

# 材技研

NO. 17

# エース

## 科学技術庁 金属材料技術研究所

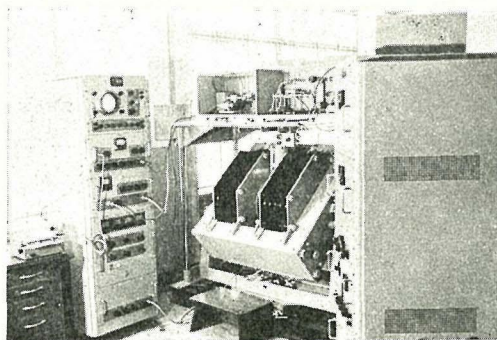
### 電子スピン共鳴吸収装置

電子スピン共鳴吸収装置は、磁氣的性質やそれを通じて物質の構造や物性を基礎的に研究するのみならず、広く応用方面にも使用されるようになり、当研究所においても酸化物セラミックの研究や金属の表面酸化、化学分析、半導体の研究などの目的のため試作購入した。本装置は試料が液体粉体に限らず、板状であっても測れるように特に考慮した。

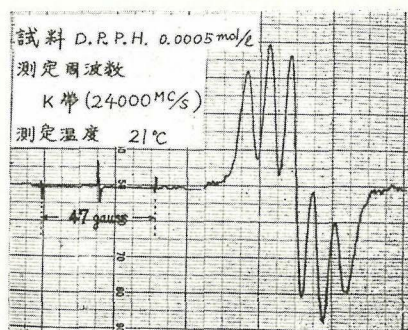
簡単に装置の性能を述べると、測定周波数はX帯(9000MC/S)の外、K帯(24000MC/S)を簡単に交換して使用可能とし、特にX帯に対しては出力の大きいX-13(Varian製)を使用した。また磁場は磁極間隙65mmに対して最大1000gauss、間隙45mmに対して16000gaussまで使用出来るようにして、固体の測定が主な当研究所として、g値が相当広範囲に変わることを予想すると同時に、さきざきさらに高い周波数の測定においても同じ

電磁石を使えるようにした。試料温度は最低液体窒素温度(-195°C)から、最高500°Cまで任意の温度に設定出来るようにしたが今後高温についてはさらに範囲を拡げることを考えており、また低温についても高温の状態であられた変化をさらに感度高くまた変化を停止させて測定出来るようにさらに液体ヘリウムの温度も考慮している。また試料によって結晶の異方性がある場合のために低温高温においても試料を360°回転することが出来るようにした。測定の検出はクリスタルダイオードの外、ボロメーターも使用可能にし、記録計はVarianのG-10を使用した。

最後に測定感度であるが下の図に標準に使われるD.P.P.H.(ディフェニル・ピクリール・ヒドラジール)の測定結果を示す。このデータを計算すると約 $1 \times 10^{12}$  spin/gauss $\cdot$ secとなる。



電子スピン共鳴吸収装置



ベンゼン溶液中のD.P.P.H.による吸収微分曲線(右側は水による磁場のマーカー)

## — 放電反応による高純度珪素の製造 —

トランジスター、ダイオードが電子工業界にはなばなく活躍している現在、その材料となる半導体は非常に注目されている。中でも高純度珪素の精製法は最も関心をいだかれている。これらの高純度珪素の精製方法は種々研究され発展されているが本研究は加熱されたフィラメント上で  $\text{SiCl}_4$  を水素還元で析出させるもので、この点はこれまでの方法と同様であるが、本研究では次の点に工夫を加えた。すなわち従来の方法ではフィラメントまたは石英管がただ単に加熱された状態の下で析出が行われていたが本法はフィラメントの外側に Ta 円筒を設けフィラメントと Ta 円筒の間に直流電界を用いた。すなわち反応系に電界を用いた場合ガスがイオンとなって反応したり、あるいはこのイオンが負極である加熱フィラメント側に引きつけられて、従来反応速度が遅いといわれていた  $\text{SiCl}_4$  の水素還元反応が促進されるのではないかと考えられるからである。

さらに Ta フィラメントは弗酸、硝酸でまったく除去出来るとなれば、棒状析出物は一度溶解してから引上げて単結晶にする Czochralski 法でなく、すぐにフローティングゾーンによって精製し単結晶にもつて行くことが出来るのではないかという目的のもので加熱線として用いた。このような観点から(1)水素と  $\text{SiCl}_4$  の混合割合、(2)温度による影響、(3)電圧による Si の収量変化、(4)フィラメント層の断面の状態、(5)析出 Si からの Ta の除去について実験を行った。図 1 は本研究の実験装置で  $\text{SiCl}_4$  を精製水素と共に電界下の Ta 線上で析出反応を行わせた。この実験の結果 (1) $\text{H}_2$  と  $\text{SiCl}_4$  の混合比は水素60に対し  $\text{SiCl}_4$  が 1 の割合が

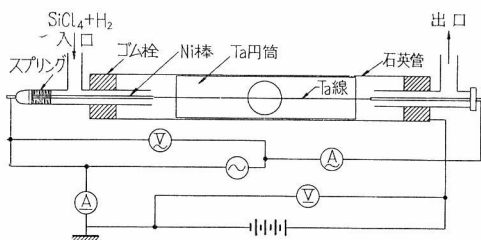


図 1 反応管

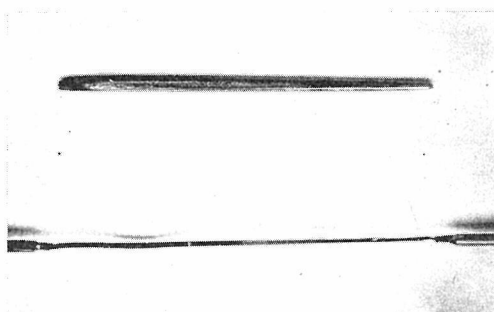


写真 1 リボンと反応後の析出物

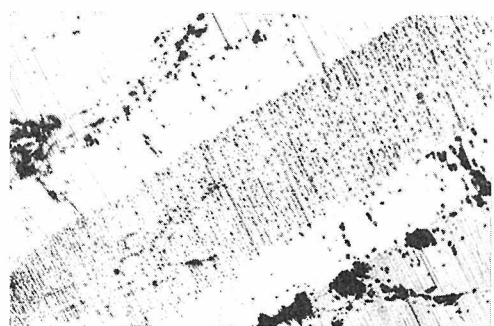


写真 2 Si 析出物の断面における顕微鏡写真

最も電界の効果があるが水素の割合がさらに多くなるとその効果は減少する。

(2) 温度による析出量の変化をみるとほぼ  $900^\circ\text{C}$  から反応が始まり高温になるにしたがって増加するが  $1150^\circ\sim 1200^\circ\text{C}$  が好適でさらに高温になると切断するなど難点が多い。

(3) 3 kV まで電圧をかけてその影響をみたが電圧の増加と共にほぼ直線的に収量が増加する。

(4) 弗化素酸に65時間以上浸漬した場合 Ta はスペクトルの範囲では完全に除去できることが明らかにされた。これにより工業的にも Ta のフィラメントを用い高純度珪素を精製する可能性が認められた。写真 1 は析出前の Ta リボン (長 160 mm, 巾 2.0 mm, 厚さ 0.15 mm) と析出後のものを対比させたものである。写真 2 は Si を析出させた Ta の切断面を示したが、中央が元の Ta 板でその周囲は Ta-Si の合金層と考えられ、その外側が析出 Si を表わしている。

## —1700°C で使用できる電気抵抗発熱体—

第2部粉末冶金研究室では金属珪化物 ( $\text{MoSi}_2$ ,  $\text{TiSi}_2$ ,  $\text{WSi}_2$  など) に関する基礎的研究を継続して行ってきたが、これらのなかで、特に耐酸化性が優秀で、高温強度の比較的高く、耐食性に富む  $\text{MoSi}_2$  は電気抵抗発熱体として実用し得るであろうことに着目し、発熱体としての応用化研究を行ってきた。その結果、 $\text{MoSi}_2$  に  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  を添加することによって、雰囲気の如何を問わず1700°C の高温で使用できる電気抵抗発熱体を試作製造することができ、実用化試験の結果では十分に実用し得ることが確かめられた。

本発熱体は  $\text{MoSi}_2$  を主体とし、それに  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  を添加したものであるが、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  の添加が焼結体の物理的、機械的性質に与える影響を表1に示した。

表にみられるように常温の硬度は  $\text{SiO}_2$  の添加量の多いほど高い値を示しているが、高温になると  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の影響が大きく、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  の多いほど高い。また一方、常温の比抵抗は  $\text{SiO}_2$  の多い方が大きい。高温における抗折力は  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  の添加により、 $\text{MoSi}_2$  単味の値より低下する。熱衝撃抵抗は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  添加によつて改善、向上するが、 $\text{SiO}_2$  添加量の増加はかえつて劣下させる。

表1  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  添加が焼結体のかたさ、比抵抗にあたる影響

成分 %			密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	ピッカースかたさ		比抵抗 ( $\mu\Omega\text{-cm}$ )
$\text{MoSi}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$		室温	800°C	
100	—	—	6.22	970	325	22.7
90	6.6	3.3	5.35	971	580	41.6
80	13.3	6.7	5.01	1021	670	74.2
70	20	10	4.56	1111	880	199.4
60	26.6	13.4	4.30	1164	900	457.2
50	33.3	16.7	3.98	1226	1020	4797.8

表2 本発熱体の物理的、機械的性質の数例

項目	数値	項目	数値	
密度	4.56 $\text{g}/\text{cm}^3$	抵抗-温度係数 1000~1500°C	$7.1 \times 10^{-5}$ 正	
気孔率	10.5%	抗折力( $\text{kg}/\text{mm}^2$ ) 800°C	19.34	
比抵抗 $\Omega\text{-cm}$	室温	ピッカース かたさ	室温	1111
	高温 1000~1500°C $0.06 \sim 0.1 \times 10^{-2}$		800°C	890

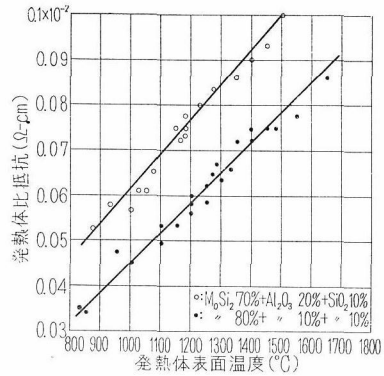


図3 発熱体表面温度と比抵抗の関係

これらの結果から、 $\text{MoSi}_2$  に添加する  $\text{Al}_2\text{O}_3$  は30~40%が適当であつて、これ以上の添加は高温強度、熱衝撃抵抗を劣下し  $\text{SiO}_2$  は高温の機械的性質、試作発熱体の使用温度を考えた場合10%以下がのぞましいことがわかる

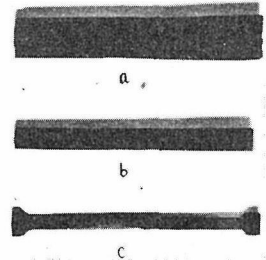


写真1 試料の数例

図1は本発熱体の高温の電気抵抗値の一例である。図にみられるように発熱体表面温度の上昇によつて比抵抗は直線的に増加しており、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  の添加量の多いほど、比抵抗は高くなる。

本発熱の1200°Cにおける長時間空気中の耐酸化性(1000hr)は非常に優秀で酸化増量は0.0001g以下であった。また、同温度における水素ガスによる耐食性は0.0004g/cm<sup>2</sup>/dayである。

写真1はわれわれが試作した小型炉に用いた発熱体である。この発熱体は真空ホットプレスにより、最初ダイスに粉末を充填したものを1300°Cで圧縮成型し、ふたたび粉末を充填し1600°Cで本焼結を行つて製造した。写真1の試料aは巾24mm、厚み9mm、長さ100mmのホットプレスしたままの焼結体、bは放電加工機で切削したものであり、cはbの試料をダイヤモンド研摩車で研摩したものである。

表2は本発熱体の諸性質を示したものである。

## —分散硬化型銅合金の特性—

いわゆる SAP が紹介されて以来、SAP がもつ高温での優れた安定性を他の金属に適用しようとする試みが近年盛んになりつつある。SAP というのは Al の matrix に  $Al_2O_3$  がきわめて微細に分散しているもので、再結晶による軟化が遅れるので  $200\sim 500^\circ C$  での強度はほかの耐熱 Al 合金のどれよりも大きく、しかも耐食性や電気および熱伝導度が Al に近いという特性をもっている。また熱的ショックに対する抵抗が大きく、高温加工もできるなど、サーメットとは全く異なる。

銅に  $Al_2O_3$  を分散させた合金も Al の場合と同じように、きわめて優れた高温特性をもっている。

表 1 は内部酸化法により作った Cu- $Al_2O_3$  合金の例で容積比として 0.4% の  $Al_2O_3$  を含むものについての結果である。硬さの低下がいかに小さいかがよく知られる。写真 1 は押出のままの組織の一例である。

次に再結晶を進行させるために  $1050^\circ C$  で加熱した試料について、クリープ破断試験を行った結果およびこの試料をさらにスエージングにより冷間加工したものについてのクリープ破断試験による結果の例を示すと図 1～2 のようになる。 $SiO_2$

表 1 1 時間焼鈍による硬さの変化

焼鈍温度 ( $^\circ C$ )	押出のまま	400	600	800	1000
硬 さ (R <sub>F</sub> )	91	91	89	86	84

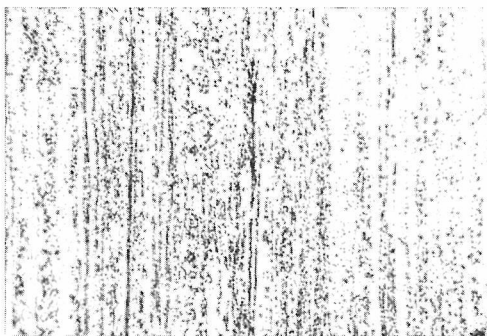


写真 1 Cu-0.4Vol% $Al_2O_3$  合金の押出組織

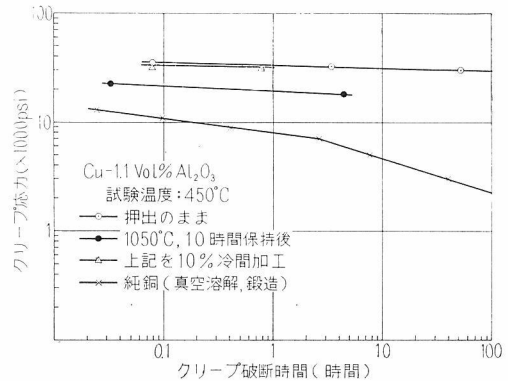


図 1 Cu-0.6Vol% $SiO_2$  合金の  $450^\circ C$  における試験結果

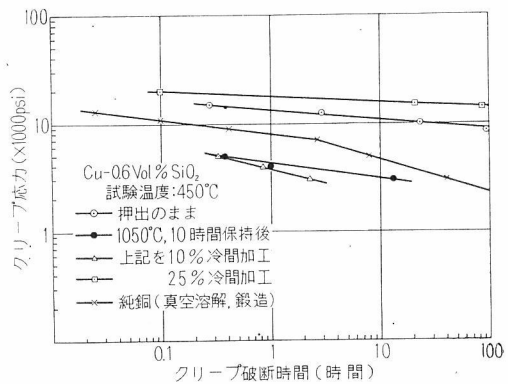


図 2 Cu-1.1Vol% $Al_2O_3$  合金の  $450^\circ C$  における試験結果を分散させたものは  $Al_2O_3$  を分散させたものに比較して、一般に強度は小さく、軟化度も大きい、また比較のため真空溶解、鍛造を行った純銅の数値をも示したが 100 時間の破断強度を比較すると、 $450^\circ C$  で 0.6Vol%  $SiO_2$  の試料では押出のままのもので 4 倍、1.1Vol%  $Al_2O_3$  の方では 13 倍以上の強度を示す。また焼鈍試料に冷間加工を加えると、強度は押出のままの強度あるいはそれ以上にも再び回復することは、適当な形状に成形加工を必要とする場合に一度軟化させて、冷間加工により成形すれば充分な強度をもたせることができることを意味し、最終製品への工作上きわめて重要なことである。

編集発行人 吉 村 浩

発行所

科学技術庁金属材料技術研究所

印刷 奥村印刷株式会社  
東京都千代田区西神田

東京都目黒区中目黒 2 丁目 300 番地  
電話目黒 (712) 3181 (代表)