

1995 No. 2

金属技術

科学技術庁

金属材料技術研究所

ニュース

結晶中の原子の動きを調べる／
透過電顕とイオン照射の複合／
燃焼合成した TiNi の特性

結晶中の原子の動きを調べる

— 透過電顕とイオン照射の複合システムを完成 —

物質・材料の多くは原子が規則的に配列した3次元の「結晶構造」をとる。そしてその原子は相互に結合し、位置は安定であると考えられるがちである。しかし現在の材料科学技術の進歩は、結晶の表面や内部の原子の位置の変化を調べ、さらに制御する段階に達している。たとえば物質へのイオン・電子線の照射は、材料の耐放射線性を解明したり、表面を改質したりするために重要であるが、その素過程である「エネルギーを持った粒子と結晶原子の相互作用」は結晶中の原子の移動を分析・評価することなしには解明できない。本研究所ではマイクロプローブとして電子線やイオンビームを用い、これらビームの照射で結晶内部の原子に直接エネルギーを与え、移動を可能にするとともに、その模様を原子レベルで直接観察できる技術の開発を行ってきた。

実験装置は「結晶内部」を観察できる透過型電子顕微鏡法(TEM)とイオン照射法を組み合わせた複合シス

テムであり、右図はその外観写真である。TEMの分解能は加速電子のエネルギーの増大により改善されることから、1000 kVの電圧を採用した。広い温度条件において原子の動きを直接「その場観察」するため、TV技術を活用するとともに、試料温度を800°Cまでの高温や液体ヘリウム冷却による低温に保持できる構造にした。また、これらの条件における原子配列観察下でイオンビームの照射を行い、原子移動を観察・制御するためTEMの試料上に2種のイオンビームを同時に導入するインターフェイスを設置してある。さらに局所領域の組成・状態分析法として、電子線励起のX線分析(EDS法)や電子線分光像観察(i-EELS法)が可能である。全システム稼働におけるTEMの分解能は約0.13 nmであり、動的な原子配列像の観察を行うことができる。本装置は平成6年に柴崎地区ビーム実験棟に設置され、現在調整運転が進められており、総合性能の確認後、広く材料研究に活用する運びとなる。

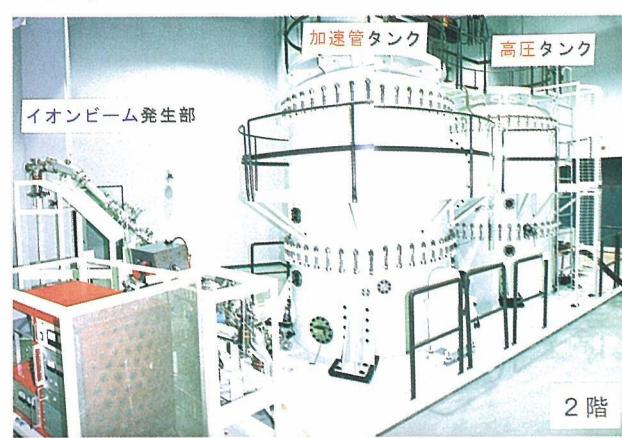


写真 透過型電子顕微鏡法とイオン照射法を組み合わせた複合システム

AFM／STM複合技術による硬さ分布の映像化

—ナノスコピック材料損傷評価の実現に向けて—

当研究所では、超高真空中で稼働する走査型トンネル顕微鏡(STM)と原子間力顕微鏡(AFM)を用い、構造材料の損傷、破壊の過程を、原子レベルを含めたナノスコピックレベルで評価する手法を開発している。このナノスコピック材料損傷評価法の一つに、ナノメータ(nm)とナノニュートン(nN)の精度で行う超微小硬さ測定法がある。

硬さ測定は簡便に行え、かつ値のバラツキが少ない。そのため硬さは降伏応力などと並んで構造材料の基本的性質の一つに数えられ、また経年劣化などの材質変化を調べるのによく用いられる。特に最近では、半導体デバイスや磁気ディスク中の薄膜構造の例に見るように、測定対象自身が微小化しているため、その材料特性を簡便に評価し、それを通じて品質管理を行う方法としては、硬さ測定の利用が有望である。

図1は、超高真空のAFMとSTMを複合させた装置を用い、材料中の硬さ分布を測定し映像化した例である。材料は炭素鋼S25Cで、硬いセメンタイトを熱処理で球状化してある。測定では、ステンレス鋼薄膜に三角錐ダイヤモンドを取り付けたカンチレバーを用い、AFMモードにおいて16 nNの小さな力で $6 \times 6 \mu\text{m}^2$ の領域を1回走査して表面を平均約7 nm削り取った後、領域をさらに広げて4 nNの力で走査しその地形像を観察した。この方法は薄膜などの硬さ測定に用いられる引き法を二次元に広げたものである。研削前の試料はバフ研磨され、特徴の無い面であったが、研削後は削られた量の違いにより、硬いセメンタイト粒子と結晶粒界が軟らかいフェライト母地から浮き出ている。図2は $6 \times 6 \mu\text{m}^2$ の領域を17 nNの力で6回、34 nNの力で2回走査し、さらに50 nNの力で16×16個の圧痕を形成させた後の地形像である。合計8回の表面研削でフェライト母地は約46 nm削られたのに対し、セメンタイト粒子はほとんど削られていない。また、図1の場合に比べて大きな研削量となっ

ているが、結晶粒界も判別できる。圧痕を作る方法は通常のビッカース硬さ試験と同様であるが、セメンタイト粒子では圧痕がほとんど識別できず、硬いことがわかる。また、ビッカース法では断続的な硬さ分布しか得られないのに比べて、本実験の表面引き法では二次元の連続的な硬さ分布像が得られる。

図3は、図2の表面研削中に同時に撮った接触電流像である。AFM/STM複合装置を用い、かつ三角錐ダイヤモンドにポロンを注入してカンチレバー全体に導電性をもたせたことにより、AFMモードにおいて大きな力で表面を研削している間に、STM回路部で接触電流を測定できる。軟らかいフェライト母地では、ダイヤモンドの先端が試料表面に深く押し込まれ、両者の接触面積が大きくなるので流れる電流も大きくなり、一方、硬いセメンタイト粒子ではその逆に電流が小さくなる。したがって、図3のようにフェライト母地とセメンタイト粒子が接触電流像からも区別できる。酸化物粒子のような絶縁物が含まれている材料では、さらに母地との電流差が大きくなり、絶縁物の存在を判別することが可能となる。

このように、AFM/STM複合装置によって材料中の硬さ分布を映像化することができる。AFMとSTMは高分解能を有することに加え、図1の場合のように研削量が約7 nmと非常に小さくて済むので、特に微小領域での硬さ測定に有効である。現在この方法を適用して、フェライトステンレス鋼が450°C付近の長時間時効により脆化する問題、および、半導体デバイス中のアルミニウム(Al)配線がストレスマイグレーション(応力下の原子移動)あるいはエレクトロマイグレーション(電圧下の原子移動)により結晶粒界で断線する問題に取り組んでいる。ステンレス鋼の脆化では、クロムに富む直径数十nmの硬い相の判別を、またAl配線の断線では、幅と厚さがともに1 nm以下の極微細な領域の測定を行う方法の探索が当面の課題である。

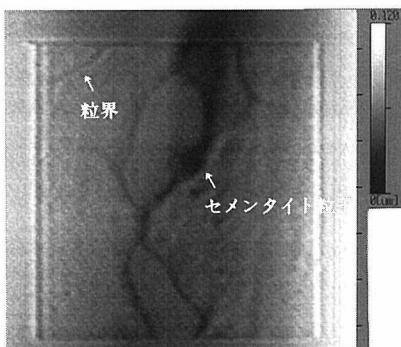


図1 約7 nm 研削後のAFM像

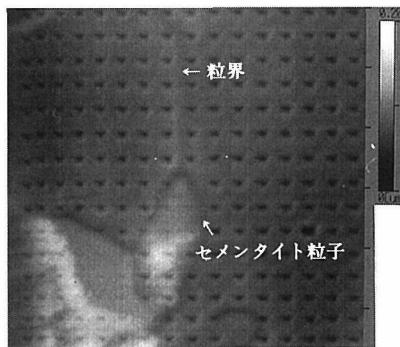


図2 約46 nm研削後のAFM像

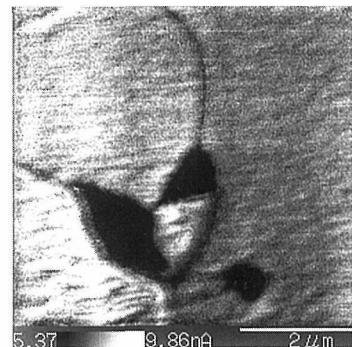


図3 研削中の接触電流像

燃焼合成法で工業生産した TiNi 形状記憶材料の特性 — 広範囲な応用に向けての相変態挙動の基礎データ —

TiNi(チタン・ニッケル)形状記憶材料が発明されて以来ほぼ 30 年経ち、多くの材料が形状記憶効果を発揮することが分かってきた。また、この分野の材料の重要性も認識されている。これまでの多くの活発な研究から、現在では TiNi 金属間化合物だけが形状記憶材料として使用可能な唯一の材料であることも認識されている。

この TiNi 金属間化合物は、通常、高周波誘導真空溶解による従来法で製造されている。しかしこの方法では、Ti と Ni の大きな比重差による化学成分の重力偏析を避けるのは難しい。形状記憶材料の性質のうちで最も重視すべきものは、オーステナイト-マルテンサイト変態温度である。TiNi 金属間化合物は、Ni 成分が 0.1% 変化すると変態温度が 10 K も変化するので、材料の均質性は極めて重要である。形状記憶材料はその使用目的から、細いワイヤをコイルの形状にして使用されることが多い。一例として、100 kg のインゴットが直径 0.1 mm のワイヤになると 2,000 km の長さになる。このような長いワイヤが場所によって異なる変態温度を示すのは重大なことである。通常の鉄鋼のような材料では問題とならないような微小な偏析が、形状記憶材料では大問題となる。当研究所では、このような形状記憶材料の均質性の問題を解決するため、Ti と Ni の粉末を出発材料として、両者が反応する際の生成熱を利用して均質な金属間化合物を合成する燃焼合成法の研究を行ってきた。その研究成果の一部は民間に技術移転され、そこで TiNi 形状記憶金属間化合物が工業的に製造されている。その生産規模は現在年産 30 トンを越えている。本製造法で製造した TiNi 形状記憶金属間化合物は、重力偏析がなく極めて均質で、優れた機械的性質を持ち、疲労強度にも優れているという特徴がある。このため現在は衣料用補強材料や道路の凍結を知らせる警報標識として大量に使用され、高い信頼性を獲得している(金材技研ニュース、1994 年 No.1)。

この燃焼合成法で工業的に製造した TiNi 金属間化合物から、化学量論組成(Ti : Ni = 1 : 1) 近辺の組成の試料を多数作成し、変態温度を測定して詳しい基礎データを得た。図にその一例を掲げる。変態温度は Ni と Ti との成分比、加工条件、および形状記憶熱処理によって複雑に

変化する。図は、10% の冷間加工後に 510°C で 25 分間の形状記憶熱処理を行った試料の変態温度を示す。差走査熱分析法で調べたもので、オーステナイト開始・終了温度(As, Af) およびマルテンサイト開始・終了温度(Ms, Mf) の Ni 成分量依存性を示している。Ni が 50 原子% 付近では、1% の成分の変化が 100°C 以上の変態温度の変化をもたらすことは、従来法で製造された TiNi と同様である。しかし本製造法による材料は均質であるため、データのばらつきがないこと、および長尺物にした場合に試料の場所による性能の差がないことが特徴である。現在、本製造法で直径 70 μm のワイヤが定常的に生産されている。この場合、最初の 100 kg のインゴットは 4,000 km の長さになる。このワイヤの使用に当たっては、材料の場所による変態温度の違いが全くなく、その応用製品は極めて安定に信頼性高く使用されている。

このように、燃焼合成法で工業生産した TiNi 形状記憶金属間化合物についての基礎データは、この材料の優秀性を証明するとともに、応用範囲を今後さらに拡大させるものである。

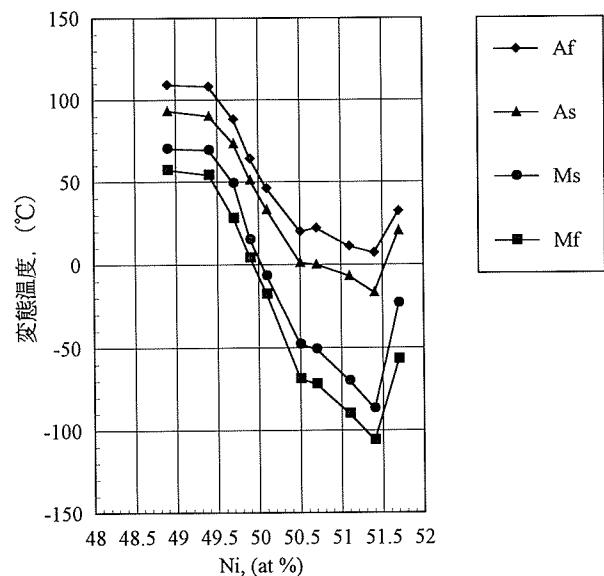


図 10% の冷間加工後、510°C、25 分間の形状記憶熱処理を施した TiNi 形状記憶金属間化合物の、Ni 原子% に対する変態温度の変化。

3月の研究発表（国内分）

学・協会名	開催期間	発表題目	発表者（所属）
原子力学会（東京・東京工業大学）	3.28～3.30	1. データフリーウェイを利用したSUS316Type材のクリープ特性の解析	藤田 充苗（2G）他
物理学会（横浜・神奈川大学）	3.28～3.31	1. Bi系高温超伝導体人工格子、2212/2234の超伝導特性	羽多野 毅（1G）他

◆特許速報◆

●出願

発明の名称	出願日	出願番号	発明者名
微小表面硬度測定装置	6.12.7	06-302560	松岡三郎、宮原健介

●登録

発明の名称	登録日	登録番号	発明者名
磁性流体熱機関	6.11.10	1881961	中谷 功、土方政行、高橋 務
鉄-炭化物系複合皮膜の形成法	6.11.10	1882003	石田 章、武井 厚、土肥春夫
表面欠陥の非破壊計測法	6.11.10	1881966	植竹一蔵、伊藤秀之、斎藤鉄哉

●考案

考案の名称	登録日	登録番号	発明者名
迅速被削性試験装置	6.12.6	2041303	山本重男、中島宏興

田中科学技術庁長官 当研究所を視察

田中科学技術庁長官は、平成6年12月14日、当研究所を来訪され、アトムプローブ電界イオン顕微鏡、エコマテリアルデータベースおよび生体材料研究に関する細胞培養室を約1時間にわたり熱心に視察された。



培養した細胞を顕微鏡で観察される田中科学技術庁長官

◆強磁場の発生と利用に関する国際ワークショップAHMF'95のご案内

平成7年2月20日(月)～22日(水)の3日間、当研究所において上記ワークショップが開催されます。強磁場の発生と利用に関する各分野での最近の進歩に関して議論を深め、これからの発展を促す事を目的に招待者による講演と参加者によるポスター発表を行います。聴講は無料。問い合わせは企画室普及係まで。

◆金属系材料研究開発の現状と展望、国際協力に関するシンポジウムのご案内

平成7年2月23日(木)当研究所において上記シンポジウムを開催いたします。ドイツMax. Planck金属研究所のProf. G. Petzowをはじめ、海外の代表的な材料研究機関の研究責任者を招待し、それぞれの機関における材料研究の現状と21世紀に向けての展望を語っていただくとともに、金属系を中心とする材料研究における国際協力のあり方についてご意見を述べていただきます。聴講自由。同時通訳付。担当：企画室普及係

発行所 科学技術庁金属材料技術研究所

〒305 茨城県つくば市千現1-2-1
TEL (0298)53-1045(ダイヤルイン),
FAX (0298)53-1005

通巻 第435号

編集兼発行人
問合せ先
印 刷 所

平成7年2月発行
石井利和
企画室普及係
前田印刷株式会社
茨城県つくば市東新井14-5