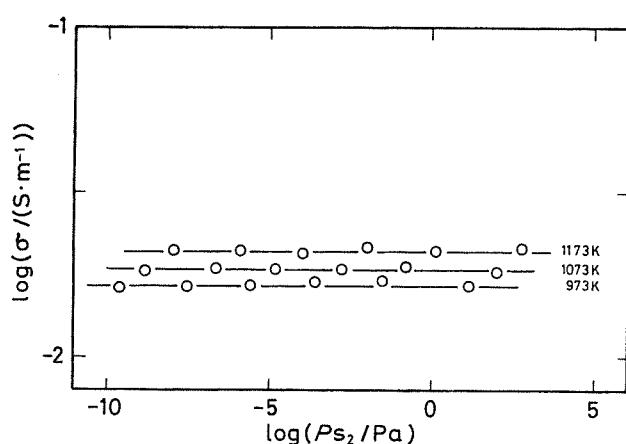
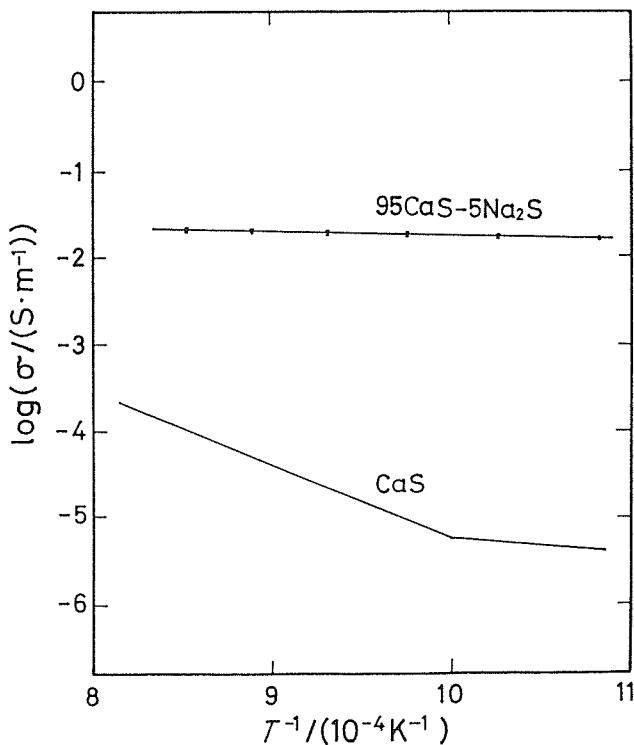
硫黄分圧は種々のH<sub>2</sub>SとH<sub>2</sub>の比を用いて変化させて調製した。ガス組成や温度を変化させた場合の測定には実測される電気抵抗が完全に一定になるまで待ってから測定をした。

図7は95CaS-5Na<sub>2</sub>Sを1323Kにおいて86.4ksの焼成により固溶させた円板の1173~973Kの範囲における導電率と硫黄分圧の関係を示している。測定した導電率は硫黄分圧 $10^{-10} \sim 10^3$ Paの範囲において硫黄分圧に依存しないで一定である。

### 2.3.4 導電率の温度依存性

図8にCaS<sup>(12)</sup>のデータと95CaS-5Na<sub>2</sub>Sを1323Kで86.4ksの焼成した試料の $10^{-10} \sim 10^3$ Paの硫黄分圧下における導電率と温度の逆数の関係を示してある。図中の測定箇所をIで表示しているのは硫黄分圧 $10^{-10} \sim 10^3$ Paの範囲内において、導電率と温度の関係を測定しているので、測定点が

図6 95CaS-5Na<sub>2</sub>Sの定電位分極による時間と電気抵抗の関係

図7 95CaS-5Na<sub>2</sub>Sの硫黄分圧と導電率の関係図8 CaSと95CaS-5Na<sub>2</sub>Sの温度と導電率の関係

複数であることから I を用いて表示した。図から明らかなように導電率は温度に対して依存しており、実験結果から関係式を最小二乗法によって求め(1)式が得られた。

$$\log(\sigma_i/(S \cdot m^{-1})) = -3.12 \times 10^2 / (T/K) - 1.407 \quad (1)$$

(723~1173K)

電気伝導のみかけの活性化エネルギーは(1)式の勾配から求められ、5.97kJ/molであった。

## 2. 4 考察

### 2. 4. 1 95CaS-5Na<sub>2</sub>Sの固溶体

CaSと95CaS-5Na<sub>2</sub>Sを1323Kで86.4ksで焼結をしたX線の回折線にはNa<sub>2</sub>Sが存在しなかった。これはNa<sub>2</sub>SがCaSの中に全て固溶した場合と、回折線のノイズに隠されている場合が考えられる。図5の焼結した円板の回折線のピーク位置の比較では、95CaS-5Na<sub>2</sub>Sの試料がCaSよりも低角度側に移動している。CaSの格子定数はJCPDSによると $5.694 \times 10^{-10} m$ である、95CaS-5Na<sub>2</sub>SのX線回折の測定値から計算により求めた格子定数は $5.700 \times 10^{-10} m$ であった。95CaS-5Na<sub>2</sub>SはCaSの格子定数よりも $0.006 \times 10^{-10} m$ 増加したことを示している。これはCaS中にNa<sub>2</sub>Sが固溶したためと推察される。

95CaS-5Na<sub>2</sub>Sを1423Kの温度で焼結した試料のX線の回折線は、焼結したCaSの回折線のピーク位置に一致すると共に、JCPDSのCaSにも完全に一致した。これは1423Kにおいて焼結したために、Na<sub>2</sub>Sが蒸発したと考えられる。Fig.3からも明らかのように1373Kの焼結においては約80%のNa<sub>2</sub>Sが蒸発した。これらのことから1323Kの温度は、CaS-Na<sub>2</sub>Sの固溶体にするために最適であったと考えられる。

### 2. 4. 2 イオン伝導性

硫化物がイオン伝導体、電子伝導体、正孔伝導体の何れかであるかを明らかにするには、酸化物についてFischer and Janke<sup>(17)</sup>, P.Kofstad<sup>(18)</sup>等の多くの研究があり、酸化物の電気伝導は欠陥反応が深く寄与しており、種々の酸素分圧の雰囲気中で導電率を測定することによって明らかにされているので、これらを参考にすることが出来る。

硫化物の場合には種々の硫黄分圧( $P_{S_2}$ )下で、導電率の測定によって明らかにすることが可能である。 $P_{S_2}$ の低濃度側で導電率が依存する場合は電子伝導が支配的な電気伝導体である、 $P_{S_2}$ の高濃度側に依存する場合は正孔伝導体となる、導電率が $P_{S_2}$ に全く依存しない場合はイオン伝導体になる。

イオン伝導を示す硫化物としてはアルカリ土類(2価)に集中している。低濃度の $P_{S_2}$ においてBeS<sup>(7)</sup>, SrS, MgS<sup>(16)</sup>がイオン伝導体であり、CaSの導電率は広範囲の硫黄分圧に対して依存している。活性化エネルギーからCa<sup>+</sup>イオン伝導体<sup>(12)</sup>であることが明らかにされている。しかし、CaSの導電率(図7)は1173Kにおいて $10^{-4} (S \cdot m^{-1})^{(12)}$ 以下と小さい。

CaSを固体電解質として用いるために、異原子価の硫化物を固溶させ導電率を大きくする研究が行われた。CaSに3価のM<sub>2</sub>S<sub>3</sub><sup>(11)(13)</sup>(M=Y, La, Ce)および4価のM'S<sub>2</sub>(M'=Ti, Hf, Zr)<sup>(13)</sup>を固溶させた研究がされており、何れの研究でもCaSの単体よりも導電率を向上することが出来た。しかし、これらは何れも制御された硫黄分圧下における導電率の測定において、 $\sigma = P_{S_2}^{\pm 1/X}$ と硫黄分圧に依存し電子

伝導性を示しておりイオン伝導体は得られていない。3価の $\text{Y}_2\text{S}_3$ の導電率はいずれも $\sigma = P_{\text{S}_2}^{\pm 3/16}$ と硫黄分圧に依存し電子伝導性<sup>(19)</sup>を示していることから、固溶させた硫化物の電子伝導性の影響が及んでいるものと思われる。

$\text{CaS}$ に固溶させるために用いた1価の $\text{Na}_2\text{S}$ は99%の $\text{Na}^+$ イオン伝導体<sup>(20)</sup>であることが報告されている。2価の $\text{CaS}$ に1価の $\text{Na}_2\text{S}$ を固溶させた95 $\text{CaS}$ -5 $\text{Na}_2\text{S}$ の導電率と硫黄分圧および温度の関係を図7に示してある。測定した導電率は973~1173Kの範囲内において硫黄分圧に対して依存しない。このことから、イオン伝導体であると推測出来る。

図6の定電位分極の測定結果では、経時変化と共に電気抵抗が増加しており、印加した電位によりイオンの濃度勾配が出来たと考えられる。

これらのことから95 $\text{CaS}$ -5 $\text{Na}_2\text{S}$ の固溶体はイオン伝導体であると推論できる。硫化物の固体電解質としての可能性がある。

#### 2. 4. 3 導電率と温度の関係

図8に $\text{CaS}$ <sup>(12)</sup>と95 $\text{CaS}$ -5 $\text{Na}_2\text{S}$ との導電率と温度の関係が示してあり、 $\text{CaS}$ に $\text{Na}_2\text{S}$ を5 mol%固溶したことによって導電率は2桁以上増加している。これは、 $\text{CaS}$ のイオン伝導に $\text{Na}_2\text{S}$ が深く関与している。

95 $\text{CaS}$ -5 $\text{Na}_2\text{S}$ の電気伝導の活性化エネルギー5.97kJ/molと $\text{CaS}$ の $\text{Ca}^{2+}$ の活性化エネルギー165kJ/mol<sup>(12)</sup>および $\text{Na}_2\text{S}$ の $\text{Na}^+$ の活性化エネルギーの172kJ/mol<sup>(20)</sup>との比較では約1/27と小さいことから、 $\text{CaS}$ に $\text{Na}_2\text{S}$ を固溶したことによって、 $\text{CaS}$ や $\text{Na}_2\text{S}$ の伝導とは異なったイオン伝導機構によっていることは明らかである。母体結晶の2価の $\text{CaS}$ に対して異原子価の1価の $\text{Na}_2\text{S}$ が固溶したために何らかの欠陥が生じ、そのため活性化エネルギーが小さくなつたと考えられる。

イオン伝導を示す結晶系のイオン伝導と拡散は、格子欠陥を介して行われ、結晶中の格子欠陥は温度が上昇すると増加する。この場合のイオン伝導度 $\sigma$ とトレーサー拡散係数 $D_i^{\text{tr}}$ の間には、Nernst-Einsteinの関係式が成立する。

$$\sigma = D_i^{\text{tr}}(ze)^2 n_i / kT \quad (2)$$

ここで $D_i^{\text{tr}}$ は伝導に係わる $i$ イオンのトレーサー拡散係数、 $z$ はイオンの価数、 $e$ は単位電荷、 $n_i$ は単位体積中の $i$ イオンの数、 $k$ はボルツマン定数、 $T$ は絶対温度を表す。

トレーサー拡散係数と自己拡散係数の間には $D_i^{\text{tr}}=fD_i$ の関係がある。ここで $f$ は結晶構造と拡散に係わる相関係数であり、CompaanとHaven<sup>(21)</sup>によって結晶構造から緻密に計算されている。式(2)は電気伝導と拡散の活性化エネルギーを比較することによって、イオン伝導の電荷担体を推論することが可能あることを示している。

音羽ら<sup>(22)</sup>によって実測された $\text{CaS}$ の硫黄のトレーサー拡散係数から算出した活性化エネルギーは243kJ/molである。

95 $\text{CaS}$ -5 $\text{Na}_2\text{S}$ の電気伝導の活性化エネルギーは5.97kJ/molであり、あまりにも小さいので $\text{S}^{2-}$ が電荷担体になることは考えにくい。よって、 $\text{Ca}^{2+}$ か $\text{Na}^+$ の何れかが電荷担体に関与していると推察される。

測定した電気伝導の活性化エネルギーX線回折だけでは $\text{CaS}$ に $\text{Na}_2\text{S}$ を5 mol%固溶させたことによって起きた、欠陥構造に伴うイオン伝導機構を推察することは難しく、より多くの研究が必要である。

#### 2. 5 小括

硫化物の高イオン伝導体を得るために、95 $\text{CaS}$ -5 $\text{Na}_2\text{S}$ からなる固溶体を焼成により作った。この固溶体の定電位による分極測定と硫黄分圧( $P_{\text{S}_2}$ ) $10^{-10}$ から $10^3$ /Paの雰囲気中での導電率測定を行った。

1323Kの焼成では95 $\text{CaS}$ -5 $\text{Na}_2\text{S}$ 系を固溶体になり、1323K以上の焼成ではNaが昇華することが明らかになった。

95 $\text{CaS}$ -5 $\text{Na}_2\text{S}$ 系の固溶体にすることによって、導電率は $\text{CaS}$ よりも2桁以上増加させることが出来た。

95 $\text{CaS}$ -5 $\text{Na}_2\text{S}$ は $P_{\text{S}_2}=10^{-10} \sim 10^3$ /Paの雰囲気中で導電率が硫黄分圧に依存しないで一定であり、定電位分極において電気抵抗が経時変化と共に増加することから、本質的にイオン伝導体である。

#### 参考文献

- 1) Gauthier.M and Chamberland.A : J.Electrochem. Soc., 124(1977), 1579.
- 2) Jacob.K.T and Rao.D.B : J.Electrochem.Soc., 126 (1976), 1842.
- 3) Liu.Q.C and L.Worrell.W:Chemical Metallurgy A Tribute to Carl Wagner, Ed by W.A.Gokcen, The Metallurgical Soc.of AIME,(1981), 43.:Proc.of int. Meet.on Chem. Sensors, (1983), 332, Fukuoka.
- 4) 斎藤安俊, 丸山俊夫:日本金属学会会報, 23(1984), 30.
- 5) Itoh.M, Sugimoto.E and Kozuka.Z : Trans JIM.25 (1984), 504.
- 6) Saito.Y, Maruyama.T, Matumoto.Y and Yano.Y : Proc. of int.Meet.on Chem.Sensors., (1983), 326, Fukuoka.
- 7) 中村博昭, 小川洋一, 笠原章, 岩崎智:日本金属学会誌, 56(1992), 1408., Kasahara.A, Ogawa.Y, Iwasaki.S and Nakamura.H : Mater.Trans.JIM, 34(1993), 785.
- 8) 笠原 章, 中村博昭, 小川洋一, 石田順彦, 松田和幸:日本金属学会誌, 60(1996), 957;
- 9) JIS R 2205 : 耐火れんがの見掛け気孔率・吸水率・比重の測定法
- 10) K.Nagata and K.S.Goto: Met.Trans., 5(1974), 899.
- 11) W.L.Worrell, V.B.Tare and F.J.Bruni: High Tem-

- perature Technology*, Proceedings of the Third International Symposium, held in Asilomar, California, (1967), 503; International Union of Pure and Applied Chemistry, Butterworths, London.
- 12) 中村博昭, 郡司好喜: 日本金属学会誌, 42(1978), 635.; Trans. JIM, 21(1980), 375.
  - 13) A.Egami, T.Ono.Ya and K.Narita: Trans. JIM, 22(1981), 399.
  - 14) G.V.Samsonov and SV.Drozdova: *Sulfide, Metallurgiya*, Moscow, МЕТАЛЛУРГИЯ, (1972), 4-48.
  - 15) 丹羽貴知蔵, 横川敏雄, 中村義男: 金属熱化学, 産業図書, (1968), 243
  - 16) 中村博昭, 郡司好喜: 日本金属学会誌, 47(1983), 21; Trans.JIM, 25(1984), 692.
  - 17) W.A.Fischer and D.Janke: *Metallurgische Elektrochemie*, Springer-Verlag, (1957), 41-125.
  - 18) P.Kofstad: *Nonstoichiometry Diffusion and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides*, John Wiley & Sons, Inc., (1972), 127-346.
  - 19) 中村博昭, 小川洋一, 笠原 章: 日本金属学会誌, 58 (1994), 519; H.Nakamura, Y.Ogawa, A.Kasahara: Mater.Trans., JIM, 36(1995), 1263.
  - 20) H.H.Modius, H.Witzmonn and R.Hartung: Z.physikal. Chem.N.F., 40(1963), 227.
  - 21) K.Compaan and Y.Haven: Trans.Faraday Soc., 52 (1956), 786.
  - 22) 音羽 卓, 小林睦弘, 後藤和弘, 染野 檀: 日本金属学会誌, 43(1979), 1181.

## 研究発表

(誌上)

- 1) Sulfur Pressure Dependence in the Electrical Conductivity of Group IIa and IIIa Metal Sulfides in Solid, Nakamura.H, Ogawa.Y, Kasahara.A and Iwasaki.S : Mater.Trans.JIM, 36(1995), 1263
- 2)  $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Li}_2\text{SO}_4$ 系固体電解質による濃淡電池, 笠原 章, 中村博昭, 小川洋一, 石田順彦, 松田和幸: 日本金属学会誌, 60(1996), 957
- 3)  $\text{SO}_2$  Concentration Cell with  $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Li}_2\text{SO}_4$  Solid Electrolyte, Nakamura.H, Ogawa.Y, Kasahara.A, Yoshihiko.I, and Kazuyuki.M : Mater.Trans. JIM, 39(1998), 281
- 4) CaS-Na<sub>2</sub>S系固溶体の作製と導電率, 中村博昭, 小川洋一, 笠原 章: 日本金属学会誌, 62(1998), 1137
- 5) Ionic Conductivity of CaS-Na<sub>2</sub>S Solid Solution, Ogawa.Y, Nakamura.H, Kasahara.A and Kodama.T : Mater.Trans.JIM, 40(1999), 479

(特許)

- 1) アルカリ金属置換アンチモン酸リチウムとその製造法 中村博昭, 小林幹彦, 笠原 章, 天野宗幸: 特願平7-70138, 平成9年8月15日 特許第2685126号
- 2) 多孔質酸化物にイオン伝導物質を含侵したSO<sub>x</sub>センサー用固体電解質, 中村博昭, 笠原章, 小川洋一, 小玉俊明: 平成10年7月7日 特願平10-191387
- 3) 硫黄センサー用固体電解質および製造法 中村博昭, 小川洋一, 笠原章, 小玉俊明: 特許出願手続中, 平成10年8月

# ホウ素炭化物系超伝導体の単結晶育成及び超伝導と磁性に関する研究

第1研究グループ

竹屋浩幸, 宮本悟, 茂筑高士, 平田和人, 戸叶一正, 川野はづき<sup>1)</sup>

平成9年度

## 要 約

本研究では、ホウ素炭化物超伝導体 $\text{RENi}_2\text{B}_2\text{C}$ ( $\text{RE}=\text{希土類元素}$ )について不純物相を含まない高品質大型単結晶を育成し、この系の超伝導の基本的な性質と磁性と超伝導の競合状態に関する研究を行った。単結晶育成技術に関しては、従来からの研究によって成果を上げていたFloating Zone法を育成温度、育成速度等の成長条件について検討し、より安定していろいろな希土類元素 $\text{RE}=\text{Y}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tb}, (\text{Y}, \text{Ho})$ のホウ素炭化物超伝導体単結晶育成に成功した。また、特に高品質大型単結晶が不可欠な中性子非弾性散乱用にホウ素の同位体 $^{11}\text{B}$ で置換したものについても育成可能にした。

希土類元素 $\text{RE}=\text{Y}$ については、比熱を測定しエントロピーバランスと $\gamma$ 値の異常について検証し、電子格子相互作用の異常を示唆する結果が得られた。同じ $\text{RE}=\text{Y}$ において $^{11}\text{B}$ で同位体置換した結晶を中性子非弾性散乱によってフォノンのソフトニングについて調べたが、超伝導転移温度以下で異常散乱ピークが出現することが初めて観測され、超伝導に関する新しい現象としてその起源について大きな議論が巻き起こっている。

また、超伝導と磁性の競合に関しては、 $\text{RE}=\text{Ho}, \text{Er}$ 及び $(\text{Y}, \text{Ho})$ 系固溶体の単結晶を育成し、 $\text{Ho}$ 系では比熱と中性子散乱による解析によって複雑な磁気構造がこれまで言っていたようなスパイラル構造ではなくスクエア的であることがわかった。 $\text{Er}$ 及び $(\text{Y}, \text{Ho})$ 系固溶体においても電気抵抗や比熱によってその磁気構造の温度や組成によってどのように変化していくかについて研究を行った。

## 1 緒言

ホウ素炭化物超伝導体は1993年から1994年にかけて発見され、高温超伝導体と構造的類似性、超伝導機構とNiの磁性と関係、あるいは約20年ほど前に発見された磁性超伝導体 $\text{RERh}_4\text{B}_4$ や $\text{REMn}_6\text{S}_8$ クラスター化合物に見られた超伝導と磁性の共存機構などの点で注目されてきた。その後の研究によって、 $\text{RE}=\text{La}$ では超伝導にならず常磁性のままで、 $\text{Y}$ では $T_c=15.6\text{K}$ の超伝導、 $\text{Tb}$ では反強磁性、 $\text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$ では超伝導と反強磁性の両方を示すことがわかつってきた。特に超伝導と磁性が競合する系では複雑で、 $\text{Ho}$ の場合には $T_c=8\text{K}$ で超伝導状態に入るがネール温度 $T_N=5\text{K}$ 直上で一旦超伝導が壊れ、常伝導状態に戻り、さらに低温では超伝導が復活し反強磁性と共存することが明らかになってきた。それまでのほとんどの研究では不純物相を含む多結晶体試料を用いて物性を測定していたが、この系の複雑な磁性と超伝導との競合状態等の興味ある点を明らかにするため精密な物性測定には、大型高品質単結晶の育成が必要不可欠とされていた。こうした中で我々が様々な育成法を検証しつつ、いち早くFloating Zone法を適用することによって高品質単結晶を育成することに成功した。本研究では、この物質の単結晶育成技術を持っている利点を十分生かし、 $\text{RE}$ を占める希土類元素によって様々な物性が現れ

る興味深い物質群であるホウ素炭化物系超伝導体 $\text{RENi}_2\text{B}_2\text{C}$ について、超伝導状態および複雑な磁性と超伝導の競合状態についての研究を行った。

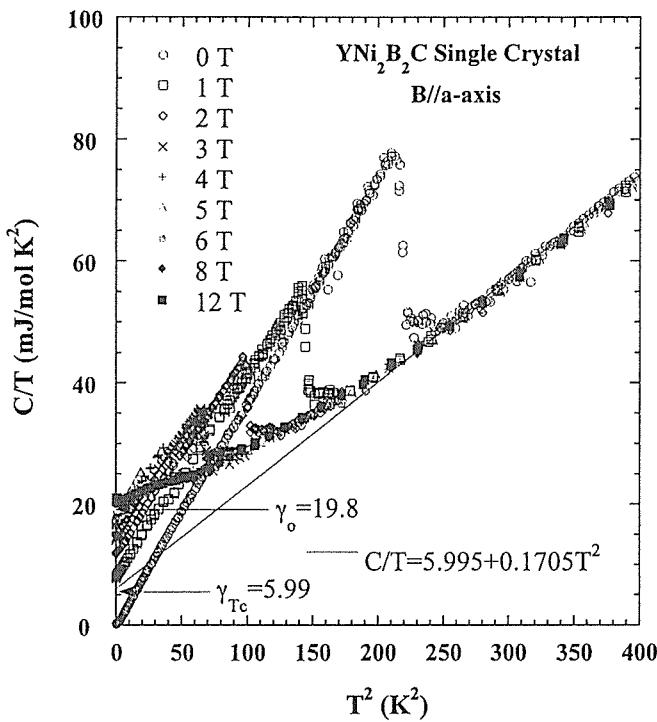
## 2 ホウ素炭化物系超伝導体の単結晶育成

本研究を始める時点では既に $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ の単結晶育成に成功していたが、その育成条件、特に成長温度、成長速度及び種結晶を中心に検討した結果、高品質の大型結晶が安定的に育成できるようになった。この育成技術をいろいろなホウ素炭化物系超伝導体の単結晶育成に適用した。まず $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ 単結晶の育成に成功し、さらに $\text{ErNi}_2\text{B}_2\text{C}$ 及び $\text{Y}_{1-x}\text{Ho}_x\text{Ni}_2\text{B}_2\text{C}$ の固溶体系においても全域の均一組成の固溶体単結晶の育成も可能になった。中性子非弾性散乱実験には大型で良質の単結晶が必要であるが、ホウ素炭化物系の場合には中性子の吸収を避けるためにホウ素の同位体 $^{11}\text{B}$ で置換した単結晶でなければならない。本研究では、希土類及びホウ素中の不純物を制御することにより $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ 及び $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ の単結晶育成にも成功しており、それらを用いた中性子散乱実験を行っている。

## 3 $\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ 及び $\text{HoNi}_2\text{B}_2\text{C}$ 単結晶の比熱

$\text{YNi}_2\text{B}_2\text{C}$ について70K~0.3Kの比熱を12Tまでの磁場中で緩和法によって測定した。図1は、そのC/T-T<sup>2</sup>プロットである。ゼロ磁場で15.0Kにおいてシャープな超伝導の飛びが観測された。また、 $T_c$ 直上において式 $C/T=\gamma+\beta T^2$ を適用すると $\gamma=5.99\text{mJ/molK}^2$ 、デバイ温度 $\theta_D=489\text{K}$ が

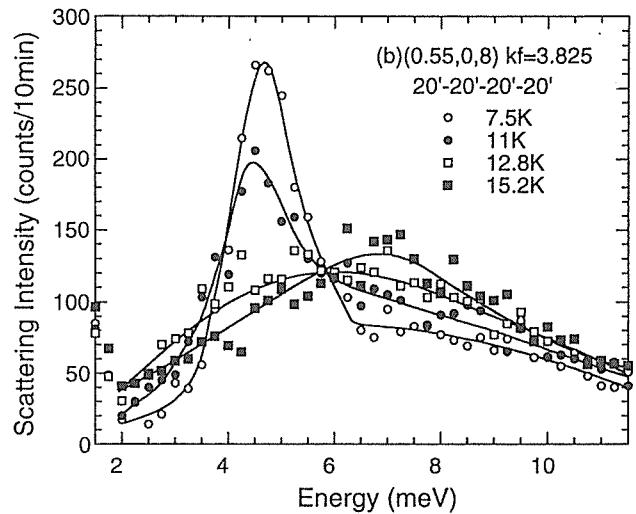
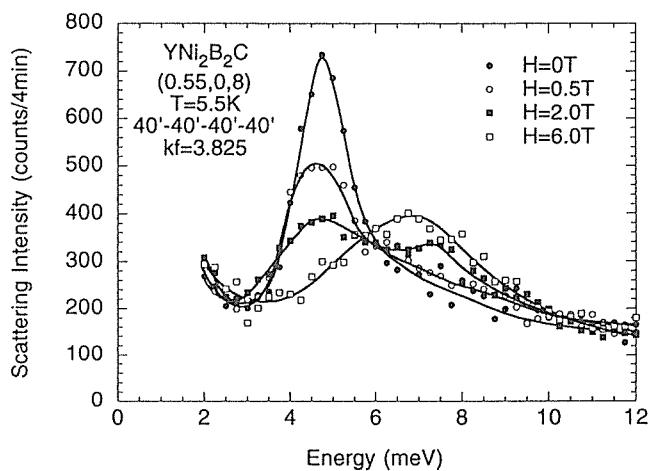
<sup>1)</sup> 理化学研究所

図1 YNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>Cの比熱C/T-T<sup>2</sup>プロット

得られ、これらの値から $\Delta C/\gamma T_c \mid_{T_c} = 5.46$ となりBCS weak couplingの値1.43よりかなり大きくなる。このことは、YNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>Cが強結合超伝導体である可能性を示唆している。磁場中の比熱を見ると6Tにおいて超伝導の飛びはほぼ消失し、その時常伝導状態の電子比熱 $\gamma = 17.4\text{mJ/molK}^2$ が得られる。これは $T_c$ 直上の値より約3倍大きく、低温の電子格子相互作用に異常があることを意味している。また、低温において比熱がexponential curveに乗らないことは、格子不安定性が低温で起こっている可能性がある。

#### 4 YNi<sub>2</sub><sup>11</sup>B<sub>2</sub>CにおけるT<sub>c</sub>以下の異常フォノン散乱

ホウ素炭化物系超伝導体では強い電子相関と格子揺らぎの超伝導発現機構への寄与について問われており、大型高品質単結晶を用いた中性子非弾性散乱実験が熱望されていた。そこで、本研究で育成に成功した大型高品質YNi<sub>2</sub><sup>11</sup>B<sub>2</sub>C単結晶による実験を行ったところ、超伝導転移に伴って新しく現れる異常フォノンピークを発見した。この種のピークはこれまでの超伝導体では全く観測されていなかったものであり、このフォノンピークの起源を調べるために超伝導とどのように関わっているかを調べた。YNi<sub>2</sub><sup>11</sup>B<sub>2</sub>Cを用いてフォノン散乱を観測した結果において、超伝導転移に伴い4.3meVに新しく現れる異常フォノンピークを発見した。この異常フォノンは、①T<sub>c</sub>(~14.2K)以下で現れる。(図2)②ピーク強度は超伝導のオーダーパラメータ的温度依存性を示す。③ピークエネルギーは系の超伝導ギャップエネルギー2△~4.3meVにはほぼ等しい。④磁場を掛

図2 YNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>Cの中性子非弾性散乱によるフォノンスペクトルの温度依存性(0.55,0.8)図3 YNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>Cの中性子非弾性散乱によるフォノンスペクトルの磁場依存性(0.55,0.8)

けていくと超伝導が壊れるH<sub>C2</sub>で消失する。(図3)これらのことから、このフォノンピークが系の超伝導状態に強く関係していることは明らかである。しかし、このような振る舞いを示すフォノンピークの例はこれまで知られていないし、中性子がクーパーペアを直接的に壊すとは考えられないで、ここにこれまで知られていない全く新しい超伝導物理の側面が顔を出しているのかもしれない。現在、我々の実験データを基に著名な超伝導理論家が新しい理論を構築しているところであるが、1つの方向としてこのピークがT<sub>c</sub>以上でコーン異常が観測されたqとほぼ同じ位置に観測されること、及びこのピークとその上にあるtransverse acoustic(TA) フォノンピークの間に散乱強度の保

存則が成り立つことから、この系のネスティングベクトルと異常フォノンピーク及びその上にあるTAフォノンに注目して解析が行われている。

### 5 HoNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>Cの比熱と磁気構造

HoNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>Cは、磁性と超伝導が競合／共存し、超伝導のリエンタント現象を示すことから大変注目されている系である。図4に示したようにゼロ磁場における低温比熱においては、1次転移に伴うものと考えられる鋭いピークが4.61K( $T_N$ )に、他に2つのカスプが5.17K( $T_1$ )と5.68K( $T_2$ )に見られた。a軸方向に磁場を掛けていくと、ピーク $T_N$ とカスプ $T_1$ は急激に低温側に移動し0.5Tまで消えてしまう。他方、カスプ $T_2$ は2Tまで大きな移動は見られなかった(図5)。また、2K以下の上昇は磁場6Tまで全ての測定で観測され、Shottky type anomaly  $\sim 1/T^2$ でフィッティングでき、Hoの核磁気モーメントによるものと考えられる。SQUID(超伝導磁束量子干渉計)による測定では、6.5Kで超伝導へ、5.5Kで常伝導へ、4.7Kで再度超伝導状態へ変化することが観測されているが、対応しているのは4.7Kだけである。さらに詳しい解析を行う必要があり、Bを全量<sup>11</sup>Bで置換したHoNi<sub>2</sub><sup>11</sup>B<sub>2</sub>C単結晶を育成し、中性子回折により磁気構造を調べた。これまでにも、いくつかのグループがHoの磁性について中性子散乱実験を行い、超伝導が一旦消える中間相でa軸とc軸方向に不整合相になり、超伝導が復活する低温相で整合相(ab面内で強磁性的である面がc軸方向に反強磁的に配列している)になることを報告し

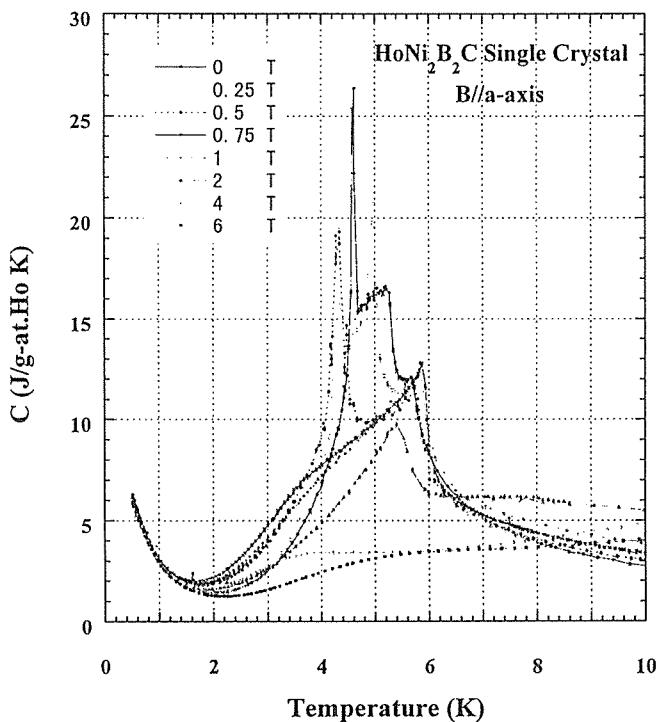


図4 HoNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>Cの比熱の磁場依存性

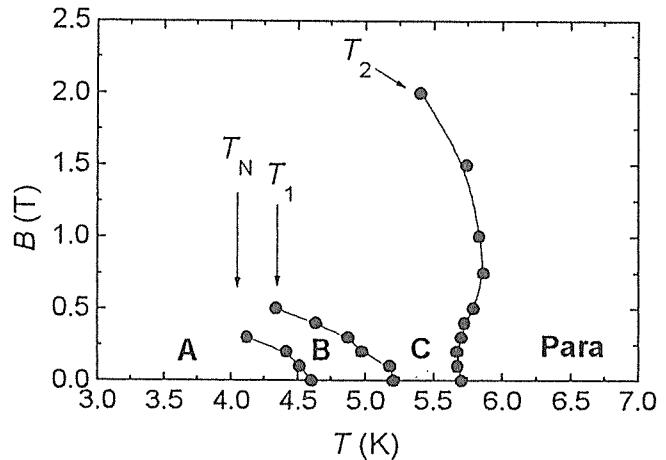


図5 HoNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>Cの比熱ピーク $T_N$ 、カスプ $T_1, T_2$ の磁場依存性

た。この中間相のc軸方向の不整合相の磁気構造については、スパイラル構造(Hoのスピンがac面内で約17度づつ回転している)に矩型波的な変調をかけた構造と解釈されてきた。しかし、この構造ではHoのスピンがab面内から立ち上がっており、この系のab面内異方性が非常に強いという他の実験事実と矛盾する様に思われる。そこで、我々は、本研究で作製された大きな単結晶を用い、この系の磁性について温度( $T > 1.6$ K)、磁場( $H < 6$ T)の条件下で中性子弹性散乱実験を行った。その結果を図6(a)及び6(b)に示した。これらによりこの系の中間相のc軸方向の不整合相がHo-Cからできているc軸に垂直な2次元面を22枚で1周期とした長周期構造を持つこと、さらに、これまで、整合相と信じられてきた低温相が24枚で1周期の長周期構造をとることを確認した。また、低温相( $T = 1.9$ K)で磁場をかけると $H_{c2}$ で超伝導が壊れるのにともないc軸方向の不整合の24枚周期は変わらずに、スピンの積層パターンだけが変わること、また、a軸方向の不整合ピークが復活することがわかった。現在、我々は、中間相の構造をスパイラル構造ではなくab面内に向いたHoスピンが矩型波的に積層した構造であると仮定して解析を行っている。

### 6 Y<sub>1-x</sub>Ho<sub>x</sub>Ni<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C固溶体系単結晶の磁性と超伝導の競合

非磁性のYNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>Cと低温で複雑な磁性を示すHoNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>Cを研究してきた結果をふまえて、磁性と超伝導の競合状態の研究のためにlocal spinの濃度と超伝導転移温度及び磁気転移温度の変化を調べた。超伝導転移温度は、de Gennes係数によって単純な1次関数でスケーリングできることが分かった(図7)。また、YNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>Cで観測されていたピーク効果が固溶体系においても現れ(図8)、磁気モーメントとの関連についても興味が持たれる。また、HoNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>Cで見られたようなメタ磁性的な転移は、2Kまでは $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ のいずれにおいても観測されず、HoNi<sub>2</sub>

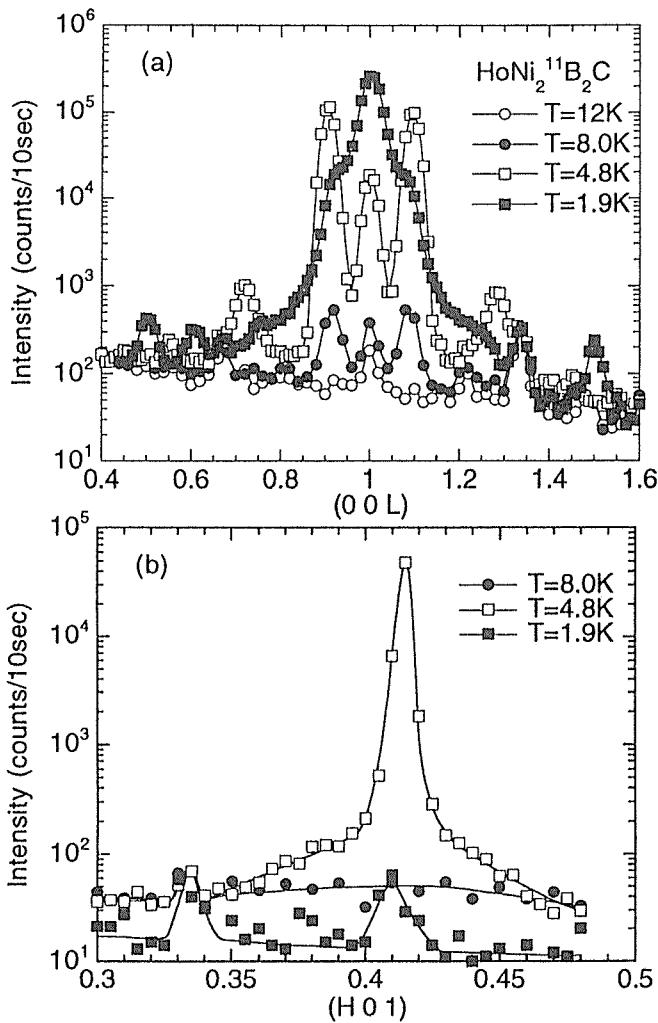


図6 HoNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>Cの中性子弾性散乱のプロファイル(a) (0,0,*l*), (b) (*h*,0,1)

B<sub>2</sub>Cで発見したc軸方向に22枚あるいは24枚周期の複雑な磁気構造はないと考えられるが、最近の磁場中での電気抵抗の測定によりx=0.75においてHoNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>Cと類似した超伝導のリエントラント現象が見られた。

### 7 ErNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>Cの磁性と超伝導

ErNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>Cは、9K付近で超伝導転移を起こし、Erイオンの磁気モーメントによる転移が4K以下で見られる。この化合物で最も興味深いことは2K付近で弱強磁性転移の可能性が指摘されていることである。通常、強磁性状態と超伝導状態は、互いに抑制する作用を持つ。実際、超伝導状態と強磁性の共存が報告された例は非常に少なく、磁性状態と超伝導状態の共存という観点から非常に興味が持たれる。最近、Canfieldらのグループにより単結晶ErNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>Cの2Kまでの磁化測定、比熱及び電気抵抗測定の結果が発表されたが、彼らは弱強磁性によると思われる比熱の温度依存性を指摘した。しかしながら、実験装置の限界により観測さ

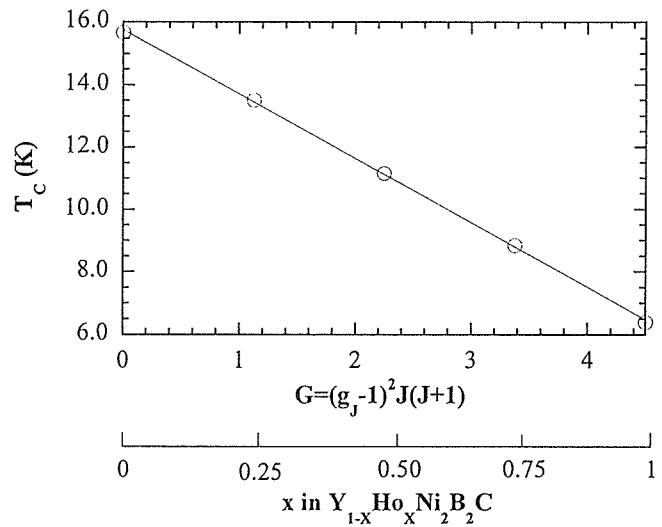


図7 Y<sub>1-x</sub>Ho<sub>x</sub>Ni<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C固溶体系単結晶の超伝導転移温度、de Gennes係数、組成の関係

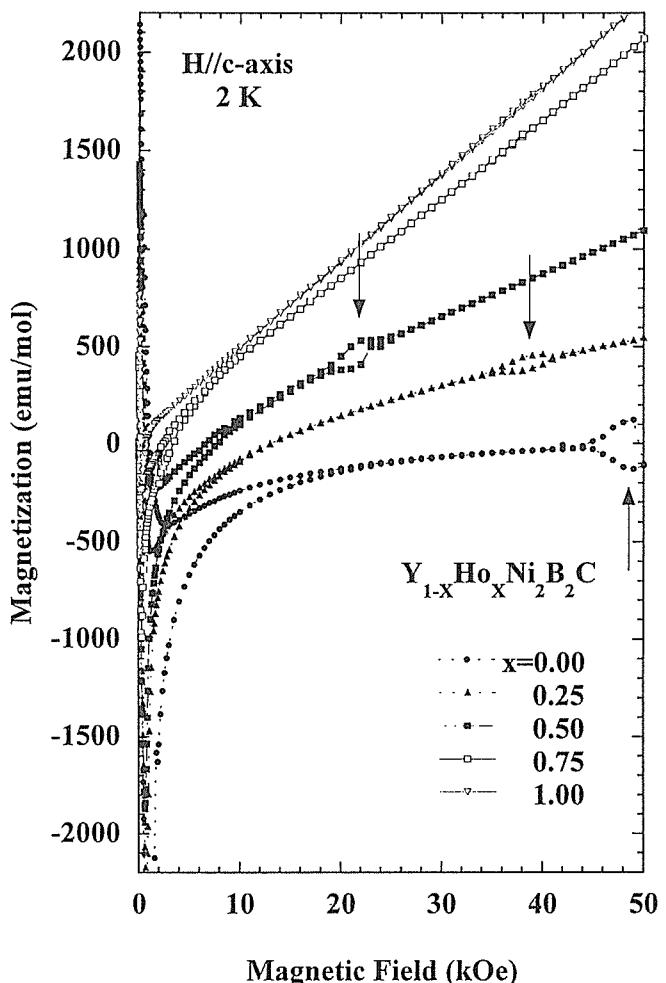


図8 Y<sub>1-x</sub>Ho<sub>x</sub>Ni<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C固溶体系単結晶のM-Hカーブに見られるピーク効果

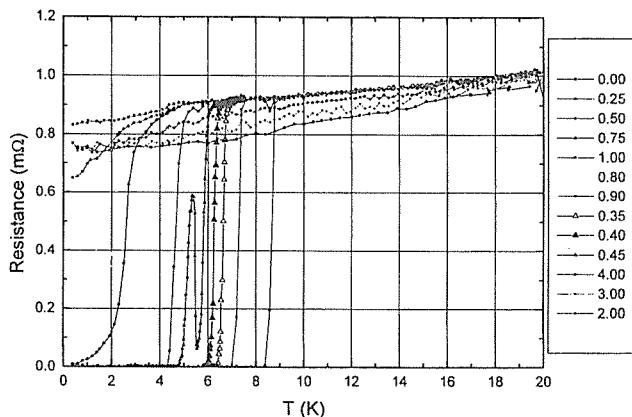


図9 ErNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>Cの電気抵抗の温度依存性の磁場変化(I//a-axis)

れたのは転移の兆候のみであり、実際に転移が存在するか、またどのような転移かを結論づけるまでには至っておらず、今後の課題として残されていた。そこで本研究では、大型高品質ErNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C単結晶を用いて、電気抵抗及び磁化測定を行った。電気抵抗測定は、直流を用い1.5Tまでの磁場中で行った。ゼロ磁場での超伝導転移は8.6Kで、HoNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>Cに見られたようなリエントラント転移は見られなかった。磁場を上げて行くにつれて、0.35Tから0.50Tの間で、反強磁性転移によると思われるリエントラント現象が見られた(図9)。0.75Tの磁場中では超伝導転移温度が3K付近まで下がりoff-setにtailが引くようになる。tailの幅は非常に広く、超伝導転移のみでは説明しきれない、むしろ磁気モーメントの揺らぎにより、伝導電子、あるいはクーパー対が散乱されることで0K付近まで有限の抵抗が残ると考えられる。さらに磁場を上げた場合1.0Tで超伝導状態は完全に消失し、反強磁性的秩序に伴う伝導電子の散乱の現象により、4.5T付近での直線的温度依存性から外れ現象し始める。従ってこの電気抵抗の温度依存性は、反強磁性( $T_N = 5.5$ K)とは別の新たな磁気転移が起こっていることを示唆している。他方、SQUIDを用いた磁化測定の結果では3K以下で異常が見られ、0.5Tを境に以下では3K以下で磁化が増加し、以上ではむしろ減少する。この振る舞いもやはり強磁性的な特徴と考えられ、超伝導状態と弱強磁性の共存を強く示唆する結果となっている。

## 8 結言

本研究ではホウ素炭化物系超伝導体RENi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>Cについて、大型高品質単結晶の育成技術の確立及び磁性と超伝導の競合状態の研究を行った。育成技術については、Y以外の希土類元素の化合物HoNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C、ErNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C等、希土類元素によって原料中に含まれる不純物の元素の違いと量によって最適育成条件が大きく影響を受けた。また、中性子の吸収を避けるためにBを全量<sup>11</sup>Bに置換した中性子非弾性散乱用

大型単結晶についても、YNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C及びHoNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>Cで成功し、新たな超伝導の側面を見せていると考えられるファンノンピークを観測し、超伝導及び中性子の国内外の会議で話題を呼んだ。

超伝導と磁性の競合・共存に関する実験では、特にリエントラント超伝導体であるHoNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>Cを中心に据えて研究を行っているが、リエントラントの現象と深く関わっていると考えられる磁気的な転移やc軸に垂直な2次元面を22枚で1周期とした長周期構造を持つこと、さらに、整合相と信じられてきた低温相が24枚で1周期の長周期構造をとることを確認した等、これまで報告してきた実験事実では説明仕切れない結果が多く、報告されている論文内容が誤りであると結論できた。こうしたことがわかつてきのもの、これまでの論文が多結晶体を用いた研究に基づいて解析していたからであり、本研究で育成した高品質大型単結晶の価値の大きさが十分評価できるものであることを示すことができた。現在、さらに本研究の成果を発展させるために、(Er,Tb)Ni<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C固溶体系の精密物性用及び中性子散乱用の大型単結晶を用いて、強磁性と超伝導状態が完全に共存している自発磁束状態の研究を行っている。

## 参考文献

- [1] H.Takeya, S.Miyamoto, K.Yamada, N.Nonose and K.Kadowaki, Physica C 282-287(1997) 715 "Heat Capacity Measurement on Single Crystalline YNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C Grown by Floating Zone Method"
- [2] S.Miyamoto, H.Takeya, and K.Kadowaki, Physica C 282-287(1997) 1409 "Heat Capacity of HoNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C"
- [3] H.Kawano, H.Yoshizawa, H.Takeya and K.Kadowaki, Physica C 282-287(1997) 1055 "New phonon peak in superconducting state of YNi<sub>2</sub><sup>11</sup>B<sub>2</sub>C"
- [4] H.Yoshizawa, H.Kawano, H.Takeya and K.Kadowaki, Physica C 282-287(1997) 1315 "Interplay between magnetism and superconductivity in HoNi<sub>2</sub><sup>11</sup>B<sub>2</sub>C"
- [5] S. Hirata and H.Takeya, Physical Review B, 57 (1998) 2671 "Temperature dependence of the Raman -active B1g and A1g modes in YNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C"
- [6] H.Kawano, H.Yoshizawa, H.Takeya and K.Kadowaki, Physica B 241-243(1998) 874 "Anomalous phonon properties in the intermetallic superconductor"
- [7] H.Takeya and M.Kuznietz, "Formation and characterization of (Pr,Dy)Ni<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C samples" (投稿中)
- [8] M.Kuznietz and H.Takeya, "Two-step magnetic ordering in polycrystalline DyNi<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C samples" (投稿中)

# YBCO膜の超伝導特性と微細組織に関する研究

振興調整費・二国間型国際共同研究

北口 仁, 熊倉浩明, 藤井宏樹 (第1研究グループ, 第2サブグループ),

福富勝夫 (第1研究グループ, 第4サブグループ)

戸叶 一正 (第1研究グループ)

F. Weiss, B. Chenevier, J.P. Senateur, A. Abrutis (材料物理工学研究所,  
Laboratoire des Materiaux et du Genie Physique, CNRS, Grenoble, France)

平成9年度

## 要 約

超伝導体の諸特性を支配する最も重要な因子は、超伝導体のピンニング機構と微細組織であることが知られているが、これに関する詳細な基礎的実験事実や考察は、現状では十分ではない。そのような観点から、本研究は、薄膜、或いは線材等の種々の試料を作成し、その超伝導特性と微細組織の相関を考察することを主目的として始められた。本研究は、インジェクションMOCVD法による独創的な研究を行っており、かつ、特性に及ぼす微細組織の影響について、世界的に評価の高い研究成果を挙げているフランス材料物理工学研究所との共同研究である。

金属材料技術研究所はハステロイ基板を用い、副電極スパッタ法により面内配向YSZバッファー層を作成した。X線極点図やロッキング曲線により、この面内配向集合組織の評価を行った。材料物理工学研究所では、この基材上にインジェクションMOCVD法によりYBCO膜を成膜した。また、中間層としてCeO<sub>2</sub>層を加えた膜についても検討した。共同研究初期段階の結果としては良好なYBCO膜を上記基板上に作成することに成功した。成膜条件の最適化により、さらにJ<sub>c</sub>を向上させることが可能である。また、高J<sub>c</sub>厚膜の作成にも適用が期待される。

また、本研究開始後に、金属材料技術研究所では、Bi-2212系線材に於いてこれまでの2倍を越える特性を得られる作製法を開発した。当初本課題には含めていなかったが、新製法で作製したBi-2212系線材の特性向上と微細組織の関連についても、本研究の枠内で行った。これにより、Bi-2212/Ag線材の酸化物層中の局所J<sub>c</sub>分布を得ることに成功し、実用線材の高J<sub>c</sub>化への道を示した。局所J<sub>c</sub>分布は、また、金属材料技術研究所の開発した新プロセスによるJ<sub>c</sub>向上の機構を示唆するものである。

## 1 研究の背景

超伝導体の諸特性を支配する最も重要な因子は、超伝導体のピンニング機構と微細組織であることが知られているが、これに関する詳細な基礎的実験事実や考察は、現状では十分ではない。そのような観点から、本研究では、薄膜、或いは線材等の種々の試料を作成し、その超伝導特性と微細組織の相関を考察することを主目的とした。具体的には、原子レベルでの微細組織と大きな関連を持つピンニング機構を考察するために、種々の整合界面を有する薄膜試料を作成し、原子レベルでの界面構造と超伝導特性の関係を調べ、ピンニングへの影響について考察することを目的とした。また、実用線材で最も重要な特性である輸送臨界電流については、ピンニングと並んで結晶粒子間の電気的結合が支配的な特性決定因子となる。このため、線材内部での臨界状態における電流分布を調べ、その微細組織と比較検討することによって、酸化物結晶粒子間の電気的結合の強さを考察することも目的とした。

本研究は、インジェクションMOCVD法による独創的な

研究を行っており、かつ、特性に及ぼす微細組織の影響について、ヨーロッパ諸国でも最先端の研究を行い、現在も世界的に評価の高い研究成果を挙げているフランス材料物理工学研究所との共同研究である。金属材料技術研究所と材料物理工学研究所の間には、これまでにも長く協力関係が培われてきた。本研究のフランス側代表者であるベルナール・シュヌビエ博士は、かつてSTAフェローとして金属材料技術研究所に長期滞在し、その間に日本側研究者らのグループと共同で研究を行っていた。その後も、両研究所間で研究者の交流を活発に行い、相互の同意に基づく共同研究を継続してきた。以上の経緯のもと、本研究は計画、実行された。本研究の意義の一つとして、双方の持てる経験を互いに最大限に活用することによってこれまで以上に活発な研究活動の進展につながること挙げられる。

具体的には、以下の2項目について研究を行った。

- (1) 金属材料技術研究所ではハステロイ基板を用い、副電極スパッタ法により面内配向イットリウム安定化ジルコニア(YSZ)バッファー(中間)層を作成した。材料物理工学研究所では、この基材上にインジェクショ

ンMOCVD法により高品位 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  (YBCO) 膜を作成した。この試料についての組織評価と超伝導特性評価を行った。

- (2)  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$  (Bi-2212) 酸化物テープ線材における、酸化物内部での臨界電流密度の分布と微細組織の関係を調べた。また、本研究開始後に、金属材料技術研究所では、Bi-2212系線材に於いてこれまでの2倍を越える特性を得られる作製法を開発した。当初本課題には含めていなかったが、新製法で作製したBi-2212系線材の特性向上と微細組織の関連についても、本研究の枠内で行った。

以上の2テーマについて、それぞれの研究機関の研究者が有する専門知識と経験を有効に活用するために、組織に関する研究は材料物理工学研究所側が主として分担し、超伝導特性評価は金属材料技術研究所側の研究者が主導的役割を担当した。最終的には、両研究機関の研究結果を踏まえた上で、検討及議論し、目的とする考察を行った。

## 2 インジェクションMOCVD法によるYBCO膜の作成

### 2. 1 背景

大電流応用（電力ケーブル、限流器等）では、液体窒素冷却で動作させることが必要なため、主としてYBCO超伝導体の仕様が想定されている。このために、実用上適当な材料の上に、十分な厚みと特性を有する膜を、十分な成膜速度で長尺にわたって作成する技術を開発する必要がある。本共同研究の目的は、高い可能性を持つ二つの技法、即ち、金属材料技術研究所による改良バイアスパッタリングを用いたYSZ/ハステロイ2軸配向基材、及び、材料物理工学研究所によるガインジェクションCVD法を用いたYBCO成膜手法を組み合わせることで、実用化可能なテープ作成技術の基礎を探ることである。これらの手法は、優れた特性を有するYBCOテープを得ることが可能な他の方法（IBAD、RABIT等）に比べて単純な方法であり、これは、実用化を図る上で大きなメリットとなる。また、CVD法による成膜では、一般に大きな成膜速度を達成することが可能である。しかしながら、YBCO詳伝導体の成膜の場合、Baの出発原料として用いるBarium  $\beta$ -diketonate thd前駆体の化学的不安定性のため、長時間、即ち、大規模の成膜が困難である。ここで、材料物理工学研究所の開発したインジェクションMOCVD法では、1液の混合前駆体を使用するため、室温において前駆体容器中でも不安定性を問題とすることなく前駆体溶液を保持することが出来、長時間にわたって安定した成膜が可能である。

種々の成膜法、パルスレーザー法（pulsed laser deposition - PLD）、マグネットロンスパッタ法（magnetron sputtering - MS）、熱共蒸着法（thermal coevaporation - TE）やプラズマフラッシュ法（plasma flash evaporation

表2.1 成膜手法によるYBCO膜の製造速度の比較

	r ( $\mu\text{m}/\text{hr}$ )	Vr ( $\mu\text{m} \cdot \text{cm}^2/\text{hr}$ )	A (largest area to be coated - $\text{cm}^2$ )
PLD	3 - 7	25 - 60	10-20
MS	0.3	25 - 100	80 (4")
TE	1.2	400	320 (8")
PFE	6	120	21 (7x3)
PLD - IBAD For buffer layer Not rate limiting		36	
---	--	--	---
MOCVD (proposed)	5 - 10	250 - 500	50
MOCVD scalable to	40	15000	400

- PFE) と有機金属塗化学蒸着法 (metal organic chemical vapour deposition - MOCVD) との比較を表2.1に示す。何れの方法によっても、小さな単結晶基板上へは $10^6 \text{ A/cm}^2$  以上の臨界電流密度 ( $J_c$ ) を有するYBCO膜の成膜が可能である。しかしながら、成膜速度や成膜可能面積には大きな違いが見られる。ここで最も注目されるのはMOCVD法では製造速度 (Vr) が他の手法に比べて30~100倍と極めて大きな値が期待できることである。例えば、1cm幅、1mのテープであれば、1時間あたり150mの成膜が可能である。

### 2. 2 インジェクションMOCVD法

MOCVD法においては、高品位膜の作成のためには安定した前駆体供給が必要不可欠であり、この点において材料物理工学研究所の開発した手法であるインジェクションMOCVD法は高い信頼性を有している。一液状態の混合溶液とした前駆体を、インジェクターによって微小液的状態で直接噴霧してアエロゾル状態で反応容器に導入するため、長時間にわたって組成変化のない前駆体供給が可能となっている。

YBCO膜は基板温度825°CでYSZ/ハステロイ基板上に成膜された。インジェクションMOCVD法では、コンピューター制御された微小バルブを介して、0.001ml程度の前駆体溶液液滴が加熱域に噴霧される。図2.1に溶液コンテナとインジェクター部分の写真を示す。耐圧構造の溶液コンテナに入れられた前駆体溶液はアルゴンガスにより1.25気圧に加圧されインジェクター部に送られる。インジェクター部はコンピューター制御可能な高速電磁バルブである高性能自動車エンジン用燃料インジェクターが使用され、280°Cに加熱した気化器に前駆体溶液液滴を噴霧する。この様子を図2.2に示した。また、成膜条件の一覧を表2.2に示した。

### 2. 3 結果と考察

まず初めに、インジェクションMOCVD法をサファイアやYSZ単結晶基板に適用してYBCO膜の最適成膜条件を探索した。これにより、優れた超伝導特性（超伝導転移温度 ( $T_c$ ) ~90K,  $J_c$  ~ $10^6 \text{ A/cm}^2$  at 77K) を有する膜が

表2.2 成膜条件

Substrate temperature	825°C
Reactor pressure	5 Torr
Flow rate of Ar	550 sccm/min
Flow rate of O <sub>2</sub>	400 sccm/min
Opening time	2 ms
Frequency of precursor solution delivery	1Hz
Number of droplets	600 (+ 400-500 of Ce(thd))
Concentration of solution	0.02M (in monoglyme)
Y : Ba : Cu composition	1 : 2.0 : 3.1
Weight of droplets	around 1.5 mg (about 2 $\mu$ l)
Deposition time	10 - 15 min
Growth rate	about 1 $\mu$ m/h

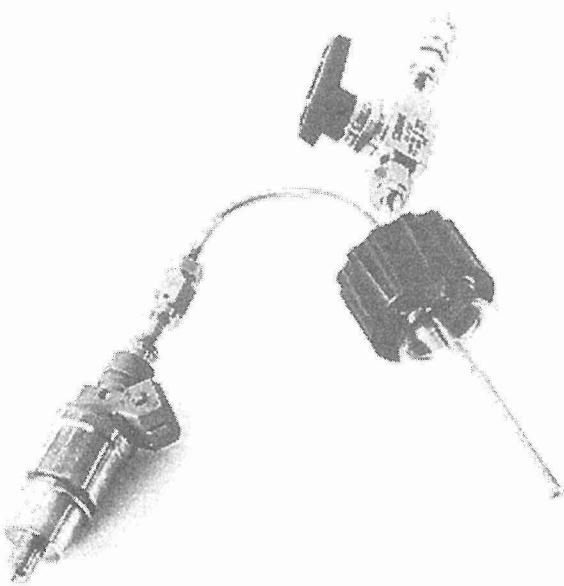


図2.1 インジェクター、及び、溶液コンテナ

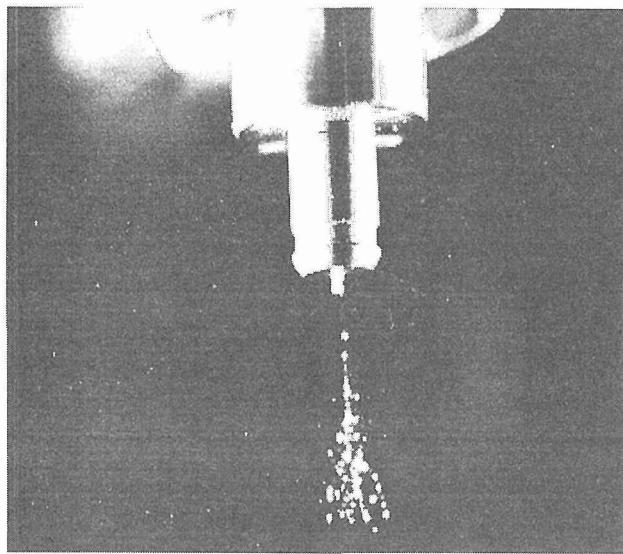


図2.2 インジェクターによる液滴噴霧の様子

作成可能な条件を求めた。本方法では、出発前駆体溶液が一液のため、その組成の調製により、細かく組成を制御して成膜することが可能である。これにより、化学量論比よりも僅かにCuが過剰な組成の膜で最も優れた超伝導特性を得られることが判明した。ここで過剰のCuは膜表面にCuOとして析出する。ここで最適化された成膜条件を適用して、金属材料技術研究所で作成したYSZ/ハステロイ基板上に、YBCO膜を成膜した。基板上に0.2  $\mu$ mのYBCO膜を直接成膜したものと、2次バッファー層としてCeO<sub>2</sub>膜をYSZ/ハステロイ基板上に成膜した後でYBCO膜を成膜したものを

作成した。これらの膜の構造とマクロ組織について評価を行った。その結果をまとめて表2.3に示した。詳細な特性( $J_c$ の磁界依存性、温度依存性、磁界方位に対する異方性や透過電子顕微鏡による原始レベルの構造観察)は現在も継続して行っている。

YSZ/ハステロイ基板上にYBCO膜を直接成膜したものは、YSZバッファー層とYBCO膜は高度の結晶方位整合性を有し、90Kに達する転移温度が得られた。 $J_c$ は面内の結晶方位のばらつき( $\phi$  scansで評価)と相関を持つことが明らかとなった。また、2次バッファー層としてCeO<sub>2</sub>膜をYSZ/ハステロイ基板上に成膜した後でYBCO膜を成膜したものは、CeO<sub>2</sub>層によるYBCO膜の特設向上は、今のところ認められない。これは、CeO<sub>2</sub>層上への成膜条件が最適化されていないためと考えられ、今後の発展を必要とする。

## 2. 4 まとめ

YSZ/ハステロイ基板上にYBCO膜を成膜し、実用化に向けて今後の発展が期待できるレベルの特性を有するものの作成に成功した。面内配向したYSZバッファー層の存在により、面内配向したYBCO膜が作成された。バッファー層の面内配向度を増すことにより、YBCO膜の配向度も増し、 $J_c$ も向上する。

## 3 Bi-2212/Agテープ線材の酸化物層中の臨界電流密度の分布)

### 3. 1 背景と目的

Bi-Sr-Ca-Cu-O高温超伝導体は、マグネットやケーブル等の実用導体として期待されている。実用化に当たって必要となる製造プロセスの最適化には、導体内での臨界電流密度分布をはじめとする基礎的情報が不可欠である。Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>(Bi-2223)/Agテープ線材については臨界電流密度分布についての研究が多くなってきたが、Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>x</sub>(Bi-2212)/Agについての研究は十分ではない。Bi-2212の場合には溶融凝固処理で作成されるために、Bi-

表2.3 YSZ/ハステロイ基板上に成膜したYBCO膜の特性

Sample on YSZhastelloy	$\theta/2\theta$	$\phi$ scan 103 YBCO	FWHM $\phi$ scan	FWHM 005 YBCO rocking curve	$T_c$ (K) inductive	$J_c$ MA/cm <sup>2</sup>
YBCO	pure c axis	45° pure	25°(103) YBCO 26,24,19(111)YSZ	1,05(005 YBCO) 4,5 (200 YSZ)	90-88,5	>0,1
YBCO	pure c axis	45° pure	38°(103 YBCO) 360°(111 YSZ)	0,92(005 YBCO) 5,3 (200 YSZ)	89,8-88,4	
YBCO/CeO <sub>2</sub> /	pure c axis (YBCO) 100 pure CeO <sub>2</sub>	45° pure YBCO 0° pure CeO <sub>2</sub>			$R = K\Omega$	
YBCO/CeO <sub>2</sub>	pure c axis (YBCO) 100 +111 CeO <sub>2</sub>	45° pure YBCO 0° pure CeO <sub>2</sub>	29,4-31,8 (YBCO) 25-33 (CeO <sub>2</sub> ) 27-29 (YSZ)	2,8(005 YBCO) 4,1 (002 CeO <sub>2</sub> ) 6,2 (200 YSZ)	87-84	

2223に比べて良好な結晶配向性と粒子間の電気的結合が期待される。このことから、Bi-2212超伝導層内部での臨界電流分布については十分な関心がはらわれていない。そこで、本研究では、臨界電流( $I_c$ )の酸化物層厚さ依存性を測定し、Bi-2212超伝導層内部での $J_c$ 分布について調べた。さらに、得られた $J_c$ 分布と微細組織の相関について考察した。

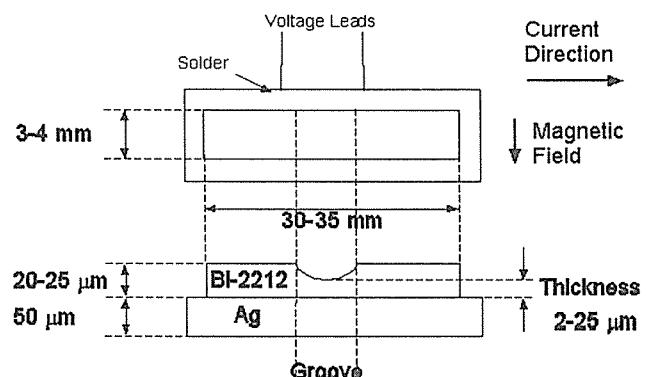
また、最近、日本側研究者らのグループは、Bi-2212テープ線材の $J_c$ を、従来の2倍以上と大きく向上させる手法としてPAIRプロセスを開発した。PAIR処理では、溶融凝固処理に先立って、予備焼成と圧延加工を行う。これによって、酸化物層の充填密度と溶融前の粒子配向度が大きくなり、溶融凝固後に得られる組織の配向度と緻密度が増し、これが $J_c$ 向上につながる。この新たに開発されたプロセスの効果を検討するために、PAIR処理されたテープ線材についてもBi-2212超伝導層内部での $J_c$ 分布について調べた。

### 3. 2 実験方法

供試材の形状を図3.1に示す。50μm厚の純銀基板上にディップコート法によりBi-2212スラリーを成膜した。これを4x30mm<sup>2</sup>程度に成形し、溶融凝固法プロセスを適用して25μm厚の超伝導層を形成した。PAIRプロセスの影響を調べるために、溶融凝固処理に先立ってPAIR処理を行ったものと行わないものを準備した。試料長手方向試料中央部に、長手方向を横断するような溝を機械的研磨によって成形した。溝の深さを変えた試料を準備して、溝を横断する部分の臨界電流を測定した。溝底部の酸化物層厚さは電子顕微鏡観察により決定した。

### 3. 3 結果と考察

実験結果のうち、 $I_c$ の厚み依存性についてまとめたものを図3.2に示す。各測定値をスムージング関数により近似し

図3.1  $I_c$ の酸化物層厚み依存性測定用試料形状

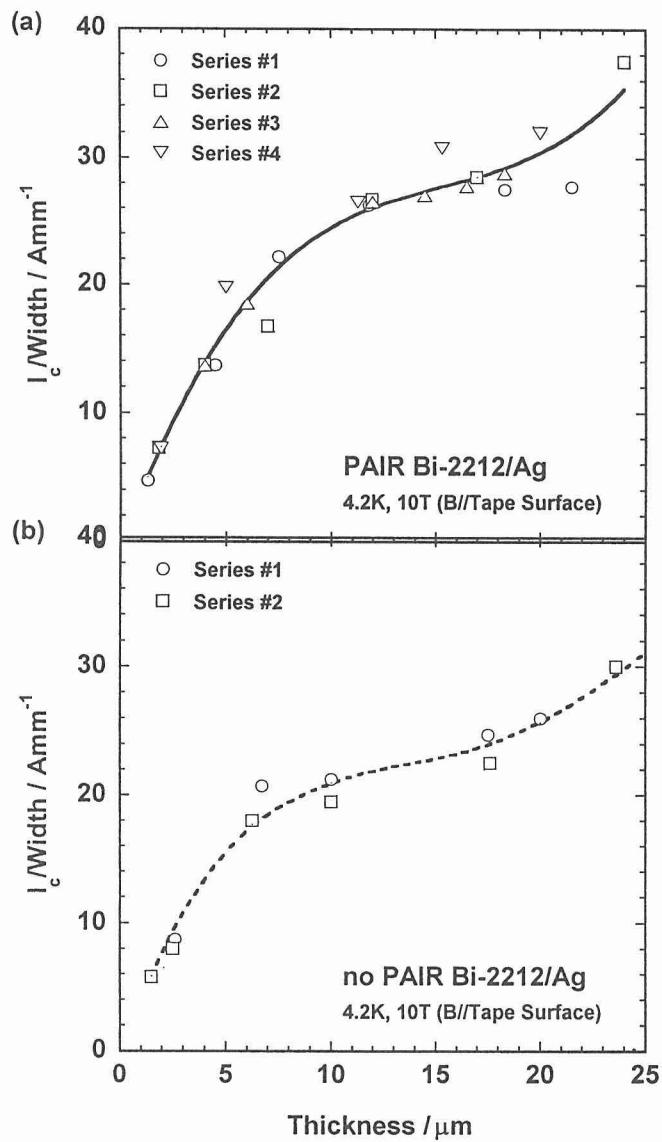
た臨界電流-厚さ曲線を図中に合わせて示した。ここで、酸化物層内部での臨界電流密度( $J_c$ )の分布(局所 $J_c$ ( $J_c$  local))が試料厚さ( $t$ )の関数であるとすると、酸化物層厚さ $t$ の試料で測定される臨界電流( $I_c$ )は次式で表記される。

$$I_c(t) = \int J_{\text{local}}(t) \cdot w \cdot dt \quad (1)$$

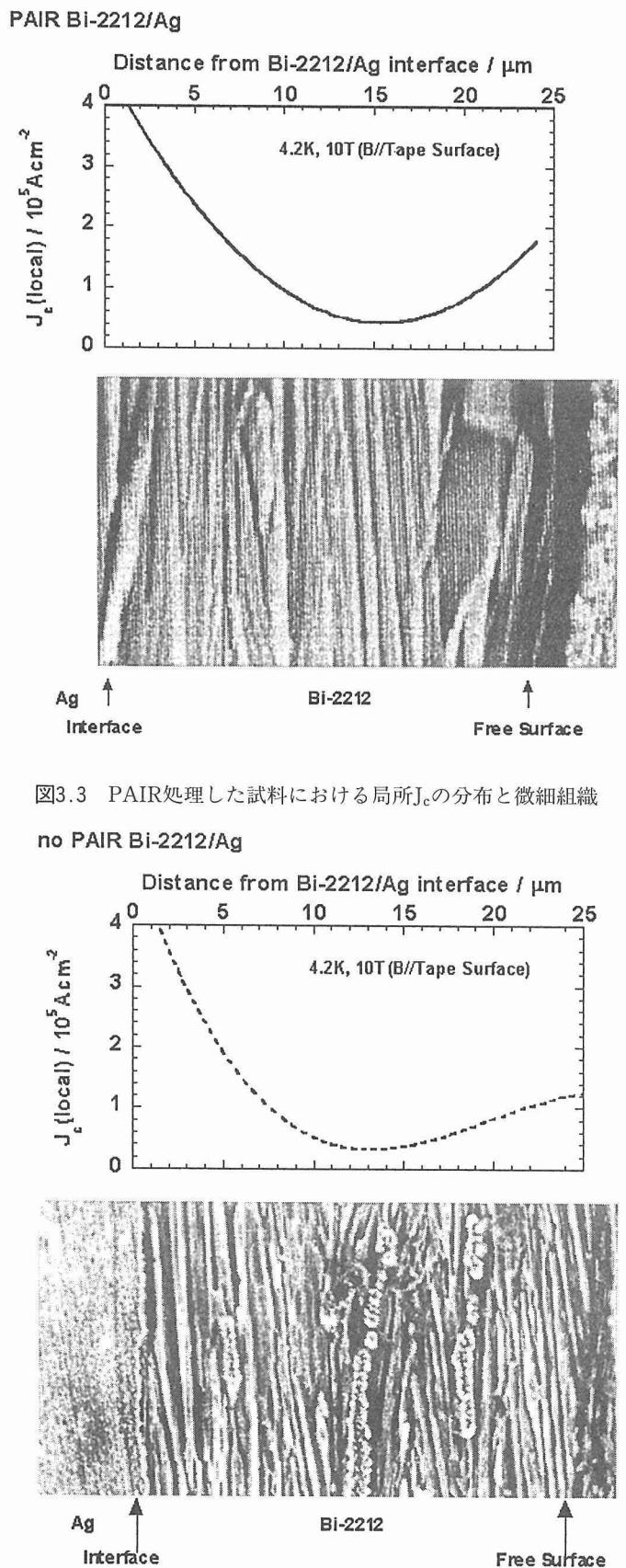
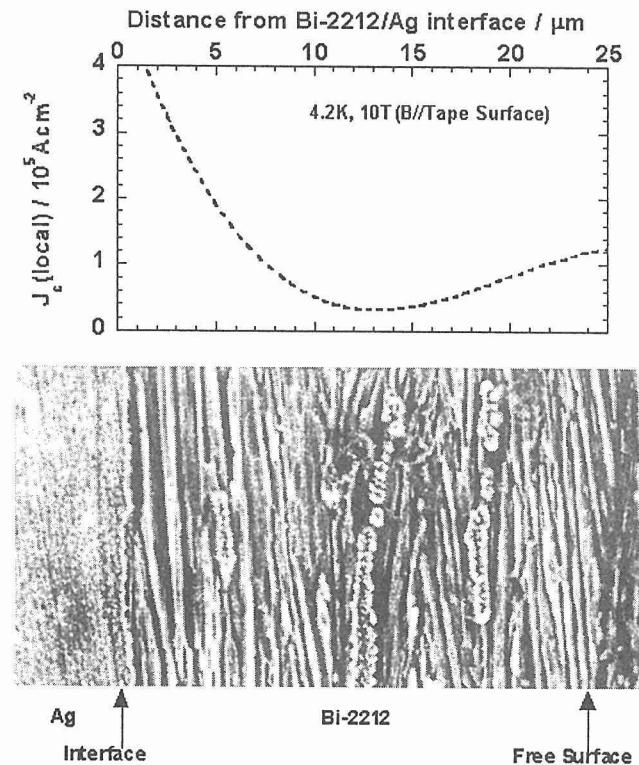
$$J_{\text{local}}(t) = \frac{dI_c(t)}{w dt} \quad (2)$$

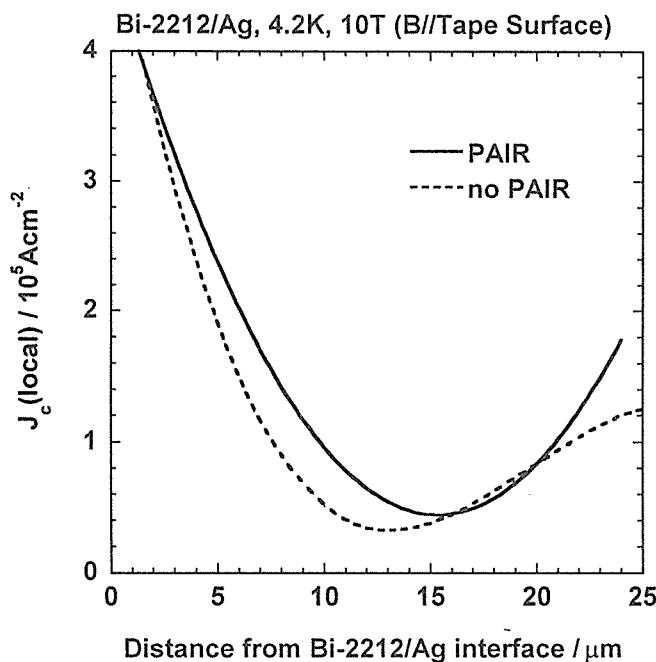
上式より、臨界電流-厚さ曲線の1次微分が局所 $J_c$ の分布を表すこととなる。図3.2に示した近似曲線から計算した局所 $J_c$ の分布と微細組織の相関を、PAIR処理した試料について図3.3に、PAIR処理しない試料について図3.4に示した。さらに、図3.5に局所 $J_c$ 分布の比較を示した。

何れの場合も、厚さ5μmまでの銀界面に近い領域では、

図3.2  $I_c$ の酸化物層厚さ依存性

高い局所 $J_c$ が得られている。特に、厚さ2μmまでの領域は、 $4 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$ と高い局所 $J_c$ を示している。これは、銀界面近傍では良好な粒子配向を示す微細組織が得られていることに対応している。厚さ10~20μmの中間領域での局所 $J_c$ は低いが、自由表面付近では再び局所 $J_c$ が上昇している。PAIR処理を行っていない試料では中間領域の微細組織に粒子配向の大きな乱れや非超伝導相の析出が見られ、これが低い局所 $J_c$ の原因と考えられる。一方、PAIR処理した試料では大きな粒子配向の乱れが見られないにもかかわらず、局所 $J_c$ は低い。これは結晶粒界等において原子レベルの微細構造に乱れが生じて局所 $J_c$ が低下したものと推測されるが、この点についてはさらに詳細な組織観察を行って検討する必要がある。図3.5に示した $J_c$  local分布の比較により、PAIR処理による特性向上は、主として5~15μmの領域における局所 $J_c$ の向上が原因であると結論される。PAIRプロ

図3.3 PAIR処理した試料における局所 $J_c$ の分布と微細組織  
no PAIR Bi-2212/Ag図3.4 PAIR処理を行っていない試料における局所 $J_c$ の分布と微細組織

図3.5 PAIR処理の有無による $J_c$  local分布の比較

セスを行うことにより、結晶粒子の配向性が向上し、銀界面近傍の高局所 $J_c$ 部分により近い微細組織が広い部分で得られるようになったものと考えられる。

### 3.4 まとめ

PAIR処理を行ったものと行わないものについて、溶融凝固プロセスで作成したBi-2212/Agテープ線材における局所 $J_c$ の分布を求めた。何れの場合も、銀界面から厚さ2 μm程度までの酸化物層は $4 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$ の高い局所 $J_c$ を示す。PAIR処理による特性向上は厚み5～15 μmの領域における局所 $J_c$ の向上が主たる原因と考えられる。

## 4 総括と今後の展望

金属材料技術研究所はハステロイ基板を用い、副電極スパッタ法により面内配向YSZバッファー層を作成した。材料物理工学研究所では、この基材上にインジェクションMOCVD法によりYBCO膜を成膜した。また、中間層としてCeO<sub>2</sub>層を加えた膜についても検討した。初期段階の結果としては良好なYBCO膜を上記基板上に作成することに成

功した。成膜条件の最適化により、さらに $J_c$ を向上させることが可能と考えられる。共同研究初期段階として十分な進展が見られたが、特性評価を十分に行うまでは至っていない。そこで、本共同研究で作成した試料についてのさらに詳細な組織評価と超伝導特性評価は現在も継続して行っている。また、成膜プロセスの最適化には、今後も継続して取り組み、本共同研究を発展継続中である。

Bi-2212/Ag線材の酸化物層中の局所 $J_c$ 分布を得ることに成功した。この局所 $J_c$ 分布は、金属材料技術研究所の開発したPAIRプロセスによる $J_c$ 向上の機構を示唆するものである。本件は、事前の計画には含まれていなかった研究項目ではあるが、共同研究の形態を十分に活かし、双方の経験を総合して、短期間にまとまった成果を出すことに成功した。今後は、対象をある程度広く想定した共同研究を継続的に行い、新規の研究対象に柔軟に取り組んでいく。

## 研究発表

### 口頭発表

1. H. Kitaguchi, H. Miao, H. Kumakura, K. Togano, and B. Chenevier, Local  $J_c$  Distribution in Superconducting Oxide Layer of  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x/\text{Ag}$  Tapes, Appl. Supercond. Conf., Palm Desert, 09/98 (accepted).
2. F. Weiss, B. Chenevier, J.P. Senateur, A. Abrutis, H. Kitaguchi, and M. Fukutomi, MOCVD  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  films on YSZ/hastelloy substrates prepared by MBS, MRS Fall Meeting, Boston, 12/98.

### 論文発表

1. H. Kitaguchi, H. Miao, H. Kumakura, K. Togano, and B. Chenevier, Critical Current Density Distribution in Superconducting Oxide Layer of  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x/\text{Ag}$  Composite Tapes, Physica C 301 (1998) pp. 111-115
2. Y. Hishinuma, H. Kitaguchi, H. Kumakura, K. Itoh, K. Togano, H. Miao and B. Chenevier, Local  $J_c$  Distribution in Superconducting Oxide Layer of  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x/\text{Ag}$  Tapes, IEEE Trans. Appl. Supercond. (in press).

# 強磁場用高強度酸化物超伝導線材に関する研究

強磁場ステーション  
田中吉秋, 黒田恒生  
平成 7 年度～平成 9 年度

## 要 約

高温酸化物超電導材料は、強磁界マグネット、電流リードあるいは送電用の高性能超伝導導体として実用化が期待されている。特にBi系超伝導材料は液体窒素の沸点(77.3K)を越える高い臨界温度( $T_c$ )と超伝導酸化物が比較的合成されやすく、また、化学的に安定であることから最も有望な材料である。Bi系超伝導酸化物のなかでは $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$ (Bi-2212と略称)と $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (Bi-2223と略称)の化学量論比を持つ2種類の酸化物がそれぞれ約90K、約109Kの超伝導臨界温度( $T_c$ )を持ち、実用化の対象になっている。このうち、Bi2212酸化物は、比較的簡単な製法で高い超伝導臨界電流特性を有する酸化物が得られ、とくに、20K以下の低温では強い磁界中においても極めて高い臨界電流密度( $J_c$ )を持つことから、液体ヘリウム温度あるいは冷凍機により冷却した強磁界マグネット等への実用化が期待されている。一方、Bi-2223酸化物は $T_c$ がBi2212酸化物よりも高く、液体窒素温度に対しては約30Kの大きな温度マージンをもつて、20K以上の低温での利用と共に液体窒素温度における実用化が望まれている。

これらの材料の実用線材は、酸素透過性の優れたAg管を原料の酸化物粉末の収納材として用いる複合加工法による実用化が有力な製法の一つである。即ち、粉末状の酸化物原料をAgシースに詰め押し出し法、伸線法などの塑性加工法を用いて長尺の線材とした後、熱処理を行い内部の酸化物超伝導粉末を超伝導酸化物に結晶化する処理を行う。このようなAgシース法による導体作製においては、長尺線材の全長にわたって高強度、高 $J_c$ 特性および特性のバラツキの小さいことが重要である。特にBi系酸化物は結晶生成に重要な役割を果たすPbを含めて5元素からなる複雑な物質である上に、優れた超伝導特性を得るために酸素量の微妙な調整下の結晶成長とともに超伝導電流が結晶内の $\text{CuO}_2$ 面を流れることからその流れを損なわないような結晶粒の配向と粒間の接合が極めて重要である。

本研究課題では、平成6年度までに得られた研究成果をもとに、新設計によるBi-2212長尺線材の製造法に関する研究およびBi-2223線材の $J_c$ 特性の改善に有効なTi, ZrあるいはHfの少量添加効果に関する研究を進めた。

## 1 Bi-2212多芯丸線の作製

### 1. 1 はじめに

Agシースを用いるBi-2212線材の製造においては線材の加工、熱処理に関して部分溶融処理時に発生する“ふくれ”現象が一つの重大な問題であった。これは特にテープ形状の線材の場合に深刻な問題で熱処理時に線材がふくれて内部が空洞化すると超伝導特性は極端に劣化し実用にならない。この原因としては以下の原因が考えられる。原料粉末中の不純物である炭素の $\text{CO}_2$ ガス化や粉末の仮焼段階および保存中に吸着した $\text{H}_2\text{O}$ が加熱時に膨張する。また、酸化物が一旦部分溶融する際に $\text{O}_2$ ガスが分離するが、前述の $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ガスの膨張と合わせてAgシースが押し広げられ、その後テープ試料を冷却する際に酸化物粉末の凝固結晶化に伴う体積収縮が相乗されて大きな空洞が残るためである。

一方、Bi-2212線材は、前述の理由から、酸化物結晶の2次元性を生かす観点からテープ形状のものが多く試作されている。即ち、Agシース線材の $J_c$ 値を大きくするために

は、Bi-2212酸化物がその結晶のab面が線材の長手方向に揃って形成される必要がある。現実には、Bi-2212酸化物結晶粒の集合組織になるので、結晶粒間の電気的接続が良好になる程特性が良くなる。即ち、結晶粒間のウイークリンクが改善されると $J_c$ 値が高くなる。そのためには、粒間に析出する不純物相を減らし、粒間の空隙をつぶし接続を良くするために酸化物の密度を高めることが重要である。塑性加工で作られたAgシース線材では、一般に、Agシースに接する近傍で高密度で高い $J_c$ 特性の酸化物結晶が形成される。そこで本研究では、今回、機械的強度がより大きく、また、 $J_c$ 特性の磁界方向に対する異方性が小さい多芯丸線構造のAgシース線材を新たな断面構造の設計のもとに試作し、その線材作製上および超伝導特性面からの評価を行った。図1に試作した37芯の線材断面を示すが、従来のものと異なり素線として中心にAg線を配した2重のAg管の間にそれぞれ酸化物粉末を充填した構造を採用した。このような構造にすることで、酸化物は加工により高密度になり、Agとの界面が増し高い $J_c$ 特性の酸化物結晶が形成されやすくなる。一般に、丸線構造は、テープ線構造に較べて機械的に

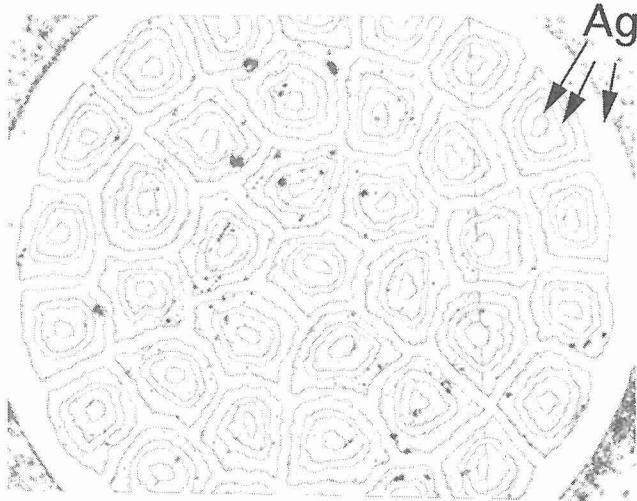


図1 37芯線の加工後の横断面

表1 多芯線の仕様

Number of core	Layer thickness ( $\mu\text{m}$ )	Oxide cross-sectional area ( $10^{-3}\text{cm}^2$ )	Ratio of cross sectional area (core/wire) (%)
7	40	4.1	52
19	25	4.1	52
37	18	3.8	48.5
61	14	3.8	48.7

強度が高く、また、高均一度のマグネット用線材として優れている。さらに、また、多芯化することでたとえ空洞が形成されたとしてもそれは多分割されるので超伝導酸化物に与える影響が小さくなる利点もある。さらに、本研究では一層の機械的強化を図る目的でAgとともにAgCu合金の併用も検討した。

## 1. 2 実験方法

用いた酸化物原料は、共沈法によって作製した $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{0.64}\text{Cu}_{1.64}\text{O}_x$ の組成をもつ粉末で、これを予め真空中、約650°Cで脱ガス処理を行い、Agパイプに充填、加工するパウダーワインチューブ法により素線を作製した。素線は、中心に配したAg線と2重のAgの円筒シースとの間に酸化物原料粉を詰めた構造を持ち、多芯線は、これらの素線を7, 19, 37, 61本束ねた構造である。各線材の仕様は表1に示すが、従来の線材に比較して全断面積に占める超伝導酸化物の割合(酸化物/全断面積比、core/wire比)が約2倍以上になっており、従って線材の全断面積当たりの臨界電流密度、 $J_{\text{ce}}$ がそれだけ大きくなることが期待される。試料の作製法を図2に示す。試作した最終外径1mmの丸線材は、大気中でピーク温度880°Cから906°Cの範囲で各々15分間加熱保持後、820°Cまで3-9°C/hrの速さで冷却し、さらに室温まで炉冷して超伝導線材を作製した。試料断面、酸化物組

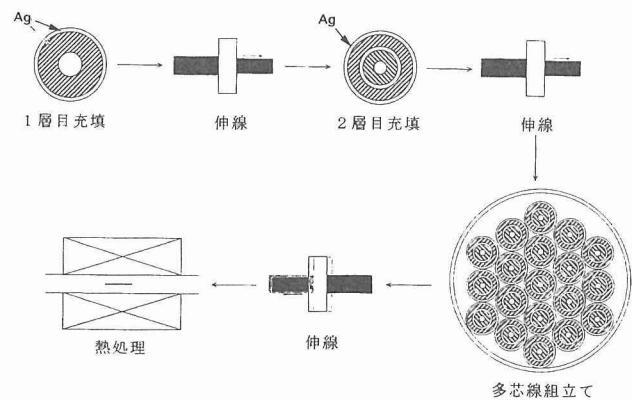


図2 2重管構造の素線を用いた多芯丸線の製造法

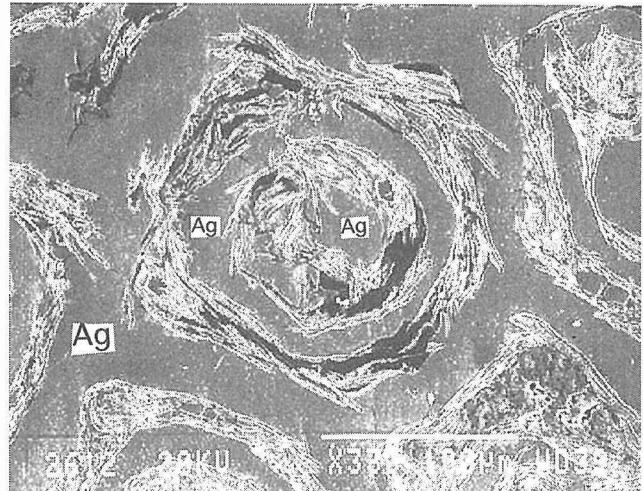
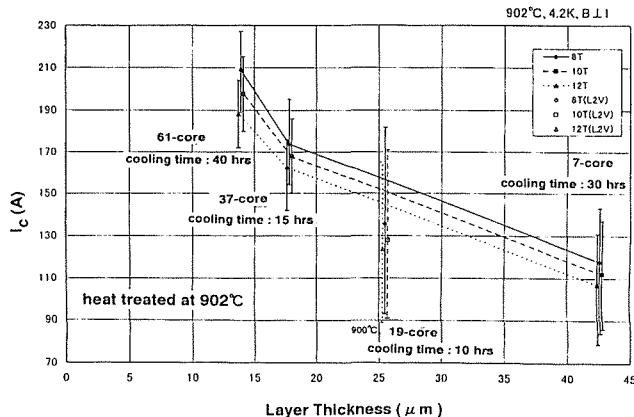


図3 热処理後の線材断面。Agの間の白色部分は層状のBi2212酸化物相を示す。黒色部は空洞。

織などの観察は光学顕微鏡と走査型電子顕微鏡(SEM)を用いた。超伝導特性の評価は交流帶磁率法による臨界温度、 $T_c$ および液体窒素中と液体ヘリウム中の臨界電流、 $I_c$ の測定を行った。 $I_c$ 値は通常の  $1\ \mu\text{V}/\text{cm}$  の定義に従った。

## 1. 3 実験結果と考察

図1には、2層37芯丸線材の加工後の横断面の金属顕微鏡写真を、また、図3に890°Cで15分間加熱後、820°Cまで30時間で徐冷した試料について、芯の横断面のSEM写真を示す。図中、縞上の白色部分は生成されたBi-2212相を示す。Bi-2212酸化物は2次元性の強い結晶であるが、写真からシースあるいは中央部のAgに挟まれてかなりわん曲した状態で生成している様子が観察された。図4に種々の条件で作製した多芯丸線試料を4.2Kで電流方向に対して磁場を垂直に印加して測定した $I_c$ の酸化物層厚に対する依存性を示す。図に明らかなように $I_c$ は酸化物層厚に依存して

図4 臨界電流 ( $I_c$ ) の酸化物層厚 (芯数) 依存性

おり、酸化物層厚が薄くなるほど $I_c$ が大きくなる傾向が認められる。線材横断面の酸化物層当たりの臨界電流密度、 $J_c$ は4.2K, 14Tの磁界中で約 $4 \times 10^4$ A/cm<sup>2</sup>、その時の線材全断面当たりの $J_{ce}$ は約 $2 \times 10^4$ A/cm<sup>2</sup>であった。

なお、図3中の黒色部は空隙と見られるが、これらをなくすことにより、さらに $J_c$ 特性を向上させることが可能であろう。また、現在さらに薄い酸化物層厚に対する $I_c$ 特性の評価のため芯数91本の多芯丸線の試作を進めている。一方、酸化物結晶のわん曲部については、先に、プレス圧縮したテープ試料の結晶わん曲部付近に結晶の転移線の集中が観察されており、 $J_c$ 特性の改善に結び付く可能性が考えられている。今後、多芯丸線材の一層の $J_c$ 特性の改善を進め、小コイルを用いた性能評価を経て、実用化を図る計画である。

## 2 Bi-2223線材の少量元素添加による $J_c$ 特性の改善

### 2. 1 はじめに

Agシースを用いて作製したBi-2223酸化物テープ線材では、前述のようにその機械的強度が小さいことが難点である。そこで、本研究では、Bi-2223超伝導酸化物の構成元素のひとつであるCuをシースのAgと合金化し機械的強度を増すことを試みた。この方法により異元素によるBi-2223酸化物の汚染が回避され、従って超伝導特性の劣化なしに線材の強度向上が期待される。さらに、AgCu合金シース中に極く少量の元素を添加することによって、酸化物結晶組織の改善が図れれば $J_c$ 特性の向上も可能になると考えられる。以前、酸化物粉末中へ構成元素以外の少量の酸化物を添加混合する試みはいくつか報告されているが、この方法では用いる粉末の粒度(約2–3 μm)程度の混合に止まると考えられ、酸化物への希薄添加はおぼつかない。そこで、シースからの拡散法による添加方法を試みた。

### 2. 2 実験方法

シース材としてAg, Ag-7at%Cu, Ag-10at%Cu合金の各シース材と、これにさらに0.1at%前後の少量のTi, Zr, Hfを

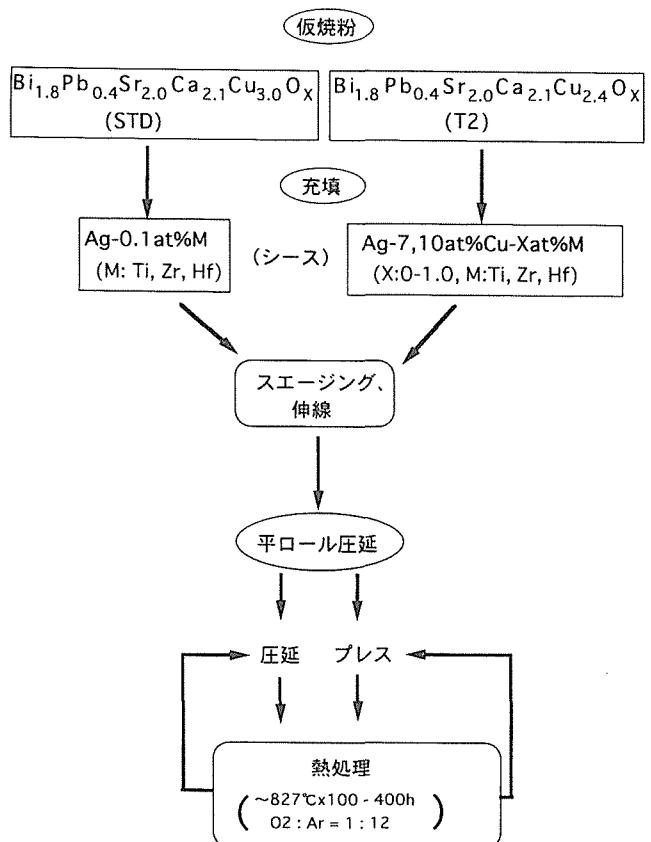


図5 Bi2223テープ線材の作製法

それぞれ添加したシース材を用意した。原料粉を充填するための各合金シース材は秤量した金属をタンマン溶解炉を用いてアルゴンガス雰囲気中で溶解し、金型に鋳造後、塑性加工により約8mmφの丸棒を作り5.7mmφのドリル穴をあけて作製した。AgシースおよびAgに少量の元素を添加したシースについては、酸化物原料粉は通常用いられる $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{2.0}\text{Ca}_{2.1}\text{Cu}_{3.0}\text{O}_x$ の組成のものを、また、他のAgCu合金基のシース材についてはAgCu合金シースからのCuの拡散を予め考慮して標準組成からCuを減らした $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_{2.0}\text{Ca}_{2.1}\text{Cu}_{2.4}\text{O}_x$ の組成のものを用いてそれぞれ複合体を作製した。図5に試料テープの作製方法を示す。線径1mmに伸線した丸線試料は平ロールで約0.2mm厚さのテープ状に加工し、熱処理を行う。その後、圧延と熱処理あるいはプレス圧縮と熱処理を繰り返すグループに分け、種々の特性比較を行った。酸化物組織はXRDおよびSEMを用いて観察した。 $I_c$ 測定は4.2Kで8–14Tの磁界中で行なった。また、SQUIDを用いて種々の試料の高温における臨界電流値を求め、磁束線ピン止め特性の比較を行った。一方、高分解能の透過型電子顕微鏡観察により特に微量元素を添加した試料の組織観察を試みた。

### 2. 3 実験結果と考察

得られた典型的な結果のいくつかを以下に示す。図6は、

Ag-10at%Cu合金にTi, ZrあるいはHfをそれぞれ図示の量だけ添加した場合のテープ試料について77K, 0テスラ(T)および4.2K, 14Tの磁場中で測定した $J_c$ 値を示している。この結果から、微量の元素添加により $J_c$ 特性の向上することが認められた。さらに、別に作製したAg, Ag-7CuおよびAg-10Cu合金にそれぞれ等量のHfを添加したテープの $J_c$ 特性を比較した結果からは、純AgおよびAgにHfを添加したテープ線材の $J_c$ 値はほぼ等しいこと、Hf添加はAgCu合金シースの場合に $J_c$ を改善する効果を持つこと、特に7Cuよりも10CuとCu濃度が高い合金シースの場合に有効であることが示された。このように微量の元素添加により $J_c$ 特性が改善される理由としては、先ず、超伝導酸化物の組織の改善が予想される。図7(a), (b)には、それぞれ無

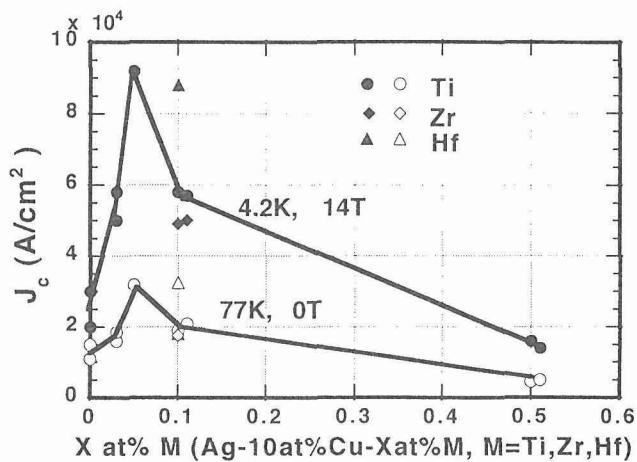


図6 Ti, Zr, Hf等の元素の極微量添加による臨界電流密度( $J_c$ )の変化

添加およびAg-10at%Cu合金に0.05at%Ti添加試料の最初の熱処理後にシースをエッチング液で除去した後SEM観察した酸化物組織を示す。図から明らかなようにTi添加試料では、Bi-2223結晶粒が粗大化している。粗大化した結晶粒は中間圧縮によって容易に平行になり結晶粒間の接続性も改善される。この事実は、X線回折結果からも確認される。即ち、無添加のものに較べて添加試料では、結晶のc軸配向性が著しく増すとともにBi-2223相の体積比率が増大する。結晶のc軸配向性の改善は、前述の平板状で粗大な結晶粒が形成されるためである。一方、体積比率の増大は、Bi-2223結晶成長が添加によって促進されたためと考えられる。

次に、無添加およびAg-10at%Cu合金にTi, ZrあるいはHfを添加した各試料のSQUIDを用いた磁化測定結果について述べる。図8(a), (b)は、テープ試料の幅広面に平行(Bi-2223結晶のab面に平行方向)および幅広面に垂直(Bi-2223結晶のc軸に平行方向)に磁場をかけて得たヒステリシスカーブから計算により $J_c$ 値 - 磁場曲線を求め、さらに磁束線のピン止め力の磁場依存性を求めた結果をそれぞれ示す。この磁束線パラメータ曲線を比較すると、Hf添加試料では曲線がピークになる磁場値が他の試料と較べて高磁場側にずれていることが分かる。この結果は、従来の金属系超伝導材料で得られている結果から類推すると、少なくともHf添加試料では他の試料と異なる種類の磁束線ピン止め点が存在する可能性を示す。Hf添加試料を高分解能電子顕微鏡で観察した結果を図9に示す。高分解能電子顕微鏡内での局所微細分析によるとBi-2223結晶内のSrサイトにHf原子が部分的に置換しているのが確認された。このHf原子のSrサイトへの部分的置換と前述の磁束線のピン止め点と何らかの結び付きがあるか否かは分からぬ。しか

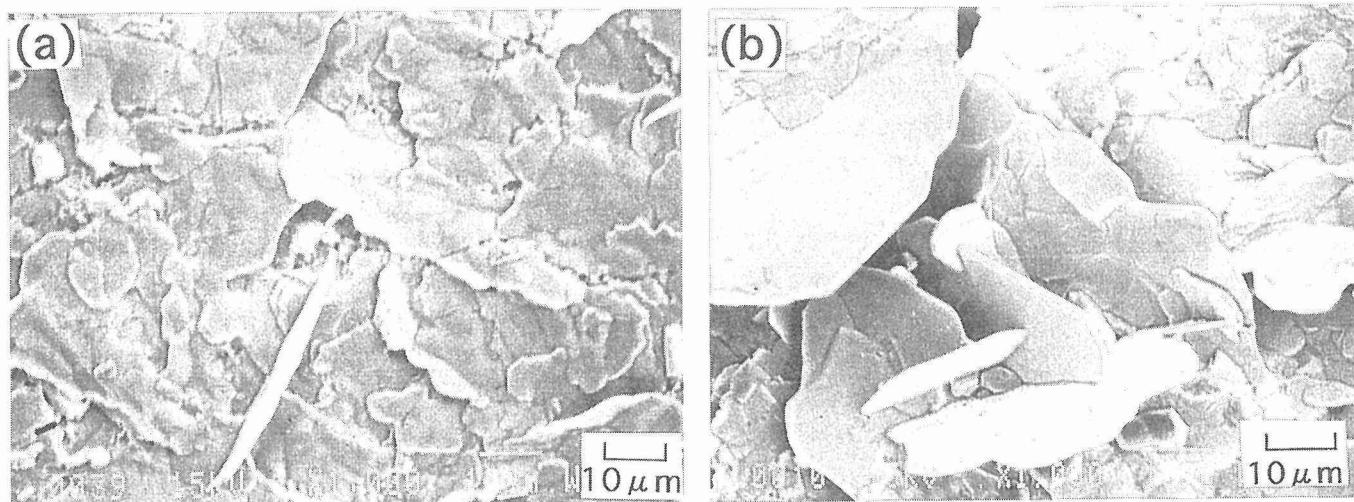


図7 Agシースを化学的に除去した後のBi2223酸化物相の表面組織  
(a)無添加の場合、(b)Ag-10at%Cu合金に0.05at%Tiを添加した合金シースを用いた場合。

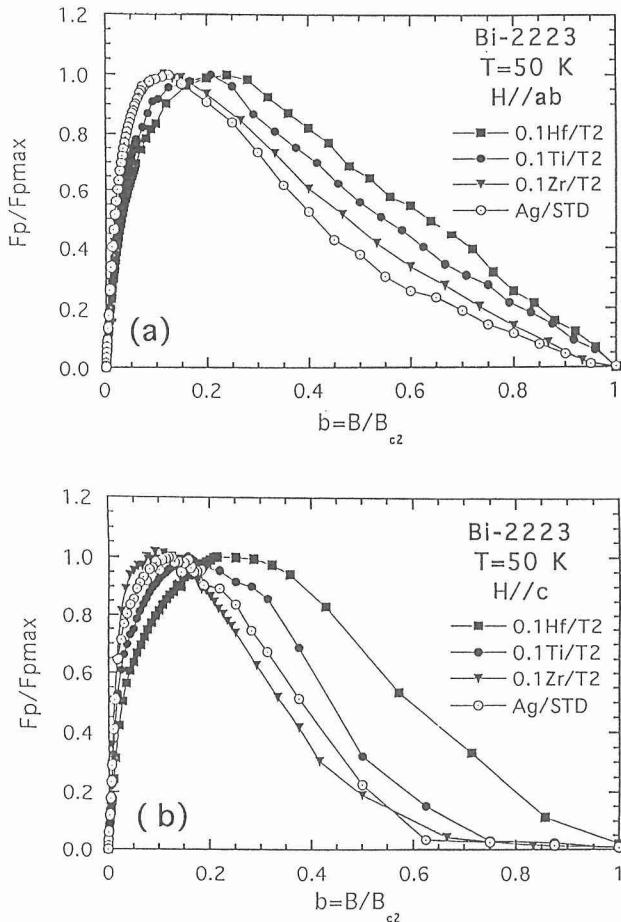


図8 SQUID測定結果から得られたテープ線材の磁束線ピン止め力の磁場依存性 (a) テープ面に平行な磁場中, (b) テープ面に垂直な磁場中

しながら、SQUID測定の結果によるとHf添加により不可逆磁場( $H_{irr}$ )が60K - 80Kの温度域で約1.4倍に増大することも確認されており、高温域で磁束線のピン止め力が強まっていることが十分考えられる。 $H_{irr}$ が高温で増大することは、磁場中での $J_c$ の向上に関係しており実用的に興味を持たれる。

### 3 結言

新しい断面構造を持つBi-2212多芯線については、なお酸化物粉芯の溶融時の体積収縮を主原因として発生する空隙の問題が未解決であるが、線材の全断面積あたりの $J_c$ 値は初期の目標値をほぼ達成しており、今後の改良によりさらに高い性能が得られる見通しが得られた。また、Bi-2223線材については、微量元素添加により得られた成果をBi-2212多芯線と同様の新しい断面構造の線材製造に適用し、高強度、高 $J_c$ 多芯丸線材の実用化を図る。

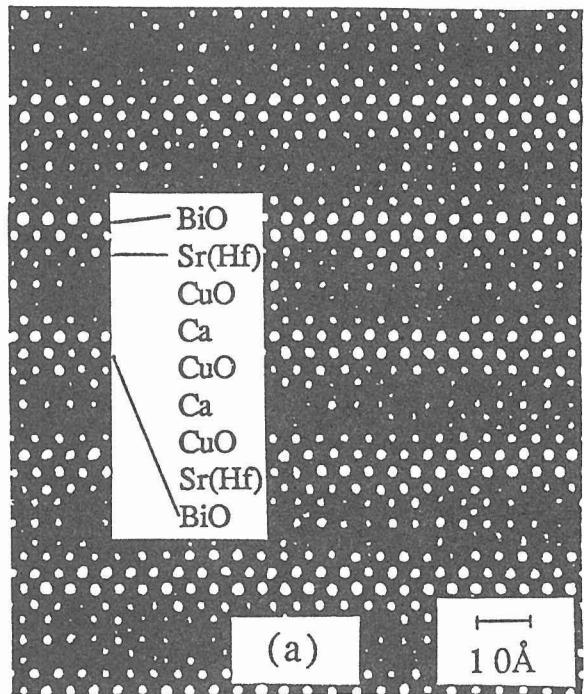


図9 高分解能透過電子顕微鏡の局所分析から求めた添加Hfの分析結果と格子像

### 参考文献

(口頭)

1. Bi2223/AgCuテープにおけるシースへのTi, Zr, Hfの添加効果, 低温工学超伝導学会, 1995.5, 石塚正之, 田中吉秋, 松本文明, 前田弘
2. Ti, ZrあるいはHfを添加したBi2223 AgCuシーステープの組織と超伝導特性, 強磁場の発生と応用に関する金材研国際ワークショップ, 田中吉秋, 石塚正之, 前田弘
3. Bi系2223/AgCuシーステープにおける第3元素の添加効果(その1), 低温工学超伝導学会, 1995.11, 石塚正之, 田中吉秋, 前田弘, 橋本剛宏
4. AgCu合金シース法による超伝導Bi-2223テープ, MRS 1995 Fall Meeting, Y.Tanaka, M.Ishizuka, L.L. He, S.Horiuchi and H.Maeda
5. New possible pinning centers in Ag-Cu alloy sheathed Bi 2223 tapes, 日本金属学会, 1995.12, Y.Tanaka, M.Ishizuka, S.Horiuchi, L.L.He and H.Maeda,
6. Magnetic properties of Ag-Cu alloy sheathed (Bi, Pb)<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> tapes, Int. Sympo. Super.'96, H. Ikeda, Y.Tanaka, R.Yoshizaki, M.Ishizuka, K.Yoshikawa and H.Maeda
7. Hfを添加したAgシースBi(Pb)-2223 テープの微細組織, M.Cantoni, Y.Tanaka, M.Ishizuka, S.Horiuchi,

- 日本物理学会, 1996秋, 山口大学
8. Ag-Cu合金シース  $(Bi,Pb)_2Sr_2Ca_2Cu_3O_y$ 超伝導テープの磁気的特性, H.Ikeda, Y.Tanaka, R.Yoshizaki, M.Ishizuka, K.Yoshikawa, and H.Maeda, Proc. of Int. Symp. on Super. '96, Sapporo. pp. 847-850
  9. Bi-2223 Ag/AgCu alloy sheathed wires doped with Hf, Y.Tanaka, T.Kuroda, M.Ishizuka, H.Ikeda, R.Yoshizaki, M.Cantoni, S.Horiuchi, MRS 1997 Spring Meeting, 84.
  10. Bi系2223/AgCuシーステープにおける第3元素の添加効果(3)(加工条件の検討), 低温工学超伝導学会, 1997.5, 石塚正之, 田中吉秋, 柳谷知之, 安原征治, 黒田恒生, 阿部勇治, 菅芳文, 三浦邦明
  11. Bi-2212Agシース多芯丸線の試作, 低温工学超伝導学会, 1997.5, 田中吉秋, 黒田恒生, 阿部勇治, 菅芳文, 三浦邦明, 石塚正之, 柳谷知之, 安原征治,
  12. AgシースBi-2212多芯丸線の超伝導特性, 低温工学超伝導学会, 1997.11, 柳谷知之, 石塚正之, 安原征治, 田中吉秋, 黒田恒生, 菅芳文, 阿部勇治, 三浦邦明,
  13. Fabrication of Bi-2212 Multifilamentary Round Cross Section Wires Consisted of  $O_x$ ide/Ag-sheath Double Tube Cores, MRS Fall Meeting, K.Miura, Y.Abe, Y.Suga, Y.Tanaka, T.Kuroda, M.Ishizuka, T.Yanagiya, and S.Yasuhara

## (誌上)

1.  $J_c$  property and microstructure of Bi2223 tapes made using AgCu alloy sheaths doped with Ti, Zr or Hf, Physica C, 267(1996) 133-142, Y.Tanaka, M.Ishizuka, L.L.He, S.Horiuchi and H.Maeda
2. AgCu alloy sheathed Bi-system oxide superconducting wires, Ceramics International, 21 (1995) 349-353, Y.Tanaka, M.Ishizuka, T.Yanagiya, F.Matsumoto and H.Maeda
3. Superconducting properties and microstructures of Bi-2223 Ag-Cu alloy sheathed tapes doped with Ti, Zr or Hf, Physica C, 252 (1995) 339-347, Y.Tanaka, M.Ishizuka, and H.Maeda
4. Introduction of amorphous disc-layers into Bi-2223 lattice of AgCu alloy sheathed tapes and the critical current properties, Proc. IV European Ceramic

- Conference, Vol.7, part 2, (1995), p.255-263. gruppo editoriale faenza editrice, Y.Tanaka, M.Ishizuka, L.L.He, S.Horiuchi and H.Maeda
5. Alloy sheath effects of  $(Bi,Pb)_2Sr_2Ca_2Cu_3O_y$  tapes, Proc. ICEC16/ICMC, (1996.5), H.Ikeda, Y.Tanaka, R.Yoshizaki, M.Ishizuka, H.Maeda
  6. Influence of doping Ti, Zr or Hf into Ag-Cu alloy sheath of Bi-2223 tapes, Proc. ICEC16/ICMC, (1996.5), Y.Tanaka, M.Ishizuka, H.Maeda and T.Hashimoto
  7. Magnetic properties of Ag-Cu alloy sheathed  $(Bi,Pb)_2Sr_2Ca_2Cu_3O_x$  tapes, H.Ikeda, Y.Tanaka, R.Yoshizaki, M.Ishizuka, K.Yoshikawa, T.Matsudaira and H.Maeda, Proc. 9th Int. Symp. on Super. 1996, Sapporo, pp.847-850
  8. Influence of Cu composition and sintering condition in Bi-2223 tapes using Ag-Cu alloy sheath doped with Ti, Zr or Hf, submitted to Physica C, (1997), M.Ishizuka, Y.Tanaka, T.Hashimoto and H.Maeda
  9. Microstructure evolution in high-Tc Bi(Pb)-2223/Ag(Hf) tapes, M.Cantoni, Y.Tanaka, M.Ishizuka, S.Horiuchi, Physica C, 276(1997) 259-269.
  10. Bi-2212 Ag-sheathed round cross section wires, K.Miura, Y.Abe, Y.Suga, Y.Tanaka, T.Kuroda, M.Ishizuka, T.Yanagiya, and S.Yasuhara, Proc. 10th Int. Symp. on Super. 1997, pp. 829-832, Gifu
  11. Microstructures and Pinning Forces of Ag-Cu alloy Sheathed Tapes, H.Ikeda, Y.Tanaka, R.Yoshizaki, M.Ishizuka, K.Yoshikawa, and H.Maeda, Proc. 10th Int. Symp. on Super. 1996, Gifu, pp.787-790
  12. Long Lengths of Silver-Clad Bi2223 Superconducting Tapes with High Current-Carrying Capacity, Y.C.Guo, J.X.Jin, H.K.Liu, Y.Tanaka, and S.X.Dou, Appl. Super. Vol.5 nos.1-6, pp.163-170(1997)

## (特許)

1. 平成7年度  
 「酸化物超伝導線材の製造方法」平成7年6月出願  
 「酸化物超伝導線材の製造方法」平成7年7月  
 「酸化物超伝導線材の製造方法」平成7年9月  
 「酸化物超伝導線材の製造方法」平成9年5月出願

# イオン注入法による超伝導性及び超磁性超薄膜の合成に関する研究

経常研究

表面界面制御研究部

斎藤一男<sup>\*1</sup>, 新野仁<sup>\*2</sup>, 貝瀬正次<sup>\*2</sup>, 松島忠久<sup>\*3</sup>,

池田省三<sup>\*4</sup>, 上原満<sup>\*4</sup>, J. You<sup>\*5</sup>

平成6年度～平成9年度

## 要 約

スパッタ法による膜厚100Å台以下の超薄膜の成膜とイオン注入法による原子注入および原子変位効果を利用して高温超伝導性BiSrCaCuO系酸化物超薄膜、超磁性Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>鉄窒化物超薄膜の合成を行った。また、厚さが1ユニットセル以下のBiSrCaCuO系超伝導超薄膜の断面原子像観察に初めて成功した。

## 1 緒言

本研究はスパッタ法による膜厚100Å台以下の超薄膜の成膜とイオン注入法による原子注入およびイオンビーム特有の原子変位効果を利用して非熱平衡下での微視的構造制御、化合物合成を行い、超伝導性超薄膜および超磁性超薄膜を合成し、超薄膜の特殊な結晶構造、組織、特性および新機能を明らかにすることを目的としている。超伝導性超薄膜としては高温超伝導BiSrCaCuO系酸化物、超磁性超薄膜としては巨大飽和磁化を示すFe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>鉄窒化物を研究対象として取り上げた。

膜を作製し、その超伝導特性を調べる実験は、基盤表面の形状や基盤-雰囲気との化学反応を制御できないこともあって研究例が少なく、いわゆる“裸”的超薄膜の超伝導特性は、よくわかっていないというのが現状である。我々は、先にスパッタ蒸着法とイオン注入法を併用してT<sub>c,0</sub>が108Kを示す膜厚300Åのビスマス系超伝導薄膜の合成に成功した<sup>7)</sup>。本研究では、さらに膜厚を減少させ膜厚100Å以下のビスマス系超伝導超薄膜の合成を試み、それらの超薄膜へのイオンビーム照射による改質効果を調べた。

### 2.1 実験方法

ビスマス系薄膜は、単元マグネットロンスパッタ装置を用いてMgO(001)単結晶基板上に蒸着した。MgO基板(15×10×0.5mm<sup>3</sup>)は、方位精度±1度、表面荒さ±10Åに機械加工されている。基板表面には特別な処理は行わず、表面をアセトンで洗浄した。蒸着速度は、0.4Å/sであり、膜厚をそれぞれ70Å、40Å、20Å及び10Åに調整した。ターゲットは、Bi<sub>2.3</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3.5</sub>O<sub>x</sub>の組成比で仮焼きした粉末をターゲットのエロージョン領域に沿って山型に成形し、これにより蒸着元素の組成の均一性と良好な再現性が得られた<sup>8)</sup>。基板加熱は行わず蒸着したままの膜は、非晶質なので熱処理を行って超伝導化した。得られた超薄膜は、ほとんど透明である。超薄膜試料の超伝導特性は、4端子法による電気抵抗測定と超伝導量子干渉計(SQUID)による磁気測定を行った。また、X線回折(XRD)による構造解析、走査型電子顕微鏡(SEM)による表面形態観察を行った。膜厚の同定と構造を調べるため、高分解能透過電子顕微鏡(HREM)による断面観察を行った。イオン照射実験は、イオン注入装置(日本真空技術製、IM-200)を用いて加速エネルギー50～100KeVのArイオン、Oイオン及びNイオンを25K以下の低温に冷却した試料に1×10<sup>12</sup>～15個/cm<sup>2</sup>の範囲で照射した。照射後の熱処理は730～850°Cの温度範囲を行った。超伝導特性に及ぼすこれらイオン注入条件の影響を系統的に検討した。

\*1 現在：イハラサイエンス株式会社

\*2 現在：第4研究グループ

\*3 現在：新技術事業団

\*4 退職

\*5 現在：Samsung Co. Ltd.

## 2. 3 実験結果と考察

### 2. 3. 1 熱処理

一般に、膜厚100 Å以下の超薄膜の熱処理は、原理的に困難とされていたが、我々は、膜の組成変化と基盤との反応を極力抑えるために熱処理温度の低温化と熱処理時間の短縮化を試みた<sup>9)</sup>。その結果、図1に示すような熱処理プロセスを見出し、膜厚100 Å以下でもかなり再現性よく高T<sub>c</sub>相の高品質の超薄膜試料を作製することに成功した。通常、ビスマス系超伝導薄膜の大気中熱処理温度は、875°C近傍であるが、超薄膜の場合、膜厚が70 Å、40 Å、20 Åと減少するに伴い最適熱処理温度は、863°C、859°C、839°Cに低下した。また、その保持時間は、時間単位から分単位へと大幅に短縮化した。この熱処理では、最高温度から冷却し始める初期の数分の冷却過程で超伝導相の成長が促進され、その後の急速冷却過程で超伝導相界面の整合が進行すると考えられ、緩急2段の冷却過程が極めて重要な因子となっている。

以上のような超薄膜に対する熱処理が成功したのは、もともと熱伝導率の小さな酸化物薄膜では、膜厚が減少するほど膜全体が設定温度に達する時間が短縮し、また、膜厚方向に沿う温度勾配が小さくなるためと考えられる。

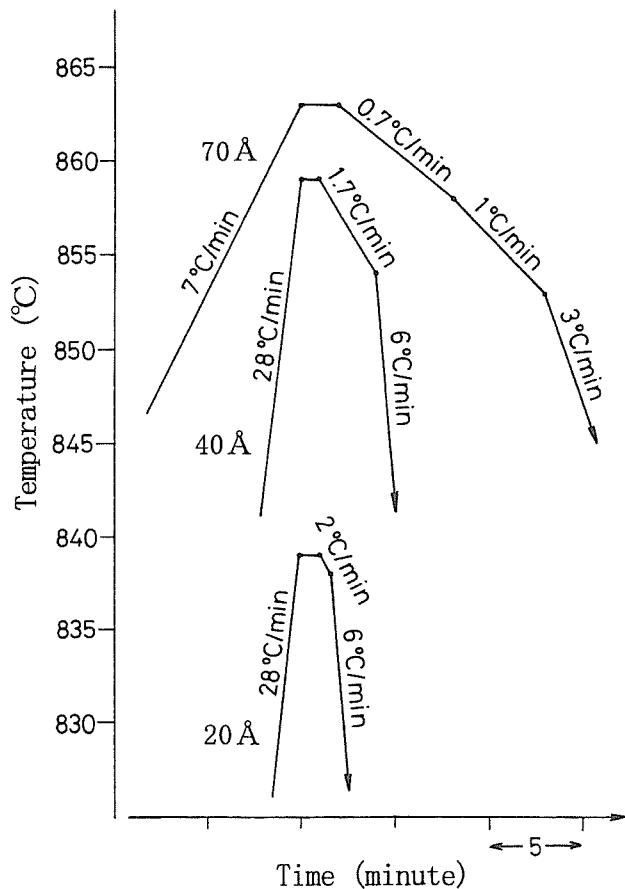


図1 膜厚70 Å以下の超薄膜に対する熱処理プログラム

### 2. 3. 2 電気抵抗測定と構造解析

我々が作製した超薄膜の代表的な電気抵抗の温度依存性を図2に示す。膜厚70 Å、40 Åおよび20 Åに対して、それぞれ最高値として106 K、88 Kおよび84 Kという高いT<sub>c</sub>が得られている。膜厚の減少とともに比抵抗は、増加しているが、膜厚10 Åではほとんど絶縁体で超伝導を示さないことがわかった。一般に、膜厚70 Åでは、平均としてT<sub>c</sub>は、90 K以上で比較的再現性は良いが、膜厚40 Å以下では、80 K以上のT<sub>c</sub>の再現性は悪くなる傾向にある。

図3には、各膜厚試料に対するX線回折图形を示す。膜厚70 Åの試料は、膜厚100 Å以上の試料と同程度のシャープな回折線を示し、c軸配向したほぼ高T<sub>c</sub>相(2223相)単相である。膜厚が40 Å、20 Åに減少すると回折線はブロードになるとともに高T<sub>c</sub>相ピークが低T<sub>c</sub>相(2212相)ピーク側にシフトする。このような挙動は、ビスマス系酸化物の周期的層状構造に対するX線回折強度の計算結果に一致しておりサイズ効果と説明される。

図4は、膜厚20 Å試料のSEM観察写真である。膜表面は非常に平滑であるが、直径約10 Åサイズの酸化物が生成しているのが認められる。しかし、バルク及び厚膜で観察されるような長さ数μmの棒状のCa<sub>2</sub>CuO<sub>3</sub>あるいは(SrCa)<sub>3</sub>Cu<sub>5</sub>O<sub>8</sub>不純物相は認められない。これは、ビスマス系超薄膜の場合、(001) MgO基板面に沿って2次元的な層状結晶のエピタキシャル成長がすみやかに進行し、不純物相の3次元的成長が抑制されたためと考えられる。

本実験では、atomic layer-by-layer成長のような膜厚の制御性を持たないので高分解能電子顕微鏡(HREM)断面観察により膜厚の直接測定を行った<sup>10)</sup>。図5は、膜厚40 Åの超薄膜(T<sub>c</sub>=88 K)のHREM断面写真である。そこでは、高T<sub>c</sub>相と低T<sub>c</sub>相の各ハーフユニットセルが一層ずつ積層していることがわかる。特に、MgO(001)基板上に高T<sub>c</sub>相のハーフユニットセル層が直接形成されていること

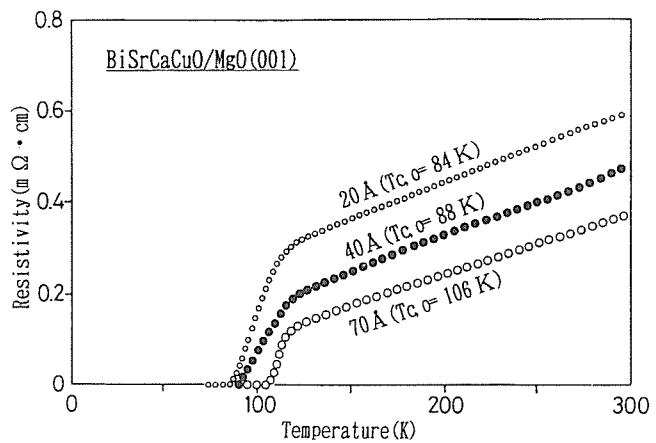


図2 膜厚70、40および20 Å超薄膜の電気抵抗-温度曲線

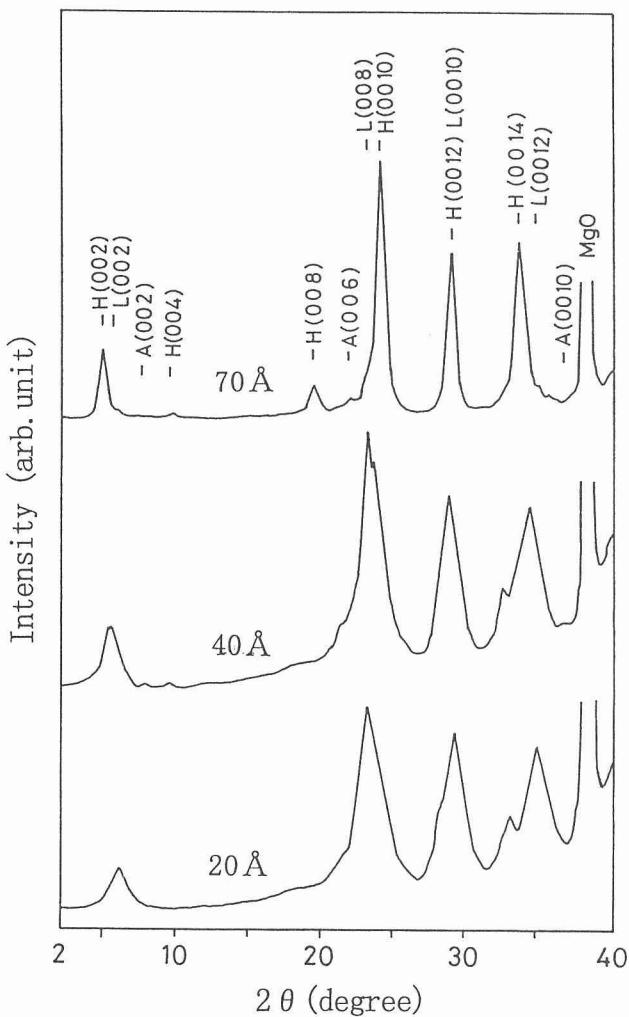


図3 膜厚70, 40および20Å超薄膜のX線回折图形, H, LおよびAは高Tc相, 低Tc相およびCa欠乏相を指す

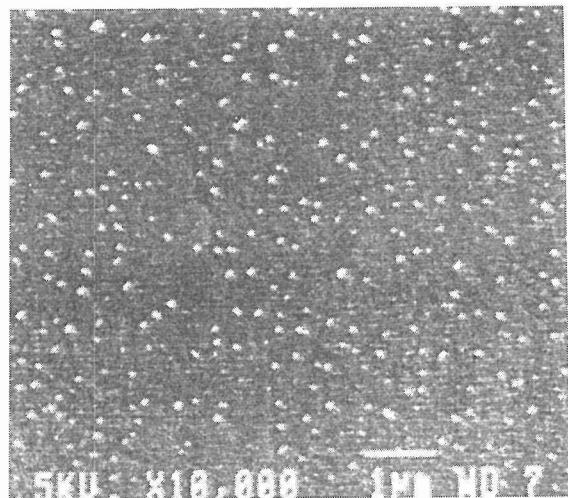


図4 膜厚20Å超薄膜のSEM表面組織写真

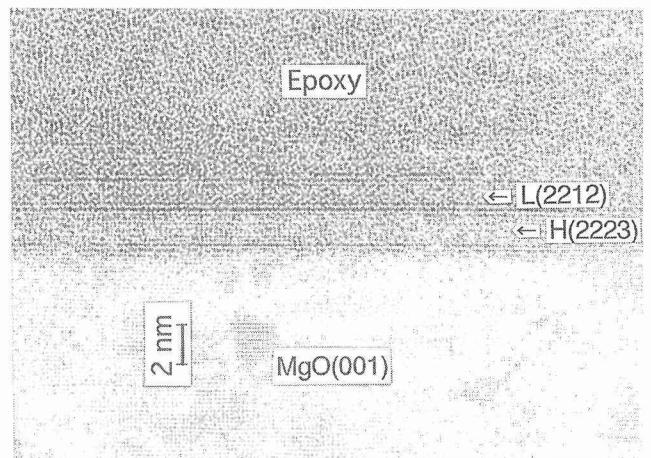


図5 MgO(001)基板上に蒸着した膜厚40Å超薄膜のHREM断面観察写真

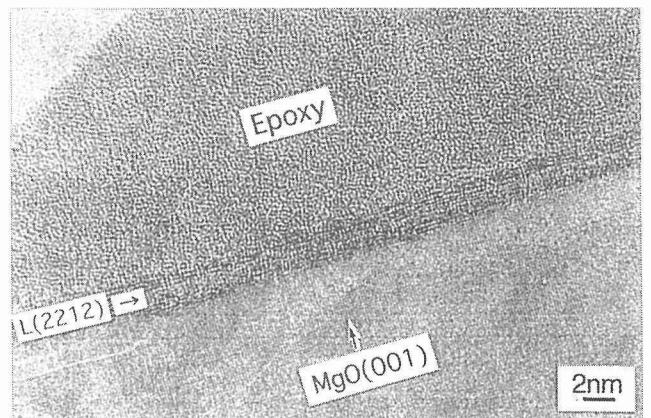


図6 MgO(001)基板上に蒸着した膜厚20Å超薄膜のHREM断面観察写真

は大変興味深いことである。図6は膜厚20Åの超薄膜( $T_c = 58K$ )の断面である。この膜では、ハーフユニットセル厚さの低Tc相が形成されており、少し見にくいか膜面に沿う方向にBi原子2重層の変調組織と思われるコントラストが観察される。膜は、かなり損傷を受けているが、これは、HREM用試料をイオンミリングする際に導入された照射損傷と考えられる。図7はMgO基板上に生成したハーフユニットセル3層(低Tc相)のHREM断面観察写真である。膜と基板の界面を調べてみると、2個の転移が挿入されており、このセミコヒレント状態が最大29%にもなる格子ミスマッチを緩和している。これを式で表わすと、以下のようである。

$$9 \times d_{\text{MgO}} (2.1 \text{\AA}) = 7 \times d_{\text{BSCCO}} (2.7 \text{\AA}) = 18.9 \text{\AA}$$

ここで、 $d_{MgO}$ はMgOの格子定数、 $d_{BSCCO}$ はBSCCO結晶の格子定数である。この式から、膜と基板間の大きなミスマッチは、超薄膜のエピタキシャル成長に重大な障害とはならないことがわかる<sup>11)</sup>。

以上の断面観察の結果、蒸着速度から見積もった膜厚との平均誤差は、ハーフユニットセル厚さ以内であった。

### 2. 3. 3 Arイオン注入改質

熱処理によりすべて高品質超薄膜が得られるわけではなく、特に、膜厚が40~50 Å以下になると、 $T_{c,0}$ は、60~70 Kである<sup>12)</sup>。そこで比較的低品質のビスマス系超伝導超薄膜を改質することを試みた。

先ず、膜厚300 Åの薄膜に100KeVのArイオンを照射してその改質効果を調べた<sup>7)</sup>。図8は高Tc相主体の薄膜試料の改質例である。照射前に $T_{c,0}$ は、98Kとかなり高いが、その遷移幅は、10~15Kと大きく、低温20KでArイオンを $1 \times 10^{12}$ 個/cm<sup>2</sup>照射した後、730°Cでアニールすると $T_{c,0}$ は、108Kにまで上昇した。この値は、バルクで得られていて

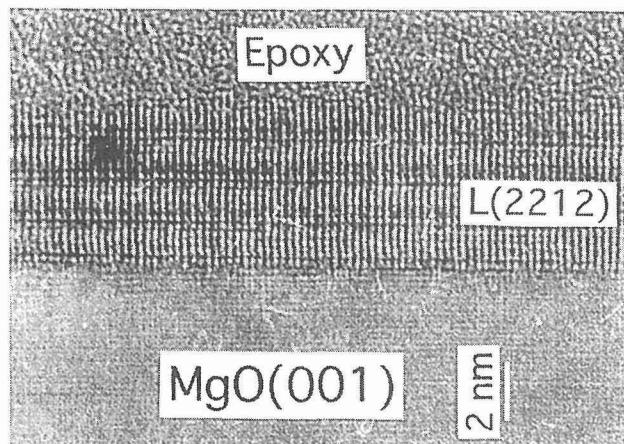


図7 MgO(001)基板上に形成されたハーフユニットセル3層(低Tc相)のHREM断面観察写真

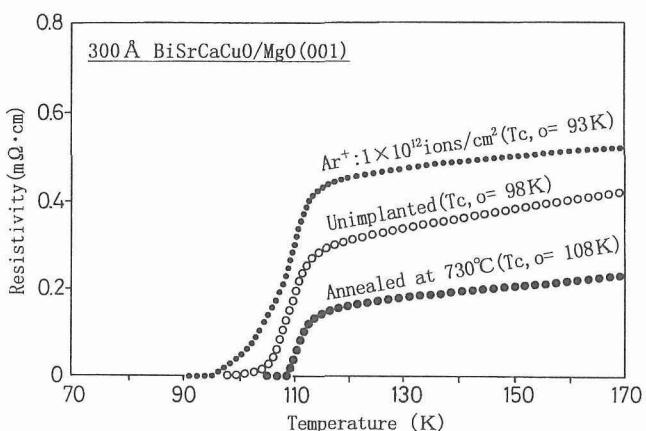


図8 Arイオン注入した膜厚300 Å薄膜の電気抵抗-温度曲線

る最高値に匹敵する。更に、ドーズ量を $10^{13}$ 個/cm<sup>2</sup>から $10^{14}$ 個/cm<sup>2</sup>に増すと、薄膜の比抵抗は、著しく増加し半導体的あるいは絶縁体的挙動を示し<sup>13)</sup>、ポストアニールしてもやは回復しない。以上の照射実験から、最適のArイオン注入量は、 $10^{12}$ 個/cm<sup>2</sup>のオーダーであり、ビスマス系酸化物では $10^{-3}$ dpa (displacements per atom) 程度の低ドーズに相当する。また、20K以下の低温で照射することが室温で起こり得る照射誘起偏析や析出を抑制するために有効である<sup>14)</sup>。

図9は、膜厚40 Åの低Tc相と高Tc相を含む超薄膜試料に100KeVのArイオンを照射した場合である。20Kで $1 \times 10^{12}$ 個/cm<sup>2</sup>照射し、その後840°Cでアニールすると $T_{c,0}$ は、78Kから88Kに上昇した。88Kは、これまで熱処理条件の最適化で得られている最高値と同等である。しかし、現在のところ、低温側の抵抗テール部を消失させることは出来ない。この試料の臨界電流密度( $J_c$ )は、77Kにおいて $\sim 10^3$  A/cm<sup>2</sup>であった。本実験の超薄膜は、結晶間あるいは結晶粒界に若干の弱結合部分を含むと考えられる。

### 2. 3. 4 Arイオン注入改質機構

ここで100KeVの中間エネルギー領域のArイオンを利用してビスマス系超伝導超薄膜の改質効果について述べる。加速エネルギー-100KeVのArイオンの平均飛程は、約60 Åと計算されるので膜厚300 Å以下の場合、ほとんどすべてのArイオンは膜を貫通する。Arイオンを利用した理由は、質量効果に基づく。100KeV領域の加速エネルギーは、比較的低エネルギーであること、また、Arイオンの質量がCa原子あるいはCu原子の質量にほとんどあるいはほぼ等しいから低エネルギー領域、すなわち、飛程の終端ではCaあるいはCu原子に対する変位衝突断面積が大きくなる。そして、入射イオンとの衝突によって形成される低エネルギーの一次反跳原子(Primary Knock-on Atom:PKA)は、その全飛程にわたって自己原子を優先的に変位させ膜

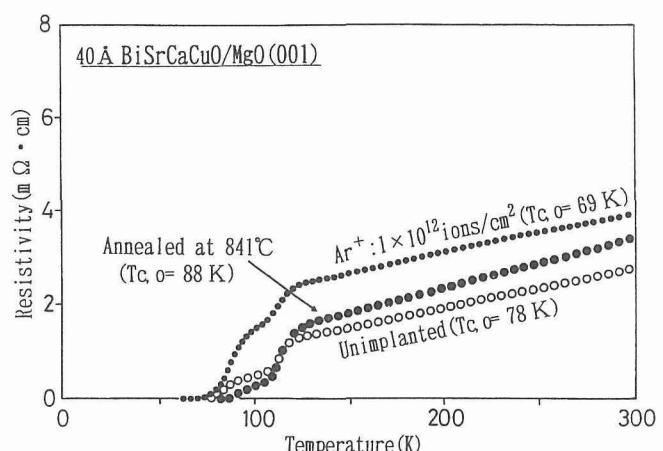


図9 Arイオン注入した膜厚40 Å超薄膜の電気抵抗-温度曲線

内に衝突カスケードを形成する<sup>15,16</sup>。各PKAの主要な衝突パラメーターの計算結果から酸素のPKAを除いて各PKAのカスケードの平均体積Vc及び平均間隔λmは、それぞれビスマス系超伝導相のユニットセル体積(～10<sup>2</sup>Å<sup>3</sup>)およびハーフユニットセル格子長(15～20Å)のオーダーであることが特徴的である<sup>11</sup>。

さて、Arイオンを膜面に垂直に照射した場合、イオンのチャンネリングが起こる。図10に示すように、イオンは、チャンネリングにより薄膜内の良質結晶部分の相互作用なしに通過するが、イオンが不完全結晶あるいは不規則結晶粒界領域(弱結合部など)に遭遇するとそこで衝突断面積が大きいので選択的に原子変位カスケードを形成する。そのためポストアニールするとカスケード領域内で原子再配列が起こり不完全な結晶部あるいは結晶粒界部分がより完全な結晶構造に改質されると考えられる。

### 2. 3. 5 軽元素イオン注入改質

さらにビスマス系超伝導超薄膜の超伝導特性に及ぼすイオン種の影響を調べるために軽元素(O, N)イオン照射実験を行った。また、照射ステージを6度傾斜し、垂直照射との比較検討も行った<sup>17,18</sup>。これらの実験においては全て膜厚40Åの薄膜試料を使用した。

先ず、図11にOイオンを膜に対して垂直に照射した結果を示す。Oイオンを加速電圧25KeVで7×10<sup>12</sup>個/cm<sup>2</sup>照射するとT<sub>c,0</sub>は53Kから40Kまで低下するが、730°Cでアニールすると62KまでT<sub>c,0</sub>が増加した。Arイオン注入実験

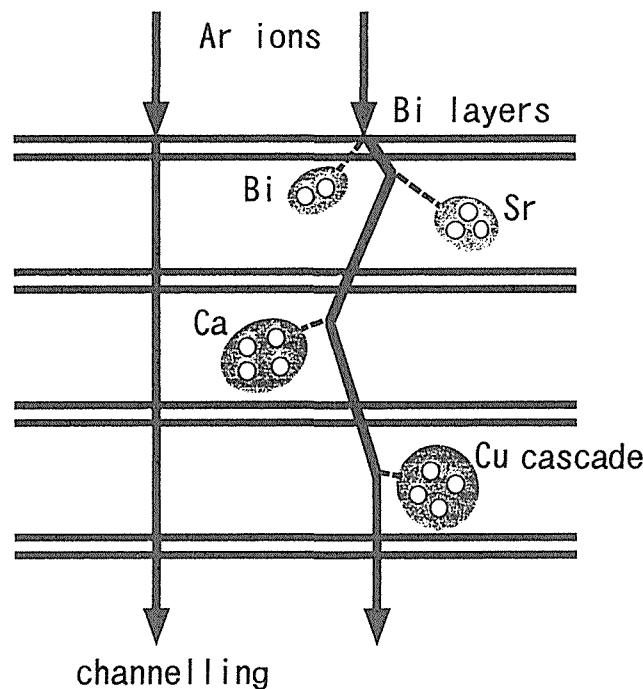


図10 各構成原子のPKAにより形成される単位胞スケールの衝突カスケードの様相

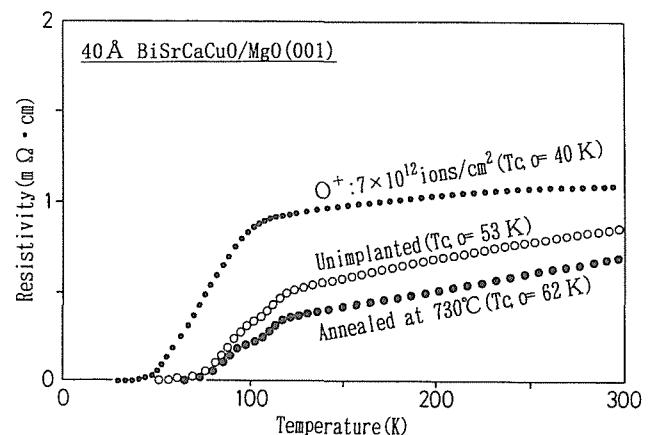


図11 Oイオン注入した膜厚40Å超薄膜の電気抵抗-温度曲線

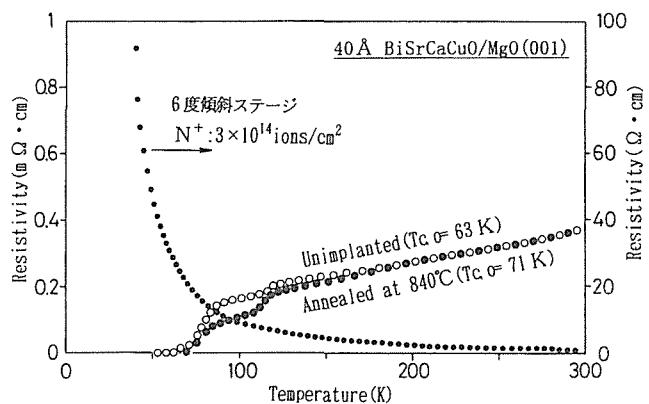


図12 6度傾斜してNイオン注入した膜厚40Å超薄膜の電気抵抗-温度曲線

と同程度の改善が認められたが注入量は約1桁多くする必要がある。これは、形成されたカスケードの大きさに起因すると考えられる。さらにArイオン注入と異なる抵抗挙動が観察される。それは、高温相、低温相のT<sub>c, onset</sub>(常伝導状態から急激に抵抗が減少する遷移開始温度)が消滅して90K近傍にT<sub>c, onset</sub>が認められることである。これは、Arイオン照射とOイオン照射ではビスマス系超伝導層構造の損傷形態が異なることを示唆している。

次に軽元素(N)イオンを6度傾斜して照射した結果について述べる。垂直照射とほぼ同条件で注入した場合は、イオン注入の効果は認められなかった。しかし、図12に示すように、Nイオンを3×10<sup>14</sup>個/cm<sup>2</sup>の多量注入を行うと半導体的挙動となり比抵抗値は非常に増大するが、840°Cでのアニールにより金属的抵抗挙動に回復してT<sub>c,0</sub>は照射前の63Kから71Kまで上昇した。さらに注入量を増加した場合には、照射による損傷をもはや回復することはできなかった。垂直照射の場合と異なり、斜め照射の場合、膜全体

に均一なカスケードを形成すると考えられる。つまり不完全結晶領域だけでなく良質な結晶領域も構成元素のカスケードを形成するであろう。そのため注入後の後熱処理で膜全体にわたって超伝導構造が再生されると考えられる。

以上の結果から、薄膜試料の構造と特性に対応した注入条件及び後熱処理条件を選択することにより、ビスマス系超伝導薄膜の超伝導特性を改質することが可能であるという知見が得られた。

## 2. 4 小括

ビスマス系超伝導酸化物で膜厚100 Å以下の蒸着膜でも熱処理条件の最適化により80 K以上の高いT<sub>c</sub>を示す高品質の超薄膜が得られた。超伝導を示す最小膜厚は、ハーフユニットセル格子長(膜厚~20 Å)であることが実験的に明らかになった。熱処理あるいはイオン照射処理を利用するにせよ、このような高品質の超薄膜が得られた理由の一つは、超薄膜の場合、不要な不純物原子が短時間に短い拡散距離で表面にまで到達することが出来、それらが酸化物の形で表面析出して膜内から排出されるためと考えられる。これらの超薄膜のイオンビームによる改質機構は、良質結晶部分におけるイオンのチャンネリング効果と、不完全結晶領域における選択的なカスケード形成を利用していいる。イオン種を変えて質量の軽いイオンを照射すれば、重イオン照射の場合に比べてカスケードの大きさや密度が小さくなるので微細なカスケードを形成できる。一方、オフチャンネリング方向から照射実験を行えば、膜全体にわたって均一なカスケードを形成することが出来る。したがって、膜内に存在する欠陥の形態や分布状態によりイオン種や照射条件を使い分けて利用し、超伝導特性を改質できることが明らかになった。

このようにイオン注入プロセスは、膜厚100 Å以下のビスマス系超伝導超薄膜のように他の方法では微視的な構造制御が難しい超薄膜材料に対してイオン照射によるカスケード形成と低温アニール効果を利用する方法は、極めてユニークな超薄膜改質法と言える。

## 3 イオン注入による超磁性超薄膜の合成

### 3. 1 はじめに

Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>の巨大磁気モーメントは1972年に最初に報告され注目されている<sup>19)</sup>。その値は鉄1原子当たり2.8μ<sub>B</sub>で、鉄の磁気モーメント(鉄1原子当たり2.2μ<sub>B</sub>)およびバンド理論により予測されたFe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>の磁気モーメントの値(鉄1原子当たり2.4μ<sub>B</sub>)に比べて非常に大きい。その後Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>の単結晶膜が1990年にMBE法により合成され、非常に大きな磁気モーメント(鉄1原子当たり3 μ<sub>B</sub>)が報告された<sup>20,21)</sup>。またFe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>は1989年にイオン注入法によっても合成された<sup>22,23,24)</sup>。その結果は巨大磁気モーメントの存在を支持している。その他のいろいろな方法によるFe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>の合成に関する研究でも巨大磁気モーメントの存在が支持されてい

る<sup>25,26)</sup>。しかし、1993年に反応性蒸着法および反応性スパッタ法により合成されたFe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>の磁気モーメントは鉄と同程度の大きさしかなかった<sup>27)</sup>。このことからFe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>の磁気モーメントは作製方法に依存すると考えられている。

Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>の磁気モーメントを調べるためにはFe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>の体積率の大きい試料を合成する必要がある。Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>は準安定状態の窒化物であり473 K以上の温度で分解するためFe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>を合成するためには低温のプロセスの方が望ましいと考えられる。この実験の目的はイオン注入法によりFe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>を合成し、Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>の生成過程に及ぼす膜厚と注入温度の影響を調べることである。

### 3. 2 実験方法

はじめに鉄薄膜を単結晶MgO基板の(100)面上にrfスパッタリング法により基板温度723-773 Kで作製した。膜厚は500および2500 Åである。作製した鉄薄膜は(100)配向したα-Fe膜であった。この鉄薄膜に窒素イオンを注入した。イオン種はN<sup>+</sup>とN<sub>2</sub><sup>+</sup>でイオンエネルギーは25から175 keVの間である。厚さ2500 Åの膜の場合、イオンエネルギーが150 keVの時、ビーム電流は14 mA/m<sup>2</sup>で、エネルギー流束は2 kW/m<sup>2</sup>であった。一方厚さ500 Åの膜の場合、イオンエネルギーが50 keVの時、ビーム電流は10 mA/m<sup>2</sup>でエネルギー流束は0.5 kW/m<sup>2</sup>であった。この鉄薄膜に窒素濃度分布が均一になるようにいろいろなエネルギーのN<sup>+</sup>イオンとN<sub>2</sub><sup>+</sup>イオンを組み合わせて多段注入した。窒素原子はイオン注入中に一部表面から離脱することが予想されるので、Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>中の窒素濃度より過剰に窒素イオンを注入した。イオンのチャンネリングの影響を避けるため、窒素イオンの入射方向は膜面に垂直な方向より6度傾けて注入した。膜中の窒素濃度は深さ方向の窒素分布がガウス分布であると仮定して計算した。飛程とストラッギングはLSS理論により見積もった<sup>28)</sup>。

窒素イオン注入は室温および30 Kの低温で行った。低温注入の場合、試料はヘリウム循環式冷凍機を用いて冷却した。窒素イオン注入した試料は423 Kで1-10時間焼鈍しα'-マルテンサイトをFe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>に相変態させた。焼鈍中の試料表面からの窒素の離脱は膜厚500 Åの試料の場合に特に顕著であった。したがって窒素の離脱を防ぐため試料表面にCuを真空蒸着法またはマグネットロンスパッタ法により被覆した。Cu膜の厚さは約500 Åであった。試料の結晶構造はCuK<sub>α</sub>線を用いたX線回折により調べた。

### 3. 3 結果と考察

#### 3. 3. 1 膜厚の影響

膜厚2500および500 Åの試料にイオン注入し、Cuを被覆し、焼鈍した。これらの処理の各段階でX線回折の測定を行った。表1はこれらの処理の各段階における実験条件を示す。表1に示すように膜厚2500 Åの試料(No.1)には室温で窒素イオンをイオンの飛程が短くなる順に次々に注入した。注入前(ステップ1)にはα-Fe(200)の強い回折ピーク

表1 実験条件

試料		ステップ	処理方法	イオン注入条件					焼鈍条件	
No.	膜厚 Å			イオン種	エネルギー keV	飛程 <sup>28)</sup> Å	注入量 10 <sup>20</sup> ions/m <sup>2</sup>	温度 K	温度 K	時間 h
1	2500	1	成膜直後							
		2	イオン注入	N <sup>+</sup>	150	1630	20	室温		
		3	イオン注入	N <sup>+</sup>	100	1080	20	室温		
		4	イオン注入	N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	100	520	10	室温		
		5	イオン注入	N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	50	250	10	室温		
		6	焼鈍						423	1
		7	イオン注入	N <sup>+</sup>	175	1890	20	室温		
		8	イオン注入	N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	100	520	10	室温		
			イオン注入	N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	50	250	10	室温		
2	500	1	成膜直後							
		2	イオン注入	N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	50	250	5	室温		
		3	イオン注入	N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	25	120	5	室温		
		4	Cu コーティング						423	1
		5	焼鈍						423	10
		6	焼鈍							
3	500	1	成膜直後							
		2	イオン注入	N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	50	250	5	30		
		3	イオン注入	N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	25	120	5	30		
		4	Cu コーティング						423	1
		5	焼鈍						423	10
		6	焼鈍							

が見られた。最初のイオン注入後(ステップ2),  $\alpha'$ -マルテンサイト(002) + Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>(004)とFe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>(002)のピークが現れた。ステップ1からステップ4まで,  $\alpha'$ -マルテンサイト(002) + Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>(004)の $\alpha$ -Fe(200)に対する相対強度は次第に増加した。ステップ4とステップ5の間ではX線回折スペクトルに変化はなかった。ステップ6でX線回折線の強度比から見積もったFe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>相と $\alpha'$ -マルテンサイト相の体積率はそれぞれ12および39%に達した。高エネルギー窒素イオンの注入後(ステップ7),  $\alpha'$ -マルテンサイト(002) + Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>(004)とFe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>(002)のピーク強度は急激に減少した。鉄-窒素系では大線量のイオン注入によっても非晶質にならないことが報告されているので<sup>29)</sup>, これらのピークが小さくなったのは高エネルギーイオンの注入による非晶質化によるものではないと考えられる。むしろイオン衝撃により膜中の窒素の拡散が促進されて表面から離脱したと考えられる。次に膜厚500 Åの試料(No.2)に室温で窒素イオンを注入した。イオン注入前には(ステップ1)強い $\alpha$ -Fe(200)のピークが見られる。50keVN<sub>2</sub><sup>+</sup>イオンと25keVN<sub>2</sub><sup>+</sup>イオンを注入後 $\alpha'$ -マルテンサイト(002)ピークが現れた。この段階で $\alpha'$ -マルテンサイトの体積率は90%以上であった。焼鈍後Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>(002)ピークが現れ,  $\alpha'$ -マルテンサイト(002) + Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>(004)のピークは高くかつシャープになった。このステップ6でFe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>と $\alpha'$ -マルテンサイトの体積率はそれぞれ36および50%に達した。さらにFe<sub>4</sub>N(220)の小さなピークが見られた。

図13はX線回折スペクトルのピーク強度から見積もった $\alpha'$ -マルテンサイトとFe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>の体積率を示す。膜厚2500 Åの試料の場合, 注入中にFe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>が現れたが膜厚500 Åの試料では現れなかった。膜厚2500 Åの試料でイオン注入中にFe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>が生成したのはイオンビームによる加熱とイオン照射により窒素原子の拡散が促進されたことによると考えられる。また膜厚の影響で熱の逃げ易さに違いが生じ, イオン注入中に厚さ2500 Åの膜の温度は厚さ500 Åの膜よりも高くなっている可能性がある。さらに膜厚500 Åの試料の場合の方が用いたイオンビーム束が小さいので, 加熱効果が小さいことも一因と考えられる。図13に示すように $\alpha'$ -マルテンサイトとFe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>の体積率が膜厚2500 Åの試料よりも膜厚500 Åの試料の方が大きかった。これは本実験の場合膜厚500 Åの試料の方が窒素原子の膜中での分布が膜厚2500 Åの試料よりも均一であるためと考えられる。図14は $\alpha'$ -マルテンサイト(002) + Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>(004)とFe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>(002)のX線回折ピークの半値幅を示す。膜厚500 Åの試料のイオン注入後の $\alpha'$ -マルテンサイト(002)ピークの半値幅は非常に大きい。膜厚が薄くなるほど膜と基板の界面付近の格子欠陥や歪みの影響が大きくなるのでそのため $\alpha'$ -マルテンサイト(002)のピーク幅が広がっていると考えられる。図15は $\alpha'$ -マルテンサイト(002) + Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>(004)とFe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>(002)のピークの回折角から求めたc軸格子定数を示す。膜厚500 Åの試料の $\alpha'$ -マルテンサイトのc軸格子定数は膜厚2500 Åの試料のよりもかなり小さい。c軸格子定数が小さい

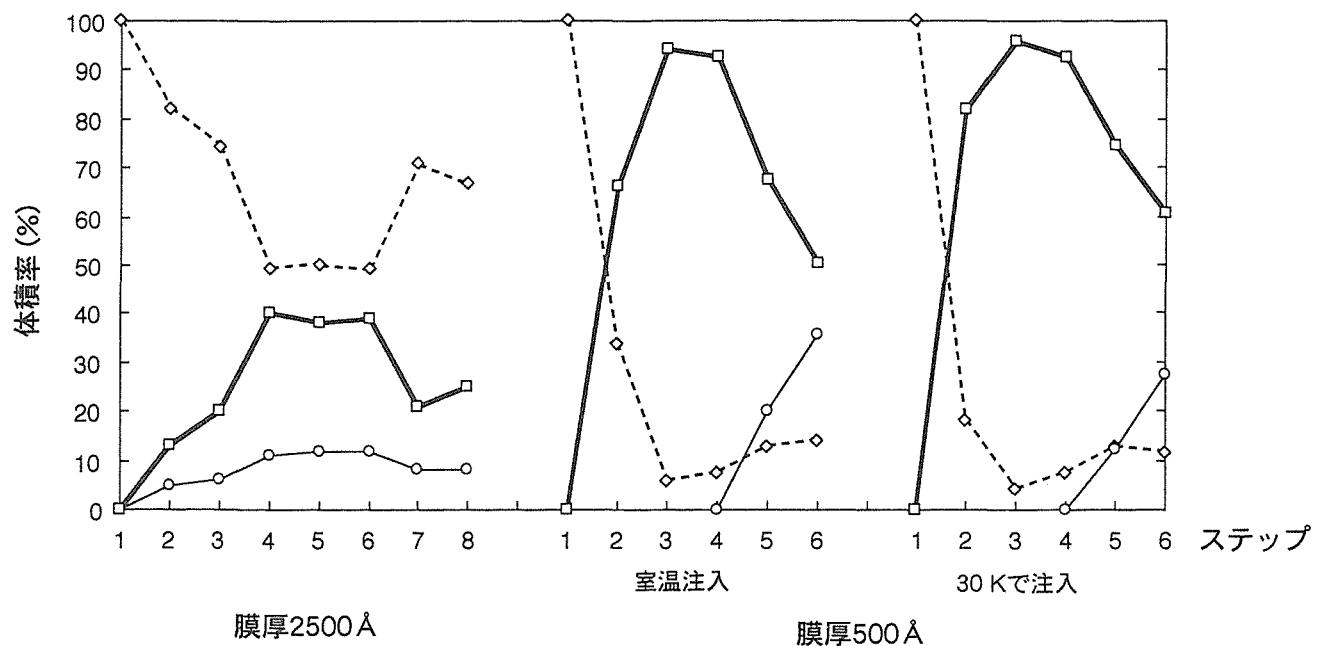


図13 体積率の変化  
 太線： $\alpha'$ -マルテンサイト  
 細線： $\text{Fe}_{16}\text{N}_3$   
 破線： $\alpha$ -Fe

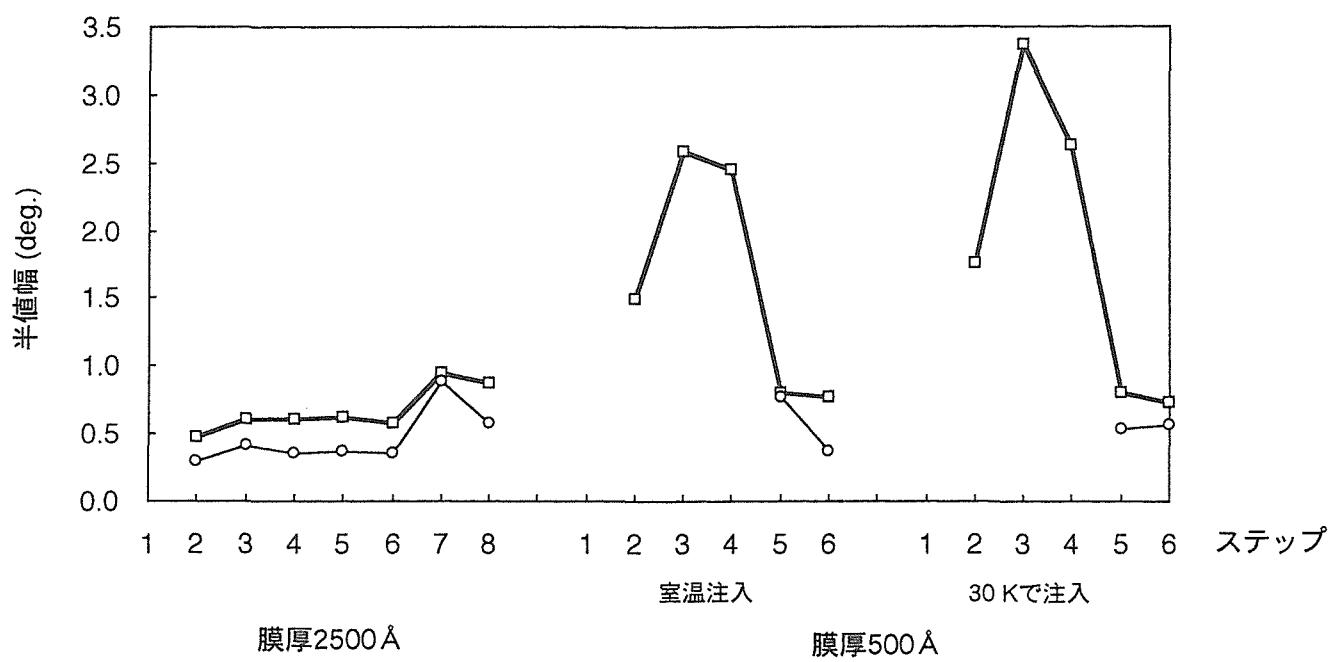


図14 X線回折ピークの半値幅の変化  
 太線： $\alpha'$ -マルテンサイト (002) +  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  (004)  
 細線： $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  (002)

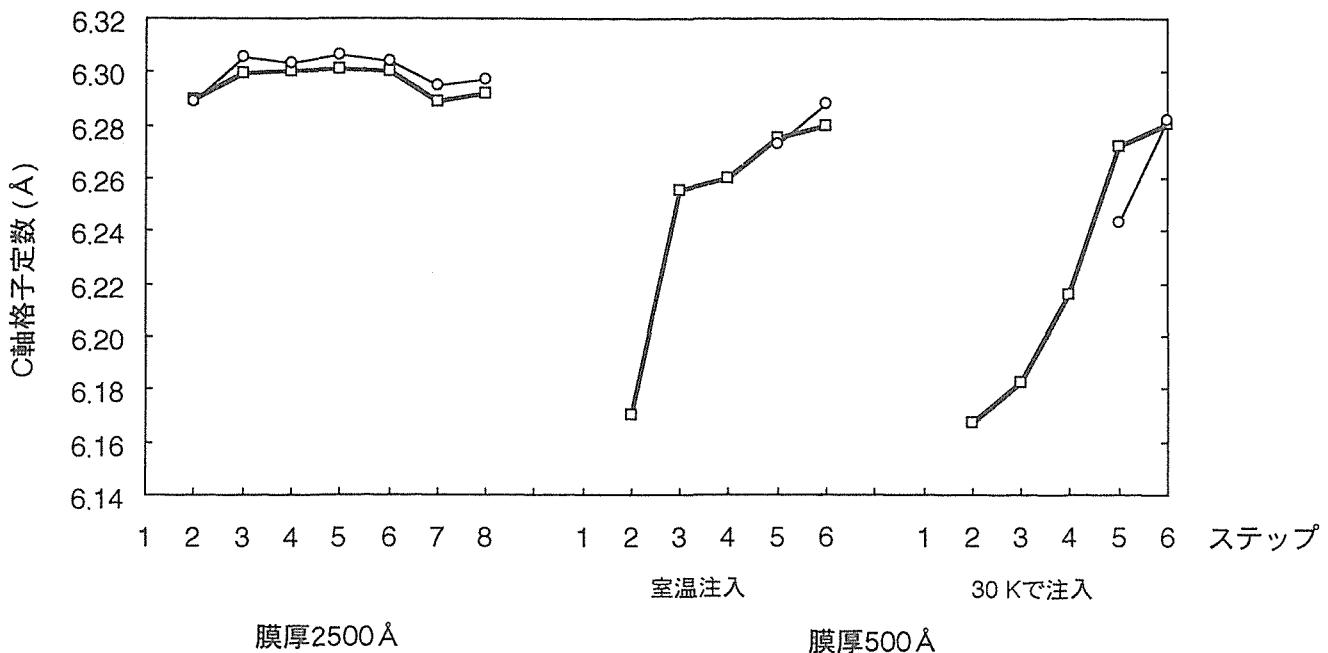


図15 C軸格子定数の変化  
太線： $\alpha'$ -マルテンサイト (002) +  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  (004)  
細線： $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  (002)

ことは $\alpha'$ -マルテンサイト中の窒素濃度が $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ 中の窒素濃度に比べて約11%小さいことを示している。

### 3. 3. 2 注入温度の影響

膜厚500 Åの試料(No.3)に30Kの温度で50keVの $\text{N}_2^+$ イオンと25keVの $\text{N}_2^+$ イオンを注入した結果、図16に示すように $\alpha$ -Fe(200)のピーク強度は非常に小さくなり $\alpha'$ -マルテンサイト (002)のピークが現れた(ステップ3)。この $\alpha'$ -マルテンサイト (002)ピークの半値幅は室温で注入した場合よりも大きかった。焼純後 $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ (002)ピークが現れ $\alpha'$ -マルテンサイト (002) +  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  (004)ピーク強度が増加しシャープになった(ステップ6)。また $\text{Fe}_3\text{N}$ (110)の小さいピークが見られた。図13に示すように膜厚500 Åの試料の $\alpha'$ -マルテンサイトと $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ の体積率は温度30Kで注入した場合と室温で注入した場合であり大きな差はなかった。また室温でイオン注入した膜厚500 Åの試料では $\text{Fe}_4\text{N}$ の小さいピークが見られた(図17)のに対し、温度30Kでイオン注入した試料では $\text{Fe}_3\text{N}$ の小さいピークが見られた(図16)。これは温度30Kでイオン注入した試料の方が室温でイオン注入した試料に比べて注入中に拡散で離脱する窒素の量が少ないため窒素濃度が大きいことを示す。図14に示すように30Kでイオン注入した膜厚500 Åの試料の $\alpha'$ -マルテンサイト (002)ピークの半値幅は室温でイオン注入した試料の場合よりも明らかに大きい。これは30Kでイオン注入した試料の方が欠陥密度が大きいことを示す。しかしこの差は室温で長時間( $10^3$ 時間)置いた後には消滅した。図

15に示すように30Kでイオン注入した膜厚500 Åの試料の $\alpha'$ -マルテンサイト +  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ のC軸格子定数は室温でイオン注入した試料の場合よりも小さかった。

### 3. 4 小括

窒素イオン注入法により $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ を合成し膜厚と注入温度の影響を調べた。膜厚2500 Åの試料では $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ と $\alpha'$ -マルテンサイトが室温でのイオン注入中に直接生成し、一方膜厚500 Åの試料では $\alpha'$ -マルテンサイトのみが生成した。膜厚2500 Åの試料におけるイオン注入による $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ の直接生成の原因は膜厚500 Åの試料に比べてイオンビーム加熱が大きいためと、注入中の熱が逃げにくいためと考えられる。また膜厚500 Åの試料の方が $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ および $\alpha'$ -マルテンサイトの体積率が大きかった。この原因是、膜厚500 Åの試料の方が窒素原子の膜中での分布が均一であるためと考えられる。

温度30Kでイオン注入した膜厚500 Åの試料では $\alpha'$ -マルテンサイト (002)ピークの半値幅が室温でイオン注入した試料に比べて大きかった。これは低温注入の方が照射欠陥の残存量が多いことを示す。また30Kでのイオン注入の場合には $\text{Fe}_3\text{N}$ 窒化物が少量形成され、室温注入の場合には $\text{Fe}_4\text{N}$ が少量形成された。これは低温注入の方が窒素原子の残存量が多いことを示す。423Kで焼純後の膜厚500 Åの試料の結晶構造の変化は30Kでイオン注入した場合と室温でイオン注入した場合とほとんど差がなかった。これは注入温度に無関係に423K付近での焼純中における窒素の拡

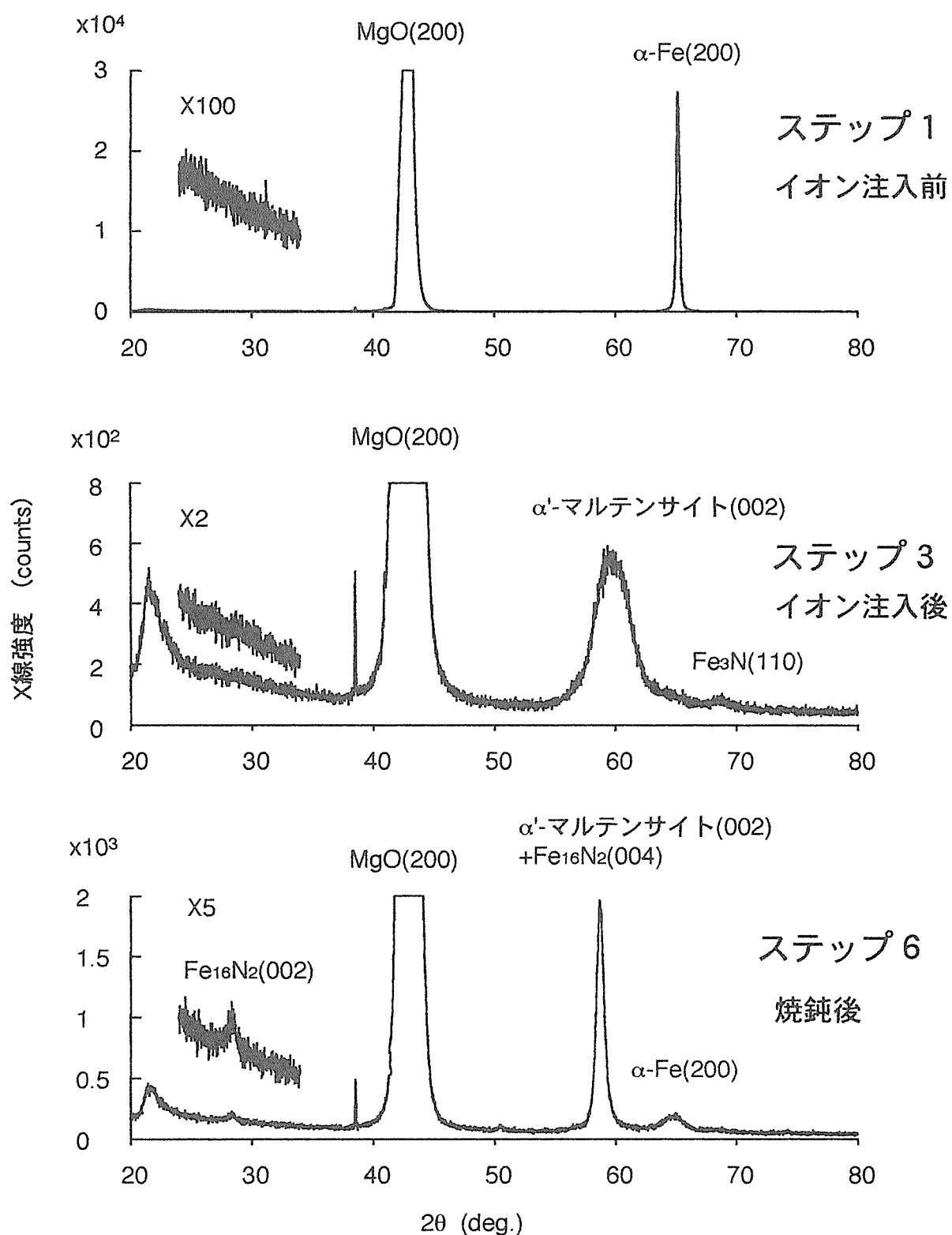


図16 温度30Kでイオン注入した膜厚500Åの試料のX線回折パターン

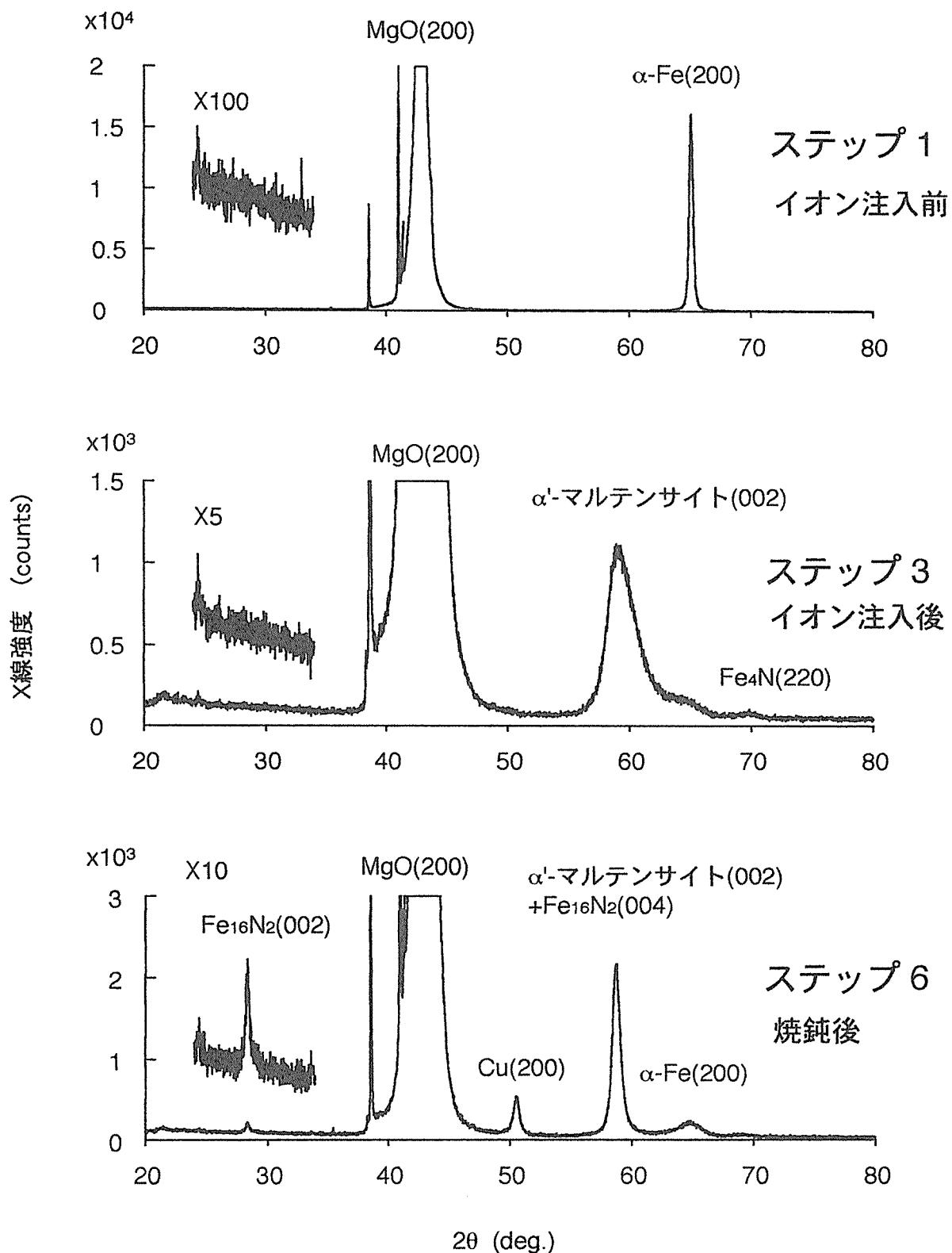


図17 室温でイオン注入した膜厚500 Åの試料のX線回折パターン

散により  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  が形成されることを示す。

#### 4 結言

超伝導性ビスマス系酸化物超薄膜の改質合成については、イオン照射によるカスケード形成と低温アニール効果を利用する方法で、膜厚100 Å以下の蒸着膜でも熱処理条件の最適化により80 K以上の高い  $T_{\text{c},\text{o}}$  を示す高品質の超薄膜が得られた。また超伝導を示す最小膜厚は、ハーフユニットセル格子長（膜厚～20 Å）であることが実験的に明らかになり、その高分解能電子顕微鏡による断面原子像観察に初めて成功した。これらの超薄膜のイオンビームによる改質機構は、良質結晶部分におけるイオンのチャンネリング効果と、不完全結晶領域における選択的なカスケード形成によると考えられる。

超磁性  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  鉄窒化物超薄膜の合成については、イオン注入法により  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  を合成し膜厚と注入温度の影響を調べた。膜厚2500 Åの試料に比べて膜厚500 Åの試料の方が  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  および  $\alpha'$ -マルテンサイトの体積率が大きい原因是、膜厚500 Åの試料の方が窒素原子の膜中での分布が均一なためと考えられる。また423 Kで焼鈍後の膜厚500 Åの試料のX線回折結果はイオン注入温度が30 Kでも室温でもほとんど同じであった。これは注入温度に無関係に423 K付近での焼鈍中における窒素の拡散が  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  の形成機構を支配していることを示す。

#### 参考文献

- 1) 例えば、和佐清孝、瀬恒謙太郎：材料科学，26(1989), 72.
- 2) T.Matsushima, Y.Ichikawa, H.Adachi, K.Setsune and K.Wasa : Solid State Commun., 76(1990), 1202.
- 3) K.Horiuchi, T.Kawai, M.Kanai and S.Kawai : Jpn. J. Appl. Phys., 30(1991), L1381.
- 4) T.Ishibashi, Y.Okada, S.Yokoyama and M. Kawabe : Jpn. J. Appl. Phys., 30(1991) L3900.
- 5) M.Nakano, H.Furukawa, R.Yuasa and S.Fujiwara : Jpn. J. Appl. Phys., 30(1991) L3929.
- 6) T.Sugimoto, M.Yoshida, S.Yuhya, D.J.Baar, Y.Shiohara and S.Tanaka : J.Appl.Phys., 70(1991), 1600.
- 7) K.Saito and M.Kaise : Jpn. J. Appl. Phys., 31(1992), L1047.
- 8) 貝瀬正次、斎藤一男：日本金属学会誌，57(1993), 103.
- 9) 貝瀬正次、斎藤一男：第10回イオン注入表層処理シンポジウム概要集(1994, アイオニクス), 41.
- 10) 貝瀬正次、斎藤一男：日本金属学会誌，61(1997), 873.
- 11) K.Saito : Physical Review B, 57(1998), 11786.
- 12) J.You, M.Kaise and K.Saito : Jpn. J. Appl. Phys., 35 (1996), L387.
- 13) M.Kaise and K.Saito:Surface & Coatings Techno., 84(1996), 465.
- 14) M.Kaise and K.Saito : Jpn. J. Appl. Phys., 32(1993), 942.
- 15) K.Saito : Advances in Superconductivity IV, ed. T. Fujita and Y.Shiohara, (Springer-Verlag, Tokyo, 1994), 875.
- 16) K.Saito and M.Kaise:Defect & Diffusion Forum, 123/124(1995), 135.
- 17) 貝瀬正次、斎藤一男：第12回イオン注入表層処理シンポジウム概要集(1996, アイオニクス), 61.
- 18) 貝瀬正次、斎藤一男：第13回イオン注入表層処理シンポジウム概要集(1997, アイオニクス), 1.
- 19) T. K. Kim and M. Takahashi, Appl. Phys. Lett., 20 (1972) 492.
- 20) M. Komuro, Y. Kozono, M. Hanazono, and Y. Sugita, J. Appl. Phys., 67(1990) 5126.
- 21) Y. Sugita, K. Mitsuoka, M. Komuro, H. Hoshiya, Y. Kozono, and M. Hanazono, J. Appl. Phys., 70(1991) 5977.
- 22) K. Nakajima, S. Okamoto, and T. Okada, J. Appl. Phys., 65(1989) 4357.
- 23) K. Nakajima and S. Okamoto, Appl. Phys. Lett., 54 (1989) 2536.
- 24) K. Nakajima and S. Okamoto, Appl. Phys. Lett., 56 (1990) 92.
- 25) M. Q. Huang, W. E. Wallace, S. Simizu, A. T. Pedziwiatr, R. T. Obermyer, and S. G. Sankar, J. Appl. Phys., 75(1994) 6574.
- 26) C. Gao, W. Doyle, and M. Shamsuzzoha, J. Appl. Phys., 73(1993) 6579.
- 27) H. Shoji, H. Takahashi, M. Kunii, M. Takahashi, and T. Wakayama, J. Magn. Soc. Jpn, 17(1993) 323.
- 28) J. Lindhard, M. Scharff, and H. E. Schiøtt, Fys. Medd. K. Dan. Vidensk., 33(1963) 1.
- 29) B. Rauschenbach and K. Hohmuth, phys. stat. sol. (a), 72(1982) 667.

#### 研究発表

(口頭)

- 1) Bi系超伝導超薄膜の作製と膜厚依存性、貝瀬正次、斎藤一男、第10回イオン注入表層処理シンポジウム, 1994.11.
- 2) Synthesis and Ion Beam Modification of the Bi System Superconducting Ultrathin Films, Kaise, M., Saito, K., 9th International Conference on Surface Modification of Metals by Ion Beams, 1995.9.
- 3) Bi系超伝導超薄膜の合成とイオンビーム改質、斎藤一男、貝瀬正次、理研シンポジウム, 1996.7.

- 4) Bi系超伝導超薄膜の作製とイオン注入改質, 貝瀬正次, 斎藤一男, 日本金属学会, 1996.9.
- 5) イオン注入プロセスによるBi系超伝導超薄膜の改質, 貝瀬正次, 斎藤一男, 第12回イオン注入表層処理シンポジウム, 1996.11.
- 6) イオン注入によるBi系超伝導超薄膜の合成, 貝瀬正次, 斎藤一男, 第13回イオン注入表層処理シンポジウム, 1997.11.
- 7) イオン注入による窒化鉄薄膜の作製, 新野 仁, 斎藤一男, 日本物理学会, 1995.9.
- 8) Fe超薄膜への多重イオン注入による $Fe_{16}N_2$ 窒化物の形成過程, 新野 仁, 斎藤一男, 日本金属学会, 1996.9.
- 9) 窒素イオンの多重注入によるFe超薄膜中の $Fe_{16}N_2$ 鉄窒化物の生成, 新野 仁, 斎藤一男, 第7回粒子線の先端的応用技術に関するシンポジウム, 1996.11.
- 10) 窒素イオンの多重注入によるFe超薄膜中の $Fe_{16}N_2$ 鉄窒化物の生成, 新野 仁, 斎藤一男, 第12回イオン注入表層処理シンポジウム, 1996.11.
- 11) Synthesis of  $Fe_{16}N_2$  by means of nitrogen ion implantation into sputter deposited Fe thin films, Shinno, H., Saito, K., 4th International Symposium on Sputtering & Plasma Processes, 1997.6.
- 12) Effects of film thickness on formation processes of  $Fe_{16}N_2$  in nitrogen ion-implanted Fe films, Shinno, H., Saito, K., 10th International Conference on Surface Modification of Metals by Ion Beams, 1997.9.
- 13) 鉄薄膜への窒素イオン注入による $Fe_{16}N_2$ の生成挙動に及ぼす膜厚及び低温注入の影響, 新野 仁, 斎藤一男, 第13回イオン注入表層処理シンポジウム, 1997.11.
- (誌上)
- 1) Bi系超伝導超薄膜の作製と膜厚依存性, 貝瀬正次, 斎藤一男, 第10回イオン注入表層処理シンポジウム概要集(1994, アイオニクス), 41.
- 2) Ion Irradiation Effects and Modification of Superconducting  $BiSrCaCuO$  Thin Films, Saito,K., and Kaise,M., Defect & Diffusion Forum, 123/124(1995), 135.
- 3) Ion Beam Modification of  $BiSrCaCuO$  Ultrathin Films of Nearly Three Half-Unit-Cell Thickness, Jpn.J.Appl.Phys., 35(1996), L387.
- 4) Synthesis and Ion Beam Modification of the Bi System Superconducting Ultrathin Films,
- 5) Kaise, M., Saito, K., Surface & Coatings Technology, 84(1996), 465.
- 6) Bi系超伝導超薄膜の合成とイオンビーム改質, 斎藤一男, 貝瀬正次, 理研シンポジウム概要集, 1996.7.
- 7) イオン注入プロセスによるBi系超伝導超薄膜の改質, 貝瀬正次, 斎藤一男, 第12回イオン注入表層処理シンポジウム概要集, (1996. アイオニクス), 11.
- 8) 膜厚10nm以下のBi系超伝導超薄膜の合成, 貝瀬正次, 斎藤一男, 日本金属学会誌, 61 (1997), 873.
- 9) イオン注入によるBi系超伝導超薄膜の合成, 貝瀬正次, 斎藤一男, 第13回イオン注入表層処理シンポジウム概要集, (1997. アイオニクス), 11.
- 10) ビスマス系超伝導超薄膜の合成とイオンビーム改質, 斎藤一男, 応用物理誌, 66 (1997), 580.
- 11) Superconductivity and Structure of a Few-Unit-Cells-Thick  $Bi-Sr-Ca-Cu-O$  Ultrathin Films, Saito, K., Kaise,M., Physical Review B, 57(1998), 11786.
- 12) 鉄薄膜への窒素イオン注入による $Fe_{16}N_2$ 窒化物の合成, 新野 仁, 斎藤一男, 日本金属学会誌, 60, 8(1996) 757.
- 13) 窒素イオンの多重注入によるFe超薄膜中の $Fe_{16}N_2$ 鉄窒化物の生成, 新野 仁, 斎藤一男, 第7回粒子線の先端的応用技術に関するシンポジウム概要集, (1996. アイオニクス), 11., pp.21-24.
- 14) 窒素イオンの多重注入によるFe超薄膜中の $Fe_{16}N_2$ 鉄窒化物の生成, 新野 仁, 斎藤一男, 第12回イオン注入表層処理シンポジウム概要集, (1996. アイオニクス), 11., pp.43-46.
- 15) Synthesis of  $\alpha''-Fe_{16}N_2$  iron nitride by means of nitrogen ion implantation into iron thin films, Shinno, H., Uehara, M., Saito, K., J. Mat. Sci., 32(1997) 2255.
- 16) Synthesis of  $Fe_{16}N_2$  by means of nitrogen ion implantation into sputter deposited Fe thin films, Shinno, H., Saito, K., Proceedings of the 4th International Symposium on Sputtering & Plasma Processes, 1997.6., pp.105-109.
- 17) 鉄薄膜への窒素イオン注入による $Fe_{16}N_2$ の生成挙動に及ぼす膜厚及び低温注入の影響, 新野 仁, 斎藤一男, 第13回イオン注入表層処理シンポジウム概要集, (1997. アイオニクス), 11., pp.9-15.
- 18) Effects of film thickness on formation processes of  $Fe_{16}N_2$  in nitrogen ion-implanted Fe films, Shinno, H., Saito, K., Surface and Coatings Technology, 103-104 (1998) 129.

# 薄膜の磁場中焼鈍による新機能付与に関する研究

経常研究

表面界面制御研究部

新野 仁<sup>\*1</sup>, 斎藤一男<sup>\*2</sup>,

物性解析研究部

上原 満<sup>\*3</sup>

平成 7 年度～平成 9 年度

## 要 約

巨大飽和磁化を有する  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  のイオン注入法による作製法において、注入後焼鈍を磁場中で行うことにより、 $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  の体積率を増加させることを目的として、1.3T の常伝導マグネットおよび10T の超伝導マグネットを用いて、 $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  の生成割合に及ぼす磁場中焼鈍の影響を調べた。その結果、定性的ではあるが磁場中焼鈍により  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  の生成割合が増加する傾向があることが分かった。

## 1 緒言

飽和磁化の大きな磁性材料の開発は各種用途の永久磁石の性能向上のはか磁気記録装置の記録密度を高め情報処理装置の高性能化をはかるためにも重要である。1972年に Kim と Takahashi<sup>1)</sup>によって鉄窒化物の 1 つである  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  が Fe 1 原子当り約  $2.8\mu_B$  という Fe (Fe 1 原子当り約  $2.2\mu_B$ ) に比べて非常に大きな飽和磁化を持つことが見いだされて以来、 $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  に関する多くの研究がなされているが、1990 年、Komuro らが MBE 法により合成した  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  単結晶薄膜の飽和磁化が報告されている最も大きな値 (Fe 1 原子当り約  $3\mu_B$ ) である<sup>2)</sup>。飽和磁化の大きな理由は N 原子の存在により Fe 原子間距離が広がるため Fe 原子の周りの電子の局在性が増すためと考えられているが、理論的にバンド計算で求められた  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  の飽和磁化の大きさは Fe 1 原子当り約  $2.4\mu_B$  であり実験結果を説明できていない<sup>3)</sup>。MBE 法による  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  の作製法は特殊な基板 ( $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}(001)$ ) を必要とし、生成速度が遅いために実用面で問題があったが、1993 年、Shoji ら<sup>4)</sup>は生成速度の速い反応性蒸着法および反応性スパッタ法により  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  薄膜を作製した。しかしこの薄膜の飽和磁化の大きさは Fe と同程度にしかならなかつた。この理由は明らかになっていない。しかし一方、高温で鉄に窒素を固溶させ急冷後焼鈍する方法、イオン注入法、スパッタビーム法などの各種の作製方法で  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  が巨大な飽和磁化を持つことを支持する実験結果が多数報告されていることから、 $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  の飽和磁化は作製方法に依存している可能性がある。

本研究ではイオン注入法により  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  を作製した。イオ

ン注入法では窒素イオンを高エネルギーに加速して Fe 薄膜に注入し、注入後  $150^\circ\text{C}$  程度の低温で長時間焼鈍して  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  を作製する。イオン注入法の利点は、窒素イオンのエネルギーと注入量を自由に設定できるため、Fe 膜中の窒素濃度分布を自由に制御できることである。またイオン注入中の Fe 膜の温度を独立に制御できる利点もある。窒素イオン注入した Fe 膜中には  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  の前駆物質である  $\alpha'$ -マルテンサイトが生成する。 $\alpha'$ -マルテンサイトは bcc 構造の Fe が c 軸方向に伸びて bct 構造となったものである。注入後焼鈍中に  $\alpha'$ -マルテンサイト中の窒素原子が規則配列して  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  に変化する。図 1 に Jack<sup>5)</sup> により明らかにされた結晶構造を示す。しかし焼鈍温度が低いため窒素原子の拡散速度が遅く、 $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  の体積率が大きくなるためには長時間を要し、得られる  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  の体積率に限界がある。焼鈍温度が高いと  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  は分解して  $\alpha$ -Fe,  $\text{Fe}_4\text{N}$ ,  $\text{Fe}_3\text{N}$  等のより安定な相に変化する。従って焼鈍温度を上げることはできない。

本研究では  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  の体積率を大きくすることを目的として、焼鈍温度を上げずに窒素原子の拡散速度を増すために磁場中での焼鈍を試みた。 $\alpha'$ -マルテンサイトは強磁性体であり、磁場中では磁歪効果により結晶格子が歪み、窒

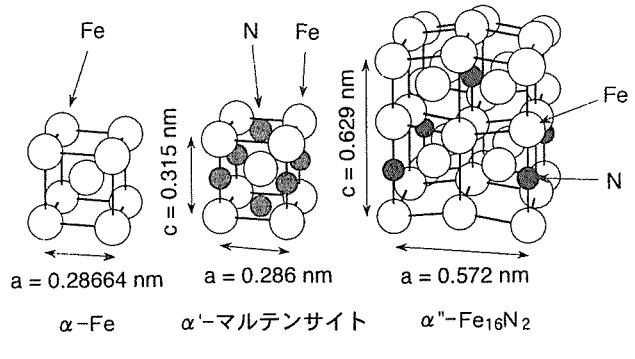


図 1 結晶構造

\*1 現在：第 4 研究グループ

\*2 現在：イハラサイエンス株式会社

\*3 退職

素原子の拡散速度が変化する可能性があると考えられる。

## 2 鉄薄膜の作製と窒素イオン注入

### 2. 1 方法

イオン注入により $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ を作製するための素材となるFe薄膜を作製した。基板にはMgO単結晶の(100)面を用いた。基板の大きさは $10 \times 5 \times 0.5\text{mm}$ である。Fe薄膜はrfスパッタ法により作製した。ターゲットには純度99.99%のFeの $150\text{mm}\phi$ のディスクを用いた。ターゲット基板間距離は55mm, Arガス圧は2.7Pa, rf電力は750W(入射波1kW-反射波250W), 基板温度は $500^\circ\text{C}$ , 被膜堆積速度は $0.4\text{nm/s}$ で膜厚50nmの $\alpha$ -Fe薄膜を作製した。膜厚の測定は触針式表面段差計を用いて行った。作製したFe膜はCu-K $\alpha$ 線を用いたX線回折により結晶構造を調べた。

作製したFe薄膜へイオン注入装置(ULVAC IM-200M型)を用いて窒素イオンを注入した。注入中の試料温度は室温とした。Fe薄膜中に窒素を均一に注入するため、最初にエネルギー50keVの $\text{N}_2^+$ イオンを $5 \times 10^{20}\text{ions/m}^2$ 注入し、その後25keVの $\text{N}_2^+$ イオンを $5 \times 10^{20}\text{ions/m}^2$ 注入した。後で述べるように試料は[100]方向が膜面に垂直な強い配向性を持っている。したがってチャンネリング効果により窒素の注入深さ分布が面内で不均一になるのを防ぐ目的で、イオンの入射方向を膜面に垂直な方向から6度傾けた。ターゲットにおけるイオン電流は $30\mu\text{A}$ , フラックスは $7 \times 10^{16}\text{ions/m}^2\cdot\text{s}$ であった。

イオン注入した試料は注入後の焼鈍中に窒素が拡散して表面から離脱するのを防ぐためマグネットロンスパッタにより表面に厚さ50nmのCu膜を被覆した。この時、試料は平行平板電極から離してスパッタ装置の側壁に置き、プラズマにより試料が加熱され窒素が離脱するのを防いだ。さらにCuコーティングの前後でX線回折測定を行った結果、Cu(200)ピークが現れる以外X線スペクトルに変化はなかった。

後に1.3Tの磁場中で焼鈍する試料の内、焼鈍温度 $110^\circ\text{C}$ および $150^\circ\text{C}$ の場合は他の試料とは異なり、次のようにして作製した試料を用いた。すなわちFe膜上にCuを50nmコーティングし次に120keVの $\text{N}_2^+$ イオンを $7.5 \times 10^{20}\text{ions/m}^2$ 注入し、80keVの $\text{N}_2^+$ イオンを $5 \times 10^{20}\text{ions/m}^2$ 注入し、その上にCuを50nmコーティングした。これらの試料のX線回折結果はCu(200)のピークが強い以外は他の試料と同じで、 $2\theta=59^\circ$ 付近に強い $\alpha'$ -マルテンサイト(002)のピークが見られるのみであった。

Cuコーティング後に一部の試料は劈開により大きさ $5 \times 5 \times 0.5\text{mm}$ の2個の試料に分割し、磁場と膜面が垂直の条件で焼鈍するための試料とした。試料は表面が酸化するのを防ぐためガラス管中に真空封入して焼鈍した。

### 2. 2 結果

スパッタ法で作製したFe薄膜のX線回折パターンを図

2に示す。 $2\theta=65^\circ$ に $\alpha$ -Fe(200)の強いピークが見られ、[100]方向が膜面に垂直に強く配向した $\alpha$ -Fe膜であることを示す。イオン注入後のX線回折パターンを図3に示す。 $\alpha$ -Fe(200)のピークはほとんど消えて、そのかわりに $2\theta=59^\circ$ 付近に $\alpha'$ -マルテンサイト(002)のピークが現われた。これは窒素イオンが注入されることによって、bcc構造の $\alpha$ -Feがbct構造の $\alpha'$ -マルテンサイトに相変態したことを示す。 $\alpha'$ -マルテンサイト(002)のピークだけ見られることは $\alpha'$ -マルテンサイトのc軸が膜面に垂直な方向に強く配向していることを示す。 $2\theta=28^\circ$ 付近に $\alpha''-\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ (002)のピークは見られないことは $\alpha''-\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ は生成していないことを示す。また $2\theta=69^\circ$ 付近に見られる小さいピークは $\text{Fe}_3\text{N}$ (110)に対応し、 $\text{Fe}_3\text{N}$ が少量生成していることを示す。

### 2. 3 考察

$\alpha'$ -マルテンサイトのc軸が膜面に垂直な方向に強く配向する原因は、 $\alpha$ -Feから $\alpha'$ -マルテンサイトへの変態に際

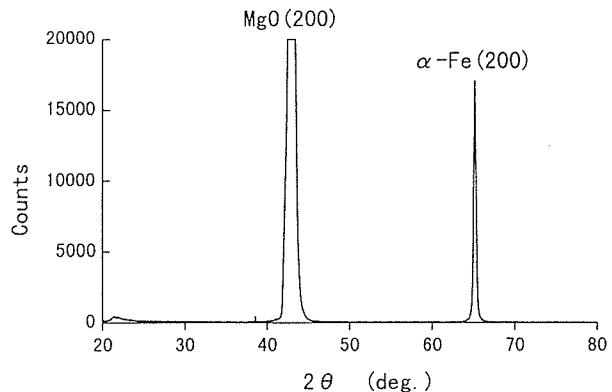


図2 rfスパッタリングによりMgO(100)基板上に作製した $\alpha$ -Fe膜のX線回折パターン

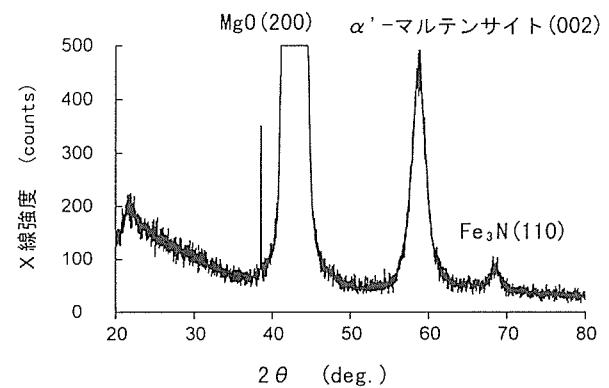


図3 50keVの $\text{N}_2^+$ イオンを $5 \times 10^{20}\text{ions/m}^2$ および25keVの $\text{N}_2^+$ イオンを $5 \times 10^{20}\text{ions/m}^2$ 注入したFe膜のX線回折パターン

してa軸方向にはほとんど変化がないのに対しc軸方向には10%伸びるため、基板に拘束されていない膜面に垂直な方向がc軸となるためと考えられる。これは注入された窒素原子が膜面に垂直な方向のFe原子列の間の8面体格子間原子位置に優先的に入り膜面に平行な方向のFe原子列の間にはあまり入らないことを示す。

### 3 常伝導マグネットによる磁場中焼鈍

#### 3. 1 方法

窒素イオン注入したFe膜を強度1.3Tの磁場中で焼鈍するために常伝導マグネット(Japan electron optics laboratory Co. LTD, Model JM-210)を用いた。磁極間隔は50mm, ポールピースの直径は150mmで、最大磁場強度は1.5Tである。磁場強度1.3Tの時の励磁電流は65.5Aであった。

磁極間に小型電気炉を入れ、ガラス管に真空封入した試料を加熱した。炉の温度制御にはCA熱電対を用いた。磁場は膜面に平行にかけて焼鈍した。はじめに室温で磁場をかけ、次に炉の温度を110~190°Cに上げて1h保持し、磁場をかけたままガラス管を炉から取り出して室温に急冷した。焼鈍後X線回折により結晶構造を調べた。

#### 3. 2 結果

図4に焼鈍温度110°Cの場合の1.3Tの磁場中、および磁場のない状態で1h焼鈍した試料のX線回折パターンを示す。縦軸のスケールは $2\theta=59^\circ$ 付近の $\alpha'$ -マルテンサイト(002)+ $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ (004)のピークの高さをフルスケールとし

ているので、その他のピークの高さは $\alpha'$ -マルテンサイト(002)+ $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ (004)のピークに対する相対的な高さを示す。したがって $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ (002)のピークの大きさは $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ の生成率の大きさを表す。 $2\theta$ が $20^\circ$ から $39^\circ$ の範囲のX線回折パターンについては $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ (002)のピークを見やすくするために、直線で近似したバックグラウンドを差し引き3倍に拡大して表示した。

磁場のない状態で焼鈍した場合には $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ (002)のピークはほとんど見られなかつたが磁場中で焼鈍した場合には $2\theta=28^\circ$ 付近に $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ (002)のピークが見られた。また $2\theta=59^\circ$ 付近の $\alpha'$ -マルテンサイト(002)+ $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ (004)のピークは焼鈍前に比べて半値幅が約80%に小さくなつた。 $2\theta=50^\circ$ 付近のCu(200)ピークはCuコーティングによるものである。

焼鈍温度150°Cの場合の磁場中、および磁場のない状態で1h焼鈍した試料のX線回折パターンを図5に示す。どちらの場合も $2\theta=28^\circ$ 付近に $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ (002)のピークが現われ、 $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ が生成していることを示す。 $2\theta=28^\circ$ 付近のピークと $2\theta=59^\circ$ 付近のピークの積分強度比は表1に示すように磁場中で焼鈍した場合の方がやや大きかった。また $2\theta=59^\circ$ 付近の $\alpha'$ -マルテンサイト(002)+ $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ (004)のピークの半値幅は焼鈍前の約60%とさらに小さくなつた。

焼鈍温度170°Cの場合の1.3Tの磁場中、および磁場のない状態で焼鈍した試料のX線回折パターンを図6に示す。 $2\theta=28^\circ$ 付近のピークと $2\theta=59^\circ$ 付近のピークの積分強度比は磁場中で焼鈍した場合の方が大きくなっている。また $2\theta=65^\circ$ の $\alpha$ -Fe(200)のピークが現れている。

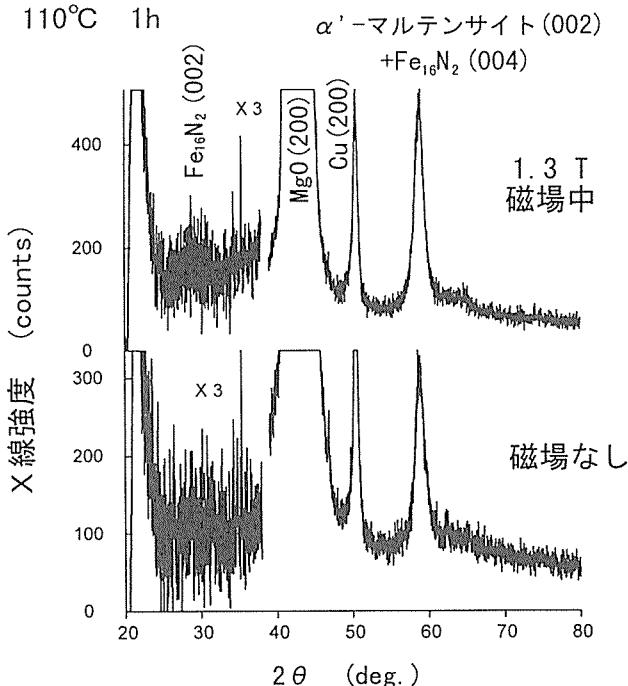


図4 焼鈍後の試料のX線回折パターン  
磁場：1.3T, 温度：110°C, 時間：1h

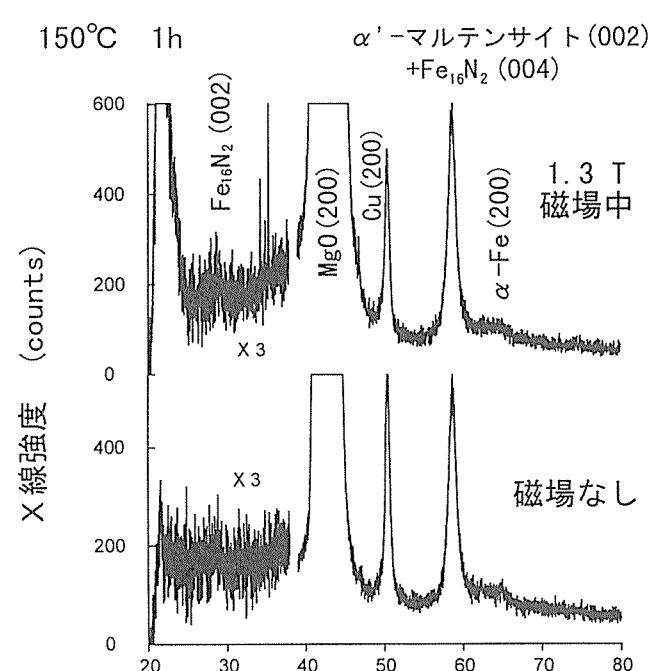


図5 焼鈍後の試料のX線回折パターン  
磁場：1.3T, 温度：150°C, 時間：1h

表 1 磁場中焼鈍の実験結果、「 $\alpha''/\alpha'$ 」は $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ (002)ピークの積分強度対 $\alpha'$ -マルテンサイト(002)+ $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ (004)ピークの積分強度の比を表す。「増加分」は $\alpha''/\alpha'$ の磁場がない状態で焼鈍した場合との差を表す。「半値幅」と「格子定数」は $\alpha'$ -マルテンサイト(002)+ $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ (004)ピークの半値幅とピーク位置から求めたc軸格子定数を表す。

	磁場強度 T	磁場と膜面の 方位関係	温度 °C	時間 h	$\alpha''/\alpha'$ %	増加分 %	半値幅 deg.	格子定数 Å
注入直後	0				0.0		1.7	6.26
焼鈍後	1.3	平行	110		0.4	+0.4	1.3	6.27
	0				0.0		1.4	6.28
	1.3	平行	150		3.1	+0.2	1.1	6.29
	0				2.9		1.1	6.29
	1.3	平行	170		4.0	+2.5	1.0	6.29
	0				1.5		1.1	6.30
	1.3	平行	190		4.2	+1.1	1.0	6.29
	0				3.1		1.1	6.29
	10	平行	150		1.5	+0.6	1.1	6.29
	0	垂直			2.2	+1.3	1.2	6.29
	10	平行			0.9		1.1	6.30
	0	垂直	170		1.8	+0.3	1.1	6.30
	10	平行			0.5	-1.0	1.1	6.29
	0	垂直			1.5		1.2	6.30
	10	平行	1		0.7	-0.2	1.2	6.30
	0	垂直			1.2	+0.3	1.3	6.28
	0	平行			0.9		1.0	6.29
	10	平行	10		2.2	+0.4	1.3	6.30
	0	垂直			3.1	+1.3	0.9	6.29
	10	平行			1.8		1.1	6.30

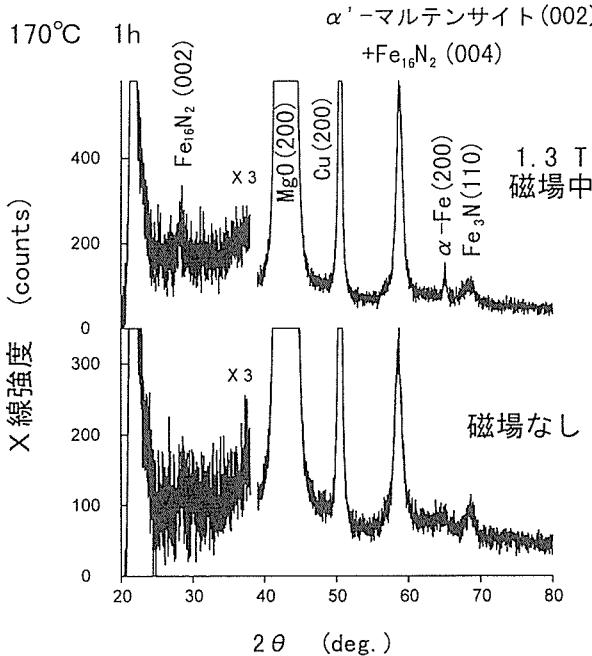


図 6 焼鈍後の試料のX線回折パターン  
磁場：1.3T, 温度：170°C, 時間：1h

図 7 に焼鈍温度190°Cの場合の1.3Tの磁場中、および磁場のない状態で焼鈍した試料のX線回折パターンを示す。 $2\theta=28^\circ$ 付近のピークと $2\theta=59^\circ$ 付近のピークの積分強度比は表1に示すように磁場中で焼鈍した方がやや大きくなっ

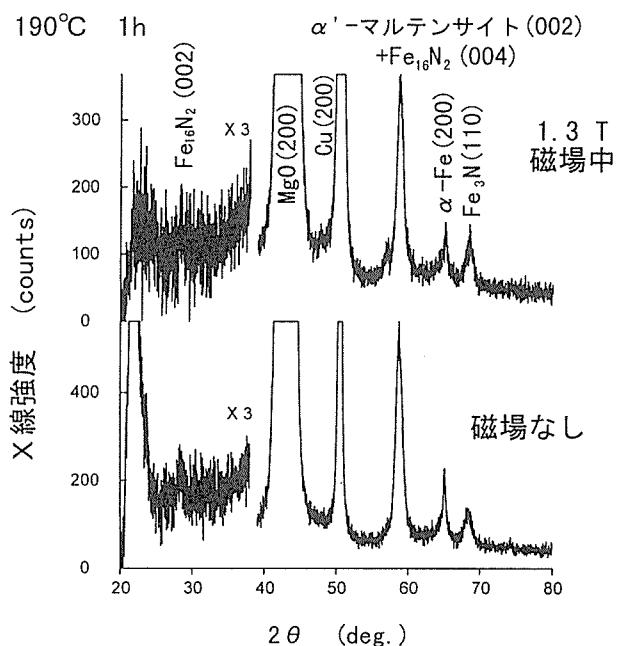


図 7 焼鈍後の試料のX線回折パターン  
磁場：1.3T, 温度：190°C, 時間：1h

ている。また $2\theta=65^\circ$ 付近の $\alpha$ -Fe(200)のピークがさらに大きくなっている。

表1に実験結果をまとめて示す。表1に見られるように1.3Tの磁場中で焼鈍した場合、磁場のない状態で焼鈍した場合に比べて $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ の生成割合を示す $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ (002)のピークの積分強度対 $\alpha'$ -マルテンサイト(002)+ $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ (004)のピークの積分強度の比( $\alpha''/\alpha'$ )は焼鈍温度が110°Cから190°Cのいずれの場合にも大きくなっている。また $2\theta=59^\circ$ 付近の $\alpha'$ -マルテンサイト(002)+ $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ (004)のピークの半値幅は焼鈍によって小さくなっている。ピーカー位置から求めたc軸格子定数は焼鈍により大きくなっている。

### 3.3 考察

実験結果から1.3Tの磁場中で焼鈍した場合、磁場のない状態で焼鈍した場合に比べ、 $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ の生成割合がやや大きくなっていることが見られる。また、焼鈍温度110°Cでは磁場中では $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ (002)のピークが見られ、磁場のない場合には見られなかったことから $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ の生成する最低焼鈍温度は磁場中の方が低いことが分かる。これらの結果は磁場中で磁歪が窒素の拡散を促進する方向に働いたことを示すと考えられる。しかしS/N比が小さいことから不確定さが大きい。

また焼鈍によって $\alpha'$ -マルテンサイト(002)+ $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ (004)のピークの半値幅が小さくなり、それに伴ってピーカー位置から求めたc軸格子定数が大きくなっている。これは焼鈍により $\alpha'$ -マルテンサイト中の窒素原子が規則配列して $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ が生成していることを表している。

### 3. 4 小括

窒素イオン注入したFe膜を1.3Tの磁場中および磁場のない状態で110-190°Cの温度で1時間焼鈍し、 $\alpha'$ -マルテンサイトから $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ が生成する割合に及ぼす磁場の影響を調べた。その結果、 $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ の生成割合は磁場中で焼鈍した場合の方がやや大きく、 $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ の生成する最低焼鈍温度は磁場中の方が低いことが分かった。

## 4 超伝導マグネットによる磁場中焼鈍

### 4. 1 方法

超伝導マグネット(住友重機械工業㈱、冷凍機冷却型超伝導マグネット)を用いて強度10Tの磁場中で焼鈍を行った。強磁場空間は直径100mmの円筒形であり、最大磁場強度は10Tでその時の励磁電流は163.6Aであった。

強磁場空間に小型電気炉を入れ、ガラス管に真空封入した試料を加熱した。小型電気炉の周囲は水冷して超伝導マグネットに熱が流入するのを防いだ。炉の温度制御はCA熱電対を用いて行った。磁場は膜面に平行および垂直の2方向の場合について行った。はじめに室温で磁場をかけ、次に炉の温度を上げて一定時間保持し、磁場をかけたままガ

ラス管を炉から取り出して室温に急冷した。焼鈍温度は150および170°C、焼鈍時間は1hおよび10hとした。焼鈍後X線回折により結晶構造を調べた。

### 4. 2 結果

図8に10Tの強磁場中で150°Cで1h焼鈍した試料のX線回折パターンを示す。 $2\theta=28^\circ$ 付近の $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ (002)のピークは磁場が膜面に平行な場合は磁場のない場合よりも大きくなる程度であるが、磁場が膜面に垂直な場合は平行な場合よりも大きくなっている。磁場が膜面に垂直な場合の試料では $\alpha$ -Fe(200)のピークが非常に大きくなっているが、これは後に述べるように試料の劈開の時に生じたものと考えられる。

図9は10Tの強磁場中で150°Cで10h焼鈍した試料のX線回折パターンを示す。 $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ (002)のピークの大きさは磁場中で焼鈍した場合と磁場のない状態で焼鈍した場合とであまり差がなかった。磁場が膜面に垂直な場合、 $\alpha$ -Fe(200)のピークが非常に大きくなっているのは試料の劈開の時に生じたものと考えられる。

図10は10Tの強磁場中で170°Cで1h焼鈍した試料のX線回折パターンを示す。 $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ (002)のピークの大きさは磁

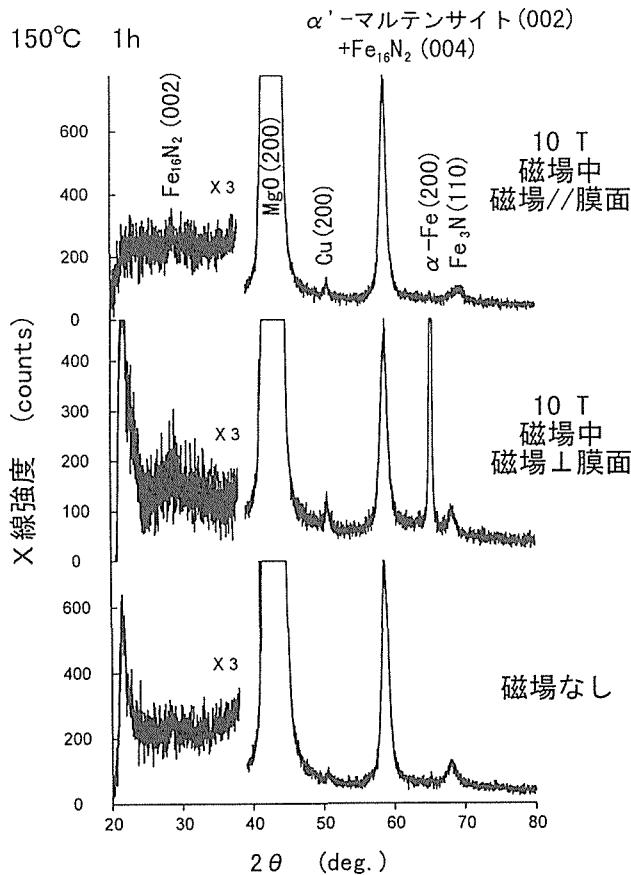


図8 焼鈍後の試料のX線回折パターン  
磁場：10T, 温度：150°C, 時間：1h

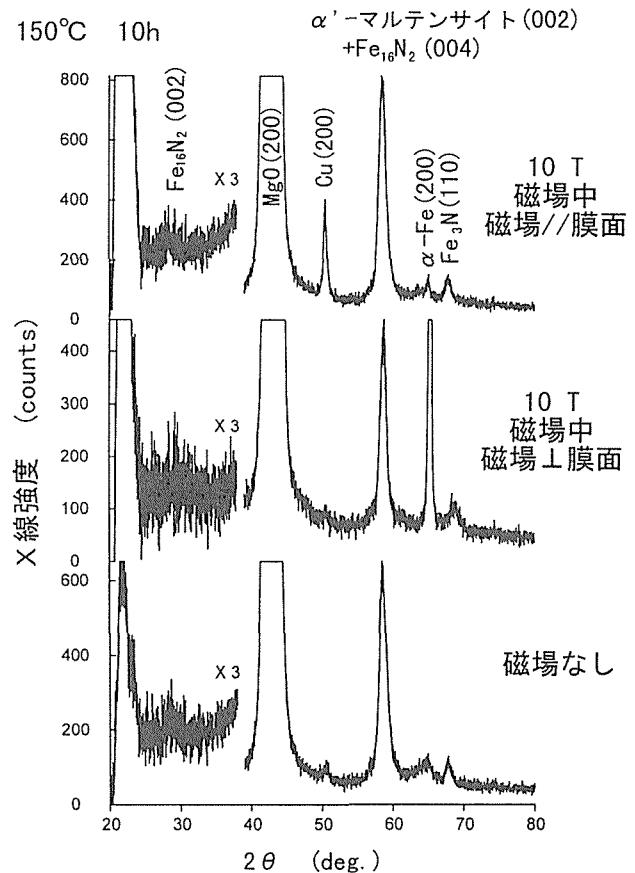


図9 焼鈍後の試料のX線回折パターン  
磁場：10T, 温度：150°C, 時間：10h

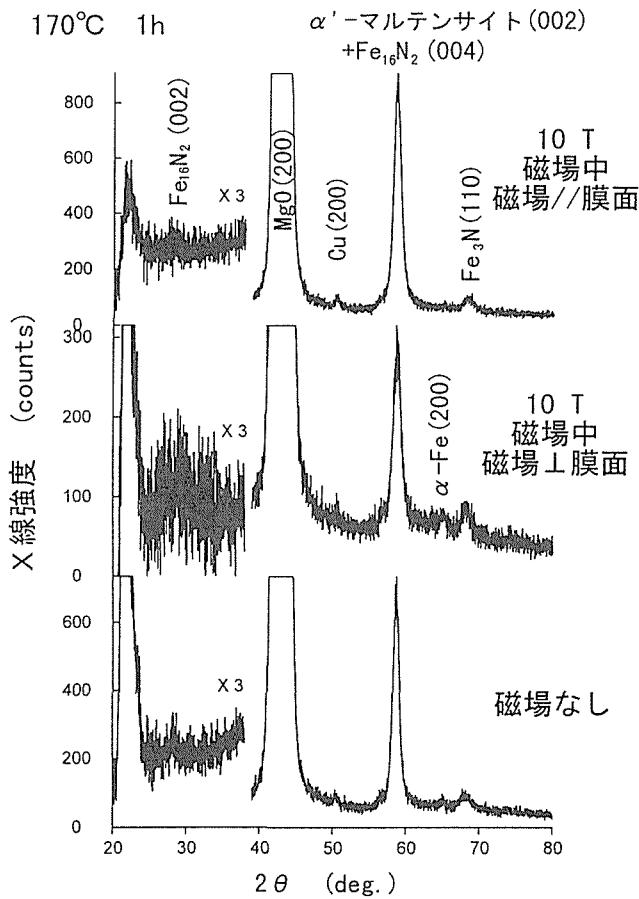


図10 焼鈍後の試料のX線回折パターン  
磁場：10T, 温度：170°C, 時間：1h

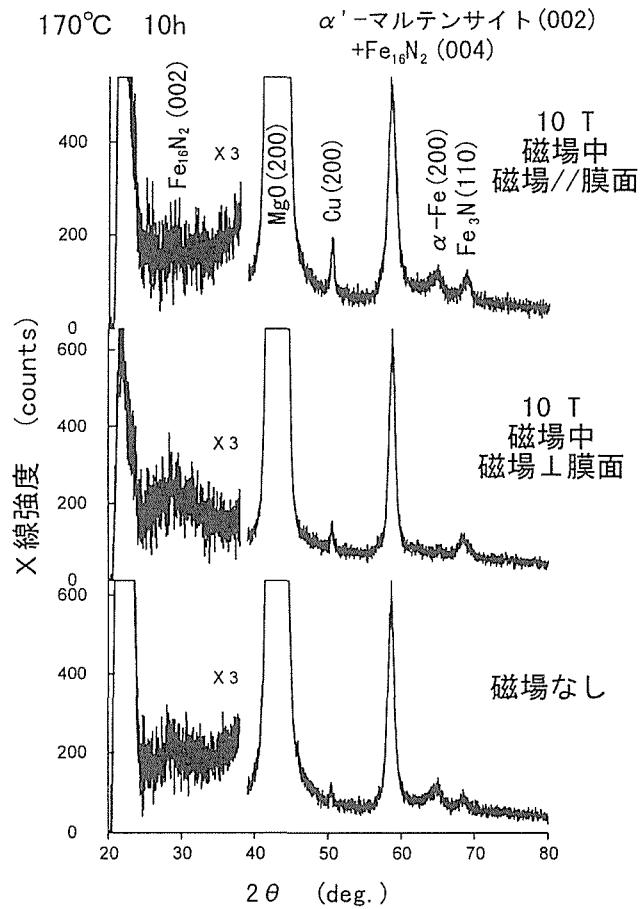


図11 焼鈍後の試料のX線回折パターン  
磁場：10T, 温度：170°C, 時間：10h

場中で焼鈍した場合でも磁場のない状態で焼鈍した場合でもあまり差はないが、磁場が膜面に平行な場合には、磁場のない場合よりやや小さく、磁場が膜面に垂直な場合には大きくなっている。

図11は10Tの強磁場中で170°Cで10h焼鈍した試料のX線回折パターンを示す。Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>(002)のピークの大きさは磁場が膜面に平行な場合には、磁場のない場合と同程度で、磁場が膜面に垂直な場合には磁場のない場合より大きくなっている。

表1にFe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>(002)のピークの積分強度対α'-マルテンサイト(002)+Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>(004)のピークの積分強度の比( $\alpha''/\alpha'$ )、α'-マルテンサイト(002)+Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>(004)のピークの半値幅およびα'-マルテンサイト(002)+Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>(004)のピーク位置から求めたc軸格子定数を示す。 $\alpha''/\alpha'$ はFe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>の生成割合に比例する。表からFe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>の生成割合は10Tの強磁場中で焼鈍した場合の方が磁場のない状態で焼鈍した場合より大きい傾向が見られる。また磁場が膜面に垂直な場合の方が膜面に平行な場合よりもFe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>の生成割合が大きい傾向が見られる。焼鈍温度および焼鈍時間の影響についてはデータのばらつきが大きく確定的なことは言えない。

磁場強度が10Tの場合と1.3Tの場合を比較するとFe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>の生成割合は磁場が1.3Tの場合の方が大きい傾向があるが、比較用に磁場のない状態で焼鈍した試料でも10T用に比べて1.3T用の方が大きい傾向があることから、この差は磁場の強度による違いではなく、元の試料の違い(成膜およびイオン注入の際のバッチによる違い)によると考えられる。磁場がない場合の試料と比較したFe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>の生成割合の增加分で見ると10Tと1.3Tとあまり差がなかった。

また、α'-マルテンサイト(002)+Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub>(004)のピークの半値幅は注入直後に比べて焼鈍後では小さくなっている、c軸格子定数は注入直後に比べて焼鈍後では大きくなっている。

磁場が膜面に垂直な場合の試料は焼鈍前に1個の試料を劈開により2個に分割した。図8と図9に示すように、これらの試料の中にα-Fe(200)の大きなピークが現れたものが見られた。分割した試料でも図10と図11に示すようにα-Fe(200)の大きなピークが現れないものもあることから、α-Fe(200)のピークは磁場中焼鈍により現れたのではなく、その前に劈開の衝撃ですでに現れていたと考えられる。また劈開により分かれた一方の試料に現れ他方には現れてい

ないという特徴が見られる。

#### 4. 3 考察

$\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ の生成割合に及ぼす10Tの磁場中での焼鈍の影響については、S/N比が小さいことから定性的な結果しか得られなかつたが、磁場中で焼鈍することにより磁場のない状態で焼鈍するより $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ の生成割合が大きい傾向があつた。また、磁場が膜面に平行な場合よりも垂直な場合の方が $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ の生成割合が大きい傾向があつた。

本実験の薄膜はc軸が膜面に垂直に強配向した $\alpha'$ -マルテンサイトであるため、磁場が膜面に垂直な場合は膜面に垂直方向に磁化すると、もしFeと同じ様な磁歪を生ずるすれば、磁歪によりc軸方向に伸びると考えられる。一方磁場が膜面に平行な場合はc軸に垂直方向に磁化しようとすると、磁場がa軸に平行な場合はa軸方向すなわち[100]方向に伸びそれに垂直なc軸方向には縮もうとすると考えられる。また磁場がa軸と45°の角をなす場合すなわち[110]方向の場合には磁場方向に縮み、それに垂直なc軸方向には伸びようとすると考えられる。本実験の薄膜はa軸が膜面内いろいろな方向を向いた結晶子が集まってできているとすると、結晶子によりc軸方向に伸びるものと縮むものがあるのでc軸方向は部分的に伸びると考えられる。したがって膜面が磁場に垂直な場合の方がc軸方向に伸びる割合が多く、c軸方向のFe原子列中に窒素原子が存在する $\alpha'$ -マルテンサイト中の窒素原子の拡散がより促進されると考えられる。

本実験で磁場の強度が1.3Tでも10Tでも磁場中で焼鈍することによる $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ の生成割合の増加分はあまり変わらなかつた。これは1.3Tの磁場ですでに磁化が飽和して10Tでも膜の磁化はあまり変わらず、したがって磁化の大きさで決まる磁歪もあまり変わらないためと考えられる。

ほとんど全部 $\alpha'$ -マルテンサイト膜であった試料を劈開したときに、一方の試料に $\alpha\text{-Fe}(200)$ の大きくシャープなピークが現れたことは $\alpha'$ -マルテンサイト膜のかなりの部分が $\alpha\text{-Fe}$ に変化したことを示す。本実験で生成した $\alpha'$ -マルテンサイト膜は機械的な衝撃により結晶構造が変化しやすい不安定な状態にあると考えられる。これに関連して、MBEで作製した $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ 膜で基板を除去すると結晶構造が $\alpha\text{-Fe}$ 構造に変化したという報告がある。本実験の $\alpha'$ -マルテンサイト膜もMgO基板との相互作用による内部応力により安定化しているものと考えられる。

$\alpha'$ -マルテンサイト膜が $\alpha\text{-Fe}$ に変化するためには膜中の窒素が離脱する必要があるが室温ではFe中の窒素の拡散係数は小さいので膜中の窒素のかなりの部分が劈開の瞬間に表面から離脱することは考えにくい。しかし本実験で用いたFe膜の組織は膜面に垂直方向に空隙の多い構造である可能性が高いので、膜中の窒素が空隙を通じて離脱する可能性がある。

#### 4. 4 小括

窒素イオン注入したFe膜を10Tの膜面に平行および垂直な磁場中と磁場のない状態で150および170°Cの温度で1hおよび10h焼鈍し、 $\alpha'$ -マルテンサイトから $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ が生成する割合に及ぼす磁場の影響を調べた。その結果、 $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ の生成割合は磁場中で焼鈍した場合の方がやや大きく、磁場の方向が膜面に垂直な場合のほうが平行な場合よりも大きかった。

また窒素イオン注入したFe膜の試料をMgO基板ごと劈開により2つに分割した試料では一方の試料で $\alpha\text{-Fe}(200)$ の大きなピークが現れた。しかし他方の試料では劈開前と変わらなかつた。これは劈開の衝撃に伴つて一方の試料の膜中の窒素が離脱したためと考えられる。

### 5 結言

Fe薄膜への窒素イオン注入法による $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ の作製において $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ の生成割合に及ぼす磁場中焼鈍の影響について調べた。先ず、1.3Tの磁場中および磁場のない状態で窒素イオン注入したFe膜を110-190°Cの温度で1時間焼鈍し $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ の生成割合をX線回折により調べた。その結果、 $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ の生成割合は磁場中で焼鈍した場合の方がやや大きく、 $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ の生成する最低焼鈍温度は磁場中の方方が低いことが分かつた。次に超伝導マグネットを用いて10Tの膜面に平行および垂直な磁場中と磁場のない状態で150および170°Cの温度で1hおよび10h焼鈍し $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ の生成割合を調べた結果、 $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ の生成割合は磁場中で焼鈍した場合の方がやや大きく、磁場の方向が膜面に垂直な場合のほうが平行な場合よりも大きかった。

また窒素イオン注入したFe膜の試料( $\alpha'$ -マルテンサイト)は不安定で、室温で劈開の衝撃に伴つて膜中の窒素が離脱し $\alpha\text{-Fe}$ にもどることが分かつた。これは興味深い現象であり今後の研究が待たれる。

### 参考文献

- 1) T. K. Kim and M. Takahashi, Appl. Phys. Lett., **20** (1972) 492.
- 2) M. Komuro, Y. Kozono, M. Hanazono, and Y. Sugita, J. Appl. Phys., **67** (1990) 5126.
- 3) A. Sakuma, J. Magnetism and Magnetic Materials, **102** (1991) 127.
- 4) H. Shoji, H. Takahashi, M. Kunii, M. Takahashi, and T. Wakiyama, J. Magn. Soc. Jpn, **17** (1993) 323.
- 5) K. H. Jack, Proc. Roy. Soc., **A208** (1951) 216.

### 研究発表

(口頭)

- 1) イオン注入による窒化鉄薄膜の作製、新野 仁、斎藤 一男、日本物理学会、1995.9.

- 2) Fe超薄膜への多重イオン注入による $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ 窒化物の形成過程, 新野 仁, 斎藤一男, 日本金属学会, 1996.9.
- 3) 窒素イオンの多重注入によるFe超薄膜中の $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ 鉄窒化物の生成, 新野 仁, 斎藤一男, 第7回粒子線の先端的応用技術に関するシンポジウム, 1996.11.
- 4) 窒素イオンの多重注入によるFe超薄膜中の $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ 鉄窒化物の生成, 新野 仁, 斎藤一男, 第12回イオン注入表層処理シンポジウム, 1996.11.
- 5) Synthesis of  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  by means of nitrogen ion implantation into sputter deposited Fe thin films, Shinno, H., Saito, K., 4th International Symposium on Sputtering & Plasma Processes, 1997.6.
- 6) Effects of film thickness on formation processes of  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  in nitrogen ion-implanted Fe films, Shinno, H., Saito, K., 10th International Conference on Surface Modification of Metals by Ion Beams, 1997.9.
- 7) 鉄薄膜への窒素イオン注入による $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ の生成挙動に及ぼす膜厚及び低温注入の影響, 新野 仁, 斎藤一男, 第13回イオン注入表層処理シンポジウム, 1997.11.

(誌上)

- 1) 鉄薄膜への窒素イオン注入による $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ 窒化物の合成, 新野 仁, 斎藤一男, 日本金属学会誌, **60**, 8(1996)

757.

- 2) 窒素イオンの多重注入によるFe超薄膜中の $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ 鉄窒化物の生成, 新野 仁, 斎藤一男, 第7回粒子線の先端的応用技術に関するシンポジウム概要集, (1996. アイオニクス), 11., pp.21-24.
- 3) 窒素イオンの多重注入によるFe超薄膜中の $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ 鉄窒化物の生成, 新野 仁, 斎藤一男, 第12回イオン注入表層処理シンポジウム概要集, (1996. アイオニクス), 11., pp.43-46.
- 4) Synthesis of  $\alpha'' - \text{Fe}_{16}\text{N}_2$  iron nitride by means of nitrogen ion implantation into iron thin films, Shinno, H., Uehara, M., Saito, K., J. Mat. Sci., **32**(1997) 2255.
- 5) Synthesis of  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  by means of nitrogen ion implantation into sputter deposited Fe thin films, Shinno, H., Saito, K., Proceedings of the 4th International Symposium on Sputtering & Plasma Processes, 1997.6., pp.105-109.
- 6) 鉄薄膜への窒素イオン注入による $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$ の生成挙動に及ぼす膜厚及び低温注入の影響, 新野 仁, 斎藤一男, 第13回イオン注入表層処理シンポジウム概要集, (1997. アイオニクス), 11., pp.9-15.
- 7) Effects of film thickness on formation processes of  $\text{Fe}_{16}\text{N}_2$  in nitrogen ion-implanted Fe films, Shinno, H., Saito, K., Surface and Coatings Technology, **103**-**104** (1998) 129.

# 照射下での材料変形破壊に関する研究

原子力研究

第2研究グループ

永川城正, 村瀬義治, 山本徳和, 福沢安光,

安藤 勉<sup>\*1</sup>, 白石春樹<sup>\*2</sup>, 野田哲二<sup>\*3</sup>

平成5年度～平成9年度

## 要 約

軽水炉や核融合炉などの炉内構造物の材料は高いエネルギーをもつ粒子・量子による照射に曝され、格子原子の弾き出しで生じた点欠陥が活潑に動きまわるダイナミックな状況におかれる。その結果、非照射時とは機構が根本的に異なる照射下特有の挙動が誘発される。本研究では、照射下で誘起される著しい塑性変形挙動と照射下での疲労破壊特性、ならびに両者の重畠現象など未だ充分な解明が行われていない照射下動的現象の実験的・理論的な解明と、ヘリウムや水素などの核変換生成物質が材料の変形・破壊特性に及ぼす影響の解明のための基礎的研究を行った。得られた成果から下記のものについて報告する。

実験的に評価することが実質的に不可能である低照射損傷速度・低温度における照射誘起変形について核融合実験炉の316ステンレス鋼製真空容器とブランケット後部を具体例として計算機シミュレーション評価を行った結果、ともに全使用期間でのクリープ変形量は小さいが、後者の応力緩和は無視できない大きさになることが予測された。

Fe-Ni-Crオーステナイト系合金における核変換生成ヘリウムによる脆化の抑制には、整合性の低い析出物の粒内高密度微細分散が有効であること、またTiとPの添加が寄与することが示された。

照射下における材料の疲労破壊およびクリープ疲労重畠現象を調べるために引張り式の照射下試験装置を世界に先駆けて開発製作した。本装置は放射線に強い駆動・計測系を有するとともに、広範囲高分解能変位測定機構の開発やコンピュータ制御の採用により多岐にわたる変形モードでの試験を照射下で実施することが可能である。

未だ報告の少ない照射下での疲労ならびにクリープ疲労について、316ステンレス鋼20%冷間加工材を対象とした軽イオン照射実験を動的な照射効果が大きいと予測される60°Cにおいて実施した。照射下では単純疲労の寿命増大が生じ、その原因となった動的な照射効果は静的な照射硬化とは異なると結論された。また、照射下クリープの重畠は疲労寿命増大を抑制することが判明し、実炉での複合環境下における動的な照射効果の複雑さと実用上の重要さが示唆された。

## 1 緒言

軽水炉や核融合炉などの炉内構造物の材料は中性子やガンマ線のような高いエネルギーをもつ粒子・量子による照射に曝されている。この様な状況下にある材料中では結晶格子原子の弾き出しが活発に生じ、発生した格子間原子や原子空孔といった点欠陥が常に材料中を動きまわるダイナミックな現象が引き起こされている。その結果、塑性変形などの機械的挙動を含む種々の材料物性において非照射時とは機構が根本的に異なる照射下特有の挙動が誘発される。また、中性子と材料構成原子との核反応によりヘリウムや水素などの核反応生成物質が発生し、材料の機械的性質などを大きく変える。しかしながら、照射下でのダイナ

ミックな材料挙動の評価試験は技術的にも経済的にも困難度が著しく高いため、核融合炉等の次世代原子炉の照射環境下で誘発されると推測されている動的な照射下材料挙動の多くは未だ検証・解明されていない。さらに、次世代原子炉における中性子照射条件や負荷応力状態といった構造物材料の使用環境を現時点で明確に確定することは極めて難しい。このため、核融合炉などの開発には、照射下試験技術を開発して照射下固有の挙動の把握ならびに機構の解明を図るとともに、科学的な理論モデルに基づく予測技術を確立させて照射試験データの補間や外挿などを併せて行っていくことがどうしても必要である。

本研究は、照射下において動的に誘起される著しい塑性変形挙動と照射下での疲労破壊特性、ならびに両者の重畠現象を実験的・理論的に解明するための基盤的研究を行うとともに、ヘリウムや水素などの核変換生成物質が材料の変形・破壊特性に及ぼす影響についての基礎的知見を獲得することを目的としている。以下、5年間の研究で得られ

<sup>\*1</sup> 退官

<sup>\*2</sup> 現在：極限場研究センター

<sup>\*3</sup> 現在：企画室

た成果から、実験的に評価することが実質的に不可能である低照射損傷速度・低温度の構造物部分における照射誘起変形について国際熱核融合実験炉ITERを具体例として計算機シミュレーション評価を行った結果、オーステナイト系合金における照射微細組織に及ぼす冷間加工ならびに核変換生成元素(ヘリウム、水素)の影響、照射下における材料の疲労破壊およびクリープ疲労重畠現象を調べるために世界に先駆けて開発製作された引張り式の照射下試験装置について、またこれを用いてまだあまり報告のない照射下疲労破壊ならびにほとんど知見の得られていない照射下クリープ疲労重畠現象について316ステンレス鋼20%冷間加工材を対象として行った軽イオン照射下実験の結果を報告する。

## 2 照射誘起変形の計算機シミュレーション評価

### 2.1はじめに

核融合炉構造物材料の使用温度範囲は非常に広く、核融合プラズマ対向材料における1000°C以上の高温から超電導磁石における液体ヘリウム温度という極低温にまで及ぶ。このため、中性子などの高エネルギー放射線を受ける部位の材料も非常に広い範囲の温度において原子の弾き出し損傷を受ける可能性がある。1000°C以上と温度が極端に高い場合には、発生する点欠陥は直ちに再結合などによって消滅するため材料の挙動にあまり影響を与えないと考えられる。数百°Cではボイドスエーリング(膨らみ現象)や照射下クリープ(照射で誘起される著しい塑性変形)が激しくなることが知られ、また最も多量の照射を受ける部位の使用温度に当たるため、これまでにも多くの研究が行われている。一方、比較的低い温度での照射挙動は、ボイドスエーリングが生じないためこれまであまり問題にはされなかつたが、最近になって著しい照射下クリープが低い照射量の段階で発生することが原子炉内での実験<sup>1)</sup>ならびに計算機シミュレーション<sup>2)</sup>によって見出された。

この様な比較的低温・低損傷領域での照射下誘起現象は、発電を行わず工学的実証を目的とするために低い温度の水冷却をもちいるITER (International Thermo-nuclear Experimental Reactor)のような核融合実験炉の多くの炉内構造物や、核融合実用炉でもブランケット(核融合プラズマの最も近くに置かれ、核融合反応による高エネルギー粒子を受け止める構造物)の後部及び真空容器などで問題となる可能性がある。これらの部位では中性子フラックスが極めて低く、実験的に調べることは時間の点から実質的に不可能であり、計算機シミュレーションが有効に活用できる課題である。本研究では、ITERを対象として比較的に低温の部位における照射誘起変形(照射下クリープと照射誘起応力緩和)の計算による評価を試みた<sup>3)</sup>。

ITERのブランケットは316ステンレス鋼製であり、入口温度140°C、出口温度191°Cの水で冷やされ、その後部は約

200°Cの温度で原子の弾き出しを受けると予測される。さらに、ブランケットの外側に置かれる真空容器は入口温度100°C、出口温度111°Cの水で冷やされ、約120°Cの低い温度で原子の弾き出しを受けると予測される。これらの部分での原子弾き出し速度は非常に低い(約 $1 \times 10^{-9}$ dpa/s、第一壁すなわち核融合プラズマに直接面するブランケットの前面部分に比較して約2桁も低い)ため実験的に調べるのは実質的に不可能であり、本報告のようなシミュレーション計算による評価が重要となる。

### 2.2 機構モデルと計算手法

理論的モデルを考える際には、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、PAG(SIPAによる上昇運動が促進する転位のすべり)機構、ならびにTIC(過剰格子間原子フラックスによる上昇運動が誘起する転位のすべり運動)機構を考慮した。

計算において最も重要な物性値である点欠陥拡散エネルギーは316ステンレス鋼の最新の値(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1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)ならびに $\Delta Z_i$ (応力誘起バ

表1 計算に用いられた主な物性値  
パラメータ 値

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

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<sup>2)</sup>。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。

- $C_i$  : 単一の格子間原子濃度
- $C_v$  : 単一の原子空孔濃度
- $C_{eiA}$  : 応力方向に合致した転位ループ核濃度
- $C_{eiN}$  : 応力方向に合致しない転位ループ核濃度
- $C_{iiA}$  : 応力方向に合致した成長中の転位ループ濃度
- $C_{iiN}$  : 応力方向に合致しない成長中の転位ループ濃度
- $C_{iAI}$  : 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
- $C_{iINI}$  : 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
- $C_{dAI}$  : 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

$$d\epsilon_{PA}/dt = (2/3) \cdot (dC_{dAI}/dt - dC_{dNi}/dt)$$

- 2) PAG : SIPAによる上昇運動が誘起する転位のすべり

$$d\epsilon_{PAG}/dt = (4e\sqrt{(\pi L_d)/3b}) \cdot (dC_{dAI}/dt - dC_{dNi}/dt)$$

- 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

$$d\epsilon_{SAIL}/dt = (2/3) \cdot (dC_{iAI}/dt - dC_{iINI}/dt)$$

- 4) SIPN : 転位ループの応力誘起優先核発生

$$d\epsilon_{SIPN}/dt = (4/3) \cdot (dC_{eiA}/dt - dC_{eiN}/dt)$$

- 5) TIC : 過剰格子間原子フラックスによる上昇運動が誘起する転位のすべり<sup>4)</sup>

$$d\epsilon_{TIC}/dt = (e\sqrt{(\pi L_d)/b}) \cdot (dC_{dAI}/dt + 2dC_{dNi}/dt)$$

ここで、 $e$  は弾性変位 ( $\sigma/E$ ;  $\sigma$  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つて

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。

### 2.3 照射下クリープ変形の評価

図 1 に真空容器及びブランケット後部における原子弾き出し速度 ( $1 \times 10^{-9}$  dpa/s) での照射下クリープ(一定応力下での塑性変形)速度の時間変化を  $60^{\circ}\text{C}$ ,  $120^{\circ}\text{C}$ ,  $200^{\circ}\text{C}$  及び  $300^{\circ}\text{C}$  の温度において  $100\text{ MPa}$  の応力について計算した結果を示す。 $300^{\circ}\text{C}$  においても照射初期には高い変性速度の遷移領域が見られ、真空容器の  $120^{\circ}\text{C}$  においては  $60^{\circ}\text{C}$  ほどではないもののかなりの期間(約  $0.1\text{ dpa}$ , dpa : 原子 1 個あたりの弾き出し回数)にわたって遷移状態が続き、変形歪み量への貢献が大きいことが分かった。ブランケット後部( $200^{\circ}\text{C}$ )では遷移過程はあまり持続せず、歪み発生に対してほとんど貢献しないことが分かる。ITER の使用期間中にどの程度のクリープ歪みが発生するかを見るために原子弾き出し量(dpa)の関数としてクリープ変形量を求めた結果を図 2 に示す。運転全期間中に真空容器が受ける弾き出し量は  $0.1\text{ dpa}$  未満と考えられており、予想される全クリープ変形量は応力が  $100\text{ MPa}$  の場合にはたかだか  $0.002\%$  程度である。またブランケット後部( $200^{\circ}\text{C}$ )での全クリープ変形量も  $0.1\text{ dpa}$  で  $0.01\%$  程度と低い。これらの温度における照射下クリープ速度の応力依存性はほぼ応力に比例しており(遷移状態では比例よりもやや強い)、応力が高い場合には変形量が大きくなるものの、非照射時での高温における通常のクリープ変形のように応力の  $4 \sim 5$  乗に比例し

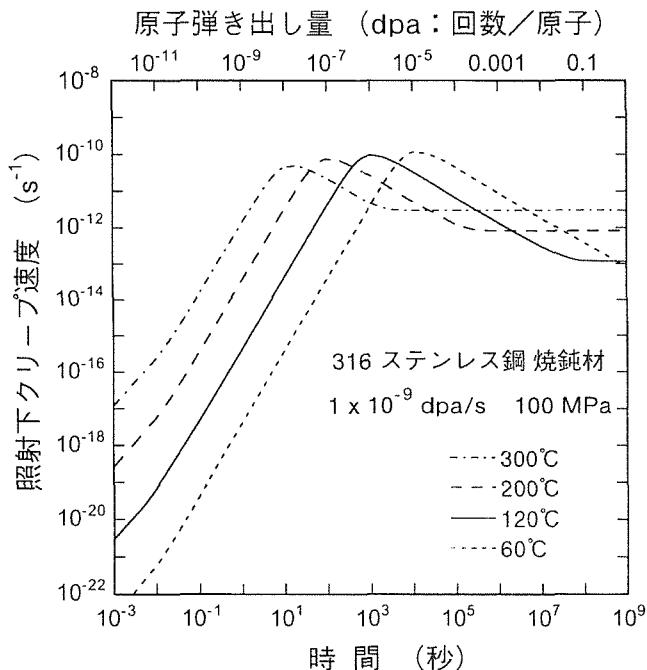


図 1 照射下クリープ速度の時間変化

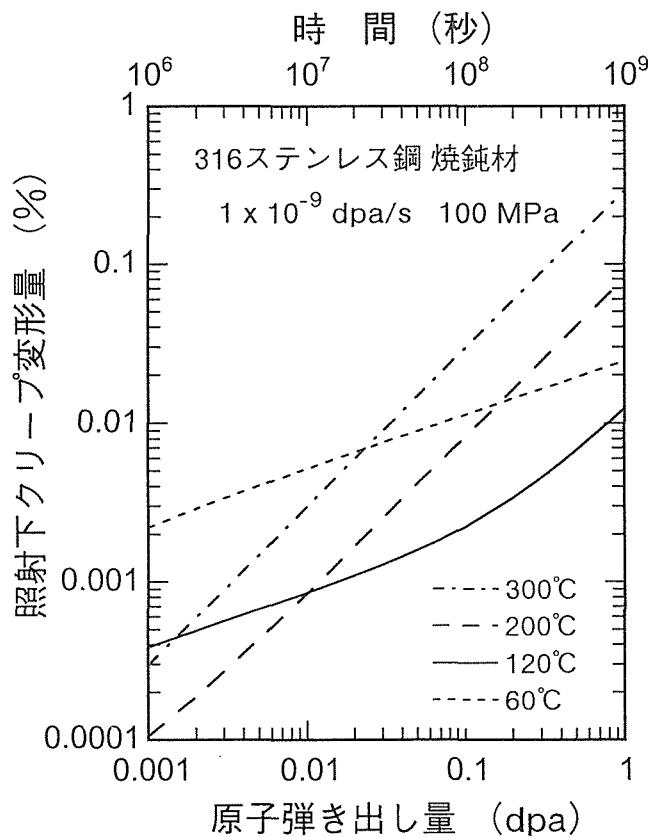


図2 照射下クリープ変形量の弾き出し量依存性

て急激に大きくなることはない。よって、ITERの真空容器ならびにブランケット後部における照射下クリープは設計上致命的なほどの塑性変形を生じさせることはないと予測された。

#### 2. 4 照射誘起応力緩和の評価

一般に鉄鋼を含めた金属の弾性率は室温から500°C位の温度範囲においてほぼ $2 \times 10^5$  MPa程度であり、材料に加えられた100 MPaの応力で生じる0.05%という非常に小さな弾性歪みが全て塑性歪みに変換されれば100 MPaの応力は緩和され消滅してしまう。非照射時には塑性変形速度の強い応力依存性（応力の4～5乗に比例）により応力が少しでも緩和されると塑性変形速度が著しく低下し、この様に小さな塑性歪みもなかなか生み出されない。しかしながら、照射下では塑性変形速度が応力にはほぼ比例するだけであるため、応力が緩和されても塑性変形速度はあまり低下せず、持続的かつ徹底的な応力緩和が起こりうる<sup>4)</sup>。照射下での応力緩和のシミュレーション計算においては、微小時間ステップごとに塑性歪みへの変換により低下した応力を計算し直して次のステップで使用した。これは低温での遷移過程のように変形速度が照射時間とともに変化する場合には必須の方法である。

図3と4にこの様にして求められた初期応力100 MPaでのITER真空容器（120°C）ならびにブランケット後部

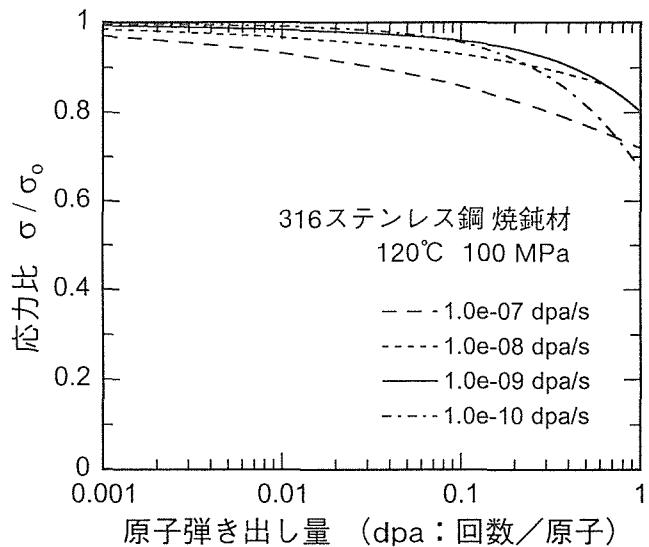


図3 ITER真空容器での照射誘起応力緩和

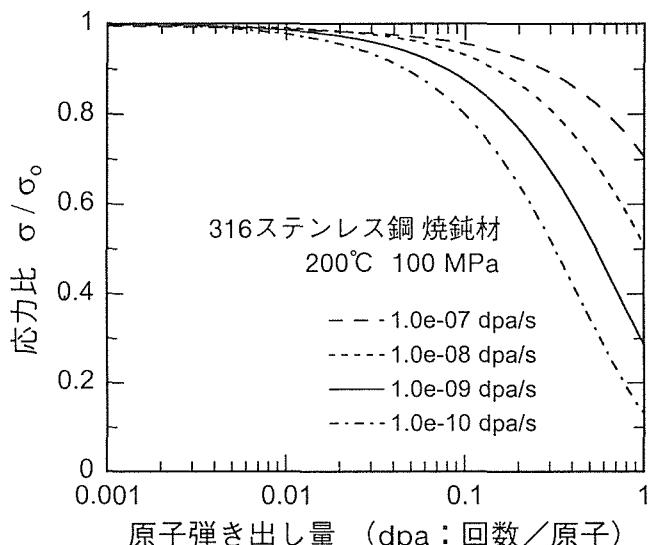


図4 ITERブランケット後部での照射誘起応力緩和

(200°C)における応力緩和曲線を示す。参考のために予想される原子弾き出し速度 ( $1 \times 10^{-9}$  dpa/s) 以外の速度についても示してある。真空容器においては図1で示されたようにはば使用期間の全照射量（約0.1dpa）にわたって遷移的な塑性変形が誘起されるものの、高い変形速度が極めて初期にだけ発生するためクリープ変形だけでなく応力緩和も約5%とあまり大きくはないことが分かった（図3）。一方、ブランケット後部においては遷移的な高い変形速度の期間が短いものの定常的な塑性変形速度は比較的に大きく

（第1図）、図4に示すように全使用期間中の応力緩和は十数%となり、決して無視できない可能性がある。図3と4

では初期応力を100MPaとして計算したが、非照射時には応力緩和が初期応力に強く依存して大きな初期応力では激しく小さな応力ではほとんど緩和されない（ただし共に最終的には緩和は飽和してしまい、照射下のように応力がほぼゼロになることはない）。照射下での応力緩和の初期応力依存性を真空容器（120°C）とブランケット後部（200°C）について300MPaまでの範囲で調べた結果を図5と6に示す。これから分かるように、照射下での初期応力依存性は弱く、非常に大きな応力でも小さな応力でもほぼ同一の緩和速度で減少していく。

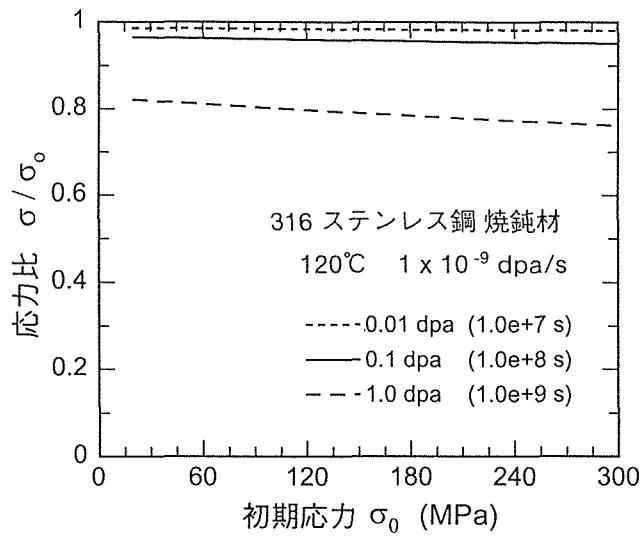


図5 ITER真空容器における照射誘起応力緩和の初期応力依存性

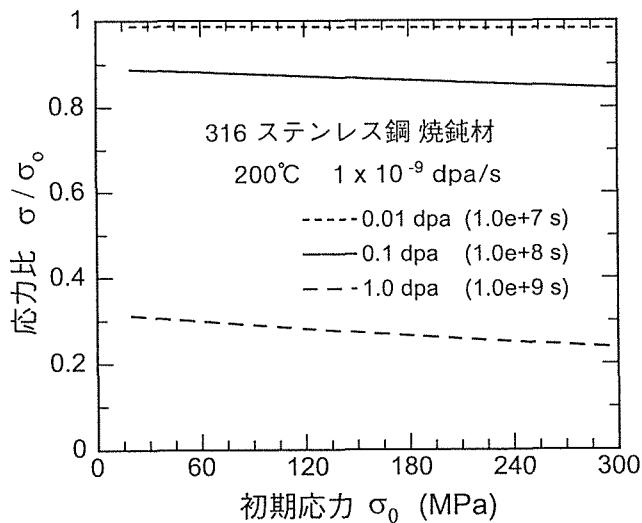


図6 ITERブランケット後部における照射誘起応力緩和の初期応力依存性

## 2. 5 核融合原型炉での照射誘起変形

図3と4において応力緩和の原子弾き出し速度に対する依存性を見ると、120°C（図3）では正の依存性（弾き出し速度が大きいほど緩和が大きい）を示すのに対し、200°C（図4）では逆に負の依存性（弾き出し速度が小さいほど緩和が大きい）を示していることが分かる。この様に異なる依存性が生じる理由は、まず120°Cでは遷移過程が弾き出し速度が大きいほど長時間継続し、かつ高い変形速度の状態も長く続くために正の依存性が生じる一方、200°Cでは定常的な変形速度の領域が支配的であり、弾き出し速度が大きいほど格子間原子と原子空孔が出会う再結合（欠陥の消滅）が多くなるためである。このため、温度が60°Cに下がっても300°Cに上がってもより著しい応力緩和が生じることとなり、ITERの真空容器（120°C）とブランケット後部（200°C）の温度はちょうど照射誘起応力緩和が（したがって照射下クリープも）比較的に小さくてすむ温度領域にあると言える。参考のために300°Cにおける低い弾き出し速度での照射誘起応力緩和曲線の計算結果を図7に示す。0.1 dpaという低い弾き出し量においても約40%という著しい応力緩和が予測される。実験炉の次のステップである原型炉では発電試験も行うために炉内構造物、特にブランケットの温度はより高くなり、その後部の弾き出し速度が低い部分においても温度が高くなる。したがって、核融合原型炉においてはITERなどの実験炉以上にブランケット後部での照射誘起応力緩和が重要になる可能性があると考えられる。

## 2. 6 小括

実験的に調べることがほとんど不可能な極めて低い原子弾き出し速度における照射誘起変形挙動について、核融合実験炉ITERの真空容器ならびにブランケット後部の316

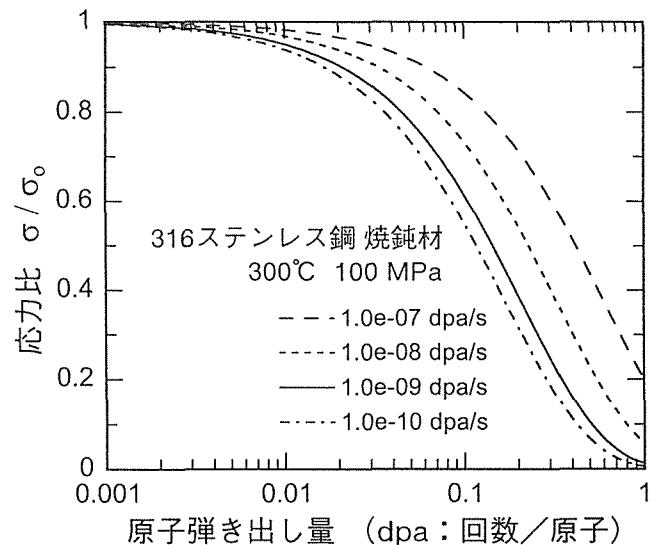


図7 300°Cにおける照射誘起応力緩和

ステンレス鋼を具体例としてシミュレーション計算により調べた結果えられた知見をまとめると、

- 1) ITERの真空容器 (120°C) では、その全使用期間 ( $\leq 0.1\text{dpa}$ ) に生じるクリープ変形量は約0.002%と極めて小さく、また応力緩和も数%と低いため照射誘起変形はほぼ問題にならないと考えられる。
- 2) ITERのブランケット後部 (200°C) では、クリープ変形量は約0.01%で無視できるものの、応力緩和は十数%と決して無視できない可能性がある。
- 3) 核融合原型炉や実用炉のようにブランケット温度がより高くなると、その後部における照射誘起変形、特に応力緩和は原子弹き出し速度が極めて低いにもかかわらずかなり大きくなる可能性のあることが分かった。

### 3 核変換生成物効果

#### 3. 1 はじめに

高エネルギー中性子の重照射を受ける材料では、原子の弾き出し損傷とともに、中性子と材料構成原子の間の核変換反応で生じる核変換元素による特性変化が問題となる。中でも核変換ガス元素（水素およびヘリウム）は、生成量が少ない場合でも影響が大きいことが知られている。ことにヘリウムは材料中の溶解度がほとんどなく粒界に集まりやすい性質を有しており、使用条件によっては高温でヘリウム脆化と呼ばれる粒界脆化を誘発して材料の機械的性質に著しい劣化をもたらす。このため、核融合炉の第一壁・ブランケット構造材料等の中性子照射下で高温強度を担保しなければならない材料ではヘリウム脆化の克服が最重要課題の一つに数えられている。

そこで、ヘリウム脆化の抑制に向けての有用な知見を得ることを主たる目的として、サイクロトロン照射によってヘリウムを試験片内部に導入（注入）し、中性子照射によるヘリウム生成を模擬したクリープ破断試験を実施した。試験法としてクリープ試験を採用したのは、同試験が引張試験等に比べて実際の使用条件に近く、ヘリウム脆化に関してはより厳しい長時間試験の一つであることによる。また、破断試験片に対して詳細な定量組織観察を行い、巨視的なクリープ特性と微細組織との相関関係を検討することによりヘリウム脆化機構の解明を試みた。研究対象とした材料は、高速増殖炉炉心材料や近未来の核融合炉構造材料の候補となっているFe-Ni-Cr系オーステナイト合金で、特に析出物のヘリウム捕獲効果を利用した耐ヘリウム脆化特性の改善及びヘリウム脆化特性に及ぼすTiとPの添加効果に着目して実験および解析を行った。

#### 3. 2 Fe-25Ni-15Cr-MX合金

機械的性質に及ぼすヘリウム効果低減の一手段として、粒内でヘリウムを捕捉することにより粒界への移動を妨げることが考えられる。ヘリウムが様々な拡張格子欠陥上に気泡として優先析出する<sup>5)</sup>ことから、粒内の拡張格子欠陥

を利用してヘリウムを粒内に留める種々の試みがなされてきている。この中でオーステナイト・ステンレス鋼中のTiC析出物は、特にヘリウム捕獲能力に優れており、脆化の軽減化に関して大きな成果が上がっている<sup>6)</sup>。しかしながら、どの様な析出物・分散状態が効果的であるかについての系統的な研究はなく、知見が不足しているのが現状であった。そこで、これらのことを見明らかにすべく、ヘリウムを注入した試験片を使用してクリープ試験を実施した。

実験に供したのは、Fe-25%Ni-15%Crの基本組成に、MX型析出物を生じさせる添加元素のみを加えた6種類のオーステナイト合金で、加工熱処理によって析出物を析出させたものである。図8にそれぞれの合金における粒内析出物の分布状態を示す。図中に示すように、8203合金ではマトリックスと非整合なM<sub>23</sub>C<sub>6</sub>型の析出物が広範に分布しているのに対して、それ以外の合金では半整合であるMX析出物が支配的である。これらの材料についてサイクロトロンの $\alpha$ 線照射を923Kで行ってヘリウムを約50appm注入し、同温度での真空クリープ破断試験を実施した。なお、ヘリウム注入速度は(8-10) $\times 10^{-4}\text{appm/s}$ 、クリープ試験の付加応力は120MPaであった。ヘリウム効果を評価するために、全く同じ履歴を持つ非注入材についても、同様のクリープ試験を行った。さらにクリープ試験片に対してSEMとTEMによる破面・微細組織観察を実行した。

クリープ破断試験の結果、合金毎に程度の差はあるが全ての供試材においてヘリウムによるクリープ破断時間および破断伸びの低下が観察されるとともに、粒界破壊の促進が認められた。なお、ヘリウムは気泡となって粒内および粒界に多数分布しており、粒内ではほとんど全ての気泡が図8に示した析出物または転位上に存在していた。図9はクリープ試験におけるヘリウム脆化の指標として最も適切であると考えられるクリープ破断時間をヘリウム注入材と非注入材の比として粒内析出物の平均間隔に対してプロットしたものである。図から分かるように、析出物の数密度が大きいほどヘリウムによる悪影響が小さくなる傾向が見て取れる。この傾向は唯一異なるタイプの析出物を持つ8203合金のデータ点を除いたときにより鮮明となり、同じタイプの析出物を持つ合金(8203合金以外)では析出物の分散状態の違いが機械的性質に対するヘリウム効果に大きく影響することが分かる。一方、8203合金とそれ他の合金のデータ点を見比べてみると、前者のデータ点が後者のデータ点の外挿よりも上方に位置するように思われる。前述のように、8203合金ではそれ以外の合金で析出するMX析出物よりもマトリックスとの整合性の低いM<sub>23</sub>C<sub>6</sub>析出物が析出していることから、この事実は同じ数密度では整合性の低い析出物の方がヘリウム脆化抑制に効果的であることを示すものである。したがって、材料の耐ヘリウム脆化特性の向上には整合性の低い粒内析出物の高密度分散が有効であると考えられる。

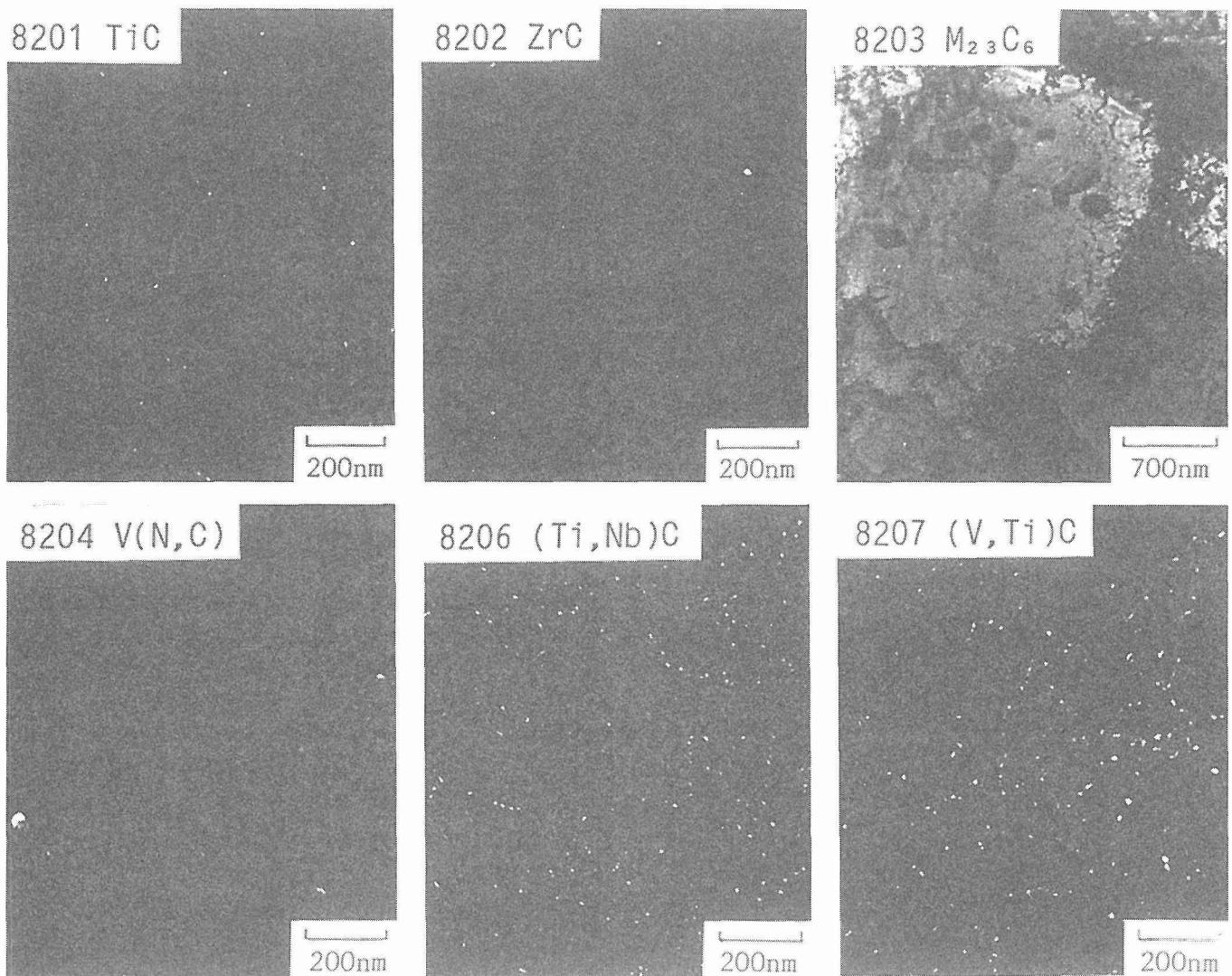


図8 Fe-25Ni-15Cr-M-X合金における粒内析出物の透過電子顕微鏡写真 (8203合金: 明視野像, その他: 暗視野像)

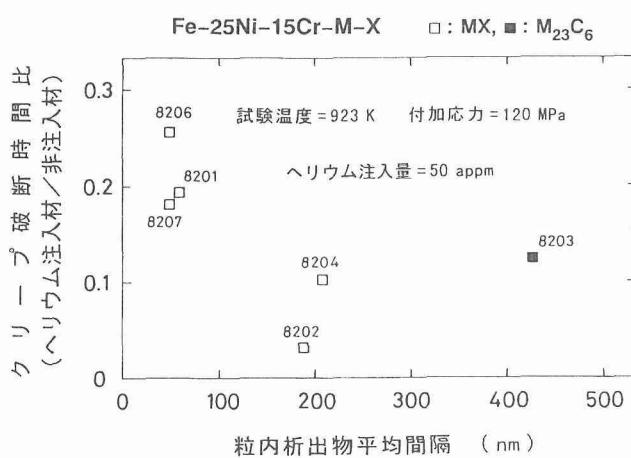


図9 Fe-25Ni-15Cr-M-X合金におけるヘリウム注入材と非注入材のクリープ破断時間比と粒内析出物間隔の関係

図10は、クリープ破断試験片の破面観察で得られたヘリウムによって誘発されたと思しき粒界破面の典型である。図に示されるように、粒界破面一面にわたって小さなディンプルが数μmから数百nmの間隔で分布している。一方、TEM観察では粒界に図11に見られるような微小空洞が見られ、これをPEELSで分析したところ図12のように内部にヘリウムが存在することが分かった。以上の観察事実は、粒界ヘリウム気泡が脆化に関与し、破壊がエネルギー的に不安定となった粒界気泡の急速成長によって起こるとする臨界気泡モデル<sup>7)</sup>に従って起こった可能性を示唆するものである。そこでこのモデルの妥当性を検証するために、不安定成長をおこす臨界気泡半径を本実験の実験条件の下で剛体球状態方程式を用いて評価し、TEM微細組織観察で求めた粒界ヘリウム気泡のサイズ分布と照合した。その結果、臨界気泡半径よりも大きく不安定成長を起こす粒界ヘリウム気泡の平均間隔として数μmから数百nmという値が得

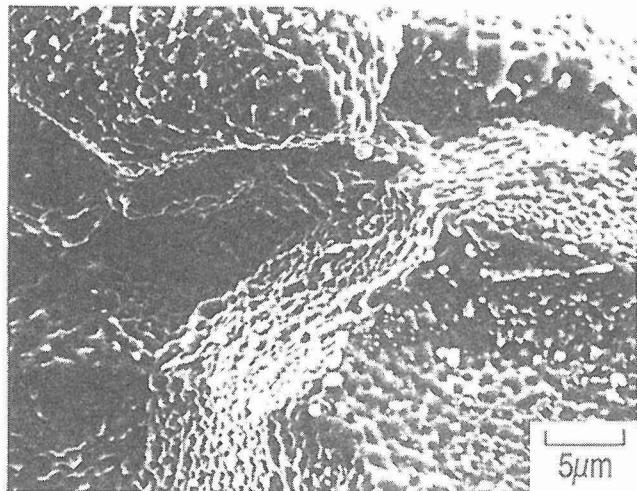


図10 ヘリウム注入後クリープ破断試験片における粒界破面 [8207合金]

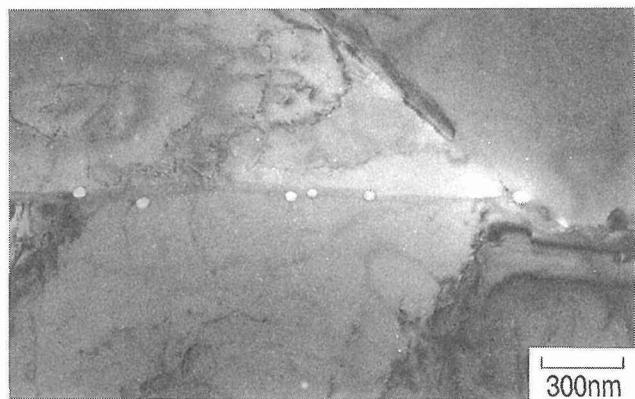


図11 ヘリウム注入後クリープ破断試験片における粒界微小空洞(ヘリウム気泡)[8203合金]

られた。この値は上で述べたクリープ破断試験片の粒界破面上のディンプル間隔と一致する。TEM観察に供した試験片は、実際にクリープ破断が起こった部分の極近傍から採取されており、得られたヘリウム気泡のサイズ分布は破断に至る直前の状態を反映しているものと考えられる。よって、これら二つの値が一致することはヘリウムによって誘発された粒界破壊がエネルギー的に不安定となったヘリウム気泡の急速成長によって引き起こされたことを示していると言える。

### 3. 3 Fe-25Ni-15Cr-Ti,P合金

近年、TiおよびPの添加によってFe-Ni-Cr系オーステナイト合金の耐スウェーリング性や照射下クリープ特性が向上することが、高速中性子照射実験および電子線照射実験により明らかになってきた。これらの元素の添加が今一つの

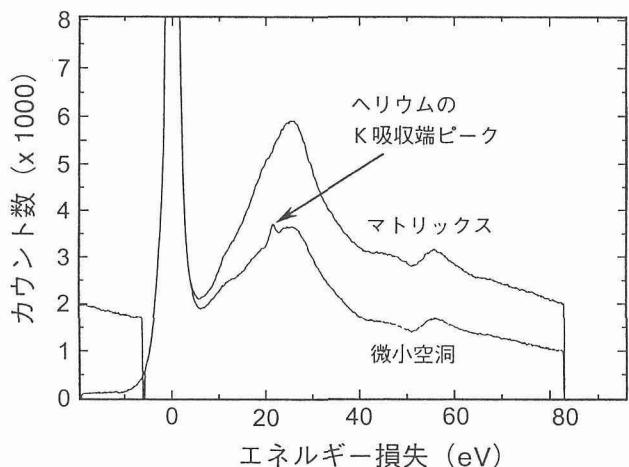


図12 PEELSによって得られたマトリックスと粒界微小空洞での電子線エネルギー損失スペクトル(空洞にはヘリウムが存在)

重要な照射効果であるヘリウム脆化に及ぼす影響も重大な関心事であり、幾つかの研究が行われてきた。特にPの影響については実験例が少なく得られた結果は散発的なものであり、その試験方法についてもヘリウム脆化現象が出現しにくい短時間試験が採用してきた。そこで、この問題について系統的な知見を得ることを目的として加速器でヘリウムを注入したTiとPの単独添加材、複合添加材および無添加材の試験片を用いた一連のヘリウム注入後クリープ試験を実施した。

供試材は、Fe-0.07%C-25%Ni-15%Cr合金(無添加材)と、これにTi(~0.3%)、P(~0.05%)を単独(単独添加材)および複合添加した合金(複合添加材)の計4種類で、これらの合金にはヘリウム注入に先立って、結晶粒度と析出構造を整えるための加工熱処理が施された。ヘリウム注入はサイクロotronの<sup>3</sup>Heイオン照射により、照射温度923Kで実施した。この際のヘリウム注入量および注入速度は、それぞれ60-70appm、 $1.4\text{--}1.9 \times 10^{-3}$ appm/sであった。ヘリウム注入後クリープ試験は同じく923Kで真空中で行われた。また、上述のFe-25Ni-15Cr-MX合金と同様に、比較的目的として、ヘリウムは注入されていないが注入材と同じ履歴を持つ非注入材についても同様にクリープ試験を行い、クリープ破断後にSEMとTEMによる破面及び微細組織の観察を実施した。

クリープ試験の結果を図13および14に示す。クリープ破断時間に関しては、ヘリウムを含む状態および含まない状態の双方において複合添加材が4種類の合金のうちで最も大きい値を示した。ヘリウム注入は複合添加材およびTi単独添加材では有意な効果をもたらさなかったが、これとは対照的に無添加材においては最も厳しい劣化を生じさせた。この結果、無添加材ではヘリウム注入材の破断時間が非注

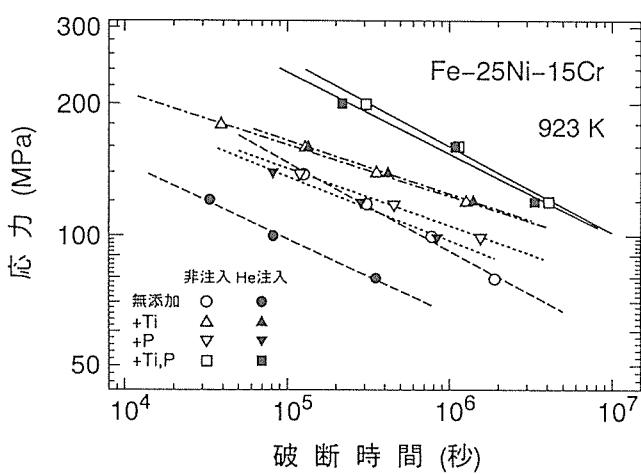


図13 Fe-25Ni-15Cr-Ti,P合金のクリープ破断線図

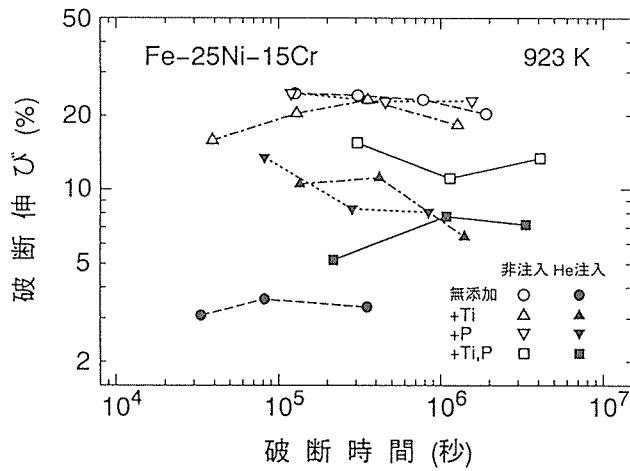


図14 Fe-25Ni-15Cr-Ti,P合金におけるクリープ破断伸びの破断時間依存性

入の約1/10にまで減少した。一方クリープ破断伸びに関しては、実験に供した全ての材料においてヘリウム注入による破断伸びの低下が観察された。無添加材は破断伸びでも最も大きな劣化を呈し、破断伸びがヘリウムを含まない試験片の1/10近くまで減少した。これらの事実は、TiおよびPの添加がヘリウム脆化の抑制に寄与すること、特にTi添加の有無に拘わらず、Pの添加が耐ヘリウム脆化特性に悪影響を及ぼさないことを示している。

図13に見られるように、本実験に用いた全ての供試材はヘリウム注入材、非注入材ともクリープ破断線図上で良い直線性を示した。そこでクリープ破断時間をクリープ応力のべき関数( $t_r \propto \sigma^{-n}$ )とした回帰分析を行った。得られた応力指数を表2に掲げる。この表から分かるように、それぞれの合金でヘリウム注入材と非注入材の応力指数はほぼ同

表2 Fe-25Ni-15Cr-Ti,P合金におけるクリープ破断時間の応力指数( $t_r \propto \sigma^{-n}$ )

合金	非注入材	ヘリウム注入材
無添加材	4.9	5.7
Ti単独添加材	8.5	8.2
P単独添加材	7.6	6.8
Ti,P複合添加材	5.0	5.2

じ値となった。このことは、添加の有無にかかわらずこれら4種類の合金におけるクリープ寿命の決定段階が粒界キャビティの成長過程であることを示唆している<sup>8)</sup>。

### 3.4 小括

中性子照射環境で生じる核変換ヘリウムの機械的性質に及ぼす影響を明らかにするため、サイクロトロンでヘリウムを注入( $T=923\text{K}$ ,  $C_{\text{He}}=50\text{-}70\text{appm}$ )することによって、核変換効果を模擬したFe-25Ni-15Cr系オーステナイト合金を用いて、クリープ破断試験( $T=923\text{K}$ )を実施した。得られた主な結果は以下の通りである。

#### 1) Fe-25Ni-15Cr-MX合金について

マトリックスと整合性の低い析出物の界面は、ヘリウム気泡の優先核生成場所として有効に機能した。また、ヘリウム脆化が整合性の低い析出物の粒内高密度分散によって抑制されることが明らかとなった。

ヘリウムによって誘発される粒界破壊が、エネルギー的に不安定なヘリウム気泡の急速成長が原因となって起こる証左を得た。

#### 2) Fe-25Ni-15Cr-Ti,P合金について

Ti, Pの添加はヘリウムによるクリープ特性劣化の抑制に寄与することが分かった。また、Ti添加の如何に拘わらず、Pの添加が材料の耐ヘリウム脆化特性に悪影響をもたらさないことが明らかとなった。

添加材、無添加材ともクリープ寿命の決定段階が粒界キャビティの成長過程であることが示唆された。

## 4 照射下クリープ疲労重畠試験装置の開発

### 4.1 はじめに

核融合炉や軽水炉など全ての原子炉の炉内構造物材料は、中性子などの高エネルギー粒子による結晶原子の弾き出し損傷とともに、炉の運転開始・停止に従って変動する成分が重なった熱応力などの力を受けている。この様なクリープ負荷ならびに疲労負荷が高エネルギー粒子照射下で加わる環境における材料の変形・破壊挙動は原子炉構造物の寿命を決する重要な特性であるにもかかわらず、未だ一部の場合を除いて明確にはなっていない。特に、照射誘起変形が重畠した照射下クリープ疲労については何が起こりうるかといった基本的な知見すらもほとんど得られていないのが現状である。このような試験を実際の原子炉内で行うこ

とは技術的な困難が多く、これまでも単純疲労について2,3の例があるのみであり、クリープ疲労については未だ行われていない。

本研究では、金材技研サイクロトロンをもちいて軽イオン照射下における単純疲労ならびにクリープ疲労試験を行える引張り式試験装置を世界に先駆けて開発製作した<sup>9)</sup>。次章に述べるように、本装置をもちいて最も代表的な原子力用構造材料である316ステンレス鋼の照射下疲労・クリープ疲労挙動が調べられた。

#### 4. 2 荷重負荷機構ならびに変位計測機構

加速器を用いた材料の機械的特性への照射効果の実験においては微小試験片を使用する必要がある。その理由は、イオンは物質中で急速にエネルギーを失うためにはほぼ均一な原子弾き出し損傷を与えるようすると試験片の厚さが17 MeVのプロトンでも200μm以内でなければならぬこと、また空間的なイオンビーム強度の分布をなるべく均一にするためにも試験片の面積を小さくする必要があることなどによる。この様な微小試験片をもちいてのクリープ疲労試験を行う装置では以下のような特性が要求される。

- (1) 非常に高い荷重及び変位の分解能の確保
- (2) 非常に小さい最低変位速度と高い制御速度の両立
- (3) 高い剛性と非常に小さな慣性の両立
- (4) 油圧装置などからの振動の排除

さらに、照射下で試験を実施するということから以下のようないわゆる要求が課せられる。

- (5) 放射線に対する耐性の低い光半導体などの素子の排除
- (6) 万一放射能汚染した場合に除染作業を困難にする油圧装置の排除

上記の点を考慮して、図15に示すデジタル・サーボモーターとボールねじによるバックラッシュのほとんどない直接駆動型の電気機械式負荷機構が採用された。サーボモーターに通常用いられるオプティカル・エンコーダーは放射線に特に弱いため、電磁誘導によるレギュレーバーをサーボモーターの制御に使用している。また、試験片は小さく非常に薄いため通常の疲労試験機のような変位計を直接取り付けられないために、特殊な高性能広範囲変位測定機構を新たに開発した。これは非常に高分解能 ( $\pm 0.01\mu\text{m}$ ) のLVDT(電磁誘導による変位測定子)2個を図16に示すようなコンピュータ制御により交互に使用して非常に広い範囲の高分解能変位測定を可能にしたものである。LVDT#1が測定中は#2のソレノイドがコアをその中心に常に捕らえながら移動を続け、#1が測定限界に到達すると同時に#2のソレノイドが停止して計測を開始し、#1と#2の役割が逆転する。通常、高分解能LVDTは非常に狭い測定範囲でしか使用できない(本測定子では $\pm 125\mu\text{m}$ )が、本機構では10mm以上(制限はLVDTを載せた駆動ステージから生じるだけ)の広い測定領域が確保されている。

試験片温度はイオンビームによる加熱と加熱されたヘリ

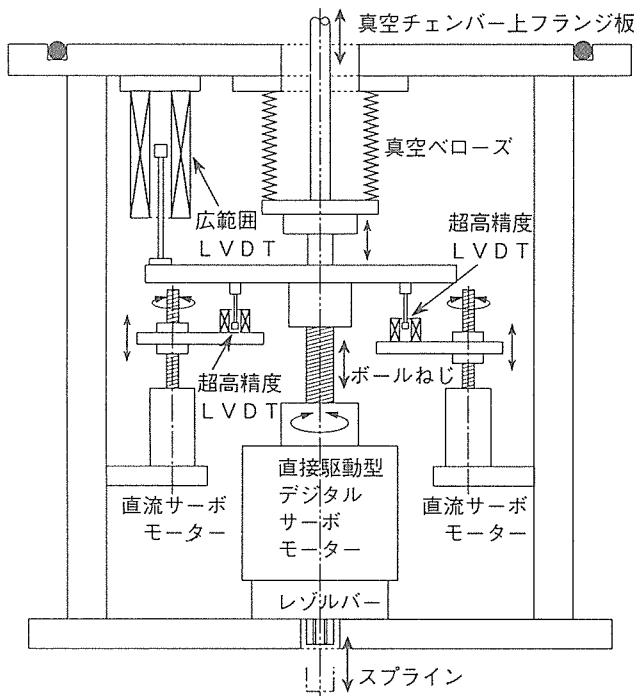


図15 照射下クリープ疲労重畠試験装置の駆動および変形計測系

ウムガスジェットによる除熱かつ加熱作用、さらに必要に応じて赤外線ゴールドイメージ炉による加熱を加えて制御する。温度測定はグラスファイバーにより測定子が隔離された赤外線放射温度計と熱電対の併用で行う。ジグは150°Cまで熱膨張がステンレス鋼より2桁も小さいスーパーインバー合金で作られている。これらの部分はロードセルとともに図13に示すように照射チャンバーの下部フランジ板上に乗せられ、その下側には図16の負荷・計測機構が固定されている。なお、準備段階以降の試験装置本体と照射チャンバーの運転操作はすべてケーブル長で60m離れたサイクロトロン運転制御室から行なう。

#### 4. 3 照射チャンバーおよびイオンビーム計測系

上に示した試験器本体部は図18に示すようにエレベータ機構によってサイクロトロンのビームラインに結合された照射チャンバーの中に収容される。このチャンバーは放射化を極力抑えるためにアルミニウムで製作されている。照射下機械特性試験ではヘリウムガスのジェットによる試験片の冷却が不可欠であり、本装置ではオイルフリーの循環ポンプとチタンを用いた精製装置が組み込まれている。また、イオンビームの空間分布を測定するためのプロファイルモニターが試験片の直前にあり、試験片にあたるビームの強度分布を照射中に測定することが可能である。試験片を貫通したイオンビームの量を測定するにはファラデーカップが用いられるが、真空中と異なりヘリウムなどのガス雰囲気中ではガスのイオン化などにより測定が困難とな

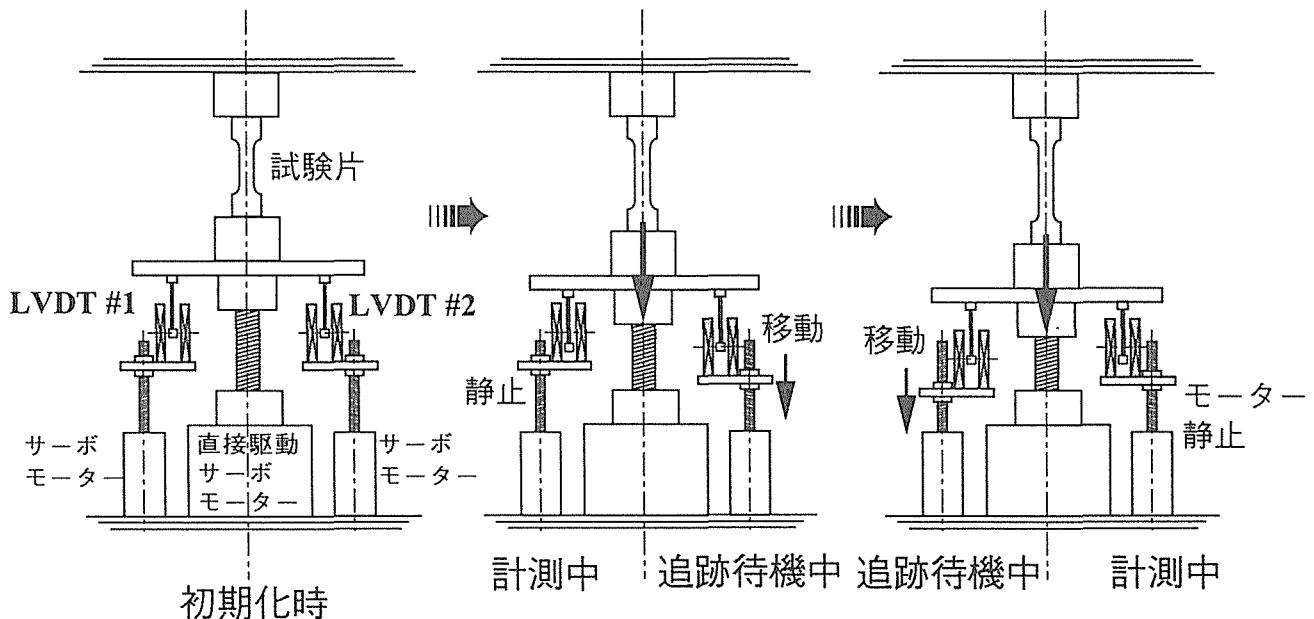
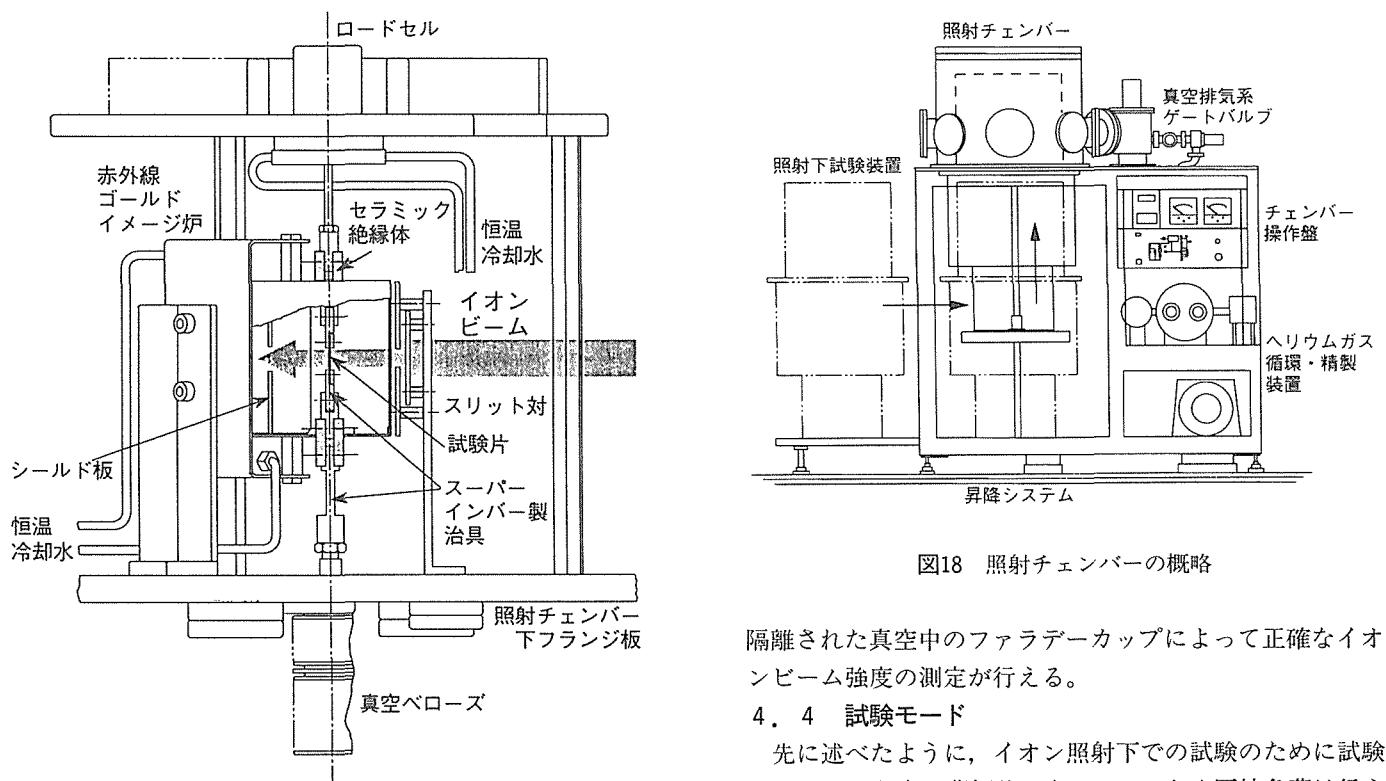


図16 広範囲高分解能変位測定機構の原理

図17 照射下クリープ疲労重畠試験装置の試験片周辺部  
(実際のイオンビーム入射角は45度)

る。そこで図19に示すようなガス雰囲気用ファラデーカップを開発した。アルミニウム薄膜によってチャンバーから

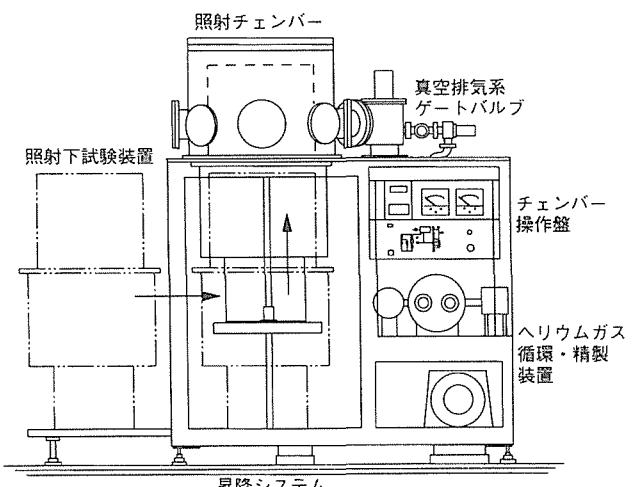


図18 照射チャンバーの概略

隔離された真空中のファラデーカップによって正確なイオンビーム強度の測定が行える。

#### 4. 4 試験モード

先に述べたように、イオン照射下での試験のために試験片は $150\mu\text{m}$ 程度の薄板状である。このため圧縮負荷は行えず引張り-引張り(pull-pull)の負荷様式での試験だけが可能である。しかしながら、コンピュータ制御を採用することにより下記のように種々の負荷モードが可能となっている。

- (1) 一定変位速度または負荷速度による単純な引張り試験

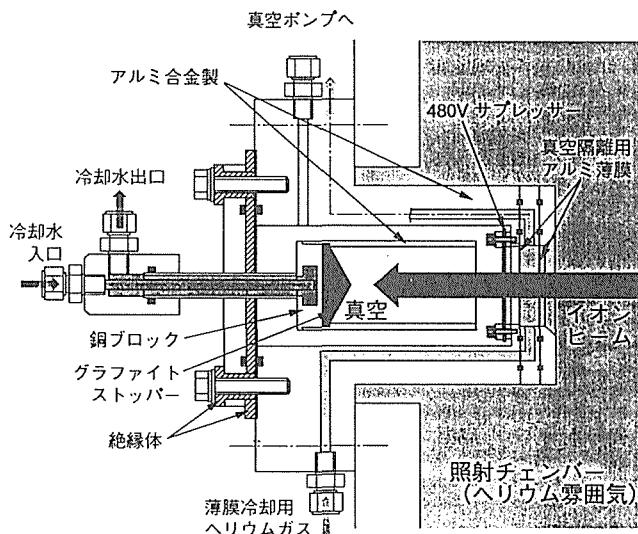


図19 ガス霧囲気中イオンビーム電流計測用ファラデーカップ

- (クリープ試験および応力緩和試験を含む)
- (2) 変位制御または荷重制御による単純疲労試験 (三角波および正弦波)
  - (3) 変位制御または荷重制御によるクリープ疲労試験 (ランプ波で変動し保持)
  - (4) 複合クリープ疲労試験 (変位制御で変動し荷重保持またはその逆)

図20と21にゲージ寸法4x10x0.15mmの316ステンレス鋼試験片をもちた室温での荷重-変位応答の測定例を示す。図20は変位制御の正弦波(0.05Hz, 変位幅1.0%~0.1%)の場合を示す。最高周波数は0.5Hz(周期2秒)である。図21は荷重制御-最大変位保持による複合クリープ疲労試験の例で、30MPa/sの一定速度で350MPaまで負荷した後、その時点での変位に20秒間保持された。保持中に応力がやや緩和されていることが観察されるが、高強度試験片によりこの緩和は試験機の剛性が小さいためではないことが判明している。コンピュータ制御を採用することにより単純な疲労やクリープ疲労試験の他にもこの様に複雑な試験が可能となっている。

#### 4. 5 小括

これまでほとんど知見の得られていない照射下でのクリープ疲労重畠現象を調べるために、世界初の引張り式軽イオン照射下クリープ疲労試験装置が開発・製作された。微小試験片への対応、耐放射線損傷性、各種引張り・疲労試験能力の付与などの特色を有している。特に、複雑な複合制御-保持形式によるクリープ疲労試験も行うことが可能である。本装置は、今後も照射下挙動がほとんど判明していない低放射化フェライト鋼・バナジウム合金やSiC/SiC複合材などの先進的原子力材料の照射下変形破壊挙動の研究に活用される。

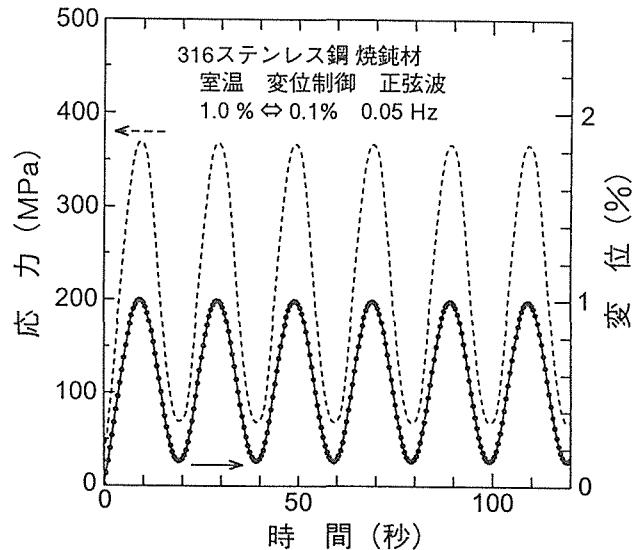


図20 変位制御正弦波疲労試験における応力応答

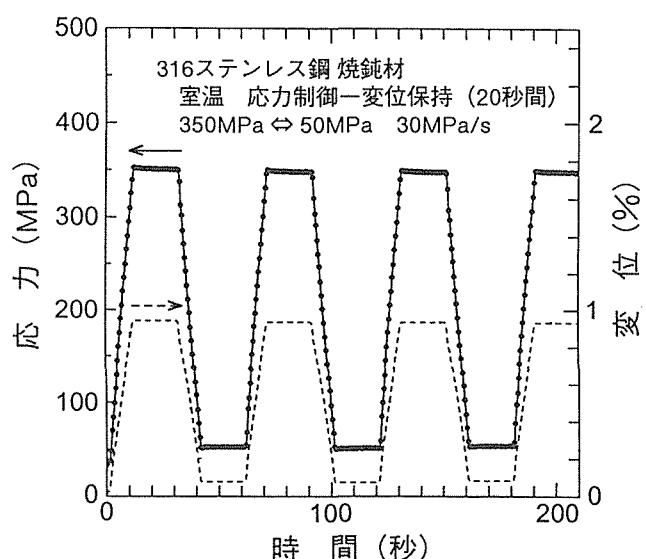


図21 応力制御-変位保持複合疲労試験における応力と変位の応答

### 5 疲労に及ぼす照射損傷の動的影響

#### 5. 1 はじめに

先にも述べたように、照射下における材料の疲労やクリープ疲労挙動については未だほとんど知見が得られていない。本研究では新たに開発製作した軽イオン照射下クリープ疲労重畠試験装置をもつて、軽水炉、高速炉、ならびに核融合実験炉にも用いられている最も代表的な原子炉用構造材料である316ステンレス鋼の20%冷間加工材について、金属材料の疲労破壊やクリープ疲労破壊挙動が照射損

傷による動的な影響を受けるか否かを解明すべく金材技研サイクロトロンからの17MeVプロトンによる照射下試験を行った。加速器の終夜連続運転を行う制約上、比較的初期の照射誘起変形が極めて大きくその疲労挙動への影響が大きいと予想される60°Cにおいて実験を行った。軽水炉の炉内構造物はより高い300°C近傍の温度にさらされているが、核融合炉では構造物の温度範囲は極めて広く1000°C以上の高温から極低温にまで及んでおり、60°C位の温度で照射を受ける構造物部位の変形・破壊特性も重視されている。

本研究では、これまで計算機シミュレーション<sup>2,4)</sup>や原子炉内での圧力管式クリープ試験<sup>1)</sup>で報告されていた60°Cにおける著しい照射下クリープについて、軽イオン照射下においても生じるかを調べ計算機シミュレーションとの比較検討を行った後、非照射、照射下、ならびに照射後における単純疲労試験とクリープ疲労挙動を調べた。

## 5. 2 軽イオンによる低温照射下クリープ現象

金材技研サイクロトロンからの17MeVプロトンをもちい、316ステンレス鋼20%冷間加工材の60°Cでの照射下クリープ変形を新たに製作した照射下クリープ疲労重疊試験装置（図22）を使用して測定した。試料はゲージ寸法4x10x0.15mmの薄板状引張り試験片であり、試験片はイオンビームに対して45度の角度にセットされている。試験片中の原子弾き出し損傷速度の均一度は図23に示すように±10%である。試験では平均の弾き出し速度が $1 \times 10^{-7}$ dpa/s（dpa: displacement per atom、結晶原子1個当たりの弾き出し回数）となるようにイオンビーム強度が調節された。実験中の試料温度は、熱交換器によって室温に保持されたヘリウムガスジェットの流速を遠隔調整し、イオンビームによる加熱とのバランスによって60°Cが維持された。

まず、計算機シミュレーションによって求めた316ステンレス鋼20%冷間加工材の60°Cでの照射下クリープ変形速度を比較のために300°Cでの結果とともに図24示す。60°C、

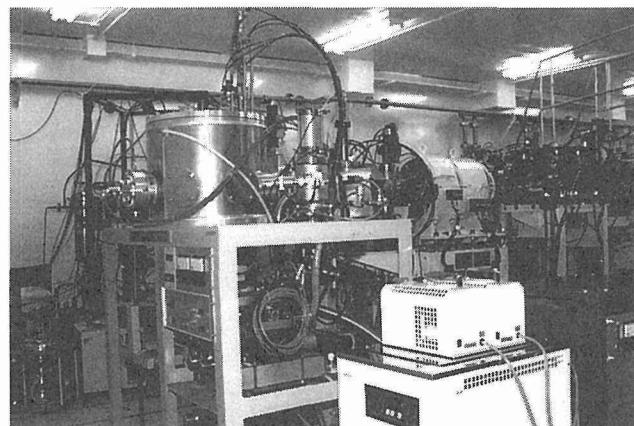


図22 照射下クリープ疲労重疊試験装置とサイクロトロンビームライン

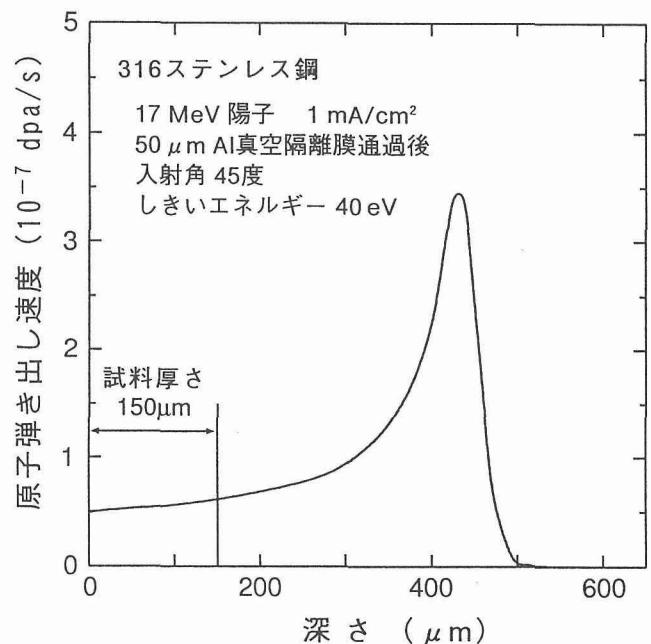


図23 17MeV陽子ビームによる試験片中での原子弾き出し速度

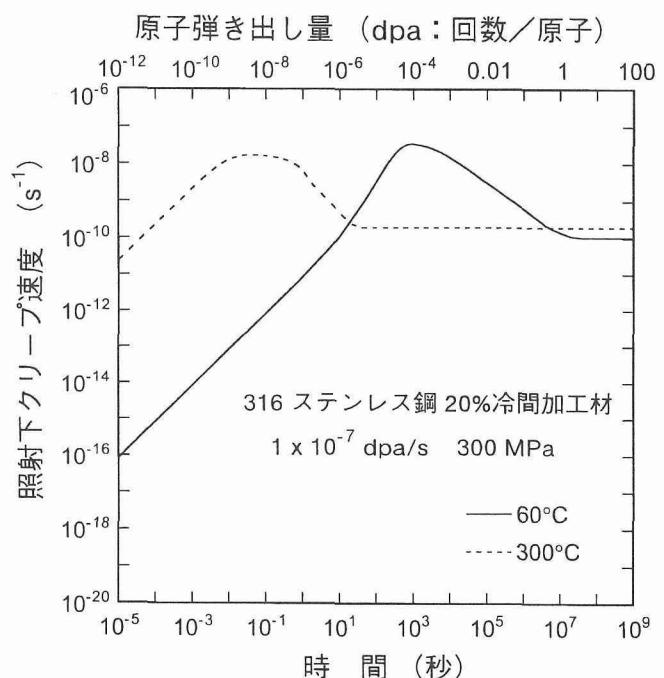


図24 SUS 316 SS 20%冷間加工材の60°Cにおける照射下クリープ速度の時間変化

300°Cともに照射初期に遷移的な激しいクリープ変形速度を示す領域が存在するが、300°Cでは極めて早い時期(10秒台)に終了した後、定常的な一定の速度となっている。一方、60°Cでは遷移過程が100日間( $10^7$ 秒)程度まで継続し、

その後300°Cよりも低い変形速度で定常化する。60°Cにおけるこの様な著しい照射効果は、この温度では移動のための活性化エネルギーが小さい格子間原子は活潑に動けるのに対して、活性化エネルギーの大きな原子空孔は動きにくく、結果として過剰な格子間原子フラックスが発生するために照射誘起変形のメカニズムが著しく活潑に働くことによる。照射の継続とともにマトリックス中に大量の原子空孔が蓄積されフラックスも増大して点欠陥同士の相互再結合・消滅が著しくなるため、ピークを迎えた後にやがて定常状態が達成され終息する。

実験と計算機シミュレーションで得られたクリープ曲線(変形量を時間の関数として示した図)を図25に示す。図24の計算結果ならびに図25に破線で示すように、60°Cの場合には実験時間(約14時間)の範囲では遷移的な激しいクリープ変形の生じることが予測されているが、軽イオン照射下実験でも著しいクリープ変形が観察された。この照射下試験を開始する直前まで約24時間の60°Cにおける非照射クリープ試験を行っているが、クリープ変形は観察されなかった。一方、300°Cでは遷移過程は極めて初期にのみ生じるため実際には観察されないと予測されたが、実験では変形量は小さいものの変形加速が認められた。これはその継続時間からして熱的活性化による(多少は照射で促進された)冷間加工組織の再配列に起因すると思われる。最終的には予測されたクリープ速度とほぼ等しい定常速度に到達した。

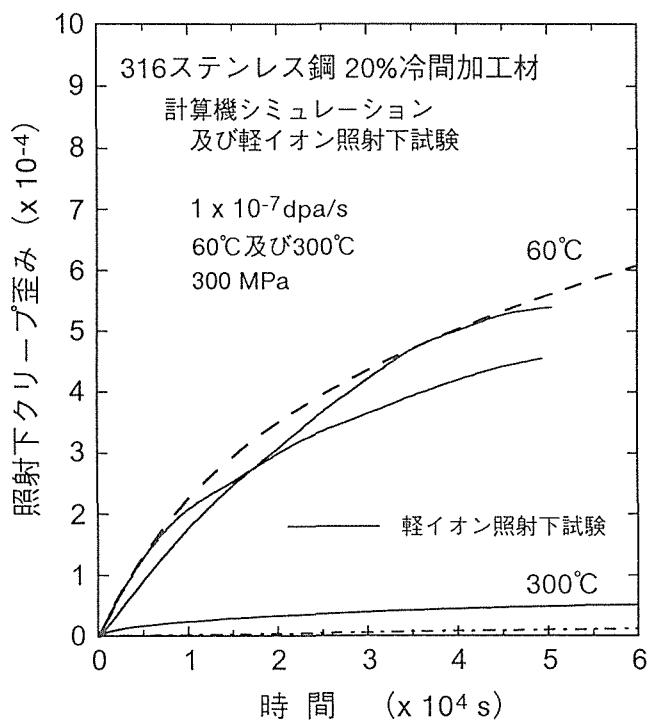


図25 60°Cならびに300°Cにおける照射下クリープ変形の実験および計算結果

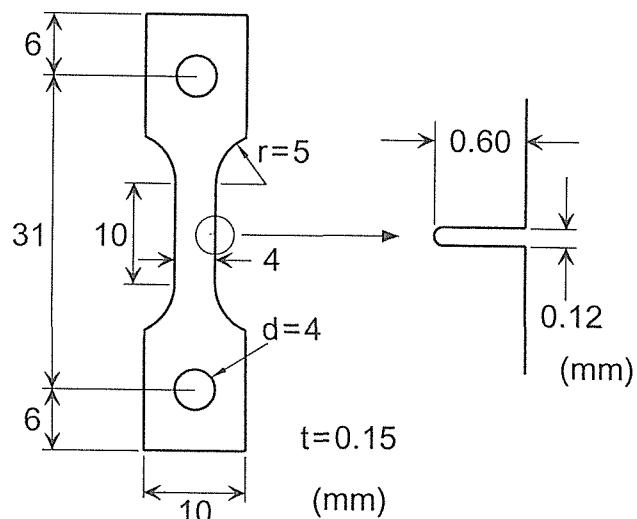


図26 サイドノッチ付き疲労試験片

### 5. 3 照射下における単純疲労挙動

この様に変形に対する著しい照射効果が生じる60°Cにおいて疲労破壊に及ぼす照射損傷の影響が調べられた<sup>10)</sup>。試料はクリープ試験と同じ316ステンレス鋼20%冷間加工材であり、試験片の寸法も同じである。ただし、疲労ならびにクリープ疲労試験においては図5に示すサイドノッチを放電加工によって与えたものを使用した。原子弾き出し速度もクリープ試験と同じく $1 \times 10^{-7}$ dpa/sとし、試験変温度の制御方法も同じである。試験は上荷重536.4MPa、下荷重236.4MPa(降伏応力700MPa)の引張り一引張り形式荷重制御による三角波(負荷速度50MPa/s)で行った。この上荷重はノッチ部の横断面における降伏応力の90%に相当している。単純疲労の周期は12秒、クリープ疲労試験では上荷重点において周期と同じ12秒間の保持を加えた。なお、すべての条件において複数回の実験が行われ、いずれもほぼ同様の挙動が示された。

図27に非照射ならびに照射下における単純疲労試験の結果を示す。図では上荷重点での変位(第1サイクル時からの相対差)をサイクル数の関数として破断に至るまで表してある。図から分かるように、照射下では疲労寿命が増大している。非照射及び照射下で単純疲労させた試料の破面をSEM(走査型電子顕微鏡)で観察した結果、図28に示すようにノッチ先端から等距離の位置におけるストライエーション(疲労による破断面の特徴である縞模様)の間隔は照射下疲労の方が小さいことが分かった。両者ともに間隔が約1μmになるとストライエーションによる破面の進展が終了し、急速な塑性変形とともに分離破断が進行している。なお、ストライエーション領域の長さは非照射で630μm、照射下では855μmであった。

照射を受ける材料中には安定な点欠陥集合体(転位ループなど)が形成されており、それ自体が照射下で応力の影

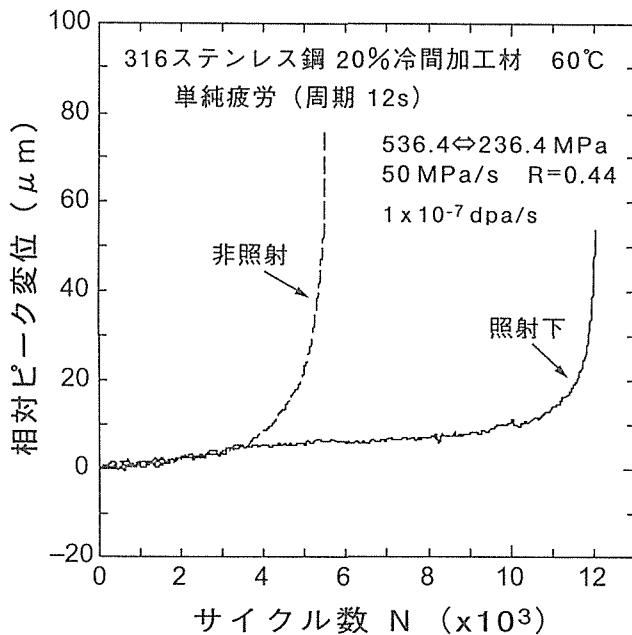


図27 非照射及び照射下における単純疲労試験の結果

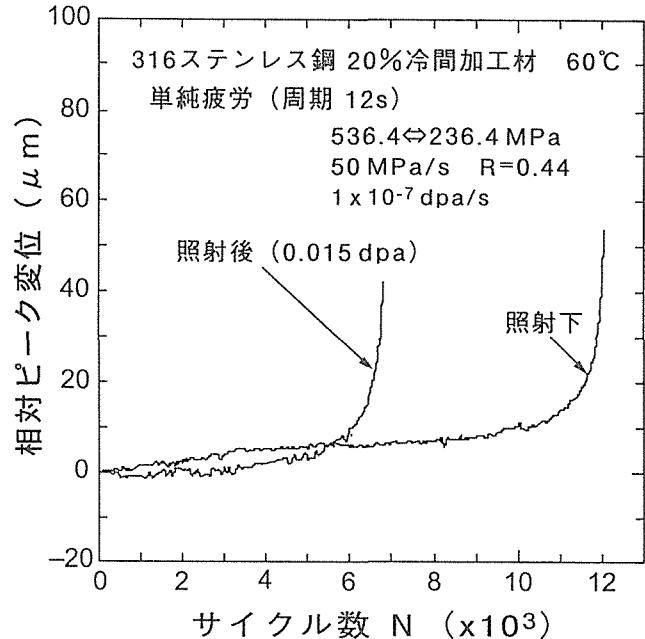


図29 照射下及び照射後における単純疲労試験の結果

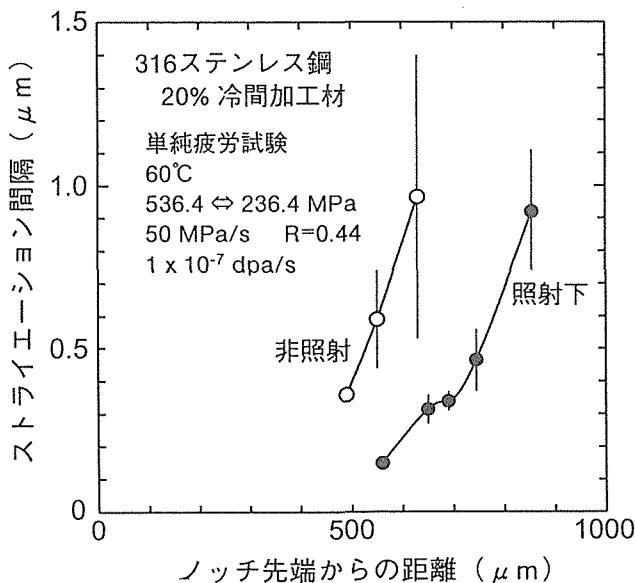


図28 非照射及び照射下疲労破断面のストライエーション間隔

響を受けた核発生・成長をすることにより照射誘起変形を生じさせる一方、亀裂先端部などの応力集中個所ですべり運動をしている転位に対しては障害物となり材料を硬くする。全破面の中でストライエーション領域の占める割合が大きいということは照射により材料が硬化したことを示していると考えられる。また、ストライエーションの間隔が短いということはクラック伝播速度が遅いことを反映していると考えられ、これも材料の照射硬化を反映している可

能性がある。しかし、照射下での疲労寿命増大が単純な照射硬化に帰せられるのであれば、予め照射下疲労試験での全累積照射量を与えた照射後疲労試験を行った場合には照射下と少なくとも同じだけ、あるいはより大きな寿命増大が生じるはずである。図29は照射下と照射後の試験結果を比較したもので、両方ともに全照射量は0.015dpaである。照射後試験ではあまり疲労寿命が増大しておらず、照射下における疲労寿命の増大が上に述べたような単なる照射硬化によっては説明しきれないことが示唆される。

#### 5.4 照射下疲労における荷重保持の効果

上荷重点において12秒間（単純疲労の周期と同じ時間）の保持を加えたクリープ疲労試験の結果を非照射ならびに照射下の両条件について単純疲労と比較する<sup>10)</sup>（図30）。サイクル数を基準としての比較では非照射における両疲労モードでの破壊挙動はほぼ等しいことが分かる。この結果は、60°Cにおいては照射による原子弾き出しが起きていないければクリープ変形が生じず、したがって荷重保持の影響がないことを示している。これに対して照射下試験においては、単純疲労試験で見られた大きな疲労寿命の増大がクリープ疲労モードではかなり縮小されており、照射下では荷重保持による強い影響の存在することが判明した。破断に至るまでの累積照射量は破断サイクル数の少ないクリープ疲労の方がむしろ大きく、単純疲労の0.015dpaに対して0.020dpaであった。

次に、予め60°C、無荷重状態で照射下試験での全累積照射量に等しい照射を与えた後に単純疲労ならびにクリープ疲労を行った照射後試験の結果を図31に示す。両疲労モードとともに非照射時に比べて疲労寿命（破断サイクル数）の

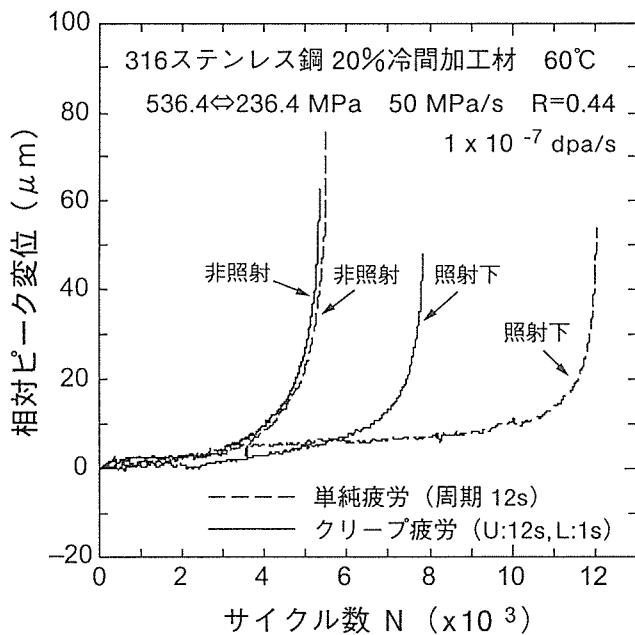


図30 照射下及び非照射におけるクリープ重畠効果

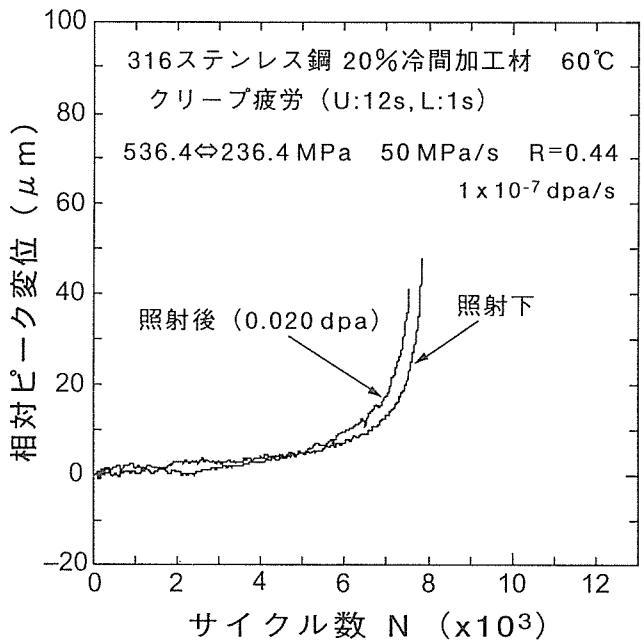


図32 照射下クリープ疲労と照射後クリープ疲労の比較

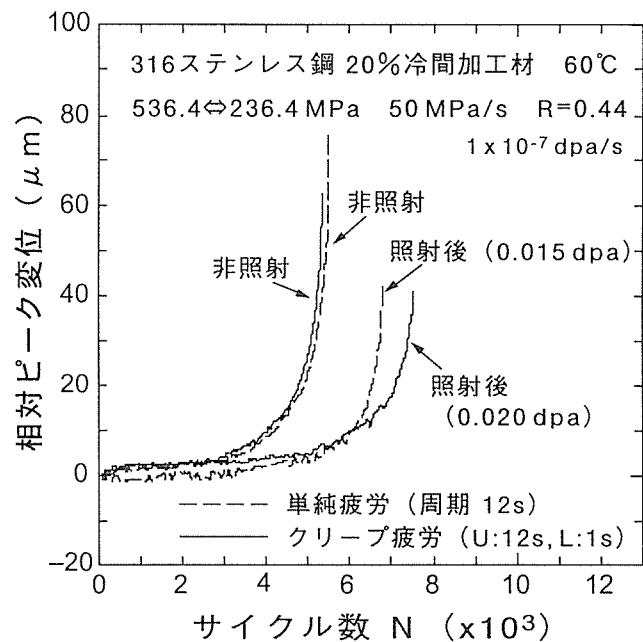


図31 照射後試験におけるクリープ重畠効果

増大を示すが、相互間で多少の差が見られるものの、その大きさはほぼ照射量の差にすぎないように見える。したがって、照射後試験においても上荷重保持の影響はほとんど存在せず、照射硬化による降伏応力の上昇によって疲労寿命の増大が生じているだけと考えられる。

図32に示すように、クリープ疲労試験では単純疲労試験と異なり、照射下と照射後との間で疲労破壊挙動にあまり

差が見られない。すなわち、単純疲労試験で見られた動的な照射下効果は上荷重での保持によってほとんど消滅あるいは抑制され、安定な点欠陥集合体のみによる照射後の環境とあまり変わらない格子欠陥の状況がつくり出されていると考えられる。

##### 5. 5 疲労破壊に及ぼす照射の静的及び動的影響についての考察

一般に疲労クラックの安定成長期（ストライエーションの領域）においては、クラック先端とほぼ60度をなす2組の面上での活潑な転位のすべり運動がクラックを進展させていると考えられる<sup>11)</sup>。被照射材料では点欠陥集合体が形成されて転位すべりの障害となるため、同一条件の荷重制御試験では寿命が長くなると考えられる。点欠陥集合体（多くは微細な転位ループ）が存在する場合には、まず何とか動いた転位によってそれらが吸収（バーガースペクトルが同じ場合）または脇へ押しやられる（異なる場合）結果、集合体の少ない転位チャネルと呼ばれる帯状の領域が形成される<sup>12)</sup>。被照射材ではこの様なチャネルでの集中的な塑性変形を通してクラックが進展していくと考えられる。転位チャネルの出来難さは欠陥集合体の密度、すなわち照射量に強く依存するため、熱的なクリープ変形の生じない60°Cでの照射後試験における静的な照射の影響は、疲労寿命が単純疲労かクリープ疲労かという疲労モードの違いに依らず全累積照射量に依存することとなる。

これに対して、照射下では一度出来たチャネル内にも次々と点欠陥集合体が再形成され続けるため、チャネルでの変形集中が抑制されて疲労寿命が照射後よりも増大すると考えられる。一方、上荷重における保持が加わった照射

下クリープ疲労試験ではこの様な照射下での動的な寿命増大効果がほぼ抑制されたかに見える。先にも述べたように、60°Cにおける照射では100日間までは格子間原子の過剰なフラックスが発生する。このため、保持加重の下ではその影響を受けて特定のバーガースベクトルをもつ格子間原子型転位ループがより多く生成(SIPN機構)され、かつより一層成長(SIPA機構)し、また転位の上昇運動が誘起されて転位がすべり運動の障害物を乗り越え易く(TIC機構)なるために、照射下クリープの更なる促進が起こる。これらの機構は、転位チャネルの中で転位と反応し易い点欠陥集合体ができ易いこと、また、反応し難く障害物となる点欠陥集合体を乗り越えてすべり運動を活発に行い易いことと結びつく可能性がある。このように、照射下クリープの機構が活発になることによってクリープ疲労モードでは寿命増大が抑制されることが考えられる。今後、試験片の放射能が減衰してから行う予定のSEMとTEMによって微細組織ならびに破面の知見が得られ、この抑制機構を検討するための重要な情報が与えられるものと期待される。

## 5. 6 小括

未だほとんど知見の得られていない照射下における疲労ならびにクリープ疲労破壊挙動の理解を目的として、新たに開発製作された軽イオン照射下クリープ疲労重畳試験装置をもちいた実験を行った。316ステンレス鋼20%冷間加工材のサイドノッチ試験片をもちい、照射には金材技研サイクロトロンよりの17MeVを使用した。実験はすべて応力制御で行い、照射を含むすべての実験温度は著しい動的照射効果が生じる60°Cを採用した。

まず、60°Cにおける著しい照射下クリープ変形が実験的に確認され、計算機シミュレーションによる予測結果を裏付けた。照射下での単純疲労では寿命が非照射時よりも大きく延びるが、荷重保持が加わると延びが短縮されてしまうことが判明した。さらに、予め累積照射量と等しい予照射を与えた試料の照射後試験では、単純疲労とクリープ疲労の両モードともに非照射時よりは寿命が延びるが、その延びは照射下単純疲労よりも小さく、照射下クリープ疲労とほぼ同程度であった。

これらの結果から、照射下試験において疲労寿命を増大させた照射の動的効果は単純な照射硬化のような静的な効果とは異なるものであることが推測される。また、上荷重での保持による照射下クリープの重畠は疲労寿命増大を抑制しており、複合環境下における動的な照射効果の複雑さと実用上の重要さが示唆される。

## 6 結言

本研究では、高エネルギー粒子・量子照射下の点欠陥が活潑に動きまわる状況が誘発する塑性変形挙動と照射下での疲労破壊特性、及び両者の重畠現象、ならびに核変換生成ヘリウムが材料の変形・破壊特性に及ぼす影響について

の基盤的研究を行った。本報告では以下の4つの成果についてまとめた。

- (1) 実験的評価が実質的に不可能である低照射損傷速度・低温度における照射誘起変形について計算機シミュレーション評価を行った結果、クリープ変形量は小さくとも応力緩和が無視できない場合もあることが予測された。
- (2) Fe-Ni-Crオーステナイト系合金における核変換生成ヘリウムによる脆化の抑制には、整合性の低い析出物の粒内高密度微細分散が有効であること、またTiとPの添加が寄与することが示された。
- (3) 引張り式の照射下クリープ疲労重畠試験装置を世界に先駆けて開発製作した。本装置は耐放射線性に優れるとともに、多岐にわたる変形モードでの試験を照射下で実施することが可能である。
- (4) 照射下での疲労ならびにクリープ疲労試験を316ステンレス鋼20%冷間加工材を対象として60°Cにおいて実施した。照射下では単純疲労の寿命増大が生じ、動的な照射効果は静的な照射硬化とは異なると結論された。また、照射下クリープの重畠は疲労寿命増大を抑制することが判明し、実炉での複合環境下における動的な照射効果の複雑さと実用上の重要さが示唆された。

## 参考文献

- 1) Grossbeck, M. L. and Mansur, L. K.: J. Nucl. Mater., **179-181** (1991), 130.
- 2) J. Nagakawa, N. Yamamoto and H. Shiraishi; J. Nucl. Mater., **179-181** (1991), 986.
- 3) Nagakawa, J., J. Nucl. Mater., (1998), 印刷中.
- 4) Nagakawa, J.: J. Nucl. Mater., **225** (1995), 1.
- 5) Kesternich, W., Radiat. Eff., **78** (1983), 261.
- 6) Yamamoto, N., Shiraishi, H., Kamitsubo, H., Kohno, I., Shikata, T. and Hishinuma, A., J. Nucl. Mater., **133&134** (1985), 493.
- 7) Trinkaus, H., J. Nucl. Mater., **118** (1983) 39.
- 8) Schroeder, H. and Ullmaier, H., J. Nucl. Mater., **179-181** (1991), 118.
- 9) Nagakawa, J., Murase, Y. and Yamamoto, N., Proc. IEA/JUPITER Joint Symp. on Small Specimen Test Technol., (1998), 印刷中.
- 10) Murase, Y., Nagakawa, J., Yamamoto, N. and Fukuzawa, Y., Effect of Radiation on Materials, ASTM STP 1366, ASTM, (1998), 投稿中.
- 11) Fundamentals of Fracture Mechanics, Knott, J. F., Butterworths, (1973), p.75.
- 12) Suzuki, M., Sato, A., Mori, T., Nagakawa, J., Yamamoto, N. and Shiraishi, H., Phil. Mag. A, **65** (1992), 1306.

## 研究発表

## (口頭)

- 1) プロトン照射による単純Fe-Ni-Cr三元合金のポイドスエーリング, 村瀬義治, 永川城正, 山本徳和, 白石春樹, 日本金属学会, 平5.10.
- 2) 核融合実験炉における照射誘起変形の計算, 永川城正, 日本原子力学会, 平5.10.
- 3) Calculation of Radiation Induced Deformation, Nagakawa, J., 6th Int'l Conf. on Fusion Reactor Materials, 1993.10, Strasa, Italy.
- 4) Microstructural Observations on In-Beam Creep Ruptured 13%CW DIN 1.4970 SS and Correlation to the Mechanical Properties, Yamamoto, N. and Schroeder, H., 6th Int'l Conf. on Fusion Reactor Materials, 1993.10, Strasa, Italy.
- 5) 周期的照射環境下での照射誘起クリープ変形の計算, 永川城正, 日本原子力学, 平6.3.
- 6) プロトン照射した単純Fe-Ni-Cr三元合金の微細組織, 村瀬義治, 永川城正, 山本徳和, 白石春樹, 日本金属学会, 平6.3.
- 7) Calcualtion of Radiation Induced Deforamtion in the LWR, Nagakawa,J., Yamamoto, N. and Murase, Y., 2nd Japan-China Symp. on Materials for Advanced Energy Systems and Fusion Engineering, 1994.6, 東京.
- 8) Calculation of Radiation Induced Deformation, Nagakawa, J., 17th Int'l Symposium on Effects of Radiation on Materials, 1994.6, Sun Valley, U.S.A.
- 9) ヘリウムを注入したFe-Ni-Cr系オーステナイト合金中の気泡組織, 山本徳和, 永川城正, 村瀬義治, 白石春樹, 日本金属学会, 平6.10.
- 10) 基本照射特性と評価技術 -- 長時間特性, 永川城正, 日本金属学会シンポジウム「照射環境における材料機能評価・予測と関連照射技術」, 平6.12.
- 11) 照射下試験用クリープ疲労装置, 永川城正, 村瀬義治, 山本徳和, 日本金属学会, 平7.4.
- 12) 析出物によるオーステナイト合金のヘリウム脆化の改善, 山本徳和, 永川城正, 村瀬義治, 白石春樹, 第1回核融合エネルギー連合講演会, 平7.12.
- 13) プロトン照射したオーステナイトステンレス鋼のスエーリングに及ぼす冷間加工の影響, 村瀬義治, 永川城正, 山本徳和, 白石春樹, 日本原子力学会, 平8.3.
- 14) Development of In-Beam Creep-Fatigue Machine, Nagakawa, J., Murase, Y. and Yamamoto, N., IEA/JUPITER Joint Symposium on Small Specimen Technologies for Fusion Research, 1996.3, 遠刈田.
- 15) Creep Puncture Properties of Ti- and P-Modified Fe-25Ni-15Cr Alloys Preinjected with He, Yamamoto, N., Nagakawa, J., Murase, Y. and Fukuzawa, Y., IEA/JUPITER Joint Symposium on Small Specimen Technologies for Fusion Research, 1996.3, 遠刈田.
- 16) Ti,P添加Fe-25Ni-15Cr合金のクリープ破断特性に及ぼすヘリウムの効果, 山本徳和, 永川城正, 村瀬義治, 白石春樹, 日本原子力学会, 平8.3.
- 17) Microstructural Evolution in Fe-Cr-Ni Ternary Alloys under Proton Irradiation, Murase, Y., Nagakawa, J., Yamamoto, N. and Shiraishi, H., 4th Japan-China Symp. on Materials for Advanced Energy Systems and Fision and Fusion Engineering, 1996.8, 札幌.
- 18) Void Swelling in Proton-Irradiated Fe-Cr-Ni Ternary Alloys, Murase, Y., Nagakawa, J., Yamamoto, N. and Shiraishi, H., 19th Symposium on Fusion Technology, 1996.9, Lisbon, Portugal.
- 19) 照射下クリープと照射誘起応力緩和, 永川城正, 核融合科学研究所・科研費総合研究合同研究会, 平8.11.
- 20) 照射誘起変形とスエーリング, 永川城正, 第3回高速炉炉内変形挙動評価研究会, 平8.12.
- 21) プロトン照射したFe-15Cr-XNi三元合金のポイドスエーリング, 村瀬義治, 永川城正, 山本徳和, 白石春樹, 日本金属学会, 平9.3.
- 22) 原子のはじき出し損傷による欠陥が生み出す材料の変形, 永川城正, 平成8年度金材技研研究発表会, 平9.3.
- 23) Calculation of Radiation-Induced Deformation in the ITER Vacuum Vessel, Nagakawa, J., 8th Int'l Conf. on Fusion Reactor Materials, 1997.10, 仙台.
- 24) Effect of Cold-Work on Void Swelling in Proton Irradiated Fe-15Cr-20Ni Ternary Alloys, Murase, Y., Nagakawa, J., Yamamoto, N. and Shiraishi, H., 8th Int'l Conf. on Fusion Reactor Materials, 1997.10, 仙台.
- 25) Evaluation of Creep-Fatigue Rupture 17MeV Proton Irradiation, Murase, Y., Nagakawa, J., Yamamoto, N. and Fukuzawa, Y., 8th Int'l Conf. on Fusion Reactor Materials, 1997.10, 仙台.
- 26) On the Fatigue and Creep-Fatigue Experiments under Irradiation, IFMIF(国際核融合材料照射実験施設)-User Group Meeting, 1997.10, 仙台.
- 27) 次段階核融合炉構造材料の研究開発における照射誘起変形の問題について, 永川城正, 核融合科学研究所核融合炉材料研究会, 平10.1.
- 28) 核融合炉の低損傷率部分における照射誘起変形の計算評価, 永川城正, 日本原子力学会, 平10.3.

(誌 上)

- 1) 点欠陥の速度論に基づく照射硬化予測, 永川城正, 原子炉圧力容器の照射脆化メカニズム, 日本原子力学会, (1993), p.34.
- 2) サイクロトロン材料照射試験, 永川城正, Isotope News, **472** (1993), 63-65.
- 3) Methods and Devices for Small Specimen Testing at the JAERI, Jitsukawa, S.(原研) et al., ASTM STP 1204, ASTM, (1993), p.289.
- 4) Calculation of Radiation-Induced Stress Relaxation, Nagakawa, J., J. of Nuclear Materials, **212-215** (1994), 541-545.
- 5) 照射下での材料変形破壊に関する研究, 永川城正 他, 平成 5 年度国立機関原子力試験研究成果報告書 (第34 集), 科学技術庁, (1994), p.92.1.
- 6) 照射相関に立脚した圧力容器鋼の照射脆化機構の現状, 石野栄 (東大), 永川城正 他, 日本原子力学会誌, **36** (1994), 396-404.
- 7) 正論で語る原子炉材料研究, 岡田雅年, 永川城正 他, 日本原子力学会誌, **36** (1994), 1021.
- 8) 基本照射特性と評価技術 -- 長時間特性, 永川城正, 照射環境における材料機能評価・予測と関連照射技術, 日本金属学会, (1994), p.10.
- 9) Calculation of Radiation-Induced Creep and Stress Relaxation, Nagakawa, J., J. of Nuclear Materials, **225** (1995), 1.
- 10) The Effect of MC and MN Stabilizer Additions on the Creep Rupture Properties of He- Implanted Fe -25Ni-15Cr Austenitic Alloys, Yamamoto, N., Nagakawa, J. and Shiraishi, H., J. of Nuclear Materials, **226** (1995), 185.
- 11) Calcualtion of Radiation Induced Deforamtion in the LWR, Nagakawa, J., Yamamoto, N. and Murase, Y., Proc. 2nd Japan-China Symp. on Materials for Advanced Energy Systems and Fusion Engineering, (1995), p.347.
- 12) 照射下での材料変形破壊に関する研究, 永川城正 他, 平成 6 年度国立機関原子力試験研究成果報告書 (第35 集), 科学技術庁, (1995), p.88.1.
- 13) Void Swelling of Proton Irradiated Fe-20Ni-15Cr Ternary Alloy, Murase, Y., Hasegawa, A., Yamaamoto, N., Nagakawa, J. and Shiraishi, H., J. of Nuclear Science and Technology, **33** (1996), 239.
- 14) Microstructural Evolution in Fe-Cr-Ni Ternary Alloys under Proton Irradiation, Murase, Y., Nagakawa, J., Yamamoto, N. and Shiraishi, H., Proc. 4th Japan-China Symp. on Materials for Advanced Energy Systems and Fision and Fusion Engineering,
- (1996), p.195.
- 15) 照射下での材料変形破壊に関する研究, 永川城正 他, 平成 7 年度国立機関原子力試験研究成果報告書 (第36 集), 科学技術庁, (1996), p.87.1.
- 16) Void Swelling in Proton Irradiated Fe-Cr-Ni Ternary Alloys, Murase, Y., Nagakawa, J., Yamamoto, N. and Shiraishi, H., Fusion Technology 1996, (1997), p.503.
- 17) 照射損傷で誘起される材料の変形, 永川城正, 原子力工業, **43** (1997), 46.
- 18) 原子のはじき出し損傷による欠陥が生み出す材料の変形, 永川城正, 平成 8 年度金材技研研究発表会概要集, (1997), p.7.
- 19) 照射下での材料変形破壊に関する研究, 永川城正 他, 平成 8 年度国立機関原子力試験研究成果報告書 (第37 集), 科学技術庁, (1997), p.90.1.
- 20) Creep of FCC Metals and Alloys under Light Ion Irradiation, Jung, P. and Nagakawa, J., Diffusion and Defect Data -- Solid State Data, (1998), 印刷中.
- 21) Development of In-Beam Creep-Fatigue Machine, Nagakawa, J., Murase, Y. and Yamamoto, N., Proc. IEA/JUPITER Joint Symposium on Small Specimen Technologies for Fusion Research, (1998), 印刷中.
- 22) Creep Puncture Properties of Ti- and P-Modified Fe -25Ni-15Cr Alloys Preinjected with He, Yamamoto, N., Nagakawa, J., Murase, Y. and Shiraishi, H., Proc. IEA/JUPITER Joint Symposium on Small Specimen Technologies for Fusion Research, (1998), 印刷中.
- 23) Calculation of Radiation-Induced Deformation in the ITER Vacuum Vessel, Nagakawa, J., J. of Nuclear Materials, (1998), 印刷中.
- 24) Effect of Cold-Work on Void Swelling in Proton Irradiated Fe-15Cr-20Ni Ternary Alloys, Murase, Y., Nagakawa, J., Yamamoto, N. and Shiraishi, H., J. of Nuclear Materials, (1998), 印刷中.
- 25) Radiation Damage in Fusion Reactor Materials, Nagakawa, J., Computational Materials Design, Ed. Saito, T., Springer, (1998), 印刷中.
- 26) 低温照射下クリープ, 永川城正, 核融合炉次期装置における材料システム的課題, 科研費総合研究, (1998), 印刷中.
- 27) Creep-Fatigue Response of 20%CW 316SS under Irradiation at 60°C, Murase, Y., Nagakawa, J., Yamamoto, N. and Fukuzawa, Y., Effect of Radiation on Materials, ASTM STP 1366, ASTM, (1998), 投稿中.

# 統計熱力学計算による耐熱合金の設計に関する研究

第3研究グループ（先進耐熱材料）

原田広史，村上秀之，御手洗容子，小泉 裕，

呂 芳一，中沢静夫

計算材料研究部

小野寺秀博，阿部太一，大沼正人，下野昌人，

山縣敏博，横川忠晴，小林敏治，赤岩哲夫

平成7～9年度

## 要 約

実用耐熱材料の仮想実験を可能にするための要素技術，特に組織予測に重点を置いて研究を行った。粒子系計算では，Ni基超合金やTiAl系金属間化合物合金の原子配置，結晶構造などについて，原子間ポテンシャルを用いた平衡計算や動力学計算を可能にするとともに，アトムプローブなどによる実験解析により精度を実証した。また，連続体モデルでの整合析出形状の予測を可能にした。

## 1 研究目的

材料の特性は，材料中の原子のクラスタリング，相分離，析出，格子欠陥や相界面の形成，微細結晶粒の形成など，いわゆるメゾレベルでの構造変化と密接に関連している。このようなメゾレベルの組織と特性に関する研究分野は，材料科学の主要な分野として，主として実験面から多くの研究が行われてきた。また近年は，計算材料科学の進展や計算機の高性能化にともない，計算機シミュレーションによる研究も行われるようになっている。しかしそのほとんどは合金組成や組織形態を単純化したモデル計算であるため，材料の設計開発にあたっての発想やヒントを与える点では有用であるが，多くの合金元素を含有し，組織形態過程も複雑化している実用合金には直接適用できない。たとえばジェットエンジンなどの耐熱部材に用いられるNi基超合金の場合，多くは10元素を含有する。これらの元素が凝固，熱処理などのプロセス中に再分布，規則化して整合析出組織を形成し，優れた高温強度を発揮する。TiAlのような金属間化合物系耐熱材料においても，添加元素の置換位置など原子配置が材料の高温強度を決定する重要な要因となる。このような多元系の実用耐熱材料を取り扱うことのできるコンピュータシミュレーション法の開発が待たれている。

本研究では，多元系実用材料を直接取り扱うシミュレーション手法の開発により，材料開発に必要な一連の実験を部分的に代替する“仮想実験”を可能にし，新材料の効率的・効果的設計開発に寄与することを目的として研究を行う。5年間の研究の第1期3年においては，仮想実験のための要素研究，特に組織予測に重点を置いて研究を行ってきた。本稿ではその研究成果の概要さらに今後の展望について述べる。

## 2 研究方法

多元実用材料への適用を念頭におきながら，原子配置，相分離，析出までのメゾレベルの組織のシミュレーションを中心に研究した。計算方法として，原子間ポテンシャルを用いた平衡計算，及び原子間ポテンシャルを用いた動力学計算の2つを用いた。原子間ポテンシャルとしてはLennard-Jones(L-J)ポテンシャルや原子挿入モデル(Embedded Atoms Method: EAM)ポテンシャルを用いた。

実用的な仮想実験法を開発するには，実験実証により計算精度を検証するとともに，その結果をフィードバックして計算法を改良し，計算精度向上を図る必要がある。本研究では，原子配置にさかのぼって組織構造を予測するため，実証の手段としても原子レベルあるいはそれに近い微小解析実験が必要となる。そこで，アトムプローブ電界イオン顕微鏡(APFIM)による原子配置や析出相の組成解析を行った。また，合金や金属間化合物中の初期の析出物寸法・分布の解析にはX線小角散乱法を，また析出物形状を決定する要因となる格子定数ミスマッチの解析は高温X線回折法などを用いた。

## 3 研究成果と考察

### 3.1 原子間ポテンシャルを用いた平衡計算

固相中の平衡状態の計算法として，クラスター変分法(Cluster Variation Method: CVM)と呼ばれる統計熱力学をベースとした計算法を用いた。この方法では自由エネルギーを原子間ポテンシャルを用いたエンタルピー計算結果と，結晶格子中に設定するクラスター中の配置エントロピー計算結果などから計算する。原子間ポテンシャルを用いることによって，各相の平衡組成だけでなく，相中の原子配置，格子定数，格子定数ミスマッチなど，通常の熱力

学計算では得られない、しかも固相中のメゾ組織予測に必要な組織因子が一括して計算できるというメリットを有している。

立方晶系金属の平衡計算については、面心立方構造を有する多元系Ni基超合金を対象として選び、Re, Irなど新しい添加元素のL-Jポテンシャルを作成し、これらを含む新合金のCVM平衡計算を可能にした。計算結果と、アトムプローブ電界イオン顕微鏡や、高温X線回折計などによる実験結果と比較検討した。結果をフィードバックして、多元系実用合金の平衡状態、すなわち $\gamma$ 相と $\gamma'$ 相の組成、格子定数、長範囲・短範囲規則度、格子占有率などの計算精度を向上させた。このプログラムは新合金の設計・開発に用いられている。Ni(融点1445°C)に代えてIr(融点2443°C)をベースメタルとした“高融点超合金”について、4元系までのCVM計算を可能にし、さらに多元系への拡張を行っている。図1はIr-X 2元系の $\gamma/\gamma'$ 格子定数ミスフィットの計算値と高温X線回折による実験値を比較したもので、よい一致が得られることを示している。

六方晶または正方晶を有するTiおよびTiAl系材料については、従来、クラスター変分法の定式化が行われていなかった。そこで、これらの材料に関して四面体近似クラスターを適用して規則構造を取り扱うことを初めて可能にした。図2は六方晶系のTi-Al系での $\alpha/\alpha_2$ 相境界のクラスター変分法計算結果を実験値と比較したもので、計算精度が十分高いことを示している。さらに、これを3元系に拡張し、規則相中での第3元素の置換挙動、その格子欠陥エネルギーへの影響などの予測を可能にした。また、図3に

示すように、 $\alpha/\alpha_2$ 相境界が、第2近接までの原子間相互作用を考慮することによってより正確に記述できることがモンテカルロミュレーションにより明らかになっている。これらの成果は、第2期に計画されている強度の予測や、新材料設計において有用なものと期待される。

### 3.2 原子間ポテンシャルを用いた動力学計算

モンテカルロ法や分子動力学法を中心とした粒子系動力学計算を行った。立方晶系金属中の析出のシミュレーションとして、L-Jポテンシャルを用いたモンテカルロ計算に

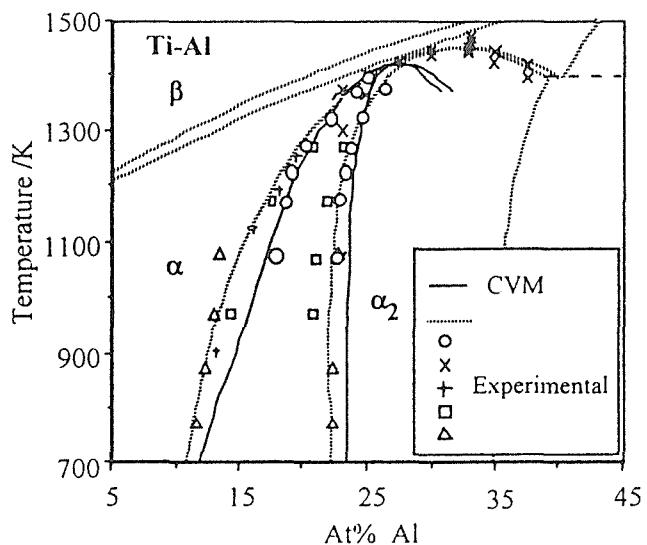


図2 Ti-Al系での $\alpha/\alpha_2$ 相境界のクラスター変分法計算結果と実験値との比較。

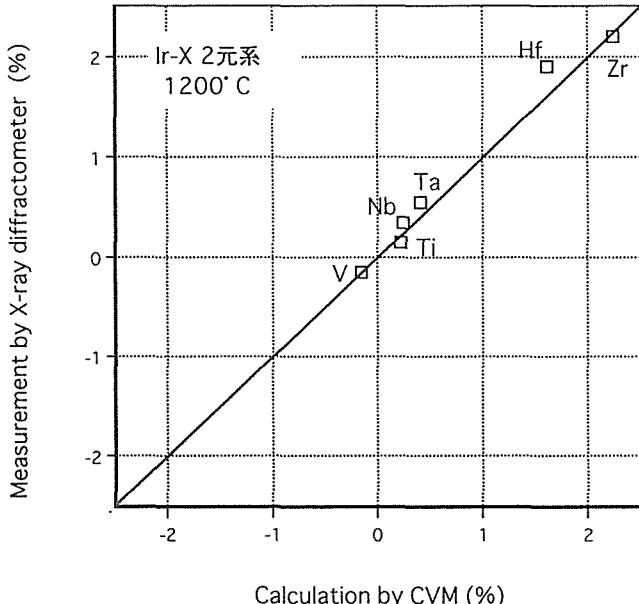


図1 Ir-X 2元系の $\gamma/\gamma'$ 格子定数ミスフィットの計算値と高温X線回折による実験値の比較。

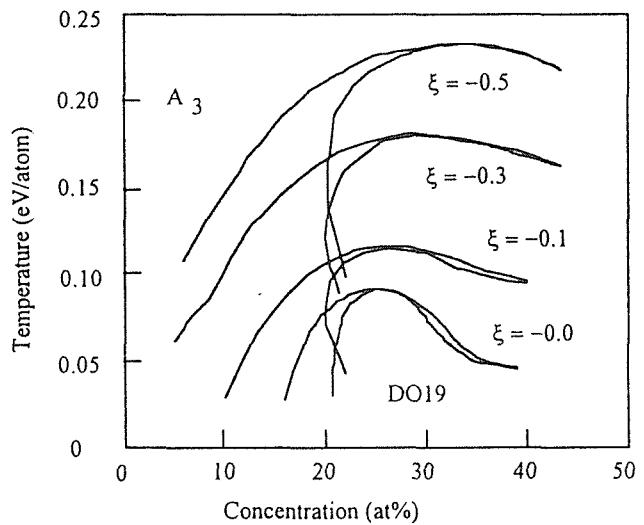


図3 Ti-Al系における $\alpha/\alpha_2$ 相境界に及ぼす第2近接(W2)及び第1近接(W1)相互作用エネルギーの比 $\xi$ (=W2/W1)の影響。W2を取り入れることによってCongruent変態点が実験値(30at%近傍)に近づいている。

より多元系のNi基超合金の組織予測計算が可能になった。すなわち、面心立方晶にランダムに配置した合金原子の規則化、析出の過程を小規模（原子数約13万個）ながら再現することに成功している。図4は、このような計算結果を示したものであり、原子の規則配置が生じている。

アトムプローブや高温X線回折計などを用いた検証実験により、 $\gamma$ と $\gamma'$ への相分離、 $\gamma'$ 相中の合金元素の格子占有率、両相の格子定数ミスマッチなどがよく再現されることも明らかになっている。図5は、 $\gamma'$ 相中の合金元素の格子占有率の計算値をアトムプローブによる実験値と比較したものであり、両者の置換傾向がほぼ一致していることを示している。このような、多元系実用合金での原子レベルからの動力学計算は、世界でも初めての試みと考えられる。今後計算サイズの拡大、ポテンシャルの改良などにより精度の一層の向上が期待される。また、組織変化への外部付加応力の影響の取り込み、クリープ挙動の予測など、第2期において発展の要素が多い。分子動力学法によるTi-Al 2元系非晶質合金生成過程のシミュレーションを行った。周期境界条件の下で合計216個の原子を用いて計算した。その結果、図6に示すように、L-Jポテンシャルに代えてEAMポテンシャルを用いることによって、Al-rich側で臨界冷却速度が小さくなるというスパッタ法による実験結果をよく再現することができた。EAMにより多体間相互作用を取り入れたこのような計算法は、複雑なTi系合金/金属間化合物の組織形成過程を明らかにするシミュレーション

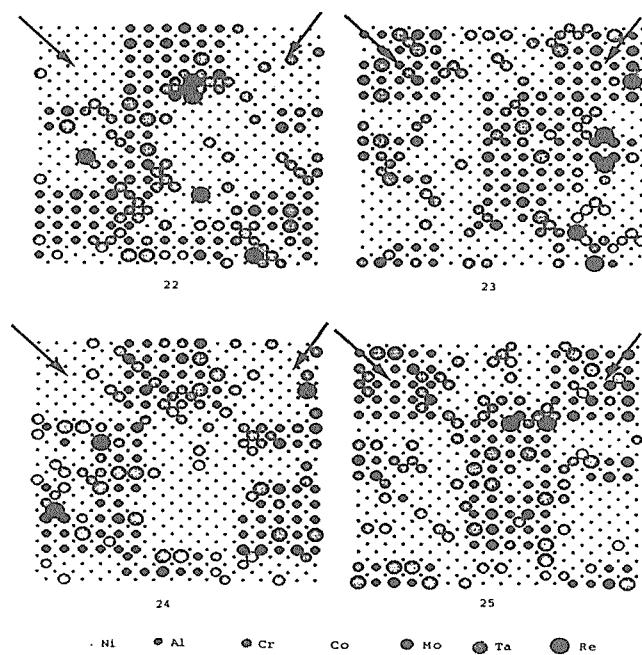


図4 L-Jポテンシャルを用いたモンテカルロ計算による多元系のNi基超合金の原子配置計算結果。規則相すなわち $\gamma'$ 相の析出が生じている。

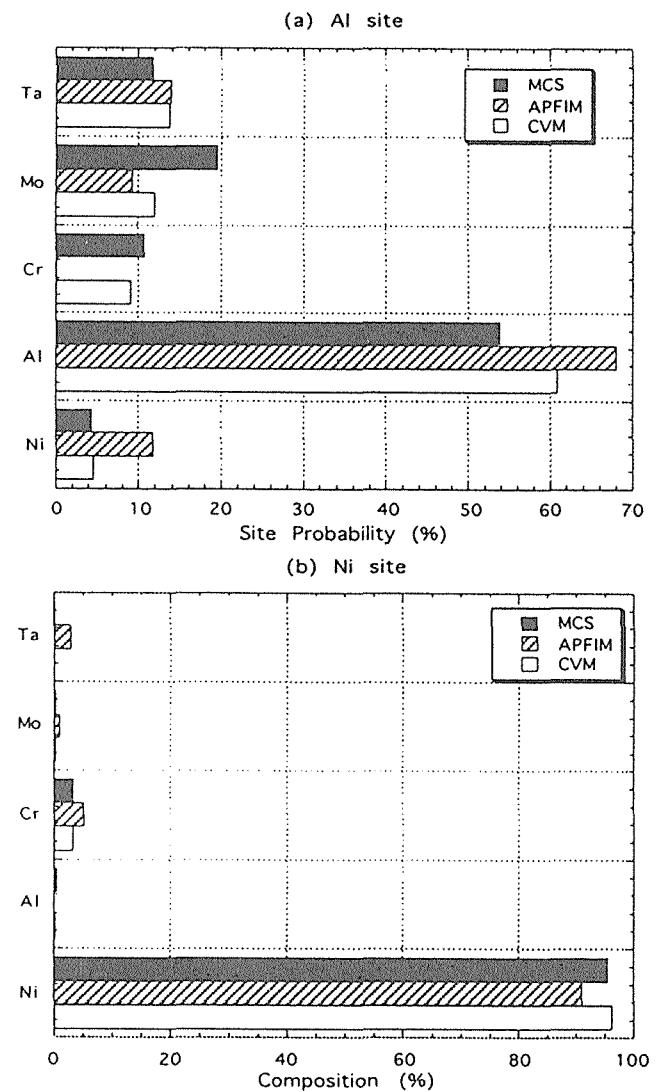


図5  $\gamma'$ 相中の合金元素の格子占有率の計算値(CVM, MCS)とアトムプローブによる実験値(APFIM)との比較。計算と実験で傾向がほぼ一致している。

技術として、今後新材料探索・設計のための有力な仮想実験手法になるものと期待される。

以上のような粒子系の動力学計算に加えて、連続体レベルの析出粒子寸法・形状などの動力学計算を行った。これは、粒子系の計算だけでは困難なミクロンあるいはそれ以上のサイズの組織の取り扱いを可能にすることによって、最終的に原子配置計算を実材料の組織と特性の予測につなげることを意図したものである。図7は整合歪場を考慮して計算された析出物形状分布の境界要素法による2次元シミュレーション結果である。数千個の粒子の粗大化・再配列の結果として、Ni基超合金の典型的な整合析出組織がよく再現されている。

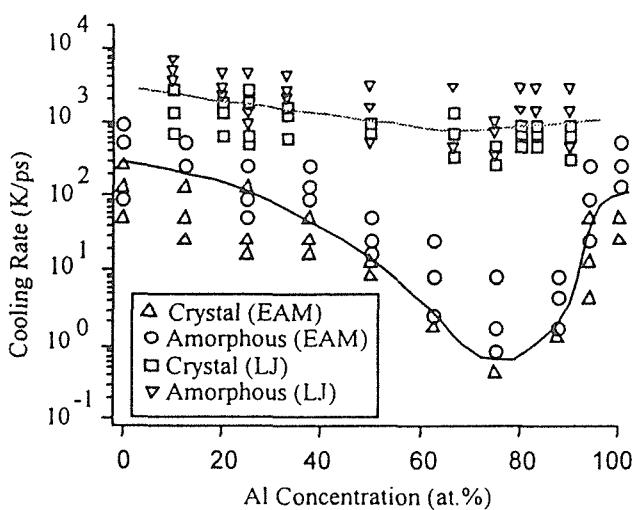


図6 分子動力学シミュレーションにより求めたTi-Al系における非晶質形成の臨界冷却速度と組成の関係。

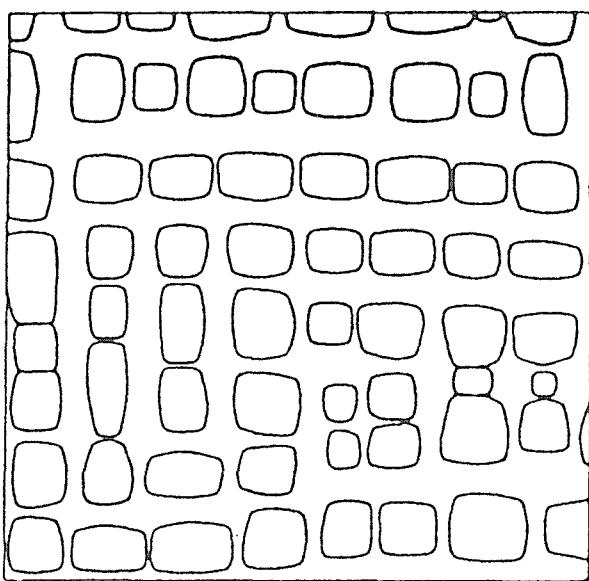


図7 整合歪場を考慮して計算された析出物形状分布の2次元シミュレーション結果。界面の局所平衡を仮定した境界要素法による。

#### 4 今後の展望

本研究では、実用材料を直接取り扱うことのできるシミュレーション手法の開発を目指している。第1期（3年）においては、そのための要素技術としての組織予測シミュレーションの確立を目標とし、以上に述べてきたような成果を得た。第2期（2年）においては、特性予測の研究にも取り組むとともに、各要素技術を組み合わせて実用材料

の組織形成、特性発現の仮想実験を行い有用性を実証していく計画である。対象とする材料としては、引き続き面心立方系のNi基超合金、六方晶/正方晶系のTiおよびTiAl系合金などの構造用材料を候補として考えている。

個々の要素技術についても機能・精度をさらに向上させるとともに、システム化を図る。また、可能なものについては個別に単機能の仮想実験ツールとしてWWWなどでも公開し広く利用していただくことも計画している。

科学技術庁の技術予測によると、「多元系材料において、元素組成が与えられれば、熱平衡状態における構造と物性を厳密に予測しうるコンピュータシミュレーション技術が開発される」という課題の実現は2011-2016年ころと予測されている。第一原理計算を意味するならばこれは相当に困難なことかもしれない。しかし、材料や結晶構造を限定し、現象論的なポテンシャルも用いて実験実証を併用しながら構築するならば、「多元系材料の熱平衡状態」のみならず、多元系材料の組織や特性の予測も次第に可能となるであろう。材料開発に有用な仮想実験法として、このような現実的なアプローチがさらに進展すること、そして本研究がその一助となることを期待している。

#### 研究成績

(口頭発表)

- ・大沼正人、阿部太一、富田浩一、小野寺秀博：「スパッタリング法により作成したTi-Al非晶質合金の結晶化過程」、日本金属学会、(1995.4)
- ・M.Ohnuma, T.Abe and H.Onodera: Crystallization of sputter deposited Ti-Al amorphous alloy, MRS Fall Meeting, Boston, USA, (1995.11)
- ・H.Murakami, P.J.Warren and H.Harada, "The Atom-Probe Investigation of Atomic Structure for Some Multi-component Ni-base Single Crystal Superalloys, The 3rd International Charles Parsons Turbine Conference "Materials Engineering in Turbines and Compressors", (1995, NewCastle, U.K.)
- ・下野昌人、小野寺秀博：「分子動力学法によるTi-Al二元系非晶質合金生成条件の検討」、第1回分子動力学シンポジウム、(1995.2)
- ・H.Onodera and T.Abe: Analysis of substitution site of the third element in TiAl and Ti<sub>3</sub>Al intermetallic compounds, Eighth World Conference on Titanium, Birmingham, U.K., (1995.10)
- ・小野寺秀博：「原子の配置を考慮した合金設計」、日本金属学会、日本鉄鋼協会、(1996.3)
- ・小野寺秀博：「Ti合金の組織設計法」、日本金属学会シンポジウム「微細結晶組織構造材料の創製」、(1996.11)
- ・M.Ohnuma, T.Abe and H.Onodera: Structure determination of unknown metastable phase by experimental

- and simulated diffraction technique, CMSMD'96, NRIM, (1996.1)
- ・大沼正人, 阿部太一, 富田浩一, 小野寺秀博: 「Ti-Al 非晶質合金の結晶化過程で析出した準安定相の結晶構造」, 日本金属学会, (1996.3)
  - ・M.Ohnuma, H.Onodera, J.Suzuki, S.Funahashi, Y. Hamaguchi: Small-angle X-ray and neutron scattering study on amorphous and nanocrystalline alloys, RQ 9, Bratislava, Slovakia, (1996.8)
  - ・大沼正人, 鈴木淳市, 小野寺秀博: 「X線小角散乱法によるTi-Al非晶質合金の結晶化過程の研究」, 日本金属学会, (1996.9)
  - ・H.Onodera, T.Abe, M.Ohnuma, K.Kimura, M.Fujita and C.Tanaka: Effects of atom configuration in the ferrite matrix on long term creep strength of carbon steels, The International Conference on Modelling and Simulation in Metallurgical Engineering and Materials Science", Beijing, China, (1996.6)
  - ・小野寺秀博: 「原子の配置を考慮した合金設計」, 日本金属学会講演大会, 日本鉄鋼協会講演大会, (1996.3)
  - ・H.Onodera, T.Abe, M.Ohnuma, K.Kimura, M.Fujita and C.Tanaka: Effect of atom configuration in the ferrite matrix on the long term creep strength of carbon steels, International Workshop on Recyclable Materials Design and Ecobalance, X'an, China, (1996.6)
  - ・H.Onodera, T.Abe, K.Kimura, M.Fujita and C.Tanaka: "Effect of Atom Configuration in the Ferrite Matrix on the Long-term Creep Strength of Carbon Steels", Proc. of Int. Workshop on Modelling and Simulation for Materials Design, Tsukuba, Japan, (1996.1)
  - ・小野寺秀博: 「Ti合金の組織設計法」, 日本金属学会シンポジウム「微細結晶組織構造材料の創製」, (1996.11)
  - ・T.Abe, H.Onodera, K.Kimura, M.Fujita and C.Tanaka: Effect of Alloying Elements and Temperature on the Concentration of M-C Atomic Pairs in the Ferrite, Int. Workshop on Modelling and Simulation for Materials Design, Tsukuba, Japan, (1996.1)
  - ・T.Abe, H.Onodera, K.Kimura, M.Fujita and C.Tanaka: Effect of Alloying Elements on the Concentration of M-C Atomic Pairs in the Ferrite, MRS-J, (1996.5)
  - ・阿部太一, 小野寺秀博, 大沼正人, 木村一弘, 九島秀昭: 「フェライト鋼中の高温クリープ強度に及ぼす微量元素の影響」, 耐熱金属材料第123委員会第8回討論会, (1996.11)
  - ・T.Abe, H.Onodera, K.Kimura, M.Fujita, K.Halada and K.Iijima: "Effect of Alloying Elements on the Atomic Pair Content in the Ferrite Matrix", Int. Conf. on Ecobalance, Tsukuba, Japan, (1996.11)
  - ・阿部太一, 小野寺秀博, 木村一弘, 九島秀昭: 「フェライト鋼中の高温クリープ強度に及ぼす微量元素の影響」, 日本鉄鋼協会講演大会, (1996.9)
  - ・M.Ohnuma, H.Onodera, J.Suzuki, S.Funahashi: "Small -angle X-ray and neutron scattering study on amorphous and nanocrystalline alloys", MRS-J symposium, Chiba, (1996.5)
  - ・M.Shimono and H.Onodera, "Molecular Dynamics Study on Amorphization of Ti-Al Alloys", Proc. of Int. Workshop on Modelling and Simulation for Materials Design, Tsukuba, Japan, (1996.1)
  - ・下野昌人, 小野寺秀博: 「Ti-Al二元系非晶質合金の生成と結晶化の分子動力学法による解析」, 日本金属学会講演大会, (1996.3)
  - ・下野昌人, 小野寺秀博: 「Ti-Al二元系に於ける非晶質合金の生成と結晶化の分子動力学法による解析」, 「コンピューターシミュレーションによる原子・分子レベルでの材料創成」研究グループ第3回研究会, (1996.3)
  - ・M.Shimono and H.Onodera: "Molecular Dynamics Study on Liquid-to-Amorphous and Amorphous-to-Crystal Transitions in Ti-Al Alloys", MRS-J Meeting'96, Symposium T, Makuhari, Japan, (1996.5)
  - ・M.Shimono and H.Onodera: "Atomistic Simulation of Liquid-to-Amorphous and Amorphous-to-Crystal Transition Processes in the Intermetallic Alloys", MRS-J Meeting'96, Symposium V, Makuhari, Japan, (1996.5)
  - ・下野昌人, 小野寺秀博: 「hcp規則構造形成に関するモンテカルロ法による考察」, 日本金属学会講演大会, (1996.9)
  - ・下野昌人, 小野寺秀博: 「分子動力学法によるTi-Al二元系非晶質合金生成条件の検討」, 第2回合金状態図研究機構研究会, (1996.12)
  - ・H.Murakami, Y.Saito, M.Enomoto and H.Harada, "Atomistic Investigation of Ni-Base Single Crystal Superalloys Using Cluster Variation Method, Monte Carlo Simulations and Atom-Probe Microanalyses" Workshop 'Modelling and Simulation for Materials Design', (1996, Tsukuba, Japan)
  - ・H.Murakami, Y.Saito and H.Harada, "Nano-Structural Investigation of Nickel-Base Single Crystal Superalloys using Monte Carlo Simulations and Atom Probe Microanalyses, The 125th TMS annual Meeting, (1996, Anaheim, U.S.A.)
  - ・村上秀之, 齋藤良行, 原田広史, "アトムプローブとモンテカルロシミュレーションを用いたNi基単結晶超合金

- の極微細構造解析”, 日本国金属学会1996年度春季大会(千葉工業大学, 習志野市)
- H.Murakami, Y.Saito and H.Harada, “Determination of Atomistic Structure of Ni-base Single Crystal Superalloys Using Monte Carlo Simulations and Atom -Probe Microanalyses”, The 8th International Symposium on Superalloys (1996, Seven Springs, U.S.A.)
  - 村上秀之, 原田広史, 齊藤良行, “Ni基単結晶超合金の微細組織解析-モンテカルロ法とアトムプローブ解析との比較-”, 日本鉄鋼協会第132回講演大会討論会(1996, 北海道大学, 札幌市)
  - 村上秀之, 原田広史, 齊藤良行, 超合金の原子レベル設計及び解析, 耐熱金属材料第123委員会討論会(1996, 湯島ガーデンプレイス, 東京都) .
  - M.Ohnuma, H.Onodera, J.Suzuki, S.Funahashi, Y. Hamaguchi: “SANS and SAXS study on nanocrystalline magnetic materials”, NRIM workshop on nanoscale metastable micro-structures in alloys, (1997.2)
  - 大沼正人, 宝野和博, 鈴木淳市, 小野寺秀博: 「中性子小角散乱法によるFe-Zr-B微細組織合金の研究」, 日本国金属学会講演大会, (1997.3)
  - 大沼正人, 阿部英二, 宝野和博, 小野寺秀博, 三谷誠司, 藤森啓安: 「Co-Al-Oグラニュラ薄膜の微細構造解析」, 日本国金属学会講演大会, (1997.3)
  - 阿部太一, 小野寺秀博, 大沼正人, 木村一弘, 原田幸明, 井島清: 「フェライト系耐熱鋼のエコバランス改善」, 日本鉄鋼協会講演大会, (1997.3)
  - 阿部太一, 小野寺秀博, 大沼正人, 木村一弘, 原田幸明, 井島清: 「省元素化によるフェライト鋼のエコバランス改善」, 日本国金属学会講演大会, (1997.3)
  - M.Shimono and H.Onodera: Molecular Dynamics Study on Amorphization and Crystallization of Ti-Al Alloys, NRIM Workshop on Nanoscale Metastable Microstructures in Alloys, Tsukuba, Japan, (1997.2)
  - 下野昌人, 小野寺秀博: 「くりこみ群によるhcp規則構造形成の解析」, 日本国金属学会講演大会, (1997.3)
  - 下野昌人, 小野寺秀博: 「Ti-Al二元系非晶質合金の生成と結晶化の分子動力学法による解析」, 日本国物理学会第52回年会, (1997.3)
  - 大沼正人, 宝野和博, 阿部英二, 小野寺秀博, 三谷誠司, 藤森啓安: 「Co-Al-Oグラニュラ薄膜の微細構造解析」, 応用磁気学会第26回磁性多層膜の新しい機能専門研究会, (1997.7)
  - M.Ohnuma, K.Hono, H.Onodera, J.Suzuki and Y. Hamaguchi: SANS and APFIM characterization of nanocrystalline soft magnetic alloys, IFES'97, Tsukuba, (1997.7)
  - H.Onodera, M.Ohnuma and T.Abe: Liquid-to-Amorphous and Amorphous-to-Crystal Transitions in Ti-Al Alloys, NRIM workshop on nanoscale metastable microstructures in alloys, (1997.2)
  - H.Onodera and T.Abe: Alloy Design Based on the Prediction of Atomic Configuration, Australasia-Pacific Forum on Intelligent Processing and Manufacturing of Materials, Australia, (1997.7)
  - T.Abe, H.Onodera, K.Kimura, K.Halada, and K.Iijima: Improvement of the EcoBalance of Ferritic Steels by the Minimum Alloying, in the Proc. of the 3rd Int. Conf. on Ecomaterials, Tsukuba, Japan, (1997.9)
  - T.Abe and H.Onodera: Prediction of Atomic Configuration in Alloys, Proc. of IUMRS-ICA-97, Symposium N, Makuhari, Chiba, (1997.9)
  - H.Onodera, T.Abe, M.Shimono, And M.Ohnuma: Design of Alloys Based on the Prediction of Atomic Configuration, in the Proc. of Int. Symposium on Processing, Designing and Properties of Advanced Materials (ISAEM-'97), Toyohashi, Japan, (1997.10)
  - 下野正人, 小野寺秀博: 「Ti-Al二元系非晶質合金の結晶化過程の分子動力学法による解析」, 日本国金属学会講演大会, (1997.9)
  - 大沼正人, 宝野和博, 小野寺秀博, 三谷誠司, 藤森啓安: 「Co-Al-Oグラニュラー薄膜の断面組織と熱処理による組織変化」, 日本国金属学会講演大会, (1997.9)
  - 赤岩哲夫, P.W.Voorhees: 「弾性異方性を持つ物質中の組織形成-界面モデルを用いた計算機シミュレーション」, 日本国金属学会講演大会, (1997.9)
  - H.Murakami, P.J.Warren, T.Kumeta, Y.Koizumi and H.Harada, “Microstructural Evolution of  $\beta_2$  NiTi-Based /  $\beta'$  Ni<sub>2</sub>TiAl-based Two Phase Alloys”, 日本国学術振興会, 平成8年度アジア学術セミナー(1997, 九州大学, 福岡市)
  - H.Murakami, Y.Koizumi, T.Yokokawa, T.Yamagata and H.Harada, Atom-Probe Microanalysis of Ir-Bearing Ni-base Superalloys, 44th International Field Emission Symposium (1997, Tsukuba, Japan)
  - H.Murakami, T.Yokokawa, Y.Koizumi and H.Harada, Microstructural Characterization of NiTi- $\beta$  / Ni<sub>2</sub>TiAl  $\beta$  Pseudo-Binary Alloys 44th International Field Emission Symposium (1997, Tsukuba, Japan)
  - H.Murakami, P.J.Warren, T.Kumeta, Y.Koizumi and H.Harada, “Microstructural Characterization of NiTi- $\beta$  / Ni<sub>2</sub>TiAl-based  $\beta$  / Ni<sub>2</sub>TiAl-based  $\beta'$  Two Phase Alloys”, The 2nd International Symposium on Structural Materials, Seven Springs, U.S.A. (1997)
  - 下野昌人, 小野寺秀博: 「分子動力学法によるTi-Al二元系非晶質合金の生成及び結晶化過程の解析」, 合金状態図

研究機構第5回研究会, (1998.6)

- ・下野昌人, 小野寺秀博: 「非晶質合金の構造緩和と結晶化の分子動力学法による解析」, 日本金属学会講演大会, (1998.3)
- ・屠耿, 小野寺秀博, 山本良一: 「Al合金の粒界におけるアルカリ金属不純物原子の偏析に関する電子論計算」, 日本金属学会講演大会, (1998.3)
- ・阿部太一, 小野寺秀博: 「フェライト鋼のクリープ中の粒成長に及ぼす固溶元素の影響」, 日本金属学会講演大会, (1998.3)
- ・赤岩哲夫, P.W.Voorhees: 「弾性拘束下における第二相粒子成長の計算機シミュレーション」, 日本金属学会講演大会, (1998.3)

(計 68件)

(誌上発表)

①原著論文による発表

1) 国内誌

- ・小野寺秀博, 阿部太一, 大沼正人, 木村一弘, 藤田充苗, 田中千秋: 「炭素鋼の基底クリープ強度に及ぼす母相フェライト中の固溶元素の効果」, 鉄と鋼, Vol.81, pp.821-826(1995)
- ・阿部太一, 小野寺秀博, 大沼正人, 木村一弘, 九島秀昭: 「フェライト鋼中の高温クリープ強度に及ぼす微量添加元素の影響」, 耐熱金属材料第123委員会研究報告, Vol.37, pp.249-255 (1996)
- ・横川忠晴, 原田広史, 藤田充苗: 「インターネットを利用した材料設計のための公開実験室」, 第33回情報科学技術研究会発表論文集, p.79 (1996)
- ・吉武俊一, 横川忠晴, 大野勝美, 原田広史, H.K.D.H. Bhadeshia: 「Ni基超合金の $\gamma/\gamma'$ 相格子定数ミスマッチの温度依存性の測定とその予測式の作成」, 耐熱材料第123委員会研究報告集, Vol.37, No.3, p.177 (1996).

(計 4件)

2) 国外誌

- ・H.Murakami, Y.Saito, M.Enomoto and H.Harada: Atomistic Investigation of Ni-base Single Crystal Superalloys Using Cluster Variation Method, Monte Carlo Simulations and Atom-probe Microanalyses, Proc. of Workshop on Modelling and Simulation for Materials Design, held at NRIM, Tsukuba, p.256(1996)
- ・H.Murakami, Y.Saito and H.Harada: Determination of Atomistic Structure of Ni-base Single Crystal Superalloys Using Monte Carlo Simulations and Atom-probe Microanalyses, Superalloys 1996, p.249 (1996).
- ・H.Murakami, P.J.Warren and H.Harada: Atom-probe

Microanalysis of Some Ni-base Single Crystal Superalloys , Proc. of Int. Charles Parsons Turbine Conference, p.343(1995)

- ・P.J.Warren, Y.Koizumi, H.Murakami and H.Harada: Phase Decomposition in NiTi-Ni<sub>2</sub>TiAl Alloy System, Proc. of Int. Charles Parsons Turbine Conference, p. 211(1995)
- ・H.Murakami, P.J.Warren, T.Kumeta, Y.Koizumi and H.Harada: Microstructural Evolution of  $\beta/\beta'$  Two Phase Quaternary Alloys, Journal of Surface Analysis, p.56(1997).
- ・H.Onodera, T.Abe, M.Ohnuma, K.Kimura, M.Fujita and C.Tanaka: Effect of Atom Configuration in the Ferrite Matrix on the Long-term Creep Strength of Carbon Steels, Proc. of Int. Workshop on Recyclable Materials Design and Ecobalance, Xi-an, China, p. 670(1995)
- ・T.Abe, H.Onodera, K.Kimura, M.Fujita and C.Tanaka: Effect of Alloying Elements on the Concentration of Atomic Pairs in the Ferrite, Proc. of Int. Ecomaterials Cnof., Xi-an, China, p.139( 1995)
- ・H.Onodera and T.Abe: Analysis of Substitution Site of Ternary additions in TiAl and Ti<sub>3</sub>Al Intermetallic Compounds, Proc. of 8th World Conf. on Titanium, The Institute of Metals, The University Press, Cambridge, UK, p.80(1995)
- ・M.Shimono and H.Onodera: Molecular Dynamics Study on Amorphization of Ti-Al Alloys, Proc. of the First Symposium on Molecular Dynamics, Kyoto, p. 1(1995)
- ・M.Ohnuma, T.Abe and H.Onodera: Crystallization of Sputter Deposited Ti-Al amorphous Alloy, MRS Symposium Proc. Series, Vol.400, pp.209-214(1996)
- ・Masato Shimono and Hidehiro Onodera: Molecular Dynamics Study on Liquid-to-Amorphous and Amorphous-to-Crystal Transitions in Ti-Al Alloys, Trans. MRSJ, Vol.20, pp.803-807(1996)
- ・T.Abe, H.Onodera, K.Kimura, M.Fujita and C.Tanaka: Effect of alloying elements on the concentration of atomic pairs in the ferrite, Trans. MRSJ, Vol.20, pp. 187-191(1996)
- ・Masato Shimono and Hidehiro Onodera: Molecular Dynamics Study on Amorphization of Ti-Al Alloys, Proc. of Int. Workshop on Modelling and Simulation for Materials Design, Tsukuba, Japan, pp.215-220(1996)
- ・T.Abe, H.Onodera, K.Kimura, M.Fujita and C.Tanaka: Effect of Alloying Elements and Temperature on

- the Concentration of M-C Atomic Pairs in the Ferrite, Proc. of Int. Workshop on Modelling and Simulation for Materials Design, Tsukuba, Japan, pp.137-141(1996)
- M.Ohnuma, T.Abe and H.Onodera: Structure Determination of Unknown Metastable Phase by Experimental and Simulated Diffraction Technique, Proc. of Int. Workshop on Modelling and Simulation for Materials Design, Tsukuba, Japan, pp.291-296(1996)
  - M.Ohnuma, J.Suzuki, F.Funahashi, H.Onodera, Y.Hamaguchi: Small-angle X-ray and neutronsattering study on amorphous and nanocrystalline alloys, in RAPIDLY QUENCHED & METASTABLE MATERIALS, Mater. Sci. & Eng. A Supplement, pp. 183-186(1997)
  - M.Shimono and H.Onodera: Molecular Dynamics Study on Liquid-to-Amorphous Transitions in Ti-Al Alloys, Mater. Trans. JIM, Vol.39, pp.147-153(1998)
  - M.Ohnuma, K.Hono, H.Onodera, M.Mitani and H.Fujimori: Microstructure of sputter deposited Co-Al-O granular alloy thin films, , Journal of Appl. Phys., Vol.82, pp.5646-5652(1997)
  - Y.Yamaba-Mitarai, Y.Ro, T.Maruko and H.Harada: Ir-base Refractory Superalloys for Ultra-high Temperature Use, Met.Mat.Trans., accepted for publication.
  - H.Murakami, Y.Koizumi, T.Yokokawa, Y.Yamabe-Mitarai and H.Harada: Atom-probe Microanalysis of Ir-bearing Ni-base Superalloys, Materials Science and Engineering A, 250 (1998) pp.109-114.
  - T.Kobayashi, Y.Koizumi, S.Nakazawa, H.Harada and T.Yamagata: Design of a High Rhenium Containing Single Crystal Superlloy with Balanced Intermediate and High Temperature Creep Strengths, submitted to Proc. of Charls Parsons Turbine Conference.
  - Y.Saito and H.Harada: The Monte Carlo Simulation of Ordering Kinetics in Ni-base Superalloys, Materials Science and Engineering A223, pp.1-9(1997).
  - H. Read and H. Murakami, "Microstructural Influences on the Decomposition of an Al-containing Ferritic Stainless Steel", Applied Surface Science 94/95(1996)334-342.
  - T.Yokokawa, K.Ohno, H.Murakami, T.Kobayashi, T.Yamagata and H.Harada, "Accurate Measurement of Lattice Misfit Between  $\gamma$  and  $\gamma'$  Phases in Nickel-base Super-alloys at High Temperatures", Advances in X-Ray Analysis 39(1996), accepted.
  - Y.Yamabe, Y.Koizumi, H.Murakami, Y.Ro, T.Maruko and H.Harada, "Development of Ir-base Refractory Superalloys", Scripta Materialia, Vol.35, No.2 (1996), pp211-215
  - H.Murakami, P.J.Warren, T.Kumeta, Y.Koizumi and H.Harada, "Microstructural Characterization of NiTi-based  $\beta_2$  / Ni<sub>2</sub>TiAl-based  $\beta'$  Two Phase Alloys", Proceedings of the 2nd International Symposium on Structural Materials, Seven Springs, U.S.A. (1997), pp877-884.
  - P.Warren, Y.Murakami, Y.Koizumi, H.Harada, "Phase separation in NiTi-Ni<sub>2</sub>TiAl alloy system.", Materials Science and Engineering, A223(1997), pp17-20.
  - H.G.Read, H.Murakami and H.Hono, "Al Partitioning in MA956, An ODS Ferritic Stainless Steel", Scripta Materialia, Vol.36, No3(1997), pp355-361.
- (計 28件)
- ②原著論文以外の誌上発表
- 1) 国内誌
    - 小野寺秀博：「原子の配置を考慮した合金設計法」, まてりあ, Vol.34, pp.1172-1178 (1995)
    - 原田広史：「材料設計の観点からみた単結晶超合金の開発動向」, 学振耐熱材料第123委員会研究報告集, Vol.37, No.3, p.161 (1996)
    - 原田広史：「スーパーアロイの材料科学」, 日本金属学会シンポジウム「スーパーアロイの極限使用へのアプローチ」予稿, p.1 (1996)
    - 村上秀之, 原田広史, 斎藤良行：「超合金の原子レベル設計及び解析」, 学振耐熱材料第123委員会研究報告集, Vol.37, No.3, p.171 (1996)
    - 村上秀之, 原田広史, 斎藤良行：「Ni基単結晶超合金の微細組織解析—モンテカルロ法とアトムプローブ解析との比較—」, 日本鉄鋼協会討論会予稿集, (1996)
    - 小野寺秀博, 山崎道夫：「材料科学とコンピュータ」, 材料の科学と工学, 北條英光編著, 裳華房, pp.199-214, (1998)
    - 小野寺秀博：「チタン合金及びチタン金属間化合物材料の設計手法」, 金属, Vol.68, pp.444-449 (1998).
    - 原田広史：「材料設計」, 学振耐熱金属材料第123委員会研究報告, vol.38, No3「21世紀を目指す耐熱材料」(創立40周年記念特別号), pp.185-196 (1997)
    - 原田広史, 村上秀之：「超耐熱合金の設計への展開」, 日本金属学会セミナー・テキスト「計算機シミュレーションを用いた材料開発の基礎と応用」, pp.61-71,(1998)
- (計 9 件)

2) 国外誌

- H.Onodera, T.Abe, K.Kimura, M.Fujita and C.Tanaka: Effect of Atom Configuration in the Ferrite Matrix on the Long-term Creep Strength of Carbon Steels, Proc. of Int. Conf. on Modelling and Simulation in Metallurgical Engineering and Materials Science, Beijing, China, pp.695-700(1996)
- H.Onodera, T.Abe, K.Kimura, M.Fujita and C.Tanaka: Effect of Atom Configuration in the Ferrite Matrix on the Long-term Creep Strength of Carbon Steels, Proc. of Int. Workshop on Modelling and Simulation for Materials Design, Tsukuba, Japan, pp. 132-136(1996)
- H.Onodera and T.Abe: Alloy Design Based on the

- Prediction of Atomic Configuration, Australasia-Pacific Forum on Intelligent Processing and Manufacturing of Materials, Australia, pp.1171-1177(1997)
- H.Harada: Design of Nickel-base Superalloys, Proc. of Int. Workshop on Modelling and Simulation for Materials Design, Tsukuba, Japan, p.251(1996)
- H.Onodera: Design of Titanium Alloys, Intermetallic Compounds and Heat Resistant Ferritic Steels, Computational Materials Design, Springer-Verlag, to be published.
- H.Harada and H.Murakami, Design of Ni-base Superalloys, Computational Materials Design, Springer-Verlag, to be published.

(計 6 件)

# 粒子強化型チタン基複合材料の高温特性評価に関する共同研究

基盤研究

第3研究グループ

萩原益夫, 鰐川周治, 江村 聰

平成9年度

## 要 約

粒子強化型チタン基複合材料は、最近出現した新しいタイプの高温用材料であり、実用化に至るまでには、各種の特性データの取得が必要である。特に、例えばエンジン部品のように、高温下で周期的な応力が加わるような部材への適用を考えた場合には、信頼性確保の観点からも、クリープ／疲労重畠作用下での寿命の評価が必要不可欠である。

本国際共同研究は、金属材料技術研究所が製造した粒子強化型のチタン基複合材料（例えばTi-6Al-2Sn-4Zr-2Mo/10TiB, Ti-6Al-1.7Fe-0.1Si/10TiB）に関して、金属材料技術研究所と韓国科学技術院（KAIST, 責任者：南壽祐材料工学科教授）との間で、高温引張り特性、高温ヤング率、クリープ、クリープ／疲労重畠作用下での疲労寿命、などのデータを分担して取得し、また、高温損傷機構を共同で解析するものである。

平成9年度は、主として、Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo/10TiB複合材料のクリープ特性を評価し、データを解析することにより、定常クリープ速度、活性化エネルギーなどを評価した。また、クリープ／疲労重畠作用下での疲労寿命の評価を一部開始した。次年度以降は、引き続き、このような条件下での疲労寿命を評価するとともに、電子顕微鏡を用いて変形の形態を観察し、損傷の機構を解明する予定である。

## 1 緒言

金属材料技術研究所では、粒子強化型チタン基複合材料に関して、独自の製造手法を開発するとともに密度、ヤング率、引張り強さ、室温高サイクル疲労強度などの基本的データを蓄積してきたが<sup>1)-5)</sup>、高温特性の定量的評価とその解析は不十分である。特にこの粒子強化型チタン基複合材料は、航空機、自動車のエンジン部材が主要な用途と想定されるので、信頼性確保の観点からも、クリープ損傷やクリープ／疲労重畠作用下での損傷と累積を評価し、また、それらの機構を解明しておくことが必要不可欠である。

韓国科学技術院の南教授は、クリープ／疲労重畠作用下での損傷の発生とその累積を材料の微視組織（結晶粒界の構造、基質の金属組織など）と関連づけて評価しており、また、“損傷閾数”という概念を導入して、各種重畠条件での損傷データを統一的に解釈することを試みるなど、この分野の研究で優れた実績を上げている<sup>6)-9)</sup>。

本共同研究は、日韓両国のポテンシャルを有効に結合し、本複合材料の高温特性の評価及び特性発現の機構の解明などを行うものである。共同研究の実施方法は、次のようである。

金属材料技術研究所は、独自の製造手法<sup>1),3)</sup>を用いて、チタン系合金基質中にTiC（炭化チタン）、TiB（硼化チタン）などの耐熱性セラミック粒子を分散させた粒子強化型のチタン基複合材料を製造する。これらについて、引張り特性、ヤング率、室温高サイクル疲労強度、破壊靭性などの基本

特性を評価する。一方、韓国科学技術院は、金属材料技術研究所が製造した粒子強化型のチタン基複合材料に関して、クリープ特性及び疲労／クリープ重畠作用下での損傷の発生過程、累積過程、全寿命などを評価する。

平成9年度は、主として、Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo基質合金及びTi-6Al-2Sn-4Zr-2Mo/10TiB複合材料のクリープ特性の評価に焦点を絞った。すなわち、クリープ曲線を求め、これらデータを解析することにより、定常クリープ速度、活性化エネルギーなどを決定した。また、クリープ／疲労重畠作用下での疲労寿命の評価を一部開始した。平成10年度以降も、引き続き、このような作用下での疲労寿命を評価するとともに、電子顕微鏡を用いて変形の形態を観察し、損傷の機構を解明する予定である。

## 2 複合材料の製造方法

金属材料技術研究所では、素粉末混合法という粉末冶金の製造手法を用いてTi-6Al-2Sn-4Zr-2Mo基質合金及びTi-6Al-2Sn-4Zr-2Mo/10TiB複合材料を製造した。製造工程図を図1に示す。

原料チタン粉末として極低塩素粉末（塩素量は0.002重量%以下）を、また、セラミック粉末として平均粒径が2μmのTiB<sub>2</sub>粉末を用いた。この粉末は真空焼結時にTiBに変態し強化セラミック粒子となる。また母合金粉末として①26.7Ti-33.3Al-26.7Sn-13.3Mo（数字は重量%）および②41.2Al-47.1Zr-11.8Moの2種類の粉末を用いた。チタン粉末及び母合金粉末の粒径は45μm以下である。基質合

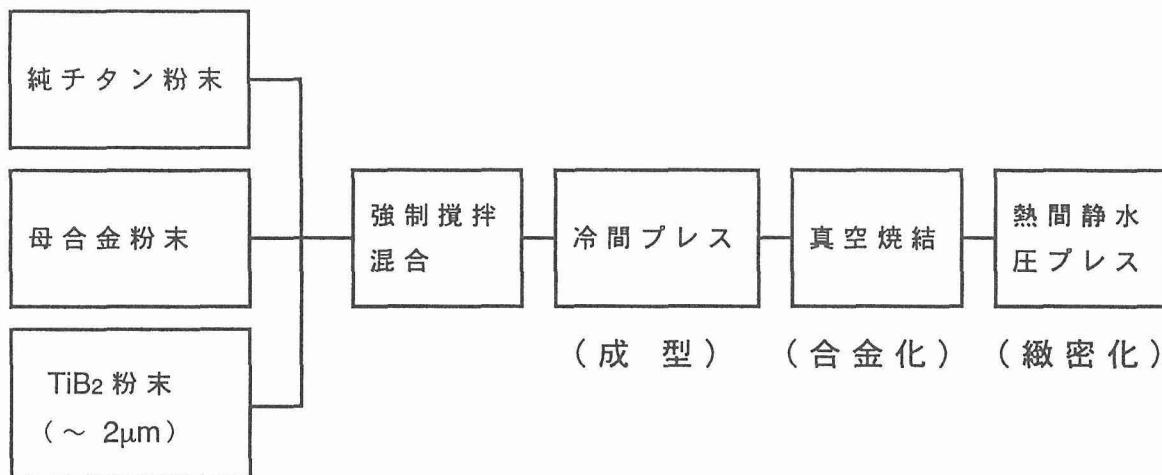


図1 素粉末混合法の製造プロセス

金を製造する場合には、チタン粉末、母合金粉末①及び母合金粉末②を84:7.5:8.5の割合で混合した。また、複合材料を製造する場合には、チタン粉末、母合金粉末①、母合金粉末②および $TiB_2$ を重量比で79.6:6.75:7.65:6.0の割合で混合した。 $TiB_2$ を均一に分散させるためにメカノヒュージョンという強制攪拌混合手法を取り入れた。本混合手法は、V型混合器であらかじめ混合した原料粉末を、狭い隙間を強制的に通過させることにより $TiB_2$ 粉末をバラバラに攪拌して分解し、混合粉末中に均一に分散させるものである。圧縮成型はCIP(冷間静水圧プレス)を用いた。圧縮圧力は400MPaである。また、真空焼結は1573Kで10.8ks間行い、HIP(熱間静水圧プレス)は200MPa、1173K、10.8ksの条件を用いた。

クリープ試験及びクリープ／疲労重疊作用下での疲労寿命の評価は、平行部15mm、直径3.2mm、全長34mmの丸棒試験片を用い、大気中で行った。

### 3 実験結果及び考察

#### 3. 1 金属組織

基質合金及び複合材料の金属組織を図2に示す。素粉末混合法の製造プロセスでは真空焼結終了後は焼結体はベータ相域(1,050°C以上)より炉冷されるので、基質合金及び複合材料の基質部とも、その金属組織はいわゆるコロニー組織となる。HIP処理はベータ変態温度以下の2相域で行われるので、この組織形態はHIP処理後も本質的に変わらない。細長い $\alpha$ 相(hcp相)が幾重にも一方向に揃った領域が一つのコロニー粒であり、その直径は基質合金の場合に100 $\mu m$ 程度である。細長い $\alpha$ 相と黒く見える $\beta$ 相とはバーガースの方位関係を有しており、この $\beta$ 相は変形に際して転位の動きを妨げないので、一つのコロニー粒は、単結晶粒と等価であると見なされている。複合材料の場合には $TiB_2$ の存在が基質部のコロニーの成長を妨げているので、

コロニー粒の大きさは平均で25 $\mu m$ 程度と極めて小さい。このようにコロニー組織は微細化され、一見等軸組織のような形態を呈している。

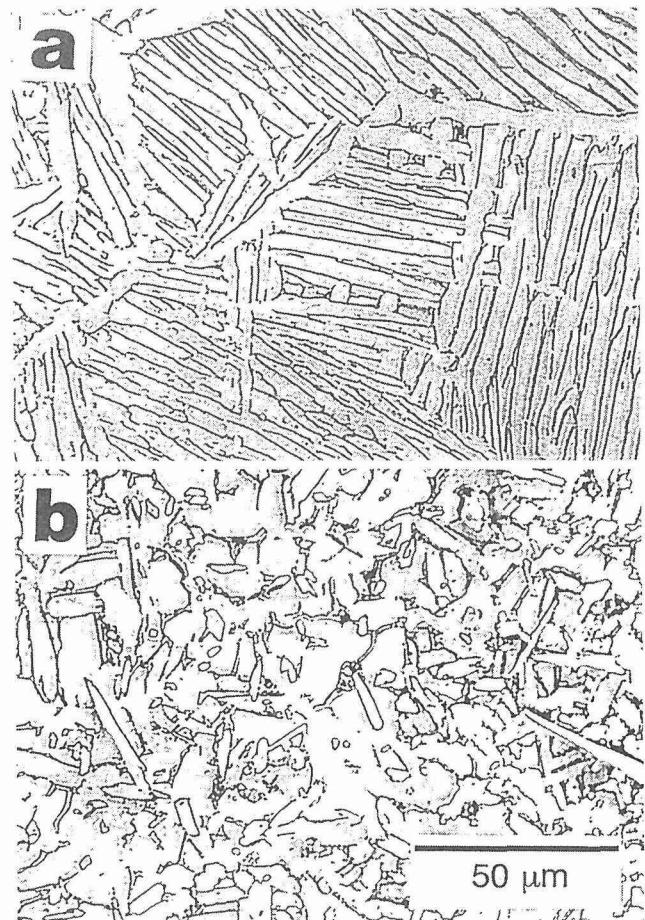


図2 Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo基質合金(a)及びTi-6Al-2Sn-4Zr-2Mo/10TiB複合材料(b)の金属組織

### 3. 2 室温及び高温引張り強さ

図3及び図4に、それぞれ、複合材料の室温及び高温引張り強さを示す。

室温における強さに注目すると、TiBの増加とともに降伏強さ、引張り強さは20MPa/1%TiBの割合で増加しており、基質から粒子への応力伝達は良好に達成されていることが理解できる。なお、基質合金及びTiB量が10%の複合材料の引張り強さは、それぞれ、1059MPa及び1253MPaであった。但し、伸びは急激に低下し、10%TiB材では僅か2%程度である。

両材料とも、温度の上昇とともに、引張り強さはほぼ直線的に低下するが、温度が900K(623°C)付近に達すると、

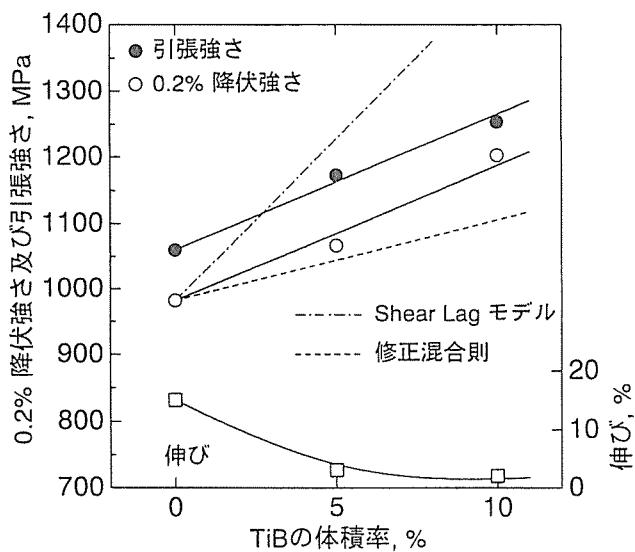


図3 Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo/TiB複合材料の室温引張り強さ

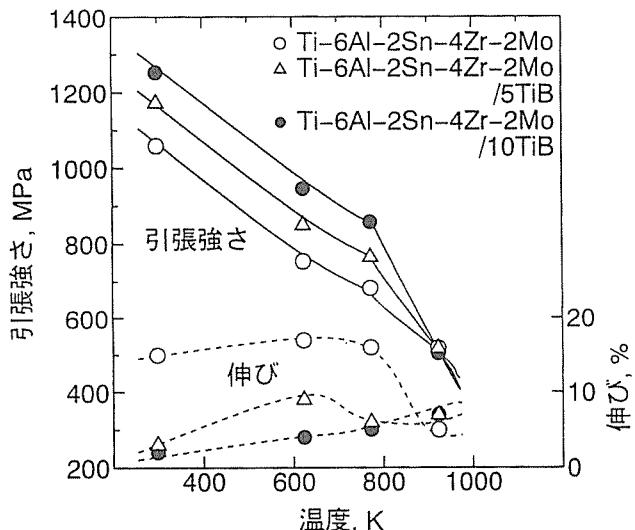


図4 Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo/TiB複合材料の高温引張り強さ

複合材料の引張り強さは基質合金のそれと一致するようになる。これより、900K以上の温度では、基質から粒子への応力の伝達は完全に消滅してしまうと考えられる。

### 3. 3 クリープ特性

図5に、基質合金及び複合材料を300MPaの応力下で525°C, 550°C及び575°Cの3温度でクリープ試験を行った際の、クリープ歪(Creep strain)と試験時間との関係を示す。いずれの試験条件下でも、クリープ歪は複合材料の方が小さな値を示しており、これより、基質合金のクリープ特性はTiBの分散により改善されることが理解できる。また両材料とも、一次クリープ歪み(Primary strain,  $\epsilon_{pri}$ と略す)は、図中に記してあるように、試験温度の上昇とともに増加している。この値は、各試験温度において、基質合金の方が大きい傾向にある。

図6は、図5に示したクリープ歪と試験時間との関係を、クリープ速度(Creep rate)とクリープ歪との関係に整理したものである。但し、各温度、各材料において $\epsilon_{pri}$ 量は異なるので、横軸は $\epsilon/\epsilon_{pri}$ の形に規格化した。クリープ歪量が小さい値のほどクリープ速度は大きくなることが明瞭に理解できる。両材料の、各試験温度における定常クリープ速度(Steady state creep rate, SSCRと略す)は、図中に記した通りであり、同一温度で比較すれば、複合材料の方が小さな値を示した。例えば、525°Cで試験した場合では、基質合金及び複合材料のSSCRは、それぞれ、 $4.25 \times$

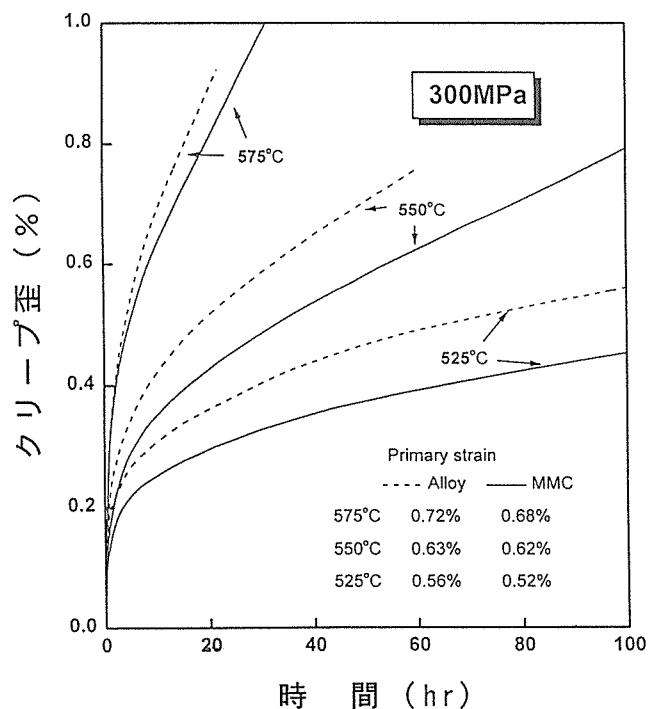


図5 300MPaの応力下、525°C, 550°C及び575°CでのTi-6Al-2Sn-4Zr-2Mo基質合金及びTi-6Al-2Sn-4Zr-2Mo/10TiB複合材料のクリープ曲線

$10^{-9}$  及び  $1.77 \times 10^{-9}$  であった。

クリープ速度を試験温度の逆数に対してプロットした結果を図 7 に示す。各歪量 ( $\varepsilon / \varepsilon_{pri}$ )において、両者は直線関

係にある。また、歪量が大きくなるほど、直線の傾きは大きくなる傾向にある。それぞれの直線の傾きより、(1)式で示したような指数則に基づいて、各  $\varepsilon / \varepsilon_{pri}$  における見掛け上の活性化エネルギー  $Q_a$  を求めてみた。

$$\text{Creep rate } \dot{\varepsilon} = A \sigma^n \exp(-Q/RT) \quad (1)$$

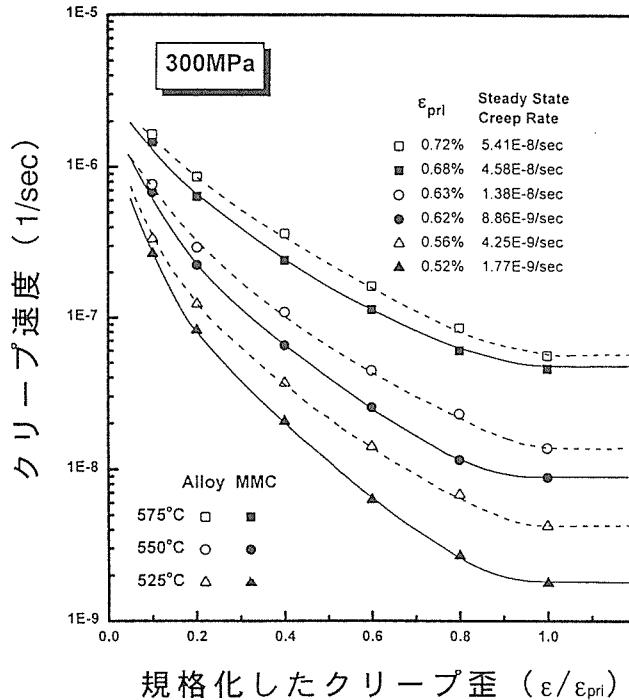


図 6 図 5 より求めたクリープ速度とクリープ歪との関係

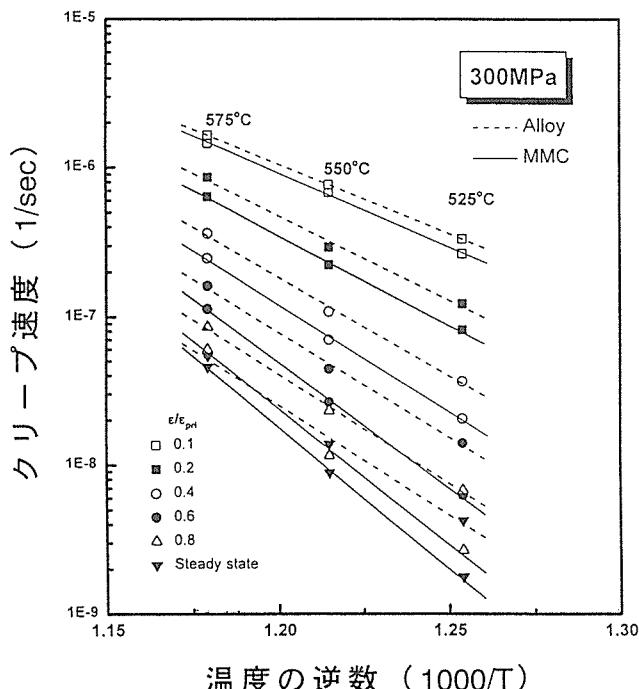


図 7 クリープ速度と温度の逆数との関係

結果を図 8 に示す。これより、歪量が小さいとき、すなわち、クリープの初期段階では、両材料の間で活性化エネルギーに差はないが、定常クリープ域に近づくにつれて大きな差が現れてくる。定常クリープ開始時の活性化エネルギーは、基質合金及び複合材料において、それぞれ、290 kJ/mol 及び 380 kJ/mol である。複合材料の方が約 100 kJ/mol 高い値である。基質合金の活性化エネルギー (290 kJ/mol) は、 $\alpha$ -Ti 中において転位の上昇のクリープ機構が働くときの活性化エネルギー (241 kJ/mol)<sup>10</sup> に極めて近い値である。

図 9 は、応力 300 MPa、試験温度 525°C ~ 575°C の条件の他に、応力 150 MPa、試験温度 625°C ~ 675°C の条件下でクリープ試験をした場合の定常クリープ速度 SSCR を、温度の逆数に対してプロットしたものである。この図で注目すべきことは、300 MPa / 525°C ~ 575°C の試験条件下では複合材料の方が高い SSCR 値を示すが (図 6 参照)、150 MPa / 625°C ~ 675°C の試験条件下では、両材料は同一の SSCR 値を示した、ということである。図 3 の高温引張り試験の結果で見たように、900 K (623°C) 付近で両材料の強度は一致

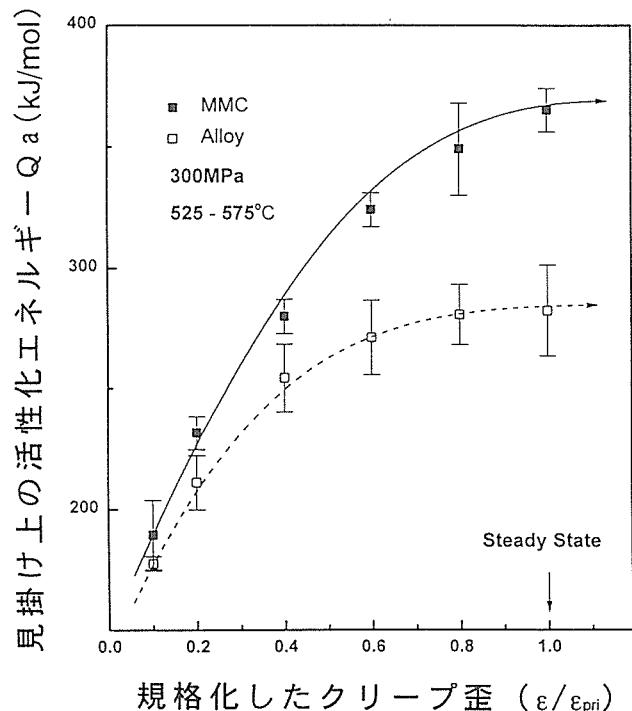


図 8 見掛け上の活性化エネルギーと規格化したクリープ歪との関係

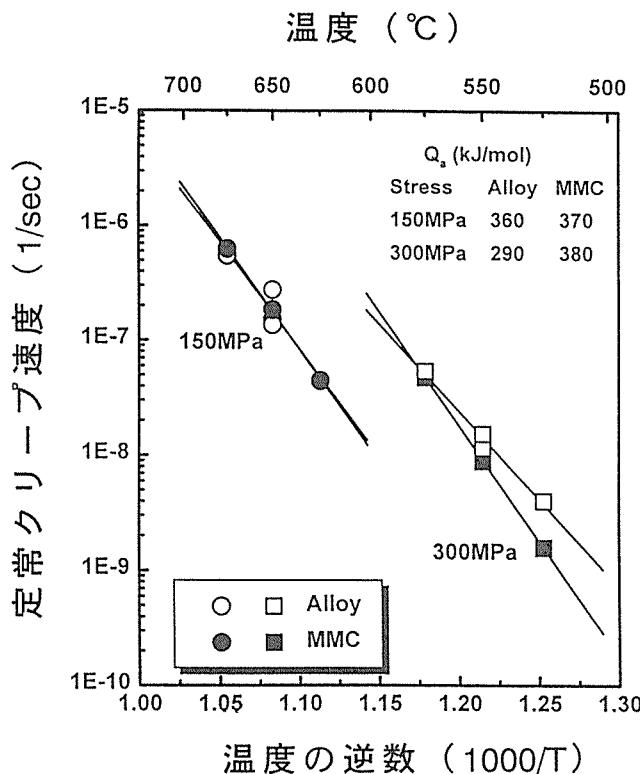


図9 クリープ速度と試験温度との関係

しており、この温度以上では強度に対する複合化の効果は認められない。従って、クリープ試験を行った場合でも、900K(623°C)以上では複合化の効果は現れず、両材料は同一のSSCR値を示したと考えられる。

定常クリープ速度を応力に対してプロットした結果を図10に示す。試験温度は550°C及び650°Cの2温度である。このプロットの傾きから、(1)式の指數則中のnの値を決定することが出来る。図中に記したように、この試験条件下では、両材料のn値は4から6.5の範囲にある。また、n値は複合材料の方が小さい傾向にある。

クリープの機構に関しては、n値が3から5の範囲では転位の上昇(Dislocation climb)が、また、n値が3未満の場合には、界面のすべり及び拡散がクリープを律則する機構と云われている。本基質合金及び複合材料では、そのn値の範囲より、転位の上昇が、すなわち転位クリープがクリープの律則機構と考えられよう。

図5から図10までのデータから理解できたように、基質合金中にTiB粒子を分散させることは、クリープ特性を向上させる上で効果的であった。具体的には、クリープ歪(Creep strain), 定常クリープ速度(SSCS)は減少した。また、一次クリープ歪み(Primary creep strain)も複合材料の方が小さい値を示した。

次に、TiB粒子の分散により、何故にクリープ特性が向上したかについて検討する。先に述べたように、本試験条件

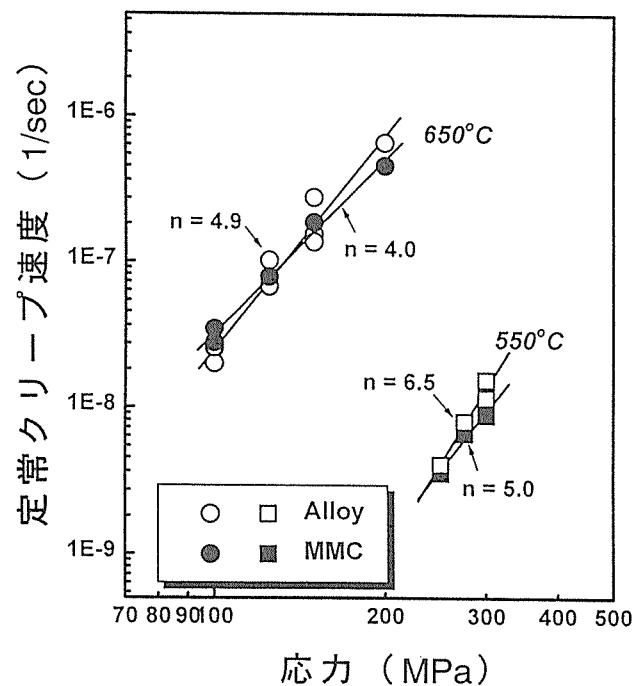


図10 定常クリープ速度と応力との関係

の範囲内では、転位の上昇がクリープの律則機構であった。それ故に、基質合金と複合材料とのクリープ特性の違いを検討する際には、両材料中の転位挙動(転位の動き易さ、転位の移動距離、転位の分布状態など)の違いを議論する必要がある。

複合材料において、クリープ特性の向上に寄与した因子としては、引張り強さの向上及びヤング率の向上、の二つがまず挙げられる。またマイクロメカニクス的な視点からは、転位の挙動に影響を与える因子として、次のような因子が考えられる。まず、可動転位の運動を阻止する効果(バリケード効果)としては、微少なセラミック粒子の存在が挙げられる。転位の発生及びその不均一分布をもたらす因子としては、基質と粒子との熱膨張係数が異なることに基づく熱膨張係数不整合及び塑性的基質と弾性的粒子との間の格子不整合の二つが考えられる。スリップパスを短くする因子としては、基質部のコロニー組織の微細化が挙げられる<sup>11)</sup>。

可動転位の動きを阻止するためには、粒子は微細なほど(例えば粒径は1μm以下)効果的である。本複合材料では、TiBの平均幅は2μmであるが平均長さは20μmにも達しているので、バリケード効果は有効に作動していないと考えるのが妥当であろう。また、チタン合金とTiBとは室温から高温に至るまで熱膨張係数はほぼ等しいとされている<sup>12)</sup>。さらに、チタン合金とTiBとの界面は整合であることが報告されている<sup>12)</sup>。従って本複合材料では、熱膨張係数不整合強化や格子不整合に基づく転位の発生は無視しても差

し支えないと考えられる。このようなことから、クリープ特性の向上に寄与する因子としては、(1)引張り強さの上昇、(2)ヤング率の上昇及び(3)基質部の金属組織の微細化、の三つが特に重要と考えられる。

以下にこれらの三つの因子について検討してみる。

#### (1) 引張り強さの上昇による寄与

他の金属組織因子が全く同じであり、引張り強さだけが違う場合には、引張り強さの高い材料の方が優れたクリープ特性を示すであろう。ある定荷重で試験した場合では、最大引張り強さで規格化した値、すなわち、相対荷重は両材料で異なるからである。図3で見たように、複合材料の方は基質合金よりも100MPa程高い引張り強さを示しており、これは、クリープ特性の向上に一部寄与したと考えられる。

#### (2) ヤング率の上昇による寄与

TiBを10%分散させた複合材料のヤング率は140GPaであり基質合金(119GPa)と比較して17.6%増加する。クリープ試験に際して、基質も粒子も同じ量だけ歪む(弾性変形する)と仮定すると、複合材料の基質部と基質合金と同じ量の歪を与えるためには、複合材料では17.6%増しの高い応力を負荷することが必要である。逆に言うと、同一負荷荷重を掛けた場合には、複合材料の基質部の負荷荷重は未強化の基質合金と比較して17.6%低いということである。これはクリープ特性の向上に大きな寄与をなそう。

#### (3) 基質部の金属組織の微細化による寄与

本効果を具体的に見積もるために、複合材料の基質部分と同じ大きさのコロニー組織を持つ未強化の材料についてクリープ試験を行い、その結果を基質合金のそれと比較するのが効果的である。但し、コロニー組織は、材料を高温のベータ単相域から空冷した際に得られる金属組織であり、材料をベータ単相域に保持した時点でベータ結晶粒の粗大化が急激に起こるため、コロニー組織は常に粗大である。すなわち、複合材料ではない通常の材料では、コロニーの直径を本複合材料のように25μm程度に微細化することは事実上不可能である。そこで、コロニー粒径の異なる材料間のクリープ特性の違いを理解するために、次のようなデータを参照してみることにする。

報告者は、以前に、Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Moと特性的にまた金属組織的にはほぼ同じであるTi-6Al-4V合金に関して、微細な針状 $\alpha$ 相の金属組織を持つ場合と粗いコロニー組織(コロニー粒径は約100μm)を持つ場合とで、クリープ特性の違いを評価してみた<sup>13)</sup>。この二つの金属組織及び400°C/539PMaの条件下でのクリープ試験結果を、図11及び図12に示す。微細な針状 $\alpha$ 相組織(図11b、 $\alpha$ 相の幅は約10μm)と複合材料の基質部の微細なコロニー組織(コロニー粒径は約25μm)とは、すべり線の長さが異なるので、両組織の変形挙動は厳密には同じではない。しかしながら、図11に示した二つの金属組織のクリープ特性を比較すること

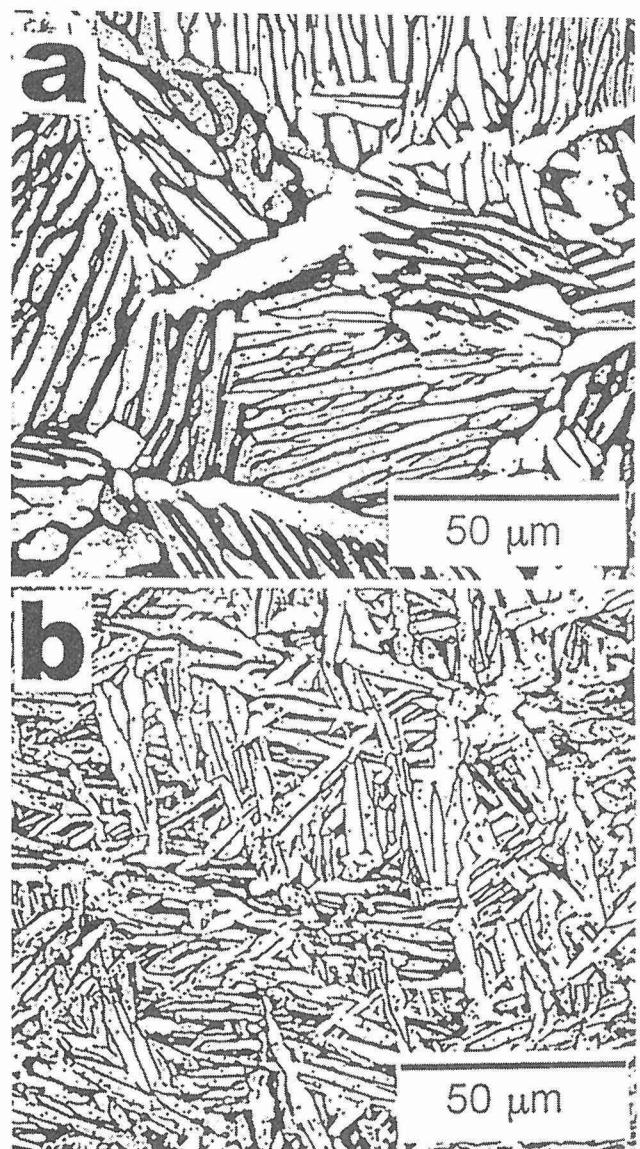


図11 Ti-6Al-4V合金における微細な針状 $\alpha$ 相組織(a)と粗いコロニー組織(b)

とは、クリープ特性に及ぼすコロニー組織の微細化の影響を定性的に把握することは可能であろう。なお、この微細な針状 $\alpha$ 相組織は、報告者が考案した新しい素粉末混合法の製造法<sup>14)</sup>を用いて出現させたものである。またこの針状 $\alpha$ 相組織において、変形時のすべり方向は幅方向であり、従って、すべり線の長さはこの幅と一致していることが明らかにされている<sup>14)</sup>。図12から明らかなように、微細な針状 $\alpha$ 相組織は、粗いコロニー組織よりも、クリープ歪、定常クリープ速度はいずれも小さく、優れたクリープ特性を示している。

Choら<sup>15)</sup>は、溶解法で製造したTi-6Al-2Sn-4Zr-2Moに関して、転位クリープ機構が支配的なような実験条件下では、 $\alpha$ 相の微細化により、クリープ特性が向上することを報

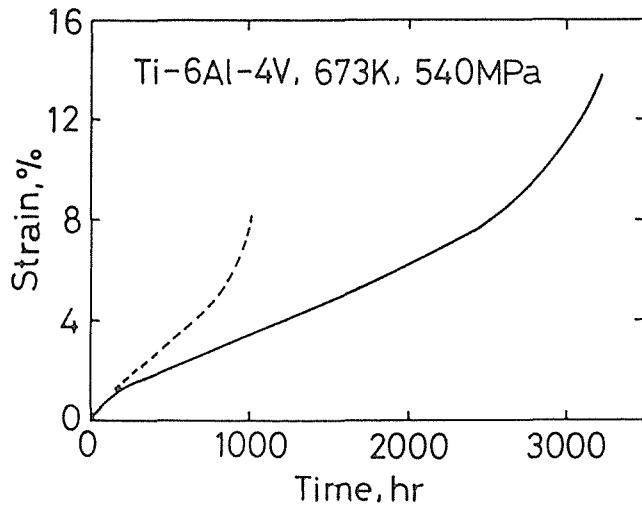


図12 Ti-6Al-4V合金の539PMaの応力下、400°Cでの微細針状 $\alpha$ 相組織と粗いコロニー組織のクリープ曲線

告している。また、電子顕微鏡観察から、 $\alpha/\beta$ 界面は転位の動きに対して障壁となること、転位は個々の $\alpha$ 相内に閉じこめられていること、などの事実を観察し、これより、クリープ変形は $\alpha$ 相の幅（あるいは直径）に律則されており、幅が小さくなるほど、すなわち、すべり線の長さが短くなるほどクリープ抵抗は増加すると考察している。また Mishraら<sup>16)</sup>も、転位の上昇に関するWeetmanモデルに基づけば、すべり帶の長さの違いの観点から、クリープ特性の金属組織依存性を説明できるとしている。

基質合金と複合材料とで活性化エネルギーが異なることも、今まで述べた三つの要因が関与していることと考えられるが、詳細を議論するためには、例えば、この値の試験条件依存性を測定するなどの、より定量的なデータの取得が必要である。

### 3. 4 クリープ／疲労重畠作用下での疲労特性

Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo基質合金及びTi-6Al-2Sn-4Zr-2Mo/10TiB複合材料に関して、負荷温度、全歪域、クリープ保持時間を変化させて、クリープ／疲労重畠作用下での損傷の発生とその累積過程を調べた。結果の一例を図13及び図14に示す。図13は、基質合金を650°C(923K)において、全歪域 $\Delta\epsilon = \pm 2.5\%$ 、保持時間10分間の条件で疲労試験を行った際の引張り最大応力の変化を示したものである。クリープ保持を行わない場合（■印）と比較して、クリープ保持（○印）により、引張り最大応力は疲労試験の開始直後より大幅に減少することが解る。図14は、複合材料に関して、同様な実験を行ったものである。10分間のクリープ保持により、引張り最大応力は大幅に減少することは図13の結果と同じであるが、疲労繰り返し数は大幅に増加していることに注目したい。すなわち、基質合金のクリープ／疲労重畠作用下での疲労寿命は、TiBの分散により大幅に向上す

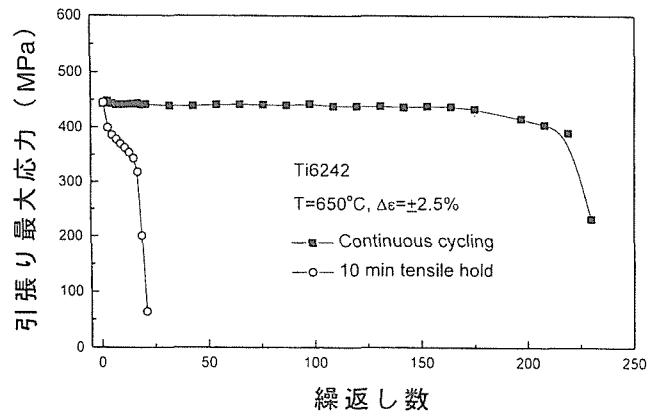


図13 Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo基質合金のクリープ／疲労重畠作用下での繰返し数と引張り最大応力の関係

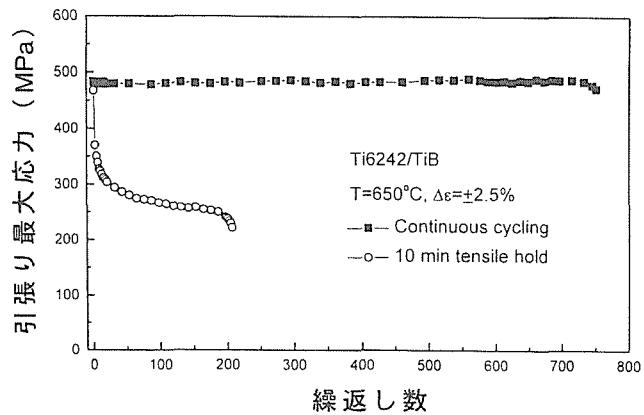


図14 Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo/10TiB複合材料のクリープ／疲労重畠作用下での繰返し数と引張り最大応力の関係

ることが確認できた。

## 4 結言

今回の共同研究により、粒子分散型チタン基複合材料のクリープ特性及びクリープ／疲労重畠作用下での疲労特性は、粒子が分散していない場合と比較して、著しく向上することを認めた。特に、クリープ／疲労重畠作用下での疲労特性に関するこのようなポジティブな知見は、本共同研究によって初めて明らかとなった知見である。現在においても、クリープ試験は継続中であり、また、試験温度、負荷加重、全歪量などの試験条件を種々変化させて、クリープ／疲労重畠作用下での疲労データを取得中である。さらに、損傷の発生過程、その累積過程に関しても、走査型電子顕微鏡及び透過型電子顕微鏡を用いて検討を行っている。

## 参考文献

- 1) M.Hagiwara, S.Emura, Y.Kawabe, N.Arimoto and

- H. Suzuki: ISIJ Int, 32(1992), 909.
- 2) 江村 聰, 萩原益夫, 河部義邦: 粉体および粉末冶金, 43(1996), 433.
  - 3) 萩原益夫, 江村 聰, 河部義邦, 鉄と鋼: 83(1997), 821.
  - 4) 新家光雄, 高橋志郎, 萩原益夫, 河部義邦, 金成俊: 鉄と鋼, 84(1998), 452.
  - 5) 萩原益夫, 金成俊, 江村 聰, 河部義邦: 鉄と鋼, 83(1997), 821.
  - 6) Jin Wan Hong, Soo Woo Nam and Kyong-Tschong Rie: J.Mater.Sci., 20(1985), 3763.
  - 7) Soo Woo Nam, Jin Wan Hong and Kyong-Tschong Rie: Met.Trans., 19A(1988), 121.
  - 8) Young Cheol Yoon and Soo Woo Nam: J.Mater.Sci., Letters, 13(1994), 1270.
  - 9) Soo Woo Nam, Young Cheol Yoon, Baig Gyu Choi, Je Min Lee and Jin Wan Hong :Met.Trans., 27A(1996), 1273.
  - 10) R.S.Mishra and D.Banerjee: Mater.Sci.Eng.A, 130(1990), 151.
  - 11) S.Ranganath: J.Mater.Sci., 32(1997), 1.
  - 12) 斎藤 卓, 古田忠彦: 豊田中央研究所R&Dレビュー, 29(1994), 49.
  - 13) Masuo Hagiwara, Yoshikuni Kawabe, Yoshinari Kaieda and Shin Miura: Titanium'92, ed. by F.H. Froes and I.L.Caplan, TMS, Warrendale, (1993), 2511.
  - 14) Masuo Hagiwara, Yoshikuni Kawabe, Yoshinari Kaieda and Shin Miura: ISIJ Int, 31 (1991), 922.
  - 15) W.Cho, J.W.Jones, J.E.Allison and W.T.Donlon: Pro.6th World Conf.on Titanium, (1989), 187.
  - 16) R.S.Mishra and D.Banerjee: Mater.Sci.Engng A130, (1990), 151.

### 研究発表

(口頭)

- 1) Improved High Cycle Fatigue Properties of Titanium-Based Particulate Composites: M.Hagiwara, S.Emura, Y.Kawabe and S.J.Kim, 米国TMS年会, Orlando, 1997.2.
- 2) The Effect of Matrix Microstructure on the Mechanical Properties of  $Ti_3Al/TiB$  Particulate Composites: S.Emura, M.Hagiwara and Y.Kawabe, 米国TMS年会, Orlando, 1997.2.
- 3) 粒子強化型チタン基複合材料の高サイクル疲労強度に

及ぼす基質の金属組織の影響: 萩原益夫, 日本鉄鋼協会, 1997.9.

- 4) Low Cost Synthesis and Property Evaluation of P/M Ti Alloys and Ti-Based Particulate Composites: M.Hagiwara, 韓国金属・材料学会招待講演, 1997.10.
- 5) Low Cost Synthesis of P/M Ti Alloys and Ti-Based Particulate Composites with Improved High Cycle Fatigue Strength: M.Hagiwara, S.Emura, Y. Kawabe and S.J.Kim, 米国TMS年会, San Antonio, 1998.2.
- 6) P/M Synthesis of Titanium Alloy-Based particulate Composites and Their Properties: M.Hagiwara, S.Emura, S.J.Kim and M.Niinomi, PRICM -3, Hawaii, 1998.7.

(誌上)

- 1) 粒子強化型P/M Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo/TiB複合材料の製造と特性評価: 萩原益夫, 江村 聰, 河部義邦, 鉄と鋼, 83(1997), 821.
- 2) TiB粒子強化Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo/10TiB合金複合材料の破壊靭性: 新家光雄, 高橋志郎, 萩原益夫, 河部義邦, 金成俊, 鉄と鋼, 84(1998), 452.
- 3) 粉末冶金法 $Ti_3Al-Nb$ 金属間化合物の金属組織制御による高サイクル疲労特性の改善: 江村聰, 萩原益夫, 河部義邦, 日本国金属学会誌, 62(1998), 621.
- 4) Low Cost Synthesis and Property Evaluation of BE P/M Titanium Alloys and Ti-Based Particulate Composites: M.Hagiwara and S.J. Kim, Metals and Materials, Korean Institute of Metals and Materials, 4(1998), 141.
- 5) 粒子強化型 P/M Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo/10TiB複合材料の基質の金属組織制御による高サイクル疲労強度の向上: 萩原益夫, 金成俊, 江村 聰, 河部義邦, 鉄と鋼, 84(1998), 679.
- 6) Blended Elemental P/M Synthesis of Ti-6Al-1.7Fe-0.1Si Alloy with Improved High Cycle Fatigue Strength, M.Hagiwara, S.J.Kim and S.Emura, Scripta Materialia, 39(1998), 1185.
- 7) Modulated Microstructure in Ti-22Al-11Nb-4Mo Alloy, F.Tang, S.Emura and M.Hagiwara, Scripta Materialia, 40(1999), 471.
- 8) チタン合金の疲労のメカニズム: 萩原益夫, まてりあ, 37(1998), 35.

# 非平衡、および非化学量論組成を有する金属間化合物相の局所構造ゆらぎに関する研究

振興調整費重点基礎研究

第3研究グループ

阿部英司、中村森彦

平成9年度

## 要 約

金属間化合物合金は、固溶型合金においては発現し得ない特性を示す可能性を秘めており、次世代の新材料として広い分野にわたり注目されている。その構造は異種金属元素の規則配列により特徴づけられるが、実際に作製された試料中では局的にこの規則配列がしばしば乱れることがある。本研究は種々の金属間化合物相の微細構造を、高分解能電子顕微鏡を用いた直接観察により調べた。TiAl化合物については、逆位相境界や準安定相の構造を決定した。ZnMgRE (RE: 希土類元素) 準結晶化合物に関しては、新たなタイプの構造モデルを構築した。いずれも直接観察法を用いることによってのみ可能な結果であることを強調したい。

## I 緒言

2種以上の金属(または半金属)元素により構成される化合物群が金属間化合物と称されるものである。その構造は異種金属原子同士の強い結合力により構築されており、通常の固溶型合金においては発現し得ない種々の特性を示す。金属間化合物相の多くは非化学量論組成においても形成されるが、この際の過剰原子は局的に同種原子対や空孔、もしくは短範囲で母相とは異なる規則領域を形成することにより全体のバランスをとっている。このような微小領域の構造ゆらぎは規則構造特有であり、その詳細な微細構造評価は、金属間化合物材料の特性発現機構の本質的な理解へむけて重要である。本研究は、透過型電子顕微鏡(以下電顕)を用いてその構造評価を試みるものである。

電子は結晶の静電ポテンシャルとの相互作用により散乱されるが、その原子散乱振幅はX線のそれに比べ $10^4$ 程度大きい。従ってわずかな試料片からでも十分な回折強度を得ることが可能である。さらに電子は電子レンズ(磁界型)を用いて光学的に「曲げる」ことが可能なため、回折パターンに直接対応する実空間情報を同時に得ることができる。特に多数の回折波を用いて結像される高分解能電顕像には、試料中の原子配列を直接反映するコントラストが観察される。このような利点ゆえ、電顕法は上述したような非周期原子配列を含む極微小領域の構造解析に優れた威力を發揮する。最近では、電界放射型電子銃の採用により $1\text{ nm}\phi$ 以下の領域の化学分析(組成、結合状態など)も同時に行うことが可能となっている。

本研究は固相、気相急冷法といった非平衡プロセスを経て作製された $\gamma$ -TiAl相をベースとする試料の微細構造を解析する。得られる知見は、現在実用化へむけて最も注目

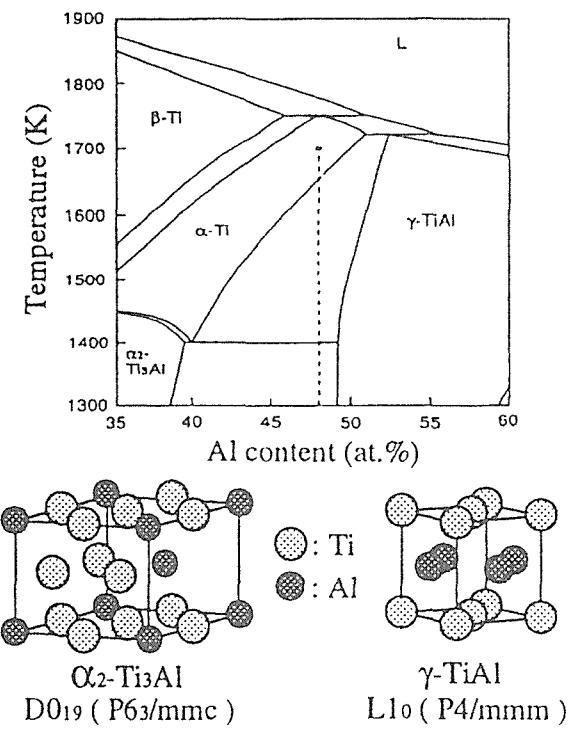
されているTiAl基合金材料の微細組織制御法に関する指針を与える。また、結晶には許されない回転対称性(5回、10回など)を示す金属間化合物相の準結晶構造を、高分解能電顕法による直接観察をもとに議論する。

## II 固相急冷により形成された準安定 $\gamma$ -TiAl相の微細構造

$\gamma$ -TiAl(L1<sub>0</sub>型: 規則fct相)金属間化合物相をベースとするTi-Al合金は、軽量耐熱材料として近年注目されている。これまでの研究により、体積率としてわずか(10%以下)の $\alpha_2$ -Ti<sub>3</sub>Al相(D0<sub>19</sub>型: 規則hcp相)を含む2相合金がバランスのとれた機械的特性を示すことが知られている。2相合金を用いる大きな利点の一つは、その微細組織形態に依存してその特性を大きく変えることができる。従って、目的に応じた特性実現のための微細組織制御法の確立は必要不可欠である。

2相状態はTiAlよりもTi過剰側(Ti-rich)のTi-Al合金において実現される(図II-1)。この組成では高温域(例えばTi-48at.%Al合金では1380°C以上)で不規則 $\alpha$ 単相になり、この $\alpha$ 相を出発点とする相変態を利用した微細組織制御が有効である。我々は、 $\alpha$ 相の連続冷却中に準安定的に形成される微細組織に着目してきた。

Ti-48at.%Al合金(以下組成はat.%)を高温 $\alpha$ 相領域で一定時間保持した後に水焼き入れして急冷すると、平衡状態では起こり得ない $\alpha$ - $\gamma$ 相変態(マッシュ変態と呼ばれる)が進行し、Tiを過剰に含む $\gamma$ -TiAl相が形成される。その微細構造として最も特徴的なのは、規則構造特有の欠陥である逆位相境界(Antiphase Boundary: APB)の形成である。通常、APBは不規則-規則変態の際に、それぞれ独立に成長した規則ドメイン同士が出会った結果として生じ

図II-1 Ti-Al<sub>2</sub>元系の平衡状態図

る。しかし、 $\gamma$ -TiAl相は融点までその規則配列が安定なBerthollide型の化合物であるため、なぜAPBが形成されるのかという議論は単純ではなく、未だ解明されていない。最近の報告によれば、この準安定 $\gamma$ 相中のAPB構造が、単純な $(1/2)<101>$ 変位だけでは説明できないことが回折コントラスト解析により指摘されている。本研究は、このAPBを高分解能電顕を用いて直接観察することにより、その構造の特徴を議論する。

## II-1 実験方法

アーク溶解にてTi-48Al合金を作製した。合金の一部を切りだし、タンタル箔に包み、1683Kで4時間熱処理した後に氷水急冷した。ドメインの成長過程を調べるために、急冷した試料の一部を1237Kで30秒熱処理した。電顕観察用の薄膜は、ツインジェット電解研磨により作製した。観察には、点分解能0.17nmを有する加速電圧400kVの透過電子顕微鏡を用いた。

## II-2 結果および考察

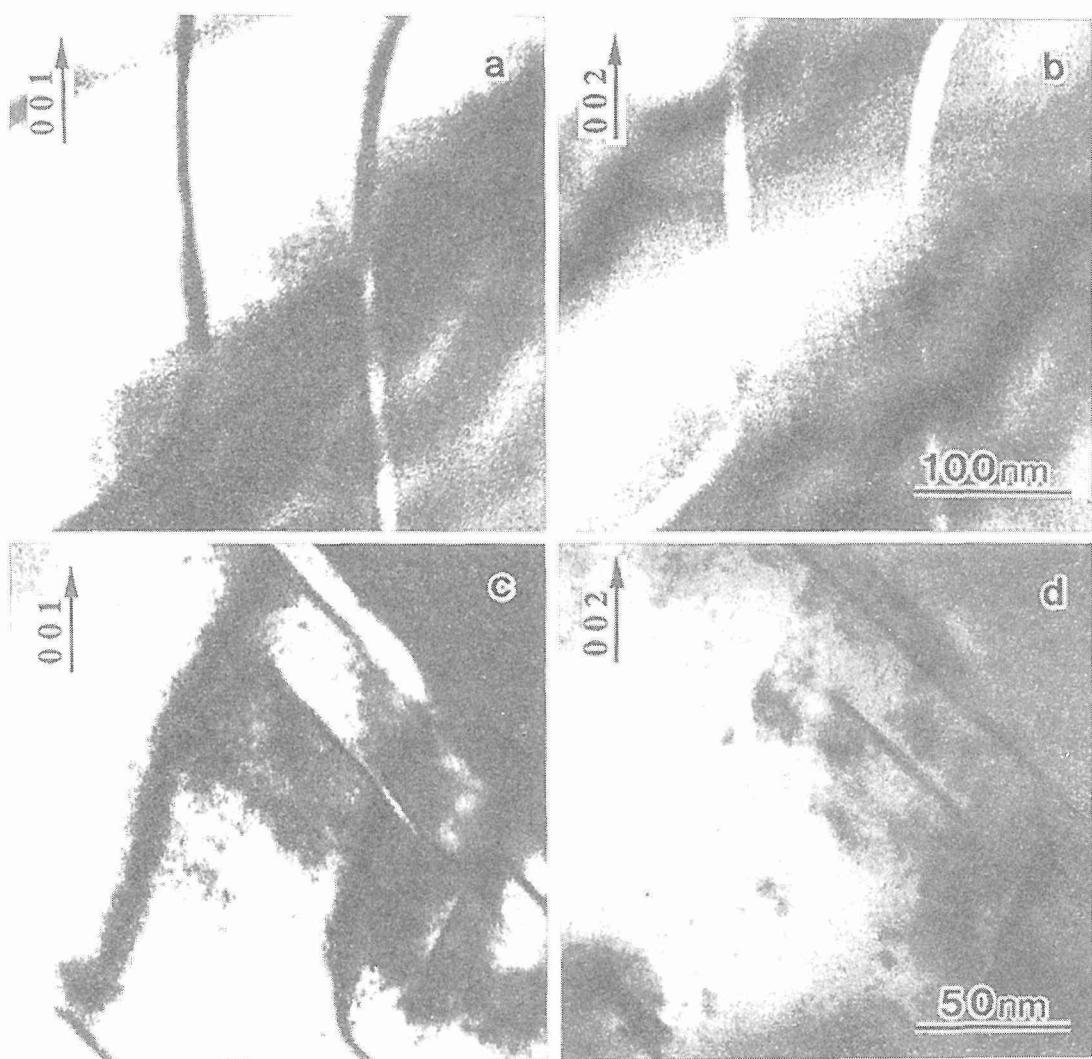
急冷したままの試料から得られた電顕像を図II-2に示す。a, cは001超格子反射を、b, dは002基本格子反射を用いて撮影された暗視野像である。a, c暗視野像中に見られる黒い曲線状のコントラストがAPBである。これらのAPBコントラストが、bでは白く反転して残存するのに対し、dではほぼ消失する様子が見て取れる。もしAPB変位ベクトルが $(1/2)<101>$ になっているのであれば、002基本格子反射による暗視野像ではAPBコントラストが常に消失するはずで

ある( $g \cdot R =$ 整数値)。c, dに見られるAPBはこのケースに対応している。一方、a, cに現れているAPBコントラストは、単純に半位相シフトしただけの構造とはなっていないことを示唆している。以下、この境界構造をCB(complex boundary)と表す。図II-2の回折コントラストの結果は、異なる変位ベクトルRによって特徴づけられる2つのタイプの境界構造が存在することを意味する。

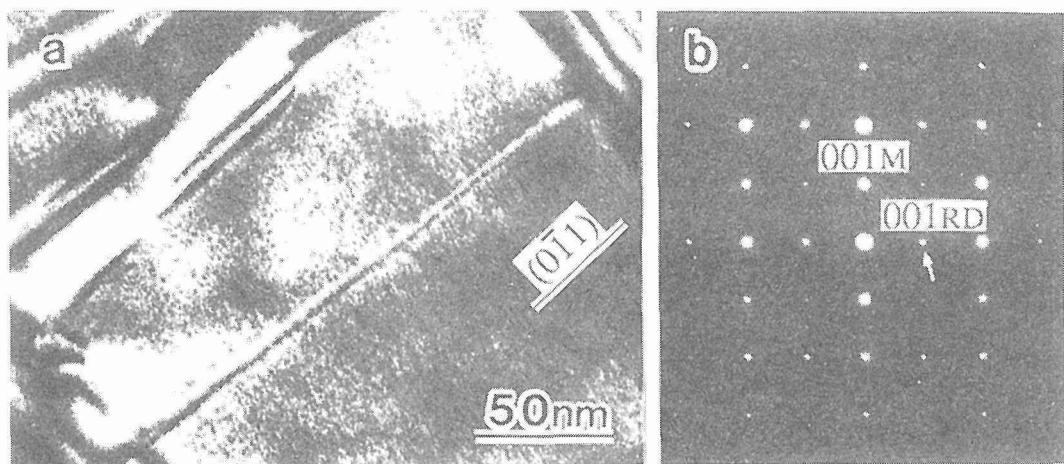
CBは、短時間の熱処理をした試料中に多く観察される傾向にある。図II-3にその電顕像を示す。対応する[100]入射の制限視野回折パターンには、c軸が90度回転したドメイン(回転ドメイン)の存在を示すと考えられる余反射が現れている。aの暗視野像は、bに矢印で示した余反射を用いて結像されたものである。aに見られるCBのコントラストは、002, 020反射を用いた暗視野像中においても消失しない。

このCBの高分解能電顕像を図II-4aに示す。像中にはc軸方向にd(002)の2倍周期のコントラストが明瞭に認められる。これはL<sub>1</sub><sub>0</sub>構造中のTiとAlの規則配列に直接対応するものである(規則コントラスト)。CBにおいてこの規則コントラストの向きが直行しており、(図中白線)5nm程度の薄い回転ドメインとなっていることが一目瞭然である。この高分解能像の領域の原子配列モデルを図II-4bに示す。着目すべき点は、回転ドメイン領域を挟んだ両側の領域が、逆位相ドメインの関係となっていることである。これが暗視野像中にAPBフリンジコントラストを生じさせていると考えられる。さらに重要な点は、回転ドメイン内で基本格子面の「曲がり」が観察されることである。この曲がりは、 $\gamma$ -TiAl相の軸比(2%程c軸が長い)に起因して、回転ドメインを含む周辺に生じる格子歪みを緩和するために生じていると考えられる。この基本格子面の曲がりゆえ、結果として回転ドメインを挟んだ両側で余分なシフト(図中 $\Delta R$ )が存在することになる。これが基本格子反射で結像される暗視野像中に現れるコントラストを生じる原因となる。以上から、単純なAPBではないCBにおいては、数nmオーダーの薄い回転ドメインが形成されていることが明かとなった。

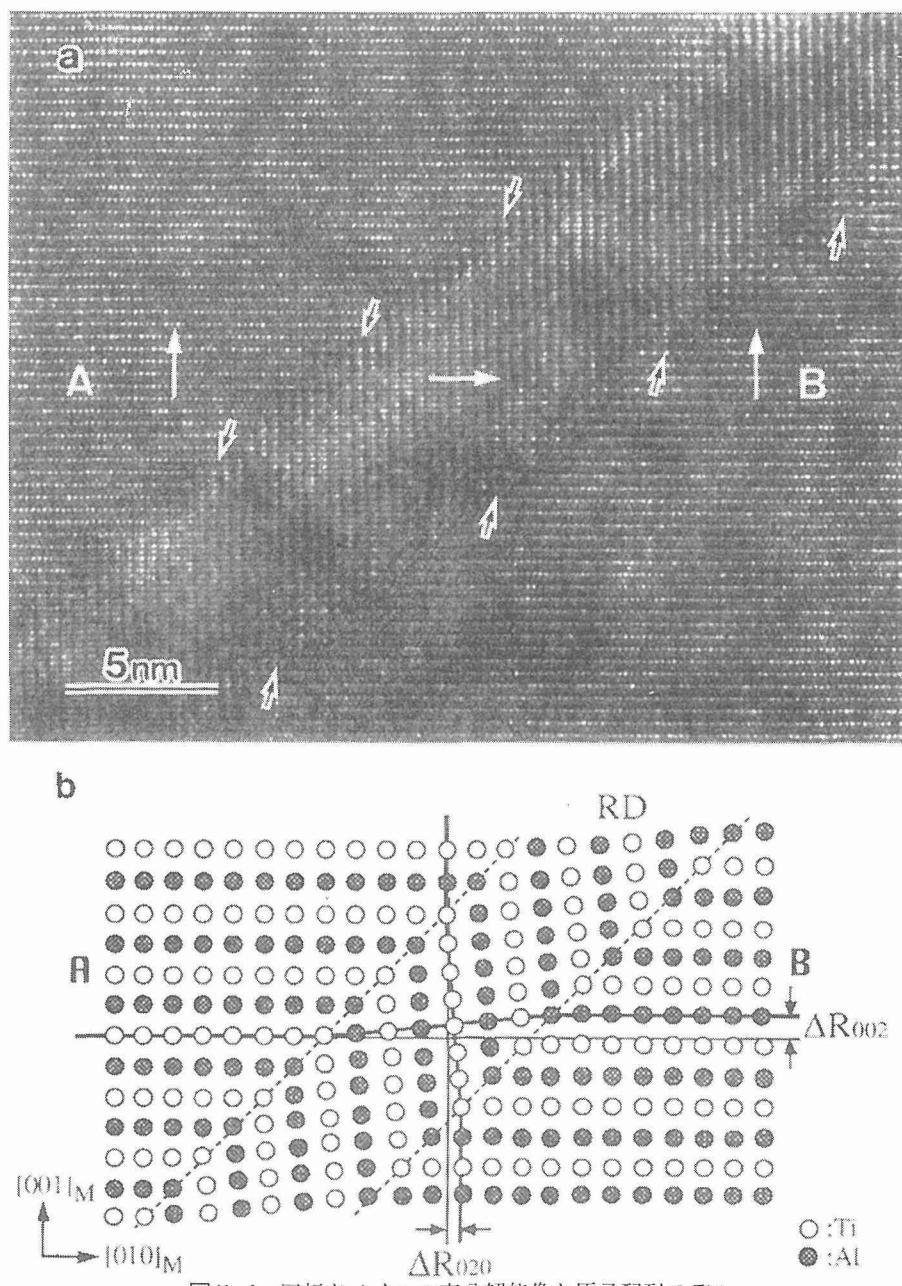
ここで、この回転ドメインが以下にして形成されたか、そのプロセスを考えてみる。本研究で観察された逆位相境界は非平衡 $\alpha$ - $\gamma$ 相変態に起因するものである。これはマッシブ変態と呼ばれるもので、そのメカニズムはまだ解明されていないが、巨視的な成長界面の移動により進行する。APBの形成は相変態進行中における成長界面での原子のミスアレンジメントであると考えられる。この過程中、まず位相シフトしたのみの境界(APB)が形成され、その後に界面エネルギーを緩和するため回転ドメインが形成されたと考えるのが自然である。事実、第1原理による計算から $\gamma$ -TiAl相のAPB形成エネルギーは、他の典型的な規則合金相と比較して比較的高いことが指摘されている。回転ドメイン形成過程は原子の短範囲拡散によって進行するが、



図II-2 固相急冷したTi-48Al合金から得られた透過電顕像



図II-3 回転ドメインを示す暗視野像と電子回折パターン



図II-4 回転ドメインの高分解能像と原子配列モデル

これが急冷中といったわずかな時間において行われることから、不定比性に起因して過剰空孔を生じ促進されているという状況が予測される。

### III 気相急冷により作製されたTiAl合金薄膜の微細構造

前章でも述べたように、TiAl合金の組織制御法の確立は重要な課題である。鍵となるのは $\alpha-\gamma$ 相変態機構の解明であるが、この系における高温域(1273K以上)の相平衡や、この温度域で起こり得る相変態機構に関してはまだ不明な点が多い。これらに関する情報を得る目的で気相急冷法

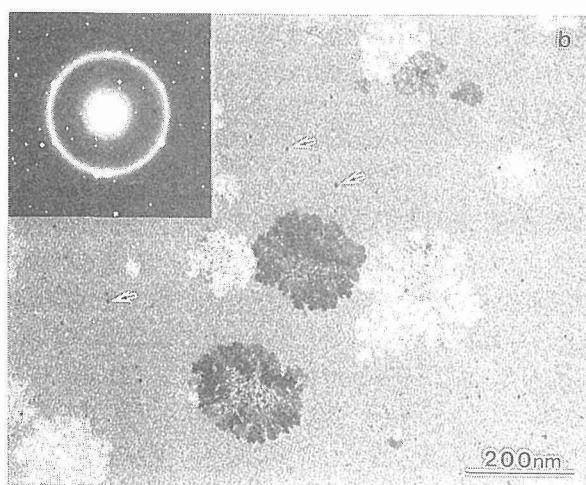
によりTi-Al非晶質薄膜を作製し、熱処理によりその結晶化過程を透過電顕を用いて調べた。

#### III-1 実験方法

スパッタリング法により厚さ数10nm程度のTi-48Al合金薄膜を作製し、種々の熱処理を施すことにより非平衡プロセスを経た結晶化過程を観察した。

#### III-2 結果および考察

図III-1に800Kで1時間熱処理したTi-Al非晶質薄膜の電顕像を示す。結晶化が進行していることが分かる。図中、矢印で示した小さな析出相は不規則 $\alpha$ 相であった。不規則 $\alpha$ 相は固相急冷によっては凍結されないことが知られて



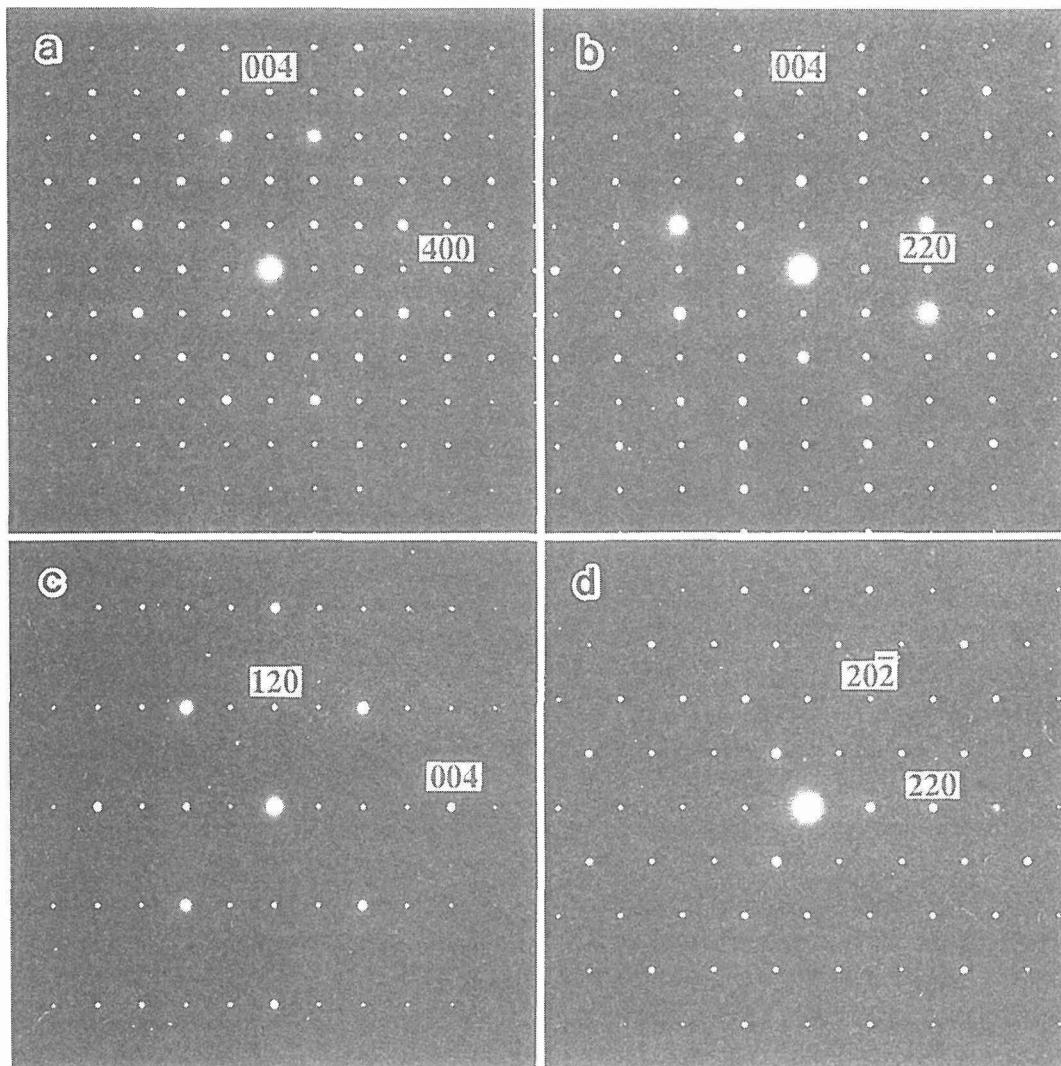
図III-1 热處理したTi-48Al非晶質薄膜の微細組織

る。したがって図III-1の状態は、非晶質の結晶化過程によって実現された非平衡状態にあると考えてよい。

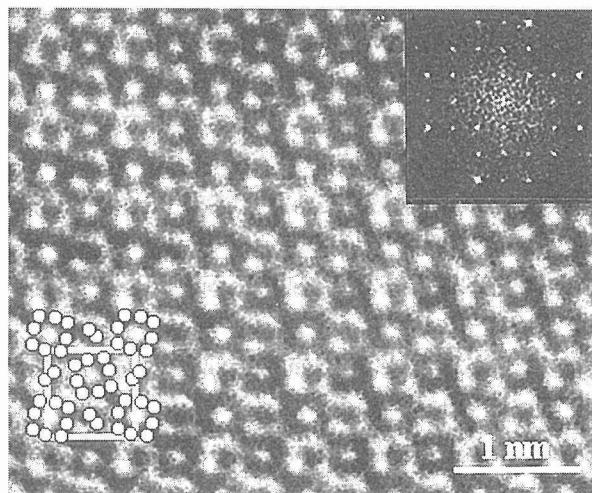
図III-1中に見られる大きな析出相は、その構造が未知な新たな相であることが分かった。この相から得られた電子回折パターンを図III-2に示す。これらのパターンは、 $a = 0.69\text{nm}$ の立方晶によりassignされる。傾斜回折実験により、 $h00$ に関して $h=4n$ の消滅則が確認された。このことから空間群が $P4_332$ 、もしくは $P4_132$ であることが分かる。

この新たな相と $\alpha$ 相は、EDS(Energy dispersive X-ray spectroscopy)分析によりその組成がほぼ初期組成を保っていることが確認された。

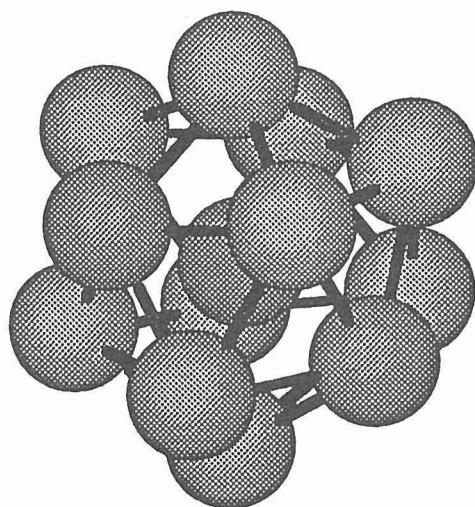
高分解能電顕観察の結果、新たな相の構造は $\beta-\text{Mn}$ 型であることが判明した。図III-3にその原子配列を挿入した像を示す。この像は、「構造像」と呼ばれるもので試料の静電ポテンシャルに対応している。すなわち、像中の暗い領域がポテンシャルの高い領域-原子位置に対応する。像コント



図III-2 新たなTi-Al相から得られた電子回折パターン



図III-3 新たなTi-Al相の高分解能像

図III-4  $\beta$ -Mn構造中の正20面体原子クラスター

ラストが、 $\beta$ -Mn型構造の投影原子位置とよく一致していることが確認できる。電子線回折強度や像コントラストを、計算機によるシミュレーションのより詳細に検討した結果、TiとAlが $\beta$ -Mn型構造中の原子サイトをランダムに占めているとする不規則モデルが妥当であることが示された。

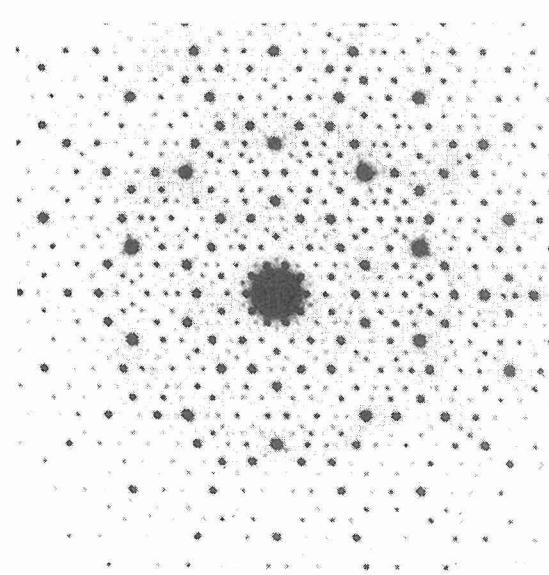
新たな相が高温 $\alpha$ 相とともに観察されたことから、熱力学的に高温状態で存在する相であると考えられる。室温においては準安定状態であり、長時間の低温域での熱処理により消失する。構造の特徴は、その密度が金属原子の典型的な充填構造である面心立方型や六方最密型とほぼ等しいことである。その詰め込み方は20面体型(図III-4)によって特徴づけられる。このような準安定構造の存在は、六方最密型構造から面心立方型構造への変化といった調密構造同

士の相変態を基本としている $\alpha$ - $\gamma$ 変態(いまだその機構は解明されていない)と密接に関係していることが示唆される。すなわち、 $\alpha$ - $\gamma$ 変態中に局所的に中間相として形成される可能性がある。

#### IV Zn-Mg-rare-earth系準結晶相の構造

準結晶は、結晶には許されない回転対称性(5回、8回、10回など)を長距離に渡って示す固体である。その構造は対応する対称性を持つ原子クラスターの準周期配列(準格子)といった構図でよく説明されることが知られているが、局所同型な準周期格子を回折実験によって決定することは困難であることが早くから指摘されている。それゆえ、準結晶構造中の原子クラスターの存在およびその配列モデルの構築には高分解能電顕法による直接観察法が大きな役割を果たしてきた。特に2次元的な準周期構造をもつ正10角形相(以下D相)に関しては、10回軸入射の高分解能像は準周期構造を直接反映するため決定的な構造モデルとなり得る。

これまでのD相はAl-遷移金属(TM)系で見いだされていていたが、最近我々は異なるカテゴリー(Frank-Kasper型)に分類されるべき最初のD相をZn-Mg-RE (RE: rare-earth)系において見いだした。これらは熱力学的に安定な相である。その10回軸入射の電子回折パターンは、Al-TM系において最も質の良いものとされているAlNiCo系D相と相似のブレーグ反射を示し、その高い規則性を示唆している(図IV-1)。この回折パターンに対応する高分解能像中には、これまでAl-TM系D相において報告されているような10回(もしくは5回)対称の原子クラスターの存在を示すような明瞭なコントラストは認められない。我々は、Zn<sub>7</sub>



図IV-1 新たに見いだされたZn-Mg-Dy正10角形準結晶相の電子回折パターン

Mg<sub>4</sub>結晶構造中に見られる平面内の原子の5角形配列とともにZnMgRE系D相の構造モデルを構築した。その構造は高対称性を示す原子クラスターの配列として解釈できない初めてのものである。

なお準結晶に関する研究は、科学技術振興事業団の戦略的基礎推進事業の1テーマである「準結晶の創製とその物性：研究代表者 蔡 安邦（非周期チーム）」と並行して行われたことを付記する。

## V 結言

電子顕微鏡の最大の利点は、回折パターンと同時に応する領域の実空間情報を得られることにある。本研究は原子レベルの情報を与えてくれる高分解能電顕法を用いて、金属間化合物相の局所構造、結晶構造に関するモデルを構築した。これらは通常の回折法によっては困難であり、材料解析における電顕の利点を最大限に活用した結果である。

電子線を用いる際、気をつけなければいけないのが多重散乱である。これにより回折強度や像コントラストは大きく変化するため、詳細な解析には本研究で示したようにシミュレーションとの対応が不可欠となってくる。いずれにせよその利点、弱点をしっかりと踏まえたうえで解析を進めしていくことが大切である。

材料科学は今後、より微小な領域(ナノオーダー)の構造

制御を行うことが求められてくる。透過電子顕微鏡はますますその重要性が高まってくるであろう。

## 研究発表

- 1) The structure of antiphase domain boundaries in massively transformed  $\gamma$ -TiAl studied by high-resolution electron microscopy, E. Abe and M. Nakamura, Phil. Mag. Lett. 75 (1997) 65.
- 2) The  $\alpha$ - $\gamma$  phase transformation mechanisms in two-phase  $\gamma$ -TiAl based intermetallic alloys, E. Abe, T. Kumagai, and M. Nakamura, Proc. of ISSI-2 (1997) 167-176.
- 3) The structure of a new phase formed in the early stage of crystallization of Ti-48at.%Al amorphous film, E. Abe, M. Ohnuma and M. Nakamura, Acta mater., (1999) in press.
- 4) The structure of a Frank-Kasper decagonal quasicrystal in the Zn-Mg-Dy system: comparison with the Al-Ni-Co system, E. Abe, T. J. Sato and A. P. Tsai, Phil. Mag. Lett., 77 (1998) 205.
- 5) Structure of a quasicrystal without atomic clusters, E. Abe, T. J. Sato and A. P. Tsai, Phys. Rev. Lett., 82 (1999) 5269.

# 中温領域高性能傾斜熱電材料の創製とp-n素子作成

第4研究グループ<sup>†</sup>

西田勲夫, 今井義雄, 篠原嘉一, 磯田幸宏

平成8年度～平成9年度

## 要 約

本研究は中温領域(400～800K)において熱を電気に直接変換する熱電材料の性能を向上させることを目的としている。動作温度における平均性能指数は材料の温度勾配に沿ってキャリア濃度及び組成を制御した傾斜構造によって高まることに着目し、高性能傾斜熱電材料が創製されている。第I期(平成5年度～平成7年度)の研究においてn型PbTeの3層焼結体は傾斜機能材料(FGM)によって性能向上することを実証した。先ず、このFGMの有効な最大出力 $P_{max}$ と各層の接合面との関係を詳細に調べ、界面平滑度が高いほど $P_{max}$ は大きくなることを明らかにした。このようなFGMは、中間層の厚さとキャリア濃度によって動作温度及びFGMの長さが固定され、熱電特性評価やFGMの最適化が極めて困難であった。この問題を解決するため、第II期の研究ではFGMの長さ調整によって正確な熱電特性評価及び最適化の条件決定が容易にできる異種材料接合体(2層FGM)に基づいて研究が行われている。

引き続いて、n型PbTeの熱電特性と熱履歴及び低温接合の関係を詳細に検討し、電子濃度 $n_e$ の異なるPbTeを熱電特性に熱履歴が生じない770K以下で接合できる液相拡散法を開発した。この接合法による $n_e = 3 \times 10^{24}$ と $6 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$ をもつPbTe溶質材料の接合体及びその接合母材の熱電特性を検討し、温度差 $\Delta T = 420\text{K}$ において $P_{max}$ は90W/m以上になり、均質材料より高くなることを実証した。また、p型Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Teの創製条件を明らかにするとともに、これらのSn組成と熱電特性の関係を詳細に調べ、性能指数 $Z$ は $x = 0.15, 0.25$ 及び0.50に対して、それぞれ500, 550及び650Kで最大値を示すこと、これら3種類の段階的傾斜材料の平均 $Z$ は最も大きな $Z$ をもつ $x = 0.25$ の均質材料より約26%大きくなることを明らかにした。この結果に基づいてp型Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Te固溶体の組成 $x = 0.25$ と0.5の接合体及びその接合母材の熱電特性を検討し、予測にたがわず $\Delta T = 320\text{K}$ において $P_{max}$ は均質材料( $x = 0.50$ )より約28%大きくなることを実証した。さらに、代表的な熱電材料及び接合体の高精度測定と評価法を検討し、ペルチエ熱、ジュール熱及び電流リード線の太さの影響をほとんど受けず、信頼性の高い内部抵抗測定技術を開発し、 $\Delta T = 450\text{K}$ 以上において $P_{max}$ はデータのバラツキがほとんどなく、その温度依存性はFGM構成材料の熱電特性からの予測と良い一致を示した。この測定技術により信頼性の高い $P_{max}$ 評価が可能になり、この波及効果として、 $Z$ を直接測定できる新しいDC法による技術を開発した。

## 1 緒言

科学技術振興調整費総合研究「傾斜構造形成によるエネルギー変換材料の開発に関する研究」の第II期では、熱電材料の設計・特性評価、熱電材料の性能向上、熱電子発電の性能向上の3チームがFGMによるエネルギー変換材料の開発を行ってきた。本研究は、熱電材料チームの6課題<sup>1)</sup>の一つを担当した。

熱電材料は熱電能(ゼーベック係数) $\alpha$ と電気伝導率 $\sigma$ が高く、しかも熱伝導率 $\kappa$ がガラスのように低いという特徴を持つキャリア濃度の高い縮退半導体である。このような半導体は、レーザやチーナー(または江崎)ダイオードに使用される $\kappa$ の高い半導体と区別して熱電半導体といわれ、熱電性能指数 $Z = \alpha^2 \sigma / \kappa$ は大きな温度依存性を示す。したがって、均質材料の $Z$ は特定な温度 $T_c$ で最大値を示し、 $T_c$ 上下では著しく低くなり、比較的狭い温度領域でのみ優れたエネルギー変換性能を示す。幸いにも、 $T_c$ はキャリア濃度や組成によって変わり、熱電材料の温度勾配に沿って $T_c$

が最適になるようにキャリア濃度及び組成を制御した傾斜構造は広い温度領域にわたって $Z$ を高くすることができ、熱電材料の動作温度(高温端 $T_h$ と低温端 $T_c$ 間の温度域)における平均の $Z$ が大きくなり、それだけエネルギー変換効率 $\eta$ を高めることができる<sup>2)</sup>。

一方、 $Z$ は物質に固有な熱電特性をもち、均質な熱電材料は $T_c$ を中心温度とした温度領域で使用するのが一般的である。典型的な低温、中温及び高温用実用熱電材料はそれぞれBi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>系化合物とその合金(最高使用温度400K以下)、PbTe系化合物とその合金(400～900K)及びSi-Ge合金(900K以上)である<sup>3),4)</sup>。これらの材料のキャリア濃度を傾斜したBi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>系化合物のFGMを低温電極側に、PbTe系化合物のFGMを中間部に、Si-Ge合金のFGMを高温電極側に配置した3層FGMにすることにより、 $T_h = 300\text{K}$ と $T_c = 1300\text{K}$ の動作温度において $Z$ の最適温度範囲が広がり、従来の均質なSi-Ge合金の $\eta$ より2倍以上の向上が見込まれている<sup>2),5)</sup>。均質な中温領域熱電材料は1960年代前半の宇宙電源の主力材料であったが、現在では、僻地、局地などの

独立電源として市販され、それなりの市場を確保している<sup>3),4)</sup>。

本研究では、第Ⅰ期の基礎的成果<sup>5)</sup>に基づいて最適キャリア濃度及び組成を制御したFGMを開発する基本的な技術を確立するため、n型PbTe(I添加)及びp型Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Teを取り上げ、異種材料の低温接合技術及びキャリアまたは組成の異なる接合体(2層FGM)の熱電特性測定とその評価法の検討を行った。

## 2 実験方法

### 2. 1 n型PbTe溶製材料

6NのPbとTeを1:1の組成比に、ドーパントとしてPbI<sub>2</sub>を0.20~1.00mass%となるように秤量し、石英管に10<sup>-3</sup>Pa以下の真空で封入した。これをロッキング・フリージング炉を用いて溶融攪拌後、0.5K/mmの温度勾配を保ち冷却速度5K/h、0.2Hzで攪拌しながら一方向性凝固させ、均一なn型PbTe溶製材料を得た<sup>7)</sup>。

各材料の比抵抗 $\rho$ 及びホール係数 $R_H$ の温度変化はAr中で800Kまで測定した。また、室温における熱伝導率 $\kappa$ は静的比較法で測定し、熱電特性(熱電能 $\alpha$ 、 $\rho$ 、内部抵抗 $r_{int}$ など)は、後述する2.5項に準じて行った。

### 2. 2 p型PbTe-SnTe固溶体

p型Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Teの作製のために、出発材料としての純粋なPbTe及びSnTeは純度6NのPb、Te及び5NのSnを組成比に秤量し、それらを10<sup>-3</sup>Pa以下で石英管に真空封入したのち、ロッキング・フリージング炉を用いて溶融攪拌後、炉冷して得た。PbTeとSnTeの溶解温度はそれぞれ1283と1163Kであった。x=0.25~0.50になるように上記のPbTe及びSnTeを秤量後、石英管に10<sup>-3</sup>Pa以下で真空封入し、ロッキング・フリージング炉を用いて1273Kで溶融攪拌した。その後、0.5K/mmの温度勾配を保ちながら冷却速度15K/h、0.2Hzで攪拌させながら一方向性凝固させ、均一なp型Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Te固溶体を得た<sup>8)</sup>。

熱電特性の温度変化は上述のn型材料と同様な方法で行い、 $\kappa$ の温度変化は室温の値を格子成分 $\kappa_{ph}$ とキャリア成分 $\kappa_{el}$ に分離し、 $\kappa_{ph}$ が $T^{-1}$ に比例するとして、Wiedemann-Franz則により求めた<sup>9)</sup>。

### 2. 3 液相拡散接合

#### 2. 3. 1 接合方法

PbTe系化合物は800K以上に加熱すると熱電特性に熱履歴を示し、熱電性能の再現性が悪い<sup>10)</sup>。一般の拡散接合法は接合強度が高いが、800K以上の高温接合になり熱電性能の再現性が問題となる。そこで、熱電材料の動作温度を300~800Kとなるように想定し、接合温度が800K以下で堅固な低温接合ができる液相拡散接合を採用した。また、FGMの熱電特性の評価がしやすいキャリア濃度または組成の異なる材料の2段接合と高・低温端電極接合について検討した。低温及び高温側に使用する接合母材は、p型とn型材料ともに性能指数Zの温度変化の測定結果に基づいて決定し、これらの母材の形状(熱流方向の長さ)は $\kappa$ の温度変化の試算値から推定した。動作温度における適正なn型及びp型接合母材の組み合わせは、それぞれ0.20mass%PbI<sub>2</sub>添加PbTe(低温側:N20)と1.00mass%PbI<sub>2</sub>添加PbTe(高温側:N100)及びPb<sub>0.75</sub>Sn<sub>0.25</sub>Te(低温側:P25)とPb<sub>0.50</sub>Sn<sub>0.50</sub>Te(高温側:P50)で、これらの室温におけるキャリア濃度 $n$ 及び熱電特性を表1に示す。

p型及びn型の接合母材を所定の長さ比になるようにマルチワイヤーソーを用いて切断した。接合面はJIS#1200SiCエメリーペーパーを用いて平坦に研磨し、エチルアルコール中で超音波洗浄により、脱脂処理を行った。触針式表面粗さ計で測定した接合面の表面粗さは2μm程度であった。一方、電極材料はCu (OFHC: oxygen free high conductivity copper)で、20mm×20mm×4mmに精密切断機で切断した。この接合面をJIS#1200SiCエメリーペーパーを用いて平坦に研磨し、エチルアルコール中で超音波洗浄により脱脂処理後、Ar+3%H<sub>2</sub>の1atm雰囲気中、温度820K、加熱時間86.4ksで焼鈍処理を行った。

接合時にCu電極と試料との反応を抑制するために、Cuと接合母材の間に純度4NのFe箔(厚さ25μm)を挟み接合緩和層とした。インサート金属はPb-60mass%Sn共晶合金(融点456K)の50μm箔を使用した。このインサート金属をすべての接合面間に挟み図1に示すように積層し、接合装置に設置した。接合は高周波加熱接合装置を用いてArガス1atm中で圧力2.0MPa、温度700K、加熱時間900sを行った。試料は高周波誘導加熱装置(40kHz, 10kw)によりFe製

表1 PbTe系溶製材料の室温における熱電特性

材料組成	試料No.	比抵抗 $\rho$ [Ωm]	キャリア濃度 $n$ [m <sup>-3</sup> ]	熱伝導率 $\kappa$ [W/(Km)]	ゼーベック係数 $\alpha$ [μV/K]
Pb <sub>0.75</sub> Sn <sub>0.25</sub> Te	(P25)	7.54 × 10 <sup>-6</sup>	1.7 × 10 <sup>25</sup>	1.8	58.0
Pb <sub>0.50</sub> Sn <sub>0.50</sub> Te	(P50)	4.02 × 10 <sup>-6</sup>	3.7 × 10 <sup>25</sup>	2.8	13.8
PbTe(0.2%PbI <sub>2</sub> )	(N20)	1.33 × 10 <sup>-5</sup>	3.0 × 10 <sup>24</sup>	2.0	184.0
PbTe(1.0%PbI <sub>2</sub> )	(N100)	1.63 × 10 <sup>-6</sup>	6.0 × 10 <sup>25</sup>	5.6	30.4

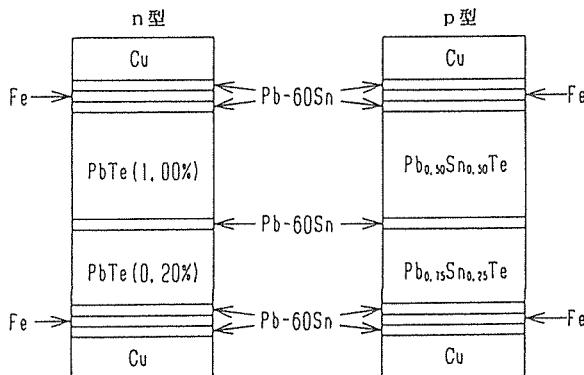


図1 接合装置中電極接合の試料設定

の傍熱筒を高周波誘導加熱し、その輻射熱により加熱した。加熱の昇温速度は0.5K/sで行い、加熱終了後は加圧状態で放冷した。接合時の試料温度はPt/Pt-13Rh熱電対(R熱電対)により測定し、加圧はてこを用いて一定荷重にした。

### 2. 3. 2 接合体の接合評価

接合体の接合界面に垂直な断面をバフ研磨した後、走査型電子顕微鏡(SEM)で接合界面との近傍を観察した。n型接合体に対しては、X線エネルギー分散型分析装置付走査型電子顕微鏡(SEM-EDX)により接合界面近傍におけるPb、Te及びSnの元素分析を行った。また、この接合体の接合部の耐熱温度を測定するため、電気炉中で接合面に垂直な方向に50kPaの引張荷重をかけながら炉内温度を上昇させ、破断する温度を測定した。

接合体の接合界面に垂直な方向の抵抗変化は1探針法により測定した。針先径約50μmのタンクステン製探針を使用し、0.2mmずつ探針を移動させ測定した。

### 2. 4 n型PbTe焼結体

接合母材は、石英管に1:1の化学量論組成のPbとTe及びドナーとなるPbI<sub>2</sub>を真空封入し、ロッキング・フリージング炉で溶融攪拌後一方向性凝固を行った。凝固材料はPbI<sub>2</sub>のドープ量が0.20と1.20mass%の2種類を作製した。炉の冷却時の温度勾配はいずれも0.5K/mm、冷却速度はそれぞれ30と20K/hであった。これらの凝固材料をAr雰囲気内で粉碎し、粒径が約60μm以下の粉体とした。接合材はこれら2種類の粉体を用い、接合部に厚さ25μmのFe箔を介在させ、ホットプレス法により一体成形した。接合材はプレス温度の異なる2試料を作製した。これらのホットプレス条件は2.6×10<sup>-3</sup>Paの真空中で、1073または1023K、プレス圧58MPaで20min行った後、無負荷、同温度で30min保持し、炉冷した。

作製した接合材料寸法は接合部の面積が12×14mm<sup>2</sup>、その垂直方向が約15mmである。この接合材から熱起電力E<sub>0</sub>測定用試料(4 mm×5 mm×15mm)として接合部断面4 mm×5 mmを中心に入したもの(以下接合試料と表す)及

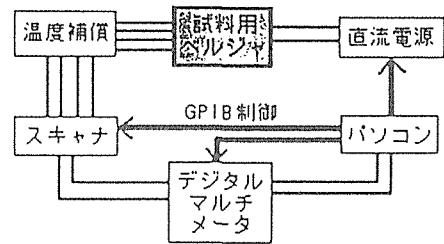
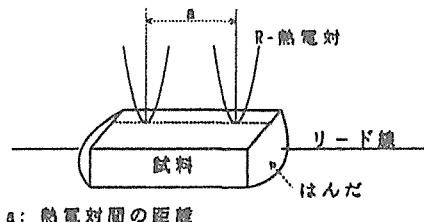


図2 計測システムの模式図

### ① 室温における測定



a: 热電対間の距離

### ② 温度勾配下における測定

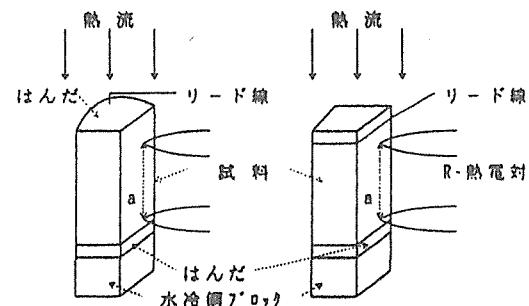
Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>用 FeSi<sub>2</sub>およびPbTe用

図3 試料セッティングの模式図

び0.20と1.20mass%PbI<sub>2</sub>添加PbTeの均質部(以下0.20mass%PbI<sub>2</sub>及び1.20mass%PbI<sub>2</sub>と表す)を切り出した。また、ρ測定用試料(1mm×2mm×14mm)については均質部から切りだした。各試料は表面を研磨して測定に用いた。焼結性及び接合特性は1探針法による電気抵抗測定により評価し、均質材料の比抵抗温度依存性はAr雰囲気中で800Kまで測定した。また接合体(2段階的FGM)の熱電特性の測定は、後述する2.5項に準じて行った。

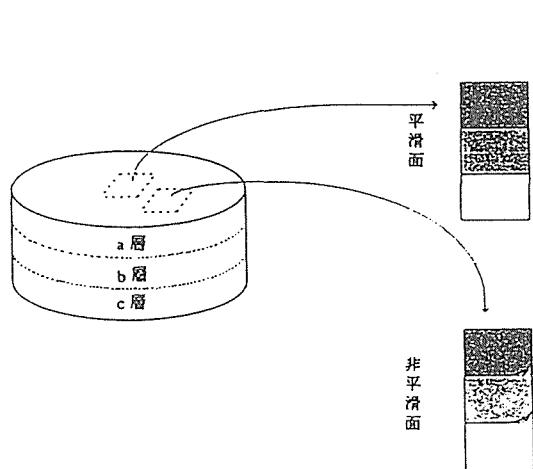
### 2. 5 FGMの出力特性測定

本実験に用いた計測システムを図2に示す。デジタルマルチメータのDC電圧分解能は10nV、スキャナのリレー熱起電力は0.3mV以下である。デジタルマルチメータ、直流電源及びスキャナはパソコンによるGPIB制御とし、動作タイミングの最適化を図った。通常のサンプリング速度は

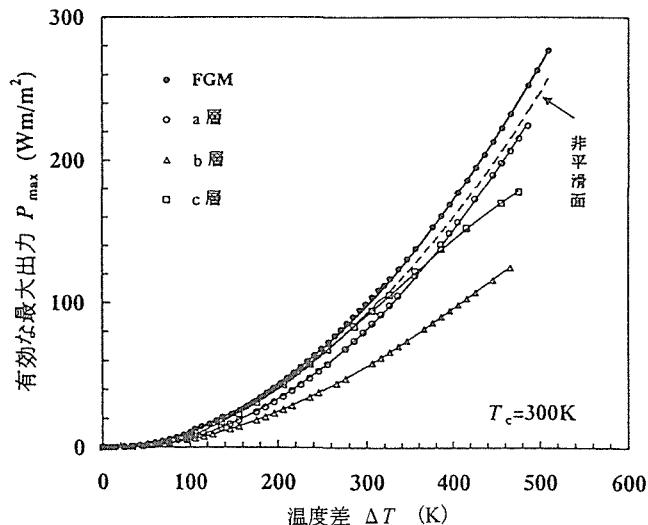
表2 3種類の電気濃度をもつPbTeFGM焼結体とその構成層の室温における熱電特性

	ゼーベック係数 $\alpha$ ( $\mu\text{V}/\text{K}$ )	比抵抗 $\rho$ ( $10^{-6}\Omega\text{m}$ )	ホール係数 $R_H$ ( $\text{m}^3/\text{C}$ )	電子濃度 $n_e$ ( $10^{25}/\text{m}^3$ )	電子移動度 $\mu_e$ ( $\text{m}^2/\text{Vs}$ )	出力因子 $\alpha^2\sigma$ ( $\text{W}/\text{K}^2\text{m}$ )
高温側(a)	-67.1	2.540	$1.78 \times 10^{-7}$	3.51 (1.00)	$7.00 \times 10^{-2}$ (11.0)	$1.77 \times 10^{-3}$
中央(b)	-72.3	2.831	$2.30 \times 10^{-7}$	2.60 (0.60)	$8.12 \times 10^{-2}$ (11.0)	$1.85 \times 10^{-3}$
低温側(c)	-100.8	3.342	$2.75 \times 10^{-7}$	2.26 (0.30)	$8.22 \times 10^{-2}$ (9.80)	$3.04 \times 10^{-3}$
3段FGM	-85.0	3.94	--	--	--	$1.11 \times 10^{-3}$

\* : 表中の括弧内はホットプレスによるFGM形式前の原料粉末に使用した溶製材料の値である。



(a) FGM切り出し位置と平面状態



(b) FGMの接合面状態と最大出力の関係

図4 n型PbTeの3層FGMの接合面状態と有効な最大出力

8 data/sとした。本研究では温度勾配下における $r_{\text{int}}$ 測定の基礎的検討として、室温における $\rho$ の測定も行った。 $\rho$ ,  $r_{\text{int}}$ 及び $E_0$ の検討用試料としてCo添加のn型FeSi<sub>2</sub>焼結体、n型及びp型のBi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>焼結体を、 $P_{\text{max}}$ の評価用試料としてキャリア濃度の異なる2種類のn型PbTe溶製材及び液相拡散接合によるそれらの接合体を用いた。試料寸法は、4.4 mm×4.7mm×15.0mm(FeSi<sub>2</sub>)、4.7mm×4.9mm×10.0 mm(n型 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>)、4.9mm×5.0mm×10.0mm(p型 Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>)、4.0mm×3.0mm×10.0mm(PbTe溶製材料)、3.5 mm×3.5mm×7.1mm(PbTe接合体)とした。

試料室内における試料セッティングの模式図を図3に示す。 $\rho$ 及び $r_{\text{int}}$ は直流電流の通電により発生する電位差から算出した。試料表面に直径76μmのR熱電対を点溶接し、熱電対のPt側(−)を電位差の検出端子とした。室温における測定ではハンダ電極を用いた。温度勾配下における測定で

はBi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>用高温端電極としてハンダを用い、FeSi<sub>2</sub>及びPbTeの場合には0.2mmφのPt線を試料に巻き付けて高温端電極とした。いずれの場合も低温端電極にはハンダを用い、その温度上昇を抑えるために水冷Cuブロックによる強制冷却構造とした。

### 3 実験結果及び考察

#### 3. 1 電子濃度の異なる3層FGMの検討

3種の $n_e$ をもつPbTe積層FGM焼結体10mmφ×6 mmから切り出した5mm□×6 mm直方体試料(長さ方向がFGM)では、表2に示すような熱電特性をもつ各層(厚さ2 mm一定)の構成により、 $\Delta T=450\text{K}$ における $P_{\text{max}}$ は構成層より11%以上性能向上することが確認されている<sup>9</sup>。しかし、このFGM試料はホットプレス成形時にドーパントであるIの拡散とTe不足が生じ、 $n_e$ は焼結前より増加して所定

の濃度差が得られなかった。また、FGM焼結体の各構成層の $n_e$ は均一であったが、測定試料の $P_{max}$ は焼結体から切り出した位置によりかなり異なる<sup>10),11)</sup>。図4はFGM焼結体から切り出した位置と層接合面の関係(a)及びこれらの $P_{max}$ - $\Delta T$ 特性(b)を示す。図4(a)に見られるようにFGM焼結体の中心部分から取り出した試料の接合面は平滑であるが、中心からはずれた試料の接合面は部分的に盛り上がりが存在している。図4(b)中の波線は接合面が平滑でないFGM試料の $P_{max}$ 特性で、すべての $\Delta T$ 領域にわたって接合面が平滑なもの(黒丸実線)よりかなり低くなっている。FGMの最適化を図るにはキャリア濃度 $n$ や組成を制御するばかりではなく、適切な接合とFGMの正確な熱電特性測定が必要である。この点を重視して、本研究は正確な測定を容易に行うことのできる接合材料について検討した。

### 3. 2 Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Te固溶体の熱電特性

一方向性凝固によって得られたPb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Teインゴットは、いずれの組成の場合もボイド及びクラックがほとんど

認められず、また長手方向の抵抗値変化が非常に少なかつた。ロッキングしながら一方向性凝固させることにより、均質な固溶体を作製することができた。

図5に比抵抗の温度依存性を示す。 $\rho$ はSnTeのキャリアの縮退度がPbTeに比べ大きいため、 $x$ が大きいほど低い。室温における $n$ は $x=0.10, 0.25$ 及び $0.50$ に対してそれぞれ $5.61 \times 10^{24}, 1.71 \times 10^{15}$ 、及び $3.72 \times 10^{25}/\text{m}^3$ であった。 $\rho$ の高温側では、いずれの試料も固有伝導領域の影響が現れているが、固有伝導領域に移行する温度は $x$ が大きいほど高温側に移行している。 $x=0.10$ は約650Kでほとんど固有伝導領域に入っていることが $\alpha$ の温度変化から推測できた。

図6に室温における熱伝導率 $\kappa$ とSn組成 $x$ の関係を示す。 $\kappa_{el}$ と格子成分 $\kappa_{ph}$ は次式より求めた。

$$\kappa = \kappa_{el} + \kappa_{ph} \quad (1)$$

$$\kappa_{el} = LT / \rho \quad (2)$$

ここで、 $L$ はローレンツ数である。

Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Teの $\kappa$ は $x=0.20$ 以下でPbTeの値<sup>12)</sup>より小さく、PbTeの $\kappa$ に比べて $x=0.10, 0.15$ 及び $0.50$ に対してそれぞれ17, 19及び13%減少している。これは $\kappa_{ph}$ が $x=0.25$ まで $x$ の増加とともに減少し、固溶体形成による減少効果が大きく現れたためである。また、 $x=0.50$ においても $\kappa_{ph}$ は $x=0.25$ と同程度の値であった。

室温より高い温度において $\kappa_{ph}$ が絶対温度の逆数に比例すると仮定し、式(1)と(2)を用いて $\kappa$ の温度変化を算出した。 $\rho$ 、 $\kappa$ 及び $\alpha$ の温度変化から計算した $Z$ と温度の関係を図7に示す。最大性能指数を示す温度は $x=0.10, 0.15, 0.25$ 及び $0.50$ に対してそれぞれ420, 470, 540及び660Kである。 $x=0.25$ と $0.50$ で高い $Z$ 値を示しているが、 $x=0.25$ の場合は $\kappa_{ph}$ の減少効果が顕著に認められること、 $x=0.50$ の場合は高温まで $\alpha$ が増大していることが主として $Z$ の増加に起因

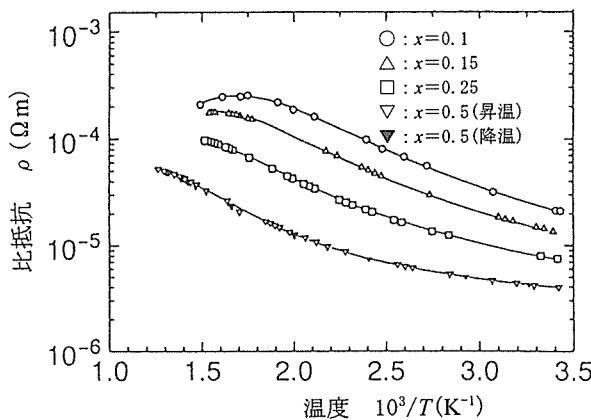


図5 Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Teの比抵抗の温度依存性

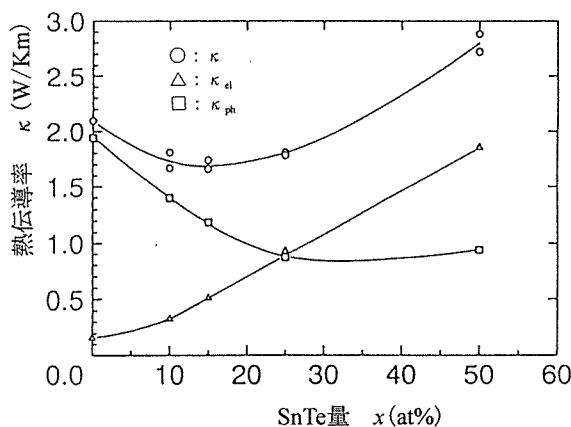


図6 SnTeの室温における熱伝導率 $\kappa$ とSn組成 $x$ の関係

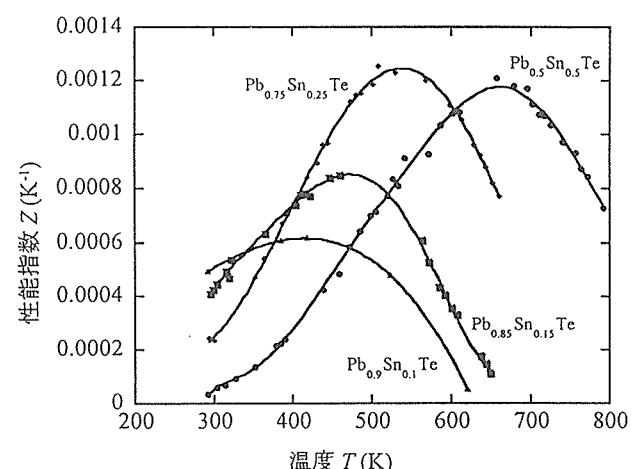


図7 Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Te溶製材料の性能指數 $Z$ の温度依存性

していると考えられる。また、無添加PbTeは800Kまでの昇温により、Teの昇華による電子濃度の増加が原因と考えられる<sup>13)</sup>ρの変化が生じた。しかし $x=0.50$ では、図5に示したように800Kまでの加熱ではρへの影響がまったく認められず、使用温度の上限が800K以上であることがわかった。そこで、段階的FGMの最適な組み合わせを見積もってみた。低温端を300K、高温端を800Kとしたときの動作温度におけるSn組成の組み合わせと平均性能指数 $Z_{AV}$ の関係を表3に示す。 $x$ が0.15、0.25と0.50の3段では、 $Z_{AV}=$

$0.987 \times 10^{-3}/\text{K}$ となる。この $Z_{AV}$ は800Kの高温度領域まで使用可能な $x=0.50$ の単体に比べると37%増大した。また、 $x=0.50$ と0.25の接合でも $Z_{AV}=0.962 \times 10^{-3}/\text{K}$ となり、 $x=$

表3 Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Te溶製材料の300-800Kにおける平均性能指数 $Z_{AV}$

試料の組み合わせ $x$	平均性能指数 $Z_{AV}$
0.5+0.25+0.15	$0.987 \times 10^{-3}$
0.5+0.25+0.1	$0.986 \times 10^{-3}$
0.5+0.25	$0.962 \times 10^{-3}$
0.5	$0.720 \times 10^{-3}$
0.25	$0.782 \times 10^{-3}$

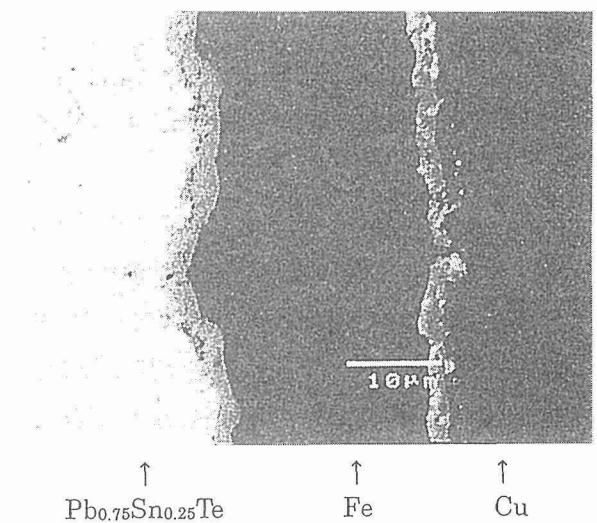


図8 p型Pb<sub>0.75</sub>Sn<sub>0.25</sub>Te電極接合近傍の典型的な微細構造

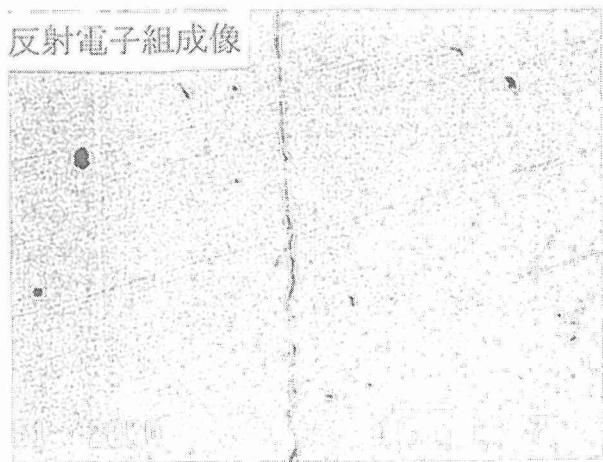
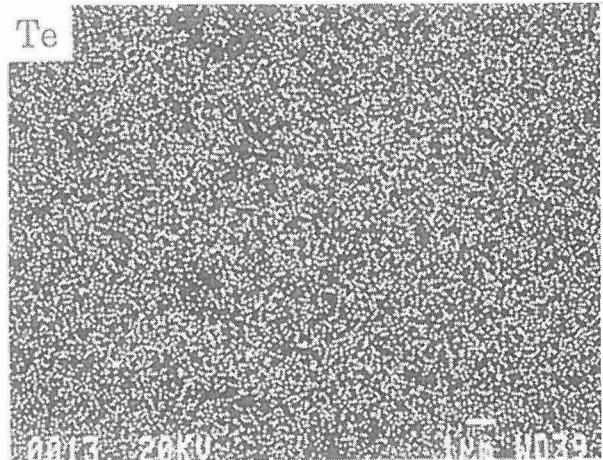
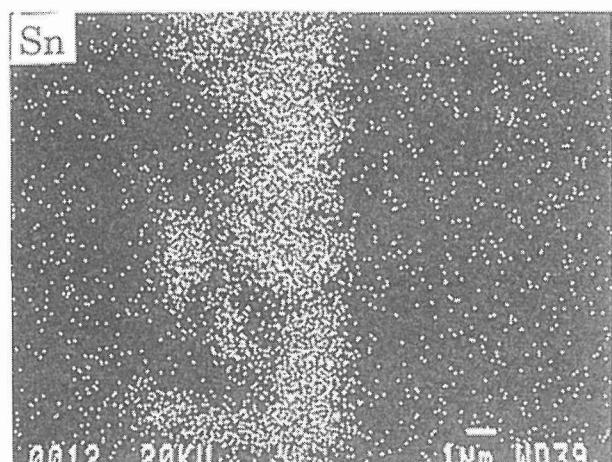
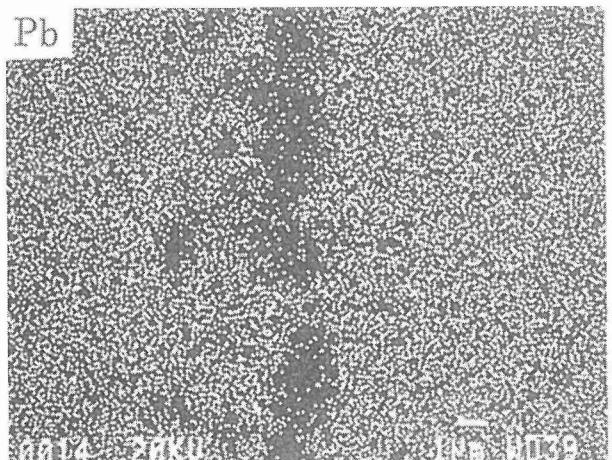


図9 n型PbTe接合部の反射電子組成像およびSEM/EDX像

0.50均質なものより33%以上高くなる。さらに、 $Z_{AV}$ は $x=0.15, 0.25$ 及び $0.5$ のいずれも $n$ を少し多くすることによってさらに大きくなることが期待できる。

### 3. 3 液層拡散接合

接合体の接合界面では、インサート金属であるPb-60 mass%Snが加熱・加圧により一部が母材へ拡散し、残部が外部に押し出されている。接合界面近傍の走査型電子顕微鏡による反射電子組成像を図8に示す。接合部分では、全面にわたって良好な接合が認められ、平均界面厚さは数 $\mu\text{m}$ 程度で微細組織を形成していた。また、電極接合部においてもCu, Feがインサート金属と反応して、ごく薄い界面層を通して良好な接合が確認された。図9にSEM-EDXによって分析した各元素濃度マップを示す。母材及びインサート金属に含まれるPbは接合界面付近で濃度の減少が見られたが、母材のみに含まれるTeは接合界面に拡散し全面で一様な濃度を示した。また、インサート金属にのみ含まれるSnは界面付近から数 $\mu\text{m}$ ほど母材中への拡散が見られた。耐熱温度測定では、n型の接合体は676Kで剝離が起こり、インサート金属(Pb-60mass%Sn)の融点である456Kより220Kの上昇が観測された。このことはn型PbTe接合界面において共晶点が674KのSnTe共晶合金が形成されているためであると考えられる。

p型材料に対する1探針法による抵抗測定の結果を図10に示す。P25とP50の接合界面付近でわずかな抵抗の上昇が見られるが、n型接合体と同様に良好な接合状態であった。この接合体における各母材部分の傾きから求めた $\rho$ は、接合前の各母材の $\rho$ に一致し、接合による電気的特性への影響は少ないと考えられる。

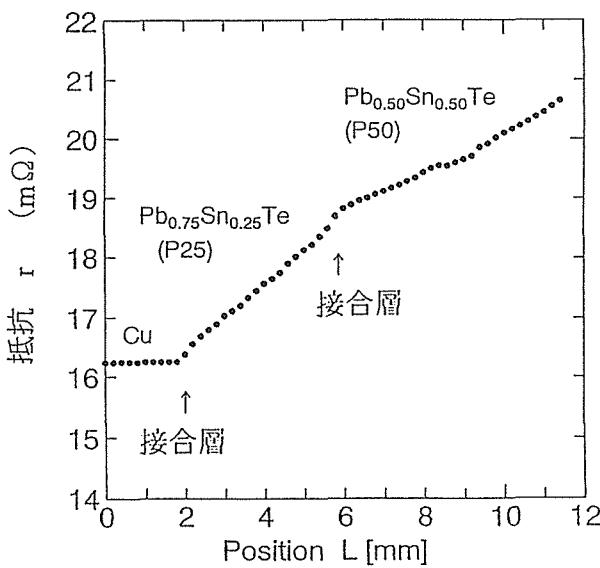


図10 Pb<sub>0.75</sub>Sn<sub>0.25</sub>Te/Pb<sub>0.5</sub>Sn<sub>0.5</sub>Te接合体の抵抗変化

### 3. 4 FGMの出力特性評価

#### 3. 4. 1 室温における比抵抗

n型FeSi<sub>2</sub>試料の室温における $\rho$ の時間変化を図11に示す。約2.2s後に試料に電流が流れ始め、電流が2 mAと小さい場合は比抵抗が急激に増加し、逆に300mAと大きい場合は急激に減少する。この試料はもともと温度が上昇すると $\rho$ が小さくなる傾向を有する<sup>14)</sup>。すなわち図11における $\rho$ の増加はペルチェ熱に、減少はジュール熱に対応する。通電中はペルチェ熱とジュール熱が同時に発生するが、電流が小さい場合はペルチェ熱、電流が大きい場合にはジュール熱が強く影響している。 $\rho$ の真値(1.73mΩm)は電流が流れ始めた瞬間(約2.2s後)でのみ計測することが可能である。しかし、この瞬間ですら電流の増加に伴う1%程度の比抵抗の増加傾向が認められる。このことは、ペルチェ熱の方がジュール熱よりも通電初期における発生量が大きいことを示している。両方の熱の影響を避けるためには、電流を小さくし、しかも電流が流れ始めた瞬間に発生する電位差を速やかに検出することが必要である。2 mAでは検出電圧のS/N比が悪く、また300mAではジュール発熱が大きいことから、電流値は10~50mA(電流密度で0.5~2 mA/mm<sup>2</sup>)程度が望ましい。

n型Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>試料の室温における $\rho$ の時間変化を図12に示す。この試料はもともと温度が上昇すると、n型FeSi<sub>2</sub>とは逆に $\rho$ が大きくなる傾向を有する。そのため、 $\rho$ はペルチェ熱とジュール熱が相まって電流値に依存せず単純増加を示す。n型Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>の場合は、電圧検出端子を電極から数mm程度離してセットすると、通電初期に約1sの定常領域(plateau)が出現する<sup>15)</sup>。熱電材料と電極との接合部で発したペルチェ熱がキャリア及びフォノンによって電圧検出端子まで伝えられるのに要する時間、これが定常領域に相当す

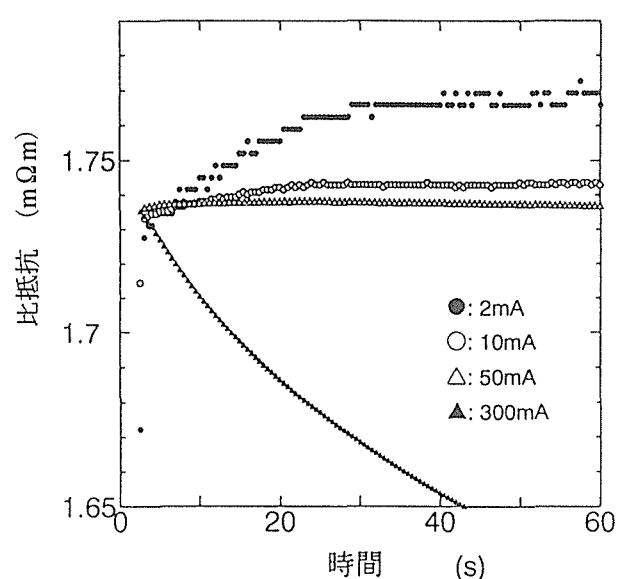


図11 n型FeSi<sub>2</sub>の比抵抗の時間変化(室温)

る。フォノンの熱拡散率が比較的小さい(約 $5\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下)場合に定常領域が出現する。ただし電圧検出端子が電極に近い場合は、n型Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>においても定常領域が出現しない。したがって、 $\rho$ の真値は電流が流れ始めた瞬間にのみ一般的に計測することが可能である。また図12から明らかなように、検出電圧のS/N比を考慮すると抵抗測定の電流値は10mA以上が望ましい。

ハンダ電極までの電流リード線の太さ及び雰囲気圧力が

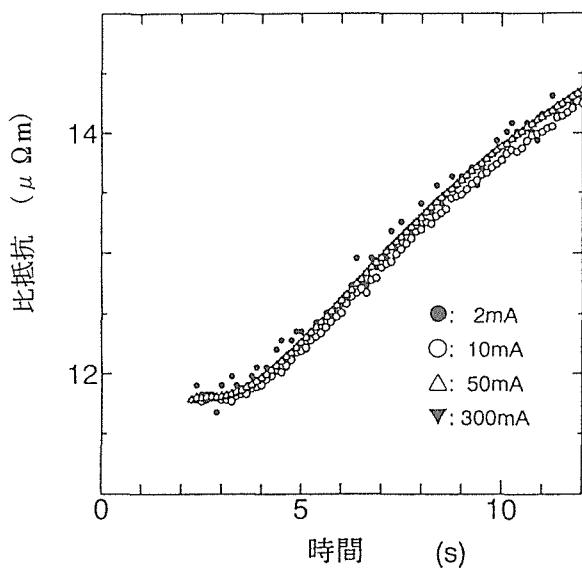


図12 n型Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>の比抵抗の時間変化 (室温)

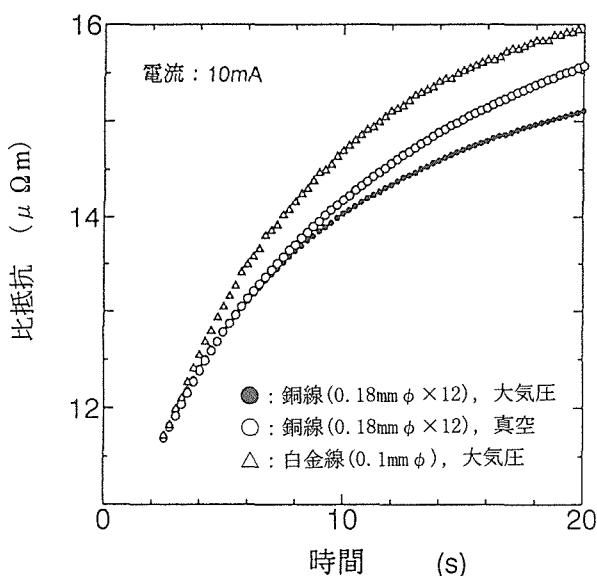


図13 p型Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>における電位差検出端子の位置と比抵抗の時間変化の関係

n型Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>試料の室温における $\rho$ に及ぼす影響を検討した結果を図13に示す。直径0.1mmと細いPt線を用いた場合(△)は直径0.18mmCu線の12本撚り線を用いた場合(●)と比較して、10mAと小さな電流値でも通電時間に伴う $\rho$ の増加が激しい。これは細い電流リード線の場合には通電によってリード線自体が発熱し、その熱が試料温度を上昇させることに対応する。また、直径0.18mmCu線の12本撚り線を同様に用いた場合でも、大気中(●)と比較して真空中(○)の方が約6s後には $\rho$ が大きくなる。真空中では試料に発生したペルチェ熱とジュール熱が雰囲気のガス分子に奪われないため、試料内に熱がこもるためである。いずれの場合も試料に電流が流れ始めた瞬間では同じ $\rho$ 値を示すことから、この時に $\rho$ の真値は得られることがわかる。このようにDC法によっても $\rho$ の真値が得られ、この波及効果として、DCとAC法を併用してZを直接測定するハーマン法を改善し、DC法のみでZを直接測定できる新しい測定技術を開発した。

### 3. 4. 2 温度勾配下における内部抵抗と熱起電力

温度勾配下におけるn型Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>試料の平均比抵抗 $r_{\text{mean}}$ (単位体積当たりの内部抵抗 $r_{\text{int}}$ で、 $\Delta T=0$ のとき $r_{\text{mean}}=\rho$ )の時間変化と雰囲気圧力との関係を図14に示す。高温端及び低温端の温度はそれぞれ360K及び300Kで、 $\Delta T$ は60Kである。抵抗測定の電流方向は(高温端)→(低温端)とした。雰囲気圧力が1Pa以上では $r_{\text{mean}}$ 値の変動が激しく、また電流が流れ始めた瞬間の $r_{\text{mean}}$ 値も安定しない。これらの挙動は試料室内における対流に起因するもので、そのため再現性のない測定データとなる。 $\Delta T$ を更に大きくしていくと $r_{\text{mean}}$ 値の変動は更に激しくなり、電流が流れ始めた瞬間で

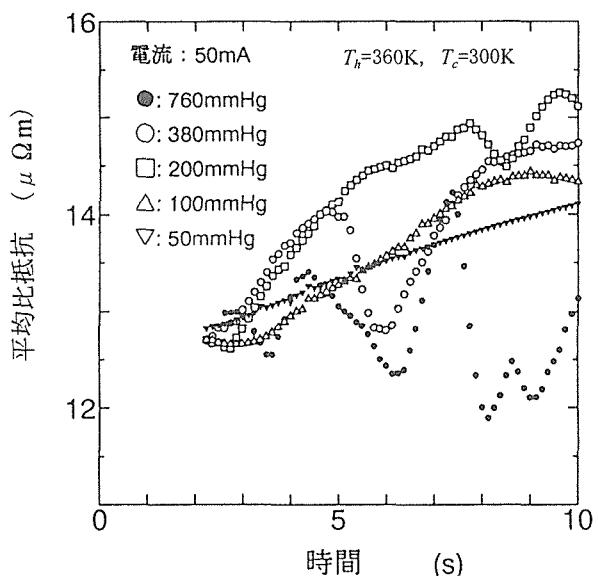


図14 温度勾配下におけるn型Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>試料の平均比抵抗 $r_{\text{mean}}$ の時間変化と雰囲気圧力の関係

も検出誤差が±20%以上になる。しかし0.5Paと雰囲気圧力が低い場合には、 $\Delta T$ にあまり依存せず再現性・安定性に優れたデータが得られた。また、電流値を300mAとした場合についても同様の検討を行った結果、雰囲気圧力が0.5Paの場合のみ再現性・安定性に優れたデータが得られた。

温度勾配下におけるn型FeSi<sub>2</sub>試料の平均比抵抗の時間変化を図15に示す。高温端及び低温端の温度はそれぞれ510K及び300Kで、 $\Delta T$ は210Kである。抵抗測定の電流方向は(高温端)→(低温端)とし、雰囲気圧力は0.5Paとした。電流値が10mA以下では、検出電圧のS/N比が悪く、電流が流れ始めた瞬間ですら±1%以上の検出誤差を含む。図11の結果と総合すると、温度勾配下での内部抵抗測定には50mA程度の電流値(電流密度: 2 mA/mm<sup>2</sup>)が適している。

n型FeSi<sub>2</sub>試料について高温端電極であるPt線の巻き付け方を変えた場合、 $r_{int}$ の電流方向を図15と逆にした場合についても $r_{mean}$ の時間変化を測定し、電流方向が $r_{mean}$ 値に及ぼす影響について検討した。その結果、n型材料の場合には抵抗測定の電流方向が(高温端)→(低温端)の場合に再現性の高い測定値が得られることが明らかになった。電流方向が(低温端)→(高温端)の場合には、高温端電極(n型試料とPt線の接触部)でペルチェ吸熱が生じる。Pt線の巻き付け方によっては電極部におけるペルチェ吸熱の分布にムラが生じ易い。上述の通り、n型FeSi<sub>2</sub>は電流が流れ始めた瞬間ですら $r_{mean}$ 値はペルチェ熱の影響を受ける。したがって、ペルチェ吸熱の分布ムラが測定値の再現性を下げていると考えられる。

### 3.4.3 FGMの有効最大出力の定量的評価

PbTe接合体の作製に用いた2種類の溶製材(低キャリ

ア濃度(L), 高キャリア濃度インゴット(H))について、出力因子 $\alpha^2/\rho$ を算出し、その結果を図16に示す。インゴット(L)及び(H)のnは、それぞれ $3 \times 10^{24}$ 及び $6 \times 10^{25}/\text{m}^3$ である。 $n$ の低いインゴット(L)の $\alpha^2/\rho$ は温度上昇と共に単調に減少し、逆に $n$ の高いインゴット(H)は単調に増加するので、両者の $\alpha^2/\rho$ は500Kで一致する。インゴット(L)は500K以下の低温領域で、インゴット(H)は500K以上の高温領域で熱発電特性が高いことがわかる。

3.4.1及び3.4.2項で得られた知見を生かして、2種類の溶製材料及びその接合体について温度勾配下における $r_{int}$

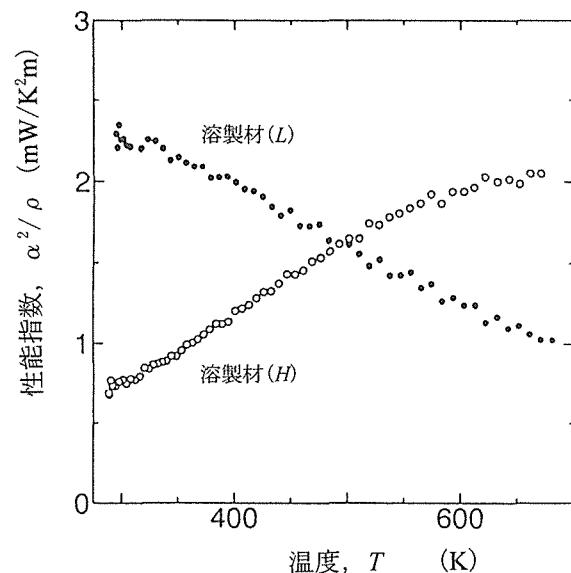


図16 n型各試料の温度と性能指数の関係

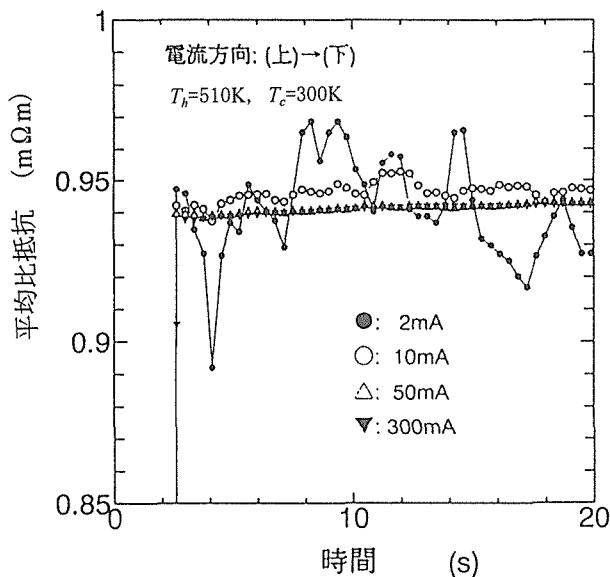


図15 温度勾配下におけるn型FeSi<sub>2</sub>試料の平均比抵抗の時間変化

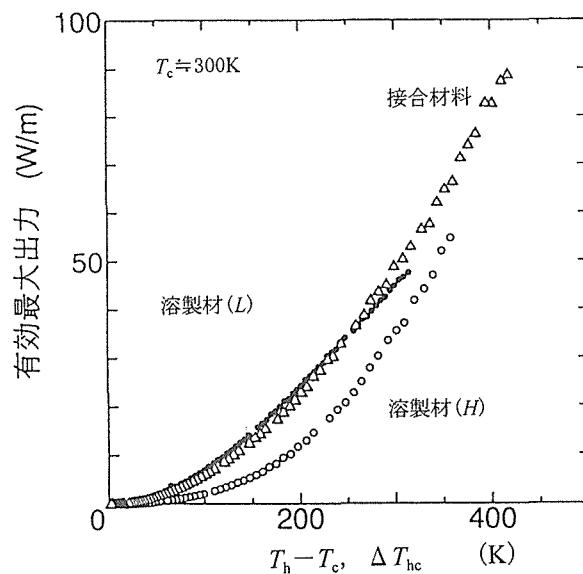


図17 n型各試料の温度差と有効な最大出力の関係

と $E_0$ を計測し、有効最大出力 $P_{max}$ の評価を行った。その結果を、 $T_h$ と $T_c$ との差 $\Delta T_{hc}$ の関数として図17に示す。 $T_c$ は約300Kで一定とした。得られたデータにはバラツキがほとんどなく、再現性の高い $P_{max}$ が得られた。

インゴット(L)と(H)の $P_{max}$ を比較してみると、測定温度範囲ではインゴット(L)の方が大きいが、その差は $\Delta T_{hc}$ が200K以上になると小さくなる傾向を示す。これは図16において $\Delta T_{hc}$ が200K以上、すなわち $T_h$ が500K以上でインゴット(H)の $\alpha^2/\rho$ がインゴット(L)の $\alpha^2/\rho$ よりも大きくなることに対応している。言いかえると、500Kにおける溶製材料の $\alpha^2/\rho$ の一一致と $\Delta T_{hc}=200$ Kにおける溶製材の $P_{max}$ 曲線の勾配の一致は等価なのである。

次にインゴット(L)と接合体の $P_{max}$ を比較してみると。これらの $P_{max}$ 曲線は $\Delta T_{hc}=250$ Kにおいて交点を有し、 $\Delta T_{hc}$ が250Kを超えると接合体の $P_{max}$ の方が大きくなる。 $\alpha$ の温度変化が小さい場合、一般に $P_{max}$ と $\alpha^2/\rho$ の間に次の関係が成立する。

$$P_{max} \left| \frac{T_h}{T_c} \propto \int_{T_c}^{T_h} \alpha^2 / \rho dT \right. \quad (3)$$

接合体において $\Delta T_{hc}=250$ Kの時、すなわち $T_h=550$ Kの時の接合界面温度 $T_i$ は450Kであった。この時の接合体の $P_{max}$ は、インゴット(L)の $\alpha^2/\rho$ を300Kと450Kの範囲で温度積分した値とインゴット(H)の $\alpha^2/\rho$ を450Kと550Kの範囲で温度積分した値との和に比例する。インゴット(H)の $\alpha^2/\rho$ を450Kと550Kの範囲で温度積分した値インゴット(L)の $\alpha^2/\rho$ を450Kと550Kの範囲で温度積分した値とほぼ等しいことが図16よりわかる。 $\Delta T_{hc}=250$ Kの時には接合体の $P_{max}$ がインゴット(L)の $\alpha^2/\rho$ を300Kと550Kの範囲で温度積分した値に比例することになり、このことが接合体の $P_{max}$ とインゴット(L)の $P_{max}$ との一致を説明する。また、 $\Delta T_{hc}$ が250Kを超えると接合体の $P_{max}$ がインゴット(L)の $P_{max}$ よりも大きくなることは明らかである。

図16から接合体は接合部温度 $T_i=500$ Kの時に熱発電効率が最大になると考えられる。この時に接合体の $P_{max}$ 曲線は勾配が最大になるはずである。温度測定の結果、 $T_i=500$ Kの時に $\Delta T_{hc}=650$ K、すなわち $\Delta T_{hc}=350$ Kであった。図17において接合体の $P_{max}$ 曲線を詳細に見てみると、 $\Delta T_{hc}=350$ K近傍で $P_{max}$ 曲線は変極点を有し、そこで勾配が最大になっていることがわかる。

以上、接合体及び溶製材の $P_{max}$ は溶製材の $\alpha^2/\rho$ と極めて良い対応を示しており、信頼性・再現性の高い $P_{max}$ が $\eta_{int}$ と $E_0$ との実測により得られた。

### 3.5 p型 $\text{Pb}_{0.75}\text{Sn}_{0.25}\text{Te}-\text{Pb}_{0.50}\text{Sn}_{0.50}\text{Te}$ 接合体の熱電特性

p型接合体の作製に用いた2種類の溶製材は表1に示す熱電特性をもつもので、低キャリア濃度(P25)と高キャリア濃度材料(P50)のZは図7に示す温度変化をもつ。動作温度を300~800Kにした場合、これらの材料による接合体

の接合部温度は約600Kになるように両者の長さ比を決定した。上述のn型接合体で得られた知見を生かして、2種類の溶製材料及びその接合体について温度勾配下における $\eta_{int}$ と $E_0$ を計測し、有効最大出力 $P_{max}$ の評価を行った。その結果を、 $T_h$ と $T_c$ との差 $\Delta T_{hc}$ の関数として図18に示す。 $T_c$ は約300Kで一定とした。得られたデータにはバラツキがほとんどなく、再現性の高い $P_{max}$ が得られた。

母材P25とP50の $P_{max}$ を比較してみると、低い温度差ではP25の方が大きいが、その差は $\Delta T_{hc}$ が300K以上になると小さくなる傾向を示す。この傾向は図7のZ-T特性から予測される $\alpha^2/\rho$ が600K以上でP50の方がP25よりも大きくなることを示している。これらの母材と接合体の $P_{max}$ 曲線を比較してみると、接合体(◆)の $P_{max}$ は $\Delta T_{hc}=270$ KにおいてP25(△)と交差し、この $\Delta T_{hc}$ を超えると母材より大きくなる。図18において接合体の $P_{max}$ 曲線を詳細に見てみると、 $\Delta T_{hc}=250$ K以下では $P_{max}$ 曲線は母材と同様に二次関数的に増加しているが、この $\Delta T_{hc}=270$ K以上では直線的に増加し均質材料と異なった $\Delta T_{hc}-P_{max}$ 特性を示す。これらの結果として、接合体の $P_{max}$ は $\Delta T_{hc}=320$ Kにおいて均質材料より約28%大きくなり、p型 $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ 系FGM(分割接合体)においても予想にたがわず高性能化できることが実証された。

### 3.6 拡散バリアを用いたn型PbTe接合体の熱電特性

凝固材料は長時間かけて一方向性凝固を行ったため、内部で各特性に多少のばらつきがあるが、0.20及び1.20 mass% $\text{PbI}_2$ 添加PbTeの室温における $\rho$ は、それぞれ約 $3 \times 10^{-5}$ 及び $2 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$ 、電子濃度 $n_e$ は $2 \times 10^{24}$ 及び $4 \times 10^{25}/\text{m}^3$ であった。

図19と20はそれぞれ1073と1023Kで作製した接合試料における0.20mass% $\text{PbI}_2$ 側( $n_e$ が低いほう)からの距離に対

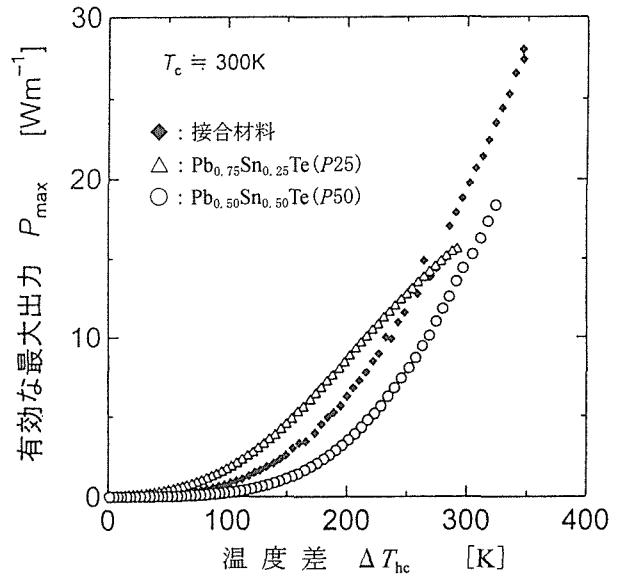


図18 p型各試料の温度差と有効な最大出力の関係

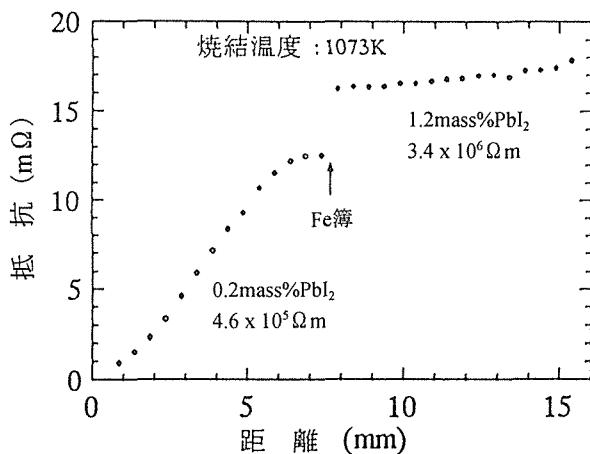


図19 1073Kで作製した接合試料の距離に対する抵抗変化

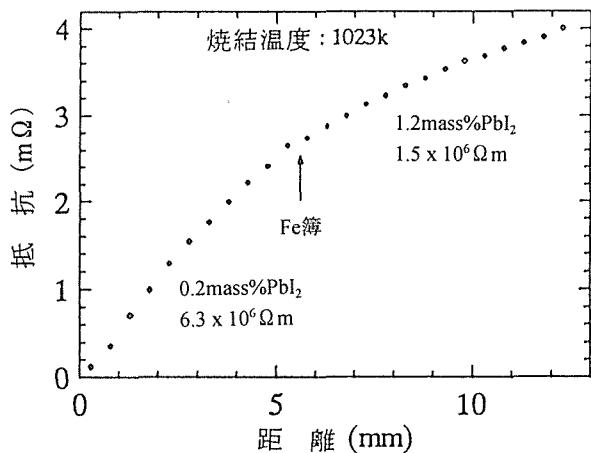


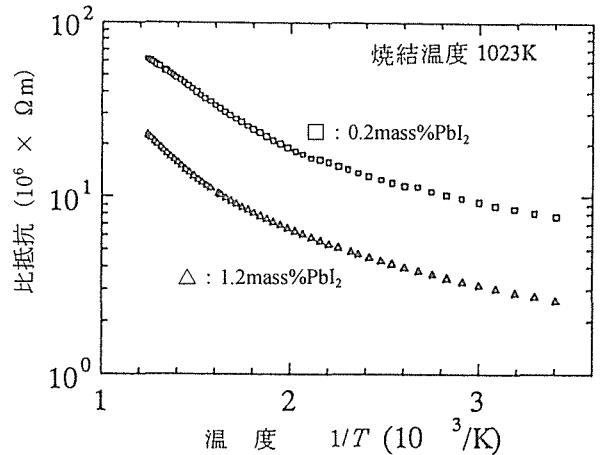
図20 1023Kで作製した接合試料の距離に対する抵抗変化

する電気抵抗の変化である。0.20及び1.20mass%PbI<sub>2</sub>の各部分における抵抗変化の傾きから求めた $\rho$ は、1073Kで作製した接合試料では $4.6 \times 10^{-5}$ 及び $3.4 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$ で、1023Kの接合試料では $6.3 \times 10^{-5}$ 及び $1.5 \times 10^{-6} \Omega\text{m}$ であった。ホットプレス温度1073Kにおける接合試料の $\rho$ は凝固材料に比べいずれも少し大きな値になっていたが、低温焼結の1023Kでは、いずれも凝固材料より小さな値であった。一般には、圧力が一定の場合、焼結体は温度が高いほど高密度になる。したがって、焼結性はいずれの温度においても高密度であると言えるが、低温焼結における0.20mass%PbI<sub>2</sub>側の $\rho$ は凝固材料に比べ非常に小さな値となり、この原因については検討中である。

Fe箔を含む0.20と1.20mass%PbI<sub>2</sub>の界面の抵抗は高温焼結の1073Kでは急激に大きくなっているのに対し、低温焼結の1023Kでは段差が無く、非常に良好な接合が認められる。現在までに厚さの異なるFeを介在させた接合を数回試みているが、その多くは高n<sub>e</sub>側のPbTeとFeの界面で剝

表4 焼結温度1023Kの接合材料各部分の熱電特性

PbI <sub>2</sub> 添加量 mass%	$\alpha$ $\mu\text{V/K}$	$\rho$ $\times 10^{-6} \Omega\text{m}$	$R_h$ $\times 10^{-7} \text{m}^3/\text{C}$	$n_e$ $10^{25}/\text{m}^3$	$\mu$ $\text{m}^2/(\text{Vs})$
1.2	-39.2	2.6	2.0	3.2	0.07
0.2	-68.1	7.6	6.7	0.9	0.09

図21 接合材料の0.20と1.20mass%PbI<sub>2</sub>添加PbTeの各均質部における $\rho$ の温度依存性

離が生じていることからn<sub>e</sub>が高いほど接合性が悪いと考えられる。また、1073Kの焼結温度では高温のためFeとTeあるいはPbの反応が生じ、その生成物がFeまたはPbTeとのぬれ性が悪いか、あるいは熱膨張係数が大きく異なるため、界面で電気抵抗に大きな段差が生じたと考えられる(図19)。また、この試料はE<sub>0</sub>測定のセット時にFe箔と1.20 mass%PbI<sub>2</sub>添加PbTeの界面で破損したため、以後の結果及び考察は0.20mass%PbI<sub>2</sub>の添加PbTeについて述べる。

表4は1023Kで作製した接合材料を構成する0.20と1.20 mass%PbI<sub>2</sub>添加PbTeの各均質部における室温の熱電特性である。1.20mass%PbI<sub>2</sub>添加PbTeの各特性はいずれも凝固材料と比較して大きな差がないが、0.20mass%PbI<sub>2</sub>添加PbTeは凝固材料と大きく異なっていた。また、 $\rho$ はいずれも前述の1探針法による値と少し異なるが測定位置が違うため試料内のばらつきと考えている。

図21に接合材料の0.20と1.20mass%PbI<sub>2</sub>添加PbTeの各均質部における $\rho$ の温度依存性を示す。いずれも低温域では単調に増加し、高温領域では傾きが大きくなる。また、1.20mass%PbI<sub>2</sub>添加PbTeは全温度域で縮退状態であるのに対し、0.20mass%PbI<sub>2</sub>添加PbTeは高温で固有伝導領域の成分が加わり傾きが緩やかになる。

図22に接合材料及びそれを構成する0.20と1.20mass%PbI<sub>2</sub>添加PbTeの各均質部における $\alpha$ の温度依存性を示す。

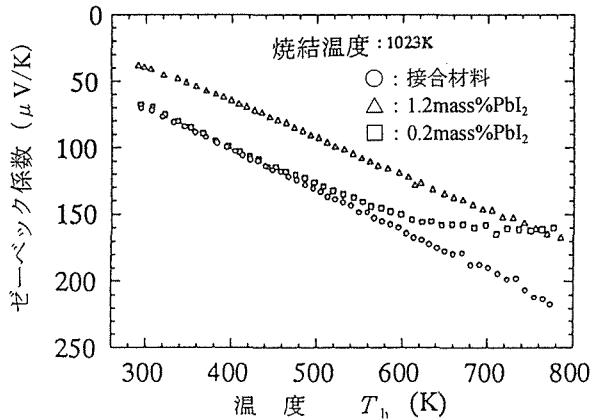


図22 接合材料およびそれを構成する0.20と1.20mass%PbI<sub>2</sub>添加PbTeの各均質部における $\alpha$ の温度依存性

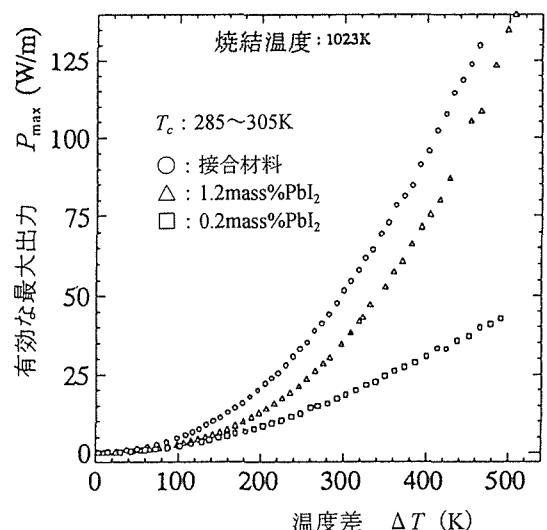


図24 接合材料およびそれを構成する0.20と1.20mass%PbI<sub>2</sub>添加PbTeの各均質部における $\Delta T$ と有効最大出力 $P_{\max}$ の関係

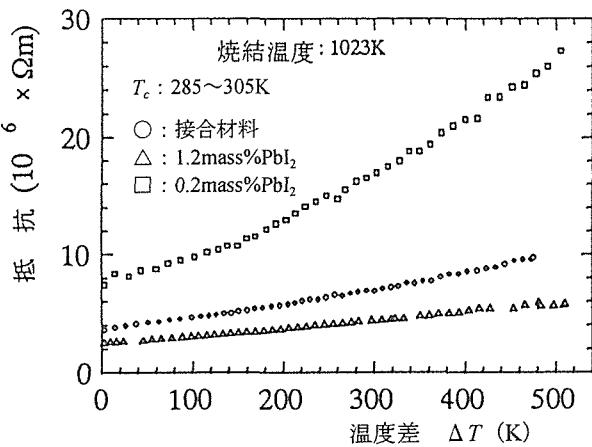


図23 接合材料およびそれを構成する0.20と1.20mass%PbI<sub>2</sub>添加PbTeの各均質部における $\Delta T$ と $r_{\text{mean}}$ の温度依存性

$\alpha$ はリード線のPtに生じた $\alpha$ を補正し、絶対値として示した。0.20mass%PbI<sub>2</sub>添加PbTeの $\alpha$ の温度変化は、全温度域で値が予想<sup>16)</sup>以上に小さく、値そのものは参考にならないが、その傾向は低 $n_e$ のため、約700Kで最大を示す。1.20 mass%PbI<sub>2</sub>添加PbTe及び接合材料の見掛けの $\alpha$ は全ての測定温度範囲で直線的に増加している。 $E_0 - \Delta T$ 特性の勾配から決定した接合材料の見掛けの $\alpha$ は接合部の界面温度 $T_i$ における低温側均質試料と高温端温度 $T_h$ における高温側均質試料の $\alpha$ の平均値となる。したがって、接合材料の $\alpha$ は1.20mass%PbI<sub>2</sub>添加PbTeに比べ全温度領域で大きく、また温度変化に対する傾きも高温まで直線的に大きくなる。すなわち、接合材料の $T_h$ が780Kのとき、 $T_i$ は510Kであり、0.20mass%PbI<sub>2</sub>添加PbTeの $\alpha$ が510K以上まで直線的に大きくなっているため、接合材料は高温まで大きな見掛けの $\alpha$ となる。

図23に接合材料及びそれを構成する0.20と1.20mass%

PbI<sub>2</sub>添加PbTeの各均質部における $\Delta T$ と $r_{\text{mean}}$ の関係を示す。0.20mass%PbI<sub>2</sub>添加PbTeの $r_{\text{mean}}$ は $\Delta T$ の増加に伴って二次関数的に増加しているのに対し、1.20mass%PbI<sub>2</sub>添加PbTeは直線的に増加している。また接合材料は直線的に増加しているが、高 $\Delta T$ 側では0.20mass%PbI<sub>2</sub>添加PbTeの影響が現れるため傾きがわずかに大きくなっている。接合材料の $r_{\text{int}}$ は、界面抵抗が非常に小さいとき、低温端温度 $T_c - T_i$ における低温側均質試料と $T_i - T_h$ における高温側均質試料の和であり、また全体の $r_{\text{mean}}$ は、長さ比が本実験のように同じである場合、それぞれの $r_{\text{mean}}$ の平均になる。そこで、 $\Delta T$ が400Kのとき接合材料の $T_h$ は700Kであり、 $T_i$ は470Kであった。そこで、0.20mass%PbI<sub>2</sub>添加PbTeの $T_c - 470$ K間の $\Delta T$ と1.20mass%PbI<sub>2</sub>添加PbTeの470-700K間の $\Delta T$ における各 $r_{\text{mean}}$ から接合材料の $\Delta T = 400$ K ( $T_c = 700$ K)に対応する全体の $r_{\text{mean}}$ を求めた。この $r_{\text{mean}}$ の試算値は、約 $10 \times 10^{-6} \Omega \text{m}$ となり、 $\Delta T = 0$ のとき、接合材料の $\rho$ が各均質試料の平均値より少し小さく、その差分値を $\Delta T = 400$ Kで考慮すると、接合材料の測定値と一致する。したがって接合試料は、 $\Delta T = 400$ Kにおける $r_{\text{mean}}$ が0.20mass%PbI<sub>2</sub>添加PbTeに比べ約2/5と小さいため、高 $\Delta T$ において高い熱電特性が予想できる。また、拡散バリア材料に用いたFe箔とPbTeの接合性は、図23においても接合界面の異常が全く見られず、高温まで有効であることが認められた。

図24に接合材料及びそれを構成する0.20と1.20mass%PbI<sub>2</sub>添加PbTeの各均質部における $\Delta T$ と有効最大出力 $P_{\max}$ の関係を示す。0.20mass%PbI<sub>2</sub>添加PbTeの $P_{\max}$ は、 $r_{\text{mean}}$ が高温になるほど著しく大きくなり、 $\Delta T$ が増加するほど有効な電流が減少して小さな値となる。一方、1.20

mass%PbI<sub>2</sub>添加PbTeは $\alpha$ が小さいが、 $r_{\text{mean}}$ も小さく、いずれも直線的に増加するため、 $\Delta T$ が高くなるほど大きな $P_{\text{max}}$ となる。また、接合材料の $P_{\text{max}}$ は1.20mass%PbI<sub>2</sub>添加PbTeと同様な変化を示し、すべての $\Delta T$ において均質試料より大きな値となり、接合による $P_{\text{max}}$ 増大の効果が認められる。また、接合材料及び高温用である1.20mass%PbI<sub>2</sub>添加PbTeの最大出力は、 $\Delta T$ を450K、 $\Delta T$ 測定間の距離を10mm、断面積を16mm<sup>2</sup>とした場合、それぞれ0.19及び0.16Wであった。接合材料の最大出力は1.20mass%PbI<sub>2</sub>添加PbTeに比べ約20%大きくなつたが、低温側の $n_e$ を最適化することによってさらに大きな出力が得られると考えられる。

なお、中間領域熱電材料の直接電極接合とp-n素子作製は「熱電材料分科会（素子形成技術と熱的安定性評価グループ）」と共同で、また素子の測定評価は「設計評価分科会（傾斜熱電素子の性能評価と界面評価）」と共同で行った。これらの詳細は共同研究のグループの報告<sup>1)</sup>を参照されたい。

#### 4 まとめ

最適キャリア濃度及び組成を制御した傾斜熱電材料を開発する基本的な技術を確立するため、異種材料の低温接合技術及びキャリアまたは組成の異なる接合体(2層FGM)の熱電特性測定とその評価法の検討を行い以下の結果を得たった。

- 1) 電子濃度 $n_e$ の異なるPbTeの3層FGM焼結体の有効な最大出力 $P_{\text{max}}$ と温度差 $\Delta T$ 及び接合面形状の関係を詳細に調べ、接合界面の平滑度が高いほど $P_{\text{max}}$ は大きくなることを明らかにした。
- 2) n型PbTeの熱電特性と熱履歴及び低温接合の関係を検討し、 $n_e$ の異なるPbTeを熱電特性に熱履歴が生じない770K以下で接合できる液相拡散法を開発した。この方法によって電極とPb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Te固溶体の同時接合を可能し、これらの接合部は電気的、熱的安定であることを確認した。
- 3) n型PbTe溶製材料の $n_e = 3 \times 10^{24}$ と $6 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$ の接合体は、 $\Delta T = 420 \text{ K}$ において $P_{\text{max}}$ は90W/m以上になり、均一材料より高くなることを実証した。
- 4) p型Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Teの $Z$ は、 $x = 0.15, 0.25$ 及び $0.50$ に対して、それぞれ500, 550及び650Kで最大値を示す。これら3種類の段階的傾斜材料の平均 $Z$ は、最も大きな $Z$ をもつ $x = 0.25$ の均質材料より約26%大きくなることを明らかにした。
- 5) p型Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Te固溶体の組成 $x = 0.25$ と $0.5$ の接合体は、 $\Delta T = 320 \text{ K}$ において $P_{\text{max}}$ が均質材料( $x = 0.50$ )より約28%大きくなることを実証した。
- 6) ペルチェ熱、ジュール熱及び電流リード線の太さの影響をほとんど受けず、信頼性の高い内部抵抗測定技術

を開発し、 $\Delta T = 450 \text{ K}$ 以上において $P_{\text{max}}$ はデータのバラツキがほとんどなく、その温度依存性はFGM構成材料の熱電特性からの予測と良い一致を示した。この測定技術により信頼性の高い $P_{\text{max}}$ 評価が可能になった。

#### 参考文献

- 1) 科学技術庁研究開発局：傾斜構造形成によるエネルギー変換材料の開発に関する研究、第II期成果報告、(1998)，印刷中。
- 2) Nishida, I.A.: Proc.Japan-Rusia-Ukraine Int.Workshop on Energy Conv. mater., Sendai, Japan, Junuary, (1995), 1.
- 3) Rowe, D.M. and Bhandari, C.M.: "Modern Thermoelectrics", Holt, Rinehart and Winston, London (1983).
- 4) 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)。
- 5) Niino, M. and Chen L.: Proc. 12th Int. Conf.Thermoelectrics (ICT '93), yokohama, Japan, (1983), 527.
- 6) 西田勲夫、今井義雄、篠原嘉一、福島 孟、黒田聖治、北原 繁、大越恒雄：金属材料技術研究所研究報告集, 19 (1997), 37.
- 7) 橋本政靖、塙田一路、大橋 修、米田征司、海部宏昌、今井義雄、篠原嘉一、西田勲夫：第58回応用物理学会学術講演会講演予稿集No.1, 秋田, (1997), 148.
- 8) 今井義雄、篠原嘉一、磯田幸宏、西田勲夫、海部宏昌、米田征司、塙田一路：熱電変換シンポジウム'97(TEC '97)，論文集, 28(1997), 28.
- 9) 西田勲夫：傾斜構造形成によるエネルギー変換材料の開発に関する研究、第I期成果報告書、科学技術庁研究開発局、(1987), p.158.
- 10) 西田勲夫：材料科学, 33(1996), 42.
- 11) 西田勲夫：まてりあ, 35(1996), 943.
- 12) 佐藤浩三、塙田一路、西田勲夫、今井義雄：1994年度傾斜機能材料論文集(FGM '94), (1995), 189.
- 13) Gomez, M.P., Stevenson, D.A. and Huggins, R.A.: J. Phys. Chem. Solids, 32(1971), 335.
- 14) 木村重夫、海部宏昌、磯田幸宏、西田勲夫：材料科学, 28(1990), 27.
- 15) Nishida, I.A.: "CRC Handbook of THERMOELECTRICS", CRC Press, Inc., Rowe, D.M. ed., (1995), p.160.
- 16) 今井義雄、篠原嘉一、西田勲夫、塙田一路、海部宏昌：TEC '96, (1996), 75.

## 研究発表

&lt;口頭&gt;

- 1) カリウム添加p型PbTeの作製と熱電特性, 野田泰稔, 折橋正樹, 西田勲夫, 熱電変換シンポジウム'96(TEC '96), 工学院大, 7月, (1996).
- 2) Ru<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>単結晶の結晶構造と磁気的性質, 大杉 功, 小島 勉, 坂田 亮, 西田勲夫, TEC '96, 工学院大, 7月, (1996).
- 3) 異キャリア濃度n型PbTeの接合による高性能温度域の拡大, 今井義雄, 篠原嘉一, 西田勲夫, 塩田一路, 海部宏昌, TEC '96, 工学院大, 7月, (1996).
- 4) n型PbTeの熱電特性の経時変化と熱処理効果, 米田征司, 海部宏昌, 今井義雄, 西田勲夫, 持丸敏昭, 高橋一寿, 野口照夫, TEC '96, 工学院大, 7月, (1996).
- 5) IrSb<sub>3</sub>系熱電材料の作製と熱電特性, 腰越美営, 塩田一路, 篠原嘉一, 今井義雄, TEC '96, 工学院大, 7月, 1996, 7.
- 6) High Efficient Program and Carrier Concentration FGM Thermoelectric Materials in the Intermediate Temperature Region, Y.Noda, M.Orihashi, H. Kaibe, Y.Imai, Y.Shinohara and I.A. Nishida, 15th Int. Conf. on Thermoelectrics(CT), Pasadena, (1996).
- 7) Anisotropic Carrier Scattering in n-type Bi<sub>2</sub>Te<sub>2.85</sub>Se<sub>0.15</sub> Single Crystal Doped with HgBr<sub>2</sub>, I.J.Ohsugi, T.Kojima, H.T.Kaibe, M.Sakata and I.A.Nishida, Proc. 4th Int. Symposium on Functionall Graded Meterials(FGM), Tsukuba, (1996).
- 8) Microstructural and Thermoelectric Properties of Hot-Extruded p-type Bi<sub>0.5</sub>Sb<sub>1.5</sub>Te<sub>3</sub>, J.H.Seo, D.M. Lee, K.Park, J.H.Kim and I.A.Nishida, Proc. 4th FGM, Tsukuba, (1996).
- 9) Effect of Dopants on Thermoelectric Properties and Anidirretonally Solidified n-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, N.Abe, H. Kohri, I.Shiota and I.A.Nishida, Proc. 4th FGM, Tsukuba, (1996).
- 10) Improvement and Thermal Stability of Thermoelectric Properties for n-type Segmented PbTe, S.Yoneda, H.T.Kaibe, T.Okumura, Y.Shinohara, Y. Imai, I.A.Nishida, T.Mochimaru, K.Takahashi, T. Noguchi and I.Shiota, Proc. 4th FGM, Tsukuba, (1996).
- 11) Preparation and Thermoelectric Properties of IrSb<sub>3</sub>, M.Koshigoe, I.Shiota, Y.Shinohara, Y.Imai and I.A.Nishida, Proc. 4th FGM, Tsukuba, (1996).
- 12) Joint of n-type PbTe with Different Carrier Concentration and its Thermoelectric Properties, Y.Imai, Y.

Shinohara, I.A.Nishida, M.Okamoto, Y.Isoda, T. Ohkosi, T.Fujii, I.Shiota and H.T.Kaibe, Proc. 4th FGM, Tsukuba, (1996).

- 13) PbTe焼結体の熱電特性の結晶粒径依存性, 米田征司, 海部宏昌, 奥村次徳, 今井義雄, 西田勲夫, 持丸敏昭, 高橋一寿, 野口照夫, 平成9年春期応用物理学会, (1997).
- 14) n型PbTeの液相拡散接合, 橋本政靖, 塩田一路, 大橋修, 今井義雄, 磯田幸宏, 篠原嘉一, 西田勲夫, 応用物理学会秋季大会, (1997).
- 15) AgSbTe<sub>2</sub>系化合物の熱電特性, 米田征司, 太田英二, 海部宏昌, 今井義雄, 篠原嘉一, 磯田幸宏, 木村 隆, 西田勲夫, 平成9年秋期応用物理学会, (1997).
- 16) 昇華法により育成したn形PbTeの熱電特性, 海部宏昌, 奥村次徳, 米田征司, 太田英二, 宮元克徳, 塩田一路, 磯田幸宏, 西田勲夫, 平成9年秋期応用物理学会, (1997).
- 17) Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>焼結体のろう接によるFGM形成, 腰越美営, 工藤康全, 橋本政靖, 塩田一路, 西田勲夫, 応用物理学会秋季大会, (1997).
- 18) FGMの出力特性について, 篠原嘉一, 今井義雄, 磯田幸宏, 西田勲夫, FGM '97, 工学院大, 10月, (1997).
- 19) 低温熱電材料のFGM化, 腰越美営, 工藤康全, 橋本政靖, 塩田一路, 西田勲夫, FGM '97, 工学院大, 10月, (1997).
- 20) 異なるキャリア濃度のPbSnTe系接合体の熱電特性, 磯田幸宏, 篠原嘉一, 今井義雄, 西田勲夫, 橋本政靖, 海部宏昌, 大橋 修, FGM '97, 工学院大, 10月, (1997).
- 21) AgSbTe<sub>2</sub>系化合物の熱電特性, 米田征司, 太田英二, 今井義雄, 篠原嘉一, 磯田幸宏, 木村 隆, 西田勲夫, 海部宏昌, FGM'97, 工学院大, 10月, (1997).
- 22) p型中温熱電材料の作製と熱電特性, 野田泰稔, 西田勲夫, 康燕生, 新野正之, FGM '97, 工学院大, 10月, (1997).
- 23) PbTe系熱電材料の液相拡散接合橋本政靖, 塩田一路, 大橋 修, 海部宏昌, 今井義雄, 篠原嘉一, 西田勲夫, FGM '97, 工学院大, 10月, (1997).
- 24) n型PbTeにおける製造工程の特性に与える影響, 黒崎美奈, 橋本政靖, 塩田一路, 西田勲夫, GM '97, 工学院大, 10月, (1997).
- 25) インサート材を用いた異キャリア濃度PbTe接合材の熱電特性, 今井義雄, 篠原嘉一, 磯田幸宏, 西田勲夫, FGM'97, 工学院大, 10月, (1997).
- 26) Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>TeにおけるFGM化への検討, 今井義雄, 篠原嘉一, 磯田幸宏, 西田勲夫, 海部宏昌, 米田征司, 塩田一路, TEC '97, 工学院大, 7月, (1997).
- 27) n型PbTeの熱履歴抑制効果, 米田征司, 太田英二, 海部宏昌, 奥村次徳, 塩田一路, 今井義雄, 篠原嘉一,

- 磯田幸宏, 西田勲夫, TEC '97, 工学院大, 7月, (1997).
- 28) 热電半導体の性能向上に関する一考察, 大杉 功, 小島 勉, 海部宏昌, 坂田 亮, 西田勲夫, TEC '97, 工学院大, 7月, (1997).
- 29) 比抵抗測定に及ぼすペリチエ熱とジュール熱の影響について, 篠原嘉一, 今井義雄, 磯田幸宏, 西田勲夫, TEC '97, 工学院大, 7月, (1997).
- 30) 鉄けい化物のボロン添加による耐熱衝撃性の向上, 磯田幸宏, 大橋 修, 西田勲夫, TEC '97, 工学院大, 7月, (1997).
- 31) p型 $Pb_{1-x}Sn_xTe$ の液相拡散接合, 橋本政靖, 塩田一路, 大橋 修, 米田征司, 海部宏昌, 今井義雄, 篠原嘉一, 西田勲夫, TEC'97, 工学院大, 7月, (1997).
- 32) 升華法で作製したn形PbTeの熱電気的性質, 海部宏昌, 奥村次徳, 米田征司, 宮元克徳, 塩田一路, 磯田幸宏, 西田勲夫, TEC '97, 工学院大, 7月, (1997).
- 33) 放電プラズマ法によるPbTe焼結体の熱電特性と結晶粒径の関係, 米田征司, 太田英二, 海部宏昌, 宮元克徳, 塩田一路, 高橋一寿, 今井義雄, 篠原嘉一, 磯田幸宏, 西田勲夫, TEC '97, 工学院大, 7月, (1997).
- 34) Crystal Grain Size Dependence of Thermoelectric Properties for Sintered PbTe by Spark Plasma Sintering Technique, S.Yoneda, E.Ohta, H.T.Kaibe, I.Shiota, K.Takahashi, Y.Imai and I.A.Nishida, Proc. 16th ICT, Dresden, (1997).
- 35) Temperature Dependence of Thermal Conductivity for  $Mg_2Si_{1-x}Ge_x$ , H.T.Kaibe, Y.Noda, Y.Isoda and I.A.Nishida, Proc. 16th ICT, Dresden, (1997).
- 36) Development of FGM Thermoelectric Materials in Japan -The State of the art-, I.Shiota and I.A. Nishida, Proc. 16th ICT, Dresden, (1997).
- 37) Thermoelectric Properties of Segmented Pb-Te Systems with Graded Carrier Concentrations, Y. Shinohara, Y.Imai, Y.Isoda, I.A.Nishida, H.T.Kaibe and I.Shiota, Proc. 16th ICT, Dresden, (1997).
- 38) AgSbTe<sub>2</sub>系化合物の熱電特性 II, 米田征司, 太田英二, 今井義雄, 篠原嘉一, 磯田幸宏, 木村 隆, 西田勲夫, 海部宏昌, 平成10年春季応用物理学会, (1998).
- 39) 升華法によるn型PbTe単結晶育成と熱電特性, 海部宏昌, 米田征司, 大杉 功, 塩田一路, 磯田幸宏, 西田勲夫, 平成10年春季応用物理学会, (1998).
- 40) Thermoelectric Properties of Boron Doped Iron Disilicide, Y.Isoda, Y.Shinohara, Y.Imai, I.A.Nishida and O.Ohashi: Proc. 17th ICT, Nagoya, (1998).
- 41) Thermoelectric Properties of P-Type Bi-Sb-Te Crystals with Composite Structure", K.Ebisumori, H.Tauchi and I.A.Nishida, Proc. 17th ICT, Nagoya, (1998).
- 42) Effect of Microstructure and Composition on Thermoelectric Properties of Te-Rich  $Sb_2Te_3$ , H.Kohri, L.Chen, I.A.Nishida and T.Hirai, Proc. 17th ICT, Nagoya, (1998).
- 43) Development and Evaluation of 3-Stage Segmented Thermoelectric Elements", Y.S.Kang, M.Niino, I.A. Nishida and J.Yoshino, Proc. 17th ICT, Nagoya, (1998).
- 44) Thermoelectric Properties of Segmented  $Bi_2Te_3/PbTe$ , M.Koshigoe, Y.Kudo, M.Hashimoto, I.Shiota and I.A.Nishida, Proc. 17th ICT, Nagoya, (1998).
- 45) Crystal Structure and Magnetic Susceptibility of a  $Ru_2Si_3$  Single Crystal, I.J.Ohsugi, T.Kojima, M. Sakata and I.A.Nishida, Proc. 17th ICT, Nagoya, (1998).
- 46) Preparation and Thermoelectric Properties of  $AgSbTe_2$ , Y.Noda, I.A.Nishida, Y.S.Kang and M. Niino: Proc. 17th ICT, Nagoya, (1998).
- 47) Liquid Phase Diffusion Bonding and Thermoelectric Properties of  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  Compounds, M.Hashimoto, I.Shiota, O.Ohashi, Y.Isoda, Y.Shinohara and I.A.Nishida, Proc. 17th ICT, Nagoya, (1998).

## &lt;誌上&gt;

- 1) キャリア濃度傾斜構造をもつ $Bi_2Te_3$ 系単結晶の育成とその熱電特性の評価, 海部宏昌, 奥村次徳, 西田勲夫: 電気学会論文誌A, 116(1996), 253.
- 2) Al添加FeSi<sub>2</sub>の半導体的性質と熱電特性, 磯田幸宏, 篠原嘉一, 今井義雄, 西田勲夫: 電気学会論文誌A, 116(1996), 212.
- 3) n型PbTeの作製と熱電特性, 野田泰稔, 折橋正樹, 西田勲夫: 電気学会論文誌A, 116(1996), 242.
- 4) カリウム添加p型PbTeの作製と熱電特性, 野田泰稔, 折橋正樹, 西田勲夫: 热電変換シンポジウム論文集(TEC '96), (1996), 20.
- 5)  $Ru_2Si_3$ 単結晶の結晶構造と磁気的性質, 大杉 功, 小島 勉, 坂田 亮, 西田勲夫: TEC '96, (1996), 38.
- 6) 異キャリア濃度n型PbTeの接合による高性能温度域の拡大, 今井義雄, 篠原嘉一, 西田勲夫, 塩田一路, 海部宏昌: TEC '96, (1996), 76.
- 7) n型PbTeの熱電特性の経時変化と熱処理効果, 米田征司, 海部宏昌, 今井義雄, 西田勲夫, 持丸敏昭, 高橋一寿, 野口照夫: TEC '96, (1996), 76.
- 8) IrSb<sub>3</sub>系熱電材料の作製と熱電特性, 腰越美當, 塩田一路, 篠原嘉一, 今井義雄: TEC '96, (1996), 80.
- 9) 傾斜構造形成による熱電エネルギー変換材料の高性能化, 西田勲夫: 材料科学, 33(1996), 42.

- 10) エネルギー変換としての傾斜機能材料, 西田勲夫: 材料技術, 14(1996), 203.
- 11) 热電材料の性能評価と高性能化の概要, 西田勲夫: まてりあ, 35(1996), 943.
- 12) AgまたはK添加PbTeの热電特性, 野田泰稔, 折橋正樹, 西田勲夫: 日本金属学会誌, 61(1997), 180.
- 13) 不純物添加PbTeにおける热電特性の評価, 折橋正樹, 野田泰稔, 西田勲夫: 日本金属学会誌, 61(1997), 214.
- 14) FGMの出力特性について, 篠原嘉一, 今井義雄, 磯田幸宏, 西田勲夫: FGM '97, (1997), 117.
- 15) 低温热電材料のFGM化, 腰越美営, 工藤康全, 橋本政靖, 塩田一路, 西田勲夫: FGM '97, (1997), 129.
- 16) 異なるキャリア濃度のPbSnTe系接合体の热電特性, 磯田幸宏, 篠原嘉一, 今井義雄, 西田勲夫, 橋本政靖, 海部宏昌, 大橋修: FGM '97, (1997), 135.
- 17) AgSbTe<sub>2</sub>系化合物の热電特性, 米田征司, 太田英二, 今井義雄, 篠原嘉一, 木村 隆, 西田勲夫, 海部宏昌: FGM'97, (1997), 159.
- 18) p型中温热電材料の作製と热電特性, 野田泰稔, 西田勲夫, 康燕生, 新野正之: FGM '97, (1997). 165.
- 19) PbTe系热電材料の液相拡散接合, 橋本政靖, 塩田一路, 大橋修, 海部宏昌, 今井義雄, 篠原嘉一, 西田勲夫: FGM '97, (1997), 171.
- 20) n型PbTeにおける製造工程の特性に与える影響, 黒崎美奈, 橋本政靖, 塩田一路, 西田勲夫: FGM '97, (1997), 177.
- 21) インサート材を用いた異キャリア濃度PbTe接合材の热電特性, 今井義雄, 篠原嘉一, 磯田幸宏, 西田勲夫: FGM '97, (1997), 183.
- 22) Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>TeにおけるFGM化への検討, 今井義雄, 篠原嘉一, 磯田幸宏, 西田勲夫, 海部宏昌, 米田征司, 塩田一路: TEC '97, 7月, (1997), 28.
- 23) n型PbTeの热履歴抑制効果, 米田征司, 太田英二, 海部宏昌, 奥村次徳, 塩田一路, 今井義雄, 篠原嘉一, 磯田幸宏, 西田勲夫: TEC '97, (1997), 32.
- 24) 热電半導体の性能向上に関する一考察, 大杉 功, 小島 勉, 海部宏昌, 坂田 亮, 西田勲夫: TEC '97, (1997), 44.
- 25) 比抵抗測定に及ぼすペリチエ熱とジュール熱の影響について, 篠原嘉一, 今井義雄, 磯田幸宏, 西田勲夫: TEC '97, (1997), 48.
- 26) 鉄けい化物のボロン添加による耐熱衝撃性の向上, 磯田幸宏, 大橋修, 西田勲夫: TEC '97, (1997), 68.
- 27) p型Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Teの液相拡散接合, 橋本政靖, 塩田一路, 大橋修, 米田征司, 海部宏昌, 今井義雄, 篠原嘉一, 西田勲夫: TEC'97, (1997), 92.
- 28) 升華法で作製したn形PbTeの热電気的性質, 海部宏昌, 奥村次徳, 米田征司, 宮元克徳, 塩田一路, 磯田幸宏, 西田勲夫: TEC '97, (1997), 98.
- 29) 放電プラズマ法によるPbTe焼結体の热電特性と结晶粒径の関係, 米田征司, 太田英二, 海部宏昌, 宮元克徳, 塩田一路, 高橋一寿, 今井義雄, 篠原嘉一, 磯田幸宏, 西田勲夫: TEC '97, (1997), 100.
- 30) 热電変換技術における热物性, 西田勲夫: 热物性, 11(1997), 95.
- 31) 热電材料, 西田勲夫: まてりあ, 36(1997), 958.
- 32) 热電材料の製造法, 西田勲夫: セラミックス, 33(1998), 176.
- 33) Thermoelectric Properties of p-type Lead Telluride Doped with Silver or Potassium, Y.Noda, M.Orihashi and I.A.Nishida: Materials Trans. JIM, 39 (1998), 602.
- 34) Evaluation of Thermoelectric Properties of Impurity-Doped PbTe, M.Orihashi, Y.Noda, H.T. Kaibe and I.A.Nishida: Materials Trans. JIM, 39 (1998), 672.
- 35) High Efficient Program and Carrier Concentration FGM Thermoelectric Materials in the Intermediate Temperature Region, Y.Noda, M.Orihashi, H. Kaibe, Y.Imai, I.Shinohara and I.A.Nishida: Proc. 15 th Int. Conf. on Thermoelectrics(ICT), Pasadena, (1996), 146.
- 36) Anisotropic Carrier Scattering in n-type Bi<sub>2</sub>Te<sub>2.85</sub>Se<sub>0.15</sub> Single Crystal Doped with HgBr<sub>2</sub>, I.J.Ohsugi, T.Kojima, H.T.Kaibe, M.Sakata and I.A.Nishida: Proc. 4th Int. Symposium on Functionall Graded Meterials(FGM), Tsukuba, (1996), 509.
- 37) Microstructural and Thermoelectric Properties of Hot-Extruded p-type Bi<sub>0.5</sub>Sb<sub>1.5</sub>Te<sub>3</sub>, J.H.Seo, D.M. Lee, K.Park, J.H.Kim and I.A.Nishida: Proc. 4th FGM, Tsukuba, (1996), 545.
- 38) Effect of Dopants on Thermoelectric Properties and Anidirretonally Solidified n-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, N.Abe, H. Kohri, I.Shiota and I.A.Nishida, Proc. 4th FGM, Tsukuba, (1996), 551.
- 39) Improvement and Thermal Stability of Thermoelectric Properties for n-type Segmented PbTe, S.Yoneda, H.T.Kaibe, T.Okumura, Y.Shinohara, Y. Imai, I.A.Nishida, T.Mochimaru, K.Takahashi, T. Noguchi and I.Shiota: "Proc. 4th FGM, Tsukuba, (1996), 575.
- 40) Preparation and Thermoelectric Properties of IrSb<sub>3</sub>, M.Koshigoe, I.Shiota, Y.Shinohara, Y.Imai and I.A.Nishida: Proc. 4th FGM, Tsukuba, (1996), 581.
- 41) Joint of n-type PbTe with Different Carrier Concentrations, Y.Noda, M.Orihashi, I.Shiota, Y.Shinohara, Y.Imai and I.A.Nishida: Proc. 4th FGM, Tsukuba, (1996), 581.
- 42) Joint of n-type PbTe with Different Carrier Concentrations, Y.Noda, M.Orihashi, I.Shiota, Y.Shinohara, Y.Imai and I.A.Nishida: Proc. 4th FGM, Tsukuba, (1996), 581.

- tration and its Thermoelectric Properties, Y.Imai, Y. Shinohara, I.A.Nishida, M.Okamoto, Y.Isoda, T. Ohkosi, T.Fujii, I.Shiota and H.T.Kaibe: Proc. 4th FGM, Tsukuba, (1996), 614.
- 43) Crystal Grain Size Dependence of Thermoelectric Properties for Sintered PbTe by Spark Plasma Sintering Technique, S.Yoneda, E.Ohta, H.T.Kaibe, I.Shiota, K.Takahashi, Y.Imai and I.A.Nishida: Proc. 16th ICT, Dresden, (1997), 247.
- 44) Temperature Dependence of Thermal Conductivity for  $Mg_2Si_{1-x}Ge_x$ , H.T.Kaibe, Y.Noda, Y.Isoda and I. A.Nishida: Proc. 16th ICT, Dresden, (1997), 279.
- 45) Development of FGM Thermoelectric Materials in Japan -The tate of the art-, I.Shiota and I.A.Nishida: Proc. 16th ICT, Dresden, (1997), 364.
- 46) Thermoelectric Propertied of Segmented Pb-Te Systems with Graded Carrier Concentrations, Y. Shinohara, Y.Imai, Y.Isoda, I.A.Nishida, H.T.Kaibe and I.Shiota: Proc. 16th ICT, Dresden, (1997), 386.
- 47) Thermoelectric Properties of Boron Doped Iron Disilicide, Y.Isoda, Y.Shinohara, Y.Imai, I.A.Nishida and O.Ohashi: Proc. 17th ICT, Nagoya, (1998), 390.
- 48) Thermoelectric Properties of P-Type Bi-Sb-Te Crystals with Composite Structure, K.Ebisumori, H. Tauchi and I.A.Nishida: Proc. 17th ICT, Nagoya, (1998), 155.
- 49) Effect of Microstructure and Composition on Ther-
- moelectric Properties of Te-Rich  $Sb_2Te_3$ , H.Kohri, L.Chen, I.A.Nishida and T.Hirai: Proc. 17th ICT, Nagoya, (1998), 178.
- 50) Development and Evaluation of 3-Stage Segmented Thermoelectric Elements, Y.S.Kang, M.Niino, I.A. Nishida and J.Yoshino: Proc. 17th ICT, Nagoya, (1998), 429.
- 51) Thermoelectric Properties of Segmented  $Bi_2Te_3/PbTe$ , M.Koshigoe, Y.Kudo, M.Hashimoto, I.Shiota and I.A.Nishida: Proc. 17th ICT, Nagoya, (1998), 479.
- 52) Crystal Structure and Magnetic Susceptibility of a  $Ru_2Si_3$  Single Crystal, I.J.Ohsugi, T.Kojima, M.Sakata and I.A.Nishida: Proc. 17th ICT, Nagoya, (1998), 370.
- 53) Preparation and Thermoelectric Properties of  $AgSbTe_2$ , Y.Noda, I.A.Nishida, Y.S.Kang and M. Niino: Proc. 17th ICT, Nagoya, (1998), 350.
- 54) Liquid Phase Diffusion Bonding and Thermoelectric Properties of  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  Compounds, M.Hashimoto, I.Shiota, O.Ohashi, Y.Isoda, Y.Shinohara and I.A.Nishida: Proc. 17th ICT, Nagoya, (1998), 346.

## &lt;特許&gt;

- 1) 热電半導体用電極構造とその製造法, 田口功平, 練田倫彦, 篠原嘉一, 今井義雄, 特願平 10-78200

# 先端機能材料を用いた柔構造システムに関する研究 (界面物性の計測と利用のための粒子アセンブル技術開発)

総合研究

第5研究グループ

新谷紀雄, 檀 武弘, 江頭 満, 今野武志

平成7年度~平成9年度

## 要 約

知的といえるような応答が可能な柔構造機械システムが必要とする材料は、従来の様な超強力とか超耐熱とかいった単機能の高性能材料よりも、今までになかった機能をもつ材料やいくつもの機能を併せもつ多機能材料であろう。このような機能を発現するには、結晶粒界や異相界面の物性を把握し、それを利用することや、さらには積極的に有用な機能をもつ界面を作りだし、それを材料機能とする技術であろう。そのため、任意の界面を作りだす技術として、マイクロプローブを用いた粒子マニピュレーション技術の開発と粒子複合化技術の開発を行った。

粒子マニピュレーション技術は、マイクロプローブ操作とプローブと基板間の電圧制御により、基板上のマイクロメータサイズの粒子を任意の位置に配置し、かつ粒子と基板及び粒子間を接合することを可能にする技術である。この技術開発の成功により、異なる種類の粒子を接合させ、任意の異相界面を作りだし、その界面の物性計測が可能となった。

粒子複合化技術は、異なる種類の粒子を規則的に配置させた複合粒子を多量に作製する技術であり、粒子間の界面物性を材料機能として利用可能とする技術である。粒子の帶電制御による粒子複合化技術を開発し、この技術を用いて、電気抵抗の温度正特性と負依存性を併せもつ多機能材料を試作した。

界面物性の利用や界面制御は多機能材料開発のキーテクノロジーとなると考えられる。この研究プロジェクトで得られた研究成果は、このような材料開発のトリガーになると期待される。

## 1 緒言

機能材料における有用な機能の多くは、結晶粒界における物性や異種物質の接合界面における特性などをを利用して発現させている。例えば、金属酸化物バリスタであるZnOにおいては、結晶粒界に介在する絶縁性の薄い( $<30\text{ \AA}$ )Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>によって電気抵抗の大きいショットキ障壁が形成される。このショットキ障壁により、ZnOはノンリニアな電流電圧特性、即ちバリスタ特性をもつ。従って、ZnOのバリスタ特性は、結晶粒界の物性によってもたらされるものであり、その性能向上も、結晶粒界の構造を制御することによって初めて可能となる。

構造材料においても、その性能は結晶粒界の物性や構造によって決まることが多い。構造材料の韌性は結晶粒界の構造や不純物の偏析に著しく影響を受ける。また高温材料の破壊に導く損傷であるクリープポイドも結晶粒界に生成し、その発生や成長は、結晶粒界の性格に依存する。

このように材料の機能や性能は、材料を構成する界面に依存することが多い。そのため、界面の重要性は十分認識されているが、界面に焦点を当てて、その物性や機能を調べたり、また界面の構造を解析した研究例は少ない。これは、界面だけを取り出して、界面の物性を計測する技術が

不十分なことに原因している。界面の物性や構造が明らかになれば、材料機能発現や性能向上のための界面制御指針が得られるであろうし、より高度の界面制御が具体的な技術開発目標となり、より効果的な材料開発が可能となる。

そこで本研究では、柔構造機械システムに必要となると考えられる多機能あるいは新機能材料開発<sup>1,2,3)</sup>の指針を得ることを目的とし、界面物性に関する研究を行った。具体的には、人工的界面を任意に得る技術として、粉体粒子を自在に操作し、接合できる粒子マニピュレーション技術の開発に取組んだ。さらに界面物性を活かし、多機能材料を創製し得る技術として、粒子間界面を規則的に得る粒子複合化技術の開発とそれを利用した多機能材料の試作に取組んだ。

## 2 粒子マニピュレーション技術の開発 (界面物性計測技術の開発)

人工的に任意な異相界面を作製する技術として、マイクロプローブを利用する粒子マニピュレーション技術を開発した。マイクロプローブ操作により粉体粒子を1個ずつ任意の位置に配置させ、粒子間を接合させ、望みの接合界面を得る技術である。

## 2. 1 実験方法

### 2. 1. 1 プローブ、粒子、基板

実験に用いたプローブは半導体用プローブテスターに利用されている、直徑0.66mm、先端直徑2μmに研磨加工を施された高融点であるタンゲスチン(W)針である。用いた粉体粒子は遠心噴霧法により製造した球状粉末で、直徑60–105μm以下の純金(Au)とニッケル(Ni)合金である。基板は板厚100μmのAuで、粉体粒子マニピュレーション、マイクロ接合とマイクロ加工に用いた。接合時において酸化の影響を受けにくい材料であるAuの場合、粒子と基板の接合あるいは粒子同士の接合は空気中で行い、酸化の影響を受けやすいNi合金粒子の接合は不活性ガス中で行った。

### 2. 1. 2 実験装置

図1に粉体粒子マニピュレーション、マイクロ接合とマイクロ加工に用いた実験装置を示した。用いた電源は高電圧変換部にフルウエーブ型、コッククロフト・ウォルトン回路を用いたバイポーラ型直流高電圧電源で、最大出力電圧10kV、最大出力電流1mA、出力変動率±0.02%である。この電源は回路中で電圧低下を生じた際、設定電圧を常に維持するように比較增幅制御回路を備えており、出力電圧に対してフィードバック機能を持っている。

図2に実験装置の拡大像を示す。負荷電圧はWプローブとAu基板間で制御した。基板上の粉体粒子の観察は4倍の対物レンズを配した読みとり顕微鏡に接続したCCDカメラを介してその出力をモニターテレビ上で約300倍に拡大して行った。また、CCDカメラからの画像出力の記録はビデオ録画装置を用いてビデオ録画した。プローブとステージの位置制御は各々X、Y、Z軸で位置決め制御が出来、制御位置までの移動は手動及び自動で行った。手動ステージは粗動用としてラックピニオン方式、微動用としてマイクロメータ方式を採用した。自動移動ステージはステッピングモータにより行った。

表1は用いた手動及び自動ステージの仕様を示す。実験はプローブや粉体粒子の表面に付着する吸着水分等の実験

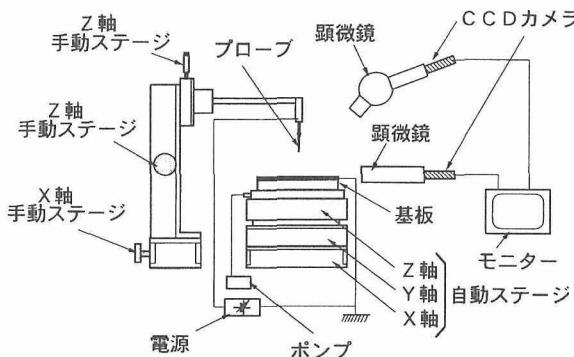


図1 実験装置の模式図

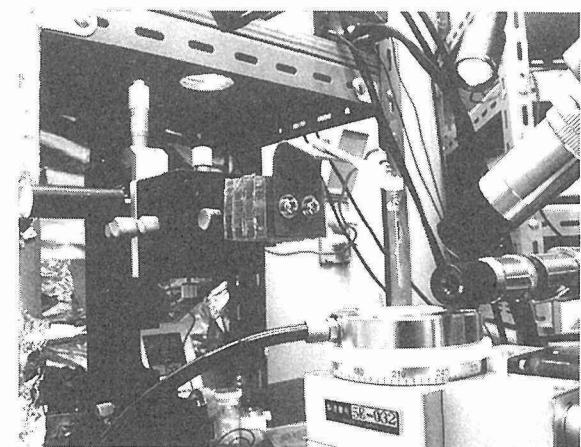


図2 プローブ近傍の拡大像

表1 移動ステージの仕様

(a) プローブ用手動ステージ

(単位:mm)

ステージ	移動距離	分解能
X,Z	±30	0.1
Z	±5	0.01

(b) 基板用自動ステージ

(単位:mm)

ステージ	移動距離	分解能	繰返し精度
X,Z	±10	0.001	±0.0001
Z	5	0.0005	±0.005

阻害要因を極力避けるため、湿度が15%以下に保持された恒温・恒湿の部屋の中で実施した。

## 2. 2 粒子マニピュレーション

### 2. 2. 1 粉体粒子マニピュレーション

図3にイラストとして、マイクロプローブを用いた粉体粒子マニピュレーションのプロセス図を示す。粉体粒子をマニピュレートするプロセスは、プローブとAu基板間に負荷する電圧を0Vにした状態で、プローブを基板上の粉体粒子の真上へ移動し、プローブを降下させ、粒子に接触させる。プローブと基板間の電圧を10–50V負荷する事により、基板上に置かれた粉体粒子は基板との間で働くファン・デル・ワールス力に比べて大きな力となるグレーディエント力により簡単にプローブ先端に吸着され、プローブを上昇させる事により、粒子のピックアップが可能となる。次に、プローブ先端に粉体粒子を吸着させた状態でプローブと基板間の電圧を0Vにするが、吸着された粉体粒子はその状態を保ち続ける。これは、プローブと粉体粒子との

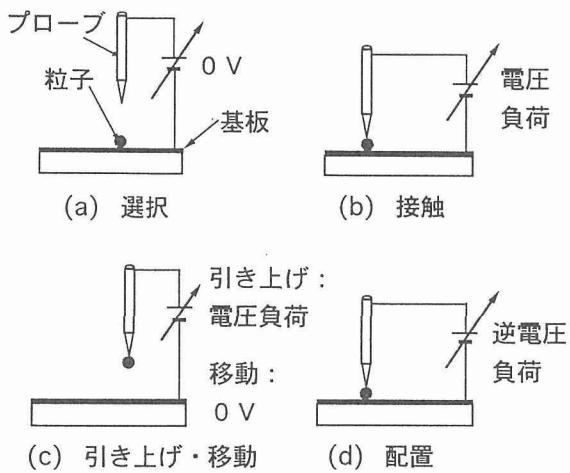


図3 粒子マニピュレーションプロセス図

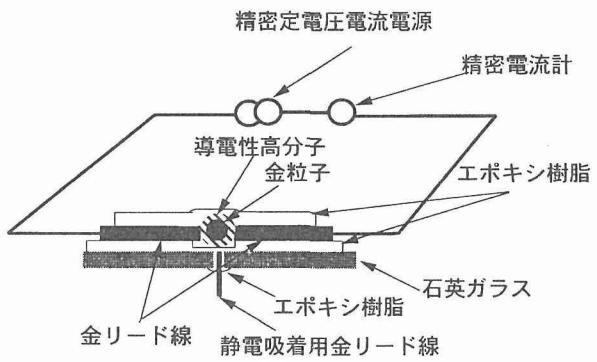


図5 I-V測定用デバイス

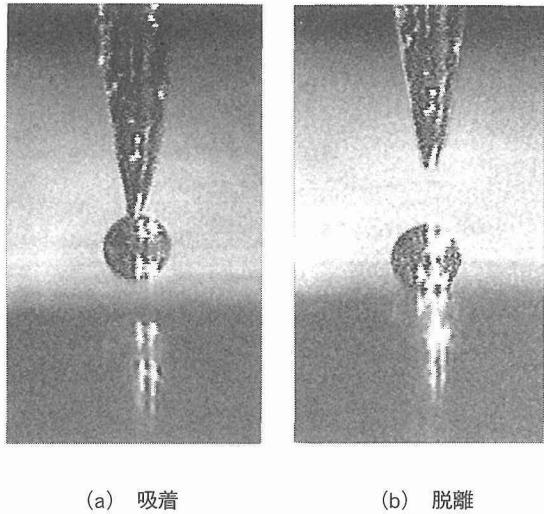


図4 粒子マニピュレーション

間に働く接触電位差やファン・デル・ワールス力によるためである。その後、所定の位置に移動し、再び、プローブに吸着された粒子を基板上に接触させる。プローブ先端に吸着された粉体粒子の脱離はプローブと基板間の電圧を粉体粒子吸着時に負荷した電圧を逆極とする事により可能となる。

図4は約 $60\mu\text{m}$ のAu粒子についての静電吸着脱離結果を示す。(a)はプローブと基板間に20Vの電圧を負荷した時、プローブ先端に粒子が吸着され、ピックアップされている様子を示す。(b)は電圧を-20Vにしたとき、基板に配置されたAu粒子がプローブと離れている過程を示す。

この技術を用いて、粉体粒子の機能特性を計測した。用いた粉体粒子は $400\mu\text{m}$ 径の金粒子に導電性樹脂のポリピロールを被覆した粒子である。半導体領域にドーパントの

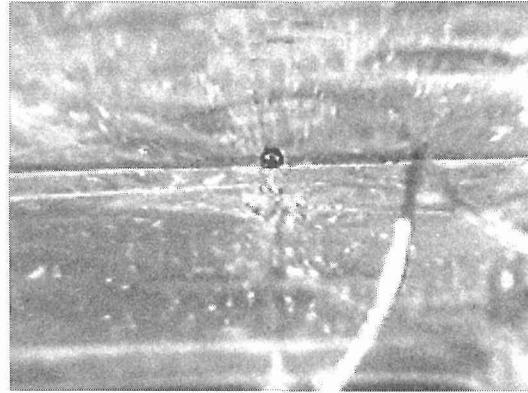


図6 計測用デバイスに配置した導電性樹脂被覆金粒子

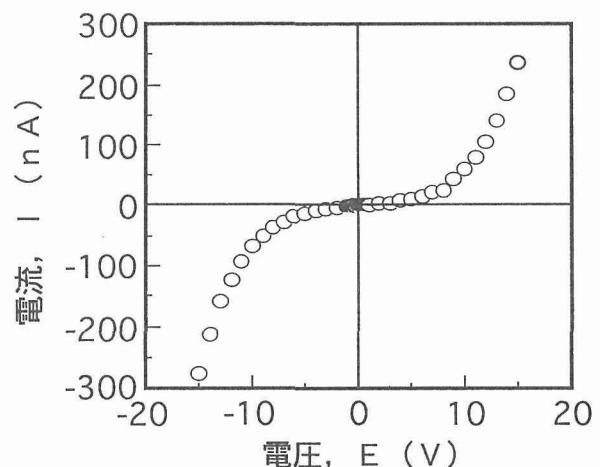


図7 被覆金粒子の電流-電圧特性

塩酸の量を制御したポリピロールと金との間にはショットキ障壁があり、このショットキ障壁により、この被覆粒子はバリスト特性を示す。図5に被覆粉体粒子の電流-電圧

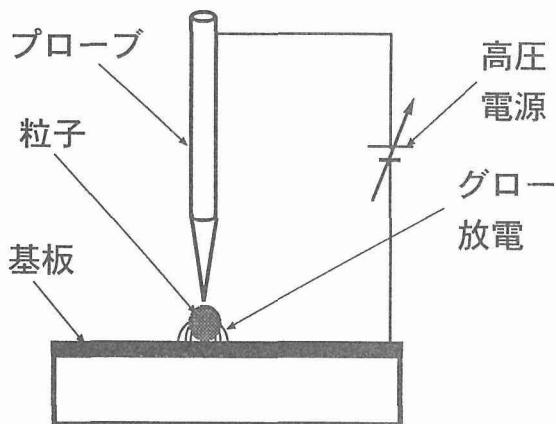


図8 マイクロ接合模式図

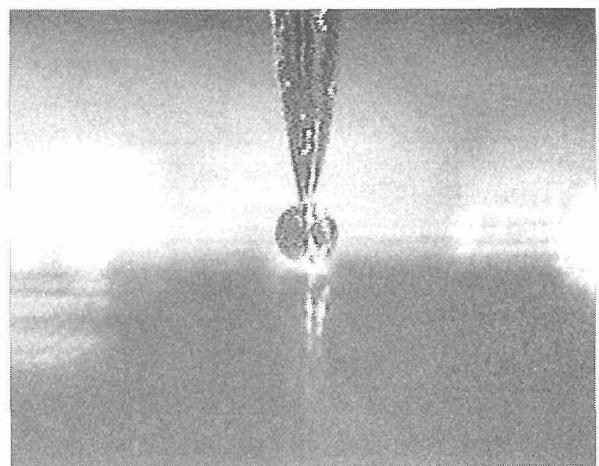


図10 マイクロ接合

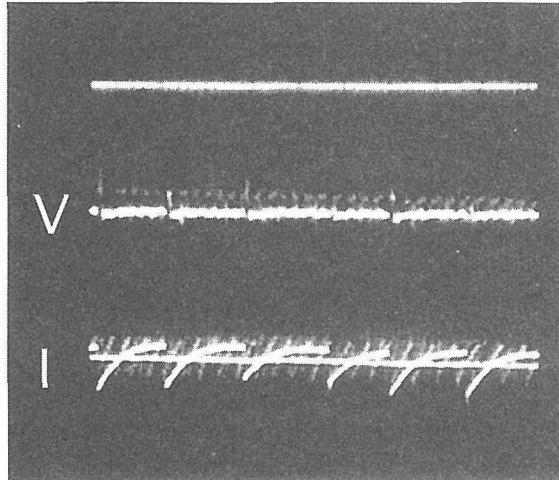


図9 電流、電圧の経時変化

特性計測用試作デバイスを示す。この図の中央部に粒子1個を正確に配置するため、上記プローブ技術を用いた。図6に被覆金粒子1個を計測デバイスに配置した写真を示す。図7は、計測した被覆金粒子の電流-電圧特性である。非線形の電流-電圧特性を示しており、ポリピロール被覆金粒子は、微小かつ高性能なバリスタ素子としての応用が可能であることが実証された。

## 2. 2. 2 マイクロ接合

Au粒子が基板上の決められた位置に配置された後、図8に示すように、プローブと基板間に10kVの電圧を負荷すると、粒子と基板間、あるいはプローブと粒子間にグロー放電が瞬間に発生する。図9はこの時のプローブと基板間の電流、電圧の経時変化を示す。電流、電圧降下と復帰が繰り返され、グロー放電が断続的に発生している様子が示されている。このグロー放電により、粒子と基板の接地している境界部の一部が溶融接合する。

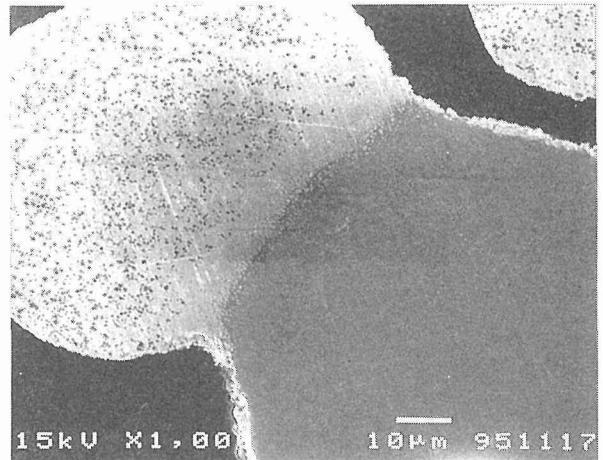


図11 マイクロ接合結果

図10は直径60μmのAu粒子とAu基板のマイクロ接合の実施状況を示している。写真に示すように、グロー放電が粒子と基板間に発生しているのが観察される。図11はこの方法で粒子同士を接合させた粒子間の接合境界部断面の拡大写真を示す。写真に示すように、AuとNi合金粒子間の境界部がグロー放電現象により完全に溶融接合している。この接合界面を横断させて、化学組成の変動を計測した。EPMAによる化学組成の計測結果を図12に示す。Au粒子は純金であるが、Ni合金には、11wt%のPが含まれている。Au、Ni、Pとも接合界面を越えて拡散しているが、その幅、量とも少ない。溶接部の組織、および組成の影響は少なく、粒子本来のもっている物性や機能をほとんど損なうことがないと期待される。

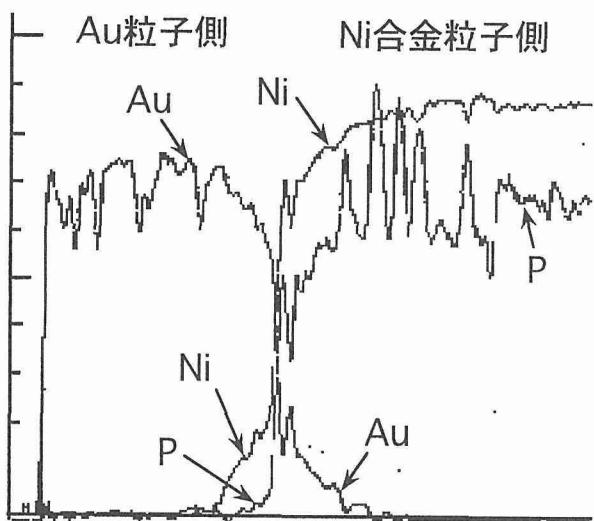


図12 EPMAによる化学組成計測結果

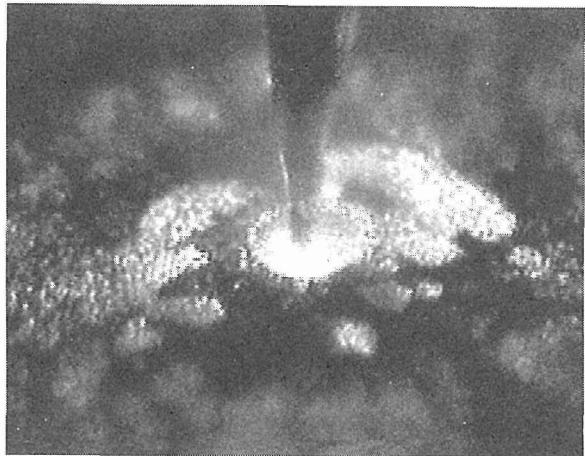


図14 マイクロ加工

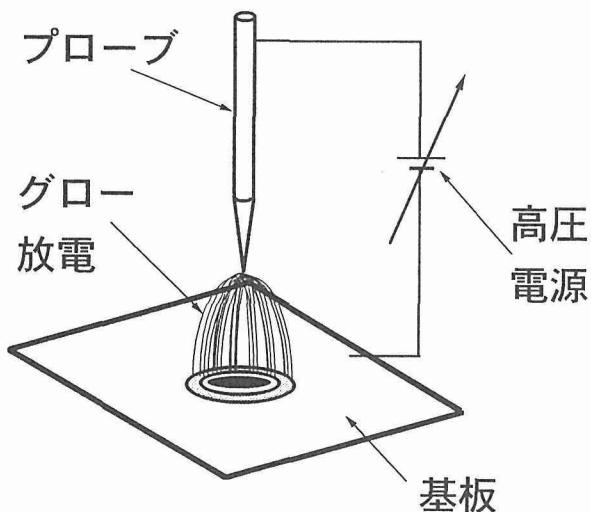


図13 マイクロ加工模式図

### 2. 2. 3 マイクロ加工

マイクロ加工を行うには、図13に示すように、高融点プローブの先端を加工面の真上、数 $\mu\text{m}$ ～数十 $\mu\text{m}$ に離しておき、プローブと基板間に1～2 kVの高電圧を負荷する。プローブ先端とその真下の金属との間にグロー放電が起こり、スパッタリング及び溶融現象により、真下の部分が削り取られ、微細な加工が可能となる。図14は板厚100 $\mu\text{m}$ のAu基板に直径約100 $\mu\text{m}$ の穴をグロー放電によりあけている状態を示す。この写真的穴は約7分間のグロー放電で深さ約80 $\mu\text{m}$ 程度となった。

また、加工プロセスにおいて、プローブ先端の付着物によりプローブ先端部の鈍化が生じるが、プローブ先端部の形状を修正できるクリーニングが可能である。図15はグロ

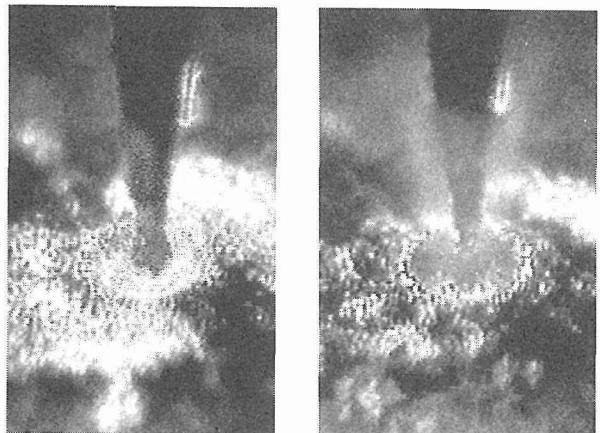


図15 プローブのクリーニング

ー放電により基板上に穴を開けている状態のプローブ先端と基板を示す。(a)はプローブ側を+極とし、基板側を接地電極とした場合で、Au基板はスパッタリングにより、穴があけられるが、その際のAuの飛沫がプローブ先端に付着し、プローブ先端形状を鈍化させている。(b)はプローブ側を-極とした場合で、プローブ先端に付着したAu飛沫が基板の穴周辺に飛ばされ、プローブ先端形状は先鋭化している。

したがって、プローブ電極を加工中に正極からときどき負極に変えることにより、常に微細な加工を続けることが可能である。

### 2. 2. 4 粒子タワーの試作

図16は直径約60 $\mu\text{m}$ のAu粒子をマニピュレーション、接合技術を応用して、3次元的に積み重ねた粒子タワーを示す。1段目の粒子は基板の所定の位置まで粉体粒子マニピ

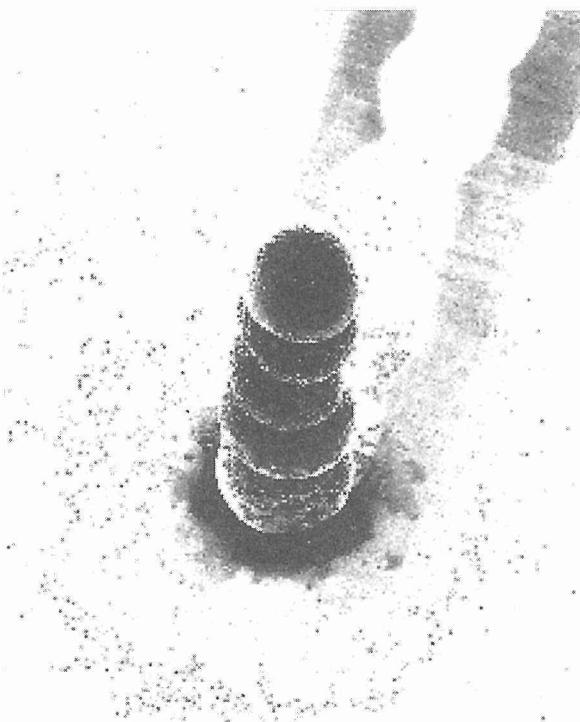


図16 粒子による微小構造物の試作例

ュレーションにより配置し、基板とプローブ間に約10kVの電圧を負荷する事により、粒子は基板へ接合される。さらに、プローブと粒子間を数μm～数十μm離して、プローブと基板間に約2kVの電圧を負荷し、グロー放電を起こし、粒子表面を溶融させる事により、粒子と基板は強固な接合を得る。次に、2段目の粒子は1段目の粒子の真上へ配置し、マイクロ接合により溶接した。粒子タワーの製作はこの操作を5回繰り返した。

粒子タワーの試作は単なるデモンストレーションに過ぎないが、この技術がデバイスやマイクロマシンのアセンブリに応用可能なことを示すと考えている。

### 2. 3 小括

粉体粒子を対象としたマイクロプローブ法によるマニピュレーションについての基本的な実験から以下に示す結果を得た。

- (1) プローブと基板間の電圧を制御する事により、金属性粉体粒子は一粒ずつマニピュレートされ、さらに、所定の位置に配置された。
- (2) プローブと基板間に約10kVの電圧を負荷することにより、金属性粒子と金属性基板あるいは粒子同士の境界面にグロー放電が発生し、接合が可能となる事がわかった。
- (3) 直径約60μmのAu粒子を積み重ねる事により、微小構造物の構築が可能となった。
- (4) 粒子マニピュレーションと接合技術により任意の界面

を人工的に得ることが可能となった。さらに、これを利用し、界面の機能を活かしたデバイスや微小構造物の作製も可能となった。

## 3 粒子複合化技術の開発 (界面物性とその応用)

界面計測技術の開発と並行して、界面物性の応用のための技術開発に取り組んだ。任意の異相界面を規則的に得るため、異種の粉体粒子を複合化し、異種の粒子間の界面の物性を利用する試みである。

### 3. 1 粒子複合化技術の概要

粒子複合化技術として、本研究では強制帶電処理を採用了。二種の粒子の単純な混合のみにより、複合粒子を作製することは可能であるが、粒子種間の接触電位差に基づく帶電を利用するため<sup>4)</sup>、粒子種の組み合わせに依存し、且つ高帶電量は期待できないので、適用範囲が大きく制限される。これに対して、強制帶電処理では、帶電量、粒子種の組み合わせに理論的な制限はなく、いかなる粒子種の組み合わせによる複合粒子も実質的に作製可能である。このようにして作製された、コアである親粒子とその表面に分散付着した子粒子とから成る複合粒子を構成単位とするバルク材は、粒子種に固有の各機能を併せ持つ多機能材料として使用できるほか、粒子を使用することによる相乗効果・機能の付加が期待される。

帶電処理装置は、図17に示すように対向接地電極、内径4mm、長さ21mmの一端封じの真ちゅう製円筒から成る電極、これに振動を与える圧電素子、および高圧電源、振動用電源で構成され、正負帶電用にそれぞれ一組、計二組用意した。帶電実験は、円筒電極にそれぞれ親粒子、子粒子を適量装入し、電極開口部を閉じ、それぞれ逆極性の

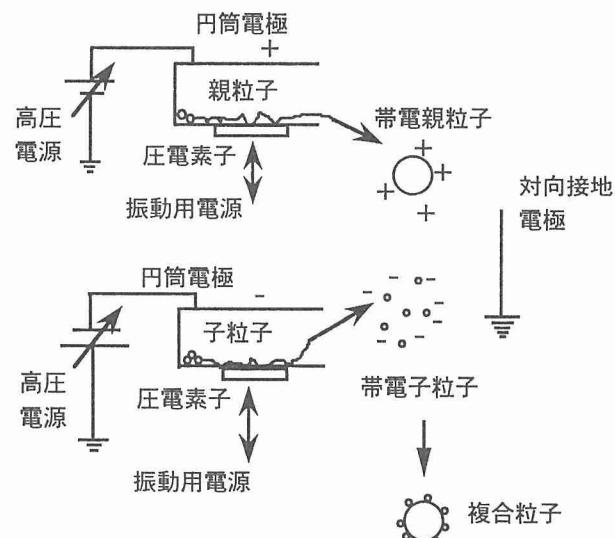


図17 粒子強制帶電装置の模式図

直流高電圧を印加する。続いて振動電圧を印加し、装入粒子の電極内での転動を促す。一定時間この状態を保持したのち、同時に電極開口部を開き、逆極性に帶電した粒子を静電界領域内に排出させ、静電引力により粒子の複合化を行わせる。

粒子の帶電量は、円筒電極開口部の直下にファラデーケージを置き、ケージ開口部を目開き1.5mmのステンレススチール製金網により静電遮蔽して測定した。なお、静電遮蔽をするのは、粒子排出時に帶電粒子とともに、高電界により電離したガス状のイオンがファラデーケージ内に流入し、測定帶電量に誤差を生ずるのを防止するためである。また、電気抵抗の温度依存性の測定のために、内径1.8, 2.0 mmのアルミナあるいは透明石英管内に複合粒子を充填し、インジウム(In)薄板を介してステンレススチール製ロッド電極を上下より挿入して測定セルとし、これを恒温槽内にセットし、恒温槽内温度を室温からInの融点近傍まで昇降温させた。この間一定電流を印加し、セルの抵抗変化を測定した。この際、セル内の状態を一定に保持するため重錘により一定の荷重をかけた。

実験に供した粒子はAu粒子、正の電気抵抗温度係数を持つPTC粒子、負の電気抵抗温度係数を持つNTC粒子<sup>5)</sup>、In粒子の4種類である。Au粒子は石墨金属製の直径400μmの球状粒子、PTC粒子は三井鉱山マテリアル製“PTC POWDER0508”粉をめのうの乳鉢ですりつぶし、油圧ハンドプレス機により80~320kgf/cm<sup>2</sup>の圧力でディスク状に圧粉したのち、数百μmの小粒子に分割し、これをアルミナ製のつぼに入れ、1330°Cで1時間熱処理を行い110°C/hrの冷却速度で徐冷して得た、直径150~800μmの半導体化したチタン酸バリウム(BaTiO<sub>3</sub>)粒子。NTC粒子はフェンウォール・エレクトロニクス製のディスク型NTCサーミスター143-103QAG-RC1の焼結体相当部分を、めのうの乳鉢で粉碎後ふるい分けして32μm以下の粒子としたものである。このためその形状は片状のものが多きわめて不規則である。またIn粒子は三津和化学製金属In粒子の20μmふるい下である。

### 3. 2 実験結果と考察

#### 3. 2. 1 強制帶電による粒子の帶電量の測定

帶電処理による粒子の複合化においては、まず粒子の帶電量を正確に知ることが重要である。そこで、物理的にも化学的にも安定した金属であるAuの、粒径400μmの粒子を用いて帶電量を測定した。図18はその一例を示したものであり、ファラデーケージ中の電荷量は帶電粒子の飛来がなくても、周囲の雑音で増加するが、その大きさが粒子の帶電量に比して小さくかつほぼ一定であるため、これをブランク値とみなして差し引くことが容易に可能である。帶電粒子が飛来すると大きなジャンプを示すことがわかる。電極開口部の開放のみによっては、このような大きなジャンプは観測されないことを確認しており、ステンレススチー

ル製の金網による電離ガスの遮蔽が有効であることが分かる。これらの結果をまとめて図19に示す。図中、点線は誘導荷電による最大帶電量と印加電圧との関係

$$q = 1.65 \times 4\pi\epsilon_0 r^2 E \quad (1)$$

を、実線はコロナ荷電における同様の関係

$$q = 4\pi p \epsilon_0 r^2 E \quad (2)$$

を示す。ここで、 $q$ は最大帶電量 (C),  $\epsilon_0$ は真空の誘電率 ( $8.8541 \times 10^{-12} F/m$ ),  $r$ は粒子の半径 (m),  $E$ は印加電界の強さ (V/m),  $p$ は  $p=2(\epsilon_s-1)/(\epsilon_s+2)+1$  で定義され、物質に依存する定数,  $\epsilon_s$ は粒子の比誘電率である。導電体では  $\epsilon_s \rightarrow \infty$  ゆえ  $p=3$  である。帶電量の測定結果はばらつきが

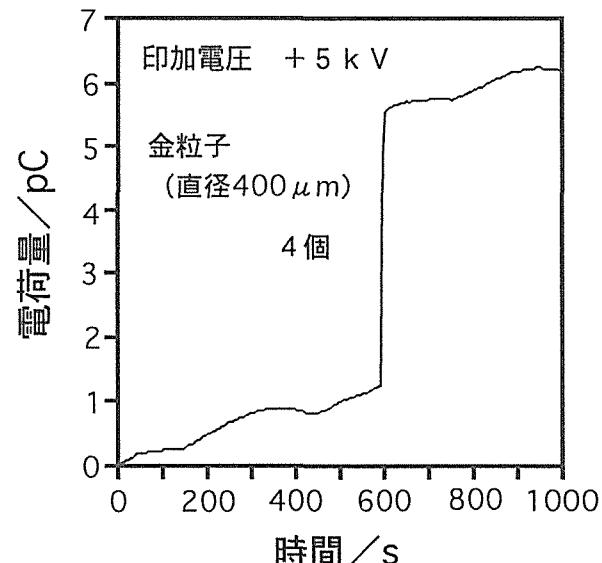


図18 粒子帶電量の測定例

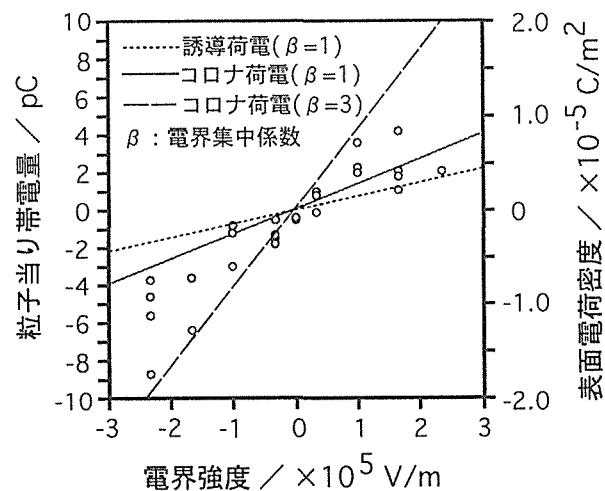
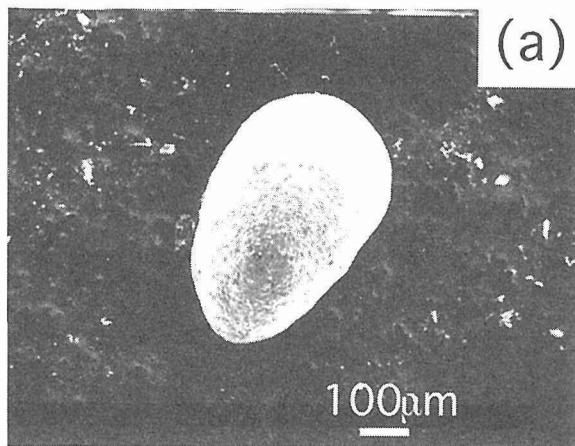
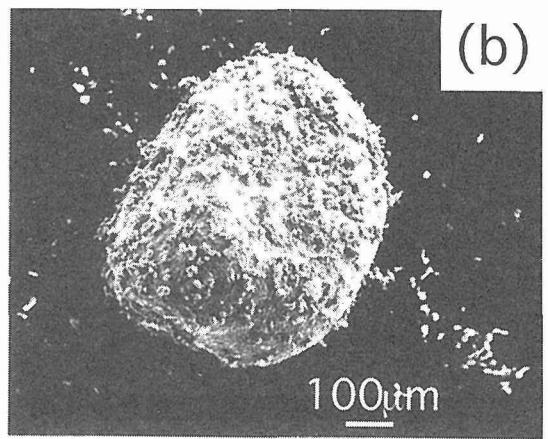


図19 粒子帶電量の電界強度依存性



(a) 複合化処理前



(b) 複合化処理後

図20 半導体化チタン酸バリウム粒子の走査電顕写真

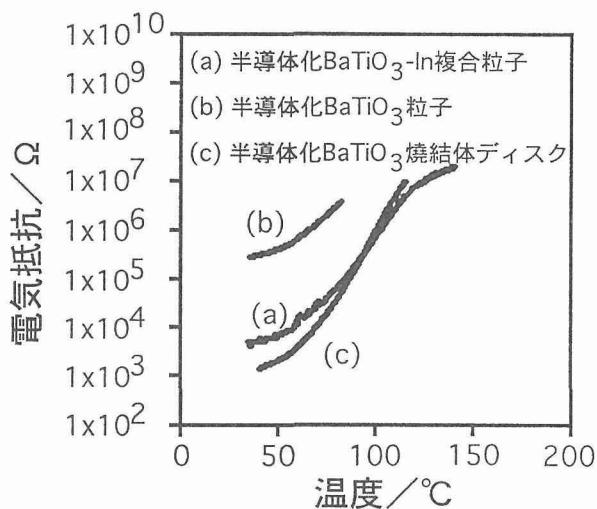


図21 充填セルのPTC特性

大きいものの、かなりの測定値が(1)式あるいは(2)式から理論的に予測される関係を越えている。これは電極先端での電界集中(係数 $\beta$ )を考慮することにより説明される。0Vでの帶電量の値は電極材料である真ちゅうと粒子であるAuとの接触帶電量を示すものと考えられ、仕事関数の大きいAuが負に帯電しており、妥当な結果である。なお、半導体である半導体化BaTiO<sub>3</sub>粒子、絶縁体であるジルコニア粒子についても同様の結果が得られており、本帶電装置により、金属、半導体、絶縁体を問わず、任意の極性に帯電が可能であることが明らかにされた。

図20(a)は、半導体化チタン酸バリウム粒子の走査電顕写真で、図20(b)は、上記の強制帶電処理( $\pm 4\text{ kV}$ , 30min)により形成された、半導体化チタン酸バリウム粒子とIn粒

子から成る複合粒子の走査電顕写真である。半導体化チタン酸バリウム粒子の表面に、逆極性の静電気力によりひきつけられたIn粒子が、同極性の荷電による反撥力により、互いに非連続に分散して付着している。

### 3. 2. 2 半導体化BaTiO<sub>3</sub>-In複合粒子集合体のPTC特性

強制帶電処理で作製された半導体化チタン酸バリウム粒子とIn粒子から成る複合粒子を、3. 1で述べた測定セルに組み上げ、そのPTC特性を測定した。なおここで、一方の構成粒子としてIn粒子を選んだ根拠は、バルクが柔軟で相手粒子への密着性が期待されること及びInが仕事関数の低い金属であり、半導体との接触界面でショットキ障壁を形成せず、そこで電気抵抗を無視することができるとのバンド理論に基づくものである。

実験結果は図21中の曲線(a)で示される。また、半導体化チタン酸バリウム粒子のみを充填して組み上げたセルおよびバルク焼結体ディスクセルの測定結果は、それぞれ図中の曲線(b)および(c)で示した。これらの結果を比較すると、室温における抵抗値は複合粒子充填セルの方が単一粒子セルより2桁程度小さく、且つバルク焼結体に比してもやや高い程度で、PTC材料として十分であることが分かる。これは複合粒子を使用すると、低比抵抗のIn粒子が半導体化チタン酸バリウム粒子間に、変形密着かつオーミック接合して介在し、半導体化チタン酸バリウム粒子間の高い接触抵抗が、金属Inの抵抗値近くまで低下することによるものである。すなわち、Inの介在による接触界面における低抵抗化を利用したものである。

### 3. 2. 3 半導体化BaTiO<sub>3</sub>粒子-In粒子界面のI-V特性

図21から明らかなように、複合粒子集合体の電気抵抗はInの存在の有無により大きく変化する。この実験事実は半導体化BaTiO<sub>3</sub>粒子とIn粒子の接触界面の状態を詳細に調

査することの重要性を示すものである。そこで、半導体化 BaTiO<sub>3</sub>粒子 2 個からなるセルを作り、この粒子間における In 薄板の有無により、I-V 特性がどのように変化するか調べた。

まず、内径 2 mm の石英管内に直径約 1.5 mm の半導体化 BaTiO<sub>3</sub> 球状粒子を 2 個装入し、In-Ga 共晶合金を塗布した In 薄板を介して管両端から電極となるステンレススチール丸棒を挿入し、I-V 特性測定用のセルとした。このようなセルの場合球状粒子のまま接触させているため粒子の動きの自由度が大きく界面での接触状態が大きく変化し、I-V 特性データに大きなばらつきが生じた。そこで、接触状態を出来るだけ一定に保持できるよう、球状粒子を切断し半球状とし、切断面を In-Ga 共晶合金を塗布した In 薄板を介して電極丸棒と接触させることとした。これにより半球状粒子の動きが大幅に制限されるため、接触面での状態が、完全とは言い難いが比較的一定に保持される。なお、加工上の制約からこのセルには内径 4 mm の石英管および直径約 3.5 mm の半導体化 BaTiO<sub>3</sub> 粒子を使用した。接触面に何も挿入しない場合と、In 薄板を挿入した場合のセルの I-V 特性を測定比較した結果を図 22 に示す。半導体化 BaTiO<sub>3</sub> 粒子同士が直接接触している場合は、殆ど電流が流れず非常に高い接触抵抗を示すが、半導体化 BaTiO<sub>3</sub> 粒子間に In 薄板を挿入すると、顕著に電流が増加し、接触抵抗が低下することが分かる。この実験事実は適度の柔らかさを持つ In 薄板が変形し、半導体化 BaTiO<sub>3</sub> 粒子表面に密着することにより、接触面積を増大させる効果と、接触界面においてショットキ障壁のような高抵抗部分を形成しない効果が働いていることを示している。これはまた、半導体化 BaTiO<sub>3</sub>-In 複合粒子を用いた、新たな機能をもつ PTC 材料の創製にあたって In を選択した基準が妥当であったことを示すも

のである。なお、このような構造の 2 粒子セルでは、接触面の面積を決定することは本質的に不可能であり、従って物性値である比抵抗を求めるには適していないが、実際の充填体での粒子間の接触状態を忠実に再現しているものと考えられ、その点でこのようなセルを用いて I-V 特性を測定することはきわめて有意義である。

他方で、定量的なデータを得ることも重要である。そこで、半導体化 BaTiO<sub>3</sub> 材料としてディスク状試料を、また、電極金属としては、金属薄板あるいは真空蒸着膜を用いることとした。ディスク状試料を用いることにより接触面積、試料厚みなどが正確に決定できる。また上下電極のうち下電極を常に In-Ga 共晶合金とし、上電極のみ電極材料を変えることにより、特定接触面 1 枚当たりの I-V 特性を得、それらを相対的に評価することができる。特に真空蒸着膜の場合は高真空中で作製されるため、接合面に吸着ガス原子等が存在することも無く、理想的な接合界面が得られる。ただ、膜中に欠陥が多くアモルファスで高抵抗があるので、膜厚をかなり厚くすると共に、測定前に熱処理を行い結晶化させ抵抗をバルクの値まで低下させる必要がある。In-Ga 共晶合金を上下電極に用いたセルでは I-V 特性は約 6 V, 40 mAまでの領域でリニアである。このようにオームの法則が成り立つ場合、その抵抗は半導体化 BaTiO<sub>3</sub> ディスク本体の抵抗であると言われているが、このセルの Cole-Cole プロットも明瞭に歪みのない半円を示しており、In-Ga 電極接触界面部は確かに殆ど抵抗を持たないことがわかる。次に、上電極のみを In 蒸着膜とした場合の I-V 特性を図 23 に示す。I-V 特性は直線を示しかつ比較のため示した In-Ga 共晶合金の場合と殆ど変わらず、In 蒸着膜電極接触界面も同様に電気抵抗を無視することができる。すなわち電極としての In 蒸着膜もショットキ障壁を作らず、

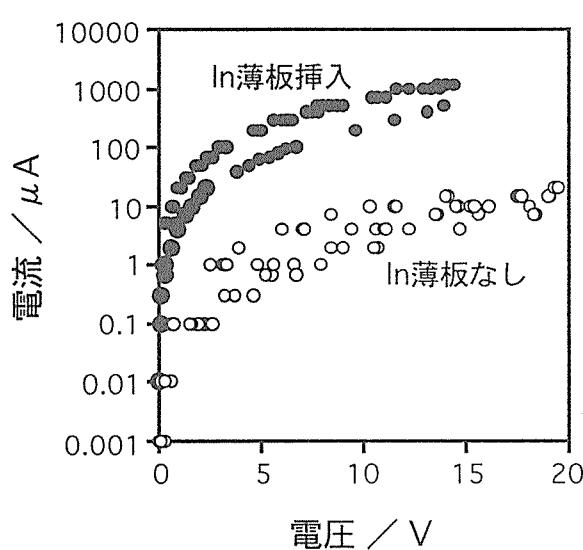


図 22 2 粒子セルの I-V 特性

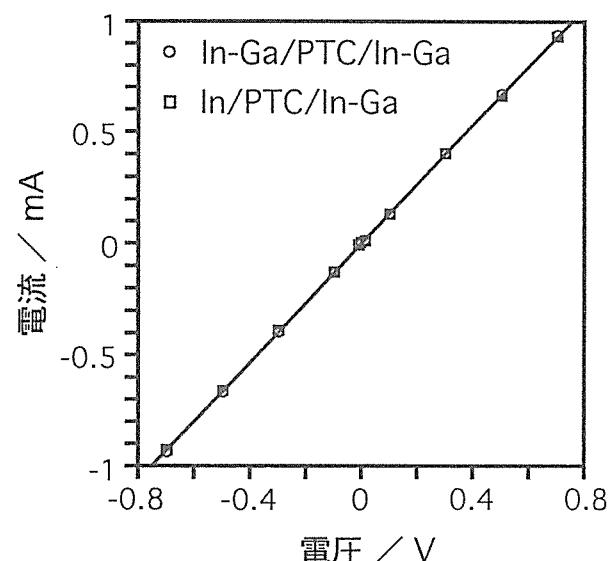


図 23 PTC セルの I-V 特性

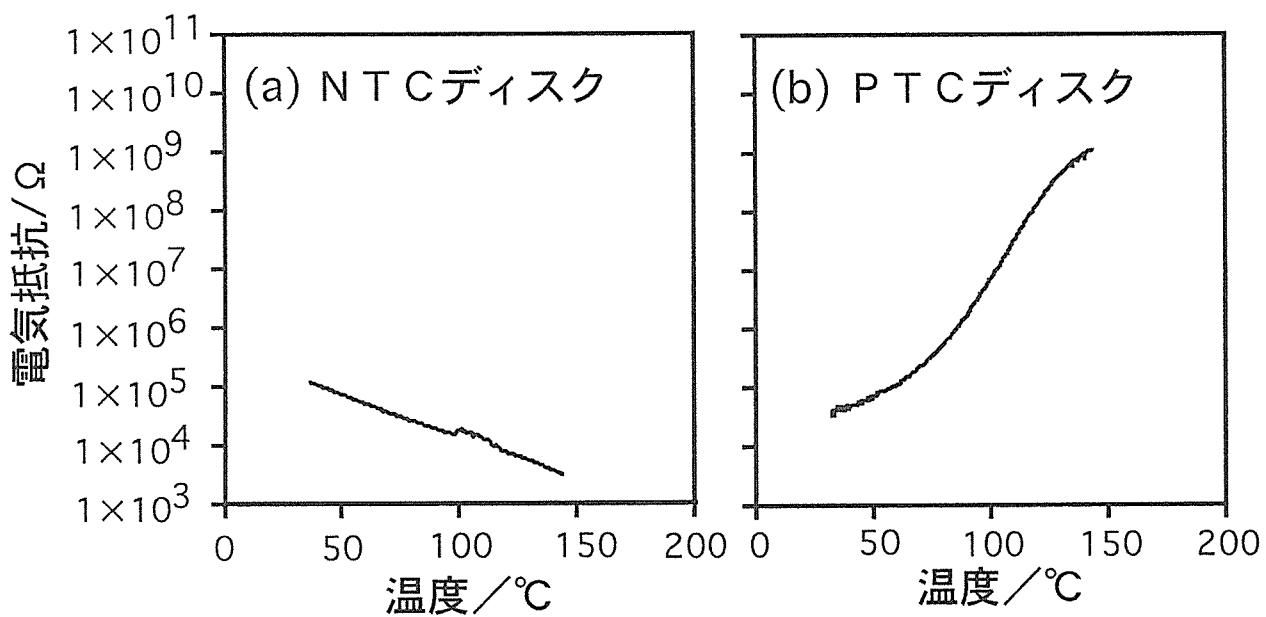


図24 NTCおよびPTCの電気抵抗温度特性

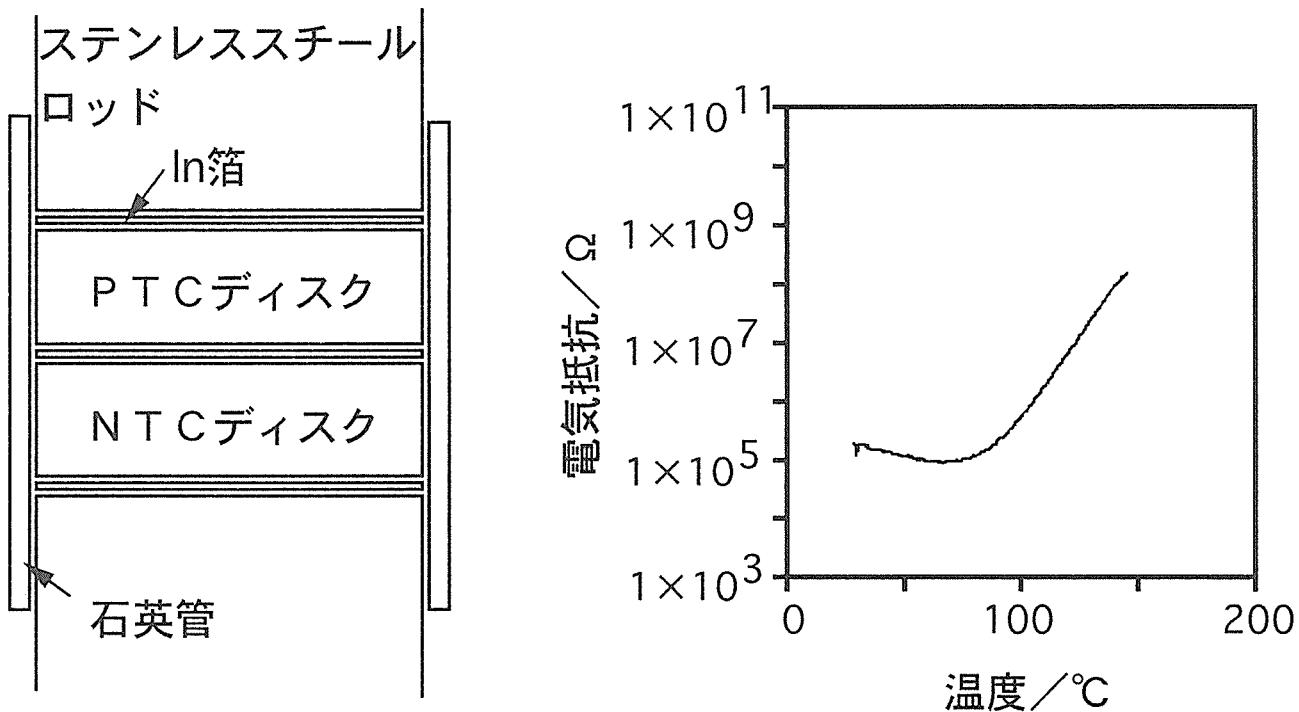


図25 NTC-PTCディスク直列セル模式図と電気抵抗温度特性

ほぼ理想的な挙動をすることが明らかになった。なおIn薄板を用いた場合のI-V特性は、In蒸着膜の場合と比べると非常に高抵抗である。これは、ディスクとIn薄板との界面での接触がマクロに見ても完全でなく、実質的な接触面積が非常に小さいため電気抵抗が非常に大きくなることを示し

ている。このことは、逆に言えばIn薄板とディスクの接触を蒸着膜のごとくミクロに見ても完全なものにすれば、接触界面に於ける抵抗を下げるこができる事を示しており、図21における複合粒子セルの抵抗を更に低下させ得ることを示している。

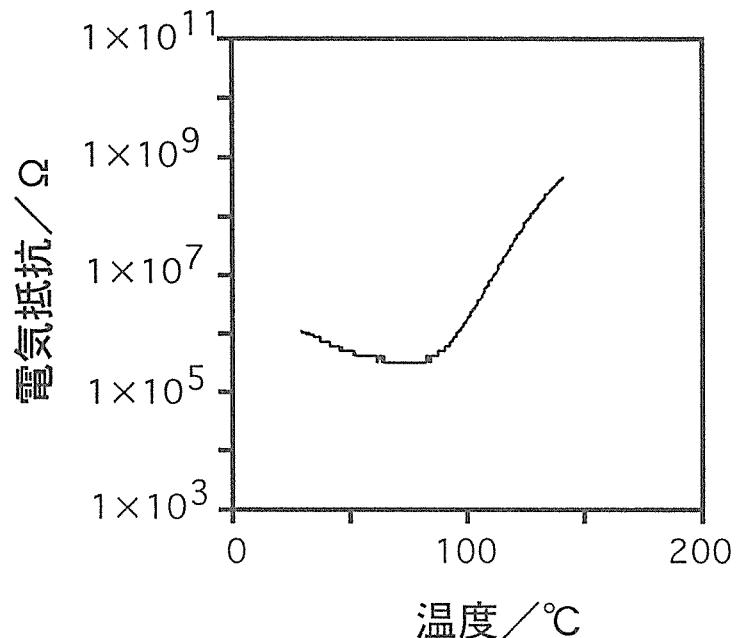
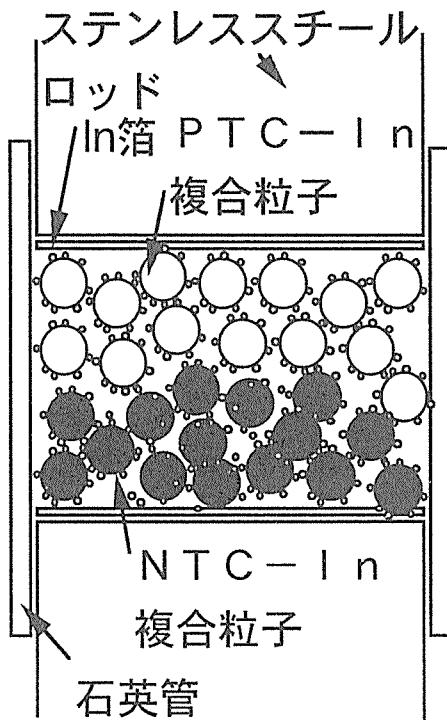


図26 複合粒子層直列セルの模式図と電気抵抗温度特性

### 3. 2. 4 V型電気抵抗温度特性を持つ複合粒子集合体の作製

V型の電気抵抗温度特性をもつ材料は、電源投入時の突入電流の抑制、回路異常時の過電流防止、スイッチング機能等広い範囲に応用が期待される。そこで、複合粒子による多機能化の一例として、V型電気抵抗温度特性材料作製を試みた。

まずNTC粒子、PTC粒子と同組成のディスク材の電気抵抗の温度特性を測定した結果を図24に示す。それぞれ典型的なNTC特性(a)、PTC特性(b)を示している。なお、ここで示すNTC特性は現在容易に我々の手に入るもので、最高性能のものではないことに注意したい。これらのディスク材をIn薄板を介して直列に配したセルを組立て、電気抵抗の温度特性を測定した結果を図25に示す。当然のことながらNTC、PTC特性の重畠したV型の温度特性が得られることが分かる。次に、前述した半導体化BaTiO<sub>3</sub>-In複合粒子、およびこれと全く同様の方法により作製したNTC-In複合粒子のそれぞれの充填層を直列に配したセルの測定結果を図26に示す。図25とはほぼ同様のV型の温度特性が得られている。以上のような結果に基づいて、図27に示す概念図の如き複合粒子、即ちPTC粒子、NTC粒子の間に必ずIn粒子が介在するような複合粒子を作製すれば、このような複合粒子およびこれを構成単位とする集合体は同様にV型の温度特性を持つ電気抵抗体となることが予想される。その測定結果を図28に示す。明瞭にV型の温度特性が観察さ

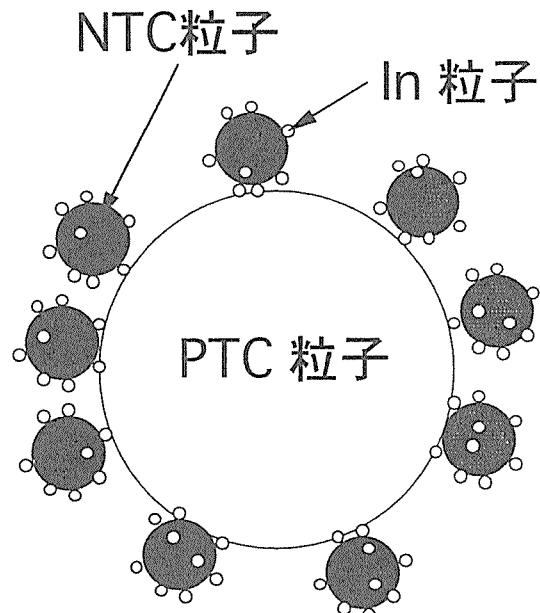


図27 PTC-NTC-In複合粒子の概念模式図

れる。なお、電気抵抗の極小値が先の2例に比してかなり上昇しているが、これはNTC-In複合粒子とPTC粒子との強制帶電処理の際、NTC-In複合粒子からのIn粒子の脱落が観察されており、PTC粒子とNTC粒子との間に介在

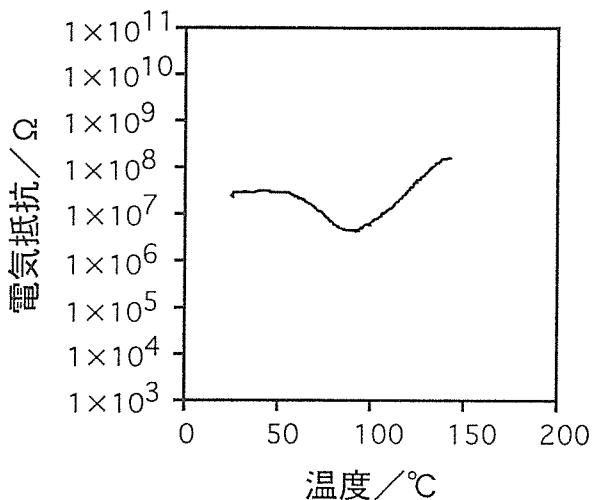


図28 PTC-NTC-In複合粒子充填セルの電気抵抗温度特性

すべきIn粒子がかなり脱落しているためである。

### 3. 3 小括

粒子アセンブルの一手法として、強制帶電による粒子複合化のための基盤技術の開発を行い、半導体化チタン酸バリウム粒子とIn粒子から成る複合粒子の作製ならびにこの複合粒子集合体のPTC特性の測定を行った。また、この複合粒子で重要な役割を演ずると考えられる両粒子の接触界面におけるI-V特性を定量的に調べた。さらに、これを一步進め、PTC特性、NTC特性の2機能を併せた、V型電気抵抗温度特性を持つ複合粒子を作製し、その特性を調べた。いずれも粒子接触界面におけるIn粒子の介在による低抵抗化を利用したもので、本研究により、リジッドな焼結体としての従来の使用に加えて、任意の形状での使用という、この種の材料多機能化の新たな活用の可能性が開かれた。

得られた結果をまとめると、

- (1) 円筒振動電極による粒子の帯電処理により、金属、半導体、絶縁体粒子を問わず帯電させることができることを確認した。
- (2) 帯電処理により、半導体化チタン酸バリウム粒子とIn粒子とからなる複合粒子を作製した。
- (3) In粒子の介在による粒子界面の低抵抗化を利用することにより、この複合粒子を単位とする充填体を、PTC材料として焼結材同様に使用できることを明らかにした。
- (4) これらの材料は、従来のリジッドな焼結体とは異なり、充填などによる任意の形状での使用のほか、複合粒子単体での極小パーツとしての使用が可能である。
- (5) 半球状の半導体化BaTiO<sub>3</sub>粒子2粒子からなるセルを作りI-V特性を測定した。2粒子の接触界面におけるIn薄板の存否により、セルの抵抗が大きく変化することが明らかになった。この事実は変形能に富むIn薄板

が接触面積を増大させること及び接触界面でショットキ障壁が形成されていないことを示唆するものである。

- (6) 半導体化BaTiO<sub>3</sub>ディスク、In-Ga共晶合金下部電極、In-Ga共晶合金またはIn蒸着膜上部電極からなるセルを構成しI-V特性を測定した。その結果In-Ga共晶合金、In蒸着膜電極セル共、I-V特性はリニアでかつ両者に殆ど差が見られなかった。この実験事実は半導体化BaTiO<sub>3</sub>ディスクとこれら電極材との接触界面でショットキ障壁が形成されず、界面での抵抗を無視できることを示している。
- (7) PTC、NTCディスクを直列に配することにより、V型の電気抵抗温度特性を確認した。
- (8) 半導体化BaTiO<sub>3</sub>-In複合粒子、NTC-In複合粒子の充填層を直列に配することにより、V型の電気抵抗温度特性を得た。
- (9) 半導体化BaTiO<sub>3</sub>粒子、NTC粒子、In粒子からなる複合粒子を二段階の強制帶電処理により作製し、これを構成単位とする充填体の電気抵抗温度特性を測定した結果、V型の電気抵抗温度特性を得た。
- (10) 上記複合粒子の結果は、In粒子の介在による異種粒子界面の低抵抗化を利用することにより、極小の電子パーツとしての使用、充填などによる任意の形状での使用に加えて、NTC、PTC特性を相互に独立に選択することにより、希望するV型特性が自由に得られる可能性を示すものである。

### 4 結言

知的といえるような応答が可能な柔構造機械システムが必要とする材料は、従来の様な超強力とか超耐熱とかいった単機能の高性能材料よりも、今までになかった機能をもつ材料やいくつもの機能を併せもつ多機能材料であろう。このような機能を発現するには、結晶粒界や異相界面の物性を把握し、それを利用することや、積極的に有用な機能をもつ界面を作りだし、それを材料機能とする技術であろう。そのため、任意の界面を作りだす技術として、マイクロプローブを用いた粒子マニピュレーション技術の開発と粒子複合化技術の開発を行った。

粒子マニピュレーション技術は、マイクロプローブ操作とプローブと基板間の電圧制御により、基板上のマイクロメータサイズの粒子を任意の位置に配置し、かつ粒子と基板及び粒子間を接合することを可能にする技術である。この技術開発の成功により、異なる種類の粒子を接合させ、任意の異相界面を作りだし、その界面の物性計測が可能なデバイスとすることが可能となった。

粒子複合化技術は、異なる種類の粒子を規則的に配置させた複合粒子を多量に作製する技術であり、粒子間の界面物性を材料機能として利用可能とする技術である。粒子の帯電制御による粒子複合化技術を開発し、この技術を用

いて、電気抵抗の温度正特性と負依存性を併せもつ多機能材料を試作した。

界面物性の利用や界面制御は多機能材料開発のキーテクノロジーとなると考えられる。この研究プロジェクトで得られた研究成果は、このような材料開発のトリガーになると期待される。

## 参考文献

- [1] N.Shinya, M.Egashira and H.Fudouzi, The 2nd Int. Conf. Intelligent Materials, Williamsburg, June 5-8, 1994, pp.1142-1152.
- [2] T.Konno, M.Egashira and N.Shinya, Proceedings of the International Symposium on Microsystems, Intelligent Materials and Robots, Sendai, September 27-29, 1995, pp.447-450.
- [3] M.Kobayashi, H.Fudouzi, M.Egashira and N. Shinya, Proceedings of the International Symposium on Microsystems, Intelligent Materials and Robots, Sendai, September 27-29, 1995, pp.205-208.
- [4] 小口寿彦：表面，33(1995)，p.141.
- [5] ニューケラスシリーズ編集委員会編：ニューケラス7，半導体セラミクスとその応用，学術社，(1990)，p.1, 18.

## 研究発表

(口頭)

- 1) T.Konno, M.Egashira and N.Shinya: Powder Particle Manipulation Using Micro-probe and Assemblage of Micro-structure, International Symposium on Microsystems, Intelligent Materials and Robots, (1995).
- 2) 檀 武弘, 江頭 滿, 京野純郎, 不動寺浩, 新谷紀雄：半導体化BaTiO<sub>3</sub>-In複合粒子のPTC特性, 粉体工学会1995年度秋期研究発表会, (1995).
- 3) N.Shinya, M.Egashira and T.Konno: Micro-scale structure fabrication using micro-probe, SPIE's 3rd Annual Symposium on Smart Structures and Materials, (1996).
- 4) 今野武志, 江頭 滿, 新谷紀雄：マイクロプローブによる粉体粒子マニピュレーション・接合と微小物構築, 2nd Symposium on "Microjoining and Assembly Technology in Electronics", (1996).
- 5) T. Dan, M. Egashira, J. Kyono, H. Fudouzi, and N. Shinya: Preparation of New PTCR Material by Particle Electrification Processing, The 5th Symposium on Intelligent Materials & The UK-Japan Seminar on Intelligent Materials, (1996).
- 6) 今野武志, 江頭 滿, 新谷紀雄：マイクロプローブによる粉体粒子アセンブル技術の開発(第1報), 日本機械学会第73期通常総会講演会, (1996).

械学会第73期通常総会講演会, (1996).

- 7) 檀 武弘, 江頭 滿, 京野純郎, 不動寺浩, 新谷紀雄：V型電気抵抗特性をもつ複合粒子の作製, 粉体工学会1996年度秋期研究発表会, (1996).
- 8) 今野武志, 江頭 滿, 新谷紀雄：マイクロプローブによる粉体粒子マニピュレーション, 接合と微小物構築, 溶接学会溶接アーク物理研究委員会, (1997).
- 9) 今野武志, 江頭 滿, 新谷紀雄：マイクロプローブによる粉体粒子マニピュレーション・接合と微小物構築(第2報), 3rd Symposium on "Microjoining and Assembly Technology in Electronics", (1997).
- 10) 檀 武弘, 江頭 滿, 京野純郎, 不動寺浩, 新谷紀雄：強制帶電処理複合粒子によるV型電気抵抗温度特性材料の試作, 第6回インテリジェント材料シンポジウム, (1997).
- 11) N.Shinya, T.Dan, M.Egashira, J.Kyono and H.Fudouzi: Preparation of new PTCR material by particle electrification processing, SPIE's 4th Annual Symposium on Smart Structures and Materials, (1997).
- 12) T.Konno, M.Egashira and N.Shinya: Micro actuator fabricated by powder particle assemblage using microprobe technology, SPIE's 4th Annual Symposium on Smart Structures and Materials, (1997).
- 13) 今野武志, 江頭 滿, 新谷紀雄：マイクロプローブによる粉体粒子アセンブル技術の開発(第2報), 日本機械学会第74期通常総会講演会, (1997).
- 14) 今野武志, 江頭 滿, 新谷紀雄：マイクロプローブによる微小物アセンブル技術とその応用, 日本機械学会ロボティクス・メカトロニクス講演会'97, (1997).
- 15) 檀 武弘, 江頭 滿, 京野純郎, 不動寺浩, 新谷紀雄：強制帶電処理による複合粒子の作製とその界面特性を利用した機能材料, 日本鉄鋼協会第2回先導研究開発“材料システムの界面アーキテクチャー”講演会, (1997).
- 16) 檀 武弘, 江頭 滿, 京野純郎, 不動寺浩, 新谷紀雄：PTC粒子-In粒子界面の電気的特性, 第35回粉体に関する討論会, (1997).
- 17) T. Dan, M. Egashira, J. Kyono, H. Fudouzi and N. Shinya: PTC Material consisting of Semiconductive BaTiO<sub>3</sub>-In Complex Particles and its I-V Characteristics, JFCC International Workshop on Fine Ceramics '98, (1998).

(誌上)

- 1) T.Konno, M.Egashira and N.Shinya: Powder Particle Manipulation Using Micro-probe and Assemblage of Micro-structure, Proc. International Symposium on Micro-systems, Intelligent Materials and

- Robots, (1995), pp.447-450.
- 2) 檀 武弘, 江頭 満, 京野純郎, 不動寺浩, 新谷紀雄: 強制帶電処理による半導体化BaTiO<sub>3</sub>-In複合粒子の作製とそのPTC特性, 粉体工学会誌, 33, 11(1996), pp. 848-854.
  - 3) T. Dan, M. Egashira, J. Kyono, H. Fudouzi, and N. Shinya: Preparation of New PTCR Material by Particle Electrification Processing, Extended Abstracts of The 5th Symposium on Intelligent Materials & The UK-Japan Seminar on Intelligent Materials, (1996), pp.47-49.
  - 4) M.Egashira, T.Konno and N.Shinya: Powder Particle Manipulation and Assemblage Using Micro-probe, J. of Intelligent Material Systems and Structures, 3(1996), 267-271.
  - 5) 新谷紀雄: インテリジェント(スマート)材料開発の背景と展望, 素形材, 37-8(1996), pp.16.
  - 6) N.Shinya, M.Egashira and T.Konno: Micro-scale structure fabrication using micro-probe, Smart Structures and Materials 1996/Smart Electronics and MEMS, 2722(1996), pp.36.
  - 7) 今野武志: 微小な粒子の積み木細工, 溶接技術, 44, 10(1996), pp.133.
  - 8) N.Shinya, T. Dan, M. Egashira, J. Kyono, and H. Fudouzi: Preparation of new PTCR material by particle electrification processing, Proc. SPIE's 4th Annual Symposium on Smart Structures and Materials 1997/Smart Materials Technologies, 3040 (1997), pp.41-50.
  - 9) T.Konno, M.Egashira and N.Shinya: Micro actuator fabricated by powder particle assemblage using microprobe technology, Proc. SPIE's 4th Annual Symposium on Smart Structures and Materials 1997/Smart Materials Technologies, 3046(1997), pp. 64-69.
  - 10) 小林幹彦, 檀 武弘, 不動寺浩, 新谷紀雄: 粒子アセンブルを目指した技術開発, 粉体工学会誌, 35, 2 (1998), pp.125-134.
  - 11) T. Dan, M. Egashira, J. Kyono, H. Fudouzi and N. Shinya: Application of Forced Electrification Process for Preparation of Complex Particles, JIMSS 8, 8(1997), pp.658-662.
- (特許)
- 1) 新谷紀雄, 江頭 満, 京野純郎, 岸本 哲: 帯電処理による複合粒子を利用した材料製造法, 特許第2005311号, 1996.1.11.
  - 2) 新谷紀雄, 江頭 満, 京野純郎, 宮代 寛: 導電性樹脂被覆粒子を用いたバリスタ, 特許第2500359号, 1996.3.13.
  - 3) 新谷紀雄, 岸本 哲, 江頭 満, 京野純郎: 部品の製造方法, 特許第2600097号, 1997.1.29.
  - 4) 今野武志, 江頭 満, 新谷紀雄: 双極子電極プローブと同プローブを用いた微小物操作方法, 特願平7-18259, 1995.2.6.
  - 5) 今野武志, 江頭 満, 新谷紀雄: マイクロプローブによる微小部品・微小構造物の作製方法, 特許第2653424号, 1997.5.23.
  - 6) 檀 武弘, 江頭 満, 京野純郎, 不動寺浩, 新谷紀雄: 帯電処理による温度特性機能複合粒子の製造方法, 特許第2694895号, 1997.9.12.
  - 7) 檀 武弘, 江頭 満, 京野純郎, 不動寺浩, 新谷紀雄: V型電気抵抗温度特性材料, 特許第2863835号, 1998.12.18.

# MLCAの手法開発に関する研究

科学技術振興調整費研究  
担当研究チームおよび研究従事者  
エコマテリアル研究チーム  
原田幸明, 井島 清, 皆川和己,  
企画室長  
八木晃一\*

## 要 約

LCAを基礎に材料の環境負荷評価手法として開発したMLCA(materials LCA)の手法的確立と、その適用および利用のためのネットワークシステムを構築した。手法的確立ではMLCAのみならずLCAの方法論的未熟点を①インベントリーツリーの汎用表記、②リサイクルのLCA外部からの定義の必要性③アロケーション問題の非科学的構造④定量性、加算性を持ったデータクオリティー表現などLCAの科学的議論に不可欠な問題について明らかにした。さらに、MLCAに関しては、材料特性をファンクションユニットとし必要材料量をパラメータとした異種材料間の比較可能な方法論、および、希釈型のリサイクル合金に対するリサイクル性パラメータが提案された。これらは、Fe-Fe複合材料を対象に適用を試みられた。また、ネットワーク環境では、専門家知識の応じた3つのエントリーを準備したデータベースシステムが構築され、より一般的な用途を考慮した予備的LCAシステムと、そのための材料以外の製品をも対象とした約4000品目に対するデータが整備された。

## 1 緒言

近年、地球環境の限界が広く認識されるに至って、COP3京都会議をはじめとして持続可能社会に向けての様々な取り組みがなされている。材料技術も人類文化の発生以来、人類活動の進歩を支えると同時に資源やエネルギーの消費など地球環境へも大きなインパクトを与えながら進歩してきたものであり、持続可能社会へ向けた取り組みの重要な一環を担うものである。材料を単に性能の追求のみでなく地球環境とマッチし得る材料としていく材料のエコマテリアル化の概念は、このような持続可能社会への取り組みの先駆けとした1990年に日本のレアメタル研究会において提唱され、1993年度より科学技術庁科学技術振興調整費総合研究として総合的に取り組まれるようになったものである<sup>[1]</sup>。この研究はその振興調整費総合研究のうちの第二期の一部として材料のエコマテリアル化の評価技術の開発を担当したものである。

ここでは、材料のエコマテリアル化の評価技術として、材料がその特性を得るために原料の取得から製錬・加工を経てリサイクルや廃棄を含めた材料の生涯を通じて地球環境に及ぼす環境負荷を、その材料が獲得し使用される特性との関連で総合的に評価する手法の方法論的確立とその高度化を図ることにターゲットを置き、そのために、材料の

ライフサイクルを通じての環境への負荷と材料特性の総合的評価方法として第一期においてLCAの材料への適用として新たに提唱されたMLCA(Materials Life Cycle Analysis)の方法論的な確立、および、実際の開発例等をつうじた手法的適合性の検討、材料設計にフィードバックできるパラメータが得られるようなMLCAのシステム化をすすめ、材料技術における環境面からの評価軸の明確化を図ることを目指した。

これらは、従来までの材料研究とは異なり、抽象化、科学化、概念の構築などが求められる。具体的な研究方法としては、材料のライフサイクルを通じての環境への負荷と材料特性の総合的評価方法としてのMLCAを方法論的に確立し、実際の開発例等をつうじて手法的適合性および素材開発者とのインターフェイスを検討し改善することにより、材料設計にフィードバックできるパラメータがMLCAにより得られるようにMLCAのシステム化を進めるために、以下の3つの側面から検討した。

- 1) MLCAの方法論の検討
- 2) MLCA手法の適合性検討
- 3) MLCA手法のネットワーク上共有化基盤の検討

## 2 MLCAの方法論の検討

### 2. 1 検討の方向

MLCAの方法論の検討では、まず、MLCAの基礎となっているLCA(Life Cycle Assessment)そのものが持っている方法論的問題点を明確にすることより着手した。すなわち

\* 現 第二研究グループ総合研究官

ち、LCAのメソドロジーとして未確立な課題を明確にし、それらを解決しつつLCAの材料への適用を容易にするための単純化された手法に基づく汎用的なLCAのあり方の検討を行い、それに基づき、MLCAメソドロジーの確立、環境負荷データの材料プロセスにあわせた構造化、材料特性データと環境負荷データの結合方式などMLCAの基本的手法を検討した。具体的には、材料のライフサイクルの中で材料の必要質量や寿命に注目することにより材料特性とライフサイクルの環境負荷をリンクする方法を検討し、それに基づき、Ni基合金の合金設計プログラムと環境負荷データを結合させたライフサイクルで環境負荷の少ない合金設計により可能性を検証した。

## 2. 2 LCA方法論の基礎的検討

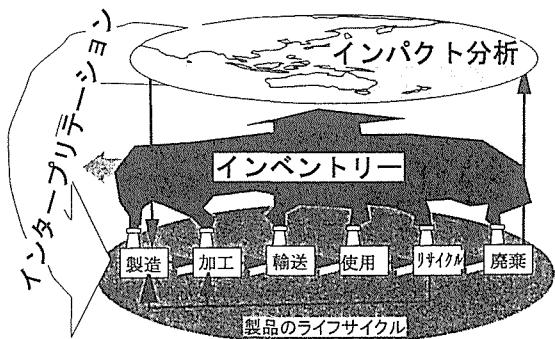
LCAは国際的な環境への意識の高まりを背景として急速に国際標準ISO化が進められた環境影響評価方法であり、歴史的にも浅く科学的な検討は十分に行われていない。これは国際標準化の議論においても大前提となっておりISO化は科学的議論を先送りにして実践的な行動規準のみを同意したものである。そのため、他のエネルギー解析や産業連関などのように解の成立条件や評価関数の必要要件などの厳密な定義もなく、経験的で任意性の強い適用が先行しており、これを科学的手法として共通の議論が可能なものにして行かねば材料をはじめとする種々の適用へと拡張し議論を進めて行くことは徒に混乱を生み出すこととなる。

### 2. 2. 1 インベントリー計算の基本

LCAの基本は、ISOでは図1に示すように、インベントリーとインパクト分析およびその結果のインタープリテーション(解釈)によって成り立っている。いまだISOで議論の過程であるインパクト分析とインターパリテーションを除くと、インベントリー分析は、図2のように、目的機能に対するライフサイクルでのシステムに対してシステム境界という任意の境界を設定しその内部のプロセスでの目的機能の単位当たりの環境負荷の総和をとることであるところまでは統一した見方となっている。すなわち、ライフサイクル環境負荷は個々のプロセス*i*で発生するkの環境負荷 $b_{k,i}$ に機能単位当たりに必要となるプロセス量 $p_i/p_b$ を乗じたものの総和である。このとき $b_{k,i}$ はプロセスにより固有に与えられるが、 $p_i$ がシステム境界の取り方や条件により一意に決まるか否かが重要である。エネルギー分析とは異なり評価変数がシステム全体を通じて一定でないという困難さもあり、これまでこの分野での検討は少なくHeijungs<sup>[2]</sup>が汎用のシステム表記法の有無として検討したに過ぎない。しかもその結果は循環や副産物配分を含む系に置いては一般的なシステムの記述により $p_i$ を確定させるのは不可能との結論になっており、システム記述に対する一意性、客觀性を否定するものとなっていた。

筆者らは、上記のHeijungsの結論が独立変数の数やマテリアルフローの質の相違に対する配慮を欠落しているとい

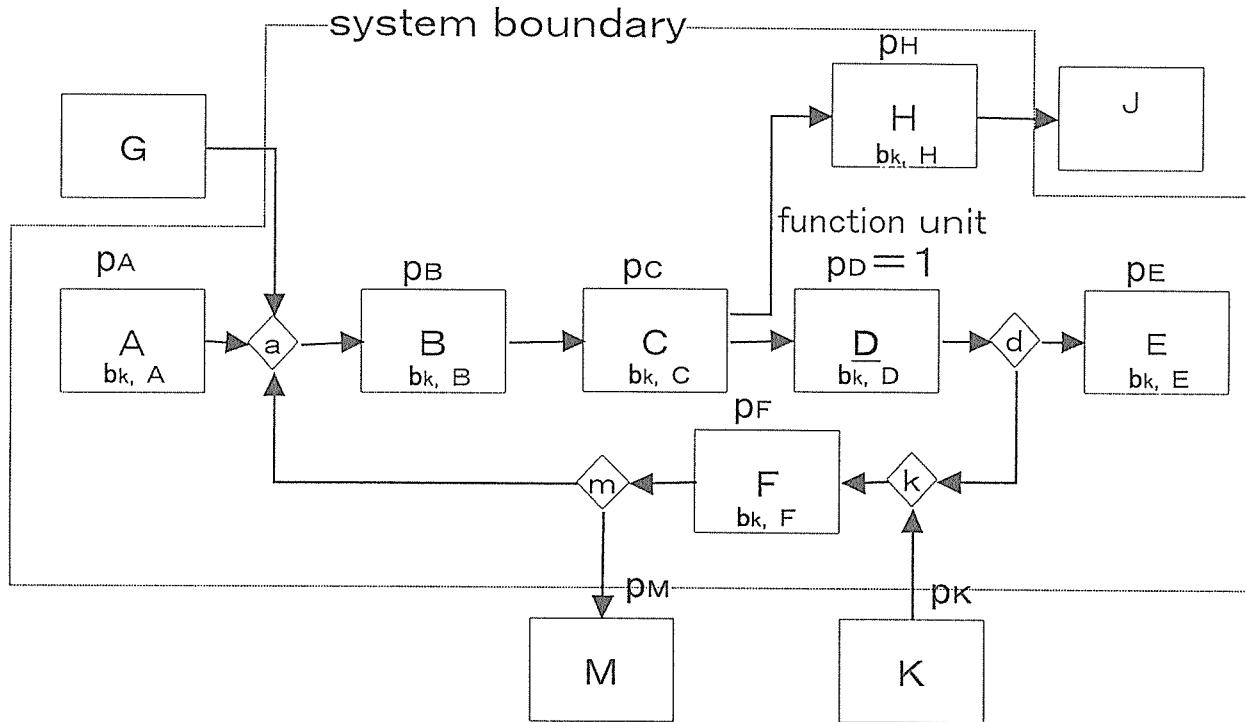
う観点からシステムの記述法を再検討した。単純な例として図3上に示されるようなフローを考え、マテリアルフロー毎にそれぞれのプロセスでの入力をマイナス、出力をプラスで表記することにより図3(a式)のようにマトリックスで表現できる。またシステムの拘束条件 $p_2 = y$ もマトリックス表現が図3(b式)のような形で可能であり、これらを総合して図3(c式)となる。このシステム内部の関係を表すプロセス行列[Q]とシステムの拘束条件yを用いて、それぞれのプロセスでの環境負荷を環境負荷行列[B]としたときの全環境負荷Zは $[B][Q]^{-1}y$ として得ることができる。すなわち、システム内部のプロセス行列[Q]が正則か否かがLCAのインベントリーが一意の解を有するか否かを決定する。ここでHeijungsの述べるように循環や配分を含む場合に成立しないならばインベントリーの積算値を確定できず科学的議論は成立しなくなる。これを避けるにはプロセス行列を正則性を満たすための独立変数を導入する必要がある。独立変数が不足する場合は、図4右上にみられるようにあるプロセスからのフロー $f_3$ を受け入れるプロセスが存在しない場合や図4下の(2)(4)のように任意性のある分岐や合流の起きる場合である。前者は分配のケースに後者は循環のケースによく現れる。なお、任意性のある分岐・合流とは単純な分岐・合流(1)(3)が分岐や合流のマテリアルフローが前後のプロセスの入出力の関係で決まるのに対して回生原料の使用率など外部から値を設定する必要のある場合を指す。この任意分岐・合流の場合に分配率を与えるselect列を導入することによって独立変数の数を整えるこ



ある製品や素材について、その始めから終わりまで(原料の取得から製造、加工、運搬、使用、再生、廃棄に至る一生)の間に発生する環境への負荷を科学的に評価する方法

ライフサイクル・インベントリー分析:
対象とするシステムの地球環境への入出力を定量化するためのデータの収集と積算
ライフサイクル・インパクト分析:
インベントリー分析の結果を環境影響と関連付けその重要性を評価する
ライフサイクル評価:
インパクト分析やインベントリー分析の結果から結論や勧告を導き出す

図1 LCAの基本的枠組み



$$Z_k = \sum_i (p_i \cdot b_{k,i}) / p_D \quad (i = A, B, C, \dots, F \in \text{system boundary})$$

図2 インベントリー分析の基本構造

とができる。また、受け入れるプロセスの無いフローに対しても同様にmaterial列を設けて独立変数の数を整えればいい。

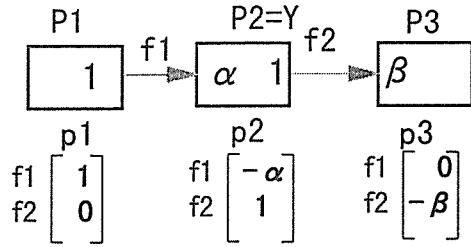
このように、selectとmaterialという二種類のノードをシステム内に設けることにより正則なプロセス行列が与えられそれらを解くことにより設定したシステム拘束条件に対して一意の解が存在することになる。こうしてマトリックスで表記した例を図5に示した。図で四角はプロセスに対応し、これは従来からの表記となるが、菱形のselectノードと楕円のmaterialが新たに設けられており、 $s_1$ は再生品利用率を外部から与える必要があることを意味し、ストック $m_2$ は直接環境負荷には勘案されないある量がマテリアルフローの整合性のために存在せざるを得ないことを意味している。このような一般化可能な記述によってはじめて同一手法に基づいたLCAインベントリーの計算になりうる。

## 2. 2. 2 リサイクルの取り扱い

リサイクルの取り扱いはこれまで議論されており、リサイクルシステムはclosed-loop, open-loop および cascadeの三つのタイプに分けて議論される<sup>[3]</sup>。この分類は製

品の循環系を単純化しておりリサイクルが評価の主たる対象でない場合には便利であるが、製品や材料のリサイクル性を議論する場合には、リサイクル性の議論のポイントはいかに容易に目的の製品を現行もしくは予想されるリサイクルシステムに乗せるかということであり、従来のまでは不十分でありそのように考えるとリサイクルシステムはopen-loopやclosed loopというように単純化はできない。その本質は、以下のように解析される。

図6はfeedstock recycling systemのモデルである。 $p_1, p_2, \dots$  プロセス処理量であり、 $x_1, x_2, \dots$  は環境負荷値、カッコ内の値はリサイクルすることにより変わった値である。リサイクルによりシステム内部だけの環境負荷が $\Sigma X$ から $\Sigma X'$ になる。実際のLCAの多くの場合はこのようなシステム的な考察は行わず、リサイクルによる処分割減を前提としたメインフロー $\Sigma X - P_4 X_4 + P_4' X_4'$ に対して、a)リサイクルシステムの付与( $P_5' X_5'$ )を加算しそこから生成される $m_3$ の再生原料が $P_1$ のプロセスで生成されるものと同等として $m_3 X_1$ を控除する生成物控除法もしくは、b)原料の一部が $X_1$ の負荷ではなく $X_5'$ の負荷で生成されたものとして扱い $P_6 X_1$ を減じ $P_6 X_5'$ を加算する原料代替計算法の二つの

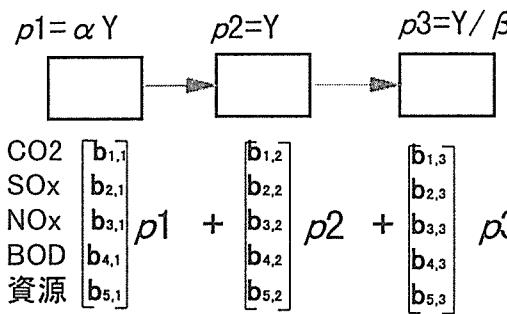


左記の単純なシステムのマテリアルフロー  
保存(a)と拘束条件(b)からプロセス量ベクトルの一般的関係が得られ、全環境負荷が  
右下のように計算される。

$$\begin{aligned}
 & \text{すなわち} \quad [A]p=0 \quad (\text{a式}) \\
 & f_1 \begin{bmatrix} p_1 & p_2 & p_3 \\ 1 & -\alpha & 0 \\ 0 & 1 & -\beta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} p_1 \\ p_2 \\ p_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & \text{すなわち} \quad U^T P = y \quad (\text{b式}) \\
 & \begin{bmatrix} p_1 & p_2 & p_3 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} p_1 \\ p_2 \\ p_3 \end{bmatrix} = y
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & f_1 \begin{bmatrix} p_1 & p_2 & p_3 \\ 1 & -\alpha & 0 \\ 0 & 1 & -\beta \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} p_1 \\ p_2 \\ p_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ y \end{bmatrix} \quad (\text{c式}) \\
 & \text{一般化して} \quad [Q]p=y
 \end{aligned}$$



$$\text{全環境負荷 } Z = [B]p$$

$$= [B] [Q]^{-1} y$$

単純なシステムのプロセス行列、プロセス量ベクトル、プロセス負荷行列の関係

図3 インベントリーアナリシスのマトリックス表現

方法に大別される。このとき、生成物控除法での環境負荷は

$$[\Sigma X - P_4 X_4 + P'_4 X'_4] + P'_5 X'_5 - m_3 X_1$$

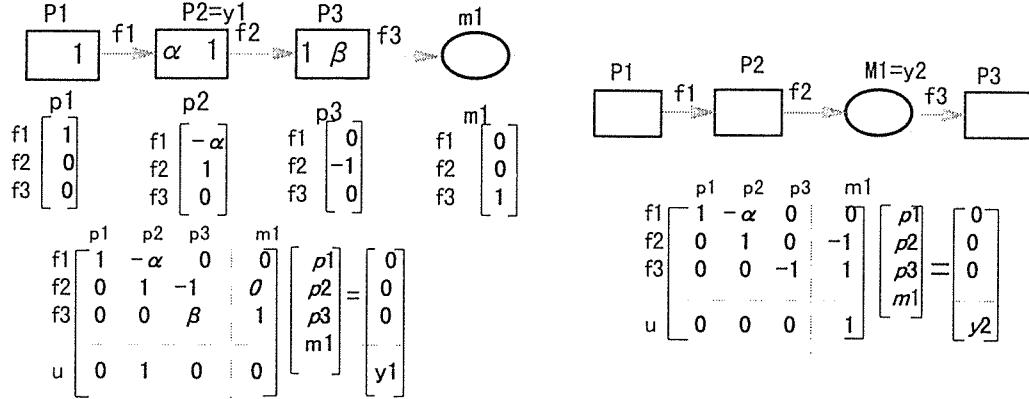
原料代替計算法では

$$[\Sigma X - P_4 X_4 + P'_4 X'_4] - P_6 X_1 + P_6 X'_5$$

となる。対象システムは同一であるため計算方法により環境負荷の総量が変化することはあってはならないが、常にそれを満たす条件は $P_6$ と $P'_5$ がともに $m_3$ に等しい場合のみである。すなわち、クローズドなシステムフローが形成されるのみでなくリサイクルの処理再生量と再生原料使用量の両者が量的に等しい場合にのみ計算方法に依存しない議

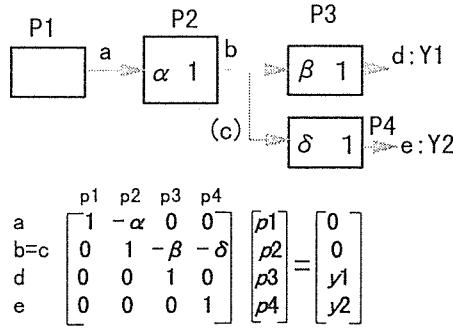
論が可能になる。しかし現実には再生量と再生原料量が等値の場合は極めて希であり、その場合にも一貫性のある議論を可能にしなければならない。ここで実際のシステムの場合にはシステム境界を超えて出入りするマテリアルバランスが存在することに注目すべきである。この $m_1, m_2$ とともにう環境負荷値を $Y_1, Y_2$ とするときシステムの全環境負荷は $Z'$ として表わすことができる。先の例の生成物控除法では $Y_2$ を $X_1$ と原料代替計算法では $Y_1$ を $X'_5$ ととった場合に相当しており、この違い故に一貫性が損なわれているといえる。ここで重要な事は $Y_1, Y_2$ をいかに算出するかであるが、システム外部とのやり取りであるためシステム内部の計算に基づくLCAの中で定義することはできない。すな

## マテリアル列の導入

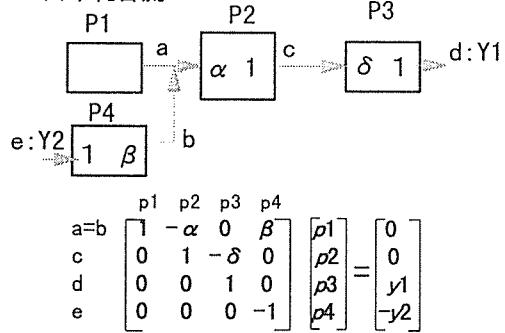


## 分岐・合流のある流れの表記

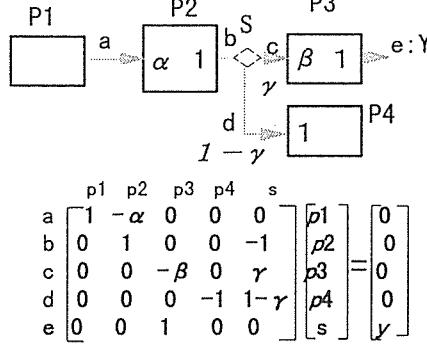
## (1)単純分岐



## (3)単純合流



## (2)任意分岐



## (4)任意合流

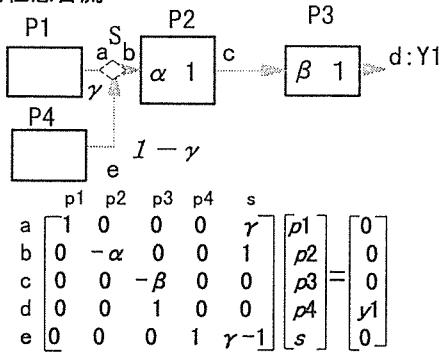


図4 サブシステム結合の典型パターン

わち、LCAにおいてリサイクルを議論する場合バウンダリーを越えてシステムに出入りするリサイクル物に伴う環境負荷の定義をLCAの外部から定義しておく必要があり、それを用いて始めてLCAの議論は意味を持ってくる。

## 2. 2. 3 アロケーション問題

任意のアロケーションの結果がLCAに影響を与えるか否かは、LCAの客観性を議論する上で重要である。図7に示す例で、三種の異なる物理的アロケーションを、エネル

ギー消費のみに単純化して比較した。もし、アロケーションの結果がプロセス内部の記述に依存しないならば最終的にこれらは一致するはずである。第一のケースはサブシステムBをひとつのシステムとして取り扱いZn,Cd,Sそれぞれの量にしたがって物理的に分配したものである。プロセスの専門知識からこのサブシステムは亜鉛の乾式製錬工程とCdの精製工程、硫黄の回収工程に分割出来る事がわかる。二番目のアロケーションはこの専門知識に基づいたも

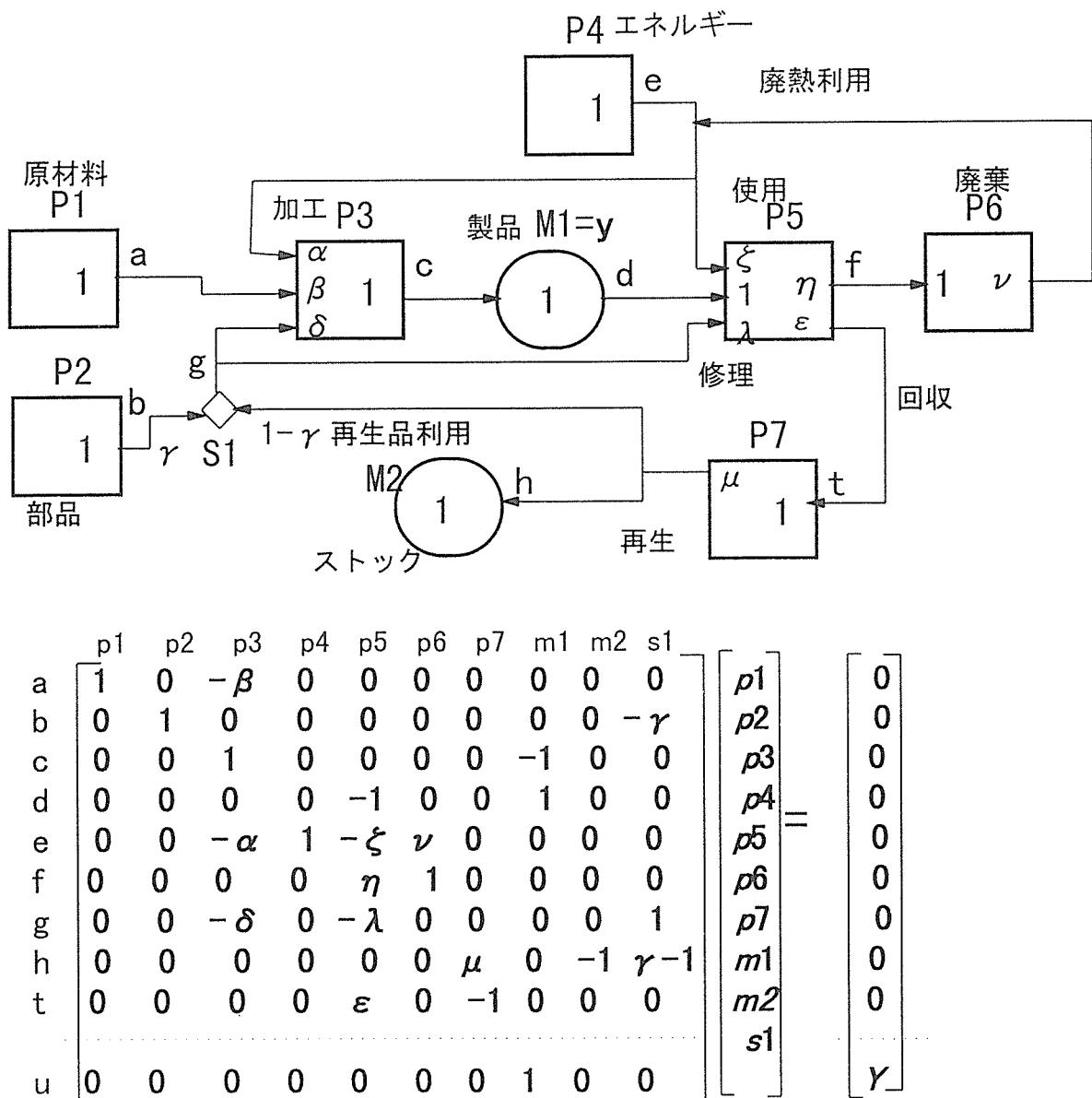


図5 マトリックスによるシステムの表記例

のである。さらに硫黄の回収プロセスは硫黄の生産自体をめざしたものではなく排ガスからの硫黄分の固定のためであるという考えに基づき、硫黄の回収は亜鉛の製錬工程に含み硫黄に環境負荷値をアロケーションをしない（第3の場合）。

結果として得られた製品当たりのエネルギー消費は異なった値となっている。このシステムだけを考えれば1024.1 kWhが単位製品当たりに必要であるが、それぞれのケースで9,46,51kWhとなっている。すなわち、アロケーションはその方法に依存しており、適切なガイドラインを設けることが客観的議論のために必要である。

## 2. 2. 4 データクオリティの表現

それぞれのプロセスの環境負荷データは様々なタイプの不確定性を持っている事はよく知られている。伸銅工程からの排水の処理後のZnとCuの濃度の分布を例に取ると値は0.01から50g/t-productまで広がっており、平均値はほんの目安の数字にしかならない。図8の左側には、この値を対数とし分布がわかりやすくなるように幹葉表現で表した。これから対数正規分布が適当な分布である事がわかる。このときavg.=2.6g/t  $\sigma=0.9$  for Zn, avg=1.4  $\sigma=0.9$  for Cuである。 $\sigma$ が0.9であるということは85%の信頼性を持った上方の値が平均の約8倍であることを意味している。それ故に、uncertaintyを表現する数値として平均値の8倍

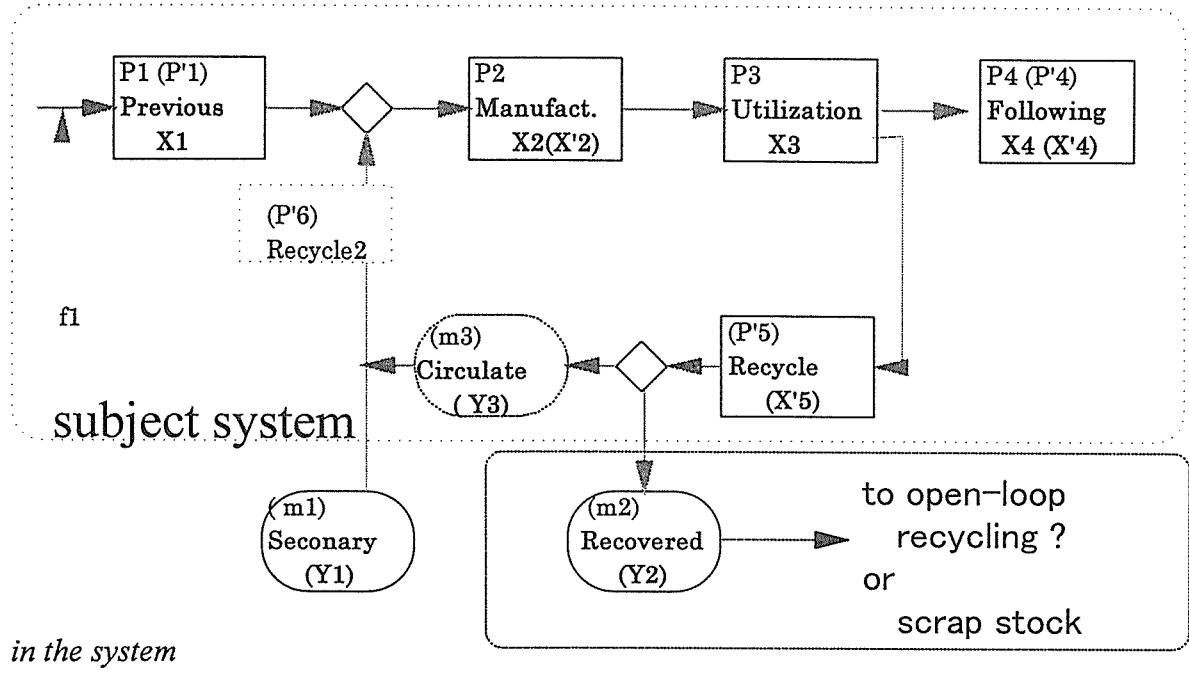


図6 フィードストック・リサイクリングのモデルフローチャート

を上方推定値としてとることが好ましい。実測データが得られない場合はデータベースの参照や類似したカテゴリーからの類推を行なう事によりデータ品位は必然的に低下する。水質データ<sup>[4]</sup>に関して通産省の工業分類の細目の範囲内での類推では9倍、中項目では43倍、大項目内の類推では78倍の上方推定値を見積もっておく必要がある。

データクオリティの課題には二つのタイプがある。1) LCAの結果の信頼性を示すためのデータクオリティの表現方法の問題、および、2)さまざまなデータクオリティをもつデータソースからのデータを用いる場合の問題である。前者についてはよく議論されているが後者はLCAの実施者に委ねられたままである。LCAでは多くの場合は、ライフサイクルの全般にわたってフォアグラウンドデータを得る事は出来ていない。他方で電子ネットワークが同様に急速に発展している。これは、様々な分散型データシステムからのデータの獲得を助け加速するであろう。集中型のいくつかのデータベースシステムの正確さを向上させるよりは、これらの個々に算定され異なる誤差範囲をもつ分散型のデータの集積とアクセスのシステムの確立が急がれる。そのためにも異なったデータクオリティのデータの扱

い方の方法論の確立が望まれる。このキーとなる課題は加算性を持ったuncertaintyの定義と表現である。uncertainty無しでデータを用いた場合、平均値の加算性にも疑問が生ずる。データ品位は最も悪いもので律せられるため分析対象の製品から程遠いところのデータ品位でLCAのクオリティーが左右される。それを防ぐためにはここで唱導した統計的手法を基礎にした上方推定値を定義するのが好ましい。

### 2. 3 MLCA(Materails LCA)手法

MLCAは筆者らにより、次にあげる3つの製品と材料との違いを考慮してエコマテリアル化の程度を評価する手法として開発してきたものである。1)材料のライフサイクルは製品とは異なり、循環して何度も用いる事によりライフサイクルを長くすることができる。2)材料は本来広い用途を対象としている。他方、製品の用途は使用目的で限定されるが材料の用途は広範にひろがっている。3)材料の特性は組成や構造に敏感である。他方、製品のLCAでは材料は粗く分類されるが、組成や微細構造を材質と関連させる技術である材料設計へのフィードバックを意図するならば、組成や微構造の相違は精密に考慮されねばならない。

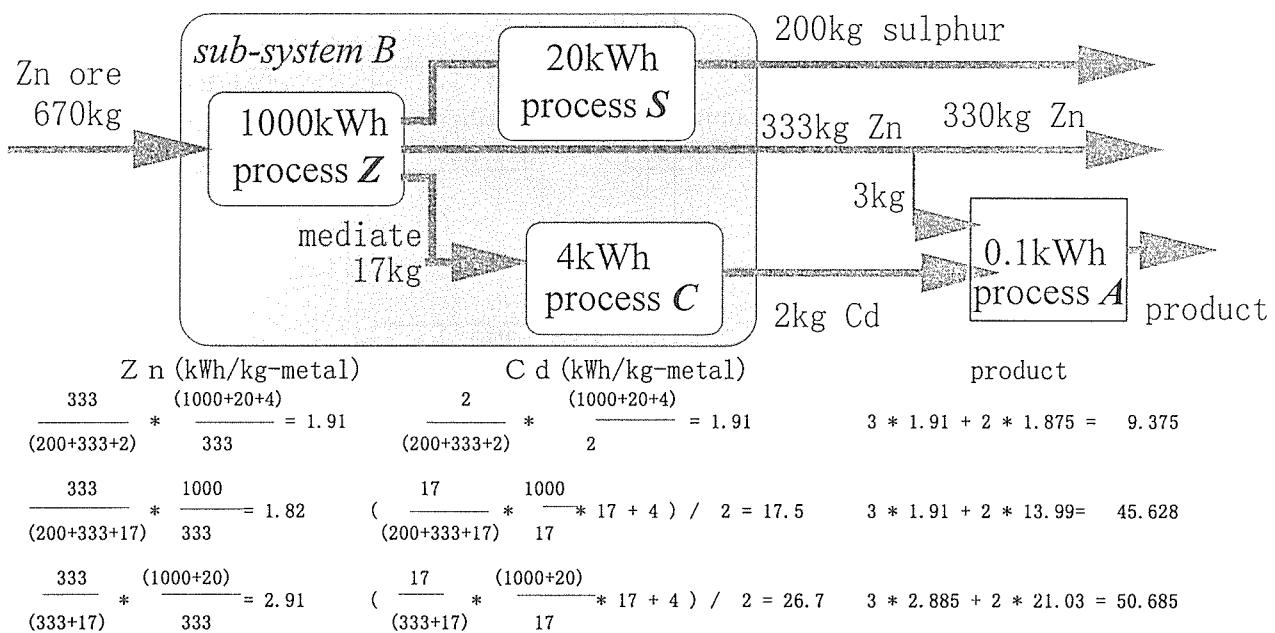


図7 アロケーションの方法による解析結果の不一致例

Zn3kgとCd2kgからなる製品を想定、1)システムB全体で比例配分、2)システム内に分離サブシステムが存在していることに注目してそこで配分、3)脱硫分を副産物とみなさずに配分

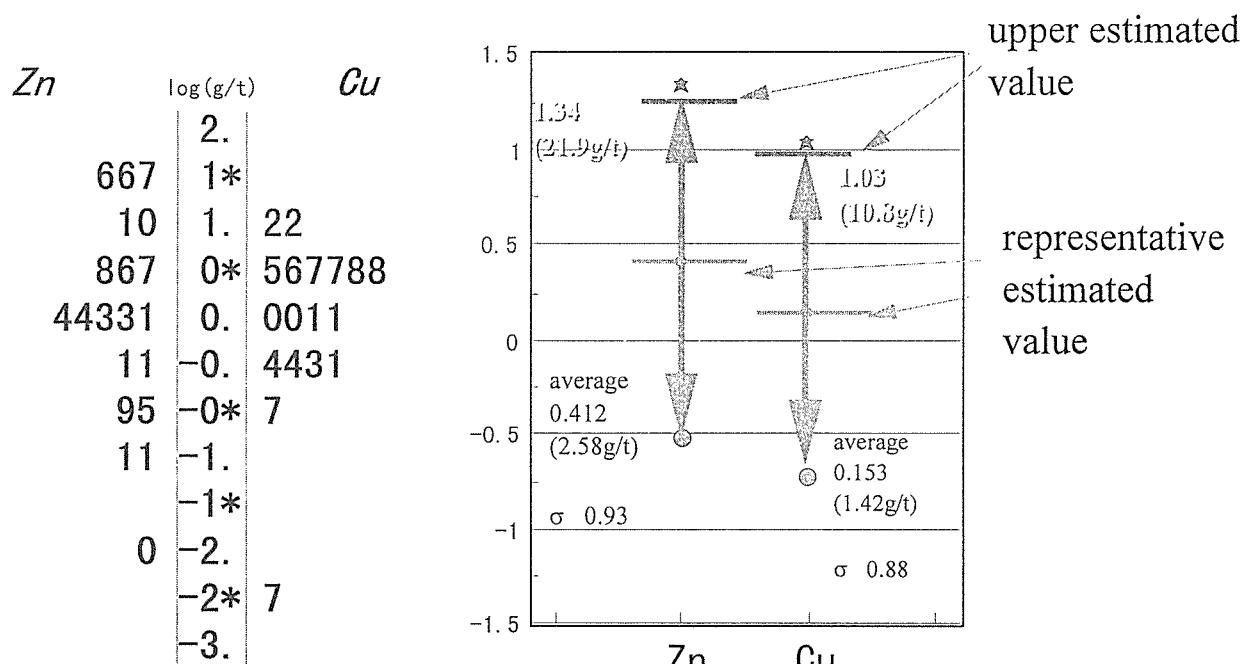


図8 金属加工の工場の違いによる水質データの分布

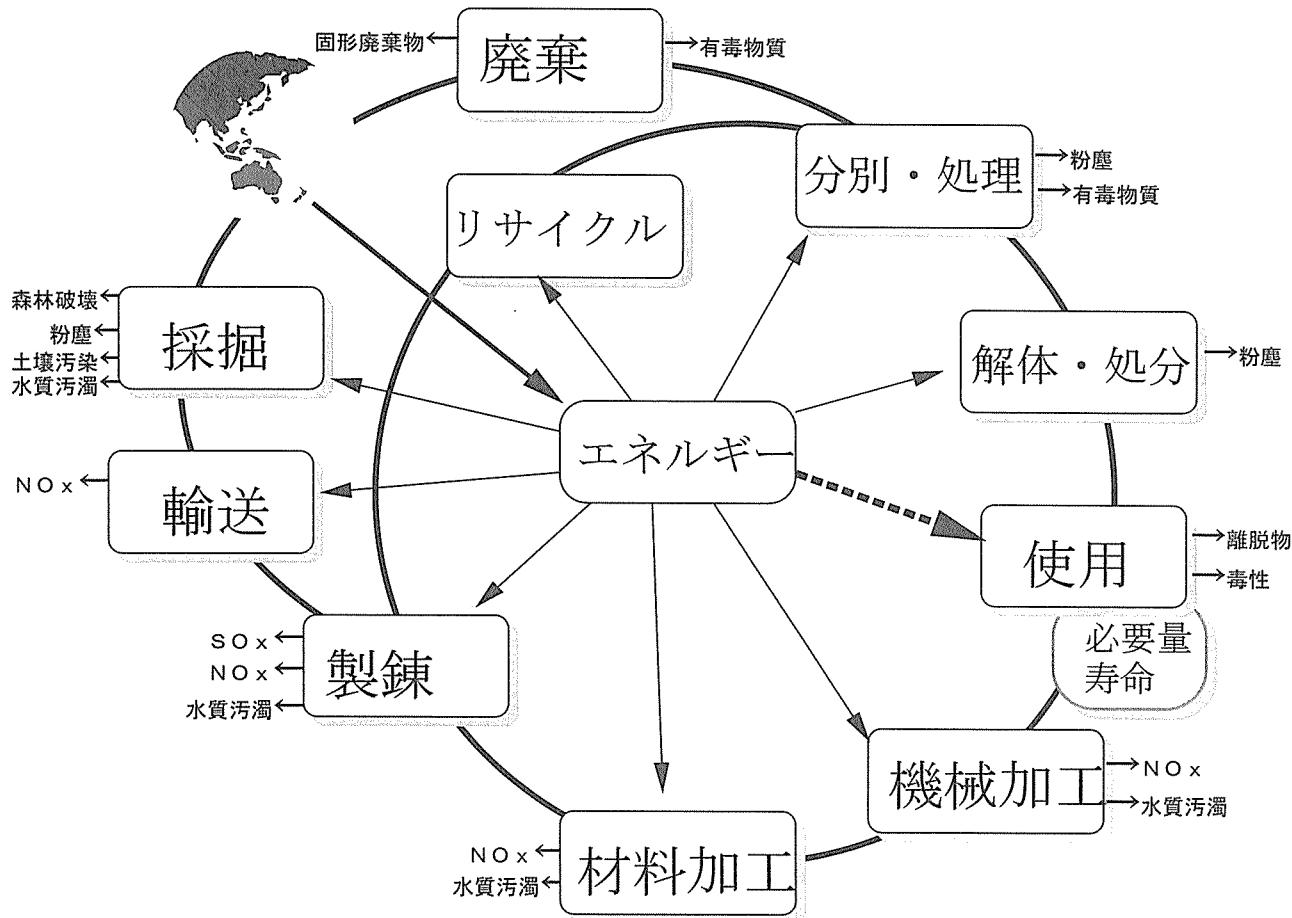


図9 材料のライフサイクルの概略図

こうして製品のLCA(PLCA)と区別して、材料のゆりかごから墓場までの全ての段階を考慮し、材料設計へのフィードバックを意識した材料の環境影響をMLCAと呼ぶ。そのためにはMLCAでは、distinguishable, comparableおよびdifferentiableの3つの特徴を有している必要があることは第一期で明らかにしてきた。このMLCAを確立するために必要な事は、1)組成や構造の相違を反映できる精密なデータベースの構築、2)リサイクル性や資源枯渇など材料の循環に係わるあらたな指標のパラメータ化、3)性能と環境負荷の関係を扱える方法論の確立、である。環境負荷データについては、既に第1期でその基本は構築された。ここで問題は環境負荷と材料性能を関係づける方法となる。

function unitはLCAにおいて最も重要な因子である。このことは材料の環境負荷評価においても同様である。表面処理などの付加的な処理による改良や代替材料の開発に見られるように、ある種の材料やプロセスが特定の使用目的を対象に開発されるなら、ファンクションユニットは材料の使用される条件を考慮する事により比較的容易に定義できる。製品やプラントの設計での材料への要求が強度80 kgf/mm<sup>2</sup>、硬さ250-300HBS、衝撃強さ13kgf·m/cm<sup>2</sup>等

らば、これらの性能要求が対象材料のファンクションユニットとしてあつかうことができる。

新素材の開発においては、具体的な利用対象抜きで従来材よりも優れた特性を目指す場合が多い。そのような場合、開発された材料に対してファンクションユニットを定義する事は難しいよう見える。しかもLCAが製品や材料そのものではなくそれらの製造、使用、循環のシステムを評価する手法である事に注意するならば、製造された材料の循環システムを考慮しておく必要がある。図9に示したのは材料のライフサイクルである。よく知られているように、全てのプロセスが直接もしくは間接に環境に影響を与えている。この循環系での全体の環境負荷はそれぞれのプロセスの負荷の総和であるが、それぞれの負荷は循環している物質の量、すなわちループの大きさによって決まってくる。故に、対象とするシステムで循環している物質の量はシステムを代表する有意なパラメータのひとつである。この量を決める因子は必要な性能を出すために必要な量と材料の寿命である。材料の機械的性質が優れていれば同一の力学性能のために必要な材料の量は少なくてよい。材料寿命が延長されれば材料の更新頻度が少なくてすみ全体の量を減

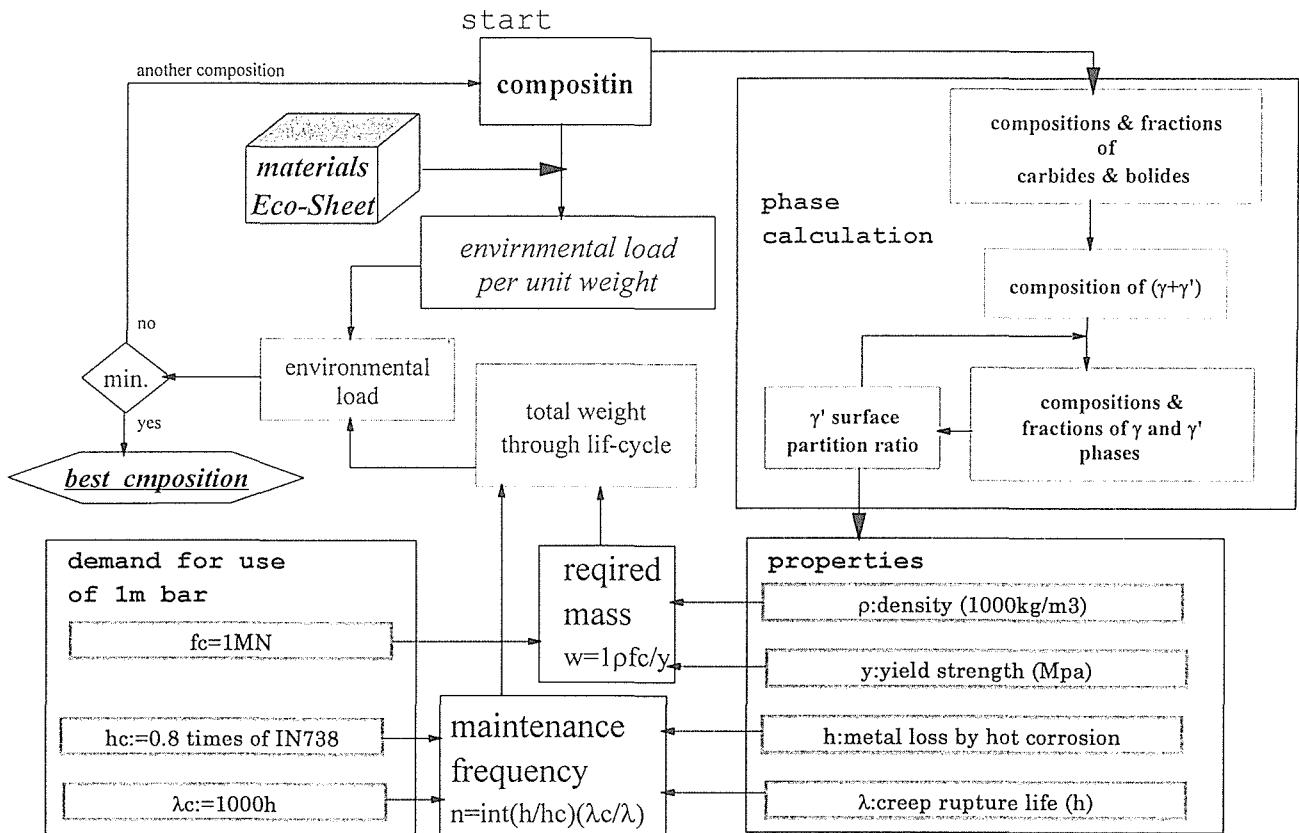


図10 材料設計と環境負荷計算の結合のフローチャート

らす事ができる。このように考えると、材料のライフサイクルの負荷は以下のように表される。  
 $(\text{ライフサイクル環境負荷}) = (\text{単位質量当たりの環境負荷}) * (\text{特性向上による材料減}) * (\text{寿命向上によるメンテ頻度減})$

新材料開発の際に環境負荷を含んだ材料特性を予測する事は重要である。材料設計は最適組成の探索や性能の予測を行なう最新の優れた手法である。環境負荷評価も材料設計と結合する必要があり、これを材料のエコデザインと呼ぶ。材料の物理的および機械的性質は加工方法や用途を大きく作用する。新たな材料を考える際、組成や製造プロセスの選択は直接的に製錬プロセスの環境負荷や資源枯渢、リサイクル性に影響を及ぼす。相計算などの材料設計の手法を用いる事によって組成から材料の特性が予測され、この材料の特性は加工工程や材料の使用条件のパラメータを変化させる。もし関連プロセスや使用段階の環境負荷の変化がパラメータ化できるならば、それぞれの開発材料のそれぞれのプロセスでの環境負荷と合わせてライフサイクル負荷が予測可能となる。最適の組成を探すのには、この組成選択を繰り返して計算させればよい。使用段階で求められる特性を与え得る組成範囲の中で環境負荷を最小にするまで組成を変えて計算する事により最適の組成が得られる

ようになる。

この考えに基づきMLCAと合金設計と結合を試みた。合金設計のコンピュータプログラムは金材技研で開発されてきた。ここでは、高比強度ニッケル基単結晶スーパーアロイの合金設計コンピュータプログラムに環境負荷計算をリンクさせた。なお当該ニッケル基スーパーアロイは主としてタービンディスクを目的に開発されたクリープ強度の高い材料である。計算の概略的なフローチャートを図10に示した。まず組成を与えて相計算を行ない、密度、引張り強さ、高温腐食損、クリープ寿命などの材料特性を予測する。相計算の原理は $\gamma$ 相と $\gamma'$ 相界面と分配率の反復累次法であり、特性計算は多変量回帰分析に基づいている。予測された特性、すなわち密度、引張り強さ、高温腐食損、クリープ寿命はあらかじめ定めた力学的機能要求、例えば1MNの力を支え1040°C 137MPaで1000hの寿命を持ちIN738合金に対して80%しか腐食が進まない等など、に対して比較される。要求される性能と予測される性質の両者の値から、要求性能を充たすのに必要な材料の量と寿命を超えた使用後の修理に要するメンテナンスの頻度が計算される。この必要量とメンテナンス頻度を掛け合わせる事によりライフサイクルを通じてのトータルウェイトが算出される。

一方で、単位重量当たりの環境負荷は組成の値を与える

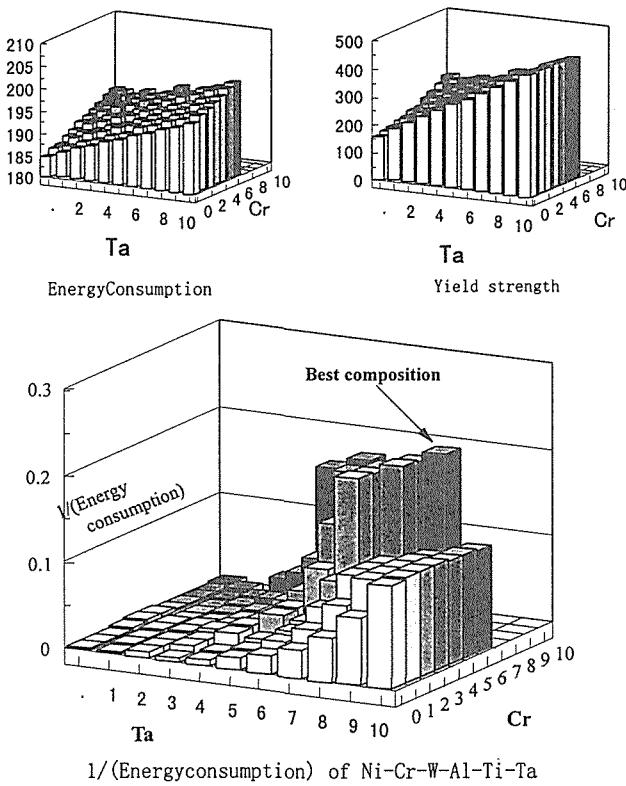


図11 Ni基合金での計算例

事によりデータベースから得る事ができる。データベースは第一期で開発した一連のmaterials Eco-Sheetの一部として作られている。このデータベースの非鉄金属データは文献に基づく操業データと排出係数から計算して得られたものである。全体の環境負荷は組成に関する環境負荷とライフサイクルを通じてのトータル重量を掛け合わせる事によって得られる。算出されたトータルの環境負荷を最も少なくする組成が性能と環境の両面から最良の組成である。

図11には例として計算結果を図で示した。そこではNi-Cr-Ta-W-Al-Ti系でW,Al,Tiを一定としCrとTaだけの組成をふっている。見やすいようにエネルギー消費の逆数を縦軸にとってある。このばあいではCrが6%, Taが8%のところが機械的性能の面とエネルギー消費の面で最良の組成であるといえる。

## 2. 4 小括

MLCAの方法論の検討では、MLCAそのものと同時にLCA自体の問題も明らかにした。とくに、インベントリーツリーの汎用表現は客観的なディスカッションを行う上で不可欠の問題である。ここで指摘したようにmaterialの項を導入する必要があることは、通常の方法では式の数に対して変数の数が少ないことを意味しており、そのままでは考慮されていないマテリアルバランスが存在していたということを意味している。このような基礎的な

計算手法の明確化で、今後増大していく循環系への適用で特に問題になると思われるマテリアルバランスの式の立てかたが十分か否かをチェックすることができる。また、リサイクル問題、アロケーション問題も具体的な方法論が未確立の分野であり、任意性に委ねられていたため、LCA結果に疑問が持たれていた部分である。この研究で、それが系外部とやり取りされるマテリアルフローに伴う環境負荷値の定義に依存していることが明らかにされた。さらに、データクオリティの問題は、今後ネットワーク環境で様々な由来のデータを共有して用いるようになると予想され、環境負荷の代表値と同様の加算性を持つデータクオリティの定量的表現方を確立することは重要である。

材料の特性と環境負荷を結合させる事は材料の環境パフォーマンスの評価、すなわちエコマテリアル化にとって重要である。本稿ではMLCAに基づいて3つの方法を述べた。第一の場合は、環境負荷の単純化されたバランスである。これは特定の実用に対しての改良を意図した材料やプロセスの開発のときに有効であろう。高性能化を目指した材料開発の場合には使用条件で要求される材料の量と寿命がライフサイクルを通じての環境負荷分析の重要なパラメータになる。使用条件を仮定してライフサイクルでのトータル材料量を計算する事により、materials Eco-Sheetと材料設計のコンピュータプログラムを結合する事ができた。これらは総合的に材料開発の取り組みを評価し材料のエコデザインを助けるものとなろう

## 3 MLCA手法の適合性検討

MLCA手法の適合性検討では、単組成複合材新素材開発を例にMLCAを適用、材料開発の方向づけパラメータとしての妥当性を検討した。具体的には、リサイクル性を意識したFe-Feコンポジットの製造において、バインダーである超微粒子の修飾と予備焼結条件を改善し、低温焼結による複合で強加工組織を破壊せずその強度を生かすことを可能とした。その結果得られたFe-Feコンポジットに必要な超微粒子製造、伸線、予備焼結、焼結などのプロセスでの環境負荷と達成された強度との関係で他の材料の環境負荷と比較する方法を検証した。さらに、リサイクル性のパラメータについても現在のリサイクルプロセスの特徴の分析を行うことにより、リサイクルパラメータの定量的表現を試みた。

### 3. 1 Fe-Fe複合材料の開発と評価

ほとんどの複合材料はリサイクルの問題に直面している。それは、複合材料はその微構造レベルでエネルギー的に比較的安定に異種材料が結合しているため、リサイクルプロセスの中で最も重要な分離過程で通常の解体や破碎レベルでは有効に分離しないことに起因している。この問題を回避しつつ複合材料の積極面を引き出す方法としては、①複

合界面部分にある種の条件下で分解性を発揮するような構造を挿入する、②同一組成異構造異特性のものを複合化し一体でのリサイクル処理を可能とする、の二つの方法がある。前者は解体性組込み等として他にも報告<sup>[5]</sup>されている。ここでは後者の例を試みた。

同一組成で異なる特性を有するものとして取り上げたのは、鉄粉末と鉄の強加工細線の組み合わせである。鉄粉末は言うまでもなく焼結して鉄基のマトリックスを形成する。鉄強加工細線は加工時に形成されたフェライトとマルテンサイトの複相構造により 5 GPa以上の引張り強さと優れた曲げ特性を有している<sup>[6]</sup>。この鉄強加工細線を多孔質の鉄焼結体の強化纖維として用いることができるならば、比較的軽量でかつ纖維強化された複合材料が得られ、しかもマトリックス、強化材ともに鉄であるため、使用後の再溶解時には分離する必要なく溶解して同じ鉄としてリサイクルすることが可能になる。

このような同一組成で異なる構造と特性を持つ素材による合体型の複合材料では、そもそもその組成が同じであるため、溶解などの高温の処理で両者が均質化されてしまう危険性があり、そのような均質化の起きない低温の領域での製造・加工との制約が出てくる。鉄強加工細線の場合は、673Kを超えると強加工によって得られた微細組織が失われてしまうため、複合化処理はその温度以下で行わねばならない。このようなケースでの合体反応をすすめる際に比較的低温での固相拡散による焼結法の有効性が出てくる。実際には、この温度は通常の焼結温度としても低すぎるために、鉄強加工細線および鉄粉の表面に付着させた鉄超微粒

子により低温度域での焼結を促進させた。こうして得られるFe-Fe複合材料の概念図を図12に示した。

ここに示す実験例では、マトリックス用の鉄粉はカルボニル鉄粉を使用し、鉄強加工細線として100μmφの神戸製鋼製を用い、鉄超微粒子は水素アーカプラズマ法を用いて金材技研で作成したものである。超微粒子による鉄纖維表面の修飾はスラリー法、鉄粉へのコーティングはボールミル中での混合攪拌により行っている。纖維は約30mmに切断し30本(約0.6mass%)をダイス中に一方向にならべて埋め込み392MPaで加圧成形し、水素中所定の温度で1 hr焼結を行ない、得られた試料の抗折力を調べた結果が図13である。

図中の曲線は鉄強加工纖維を入れないマトリックスのみの強度であり、900K以上の焼結温度では纖維を入れても殆ど差異が無く、鉄強加工纖維がその高強度特性を失ったものと判断される。他方で、900K以下の焼結温度では、マトリックスの結合が弱いものの、鉄強加工細線を加えた場合の強度はマトリックスより増加しており、強加工細線による強化の効果が表れている。なおSEM観察でカルボニル鉄粉が強加工細線の表面につけられた超微粒子を媒介にして結合していることが確認され、破壊はマトリックスのカルボニル鉄粉の間で認められている。さらにカルボニル鉄粉の表面も超微粒子で覆い焼結した結果が図中の△であり、強度は50kg/mm<sup>2</sup>以上に改良されている。

このFe-Fe複合材料をMLCAの手法を用いて評価したのが図14である。先述のNi基耐熱合金のケースと同様に、一定荷重(100t)の荷重を支えるに必要な物質量を割り出し、その値に生産に要する単位あたりの環境負荷データを掛け、それを環境効率とした。Fe-Fe複合材の場合は加工や超微粒子の製造にはエネルギーを要するもののリサイクルを前提としているため原料となる鉄の還元に要する部分に相当する負荷が小さく、焼結鉄、アルミニウムと比較して優れた環境効率となった。このように、環境効率の概念を用い

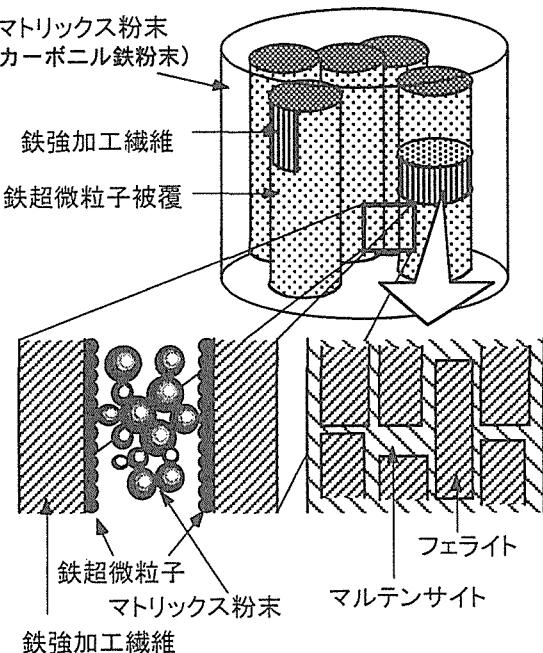


図12 鉄強加工纖維を用いたFe-Feコンポジットの概念図

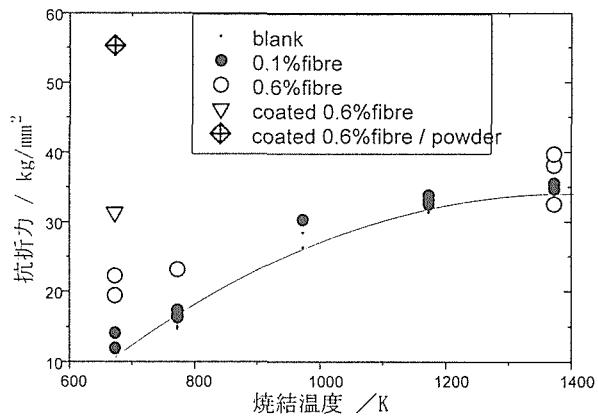


図13 Fe-Fe複合材の焼結温度と特性

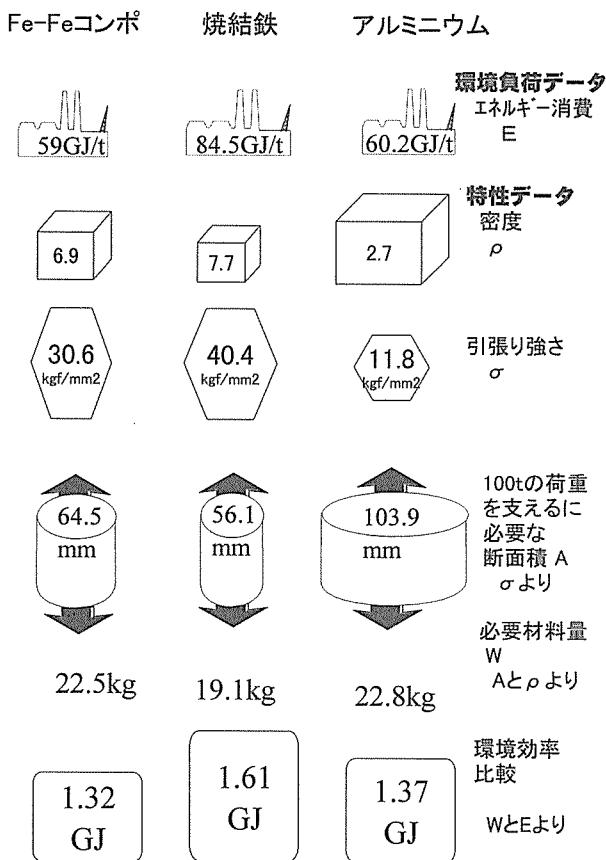


図14 Fe-FeコンポジットのMLCA評価

れば、異種の材料間での地球環境への影響を考慮することができる。

### 3. 2 リサイクル性の評価指標

Fe-Fe複合材はリサイクル性を意識したものであり、リサイクル性の評価が必要である。先述したLCAはシステムとして考察するためリサイクルのプロセスの選択やリサイクル率の適正化の評価には適するが、リサイクルされる材料自体のリサイクル適合性の評価には向きである。そのため材料そのもののリサイクル性を表す指標化が必要である。ここでは、量的に金属リサイクルの多くの部分を占める、鉄合金、アルミ合金など希釈タイプのリサイクルに関して一つの指標化を試みた。

これは汎用化希釈度と呼ぶべきもので、ある合金(鉄、アルミ)を再溶解してリサイクルする際に、その合金グループの汎用地金として扱えるまで合金中に添加されていた成分を薄めるのに要するバージン(鉄、アルミ)の量で表される。たとえばFe-9%Cr-1%Moの合金をリサイクルで鉄源として用いたいとするとCr,Moが過剰になる。この場合CrやMoを取ることは困難であるから成分調整で他の鉄源と共に溶解してCr,Moを許容範囲以下まで薄めることとなる。これを他の成分を含まないバージン鉄で薄めるとして、そのため必要な鉄の量として定義する。

この時、各合金成分の許容範囲の見積もりが問題となるが、JIS規格では各種合金の成分の範囲が定められており、それぞれのJIS合金に対する当該成分jの最大許容量を全JIS合金に対してリストアップし、その許容量の全JIS合金の中での最小値を当該成分の汎用上限濃度UC<sup>k</sup><sub>j</sub>(kは鉄orアルミなど合金グループの違い)と定義して用いる。これに、再溶解プロセスにおけるj成分の分留りをR<sup>k</sup><sub>j</sub>として与えておくと、j成分をX<sub>j</sub>含む合金のkグループとしての汎用化希釈度GGは

$$GG = \text{Max} \left[ \frac{Rk,j \times Xj}{UCk,j} \right]$$

で表される。なお、このときj成分の量は合金成分に限定することなく、分散合金や溶浸材、メッキ、クラッド材の量を%に換算して用いることもできる。

Fe-Fe複合材料の場合はこの値が1となり、そのままリサイクルできることを意味している。図15にはこの方法に基づいて計算したりサイクル性をわかりやすいように汎用化希釈度の逆数として示した。合金の組成によっては数十倍から数百倍も希釈しないと汎用の鉄源として使用できないものもあることがわかる。

### 3. 3 小括

従来のLCAでは、これまで開発され使用されている素材に対して後追い的に適用するばかりであったが、LCAを材料開発にフィードバックしようとするMLCAでは製品を意識して生産工程に乗る以前の段階で環境負荷を予測しておく必要がある。このことは、製品としてのファンクションユニットが明確でない状態での評価を意味しており、製品のファンクションユニットに代わる評価単位が必要である。ここでは、先のMLCA手法の確立で用いた方法に基づき、単位の力を支えるために必要な材料をその評価単位としている。なお、ここでは高強度化という目的のため静的

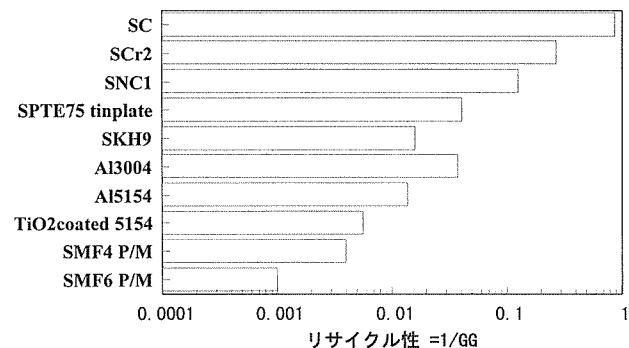


図15 各合金類のリサイクル性の例

最もリサイクルに適した希釈不要のものを1とし、汎用希釈度の逆数で表し劣るものほど低い数値をとるようにした。

な力を選択したが、力学的ファクターを静的力にするか、他のファクターにするかは、その材料の特徴的な性質により選択されるべきであろう。このような方法により、具体的な製品としてのファンクションユニットの不明確な開発段階の材料においても環境負荷を比較することができるようになった。

また、ここで開発した材料そのものに關しても、強度はまだ空孔の多く残存する低密度の焼結であるにもかかわらず $50\text{kg/mm}^2$ 以上に改良されている。これらの値はまだ実用材料として強度的に不十分であるが、より適切な表面修飾と焼結の条件を見出せばまだ伸ばせる可能性がある。このようなFe-Feはあまりにも象徴的側面が強く実用にはまだ克服すべき点が多く残されているが、この考え方を、再溶解スラッジへの分離や合金成分としての回収まで広げて考えるとアルミニウム基等と化合物との組み合わせ等へも拡張できる。

さらに、ここで明らかにした必要とされる希釈度に基づくリサイクル性のパラメータは、従来にはまったく無かった新しい指標である。これは、従来のLCAの枠組みがリサイクル性の評価に適していないという①の結果に対応して、LCAの枠組み外部からのリサイクル性の定義として提唱したものである。この値とLCAをいかに結び付けていくかなど今後の発展的議論が期待される。

#### 4 MLCA手法のネットワーク上共有化基盤の検討

MLCA手法のネットワーク上共有化基盤の検討では、これまで開発してきた材料特性データと環境負荷データの結合方式およびMLCAの方法論に基づき、総合的視点からMLCAの知識ベース化を行い、エキスパートシステムのかたちでまとめ、これをネットワーク環境下で試用し材料開発へのインターフェイスの適切化を通じて、MLCAを材料の環境負担性評価技術として確立することを目指した。そのため、第1期で構築したMLCAデータベース<sup>[1]</sup>のネットワーク公開技術を検討し、これらの環境負荷データを成分、材料JISコード、材料特性など必要要件に合わせて表示する構造を検討した。また、これらのデータをLCAの一部として用いるために、LCAの材料以外のバックグラウンドデータについても、前記LCAの方法論の検討の内容に基づき、予備的LCAのためのデータベースとして検討し、工業統計に基づく推算法、産業連関分析、欠落データに対する統計的手法を用いて約4000項目を対象にデータ化を行った。

##### 4. 1 フォアグラウンド・データベースシステムの構造

本研究第一期においてLCA・MLCAのためのデータベースとして金属系材料の環境負荷を算定し、それをデータベースとして整備・構築した(図16に一例)。このデータは材料の環境負荷を知ろうとするユーザーが容易にアクセス・検索し、それをもとに製品の設計を進めていくために用い易いシステムとして提供する必要がある。そこで利用者が

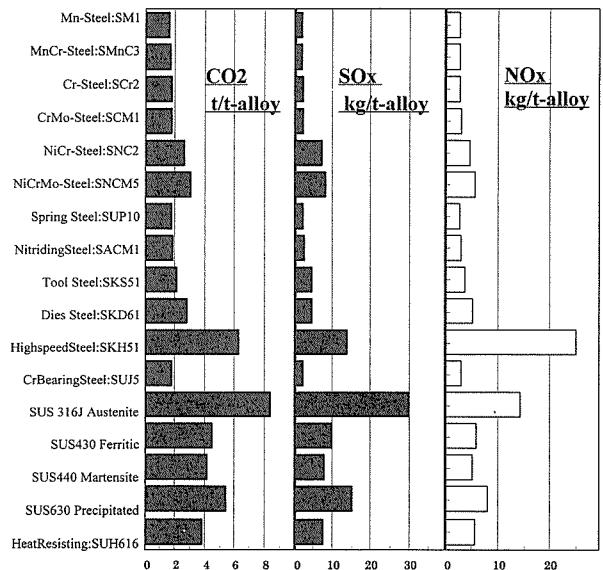


図16 MLCAデータベースの例

組成・加工工程を入力することにより合金鋼の環境負荷値を容易に検索できるものとして、このシステムをネットワークを使用し公開していく構造を検討した。

基本となるデータは鉄鋼材料の環境負担性インベントリーデータとして科学技術振興調整費研究で行われた算定データを利用し、鉄鋼材料環境負荷インベントリーデータベースシステムを対象とした。このデータベースをデータベース構造という観点から述べる。

基本構成として、本データベースシステムは、データ部・検索部・データ入出力部より構成されている。入出力部はインターネットと結合してデータの要求を得て、検索結果を表示するプログラムである。検索システムは、機械的性質、JIS記号、元素、プロセスに関するデータを関連付け出入力部に引き渡すシステムである。特にプロセスおよび組成項目との関連付けにおいては数式化し計算する機能を待たせている。計算システムから参照される原始データは、3種の異なるシートの形で保存されている。これらのシートは行ごとにインデックスを与えられ、列ごとにその属性としての環境負荷原単位や各種機械的性質などのデータが与えられている。

もっとも重要なものは、要素毎環境負荷原単位データシートであり、計算部の式により参照される製鋼プロセスおよび元素要素に環境負荷原単位の数値が一意の数値データとして与えられている。

検索システムでは、以下のようない算式により合金鋼1Tonあたりの製造時環境負荷を求めた。

$$Z_k = \sum e_i \cdot y_{i,k} + g_{e,k} + \{1 - 0.01 \sum (e_i / F_i)\} g_{p,k} \\ + (\sum e_i \cdot C_i - e_c) g_{o,k} + g_{j,k}$$

ここで、

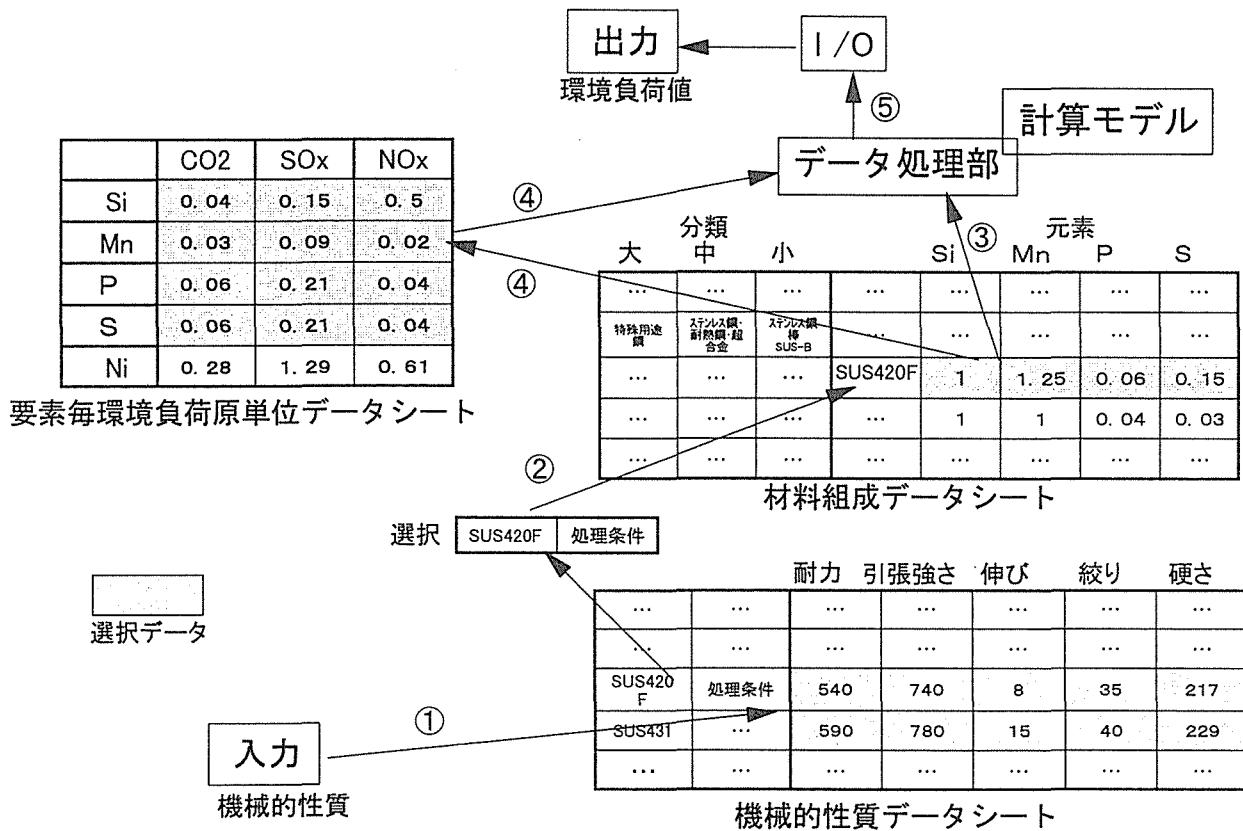


図17 データベースシステムの処理手順

$e_i$  フェロアロイ*i*を使用する*i*成分のパーセンテージ

$y_{i,k}$  フェロアロイ*i*成分1%にあたる環境負荷値

$g_{j,k}$  *j*プロセスの環境負荷値

$F_i$  フェロアロイ*i*の主成分組成

$C_i$  フェロアロイ*i*の炭素含有量%

であり

第1項  $\sum e_i \cdot y_{i,k}$  フェロアロイの製造に要する環境負荷

第2項  $g_{e,k}$  電気炉の操業による環境負荷

第3項  $\{1-0.01\sum(e_i/F_i)\}g_{p,k}$

鉄の製造に要する環境負荷からフェロアロイとして供給される鉄分を差し引いた物

第4項  $(\sum e_i \cdot C_i - e_c) g_{o,k}$

フェロアロイから持ち込まれるカーボンの脱炭に要する環境負荷

第5項  $g_{j,k}$  素材の仕上げとして加工プロセス*j*を選択したことによる環境負荷である。

材料組成データシートは2重のインデックス構造をとり、インデックス1は用途別製品項目、インデックス2はJIS規格を参照できる。なお、インデックス1は項目分類により階層化されている。列項目である元素量はJIS規格では幅を持った値であるが本シート上では最大値をもって一意の数値データとした。

機械的性質データシートは、インデックス1にJIS記号

を、インデックス2にJISハンドブックをもとにした処理加工条件を与え、インデックス1と2の組み合わせで材料を特定し、それらの機械的特性を列項目として与える構造とした。

このデータベースシステムは以下のようないくつかの処理プロセスで行う。(図17)

- ① 入出力部からの機械的性質およびプロセスの要求により機械的性質データシートの検索を行う。
- ② 機械的性質データシートから材料が特定され、材料組成データシートより特定された材料の成分元素量を検索部の計算式に渡す。
- ③ 環境負荷原単位データシートから材料の元素要素に対応する環境負荷原単位の数値を検索システムに渡す。
- ④ 検索システムが計算を行ない結果を入出力部が表示する。

これらのシステムはWWW(<http://www.nrim.go.jp:8080/ecomat/>)で公開されている。

#### 4. 2 上方推定値を用いた予備ライフサイクル分析

MLCAなどの材料データは材料設計などの場合は単独に用いられるが、製品設計の一部に組み込まれて総合評価として用いられる場合も多い。その場合材料の環境負荷データだけでなく他のLCAデータも取り扱う必要があり、その際、それらは材料データに対するバックグラウンドデータ

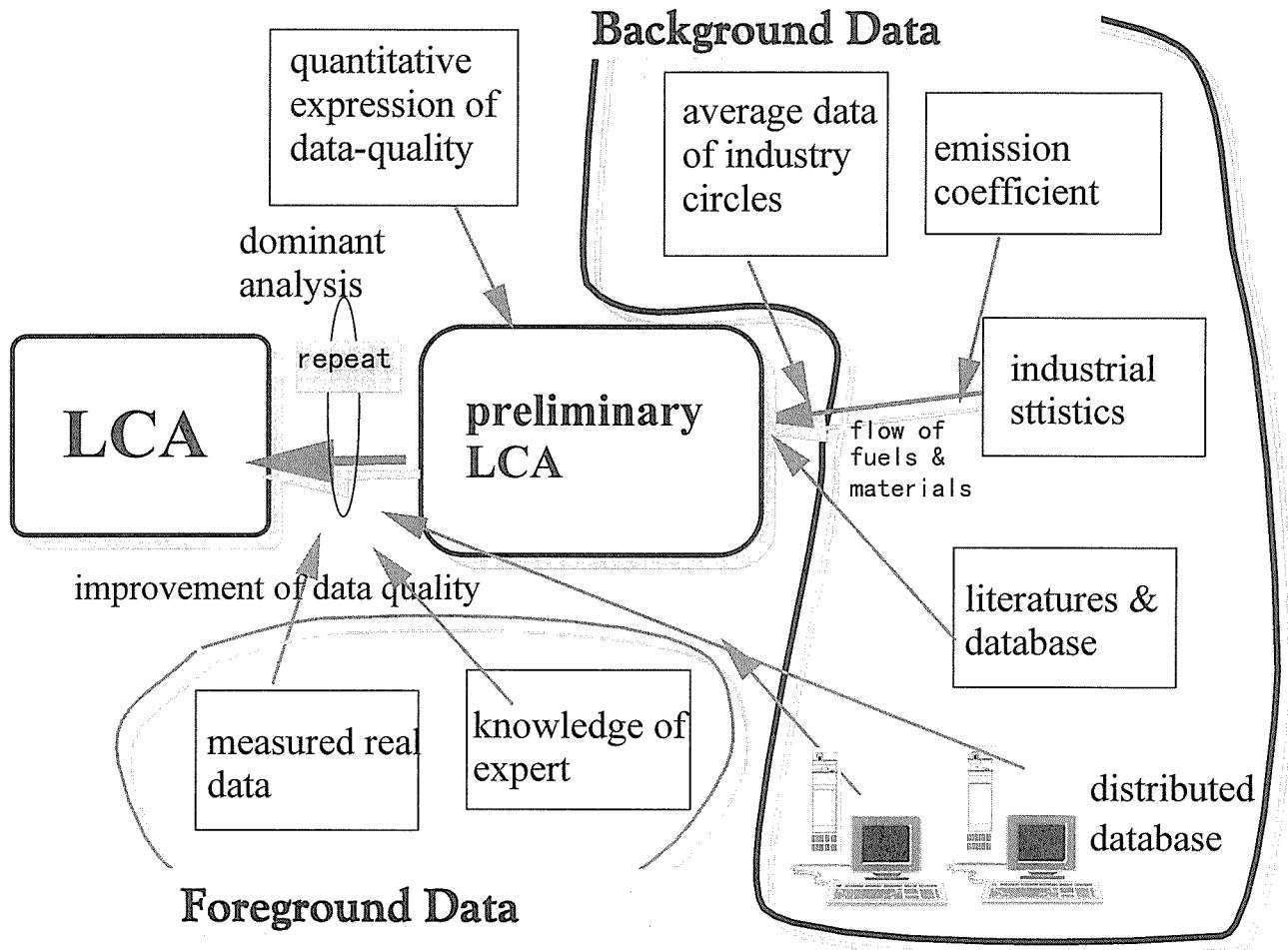


図18 Preliminary(予備的)LCAの概念図

タを形成する。その際に、これらのバックグラウンドデータの取得に多大の労力を費やすことは効率的でない。しかしこの過程は「インベントリーの繁雑さ」と呼ばれ実践の製品LCAの場合にも問題となっている部分である。そこで、ここまでLCAおよびMLCAを科学的手法として確立する観点からその方法論上の問題の検討を踏まえ、LCA, MLCAが環境負荷評価のツールとして実践的なシステムとなっていく上での問題点の典型である「インベントリーの煩雑さの克服」に対して、科学性を損なわない範囲での簡便化の方法としてpreliminary LCAを提案し、その可能性を検討した。

この方法の基本は、①産業連関分析などの工業統計や推算等に基づく粗い範疇分けや粗い精度で予備的なLCAを行ない、②その結果のdominant analysisで影響の大きな項目を抽出、③影響の大きな項目に対して範疇の細分化やより精密なデータ収集でデータ精度の改善、④再度そのLCA結果のdominant analysis、⑤さらに③、④を繰り返す、という手順でより精密なLCAに近づけていく。しかもdominant analysis

を環境負荷の代表値に対してではなく上方推定値に対して行うことでデータ精度の改善の評価も同時にを行うことができる。なお上方推定値は、データ分布に対数正規分布を仮定し $\sigma=1$ に相当する上方値に相当する値である。preliminary LCAの概念を図18に示した。

本方法を冷蔵庫のLCAに適用した場合をCO<sub>2</sub>を例<sup>[6]</sup>にとって図19に示す。冷蔵庫の構成要素はまず粗く、紙,HFC,プラスチック,油分,鉄,非鉄金属に分けられその製造に伴うCO<sub>2</sub>発生量がリストアップされる。ここで非鉄金属の上方推定値(左下)が大きいので非鉄金属をより細かく調べる(中央)。さらにプラスチックと鉄が大きいので細分化していく(右)。このように詳しいデータを必要とする項目を明確にしながらより精密なLCAとしていくことができ、LCAの煩雑なデータ収集を効率化できる。

#### 4. 3 4000Social Stocksのバックグラウンド環境負荷データ

先述のpreliminary LCAのためには、上方推定値も含んだデータが必要であり、それは、基本的に全ての産業分野

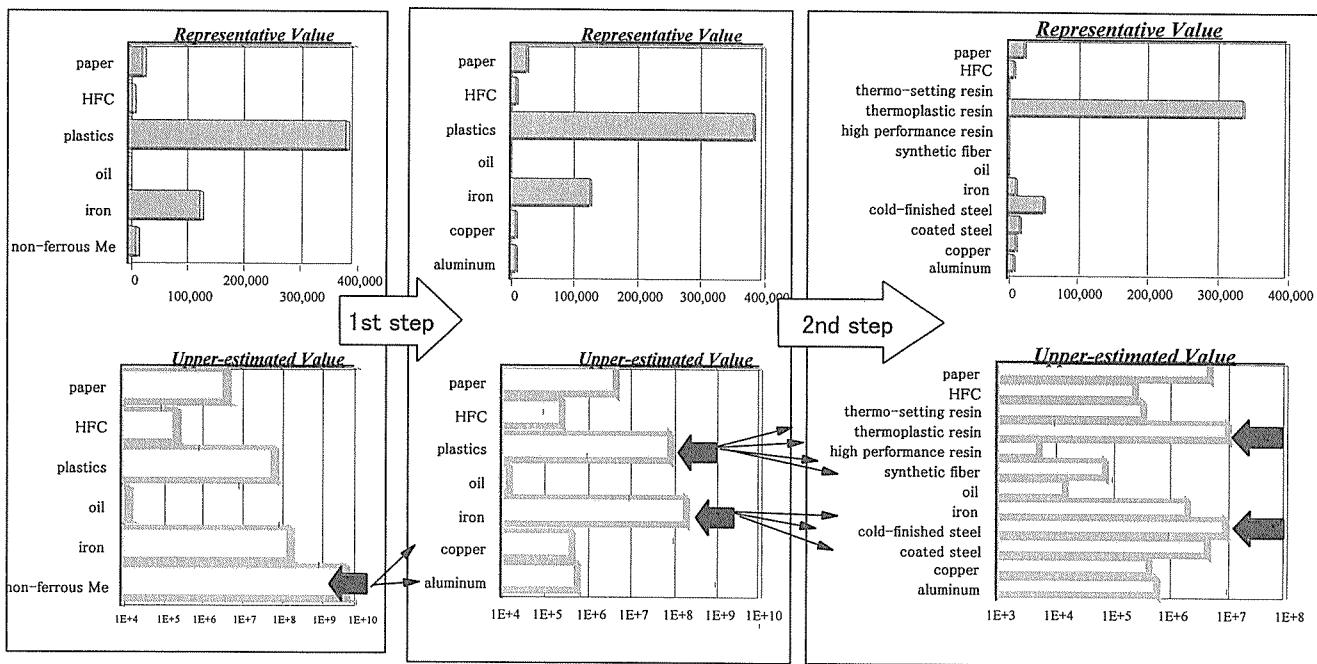


図19 冷蔵庫への予備的LCAの適用例  
上方推定値の大きなものからより精度と分解能の高い情報を入手していく

を覆っている必要がある。それによってMLCAの材料データがフォアグラウンドデータとして有効に使用できる。そのため必要なデータを算定した。

ここでは産業連関表の逆行列を用いて誘発分まで積算した環境負荷の値を、社会的 Stockの環境負荷と呼ぶこととする。これは既存のプロセスで社会の中に供給され存在しているモノそれぞれの環境負荷を表す。これにより、組立て製品は原部品レベルでの簡単なLCA的解析が可能となり、また、副産物等はその負荷に対応するものを生産しているとして扱うことができ、非科学的なアロケーション問題の多くの部分を消滅せしめうる可能性を持っている。

図20に算定の手順を示す。大気汚染物質量の推定は、以下の手順で行われている。① 石油等消費構造統計<sup>[8]</sup>による各産業分野毎単位生産額あたりの原料用以外の燃料消費量の計算、② 産業連関表<sup>[9]</sup>による硫黄、石膏、石灰、硫化物鉱石など燃料以外の発生原料の各産業分野への持ち込み量、固定量の算定、③ 排出係数と燃料消費によるCO<sub>2</sub>, SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>発生量の算定と固定分の除去、④ 工業統計<sup>[10]</sup>に基く品目と産業分野の関連付け、⑤ 産業連関表を用いた誘発部分の積算、⑥ 産業連関表の部門品目別国内生産額表をもちいた細品目まで拡張した。特に、産業連関表の計算では400項目程度の産業部門しか分解能が無いため、産業部門の細分化は「同一産業部門の中では、環境負荷は製品価格と比例関係にある」との粗い近似関係を想定した。水質汚濁は、「環境影響評価における原単位の整備に関する調査」のデータに基き、データの欠落している領域は統計

的処理をして類似産業分野の値から類推した。直接環境負荷として環境に放出されているものではないが生産工程を通じて投入され、それらが全て最終製品に持ち込まれた場合に最終製品の中にトランスポートされる物質量の最大の値をNH<sub>4</sub>, Cl, SO<sub>4</sub>, 金属分、無機物、芳香族化合物、脂肪族化合物、環状化合物、その他有機化合物、その他化学物質に対して次のように見積もった。① 産業連関表から個々の部門に対し上記対象物質を明らかに含む製品の抽出、② 産業連関表による誘発分の計算、③ 部門製品別国内精算額表による細目までの拡張。

以上の方法で約4000項目にわたる品目に対して、その直接・間接に生産に関わる工程を通じてのCO<sub>2</sub>, SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>の大気汚染物質およびBOD, COD, 縮濁物質、窒素分、磷分の水質汚濁物質の単位生産量もしくは価格当たりの代表推定値と上方推定値を与え、さらに、これらの生産の過程で原料や補助物質として使用された塩素分、アンモニア分、金属分、化学物質、無機物質、環状有機物、芳香族などの総量の推定値を得ることができた。

なお、これらのシステムも、<http://www.nrim.go.jp:8080/ecomat/>にリンクされており、インターネットに接続されたコンピュータよりアクセス可能であり、利用者はwwwブラウザ上から検索を行うことができ、さらにCD-ROM<sup>[11]</sup>として入手可能である。

#### 4.4 小括

MLCAが材料の製造、開発の側からの環境効率の最適化と環境負荷データの提示であるため、これらのデータは材

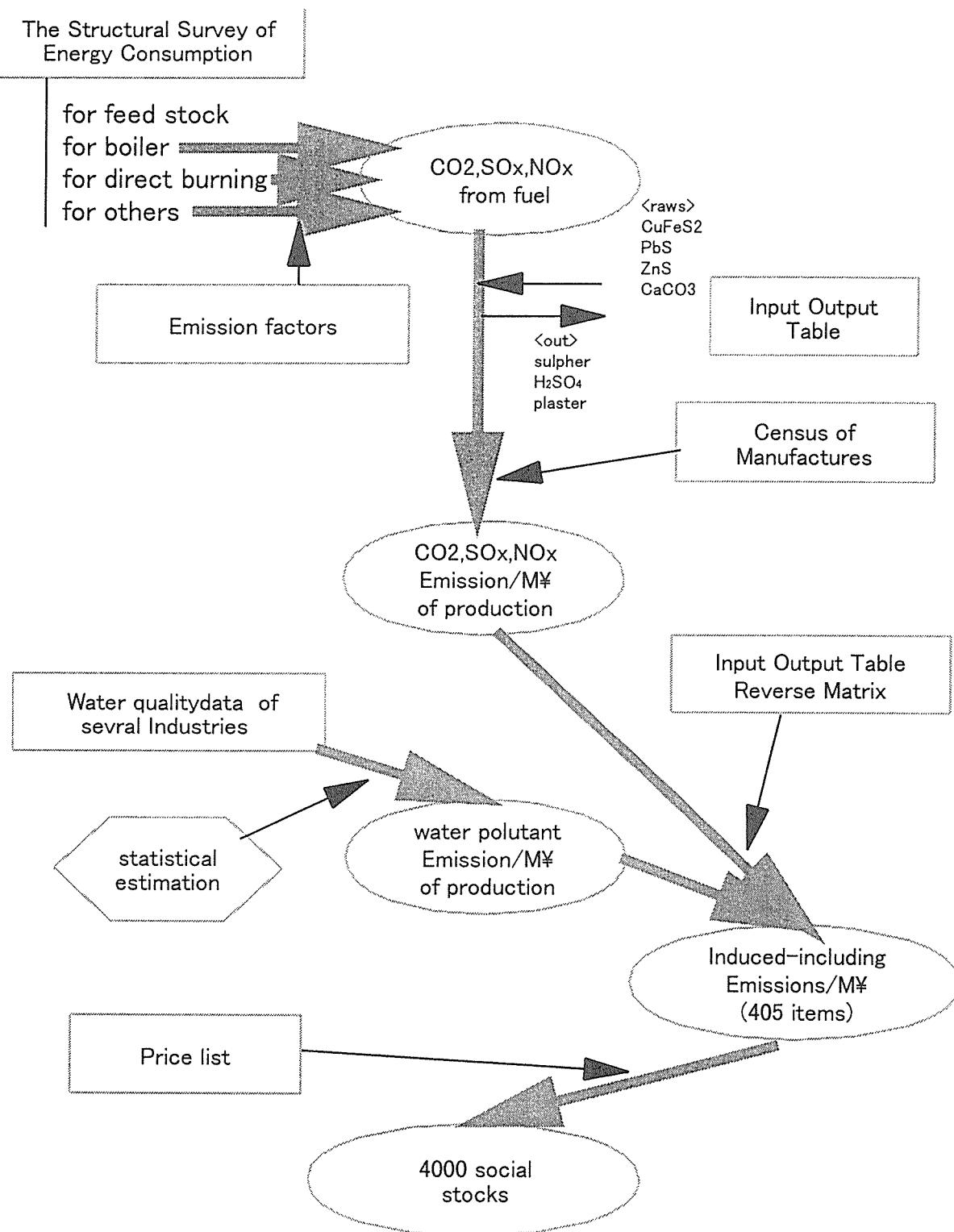


図20 4000Social Stocksの環境負荷算定手順

料のユーザーである設計者やアセンブラー、さらには消費者および解体者に対して公表されていく性格のものでなければならない。しかも、その其々において、材料に対する要求や専門的知識には相違がある。本研究で、鉄鋼材料を

対象に3つのエントリーシステムを準備したのは、これらの多様な要求に対して応えるものである。

このうち、組成によるエントリーは、特に材料設計者に近い専門家知識を有する部分を対象としており、全てのデ

ータ算定の基準である。JISコード別さらには強度など特性による検索は、プログラムが変換表を参照することにより専門家知識を獲得して、ユーザーがあたかも材料設計者のように組成選択を行ったかのごとくエントリー情報を与えるシステムとして構築してみた。今後は、さらに、DfR(リサイクル適合設計)やDfDA(解体性設計)などともむすびつけDfE(環境適合設計)としてCADを利用したライフサイクルシミュレーションなどの方向へと発展させ生産システムの中に組み込んでいけるようにしていく必要が有ろう。

MLCAはまた消費者など専門的な知識を必要としないで用いようとする部分に対しても公開されていなければならない。そこでは、材料や部品の品目のアイデンティファイは固有の方法を持つのではなく、与えられた項目の中からの選択によって行われる。その機能を有効に果たすには、限られた部分のデータを与えるのみならず、使用者が選択しようとする領域すべてを覆ったデータとともに専門的な領域のデータを与えねばならない。このすべてを覆ったデータが4000social stocksの環境負荷データであり、このような異種のオリティーのデータを扱うことができる手法として提唱したものが予備的LCAである。これらは、材料のみならず、一般的の製品や部品のLCAにとっても有効なデータと手段となり得るものと期待される。

## 5 結言

1997年の京都会議(COP3)を受けて、1998年には温暖化ガス抑制政策大綱が定められるなど地球環境問題はもはや一部の人たちの警告から国全体、地球全体で取り組まねばならない緊要の課題として認識される様になってきた。しかし、このような認識はえてして情緒に流れやすい側面もあり、科学的な評価方法や考え方の確立が、具体的な取り組みと平行して進められていくことが適切かつ有効な対策を講じるために不可欠である。

本研究では、主として、材料の環境負荷とは何か、それをいかに科学的に表現し評価可能にするか、という視点で研究を進めてきた。その結果、MLCA(Materials Life Cycle Analysis)として材料の環境負荷を定量的に表現する手法を確立し、環境負荷改善の結果を表現、比較できる土台を作り上げることができた。また、リサイクル性という循環型社会を指向するうえでの根幹となる問題に対しても、その考え方と数値的表現方法を明らかにした。さらに、それらの基礎となるデータを算定・収集し材料への専門知識と結び付けたデータベースシステムとしてWWWを通じて公開し、環境負荷評価のための実際的で実践的な基盤も整備していくことができた。これらは、材料の環境パフォーマンス評価だけでなく、製品のLCAにとってとも、その促進を大いに促すものとなろう。

しかし、本研究の対象は、あくまで評価技術であり、評価技術単独では、具体的な地球環境問題に応え得ないこと

は明白である。今後、このような研究をさらに発展させることはもとより、具体的に、材料が快適な社会の実現のために期待されている諸機能を低い環境負荷と高い循環性で達成できる低環境負荷ライフサイクルの材料の開発が望まれる。また、それにより、このような評価手法や基礎データもより高度化され使いやすく信頼できるものとしていくことができよう。

## 参考文献

- [1]科学技術振興調整費「材料のエコマテリアル化のための評価・設計手法の確立に関する研究(第一期 平成5~7年度)」成果報告書
- [2]R.Heijungs「A generic Method for the Identification of Options for Cleaner Products」Ecological Economics, Vol.10(1994) 69
- [3]「Environmental Life Cycle Analysis of Products」National Reuse Waste Research Program Report 9266, the Netherland(1992)
- [4]八千代エンジニアリング「環境影響評価における原単位の整備に関する調査報告書」(1992)
- [5]細田直江, Y.Liu, 須賀唯知, ECCE96第一回エレクトロニクスにおける環境技術シンポジウム論文集(1996) 139
- [6]袖鳥登明, 勝亦正昭, 金築裕:日本金属学会報, 28(1989), 313.
- [7]新エネルギー産業技術総合開発機構「エネルギー使用合理化手法国際協力調査」(1996)
- [8]通産省「石油等消費構造統計」(1992)
- [9]総務庁「産業連関表」(1990)
- [10]通産省「工業統計 品目編」(1992)
- [11]産業環境管理協会編「LCA実務入門」(1998)

## 研究発表

### 口頭発表

- ・井島清, 原田幸明, 八木晃一:「ネットワークを利用した合金鋼の環境負荷データベース」日本MRSシンポジウム 1996年5月
- ・皆川和己, 原田幸明, 大野悟, 奥山秀男, 伊坪徳宏:「超微粒子で修飾したFe粉末の焼結特性」粉体粉末冶金協会, 1996年6月
- ・原田幸明:「鉄鋼材料とエコバランス」, 日本鉄鋼協会秋季大会, 1996年9月
- ・井島清, 原田幸明, 八木晃一:「鉄鋼材料の品質と環境負荷」日本鉄鋼協会秋季大会 1996年9月
- ・Kohmei HALADA, Kazumi MINAGAWA, Kiyoshi IJIMA:「Problems and Possibilities of Iron Powder-metallurgy from the Environmental View」, Recent Progress in Iron Powdermetallurgy, Hyuga-hosai

Memorial Symposium, 1996年10月

- Kohmei HALADA, Hiroshi HARADA, Kiyoshi IJIMA, Tadaharu YOKOKAWA 「MLCA helps Eco-design of Materials」 The 2nd Intnl. Conf. on EcoBalance, 1996年11月
- Kohmei HALADA, 「The Next Stage of Inventory Analysis as a Common Language」 The 2nd Intnl. Conf. on EcoBalance, 1996年11月
- K.Minagawa, N.Itsubo, H.Okuyama, S.Ohno, K. Halada : 「Ecobalance consideration on a recyclable Fe-Fe composite」 The 2nd International Conference on EcoBalance, Nov.(1996)
- 井島清, 原田幸明, 八木晃一: 「ネットワーク環境での金属系材料の環境負荷データベース」 第2回エコバランス国際会議 1996年11月
- 皆川和己, 原田幸明, 大野 悟, 奥山秀男, 伊坪徳宏: 「Fe-Feコンポジット材料の製造」 粉体粉末冶金協会, 1996年度秋季大会
- 原田幸明: 「環境問題の視点から見た粉末冶金技術の問題点と可能性」, 日本金属学会春季大会功績省受賞講演, 1997年3月
- 原田幸明, 井島清, 八木晃一: 「上方推定値を用いた予備ライフサイクル分析」, 日本鉄鋼協会春季大会, 1997年3月
- 皆川和己, 原田幸明, 大野 悟, 奥山秀男, 伊坪徳宏: 「リサイクル可能なFe-Fe複合材料のエコバランスによる考察」 日本鉄鋼協会1997春季大会
- 井島清, 原田幸明, 八木晃一: 「JIS規格に基づく鉄鋼材料の環境負荷」 日本鉄鋼協会春季大会 1997年3月
- Kohmei HALADA : 「Development of MLCA to an Assessment Tool in Coming Dematerialization Era」, The 3rd Intnl. Conf. on Ecoamterials, 1997年9月
- K.Minagawa, K.Halada, H.Okuyama, S.Ohno, N.Itsubo 「Production of recyclable Fe-Fe composite materials」 :The Third International Conference on Ecomateriars, Sep.(1997)
- 井島清, 原田幸明, 八木晃一: 「ネットワークを利用した金属材料環境負荷データベース」 第3回エコマテリアル国際会議 1997年9月
- 原田幸明, 井島清, 八木晃一: 「予備ライフサイクル分析のための4000Stocksの環境負荷データ」, 日本鉄鋼協会秋季大会, 1997年9月
- 原田幸明, 原田広史, 井島清, 横川忠晴「LCAの耐熱合金設計への適用」, 日本金属学会秋期大会, 1997年9月
- 皆川和己, 原田幸明: 「ガス噴霧と遠心噴霧を複合した粉末製造法による微細粉末の作製」 日本金属学会1997年度秋季大会
- 井島清, 原田幸明, 八木晃一: 「鉄鋼材料環境負荷イン

ベントリーデータベース」 日本鉄鋼協会秋季大会 1997年9月

- 皆川和己, 原田幸明: 「ハイブリッド噴霧法を利用したパウダーフォーミング」 粉体粉末冶金協会1997年度秋季大会
- 原田幸明: 「エコマテリアル」, 技術工学会, 1997年11月
- 皆川和己, 原田幸明, 大野 悟, 奥山秀男, 伊坪徳宏: 「リサイクル性に優れたFe-Fe複合材料の製造」 日本金属学会1998年度春季大会
- 原田幸明: 「LCAデータベース」, 日本機械学会講演大会, 1998年4月
- 原田幸明: 「LCAと鉄鋼材料・鉄鋼プロセス」, 日本鉄鋼協会春季大会, 1998年4月
- 井島清, 原田幸明, 八木晃一: 「鉄鋼材料環境負荷インベントリーデータベース構造」 日本鉄鋼協会春季大会 1998年4月
- 原田幸明: 「エコマテリアルについて」, 日本材料学会中国四国支部大会, 1998年4月
- 原田幸明: 「環境との調和のための材料のライフサイクル思考」, 軽金属学会, 1998年5月

#### 誌上発表

- Kohmei HALADA, Hiroshi HARADA, Kiyoshi IJIMA, Tadaharu YOKOKAWA 「MLCA helps Eco-design of Materials」 Proc. of the 2nd Intnl. Conf. on EcoBalance(1996) p453-458
- Kohmei HALADA, 「The Next Stage of Inventory Analysis as a Common Language」 Proc. of the 2nd Intnl. Conf. on EcoBalance(1996) p188-193
- K.Minagawa, N.Itsubo, H.Okuyama, S.Ohno, K. Halada: 「Ecobalance consideration on a recyclable Fe -Fe composite」 Proc. of the 2nd Intnl. Conf. on EcoBalance(1996) p568-573
- Kiyoshi IJIMA, Kohmei HALADA, Koich YAGI: 「Environment Load Database of Alloys on the Network」 Proc. of the 2nd Intnl. Conf. on EcoBalance (1996) p564-567
- Kohmei HALADA: 「MLCA as an Assessment Tool of coming Dematerialization Aera」 Proc. of the Third International Conference on Ecomaterials(1997) p299-304
- K.Minagawa, K.Halada, H.Okuyama, S.Ohno, N.Itsubo: 「Production of recyclable Fe-Fe composite materials」 Proc. of the Third International Conference on Ecomateriars(1997) P61-65
- Kiyoshi IJIMA, Kohmei HALADA, Koich YAGI: 「Environment Load Database System of Alloys on the Network」 Proc. of the 3rd Intnl. Conf. on

- Ecomaterials(1997)P333-336
- ・Kohmei HALADA, Kazumi MINAGAWA, Hideo OKUYAMA, Satoru OHNO, Norihiro ITSUBO: 「Porous Fe-Fe composite as an Environment Conscious Material」, Advances in Powdermetallurgy and Particulated Materials -1996, Vol.16, (1996)73-82
  - ・Kohmei HALADA, Kiyoshi IJIMA, Koich YAGI: 「Database for MLCA」, Computerization and Networking of Materials Database, 5-th Volume, ASTM STP1311, (1997)p171-188
  - ・Kohmei HALADA, Kiyoshi IJIMA, Koich YAGI: 「Estimation of the Emission of CO<sub>2</sub>, SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> of Steel Alloys」, Journal of Materials Research, to be published
  - ・原田幸明:「環境問題の視点から見た粉末冶金技術の問題点と可能性」, までりあ, Vol.37, No.1(1998)42-51
  - ・原田幸明:「エコマテリアルの評価手法としてのLCA」, エコマテリアル事典, サイエンスフォーラム (1996)p633-644
  - ・原田幸明:「マテリアルの環境負荷」, SUT BULLETIN 7 (1996)p17-21
  - ・原田幸明:「環境調和型材料」, 月刊エコインダストリー Vol.1, No.1(1997)38-46
  - ・原田幸明:「CO<sub>2</sub>発生量を少なくできる材料はどれか」, 工業材料Vol.46, No.7 (1998) 106-110
  - ・原田幸明:「社会的ストックの4000インベントリーデータ」LCA実務入門, 産業環境管理協会編(1998)

特許出願等

- ・皆川和己, 原田幸明, 大野 悟, 奥山秀男:「粉末粒子の粉碎方法と粒子修飾法」出願番号08-066964
- ・皆川和己, 原田幸明:「金属微細粉末の製造法」出願番号09-2569721.